

· 专题一:石油矿业安全领域学科发展(矿业与安全工程) ·

# 典型氧化铜铅锌矿物浮选的硫化及其强化研究新进展

刘殿文<sup>1, 2\*</sup> 李佳磊<sup>1, 2</sup> 刘瑞增<sup>1, 2</sup> 申培伦<sup>1, 2</sup>

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093

2. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093

**[摘要]** 硫化浮选是处理氧化铜铅锌矿最重要的方法,而硫化则是氧化铜铅锌矿硫化浮选中重要环节。然而,传统的氧化矿物硫化理论存在着不足之处,这已经在一定程度上制约着氧化矿物硫化浮选理论的发展。在现有研究基础上,本文总结了传统硫化理论的不足之处,提出了基于“氧化矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀”的硫化机制,分析了氧化矿物的硫化浮选行为,回顾了三种典型氧化矿物(孔雀石、白铅矿和菱锌矿)的硫化机制及其强化研究的脉络,介绍了最新研究进展,对氧化矿物浮选的硫化及其强化研究进行了展望。

**[关键词]** 氧化铜铅锌矿;硫化浮选;硫化机制;强化硫化;界面耦合的溶解与沉淀反应

## 1 氧化矿物硫化浮选的背景及意义

“旧石器”“新石器”“青铜时代”“铁器时代”……乃至现在的“信息时代”,一个个里程碑式的称谓,可以说矿业技术的发展史就是一部人类文明的发展史,每一次矿业技术的变革都极大地推动人类社会的发展。在现代社会,矿产资源提供了社会生产80%左右的原料和95%左右的能源,矿产资源的重要性可见一斑<sup>[1]</sup>。矿物浮选技术可以说是20世纪人类最伟大的发明之一,它的发明使得人类得以大规模开发以前不能经济利用的低品位复杂矿石,从而才成就了物质文明高度发达的今天。

铜、铅和锌是重要的有色金属,广泛应用于现代社会的各个领域。三者金属均为亲硫元素,在地壳中常以硫化矿物的形式存在。硫化矿物的浮选也是目前浮选研究的重点之一。经过百余年的发展,形成了较为成熟的硫化矿浮选理论和技术,如硫化矿浮选电化学、硫化矿浮选“晶格缺陷”和“固体物理”等理论<sup>[2, 3]</sup>。然而,我国矿业开发越发呈现出“难采、难选”的趋势,采矿及选矿成本大幅增加,主要表



**刘殿文** 工学博士、昆明理工大学二级教授、博士生导师。教育部长江学者特聘教授,百千万人才工程国家级人选、国家“有突出贡献中青年专家”、云南省有突出贡献优秀专业技术人才、云南省中青年学术与技术带头人、云南省万人计划“产业技术领军人才”、云南省委联系专家等。作为主要获奖人,科研成果获国家技术发明奖二等奖1项,省部级特等奖及一等奖5项。曾获云南省“师德标兵”“伍达观杰出教师奖”“红云模范教师奖”等荣誉称号。

现为:采矿趋于深部及偏远地区发展,地质环境更加复杂;选矿趋于“贫、细、杂”,分选难度增大。

随着易采易选的硫化矿石资源的枯竭,高效利用氧化矿物资源对满足我国铜铅锌等有色金属需求,保障国家矿产资源安全具有重要意义。硫化铜铅锌矿物表面具有较好的疏水性,采用短碳链的巯基类捕收剂可实现浮选。而氧化矿物较硫化矿物表面亲水性强,直接浮选困难,需要使用长碳链的脂肪酸(胺)类药剂,药剂用量大且选择性极差<sup>[4, 5]</sup>。因此,工业上普遍采用硫化黄药浮选法回收氧化铜、氧化铅矿物,采用硫化胺法回收氧化锌矿物。硫化是该类工艺的重要环节,氧化矿物的硫化也是铜、铅和

收稿时间:2021-07-30;修回日期:2021-09-04

\* 通信作者,Email:dianwenliu@kust.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(52074138)和云南省基础研究专项—重点项目(202001AS070030)的资助。

锌氧化矿物浮选的研究重点。虽然铜、铅和锌氧化矿物的硫化浮选领域有丰富的研究成果,但是依然存在诸多难点与不足之处。本文主要回顾了氧化矿物浮选的硫化及其强化研究脉络,并介绍最新进展,对未来研究进行展望,以期为氧化矿物硫化浮选研究提供参考借鉴。

## 2 氧化矿物硫化机理研究进展

### 2.1 传统氧化矿物硫化理论的不足

在天然的氧化铜铅锌矿石的浮选中,通常直接在矿浆中添加硫化钠、硫氢化钠及硫化铵等药剂来改善氧化矿物的浮选效果。添加此类药剂有两个重要的作用:一是沉淀矿浆中溶解的大量的重金属离子进而减少捕收剂的无益消耗;二是与氧化矿物的表层反应并生成硫化物(即硫化),硫化物的生成使矿物表面更疏水且更易与捕收剂作用<sup>[6]</sup>。而后者则是活化氧化矿物浮选的根本原因,这在矿物加工领域已被广泛认同。然而,长期以来在氧化矿硫化浮选的研究中,硫化物的生成机制或者说硫化剂与氧化矿物的作用方式存在争议,主要有三种代表性观点:一是硫离子或者硫氢根离子在氧化矿物表面的化学吸附;二是硫离子与氧化矿物的络阴离子之间的离子交换;三是化学吸附与离子交换均能生成金属硫化物<sup>[7, 8]</sup>。

实际上,上述关于氧化矿物硫化机制的争议是来源于对“固液界面的化学吸附”这一基本科学概念的误解。化学吸附是由于固体表面原子未饱和,界面原子可以通过电子交换或共用,与吸附质形成化学键(或生成表面配位化合物),一般为单层吸附,不生成独立的产物相。故而认为硫离子在氧化矿物表面的化学吸附能生成金属硫化物就间接地认为化学吸附能生成新的物相,这违背了基本科学原理。再者,从抑制剂的构效原理考虑,如果硫离子仅以化学吸附的方式作用于氧化矿物表面,会占据巯基类捕收剂在氧化矿物表面吸附的位点,阻碍捕收剂的吸附,不仅不会活化反而会抑制矿物的浮选<sup>[1, 2]</sup>。

显然,氧化矿物的硫化过程是一种固相被另一种固相代替的相变过程。而过去很多观点仅从化学吸附的角度去考虑氧化矿物的硫化,自然就与实际情况不一致。就“离子交换”的观点而言,部分研究简单地把硫化反应视为氧化矿物表面第一原子层的络阴离子与硫离子间的交换,从而忽视了硫化产物是具有体相结构的独立相。总之,传统理论对氧化

