



C₈ 碳链烷基羟肟酸对孔雀石的浮选性能及吸附机理

许海峰^{1,3}, 陈雯¹, 钟宏², 黄唯平³, 戴宽¹

- (1. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 长沙 410012;
2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083;
3. 南开大学 化学学院, 天津 300071)

摘要: 通过纯孔雀石、硫化-氧化混合铜矿浮选试验、FT-IR 光谱分析、Zeta 电位测试、捕收剂及矿物溶液化学分析和 DFT 计算研究 2-乙基-2-烯己基羟肟酸(EHHA)对孔雀石矿物的直接浮选性能及吸附机理。纯矿物浮选试验结果表明:EHHA 是一种直接浮选孔雀石矿物的优良捕收剂,在矿浆 pH 值 6、用量 200 mg/L 的浮选条件下,EHHA 能直接浮选出 95.33%的孔雀石。实际矿石浮选试验结果表明:EHHA 在弱酸性条件下直接浮选硫化-氧化铜矿与使用异丁基黄药(IBX)捕收剂硫化浮选相比较,EHHA 所取得的粗精矿中 Cu 回收率高了 1.87%。FT-IR 光谱和 Zeta 电位测试结果表明:EHHA 通过形成五元螯合环吸附于孔雀石矿物表面。孔雀石和捕收剂的溶液化学分析表明:EHHA 通过与矿物表面的 Cu²⁺螯合成沉淀而发生吸附,OHA 通过与孔雀石矿物表面的水合铜离子发生表面化学反应而吸附于矿物表面,相关的 FT-IR 分析结果进一步证实这一结论。DFT 计算结果表明:EHHA 比 IBX 拥有更大的偶极矩,更高的 Mulliken 电荷,对孔雀石矿物的捕收能力更强。

关键词: 2-乙基-2-烯己基羟肟酸;孔雀石;浮选;吸附

文章编号: 1004-0609(2018)-01-0189-10

中图分类号: TQ031.2; O624.5

文献标志码: A

孔雀石是一种重要的氧化铜矿物,矿物表面亲水,可浮性差。目前,孔雀石的浮选一般采用硫化浮选法,即先用硫化钠或硫氢化钠等可溶性硫化剂预先硫化,再采用传统的硫化铜矿捕收剂如黄药、黑药、硫氮、硫氨酯等对孔雀石进行浮选分离^[1]。硫化剂的加入量直接决定孔雀石浮选的成败,硫化剂加入量过少,活化不充分,加入量过多,过量的硫化剂又成为硫化后氧化铜矿的有效抑制剂^[2-3]。此外,为了浮选含镁、钙杂质高的低品位孔雀石,常常还需加入磷酸乙二胺、噻二唑、三乙醇胺、8-羟基喹啉等特殊的活化剂^[4-5]。相对于硫化浮选法,氧化铜矿的直接浮选法具有经济、环保的优点,因而引起了人们的广泛关注^[6]。研究发现,相对于脂肪酸、脂肪胺和石油磺酸盐等常见氧化铜矿直接浮选捕收剂,羟肟酸是一种更高效的氧化铜矿直接浮选捕收剂^[2,7-8]。

2-乙基-2-烯己基羟肟酸(EHHA)是一种在羟肟基的 α 位上同时含有 C=C 和乙基取代基的新型 C₈ 碳链烷基羟肟酸,在本文作者前期的研究中发现,采用 C₈

碳链烷基羟肟酸浮选钛铁矿时,EHHA 比正辛基羟肟酸(OHA)和异辛基羟肟酸(IOHA)具有更优异的浮选性能^[9]。鉴于 OHA 捕收剂浮选包括孔雀石在内的氧化矿时具有捕收能力强、选择性高、毒性低等优点,本文作者首次采用 EHHA 和 IOHA 两种含乙基取代基的 C₈ 碳链烷基羟肟酸作为孔雀石直接浮选的捕收剂,与同为 C₈ 碳链烷基羟肟酸 OHA 进行浮选对比,研究 C=C 和疏水链上取代基对孔雀石浮选的影响,并与异丁基黄药(IBX)经预先硫化处理后浮选孔雀石进行对比。通过密度泛函理论(DFT)计算、FT-IR、Zeta 电位测试和溶液化学分析等方法,研究 EHHA 在孔雀石矿物表面的吸附机理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

本实验中所用试剂如下:氢氧化钠(分析纯),光

华科技股份有限公司生产; 盐酸(36%~38%, 质量分数), 株洲市星空化玻有限责任公司生产; 硝酸(分析纯)、硝酸钾(分析纯), 天津市大茂化学试剂厂生产; 硫化钠(分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司生产; 4-甲基-2-戊醇(MIBC, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 氯化铜(分析纯), 河南焦作市化工三厂生产; EHHA、IOHA、OHA、IBX 为实验室自制。

本实验中采用的仪器如下: FA1042B 型电子分析天平; XFGII-5-35 型挂槽浮选机; SHA-C 型恒温振荡器; D8 ADVANCE 型 X-射线衍射仪; S4 P10VER 型 X 射线荧光仪; Nicolet-AVATAR360 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片); ZetaPALS 型 Zeta 电位分析仪。

1.2 试验矿样

1.2.1 纯矿物矿样

孔雀石($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$)来自广东石录铜矿, 含 Cu 56.65%, SiO_2 1.29%, Al_2O_3 0.145%(质量分数)。X 射线衍射仪(XRD)、X 射线荧光仪(XRF)和化学分析结果表明孔雀石的纯度在 95%以上, 得到的 XRD 谱如图 1 所示。

