

黄铁矿浮选活化机理研究进展

李诗浩, 马强, 王龙, 杨旭

(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 黄铁矿是自然界中储量最丰富的硫化矿之一, 常与铅、锌、铜等价值较高的硫化矿共生。针对被高碱抑制的黄铁矿, 常使用活化剂改善其可浮性, 从而活化选硫, 而活化剂对黄铁矿表面性质的影响是研究其作用机理的关键。本文详细阐述了黄铁矿晶体性质, 包括其微观晶体结构、能带结构、态密度、Mulliken 布局、电化学性质等; 以黄铁矿表面物种演变为切入点, 介绍了表面杂质掺杂、空位缺陷和表面氧化对其可浮性的影响。综述了离子活化和活化药剂的作用机理: 铜、铅离子活化会在黄铁矿表面形成吸附活性位点, 促进捕收剂吸附; 酸类活化剂会清除黄铁矿表面亲水沉淀和氧化产物; 盐类活化剂则会与黄铁矿表面原子反应, 改变黄铁矿表面性质和水化层结构, 从而促进浮选。加强对活化剂作用过程中黄铁矿表面性质的观察、表征、精确计算和模拟, 可为黄铁矿的高效清洁活化剂研发、资源合理利用和环境保护提供一定科学依据。

关键词: 黄铁矿; 表面性质; 活化剂; 浮选; 密度泛函理论

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.021

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0124-07

黄铁矿 (FeS_2) 是复杂金属硫化矿中常见的伴生矿物, 具有良好导电性, 其可浮性与半导体特性、硫铁比、热电势和矿浆 pH 值等有很大关系^[1]。黄铁矿与黄铜矿等目的矿物可浮性相近, 因此, 常常需要抑制黄铁矿来优先浮选目的矿物。工业上常用的黄铁矿抑制方法有: 氰化物工艺、石灰高碱工艺、电化学调控浮选工艺、无机抑制剂工艺、有机抑制剂工艺, 其中, 石灰高碱工艺使用最广泛。石灰的抑制机理为: 在黄铁矿表面生成亲水性物质 (CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaO 等), 降低矿物可浮性; 引入大量 OH^- 和捕收剂竞争吸附; 降低黄铁矿表面氧化电位, 加速其表面氧化, 阻碍捕收剂吸附。但是, 深度抑制的黄铁矿会给尾矿处理和环境保护带来许多问题。例如, 尾矿中黄铁矿会被水中铁离子和溶解氧迅速氧化, 生成酸性很强的矿山废水 (AMD), 严重威胁生态环境和人类健康。被高碱深度抑制的黄铁矿因其表面覆盖大量亲水物质, 难以通过浮选方法回收。黄

铁矿的活化可以清除其表面亲水层, 恢复其可浮性, 实现黄铁矿的浮选捕集。因此, 活化并浮选回收黄铁矿对缓解环境问题和提高经济效益具有重要意义。

黄铁矿活化剂的研究已经非常广泛和深入, 但很少有研究将黄铁矿的活化与其表面性质联系起来。黄铁矿浮选本身是一个电化学过程, 黄铁矿的硫铁比、半导体类型、晶格参数和表面氧化^[2]等表面性质和现象是影响黄铁矿表面与药剂、气泡之间的电子转移、静电吸引等反应过程的关键因素, 也是影响黄铁矿表面亲疏水性和活化浮选性能的根本原因。

本文系统介绍了黄铁矿晶体结构和表面性质对其天然可浮性及药剂吸附的影响, 总结了典型活化剂与黄铁矿表面的作用机理, 并展望了模拟计算在黄铁矿浮选相关表面性质研究方面的应用前景, 旨在为黄铁矿高效抑制与活化提供理论指导。

收稿日期: 2021-03-13

基金项目: 国家大学生创新创业训练计划创新训练项目 (S202210497334)。

作者简介: 李诗浩 (2001-), 男, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 杨旭 (1997-), 男, 硕士, 研究方向为矿物加工工程。

1 晶体结构与表面性质对浮选的影响

活化剂的作用机理是在矿物表面生成一层活化薄膜，从而促使捕收剂吸附在矿物表面，提高矿物可浮性。因此，深入研究黄铁矿表面性质对理解活化剂与黄铁矿表面的相互作用具有重要指导意义。黄铁矿最常见晶型有立方体、八面体、五角十二面体，空间对称结构为 $Pa_3(T_h^6)$ ，分子式为 FeS_2 ，属于等轴晶系，铁原子位于单胞的六个面心及八个顶角上，每个铁原子与六个相邻硫配位，而每个硫原子与三个铁原子和一个硫原子配位，最终形成四面体结构。两个硫原子之间形成哑铃状结构，以硫二聚体 (S_2^2-) 形式存在，且沿 (111) 方向排列 (图 1)。黄铁矿晶格常数实验值为 0.5417 nm ^[3]，立方体晶面上有与晶棱平行的条纹，各晶面上的条纹相互垂直。集合体呈致密块状、粒状或结核状。