矿物的硫化机制并未有统一而深刻的认识。

### 2.2 基于“氧化矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀”的硫化机制

针对传统氧化矿物硫化理论的不足,在氧化矿物硫化机理的最新研究的基础上<sup>[9-12]</sup>,本文提出氧化矿物的硫化是通过矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀反应(Interface-coupled Dissolution-precipitation Reactions)实现。界面耦合的溶解沉淀机制认为:溶液相能促使矿物(即使高度不溶相)发生一定程度的溶解并产生一个相对于一种或多种更稳定相过饱和的流体界面层。而其中某种相在母相表面成核诱发一种自催化反应而将溶解速率和沉淀速率耦合起来<sup>[13, 14]</sup>。简而言之,即在溶液作用下,难溶的母相物质发生溶解过程,溶解物质在界面处发生沉淀过程生成更难溶的产物相,两者虽相互独立,但沉淀反应消耗溶解物质,促进了溶解过程的进行,两者在时间和空间上紧密耦合。在界面耦合的溶解—沉淀反应过程中,母相矿物与产物相溶解度差异是反应的驱动力。由于常见的氧化铜铅锌矿物溶度积常数普遍比其对应的硫化物高数个数量级(见表1),氧化矿物可与硫化剂溶液发生矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀反应:在硫化剂溶液作用下,氧化矿物表面溶解释放出铜、铅和锌等金属离子使矿物—溶液界面对重金属硫化物过饱和,继而诱导铜、铅和锌的硫化物在氧化矿物表面的成核及生长,最终使氧化矿物表面硫化,示意图见图1。

界面耦合的溶解—沉淀反应是自然界中矿物与水溶液接触时导致相变的最普遍机制,其具备以下特征:产物相层通常是多孔并存在裂隙的,其利于界面两侧物质自由交换;母相矿物与产物相之间存在一个突变边界,即为反应界面;产物可继承也可不继承母相矿物的结晶学取向。虽然离子交换反应与界面耦合的溶解与沉淀反应同属固液多相反应,但离子交换反应需保持晶体结构及形貌反应前后完整无损;无机固体内络阴离子往往需保持其骨架不变,通常只表现为半径较小阳离子在固体内扩散;产物相与母相矿物之间没有突变边界,只有一个扩散离子浓度渐变的扩散层<sup>[15]</sup>。因氧化矿物晶体结构与其硫化产物存在明显差异,在硫化过程中氧化矿物原有晶体结构被破化并有新的晶体结构生成。因此,从严格意义上讲,氧化矿物的硫化反应并非离子交换反应。

此外,离子在固体内扩散需要克服离子运动的能垒,常温下溶解—沉淀机制比固态扩散机制在动力学上更容易发生,前者反应速率通常比后者快数个数量级<sup>[16]</sup>。

在氧化铜铅矿物硫化黄药浮选中,浮选回收率随硫化剂浓度的增加呈“倒 U 型”趋势,即先增加达到一定值后又急剧下降;而对于过度硫化的氧化矿物,若清除残余溶液后又恢复其良好的可浮性(图 2A)。上述的浮选行为与界面耦合的溶解—沉淀反应的特征密切相关。图 2 将氧化铜和铅矿物浮选回收率与硫化剂浓度关系分为三个区域来说明在不同硫化剂浓度下氧化矿物的硫化状态。阶段一:加入到矿浆中硫化剂首先会被体相溶液中溶解的铜、铅和锌等重金属离子所沉淀而生成对应的硫化物,此过程即为均相成核(Homogeneous Nucleation)与生长过程。而如前所述,矿浆中大量的重金属离子被沉淀后可减少捕收剂的无益消耗,进而可在一定程

度改善氧化矿物的浮选。阶段二:随着更多的硫化剂加入,硫化剂得以与氧化矿物发生界面耦合的溶解—沉淀反应,硫化物在氧化矿物表面成核与生长而形成一层具有孔隙的硫化产物层,此种成核方式称为异相成核(Heterogeneous Nucleation)。在此阶段,随着硫化剂浓度增加,硫化产物层覆盖率增加,氧化矿物浮选回收率也随之增加并可达最大值。阶段三:当硫化剂浓度超过最佳浮选浓度后,虽然硫化产物层孔隙的存在可使反应进一步向矿物颗粒内部进行<sup>[16]</sup>。但是受扩散控制,相当部分的硫化剂仍停留在浮选液相中进而抑制氧化矿物浮选;这种抑制机制就如硫化钠对硫化矿物的抑制一样。而清除溶液中残余的硫离子后已被硫化的氧化矿物又

表 1 常见氧化矿物和硫化物的溶度积常数<sup>[1]</sup>

元素	氧化矿物	$K_{sp}$	硫化矿物	$K_{sp}$
Cu	赤铜矿( $Cu_2O$ )	$5.0 \times 10^{-20}$	铜蓝( $CuS$ )	$6.3 \times 10^{-36}$
	孔雀石 $[Cu_2(OH)_2CO_3]$	$2.36 \times 10^{-16}$	辉铜矿( $Cu_2S$ )	$2.5 \times 10^{-48}$
Pb	白铅矿( $PbCO_3$ )	$1.5 \times 10^{-13}$	方铅矿( $PbS$ )	$8.0 \times 10^{-28}$
	铅矾( $PbSO_4$ )	$1.8 \times 10^{-8}$		
Zn	红锌矿( $ZnO$ )	$6.8 \times 10^{-17}$	纤锌矿( $\alpha-ZnS$ )	$1.6 \times 10^{-24}$
	菱锌矿( $ZnCO_3$ )	$1.2 \times 10^{-10}$	闪锌矿( $\beta-ZnS$ )	$3.16 \times 10^{-22}$

