

超声处理对不同氧化程度黄铜矿可浮性的影响

祁治伟¹, 姚金¹, 印万忠^{1,2}, 孙文举¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 福州大学紫金地质与矿业学院, 福州 龙岩 364299)

摘要: 黄铜矿存储时易发生表面氧化从而改变黄铜矿表面性质和可浮性, 对后续浮选行为及药剂在黄铜矿表面吸附产生影响。针对黄铜矿氧化导致后续浮选回收率不佳的问题, 以黄铜矿为研究对象, 制备了不同氧化程度的黄铜矿, 探究超声处理对不同氧化程度的黄铜矿表面性质和可浮性的影响。单矿物浮选实验结果表明: 在黄药体系下经过超声处理后, 黄铜矿浮选回收率得到提高, 可浮性得到改善, 黄铜矿回收率提高23.26个百分点。借助原子力显微镜(AFM)、扫描电镜(SEM)、接触角检测等手段分析了超声处理对氧化后黄铜矿表面润湿性、表面粗糙度的影响, 对提高黄铜矿浮选回收率提供了一种指导思路。

关键词: 矿物加工工程; 黄铜矿; 超声处理; 氧化; 浮选

doi:10.12476/kczhly.202501050002

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2025)04-0109-05

引用格式: 祁治伟, 姚金, 印万忠, 等. 超声处理对不同氧化程度黄铜矿可浮性的影响[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(4): 109-113+156.

QI Zhiwei, YAO Jin, YIN Wanzhong, et al. Effect of ultrasonic treatment on the floatability of chalcopyrite with different degrees of oxidation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(4): 109-113+156.

黄铜矿(CuFeS_2)是储量最丰富、分布最广的含铜矿物, 是铜资源最主要的来源^[1]。黄铜矿主要化学成分为硫化铜, 硫化铜理论含铜量为34.56%。Cu为正1价, Fe为正3价。晶体结构为四方晶系, 具有较大的晶格能。晶格内两个铜离子和两个铁离子包围硫离子形成四方体, 同时每个铜或铁离子被四个硫离子包围^[2]。黄铜矿表面易形成疏水薄膜, 使得黄铜矿在较广pH值范围内可浮性均较好。黄铜矿在弱酸条件下容易受到难免离子的影响; 强碱性条件下黄铜矿表面金属离子被氧化生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等亲水物质覆盖在矿物表面降低可浮性^[3]。黄铜矿常与黄铁矿、方铅矿、闪锌矿等金属矿物伴生, 常见伴生非金属矿物主要有方解石、石英、长石等^[4], 伴生情况较为复杂。随着对铜资源需求的不断加剧, 开采的铜矿资源越来越存在着贫、细、杂的特

点^[5], 浮选已经成为富集黄铜矿的主要方法^[2]。但由于矿体风化作用和开采后续矿物存储和破碎、磨矿、浮选作业过程中由于氧化作用产生稳定性较好的亲水性氧化层(主要成分有金属氧化物及氢氧化物、硫酸盐等^[5]), 对捕收剂在矿物表面的吸附有很大影响, 黄铜矿可浮性大幅下降^[6]。

很多学者运用超声处理技术在浮选研究取得进展, 例如氧化层去除^[7]、超声辅助脱硫^[8]、表面清洗^[9]、超声强化药剂作用^[10]等。可见经过超声处理可以达到改善浮选性能、提高矿物可浮性的目的^[11]。基于以上研究, 将超声处理引入到去除黄铜矿表面氧化层, 针对不同氧化程度的黄铜矿, 系统研究超声时间、超声功率对黄铜矿氧化层去除效果的影响, 分析超声处理对去除黄铜矿表面氧化层、提高黄铜矿浮选回收率的机制, 为提高黄铜矿浮选回收率提供一种新思路。

1 实验

1.1 实验原料和装置

实验矿样: 黄铜矿纯矿物取自云南, 经过破碎磨矿筛分后, 取 $-0.074+0.038\text{ mm}$ 粒级作为后续纯矿物实验样品, 对所制矿样采用X射线衍射仪进行分析, 分析所制矿样的物相组成。扫描范围 $10^\circ\sim90^\circ$; 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$; 最小步长 0.02° 。将得到的XRD图谱参数和标准数据库数据进行比对, 结果见图1。对所制矿样进行化学多元素分析, 分析结果见表1。实验所用黄铜矿纯度均达到90%以上, 符合实验要求。

