

# 黄药浮选氧化铜矿物时 螯合剂的协同活化作用<sup>①</sup>

徐晓军 刘邦瑞

(昆明理工大学资源开发工程系, 昆明 650093)

**摘要** 螯合剂初步疏水性活化作用包括对矿物表面活化和对黄药吸附性能的活化, 并且活化作用与药剂的化学活性和矿物的溶解特性有关。这类螯合剂更适用于活化孔雀石型或主要由易溶性铜矿物组成的矿石。螯合剂对黄药的活化作用是协同活化作用, 产生这种活化作用的主要原因可能是两者与铜(Ⅱ)离子作用形成三元混配型配合物。

**关键词** 螯合剂 孔雀石 硅孔雀石 协同活化作用 黄药

螯合剂作矿物浮选的活化剂, 已有文献报道<sup>[1]</sup>。在实践和理论方面最有代表性的是用乙二胺及其磷酸盐<sup>[2, 3]</sup>、D<sub>2</sub> 药剂<sup>[3, 4]</sup>和 8-羟基喹啉<sup>[5-7]</sup>等活化氧化铜矿的浮选。用螯合剂作活化剂, 能有效提高矿物浮选回收率或降低药剂耗量, 有可能为解决某些难选氧化矿的浮选问题开辟新的途径。

螯合剂作活化剂的目的是增加矿物表面捕收剂物理及化学吸附的活性点和增加矿物表面的疏水活性, 促进捕收剂的吸附。按活化作用类型, 可将其分为两类, 一类是吸附在矿物表面与金属离子形成疏水性化合物, 它可对矿物产生初步疏水化作用; 另一类是在矿物表面与金属离子形成可溶性螯合物, 它可对矿物产生微溶解活化作用。初步疏水化作用的特点是, 利用高化学活性的小分子螯合剂在矿物表面的化学吸附和表面反应, 提高捕收剂的化学吸附速率, 同时又通过螯合剂与捕收剂的相互作用, 促进捕收剂物理化学吸附。本文仅报道这一方面的部分研究结果。研究中以典型的二种矿物, 即硅孔雀石和孔雀石为对象, 探讨改进氧化铜矿的浮选方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试样和试验方法

高纯硅孔雀石和孔雀石块矿分别取自云南东川矿务局和广东石录铜矿。反复手碎手选后, 孔雀石含铜 56.65%, 硅孔雀石浮选样含铜 31.80%, 测试样含铜 35.57%。红外光谱和 X 电子衍射分析表明它们是典型的硅孔雀石和孔雀石, 杂质主要为 Ca 和 Mg 矿物。吸附量测定试样粒度为  $-100+42\mu\text{m}$ , 硅孔雀石和孔雀石比表面(B. E. T 法, N<sub>2</sub>)分别为 128 m<sup>2</sup>/g 和 2.8 m<sup>2</sup>/g。浮选试样粒度为  $-100+37\mu\text{m}$ 。

丁基黄原酸钠(NaBuX)纯度大于 96%, 其它药剂均为分析纯和化学纯。pH 调整剂为 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 NaOH。试验用水为一次蒸馏水。

浮选试验在改进的 Hollimond 管内进行, 固液比 1:45, 浮选时间 5 min, 充氮量 60 mL/min。试样预先在烧杯内按要求调浆, 用酸度计控制整个调浆 pH 值。吸附量测定采用残余浓度法, 每次试样 5 g, 固液比 1:5。X 光电子能谱(XPS)由中南工业大学测试中心测定。

<sup>①</sup> 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1994-04-28; 修回日期: 1994-06-27

### 1.2 浮选试验结果

本研究选择了九种有机螯合剂作活化剂，它们是 N-苯甲酰-N-苯基羟胺(BPHA)、烷基羟肟酸(C<sub>6</sub>~C<sub>9</sub>)、α-亚硝基-β-萘酚、铜铁试剂、邻氨基苯甲酸、水杨醛肟、8-羟基喹啉、二乙基二硫代氨基甲酸(DDTC)和 α-安息香肟，它们都能与铜(I)离子形成两配位疏水性螯合物。许多研究已表明它们是氧化铜矿良好的捕收剂，但因用量大和价格高而未在我国得到商业应用。

