

# 十二胺体系中异极矿和菱锌矿的浮选行为

韩 聪, 魏德洲, 沈岩柏, 刘文刚

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:** 通过单矿物浮选试验对异极矿和菱锌矿在十二胺体系中的浮游性进行了研究. 浮选试验结果表明, 异极矿的可浮性高于菱锌矿, 当 pH 值在 10 ~ 11 范围内, 十二胺对两种矿物的捕收性最好. 溶液化学计算和 zeta 电位测试结果表明, 十二胺主要通过静电作用吸附在异极矿和菱锌矿表面, 十二胺分子和十二胺阳离子之间的缔合作用能够增强十二胺对两种矿物的捕收能力. zeta 电位测试、XPS 测试和溶液化学计算的结果表明, 异极矿的零电点低于菱锌矿的零电点. 第一性原理计算和接触角测试的结果表明, 异极矿的疏水性大于菱锌矿.

**关 键 词:** 异极矿; 菱锌矿; 十二胺; 浮游性; 疏水性

中图分类号: TD 913

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)11-1582-06

## Flotation Behavior of Hemimorphite and Smithsonite in Dodecylamine System

HAN Cong, WEI De-zhou, SHEN Yan-bai, LIU Wen-gang

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: HAN Cong, E-mail: hancong@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Monomineral flotation tests have been carried out for investigating the flotability of hemimorphite and smithsonite in dodecylamine (DDA) system. Flotation test results show that flotability of hemimorphite is higher than smithsonite, both of them have the best flotability in the range of pH 10 ~ 11. Solution chemistry calculation and zeta potential measurement results show that DDA adsorbs on hemimorphite and smithsonite surface mainly through the electrostatic interaction, and the association reactions between DDA molecular and DDA cationic can enhance the collecting capacity. Zeta potential measurement, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) detection and solution chemistry calculation results show that the point of zero charge (PZC) of hemimorphite is less than that of smithsonite. The first-principles calculations and contact angle measurement results show that hemimorphite is more hydrophobic than smithsonite.

**Key words:** hemimorphite; smithsonite; dodecylamine(DDA); floatability; hydrophobicity

异极矿和菱锌矿是两种常见的氧化锌矿物. 浮选法是从氧化锌矿石中回收这两种矿物的主要选矿方法之一. 浮选异极矿和菱锌矿的方法主要有硫化-阳离子捕收剂法(主要为胺类捕收剂)、脂肪酸法、硫化-金属离子活化-黄药法和螯合捕收剂法等. 硫化-胺法出现较早, 应用也较为广泛; 脂肪酸法和硫化-金属离子活化-黄药法由于应用效果较差, 已经逐渐被淘汰; 螯合捕收剂法由于具有选择性高、分选效果好地特点, 已逐渐成

为研究的热点, 但其发展取决于新型螯合捕收剂的研发, 目前还处于实验室阶段, 尚未得到大规模的应用. 在当前的生产实践中, 异极矿和菱锌矿的浮选以使用硫化-胺法为主<sup>[1-5]</sup>.

陈晔<sup>[6]</sup>、张祥峰<sup>[7]</sup>、陈经华<sup>[8]</sup>和 Fuerstenau<sup>[9]</sup>等分别对异极矿和菱锌矿在胺类捕收剂体系中的浮选行为进行了研究. 结果表明, 胺类捕收剂与矿物之间的作用为物理作用, 其吸附强弱与氧化锌矿物的零电点有关, 并且胺类捕收剂对异极矿和

收稿日期: 2015-12-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N130301003, N140105002, N150101001).

作者简介: 韩 聪(1981-), 男, 辽宁辽阳人, 东北大学讲师, 博士; 魏德洲(1956-), 男, 河南南阳人, 东北大学教授, 博士生导师; 沈岩柏(1978-), 男, 黑龙江密山人, 东北大学教授, 博士生导师.

