新型硫化剂对蓝铜矿硫化浮选行为的影响及其机理研究*

蔺月萌，韩百岁，谢昊宇，徐文涛

（辽宁科技大学 矿业工程学院， 辽宁 鞍山市 114051）

摘要：为实现蓝铜矿的高效分选，通过单矿物浮选试验，研究了新型硫化剂GX2对云南某蓝铜矿硫化浮选行为的影响，并与硫酸铵、硫化钠等传统硫化剂进行了对比。采用Zeta电位测定、接触角测试、吸附量测试和X射线光电子能谱分析等测试方法，探讨了不同硫化剂对蓝铜矿的硫化作用机理。结果表明，GX2对蓝铜矿的硫化效果优于其他两种硫化剂；在矿浆pH＝9、硫化时间为2 min、丁基黄药用量为120 mg/L、GX2用量为20 mg/L、2#油用量为80 mg/L的条件下，蓝铜矿的最大浮选回收率可达到94.37%；GX2以化学吸附的形式作用于蓝铜矿表面，使其电负性增强，并在矿物表面生成了疏水性Cu—S组分，增加了矿物表面捕收剂的吸附量，从而改善矿物表面的硫化效果。

关键词：新型硫化剂；蓝铜矿；硫化浮选；浮选回收率；可浮性

中图分类号：TD923　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-2763(2026)04-0229-11

Study on the Effect of a New Sulfurizing Agent on the Sulfuration Flotation Behavior of Azurite and Its Mechanism

LIN Yuemeng, *HAN Baisui*, *XIE Haoyu*, *XU Wentao*

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan, Liaoning 114051, China)

Abstract: To achieve efficient flotation of azurite, the influence of a new sulfurizing agent, GX2, on the sulfide flotation behavior of azurite was investigated through single-mineral flotation tests, with comparisons made to sulfurizing agents such as ammonium sulfate and sodium sulfide. Testing methods including Zeta potential measurement, contact angle tests, adsorption capacity tests, and X-ray photoelectron spectroscopy analysis were employed to explore the sulfidation mechanisms of different agents on azurite. The results indicate that GX2 exhibits superior sulfidation performance compared to the other two agents. Under conditions of pulp pH of 9, sulfidation time of 2 min, dibutyl dithiophosphate dosage of 120 mg/L, GX2 dosage of 20 mg/L, and collector oil dosage of 80 mg/L, the maximum flotation recovery rate of azurite can reach 94.37%. GX2 acts on the surface of azurite through chemical adsorption, enhancing its electronegativity and forming hydrophobic Cu—S components on the mineral surface, thereby increasing the adsorption capacity of collectors and improving the sulfidation effect on the mineral surface.

Key words: New sulfurizing agent, Azurite, Sulfuration flotation, Flotation recovery rate, Floatability

0 引言

铜作为有色金属，具有较强的延展性、导电性、导热性和耐腐蚀性等优良特性，广泛应用于工业、电气、军事和建筑等领域[1-3]。在自然界中，铜资源主要以硫化铜和氧化铜的形式存在[4-5]。由于我国长期以来对硫化铜的大量开发，高品位、易回收的硫化铜矿资源已基本消耗殆尽，对氧化铜矿的高效开发利用已迫在眉睫。

氧化铜矿主要有孔雀石、硅孔雀石、赤铜矿、蓝铜矿、胆矾和水胆矾等，其中，孔雀石、蓝铜矿和赤铜矿具有较大的工业回收价值[6-7]。目前，硫化浮选法是工业上处理氧化铜矿的主要方法，即通过添加硫化剂对氧化铜矿进行预先处理，使其表面迅速吸附HS^-或S^{2-}，并形成金属硫化膜，从而强化捕收剂的吸附能力，增强矿物表面疏水性能，进而实现氧化铜矿的选择性高效浮选[8-11]。蓝铜矿是一种碱式碳酸盐矿物，常与孔雀石紧密共生，产于铜矿床氧化带

* **收稿日期**：2025-04-15

基金项目：辽宁省教育厅高校基本科研面上项目(JYTMS20230953)

作者简介：蔺月萌(1998—)，女，河北保定人，硕士研究生，主要研究方向为氧化铜矿浮选。E-mail：1758014846@qq.com

通信作者：韩百岁(1987—)，男，内蒙古赤峰人，博士，副教授，主要研究方向为湿法冶金。E-mail：baisui.han@ustl.edu.cn

中,是含铜硫化物氧化的次生产物[12-13]。蓝铜矿亲水性极强,在浮选过程中需加入硫化剂来改变矿物表面性质。因此,硫化剂的选择对矿物表面的硫化程度起着关键性的作用。传统药剂硫化钠需严格控制其用量,用量过少达不到理想的硫化效果,用量过多则会造成抑制作用[14-16],均不利于蓝铜矿的浮选。

基于此,本实验室自主合成一种新型硫化剂GX2,通过一系列单因素条件试验探索其对蓝铜矿可浮性的影响,并通过Zeta电位测定、接触角测试、吸附量测试和X射线光电子能谱(XPS)分析研究新型硫化剂对蓝铜矿硫化浮选行为的影响及其作用机理,以期为蓝铜矿的高效分选提供理论参考。

1 试验原料与试验方法

1.1 试验矿样和药剂

本试验研究所用的蓝铜矿纯矿物样品取自云南省,呈深蓝色,有玻璃光泽,多呈钟乳状。试验矿样制备方法如下:选取纯度较高的块状样品并用多层滤纸包裹,经铁锤敲碎为-2 mm的小颗粒,通过手选除杂后,再利用盘式磨机对其进行研磨,然后用标准筛进行干式筛分,选取粒度范围为-0.074~+0.038 mm的样品作为试验矿样,充分混匀后放入密封试样袋进行保存,用于浮选试验和机理分析。样品的X射线衍射分析(XRD)检测结果如图1所示,化学多元素分析结果见表1。结合图1和表1可知,样品中铜的含量为53.47%,蓝铜矿纯度为96.36%,符合纯矿物试验要求。

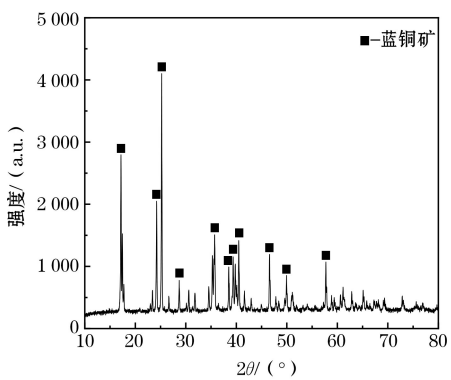


图1 蓝铜矿纯矿物XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of pure mineral samples of azurite

