

# 孔雀石分段硫化的浮选行为及机理研究

杨绵延<sup>1</sup>, 马英强<sup>1</sup>, 于岩<sup>2</sup>, 孙忠梅<sup>3,4</sup>, 李睿<sup>3,4</sup>, 唐浪峰<sup>3,4</sup>

1. 福州大学 紫金矿业学院, 福建 福州 350108;
2. 福州大学 材料科学与工程学院, 福建 福州 350108;
3. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200;
4. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.14; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0080-09  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.011

**摘要** 为进一步提高孔雀石的硫化浮选效果,通过单矿物浮选试验,系统研究了孔雀石分段硫化的浮选行为,采用X射线光电子能谱(XPS)分析了孔雀石分段硫化浮选的作用机理。浮选试验结果表明:孔雀石自然可浮性中等,碳酸铵对孔雀石硫化浮选有较好的活化效果;孔雀石分段硫化浮选的最佳段数为三段,三段硫化浮选相较于一段、二段硫化浮选,其回收率分别提高了14.68个百分点、5.44个百分点,四段硫化浮选较三段硫化浮选效果变差,回收率下降了1.62个百分点。XPS分析结果显示:在总药剂量不变的情况下,三段硫化浮选泡沫产品矿物表面一价铜的多硫化物含量最高,硫化膜稳定性提高,改善了矿物表面的硫化效果,促进了捕收剂的吸附,提高了孔雀石硫化浮选总回收率。

**关键词** 分段硫化;孔雀石;浮选行为;硫化机理;多硫化物

孔雀石( $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ),铜含量为57.40%。孔雀石是工业上主要回收的的氧化铜矿物,目前工业上回收孔雀石主要采用的方法为硫化浮选法<sup>[1]</sup>。硫化浮选法将孔雀石预先进行硫化,使亲水性较强的氧化铜矿物吸附 $\text{S}^{2-}$ 或 $\text{HS}^-$ ,在其表面形成硫化物薄膜而增强疏水性,再加入黄药类捕收剂进行浮选<sup>[1-3]</sup>。但有研究者指出<sup>[4-5]</sup>:若硫化钠用量不足,则硫化不彻底,孔雀石等氧化铜矿物难以充分硫化回收;若硫化钠用量过大,则过量的硫化钠反而会抑制新生成的硫化铜;此外,过量的硫化钠还有脱药作用,会加大药耗。为了尽可能消除硫化钠带来的负面作用,许多学者在孔雀石硫化浮选过程中会加入铵盐。研究者指出<sup>[6-8]</sup>:铵盐本身并不表现活化效果,但与硫化剂一同使用时,能促进其活化,并防止硫化剂过量产生的抑制作用;在氧化铜直接浮选中,无机铵盐有着转移催化和搬运的作用,除此之外还可以有效分散矿泥,改善矿石的硫化浮选过程。也有研究者表明:在生产实践中采用分段加药或者其它方式控制矿浆中硫化钠用量的方法,也能够尽可能的消除硫化钠的负面作用,

从而提高孔雀石回收率<sup>[9-13]</sup>。

本文以孔雀石单矿物为研究对象,在单矿物硫化浮选基础上,系统研究了分段硫化对孔雀石浮选行为的影响,通过总结与分析,确定了孔雀石分段硫化浮选的最佳药剂制度和最佳硫化浮选段数,分析了孔雀石分段硫化的作用机理,本研究可为孔雀石硫化浮选实践提供一定理论借鉴意义。

## 1 试样性质与研究方法

### 1.1 试样性质

选取纯度较高的孔雀石矿物标本,用铁锤将孔雀石标本敲成-2 mm的块状颗粒,为了防止铁锤对孔雀石造成的污染,在铁锤外面包裹一层干净的白布,通过手选进行人工除杂,采用玛瑙研钵研磨后进行筛分处理,选取-0.106+0.045 mm的产品作为试验用样品。试样的X射线衍射分析结果如图1所示,经过化学分析,样品中铜的含量为56.87%,孔雀石纯度在98%以上,符合试验要求。

收稿日期:2021-03-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51804081);福建省自然科学基金项目(2019J01253)

作者简介:杨绵延(1997—),男,硕士研究生。

通信作者:马英强(1983—),男,博士,副教授,硕士生导师。

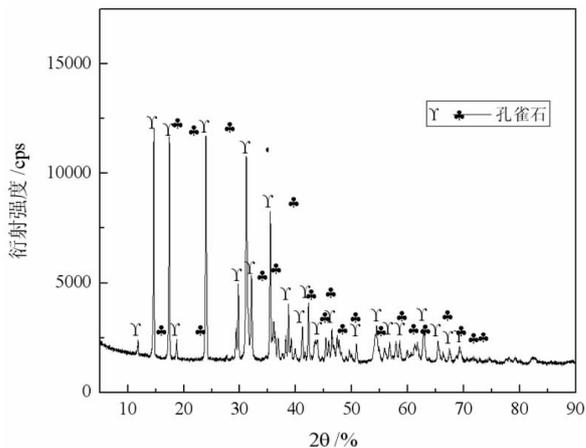


图 1 孔雀石 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction of malachite mineral sample

## 1.2 试验试剂及装置

试验所采用的药剂有丁基黄药 ( $C_4H_9OCSSNa$ , 湖南明珠选矿药剂有限责任公司)、硫化钠 ( $Na_2S \cdot 9H_2O$ , 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、碳酸铵 ( $(NH_4)_2CO_4$ , 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、2#油 (国药集团化学试剂有限公司)、盐酸 ( $HCl$ , 国药集团化学试剂有限公司)、氢氧化钠 ( $NaOH$ , 国药集团化学试剂有限公司)。