菱锌矿的捕收能力随着胺分子中碳原子数增大而增强。

本文通过单矿物浮选试验,考察了十二胺浮选体系中异极矿和菱锌矿的浮游性,使用矿物表面 zeta 电位测试、溶液化学计算、矿物表面 XPS 测试、接触角量以及基于第一性原理的量子力学计算方法探讨了异极矿和菱锌矿浮选行为差异的原因。

## 1 试 验

### 1.1 试验样品及试剂

试验所用的异极矿矿石产自广西壮族自治区,菱锌矿矿石产自甘肃省。单矿物试验用矿样的粒度为 23 ~ 74  $\mu\text{m}$ 。经化学分析,异极矿样品中 Zn 元素质量分数为 51.8%,菱锌矿样品中 Zn 元素质量分数为 51.6%;经 X 射线衍射(XRD)检测,两种样品中的氧化锌矿物分别为异极矿和菱锌矿,异极矿和菱锌矿样品中未检测出其他锌含氧盐矿物及铅含氧盐矿物;异极矿纯度为 96%,菱锌矿纯度为 95.6%。

试验中所用十二胺为化学纯伯胺,十二胺与冰醋酸按照摩尔比 1:1 用去离子水配制成溶液使用;试验所用 pH 值调整剂为化学纯盐酸和氢氧化钠。

### 1.2 试验方法

单矿物浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,每次称取矿样 2 g,放入 30 mL 浮选槽中,加入适量蒸馏水,调整浮选机的搅拌速度为 1 602 r/min,调浆后依次加入调整剂、捕收剂,每次加入药剂后均搅拌 2 min,试验的泡沫产品经烘干、称重,用差减法计算回收率。

去离子水在异极矿和菱锌矿粉体上的接触角使用 JF99A 型粉体接触角测量仪,使用渗透法测定。

应用第一性原理,使用 CASETP 程序对异极矿和菱锌矿晶体进行优化和性质计算。首先,依据 Takeuchi 等<sup>[10]</sup>测定的异极矿晶格常数和 Effenberger 等<sup>[11]</sup>测定的菱锌矿晶格常数分别建立异极矿和菱锌矿晶体的单胞模型。其次,对异极矿和菱锌矿单胞模型分别进行交换关联泛函和平面波截断能测试。最后,使用经测试的最佳参数对单胞模型的晶胞参数和原子坐标进行优化计算,并在此基础上进行性质计算。针对异极矿,计算中使用 GGA<sup>[12]</sup>交换关联函数和 PBESOL<sup>[13]</sup>梯度修正处理核外电子,平面波截断能设为 420 eV;针对

菱锌矿,计算中使用 GGA 交换关联函数和 WC<sup>[14]</sup>梯度修正处理核外电子,平面波截断能设为 495 eV。计算中使用平面波赝势法,使用超软赝势(Ultrasoft)描述价电子和离子实之间的作用, $k$ 点取样密度分别为  $1 \times 1 \times 2$ (异极矿)和  $3 \times 3 \times 2$ (菱锌矿)。对模型进行几何结构优化时,采用 BFGS 优化算法,自洽场收敛精度为  $1.0 \times 10^{-11}$  eV/Pa。几何优化的收敛标准为:原子位移不大于  $0.001 \times 10^{-10}$  m,原子间作用力不大于  $0.03$  eV/ $\times 10^{-10}$  m,原子间的内应力不大于  $0.05$  GPa。优化计算后,异极矿的晶格常数为  $a = 8.452 \times 10^{-10}$  m,  $b = 10.760 \times 10^{-10}$  m,  $c = 5.056 \times 10^{-10}$  m,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,菱锌矿的晶格常数为  $a = b = 4.67 \times 10^{-10}$  m,  $c = 14.9124 \times 10^{-10}$  m,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ,异极矿和菱锌矿晶胞体积与实验测量值的相对误差分别为 0.33% 和 0.01%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 十二胺用量对异极矿和菱锌矿浮游性的影响

当矿浆 pH 值为 10.0 时,十二胺用量对异极矿和菱锌矿浮游性的影响见图 1。

由图 1 可知,异极矿的浮游性好于菱锌矿。随着矿浆中十二胺浓度的增加,两种矿物的回收率呈现相同的变化趋势。对于异极矿,当十二胺浓度介于  $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$  mol/L 时,浮游性最好;对于菱锌矿,当十二胺浓度介于  $2 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$  mol/L 时,浮游性最好。

