

新型羟肟酸捕收剂的合成及其对孔雀石的捕收机理研究

孙鑫^{1,2}, 黄凌云^{1,2}, 胡博^{1,2}, 张梅^{1,2}, 李亚民^{1,2}

1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923+.13; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0052-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.008

摘要 研究了一种新型螯合捕收剂邻苯二羟肟酸在孔雀石[$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$]与石英(SiO_2)浮选分离中的应用。通过微浮选试验,评价了邻苯二羟肟酸对孔雀石和石英的浮选性能。结果表明,邻苯二羟肟酸对孔雀石有较强的吸附和选择性,能有效分离孔雀石和石英。以邻苯二羟肟酸为捕收剂,在 pH 为 9、药剂用量 80 mg/L 的条件下对人工混合矿物具有良好的分离效果,孔雀石回收率 70%,石英回收率 5%。通过接触角、SEM-EDS、Zeta 电位、吸附量、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和 X 射线光电子能谱(XPS)分析研究了吸附机理,结果表明邻苯二羟肟酸的与孔雀石表面的 Cu^{2+} 离子发生强烈的化学吸附,处理后孔雀石疏水性大大提高,选择性较好,可有效分离孔雀石与脉石矿物。

关键词 孔雀石; 石英; 羟肟酸; 捕收剂; 浮选机理; 铜

引言

铜因其优良的导热性、导电性、延展性和可塑性等特性,在电子、医药、轻工、机械、化工、国防、建筑、电信、能源和新兴产业^[1-5]等领域广泛应用。硫化铜矿物是提取铜的主要矿物资源,占铜矿资源的 80%^[6-9],但随着铜消费和需求的增加,可用的硫化铜资源无法满足市场的需求^[3],氧化铜矿的绿色高效开发利用成为必然^[10]。

孔雀石[$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$]是氧化铜矿中最重要的矿物,是最具有工业价值的氧化铜矿物,因此对其充分利用,可保障铜资源供应的可持续性^[11-12]。然而,孔雀石虽然储量丰富,但由于其高溶解度和在水溶液中的水化作用,在泡沫浮选过程中表现出较差的可浮性^[13-14]。氧化铜浮选方法大致可分为预硫化浮选法和直接浮选法两大类^[15]。孔雀石通常采用预硫化浮选法,即用硫化剂对矿物进行预处理,然后再用传统的硫化矿捕收剂(如黄药)进行捕收^[16-17]。但预硫化技术仍存在硫化程度控制困难、硫化药剂造成环境污染等关键缺陷^[18-19]。此外,与孔雀石有关的含钙脉石,

如方解石,往往严重影响硫化,浮选受到抑制,导致孔雀石回收率不高^[20]。因此,无硫化剂直接浮选氧化铜矿的捕收剂开发得到了广泛的研究。脂肪酸^[21]、磷酸酯^[22]和羟肟酸^[23]类捕收剂对孔雀石具有很强的捕收能力,但脂肪酸和磷酸酯类捕收剂选择性较差,对矿石中的脉石分离能力较差,尤其是方解石等含钙矿物,从而限制了它们的应用^[24]。羟肟酸捕收剂是氧化矿物的良好捕收剂,羟肟酸官能团基团中氧和氮含有孤对电子,可以与金属离子螯合。羟肟酸具有良好的选择性和捕收性能,广泛应用于锡石、黑钨矿、铝土矿等氧化矿物的浮选回收。随着氧化铜矿的开发,羟肟酸也应用于氧化铜矿的浮选。陈代雄^[25]用苯并羟肟酸作捕收剂直接浮选孔雀石,回收率可达 80%,将苯甲羟肟酸与丁基黄药作混合捕收剂,回收率高达 95%,大部分孔雀石被回收。孟庆波^[26]选用辛羟肟酸钠浮选孔雀石,丁基黄药与辛羟肟酸钠混合使用时,孔雀石的回收率可达 79% 左右,而单一使用辛羟肟酸时,回收率仅为 65% 左右。上述研究表明,传统的羟肟酸捕收剂需要与黄药协同捕收孔雀石,单独使用时捕收效果较差,因此高效的羟肟酸捕收剂的开发成为研究热点。

收稿日期: 2022-01-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964024); 云南省人培项目(KKSY201952020); 昆明理工大学长江学者引进人才平台建设项目

作者简介: 孙鑫(1997-), 男, 江苏南通人, 硕士, 主要方向为氧化铜捕收剂的研究, E-mail: 3295070032@qq.com。

通信作者: 黄凌云(1978-), 女, 湖北钟祥人, 博士, 讲师, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: hly@kust.eud.cn。

LU 等^[27]对苯甲羟肪酸捕收剂结构进行了改造,开发出 N - 羟基 - N - 苄基乙酰胺(NHNBA)、N - 羟基 - N - 苄基丁酰胺(NHNBB)、N - 羟基 - N - 苯基乙酰胺(NHNPA)和 N - 羟基 - N - 苯基丁酰胺(NHNPB)系列 N - 羟基 - N - 芳基酰胺捕收剂应用于孔雀石浮选,效果优于苯甲羟肪酸。Yu 等^[28]合成了肉桂羟肪酸,并用纯孔雀石进行了试验,回收率达到 95%。

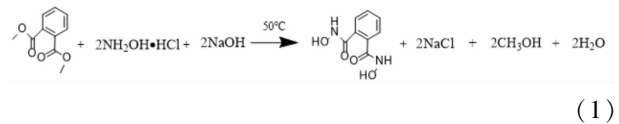
本论文对苯甲羟肪酸进行了结构修饰,设计合成了邻苯二羟肪酸。本研究将邻苯二羟肪酸用作孔雀石捕收剂,通过浮选试验探索其对孔雀石矿物和石英的分选性能。此外,通过接触角、SEM - EDS、Zeta 电位、吸附量、傅里叶红外光谱分析了邻苯二羟肪酸对孔雀石矿物的捕收机理。

1 试验材料和方法

1.1 试验样品和试剂

孔雀石矿样取自云南东川,纯矿物的制备方法如下:大块的矿样经人工破碎,显微镜下去除杂质,超声波清洗消除矿物表面泥质,自然干燥确保没有污染,破碎后用三头研磨机磨细,干筛取 - 74 + 38 μm 粒级,充分混匀放入密封袋保存,作为备用矿样。试验所用石英纯矿物为网上购买,粒度 - 74 + 38 μm,纯度 98%。样品的 X 射线衍射图谱(XRD)如图 1,X 射线荧光分析(XRF)如表 1 所示。XRF 结果表明,孔雀石样品中 Cu 的含量为 55.83%,接近理论品位(57.47%),Cu₂(OH)₂CO₃ 的含量达到 97.15%,满足纯矿物试验要求。

