

EDTA二钠钙对十二胺体系中菱锌矿浮游性的影响^{*}

张威, 毕洪山, 张津, 李国栋, 郝海永, 韩聪, 魏德洲, 沈岩柏

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:通过单矿物浮选试验,研究了不同条件下乙二胺四乙酸二钠钙(EDTA二钠钙)对十二胺(DDA)体系中菱锌矿浮游性的影响规律。结果表明:当pH值在9.2~11.1范围时,EDTA二钠钙对硫化钠活化后的菱锌矿虽无捕收性,但能够增强十二胺对菱锌矿的捕收能力;EDTA二钠钙以40%的质量比取代十二胺并用于浮选菱锌矿时,可以获得比单独使用十二胺更好的浮选效果。浮选溶液化学计算、矿物溶解试验和动电位测试的结果表明,EDTA二钠钙通过促进菱锌矿表面 Zn^{2+} 的溶解来降低矿物表面的电位,从而提高菱锌矿的浮选回收率。

关键词:菱锌矿;十二胺;乙二胺四乙酸二钠钙;浮选

中图分类号:TD923⁺.14 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)03-0124-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.022

Effect of EDTA Na_2 - Ca on the Pelagic Activity of Smithsonite in Dodecylamine System

ZHANG Wei, BI Hongshan, ZHANG Jin, LI Guodong, HAO Haiyong, HAN Cong, WEI Dezhou, SHEN Yanbai
(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The influence of ethylenediamine tetraacetic acid disodium calcium (EDTA Na_2 - Ca) on the flotability of smithsonite in the dodecylamine (DDA) cation flotation system was investigated by single - mineral flotation test. The results showed that EDTA Na_2 - Ca could not collect smithsonite activated by sodium sulfide, but could enhance the collecting ability of DDA at pH 9.2 ~ 11.1. The better flotation performance could be achieved when the mixed collector with 40% mass ratio of DDA replaced by EDTA Na_2 - Ca was used. The results of flotation solution chemical calculation, mineral dissolution tests, and dynamic potential tests showed that EDTA Na_2 - Ca significantly improved the flotation recovery of smithsonite by promoting the dissolution of Zn^{2+} on the smithsonite surface and reducing the potential of the mineral surface.

Key words: smithsonite; dodecylamine; ethylenediamine tetraacetic acid disodium calcium; flotation

随着国民经济的快速发展以及工业生产对铅锌矿石资源的不断利用,易于富集的含锌硫化矿物资源日趋枯竭^[1-3],而占全球锌矿石总储量约23%的

氧化锌矿资源并没有较好的回收利用^[4]。氧化锌矿物种类丰富,常见的主要有菱锌矿(ZnCO_3)和异极矿 $[\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 等。浮选法是氧化

^{*} 收稿日期:2018-03-30

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51674067、51422402);中央高校基本科研业务费项目(N150101001、N160106004、N170106005)

作者简介:张威(1991-),男,河南濮阳人,硕士研究生,主要从事浮选理论与工艺研究。

通信作者:韩聪(1981-),男,辽宁辽阳人,讲师,主要从事复杂金属矿石的浮选理论与工艺、浮选过程中界面作用的数值实验研究、矿物材料及非金属材料。

锌矿石回收的主要方法之一。浮选菱锌矿的方法主要有硫化-黄药捕收剂法、硫化-阳离子捕收剂法(主要为胺类药剂)、脂肪酸法等。在当前的生产实践中,菱锌矿的浮选方法以硫化-胺法为主^[5-7],但该浮选方法存在选择性差、泡沫发黏、对矿泥敏感、成本高等问题^[8]。针对阳离子药剂实际应用存在的问题,国内外学者对硫化-胺法进行了大量的研究和实践,逐步开展了胺类捕收剂与其他药剂的组合适用研究,如胺与阴离子捕收剂组合^[9]、胺与非极性油组合^[10,11]等。药剂的组合适用使得菱锌矿的浮选指标得到了显著改善。

