

文章编号: 1004-0609(2006)04-0746-06

巯基类小分子有机抑制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理^①

刘润清, 孙伟, 胡岳华, 熊道陵

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过浮选实验、红外光谱测定, 考察了脆硫锑铅矿、磁黄铁矿和铁闪锌矿在丁黄药作用下的浮选行为和巯基类小分子有机抑制剂(巯基乙酸、巯基乙醇)对三种矿物的抑制效果以及Cu²⁺离子对巯基化合物抑制效果的影响。结果表明: 用丁黄药作捕收剂, 脆硫锑铅矿和磁黄铁矿在pH 2~10范围内都有良好的可浮性, 铁闪锌矿在酸性条件下可浮性好, 三者分离困难; 在pH 6~8之间, 采用巯基乙酸和巯基乙醇作抑制剂, 脆硫锑铅矿与磁黄铁矿和铁闪锌矿的分离是可能的; 但铜离子存在时, 3种矿物之间的选择性分离是难以实现的。红外光谱测试表明: 在抑制剂分子中有多种官能团如—SH、—COOH、—OH等。丁黄药和抑制剂在矿物表面存在竞争吸附, 有机抑制剂携带亲水基团, 使得矿物表面更容易亲水, 从而受到抑制。

关键词: 脆硫锑铅矿; 磁黄铁矿; 铁闪锌矿; 巍基; 有机抑制剂; 选择性分离

中图分类号: TD 92

文献标识码: A

Depression mechanism of small molecular mercapto organic depressants on flotation behavior of complex sulfides

LIU Run-qing, SUN Wei, HU Yue-hua, XIONG Dao-ling

(School of Minerals Processing and Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: With butyl xanthate as a collector, the flotation behavior of jamesonite, pyrrhotite and marmatite, the depressing effects of small mercapto organic depressant (mercaptoacetic acid, mercaptoethanol) and the effect of Cu²⁺ ion on depressing ability of mercapto compound were studied through flotation test and infrared spectrum. The results show that jamesonite and pyrrhotite have good floatability in the pH range of 2~10 and marmatite has good floatability in the acid and it is difficult to separate these minerals. In the pH range of 6~8, the separation of jamesonite and pyrrhotite, marmatite is possible when using mercaptoacetic acid and mercaptoethanol as depressants. In case of the presence of Cu²⁺ ion, however, it is difficult to separate the three minerals. Infrared spectrum demonstrates that there are a number of function groups such as —SH, —COOH, —OH in the molecular structure of depressant. Xanthate and depressant compete in their adsorption on surface of sulfide minerals. Organic depressant has hydrophilic functions groups (—COOH, —OH,) to make the surfaces of pyrrhotite and marmatite more hydrophilic, resulting in the depression of the minerals.

Key words: jamesonite; pyrrhotite; marmatite; mercapto; organic depressant; selective separation

关于硫化矿的表面氧化、浮选行为及其与浮选剂作用机理的研究已有大量报道^[1~3]。为了提高复

杂多金属硫化矿浮选分离的选择性, 近几年, 有关硫化矿浮选的捕收剂和抑制剂的研究较多^[4]。但在

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(50234010); 国家自然科学基金资助项目(50304013)

收稿日期: 2005-07-18; 修订日期: 2005-10-12

通讯作者: 胡岳华, 教授; 电话: 0731-8879815, E-mail: HYH@mail.csu.edu.cn

以往的研究中, 抑制剂的研究主要集中在无机化合物和有机高分子化合物上。由于大量使用无机化合物会造成越来越严重的环境污染以及有机高分子化合物存在的选择性差等性能缺陷, 有机小分子抑制剂越来越受到人们的重视, 目前已成为浮选药剂研究领域的热点。

