

# 丁基钠黄药浮选斑铜矿的吸附热力学和动力学研究

孙乾予<sup>1,2</sup>, 印万忠<sup>1,2</sup>, 朱张磊<sup>1</sup>, 姚金<sup>1,2</sup>

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学基因矿物加工研究中心, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 研究了斑铜矿的浮选行为, 并通过吸附量测试、红外光谱、吸附动力学及热力学计算研究丁基钠黄药(简称 NaBX)在斑铜矿表面的吸附机理。斑铜矿在 pH 为 5~9 时可浮性较好, 药剂在矿物表面的吸附属 Freundlich 模型的多分子层吸附; 当 pH 为 12 时可浮性差, 属于 Langmuir 模型的单层吸附。NaBX 在矿物表面吸附符合二阶动力学方程, 是自发进行的化学吸附过程, 通过热力学计算得出 pH 为 9 时的吸附反应比 pH 为 12 时更容易发生。红外光谱测试表明, 当 pH 为 5~9 时 NaBX 在斑铜矿表面的吸附产物为  $\text{Cu}(\text{BX})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{BX})_3$  和  $(\text{BX})_2$ , 而当 pH 为 12 时的吸附产物为  $\text{Cu}(\text{BX})_2$ 。

**关键词:** 斑铜矿; 丁基钠黄药; 吸附; 热力学和动力学; 红外光谱

中图分类号: TD 923

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2019)04-0574-06

## Adsorption Thermodynamics and Kinetics of Bornite Using Sodium Butyl Xanthate as Collector in Flotation

SUN Qian-yu<sup>1,2</sup>, YIN Wan-zhong<sup>1,2</sup>, ZHU Zhang-lei<sup>1</sup>, YAO Jin<sup>1,2</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Genetic Mineral Processing Research Center, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YIN Wan-zhong, E-mail: yinwanzhong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** The flotation performance of bornite was investigated, and the adsorption mechanism of sodium butyl xanthate (NaBX) on the bornite surface was studied by using the adsorption measurement, infrared spectroscopic analysis, adsorption kinetics and thermodynamic calculation. The pH value ranging from 5 to 9 is favorable for higher floatability, and the adsorption conforms to the multimolecular layer adsorption of Freundlich model. When the pH value is 12, the floatability is poor, and the adsorption belongs to monolayer adsorption of Langmuir model. The adsorption of NaBX on the bornite surface conforms to second-order kinetic equation, and it is a spontaneous chemical adsorption process. The thermodynamic calculation shows that the adsorption reaction at pH 9 is easier than that at pH 12. Infrared spectroscopic analysis shows that the adsorption species of NaBX on the surface of bornite contain  $\text{Cu}(\text{BX})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{BX})_3$  and  $(\text{BX})_2$  when the pH ranges from 5 to 9, while there is only  $\text{Cu}(\text{BX})_2$  when pH is 12.

**Key words:** bornite; sodium butyl xanthate (NaBX); adsorption; thermodynamics and kinetics; infrared spectra

铜具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性和延展性等物理化学特性, 在各行业有着广泛的用途。世界上约 80% 的铜是通过浮选硫化铜(主要是黄铜矿、斑铜矿和辉铜矿)的方式提取出来的, 根据矿物颗粒表面物理化学性质的不同, 添加捕收剂以改变矿物表面的性质, 从而增大矿物可浮性差

异以便进行分选<sup>[1-2]</sup>。

黄药是浮选硫化铜矿最重要的捕收剂, 通式为 ROCSSM, 式中 R 一般为不同链长( $\text{C}_{1-8}$ )的烷基, M 通常为金属离子  $\text{K}^+$  或  $\text{Na}^+$ , 并且黄药分子的  $\text{C}=\text{S}$  键对铜离子具有很强的吸附能力<sup>[3]</sup>。研究黄药在硫化铜表面的吸附速度和吸附能力对提

收稿日期: 2018-02-01

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2015M571324); 国家自然科学基金资助项目(51504053, 51374079); 辽宁省科技厅博士科研启动基金资助项目(201501157)。

作者简介: 孙乾予(1988-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学博士研究生; 印万忠(1970-), 男, 浙江临安人, 东北大学教授, 博士生导师。

