



黄药体系下铅离子诱导 异极矿强化硫化浮选及其机理

黄裕卿¹, 邓荣东^{1,2}, 印万忠^{1,2}, 幸鼎权¹

(1. 福州大学 紫金矿业学院, 福州 350108;

2. 福州大学-紫金矿业集团矿产资源综合利用联合研发中心, 福州 350108)

摘 要: 针对异极矿难以硫化的问题, 采用铅离子(Pb^{2+})对其进行预先活化, 研究黄药体系下的浮选行为和强化硫化机理。结果表明: 与常规硫化(硫化+重金属活化)相比, 添加适量 Pb^{2+} 的预处理对异极矿硫化有强化作用, 不但可以提高异极矿回收率, 还能降低硫化钠用量, 而脉石矿物石英几乎不受影响; Pb^{2+} 的活化机理表现在 Pb^{2+} 可吸附在异极矿表面增加硫化活性位点, 当加入硫化钠以后可迅速生成硫化铅(PbS), 并对后续 PbS 的形成具有诱导结晶作用, 使得表面生成更多的 PbS 晶体, 从而达到强化硫化目的。

关键词: 异极矿; 铅离子; 强化硫化; 诱导结晶

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2224-10

中图分类号: TD923

文献标志码: A

锌是我国的战略性矿产资源, 是重要的有色金属原材料。锌及其合金广泛应用于汽车、建筑、船舶、电池等行业, 在有色金属消费中仅次于铜和铝^[1-2]。锌金属的最主要来源是硫化锌矿石, 其次是氧化锌矿石^[3]。由于相对容易富集的硫化锌矿石持续开采导致的资源不足, 以及工业发展对锌需求量的不断上涨, 近年来氧化锌矿资源的利用日益受到重视。

异极矿($Zn_4(H_2O)[Si_2O_7](OH)_2$)是常见的氧化锌矿物, 其主要脉石矿物是石英和方解石。硫化-浮选法是处理氧化锌矿物的主要方法, 但往往存在硫化效果差、金属回收率低等问题^[4-8]。由于晶体结构特性, 异极矿表面活性组分 Zn —往往会被体积和活性均更大的 SiO_4 —屏蔽, 表现出与石英相似的表面性质, 致使 S^{2-} 和 HS^- 等起硫化作用的离子很难与锌结合, 继而造成异极矿的硫化速度极慢, 回收效果很差^[9]。

针对异极矿难回收的问题, 选矿研究者们开展了大量研究工作。文书明等^[10]研究发现, 无机硫代类药剂(自研 WSS、WSH)对异极矿的胺法浮选有显著的活化作用, 而且在适当的用量范围内活化效果优于硫化钠。在硫化-黄药浮选体系中, 张国范等^[11-12]研究发现, 硫化后添加金属离子(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)可以大大改善异极矿的浮选, 原因在于 Pb^{2+} 能在硫化后的矿物表

面生成 PbS , 促进了捕收剂黄药的吸附。JIA 等^[13-14]进一步研究发现, 异极矿硫化后表面生成的 ZnS 结晶差, 捕收剂无法稳定吸附, 加入 Pb^{2+} 后生成的 PbS 结晶度较高, 有利于浮选。刘诚等^[15-16]在油酸体系中发现, 添加 Pb^{2+} 可以显著提升异极矿的回收率, 理论分析表明, Pb^{2+} 会预先吸附在异极矿表面, 与捕收剂作用生成油酸铅, 促进油酸钠的吸附, 提高浮选回收率。

尽管异极矿的浮选研究取得了大量的成果, 但仍存在硫化效率低、药剂消耗量大、回收率不足等问题。本研究通过加入低浓度的 Pb^{2+} 对异极矿进行预处理, 实现了异极矿的强化硫化浮选, 并可与石英高效分离。最后结合离子吸附试验、扫描电子显微镜和 X 射线光电子能谱等对异极矿强化硫化机理进行了系统研究。

1 实验

1.1 原料与药剂

试验所需异极矿来自云南兰坪矿区, 石英取自福州某石英砂厂。手工破碎后, 挑取得到较高纯度的小块晶体, 经过稀盐酸和纯水超声清洗数次、真空干燥后保存, 部分用于 SEM 和 XPS 检测, 剩下的经过研

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804080); 中国博士后科学基金资助项目(2018M642558)

收稿日期: 2019-08-27; 修订日期: 2020-05-18

通信作者: 邓荣东, 副教授, 博士; 电话: 15695903010; E-mail: dengrongdong111@163.com

磨、筛分, 得到粒度为 45~105 μm 的产品, 用于浮选试验和离子吸附试验。异极矿和石英样品的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示, 化学成分分析结果如表 1 所示。结果表明, 异极矿粉末样品纯度为 97.26%, 石英纯度在 99%以上, 满足单矿物浮选试验要求。

分析纯的硫化钠、硝酸铅分别作为浮选的硫化剂和活化剂, 异戊基黄药作捕收剂, MIBC 作起泡剂, NaOH 和 HCl 用作浮选过程的 pH 值调整剂。试验过程所用的水皆为超纯水(18 MΩ·cm)。

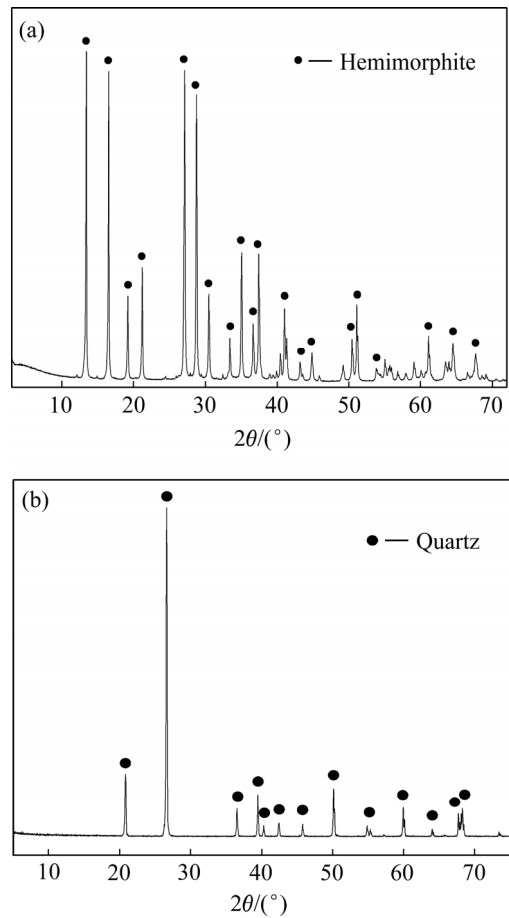


图 1 异极矿和石英样品 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of hemimorphite(a) and quartz(b) samples