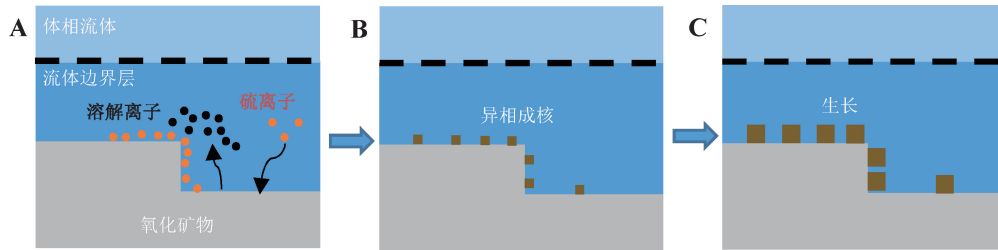


图 1 氧化矿物—硫化剂溶液界面耦合的溶解—沉淀反应过程:A. 氧化矿物在硫化剂溶液作用下溶解; B. 硫化产物在氧化矿物表面成核;C. 硫化产物在氧化矿物生长

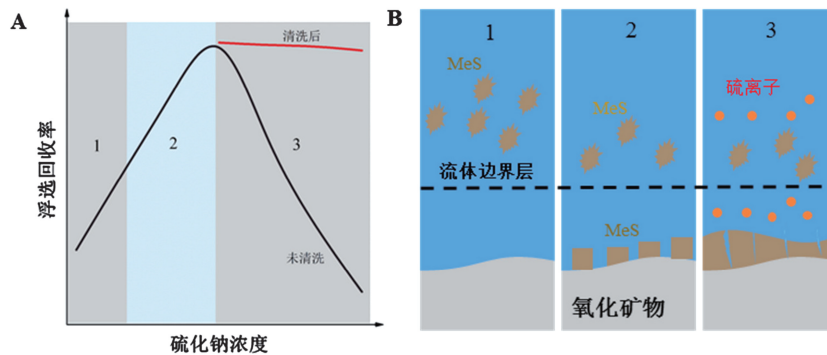


图 2 A. 硫化黄药浮选体系中,氧化铜铅矿物回收率与硫化剂浓度关系示意图; B. 不同硫化剂浓度下氧化矿物的硫化状态

恢复其良好的可浮性。

氧化矿物硫化后形成氧化矿物/硫化物二聚体或核壳结构等异质结构,而硫化产物与氧化矿物之间的晶格匹配度能影响硫化产物的成核和生长以及其在氧化矿物表面上的稳定性<sup>[10]</sup>。捕收剂与硫化后的氧化矿物作用主要是通过与其生长在氧化矿物表面的硫化物作用。这解释了为什么氧化铜铅矿物的硫化黄药浮选行为如硫化矿物一样受氧化还原电位影响。众所周知,适量的溶解氧利于硫化矿物的黄药类捕收剂浮选;但矿浆中的溶解氧会因硫化剂的氧化而被消耗从而对浮选不利。针对此问题,在硫化后添加捕收剂之前,充气搅拌一段时间可进一步改善氧化矿物浮选指标<sup>[9, 11]</sup>。

以上对基于“氧化矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀”的硫化机制进行了总的阐述。孔雀石、白铅矿和菱锌矿分别是最具工业意义的氧化铜铅锌矿物,因此氧化矿物的硫化机理研究更多地聚焦上述三种矿物,以下回顾了三种矿物硫化机理研究的脉络,介绍了研究的最新进展。

### 2.2.1 孔雀石的硫化

氧化铜矿的硫化浮选工艺源于 20 世纪 20 年代的美国,然而系统的氧化铜矿物硫化机理研究直到 20 世纪 70 年代才开展。1974 年,Castro 等研究了黑铜矿(CuO)的硫化反应,通过 X 射线衍射(XRD)测试发现黑铜矿的硫化产物为 CuS(covellite)<sup>[17]</sup>。次年,Bustamante 和 Castro 在研究硫化钠在孔雀石浮选中活化作用时,假定孔雀石的硫化产物同样为 CuS<sup>[18]</sup>。在之后的研究中,许多文献和教科书都承认孔雀石硫化产物为硫化产物为 CuS 相这一假设。然而,刘殿文在较高的硫化钠浓度条件下检测到孔雀石硫化产物为  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  (Roxbyite)<sup>[19]</sup>。Feng 等基于 X 射线光电子能谱(XPS)分析发现孔雀石硫化产物为一价铜的硫化物<sup>[20]</sup>。长久以来,在浮选的硫化钠条件下,孔雀石硫化产物的形貌、化学组分、晶相及其在矿物表面的分布等重要信息较为缺乏。因此,孔雀石硫化机理一直未能得到确定。

Liu 等采用场发射扫描电镜(FESEM)、电子探针(EPMA)、XRD 及 XPS 研究了孔雀石的硫化机理<sup>[9]</sup>。借助 FESEM,可观察到“细絮状”物质生长在硫化后孔雀石表面(图 3A 和 3B),能谱分析(EDS)证明了“细絮状”物质即为硫化产物。硫化产物在孔雀石表面分布具有明显的不均匀性,主要分布在孔雀石晶棱、台阶及狭缝等位置;而 EPMA 面扫描进一步证明了这种不均匀性(图 3D)。由于在浮选的

硫化钠用量条件下,硫化后的孔雀石中的硫化产物的量远低于 XRD 的检测限,因此不能直接确定硫化产物的晶相。借助孔雀石及其硫化产物在稀硫酸溶液中的溶解性差异,提纯得到硫化产物<sup>[21]</sup>。硫化产物的 XRD 图谱(图 3C)表明:在 0.5 mM 和 3 mM 两个硫化钠浓度条件下,孔雀石硫化产物为  $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$  (djurlerite)和  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  (anilite),两者均属于具有铜缺陷的辉铜矿族( $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,  $0 \leq x \leq 0.6$ );这表明在孔雀石硫化过程中,其表面由  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  相变为  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ,其微观结构变化如图 3F 所示。XRD 和 XPS 分析均表明在孔雀石硫化过程中,孔雀石晶格中的 Cu(II)被还原为 Cu(I)。由于反应体系中只有硫离子表现出还原性,因此 Cu(II)只可能被硫离子还原;根据相关文献<sup>[22-24]</sup>,氧化铜硫化后液相中存在大量的硫氧化物( $\text{S}_y\text{O}_z^{2-}$ ),如  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  等。因此,Liu 等认为在孔雀石的硫化过程中,硫离子起着双重作用:一部分硫离子作为还原剂被氧化成硫氧化物( $\text{S}_y\text{O}_z^{2-}$ ),同时使得 Cu(II)还原为 Cu(I);而另一部分硫离子作为硫化剂,与新生成的 Cu(I)发生沉淀反应生而成  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  相<sup>[9]</sup>。