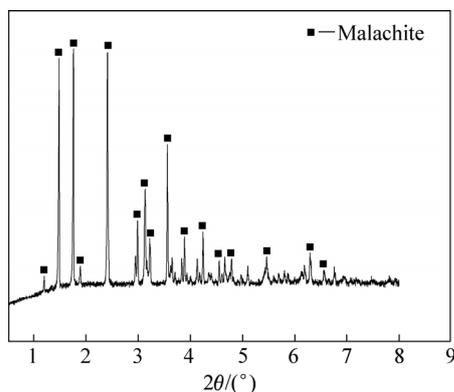


图 1 孔雀石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of malachite

1.2.2 实际矿石矿样

实际矿石矿样来自云南汤丹某硫化-氧化混合铜矿, 原矿铜品位为 0.69%(质量分数), 矿石中的硫化铜矿以黄铜矿为主, 斑铜矿和辉铜矿次之, 含有少量的铜蓝, 氧化铜矿物以孔雀石为主, 硅孔雀石次之, 微量水胆矾, 矿石氧化率在 30%左右, 结合率 12%~15%, 脉石矿物主要为白云石和石英, 此外还含有少量的长石、方解石和绢云母。

1.3 试验方法

1.3.1 纯矿物浮选试验

采用容积为 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机, 设

定主轴转速为 1650 r/min。每次浮选试验准确称取 2 g 纯孔雀石矿物置于浮选槽中, 加入 30 mL 蒸馏水, 启动浮选机搅拌 1 min, 加入一定浓度的盐酸溶液或者氢氧化钠溶液调节矿浆 pH 值, 调浆搅拌 2 min 后, 加入设定量的捕收剂, 再次搅拌 2 min, 加入起泡剂 MIBC 后搅拌 1 min, 浮选 5 min。浮选完成后的泡沫产品和槽底产品分别经过滤、干燥、称量后计算浮选回收率。浮选流程图见图 2(a)。

1.3.2 实际矿物浮选试验

实际矿石浮选试验每次取矿样 250 g, 使用 XMQ-Φ 240×90 型锥形球磨机进行磨矿, 控制磨矿矿浆浓度 60%, 磨矿细度 <74 μm 占 65%。浮选试验使用 0.75 L XFD-63 型单槽浮选机, 采用如图 2(b)所示的流程(以 EHHA 为捕收剂时, 无需添加 Na_2S), 每次试验进行一次粗选和一次扫选作业。

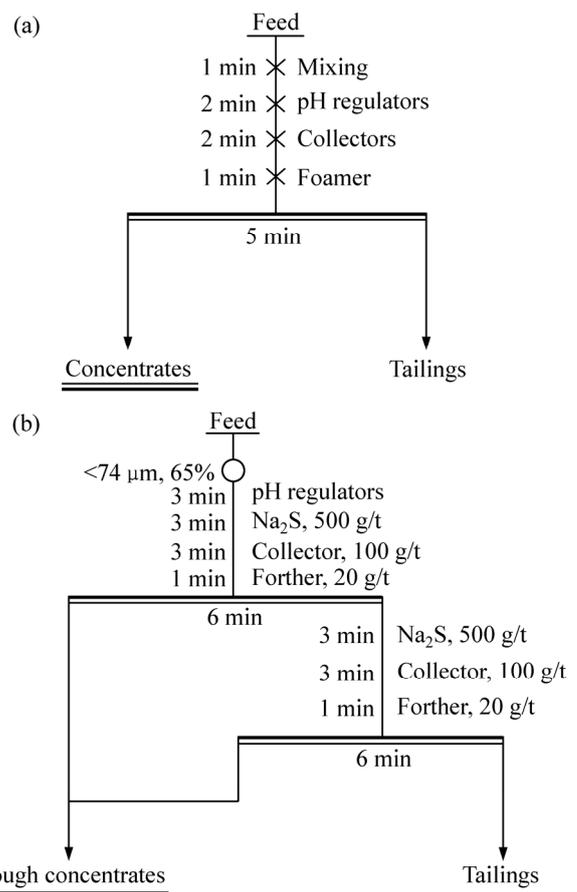


图 2 纯矿物和实际矿石的浮选流程图

Fig. 2 Flowsheets of flotation experiments of pure mineral (a) and actual ores (b)

1.3.3 FT-IR 测试

孔雀石纯矿物粒径研磨至 <5 μm, 置于盛有蒸馏水的锥形瓶中, 用 1 mol/L 的盐酸溶液或氢氧化钠溶

液调整溶液的 pH 值至 6 或 8, 加入捕收剂 EHHA 或 OHA, 25 °C 下振荡 30 min, 过滤, 将过滤得到的矿物用蒸馏水洗涤 3 次, 置于 35 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 用 KBr 压片法测量 400~4000 cm⁻¹ 范围内的 FT-IR 光谱图。

混合 EHHA 溶液和 CuCl₂ 溶液, 将生成的固体物质过滤, 经洗涤、真空干燥后得 EHHA-Cu²⁺ 配合物, 用 KBr 压片法进行 FT-IR 光谱测试。

1.3.4 Zeta 电位测定

每次试验称取 50 mg 孔雀石纯矿物(粒径 < 5 μm), 加入到 30 mL 0.10 mol/L 的 KNO₃ 溶液中, 添加质量浓度为 200 mg/L 的捕收剂, 室温下搅拌 5 min 后, 用硝酸或氢氧化钠溶液调节悬浊液的 pH 值至设定值, 混合均匀后取上层悬浮液注入样品池, 在 ZetaPALS 型 Zeta 分析仪上进行矿物表面 Zeta 电位测量, 每个样品独立测量 5 次, 取平均值。

1.3.5 捕收剂的量子化学计算

用 Chemoffice2010 软件建立捕收剂分子的结构简式, 采用其中的 MM2 方法和 MOPAC 中的 PM3 方法进行分子几何构型的优化。采用 GAUSSIAN09 软件, 应用密度泛函理论在 B3LYP/6-31G(d) 水平下对优化后的分子构型进行量子化学计算。