本研究通过单矿物浮选试验,初步探讨了十二胺体系中,乙二胺四乙酸二钠钙对菱锌矿浮选行为的影响及作用机理,为强化菱锌矿的浮选回收提供理论依据。

1 试验

1.1 试验样品

试验所使用的菱锌矿矿样取自甘肃省白银市,矿块经手选、破碎、磨矿、筛分后,得到粒度为 0.037~0.074 mm 的菱锌矿样品。样品在超声波清洗机中清洗干净后,在烘箱中于 90℃ 烘干后得到试验用的菱锌矿单矿物样品。菱锌矿样品的化学分析结果和 X 射线衍射分析(XRD)图谱分别如表 1 和图 1 所示。

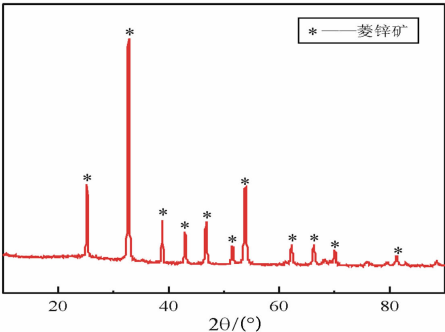


图 1 菱锌矿的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of smithsonite

表 1 菱锌矿化学成分分析结果					/%
Table 1 Chemical component analysis of smithsonite					
化学成分	Zn	Fe	Ca	Al ₂ O ₃	SiO ₂
含量	48.50	2.56	0.52	0.36	1.96

由图 1 和表 1 可知,样品中的含锌矿物为菱锌矿,未检测出其他含锌矿物。样品中 Zn 的含量为

48.50%,并含有少量的 Fe、Si、Ca 和 Al 等杂质;经计算,试验所用菱锌矿样品的纯度为 93.42%,满足单矿物试验的要求。

1.2 药剂

试验中使用的硫化钠、十二胺和乙二胺四乙酸二钠钙均为分析纯;十二胺与醋酸按照摩尔比 1:1 的比例配置成溶液使用;pH 调整剂为分析纯的盐酸和氢氧化钠;试验用水为去离子水。

1.3 试验方法与检测

浮选试验:采用图 2 所示的流程进行浮选试验。浮选试验在 XFG II 型挂槽浮选机上进行,叶轮转速为 1 602 r/min。精矿(泡沫产品)和尾矿产品(槽内产品)分别烘干和称重,计算回收率。

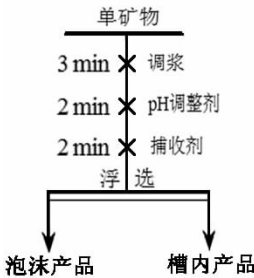


图 2 浮选试验流程
Fig.2 Flow sheet of flotation test

红外光谱检测:使用 MICOLET-380 型傅里叶变换红外光谱仪,采用溴化钾压片法测定样品的红外光谱。

Zeta 电位检测:将菱锌矿样品在玛瑙研钵中研磨至-10 μm,称取 20 mg 粒度为-10 μm 的菱锌矿置于烧杯中,加入 50 mL 去离子水,并在磁力搅拌器上搅拌 10 min。将矿浆静置沉降 10 min 后,用注射器吸取上清液置于电泳槽中,使用 Naro-ZS90 型 Zeta 电位测定仪测量不同 pH 值条件下矿物表面的 Zeta 电位。检测中,每个样品平行测量 5 次,取平均值作为最终测试结果。

接触角测量:将适量待测矿样放入压片机内进行压片,制成表面光滑的薄片。使用 JC2000A 型接触角测量仪的高速摄像机拍摄气-液-固三相接触时的图片,采用量角法测得接触角数据。

矿物溶解试验:取 1.0 g 粒度为-10 μm 的菱锌矿样品,加入到 30 mL 去离子水中,在磁力搅拌器上以 1 000 r/min 的转速搅拌 7 min,将搅拌后的矿浆在 7 500 r/min 的转速下离心 3 min 后,采用滴定

法对上清液进行检测。

2 结果与讨论

2.1 硫化钠用量对菱锌矿浮游性的影响

在矿浆 pH 值为 9.2、十二胺用量为 20 mg/L 时,考察了硫化钠用量对菱锌矿浮游性的影响,结果如图 3 所示。从图中可以看出,随着硫化钠用量的增加,菱锌矿的回收率逐渐增大,浮游性呈现出逐渐增大的趋势;当硫化钠用量为 20 mg/L 时,菱锌矿的回收率达到 90% 以上,并趋于稳定。