表 1 异极矿和石英样品化学成分分析结果
Table 1 Chemical composition analysis results of hemimorphite and quartz samples

Hemi-morphite	Mass fraction/%				
	Zn	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO
	52.81	2.26	0.22	0.18	0.08
Quartz	Mass fraction/%				
	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	CaO	Other
	99.52	0.14	0.11	0.08	0.15

1.2 浮选试验

浮选试验使用 XFGCII 型挂槽浮选机, 浮选槽容积为 40 mL。每次称取纯矿物 2.00 g 置于浮选槽中, 加入 30 mL 蒸馏水调浆搅拌, 需要时加入硝酸铅溶液预处理 5 min, 随后先后加入硫化钠、硝酸铅、异戊基黄药(1×10^{-4} mol/L)、MIBC(1×10^{-4} mol/L)溶液, 分别搅拌 5、3、2 和 1 min, 最后手动刮泡 3 min, 浮选流程图如下图 2 所示。无论预处理与否, 浮选过程中所添加硫化钠和硝酸铅总物质的量比值均为 1:1。浮选结束后, 将所得精矿产品收集, 过滤干燥后称量, 计算其回收率。

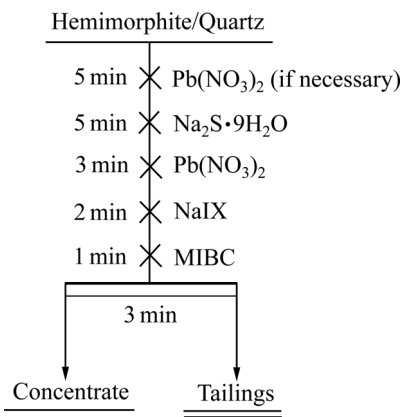


图 2 单矿物浮选试验流程图
Fig. 2 Flowsheet of single-mineral flotation

1.3 离子吸附试验

铅离子吸附试验: 将 1.00 g 粒度为 45~105 μm 的异极矿或石英纯矿物加入到 20 mL 浓度为 5×10^{-5} mol/L 硝酸铅溶液中, 磁力搅拌 5 min 后静置, 取上清液离心, 通过 ICP-OES(iCAP 7000 plus series, Thermo Fisher Scientific, USA)测其 Pb^{2+} 残余浓度。

硫离子吸附试验: 将铅离子预处理或没有处理过的 1.00 g 矿物(45~105 μm), 根据浮选试验药剂制度加入到一定浓度的硫化钠溶液中, 作用 5min 后静置, 取上清液离心, 通过 ICP-AES(ICPS-1000II, Shimadzu, Japan)测溶液中总 S^{2-} 残余浓度。

1.4 扫描电子显微镜(SEM)检测

常规硫化后和 Pb^{2+} 预处理强化硫化的异极矿和石英表面面貌变化通过扫描电镜(Quanta 250, Thermo Fisher Scientific, USA)观测。硫化过程与浮选试验一致, 其中预处理 Pb^{2+} 用量为 5×10^{-5} mol/L, Na_2S 用量为 1×10^{-3} mol/L, 活化过程总 Pb^{2+} 用量为 1×10^{-3} mol/L。作用结束后, 使用超纯水冲洗小矿块表面, 去除易脱落的黑色 PbS 沉淀, 真空干燥后送检测。

1.5 X射线光电子能谱(XPS)分析

XPS(ESCALAB250, Thermo Fisher Scientific, USA)分析所用样品的处理方式和 SEM 相同。增加了三组试验, 分别是: 异极矿+ Pb^{2+} (5×10^{-5} mol/L)、异极矿+ Na_2S (1×10^{-3} mol/L)和异极矿+ Pb^{2+} (5×10^{-5} mol/L)+ Na_2S (1×10^{-3} mol/L)。采用 advantage 软件对数据进行处理, 以 C 1s 峰 284.8 eV 来校正所有谱图。

2 结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验探究了不同浓度的 Pb^{2+} 预处理对异极矿浮选的影响, 以及不同 Na_2S 浓度下有无 Pb^{2+} 预处理对异极矿和石英硫化浮选行为, 结果如图 3 和 4 所示。

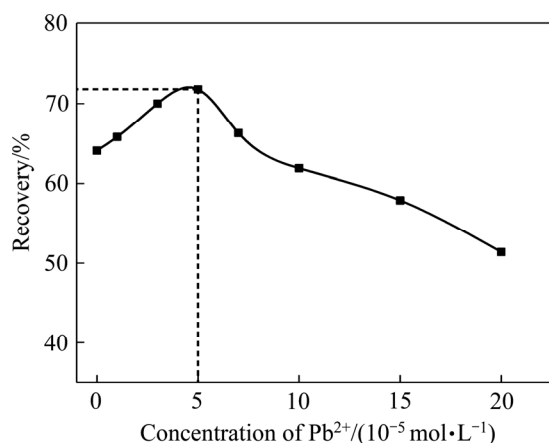


图 3 预处理的 Pb^{2+} 浓度和异极矿回收率的关系

Fig. 3 Floatability of hemimorphite with respect to Pb^{2+} concentration for pretreatment (pH=10.5)

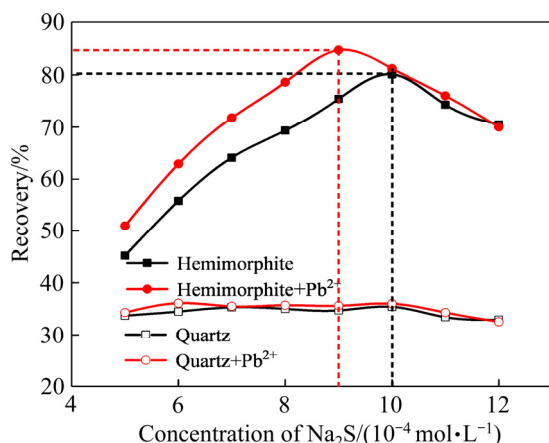


图 4 Na_2S 浓度对异极矿和石英浮选行为影响

Fig. 4 Effect of Na_2S concentration on flotation behavior of hemimorphite and quartz (pH=10.5)

