

高硅型异极矿硫化—胺类捕收剂浮选机理研究

许大洪¹, 陈晔²

1. 广西高峰矿业有限责任公司, 广西南丹 547205;
2. 广西大学资源环境与材料学院, 广西南宁 530004

中图分类号: TD952.3; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0028-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.005

摘要 采用浮选溶液化学理论结合第一性原理研究了高硅型异极矿硫化—胺类捕收剂浮选作用机理。研究表明, 长链胺分子对异极矿回收率高于短链胺分子, 直链胺分子的捕收能力优于同分子量的支链结构; 矿浆 pH 值为 11 有利于异极矿与石英的分离, 十八伯胺的适宜用量为 1.25×10^{-4} mol/L; 硫化钠可以显著提高异极矿回收率。溶液化学分析显示 HS^- 是矿物表面活化作用的主要成分, 且其浓度为 $(1.950 \sim 6.180) \times 10^{-3}$ mol/L 时, 矿物回收率均在 85% 以上。第一性原理计算表明 HS^- 可以与异极矿表面 Zn 和 O_1 位点成键, 但吸附作用不强; 而十八伯胺与异极矿表面的吸附作用更弱, 因此需要过量硫化才能有利于异极矿的浮选。

关键词 异极矿; 氧化锌矿; 硫化; 胺; 浮选; 第一性原理

前言

锌作为重要的有色金属, 广泛应用于冶金、机械制造以及电池等行业, 其消费量仅次于铝、铜, 位居有色金属第 3 位^[1-4]。目前全球锌资源主要是通过对含锌硫化矿物的处理获得^[5], 然而, 随着含硫锌矿资源的逐渐枯竭, 人们不得不把更多的精力投放到难处理的氧化锌矿上。异极矿是储量仅次于菱锌矿的第二大含氧锌矿物体系, 因此异极矿的开发利用对于锌资源的保障具有重要意义^[6-8]。

异极矿属于典型的次生型硅酸盐矿物, 其成分复杂, 常和石英、白云石等脉石矿物共生, 其显著特征是亲水性强、极易泥化, 且和脉石矿物物理化学性质相近。浮选被认为是异极矿最具潜力的富集方式之一^[9]。通常, 异极矿与石英浮选分离方法主要包括硫化—阳离子捕收剂法(主要为胺类捕收剂)、脂肪酸法、硫化—金属离子活化—黄药法和螯合捕收剂法等^[10-11]。目前生产中以硫化—胺类捕收剂应用最为广泛, 然而相关回收指标不尽人意, 因此相关的研究亟待开展。本文基于硫化—胺类捕收剂法, 系统探索了胺类捕收剂、pH 以及硫化钠等对于异极矿和石英浮选

的影响, 并进一步结合第一性原理研究了异极矿硫化及与捕收剂作用机制, 为其浮选分离提供理论依据。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

本试验所选异极矿来自云南某矿山, 石英来自广西某石英基地, 矿物纯度均达到 95%。纯矿物经手工拣选、破碎、玛瑙研钵磨碎后, 所得物料颗粒均全部过 0.074 mm 细筛。活化剂硫化钠以及 pH 调整剂(盐酸和氢氧化钠)均为分析纯, 十二伯胺、十四伯胺、十六伯胺和十八伯胺均为化学纯, 试验用水为去离子水。

1.2 试验方法

浮选试验采用 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机, 每次称取矿样 2.0 g, 加入适量去离子水后, 依次加入 pH 调整剂 2 min, 活化剂 2 min, 捕收剂 3 min, 起泡剂 2 min 后测定 pH 值, 随后浮选刮泡 3 min。取泡沫产品和尾矿分别进行过滤、烘干、称重并做记录。试验流程如图 1。

