

# 阴阳离子在铜、铅、锌氧化矿硫化浮选中的强化作用研究现状及展望

舒浩然, 邵延海, 吴维明, 张芸赫, 肖玮

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923; TD952 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0054-08  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.006

**摘要** 硫化浮选法是回收铜、铅、锌氧化矿常用的浮选工艺。为获得更高的回收率, 研究人员常使用一些阴阳离子对硫化过程进行强化。文章通过对近些年铜、铅、锌氧化矿强化硫化浮选相关研究成果的梳理, 阐述了铜、铅、锌氧化矿硫化浮选机制, 讨论了铵根离子、铅离子、铜离子、锌离子、氟离子、氯离子、碳酸根离子等阴阳离子的强化机理, 综述了其强化硫化基础理论研究的进展, 并对未来发展方向进行了展望, 以期对铜、铅、锌氧化矿强化硫化浮选的研究提供一定的帮助。

**关键词** 氧化铜矿; 氧化铅矿; 氧化锌矿; 硫化浮选; 强化硫化; 阳离子; 阴离子

常见的铜、铅、锌氧化矿主要包括孔雀石、白铅矿、菱锌矿等, 该类矿物的浮选回收一直是矿业领域的研究重点。然而, 这些氧化矿存在氧化率高、亲水性强、矿物组成复杂等缺陷, 从而在直接进行浮选回收时会出现药剂选择性差、药剂成本高和浮选指标不理想等问题。因此, 通常采用硫化浮选法对其进行回收。通过使用硫化剂(如硫化钠)对铜、铅、锌氧化矿进行硫化处理, 可以改善其表面的疏水性, 强化矿物表面与捕收剂的相互作用, 从而增强浮选效果, 提高回收率。硫化后的矿物表面一般可分为硫化区、半硫化区和不硫化区<sup>[1]</sup>, 而捕收剂通常只能吸附在硫化区。因此, 为了增强硫化效果, 扩大矿物表面的硫化区域, 研究人员提出了多种方法, 包括磁化强化法<sup>[2]</sup>、微生物强化法<sup>[3]</sup>、水热硫化法<sup>[4]</sup>、离子强化法<sup>[5-6]</sup>等。其中, 离子强化法由于其具有操作简便、可控性强、环境污染小以及适用范围广等诸多优点而受到广泛关注<sup>[7-8]</sup>, 并已经成为提高铜、铅、锌氧化矿浮选回收率的常用有效途径<sup>[9-10]</sup>。因此, 文章对现有铜、铅、锌氧化矿阴阳离子强化硫化浮选机制进行综述, 期望为今后的铜、铅、锌氧化矿硫化浮选研究提供参考, 促进对这些矿物资源的综合回收。

## 1 铜、铅、锌氧化矿硫化浮选机制

铜、铅、锌氧化矿床是由硫化矿床上层长期暴露

在空气中受氧化作用演变而来, 这使得铜、铅、锌氧化矿组成较复杂, 泥化较严重, 嵌布粒度较细。常见具有工业价值的铜、铅、锌氧化矿物如表 1 所示。在进行直接浮选时, 铜、铅、锌氧化矿物由于破碎和磨矿处理产生的新鲜表面会生成水化膜<sup>[11]</sup>。水化膜一方面会增强矿物表面亲水性, 另一方面会阻碍捕收剂与矿物表面的活性位点发生作用, 使得铜、铅、锌氧化矿物在直接浮选过程中不易被回收, 直接浮选效果不佳。

表 1 常见的铜、铅、锌氧化矿矿物  
Table 1 Common copper, lead and zinc oxide minerals

矿物	化学式	理论品位	晶系
孔雀石	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	57.47%	单斜
硅孔雀石	—	—	非晶
菱锌矿	$\text{ZnCO}_3$	52.15%	三方
异极矿	$\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52.36%	斜方
白铅矿	$\text{PbCO}_3$	77.54%	三方

硫化浮选可以显著提高铜、铅、锌氧化矿物的回收率。将铜、铅、锌氧化矿进行硫化处理, 硫化剂中的有用硫组分能够穿过水化膜在矿物表面发生吸附, 使铜、铅、锌氧化矿物表面形成硫化区, 生成多种硫化产物和活性位点, 使其能与捕收剂发生有效反应, 提高矿物浮选效率<sup>[11]</sup>。工业生产中, 常使用硫化钠作

收稿日期: 2023-06-16

基金项目: 云南省高层次人才引进计划项目(CCC21321005A)

作者简介: 舒浩然, 男, 硕士研究生, 主要从事浮选研究, E-mail: 1360032184@qq.com。

通信作者: 邵延海, E-mail: shaoyanhai@kust.edu.cn。

为铜、铅、锌氧化矿的硫化剂。

在硫化过程中, 影响硫化效果的因素有很多, 如铜、铅、锌氧化矿表面结构特性、硫化剂用量、硫化剂作用时间、矿浆 pH 值、矿浆电位、硫化温度等, 硫化效果的好坏直接影响铜、铅、锌氧化矿物的回收率。其中, 硫化剂用量对硫化效果的影响较大。硫化剂用量不足, 铜、铅、锌氧化矿表面不能充分生成硫化产物和活性位点, 矿物表面生成的硫化区少, 且矿浆中的难免离子和脉石矿物也会消耗部分硫化剂。此外, 未被硫化剂作用的矿物表面会继续溶解, 可能令硫化生成的组分脱落, 减弱硫化作用, 最终使回收率偏低。硫化剂用量过大, 会破坏矿浆稳定性, 残留在矿浆中的硫离子会消耗捕收剂和抑制剂, 还会与捕收剂在矿物表面发生竞争吸附, 恶化浮选环境, 使铜、铅、锌氧化矿物的浮选受到抑制。