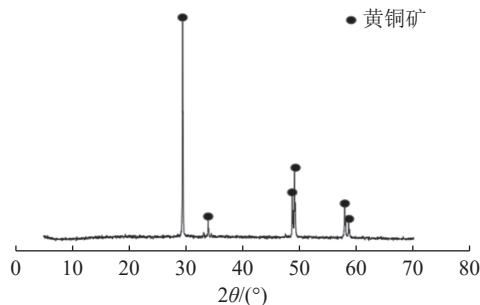


图1 样品的XRD
Fig.1 XRD pattern of the sample

表1 黄铜矿化学多元素分析 单位: %
Table 1 Multielemental analysis of chalcopyrite

Cu	S	Si	Ca	Al
31.21	31.62	2.10	1.11	1.08

实验药剂: 捕收剂乙基黄原酸钠, pH值调整剂氢氧化钠、盐酸与起泡剂2#油。所有药剂均为分析纯, 实验用水均为去离子水。

实验装置: 超声设备为手持式超声波细胞破碎仪, 型号为UP-400S。

1.2 研究方法

1.2.1 浮选实验

实验分为常规浮选实验、氧化后超声对比浮选实验。

常规浮选实验: 称取2g黄铜矿矿样加入容积为30mL的XFG挂槽浮选机(转速=1992r/min)中。将20mL去离子水添加到浮选槽中。将得到的泡沫产品进行干燥, 通过称重干燥的产品来计算回收率。确定后续实验适宜的实验条件(药剂用量、pH值)。

氧化后超声对比浮选实验: 在 140°C 的条件下调整焙烧时间(5、10、15、20min), 焙烧氧

化制备不同氧化程度黄铜矿, 称取15g制备好的不同氧化程度的黄铜矿矿样在100mL烧杯中进行超声波处理, 加入去离子水45mL。在超声波处理的同时对矿物样品进行搅拌, 使样品均匀分散。超声处理后的样品用去离子水清洗5次, 过滤后在室温下自然风干。每次实验称取2g制备好的矿样加入容积为30mL的XFG挂槽浮选机(转速=1992r/min)中。将20mL去离子水添加到浮选槽中。将得到的泡沫产品进行干燥, 通过称重干燥的产品来计算回收率。浮选流程见图2。

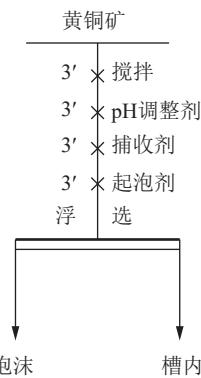


图2 浮选流程
Fig.2 Flotation flow

1.2.2 接触角检测

使用JY-82C视频接触角测定仪对样品的表面接触角进行测量。首先, 按照浮选实验流程, 将2g样品和一定量的药剂添加到20mL去离子水中进行2min搅拌。第二步调整矿浆的pH值, 继续搅拌后添加相应捕收剂, 搅拌矿浆3min。然后过滤溶液, 用蒸馏水冲洗黄铜矿矿样三次。最后, 在温度为313K的条件下干燥矿样。用电动台式压片机将粉末样品压制成直径为 $\Phi 1.0\text{ cm}\times 0.2\text{ cm}$ 的圆柱形产品。再置于接触角测试平台, 利用设备自动滴定系统将直径约为2~3mm的相应试剂(水滴)滴在样品表面, 拍摄测试照片, 量取接触角角度。

1.2.3 扫描电镜(SEM)

使用Zeiss MERLIN Compact型扫描电子显微镜, 在特定pH值下, 分别对不同氧化时间的黄铜矿进行表面形貌观察。测试前将冷冻干燥后的矿物样品进行喷金处理, 然后将样品推入样品仓内进行扫描电镜观察。

1.2.4 原子力显微镜(AFM)

使用Bruker Dimension FastScan型原子力显微镜, 分别对不同氧化时间的黄铜矿制备片状样

品, 置于原子力显微镜下观察, 系统观察表面面貌, 并进行采集图像, 并自动优化扫描参数 (设定点、反馈响应和扫描速度)。

2 实验结果与讨论

2.1 乙基黄药浓度对黄铜矿浮选的影响

在 pH 值为 11, 起泡剂 2#油浓度为 20 mg/L, 考查乙基黄药浓度对黄铜矿浮选回收率的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 随着乙基黄药浓度提升至 20 mg/L, 黄铜矿浮选回收率逐步增大至 77.92% 后平稳。确定乙基黄药适宜浓度为 20 mg/L 进行后续实验。

