

黄铁矿的抑制及活化分选研究进展

赵连兵¹, 先永骏¹, 文书明^{1,2}, 张松¹, 韩广¹, 陈章鸿¹

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

中图分类号: TD923⁺.14; TD971⁺.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0074-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.010

摘要 黄铁矿资源储量大, 共伴生有色金属价值高, 在当下资源紧张和环境压力严峻的态势下, 其高效清洁利用技术的开发意义重大。目前选矿界对含黄铁矿的有色金属硫化矿的浮选分离工艺主要是抑制黄铁矿, 先回收其它有用金属矿物, 随后再活化捕收黄铁矿。但是受黄铁矿晶体缺陷、化学成分差异等因素的影响, 加之浮选体系的多样化和复杂化, 浮选实践中常常出现黄铁矿与其他硫化矿物分离效果不理想, 再活化效果不佳等问题。本文综合了国内外关于黄铁矿晶体微观物理化学结构、抑制剂及其抑制机理、活化剂及其活化机理方面的研究现状, 对黄铁矿资源的综合利用具有一定的参考价值。

关键词 黄铁矿; 浮选; 抑制; 活化

引言

我国的黄铁矿资源丰富, 目前已探明的黄铁矿矿石储量超过 50 亿 t^[1], 居世界前列^[2, 3]。根据其共伴生矿物的情况, 黄铁矿资源主要分为单一黄铁矿矿石和有色金属共伴生黄铁矿矿石。单一黄铁矿矿石性质简单, 一般采用简单的重选工艺获取含硫品位 35% 以上的硫精矿^[4]。最为常见的是有色金属矿床中的共伴生黄铁矿, 矿山一般从分选有色金属硫化矿后的尾矿中回收黄铁矿。有色金属硫化矿物与黄铁矿的分离一直是矿山的难题之一, 相当一部分有色金属因与黄铁矿分离困难而损失于尾矿中, 且获得的硫精矿中常常富含有色金属^[3]。

黄铁矿是生产硫酸的重要原料^[5, 6]。我国硫酸耗量巨大, 产量居世界第三位, 2018 年硫酸总产量达 9 685.9 万 t, 其中 30% 左右是通过黄铁矿焙烧, 经净化、催化氧化和吸收生产硫酸^[7, 8], 其中的铁在制硫酸的过程中转化为硫酸烧渣。目前, 每生产 1 t 硫酸约会产生 0.8~0.9 t 烧渣, 全国每年硫酸烧渣量达 14×10^6 t^[9-11]。对于有色金属共伴生黄铁矿生产硫酸产生的烧渣, 除了铁, 还含有有色金属和贵金属如 Cu、Pb、Zn、Au 和 Ag 等。尽管对烧渣进行了大量的资源综合利用研究, 但仍存在利用率低、成本高、难度大和二次污染严重等问题, 每年仍有近 500 万 t 硫酸渣(含硫

1%~8%) 排放或堆存, 不仅占用大量土地, 浪费大量的有价值元素, 而且在雨水的冲刷下将所含的重金属离子和产生的酸性废水释放到环境中, 对环境造成破坏^[9, 12]。所以, 黄铁矿在较长一段时间内被看作是化工原料, 而不被认为是金属矿产资源^[1]。

从常用的“选矿—沸腾炉焙烧制硫酸—硫酸烧渣选矿回收铁”工艺中可以看出, 如果在选矿阶段, 黄铁矿与其他矿物分离不理想, 会导致硫精矿硫品位不高, 相当一部分脉石矿物进入焙烧制硫酸段, 降低了沸腾炉的效率, 同时较低的硫品位使得氧化焙烧不完全, 产出的烧渣含硫品位高, 有色金属含量超标, 不能直接作为铁精矿利用^[13]。如果能将黄铁矿与共伴生有色金属矿物进行深度分离, 并提高硫精矿的纯度, 使烧渣中的脉石矿物在选矿阶段就得到大幅排除, 那么焙烧制硫酸过程中黄铁矿精矿就能充分燃烧, 最终烧渣含铁品位可大于 60%, 烧渣不需要再选矿就可直接作为铁精矿。同时由于选矿阶段的高效分离, 使得共伴生有色金属矿物富集程度提高, 能够降低后续有色金属冶金提取难度和成本, 减少环境污染^[14]。这样在高效利用硫资源的同时, 也可有效地利用其中的铁、有色金属和贵金属资源, 一定程度上缓解资源和环境压力。

共伴生黄铁矿与有色金属硫化矿物的高效分离, 提高硫精矿纯度无疑是关键^[15, 16]。浮选作为一种高效、经济、适宜性强的矿物加工方法, 目前被认为是实

收稿日期: 2019-07-19

基金项目: 国家自然科学基金(51504109)

作者简介: 赵连兵(1992-), 男, 在读硕士研究生。

通信作者: 先永骏(1984-), 男, 副教授, 硕士研究生导师。

现硫化矿的高效分离最具潜力的途径之一^[17]。在黄铁矿抑制分离工艺中,石灰被看作是黄铁矿与其他有色金属硫化矿物分离最为有效的抑制剂之一^[12, 18],但是存在用量大和结垢堵塞管道等问题。最主要的是在现行环境中,目前要求矿山的回水利用率至少要超过90%,而含有大量石灰抑制剂的回水直接返回使用,会明显恶化有色金属矿物与黄铁矿的分离。对选矿废水进行处理再返回使用,又存在处理难度大、成本高等问题。另一方面,随着矿物资源的开发利用,大部分易处理矿石逐渐消耗殆尽,当前矿产资源多具有贫、细、杂等特征,大大增加了黄铁矿与其他矿物分离的难度^[19]。此外,受成矿环境的影响,矿石物理性质、复杂的化学结构及浮选体系的不稳定性,例如,矿物溶解,向矿浆溶液中释放“难免离子”,包括 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等离子,这些离子的存在影响黄铁矿表面本身固有的物理化学性质和浮选行为,增大了黄铁矿与其他矿物的分离难度^[20, 21]。因此,深入了解黄铁矿的抑制及活化机理,研究和开发复杂浮选体系中黄铁矿的高效抑制剂和活化剂,对于提高矿产资源的综合利用率具有重要的理论和现实意义。