研究表明, 一些离子, 如铵根离子、铜离子、铅离子、锌离子、氟离子、氯离子、碳酸根离子等, 会改变铜、铅、锌氧化矿表面性质, 增加矿物表面活性位点, 增强其表面疏水性, 或强化硫化剂硫化能力, 促进硫离子和捕收剂在矿物表面的吸附, 实现铜、铅、锌氧化矿物的高效疏水上浮, 达到节约硫化剂用量、提高浮选效果的目的。这些离子一部分能够在铜、铅、锌氧化矿物表面发生吸附和表面反应, 使捕收剂能更好地作用于矿物表面; 另一部分能够催化硫化剂的水解或者改善矿浆环境, 使硫化过程更加充分, 从而达到强化硫化浮选的效果。

## 2 阳离子强化作用机制

### 2.1 铵根离子强化作用机制

铵/胺盐和硫化钠的组合广泛应用于孔雀石和硅孔雀石的浮选<sup>[2]</sup>。氧化铜矿中常用的铵/胺盐包括硫酸铵、磷酸乙二胺等。铵/胺盐在氧化铜矿矿浆中溶解形成的铵根离子通常不与矿物或者药剂直接作用, 而是会以催化剂的形式催化氧化铜矿物与硫化剂之间的作用, 有效加快反应的进程, 增强硫化区捕收剂

与矿物结合的稳定性, 从而强化氧化铜矿物的硫化效果。

George W<sup>[13]</sup>发现, 硫酸铵不仅能对孔雀石的硫化浮选起强化作用, 而且能消除或降低矿浆中残余氢硫化物的不利影响。张覃等人<sup>[14]</sup>的研究表明, 硫酸铵在孔雀石硫化过程中并未被明显消耗, 因此硫酸铵可能不是通过在氧化铜矿物表面活化硫化反应的方式促进硫化浮选, 而是以“催化”的形式强化氧化铜矿物的硫化浮选, 证实了铵根离子对氧化铜矿物硫化浮选有着催化强化的作用。此外, 刘殿文等<sup>[15-16]</sup>研究进一步发现, 硫酸铵作为“催化剂”不仅能够强化孔雀石硫化浮选, 还能在硫化钠过量时产生缓冲作用, 减弱过量硫离子对氧化铜矿物的抑制作用。Shen 等人<sup>[17]</sup>和胡波等人<sup>[18]</sup>深入研究发现, 硫酸铵可以削弱矿浆中胶体硫化铜在孔雀石硫化浮选过程中的抑制作用, 并促进孔雀石表面活性硫化铜组分的生成, 使得孔雀石表面的疏水硫化铜薄膜更加致密与稳定, 硫化浮选模型如图 1 所示。由此基本可以推断出硫酸铵在孔雀石硫化浮选过程中主要是以催化剂的形式促进硫化反应的进行。

磷酸乙二胺自 1974 年研制成功后, 在氧化铜矿硫化浮选进行了多次小型实验和工业实验, 均有不错的效果, 于 1980 年开始投入落雪矿选厂和汤丹矿选厂的生产实践<sup>[9]</sup>。徐晓军等<sup>[20]</sup>通过实验发现, 磷酸乙二胺会促进氧化矿硫化过程中矿物表面活性位点和硫化区增多, 推断磷酸乙二胺可能以催化剂的形式参与了氧化铜矿的硫化。孙忠梅等<sup>[21]</sup>通过溶解实验发现, 磷酸乙二胺参与氧化铜矿物的硫化后, 矿浆中铜离子浓度增大了 5 倍, 在矿物的红外光谱中未发现代表磷酸乙二胺的特征吸附峰, 也说明了磷酸乙二胺在硫化过程中可能起催化剂的作用。在使用磷酸乙二胺对氧化铜矿物硫化进行强化时, 不同的氧化铜矿物溶解度不同, 所需磷酸乙二胺的量也有所不同, 且均不能过量。在使用磷酸乙二胺对孔雀石硫化进行强化时, 蒋太国等<sup>[22]</sup>发现磷酸乙二胺用量为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 孔雀石回收率达到最高值。戈保梁等<sup>[23]</sup>发现磷酸乙二胺用量为  $12.6 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 强化硅孔雀石硫化