邻苯二羟肪酸在我们实验室制备,步骤如下:(1)将盐酸羟胺与氢氧化钠按摩尔比 1 : 4 在去离子水溶液中 30 ℃ 下搅拌 30 min,得到羟胺离子;(2)将邻苯二甲酸二甲酯和游离羟胺以摩尔比为 1 : 2.1 放入三口烧瓶中,50 ℃ 下反应 4 h;(3)将反应后得到的液体倒入烧杯中,盐酸酸化,最终 pH 4 ~ 5,静置 1 d;(4)酸化后的产品抽滤,得到邻苯二羟肪酸粗产品;用 60 ~ 70 ℃ 的少量热水溶解邻苯二羟肪酸粗产品,冷水水浴析出邻苯二羟肪酸晶体,抽滤,重复 3 次提纯得到纯度较高的邻苯二羟肪酸。邻苯二羟肪酸合成化学反应式如(1)所示:



从图 1 可以看出,3 139.18 cm⁻¹处为 O - H 的伸缩振动峰;3 099.57 cm⁻¹处为 N - H 的伸缩振动峰;

3 044.90 cm⁻¹处为芳环上 C - H 的伸缩振动峰;1 708.83 cm⁻¹处为 C = O 的伸缩振动吸收峰;1 963.65、1 930.35、1 896.55 和 1 855.49 cm⁻¹处为苯环的骨架振动峰;696.66 cm⁻¹峰为 1,2 双取代苯衍生物的 C - H 面外弯曲振动峰;1 189.49 cm⁻¹为 C - N 伸缩振动峰;976.41 cm⁻¹处为 N - O 伸缩振动峰;由此可推断合成了目标产物邻苯二羟肪酸。

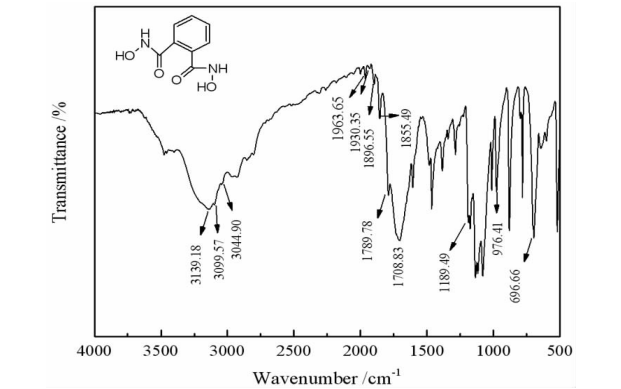


图 1 邻苯二羟肪酸的红外光谱
Fig. 1 Infrared spectrum of phthalic acid

从图 2 可以看出,¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), 7.89 - 7.73(4H), 7.48 - 6.87(2H), 1.25(2H)。核磁图谱中 H 的位置和 H 的积分数值和邻苯二羟肪酸上的质子数和位置完全吻合,证明合成的产物为目标产物。

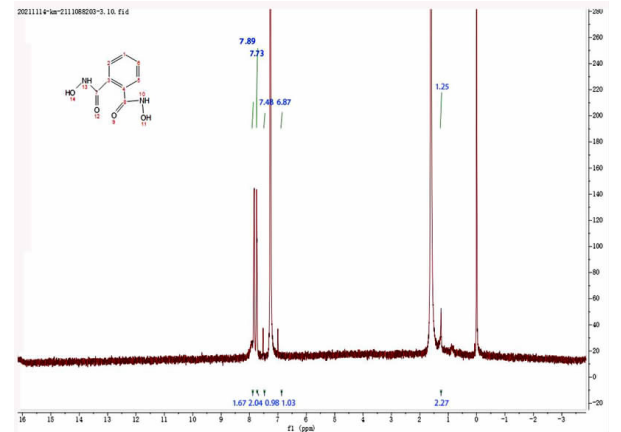


图 2 邻苯二羟肪酸的核磁氢谱
Fig. 2 NMR hydrogen spectrum of phthalic acid

孔雀石纯矿物 X 射线荧光光谱分析										/%
Table 1 X - ray fluorescence spectrum analysis of pure malachite										
元素	Cu	Al	Zn	P	S	Si	Fe	Mn	Cl	其他
含量	55.83	0.07	0.05	0.04	0.003	0.06	0.01	0.02	0.01	43.91

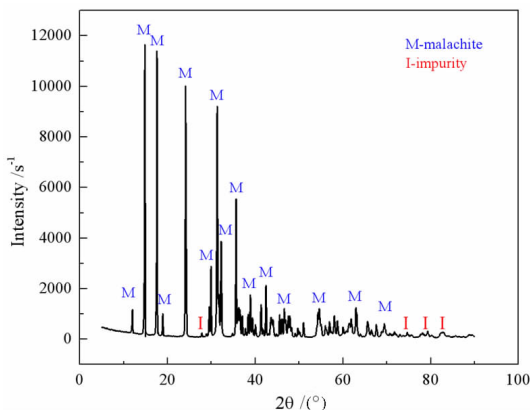


图3 孔雀石纯矿物的X射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction diagram of pure malachite

1.2 浮选试验

采用XFG-40ML机械搅拌浮选机。将2.00 g矿物放入浮选槽中,加入35 mL去离子水。叶轮转速1 300 r/min,用盐酸和氢氧化钠调浆1 min,在矿浆中加入100 mg/L的邻苯二羟肟酸,调浆5 min。加入MI-BC调浆1 min进行浮选。对精矿和尾矿进行过滤、干燥、称量,计算浮选回收率。

混合浮选试验采用5.00 g混合矿物(2.00 g孔雀石和3.00 g石英)作为浮选原料。捕收剂用量选择孔雀石单矿物浮选最佳用量值,pH值选择孔雀石单矿物浮选最佳pH值。将浮选得到的精矿和浮选后剩余的尾矿分别进行过滤、烘干、称量,并测试铜精矿品位。根据公式(2)和公式(3)分别计算浮选产率和回收率。

$$\gamma = \frac{K}{K+T} \times 100\% \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\gamma \times \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (3)$$