试验所用装置有试验室自吸式挂槽浮选机 (XFG-Ⅱ, 中国长春吉林省探矿机械厂)、数显 pH 计 (PHS-3C, 上海佑科有限公司)、数控超声波清洗器 (KQ-300, 东莞市科桥超声波设备有限公司)、电子分析天平 (BSA224S, 赛多利斯科学仪器有限公司)、XRD (DY1602/Empyrean, PANalytical B. V.)、XPS (ESCALAB 250Xi, Thermo Scientific)、电热恒温鼓风干燥箱 (XMTD-8222, 上海精宏试验设备有限公司)。

## 1.3 试验研究方法

### 1.3.1 单矿物硫化浮选试验

浮选试验在 XFG-Ⅱ 型挂槽浮选机中进行,浮选机转速为 1 992 r/min,每次试验取 2.00 g 孔雀石单矿物于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水,按图 2 流程进行浮选试验,将泡沫产品烘干、称重,按公式(1)计算孔雀石回收率。

$$R_n = \frac{m_n}{2.00} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $m_n$ 为第  $n$  次浮选泡沫产品质量,g; $R_n$ 为第  $n$  次浮选泡沫产品的回收率,%。

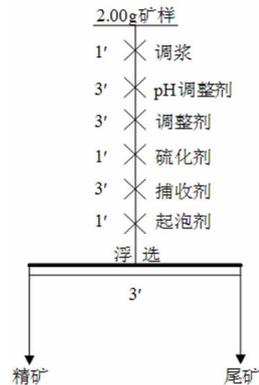


图 2 孔雀石单矿物硫化浮选试验

Fig. 2 Sulfuration-flotation of malachite single mineral

### 1.3.2 单矿物分段硫化浮选试验

分段浮选是指孔雀石浮选过程中,在药剂总量不变条件下,采用按一定药剂比例分段加药后分段浮选的方法。在单矿物浮选试验基础上,研究了药剂分配比例和浮选段数对孔雀石浮选行为的影响,分段硫化浮选试验流程如图 3 所示。按照公式(1)计算每段浮选泡沫产品的回收率。

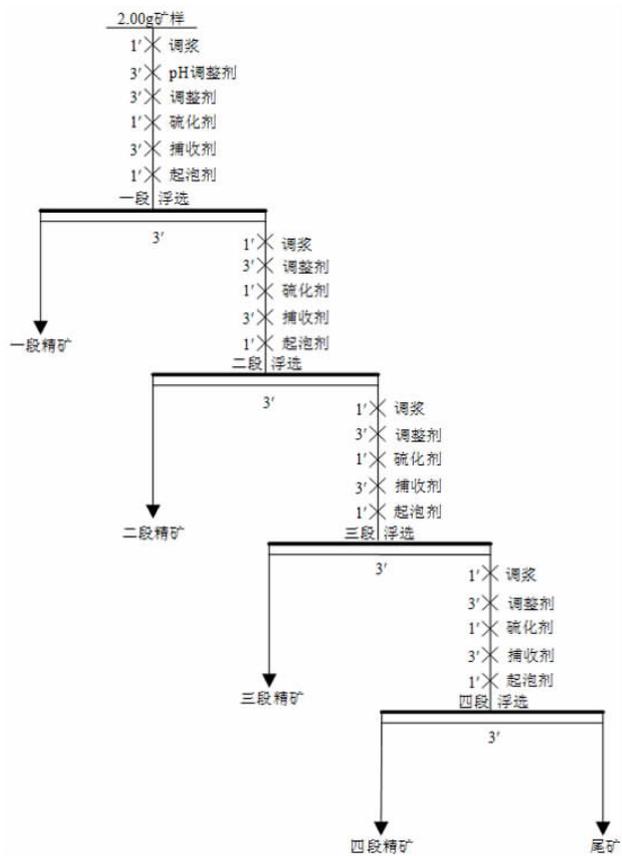


图 3 孔雀石单矿物分段硫化浮选试验

Fig. 3 Experimental flowsheet of staged sulfuration-flotation of malachite single mineral

### 1.3.3 X 射线光电子能谱分析

X 射线光电子能谱分析技术(XPS)主要是利用光电效应原理测量待测物料的近表面元素组成、元素价态和原子电子态。本文所用测试仪器为美国 Thermo Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪。该设备可使用单色化 Al 靶 X 射线源及双阳极 Al/Mg 靶 X 射线源,提供有关样品表面和界面 1-10 nm 的化学信息。在分析方面,可以一次性全分析除氢、氦以外的所有原子百分比大于 0.1% 的元素,并可以对元素相对含量进行半定量分析。

XPS 测试样品准备步骤为:

单矿物一段硫化浮选 XPS 分析样品制备过程:将 2.00 g 矿样(-0.045 mm)置于 35 mL 去离子水中,搅

拌 1 min 后,调节 pH 值至所需值,按纯矿物浮选试验的药剂用量及添加顺序依次添加药剂充分搅拌,将液体部分吸出,剩余固体部分在自然条件下晾干后作为待测样品。单矿物分段硫化浮选泡沫产品 XPS 分析样品制备过程:将 2.00 g 矿样(-0.106 + 0.045 mm)按照图 3 所示浮选流程正常浮选,所得的泡沫产品在自然条件下晾干后作为待测样品。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 孔雀石硫化浮选研究

取 2.00 g 孔雀石单矿物置于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水,分别考查了硫化钠用量、硫化时间、丁基黄药用量、矿浆 pH 值对孔雀石浮选回收率的影响,试