巯基类小分子有机抑制剂具有来源广泛、天然无毒、水溶性好、高选择性、无环境污染等优点^[5~9], 在国内外已得到广泛的应用。巯基乙酸是在硫化矿浮选分离中研究较多的一种硫化矿浮选分离有机抑制剂^[10, 11], 该类药剂是理想的代氰选矿药剂, 既改善了选矿生产的作业环境, 也不产生污染环境的废水、废气、废渣等。据有关资料报道^[12~14], 在 α 位被 $-OH$ 、 $-SH$ 等基团取代的小分子一元羧酸在赤铁矿与霓石浮选中具有良好的选择性抑制功能。在铜钼混合精矿的浮选分离中, 使用巯基乙酸及其钠盐或巯基乙醇抑制硫化铜、黄铁矿, 与使用氰化物和硫化钠相比, 分离效果相当, 但可以减少对环境的污染^[15, 16]。本文作者依据抑制剂分子设计的基本原理^[17], 选择巯基类有机小分子抑制剂, 考察其对复杂硫化矿的抑制性能, 并对其作用机理进行了探讨。

1 实验

实验所用的矿石均取自于广西大厂铅锌锡锑矿块矿。矿样破碎后手选除杂, 经瓷球磨磨矿和干式筛分后, 取小于 $100 \mu m$ 粒级做单矿物浮选实验矿样。经化学分析, 磁黄铁矿纯度为 93.86%; 脆硫锑铅矿纯度为 96.25%; 铁闪锌矿纯度为 96.51%。

实验中所用的捕收剂丁基黄药为株洲选矿药剂厂工业级产品, 起泡剂丁基醚醇为工业级产品, 其它所用试剂均为化学纯或分析纯试剂, pH 调整剂为 HCl 或 NaOH, 有机抑制剂为巯基乙酸、巯基乙醇。

浮选实验用主要设备有: XFG-1600 型挂槽式浮选机、pHS-3C 型精密 pH 计和 CQ50 型超声波清洗器等。每次试验取单矿物 2.0 g, 置入超声波清洗器对其进行表面清洗, 时间 5 min, 然后静置 10 min, 倒去上层清液, 放入 40 mL 浮选槽中加调整剂搅拌 2 min, 调节矿浆 pH 值, 依次按顺序添加抑制剂 3 min, 捕收剂 2 min, 起泡剂 1 min, 最后刮泡 4 min。上浮矿物和槽内矿物经过滤、烘干、称量后, 分别计量并计算出精矿回收率。实验用水为一次蒸馏水。

将 1.0 g 矿样加入到 25 mL 含有相应药剂的溶液中, 在研钵中搅拌研磨 15 min, 然后静置 30 min, 滤液, 所得固体经真空干燥后, 放入 NEXUS-470 型红外光谱仪, 采用漫反射法进行红外检测。

2 结果与讨论

2.1 脆硫锑铅矿、铁闪锌矿和磁黄铁矿的浮选行为

图 1 所示为不同 pH 值下黄药对矿物浮选行为的影响。由图 1 可以看出, 用丁基黄药作捕收剂, 脆硫锑铅矿和磁黄铁矿均具有良好的可浮性, 在 pH 2 ~ 10 的范围内, 脆硫锑铅矿和磁黄铁矿具有相似的可浮性, 回收率之差不超过 30%, 可见将两者分离困难。黄药对铁闪锌矿的最佳捕收 pH 区间为 pH < 4。pH > 4 以后, 随着 pH 值增大, 回收率逐渐下降。

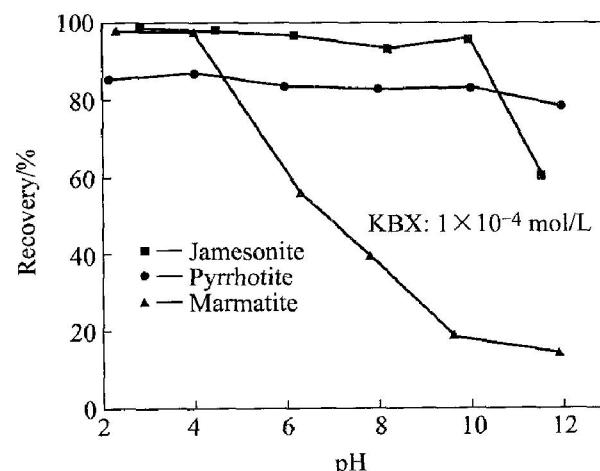


图 1 不同 pH 值下黄药对矿物浮选行为的影响

Fig. 1 Effect of xanthate on flotation behavior of mineral under different pH values

