

铜离子对闪锌矿、黄铁矿浮选的选择性活化机理研究

赵清平, 蓝卓越, 童雄

(省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明理工大学国土资源工程学院,
云南 昆明 650093)

摘要: 本文对铜离子活化闪锌矿 (ZnS) 和黄铁矿 (FeS_2) 的表面化学、溶液化学以及两种矿物的浮选分离进行了综合评述, 分析讨论了铜离子浓度、活化时间、pH 值、表面电荷、表面氧化程度、矿浆电位等主要因素对闪锌矿和黄铁矿活化浮选的影响。为生产实践中闪锌矿、黄铁矿的绿色、高效浮选分离提供一定的理论及技术支持。

关键词: 闪锌矿; 黄铁矿; 浮选; 活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.005

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0027-12

闪锌矿 (ZnS) 和黄铁矿 (FeS_2) 是常见的硫化矿, 通常与方铅矿、黄铜矿等硫化矿物共生在一起。在闪锌矿的浮选回收过程中, 其与黄铁矿的高效浮选分离是一个技术难点, 在工业上一般采用高碱工艺使二者分离。闪锌矿用黄药作捕收剂时, 由于黄原酸锌相对不稳定, 容易解离和脱落, 短碳链的黄药无法使之上浮, 使用长碳链的高级黄药也仅能使之勉强上浮, 因此需要使用活化剂来增强捕收剂与闪锌矿表面的吸附。铜盐, 如硫酸铜或硝酸铜, 是使用最广泛的活化剂。

铜离子可以有效活化闪锌矿, 但在实际生产中, 矿浆中的脉石矿物也可能与闪锌矿一起被铜离子活化, 从而增加了闪锌矿与脉石矿物浮选分离的难度, 典型的易被铜离子活化的脉石矿物就是黄铁矿, 因此锌硫分离也是选矿界关注的问题之一。本文综合评述了铜离子活化闪锌矿和黄铁矿的关键影响因素, 对其活化产物和活化机理进行了总结, 并对锌硫体系的活化浮选进行了探讨。

虽然只对铜离子活化闪锌矿和黄铁矿进行了探讨, 但其机理研究同样适用于其他硫化矿浮选。

1 闪锌矿的铜离子活化浮选

铜离子对闪锌矿的活化浮选效果主要受矿浆 pH 值、铜离子浓度、活化时间、闪锌矿中铁的含量及闪锌矿表面氧化程度等因素的影响。

1.1 不同 pH 值条件下铜离子对闪锌矿的活化机理

在铜活化闪锌矿体系中, 常见的浮选 pH 值范围为 6 ~ 12, 当 $\text{pH} \leq 5$ 时溶液中的铜主要以游离的铜离子的形式存在, 当 $7.5 < \text{pH} \leq 12.5$ 时溶液中的铜主要以氢氧化铜胶体形式存在^[1], 因此在酸性和碱性条件下其活化机理略有不同。

1.1.1 酸性条件下铜离子对闪锌矿的活化机理

在过去的几十年, 人们对铜活化闪锌矿的机理进行了大量的研究, 对酸性体系下活化反应的机理基本取得了一致看法, 提出了具有代表性的离子交换理论, 但有关酸性条件下的活化反应历

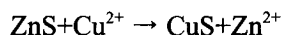
收稿日期: 2020-06-29

基金项目: 国家自然科学基金“含银方铅矿磨浮一体化的多因素耦合作用研究 (51964026)”资助

作者简介: 赵清平 (1995-), 男, 硕士, 主要从事矿物加工工程。

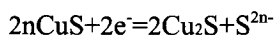
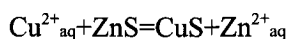
程、表面活化产物等仍存在很大争议。

早期理论认为^[2],在酸性介质条件下,铜活化闪锌矿的过程中铜离子和锌离子发生了置换反应, Cu^{2+} 吸附在闪锌矿表面,并按1:1的比例置换出闪锌矿表面的 Zn^{2+} ,并在闪锌矿表面生成了硫化铜(铜蓝)后再与黄药类捕收剂反应生成黄原酸铜或双黄药,使闪锌矿表面疏水可浮。其反应过程如下式所示:

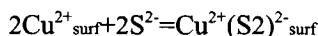


之所以 Cu^{2+} 能够取代 ZnS 中的 Zn^{2+} ,是因为 Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 离子半径十分相近,且 CuS 的溶度积比 ZnS 的溶度积小。

在20世纪80年代后又提出铜活化闪锌矿的表面活化产物是 Cu_2S (辉铜矿)的观点。Ralston等^[3]研究了酸性介质条件下,铜活化闪锌矿过程中 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的置换反应,其反应式如下:



Cu^{2+} 还原成 Cu^+ ,同时硫化物氧化成二硫化物,其反应式如下:



因 $\text{Cu}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}_{\text{surf}}$ 是疏水性的,它的存在为闪锌矿的活化提供了一个解释,说明铜活化闪锌矿可在无捕收剂的情况下进行浮选。在活化过程中 Cu^{2+} 在闪锌矿表面还原为 Cu^+ ,同时导致了表面硫的氧化,最后在闪锌矿表面生成了活化产物硫化亚铜,而捕收剂分子如黄药与硫化亚铜反应生成了黄原酸亚铜,从而提高闪锌矿表面的可浮性,实现有效的回收。在低pH值下,硫化亚铜是主要的表面活化产物。

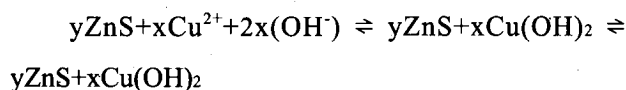
进一步研究发现 Cu^{2+} 取代 Zn^{2+} 后在闪锌矿表面的氧化并不是纯粹的将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 、 S^{2-} 氧化为 S^0 ,氧化后还会有许多其他价态的铜硫化合物生成。Buckley等^[4]采用XANES和XPS研究了铜离子活化后的闪锌矿,结果表明闪锌矿表面活化产物中都存在 Cu^+ 和 Cu^{2+} ,活化产物可表示为

$\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ 。余润兰等^[5]的研究结果表明,铜离子活化闪锌矿的活化产物是 Cu_nS ,其中n取决于电位,高电位下活化产物为 CuS 的相似物,当闪锌矿处于更低的电位时产物为 Cu_2S 。顾帼华等^[6]通过热力学分析和电化学测试,结果表明硫酸铜的活化作用一是经过氧化还原反应在闪锌矿表面生成一系列不同含铜量的铜硫化物活化组分,如: Cu_2S , $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.74-1.82}\text{S}$, CuS , $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.60}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.40}\text{S}$, $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$, CuS 等;二是生成的活化组分可以防止闪锌矿表面过度氧化。Chen等^[7]研究发现,在微氧条件下闪锌矿表面生成一种很可能是多硫化物的疏水物质。Kartio等^[8]则指出,在缺氧条件下闪锌矿表面的活化产物与铜蓝相似,而在氧饱和条件下活化产物则为铜的多硫化物,如 Cu_2S_5 , Cu_2S_6 等。