式中: γ 为浮选产率; K 为精矿质量,g; T 为尾矿质量,g; ε 表示浮选回收率; β 为浮选所得精矿品位,%; α 代表原矿品位,%。每种条件下的浮选试验重复进行3次,并记录平均值和标准偏差。

1.3 接触角测定

采用ES-103HA接触角测试仪测定矿物与试剂作用前后的接触角。取2.0 g -38 μm 孔雀石样品,根据浮选工艺添加不同的捕收剂,用去离子水洗涤后过滤,放入真空干燥箱烘干备用。取一定数量的待用样品,放入压片机进行压片,确保表面平整。进行接触角测试,测3次,取平均值。

1.4 扫描电镜-能谱测定

使用荷兰飞利浦公司的XL30SEM-TM电子显微镜进行扫描电子显微镜(SEM)测试。能谱分析采用EDAX公司的能谱仪。具体操作:将不同待测试剂作

用后的孔雀石样品放入真空干燥箱进行干燥处理,干燥后取一定量样品进行SEM-EDS分析检测。本研究通过SEM和EDS检测邻苯二羟肟酸吸附前后孔雀石表面形貌和化学成分的差异。

1.5 Zeta 电位测定

用JS94H电泳仪测定矿物表面Zeta电位。将低于0.05 g 5 μm 的样品加入100 mL烧杯中,加入40 mL氯化钾溶液,反复摇匀使样品均匀分布于溶液中。用NaOH和H₂SO₄将矿浆pH调节到要求的值。加入捕收剂邻苯二羟肟酸,搅拌、静置各5 min,取上清液,Zeta电位分析仪分析,重复测试三次,取平均值。并测试不添加捕收剂的空白对照组。

1.6 红外光谱测定

氧化铜矿物与邻苯二羟肟酸反应前后的红外光谱测试方法如下:用玛瑙研磨机将孔雀石纯矿物研磨至-5 μm ,研磨后的纯矿物放入干燥密封袋中备用,称取纯矿物2.00 g,放入盛有适量去离子水的烧杯中,进行浮选条件试验,捕收剂的药剂浓度为浮选浓度的40倍,置于磁力搅拌器上搅拌1 h,使溶液中各组分充分发挥作用。过滤,用去离子水清洗矿物2~3次,放入真空干燥箱,控制温度在30 $^{\circ}\text{C}$ 待用。将待测样品与KBr按1:100的质量比混合后,用玛瑙研磨至5 μm 以下,烘干压制片状试样进行红外光谱分析。

1.7 吸附容量的测定

采用UV-2700紫外光度计测定邻苯二羟肟酸捕收剂在氧化铜矿物表面的吸附量,测定方法如下:按照一定的浓度梯度(40、60、80、100、120 mg/L)制备5组不同浓度的羟肟酸标准溶液,绘制标准曲线。称取2.00 g纯矿物,放入100 mL烧杯中,按浮选工艺顺序添加除起泡剂外的所有试剂(起泡剂会影响紫外吸收)。搅拌后,静置10 min。取上清液置离心管离心30 min。进行紫外光度测定。氧化铜表面的试剂吸附量计算如式(4)所示:

$$\tau = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (4)$$

式中: τ 为矿物吸附浓度,mg/g; C_0 为浮选药剂溶液反应前浓度,mg/L; C 为浮选药剂溶液反应后浓度,mg/L; V 为浮选药剂溶液体积,mL; m 为孔雀石质量,g。

1.8 XPS 测量

X射线光电子能谱(XPS)是以X射线为基础的。样品制备:将孔雀石纯矿物磨碎至-0.023 mm以下,每次试验用分析天平准确称取2.00 g矿物样品,进行浮选条件试验,试剂在矿物表面的吸附达到稳定状态。反应后的产品用去离子水洗涤,过滤,真空干燥箱低温

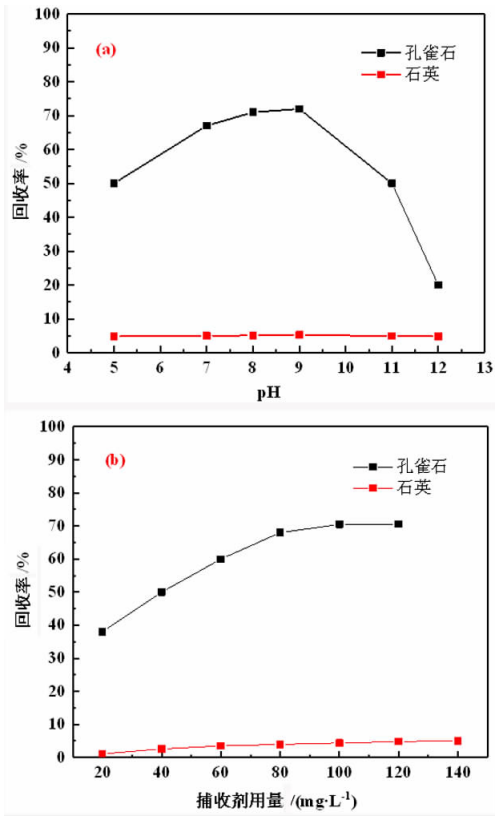
干燥,密封后将样品进行 X 射线光电子能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 浮选试验

2.1.1 单矿物浮选试验

图 4(a) 为邻苯二羟肟酸用量为 100 mg/L、MIBC 用量为 40 mg/L 时溶液 pH 对孔雀石和石英浮选的影响。图 4(b) 为溶液 pH 为 8.5、MIBC 浓度为 40 mg/L 时,邻苯二羟肟酸用量对孔雀石和石英纯矿物捕收性能的影响。



(a) pH 对孔雀石和石英浮选的影响; (b) 邻苯二羟肟酸用量对孔雀石和石英纯矿物捕收性能的影响
图 4 邻苯二羟肟酸捕收剂对孔雀石和石英的浮选关系
(a) The effect of pH on the flotation of malachite and quartz; (b) Effects of the amount of phthalic acid on the collection properties of pure malachite and quartz
Fig. 4 Flotation performances of malachite and quartz by collector of phthalic acid

从图 4(a) 可以看出,当矿浆 pH 小于 9 时,孔雀石回收率随浮选液 pH 的升高而提高;浮选液 pH 为 9 时,邻苯二羟肟酸对孔雀石的捕收性能最强,回收率最高,达到 70%;当溶液 pH 值大于 9 时,孔雀石的回收率随溶液 pH 值的升高而降低;当溶液 pH 为 12 时,回收率仅为 18%。从图中还可以看出,pH 值对邻苯二羟

