

α -亚硝基- β -萘酚活化浮选氧化锌矿试验研究*

孟维^{1,2}, 莫红兵¹, 周伟¹, 许峰¹, 徐伟箭^{1†}, 欧恩才¹

(1. 湖南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410082; 2. 湖南城市学院 材料与化学工程学院, 湖南 益阳, 413000)

摘要:采用 α -亚硝基- β -萘酚为活化剂和十八胺为捕收剂对氧化锌矿石浮选,并考察其作用机理。结果表明,活化剂、捕收剂、分散剂的类型和用量是影响锌的品位和回收率的主要因素, α -亚硝基- β -萘酚是氧化锌矿石浮选的有效活化剂。用木质素磺酸钙作为分散剂,经 α -亚硝基- β -萘酚活化后,在 $\text{pH} = 9.5$ 时,锌的品位从初始等级的22.30%达到了38.26%,回收率达到87.90%。红外光谱分析表明,在矿物表面 α -亚硝基- β -萘酚和 Zn^{2+} 配位通过 Zn-O 键形成六元环,从而增强矿物表面的疏水性。

关键词: α -亚硝基- β -萘酚;十八胺;活化剂;氧化锌矿石;浮选

中图分类号:TD953

文献标识码:A

Flotation of Zinc Oxide Ore by Using α -nitroso- β -naphthol as Activator

MENG Wei^{1,2}, MO Hongbin¹, ZHOU Wei¹, XU Feng¹, XU Weijiang^{1†}, OU Encai¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;

2. Department of Materials & Chemistry Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: The flotation of oxidized zinc ore was investigated by using α -nitroso- β -naphthol as activator and octadecylamine as collector. The results indicated that the dosage of the activator and collector, the type and content of dispersant were the main affecting factors on the Zn grade and recovery from zinc oxide ore. The artificial mixture flotation tests indicated that the grade of zinc was up to 38.26% from the initial grade of 22.30%, and the optimal flotation recovery was found at 87.90% using calcium lignosulphonate as dispersant after activation with α -nitroso- β -naphthol at $\text{pH} 9.5$. It implied that α -nitroso- β -naphthol was an effective activator for the flotation of oxidized zinc ore. The results of IR spectrum suggested that a six membered ring coordinated from O to Zn was formed between α -nitroso- β -naphthol and Zn^{2+} on the mineral surface, resulting in the enhancement of the hydrophobicity of the mineral surface.

Key words: α -nitroso- β -naphthol; octadecylamine; activator; oxidized zinc ore; flotation

氧化锌矿石资源极其丰富,是一种很有潜力的金属资源^[1]。随着易选硫化锌资源的日益枯竭,人们越来越重视氧化锌矿的利用和回收。黄原酸盐和胺

类是氧化锌矿石浮选最常用的捕收剂,然而在浮选过程中,使用它们作为捕收剂不可避免地导致大量的试剂浪费、浮选效率低且工艺流程复杂^[2-4]。因

* 收稿日期:2016-12-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21301057), National Natural Science Foundation of China(21301057); 湖南省自然科学基金资助项目(2017JJ3011), Natural Science Foundation of Hunan Province (2017JJ3011)

作者简介:孟维(1985—),男,湖南益阳人,湖南城市学院讲师,博士

† 通讯联系人, E-mail: weijxu@hnu.edu.cn

此,为了解决这一问题,学者们非常关注有机螯合剂在浮选中的应用和机理,因为有机螯合剂能选择性地与矿浆中活化金属离子作用形成稳定的可溶性螯合物,从而防止矿浆中活化金属离子吸附到矿物表面^[5].

目前,工业上用于氧化锌矿石浮选最常用的技术是利用 $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaHS}$ 的硫化作用,随后通过常规的胺类阳离子捕收剂来处理^[3-4,6-7].然而,由于硫离子的硫化作用使得矿物表面变得具有一定的亲水性,导致氧化锌矿石浮选效率低.因此,增强矿物表面的疏水性是氧化锌矿石浮选过程的一个关键因素. α -亚硝基- β -萘酚是双官能团的螯合剂,最初作为一种试剂用于钴的测定,也作为捕收剂用于钴铁矿和黑钨矿的浮选,它还能与 $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zr}(\text{IV})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pa}(\text{II})$ 和 $\text{U}(\text{VI})$ 离子螯合形成不溶于水的络合物,具有较高的选择性^[8].此外, α -亚硝基- β -萘酚衍生物作为活化剂用于赤铁矿和铁矾土的浮选^[9-11].据我们所知,目前还没见利用 α -亚硝基- β -萘酚做活化剂浮选氧化锌矿石的报道.本文以 α -亚硝基- β -萘酚做活化剂和十八胺做捕收剂对氧化锌矿石浮选,考察了 pH 值、试剂的浓度和不同分散剂对锌的品位和回收率的影响,并通过红外光谱研究探讨了浮选作用机理,为 α -亚硝基- β -萘酚活化浮选氧化锌矿石提供了理论基础.

