

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2025.01.006

引用格式: 代旺, 邓荣东, 肖世洁, 赵睿祺, 李鑫. 受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿可浮性规律[J]. 矿冶, 2025, 34(1): 43-51.

DAI Wang, DENG Rongdong, XIAO Shijie, ZHAO Ruiqi, LI Xin. Study on the floatability law of copper-zinc sulfide ore inhibited by sodium thioglycolate[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(1): 43-51.

受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿可浮性规律

代 旺¹ 邓荣东^{1,2} 肖世洁¹ 赵睿祺¹ 李 鑫³

- (1. 福州大学 紫金地质与矿业学院, 福州 350000;
2. 福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室, 福州 350108;
3. 中国冶金地质总局第二地质勘查院, 福州 350108)

摘 要: 通过纯矿物试验, 系统考察了巯基乙酸钠对黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿可浮性的影响, 并研究了丁基黄药、硫酸铜和双氧水对受巯基乙酸钠抑制的三种矿物浮选行为的影响。采用接触角、动电位和红外光谱分析等手段对样品进行分析, 深入探讨丁基黄药、硫酸铜和双氧水对受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿的活化机理。结果表明: 对受抑制黄铜矿而言, 仅使用丁基黄药就能较好地恢复其可浮性, 回收率可达到 91.01%, 而硫酸铜活化和双氧水氧化对进一步提高可浮性作用较小; 受抑制的黄铁矿较黄铜矿更难恢复可浮性, 需要经双氧水氧化, 然后添加丁基黄药才能使其可浮性有效提高, 回收率可达 90.22%; 受抑制闪锌矿的可浮性最难恢复, 而且无论双氧水氧化还是硫酸铜活化均难以恢复其可浮性, 其回收率仅不到 10%。机理研究表明, 丁基黄药通过竞争吸附可恢复黄铜矿表面的疏水性; 硫酸铜通过为黄铜矿和黄铁矿表面提供活性位点, 促进黄药的吸附; 双氧水通过强氧化作用降解巯基乙酸钠, 从而利于丁基黄药在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附。本研究为受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿的高效分选提供了理论与技术依据。

关键词: 巯基乙酸钠; 硫化矿; 黄铜矿; 闪锌矿; 黄铁矿; 可浮性; 浮选; 活化

中图分类号: TD952 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2025)01-0043-09

Study on the floatability law of copper-zinc sulfide ore inhibited by sodium thioglycolate

DAI Wang¹ DENG Rongdong^{1,2} XIAO Shijie¹ ZHAO Ruiqi¹ LI Xin³

- (1. Zijin College of Geology and Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350000, China;
2. Fujian Key Laboratory of Green Extraction and High Value Utilization of New Energy Metals, Fuzhou 350108, China;
3. The Second Geological Exploration Institute, China Metallurgical Geology Bureau, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Through pure mineral experiments, the effects of sodium thioglycolate on the floatability of chalcopyrite, sphalerite, and pyrite were systematically investigated. Additionally, the influences of butyl xanthate, copper sulfate, and hydrogen peroxide on the flotation behavior of these three minerals inhibited by sodium thioglycolate were studied. Analytical techniques such as contact angle measurement, zeta potential analysis, and infrared spectroscopy were employed to analyze the samples, providing an in-depth exploration of the activation mechanisms of butyl xanthate, copper sulfate, and hydrogen peroxide on copper-zinc-iron sulfide minerals inhibited by sodium thioglycolate. The results indicate that for inhibited chalcopyrite, the use of butyl xanthate alone can effectively restore its floatability, achieving a recovery rate of 91.01%, while copper sulfate activation and hydrogen peroxide oxidation have limited effects on further improving floatability. Inhibited pyrite is more difficult to restore in terms of floatability compared to chalcopyrite, requiring hydrogen peroxide oxidation followed by the addition of butyl

收稿日期: 2024-02-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804080)

第一作者: 代旺, 硕士研究生, 研究方向为资源与环境。E-mail: 19559113561@163.com

通信作者: 邓荣东, 博士, 副教授; E-mail: 313957363@qq.com

xanthate to significantly enhance its floatability, with a recovery rate of 90.22%. Inhibited sphalerite is the most challenging to restore in terms of floatability, as neither hydrogen peroxide oxidation nor copper sulfate activation can effectively recover its floatability, with a recovery rate of less than 10%. Mechanistic studies reveal that butyl xanthate restores the hydrophobicity of the chalcopyrite surface through competitive adsorption; copper sulfate promotes xanthate adsorption by providing active sites on the surfaces of chalcopyrite and pyrite; and hydrogen peroxide degrades sodium thioglycolate through strong oxidation, facilitating the adsorption of butyl xanthate on the surfaces of chalcopyrite and pyrite. This study provides theoretical and technical foundations for the efficient separation of copper-zinc-iron sulfide minerals inhibited by sodium thioglycolate.

Key words: sodium thioglycolate; sulfide ore; Chalcopyrite; sphalerite; pyrite; floatability; flotation; activation

铜铅分离最常用的工艺是抑铜浮铅,常见的无机抑制剂有氰化钠、硫化钠、硫氢化钠以及诺克斯等,与无机抑制剂相比,有机抑制剂因其毒性低、可生化性好、对环境友好等特点而备受关注^[1-5]。巯基乙酸钠是抑铜浮铅较为常用的有机抑制剂之一,它可以化学吸附在黄铜矿表面,对黄铜矿有很强的抑制作用^[6-8],同时,它也能有效抑制铅、锌、铁等硫化矿^[9-12]。但铅精选尾矿中常含有铜、锌、硫等硫化矿物,这些矿物在铜铅分离过程中受到深度抑制,导致其高效回收面临较大挑战^[13]。因此,研究这些受抑制矿物的可浮性规律,以实现其分离回收具有重要意义。

