

## 硫铁矿选矿研究现状\*

欧阳素勤<sup>1</sup>, 银星宇<sup>2</sup>

(1. 广西大学资源与冶金学院, 广西 南宁, 530004; 2. 广西发展和改革委员会资源节约和环境保护处, 广西南宁, 530012)

**摘要:**对硫铁矿的选别工艺、硫铁矿的抑制剂和活化剂以及硫铁矿的可浮性研究进展进行了分析, 并认为进行黄铁矿表面的性质研究对于了解黄铁矿的浮选行为和药剂作用机理具有非常重要的意义。

**关键词:**硫铁矿; 选矿; 可浮性; 抑制剂; 活化剂

**中图分类号:**TD971<sup>+</sup>.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2011)06-0102-06

### Study Status on Mineral Processing of Pyrite

OUYANG Su-qin<sup>1</sup>, YIN Xing-yu<sup>2</sup>

(1. College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Resource Conservation and Environmental Protection Department of Guangxi Development and Reform Commission, Nanning 530012, China)

**Abstract:** The research progress on the separation process, depressant, activator and the floatability of pyrite was analyzed. And the pyrite surface properties research had very important significance for the understanding of pyrite flotation behavior and reagent action mechanism.

**Key words:** pyrite; mineral processing; floatability; depressant; activator

我国硫铁矿资源丰富, 多以中低品位为主, 富矿(品位大于35%)仅占总储量的4%左右, 平均地质品位17.68%。硫铁矿是我国的主要硫资源, 全世界以硫铁矿为原料生产的硫酸中, 我国约占一半。由此可见, 硫铁矿的开发与利用研究对我国国民经济的发展和工农业生产有着不可忽视的重要作用<sup>[1]</sup>。

### 1 硫铁矿的选别工艺

硫铁矿的选别以浮选为主, 以重选为辅。根据矿石性质的不同, 可以采用浮选、重选等单一的选别工艺, 或者采用联合工艺进行富集、回收。

#### 1.1 单一重选工艺

云浮硫铁矿企业集团公司是我国最大的硫铁矿

生产基地, 矿山有部分品位较低, 结构紧密、复杂、难选的矿石, 这部分矿石采用现有的工艺方法回收成本高、经济效益差。胡真、李汉文针对云浮硫铁矿企业集团公司硫铁矿的特点, 在不磨矿的条件下, 采用粗粒跳汰—细粒螺旋流程进行重选试验, 取得了较好的技术指标。试验结果表明: 不论跳汰和螺旋, 一次粗选都可得到较高品位的硫精矿<sup>[2]</sup>。李茂林、王跃林等人利用短锥旋流器对某黄铁矿进行分选试验研究, 初步指标已接近七宝山提出的品位、回收率要求<sup>[3]</sup>。陈留红对贵州以北某硫铁矿系大型硫铁矿矿床进行选矿试验研究。分别采用了单一重选、单一浮选以及重浮联合流程均能有效除碳, 取得较好的选别技术指标。他认为由于硫铁矿属廉价产品,

\* 收稿日期: 2011-09-02; 修回日期: 2011-10-15

作者简介: 欧阳素勤(1984-), 女(瑶族), 湖南永州人, 助教, 矿物加工工程硕士, 研究方向为矿物浮选工艺及理论; 通讯作者: 银星宇(1979-), 男, 广西河池人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物浮选工艺及理论, 生物选矿。

在流程选择等方面,首先应经济合理,所以处理该类型矿石推荐采用分级床选较适宜<sup>[4]</sup>。唐存柏、林波对云浮低品位硫铁矿的重选试验研究表明,对于含硫22.20%的原矿在粗粒度下经过重选可得到品位为32.75%的精矿和抛弃品位为5.02%的尾矿,在生产中中矿再磨浮选,可大大降低生产成本,提高经济效益<sup>[5]</sup>。

