



黄原胶在黄铜矿和闪锌矿浮选分离中的作用及机理

冯 博, 郭宇涛, 王 涛, 彭金秀, 宁湘菡, 汪惠惠

(江西理工大学 江西省矿业工程重点实验室, 赣州 341000)

摘 要: 通过纯矿物浮选试验、吸附量和动电位测试及 X 射线光电子能谱(XPS)分析, 研究黄原胶对黄铜矿、闪锌矿浮选行为的影响, 考察黄原胶对闪锌矿的抑制作用机理。结果表明: 捕收剂为丁黄药时, 黄铜矿和闪锌矿基本都可浮, 难以分离。黄原胶能较强地抑制闪锌矿且不随 pH 的变化而变化, 而对黄铜矿的抑制作用较弱且随 pH 降低抑制效果增强。使用黄原胶为抑制剂时, 在 pH 7~11 区间可以实现黄铜矿和闪锌矿的浮选分离。黄原胶在黄铜矿和闪锌矿表面均能吸附, 但其在黄铜矿表面的吸附量显著高于在闪锌矿表面的吸附量, 同时对闪锌矿表面性质影响也较大。黄原胶主要通过与闪锌矿表面生成的氧化锌或氢氧化锌发生化学反应而吸附在闪锌矿表面, 因此黄原胶更容易吸附在容易氧化的闪锌矿表面。

关键词: 黄铜矿; 闪锌矿; 黄原胶; 浮选; 抑制机理

文章编号: 1004-0609(2020)-05-1202-07

中图分类号: TD952

文献标志码: A

铜为我国重要的有色金属原材料之一, 因具有良好的延展性、导热性和导电性, 被广泛应用于电气、轻工、机械制造、建筑、国防等领域, 在有色金属材料的消费中仅次于铝^[1]。我国铜资源储量丰富, 但存在矿石品位低、矿床规模小、矿物组成复杂等问题, 给资源的高效利用带来不利影响^[2]。

铜金属的重要来源之一是硫化铜矿石, 但我国单一的硫化铜资源很少, 硫化铜矿物常与硫化铅、锌矿物共生在矿石中^[3]。为了实现硫化铜矿石的高效利用, 至关重要的就是实现铜、铅、锌硫化矿物的浮选分离, 因此抑制剂在铜、铅、锌硫化矿物的浮选分离中必不可少。目前常用的硫化矿抑制剂主要是氰化物、硫酸锌、亚硫酸及其盐、硫化钠等无机抑制剂^[4-6]。但是这些药剂存在有剧毒、难降解和对环境具有不利影响等缺点。

有机抑制剂与无机抑制剂相比具有很多优点, 如种类多、无污染、来源广且容易开发新型产品等, 近年来受到科研工作者的广泛关注。提高硫化矿石浮选分离效果的关键在于采用高效的有机抑制剂, 但是在硫化矿浮选分离中有机抑制剂的研究和应用较少, 在实际生产中更为罕见。目前有机抑制剂在硫化矿石浮

选分离中应用的主要有木质素磺酸盐、糊精、单宁、壳聚糖、CMC 和淀粉等^[7-12]。有机抑制剂与无机抑制剂相比结构更复杂、矿物表面的吸附机理也更复杂^[13-15], 而现在对高分子抑制剂的抑制机理还缺乏深入的系统研究, 使得高分子抑制剂在矿物浮选中的应用受到了阻碍。

黄原胶是由糖类经黄单胞杆菌发酵产生的胞外微生物多糖, 由于其大分子特殊结构和胶体特性而具有多种功能, 可作为乳化剂、稳定剂、凝胶增稠剂、浸润剂、膜成型剂等, 广泛应用于国民经济各领域^[16], 但对其在矿物浮选领域的应用却缺乏研究。本文作者通过浮选试验、吸附量测试、动电位测试及 X 射线光电子能谱分析, 研究黄原胶对黄铜矿、闪锌矿浮选行为的影响, 考察黄原胶对闪锌矿的抑制作用机理, 为黄铜矿与闪锌矿的浮选分离提供理论依据。