上述结果表明, Cu^{2+} 活化闪锌矿首先是 Cu^{2+} 与 ZnS 发生取代反应生成 CuS ,而生成的 CuS 只是处于亚稳态,当氧化时间足够时,闪锌矿表面会形成许多不同氧化程度的铜硫化合物,这些铜硫化合物与捕收剂的作用能力更强,从而使闪锌矿具有更强的疏水性。

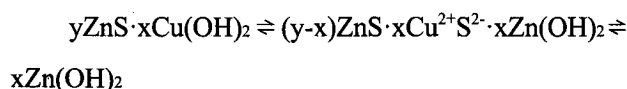
1.1.2 碱性条件下铜离子对闪锌矿的活化机理

在酸性介质中铜离子活化闪锌矿是通过离子置换开始的,而在碱性条件下铜离子与羟基生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体,这样就会使得铜离子浓度降低,直接通过铜锌离子交换方式活化较难进行,而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶度积比 CuS 大,故活化方式进而转变为由闪锌矿表面吸附 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 后再发生离子交换生成铜硫化物 CuS ,而在某种特地条件下 CuS 会被氧化还原生成更稳定的 Cu_2S 和 S^0 或多硫化物 S^{2-n} 等形式,因此在碱性条件下铜离子活化闪锌矿的机理可表示为^[9]:

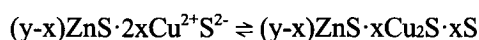


随着 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体覆盖在闪锌矿表面,

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 会转变为稳定性更强的 CuS , 其转变过程可以表示为:



闪锌矿表面的 CuS 又会被氧化还原生成更稳定的 Cu_2S 和 S^0 或多硫化物 (S^{2-n}) 等形式, 其反应式如下:



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ 本身属于亲水性物质, 闪锌矿表面生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 未转化为铜硫化物时, 亲水性增强, 只有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为铜硫化物才能起到活化作用。所以在碱性条件下, 闪锌矿表面的疏水性就由铜硫化物、多硫化物以及矿物表面的硫元素与矿物表面的氢氧化物的比例决定。

刘建^[1]认为强酸条件下只观察到传统的离子交换活化, 但弱酸性及碱性条件下, 铜离子对闪锌矿的活化既包含化学吸附活化又包含离子交换活化, 且随着时间的增加, 铜离子对闪锌矿的活化从化学吸附活化向离子交换活化转移。从化学吸附活化角度看 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与闪锌矿表面作用的本质是 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分子中的羟基与表面 Zn 原子发生化学作用, 而 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 分子中的 Cu 原子则与表面 S 原子发生作用; 由于分子中羟基和 Cu 各自运动轨迹不同最终导致了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中 $\text{Cu}-\text{OH}$ 键的断裂释放出二价铜离子, 而 Cu^{2+} 进一步与闪锌矿表面 S 原子发生吸附活化或进一步取代表面 Zn 原子; 铜离子活化闪锌矿后表面产物的 XPS 分析结果表明, 无论是酸性还是碱性条件下, 活化过程都是氧化还原反应, 活化过程中表面 Cu^{2+} 被还原的同时伴随着表面 S 的氧化, 活化后闪锌矿表面铜为 Cu^+ , S 主要被氧化为多硫化物 ($\text{S}^{2-n}, n \geq 2$)。

Cu^{2+} 在酸性及碱性条件下活化闪锌矿会表现出一定的氧化性, 即 Cu^{2+} 会被还原为 Cu^+ , 而 S^{2-} 会被氧化成 S^{2-n} 或 S^0 等更接近零价硫的形式, 这种活化机制与硫化矿物表面适度氧化有利于浮选

的观点是一致的。

1.2 铜离子浓度及活化时间对闪锌矿活化浮选的影响

铜离子的浓度大小会影响闪锌矿的活化效果。Gerson 等^[10]研究发现在碱性条件下高浓度 CuSO_4 会产生大量的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 吸附于闪锌矿表面, 并通过 SIMS 结果证实了在高浓度 CuSO_4 和高 pH 值条件下闪锌矿颗粒表面出现了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体。Popov^[11]通过实验发现了高浓度 CuSO_4 和高 pH 值条件下铜离子并没有对闪锌矿浮选起活化作用, 反而对闪锌矿的浮选有一定的抑制作用。在碱性条件下, Cu^{2+} 与 OH^- 结合后的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 只有转化为铜硫化物后才能活化闪锌矿, 而这个过程与闪锌矿表面的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解扩散快慢有关, 当 Cu^{2+} 浓度过高时, 表面吸附的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在有限的活化时间内来不及转化为铜硫化物, 使亲水性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 比例增大, 从而对闪锌矿形成抑制作用, 对比 Cu^{2+} 直接置换闪锌矿表面的 Zn^{2+} 的活化方式, 碱性条件下 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为铜硫化物的活化方式略显不足, 其活化速率受 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 溶解扩散快慢的影响, 活化效果对铜离子浓度较敏感^[12]。Albrecht 等^[13]的研究结果表明, 在 20°C , 铜离子浓度由 0 逐渐增加至 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, 活化作用增强, 闪锌矿的浮选速率及回收率迅速增加并达到最大值; 当铜离子浓度进一步增加时, 会生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体并覆盖于闪锌矿表面的活化层, 使浮选速率及回收率均下降。但是在 Fornasiero 等^[14]的实验中发现在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的铜离子浓度下闪锌矿的回收率达到最高。所以达到最大的浮选反应所需要的铜离子浓度会根据活化条件的不同、矿样的不同以及活化的表面积不同而产生差异, 最理想的活化铜离子浓度要固定可变因素进而通过实验来确定, 不过通常情况下用于活化的铜离子浓度一般在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 之间。

活化时间对闪锌矿的活化浮选也会造成一定的

影响。通过对刘建^[1]的研究数据“溶液中不同 pH 值下铜活化过程中铜的残余浓度和铜的吸附量”进行分析,结果表明当 pH=4.1 时铜初始浓度为 1.09×10^{-4} mol/L,到 4 min 时下降至 1.86×10^{-6} mol/L,此时闪锌矿表面对铜离子的吸附量基本已达到平衡,而超过 4 min 后,铜离子的吸附过程已极缓慢,可视为基本不变。因此铜活化闪锌矿可基本分为两个阶段:快活化阶段 ($t \leq 4$) 和慢活化阶段 ($t > 4$ min),而实际生产中铜离子的活化时间一般只有 2 min 左右。