表1 纯矿物样品化学多元素分析

Table 1 Chemical multi-element analysis of pure mineral samples %

Cu	Fe	Al	Si	其他
53.47	0.21	0.82	1.26	44.24

本试验以盐酸和氢氧化钠为pH调整剂,以丁基黄药、戊基黄药、乙基黄药、乙硫氮和丁铵黑药为捕收剂,以GX2、硫化钠和硫酸铵为硫化剂,以2#油为起泡剂。

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物浮选试验

浮选试验在XFGC型充气挂槽浮选机中进行,所用浮选槽容积为60 mL。纯矿物浮选试验具体操作步骤如下:每次试验称取2.0 g矿样置于浮选槽中,加入40 mL去离子水,将浮选槽固定并搅拌2 min。然后加入配制好的药剂浓度为1%的盐酸和氢氧化钠溶液,调节矿浆pH到所需数值。随后按图2中浮选试验流程依次加入硫化剂、捕收剂和起泡剂,以考察不同条件对孔雀石和蓝铜矿浮选行为的影响。此过程采用人工刮泡方式收集泡沫产品。

浮选结束后,分别对泡沫产品和槽内产品进行抽滤,样品经自然晾干后称重,采用公式(1)计算蓝铜矿浮选回收率。

$$R=\frac{m_1}{m_1+m_2}\times 100\% \tag{1}$$

式中:R表示孔雀石或蓝铜矿浮选回收率,%;m_1表示泡沫产品的质量,g;m_2表示槽内产品的质量,g。

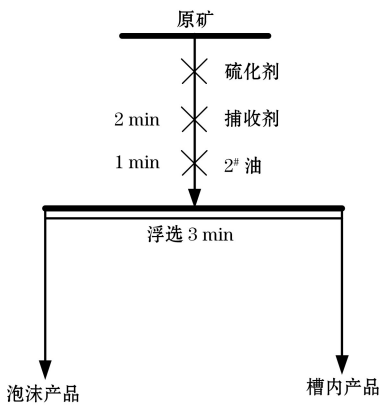


图2 纯矿物浮选试验流程

Fig.2 The flowsheet of pure mineral flotation

1.2.2 Zeta电位测定

采用BeNano 90 Zeta电位分析仪进行矿物表面电位测定。称取0.5 g待测矿样于烧杯中,加入40 mL去离子水,将其置于磁力搅拌器上搅拌2 min。加入一定浓度的HCl和NaOH溶液调节矿浆至特定的pH,随后加入特定浓度的硫化剂或捕收剂充分搅拌,静置10 min后用注射器抽取适量上

清液于电泳槽中,同时排净电极中间的气泡。待电泳槽放置到样品槽中,设置参数进行矿物表面电位测定。每个样品自动重复测量 3 次,取平均值作为该条件下样品的最终电位值。

1.2.3 接触角测试

采用 JC2000C 接触角仪测定不同药剂作用前后蓝铜矿表面接触角。称取 2.0 g 矿样于浮选槽中,加入 40 mL 去离子水,按照纯矿物浮选流程加入药剂并搅拌,反应一定时间后过滤、自然晾干。将干燥后的样品放入压片机上进行压片,确保样品片表面平整光滑。压片完成后,将其置于载物台上,随后控制微型注射器旋钮,使水滴垂直缓慢滴落在矿物样品表面,待液滴与矿物稳定接触后冻结图像。每个样品分别选取 3 个不同的位置进行滴定,采用量高法计算接触角大小,最后取平均值作为接触角测试的最终结果。

1.2.4 吸附量测试

采用 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定经不同硫化剂处理后捕收剂在蓝铜矿表面的吸附量。

(1) 标准曲线的绘制。首先将药剂配成已知浓度的标准液,在此基础上测定其在一定范围内的最大吸收峰,同时记录该特征峰所对应的波长。其次配制一定浓度梯度的药剂,测定在该波长下不同药剂所对应的吸光度。随后将测定的吸光度数值进行拟合处理,得到药剂溶液的标准曲线,为后续药剂吸附量的测试提供基准参考。

(2) 测试样品的制备。每次称取 2.0 g 纯矿物样品于烧杯中,加入 40 mL 去离子水,将其置于磁力搅拌器上搅拌,按照浮选流程依次加入除起泡剂之外的所有药剂,待药剂达到作用时间后,静置 10 min,取上清液于离心管中离心。

(3) 吸光度的测定。取离心液于石英比色皿中进行吸光度测定,对照标准曲线计算溶液中药剂的残余浓度,并计算药剂在矿物表面的吸附量。

$$\Gamma=\frac{V(C_0-C)}{m} \tag{2}$$

式中:Γ 表示浮选药剂在矿物表面的吸附量,mg/g;V 为浮选溶液的总体积,L;C_0 为溶液的初始浮选药剂浓度,mg/L;C 为吸附后溶液的残余浮选药剂浓度,mg/L;m 为试验矿样的质量,g。

1.2.5 X 射线光电子能谱分析

取 −0.074～+0.038 mm 粒级的 2.0 g 纯矿物样品于浮选槽中,加入 40 mL 去离子水调浆 2 min。按浮选流程加入最佳药剂用量搅拌 3 min,经过滤、自然干燥后,将样品密封送样检测,采用 X 射线光电子能谱分析仪进行测试。最终采用 Avantage 软件对所得数据进行分峰拟合,并用 284.80 eV 的 C 1s 标准峰对图谱进行荷电校正。

2 试验结果与讨论

2.1 单矿物浮选试验

2.1.1 搅拌速度对蓝铜矿可浮性的影响

在自然 pH、硫化时间 2 min、GX2 用量 20 mg/L、丁基黄药用量 100 mg/L、2# 油用量 80 mg/L 的条件下,考察不同搅拌速度对蓝铜矿可浮性的影响,结果如图 3 所示。

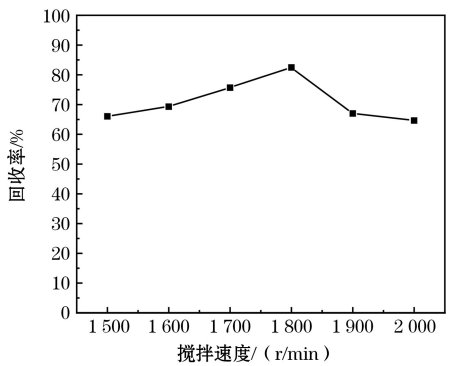


图 3 搅拌速度对蓝铜矿可浮性的影响

Fig.3 Influence of stirring speed on the floatability of azurite

由图 3 可知,蓝铜矿随搅拌速度的增加变化比较明显。随着浮选机搅拌速度的增加,蓝铜矿回收率逐渐升高,继续增加搅拌速度会导致矿物可浮性明显下降。当搅拌速度为 1 500 r/min 时,蓝铜矿的回收率为 66.04%,当搅拌速度增大到 1 800 r/min 时,蓝铜矿的回收率提高至 86.23%。由此可见,搅拌速度在 1 500～1 800 r/min 区间内,蓝铜矿的回收率与搅拌速度成正相关。然而当搅拌速度超过 1 800 r/min,并继续增加时,矿物回收率持续下降至 64.63%。因此,确定浮选机搅拌速度为 1 800 r/min 进行试验较为合理。

