



不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿可浮性的影响

王鑫, 何廷树, 鱼博, 贺寒冰, 王宇斌

(西安建筑科技大学资源工程学院, 陕西 西安 710055)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。通过单矿物浮选实验、浮选溶液化学、Zeta 电位、XPS, 研究了不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选效果的影响机理, 结果表明: 低温能够明显抑制黄铁矿的浮选, 且温度降低能够明显弱化 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用。当矿浆温度从 20 °C 降至 5 °C 时, 矿浆中带电粒子运动速度减慢, Zeta 电位增大, 生成氢氧化钙镁沉淀的临界 pH 值增大, 纯水矿浆中黄铁矿表面的 FeO/OH 的比例减小, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿表面 FeO/OH 含量的降低幅度减小, 减少了黄铁矿表面的氧化程度和活性吸附位点, 减少了 Ca^{2+} 、 Ca(OH)^+ 、 Mg^{2+} 和 Mg(OH)^+ 等离子在黄铁矿表面的吸附; 但低温并不改变 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面的存在形式和吸附状态, pH 值为 9 时, 钙镁均以 Ca^{2+} 、 Ca(OH)^+ 、 Mg^{2+} 、 Mg(OH)^+ 的形式存在并吸附在黄铁矿表面。

关键词: 矿物加工工程; 钙离子; 镁离子; 黄铁矿; 低温; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.019

中图分类号: TD97;TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0121-08

引用格式: 王鑫, 何廷树, 鱼博, 等. 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿可浮性的影响[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 121-128.

WANG Xin, HE Tingshu, YU Bo, et al. Influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on pyrite flotation at different slurry temperatures[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 121-128.

黄铁矿 (FeS_2) 常与黄铜矿、铅锌矿等硫化矿物伴生, 是铜、铅、锌等硫化精矿中的主要杂质矿物^[1-3]。研究表明, 浮选矿浆的环境温度变化可以影响矿物浮选指标的高低^[4]。贺寒冰^[5]等研究了丁基黄药体系中不同矿浆温度对方铅矿浮选的影响, 结果表明: 与常温 (20 °C) 相比, 低温 (5 °C) 能够降低矿物表面的氧化程度和表面活性吸附点, 从而降低丁基黄药在方铅矿表面的吸附, 但不改变其吸附特性。在黄铁矿等硫化矿物的浮选过程中, 常用石灰做抑制剂从而引入 Ca^{2+} , 镁常存在于硫化矿的伴生矿中, 因此 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 等重金属离子常存在于矿浆

体系中, 这些离子通过与捕收剂发生物理化学反应等形式对矿物产生抑制或活化作用, 从而影响矿物的浮选效果^[3,6-7]。施帅等^[8]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响及其差异性。结果表明, 碱性条件下 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的抑制强于 Ca^{2+} , 且 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均能够吸附在辉钼矿表面, 从而对黄铁矿浮选起抑制作用, 当 pH 值 > 9.15 时, 钙镁以 Ca^{2+} 、 Ca(OH)_2 和 Mg(OH)_2 的形式吸附于辉钼矿表面。陈康康等^[9]的研究表明当 pH 值为 11 时, 镁离子通过生成 Mg(OH)_2 沉淀吸附在磁黄铁矿表面, 减弱了戊基黄原酸钾在矿物表面的吸附, 抑制磁黄铁矿浮选效果。因此, 研究不同矿

收稿日期: 2022-08-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51674184)

作者简介: 王鑫 (1997-), 女, 硕士研究生, 主要从事矿物综合利用研究。

通信作者: 何廷树 (1965-), 男, 博士, 教授, 主要从事矿物分离科学与工程研究。

浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选效果的影响规律, 对研究环境温度及难免离子对黄铁矿浮选的影响以及优化其浮选分离具有一定的参考和借鉴意义。

1 实验

1.1 试样与试剂

实验所用黄铁矿纯矿物取自自云南省东川矿区, 制备矿样时, 通过外面包裹干净白布的铁锤锤碎的方法将单矿物破碎至 2 mm 的块状颗粒, 后使用三头研磨机磨矿至单矿物实验所需粒级 ($-150+45\ \mu\text{m}$), 并将矿样密封保存。黄铁矿纯矿物样品的 XRD 见图 1, 结合元素分析可知 S、Fe 的含量分别为 50.12%、46.88%, 可知黄铁矿纯度在 95% 以上。实验中捕收剂为异丁基黄药, 起泡剂为 2[#]油, 且均为工业纯。pH 值调整剂为 NaOH, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别通过 CaCl_2 和 MgCl_2 溶解产生, 且均为分析纯。实验用水均为蒸馏水。

