

氰化尾渣中黄铁矿与闪锌矿的浮选回收技术研究

刘浩,朱一民,马艺闻,韩跃新,李艳军
(东北大学资源与土木工程学院,辽宁 沈阳 110819)

摘要:在氰化钠抑制剂作用下,进行了黄铁矿、闪锌矿纯矿物在丁基黄药和乙硫氮体系下的浮选试验,为氰化尾渣中黄铁矿与闪锌矿的回收进行基础研究。并通过 Zeta 电位、红外光谱、接触角检测手段,确定硫化矿有氰浮选试验的最佳条件及相应的理论依据。试验结果表明:当 pH 值为 6.0,乙硫氮浓度为 6.0 mg/L 时,氰化黄铁矿最大回收率达 69.15%;而当 pH 值为 9.0,丁基黄药浓度为 10.0 mg/L 时,氰化闪锌矿最大回收率达 80.62%。接触角检测结果表明丁基黄药和乙硫氮的加入提高了氰化矿物表面的接触角。红外光谱检测结果表明丁基黄药和乙硫氮在氰化矿物表面发生了化学吸附。Zeta 电位检测结果表明丁基黄药和乙硫氮在氰化矿物表面发生了静电吸附。

关键词:氰化黄铜矿;氰化方铅矿;浮选;丁基黄药;乙硫氮

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.023

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0099-06

氰化提取黄金技术是现代的主要产金手段,已在许多黄金矿山应用,尤以山东、河北、河南、辽宁、吉林等地较为普遍^[1-4]。

从氰化尾渣中回收金属不同于从原矿中回收金属,回收其中的有价元素较困难。现阶段对如何经济有效的回收浸金尾渣中多种有价元素成为了黄金矿山技术研发的重要方向^[5-6]。

虽然目前在氰化尾渣的回收利用工艺研究方面取得了一些成果^[7-15],但是基础研究少且不系统。研究含氰条件下黄铁矿、闪锌矿的纯矿物浮选,将有助于提升对浸金尾渣中资源的浮选效果,进而更有效的改变对浸金尾渣中资源的利用。

1 试验材料和方法

1.1 试验样品及试剂

本试验所用黄铁矿、闪锌矿来自山东招远。此黄铁矿的化学成分中 Fe 45.9%,S 53.4%;此闪锌矿的化学成分中 Zn 65.5%,S 34.4%。纯矿物粉碎成小块后,分别称取 100 g 左右,放入密封式液压压紧化验制样粉碎机磨矿 1 min,粒度到达-0.074 mm 90%以上。浮选试验所用试剂为丁基黄药、乙硫氮、

氰化钠为工业级,氢氧化钠、盐酸、硫酸为分析纯,试验用水为一次蒸馏水。

1.2 氰化试验

在 150 mL 25.0 mg/L NaCN 溶液中加入一定量样品,磁力搅拌器转速为 2400 r/min 搅拌 5 min,所得溶液过滤后以 40℃在真空干燥箱中烘干。

1.3 单矿物浮选试验

试验中纯矿物浮选选用浮选槽容积为 30 mL,转速范围为 0~2400 r/min 的 XFGC II 型挂槽式浮选机进行试验,设置浮选机转速为 2400 r/min。加入矿样调浆 2 min 后,用 NaOH 溶液调节并用台式 pH 计测量 pH 值,搅拌 2 min。加入捕收剂,搅拌 2 min 后,浮选刮泡 3 min。泡沫产品和槽内产品分别烘干、称重,计算回收率。

1.4 红外光谱检测

红外检测的方法是将浮选所得泡沫产品先真空抽滤,然后在室温下自然风干,再用数显红外灯烘烤 10 min。测量时,取 1 mg 矿样与光谱纯的 KBr100mg 混合均匀,用玛瑙研钵研磨。然后加到压片专用的磨具上加压,制片。经 740-FTIR 傅立叶红外光谱仪检测得到红外谱图,并以此分析矿样中 C