1 实验

1.1 样品与试剂

试验用的矿样取自江西某多金属矿山, 将所取的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51664020); 国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2020-12); 江西省自然科学基金资助项目(20181BAB206021)

收稿日期: 2019-04-08; **修订日期:** 2020-01-08

通信作者: 冯 博, 教授, 博士; 电话: 18270767369; E-mail: fengbo319@163.com

矿物样品用橡胶锤敲碎后, 手选纯度较高的块矿, 用陶瓷磨机磨细, 用标准筛筛成若干个粒级, 其中 37~150 μm 粒级作为浮选试验和吸附量试验用样品, 小于 37 μm 粒级用玛瑙磨研磨至 5 μm 以下, 用于动电位测试和 X 射线光电子能谱测试, 将样品放在棕色广口瓶中密封保存以便备用。图 1 和表 1 所示分别为黄铜矿和闪锌矿的 X 射线衍射分析和化学组成。由图 1 和表 1 可见, 试验所用的黄铜矿和闪锌矿纯度较高, 符合试验要求。

试验用的黄原胶、丁基黄药、盐酸、氢氧化钠均是从上海思域化工有限公司购买的分析纯药剂, 蒸馏水为实验用水。

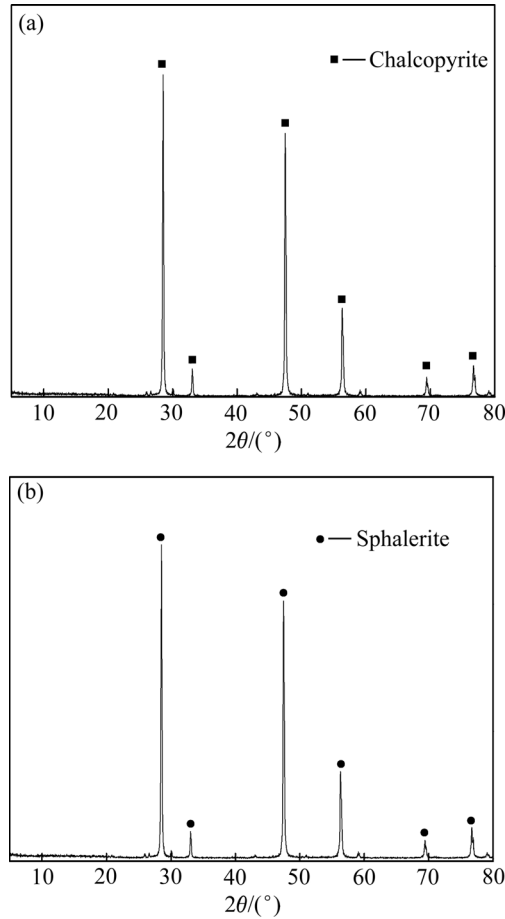


图 1 黄铜矿和闪锌矿的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of chalcopyrite(a) and sphalerite(b)

表 1 黄铜矿和闪锌矿化学组成分析

Sample	Mass fraction/%			
	Cu	TFe	S	Zn
Chalcopyrite	33.45	29.27	33.45	—
Sphalerite	—	—	19.01	77.25

1.2 浮选实验

称取 2 g 硫化矿物放入 XFGII-5 型挂槽浮选机的浮选槽中, 后在浮选槽中加入蒸馏水 40 mL, 启动浮选机搅拌混匀, 根据试验要求矿浆 pH 使用盐酸或氢氧化钠调节, 依次加入黄原胶抑制剂、丁基黄药捕收剂, MIBC 起泡剂搅拌调浆后充气, 等泡沫层稳定后开始刮泡浮选, 浮选时间 3 min, 将浮选所得的泡沫和槽内产品分别过滤、烘干、称重, 计算得到产率即为回收率。

1.3 吸附量实验

采用德国 Elementar 公司生产的 variorTOC 型分析仪测定不同浓度黄原胶对应的 TOC(总有机碳)值, 绘制的曲线为药剂浓度和 TOC 值的关系。用分析天平称取 1 g 黄铜矿或闪锌矿放入 100 mL 烧杯中, 加入蒸馏水 40 mL 后搅拌混匀, 使用盐酸或氢氧化钠调节矿浆 pH 后加入一定浓度的黄原胶进行搅拌, 等待矿样将药剂充分吸附后, 用高速离心机将样品离心分离, 取上清液测定其中黄原胶的 TOC 值, 根据标准曲线计算上清液中黄原胶的吸附量。