2.2 巍基乙酸、巍基乙醇对三种硫化矿物的抑制效果

图 2 所示为以丁基黄药为捕收剂、巯基乙酸作抑制剂时 3 种矿物浮选回收率与 pH 的关系。比较图 1 和图 2 可知, 添加巯基乙酸后, 在 pH < 8 时, 脆硫锑铅矿的可浮性几乎没有发生变化; 当 pH > 8 后, 脆硫锑铅矿的回收率急剧下降, 说明在强碱性条件下, 巍基乙酸对脆硫锑铅矿有抑制效果。对于磁黄铁矿和铁闪锌矿, 在 pH < 4 时, 巍基乙酸的添加对它们的浮选行为几乎没有影响; 在 pH > 4 以后, 巍基乙酸对磁黄铁矿和铁闪锌矿有不同程度的抑制作用, 对磁黄铁矿的抑制效果比铁闪锌矿明显。

由此可知：在 pH 6~8 之间，采用巯基乙酸作抑制剂脆硫锑铅矿与磁黄铁矿和铁闪锌矿的分离是可能的。

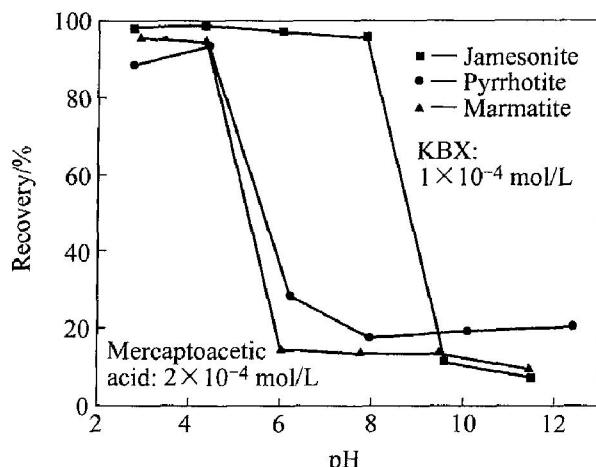


图 2 含巯基乙酸时

3 种硫化矿物浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 2 Flotation recoveries of three sulfide minerals as function of pH with mercaptoacetic acid

图 3 所示为以丁基黄药为捕收剂、巯基乙醇作抑制剂时 3 种矿物浮选回收率与 pH 的关系。比较图 1 和图 3 可知，添加巯基乙醇后，在 pH < 8 时，脆硫锑铅矿没有被抑制，回收率仍在 90% 以上；当 pH > 8 后，回收率急剧下降到 10% 以下。添加巯基乙醇后，磁黄铁矿在整个 pH 值范围内没有被抑制，回收率比不加之前还稍微高点。当 pH > 6 时，巯基乙醇对铁闪锌矿有微弱的抑制作用。由此可知，在 pH 6~8 内，将铁闪锌矿与其它两种矿物

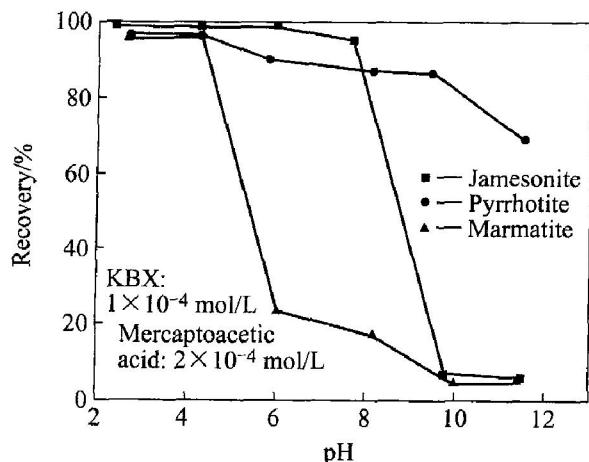


图 3 含巯基乙醇时

3 种硫化矿物浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 3 Flotation recoveries of three sulfide minerals as function of pH with mercaptoethanol