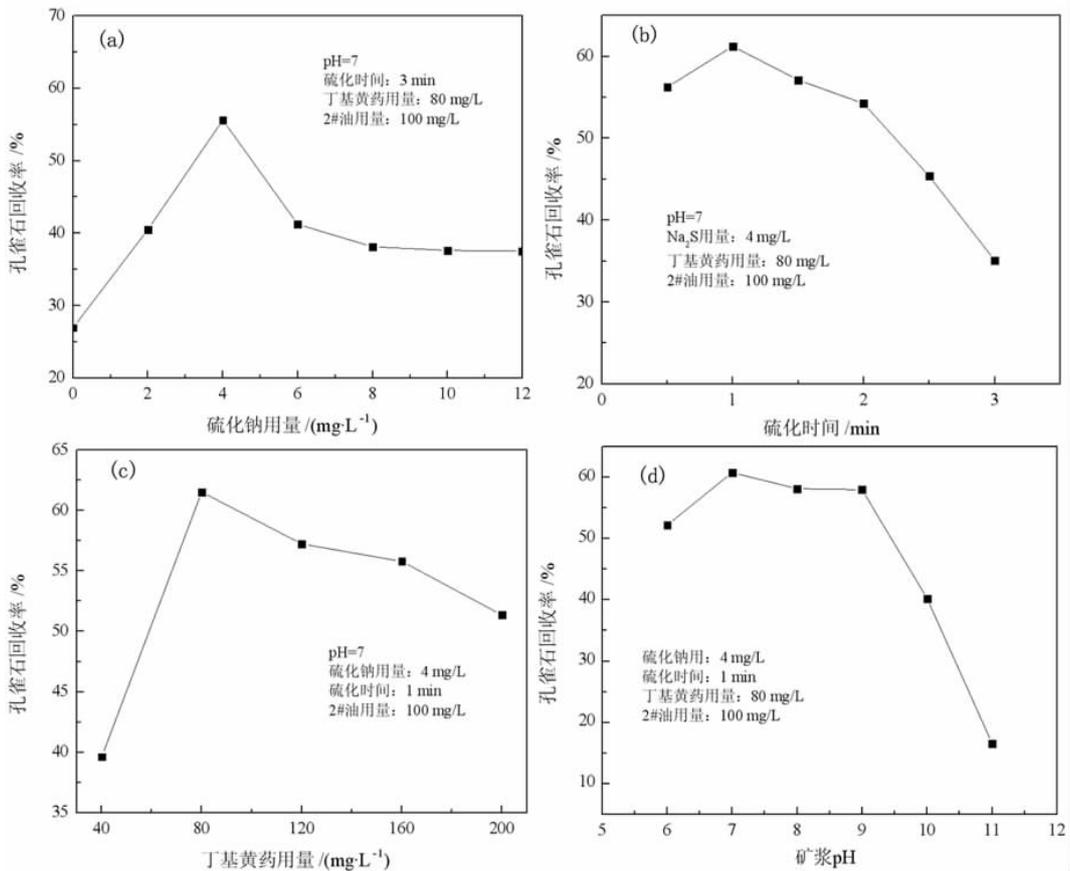


图 4 孔雀石硫化浮选研究

Fig. 4 Study on sulfuration - flotation of malachite

验结果如图 4 所示。

由图 4(a)可知,未加入硫化钠时,孔雀石的浮选回收率仅有 26.93%,但随着硫化钠药剂用量增加到 4 mg/L,孔雀石回收率迅速增加到 55.63%,继续增加硫化钠用量,孔雀石的回收率先降低后趋于稳定。由图 4(b)可知,孔雀石浮选回收率随着硫化时间的增长呈

先增加后减少的趋势;当硫化时间为 1 min 时,孔雀石的浮选回收率达到最高值 61.23%,但继续增长硫化时间,孔雀石浮选回收率下降到 35.09%,不利于浮选。由图 4(c)可知,当丁基黄药的药剂用量从 40 mg/L 增加到了 80 mg/L,孔雀石的浮选回收率从 39.62% 增加到 61.53%。但继续增加丁基黄药的用量,孔雀石

的浮选回收率下降到 51.36%。由图 4(d)可知,随着矿浆 pH 值不断升高,孔雀石浮选回收率呈现先增加后降低的规律。在 pH 为 7 时,孔雀石浮选回收率达 60.79%。因此在硫化钠用量 4 mg/L、硫化时间 1 min、丁基黄药用量 80 mg/L、矿浆 pH 为 7、2#油用量 100 mg/L 条件下,孔雀石浮选回收率达到 60.79%。

## 2.2 碳酸铵对孔雀石浮选回收率的影响

取 2.00 g 孔雀石单矿物置于浮选槽中,加入 35 mL 去离子水,在硫化钠用量 4 mg/L、硫化时间 1 min、丁基黄药用量 80 mg/L、2#油用量 100 mg/L 条件下,考查了碳酸铵对孔雀石浮选回收率的影响,试验结果如图 5 所示。