针对铅锌矿或黄铜矿浮选尾矿中黄铁矿的富集回收可以利用重选。如:广州冶金研究院<sup>[6]</sup>针对粤西和粤北的铅锌矿尾矿进行了重选分离硫铁矿的实践应用,通过螺旋溜槽一次选别和刻槽摇床再选别的方式达到了对其铅锌尾矿回收硫铁矿的目的。

## 1.2 单一浮选工艺

黄铁矿石是中国硫资源的主体。由于它在成矿过程中多产生在碳酸盐或硅酸盐岩石里,因而大量伴生着硅、钙质的脉石。富集黄铁矿多采用泡沫浮选工艺。其中,以碳酸盐脉石矿物为主的黄铁矿石,在选别上又被称为碳酸盐型黄铁矿或含碱性脉石黄铁矿。这类矿石的脉石矿物主要有白云石、方解石等碳酸盐类矿物,间或含石英、绢云母之类硅质物。这些碳酸盐类矿物在黄铁矿沸腾焙烧制酸的过程中是有害杂质,工业利用之前要设法将其除去。这类脉石与酸作用会消耗大量的酸,因此一般多采用碱性介质流程浮选。凡口铅锌矿深部矿体富于附含黄铁矿的碳酸盐岩型铅锌矿床。自1980年以来,选矿生产采用高碱优先浮选法,使铅锌选矿指标达到较高的水平。张德兴、黄红军、孙伟等人对冬瓜山铜矿石进行选矿新工艺研究,冬瓜山铜矿石为热液蚀变强烈的变质原生硫化铜矿,现场生产采用混合浮选铜工艺,选铜过程中添加了大量的石灰进行铜硫分离,在后续的选硫工艺中,必须考虑黄铁矿及磁黄铁矿的活化。生产采用大量的硫酸活化,浮选效果不理想,且对生产环境产生不良影响。针对此种情形,自主研发了新型活化剂,并进行了新型活化剂与硫酸的对比试验,采用一次粗选硫,结果表明其选矿指标还优于使用硫酸时的指标。新组合活化剂具有更好的活化浮选效果。

我国黄铁矿浮选基本以碱性浮选流程为原则流程。碱性浮选工艺流程的特点是采用石灰等作调整剂,矿浆pH值控制在9以上。经实践证明,碱性流程具有以下优点:可减轻对选矿设备、管道的腐蚀,

同时延长了使用寿命;其排放的废水,各项指标基本符合国家要求;选别过程比较稳定,便于操作,可改善生产指标<sup>[7~8]</sup>。

## 1.3 重选—浮选联合工艺

李世厚、张勇针对昆明禄劝中村黄铁矿矿床在重浮联合流程试验中,根据原矿的筛分分析结果,发现矿石易碎,将原矿石碎至 $-8+0\text{ mm}$ 后,适当搅拌单体有用矿物就基本解离,也不至于过粉碎,适合分级进行重选,因此考虑到今后工业应用的实际可行性及设备选型。通过搅拌碎散和筛分作业将破碎后的原矿分成 $-8+2.15\text{ mm}$ 、 $-2.015+0.145\text{ mm}$ 、 $-0.145\text{ mm}$ 三个级别进行重选试验。经跳汰选别和溜槽选别得到大部分精矿,跳汰选别的尾矿和溜槽选别的中矿再进行浮选试验<sup>[9]</sup>。周南对广东怀集乐居矿业有限公司藤铁铁矿选矿厂的锡重选(摇床)中矿,含有铜、铋、铁、硫、锡等多种有价元素,尤其是铜、铋、锡等具有很高的回收价值。为了合理利用这部分资源,周南对其进行了深入系统地综合回收试验研究。针对这种中矿的矿物组成情况,确定采用硫化物矿物和氧化物矿物分别进行回收的原则方案。通过预先浮选试验、中矿再磨试验、浮选条件试验,确定对中矿进行再磨(细度为 $-0.071\text{ mm}$ 占68.31%)后,采用碳酸钠作调整剂、丁基黄药作捕收剂、2号油为起泡剂的药剂制度,进行浮选,使硫化物矿物和氧化物矿物达到较好的分离。采用重选—浮选联合流程对浮选粗精矿进行的分离试验结果表明,经过三次摇床选别,分离出铋精矿后,采用浮选可以从摇床尾矿中分离出铜精矿和硫精矿。浮选在常温下进行,抑制剂采用氧化钙,捕收剂采用乙基黄药,起泡剂为2号油;经过一次粗选、三次精选,可以实现铜、硫的有效分离<sup>[10]</sup>。