2.1.2 硫化时间对蓝铜矿可浮性的影响

在自然 pH、GX2 用量 20 mg/L、丁基黄药用量 100 mg/L、2# 油用量 80 mg/L 条件下进行浮选试验,考察硫化时间对蓝铜矿浮选行为的影响,试验结果见图 4。

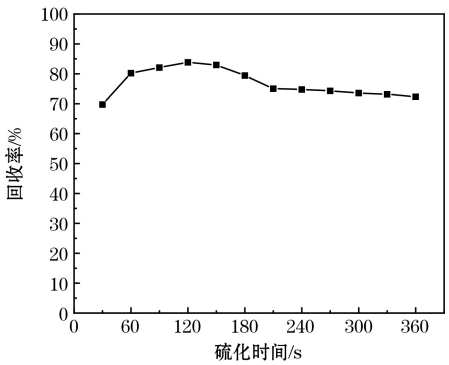


图 4 硫化时间对蓝铜矿可浮性的影响

Fig.4 Influence of sulfurization time on the floatability of azurite

由图 4 可以看出,在作用时间为 30～360 s 范围内,随着硫化时间的增加,蓝铜矿回收率呈先上升再趋于稳定,然后逐渐降低的趋势。当硫化时间由 30 s 延长到 60 s 时,蓝铜矿回收率出现较为明显的提高,由 69.71%提高到 80.21%,提升了将近 11 个百分点。在 60～150 s 时间范围内,矿物可浮性变化幅度较小,其回收率均保持在 80%以上,在硫化时间为 120 s 时,蓝铜矿回收率达到最大值 83.82%。然而当硫化时间超过 120 s 时,矿物可浮性逐渐降低,在硫化时间为 360 s 时,回收率下降到 72.32%。由此可以看出,在浮选过程中,需合理控制硫化时间,以确保矿物表面生成稳定且有效的硫化膜[17-19]。故确定后续纯矿物试验硫化时间为 2 min。

2.1.3 矿浆 pH 对蓝铜矿可浮性的影响

固定硫化时间为 2 min,GX2 用量 20 mg/L,丁基黄药用量 100 mg/L,2# 油用量 80 mg/L,在矿浆 pH 为 6～12 范围内对蓝铜矿进行浮选试验,结果如图 5 所示。

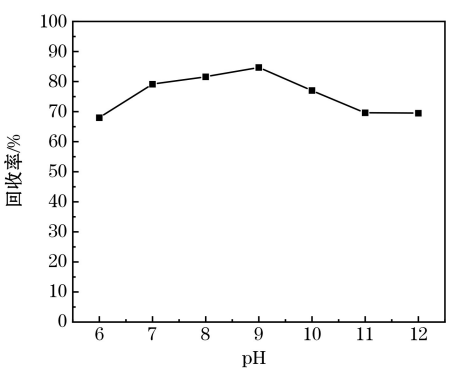


图 5 矿浆 pH 对蓝铜矿可浮性的影响

Fig.5 Influence of pulp pH on the floatability of azurite

由图 5 可以看出,在整个 pH 范围内,蓝铜矿的回收率先增加后减小。在 pH 为 6～7 范围内,蓝铜矿回收率提升了将近 12 个百分点;在 pH 为 7～9 区间内,矿物回收率稳步提升,尤其在 pH 为 8～9 范围内,矿物可浮性较好,其回收率均在 80%以上。当矿浆 pH=9 时,丁基黄药对蓝铜矿的捕收能力最强,矿物的浮选指标达到最佳,此时蓝铜矿的回收率达到 84.66%。当矿浆 pH 从 9 增至 12 时,矿物回收率下降较为明显,从 84.66%降低至 69.45%。因此,在后续浮选试验中,确定矿物的最佳浮选 pH 为 9。

2.1.4 捕收剂种类及用量对蓝铜矿可浮性的影响

在 pH=9、硫化时间为 2 min、硫化剂 GX2 用量为 20 mg/L、2# 油用量为 80 mg/L 的条件下,选取丁基黄药、乙基黄药、戊基黄药、丁铵黑药和乙硫氮 5 种捕收剂,研究不同捕收剂种类和用量对矿物浮选结果的影响,试验结果如图 6 所示。

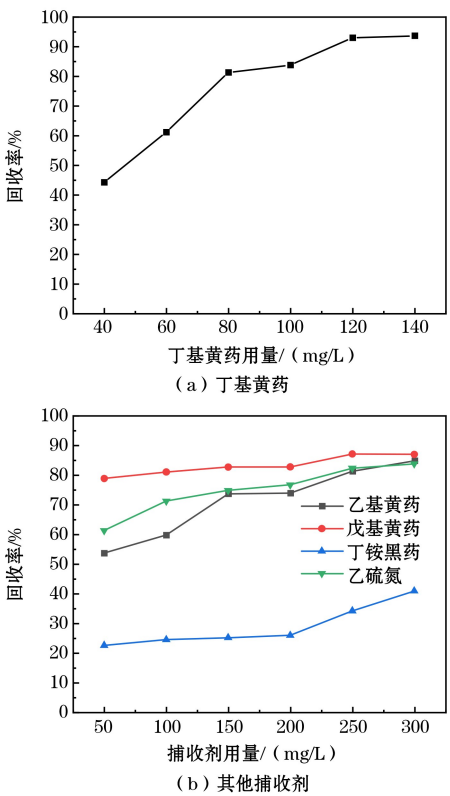


图 6 捕收剂对蓝铜矿可浮性的影响

Fig.6 Influence of collector on the floatability of azurite

从图 6(a)可以看出,捕收剂丁基黄药用量的变化对蓝铜矿可浮性的影响较为明显。随着丁基黄药用量的增加,蓝铜矿回收率持续上升。当捕收剂用量在 40～80 mg/L 时,矿物回收率由 44.28%急剧增至 81.32%。此后继续增加药剂用量,蓝铜矿回收率上升趋势较为平缓。在丁基黄药用量为 120

mg/L时,其对蓝铜矿表现出较强的捕收性能,回收率可达93%以上。然而当用量增加到140 mg/L时,蓝铜矿回收率变化幅度较小,仅增加0.67个百分点。从图6(b)可以看出,捕收剂用量在50～300 mg/L范围内,蓝铜矿回收率均随着4种捕收剂用量的增加而增加。在丁铵黑药体系下,蓝铜矿对矿物的捕收性能最弱。相反,戊基黄药对蓝铜矿的浮选效果最佳,随着捕收剂用量的不断增加,蓝铜矿回收率始终维持在80%左右,在戊基黄药用量为250 mg/L时,回收率达到最大值87.20%。然而当乙基黄药和乙硫氮用量为300 mg/L时,蓝铜矿回收率达到最大值,分别为84.85%和83.84%。

