



氧化铜矿活化硫化浮选机理及其工业应用

陈代雄¹, 刘梦飞², 李宋江¹, 董艳红¹, 张晨阳², 朱建裕²

- (1. 湖南有色金属研究院 复杂铜铅锌共生金属资源综合利用湖南省重点实验室, 长沙 410001;
2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 复杂难处理的氧化铜矿具有氧化率高、结合率高、矿物组成复杂等特点。孔雀石是一种典型氧化铜矿, 其在矿浆中会与水的偶极子相互吸引形而成定向排列的水化膜, 不利于浮选。孔雀石在硫化浮选过程中, 其表面形成的硫化面积小、硫化物不稳定且易脱落。本文对硫酸铵增强硫化效果进行了系统研究, 研究发现铵盐对氧化铜矿表面的硫化具有明显的促进作用, 且能有效地提高孔雀石硫化浮选回收率。对溶液中S元素组分分析发现, 在孔雀石浮选的最佳浮选pH范围内, HS⁻为主要的含硫组分, 推测HS⁻是孔雀石硫化的主要物质。Zeta电位结果表明: 硫酸铵的加入能促进HS⁻/S²⁻等负离子在矿物表面吸附。原子力显微镜(AFM)测试分析表明, 硫酸铵提高了孔雀石表面硫化物的稳定性。X射线光电子能谱(XPS)研究表明, 硫化过程是硫离子与矿物表面的铜离子发生氧化还原反应过程, 硫酸铵的加入能促进这一氧化还原反应的进行, 提高硫化效率。基于硫酸铵促进活化硫化浮选机理的研究, 形成了先硫后氧-深度活化氧化铜矿异步浮选新工艺, 并且成功地应用于华刚矿业的生产实践, 大幅提高氧化铜矿浮选回收率。

关键词: 氧化铜矿; 活化; 硫化; 浮选; 表面吸附

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2393-12

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 陈代雄, 刘梦飞, 李宋江, 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36775

CHEN Dai-xiong, LIU Meng-fei, LI Song-jiang, et al. Activated sulfidization flotation mechanism of copper oxide ore and its industrial application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2393-2404. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2022-36775

氧化铜矿是重要的铜矿资源, 它具有氧化率高、结合率高、矿物组成复杂、易浮脉石含量高等特点^[1]。氧化铜矿石中含铜矿的种类很多, 其中孔雀石是最典型、最常见的氧化铜矿物。氧化铜矿物表面具有较大的表面张力和缺陷, 可以与水分子发生强烈的作用, 形成亲水性水化层^[2], 阻碍捕收剂吸附, 降低浮选的效率。氧化铜矿高效回收是选矿领域的一个难题。

氧化铜矿选矿工艺复杂, 选矿工艺主要包括浮选工艺和化学选矿工艺, 化学选矿工艺包括酸浸法、氨浸法、离析-浮选法以及细菌浸出等^[3-4]。浮选工艺具有处理能力大、成本低、效率高的优点, 是最重要的分离回收工艺^[5]。目前工业上最常用、最广泛的浮选氧化铜矿的方法为硫化浮选法。氧化铜矿解理面具有较大的表面张力和缺陷, 导致其表面性质不稳定; 因此, 氧化铜与硫化剂作用形成的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5207041966); 中国博士后科学基金资助项目(212238)

收稿日期: 2021-06-25; 修订日期: 2021-11-02

通信作者: 张晨阳, 副教授, 博士; 电话: 15573156566; E-mail: zhangchenyang@csu.edu.cn

朱建裕, 教授, 博士; 电话: 13755146512; E-mail: zhujy@csu.edu.cn

硫化膜并不均匀、稳定,通常硫化后铜矿表面存在硫化区、半硫化区和不硫化区^[6]。捕收剂黄药通常易吸附在硫化区,在半硫化区和不硫化区难以吸附,这导致传统氧化铜矿的硫化-黄药浮选工艺浮选回收率低^[6-7],对于易浮的氧化铜矿回收率仅60%~70%,而难浮氧化铜回收率甚至小于50%。因此,氧化铜矿高效浮选研究是选矿领域最热门的研究课题。

近年来,许多学者对氧化铜硫化浮选的工艺、活化及其作用机理进行了大量研究。如李娟等^[8]在对氧化铜矿石浮选的过程中分段添加硫化钠进行硫化浮选,结果表明,采用分段添加硫化钠的方式,能有效提高氧化铜的浮选回收率。徐晓会等^[9]使用乙二胺磷酸盐对硅孔雀石表面进行活化硫化浮选研究,研究表明,磷酸乙二胺在硅孔雀石表面并未发生吸附,但能增加了硅孔雀石表面的反应活性,提高硫化效率。K·康哥罗等^[10]采用硫氢化钠和硫化氨作为组合硫化剂对刚果(金)加丹加省地区的氧化铜钴矿进行硫化浮选实验,试验结果表明,组合使用硫氢化钠和硫化氨作为硫化剂时,能大幅度改善氧化铜的浮选效果。张覃等^[11]采用硫酸铵作为硫化浮选时的活化剂,发现硫酸铵具有加快硫化反应速度,有效避免过剩硫离子的抑制作用。张覃等^[12]在后续的研究中发现硫酸铵的相转移作用,即硫酸铵的加入能促使氧化铜表面溶解,使得新鲜氧化铜表面暴露,有利于吸附黄药;其次是传递作用。尽管目前对硫酸铵活化硫化进行了大量的研究,但硫酸铵的活化机理及其作用机制尚不明确。

本文作者通过小型浮选实验和界面研究,探究孔雀石在铵盐作用下的硫化浮选行为及氧化铜矿表面硫化膜稳定性机理。采用Zeta电位、原子力显微镜、X射线光电子能谱等现代表征技术,系统研究硫酸铵促进硫化作用机理,揭示硫化内在规律和铵盐促进硫化机制,形成深度活化硫化高效浮选工艺技术,为解决氧化铜矿浮选回收率低、资源浪费严重的技术难题提供技术与理论支撑。

1 实验

1.1 实验矿石与药剂

1.1.1 试验原料

本试验研究中使用的孔雀石纯矿物样品均来自

中国云南省。矿石经手工清洁、破碎后,置于瓷球磨机中研磨,并过筛以获得-0.074 mm的粒度。随后将-0.074mm的孔雀石样品收集在广口瓶中,用于浮选实验。样品的X射线衍射(XRD)和X射线荧光分析(XRF)结果如图1和表1所示,由试验结果可以知道,该样品纯度在98%以上。