1 实验部分

1.1 矿样

氧化锌矿石标本取自重庆市石柱县.将原矿用鄂式破碎机破碎,再用棒磨机磨细,然后筛分成不同粒级的样品备用.机理研究中,原物(锌的品位为 35.73%)通过手选,为黄褐色的晶体.原矿主要成分分析和原矿物相组成分析分别列在表 1 和 2 中.

1.2 试剂和仪器

α -亚硝基- β -萘酚、六偏磷酸钠、硅酸钠、十八胺和木质素磺酸钙均为分析纯.实验用水为去离子水.

HF/PE 60×100(mm)颚式破碎机;Hf/XMB Φ 200×240(mm)棒磨机;0.5 L XFD 浮选单元;WQF-410 傅立叶红外光谱仪.

1.3 试验方法

浮选工艺:称取磨好的矿样 50 g,加去离子水定容至 100 mL 后搅拌调浆 2 min,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值到终点,将样品加入浮选机,

加入一定浓度浮选药剂(以调整剂、捕收剂、起泡剂顺序添加)并每次加药后搅拌 5 min,测定 pH 值后,浮选 5 min,将所得产品烘干、称量,采用 EDTA 滴定法测定锌的品位,并计算锌的回收率.

机理研究:称取 50 g 矿样加入 α -亚硝基- β -萘酚溶液中,加入适量的去离子水,置于浮选槽中,加入一定量的药剂,搅拌 20 min,然后将样品进行离心、干燥处理,并用红外光谱仪分析.

表 1 原矿主要成分分析

Tab.1 Main chemical compositions of mineral

元素	Zn	Pb	Cu	Fe	Cd	Sb	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
质量分数/%	22.31	0.37	0.42	4.09	0.07	0.11	43.27	3.52	11.44	1.33

表 2 原矿物相组成分析

Tab.2 Component analysis on mineralogy of zinc in crude ore

矿物相	ZnCO_3	Zn_2SiO_4	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ZnFe_2O_4	ZnS	Total
质量分数/%	5.77	1.94	13.25	1.12	0.23	22.31

2 实验结果与讨论

2.1 pH 值对氧化锌矿石浮选的影响

pH 值是影响浮选过程的重要因素之一,它既能影响矿物表面性质,又能影响各种浮选药剂的活性和性能^[12].在浮选过程中,必须严格调控矿浆的 pH 值.为了确定最佳浮选条件,矿浆 pH 值范围为 8.5~11.5.在浮选过程中 pH 值对提高锌的品位的影响如图 1 所示.在初始阶段 $\text{pH} = 8.5 \sim 9.5$,pH 值增大,锌的品位和回收率增加;随着 pH 值继续增大,锌的品位和回收率下降.这是因为在强碱性介质中,胺阳离子转变为胺分子,导致矿物与试剂之间的静电作用下降.在强碱性条件下,锌的品位和回收率降低,因此选定 $\text{pH} = 9.5$.

2.2 十八胺用量对氧化锌矿石浮选的影响

图 2 是十八胺用量对浮选的影响,曲线 A 和 B 分别表示十八胺用量对锌的品位和回收率的影响.从图 2 可知,随着十八胺用量的增加,锌的品位和回收率都随着增加,当十八胺用量超出 1 200 g/t 时,锌的品位随着胺用量的增加略有下降,而回收率基本趋于稳定.因此,十八胺用量最佳为 1 200 g/t,可以更加有效地提高锌的品位.