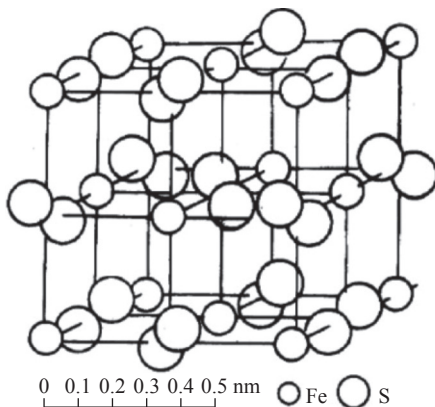


图 1 黄铁矿晶体结构

Fig.1 Schematic of the crystal structure of pyrite

黄铁矿晶体中硫原子的六个电子和铁原子的八个电子以强配位共价键方式成键。此外，Fe 原子净电荷数为负，S 原子净电荷数为正，两个 Fe 原子之间形成弱金属键，两个 S 原子之间形成较强共价键。黄铁矿晶体电子处于低自旋态 (自旋成对)，因而其晶体较稳定。黄铁矿晶体的费米能级靠近价带，为直接带隙 p 型半导体，具有良好半导体性能和光电催化能力，有利于吸附阴离子型浮选药剂。黄铁矿解理后，暴露出配位不足的铁原子和硫原子，大量悬挂键的存在增大了黄铁矿表面反应活性，在水和氧作用下表面极易被氧化成硫酸盐等氧化产物。表面能和态密度分析结果表明，黄铁矿倾向于平行 (100) 面极不完全解理，(100) 面的氧化还原反应位点均为 Fe 原子^[4]。

黄铁矿能带结构和态密度见图 2，理想黄铁矿是间接带隙结构半导体，其能隙宽为 0.95 eV ^[5]，能带结构在 $-17 \sim 5 \text{ eV}$ 之间分裂为五部分。S $3s$ 、S $3p$ 和 Fe $3d$ 对态密度贡献最大，在费米能级附近，态密度主要由 S $3s$ 和 Fe $3d$ 贡献，且大部分来自于 Fe $3d$ ，说明黄铁矿表面 Fe $3d$ 轨道上电子活性最高，是影响黄铁矿表面性质的重要因素。

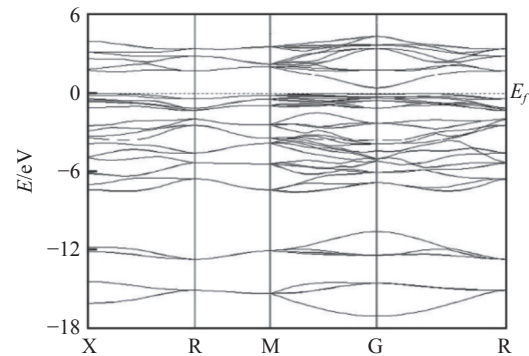


图 2 黄铁矿的能带结构和态密度^[6]

Fig.2 Band structure and density of states of pyrite

黄铁矿晶体缺陷与其浮选行为密切相关，其杂质缺陷 (如钴、镍取代铁，砷、硒、碲取代硫，机械混入铅、锌、镉、银等^[6]) 和空位缺陷 (晶格中阴阳离子缺失) 形成硫铁比偏离化学计量比 2:1 的黄铁矿。晶格缺陷会影响黄铁矿表面和体相性质，进而影响其与氧气、捕收剂、抑制剂、活化剂的作用，最终影响浮选行为^[7]。此外，造成黄铁矿硫铁比偏离的原因不同，对可浮性影响也不同，因此，不能仅仅根据黄铁矿的铁硫比判断其可浮性。另外，杂质原子性质不同，也会造成黄铁矿可浮性差异，例如，掺杂钴和砷的黄铁矿半导体类型不同，钴和砷对黄铁矿的电化学性质影响也不同^[8]。而空位缺陷则是由于硫原子 (铁原子) 的缺失，造成黄铁矿晶格内部不平衡，从而导致黄铁矿的性质发生变化，李玉琼等^[6]认为空位缺陷影响了黄铁矿费米能级附近的电子能带结构，使费米能级升高，不利于黄铁矿浮选。