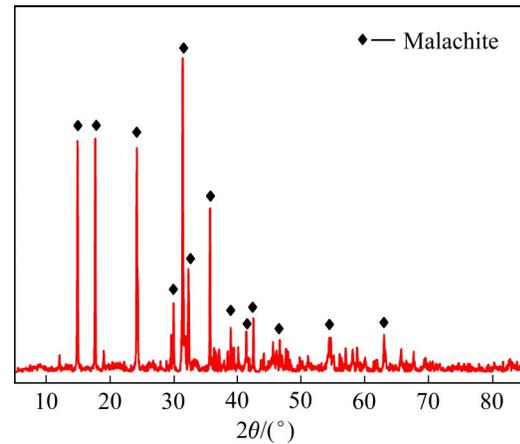


图1 孔雀石纯矿物样品XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of pure mineral samples of malachite

表1 孔雀石纯矿物样品XRF分析

Table 1 XRF analysis of pure mineral samples of malachite (mass fraction, %)

Cu	Fe	Zn	Hf	Others
56.592	0.078	0.146	3.001	40.183

1.1.2 试验药剂

分析纯硫酸铵用作活化剂,分析纯九水硫化钠用作硫化剂;工业级丁基黄药和松醇油分别用作捕收剂和起泡剂;盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)用作pH调节剂,所有试验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 单矿物浮选实验

纯矿物浮选实验在XFG型浮选机上进行,每次实验取6g纯孔雀石样品置于150 mL浮选槽中。加入140 mL的去离子水搅拌1 min后再加入活化剂(NH₄)₂SO₄搅拌1 min,随后加入Na₂S硫化2 min,再添加捕收剂丁基黄药搅拌1 min,最后加起泡剂松醇油搅拌1 min,刮泡时间为4 min。将浮选得到的精矿和尾矿烘干、化验,计算回收率。浮选实验流程如图2所示。

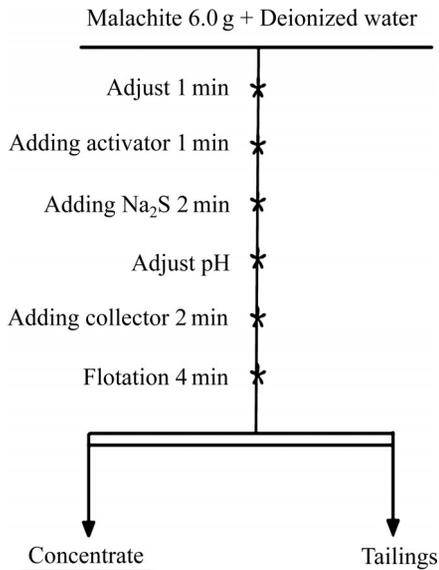


图2 纯矿物浮选试验流程

Fig. 2 flow chart for pure mineral flotation tests

1.2.2 Zeta 电位实验

使用玛瑙研钵将纯孔雀石样品研磨 20 min 后, 取 0.2 g 磨好的样品添加至装有 50 mL 去离子水的烧杯中, 并用磁力搅拌器搅拌 2 min。添加 5×10^{-3} mol/L 的 KNO_3 作为电解质。随后加入 4×10^{-4} mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 3×10^{-3} mol/L 的 Na_2S 。最后使用 HCl 或 NaOH 将溶液调至特定的 pH, 悬浮液静置 5 min 后, 取上清液在 Zetasizer Nano Zs90 电势分析仪(英国 Malvern 的 Malvern Panalytical)的电池中进行测试。每个样品测量三次, 并计算平均值。

1.2.3 原子力显微镜(AFM)检测

破碎过程中挑选较为光滑的孔雀石碎片, 经抛光后, 得到 $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 孔雀石光滑薄片。将准备好的孔雀石薄片放入锥形瓶中, 并加入 150 g 去离子水。分别添加活化剂和硫化剂后, 在 100 r/min 的摇床中摇动 3 min, 然后将其取出, 并在真空干燥箱中干燥以获得测试样品。测试在室温(25 °C)条件下, SPM AFM(美国 Veeco Instruments, Inc.)仪器上进行。使用 Nanoscope 7.3 软件处理。

1.2.4 X 射线光电子能谱(XPS)检测

取 1.0 g 的孔雀石样品加入到 30 mL 的水溶液中。随后向矿浆中加入活化剂硫酸铵, 并搅拌 1 min。最后加入硫化钠, 硫化 2 min。反应后将矿浆过滤, 收固体颗粒, 并在 40 °C 的真空干燥箱中

干燥。干燥后的样品, 使用以 Al K_{α} (1486.6 eV) 为发射源的 SIGMA PROBE 多功能电子光谱仪进行测试。测试过程中, 扫描束斑为 400 μm , 真空度小于 5×10^{-8} Pa, 通过能量为 50 eV, 步长为 0.1 eV, 停留时间为 50 ms。

2 实验结果与分析

2.1 单矿物浮选实验

在氧化铜矿硫化浮选的过程中, 矿物表面的硫化效率会对氧化铜矿浮选回收产生较大的影响^[8]。当硫化剂加入时, 孔雀石表面的性质发生改变, 生成易于黄药吸附的硫化区域, 从而增加捕收剂在矿物表面的吸附量, 提高矿物表面的疏水性。但是, 当硫化钠用量过多时, 孔雀石的可浮性往往会受到抑制。因此, 在硫化浮选过程中, 确定硫化钠的最佳用量至关重要。在捕收剂丁基黄药为 1×10^{-3} mol/L 的条件下, 探究硫化钠用量对孔雀石浮选的影响, 实验结果如图 3 所示。

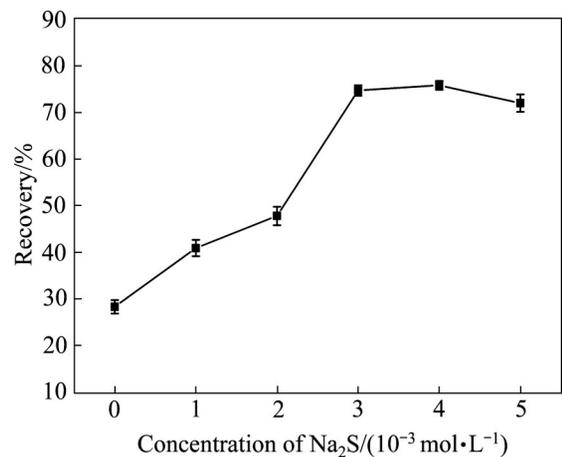


图3 硫化钠用量与孔雀石浮选回收率的关系

Fig. 3 Relationship between Na_2S concentrations and flotation recovery of malachite

由图 3 可知, 在硫化钠浓度较低时, 孔雀石回收率随着硫化钠用量的增加而增加。在硫化钠浓度为 3×10^{-3} mol/L 时, 孔雀石浮选回收率达到最大值(为 75%)。继续增加硫化钠用量, 孔雀石回收率开始呈下降趋势, 说明硫化钠用量过大时, 过量的硫化钠会对孔雀石的浮选形成强烈的抑制作用^[13]。

在矿物的浮选过程中, 捕收剂对矿物表面亲疏

水性具有决定性的作用。分别在有无硫化钠存在的条件下,探究捕收剂丁基黄药用量与孔雀石浮选回收率的关系,试验结果如图4所示。

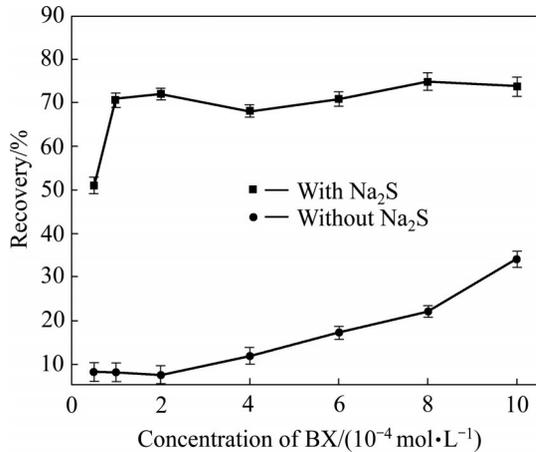


图4 捕收剂用量与孔雀石浮选回收率的关系

Fig. 4 Relationship between BX concentrations and flotation recovery of malachite

由图4可知,不添加硫化钠直接采用丁基黄药浮选时,孔雀石的回收率较低,此时捕收剂浓度为 10×10^{-4} mol/L,孔雀石的回收率也仅有33%。添加硫化钠对孔雀石进行硫化浮选时,孔雀石回收率显著提升,在硫化钠加入量为 3.0×10^{-3} mol/L、捕收剂丁基黄药浓度为 1×10^{-4} mol/L的条件下,孔雀石的浮选回收率已经达到70.50%,继续增加捕收剂浓度,孔雀石浮选回收率变化不大。浮选试验表明,相比直接浮选,硫化浮选能够大幅提高孔雀石的浮选回收率。

在硫化浮选过程中,矿浆pH不仅影响硫离子水解成分,而且对矿物表面的电性产生影响,从而影响硫化效果。在不添加硫化钠和添加硫化钠 3.0×10^{-3} mol/L的条件下,探究矿浆pH对孔雀石浮选回收率的影响,其实验结果如图5所示。

由图5中可以看出,当不添加Na₂S直接浮选时,孔雀石的回收率在pH 3~9范围内随着pH的升高而呈上升趋势;在pH为9时,回收率达到最高的24%,继续升高pH回收率开始下降。当添加 3×10^{-3} mol/L的Na₂S对孔雀石进行硫化浮选时,在3~11的pH范围内,孔雀石回收率呈先升高后降低的变化趋势。在pH值为9时孔雀石回收率达到最大的75%,这与文献[14-15]的结果相似。

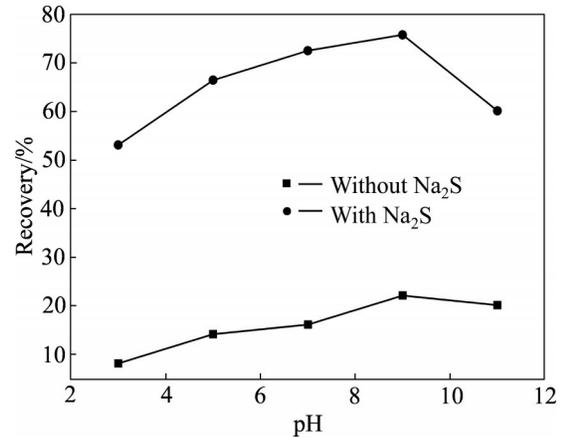


图5 矿浆pH与孔雀石浮选回收率的关系

Fig. 5 Relationship between pulp pH and flotation recovery of malachite

在硫化浮选过程中,硫化过程的好坏决定着浮选效果的好坏。因此提高硫化效率、增强硫化的稳定性是当前硫化浮选研究的主要课题之一。硫酸铵对孔雀石硫化浮选具有促进作用,可显著提高硫化效果和浮选回收率。在相同条件下,硫酸铵的用量与孔雀石硫化浮选回收率及其矿浆pH的关系如图6所示。

由图6可以看出,当硫酸铵浓度为0时,矿浆中的pH约为9.3,其原因归结于硫化钠溶液呈碱性,添加硫化钠导致矿浆pH值偏高。而随着硫酸铵浓度的增加,矿浆中的pH逐渐降低,当硫酸铵浓度达到 10×10^{-4} mol/L时,矿浆中的pH约为8.1。

孔雀石浮选回收率随着硫酸铵用量的增加呈

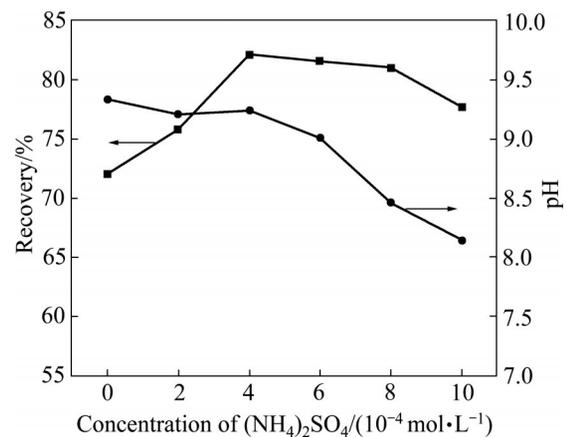


图6 硫酸铵用量与孔雀石浮选回收率及其矿浆pH的关系

Fig. 6 Relationships between (NH₄)₂SO₄ concentrations and pulp pH and flotation recovery of malachite

现先升高后降低的趋势, 在硫酸铵浓度为 4×10^{-4} mol/L时, 孔雀石浮选回收率达到83%, 比未添加硫酸铵的回收率提高了约10%。但继续增加硫酸铵浓度孔雀石回收率开始下降, 分析其原因可能是硫酸铵浓度过高会导致溶液的pH降低, 从而影响浮选的回收率。

2.2 不同pH下硫化物分布

Na_2S 在水溶液中的组分分布受溶液的pH影响。在不同pH下, 硫的组分分布不同。图7表明, 当pH低于7.0时, 矿浆中主要含硫组分为 H_2S ; 当pH在7.0~13.0的范围内, HS^- 占主导地位; 而在pH高于13.0的情况下, S^{2-} 成为主要的含硫组分^[16]。浮选试验表明, 孔雀石的最佳浮选pH约为9.5。因此, HS^- 对孔雀石硫化浮选起主要作用。有学者认为硫化铜的形成可能是由于 HS^- 吸附在矿物表面的铜位点上或和孔雀石表面的碳酸根离子/氢氧根离子之间发生离子交换反应。

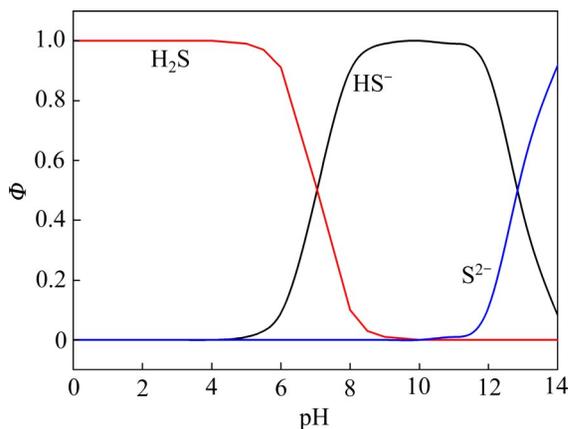


图7 不同pH条件下矿浆中硫组分分布图

Fig. 7 Distribution of sulfur components in pulp under different pH conditions

2.3 Zeta 电位实验

通过Zeta 电位实验, 探究孔雀石原矿及其硫化、硫酸铵活化硫化后矿物表面电性的变化规律。实验结果如图8所示。

由图8可知, 纯孔雀石样品, 当pH为3~7时, ζ 电位为正。当pH高于7时, ζ 电位为负, 孔雀石的等电点约为7.3。加入 Na_2S 后, 孔雀石表面的Zeta 电位整体下降。在pH为1~3范围内, 随着pH的升高, 其下降幅度较小; 当pH>3时, 孔

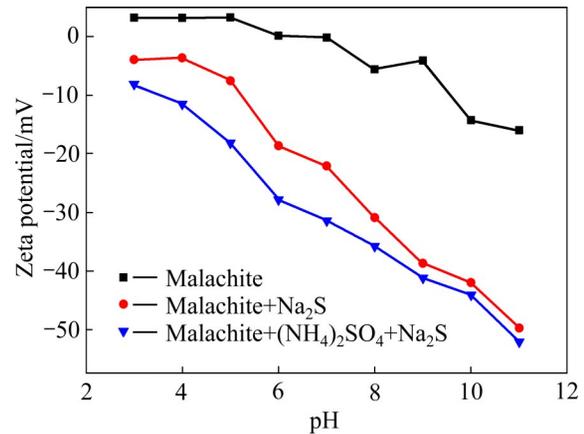


图8 孔雀石硫化前后表面Zeta 电位测试结果

Fig. 8 Zeta potential testing results of malachite before and after sulfidization

雀石表面Zeta 电位随pH的升高而急剧下降。当加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 来增强硫化作用时, 孔雀石的 ζ 电位变得比单用 Na_2S 处理时更负。这种现象可归因于为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的添加促进了孔雀石表面上更多硫化物阴离子的吸附, 具有促进孔雀石表面硫化。

2.4 AFM 结果分析

通过原子力显微镜对孔雀石原矿及其硫化、活化硫化后的表面进行观察, 探究矿物表面状态和表面硫化产物的存在形式。结果如图9所示。

从图9(a)中可以看出, 原始孔雀石的表面平整、光滑, 没有其他物质附着。图9(b)显示, 在加入 Na_2S 后, 孔雀石的表面有大量的硫化物出现, 但从硫化物外形和分布来看, 所形成的硫化结构疏松且附着不均匀。在加入 Na_2S 同时加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 进行强化硫化后, 孔雀石表面所覆盖的硫化物更加致密, 并且硫化物的结构更加紧实。因此, 由AFM 试验结果可知, 添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 能够提高矿物表面硫化效率和硫化物的稳定性。

2.5 XPS 结果分析

采用X射线光电子能谱分析孔雀石表面硫化中的S元素与Cu元素的价态变化规律, 揭示孔雀石硫化过程的深层次硫化机理, 测试结果如图10~11所示。

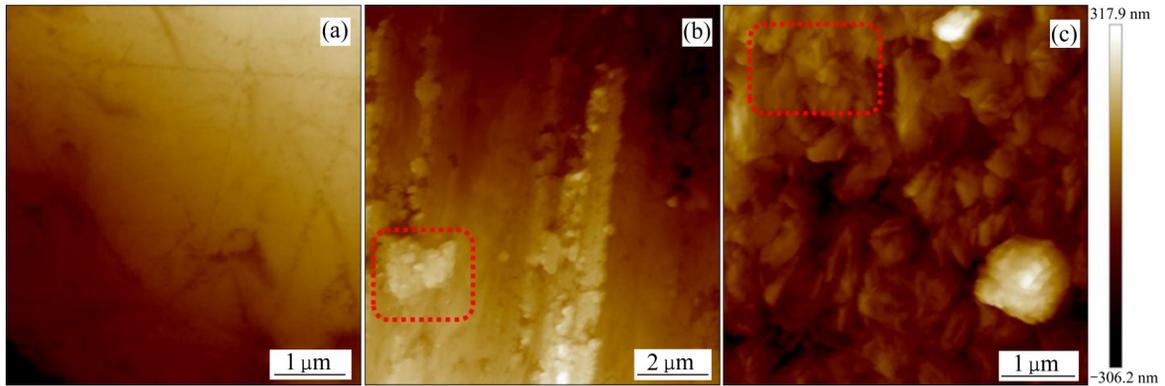


图9 孔雀石原矿及其经硫化钠处理和硫酸铵+硫化钠处理的原子力显微镜图

Fig. 9 Atomic force microscope images of malachite raw ore(a) and its sodium sulfide treatment(b) and ammonium sulfate+sodium sulfide treatment(c)

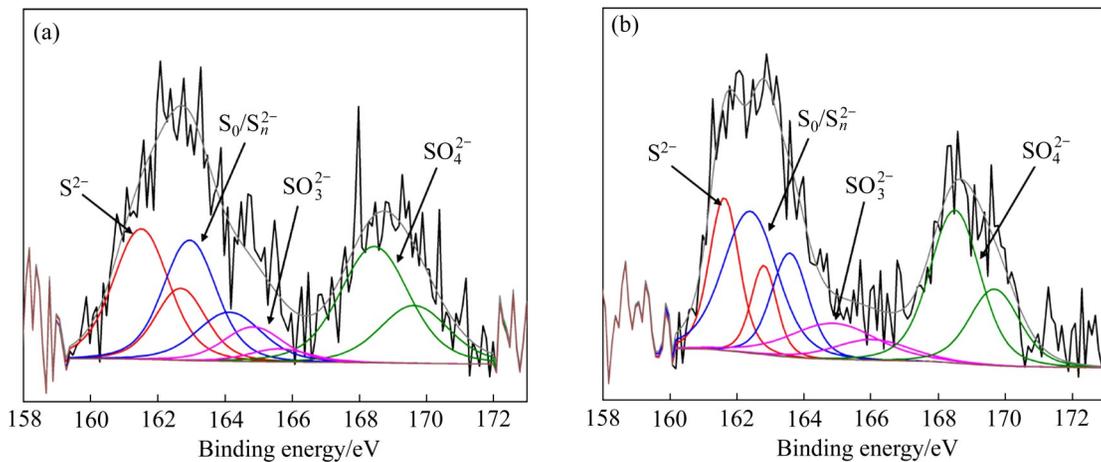


图10 孔雀石硫化及活化硫化后其表面S 2p 图谱分析

Fig. 10 S 2p spectra on surface of malachite after sulfidization(a) and sulfidization activation(b)

2.5.1 S 2p 图谱分析

图10所示为孔雀石硫化和硫酸铵+硫化钠增强硫化后的S 2p光谱。硫化后孔雀石表面的S 2p电子光谱能谱中出现四组峰，分别位于161.51、162.95、164.84和168.45 eV^[17-18]。据研究表明，结合能在161.2至162.3 eV之间的峰表示二价硫化物(S²⁻)^[19]，结合能在162.4~164.3 eV之间的峰表示多硫化物(S_n²⁻, n≥2)的存在，结合能范围从164.5到167.1 eV的峰对应于亚硫酸根(SO₃²⁻)离子。结合能为167.8和169.9 eV的峰对应于硫酸根离子(SO₄²⁻)。在硫酸铵+硫化钠活化硫化之后，孔雀石的S 2p光谱也显示出四组峰，并没有新的S峰出现，表明没有新的硫化物产生。但图10(a)和(b)相比，峰的强度有所变化。对孔雀石表面硫组分进行半定量分

析，其结果如表2所示。

从表2中可以看出，与用Na₂S处理的孔雀石表面相比，添加(NH₄)₂SO₄+Na₂S活化硫化后，孔雀石表面上的S²⁻离子浓度从30.65%降低到19.81%，而S_n²⁻和SO₃²⁻的相对含量都有所增加。这一现象表明，添加硫酸铵可以促进孔雀石表面硫的氧化。

表2 孔雀石硫化及其活化硫化后表面S组分半定量分析
Table 2 Analysis of S component on surface of malachite after sulfidization and sulfidization activation

Species	Content before activation, x/%	Content after activation, x/%
S ²⁻	30.65	19.81
S ₀ /S _n ²⁻	26.99	33.21
SO ₃ ²⁻	8.66	13.63
SO ₄ ²⁻	33.70	33.35

2.5.2 Cu 2p 光谱分析

图 11 所示为孔雀石硫化和硫酸铵+硫化钠活化硫化后的 Cu 2p 光谱。图谱中结合能在 932.01 eV 和 934.58 eV 的峰, 对应孔雀石表面的亚铜离子 Cu(I) 和铜离子 Cu(II)^[20]。加入硫酸铵活化硫化后, 图中虽然没有新的峰出现, 但可以看到峰强度的变化。表 3 列出了经过处理后孔雀石表面亚铜离子和铜离子的相对浓度。

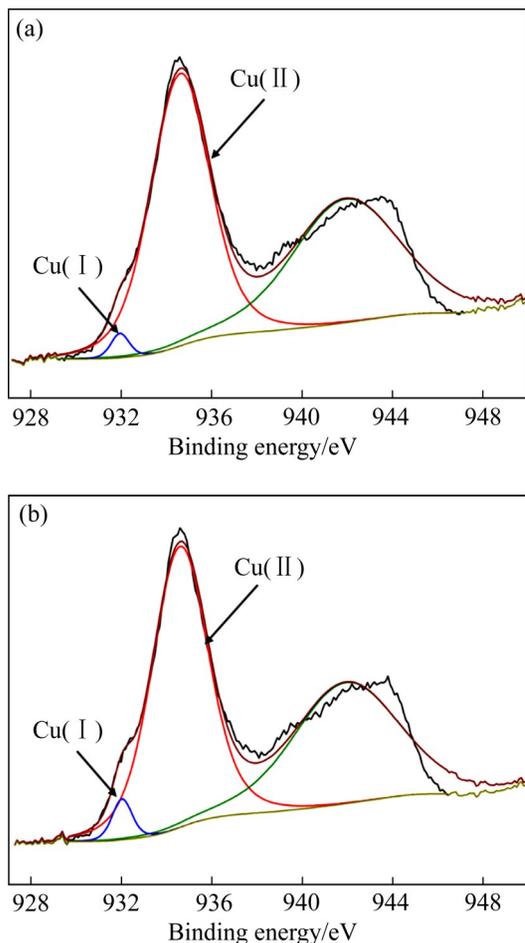


图 11 孔雀石硫化及活化硫化后其表面 Cu 2p 图谱分析
Fig. 11 Cu 2p spectra on surface of malachite after sulfidization(a) and sulfidization activation(b)

表 3 孔雀石硫化及其活化硫化后表面 Cu 组分半定量分析

Table 3 Analysis of Cu component on surface of malachite after sulfidization and sulfidization activation

Species	Content without activation, x/%	Content after activation, x/%
Cu(I)	2.68	4.92
Cu(II)	97.32	95.08

由表 3 中实验结果发现, 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 增强孔雀石的硫化, 孔雀石表面的 Cu(I) 浓度增加, 而 Cu(II) 离子浓度降低。这意味着更多的 Cu(II) 被还原为 Cu(I)。该结果与从 S 2p 光谱中获得的结果一致。

XPS 的结果表明, 孔雀石表面的硫和铜之间发生了氧化还原反应, 孔雀石的硫化是化学反应。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入可以增强孔雀石与 Na_2S 之间的氧化还原反应。

3 SICOMINES 铜矿工业应用试验

3.1 原矿性质

华刚矿业 SICOMINES 铜矿位于刚果(金)加丹加省科卢维齐市西南 10 km 处, 铜储量约 1000 万 t, 是世界级铜矿。该矿床中矿石特点是高氧化率、高结合率、泥质高、高碳酸盐等, 是典型的复杂难处理铜矿。原矿性质如表 4~6 所示。

根据刚果(金)Sicomines 铜矿高氧化率、高结合率、高泥质和高碳酸钙的矿石特点, 开发了先硫后氧-深度活化氧化铜矿异步浮选创新工艺流程。采用黄药先浮选硫化铜矿物, 获得硫化铜精矿, 铜矿精矿品位达 60% 以上, 再对硫化铜尾矿进行氧化铜的硫化浮选。

3.2 氧化矿一段粗选硫酸铵用量实验

基于氧化铜矿浮选行为基础理论研究, 以刚果(金)Sicomines 铜矿中的硫化浮选尾矿作为氧化铜矿实际矿物, 进行硫化浮选试验, 以硫酸铵作为硫化浮选的活化剂, 探究硫酸铵用量对氧化铜矿的回收率及铜品位的影响, 试验流程如图 12 所示, 试验结果如图 13 所示。

由图 13 的试验结果可知, 随着硫酸铵用量增加, 氧化铜矿浮选回收率随之增加, 在用量为 580 g/t 时氧化铜的回收率达到最大值 76%。之后, 随着活化剂硫酸铵用量的增加, 氧化铜回收率开始下降。相比于不加硫酸铵的回收率, 添加后氧化铜一段粗选的回收率提高 8%。添加硫酸铵活化硫化浮选后, 氧化铜精矿的铜品位略有波动, 但整体在 8% 以上, 硫酸铵的加入并不会明显降低氧化铜精矿的品位。

表4 SICOMINES铜矿化学多元素分析

Table 4 Chemical multi-element analysis of SICOMINES copper ore (mass fraction, %)

Cu	Co	S	MgO	CaO	TFe	As	Ni
3.25	0.06	0.43	9.89	12.54	1.61	0.024	0.004
Ti	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Mn	Zn	Pb	Ag ¹⁾	Au ¹⁾
0.05	4.08	51.88	0.093	0.01	0.029	3.29	0.03

1) g/t.

表5 SICOMINES铜矿化学物相分析

Table 5 Chemical phase analysis of SICOMINES copper ore

Copper phase	Content, x/%	Distribution rate/%
Free copper oxide	1.92	59.08
Combined copper oxide	0.61	18.77
Natural copper	0.14	4.31
Secondary copper sulfide	0.54	16.62
Primary copper sulfide	0.04	1.23
Total copper	3.25	100

表6 SICOMINES铜矿矿物成分分析

Table 6 Analysis of mineral composition of SICOMINES copper ore

Mineral	Content, x/%	Mineral	Content, x/%
Chalcocite	0.828	Hematite	0.266
Cuprite	0.213	Co-Dolomite	0.138
Malachite	2.01	Pyrite	0.005
Fa-Malachite	0.122	Quartz	25.566
Chrysocolla	0.623	Siltstone	43.647
Covellite	0.015	Calcite	2.112
Bornite	0.014	Dolomite	20.929
Chalcocopyrite	0.002	Ilmenite	0.014
Carrollite	0.005	Rutile	0.31
Hydrocobaltite	0.011	Apatite	0.28
Stainierite	0.004	Zircon	0.032
Siliconite	0.06	Monazite	0.017
Psilomelane	0.026	Scheelite	0.003
Volborthite	0.001	Barite	0.008
Descloizite	0.001	Plaster	0.001
Tangeite	0.002	Others	0.053
Goethite	1.324	Total	100

3.3 全闭路试验

由于矿样前后性质的略微差异，对闭路试验矿样的性质进行分析，发现闭路试验矿样铜的氧化率

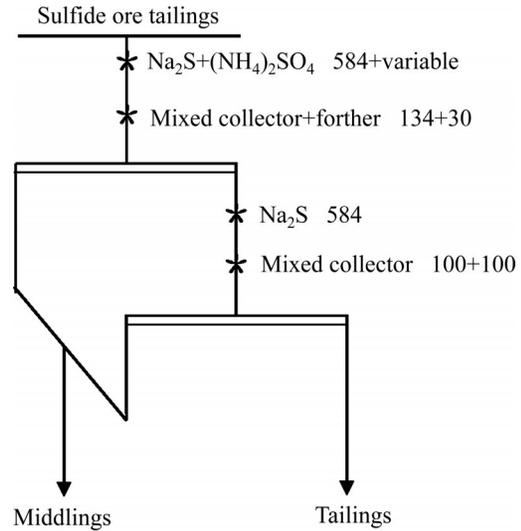


图12 氧化铜粗选试验流程

Fig. 12 Mineral flotation workflow of copper oxide

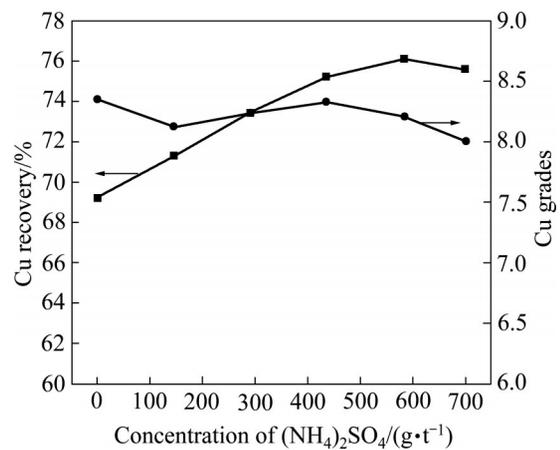


图13 Sicomines氧化铜粗选过程中硫酸铵用量对铜的回收率及其品位的影响

Fig. 13 Influence of amount of ammonium sulfate on recovery and grade of copper during rough separation of Sicomines copper oxide

是48.52%。闭路试验以硫酸铵作为硫化活化剂，硫化钠作为硫化剂，将pH调控至8~9，黄药组合捕收剂浮选氧化铜矿，获得含铜35.69%的高品位氧化铜精矿。然后以硫酸铵作为硫化活化剂、硫化钠作为硫化剂，调控pH值8~9.5，黄药和改性羟肟酸

作为组合捕收剂, 协同捕收浮选难处理氧化铜矿, 获得含铜 6.92% 的低品位铜精矿, 最大限度地提高铜的回收率。全流程闭路试验流程见图 14, 结果见表 7, 获得铜总回收率 89.53%。

新工艺在刚果(金)Sicomines 铜矿应用, 并于

2016 年建成了年处理 450 万 t 的现代化浮选厂, 工业生产铜总回收率为 85% 以上, 成为我国走出去开发国外资源标志性工程。对比常规浮选, 先硫后氧-深度活化氧化铜矿异步浮选工艺使铜的浮选回收率大幅提升, 比刚果(金)其他浮选厂铜的回收

表 7 闭路浮选指标

Table 7 Closed circuit flotation index

Product	Yield/%	Grade/%	Recovery/%
Copper sulfide concentrate	2.67	60.25	48.27
High-grade copper oxide concentrate	3.30	35.6	35.25
Low-grade copper oxide concentrate	2.41	6.92	5.01
Tailings	91.03	0.42	11.47
Raw ore	100.00	3.3326	100.00

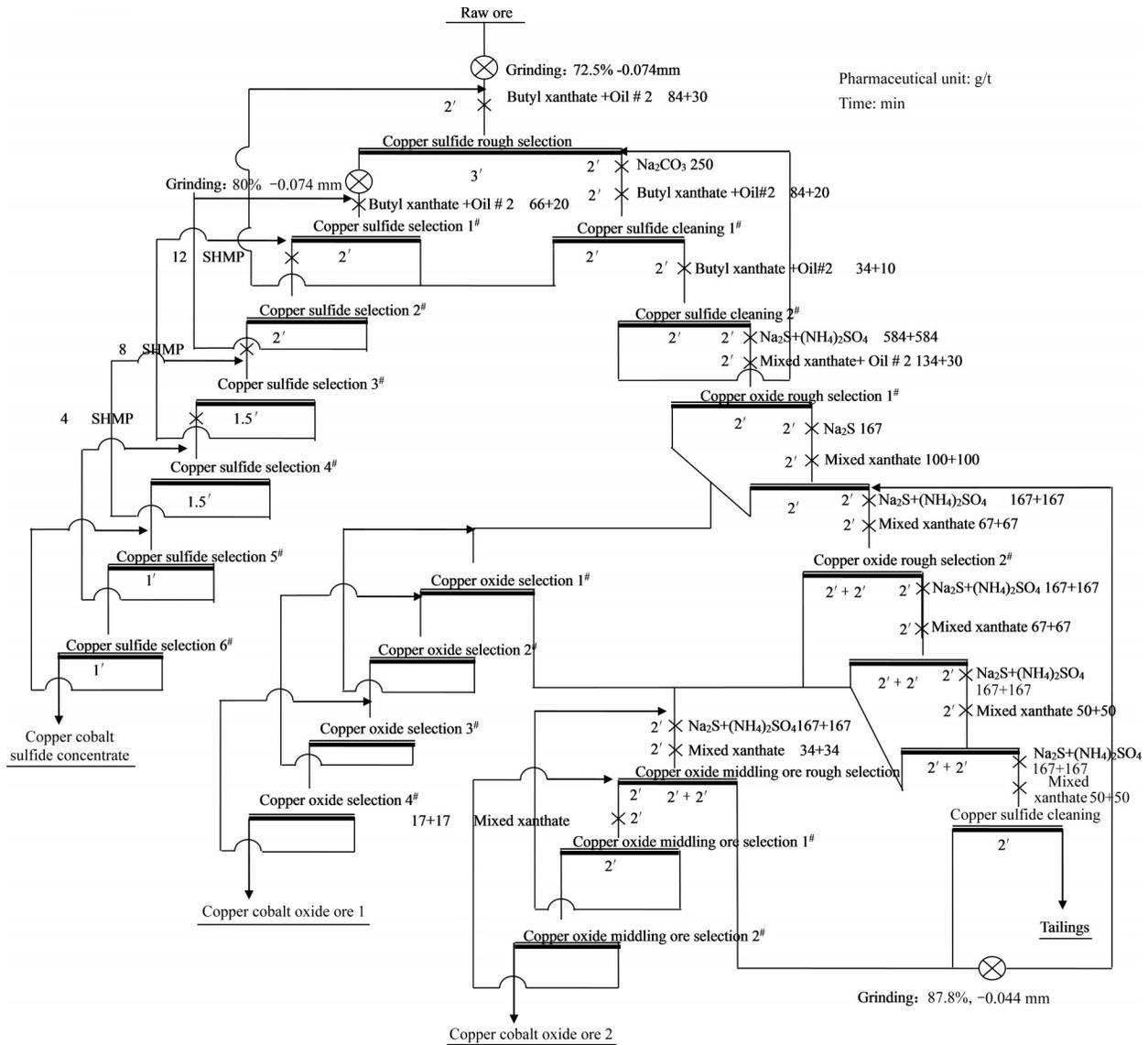


图 14 闭路试验流程

Fig. 14 Closed circuit test procedure

率提高12%以上,对高氧化率复杂铜具有广泛适应性,消除了矿石性质(特别是氧化率)变化对生产流程的影响,已稳定运行数年,创造重大的经济价值。

4 结论

1) 在孔雀石的硫化浮选过程中,最佳浮选pH在9左右,分析硫化钠在不同pH下的组分分布,推断其硫化的主要物质为 HS^- 。硫酸铵的加入能进一步提高孔雀石硫化浮选效率和回收率。

2) 孔雀石表面的硫化过程是硫化物与孔雀石表面发生的氧化还原过程,硫酸铵的加入能促进这一氧化还原过程的进行,促进硫化作用。并且硫酸铵的加入能显著提高孔雀石表面硫化物的稳定性和硫化面积,生成更加紧密的疏水硫化膜,为硫化浮选提供有利条件。

3) 基于刚果(金)Sicomines铜矿矿物特征,在硫化浮选行为和机理研究基础上,形成了深度活化硫化高效浮选新技术,开发了先硫后氧-氧化铜矿异步浮选创新工艺流程,并成功实现工业应用,突破了复杂难处理氧化铜矿浮选回收率低、资源浪费严重的技术难题,取得优异的选矿技术指标,创造重大经济效益。

