

湖北某铜矿回水对浮选影响研究

曾海鹏, 邵志东, 黄红军*

中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙

收稿日期: 2022年9月6日; 录用日期: 2022年10月5日; 发布日期: 2022年10月12日

摘要

本文针对湖北某铜矿回水对浮选影响展开研究, 对回水水质进行了调查, 发现回水为高碱硬水, pH达到12以上, Ca^{2+} 含量极高, 还存在 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 等其他难免离子。基于回水水质调查结果, 开展了pH对黄铜矿浮选行为影响, Ca^{2+} 对黄铜矿、黄铁矿浮选行为影响, Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 对黄铜矿、黄铁矿浮选行为影响等条件试验, 最终依据条件试验结果, 开展了石灰抑制黄铁矿作用机理研究, 从而进一步印证了条件试验结论, 完整地揭示了湖北某铜矿回水对浮选影响情况, 对于指导该矿厂进行技术改造和生产实践具有重要意义。

关键词

铜矿, 回水, 浮选, 高碱, 硬水

Research of Effect of Backwater on Flotation of a Copper Mine in Hubei Province

Haipeng Zeng, Zhidong Shao, Hongjun Huang*

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha Hunan

Received: Sep. 6th, 2022; accepted: Oct. 5th, 2022; published: Oct. 12th, 2022

Abstract

In this paper, the effect of backwater on flotation of a copper mine in Hubei was studied. The backwater quality was investigated, and it was found that the backwater was hard water with high alkali, pH accounts more than 12, and Ca^{2+} content was very high. There are also Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} and other unavoidable ions. Based on the backwater quality survey results, the influence of pH on the flotation behavior of chalcopyrite, the influence of Ca^{2+} on the flotation behavior of chalcopyrite

*通讯作者。

rite and pyrite, and the influence of Mg^{2+} , Cu^{2+} and Fe^{3+} on the flotation behavior of chalcopyrite and pyrite were carried out. Finally, according to the condition test results, the mechanism of lime inhibition of pyrite was studied. Thus, the conclusion of the conditional test is further verified, and the influence of backwater on flotation of a copper mine in Hubei Province is completely revealed, which is of great significance to guide the technical transformation and production practice of the mine.

Keywords

Copper Mine, Backwater, Flotation, High Alkali, Hard Water

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

湖北某铜矿原矿中 有用矿物为黄铜矿，伴生矿物为黄铁矿。目前，该矿山采用传统高碱工艺(石灰用量 4 kg/t)对其中的黄铜矿进行浮选回收[1]，存在黄铜矿、黄铁矿分离困难，选矿流程长、浮选工艺药耗高、黄铜矿回收率低、高碱废水排放难以达标等问题。

经过严格的论证分析，推测导致湖北某铜矿黄铜矿、黄铁矿分离困难，浮选药耗高，黄铜矿回收率难以提高等问题的关键在于回水的水质对浮选影响。

目前，国内外研究回水对浮选影响的主要侧重点在于探究回水整体对浮选的影响，主要目的在于找到回水处理的有效方法。赵加立等[2]研究了内蒙古某硫化铅锌矿回水对浮选指标的影响，进行了清水与回水的对比试验，得出了回水中铜离子和难免离子对浮选有很大影响，考虑采用碳酸钠和硫化钠处理回水。何廷树等[3]研究了回水对某辉钼矿浮选的影响，通过清水与回水的对比试验，证明回水对辉钼矿浮选造成了较大影响。曾怀远[4]研究了选铜废水循环利用对选铜指标的影响，其侧重点在于全方位研究回水水质对浮选的影响，揭示回水 pH、水硬度、难免离子 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 对浮选的影响。付鹏等[5]研究了某选矿厂工业回水中离子对黄铁矿浮选的影响机制，揭示了 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 对黄铁矿浮选的作用机制。Li, XB 等[6]研究了 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对磷矿浮选的影响，认为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对磷矿浮选影响很小，其核心揭示了 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对磷矿浮选的影响。

本文针对湖北某铜矿回水对浮选影响展开研究，首先通过科学完整的回水水质调查，揭示回水水质情况，之后针对回水水质情况开展系列条件试验，确定各种水质影响因素对浮选效果影响的大小，从而抽丝剥茧确定湖北某铜矿回水对浮选影响的主要因素，最后通过机理研究，揭示条件试验所确定的回水中影响浮选的主要因素对浮选产生影响的深层原因，最终达到完全揭示湖北某铜矿回水对浮选影响情况的目的。

本文创新之处在于：一是具有很强的针对性，针对湖北某铜矿高碱回水对浮选影响展开研究，对企业生产具有现实指导意义，对相似回水水质铜矿生产具有借鉴意义；二是创造性地整体分析 Ca^{2+} 与碱性强弱交互对浮选的影响，而非单独分析 pH、水硬度两者分别对浮选的影响关系，能够更好地揭示高碱高硬回水对铜矿浮选的影响；三是同时考察回水水质对黄铜矿、黄铁矿的浮选的影响，形成对比，更好地揭示回水在黄铜矿、黄铁矿的浮选分离时所起不同作用；四是从石灰抑制黄铁矿的作用机理出发，揭示了湖北某铜矿回水对浮选影响的作用机理，为条件试验所揭示的规律提供了理论支撑。

2. 回水水质考察

2.1. 浮选流程各阶段 pH、矿浆电位和 COD

pH 及矿浆电位测量采用上海仪电科仪生产的雷磁牌便携式 pH 电位计, COD 测量采用连华科技便携式 COD 测量仪, 测量周期为 24 小时, 每 2 小时循环一组, pH、矿浆电位及 COD 测量结果见表 1。

Table 1. Detection results of pH, pulp potential and COD in each stage of flotation process
表 1. 浮选流程各阶段 pH、矿浆电位和 COD 检测结果