#### 1.2.1 孔雀石的活化浮选

上述九种新铜螯合剂作活化剂试验孔雀石浮选的结果表明，这些螯合剂的活化效果明显比硫化钠好，其优点是用量低，能明显降低黄药用量和提高孔雀石回收率。这九种螯合剂活化能力按前述螯合剂先后顺序递减。螯合剂结构和活性明显影响它的活化效果。影响因素大小为：键能因素>疏水因素>结构因素，其中键合原子影响的大小为：“O，O”型>“O，N”型>“S，S”型，符合 Lewis 酸碱规则。图1和图2表示了部分浮选试验结果。

pH 值试验表明，各有机螯合剂作活化剂时，最佳浮选 pH 值互不相同。螯合剂的化学活性愈高，浮选 pH 值范围越宽。螯合剂的化学活性控制了孔雀石浮选的 pH 范围。

#### 1.2.2 硅孔雀石的活化浮选

部分浮选试验结果见图3和图4。试验表明，各种亲铜螯合剂，无论其对铜离子亲和力强弱，最佳活化硅孔雀石浮选的 pH 范围均在弱酸性(pH=5~6)。在最佳浮选 pH 值下，螯合剂在较高用量下也难以有效捕收硅孔雀石，但作活化剂，对硅孔雀石的浮选却能起有效活化作用，硅孔雀石浮选回收率可达90%以上。并且这九种亲铜螯合剂对硅孔雀石的活化作用顺序与活化孔雀石时一致，活化作用特性也相类似。但这九种螯合剂对硅孔雀石的活化作用明显小于对孔雀石的活化作用。

### 1.3 分析和比较

浮选试验表明，螯合剂对孔雀石浮选的活化效果明显比对硅孔雀石好，同时，螯合剂对

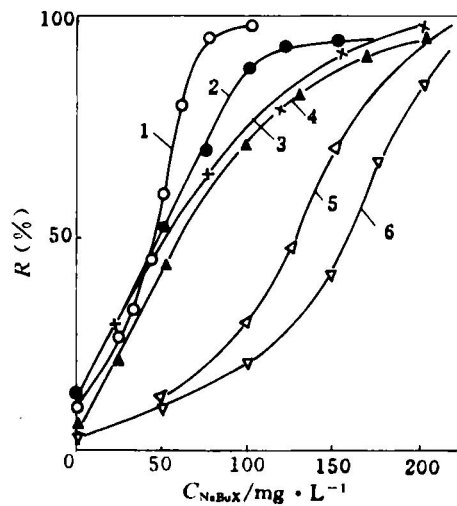


图1 活化剂类型和黄药浓度对孔雀石浮选回收率(R)的影响

- 1—BPHA, 10 mg/L, pH=6.3;
- 2—烷基羟肟酸, 10 mg/L, pH=6.3;
- 3—DDTC, 50 mg/L, pH=8.0;
- 4—α-安息香肟, 50 mg/L, pH=8.0;
- 5—Na<sub>2</sub>S · 5H<sub>2</sub>O, 200 mg/L, pH=7.8;
- 6—Na<sub>2</sub>S · 5H<sub>2</sub>O, 50 mg/L, pH=7.8

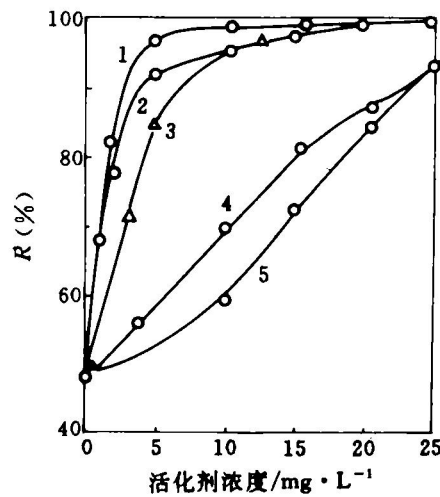


图2 活化剂浓度对孔雀石浮选回收率(R)的影响(C<sub>Na2BuX</sub> = 150 mg/L)

- 1—PBHA, pH=6.2; 2—烷基羟肟酸, pH=6.2;
- 3—α-亚硝基-β-萘酚, pH=8.0;
- 4—邻氨基苯甲酸, pH=6.0;
- 5—α-安息香肟, pH=8.0

