

超声波预处理氧化钙对改善黄铜矿浮选效果的机理分析

赵鑫, 彭祥玉, 王宇斌, 田家怡, 华开强, 桂婉婷

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0087-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.013

摘要 为揭示超声波预处理氧化钙对改善黄铜矿浮选效果的机理,以超声预处理的氧化钙为调整剂进行了黄铜矿的浮选试验。采用 FTIR 等手段对超声预处理的氧化钙溶液进行了表征。结果表明,适宜超声功率处理的氧化钙溶液对黄铜矿浮选效率的影响较为明显。500 g/t 的氧化钙经输出功率为 216 W 的超声波处理后,精矿中铜的回收率达到了 83.23%,与未处理相比提高了 9.48 个百分点。适宜的超声波处理氧化钙溶液可使 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 和 OH^- 等离子的含量增多,其中的 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 等离子可减弱矿泥对浮选药剂的消耗。此外,适宜的超声功率预处理还可使氧化钙溶液中有利于黄铜矿浮选的游离水羟基含量提高 3.13 百分点,进而改善黄铜矿的浮选效果。研究对超声波技术在浮选领域的应用具有一定的借鉴意义。

关键词 超声波; 氧化钙; 浮选; 机理分析

引言

石灰在硫化矿物的浮选过程中不仅用作 pH 值调整剂和抑制剂^[1-3],还可作为絮凝剂改善硫化矿物的浮选环境^[4]。由于在实际生产中石灰的用量较大,这会造成矿浆管路等运输设备的结垢而影响浮选过程的正常进行,钙离子在回水中的大量残留也对浮选指标不利^[2,4]。因此,寻求一种实用的药剂改性方法提高石灰的药效具有重要的意义。超声波技术因其成本低、环保等特点在选矿领域得到了应用,如 Cilek·E·C 等^[5]利用超声波对黄铜矿与重晶石进行浮选试验发现,超声波可加速气泡的生成与聚集,减少浮选中矿化气泡的破裂。此外,超声波还可显著改善浮选过程中重晶石及黄铜矿的选择性,提高黄铜矿浮选精矿的品位。王阳恩等^[6]研究表明,超声时间及强度对常用表面活性剂水溶液表面张力有影响,溶液的表面张力随超声波作用强度的增大而减小,随超声波作用时间长短的不同而变化。由于超声波功率可直接影响超声波对溶液的作用效果,进而对溶液的组分、状态、结构等性质的影响程度不同^[7]。如胡松青等^[8]研究了不同功率的超声波对电解质溶液、小分子和大分子溶液性质

的影响规律,发现适当功率的超声波处理可降低溶液的黏度与表面张力,增大溶液的电导率。还有研究表明,超声波可通过空化效应、机械效应以及热学效应在一定程度上改变石灰溶液的物理化学性质,进而提高其作用效果并在一定程度上降低用量^[8-10]。

鉴于此,本研究以黄铜矿为对象,采用不同功率的超声波对氧化钙溶液进行预处理并对黄铜矿实际矿石进行浮选试验。在此基础上,通过 Zeta 电位、矿浆黏度和 FTIR 等手段揭示超声波对氧化钙溶液性质及其影响黄铜矿浮选效果的作用机制,以期超声波预处理技术改性浮选药剂并提高目的矿物浮选效率的工业应用提供参考借鉴。

1 试验

1.1 试验原料

本研究中使用的样品来自陕西某铜矿,样品化学多元素分析结果如表 1 所示。铜物相分析结果如表 2 所示。

由表 1 可知,该矿样主要含有 Cu 和 Fe 等有价金属元素以及 Si 和 Ca 等其他成分。结合岩矿鉴定结果

收稿日期: 2022-10-24

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2018GY-088)

作者简介: 赵鑫(1997—),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事矿物材料及资源综合利用研究, E-mail: zhaoxin20220826@163.com。

通信作者: 王宇斌(1972—),男,河南洛阳人,博士,教授,主要从事矿物综合利用研究, E-mail: wywywyb@xauat.edu.cn。

表 1 试样的化学多元素分析结果

Table 1 Results of chemical multielement analysis of samples

元素	Cu	Fe	S	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂
含量/%	0.94	17.40	3.18	10.60	4.53	40.39