序号	样点位	pH	矿浆电位(mv)	COD
1	回水	12.23	-112	67.72
2	II 系统原矿分级溢流	12.54	-167	115.9
3	II 系统搅拌桶出口	12.68	-163	106.8
4	II 系统粗选一尾	12.57	-120	120.4
5	II 系统粗选二尾	12.58	-113	109.8
6	II 系统粗扫一尾	12.57	-99	114.4
7	II 系统粗扫二尾	12.54	-99	115.9
8	I 系统原矿分级溢流	11.50	-79	75.25
9	I 系统粗一进浆	12.70	-131	103.8
10	I 系统粗一尾	12.55	-113	105.3
11	I 系统粗二尾	12.72	-103	108.5
12	I 系统粗三尾	12.67	-99	114.4
13	I 系统扫选尾	12.58	-98	130.9
14	混合粗精矿分级溢流	12.81	-139	135.4
15	粗精选尾	12.72	-112	141.5
16	精扫尾	12.71	-121	149.0
17	精选进浆	12.60	-107	120.6
18	精选尾	12.66	-91	106.8

由表 1 数据可知, 湖北某铜矿回水碱性很强, pH 达到 12.2 左右, 矿浆电位较低[7], COD 较高。综合全流程各点来看, 湖北某铜矿选矿流程为高碱工艺[1], 全流程各阶段 pH 值均较高, 这是造成回水碱度高的核心原因。根据现场药剂制度可知, 现场有机药剂只使用了捕收剂丁基黄药, 未使用其他有机药剂, 对 COD 产生贡献的主要为丁基黄药。

2.2. 浮选流程主要阶段矿浆离子含量

浮选流程主要阶段矿浆离子含量检测采用现场取样, 实验室进行 ICP 检测, 浮选流程主要阶段矿浆离子含量测量结果见表 2。

由表 2 的数据可知, 湖北某铜矿回水 Ca^{2+} 浓度很高, 属于高硬水[8]。浮选流程中, 随着石灰的加入, Ca^{2+} 浓度继续升高。 Mg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} 在浮选过程中浓度均有升高现象, 但回水中三者浓度又回归较低水平, 说明三者消耗掉了部分 OH^- 。

Table 2. Results of plasma ion content in main stages of flotation process
表 2. 浮选流程主要阶段矿浆离子含量结果

序号	样点位	成分	检测结果	单位
1	回水	Ca ²⁺	801.21	mg/L
		Mg ²⁺	54.00	ug/L
		Cu ²⁺	0.35	ug/L
		Fe ³⁺	23.70	ug/L
2	II 系统原矿分级溢流	Ca ²⁺	814.79	mg/L
		Mg ²⁺	82.00	ug/L
		Cu ²⁺	18.00	ug/L
		Fe ³⁺	22.60	ug/L
3	II 系统粗选一尾	Ca ²⁺	886.58	mg/L
		Mg ²⁺	40.00	ug/L
		Cu ²⁺	16.30	ug/L
		Fe ³⁺	19.70	ug/L
4	I 系统原矿分级溢流	Ca ²⁺	636.61	mg/L
		Mg ²⁺	150.00	ug/L
		Cu ²⁺	3.67	ug/L
		Fe ³⁺	7.69	ug/L
5	I 系统粗一尾	Ca ²⁺	1240.00	mg/L
		Mg ²⁺	110.00	ug/L
		Cu ²⁺	39.40	ug/L
		Fe ³⁺	24.60	ug/L
6	混合粗精矿分级溢流	Ca ²⁺	1480.00	mg/L
		Mg ²⁺	31.00	ug/L
		Cu ²⁺	80.20	ug/L
		Fe ³⁺	16.80	ug/L
7	粗精选尾	Ca ²⁺	1460.00	mg/L
		Mg ²⁺	31.00	ug/L
		Cu ²⁺	80.20	ug/L
		Fe ³⁺	16.80	ug/L
8	精扫尾	Ca ²⁺	1460.00	mg/L
		Mg ²⁺	38.00	ug/L
		Cu ²⁺	90.70	ug/L
		Fe ³⁺	12.90	ug/L
9	精选尾	Ca ²⁺	1160.00	mg/L
		Mg ²⁺	94.00	ug/L
		Cu ²⁺	121.00	ug/L
		Fe ³⁺	16.90	ug/L

2.3. 回水中离子分析

通过表 1、表 2 给出的数据，换算得出回水中主要离子的摩尔浓度见下表 3。

Table 3. Molar concentration of major ions in backwater

表 3. 回水中主要离子的摩尔浓度

序号	离子种类	摩尔浓度/mol·L ⁻¹
1	OH ⁻	15.8*10 ⁻³
2	Ca ²⁺	20.0*10 ⁻³
3	Mg ²⁺	2.25*10 ⁻⁶
4	Cu ²⁺	5.51*10 ⁻⁹
5	Fe ³⁺	4.23*10 ⁻⁷

从理论角度出发，单个 Ca²⁺配合单个 OH⁻形成 Ca(OH)⁺，回水中存在 4*10⁻³ mol·L⁻¹ 的 Ca²⁺处于独立状态。

3. 回水对浮选影响试验研究

回水对浮选影响试验采用 XFG-II 型浮选机，浮选槽采用 40 mL 纯矿物浮选槽。每次称量 2 g 纯矿物，倒入 30 mL 纯水后置于超声波清洗机中清洗 5 min。使用量筒精确称量 38 mL 纯水，将烧杯中清洗用水倾倒入后，使用称量的水将其中矿物冲洗至浮选槽内进行调浆浮选。浮选机主轴转速设定为 1650 rpm，启动后将 pH 探头，电位测量探头置于浮选槽内，根据试验条件调节 pH，加药剂进行浮选。添加药剂间隔时间为 3 min，添加起泡剂 2 min 后插上挡板存泡 1 min 开始刮泡。刮泡 3 min，每 10 s 刮一次，共刮 18 板，刮入提前烘干称量好的滤纸上。浮选工作结束后，待滤纸上水基本漏下后，将滤纸连同矿物一齐放入真空干燥箱内烘干，真空干燥箱设定温度 40℃，每次烘干 12 h，烘干后计算浮选回收率。回水对浮选影响试验如图 1 所示。

