

铜硫浮选分离药剂的研究现状

汤玉和²,汪泰^{1,2},胡真²

1.中南大学,湖南长沙 410083; 2.广州有色金属研究院,广东广州 510650

摘 要:重点叙述了近几年来铜硫分离的捕收剂和抑制剂的研究成果,指出高效的硫化铜矿捕收剂以及有效的黄铁矿抑制剂是铜硫分离成功的关键,同时对它们的作用机理进行了简要的阐述。

关键词:铜硫分离;捕收剂;抑制剂;作用机理

中图分类号:TD952

文献标识码:A

在金属材料消费中铜及其合金仅次于钢铁和铝,是国计民生及国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资^[1]。但是,我国铜资源十分紧缺,据海关统计^[2];目前我国约有2/3的铜矿石依赖进口,并且对外依存度呈逐年上升的趋势。我国铜矿的主要资源为黄铜矿,由于黄铁矿与硫化铜致密共生,要想得到符合冶炼要求的铜精矿,必须进行铜硫分离。国内外普遍采用高碱浮选工艺实现铜硫分离^[3],由于高碱环境不仅使铜的回收率偏低,而且大量的金、银、钼等伴生在硫化铜矿中的稀贵金属将被抑制而进入硫精矿中,使得紧缺的战略矿产资源得不到充分的综合利用。因此,寻求合适的浮选药剂是解决铜硫分离的关键手段之一。近几十年来,人们对硫化铜矿的浮选药剂,尤其是在捕收剂和抑制剂方面做了大量的研究工作,开发出许多新型的浮选药剂,并成功地应用于工业生产中。

1 硫化铜矿捕收剂研究概述

捕收剂的研究对浮选技术的发展起着关键性的作用。目前,铜硫分离捕收剂的研究正朝两个方向发展:一是开发研制高效、低毒、廉价、低耗及原料广泛的新型捕收剂;二是对各种现有捕收剂进行合理搭配、组合使用。浮选硫化铜矿最常用的捕收

剂为黄药、黑药及乙硫氮等药剂。

1.1 常规捕收剂

黄原酸盐(简称黄药)是硫化矿浮选中常用的捕收剂之一,其具有价廉、易生产,在固体状态下能较长期保存,以及对黄铜矿具有很强的捕收能力等优点,但是其选择性较差。P.K.阿克爾曼等人^[4]用黄原酸酯作捕收剂浮选硫化铜和黄铁矿,通过改变与黄原酸或甲酸相连的烷基或芳烷基,来提高黄铜矿的可浮性。黑药是硫化矿的有效捕收剂,具有起泡性能,其捕收能力比黄药稍弱,但是选择性强于黄药,几乎不浮黄铁矿^[5]。黑药类捕收剂的价格比黄药高。

硫胺酯类捕收剂是一种选择性良好的硫化矿捕收剂,硫代胺基甲酸酯对硫化铜矿物的选择性比黄药和黑药都好^[6]。其具有对硫化铜矿、铜离子活化了闪锌矿及金的捕收能力较强,而对硫化铁等硫化矿物的捕收能力比较弱的特点,因而在铜硫浮选分离中表现出良好的选择性;在弱碱性条件下使用,能减少石灰的用量^[7]。O-异丙基N-乙基硫逐氨基甲酸酯(Z-200),在我国金属矿山中应用也比较多。乙硫氮是我国应用最广的硫化矿捕收剂之一,其对黄铜矿捕收能力强,而对黄铁矿的捕收能力弱。由于其捕收能力比黄药强,因此,在铜硫分离中选用该捕收剂能够得到较好的选别指标。

收稿日期:2012-02-13

作者简介:汤玉和(1964-),男,安徽和县人,教授高工,博士。

1.2 新型捕收剂

Y-89系列长碳链的新型高级黄药类捕收剂是由广州有色金属研究院研发的,它是硫化及氧化铜矿的有效捕收剂,对矿石中伴生金也有显著的捕收能力。该药剂应用于湖北铜录山原生矿浮选,取得了较好的试验效果^[8]。中南大学研究团队运用Pear-son软硬酸碱理论及分子轨道理论,研发出新型的硫化铜矿特效捕收剂T-2K, Mac-12和Mac-10,它们已应用于多个铜矿山,显著提高了铜、金、银等金属的回收率^[9-11]。