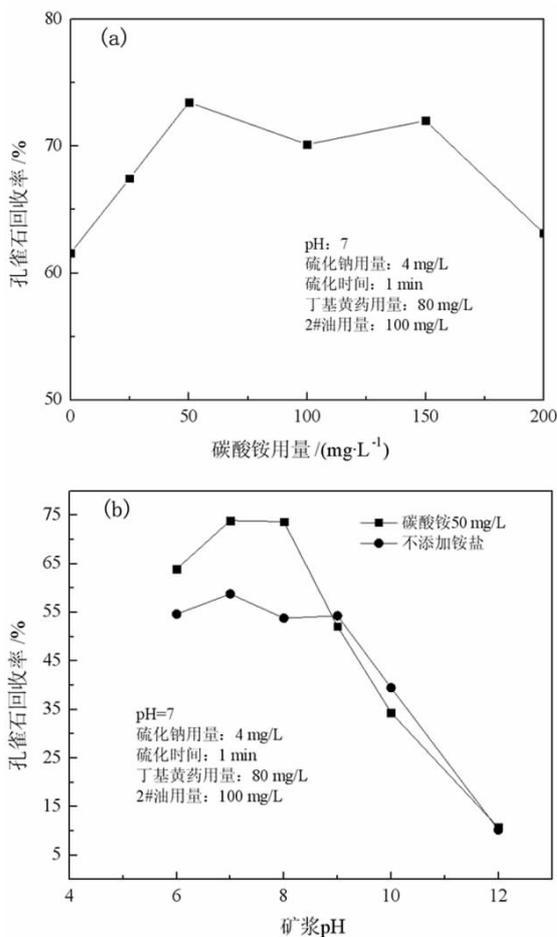


图 5 碳酸铵对孔雀石浮选回收率的影响  
Fig. 5 Effect of ammonium carbonate on recovery rate of malachite flotation

由图 5(a)可知,适量的碳酸铵在试验 pH 条件下对孔雀石的浮选有活化作用,当碳酸铵用量从 0 mg/L 增加到 50 mg/L 时,孔雀石的浮选回收率从 61.58% 上

升到 73.55%,当碳酸铵用量大于 50 mg/L 时,活化作用减弱。碳酸铵最佳用量为 50 mg/L。由图 5(b)可知,在矿浆 pH 为 7-8 时,碳酸铵活化效果较好,当矿浆 pH 为 7 时,孔雀石回收率最高为 73.93%。

## 2.3 孔雀石分段硫化浮选行为研究

### 2.3.1 孔雀石二段硫化浮选行为研究

取 2.00 g 矿样和 35 mL 去离子水加入浮选槽中,固定每组试验药剂总量分别为:碳酸铵用量 50 mg/L,硫化钠用量 4 mg/L,丁基黄药用量 80 mg/L,2#油用量 100 mg/L。按照一段和二段药剂质量分配比 3:1、2:1、1:1、1:2、1:3 分别进行两段硫化浮选试验,考查药剂质量分配对孔雀石单矿物二段硫化浮选行为的影响,试验结果如图 6 所示。

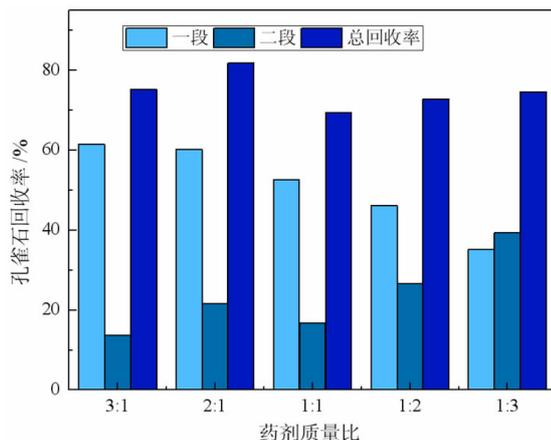


图 6 孔雀石二段硫化浮选行为研究  
Fig. 6 Two-stage sulfuration-flotation behavior of malachite

由图 6 可知,随着一段药剂用量减少,二段药剂用量增大,孔雀石硫化浮选总回收率在药剂分配比为 2:1 时取得最佳值,此时一段浮选回收率为 60.52%,二段浮选回收率为 21.54%,总回收率为 81.79%。

### 2.3.2 孔雀石三段硫化浮选行为研究

取 2.00 g 孔雀石矿样和 35 mL 去离子水加入浮选槽,根据孔雀石单矿物二段硫化浮选试验结果,确定在药剂分配比为 2:1 时,孔雀石硫化浮选总回收率取得最佳值,因此在二段硫化浮选的基础上,保持药剂总量不变,按照一段、二段和三段药剂质量分配比 4:2:1、4:2:2、4:2:3、4:2:4、4:2:5、4:2:6 分别进行三段硫化浮选试验,考查药剂质量分配对孔雀石单矿物三段硫化浮选行为的影响,试验结果如图 7 所示。

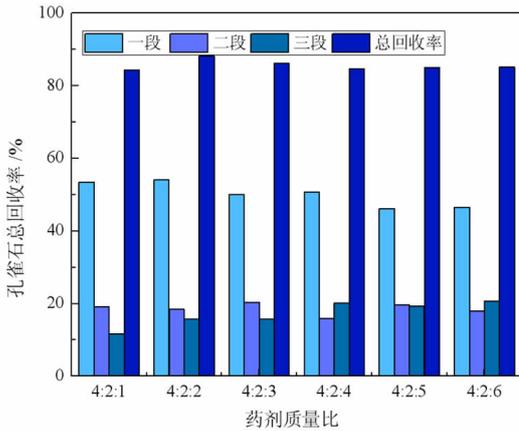


图7 孔雀石三段硫化浮选行为研究

Fig. 7 Three-stage sulfuration-flotation behavior of malachite

由图7可知,随着一段、二段药剂量减少,三段药剂量增大,孔雀石硫化浮选的总回收率先升高后下降,最终趋向平稳。总体回收率在药剂分配比为2:1:1(4:2:2)时取得最佳值,此时,一段回收率为54.04%,二段回收率为18.37%,三段回收率为15.82%,总回收率为88.23%,比二段硫化浮选总回收率提高了5.44个百分点。