这两种矿物浮选最佳 pH 值的影响也存在明显差异。这些差异可能与矿物表面溶解特性有关。

对于易溶性矿物, 这些螯合剂的活化作用主要是提高矿物表面的疏水性和降低矿物表面

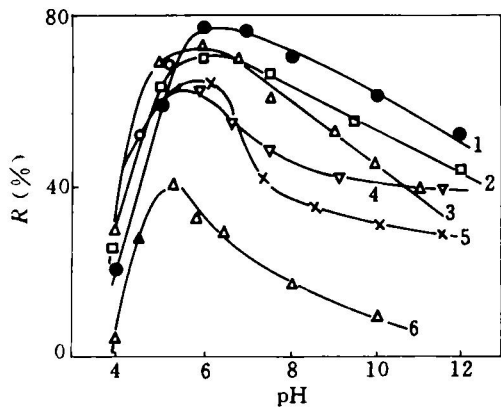


图3 活化剂和 pH 值对硅孔雀石浮选回收率 (R) 的影响

( $C_{NaBuX} = 200 \text{ mg/L}$ ;  $C_{\text{活化剂}} = 100 \text{ mg/L}$ )

1—BPHA; 2—8-羟基喹啉; 3—烷基羟胺酸;  
4—铜铁试剂; 5—邻氨基苯甲酸; 6— $\alpha$ -安息香脒

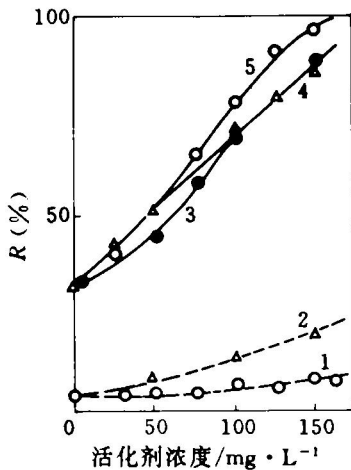


图4 活化剂浓度对孔雀石浮选回收率 (R) 的影响

虚线—NaBuX 0 mg/L; 实线—NaBuX 200 mg/L;

1, 3—8-羟基喹啉, pH=6.0;  
1, 5—BPHA, pH=6.2;  
2, 4—烷基羟胺酸, pH=6.2

的可溶性。孔雀石表面易溶, 所以表面有足够的铜离子与药剂作用, 螯合剂易于在孔雀石表面化学吸附, 故低用量时就能产生强活化作用。另外, 螯合剂化学活性比黄药强时, 孔雀石浮选最佳 pH 受控于螯合剂的化学特性, 螯合剂和黄药化学活性相近时, 最佳浮选 pH 值就同时受控于螯合剂和黄药的化学特性。

对于难溶性矿物, 这些螯合剂的活化作用主要是提高矿物表面的疏水性和加速矿物表面金属离子和捕收剂在界面的反应速度。硅孔雀石表面铜离子扩散性能和溶解性能差, 比表面积大 ( $128 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 只有螯合剂用量较大时才能产生活化作用。同时, 只有在  $\text{pH}=5\sim 6$ , 硅孔雀石表面能与药剂作用的铜离子浓度最大, 所以浮选的最佳 pH 范围仍在  $\text{pH}=5\sim 6$ 。硅孔雀石矿物表面铜离子溶解吸附特性控制了最佳活化浮选 pH 值。

## 2 活化机理研究

### 2.1 共吸附特性

吸附量测定表明, 在硅孔雀石或孔雀石表面, 8-羟基喹啉 (8-HQ) 和黄药 (BuX) 发生共吸附, 其主要特征是相互的协同-竞争作用和 8-HQ 对 BuX 的协同活化作用。

8-HQ 和 BuX 共吸附时, 以协同作用为主, 竞争作用仅出现在某一方浓度过大时<sup>[6, 7]</sup>。同时, 研究还发现由于矿物可溶性不同, 在孔雀石表面, 协同作用强, 竞争作用弱, 协同-竞争作用主要和 8-HQ 及 BuX 的化学活性有关。在硅孔雀石表面, 协同作用和竞争作用均较明显, 并与 8-HQ 和 BuX 的化学活性及硅孔雀石表面溶解性能有关。

文献[6, 7]分别讨论了在孔雀石和硅孔雀石表面 8-HQ 对 BuX 的协同活化作用, 并可综合为: (1) 8-HQ 比 BuX 具有更好的吸附活性, 8-HQ 对 BuX 的吸附活性具有明显的活化作用。并且这种活化作用在孔雀石表面明显比在硅孔雀石表面高。(2) 8-HQ 和 BuX 的协同作用也提高了 8-HQ 的吸附活性, 但增幅较