1 黄铁矿的晶体结构及其性质

黄铁矿化学式为 FeS_2 , 常见为等轴晶系^[22], 晶体结构属 $\text{Pa}3$ 空间群, 结构中 6 个 S 包围 1 个 Fe 构成 FeS_6 八面体结构, 2 个 S 则与 3 个 Fe 相连构成四面体, 各个 FeS_6 多面体相互共顶连结, 形成黄铁矿晶体结构(如图 1)^[23, 24]。晶格中 Fe 和 S 之间形成强配位键, 铁原子的净电荷数为负, 硫原子的净电荷数为正, 两个铁原子之间形成弱的金属键, 两个硫原子之间形成较强的共价键, 电子结构研究表明, 立方晶系的黄铁矿晶体电子处于 t_{2g} 自旋成对状态^[25], 致使黄铁矿晶体呈较稳定的低自旋态, 是一种窄能隙导体硫化矿, 具有良好的半导体性能和光电催化能力。浮选实践证明, 不同矿床的黄铁矿和不同地段的黄铁矿, 其可浮性往往存在着较大的差异^[26-29], 这种差异的存在常常会导致黄铁矿与其他有色金属矿物之间的分离指标波动大, 浮选过程难以控制。在过去的几十年, 人们更多地关注矿浆溶液中各化学组分的相互关系以及这些化学组分对矿物表面性质与可浮性影响的研究^[30, 31]。同时, 由于浮选体系涉及的问题极其复杂, 以及受现代分析测试技术的局限, 一些重要的基础性和关键性问题的近十年来才得到关注。例如矿物晶体结构与其表面的微观物理、化学结构和吸附性能的关系, 以及它们在浮选中所起到的作用。对于具有半导体性质的黄铁矿晶体, 晶体缺陷的存在破坏了晶体固有的周期性和对称性, 因此, 晶体缺陷的种类和数量改变了矿物的晶体结构, 如晶胞膨胀、收缩和晶胞畸变等。这种晶体结构变化也会影响晶体的化学结构, 从而影响矿物的浮选行

为^[32, 33]。Lehner S 等通过一系列的试验研究表明, 黄铁矿中的 Co、As、Ni 和 Au 杂质缺陷会改变黄铁矿的半导体类型和晶体性质, 同时显著地影响黄铁矿的氧化产物和氧化速率^[34]。

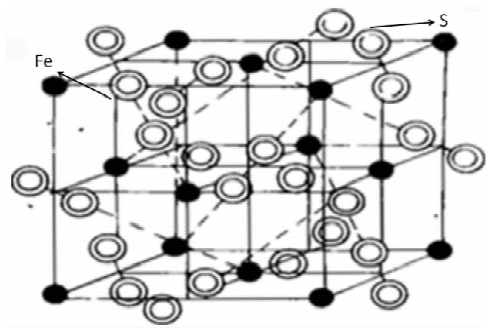


图1 黄铁矿的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of pyrite

随着量子化学理论和计算机技术的发展, 密度泛函理论计算开始逐渐应用于矿物晶体缺陷对其晶体及表面性质的影响。李玉琼等^[35]应用第一性原理研究空位缺陷对黄铁矿晶体性质的影响, 结果表明空位缺陷显著地影响黄铁矿晶体的共价性和电化学性质, 并会导致黄铁矿的可浮性下降。陈建华等对黄铁矿中多种晶格缺陷(点缺陷)进行了较为系统的研究^[36], 结果表明, 硫化矿物晶体在形成过程中, 由于原子的热运动, 其晶格格点上的离子脱离格点, 造成空位缺陷; 或者一些杂质离子以取代的形式占据晶格格点或以原子的形式直接进入晶格间隙中, 造成晶格杂质缺陷。不同矿床的同种硫化矿物受成矿环境的影响存在着各种不同的晶体点缺陷, 这些缺陷的形式和数量等能够不同程度地改变硫化矿物的晶体结构、半导体类型、能带结构和电子态密度等, 显著影响矿物表面与浮选剂的作用, 进而影响其浮选行为。先永骏等^[37]应用密度泛函理论研究黄铁矿晶体中 As 取代、Co 取代及间隙 Au 对黄铁矿晶体性质的影响。结果表明, 这些晶体缺陷的存在会不同程度地改变黄铁矿晶体内部原子之间的共价作用和电子结构, 黄铁矿晶体的稳定性呈如下趋势: As 取代 < 理想晶型 < Co 取代 < 间隙 Au, 并推测出含间隙 Au 的黄铁矿最难被氧化而被抑制。Li 等^[38]根据前线轨道理论计算得出, As、Co 和 Ni 杂质缺陷能够增强黄铁矿表面与氧的作用, 而 Co 和 Ni 杂质缺陷能够增强黄铁矿表面与双黄药的作用^[39]。此外, 文书明等^[40-42]提出了黄铁矿晶体中的体缺陷与其浮选行为有密切的关系, 即硫化矿物在从富含金属的热液中沉淀出来时, 其晶体中的体缺陷能够捕捉成矿流体, 并在矿物晶体内部形成永久保留。在矿物碎磨的过程中, 其体缺陷的富含金属离子的成矿流体被释放, 这些成矿流体组分对矿浆中难免离子的贡献, 比硫化矿物表面的自然溶解和氧化大得多, 它们能吸附在矿物表

面上,改变矿物表面的性质。此外,有研究者通过 DFT 和 XPS 研究发现,空间对称结构对黄铁矿的表面的半导性具有影响,进而影响其在水溶液中的氧化行为^[43]。