### 2.3.3 孔雀石四段硫化浮选行为研究

取2.00 g孔雀石矿样和35 mL去离子水加入浮选槽,根据孔雀石单矿物三段硫化浮选试验结果,确定在药剂分配比为2:1:1时,孔雀石硫化浮选总回收率取得最佳值,因此在三段硫化浮选的基础上,保持药剂总量不变,按照一段、二段、三段和四段药剂质量分配比4:2:2:1,4:2:2:2,4:2:2:3,4:2:2:4,4:2:2:5,4:2:2:6分别进行四段硫化浮选试验,考查药剂质量分配对孔雀石单矿物四段硫化浮选行为的影响,试验结果如图8所示。

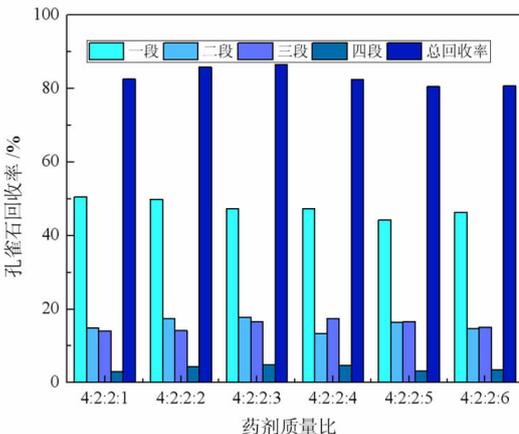


图8 孔雀石四段硫化浮选行为研究

Fig. 8 Four-stage sulfuration-flotation behavior of malachite

由图8可知,随着前三段药剂量减少,第四段药剂量增大,孔雀石硫化浮选总回收率呈现先升高后下降的趋势,在药剂分配比为4:2:2:3时,孔雀石硫化浮选总回收率取得最佳值86.61%,相较于三段硫化浮选,其总回收率减少了1.62个百分点。

分段硫化浮选对孔雀石总回收率有提高作用,控制总药剂量,按照不同的药剂分配比进行加药浮选发现三段硫化浮选相较于一段和二段硫化浮选总回收率分别提高了14.68个百分点和5.44个百分点;四段硫化浮选相较于三段硫化浮选降低了1.62个百分点。因此,孔雀石在三段硫化浮选中药剂配比为2:1:1(4:2:2)取得最佳浮选效果,浮选总回收率为88.23%,孔雀石分段硫化浮选的最佳段数为三段。

## 3 孔雀石分段硫化浮选的机理分析

### 3.1 不同条件下孔雀石矿物表面XPS分析

对不同条件下不同药剂作用前后的孔雀石矿物表面进行了XPS分析,考查了不同药剂作用前后孔雀石矿物表面元素种类及其相对含量的变化情况。XPS分析结果如表1和图9所示。

表1 不同条件下孔雀石矿物表面元素的相对含量

Table 1 Relative content of mineral surface elements of malachite sulfuration-flotation under different conditions

编号	试验条件	不同元素相对含量/%				
		S	C	O	Cu(I)	Cu(II)
K1	pH = 8, 硫化钠用量: 0 mg/L, 丁基黄药用量: 80 mg/L	2.94	33.24	52.36	3.73	7.05
	pH = 8, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L	3.69	34.42	50.86	2.24	7.45
K2	pH = 8, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 6 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L	3.30	33.62	50.77	3.38	5.70
	pH = 8, 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L	3.75	34.91	50.56	3.26	5.47

由表1可知,孔雀石矿物表面C、O、Cu、S的相对含量在不同的作用条件下均发生变化。当其它条件相同时,碳酸铵的加入使孔雀石矿物表面硫的相对含量由3.69%增加至3.75%,促进了矿物表面硫化膜生成,改善矿物硫化效果,提高可浮性,与浮选试验中碳酸铵的加入使孔雀石的浮选回收率由61.58%上升到73.55%的结果一致。

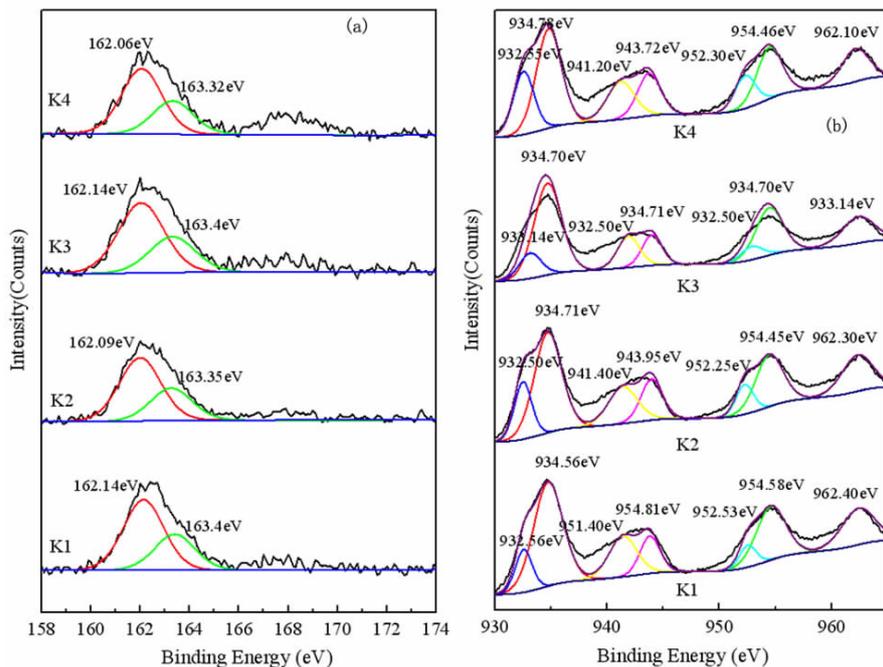


图 9 不同条件下孔雀石矿物表面 XPS 分析  
 Fig. 9 XPS analysis of malachite surface under different conditions

