

用苄基胂酸与丁基黄原酸钠 浮选黑钨矿的交互作用^①

刘德全 周春山 王淀佐

(中南工业大学)

摘 要

用高效液相色谱研究了苄基胂酸与黄药混合浮选黑钨矿的交互作用,并发现在一定的剂量比例下有较好的浮选回收率。

关键词: 高效液相色谱 苄基胂酸 丁基黄原酸钠 交互作用 浮选黑钨

苄基胂酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{CH}_2\text{AsO}_3\text{H}_2$)是良好的锡石捕选剂^[1],丁基黄原酸钠(俗称黄药,化学式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{SNa} \end{smallmatrix}$)与苄基胂酸混合使用,能提高浮选效率和减少昂价苄基胂酸的用量。药剂之间的交互作用早已广为研究工作者所关注^[2,3],实用的药剂配方已在工业生产中广泛应用^[4,5]。但是,由于缺乏行之有效的分析手段,药剂之间的交互作用机理至今了解甚微^[2],本文则报导用液相色谱测定苄基胂酸与丁基黄原酸钠之间的交互作用结果,以及 Pb^{2+} 在表面的吸附行为。

1 浮选试验

1.1 试剂、试样和浮选流程

苄基胂酸:取工业品,经两次重结晶,用已标定的碱溶液滴定,测知其 wt.-% 为 99.00;之后配成 $3.96 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的溶液备用。

丁基黄原酸钠:取工业品,用丙酮溶解,用乙醚重结晶;干燥后,用已标定的碘溶液滴定,然后配成 $2.74 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的丁基黄原

酸钠溶液备用。

黑钨:粒度-200目, WO_3 71.71 wt.-%。

pH 调整剂:NaOH 和 H_2SO_4 均为分析纯,配成 0.5 mol/L 溶液备用。

浮选流程:取矿样 2 g,放入 30 mL 挂槽式浮选槽中,加适量水(使溶液总体积为 25.00 mL)搅拌 1 min,加 Pb^{2+} 离子搅拌 2 min,加捕收剂搅拌 6 min,加 2 号油搅拌 1 min,浮 3 min,得精矿与尾矿。

1.2 浮选结果

为了探索混合用药的交互作用,全部按正交试验设计法组织试验,其显著性因子与水平考察安排见表 1。

表 1 显著性因子与水平考察安排表 ($\times 10^{-3} \text{ mol/L}$)

水平	因 子			
	A / L^{-1}	B / L^{-1}	C / L^{-1}	D / pH
1	1.58	0.55	0.64	2
2	4.75	1.10	1.44	4
3	7.92	5.48	2.62	6

* A—苄基胂酸; B—丁基黄原酸钠; C— Pb^{2+} ; D—pH 值
由试验结果可知丁基黄原酸钠、pH 值、

①于 1991 年 12 月 25 日收到

苄基胂酸对浮选回收率的影响都比较大, 在各个水平中: 药剂以量大较佳, pH 值以 4.50 ± 0.2 为最好, Pb^{2+} 的影响在四个因素中最小, 故以后的实验均取 pH 值为 4.50 ± 0.2 , Pb^{2+} 在未作特别声明时取作 2.2 mL。

为了考察药剂加入先后的交互作用, 首先安排了先加黄药的浮选试验, 其因子与水平安排见表 2。

表 2 先加黄药考察药剂交互作用的因子与水平安排表

水平	因 子		
	A / $\times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$	B / $\times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$	E / mg.L^{-1}
1	B / $\times 50 \text{vol.}\%$	1.10	88.8
2	B / $\times 100 \text{vol.}\%$	3.29	177.6

* E-起泡剂

浮选流程同上, 只是在搅拌到第 9 分钟时加入了起泡剂 (2 号油每滴 4.44 mg)。

由实验结果可知, 除苄基胂酸外, 苄基胂酸与丁基黄原酸钠的交互作用也在很大程度上影响浮选回收率。但总平均回收率仅 54.01%, 可能是先加黄药不利于苄基胂酸在矿石表面上作用的原因, 故以下做了先加苄基胂酸的浮选正交试验。见表 3。

表 3 先加苄基胂酸考察药剂交互作用的因子与水平安排表

水平	因 子		
	A / $\times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$	B / $\times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$	E / mg.L^{-1}
1	1.58	A $\times$ 50vol.-%	88.8
2	4.75	A $\times$ 100vol.-%	177.6