图 3 所示为 Na_2S 用量和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 总用量均为 7×10^{-4} mol/L 条件下, 预处理的 Pb^{2+} 用量和异极矿浮选回收率的关系。由图 3 可见, 预处理的 Pb^{2+} 用量为 0 时, 异极矿回收率为 64.10%; 随着预处理 Pb^{2+} 浓度的增大, 回收率逐渐升高; 当 Pb^{2+} 浓度为 5.0×10^{-5} mol/L 时, 回收率达到最大值 71.80%, 相比未处理时提升了 7.70%。继续增大预处理的 Pb^{2+} 用量, 异极矿的回收率开始降低。结果表明, 低浓度的 Pb^{2+} 预处理可以活化异极矿的硫化浮选, 而较高浓度的 Pb^{2+} 预处理则对异极矿产生抑制作用。

由图 4 可见, 硫化钠用量对异极矿可浮性影响很大, 无论是否经过 Pb^{2+} 预处理, 异极矿的回收率都随着 Na_2S 浓度的增大而先增高后降低。未经 Pb^{2+} 预处理的异极矿在 Na_2S 浓度为 $5 \times 10^{-4} \sim 10 \times 10^{-4}$ mol/L 范围内时, 回收率从 45.20% 增高至最大值 80.10%。在这个 Na_2S 浓度范围内, 经 Pb^{2+} 预处理后的异极矿浮选回收率比未处理的异极矿有较为明显的提高, 最大浮选回收率可达 84.70%。此时, 不但 Na_2S 用量降低了 1×10^{-4} mol/L, 而且回收率提高了 4.6%。对石英而言, Na_2S 的用量对其浮选回收影响不大, 基本维持在 35% 左右, 而 Pb^{2+} 的预处理对石英可浮性的影响也微乎其微。因此, Pb^{2+} 的预处理不仅可以强化异极矿的硫化浮选, 而且可以降低 Na_2S 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 的用量。由于石英几乎不受 Pb^{2+} 预处理的影响, 在一定的 Na_2S 用量范围内, 可以通过加入 Pb^{2+} 对异极矿和石英进行预处理, 增大二者的可浮性差异, 从而提高石英和异极矿的分离效率。

2.2 离子吸附试验

矿物表面活性位点数量对矿物可浮性有重要影响。铅离子作为活化剂可以增加矿物表面活性位点数量, 这在其他矿物浮选中已有大量报道^[17-20]。为考察异极矿和石英表面活性位点数量的变化及其影响, 进行铅离子和硫离子的吸附试验。

在离子吸附试验中, 除了空气中 CO_2 溶于水产生的 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} , 异极矿加入去离子水时溶液的主要组分是 Zn^{2+} 和 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($7.0 < \text{pH} < 8.0$), 石英加入去离子水时溶液中的优势组分是 $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($7.5 < \text{pH} < 8.0$)^[21-22]。加入铅离子后, 二者的溶液 pH 值均保持在 6.0~7.0, 结合铅组分的分布系数与 pH 值的关系图(见图 5)可知, 铅离子以 Pb^{2+} 和 $\text{Pb}(\text{OH})^+$ 形式存在于溶液中。查得 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 PbSiO_3 和 PbCO_3 的溶解常数分别为 9.6×10^{-4} 、 6.76×10^{-2} 、 7.4×10^{-14} ^[23], 经计算可知

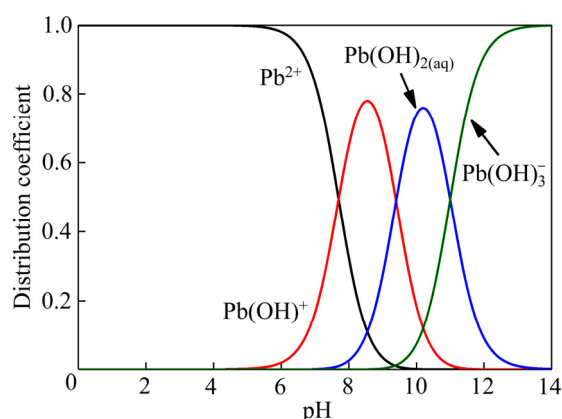


图5 铅在溶液中组分分布系数与pH值的关系

Fig. 5 Relationship between distribution coefficient of lead in solution and pH value

均未达到生成沉淀所需的pH值。因此铅离子吸附过程排除溶液中铅的沉淀物生成, 可以把初始浓度与残留浓度的差值作为铅离子的吸附量值。

铅离子吸附试验结果见图6, 结果表明, 1.00 g 异极矿在浓度为 5×10^{-5} mol/L的20 mL硝酸铅溶液中搅拌5 min后, 异极矿对 Pb^{2+} 的吸附率达到了96.46%, 说明异极矿对 Pb^{2+} 有非常强的吸附能力。相同条件下, 石英对 Pb^{2+} 的吸附仅率为56.60%。由于预处理过程中加入的 Pb^{2+} 浓度仅为 5×10^{-5} mol/L, 被石英吸附在表面的铅离子量较少, 因此铅离子对石英硫化浮选的影响非常小。

为探索铅离子预处理对矿物吸附硫离子的影响, 论文对预处理前后的异极矿和石英做了硫化钠吸附试验。根据浮选试验结果, 本次试验将初始 Na_2S 浓度范围设定为 5×10^{-4} 至 12×10^{-4} mol/L, 试验结果如图7所示。

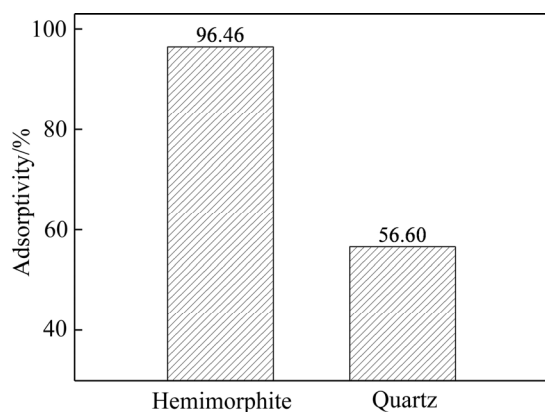


图6 异极矿和石英表面铅离子吸附率对比

Fig. 6 Comparison of Pb -ion adsorptivity on surface of hemimorphite and quartz

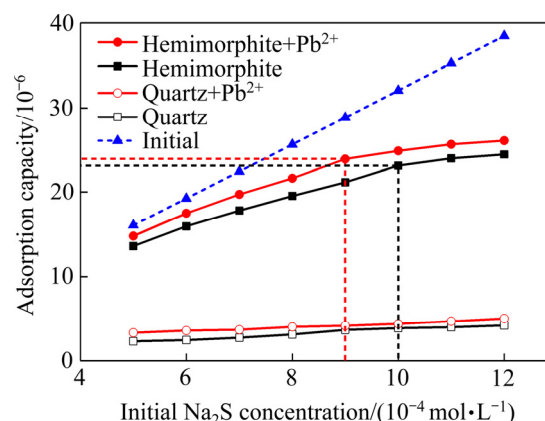


图7 异极矿和石英表面硫离子吸附量对比

Fig. 7 Comparison of S -ion adsorption capacity on surface of hemimorphite and quartz