≡N、C-S、S-S 等基团的特征峰。

1.5 接触角测定方法

将准备好的纯矿物进行研磨,研磨至 2 μm 以下,在实验室充气搅拌式浮选机中与不同药剂进行 30 min 搅拌,试验过后,待沉淀完全后用真空抽滤,固体产物在室温下自然风干后烘干。取得的样品进行压片,用实验室接触角测定仪进行接触角测量。同一次接触角样品取四个点测接触角,取平均值。

1.6 Zeta 电位测定

将样品在玛瑙研钵中磨细至 -2 μm,每次称取 30 mg 置于小烧杯中,加入适量的蒸馏水,用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值,保持溶液体积 50 mL,用磁力搅拌器搅拌两分钟,然后加入一定量的捕收剂,再用磁力搅拌 15 min 后,用 Zeta 电位分析仪进行动电位测量。每次重复三遍试验,计算出平均值。

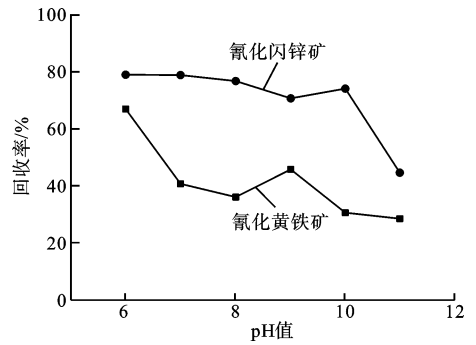
2 结果与讨论

2.1 氰化矿物浮选试验

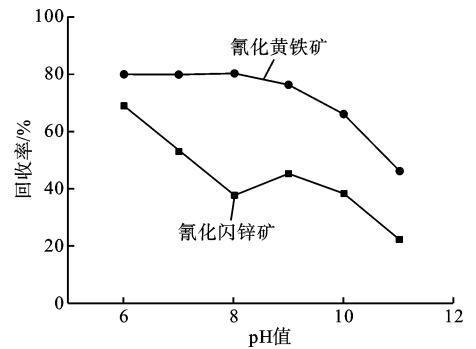
2.1.1 pH 值对浮选试验结果的影响

丁基黄药(4.0 mg/L)和乙硫氮(6.0 mg/L)体系下氰化黄铁矿,氰化闪锌矿 pH 值试验结果见图 1。由图 1(a)可以看出,氰化黄铁矿回收率随 pH 的增加逐渐降低。在 pH 值 6 ~ 8 之间,回收率从 67.12% 降低到 36.25%。pH 值到 8.0 以后,回收率稍有升高,然后逐渐降低至 28.76%。综合考虑回收率及加药量等因素,用丁基黄药捕收剂浮选黄铁矿的最佳 pH 值为 6.0。在 pH 值 6.0 ~ 9.0 时,氰化闪锌矿回收率从最大值 79.15% 逐渐降低。pH 值升至 10.0 时,回收率稍有回升。pH 值到 11.0 时,回收率达到最低值 44.75%。综合考虑回收率及加药量等因素,用丁基黄药捕收剂浮选闪锌矿的较佳 pH 值为 8.0。

由图 1(b)可以看出,黄铁矿回收率随 pH 值的增加逐渐降低。pH 值 6.0 至 8.0 之间,回收率从 69.15% 降低到 37.82%。pH 值到 8.0 以后,回收率稍有升高,然后逐渐降低至 22.44%。综合考虑回收率及加药量等因素,用乙硫氮捕收剂浮选黄铁矿的最佳 pH 值为 6.0。当 pH 值为 6.0 ~ 8.0,闪锌矿回收率基本不变。而 pH 值从 8.0 升至 11.0,回收率明显降低至 46.28%。综合考虑回收率及加药量等因素,用乙硫氮捕收剂浮选闪锌矿的较佳 pH 值为 8.0,回收率为 80.28%。