肟酸捕收石英影响不大,在 pH 9 时达到最大回收率,回收率仅为 5.6%。

从图 4(b) 可以看出,随着邻苯二羟肟酸浓度的增加,孔雀石和石英回收率先提高后趋于稳定。将邻苯二羟肟酸用量调整到 80 mg/L 后,孔雀石回收率达到 70%。当试剂浓度大于 80 mg/L 时,孔雀石回收率在 70% 左右波动。将邻苯二羟肟酸用量调整到 100 mg/L 后,石英回收率也仅达到 5%,当试剂浓度大于 100 mg/L 时,石英回收率在 5.3% 左右波动。

2.1.2 人工混合矿物浮选

采用单矿物浮选的最佳药剂用量 80 mg/L 进行了混合矿石浮选试验。结果如图 5 所示。

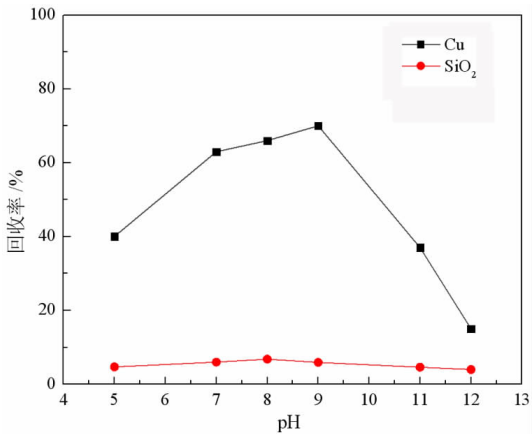


图 5 pH 值对人工混合矿物浮选分离效果的影响
Fig. 5 The influence of pH on the flotation separation results of artificially mixed minerals

从图 5 中可以看出,当矿浆 pH 小于 9.0 时,Cu 回收率随溶液 pH 的升高而提高;当矿浆 pH 大于 9.0 时,Cu 回收率随溶液 pH 的升高而降低;在 pH 7.0 ~ 9.0 范围内,邻苯二羟肟酸浮选 Cu 性能较好,Cu 回收率最高 70.00% 左右,而 SiO₂ 可浮性不佳,SiO₂ 回收率最高 5.00% 左右。因此,邻苯二羟肟酸是一种良好的捕收剂,在低碱条件下具有较好的选择性,可以很好地分离孔雀石和石英。

2.2 表面润湿性

矿物颗粒与捕收剂相互作用后的疏水性决定了矿物的可浮性^[29],用接触角表示。邻苯二羟肟酸捕收剂用量 200 mg/L 处理后孔雀石接触角的测量结果如图 6 所示,不同浓度邻苯二羟肟酸处理后孔雀石接触角变化见图 7。

未处理的孔雀石接触角 (47.13°) 与报道值^[30-31]一致。从图 6 可以看出,羟肟酸处理后孔雀石的接触角明显增大,从 47.13° 增加到 62.12°,说明孔雀石的表面疏水性增强。

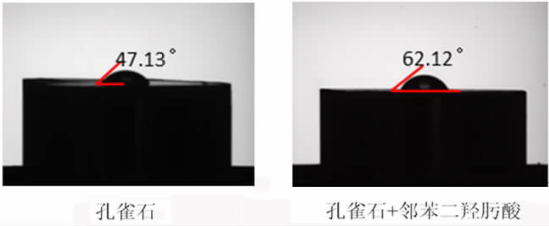


图6 邻苯二羟膦酸捕收剂处理前后孔雀石表面接触角
Fig. 6 Surface contact angle of malachite before and after treatment with phthalic acid

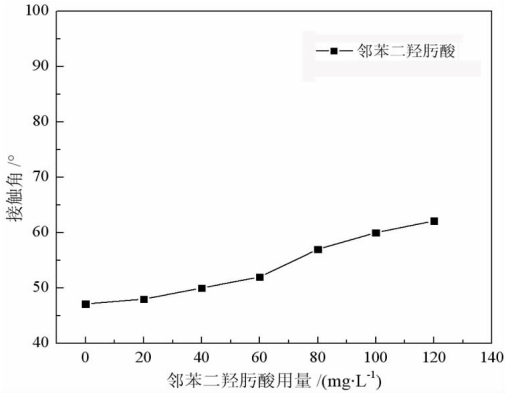
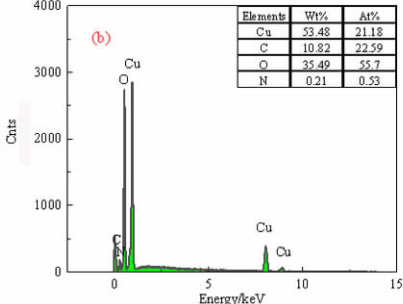
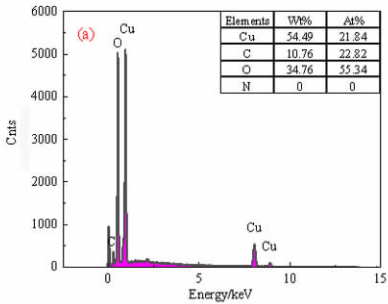
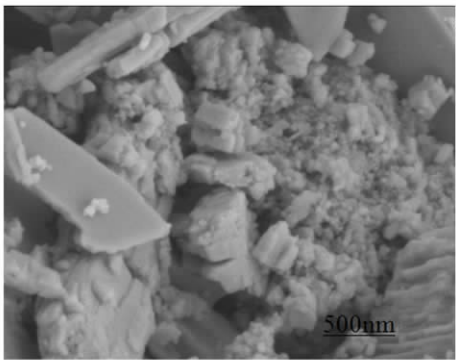
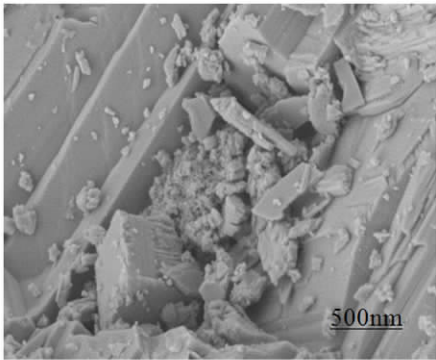


图7 孔雀石表面接触角与邻苯二羟膦酸浓度关系
Fig. 7 Relationship between the surface contact angle of malachite and the concentration of phthalic acid



