

草酸/超声预处理对氧化黄铁矿浮选的影响

薛季玮, 刘童, 刘启鸿, 宋学文, 宛鹤, 张崇辉, 卜显忠

西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)05-0084-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.05.009

摘要 黄铁矿表面严重氧化后会形成稳定性较高的氧化层, 严重影响浮选药剂的吸附, 使得矿物浮选回收难度增加。为实现严重氧化后黄铁矿的有效浮选回收, 研究了草酸和超声预处理对严重氧化后黄铁矿可浮性和表面铜离子吸附活化的影响。单矿物实验结果表明, 经草酸预处理后黄铁矿浮选效果不理想, 即使在草酸用量达到 2.5 g/L 时, 黄铁矿的回收率仍仅有 44.68%, 并且添加铜离子后, 黄铁矿回收率仅增加至 48.13%; 而经超声预处理后黄铁矿回收率明显增加, 在超声功率为 100 W 时, 黄铁矿的回收率达到了 79.72%, 且在超声时间为 2 min、超声功率为 60 W 时添加铜离子活化, 黄铁矿回收率可达到 84.77%。由此可见, 添加铜离子后可在超声功率较低时实现黄铁矿的有效浮选回收。主要原因是采用草酸预处理的方式, 黄铁矿表面氧化组分脱落程度较低, 而经超声预处理后, 大量亲水性铁的氧化物/氢氧化物、硫酸盐从表面脱落, 增加了表面铜离子吸附位点, 进而促进了捕收剂在黄铁矿表面的吸附。

关键词 黄铁矿; 预处理; 超声波; 草酸; 浮选; 铜离子; 药剂吸附

引言

黄铁矿是一种常见的硫化矿物, 同时也是自然界中分布最广泛的半导体矿物, 是工业中生产硫和硫酸的主要原料^[1-3]。黄铁矿常与铜铅锌等金属硫化矿紧密伴生, 并常作为脉石矿物被抛弃在尾矿中。近年来, 金属硫化物尾矿的堆存量逐年增多, 而黄铁矿又是最为普遍且含量最多的金属硫化物尾矿^[4]。黄铁矿尾矿的堆积不仅占用大量的存放土地, 还会因为其氧化造成一系列的环境问题, 如酸性矿山废水的形成, 进而会对周边生态环境造成较大的危害。

浮选是回收氧化后黄铁矿较为常用的一种方法。在氧化过程中, 随着氧化时间的增加, 黄铁矿表面性质会发生较大变化, 因此氧化会对黄铁矿的浮选回收产生较大影响^[5-6]。在氧化初始阶段, 黄铁矿表面会产生大量的硫单质及聚硫化物等疏水性组分, 因而可以增加矿物表面疏水性, 有利于实现黄铁矿的无捕收剂浮选; 而在表面严重氧化后, 黄铁矿表面会形成稳定性较高的氧化层, 该氧化层主要由大量的铁氧化物及氢氧化物、硫酸盐等亲水性组分组成, 会严重影响捕收剂在矿物表面的吸附, 使矿物可浮性大幅度下降^[7-9]。为了回收氧化后的黄铁矿, 目前较为常用的方法是在

强酸性条件下对黄铁矿进行活化再浮选。但是该方法存在较多弊端, 如耗酸量大、选矿废水难以直接回用、生产成本低、对设备要求严格等。

在黄铁矿表面未氧化时, 铜离子很容易在黄铁矿表面发生吸附, 并通过置换和氧化还原反应, 使黄铁矿表面组分转变为 Cu-S 组分, 从而使黄铁矿浮选活性增加^[10]。而当黄铁矿表面严重氧化后, 由于大量亲水性氧化产物的生成, 导致可与铜离子作用的活性位点大幅度减少, 使得铜离子难以起到活化效果, 因此, 降低黄铁矿表面氧化层的稳定性是实现铜离子有效吸附的关键。基于此, 本文以严重氧化后的黄铁矿为研究对象, 主要研究不同氧化层脱落方式对黄铁矿浮选和表面铜离子吸附活化的影响, 并通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析、扫描电镜(SEM)分析、接触角测定、矿浆中铁离子溶解量、表面铜离子和捕收剂吸附量测定等阐明其影响机理, 以期为浮选生产实践中尾矿中黄铁矿的高效浮选回收提供依据。

1 实验及方法

1.1 实验原料

黄铁矿取自福建省某铜矿, 将块状黄铁矿破碎、

收稿日期: 2024-03-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(52104266; 52074206; 52374278)

作者简介: 薛季玮(1990—), 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要研究方向为铜硫矿物高效浮选分离, E-mail: xjw635171816@outlook.com。

通信作者: 卜显忠(1977—), 男, 教授, 博士, 博士研究生导师, 主要研究方向为界面化学与流变学, E-mail: buxianzhong@xauat.edu.cn。

拣选、三头研磨机研磨,用标准筛筛分得到-200+400 目的粒级,并将其进行长时间自然氧化后备用。根据图 1 所示的黄铁矿 XRD 图谱,结合化学多元分析结果,黄铁矿纯度为 99.72%,符合单矿物浮选实验要求。实验采用氢氧化钠(NaOH)和盐酸(HCl)调节矿浆 pH 值,采用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为活化剂,采用丁基黄药和松醇油分别作为捕收剂和起泡剂。实验所用水均为去离子水。

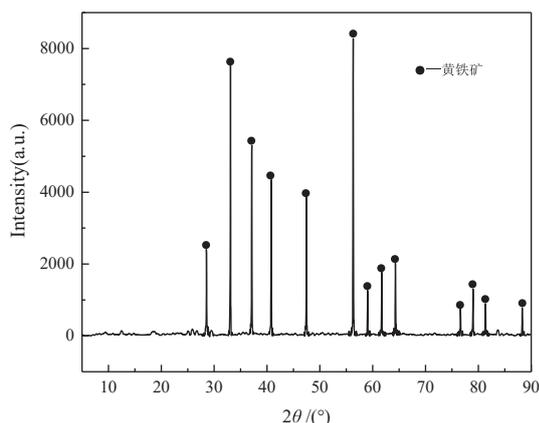


图 1 黄铁矿 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of pyrite

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

浮选实验采用 XFG 挂槽式浮选机,转速为 1 600 r/min。每次称取 2.0 g 矿物放置于容量为 40 mL 的浮选槽内,加入适量去离子水后进行搅拌,并按照实验要求调节矿浆 pH 值,搅拌 2 min 后,依次加入活化剂、捕收剂分别调浆 3 min,最后加入起泡剂进行刮泡浮选,浮选时间为 3 min。对泡沫产品进行过滤、烘干后称重,计算其浮选回收率。实验中固定矿浆 pH 值为 5,丁基黄药用量为 20 mg/L,松醇油用量 40 mg/L,铜离子用量为 2×10^{-4} mol/L。