1.3 闪锌矿中铁的含量对铜离子活化的影响

铁闪锌矿 ((Zn,Fe)S) 是由闪锌矿内部晶格取代形成的,当闪锌矿含铁 6% 以上时,称为铁闪锌矿;含铁量达 12% 时称为高铁闪锌矿;当铁含量达 18% 以上时,可以称为超高铁闪锌矿^[15]。铁闪锌矿随着其晶格中铁离子含量的增加,颜色由浅变深,当铁离子含量达到 20% 左右时,就变成黑色或者黑褐色^[16]。铁闪锌矿是闪锌矿晶格上的锌原子被 Fe^{3+} 取代,使其化合价和电荷状态失去平衡并导致 2 个 Zn^{2+} 变为 Zn^{+} ,降低了空穴浓度、增加了电子密度,使闪锌矿成为 N 型半导体矿物铁闪锌矿,从而影响其可浮性、吸附性、氧化还原状态和界面电化学反应。由于电子密度增加,铁闪锌矿形成了对黄原酸根离子较强的排斥作用,不利于捕收剂的吸附,因此铁闪锌矿的可浮性比闪锌矿的可浮性低^[15-16]。含铁量越高,使得晶格参数增加并且晶体表面能降低得越多,晶格中的离子键、半导体性等发生的变化就越大,因而可浮性就越差^[17]。因此铁闪锌矿与黄铁矿的分离较纯闪锌矿和黄铁矿的分离更加困难,而且随着铁含量的增加铁闪锌矿和黄铁矿就更加难分离^[16]。

由于铁闪锌矿本身的天然可浮性较差,故在浮选时需要添加一定量的铜离子来活化铁闪锌矿。而无论是在酸性还是在碱性条件下,铜离子活化闪锌矿的机理都为 Cu^{2+} 或生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与闪

矿表面的硫化锌反应生成铜硫化物和多硫化物,从而起到活化作用。所以铜离子的活化效果与铁闪锌矿的铁含量有关,随着铁含量的增加,铁闪锌矿对铜离子的吸附量将逐渐减小,同时吸附黄原酸根离子的量也逐渐降低。在另一项研究中,Szczypa 等^[18]用合成的闪锌矿进一步证明,增加铁含量也会导致黄原酸盐与铜活化的闪锌矿的结合减少,这主要是由于闪锌矿表面的铜含量降低。在 Solecki 等^[19]的研究中表明,当闪锌矿中铁含量提高,铜离子的吸附量减少,但当铁含量提高到 10% 后铜离子的吸附量仅有轻微的变化。向井等^[20]也发现了类似的关系,他们发现随着闪锌矿中含铁量的提高,铜离子的吸附量随之降低。而 Bushell 等^[21]用表面被氧化的闪锌矿得到了与上述实验相似的结果,并指出在此过程中没有氧气存在时,吸附量随铁含量的增加而增加;而若有氧气存在时,则情况相反。这个结论与 Bushell 等通过对 $\text{ZnS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{FeS} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$ 的可逆反应进行的热力学计算结果完全吻合,作者用在闪锌矿表面形成了一层少量的易溶性三价铁化合物来妨碍可逆反应的发生来解释此结论,并用热氮解吸剂测定了闪锌矿样的比表面积及放射性同位素表面积测定的方法,对吸附面积系数和所出现的不同铁含量样品活化表面积的差异进行了估算。结果表明,同一粒级不同铁含量的闪锌矿随着铁含量的增加,还原性样品的比表面积也明显增加,因此每单位表面积吸附的铜离子数量减少。

1.4 闪锌矿表面氧化程度对铜离子活化的影响

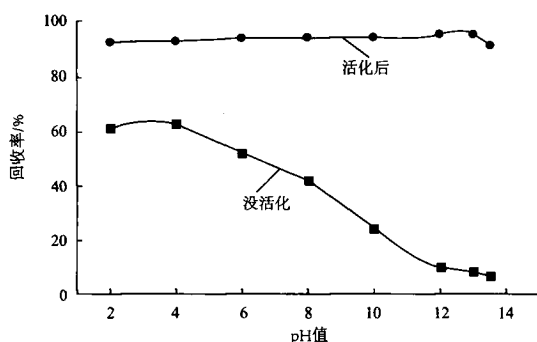
闪锌矿表面氧化对其天然疏水性、溶解特性以及浮选时药剂分子在其表面的作用机制等都有着重要的影响。研究表明^[1],闪锌矿表面轻微氧化有利于表面疏水组分的生成和捕收剂在其表面的吸附,而过度氧化则对浮选不利。

闪锌矿活化前的表面氧化对铜离子和黄原酸盐的吸附有很大的影响,而且对低铁闪锌矿的影

响大于高铁闪锌矿。Solecki 等^[22]用放射性示踪技术测定了铜离子在闪锌矿表面不同氧化程度的吸附量,结果表明:随着闪锌矿表面氧化程度的增加,闪锌矿表面对铜离子吸附量减少;铁闪锌矿随含铁量的增加,其表面对铜离子吸附量减少,但是铁闪锌矿表面氧化对吸附量仅有极为轻微的影响。Szczyapa 等^[23]的研究表明,无论是高铁闪锌矿还是高铁闪锌矿,未氧化闪锌矿表面对铜和黄原酸盐的吸附量都比氧化闪锌矿大得多。Patrick 等^[24]通过 XPS 等检测手段,结果表明铁闪锌矿比纯闪锌矿更容易被氧化,其氧化物以 FeO 的形式存在;Patrick 等^[24]认为 FeO 的存在加速了 CuO 和 CuS 的形成,部分学者认为 FeO 是活化和添加黄原酸的主要产物之一。此外,有数据显示^[24]铁还与黄原酸盐中的硫发生反应,形成 FeS,从而进一步证明了在高铁闪锌矿上优先吸附黄原酸盐的观点。Gigowski 等^[25]发现闪锌矿表面的铜活化受铁含量的影响比受氧化程度的影响更大。这些研究结果表明,氧化程度的增加和铁含量的增加都不利于浮选,且后者的影响更大。

1.5 铜离子活化闪锌矿的有效性

闪锌矿的天然可浮性较差,没有经过铜离子活化时,与黄药作用生成不稳定的黄原酸锌(容易解离和脱落),使得捕收效果不好甚至无效,加入黄药后其浮选回收率也得不到明显提高。



1. 不加铜加丁黄药 (5×10^{-5} mol/L), 2. 加铜 (1×10^{-4} mol/L) 加丁黄药 (5×10^{-5} mol/L)