(a)孔雀石的EDS;(b)孔雀石+邻苯二羟膦酸的EDS
图8 邻苯二羟膦酸处理前后孔雀石的SEM-EDS谱图
(a) EDS of malachite; (b) EDS of malachite with o-phenylhydroxamic acid
Fig. 8 SEM-EDS spectrum of malachite before and after treatment with phthalic acid

从图7中可以看出,矿物表面接触角随着药剂用量的增加而增大。当试剂浓度在60~80 mg/L时,矿物表面接触角上升较快,从52°增加到59°。当浓度高于80 mg/L时,矿物表面接触角趋于稳定,最终值约为62°。接触角测试表明,邻苯二羟膦酸捕收剂能有效吸附在矿物表面,增加矿物表面的疏水性。

2.3 能谱分析

为了解经邻苯二羟膦酸处理后孔雀石表面组分的变化,孔雀石原矿及经邻苯二羟膦酸处理后孔雀石表面SEM-EDS谱图如图8所示。

从图8可以看出,图8(a)中的电子能谱只显示了Cu、C和O的峰,EDS半定量分析结果显示,Cu含量为54.49%,接近孔雀石矿物理论Cu含量57.57%,说明探测区域周围没有其他杂质元素,孔雀石矿物较纯。

邻苯二羟膦酸处理后孔雀石的SEM-EDS谱图如图8(b)所示,图8(b)的能谱中出现了C、O和Cu的峰,同时检测到N元素的峰,N元素含量为0.21%。半定量分析结果表明,Cu原子含量从54.49%下降到53.48%,N原子含量从0上升到0.21%。这显然是由于邻苯二羟膦酸吸附在孔雀石表面,导致Cu原子浓度降低,N原子浓度升高。

2.4 Zeta 电位测量

图 9 为使用 HCl 和 NaOH 作为调节剂时,在溶液中孔雀石、石英、孔雀石 - 邻苯二羧酸、石英 - 邻苯二羧酸的 Zeta 电位与 pH 值的关系。

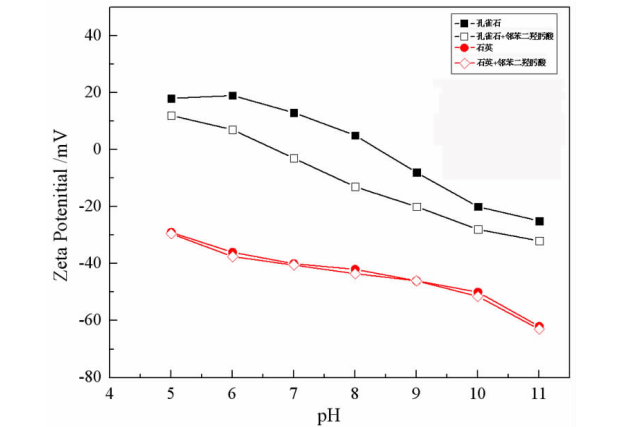


图 9 邻苯二羧酸捕收剂处理前后孔雀石和石英的 Zeta 电位与 pH 关系图
Fig. 9 Relationship between zeta potential and pH of malachite and quartz before and after treatment with phthalic acid

从图 9 可以看出,在 pH 5 ~ 11 的范围内,孔雀石的电位从 20.58 mV 下降到 -28.32 mV,零电点在 pH 8.4 附近,与 Lu 等^[27]和 Yu 等^[28]的研究结果相近。在 pH 5 ~ 11 的条件下,石英的 Zeta 电位由 -29.21 mV 下降到 -64.58 mV。石英没有零电点,这与 Li 等^[31]的研究结果相似。

从图 9 也可以看出,在整个 pH 范围内,邻苯二羧酸作用于孔雀石后,孔雀石的 Zeta 电位发生了较大的负移,使孔雀石的 Zeta 电位更负。这主要是由于邻苯二羧酸在水溶液中分解,孔雀石表面吸附了带负电荷的阴离子或分子。同时,在 pH 5 ~ 11 范围内,经邻苯二羧酸处理的孔雀石零电点下降至 pH 6.7 附近。通过与单矿物浮选试验结果对比,发现在孔雀石浮选性能较好的 pH 范围内,即 pH 7 ~ 10 左右,孔雀石矿物表面动电位下降最大,这主要是由于邻苯二羧酸解离的羧酸阴离子在孔雀石矿物表面的化学吸附所致。同时,从电位迁移程度可以看出,邻苯二羧酸大量吸附在孔雀石表面,这与 SEM - EDS 中 Cu 和 N 元素的含量变化趋势相一致。从图 9 中还可以看出,邻苯二羧酸与石英相互作用后,石英的 Zeta 电位略有偏移,下降不明显,说明邻苯二羧酸与石英之间无化学反应。

2.5 FT - IR 光谱分析

本部分主要研究孔雀石与邻苯二羧酸作用前后

的红外光谱。通过红外光谱分析,研究了邻苯二羧酸捕收剂在孔雀石矿石表面的作用机理。孔雀石与邻苯二羧酸作用前后的红外光谱如图 10 所示。

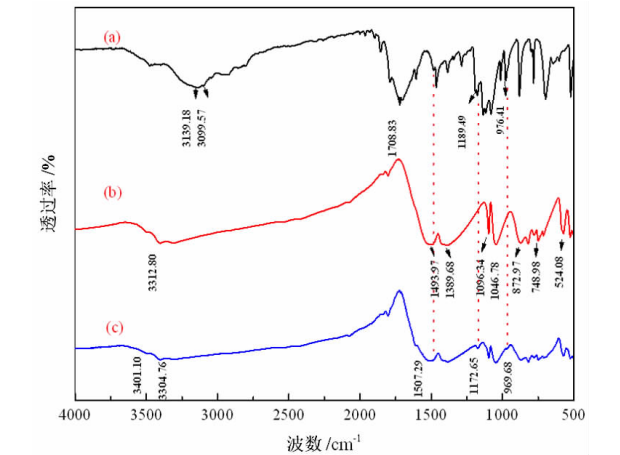


图 10 邻苯二羧酸处理前后孔雀石的红外光谱图
Fig. 10 Infrared spectrum of malachite before and after treatment with phthalic acid

从图 10 中可知,(a)为邻苯二羧酸的红外光谱,3 139.18 cm⁻¹为 O - H 的伸缩振动峰;3 099.57 cm⁻¹为 N - H 的伸缩振动峰;1 708.83 cm⁻¹为 C = O 的伸缩振动吸收峰;1 189.49 cm⁻¹为 C - N 伸缩振动峰;976.41 cm⁻¹为 N - O 伸缩振动峰^[32]。