a 丁基黄药(4.0 mg/L)体系



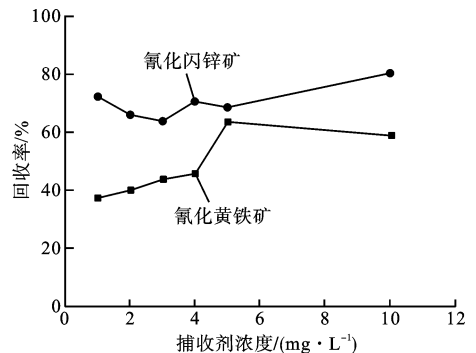
b 乙硫氮(6.0 mg/L)体系

图 1 pH 值对浮选回收率的影响

Fig. 1 Effects of pH value on flotation recovery

2.1.2 捕收剂浓度对浮选结果的影响

试验 pH 值为 9.0,丁基黄药和乙硫氮的浓度试验结果见图 2。由图 2(a)可以看出,。随丁基黄药的浓度的增加,黄铁矿的回收率逐渐增加。当浓度为 5 mg/L 时,回收率达到最高为 64.09%;继续增加捕收剂浓度,回收率不再增加反而有所降低,确定丁基黄药的较佳浓度为 5 mg/L。随丁基黄药浓度的增加,闪锌矿的回收率变化不大。当浓度为 10 mg/L 时,回收率达到最高为 80.62%,确定丁基黄药的较佳浓度为 1 mg/L,此时回收率为 72.59%。



a 丁基黄药

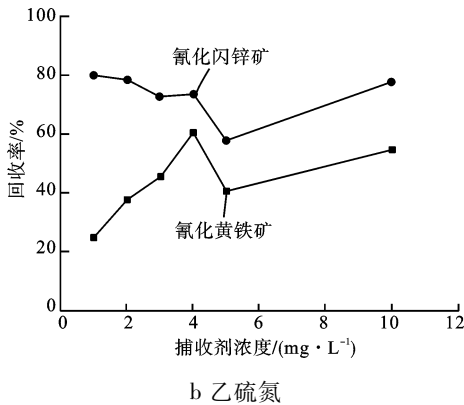


图2 捕收剂浓度对浮选回收率的影响

Fig.2 Effects of concentrations of collector on flotation recovery

由图2(b)可以看出,随乙硫氮的浓度的增加,黄铁矿的回收率逐渐增加。当浓度为4 mg/L时,回收率达到最高为60.51%;继续增加捕收剂浓度,回收率不再增加反而有所降低,确定乙硫氮的最佳浓度为4 mg/L,此时回收率为60.51%。随乙硫氮的浓度的增加到5 mg/L,闪锌矿的回收率逐渐的降低。当浓度为5 mg/L时,回收率达到57.97%;继续增加捕收剂浓度,回收率增加。当浓度为10 mg/L时,回收率达到77.61%,确定乙硫氮的最佳浓度为1 mg/L,此时回收率为79.68%。

2.2 红外光谱分析

捕收剂(丁基黄药、乙硫氮)的红外光谱见图3。由图3(a)可知,2934.87cm⁻¹是-CH₂-的不对称伸缩振动吸收峰;2871.99cm⁻¹为-CH₂-的对称伸缩振动吸收峰;1170.11cm⁻¹为C-O-C的不对称伸缩振动吸收峰;1109.77cm⁻¹为C-O-C的对称伸缩振动吸收峰;1466.72cm⁻¹是-CH₃-的不对称弯曲振动峰;2959.82cm⁻¹是-CH₃-的不对称伸缩振动峰;613.32cm⁻¹为C-S的伸缩振动吸收峰;1190.77cm⁻¹为C=S的伸缩振动吸收峰。由图3(b)可知,2924.36cm⁻¹是-CH₂-的不对称伸缩振动吸收峰;2870.22cm⁻¹为-CH₂-的对称伸缩振动吸收峰;1456.48cm⁻¹是-CH₃-的不对称弯曲振动峰;1378.47cm⁻¹是-CH₃-的对称弯曲振动峰;836.29cm⁻¹为C-N的伸缩振动吸收峰660.10cm⁻¹为C-S的伸缩振动吸收峰;1200-1050cm⁻¹为C=S的伸缩振动吸收峰。