结果表明, 未经 Pb^{2+} 处理的石英对硫离子的吸附量很小, 即使预处理后, 石英对硫离子的吸附量也没有明显增加。虽然随着硫化钠浓度增大其吸附量略有增加, 但是溶液中残留的硫离子浓度增长更快, 造成黄药吸附更加困难, 致使石英的浮选回收率无明显增高甚至略有降低。

无论 Pb^{2+} 预处理与否, 异极矿对硫离子的吸附均呈现出随着硫离子浓度增大而增加的趋势。在较低硫化钠初始浓度下, 大部分的硫离子都会被异极矿所吸附, 溶液中残留的硫离子含量较低, 对后续捕收剂的竞争吸附影响较小。这表明在低硫化钠浓度下, 异极矿浮选回收率主要受限于溶液中硫离子浓度, 硫离子浓度过低将不利于异极矿硫化。当硫化钠浓度超过 10×10^{-4} mol/L时, 未经 Pb^{2+} 预处理的异极矿对硫离子的吸附量趋于平缓, 继续增大硫化钠浓度只会徒增溶液中残留的硫离子含量, 并会与随后加入的铅离子生成 PbS 沉淀, 消耗药剂用量, 更重要的是残留的硫离子会与黄原酸根离子形成了强烈的竞争吸附, 不利于捕收剂的作用。

考虑到经过 Pb^{2+} (5×10^{-5} mol/L)处理后的矿浆溶液中仍残留一定量的 Pb^{2+} (1.77×10^{-6} mol/L), 扣除该部分离子影响后对吸附量结果进行比较, 结果显示, 预处理后的异极矿会吸附更多的硫离子, 并产生更多的金属硫化物质。这种更充分的硫化表面对后续重金属离子活化和捕收剂的吸附皆有利, 而且相比之下经过 Pb^{2+} 预处理的溶液中残留更少的硫离子, 对黄原酸根的竞争吸附也相对较小^[18], 这些现象与前面浮选行为是吻合的。

2.3 扫描电子显微镜检测分析

矿物硫化属于较强烈的表面反应,这种变化容易被扫描电子显微镜所观测到并用于分析相关机理。本试验对不同硫化方式下异极矿和石英表面形貌进行了详细检测分析,分析结果如图8、9所示。

由于Pb原子序数为82,可采用背散射电子成像功能对矿物表面铅离子的吸附行为进行观测。图8(a)所示为异极矿原矿的SEM像,对黑色标志区域进行EDS分析,只检测到C、O、Si、Zn元素(见表2),证明了样品的纯净。图8(b)所示为常规硫化($\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$, $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}+1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的异极矿表面背散射电子像,表面分布着零星几个明亮的圆点,XRD对比结果显示(见图10), 2θ 值在 25.92° 和 30.02° 处的衍射峰分别对应PbS晶体的(111)和(200)晶面^[14],结合EDS

分析可以证明这些亮点就是PbS晶体。图8(c)所示为异极矿经过强化硫化处理后($\text{Pb}^{2+}+\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}+1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}+0.95 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)的表面背散射电子像,相比于图8(b),分布了非常多明亮的PbS晶体,而且EDS结果表明Pb、S的含量高于常规硫化中的含量(见表2)。白色标注区域放大后可以清楚地看到,形成的PbS晶体呈正六边形,部分晶体竖直插立于异极矿表面,像是从表面生长出来的一样,这是因为异极矿预先吸附了铅离子后,在表面形成了新的活性位点,这些活性位点被硫化后形成了PbS晶核,随着后续铅离子的加入,这些PbS晶核会诱导形成大量的PbS晶体^[24-25]。

