

硅孔雀石硫化浮选过程中组合捕收剂的协同浮选机理

罗进¹, 黄鑫¹, 马英强^{1,2,3*}, 李诗澜¹, 宋振国², 印万忠¹

(1. 福州大学紫金地质与矿业学院; 2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室;
3. 福建省新能源金属绿色提取与高值利用重点实验室)

摘要: 硅孔雀石属于较难硫化浮选回收的氧化铜矿物。为提高硅孔雀石的硫化浮选回收效果,通过浮选试验,考察了组合捕收剂异戊基黄药与十二烷基磺酸钠对硅孔雀石硫化浮选行为的影响,并通过接触角、Zeta电位和红外光谱分析等手段对异戊基黄药、十二烷基磺酸钠及组合捕收剂与硅孔雀石矿物表面的作用机理进行了分析。结果表明:异戊基黄药与十二烷基磺酸钠组合捕收剂对硅孔雀石硫化浮选的作用效果优于2种捕收剂单一作用,与常规使用的异戊基黄药相比,可将硅孔雀石的浮选回收率提高31.91个百分点;组合捕收剂的加入使硅孔雀石矿物表面接触角显著增大,疏水性和负电性显著提高,有利于药剂在硅孔雀石矿物表面产生更好的协同吸附,提高浮选回收效果。该研究成果可为硅孔雀石的有效回收提供一定借鉴。

关键词: 硅孔雀石;硫化浮选;异戊基黄药;十二烷基磺酸钠;组合捕收剂;协同吸附

中图分类号:TD952

文章编号:1001-1277(2025)09-0109-06

文献标志码:A

doi:10.11792/hj20250913

引言

铜是国民经济中不可或缺的金属资源,随着经济的发展,对铜的需求也随之上升。硫化铜是铜金属的主要来源,但随着硫化铜资源的减少,氧化铜矿资源得到更多的关注^[1-2]。氧化铜矿中硅孔雀石的储量较为可观,仅次于孔雀石,铜含量较高,具有较好工业应用前景^[3]。硅孔雀石表面性质变化不均匀,属于典型的亲水性强、难溶、难浮矿物^[4-5]。在硅孔雀石的浮选中,常用硫化一黄药浮选、有机螯合剂浮选、活化浮选等,在工业生产中使用较多的是硫化一黄药浮选^[6-9]。在传统的硫化黄药浮选方法中,硅孔雀石由于其具有独特结构而难以有效回收^[10-12]。在氧化铜矿的浮选中,捕收剂起着重要作用^[13]。组合捕收剂中不同捕收剂在矿物表面的吸附能力不同,能够增强药剂在矿物表面的吸附密度,以达到增强矿物表面疏水性的目的,从而提高浮选的回收率^[14]。

结合硅孔雀石的结构特点,通过单矿物浮选试验,探究了组合捕收剂对硅孔雀石硫化浮选行为的影响,并结合接触角、Zeta电位及红外光谱分析等手段,分析了药剂对硅孔雀石矿物表面硫化浮选的作用机理。

1 试验部分

1.1 试验原料与药剂

本次试验样品为某纯度较高的硅孔雀石(来自美国),将矿样破碎,人工挑选结晶度较好的样品进行研磨,筛分后取-0.105~+0.045 mm 粒级样品用于浮选试验。样品的X射线衍射(XRD)分析结果如图1所示,样品中主要物相为硅孔雀石,其他矿物种类较少。磨矿设备使用三头玛瑙研磨机,浮选试验使用捕收剂为异戊基黄药和十二烷基磺酸钠,使用氢氧化钠和盐酸稀溶液调节pH,硫化剂为硫化钠,起泡剂为2号油,全程使用去离子水。

1.2 试验方法

1.2.1 单矿物硫化浮选试验

试验在XFG II型浮选机上进行,浮选机转速调整为1 992 r/min,每次称取2.00 g硅孔雀石样品,置于浮选槽后,加入35 mL去离子水进行浮选试验(如图2所示)。分别收集精矿和尾矿,烘干后计算浮选回收率。

1.2.2 接触角测量

采用DSA25型接触角测角仪,先将块状硅孔雀石样品打磨、抛光,再经超声波清洗并进行干燥,将干燥

收稿日期:2025-03-11; 修回日期:2025-04-28

基金项目:国家自然科学基金项目(52374259);矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金项目(BGRIMM-KJSKL-2023-11);云南省科技厅重大科技专项计划项目(202302AF080004)