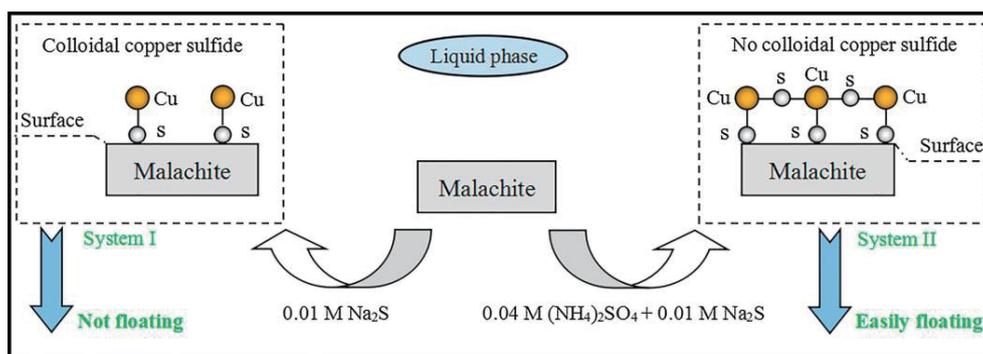
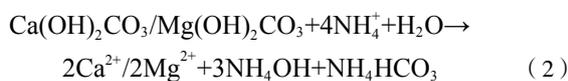
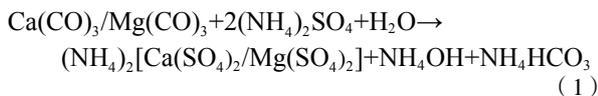


图 1 孔雀石浮选模型<sup>[17]</sup>

Fig. 1 Malachite flotation model

的作用最显著,硅孔雀石回收率达到最高值。同时,他们都发现当磷酸乙二胺过量时,氧化铜矿物的浮选会受到抑制,回收率会迅速下降。申培伦<sup>[24]</sup>研究表明,过量的磷酸乙二胺会与孔雀石作用生成大量的乙二胺合铜离子,这些离子在进入液相时,会与硫化钠反应形成类似硫化铜胶体,消耗大量硫离子、硫氢根离子和黄原酸根离子,从而恶化浮选效果。徐晓会等<sup>[25]</sup>研究表明,过量的磷酸乙二胺同样会与硅孔雀石反应形成乙二胺合铜,阻碍硅孔雀石表面的硫化反应,降低其回收率。在进行换浆后发现硅孔雀石浮选不再受到抑制,证明过量的磷酸乙二胺会消耗硫化剂,从而抑制硅孔雀石的浮选。

沈同喜<sup>[26]</sup>研究了磷酸乙二胺、硫酸铵对白铅矿硫化浮选的强化作用机理,结果表明,磷酸乙二胺和硫酸铵能使白铅矿成矿过程中沉淀在表面的钙、镁难溶化合物溶解,增大白铅矿表面可进行硫化反应的活化区域,此外,硫酸铵能够提高胶体状的硫化铅薄膜增长速率,强化其凝结作用,提高矿物表面硫化薄膜的机械强度,并使矿物在较宽泛的 pH 范围内都能有较好的回收率。钙、镁化合物的溶解反应方程式如式(1)、(2)<sup>[26]</sup>:



王瑜<sup>[27]</sup>研究了菱锌矿的铵盐强化硫化机理,发现菱锌矿在经过硫化后,其表面生成一层导电性较好的硫锌化合物。新生成的硫锌化合物能为丁基黄药提供吸附位点,强化菱锌矿的回收。经过铵盐强化后,菱锌矿表面硫组分的厚度明显增加,使捕收剂能更稳定吸附,菱锌矿的回收率会有较大程度的提升。

铵/胺盐会在铜、铅、锌氧化矿物硫化浮选中起到强化作用,但此作用机制仍需通过更多的实验和更加先进的技术手段进行证明和完善。

## 2.2 金属阳离子强化作用机制

除常见铵根离子外,一些金属阳离子同样对铜、铅、锌氧化矿物的硫化浮选具有强化作用,如铜、铅、锌离子。

### 2.2.1 铜离子

铜离子是孔雀石、菱锌矿硫化浮选中常用的强化离子,可以在氧化矿物表面生成铜硫化物,使硫化剂的有用硫组分能更好地吸附在矿物表面,达到强化硫化的作用。但铜离子的引入可能会带入其他离子,如硫酸根离子,这些离子对矿浆性质和矿物回收效果

可能会有一定影响,所以在选择引入铜离子时需要根据实际情况进行铜离子药剂选择。

通过对孔雀石进行铜离子强化硫化钠硫化浮选实验,王涵<sup>[28]</sup>发现在铜离子浓度低于  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L 的条件下,孔雀石硫化后的回收率随着铜离子浓度的增加而显著提高,最高可达 80.54%。进一步的机理研究表明,铜离子的加入增加了孔雀石硫化后表面的活性位点数量,进而增加了吸附捕收剂的能力。此外,矿浆中的铜离子与硫离子反应生成铜硫化物并吸附在孔雀石表面,会进一步增强孔雀石表面活性,提高浮选回收率。然而,当添加铜离子的浓度超过  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L 后,孔雀石回收率会急剧下降,当铜离子浓度增加到  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/L 时,孔雀石浮选回收率仅为 15.40%。深入研究发现,当矿浆中铜离子浓度过高时,铜离子过度消耗了矿浆中的硫组分,同时在孔雀石表面形成的  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  包裹了孔雀石,降低了其表面反应活性,导致浮选回收率下降。