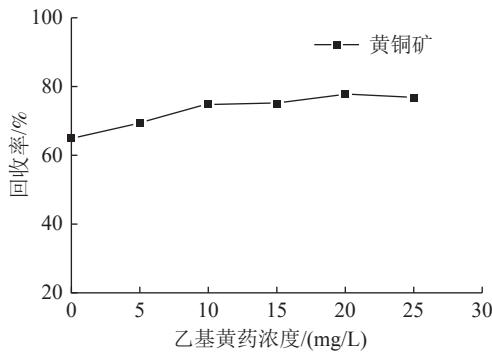


图 3 乙基黄药浓度对黄铜矿浮选回收率的影响
Fig.3 Effect of ethyl xanthate concentration on the flotation recovery of chalcopyrite

2.2 pH 值对黄铜矿浮选的影响

在乙基黄药浓度为 20 mg/L 条件下, 考查 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响, 结果见图 4。由图 4 可知, 随着 pH 值增大至 11, 黄铜矿的浮选回收率逐步上升至最大值 77.92%, 继续增大 pH 值, 黄铜矿浮选回收率有下降趋势, 确定较佳实验 pH 值为 11 进行后续实验。

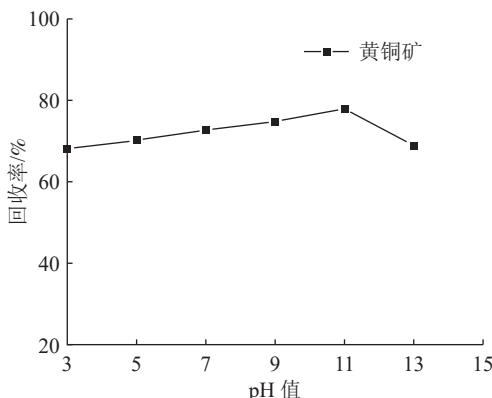


图 4 pH 值对黄铜矿浮选回收率的影响
Fig.4 Effect of pH value on the flotation recovery of chalcopyrite

2.3 超声处理时间对氧化后黄铜矿浮选的影响

在乙基黄药浓度为 20 mg/L、超声处理功率为 320 W 的条件下, 针对不同氧化程度的黄铜矿 (焙烧氧化 5、10、15、20 min), 考查超声处理时间对黄铜矿浮选回收率的影响, 结果见图 5。由图 5 可知, 随着超声时间增加至 4 min, 黄铜矿的浮选回收率逐步增加至 65% 左右后趋于平稳, 故选择超声处理时间为 4 min。

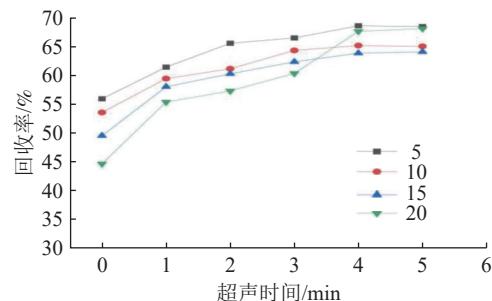


图 5 超声处理时间对氧化后黄铜矿回收率的影响
Fig.5 Effect of ultrasonic treatment time on the recovery rate of chalcopyrite after oxidation

2.4 超声处理功率对氧化后黄铜矿浮选的影响

在乙基黄药浓度为 20 mg/L、超声处理时间为 4 min 的实验条件下, 针对不同氧化程度的黄铜矿 (焙烧氧化 5、10、15、20 min), 考查超声处理功率对黄铜矿浮选可浮性的影响, 结果见图 6。由图 6 可知, 随着超声功率增大至 320 W, 黄铜矿的浮选回收率逐步增加至 65% 左右后趋于平稳, 故选择超声处理功率为 320 W。

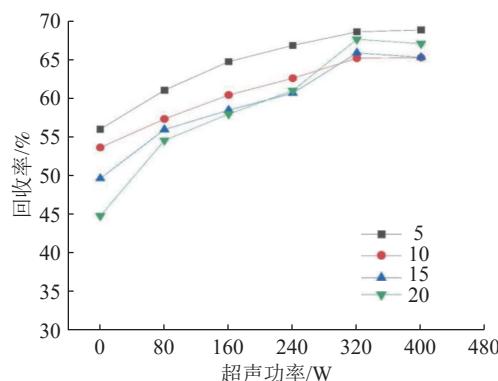


图 6 超声处理功率对氧化后黄铜矿回收率的影响
Fig.6 Effect of ultrasonic treatment power on the recovery rate of chalcopyrite after oxidation