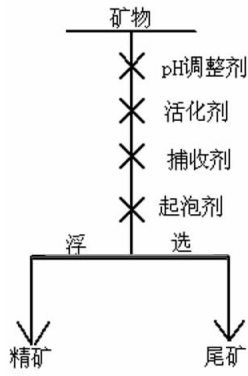


图 1 浮选流程

Fig. 1 Flotation process

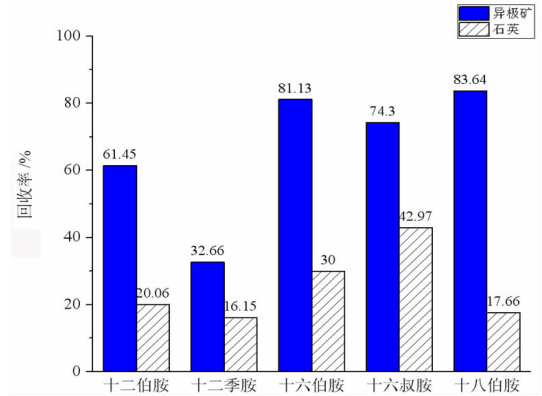


图 2 捕收剂类型对异极矿和石英浮选的影响

Fig. 2 Effect of collector type on flotation recovery of hemimorphite and quartz

1.3 计算方法与模型

采用基于密度泛函理论的 Materials Studio 软件的 CASTEP 模块完成。计算中交换关联函数采用 GGA - PW91, 电子及离子实的相互作用采用超软赝势。各相应原子的价电子分别为 Zn $3d^{10}4s^2$, O $2s^22p^4$, Si $3s^23p^2$, S $3s^23p^4$, C $2s^22p^2$, N $2s^22p^3$, H $1s^1$ 。根据测试结果, 其他参数及收敛标准选择如下: 平面波截断能为 300 eV; Brillouin 区的积分采用 $2 \times 2 \times 1$ 的 Monkhorst - Pack (MP) k 点网络; 能量收敛标准为 2.0×10^{-5} eV/atom, 原子位移的收敛标准为 0.000 2 nm, 原子间作用力的收敛标准为 0.5 eV/nm, 晶体内应力收敛标准为 0.1 GPa; 自洽迭代收敛精度为 2.0×10^{-6} eV/atom。根据文献记载, 选取异极矿 (110) 面为研究对象。根据测试结果, 异极矿采用 38 原子层, 真空层厚度为 3.0 nm 可满足稳定性要求, 此外 (3×2) 超晶胞可有效避免周围原子的影响; HS⁻ 以及十八伯胺分别置于 $1.0 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm} \times 1.0 \text{ nm}$ 和 $2.0 \text{ nm} \times 2.0 \text{ nm} \times 3.0 \text{ nm}$ 的周期性晶体结构中优化, k 点采用 Gamma 点, 其余计算参数与异极矿表面优化的参数相同。

表面吸附能计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbates/surface}} - E_{\text{surface}} - E_{\text{adsorbate}} \quad (1)$$

式中: E_{ads} , $E_{\text{adsorbates/surface}}$, E_{surface} 和 $E_{\text{adsorbate}}$ 分别代表吸附能, 吸附质在异极矿表面吸附后体系总能, 吸附前异极矿表面能, 吸附前吸附质总能量, 对应单位为 kJ/mol。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂类型对异极矿和石英浮选的影响

调整剂硫化钠浓度为 2×10^{-3} mol/L 时, 分别考察十二伯胺 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$]、十二季胺 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}$]、十六伯胺 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$]、十六叔胺 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}$] 以及十八伯胺 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$] 用量为 1×10^{-4} mol/L 时, 对异极矿和石英浮选回收率的影响, 结果如图 2 所示。

由图 2 可以看到, 十六伯胺和十八伯胺对异极矿的浮选回收率分别为 81.13% 和 83.64%, 而十二伯胺的回收率仅为 61.45%; 这主要归结于碳链更长的有机分子缔合能力也更强, 在矿物表面的吸附更稳定。此外, 十二伯胺和十六伯胺对于异极矿的回收率分别为 61.45%、81.13%, 对石英的回收率分别为 20.06%、30.00%, 捕收效果优于相同用量的十二季胺和十六叔胺, 这主要因为十二季胺和十六叔胺中氮原子上连接的官能团不同, 与十二伯胺和十六伯胺相比, 其电离能力较差, 空间位阻也较大, 因此在矿物表面的络合作用不及直链异构体。由此可见, 随着碳链长度的增大, 胺类分子对异极矿的捕收能力越强, 同时直链分子的捕收能力也明显优于同分子量数目的异构体, 综合比较可以看到十八伯胺对于异极矿和石英的分离效果显著优于其他。

