

文章编号: 1004-0609(2004)04-0676-05

铁闪锌矿的浮选行为及其表面吸附机理^①

张 芹, 胡岳华, 顾帼华, 徐 竞
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 通过浮选实验和红外光谱测定, 考查了铁闪锌矿在无捕收剂或以乙黄药为捕收剂时的浮选行为。结果表明: 铁闪锌矿在酸性条件下, 可实现无捕收剂浮选, 硫酸铜的活化效果不明显; 在乙黄药体系下, 铁闪锌矿只能在酸性条件下可浮, 表面生成产物主要为乙黄原酸锌; 但有硫酸铜存在时, 铁闪锌矿可浮性得到大大改善, 当硫酸铜用量达到一定程度, 在整个 pH 值范围内铁闪锌矿均有较好的可浮性, 铁闪锌矿表面生成物为 CuEX。

关键词: 铁闪锌矿; 浮选; 表面吸附

中图分类号: TD 923

文献标识码: A

Mechanism of Cu^{2+} ion activation flotation of marmatite in absence and presence of ethyl xanthate

ZHANG Qin, HU Yue-hua, GU Guo-Hua, XU Jing
(School of Resources Processing & Bioengineering,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The collector and collectorless flotation of marmatite was investigated by flotation tests and FTIR. The results show that in acid solution, marmatite can be achieved collectorless flotation response. Cu^{2+} ion can not affect the collectorless flotability of marmatite. In ethyl xanthate solution, marmatite can be floated only in acid solution. When marmatite was activated by Cu^{2+} ion, the floatability would be improved extensively in a pH range from 2 to 12. FTIR spectroscopy analysis shows that the surface adsorption product is CuEX.

Key words: marmatite; flotation; surface adsorption

闪锌矿属于等轴晶系结晶构造, 能够同晶形置换闪锌矿晶格上锌的金属离子半径与锌离子半径相近。在闪锌矿中, 普遍用铁代替锌, 并随着闪锌矿晶格上铁离子的增加, 其颜色由淡变深, 当铁离子含量达 20%, 甚至 26% 时, 这类闪锌矿颜色变为黑色, 称之为高铁闪锌矿。

由于铁离子对闪锌矿晶格上锌的置换程度不同, 闪锌矿在浮选溶液中的行为特征也不尽相同, 故有关学者对浮选行为进行了大量研究。

Girczys 和 Laskowski^[1] 实验发现, 闪锌矿接触到酸性溶液中乙黄药或戊黄药时具有良好的可浮选

性, 他们解释由于试样中存在着铁, 使黄药氧化成双黄原酸盐, 从而导致闪锌矿浮选。Mukherjee 和 Sen^[2] 认为, 铁的影响并不如此重要, 他们认为: 当铁的含量从品位 0.13% 变到 3.9% (即增加了 30 倍) 时, 闪锌矿回收率只从 45% 变化到 50% (即增加 5%)。Finkelstein 和 Allison 对 Clffrood 的一个例子作了报导, 并对含 0.3% ~ 8.8% 铁的试样的可浮性进行了研究, 没有发现差别。并且 Finkelstein 和 Allison 认为文献[1] 的研究报导中闪锌矿可浮性和黄药吸附是由于矿石中含有铜的缘故, 但他们并没有报导铜的含量^[3]。松全元^[4] 通过对几个低铁含量

① 基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50234010); 高等学校博士点基金(20020533017)

收稿日期: 2003-07-09; 修订日期: 2003-11-06

作者简介: 张 芹(1966-), 女, 高级工程师, 博士研究生。

通讯作者: 张 芹, 电话: 0731-8879815; E-mail: zq81219074@163.com

的闪锌矿进行接触角测定, 发现当 pH 为 4~10 时, 闪锌矿的表面是亲水的; 当用 KAX 为捕收剂时, 测得的接触角随捕收剂浓度增加而增加。

当用乙基黄药做捕收剂时, 未活化的闪锌矿可浮性差。有些学者认为是由于黄原酸锌有很好的溶解度, 也有学者认为是由于乙黄药离子未定向吸附和不稳定, 但闪锌矿可被金属离子活化浮选^[5, 6]。

Trahar^[7-9] 等报道了铅可以活化闪锌矿的浮选, 并指出在酸性条件下以铅离子的形式活化, 而在碱性条件下是通过铅的氢氧化物进行活化。

伊云^[10] 对酸性溶液中铜离子活化闪锌矿进行了电化学研究, 结果发现铜离子的活化效果明显取决于活化时的电化学电位, 并指出铜离子吸附的动力学过程和活化产物的化学组成(化学计量)均受电位控制。

