

闪锌矿的电化学调控浮选^①

孙水裕 王淀佐 李柏浹

(中南工业大学)

摘 要

研究了电化学调控下闪锌矿的黄药捕收剂浮选行为和无捕收剂浮选行为。发现矿浆的氧化环境即高的矿浆电位能促进闪锌矿的浮选；矿浆的还原条件即添加还原剂能抑制闪锌矿的浮选。最后讨论了浮选机理。

关键词：闪锌矿，电化学调控浮选，无捕收剂浮选

硫化矿电化学调控浮选的根本特征是：通过电位-pH 匹配，调节和控制导致硫化矿表面疏水化和亲水化的电化学反应，达到浮选与分离的目的^[1]。它比以黄药捕收剂-pH 及黄药捕收剂-抑制剂匹配为主要特征的传统硫化矿浮选前进了一步。后者只利用浮选药剂的化学作用，没有或很少注意矿浆电位的调控作用。

硫化矿电化学调控浮选可在应用中视具体情况添加或不添加捕收剂，并相应地称为捕收剂浮选或无捕收剂浮选。对于闪锌矿的传统黄药类捕收剂浮选，研究得较多^[2]，但对电化学调控下的捕收剂浮选和无捕收剂浮选的研究和报道均较少^[3]。

本文给出了闪锌矿的电化学调控浮选行为，并对浮选机理进行了讨论。

1 试验方法

将纯闪锌矿物用瓷球磨筒磨细，其中-100+300 目粒级用于单矿物浮选试验。浮选前用超声波清洗闪锌矿表面。液相采用自配的 pH 缓冲液，配制时尽可能降低缓冲试剂的用量而又不丧失其缓冲能力，使组分的影响可以

忽略。缓冲试剂和缓冲 pH 值范围如下：

缓冲溶液 pH 范围	缓冲试剂
2.0	硝酸
3.6~5.6	醋酸+醋酸钠
8.0~10.0	硝酸铵+氢氧化铵
11.0	氢氧化钠+碳酸氢铵
12.0	0.01M 氢氧化钠

用过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 和连二亚硫酸钠 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ 及硫化钠，分别调节矿浆的氧化电位和还原电位。用铂电极-饱和甘汞电极对测量矿浆电位，用 Ept 表示。测得的电位值均换算成相对于标准氢电极的电位(SHE)。用丁基醚醇作起泡剂，其浓度为 10~15 mg/l。

经测定，试验用闪锌矿物的传导电子能力很弱，半导体性能很差。

2 捕收剂诱导浮选的实验结果

2.1 基本浮选行为

图 1 表明闪锌矿的乙基黄药诱导浮选与 pH 值的关系。由图可见，酸性介质中，闪锌矿几乎全部能够上浮；碱性介质中，可浮选性迅速下降，当 pH>9 以后，闪锌矿的上浮率已

^①本课题为国家自然科学基金资助项目，于 1991 年 6 月 20 日收到

经很低。图中也给出了矿浆电位的测定结果：当 pH 值从 2.2 增加到 9.3 时，矿浆电位迅速从 0.683(V/SHE) 下降到 0.242(V/SHE)。高的矿浆电位值对应着高的上浮率，相反亦然。从矿浆电位这一变化量考虑，闪锌矿的捕收剂诱导浮选需要较高的矿浆电位。

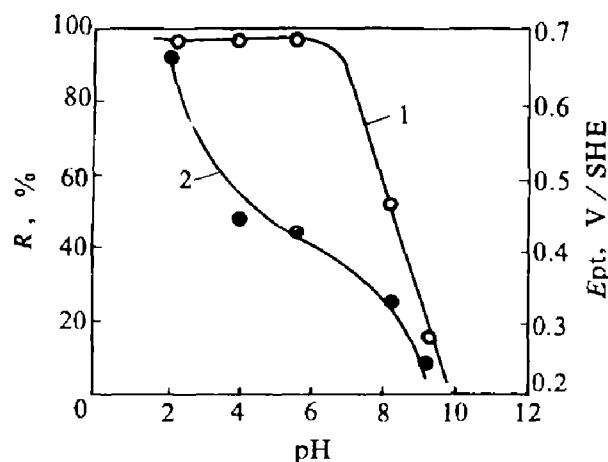


图1 矿浆 pH 值对闪锌矿捕收剂诱导浮选(R)和矿浆电位(E_{pt})的影响

1— R/pH ; 2— E_{pt}/pH ; 乙基黄药浓度 16 mg/l

2.2 矿浆电位的影响

乙基黄药($KEtX$)是一种还原剂，添加乙基黄药能降低矿浆电位，在低矿浆电位下($E_{pt} < 0.3$ V/SHE)，提高乙基黄药的浓度并不能提高闪锌矿的上浮率，见图 2。这表明乙基黄药的疏水捕收作用与矿浆电位密切相关。pH > 9 后，若矿浆电位低，即使有较高的乙基黄药浓度，闪锌矿表面仍然亲水。

