

doi: 10.3969/j.issn.2095-1744.2020.09.013

黄铜矿和方铅矿的电化学特性及 浮选行为研究进展

苏超, 刘殿文, 申培伦, 蔡锦鹏, 杨升旺, 李江丽

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要:黄铜矿和方铅矿作为铜铅金属最主要的冶炼矿物,两者的浮选分离一直是行业内关注的重点。基于黄铜矿和方铅矿的半导体特性,从电化学角度分析了矿物表面的氧化规律、矿物学因素对浮选行为的影响及各种有机抑制剂在铜铅浮选分离过程中的作用机理。黄铜矿和方铅矿在矿物加工过程中均会产生不同程度的氧化,且氧化产物类型决定了矿物的表面性质;矿物成矿过程中产生的流体包裹体及各种类型的晶格缺陷会影响矿物的浮选行为,电化学调控和有机抑制剂的研究和应用可以改变矿物固有的浮选行为,实现黄铜矿和方铅矿的浮选分离。分析认为,应注重矿浆电位对半导体矿物浮选行为的影响,将浮选电化学和浮选溶液化学等理论相结合是研究复杂矿浆体系的有效方法。

关键词:黄铜矿;方铅矿;电化学;矿物学;有机抑制剂;浮选行为

中图分类号:TD952;TD923

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2020)09-0079-09

Research Progress in Electrochemical Characteristics and Flotation Behavior of Chalcopyrite and Galena

SU Chao, LIU Dianwen, SHEN Peilun, CAI Jinpeng, YANG Shengwang, LI Jiangli

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology,

Kunming 650093, China)

Abstract: Chalcopyrite and galena are the main smelting minerals of copper and lead metals, flotation separation of them has always been the focus of attention in the industry. Based on the semiconducting properties of chalcopyrite and galena, this paper analyzes the oxidation law of mineral surfaces from the electrochemical perspective, the influence of mineralogical factors on flotation behavior, and the mechanism of various organic depressants in the separation process of copper and lead. Different degrees of oxidation will occur for both chalcopyrite and galena during mineral processing, and oxidation species determine the surface properties of the mineral. Fluid inclusions and various types of lattice defects generated during the mineralization process will affect flotation behavior. The research and application of electrochemical regulation and organic depressants can change the inherent flotation behavior of minerals, and achieve flotation separation of chalcopyrite and galena. The analysis suggests that the influence of pulp potential on the flotation behavior of semiconductor minerals should be emphasized. Combining theories of flotation electrochemistry and flotation solution chemistry is an effective method to study complex pulp systems.

Key words: chalcopyrite; galena; electrochemistry; mineralogy; organic depressants; flotation behavior

收稿日期: 2019-12-20

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2020-03)

Fund: Supported by Open Foundation of State Key Laboratory of Mineral Processing (BGRIMM-KJSKL-2020-03)

作者简介: 苏超(1995—),男,硕士研究生,主要从事资源综合利用与环保方向研究。

通信作者: 刘殿文(1973—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事资源综合利用与环保、浮选理论与工艺研究。

引用格式: 苏超,刘殿文,申培伦,等. 黄铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为研究进展[J]. 有色金属工程, 2020, 10(9): 79-87.

SU Chao, LIU Dianwen, SHEN Peilun, et al. Research Progress in Electrochemical Characteristics and Flotation Behavior of Chalcopyrite and Galena[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(9): 79-87.

铜是人类最早使用的金属之一,六千多年前,人类已经进入青铜器时代,铅金属的使用亦可追溯到大约公元前 3 000 年。铜铅金属分别以其良好的延展性、导热性和导电性及耐酸、碱腐蚀性,被广泛地应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域,在国民经济和科技发展具有重要作用。

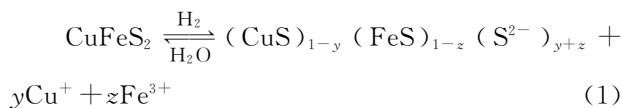
黄铜矿和方铅矿作为最典型的含铜、铅金属的硫化矿,具有半导体性质,其浮选行为均涉及到电化学,包括各种矿物的静电位差异使不同矿物之间产生的电偶作用以及药剂与矿物之间的氧化还原作用等,这些作用会改变矿物表面的化学性质,从而改变矿物的浮选行为^[1]。生产实践中一般采用铜铅混合浮选—混合精矿再分离工艺,但黄铜矿和方铅矿的天然可浮性相近,加之磨矿过程中流体包裹体组分的释放以及浮选过程中复杂的矿浆环境等因素,使得铜铅浮选分离难以取得理想的指标^[2]。本文基于黄铜矿和方铅矿上述特性,总结了浮选过程中矿物表面性质的变化规律、矿物学因素对可浮性的影响及电化学调控和有机抑制剂在铜铅分离中的作用机理方面的研究现状,以期对铜铅资源综合回收及高效分离的研究和实践有所裨益。

1 电化学特性

1.1 黄铜矿

黄铜矿晶体中同时存在共价键和离子键,属于混合型半导体,所以硫容易发生电子转移和氧化反应,黄铜矿(CuFeS_2)中 Cu 为+1 价,Fe 为+3 价,S 为-2 价,因此黄铜矿氧化后的产物可能为二价铜的氧化物或氢氧化物以及硫酸盐或单质硫^[3]。20 世纪 80、90 年代,国外学者对黄铜矿的表面氧化做了大量研究,发现其氧化过程均涉及矿物表面金属离子的溶解,并且氧化产物中不含单质硫。其中 BUCKLEY A N^[4]通过 XPS 对黄铜矿表面氧化研究表明,在酸性条件下黄铜矿在氧化过程中表面铁会发生溶解,使得矿物表面形成一层硫化铜,部分铜也会在这个过程中滤出,最终黄铜矿表面呈现化学计量数为 $\text{CuS}_x(x>2)$ 的缺金属硫化物层,这个富硫表面会增强矿物表面疏水性。FAIRTHORNE G 等^[5]发现无论在酸性或碱性条件下,黄铜矿氧化时,表面铁原子先于铜原子和硫原子发生氧化溶解,致使矿物表面形成富硫-缺金属的产物,并且溶液中检测到的铁离子浓度大于亚铜离子浓度($z>y$),其反应可由式(1)表示。溶解的亚铜离子和铁离子最终