图1 Cu^{2+} 对闪锌矿可浮性的影响

Fig. 1 Influence of Cu^{2+} on the floatability of sphalerite

图1中当 $4 < \text{pH}$ 值 < 7 时闪锌矿回收率逐渐下降,在这个 pH 值范围内,随着 pH 值增大闪锌矿表面氧化电位逐渐降低,少部分硫元素被氧化为 SO_4^{2-} 亲水性物质,使回收率逐渐下降;当 $\text{pH} > 7$ 时,闪锌矿表面的 Zn^{2+} 与 OH^- 反应生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$,随着 pH 值增大,闪锌矿表面氧化电位逐渐降低,硫元素被氧化为 S^0 疏水性物质和 SO_4^{2-} 亲水性物质,且 $\text{S}^0/\text{SO}_4^{2-}$ 的比例逐渐增大, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 解离平衡常数逐渐减小,使得闪锌矿表面 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 SO_4^{2-} 等亲水性物质增多,闪锌矿回收率急剧降低^[26-27]。当加入适宜浓度的 Cu^{2+} 活化闪锌矿后,其回收率随 pH 值变化关系见图1。在 pH 值为 2 ~ 13 之间时其活化效果相当明显,闪锌矿表面生成铜硫化物和多硫化物等疏水性物质,并且铜硫化物可以与黄药生成稳定的铜黄原酸盐,使闪锌矿回收率大幅提升;但在碱性条件下,闪锌矿表面生成的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 转化为铜硫化物的过程与闪锌矿表面 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶解扩散过程有关:随着 pH 值增大, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 解离平衡常数逐渐变小,导致其转化过程变慢,表面吸附的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在有限的时间内来不及转化为铜硫化物,使闪锌矿表面亲水性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 比例增大;同时,随着 pH 值增大,闪锌矿表面氧化电位降低,表面的硫元素更容易氧化为 SO_4^{2-} 等亲水性物质,使得闪锌矿表面 SO_4^{2-} 等亲水性物质增多;所以在 $\text{pH} > 13$ 后,闪锌矿表面的亲水性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 Cu^{2+} 增多,使闪锌矿受到抑制,而 $\text{pH}=13$ 就是闪锌矿活化的临界点。

2 黄铁矿的铜离子活化浮选

黄铁矿 (FeS_2) 是一种具有良好天然可浮性的硫化矿。当矿浆中 + 存在 Cu^{2+} 时,黄铁矿也可被活化。因此当黄铁矿和闪锌矿混合在一起时, Cu^{2+} 活化闪锌矿的同时也活化了黄铁矿,使得锌硫分离更加困难。此外,分离含铜矿物(如黄铜矿)、

闪锌矿、黄铁矿的混合矿时,含铜矿物会溶解部分 Cu^{2+} 到矿浆中^[1, 28, 29],给三者分离造成了一定困难。因此了解 Cu^{2+} 活化黄铁矿的机理具有重要意义。

2.1 未活化时黄铁矿的浮选行为

相比于闪锌矿,黄铁矿在酸性和中性条件下均表现出很好的可浮性,通常在不使用任何活化剂的情况下也能对黄铁矿进行有效的回收。张亚辉^[30]的实验研究表明没有经过活化的黄铁矿用黄药做捕收剂,当 pH 值在 5~6 时,黄铁矿的回收率达到最大值,而随着 pH 值增大,黄铁矿逐渐受到抑制,导致回收率逐渐降低。Leppinen^[31]的研究表明,黄原酸盐吸附在未活化的黄铁矿表面,在 pH 值=5 时吸附量达到较大值,在 pH=7 时达到较小值。浮选结果表明,在 pH 值为 5~6 时,通过浮选可以回收 80%~90% 的黄铁矿,而在其他 pH 值下,回收率要低得多。在酸性介质中,黄铁矿表面经适度氧化会生成硫单质,它的表面可能产生 $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}^0 + 2\text{e}^-$ 的反应,在黄铁矿表面生成的硫单质可提高其表面疏水性,使黄铁矿在酸性条件下表现出较好的可浮性,甚至能实现无捕收剂浮选^[32-34]。

在碱性条件下,黄铁矿的可浮性受到抑制,且随着矿浆 pH 值提高,矿浆中的氧化电位增强,黄铁矿受抑制的强度越大,过度氧化时黄铁矿表面会生成亲水的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 及 SO_4^{2-} 等,使其可浮性下降^[34-36]。当 $\text{pH} > 10$ 时,黄铁矿表面的硫元素被氧化为比硫单质价态更高的硫并生成亲水性化合物,同时黄铁矿表面的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 并伴随着亲水性胶体 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的产生,使得黄铁矿可浮性下降^[34]。在高碱条件下黄铁矿受到强烈抑制是由于在高碱体系下降低了黄铁矿的表面氧化电位,使得矿石颗粒表面更容易被氧化,进而在黄铁矿表面发生氧化反应,其反应方程式如下^[36]:



在其表面生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SO_4^{2-} 等亲水性物质会降低黄铁矿的可浮性。

2.2 铜离子对黄铁矿的活化机理

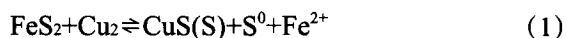
在工业生产中,闪锌矿、黄铜矿等硫化矿常与黄铁矿紧密伴生,因此在浮选闪锌矿等硫化矿物时需加入石灰来抑制黄铁矿,而浮选被抑制的黄铁矿时需添加活化剂,以除去吸附在其表面的亲水膜,使之露出新鲜的表面,以利于黄药吸附,常用的活化剂有硫酸和草酸,而草酸做活化剂时还能与 Fe 和 Ca 形成络合物,使得石灰体系下的亲水性物质更快的脱离黄铁矿表面,活化效果更佳^[34,37]。

除草酸和硫酸之外, Cu^{2+} 也可活化闪锌矿,当 Cu^{2+} 作为活化剂时,在黄铁矿表面形成 Cu-S 化合物,导致矿物表面与捕收剂的相互作用更容易进行,从而达到活化效果。大量研究表明 Cu^{2+} 活化闪锌矿存在离子交换,而黄铁矿和闪锌矿在几何结构和电子结构上存在很大的不同,因此 Cu^{2+} 活化黄铁矿的机理和闪锌矿有较大差异。Ejtemaei 等^[38]通过 XPS 对浮选过程中黄铁矿表面成分进行研究,发现被铜活化的黄铁矿表面铁离子浓度没有变化,从而证明 Cu^{2+} 活化黄铁矿并非是离子交换过程。黄铁矿的活化是一个快速的过程,即 Cu^{2+} 吸附在活性硫位点的表面,而不会进入到黄铁矿晶格内部,吸附过程中,表面硫化物被氧化,同时使得 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 。