从试验结果, 单独取出 A $\times$ B, 即交互作用的影响, 得表 4, 从表中知: A_1B_1 为最佳组合, A_2B_1 次之, 故可推知: 苄基胂酸与丁基黄原酸钠的体积比为 2:1 优于 1:1。

表 4 A $\times$ B 交互影响考察

因素	B ₁	B ₂
A ₁	87.72	78.67
A ₂	86.05	66.18

表 5 药剂比例因子与水平的安排表 ($\times 10^{-3} \text{mol/L}$)

水平	因 子		
	A	B	C(Pb^{2+})
1	0.95	A $\times$ 1/3	1.44
2	1.58	A $\times$ 1/2	0.66

为了考察药剂体积比 3:1 与 2:1 的优劣安排了表 5 所示的正交试验。

从实验结果中取出 A $\times$ B, 即苄基胂酸与丁基黄原酸钠交互作用的结果得表 6。

表 6 A $\times$ B 交互影响考察

因素	B ₁	B ₂
A ₁	58.18	62.76
A ₂	67.03	90.05

显然, 从表中可知: $A_1B_2 > A_1B_1$, $A_2B_2 > A_2B_1$ 故苄基胂酸与丁基黄原酸钠的体积比 2:1 优于 3:1。

综合上面的浮选正交试验可知: 丁基黄原酸钠与苄基胂酸混浮黑钨矿的最佳 pH 值为 4.50 ± 0.2 ; 当捕收剂浓度不是太小时, Pb^{2+} 浓度可以在一定范围内改变而不影响回收率, 苄基胂酸与丁基黄原酸钠的交互作用在所有各组实验中都有较大的影响, 其最优体积比为 2:1。当苄基胂酸的浓度为 291.1 mg/L, 黄药 94.7 mg/L 时黑钨的回收率即达 90% 以上, 而据文献[1]单用苄基胂酸需用 1 500 mg/L 才达到最大回收率。因此, 利用药剂之间的交互作用可大大降低用药量。

2 高效液相色谱及其应用

2.1 仪器及方法简介

仪器: BT 8100 型高效液相色谱仪, 柱材为 GTZ 资助设备 RP-18($5 \mu\text{m}$)

方法: 为了测定苄基胂酸与丁基黄原酸钠间的交互作用, 必须测定它们在矿物表面的吸附情况。但其紫外吸收光谱重叠, 不能用普通紫外分光光度法测定。如果将丁基黄原酸钠氧化成双黄药用正戊烷萃取, 不仅萃取不完全, 而且紫外吸收也重叠。所以只能用高效液相色谱, 使它们在色谱柱上分开并测定。

2.2 高效液相色谱淋洗分离条件探索

实验所用淋洗液为甲醇和二次蒸馏水。由实验结果得知: 当甲醇与水的比例为 90:10, 流速为 1.0 mL/min, 紫外测定波长置于 235 nm 时, 苄基胂酸的峰形好。在探索丁基黄原

酸钠的淋洗条件时发现, 其峰形在任何条件下都不好, 故先用碘溶液氧化成双黄药测定, 在苄基胂酸最佳淋洗条件下, 双黄药的峰形也好。在这种条件下测定出两者的保留时间分别为苄基胂酸 1.400 min 左右, 双黄药 9.100 min 左右。混合两种药剂, 在上述最佳条件测定, 得到如图 1 的液相色谱图, 图中标数据为保留时间 t 。1.402 min 为苄基胂酸, 9.142 min 为双黄药。