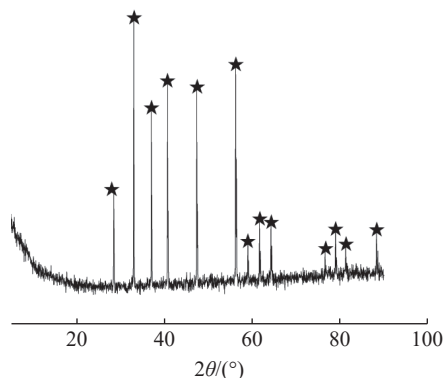


图 1 黄铁矿纯矿物 XRD

Fig.1 XRD pattern of pyrite

1.2 实验设备与分析仪器

实验所用仪器为 XFG5-35 型挂槽浮选机; pH-100 型 pH 计; ZC-04 型矿石快速粉碎机; 101-3 电热鼓风干燥箱; Delsa-440SX 型 Zeta 电位仪; K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪。

1.3 浮选实验

单矿物实验采用 40 mL 浮选槽, 实验先取 2.0 g 黄铁矿纯矿物、50 mL 去离子水, 依次放入浮选槽中, 调节浮选机转速为 1752 r/min, 再添加浓度为 50 mg/L 的 CaCl_2 溶液和 MgCl_2 溶液, 用 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值并搅拌 2 min, 随后依次加入 90 mg/L 异丁基黄药搅拌 3 min、25 mg/L、2[#]油搅拌 3 min, 再进行浮选刮泡 3 min, 之后将泡沫产品进行过滤、烘干、称重并计算浮选回收率。单

矿物浮选实验分别在 5 °C、20 °C 条件下进行, 通过调节冰柜温度至 5 °C 以保证低温环境, 调节室温为 20 °C 保证常温环境。浮选实验流程见图 2。

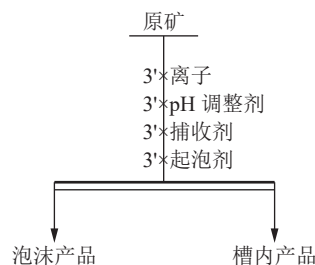


图 2 单矿物浮选流程

Fig.2 Flotation flowsheet of the single mineral

1.4 Zeta 电位测试

取 0.01 g 粒度为 $-45\ \mu\text{m}$ 的黄铁矿单矿物样品置于小烧杯中, 超声波清洗 3 min, 分别加入 40 mL 浓度为 50 mg/L 的 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 溶液, 用 NaOH 溶液调节 pH 值, 再用磁力搅拌器搅拌 10 min 后静置, 抽取 1 mL 上层清液置于 Zeta 电位仪测定矿物表面动电电位。每个实验条件测量 5 次, 取其平均值作为测试结果。

1.5 XPS 测试

通过 XPS 分析可得知黄铁矿表面各元素的状态及其含量, 制样时, 称取 2.0 g 黄铁矿分别置于装有 50 mL 的去离子水、50 mg/L 的 CaCl_2 溶液和 50 mg/L 的 MgCl_2 溶液的烧杯中, 并调节矿浆 pH 值至 9, 之后将样品分别置于磁力搅拌器中搅拌 60 min, 将矿浆过滤后置于真空干燥箱中, 在 25 °C 下干燥 24 h, 取出样品送至专门检测机构, 之后借助 Advantage 软件对样品表征结果进行 XPS 分析, 使用碳的结合能 284.6 eV 作为校准依据, 仪器工作参数为: X 射线源为 Al 靶发射, 激发源能量为 1486.71 eV。

2 结果与讨论

2.1 浮选实验

2.1.1 不同矿浆温度下 pH 值对含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿浮选效果的影响

通过单矿物浮选实验, 研究了矿浆中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度为 50 mg/L, 异丁基黄药用量为 90 mg/L, 2[#]油用量为 25 mg/L 的条件下, 矿浆温度为 20、5 °C 时 pH 值对黄铁矿浮选效果的影响实验, 结果见图 3。

结合图 3 分析可知, 随着 pH 值的增大, 黄铁

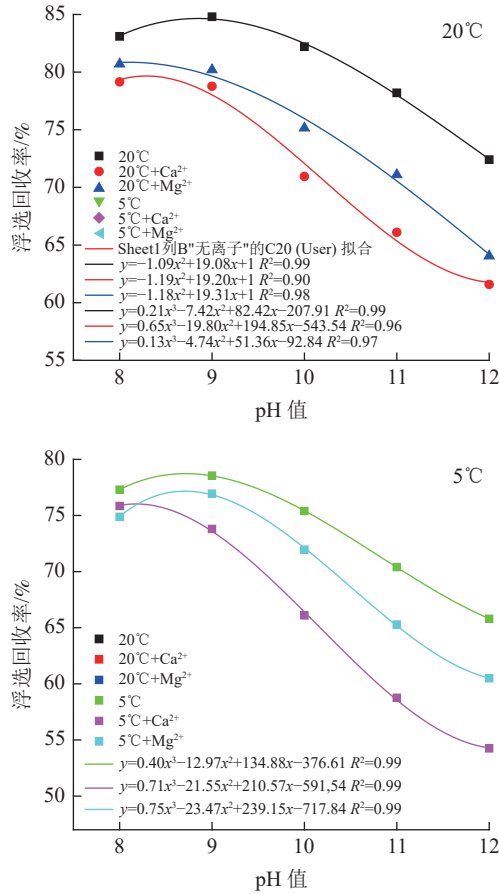


图3 不同矿浆温度下 pH 值对黄铁矿浮选效果的影响
Fig.3 Effect of pH value on pyrite flotation at different slurry temperature