高矿物分选很有意义, Mustafa 等<sup>[4]</sup>通过吸附动力学理论研究了黄铜矿对黄药的吸附过程符合 Lagergren 一阶速率方程; Naeem 等<sup>[5]</sup>通过吸附热力学证明黄药离子作用在辉铜矿表面是自发的化学吸附并且计算出吸附发生的能量. 黄药在不同的硫化铜表面产物是不相同的. Moreno-Medrano<sup>[6]</sup>采用伏安法和电化学阻抗法研究得出黄药作用在黄铜矿表面产物为铜蓝和黄原酸亚铜; Leppinen 等<sup>[7]</sup>用原位红外光谱证明黄药在弱碱条件下 (pH = 9.2), 黄铜矿表面产物是黄原酸铜和双黄药, 而辉铜矿的表面产物为多分子层的黄原酸铜; Mendiratta<sup>[8]</sup>通过塔菲尔曲线变化表明黄药吸附在辉铜矿和铜蓝表面产物为多层黄原酸亚铜. 目前研究的硫化矿主要为黄铜矿和辉铜矿, 而斑铜矿对黄药的吸附及表面吸附产物目前还没有详细研究.

本文以 NaBX 为捕收剂, 研究了斑铜矿不同 pH 条件下的浮选规律, 通过吸附动力学及热力学计算描述药剂的吸附过程, 最后通过红外光谱测试得出斑铜矿表面的吸附产物.

# 1 试验原料和方法

## 1.1 试验原料和药剂

斑铜矿取自江西德兴铜矿, 原料经过破碎、人工拣选后采用陶瓷球磨机磨细, 磨细产品筛分出 37 ~ 74 μm 用作浮选和吸附试验. 图 1 为斑铜矿 X 射线衍射图谱, 由元素分析可知: Cu 61.07%, S 24.5%, TFe 10.62%, 以 Cu 计算出斑铜矿的质量分数为 96.48%, 满足纯矿物试验要求. 调整剂盐酸 (HCl) 和氢氧化钠 (NaOH) 为分析纯; 捕收剂丁基钠黄药 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCSSNa) 为化学纯, 并用丙酮和无水乙醇进一步提纯; 气泡剂 2<sup>#</sup>油, 为工业

纯, 所有药品购置于沈阳科密欧公司. 试验用水均为去离子水.

## 1.2 单矿物浮选试验

浮选试验使用 40 mL 的 XFG 型挂槽浮选机, 主轴转速为 1 600 r/min. 每次试验添加 2 g 纯矿物和 35 mL 去离子水置于槽中, 添加 HCl 或 NaOH 调节 pH 并搅拌 3 min, 然后加入一定量 NaBX, 搅拌 3 min, 再加入起泡剂搅拌 1 min 后, 手动刮泡 3 min. 浮选完毕分别对泡沫精矿和槽内产品烘干称重并计算回收率, 相同浮选条件下进行 3 次浮选试验, 并绘制误差条形图.

## 1.3 吸附试验

吸附试验每次称取 0.5 g 纯净斑铜矿置于 100 mL 容量瓶中, 用 NaOH 或 HCl 溶液调节 pH, 添加一定浓度的 NaBX 溶液, 放置于恒温水浴振荡仪震荡 2 h, 振荡结束后离心, 取上清液, 使用紫外可见分光光度计在波长 301 nm 测量残余 NaBX 浓度, 根据初始 NaBX 浓度, 用式 (1) 计算 NaBX 在单矿物表面的吸附量, 并绘制吸附曲线.

$$Q_e = \frac{V(c_0 - c_e)}{1\,000\,m}.$$

(1)

式中:  $Q_e$  是吸附量;  $V$  为溶液体积;  $c_0$  为初始 NaBX 浓度;  $c_e$  为溶液中残余 NaBX 浓度;  $m$  为矿物的质量.

## 1.4 红外光谱测试

用 Nicolet380 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪并采用 KBr 压片法对不同条件下药剂作用前后的斑铜矿进行红外光谱测定. 测量范围为 1 600 ~ 400 cm<sup>-1</sup>, 采用纯 KBr 压片作为采集背景.