1.4 动电位测试

将黄铜矿和闪锌矿磨至粒度小于 5 μm , 称取 1 g 矿物和 50 mL 蒸馏水于烧杯中, 按试验要求加入药剂并调节矿浆的 pH, 用磁力搅拌器搅拌 10 min 后, 抽取一定量的矿浆用 Zeta 电位分析仪测量其 Zeta 电位值。

1.5 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱(XPS)分析设备为美国 ThermoFisher 公司生产的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪, 设备为 Al-K 放射源, 分析过程中用的是真空度小于 3×10^{-8} Pa 的样品室, 0.02 eV 的扫描步宽, 50 eV 的扫描范围。为得到分析样品, 用分析天平称取 2 g 矿样到 50 mL 烧瓶中, 加入蒸馏水 40 mL, 用 pH 计将矿浆 pH 调为 7, 调节 pH 使用的是 HCl 或 NaOH, 后加入浓度为 100 mg/L 的黄原胶搅拌 5 min 后进行过滤, 使用真空干燥箱将滤饼真空干燥, 后将试样用磨具压成薄片, 然后进行 X 射线光电子能谱仪分析。

2 结果与讨论

2.1 黄原胶对黄铜矿及闪锌矿浮选的影响

图 2 所示为捕收剂丁黄药用量对硫化矿物黄铜矿和闪锌矿浮选的影响。由图 2 可知, 丁黄药对黄铜矿

和闪锌矿具有较好的捕收效果；随丁黄药用量增加，黄铜矿和闪锌矿回收率均增加，当丁黄药用量为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时，黄铜矿和闪锌矿回收率达到最大值。图2结果表明，不使用抑制剂是无法实现黄铜矿和闪锌矿的浮选分离。

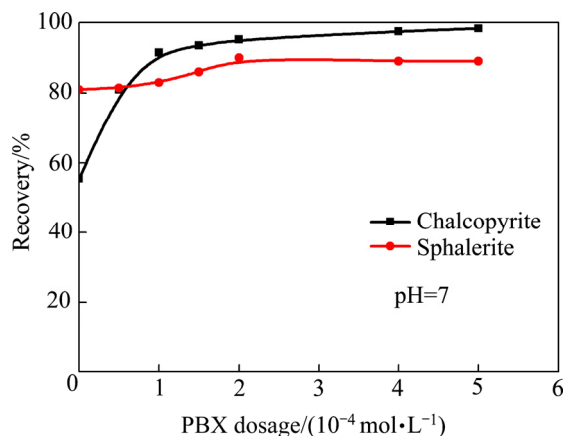


图2 丁黄药用量对黄铜矿和闪锌矿浮选的影响

Fig. 2 Effect of PBX dosage on flotation of chalcopyrite and sphalerite

研究不同 pH 条件下黄铜矿和闪锌矿的浮选行为，结果如图3所示。由图3可知，捕收剂为丁黄药时，黄铜矿和闪锌矿的回收率不随 pH 的升高而变化，黄铜矿和闪锌矿的浮选回收率不变。