## 2 黄铁矿的可浮性研究现状

黄铁矿是硫化矿中最常见的矿物,在选矿生产中,普遍存在黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等硫化矿与黄铁矿浮选分离的问题。因此,黄铁矿的可浮性以及电化学性质对硫化矿浮选分离具有重要作用。

量子化学计算研究表明,Fe与S之间形成了较强配位键,Fe原子的净电荷数为负,而S原子的净电荷数为正;Fe-Fe之间形成弱的金属键,S-S间形成较强的共价键。彭明生等人<sup>[11]</sup>研究了黄铁矿

可形成并稳定于各种不同的地质条件下的原因,结果表明,黄铁矿的稳定性和其成分与电子结构的关系影响着黄铁矿的可浮性;黄铁矿在多种稳定场中存在时, $\text{Fe}^{2+}$ 的电子构型 $t_{2g}$ 为低自旋,同时进入硫离子组成的八面体场,而获得较大的晶体场稳定能和附加吸附能。

在实际矿石浮选中,黄铁矿在产地、矿床成因、结晶结构和化学组成等方面都对其可浮性有很大的影响。石原透分析了日本 13 个不同矿床的黄铁矿的 S/Fe 比值,发现大多在 1.93 ~ 2.06 范围内波动,当 S/Fe 比值接近理论值 2 时,黄铁矿可浮性最好。今泉常正<sup>[12]</sup>研究了取自同一矿床不同地段的黄铁矿的可浮性,发现由于黄铁矿内部电子的浓度不同及表面电性的不同,在酸性介质中, S/Fe 比值大的黄铁矿可浮性好;而在碱性介质中, S/Fe 比值小的黄铁矿可浮性好。陈述文等<sup>[13]</sup>对不同产地的黄铁矿的可浮性进行了分析,认为单纯用矿物的 S/Fe 比值来判定其可浮性具有局限性,黄铁矿的可浮性还与其半导体性质和化学组成有关。S/Fe 比值高的黄铁矿为 N 型半导体,其温差电动势为负值,可浮性差,易被  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等抑制; S/Fe 比值接近理论值 2 的黄铁矿既可能是 P 型也可能是 N 型半导体,在酸性介质中可浮性好,在碱性介质中可浮性差; S/Fe 比值低的黄铁矿为 P 型半导体,温差电动势大,在碱性介质中可浮性好,难以被  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等抑制,但在酸性介质中可浮性差。

原田种臣等人<sup>[14]</sup>研究了晶格参数与黄铁矿可浮性的关系。研究表明,在活化条件下,晶格参数大的黄铁矿,可浮性好;在抑制条件下,晶格参数小的黄铁矿,可浮性好。黄铁矿表面适度氧化,表面会生成元素硫,可提高其表面疏水性,甚至能实现无捕收剂浮选。但是,过度氧化的黄铁矿表面会生成亲水的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等,使其可浮性下降。Chanturiya 等<sup>[15]</sup>发现铜、砷和金杂质含量高的黄铁矿即使在强碱性条件下 ( $\text{pH} = 12$ ) 可浮性也较好,而含铜较少和硫空位浓度较大的黄铁矿在  $\text{pH} = 12$  条件下的回收率不超过 25%,可浮性较差。2010 ~ 2011 年,陈建华、李玉琼等人<sup>[16~20]</sup>采用第一性原理平面波赝势方法,从原子级别研究了黄铁矿的晶体电子结构性质和浮选行为以及晶格缺陷对晶体电子结构性质和浮选行为的影响,在国内外发表了一系列文章,研究结果表明,晶体中硫铁比偏离 2 以及晶体含杂质缺陷,