# 2 结果和讨论

## 2.1 单矿物浮选

图 2 为 NaBX 浓度和 pH 值对斑铜矿浮选回收率的影响. 斑铜矿的回收率随 NaBX 浓度的增加而提高. 当 pH 值在 5 ~ 9 时, NaBX 浓度为 4 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup> 时, 回收率即可达到 80% 以上; 当 pH 值为 9 时, 回收率达到最高, 超过 90%; 当 pH 值为 12 时, 即使 NaBX 浓度达到 8 × 10<sup>-5</sup> mol · L<sup>-1</sup> 时, 回收率仍低于 70%. 由此说明在弱酸和弱碱性的条件下, NaBX 对斑铜矿有较好的捕收性, 而在强碱的条件下 NaBX 对斑铜矿的捕收能力较差.

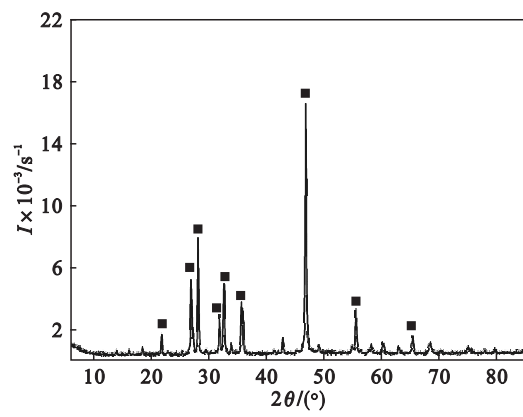


图 1 斑铜矿的 XRD  
Fig. 1 X-ray diffraction of bornite

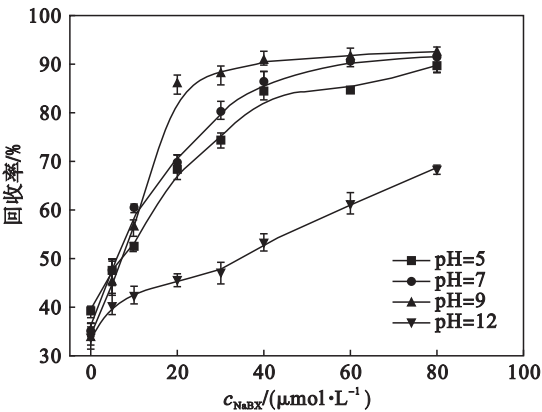


图2 不同 pH 条件下 NaBX 浓度与回收率关系  
Fig. 2 Influence of NaBX concentration and pH on flotation recovery

2.2 吸附动力学

在 293 K 时,NaBX 的浓度为  $4 \times 10^{-5}$  mol/L, 在不同 pH 条件下,矿物对药剂的吸附影响如图 3 所示. 当 pH 从 5 增大到 9 时,随吸附时间的延长,斑铜矿的吸附量  $Q_t$  先急剧上升,然后缓慢上升并达到吸附平衡,并且瞬时吸附速率逐渐减小,最大吸附量从  $1.95 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$  提高到  $2.68 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在强碱条件下(pH 值为 12)吸附量上升非常缓慢,最大吸附量为  $1.32 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ . 在各 pH 条件下,吸附达到平衡的时间相近,约为 12 min.

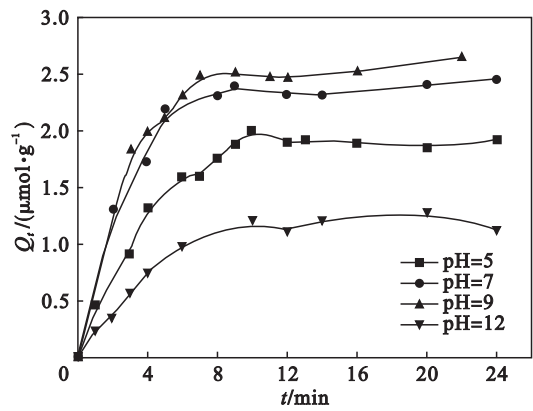


图3 斑铜矿对 NaBX 的吸附量  
Fig. 3 Adsorbing capacity of NaBX on bornite

采用准一阶动力学吸附模型和准二阶动力学吸附模型对图 3 中数据进行拟合来描述吸附过程. 准一阶动力学吸附模型表达式为

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t), \tag{2}$$

其积分变换为

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t. \tag{3}$$

式中: $Q_e$  为斑铜矿达到吸附平衡时对 NaBX 的吸附量 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $Q_t$  为  $t$  时刻时斑铜矿对黄药的

吸附量 ( $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ); $k_1$  为准一阶动力学吸附速率常数 ( $\text{min}^{-1}$ ). 以  $t$  为横坐标,  $\lg(Q_e - Q_t)$  为纵坐标,对实验数据进行线性拟合,如图 4 所示.