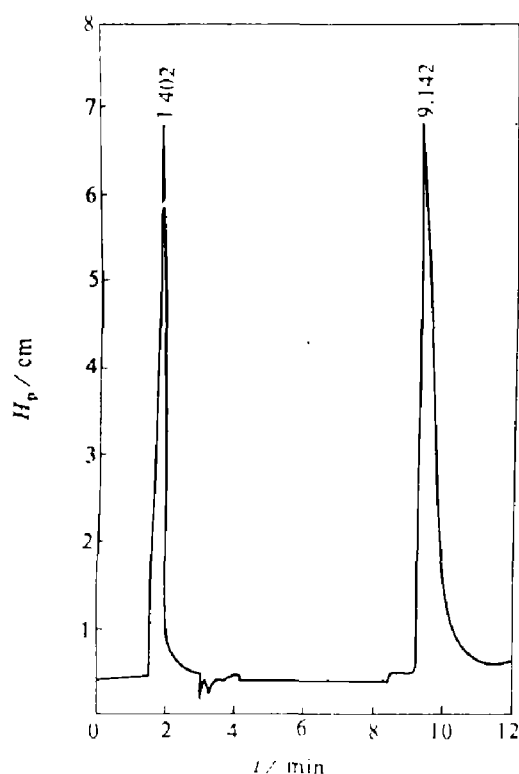


图1 液相色谱分离图

H_p —峰高; t —保留时间

2.3 Pb^{2+} 在表面的吸附行为

由于 Pb^{2+} 是活化剂, 当矿物和溶液中同时存在 Pb^{2+} 时, 无疑会对药剂的吸附产生影响。所以, 首先必须研究 Pb^{2+} 的吸附行为, 本文采用原子吸收测定溶液中 Pb^{2+} 的量。

将 2.2 mL 1.64×10^{-2} mol/L 的 Pb^{2+} 加入含 2.000 g 黑钨单矿物的 25.00 mL 溶液后, 搅拌 1 min, 吸附的 Pb^{2+} 量达 95.35%; 2 min 达 98.21% (溶液 pH 值为 4.53), 所以溶液中存在的 Pb^{2+} 非常少。而且用 A_c^- 解析, 吸附仍为 97% 以上, 故以后的吸附量测定都扣

除了这部分影响。

2.4 药剂在矿物表面的交互作用

1、标准曲线的绘制

液相色谱一般以峰高 (H_p) 或峰面积 (A_p) 对试剂进行定量测定。本文利用峰面积确定含量。

苄基胂酸标准曲线绘制: 取 0.50、1.50、2.50、3.50、4.50 mL 苄基胂酸溶液 (3.96×10^{-2} mol/L) 分置于 5 个 25 mL 容量瓶中, 加水稀释到刻度。然后各从其中取出 1 mL 置于 10 mL 容量瓶中用甲醇稀至刻度。静置 0.5 h 以上, 测得其峰面积 A_p 与浓度 ($C \langle \text{O} \rangle -CH_2AsO_3H_2$) 关系如图 2。

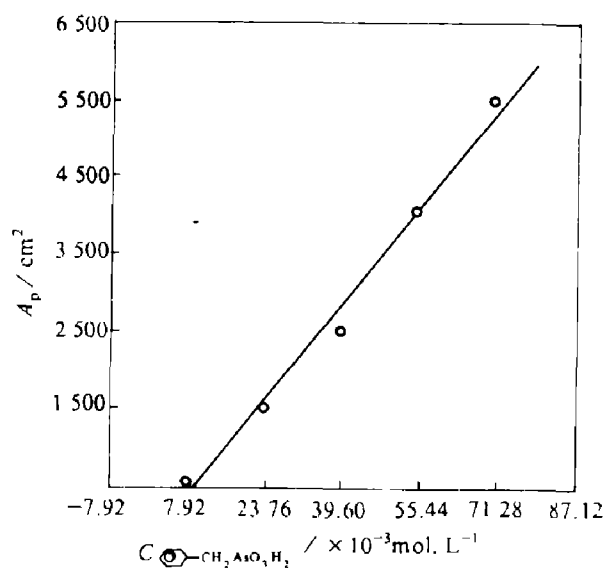


图2 苄基胂酸标准曲线

C —浓度; A_p —峰面积

丁基黄原酸钠标准曲线的绘制: 取 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 2.74×10^{-2} mol/L 的丁基黄原酸钠溶液, 分 6 次置于 30 mL 浮选槽中, 准确加水稀释至总体积为 25.00 mL 溶液, 搅拌 10 min 得一标准关系线, 如图 3。

2、不同条件下, 矿物对药剂的吸附及药剂之间的交互作用

为了完全跟踪浮选过程, 本文采用与浮选流程相同的搅拌时间及加药顺序。

苄基胂酸的吸附: 准确称取 2.000 g 黑钨

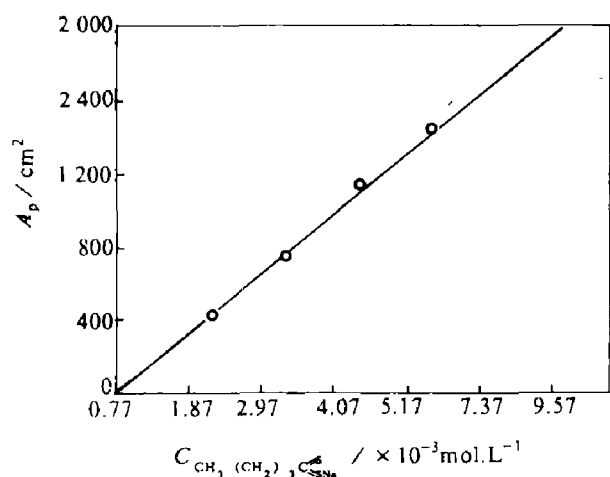


图3 丁基黄原酸钠标准曲线
(在浮选槽中配制)