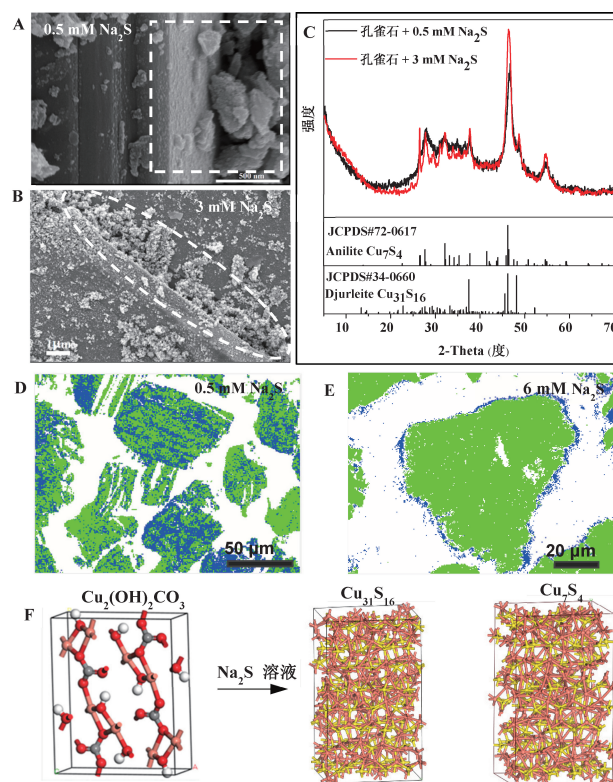
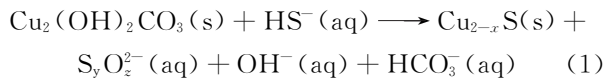


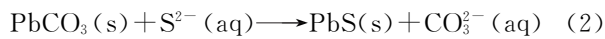
图 3 A 和 B 为经不同浓度的硫化钠溶液处理后的孔雀石的 FESEM 图像;C. 不同硫化钠浓度条件下孔雀石硫化产物的 XRD 图谱;D 和 E 分别为硫化的孔雀石颗粒和横截面的 EPMA 面扫描图(蓝色为硫元素,绿色为铜元素);F. 孔雀石硫化过程的微观结构变化,分别为孔雀石和硫化产物的晶胞模型<sup>[9]</sup>

基于 Liu 等结果可认为<sup>[9]</sup>: 通过发生氧化还原的界面耦合的溶解—沉淀过程 (Redox-coupled Dissolution-precipitation Reaction),  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  相在孔雀石表面成核并生长, 形成  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  二聚体; 由于  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  相表面较  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  的更疏水且更易于黄药类捕收剂作用, 从而活化孔雀石浮选。而在较高硫化钠浓度情况下, 大量的硫化产物的生成使孔雀石具有  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  核壳结构 (如图 3E 所示)。孔雀石的硫化反应可用式 1 表示。



### 2.2.2 白铅矿的硫化

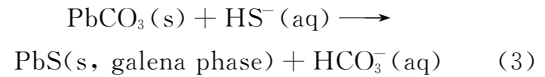
20 世纪 50 年代, Fleming 根据白铅矿硫化前后的颜色变化, 提出了用式 2 来表示, 即认为硫化产物为  $\text{PbS}$ <sup>[25]</sup>。20 世纪 80 年代, Garbassi 和 Marabini 通过 XPS 研究指出经硫化钠溶液处理后, 白铅矿表面形成一层具有孔状结构的  $\text{PbS}$  膜<sup>[26]</sup>; 此外还指出白铅矿表面硫代硫酸根的存在。Feng 等 XPS 结果则表明经硫化钠溶液处理后, 白铅矿表面出现了多种价态的硫元素<sup>[27]</sup>。长久以来, 白铅矿硫化产物的形貌、晶相和分布情况等信息同样较为匮乏, 导致人们未能深入认识白铅矿的硫化机制。



为进一步理解白铅矿硫化机理, Liu 等采用多种现代分析方法对其展开系统研究<sup>[10, 11]</sup>。光学显微镜下, 未硫化的白铅矿颗粒是无色透明的 (图 4A); 而经硫化钠溶液作用后, 白铅矿颗粒变为反光, 且具有黑色金属光泽 (图 4B)。白铅矿硫化后, 通过 FESEM 可观察到大量的纳米颗粒生长在白铅矿颗粒表面 (对比图 4C 和 4D); 仔细观察可发现一些纳米颗粒具有立方体的形貌。飞行时间二次离子质谱 (ToF-SIMS) 面扫描成像表明: 在浮选最佳的硫化钠用量条件下, 白铅矿颗粒整个表面几乎被硫化产物覆盖。同样, 借助白铅矿及其硫化产物在醋酸—醋酸钠溶液中的溶解性差异, 提纯得到白铅矿硫化产物。XRD 图谱表明白铅矿的硫化产物为方铅矿相的硫化铅 (图 4H 上), 这也证实了早期研究的推测。

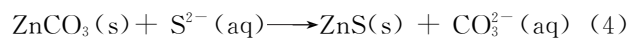
Liu 等结果表明<sup>[10, 11]</sup>: 在浮选最佳的硫化钠浓度下, 通过界面耦合的溶解—沉淀机制, 方铅矿相的纳米颗粒在白铅矿表面成核及生长, 最终形成  $\text{PbCO}_3/\text{PbS}$  核壳结构颗粒; 而  $\text{PbS}$  壳的形成提高了白铅矿表面的疏水性及与捕收剂作用的反应性, 从

而活化白铅矿的浮选。白铅矿的硫化反应可以用式 3 表示。



### 2.2.3 菱锌矿的硫化

Garbassi 和 Marabini 通过 XPS 研究认为  $\text{ZnS}$  在菱锌矿表面生成是通过式 4 所示的机制进行<sup>[26]</sup>。通过 XPS 研究, Feng 和 Wen, Luo 等和 Wu 等均发现硫化后的菱锌矿表面除存在  $\text{ZnS}$  外, 还存在少量的多硫化物<sup>[28-30]</sup>。Luo 等通过 ToF-SIMS 同样发现多硫化物的存在, 但是 ToF-SIMS 深度剖析表明多硫化物主要位于矿物颗粒外层<sup>[29]</sup>。因此, 多硫化物的生成及有可能是硫化产物后续轻微氧化所致。此外, Luo 等的 ToF-SIMS 深度剖析表明菱锌矿硫化产物厚度可达到十几纳米<sup>[29]</sup>, 这进一步证明菱锌矿的硫化反应是体相反应, 并不只限于固液界面。然而, 大多数的研究更多地考虑硫离子或硫氢根离子在菱锌矿表面的吸附, 而忽略了整个反应过程。