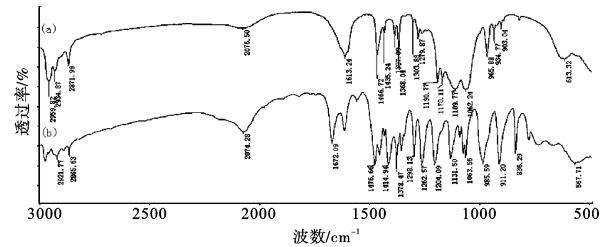
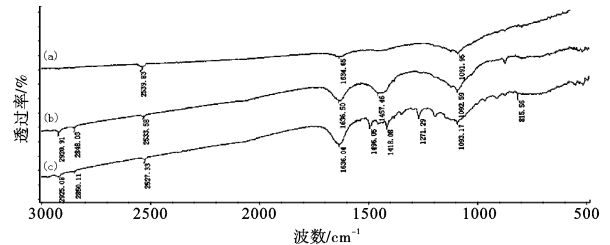


图3 丁基黄药(a)与乙硫氮(b)的红外光谱
Fig.3 FT-IR spectra of BX and DEDTC

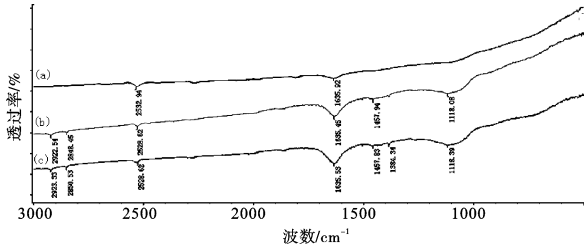
氰化黄铁矿与10.0 mg/L捕收剂(丁基黄药、乙硫氮)作用的红外光谱见图4,由图4(b)可知,2920.91cm⁻¹与2848.03 cm⁻¹分别是-CH₂-的不对称和对称伸缩振动吸收峰;1457.46 cm⁻¹为-CH₃-的不对称弯曲振动峰;1092.59 cm⁻¹为C=S的伸缩振动吸收峰。这些峰都向低频偏移说明丁基黄药在氰化黄铁矿表面发生了化学吸附。由图4(c)可知,2925.08 cm⁻¹和2850.11 cm⁻¹分别是-CH₂-的不对称和对称伸缩振动吸收峰;1418.08 cm⁻¹为-CH₃-的不对称弯曲振动峰;1093.17 cm⁻¹与815.56 cm⁻¹分别为C=S与C-N的伸缩振动吸收峰。这些峰的偏移都说明了乙硫氮在氰化黄铁矿表面发生了化学吸附。



a 氰化黄铁矿 b 与丁基黄药作用 c 与乙硫氮作用
图4 氰化黄铁矿及其与捕收剂作用后的红外光谱
Fig.4 FT-IR spectra of cyanide pyrite and treated by collector

氰化闪锌矿与10.0 mg/L捕收剂(丁基黄药、乙硫氮)作用的红外光谱见图5,由图5(b)可知,2922.54 cm⁻¹是-CH₂-的不对称伸缩振动吸收峰;2848.45 cm⁻¹为-CH₂-的对称伸缩振动吸收峰;1457.94 cm⁻¹是-CH₃-的不对称弯曲振动峰;1118.08 cm⁻¹为C=S的伸缩振动吸收峰。所有的吸收峰都向低频偏移,说明丁基黄药在闪锌矿的有氰表面发生了化学吸附。由图5(c)可知2923.33 cm⁻¹是-CH₂-的不对称伸缩振动吸收峰;2850.53 cm⁻¹为-CH₂-的对称伸缩振动吸收峰;1457.83 cm⁻¹

是 CH_3 的不对称弯曲振动峰; 1118.39 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{S}$ 的伸缩振动吸收峰。且所有的吸收峰都发生偏移,说明乙硫氮在闪锌矿的有氰表面发生了化学吸附。