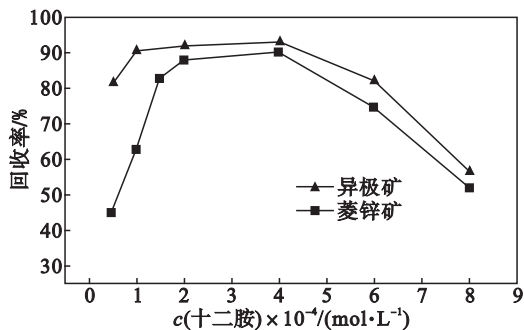


图 1 十二胺用量对异极矿和菱锌矿浮游性的影响  
Fig. 1 Influence of the dosage of DDA on the flotability of hemimorphite and smithsonite

### 2.2 矿浆 pH 值对菱锌矿和异极矿浮游性的影响

当十二胺用量分别为  $1 \times 10^{-4}$  mol/L (异极矿)、 $2 \times 10^{-4}$  mol/L (菱锌矿)时,矿浆 pH 值对异

极矿和菱锌矿浮游性的影响见图 2.

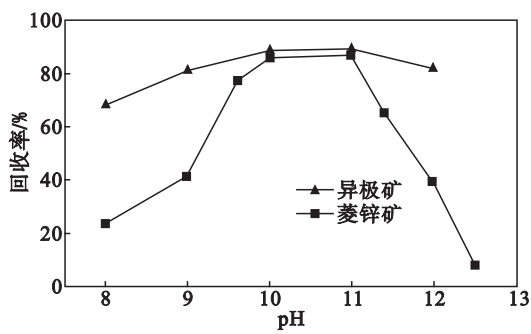


图 2 矿浆 pH 值对异极矿和菱锌矿浮游性的影响  
Fig. 2 Influence of pH on the floatability of hemimorphite and smithsonite

从图 2 中可以看出,两种矿物的浮选回收率随 pH 值变化的趋势相近,当 pH 值介于 10 ~ 11 时,两种矿物的浮游性最好.

2.3 十二胺与异极矿和菱锌矿作用前后矿物表面的 zeta 电位

在没有特殊吸附的情况下,如果表面电位等于零,则 zeta 电位等于零,所以这时所测得的等电点亦为零电点. 由图 3 可知,异极矿样品的零电点为 pH = 5.95,菱锌矿样品的零电点为 pH = 8.0. 十二胺与两种矿物作用后,矿物表面的 zeta 电位均有不同程度的升高.

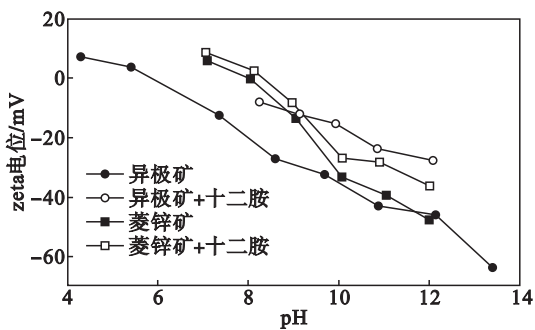


图 3 zeta 电位与 pH 值的关系

Fig. 3 Relationship between zeta potential and pH

3 机理分析

3.1 十二胺与异极矿和菱锌矿表面的作用

3.1.1 异极矿和菱锌矿在水中的溶解

由图 4a 可知,异极矿在水中溶解后产生  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$  以及  $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$  分子.  $\text{Epa}(1,1) = 7.1$  为溶液中  $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = [\text{ZnOH}^+]$  的 pH 值,此时的 pH 值即为异极矿的零电点,当 pH 值大于 7.1 时,异极矿表面带负电荷,当 pH 小于 7.1 时,异极矿表面带正电荷. 随

着溶液体系 pH 值的升高,溶液中  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$  的浓度不断降低,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$  的浓度不断增加,异极矿表面所带的负电荷逐渐增大.

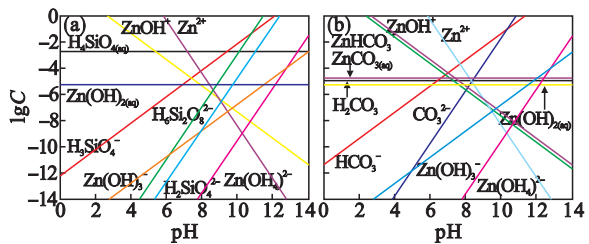


图 4 异极矿和菱锌矿在水中溶解组分的 lgC - pH 图  
Fig. 4 lgC-pH relationship of dissolved components of hemimorphite and smithsonite in water

(a) — 异极矿; (b) — 菱锌矿.