赵文娟<sup>[29]</sup>在菱锌矿的强化硫化浮选研究中也探讨了铜离子的强化机理。研究发现,菱锌矿硫化浮选时,铜离子会在矿物表面生成以  $\text{Cu}^+-\text{S}$  和  $\text{Cu}^{2+}-\text{S}$  为主要存在形式的铜硫化物,使矿浆中的有用硫组分能够更多地吸附在菱锌矿表面,增强矿物可浮性,提高其回收率。与直接硫化相比,菱锌矿经铜离子强化硫化后表面亲水性  $-\text{OH}$  组分含量降低,  $-\text{Zn}-\text{O}/-\text{Cu}-\text{O}$  组分含量升高,且多硫化物的含量也得以增加,导致矿物表面生成的硫化产物含量更高、活性更强,更加有益于浮选。蒋世鹏等<sup>[30]</sup>发现,在添加铜离子后,菱锌矿的硫化过程得到了增强,回收率显著提高。进一步研究表明,铜离子在菱锌矿硫化过程中的活化机理主要表现在两方面:一方面,  $\text{Na}_2\text{S}$  硫化后会残余大量的  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HS}^-$  会与黄原酸根离子形成竞争氧化,使得矿浆电位降低,而铜离子会消耗矿浆中的  $\text{HS}^-$ , 减少  $\text{HS}^-$  的不利影响;另一方面,铜离子与菱锌矿表面硫化生成的  $\text{ZnS}$  组分发生反应,生成  $\text{CuS}$  组分,进而使菱锌矿表面硫化更易进行,从而增强硫化效果。

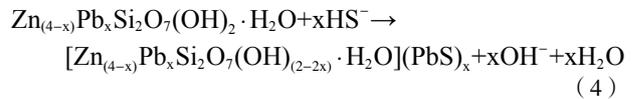
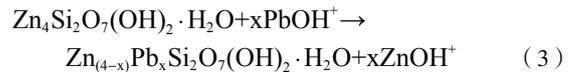
### 2.2.2 铅离子

铅离子常用于孔雀石、异极矿和菱锌矿的强化硫化浮选中,铅离子可以与矿物表面作用,增加矿物表面活性位点,以强化氧化矿物的硫化浮选。常用的铅离子药剂为硝酸铅,但硝酸铅的引入会改变矿浆的 pH 值,寻找适应范围更广的铅离子药剂可以扩大铅离子在氧化矿物硫化浮选中的适用范围。王涵<sup>[28,31]</sup>研究了铅离子对孔雀石硫化浮选的强化机理。通过 ToF-SIMS 2D 图谱分析,推断出溶液中的铅离子会在孔雀石表面发生吸附,进一步通过 3D 深剖图谱与刻蚀曲线分析,证实铅离子会在矿物表面形成相对较厚的铅离子吸附层,从而增强了孔雀石表面活性,强化

了孔雀石硫化浮选回收。

此外, 张国范等<sup>[32]</sup>研究发现, 在异极矿硫化过程中加入铅离子可以促进 PbS 组分在矿物表面的生成, 有助于提高黄药的吸附量, 从而强化异极矿硫化浮选回收。黄裕卿等<sup>[33]</sup>也验证了铅离子预处理可强化异极矿的硫化浮选, 使异极矿的最佳回收率由常规硫化浮选的 80.10% 提高到 84.70%, 同时, 硫化钠的最佳用量由  $10 \times 10^{-4}$  mol/L 降低到  $9 \times 10^{-4}$  mol/L。离子吸附实验、SEM-EDS 和 XPS 分析结果表明, 异极矿吸附  $Pb^{2+}$  后表面能形成新的硫化活性位点, 不仅使其表面硫化更充分, 而且生成的 PbS 晶核具有诱导结晶的作用, 能诱导后续铅离子活化生成更多的 PbS 晶体, 同时降低了溶液中残留的硫离子含量, 减少硫离子与黄药在矿物表面的竞争吸附。这个过程反应方程式如式

(3)、(4)<sup>[33]</sup>:



Deng 等人<sup>[34]</sup>通过微浮选实验发现, 低浓度的铅离子可以强化菱锌矿的硫化浮选, 使菱锌矿的回收率从 80.3% 提高至 85.3%。离子吸附实验进一步表明, 铅离子可增加菱锌矿表面的硫化活性位点数量, 使菱锌矿表面更有利于硫化。XRD、SEM 和 TOF-SIMS 进一步证明, 铅离子可以增强菱锌矿表面的硫化作用, 提高其疏水性和可浮性, 其强化硫化浮选机理见图 2。

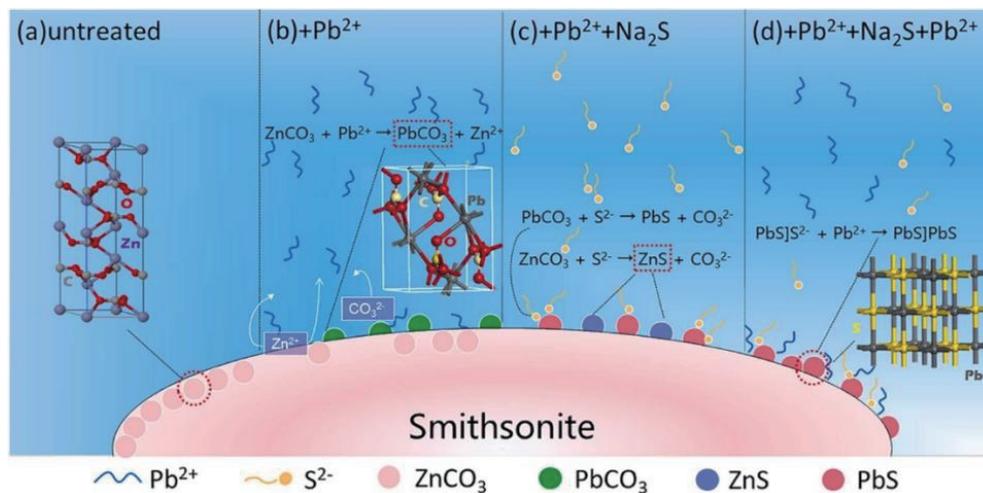


图 2 铅离子改性增强菱锌矿硫化强化浮选机理示意图<sup>[34]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the vulcanization-enhanced flotation mechanism of lead ion modified rhodochrosite