分开是可能的；在 pH > 10 后，采用巯基乙醇作抑制剂将磁黄铁矿与脆硫锑铅矿分离也是可能的。从而可知，在不同 pH 条件下用巯基乙醇作抑制剂将 3 种硫化矿分离是可能的。

2.3 CuSO₄ 对巯基化合物抑制效果的影响

以丁基黄药作捕收剂，考察了铜离子对巯基乙酸抑制 3 种硫化矿的影响，结果如图 4 所示。与图 2 比较可以看出，加铜离子后，在 pH < 6 范围内，脆硫锑铅矿的可浮性不受影响；pH > 6 以后，脆硫锑铅矿的回收率随着 pH 值增大变小，可浮性变差。CuSO₄ 对磁黄铁矿和铁闪锌矿都有活化作用，对铁闪锌矿的活化作用比磁黄铁矿的作用强。巯基乙酸虽然对磁黄铁矿和铁闪锌矿都有抑制作用，但加硫酸铜后两者同时都被活化，而脆硫锑铅矿受一定的抑制。因此，在铜离子存在条件下，以丁黄药作捕收剂、巯基乙酸作抑制剂时，3 种矿物进行选择性分离是难以实现的。

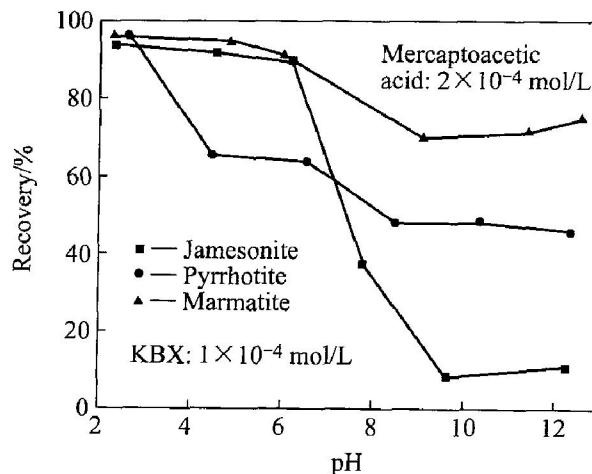


图 4 Cu²⁺ 活化后含巯基乙酸时

3 种硫化矿物浮选回收率与 pH 关系

Fig. 4 Flotation recoveries of three sulfide minerals as function of pH with mercaptoacetic acid in presence of Cu²⁺ ion

以丁基黄药作捕收剂，考察了铜离子对巯基乙醇抑制 3 种硫化矿物的影响，结果如图 5 所示。将图 5 与图 3 比较可以看出，在 pH 5~12 内，硫酸铜对铁闪锌矿有不同程度的活化作用。对于磁黄铁矿和脆硫锑铅矿来说，铜离子的加入似乎有利于巯基乙醇的抑制作用。从图中还可以看出，在整个 pH 范围内 3 种矿的回收率之差不大。因此，在铜离子存在的条件下，以丁黄药作捕收剂、巯基乙醇作抑制剂时，3 种矿物进行选择性分离也是难以实现的。