杨高天等^[14]针对山东某黄金企业的氰化渣,在选铅过程中引入巯基乙酸钠和Y1抑制剂抑制铜矿物,并在选铜过程中采用硫酸铜活化受抑制的铜矿物,成功实现了金渣中铜、铅的浮选分离与回收。李仕雄等^[15]针对国内某金矿氰化尾渣粒度细、有用矿物品位低的特点,开发了氰化渣预处理、铅锌硫等可浮、铅锌分离、铅硫分离及铜浮选的新工艺,通过常规药剂实现了尾渣中铜、铅、锌和硫的高效分离。YANG等^[16]针对氰化渣中锌的回收,分别采用次氯酸钠、双氧水、焦亚硫酸钠和硫酸铜作为活化剂,成功活化受抑制的锌矿物,相应锌回收率分别达到93%、90%、85%和95%,显著提升了尾渣中锌资源的回收效率。目前,国内外在受氰化物抑制的硫化矿回收方面已取得显著成果,但对受巯基乙酸钠抑制的硫化矿活化规律的研究仍较为有限。

本研究通过纯矿物试验,系统考察了巯基乙酸钠对黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿可浮性的影响,并研究了丁基黄药、硫酸铜和双氧水对受巯基乙酸钠抑制的三种矿物的浮选行为的影响,并结合接触角、动电位和红外光谱分析,深入探讨了丁基黄药、硫酸铜和双氧水对受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫硫化矿的活化机理,为受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫硫化矿的高效分选提供了理论与技术依据。

1 试验材料与方法

1.1 原料制备

试验用黄铜矿取自云南东川某矿山,闪锌矿取自尤溪铅锌矿山,黄铁矿取自紫金山金铜矿山。经过手选挑纯后,采用三头玛瑙研磨机将其磨细,再使用标准筛获得 $-0.100\text{ mm}+0.045\text{ mm}$ 和 -0.045 mm 两个粒级。将 $-0.100\text{ mm}+0.045\text{ mm}$ 用于浮选试验, -0.045 mm 的矿样用于动电位、傅里叶变换红外光谱仪分析。为防止硫化矿物氧化,所有样品均使用样品袋密封保存于干燥阴凉环境。

黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿纯矿物XRD谱图分别如图1所示。由图1可知,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的原料结晶良好、无杂峰。黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿纯矿物化学元素分析结果见表1,由表1可知,所用矿样纯度均大于95%,满足试验要求。

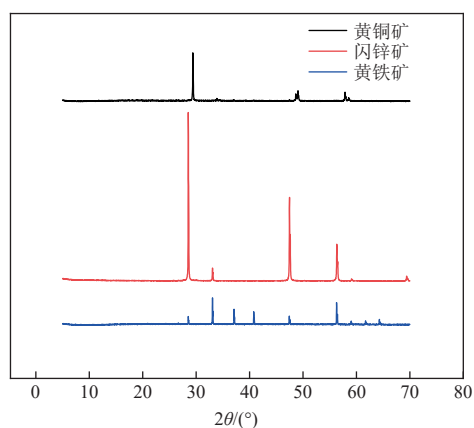


图1 黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of chalcopyrite, sphalerite and pyrite

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

每次称取2 g纯矿物,先采用超声波清洗器清洗样品5 min,然后在XFG型挂槽式浮选机进行单矿物浮选试验,转速设置为 $1\,992\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,试验过程调浆

表 1 黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿纯矿物化学元素分析结果

Table 1 Analysis results of pure mineral chemical

elements of chalcopyrite, sphalerite and pyrite /%

矿物名称	元素质量分数				纯度
	Cu	Zn	Fe	S	
黄铜矿	34.24	—	30.21	34.51	98.96
闪锌矿	—	64.03	—	31.46	95.49
黄铁矿	—	—	44.28	51.09	95.37

2 min、加入 pH 值调节剂时搅拌 1 min、加入巯基乙酸钠时搅拌 5 min、加入活化剂时搅拌 5 min、加入捕收剂时搅拌 3 min、加入起泡剂时搅拌 1 min，最后再浮选 3 min 分别得到精矿和尾矿。

1.2.2 接触角测定

采用德国 KRÜSS 公司的 DSA25 型接触角测量仪对不同药剂制度下的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿进行接触角测量。通过切割获取尺寸为 5 mm×5 mm×5 mm 的三种矿物样品，用 1 200 目砂纸打磨平整，然后将矿样加入 100 mL 烧杯，根据浮选工艺流程进行加药，获得待测样品，最后采用座滴法进行接触角测试，每个样品测 3 次，结果取平均值。

1.2.3 动电位测定

每次称取 50 mg 矿样放入 100 mL 烧杯，并加入 50 mL 去离子水，然后根据浮选流程在磁力搅拌器上进行加药操作，沉静置 5 min 后，用注射器抽取适量悬浮液注入英国马尔文公司的 Nano ZS90 电位仪电泳样品池中进行测试，每次测试重复 3 次，计算平均值和标准偏差。

1.2.4 傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试

将 2 g 粒径为 -45 μm 的三种矿物置于 100 mL 烧杯，加入 50 mL 去离子水，用磁力搅拌器充分搅拌后，按照浮选流程顺序依次加入相应药剂，搅拌结束后将溶液自然过滤。所用设备型号为德国 Bruker 公司的红外光谱仪 TENSOR II。将处理后的样品进行真空干燥，采用溴化钾压片法进行扫描测试。

2 结果与讨论

2.1 巯基乙酸钠用量对铜锌硫化矿可浮性的影响

本试验考察不同巯基乙酸钠用量对黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿三种单矿物浮选回收率的影响，试验采用煤油和丁基铵黑药作为捕收剂，起泡剂选用甲基异丁基甲醇(MIBC)。初步拟定煤油用量为 200 g·t⁻¹，丁基铵黑药用量为 1.0×10⁻⁵ mol·L⁻¹，MIBC 用量为 10 mol·L⁻¹。试验结果如图 2 所示。