### 2.2.3 锌离子

锌离子能够在菱锌矿表面形成化合物以增强矿物表面对硫化剂的吸附。蒋世鹏等<sup>[35]</sup>在使用硫化钠对菱锌矿进行硫化浮选时发现, 菱锌矿的浮选效果不佳, 回收率低于 40%。在加入  $2.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的锌离子进行强化后, 菱锌矿的硫化过程得到改善, 浮选效果得以提升, 回收率达 90% 以上。但需要注意的是, 锌离子对矿浆的 pH 值十分敏感。此外, 硫化钠硫化后在菱锌矿表面形成的 ZnS 组分易从菱锌矿表面脱落, 因此会导致浮选效果不稳定。

### 2.2.4 小结

铵根离子、铅离子、铜离子和锌离子能够提高铜、铅、锌氧化矿物表面疏水性, 进而提升浮选指标。铵根离子能够作为催化剂, 加快氧化铜矿物与硫化剂作用, 并增强捕收剂与矿物结合的稳定性; 铅离子能够作用于矿物表面形成相对较厚的吸附层, 以此增加矿物表面活性位点, 达到强化硫化作用; 铜离子和锌离

子均能在矿物表面生成化合物, 增强矿物表面对硫化剂的吸附, 使硫化剂作用能力和速率得以提高, 达到加强硫化的效果。

需要注意的是, 过量的铵根离子会与硫化钠反应生成不溶性胶体, 消耗大量硫离子、硫氢根离子和浮选药剂, 恶化氧化矿物的硫化浮选效果。在孔雀石强化硫化浮选中, 加入高浓度的铜离子后, 孔雀石表面会形成较多的  $Cu(OH)_2$ , 阻碍硫化过程, 反而使回收率下降。因此, 在实际应用中, 需谨慎控制金属离子的投加量, 以最大程度地发挥其正面作用, 同时避免负面效应的发生。

## 3 阴离子强化作用机制

除了铜、铅、锌等阳离子外, 氟离子、氯离子等阴离子也可强化对铜、铅、锌氧化矿物的硫化浮选。它们的作用机理同阳离子类似, 均通过改变矿物表面特性、促进硫化剂作用或改善矿浆环境来增强矿物的硫化浮选效果。阴离子的引入拓展了对铜、铅、锌氧化

矿物硫化浮选机制的认识,为进一步提高矿物的浮选性能提供了新的可能性。

### 3.1 氟离子

氟离子具有腐蚀性,在异极矿的硫化浮选中能够通过腐蚀矿物表面来强化硫化浮选效果,但在使用时还需考虑其对设备的腐蚀。Xing 等通过微浮选实验发现,异极矿的硫化浮选在经过氟离子的强化作用后,精矿品位提高了 2.73 百分点,回收率提高了 4.05 百分

点,同时硫化钠用量减少了 11.1%。进一步利用 Zeta 电位测量、XPS 分析和接触角测量分析证明了氟离子对异极矿的硫化浮选能够进行改性强化。氟离子的作用机理主要体现在以下方面:氟离子可以腐蚀异极矿表面,导致矿物表面部分 Si 溶解并暴露原本被掩盖的 Zn,促进了 ZnS 的形成,提高矿物的硫化效率,进一步增强了异极矿对黄药的吸附,提高其疏水性。图 3 展示了氟离子增强异极矿硫化浮选的机理示意图。

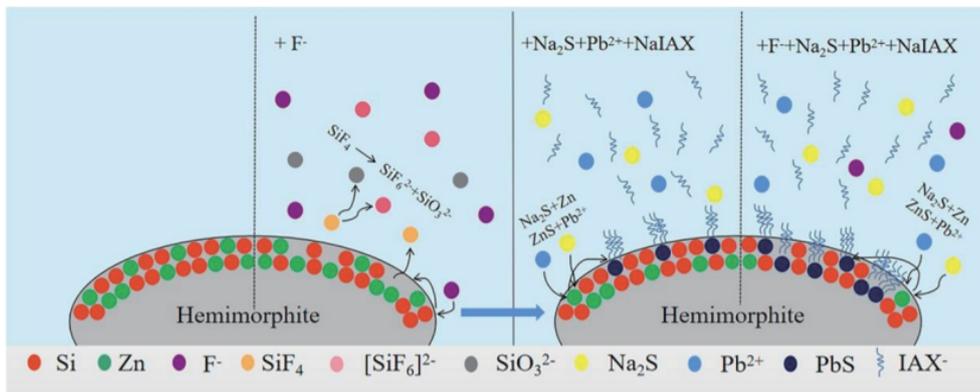


图 3 氟离子改性增强异极矿硫化强化浮选机理示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the vulcanization-enhanced flotation mechanism of fluoride ion-modified anode ore