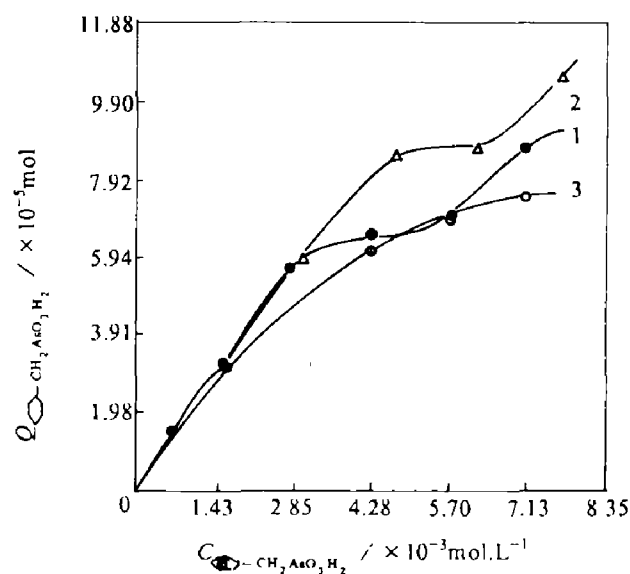


图4 每2g黑钨矿在不同
条件下吸附的苄基胂酸量

1—不加丁基黄原酸钠; 2—先加
苄基胂酸; 3—先加丁基黄原酸钠
C—浓度; Q—吸附的药量

矿物, 加水使浮选槽中的溶液总体积为 25.00 mL, 先搅拌 1 min 润湿, 再加 2.2 mL $1.64 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的 Pb^{2+} 搅拌 2 min, 以后分三种情况: 如图 4, 曲线 1 为只有苄基胂酸搅拌 7 min; 曲线 2 为先加苄基胂酸搅拌 1 min, 再加 1.5 mL $2.74 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 的丁基黄原酸钠溶液搅拌 6 min; 曲线 3 为先加 1.5 mL 2.74

$\times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 丁基黄原酸钠, 再加苄基胂酸搅拌 6 min。然后消泡取 1 mL, 用甲醇稀至 10 mL, 再用 1 mL 注射器取样测定, 得到的苄基胂酸与矿石吸附苄基胂酸的关系。

丁基黄原酸钠的吸附: 该药的加入流程与苄基胂酸相同。从实验情况分析, 它在矿石表面上的吸附特别强烈。当其加入到溶液中后所得到的吸附曲线如图 5 示, 而且只要浓度不是太大, 无论苄基胂酸加入与否均无变化。

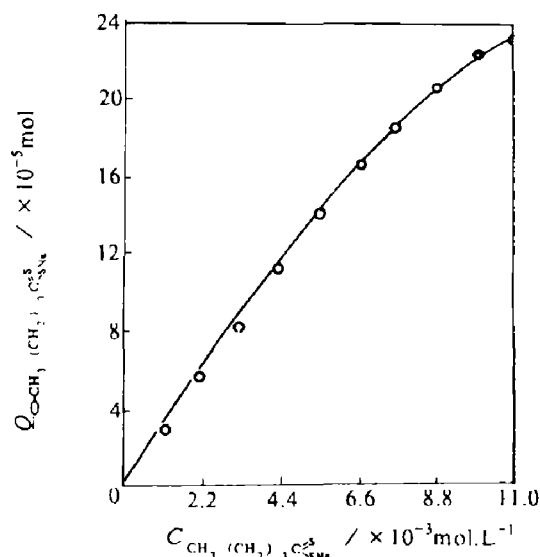


图5 每2g黑钨矿在不同丁基黄原酸钠
浓度(C)下吸附的丁基黄原酸量(Q)