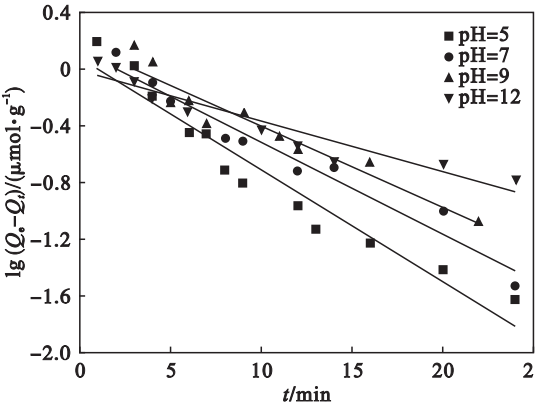


图4 准一阶动力学的线性拟合  
Fig. 4 Linear fitting of pseudo-first order kinetics

准二阶动力学吸附模型表达式为

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2, \tag{4}$$

其积分变换为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}. \tag{5}$$

式中: $k_2$  为准二阶动力学吸附速率常数 ( $\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). 以  $t$  为横坐标,  $t/Q_t$  为纵坐标,对实验数据进行线性拟合如图 5 所示.

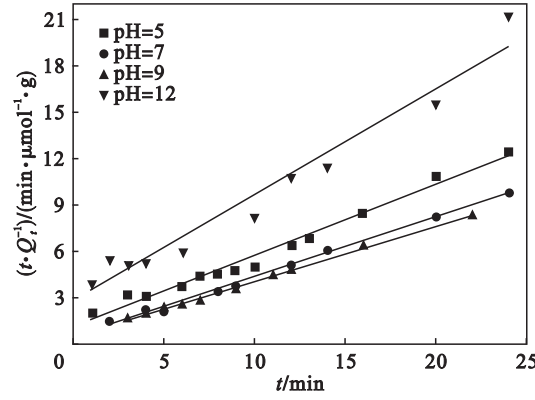


图5 准二阶动力学的线性拟合  
Fig. 5 Linear fitting of pseudo-second order kinetics

由表 1 可知在不同 pH 条件下,一阶动力学速率方程的  $R^2$  值范围为 0.90 ~ 0.95,相关系数较低,并且计算值  $Q_{e(\text{cal})}$  远低于试验值  $Q_{e(\text{exp})}$ ,说明不符合一阶动力学速率方程. 准二阶动力学速率方程的线性相关系数值  $R^2$  较高,分别为 0.98, 0.99, 0.99 和 0.96,速率常数  $k_2$  与 pH 值变化也有很好的相关性,并且计算出的吸附平衡值  $Q_{e(\text{cal})}$  更接近试验值  $Q_{e(\text{exp})}$ ,说明准二阶动力学模型能更好地描述斑铜矿吸附 NaBX 的过程. 化学

成键是影响准二阶动力学吸附作用的主要因子，推断 NaBX 在斑铜矿表面主要发生了化学吸附。

表 1 NaBX 吸附在斑铜矿表面的吸附动力学参数  
Table 1 Adsorption kinetics parameters of NaBX on bornite surfaces

pH	$\frac{Q_{e(\text{exp})}}{\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}}$	准一阶动力学拟合参数			准二阶动力学拟合参数		
		$\frac{Q_{e(\text{cal})}}{\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{k_1}{\text{min}^{-1}}$	$R^2$	$\frac{Q_{e(\text{cal})}}{\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}}$	$\frac{k_2}{\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}}$	$R^2$
5	1.95	1.19	0.18	0.95	2.2	0.18	0.98
7	2.51	1.37	0.15	0.95	2.6	0.26	0.99
9	2.68	1.47	0.13	0.91	2.7	0.30	0.99
12	1.32	0.99	0.08	0.90	1.5	0.11	0.96