作者简介:罗进(2000—),男,硕士研究生,研究方向为氧化铜矿浮选;E-mail:221627038@fzu.edu.cn

*通信作者:马英强(1983—),男,副教授,研究方向为矿物浮选理论与技术;E-mail:mayingqiang@fzu.edu.cn

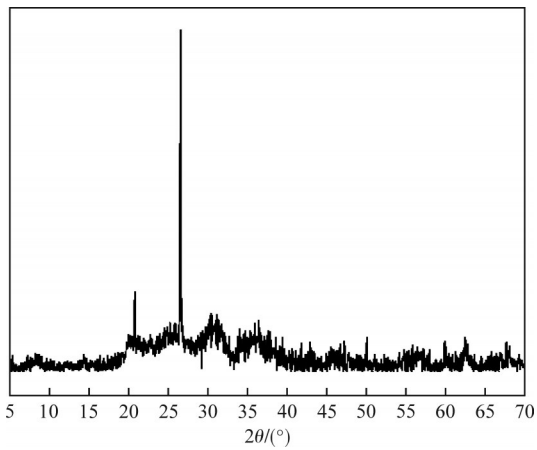


图1 硅孔雀石XRD谱图

Fig. 1 XRD spectra of chrysocolla

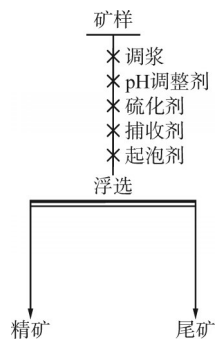


图2 单矿物硫化浮选流程

Fig. 2 Flowsheet of single-mineral sulfide flotation

后的硅孔雀石样品置于烧杯中,按照如图2所示流程

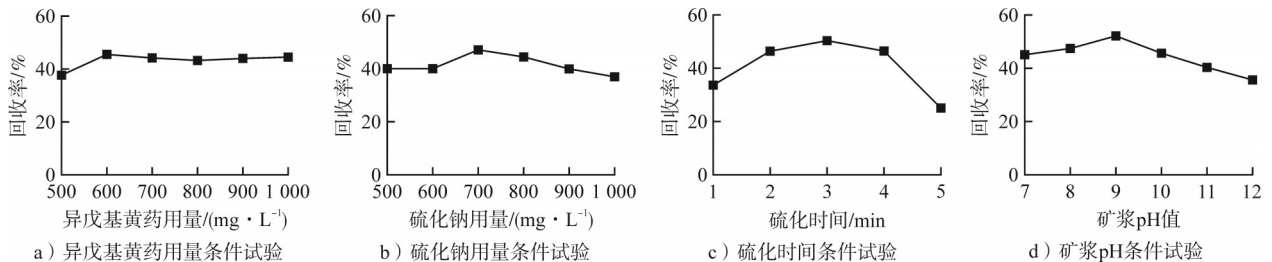


图3 异戊基黄药对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 3 Effect of isoamyl xanthate on the sulfidization flotation of chrysocolla

进行十二烷基硫酸钠用量、硫化钠用量、硫化时间和矿浆pH条件试验,结果如图4所示。试验结果表明,在十二烷基硫酸钠用量为1 200 mg/L、硫化钠用量为

加入药剂。完成后,将硅孔雀石样品取出烘干,采用滴定法进行接触角测量。

1.2.3 Zeta电位测试

称取50 mg粒度小于5 μm硅孔雀石样品加入50 mL去离子水,并加入3×10⁻³ mol/L的KCl溶液作为标准液,用盐酸和氢氧化钠稀溶液调节pH值为6~12,依次加入药剂。抽取上清液注入样品池,在不同pH条件下测定Zeta电位3次,并取平均值。

1.2.4 傅里叶变换红外光谱测试

取2.00 g粒度小于5 μm样品置于烧杯中,加入50 mL去离子水,超声波清洗3次。依照如图2所示浮选试验流程依次加入药剂,通过去离子水冲洗并干燥后,得到待测样品,采用溴化钾压片法进行红外光谱测试。

2 试验结果与讨论

2.1 单一捕收剂对硅孔雀石硫化浮选影响

在异戊基黄药为捕收剂的条件下,对硅孔雀石进行了异戊基黄药用量、硫化钠用量、硫化时间和矿浆pH条件试验,结果如图3所示。试验结果表明,在矿浆pH值为9、异戊基黄药用量为600 mg/L、硫化钠用量为700 mg/L、硫化时间为3 min的最佳条件下,硅孔雀石回收率最高,为51.97%。