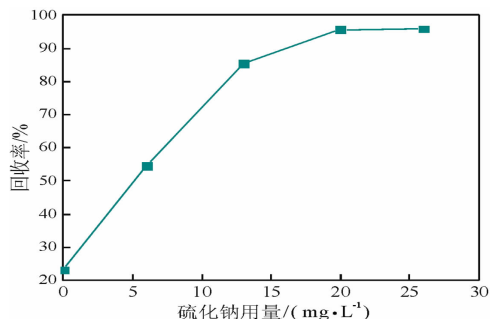


图3 硫化钠用量对菱锌矿浮游性的影响

Fig. 3 Effect of sodium sulfide dosage on the flotability of smithsonite

2.2 矿浆 pH 值对菱锌矿浮游性的影响

当硫化钠用量为 20 mg/L、十二胺用量为 30 mg/L 时,菱锌矿的浮游性与矿浆 pH 值的关系如图 4 所示。当 pH 值介于 7.5 ~ 9.2 之间时,菱锌矿的回收率随 pH 值的增大迅速上升;当 pH 值介于 9.2 ~ 11.1 之间时,菱锌矿的浮游性最好,回收率在 90% 附近;而在 pH 值高于 11.1 以后,菱锌矿的可浮性则随 pH 值的增大而降低。

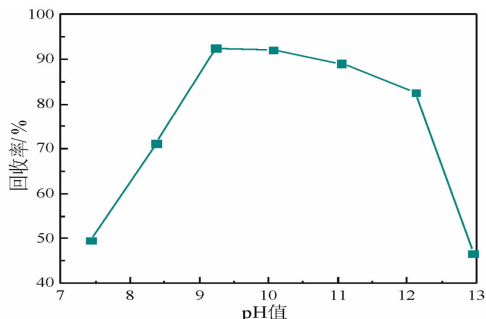


图4 矿浆 pH 值对菱锌矿浮游性的影响

Fig. 4 Effect of pH value on the flotability of smithsonite

2.3 十二胺用量对菱锌矿浮游性的影响

当 pH 值为 9.2、硫化钠用量为 20 mg/L 时,菱

锌矿浮选回收率与十二胺用量的关系如图 5 所示。由图中可知,随着矿浆中十二胺用量的增加,菱锌矿的可浮性逐渐增强,回收率逐渐增大;当矿浆中十二胺的用量由 5 mg/L 增加到 25 mg/L 时,菱锌矿的回收率增长速率较快;当矿浆中十二胺用量大于 25 mg/L 时,菱锌矿的回收率基本无变化,保持在 90% 以上。

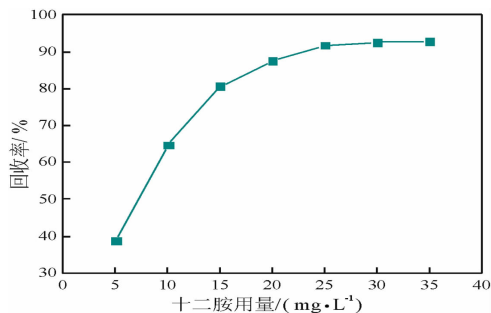


图5 十二胺用量对菱锌矿浮游性的影响

Fig. 5 Effect of DDA dosage on the flotability of smithsonite

2.4 EDTA 二钠钙用量对菱锌矿浮游性的影响

当 pH 值为 9.2、硫化钠用量为 20 mg/L、十二胺用量为 10 mg/L,在添加十二胺之后加入不同量的 EDTA 二钠钙时,菱锌矿的浮选结果如图 6 所示。

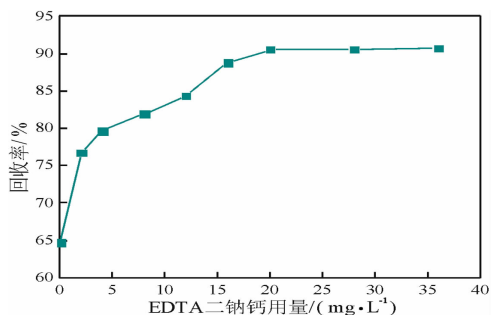


图6 EDTA 二钠钙用量对菱锌矿浮游性的影响

Fig. 6 Effect of EDTA Na₂-Ca on the flotability of smithsonite

从图 6 中可以看出,随着 EDTA 二钠钙用量的增加,菱锌矿的回收率逐渐增加。当 EDTA 二钠钙由 0 增加到 20 mg/L 时,菱锌矿可浮性逐渐增大;当 EDTA 二钠钙用量大于 20 mg/L 时,菱锌矿的浮游性最好,回收率可达 90% 以上。