电化学调控浮选的主要特征是基于浮选电化学理论，通过调节和控制矿浆电位、矿浆 pH 值和药剂浓度 (C)，使硫化矿表面疏水化或亲水化，从而达到浮选分离的目的^[9]。在硫化物浮选中，矿浆电位在一定范围内对于硫化矿物的疏水性和浮选行为有明显影响。电化学调控浮选机理就是通过改变矿浆溶液环境，达到改变黄铁矿表面性质的目的，进而控制黄铁矿的抑制与活化。自诱导

浮选就是一种电位调控的无捕收剂浮选，其机理为：通过矿浆环境的电化学调控，黄铁矿表面产生疏水的中性硫分子（ S^0 ），促进矿物浮选，而在硫化矿表面氧化过程中，金属离子会优先离开晶体进入矿浆，从而造成缺金属富硫层，随着氧化程度增加，越来越多金属离子进入液相，富硫程度也越来越高。这种硫化矿表面氧化初期形成的缺金属富硫化合物疏水，可增强黄铁矿可浮性。但是，电化学调控浮选只改变溶液的电化学环境，并没有药剂在黄铁矿表面吸附。

几乎所有的硫化矿都会在浮选过程中发生不同程度的氧化，硫化矿物浮选分离（铜硫浮选分离）的难易程度往往取决于硫化矿表面的氧化程度^[10]。浮选结果表明，黄铁矿氧化后，浮选性能急剧下降，其氧化可发生在矿体原地风化、采矿堆存、破碎、磨矿和浮选等过程中，还受到其晶格缺陷的影响^[11]，导致实际生产中黄铁矿的氧化情况非常复杂。而石灰可以加速黄铁矿在碱性环境中的氧化，从而进一步抑制黄铁矿浮选，而弱酸性溶液处理有利于其可浮性的恢复^[10]。

2 金属离子的活化机理

黄铁矿常与铜、铅等矿物伴生^[12]。在破碎、磨矿、浮选过程中，矿物中的金属离子溶解、浮选厂选矿回水的使用等，导致铜、铅等金属离子在矿浆中富集。水解金属是矿浆中非常活跃的组分，其与黄铁矿相互作用，对浮选过程有显著影响。确定矿物表面、金属离子活化剂和捕集剂之间相互作用的基本机制，有利于深入了解黄铁矿的活化过程。

2.1 铜活化

强碱性环境中，矿浆中的铜离子会吸附在黄铁矿表面，使其易与捕收剂作用，从而活化黄铁矿。但铜离子活化过程是一个复杂的电化学过程，涉及硫化矿及其产物之间复杂的相互作用^[13]。

较早的研究认为，铜离子在黄铁矿表面的吸附是通过取代表面晶格铁离子形成硫化铜，同时可以将黄铁矿表面一部分硫氧化成单质硫^[14]。后续研究进一步证明，铜离子在黄铁矿表面的吸附并不是单一的置换反应，铜离子还会直接吸附在黄铁矿表面硫原子上，通过 XPS、XAFS、ARXPS、SIMS 等测试方法在黄铁矿表面发现了 $Cu(I)$ ^[15]。

黄铁矿的活化是一个快速过程，即 Cu^{2+} 吸附在活性硫位点表面，而不会进入到黄铁矿晶格内部。吸附过程中，表面硫被氧化，同时将 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ^[16]。铜离子活化吸附过程中的产物被确定为：由吸附金属产生的硫化物；结构复杂的氧化硫化物（由硫化物的氧化和二价金属离子吸附所产生的硫化物，其中硫价态在 0 到 2 之间）；吸附或沉淀的水解物质（氢氧化物和羟基络合物）； Cu^{2+} 吸附过程中产生的单质硫^[13]。

铜离子在黄铁矿表面吸附后对捕收剂与黄铁矿之间的作用产生了显著影响。硫醇类捕收剂与活化产物之间的相互作用机理和产物是以往研究的重点，已有研究证明其产物包括金属黄药和双黄药。黄铁矿溶解/氧化产生的亚铁和铁离子对硫醇捕集剂没有显著的化学亲和力，但如果铜物种吸附/沉淀在矿物上，黄药离子 X 和矿物表面活化产物的金属位点之间发生化学反应，吸附在黄铁矿表面，从而恢复其浮选性能。铜活化后的黄铁矿表面，黄原酸亚铜是优势产物^[17]。此外，黄药离子是单分子层吸附，pH 值和铜离子浓度对黄药在铜离子活化后的黄铁矿表面的吸附有显著影响。pH=7，且黄药浓度和铜离子摩尔浓度一致时，黄铁矿表面只有黄原酸亚铜；而在黄药浓度较高时，黄铁矿表面生成了部分 $Cu(II)$ -黄原酸根化合物，且有双黄药生成^[18]，提高了黄药对黄铁矿的捕收性。