Liu 等采用 XPS、原子力显微镜 (AFM) 及紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 研究了菱锌矿的硫化机制<sup>[12]</sup>。经硫化钠溶液处理后, 菱锌矿的 XPS 全谱中出现了  $\text{S}2\text{p}$  和  $\text{S}2\text{s}$  峰, 这表明菱锌矿表面发生硫化反应; 硫化菱锌矿  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$  的结合能在 161.70 eV 左右, 与硫化锌  $\text{S}2\text{p}_{3/2}$  的结合能一致, 且未发现多硫化物的存在。由于  $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$  的结合能对化学环境变化不敏感, Liu 等采用锌二维化学状态图法 (修正的俄歇参数法) 来鉴别菱锌矿硫化前后表面化学组分。如图 5A 所示, 随着硫化钠浓度的增加, 菱锌矿修正的俄歇参数接近但并未到达硫化锌的区域。在 UV-Vis DRS 分析结果中 (图 5B), 菱锌矿与合成闪锌矿的光吸收位于紫外区域, 且人工合成闪锌矿较菱锌矿有更强的吸收; 菱锌矿在 214 nm 和 254 nm 处存在吸收峰, 而人工合成闪锌矿样品在 303 nm 处存在吸收峰; 随着硫化钠浓度增加, 硫化的菱锌矿在紫外区域吸收逐渐增强, 且在 303 nm 处出现的吸收峰也呈增强趋势, 而 214 nm 和 254 nm 处吸收逐渐减弱。XPS 和 UV-Vis DRS 结果表明: 经硫化钠溶液处理后, 菱锌矿颗粒表层由  $\text{ZnCO}_3$  相转变为  $\text{ZnS}$  相。而通过 AFM 可观察到生长在菱锌矿表面的硫化产物 (对比图 5C 和 5D)。AFM 的相位像进一步证明硫化的菱锌矿表面同时  $\text{ZnCO}_3$  和  $\text{ZnS}$  两种相<sup>[9]</sup>。虽然目前大部分研究都表明菱锌矿硫化产物为  $\text{ZnS}$ ; 但  $\text{ZnS}$  有纤维锌 ( $\alpha\text{-ZnS}$ ) 和闪锌矿型 ( $\beta\text{-ZnS}$ )

ZnS)两种结构,过去几乎没有研究对菱锌矿硫化产物的晶相进行鉴别和分析。尽管菱锌矿硫化生成两种结构的 ZnS 在热力学上均可行;然而常温下闪锌矿结构最为稳定,纤维锌矿结构则为亚稳态结构。因此,Liu 等认为在浮选条件下菱锌矿的硫化产物最有可能是  $\beta$ -ZnS。

同样,菱锌矿的硫化也是通过界面耦合的溶

解—沉淀机制:在硫化钠溶液的作用下,菱锌矿颗粒表层发生溶解,并耦合着闪锌矿型的硫化锌的在菱锌矿表面成核和生长(即沉淀反应),最终形成  $\text{ZnCO}_3/\beta\text{-ZnS}$  异质结构(图 5E 所示)。菱锌矿硫化反应式可以用式 5 表示。

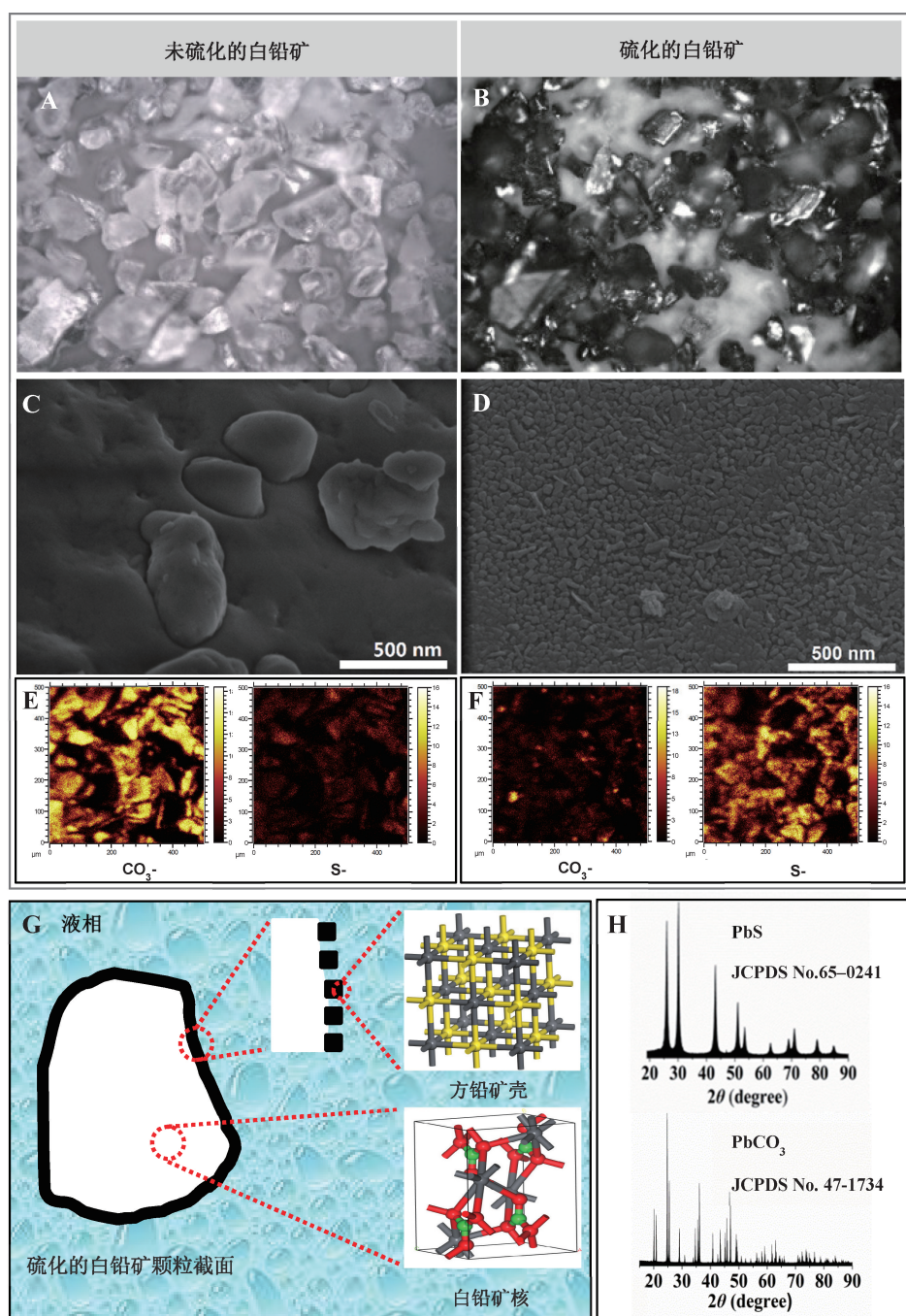
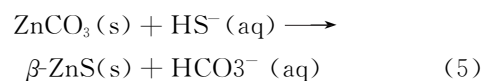