李崇德等人^[12]研究出的新型捕收剂PAC,属于硫氨基类药剂,其对黄铜矿捕收能力强,对黄铁矿捕收能力弱,具有明显的选择捕收性。刘广义等人^[13]研究发现,乙氧基羰基硫逐氨基甲酸酯(ECTC)是铜硫分离的良好捕收剂,它对铜捕收力很强,而对黄铁矿捕收力很弱。林强等人^[14]对新型螯合捕收剂 α -肟基膦酸二烷基酯的浮选性能进行了研究,硫化铜单矿物和人工混合矿的浮选试验结果表明,由于该类药剂的螯状结构,使得它对硫化铜的捕收性好,而对黄铁矿的捕收能力弱。

二硫代磷酸盐(Aerophin 3418A)、烯丙基硫代氨基甲酸异丁基酯(Aero5100)和乙氧基羰基硫代氨基甲酸异丁基酯(Aero 5415)是由美国CYTEC工业公司研制,其中二硫代磷酸盐(Aerophin 3418A)与戊基黄原酸钾作为组合捕收剂用于铜选矿厂,取得了很好的选别指标^[15]。烯丙基硫代氨基甲酸异丁基酯(Aero5100)和乙氧基羰基硫代氨基甲酸异丁基酯(Aero 5415)为硫化铜矿的捕收剂,它们与戊基黄药混用对硫化铜矿进行浮选,结果表明此类药剂对硫化铜等矿物有很好的选别效果^[16]。

1.3 组合捕收剂

随着矿石复杂程度的不断加大,单一成分的捕收剂越发不能满足成分复杂的矿石的浮选要求,因此在选择捕收剂时,要兼顾选择性与捕收性能。选矿工作者通过大量的试验发现,通过捕收剂的组合,使它们发生协同作用,从而达到理想的选别指标。

钟宏等人^[17]研发的T-2K新型油性捕收剂,其与少量丁基黄药的混合浮选工艺对铜的选别具有较大的优越性,与单一使用丁基黄药的浮选工艺相比较,铜精矿中铜品位提高了2.15%,回收率提高了1.53%,金回收率提高了2.45%,而且药剂成本更低。

王毓华等人^[18]针对某斑岩铜矿低氧化率矿石进行了回收氧化铜的试验研究,考查了不同捕收剂单用和组合使用回收氧化铜矿物的效果,结果表明,不论是组合黄药还是Y-89与新型螯合捕收剂ZH组合,选别指标均比原药剂单用的指标优良。

万选志等人^[19]对大冶铁矿原矿性质和现场生产流程进行了分析,并做了组合捕收剂的选择、用量、配比等一系列的试验研究。大量的组合药剂浮选试验结果表明,使用新型组合捕收剂选别大冶铁矿石,能取得较好的选别指标。李崇德^[20-21]针对永平铜矿,采用对铜有选择性捕收的丁铵黑药与乙黄药和丁黄药混用,工业试验获得成功,提高了铜、银回收率,长期生产实践表明,该工艺易操作,所获得的指标相对较高,也较稳定,不仅提高了铜的回收率,银的回收率也有提高。狮子山铜矿系矽卡岩型铜矿,经研究采用丁基铵黑药和P-60组合捕收剂,有效地提高了伴生金、银的回收率^[22]。

2 硫化铁矿抑制剂研究现状

2.1 无机抑制剂

石灰是铜硫分离中应用最广的抑制剂之一。采用石灰法进行铜硫分离,矿浆的pH值或矿浆中游离的石灰含量很重要。当黄铁矿含量高时,要求矿浆 $\text{pH}>11$,或矿浆中游离氧化钙含量应达到 $700\sim 1000\text{ g/m}^3$,以此抑制大量的黄铁矿。对含黄铁矿少的浸染矿,矿浆pH值约为9时,就能抑硫浮铜。因石灰用量过大,会造成泡沫发粘,并且石灰易结块,造成设备堵塞。被抑制的黄铁矿可用硫酸、硫酸铜或碳酸钠等活化。