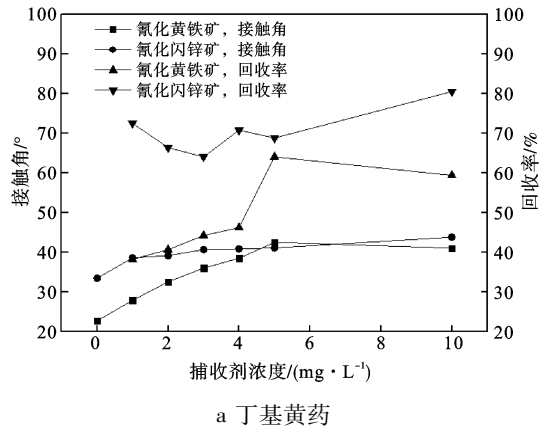
a 氰化闪锌矿 b 与丁基黄药作用 c 与乙硫氮作用

图5 氰化闪锌矿及其与捕收剂作用后的红外光谱

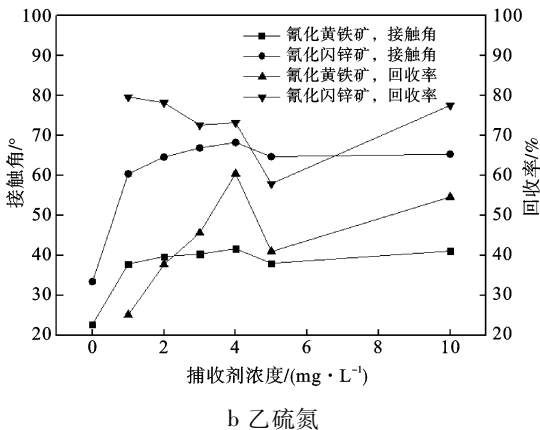
Fig.5 FT-IR spectra of cyanide sphalerite and treated by collector

2.3 接触角检测

pH 值为 9.0 时,捕收剂丁基黄药和乙硫氮浓度对接触角和浮选回收率的影响见图 6。



a 丁基黄药



b 乙硫氮

图6 捕收剂浓度对接触角和浮选回收率的影响

Fig.6 Effect of concentration of collector on contact angle and flotation recovery

由图 6(a)可以看出,随着捕收剂丁基黄药浓度

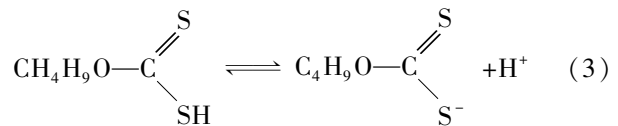
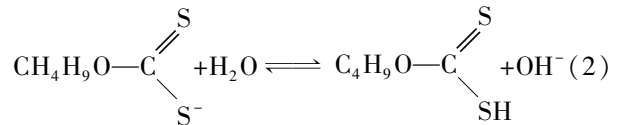
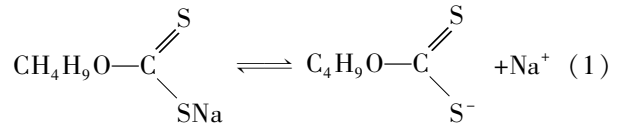
的增加,接触角逐渐增加。当浓度增加到 5.0 mg/L ,氰化黄铁矿接触角达到最大值 42.56° ,并且氰化黄铁矿接触角增加趋势与浮选回收率变化趋势一致。当丁基黄药浓度为 1.0 mg/L ,氰化闪锌矿接触角为 39.16° ,而当浓度增加到 3.0 mg/L 以后,氰化闪锌矿接触角基本没有变化。