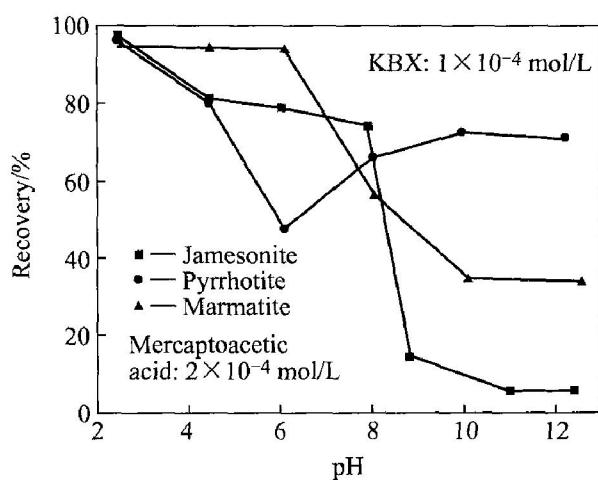


图 5 Cu^{2+} 活化后含巯基乙醇时 3 种硫化矿物浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 5 Flotation recoveries of three sulfide minerals as a function of pH with mercaptoethanol in presence of Cu^{2+} ion

2.4 巍基乙酸、巍基乙醇与 3 种硫化矿物作用的红外光谱

为了进一步探讨药剂与矿物的作用机理, 本文作者进行了漫反射红外光谱测试, 结果如图 6~10 所示。图 6 和 7 分别为巍基乙酸、巍基乙醇的红外光谱。图 8~10 为矿物在抑制剂与丁黄药混合溶液中与药剂作用前后的红外光谱。

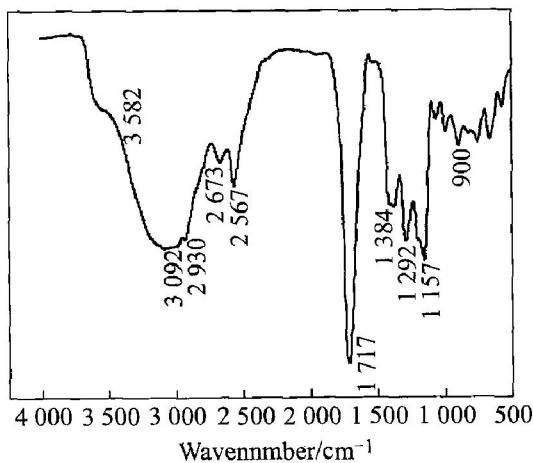


图 6 巍基乙酸的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of mercaptoacetic acid

图 6 中 900 cm^{-1} 处是 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 基的面外弯曲振动, 1292 cm^{-1} 处是 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 中的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动或 $\text{O}-\text{H}$ 面内变形振动, 1384 cm^{-1} 处是 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动, 1717 cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, 2567 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动和 $\text{O}-\text{H}$ 变形振动的和频或是 $\text{S}-\text{H}$ 的伸缩振

动, 2930 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 反对称伸缩振动, 3582 cm^{-1} 处是羟基伸缩振动。

图 7 中 660 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 基的面外弯曲振动, 1055 cm^{-1} 处是 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动吸收, 1290 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 基的变形振动, 1417 cm^{-1} 处是 $-\text{CH}_2$ 基的剪式振动, 1630 cm^{-1} 处是 $-\text{SH}$ 基的伸缩振动, 3356 cm^{-1} 处是 $-\text{OH}$ 基的伸缩振动。

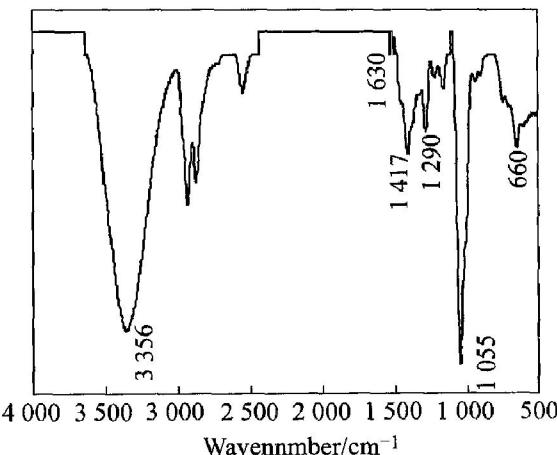


图 7 巍基乙醇的红外光谱

Fig. 7 IR spectrum of mercaptoethanol

图 8 所示为脆硫锑铅矿及其与捕收剂和抑制剂作用的红外光谱。从图 8 可以看出, 在巍基乙酸存在时, 丁基黄药在脆硫锑铅矿吸附的特征峰在 2873 、 1455 、 1370 、 1121 cm^{-1} 处, 分别对应黄药的 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动和变形振动、 $-\text{C}-\text{C}$ 骨架振动以及 $-\text{CSS}-$ 的不对称收缩振动。在巍基