2.3 吸附等温线

在浮选试验研究过程中,常用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述药剂与矿物表面作用的吸附模型<sup>[9-10]</sup>. Langmuir 吸附方程假定固体表面是均匀的,每个吸附位对于吸附质具有相同的亲合力,一个吸附位置只对应一个吸附质而形成单层吸附. Freundlich 吸附方程是通过大量试验数据得出的经验方程,是描述固体表面不均匀的多层吸附. 在 293 K 下, NaBX 的初始浓度分别为  $1\times 10^{-5}$ ,  $2\times 10^{-5}$ ,  $4\times 10^{-5}$ ,  $8\times 10^{-5}$  和  $10\times 10^{-5}$  mol/L,测定不同 pH 值条件下斑铜矿对黄药的吸附等温线如图 6 所示. 用 Langmuir 等温方程和 Freundlich 等温方程拟合图 6 中数据来描述吸附过程. Langmuir 方程的线性表达式为

$$\frac{c_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{c_e}{Q_m}, \tag{6}$$

Freundlich 方程的线性表达式为

$$\lg Q_e = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg c_e. \tag{7}$$

式中:  $c_e$  为吸附平衡时溶液中残余 NaBX 浓度;  $Q_e$  为吸附平衡时斑铜矿对 NaBX 的吸附量 ( $\mu\text{mol/g}$ );  $Q_m$  为单层吸附的最大吸附量 ( $\mu\text{mol/g}$ );  $K_L$  与  $K_F$  为与最大吸附能有关的常数;

$1/n$  为吸附的不均匀度. 线性回归方程拟合结果见表 2. 在 pH 值为 5~9 时, Freundlich 方程中的  $K_F$  值从 0.605 升高到 1.007, 且  $n$  值均大于 1, 判断吸附过程容易进行, 表明斑铜矿对 NaBX 有较高的亲和力, 同时  $R^2$  相关系数更大, 说明在 Freundlich 方程下, 斑铜矿对 NaBX 的吸附为多层吸附. 而在强碱条件下 ( $\text{pH} = 12$ ) 时  $R_L^2 > R_F^2$ , 斑铜矿吸附 NaBX 的数据更符合 Langmuir 等温吸附模型, 说明该条件下的吸附可能是单分子层.

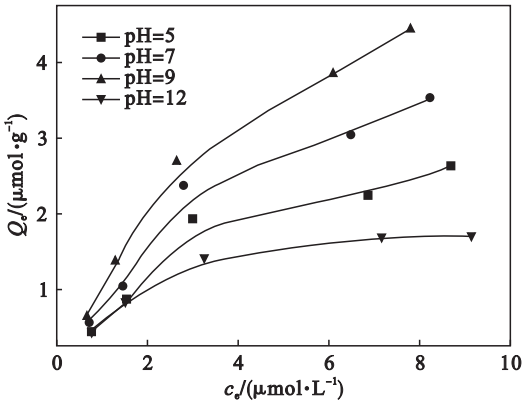


图 6 吸附等温线  
Fig. 6 Adsorption isotherm

表 2 Langmuir 和 Freundlich 等温线方程及参数  
Table 2 Langmuir and Freundlich adsorption isotherm equation and parameters

pH	Langmuir				Freundlich			
	回归方程	$\frac{K_L}{\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}}$	$\frac{Q_m}{\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}}$	$R_L^2$	回归方程	$\frac{K_F}{\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}}$	$n$	$R_F^2$
5	$y = 0.219x + 1.405$	0.156	4.56	0.84	$y = 0.728x - 0.218$	0.605	1.37	0.91
7	$y = 0.148x + 1.099$	0.135	6.74	0.82	$y = 0.760x - 0.104$	0.787	1.31	0.93
9	$y = 0.115x + 0.849$	0.136	8.68	0.89	$y = 0.769x + 0.003$	1.007	1.30	0.95
12	$y = 0.442x + 1.164$	0.379	2.26	0.96	$y = 0.538x - 0.222$	0.597	1.86	0.89

2.4 吸附热力学

NaBX 在斑铜矿表面吸附,会引起系统热力学变化. 根据 Van't Hoff 方程(8)和(9)计算出 NaBX 作用在斑铜矿表面的热力学参数为

$$\Delta G = -RT\ln K, \tag{8}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \tag{9}$$