1.2.2 铁离子溶解量测定

采用紫外分光光度法测量矿浆溶液中铁离子浓度的大小,以此来表示黄铁矿表面氧化组分脱落程度。在盐酸羟胺溶液中可将三价铁还原成二价铁,进一步与邻菲罗啉生成稳定的橙红色络合物,在波长为 510 nm 处采用吸光光度法测量溶液中铁离子浓度。

1.2.3 XPS 分析

采用 Thermo Fisher ESCALAB 250Xi 型 X 射线能谱仪对矿物表面进行分析。在室温下真空环境中进行检测。对氧化黄铁矿按照实验条件制样后过滤并烘干,通过 XPS 分析矿物表面元素含量。真空度: $2 \times$

10^{-7} Pa。X 射线源:单色化 Al-K α 源(Mono Al-K α),能量: 1 486.6 eV,电压: 16 kV,束流: 15 mA,分析器扫描模式: CAE。采用 Avantage 软件对测定结果进行分析。

1.2.4 SEM 分析

采用扫描电镜(Zeiss, USA)对不同预处理条件下黄铁矿表面形貌进行分析。将 2 g 矿样与去离子水在烧杯中混合后,进行磁力搅拌,然后按照浮选要求进行预处理。对矿浆进行固液分离后,对固体样品进行低温真空烘干。将制好的样品固定在样品台上,通过扫描电镜放大 500 倍对黄铁矿表面进行观察。

1.2.5 接触角测定

接触角测量是衡量矿物润湿性的主要方式。将黄铁矿按照浮选实验条件进行处理,采用压片机进行压片,制备成直径为 15 mm、厚度为 2 mm 表面光滑的薄片。并将薄片放置于接触角测量仪上,将水滴缓慢滴落在矿物表面,通过高速放大摄像机拍摄图片,并采用量角法测量矿物表面接触角。

1.2.6 吸附量测定

矿物表面铜离子吸附量采用电感耦合等离子体发射光谱仪进行测定,捕收剂吸附量采用紫外分光光度计进行测量。每次称取 2 g 黄铁矿单矿物,分别按照实验条件添加铜离子并搅拌 3 min 后固液分离,分别取 10 mL 清液用于测定矿浆中铜离子浓度;重复实验条件并添加捕收剂搅拌 3 min 后固液分离,取 10 mL 清液用于测定矿浆中捕收剂浓度,采用残余浓度法分别计算铜离子和捕收剂在黄铁矿表面的吸附量。

2 结果和讨论

2.1 草酸预处理对黄铁矿活化浮选的影响

2.1.1 搅拌速度的影响

在草酸用量为 1 500 mg/L、搅拌时间为 2 min 时,考察了不同条件下搅拌速度对黄铁矿可浮性的影响,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,在不添加草酸时,随着搅拌速度的增加,黄铁矿可浮性逐渐增加,当搅拌速度从 300 r/min 增加至 1 200 r/min 时,黄铁矿浮选回收率从 4.00% 增加至 14.51%,此后,随着搅拌速度的进一步增加,黄铁矿回收率变化幅度较小。说明在黄铁矿表面严重氧化后,仅通过搅拌作用难以实现黄铁矿浮选回收。而在添加草酸后,黄铁矿回收率明显增加,在搅拌速度为 300 r/min 时,黄铁矿回收率为 33.28%,并随搅拌速度的增加,回收率缓慢增加,说明草酸预处理可使黄铁矿表面部分氧化组分脱落,提高其可浮性。

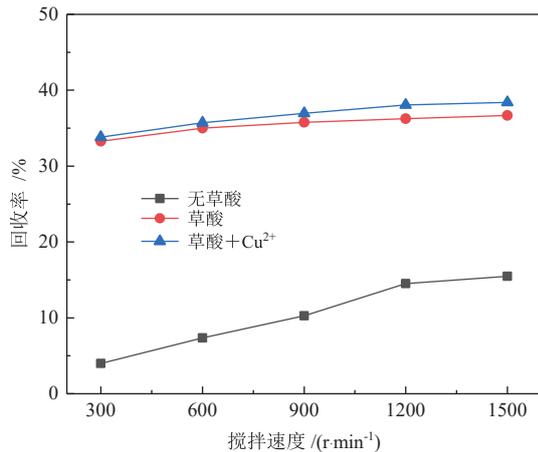


图2 不同搅拌速度下的黄铁矿浮选回收率
Fig. 2 Flotation recovery of pyrite at different stirring speeds

在进一步添加 Cu^{2+} 后,可以看出在搅拌速度为 900~1500 r/min 范围内,黄铁矿回收率有所增加,但增加幅度较小,主要是因为草酸预处理后黄铁矿表面氧化组分脱落程度较低,导致可与 Cu^{2+} 作用的活性位点较少。

2.1.2 搅拌时间的影响

在搅拌速度为 1500 r/min、草酸用量为 1.5 g/L 时,研究了搅拌时间对黄铁矿可浮性的影响,结果如图 3 所示。

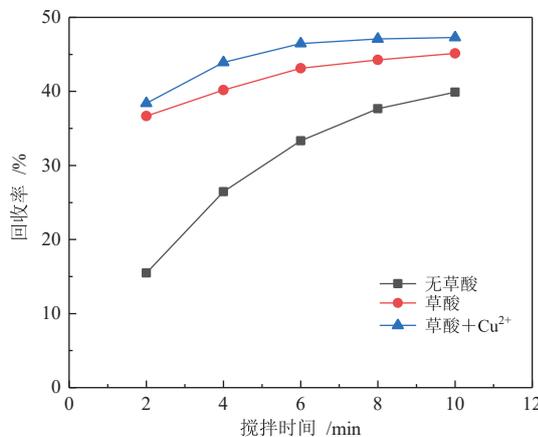


图3 不同搅拌时间下的黄铁矿浮选回收率
Fig. 3 Flotation recovery of pyrite under different stirring time