由图 4b 可知,菱锌矿在水中溶解后产生  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  以及  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$  分子. 随着溶液体系 pH 值的升高,溶液中  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{ZnOH}^+$ ,  $\text{ZnHCO}_3^+$  的浓度不断降低,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度不断增加.  $\text{Epa}(1,1) = 7.3$  为溶液中  $[\text{HCO}_3^-] = [\text{ZnOH}^+]$  的 pH 值,此时的 pH 值即为菱锌矿的零电点,当 pH 值大于 7.3 时,菱锌矿表面带负电荷,当 pH 值小于 7.3 时,菱锌矿表面带正电荷.

3.1.2 十二胺在异极矿和菱锌矿表面的吸附

由图 5 可知,当 pH 值小于 10.06 时,  $\text{RNH}_3^+$  和  $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$  是溶液中的优势组分,随着 pH 值的增加,异极矿和菱锌矿表面的 zeta 电位逐渐降低,十二胺阳离子与矿物表面的作用增强,回收率逐渐升高;当 pH 值达到 10.06 左右时,溶液中  $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2$  的浓度达到最大,同时溶液中十二胺阳离子的浓度也达到最大值,十二胺阳离子与矿物表面的作用最强,回收率最高. 对于具有较长碳链的表面活性剂,烃链间的缔合力是不能忽略的,由于烃链间缔合力的存在,中性的表面活性剂分子可与通过静电力吸附在矿物表面的离子通过烃链间的缔合形成共吸附<sup>[15]</sup>. 当 pH 值大于 10.06 后,溶液中开始有  $\text{RNH}_{2(\text{s})}$  析出,析出的十二胺分子可与溶液中的十二胺阳离子通过烃链间的缔合吸附在异极矿和菱锌矿表面,从而使异极矿和菱锌矿在溶液中十二胺阳离子浓度降低的情况下仍能保持较好的浮游性,但随着 pH 值的进一步增大,溶液中十二胺阳离子的总浓度进一步减小,十二胺阳离子与异极矿和菱锌矿表面的作用减弱,回收率开始下降.

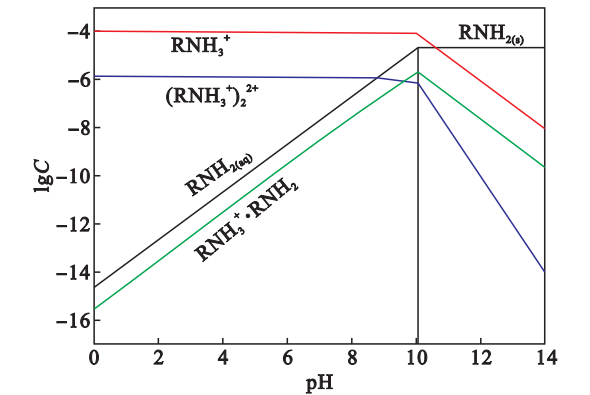


图 5 十二胺溶液的 lgC-pH 图  $C_T=1 \times 10^{-4}$  mol/L  
Fig. 5 lgC-pH relationship of DDA solution

由试验结果可知,十二胺在  $\text{pH} = 10 \sim 11$  的范围内对异极矿和菱锌矿的捕收性最好. 在此 pH 值范围内,菱锌矿表面的定位离子可能为  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , 异极矿表面可能的定位离子为  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  和  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8^{2-}$ , 异极矿与菱锌矿表面均带负电荷. 而在此 pH 值范围内,  $\text{RNH}_3^+$ ,  $\text{RNH}_{2(s)}$  和  $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2$  是十二胺溶液中的优势组分,由于阴阳离子间存在静电吸引作用,故十二胺可通过静电作用吸附在异极矿和菱锌矿表面. 当十二胺吸附在两种矿物表面后,由于正负电荷的中和,必然会引起矿物表面负电荷总量的减小,从而导致矿物表面的 zeta 电位的升高,这与十二胺与两种矿物作用后矿物表面的 zeta 电位升高的试验结果相一致.