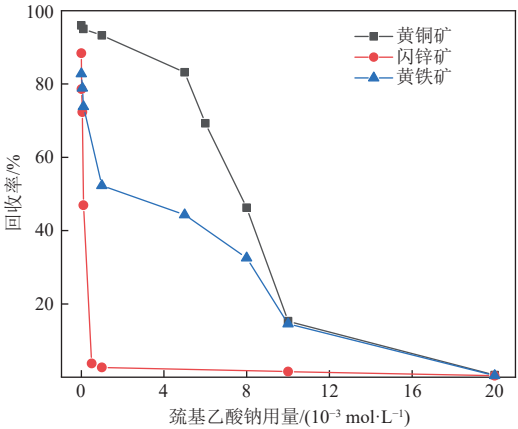


图 2 巯基乙酸钠对铜锌硫化矿可浮性的影响

Fig. 2 Effects of sodium mercaptoacetate on floatability of copper-zinc sulfide ore

由图 2 可知，随着巯基乙酸钠用量的增加，黄铜矿和黄铁矿的回收率逐渐降低，下降趋势较闪锌矿缓慢，当巯基乙酸钠用量达到 5.0×10⁻⁴ mol·L⁻¹ 时，闪锌矿的回收率就已经降到 3.75%，说明巯基乙酸钠对闪锌矿的抑制效果最好。当巯基乙酸钠用量达到 2.0×10⁻² mol·L⁻¹，黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的回收率都下降到 1% 以下，因此，后续试验均选取 2.0×10⁻² mol·L⁻¹ 的巯基乙酸钠来抑制铜锌硫化矿，并以此用量下的巯基乙酸钠抑制后的铜锌硫化矿作为试验样品。

2.2 丁基黄药用量对受巯基乙酸钠抑制铜锌硫化矿可浮性的影响

丁基黄药是硫化矿常用的捕收剂，试验确定矿浆 pH 值为 9，采用氢氧化钠和盐酸调节矿浆 pH 值，考察丁基黄药用量对受巯基乙酸钠抑制的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿三种单矿物浮选回收率的影响，试验结果如图 3 所示。

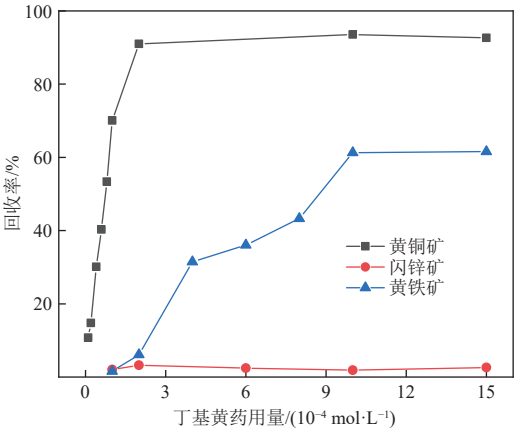


图 3 丁基黄药对受抑制的铜锌硫化矿可浮性的影响

Fig. 3 Effects of butyl xanthate on the floatability of inhibited copper-zinc sulfide ore

由图3可知,随着丁基黄药用量的增加,黄铜矿的回收率急剧增大,当丁基黄药用量达到 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其回收率达到了70.07%;黄铁矿的回收率先增大后逐渐趋于平缓,当丁基黄药用量为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,回收率达到了61.29%;闪锌矿的回收率变化不明显,在5%以下波动。黄铜矿在丁基黄药的作用下最易恢复可浮性,黄铁矿次之,闪锌矿几乎无变化。在丁基黄药浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的回收率分别为91.00%、3.15%和6.14%,此时可以实现铜锌、铜硫的分离,锌硫分离较困难。

2.3 硫酸铜用量对受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿的影响

硫酸铜是较常用的硫化矿活化剂,可以对受抑制的硫化矿进行活化,使其回收率明显提高。试验确定矿浆pH值为9,采用氢氧化钠和盐酸调节矿浆pH值,协同丁基黄药进行处理,丁基黄药用量为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,考察硫酸铜用量对受巯基乙酸钠抑制的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿三种单矿物浮选回收率的影响,试验结果如图4所示。

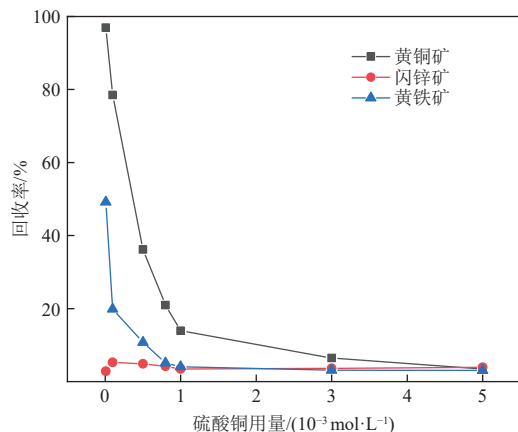


图4 硫酸铜用量对受抑制的铜锌硫化矿可浮性的影响

Fig. 4 Effect of copper sulfate dosage on the floatability of inhibited copper-zinc sulfide ore

从图4可以看出,当添加 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 用量的硫酸铜后,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿三种矿物的回收率分别为96.62%、2.83%和49.19%,明显比只用丁基黄药时的高(图4),但是随着硫酸铜用量的继续增大,黄铜矿回收率从96.62%降至3.47%,黄铁矿回收率从49.19%降至3.04%,闪锌矿回收率变化不明显,说明较低用量的硫酸铜对受抑制的黄铜矿和黄铁矿有活化作用,可以提高两者的回收率,但过高用量的硫酸铜反而会对其产生抑制效果,

硫酸铜对闪锌矿活化效果不明显。在硫酸铜浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的回收率分别为78.50%、5.29%和19.89%,此时能够实现铜锌的分离,并能在一定程度上实现铜硫分离。

