

菱锌矿/方解石胺浮选溶液化学研究[†]

胡岳华 徐 竞 罗超奇 袁 诚

(中南工业大学矿物工程系, 长沙, 410083)

摘 要 通过 ζ -电位测定、浮选实验和溶液化学计算,研究了菱锌矿/方解石/十二胺体系中的动电行为与浮选行为。结果表明,Na₂S使菱锌矿 ζ -电位更负,十二胺使菱锌矿和方解石 ζ -电位更正。低pH值下,十二胺与碳酸根形成胺盐是其在菱锌矿和方解石表面吸附的主要机理;高pH值下,锌胺络合物的生成则是胺浮选菱锌矿的机理。由于溶解组分与矿物表面的相互作用,导致矿物表面转化。方解石在菱锌矿澄清液中的动电行为类似于菱锌矿的动电行为,且浮选受到活化;而菱锌矿在方解石澄清液中的浮选受到抑制。

关键词 菱锌矿; 方解石; 浮选; 溶液化学

中图法分类号 TD923

菱锌矿是主要的氧化锌矿物,方解石、白云石是与氧化锌矿物难以分离的主要脉石。50年代以来,虽然对氧化锌矿的浮选做了许多工作^[1~3],但它与碳酸盐脉石的分离难题仍未解决。本文根据溶液化学原理,研究菱锌矿/方解石/十二胺体系动电与浮选行为,重新认识十二胺与菱锌矿及方解石作用机理,揭示菱锌矿与方解石难以分离的内在原因。

1 实验方法

菱锌矿取自兰坪铅锌矿,方解石取自长沙矿石粉厂,矿样经水筛出-74 μm 粒级作浮选实验样品。另取部分-74 μm 样品在玛瑙钵中进一步磨细,由水析原理制得-5 μm 样品,作电泳实验。样品纯度:菱锌矿 99%,方解石 98.5%,试剂均为分析纯。

ζ -电位用日本 MRK 型显微电泳仪测定。浮选实验在 50 mL 挂槽中进行,每次矿样 2 g,配制固体质量分数为 0.02%,搅拌 15 min。KNO₃ 10⁻² mol · L⁻¹ 作支持电解质,调浆 8 min,浮选 4 min。

2 实验结果与讨论

2.1 纯水介质中的菱锌矿与方解石

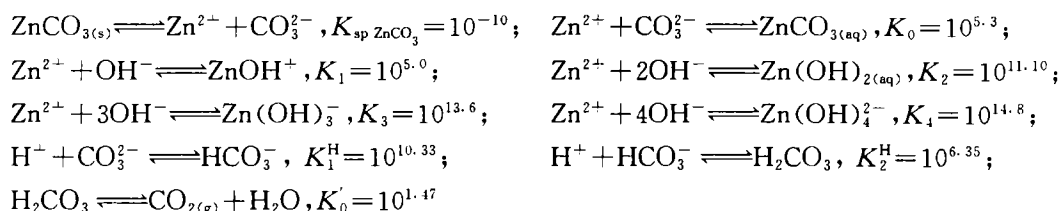
2.1.1 动电行为

菱锌矿和方解石的 ζ -电位与pH的关系由图1可见,随pH值增大,2种矿物的 ζ -电位

收稿日期 1994-10-20 第1作者 胡岳华,男,32岁,教授,博士

[†] 国家自然科学基金、IET 青年教师基金资助项目

经历了从正到负的变化,等电点(IEP)的 pH 值为:菱锌矿 7.6,方解石 9.5.碳酸盐类矿物表面电性与矿物的溶解及溶解组分的水解反应有密切关系,菱锌矿在水溶液中经历如下反应^[4]:



由以上各式绘出 $\text{ZnCO}_{3(s)}$ 的溶解度对数图(图 2). 可见,最低溶解度对应的 pH 值 $\text{pH}_{\text{ms}} = 7.6$, 是菱锌矿的理论等电点,与实验值一致. $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ms}}$ 时,由于 HCO_3^- , CO_3^{2-} 过剩,菱锌矿表面带负电;在 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ms}}$ 范围, Zn^{2+} , ZnOH^+ 过剩,菱锌矿表面带正电. 这些离子是菱锌矿表面主要的定位离子.