Andrea 等^[11] 运用 SIMS 和 XAFS 测试手段对铜活化闪锌矿进行了研究, 发现 Cu(II) 只存在闪锌矿的表面层, 而且分布均匀。本文对广西大厂铁闪锌矿无捕收剂浮选及有乙黄药为捕收剂时的浮选行为进行了研究, 并考察了硫酸铜对铁闪锌矿的活化行为。

1 实验

1.1 样品与试剂

实验用矿样取自广西大厂, 经手选除杂, 瓷球磨矿, 干式筛分后, 得到的-100 μm 粒级的试剂为浮选实验样品。矿样主要元素分析为: Zn 56.22%, Fe 15.05%, S 27.61%, Pb 1.02%, 实验用水为一次蒸馏水预先配制好的 pH 缓冲溶液。缓冲溶液配制的原则: 尽可能选择最低浓度而又不失缓冲能力的缓冲试剂^[12]。pH 2.2 为 HCl 调制, pH 4.7 为 HAC+NaAC 调制, pH 7.0 为 Na₂HPO₄+KH₂PO₄ 调制, pH 8.8 为 NH₄·H₂O+NH₄Cl 调制, pH 11 为 Na₂CO₃+NaHCO₃ 调制, pH 12.1 为 NaOH 调制。除起泡剂丁基醚醇外, 所有药剂均为分析纯试剂。

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

采用 25 mL 的挂槽式浮选机。浮选前, 矿样加 50 mL 的一次性蒸馏水, 用 JCX-50W 超声波清洗机清洗 5 min, 静止澄清, 然后倒去上面多余水份, 用相应 pH 值的缓冲溶液冲入浮选槽内, 浮选时间为 4 min, 起泡剂用量为 10 mg/L。单矿物浮选判据

如下:

$$R = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

式中 R 为回收率; m_1 , m_2 分别为泡沫产品和槽内产品质量。

1.2.2 红外光谱检测

将 0.7 g 闪锌矿加入含有相应药剂的 20 mL 溶液中, 在研钵中搅拌研磨 15 min, 静置 15 min, 滴滤, 然后用相应 pH 值的缓冲溶液冲洗 2~3 次, 真空干燥(如需添加硫酸铜, 则按同样步骤, 冲洗完后, 再放入加有乙黄药的溶液中, 接着以相同步骤制备)。干燥后的样品放入 NEXUS 470 型红外光谱仪中, 采用漫射法进行检测。

2 结果与讨论

2.1 浮选实验

图 1 所示是铁闪锌矿浮选回收率与 pH 值的关系, 由图 1 可以看出: 铁闪锌矿在酸性条件下, 可实现无捕收剂浮选, 浮选回收率大于 80%; 但当 pH > 5 以后, 回收率急剧下降。只加 CuSO₄ 不加捕收剂或只加捕收剂不加 CuSO₄, 可以改善铁闪锌矿的浮选, 但作用效果不明显。用 CuSO₄ 活化后, 再加乙黄药浮选, 铁闪锌矿的浮选可得到很大程度的改善, 且当 CuSO₄ 的用量达到 2×10^{-4} mol/L 时, 铁闪锌矿在整个 pH 范围内均可很好上浮。

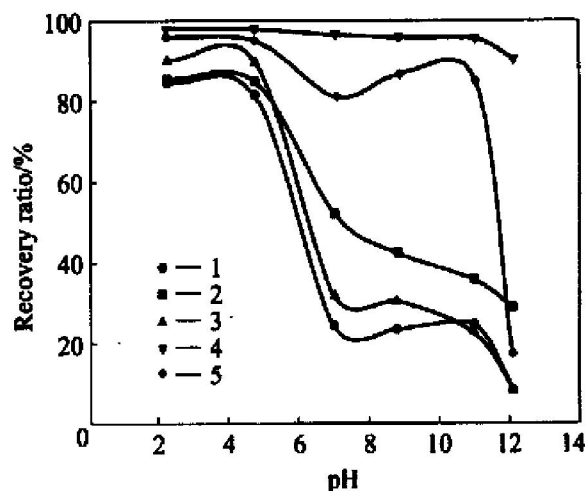


图 1 pH 值对铁闪锌矿浮选回收率的影响

Fig. 1 Effect of pH on flotation recovery ratio of marmatite

1—No reagent; 2—[CuSO₄] 10^{-4} mol/L;

3—[KEX] 10^{-4} mol/L;

4—[KEX] 10^{-4} mol/L + [CuSO₄] 2×10^{-4} mol/L;