3 超声处理对黄铜矿表面可浮性的影响机理分析

3.1 润湿性分析

研究超声处理对黄铜矿表面可浮性的影响,

在矿浆 pH 值为 11 的条件下, 对超声处理前后黄铜矿矿样进行接触角测量实验, 测试结果见图 7。

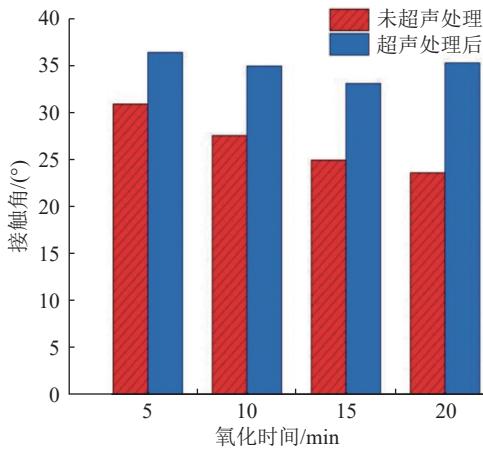


图 7 超声处理前后黄铜矿接触角

Fig.7 Contact angle of chalcopyrite before and after ultrasonic treatment

由图 7 可知, 不同氧化时间下的黄铜矿经过超声处理后接触角均得到增大, 以效果较明显的氧化时间为 20 min 这组为例: 氧化 20 min 后黄铜矿接触角为 23.59° , 经过超声处理后。接触角增大至 35.25° , 提升了 11.66° 。说明超声处理后的黄铜矿有着更好的疏水性, 证实了超声处理有去除黄铜矿表面氧化层的作用, 超声处理可以有效降低黄铜矿表面粗糙度, 与浮选实验表现的结果一致。

3.2 扫描电镜 (SEM) 表面形貌分析

为了进一步分析黄铜矿在超声处理前后表面形貌的变化, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 测试对超声处理前后黄铜矿表面进行检测和分析 ($10 \mu\text{m}$)。由检测结果可知, 经过焙烧氧化后的黄铜矿表面覆盖有不同粗糙程度的微细粒, 此时黄铜矿表面较为粗糙。对比之下, 相同氧化程度的黄铜矿经过超声处理后表面变得光滑。得出结论: 超声处理可以有效降低黄铜矿表面粗糙程度。

3.3 原子力显微镜 (AFM) 表面形貌分析

为了进一步考查黄铜矿在超声处理前后表面形貌和表面粗糙度的变化, 利用原子力显微镜 (AFM) 测试对超声处理前后黄铜矿表面进行检测和分析 ($3 \mu\text{m}$)。

由图 8 可知, 经过超声处理后的黄铜矿, 对比未超声处理的氧化黄铜矿, 表面更光滑, 以效果较明显的 20 min 组为例: 氧化 20 min 的黄铜矿, 表面有较粗糙的颗粒覆盖, 均方根表面粗糙

度 R_q 为 84.0; 对比之下, 超声处理后的黄铜矿表面更光滑, 均方根表面粗糙度 R_q 仅为 18.0。原子力显微镜 (AFM) 分析得出: 超声处理后的黄铜矿均方根表面粗糙度 R_q 对比超声处理前均得到明显减小。超声处理后的黄铜矿表面粗糙度明显小于未进行超声处理的黄铜矿, 原子力显微镜进一步证实了超声处理可以有效降低黄铜矿表面粗糙程度。

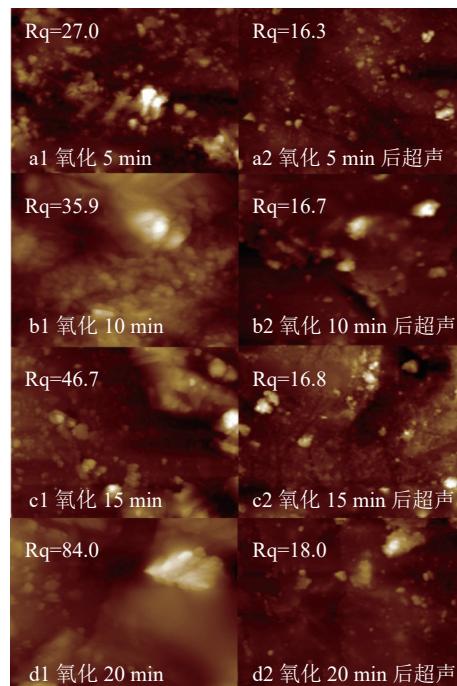


图 8 黄铜矿超声处理前后原子力显微镜 (AFM) 分析

Fig.8 Atomic Force Microscopy (AFM) analysis of chalcopyrite before and after ultrasonic treatment