矿浮选回收率不断降低, 当 pH 值在 8~9 范围内, 黄铁矿的可浮性较好, 回收率基本保持一致, 当 pH 值 > 9 后, 随着 pH 值的增大, 浮选回收率不断降低。当 pH 值为 9, 矿浆温度从 20 °C 降至 5 °C 时, 纯水、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿回收率分别降低了 6.25、4.97、3.25 个百分点, 这说明低温能够明显抑制黄铁矿的浮选效果。当 pH 值为 9, 矿浆温度为 20 °C 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆较纯水矿浆相比黄铁矿回收率分别降低了 6.03 和 4.6 个百分点; 矿浆温度为 5 °C 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆较纯水矿浆相比黄铁矿回收率分别降低了 4.75 和 1.6 个百分点。这说明相同 pH 值和温度条件下, Ca^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用强于 Mg^{2+} ; 相同 pH 值和离子浓度条件下, 常温下 (20 °C) 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制程度强于低温 (5 °C) 时。

2.1.2 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度对黄铁矿浮选效果的影响

在矿浆 pH 值为 9, 异丁基黄药用量为

90 mg/L, 2[#]油用量为 25 mg/L 的条件下, 使用 CaCl_2 溶液和 MgCl_2 溶液调节矿浆中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度分别为 0、50、100、150、200 和 250 mg/L, 研究了矿浆温度为 20、5 °C 下 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 浓度对黄铁矿浮选效果的影响实验, 结果见图 4。

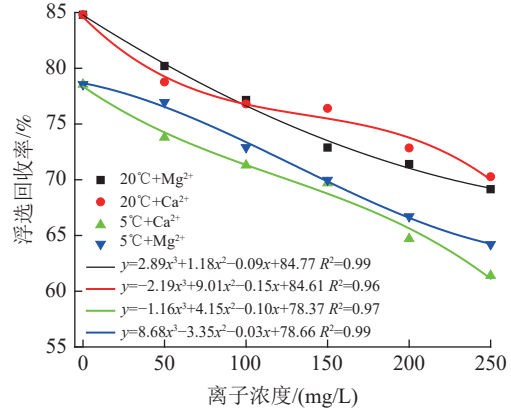


图4 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度对黄铁矿浮选回收率的影响

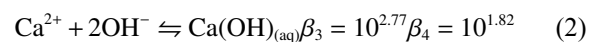
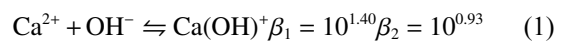
Fig.4 Effect of concentration of Ca^{2+} and Mg^{2+} on pyrite flotation at different slurry temperature

由图 4 可知, 随着溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度的不断增大和矿浆温度的降低, 黄铁矿的浮选回收率均表现为逐渐降低, 这说明低温、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 均能够对黄铁矿浮选起抑制作用。当离子浓度为 50 mg/L 时, 矿浆温度从 20 °C 降至 5 °C 时, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿回收率分别降低了 6.4 和 1.87 个百分点, 这说明低温可以明显抑制 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿的浮选效果。当离子浓度较低 (0~50 mg/L) 时, 20 °C 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制程度强于 5 °C 时, 当离子浓度较高 (50~250 mg/L) 时, 20 °C 时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用与 5 °C 时基本一致。

2.2 作用机理探讨

2.2.1 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的溶液化学分析

通过溶液化学计算得到 20 °C 和 5 °C 条件下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为 50 mg/L 的 lgC-pH 图, 结果见图 5、图 6。按照式 (1) ~ (8) 进行溶液化学计算, 其中 β_1 、 β_3 、 β_5 、 β_7 、 K_{s0} 、 K_{s2} 、 K_{s4} 、 K_{s6} 为 20 °C 时的参数值, β_2 、 β_4 、 β_6 、 β_8 、 K_{s1} 、 K_{s3} 、 K_{s5} 、 K_{s7} 为 5 °C 时的参数值。