2.5 EDTA 二钠钙加入方式对菱锌矿浮游性的影响

当 pH 值为 9.2、硫化钠用量为 20 mg/L、十二胺用量为 6 mg/L、EDTA 二钠钙用量为 24 mg/L 时,

EDTA 二钠钙的添加方式对菱锌矿浮游性的影响结果如图 7 所示。

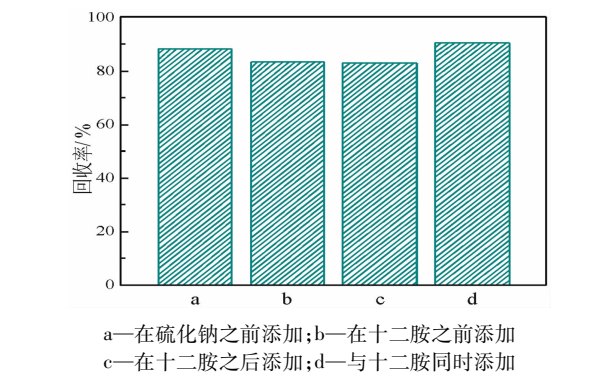


图 7 EDTA 二钠钙加入方式对菱锌矿浮游性的影响
Fig. 7 Effect of EDTA Na₂-Ca adding mode on the flotability of smithsonite

由图 7 可知,所考察的 4 种 EDTA 二钠钙添加方式均对菱锌矿的浮游性影响较小。因此,基于简化流程的考虑,选择 EDTA 二钠钙与十二胺同时添加的方式进行后续试验。

2.6 十二胺与 EDTA 二钠钙的添加比例对菱锌矿浮游性的影响

在 pH 值为 9.2、硫化钠用量为 20 mg/L、复合药剂用量为 20 mg/L 条件下,十二胺与 EDTA 二钠钙的添加比例(质量比)对菱锌矿浮游性影响的试验结果如图 8 所示。

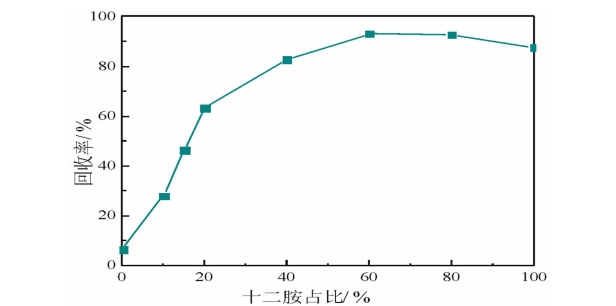


图 8 十二胺与 EDTA 二钠钙的添加比例对菱锌矿浮游性的影响
Fig. 8 Effect of the adding ratio of DDA to EDTA Na₂-Ca on the flotability of smithsonite

结果表明,随着十二胺质量比的增加,菱锌矿的浮游性逐渐增强。当十二胺的比例为 60% 时,菱锌矿的浮游性最好,回收率可达 93%。当十二胺的质量比继续增大后,菱锌矿的回收率开始降低。分析可知,当 EDTA 二钠钙以 40% 的质量比取代十二胺