由图 6(b)可以看出,随着乙硫氮浓度的增加,氰化黄铁矿接触角稍增加,而氰化闪锌矿接触角明显增加。当乙硫氮浓度增加到 4.0 mg/L ,氰化黄铁矿接触角达到 41.70° ,氰化闪锌矿接触角达到 68.29° 。结果表明,氰化黄铁矿接触角增加趋势与浮选回收率变化趋势一致,而对于氰化闪锌矿除表面疏水性之外,还有其他因素影响了浮选回收率。

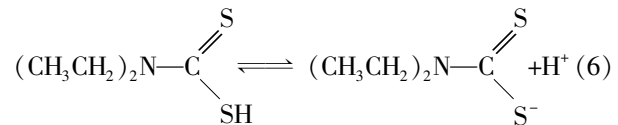
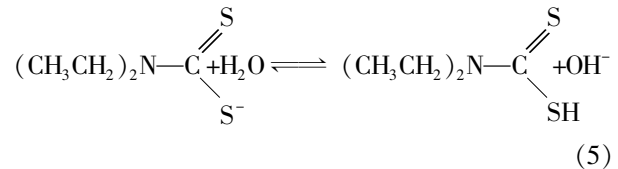
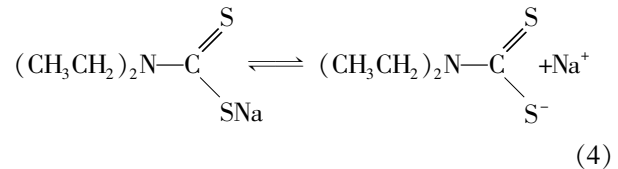
综上所述,随着捕收剂丁基黄药与乙硫氮浓度的增加,都增加了与氰化物矿物表面的接触角。CN-的存在对氰化黄铁矿和氰化闪锌矿的可浮性有一定影响。

2.4 动电位结果分析

丁基黄药在水溶液发生如下水解分离反应:



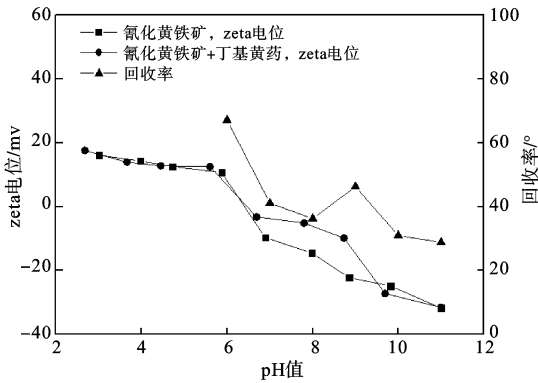
乙硫氮在水溶液发生如下水解分离反应:



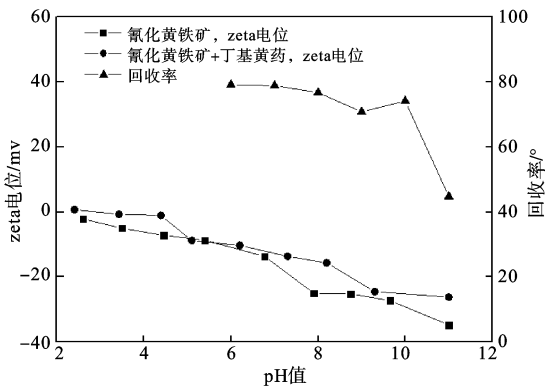
丁基黄药,乙硫氮在碱性溶液中通常带负点,其中离子浓度大于其分子浓度。而在酸性溶液中分子浓度大于其离子浓度。根据丁基黄药与乙硫氮在水溶液中的化学反应,氰化矿物表面疏水性的增加是由于对 C_4H_9OCSS- 离子与对 $(C_2H_5)_2NCSS-$ 离子的吸附。

pH 值对 4.0 mg/L 丁基黄药体系下氰化矿物动电位与浮选回收率的影响见图 7, 氰化矿物表面的动电位随着 pH 值的增加而降低。

当 pH 值低于 6.0, 氰化黄铁矿表面动电位基本不变, 且其等电点为 6.4。当 pH 值低于 6.4 时, 氰化黄铁矿表面带正电, 丁基黄药以分子形式存在。而在碱性溶液中, 氰化黄铁矿表面带负电, 丁基黄药以离子形式存在。并且 pH 值在 6.0 ~ 8.0 与 9.0 ~ 11.0 时, 浮选回收率有下降趋势。这说明静电吸附可能存在于氰化黄铁矿表面与丁基黄药之间。