综上所述,比较蓝铜矿在丁基黄药、戊基黄药、乙基黄药、丁铵黑药和乙硫氮5种捕收剂体系下的浮选行为可知,在丁基黄药用量为120 mg/L时蓝铜矿可获得良好的浮选效果。因此,确定后续蓝铜矿浮选试验选择丁基黄药作为捕收剂,药剂用量为120 mg/L。

2.1.5 硫化剂种类及用量对蓝铜矿可浮性的影响

在pH=9、硫化时间为2 min、丁基黄药用量为120 mg/L和2#油用量为80 mg/L的条件下,分别考察GX2、硫化钠和硫酸铵三种硫化剂在不同用量时对蓝铜矿浮选回收率的影响,试验结果如图7所示。

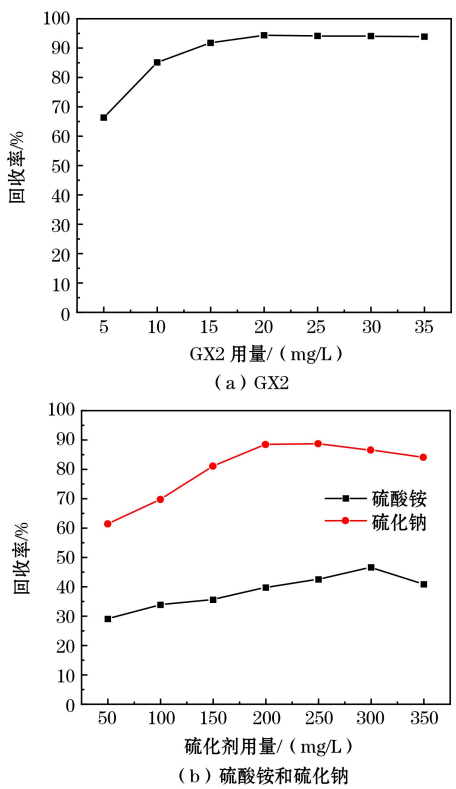


图7 不同硫化剂对蓝铜矿可浮性的影响

Fig.7 Influence of different sulfurizing agents on the floatability of azurite

由图7(a)可知,随着GX2用量由5 mg/L增加至20 mg/L,蓝铜矿浮选指标有较为明显的提高,回收率由最初的66.32%提升至94.37%;当用量超过20 mg/L,并持续增加时,浮选回收率趋于稳定。由图7(b)可知,从整体趋势来看,蓝铜矿回收率先急剧上升后缓慢降低。当硫化钠用量为200 mg/L时,矿物硫化浮选效果达到最佳,蓝铜矿回收率达到88.76%。相比之下,当硫酸铵用量为300 mg/L时,矿物浮选指标仅达到46.60%,可见硫酸铵作为硫化剂时未对蓝铜矿的可浮性起明显的促进作用。

由此可以看出,相较于其他两种传统硫化剂,新型硫化剂GX2添加量最少,且对蓝铜矿的硫化效果最强。因此,选取GX2作为蓝铜矿浮选试验的硫化剂,确定用量为20 mg/L。

2.2 不同硫化剂对蓝铜矿硫化浮选的作用机理

2.2.1 Zeta电位分析

不同pH条件下硫化剂对蓝铜矿表面电性的影响如图8所示。

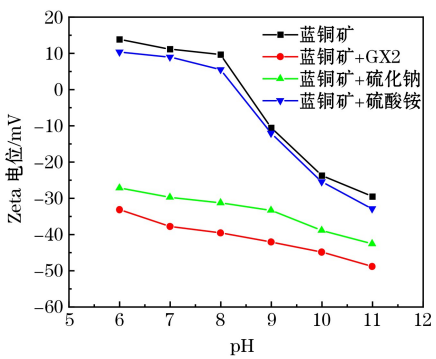


图8 不同硫化剂对蓝铜矿Zeta电位的影响

Fig.8 Influence of different sulfurizing agents on the Zeta potential of azurite

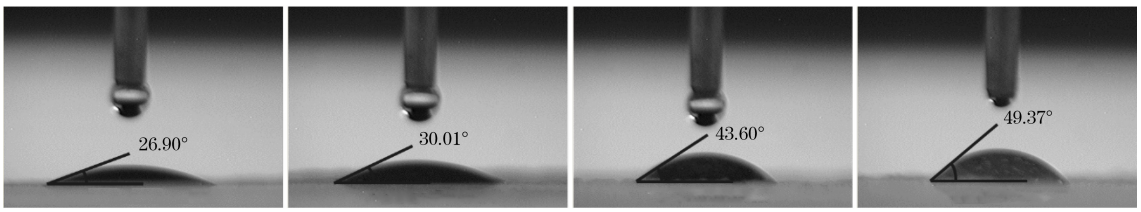
由图8可知,随着矿浆pH的增加,蓝铜矿表面电性呈现下降趋势,尤其在pH为8～10范围内下降幅度最大,零电点出现在pH=8.5左右。在pH为6～8.5范围内,蓝铜矿表面带正电,当pH大于8.5时,表面Zeta电位为负值。这是由于当矿浆pH低于蓝铜矿的零电点时,溶液中H^+浓度相对较高,矿物表面可能会吸附较多的H^+,导致表面带正电,Zeta电位为正值。然而当pH在8.5～11范围内时,溶液中OH^-离子浓度逐渐升高,并大多吸附在蓝铜矿表面,从而使矿物表面呈电负性。当蓝铜矿与GX2作用之后,对其表面电性产生了较大影响,表面电性出现显著的负移现象。这一现象表明GX2的阴离子以化学吸附形式作用于蓝铜矿表面,从而造成矿物表面电性的降低。当蓝铜矿表面被硫

化钠处理后,表面 Zeta 电位在 pH 为 6～11 范围内整体发生负移,但相对于 GX2 药剂作用之后偏移程度较小。产生这种变化的原因是 S^{2-} 和 HS^- 吸附在蓝铜矿表面,导致矿物表面负电荷数量增加,从而使其表面电负性进一步增强[20]。与 GX2 和硫化钠相比,经硫酸铵作用后的蓝铜矿表面电性并未发生明显变化,零电点出现位置由 pH=8.5 降到 pH=8.3 左右,偏移程度较小,说明硫酸铵在蓝铜矿表面基本不发生吸附作用。