Peng 等^[39]研究了磨矿过程中电化学电势对铜、铅离子活化黄铁矿的影响,发现铜活化黄铁矿是电化学过程,最终在黄铁矿表面形成新的 Cu^+ 硫化物,溶液中 Cu^+ 和黄铁矿表面的硫化物含量越高,在还原性磨矿条件中就越有利于铜活化黄铁矿。Chandra 等^[40]研究了 Cu^{2+} 在黄铁矿表面的吸附情况,通过借助 X 射线光电子能谱分析了被铜

离子活化的黄铁矿，研究结果表明： Cu^{2+} 仅仅吸附在特定的黄铁矿表面硫位点，溶液中的 Cu^{2+} 和黄铁矿表面的 S^{2-} 之间发生的仅是电化学反应， Fe^{2+} 没有参与 Cu^{2+} 在黄铁矿表面的吸附。

唐林生等^[41]通过对用 Cu^{2+} 活化黄铁矿的 ζ 电位与 pH 值关系进行探究，结果表明，在含有 Cu^{2+} 的溶液中，黄铁矿表面有羟基铜存在；通过对 Cu_2P 能图谱的检测、x-射线光电子能谱检测发现铜离子在硫化矿表面的吸附形式随 pH 值而异，在酸性条件下为 CuS ；而在碱性条件下，黄铁矿表面既存在着 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 又存在 CuS 反应，式(1)、(2)。



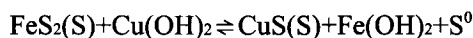
的热力学计算验证，发现(1)式和(2)式的吉布斯自由能 Δ 式都小于 0，说明在酸性和碱性条件下的活化反应都可自发进行，但是在碱性条件下其活化反应平衡常数极小，反应物转化为生成物的平衡转化率低。因此最后确定了在酸性条件下 Cu^{2+} 在黄铁矿表面主要以 CuS 的形式存在，而在碱性条件下在黄铁矿表面既存在 CuS 又存在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体。

真宫三男等^[34]进行俄歇电子能谱和 X 光电子能谱等研究，得出结论：当黄铁矿被铜离子活化后，铜与黄铁矿表面 Fe 或者 S 起作用后，表面生成物的原子比例多数和铜 (CuS) 一致，只有少数接近辉铜矿 (Cu_2S)。而铜蓝中的铜以 Cu^{2+} 为主，辉铜矿中的铜以 Cu^+ 为主，因此被铜离子活化后，黄铁矿表面铜离子的价态应是 Cu^{2+} 和 Cu^+ 并存。

综上所述，在酸性条件下 Cu^{2+} 活化黄铁矿的机理为 Cu^{2+} 先吸附在黄铁矿的硫位点上，使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ， S^{2-} 则被氧化为 S^0 或更高价的硫，同时在黄铁矿表面生成活化产物 CuS ，其反应方程式为：



而在碱性条件下， Cu^{2+} 与 OH^- 结合生成大量的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 吸附在黄铁矿表面与黄铁矿表面的 FeS_2 反应，其反应方程式为：



通过热力学计算验证，其平衡常数极小，反应物转化为生成物的平衡转化率很低，同时溶液中还有一部分 Cu^{2+} 没有转化为羟基铜，这些 Cu^{2+} 吸附在黄铁矿的硫位点，活化机理和酸性条件下一样，其反应方程式为：



2.3 铜离子活化黄铁矿的有效性

黄铁矿经铜离子活化后浮选效果得到明显提升。

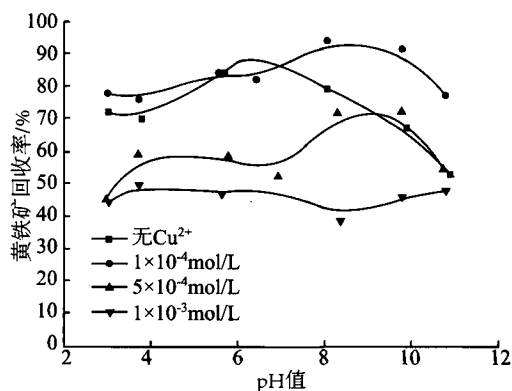


图2 Cu^{2+} 对黄铁矿可浮性的影响

Fig. 2 Influence of Cu^{2+} on floatability of pyrite

由图2可知^[42]，当加入适宜浓度 Cu^{2+} ($1 \sim 4 \text{ mol/L}$) 的黄铁矿浮选效果要比不加 Cu^{2+} 时好，尤其在 pH 值 7 ~ 11 之间时活化效果更为明显，说明 Cu^{2+} 在黄铁矿的浮选过程中起到了活化作用，但随着 Cu^{2+} 浓度的增加，高浓度的 Cu^{2+} 对黄铁矿的浮选不仅没有起到活化作用，反而会抑制黄铁矿的可浮性，说明 Cu^{2+} 浓度在一定范围内会对黄铁矿的浮选产生活化效果。在 pH 值 7 ~ 11 之间时经 Cu^{2+} 活化后的黄铁矿仍然具有较好可浮性，因此只有在高碱条件下才能强烈抑制经 Cu^{2+} 活化后的黄铁矿，当 $\text{pH} > 11$ 时，大量的铜离子被消耗生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 胶体并附着于黄铁矿表面，由于 $\text{Cu}(\text{OH})_2$

转化为 CuS 的平衡转化率低, 因此活化效果逐渐减弱, 且黄铁矿表面会生成大量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 SO_4^{2-} 等亲水性物质, 进而使黄铁矿的可浮性急剧降低。

3 闪锌矿和黄铁矿的浮选分离研究

在工业上实现黄铁矿和闪锌矿的分离一般采用高碱工艺, 在高 pH 值条件下, 黄铁矿比闪锌矿具有更高的静电位, 由于电偶联作用, 黄铁矿表面被氢氧化物包裹, 使得黄铁矿表面的疏水性降低, 从而提高了闪锌矿的选择性, 但在碱性介质中由于矿浆中存在的铜矿物溶解或在锌浮选回路中为了活化闪锌矿而添加的铜无意中活化了黄铁矿^[1, 28-29], 使其具有一定的可浮性^[43-44]。因此, 为使二者分离, 需要高 pH 值、长时间的搅拌并使其表面强烈氧化。但高碱工艺存在两个弊端: 一是在高碱条件下, 抑制黄铁矿的同时也会对(铁)闪锌矿造成一定的抑制, 从而导致(铁)闪锌矿回收率下降, 并且随着铁闪锌矿铁含量的增加, 铁闪锌矿在高碱条件下受到的抑制更为严重, 从而导致高碱工艺无法实现高铁闪锌矿与黄铁矿的有效分离; 二是实现高碱浮选需加入大量石灰, 而矿浆中的 Ca^{2+} 经过沉积形成石膏, 易造成管道堵塞^[45-47]。而在低碱条件下, 锌矿物的有效上浮可以得到保障, 但此时黄铁矿的抑制效果严重恶化, 导致其也会大量上浮进入锌精矿中, 从而恶化分离指标, 如要实现低碱锌硫分离工艺关键在于实现黄铁矿在低碱下的有效抑制。