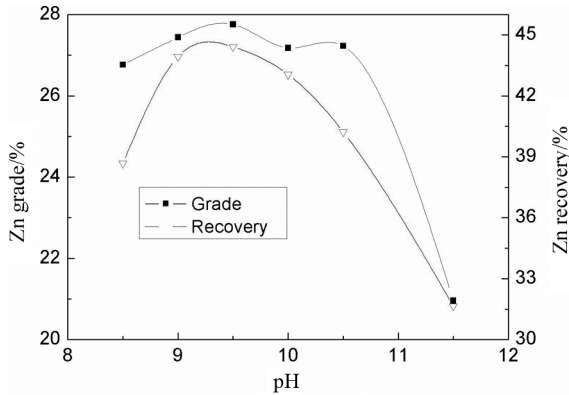


图 1 pH 值对锌的品位和回收率的影响
 ([六偏磷酸钠] = 1000 g/t, [α-亚硝基-β-萘酚] = 2 × 10⁻⁵ M, [胺] = 400 g/t)

Fig.1 Effect of pH on improving the Zn grade and recovery([sodium hexametaphosphate] = 1 000 g/t, [α-nitroso-β-naphthol] = 2 × 10⁻⁵ M, [amine]=400 g/t)

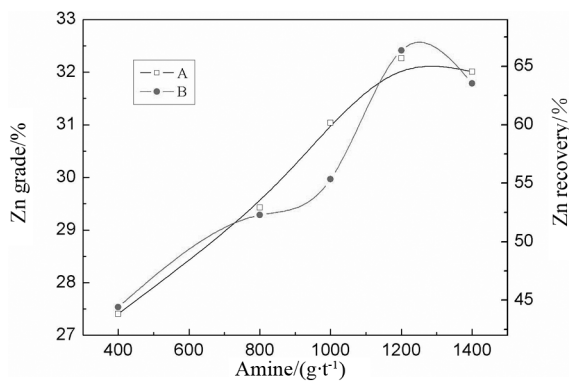


图 2 胺用量对浮选的影响(pH = 9.5, [六偏磷酸钠] = 1000 g/t, [α-亚硝基-β-萘酚] = 2 × 10⁻⁵ M)

Fig.2 Effect of amine dosage on the flotation (pH = 9.5, [sodium hexametaphosphate] = 1 000g/t, [α-nitroso-β-naphthol] = 2 × 10⁻⁵ M)

2.3 α-亚硝基-β-萘酚浓度对氧化锌矿石浮选的影响

图 3 是 α-亚硝基-β-萘酚浓度对浮选的影响。由图 3 可知,随着 α-亚硝基-β-萘酚浓度的增加,锌的品位和回收率分别呈现先增加后减少的趋势,当 α-亚硝基-β-萘酚浓度为 2 × 10⁻⁵ mol/L 时,浮选效果最好,锌的品位和回收率分别达到 32.26% 和 66.35%。因此,α-亚硝基-β-萘酚浮选氧化锌矿石的最佳浓度为 2 × 10⁻⁵ mol/L。

2.4 分散剂对氧化锌矿石浮选的影响

氧化锌矿石浮选过程中的主要问题是由于矿粉粒度细,比表面积高而具有非常强的物理吸附,从而导致药剂消耗大,即所谓的“矿泥覆盖”现象。这

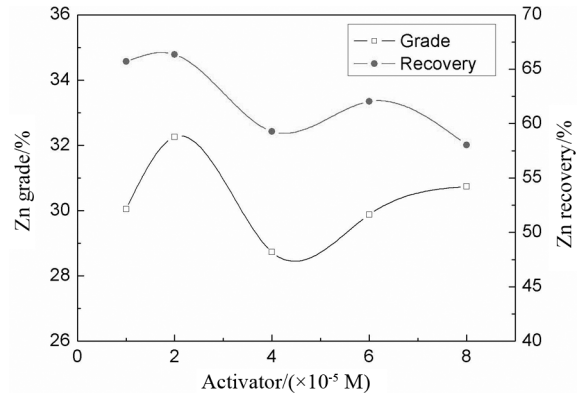


图 3 α-亚硝基-β-萘酚浓度对浮选的影响(pH = 9.5, [六偏磷酸钠] = 1000 g/t, [胺] = 1200 g/t)

Fig.3 Effect of α-nitroso-β-naphthol concentration on the flotation(pH = 9.5, [sodium hexametaphosphate]=1000 g/t, [amine] = 1200 g/t)