综上所述,经过 GX2 作用后的 Zeta 电位偏移最为显著,说明 GX2 在蓝铜矿表面的吸附作用最为强烈,这与浮选结果保持一致。

2.2.2 接触角分析

在无捕收剂条件下,蓝铜矿经硫酸铵、硫化钠和 GX2 三种不同硫化剂作用前后的接触角测试结果如图 9 所示。



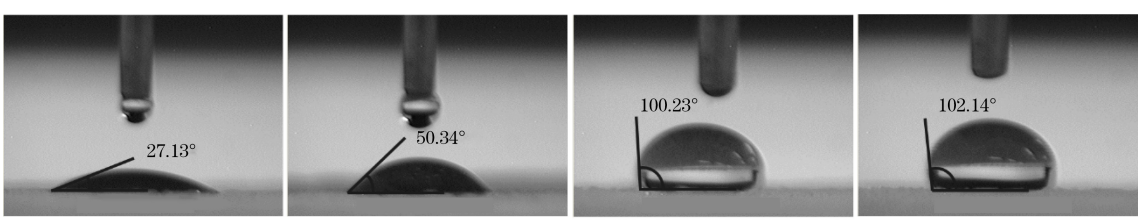
(a) 蓝铜矿 (b) 蓝铜矿+硫酸铵 (c) 蓝铜矿+硫化钠 (d) 蓝铜矿+GX2

图 9 无捕收剂体系下与不同硫化剂作用前后蓝铜矿接触角

Fig.9 Contact angles of azurite before and after interaction with different sulfurizing agents in a system without collector

由图 9 可知,蓝铜矿表面接触角为 26.90°,属于亲水性矿物。经硫酸铵单独作用之后的接触角为 30.01°,与蓝铜矿纯矿物表面相比略有增加。当蓝铜矿与硫化钠作用时,接触角由 26.90°增加至 43.60°,变化较为明显。这说明硫化钠的加入有助于增强矿物表面的疏水性,进而提升矿物的浮选指标。与硫酸铵和硫化钠相比,GX2 对于蓝铜矿的作用效果最为显著,接触角增加至 49.37°,这是因为 GX2 在矿物表面发生吸附作用,使其表面疏水性增强。

为考察捕收剂体系下硫化作用对蓝铜矿表面润湿性的影响,对 GX2、硫化钠和硫酸铵作用前后的蓝铜矿进行接触角测试,测试结果如图 10 所示。



(a) 蓝铜矿 (b) 蓝铜矿+硫酸铵 (c) 蓝铜矿+硫化钠 (d) 蓝铜矿+GX2

图 10 有捕收剂体系下与不同硫化剂作用前后蓝铜矿接触角

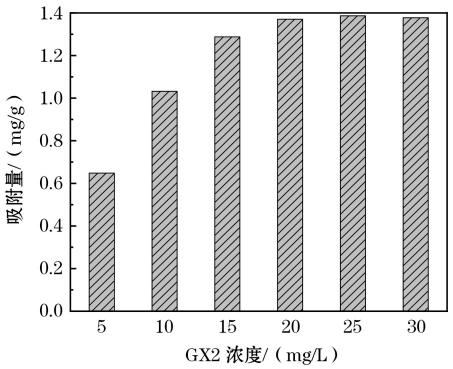
Fig.10 Contact angles of azurite before and after interaction with different sulfurizing agents under collector system

比较图 10(a)和图 9(a)可以看出,蓝铜矿表面接触角经丁基黄药处理后并未发生明显变化,仅增加了 0.23°。这一现象说明捕收剂单独作用时无法在蓝铜矿表面发生有效吸附,因此未能改善其表面的疏水性能。当蓝铜矿由捕收剂和硫酸铵共同作用后,表面接触角明显增大,由未经任何药剂处理时的 26.90°提升至 50.34°,进一步提高矿物表面的疏水性。由图 10(c)和图 10(d)可知,经硫化钠和 GX2 分别作用后的接触角急剧增加,分别为 100.23°和 102.14°。造成这种变化的原因可能是硫化剂的吸附增加了蓝铜矿表面活性位点,促进了黄药在表面的吸附,进而增强了矿物表面的疏水性,从而使蓝铜矿可浮性得到显著提升。

综上所述,蓝铜矿经硫酸铵、硫化钠和 GX2 三种不同硫化剂作用之后,均会使矿物表面疏水性有所提高,尤其在 GX2 作用之后,接触角变化最为明显。由此可以看出,GX2 对蓝铜矿的硫化效果最为显著,从而进一步增强其疏水性,使矿物浮选指标有所改善。

2.2.3 吸附量分析

本次试验探究了在矿浆 pH=9,最佳丁基黄药用量为 120 mg/L 的条件下,不同硫化剂用量对蓝铜矿表面丁基黄药吸附量的影响趋势,试验结果如图 11 所示。



(a) GX2

(b) 硫酸铵和硫化钠

图 11 不同硫化剂浓度下捕收剂在蓝铜矿表面的吸附量

Fig.11 Adsorption capacity of collectors on the surface of azurite at different concentrations of sulfurizing agents

从图 11 可以看出,采用 GX2、硫酸铵和硫化钠不同药剂对蓝铜矿进行处理后,捕收剂在其表面均产生了不同程度的吸附作用。在 GX2 添加量较少的情况下,蓝铜矿表面捕收剂的吸附量快速增加,到达一定用量后,矿物表面捕收剂的吸附量增加较为缓慢,最终稳定在 1.38 mg/g,说明此时捕收剂在蓝铜矿表面的吸附量已趋于饱和。由图 11(b)可知,当硫化钠和硫酸铵用量相同时,经过硫化钠处理的蓝铜矿表面,捕收剂的吸附量明显高于硫酸铵处理后的矿物表面。随着硫化钠用量的增加,蓝铜矿表面捕收剂的吸附量逐渐增多,在用量为 250 mg/L 时,吸附量达到峰值 1.08 mg/L。然而继续增加药剂用量,矿物表面吸附量有略微下降的趋势。归结其原因是硫化剂用量过多时,蓝铜矿表面生成的硫化铜薄膜变得松散、不稳定甚至脱落,这不仅减少了捕收剂的吸附位点,还可能消耗更多的捕收剂,进而使吸附量有所下降[21-23]。此外,蓝铜矿表面捕收剂吸附量在整个硫酸铵用量范围内始终处于较低水平,表明捕收剂在硫酸铵处理后的蓝铜矿表面吸附作用较弱,这与浮选试验结果一致。

综上所述,捕收剂在经 GX2、硫酸铵和硫化钠处理后的蓝铜矿表面发生了不同程度的吸附现象。其中在 GX2 硫化后的矿物表面吸附捕收剂的能力最为显著,说明矿物表面经过 GX2 硫化处理后更有利于捕收剂在其表面的吸附。这也可能是蓝铜矿经 GX2 硫化作用后浮选回收率更高的原因。

2.2.4 XPS 分析

图 12 为蓝铜矿原矿及不同硫化体系下的 XPS 全谱,其中 C 1s、O 1s、Cu 2p 和 S 2p 分别表示 C 元素 1s 轨道、O 元素 1s 轨道、Cu 元素 2p 轨道和 S 元素 2p 轨道电子的结合能峰。表 2 为药剂作用前后矿物表面 C、O、Cu 和 S 的原子浓度。