石英常规硫化前后和 Pb^{2+} 预处理后再硫化的表面形貌背散射图像如图9所示。

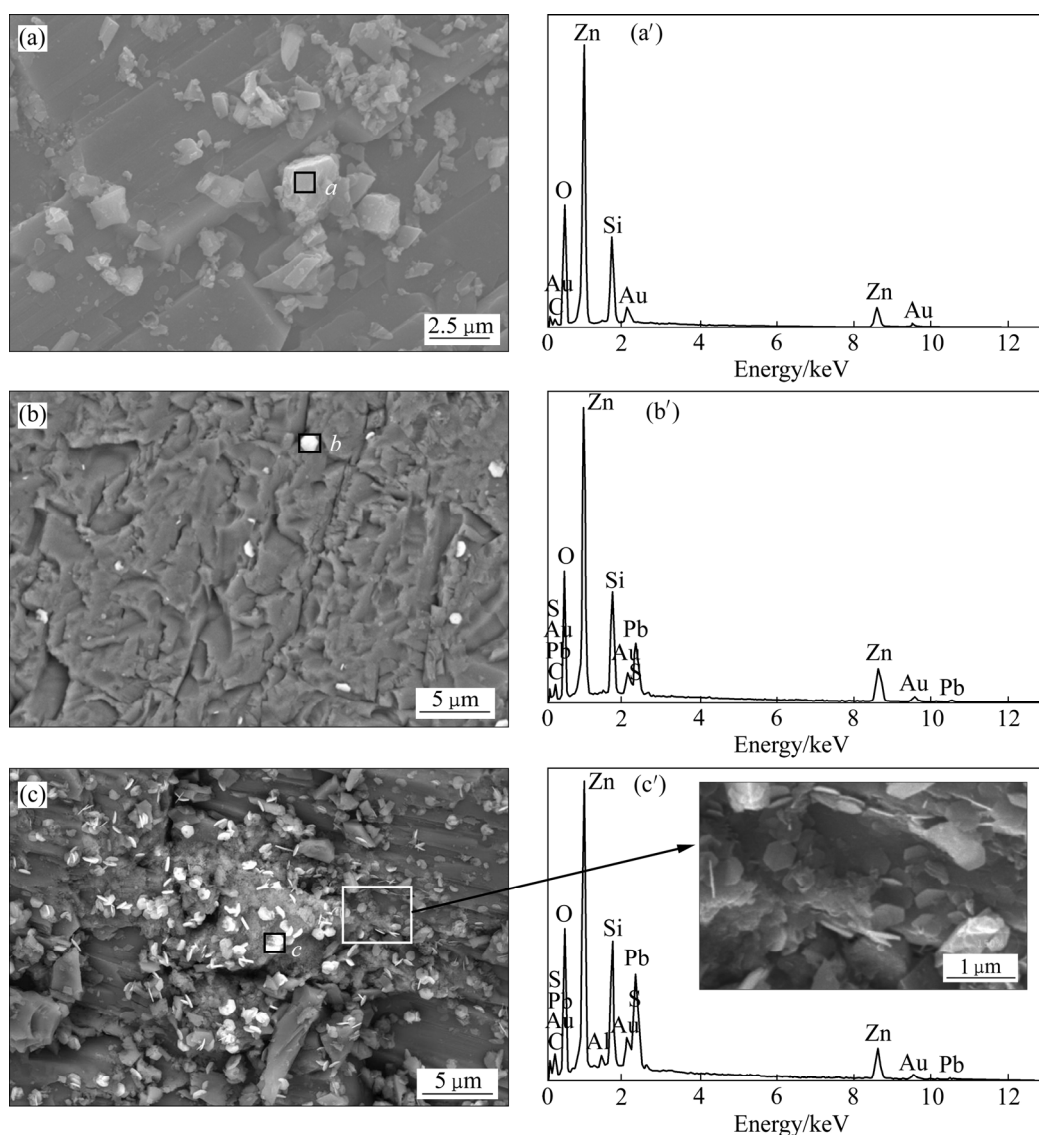


图8 不同处理方式下异极矿SEM像和EDS谱

Fig. 8 SEM images and EDS patterns of hemimorphite under different treatments: (a), (a') Hemimorphite; (b), (b') Hemimorphite+ $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}+\text{Pb}^{2+}$; (c), (c') Hemimorphite+ $\text{Pb}^{2+}+\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}+\text{Pb}^{2+}$

表 2 异极矿表面 EDS 分析结果

Area	Mole fraction/%					
	C	O	Si	Zn	S	Pb
a	14.02	50.46	13.16	22.36	—	—
b	19.00	44.64	9.49	24.59	0.12	2.16
c	21.78	46.50	9.07	19.31	0.29	3.05

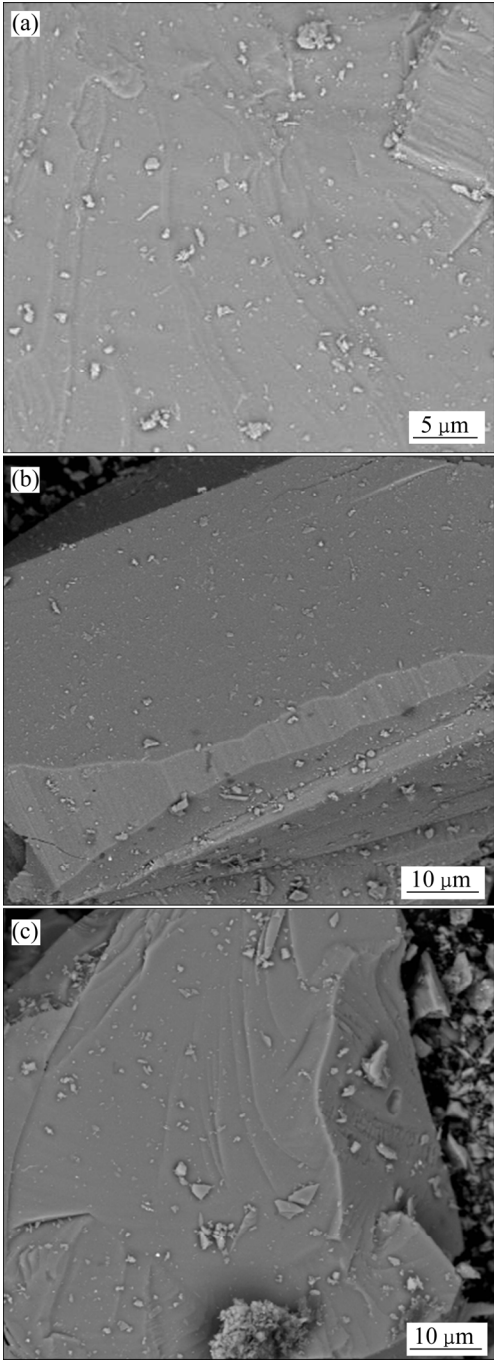


图 9 不同处理方式下石英 SEM 像

Fig. 9 SEM images of quartz under different treatments: (a) Quartz; (b) Quartz+Na₂S·9H₂O+Pb²⁺; (c) Quartz+Pb²⁺+Na₂S·9H₂O+Pb²⁺

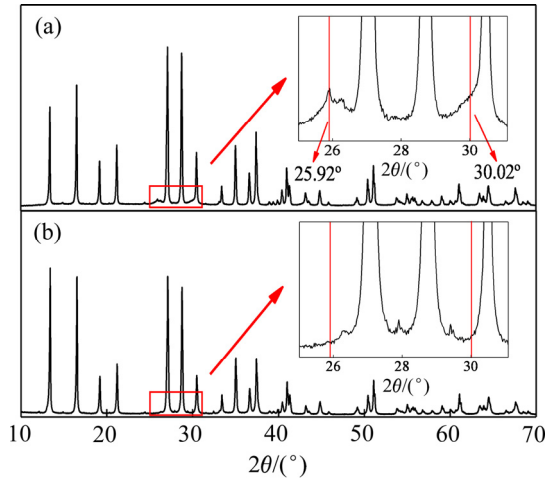


图 10 异极矿样品的 XRD 谱

Fig. 10 XRD patterns of hemimorphite samples: (a) Hemimorphite+Na₂S+Pb²⁺; (b) Hemimorphite