由图 9(a) 和图 9(b) 可知, Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> 结合能为 934 eV 附近和 Cu<sub>2</sub>p<sub>1</sub> 结合能为 954 eV 附近的峰为孔雀石矿物表面的二价铜, Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> 结合能为 932 eV 附近的峰为一价铜。无硫化剂时, 矿物表面也有少量硫存在, 推断是孔雀石表面吸附了少量的丁基黄药, 具有较低的可浮性。当加入硫化钠时, 二价铜峰面积减少, 一价铜的峰面积明显增加(如图 9(b) 中 K1 和 K2), 硫的相对含量由 2.94% 增加到 3.69%, 说明加入硫化钠以后, 表面生成了硫化物薄膜, 硫化钠促进了表面二价铜激发为一价铜, 可推断孔雀石中对疏水性起主导作用的硫化物薄膜是一价硫化物薄膜。随着硫化时间延长, Cu(II) 含量增加, 推断孔雀石在矿浆中发生了微溶解作用, 产生了新二价铜, Cu(I) 和硫的相对含量降低, 说明随着搅拌进行, 硫膜的脱落导致回收率降低。当添加碳酸铵做硫化活化剂, 硫相对含量和 Cu(I)/Cu(II) 有所增高, 说明铵盐促进孔雀石矿物表面一价铜硫化膜的生成, 改善了硫化效果, 提高矿物可浮性。

### 3.2 孔雀石二段硫化浮选泡沫产品矿物表面 XPS 分析

对孔雀石二段硫化浮选最佳药剂分配比的一段浮选和二段浮选泡沫产品矿物表面分别进行了 XPS 分析, 考查不同段数药剂作用前后孔雀石浮选泡沫产品矿物表面元素种类及其相对含量的变化情况, XPS 分析结果如表 2 和图 10 所示。

表 2 不同条件下孔雀石二段硫化浮选泡沫产品矿物表面的相对含量

Table 2 The relative content of the mineral surface of the malachite second-stage sulfuration-flotation foam products under different conditions

编号	条件	不同元素相对含量/%					
		S	C	O	Cu	Cu(I)	Cu(II)
K4	pH = 8, 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L	3.75	34.91	50.56	10.78	3.73	7.05
	pH = 8, 药剂分配比 2 : 1 : 1, 总药剂量: 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L, 一段浮选泡沫产品	4.47	39.87	45.69	9.97	3.00	6.97
K6	pH = 8, 药剂分配比 2 : 1 : 1, 总药剂量: 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L, 二段浮选泡沫产品	7.56	50.33	34.71	7.40	4.11	3.29

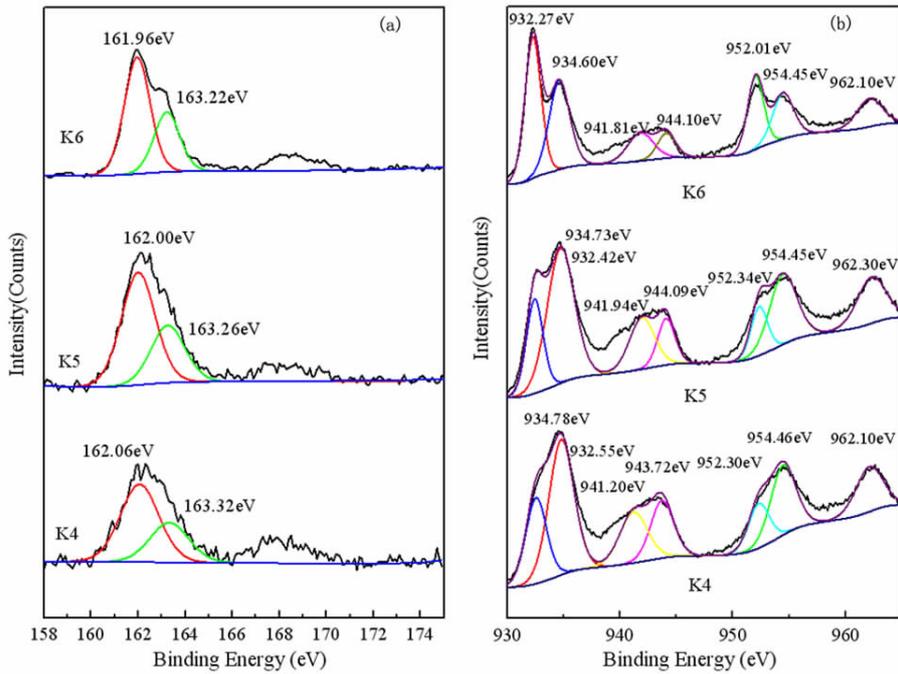


图 10 不同处理条件下孔雀石二段硫化浮选泡沫产品矿物表面 XPS 分析

Fig. 10 XPS analysis of the surface of malachite secondary sulfuration - flotation foam products

由表 2 可得,二段硫化浮选使孔雀石表面硫的相对含量增加至 7.56%,矿物表面生成硫化膜,疏水性增加,捕收剂吸附量增加,可浮性提高。同时,矿物表面氧的相对含量降低为 34.71%,亲水性减弱,有利于改善矿物浮选行为。