图 4 A 和 B 分别为硫化和未硫化的白铅矿的光学显微图像;C 和 D 分别为硫化和未硫化的白铅矿的 FESEM 图像;E 和 F 分别为硫化和未硫化白铅矿的  $\text{CO}_3^-$  和 S- 的 ToF-Sims 面扫描图;G. 硫化的白铅矿颗粒示意图;H. 硫化产物和白铅矿的 XRD 图谱<sup>[10, 11]</sup>

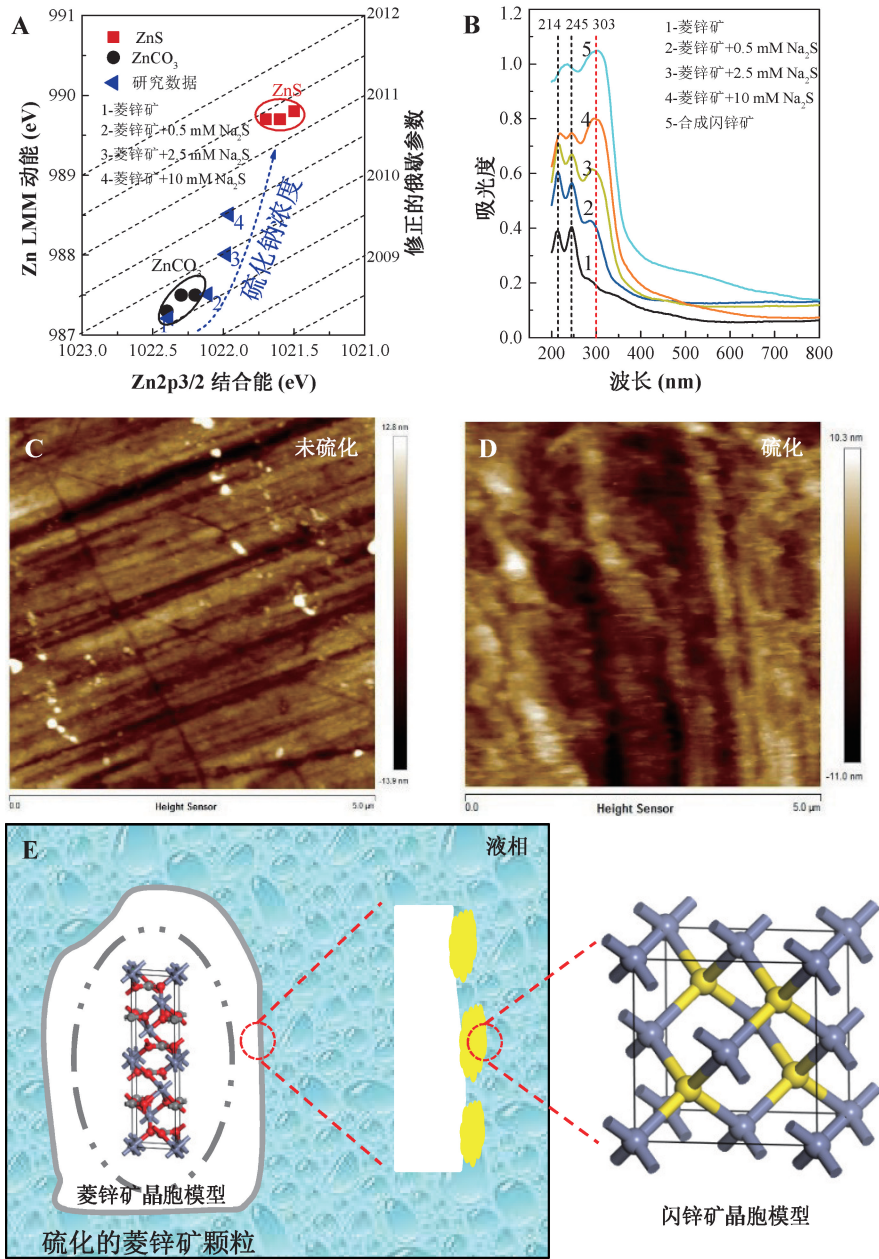


图 5 A. 经不同浓度的硫化钠溶液处理后的菱锌矿的锌二维化学状态图;B. 经不同浓度的硫化钠溶液处理的菱锌矿的紫外可见漫反射谱;C 和 D 分别为未硫化和硫化菱锌矿 AFM 图像;E. 硫化的菱锌矿颗粒示意图<sup>[12]</sup>

### 3 氧化矿物强化硫化机理研究进展

借助水热、机械力、焙烧以及添加某些药剂可强化氧化矿物的硫化反应。但水热、机械力和焙烧等方法能耗高,污染大,需要特殊的装备,难于流态化作业,不适于处理天然矿石<sup>[4]</sup>。因此,本文中所指的强化硫化特指添加药剂来强化氧化矿物的硫化。

大量的生产实践和理论研究表明,硫酸铵盐强化氧化铜矿物的硫化,进而显著提高氧化铜矿的浮选指标。除此以外,乙二胺、三乙醇胺等也能强化

硫化氧化铜物。近年来,进一步发现氯离子能强化硫化白铅矿;铵盐和磺基水杨酸钠亦能强化硫化菱锌矿<sup>[31-33]</sup>。宋凯伟等的研究已经对强化氧化矿物硫化的药剂进行了系统归纳总结<sup>[4]</sup>,此处不再赘述。

硫酸铵广泛用于强化氧化铜矿硫化浮选。因此,硫酸铵强化孔雀石硫化是最为重要的课题,本文作主要分析。Zhang 等研究发现硫酸铵在孔雀石的硫化过程中具有三种效应<sup>[34]</sup>,包括:(1)催化效应,即加快硫化速度,提高硫化程度;(2)稳定效应,即使硫化产物层更加稳定;(3)疏水效应,即提高黄药