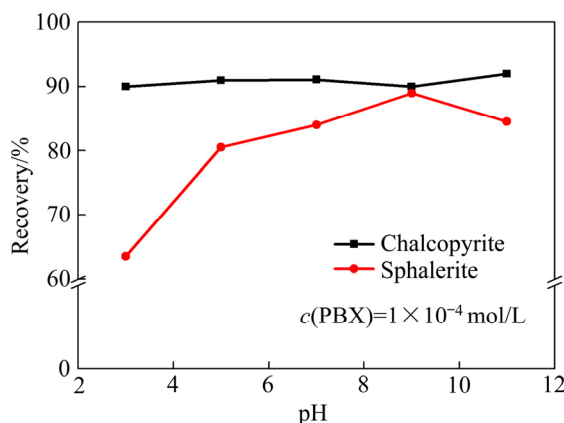


图3 pH对黄铜矿和闪锌矿浮选的影响

Fig. 3 Effect of pH on flotation of chalcopyrite and sphalerite

使用黄原胶为抑制剂，研究了黄原胶用量对黄铜矿和闪锌矿浮选的影响，结果如图4所示。由图4可知，黄原胶是闪锌矿的有效抑制剂，随着黄原胶的用量增加，闪锌矿的浮选回收率迅速降低；当黄原胶用量达到 50 mg/L 时，闪锌矿回收率降低到9%；黄原胶用量再增加，闪锌矿回收率降低幅度较小。与闪锌矿不同，黄原胶对黄铜矿的抑制效果较弱，随黄原胶用量增加，黄铜矿回收率缓慢降低，当黄原胶用量达到

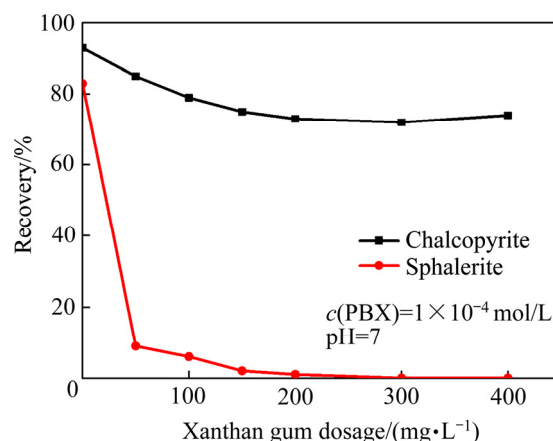


图4 黄原胶对黄铜矿和闪锌矿浮选的影响

Fig. 4 Effect of xanthan gum dosage on flotation of chalcopyrite and sphalerite

200 mg/L 时，黄铜矿回收率降低到最低值，为73%。

图5所示为不同 pH 条件下黄原胶对黄铜矿和闪锌矿浮选的影响。由图5可知，黄原胶对闪锌矿的抑制效果较强且受 pH 影响较小；随 pH 增加，闪锌矿回收率变化不大。黄原胶抑制黄铜矿的浮选效果随 pH 的变化而变化，在强酸性 pH 条件下，黄铜矿被黄原胶完全抑制；随 pH 升高，黄铜矿回收率升高，当 pH 达到9时，黄铜矿回收率达到最高。由图5可知，使用黄原胶为抑制剂，在 pH 7~11 区间内可以实现黄铜矿和闪锌矿的浮选分离。

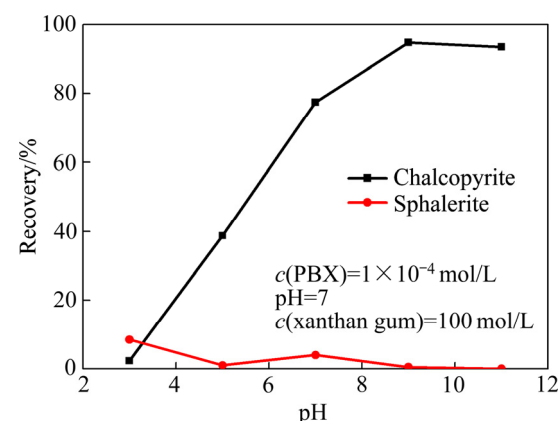


图5 pH值对黄原胶抑制黄铜矿和闪锌矿浮选的影响

Fig. 5 Effect of pH on depression effect of xanthan gum on chalcopyrite and sphalerite

2.2 黄原胶对闪锌矿的抑制作用机理

图6所示为黄原胶在黄铜矿和闪锌矿表面的吸附行为。由图6可知，在黄铜矿和闪锌矿表面均发生了黄原胶吸附，增加黄原胶的用量，黄铜矿和闪锌矿表面的黄原胶吸附量也增加，但黄原胶在闪锌矿表面的吸附量显著高于在黄铜矿表面的吸附量。