表 2 试样中铜的物相分析结果

Table 2 Phase analysis of copper in the sample

物相	硫化铜	氧化铜	结合铜	合计
含量/%	0.930 4	0.017 8	0.008 1	0.956 3
占比/%	97.29	1.86	0.85	100.00

可知,矿样中主要目的矿物为黄铜矿等矿物,造岩矿物以硅酸盐和石英为主。

从表 2 可以看出,原矿中的铜主要以硫化铜的形式存在,其占比大于 95%。因此,通过浮选方法可以进行有效回收。

1.2 浮选试验

黄铜矿的浮选试验流程如图 1 所示。浮选试验采用 0.5 L 的 XFD 单槽浮选机进行,试验时矿浆质量浓度为 30%,搅拌速率为 1 750 r/min。浮选试验时依次加入 pH 调整剂、超声波预处理的调整剂及捕收剂,试验结束后将浮选泡沫过滤、烘干并称量后制样,化验品位后计算铜的回收率。

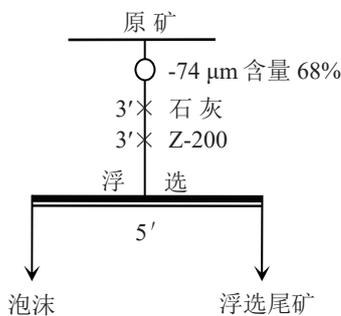


图 1 黄铜矿浮选试验流程

Fig. 1 Flotation test flow of chalcopyrite

1.3 氧化钙溶液的超声波预处理方法

采用 GS-040A 超声波设备对质量浓度为 0.15% 的氧化钙溶液进行不同功率的超声预处理。超声功率 240 W(10%~100% 可调),槽体容量 10 dm³。超声预处理氧化钙溶液时超声水槽的水位及温度均保持一致,超声预处理时间为 5 min。

1.4 检测方法

pH 值检测: 研究利用 HI991002 型酸度计对超声功率作用后的氧化钙溶液进行溶液 pH 值检测,试验时取五次测量值的平均值作为最终结果。

矿浆黏度检测: 使用旋转流变仪(Haake Mars 40)检测超声波作用后的氧化钙溶液黏度,采用 4 面叶片

转子将样品搅拌 60 s,速率为 150 s⁻¹,静置 10 s 后在剪切速率为 150 s⁻¹ 下测量黏度,取 100 个有效数据求平均值得出黏度。

红外光谱检测: 利用 tensor27 型傅立叶变换红外光谱仪,采用液膜法对超声波作用后的氧化钙溶液进行扫描,扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹,最小分辨率 0.09 cm⁻¹,精度为 0.01 cm⁻¹。

矿浆浊度检测: 使用 WZS-185 型高浊度仪对超声波作用后的氧化钙溶液进行检测。检测时将超声波预处理后的氧化钙溶液加入质量分数为 68% 的矿浆中并搅拌均匀,取 5 mL 矿浆至比色皿中进行检测,试验时取 5 次测量值的平均值作为最终结果。

Zeta 电位检测: Zeta 电位在 JS94H 型微电泳仪上进行检测。取适量粒度为 -37 μm 的黄铜矿纯矿物样品,加入 20 mL 的蒸馏水并搅拌均匀,依次加入 pH 调整剂及经超声波预处理后的氧化钙溶液,搅拌均匀后取适量溶液置于电泳槽中测试黄铜矿表面的 Zeta 电位。

2 结果与讨论

2.1 超声波预处理的氧化钙对黄铜矿浮选回收率的影响

研究对比了不同功率超声预处理前后氧化钙对黄铜矿浮选性能的影响,浮选试验条件:矿浆质量分数为 30%、氧化钙用量为 500 g/t、水玻璃用量为 500 g/t、Z-200 用量为 30 g/t。试验流程见图 1,试验结果见图 2。