联立方程(8)和(9)得到



$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}.$$

(10)

式中:  $\Delta H$  是焓变 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $\Delta S$  是熵变 ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $R$  是理想气体常数, 为  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为绝对温度 ( $\text{K}$ ).  $\ln K$  值计算是根据 Khan 的方法<sup>[11]</sup>, 以  $\ln(Q_e/c_e)$  对  $Q_e$  作图而得到的直线截距, 见图 7. 通过  $\ln K$  对  $1/T$  作图拟合得到两条线性关系良好的直线, 见图 8, 由图 8 得到斜率 ( $-\Delta H/R$ ) 分别为 4 490.2 和 3 767.2, 截距 ( $\Delta S/R$ ) 分别为  $-14.08$ ,  $-11.84$ , 再根据式 (8) 和式 (9) 计算得到热力学参数, 见表 3.

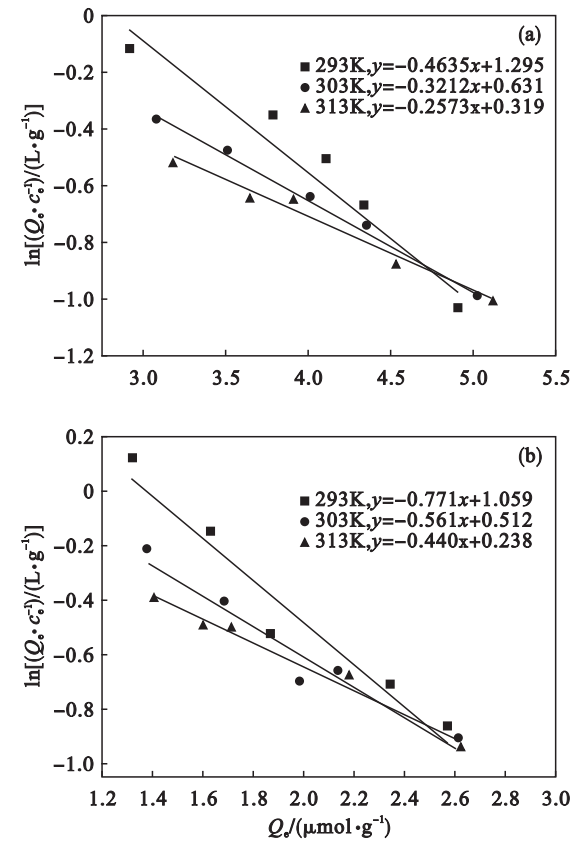


图 7 在不同温度下线性拟合  $\ln(Q_e/c_e) - Q_e$   
Fig. 7 Linear fitting  $\ln(Q_e/c_e) - Q_e$  at various temperature  
(a)—pH=9; (b)—pH=12.

由表 3 可知  $\Delta G < 0$ , 吸附是自发过程,  $\Delta H < 0$  说明斑铜矿吸附 NaBX 是放热的过程, 相同温度

条件下,  $\Delta G_{\text{pH}=9} < \Delta G_{\text{pH}=12}$ , 说明在 pH 为 9 时吸附反应更易发生, 吸附作用更强. 文献[12]研究表明  $\Delta H$  的绝对值为  $2.1 \sim 20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时为物理吸附,  $20.9 \sim 418.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时为化学吸附. 在 pH 分别为 9, 12 时,  $\Delta H$  的计算值分别为  $-37.22$ ,  $-30.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 因此推测 NaBX 在斑铜矿表面的吸附可能为化学吸附.