从图 3 可以看出,搅拌时间对黄铁矿可浮性影响较为明显。在不添加草酸时,当搅拌时间从 2 min 增加至 8 min 时,黄铁矿回收率由 15.48% 增加至 37.65%,此后,随着搅拌时间进一步增加,黄铁矿回收率增加幅度较小。而在添加草酸后,当搅拌时间从 2 min 增加至 10 min 时,黄铁矿回收率从 38.41% 增加至 45.31%,说明增加搅拌时间促进了草酸与黄铁矿表面氧化层的充分作用,提高了黄铁矿表面氧化组分的脱落程度。因此,进一步添加铜离子后,在不同搅拌时间条件下,黄铁矿回收率均有所提升,尤其是在搅拌时间为 4~8 min 时,黄铁矿回收率增加幅度最为明显。

2.1.3 草酸用量的影响

在搅拌速度为 1500 r/min、搅拌时间为 6 min 时,研究了草酸用量对黄铁矿可浮性的影响,结果如图 4 所示。

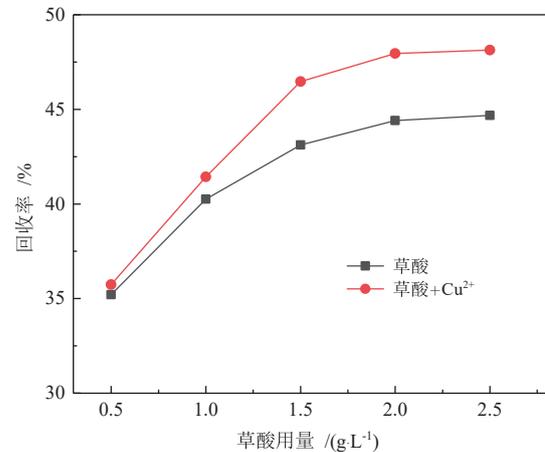


图4 草酸用量对黄铁矿浮选的影响
Fig. 4 Effect of oxalic acid dosage on pyrite flotation

从图 4 可以看出,黄铁矿回收率随着草酸用量的增加而逐渐增加,在草酸用量增加至 2.0 g/L 时,随着草酸用量进一步增加,黄铁矿回收率趋于稳定。当草酸用量为 0.5 g/L 时,黄铁矿回收率仅有 35.21%,此时添加铜离子对黄铁矿进行活化,效果并不明显;当草酸用量增加至 2.5 g/L 时,黄铁矿浮选回收率增加至 44.68%,进一步添加铜离子后,黄铁矿回收率增加至 48.13%。说明铜离子活化效果主要与黄铁矿表面氧化组分脱落程度有较大关系。

2.2 超声预处理对黄铁矿活化浮选的影响

2.2.1 超声功率的影响

在超声预处理时间为 2 min 时,研究了超声功率对氧化后黄铁矿可浮性的影响。

从图 5 可以看出,在不添加铜离子时,氧化后黄铁矿浮选回收率与超声功率几乎呈线性关系。当超声功率为 0 时,无论是否添加铜离子,黄铁矿的回收率都在 15% 左右。可见此时铜离子并没有起到明显的活化作用。随超声功率的增加而显著增加,当超声功率从 20 W 增加至 100 W 时,黄铁矿回收率从 46.64% 增加至 79.72%。而当添加铜离子后,在超声功率为 40~100 W 范围内,黄铁矿回收率均有所提升,尤其是当超声功率达到 60 W 时,黄铁矿回收率增幅最为明显,达到 84.77%。同时也可以看出,当黄铁矿表面严重氧化后,可通过增加超声功率提高黄铁矿表面氧化层脱落程度进而提高黄铁矿可浮性,或者可在较低超声功率条件下,通过添加铜离子进行活化,实现氧化后黄铁矿的有效浮选回收。

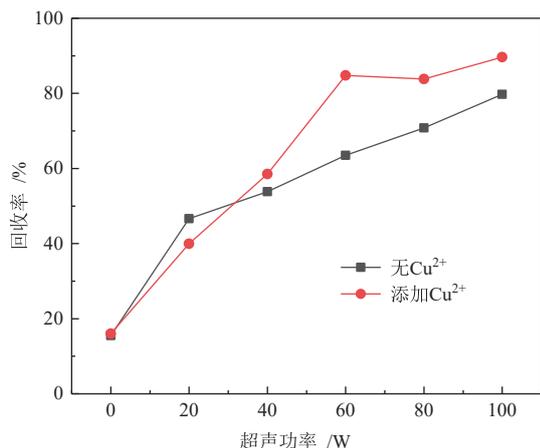


图 5 超声功率对氧化黄铁矿浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of ultrasonic power on the flotation recovery of oxidized pyrite

2.2.2 超声时间的影响

在超声功率为 60 W 时, 研究了超声预处理时间对氧化后黄铁矿可浮性的影响, 结果如图 6 所示。

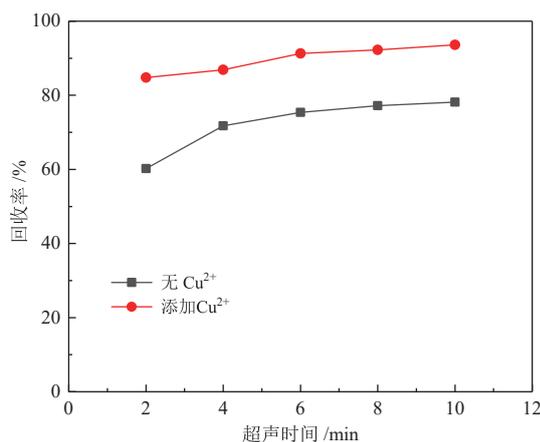


图 6 超声时间对氧化黄铁矿浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of ultrasonic time on the flotation recovery of oxidized pyrite