并与十二胺组成复合捕收剂时,可获得比单独使用十二胺浮选菱锌矿更好的浮选效果。

3 机理分析

3.1 菱锌矿与不同药剂作用前后的红外光谱

菱锌矿与硫化钠、十二胺、EDTA 二钠钙作用前后的红外光谱如图 9 所示。

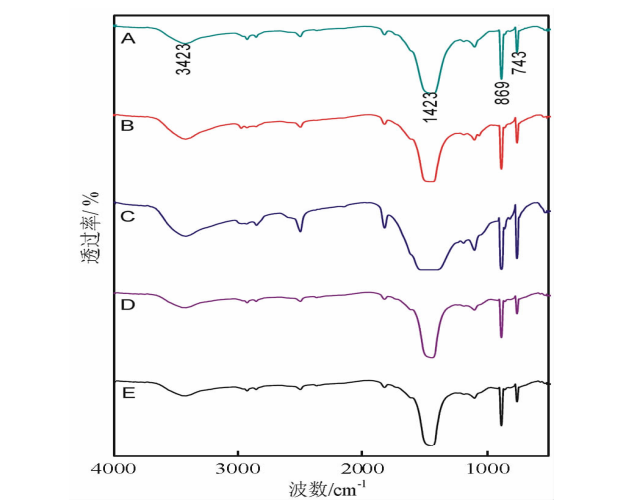


图 9 菱锌矿与不同药剂作用前后的红外光谱
Fig. 9 FTIR spectra of smithsonite reacted with various reagents

在图 9 中,1 423、869、743 cm^{-1} 处均为 CO_3^{2-} 的特征吸收峰^[12],3 423 cm^{-1} 处的吸收峰是由溴化钾压片过程中吸潮所致的水分子中羟基的特征吸收峰^[13]。由图中还可以看出,菱锌矿与硫化钠、十二胺、EDTA 二钠钙发生作用后的红外光谱与单一菱锌矿的红外光谱相比,无新的特征峰出现,说明三种药剂在菱锌矿表面均发生物理吸附。

3.2 菱锌矿与药剂作用前后的接触角

在自然条件下,分别测定了菱锌矿,菱锌矿分别与十二胺、EDTA 二钠钙、十二胺与 EDTA 二钠钙复合药剂作用后矿物表面在水中的接触角,结果如表 2 所示。

表 2 菱锌矿与水的接触角	
Tab 2 Contact angle of smithsonite and water	
矿物与作用药剂	接触角/(°)
菱锌矿纯矿物	21.37
菱锌矿 + EDTA 二钠钙	22.82
菱锌矿 + 硫化钠 + 十二胺	85.42
菱锌矿 + 硫化钠 + 十二胺 + EDTA 二钠钙	89.44

由表 2 可以看出,菱锌矿为亲水性矿物,可浮性较差;菱锌矿与 EDTA 二钠钙作用后,接触角几乎无变化,这与 EDTA 二钠钙对菱锌矿无捕收性的试验结果相一致;菱锌矿与十二胺作用后,接触角增大到 85.42° ,菱锌矿的疏水性显著增强,可浮性变优;菱锌矿与十二胺和 EDTA 二钠钙的复合药剂作用后,接触角继续增加至 89.44° ,可浮性进一步强化,说明与单独使用十二胺相比,菱锌矿表面的疏水性得到了明显增强,这与 EDTA 二钠钙能够强化十二胺对菱锌矿浮选的试验结果相一致。

3.3 EDTA 二钠钙各组分在水溶液中的分布及 $\log C - \text{pH}$ 图谱

通过计算分析可知,EDTA 二钠钙浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,溶液中各组分的浓度分布与 pH 值的关系如图 10 所示,各组分的 $\log C$ 值与 pH 值的关系如图 11 所示。

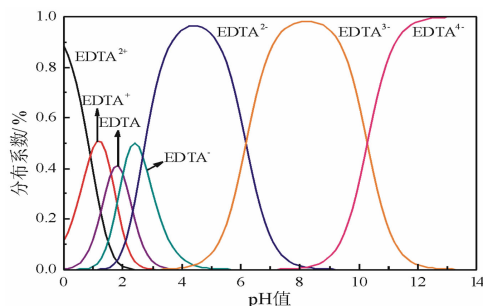


图 10 EDTA 二钠钙溶液组分分布示意图

Fig. 10 Component distribution of EDTA $\text{Na}_2 - \text{Ca}$ solution

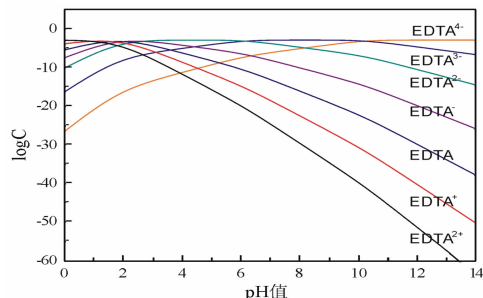


图 11 EDTA 二钠钙溶液中各组分的 $\log C$ 与 pH 值的关系

Fig. 11 Relationship between $\log C$ of each component and pH value in EDTA $\text{Na}_2 - \text{Ca}$ solution