十二烷基硫酸钠为捕收剂的情况下,对硅孔雀石

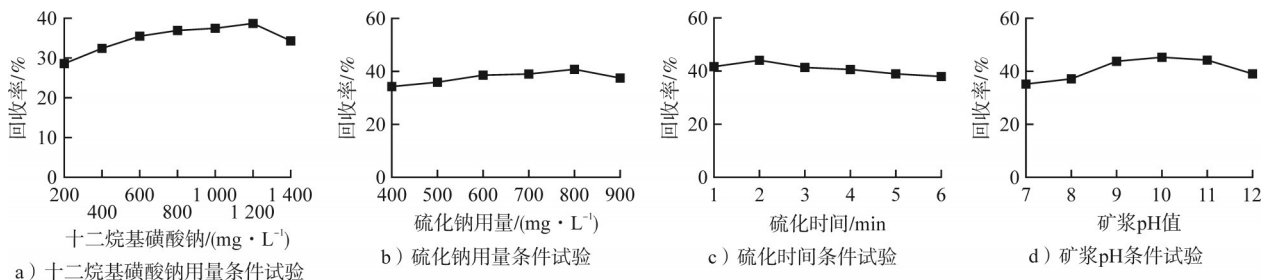


图4 十二烷基硫酸钠对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 4 Effect of sodium dodecyl sulfate on the sulfidization flotation of chrysocolla

800 mg/L、硫化时间为2 min、矿浆pH值为10的最佳条件下,可以获得硅孔雀石回收率为45.13%的指标。

2.2 组合捕收剂对硅孔雀石硫化浮选的影响

综合2种单一捕收剂的作用方式,为考察2种捕收剂对硅孔雀石硫化浮选的协同效应,将前述2种药剂作为组合捕收剂,按照如图2所示流程进行了浮选试验。在矿浆pH值为7、硫化钠用量700 mg/L、硫化时间2 min、组合捕收剂用量600 mg/L的条件下进行捕收剂质量配比条件试验,试验结果如图5所示。由图5可知:随着十二烷基磺酸钠占比的增加,硅孔雀石回收率先增加,当 $m_{\text{异戊基黄药}}:m_{\text{十二烷基磺酸钠}}$ 为1:1时,浮选回收率超过80%;之后随十二烷基磺酸钠占比的增加,硅孔雀石回收率逐渐下降。因此,选择 $m_{\text{异戊基黄药}}:m_{\text{十二烷基磺酸钠}}$ 为1:1作为后续试验组合捕收剂标准质量配比。

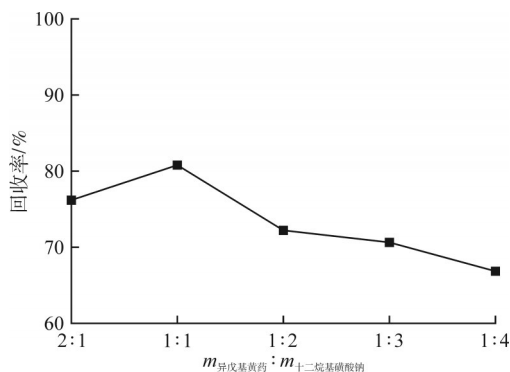


图5 组合捕收剂质量对比对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 5 Effect of mass ratio of combined collectors on the sulfidization flotation of chrysocolla

在矿浆pH值为7、硫化钠用量700 mg/L、硫化时间2 min的条件下,进行了组合捕收剂用量条件试验,试验结果如图6所示。由图6可知:随着组合捕收剂用量的增加,硅孔雀石回收率先逐渐增加后下降。当组合捕收剂用量为900 mg/L时,硅孔雀石回收率达到最高,继续增加组合捕收剂用量,回收率开始下降。因此,以900 mg/L组合捕收剂用量作为后续试验条件。