小。(3) 协同作用并不改变 8-HQ 和 BuX 在这两种矿物表面的吸附特性—不均匀多层吸附, 但提高了它们在矿物表面的吸附量和吸附强度, 特别是 BuX 的吸附量和吸附强度。

### 2.2 协同作用机理

附表的 X 光电子能谱(XPS)分析表明, 矿物经 8-HQ 或 BuX 作用后, 表面铜离子结合能(Cu<sub>2p</sub>)发生了明显变化, 变化值超过 0.8 eV, 这说明 8-HQ 和 BuX 在矿物表面的吸附为化学吸附。矿物经 8-HQ 作用后再与 BuX

附表 氧化铜矿物表面 XPS 能谱分析结果(eV)

样品	硅孔雀石		孔雀石	
	Cu <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	S <sub>2p</sub>	Cu <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	S <sub>2p</sub>
矿物	934.75	/	934.35	/
矿物+BuX	935.60	162.77	935.68	162.90
矿物+8-HQ	935.80	/	935.70	/
矿物+8-HQ+BuX	935.30	162.17	935.20	162.10

注: 样品中铜和硫的化合价分别为+2和-2, 仪器分析误差为±0.2 eV。

作用, 发现表面 Cu<sub>2p</sub>结合能为 935.30 eV, S<sub>2p</sub>为 162.10 eV, 这不同于单一药剂吸附产生的 Cu<sub>2p</sub>或 S<sub>2p</sub>结合能。这种 Cu<sup>2+</sup>和 S<sup>2-</sup>结合能变化不可能是由于 Cu(8-HQ)<sub>2</sub>和 Cu(BuX)<sub>2</sub>简单叠加能够产生的, 应是由 Cu<sup>2+</sup>和 -CSS<sup>2-</sup>的化学环境改变所产生的。另一方面, 在 8-HQ 和 BuX 的作用浓度较大且相近时, 共吸附膜产生的 Cu<sub>2p</sub>峰未出现或可分解成 2 组或 2 组以上的 Cu<sub>2p</sub>峰。结合紫外光谱研究结果, 认为是

由于 8-HQ 和 BuX 与表面 Cu<sup>2+</sup>作用后形成三元混配型配合物—Cu(8-HQ)(BuX), 这类似于分析化学中的协同萃取产物。

铜矿物-(8-HQ)-(BuX)是一个复杂体系, 表面除存在 Cu(8-HQ)(BuX)外, 还应存在其它产物。当  $\beta_{Cu(8-HQ)_2}[8-HQ]^2 \simeq \beta_{Cu(BuX)_2}[BuX]^2$  时( $\beta$ 为条件稳定常数), 形成 Cu(8-HQ)(BuX)量最大。当 8-HQ 作活化剂且用量较低时, 在矿物表面共吸附膜内, 最内层可能以 8-HQ 为主, 形成表面螯合物[Cu(8-HQ)]<sup>+</sup>。8-HQ 加速了表面铜(Ⅰ)离子与黄药的反应速度。中间层以混配型配合物 Cu(8-HQ)(BuX)为主, 它强化了吸附膜的强度和疏水性, 提高了 BuX 和 8-HQ 的吸附活性。而最外层则以 Cu(BuX)<sub>2</sub>为主。因此, 8-HQ 和 BuX 在浓度适宜时, 表现为协同作用, 一方浓度过大时, 表现为竞争作用, 并在 BuX 浓度过大时, BuX 吸附性能会发生改变并大幅下降。

### 参考文献

- 1 徐晓军. 云南冶金, 1991, 20(1): 30-31.
- 2 云南省东川矿务局中心试验所. 有色金属, 1997, (2): 8-11.
- 3 徐晓军, 刘邦瑞. 有色金属, 1991, 43(3): 28-33.
- 4 赵 援等. 云南冶金, 1985, (4): 26-28.
- 5 Mukai S *et al.*, In: Proceedings of 11th Inter. Miner. Pro. Congress, 1975, 671-689.
- 6 徐晓军, 刘邦瑞. 中国有色金属学报, 1993, 3(1): 41-44.
- 7 徐晓军, 刘邦瑞. 矿冶工程, 1993, 13(2): 41-46.