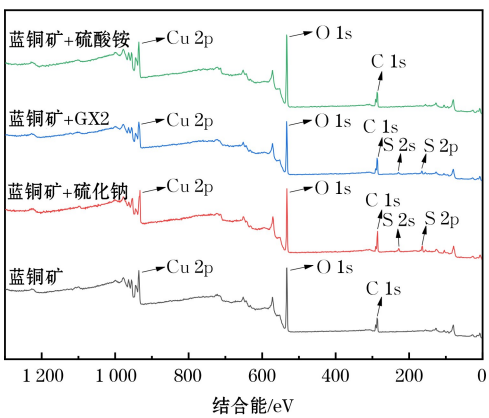


图 12 不同硫化剂处理前后蓝铜矿表面 XPS 全谱

Fig.12 Full XPS spectra of azurite surface before and after treatment with different sulfurizing agents

表 2 不同硫化剂处理前后蓝铜矿表面元素相对含量

Table 2 Relative contents of surface elements of azurite before and after treatment with different sulfurizing agents

样品	原子浓度/%			
	C 1s	O 1s	Cu 2p	S 2p
蓝铜矿	34.32	50.07	14.38	1.23
蓝铜矿+硫化钠	39.65	42.19	13.81	4.35
蓝铜矿+GX2	40.36	42.97	9.39	7.28
蓝铜矿+硫酸铵	34.24	50.83	13.39	1.54

由图 12 和表 2 可知,当硫化钠和 GX2 与蓝铜矿表面分别作用后,矿物表面 C 1s 含量分别增加了 5.33 个百分点和 6.04 个百分点,O 1s 和 Cu 2p 的原子浓度则相应减少。这一结果表明这两种硫化剂在蓝铜矿表面均发生了吸附作用,致使矿物表面 O 和 Cu 的相对元素含量降低。此外,在硫化钠和 GX2 分别处理后的蓝铜矿全谱中新出现了 S 元素的特征峰,而原始的蓝铜矿表面并未有 S 2s 和S 2p

的信号峰,这进一步说明硫化钠和 GX2 吸附在其表面,生成了 Cu—S 组分。相比硫化钠和 GX2 两种硫化剂,硫酸铵对蓝铜矿表面的作用效果较弱,在药剂作用后的矿物表面并未检测到 S 元素的 XPS 谱峰,且 C、O 和 Cu 的含量也未发生明显变化。

对不同药剂处理前后蓝铜矿表面的 C、O、Cu 和 S 元素进行分峰拟合处理,以进一步探究硫化钠、GX2 和硫酸铵对蓝铜矿的作用机制。

经不同硫化剂作用前后蓝铜矿表面 C 1s 的高分辨率光谱如图 13 所示。由图 13 可知,原始蓝铜矿的 C 1s 图谱在 284.80 eV、286.29 eV 和 289.50 eV 处可拟合为 3 个峰,分别由 C—C 或 C—H 键、C—O 键和 CO_3^{2-} 基团所提供。其中,前两个峰均归因于制样过程中矿物表面的碳污染,而位于 289.50 eV 处的峰则真正来源于蓝铜矿本身。当蓝铜矿分别经过硫化钠、GX2 和硫酸铵处理后,其 C 1s 图谱同样由 3 个峰组成,矿物表面 CO_3^{2-} 基团结合能的位置发生了微小偏移,分别移动至 289.49 eV、289.44 eV 和 289.38 eV,偏移量依次为 −0.01 eV、−0.06 eV 和 −0.12 eV。与此同时,与未处理的矿物表面相比,经硫化钠和 GX2 处理后的蓝铜矿碳酸根基团中的 C 峰包围面积明显缩小,表明经硫化剂处理后矿物表面 CO_3^{2-} 的相对含量有所降低,这一现象可能是新生成的 Cu 组分占据了部分原 CO_3^{2-} 位点所致。由此也进一步证实了硫化钠和 GX2 药剂通过化学吸附形式作用于蓝铜矿表面。

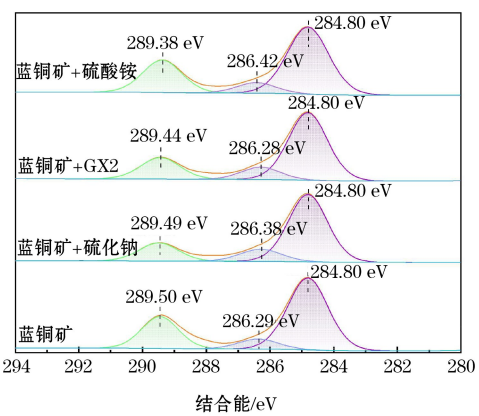


图 13 硫化剂处理前后蓝铜矿表面 C 1s 的 XPS 分谱

Fig.13 XPS spectra of C 1s on azurite surface before and after treatment of sulfurizing agents

不同硫化剂与蓝铜矿作用前后的 O 1s 的 XPS 拟合结果如图 14 所示。由图 14 可知,蓝铜矿原矿及硫化剂处理后矿物表面 O 1s 的谱图均由两个峰组成。对于未被处理的蓝铜矿,531.76 eV 和 533.52 eV 处的峰值分别归属于矿物表面 Cu—O 组分和—OH 组分。与硫化钠、GX2 和硫酸铵相互作用后,蓝铜矿表面 O 1s 的电子结合能分别位于 531.34 eV 和 532.92 eV、531.80 eV 和 533.34 eV、531.69 eV 和 533.28 eV 处。原子结合能的偏移表明,经药剂处理后蓝铜矿 O 1s 电子云密度发生了变化,且相比原始蓝铜矿表面的 O 1s 谱图,被硫化钠和 GX2 作用后矿物表面—OH 组分的相对含量显著增加,由此可以看出,药剂可吸附于蓝铜矿表面,形成 Cu—GX2 配合物。

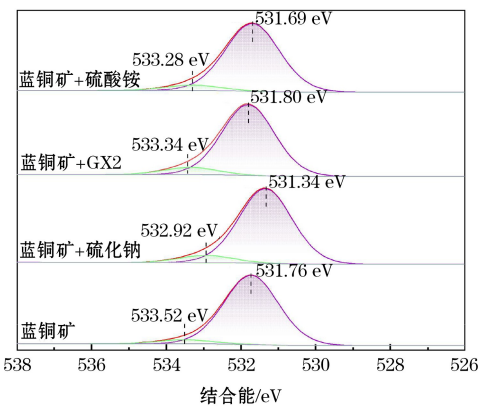


图 14 硫化剂处理前后蓝铜矿表面 O 1s 的 XPS 分谱

Fig.14 XPS spectra of O 1s on azurite surface before and after treatment of sulfurizing agents