表面活性剂临界胶团浓度 (CMC) 与碳链长度之间存在式(1)所示的关系.

$$\lg(\text{CMC}) = A - Bn. \tag{1}$$

式中:  $A$  与极性基特性有关的参数;  $B$  与非极性基及温度有关的参数;  $n$  为正构烷中碳原子数目. 十二胺的 CMC 为  $0.005 \text{ mol/L}$  ( $A = 1.25$ ,  $B = 0.295$ ,  $n = 12$ ). 对于靠静电力作用为主的捕收剂,可以近似地将 CMC 的 4 倍作为回收率开始下降的起始浓度,即临界抑制浓度<sup>[15]</sup>,则十二胺作为捕收剂时的临界抑制浓度为  $0.2 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,这与图 1 所示的,当十二胺用量大于  $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$  时回收率开始下降的实验结果基本一致.

### 3.2 异极矿和菱锌矿表面的 XPS 分析

由图 6 和表 1 可知,试验所用的异极矿和菱锌矿单矿物表面纯净,受到的外来污染较少,异极矿表面主要的元素为 C, O, Zn, Si, 菱锌矿表面的主要元素为 C, O, Zn, 异极矿和菱锌矿金属阳离子对阴离子的相对密度 ( $\sum \text{M}^{n+} / \sum \text{O}^{2-}$ ) 分别为

0.17, 0.24. 由于矿物表面多价金属阳离子对阴离子的相对密度对矿物的表面电性、零电点起到决定作用<sup>[16-17]</sup>, 因此异极矿与菱锌矿相比其零电点较低.

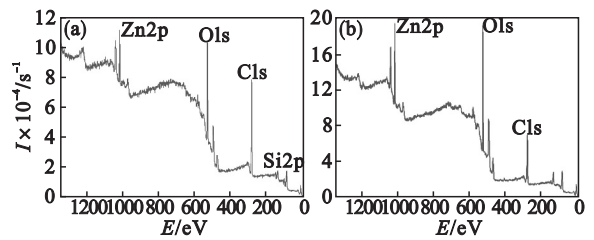


图 6 异极矿和菱锌矿的 XPS 能谱  
Fig. 6 XPS detection results of hemimorphite and smithsonite  
(a)—异极矿; (b)—菱锌矿.

表 1 异极矿和菱锌矿表面元素分析结果 Table 1 Surface element analysis result of hemimorphite and smithsonite				
矿物	元素	电子结合能/eV	价态	相对原子质量分数/%
异极矿	C1s	282.5	+4	62.57
	O1s	529.6	-2	27.63
	Zn2p	1 020.2	+2	4.56
	Si2p	100.5	+4	5.23
菱锌矿	C1s	283.0	+4	50.03
	O1s	530.0	-2	40.36
	Zn2p	1 020.9	+2	9.61

### 3.3 异极矿和菱锌矿表面化合键的 Mulliken 布居分析

Mulliken 布居是由 Mulliken 提出的一种用于描述原子间电荷分布以及原子间成键情况的方法,当化合键的 Mulliken 布居数为正值时,表示原子间成键,为负值时,表示原子间成反键. 当原子间成键时,布居数值越大,表示成键原子间电子云重叠越大,化合键的共价性越强,键能越大;反之,表示成键原子间电子云重叠越小,化合键的共价性越弱,键能越小.

由图 7 所示的异极矿和菱锌矿 Mulliken 键级布居可知,在异极矿中,由于不同方向上的 Zn—O 键和 Si—O 键的共价性存在差异,因此矿物晶体在被破坏时共价性最小的 Zn—O 键(布居数 0.37)和 Si—O 键(布居数 0.55)首先断裂并形成解理面. 在菱锌矿中,由于 Zn—O 键的布居数(0.24)小于 C—O 键的布居数(0.92),即 Zn—O 键共价性小于 C—O 键,因此在晶体被破坏时 Zn—O 键首先断裂并形成解理面.



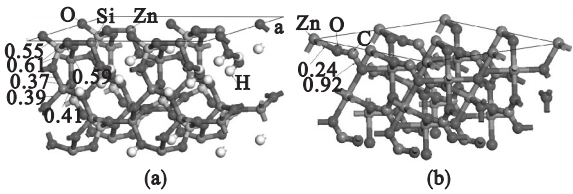


图 7 异极矿和菱锌矿的解理面的晶面图

Fig. 7 Cleavage planes of hemimorphite and smithsonite

(a)—异极矿(110); (b)—菱锌矿(101).