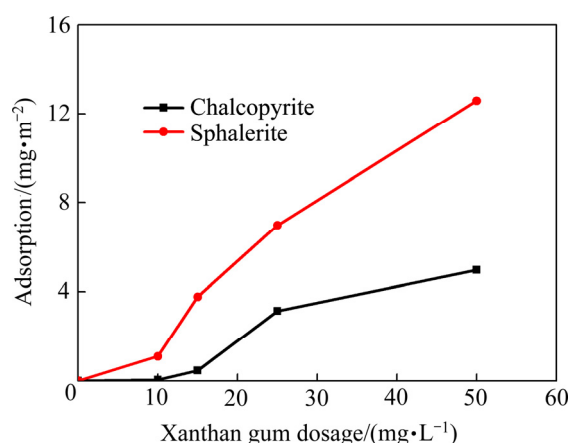


图6 黄原胶在黄铜矿和闪锌矿表面的吸附行为

Fig. 6 Adsorption behavior of xanthan gum on chalcopyrite and sphalerite

图7所示为黄原胶吸附对黄铜矿和闪锌矿表面电位的影响。由图7可知,未加入黄原胶时,黄铜矿和闪锌矿的等电点pH分别是3.7和3.2,在广泛的pH区间,黄铜矿和闪锌矿表面带负电。加入黄原胶后,黄铜矿和闪锌矿的电位绝对值减小,但电性符号和等电点不发生变化,这是由于黄原胶是一种高分子抑制剂,其在矿物表面的吸附导致矿物双电层中的滑移面外移,导致电位绝对值降低。图7结果还表明,与黄铜矿相比,闪锌矿表面电位绝对值降低更多,说明黄原胶吸附对闪锌矿表面性质影响更大。

使用XPS技术研究黄原胶在闪锌矿表面的吸附机理。图8所示为黄原胶吸附前后闪锌矿表面的XPS全谱扫描谱图。由图8可见,闪锌矿在黄原胶吸附前,表面存在Zn、S、C、O等元素,其中C元素来源于操作过程的有机碳污染^[17],其相对浓度为14.4%,闪锌矿表面氧化导致O元素的存在,其相对浓度为

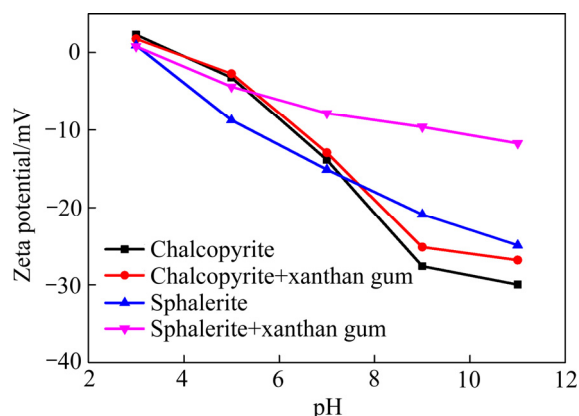


图7 黄原胶对黄铜矿和闪锌矿表面电位的影响

Fig. 7 Effect of xanthan gum on zeta potential values of chalcopyrite and sphalerite

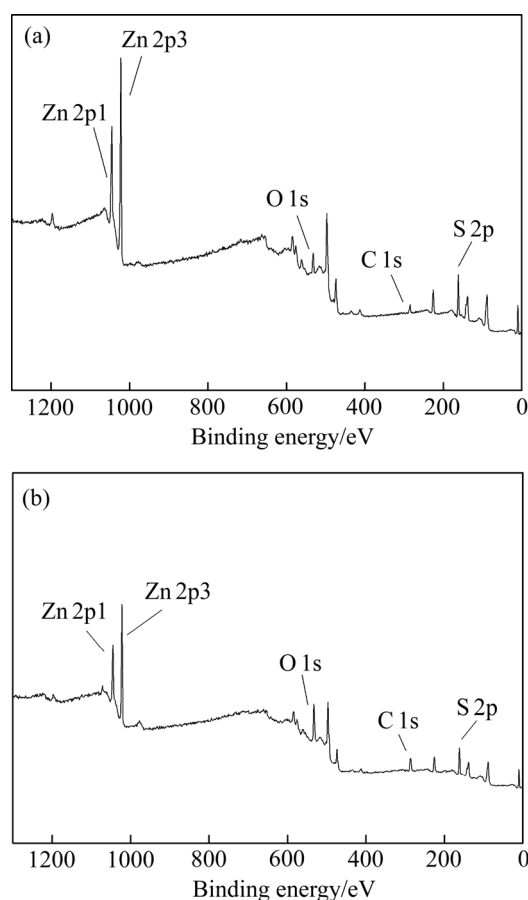


图8 黄原胶吸附前后闪锌矿表面全谱扫描谱图

Fig. 8 Scanning spectrogram of sphalerite before(a) and after(b) adsorption of xanthan gum