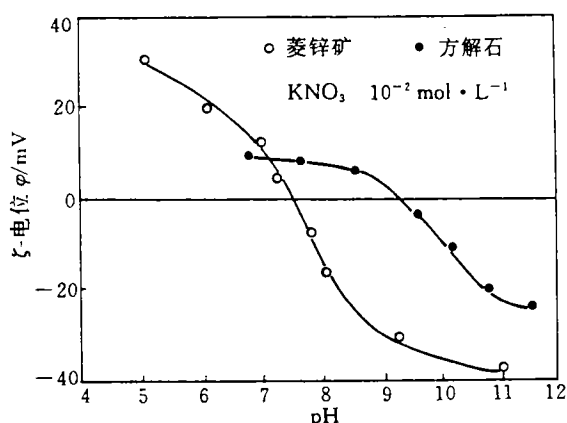


图 1 菱锌矿、方解石 ζ -电位与 pH 的关系

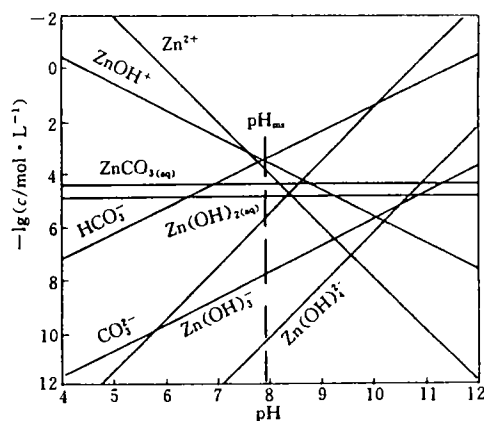


图 2 $\text{ZnCO}_{3(s)}$ 溶解度对数图(设 $p_{\text{CO}_2} = 10^{1.3} \text{ Pa}$)

在浮选剂 Na_2S 、十二胺溶液中,菱锌矿和方解石的 ζ -电位与 pH 值的关系分别见图 3, 4. 可以看出, Na_2S 能使菱锌矿表面 ζ -电位更负, 等电点降低, 这归因于菱锌矿表面硫化膜的生

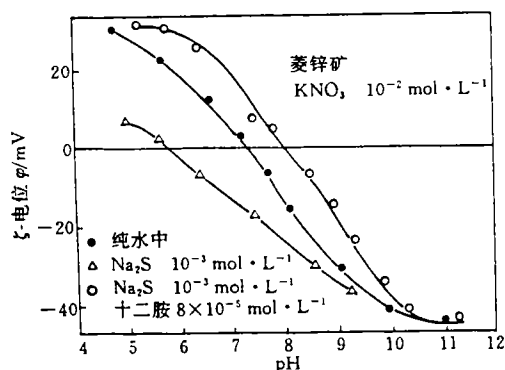


图 3 菱锌矿 ζ -电位与 pH 值的关系

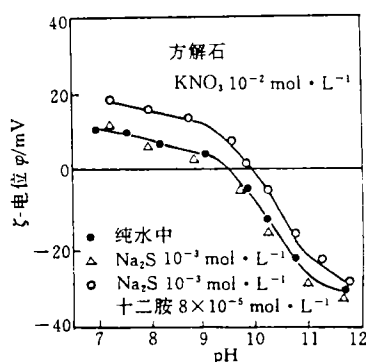
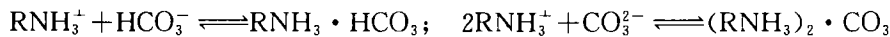


图 4 方解石 ζ -电位与 pH 值的关系

成^[2]。Na₂S对方解石的 ζ -电位不产生影响,表明HS⁻,S²⁻不与方解石表面作用。加入Na₂S,再加入十二胺后,菱锌矿与方解石的 ζ -电位均往正向移动,即使是在pH<pH_{IEP},菱锌矿与方解石的正 ζ -电位更正;十二胺离子带正电,简单的静电吸附机理不能解释这一现象。

根据作者关于烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学研究^[5],长链胺类捕收剂当pH<pH_{IEP}时,在带正电盐类矿物表面的吸附,归因于胺阳离子RNH₃⁺与盐类矿物表面阴离子生成盐。对于菱锌矿和方解石,反应机理为:



高pH值下,当十二胺浓度大于其分子溶解度 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,将产生胺分子沉淀,pH_s=10.15。因此,在pH_{IEP}<pH<pH_s<pK_a的范围,胺阳离子通过静电力在菱锌矿及方解石表面吸附,使这2种矿物 ζ -电位正移,直至pH>pH_s=10.15,生成中性胺分子沉淀,菱锌矿及方解石表面 ζ -电位不再正移,基本不变。

2.1.2 浮选行为

图5反映了加入Na₂S后,十二胺浮选菱锌矿和方解石的结果。可见,经硫化钠硫化后,十二胺对菱锌矿有较强的捕收能力,pH<pH_{IEP}=7.6时,弱的捕收作用归因于胺盐的生成;pH>pH_{IEP}时,十二胺阳离子靠静电力在菱锌矿表面吸附,呈示较强捕收能力,直至pH>pH_s=9.8($c_T = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),胺分子沉淀在矿物表面,十二胺分子通过其N原子上的孤对电子与菱锌矿表面的Zn²⁺形成配位络离子Zn(RNH₂)₂²⁺,固着于矿物表面,因而在高pH值时,十二胺对菱锌矿仍显示强的捕收能力。

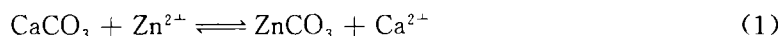
十二胺仅在pH=10左右,对方解石显示较强的捕收能力。因为在pH<9.5时,方解石表面带正电,通过生成胺盐的吸附作用弱;pH>10时,胺分子沉淀产生,而胺分子又不能与方解石表面Ca²⁺生成络合物固着。

从上述纯水中单矿物浮选结果可以看出,用硫化胺浮选,存在菱锌矿与方解石分离的可能性。

2.2 矿物澄清液中的菱锌矿与方解石

2.2.1 溶解组分与矿物表面的相互作用

在菱锌矿或方解石澄清液中,可发生下列反应:



$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_e}{[\text{Zn}^{2+}]_e} = \frac{K_{sp \text{ CaCO}_3}}{K_{sp \text{ ZnCO}_3}} = \frac{10^{-8.35}}{10^{-10}} = 10^{1.65}$$

式中:[Ca²⁺]_e, [Zn²⁺]_e分别是Ca²⁺, Zn²⁺的平衡浓度, $K_{sp \text{ CaCO}_3} = 10^{-8.35}$ 是方解石的溶度积。反应式(1)的自由能变化为

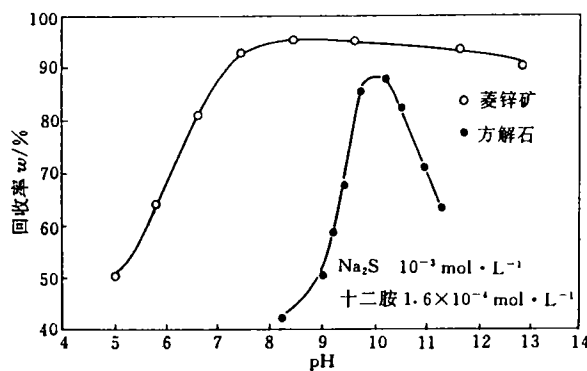


图5 菱锌矿和方解石浮选回收率与pH值的关系

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

若 $\Delta G < 0$, 反应式(1)向右自动进行, 菱锌矿澄清液中溶解的 Zn^{2+} 将在方解石表面发生化学反应, 产生 ZnCO_3 沉淀, 条件为

$$\lg[\text{Zn}^{2+}] > -1.65 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{sp CaCO}_3} \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (2)$$

式中: $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = 1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}}K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2$;

$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}} = 1 + K'_1[\text{OH}^-] + K'_2[\text{OH}^-]^2$$

$$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CaOH}^+ \quad K'_1 = 10^{1.4};$$

$$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 \quad K'_2 = 10^{2.77}.$$

由以上各式求得 CaCO_3 向 ZnCO_3 转化的临界曲线: 图6曲线1表示溶液中 Zn^{2+} 浓度与 pH 的关系, 在曲线1上方时, 条件式(2)满足. 图6曲线2是菱锌矿溶解 Zn^{2+} 浓度与 pH 的关系, 它处于曲线1上方, 这表明, 菱锌矿澄清液中溶解的 Zn^{2+} 足以在方解石表面发生化学反应, 产生 ZnCO_3 沉淀, 使方解石表面向菱锌矿转化.