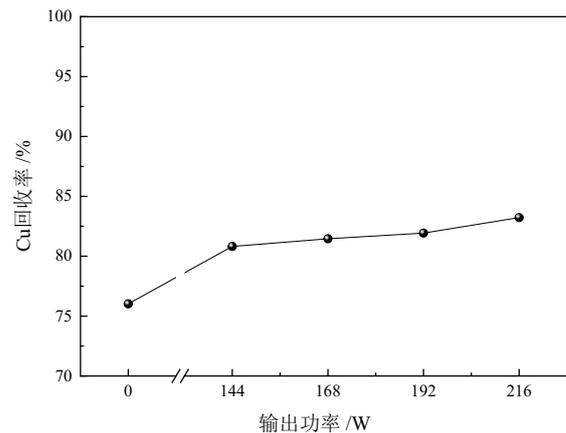


图 2 超声功率预处理氧化钙对黄铜矿回收率的影响

Fig. 2 Effect of ultrasonic power pretreatment of calcium oxide on recovery of chalcopyrite

从图 2 可以看出,铜精矿回收率随超声波预处理输出功率的增大而增大。氧化钙溶液未进行超声波预处理时,铜的回收率为 76.02%;当超声功率为 216 W 时,铜的回收率为 83.23%。由此可知,对氧化钙溶液进行超声预处理有利于改善黄铜矿浮选效果。

2.2 超声波预处理对氧化钙溶液性质的影响

2.2.1 超声功率对氧化钙溶液 pH 值和黏度的影响

对不同功率超声波预处理的氧化钙溶液 pH 值和黏度进行了检测, 结果如图 3 所示。

由图 3(a)可知, 未对氧化钙溶液进行超声预处理时, 其溶液 pH 值为 10.962, 当超声功率从 0 增大到

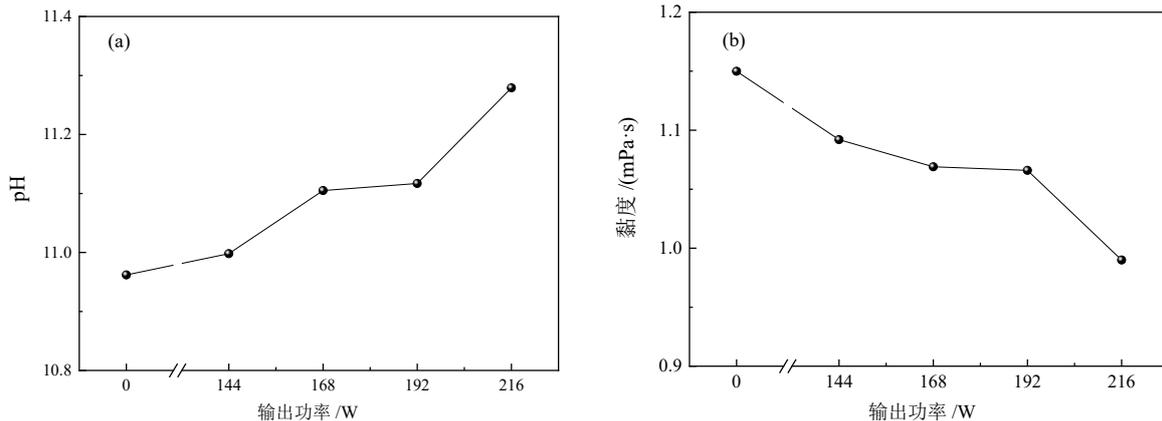


图 3 超声功率对氧化钙溶液 pH 值(a)和黏度(b)的影响

Fig. 3 Effect of ultrasonic power on pH (a) and viscosity (b) of calcium oxide solution

由图 3(b)可知, 氧化钙溶液的黏度随超声波输出功率的增大而负向增大。当输出功率为 216 W 时, 溶液黏度为 0.99 mPa·s, 与超声处理前相比降低了 13.91%。黏度会影响气泡与颗粒间的碰撞、黏附以及两者形成的气泡-颗粒团聚体的上升, 因此会影响黄铜矿的回收效果^[11]。超声处理的氧化钙溶液中产生的空化泡破灭时会在泡内产生瞬时高温高压, 在空化泡外产生冲击波, 使得热点周围微观区域内液体的内能增加, 从而降低氧化钙溶液黏度^[8], 促进氧化钙在矿浆中的分散, 同时增强氧化钙与矿物之间的作用。