2 抑制剂及抑制机理

2.1 常用的抑制剂

前文已提到,在多金属硫化矿浮选分离中,石灰是抑制黄铁矿常用的抑制剂^[44],除此之外,常用的抑制剂主要有无机抑制剂、有机抑制剂、微生物抑制剂和组合抑制剂^[16, 45]。常见的无机抑制剂主要有石灰、苏打、高锰酸钾、YD 和氰化物等^[46];有机抑制剂主要包含疏基乙醇、多羟基黄原酸盐、三乙醇胺、腐殖酸钠、RC、三羧酸钠淀粉(TCSS)^[47]、糊精、瓜尔胶、羧甲基纤维素(CMC)、乙二胺四乙酸(EDTA)、二乙烯三胺(DETA)等^[48, 49];微生物抑制,如氧化亚铁硫杆菌等^[50, 51];利用药剂协同作用复配成的各种组合抑制剂,如次氯酸钙与腐殖酸钠组合抑制黄铁矿。

2.2 抑制机理

2.2.1 无机抑制剂的抑制机理

早期研究者发现,高碱体系下 OH^- 对黄铁矿抑制起着关键作用。Buswel 等^[52, 53]基于硫化矿浮选的电化学机理,发现高碱体系下黄铁矿表面氧化电位低,易氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 SO_4^{2-} 等亲水性物质的机理。随着研究的发展,有研究者提到,钙离子的存在对黄铁矿的抑制具有显著的促进作用。胡岳华^[54]采用 XPS 等分析手段对高碱高钙介质中黄铁矿的抑制机理进行研究,其结果表明,黄铁矿表面除了生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,还有大量的 CaSO_4 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水物质,强化了黄铁矿的抑制。 $\text{Li}^{[55, 56]}$ 等通过计算黄铁矿表面能级分布和硫化矿物电化学等方式,发现在石灰高碱体系下, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水物质易与黄铁矿表面吸附后,降低黄药在黄铁矿表面吸附。最近柏少军等人研究了 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 对黄原酸丁酯(KBX)浮选黄铁矿的影响,浮选试验结果表明, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 可以提高黄铁矿的亲水性,在有效地抑制了黄铁矿的同时,显著地降低了浮选 pH 值(pH 约为 9)。通过 XPS 和 ToF-SIMS 等方法得出, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 抑制黄铁矿的机制主要是 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 促进了黄铁矿的溶解及 CaSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形成,减少黄铁矿表面对双黄药的吸附^[57]。Yin 等^[58]通过微浮选试验和红外光谱(IR)分析等,发现次氯酸钙对黄铁矿的选择性吸附使负电位急剧下降,黄铁矿表面优先被 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 氧化形成 CaSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,减弱捕收剂对黄铁矿的吸附。

此外,硫氧盐也是黄铁矿常用的抑制作用。含硫氧化物如亚硫酸盐(SO_3^{2-})、亚硫酸氢盐(HSO_3^-)、偏

亚硫酸氢盐($\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$)和二氧化硫(SO_2)以及硫化物(S^{2-})等,在中碱性 pH 条件下作为黄铁矿抑制剂,用以取代氰化物和石灰,如在黄铁矿浮选体系中硫化钠的存在会引入了额外的阳极反应,最终会发生溶解硫化物(S^{2-} 或 HS^-)的氧化反应消耗氧气,降低了混合电位,阻碍了双黄药的形成^[8];Mu 等^[59]采用 X 射线光电子能谱(XPS)、循环伏安图(CV)方法研究了黄铁矿抑制剂偏亚硫酸氢钠(MBS)抑制被铜活化的黄铁矿浮选的影响,得出在预处理阶段加入 MBS 对铜活化黄铁矿的浮选有较好的抑制作用,这是因为亚硫酸盐离子与氧结合可能形成强氧化自由基 SO_5^- 氧化黄铁矿表面上铜活化产物 $\text{Cu}(\text{I})\text{S}$,形成亲水 $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuSO}_4$ 抑制黄铁矿;He 等指出黄铜矿中黄铁矿的选择性抑制作用是由于硫酸锌在弱碱性 pH 条件下通过静电相互作用在黄铁矿表面选择性吸附氢氧化锌所致^[60]。

近年来,为了降低浮选成本,控制污染,同时提高一些低值矿物的利用率,开始逐渐应用一些矿物作为黄铁矿的抑制剂。Feng 等在单矿物浮选中发现,蛇纹石对黄铁矿有较强的抑制作用。在混合矿物浮选中,加入蛇纹石作为黄铁矿选择性抑制剂,用盐酸和氢氧化钠调节 pH 为 7 左右,可得到铅含量为 65.09%、回收率为 67.72% 的铅精矿。机理研究表明,蛇纹石颗粒更容易附着在黄铁矿表面,与捕收剂产生竞争吸附。

2.2.2 有机抑制剂的抑制机理

有机抑制剂按分子量分为大分子和小分子两大类,这两类抑制剂各有优势。大分子抑制剂亲固基种类多,含较多亲水基团以及分子量大,对黄铁矿的抑制能力强;小分子有机抑制亲固基团中常有硫原子或磷原子,同时也含多个亲水基,抑制能力不如大分子抑制剂,一般都与其它抑制剂组合使用,以增强对黄铁矿的抑制作用^[21]。