a 氰化黄铁矿



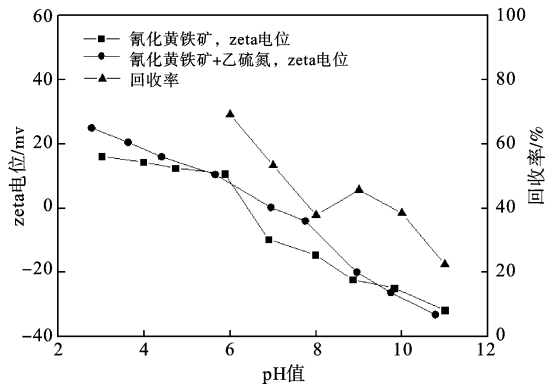
b 氰化闪锌矿

图 7 pH 值对动电位与浮选回收率的影响
Fig. 7 Effect of pH value on zeta potential and flotation recovery

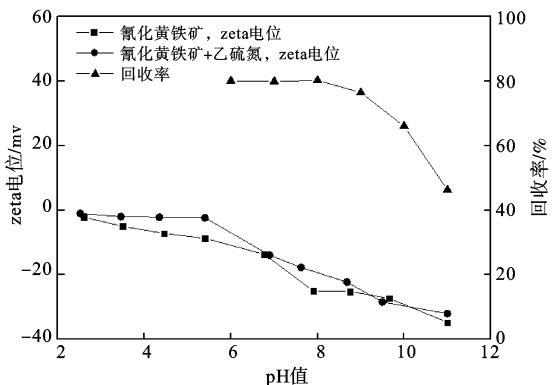
一直带负电。加入丁基黄药以后, 在 pH 值 6.0 ~ 11.0, 氰化闪锌矿表面动电位升高, 而浮选回收率在此 pH 值区间内有下降趋势。这说明静电吸附能存在于氰化闪锌矿表面与丁基黄药之间。

pH 值对 6.0 mg/L 乙硫氮体系下氰化矿物动电位与浮选回收率的影响见图 8。

加入乙硫氮后, 氰化黄铁矿表面等电点增加到 7.1。而氰化闪锌矿表面在整个测试的 pH 值范围内一直带负电, 加入乙硫氮后, 动电位稍有增加。氰化矿物表面的疏水性的增加是由于对 $(C_2H_5)_2NCSS-$ 离子的吸附, 且在碱性溶液中 $(C_2H_5)_2NCSS-$ 离子浓度大于 $(C_2H_5)_2NCSSH$ 分子浓度, 而氰化黄铁矿和氰化闪锌矿的浮选回收率存在下降趋势。这说明静电吸附可能存在于乙硫氮与氰化矿物之间。



a 氰化黄铁矿



b 氰化闪锌矿

图 8 pH 值对动电位与浮选回收率的影响
Fig. 8 Effect of pH value on zeta potential and flotation recovery

3 结 论

(1) 丁基黄药和乙硫氮都增加了氰化黄铁矿与

在整个测试的 pH 值范围内, 氰化闪锌矿表面

氰化闪锌矿表面的可浮性。乙硫氮对于氰化黄铁矿能达到更高的回收率,而丁基黄药对氰化闪锌矿捕收效果更好。pH 值为 6.0 时,乙硫氮浓度 6.0 mg/L,氰化黄铁矿浮选最高回收率为 69.15%。pH 值为 9.0 时,丁基黄药浓度 10.0 mg/L,氰化闪锌矿浮选最高回收率为 80.62%。