2.2.2 超声功率对氧化钙溶液官能团的影响

为进一步了解不同功率超声波对氧化钙溶液官能团组成的影响及变化规律, 研究对氧化钙溶液进行了 FTIR 表征, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 波数为 3454.82 cm^{-1} 、 1636.09 cm^{-1} 及 600.64 cm^{-1} 处的吸收峰均为羟基的振动吸收峰^[12]。氧化钙溶液中的羟基主要包括多聚水分子内的羟基、二聚水分子内的羟基、Ca-OH 和游离水的羟基 4 种, 这些成分的含量不同, 对矿物浮选性能的影响也不同^[13]。为进一步了解超声波对氧化钙溶液中不同种类羟基分布比例的影响, 研究对氧化钙溶液中的羟基进行了分峰处理, 结果如图 5 所示。

由图 5 可知, 在氧化钙溶液中游离水的羟基振动吸收峰的峰面积相对比例随输出功率的增加而增大, Ca-OH 振动吸收峰的峰面积相对比例随输出功率的

216 W 时, 氧化钙溶液的 pH 值逐渐增大。由于超声空化效应在氧化钙溶液内部产生了局部瞬时的高温高压, 增大了氧化钙溶液的解离常数, 氧化钙溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 经超声空化作用促使其电离出更多的 OH^- , 溶液中 OH^- 浓度增加^[8], 因此氧化钙溶液 pH 值上升, 使得浮选矿浆的 pH 值升高。这有可能消除矿浆中铁离子等重金属离子对黄铜矿浮选的不利影响, 改善黄铜矿浮选指标。

增加呈先上升后下降再上升的变化规律。当超声功率为 216 W 时, 游离水的羟基及 Ca-OH 的相对含量由未进行预处理时的 17.7% 和 6.54% 分别增加至 20.83%、8.26%, 分别增加了 3.13 和 2.72 个百分点。大功率超声作用于溶液时会产生空化效应, 并影响氧化钙溶液的性质^[7]。由于游离水的羟基有利于黄铜矿浮选, 不同功率超声波预处理氧化钙溶液后, 其溶液中游离水的羟基的相对比例与未处理相比均有所增大。这说明超声波预处理氧化钙在一定程度上有利于黄铜矿浮选。而 Ca-OH 相对含量与未处理相比有不同程度增加是由于氧化钙溶液中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 经超声处理后电离出更多的 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 离子^[14], 中和矿泥

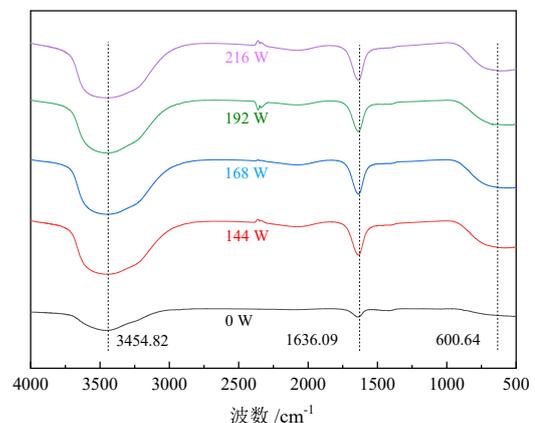


图 4 不同超声功率预处理氧化钙溶液的红外光谱图

Fig. 4 Infrared spectra of calcium oxide solution pretreated with different ultrasonic power