5—[KEX] 10^{-4} mol/L + [CuSO₄] 5×10^{-5} mol/L

由图 2 可以看出,无论在酸性还是碱性条件下,随着 CuSO_4 含量的增加,铁闪锌矿的浮选回收率也增加,但当 CuSO_4 用量大于 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以后,铁闪锌矿的浮选回收率基本保持稳定。

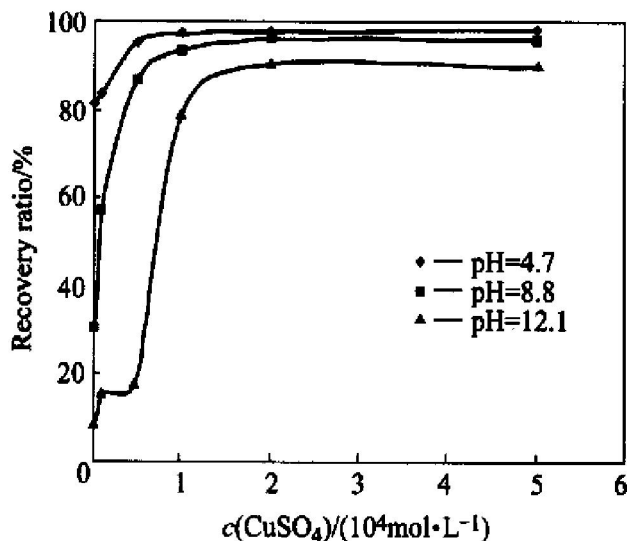


图 2 硫酸铜用量对铁闪锌矿浮选回收率的影响

Fig. 1 Effect of CuSO_4 concentration on flotation recovery ratio of marmatite ($[\text{KEX}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$)

2.2 机理讨论

图 3 所示为乙黄药,乙基双黄药及其金属盐的红外光谱^[13]。由图 3 可看出,乙基黄药的特征吸附峰是 1050 和 1145 cm^{-1} ,双黄药的特征吸附峰是 1020 和 1240 cm^{-1} ,乙基黄原酸锌的特征吸附峰是 1030 和 1212 cm^{-1} ,乙基黄原酸铜(I)的特征吸附峰是 1035 和 1195 cm^{-1} ,乙基黄原酸铅的特征吸附峰是 1020 和 1208 cm^{-1} ,乙基黄原酸铁的特征吸附峰是 1005 和 1245 cm^{-1} 。

图 4 所示为铁闪锌矿分别在 pH 为 2.2, 4.7, 7.0 时与乙黄药吸附的红外光谱。在 $1200, 1100, 1020 \text{ cm}^{-1}$ 可以观察到黄药吸附产物的特征性频带。当 pH 为 2.2 和 4.7 时,反射峰的强度基本相同,但当 pH 为 7.0 时,只在 1023 cm^{-1} 处有一微弱峰,表明此时铁闪锌矿与乙黄药的吸附很弱,这与浮选实验吻合得很好。随着 pH 的升高,在 1020 cm^{-1} 处频带位置向低频带偏移,但频带的形状基本不变。将图 4 与图 3 进行对比,可以推断在铁闪锌矿表面的主要生成产物为 $\text{Zn}(\text{EX})_2$,但也可能还有 $\text{Pb}(\text{EX})_2$ 。

图 5 所示为有硫酸铜存在时,铁闪锌矿与乙黄

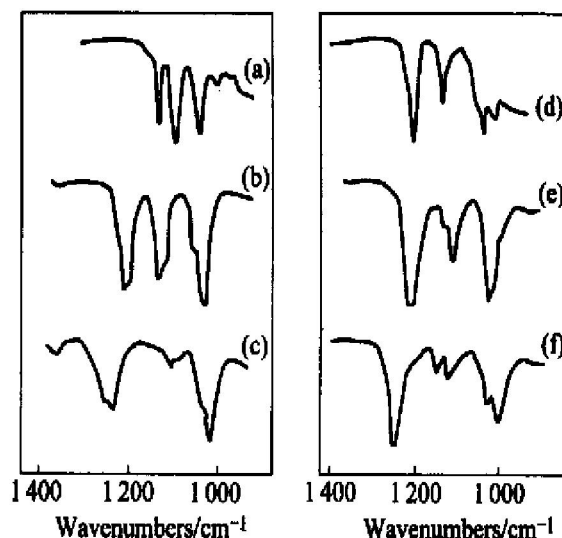


图 3 KEX、 $\text{Zn}(\text{EX})_2$ 、 $(\text{EX})_2$ 、CuEX、 $\text{Pb}(\text{EX})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{EX})_3$ 的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectra of KEX, $\text{Zn}(\text{EX})_2$, $(\text{EX})_2$, CuEX, $\text{Pb}(\text{EX})_2$ and $\text{Fe}(\text{EX})_3$