14.99%。黄原胶吸附后,闪锌矿表面元素组成没有发生变化,但C元素相对浓度增加了14.98%,O元素相对浓度增加了11.65%。表面元素相对浓度的变化说明黄原胶在闪锌矿表面发生了吸附。

为确定闪锌矿在黄原胶吸附前后表面各元素化学状态的变化,对闪锌矿表面各元素进行XPS窄区扫描分析。

图9所示为闪锌矿表面S元素的XPS窄区扫描谱图。由图9(a)可知,黄原胶作用前,纯闪锌矿的S 2s窄区扫描谱图在结合能161.51 eV和162.90 eV处出现了特征峰,特征吸收峰分别为 S^{2-} 和 S_2^{2-} ^[18],说明硫主要以ZnS形式存在闪锌矿表面,但部分硫存在氧化现象。由图9(b)可知,黄原胶作用后, S^{2-} 特征吸收峰的位置没有发生变化,而 S_2^{2-} 的特征吸收峰位置由162.90 eV移动到162.71 eV处,说明黄原胶不与ZnS作用,其主要是通过闪锌矿表面形成的氧化产物发生反应而吸附。

图10所示为黄原胶与闪锌矿作用前后Zn元素的

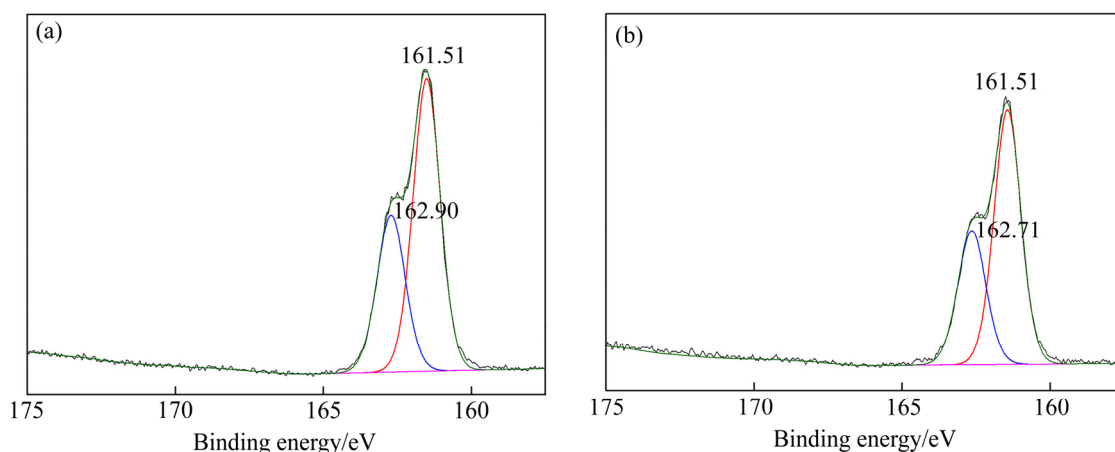


图9 闪锌矿表面硫元素的窄区扫描谱图

Fig. 9 Resolved narrow scan S 2s spectra: (a) Sphalerite; (b) Sphalerite treated with xanthan gum