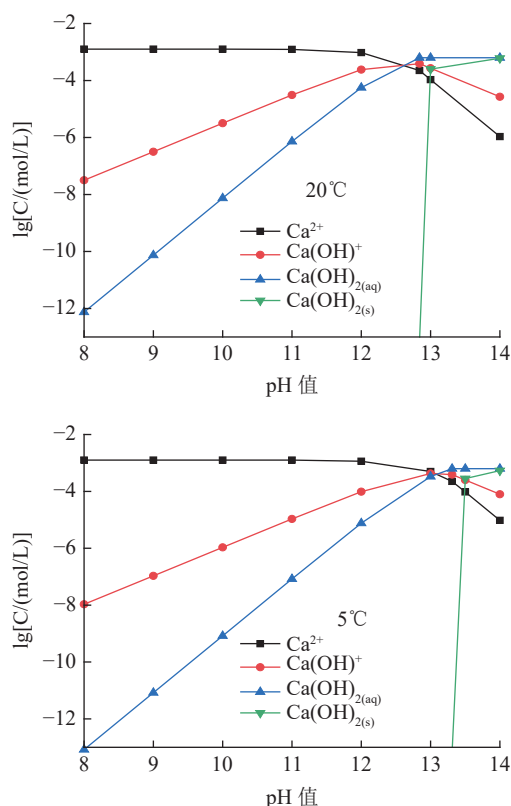
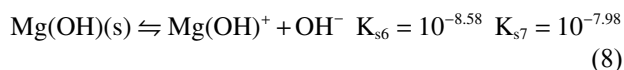
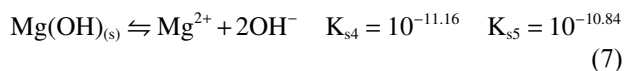
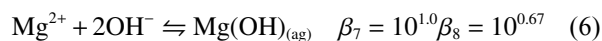
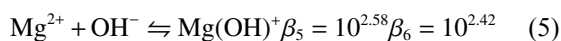
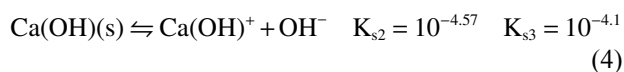
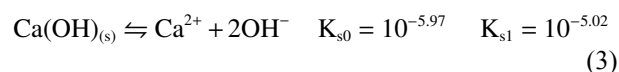


图5 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 溶液各组分 $\lg C$ -pH
Fig.5 LgC-pH of the components of Ca^{2+} concentration at different slurry temperature



以矿浆温度为 20°C 时 Mg^{2+} 为例, 计算矿浆中金属离子的赋存状态与 pH 值的关系。

①先计算当溶液中 Mg^{2+} 浓度为 50 mg/L 时, 生成 Mg(OH)_2 沉淀时的临界 pH_S 值:

$$\text{Mg(OH)}_2 \text{ 的溶度积 } K_{sp} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-11.16}$$

$$[\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{sp}}{[\text{Mg}^{2+}]} = 10^{-8.48}$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-4.24}$$

生成 Mg(OH)_2 沉淀时的临界 $\text{pH}_S = 9.76$, 由此

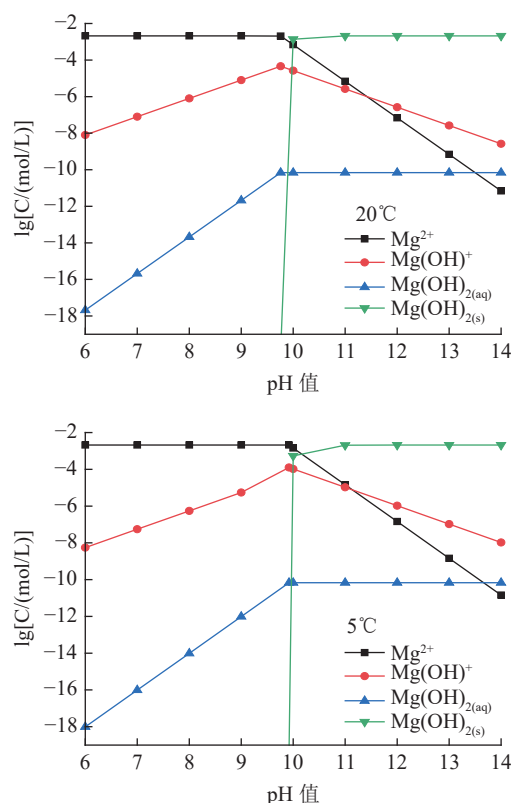


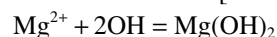
图6 不同矿浆温度下 Mg^{2+} 溶液各组分 $\lg C$ -pH
Fig.6 LgC-pH of the components of Mg^{2+} concentration at different slurry temperature

可知, 当溶液的 $\text{pH} \geq 9.76$ 时, 会生成 Mg(OH)_2 沉淀。

②当 $\text{pH} \leq \text{pH}_S = 9.76$ 时, 镁离子溶液中存在 Mg^{2+} 、 MgOH^+ 、 $\text{Mg(OH)}_{2(aq)}$ 等组分, 各组分浓度计算如下:



$$\text{其稳定平衡常数 } \beta_1 = \frac{[\text{MgOH}^+]}{[\text{OH}^-][\text{Mg}^{2+}]} = 10^{2.58}$$



$$\text{其稳定平衡常数 } \beta_2 = \frac{[\text{MgOH}^+]}{[\text{OH}^-][\text{OH}^-][\text{Mg}^{2+}]} = 10^{1.0}$$