在实际浮选生产中，铜离子来源可能是其他硫化矿物中金属铜的溶解，而影响黄铁矿铜活化和浮选回收率的因素更为复杂。Peng 等^[19]研究了在 pH=9 时，黄铁矿回收率与其表面活化的铜物种之间的关系，发现表面 Cu^+ 含量越高，黄铁矿浮选回收率越高；而 Cu^{2+} 密度越高，黄铁矿回收率越低，这可能是由于 Cu^+ 更多以疏水 Cu^+-S 形式存在，而 Cu^{2+} 则更多以亲水氢氧化物形式存在。

2.2 铅活化

与黄铁矿紧密伴生的方铅矿是浮选矿浆中大量 Pb^{2+} 的来源，与 Cu^{2+} 一样， Pb^{2+} 也会在黄铁矿表面吸附，影响黄铁矿表面性质及捕收剂在其表面的吸附，从而起到活化效果，而 Pb^{2+} 的活化机理与 Cu^{2+} 不同。

Finkelstein^[20] 详细综述了黄铁矿表面的铅活化机理，指出 Pb^{2+} 在黄铁矿上的吸附不涉及晶格阳离子交换，活化过程是通过形成铅的表面配合

物，如氢氧化物或碳酸盐来实现，表面进一步与黄药反应生成铅黄药或双黄药，从而实现对黄铁矿的活化。Sui等^[21]应用循环伏安法研究了铅离子对黄铁矿与黄药作用的影响，结果表明，在pH=9.2时，经过铅离子活化后的黄铁矿表面生成的双黄药量比没有被活化的黄铁矿要多。而在pH=10.5时，未活化的黄铁矿表面没有生成双黄药，而铅活化后的黄铁矿表面生成了双黄药，说明在强碱性条件下，铅离子对黄铁矿产生了活化作用。

除了黄药， Pb^{2+} 也可以活化其他捕收剂体系内被抑制的黄铁矿：Pecina等^[13]通过浮选实验证明，在使用二异丁基二硫代次磷酸钠（DTPINa）作为捕收剂时， Pb^{2+} 对黄铁矿同样具有活化作用。他们发现， Pb^{2+} 浓度越高，浮选回收率就越高，且电化学研究表明， Pb^{2+} 存在时，黄药氧化反应和金属黄药形成的峰强度增加，说明 Pb^{2+} 通过促进黄药的化学吸附和金属黄药的形成，从而提高了黄铁矿表面双黄药的浓度，进而提高黄铁矿回收率。

3 活化剂活化机理

常见活化剂有酸类活化剂（无机酸类：硫酸、盐酸、磷酸、硝酸；有机酸类：草酸、乙酸、羧酸等）、盐类活化剂（硫酸铜、硫酸亚铁、碳酸盐、铵盐等）和其他类型活化剂（氮气浮选、黄铁矿磁化法）。酸类活化剂在黄铁矿表面的作用包括清除矿物表面亲水物质、提高表面Zeta电位、阻碍亲水物质形成等。盐类活化剂主要是与黄铁矿表面原子结合并创造活性位点、改变黄铁矿表面水结构。不同组合活化剂对黄铁矿的活化效果不同。此外，浮选行业上也开始应用 CO_2 和 N_2 代替空气进行浮选，除了影响气泡在黄铁矿表面的碰撞和吸附，也通过改变溶液环境，间接改变黄铁矿表面的疏水性。而利用磁化黄铁矿活化则可借助团聚增加黄铁矿颗粒粒径，从而提高浮选效率。由此可见，常见活化剂的活化机理均与作用过程中黄铁矿的表面性质紧密相关。

3.1 酸类活化剂

硫酸能洗去矿物表面的氧化物薄膜，所以选矿厂在回收黄铁矿过程中，通常采用硫酸作为活化剂。但硫酸在使用过程中存在明显缺点^[22]：酸性强、容易腐蚀设备；矿物中氧化钙矿物与硫酸发生反应，导致硫酸使用量大、成本高；另外，