同理, 求得反应式(1)向左进行, ZnCO_3 向 CaCO_3 转化的临界条件为:

$$\lg[\text{Ca}^{2+}] \geq 1.65 + \frac{1}{2} \lg K_{\text{sp ZnCO}_3} \cdot \alpha_{\text{Zn}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3)$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = 1 + K_1[\text{OH}^-] + K_2[\text{OH}^-]^2 + K_3[\text{OH}^-]^3 + K_4[\text{OH}^-]^4$$

见图6曲线3. 曲线4为方解石溶解 Ca^{2+} 浓度与 pH 的关系, 它在曲线3的下方, 不满足条件式(3), 这表明, 方解石澄清液中溶解 Ca^{2+} 不足以在菱锌矿表面产生 CaCO_3 沉淀, 菱锌矿在方解石澄清液中不发生 ZnCO_3 向 CaCO_3 的转化.

上述结果表明, 在方解石/菱锌矿混合体系中, 将发生 CaCO_3 向 ZnCO_3 的转化, 不发生 ZnCO_3 向 CaCO_3 的转化, 即方解石表面将有 ZnCO_3 沉淀生成.

2.2.2 表面电性

图7表明, 方解石在菱锌矿澄清液中的 ζ -电位比其在纯水中的 ζ -电位更负, 等电点降低, 其动电行为向菱锌矿的动电行为变化, 提示方解石表面向菱锌矿的转化.

2.2.3 浮选行为

图8是方解石浮选回收率与 pH 值的关系. 可见, 方解石在菱锌矿澄清液中的浮选受到明显活化, 其行为类似于图5中菱锌矿本身的浮选行为. 进一步证实了在菱锌矿澄清液中, 方解石表面向菱锌矿的转化.

图9则是菱锌矿在方解石澄清液中浮选的结果. 此时, 菱锌矿的浮选在高 pH 值下受到抑

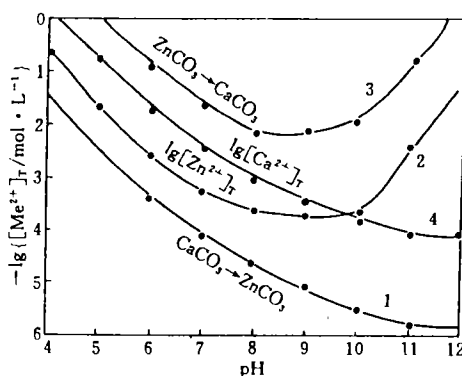


图6 方解石/菱锌矿体系表面相互转化平衡计算图

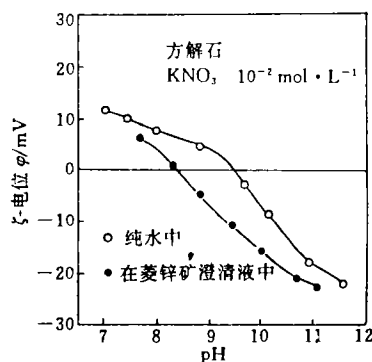


图7 方解石 ζ -电位与 pH 值的关系

制,这可归因于溶液中大量 HCO_3^- , CO_3^{2-} 与胺生成胺盐对胺的消耗.