从图 6 可以看出, 在未添加铜离子时, 超声预处理时间对黄铁矿可浮性影响较小, 当超声预处理时间从 2 min 增加至 4 min 时, 黄铁矿回收率由 60.23% 增加至 78.13%, 此后, 随着超声预处理时间的进一步增加, 黄铁矿回收率变化幅度较小。而添加铜离子后, 在超声预处理时间为 2~10 min 时, 黄铁矿回收率均有所增加, 在超声预处理时间为 10 min 时, 黄铁矿回收率达到 93.59%。

对比草酸预处理后黄铁矿的浮选结果, 可以看出, 采用草酸预处理后黄铁矿浮选效果不理想, 即使在草酸用量较高时, 黄铁矿回收率低于 45%, 并且添加铜离子后, 黄铁矿回收率增加幅度较小; 而采用超声预处理后黄铁矿回收率明显增加, 尤其是在超声功率较高时, 黄铁矿回收率可达到 80% 左右, 并且铜离子对黄铁矿活化效果较为明显。因此, 采用超声预处理和

添加铜离子的方式, 可以更有效实现氧化后黄铁矿的浮选回收。

2.3 铁离子溶解量测定

黄铁矿表面溶解度较低, 小于 30×10^{-6} mol/L, 但是在严重氧化后, 表面溶解度会大幅度增加^[11-12]。不同条件下黄铁矿表面氧化组分的脱落程度可根据矿浆中铁离子浓度测定结果来判断, 结果如表 1 所示。其中, 搅拌预处理条件为: 搅拌速度为 1 500 r/min, 搅拌时间为 6 min; 草酸预处理条件为: 草酸浓度为 2 g/L, 搅拌速度为 1 500 r/min, 搅拌时间为 6 min; 超声预处理条件为: 超声功率为 60 W, 超声时间为 2 min。

表 1 不同条件下矿浆中铁离子质量浓度

Table 1 Concentration of iron ions in slurry under different conditions

条件	矿浆中铁离子质量浓度/(mg·L ⁻¹)
搅拌预处理	393.91
草酸预处理	468.46
超声预处理	520.52

由表 1 可知, 在搅拌预处理时, 矿浆中铁离子浓度为 393.91 mg/L, 而采用草酸和超声预处理后, 矿浆中铁离子浓度分别增加至 468.46 mg/L 和 520.52 mg/L, 说明黄铁矿表面氧化组分脱落程度增加, 尤其是采用超声预处理的方式, 表面氧化组分脱落程度最大。在搅拌和超声作用下, 矿浆中铁离子来源主要分为两种, 一种是黄铁矿表面氧化产生的可溶性铁的硫酸盐, 另一种是由于铁离子的溶解和水解作用导致矿浆 pH 值降低, 在 H⁺ 作用下, 部分铁的氧化物/氢氧化物会转变为可溶性铁离子组分。而在草酸作用下, 除了表面可溶性硫酸盐的溶解, 还会有部分铁氧化物/氢氧化物与 C₂O₄²⁻ 作用生成可溶性的 [Fe(C₂O₄)₃]³⁻^[13-14]。

2.4 XPS 分析

不同条件下黄铁矿表面 XPS 全谱及元素相对含量测定结果如图 7 和表 2 所示, Cu 和 Fe 窄谱及元素相对含量测定结果如图 8 和表 3 所示。

不同条件下黄铁矿表面氧化及氧化组分脱落程度可由表面氧元素的相对含量来表示。从表 2 结果可以看出, 在不进行预处理时, 黄铁矿表面氧相对含量为 73.24%, 说明黄铁矿表面氧化程度较深。经不同方式预处理后, 表面氧相对含量均有所降低, 尤其是在经超声预处理后, 表面氧相对含量最低, 说明表面氧化组分脱落程度最大。通过对比不同条件下黄铁矿表面 Fe/S 比可以发现, 不进行预处理时黄铁矿表面 Fe/S 比接近 0.25, 说明黄铁矿表面严重氧化后, 大量硫酸盐和铁的氧化物/氢氧化物等亲水性氧化组分在其表面生成; 经搅拌预处理后, 表面 Fe/S 比大于 0.5,

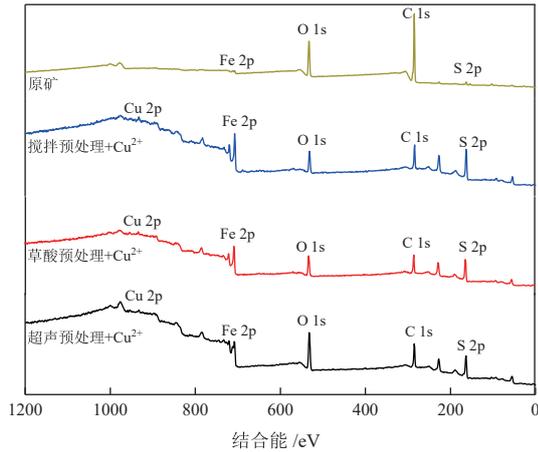


图 7 不同条件下黄铁矿表面 XPS 全谱
Fig. 7 XPS Full spectrum of pyrite surface under different conditions

表 2 不同条件下黄铁矿表面元素相对含量
Table 2 Atomic concentration on pyrite surface under different conditions

条件	相对含量/%			
	O	Fe	S	Cu
无Cu ²⁺ +原矿	73.24	5.61	21.14	-
无Cu ²⁺ +搅拌预处理	63.61	13.68	22.71	-
无Cu ²⁺ +草酸预处理	54.78	13.97	31.25	-
无Cu ²⁺ +超声预处理	45.02	15.52	36.46	-
添加Cu ²⁺ +搅拌预处理	52.12	11.75	35.37	0.76
添加Cu ²⁺ +草酸预处理	47.76	11.28	39.07	1.04
添加Cu ²⁺ +超声预处理	44.49	17.03	36.33	2.15