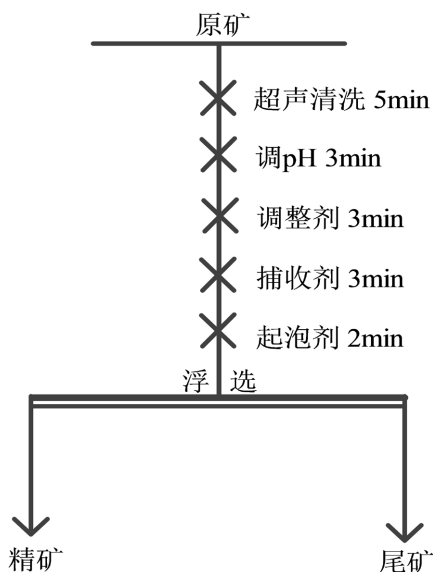


Figure 1. Flow chart of backwater effect test on flotation

图 1. 回水对浮选影响试验流程图

3.1. pH 对黄铜矿可浮性的影响

通过研究回水体系与蒸馏水体系下,不同 pH 对黄铜矿浮选行为的影响,探究其影响规律。试验结果如图 2 所示。此时使用丁基黄药作为捕收剂,药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

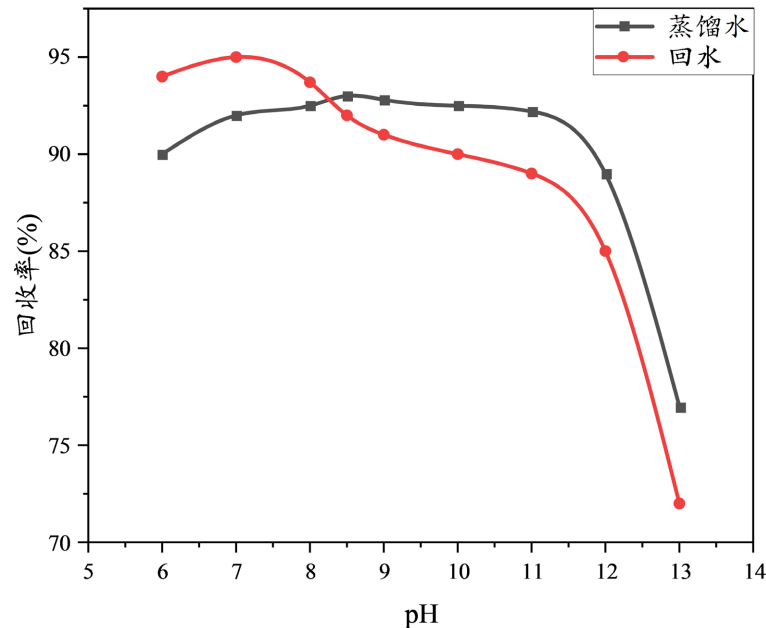


Figure 2. Effect of pH on floatability of chalcopyrite
图 2. pH 对黄铜矿可浮性的影响

由图 2 所示,黄铜矿在蒸馏水体系中, pH 从 6 到 12,回收率都能保持在 90%以上,但一旦 pH 超过 12 时,黄铜矿回收率大幅度下降,在矿浆 pH 达到 13 时,回收率降低至 77%。在回水体系中,在酸性及中性条件时,黄铜矿表现出优于蒸馏水体系下的浮选指标。当 pH 高于 8.2 以后,黄铜矿浮选回收率开始低于蒸馏水体系,在 pH 达到 12 后,回收率开始大幅度下降,在 pH 为 13 时为 72%。

通过两种体系下黄铜矿的浮选行为可知,两种体系下黄铜矿的浮选行为具有相似的规律。在酸性及中性条件下,回水体系的浮选指标高于蒸馏水体系的原因在于回水中存在残余捕收药剂, Cu^{2+} 对浮选产生有利影响。在 pH 达到碱性条件后,回水中存在的难免离子,尤其是 Ca^{2+} 开始与 OH^- 结合,形成的 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 对黄铜矿的上浮产生不利影响。

因此得出结论有:高碱本身对黄铜矿的浮选不利[9][10],回水中存在的难免离子[11],尤其是 Ca^{2+} ,在高碱条件下会形成 $\text{Ca}(\text{OH})^+$,加剧抑制黄铜矿的上浮。

3.2. 难免离子对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

3.2.1. Ca^{2+} 对黄铜矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 CaCl_2 的方式[12][13],调整矿浆中的 Ca^{2+} 浓度,探究 Ca^{2+} 对黄铜矿浮选行为的影响,捕收剂为丁基黄药,药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,试验结果如图 3 所示。

如图 3 所示,随着 Ca^{2+} 浓度由 0 增加至 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中,黄铜矿回收率从 90% 降低至 82% 左右。由此得出结论:不与 OH^- 配合独立存在的 Ca^{2+} 会对黄铜矿的浮选产生显著影响,降低黄铜矿的回收率。湖北某铜矿回水中独立 Ca^{2+} 浓度为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右,达到了阻碍黄铜矿回收率的提高的浓度,可以认为湖北某铜矿回水中独立 Ca^{2+} 是阻碍黄铜矿回收率的提高的主要因素,会显著阻碍后续浮选过程