2 实验结果

2.1 纯矿物浮选试验

2.1.1 矿浆 pH 值的影响

固定捕收剂的用量为 200 mg/L, 分别采用 EHHA、IOHA 和 OHA 为捕收剂, 孔雀石矿浆 pH 值与矿物可浮性的关系如图 3 所示。

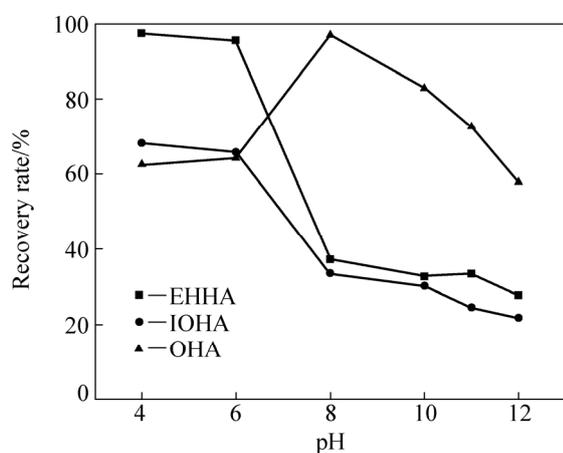


图 3 pH 值对孔雀石浮选的影响

Fig. 3 Effect of pH value on flotation of malachite

由图 3 可知, 使用捕收剂 EHHA 或 IOHA 时, 孔雀石的浮选回收率随矿浆 pH 值的增大逐渐减小。在强酸性矿浆中(pH < 4), 孔雀石易与 H⁺ 发生化学反应; 在 pH 值为 4~6 范围内, 孔雀石的浮选回收率高; 继续增大矿浆的 pH 值, 孔雀石的浮选回收率急剧下降; 当矿浆的 pH 值大于 8 时, 孔雀石基本丧失可浮性。采用 OHA 浮选孔雀石时, 随矿浆 pH 值的增大, 孔雀石的浮选回收率先增大后减小, 在 pH 值为 8 左右时, 浮选回收率达到最大值, 约为 97%。图 3 表明, 若矿浆的 pH 值小于 6, 捕收能力从强到弱依次为 EHHA、IOHA、OHA; 若矿浆的 pH 值大于 7, 捕收能力从强到弱依次为 OHA、EHHA、IOHA。

2.1.2 捕收剂用量的影响

采用 EHHA 或 IOHA 为捕收剂时, 固定矿浆 pH 值为 6, 采用 OHA 为捕收剂时, 固定矿浆的 pH 值为 8, 捕收剂用量与孔雀石可浮性的关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 采用 EHHA 浮选孔雀石时, 矿物的浮选回收率受捕收剂用量的影响小, 当 EHHA 的用量从 50 mg/L 增加至 100 mg/L 时, 孔雀石的浮选回收率从 84.19% 增大到 95.28%, 继续增大 EHHA 的用量, 孔雀石回收率基本保持不变; 当 IOHA 的用量从 0 增加至 200 mg/L 时, 孔雀石的浮选回收率有较大幅度的上升, 此后, 继续增大捕收剂的用量, 孔雀石回收率基本保持在 66% 左右; 孔雀石的回收率受 OHA 用量的影响很大, 当 OHA 的用量从 50 mg/L 增加至 150 mg/L 时, 矿物的回收率由 41% 左右急剧上升到 97% 左右, 此后, 继续增大捕收剂的用量, 孔雀石回收率基本不变。图 4 表明, 在最佳浮选 pH 值、捕收剂低用量的条件下 (< 150 mg/L), 捕收能力从强到弱依次为 EHHA、OHA、IOHA; 在捕收剂高用量时 (> 150 mg/L), EHHA 和 OHA 的捕收能力相当, 强于

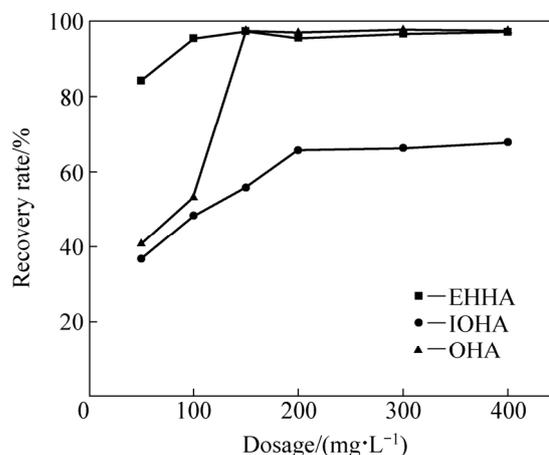


图 4 捕收剂用量对孔雀石浮选的影响

Fig. 4 Effect of collector dosage on flotation of malachite

IOHA。和 OHA 相比, EHHA 更适合在低用量的情况下直接浮选孔雀石。纯矿物浮选试验结果表明, 3 种 C_8 碳链烷基羟肟酸捕收剂中, EHHA 在低 pH 值、低用量的条件下 ($<150 \text{ mg/L}$) 对孔雀石的直接浮选性能最好。

2.1.3 直接浮选和硫化浮选的对比影响

捕收剂 EHHA 和 IBX 在不添加硫化钠或起泡剂 MIBC 的情况下浮选孔雀石纯矿物, 试验条件及结果如表 1 所示。从表 1 可知, 不添加硫化钠或 MIBC, 用 200 mg/L 的 IBX 浮选孔雀石的浮选回收率低于 31%, 而用 200 mg/L 的 EHHA 直接浮选孔雀石, 浮选回收率高达 95.33%。孔雀石经硫化钠预先硫化后用 IBX 浮选, 以 MIBC 为起泡剂, 浮选回收率受矿浆 pH 值的影响见图 5。由图 5 可知, 在起泡剂 MIBC 的作用下, IBX 对硫化后的孔雀石具有良好的捕收能力, 尤其在 pH 值 7~9 的弱碱性环境中, 能获得 90% 的回收率。相比较于 IBX, EHHA 在弱酸性环境中可不经硫化处理直接浮选氧化铜矿, 显示出明显的优势。

2.2 FT-IR 光谱分析

捕收剂 EHHA 和 Cu^{2+} -EHHA 配合物的 FT-IR 光谱如图 6 所示。图 6 表明, 与 Cu^{2+} 形成配合物后, EHHA 位于 3214 cm^{-1} 处的 O—H 键和 N—H 键伸缩振动吸收峰几乎全部消失, $\text{C}=\text{O}$ 键伸缩振动吸收峰从 1642 cm^{-1} 位移到 1648 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} 处的 N—H 键弯曲振动吸收峰转变成 1551 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ 共轭结构复合伸缩振动吸收峰。FT-IR 光谱的变化表明: 当 EHHA 与溶液中的 Cu^{2+} 反应时, $-\text{C}(=\text{O})\text{NHOH}$ 官能团重排成 $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{OH}$, 后者电离出两个 H^+ , 以两个 O 原子与 Cu^{2+} 形成五元螯合环^[10]。