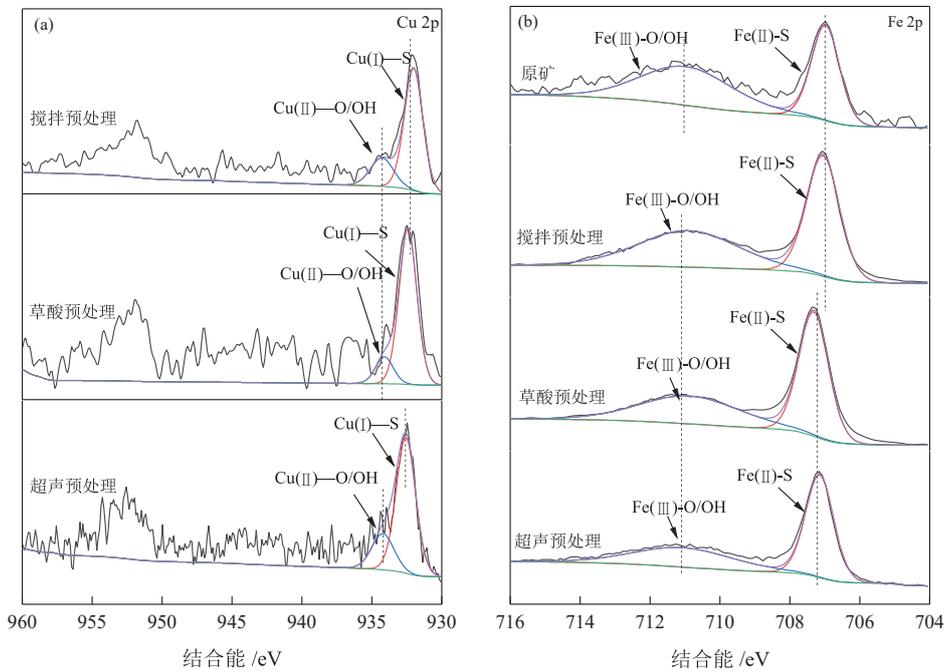


图 8 不同条件下黄铁矿表面 Cu 2p (a) 和 Fe 2p (b) 图谱
Fig. 8 Cu (a) and Fe (b) spectrum of pyrite surface under different conditions

表 3 不同条件下黄铁矿表面 Cu 赋存形态及含量
Table 3 Relative amounts of Cu species on pyrite surface under different conditions

Cu 赋存形态	搅拌预处理		草酸预处理		超声预处理	
	结合能/eV	原子浓度/%	结合能/eV	原子浓度/%	结合能/eV	原子浓度/%
Cu(I)-S	932.01	66.48	932.42	69.72	932.27	73.22
Cu(II)-O/OH	934.27	33.52	934.1	30.28	934.57	26.78

主要原因是表面部分可溶性硫酸盐进入溶液中, 此时表面氧化组分主要为铁的氧化物/氢氧化物; 在分别经草酸和超声预处理后, 表面 Fe/S 比在 0.4 左右, 说明由于草酸溶解和超声空化效应的作用, 表面铁的氧化物/氢氧化物等亲水性氧化组分的脱落程度增加, 并且形成缺铁富硫的表面, 因而黄铁矿表面接触角和可浮性均有所增加。添加铜离子后, 不同条件下黄铁矿表

面均检测到 Cu 的存在, 说明铜离子在矿物表面发生了吸附, 并且经超声预处理后黄铁矿表面铜元素相对含量为经搅拌预处理后的 3 倍, 为经草酸预处理后的 2 倍, 说明超声预处理可使表面大部分氧化组分脱落, 有效增加表面铜离子的吸附位点, 进而促进了捕收剂在其表面的吸附, 增加了严重氧化后黄铁矿的可浮性。

Cu 2p 在不同处理条件下的分峰结果如图 8a 和表 3 所示, 在结合能约为 932.0 和 934.5 eV 处的峰分别属于 Cu(I)-S 和 Cu(II)-O/OH 组分。可以看出, 在不同预处理条件下, 铜离子主要以 Cu(I)-S 组分存在于表面。且随着矿物表面氧化层脱落程度增加, 矿物表面的 Cu(I)-S 组分含量逐渐增加。此外, 在不同的预处理条件下, 表面会产生一定量的 Cu(II)-O/OH 物质。众所周知, 在 pH<6.3 时, Cu²⁺和 CuOH⁺是溶液中铜离子主要形式。Cu²⁺与黄铁矿表面反应后, 被还原为 Cu⁺, 生成 Cu(I)-S。而 Cu(II)-O/OH 的生成主要是由于 CuOH⁺的吸附和 Cu(I)-S 的再氧化^[15]。

如图 8b 和表 4 分别给出了四种条件下 Fe 2p 在

黄铁矿表面的高分辨率光谱和相应的含量。由图 8b 可以看出, 在不同条件下, 黄铁矿表面均存在 Fe(II)-S 和 Fe(III)-O/OH 两种组分, 其结合能分别为 707.0 和 711.2eV。铁的种类及含量随着预处理方式的不同而发生变化。当黄铁矿严重氧化后, 铁主要以 Fe(III)-O/OH 的形式存在于矿物表面, 采用搅拌和草酸预处理后, Fe(III)-O/OH 组分有略微降低。随着预处理程度加深, 矿物表面的 Fe(III)-O/OH 显著降低至 44.45%。此时, Fe(II)-S 成为黄铁矿表面的主要组分。这说明超声波预处理有利于黄铁矿表面氧化层的脱落, 从而显著提高了黄铁矿的疏水性和可浮性。

表 4 不同条件下黄铁矿表面 Fe 赋存形态及含量

Table 4 Relative amounts of Fe species on pyrite surface under different conditions

Fe 赋存形态	原矿		搅拌预处理		草酸预处理		超声预处理	
	结合能/eV	原子浓度/%	结合能/eV	原子浓度/%	结合能/eV	原子浓度/%	结合能/eV	原子浓度/%
Fe(II)-S	706.98	33.84	707.05	35.65	707.34	42.82	707.47	55.55
Fe(III)-O/OH	711.18	66.16	711.15	64.35	710.92	58.18	711.47	44.45