2.2 矿浆 pH 值对异极矿和石英浮选的影响

以十八伯胺作为捕收剂, 固定其用量为 1×10^{-4} mol/L, 硫化钠用量为 2×10^{-3} mol/L, 采用氢氧化钠作为 pH 调整剂, 考察矿浆 pH 值对异极矿和石英回收率的影响, 结果见图 3。

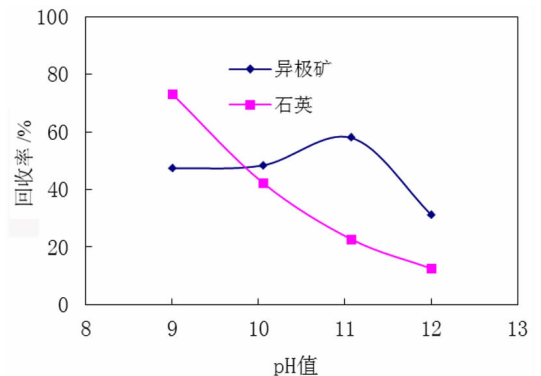


图 3 矿浆 pH 值对异极矿和石英浮选的影响

Fig. 3 Effect of pulp pH on flotation recovery of hemimorphite and quartz

如图 3 所示,随着矿浆 pH 值逐渐增大,异极矿的回收率在初期变化不大,但当矿浆 pH 值从 10 增至 12 过程中,异极矿的回收率先缓慢上升,当 pH 值达 11 左右时又急剧下降。且 pH 值在 11 附近时可获得最大回收率,对应值为 57.89%;随着矿浆 pH 值增大,石英的回收率则呈现急剧下降的趋势,当 pH 值分别为 9 和 12 左右时,对应的石英回收率分别为 72.91% 和 12.45%,进一步研究显示两种矿物的回收率最大差值出现在 pH = 11 附近,此时对应异极矿和石英回收率分别为 57.89% 和 22.63%。

2.3 捕收剂用量对异极矿浮选的影响

分别以氢氧化钠和硫化钠作为 pH 调整剂,调整矿浆 pH 值约为 11,考察十八伯胺用量对异极矿浮选回收率的影响,结果见图 4。

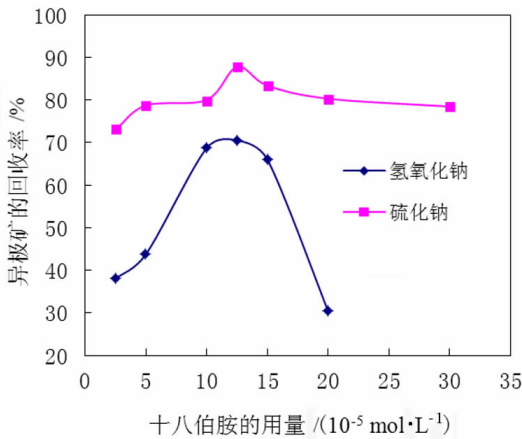


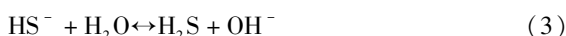
图 4 十八伯胺用量对异极矿回收率的影响

Fig. 4 Effect of dosage of octadecylamine on hemimorphite recovery

由图 4 可以看到,两种调整剂作用环境下,随着十八伯胺用量增加异极矿回收率均呈现一个先增大后减小的趋势,且两组的极大值均在十八伯胺用量为 1.25×10^{-4} mol/L 附近,此时,异极矿对应于硫化钠调浆和氢氧化钠调浆的回收率分别为 87.77% 和 70.52%。有所不同的是,硫化钠调浆中异极矿整体回收率远高于氢氧化钠调浆,且回收率波动也小于后者。

2.4 调整剂硫化钠对异极矿和石英浮选的影响

硫化钠作为一种常见弱酸盐,硫化钠在水中存在如下平衡:



以十八伯胺作为捕收剂(用量为 1.25×10^{-4} mol/L),采用硫化钠调节矿浆 pH 值由 9 至 13,考察硫化钠

调节矿浆 pH 值对异极矿和石英回收率的影响。此时异极矿和石英浮选回收率的情况如图 5 所示。

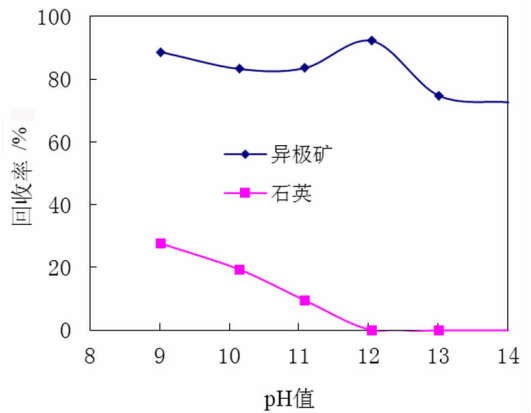


图 5 硫化钠调矿浆 pH 值对异极矿和石英回收率的影响

Fig. 5 Effect of pH value adjusting by sodium sulfide on the recovery of hemimorphite and quartz

在较低 pH 状态下(pH = 9),异极矿的回收率已达 88.67%;然而随着矿浆 pH 值逐渐增加,异极矿回收率先增大后急剧下降,在 pH = 12 和 pH = 13 时,对应值分别为 92.2% 和 74.78%。与此同时,研究还显示,pH 从 9 至 12,石英的回收率由 27.65% 降至 0,且随着 pH 的进一步增加石英不再上浮,说明在此环境下硫化钠可以显著地抑制石英的上浮。

相比于氢氧化钠,硫化钠对于异极矿和石英体系有着显著的调整作用,一方面可以显著地增加异极矿的回收率,另一方面还可以极大地抑制石英的上浮,因此硫化钠适宜作为该体系调整剂,pH 控制条件为 11 ~ 12 为宜。

以十八伯胺为捕收剂(用量为 1.25×10^{-4} mol/L),分别以硫化钠和盐酸作为 pH 调整剂。在酸性环境下,固定硫化钠用量为 3×10^{-3} mol/L,用盐酸调节 pH 值分别为 2.50、4.02、6.52;在碱性环境下,以硫化钠调节矿浆从 9 至 14,结果如图 6 所示。

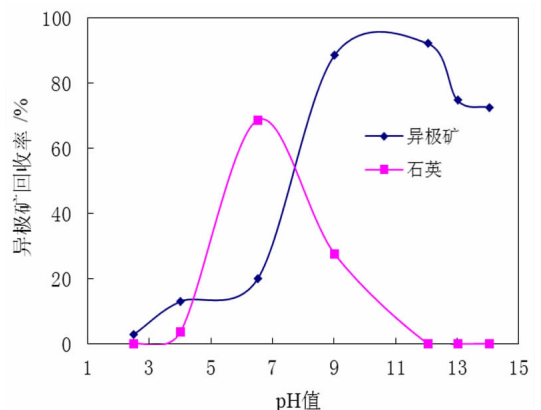


图 6 矿浆 pH 值与矿物回收率的关系

Fig. 6 Relationship between pulp pH and mineral recovery

如图 6 所示,异极矿回收率的变化趋势可分为三部分:当 pH 值为 2.50 ~ 6.52 时,此时溶液中硫以 H_2S 分子状态存在,异极矿回收率均在 20% 以下;pH 值由 6.52 变化到 9.02 时,矿浆中硫以 H_2S 和 HS^- 共存状态,且随着 pH 增大 H_2S 逐渐减少而 HS^- 逐渐增加,矿物回收率急剧增加;当 pH 值为 9.02 ~ 12.05 时,矿浆中硫以 HS^- 离子状态存在,异极矿回收率稳定在 85% 以上;然而,随着 pH 进一步增加,异极矿的浮选回收率不增反而有所下降,有学者认为此时矿浆中硫以 S^{2-} 为主要存在形式^[12],其在矿物表面形成硫化物疏水膜,然而十八伯胺在强碱环境下活性变弱也值得注意。

石英在 pH 值小于 4 时几乎不浮;当 pH 值由 4 至 6.52 时,石英回收率急剧增大到 68%;当 pH 值大于 6.52 后,不利于十八伯胺在其表面附着,因此其回收率急剧下降;pH 值大于 12 以后,石英几乎不上浮。