都会对黄铁矿的晶体电子结构性质和浮选行为产生显著的影响。

陈建华、冯其明<sup>[21,22]</sup>等人通过硫化矿电化学调控能带模型,分析出高碱条件会改变弯曲黄铁矿的边缘能级,使之更容易氧化。导致浮选行为差异性的原因是不同来源的黄铁矿性质不同,性质的变化主要由黄铁矿晶体的不均匀性(如物理、化学不均匀性)引起,而杂质存在于晶体中是引起这种非均匀性的主要原因。杂质的存在会显著影响黄铁矿的半导体性质,从而影响上述两个反应的进程,引起浮选行为的变化。S. W. Lehner 和 K. S. Savage 等人<sup>[23]</sup>研究了砷、钴和镍对黄铁矿的电性质(半导体类型及电传导性)的影响。杂质还会影响黄铁矿的晶体结构及电子结构等性质等。Ferrier, I. J. 等人<sup>[24]</sup>采用 X 射线衍射方法考察了镍/铁原子比率变化对黄铁矿单胞尺寸的影响。Chandler, R. N. 和 Bené<sup>[25]</sup>采用电子顺磁共振方法,提出了含钴和镍杂质的黄铁矿的部分能带方案;C. Leighton 等人<sup>[26]</sup>对  $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{S}_2$  合金的电子结构进行过讨论。

### 3.1 硫铁矿的抑制剂研究现状

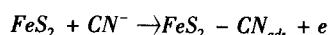
由浮选理论和实践可知,黄铁矿在正常环境中是易浮矿物,在  $\text{pH} < 4$  的酸性介质中,黄铁矿的天然可浮性较好,而在弱酸及碱性介质 ( $\text{pH} > 6$ ) 中浮游性较差<sup>[27]</sup>。所以用提高 pH 值来抑制黄铁矿很普遍。在酸性介质中用巯基捕收剂时,它们的可浮性较高,但在碱性条件下容易被石灰、氢氧化钠、氰化钠等抑制。

黄铁矿的无氰抑制剂分为无机抑制剂和有机抑制剂两种。其中,无机抑制剂中,石灰是在生产实践中使用的最多的抑制剂,氧化还原剂能改变矿浆电位,和石灰联合使用可大大减少石灰用量。Fuerstenau 等人证明,无论是  $\text{CaO}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$  还是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  控制矿浆 pH 大于 12 时,都能对黄铁矿产生有效抑制,所以在抑制黄铁矿的过程中,  $\text{OH}^-$  起到了不容忽视的作用。但是,石灰对黄铁矿的抑制作用不仅是  $\text{OH}^-$  作用,还包括  $\text{Ca}^{2+}$  离子的影响。石灰提高矿浆 pH 值,使黄铁矿表面生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  亲水膜及  $\text{Ca}^{2+}$ ,并吸附于其矿物表面,由此对黄铁矿产生抑制作用。Bushell 等人证明,虽然黄铁矿很容易氧化,但是高 pH 值和氧化作用都不能阻止铜离子活化黄铁矿,只能用石灰调节至非常高的 pH ( $>$