孔雀石纯矿物分别与捕收剂 EHHA 和 OHA 作用前后的 FT-IR 光谱图如图 7 所示。由图 7 可知, 与捕收剂 EHHA 作用后, 在孔雀石矿物的表面观察到了一 CH_3 和一 CH_2 —中饱和 C—H 键位于 2960 cm^{-1} 、 2931 cm^{-1} 和 2870 cm^{-1} 左右的振动吸收峰, 而 O—H 键和 N—H 键吸收峰的强度显著减弱, 在 1651 cm^{-1}

和 1576 cm^{-1} 左右出现了两个新的吸收峰, 它们归属于 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ 共轭结构复合伸缩振动吸收峰。与 OHA 作用后, 孔雀石矿物的 FT-IR 光谱图中没有观察到明显的 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ 共轭结构复合伸缩振动吸收峰, 但在 2954 cm^{-1} 、 2925 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 左右出现了饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1540 cm^{-1} 处出现 N—H 键弯曲振动吸收峰, 943 cm^{-1} 处出现 N—O 键振动吸收。图 6 和 7 表明, EHHA 和 OHA 浮选孔雀石时吸附机理存在差异。

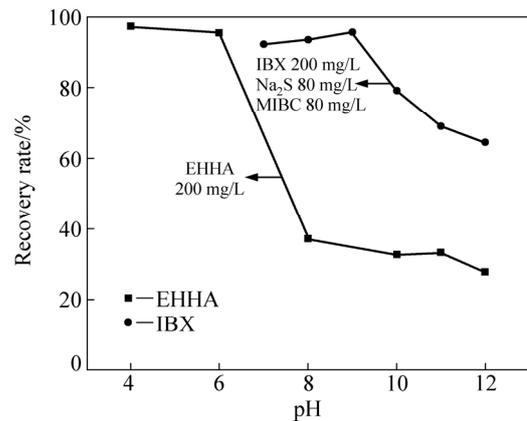


图 5 不同捕收剂对孔雀石浮选的影响

Fig. 5 Effect of different collectors on flotation of malachite

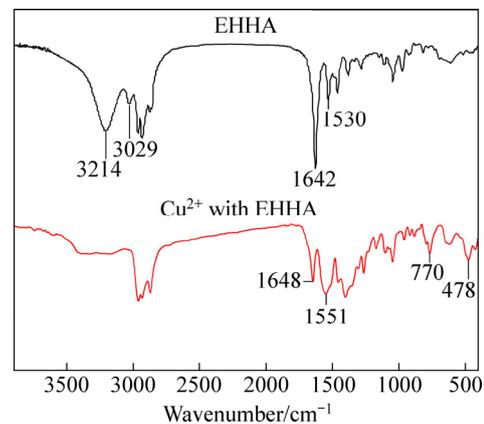


图 6 EHHA 和 Cu^{2+} -EHHA 配合物的红外光谱

Fig. 6 IR spectra of EHHA and Cu^{2+} -EHHA complex

表 1 捕收剂 EHHA 和 IBX 对孔雀石的浮选结果

Table 1 Results of flotation tests of EHHA and IBX to malachite

Collector	Collector dosage/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH value	$\rho_{\text{MIBC}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{Na}_2\text{S}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery rate/%
IBX	200	7	0	0	12.74
IBX	200	7	0	80	23.58
IBX	200	7	80	0	30.37
EHHA	200	6	0	0	95.33

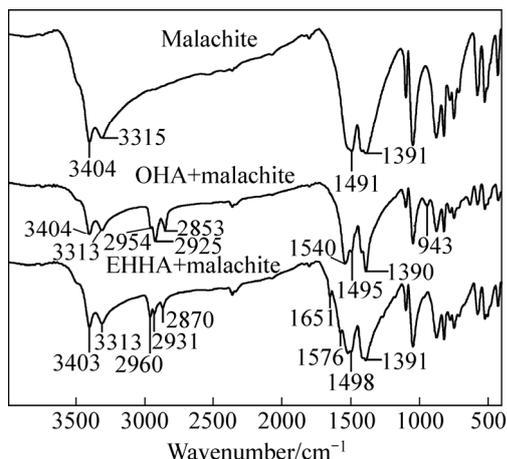


图 7 孔雀石分别与 EHHA 和 OHA 作用前后的红外光谱
Fig. 7 IR spectra of malachite before and after action with EHHA and OHA

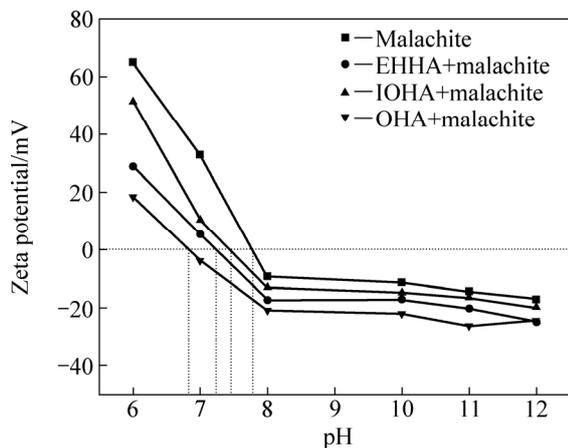


图 8 孔雀石与羟肟酸作用前后 Zeta 电位与 pH 值的关系
Fig. 8 Relationship between Zeta potential of malachite before and after addition of hydroxamic acid and pH values

2.3 Zeta 电位分析

矿物表面 Zeta 电位的变化可以间接反映矿物表面性质的变化^[11-12]。添加羟肟酸捕收剂前后孔雀石表面 Zeta 电位随矿浆 pH 值的变化规律如图 8 所示。由图 8 可以看出, 添加羟肟酸捕收剂后, 孔雀石表面的 Zeta 电位向负电位方向显著移动。孔雀石在清水中的零电

