

文章编号: 1003-7837(2006)04-0233-03

菱锌矿加温硫化浮选药剂作用机理的研究

邱显扬¹, 李松平², 邓海波², 何晓娟¹

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510651; 2. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 480083)

摘要: 采用红外光谱法对菱锌矿与 Na_2S 、CA 及氧锌灵浮选药剂的作用机理进行了研究. 研究结果表明: Na_2S 活化菱锌矿的机理为 S^{2-} 与菱锌矿矿粒中的 CO_3^{2-} 发生置换反应, 生成了疏水的 ZnS 薄膜层, 促进了捕收剂的吸附; CA 通过 N- 与菱锌矿矿粒表面上的 Zn^{2+} 螯合而形成疏水的配合物; 氧锌灵与菱锌矿表面的 Zn^{2+} 发生化学吸附生成疏水的脂肪酸锌 $\text{Zn}(\text{OOCR})_2$. 同时进行了加温对比试验, 结果表明: 适当加温对菱锌矿的选别有利.

关键词: 菱锌矿; 浮选药剂; 红外光谱; 作用机理

中图分类号: TD862.3

文献标识码: A

由于氧化锌矿石所含矿物种类多、矿石结构复杂、伴生组分不固定, 并含有大量粘土、褐铁矿及可溶性盐等, 使氧化锌矿石的浮选回收效果一直不是很好. 我国氧化锌矿石储量极为丰富, 如何开发和利用好氧化锌矿资源, 提高选别指标, 是摆在选矿工作者面前的一个重要课题.

氧化锌矿的主要矿物有菱锌矿 (ZnCO_3), 它属三方晶系, Zn^{2+} 的配位数为 6, 每个 Zn 为 6 个 CO_3^{2-} 所包围, 络阴离子自身内的 C^{4+} 和 O^{2-} 之间主要依靠共价键结合, 而与阳离子 Zn^{2+} 则为离子键结合, 故破裂表面具有强亲水性^[1].

目前选别氧化锌矿主要采用如下浮选方法: 一是硫化后用黄药浮选; 二是硫化后用胺类捕收剂浮选. 其浮选过程中药剂的作用机理十分复杂, 近年来, 关于捕收剂与矿物表面作用机理的研究取得了较大进展^[2]. 本文重点讨论浮选药剂在菱锌矿表面的作用机理.

1 试料及方法

试验所用的试样为氧化铅锌矿实际矿石和菱锌

矿纯矿物, 二者均取自云南省某铅锌矿. 捕收剂以胺类捕收剂 CA 为主要捕收剂, 以脂肪酸类捕收剂氧锌灵为辅助捕收剂, 它们均为广州有色金属研究院自行研制的产品.

首先将 3 g — 0.038 mm 的菱锌矿纯矿物试样经三头玛瑙乳钵研磨机研磨约 2 h, 使其粒度小于 2 μm , 然后与高浓度的捕收剂溶液进行长时间作用, 之后进行过滤, 并用蒸馏水滤洗多次, 放进真空干燥机进行干燥, 得到测试样品, 最后采用红外光谱法进行光谱测试.

2 菱锌矿加温硫化浮选试验

云南省某氧化铅锌矿主要有用锌矿物为菱锌矿, 采用加温硫化浮选法对其进行了试验. 浮选顺序为先浮氧化铅, 再浮选氧化锌矿物. 浮选氧化锌矿物时所用药剂为: 抑制剂六偏磷酸钠、活化剂硫化钠、捕收剂 CA、辅助捕收剂氧锌灵, 试验结果列于表 1.

由表 1 可知, 当浮选氧化锌矿时, 适当加温, 不仅可以降低硫化钠用量, 缩短搅拌时间, 同时还提高了氧化锌矿粗精矿的品位和回收率. 试验结果表明,

加温对氧化锌矿的选别有利. 为了查明其原因, 对菱锌矿纯矿物进行了药剂作用机理的研究.

表 1 加温对比试验结果

Table 1 The results of warming contrast experiment

温度	菱锌矿粗精矿 $w/\%$			硫化钠用量 /($\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$)	搅拌时间 /min
	产率	品位	回收率		
室温(25℃)	28.25	23.44	57.43	40	40
60℃	28.84	23.83	58.46	30	10

3 药剂作用机理

3.1 Na_2S 活化机理

采用红外光谱法分别对菱锌矿、 Na_2S 及与 Na_2S 作用后的菱锌矿进行测定, 结果如图 1 所示. 由图 1 曲线(1)可知, 在 1419cm^{-1} , 869cm^{-1} , 743cm^{-1} 处有 CO_3^{2-} 的特征吸收峰. 由图 1 曲线(3)可知, CO_3^{2-} 的特征吸收峰明显减弱. 这表明活化剂 Na_2S 中的 S^{2-} 与晶格中的 CO_3^{2-} 发生置换反应, 在菱锌矿矿物表面生成 ZnS 晶体. ZnS 和 ZnCO_3 的溶度积分别为 1.6×10^{-24} 和 1.4×10^{-11} , ZnS 的溶度积比 ZnCO_3 的溶度积小得多^[3], 从而使矿物表面的溶解性降低, 促进捕收剂的吸附, 起到活化作用. 其作用形式可由式(1)表示:

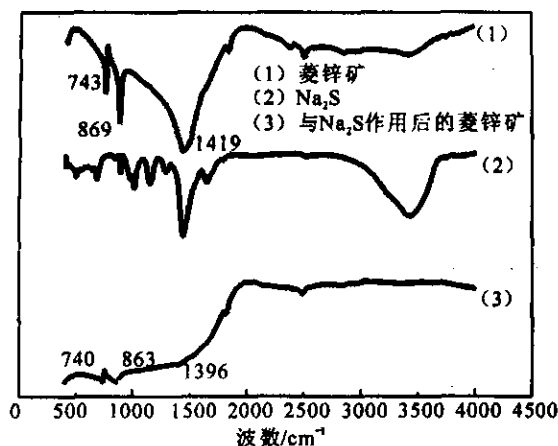
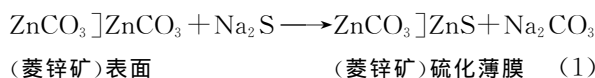


图 1 菱锌矿与硫化钠红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of smithsonite and sodium sulfured

3.2 CA 的作用机理

图 2 为菱锌矿、CA 及菱锌矿与 CA 作用后的红外光谱图. 由图 2 曲线(2)可见, 在 668cm^{-1} 处有由

N—H 键卷曲振动引起的吸收峰, 722cm^{-1} 处有由 N—H 键非平面摇摆振动引起的吸收峰, 1275cm^{-1} 处有由 C—N 键伸展振动引起的吸收峰, 1559cm^{-1} 处有由 $-\text{NH}_2-$ 剪式振动引起的吸收峰, 3417cm^{-1} 处有由 $-\text{NH}_2-$ 对称伸展振动引起的吸收峰. 2854cm^{-1} , 2925cm^{-1} 处的吸收峰, 分别代表 CA 的 $-\text{CH}_2-$ 基和 $-\text{CH}_3$ 基. 由图 2 曲线(3)可知, CO_3^{2-} 的特征吸收峰明显减弱, 在波数 2848cm^{-1} 和 2917cm^{-1} 处, 有 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基的特征吸收峰. 由图 2 曲线(2)和曲线(3)对比可知, CA 与菱锌矿作用前后的红外光谱明显不同. 在 CA 与菱锌矿作用后, 出现了波数为 3447cm^{-1} 的吸收峰, 该吸收峰的波数是 CA 同矿物表面离子作用后 $-\text{NH}_2$ 对称伸展振动吸收峰产生的波数的位移, 位移数为 30cm^{-1} . 由此可以确定, 菱锌矿表面的锌离子与捕收剂 CA 发生了化学吸附, CA 分子中的氮原子与菱锌矿表面的 Zn^{2+} 生成螯合物, 将 RNH_2 固着在菱锌矿颗粒表面, R 基向外使矿物疏水而上浮.

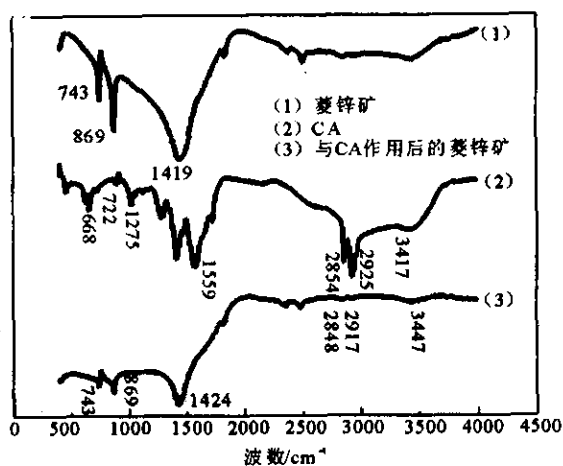
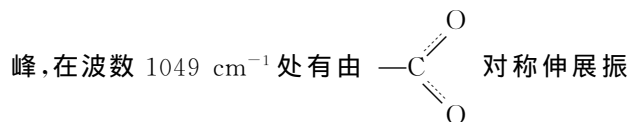


图 2 CA 与菱锌矿红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of smithsonite and CA

3.3 氧锌灵(YXL)的作用机理

图 3 为菱锌矿、氧锌灵及菱锌矿与氧锌灵作用后的红外光谱图. 由图 3 曲线(2)可知, 在波数 2855cm^{-1} 和 2927cm^{-1} 处的吸收峰, 分别代表氧锌灵的 $-\text{CH}_2-$ 基和 $-\text{CH}_3$ 基. 在波数 969cm^{-1} 处有由二分子缔合体中的 O—H 非平面摇摆振动出现的吸收