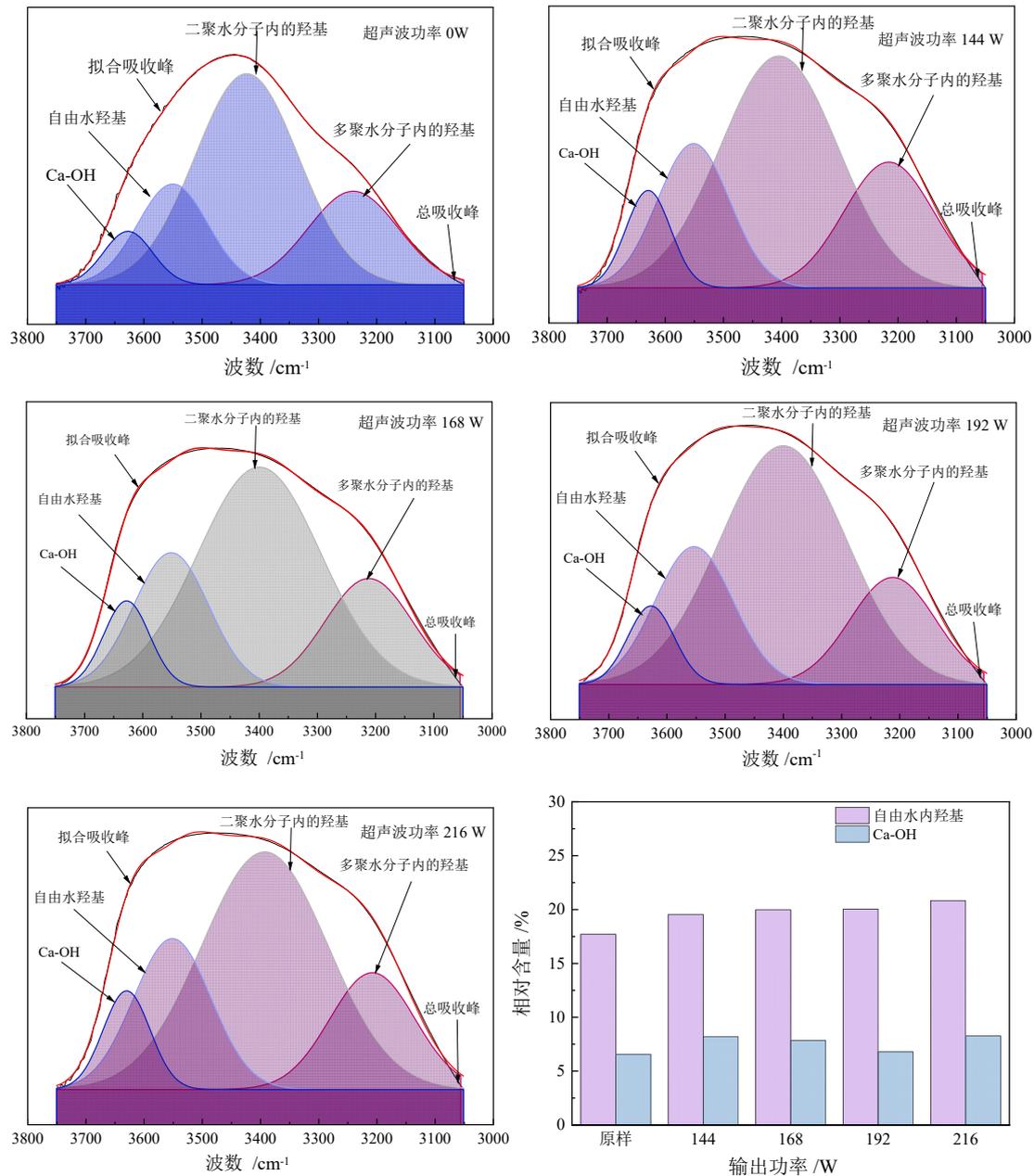


图5 氧化钙溶液中各羟基的红外分峰
 Fig. 5 Infrared peak separation of hydroxyl groups in calcium oxide solution

胶体颗粒所带的负电,从而降低其颗粒间的排斥作用^[15],使矿泥颗粒团聚,降低了浮选过程中因矿泥吸附于矿粒表面对氧化钙和黄铜矿正常接触的阻碍,进而地降低了对导致浮选产率低的影响^[16]。