设 $[\text{Mg}]'$ 为溶液中各组分的浓度的总和, 则有:

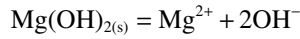
$$[\text{Mg}]' = [\text{Mg}^{2+}] + [\text{MgOH}^+] + [\text{Mg(OH)}_{2(aq)}]$$

$$\lg[\text{Mg}^{2+}] = \lg[\text{Mg}]' - \lg(1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2) = -2.68 - \lg(1 + 10^{2.58}[\text{OH}^-] + 10^{1.0}[\text{OH}^-]^2)$$

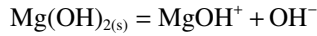
$$\lg[\text{MgOH}^+] = \lg\beta_1 + \lg[\text{Mg}^{2+}] + \lg[\text{OH}^-] = 2.58 + \lg[\text{Mg}^{2+}] + \lg[\text{OH}^-]$$

$$\lg[\text{Mg(OH)}_{2(aq)}] = \lg\beta_2 + \lg[\text{Mg}^{2+}] + 2\lg[\text{OH}^-] = 1 + \lg[\text{Mg}^{2+}] + 2\lg[\text{OH}^-]$$

③当 $\text{pH} > \text{pH}_s = 9.76$ 时，镁离子溶液中存在 Mg^{2+} 、 MgOH^+ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}$ 等组分，各组分浓度计算如下：



其反应平衡常数 $K_{s0} = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-11.16}$



其反应平衡常数 $K_{s1} = [\text{MgOH}^+][\text{OH}^-] = \beta_1 \cdot K_{s0} = 10^{-8.58}$

$$\lg[\text{Mg}^{2+}] = \lg K_{s0} - 2\lg[\text{OH}^-]$$

$$\lg[\text{MgOH}^+] = \lg K_{s1} - \lg[\text{OH}^-] = \lg \beta_1 \times K_{s0} - \lg[\text{OH}^-]$$

$$\lg[\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] = \lg \beta_2 + \lg[\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = \lg \beta_2 + \lg K_{s0}$$

$$\lg[\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{s})}] = [\text{Mg}]' - [\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{aq})}] - [\text{MgOH}^+] - [\text{Mg}^{2+}]$$

采用取点法，分别获得 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在 20、5 °C 下的 $\lg\text{C}-\text{pH}$ 图：

由图 5 可知，当 Ca^{2+} 矿浆温度为 20 °C 时，pH 值为 12.84 时会生成氢氧化钙沉淀，pH 值 ≤ 12.84 时，矿浆中的钙以 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 为优势组分存在，pH 值 > 12.84 时，钙主要以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式存在并吸附于黄铁矿表面；5 °C 时，pH 值为 13.31 时会生成氢氧化钙沉淀，pH 值 ≤ 13.31 时，钙以 Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 为优势组分存在，pH 值 > 13.31 时，钙以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式吸附于黄铁矿表面。由图 6 可知，当 Mg^{2+} 矿浆温度为 20 °C 时，pH 值为 9.76 时会生成氢氧化镁沉淀，pH 值 ≤ 9.76 时，镁以 Mg^{2+} 和 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 为优势组分存在，pH 值 > 9.76 时，镁主要以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式存在；5 °C 时，pH 值为 9.92 时会生成氢氧化镁沉淀，当 pH 值 ≤ 9.92 时，镁以 Mg^{2+} 和 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 为优势组分存在，pH 值 > 9.92 时，镁主要以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的形式存在。结合图 5、图 6 分析可知，当矿浆温度由 20 °C 降至 5 °C 时，温度降低能够增大生成氢氧化钙或氢氧化镁沉淀的临界 pH 值，但并不改变 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面的存在形式和吸附状态，pH 值为 9 时，钙镁均以 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 的形式存在并吸附在黄铁矿表面。

2.2.2 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿表面电性的影响

为了对比不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿表面电性的不同影响，分别研究了 20 °C 和

5 °C 条件下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度为 50 mg/L 时，黄铁矿表面 Zeta 电位随 pH 值的变化情况，结果见图 7。