形成各自的氢氧化物吸附或沉淀在黄铜矿表面,使黄铜矿表面电位由负变正,具体化学反应由式(2)和式(3)表示。



硫化矿物表面性质改变时,由于其表面金属离子的溶解或生成的新物质的覆盖,表面电位会相应的发生变化。对常见硫化铜矿表面氧化特性经 Zeta 电位和 X 射线光电子能谱研究发现,在氮气环境下,当 pH 值由 11 降到 5 的过程中,矿物的电位由-60 mV 上升到-40 mV,趋势与未氧化的黄铁矿、方铅矿及元素硫相似,说明矿物表面未被氧化;在氧气环境中,矿物 Zeta 电位均出现正移趋势甚至由负变正,进一步经 XPS 检测,证明其表面氧化生成铜氧化物/氢氧化物,且在相同条件下黄铜矿氧化程度最低^[6]。浮选过程中矿浆中的溶解氧分子和水分子会以共吸附的形式与黄铜矿作用,运用 DFT 计算研究黄铜矿在 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 介质下的氧化情况,结果表明,即使在溶液中水分子量远大于氧分子量,氧分子与矿物的接触率远低于水分子,但由于两者与黄铜矿吸附能存在较大差异,氧分子会优先吸附在黄铜矿表面,使矿物表面的 S_2^{2-} 被氧化为 SO_4^{2-} ,随后水分子的吸附使被氧化的黄铜矿表面 O—O 键增加,从而促进氧气对黄铜矿的氧化^[7]。

1.2 方铅矿

方铅矿表面氧化产物随 pH 值的变化而变化,一般在酸性条件下为铅的硫酸化合物,在中性及碱性条件下为铅的氧化物或羟基化合物。方铅矿表面的氧化可分为两种类型,即离子溶解-电化学氧化和氧分子吸附。P. CLARKE^[8]研究发现,氧化过程中方铅矿表面铅离子溶解量远大于黄铜矿表面铜离子的溶解量,大量的铅离子生成铅的氢氧化物和硫酸化合物包裹在黄铜矿表面,从而使黄铜矿亲水难以上浮。GARDNER J R 等^[9]应用循环伏安法对方铅矿表面氧化情况进行研究。结果表明,在酸性条件下方铅矿的氧化分为两个过程:1)方铅矿表面铅离子会溶解,硫离子由于电化学作用生成非定型的元素硫,这种硫膜会阻止方铅矿更深层的氧化;2)成核的元素硫会不断生长最终形成可渗透的元素硫晶体,从而得以使更深层的方铅矿继续氧化。中性条件下,氧化过程中则生成 PbO 和元素硫两种氧化产

物。此外,硫代硫酸盐作为方铅矿表面的氧化产物,其含量由 pH=1 时的 0 增加到 pH=13 时的 41%。J. G. SHAPTER 等^[10]通过拉曼光谱研究发现,方铅矿表面氧化产物以 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$, $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 和 $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 等铅的硫氧化物为主。通过量子化学计算研究方铅矿表面氧化过程中电子转移的微观机制,发现氧气作用下,黄药与方铅矿表面作用按

以下步骤进行(图 1):a. 方铅矿中铅原子的电荷向硫原子转移,导致铅原子电荷缺少,电荷密度为正,硫原子电荷过剩,电荷密度为负;b. 硫原子过剩的电荷继续转向分子氧,带负电的硫原子与氧气发生氧化还原反应,在方铅矿表面生成 S^0 ;c. 负电的黄药阴离子将电荷转移到铅原子,使方铅矿表面生成疏水的黄原酸铅^[11]。

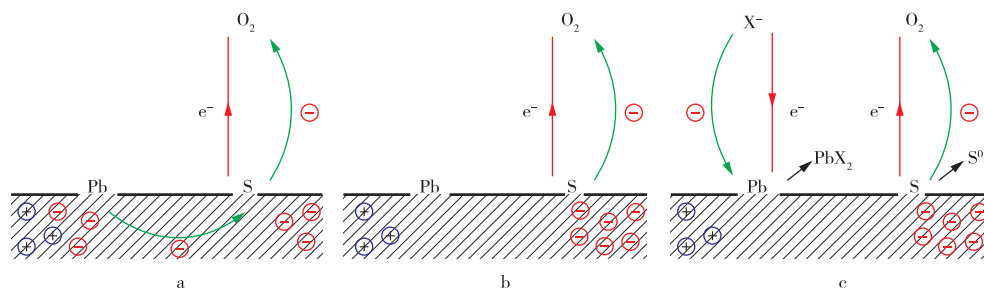


图 1 方铅矿表面与分子氧、黄原酸离子(X^-)作用机理

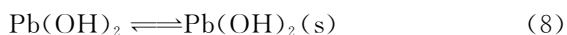
Fig. 1 Mechanism diagram of molecular oxygen and xanthic ions (X^-) interaction with galena surface