中黄铜矿回收率的提高。

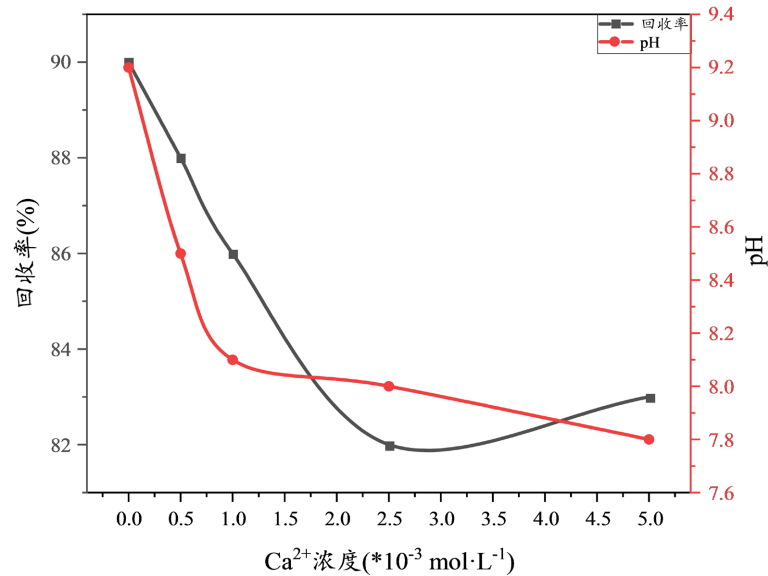


Figure 3. Effect of Ca²⁺ on chalcopyrite recovery
图 3. Ca²⁺对黄铜矿回收率影响

3.2.2. Ca²⁺对黄铁矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 CaCl₂ 的方式[12][13], 调整矿浆中的 Ca²⁺浓度, 探究 Ca²⁺对黄铁矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 1.2*10⁻⁵ mol·L⁻¹, 试验结果如图 4 所示。

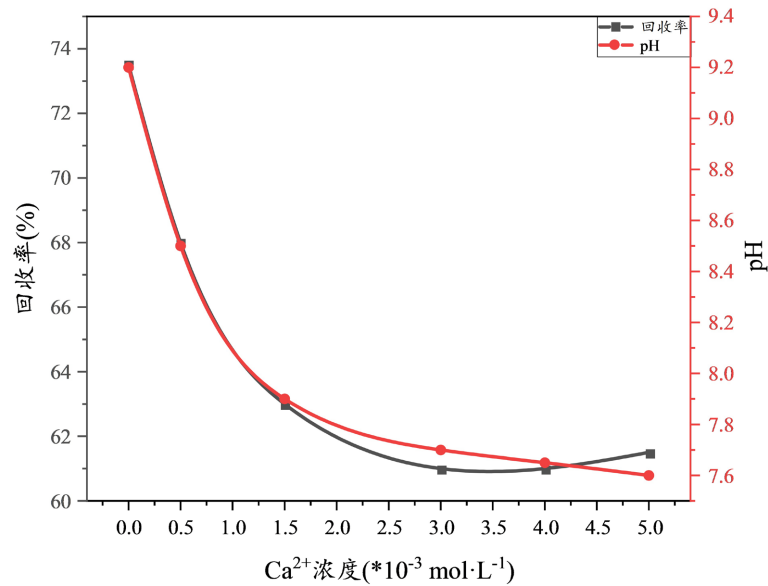


Figure 4. Effect of Ca²⁺ concentration on pyrite recovery
图 4. Ca²⁺浓度对黄铁矿回收率影响

如图 4 所示, 随着 Ca²⁺浓度由 0 增加至 5*10⁻³ mol·L⁻¹ 的过程中, 黄铁矿回收率从 73.5%降低至 61% 左右。由此可得出结论: 不与 OH⁻配合独立存在的 Ca²⁺会对黄铁矿的浮选产生显著影响, 降低黄铁矿的回收率。湖北某铜矿回水中独立 Ca²⁺浓度为 4*10⁻³ mol·L⁻¹ 左右, 达到了阻碍黄铁矿回收率的提高的浓度,

认为湖北某铜矿回水中独立 Ca^{2+} 有利于降低黄铁矿的回收率。

3.2.3. Mg^{2+} 对黄铜矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 MgCl_2 的方式[14], 调整矿浆中 Mg^{2+} 浓度, 探究 Mg^{2+} 浓度对黄铜矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验结果如图 5 所示。

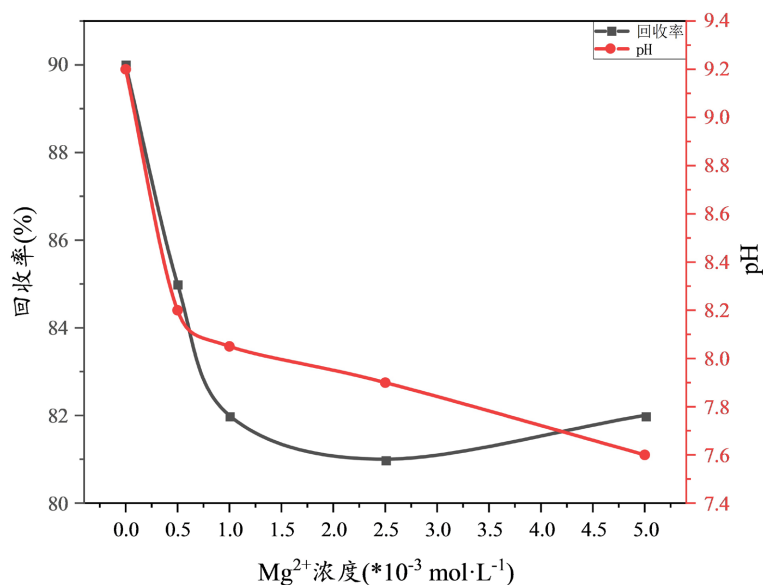


Figure 5. Effect of Mg^{2+} concentration on chalcopyrite recovery
图 5. Mg^{2+} 浓度对黄铜矿回收率的影响

由图 5 所示, 随着 Mg^{2+} 浓度由 0 增加至 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铜矿浮选回收率由 90% 降低至 81% 左右。但湖北某铜矿回水中, Mg^{2+} 浓度为 $2.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 没有达到显著阻碍黄铜矿回收率提高的浓度, 认为回水中 Mg^{2+} 是阻碍黄铜矿回收率提高的因素之一, 但影响极小。