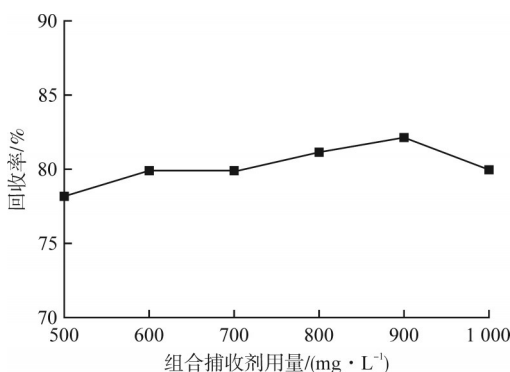


图6 组合捕收剂用量对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 6 Effect of dosage of combined collectors on the sulfidization flotation of chrysocolla

在矿浆pH值为7、硫化时间2 min、组合捕收剂用量900 mg/L的条件下进行了硫化钠用量条件试验,试验结果如图7所示。由图7可知:硅孔雀石的回收率随硫化钠用量的增加而上升,当硫化钠用量达到700 mg/L时,硅孔雀石回收率最高为82.45%。继续增加硫化钠的用量,硅孔雀石的回收率逐渐下降。因此,以700 mg/L硫化钠用量作为后续试验条件。

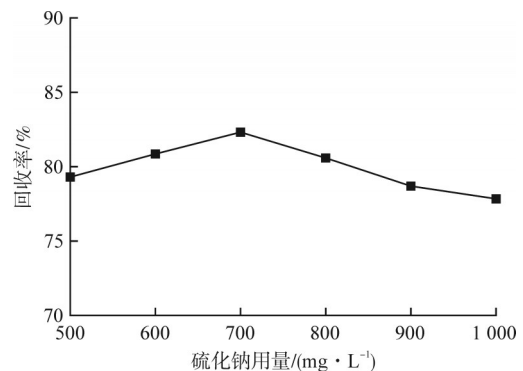


图7 硫化钠用量对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 7 Effect of sodium sulfide dosage on the sulfidization flotation of chrysocolla

在矿浆pH值为7、硫化钠用量700 mg/L、组合捕收剂用量900 mg/L的条件下进行了硫化时间条件试验,试验结果如图8所示。由图8可知:硅孔雀石的回收率随着硫化时间的增加而增加,在硫化时间为2 min时达到最高。在硫化时间大于2 min时,继续增加硫化时间,硅孔雀石回收率逐渐下降。因此,后续试验硫化时间为2 min。

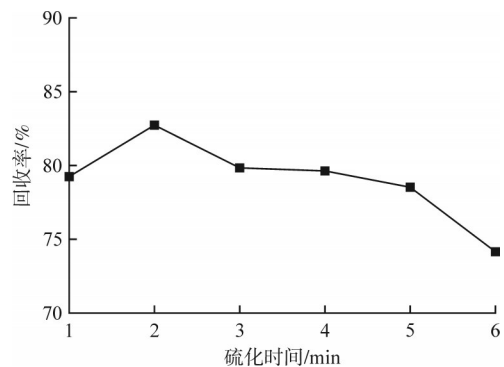


图8 硫化时间对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 8 Effect of sulfidization time on the sulfidization flotation of chrysocolla

在硫化钠用量700 mg/L、硫化时间2 min、组合捕收剂用量900 mg/L的条件下进行了矿浆pH条件试验,试验结果如图9所示。由图9可知:当矿浆pH值小于10时,硅孔雀石的回收率随矿浆pH的增大而增加,在矿浆pH值为10时,硅孔雀石回收率达到最高,为83.88%;当矿浆pH值大于10时,硅孔雀石回收率随矿浆pH的增大而减少。因此,组合捕收剂对硅孔

雀石硫化浮选的最佳矿浆pH值为10。

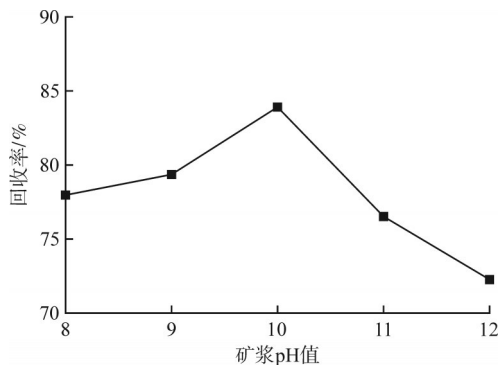


图9 矿浆pH值对硅孔雀石硫化浮选影响

Fig. 9 Effect of pulp pH on the sulfidization flotation of chrysocolla

综合来看,使用异戊基黄药与十二烷基磺酸钠组合捕收剂,其捕收效果比使用单一捕收剂效果有较大提高,最佳条件下获得最高回收率为83.88%的协同浮选效果,与只使用异戊基黄药相比,硅孔雀石的浮选回收率提高了31.91个百分点;与只使用十二烷基磺酸钠作为捕收剂相比,硅孔雀石的浮选回收率提高了38.75个百分点。