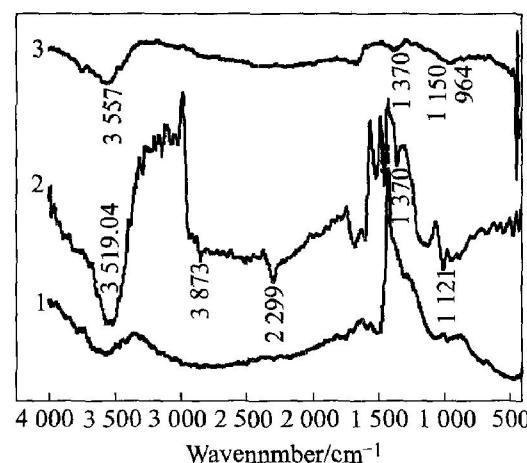


图 8 脆硫锑铅矿与药剂作用前后的红外光谱

Fig. 8 IR spectra of jamesonite

interact with reagents

1—Jamesonite;

2—Jamesonite, KBX and mercaptoacetic acid;

3—Jamesonite, KBX and mercaptoethanol

乙醇存在时, 丁基黄药在脆硫锑铅矿表面吸附的几个微弱的吸收峰在 964 、 1150 、 1370 cm^{-1} 处, 分别对应黄药的 OSO 吸收峰、—CSS—对称伸缩振动和不对称伸缩振动及—C—C—骨架振动, 3357 cm^{-1} 处可能是巯基乙醇中—OH 基伸缩振动吸收。这些结果表明, 黄药比巯基抑制剂更容易在脆硫锑铅矿表面的吸附, 两种巯基化合物在中性和碱性条件下对脆硫锑铅矿不产生抑制作用。

图 9 所示为磁黄铁矿及其与捕收剂和抑制剂作用的红外光谱。从图 9 中线 2 可以看出, 在磁黄铁矿表面, 巍基乙酸中 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 的特征峰从 1292 cm^{-1} 处移至 1488 cm^{-1} 处, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收带从 1717 cm^{-1} 处移至 1720 cm^{-1} 处, 这表明巯基乙酸与磁黄铁矿发生了化学吸附。另外发现线 2 中有一较强的吸收峰(3450 cm^{-1} 处), 该峰为巯基乙酸中—OH 基伸缩振动吸收。线 3 中发现有两个吸收峰(1180 cm^{-1})处和 3430 cm^{-1} 处, 分别为黄药中—CSS—的对称伸缩振动和—CH³ 伸缩振动, 这说明巯基乙醇没有吸附在磁黄铁矿表面。

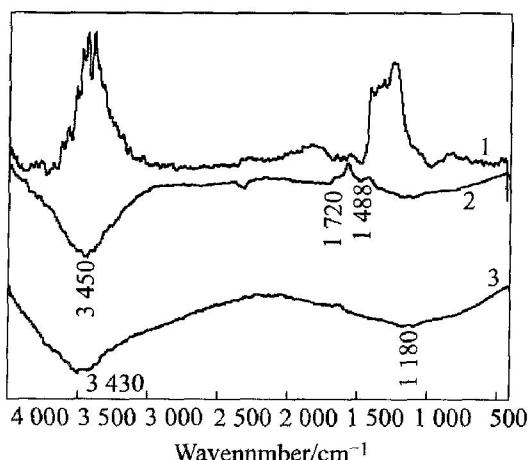


图 9 磁黄铁矿与药剂作用前后的红外光谱

Fig. 9 IR spectral of pyrrhotite interact with reagents

1—Pyrrhotite;
2—Pyrrhotite, KBX and mercaptoacetic acid;
3—Pyrrhotite, KBX and mercaptoethanol