谢贤等^[12, 48]研究发现在低碱条件下使用 NH_4Cl 溶液可实现黄铁矿和闪锌矿的有效分离, 见表 1。

表 1 NH_4Cl 对黄铁矿与铁闪锌矿浮选分离影响
Table1 Effect of NH_4Cl on flotation separation of pyrite and marmatite

浮选条件	黄铁矿 回收率 / %	铁闪锌矿 回收率 / %
$\text{pH}=12.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L CuSO}_4$	14.74	51.73
$\text{pH}=9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L CuSO}_4$	42.42	70.69
$\text{pH}=9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L CuSO}_4$ $+6 \times 10^{-4} \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$	30.39	82.93
$\text{pH}=9.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L CuSO}_4$ $+1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L NH}_4\text{Cl}$	23.83	80.24

在 pH 值 =9 时加入 NH_4Cl 溶液后闪锌矿回收率显著上升, 而黄铁矿的回收率明显下降, 锌硫分离效果显著。低碱条件下加入 NH_4Cl 后会产生 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 酸碱缓冲液来维持矿浆中的 pH 值, 使得黄铁矿表面较高的羟基化程度不会改变, 让黄铁矿被持续抑制, 同时 NH_3 与 Cu^{2+} 具有较大的亲和力, 能够发生铜氨配合反应生成铜氨配合离子, 铜氨配合离子在低碱性矿浆中能与黄铁矿表面竞争消耗 Cu^{2+} , 削弱黄铁矿表面的离子吸附过程, 降低黄铁矿表面的铜硫化物生成量, 从而削弱黄铁矿的铜活化效果, 铜氨体系中的氨分子还能通过形成锌氨配合物的形式促进闪锌矿表面 $\text{Zn}(\text{OH})(\text{S})$ 的溶解, 进而促进闪锌矿表面吸附的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 更快的转换为铜硫化物, 既增加闪锌矿表面生成的铜硫化物的量, 又降低闪锌矿亲水性氢氧化物的含量, 从而实现了在低碱条件下闪锌矿、黄铁矿的有效分离。

李丹龙等^[49-50]研究发现在低碱条件下, 无机抑制剂的氧化性越强, 对黄铁矿的抑制能力越强, 但其用量太大时对闪锌矿也有抑制作用。W 黄铁矿申等研究发现^[51], 在中低碱度条件下, 添加具有一定氧化性的亚硫酸钠可以改进被铜活化的闪锌矿与黄铁矿的分离见图 3。

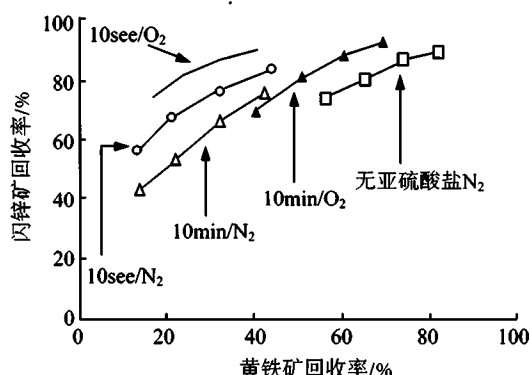
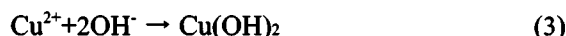


图3 在pH值8.5时被铜活化的闪锌矿和黄铁矿的浮选回收率与添加亚硫酸钠与黄药之间的时间间隔(20 S或20 min)和调浆气体种类的关系($\text{CuSO}_4=\text{KEX}=2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $\text{Na}_2\text{SO}_3=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

Fig. 3 Flotation recovery of sphalerite and pyrite activated by copper at pH 8.5 related to the time interval between adding sodium sulfite and xanthate (20 S or 20 mini) and the type of pulping gas

在pH=8.5时用 Na_2SO_3 可改进闪锌矿与黄铁矿的浮选分离,在添加 Na_2SO_3 后立即添加黄药时,矿浆与氧气调浆可以进一步改进分离结果。W立即添申等研究发现在低碱条件下,有亚硫酸钠存在时,黄铁矿表面上的氢氧化铜数量增多,而在闪锌矿表面没有氢氧化铜的增多反而有大量的铜硫化物在其表面生成,紫外/可见光谱、红外光谱和XPS光谱研究结果表明,亚硫酸钠对黄铁矿的抑制是由于增强黄铁矿表面的氧化,促进其表面上形成铜的氢氧化物,从而降低捕收剂的吸附量,亚硫酸钠对被铜活化的黄铁矿抑制机理可表示为:



而对于闪锌矿,当加入亚硫酸钠后,也增强了闪锌矿表面的氧化,使闪锌矿表面的氢氧化铜数量增多,但增加氢氧化铜很快的转化为铜硫化物^[40],在一定程度上反而促进了闪锌矿的活化并增强了黄铁矿的抑制,从而实现了低碱条件下闪锌矿和黄铁矿的有效分离。

4 结 论

(1) 铜离子在酸性条件下对闪锌矿的活化作用主要是离子交换吸附活化,而在碱性条件下先是化学吸附活化,随活化时间增加慢慢转变为离子交换活化,但是,不论在酸性或碱性条件下,其活化产物都是铜硫化物和多硫化物。

(2) 未活化的黄铁矿在酸性条件下可浮性较好,随着pH值升高,黄铁矿表面的氧化电位降低,其表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SO_4^{2-} 等亲水性物质,从而降低黄铁矿的可浮性;当铜离子活化黄铁矿时 Cu^{2+} 没有进入到黄铁矿的晶格内部,而是吸附在黄铁矿表面的硫位点,与硫元素发生氧化还原反应生成铜硫化物和多硫化物,从而使黄铁矿表面疏水。

(3) 铜离子浓度、活化时间、pH值、表面电荷、表面氧化程度、矿浆电位等重要因素会影响闪锌矿和黄铁矿的活化浮选。

(4) 由于黄铁矿、闪锌矿的高碱分离工艺存在一定弊端,因此低碱条件下的锌硫分离药剂的研究与开发将成为未来锌硫分离工艺发展的一大热点。

参考文献:

- [1] 刘建. 闪锌矿表面原子构型及铜吸附活化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
LIU J. Study on atom structure of sphalerite surface and theory of copper adsorption activation Flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [2] 谢广元, 张明旭, 边炳鑫. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001.
XIE G Y, ZHANG M X, BIAN B X. Mineral processing [M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001.
- [3] Ralston J, Healy T W. Activation of zinc sulphide with $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$: I. activation in weakly acidic media [J]. International Journal of Mineral Processing, 1980(3): 175-201.