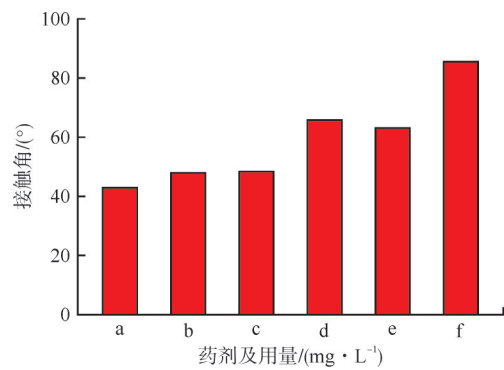
3 组合捕收剂作用机理探讨

3.1 接触角测量

矿物表面接触角可直接表征矿物的可浮性^[15]。原矿及不同药剂作用后硅孔雀石表面接触角测量结果如图10所示。由图10可知:在不同药剂作用后,硅孔雀石矿物表面的接触角均得到不同程度增大,表面疏水性增强,可浮性增加。与药剂作用前后接触角从小到大的顺序为硅孔雀石、硅孔雀石+硫化钠、硅孔雀石+硫化钠+十二烷基磺酸钠、硅孔雀石+硫化钠+异戊基黄药、硅孔雀石+硫化钠+组合捕收剂,与试验结果相符。经异戊基黄药+十二烷基磺酸钠组合捕收剂处理后的硅孔雀石表面接触角显著提高,由42.80°增加到85.40°。组合捕收剂作用后的硅孔雀石表面接触角较单一捕收剂作用后有大幅提高,说明组合捕收剂能够更有效地吸附在硅孔雀石的表面,增大矿物表面的疏水性,提高回收效果。

3.2 Zeta 电位分析

测定分析了不同pH条件下原矿及原矿与不同药剂作用后的Zeta电位,测试结果如图11所示。由图11可知:在pH值为6~12时,随着溶液pH的增大,硅孔雀石表面吸附更多的OH⁻,导致矿物表面负电荷增多,电位负移。加入硫化钠后,硫化钠在矿浆中水解出S²⁻和HS⁻,吸附在矿物表面,矿物表面电负性增强。在硫化后加入捕收剂,硅孔雀石表面Zeta电位均向负



a—无 b—硫化钠700 c—硫化钠800 d—硫化钠800+异戊基黄药600
e—硫化钠800+十二烷基磺酸钠1200 f—硫化钠700+组合捕收剂900

图10 不同药剂作用后硅孔雀石表面接触角

Fig. 10 Contact angles of chrysocolla after treatment with different agents

方向移动,表明矿物表面吸附了捕收剂。单一捕收剂和组合捕收剂作用后,硅孔雀石矿物表面Zeta电位均有负移趋势,捕收剂均在硅孔雀石表面产生吸附现象,其中,组合捕收剂作用后负移程度最大,表明硅孔雀石的硫化浮选中,组合捕收剂在矿物表面的吸附程度比单一捕收剂更强,使矿物表面疏水性显著提高。

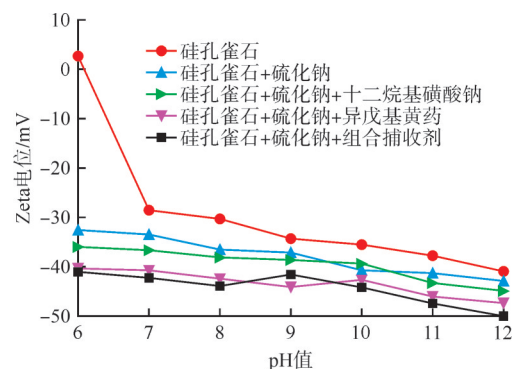


图11 矿浆pH对硅孔雀石Zeta电位影响

Fig. 11 Effect of pulp pH on the Zeta potential of chrysocolla

3.3 傅里叶变换红外光谱分析

使用傅里叶变换红外吸收光谱仪对不同药剂处理后的硅孔雀石样品进行了红外光谱测试,测试结果如图12所示。

在硅孔雀石红外光谱中,3429 cm⁻¹为—OH伸缩振动峰^[16],1643.73 cm⁻¹处是自由水的H—O—H弯曲振动产生的^[17],1049 cm⁻¹处对应Si—O—Si键的拉伸振动峰^[18],680.10 cm⁻¹处为三八面体—OH伸缩振动吸收峰。