由于黄药在酸作用下分解生成醇和难闻的二硫化碳，增加黄药使用量，并污染环境；此外，硫酸稀释过程中产生大量热量，操作工艺复杂，运输、贮存和使用都需要注意安全。

草酸($H_2C_2O_4$)是最简单的二元酸，其水溶液为中强酸，其活化效果优于硫酸。草酸除了能提高矿物表面Zeta电位、阻碍亲水物质生成、去除表面物质，还能与表面铁、钙形成螯合物，从而使吸附在黄铁矿表面的亲水物质脱落^[23]。Huang等^[24]通过分子动力学模拟比较了草酸根和 OH^- 与 Ca^{2+} 之间的作用关系强弱，发现草酸根和 Ca^{2+} 之间有更强吸引力，从而佐证草酸根离子由于其与 Ca^{2+} 的特殊络合作用，加速了 Ca^{2+} 从黄铁矿表面的溶解，使黄铁矿暴露新鲜表面。在效果相近条件下，草酸用量显著低于硫酸，且无环境污染和结钙等问题，说明草酸具有代替硫酸作为活化剂的良好前景。

3.2 盐类活化剂

碳酸氢铵和硫酸铵不仅来源广泛而且价格相对低廉，使用方便且安全。铵盐可以从形成含有 Cu^{2+} 的表面活性位点破坏表面水化层、清除矿浆和表面沉淀、中和溶液中 OH^- 等，从而实现活化效果。溶液中 Cu^{2+} 反应生成更加稳定的 $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 络合物，具有缓冲和稳定 Cu^{2+} 的作用，且可在黄铁矿表面吸附，增加其活化中心，有利于黄药吸附^[25]。氨和水有许多相似而不尽相同的理化性质，比如两者都有较强偶极性（氨的偶极矩 $D=4.9\times 10^{-30} C\cdot m$ ，水的偶极矩 $D=6.17\times 10^{-30} C\cdot m$ ），两者分子之间都易形成氢键，故氨极易溶于水。在含铵盐的水介质中，固液界面定向水化层中包含水合氨分子，由于氨的偶极矩小，故含有水合氨分子的水化层定向排列不如纯水化层稳定，导致矿物浮选时表面水化层容易破裂，从而产生疏水层。此外，铵盐可以清除黄铁矿表面的沉淀，碳酸氢铵会与石灰迅速发生如式（1）反应，化学沉淀矿浆中的 Ca^{2+} ，从而解除黄铁矿的抑制状态^[26]。碳酸氢铵还可以解吸黄铁矿表面的抑制化合物膜：黄铁矿表面吸附的 Ca^{2+} 部分以 $CaSO_4$ 形式存在，由于 $CaCO_3$ 比 $CaSO_4$ 溶度积 K_{sp} 大（ $K_{spCaCO_3}=2.8\times 10^{-9}$ ， $K_{spCaSO_4}=9.1\times 10^{-6}$ ， $30\text{ }^\circ C$ ），根据溶液离子平衡原理，表面部分 $CaSO_4$ 将会被置换成疏松不定形的 $CaCO_3$ ，从而暴露出黄铁矿

新鲜表面。同时，黄铁矿表面的抑制化合物膜 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可按式 (2) 转化为 FeCO_3 。由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与黄铁矿晶格参数相适应，能牢固地吸附于矿物表面，从而使黄铁矿亲水而被抑制。而 FeCO_3 与黄铁矿晶格参数不同，易从黄铁矿表面脱落，暴露出新鲜表面，使之易于与捕收剂相互作用，从而活化黄铁矿。



除了上述 NH_4^+ 的活化机理外，铵盐水解对 pH 的影响也是重要的活化机理，常用的铵盐和钠盐活化剂水解后的 pH 值见表 1。

表 1 铵盐和钠盐溶液水解的 pH 值比较^[25]

Table 1 Comparison of pH values for hydrolysis of ammonium and sodium salt solutions

药剂名称	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Na_2SO_4	NH_4HCO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3
pH值	6	7	8	9	12

由表 1 可知，相同阴离子的铵盐水解后 pH 值低于钠盐，这是由于 Na 是强碱元素，而 NH_4^+ 是弱碱性盐，会部分水解形成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，从而消耗溶液中的 OH^- 。因此，在相同浓度情况下，铵盐水解后的溶液中 OH^- 更少 (H^+ 更多)，pH 值更低，对碱的中和能力也更强。

3.3 组合活化剂

由于各类矿山黄铁矿可浮性差别较大，工业生产中要活化被石灰强烈抑制的黄铁矿非常困难。黄铁矿被抑制的程度与矿物表面亲水物质浓度、矿浆 pH 值成正比关系，针对不同抑制原因的黄铁矿要选择针对性的活化剂。由于药剂之间的协同作用，不同活化剂组合使用往往会提高药剂活化效果，还可降低药剂用量，从而提高药剂作用效率，节省成本的同时实现绿色生产。