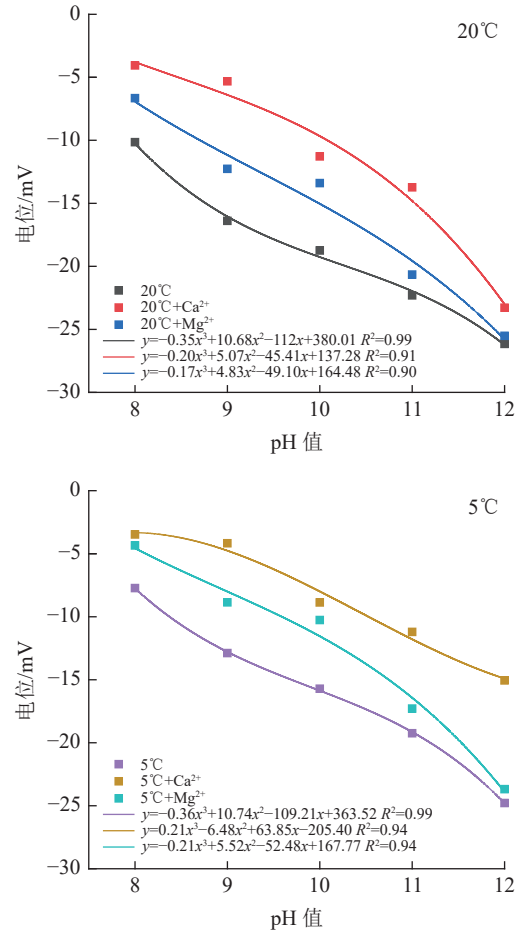


图 7 不同矿浆温度下黄铁矿表面 Zeta 电位
Fig.7 Zeta potential of pyrite at different temperature

由图 7 分析可知，黄铁矿表面 Zeta 电位始终为负值，且随着 pH 值的增大而降低，当矿浆温度从 20 °C 降为 5 °C 时，黄铁矿表面零电点发生偏移，Zeta 电位值增大，其原因在于矿浆温度能够影响带电粒子在矿浆中的运动，且带电粒子的运动速度随矿浆温度的降低而减慢，而 Zeta 电位值与带电粒子的运动速度有关^[10]。当 pH 值为 9，矿浆温度为 20 °C 时，与纯水矿浆相比，加入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 后黄铁矿表面 Zeta 电位分别增大了 11.07、4.13 mV，矿浆温度为 5 °C 时， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿表面 Zeta 电位分别增大了 8.72、4.03 mV，结合溶液化学分析可知，pH 值为 9 时，加入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 后，钙镁均以 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 的形式存在并吸附在黄铁矿表面，当矿浆温度降低时，带电粒子运动速度减慢，减弱了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子在黄铁矿表面的吸附，这说明低

温能够弱化 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用与浮选实验结果一致。

2.2.3 不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面吸附对比实验

为了对比研究不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面的吸附特性，分别对 20 ℃ 和 5 ℃ 条件下吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 前后的黄铁矿表面进行了 XPS 检测，结果见图 8，并对 XPS 图谱进行了比较分析，得到黄铁矿表面上各元素的相对含量和原子结合能，结果见表 1、表 2。

由图 8 可知，黄铁矿样品中含有 Fe、O、S、C 等元素，C 元素是样品制备时所引入的杂质，O 元素是黄铁矿在空气和水中被氧化所致。经过 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 溶液作用后的黄铁矿与黄铁矿纯矿物相比较其表面 Fe、O、C、S 等特征峰有一定程度的变化，同时出现对应的 Ca 和 Mg 的特征峰。为了得到黄铁矿表面各元素的相对含量和原子结合能，因此对 XPS 图谱进行分析，结果见表 1。

结合图 8、表 1 分析可知，与黄铁矿纯矿物相比，经 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 作用后，黄铁矿表面 Fe 元素的相对含量增加，且出现了 Ca、Mg 元素峰，结合溶液化学分析可知，钙镁以 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 的形式吸附在黄铁矿表面。当矿浆温度为 20 ℃ 时， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中 Ca、Mg 元素含量分别增加了 0.48%、0.27%；当矿浆温度为

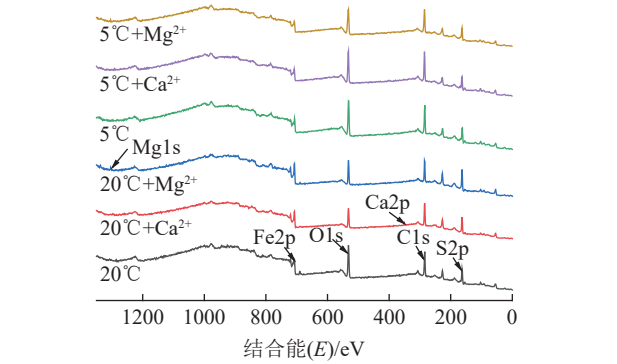


图 8 黄铁矿的 XPS
Fig.8 XPS spectrum of pyrite

表 1 黄铁矿表面 Ca、Mg 原子相对百分含量
Table 1 Relative content of atoms of Ca and Mg on pyrite surface

序号	温度/℃	Ca ²⁺ 浓度/ (mg/L)	Mg ²⁺ 浓度/ (mg/L)	相对含量/%	
				Ca	Mg
1	20	0	0	-	-
2	20	50	0	0.48	-
3	20	0	50	-	0.27
4	5	0	0	-	-
5	5	50	0	0.33	-
6	5	0	50	-	0.17