在十二烷基磺酸钠的红外光谱中,3463 cm⁻¹处峰为—OH伸缩振动峰,2929 cm⁻¹和2850.42 cm⁻¹处的强吸收峰为—CH₂—和—CH₃的伸缩振动吸收峰,1468.99 cm⁻¹处的吸收峰为—CH₂—弯曲振动引起的,

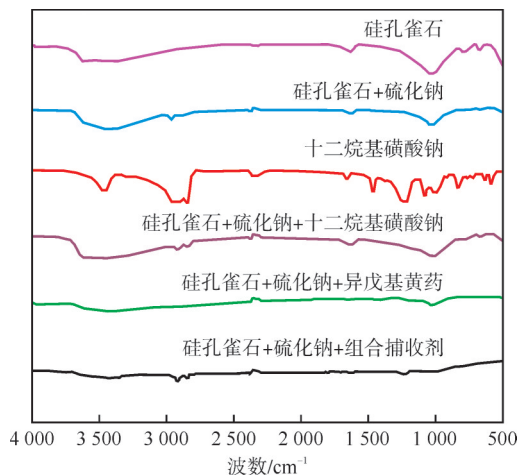


图12 硅孔雀石与不同药剂作用红外光谱图

Fig. 12 Infrared spectra of chrysocolla treated with different reagents

在 $1\ 000\sim 1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 出现的强吸收带,包括 $1\ 216\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 086.39\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\ 005.52\text{ cm}^{-1}$ 3个强吸收峰,均为磺酸基的特征吸收峰。

在与异戊基黄药作用后, $2\ 970\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰移动到 $2\ 959\text{ cm}^{-1}$, $1\ 037.85\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰移动到 $1\ 036\text{ cm}^{-1}$,说明异戊基黄药与硫化后的硅孔雀石发生了化学吸附。在与十二烷基磺酸钠作用后,在 $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 出现了烷烃基的伸缩振动吸收峰,其中, $2\ 920\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰, $2\ 849\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰^[19]。而其他的振动峰无明显变化,说明十二烷基磺酸钠在矿物表面仅有物理吸附达到捕收的作用。

在与组合捕收剂作用后,硅孔雀石在 $3\ 429\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 230\sim 1\ 463\text{ cm}^{-1}$ 形态发生较大变化, $1\ 037.85\text{ cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰消失,原因为异戊基黄药与十二烷基磺酸钠组合捕收剂的加入,对硅孔雀石硫化产生影响。在 $2\ 926\text{ cm}^{-1}$ 、 $2\ 849\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 463\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 230\text{ cm}^{-1}$ 处产生新的振动吸收峰, $1\ 463\text{ cm}^{-1}$ 处是异戊基黄药中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 不对称伸缩振动峰^[20], $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处是较弱的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的峰,组合捕收剂中的2种捕收剂组分在硫化后的硅孔雀石表面都产生了吸附现象,产生了协同作用。

4 结论

1)在单矿物浮选试验中,异戊基黄药和十二烷基磺酸钠组合捕收剂对硅孔雀石的捕收性能强于单独使用其中一种捕收剂。在矿浆pH值为10、硫化钠用量为 700 mg/L 、硫化时间为 2 min 、组合捕收剂质量比为 $1:1$ 、组合捕收剂总用量为 900 mg/L 的条件下,回收率达到 83.88% 。

2)经组合捕收剂处理后,硅孔雀石表面接触角从 42.80° 增加到 85.40° ,表面疏水性显著提高;异戊基黄药和十二烷基磺酸钠组合捕收剂加入后硅孔雀石表面负电性均比单一捕收剂加入后更强,组合捕收剂在矿物表面的吸附程度更大;组合捕收剂异戊基黄药与十二烷基磺酸钠在硅孔雀石矿物表面产生了共同吸附,起到了协同捕收的效果,提高了硅孔雀石的浮选回收率。

[参考文献]