### 3.2 氯离子

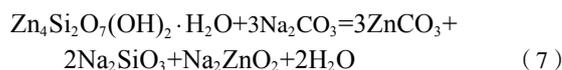
氯离子可以与一些铜、铅、锌氧化矿物表面的金属离子形成络合物,并增加氧化矿表面的活性位点,从而提高硫化剂的吸附量和增强氧化矿表面的疏水性<sup>[36]</sup>。Feng 等研究人员<sup>[37]</sup>通过对白铅矿进行硫化强化微浮选实验发现,在硫化处理之前,添加氯离子能明显改善白铅矿的浮选效果。进一步的研究揭示出将氯离子加入到白铅矿矿浆中,可以增加矿物表面的活性位点数量,促进硫化剂更好地结合在矿物表面,从而提高白铅矿的疏水性。这一观点通过硫化物表面吸附、Zeta 电位测量和 XPS 分析得到进一步验证。有关该过程的反应方程式,参见式(5)和(6)<sup>[37]</sup>:



### 3.3 碳酸根离子

碳酸根离子能够在异极矿硫化浮选过程中强化硫化剂的作用效果,并与矿物表面生成化合物,促进硫化过程的进行。Pereira<sup>[38]</sup>发现,将碳酸钠和硫化钠以 32% 与 68% 的配比添加,可强化对白云石的抑制效果,提高对异极矿的选择性,并使硫化钠的活化作用更加稳定。另外,李明晓<sup>[39]</sup>通过实际氧化锌矿石硫化浮选研究发现,使用 300 mg/L 的碳酸钠进行强化时,菱锌矿的浮选回收率基本不变,异极矿的浮选回收率

从 87.15% 增加到 92.25%,而方解石的浮选回收率则显著下降到 47.82%。通过热力学计算,发现异极矿与碳酸钠反应的自由能变化小于零,证明异极矿经过碳酸钠作用后表面会产生少量的 ZnCO<sub>3</sub>,使异极矿能够更好地被硫化,提高其回收率。异极矿与碳酸钠的反应方程式如式(7)所示,相应的反应吉布斯自由能如式(8)所示<sup>[39]</sup>:



$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= 3\Delta_f G_m(\text{ZnCO}_3) + 2\Delta_f G_m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) + \Delta_f G_m(\text{Na}_2\text{ZnO}_2) + \\ &\Delta_f G_m(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f G_m(\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) - \\ &3\Delta_f G_m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = -119.735 \text{ kJ/mol} \quad (8) \end{aligned}$$

### 3.4 小结

氟离子本身具有腐蚀性,能够有效腐蚀矿物表面,使其裸露出更多供硫化剂作用的面积和作用位点,加快硫化速度、增强硫化效果;氯离子会与矿物表面金属离子形成络合物,增加氧化矿表面的活性位点,达到强化硫化效果;碳酸根离子会分别与硫化剂和矿物作用,一方面增强硫化剂的稳定性,另一方面与矿物表面生成化合物,综合实现增强矿物硫化效果。需要指出的是,尽管这些阴离子在硫化浮选中发挥着重要作用,但与阳离子相比,对其进行的研究还相对较少。因此,随着科学技术的不断发展,有必要结合高新设备,深入探索和研究这些阴离子在氧化矿物硫化浮选

中的应用潜力,以进一步拓展其在矿业领域的应用。

#### 4 总结与展望

针对铜、铅、锌氧化矿的选别,硫化浮选法是被广泛使用的一种方法。硫化剂中的有用硫组分能够与矿物表面发生化学吸附,生成多种硫化产物,提高矿物表面的疏水性,进而提高浮选的回收率。适量添加阴阳离子可以强化铜、铅、锌氧化矿物的硫化效果,这不仅有助于降低硫化剂的用量,还能显著提升矿物表面的疏水性,进而改善浮选效果。

在铜、铅、锌氧化矿的硫化浮选中,添加不同类型的阳离子和阴离子会影响硫化反应的速率和效果。它们的作用机理相似:通过吸附和表面反应,促进硫化剂有用硫组分在矿物表面的稳定吸附,增强了矿物的硫化程度和疏水性,从而强化了硫化浮选的效果。然而,过量引入某些离子(如铵根离子和铜离子)也可能对硫化效果产生负面影响。

未来的研究应重点优化已知阴阳离子的使用方法,并通过各种技术深入研究阴阳离子与硫化剂的相互作用机理,揭示其结构和电子性质的变化。同时,还应该探索新的具有强化作用的离子,特别是阴离子方面。还可以开发新的阴阳离子化合物,并运用现代计算机和实验技术加速研究进程。这些努力将有助于进一步优化铜、铅、锌氧化矿硫化浮选过程,提高矿物回收率,为矿业领域的可持续发展做出积极贡献。