矿物的天然可浮性主要取决于矿物表面的润湿性和矿物表面水化作用的强弱. 而矿物表面对水分子作用的强弱, 又取决于矿物表面质点不饱和键力的性质和强弱, 而表面质点不饱和键的性质与强弱又与矿物晶体的内部结构及质点间连接键力的类型密切相关, 键的离子性越强, 矿物表面的极性和化学活性越强, 对水分子的吸引力或偶极作用越强, 矿物表面易被水润湿, 亲水性强, 天然可浮性差<sup>[18]</sup>. 由图 7 可知, 当异极矿和菱锌矿晶体沿各自解理面破裂后, 异极矿和菱锌矿表面分别形成不饱和的 Zn—O、Si—O 键和 Zn—O 键. 由于异极矿表面不饱和的 Zn—O 和 Si—O 键的布居数(0.37 和 0.55)均大于菱锌矿表面不饱和 Zn—O 键的布居数(0.22), 故异极矿表面不饱和键力的离子性要小于菱锌矿, 即异极矿的天然可浮性要高于菱锌矿, 当使用相同用量的十二胺浮选异极矿和菱锌矿时, 异极矿的回收率要大于菱锌矿, 这与浮选试验的结果相一致.

3.4 异极矿和菱锌矿的接触角

使用渗透法测量粉体接触角时, 润湿液在粉体中的渗透压 ( $\Delta p$ ) 与时间  $t$  存在式(2)的线性关系(图 8).

$$(\Delta p)^2 = \beta \cos \theta \cdot t.$$
 (2)

其中:  $\beta$  为与润湿液黏度、表面张力等有关的常数;  $\theta$  为接触角.

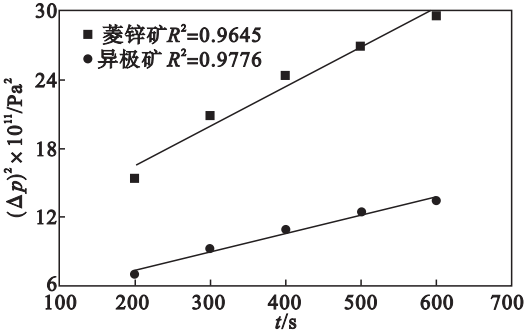


图 8 去离子水在异极矿和菱锌矿粉体中渗透压的平方 ( $(\Delta p)^2$ ) 与时间的关系

Fig. 8 Relationship between  $(\Delta p)^2$  and time of deionized water in hemimorphite and smithsonite sample

由图 8 可知, 去离子水在菱锌矿和异极矿粉体中  $(\Delta p)^2$  与  $t$  的线性关系分别为

$$\begin{cases} (\Delta p_1)^2 = 0.035 \times 10^7 t + 9.56 \times 10^7, \\ (\Delta p_2)^2 = 0.017 \times 10^7 t + 4.17 \times 10^7. \end{cases}$$

则有,  $\beta \cos \theta_1 / \beta \cos \theta_2 = 0.035 / 0.017$ , 即  $\cos \theta_1 / \cos \theta_2 > 1$ , 其中  $\theta_1$  和  $\theta_2$  分别为菱锌矿和异极矿的接触角. 由于余弦函数在  $0 \sim 180^\circ$  区间内为单调递减函数, 则有  $\theta_1$  小于  $\theta_2$ , 即异极矿的疏水性高于菱锌矿.

4 结 论

1) 十二胺对异极矿和菱锌矿均具有良好的捕收性. 十二胺主要通过静电作用吸附在异极矿和菱锌矿表面. 在 pH 值为 10 ~ 11 的范围内, 异极矿和菱锌矿的浮游性最好, 十二胺分子和十二胺阳离子之间的缔合能够增强十二胺对异极矿和菱锌矿的捕收性. 在相同条件下, 浮选菱锌矿所需的十二胺用量要大于浮选异极矿所需的用量.