从图 10 和图 11 中可以看出,当 pH 值为 $9.2 \sim 11.1$ 时,EDTA 二钠钙在溶液中主要以 EDTA^{4-} 和 EDTA^{3-} 阴离子的形式存在,其他组分在溶液中浓度很小。而 EDTA^{4-} 和 EDTA^{3-} 两种阴离子对于金属阳离子具有较好的螯合作用,因此容易改变矿物的

动电位,从而影响浮选效果。

3.4 EDTA 二钠钙对菱锌矿表面溶解的影响

在 pH 值为 9.5 的室温条件下,EDTA 二钠钙用量、硫化钠用量与菱锌矿矿浆中 Zn^{2+} 浓度的关系以及 EDTA 二钠钙用量与硫化钠活化后的菱锌矿矿浆中 Zn^{2+} 浓度的关系如图 12 所示。

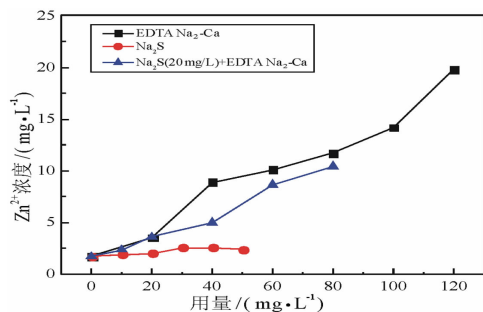


图 12 药剂浓度对矿浆中 Zn^{2+} 浓度的影响

Fig. 12 Effect of reagent dosage on the concentration of Zn^{2+} in the pulp

由图 12 可知,随着 EDTA 二钠钙添加量的增加,矿浆中 Zn^{2+} 的浓度逐渐增大,说明 EDTA 二钠钙能够有效促进菱锌矿的溶解。结合图 10 的结果可知,在 pH 值为 9.5 时,EDTA 二钠钙在溶液中以阴离子的形式存在,阴离子可以与菱锌矿表面的 Zn^{2+} 螯合并形成稳定的水溶性螯合物,从而更易转移进入矿浆中,使菱锌矿表面的 CO_3^{2-} 裸露出来,增强了菱锌矿表面的负电性,最终有利于阳离子药剂在菱锌矿表面吸附^[14,15]。

3.5 药剂作用前后菱锌矿表面的 Zeta 电位

浮选药剂作用前后,菱锌矿表面 Zeta 电位随 pH 值的变化关系如图 13 所示。可以看出,菱锌矿的等电点为 $\text{pH} = 7.7$;菱锌矿与硫化钠、EDTA 二钠钙分别作用或与两者同时作用后,Zeta 电位明显降低。

当 pH 值介于 $7 \sim 10$ 时,菱锌矿与硫化钠作用后的表面电位与未同硫化钠作用时的表面电位相比,下降幅度较大,结合硫化钠各组分在水溶液中的分布^[13],呈现这种现象的原因可能是大量带负电的 HS^- 吸附在菱锌矿表面,从而使菱锌矿的表面电位快速下降;菱锌矿与 EDTA 二钠钙作用后的表面电位与未同 EDTA 二钠钙作用时的表面电位相比,下降幅度也较大,结合图 10 ~ 图 12 所示的结果,出现这种现象的原因可能是大量带负电的 EDTA^{4-} 和

EDTA³⁻与菱锌矿表面发生了相互作用,从而使菱锌矿的表面电位快速下降;当 pH 值介于 10~12 时,由于此时菱锌矿自身的表面电位较低,导致 HS⁻在菱锌矿表面的吸附减弱,故表面电位下降的幅度变缓。同时,由于此时菱锌矿自身的表面电位较低,导致 EDTA⁴⁻和 EDTA³⁻靠近菱锌矿表面的概率降低,故表面电位下降的幅度减小。当硫化钠与 EDTA 二钠钙同时添加时,HS⁻离子、EDTA⁴⁻离子和 EDTA³⁻离子在菱锌矿表面发生协同作用,使得菱锌矿表面的 Zeta 电位进一步降低,与使用单一药剂时相比,更有利于阳离子药剂在菱锌矿表面吸附,这与前面的浮选试验结果相一致。