动产生的吸收峰,在波数 1052 cm^{-1} 处为 C—O 键伸展振动产生的吸收峰,在波数 1544 cm^{-1} 处为 RCOO^- 中羰基的特征吸收峰,在波数 1712 cm^{-1} 处有由 RCOO^- 中的 C=O 伸展振动引起的吸收峰,在波数 3009 cm^{-1} 和 3104 cm^{-1} 处是羟基和羰基形成氢键而出现的峰。由图 3 曲线(2)和曲线(3)可知, YXL 与菱锌矿作用前后的红外光谱明显不同。在 YXL 与菱锌矿作用后,出现了波数为 1526 cm^{-1} 的吸收峰,该吸收峰的波数是 YXL 同矿物表面离子作用后

C=O 产生的波数位移,位移数为 18 cm^{-1} 。由此可以确定,菱锌矿表面的锌离子与捕收剂 YXL 发生了化学吸附。

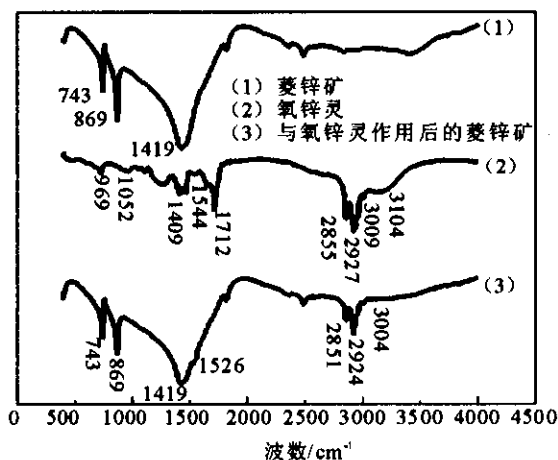
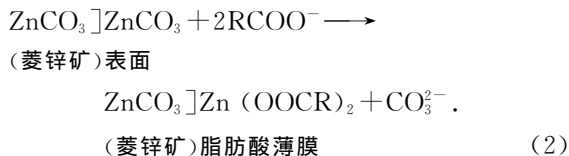


图3 菱锌矿与氧锌灵(YXL)红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of smithsonite and YXL

以脂肪酸类捕收剂氧锌灵作为浮选菱锌矿的辅助捕收剂,其作用机理为:氧锌灵与菱锌矿颗粒作用,在菱锌矿颗粒表面发生化学吸附,生成脂肪酸锌 $\text{Zn}(\text{OOCR})_2$,其作用形式可由式(2)表示:



4 结论

(1) 加温能使菱锌矿浮选的硫化速率加快, Na_2S 用量减少,锌的回收率提高。

(2) Na_2S 活化菱锌矿,是由于 S^{2-} 与晶格中的 CO_3^{2-} 发生置换反应在矿物表面生成 ZnS 晶体,使矿物颗粒表面的溶解性降低,促进捕收剂的吸附。

(3) CA 分子中的氮原子与菱锌矿上的 Zn^{2+} 生成疏水的螯合物,使 RNH_2 固着在矿物颗粒表面, R 基向外使矿物表面疏水而上浮。

(4) 氧锌灵与菱锌矿作用,在菱锌矿表面发生化学吸附,生成疏水的脂肪酸锌 $\text{Zn}(\text{OOCR})_2$,提高了菱锌矿的可浮性。

参考文献:

- [1] 周乐光. 矿石学基础 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2002:195.
- [2] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂—理论与实践 [M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1986:7.
- [3] 大连理工大学无机化学教研室. 无机化学 [M]. 北京:高等教育出版社, 2000:422.

Study on the mechanism of reagent action in the process of heating surface sulfurized flotation of smithsonite

QIU Xian-yang¹, LI Song-ping², DENG Hai-bo², HE Xiao-juan¹

(1. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510651, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 480083, China)

Abstract: In this paper, the flotation action of smithsonite and mechanism of flotation agents such as Na_2S , CA, YXL reagent are studied by infrared spectrometry. The results show that the mechanism of Na_2S activating smithsonite is surface replacement of S^{2-} and CO_3^{2-} that in smithsonite particles and hydrophobic ZnS thin-film layer is formed. The absorption of collecting agent is promoted. The N-in CA reagents take part in chemical binding on smithsonite particle surface and the hydrophobic chelate is formed through the reaction of the N-in reagent with a zinc ion on mineral surface. YXL agent and smithsonite react and form hydrophobic $\text{Zn}(\text{OOCR})_2$ while chemical absorption is taking place on the surface of smithsonite. Meanwhile the warming comparative experiments are carried out. The results show that it is beneficial to choose smithsonite when heating in proper range.

Key words: smithsonite; flotation reagent; infrared spectrometry; mechanism of reagent action