2.5 SEM-EDS 分析

不同条件下氧化后黄铁矿表面形貌如图 9 所示。从图 9 可以看出, 在黄铁矿表面严重氧化后表面较粗糙, 主要原因是大量细粒级、亲水性较强的铁氧化物/氢氧化物颗粒罩盖在黄铁矿表面。经过搅拌预处理后, 大部分颗粒状氧化产物从表面脱落, 粗糙度明显降低, 主要原因是在搅拌过程中由于表面铁离子、亚铁离子等金属离子的溶解和水解作用, 矿浆 pH 值会降低, 进而促进了铁氧化物/氢氧化物的脱落。从图 9c 和图 9d 可以看出, 经草酸和超声预处理后, 颗粒状氧化产物几乎完全从黄铁矿表面脱落下来, 粗糙度进一步降低。但是结合 XPS 分析结果(图 7、表 2), 在经草酸和超声预处理后, 表面氧相对含量仍较高, 在 45% 以上, 说明黄铁矿表面严重氧化后形成的颗粒状氧化产物吸附力相对较弱, 容易从表面脱落下来, 但表面仍存在氧化层, 难以从表面解析下来。

对不同预处理条件下黄铁矿表面进行 SEM-EDS 面扫表征分析, 结果如图 10 所示, 可以看出矿物表面存在有不同程度含量的铜。对表面铜元素含量进行测试, 结果如表 5 所示。可以看出 Cu 含量在搅拌及草酸预处理的条件下小于其在超声预处理条件下的含量, 这说明矿物表面氧化层的存在会阻止铜离子在黄铁矿表面的吸附。采用超声进行预处理后, 黄铁矿表面铜元素含量明显增加至 0.58%。结合上述机理分析可知, 这是由于采用超声处理的方式后, 更多的氧化物从黄铁矿表面脱落, 暴露出新鲜表面, 从而有利于铜离子在矿物表面的吸附。

2.6 黄铁矿表面润湿性分析

矿物可浮性与其表面润湿性直接相关, 可通过测定矿物表面接触角衡量矿物表面润湿性。当矿物表面接触角越大时, 其疏水性越好, 浮选效果也更好。不同条件下黄铁矿表面接触角测定结果如图 11 所示。

从图 11 可以看出, 在不添加 Cu²⁺时, 经搅拌和草酸预处理后, 黄铁矿表面接触角较小, 均在 20°左右, 说明矿物表面亲水性较强, 而在采用超声预处理后, 黄铁矿表面疏水性明显增加, 接触角达到 68.42°, 说明采用超声预处理后黄铁矿表面亲水性氧化组分脱落效果明显。在与 Cu²⁺作用后, 经搅拌预处理后黄铁矿表面接触角几乎无变化; 而经草酸预处理后表面接触角略微增加, 说明 Cu²⁺在黄铁矿表面吸附量较少; 经超声预处理后, 黄铁矿表面接触角明显增加至 78.66°, 说明有大量疏水性 Cu-S 组分在矿物表面生成。在进一步添加丁基黄药后, 不同条件下黄铁矿表面接触角均有所提升, 说明铜离子的吸附增加了黄铁矿表面活性位点, 促进了捕收剂在表面的吸附, 进而增加了矿物的可浮性, 尤其是经超声预处理后, 在添加 Cu²⁺和丁基黄药后, 黄铁矿表面接触角达到 80.99°, 因而可浮性大幅度增加, 这与图 5 和图 6 浮选实验结果一致。

2.7 铜离子和捕收剂吸附量测定

为了进一步描述铜离子和捕收剂在黄铁矿表面的吸附性能, 对不同条件下黄铁矿表面铜离子及黄药的吸附量进行了测定。

从图 12 可以看出, 经不同方式预处理后, 铜离子

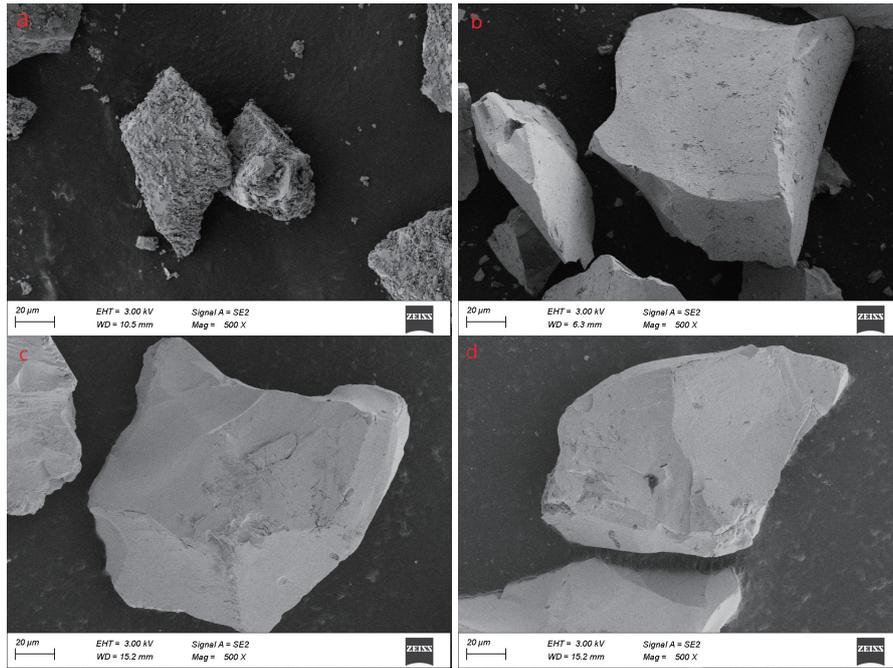


图 9 不同预处理条件下矿物表面形貌(a—原矿; b—搅拌预处理; c—草酸预处理; d—超声预处理)

Fig. 9 Mineral surface morphology under different pretreatment conditions (a—raw ore; b—stirring pretreatment; c—oxalic acid pretreatment; d—ultrasonic pretreatment)