点(IEP)为 7.8, 与 EHHA、IOHA 和 OHA 作用后, 零电点分别降低到 7.2、7.5 和 6.8, 表明羟肟酸电离出的阴离子可能吸附于孔雀石矿物的表面。从 Zeta 电位负移的幅度判断, 3 种羟肟酸类捕收剂与孔雀石的相互作用的强弱依次为 OHA、EHHA、IOHA。

2.4 DFT 计算结果

前期的 DFT 计算结果表明, 3 种 C₈ 碳链烷基羟肟酸捕收剂对钛铁矿的捕收能力由大到小依次为 EHHA、OHA、IOHA^[8], 而捕收剂 EHHA 和 IBX 相比较, 前者在弱酸性条件下能对孔雀石进行有效的直接浮选, IBX 仅在添加 MIBC 起泡剂的情况下对硫化后的孔雀石具有优良的捕收能力。为了研究捕收剂分子结构对浮选性能的影响, 对捕收剂 EHHA 和 IBX 的分子构型进行了优化, 如图 9 所示, 部分 DFT 计算结果见表 2。

图 9 表明, 捕收剂 EHHA 和 IBX 中 Mulliken 负电荷主要分布在—C(=O)NHOH 基团中的 N 和两个 O

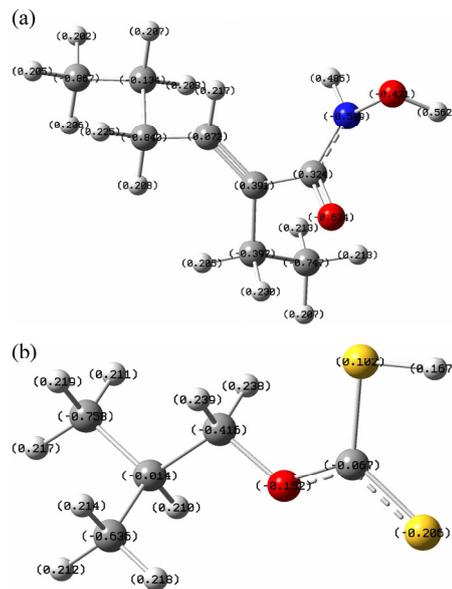


图 9 EHHA 和 IBX 的分子优化构型及 Mulliken 电荷分布
Fig. 9 Optimized geometries and Mulliken charges of EHHA (a) and IBX (b) (Unit: eV)

表 2 EHHA 和 IBX 的 HOMO、LUMO 能级、偶极距和 Mulliken 电荷

Collector	Orbital energy/(kJ·mol ⁻¹)		Dipole moment/D	Mulliken group charge of —C(O)NHOH(EHHA) and —OC(=S)SH(IBX)/eV
	HOMO	LUMO		
EHHA	-674.754	-78.765	6.330	-0.223
IBX	-640.622	-178.534	5.835	-0.156

Note: All data refer to data in aqueous solution.

原子及—OC(=S)SH 基团中的双键 S 和 O 原子上,因而这些杂原子是活性供电子中心。按结构化学的观点,五元环比四元环的角张力小,化学键的应力小,结构更稳定。因此,推断用羟肟酸捕收剂浮选矿物时,—C(=O)NHOH 基团提供两个 O 原子与金属离子配位成五元螯合环^[10]。

2.5 实际矿物浮选试验

采用一次粗选和一次扫选的流程进行硫化-氧化混合铜矿实际矿物的浮选,并与传统捕收剂 IBX 进行对比试验,药剂制度及流程见图 2(b)所示,浮选结果如表 3 所示。

表 3 的试验结果表明, EHHA 作为一种新型的羟肟酸捕收剂,直接浮选硫化-氧化混合铜矿时取得了较好的浮选指标,在弱酸性(pH 值 6 左右)矿浆条件下经一次粗选和一次扫选作业后, Cu 品位和回收率分别达 2.12%和 85%,与传统的捕收剂 IBX 经预先硫化后浮选指标相比, Cu 回收率提高了 1.87%,但 Cu 品位下降了 0.37%,说明 EHHA 浮选硫化-氧化铜矿时,其捕收能力强于 IBX 的,这与前面的纯矿物浮选试验结果一致。

3 分析与讨论

3.1 DFT 计算结果分析

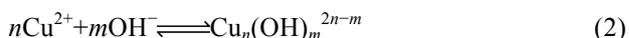
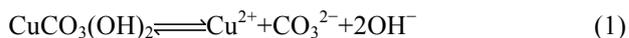
前线轨道理论可用来衡量捕收剂与矿物之间的化学反应能力^[13]。捕收剂分子中的最高占据分子轨道(HOMO)能量越高,表明捕收剂分子越倾向于提供电子给金属离子的最低空轨道(LUMO)形成配位键,捕收剂分子的 LUMO 能量越低,说明捕收剂分子越容易接受金属离子的 d 轨道电子形成反馈 π 键^[14-15]。由表 2 可知, EHHA 的 HOMO 能量略小于 IBX 的,而 EHHA 的 LUMO 能量高于 IBX 的,表明 EHHA 提供电子给

金属离子的能力基本与 IBX 的相当,但其形成反馈 π 键的能力不如 IBX 的。EHHA 的偶极矩大于 IBX 的,说明 EHHA 比 IBX 更容易通过范德华力吸附在孔雀石矿物的表面^[16]。EHHA 和 IBX 捕收剂分子结构中官能团 C(O)NHOH 和—OC(=S)SH 上的 Mulliken 电荷分别为-0.223 eV 和-0.156 eV,表明 EHHA 比 IBX 更容易通过静电力的方式吸附在孔雀石矿物表面。在实际浮选时,各种因素综合作用, EHHA 的捕收能力强于 IBX 的。