(2) 红外光谱检测分析结果表明,丁基黄药和乙硫氮在氰化黄铁矿与氰化闪锌矿表面均发生了化学吸附。

(3) 接触角检测分析结果表明,丁基黄药和乙硫氮分别将氰化黄铁矿表面接触角增加到 41.07° 和 41.11°,将氰化闪锌矿表面接触角增加到 43.84° 和 65.37°。

(4) zeta 电位检测分析结果表明,丁基黄药和乙硫氮在氰化黄铁矿与氰化闪锌矿表面均能发生静电吸附。

参考文献:

[1] 邝金才,姚香. 国内金精矿氰化提金技术现状[J]. 有色矿冶,2003(19):2-4.
 [2] 钟平,黄振泉. 氰化提金方法与工艺的研究和应用[J]. 江西化工,1996(4):16-20.
 [3] 代淑娟,胡志刚,孟宇群,等. 某金矿石中金的浮选及氰化浸出试验[J]. 金属矿山,2010(04):10-14.

[4] 俞海平,刘菁. 难处理金矿石浸出工艺研究现状[J]. 广州化工,2011(39):17-19.
 [5] 高俊峰,李晓波. 我国氰化尾渣的利用现状[J]. 矿业工程,2005(04):10-12.
 [6] 路明福,温建波. 氰化尾渣综合回收工艺及实践[J]. 黄金,2010(10):31-34.
 [7] 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(1):13-16.
 [8] 许阳芳,曲保忠. 新疆某氰化提金厂尾矿综合回收试验研究[J]. 新疆有色金属,2002(4):15-17.
 [9] 代淑娟,孟宇群,胡志刚,等. 某银精矿氰化尾渣中铅和锌的浮选回收试验[J]. 金属矿山,2009(10):176-179.
 [10] 路明福,温建波. 氰化尾渣综合回收工艺及实践[J]. 黄金,2010(10):19-23.
 [11] 高远,王继民,吴昊,等. 氰化尾渣综合利用研究[J]. 材料研究与应用,2010(02):24-26.
 [12] 廖德华. 从某金精矿中回收金银铜铅锌的试验研究[J]. 矿产综合利用,2010(05):10-14.
 [13] 朱磊,康广凤,李淑芬,等. 氰化尾渣多元素资源化回收技术研究[J]. 环境科技,2010(02):25-28.
 [14] 叶力佳. 氰化尾渣铅锌浮选试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2009(06):32-36.
 [15] 杨玮,覃文庆,刘瑞强,等. 氰化尾渣中铅锌分离试验研究[J]. 矿冶工程,2010(06):23-25.

Study on Flotation and Recovery Technology for Pyrite and Sphalerite in Cyanidation Tailings

Liu Hao, Zhu Yimin, Ma Yiwen, Han Yuexin, Li Yanjun

(College of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Pyrite and sphalerite by the treatment of sodium cyanide inhibitors were investigated under the system of butyl xanthate and diethyldithiocarbamate in flotation tests. The objective was to provide fundamental insights into the recovery of pyrite and sphalerite from gold cyanidation tailings. The optimum conditions and relevant theoretical basis for flotation tests were determined by Zeta potential, infrared spectra, contact angle measurements. The flotation tests showed that Butyl Xanthate (BX) and diethyldithiocarbamate (DEDTC) improved the flotability of pyrite and sphalerite after cyanide treatment. The recovery of the pyrite was 69.15% at the optimum condition of pH 6.0 and 6.0 mg/L DEDTC. At the optimum condition of pH 9.0 and 10.0 mg/L BX, the recovery of the sphalerite reached 80.62%. Contact angle measurements indicated that both BX and DEDTC improved the contact angles and hydrophobicity of the mineral surface. The results of zeta potential measurements demonstrated that electrostatic adsorption existed in the interactions between the collectors and the surfaces of the pyrite and the sphalerite. FTIR spectra showed that chemical adsorption existed in the interactions between the collectors and the surfaces of the minerals.

Keywords: Cyanide pyrite; Cyanide sphalerite; Flotation; Butyl xanthate; Diethyldithiocarbamate