孙伟等^[2]研究了碳酸氢铵、草酸和无机盐活化剂的组合对黄铁矿活化效果的影响，发现碳酸氢铵和草酸的组合活化性能最好，碳酸氢铵和无机盐活化剂的组合活化性能次之，且铵盐的比重越大，效果越好。

罗斌等^[27]在石灰抑制后的黄铁矿矿浆中，添加组合活化剂 100~200 g/t 进行浮选，其比例为硫酸氢铵 10%，硫酸亚铁 80%，硫酸铜 10%，得到硫精矿中 S 品位 59.80%，回收率 94.56% 的浮选指标。采用常规活化剂硫酸铜 1000 g/t 替换上述组

合活化剂，在其他工艺条件不变的情况下，得到硫精矿中 S 品位 52.43%，回收率 86.58%。此外，对石灰抑制后的黄铁矿添加组合活化剂 100~200 g/t 进行浮选，其比例为硫酸 10%，三氯乙酸 80%，硫酸铜 10%，得到硫精矿中 S 品位 56.80%，回收率 96.42% 的浮选指标。采用常规活化剂硫酸铜 1000 g/t 替换上述组合活化剂，在其他工艺条件不变的情况下，得到硫精矿中 S 品位 50.43%，回收率 87.92%^[28]。

3.4 其他活化剂

黄铁矿在厌氧条件下疏水，其表面氧化后疏水性急剧下降，磨矿过程及矿浆中溶解氧是导致黄铁矿表面氧化并抑制的重要原因。Hassas 等^[29]通过添加 CO_2 和 N_2 混合气体，既降低了溶解氧对黄铁矿表面的氧化，也降低了矿浆 pH 值，其机理为 CO_2 在溶液中形成缓冲物质 (H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-})，并调控黄铁矿表面黄药的吸附和双黄药的形成。

邱廷省等^[30]以硫酸亚铁、氯化铝和氟硅酸铵的混合物作为组合活化剂进行活化，消除矿浆中黄铁矿表面的亲水膜；以氯化铁为氧化剂，添加至解抑活化处理后的矿浆中，通过控制氧化剂用量，调控矿浆的电位值，通过调控黄铁矿表面临界氧化生成单质硫、缺铁硫化物和多硫化物，进一步增强硫铁矿的疏水性，得到硫精矿中 S 的品位 50.12%，回收率 90.12% 的浮选指标。

4 密度泛函理论在活化剂机理研究中的应用

近些年来，基于密度泛函理论 (DFT) 的量子化学计算研究吸引了越来越多的注意。黄铁矿的计算模拟结果可以在理想环境下清晰而直接地观察到原子层面的信息，帮助人们进一步了解黄铁矿表面微观性质。目前，已经有较多针对黄铁矿体相的研究结果发表，由这些方法计算出来的黄铁矿体相性质，如晶格常数等，与实验值符合得非常好。李玉琼等^[31]为了解黄铁矿氧化机制，采用第一性原理方法研究氧分子与黄铁矿表面的作用，得出 O_2 在黄铁矿表面的吸附能为 -243.34 kJ/mol，并且得到 O_2 在黄铁矿表面的吸附结构为：两个氧原子分别与黄铁矿表面的一个硫原子和一个铁原子成键。Li 等^[32]采用密度泛函理论研究了单独水分子、单层水分子和多层水分子在闪

锌矿和 Cu 活化闪锌矿表面上的吸附，发现 Cu 活化削弱了矿物表面和水分子之间的氢键作用，改变了闪锌矿的表面结构和性能：Cu 活化表面具有更强的 π 键特性和更大的共价键，使水分子在 Cu 活化表面的吸附作用更弱，所以闪锌矿 Cu 活化表面更疏水。由于目前尚没有文献利用密度泛函理论方法研究黄铁矿活化后的表面性质和活化剂的作用机理，利用量子化学计算方法（DFT 和分子动力学计算）研究黄铁矿活化机理是未来从微观层面揭示黄铁矿活化过程的重点。

5 结 论

黄铁矿具有半导体性质，其浮选过程本质上是一个电化学过程。黄铁矿的晶体结构、杂质和晶格缺陷、电化学性质和表面氧化程度对其可浮性产生重要影响，上述影响因素都通过改变黄铁矿表面性质来影响其浮选行为。因此，利用现代分析测试手段和计算机模拟对黄铁矿在复杂浮选环境中的表面性质进行研究，是深入揭示黄铁矿浮选和活化机理的根本方法。