2.4 双氧水用量对受巯基乙酸钠抑制的铜锌硫化矿的影响

双氧水是常用氧化剂,可以与矿物表面的抑制剂发生作用,从而使矿物恢复可浮性。试验确定矿浆pH值为9,采用氢氧化钠和盐酸调节矿浆pH值,协同丁基黄药进行处理,丁基黄药用量为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,考察双氧水用量对受巯基乙酸钠抑制的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿三种单矿物浮选回收率的影响,试验结果如图5所示。

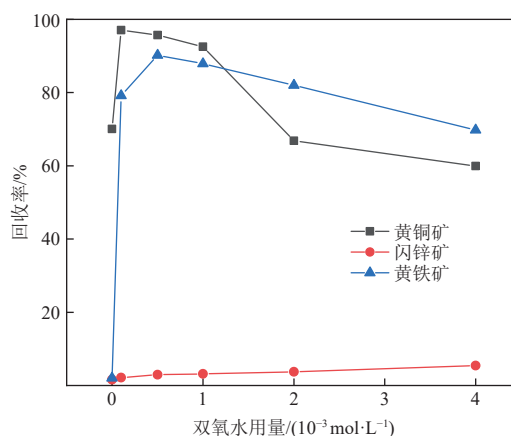


图5 双氧水用量对受抑制的铜锌硫化矿可浮性的影响

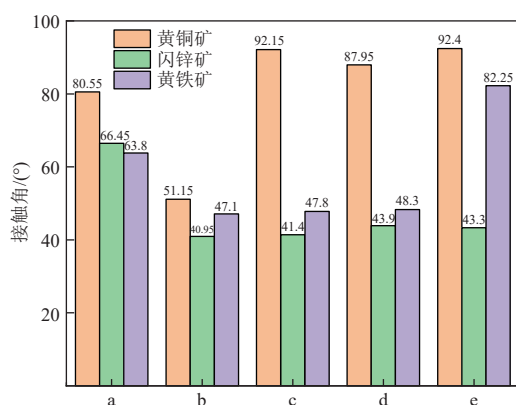
Fig. 5 Effect of hydrogen peroxide dosage on the floatability of inhibited copper-zinc sulfide ore

由图5可知,与未添加双氧水相比,添加 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水后,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的回收率分别由70.07%、2.02%、1.56%提升到97.08%、2.13%和79.16%,但随着双氧水用量的继续加大,黄铜矿的回收率整体呈下降趋势,从97.08%降至59.93%,说明低用量的双氧水有利于提高黄铜矿的可浮性,但过高用量则不利于高黄铜矿的浮选;黄铁矿的回收率随着双氧水用量的增加先升高后降低,从79.16%升到90.22%后又降至69.79%,过多的双氧水不利于黄铁矿的浮选;而闪锌矿的回收率随着双氧水用量的增加变化不甚明显,说明双氧水难以恢复受巯基乙酸钠抑制闪锌矿的可浮性。在双氧水浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的回收率分别为97.08%、2.13%和79.16%,此时有利于铜锌、锌硫的分离,铜硫分离较困难。

3 机理分析

3.1 三种纯矿物的表面润湿性

为了了解三种矿物在不同药剂制度下的表面润湿性差异,更加直观地看到三种矿物可浮性的变化,进行了接触角测量,三种纯矿物的接触角变化如图6所示。



注: 横坐标轴上的a、b、c、d、e对应原矿(或药剂种类及用量)分别为原矿(a)、原矿+ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠(b)、原矿+ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药(c)、原矿+ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜+ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药(d)、原矿+ $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水+ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药(e)

图6 不同药剂制度下不同样品接触角的变化

Fig. 6 Changes of contact angles of different samples under different pharmaceutical systems

由图6可知,未处理黄铜矿的接触角为 80.55° ,表现出较好的天然可浮性,而闪锌矿和黄铁矿原矿的接触角分别为 66.45° 和 63.80° ,相较于黄铜矿来说,疏水性较差。经过 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠处理后,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的接触角分别减小至 51.15° 、 40.95° 和 47.10° ,表明巯基乙酸钠在三种矿物表面发生了吸附并减弱了其表面疏水性,使得三种矿物受到抑制。

在受巯基乙酸钠抑制后,三种矿物分别①加入 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药、② $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药、以及③ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药后,黄铜矿的接触角从 51.15° 分别增大到 92.15° 、 87.95° 、 92.40° ,接触角明显增大,表明丁基黄药在被巯基乙酸钠抑制的黄铜矿表面发生了吸附,硫酸铜和双氧水对进一步提高黄铜矿疏水性效果不明显;闪锌矿的接触角变化不大,说明丁基黄药、硫酸铜和丁基黄药、双氧水和丁基黄药这三种药剂组合(或药剂)均不能提高闪锌

矿的疏水性;黄铁矿的接触角从 47.10° 分别增大到 47.80° 、 48.30° 、 82.25° ,前两者接触角变化不大,后者接触角明显增大,表明丁基黄药、硫酸铜和丁基黄药难以恢复黄铁矿表面疏水性,可能是巯基乙酸钠阻碍了丁基黄药在黄铁矿表面的吸附,而双氧水可以氧化分解巯基乙酸钠,进而促使丁基黄药在黄铁矿表面的吸附。这些结果与单矿物浮选结果相一致。