- [4] Buckley A N, Skinner W M, Harmer S L, et al. Examination of the proposition that Cu(II) can be required for charge neutrality in a sulfide lattice - Cu in tetrahedrites and sphalerite[J]. Canadian Journal of Chemistry, 2007, 85(10):767-781.
- [5] 余润兰, 邱冠周, 胡岳华, 等. Cu^{2+} 活化铁闪锌矿的电化学[J]. 金属矿山, 2004 (2):35-37.
- YU R L, QIU G Z, HU Y H, et al. Electrochemistry of Cu^{2+} activated ferrosphalerite [J]. Metal Mine, 2004 (2) : 35-37.
- [6] 顾帼华, 王淀佐, 刘如意. 硫酸铜活化闪锌矿的电化学机理[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 1994, (4):374-377.
- Gu G H, WANG D Z, LIU R Y. The electrochemical mechanism of zinc blende activated by copper sulfate[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science Edition), 1994 (4):374-377.
- [7] Chen Z, Yoon R H. Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1-4):57-66.
- [8] Kartio I J, Basilio C I, Yoon R H. An XPS study of sphalerite activation by copper[J]. Langmuir, 1998, 14(18):5274-5278.
- [9] 曾勇, 刘建, 王瑜, 等. 典型金属离子对闪锌矿浮选行为的影响及作用机制的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2):109-117.
- ZENG Y, LIU J, WANG Y, et al. Research progress on the influence of typical metal ions on the floatation behavior of sphalerite and its mechanism[J]. Mineral Resources Conservation and Utilization, 2019, 39 (2):109-117.
- [10] Gerson A R, Lange A G, Prince K E, et al. The mechanism of copper activation of sphalerite [J]. Applied surface science, 1999, 137(1-4):207-223.
- [11] POPOV S R, VUINI D R, KAAIK J V. Floatability and adsorption of ethyl xanthate on sphalerite in an alkaline medium in the presence of dissolved lead ions [J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 27(3-4): 205-19.
- [12] 谢贤, 童雄, 张胜东. 低碱环境下氯化铵强化铜活化闪锌矿的机理[J]. 金属矿山, 2020, 524:1001-1250.
- XIE X, TONG X, ZHANG S D. Mechanism of ammonium chloride intensifying copper activation of sphalerite under low-alkali environment[J]. Metal Mine, 2020, 524:1001-1250.
- [13] T. W. J. Albrecht, J. Addai-Mensah, D. Fornasiero. Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016.
- [14] Fornasiero D, Ralston J. Int J Miner Process, 2006, 78:231.
- [15] 周跃, 周李蕾, 周贺鹏, 等. 铁闪锌矿选矿技术的现状与进展[J]. 四川有色金属, 2008(4):5-7+4.
- ZHOU Y, ZHOU L L, ZHOU H P, et al. The status quo and progress of sphalerite beneficiation technology[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2008(4):5-7+4.
- [16] 童雄, 周庆华, 何剑, 等. 铁闪锌矿的选矿研究概况[J]. 金属矿山, 2006 (6):8-9.
- TONG X, ZHOU Q H, HE J, et al. General situation of research on beneficiation of sphalerite[J]. Metal Mine, 2006 (6):8-9.
- [17] 杜显彦, 韩统坤, 冯博, 等. 铁闪锌矿与磁黄铁矿分离技术现状与进展[J]. 四川有色金属, 2013(04):11-15+23.
- [18] Szczypa J, Solecki J, Komosa A. Int J Miner Process 1980, 7:151.
- [19] J. Solecki, 等. Intern. J. of Mineral processing 1979, 6:221-228.
- [20] Mukai S. and Nakahiro Y. 1970 copper ion adsorption on sphalerites of various iron contents. J. Min. Met. Inst. Jap. 86:25 (in Russian, translated from the Japanese)
- [21] Bushell, C. H. G., Krause, C. J. and Brown, G. 1961 some reasons for selectivity in copper activation of minerals Trans. SME/AIME. 64:177.
- [22] Solecki J, Komosa A, Szczypa J. Int J Miner Process, 1979, 6:221.
- [23] Szczypa J, Solecki J, Komosa A. Int J Miner Process 1980, 7:151.
- [24] Patrick RAD, England KER, Charnock JM, Mosselmans JFW. Int J Miner Process 1999, 55:247.
- [25] Gigowski B, Vogg A, Wierer K, Dobias B. Int J Miner Process 1991, 33:103.
- [26] 吴伯增, 邱冠周, 覃文庆, 等. 丁黄药体系铁闪锌矿的浮选行为与电化学研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(6):33-36.
- WU B Z, QIU G Z, QIN W Q, et al. Study on the flotation behavior and electrochemistry of sphalerite of butyl xanthate system[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24 (6):33-36.
- [27] 陈金中, 宣道中. 铁闪锌矿与磁黄铁矿浮选分离新方法研究[J]. 有色金属, 1994, 46(1):34-40.
- CHENG J Z, XUAN D Z. Research on a new method for flotation separation of sphalerite and pyrrhotite[J]. Non-ferrous metals, 1994, 46(1):34-40.
- [28] 邓久帅. 黄铜矿流体包裹体组分释放及其与弛豫表面的相互作用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- DENG J S. The release of chalcopyrite fluid inclusion components and their interaction with the relaxation surface[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,

2013.

[29] 闫朝阳. 矿浆铜离子对铜锌分离浮选影响的研究[J]. 新疆有色金属, 2014, 37(06):48-49+52.

YAN C Y. Study on the effect of pulp copper ion on the separation of copper and zinc in flotation[J]. Xinjiang Nonferrous Metals, 2014, 37 (6):48-49+52.

[30] 张亚辉, 季婷婷, 李妍. Cu^{2+} 活化黄铁矿与黄铜矿的浮选分离[J]. 金属矿山, 2010 (12):46-49.

ZHANG Y H, JI T T, LI Y. Flotation separation of Cu^{2+} activated pyrite and chalcopyrite[J]. Metal Mine, 2010 (12):46-49.

[31] Leppinen J. Int J Miner Process 1990;30:245.

[32] 赵军伟, 姚卫红, 王虎. 硫化矿浮选电化学研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2003(4).

ZHAO J W, YAO W H, WANG H. The current status of electrochemical research on sulfide ore flotation[J]. Mineral Resources Protection and Utilization, 2003(4).