目前，黄铁矿活化剂都具备以下一种或多种功能：①吸附在矿物表面，从而生成新的疏水表面或者易与捕收剂作用的表面化合物；②清除矿物表面的亲水氧化物或者氢氧化物；③降低矿物颗粒表面水化层的稳定性，降低矿物表面的亲水程度。根据以上规律，摒弃强酸中和的活化思路，在正确认识黄铁矿表面性质与可浮性关系的基础上，基于量子化学计算及分子模拟，添加活化离子以提高黄铁矿表面与捕收剂或气泡的结合力、开发靶向作用于黄铁矿表面亲水层的特异性药剂、改善溶液环境以调节气-液-固三相界面性质，是高效绿色清洁活化回收高碱抑制黄铁矿的新思路。

参考文献：

- [1] 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.
- [2] 孙伟, 张英, 覃武林, 等. 不同黄铁矿石灰环境受抑活化研究[J]. 矿产综合利用, 2015: 33-38.
SUN W, ZHANG Y, QIN W L, et al. Research on inhibited activation of different types of pyrite in the lime environment[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015: 33-38.
- [3] Prince, K C, Matteucci M, Kuepper K, et al. Core-level spectroscopic study of FeO and FeS₂[J]. *Physical Review B*, 2005, 71:085102.
- [4] 林清泉, 詹信顺, 张红华, 等. 辉钼矿和黄铁矿的晶体结构与表面性质研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39:40-45.
LIN Q Q, ZHAN X X, ZHANG H H, et. al. Crystal structures and surface properties of molybdenite and pyrite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39:40-45.
- [5] Schlegel P, Wachter P. Optical properties, phonons and electronic structure of iron pyrite[J]. *Journal of Physics C Solid State Physics*, 1976, 9(17):3363.
- [6] 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.
LI Y Q, CHEN J H, CHEN Y. Electronic structures and flotation behavior of pyrite containing vacancy defects[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(5):1435-1441.
- [7] 苏超, 申培伦, 李佳磊, 等. 黄铁矿浮选的抑制与解抑活化研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38:1921-1929.
SU C, SHEN P L, LI J L, et al. A review on depression and derepression of pyrite flotation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38:1921-1929.
- [8] Savage K S, Stefan D, Lehner S W. Impurities and heterogeneity in pyrite: Influences on electrical properties and oxidation products[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(2):103-120.
- [9] 张芹. 铅锑锌铁硫化矿电化学浮选行为及表面吸附的研究[D] 长沙: 中南大学, 2004.
ZHANG Q. The study of electrochemistry flotation behavior and surface adsorption of lead-antimony-zinc-iron sulfides [D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [10] Yin W, Xue J, Li D, et al. Flotation of heavily oxidized pyrite in the presence of fine digenite particles[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 115:142-149.
- [11] Li Y, Chen J, Guo J. DFT study of influences of As, Co and Ni impurities on pyrite (100) surface oxidation by O₂ molecule[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 4(511):389-392.
- [12] Hicyilmaz C, Emre Altun N, Ekmekci Z, et al. Quantifying hydrophobicity of pyrite after copper activation and DTPI addition under electrochemically controlled conditions[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(7):879-890.
- [13] Pecina E T, Uribe A, Nava F, et al. The role of copper and lead in the activation of pyrite in xanthate and non-xanthate