5 ℃ 时， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中 Ca、Mg 元素含量分别增加了 0.33%、0.17%；这说明 20 ℃ 时 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 在黄铁矿表面的吸附明显强于 5 ℃，且 Ca^{2+} 更容易吸附在黄铁矿表面。

表 2 Fe 的价键形态及分峰拟合分布比例
Table 2 Distribution ratio of each sub-peak fitting form of Fe

序号	温度/℃	Ca ²⁺ 浓度/(mg/L)	Mg ²⁺ 浓度/(mg/L)	FeS ₂ 区间能/eV	FeO/OH区间能/eV	相对含量 FeS ₂ /%	相对含量 FeO/OH/%
1	20	0	0	707.48	711.51	61.14	38.86
2	20	50	0	707.33	711.41	79.60	20.40
3	20	0	50	707.42	711.07	74.41	25.59
4	5	0	0	706.93	711.64	67.21	32.79
5	5	50	0	707.05	711.54	68.72	31.28
6	5	0	50	707.03	711.43	71.70	28.30

为进一步探究不同矿浆温度下 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面存在形式，对各实验条件下的黄铁矿样品的光电子能谱进行了分峰处理，结果见图 9、表 2。

由图 9 为黄铁矿与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 左右前后的 XPS 精细谱图，黄铁矿样品表面 Fe2pXPS 光谱出现在 707.30 eV 和 711.50 eV 处，分别属于 FeS₂ 和 FeO/OH。结合图 9 和表 2 数据分析可知，

FeS₂ 和 FeO/OH 的比例和结合能均发生了变化。从表 2 可知，当矿浆温度从 20 ℃ 降至 5 ℃ 时，黄铁矿表面的 FeO/OH 的比例减小了 6.07%，结合能增加了 0.13 mV，这说明低温可以减少黄铁矿表面的氧化程度，减少活性吸附，抑制其浮选效果；当矿浆温度为 20 ℃ 时，与黄铁矿纯矿物相比， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中 FeO/OH 的比例分别减小了 18.46%、13.27%，结合能分别减小了 0.1、0.44

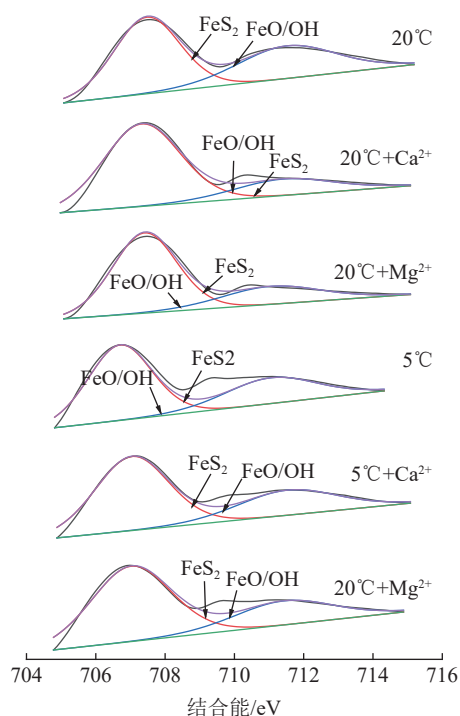


图9 Fe2p 的高分辨扫描 XPS 及分峰拟合
Fig.9 High resolution XPS of Fe2p and sub-peak fitting

eV; 5℃时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中 FeO/OH 的比例分别减小了 1.51%、4.49%，结合能分别减小了 0.1、0.19 eV，这说明 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能够减少黄铁矿表面的活性位点，且低温能够明显弱化 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制程度，导致 20℃时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿的抑制程度强于 5℃时。

3 结 论

(1) 在 pH 值为 9 时，当矿浆温度从 20℃降至 5℃时，纯水、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿回收率分别降低了 6.25、4.97、3.25 个百分点，低温能够明显抑制黄铁矿的浮选；且当离子浓度较低（0~50 mg/L）时，20℃时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制程度强于 5℃时，当离子浓度较高（50~250 mg/L）时，20℃时 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用与 5℃时基本一致。

(2) 溶液化学分析表明，当矿浆温度为 20℃时， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中 pH 值分别达到 12.84 和 9.76 时开始生成氢氧化钙镁沉淀，5℃时 pH 值分别达到 13.31 和 9.92 时开始生成氢氧化钙镁沉淀，说明温度降低能够增大矿浆中生成氢氧化钙镁沉淀的临界 pH 值，但并不改变 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 在黄铁矿表面的存在形式和吸附状态，pH 值为 9 时，

钙镁均以 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 的形式存在并吸附在黄铁矿表面。

(3) 黄铁矿表面 Zeta 电位分析表明，当矿浆温度从 20℃降至 5℃时，带电粒子运动速度减慢，Zeta 电位增大，减弱了 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 Mg^{2+} 、 $\text{Mg}(\text{OH})^+$ 在黄铁矿表面的吸附，表明低温能够弱化 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制作用，与浮选实验及溶液化学结果一致。