[33] 覃文庆. 硫化矿物颗粒的电化学行为和电位调控浮选技术[D]. 长沙:中南工业大学, 1998:98-109.

QIN W Q. Electrochemical behavior of sulfide mineral particles and potential control flotation technology[D]. Changsha: Department of Mineral Engineering, Central South University, 1998:98-109.

[34] 唐宇, 赵博. 浅析黄铁矿的可浮性及抑制活化机理[J]. 技术探讨, 2018, 5(29):33-37.

TANG Y, ZHAO B. Analysis on the floatability of pyrite and the mechanism of inhibiting activation [J]. Technical Discussion, 2018, 5 (29):33-37.

[35] MURPHY R, STRONGIN D R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides[J]. Surface Science Reports, 2009, 64(1):1-45.

[36] 张英, 覃武林, 孙伟, 等. 石灰和氢氧化钠对黄铁矿浮选抑制的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3):675-679.

ZHANG Y, QIN W L, SUN W, et al. The electrochemical behavior of lime and sodium hydroxide on the inhibition of pyrite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21 (3):675-679.

[37] 宋国君, 邓久帅, 先永骏, 等. 黄铁矿解抑活化机理研究现状及进展[J]. 矿物学报, 2017(3).

SONG G J, DENG J S, XIAN Y J, et al. Research status and progress on de-activation mechanism of pyrite[J]. Acta Minera Sinica, 2017(3).

[38] EJTEMAEI M, NGUYEN A V. Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate[J].

Minerals Engineering, 2017, 100: 223-232.

[39] PENG Y, WANG B, GERSON A. The effect of electrochemical potential on the activation of pyrite by copper and lead ions during grinding[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 102 (s102/103): 141-149.

[40] CHANDRA A P, PUSKAR L, SIMPSON D J, et al. Copper and xanthate adsorption onto pyrite surfaces: implications for mineral separation through flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 114-117(8): 16-26.

[41] 唐林生, 黄开国, 王淀佐. 铜离子和硫化矿作用机理的研究[J]. 矿冶工程, 1989, 8(3):29-32.

TANG L S, HANG K G, WANG D Z. Study on the mechanism of copper ion and sulfide ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1989, 8 (3):29-32.

[42] 张德文. 金属离子对铜蓝和黄铁矿浮选行为的影响[J]. 有色金属, 2018, (3):92-96.

ZHANG DW. The effect of metal ions on the flotation behavior of copper blue and pyrite[J]. Nonferrous Metals, 2018 (3):92-96.

[43] Shen W Z, Fornasiero D, Ralston J. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 63(1):17-28.

[44] Dichmann T K, Finch J A. The role of copper ions in sphalerite-pyrite flotation selectivity[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2):217-225.

[45] 罗仙平, 严群, 聂光华. 含铁闪锌矿的锌矿石选矿实验研究[J]. 四川有色金属 (3):37-40.

LUO X P, YAN Q, NIE G H. Experimental research on zinc ore beneficiation of iron-bearing sphalerite[J]. Sichuan Nonferrous Metals 9(3):37-40.

[46] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Effect of iron content in sphalerite on flotation[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(11):1120-1122.

[47] Fornasiero D, Ralston J. Effect of surface oxide/hydroxide products on the collectorless flotation of copper-activated sphalerite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 78(4):231-237.

[48] 张胜东, 谢贤, 童雄. 低碱环境下氯化铵抑制铜活化黄铁矿的机理[J]. 有色金属工程, 2020, 10(1):1744-2095.

ZHANG S D, XIE X, TONG X. The mechanism of ammonium chloride inhibiting copper activation of pyrite in a low-alkali environment[J]. Non-ferrous Metal Engineering, 2020, 10(1):1744-2095.

[49] 李丹龙, 赵艺, 孟宇航, 等. 一种新型阻垢剂对黄铁矿浮选的应用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(5):52-55.

LI D L, ZHAO Y, MENG Y H, et al. Research on the application of a new type scale inhibitor on the flotation of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019 (5):52-55.

LI D L, ZHAO Y, MENG Y H, et al. Research on the application of a new type scale inhibitor on the flotation of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):52-55.

[50] 罗宿星, 陈华仕, 牟青松, 等. 黄铁矿的吸附性能研究现状及进展 [J]. 矿产综合利用, 2020(5): 26-33.

LUO S X, CHENG H S, MU Q S, et al. Research situation and

progress of adsorption properties of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020 (5):26-33.

LUO S X, CHEN H S, MU Q S, et al. Research situation and progress of adsorption properties of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):26-33.

[51] w·z·申 等. 亚硫酸钠存在时闪锌矿和黄铁矿的浮选 [J]. 国外金属矿选矿, 2003(11):21-25.

w·z·Shen. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite[J]. Foreign metal ore beneficiation, 2003 (11):21-25.

ACTIVATION MECHANISM OF SELECTIVE FLOTATION OF SPHALERITE AND PYRITE BY COPPER

Zhao Qingping, Lan Zhuoyu, Tong Xiong

(State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan, China)

Abstract: The activation mechanisms of copper ions on the selective flotation of sphalerite and pyrite are reviewed in terms of surface chemistry and solution chemistry. The influence of copper ions concentration, activation time, pH value, surface charge, surface oxidation, pulp potential, etc on the activation of sphalerite and pyrite is discussed. The review is instructive to green and efficient separate flotation of sphalerite and pyrite in theory and technology.

Keywords: Sphalerite; Pyrite; Flotation; Activation

(上接 26 页)

Optimization of Flotation Behavior of Hematite Flocs in Sodium Oleate System Using Response Surface Methodology

Zhang Jinxia, Niu Fusheng

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The graft copolymers with high selectivity were synthesized by using self-made starch and acrylamide as raw materials. The hematite pure minerals with an average particle size of 8 μm were flocculated to form a floc with an average particle size of 36.17 μm , floc density of 2.89 g/cm^3 , floc porosity of 49.12% and fractal dimension of 1.90. According to the design principle of Box-Behnken, Response Surface Methodology was adopted to establish the multiple regression equation, which indicated the effect of pH, sodium oleate dosage, stirring speed and the interactions between the three on the hematite floc recovery. In addition, the test results were analyzed and demonstrated by ANOVA. Under the conditions that the slurry pH is 7.76, the amount of sodium oleate is 132.22 mg/L , and the stirring speed is 1844 r/min , the model predicts that the floc recovery rate will reach 93.65%. By exploring the flotation conditions of hematite, the law of its effect on floc flotation is obtained, which provides theoretical support for guiding practical production applications.

Keywords: Hematite; Floc; Sodium oleate; Flotation; Response surface methodology