在硫化孔雀石表面的吸附速率和吸附能力,从而使孔雀石表面更疏水。但铵盐强化孔雀石硫化的机制一直未得到合理的解释,目前的一个代表性观点认为:铵盐能吸附于孔雀石矿物表面,进而促进硫离子在孔雀石表面的吸附,因此可以强化孔雀石矿物的硫化<sup>[12]</sup>。但该观点即是典型地将硫化反应认为是硫离子在氧化矿物表面的吸附;且目前并没有实验证据表明铵盐能吸附孔雀石表面。因此,到目前为止铵盐强化孔雀石的机制还未得到充分理解和正确认识。而在理解铵盐强化孔雀石硫化机制前必须要解决两个问题:(1)铵盐在孔雀石硫化过程中行为;(2)铵盐对孔雀石硫化产物性质的影响。

针对上述第一个问题,使用EDS及XPS等研究了铵盐存在下硫化的孔雀石表面的化学组分,并未检测出氮元素;而溶液中铵氮浓度测定表明在孔雀石硫化前后,大部分的铵氮主要存在于液相中(图6A)。这表明:在孔雀石硫化前后,铵都不大可能吸附于孔雀石表面。针对上述第二个问题,铵盐强化硫化的孔雀石比无铵盐硫化孔雀石颜色更深,而其对应的残余液则相反(图6B);此外,FESEM-EDS和XPS分析表明铵的存在可使在孔雀石表面有更多的硫化产物覆盖和更高的硫浓度。铵可以减少残余液中胶体硫化铜的形成,同时提高孔雀石表面的硫化程度。更重要的是,铵盐的存在使得硫化产物颗粒显著增大(对比图3A、3B与图6C、6D)。无论铵盐存在与否,孔雀石的硫化反应均是发生氧化还原的界面耦合的溶解—沉淀反应:在硫化钠单独或者与铵盐一起作用下,孔雀石发生溶解,并耦合着 $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 相在孔雀石表面成核及生长(沉淀过程)<sup>[35, 36]</sup>。

根据上述分析,本文提出了铵盐强化孔雀石硫化的新观点:在铵盐与硫化钠同时存在的情况下,自由氨形成并能与铜离子形成铜氨络合物,进而促进硫化过程中孔雀石的溶解,这种作用即对应着前述的“催化效应”;而在沉淀过程中,氨与铜离子的络合作用能调控硫化产物的成核和生长过程,降低成核率或促使硫化产物生长,使硫化产物具有更大的颗粒尺寸,更致密且更稳定,这种作用即对应这前述的“稳定效应”。由于铵盐在孔雀石硫化过程中上述作用,铵盐使硫化产物更致密且更稳定,减少了硫化产物的脱落和液相中胶体硫化铜的形成,最终强化了孔雀石的硫化(对比图6E和6F)。铵盐参与了孔雀石硫化反应的中间过程,但反应最终仍存在于液相中。

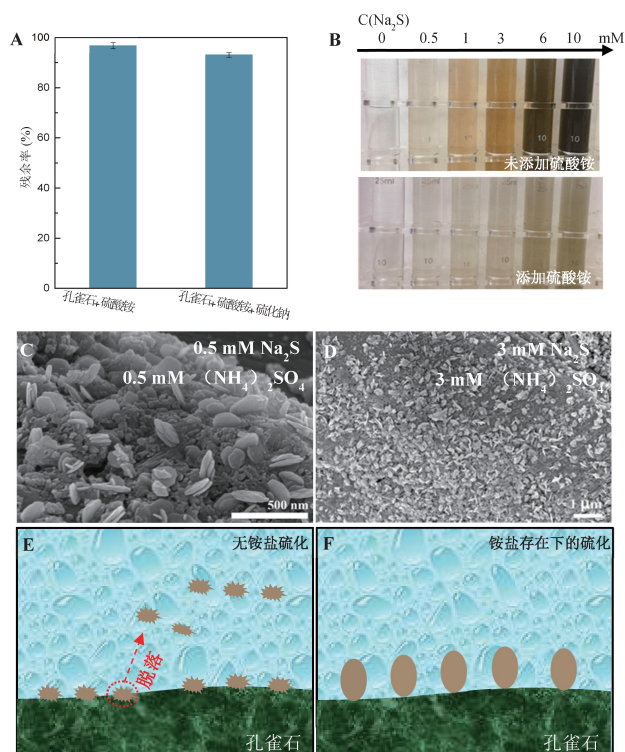


图6 A. 不同体系下液相中的铵氮残余率; B. 有无铵盐条件下不同孔雀石硫化体系液相残余液照片; C和D分别为不同硫化体系下孔雀石的FESEM图像; E和F分别为有无铵盐条件下硫化的孔雀石的示意图<sup>[35]</sup>

#### 4 总结与展望

硫化过程是氧化矿硫化浮选的重要环节,传统的氧化矿硫化理论存在着明显不足,这已经在一定程度上制约着氧化矿硫化浮选理论的发展。传统硫化理论存在着硫化是“化学吸附”和“离子交换”的争议,但本文通过分析后认为氧化矿物的硫化既不是“化学吸附”,也不是“离子交换”。界面耦合的溶解—沉淀反应是自然界中矿物与水溶液接触时导致相变的最普遍机制。在浮选体系中,氧化矿物的硫化是氧化矿物与硫化剂溶液接触而导致相变的反应过程。本文认为氧化矿物的硫化也是通过矿物—溶液界面耦合的溶解—沉淀机制实现,而氧化矿物与其硫化产物之间的溶解度差异是氧化矿物的硫化反应的驱动力。然而,在基于“界面耦合的溶解—沉淀的氧化矿硫化机制”的理论体系中,还有许多亟待解决的问题。例如,进一步系统研究其他氧化矿物的硫化机制,如蓝铜矿、赤铜矿、铅矾及异极矿等,研究各氧化矿硫化反应的共同点与特点,构建系统的氧化矿硫化理论;研究氧化矿物与其硫化产