(a) —KEX; (b) — $\text{Zn}(\text{EX})_2$; (c) — $(\text{EX})_2$;
(d) —CuEX; (e) — $\text{Pb}(\text{EX})_2$; (f) — $\text{Fe}(\text{EX})_3$

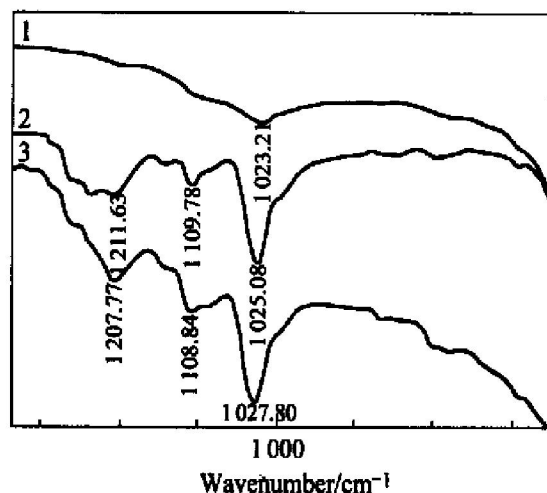


图 4 铁闪锌矿在 pH 值不同的红外光谱

Fig. 4 FTIR spectra of marmatite in different pH values

$[\text{KEX}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
1—pH= 7.0; 2—pH= 4.7; 3—pH= 2.2

药吸附的红外光谱。在 $1195, 1125, 1035 \text{ cm}^{-1}$ 处可以观察到吸附产物的特征频带。 C—O—C 伸缩振动峰 1105 和 1145 cm^{-1} 向高波数移动。将图 5 与图 3 进行对比,可以推断在碱性条件下,铁闪锌矿表面生成物为 CuEX。但在代表 $-\text{OH}$ 基伸展特征的 3500 cm^{-1} 频带和 1630 cm^{-1} 频带,都没有发现明显的反射峰,由此表明铁闪锌矿表面并未发现

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。当 pH 为 8.8 和 12.1 时, 反射峰的强度基本没有变化, 这与浮选实验的结果基本一致。在 CuSO_4 活化的情况下, 铁闪锌矿表面与乙黄药在 pH 值为 2~12 可发生疏水作用, 从而上浮。

图 6 所示为在 pH 值为 8.8, 乙黄药浓度为 $5 \times$

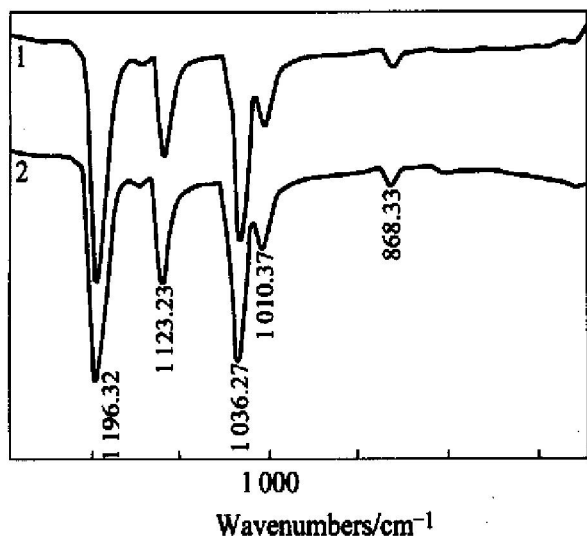


图 5 铁闪锌矿 pH 值不同时的红外光谱

Fig. 5 FTIR spectra of marmatite in different pH values

($[\text{KEX}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)
1—pH=8.8; 2—pH=12.1

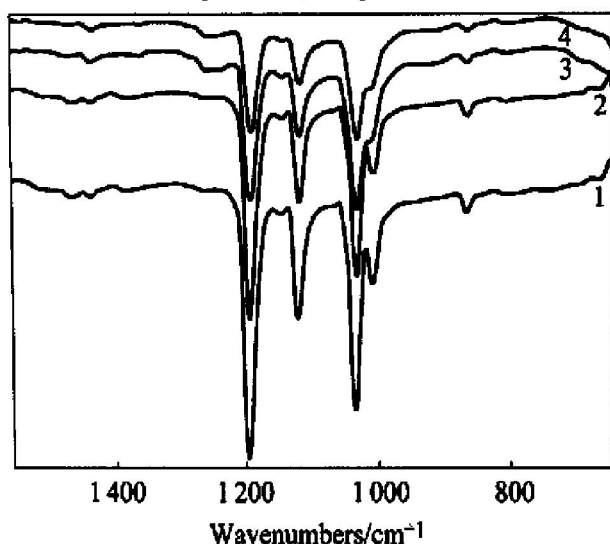


图 6 铁闪锌矿在硫酸铜浓度不同时的红外光谱

Fig. 6 FTIR spectra of marmatite in different concentrations of CuSO_4

($[\text{KEX}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; pH=8.8)