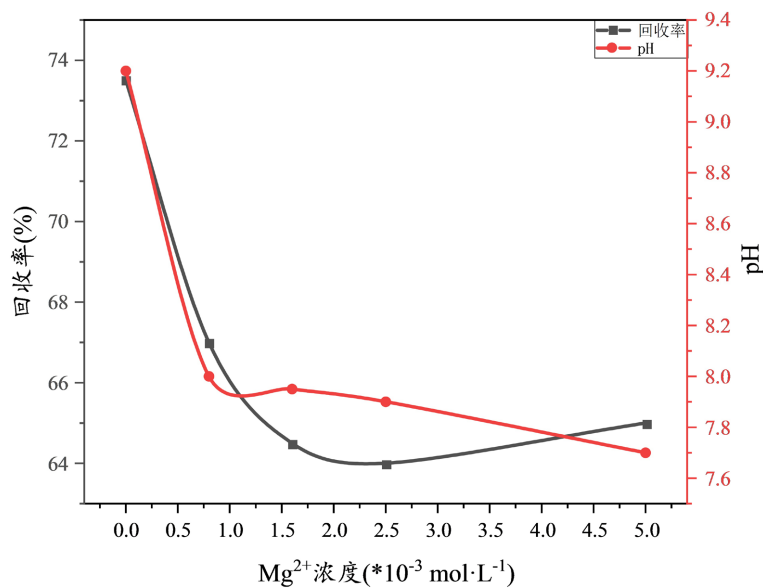


Figure 6. Effect of Mg^{2+} concentration on pyrite recovery
图 6. Mg^{2+} 浓度对黄铁矿回收率的影响

3.2.4. Mg^{2+} 对黄铁矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 $MgCl_2$ 的方式[14], 调整矿浆中 Mg^{2+} 浓度, 探究 Mg^{2+} 浓度对黄铁矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知随着 Mg^{2+} 浓度由 0 增加至 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铁矿回收率从 73.5% 降低至 64% 左右。但湖北某铜矿回水中, Mg^{2+} 浓度为 $2.25 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 没有达到显著促进黄铁矿回收率降低的浓度, 认为回水中 Mg^{2+} 是促进黄铁矿回收率降低的因素之一, 但影响不大。

3.2.5. Cu^{2+} 对黄铜矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 $CuSO_4$ 的方式, 调整矿浆中 Cu^{2+} 浓度, 探究 Cu^{2+} 浓度对黄铜矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验结果如图 7 所示。

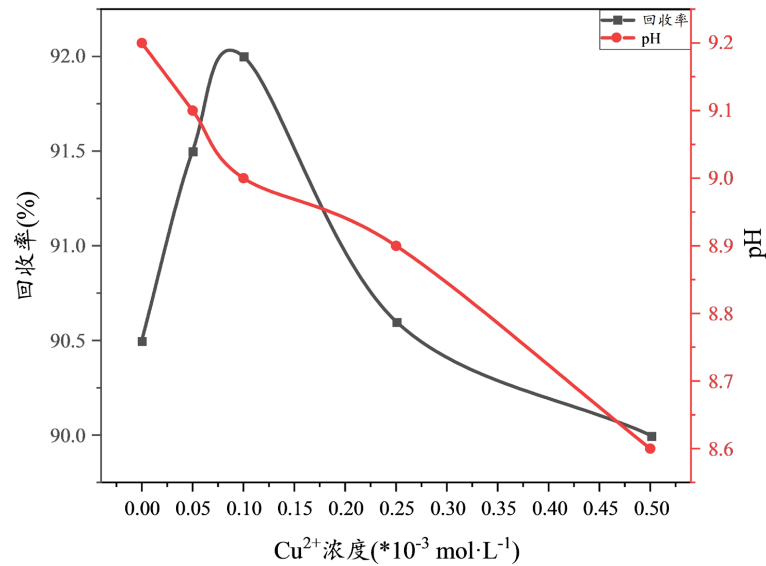


Figure 7. Effect of Cu^{2+} concentration on flotation of chalcopyrite
图 7. Cu^{2+} 浓度对黄铜矿浮选的影响

由图 7 可知, 随着 Cu^{2+} 浓度由 0 增加至 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铜矿浮选回收率由 90.5% 升至 92.0% 又降至 90.0%。湖北某铜矿回水中, Cu^{2+} 浓度为 $5.51 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 处于促进黄铜矿回收率提高的浓度, 但浓度较低, 影响较小, 认为回水中 Cu^{2+} 是促进黄铜矿回收率提高的因素之一, 但影响较小[15]。

3.2.6. Cu^{2+} 对黄铁矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 $CuSO_4$ 的方式, 调整矿浆中 Cu^{2+} 浓度, 探究 Cu^{2+} 浓度对黄铁矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着 Cu^{2+} 浓度由 0 增加至 $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铁矿回收率由 74% 升至 84% 又降至 81% 左右。湖北某铜矿回水中, Cu^{2+} 浓度为 $5.51 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 处于阻碍黄铁矿回收率降低的浓度, 但浓度较低, 影响较小, 认为回水中 Cu^{2+} 是阻碍黄铁矿回收率降低的因素之一, 但影响较小[15]。

3.2.7. Fe^{3+} 对黄铜矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 $FeCl_3$ 的方式, 调整矿浆中 Fe^{3+} 浓度, 探究 Fe^{3+} 浓度对黄铜矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 试验结果如图 9 所示。

由图 9 所示, 随着 Fe^{3+} 浓度由 0 增加至 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铜矿浮选回收率由 93% 降低至 77% 左右。但在湖北某铜矿回水中, Fe^{3+} 浓度为 $4.23 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 没有达到显著阻碍黄铜矿回收率提高