4 结 论

(1) 研究在确定了浮选实验条件的基础上, 针对不同氧化程度的黄铜矿, 考查了不同超声处理时间和不同超声处理功率对黄铜矿浮选回收率的影响, 得出了超声处理有助于提高黄铜矿浮选回收率, 对黄铜矿浮选提供一种思路。

(2) 在不同氧化程度下, 超声处理后黄铜矿浮选回收率均得到提高, 以在焙烧氧化时间为 20 min 条件下为例, 黄铜矿浮选回收率由超声处理前的 44.77% 提升至 68.03%, 提升了 23.26%, 回收率大大提高。

(3) 通过接触角检测发现, 超声处理后, 不同氧化程度的黄铜矿接触角均增大。氧化 20 min 后黄铜矿接触角为 23.59° , 经过超声处理后。接触

角增大至 35.25° , 可浮性得到提高; 配合扫描电镜检测 (SEM)、原子力显微镜检测 (AFM) 等检测手段观察不同氧化程度黄铜矿表面形貌, 超声处理后黄铜矿对比未进行超声处理的黄铜矿表面粗糙度有明显下降。均方根表面粗糙度 R_q 明显减小。以 20 min 组为例: 氧化 20 min 的黄铜矿均方根表面粗糙度 R_q 为 84.0; 超声处理后 R_q 仅为 18.0。

参考文献:

- [1] 王瑞康, 蓝卓越, 杨迪, 等. 铜铅硫化矿浮选分离研究现状及展望 [J/OL]. 矿产综合利用, 1-21 [2025-01-04].
- WANG R K, LAN Z Y, YANG D, et al. Current research status and prospects for flotation separation of copper-lead sulfide ores [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1-21 [2025-01-04].
- [2] 蔺月萌, 韩百岁, 姜丽帅, 等. 氧化铜矿浮选方法及药剂的研究现状及展望 [J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3):112-120.
- LIN Y M, HAN B S, JIANG L S, et al. Research status and prospects of flotation methods and reagents for oxidized copper ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3):112-120.
- [3] 章程, 陈雨婷, 彭耀丽, 等. 黄药体系中气泡与不同粗糙度黄铜矿表面碰撞黏附机理研究 [J]. 金属矿山, 2024(4):127-134.
- ZHANG C, CHEN Y T, PENG Y L, et al. Study on the collision and adhesion mechanism of bubbles on the surface of chalcopyrite with different roughness in xanthate system [J]. Metal Mine, 2024(4):127-134.
- [4] 冷红光, 韩百岁, 杨孟月, 等. 典型杂质矿物及离子对黄铜矿浸出影响的研究现状 [J]. 矿产综合利用, 2022(1):129-135.
- LENG H G, HAN B S, YANG M Y, et al. The current research status on the effects of typical impurity minerals and ions on the leaching of chalcopyrite [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):129-135.
- [5] 薛季玮, 刘启鸿, 刘童, 等. 氧化对铜硫矿物浮选影响的研究现状 [J]. 金属矿山, 2024(2):48-55.
- XUE J W, LIU Q H, LIU T, et al. Research status of the influence of oxidation on the flotation of copper-sulfur minerals [J]. Metal Mine, 2024(2):48-55.
- [6] 王黎明, 吴华. 西藏某氧化铜铅锌矿混合浮选工艺 [J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3):193-199.
- WANG L M, WU H. Mixed flotation process of a copper oxide lead-zinc ore in Xizang [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3):193-199.
- [7] 康文泽, 卢万里, 张宝成. 超声对萝北石墨浮选不同段数浮选效果的影响 [J]. 矿产综合利用, 2024, 45(3):43-49.
- KANG W Z, LU W L, ZHANG B C. Effect of ultrasound on graphite flotation of different stages of Luobei [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3):43-49.
- [8] 何芳, 余杰, 刘波, 等. 超声辅助脱硫脱灰预处理对新疆西沟和硫磺沟煤结构的影响 [J]. 当代化工, 2022, 51(12):2860-2863, 2882.
- HE F, YU J, LIU B, et al. Effects of ultrasonic-assisted desulfurization and deashing pretreatment on the structure of Xigou and Liuhuanggou coals from Xinjiang [J]. Contemporary Chemical Industry, 2022, 51(12):2860-2863, 2882.
- [9] 杨哲辉, 李茂林, 崔瑞, 等. 超声预处理对腐殖酸钠体系中受抑制萤石、方解石的浮选分离的影响 [J]. 矿产综合利用, 2023(6):41-47.
- YANG Z H, LI M L, CUI R, et al. Effects of ultrasonic pretreatment on the flotation separation of depressed fluorite and calcite in sodium humate systems [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023(6):41-47.
- [10] 任森, 印万忠, 王营, 等. 超声波强化硫化钠对黄铜矿的抑制及机理研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2024(8):51-59.
- REN S, YIN W Z, WANG Y, et al. Study on the enhancement of sodium sulfide's inhibition on chalcopyrite by ultrasound and its mechanism [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(8):51-59.
- [11] 马敏洁, 韩跃新, 李慧. 焙烧预处理强化钼铜分离试验及机理研究 [J]. 金属矿山, 2024(9):92-97.
- MA M J, HAN Y X, LI H. Experimental study and mechanism of enhanced molybdenum-copper separation by roasting pretreatment [J]. Metal Mine, 2024(9):92-97.