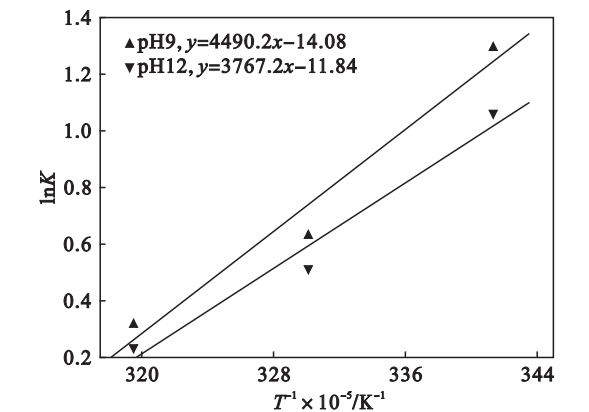


图 8 拟合曲线  $\ln K - 1/T$   
Fig. 8 Fitting cure of  $\ln K - 1/T$

2.5 NaBX 作用斑铜矿的红外光谱

图 9 是斑铜矿在不同 pH 条件下与 NaBX 作用前后的红外光谱. 图 9a 是斑铜矿的红外光谱, 在 pH=5 时, 斑铜矿与 NaBX 作用后的红外光谱检测结果如图 9b 所示, 发现在  $1\,023.5$ ,  $1\,125.1$  和  $1\,201.4 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与  $\text{Cu}(\text{BX})_2$  红外光谱的 C=S 键的伸缩振动峰、C—O—C 键的对称伸缩振动峰和 C—O—C 键的非对称振动峰对应<sup>[13]</sup>,  $1\,042.8$  和  $1\,265.1 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与  $(\text{BX})_2$  中的 C=S 键的伸缩振动峰和 C—O—C 键的非对称伸缩振动峰相对应;  $1\,140.1 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与  $\text{Fe}(\text{BX})_3$  中 C—O—C 键的对称伸缩振动峰基本吻合<sup>[14]</sup>. 在 pH=9 时, 斑铜矿与 NaBX 作用后的红外光谱如图 9c 所示,  $1\,023.6$ ,  $1\,041.7$ ,  $1\,125.1$ ,  $1\,140.0$ ,  $1\,201.9$  和  $1\,266.2 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰与图 9b 的红外光谱特征峰位基本一致, 表明在 pH=9 时矿物表面的产物与 pH=5 时的产物基本一致.

表 3 斑铜矿吸附 NaBX 的热力学计算结果						
Table 3 Thermodynamics calculation results of NaBX adsorbed on bornite						
pH	T/ K	lnK	ΔG/( kJ·mol <sup>-1</sup> )	ΔS/( J·mol <sup>-1</sup> )	ΔH/( kJ·mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
9	293	1.295	-3.03	-117.06	-37.22	0.966
	303	0.631	-1.86			
	313	0.319	-0.69			
12	293	1.056	-2.48	-98.44	-30.89	0.972
	303	0.512	-1.49			
	313	0.237	-0.51			

在 pH = 12 时,斑铜矿与 NaBX 作用后的红外光谱如图 9d 所示,1 122.4 和 1 166.5 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰与 Cu(BX)<sub>2</sub> 中 C—O—C 键的对称伸缩振动峰一致,并向低频方向偏移,1 025.4 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰与 Cu(BX)<sub>2</sub> 中 C=S 键的伸缩振动峰对应,1 206.3 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰与 Cu(BX)<sub>2</sub> 中 C—O—C 键的非对称伸缩振动峰对应,没有 (BX)<sub>2</sub> 和 Fe(BX)<sub>3</sub> 的特征峰出现,说明在 pH = 12 时,斑铜矿与 NaBX 作用后矿物表面可能只有 Cu(BX)<sub>2</sub>。

吸附量测试、红外光谱测试、吸附动力学及热力学计算表明,当 pH 从弱酸性到弱碱性的过程中,NaBX 与斑铜矿表面作用的吸附产物为 Cu(BX)<sub>2</sub>,Fe(BX)<sub>3</sub> 和 (BX)<sub>2</sub>,通过多层吸附的方式附着在矿物表面,较厚的疏水层可明显提高矿物表面的疏水性,因此在该 pH 区间矿物的可浮性较好;而在强碱条件下 NaBX 作用在斑铜矿的产物只有 Cu(BX)<sub>2</sub>,并以单层吸附的方式附着在矿物表面,因而导致矿物可浮性较差。