种现象会在某些情况下阻碍氧化锌矿石的浮选^[13]。矿粉的分散性是决定氧化锌矿石成功浮选的一个非常重要因素。我们选取六偏磷酸钠、硅酸钠、复合分散剂(六偏磷酸钠:硅酸钠质量比为 1:1)和木质素磺酸钙四种分散剂,研究分散剂对浮选过程的影响,如图 4~7 所示。六偏磷酸钠作为分散剂结果如图 4 所示,当其用量为 800 g/t 时,锌的回收率达到最高,为 74.66%,此时异极矿的品位为 30.76%。如图 5 和 6 所示,当硅酸钠和复合分散剂作为分散剂时,锌的品位分别为 34.50% 和 35.00%,回收率小于 50.00%,同样不能满足应用需求。当木质素磺酸钙作为分散剂,用量达到 1 200 g/t 时,锌的品位和回收率分别达 38.26% 和 87.90%,继续增加木质素磺酸钙的用量,对浮选效果影响不大。四种分散剂中,木质素磺酸钙浮选效果最佳,因此选用木质素磺酸钙作为分散剂,用量为 1 200 g/t。

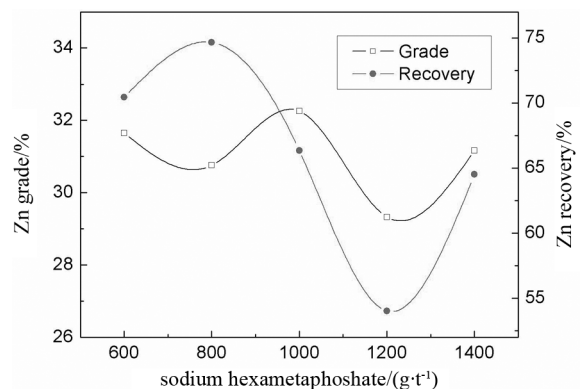


图 4 六偏磷酸钠用量对浮选的影响

Fig.4 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on the flotation

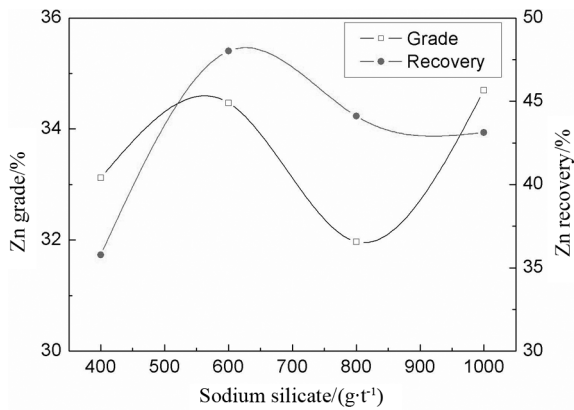


图5 硅酸钠用量对浮选的影响
Fig.5 Effect of sodium silicate dosage on the flotation

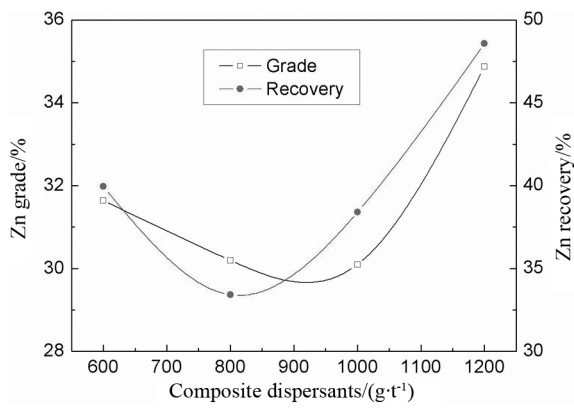


图6 复合分散剂用量对浮选的影响
Fig.6 Effect of composite dispersants dosage on the flotation

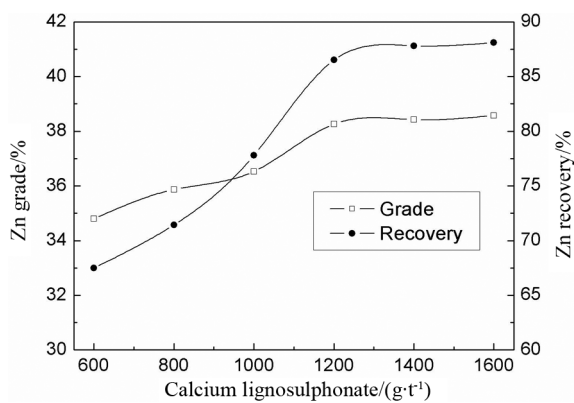


图7 木质素磺酸钙对浮选的影响(pH = 9.5, [α-亚硝基-β-萘酚] = 2 × 10⁻⁵ M, [胺] = 1200 g/t)
[14] Fig.7 Effect of calcium lignosulphonate dosage on the flotation(pH=9.5, [α-nitroso-β-naphthol] = 2 × 10⁻⁵ M, [amine] = 1200 g/t)