- [1] PENG R, WANG H X, WEI Z C, et al. Effects of 1, 2-diaminopropane on the formation of chelated copper on chrysocolla surfaces and its response to flotation[J]. Minerals Engineering, 2024, 212: 108705.
- [2] 张书超, 代定. 刚果金某含碳硫氧混合铜矿石浮选试验[J]. 黄金, 2024, 45(3): 46-49, 54.
- [3] 夏节, 刘丹, 郭志强, 等. 硅孔雀石的结构与表面特性及浮选研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 496-500, 507.
- [4] 赵娟. 硅孔雀石的合成及其生成热的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [5] JIANG D, LAN J, ZHAO W, et al. Activation of chrysocolla flotation by organic chelating agents[J]. RSC Advances, 2017, 7(57): 35 608-35 612.
- [6] PENG R, WANG H, WEI Z. et al. Surface modification of chrysocolla with EDTA-2Na and CuSO_4 and its response to xanthate adsorption[J]. Advanced Powder Technology, 2024, 35(5): 104423.
- [7] 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.
- [8] 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): 1 381-1 389.
- [9] 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.
- [10] YANG W H, FENG Q C, HAN G A. A novel activation approach for promoting chrysocolla flotation: Performance and mechanism[J]. Applied Surface Science, 2023, 640: 158426.
- [11] 徐晓会. 硅孔雀石在常规的浮选工艺过程中难回收原因研究[J]. 矿产综合利用, 2021(6): 26-28, 46.
- [12] 宁继来. 典型氧化铜矿物热活化硫化—浮选基础理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [13] 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.
- [14] 韩嘉琦, 尉江, 刘广义. 组合捕收剂协同增效机制及其在浮选中的应用进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(7): 1-11.
- [15] HUANG K H, CAO Z F, WANG S, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of styryl phosphonate mono-iso-octyl ester to malachite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123698.
- [16] HOPE G A, BUCKLEY A N, PARKER G K, et al. The interaction of n-octanohydroxamate with chrysocolla and oxide copper surfaces[J]. Minerals Engineering, 2012, 36/37/38: 2-11.
- [17] 杨儒, 张广延, 李敏, 等. 超临界干燥制备纳米 SiO_2 粉体及其性质[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(3): 281-286.
- [18] MACDONALD S A, SCHARDT C R, MASIELLO D J, et al. Dispersion analysis of FTIR reflection measurements in silicate glasses[J].

Journal of Non-Crystalline Solids, 2000, 275(1/2): 72-82.

- [19] 杨晓峰, 马玉宁, 陈宇, 等. 组合捕收剂 DYN-3 在铁矿石浮选脱硅中的性能研究[J]. 金属矿山, 2023(4): 103-109.
- [20] ZHANG S, WEN S, XIAN Y. et al. Lead ion modification and its enhancement for xanthate adsorption on smithsonite surface [J]. Applied Surface Science, 2019, 498: 143801.

Synergistic flotation mechanism of combined collectors in the sulfidization flotation of chrysocolla

Luo Jin¹, Huang Xin¹, Ma Yingqiang^{1,2,3}, Li Shilan¹, Song Zhenguo², Yin Wanzhong¹

(1. Zijin School of Geology and Mining, Fuzhou University;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology;

3. Fujian Key Laboratory of Green Extraction and High-value Utilization of New Energy Metals)

Abstract: Chrysocolla is a refractory oxidized copper mineral for sulfidization flotation recovery. To improve the flotation recovery of chrysocolla after sulfidization, flotation tests were carried out to investigate the effects of the combined collectors isopentyl xanthate and sodium dodecyl sulfate on the sulfidization flotation behavior of chrysocolla. The interaction mechanisms of isopentyl xanthate, sodium dodecyl sulfate, and their combination with the chrysocolla surface were analyzed by means of contact angle measurement, zeta potential determination, and infrared spectroscopy. The results show that the combined collectors have a better effect on the sulfidization flotation of chrysocolla than either collector used alone. Compared with the conventional use of isopentyl xanthate, the combined collectors increased the flotation recovery of chrysocolla by 31.39 percentage points. The addition of the combined collectors significantly increased the contact angle of the chrysocolla surface, markedly enhanced its hydrophobicity, and increased its negative surface charge, which is conducive to better synergistic adsorption of the reagents on the chrysocolla surface, thereby improving flotation recovery. These findings can provide useful references for the effective recovery of chrysocolla.

Keywords: chrysocolla; sulfidization flotation; isopentyl xanthate; sodium dodecyl sulfate; combined collector; synergistic adsorption