

浮选孔雀石时 8-羟基喹啉对黄药的协同活化作用^①

徐晓军

(武汉工业大学)

刘邦瑞

(昆明工学院)

摘 要

用浮选试验和吸附量测定等方法,研究了浮选孔雀石时8-羟基喹啉对黄药的强活化作用,详细讨论了8-羟基喹啉与黄药在孔雀石表面共吸附时相互间的协同和竞争作用,以及协同作用对两者吸附特性的影响,揭示了浮选孔雀石时8-羟基喹啉对黄药协同活化作用的某些本质和特性。

关键词: 8-羟基喹啉(8-HQ) 黄药(BuX) 孔雀石 协同活化作用

目前,浮选孔雀石型氧化铜矿的主要方法是硫化-黄药法,但该方法存在硫化过程不稳定、药剂消耗量大和环境污染严重等问题。为解决这一问题,已报道了试用高活性有机螯合剂作捕收剂浮选孔雀石的研究,并取得良好的浮选效果。但由于这些有机螯合剂的价格较高,作捕收剂时用量又较大,这就限制了它们在工业生产上的应用^[1]。应用高活性有机螯合剂作常规捕收剂的活化剂,具有用量低、能有效提高矿物浮选回收率或大幅度降低捕收剂用量和对矿物浮选选择性效果好等优点,其应用和研究正愈来愈受到重视,对此作者曾在文献[2,3]作了概括性综述。然而,要在生产上大规模地推广应用这一有效方法,就必须知道有机螯合剂作常规捕收剂的活化剂时的适用性和机理,但这方面至今仍缺乏研究。本文试图通过浮选孔雀石时8-羟基喹啉对丁基黄药的协同活化作用特性研究,探讨有机螯合剂作活化剂时的某些特性和机理,并为氧化铜矿的浮选提供新的途径。

1 试验方法

孔雀石 $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 试样产于广东,纯度高于95%,浮选和吸附量测定试样粒度分别为 $-100+37$ 和 $-100+42 \mu\text{m}$,后者的比表面积为 $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ (B.E.T法)。丁基黄药(BuX)纯度大于96%,混合矿样由孔雀石(1 g)、石英(2 g)和方解石(2 g)组成。8-羟基喹啉(8-HQ)为分析纯。

浮选装置为改进的单泡管,浮选体积45 mL,充氮量45 mL/min,单矿物浮选每次试样1 g,混合矿样分离每次试样5 g,浮选时间均为5 min。吸附量测定采用残余浓度法,固液比1:45,所用仪器为SP-200型或53WB型紫外-可见分光光度计。

2 试验结果和分析

2.1 8-HQ对BuX浮选孔雀石时的活化作用

^① 本课题属国家自然科学基金资助项目(编号5870151);本文于1992年7月20日收到

图1表明8-HQ对BuX具有很强的活化作用,不仅其本身用量低,而且可大幅度降低黄药用量,提高孔雀石浮选回收率,活化效果明显优于硫化钠。图2表明,用8-HQ作BuX的活化剂,浮选的pH值范围较宽,且在弱碱性pH范围内浮选孔雀石的效果最好,这有利于工业生产的应用。根据吸附量测定结果(图3)可知,8-HQ和BuX共吸附于孔雀石表面,并在pH=9左右吸附量达到最大,孔雀石最佳浮选效果对应于8-HQ和BuX最大吸附量,可见药剂吸附量的大小是决定浮选效果好坏的关键。

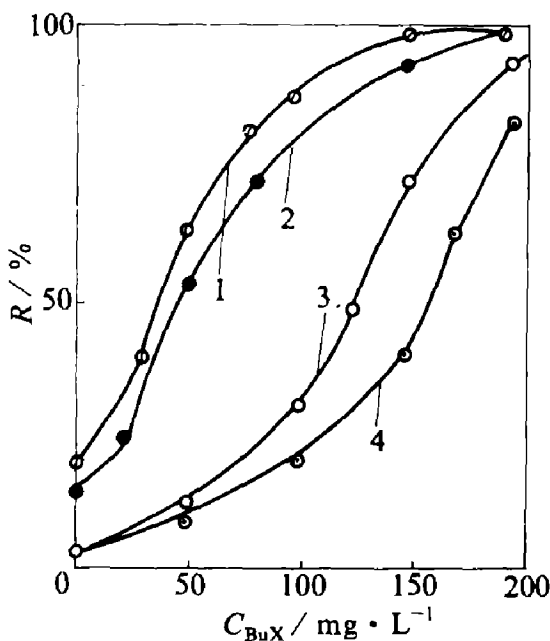


图1 不同条件下黄药浓度
对孔雀石浮选回收率(R)的影响

活化剂	浓度 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH
1—8-HQ	50	9.0 ± 0.2
2—8-HQ	25	9.0 ± 0.2
3— $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200	$7.5 \sim 8.0$
4— $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50	$7.5 \sim 8.0$