3 机理探讨

红外光谱分析广泛应用于研究浮选作用机理. 图8和图9所示分别为α-亚硝基-β-萘酚、氧化锌矿石以及α-亚硝基-β-萘酚作用后的氧化锌矿石的红外光谱图. 图8中, 3 438 cm⁻¹处是萘酚的特征峰. 1 620 cm⁻¹, 1 558 cm⁻¹和 1 454 cm⁻¹处归属为苯环骨架特征吸收峰. 1 159 cm⁻¹, 1 215 cm⁻¹和 1 072 cm⁻¹处特征峰分别对应于C-N, O-H和C-O键. 图9a表示氧化锌矿石的红外光谱. 449 cm⁻¹, 606 cm⁻¹和 671 cm⁻¹归属为Zn-O键的振动峰, 1 084 cm⁻¹和 879 cm⁻¹处的吸收峰为Si-O键伸缩振动, 1 423 cm⁻¹, 732 cm⁻¹处的特征峰为CO₃²⁻吸收峰. 这些特征峰证实该氧化锌矿石中含有锌硅

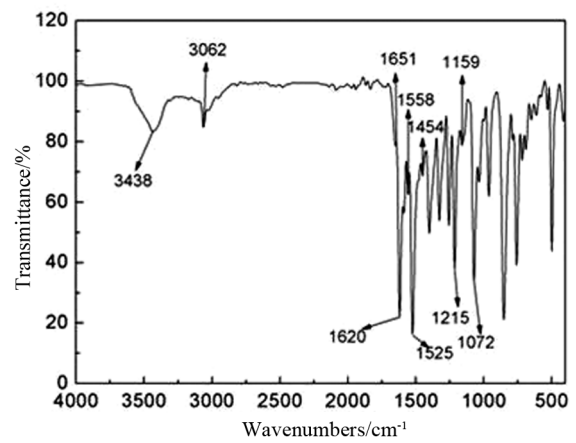


图8 α-亚硝基-β-萘酚的红外光谱
Fig.8 FTIR spectrum of α-nitroso-β-naphthol

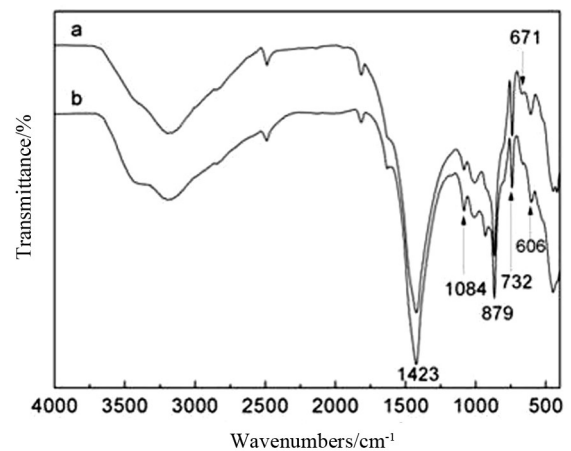


图9 氧化锌矿石的红外光谱(a)和α-亚硝基-β-萘酚作用后的氧化锌矿石的红外光谱(b)
Fig.9 FTIR spectrum of oxidized zinc ore (a) and oxidized zinc ore chelated with α-nitroso-β-naphthol(b)

酸盐和锌碳酸矿物。图 9b 表示 α -亚硝基- β -萘酚作用后的氧化锌矿石的红外光谱。1 650 cm^{-1} 和 3 400 cm^{-1} 处的宽峰归属为矿物表面吸附的水和羟基峰^[14-15]。与图 8 和图 9a 对比,可以看出,经 α -亚硝基- β -萘酚作用后,氧化锌矿的红外光谱图发生了明显的形貌变化。萘酚的特征吸收峰 $\delta_{\text{O-H}}$ (1 215 cm^{-1}) 消失,表明萘酚中的羟基 H 被取代,特征吸收峰 $\nu_{\text{C-O}}$ (1 072 cm^{-1}) 形成锌盐后蓝移至 1 083 cm^{-1} ,并得到增强,证明萘酚中的羟基氧原子与锌离子成键;萘酚 C-N 的吸收峰 1 159 cm^{-1} 蓝移至 1 173 cm^{-1} 处,从而可推测 C-N 振动的红移是由于 -N=O 与锌离子的键合引起的;此外,在 935 cm^{-1} 处有新的吸收峰出现,可归属为 O 和 Zn^{2+} 之间形成配位键的特征峰(图 9b)。以上分析表明, α -亚硝基- β -萘酚已通过 O 和 Zn^{2+} 之间的配位键吸附在氧化锌矿石表面。我们初步提出了 O 和 Zn^{2+} 之间形成配位键的机理。在矿物表面 α -亚硝基- β -萘酚和 Zn^{2+} 之间的配位键形成如图 10 所示。