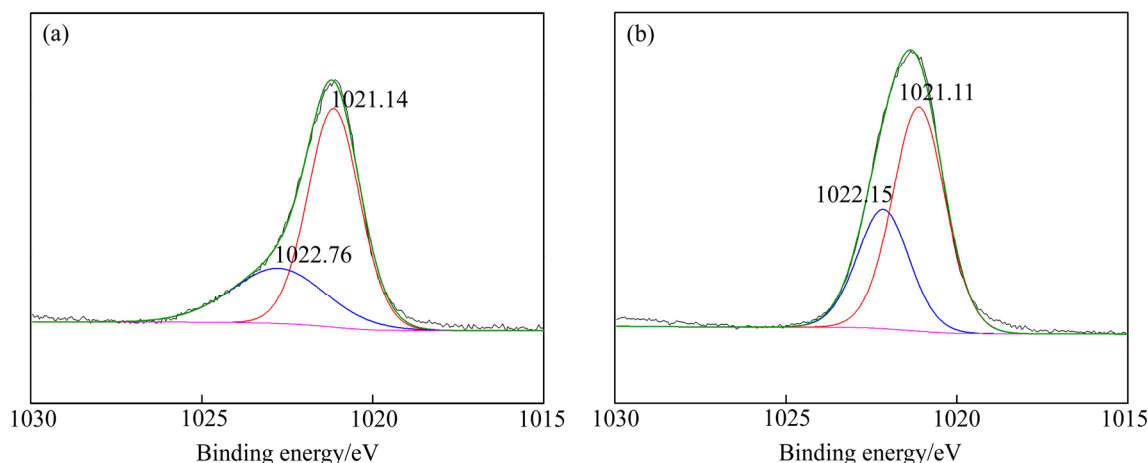


图10 闪锌矿表面锌元素的窄区扫描谱图

Fig. 10 Resolved narrow scan Zn 2p_{3/2} spectra: (a) Sphalerite; (b) Sphalerite treated with xanthan gum

窄区扫描谱图。由图10(a)可知,黄原胶作用前,纯闪锌矿的 Zn 2p_{3/2} 窄区扫描谱图在 1021.14 eV 和 1022.76 eV 处出现了特征吸收峰,特征吸收峰分别为 ZnS 和 ZnOH 或 ZnO 中的锌^[18]。由图10(b)可知,黄原胶作用后,ZnS 中锌的特征吸收峰位于 1021.11 eV 处,没有发生变化,而 ZnOH 或 ZnO 中锌的特征吸收峰移动到 1022.15 eV 处,说明黄原胶通过与闪锌矿表面氧化产物中的锌发生化学反应而吸附。

3 结论

1) 捕收剂丁黄药对黄铜矿和闪锌矿均有较强的捕收效果,导致二者难以分离。黄原胶对闪锌矿抑制效果较强而对黄铜矿的抑制作用较弱,使用黄原胶为抑制剂,在 pH 7~11 区间内可以实现黄铜矿和闪锌矿

的浮选分离。

2) 黄原胶在黄铜矿和闪锌矿表面均能吸附,但其在闪锌矿表面的吸附量显著高于在黄铜矿表面的吸附量,因此对闪锌矿表面性质的影响也较大。

3) 黄原胶主要通过和闪锌矿表面氧化生成的氧化锌或氢氧化锌发生化学反应而吸附在闪锌矿表面。

REFERENCES

- [1] TILTON J E, LAGOS G. Assessing the long-run availability of copper[J]. Resources Policy, 2007, 32(1/2): 19–23.
- [2] 陈甲斌, 梁振杰, 高 鹏. 中国铜资源现状与发展战略研究[J]. 世界有色金属, 2005(12): 5–8.
CHEN Jia-bin, LIANG Zhen-jie, GAO Peng. Status of copper resource in Chinese mainland and researches on strategies of development[J]. World Nonferrous Metals,