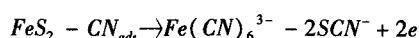
12)才抑制黄铁矿。放射性  $\text{Ca}^{45}$  被用来研究黄铁矿表面吸附  $\text{Ca}^{2+}$  的行为,试验表明:随着 pH 值的升高和溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加,  $\text{Ca}^{2+}$  在黄铁矿表面的吸附能力会随着溶液中氧含量的升高而提高。动电位测试也表明:当溶液中有  $\text{Ca}^{2+}$  存在时,黄铁矿表面动电位正移。Abramov 等人指出石灰与黄铁矿作用,使其表面形成了由  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  以及钙水合物组成的亲水薄膜。Plaksin 等人采用辐射技术和 X 射线纤维技术证明:石灰可抑制黄铁矿主要是因为在其表面形成了氧化薄膜或表面钙的水合物,大大减弱捕收剂在黄铁矿表面的吸附能力<sup>[28]</sup>。也有研究认为石灰作为 pH 调整剂,钙离子会吸附在黄铁矿表面上,阻碍了黄铁矿的氧化,使得黄铁矿表面生成的双黄药的量更少,从而抑制了黄铁矿的浮选,而 Szargan 等认为钙离子对电化学没有影响,黄铁矿受到抑制的原因是钙离子吸附在表面上从而减少了双黄药的吸附位<sup>[29]</sup>。虽然对钙离子的吸附方式存在不同的看法,但是钙离子的存在对黄铁矿的抑制的确有很大的作用。最近, Li 等采用第一性原理方法,对  $\text{OH}^-$  和石灰在黄铁矿表面的吸附进行了研究,发现石灰中的钙离子吸附在部分表面硫位上,使得黄铁矿的铜活化困难,另外,离子的吸附还会阻碍黄铁矿的氧化和双黄药的形成<sup>[21]</sup>。因此综合来看,应该是钙离子与  $\text{OH}^-$  离子的共同作用,才使得黄铁矿被有效抑制,同时钙离子对  $\text{OH}^-$  的吸附也产生了影响。

氰化物也是一种非常有效的黄铁矿抑制剂。Elgillani 和 Fuerstenau<sup>[30]</sup> 认为,生成的铁氰化物才是黄铁矿受抑制的原因,而 Brion 等<sup>[31]</sup> 通过研究认为,表面生成的铁氢氧化物对黄铁矿产生了抑制,因为并没有检测到大量的铁氰化物,仅在 pH 7 的时候检测到少量的铁氰化物。Prestidge 等<sup>[32]</sup> 的研究也发现,先加入氰化物能降低黄药的吸附速率和吸附程度,而对于黄药已经吸附的情况氰化物的加入能使黄药解吸下来,但解吸很短暂,FTIR 和 XPS 研究表明,黄铁矿表面生成了二价和三价铁的六氰络合物。Wang 和 Forssberg<sup>[33]</sup> 的研究发现,在氰化物溶液中黄铁矿表面氧化极大增强了,初始氧化阶段是氰化物电化学吸附在黄铁矿表面上,氰化物的抑制作用是由于氰化物电化学吸附在黄铁矿上,因此阻碍了黄药的吸附,从而阻碍了黄药在表面上形成双黄药,而对于已经有黄药吸附在黄铁矿表面上的情况,氰

化物的加入使得吸附在表面的黄药很容易被氰化物替换下来。氰化物电化学吸附的速率决定反应步骤如下:



这是一个电化学不可逆反应过程,随后还发生了一系列反应,总反应如下:



在一定条件下  $\text{SO}_2$ 、亚硫酸盐、 $\text{NaS}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  等还原剂可抑制黄铁矿,其作用行为是通过还原剂等氧化生成亲水物质从而抑制黄铁矿。双氧水、高锰酸钾、漂白粉等氧化剂可以抑制黄铁矿,其抑制机理行为是通过氧化剂调整矿浆电位,在氧化气氛下,使黄铁矿表面氧化,生成亲水物质,从而抑制黄铁矿。在黄铁矿的组合药剂研究中,大多是和  $\text{CaO}$  联合使用。俄罗斯和独联体国家在铅锌选矿中使用高锰酸钾代替氰化钠作为闪锌矿和黄铁矿的抑制剂,该法分离铅锌的浮选指标与旧法接近,但贵金属回收率提高了 7% ~ 14%,浮选药剂用量大幅度减低,且减少了污染。