当向矿浆中添加氧化剂(NH_4)₂S₂O₈ 时，矿浆电位从 0.275 V 增加到 0.375 V，闪锌矿的上浮率便从 15% 提高到 90%，见图 3。这表明提高矿浆电位能够改善乙基黄药对闪锌矿表面的疏水化和捕收性。矿浆电位从 0.37 V 继续增加到 0.41 V 时，闪锌矿上浮率稳定地保持在最高值。

向矿浆中添加还原剂 $Na_2S_2O_4$ 时，矿浆电位降低，闪锌矿的上浮率下降，例如从 0.365 V 时的 98% 降低到 0.07 V 时的 15%，见图 4。这表明，即使在酸性介质中，只要使

矿浆电位降低，乙基黄药也不能使闪锌矿表面疏水化。

图 5 表示在不同 pH 值下闪锌矿的乙基黄药诱导可浮性与矿浆电位的关系。它说明无论在碱性还是在酸性介质中，乙基黄药的疏水化作用和捕收作用都需要较高的矿浆电位。矿浆电位是决定闪锌矿黄药诱导浮选最重要的控制参考，其次才是 pH 值和乙基黄药浓度。

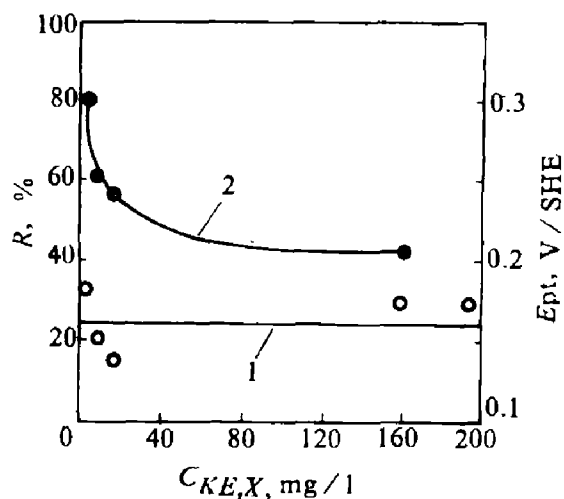


图2 pH9.2 时乙基黄药浓度(C_{KEtX})对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿上浮率(R)的影响