2.3 不同功率超声波预处理对矿浆性质的影响

2.3.1 不同功率超声波预处理氧化钙对矿浆浊度的影响

研究对不同功率超声波预处理氧化钙作用下的浮选矿浆浊度进行了检测,结果如图6所示。

由图6可知,未对氧化钙溶液进行超声波预处理

时,其浮选矿浆的浊度为 75 NTU,矿浆浊度随超声功率的增大基本呈负向增大趋势。当输出功率为 216 W 时,矿浆浊度达到了最小值 71 NTU。由于超声波产生的空化效应打破了氧化钙溶液电离平衡,使溶液中钙离子和氢氧根含量增多,钙离子会吸附在微细矿泥的表面并中和矿泥表面的负电荷而引起彼此间的团聚,同时,矿浆中游离的铁离子等金属离子会与氢氧根离子结合成为沉淀,从而使矿浆浊度降低。此外,矿浆浊度的降低还说明矿浆中悬浮的微细粒矿泥含量减少,也即超声处理的氧化钙溶液可以降低矿泥在矿物颗粒与浮选药剂的吸附过程中存在的竞争吸附现象,并能改善黄铜矿的浮选环境^[13]。

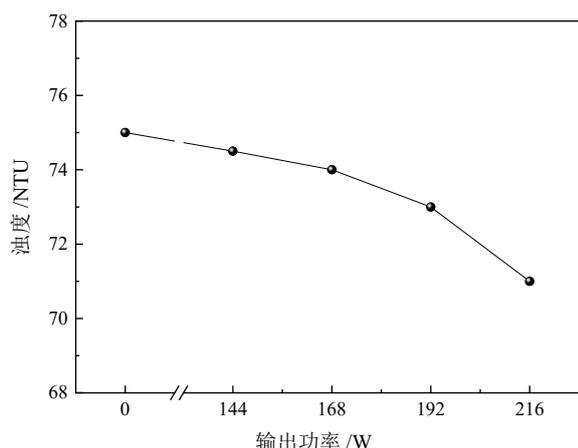


图6 不同功率超声波预处理的氧化钙溶液对矿浆浊度的影响
Fig. 6 Effect of calcium oxide solution pretreated with different ultrasonic power on slurry turbidity

2.3.2 超声波预处理氧化钙对黄铜矿表面 Zeta 电位的影响

对超声波改性氧化钙作用后黄铜矿表面的 Zeta 电位进行了检测,结果如图7所示。

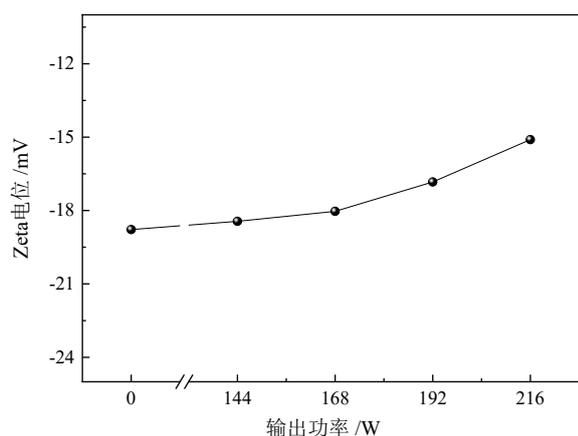


图7 不同超声功率预处理的氧化钙对黄铜矿表面 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effect of calcium oxide pretreated with different ultrasonic power on Zeta potential of chalcopyrite

由图7可知,随着处理氧化钙的超声功率的增大,黄铜矿表面 Zeta 电位呈正向增大趋势,当输出功率为 216 W 时,黄铜矿表面 Zeta 电位为 -15.099 mV。需要指出的是,当氧化钙溶液的 pH 值为 10 时,溶液中的钙主要以 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式存在,超声波预处理增大了氧化钙溶液的电离平衡系数,使 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 的含量增多。由于矿浆中的 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 会通过静电引力的形式吸附在黄铜矿表面,因而使其表面的 Zeta 电位升高^[7]。此外, Z-200 在溶液中可发生水解反应,并且在碱性矿浆中其水解产物呈负电性,可在黄铜矿表面的正电区域发生静电吸附^[9]。可见黄铜矿表面 Zeta 电位升高有利于 Z-200 在其表面的静电吸附,这可能会增大 Z-200 在黄铜矿表面的吸附量,