从图 4 可知, 苄基胂酸的吸附曲线 1, 2 出现平台之后, 又出现较大斜率的增加, 说明黑钨矿表面至少存在两类不同的吸附活性点, 第一类活性点能量较高, 活性较大, 易吸附药剂; 第二类活性点能量略低, 只有当药剂浓度较大, 特别是存在药剂交互作用时, 作用才强烈。同时比较吸附曲线 1, 2 可知, 当苄基胂酸的浓度为 873.4 mg/L, 丁基黄原酸钠为 284.2 mg/L 时, 即可以达到单用苄基胂酸 1454.9 mg/L 的吸附量; 同时发现丁基黄原酸钠的加入比适当, 特别是在苄基胂酸与丁基黄原酸钠的体积比为 3:1.5 时, 活化程度最大。这个现象在图 6 中反映更加明显, 而且即使先加入丁基黄原酸钠, 在药剂体积比为 3:1.5 时, 仍比不加入时有较大的吸附量。这说明吸附增大和回收率提高不仅仅是由于黑钨

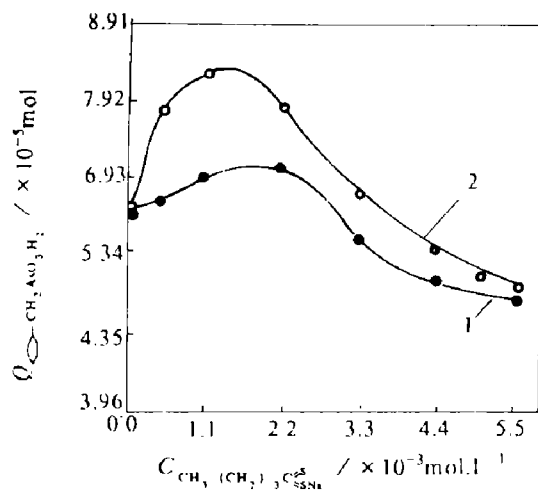


图6 每2g黑钨矿在不同丁基黄原酸钠浓度(C)下对苄基胂酸的吸附量(Q)
1—先加黄药; 2—先加苄基胂酸

矿表面活性点不同所致, 而且是苄基胂酸与黄药分子之间可能生成了一种超级分子束引起的, 这种分子束的结构比例可以从吸附量曲线图4和6中得知: 苄基胂酸在3:1.5处吸附为 $8.26 \times 10^{-5} \text{ mol} / 2\text{g}$, 从图5中可知丁基黄原酸钠在此点的吸附量为 $4.11 \times 10^{-5} \text{ mol} / 2\text{g}$, 说明其吸附摩尔比约为2:1, 即2个苄基胂酸分子与1个丁基黄原酸钠分子结合在一起形成较为稳定的超级分子束吸附在矿物表面, 这就是交互作用产生的原因。

3 结语

(1) 高效液相色谱是研究混合用药浮选机

理的有效方法。不仅结果准确可靠, 而且快速方便, 是值得重视的新研究方法;

(2) 在适当的浓度下丁基黄原酸钠与苄基胂酸混合浮选, 存在较强的交互作用, 特别是当苄基胂酸与丁基黄原酸钠的体积比为3:1.5 (即摩尔比为11.88:4.11时), 其交互作用最大。利用药剂的交互作用可以大大节省较昂贵的苄基胂酸, 提高经济效益;

(3) 黑钨矿表面层存在两类以上活性点;

(4) 苄基胂酸与丁基黄原酸钠的最佳淋洗条件为: 甲醇: 水=90:10, 流速 $1 \text{ mL} / \text{min}$, $\lambda = 235 \text{ nm}$, 走纸速度 $= 4 \text{ mm} / \text{min}$, 灵敏度0.64, 它们的保留时间分别1.400与9.100 min左右;

(5) 矿石表面的交互作用主要是由于苄基胂酸与丁基黄原酸钠分子形成了2:1的超级分子束。

参考文献

- 1 朱建光等, 中南矿冶学院学报, 1984, (3):19-26.
- 2 Leja J and Schulman J H. Mining Engineering, 1954, Febr., 221-228.
- 3 见百熙, 1981年浮选药剂年评, 中国金属学会选矿学术委员会, 1981.
- 4 Артемыва Л Д, 等, 国外金属矿选矿, 1986, 11: 13-15.
- 5 陈宝权等, 湖南冶金, 1986, (2):3-6.