由图 10(a)和图 10(b)可知,Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> 结合能为 934 eV 附近和 Cu<sub>2</sub>p<sub>1</sub> 结合能为 954 eV 附近的峰即为孔雀石矿物表面的二价铜,Cu<sub>2</sub>p<sub>3</sub> 结合能为 932 eV 附近的峰为一价铜。组成孔雀石表面硫化薄膜的铜主要是 Cu( I ),且 Cu( II )是原表面结构的铜,Cu( II )较少参与硫化反应,Cu( I )是属于表面由 Cu( II )激发的铜,较多地参与硫化反应,Cu( I )与 Cu( II )的相对含量能较好说明参与硫化反应铜的形式,能侧面反应硫化效果。另外,随着段数增加,表面硫化物在增加(图 10(a)中 K4 和 K5),分段硫化效果高于单段硫化,解释

了分段硫化浮选总回收率高于单段硫化浮选的效果,分段硫化浮选具有一定的现实意义;在二段硫化浮选过程中(图 10(a)中 K5),硫含量要高于一段的(图 10(a)中 K4),反应了分段硫化浮选过程中,段数较少时,少量硫化钠对硫化浮选促进意义较好,过量硫化钠对硫化具有一定的抑制作用。

### 3.3 孔雀石三段硫化浮选泡沫产品矿物表面 XPS 分析

对孔雀石三段硫化浮选最佳药剂分配比的一段浮选、二段浮选和三段浮选泡沫产品矿物表面分别进行了 XPS 分析,考查不同段数药剂作用前后孔雀石浮选泡沫产品矿物表面元素种类及其相对含量的变化情况,XPS 分析结果如表 3 和图 11 所示。

表 3 不同条件下孔雀石三段硫化浮选泡沫产品矿物表面元素的相对含量

Table 3 Relative content of mineral surface elements of malachite three - stage sulfuration - flotation foam products under different conditions

编号	条件	不同元素相对含量/%					
		S	C	O	Cu	Cu( I )	Cu( II )
K4	pH = 8, 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L	3.75	34.91	50.56	10.78	3.73	7.05
K7	pH = 8, 药剂分配比 2 : 1 : 1, 总药剂剂量: 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L, 一段浮选泡沫产品	3.80	39.94	46.58	9.68	2.24	7.45
K8	pH = 8, 药剂分配比 2 : 1 : 1, 总药剂剂量: 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L, 二段浮选泡沫产品	4.16	41.14	45.62	9.08	3.38	5.70
K9	pH = 8, 药剂分配比 2 : 1 : 1, 总药剂剂量: 碳酸铵用量: 50 mg/L, 硫化钠用量: 4 mg/L, 硫化时间: 1 min, 丁基黄药用量: 80 mg/L, 三段浮选泡沫产品	5.46	43.04	42.77	8.73	3.26	5.47

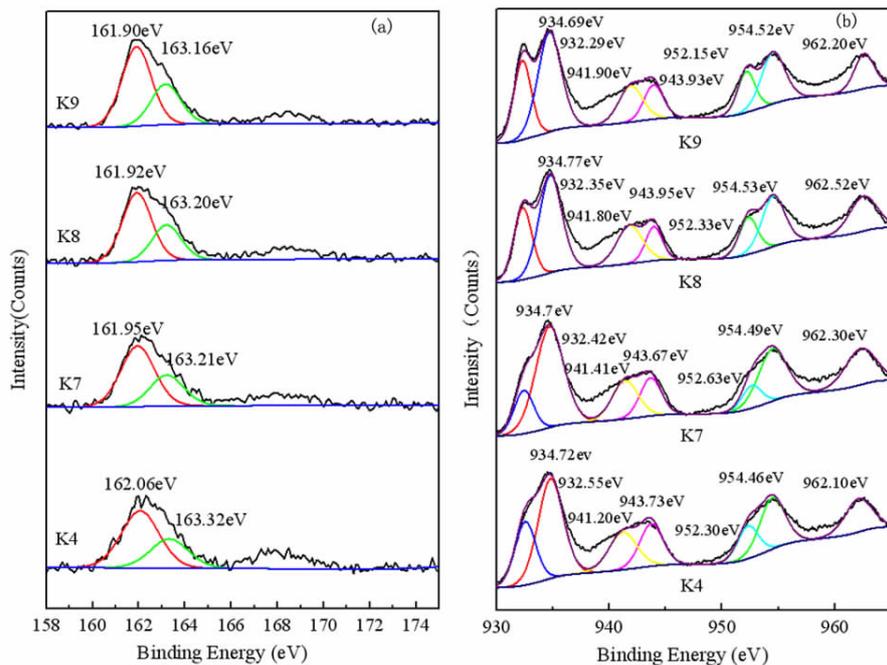


图 11 不同处理条件下孔雀石三段硫化浮选泡沫产品矿物表面 XPS 分析

Fig. 11 XPS analysis of the surface of malachite three-stage sulphide flotation foam products

由表 3 可知,三段硫化浮选使孔雀石矿物表面铜和氧的相对含量同时降低,但孔雀石表面硫的相对含量提高,结合图 11 结果可判定是多硫化物增多,改善了硫化效果,促进了捕收剂在矿物表面的吸附,可浮性提高,对孔雀石矿物的硫化浮选具有促进作用。

由图 11(a)可知,孔雀石一段硫化过程中没有产生多硫化物,二段和三段硫化过程中出现了多硫化物的峰,说明表面硫的氧化需要一定的浓度条件。结合表 3 可知,K7、K8、K9 产品表面硫的相对含量随着段数增加而增加,推测是由于浮选段数增加,活化剂碳酸铵在矿物表面吸附产生积累,促进了活化作用。由表 3 及图 11 可知,Cu<sub>2p3</sub> 结合能为 934 eV 附近和 Cu<sub>2p1</sub> 结合能为 954 eV 附近的峰即为孔雀石矿物表面的二价铜,Cu<sub>2p3</sub> 结合能为 932 eV 附近的峰为一价铜,随着硫化浮选段数的增加,矿物表面二价铜的峰面积减少,一价铜的峰面积明显增加(如图 11(b)中 K4 和 K7),同时根据硫相对含量也不断增加,可判定一价铜是硫化过程中主要组成硫化物薄膜的铜。因此可推断在孔雀石三段硫化浮选中,矿物表面一价硫化铜薄膜的稳定性随着段数增加而不断提高,可进一步改善表面硫化效果,促进捕收剂的吸附,提高总浮选回收率,这也是产生孔雀石三段硫化浮选总回收率高于二段硫化浮选总回收率结果的原因。