的浓度, 认为回水中 Fe^{3+} 是阻碍黄铜矿回收率提高的因素之一, 但影响极小[4]。

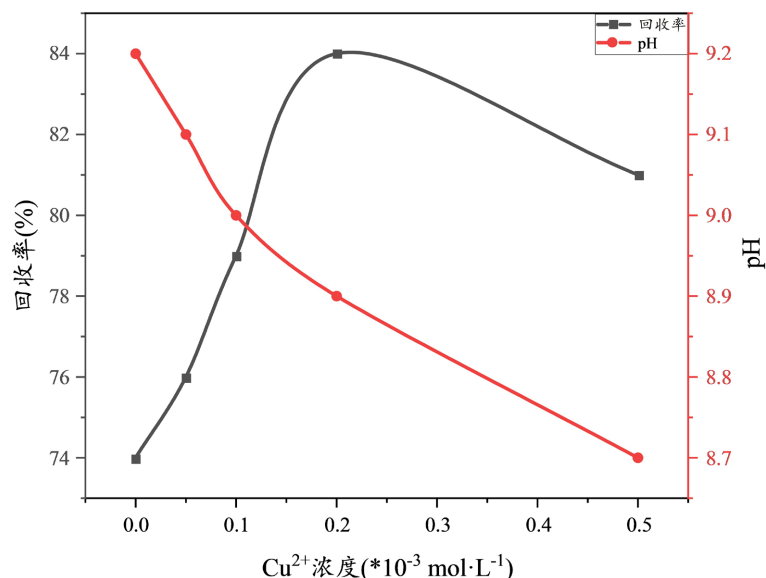


Figure 8. Effect of Cu^{2+} concentration on pyrite recovery

图 8. Cu^{2+} 浓度对黄铁矿回收率的影响

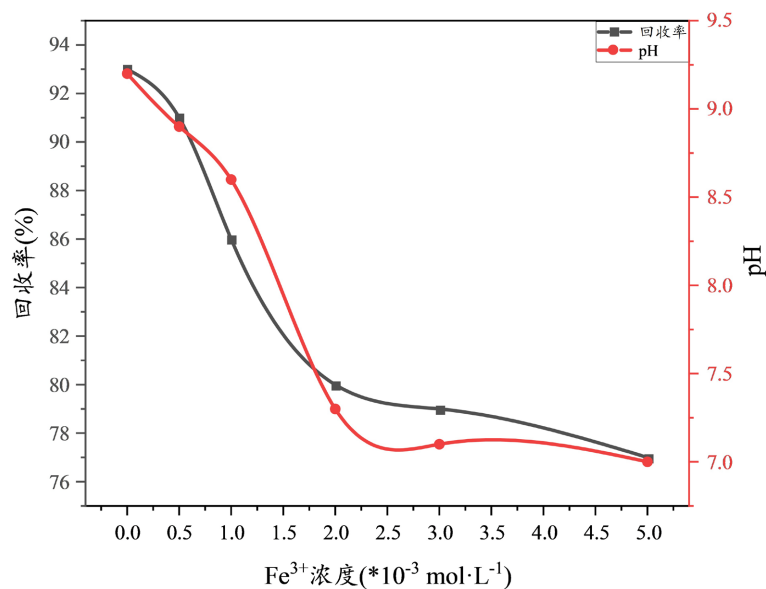


Figure 9. Effect of Fe^{3+} concentration on flotation behavior of chalcopyrite

图 9. Fe^{3+} 浓度对黄铜矿浮选行为的影响

3.2.8. Fe^{3+} 对黄铁矿浮选的影响

通过在矿浆中加入可溶性 FeCl_3 的方式[4], 调整矿浆中 Fe^{3+} 浓度, 探究 Fe^{3+} 浓度对黄铁矿浮选行为的影响, 捕收剂为丁基黄药, 药剂用量为 $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 试验结果如图 10 所示。

由图 10 可知, 随着 Fe^{3+} 浓度由 0 增加至 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的过程中, 黄铁矿回收率由 74% 升至 88% 又降至 76% 左右。湖北某铜矿回水中, Fe^{3+} 浓度为 $4.23 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 处于阻碍黄铁矿回收率降低的浓度, 但浓度较低, 影响较小, 认为回水中, Fe^{3+} 是阻碍黄铁矿回收率降低的因素之一, 但影响较小。

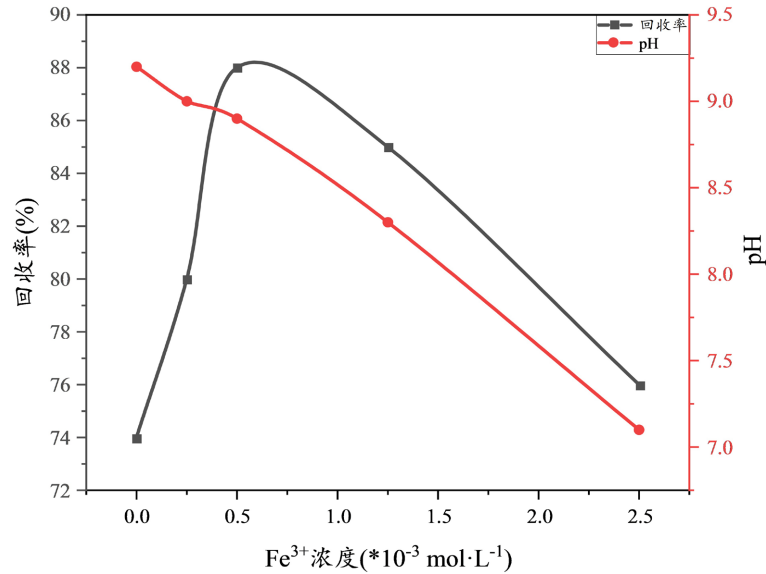


Figure 10. Effect of Fe³⁺ concentration on pyrite recovery
图 10. Fe³⁺ 浓度对黄铁矿回收率的影响

3.3. 石灰抑制黄铁矿作用机理

石灰抑制黄铁矿的主要机理在于在黄铁矿表面生成了亲水性含钙化合物[16]，在高碱溶液中的 Ca²⁺ 主要分两种形式存在：Ca²⁺ 以及 Ca(OH)⁺。本节通过电化学计算及吸附模拟对黄铁矿受到抑制时发生的化学反应进行解释。