腐殖酸钠(铵)盐是近年来高分子抑制剂在硫化矿分选中应用较为广泛的抑制剂之一。刘智林^[61]提到组合抑制剂 YD 和腐植酸钠在碱度条件下不能抑制方铅矿,但在 pH 为 6~12 的范围可抑制黄铁矿,其机理为 YD 的氧化作用和腐植酸钠分子中多个亲水基团,易与黄药在黄铁矿表面上形成竞争吸附,而削弱矿物表面的疏水性,在实际矿石分离浮选中还可能因为腐植酸钠分子与矿浆中的某些离子发生螯合作用而减少对黄铁矿有活化能力的离子浓度而产生抑制作用;周源^[62]等人通过红外光谱的方法,发现次氯酸钠和腐殖酸钠能在矿物表面生成羟基类物质,且腐殖酸极性基水化后能在黄铁矿的空余表面上吸附,排除或络合吸附在黄铁矿表面上的 Cu^{2+} 等活性离子^[63],其螺旋状高分子结构阻碍黄铁矿矿粒向气泡黏着,以达到降低黄药在黄铁矿表面的吸附性。秦大梅^[64]采用石灰和腐殖酸钠组合抑制黄铁矿,取得较好的抑制效果,其原

因是石灰本身对黄铁矿有不错的抑制效果,同时腐殖酸钠作为一种天然高分子抑制剂,分子本身具有大量的极性基,如:OH⁻、-COOH 和 -CH₂O 等,具有较好的螯合性质,能与 Al³⁺、Cu²⁺、Fe³⁺ 和 Fe²⁺ 等离子螯合形成金属螯合物而抑制黄铁矿。

淀粉等有机物分子结构具有丰富的亲水基团,且易于与矿物表面作用,因此,也被广泛用于黄铁矿的抑制。Bulut 等研究了淀粉对黄铁矿浮选的抑制作用,发现淀粉在低剂量 1.7 mg/L 左右对黄铁矿有不错的抑制作用,这是由于淀粉在矿物表面的选择性吸附金属氢氧化物实现的^[65];Khoso 等通过浮选试验和 Zeta 电位测量等系统地研究了黄铜矿和黄铁矿的浮选吸附机理。发现在 8~12 的 pH 范围内,用聚谷氨酸 PGA 分离黄铜矿与黄铁矿可取得黄铜矿回收率 85% 以上,黄铁矿回收率在 20% 以下。经测试分析得知,黄铁矿表面吸附了更多 PGA,显著降低了捕收剂对黄铁矿表面的吸附^[66]。在获得最佳浮选条件和动力学研究的基础上,Ahmadi 等开展不同有机抑制剂的类型和用量试验,发现 DETA 可以显著降低黄铁矿的可浮性,这与黄铁矿表面被 DETA 附着以及黄原酸盐的吸附量降低有关^[49]。Huang 等采用飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 和 X 光电子能谱 (XPS) 分析研究了壳聚糖在 pH 为 4~6 条件下与黄铁矿和方铅矿的相互作用机理。得出壳聚糖对黄铁矿抑制作用是由于黄铁矿表面与捕收剂产生竞争附着而抑制黄铁矿^[67]。丘仙辉^[68]等利用交流阻抗法探究了鞣酸对方铅矿和黄铁矿的抑制机理,分析得出鞣酸能有效阻碍乙基黄药在方铅矿和黄铁矿表面的吸附,而且鞣酸本身具有亲水性,是使黄铁矿受到强烈抑制的原因所在;Mu^[69]等采用电化学方法研究了戊基黄原酸钾 (PAX) 和木质素磺酸盐生物聚合物抑制剂 (DP-1775) 对黄铁矿表面性质的影响,在 PAX 存在下,预吸附的 DP-1775 降低了 PAX 的电化学氧化程度,在黄铁矿表面上形成的铜 (I) - 生物复合物所致,增强了铜 (I) 的氧化作用,阻碍捕收剂吸附而降低黄铁矿的疏水能力^[70];Wang 等研究发现,甘油三酯 - 黄原酸钠 (SGX) 在黄铜矿浮选过程中对黄铁矿的选择性抑制是由于 SGX 的亲水羟基所致^[71]。Agorhom 等^[72]采用浮选和溶液分析等方法,研究了不同组合的二乙烯三胺 (DETA) 对黄原酸铜活化的黄铁矿疏水性的影响。结果表明,DETA 对铜活化黄铁矿的抑制作用体现在两方面:一是由于表面铜的去除,在溶液中形成可溶性铜 - DETA 络合物,二是由于活化黄铁矿表面铜位的竞争。

近年来,一些新型有机抑制剂不断被开发利用。卢毅屏^[73]等采用接触角测定和紫外光谱等多种手段研究了不同碱性介质下有机抑制剂 CTP 与矿物表面的作用机理,得出 CTP 阴离子与黄铁矿表面易发生化学吸附,而与黄铜矿表面作用则较难,原因在于 CTP 选

择性吸附于黄铁矿表面的同时解吸了矿物表面的黄药使黄铁矿表面的亲水性增强;徐竞等通过人工混合矿试验和红外吸收光谱发现,RC 对黄铁矿和磁黄铁矿均有较强的抑制作用,抑制的原因是 RC 分子结构中含有 -COO⁻、-SO₃⁻ 和 -OH⁻ 等多种亲水官能团,在 pH 为 10 的环境中与黄药存在一种竞争吸附的关系而抑制矿物^[74];张新海等采用自制螯合捕收剂 DKY、有机盐抑制剂 JSSK,在低碱度条件下,经一段粗磨、粗选尾矿再磨的浮选流程浮选分离含铜 0.95%、硫 29.78% 的马来西亚某高硫铜矿,获得了铜品位 13.66%、回收率 73.95% 的精矿和铜品位 1.71%、回收率 11.43% 的扫选精矿,铜总收率达 85.38%。抑制是由于 JSSK 中有机阴离子与 (磁) 黄铁矿表面铁离子形成络合结构,其多羟基结构增强了 (磁) 黄铁矿的亲水性,并促进了 Ca(OH)₂ 胶粒在 (磁) 黄铁矿表面的吸附而降低黄铁矿表面的疏水性^[75]。

不同种类抑制剂起到抑制作用的原因有^[16]:

(1) 通过络合、螯合和氧化还原等反应改变矿浆中离子、分子数量和种类,以及改变矿浆 pH 和矿物氧化电位,阻止生成疏水性薄膜,促进形成亲水薄膜。

(2) 尽可能降低活化离子的浓度,减少或消除类似 Cu²⁺ 和 Pb²⁺ 等活化离子的活化作用。

(3) 使吸附于矿物表面上的捕收剂疏水薄膜解吸或阻止捕收剂在矿物表面吸附,增大亲水薄膜数量和强度等。

3 活化剂及活化机理

3.1 常用的活化剂

被抑制的黄铁矿需经活化后才能浮选回收,常用活化剂主要有以下几类:硫酸、磷酸和硝酸等无机酸;草酸和乙酸等有机酸;硫酸铜、碳酸盐和铵盐等无机盐类;工业酸性废水和矿山酸性废水^[76]。早期应用的较多的黄铁矿活化剂有硫酸和硫酸铜,随后一些铵盐活化剂也慢慢得到重视和开发。

3.2 活化机理

3.2.1 酸类活化剂活化机理

被抑制的黄铁矿需要再活化后方可浮选回收,硫酸与草酸是常用的酸类活化剂。孙伟等^[7, 77]采用热力学计算等方式考察了硫酸和草酸对被石灰抑制后的黄铁矿的活化机理,发现硫酸和草酸能降低矿浆 pH 值,亦能提高了黄铁矿表面自身氧化电位,起到阻碍亲水性物质进一步产生。此外,硫酸和草酸能在一定程度上去除吸附在黄铁矿表面上的亲水物质,使矿物新鲜表面裸露出来而被活化^[78, 79]。于传兵等^[80, 81]以溶液化学计算的方法,研究了草酸和硫酸等对高碱高钙溶

液中 Ca^{2+} 和 OH^- 浓度的影响,得出草酸和硫酸可大量消耗 OH^- ,降低了矿浆 pH 值,同时降低 Ca^{2+} 浓度,阻碍或减少亲水物质的产生,破坏黄铁矿表面上的亲水薄膜,增强捕收剂在黄铁矿表面吸附而活化黄铁矿。王李鹏^[82]运用极性官能团的电负性计算及浮选溶液化学计算方法,研究发现草酸活化性能较硫酸好,是因为其基团电负性比硫酸大,容易与体系中的 Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等阳离子形成难溶盐。同时,草酸能大幅度降低矿浆 pH,促进亲水物质的从矿物表面上脱落,进而对黄铁矿产生活化。覃武林等^[83]针对石灰处理后的黄铁矿,考察了四种药剂(硫酸、草酸、硫酸铜和硫酸亚铁)及其组合的活化效果,发现硫酸与草酸都能活化黄铁矿,但是单独加硫酸铜或硫酸亚铁活化效果较差,试验发现两类药剂组合能明显强化活化效果,结合技术经济等因素,选定以草酸与硫酸亚铁组合代替硫酸活化黄铁矿,通过实际矿石浮选试验验证了组合使用草酸和硫酸亚铁的优势,不仅清洁无污染,同时也提高选硫作业的指标。

3.2.2 盐类活化剂活化机理

硫酸活化黄铁矿存在用量大,选择性较差,不易操作,直接添加硫酸易产生大量硫化氢气体,危害操作人员和污染环境等问题;硫酸铜价格高昂,且活化黄铁矿的效果也不太理想。随着环境发展的要求和综合效益追求,硫酸和硫酸铜渐渐被其它相对绿色的盐类活化剂所替代^[61]。邱廷省等^[18]研究了硫酸铵和碳酸氢铵对被石灰抑制的黄铁矿的活化作用,发现在高碱度下二者可以使黄铁矿活化,原因归结于加入活化剂,可沉淀矿浆中的 Ca^{2+} ,并适当降低矿浆 pH 值,同时解吸矿物表面上的 Ca^{2+} ,使钙膜脱落;除此之外,铵根离子可能络合 Cu^{2+} 降低活化离子的浓度;黄尔君等^[84]通过单矿物浮选试验,比较了 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 等对受石灰抑制后黄铁矿的活化效果,结论是 NH_4HCO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的活化效果最好;XPS 分析发现铵盐的活化作用主要是因为矿浆中的 Cu^{2+} 与 NH_3 能将 Cu^{2+} 固定在矿物表面上,增强捕收剂在矿物表面上的吸附强度,而且氨有较强的偶极性,极易溶于水,易形成水化层,生成疏水膜而对被抑制的黄铁矿有活化作用^[85];易运来^[86]等研究了铵盐对黄铁矿活化机理,认为铵盐活化黄铁矿主要原因是可以降低溶液 pH 值,解吸罩盖在黄铁矿表面上的含钙、铁亲水化合物。与此同时,氨分子可能在黄药氧化成双黄药的过程中起一定的催化促进作用。Ejtemaei 等采用低温 X 射线光电子能谱(Cryo-XPS)和 Zeta 电位测量方法研究硫酸铜对闪锌矿和黄铁矿表面的吸附作用,发现硫酸铜活化黄铁矿是通过 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,表面 S^{2-} 氧化为 S^- ,然后表面 Fe^{2+} 与 S^- 反应形成 CuFeS_2 层,增加铜在黄铁矿表面的吸附以活化黄铁矿^[87];穆晓辉等^[88]将新

型活化剂 ZM-2 与硫酸铜和硫酸对黄铁矿活化浮选进行对比,结果表明 ZM-2 在较低用量时,浮选效果优于硫酸和硫酸铜,能作为硫酸和硫酸铜的替代品,分析得出 ZM-2 所含的阴离子 B 能与钙离子形成难溶盐 CaB,使黄铁矿表面上亲水薄膜脱落,同时减弱表面水化层的稳定性和矿物表面亲水程度而起到活化作用;于传兵^[89]等以硫酸盐(硫酸铝、硫酸亚铁和七水硫酸镁/铁)作为活化剂,活化被石灰抑制的黄铁矿,采用一次粗选一次精选一次扫选流程处理硫品位 28.50% 某铜硫分离尾矿,当 pH 为 12.3,获得硫精矿品位 38% 左右,硫回收率 85% 左右。硫酸盐活化黄铁矿主要原因是硫酸盐类活化剂消耗矿浆中的 OH^- ,降低矿浆 pH 值和 Ca^{2+} 浓度,破坏黄铁矿表面亲水膜,增强捕收剂在黄铁矿表面吸附。