#### 参考文献:

- [1] 陈代雄,刘梦飞,等. 氧化铜矿活化硫化浮选机理及其工业应用[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2393-2404.  
CHEN D X, LIU M F, et al. Mechanism of activated vulcanization flotation of copper oxide and its industrial application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2393-2404.
- [2] KONG Y, LI F, et al. Application of magnetization treatment in flotation[C]//Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021, 1748(6): 062005.
- [3] BEHERA S K, MULABA-BAFUBIANDI A F. Microbes assisted mineral flotation a future prospective for mineral processing industries: A review[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38(2): 96-105.
- [4] 季登会,罗文波,等. 高铁低品位氧化锌矿的水热硫化试验研究[J]. 湿法冶金, 2023, 42(2): 199-204.  
JI D H, LUO W B, et al. Experimental study on hydrothermal vulcanization of low grade zinc oxide ore with high iron[J]. *Hydrometallurgy*, 2023, 42(2): 199-204.
- [5] HUANG Y, YIN W, et al. Strengthening sulfidation flotation of hemimorphite via pretreatment with Pb<sup>2+</sup>[J]. *Minerals*, 2019, 9(8): 463.
- [6] ZHANG S, WEN S, et al. Pb ion pre-modification enhances the sulfidation and floatability of smithsonite[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 107003.
- [7] 张覃,张文彬. 硫酸铵在石碓孔雀石纯矿物浮选中的活化作用及机理探讨[J]. 云南冶金, 1993(10): 16-21.  
ZHANG Q, ZHANG W B. The activation effect and mechanism of ammonium sulfate to the flotation of Shi Luofmalachite pure mineral[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1993(10): 16-21.
- [8] 胡岳华,王淀佐. 金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附及浮选活化机理[J]. 中南矿冶学院学报, 1987(5): 501-508+590-591.  
HU Y H, WANG D Z. Mechanism of adsorption and flotation activation of metal ions at oxide mineral/water interface[J]. *Journal of Central South University of Mining and Metallurgy*, 1987(5): 501-508+590-591.
- [9] 李佳磊. 孔雀石浮选中的硫化及其铵盐强化机制探究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.  
LI J L. Vulcanization in Malachite flotation and its strengthening mechanism of ammonium salt[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [10] 高跃升,高志勇,等. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 859-868.  
GAO Y S, GAO Z Y, et al. Effect of Metal ions on mineral flotation behavior and mechanism research progress[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 859-868.
- [11] 韩广. 赤铜矿预氧化-强化硫化黄药浮选试验与理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.  
HAN G. Experimental and theoretical study on pre-oxidation and enhanced vulcanization xanthate flotation of copper ores[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [12] 刘殿文,李佳磊,等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的硫化及其强化研究新进展[J]. 中国科学基金, 2019, 35(6): 885-894.  
LIU D W, LI J L, et al. Research progress on vulcanization and strengthening of typical copper-lead-zinc oxide minerals by flotation[J]. *Science Foundation of China*, 2019, 35(6): 885-894.
- [13] George W, Poling, 王鹏程,等. 在硫化过程中用硫酸铵作活化剂用黄药浮选孔雀石[J]. 有色矿山, 1990(6): 55-59.  
GEORGE W, POLING, WANG P C, et al. Flotation of malachite with xanthate using ammonium sulfate as activator in vulcanization process[J]. *Nonferrous Metals Mines*, 1990(6): 55-59.
- [14] 张覃,张文彬,等. 硫酸铵对黄药在孔雀石表面吸附的促进作用[J]. 昆明理工大学学报, 1997(4): 7-10.  
ZHANG Q, ZHANG W B, et al. Effect of ammonium sulfate on the adsorption of xanthate on malachite surface[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology*, 1997(4): 7-10.
- [15] LIU D W, ZHANG W B, et al. The improvement of flotation performance of difficult-to-float copper oxide ore[C]//Proceedings of X X IV international mineral processing congress, Beijing China. 2012: 24-28.
- [16] LIU D W, FANG J J, et al. Sulfidation promotion effect of ammonium sulfate on flotation of copper oxide ore[C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2012, 524: 1109-1114.
- [17] SHEN P, LIU D, et al. Effect of (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on eliminating the depression of excess sulfide ions in the sulfidation flotation of malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 43-52.
- [18] 胡波,刘梦飞,等. 铜铵络合物强化硫化钠硫化作用的机理及应用[J]. 金属矿山, 2021(4): 119-124.  
HU B, LIU M F, et al. Mechanism and application of sodium sulfide enhanced by copper ammonium complex[J]. *Metal Mine*, 2021(4): 119-124.
- [19] 胡绍彬. 乙二胺磷酸盐浮选东川氧化铜矿的生产实践[J]. 云南冶金, 1981(2): 27-29+45.  
HU S B. Production practice of ethylenediamine phosphate flotation of Dongchuan copper oxide[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1981(2): 27-29+45.
- [20] 徐晓军,刘邦瑞. 用乙二胺磷酸盐和D-2药剂活化难浮氧化铜矿