图 10 所示为铁闪锌矿及其与捕收剂和抑制剂作用的红外光谱。从图 10 中线 2 可知, 898 、 1380 、 1710 、 3544 cm^{-1} 处分别是 $\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 面外弯曲振动、 CO_2 对称伸缩振动、 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动及自由羟基的伸缩振动。据文献报道, 黄药氧化成双黄药后, 特征吸收峰位于 1269 cm^{-1} 和 1024 cm^{-1} 之间, 黄原酸重金属盐的特征吸收带位于 1200 ~ 1190 cm^{-1} 之间。通过分析线 3 中 $1300\sim$

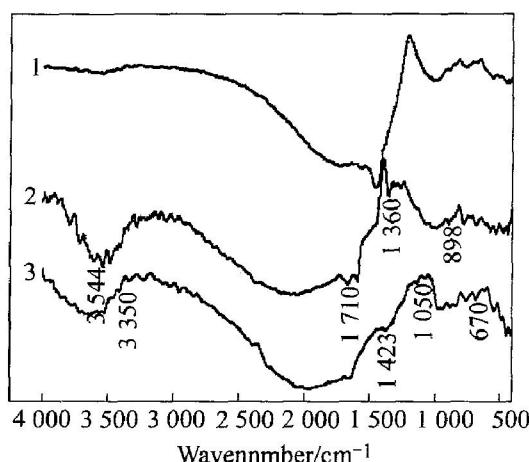


图 10 铁闪锌矿与药剂作用前后的红外光谱

Fig. 10 IR spectral of marmatite interact with reagents

1—Marmatite;
2—Marmatite, KBX and mercaptoacetic acid;
3—Marmatite, KBX and mercaptoethanol

1000 cm^{-1} 之间的谱带, 发现铁闪锌矿表面仍然存在微量双黄药吸收峰。由此可知, 黄药在磁黄铁矿及铁闪锌矿表面有不同程度吸附, 巍基化合物的吸附更强, 导致磁黄铁矿及铁闪锌矿受到不同程度的抑制。

3 结论

1) 巍基类小分子有机抑制剂对硫化矿有不同的选择性抑制作用, 巍基乙酸在 $\text{pH } 6\sim 8$ 之间可以抑制磁黄铁矿和铁闪锌矿, 而将磁黄铁矿与经铜活化的铁闪锌矿分离有一定的困难。巍基乙醇在 $\text{pH } 6\sim 8$ 范围内对铁闪锌矿有抑制作用, 而对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿没有抑制效果, 在 $\text{pH} > 10$ 以后, 可抑制脆硫锑铅矿而对磁黄铁矿浮选没影响, 即在不同 pH 条件下用巍基乙醇可以实现复杂硫化矿的分离。

2) 巍基类有机抑制剂中—SH 具有还原性、亲矿物性, 能牢固地吸附在矿物的表面, 并借助其它基团, 如—COOH、—OH 同矿物发生吸附, 使矿物与药剂之间形成一层亲水膜, 阻止黄药在矿物表面的吸附, 增加了矿物表面的亲水性, 从而使矿物受到抑制。