固定十八伯胺用量为 1.25×10^{-4} mol/L,以盐酸调节矿浆 pH=9,考察了不同浓度的硫化钠对异极矿浮选回收的影响,结果如图 7 所示。

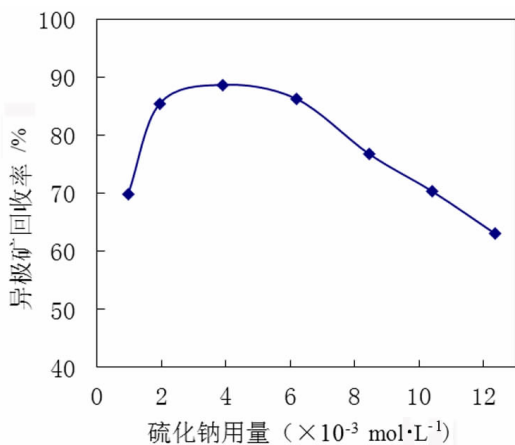


图 7 HS^- 离子浓度对异极矿浮选回收率的影响

Fig. 7 Effect of HS^- concentration on flotation recovery of hemimorphite

由图 7 可知,硫化钠的用量由 0.975×10^{-3} mol/L 增大到 3.900×10^{-3} mol/L 时,异极矿回收率从 69.72% 显著增加至 88.69%;随着硫化钠用量的加大,当硫化钠用量大于 8.450×10^{-3} mol/L 时,异极矿的回收率呈下降趋势,说明 HS^- 离子浓度过大会削弱它对矿物的活化作用,甚至产生抑制效果。

2.5 表面吸附模拟

采用密度泛函理论,构建了异极矿(110)表面层晶模型,几何优化后的构型如图 8 所示。由图 8 可知,异极矿(110)面最外层包括三种原子,依次为 Zn、 O_1 和 O_2 ,其中 Zn 和 O_2 均为二重配位,而 O_1 原子则仅与 Si 相连。 O_2 以稳定的 sp 杂化分别与 Si 和 Zn 结合,处于稳定状态。

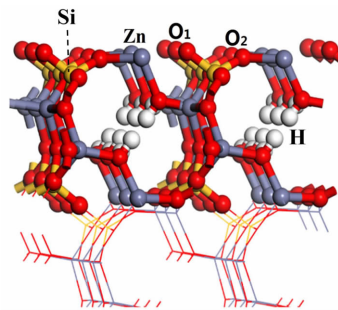


图 8 异极矿(110)表面模型

Fig. 8 Surface model of hemimorphite (110)

考察了 HS^- 在异极矿(110)表面的吸附,吸附构型如图 9 所示。 HS^- 中的原子 S 可以与异极矿表面 Zn 原子和二配位的 O_1 发生吸附,且 Zn-S 和 S-O 原子间距离分别为 2.211 Å 和 1.672 Å,略小于二者间的原子半径之和(2.37 Å 和 1.70 Å)。进一步分析显示, HS^- 在 Zn 和 O_1 位点的吸附能分别为 -114.22 kJ/mol 和 -89.15 kJ/mol,表明 HS^- 在异极矿表面吸附作用不强,文献研究结果表明^[13], S^{2-} 可以在氧化锌表面形成硫化锌层,这也与异极矿只有在硫化钠用量较大时才能浮选的实践结果一致。李明晓等^[14]结合扫描电镜和能谱分析认为硫化钠处理后的异极矿表面存在硫原子附着。此外,曾淑琴^[15]基于 XPS 分析证实硫化钠在异极矿表面的作用是一种化学吸附行为。

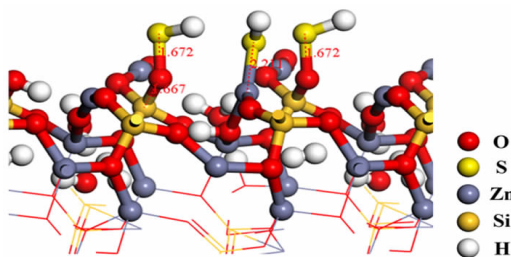


图 9 硫氢根在异极矿(110)面吸附构型

Fig. 9 The adsorption configuration of sulfur hydrogen on the surface of hemimorphite (110)