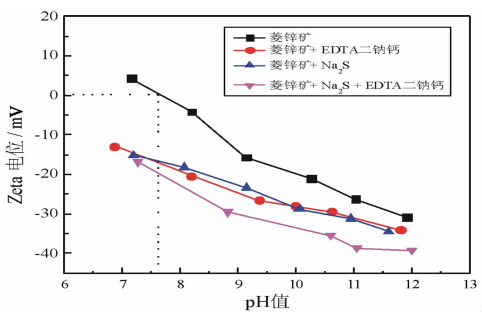


图 13 菱锌矿表面 zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 13 Relationship between the zeta potentials of smithsonite and pH value

4 结论

(1) EDTA 二钠钙对硫化钠活化后的菱锌矿无捕收作用;适量的 EDTA 二钠钙能够强化十二胺对菱锌矿的浮选;当 EDTA 二钠钙以 40% 的质量比取代十二胺组成复合药剂时,可以获得比单独使用十二胺更好的浮选效果。

(2) 接触角测试结果表明,与单独使用十二胺相比,添加 EDTA 二钠钙能够进一步增大菱锌矿的接触角,从而使菱锌矿表面的疏水性增强,进而提升菱锌矿的可浮性。

(3) 矿物溶解试验和动电位测试结果表明,EDTA 二钠钙对菱锌矿浮选行为的影响主要通过加强菱锌矿表面 Zn²⁺ 的溶解,并降低菱锌矿的表面电

位,从而增加十二胺与菱锌矿表面的相互作用。

参考文献:

[1] Dandan Wu, Shuming Wen. Study on the sulfidation behavior of smithsonite[J]. Applied Surface Science, 2015, 329: 315 - 320.

[2] M. Irannajad, M. Ejtemaei, M. Gharabagh. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite - calcite - quartz [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(9): 766 - 771.

[3] A. H. N. Kashani, F. Rashchi. Separation of oxidized zinc minerals from tailings: influence of flotation reagents [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12): 967 - 972.

[4] Ejtemaei M, Gharabaghim, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014(206): 68 - 78.

[5] M. Ejtemaei, M. Irannajad. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(13): 1402 - 1408.

[6] S. H. Hosseini, E. Forssberg. Studies on selective flotation of smithsonite from silicate minerals using mercaptans and one stage desliming [J]. Mineral Process, 2011(120): 79 - 84.

[7] 孙政元, 马卫红, 廖璐, 等. 氧化锌矿硫化 - 胺法浮选机理 [J]. 矿业工程, 2012, 10(6): 28 - 29.

[8] 刘文刚, 刘文宝, 魏德洲, 等. 胺醇组合捕收剂的应用现状及发展前景 [J]. 金属矿山, 2014(2): 87 - 90.

[9] 张铠. 浮选药剂的组合使用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 126 - 132.

[10] 赵海洋. 大同低阶煤泥浮选试验研究 [J]. 洁净煤技术, 2013, 19(4): 25 - 28.

[11] 朱建光, 朱一民. 2009 年浮选药剂进展 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2010(3): 48 - 56.

[12] Rongdong Deng, Weiran Zuo. Synthesis of a cationic organic silicone surfactant and its application in the flotation of smithsonite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017(167): 113 - 121.

[13] 韩聪, 魏德洲, 刘文刚, 等. 十二胺体系中菱锌矿的浮选行为 [J]. 金属矿山, 2011(11): 99 - 102, 110.

[14] 黄俊玮, 张亚辉, 张成强. EDTA 二钠去除 Cu(II) 和 Ni(II) 离子对蛇纹石的浮选活化作用 [J]. 中国矿业, 2016, 25(1): 92 - 96.

[15] 吴卫国. 有机整合剂对活化石英的抑制及其作用 [D]. 北京: 北京科技大学, 2007.

引用格式: 张威, 毕洪山, 张津, 等. EDTA 二钠钙对十二胺体系中菱锌矿浮游性的影响 [J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 124 - 129.

ZHANG Wei, BI Hongshan, ZHANG Jin, et al. Effect of EDTA Na₂ - Ca on the pelagic activity of smithsonite in dodecylamine system [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 124 - 129.