- 物的研究[J]. 有色金属, 1991(3): 28-33.
- XU X J, LIU B R. Study on the activation of refractory copper oxide minerals by ethylenediamine phosphate and D-2 reagent[J]. *Nonferrous Metals*, 1991(3): 28-33.
- [21] 孙忠梅, 龙翼, 等. 氧化铜矿硫化强化浮选研究与应用分析[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(1): 26-30+42.
- SUN Z M, LONG Y, et al. Research and application analysis of copper oxide vulcanization enhanced flotation[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(1): 26-30+42.
- [22] 蒋太国, 方建军, 等. 铵(胺)盐对孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用, 2015(4): 31-37.
- JIANG T G, FANG J J, et al. Effect of ammonium (amine) salt on sulfidation flotation behavior of malachite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2015(4): 31-37.
- [23] 戈保梁, 张文彬. 硅孔雀石的活化浮选[J]. 云南冶金, 1995(4): 15-19.
- GE B L, ZHANG W B. Activation flotation of malachite[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1995(4): 15-19.
- [24] 申培伦. 孔雀石硫化浮选过程中磷酸乙二胺作用机理探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- SHEN P L. Discussion on mechanism of ethylenediamine phosphate in sulfidation flotation of malachite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [25] 徐晓会, 申培伦, 等. 磷酸乙二胺对硅孔雀石浮选的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(7): 2291-2296.
- XU X H, SHEN P L, et al. Effect of ethylenediamine phosphate on flotation of silicomachite[J]. *Bulletin of Silicate*, 2018, 37(7): 2291-2296.
- [26] 沈同喜. 氧化铅矿硫化浮选强化技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- SHEN T X. Research on vulcanization flotation strengthening technology of lead oxide ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [27] 王瑜. 菱锌矿表面硫化层稳定性及硫化机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- WANG Y. Study on the stability and mechanism of vulcanization layer on the surface of magnesite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [28] 王涵. 孔雀石硫化浮选体系中金属离子在矿物表面吸附特性及其对浮选的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- WANG H. Adsorption characteristics of metal ions on mineral surface and its effect on flotation in malachite vulcanization flotation system[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [29] 赵文娟. 基于铜-铵协同活化的菱锌矿硫化强化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- ZHAO W J. Research on theory of enhanced vulcanization flotation of zincite based on co-activation of copper and ammonium[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [30] 蒋世鹏, 张国范, 等. 金属离子对菱锌矿硫化浮选影响研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(2): 23-28.
- JIANG S P, ZHANG G F, et al. Study on effect of metal ions on vulcanization flotation of zinc ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing)*, 2016(2): 23-28.
- [31] WANG H, WEN S, et al. Modification of malachite surfaces with lead ions and its contribution to the sulfidation flotation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 550: 149350.
- [32] 张国范, 张风云. 浮选过程中金属离子对异极矿硫化的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2017, 48(7): 1689-1696.
- ZHANG G F, ZHANG F Y. Effect of metal ions on sulfide of hemimorphic ore in flotation process[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2017, 48(7): 1689-1696.
- [33] 黄裕卿, 邓荣东, 等. 黄药体系下铅离子诱导异极矿硫化浮选及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(9): 2224-2233.
- HUANG Y Q, DENG R D, et al. Lead ion induced enhanced vulcanization flotation and its mechanism in xanthate system [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 20, 30(9): 2224-2233.
- [34] DENG R, WANG Y, et al. Induced crystallization of  $Pb^{2+}$  on smithsonite surface during sulfidation-xanthate flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129576.
- [35] XING D, HUANG Y, et al. Strengthening of sulfidation flotation of hemimorphite via fluorine ion modification[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 269: 118769.
- [36] HU Y, SUN W, et al. Electrochemistry of flotation of sulphide minerals[M]. Springer Science & Business Media, 2010.
- [37] FENG Q, WEN S, et al. Contribution of chloride ions to the sulfidation flotation of cerussite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 83: 128-135.
- [38] PEREIRA C A, PERES A E C. Reagents in calamine zinc ores flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(2): 275-277.
- [39] 李明晓. 基于循环经济的低品位难处理氧化锌矿选冶联合新工艺研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
- LI M X. Research on new combined process for separation and smelting of low-grade refractory zinc oxide ore based on circular economy[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.

## Enhancement Effects of Anionic and Cationic Species in Sulfide Flotation of Copper, Lead, and Zinc Oxide Ores: Current Research Status and Future Perspectives

SHU Haoran, SHAO Yanhai, WU Weiming, ZHANG Yunhe, XIAO Wei

*Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China*

**Abstract:** Vulcanization flotation is a common flotation process for copper, lead and zinc oxidation ores. To achieve higher recovery rates, a few ions are used to strengthen the vulcanization process. The intensified sulfide flotation of copper, lead, and zinc oxide ores was reviewed, were discussed. The mechanisms of intensification by anionic and cationic species such as ammonium ions, lead ions, copper ions, zinc ions, fluoride ions, chloride ions, carbonate ions, and others. The article provides an overview of fundamental theoretical research on strengthening sulfidation and offers insights into future research directions, to contribute to the advancement of intensified sulfide flotation research for copper, lead, and zinc oxide ores.

**Keywords:** copper oxide; lead oxide; zinc oxide; sulphidizing flotation; strengthening of sulfidization; cation; anion

引用格式: 舒浩然, 邵延海, 吴维明, 张芸赫, 肖玮. 阴阳离子在铜、铅、锌氧化矿硫化浮选中的强化作用研究现状及展望[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5): 54-61.  
SHU Haoran, SHAO Yanhai, WU Weiming, ZHANG Yunhe, XIAO Wei. Enhancement effects of anionic and cationic species in sulfide flotation of copper, lead, and zinc oxide ores: current research status and future perspectives[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(5): 54-61.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)