两种硫化处理后的石英表面都没有观测到高亮区域, 意味着硫化后的石英表面并没有明显的 PbS 物质产生, 即使经过 Pb²⁺的预处理, 石英表面也几乎没有变化。

SEM 对比结果表明诱导结晶是具有选择性的, 异极矿表面经过 Pb²⁺预处理再硫化产生的 PbS 具有诱导结晶的作用, 可以生成更多的 PbS 晶体, 从而改善浮选, 而石英表面硫化后无明显变化, 其浮选效果也始终较差。

2.4 X 射线光电子能谱分析

为了明确 Pb²⁺预处理的强化硫化机理, 对异极矿表面的元素组成和化学环境的变化进行 XPS 分析。图 11 所示为异极矿样品经过不同条件处理的全谱扫描结果, 表 3 列出了 6 个样品基于全谱的半定量原子含量。由图 11 可见, 样品 A 的曲线是异极矿原矿的表面全谱, 半定量原子含量表明该样品是由 43.78% 的 C、36.44% 的 O、9.89% 的 Si 和 9.89% 的 Zn 以及痕量的 Pb 组成, 证明了异极矿样品的纯净。样品 B 和 C 的曲线分别是只经过 Pb²⁺(5×10⁻⁵ mol/L) 和 Na₂S (1×10⁻³ mol/L)处理 5 min 的异极矿表面全谱, 分别检测到了 Pb 和 S 元素, 这说明异极矿的表面经过 Pb²⁺处理和硫化后会吸附一定量的硫和铅。样品 D 的曲线是经过 Pb²⁺预处理再硫化 (Pb²⁺+Na₂S, 5×10⁻⁵ mol/L+1×10⁻³ mol/L)的异极矿表面全谱图, 与单独硫化相比, Pb 元素含量增加, Zn 含量降低, 这表明异

极矿表面经过预处理吸附了 Pb^{2+} , 可能取代了表面的 Zn 形成了新的硫化活性位点。样品 E 和 F 的曲线分别是异极矿经过常规硫化($\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$)和强化硫化($\text{Pb}^{2+}+\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$)处理的全谱图, 其中样品 E 的 Pb 和 S 含量分别是 0.40% 和 9.46%, 而样品 F 中 Pb 含量和 S 含量分别是 5.46% 和 12.05%, 这说明经过 Pb^{2+} 预处理后强化硫化的异极矿表面吸附了更多的含铅和含硫组分。

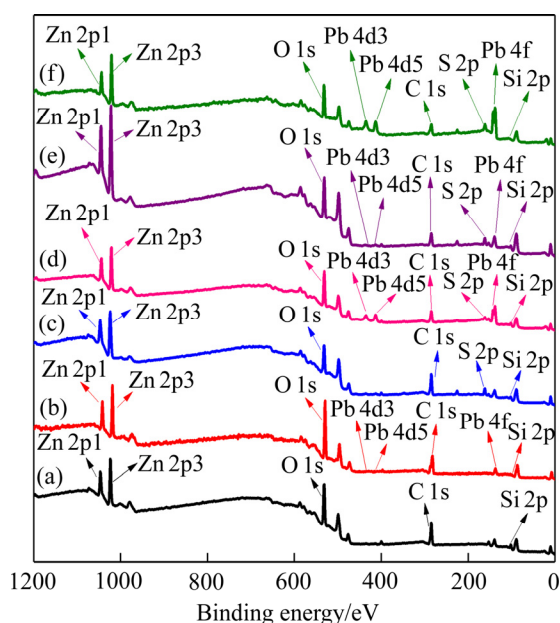


图 11 不同处理方式下异极矿 XPS 全谱扫描

Fig. 11 XPS spectra of hemimorphite under different treatments: (a) Sample A, hemimorphite; (b) Sample B, hemimorphite+ Pb^{2+} ; (c) Sample C, hemimorphite+ Na_2S ; (d) Sample D, hemimorphite+ $\text{Pb}^{2+}+\text{Na}_2\text{S}$; (e) Sample E, hemimorphite+ $\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$; (f) Sample F, hemimorphite+ $\text{Pb}^{2+}+\text{Na}_2\text{S}+\text{Pb}^{2+}$

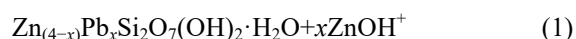
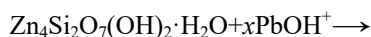
表 3 异极矿样品的半定量原子含量

Table 3 Semiquantitative atomic concentrations of hemimorphite samples

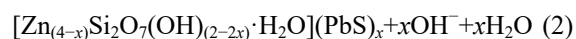
Sample	Mole fraction/%					
	C	O	Si	Zn	S	Pb
A	43.78	36.44	9.89	9.89	—	—
B	43.73	37.50	7.65	10.92	—	0.20
C	45.13	25.63	5.86	13.97	9.41	—
D	31.08	37.80	11.21	8.23	7.50	4.18
E	27.85	32.45	7.69	22.15	9.46	0.40
F	34.23	27.60	5.90	14.77	12.05	5.46

为了更深入地了解异极矿的强化硫化机理, 对表面的 S、Pb 元素进行窄区扫描。图 12(a)是单独硫化处理的异极矿表面 S 2p 窄区扫描图, 位于 161.34 eV 的特征峰与 ZnS 的 S 2p_{3/2} 峰一致^[13], 这说明矿物表面吸附了硫离子并且生成了 ZnS 物质。图 12(b)中的 S 2p 峰可以分解成两组强度比为 2:1 的 S 2p₃-S 2p₁ 双峰, 表明常规硫化处理后矿物表面有两种硫化物生成, 其中位于 161.39 eV 强度较高的特征峰与 ZnS 的 S 2p₃ 峰相同, 而位于 160.58 eV 较弱的特征峰与 PbS 物质的 S 2p₃ 峰对应^[13]。图 12(b)中 ZnS 峰与图 12(a)中的相比, ZnS 含量降低, 这说明硫化后加入 Pb^{2+} 使表面部分 ZnS 转化成了 PbS。图 12(c)是异极矿经过强化硫化处理的表面 S 2p 窄区扫描图, 类似地, 两组双峰位于 161.35 eV 和 160.70 eV 的特征峰分别对应 ZnS 和 PbS 物质的 S 2p₃ 峰, 与图 12(b)相比, PbS 物质含量明显更高, 这意味着经过强化硫化处理后异极矿表面会生成更多的 PbS 物质。

图 13(a)所示为只经过 Pb^{2+} 处理的异极矿表面 Pb 4f 窄区扫描图, 具有一对强度比为 4:3 的 Pb 4f 双峰, 139.13 eV 的特征峰对应新生成的物质 $\text{Zn}_{(4-x)}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 Pb 4f₇ 峰^[14], 这表明异极矿经过预处理表面吸附了铅离子, 发生了如下反应^[14, 16]:



经过 Pb^{2+} 预处理后再硫化的异极矿表面 Pb 4f 窄区扫描结果如图 13(b)所示, Pb 4f 峰可以分解成两对双峰, 其中一对位于 139.05 eV 的弱特征峰属于新生成的物质 $\text{Zn}_{(4-x)}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 Pb 4f₇ 峰, 另一对位于 137.50 eV 的较强峰与 PbS 物质的 Pb 4f₇ 峰对应^[14]。这说明 Pb^{2+} 预处理后新生成的 $\text{Zn}_{(4-x)}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 是异极矿表面新的硫化活性位点, 可以与硫化钠反应生成 PbS 物质, 反应如下:



类似地, 图 13(c)中位于 139.15 eV 和 137.57 eV 的特征峰分别对应 $\text{Zn}_{(4-x)}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 PbS 物质的 Pb4f₇ 峰, 而且 PbS 对应峰面积比图 13(b)中的更大, 说明硫化后加入铅活化还会生成大量的 PbS 物质。

综上所述, 异极矿经过 Pb^{2+} 预处理后, 表面会生成新的硫化活性位点 $\text{Zn}_{(4-x)}\text{Pb}_x\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 有利

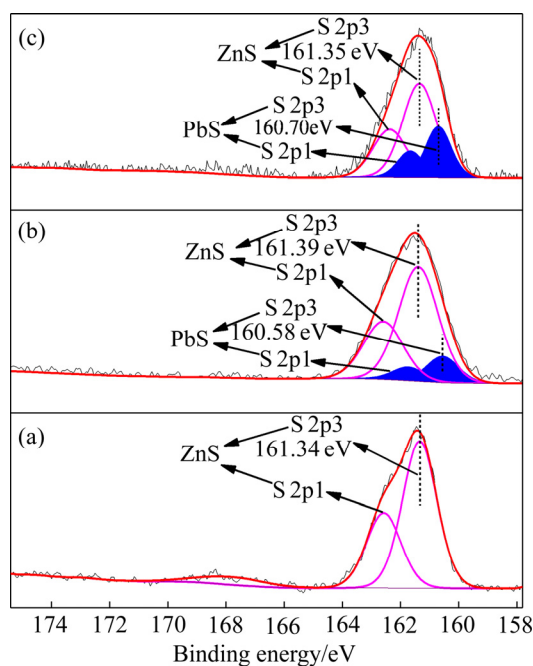


图 12 经不同处理的异极矿表面 S 2p XPS 谱

Fig. 12 XPS spectra of S 2p of hemimorphite after different treatments: (a) Hemimorphite+Na₂S; (b) Hemimorphite+Na₂S+Pb²⁺; (c) Hemimorphite+Pb²⁺+Na₂S+Pb²⁺

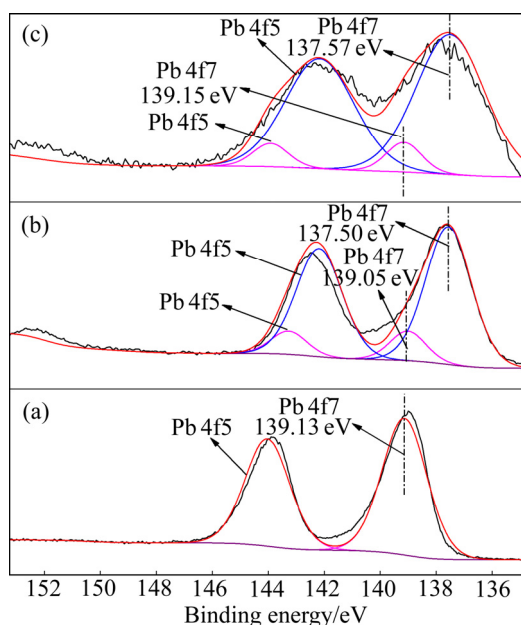


图 13 经不同处理的异极矿表面 Pb 4f XPS 谱

Fig. 13 XPS spectra of Pb 4f of hemimorphite after different treatments: (a) Hemimorphite+Pb²⁺; (b) Hemimorphite+Pb²⁺+Na₂S; (c) Hemimorphite+Pb²⁺+Na₂S+Pb²⁺

于硫离子的吸附并生成硫化铅。产生的 PbS 物质对后续铅离子的活化具有诱导生成 PbS 晶体的作用^[24-25], 继而生成更多的 PbS 晶体, 有利于异极矿浮选。

3 结论

1) 铅离子预处理可强化异极矿的硫化浮选, 使异极矿的最佳回收率由常规硫化浮选的 80.10% 提高到 84.70%, 同时, 硫化钠和硝酸铅的最佳用量由 10×10^{-4} mol/L 降低到 9×10^{-4} mol/L。

2) 石英的浮选几乎不受 Pb²⁺ 预处理的影响, 在合适的 Na₂S 浓度范围内, 可以通过 Pb²⁺ 预处理增大异极矿和石英的可浮性差异, 实现有效分离。

3) 离子吸附试验、SEM-EDS 和 XPS 分析结果表明, 异极矿吸附 Pb²⁺ 后表面能形成新的硫化活性位点 Zn_(4-x)Pb_xSi₂O₇(OH)₂·H₂O, 能够吸附更多的硫离子, 不仅使其表面硫化更充分, 而且生成的 PbS 晶核具有诱导结晶的作用, 能诱导后续铅离子活化生成更多的 PbS 晶体, 同时降低了溶液中残留的硫离子含量, 减少黄药的竞争吸附。

REFERENCES

- [1] 张 念, 冯君从. 未来十年我国精锌资源需求预测[J]. 发展改革理论与实践, 2016(4): 57-58.
ZHANG Nian, FENG Jun-cong. Demand forecast of zinc refining resources in China in the next decade[J]. Journal of Development & Reform, 2016(4): 57-58.
- [2] SETHURAJAN M, HUGUENOT D, JAIN R, LENS P N, HORN H A, FIGUEIREDO L H, VAN HULLEBUSCH E D. Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 71-82.
- [3] IRANNAJAD M, EJTEMAEI M, GHARABAGHI M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz[J]. Minerals Engineering, 2009, 22: 766-771.
- [4] IRANNAJAD M, MESHKINI M, AZADMEHR A. Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2013, 49: 547-555.
- [5] EJTEMAEI M, GHARABAGHI M, IRANNAJAD M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 206: 68-78.
- [6] DENG J S, LAI H, CHEN M, GLEN M, WEN S M, ZHAO