2.2 8-HQ和BuX的协同-竞争作用

图4表明,8-HQ在孔雀石表面的吸附量随其本身浓度的增加而迅速增大,这说明8-HQ在孔雀石表面的吸附能力较强。同时,当8-HQ浓度较低时,BuX在孔雀石表面的吸附量随8-HQ吸附量的增加明显增大;当

8-HQ浓度较高时,BuX的吸附量随8-HQ吸附量的增加而明显减少,但下降到一定程度时,下降幅度趋于平缓。图5结果同样表明了类似的关系,但BuX浓度达到一定值后,BuX吸附量增加和8-HQ吸附量的减少都趋于平缓。上述结果证明,8-HQ和BuX不仅在孔雀石表面发生了共吸附,而且存在着明显的协同-竞争作用,并以协同作用为主,竞争作用仅出现在某一药剂浓度明显过大时。红外光谱和 ξ -电位测定结果表明,经BuX作用后,孔雀石表面 ξ -电位在pH=8时负值变化最大,说明BuX发生了化学吸附;而8-HQ则在pH=9时发生化学吸附^[1];经8-HQ和BuX共同作用后,孔雀石表面 ξ -电位负值在pH=9时为最大,并明显超过8-HQ或BuX单独吸附时的 ξ -电位值,这说明两者在孔雀石表面发生了共吸附协同作用,正是这种协同作用改善了药剂的吸附性能,强化了吸附过程,从而表现为8-HQ对BuX浮选孔雀石的BuX浮选具有很强的活化作用。

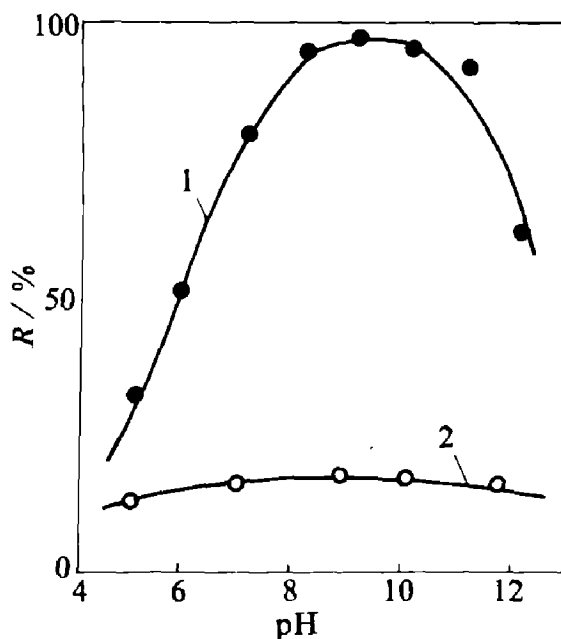


图2 不同条件下,
PH对孔雀石浮选回收率(R)的影响

1—有BuX; 2—无BuX

$C_{\text{BuX}} = 150 \text{ mg/L}$; $C_{8\text{-HQ}} = 50 \text{ mg/L}$

2.3 协同作用对药剂吸附特性的影响

研究表明, 药剂在孔雀石表面的吸附符合 Freundlich 方程。该方程虽为经验式, 但用来描述吸附产物不均匀的多层吸附(物理吸附或化学吸附), 其表达式为

$$\Gamma = a \cdot C^{1/n} \quad (1)$$

式中 a 和 $1/n$ 在一定的条件下对一定的体系而言都是常数, 它们的大小同温度、吸附剂及吸附物的性质有关。 Γ 和 C 分别为吸附量(mol/L)和药剂浓度(mol/L)。

a 和 $1/n$ 的理论说明^[4]是, 恒温下 a 不仅与药剂在矿物表面的吸附和脱附能力有关, 而且正比于吸附速度常数与脱附速度常数之比; 因此, a 的大小表示了药剂的吸附难易程度, a 越大, 药剂越易吸附。参数 $1/n$ 在恒温下与药剂在矿物表面的吸附和脱附能力有关, $1/n$ 的大小可评定药剂吸附的牢固程度, $1/n$ 越大吸附越牢固。因此, 用 Freundlich 方程式可评价同一药剂在同一矿物表面的吸附特性变化。由图 4 和图 5 中曲线 1 可得图 6。