3.2 溶液化学分析

羟肟酸 EHHA、IOHA 和 OHA 的 $pK_a(K_a$ 为羟肟酸的解离平衡常数)非常接近,分别为 9.48、9.70 和 9.44^[17]。由解离平衡常数可计算各组分的浓度函数并绘制浓度对数图(lgc-pH 图,其中 c 为组分的平衡浓度), EHHA 的组分分布与 pH 值的关系如图 10 所示。由图 10 可知,在 2-乙基-2-烯己基羟肟酸水溶液中,当 $pH < pK_a$, 即 $pH < 9.48$ 时, EHHA 分子组分占优;当 $pH = pK_a$, 即 $pH = 9.48$ 时,分子组分 EHHA 和离子组分 $EHHA^-$ 相当;当 $pH > pK_a$, 即 $pH > 9.48$ 时,离子组分 $EHHA^-$ 占优。

孔雀石属于单斜晶系, Cu 的周围被 O 包围,配位数为 4^[18]。在破碎和研磨的过程中,矿物表面的 Cu—O 键断裂,导致孔雀石矿物表面的 Cu^{2+} 处于高度不饱和状态。在矿浆水环境中,不饱和的 Cu^{2+} 与 OH^- 或 H_2O 反应,形成羟基化合物,发生的化学反应如式(1)和(2)所示,孔雀石矿物表面化学性质受矿浆 pH 值的影响如图 11 所示。



当矿浆的 pH 值 < 7.8 时,孔雀石表面带正电荷(见图 8),此时孔雀石表面的定位离子主要是 Cu^{2+} 、 $Cu_2(OH)_2^{2+}$ 、 $CuOH^+$ 等(见图 11),这些阳离子充当矿物

表 3 捕收剂 EHHA 和 IBX 对汤丹矿样的浮选结果

Table 3 Flotation results of EHHA and IBX to minerals of Tangdan

Collector	Product	Yield/%	Recovery rate of Cu/%	Grade of Cu /%
EHHA(100 g/t)+Terpinol(20 g/t)	Rough concentrate	22.89	2.49	83.13
	Tailing	77.11	0.15	16.87
	Feed	100.00	0.685	100.00
IBX(100 g/t)+Na ₂ S(500 g/t)+ Terpinol(20 g/t)	Rough concentrate	28.62	2.12	85.00
	Tailing	71.38	0.15	15.00
	Feed	100.00	0.714	100.00

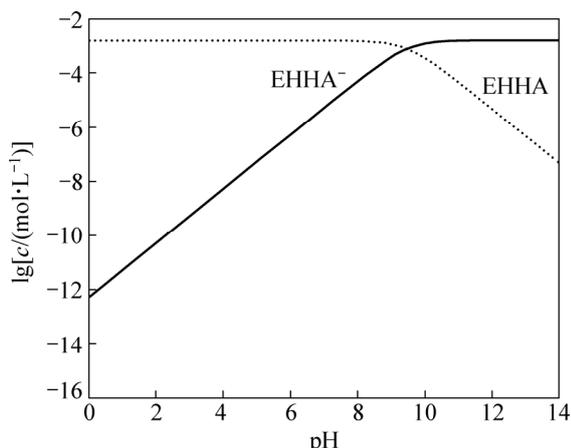


图 10 EHHA(初始浓度为 1.5×10^{-3} mol/L)的组分分布与 pH 值的关系

Fig. 10 Relationship between concentration distribution of dissociative species of EHHA and pH ($c_B=1.5 \times 10^{-3}$ mol/L)

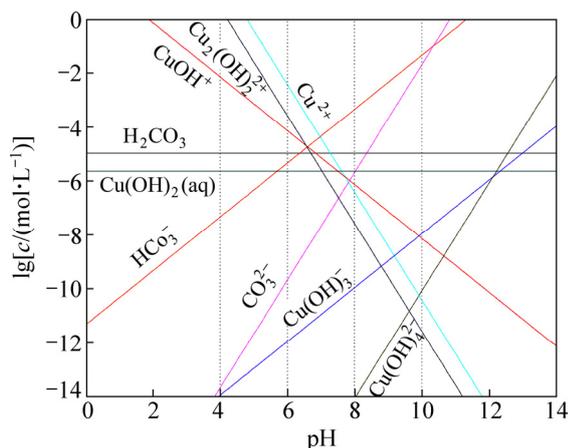


图 11 水溶液中孔雀石表面的离子状态

Fig. 11 State of ions on malachite surfaces in aqueous solution

表面的活性位点并吸附部分 EHHA^- , 导致孔雀石表面的 Zeta 电位往负值方向移动(见图 8); 当矿浆的 $7.8 < \text{pH} < 10$ 时, 孔雀石表面主要吸附 Cu^{2+} 、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 、 CuOH^+ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 等离子(见图 11)。此时, 羟肟酸 EHHA、IOHA 和 OHA 的分子和离子数几乎相等, 由于同种电荷间的静电斥力, 孔雀石表面进一步吸附 EHHA^- 的能力减弱, Zeta 电位较为恒定; 当矿浆 $\text{pH} > 10$ 时, 由图 11 可以看出, 孔雀石表面主要吸附有 $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ 和 CO_3^{2-} , 同时, 部分 OH^- 也会被吸附, Zeta 电位继续向负值方向位移。

3.3 吸附模型分析

图 3 表明, EHHA 和 IOHA 直接浮选孔雀石的最

佳矿浆 pH 值为 4~6, 而 OHA 在矿浆 pH 值为 7~9 的范围内浮选回收率大, 这主要是由不同的吸附机理所引起的。在图 12 所示的分子结构中, EHHA 和 IOHA 在羟肟基的 α -位上存在乙基, 由于空间位阻的原因, 捕收剂分子无法充分接近已离开晶格原来位置而迁移到靠近矿物表面位置的水化铜离子, 只能与孔雀石表面附近的 Cu^{2+} 螯合成沉淀^[19], 属于捕收剂与溶液中的金属离子形成沉淀的作用机理。在酸性矿浆中, Cu^{2+} 占绝对优势(见图 11), 因而浮选回收率最高。EHHA 分子中存在 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 共轭结构, 能有效降低螯合物分子体系能量, 因而形成的螯合环较 IOHA 形成的螯合环更稳定, 浮选回收率更高。OHA 为直链结构的羟肟酸, 空间位阻小, 能充分接近矿物表面位置的水化铜离子, 当矿浆 pH 值为 7~9 时, 孔雀石表面 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ 和 CuOH^+ 数目占优(见图 11), 容易与 OHA^- 阴离子发生化学反应, 属于表面化学反应机理^[19]。此外, 在此 pH 值范围内, OHA 的分子组分和离子组分数相当, 容易发生分子-离子共吸附^[20]。在强碱性矿浆中, 无论是用 EHHA 还是 OHA 浮选孔雀石, 回收率都很低, 这是因为矿浆中的 OH^- 与捕收剂的阴离子竞争矿物表面的活性位点导致矿物表面对捕收剂的吸附减少所致。推测孔雀石与 EHHA 和 OHA 作用的吸附模型分别如图 13(a)和(b)(以与 CuOH^+ 反应为例)所示。