CHEN J 等^[12]通过氧分子和水分子在方铅矿表面吸附的 DFT 计算模拟研究方铅矿的氧化机理,发现氧分子单独与方铅矿的作用的本质是解离的氧分子与方铅矿表面的硫原子之间强烈的相互作用;当水分子和氧分子在方铅矿表面共吸附时,水分子会解离成氢离子和氧离子,解离产生的氧离子会同矿物表面的硫离子作用生成 $\text{S}=\text{O}$ 自由基,氢离子则与吸附的氧分子反应生成过氧化氢,继而与矿物表面的铅离子作用生成 $\text{Pb}-\text{OH}$ 化合物。龙翔云等^[13]认为氧化会削弱方铅矿表面的 $\text{Pb}-\text{S}$ 键,致使氧化产物从矿物表面脱落,黄药阴离子与方铅矿表面铅生成黄原酸铅盐,促进方铅矿疏水上浮。DANIEL FORNASIERO 等^[14]对方铅矿的氧化研究表明,方铅矿氧化经历以下几个步骤:

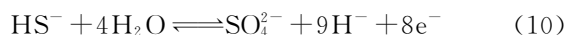
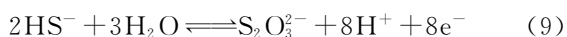
(1) 在溶液中或方铅矿表面 H^+ 的吸附及 Pb^{2+} 和 HS^- 的释放,如式(4)所示:



(2) 随 pH 升高,铅离子按以下反应水解生成铅的氢氧化物胶体并沉淀在矿物表面,如式(5)~(8)所示:



(3) 氧化环境中 HS^- 氧化生成硫氧根离子及 O_2 的还原,如式(9)~(11)所示:



(4) Pb^{2+} 与硫氧根离子在溶液中形成化合物,如式(12), (13)所示:



硫化矿物表面性质会直接影响矿物的浮选行为,矿物选别过程中必须的外加条件会改变矿物的表面性质,进而改变矿物的浮选行为。磨矿作业一般为了使目的矿物单体解离并达到合适的选别粒度。近年来有学者发现,不同磨矿介质会影响硫化矿物表面的电化学性质,进而使矿物抑制或上浮。铁质磨矿介质会与方铅矿形成电偶降低方铅矿的可浮性,方铅矿矿物电极为阴极,氧气在矿物表面发生还原反应,铁质磨矿介质充当阳极被氧化,矿物表面还原氛围不利于黄药类捕收剂吸附;此外,铁质磨矿介质氧化溶解的金属离子与氧气还原后被产生的 OH^- 生成铁的氢氧化物吸附在方铅矿表面,增强了矿物的亲水性^[15]。

2 浮选行为

2.1 矿物学因素对浮选行为的影响

方铅矿按成矿地质作用不同可以分为热液型、热水沉积型和矽卡岩型矿床,不同成因的方铅矿表面化学活性不同,因此会表现出不同的可浮性。例如,黄药体系下,中温热液型方铅矿表面的接触角最大,矽卡岩型方铅矿表面的接触角最小,进一步研究

黄药在不同成因方铅矿表面的吸附量,结果为中温热液型>热水沉积型>矽卡岩型,由此可以得出不同成因方铅矿的可浮性顺序为:中温热液型>热水沉积型>矽卡岩型^[16]。矿物成矿过程中,不同的晶格杂质会以类质同象的形式进入矿物晶体,使矿物表现出不同的浮选行为,含银方铅矿(银以晶格缺陷存在)含银量逐渐增加时,其晶格常数逐渐减小,接触角逐渐减小,亲水性增强,可浮性下降^[17]。CHEN J H 等^[18]发现方铅矿晶体中的 Mn、As、Bi、Sb、Ag、In、Cu、Zn、Tl 和 Cd 杂质会改变矿物的晶格参数、半导体类型、费米能级、态密度和禁带宽度等电子特性,DFT 计算结果表明,Sb 和 Mn 杂质会使方铅矿过度氧化,从而引起黄原酸铅的进一步氧化,不利于方铅矿的浮选。晶体结构中阴阳离子空位作为一种常见的晶格缺陷,会显著影响方铅矿半导体电子结构,从而改变方铅矿表面的吸附活性。通过密度泛函理论对氧分子在不同方铅矿表面的吸附特性进行研究,结果表明,硫空位和铅空位会成为氧分子吸附的活性中心,促进氧分子在有空位缺陷的方铅矿表面吸附。氧分子与方铅矿的这种吸附特性有利于浮选药剂分子在方铅矿表面的作用,同时也会增强被氧化的方铅矿与黄药之间的电化效应^[19]。进一步研究发现,硫空位和铅空位对方铅矿的可浮性影响不同。硫空位会使方铅矿由直接带隙 p 型半导体转为间接带隙 n 型半导体,且硫空位缺陷的方铅矿带正电荷,主要由电子导电,不利于黄药的吸附;铅空位缺陷方铅矿主要由空穴导电,有利于黄药的吸附,从而使方铅矿与黄药的反应活性增强^[20]。

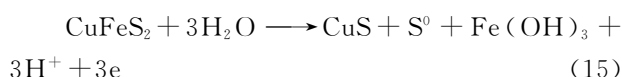
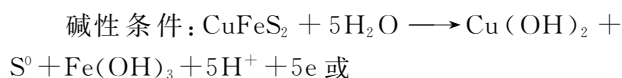
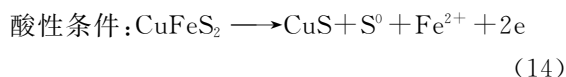
2.2 浮选分离