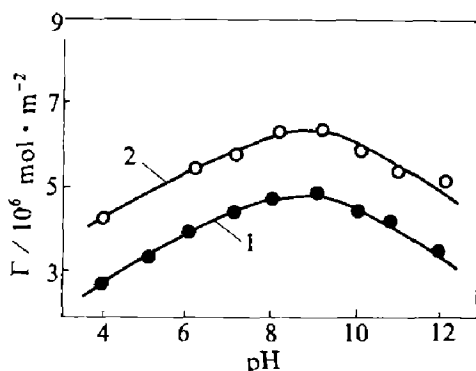


图 3 pH 值对 8-HQ 和 BuX 在孔雀石表面共吸附的影响

1—BuX 吸附量, $C_{\text{BuX}} = 100 \text{ mg/L}$;

2—8-HQ 吸附量, $C_{8\text{-HQ}} = 50 \text{ mg/L}$

8-HQ 在孔雀石表面的吸附方程为

$$\Gamma = 3.95 \times 10^{-3} C^{1/1.18} \quad (2)$$

BuX 在孔雀石表面的吸附方程为

$$\Gamma_1 = 1.45 \times 10^{-3} C^{1/1.33} \quad (3)$$

$$(C < 8.70 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$$

$$\Gamma_2 = 2.34 \times 10^{-5} C^{1/2.16} \quad (4)$$

$$(C > 888.70 \times 10^{-4} \text{ mol/L})$$

测试研究同样表明, 8-HQ 和 BuX 单独存在时, 在孔雀石表面的吸附量与浓度之间的关系符合 Freundlich 方程, 吸附式为:

(1) 8-HQ 在孔雀石表面

$$\Gamma = 1.99 \times 10^{-3} C^{1/1.32} \quad (5)$$

(2) BuX 在孔雀石表面

$$\Gamma = 1.79 \times 10^{-4} C^{1/1.96} \quad (6)$$

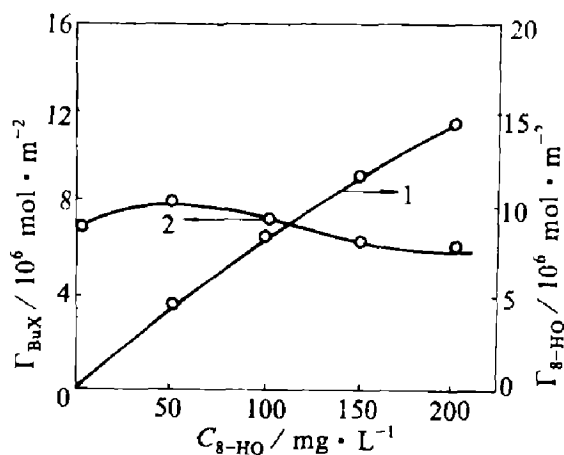


图 4 8-HQ 用量对孔雀石表面药剂吸附量的影响

$\text{pH} = 9.0 \pm 0.2$; $C_{\text{BuX}} = 100 \text{ mg/L}$

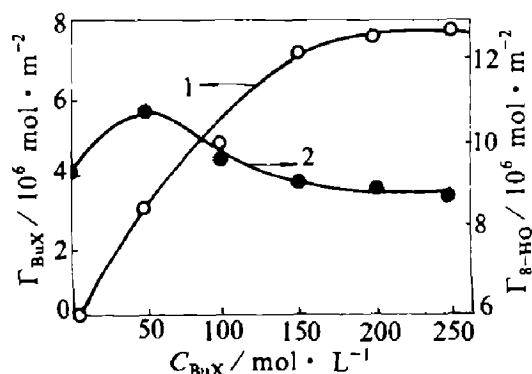


图 5 BuX 浓度对孔雀石表面药剂吸附量的影响

$\text{pH} = 9.0 \pm 0.2$; $C_{8\text{-HQ}} = 100 \text{ mg/L}$

根据(2)式至(6)式可知: 8-HQ 和 BuX 无论是单独存在还是两者共存, 在孔雀石表面的吸附特性均为不均匀多层吸附, 8-HQ 作活化剂并不改变它本身或黄药在孔雀石表面发生不均匀多层吸附的特性, 但 8-HQ 的吸附特性比 BuX 好。因此, 可认为当 8-HQ 的浓度适