在电化学计算过程中采用被氧化的黄铁矿面进行计算[16]，由计算得出，黄铁矿被氧化面吸附 Ca²⁺ 以及 Ca(OH)⁺ 的吸附能分别为：

$$E(\text{ads}-\text{Ca}) = E(100+\text{Ca}) - E(100) - E(\text{Ca}^{2+}) = -118.91 \text{ KJ/mol} \quad (1)$$

$$E(\text{ads}-\text{CaOH}^+) = E(100+\text{CaOH}^+) - E(100) - E(\text{CaOH}^+) = -159.181 \text{ KJ/mol} \quad (2)$$

由吸附能符号可知，两种化学反应在黄铁矿表面都是自发进行的，其中 Ca(OH)⁺ 反应所需的能量更低，因此更容易在黄铁矿表面吸附，形成亲水性隔膜[17]。

为了更直观的显示 Ca²⁺ 和 Ca(OH)⁺ 在黄铁矿表面的反应状态，用计算机 Adsorption 模块在同样条件下模拟 Ca²⁺ 和 Ca(OH)⁺ 的共吸附状态[18]。其中 Ca²⁺ 和 Ca(OH)⁺ 在黄铁矿表面的吸附位置如图 11 所示。

在图 11 中，其中绿点代表了 Ca(OH)⁺ 与黄铁矿吸附的位置，红点代表了 Ca²⁺ 与黄铁矿吸附的位置，可以很清晰的看出，Ca(OH)⁺ 与黄铁矿表面作用的距离更近，更先更容易在黄铁矿表面吸附形成亲水性隔膜，这与电化学计算结果相同。

Ca²⁺，Ca(OH)⁺ 在黄铁矿表面上共吸附的能量分布图如图 12 所示。从图中可以看出，与 Ca²⁺ 相比，Ca(OH)⁺ 可能吸附构型的吸附能量更低[18]，且分布密度更大，因此，Ca(OH)⁺ 优先作用于黄铁矿表面。

由上述的分析可知，在高碱石灰体系中，Ca(OH)⁺ 优先吸附于黄铁矿解理的(100)面，并进一步与溶液中 OH⁻ 结合，形成微溶于水的亲水性钙膜，使黄铁矿受到抑制。

4. 结论

1) 湖北某铜矿回水为高碱硬水，pH 达到 12.2 左右，电位较低，COD 较高，Ca²⁺ 含量较高，存在大量不与 OH⁻ 配合的独立 Ca²⁺。

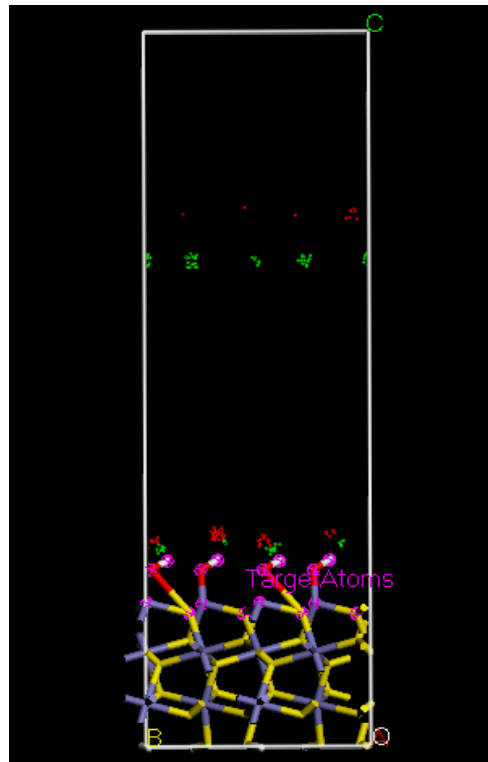


Figure 11. Adsorption sites of Ca^{2+} and $\text{Ca}(\text{OH})^+$ on pyrite surface