同时还考察了十八伯胺在异极矿表面的吸附,吸附构型如图 10 所示。可以看到,十八伯胺的氮原子吸附在异极矿表面 Zn 位点,其中 N 与 Zn 距离(2.039 Å)

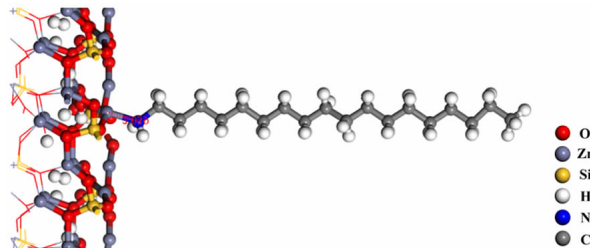


图 10 十八伯胺在异极矿表面吸附构型

Fig. 10 Configuration of octadecylamine adsorption on the surface of hemimorphite

略小于两者原子半径之和(2.08 Å),说明 N 与 Zn 之间有一定的相互作用。已有研究表明^[13,16],菱锌矿和异极矿在溶液中表面会羟基化,从而阻碍胺类捕收剂的吸附。氧化锌矿表面只有过量的硫化钠才能形成稳定的疏水硫化层,从而促进胺与矿物表面的吸附。

3 结论

(1)随着碳链长度增大,胺分子对异极矿和石英的捕收能力有显著增强,此外,直链胺分子对异极矿的捕收与选择性能优于同分子数目的异构体。

(2)以十八伯胺作为捕收剂,单因素试验表明 pH 对于石英回收率的影响远大于异极矿,其中二者分离最佳 pH 在 11 附近;此外,十八伯胺用量过大或者过小均不利于异极矿浮选,最优值为 1.25×10^{-4} mol/L。

(3)研究表明,增效剂硫化钠不仅可以影响矿浆 pH,还可以显著改善异极矿与石英的分离效果。溶液化学分析显示,在 pH 为 9~12 区间,HS⁻离子是矿物表面活化作用的主要成分;此外,HS⁻浓度为 $(1.950 \sim 6.180) \times 10^{-3}$ mol/L 时,矿物回收率均在 85% 以上。

(4)第一性原理计算结果表明,HS⁻可以与异极矿表面 Zn 和 O₁ 位点成键但吸附作用不强,而十八伯胺与异极矿表面的吸附作用更弱。

参考文献:

[1] 陈甲斌. 铅锌产业链结构状况及海外资源战略[J]. 地质学刊, 2009, 33(1): 102-107.
CHEN J B. Lead and zinc industry chain structure and overseas resource strategy[J]. Journal of Geology, 2009, 33(1): 102-107.

[2] 张念, 冯君从. 未来 10 年我国锌资源需求展望[J]. 中国金属通报, 2016(2): 20-23.
ZHANG N, FENG J C. Prospect of zinc resource demand in China in the next 10 years[J]. China Metal Bulletin, 2016(2): 20-23.

[3] 唐攀科, 王春艳, 梅友松, 等. 中国铅锌矿产资源成矿特征与资源潜力评价[J]. 地学前缘, 2018, 25(3): 31-49.
TANG P K, WANG C Y, MEI Y S, et al. Study on metallogenic characteristics and potential assessment of lead-zinc mineral resources in China[J]. Earth Science Frontiers, 2018, 25(3): 31-49.

[4] 王超, 郭宇峰, 杨凌志, 等. 含锌渣尘中有价金属回收利用现状与研究进展[J]. 金属矿山, 2019(3): 21-29.
WANG C, GUO Y F, YANG L Z, et al. Situation and research development of recovery valuable metals in zinc dust and residue[J]. Metal Mine, 2019(3): 21-29.

[5] 胡元, 钟宏, 王帅, 等. 铅锌矿的浮选工艺和浮选药剂研究进展[J]. 河南化工, 2013, 30(7): 21-24.
HU Y, ZHONG H, WANG S, et al. Research progress of lead-zinc ore flotation and its collectors[J]. Henan Chemical Industry, 2013, 30(7): 21-24.