(下转第 156 页)

Removal of Phosphate in Waste Water by Hydrothermal Synthesis Zeolite from Coal Fly Ash

HE Dongsheng^{1,2}, CHEN Beibei¹, ZHANG Kecheng^{1,3}, TANG Yuan¹, LI Zhili¹, QIN Fang¹, CHI Ru'an¹

(1.School of Resources and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei 430073, China; 2.Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang, Hubei 443007, China; 3.Hubei Engineering Design & Research Institute Co., Ltd., Wuhan, Hubei 430071, China)

Abstract: In this paper, the coal fly ash was used as the main raw material, and the low-cost P-type zeolite adsorbent was synthesized through the hydrothermal process. The coal fly ash and synthetic zeolite were systematically characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electronic microscope (SEM), and energy-dispersive X-ray analysis (EDAX). The effects of synthetic zeolites obtained at different conditions such as synthesis time, alkali concentration, and temperature on the phosphorus content of simulated phosphorus-containing wastewater was investigated through single-factor static adsorption experiments. The results show that during hydrothermal synthesis, the coal fly ash particles will lose their original form, and P-type zeolite, hydroxy-sodalite or faujasite crystals will be found in the synthesis products. The longer the synthesis time is, the better the crystallinity of the zeolite crystal and the rougher the surface are. The lower the alkali concentration or the synthesis temperature are, the more unfavorable for the synthesis of zeolite adsorbent is. At the conditions of synthesis time of 8 hours, alkali concentration of 1 mol/L, and synthesis temperature of 120 °C, the synthetic zeolite product was treated with an initial concentration of 5 mg/L simulated wastewater, and its removal rate of phosphorus could reached 30.1%.

Keywords: coal fly ash; synthetic zeolite; phosphorus removal; adsorption; wastewater treatment

(上接第 113 页)

Effect of Ultrasonic Treatment on the Floatability of Chalcopyrite with Different Degrees of Oxidation

QI Zhiwei¹, YAO Jin¹, YIN Wanzhong^{1,2}, SUN Wenju¹

(1.School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China;

2.Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University, Longyan, Fuzhou 364299, China)

Abstract: Chalcopyrite is prone to surface oxidation during storage, which changes the surface properties and floatability of chalcopyrite, affects the subsequent flotation behavior and the adsorption of reagents on the surface of chalcopyrite. In view of the problem of poor flotation recovery of chalcopyrite due to oxidation, chalcopyrite was used as the research object, and chalcopyrite with different degrees of oxidation was prepared to investigate the effect of ultrasonic treatment on the surface properties and floatability of chalcopyrite with different degrees of oxidation. The results of single mineral flotation tests show that ultrasonic treatment in the xanthate system, the flotation recovery of chalcopyrite increased, the floatability improved, and the recovery rate of chalcopyrite by 23.26 percentage points. The effects of ultrasonic treatment on the wettability and surface roughness of oxidized chalcopyrite surfaces were analyzed using atomic force microscopy(AFM), scanning electron microscopy (SEM), and contact angle test. This provides a guiding idea for improving the flotation recovery of chalcopyrite.

Keywords: mineral processing engineering; chalcopyrite; ultrasonic treatment; oxidation; flotation