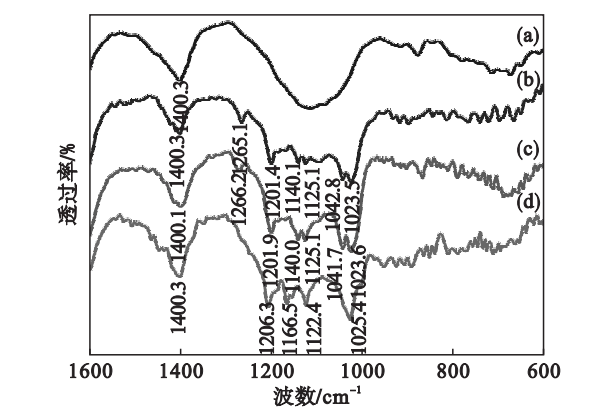


图 9 斑铜矿与 NaBX 反应的红外光谱  
Fig. 9 Infrared spectra of NaBX react on bornite  
(a)—作用前; (b)—pH = 5; (c)—pH = 9;  
(d)—pH = 12.

### 3 结 论

- 1) NaBX 浮选斑铜矿的回收率与 pH 值密切相关,当 pH 为 9,药剂浓度为  $4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> 时,回收率可达到 90% 以上。
- 2) 通过吸附量测试和吸附动力学计算吸附符合二阶动力学方程,当 pH = 9 时,吸附速率常数为 0.298 g · μmol<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>,平衡吸附量为 2.698 μmol · g<sup>-1</sup>;当 pH 为 5 ~ 9 时,为 Freundlich 模型的多分子层吸附;当 pH 为 12 时,吸附为 Lamgmuir 模型的单分层吸附。

3) 红外光谱测试和热力学计算表明 NaBX 作用矿物表面的反应是自发进行的化学吸附过程,其中 pH 值为 5 ~ 9 时吸附产物为 Cu(BX)<sub>2</sub>, Fe(BX)<sub>3</sub> 和 (BX)<sub>2</sub>;当 pH 为 12 时吸附产物只有 Cu(BX)<sub>2</sub>。

### 参考文献:

- [1] Luo X M, Yin W Z, Sun C Y. Improved flotation performance of hematite fines using citric acid as a dispersant [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23 (10) : 1119 – 1125.
- [2] Yin W Z, Li D, Luo X M. Effect and mechanism of siderite on reverse flotation of hematite [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2016, 23 (4) : 373 – 379.
- [3] Lotter N O, Bradshaw D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23 (11) : 945 – 951.
- [4] Mustafa S, Hamid A, Naeem A. Xanthate adsorption studies on chalcopryrite ore [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74 (1/2/3/4) : 317 – 325.
- [5] Naeem A, Ali H, Mustafa S. Kinetics of xanthate sorption by copper sulphide (CuS) [J]. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2008, 30 : 517 – 520.
- [6] Moreno-Medrano E D. Adsorption study of sodium isopropyl xanthate on chalcopryrite [J]. *ECS Transactions*, 2013, 47 (1) : 69 – 75.
- [7] Leppinen J O, Basilio C I, Yoon R H. In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1989, 26 (3/4) : 259 – 274.
- [8] Mendiratta N K. Kinetic studies of sulfide mineral oxidation and xanthate adsorption [J]. *Dissertation Abstracts International*, 2000, 61 : 3236 – 3241.
- [9] Kwon K C. Floatabilities of treated coal in water at room temperature [J]. *Separation Science*, 1995, 30 (7/8/9) : 1997 – 2020.
- [10] Helbig C, Baldauf H. Investigation of Langmuir monofilms and flotation experiments with anionic/cationic collector mixtures [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 53 (3) : 135 – 144.
- [11] Khan A A, Singh R P. Adsorption thermodynamics of carbafuran on sn (IV) arsenosilicate in H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Ca<sup>2+</sup> forms [J]. *Colloids & Surfaces*, 1987, 24 (1) : 33 – 42.
- [12] Kiliç M, Yazilcil H, Solak M. A comprehensive study on removal and recovery of copper (II) from aqueous solutions by NaOH-pretreated Marrubium globosum ssp. globosum leaves powder: potential for utilizing the copper (II) condensed desorption solutions in agricultural applications [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100 (7) : 2130 – 2137.
- [13] Wang X H. Interfacial electrochemistry of pyrite oxidation and flotation; II. FTIR studies of xanthate adsorption on pyrite surfaces in neutral pH solutions [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1995, 171 (2) : 413 – 428.
- [14] Leppinen J O. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 30 (3/4) : 245 – 263.