黄铁矿活化剂对被抑制的黄铁矿的活化作用原因主要有:

- (1) 清除矿物表面上的亲水氧化物和氢氧化物薄膜。
- (2) 尽可能的削弱亲水性物质产生的条件;如降低 OH^- 和 Ca^{2+} 的浓度、提升矿物表面氧化电位等。
- (3) 增加疏水薄膜在黄铁矿表面上的吸附,或在矿物表面上生成新的疏水性表面。

4 结论与展望

(1) 黄铁矿的抑制剂主要有有机抑制剂和无机抑制剂。抑制剂作用机理主要是通过改变矿浆离子组成、pH 值和矿物氧化电位,阻碍生成疏水性薄膜,形成亲水薄膜;尽可能消除类似 Cu^{2+} 的活化离子的活化作用,使吸附于矿物表面的捕收剂薄膜解吸或削弱捕收剂吸附;通过络合和螯合等反应,消除已有的疏水薄膜以起到抑制作用。

(2) 常用的黄铁矿活化剂有无机酸类、有机酸类和无机盐类。活化剂活化被抑制的黄铁矿主要是清除矿物表面亲水的氧化物和氢氧化物薄膜;尽可能的削弱亲水性物质产生的条件,如提升矿浆 pH 值,降低 OH^- 和 Ca^{2+} 的浓度等,使疏水薄膜吸附在黄铁矿表面上,或在矿物表面生成新的疏水性表面。

(3) 黄铁矿抑制活化分离工艺虽取得一定的发展,但所用抑制剂和活化剂过于单一且都有着各自的局限性,微生物药剂和低成本、绿色的矿物抑制剂如蛇纹石类研究有所欠缺。结合当前矿石的复杂性,深入探讨黄铁矿的晶体结构多样性、表面结构和吸附特性,突破石灰高碱浮选黄铁矿这一常规工艺,可为开发黄铁矿浮选分离新工艺提供重要的理论基础。

参考文献:

- [1] 文书明. 有色金属共生硫铁矿资源综合利用关键技术及应用[J]. 中国科技成果, 2017, 18(3): 59.
- [2] 先永骏. 黄铁矿晶体缺陷及其表面吸附特性的研究[D]. 昆明: 昆明