(b)为孔雀石的红外光谱,其中 3 312.80 cm⁻¹处是 -OH 的伸缩振动峰,-OH 的弯曲振动吸收峰发生在 1 046.94 cm⁻¹处^[33],CO₃²⁻的对称伸缩振动峰在 1 096.34 cm⁻¹处,CO₃²⁻的不对称振动伸缩峰发生在 1 493.97 cm⁻¹和 1 389.68 cm⁻¹处^[34]。

(c)为孔雀石矿与邻苯二羧酸作用后的红外光谱,与 a、b 对比可知,孔雀石的特征峰 3 312.80 cm⁻¹偏移到 3 304.76 cm⁻¹,且在 1 507.29、1 172.65 和 969.68 cm⁻¹出现了新的吸收峰,1 507.29 cm⁻¹为羧酸铜的特征吸收峰^[35],1 172.65 cm⁻¹为 C - N 的伸缩振动峰,969.68 cm⁻¹为 Cu - O 的特征吸收峰,说明 Cu - O 和 C - N 出现在了孔雀石表面。邻苯二羧酸捕收剂改变了孔雀石矿表面的性质,使得孔雀石矿特征峰发生偏移并产生了新的峰,表明邻苯二羧酸分子吸附在孔雀石表面并且和孔雀石形成了新的物质,吸附为化学吸附。

2.6 吸附量分析

为研究邻苯二羧酸和孔雀石的相互作用,采用紫外 - 可见光谱法测定了邻苯二羧酸在孔雀石表面的吸附量。结果如图 11 所示。

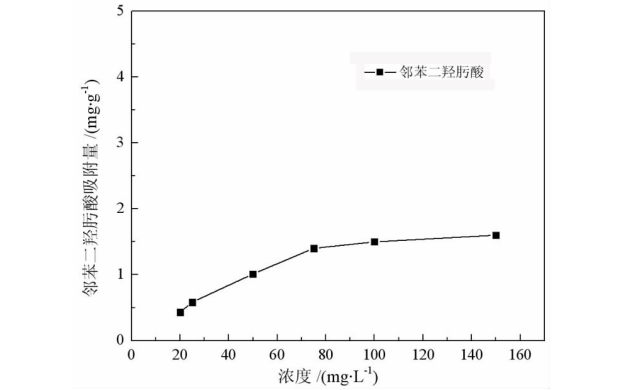


图 11 邻苯二羟肟酸在孔雀石表面吸附量与邻苯二羟肟酸浓度关系
Fig. 11 Relationship between the concentration of phthalic acid and adsorption capacity of phthalic acid on malachite surface

图 11 显示了邻苯二羟肟酸在矿物表面的吸附能力随邻苯二羟肟酸浓度的变化。随着邻苯二羟肟酸浓度的增加,邻苯二羟肟酸对孔雀石的吸附能力显著增加。最终孔雀石对邻苯二羟肟酸的吸附量始终稳定在 1.52 mg/g 左右。从吸附量可以看出邻苯二羟肟酸对孔雀石有较强的吸附作用。

2.7 XPS 分析

为确定邻苯二羟肟酸在孔雀石表面的化学吸附机理,对邻苯二羟肟酸处理前后的孔雀石颗粒进行了 XPS 分析。结果如图 12 所示。XPS 光谱元素含量如表 2 所示。邻苯二羟肟酸处理孔雀石前后 Cu 2p、O 1s 和 N 1s 分谱图如图 13 所示。

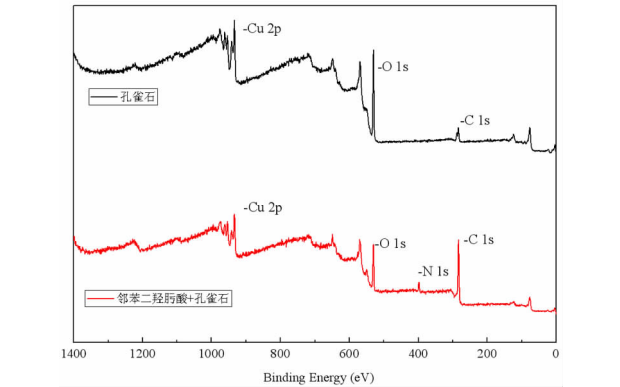


图 12 邻苯二羟肟酸处理孔雀石前后 XPS 总谱图
Fig. 12 General XPS spectrum of malachite before and after treatment with phthalic acid

表 2 邻苯二羟肟酸处理前后孔雀石的元素含量
Table 2 Atomic concentrations of elements before and after treatment of Malachite with o - dihydroxamic acid

Species	Atomic concentration/%			
	C 1s	N 1s	O 1s	Cu 2p
孔雀石	33.37	0.00	52.67	13.96
孔雀石 + 邻苯二羟肟酸	36.33	2.13	50.78	10.76

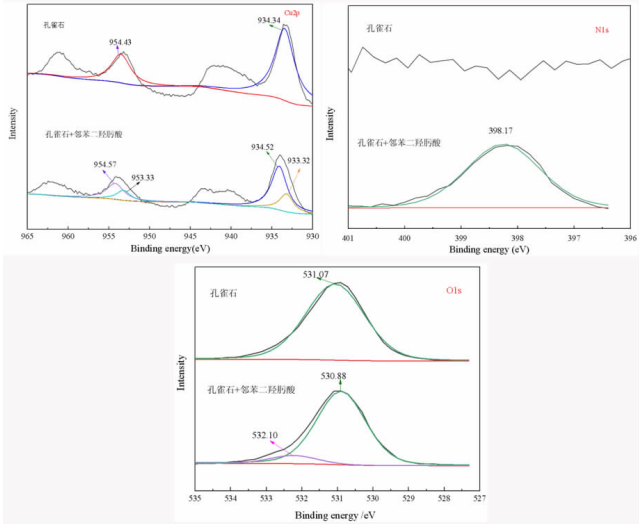


图 13 邻苯二羟肟酸处理孔雀石前后 Cu 2p、O1s 和 N1s 分谱图
Fig. 13 Cu 2p, O 1s and N 1s spectra of malachite before and after treatment with phthalic acid