图 15 对蓝铜矿原矿和硫化剂处理后的矿物表面 Cu 2p 的 XPS 图谱进行了拟合分析。由图 15 可知,在与硫化剂作用之前,蓝铜矿的 Cu 2p 轨道因自旋-轨道耦合分裂为 $2p_{3/2}$ 和 $2p_{1/2}$ 两个峰,结合能分别位于 935.04 eV 和 954.86 eV 处,均来源于矿物表面的 Cu^{2+}[24-25]。蓝铜矿表面经硫化钠处理后的谱图由两对 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 的双峰组成,其中 Cu^{2+} 谱峰的结合能位于 934.46 eV 和 954.27 eV 处,而 931.94 eV 和 951.76 eV 处的双峰则归属于硫化产物 CuS(Ⅰ)中的铜离子。与 GX2 作用后,矿物表面同样可由两对 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 的双峰拟合,在 932.77 eV 和 952.43 eV 处产生的新峰贡献于 Cu—GX2 配合物中的 Cu^{+}。这一变化可能是和硫化钠、GX2 与蓝铜矿表面的 Cu 位点发生了硫化反应有关。然而,经硫酸铵处理的矿物表面 Cu 2p 的结合能未发生明显变化,说明硫酸铵对蓝铜矿的硫化作用较弱。

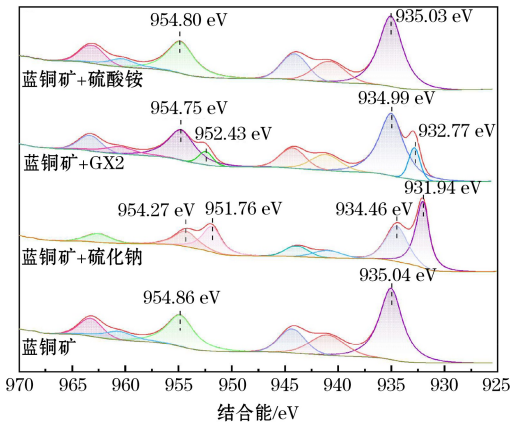


图 15　硫化剂处理前后蓝铜矿表面 Cu 2p 的 XPS 分谱

Fig.15　XPS spectra of Cu 2p on azurite surface before and after treatment of sulfurizing agents

图 16 为不同硫化剂在蓝铜矿表面处理前后的 S 2p 的精细谱图。由图 16 可知，处理前的蓝铜矿表面几乎未检测到 S 2p 的峰谱。加入硫化钠后，蓝铜矿表面的 S 2p 的 XPS 谱图发生了明显变化。经分峰拟合处理后，其表面共有 5 对 S 元素的特征峰，分别位于 161.00 eV 和 162.10 eV、161.95 eV 和 163.17 eV、162.91 eV 和 164.21 eV、165.72 eV 和 166.82 eV、167.79 eV 和 169.09 eV 处，结合能由低到高的谱峰依次可能由单硫化物(S^{2-})、二硫化物(S_2^{2-})、多硫化物(S_n^{2-})和硫氧化物(SO_n^{2-})所贡献[26-27]。经 GX2 处理后，蓝铜矿 S 2p 的图谱同样可拟合为 5 个部分，与硫化钠处理后的矿物表面相比，结合能分别发生了+0.67 eV、+0.69 eV、+0.52 eV、+0.23 eV 和+0.35 eV 的偏移。综上，蓝铜矿表面 S 原子化学环境的改变意味着蓝铜矿表面的 Cu 原子从硫化钠和 GX2 中获取了更多的电子，这进一步证明了硫化剂在蓝铜矿表面发生了吸附作用。

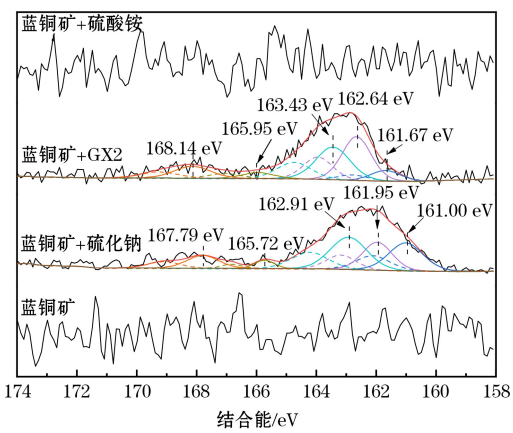


图 16　硫化剂处理前后蓝铜矿表面 S 2p 的 XPS 分谱

Fig.16　XPS spectra of S 2p on azurite surface before and after treatment of sulfurizing agents

3　结论

(1) 纯矿物试验结果表明，相较于其他两种传统硫化剂，新型硫化剂 GX2 添加量最少，且对蓝铜矿的硫化效果最强。在矿浆 pH＝9、搅拌速度为 1 800 r/min、硫化时间为 2min、丁基黄药用量为 120 mg/L、GX2 用量为 20 mg/L、2# 油用量为 80 mg/L 的条件下，蓝铜矿的回收率可达到 94.37%。

(2) Zeta 电位测定结果表明，加入 GX2、硫化钠和硫酸铵均能改变蓝铜矿的表面电性，其中 GX2 降低矿物表面动电位的幅度大于硫化钠和硫酸铵，可见 GX2 对蓝铜矿的吸附作用最为明显。

(3) 接触角测试结果表明，经 GX2 作用之后，蓝铜矿表面接触角变化最为明显，可见 GX2 可显著提高两矿物表面的疏水性，从而使其可浮性有所增强。

(4) 吸附量测试结果表明，捕收剂在经 GX2、硫酸铵和硫化钠处理后的蓝铜矿表面均发生了不同程度的吸附现象，且吸附量大小为 GX2＞硫化钠＞硫酸铵，表明矿物经过 GX2 硫化处理后更有利于捕收剂在其表面的吸附。

(5) XPS 分析结果表明，蓝铜矿经过 GX2 作用后，矿物表面 O 原子相对浓度减少，S 原子相对浓度增加，表明硫化剂在矿物表面发生了吸附作用。此外，矿物表面除本身的 Cu(Ⅱ)组分特征峰外，还出现 Cu(Ⅰ)组分的新峰，可见在硫化过程中，矿物表面的 Cu(Ⅱ)被还原为 Cu(Ⅰ)，并生成由 Cu(Ⅰ)—S 和 Cu(Ⅱ)—S 组成的产物，有利于后续捕收剂的吸附。

参考文献(References)：

[1] 王璐瑶，刘胜，刘广义，等.铜矿浮选捕收剂研究进展与展望[J].铜业工程，2024(3)：69-84.
WANG Luyao，LIU Sheng，LIU Guangyi，et al. A crucial review on research progress for copper ore flotation collectors[J]. Copper Engineering，2024(3)：69-84.

[2] 马英强，李诗澜，宋振国，等.异戊基黄药与水杨羟肟酸对硅孔雀石硫化浮选行为的影响[J].金属矿山，2023(4)：117-123.
MA Yingqiang，LI Shilan，SONG Zhenguo，et al. Effect of isoamyl xanthate and salicylhydroxamic acid on sulfurized flotation behavior of chrysocolla[J]. Metal Mine，2023(4)：117-123.