[6] 张祥峰. 异极矿浮选理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHANG X F. Study on theory and process of floatation of [D]. Chang sha: Central south university, 2012.

[7] 章晓林, 王其宏, 景满, 等. 异极矿成矿规律及浮选药剂作用机理研究现状[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2): 406-415.
ZHANG X L, WANG Q H, JING M, et al. Research status of metallogenetic regularity of hemimorphite and mechanism of flotation reagents [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2): 406-415.

[8] 刘琰, 邓军, 杨立强, 等. 表生异极矿成因研究及其找矿意义[J]. 矿物岩石, 2005(2): 1-6.
LIU Y, DENG J, YANG L Q, et al. Study on the genesis of hemimorphite and its significance for the exploration [J]. Mineralogy and Petrology, 2005(2): 1-6.

[9] 刘诚, 冯其明, 张国范. 油酸钠作用下异极矿的浮选行为及作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(4): 878-883.
LIU C, FENG Q M, ZHANG G F. Flotation behaviors and mechanism of hemimorphite using sodium oleate as collector [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(4): 878-883.

[10] 陈晔. 阳离子胺类捕收剂浮选异极矿氧化锌及其作用机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006.
CHEN Y. The study of floatation of hemimorphite Zinc oxide by using cation amine collector and its mechanism [D]. Nan Ning: Guangxi University, 2006.

[11] 张祥峰, 孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 499-505.
ZHANG X F, SUN W. Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed (cationic/anionic) collectors [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 499-505.

[12] 周伟. α -亚硝基- β -萘酚在异极矿浮选中活化行为的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2010.
ZHOU W. Study on Activation behavior of α -nitroso- β -naphthol in floatation of hemimorphite [D]. Chang Sha: Hunan University, 2010.

[13] CHEN Y, LIU M, CHEN J H, et al. A density functional based tight binding (DFTB+) study on the sulfidization-amine flotation mechanism of smithsonite [J]. Applied Surface Science, 2018, 458: 454-463.

[14] 李明晓, 谭伟, 王宏锋, 等. 无机钠盐活化异极矿的作用机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(3): 94-98.
LI M X, TAN W, WANG H F, et al. Action mechanism of inorganic sodium salts activating hemimorphite [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section) 2017(3): 94-98.

[15] 曾淑琴. 难选氧化锌矿活化浮选及机理初探[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
ZENG S Q. Activation flotation and mechanism of refractory zinc oxide ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

[16] LUO Y J, OU L M, CHEN J H, et al. Effects of defects and impurities on the adsorption of H₂O on smithsonite (101) surfaces: Insight from DFT-D and MD [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127300.

Study on Sulfide – amine Flotation Mechanism of Hemimorphite with High Content of Silicon

XU Dahong¹, CHEN Ye²

1. Guangxi Gaofeng Mining Co., Ltd., Nandan 547205, Guangxi, China;

2. College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China

Abstract: Sulfide – amine flotation mechanism of hemimorphite with high content of silicon was studied by solution chemistry theory and first principle calculation. Results show that the flotation recovery of hemimorphite by using long carbon chain amine is higher than that with short carbon chain amine, and the straight – chain amine is better than that of branched one. Satisfactory separation can be obtained when pulp pH is around 11, and the optimal dosage of octadecylamine is about 1.25×10^{-4} mol/L. Sodium sulfide can significantly increase the recovery of hemimorphite. Solution chemical analysis shows that the HS^- is the active ingredient of hemimorphite surface activation, and the recovery of hemimorphite can reach greater than 85% when the concentration of HS^- is from 1.950×10^{-3} mol/L to 6.180×10^{-3} mol/L. First principle calculation shows that HS^- can weakly bond with the Zn and O_1 atoms at hemimorphite surface, and the adsorption of octadecylamine at hemimorphite surface is weaker than that of HS^- ions.

Keywords: hemimorphite; zinc oxide ore; sulfide; amine; flotation; first – principle calculation

引用格式:许大洪,陈晔.高硅型异极矿硫化—胺类捕收剂浮选机理研究[J].矿产保护与利用,2022,42(1):28–33.

XU Dahong, CHEN Ye. Study on sulfide – amine flotation mechanism of hemimorphite with high content of silicon[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 28 – 33.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn