

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.02.004

典型铜铅锌氧化矿的强化硫化浮选研究进展

曾 鹏¹ 谢海云^{1,2} 晋艳玲¹ 张 培¹ 柳彦昊¹ 陈家灵¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 随着易选铜铅锌硫化矿资源的日益消耗, 大量难选氧化矿资源的开发利用日益被重视。硫化浮选法是氧化矿富集回收的主要方法, 但硫化效果直接影响浮选指标。分析了孔雀石、白铅矿和菱锌矿的表面特性及难选原因, 阐述了这三种典型氧化矿的表面硫化机理、氧化矿的强化硫化方法和研究进展, 目的是为铜铅锌氧化矿表面强化硫化及高效浮选分离提供参考。

关键词: 铜铅锌氧化矿; 硫化钠; 表面硫化; 强化硫化

中图分类号: TD952 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854(2022)02-0022-07

Research progress of enhanced sulfide flotation for typical copper-lead-zinc oxide ores

ZENG Peng¹ XIE Hai-yun^{1,2} JIN Yan-ling¹ ZHANG Pei¹ LIU Yan-hao¹ CHEN Jia-ling¹

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

2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, China)

Abstract: With the decrease of easily beneficiated copper-lead-zinc sulfide ore resources, the development and utilization of a large number of refractory oxidized ore resources becomes important. Sulfide flotation is the main method for enrichment and recovery of oxidation ore, but the effect of sulfide directly affects the flotation index. In this paper, the surface characteristics and refractory reasons of malachite, cerussite and smithsonite are analyzed. The surface sulfidization mechanism, enhanced sulfidization method and research progress of these three typical oxide ores are discussed. The purpose is to provide some reference for enhanced vulcanization and efficient flotation separation of copper, lead and zinc oxide ores.

Key words: copper-lead-zinc oxide ore; sodium sulfide; surface sulfidization; enhanced sulfidization

铜、铅、锌是三种重要的有色金属, 广泛应用于工业、农业、军事、航空航天等领域^[1,2]。自然界中的铜、铅、锌矿物主要以硫化矿和氧化矿存在, 随着硫化矿资源的日益枯竭, 铜铅锌氧化矿的选矿回收日益受到重视。孔雀石、白铅矿、菱锌矿是三种最为典型的铜铅锌氧化矿物。这三种矿物表面润湿性大, 采用直接浮选相对困难^[3,4]。目前,

在浮选铜铅锌氧化矿时, 一般采用硫化—浮选法^[5], 即先通过硫化剂改变氧化矿物的表面性质, 然后采用浮选工艺获得相应的铜、铅、锌精矿^[6,7]。由于氧化矿的表面硫化过程存在硫化效率低、硫化产物不稳定、浮选回收率低等问题, 铜铅锌氧化矿在硫化浮选时获得良好浮选指标的难度较大。

在氧化矿的硫化—浮选分离和富集过程中, 硫化过程是影响矿物浮选指标的关键, 矿物表面硫化程度和硫化产物的稳定性对其浮选行为有显著影响。通过添加药剂、采取相应措施来强化氧化矿物的硫化过程, 对氧化矿实现高效浮选有重要意义。

收稿日期: 2022-1-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52064027)

第一作者: 曾鹏, 硕士研究生, 研究方向为矿物资源加工。

E-mail: 2283120881@qq.com

通信作者: 谢海云, 博士, 教授; E-mail: xie-haiyun@163.com

本文以孔雀石、白铅矿和菱锌矿为研究对象，总结了在硫化钠作为硫化剂条件下三种矿物的表面硫化机理，重点分析了典型铜铅锌氧化矿的强化硫化方法与机制，旨在为大量氧化矿资源的高效硫化—浮选提供一定的借鉴。

1 孔雀石、白铅矿和菱锌矿的表面特性

矿物的表面特性与矿物的可浮性有直接关系。矿物的晶体结构、等电点和接触角等的不同，造成了矿物的复杂多样性以及矿物表面特征及浮选的差异性^[8,9]。对孔雀石、白铅矿、菱锌矿的主要表面特性进行了归纳总结，结果见表 1。