- 理工大学,2013.
- [3] 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;328-332.
- [4] 王瑜,刘建,罗德强,等.巯基乙酸和巯基乙醇对黄铁矿抑制作用 DFT 计算[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2018,43(2):39-44.
- [5] 王丰雨,赵明,钟森林,等.某硫铁矿浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2016(2):16-18.
- [6] 黄巧琼.浅谈黄铁矿浮选现状研究[J].化学工程与装备,2013(1):151-152.
- [7] 孙伟,张英,覃武林,等.被石灰抑制的黄铁矿的活化浮选机理[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(3):813-818.
- [8] Mu Y, Peng Y, Lauten RA. The depression of pyrite in selective flotation by different reagent systems - A Literature review[J]. Minerals Engineering, 2016, 96-97, 143-156.
- [9] 张跃,唐明林,扬守明,等.我国硫铁矿资源开发利用现状和进展[J].硅酸盐通报,2013,32(5):895-897.
- [10] CHANDRA A P, GERSON A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective[J]. Surface Science Reports, 2010, 65(9): 293-315.
- [11] 任海兵.对我国硫铁矿资源开发及利用的思考[J].中国矿业,2010,19(3):36-39.
- [12] 刘润清,孙伟,胡岳华,等.巯基类小分子有机抑制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理[J].中国有色金属学报,2006,16(4):746-751.
- [13] Gu GH, Hu YH, Wang H, et al. Original potential flotation of galena and its industrial application[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 9(2): 91-94.
- [14] Klimpel RR. Optimizing the industrial flotation performance of sulfide minerals having some natural floatability[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58(1): 77-84.
- [15] 李玉琼,陈建华,陈晔,等.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.
- [16] 黄有成,赵礼兵,代淑娟.黄铁矿浮选抑制剂研究现状[J].有色矿冶,2011,27(3):24-29.
- [17] 郭锐,刘丹,郭志强,等.从铜尾矿中回收铋金属选矿试验[J].矿冶,2018,27(3):13-7,27.
- [18] 罗仙平,邱廷省,方夕辉,等.黄铁矿低碱介质高效有机抑制剂的选择及其机理研究[J].江西科学,2001,19(2):79-83.
- [19] 孙伟,刘润清,胡岳华.有机抑制剂 DMPS 对腕脆锑铅矿和磁黄铁矿抑制作用的研究[J].矿冶工程,2005,25(6):31-34.
- [20] 余新阳,周源,钟宏.低碱度铜硫分离抑制剂及抑制机理的研究[J].金属矿山,2008,38(9):65-67.
- [21] 彭建城,熊道陵,马智敏,等.有机抑制剂在浮选中抑制黄铁矿的研究进展[J].有色金属科学与工程,2012,3(2):61-65.
- [22] 魏存北.辽宁五龙金矿黄铁矿标型特征[J].地质找矿论丛,2001,16(2):135-139.
- [23] 何铸文,杨忆.黄铁矿型结构的晶体化学[J].矿物学报,1996(4):423-430.
- [24] Wu R, Zheng YF, Zhang XG, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of pyrite[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 266(4): 523-527.
- [25] 欧阳素勤,银星宇.硫铁矿选矿研究现状[J].矿产保护与利用,2011(1):102-107.
- [26] Boulton A, Fornasiero D, Ralston J. Effect of iron content in sphalerite on flotation[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(11): 1120-1122.
- [27] 于宏东,孙传尧.不同成因类型黄铁矿的浮游特性[J].有色金属工程,2009,61(3):111-115.
- [28] 陈述文,胡熙庚.黄铁矿的温差电动势率与可浮性关系[J].矿冶工程,1990,10(3):17-21.
- [29] 凌竞宏,胡熙庚.黄铁矿的半导体性质与可浮性的关系[J].中南矿冶学院学报,1988(1):14-21.
- [30] 赖亚,何伯泉.泡沫浮选表面化学[M].北京:冶金工业出版社,1987.
- [31] 王旋佐,胡岳华.浮选溶液化学[M].长沙:湖南科学技术出版社,1988.
- [32] Lehner, SW, Savage, et al. Vapor growth and characterization of pyrite (FeS₂) doped with Co, Ni and As: Variations in semiconducting properties[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(2): 306-317.
- [33] Savage KS, Stefan D, Lehner SW. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products[J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(2): 103-120.
- [34] Lehner S, Savage K, Ciobanu M, et al. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: An electrochemical study of synthetic pyrite[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2007, 71(10): 2491-2509.
- [35] 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,2010,26(5):1435-1441.
- [36] 陈建华.硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M].长沙:中南大学,2012.
- [37] Xian YJ, Wen SM, Chen XM, et al. Effect of lattice defects on the electronic structures and floatability of pyrites[J]. International Journal of Minerals Metallurgy & Materials, 2012, 19(12): 1069-1076.
- [38] Li Yuqiong, Chen JH, Ye C. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1887-1895.
- [39] Qi X, Zhang H, Li Y, et al. Density functional theory study of the structure and properties of C-doped pyrite[J]. Physica B: Condensed Matter, 2019, 572: 168-174.
- [40] Xian Yongjun, Wen SM, Liu J, et al. Discovery of a new source of unavoidable ions in pyrite aqueous solutions[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2013, 30(2): 117-121.
- [41] Xian Yongjun, Nie Q, Wen SM, et al. Contribution of components from volume defect in natural pyrite and quartz to solution chemistry of flotation pulp[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(9): 3119-3125.
- [42] Xian Yongjun, Wen SM, Bai S, et al. Metal ions released from fluid inclusions of quartz associated with sulfides[J]. Minerals Engineering, 2013, 50-51: 1-3.
- [43] Xian Yongjun, Wang YJ, Wen SM, et al. Floatability and oxidation of pyrite with different spatial symmetry[J]. Minerals Engineering, 2015, 72: 94-100.
- [44] 孙志健,程新朝.新型捕收剂 BK-330 优先浮选黄铜矿的研究[J].矿冶,2007,16(2):5-8.
- [45] Valdivieso AL, Cervantes TC, Song S, et al. Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(9): 1001-1006.
- [46] 唐宇,赵博.浅析黄铁矿的可浮性及抑制活化机理[J].城市建设理论,2015(29):646-647.
- [47] Khoso SA, Hu Y, Liu R, et al. Selective depression of pyrite with a novel functionally modified biopolymer in a Cu-Fe flotation system[J]. Minerals Engineering, 2019, 135: 55-63.
- [48] Sarqu SPE, Men Ndezaguado JM, Mahamud MM, et al. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84(1): 723-726.
- [49] Ahmadi M, Gharabaghi M, Abdollahi H. Effects of type and dosages of