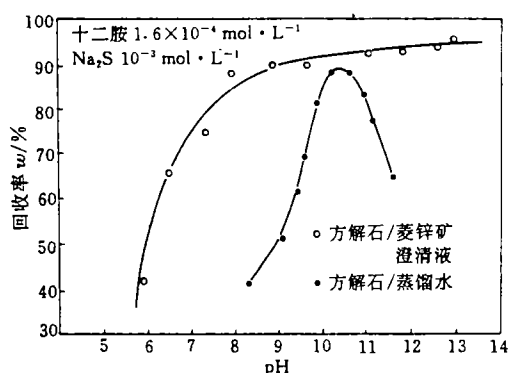


图 8 方解石浮选回收率与 pH 值的关系

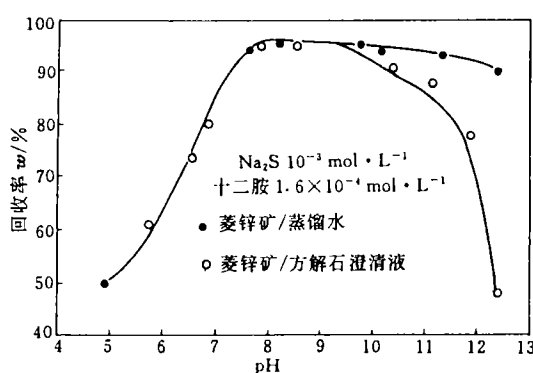


图 9 菱锌矿浮选回收率与 pH 值的关系

综上所述,图 5 所示的单一矿物浮选的结果表明,分离菱锌矿/方解石的可能性是难以实现的.由于表面转化的存在,方解石在菱锌矿澄清液中的浮选受到活化;由于溶解组分的其它作用,菱锌矿在方解石澄清液中的浮选受到一定程度抑制.若不加入其它调整剂,硫化胺浮选分离菱锌矿/方解石是相当困难的.

3 结 论

(1) 菱锌矿与方解石的 ζ -电位随 pH 值增大经历了从正到负的变化,菱锌矿最低溶解度的 pH 值对应于其理论等电点,并与实验值一致.

(2) Na_2S 使菱锌矿表面 ζ -电位变负,十二胺使菱锌矿、方解石 ζ -电位正移.十二胺在矿物表面的吸附,当 $\text{pH} < \text{pH}_{\text{IEP}}$ 时,归因于胺阳离子与矿物表面阴离子作用生成胺盐;当 $\text{pH} > \text{pH}_{\text{IEP}}$ 时,归因于胺阳离子靠静电力的吸附;高 pH 值下,形成锌胺配位络离子,则是十二胺在菱锌矿表面吸附的更主要的机理.

(3) 在方解石/菱锌矿的混合体系中,菱锌矿溶解, Zn^{2+} 浓度大到足以在方解石表面生成 ZnCO_3 沉淀,使方解石在菱锌矿澄清液中,具有与菱锌矿相似的动电行为与浮选行为,这是菱锌矿与方解石难以分离的主要原因.

参 考 文 献

- 1 Marabini A M, Rineli G. Flotation of lead zinc ores. In: Somasundaran P, ed. Advances in Mineral Processing. Littleton, Colorado: SME Inc. 1986. 269~288
- 2 Bustamante H, Shergold H L. Surface chemistry and flotation of zinc oxide minerals; (1)——Flotation with dodecylamine. Trans IMM Sec C. 1983, 92(4): 201~207
- 3 Bustamante H, Shergold H L. Surface chemistry and flotation of zinc oxide minerals; (2)——Flotation with chelating reagents. Trans IMM Sec C. 1983, 92(4): 208~215
- 4 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1989. 334~343

- 5 胡岳华,王淀佐. 烷基胺对盐类矿物捕收性能的溶液化学研究. 中南矿冶学院学报, 1990, 21(1): 31~38

SOLUTION CHEMISTRY STUDIES ON DODECYLAMINE FLOTATION OF SMITHSONITE/CALCITE

Hu Yuehua Xu Jin Luo Chaoqi Yuan Cheng

(Department of Mineral Engineering, Central South University of
Technology, Changsha, 410083, China)

ABSTRACT

The electrokinetic and flotation behavior of smithsonite/calcite/dodecyl-amine system were investigated through zeta potential measurements, flotation tests and solution equilibrium calculation. It has been revealed that the zeta potential of smithsonite became more negative after the addition of Na_2S . The zeta potentials of smithsonite and calcite were made more positive in the presence of DDA. The adsorption of DDA on positive surface of calcite and smithsonite at lower pH region is attributed to the formation of DDA-carbonate salt and adsorption only on smithsonite at high pH values attributed to the formation of DDA-zinc complex. The surface conversion or competitive action due to the interactions between the dissolved mineral species with other mineral surface results in the fact that the electrokinetic behavior of calcite in smithsonite supernatant is similar to that of smithsonite in water and the flotation of calcite in the supernatant is activated, while the flotation of smithsonite in calcite supernatant is depressed.

Key words smithsonite; calcite; flotation; solution chemistry