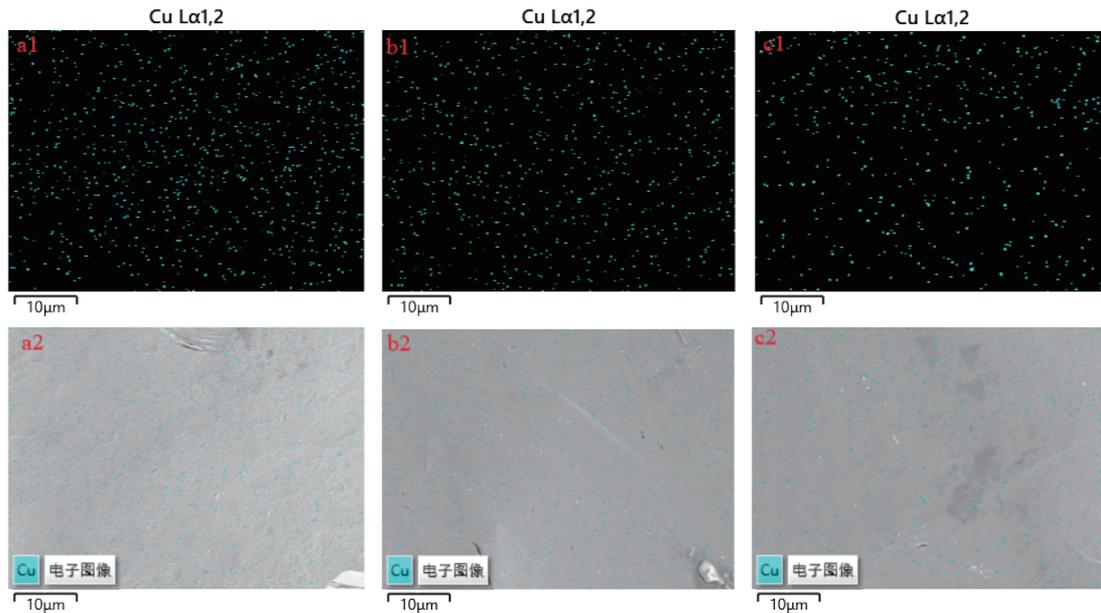


图 10 黄铁矿表面 Cu 元素 EDS 面扫图(a—搅拌预处理; b—草酸预处理; c—超声预处理)

Fig. 10 EDS surface map of Cu element on pyrite surface (a—stirring pretreatment; b—oxalic acid pretreatment; c—ultrasonic pretreatment)

表 5 黄铁矿表面 Cu 元素的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis results of Cu element on pyrite surface

样品编号	Cu /%
a	0.39
b	0.45
c	0.58

在黄铁矿表面均发生了吸附, 在经搅拌和草酸预处理后, 铜离子在黄铁矿表面吸附量在 0.23 mg/L 左右, 而

经超声预处理后, 铜离子吸附量较高, 达到 0.32 mg/L。铜离子吸附量与黄铁矿表面氧化组分脱落程度有较大关系, 采用搅拌和草酸预处理的方式, 表面氧化组分脱落程度较低, 而经超声预处理后, 大量亲水性铁的氧化物/氢氧化物、硫酸盐从表面脱落, 进而增加了表面铜离子吸附位点。研究表明, 在黄铁矿表面严重氧化后, 捕收剂在表面吸附量会大幅度减少^[16], 而经不同方式预处理后, 由于表面亲水性氧化组分的脱落和铜离子的吸附, 促进了捕收剂在矿物表面的吸附。因

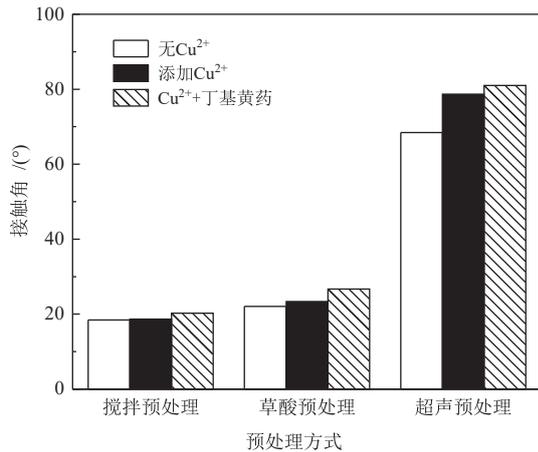


图 11 不同条件下黄铁矿表面接触角

Fig. 11 Surface contact angles of pyrite under different conditions

此, 在经超声预处理后, 由于铜离子吸附量的增加, 捕收剂在矿物表面的吸附量也会进一步增加, 从而增加了黄铁矿表面疏水性, 实现了严重氧化后黄铁矿的有效浮选回收。

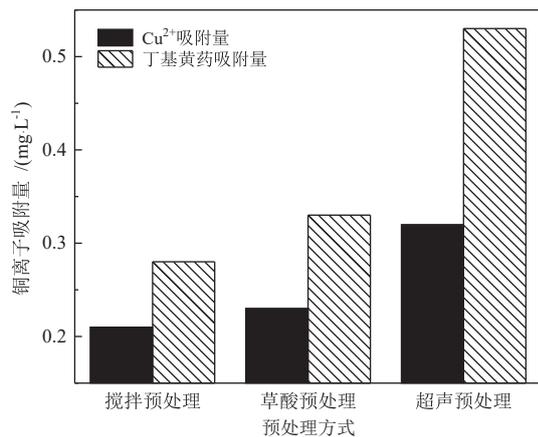


图 12 不同条件下黄铁矿表面铜离子和黄药吸附量

Fig. 12 Adsorption amount of copper ion and xanthate on pyrite surface under different conditions

3 结论

(1) 黄铁矿表面严重氧化后会生成大量亲水性氧化组分, 使得黄铁矿可浮性较低。当草酸用量较低时, 黄铁矿回收率较低, 此时添加铜离子对黄铁矿几乎无活化作用; 当草酸用量较高时, 添加铜离子可使黄铁矿回收率增加至 48.13%。采用超声预处理的效果要明显优于草酸, 当黄铁矿表面严重氧化后, 可通过增加超声功率提高黄铁矿表面氧化层脱落程度进而提高黄铁矿可浮性, 或者可在较低超声功率条件下, 通过添加铜离子进行活化, 实现氧化后黄铁矿的有效浮选回收。

(2) 黄铁矿表面氧化层脱落程度可根据不同预处理条件下矿浆中铁离子溶解量、矿物表面氧元素相对

含量来判断。经超声预处理后, 黄铁矿表面氧化层脱落程度最高, 并且由于大量亲水性铁的氧化物/氢氧化物、硫酸盐从表面脱落, 增加了表面铜离子吸附位点, 促使较多疏水性 Cu-S 组分在矿物表面生成, 进而促进了捕收剂在其表面的有效吸附, 最终实现了严重氧化后黄铁矿的有效浮选回收。

参考文献:

- [1] 武素茹, 郑云龙, 王斌, 等. 硫铁矿渣的固体废物属性特征表征[J]. 冶金分析, 2021, 41(10): 36-41.
WU S R, ZHENG Y L, WANG B, et al. Comprehensive characterization of solid waste identification of sintered sag of pyrite[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(10): 36-41.
- [2] 李诗浩, 马强, 王龙, 等. 黄铁矿浮选活化机理研究进展[J]. 矿产综合利用, 2023, 44(2): 124-130+140.
Li S H, Ma Q, Wang L, et al. Research progress on activation mechanism of pyrite flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, 44(2): 124-130+140.
- [3] 翟锦丽, 晏佳丽, 罗永明, 等. 氧化黄铁矿活化过二硫酸盐降解卡马西平[J]. 环境科学学报: 2024, 44(6): 101-112.
ZHAI J L, YAN J L, LUO Y M, et al. Activation of persulfate by oxidized pyrite for degradation of carbamazepine[J]. Acta Scientiae Circumstantiae: 2024, 44(6): 101-112.
- [4] 冯泽平, 李国利, 杨紫洋, 等. 某含金铜硫矿浮选分离试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 112-119.
FENG Z P, LI G L, YANG Z Y, et al. Experimental study on comprehensive recovery of Cu, Au and S from a gold-bearing copper sulfide Ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 112-119.
- [5] Hassas Behzad-Vaziri, Miller Jan-D. The effect of carbon dioxide and nitrogen on pyrite surface properties and flotation response[J]. Mineral Engineering, 2019, 144: 106048.
- [6] Moimane Tiisetso, Plackowski Chris, Peng Yongjun. The critical degree of mineral surface oxidation in copper sulphide flotation[J]. Mineral Engineering, 2020, 145: 106075.
- [7] 毛国治, 卢毅屏, 冯其明, 等. 表面氧化磁黄铁矿的高效捕收研究[J]. 中国矿业大学学报, 2019, 48(1): 182-187.
MAO Z G, LU Y P, FENG Q M, et al. Efficient collecting of surface oxidized pyrrhotite[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2019, 48(1): 182-187.
- [8] 龚志辉, 戴惠新, 路梦雨, 等. 磨矿和浮选过程中黄铁矿电化学行为的研究进展[J]. 工程科学学报, 2021, 43(1): 58-66.
GONG Z H, DAI H X, LU M Y, et al. Research progress in the electrochemical behavior of pyrite during grinding and flotation[J]. Chinese Journal of Engineering, 2021, 43(1): 58-66.
- [9] Moimane Tiisetso, Huai Yangyang, Peng Yongjun. Evaluating the Sulphidisation and Flotation of Oxidised Chalcopyrite[J]. Mineral Engineering, 2021, 164: 106816.
- [10] 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, Z(1): 102-107.
OUYANG S Q, YIN X Y. Study status on mineral processing of pyrite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011, Z(1): 102-107.
- [11] G·布鲁特, 白秀梅, 肖力子. 双黄药在黄铁矿浮选中的作用: 可溶性、吸附研究、Eh 和 FTIR 测定[J]. 国外金属矿选矿, 2002, (12): 17-21+43.

- G BU L T, BAI X M, XIAO L Z, The role of dioxanthate in pyrite flotation: Solubility, adsorption studies, Eh and FTIR determination[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2002, (12): 17–21+43.
- [12] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
- WANG D Z, HU Y H. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hu'nan Science and Technology Press, 1988.
- [13] LIU J, LI E L, JIANG K, et al. Effect of acidic activators on the flotation of oxidized pyrrhotite[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 120: 75–79.
- [14] 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.
- SUN W, ZHANG Y, TAN W L, et al, Activated flotation of pyrite once depressed by lime[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2010, 41(3): 813–818.
- [15] Roel Cruz, Valerie Bertrand, Marcos Monroy, et al, Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyritic concentrates: A multi-tool approach[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(7/8): 803–819.
- [16] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017, 37(4): 98–106.
- CHEN J H. Structure and mechanism of flotation collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017, 37(4): 98–106.

Effect of Oxalic Acid/Ultrasonic Pretreatment on the Flotation of Oxidized Pyrite

XUE Jiwei, LIU Tong, LIU Qihong, SONG Xuewen, WAN He, ZHANG Chonghui, BU Xianzhong

School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China

Abstract: A highly stable oxidation layer is formed on the surface of pyrite after heavy oxidation, which significantly affects the adsorption of flotation reagents and increase the difficulty of the flotation recovery of pyrite. In order to realize the effective flotation recovery of heavily oxidized pyrite, the effect of oxalic acid and ultrasonic pretreatment on the floatability of heavily oxidized pyrite and the adsorption of copper ions on surface was investigated. The results of micro-flotation experiments showed that the flotation of pyrite after treated by oxalic acid pretreatment was not ideal. Even when the dosage of oxalic acid reached 2.5 g/L, the recovery of pyrite was still only 44.68%. After adding copper ions, the recovery of pyrite only increased to 48.13%. However, the recovery of pyrite significantly increased after treated with ultrasonic pretreatment. The recovery reached 79.72% when the ultrasonic power was 100 W. After adding copper ions, the recovery reached 84.77% when the ultrasonic power and time was 60 W and 2 min, respectively. This indicated that pyrite could be effectively recovered at low ultrasonic power after adding copper ions. The main reason was that the shedding degree of oxidized species on pyrite surface was low after treated by oxalic acid pretreatment. However, large amounts of hydrophilic iron oxides/hydroxides and sulfates was detached from the surface after treated by ultrasonic pretreatment, thus increasing the active sites for the adsorption of copper ions and promoting the adsorption of collectors on the surface of pyrite.

Keywords: pyrite; pretreatment; ultrasonic; oxalic acid; flotation; copper ion; reagent adsorption

引用格式: 薛季玮, 刘童, 刘启鸿, 宋学文, 宛鹤, 张崇辉, 卜显忠. 草酸/超声预处理对氧化黄铁矿浮选的影响[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(5): 84–92.

XUE Jiwei, LIU Tong, LIU Qihong, SONG Xuewen, WAN He, ZHANG Chonghui, BU Xianzhong. Effect of oxalic acid/ultrasonic pretreatment on the flotation of oxidized pyrite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(5): 84–92.