表 1 孔雀石、白铅矿、菱锌矿的主要表面特性

Table 1 Main surface characteristics of malachite, cerussite and smithsonite

	孔雀石	白铅矿	菱锌矿
晶体结构	属于单斜晶系，链状型结构，晶体的空间对称结构为 $C_{2h}^{2h}-P2_1/c$ ^[10]	属于斜方晶系，文石型结构，晶体的空间对称结构为 $D_{2h}^{2h}-Pmcn$ ^[10]	属于三方晶系，方解石型结构，晶体的空间对称结构为 $D_{3d}^{3d}-R\bar{3}C$ ^[10]
等电点	pH 值 8.2 ^[4]	pH 值 5.7	pH 值 7.6 ^[4]
接触角	15°	26~29°	32° ^[8]

2 氧化矿的硫化浮选

2.1 硫化钠溶液化学特性

硫化钠是浮选有色金属氧化矿物时常用硫化剂^[12]，可在水中电离、水解，发生一系列反应，使溶液呈碱性，反应方程式如式 1~3^[13]。硫化钠在溶液中各组分的分布与溶液的 pH 值密切相关， Na_2S 溶液组分的 δ -pH 关系图如图 1 所示。

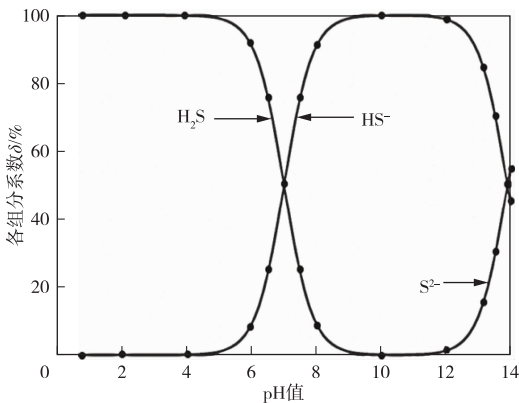


图 1 硫化钠溶液中各组分系数 δ -pH 关系^[14]

Fig. 1 δ -pH relationship of each component coefficient in sodium sulfide solution^[14]

由表 1 可知，孔雀石、白铅矿和菱锌矿都是典型的氧化矿，晶体结构大多呈紧密堆积结构。这三种矿物的等电点对应 pH 值为 5.7~8.2，接触角为 15°~32°。三种氧化矿具有相近的等电点和接触角值，表面润湿性大，可浮性差。

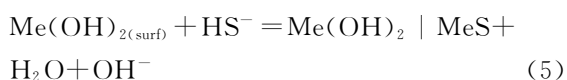
铜铅锌氧化矿石主要来自于硫化矿氧化带，孔雀石、白铅矿和菱锌矿常见的伴生脉石矿物主要为方解石和白云石^[8,11]，这些氧化矿物与脉石矿物表面性质差异不大，且基本都属于碳酸盐矿物，可浮性接近。此外，浮选分离富集过程中由于存在泥化、浮选药剂作用差、矿物表面金属离子活化脉石矿物等问题，分选这些氧化矿物时存在较大困难。

从图 1 可以看出，当 $1 < pH < 7$ 时，溶液中的主要组分为 H_2S ；当 $7 < pH < 13.9$ 时，主要组分为 HS^- ；当 $pH > 13.9$ 时，主要组分为 S^{2-} ^[14,15]。由于 HS^- 与矿物表面的金属离子可发生相互作用，形成硫化膜，从而活化氧化矿物的浮选，所以氧化矿硫化时溶液最佳 pH 值应定在以 HS^- 为主要组分的范围内^[16]。

2.2 典型铜铅锌氧化矿的表面硫化机理

表面硫化是氧化矿硫化浮选的关键环节，氧化矿物被硫化后其矿物表层转换为硫化矿物，矿物可浮性得到增强^[17]。关于氧化矿表面硫化的机理，普遍认为是硫化剂与矿物反应生成了一层金属硫化物吸附于矿物表面，从而活化了氧化矿物的浮选^[18]。

李佳磊和宋凯伟等认为，孔雀石被硫化时， HS^- 取代表面的水分子或羟基而吸附在矿物表面，之后 S^{2-} 与矿物晶格中的 Cu^{2+} 反应生成 CuS 薄膜^[18,19]。石道民等^[20]认为， HS^- 化学吸附于白铅矿和菱锌矿表面，文献^[19]认为新相 MeS (Me 表示 Pb 、 Zn) 的生成是发生了固液化学反应而不是化学吸附^[19]。LI 等^[21]认为，在菱锌矿的硫化过程中，矿物表面的 ZnS 是由于 HS^- 或 S^{2-} 与 CO_3^{2-} 发生置换反应生成的。上述硫化机理中发生的化学反应如式 4~6 (Me 表示 Cu 、 Pb 、 Zn)。



可见,在孔雀石、白铅矿和菱锌矿等氧化矿物的硫化过程中,表面金属硫化物(MeS)层的生成有两种观点:一是 HS^- 或 S^{2-} 在矿物表面发生了化学吸附,二是 HS^- 或 S^{2-} 与氧化矿物的络阴离子发生了置换反应。由于 HS^- 的吸附或置换占据了捕收剂

的作用位点,此外, S^{2-} 也可与矿物表面的金属离子发生键合,在矿物表面生成具有活化作用的硫化物,所以硫化过程可以活化和促进矿物的浮选。

2.3 铜铅锌氧化矿的表面强化硫化

表面硫化技术由于投资小、能耗低,在氧化矿的硫化浮选中被广泛应用。但是表面硫化存在着硫化效率低、硫化产物不稳定等问题,直接影响浮选。研究者通过大量探索发现,可以通过使用试剂强化氧化矿物的表面硫化过程,改善浮选指标。目前氧化矿表面强化硫化的主要试剂见表2。

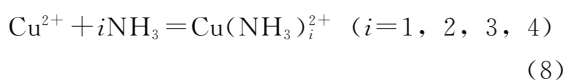
表2 氧化矿表面强化硫化的主要试剂

Table 2 Main reagents for surface-enhanced sulfidation of oxide ores

矿物	强化硫化试剂	作用
孔雀石	硫酸铵	促进硫化反应;增强硫化产物稳定性 ^[22]
	磷酸乙二胺	促进硫化反应 ^[23]
	三乙醇胺	促进硫化反应;增强硫化产物稳定性 ^[24]
	氨水	促进硫化反应 ^[25]
白铅矿	硫酸铵	促进硫化反应 ^[23]
	氯离子	促进硫化反应 ^[26]
	磷酸乙二胺	促进硫化反应 ^[23]
菱锌矿	硫酸铵	促进硫化反应 ^[27]
	铜离子、铅离子	增强硫化产物稳定性 ^[28]
	氨水	促进硫化反应 ^[29]
	磺基水杨酸钠	促进硫化反应 ^[30]

2.3.1 铵盐强化硫化

目前,在氧化矿的硫化浮选中主要使用的无机铵盐有硫酸铵、氯化铵等^[31],这些药剂大多能与溶液中的金属离子反应生成对应的氨络合物,有利于硫化过程的进行,从而起到强化硫化的作用。在孔雀石、硫化钠和硫酸铵溶液体系中,硫酸铵可使孔雀石表面发生微溶解,造成晶格缺陷,从而为 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_i^{2+}$ 、 S^{2-} 、 HS^- 和 Cu^{2+} 吸附在孔雀石表面提供必要条件,结果在孔雀石表面形成了一层或多层的硫化铜薄膜。溶液中发生的相关化学反应见式7~9。同时,硫酸铵的加入不仅消除了溶液中过量硫离子的影响,增加了孔雀石表面的吸附位点,还形成了Cu-S-Cu的配位结构,使新形成的硫化铜金属膜变得更加稳定^[22]。上述硫酸铵强化孔雀石硫化过程示意图见图2。



有研究表明,经硫酸铵处理后,孔雀石硫化后表面生成硫化膜的稳定性得到了提高^[32]。在菱锌矿的硫化过程中加入氯化铵后,溶液中

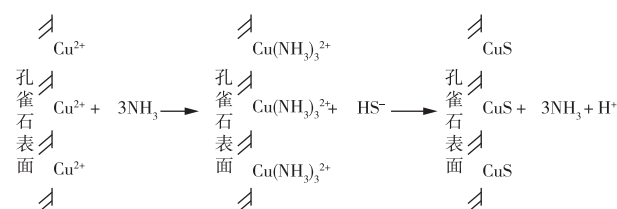


图2 硫酸铵强化孔雀石的硫化过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the sulfidation process of ammonium sulfate-enhanced malachite

会发生式10~11所示的化学反应。生成的 H^+ 使 S^{2-} 加快水解被消耗,导致易吸附于矿物表面的 HS^- 增加,更多的 ZnS 生成并吸附于矿物表面,因此经过氯化铵作用后的菱锌矿更容易被 Na_2S 硫化^[27,33]。



2.3.2 胺盐强化硫化

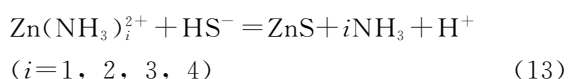
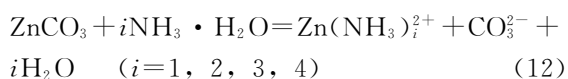
目前在氧化矿的硫化浮选中使用的有机胺盐主要有磷酸乙二胺、三乙醇胺等,其中磷酸乙二胺作为强化硫化药剂广泛应用于氧化铜矿的硫化浮选^[34,35]。磷酸乙二胺对孔雀石强化硫化作用主要表现在:1)通过“微溶解”活化作用增大矿物表面

的活性区域,增强药剂的吸附,改善浮选行为;2)两者作用生成的螯合物乙二胺合铜会不同程度的吸附在矿物表面上,优先与 S^{2-} 、 HS^- 作用,增强矿物的可浮性^[36]。磷酸乙二胺对白铅矿有一定的溶解作用,在矿浆中硫化白铅矿时,磷酸乙二胺选择性地溶解矿物表面,增大矿物表面上可以进行硫化反应的活化区域,使硫化时间缩短^[23]。三乙醇胺也能强化孔雀石的硫化过程,通过有效减少液相中胶体硫化铜的生成,使硫化产物更为牢固^[24]。

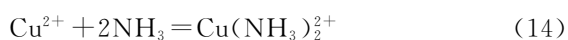
除单一的铵(胺)盐,组合铵-胺盐也可以强化氧化矿的硫化浮选。加入组合铵-胺盐后,氧化铜矿溶液中会生成铜铵(胺)配离子,这些离子有利于硫化钠和黄药的吸附,且对矿浆中的铜离子、胶体硫化铜和微细粒矿石有胶溶絮凝的作用,有利于矿物的硫化浮选^[35]。

2.3.3 氨水强化硫化

氨水在氧化矿溶液中易与矿物表面的金属离子反应,生成对应的氨配离子,从而发生相关反应,强化矿物的硫化浮选。在硫化钠与菱锌矿反应体系溶液中加入氨水后,硫化膜的生成速度加快,且硫化效率得到提升,是新生成的 $Zn(NH_3)_i^{2+}$ ($i=1, 2, 3, 4$)所起的作用。菱锌矿与 $NH_3 \cdot H_2O$ 反应生成 $Zn(NH_3)_i^{2+}$, $Zn(NH_3)_i^{2+}$ 与溶液中的 HS^- 反应生成了 ZnS ,导致更多的 ZnS 吸附于矿物表面。氨水强化菱锌矿的硫化过程发生的化学反应见式12~13^[29]。



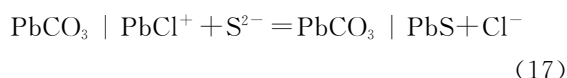
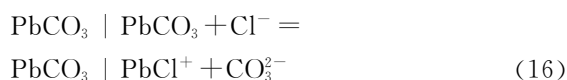
在孔雀石的硫化(硫化钠为硫化剂)前,用氨水对孔雀石表面进行改性,可以改善孔雀石的硫化过程,促进浮选。溶液中发生如式14~15所示的化学反应,生成的 $Cu(NH_3)_2^{2+}$ 会与孔雀石表面亲水的 $Cu(OH)_2$ 发生反应,使 Cu^{2+} 在亲水矿物表面富集,孔雀石表面活性位点数量大幅度增加^[25]。由于孔雀石表面铜位点数量的增加,易吸附硫化物离子,从而形成大量硫化铜。



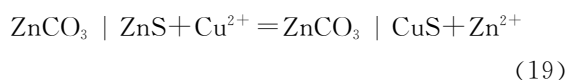
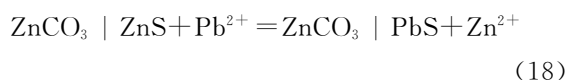
2.3.4 金属离子强化硫化

氧化矿石中通常含有大量可溶及易溶组分,因此矿浆中含有大量的金属离子。在氧化矿浮选的硫化过程中,适当添加相关离子,就能对其硫化过程

起到强化作用。如 Cl^- 可以提高白铅矿硫化反应的速率与硫化程度,改善白铅矿的硫化浮选。因为 Cl^- 能破坏白铅矿矿物表面的水化层,使硫化物离子更容易吸附于矿物表面。此外, Cl^- 还会与矿物表面的 CO_3^{2-} 发生置换,生成的 $PbCl^+$ 会与 S^{2-} 反应,在矿物表面生成 PbS 。因此, Cl^- 可使白铅矿在硫化时生成更多的 PbS ,促进硫化反应^[26]。 Cl^- 强化白铅矿硫化过程的反应方程式见式16~17。



在菱锌矿—硫化钠反应溶液体系中,加入的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 在溶液中会与菱锌矿表面生成的 ZnS 发生置换反应,产物 CuS 、 PbS 吸附于菱锌矿表面并形成紧密薄膜,使矿物表面硫化膜的稳定性得到了提高^[28]。其反应方程式为式18~19。



2.3.5 加温及其他药剂强化硫化

加温不仅能提高菱锌矿硫化的速率和程度,还可以调控硫化产物的晶相(增加结晶度),进而改善浮选行为。邱显扬等^[37]发现加温可以加快菱锌矿硫化反应的速率、缩短硫化浮选的时间。CAI等^[38]认为菱锌矿的硫化行为是通过化学反应进行。这个过程不仅仅是表面反应,而是涉及到固体的内层形成硫化锌薄膜,且加温促进了菱锌矿表面较厚硫化膜的形成。

除此之外, D_2 (硫代二唑)、 D_3 (苯并三唑)也能强化孔雀石的硫化过程^[39]。磺基水杨酸钠也可以对菱锌矿起到强化硫化的作用^[30],不仅能显著提高菱锌矿硫化—黄药浮选的回收率,还能提高菱锌矿表面的硫元素浓度,进而增大硫化程度。

3 结论及展望

1)孔雀石、白铅矿和菱锌矿表面性质相近且表面润湿性大、可浮性差。如何扩大铜铅锌氧化矿同脉石矿物之间的表面性质差异、取得良好的硫化效果并实现铜、铅、锌多金属氧化矿的高效浮选富集,仍是选矿面临的重要难题。

2)依靠表面硫化进行铜铅锌氧化矿物的浮选分

离在选矿中应用广泛,但表面硫化存在着硫化效率低、硫化产物不稳定、浮选回收率低等问题。在硫化时添加铵(胺)盐等药剂,采用加温、氨水改性等方法强化铜铅锌氧化矿的硫化过程,可提高氧化矿的浮选指标。

3)在氧化矿的硫化浮选方面,相关人员已做了大量研究工作,取得了不少研究成果,但依然存在诸多问题。如对氧化矿的表面硫化机理尚没有统一的认识,大多集中于对现象的描述和表征;强化硫化的方法有限且硫化效率普遍偏低;高效环保的强化硫化药剂的开发不足等。因此,后续需要开展更加深入的硫化理论研究与技术开发。

参考文献

- [1] 任彦瑛. 中国铜矿资源的现状及潜力分析[J]. 中国金属通报, 2021(1): 5-6.
REN Y Y. Analysis of the current situation and potential of copper ore resources in China[J]. China Metal Bulletin, 2021(1): 5-6.
- [2] 杨荣林. 浅析我国铅锌矿资源开发现状及可持续发展建议[J]. 世界有色金属, 2018(1): 148, 150.
YANG R L. Analysis of current situation of lead and zinc mine resources development and suggestions for sustainable development in China[J]. World Nonferrous Metals, 2018(1): 148, 150.
- [3] LIU C, ZHANG W C, SONG S X, et al. A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization flotation of cerussite[J]. Powder Technology, 2019, 344: 103-107.
- [4] 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, 48(2): 40-44.
HU Y H, QIU G Z, YUAN C, et al. Solution chemistry studies on flotation of malachite and smithsonite[J]. Nonferrous Metals, 1996, 48(2): 40-44.
- [5] LIU C, ZHU G L, SONG S X, et al. Interaction of gangue minerals with malachite and implications for the sulfidization flotation of malachite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 555: 679-684.
- [6] DONG C S, SHEN Q, ZHANG Y H, et al. The surface sulphidization and wetting of lead oxide fine particles[J]. Minerals Engineering, 2019, 134: 241-249.
- [7] 柳彦昊, 田小松, 谢海云, 等. 低品位氧化铅矿硫化浮选的影响因素研究[J]. 矿物学报, 2021, 41(1): 78-84.
- LIU Y H, TIAN X S, XIE H Y, et al. A study on influencing factors of sulfidation flotation of the low grade lead oxide ore[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2021, 41(1): 78-84.
- [8] 罗利萍, 徐龙华, 巫侯琴, 等. 氧化锌矿物的表面性质与浮选关系研究综述[J]. 金属矿山, 2020, 49(6): 24-30.
LUO L P, XU L H, WU H Q, et al. A review on the relationship between surface properties and flotation of zinc oxide ore[J]. Metal Mine, 2020, 49(6): 24-30.
- [9] 马英强, 盛秋月, 李有多, 等. 晶体化学在氧化铜矿物浮选中的应用研究进展[J]. 过程工程学报, 2018, 18(5): 924-933.
MA Y Q, SHENG Q Y, LI Y D, et al. A review of crystal chemistry application in copper oxide minerals flotation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2018, 18(5): 924-933.
- [10] 李胜荣, 许虹, 申俊峰, 等. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008: 267-271.
LI S R, XU H, SHEN J F, et al. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2008: 267-271.
- [11] 孙瑞, 谢海云, 田小松, 等. 氧化铅矿的硫化浮选试验研究[J]. 矿冶, 2019, 28(4): 51-55, 74.
SUN R, XIE H Y, TIAN X S, et al. Experimental study of sulfide flotation of lead oxide ore[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(4): 51-55, 74.
- [12] 刘思言, 刘殿文, 李佳磊, 等. 白铅矿浮选的表面硫化研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(2): 97-102.
LIU S Y, LIU D W, LI J L, et al. Progress on the surface sulfidization of cerussite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(2): 97-102.
- [13] 何书明, 谢海云, 姜亚雄, 等. 氧化矿捕收剂在矿物表面的作用机理研究进展[J]. 矿冶, 2013, 22(4): 9-13.
HE S M, XIE H Y, JIANG Y X, et al. Research status of surface action mechanism of collectors for oxidized ores[J]. Mining and Metallurgy, 2013, 22(4): 9-13.
- [14] 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: 21-22.
WANG D Z, HU Y H. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988: 21-22.
- [15] MAJID E, MAHDI G, MEHDI I. A review of zinc