REFERENCES

- [1] 张文彬. 氧化铜矿浮选与实践[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
ZHANG Wen-bin. Flotation and practice of copper oxide ore[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.
- [2] 陈建华, 朱阳戈. 硫化矿物表面水化层结构及其对药剂作用的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 1-8.
CHEN Jian-hua, ZHU Yang-ge. Research on the solid-liquid interfacial structure and properties of sulfide minerals and its effect on the flotation reagent adsorption[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 1-8.
- [3] 陈代雄. 铜铅锌矿选矿新技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
CHEN Dai-xiong. New technology of copper, lead and zinc ore processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [4] 张麟. 铜录山铜矿浮选基础研究与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
ZHANG Lin. Basic researches on flotation of copper minerals of Tonglushan mine and application[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [5] 温胜来. 低品位氧化铜矿选矿技术综述[J]. 现代矿业, 2010, 26(2): 57-59.
WEN Sheng-lai. Overview on flotation method of low-grade oxidized copper ore and its bioleaching technology[J]. Modern Mining, 2010, 26(2): 57-59.
- [6] 刘殿文. 孔雀石硫化机理探讨与氧化铜矿浮选新技术研究[M]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
LIU Dian-wen. Discussion on sulfidation mechanism of malachite and new technology of flotation of copper oxide ore[M]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [7] 黄凌云, 孙鑫, 杨思原, 等. 氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 88-92.
HUANG Ling-yun, SUN Xin, YANG Si-yuan, et al. Application and research progress of flotation collectors for copper oxide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 88-92.
- [8] 李娟, 廖雪珍, 姜永智. 我国氧化铜浮选现状及分段硫化强化浮选工艺研究[J]. 甘肃冶金, 2012, 34(2): 48-50.
LI Juan, LIAO Xue-zhen, JIANG Yong-zhi. Study on flowsheet for segmented vulcanized strengthen flotation and copper oxide flotation status in China[J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(2): 48-50.
- [9] 徐晓会, 申培伦, 章晓林, 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 Xiao-hui, SHEN Pei-lun, ZHANG Xiao-lin, et al. Effects of ethylene diamine phosphate on the flotation of chrysocolla[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(7): 2291-2296.
- [10] K·康哥罗, 卢道刚, 李长根. 应用组合硫化剂改善氧化铜钴矿的浮选效果[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 45(2): 32-33, 40.
K·KANGRO, LU Dao-gang, LI Chang-gen. Application of combined sulfiding agent to improve the flotation effect of copper cobalt oxide ore[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2008, 45(2): 32-33, 40.
- [11] 张覃, 张文彬. 硫酸铵在石炭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, 22(10): 16-21.
ZHANG Qin, ZHANG Wen-bin. Discussion on the activation effect and mechanism of ammonium sulfate in the

- flotation of pure malachite minerals[J]. *Yunnan Metallurgy*, 1993, 22(10): 16–21.
- [12] 张 覃, 张文彬, 刘邦瑞. 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(理工版)*, 1997(4): 5–8.
ZHANG Qin, ZHANG Wen-bin, LIU Bang-rui. Promoting effects of ammonium sulphate on adsorption of xanthate on malachite[J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology Edition)*, 1997(4): 5–8.
- [13] 李江丽, 刘殿文, 李佳磊, 等. 氧化铜矿物浮选的表面硫化研究进展[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2020(5): 122–129.
LI Jiang-li, LIU Dian-wen, LI Jia-lei, et al. Research progress on surface sulfidization in flotation of oxidized copper ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2020(5): 122–129.
- [14] 孙忠梅, 龙 翼, 阙朝阳, 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 Zhong-mei, LONG Yi, QUE Chao-yang, et al. Research and application analysis of sulfuration strengthen flotation on copper oxide ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(1): 26–30, 42.
- [15] LIU R, LIU Z, LI J, et al. Reexamining the role of ammonium ions in the sulfidization, xanthate-flotation of malachite[J]. *Minerals*, 2020, 10(6): 537.
- [16] 胡岳华, 邱冠周, 袁 诚, 等. 孔雀石/菱锌矿浮选溶液化学研究[J]. *有色金属*, 1996(2): 40–44.
HU Yue-hua, QIU Guan-zhou, YUAN Cheng, et al. Solution chemistry studies on flotation of malachite and smithsonite[J]. *Nonferrous Metals*, 1996(2): 40–44.
- [17] CHEN X M, PENG Y J, BRADSHAW D. The separation of chalcopyrite and chalcocite from pyrite in cleaner flotation after regrinding[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 58: 64–72.
- [18] FENG Q C, WEN S M. Formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 709: 602–608.
- [19] SMART R S C, SKINNER W M, GERSON A R. XPS of sulphide mineral surfaces: Metal-deficient, polysulphides, defects and elemental sulphur[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1999, 28(1): 101–105.
- [20] FENG Q C, ZHAO W J, WEN S M. Surface modification of malachite with ethanediamine and its effect on sulfidization flotation[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 436: 823–831.

Activated sulfidization flotation mechanism of copper oxide ore and its industrial application

CHEN Dai-xiong¹, LIU Meng-fei², LI Song-jiang¹, DONG Yan-hong¹, ZHANG Chen-yang², ZHU Jian-yu²

(1. Hunan Provincial Key Laboratory of Complex Copper Lead Zinc Associated Metal Resources Comprehensive Utilization, Hunan Research Institute for Nonferrous Metals, Changsha 410001, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Complex and refractory copper oxide ore is characterized by high oxidation rate, high binding rate, and complex mineral composition, making it extremely difficult to beneficiate. Malachite is a typical copper oxide ore. It will attract the dipoles of water in the slurry to form a oriented hydrophilic hydration film, which is not conducive to flotation. During the sulfidization flotation process, the sulfide film formed by malachite and the sulfurizing agent is small, unstable and easy to fall off. In this paper, a systematic study on the enhanced sulfidation effect of ammonium sulfate was carried out, and it is found that ammonium salt has a strong activation and activation effect on the flotation of copper sulfide oxide ore, and can effectively improve the recovery rate of malachite sulfide flotation. According the analysis of the S element in the solution, it is found that HS^- is the main sulfur component in the optimal flotation pH range, and it is speculated that HS^- is the main sulfide substance of malachite sulfide. Zeta potential results show that the addition of ammonium sulfate can promote the adsorption of negative ions, such as $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ on the surface of minerals. Atomic force microscopy (AFM) test analysis shows that ammonium sulfate improves the stability and sulfur content of the sulfide on the surface of malachite. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results show that the sulfide process is the oxidation-reduction of sulfide ions and copper on the surface of minerals. Adding ammonium sulfate can promote this reaction and improve the sulfidization efficiency. And the successful application of ammonium sulfate to promote sulfidization activation in the production practice of Huagang Mining. It has greatly improved the recovery of copper oxide ore flotation.

Key words: copper oxide ore; activation; sulfidization; flotation; surface adsorption

Foundation item: Project(5207041966) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (212238) supported by China Postdoctoral Science Foundation

Received date: 2021-06-25; **Accepted date:** 2021-11-02

Corresponding author: ZHANG Chen-yang; Tel: +86-15573156566; E-mail: zhangchenyang@csu.edu.cn
ZHU Jian-yu; Tel: +86-13755146512; E-mail: zhuji@csu.edu.cn

(编辑 李艳红)