- 2005(12): 5–8.
- [3] 江庆梅, 戴子林, 陈志强, 冯其明. 复杂铜铅锌硫化矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2008, 28(6): 33–36.
- JIANG Qing-mei, DAI Zi-lin, CHEN Zhi-qiang, FENG Qi-ming. Experimental study on the flotation technology of intricate Cu-Pb-Zn ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(6): 33–36.
- [4] YIN Z, SUN W, HU Y, ZHAI J, GUAN Q. Evaluation of the replacement of NaCN with depressant mixtures in the separation of copper-molybdenum sulphide ore by flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173(2): 9–16.
- [5] CAO M, LIU Q. Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation—The role of coagulation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 301(2): 523–531.
- [6] 孙 伟, 董艳红, 张 刚. 硫化钠在铜铅分离中的应用[J]. 金属矿山, 2010(10): 44–47.
- SUN Wei, DONG Yan-hong, ZHANG Gang. Application of sodium sulphide in the separation of lead-copper[J]. Metal Mine, 2010(10): 44–47.
- [7] QIN W, WEI Q, JIAO F, YANG C, LIU R, WANG P, KE L. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(2): 179–186.
- [8] VALDIVIESO A L, CERVANTES T C, SONG S, CABRERA A R, LASKOWSKI J S. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(9/10): 1001–1006.
- [9] SARQUIS P E, MENENDEZ-AGUADO J M, MAHAMUD M M, DZIOBA R. Tannins: The organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. Journal of cleaner production, 2014, 84(12): 723–726.
- [10] GUI A, YUCE A E, SIRKECI A A, OZER M. Use of non-toxic depressants in the selective flotation of copper-lead-zinc ores[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2008, 47(2): 111–118.
- [11] HUANG P, CAO M, LIU Q. Using chitosan as a selective depressant in the differential flotation of Cu–Pb sulfides. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106(5): 8–15.
- [12] LIU R Q, SUN W, HU Y H, WANG D Z. Effect of organic depressant lignosulfonate calcium on separation of chalcopyrite from pyrite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2009, 16(5): 753–757.
- [13] LIU Q, ZHANG Y, LASKOWSKI J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: An acid/base interaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3/4): 229–245.
- [14] LASKOWSKI J S, LIU Q, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84(1/4): 59–68.
- [15] WANG J, SOMASUNDARAN P, NAGARAJ D R. Adsorption mechanism of guar gum at solid-liquid interfaces[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(1): 77–81.
- [16] GAYCIA-OCCHOA F, SANTOS V E, CASAS J A, GOMEZ E. Xanthan gum: Production, recovery, and properties[J]. Biotechnology advances, 2000, 18(7): 549–579.
- [17] BUCKLEY N, WOODS R, WOUTERLOO H J. An XPS investigation of the surface of natural sphalerites under flotation-related conditions[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 26(1): 29–49.
- [18] SKINNER W M, PRESTIDGE C A, SMART R S C. Irradiation effects during XPS studies of Cu(II) activation of zinc sulphide[J]. Surface & Interface Analysis, 1996, 24(9): 620–626.

Role and mechanism of xanthan gum in flotation separation of chalcopyrite and sphalerite

FENG Bo, GUO Yu-tao, WANG Tao, PENG Jin-xiu, NING Xiang-han, WANG Hui-hui

(Jiangxi Key Laboratory of Mining Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: The effect of xanthan gum on flotation behavior of chalcopyrite and sphalerite was studied and the depression mechanism of xanthan gum on sphalerite was investigated through flotation test, adsorption test, zeta potential test and X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) analysis. The flotation results show that chalcopyrite and sphalerite have good flotability and it is difficult to separate them when potassium butyl xanthate is used as collector. Xanthan gum has strong depression effect on sphalerite and the depression effect is not affected by pH, but its depression effect on chalcopyrite is weak and increases with the decrease of pH. With xanthan gum as depressant, the flotation separation of chalcopyrite and sphalerite can be achieved in the pH range of 7–11. The adsorption test and zeta potential analysis results show that xanthan gum can absorb on the surfaces of both chalcopyrite and sphalerite, but the adsorption amount on the surface of chalcopyrite is significantly higher than that on the surface of sphalerite, which also has a greater influence on the surface properties of sphalerite. XPS analysis results show that xanthan gum mainly adsorbs on the sphalerite surface through chemical reaction with the zinc oxide or zinc hydroxide that formed on sphalerite surface. So xanthan gum adsorbs more easily on sphalerite surface as it is easier to oxidize than chalcopyrite.

Key words: chalcopyrite; sphalerite; xanthan gum; flotation; depression mechanism

Foundation item: Project(51664020) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (BGRIMM-KJSKL-2020-12) supported by the National Key Laboratory Open Foundation of China; Project(20181BAB206021) supported by the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China

Received date: 2019-04-08; **Accepted date:** 2020-01-08

Corresponding author: FENG Bo; Tel: +86-18270767369; E-mail: fengbo319@163.com

(编辑 何学锋)