1— R/C_{KEtX} ; 2— E_{pt}/C_{KEtX}

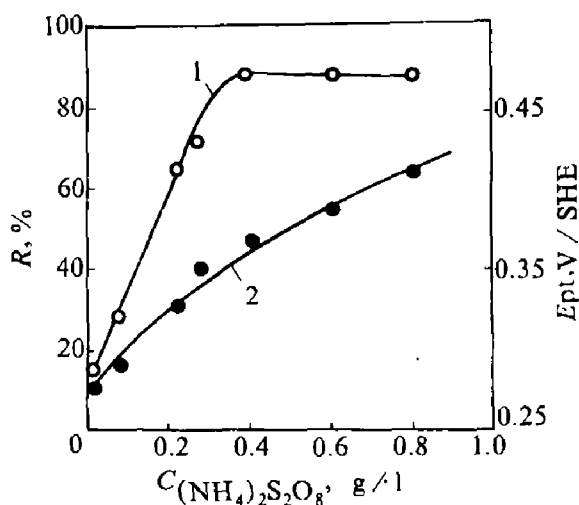


图3 pH9.0 时过硫酸铵浓度对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿上浮率(R)的影响

1— R ; 2— E_{pt} ; 乙基黄药浓度 16 mg/l

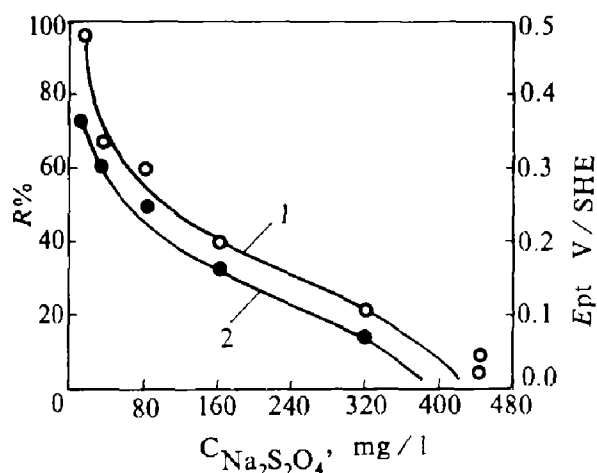


图4 pH6.0时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的浓度对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿上浮率(R)的影响

1— R ; 2— E_{pt} ; 乙基黄药浓度 16 mg/l

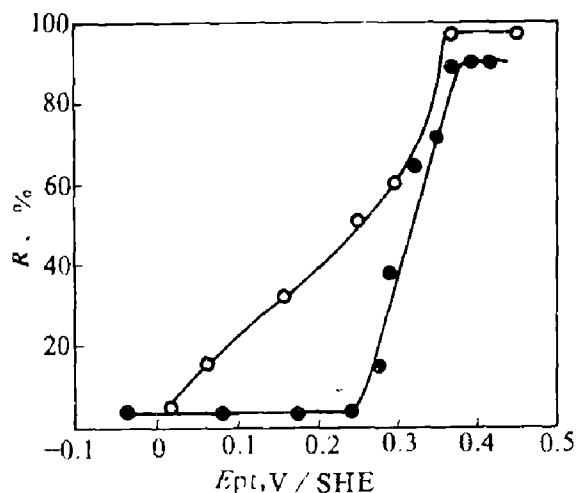


图5 矿浆电位(E_{pt})对闪锌矿捕收剂诱导浮选上浮率(R)的影响

○—pH=4.0; ●—pH=9.2; 乙基黄药浓度 16 mg/l
(NH_4) $_2$ S_2O_8 调控氧化电位; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 调控还原电位

3 无硫化钠的无捕收剂浮选结果

3.1 基本浮选行为

图6表示无硫化钠存在时闪锌矿的无捕收剂浮选与pH的关系。由图可知,酸性介质中的可浮性较好;碱性介质中的可浮性变差,至pH>10后,上浮的闪锌矿量已经很少。图中也给出了矿浆电位的测定结果。它表明矿浆电位的高低关系着可浮性的好坏。浮选需要有高

矿浆电位的配合。

3.2 矿浆电位的影响

如图7所示,在碱性介质中添加氧化剂过硫酸铵后,矿浆电位从0.3 V提高到0.45 V,使闪锌矿上浮率从22.31%上升到96%。矿浆电位进一步提高,上浮率稳定地保持在最高值。这表明提高矿浆电位能改善闪锌矿表面的无捕收剂疏水化。