从表 2 和图 12 可以看出,经邻苯二羟肟酸处理后孔雀石的 XPS 在 398 eV 处出现了一个新的峰值,属于 N 1s^[27,36]。N 元素的含量从 0 增加到 2.13%。孔雀石表面的 C 1s 从 33.37% 上升到 36.33%, Cu 2p 从 13.96% 下降到 10.76%, O 1s 从 52.67% 下降到 50.78%。碳、氮含量显著增加,铜、氧含量明显下降,表明邻苯二羟肟酸在孔雀石表面吸附。从图 13 的分谱图可以看出,未处理的孔雀石表面没有检测到明显的 N 1s XPS 波段。而在 398.26 eV 处出现 N 1s 带,这个峰值是由邻苯二羟肟酸引起的。该结果为邻苯二羟肟酸在孔雀石表面的吸附提供了进一步的证据。

Cu 2p XPS 谱图显示,未处理孔雀石的 Cu 2p XPS 谱带出现在约 934.14 eV 和 954.22 eV;它们分别归属于孔雀石中的 Cu 2p3/2 和 Cu 2p1/2^[37]。经邻苯二羟肟酸处理后,Cu 2p 谱带分裂为两个峰,在 933.22 eV 和 953.23 eV 处出现了新的峰,但原峰的结合能没有明显变化。结果表明,邻苯二羟肟酸处理后孔雀石中铜原子的电子环境发生了明显的改变;因此,铜原子可能是孔雀石与邻苯二羟肟酸相互作用的活性位点。

孔雀石的 O1s XPS 分谱只有一个峰,约为 531.07 eV,这归因于孔雀石中碳酸盐或羟基的氧^[38]。在邻苯二羟肟酸吸附后,O 1s 峰在 531.07 eV 处分裂为两个峰,分别位于 530.90 eV 和 532.24 eV 左右。在 532.24 eV 处出现一个新峰,主要是由于邻苯二羟肟酸中 - CONHOH - 基团上的氧原子,表明 - CONHOH - 基团上的两个氧原子与孔雀石结合后发生键合^[23]。

3 结论

(1)以邻苯二甲酸二甲酯和盐酸羟胺为原料,在 50 ℃ 下反应 4 h 后经过盐酸酸化和重结晶提纯得到邻

苯二羟肟酸。邻苯二羟肟酸为白色针状晶体,易溶于水 and 有机溶剂。

(2)对孔雀石的微浮选试验结果表明,邻苯二羟肟酸的最佳浮选 pH 为 8.5,最佳浮选药剂用量为 80 mg/L,孔雀石的最佳浮选回收率为 70%。接触角测定结果表明,经邻苯二羟肟酸处理后,孔雀石的疏水性大大提高,表面接触角由 47.13° 增加到 62.12°。

(3)SEM-EDS 和吸附能力测试证实邻苯二羟肟酸吸附在孔雀石表面。红外光谱表明,邻苯二羟肟酸能与孔雀石表面的 Cu^{2+} 离子发生反应,并在孔雀石表面形成强烈的化学吸附。另一方面,Zeta 电位分析结果表明,邻苯二羟肟酸可大量吸附在孔雀石表面,而不吸附于石英表面,可以有效地分离孔雀石和石英。XPS 分析结果同样表明,邻苯二羟肟酸有效吸附在孔雀石表面。

参考文献:

[1] SUN Q Y, YIN W Z, LI D, et al. Improving the sulfidation flotation of fine cuprite by hydrophobic flocculation pretreatment[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2018, 25:1256-1262.

[2] BAI X, WEN S, FENG Q, et al. Utilization of high-gradient magnetic separation-secondary grinding-leaching to improve the copper recovery from refractory copper oxide ores[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 77-80.

[3] CHEN X M, PENG Y J, et al. The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding[J]. Minerals Engineering, 2014, 58:64-72.

[4] LIU R Z, LIU D W, et al. Sulfidization mechanism in malachite flotation: A heterogeneous solid-liquid reaction that yields Cu_2S_y phases grown on malachite[J]. Minerals Engineering, 2020, 154:106420.

[5] YIN W Z, SUN Q Y, et al. Mechanism and application on sulphidizing flotation of copper oxide with combined collectors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29:178-185.

[6] MARION C, JORDENS A, LI R H, et al. An evaluation of hydroxamate collectors for malachite flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 183:258-269.

[7] DENG J S, WEN S M, QIONG Y, et al. Leaching of malachite using 5-sulfosalicylic acid[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 71:20-27.

[8] ZHOING C, FENG B, WANG H, et al. The depression behavior and mechanism of tragacanth gum on chalcopyrite during Cu-Mo flotation separation[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32:2712-2719.

[9] CHEN Y, FENG B, GUO Y, et al. The role of oxidizer in the flotation separation of chalcopyrite and galena using sodium lignosulfonate as a depressant[J]. Minerals Engineering, 2021, 172:107160.

[10] ZHANG X R, LU L, ZHU Y G, et al. Research on the separation of malachite from quartz with S-carboxymethyl-O, O-dibutyl dithiophosphate chelating collector and its insights into flotation mechanism[J]. Powder Technology, 2020, 366:130-136.

[11] CECILE J L, CRUZ M I, BARBERY G, et al. Infrared spectral study of species formed on malachite surface by adsorption from aqueous salicylaldehyde solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science. 1981, 80:589-597.

[12] LI F, ZHOU X T, LIN R X. Flotation performance and adsorption mechanism of novel 1-(2-hydroxyphenyl)hex-2-en-1-one ox-

ime flotation collector to malachite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2020, 30:2792-2801.

[13] LI Z L, RAO F, SONG S X, et al. Effects of common ions on adsorption and flotation of malachite with salicylaldehyde[J]. Colloid Surface A. 2019, 577:421-428.

[14] LI L Q, ZHAO J H, XIAO Y Y, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of malachite with tert-butylsalicylaldehyde[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210:843-849.

[15] HUANG K, CAO Z, WANG S, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of styryl phosphonate mono-iso-octyl ester to malachite[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579:123698.

[16] FENG, Q C, ZHAO W J, et al. Ammonia modification for enhancing adsorption of sulfide species onto malachite surfaces and implications for flotation[J]. Journal of Alloys and Compounds: An Interdisciplinary Journal of Materials Science and Solid-state Chemistry and Physics, 2018, 744:301-309.

[17] 杨绵延,马英强,于岩,等.孔雀石分段硫化的浮选行为及机理研究[J].矿产保护与利用,2021,41(2):80-88.