- B, LIU Z L, YANG H, LIU M S, HUANG L Y, GUAN S L, WANG P. Effect of iron concentration on the crystallization and electronic structure of sphalerite/marmatite: A DFT study[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 136: 168–174.
- [7] DENG J S, LAI H, WEN S M, LI S M. Confirmation of interlayer sulfidization of malachite by TOF-SIMS and principal component analysis[J]. *Minerals*, 2019, 9, 204.
- [8] MCFADZEAN B, MOLLER K.P, O'CONNOR C T. A thermochemical study of thiol collector surface reactions on galena and chalcopyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 65: 83–88.
- [9] 章晓林, 王其宏, 景 满, 饶 霏, 武鲁庆, 李康康, 曹世明, 刘殿文. 异极矿成矿规律及浮选药剂作用机理研究现状[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 406–415.
- ZHANG Xiao-lin, WANG Qi-hong, JING Man, RAO Fei, WU Lu-qing, LI Kang-kang, CAO Shi-ming, LIU Dian-wen. Research status of metallogenic regularity of hemimorphite and mechanism of flotation reagents[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 406–415.
- [10] 文书明, 张文彬, 刘邦瑞. 无机硫代类活化剂对异极矿胺法浮选的影响[J]. *昆明工学院学报*, 1994, 19(5): 112–114, 136.
- WEN Shu-ming, ZHANG Wen-bin, LIU Rui-bang. The effect of inorganic thiol activators amine flotation of hemimorphite[J]. *Journal of Kunming Institute of Technology*, 1994, 19(5): 112–114, 136.
- [11] 张国范, 蒋世鹏, 冯其明, 张佰发. 溶液体系中含锌矿物表面硫化研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(4): 851–859.
- ZHANG Guo-fan, JIANG Shi-peng, FENG Qi-ming, ZHANG Bai-fa. Surface sulfidization of zinc minerals in solution system[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2017, 48(4): 851–859.
- [12] 张国范, 张凤云. 浮选过程中金属离子对异极矿硫化的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2017, 48(7): 7–14.
- ZHANG Guo-fan, ZHANG Feng-yun. Effect of metal ions on sulfiding flotation of hemimorphite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2017, 48(7): 7–14.
- [13] JIA K, FENG Q M, ZHANG G F, SHI Q, LUO Y J, LI C B. Improved hemimorphite flotation using xanthate as a collector with S(II) and Pb(II) activation[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2018, 25: 849–860.
- [14] JIA K, FENG Q M, ZHANG G F, SHI Q, CHANG Z Y. Understanding the roles of Na_2S and Pb(II) in the flotation of hemimorphite[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 111: 167–173.
- [15] 刘 诚, 冯其明, 张国范. 油酸钠作用下异极矿的浮选行为及作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(4): 878–883.
- LIU Cheng, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan. Flotation behaviors and mechanism of hemimorphite using sodium oleate as collector[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2016, 26(4): 878–883.
- [16] LIU C, FENG Q M, ZHANG G F, MA W K, MENG Q Y, CHEN Y F. Effects of lead ions on the flotation of hemimorphite using sodium oleate[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89: 163–167.
- [17] FENG Q C, WEN S M, ZHAO W J, WANG Y J, CUI C F. Contribution of chloride ions to the sulfidization flotation of cerussite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 83: 128–135.
- [18] FENG Q C, WEN S M. Formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 602–608.
- [19] ZHAO W J, LIU D W, WEN S M, FENG Q C. Surface modification of hemimorphite with lead ions and its effect on flotation and oleate adsorption[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 849–858.
- [20] LIU J, EJTEMAEI M, NGUYEN A V, WEN S M, ZENG Y. Surface chemistry of Pb-activated sphalerite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 145: 106058.
- [21] QIN J Q, LIU G Y, FAN H L, TAN W. The hydrophobic mechanism of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid to hemimorphite flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 545: 68–77.
- [22] TAN W, LIU G Y, QIN J Q, FAN H L. Hemimorphite flotation with 1-hydroxydodecylidene-1,1-diphosphonic acid and its mechanism[J]. *Minerals*, 2018, 8(2): 38.
- [23] HAYNES W M. Handbook of chemistry and physics (97th)[M]. Boca Raton: CRC Press, 2016: 177–179.
- [24] TAN Z Q, HEALD S M, RAPPOSCH M, BOULDIN C E, WOICIK J C. Gold-induced germanium crystallization[J]. *Physical Review B: Condens Matter*, 1992, 46(15): 9505–9510.
- [25] SIERRAALVAAREZ R, JEREMY H, ZHOU M S. Removal of copper in an integrated sulfate reducing bioreactor-crystallization reactor system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 1426–1431.

Lead ions induced strengthening sulfidation-flotation of hemimorphite in xanthate system and its mechanism

HUANG Yu-qing¹, DENG Rong-dong^{1,2}, YIN Wan-zhong^{1,2}, XING Ding-quan¹

(1. School of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fuzhou University-Zijin Mining Group Joint Research Center for Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Fuzhou 350108, China)

Abstract: In view of the difficulty in sulfidation of hemimorphite, lead ions were used to pre-activate it. The flotation behavior and strengthening sulfidation mechanism in xanthate system were studied. The results show that, compared with conventional sulfidation (sulfidation + activation by heavy metal), the pretreatment of appropriate amount of Pb^{2+} can strengthen the sulfidation of hemimorphite, which not only improves the recovery, but also reduces the dosages of sodium sulfide, while the gangue mineral (quartz) is almost unaffected. The activation mechanism of lead ions is as follows: lead ions can be adsorbed on the surface of hemimorphite to increase the sulfidation active sites. When sodium sulfide is added, lead sulfide can be rapidly generated which has the effect of induced crystallization for the subsequent formation of lead sulfide. Thus more PbS crystals can be formed on the surface, so as to achieve the purpose of strengthening sulfidation.

Key words: hemimorphite; lead ions; strengthening sulfidation; induced crystallization

Foundation item: Project(51804080) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2018M642558) supported by the China Postdoctoral Fund

Received date: 2019-08-27; **Accepted date:** 2020-05-18

Corresponding author: DENG Rong-dong; Tel: 86+15695903010; E-mail: dengrongdong111@163.com

(编辑 何学锋)