- oxide mineral beneficiation using flotation method[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014, 206: 68-78.
- [16] FUERSTENAU M C, OLIVAS S A, HERRERA U R, et al. The surface characteristics and flotation behavior of anglesite and cerussite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1987, 20 (1/2): 73-85.
- [17] 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 J L, LIU D W, LI J L, et al. Research progress on surface sulfidization in flotation of oxidized copper ore [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2020(5): 122-129.
- [18] 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. Exploration of sulfide and its ammonium enhancement mechanism in malachite flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [19] 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[J]. *化工进展*, 2018, 37(9): 3618-3628.
- SONG K W, LI J L, CAI J P, et al. A review on surface sulfidization of typical copper/lead/zinc oxide minerals flotation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(9): 3618-3628.
- [20] 石道民, 杨敖. 氧化铅锌矿的浮选[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996: 28-30.
- SHI D M, YANG A. Flotation of oxidized lead and zinc ores [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1996: 28-30.
- [21] LI C L, BAI S J, DING Z, et al. Visual MINTEQ model, ToF-SIMS, and XPS study of smithsonite surface sulfidation behavior; Zinc sulfide precipitation adsorption[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 53-62.
- [22] SHEN P L, LIU D W, ZHANG X L, 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[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 43-52.
- [23] 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. Study on sulfide flotation strengthening technology of lead oxide ore [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2013.
- [24] 徐晓军, 刘邦瑞. 三乙醇胺对微细粒孔雀石的活化作用特性及机理研究[J]. *有色金属*, 1993, 45(1): 28-33.
- XU X J, LIU B R. Mechanism of fine malachite flotation by activation with triethanolamine[J]. *Nonferrous Metals*, 1993, 45(1): 28-33.
- [25] FENG Q C, ZHAO W J, WEN S M. Ammonia modification for enhancing adsorption of sulfide species onto malachite surfaces and implications for flotation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 744: 301-309.
- [26] FENG Q C, WEN S M, ZHAO W J, et al. Contribution of chloride ions to the sulfidization flotation of cerussite [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 83: 128-135.
- [27] WU D D, MA W H, WEN S M, et al. Contribution of ammonium ions to sulfidation-flotation of smithsonite[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 78: 20-26.
- [28] 蒋世鹏, 张国范, 常永强, 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, CHANG Y Q, et al. Effect of metal ions on sulfiding flotation of smithsonite[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2016(2): 23-28.
- [29] BAI S J, LI C L, FU X Y, et al. Characterization of zinc sulfide species on smithsonite surfaces during sulfidation processing; Effect of ammonia liquor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61: 19-27.
- [30] WU D D, MA W H, WEN S M, et al. Enhancing the sulfidation of smithsonite by superficial dissolution with a novel complexing agent[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 114: 1-7.
- [31] LIU C, FENG Q M, ZHANG G F. Effect of ammonium sulfate on the sulfidation flotation of malachite[J]. *Archives of Mining Sciences*, 2018, 63(1): 139-148.
- [32] 刘殿文, 尚旭, 张文彬, 等. 氧化铜矿物抗抑制作用的表面形貌研究[J]. *金属矿山*, 2009, 38(3): 59-60.
- LIU D W, SHANG X, ZHANG W B, et al. Surface morphology of copper oxide minerals in relation with anti-depression function[J]. *Metal Mine*, 2009, 38(3): 59-60.
- [33] 吴丹丹. 铵盐对菱锌矿强化硫化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- WU D D. Theoretical study of ammonium salt for enhanced sulfide flotation of zinc rhodochrosite[D].

- Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015. 20-38.
- [34] 张文彬. 乙二胺磷酸盐作用机理初探[J]. 有色金属(选矿部分), 1980(5): 44-46.
- ZHANG W B. Preliminary study on the action mechanism of ethylenediamine phosphate[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1980(5): 44-46.
- [35] 毛莹博. 铵-胺盐强化硫化孔雀石浮选理论与试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- MAO Y B. Theoretical and experimental studies on ammonium-amine salt enhanced flotation of sulphide malachite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [36] 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. Exploring the mechanism of ethylenediamine phosphate action in malachite sulfide flotation process[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [37] 邱显扬, 李松平, 邓海波, 等. 菱锌矿加温硫化浮选药剂作用机理的研究[J]. 广东有色金属学报, 2006, 16(4): 233-235.
- QIU X Y, LI S P, DENG H B, et al. Study on the mechanism of reagent action in the process of heating surface sulfurized flotation of smithsonite[J]. Journal of Guangdong Nonferrous Metals, 2006, 16(4): 233-235.
- [38] CAI J P, LIU D W, SHEN P L, et al. Effects of heating-sulfidation on the formation of zinc sulfide species on smithsonite surfaces and its response to flotation[J]. Minerals Engineering, 2021, 169: 106956. DOI: 10.1016/j.mineng. 2021.106956.
- [39] 毕克俊, 魏志聪, 蒋太国, 等. 氧化铜矿石浮选活化剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2015(5): 74-78.
- BI K J, WEI Z C, JIANG T G, et al. Research progress on flotation activators of copper oxide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(5): 74-78.

(编辑: 王爱平)