- organic depressants on pyrite floatability in microflotation system[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(12): 3155–3162.
- [50] Majumdar S, Singh S, Sahoo PR, et al. Trace – element systematics of pyrite and its implications for refractory gold mineralisation within the carbonaceous metasedimentary units of Palaeoproterozoic South Purulia shear zone, eastern India [J]. *Journal of Earth System Science*, 2019, 128(8): 151–152.
- [51] 梁海军,魏德洲. 氧化亚铁硫杆菌抑制黄铁矿可浮性作用机理[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2009, 30(10): 1493–1496.
- [52] Buswell, AM, Bradshaw, et al. The use of electrochemical measurements in the flotation of a platinum group minerals (PGM) bearing ore [J]. *Minerals Engineering*, 2002, 15(6): 395–404.
- [53] Woods R. Electrochemical potential controlling flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, 72(1): 151–162.
- [54] 胡岳华,王淀佐. 石灰抑制的黄铁矿的活化及活化剂结构——性能[J]. *有色金属工程*, 1996, 48(4): 24–28.
- [55] Li WZ, Qin WQ, Sun W, et al. Electrodeposition of dioxanthogen (TETD) on pyrite surface[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(1): 154–158.
- [56] 杨梅金,陈建华,马少健,等. 黄铁矿电化学浮选研究[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2002, 27(4): 281–283.
- [57] Bai S, Yu P, Li C, et al. Depression of pyrite in a low – alkaline medium with added calcium hypochlorite: Experiment, visual MINTEQ models, XPS, and ToF – SIMS studies [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 141: 105853.
- [58] Yin W, Yang B, Fu Y, et al. Effect of calcium hypochlorite on flotation separation of covellite and pyrite [J]. *Powder Technology*, 2019, 343: 578–585.
- [59] Mu Y, Peng Y. The role of sodium metabisulphite in depressing pyrite in chalcopyrite flotation using saline water [J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105921.
- [60] He S, Skinner W, Fornasiero D. Effect of oxidation potential and zinc sulphate on the separation of chalcopyrite from pyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2006, 80(2): 169–176.
- [61] 刘智林,许方. 低碱度下组合抑制剂对易浮黄铁矿的抑制机理研究[J]. *矿冶工程*, 2005, 25(5): 33–35.
- [62] 周源,刘亮,曾娟. 低碱度下组合抑制剂对黄铜矿和黄铁矿可浮性的影响[J]. *金属矿山*, 2009(6): 69–72.
- [63] 韩英梅. 腐殖酸钠在铜硫矿石浮选中的作用机理[J]. *武汉科技大学学报自然科学版*, 2002, 25(4): 342–344.
- [64] 秦大梅. 黄铜矿与黄铁矿、毒砂的浮选分离研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [65] Bulut G, Ceylan A, Soylu B, et al. Role of Starch and Metabisulphite on Pure Pyrite and Pyritic Copper Ore Flotation[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2012, 48(1): 261902–92104.
- [66] Khoso SA, Hu Y, Lyu F, et al. Selective separation of chalcopyrite from pyrite with a novel non – hazardous biodegradable depressant[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232: 888–897.
- [67] Huang P, Cao M, Liu Q. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb – Fe sulfide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 46–47: 45–51.
- [68] 邱仙辉,孙传尧,邱廷省. 鞣酸对方铅矿及黄铁矿的抑制作用[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, 36(1): 124–128.
- [69] Mu Y, Peng Y, Lauten RA. Electrochemistry aspects of pyrite in the presence of potassium amyl xanthate and a lignosulfonate – based biopolymer depressant[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 133–142.
- [70] Mu Y, Peng Y, Lauten RA. The depression of copper – activated pyrite in flotation by biopolymers with different compositions[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 96–97: 113–122.
- [71] Wang Z, Qian Y, Xu LH, et al. Selective chalcopyrite flotation from pyrite with glycerine – xanthate as depressant [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 74: 86–90.
- [72] Agorhom EA, Skinner W, Zanin M. Diethylenetriamine depression of Cu – activated pyrite hydrophobised by xanthate [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 57: 36–42.
- [73] 陈建华,冯其明. 有机抑制剂 CTP 与黄铁矿、黄铜矿的作用机理[J]. *中国有色金属学报*, 1998(1): 122–125.
- [74] 徐竞,孙伟,张芹,等. 新型有机抑制剂 RC 对黄铁矿和磁黄铁矿的抑制作用研究[J]. *矿冶工程*, 2003, 23(6): 27–29.
- [75] 张新海,李勇,马荣锴,等. 某螯合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J]. *矿产保护与利用*, 2019(4): 135–139.
- [76] Chen J, Li Y, Chen Y. Cu – S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(1): 58–63.
- [77] 何桂春,吴艺鹏,冯金妮,等. 高碱高钙受抑黄铁矿活化剂的研究现状[J]. *有色金属科学与工程*, 2012, 3(2): 37–40.
- [78] Jianhua C, Qiming F, Yiping L. Prediction of edge energy level at mineral – solution interface by means of zeta potential[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, (s1): 93–96.
- [79] 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(选矿部分)*, 1997(3): 18–21.
- [80] 于传兵,王中明,吴熙群,等. 铜硫分离尾矿中黄铁矿活化的研究[C]//*有色金属工业科技创新——中国有色金属学会第七届学术年会论文集*. 2008.
- [81] Huang H, Hu Y, Sun W. Activation flotation and mechanism of lime – depressed pyrite with oxalic acid [J]. *International Journal of Mining Science and Technology*, 2012, 22(1): 63–67.
- [82] 王李鹏. 高碱高钙受抑黄铁矿浮选活化剂的性能研究[J]. *化工矿物与加工*, 2013(4): 12–14.
- [83] 覃武林. 高碱抑制硫铁矿及活化浮选机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2009.
- [84] 黄尔君,冯育武. 铵盐对黄铁矿的活化作用及其机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1996(2): 33–37.
- [85] 王李鹏. 高碱高钙受抑黄铁矿和毒砂浮选分离的活化行为研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2012.
- [86] 易运来,刘忠荣,殷志刚. 高碱高钙介质黄铁矿抑制及铵盐活化机理的现状与展望[J]. *湖南有色金属*, 2011, 27(4): 10–3, 47.
- [87] Ejtemaei M, Nguyen AV. Characterisation of sphalerite and pyrite surfaces activated by copper sulphate [J]. *Minerals Engineering*, 2017, 100: 223–232.
- [88] 穆晓辉,李娟,王德海,等. 活化剂 ZM – 2 的研究及应用[J]. *中国有色冶金*, 2004, 33(4): 72–73.
- [89] 于传兵,吴熙群,王中明,等. 强碱性矿浆中黄铁矿的活化方法: CN101338366 [P/OL]. 2008–08–22.

Research Development of Depression and Activation Separation of Pyrite

ZHAO Lianbing¹, XIAN Yongjun¹, WEN Shuming^{1,2}, ZHANG Song¹, HAN Guang¹, CHEN Zhanghong¹

1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China

Abstract: Pyrite ore has large reserves of resources and contains high valuable associated nonferrous metals. Under the current situation of resource shortage and severe environmental pressure, it is of great significance to develop efficient and clean utilization technology. At present, the main process of flotation of nonferrous metal sulfide ores containing pyrite is to first recover other useful metal minerals with the inhibition of pyrite, and then activate and collect pyrite. However, due to the crystal defects and the difference in the chemical composition of pyrite and the diversity and complexity of the flotation system, there are some unsatisfactory shortcomings of re-activation and separation between pyrite with other minerals. In this paper, the research status and frontier of the microscopic physical and chemical structure of pyrite crystals, depressant and its mechanism, activator and its mechanism on pyrite at home and abroad were summarized. It has certain reference values for the comprehensive utilization of pyrite resources.

Key words: pyrite; flotation; inhibition; activation

引用格式:赵连兵,先永骏,文书明,张松,韩广,陈章鸿. 黄铁矿的抑制及活化分选研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):74-81.
Zhao LB, Xian YJ, Wen SM, Zhang S, Han G and Chen ZH. Research development of depression and activation separation of pyrite [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 74-81.