最终提高黄铜矿的浮选效果。

3 结论

(1)超声波预处理氧化钙能有效提高黄铜矿的浮选效率。用量 500 g/t 的氧化钙经输出功率为 216 W 的超声波处理后,铜精矿回收率达到 83.23%,与未处理相比提高了 9.48 个百分点。

(2)红外光谱分析表明,当超声功率为 216 W 时,氧化钙溶液中 Ca-OH 相对比例与未处理相比提高了 2.72 百分点,有利于黄铜矿浮选。适宜的超声功率可使溶液中 Ca^{2+} 等离子含量增多,矿浆 pH 值升高有利于消除矿浆中铁离子等重金属离子对黄铜矿浮选的不利影响, Ca^{2+} 与 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 中和矿泥表面负电荷使之沉聚,使得矿浆浊度降低,提高了黄铜矿的浮选效率。

参考文献:

- [1] 王李鹏,叶雪均,江皇义.被石灰抑制的黄铁矿活化浮选技术进展[J].有色金属科学与工程,2011,2(4): 67-70.
WANG L P, YE X J, JIANG H Y. Activation flotation technology advances of lime-suppressed pyrite[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(4): 67-70.
- [2] 杨子轩,谢贤,童雄,等.石灰在浮选过程中的作用[J].矿产综合利用,2015(2): 17-21.
YANG Z X, XIE X, TONG X, et al. Research on the effect of lime in flotation process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(2): 17-21.
- [3] 赵春艳.某多金属选厂废水循环利用研究及生产实践[J].矿产保护与利用,2015(1): 59-62.
ZHAO C Y. Production practice and research on wastewater recycling of a polymetallic concentrator[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 59-62.
- [4] 柏中能,王朝霞.磷矿浮选回水利用研究与建议[J].云南化工,2009,36(2): 18-21.
BAI Z N, WANG Z X. Suggestion on the use of backwater in phosphate floatation[J]. Yunnan Chemical Technology, 2009, 36(2): 18-21.
- [5] CILEK E C, OZGEN S. Improvement of the flotation selectivity in a mechanical flotation cell by ultrasound[J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(4): 572-579.
- [6] 王阳恩,凌向虎,尚志远,等.超声波对表面活性剂水溶液表面张力的影响[J].中国海上油气(工程),2001(6): 36-38+5.
WANG Y E, LING X H, SHANG Z Y, et al. Ultrasonic effect on surface tension of surfactant solution[J]. China Offshore Oil and Gas (Engineering), 2001(6): 36-38+5.
- [7] 王成会,林书玉.超声空化效应对溶液电导率的影响[J].声学技术,2006(4): 309-312.
WANG C H, LIN S Y. Impact of ultrasonic cavitation upon electrical conductivity of solution[J]. Technical Acoustics, 2006(4): 309-312.
- [8] 胡松青,李琳,郭祀远,等.功率超声对溶液性质的影响[J].应用声学,2003(1): 26-30.
HU S Q, LI L, GUO S Y, et al. Effect of power ultrasound on some properties of several solution[J]. Applied Acoustics, 2003(1): 26-30.
- [9] 薛娟琴,吴川眉.超声波对溶液性质的影响[J].金属世界,2008(1): 25-28.
XUE J Q, WU C M. Influence of ultrasonic wave on the properties of