当时, 8-HQ 在孔雀石表面形成不均匀多层吸附, 并有效地提高了 BuX 的吸附活性, 发生共吸附协同作用。8-HQ 比 BuX 更容易在孔雀石表面发生吸附, 这种协同作用明显增强了两者在孔雀石表面的吸附能力, 即提高了吸附量和吸附强度, 使药剂在矿物表面更易产生更为紧密的不均匀多层吸附, 形成更强的疏水性。8-HQ 的活化作用主要表现为与 BuX 之间的协同作用。

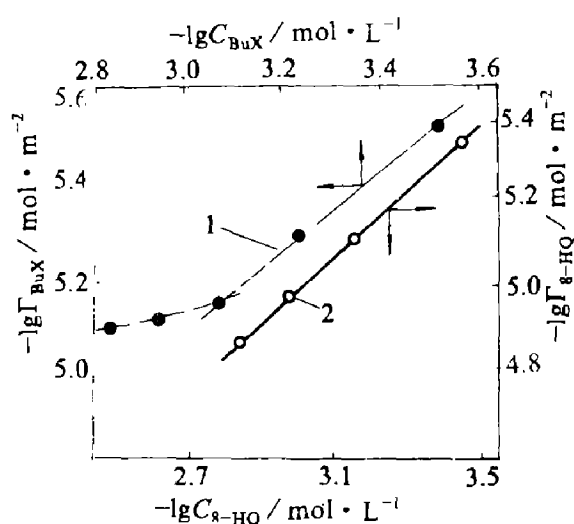


图6 在不同条件下, 孔雀石表面
药剂吸附量及其浓度之间的关系

$T=293\text{ K}$; $\text{pH}=9.0$

1—8-HQ 吸附量, $C_{\text{BuX}}=8.70 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

2—BuX 吸附量, $C_{8\text{-HQ}}=6.70 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图6还表明, 黄药吸附量($\lg \Gamma$)与浓度($\lg C$)之间的变化关系可分为两个区域, BuX 浓度较低时, BuX 在孔雀石表面的吸附能力较强, a 值和 $1/n$ 值相对较大; BuX 浓度超过某一值时, a 值和 $1/n$ 值大幅度下降, BuX 吸附量随 BuX 浓度的变化较平缓; 黄药在孔雀石表面不易发生吸附。然而, 存在 BuX 时, 8-HQ 在孔雀石表面的吸附量与用量之间的变化关系为同一直线, 表现为具有相同吸附特性。根据 $1/n$ 越小吸附越不牢固、 a

越小越易脱附的特点, 可以认为浮选孔雀石时, 8-HQ 主要吸附在吸附层内层, BuX 主要吸附在吸附层外层, 8-HQ 和 BuX 主要呈层叠型吸附, 当吸附层达到一定厚度后, BuX 的吸附能力就会明显降低。

3 结论

(1) 浮选孔雀石时 8-羟基喹啉能有效地活化丁基黄药, 其活化效果优于硫化钠; 且 8-羟基喹啉用量低, 又能大幅度降低黄药用量;

(2) 8-羟基喹啉和黄药在孔雀石表面的吸附, 明显表现为协同-竞争作用, 但以协同作用为主, 竞争作用仅出现在某一药剂浓度过大时;

(3) 8-羟基喹啉活化丁基黄药的机理为, 其较强的化学吸附活性及对黄药的协同作用, 明显提高了它本身及黄药在矿物表面的吸附量和吸附强度。两者在矿物表面更易形成更为紧密的多层吸附是引起孔雀石表面疏水性增强的主要原因;

(4) 8-羟基喹啉和黄药在孔雀石表面呈不均匀多层吸附。根据吸附特性推测, 其吸附形式主要为层叠型, 8-羟基喹啉主要吸附于内层起活化作用而不再有明显的捕收作用, 黄药则起主要的捕收作用。

参考文献

- 1 徐晓军. 有机螯合剂活化氧化矿物浮选机理研究, 博士论文, 昆明工学院, 1990. 47-58.
- 2 徐晓军. 云南冶金, 1990, 20(1): 30-36. 26.
- 3 徐晓军, 刘邦瑞. 云南冶金, 1992, 22(5): 30-35.
- 4 傅献采等. 物理化学(下册). 北京: 人民教育出版社, 1980. 301-340.