3) 巍基类小分子有机抑制剂具有来源广、价格低, 无污染等优点, 在硫化矿物浮选分离中有广阔的应用前景。

REFERENCES

- [1] Buckley A N, Woods R. X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surfaces(I) —exposure to air[J]. Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 280—287.
- [2] Buckley A N, Woods R. X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surfaces(II) —exposure to aqueousolutions[J]. Appl Surf Sci, 1985, 20: 472—480.
- [3] Hamilton I C, Woods R. An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry[J]. J Electroanal Chem, 1981, 118: 327—343.
- [4] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 硫化矿有机抑制剂分子结构设计与作用原理[J]. 广西大学学报, 2002, 27(4): 276—280.
CHEN Jianhua, FENG Qiming, LU Yiping. Molecular structure design and interaction principle of sulphide mineral organic depressant[J]. Journal of Guangxi University, 2002, 27(4): 276—280.
- [5] 赵美法. 硫基乙酸的生产及应用[J]. 中国氯碱, 2004(6): 16—23.
ZHAO Meifa. Production and application of mercaptoacetic acid[J]. China Chlor-Alkali, 2004(6): 16—23.
- [6] 秦伟程. 硫基乙酸技术进展与发展趋势[J]. 广西化工, 2002, 31(1): 30—32.
CHEN Weicheng. Technological progress and development trends of mercaptoacetic acid [J]. Guangxi Chemical Industry, 2002, 31(1): 30—32.
- [7] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 硫基乙酸对闪锌矿和黄铜矿的抑制作用的研究[J]. 矿产保护与利用, 2002(5): 22—24.
CHEN Jianhua, FENG Qiming, LU Yiping. Research on the interaction of TGA with chalcopyrite and sphalerite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2002(5): 22—24.
- [8] 梅光军, 薛玉兰, 余永富. 小分子有机酸抑制剂的研究[J]. 化工矿物与加工, 2000(2): 1—8.
MEI Guangjun, XUE Yulan, YU Yongfu. Study on the low-molecule weight organic acid depressants[J]. Mineral and Processing, 2000(2): 1—8.
- [9] 梁诚. 硫基乙酸合成技术进展与发展趋势[J]. 氯碱工业, 2001(5): 26—28.
LIANG Cheng. Progress and development trend of mercaptoacetic acid synthesis process[J]. Chlor-Alkali Industry, 2001(5): 26—28.
- [10] Agar G E. Copper sulphide depression with thioglycollate of trithiocarbonate[J]. CIM Bulletin, 1984, 77(872): 43—47.
- [11] Nagaraj D R. Structure—activity relationships for copper depressants[J]. Trans IMM, 1986, 2: 17—20.
- [12] 梅光军, 麦笑宇, 余永富. 羟基乙酸在赤铁矿与霓石浮选中的抑制性能的研究[J]. 矿冶工程, 2000, 20(4): 35—41.
MEI Guang-jun, MAI Xiao-yu, YU Yong-fu. Depressing effect of hydro-acetic acid in flotation separation of aegirine from hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2000, 20(4): 35—41.
- [13] 麦笑宇, 梅光军, 余永富. 有机酸抑制剂对含铁硅酸盐矿物的抑制机理研究[J]. 矿冶工程, 2001, 21(4): 25—28.
MAI Xiao-yu, MEI Guang-jun, YU Yong-fu. Depressing mechanism of organic acid depressors on ferrosilicate minerals study[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001, 21(4): 25—28.
- [14] 梅光军, 麦笑宇, 余永富. 硫基乙酸对霓石浮选抑制性能的研究[J]. 金属矿山, 2002, 315: 18—24.
MEI Guang-jun, MAI Xiao-yu, YU Yong-fu. Study on the depressing property of mercaptoacetic acid in the flotation of aegirine[J]. Metal Mine, 2002, 315: 18—24.
- [15] 符剑刚, 钟宏, 欧乐明. 硫基乙酸在铜钼分离中的应用[J]. 矿冶工程, 2002, 22(4): 36—38.
FU Jian-gang, ZHONG Hong, OU Le-ming. Application of thioglycolic acid molybdenite-copper sulphide separation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(4): 36—38.
- [16] 车晓伟, 郭小宏. 硫基乙酸钠选矿机理研究与应用[J]. 中国钼业, 1995, 61: 3—5.
CHE Xiaowei, GUO Xiaohong. Research and application on the ore dressing mechanism of mercaptoacetic sodium acid[J]. China Molybdenum Industry, 1995, 61: 3—5.
- [17] 王淀佐, 蒋玉仁, 林强. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 216.
WANG Dian-zuo, JIANG Yu-ren, LIN Qiang. Molecular Design of Reagents for Mineral and Metallurgical Processing[M]. Changsha: Central South University of Technology, 1996. 216.

(编辑 何学锋)