YANG M Y, MA Y Q, YU Y, et al. Malachite segmented flotation behavior of sulfide and mechanism research[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2):80-88.

[18] WANG H, WEN S, HAN G, et al. Modification of malachite surfaces with lead ions and its contribution to the sulfidization flotation[J]. Applied Surface Science, 2021, 550:149350.

[19] PARK K, PARK S, CHOI J, et al. Influence of excess sulfide ions on the malachite-bubble interaction in the presence of thiol-collector[J]. Separation & Purification Technology, 2016, 168:1-7.

[20] LIU C, SONG S, LI H, et al. Sulfidization flotation performance of malachite in the presence of calcite[J]. Minerals Engineering, 2019, 132:293-296.

[21] CHOI J, CHOI S, PARK K, et al. Flotation behaviour of malachite in mono- and divalent salt solutions using sodium oleate as a collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146:38-45.

[22] FAN H, OIN J, LIU G, et al. Investigation into the flotation of malachite calcite and quartz with three phosphate surfactants[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8:5140-5148.

[23] LI F X, ZHOU X T, ZHAO G. A novel decylsalicylhydroxamic acid flotation collector: Its synthesis and flotation separation of malachite against quartz[J]. Powder Technology. 2020, 374:522-526.

[24] 黄凌云,孙鑫,杨思原,等.氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(2):88-92.

HUANG L Y, SUN X, YANG S Y, et al. Application and Research Progress of Flotation Collectors for Copper Oxide Ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 88-92.

[25] 陈代雄,严宇扬,肖骏,等.苯甲羟肟酸和丁基黄药协同浮选氧化铜矿石试验[J].现代矿业,2015(8):4.

CHEN D X, YAN Y Y, XIAO J, et al. Copper Oxide Ore Flotation Test by Synergy of Benzohydroxamic Acid and Butyl Xanthate[J]. Modern Mining, 2015(8):4.

[26] 孟庆波,徐晓萍,高玉德,等.辛基羟肟酸钠和丁基黄药混合使用对孔雀石浮选行为的影响[J].金属矿山,2018(6):5.

MENG Q B, XU X P, GAO Y D, et al. Influence of Combined Use of Sodium Octyl Hydroxamate Acid and Butyl Xanthate on Flotation Behavior of Malachite[J]. METAL MINE, 2018(6):5.

[27] LU Y, WU K, WANG S, et al. Structural modification of hydroxamic acid collectors to enhance the flotation performance of malachite and associated mechanism[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 344:

117959.

[28] YU X, ZHANG R, ZENG Y, et al. The effect and mechanism of cin-
namic hydroxamic acid as a collector in flotation separation of malachite
and calcite[J]. Minerals Engineering, 2021, 164:106847.

[29] HUANG K, CAO Z, WANG S, et al. Flotation performance and ad-
sorption mechanism of styryl phosphonate mono - iso - octyl ester to
malachite[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineer-
ing Aspects, 2019, 579:123698.

[30] CHOI J, CHOI S Q, PARK K, e tal. Flotation behaviour of malachite
in mono - and di - valent salt solutions using sodium oleate as a collec-
tor[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 146:38 -
45.

[31] LI L Q, ZHAO J H, XIAO Y Y, et al. Flotation performance and ad-
sorption mechanism of malachite with tert - butylsalicylaldoxime[J].
Separation and Purification Technology, 2019, 210:843 - 849.

[32] 王浩林. 新型羟肟酸捕收剂制备及其对氟碳铈矿浮选特性与机理研
究[D]. 赣州:江西理工大学,2019:1.

[33] WANG H , WEN S, HAN G, et al. Modification of malachite surfaces
with lead ions and its contribution to the sulfidization flotation[J]. Ap-
plied Surface Science, 2021, 550:149350.

[34] WANG H, WEN S ,HAN G, et al. Adsorption characteristics of Pb
(II) species on the sulfidized malachite surface and its response to flo-
tation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 264:118 -
126.

[35] LENORMAND J, SALMAN T, YOON R H. Hydroxamate flotation of
malachite[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1979, 18:125 - 129.

[36] YU X, ZANG R, ZENG Y, et al. The effect and mechanism of cin-
namihydroxamic acid as a collector in flotation separation of malachite
and calcite[J]. Minerals Engineering, 2021, 164:106847.

[37] QIAN Z A, YW B, QF A, et al. Identification of sulfidization products
formed on azurite surfaces and its correlations with xanthate adsorption
and flotation - ScienceDirect [J]. Applied Surface Science, 2020,
511:145594.

[38] FENG Q, ZHAO W, WEN S, et al. Copper sulfide species formed on
malachite surfaces in relation to flotation[J]. Journal of Industrial &
Engineering Chemistry, 2017, 48:125 - 132.

Synthesis of A New Hydroxamic Acid Collector and Its Collection Mechanism for Malachite

SUN Xin^{1,2}, HUANG Lingyun^{1,2}, HU Bo^{1,2}, ZHANG Mei^{1,2}, LI Yaming^{1,2}

1. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;
2. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: The application of phthalic acid, a new chelating collector, in the flotation separation of malachite (Cu₂CO₃(OH)₂) and quartz (SiO₂) was studied. The flotation performance of phthalic acid on malachite and quartz was evaluated by micro - flotation test. The results show that phthalic acid has strong adsorption and selectivity for malachite and can effectively separate malachite and quartz. Using phthalic acid as collector, the separation effect of artificial mixed minerals was good at pH 9 and dosage of 80 mg/L. And the recovery of malachite and quartz was 70% and 5% , respectively. The adsorption mechanism was studied by contact angle, SEM - EDS, Zeta potential, adsorption capacity, Fourier Transform infrared spectroscopy (FT - IR) and X - ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results showed that the strong chemical adsorption between phthalic acid and Cu²⁺ ions on malachite surface occurred. After treatment, the hydrophobicity of malachite was greatly improved and the selectivity was good. It can effectively separate malachite and gangue minerals.

Keywords: malachite; quartz; hydroxamic acid; flotation; flotation mechanism; copper

引用格式: 孙鑫,黄凌云,胡博,张梅,李亚民. 新型羟肟酸捕收剂的合成及其对孔雀石的捕收机理研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(1):52 -60.

SUN Xin, HUANG Lingyun, HU Bo, ZHANG Mei, LI Yaming. Synthesis of a new hydroxamic acid collector and its collection mechanism for malachite [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 52 -60.