(4) XPS 分析可知，当矿浆温度从 20℃降至 5℃时，纯水矿浆中黄铁矿表面的 FeO/OH 的比例减小， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 矿浆中黄铁矿表面 FeO/OH 含量的降低幅度减小，根据“半氧化假说”黄铁矿表面发生一定程度的氧化能够达到较佳回收率，没有氧化或者过度氧化均导致黄铁矿可浮性下降，这表明低温可以降低黄铁矿表面的氧化程度，导致矿物表面活性吸附位点减少，影响了异丁基黄药在黄铁矿表面的吸附，从而抑制浮选，且低温能够明显弱化 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的抑制程度。

参考文献：

- [1] 田秀平. 探究有关有色金属硫化矿选矿技术的现状及进展[J]. 世界有色金属, 2019(3):38-39.
- TIAN X P. Exploring the status quo and progress of non-ferrous metal sulfide ore dressing technology[J]. World Nonferrous Metals, 2019(3):38-39.
- [2] 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, 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.
- [3] 赵清平, 蓝卓越, 童雄. 铜离子对闪锌矿、黄铁矿浮选的选择性活化机理研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):27-38.
- ZHAO Q P, LAN Z Y, TONG X. Activation mechanism of selective flotation of sphalerite and pyrite by copper[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):27-38.
- [4] 何廷树, 石旭, 李慧, 等. 磁化改性煤油对洛阳某钼矿石低温浮选指标的影响[J]. 金属矿山, 2017(6):99-103.
- HE T S, SHI X, LI H, et al. Influence of magnetized kerosene on flotation index of molybdenum ore from Luoyang at low-temperature[J]. Metal Mine, 2017(6):99-103.
- [5] 贺寒冰, 何廷树, 王鑫, 等. 矿浆温度对方铅矿浮选效果的影响及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6):88-94.

HE H B, HE T S, WANG X, et al. Study on the effect and mechanism of pulp temperature on galena flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6):88-94.

[6] 李长斌, 张国范, 刘洪江, 等. 铜离子对 CMC 浮选分离滑石和黄铁矿的影响[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6):65-69.

LI C B, ZHANG G F, LIU H J, et al. Effect of Cu^{2+} ion on the flotation separation of talc and pyrite by CMC[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(6):65-69.

[7] 欧乐明, 黄思捷, 朱阳戈. 硫化矿浮选体系中金属离子对石英浮选行为的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2012, 43(2):407-411.

OU L M, HUANG S J, ZHU Y G. Influence of metal ions on flotation system of quartz in flotation of sulfide ores[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(2):407-411.

[8] 施帅, 何廷树, 李慧. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响对比[J]. 过程工程学报, 2020, 12(17):1-7.

SHI S, HE T S, LI H. Comparison of the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on floatability of molybdenite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2020, 12(17):1-7.

[9] 陈康康, 石晴, 张国范. 镁离子对磁黄铁矿浮选的影响及机理[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(5):132-135.

CHEN K K, SHI Q, ZHANG G F. The influence of magnesium ion on pyrrhotite flotation of and its mechanism[J]. Mining Research and Development, 2020, 40(5):132-135.

[10] 孙振艳. 三元复合驱采出水混凝过程中 Zeta 电位研究[J]. 技术与市场, 2016, 23(5):93-94+96.

SUN Z Y. Study on zeta potential of produced water coagulation process in asp flooding[J]. Technology and Market, 2016, 23(5):93-94+96.

Influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on Pyrite Flotation at Different Slurry Temperatures

WANG Xin, HE Tingshu, YU Bo, HE Hanbing, WANG Yubin
(School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055, Shaanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Through single mineral flotation test, solution chemistry calculation, Zeta potential detection, XPS detection, the influence and regulation mechanism of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the flotation of pyrite at different slurry temperatures was studied. The results showed that the low temperature could significantly inhibit the flotation of pyrite, and also could weaken the inhibitory effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the flotation of pyrite. When the slurry temperature dropped from 20 °C to 5 °C, the speed of movement of the charged particles slowed down, the Zeta potential and the critical pH value for the formation of calcium and magnesium hydroxide increased, and the proportion of FeO/OH on the pyrite surface in pyrite pulp decreased, decreasing the reduction rate of FeO/OH content on the pyrite surface in Ca^{2+} and Mg^{2+} pulp, reducing the oxidation sites on the pyrite surface, reducing the adsorption of Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, Mg^{2+} and $\text{Mg}(\text{OH})^+$ on the pyrite surface. However, the low temperature did not change the existence form and adsorption state of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the pyrite surface. When the pH value was 9, the calcium and magnesium were adsorbed on the pyrite surface in the form of Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})^+$, Mg^{2+} and $\text{Mg}(\text{OH})^+$.

Keywords: Mineral processing engineering; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Pyrite; Low temperature; Flotation