对比图 6 和 7 的 FT-IR 光谱图可以发现, 孔雀石与 EHHA 作用后的红外光谱中出现了 Cu^{2+} -EHHA 配合物中 $\text{C}=\text{O}$ 键和 $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$ 共轭键的特征伸缩振动吸收峰, 表明 EHHA 浮选孔雀石是通过与溶液中的 Cu^{2+} 螯合成配合物的作用机理实现的。而孔雀石与

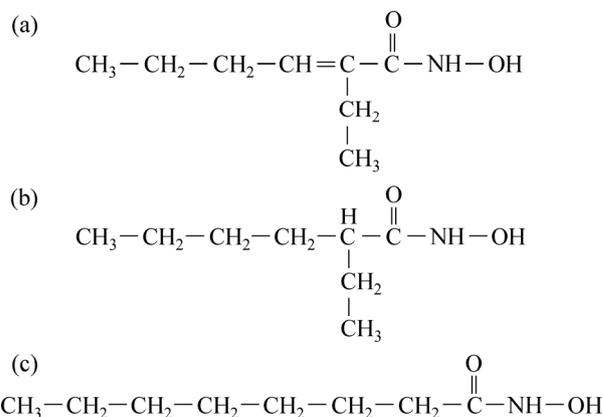


图 12 EHHA、IOHA 和 OHA 的分子结构

Fig. 12 Molecular structures of EHHA (a), IOHA (b) and OHA (c)

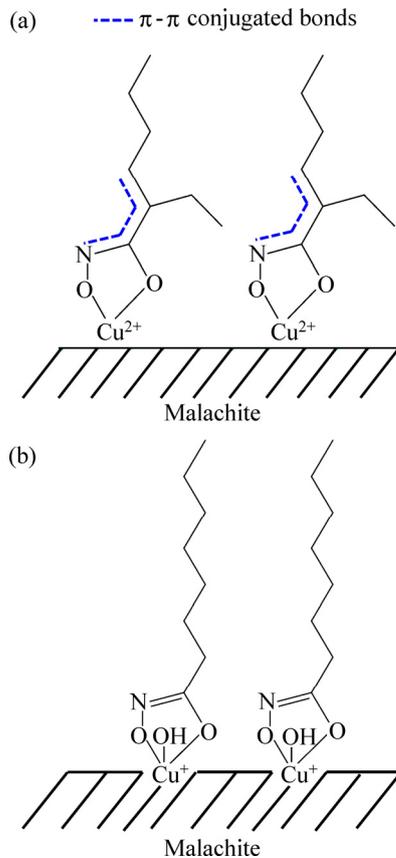


图 13 EHHA 和 OHA 的吸附模型

Fig. 13 Adsorption models of EHHA (a) and OHA (b)

OHA 作用后的红外光谱图中没有观察到 Cu^{2+} -EHHA 配合物的特征吸收峰, 更接近孔雀石纯矿物的红外光谱图, 表明 OHA 倾向于与孔雀石矿物表面的活性位点发生表面化学反应。

4 结论

1) 纯矿物浮选试验表明, 与捕收剂 IOHA、OHA 和 IBX 比较, EHHA 适合在酸性矿浆条件下直接浮选孔雀石, 在矿浆 pH 值为 6、EHHA 用量为 200 mg/L 的浮选条件下, EHHA 能直接浮选出 95.33% 的孔雀石, 而 IBX 直接浮选孔雀石的回收率低于 31%。

2) 实际矿石浮选试验结果表明, EHHA 在弱酸性条件下直接浮选硫化-氧化铜矿与使用 IBX 捕收剂先硫化后浮选相比较, EHHA 所取得的粗精矿中 Cu 回收率高了 1.87%。

3) 红外光谱和 Zeta 电位分析表明, EHHA 可能是通过形成五元螯合环吸附于孔雀石矿物表面。孔雀石和捕收剂的溶液化学进一步表明, EHHA 在酸性矿

浆中是通过与矿物表面的 Cu^{2+} 螯合成沉淀而吸附于矿物表面, 而 OHA 在弱碱性矿浆中是通过与孔雀石矿物表面的水合铜离子发生表面化学反应而吸附于矿物表面。

4) DFT 计算表明, 与 IBX 比较, EHHA 的偶极矩更大, 官能团上的 Mulliken 电荷更高, 对孔雀石矿物的亲和力更强, 更容易进行直接浮选。