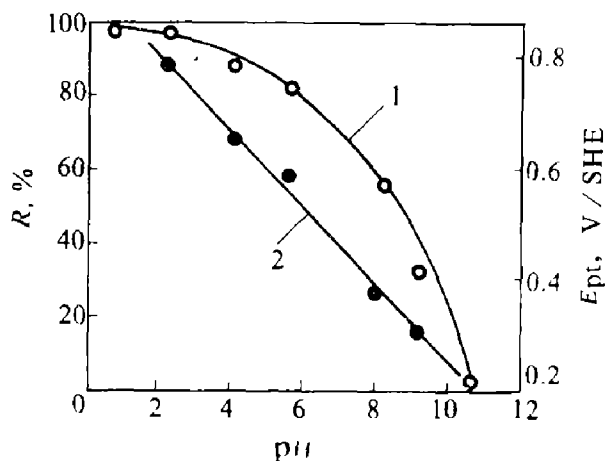


图6 矿浆pH对闪锌矿的无硫化钠无捕收剂浮选(R)和矿浆电位(E_{pt})的影响

1— R /pH; 2— E_{pt} /pH

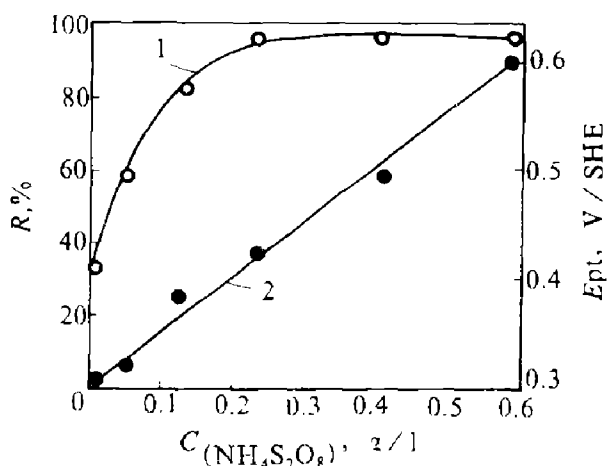


图7 pH9.2时(NH_4) $_2$ S_2O_8 浓度(C)对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿无硫化钠无捕收剂浮选(R)的影响

1— R ; 2— E_{pt}

在酸性介质中添加还原剂连二亚硫酸钠,由于矿浆电位降低,闪锌矿的无捕收剂浮选行为变差,例如,矿浆电位从0.32 V降到0.20

V, 上浮率便从 88% 降到 18%, 见图 8。

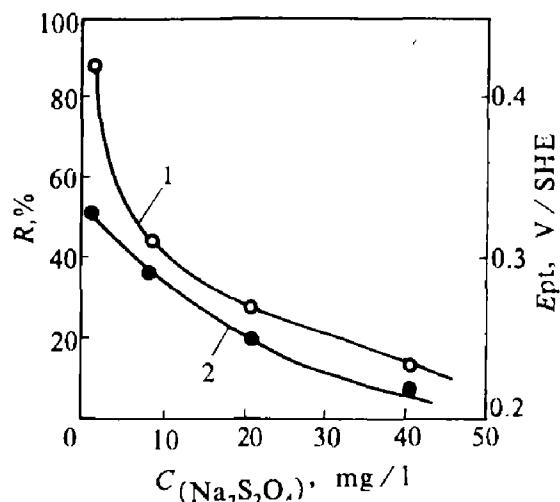


图 8 pH6.0 时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 的浓度对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿的无硫化钠无捕收剂浮选(R)的影响

1— R/C ; 2— E_{pt}/C

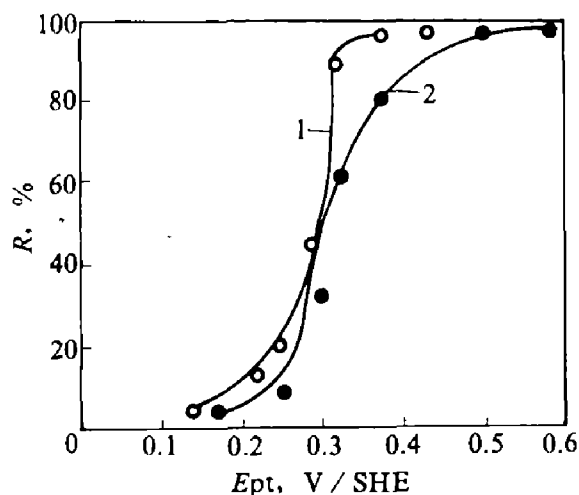


图 9 矿浆电位(E_{pt})对闪锌矿无硫化钠无捕收剂浮选(R)的影响

1— $\text{pH} = 6.0$; 2— $\text{pH} = 9.2$

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 调控氧化电位; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 调控还原电位

图 9 表示矿浆电位对闪锌矿无硫化钠无捕收剂浮选的影响。显然, 无论在碱性介质中或是在酸性介质中, 闪锌矿的浮选都需要有一个较高矿浆电位范围。

4 有硫化钠的无捕收剂浮选结果

硫化钠是一种较强的还原剂, 其添加能明

显降低矿浆电位, 抑制闪锌矿的无捕收剂浮选, 如图 10 所示。仅添加 8 mg/l Na_2S , 矿浆电位便从 0.58 V 降低到 0.20 V , 闪锌矿的上浮率则从 82% 降到零。