图 11. Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 在黄铁矿表面吸附位置图

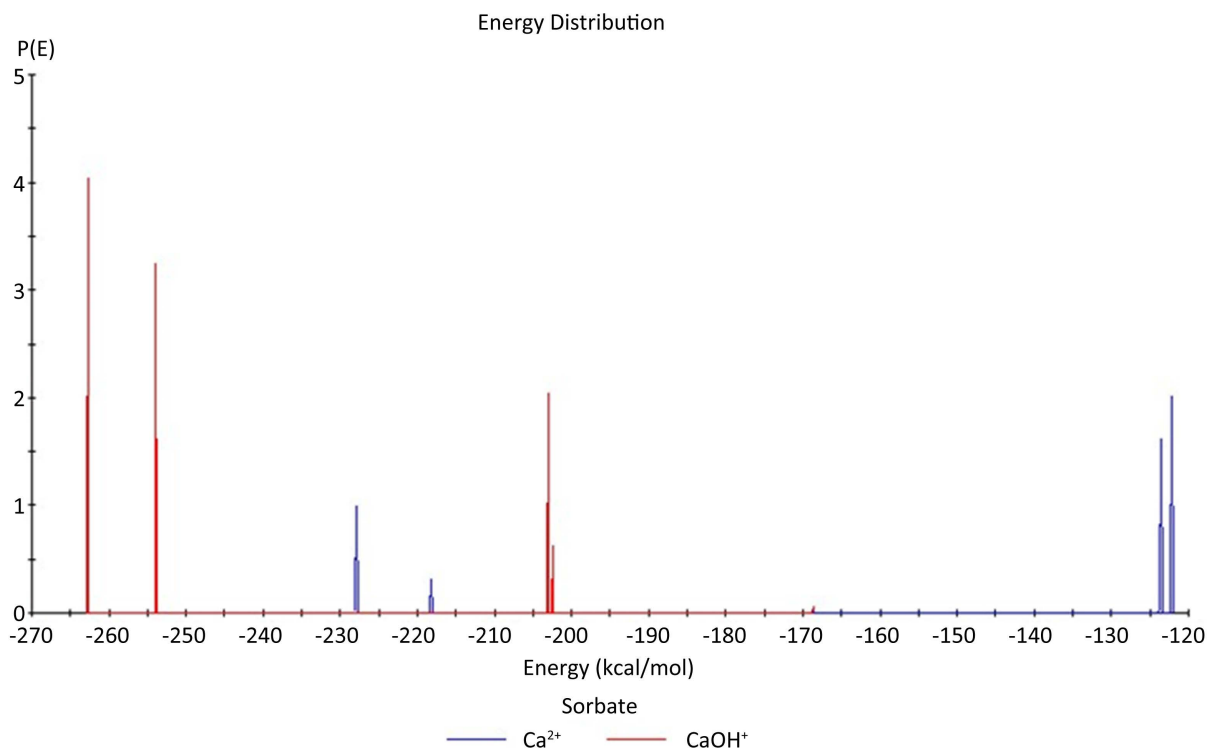


Figure 12. Energy profile of Ca^{2+} and $\text{Ca}(\text{OH})^+$ co-adsorption on pyrite (100) surface

图 12. Ca^{2+} 和 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 在黄铁矿(100)面上共吸附的能量分布图

2) 高碱回水本身不利于黄铜矿回收率的提高, 回水中存在的难免离子会加重这种不利影响。

3) 难免离子中 Ca^{2+} 是回水中影响浮选效果的主要离子, 不与 OH^- 配合的独立 Ca^{2+} 会阻碍黄铜矿回收率的提高, 促进黄铁矿的回收率降低。

4) 其他难免离子如 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} , 含量较低, 不是回水中影响浮选的关键因素, 其对浮选的影响微乎其微。其中, Mg^{2+} 阻碍黄铜矿回收率提高, 促进黄铁矿回收率降低; Cu^{2+} 促进黄铜矿回收率提高, 阻碍黄铁矿回收率降低; Fe^{3+} 阻碍黄铜矿回收率提高, 阻碍黄铁矿回收率降低。

5) 通过电化学计算及计算机模拟得出, 与 Ca^{2+} 相比, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 可能吸附构型的吸附能量更低, 且分布密度更大, 因此, $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 优先作用于黄铁矿表面, 从而得出石灰抑制黄铁矿是 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 离子发挥主要作用, 印证了上述不与 OH^- 配合的独立 Ca^{2+} 是回水中影响黄铜矿回收率提高的主要不利因素的结论。

基金项目

高等学校学科创新引智计划资助(B14034)。

参考文献

- [1] 于俊杰, 曾海鹏, 舒有顺, 等. 湖北某铜矿低碱度浮选工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 112-117.
- [2] 赵加立, 李腾飞, 董华生, 边春峰. 内蒙古某硫化铅锌矿回水对浮选指标的影响[J]. 云南冶金, 2021, 50(2): 29-32.
- [3] 何廷树, 石旭. 回水对某辉钼矿浮选的影响及其原因分析[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(9): 19-23.
<https://doi.org/10.13827/j.cnki.kyyk.2016.09.005>
- [4] 曾怀远. 选铜废水循环利用对选铜指标的影响研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- [5] 付鹏, 李解, 李保卫, 王介良, 赵婧雯, 胡庆成. 某选矿厂工业回水中离子对黄铁矿浮选的影响机制[J]. 稀有金属, 2017, 41(7): 792-798. <https://doi.org/10.13373/j.cnki.cjrm.xy16012901>
- [6] Li, X.B., Liu, Z.H., Zhang, Q., Mao, S. and Li, L.J. (2014) The Effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} on Phosphate Ore Flotation, Chemical, Material and Metallurgical Engineering III, PTS 1-3. *Advanced Materials Research*, **881-883**, 1670-1673.
- [7] 曾海鹏, 黄红军. 矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(5): 103-108.
- [8] 李耀宏. 多金属铜矿选矿中复杂选矿回水循环利用的研究与实践[C]//云南铜业(集团)有限公司、云南省有色金属学会. 第九届矿山技术论文发布会论文集. 昆明: 云南省有色金属学会, 云南省科学技术协会, 2016: 291-308.
- [9] 吴海祥. 低碱度下黄铁矿与黄铜矿的浮选分离试验研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [10] 任宝箭, 朱山程, 彭绍明. 强碱性介质中浮选黄铁矿生产实践[J]. 云南冶金, 1995(1): 23-24.
- [11] Liu, W.Y., Moran, C.J. and Vink, S. (2013) A Review of the Effect of Water Quality on Flotation. *Minerals Engineering*, **53**, 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.07.011>
- [12] 熊道陵, 陈湘清, 蒋玉仁. 含钙物质对黄铜矿和黄铁矿浮选行为的影响[J]. 湖南有色金属, 2004(6): 8-10.
- [13] Wang, C.T., Liu, R.Q., Zhai, Q.L., Wu, M.R., Jing, N.W., Xie, F.F. and Sun, W. (2022) Influence of Calcium and Ferric Ions on the Depression of Chalcopyrite by CMC: Flotation Performance and Ad Sorption Mechanism Study. *Minerals Engineering*, **184**, Article ID: 107667. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107667>
- [14] Gao, Z.Y., Jiang, Z.Y., Sun, W. and Gao, Y.S. (2021) Typical Roles of Metal Ions in Mineral Flotation: A Review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **31**, 2081-2101. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65640-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65640-6)
- [15] 胡立嵩, 罗廉明. 水质对大冶铁矿选矿厂浮选指标的影响[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(3): 29-33+39.
- [16] 胡岳华, 王淀佐. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(2): 176-180.
- [17] 黄红军. 低活性难选硫铁矿高效活化应用基础研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [18] Kumar, D., Srinivasan, S.G., Jain, V. and Rai, B. (2022) Understanding Flotation Processes at the Atomic Scale Using Density Functional Theory—A Case Study on Ad Sorption of 2-Mercaptobenzothiazole on Chalcopyrite and Pyrite Surfaces. *Applied Surface Science*, **579**, Article ID: 152112. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152112>