2) 异极矿和菱锌矿表面金属阳离子对阴离子的相对密度 ( $\sum M^{n+} / \sum O^{2-}$ ) 分别为 0.17, 0.24, 较小的相对密度是导致异极矿零电点小于菱锌矿零电点的原因; 异极矿的理论零电点为 pH = 7.1, 样品实测零电点为 pH = 5.95, 菱锌矿的理论零电点为 pH = 7.3, 样品实测零电点为 pH = 8.0.

3) 异极矿的接触角小于菱锌矿的接触角. 异极矿解理面上不饱和 Zn—O 键和 Si—O 键(布居数为 0.37 和 0.55)的离子性小于菱锌矿解理面上不饱和 Zn—O 键(布居数 0.22)的离子性, 从而导致异极矿表面对水分子的偶极作用要小于菱锌矿, 是异极矿疏水性大于菱锌矿的原因.

参考文献:

[1] Rey M, Sitia G, Raffinot P, et al. The flotation of oxidized zinc ore[J]. *Transactions AIME*, 1954, 199: 416 ~ 420.

[2] Ejtemaei M, Gharabaghi M, Irannajad M. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 206: 68 ~ 78.

[3] Liu C, Feng Q M, Zhang G F, et al. Effects of lead ions on the flotation of hemimorphite using sodium oleate [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 89(8): 163 ~ 167.

[4] Wu D D, Wen S M, Deng J S, et al. Study on the sulfidation behavior of smithsonite [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329(2): 315 ~ 320.

[5] Irannajad M, Ejtemaei M, Gharabaghi M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz

[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(9/10): 766 – 771.

[ 6 ] 陈晔. 阳离子胺类捕收剂浮选异极矿氧化锌及其作用机理研究[D]. 南宁: 广西大学, 2006.  
(Chen Ye. The study of flotation of hemimorphite zinc oxide by using cation amine collector and it's mechanism [D]. Nanning: Guangxi University, 2006. )

[ 7 ] 张祥峰. 异极矿浮选理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.  
(Zhang Xiang-feng. Study on theory and process of floatation of hemimorphite [D]. Changsha: Central South University, 2012. )

[ 8 ] 陈经华, 孙传尧. 月桂胺浮选体系中菱锌矿和异极矿的浮游性研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2006(2): 45 – 47.  
(Chen Jing-hua, Sun Chuan-yao. The research on floatability of mihsonite and hemimorphite in the flotation system of laurylamine [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2006(2): 45 – 47. )

[ 9 ] Fuerstenau D W. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2005, 114/115(1): 9 – 26.

[ 10 ] Takeuchi Y, Sasaki S, Joswig W, et al. X-ray and neutron diffraction study of hemimorphite [J]. *Proceedings of the Japan Academy; Serie B*, 1978, 54: 577 – 582.

[ 11 ] Effenberger H, Mereiter K, Zemann J. Crystal structure refinements of magnesite, calcite, rhodochrosite, siderite, smithonite, and dolomite, with the discussion of some spectrs of the stereochemistry of calcite type carbonates [J]. *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 1981(156): 233 – 243.

[ 12 ] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy [J]. *Physical Review B*, 1992, 45(23): 13244 – 13249.

[ 13 ] Perdew J P, Ruzsinszky A, Csonka G I, et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 100: 13640613.

[ 14 ] Wu-Zcohen R E. More accurate generalized gradient approximation for solids [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(23): 235116.

[ 15 ] 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: 132 – 134.  
(Wang Dian-zuo, Hu Yue-hua. Solution chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1988: 132 – 134. )

[ 16 ] 梁冬云, 张志雄, 许志华. 白铅矿、菱锌矿晶体化学性质与硫化行为[J]. 广东有色金属学报, 1992, 2(2): 83 – 88.  
(Liang Dong-yun, Zhang Zhi-xiong, Xu Zhi-hua. Relation between the crystallochemical properties and sulphurized behaviours of cerussite and smithsonite [J]. *Journal of Guangdong Nonferrous Metals*, 1992, 2(2): 83 – 88. )

[ 17 ] 李强. 基于晶体化学的含镁矿物浮选研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.  
(Li Qiang. Research on magnesium minerals flotation based on crystal chemistry [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011. )

[ 18 ] 胡熙庚, 黄和慰, 毛钜凡. 浮选理论与工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 12 – 15.  
(Hu Xi-geng, Hang He-wei, Mao Ju-fan. Theory and technology of flotation [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991: 12 – 15. )