## 4 结论

(1) 未加入硫化钠时,孔雀石可浮性较弱;适量的

硫化钠促进了表面二价铜激发为一价铜,使孔雀石表面生成了稳定的硫化物薄膜,提高孔雀石表面疏水性,改善浮选效果;但过量硫化钠使得促进作用减弱,不利于浮选。

(2) 碳酸铵使孔雀石矿物表面铜和硫的相对含量增加,促进了孔雀石一价铜的生成,因此硫化膜稳定性提高,硫化效果改善,捕收剂吸附量增加,回收率提高,对孔雀石的硫化浮选具有促进作用。

(3) 孔雀石分段硫化浮选的最佳段数为三段,浮选总回收率为 88.23%。三段硫化浮选中孔雀石矿物表面微溶解作用使得 Cu 和 S 元素相对含量增加,氧的相对含量不断减少;S 元素易与 Cu(I) 生成硫化物薄膜,多硫化物增多,表面硫化物积累,矿物表面疏水性增强,促进捕收剂吸附,提高浮选总回收率。

## 参考文献:

- [1] 文书明. 孔雀石表面黄药吸附层稳定性试验研究[J]. 中国矿业, 2001, 10(4): 58-60.
- [2] 张琳, 方建军, 蒋天国, 等. 铵(胺)盐对孔雀石表面吸附黄药稳定性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(1): 46-50.
- [3] 刘殿文, 张文彬, 文书明. 氧化铜矿浮选技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [4] 印万忠, 吴凯. 难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J]. 有色金属工程, 2013, 3(6): 66-70.
- [5] 王万平. 氧化铜银矿中铜的高效利用及共生银的强化回收研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- [6] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987.

- [7] 张覃, 张文彬. 硫酸铵在孔雀石的黄药直接浮选中的相转移催化机理研究[J]. 昆明理工大学学报, 1997, 22(3): 15 - 18.
- [8] 戈保梁, 张文彬. 硅孔雀石的活化浮选[J]. 云南冶金, 1995(4): 15 - 19.
- [9] CASTRO S, GAYTAN H, GOLDFARB J. The stabilizing effect of Na<sub>2</sub>S on the collector coating of chrysocolla[J]. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3(1): 71 - 82.
- [10] SHEN P, LIU D, XU X, et al. Effect of Ethylene Diamine Phosphate on the Sulfidization Flotation of Chrysocolla[J]. Minerals, 2018, 8(5): 216.
- [11] 李佳, 马英强, 周璞燊, 等. 孔雀石分段硫化浮选行为及动力学基因特性研究[J]. 金属矿山, 2020(6): 120 - 127.
- [12] 叶富兴, 李沛伦, 王成行, 等. 某复杂氧化铜矿浮选工艺研究[J]. 矿山机械, 2014, 42(5): 109 - 113.
- [13] 胡岳华, 王淀佐. 孔雀石/菱锌矿浮选溶液化学研究[J]. 有色金属工程, 1996, 48(2): 40 - 44.

## Staged Sulfuration – flotation of Malachite and Its Mechanism

YANG Mianyan<sup>1</sup>, MA Yingqiang<sup>1</sup>, YU Yan<sup>2</sup>, SUN Zhongmei<sup>3,4</sup>, LI Rui<sup>3,4</sup>, TANG Langfeng<sup>3,4</sup>

1. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, Fujian, China;

3. Zijin Mining Group Company Limited, Shanghang 364200, Fujian, China;

4. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low – Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, Fujian, China

**Abstract:** In order to further improve the sulfuration – flotation effect of malachite, the effect of staged sulfuration – flotation behavior of malachite was systematically studied through single mineral flotation tests, X – ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze the mechanism of malachite staged sulfuration – flotation. The flotation results show that malachite had medium natural floatability and ammonium carbonate had better activation on malachite staged sulfuration – flotation; When the number of malachite segmented sulfuration – flotation stages is three, compared with the first, second and fourth stages, the sulfuration – flotation recovery rate of malachite increased by 14.68% and 5.44%, respectively. The effect of the four – stage sulfuration – flotation is poorer than that of three – stage sulfuration – flotation, and the recovery rate decreased by 1.62%. Therefore, achieving the effective flotation performance by the three – stage sulfuration – flotation; According to the results of X – ray photoelectron spectroscopy, under the condition of the same total dosage, the content of monovalent copper on the surface of the foam products of three – staged sulfuration – flotation is further increased, increasing the stability of sulfide films, improving sulfuration – flotation performance, enhancing adsorption of collectors, and increasing total flotation recovery.

**Key words:** staged sulfuration; malachite; flotation behavior; sulfuration mechanism; polysulfides

引用格式: 杨绵延, 马英强, 于岩, 孙忠梅, 李睿, 唐浪峰. 孔雀石分段硫化的浮选行为及机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 80 - 88.

Yang MY, Ma YQ, Yu Y, Sun ZM, Li R, and Tang LF. Staged sulfuration – flotation of malachite and its mechanism[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 80 - 88.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

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