物的晶格匹配关系,评价硫化产物在氧化矿物表面上的稳定性;研究氧化矿物硫化反应的动力学;开发更高效清洁的硫化强化药剂等。

### 参 考 文 献

- [1] 李佳磊. 孔雀石浮选中的硫化及其铵盐强化机制探究. 昆明:昆明理工大学, 2019.
- [2] 陈建华. 硫化矿物浮选固体物理研究. 长沙:中南大学出版社, 2015.
- [3] 陈建华. 硫化矿物浮选晶格缺陷理论. 长沙:中南大学出版社, 2012.
- [4] 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展. 化工进展, 2018, 37(9): 3618—3628.
- [5] 刘殿文, 张文彬, 文书明. 氧化铜矿浮选技术. 北京:冶金工业出版社, 2009.
- [6] Herrera-Urbina R, Sotillo FJ, Fuerstenau DW. Amyl xanthate uptake by natural and sulfide-treated cerussite and galena. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 55(2):113—128.
- [7] 石道民, 杨放. 氧化铅锌矿的浮选. 昆明:云南科技出版社, 1996.
- [8] 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. 广东有色金属学报, 1992(02):83—88.
- [9] Liu RI, Liu DW, Li JL, et al. Sulfidization mechanism in malachite flotation: A heterogeneous solid-liquid reaction that yields  $Cu_x S_y$  phases grown on malachite. *Minerals Engineering*, 2020, 154:106420.
- [10] Li JL, Liu SY, Liu DW, et al. Sulfidization mechanism in the flotation of cerussite: a heterogeneous solid-liquid reaction that yields  $PbCO_3/PbS$  core-shell particles. *Minerals Engineering*, 2020, 153:106400.
- [11] Liu RI, Liu DW, Li JL, et al. Improved understanding of the sulfidization mechanism in cerussite flotation: an XPS, ToF-SIMS and FESEM investigation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 595:124508.
- [12] Liu RI, Pei B, Liu ZC, et al. Improved understanding of the sulfidization mechanism in amine flotation of smithsonite: An XPS, AFM and UV-Vis DRS Study. *Minerals*, 2020, 10(4): 370.
- [13] Ruiz-Agudo E, Putnis CV, Putnis A. Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces. *Chemical Geology*, 2014, 383: 132—146.
- [14] 翟航. 原子力显微镜原位观察镉和砷在环境矿物界面固定的动力学及有机—矿物作用的单分子机制. 武汉:华中农业大学, 2020.
- [15] 张阳. 铜铁(砷)硫化物—流体界面反应机制研究. 南京:南京大学, 2016.
- [16] Wang LJ, Putnis CV. Dissolution and precipitation dynamics at environmental mineral interfaces imaged by in situ atomic force microscopy. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(6): 1196—1205.
- [17] Castro S, Goldfarb J, Laskowski J. Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide. *International Journal of Mineral Processing*, 1974, 1(2): 141—149.
- [18] Bustamante H, Castro S. Hydrophobic effects of sodium sulfide on malachite flotation. *Transactions IMM*, 1975(84): 167—171.
- [19] 刘殿文. 孔雀石硫化机理探讨与氧化铜矿石浮选新技术研究. 昆明:昆明理工大学, 2007.
- [20] Feng QC, Zhao WJ, Wen SM, et al. Copper sulfide species formed on malachite surfaces in relation to flotation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 48: 125—132.
- [21] 刘殿文, 李佳磊, 章晓林, 等. 一种重金属氧化矿物的纯矿物硫化后硫化产物的提取方法: 中国, ZL201910057647. 0. 2020-11-27.
- [22] Luther GW, Theberge SM, Rozan TF, et al. Aqueous copper sulfide clusters as intermediates during copper sulfide formation. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(3): 394—402.
- [23] Ma R, Stegemeier J, Levard C, et al. Sulfidation of copper oxide nanoparticles and properties of resulting copper sulfide. *Environmental Science Nano*, 2014, 1(4): 347—357.
- [24] Kuchar D, Fukuta T, Onyango MS, et al. Sulfidation treatment of copper-containing plating sludge towards copper resource recovery. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(1):86—94.
- [25] Fleming MG. Effects of soluble sulfide in the flotation of secondary lead minerals. *Institution of Mining and Metallurgy, Symposium on Mineral Dressing*, 1952.
- [26] Garbassi F, Marabini AM. Spectroscopic investigation of sulphidation of zinc and lead carbonates. *Chemischer Informationsdienst*, 1986, 17(46): 2043—2055.

- [27] Feng QC, Wen SM, Zhao WJ, et al. Adsorption of sulfide ions on cerussite surfaces and implications for flotation. *Applied Surface Science*, 2016, 360: 365—372.
- [28] Feng QC, Wen SM. Formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 602—608.
- [29] Luo B, Liu QJ, Deng JS, et al. Determining the lead-sulfur species formed on smithsonite surfaces during lead-ion enhanced sulfidation processing. *Applied Surface Science*, 2019, 506: 144628.
- [30] Wu DD, Wen SM, Deng JS, et al. Study on the sulfidation behavior of smithsonite. *Applied Surface Science*, 2015, 329 (28): 315—320.
- [31] Wu DD, Ma WH, Wen SM, et al. Contribution of ammonium ions to sulfidation-flotation of smithsonite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 20—26.
- [32] Feng QC, Wen SM, Zhao WJ, et al. Contribution of chloride ions to the sulfidization flotation of cerussite. *Minerals Engineering*, 2015, 83: 128—135.
- [33] Wu DD, Ma WH, Wen SM, et al. Enhancing the sulfidation of smithsonite by superficial dissolution with a novel complexing agent. *Minerals Engineering*, 2017, 114: 1—7.
- [34] Zhang WB, George WP. Ammonium sulphate as activator in sulphidized xanthate flotation of malachite. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, 1989, 82: 35—39.
- [35] Liu RZ, Liu ZC, Li JM, et al. Reexamining the role of ammonium ions in the sulfidization, xanthate-flotation of malachite. *Minerals*, 2020, 10(6): 537.
- [36] Shen PL, Liu DW, Zhang XL, et al. Effect of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  on eliminating the depression of excess sulfide ions in the sulfidization flotation of malachite. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 43—52.

## Sulfidization Mechanism and Its Enhancement of Typical Oxidized Minerals of Base Metals: A Recent Review

Liu Dianwen<sup>1, 2\*</sup> Li Jialei<sup>1, 2</sup> Liu Ruizeng<sup>1, 2</sup> Shen Peilun<sup>1, 2</sup>

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093

**Abstract** Sulfidization flotation is a widely used method to recover oxidized minerals of base metals, and sulfidization is an important link in this process. However, the traditional theory of sulfidization flotation of oxide ore has some shortcomings, which has seriously restricted the development of sulfidization flotation theory of oxide minerals. Based on the existed researches, this review proposed that the sulfidization of oxide minerals was via an interface-coupled dissolution-precipitation mechanism. The sulfidization flotation behavior of oxidized minerals was analyzed; the research context of sulfidization mechanism and enhanced sulfidization of three typical oxidized minerals (malachite, cerussite, and smithsonite) was reviewed, and the latest research progress was introduced. Finally, sulfidization mechanism and its enhancement of oxidized mineral flotation were prospected.

**Keywords** oxidized minerals of copper; sulfidization flotation; sulfidization mechanism; enhanced sulfidization; interface-coupled dissolution-precipitation reactions

(责任编辑 张强)

\* Corresponding Author, Email: dianwenliu@kust.edu.cn