有机抑制剂有巯基乙醇、巯基乙酸、多羟基黄原酸盐、乙二胺四脂酸、三乙醇胺、乙二胺四甲叉膦酸、氨基三甲叉膦酸、氨基乙酸、己二胺四甲叉膦酸、CTP 等。巯基乙酸的分子结构中存在两个极性基团,即  $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 。 $-\text{SH}$  能强烈地与矿物发生化学反应而吸附在矿物表面,而  $-\text{COOH}$  没有表现出捕收性能,但能表现亲水性而形成水膜。多巯基黄原酸盐与黄铁矿发生作用并吸附于矿物表面,其分子的另一端与水分子形成氢键缔合,使矿物表面亲水,或解吸已吸附的捕收剂,或阻碍矿物表面对捕收剂的吸附,使矿物受到抑制。有机抑制剂 CTP 是一种新型的有机小分子抑制剂,在广泛 pH 范围内,对黄铁矿和方铅矿都有良好的抑制作用<sup>[34-37]</sup>。陈建华<sup>[38]</sup> 运用能带理论对硫化矿有机抑制剂行为进行了分析,认为改变硫化矿物电子的能带结构可以实现硫化矿物表面捕收剂膜的解吸。同时,他指出小分子有机抑制剂抑制硫化矿物可以通过两条途径来实现:一是升高矿物的费米能级,矿物电子向矿物表面边缘能级传递,矿物表面电子密度随即增大,矿物表面捕收剂膜得以解吸;二是通过降低矿物边缘能级,增大矿物表面的电子密度,由此矿物表面捕收

剂膜空能级被电子占据,从而实现捕收剂膜的解吸。

### 3.2 黄铁矿的活化剂研究现状

多金属硫化矿物的浮选往往采用优先浮选出有用的铜、铅、锌等有用矿物,在高碱性条件下抑制黄铁矿,甚至工业生产中多采用  $\text{CaO}$  形成高碱高钙条件。若继续回收富集黄铁矿,传统的选别方法都是在低碱性条件下进行的。在矿浆中加入大量的酸来中和掉矿浆中过量的碱,起到调节矿浆 pH 值和活化黄铁矿的作用。试验研究表明<sup>[39]</sup>,草酸、硫酸、硝酸等药剂能活化石灰抑制后的黄铁矿。它们的活化顺序为: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \sim \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ 。还有其它活化剂如硫酸铜、碳酸钠、碳酸氢铵等。活化剂基本原理都是与矿浆中的  $\text{Ca}^{2+}$  和黄铁矿表面的亲水钙膜发生沉淀反应,溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度大大降低,黄铁矿表面钙膜转化成难溶钙盐从黄铁矿表面脱附出来,从而使黄铁矿露出新鲜表面,达到活化黄铁矿的目的。

其中常规的活化剂为硫酸。由于硫酸腐蚀性强、易散发毒气,使得生产工作条件恶劣,且对于含碳酸盐脉石的矿石会耗量过大,价格也不低;同时,黄铁矿富集后,由于掺杂入大量  $\text{SO}_4^{2-}$  给冶炼钢铁带来了困难。因此,寻找其它有效活化剂替代硫酸是非常有意义的。

肖飞燕<sup>[40]</sup>针对凡口铅锌矿多年使用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的选矿工艺,进行了  $\text{FeSO}_4$  取代  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的研究。试验表明,当  $\text{FeSO}_4$  用量为 15 ~ 18 kg/t 时,矿浆 pH 由 12.8 降到 8 左右,通过乙黄药的捕收,可获得与用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  相近的选别指标。 $\text{FeSO}_4$  是不稳定的强酸弱碱盐,在碱性矿浆中由于  $\text{Fe}^{2+}$  不稳定,易氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,又  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  结合成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀。所以  $\text{FeSO}_4$  加入矿浆可以降低 pH。 $\text{FeSO}_4$  消耗了矿浆中的  $\text{OH}^-$ ,此外  $\text{SO}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  形成沉淀,降低了矿浆中  $\text{Ca}^{2+}$  的游离浓度,实现活化黄铁矿。邓海波<sup>[41]</sup>研究了  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  对铅锌尾矿中被石灰强烈抑制的黄铁矿的活化。 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  会与石灰发生反应。同时,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  与黄铁矿表面的抑制化合物膜  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  可能发生反应,被抑制的黄铁矿从而暴露出新鲜表面,达到活化效果。