黄铜矿和方铅矿作为重要的有色金属资源,由于其复杂的成矿环境和极其相近的可浮性,如何进行高效分离一直备受关注。根据它们特殊的半导体性质,可从电位调节出发研究矿浆电位对其浮选行为的影响;亦可根据矿物中金属离子与有机药剂特殊的键合作用,寻找或研制具有选择性抑制作用的新药剂或组合药剂,实现两者的有效分离。

2.2.1 电化学调控

由本文上述内容可知,硫化矿表面氧化一般会在矿物表面生成亲水的氧化产物,使矿物亲水被抑制,矿物/液相界面的电位可以通过外加电场或加入氧化剂、还原剂实现调节。在浮选体系中添加外加电极,矿物颗粒会与电极以碰撞或静电吸附的形式短暂接触,产生电子转移,利用矿物与外加电极的静电位差异产生氧化还原反应,实现矿物表面电位调

控^[21]。无捕收剂浮选即利用不同矿物之间静电位的差异,使矿物在接触过程中产生电偶作用,分别充当阳极和阴极,阳极发生氧化反应生成疏水单质硫,使矿物疏水上浮^[22]。以黄铜矿为例,其表面发生的反应如式(14)、(15)所示:



在酸性条件下(pH<3),氧化环境也能使黄铜矿表面生成疏水的游离硫,方铅矿表面被氧化生成碳酸铅或硫酸铅失去原有疏水性,实现方铅矿与黄铜矿无捕收剂浮选分离^[23]。浮选体系中同时存在方铅矿和黄铁矿时,方铅矿具有更加活泼的电化学特性,作为阳极与黄铁矿形成电偶效应,少量黄铁矿的存在促进方铅矿的氧化溶解,表面生成疏水性的单质硫,此种条件下可实现无捕收剂浮选;当黄铁矿比例逐渐增大,其表面以金属离子水解的亲水性氢氧化物为主^[24]。黄药浮选体系中,通过黄药与硫化矿作用的能带研究发现,黄药在黄铜矿表面以双黄药存在,在方铅矿表面以黄原酸铅存在,原因在于费米能级高的黄药与费米能级较低的黄铜矿接触后,电子由黄药流向黄铜矿,黄药被氧化生成双黄药;方铅矿的费米能级低于黄药的费米能级,黄药电子不能流向方铅矿,黄药只能以黄原酸铅的形式存在与方铅矿表面^[25-26]。当加入氧化剂时,矿物表面电位升高,黄原酸铅氧化分解,方铅矿表面由疏水状态变为亲水状态,理论上可实现方铅矿与黄铜矿分离^[27]。

2.2.2 有机抑制剂

随着矿石资源贫化以及环保压力加剧,高效绿色浮选药剂在矿产资源回收中起着至关重要的作用。近年来,由于有机药剂官能团可人工合成和组装,对目的矿物具有定向键合效应,有机高分子药剂在浮选中的应用得到长足发展,具有高效协同作用的组合调整剂,特别是无机药剂与有机药剂的组合,在硫化矿浮选分离中起着至关重要的作用。

纤维素是自然界分布最广、含量最多的一种多糖,经过工业化改性(酯化和醚化)后可广泛应用于光学材料、吸附材料、建筑材料和化工材料的研制。羧甲基纤维素由纤维素醚化得到,在水溶液中以纤维素阴离子和分子胶束两种形式存在。分子胶束对方铅矿形成亲水性膜包裹在表面,抑制方铅矿上

浮,纤维素阴离子与水分子的氢键作用生成水膜加强对方铅矿的抑制作用^[28]。在 $\text{pH} > 11$ 时,原子吸收光谱和红外光谱研究结果表明,羧甲基纤维素中的羧酸根与方铅矿表面溶解的 Pb^{2+} 及 Pb^{2+} 水解产物羟基铅络合阳离子发生键合,在矿物表面生成羧甲基纤维素铅,即羧甲基纤维素在方铅矿表面以氢键作用及化学吸附两种形式对方铅矿产生抑制作用^[29]。此外, Na_2SO_3 、 Na_2SiO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等传统抑制剂与羧甲基纤维素组合而成的抑制剂在硫化铜铅矿物浮选分离的研究应用中起着至关重要的作用^[30-31]。

甲壳素是从甲壳类动物提取出的天然聚合物,壳聚糖为甲壳素脱乙酰的产物,学名(1,4)-2-氨基-2-脱氧- β -D-葡萄糖,是天然多糖中唯一的碱性多糖,与纤维素和甲壳素具有相近的化学结构(图2),分子中主要含氨基($-\text{NH}_2$)、酰胺基($\text{O}=\text{C}-\text{NH}-$)和羟基($-\text{OH}$)等极性基,可作为活性位点吸附金属离子^[32-33]。基于壳聚糖分子中基团与金属离子特有的亲和力,理论上可在有色金属硫化矿浮选中对某些硫化矿物产生抑制效果。PENG H 等^[34]发现脱乙酰度为 85.7% 的壳聚糖在黄铜矿和方铅矿混合矿浮选分离中对黄铜矿有强烈的抑制作用,金属离子吸附量测试表明,铜离子在壳聚糖的吸附密度远高于方铅矿;经 XPS 和有机官能团定量分析测试,方铅矿表面吸附的壳聚糖含有大量的酰胺,由此可知,壳聚糖在方铅矿表面的吸附作用更强,未脱乙酰的甲壳素对黄铜矿的吸附作用更强。