- several solution[J]. *Metal World*, 2008(1): 25–28.
- [10] 卜祥宁, 陈昱冉, 倪超, 等. 超声波强化低阶煤浮选研究现状及展望[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 97–105.
BU X N, CHEN Y R, NI C, et al. Ultrasound-assisted flotation of low-rank coal: a review of the current status[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(1): 97–105.
- [11] 邹玉超, 王磊, 李国胜. 矿物浮选矿浆相流变学研究进展[J]. *金属矿山*, 2021 (8): 102-108.
ZOU Y C, WANG L, LI G S. Pulp rheology in mineral flotation: a review[J]. *Metal Mine*, 2021 (8): 102-108.
- [12] 刘欣萍. 超细氢氧化钙粉体的原位表面改性研究[J]. *化工矿物与加工*, 2009, 38(1): 16–19.
LIU X P. Study on surface modification of ultrafine calcium hydroxide powder[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2009, 38(1): 16–19.
- [13] 华开强, 王宇斌, 王妍, 等. 超声波改性强化氧化钙在黄铜矿粗选中的作用及其机理[J]. *有色金属工程*, 2022, 12(4): 84–90.
HUA K Q, WANG Y B, WANG Y, et al. The strengthening mechanism of calcium oxide modified by ultrasonic in chalcopyrite roughing[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2022, 12(4): 84–90.
- [14] 郗悦, 代淑娟, 张作金. Ca^{2+} 对菱镁矿浮选行为的影响[J]. *金属矿山*, 2019(9): 98–101.
XI Y, DAI S J, ZHANG Z J. Effect of Ca^{2+} on flotation behavior of magnesite[J]. *Metal Mine*, 2019(9): 98–101.
- [15] 丁绍兰, 曹凯, 董凌霄. 石灰调理对污泥脱水性能的影响[J]. *陕西科技大学学报*, 2015, 33(4): 23–27+36.
DING S L, CAO K, DONG L X. The influence of lime regulate on the dewaterability of sewage sludge[J]. *Journal of Shaanxi University of Science*, 2015, 33(4): 23–27+36.
- [16] 金波. 矿泥对氯化钾矿物浮选影响的研究[J]. *盐科学与化工*, 2021, 50(3): 27–28+32.
JIN B. Effect of slime on flotation of potassium chloride mineral[J]. *Journal of Salt Science and Chemical Industry*, 2021, 50(3): 27–28+32.
- [17] 卫召, 孙伟, 张庆鹏, 等. 细粒硫化铜矿与易泥化钙镁矿物的浮选分离[J]. *有色金属工程*, 2017, 7(4): 64–69.
WEI Z, SUN W, ZHANG Q P, et al. Flotation separation of fine copper sulfide and easy-sliming calcium-magnesium minerals[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2017, 7(4): 64–69.

Mechanism Analysis of Ultrasonic Pretreatment of Calcium Oxide to Improve Chalcopyrite Flotation

ZHAO Xin, PENG Xiangyu, WANG Yubin, TIAN Jiayi, HUA Kaiqiang, GUI Wanting

School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: To reveal the mechanism of ultrasonic pretreatment of calcium oxide to improve the flotation effect of chalcopyrite, the flotation of chalcopyrite was carried out with ultrasonic pretreatment of calcium oxide as the regulator. The ultrasonic pretreated calcium oxide solution was characterized by FTIR. The results revealed that the calcium oxide solution suitable for ultrasonic power treatment had obvious influence on the efficiency of chalcopyrite flotation. After 500 g/t calcium oxide was treated by ultrasonic wave with 216 W output power, the recovery of copper in concentrate reached 83.23%, which was 9.48% higher than that without treatment. Appropriate ultrasonic treatment of calcium oxide solution could increase the content of Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$ and OH^- , and the Ca^{2+} and $\text{Ca}(\text{OH})^+$ plasma could reduce the consumption of flotation agent. In addition, the appropriate ultrasonic power pretreatment could also increase the content of hydroxyl group in free water in calcium oxide solution which was conducive to the flotation of chalcopyrite by 3.13%, so as to improve the flotation effect of chalcopyrite. The research provides a reference for the application of ultrasonic technology in flotation field.

Keywords: ultrasonic; calcium oxide; flotation; mechanism analysis

引用格式: 赵鑫, 彭祥玉, 王宇斌, 田家怡, 华开强, 桂婉婷. 超声波预处理氧化钙对改善黄铜矿浮选效果的机理分析[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(2): 87–92.

ZHAO Xin, PENG Xiangyu, WANG Yubin, TIAN Jiayi, HUA Kaiqiang, GUI Wanting. Mechanism analysis of ultrasonic pretreatment of calcium oxide to improve chalcopyrite flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 87–92.