[3] 汪浩翔，申培伦，蔡锦鹏，等.复杂氧化铜矿浮选活化剂研究进展[J].过程工程学报，2023，23(10)：1381-1389.
WANG Haoxiang，SHEN Peilun，CAI Jinpeng，et al. Research progress of flotation activator for complex copper oxide minerals[J]. The Chinese Journal of Process Engineering，2023，23(10)：1381-1389.

[4] 吴冠达,叶传勇,孙永升,等.硅孔雀石硫化焙烧重构过程的机理研究[J].金属矿山,2024(5):243-249.
WU Guanda, YE Chuanyong, SUN Yongsheng, et al. Study on mechanism of sulfide roasting reconstruction of chrysocolla[J]. Metal Mine,2024(5):243-249.

[5] 李亚民,黄凌云,孙鑫,等.新型羟肟酸捕收剂对硅孔雀石的浮选机理研究[J].有色金属工程,2024,14(2):69-76.
LI Yamin, HUANG Lingyun, SUN Xin, et al. Study on flotation mechanism of silico-malachite by a new hydroxamic acid collector[J]. Nonferrous Metals Engineering,2024,14(2):69-76.

[6] 盛秋月,印万忠,马英强,等.硫酸铵对蓝铜矿硫化浮选的影响及基因机理分析[J].金属矿山,2020(6):104-109.
SHENG Qiuyue, YIN Wanzhong, MA Yingqiang, et al. Effects of ammonium sulfate on sulfidization flotation of azurite and the gene mechanism analysis[J]. Metal Mine, 2020(6):104-109.

[7] 申培伦,刘瑞增,赖浩,等.氧化铜矿浮选基础理论研究新进展[J].中国矿业大学学报,2022,51(3):591-598.
SHEN Peilun, LIU Ruizeng, LAI Hao, et al. New progress in flotation fundamental theory of oxidized copper ores[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2022, 51(3):591-598.

[8] 马英强,于翔州,罗进,等.次氯酸钠强化赤铜矿硫化浮选的影响及机理[J].金属矿山,2024(2):157-162.
MA Yingqiang, YU Xiangzhou, LUO Jin, et al. Effect and mechanism of sodium hypochlorite strengthening sulfuration flotation of cuprite[J]. Metal Mine,2024(2):157-162.

[9] CAI Jinpeng, SU Chao, YU Xingcai, et al. Understanding the mechanism for promoting azurite sulfurization with ammonium sulfate[J]. Minerals Engineering,2022,177:107368.

[10] 马英强,郑双林,盛秋月,等.乙二胺磷酸钠对赤铜矿硫化浮选的影响及其机理[J].东北大学学报(自然科学版),2020, 41(7):1008-1013.
MA Yingqiang, ZHENG Shuanglin, SHENG Qiuyue, et al. Effect of sodium ethylenediamine phosphate on sulfurized flotation of cuprite and its mechanism [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2020, 41(7): 1008-1013.

[11] ZHANG Qian, WANG Yijie, FENG Qicheng, et al. Identification of sulfidization products formed on azurite surfaces and its correlations with xanthate adsorption and flotation[J].Applied Surface Science,2020,511:145594.

[12] HU Bo, HUANG Lingyun, YANG Bo, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of a novel chelating collector for azurite[J].Minerals,2022,12(4):441.

[13] ZHANG Qian, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Surface characterization of azurite modified with sodium sulfide and its response to flotation mechanism [J]. Separation and Purification Technology,2020,242:116760.

[14] 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 Kaiwei, LI Jialei, CAI Jinpeng, 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.

[15] 刘殿文,李佳磊,刘瑞增,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,2021,35(6): 885-894.
LIU Dianwen, LI Jialei, LIU Ruizeng, et al. Sulfidization mechanism and its enhancement of typical oxidized minerals of base metals: a recent review [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China,2021,35(6):885-894.

[16] 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 Jiangli, LIU Dianwen, LI Jialei, et al. Research progress on surface sulfidization in flotation of oxidized copper ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2020(5): 122-129.

[17] 林翔,焦芬,魏茜,等.菱锌矿硫化浮选机理及影响因素研究进展[J].化工进展,2024,43(7):4015-4031.
LIN Xiang, JIAO Fen, WEI Qian, et al. Research progress of sulfidation flotation mechanism and influencing factors of smithsonite [J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2024,43(7):4015-4031.

[18] 陈瑶.三聚硫氰酸强化氧化铅锌矿硫化浮选的机制研究[D].西安:西安建筑科技大学,2021.
CHEN Yao. The mechanism of trithiocyanuric acid to enhance sulfideflotation of lead-zinc oxide ore[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology,2021.

[19] 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 Siyan, LIU Dianwen, LI Jialei, et al. Progress on thesurface dulfidization of cerussite flotation[J].Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2019(2):97-102.

[20] ZHANG Qian, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Activation mechanism of lead ions in the flotation of sulfidized azurite with xanthate as collector[J]. Minerals Engineering,2021,163:106809.

[21] 曹正强,刘润清,李杰,等.萘磺酸钠对硫化铅锌矿中碳质物的选择性抑制[J].中国有色金属学报,2024,34(6): 2059-2071.
CAO Zhengqiang, LIU Runqing, LI Jie, et al. Selective inhibition of carboniferous species in lead-zinc sulfide ores by sodium 2-naphthalene sulfonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2024,34(6):2059-2071.

[22] 廖润鹏.氧化锌矿高熵捕收浮选理论与试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
LIAO Runpeng. Theoretical and experimental study on high-entropy collection flotation of zinc oxide ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2023.

[23] 孙鑫,黄凌云,胡博,等.新型羟肟酸捕收剂的合成及其对孔雀石的捕收机理研究[J].矿产保护与利用,2022,42(1): 52-60.

SUN Xin, HUANG Lingyun, HU Bo, et al. Synthesis of a new hydroxamic acid collector and its collection mechanism for malachite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2022,42(1):52-60.

[24] ZUO Qi, WU Dandan, WEN Shuming, et al. Effect of ammonium carbamate on catalytic sulfidation and flotation of azurite [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry,2024,137:351-363.

[25] ZHANG Qian, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Enhanced sulfidization of azurite surfaces by ammonium phosphate and its effect on flotation[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials,2022,29(6):1150-1160.

[26] 张谦.铵盐催化硫化蓝铜矿的反应历程和强化黄药浮选试验及理论研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
ZHANG Qian. Experimental and theoretical study on the reaction process of ammonium salt catalyzed sulfide blue copper ore and enhanced xanthate flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2023.

[27] 蔡锦鹏.铵-胺协同调控下的蓝铜矿硫化产物演化规律及其作用机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2023.
CAI Jinpeng. Study on the evolution law and mechanism of the sulfide products of azurite under the synergistic regulation of ammonium-amine [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2023.