## 4 结语

(1)为了提高资源的利用率,生产硫酸后的黄

铁矿烧渣可以作为金属铁的来源加以利用,但这对烧渣中铁含量的要求较高,这就需提高黄铁矿原料的品位。因此,黄铁矿的选矿研究对资源的有效合理利用意义重大,而浮选作为黄铁矿选矿最重要的一种方法更值得深入研究。

(2)浮选法是提高黄铁矿品位的重要方法,它通过药剂与目的矿物表面作用使其表面亲水而上浮。因此,黄铁矿表面的性质以及表面药剂吸附性能的研究对黄铁矿的浮选行为和药剂作用机理具有重要的指导意义。

### 参考文献:

- [1] 吴大敏. 我国硫铁矿产业存在的问题及对策[J]. 化工矿物与加工, 2003(1): 1-3.
- [2] 胡真, 李汉文. 云浮硫铁矿致密块状矿石低成本选矿工艺研究[J]. 有色金属, 2006(4): 1-3.
- [3] 李茂林, 王跃林, 朱剑, 等. 用短锥旋流器分选黄铁矿的试验研究[J]. 铜业工程, 2004(4): 4-6.
- [4] 陈留红. 某硫铁矿黑矿选矿试验研究[J]. 有色矿冶, 2002(18): 17-20.
- [5] 唐存柏, 林波. 低品位硫铁矿的重选试验研究[J]. 有色金属, 2003(6): 21-23.
- [6] 何力, 顾愚从. 铅锌浮选尾矿中回收硫的研究[J]. 矿产综合利用, 1993(3): 4-7.
- [7] 王淀佐, 龙翔云, 孙水裕. 硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究[J]. 中国有色金属学报, 1991(1): 15-21.
- [8] 张德兴, 黄红军, 孙伟, 等. 冬瓜山铜矿硫铁矿选矿新工艺研究[J]. 矿业工程, 2009(29): 43-46.
- [9] 李世厚, 张勇. 中村黄铁矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金, 2007(2): 28-32.
- [10] 周南. 一种多金属矿石重选中矿的分离方法研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.
- [11] 彭明生. 黄铁矿的电子结构与稳定场研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1985(12): 28-34.
- [12] 今泉常正. 晶格缺陷对黄铁矿浮选特性的影响[J]. 日本矿业会志, 1970, 86(992): 853-858.
- [13] 陈述文, 胡熙庚. 黄铁矿化学组成不均匀性与可浮性关系[J]. 湖南有色金属, 1991(5): 278-283.
- [14] 原田种臣. 性状不同的黄铁矿可浮性差异比较[J]. 日本矿业会志, 1967, 83(949): 749-753.
- [15] V A Chanturiya, A A Fedorov, T N Matveeva. The effect of auroferrous pyrites non-stoichiometry on their flotation and sorption properties[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2000, 34: 163-170.
- [16] 李玉琼, 陈建华, 陈晔. 空位缺陷黄铁矿的电子结构及