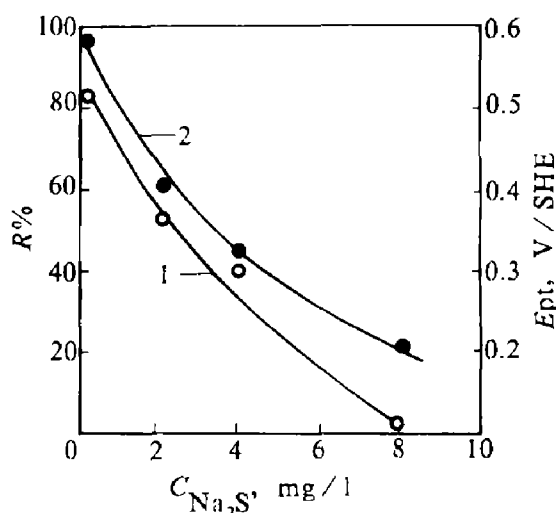


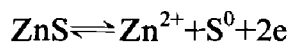
图 10 pH6.0 时 Na_2S 浓度(C)对矿浆电位(E_{pt})和闪锌矿无捕收剂浮选(R)的影响

1— R/C ; 2— E_{pt}/C

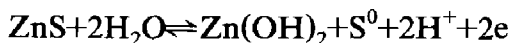
5 讨论

5.1 闪锌矿表面氧化

酸性介质中闪锌矿表面可以发生下列氧化反应^[4]:



碱性介质中则为^[4]:



虽然上述两个氧化反应的热力学平衡电位较低, 但由于闪锌矿自身传导电子的能力很差, 其禁带宽度 $E_g = 3.6 \text{ eV}$ (比方铅矿的 0.37 eV 宽得多)。因此, 氧化的动力学阻力较大, 即存在着一个较高过电位。氧化电位值 = 热力学平衡电位值 + 氧化过电位。这表明闪锌表面氧化所需实际电位值较热力学平衡电位高出一个过电位值。

闪锌矿表面氧化生成的中性硫(S^0)被认为是一种疏水体。在高电位下闪锌矿表面硫阴离子可以失去电子变成中性硫, 导致矿物表面的无捕收剂疏水化和浮选。低电位下没有 S^0 生

成, 故无捕收剂可浮性差。

5.2 HS⁻离子与闪锌矿表面的作用

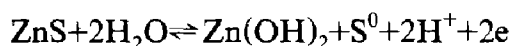
由于闪锌矿传导电子的能力很差, 且 Na₂S 能明显降低 ZnS/溶液界面的电位。因此, 闪锌矿表面难以接受 HS⁻离子中的电子, 不可能对 HS⁻离子氧化成 S⁰ 起电化学催化作用。因此, Na₂S 添加不能促进闪锌矿的无捕收剂浮选。

5.3 乙基黄药与闪锌矿的作用

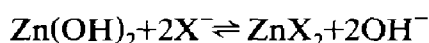
矿浆电位较低, 不能使闪锌矿表面发生氧化, 乙基黄药与闪锌矿不能发生化学吸附和电化学吸附, 因此, 乙基黄药对闪锌矿表面的疏水化作用和捕收作用较弱。

矿浆电位较高时, 闪锌矿表面发生氧化, 有 Zn²⁺或 ZnO 生成, 乙基黄药离子(X⁻)容易与 Zn²⁺和 ZnO 作用生成疏水性的 ZnX₂, 导致闪锌矿表面的捕收剂疏水化和浮选:

阳极反应:



后续置换反应:



6 结论

(1) 电化学调控下的闪锌矿捕收剂诱导浮选和无捕收剂浮选, 需要较高的矿浆电位, 提高矿浆电位能明显改善浮选行为, 降低矿浆电位强烈抑制浮选;

(2) HS⁻离子难以在导电能力很弱的闪锌矿表面氧化生成疏水性的中性硫。HS⁻离子的添加不能促进闪锌矿的无捕收剂浮选, 只起抑制作用;

(3) 闪锌矿表面的氧化导致其无捕收剂浮选。氧化的闪锌矿表面与乙基黄药的作用导致闪锌矿的捕收剂诱导浮选。

参考文献

- 1 王淀佐, 孙水裕, 李柏淡. 国外金属矿选矿, 1992, (2): 1-5
- 2 Finkelstein N P, Allison S A. "Flotation," Gaudin A M Memorial Volume (Ed, Fuerstenau M C), 1976. Vol.1.
- 3 Hayes R A, Ralston J. Int. J. Miner. Process., 1988, 23: 55-84
- 4 Dutrizac J E, Dinardo O, Kaiman S. Int. J. Miner. Process., 1989, 25: 241~260