REFERENCES

- [1] 刘殿文, 张文彬, 文书明. 氧化铜矿浮选技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 1-29.
LIU Dian-wen, ZHANG Wen-bin, WEN Shu-ming. The flotation techniques of oxidized copper ores[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 1-29.
- [2] LEE K, ARCHIBALD D, MCLEAN J. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 395-401.
- [3] 印万忠, 吴凯. 难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J]. 有色金属工程, 2013, 3(6): 66-69.
YIN Wan-zhong, WU Kai. The status and prospect of the technology for refractory oxidized copper ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013, 3(6): 66-69.
- [4] 蒋太国, 方建军, 毛莹博, 李国栋, 毕克俊. 铵(胺)盐对孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2015(4): 31-37.
JIANG Tai-guo, FANG Jian-jun, MAO Ying-bo, LI Guo-dong, BI Ke-jun. Impact of ammonium (amine) salts on behavior of malachite sulfide flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(4): 31-37.
- [5] OPREA G, MIHALI C, DANCUIU V, PODARIU M. The Study of 8-hydroxyquinoline and salicylaldehyde action at the malachite flotation[J]. Journal of Mining and Metallurgy, 2004, 40A(1): 49-63.
- [6] LI Fang-xu, ZHONG Hong, XU Hai-feng, JIA Hui, LIU Guang-yi. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 188-193.
- [7] 罗传胜. 羟肟酸钠浮选氧化铜矿的研究[J]. 广东有色金属学报, 1997, 7(2): 85-89.
LUO Chuan-sheng. Application study on the flotation of copper oxide ore by using sodium alkyl hydroxamate[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 1997, 7(2): 85-89.
- [8] 白洁, 艾晶, 张行荣. 氧化铜矿浮选药剂研究与应用进展[J]. 现代矿业, 2014(12): 48-51, 59.
BAI Jie, AI Jing, ZHANG Xing-rong. Research and application progress of oxide copper ore flotation reagent[J]. Modern Mining, 2014(12): 48-51, 59.
- [9] XU Hai-feng, ZHONG Hong, TANG Qing, WANG Shuai,

- ZHAO Gang, LIU Guang-yi. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 882–889.
- [10] MULCAHY C, KROT K A, GRIFFITH D M, SUPONITSKY K Y, STARIKOVA Z A, MARMION C J. Iron(III) tris(pyridinehydroxamate)s and related nickel(II) and zinc(II) complexes: Potential platforms for the design of novel heterodimetallic supramolecular assemblies[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 10: 1373–1380.
- [11] YU Juan, YANG Hong-ying, FAN You-jing. Effect of potential on characteristics of surface film on natural chalcopyrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(8): 1880–1886.
- [12] 许海峰, 钟宏, 王帅, 黄志强, 赵刚. 一种新型环己烯羧酸的合成及其对萤石的浮选性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2935–2942.
- XU Hai-feng, ZHONG Hong, WANG Shuai, HUANG Zhi-qiang, ZHAO Gang. Synthesis of novel cyclohexene carboxylic acid and its flotation performance for fluorite ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2935–2942.
- [13] 何桂春, 蒋魏, 项华妹, 齐美超, 康倩. 密度泛函理论及其在选矿中的应用[J]. *有色金属科学与工程*, 2014, 5(2): 62–66.
- HE Gui-chun, JIANG Wei, XIANG Hua-mei, QI Mei-chao, KANG Qian. Density functional theory and its application in mineral processing[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2014, 5(2): 62–66.
- [14] ZHAO Gang, ZHONG Hong, QIU Xian-yang, WANG Shuai, GAO Yu-de, DAI Zi-lin, HUANG Jian-ping, LIU Guang-yi. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as collector in scheelite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 49: 54–60.
- [15] DENG Lan-qing, ZHAO Gang, ZHONG Hong, WANG Shuai, LIU Guang-yi. Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 33: 131–141.
- [16] LIU Guang-yi, ZENG Hong-bo, LU Qing-ye, ZHONG Hong, CHOI P, XU Zheng-he. Adsorption of mercapto-benzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure-reactivity relations[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 409: 1–9.
- [17] 王淀佐, 胡岳华. 溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988: 334–335.
- WANG Dian-Zuo, HU Yue-hua. *Solution chemistry of flotation*[M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1988: 334–335.
- [18] 周乐光. 矿石学基础[M]. 3版. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 191–199.
- ZHOU Le-guang. *The basis of ore mineralogy*[M]. 3rd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 191–199.
- [19] D W 富尔斯特瑙. 用螯合剂作为铜矿物的通用捕收剂的研究[J]. *国外金属矿选矿*, 2007(7): 27–36.
- FUERSTENAU D W. Using chelating agents as general copper mineral collector[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2007(7): 27–36.
- [20] WANG Pei-pei, QIN Wen-qing, REN Liu-yi, WEI Qian, LIU Rui-zeng, YANG Cong-ren, ZHONG Shui-ping. Solution chemistry and utilization of alkyl hydroxamic acid in flotation of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1789–1796.

Flotation behavior and adsorption mechanism of C₈-chain alkyl hydroxamic acid to malachite

XU Hai-feng^{1,3}, CHEN Wen¹, ZHONG Hong², HUANG Wei-ping³, DAI Kuan¹

(1. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

3. School of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: The direct flotation behavior and adsorption mechanism of 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid (EHHA) to malachite were investigated by micro-flotation tests of pure minerals, bench-scale flotation tests of sulfide-oxide mixed actual copper ore, FT-IR spectra, Zeta potential measurements, solution chemistry analyses of collectors and minerals, and density functional theory (DFT) calculations. The direct micro-flotation results of pure minerals indicate that EHHA exhibits superior flotation performance to malachite, and floates out 95.33% malachite at pH=6 with dosage of 200 mg/L. The results of flotation tests of sulfide-oxide actual copper ore show that, the Cu recovery rate obtained by EHHA's direct flotation under the condition of weak acid pulp is 1.87% higher than that obtained by isobutyl xanthate's (IBX) sulfide flotation. The analyses of FT-IR spectra and Zeta potential demonstrate that EHHA might chemisorb onto malachite surfaces by form of five-membered chelates. The solution chemistry analyses of collectors and minerals indicate that EHHA and OHA might be adsorbed onto malachite surfaces by form of chelates with Cu²⁺ and Cu²⁺ hydroxyl complex compounds, respectively, and the related FT-IR analysis results further confirm this conclusion. DFT calculation results imply EHHA owns stronger affinity to malachite due to owning a larger dipole moment and higher Mulliken charge comparing to IBX.

Key words: 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid; malachite; flotation; adsorption

Foundation item: Project (2013AA064102) supported by the National High Technology Research and Development Program of China; Project (2016M591382) supported by the China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2016-11-02; **Accepted date:** 2017-05-02

Corresponding author: CHEN Wen; Tel: +86-731-88657168; E-mail: chen_wen@vip.sina.com

(编辑 李艳红)