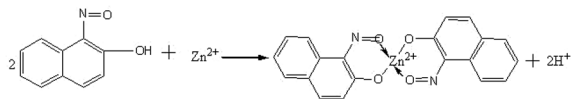


图 10 α -亚硝基- β -萘酚与 Zn^{2+} 在矿物表面的反应机理

Fig.10 The reaction between α -nitroso- β -naphthol and Zn^{2+} on the mineral surface

4 结 论

1) 采用 α -亚硝基- β -萘酚做活化剂活化十八胺浮选氧化锌矿石。得到的最佳浮选条件如下:pH = 9.5, 十八胺、 α -亚硝基- β -萘酚和木质素磺酸钙的用量分别是 1 200 g/t, 2×10^{-5} M 和 1 200 g/t。在此条件下,锌的品位达 38.26%,回收率 87.90%。

2) 红外光谱分析表明, α -亚硝基- β -萘酚和 Zn^{2+} 在矿物表面通过 α -亚硝基- β -萘酚的氧原子与 Zn^{2+} 之间形成配位键,使矿物表面具有一定的疏水性,从而促进捕收剂十八胺在矿物表面的吸附。

参 考 文 献

[1] IRANNAJAD M, EJTEMAEI M, GHARABAGHI M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(9/10): 766-771.
[2] 杨俊龙, 刘全军, 郭艳华, 等. 高氧化率难选氧化锌矿的浮选试验研究[J]. 矿物学报, 2014, 34(1): 67-71.
YANG Junlong, LIU Qunjun, GUO Yanhua, et al. Flotation

test research of high oxidation rate for low grade zinc oxide ore[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2014, 34(1): 67-71 (In Chinese).
[3] PEREIRA C A, PERES AE C. Reagents in calamine zinc ores flotation[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 275-277.
[4] HAMID H S, FORSSBERG E. Physicochemical studies of smithsonite flotation using mixed anionic/cationic collector [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(6): 621-624.
[5] MARABINI AM, CIRIACHI M, PLESCIA P, et al. Chelating reagents for flotation[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 1014-1025.
[6] ÖNAL G, BULUT G, GÜL A, et al. Arslan flotation of Aladağ oxide lead-zinc ores[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 279-282.
[7] FA K, MILLER J D, LI G. Sulfidization flotation for recovery of lead and zinc from oxide sulfide ores[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15: 1138-1147.
[8] SNELL F D, SNELL C T. Colourimetric methods of analysis [M]. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1959: 290.
[9] GORLOVSKY S I. Collecting and modifying agents in flotation: Research findings and development trends[C]// Mekhano Institute Science and Technology Session VI Proceedings, 1959, Leningrad (In Russian).
[10] WANG W, YU Y, CHEN Q. Behaviour of α -nitroso- β -naphthol in hematite flotation[J]. Acta Metallurgica Sinica: English Edition, 1993, 9(11): 313-318.
[11] SEN R, TAKAHASHI K, FORTIN R, et al. Bulk and surface characterization of laterite by various physico-chemical methods [J]. International Journal of Mineral Processing, 1985, 19(1): 43-67.
[12] 阳卫军, 朱利军, 屈晓娟. 萃取法去除贫软锰矿浸出液中钙、镁离子的研究[J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 2014, 42(12): 83-88.
YANG Weijun, ZHU Lijun, QU Xiaojuan. Study on removal of calcium and magnesium ions from leaching solution of poor pyrolusite by extraction [J]. Journal of Hunan University: Natural Sciences, 2014, 42(12): 83-88 (In Chinese).
[13] PERES A E C, BORGES A A M, GALERY R. The effect of the dispersion degree on the floatability of an oxidised zinc ore [J]. Minerals Engineering, 1994, 7(11): 1435-1439.
[14] DING Z, LU G Q, GREENFIELD P F. Role of the crystallite phase of TiO_2 in heterogeneous photocatalysis for phenol oxidation in water[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(19): 4815-4820.
[15] YU Jimmy C, ZHANG Lizhi, ZHENG Zhi, et al. Synthesis and characterization of phosphated mesoporous titanium dioxide with high photocatalytic activity[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(11): 2280-2286.