3.2 表面动电位

黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿在不同药剂制度下的表面电位与pH值关系如图7~9所示。从图7~9可以看出,黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿的零电点均小于7,三种矿物的表面电位都随着pH值的增加而逐渐降低。当加入 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠后,三种矿物的表面电位都呈现整体下降的趋势,Zeta电位变得更负,说明巯基乙酸阴离子在三种矿物表面都发生了较为明显的化学吸附,使得三种矿物可浮性大幅度降低。当加入 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水和 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药后,黄铜矿表面电位在pH值为7~12时,整体发生较为明显的负移,说明丁基黄药在矿物表面发生了吸附;闪锌矿在加入这些药剂后与加入巯基乙酸钠相比,Zeta电位变化不大,说明黄原酸根离子难以在受抑制的闪锌矿表面吸附;黄铁矿在加入前两种药剂后与加入巯基乙酸钠相比,Zeta电位变化甚小,但黄铁矿在加入双氧水+丁基黄药后的Zeta电位整体发生显著正移,说明双氧水可以氧化分解巯基乙酸钠,进而促使丁基黄药在黄铁矿表面的吸附,使黄铁矿可浮性有效提升。

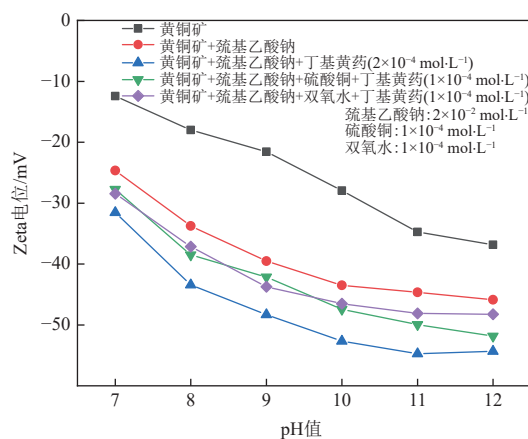


图7 不同药剂制度下黄铜矿电位与pH值的关系

Fig. 7 Relationship between chalcopyrite potential and pH value under different reagent systems

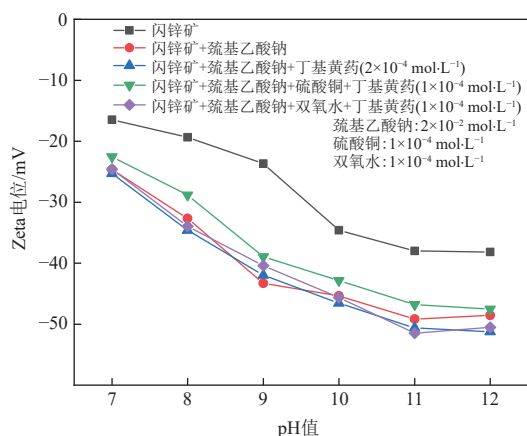


图8 不同药剂制度下闪锌矿电位与pH值的关系

Fig. 8 Relationship between sphalerite potential and pH value under different reagent systems

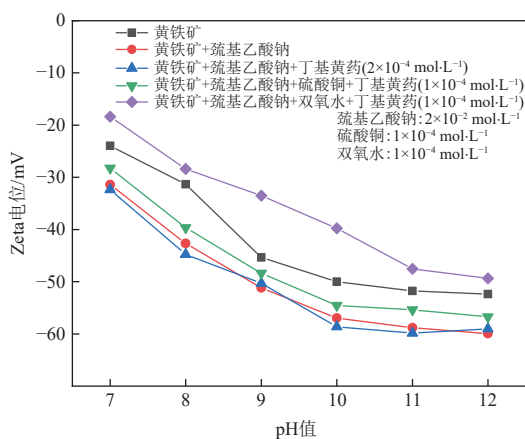


图9 不同药剂制度下黄铁矿电位与pH值的关系

Fig. 9 Relationship between sphalerite potential and pH value under different reagent systems

3.3 红外光谱分析

对巯基乙酸钠及巯基乙酸钠作用前后的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿进行了红外光谱(FTIR)测试,结果如图10~12所示。同时,对丁基黄药、硫酸铜和双氧水作用前后受巯基乙酸钠抑制的黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿也进行了红外光谱测试,结果如图13~15所示。

分析图10~12及相关文献^[15, 16]可知,巯基乙酸钠在 2936 cm^{-1} 的吸收峰是一 CH_2 —中C—H的反对称伸缩振动,在 2555 cm^{-1} 的吸收峰为S—H的伸缩振动,在 1578 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 的吸收峰分别是一 COOH 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,在 1236 cm^{-1} 的吸收峰是C—O的伸缩振动,在 973 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 的吸收峰为O—H的面外变形振动,在

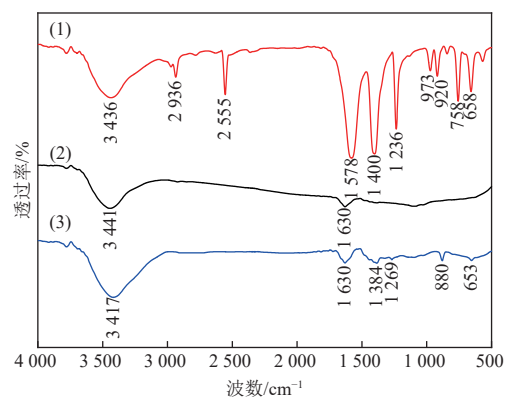
(1)—巯基乙酸钠; (2)—黄铜矿; (3)—黄铜矿+ $2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠

图10 巯基乙酸钠与巯基乙酸钠作用前后黄铜矿的红外光谱图

Fig. 10 Infrared spectra of chalcopyrite before and after the action of sodium mercaptoacetate and sodium mercaptoacetate

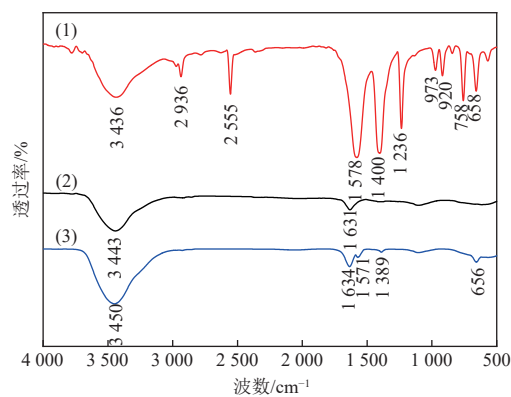
(1)—巯基乙酸钠; (2)—闪锌矿; (3)—闪锌矿+ $2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠

图11 巯基乙酸钠与巯基乙酸钠作用前后闪锌矿的红外光谱图

Fig. 11 Infrared spectra of sphalerite before and after the interaction between sodium thioglycolate and sodium thioglycolate

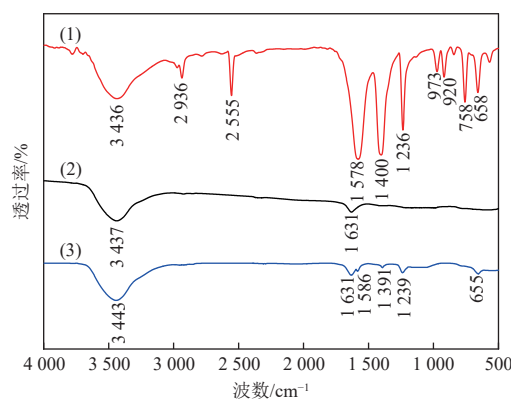
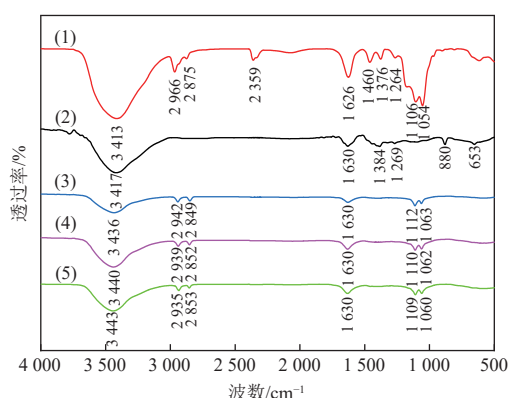
(1)—巯基乙酸钠; (2)—黄铁矿; (3)—黄铁矿+ $2\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠

图12 巯基乙酸钠与巯基乙酸钠作用前后黄铁矿的红外光谱图

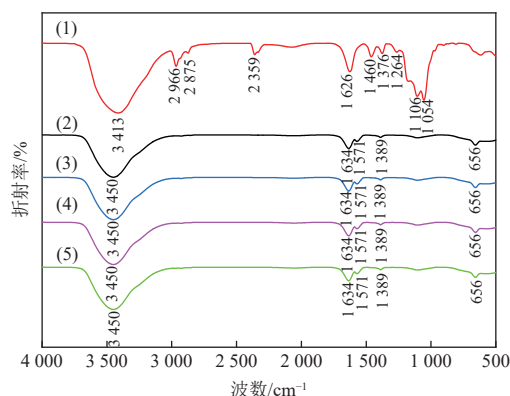
Fig. 12 Infrared spectra of pyrite before and after the action of sodium mercaptoacetate and sodium mercaptoacetate



(1)—丁基黄药；(2)—黄铜矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠；
(3)—黄铜矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；
(4)—黄铜矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；(5)—黄铜矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药

图 13 丁基黄药及不同药剂作用前后受巯基乙酸钠抑制的黄铜矿的红外光谱图

Fig. 13 Infrared spectra of chalcopyrite inhibited by sodium thioglycolate before and after the action of butyl xanthate and different reagents

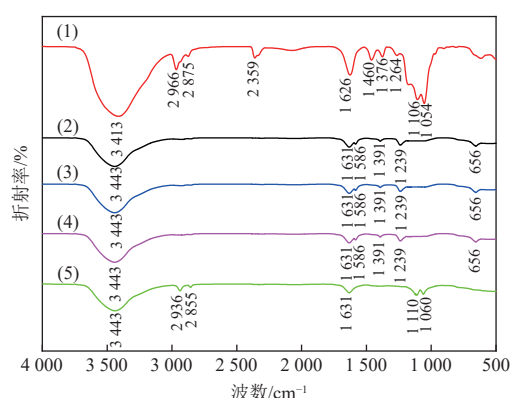


(1)—丁基黄药；(2)—闪锌矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠；
(3)—闪锌矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；
(4)—闪锌矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；(5)—闪锌矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药

图 14 丁基黄药及不同药剂作用前后受巯基乙酸钠抑制的闪锌矿的红外光谱图

Fig. 14 Infrared spectra of sphalerite inhibited by sodium thioglycolate before and after the action of butyl xanthate and different agents

758 cm^{-1} 和 658 cm^{-1} 的吸收峰为C—S的伸缩振动， 3436 cm^{-1} 处的吸收峰为水分子中—OH的伸缩振动。经巯基乙酸钠处理后，三种矿物的吸收峰均发生了偏移和出现了新的吸收特征峰，具体变化如下，黄铜矿： 3441 cm^{-1} — 3417 cm^{-1} ， 1384 cm^{-1} （—COOH）、 1269 cm^{-1} （C—O）、 880 cm^{-1} （O—H）和 653 cm^{-1} （C—S）；闪锌矿： 3443 cm^{-1} — 3450 cm^{-1} ，



(1)—丁基黄药；(2)—黄铁矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠；
(3)—黄铁矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；
(4)—黄铁矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药；(5)—黄铁矿+ $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 巯基乙酸钠+
 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 双氧水+ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 丁基黄药

图 15 丁基黄药及不同药剂作用前后受巯基乙酸钠抑制的黄铁矿的红外光谱图

Fig. 15 Infrared spectra of pyrite inhibited by sodium thioglycolate before and after the action of butyl xanthate and different agents