- systems[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 19(2):172-179.
- [14] Bushell C H G, Krauss C J. Copper activation of pyrite[J]. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 1962(5):314-318.
- [15] Weisener C, Gerson A. Cu(II) adsorption mechanism on pyrite: an XAFS and XPS study[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2000, 30:454-458.
- [16] 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.
- [17] J O Leppinen. FTIR and flotation investigation of the adsorption of ethyl xanthate on activated and non-activated sulfide minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1990, 30(3-4):245-263.
- [18] Zhang Q, Xu Z, Bozkurt V, et al. Pyrite flotation in the presence of metal ions and sphalerite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 52(2):187-201.
- [19] Peng Y, Grano S. Effect of grinding media on the activation of pyrite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(8):600-605.
- [20] Finkelstein N P. The activation of sulphide minerals for flotation: a review[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 52(2):81-120.
- [21] Sui C C, Stephane H R B, Xu Z, et al. Xanthate adsorption on Pb contaminated pyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 49(3):207-221.
- [22] 林榜立, 郭业东, 阙绍娟. 硫化矿活化剂 FY01 的制备及应用研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2014(2):82-86.
- LIN B L, GUO Y D, QUE S J. Preparation and application of activator FY01 for sulphide ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2014(2):82-86.
- [23] 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, 41:813-818.
- SUN W, ZHANG Y, QIN W L, et al. Activated flotation of pyrite once depressed by lime[J]. *Journal of Central South University*, 2010, 41:813-818.
- [24] 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.
- [25] 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+41.
- HUANG E J, FENG Y W. Study on the activation effect mechanism of ammonium salt on pyrite[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 1996(2):33-37+41.
- [26] 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):3-5.
- DENG H B. Study on recovery of activated flotation of pyrite strongly inhibited by lime in lead-zinc tailings[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 1998(1):3-5.
- [27] 昆明理工大学. 一种铜硫分离中黄铁矿的解抑活化方法 [P] 中国: CN109261364 A, 2018-08-17.
- Kunming University of Science and Technology. Method for depressing and activating pyrite in copper-sulfur separation [P], China: CN109261364 A, 2018-08-17.
- [28] 昆明理工大学. 一种硫化铁矿的活化方法 [P] 中国: CN109261371 A, 2019-01-25.
- Kunming University of Science and Technology. Method for activating iron sulfide ore [P], China: CN109261371 A, 2019-01-25.
- [29] Hassas B V, Miller J D. The effect of carbon dioxide and nitrogen on pyrite surface properties and flotation response[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 144:106048.
- [30] 江西理工大学. 一种受石灰抑制硫铁矿的临界氧化活化方法 [P] 中国: CN112076884 A, 2020-09-01.
- Jiangxi University of Science and Technology. Critical oxidation activation method of pyrite inhibited by lime[P], China: CN112076884 A, 2020-09-01.
- [31] 李玉琼, 陈建华, 蓝丽红, 等. 氧分子在黄铁矿和方铅矿表面的吸附[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22:1184-1194.
- LI Y Q, CHEN J H, LAN L H, et al. Adsorption of O₂ on pyrite and galena surfaces[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22:1184-1194.
- [32] Li Y, Chen J, Chen Y, et al. DFT Simulation on Interaction of H₂O Molecules with ZnS and Cu-Activated Surfaces[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123:3048-3057.

(下转第 140 页)

Present Situation and Research Progress of Comprehensive Utilization of Low Grade Zinc Oxide Ore

Wang Jifeng¹, Fu Hengyi², Yan Xiaotong¹, Wang Pengcheng³, Wang Le¹

(1.School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2.School of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 3.Collaborative Innovation Center of Steel Generic Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China)

Abstract: According to the latest 14th Five-Year Plan, China encourages the comprehensive utilization of mining resources such as associated ore, low-grade ore and tailings. Strengthening the comprehensive utilization of resources is an important means to change the extensive economic growth and realize the circular economy and green development. With the increasing demand for valuable metals such as zinc and lead and the depletion of limited high-grade zinc ore resources, it is urgent to comprehensively recover and utilize the valuable components of middle and low grade zinc oxide ore. In this paper, the existing technology principle, process flow and effect of the comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore resources are summarized and analyzed from two aspects of roasting method and leaching method, and the problems existing in the application of each process are put forward. Secondly, the research status of comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore and zinc containing waste by microbial hydrometallurgical technology is briefly analyzed. Finally, the prospect of the comprehensive utilization of low grade zinc oxide ore is prospected: the microbial hydrometallurgy technology, especially the microbial and chemical combined process technology, will be the focus of future research because of its characteristics of not only realizing the efficient recovery of valuable components, but also realizing the win-win of economic benefits and environmental protection.

Keywords: Low-grade zinc oxide ores; Roasting method; Bio-metallurgy; Comprehensive utilization

////////////////////////////////////
(上接第 130 页)

Research Progress on Activation Mechanism of Pyrite Flotation

Li Shihao, Ma Qiang, Wang Long, Yang Xu

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Pyrite is one of the most abundant sulfide minerals in nature, often associated with lead, zinc, copper and other high-value sulfide minerals. Activators are normally used to improve the floatability of pyrite that inhibited due to high alkalinity. The influence of activators on the surface properties of pyrite is the key to reveal its mechanisms. This study investigates the crystal properties of pyrite, including its crystal structure, band structure, density of states, Mulliken, electrochemical properties, etc. Taking the evolution of pyrite surface species as the starting point, this study introduces the effects of surface doping, vacancy defects and surface oxidation on its floatability. The activation mechanisms of ions and flotation agents are reviewed: copper and lead ions form active sites for the adsorption of collector on pyrite surface and promote the adsorption of collectors; acid activators remove hydrophilic precipitation and oxidation products on the surface of pyrite; salt activators react with atoms on pyrite surface to change the surface properties and hydrated layer structure, thereby promoting pyrite flotation. The focus on the surface properties of pyrite including observation, characterization, accurate calculation and simulation during activation, can provide a credible scientific basis for the development of efficient and clean activators, rational utilization of resources and environmental protection.

Keywords: Pyrite; Surface properties; Activation; Flotation; Density functional theory