- 其浮选行为[J]. 物理化学学报, 2010(25): 1435 - 1441.
- [17] Y Q Li, J H Chen, Y Chen, J Guo. Density functional theory study of the influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21, 1887 - 1895.
- [18] Y Q Li, J H Chen, Y Chen, J Guo. DFT study of influences of As, Co and Ni impurities on pyrite (100) surface oxidation by O<sub>2</sub> molecule [J]. Chemical Physics Letters, 2011, 511(4-6): 389 - 392.
- [19] 李玉琼, 陈建华, 郭进. 天然杂质对黄铁矿的电子结构及催化活性的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(9): 650 - 657.
- [20] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 郭进. 黄铁矿(100)表面性质的密度泛函理论计算及其对浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(4): 919 - 926.
- [21] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用(I) - 半导体 - 溶液界面能带理论及模型[J]. 中国有色金属学报, 2000(2): 240 - 245.
- [22] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 电化学调控浮选能带理论及应用(II) - 黄药与硫化矿物作用能带模型[J]. 中国有色金属学报, 2000(2): 426 - 430.
- [23] S W Lehner, K S Savage, J C Ayers. Vapor growth and characterization of pyrite (FeS<sub>2</sub>) doped with Co, Ni and As: variations in semiconducting properties [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286: 306 - 317.
- [24] I J Ferrer, C D L Heras, C Sanchez. The effect of Ni impurities on some structural properties of pyrite thin films [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1995, 7(10): 2115 - 2121.
- [25] R N Chandler, R W Bené. EPR Study of the Solid Solutions Ni<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, Co<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub>, and Co<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Fe<sub>1-x-y</sub>S<sub>2</sub> [J]. Physical Review B, 1973, 8(11): 4979 - 4988.
- [26] C Leighton, M Manno, A Cady, J W Freeland, L Wang, K Umenoto, R M Wentzcovitch, T Y Chen, C L Chien, P L Kuhns, M J R Hoch, A P Reyes, W G Moulton, E D Dahlberg, J Checkelsky, J Eckert. Composition controlled spin polarization in Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>S<sub>2</sub> alloys [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, 19(31).
- [27] 于宏东, 孙传尧. 不同成因类型黄铁矿的浮游特性[J]. 有色金属, 2009(3): 111 - 115.
- [28] 朱建光. 2006年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2007(2): 11 - 13.
- [29] R Szargan, S Karthe, E Suoninen. XPS studies of xanthate adsorption on pyrite [J]. Applied Surface Science, 1992, 55: 227 - 232.
- [30] D A Elgillani, M C Fuerstenau. Mechanisms involved in cyanide depression of pyrite. AIME Transactions, 1968, 241: 437 - 445.
- [31] D Brion, J Hayer, J J Prédali. Characterization by ESCA of surface compounds of fine pyrite during the flotation process [J]. Fine Particles Processing, 1980, 1: 544 - 557.
- [32] C A Prestidge, J Ralston, R St. C Smart. The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pyrrhotite surfaces [J]. International Journal of Mineral Processing, 1993, 38(3-4): 205 - 233.
- [33] X H Wang, K S E Forssberg. The solution electrochemistry of sulfide - xanthate - cyanide systems in sulfide mineral flotation [J]. Minerals engineering, 1996, 9(5): 527 - 546.
- [34] 尹启华, 冯其明. 高碱高钙介质中黄铁矿活化机理的研究[J]. 有色金属, 1997(3): 18 - 21.
- [35] 陈述文, 胡熙庚. 八种不同产地黄铁矿的晶体特性与可浮性的关系[J]. 矿冶工程, 1990(3): 17 - 21.
- [36] 唐林生, 黄开国, 王淀佐. 复杂硫化矿浮选分离的现状 & 趋势[J]. 矿冶工程, 1988(2): 60 - 65.
- [37] 余雪花. 乙基黄药同黄铁矿作用行为的紫外光谱研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1994(6): 29 - 33.
- [38] 陈建华. 电化学调控浮选能带理论及其在有机抑制剂研究中的应用[D]. 中南工业大学, 长沙: 中南工业大学, 1999.
- [39] 胡岳华, 章顺力, 邱冠周, 等. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南工业大学学报, 1995(2): 176 - 180.
- [40] 肖飞燕. FeSO<sub>4</sub> 取代 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 选别黄铁矿的研究[J]. 广东有色金属学报, 2001(1): 21 - 23.
- [41] 邓海波. 铅锌尾矿中被石灰强烈抑制的黄铁矿活化浮选回收研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1998(1): 19 - 22.