1571 cm^{-1} （—COOH）、 1389 cm^{-1} （—COOH）、和 656 cm^{-1} （C—S）；黄铁矿： 3437 cm^{-1} — 3443 cm^{-1} ， 1586 cm^{-1} （—COOH）、 1391 cm^{-1} （—COOH）、和 655 cm^{-1} （C—S）；这表明巯基乙酸钠在三种矿物表面都发生了化学吸附。由此可见，巯基乙酸钠在三种矿物表面的吸附主要是一 COO^- 的吸附，从而使三种矿物的可浮性显著降低。

分析图13~15可知，丁基黄药在 2966 、 2875 、 1626 、 1460 cm^{-1} 处的吸收峰分别是一 CH_3 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动、不对称的变角振动和不对称变形振动，在 1376 cm^{-1} 处的吸收峰为一C—C—的骨架振动，在 1264 cm^{-1} 和 1106 cm^{-1} 处的吸收峰是C—O—C的伸缩振动，在 1054 cm^{-1} 的吸收峰是C=S的伸缩振动，在 3413 cm^{-1} 和 2359 cm^{-1} 的吸收峰分别为水分子中—OH的伸缩振动和 CO_2 的反对称伸缩振动。受抑制的黄铜矿在经过丁基黄药、硫酸铜+丁基黄药、双氧水+丁基黄药处理后，自身在 3417 cm^{-1} 处的吸收峰分别迁移到了 3436 、 3440 、 3443 cm^{-1} ，同时在 1384 、 1269 、 880 、 653 cm^{-1} 处的吸收峰消失，而且分别出现了一些新的特征吸收峰： 2942 cm^{-1} （— CH_3 ）、 2849 cm^{-1} （— CH_3 ）、 1112 cm^{-1} （C—O—C）和 1063 cm^{-1} （C=S）， 2939 cm^{-1} （— CH_3 ）、 2852 cm^{-1} （— CH_3 ）、 1110 cm^{-1} （C—O—C）和 1062 cm^{-1} （C=S）， 2935 cm^{-1} （— CH_3 ）、 2853 cm^{-1} （— CH_3 ）、 1109 cm^{-1} （C—O—C）和 1060 cm^{-1}

(C=S), 这表明丁基黄药在这些条件下均可与受抑制的黄铜矿表面发生化学吸附, 使得黄铜矿可浮性有效提升。受抑制的闪锌矿和黄铁矿在与丁基黄药、硫酸铜+丁基黄药作用, 受抑制的闪锌矿经过双氧水+丁基黄药处理后, 自身的峰没有发生迁移或消失, 同时也没有新的峰产生, 说明丁基黄药在这些条件下都难以与受抑制的闪锌矿和黄铁矿表面发生化学吸附, 因此也无法提高两者的可浮性。受抑制的黄铁矿在经过双氧水+丁基黄药处理后, 自身在 1 586、1 391、1 239 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 而且出现了一些新的特征吸收峰: 236 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$)、2 855 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$)、1 110 cm^{-1} (C—O—C) 和 1 060 cm^{-1} (C=S), 这表明双氧水可以氧化分解巯基乙酸钠, 进而促使丁基黄药在黄铁矿表面的化学吸附, 使得黄铁矿可浮性显著提高。这些结果与接触角测试结果一致。

4 结论

1) 纯矿物试验结果表明, 黄铜矿、闪锌矿和黄铁矿都能被巯基乙酸钠深度抑制。

2) 受抑制后的黄铜矿仅需要加入丁基黄药, 其可浮性就能明显恢复, 双氧水氧化和硫酸铜活化对进一步提高可浮性效果不明显; 受抑制后的黄铁矿需要加入双氧水氧化后, 其可浮性才能得到足够恢复, 硫酸铜活化效果较差; 无论是双氧水氧化还是硫酸铜活化均难以恢复受抑制后的闪锌矿的可浮性。

3) 在丁基黄药浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可以实现铜锌、铜硫的分离, 锌硫分离较困难; 在硫酸铜浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下能够实现铜锌的分离, 并在能在一定程度上实现铜硫分离; 在双氧水浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下, 有利于铜锌、锌硫的分离, 铜硫分离较困难。

4) 机理研究表明, 丁基黄药通过竞争吸附可恢复黄铜矿表面的疏水性; 硫酸铜通过为黄铜矿和黄铁矿表面提供活性位点, 促进黄药的吸附; 双氧水通过强氧化作用降解巯基乙酸钠, 从而利于丁基黄药在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附。

参考文献

- [1] 刘润清, 孙伟, 胡岳华, 等. 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[J]. 中国有色金属学报, 2006(4): 746-751.
- LIU R Q, SUN W, HU Y H, et al. Depression mechanism of small molecular mercapto organic

depressants on flotation behavior of complex sulfides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006(4): 746-751.