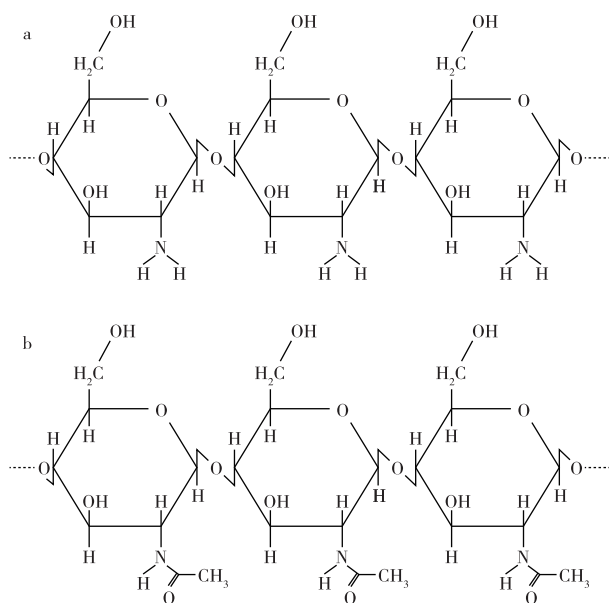


图2 壳聚糖(a)和甲壳素(b)结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of chitosan (a) and chitin (b)

糊精是大分子淀粉分解和水解为小分子物质过程中的中间产物,20世纪80年代,曾有学者在铜铅分离中将二氧化硫与糊精组合抑制方铅矿;21世纪初,加拿大学者 LIU Q 等发现 Ca^{2+} 对糊精抑制方铅矿会产生不利影响。浮选体系中的 Ca^{2+} 会选择性地优先吸附在黄铜矿表面形成 $\equiv\text{Ca}-\text{OH}$,从而促进糊精在黄铜矿表面的吸附,使糊精对方铅矿的抑制失效,恶化浮选效果;进一步研究发现, Ca^{2+} 与矿物表面的柠檬酸络合使糊精从黄铜矿表面解吸^[35]。覃文庆等^[36]运用现代分析测试手段对糊精抑制方铅矿的机理进一步研究,红外光谱和吸附量测试结果表明,糊精分子中的羟基以化学吸附的方式与矿物表面铅的羟基化合物作用, O -异戊基-N-乙基硫代氨基甲酸酯在有糊精吸附的黄铜矿表面吸附密度远高于在方铅矿表面的吸附密度。

海藻酸钠是一种天然多糖,其分子由 β -D-甘露糖醛酸和 α -L-古洛糖醛酸按(1 $\rightarrow$ 4)键连接而成,在水溶液中呈亲水性胶体存在,稳定性好,广泛应用于食品和制药等行业^[37]。海藻酸钠分子中还有大量羟基($-\text{OH}$)和羧基($-\text{COOH}$),与金属离子有很强的键合作用,在白钨矿浮选中可以作为方解石的抑制剂^[38]。CHEN W 等^[39]将海藻酸钠用于抑制方铅矿实现方铅矿与黄铜矿浮选分离,Zeta 电位、红外光谱和 XPS 等测试用于研究海藻酸钠对方铅矿的抑制机理,结果表明,海藻酸钠选择性吸附在方铅矿表面阻碍捕收剂与方铅矿作用的原因在于海藻酸钠中的羟基和羧基与矿物表面铅离子、羟基铅的选择性键合作用。

腐殖酸钠是含有各种芳香环(苯环、稠环、吡咯和呋喃等)的大分子有机聚合物,芳香环之间以桥键相连,且含有羧基、酚基、羟基、甲氧基和醛基等各种功能基团。20世纪初,腐殖酸钠被国外科技工作者用于工业、农业、医疗卫生等行业。WANG D W 等在铜铅矿物分离中发现腐殖酸钠单独使用时抑制方铅矿的选择性较差,特别是用量较大时,对黄铜矿的可浮性造成不利影响;通过加入 H_2O_2 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 等氧化剂对方铅矿表面适度氧化生成 PbS_2O_3 、 PbSO_4 等氧化物,有利于促进腐殖酸钠在矿物表面吸附^[40-41]。

聚丙烯酰胺是一种线型高分子聚合物,主链上含有大量的酰胺基,化学活性很高,可改性制取许多衍生物。HUANG P 等^[42]研究发现,聚丙烯酰胺在黄铜矿表面为氢键和铜氨络合物两种作用方式,在方铅矿表面只有氢键作用,因此在单矿物

浮选中,黄药可以破坏氢键取代聚丙烯酰胺,使方铅矿疏水上浮;在方铅矿和黄铜矿混合体系中, Cu^{2+} 在方铅矿表面吸附使聚丙烯酰胺的选择性失效,经 TOF-SIMS 研究发现,EDTA 可以清除方铅矿表面的 Cu^{2+} ,使聚丙烯酰胺恢复对黄铜矿的选择性抑制作用。丙烯酰胺-丙烯硫脲聚合物(PAM-ATU)基于聚丙烯酰胺改性,将硫脲基引入聚丙烯酰胺分子中用于铜铅分离中抑制方铅矿。在 $\text{pH}=8.0\sim 9.0$ 时,PAM-ATU 分子中的硫脲基($-\text{NH}-(\text{C}=\text{S})-\text{NH}_2$)会转换为硫醇基($-\text{N}=(\text{C}-\text{SH})-\text{NH}_2$),硫醇(弱酸)在碱性条件下去质子化生成 S^- 离子, S^- 与方铅矿表面的 Pb^{2+} 形成 $\text{S}-\text{Pb}$ 键,PAM-ATU 以化学吸附的形式与方铅矿作用,聚合物分子中酰胺化合物使方铅矿表面亲水而被抑制^[43]。