1— $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;

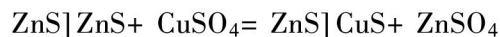
2— $[\text{CuSO}_4] = 10^{-3} \text{ mol/L}$;

3— $[\text{CuSO}_4] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;

4— $[\text{CuSO}_4] = 10^{-4} \text{ mol/L}$

10^{-3} mol/L , 不同硫酸铜浓度下, 铁闪锌矿表面吸附的红外光谱。由图 6 可以看出, 随着硫酸铜浓度的降低, 表面生成产物 CuEX 的特征频带也随之变弱, 这与浮选实验结果对应很好。但频带的位置和形状基本不变, 表明生成产物仍是 CuEX 。

由上述可以得出, 在硫酸铜存在, 且以乙黄药为捕收剂时, 铁闪锌矿可浮性得到大大改善, 这是因为硫酸铜与铁闪锌矿发生了作用, 反应式如下:



式中 “[]” 表示矿物的表面

在矿物的表面生成一层硫化铜薄膜, 由于硫化铜的溶解度远比硫化锌小, 且容易与乙黄药发生作用, 因而生成的 CuEX 使得铁闪锌矿可浮。

3 结论

1) 铁闪锌矿在无捕收剂时, 只能在酸性条件下可浮, 且添加硫酸铜时, 也没有明显的活化效果。

2) 在以乙黄药为捕收剂时, 铁闪锌矿也只能在酸性条件下可浮, 但添加硫酸铜后, 可大大改善其浮选效果。

3) 铁闪锌矿与乙黄药作用, 表面生成物为乙黄原酸锌, 但当有硫酸铜存在时, 其表面产物为 CuEX 。

REFERENCES

- [1] Girczys J, Laskowski J. Mechanism of flotation of unactivated sphalerite with xanthates [J]. Trans Inst Min Metall, 1972(81): 118~127.
- [2] Mukherjee A D, Sen P K. Floatability of sphalerite in relation to its iron content [J]. J Mines Metals Fuels, 1976 (10): 327~334.
- [3] Finkelstein N P, Allison S A. The chemistry of activation, deactivation and depression in the flotation of zinc sulfide: a review [A]. Gandin Memorial Volume [C]. Flotation, A M, 1976. 414.
- [4] 松全元. 二氧化硫对闪锌矿可浮性影响的研究 [J]. 国外金属矿选矿, 1983(1): 51~58.
SONG Quarryuan. The study for effect of sulphur dioxide on sphalerite flotation floatability [J]. Journal of International Metal Mineral Processing, 1983(1): 51~58.

- [5] Finkelstein N P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review[J]. *Inter J Miner Process*, 1997, 52: 120 - 181.
- [6] Finkelstein N P. Addendum to the activation of sulphide minerals for flotation: a review[J]. *Inter J Miner Process*, 1999, 55: 283 - 286.
- [7] Trahar W J, Senior G D, Heyes G W, et al. The activation of sphalerite by lead—a flotation perspective[J]. *Inter J Miner Process*, 1997, 49: 121 - 148.
- [8] Mory M S, Grano S R, Ralston J, et al. The electrochemistry of Pb^{II} activated sphalerite in relation to flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14(9): 1009 - 1017.
- [9] Fereshteh R, Caroline S, James A F. Sphalerite activation and surface Pb ion concentration[J]. *Inter J Miner Process*, 2002, 67: 43 - 58.
- [10] 伊云 R H. 在酸性溶液中用铜离子活化闪锌矿的电化学研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1997, 6: 13 - 19.
- Yiyun R H. The electrochemical study of Cu ion activation sphalerite in acidity solution[J]. *Journal of International Metal Mineral Processing*, 1997, 6: 13 - 19.
- [11] Andrea R G, Angela G L, Kathryn E P, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 137: 207 - 223.
- [12] 分析化学手册[M]. 北京, 化学工业出版社, 1997.
- Analytical Chemistry Handbook (II) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [13] Mielczarski J. The role of impurities of sphalerite in the adsorption of ethyl xanthate and its flotation[J]. *Inter J Miner Process*, 1986, 16: 179 - 194.

(编辑 李艳红)