- [2] QIN W Q, WU J J, JIAO F, et al. Mechanism study on flotation separation of molybdenite from chalcocite using thioglycolic acid as depressant[J]. International of Mining Science and Technology, 2017, 27: 1043-1049.
- [3] 符剑刚, 钟宏, 欧乐明. 巯基乙酸在铜钼分离中的应用[J]. 矿冶工程, 2002(4): 36-38.
- FU J G, ZHONG H, OU L M. Application of thioglycolic acid in molybdenite-copper sulphide separation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002(4): 36-38.
- [4] LASKOWSKI J S, LIU Q, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84: 59-68.
- [5] 杨晓峰, 刘瑶瑶. 铜钼矿浮选研究现状与进展[J]. 矿冶, 2021, 30(6): 42-47.
- YANG X F, LIU Y Y. Research status and progress of flotation of copper-molybdenum ore[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(6): 42-47.
- [6] 吴桂叶, 徐连华, 王金玲, 等. 某铜钼混合精矿分离铜抑制剂筛选[J]. 金属矿山, 2015(1): 50-53.
- WU G Y, XU L H, WANG J L, et al. Selection of a copper inhibitor for separation of copper-molybdenum mixed concentrate[J]. Metal Mine, 2015(1): 50-53.
- [7] 赵镜, 张文钰, 王广文. 巯基乙酸钠抑制黄铜矿机理的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1988(3): 42-45.
- ZHAO J, ZHANG W Z, WANG G W. Study on the mechanism of sodium mercaptoacetate inhibiting chalcocite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1988(3): 42-45.
- [8] 张乃旭, 刘文刚, 魏德洲. 铜钼混合精矿浮选分离工艺及分离抑制剂研究进展[J]. 金属矿山, 2018(4): 35-41.
- ZHANG N X, LIU W G, WEI D Z. Research progress of flotation separation and separation depressants of copper-molybdenum mixed concentrate[J]. Metal Mine, 2018(4): 35-41.
- [9] 陈国宝, 杨洪英, 凌雪. 海波法合成铜钼矿抑制剂巯基乙酸钠的研究[J]. 现代化工, 2013, 33(2): 46-48, 50.
- CHEN G B, YANG H Y, LING X. Synthesis of the copper-molybdenum ore inhibitor sodium thioglycolate by sodium thiosulphate[J]. Modern Chemical Industry, 2013, 33(2): 46-48, 50.
- [10] 马忠臣. 巯基乙酸钠在铅锌硫矿分选中的应用[J]. 有

- 色矿冶, 2021, 37(5): 19-22, 36.
- MA Z C. Application of sodium thioglycolate on the lead-zinc sulfide ore separation mercaptoacetic sodium acid instead of sodium cyanide[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2021, 37(5): 19-22, 36.
- [11] 林辉, 吴海燕, 王波. 巯基乙酸钠在锌硫分离中的应用[J]. 中国钨业, 2014, 29(04): 32-34.
- LIN H, WU H Y, WANG B, et al. Application of sodium thioglycolate in zinc sulfur separation mercaptoacetic sodium acid instead of sodium cyanide[J]. China Tungsten Industry, 2014, 29(4): 32-34.
- [12] 陈慧杰, 蒋升国, 李吉云, 等. 巯基乙酸钠在铜铅分离中的应用研究[J]. 矿业研究与开发, 2011, 31(6): 68-70.
- CHEN H J, JIANG S G, LI J Y, et al. Application research on flotation separation of copper-lead with sodium thioglycollate[J]. Mining Research and Development, 2011, 31(6): 68-70.
- [13] 李亚民, 黄凌云, 李汶交, 等. 有色金属矿山尾矿资源化利用研究进展[J]. 矿冶, 2023, 32(4): 93-103.
- LI Y M, HUANG L Y, LI W J, et al. Research progress on resource utilization of non-ferrous metal mine tailings[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(4): 93-103.
- [14] 杨高天, 刘谊兵. 氧化渣中铜铅的浮选回收试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(5): 18-21, 54.
- YANG G T, LIU Y B. Flotation experiments research on the recovery of lead and copper from cyanide tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2016(5): 18-21, 54.
- [15] 李仕雄, 李学强, 张学政. 从氰化尾渣高效回收铜、铅、锌、硫的新工艺研究[J]. 湖南有色金属, 2009, 25(1): 13-16, 71.
- LI S X, LI X Q, ZHANG X Z. Study on new techniques for effective recovery of Cu, Pb, Zn and S from cyanide residue[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(1): 13-16, 71.
- [16] YANG X L, HUANG X, QIU T S. Recovery of zinc from cyanide tailings by flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 84: 100-105.
- [17] ZHANG C, HE T, CHEN W, et al. The auxiliary effect of copper ions on the depressant effect of sodium thioglycolate in chalcopyrite flotation[J/OL]. Minerals, 2020, 10(2): 157. <https://doi.org/10.3390/min10020157>.
- [18] DONG W C, LIU R Q, WANG C T, et al. Insight into selective depression of sodium thioglycollate on arsenopyrite flotation: Adsorption mechanism and constructure[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 377: 121480.

(上接第 42 页)

- and broken roadway based on the distribution pattern of plastic zone[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2020, 37(3): 451-460.
- [13] 杨东启, 刘建庄, 王盛川, 等. 深井破碎围岩巷道协同支护技术研究与应用[J]. 煤炭工程, 2023, 55(1): 32-36.
- YANG D Q, LIU J Z, WANG S C, et al. Research and application of collaborative support technology for broken surrounding rock in deep mine roadway[J]. Coal Engineering, 2023, 55(1): 32-36.
- [14] 王能跃, 王堃, 王世博. 深部软破岩体巷道失稳机理分析与支护优化研究[J]. 有色金属(矿山部分), 2023, 75(5): 43-51.
- WANG N Y, WANG K, WANG S B. Analysis of destabilization mechanism and optimization of support for deep soft-break rock roadway[J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2023, 75(5): 43-51.
- [15] 刘海雁, 左建平, 刘德军, 等. 基于正交矩阵分析的巷道锚杆支护优化[J]. 采矿与安全工程学报, 2021, 38(1): 84-93.
- LIU H Y, ZUO J P, LIU D J, et al. Optimization of roadway bolt support based on orthogonal matrix analysis[J]. Journal of Mining & Safety Engineering, 2021, 38(1): 84-93.
- [16] 赵呈星, 李英明, 刘刚, 等. 深部软岩巷道围岩支护技术研究[J]. 煤炭科学技术, 2022, 50(4): 76-84.
- ZHAO C X, LI Y M, LIU G, et al. Study on surrounding rock support technology of deep soft rock roadway[J]. Coal Science and Technology, 2022, 50(4): 76-84.
- [17] 张亨, 李军民, 郭生茂, 等. 深部铜矿破碎岩体巷道支护参数优化研究[J]. 矿冶, 2019, 28(3): 17-21.
- ZHANG T, LI J M, GUO S M, et al. Optimization of roadway support parameters for cracked rock mass in deep copper mine[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(3): 17-21.