巯基乙酸钠(NaTG)在铜铅矿分选中常被用来作为铜矿物和镁铁矿物的抑制剂,在硫化铜铅矿物分选中常被用来抑制黄铜矿。上个世纪末,陈建华等^[44]得出巯基乙酸通过化学竞争吸附和电化学还原协同作用抑制黄铜矿:1)通过软硬酸碱原理提出巯基乙酸分子中的亲固基为软碱 $-\text{SH}$,亲水基为硬碱 $-\text{COOH}$,黄药亲固基 $-\text{C}(\text{S})\text{SH}$ 的电负性值(2.7)大于 $-\text{SH}$ 的电负性值(2.6),同时两种亲固基与矿物表面的作用能计算结果表明 $-\text{SH}$ 更易和黄铜矿表面作用,使黄药从黄铜矿表面解吸,具体计算结果如表 1 所示;2)矿浆电位研究结果表明,巯基乙酸会降低矿浆电位,使黄铜矿表面的双黄药还原分解,由疏水表面转变为亲水表面。张行荣等^[45]采用密度泛函理论对巯基乙酸钠浮选分离方铅矿和黄铜矿的机理进行研究,结果表明,巯基乙酸钠 HOMO 与方铅矿 LUMO 之间的轨道能量差大于与黄铜矿 LUMO 之间的轨道能量差,由于能量越小反应越易进行,所以巯基乙酸钠与矿物作用时电子易转移到黄铜矿的 LUMO,对黄铜矿产生抑制作用,在理论上可实现铜铅分离。陈慧杰等^[46]用巯基乙酸钠浮选分离经混合浮选得到的铜铅混合精矿,发现巯基乙酸的用量对黄铜矿和方铅矿的浮选起决定性作用,合适的用量能使铜铅得到较好的分离,用量过大会导致二者均被抑制。还有许多有机高分子聚合物,如铬铁木质素、单宁酸等,红外光谱测试结果均表明其在方铅矿表面的吸附强度远高于黄铜矿,分子中磺基($-\text{HSO}_3$)、酚羟基等极性基与方铅矿表面 Pb^{2+} 的亲合力更大^[47-48]。

表 1 极性基团和黄铜矿表面作用能

Table 1 Surface action energies of polar groups and chalcopyrite

Reagents	Polar groups	$X_{\text{R}}-X_{\text{H}}$	Action energies (ΔE)
Thioglycolic acid	$-\text{SH}$	0.5	0.69
	$-\text{C}(\text{O})\text{OH}$	2.0	-0.43
Xanthate	$-\text{OC}(\text{S})\text{SH}$	0.6	0.62
dixanthogen	$(-\text{OC}(\text{S})\text{S}-)_2$	0.8	0.41

小分子有机物具有分子量相对较小、溶解性优良及理论研究中便于分析测试其作用机理等优点。 O,O -二(2,3-二羟基丙基)二硫代磷酸、2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠等小分子抑制剂含有一 OH 、 $-\text{CSS}-$ 等极性基,在浮选中选择性以氢键或化学吸附与方铅矿作用,使方铅矿表面捕收剂难以吸附而亲水^[49-50]。

综上所述,大多情况下硫化矿物的氧化会使矿物表面生成亲水性物质,不利于矿物疏水上浮。但通过研究矿物的电化学性质控制表面的氧化程度,如通过调节矿浆 pH 值使氧化产物为单质硫,增加矿物表面的疏水程度;也可利用某些调整剂与已氧化矿物表面的特性吸附改变矿物的亲/疏水性,实现目的矿物的上浮或抑制。未来,随着浮选药剂分子设计理论愈加成熟,人工合成特定官能团的新型有机药剂将对浮选产生变革性的影响。

3 结语

1)从 20 世纪 50 年代开始研究硫化矿浮选电化学至今,经过几十年大量的理论和应用研究,形成了以下三方面的研究成果:(1)黄药与硫化矿作用的电化学理论和模型,如黄药在方铅矿表面的产物为黄原酸铅,在黄铜矿表面则为双黄药;(2)硫化矿无捕收剂浮选理论,如黄铜矿经适度氧化表面生成元素硫疏水上浮;(3)电化学调控浮选理论,如外加电场浮选。但上述成果均是基于矿物电极研究硫化矿浮选的电化学理论,而矿浆电位在硫化矿浮选体系中的电化学理论及反应模型至今仍然不明确。对浮选体系中矿浆电位进行实时监测,探明不同矿浆电位条件对硫化矿浮选行为的影响,应该成为今后矿物加工领域学者研究硫化矿浮选电化学的重点。

2)地壳中复杂的成矿环境、碎磨过程中流体包裹体组分的释放和浮选中各种浮选药剂的添加决定了浮选矿浆体系的多元性特点,各组分在矿浆中的溶解、解离、阴阳离子的水解及相互之间的化学反应必将影响浮选体系中矿物表面的物理化学性质、矿浆 pH 值、矿浆电位,最终改变矿物的浮选行为。因

此,浮选矿浆的溶液化学对研究体系中多元组分的相互作用规律及矿物浮选行为至关重要。

参考文献:

- [1] 顾幅华,王淀佐,刘如意. 硫化矿原生电位浮选体系中的迦伐尼电偶及其浮选意义[J]. 中国矿业,2000(3): 51-55.
GU Guohua, WANG Dianzuo, LIU Ruyi. Galvanic Couples and their effects on origin potential flotation systems of sulfide minerals[J]. China Mining Magazine, 2000(3): 51-55.
- [2] 艾光华,朱易春,魏宗武. 组合抑制剂在铜铅分离浮选中的试验研究[J]. 中国矿山工程,2005,34(5):11-12.
AI Guanghua, ZHU Yichun, WEI Zongwu. Test study on combined depressants in copper and lead separation flotation[J]. China Mine Engineering, 2005, 34(5): 11-12.
- [3] 邓久帅. 黄铜矿流体包裹体组分释放及其与弛豫表面的相互作用[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
DENG Jiushuai. Release of chalcopyrite fluid inclusions and their interaction with relaxed surfaces[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [4] BUCKLEY A N. An X-ray photoelectron spectroscopic study of the oxidation of chalcopyrite[J]. Applications of Surface Science, 1984, 17(4): 401-414.
- [5] FAIRTHORNE G, FORNASIERO D, RALSTON J. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 49(1-2): 31-48.
- [6] FULLSTON D, FORNASIERO D, RALSTON J. Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals[J]. Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 146(1-3): 113-121.
- [7] WEI Z, LI Y, GAO H, et al. New insights into the surface relaxation and oxidation of chalcopyrite exposed to O₂ and H₂O: A first-principles DFT study[J]. Applied Surface Science, 2019, 492: 89-98.
- [8] CLARKE P, FORNASIERO D, RALSTON J, et al. A study of the removal of oxidation products from sulfide mineral surfaces[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(11): 1347-1357.
- [9] GARDNER J R, WOODS R. A study of the surface oxidation of galena using cyclic voltammetry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1979, 100(1-2): 447-459.
- [10] SHAPTER J G, BROOKER M H, SKINNER W M. Observation of the oxidation of galena using Raman spectroscopy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3): 199-211.
- [11] 孙水裕,王淀佐,李柏淡. 硫化矿电化学调控浮选的研究[J]. 有色矿冶, 1993(2): 17-22.
SUN Shuiyu, WANG Dianzuo, LI Baidan. Study on electrochemically regulated flotation of sulfide ore[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 1993(2): 17-22.
- [12] CHEN J, CHEN Y, LONG X, et al. DFT study of coadsorption of water and oxygen on galena (PbS) surface: An insight into the oxidation mechanism of galena[J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 714-719.
- [13] 龙翔云,汪凤珍,王淀佐. 方铅矿表面的电子结构、氧化及浮选机理研究[J]. 有色金属, 1992(4): 44-49.
LONG Xiangyun, WANG Fengzhen, WANG Dianzuo. Electronic structure of galena surface oxidation and flotation mechanism[J]. Nonferrous Metals, 1992(4): 44-49.
- [14] FORNASIERO D, LI F S, RALSTON J. Oxidation of galena: II. Electrokinetic study[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1994, 164(2): 345-354.
- [15] 顾幅华,钟素姣. 方铅矿磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008, 39(1): 58-62.
GU Guohua, ZHONG Sujiao. Electrochemical properties on surface of galena in grinding system and its influence on flotation[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2008, 39(1): 58-62.
- [16] 俞献林. 不同成因方铅矿的矿物学特性及浮游性研究[D]. 赣州:江西理工大学,2018.
YU Xianlin. Research on mineralogy characteristics and flotation of different causes of galena[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2018.
- [17] 印万忠,孙传尧. 矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998(4): 8-11.
YIN Wanzhong, SUN Chuanyao. Study on the relationship between mineral crystal structure and surface characteristics and floatability[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1998(4): 8-11.
- [18] CHEN J, WANG L, CHEN Y, et al. A DFT study of the effect of natural impurities on the electronic structure of galena[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 98(3-4): 132-136.
- [19] 蓝丽红,陈建华,李玉琼,等. 空位缺陷对氧分子在方铅矿(100)表面吸附的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012(9): 2626-2635.
LAN Lihong, CHEN Jianhua, LI Yuqiong, et al. Effect of vacancy defects on oxygen molecule adsorption on galena surface (100)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous

- Metals, 2012(9):2626-2635.
- [20] 陈建华, 王楷, 陈晔, 等. 空位缺陷对方铅矿电子结构及浮选行为影响的密度泛函理论[J]. 中国有色金属学报, 2010(9):1815-1821.
- CHEN Jianhua, WANG Lei, CHEN Ye, et al. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010(9):1815-1821.
- [21] 宋坤, 宋永胜, 张其东, 等. 外控电位法浮选分离黄铜矿和辉钼矿[J]. 工程科学学报, 2019(7):3.
- SONG Kun, SONG Yongsheng, ZHANG Qidong, et al. Flotation separation of chalcopryrite and molybdenite by externally controlled potential method[J]. Chinese Journal of Engineering, 2019(7):3.
- [22] 覃文庆, 姚国成, 顾帼华, 等. 硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2016, 21(10):2669-2677.
- QIN Wenqing, YAO Guocheng, GU Guohua, et al. Electrochemistry of sulfide minerals and its flotability[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 21(10):2669-2677.
- [23] 西胁三树雄, 赵援. 黄铜矿和方铅矿的浮选分离[J]. 国外金属矿选矿, 1975(增刊2):37-39.
- NISHWAKI MIKIO, ZHAO Yuan. Flotation separation of chalcopryrite and galena[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1975(S2):37-39.
- [24] QIN W, WANG X, MA L, et al. Electrochemical characteristics and collectorless flotation behavior of galena: With and without the presence of pyrite[J]. Minerals Engineering, 2015, 74:99-104.
- [25] 陈建华, 冯其明. 电化学调控浮选能带模型及应用(II): 黄药与硫化矿物作用的能带模型[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3):426-429.
- CHEN Jianhua, FENG Qiming. Energy band model of electrochemical flotation and its application(II) —Energy band model of xanthate interacting with sulphide minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3):426-429.
- [26] 陈建华, 王进明, 龙贤灏, 等. 硫化铜矿物电子结构的第一性原理研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(12):19-24.
- CHEN Jianhua, WANG Jinming, LONG Xianhao, et al. First-principle theory on electronic structure of copper sulfides[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(12):19-24.
- [27] 孙水裕, 王淀佐. 黄铜矿-方铅矿浮选分离的电化学研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1992, 23(5):520-525.
- SUN Shuiyu, WANG Dianzuo. An electrochemical study on flotation separation of chalcopryrite from galena[J]. Journal of Zhongnan Mining & Metallurgy, 1992, 23(5):520-525.
- [28] 李明贵, 何石, 代生权. 某含金多金属硫化矿铜铅无氰无铬浮选分离试验研究[J]. 世界有色金属, 2017(21):64-66.
- LI Minggui, HE Shi, DAI Shengquan. A gold bearing polymetallic sulfide ore copper lead cyanide free flotation separation test of chromium[J]. World Nonferrous Metals, 2017(21):64-66.
- [29] 孟书青, 刘金华, 廖平婴, 等. CMC 与方铅矿和闪锌矿作用机理的探讨[J]. 矿冶工程, 1982, 2(3):32-36.
- MENG Shuqing, LIU Jinhua, LIAO Pingying, et al. Discussion on the interaction mechanism of CMC with galena and sphalerite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1982, 2(3):32-36.
- [30] 解志锋, 邱廷省, 尹艳芬, 等. 江西某铜铅混合精矿浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(6):46-48.
- XIE Zhifeng, QIU Tingsheng, YIN Yanfen, et al. Flotation separation of copper-lead bulk concentrate from Jiangxi[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2015, 35(6):46-48.
- [31] 毛富邦, 郭超华, 陶恒畅. 内蒙古某铅锌矿石铜铅分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(5):36-42.
- MAO Fubang, GUO Chaohua, TAO Hengchang. Experimental study on the separation of copper and lead from a lead-zinc ore in Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(5):36-42.
- [32] 宋俊颖, 何绪文, 黄占斌. 壳聚糖及其衍生物对土壤重金属的稳定化效应[J]. 化工进展, 2019(9):4038-4319.
- SONG Junying, HE Xuwen, HUANG Zhanbin. Stabilization of heavy metals in soil by chitosan and its derivatives[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019(9):4038-4319.
- [33] NGAH W S W, TEONG L C, HANAFIAH M A K M. Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 83(4):1446-1456.
- [34] HUANG P, CAO M, LIU Q. Using chitosan as a selective depressant in the differential flotation of Cu-Pb sulfides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2012, 106-109:8-15.
- [35] LIU Q, ZHANG Y. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopryrite from galena using dextrin[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13):1405-1416.

- [36] QIN W, WEI Q, JIAO F, et al. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(2): 179-186.
- [37] PAWAR S N, EDGAR K J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications[J]. Biomaterials, 2012, 33(11): 3279-3305.
- [38] CHEN W, FENG Q, ZHANG G, et al. The effect of sodium alginate on the flotation separation of scheelite from calcite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2017, 113: 1-7.
- [39] CHEN W, CHEN T, BU X, et al. The selective flotation of chalcopyrite against galena using alginate as a depressant[J]. Minerals Engineering, 2019, 141: 105848. doi:10.1016/j.mineng.2019.105848.
- [40] WANG D, JIAO F, QIN W, et al. Effect of surface oxidation on the flotation separation of chalcopyrite and galena using sodium humate as depressant[J]. Separation Science and Technology, 2017(11): 1-12.
- [41] LIU R, QIN W, FEN J, et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 265-271.
- [42] HUANG P, WANG L, LIU Q. Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 6-15.
- [43] ZHANG X R, ZHU Y G, ZHENG G B, et al. An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena-chalcopyrite system[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 291-299.
- [44] 陈建华, 卢毅屏. 巯基乙酸抑制黄铜矿的化学竞争吸附和电化学还原协同作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿, 1998(5): 18-21.
CHEN Jianhua, LU Yiping. Study on the synergistic mechanism of thioglycolic acid inhibiting chalcopyrite's chemical competitive adsorption and electrochemical reduction[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1998(5): 18-21.
- [45] 张行荣, 刘崇峻, 朱阳戈, 等. 采用密度泛函方法研究铜铅分离的抑制机理[J]. 中国有色金属学报, 2017(4): 843-849.
ZHANG Xingrong, LIU Chongjun, ZHU Yangge, et al. Depressing mechanism of copper-lead separation by density functional theory method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017(4): 843-849.
- [46] 陈慧杰, 蒋升国, 李吉云, 等. 巯基乙酸钠在铜铅分离中的应用研究[J]. 矿业研究与开发, 2011(6): 68-70.
CHEN Huijie, JIANG Shengguo, LI Jiyun, et al. Application research on flotation separation of copper-lead with sodium thioglycollate[J]. Mining Research and Development, 2011(6): 68-70.
- [47] 刘润清. 利用工业废弃物合成选矿药剂及其在铜铅锌铁硫化矿浮选中的作用机制[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
LIU Runqing. The synthesis of reagents by industrial waste and its mechanism in Cu-Pb-Zn-Fe Sulfide Minerals Flotation[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [48] 邱仙辉, 于洋, 张春菊. 有机抑制剂鞣酸对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. 有色金属工程, 2016, 6(6): 62-66.
QIU Xianhui, YU Yang, ZHANG Chunju. Effect of tannic acid on flotation of chalcopyrite and galena[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(6): 62-66.
- [49] PIAO Z J, WEI D Z, LIU Z L, et al. Selective depression of galena and chalcopyrite by O,O-bis(2,3-dihydroxypropyl) dithiophosphate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3063-3067.
- [50] PIAO Z J, WEI D Z, LIU Z L. Influence of sodium 2,3-dihydroxypropyl dithiocarbonate on floatability of chalcopyrite and galena[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3343-3347.