余新阳等人^[23]经研究得出:在低碱条件下 Na_2S 对黄铜矿、黄铁矿基本没有抑制作用; KMnO_4 、 H_2O_2 和 CaCl_2 几乎都不能改变黄铜矿的可浮性,但在一定程度上均能抑制黄铁矿; $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 是一种黄铁矿的高效抑制剂,能成功地实现铜硫分离。

2.2 有机抑制剂

与无机抑制剂相比,有机抑制剂具有种类多、来源广、价格低及无污染等优点,已经受到选矿工作者的广泛重视。小分子有机抑制剂的选择性较好,大分子有机抑制剂的抑制能力较强^[24]。目前,人们进行了大量的研究,力求寻找合适的有机抑制剂以减少无机抑制剂的用量,甚至代替无机抑制剂,

从而达到经济、环保的目的。

陈建华等人^[25]研究了一种新型有效的小分子有机抑制剂CTP,并成功地在德兴铜矿的铜硫分离试验中得到应用。研究发现,CTP能取代部分石灰,实现低碱度铜硫分离,并且CTP还有利于金、钼在铜精矿中的富集。刘润清等人^[26]研究发现,巯基类有机抑制剂具有还原性、亲矿物性,能牢固地吸附在矿物的表面,并借助—COOH和—OH等其它基团与矿物发生吸附,使矿物和药剂之间形成一层亲水膜,阻止黄药在矿物表面的吸附,从而使矿物受到抑制。刘斌等人^[27]研究了低碱条件下,淀粉、焦性没食子酸、水杨酸、单宁酸和乳酸等多种有机抑制剂及它们之间的组合抑制剂对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响,得出焦性没食子酸+单宁酸是黄铁矿的高效抑制剂。曾娟等人^[28]研究了组合抑制剂在铜硫分离中的作用,在低碱条件下CaCl₂+单宁酸、NaClO+焦性没食子酸、NaClO+腐殖酸钠等多种组合抑制剂对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响,得出NaClO+腐殖酸钠是黄铁矿的高效抑制剂,能成功地实现铜硫分离,并获得较好选别指标。

3 铜硫分离作用机理的研究

3.1 电化学机理研究

研究发现,黄铁矿的可浮性与矿浆的pH值有关^[29]。在强酸性环境下黄铁矿表面生成元素硫,元素硫的存在增强了黄铁矿的疏水性,从而使黄铁矿的可浮性增大;在碱性环境下黄铁矿表面有亲水的氢氧化铁生成,使黄铁矿的可浮性下降。因此,利用黄铜矿和黄铁矿在碱性环境下可浮性的差异,加入对黄铜矿具有高选择性的捕收剂进行诱导,以及加入对黄铁矿具有抑制作用的抑制剂,就可以成功地实现铜硫分离。电化学浮选是通过调控矿浆电位与矿浆pH的匹配,调节和控制硫化矿表面疏水化和亲水化的电化学反应,从而达到浮选与分离目的^[30]。

Woods^[31]对黄铁矿—黄药体系进行了研究,只有当黄铁矿的电极电位高于黄药氧化生成的双黄药的电位时,黄铁矿表面才会疏水。因此,除了考虑矿浆pH值和药剂浓度外,也要考虑矿浆电位对浮选产生的影响。腐蚀电化学的观点认为,硫化矿浮选是一个电化学过程^[32]。当药剂与硫化矿物发生电化学反应时,使得矿物表面原有的结构遭到破

坏,形成新相,在矿物表面生成亲水或疏水的薄膜,达到抑制或者浮选的目的。

3.2 有机抑制剂作用机理研究

根据浮选药剂的分子模型,有机抑制剂的结构可表示为X-R-Y_n。其中X为亲固基,R为烃基,Y为亲水基, $n \geq 2$ 。亲水基Y的极性越大,数量越多,药剂的抑制能力越大;烃基链R越短,抑制性能越好。有机抑制剂分子官能团中含有大量的亲水基团,如—OH及—COOH等,它们具有很好的亲水性。亲固基与矿物表面的作用方式主要是靠静电作用的双电层吸附,基团之间的化学键产生化学力会发生化学吸附,在氢键及范德华力作用下的吸附为物理吸附^[33]。

4 结 语

目前,人们主要对黄铜矿具有高选择性的捕收剂,以及铜硫分离中的有机抑制剂进行研发,并取得了一定的成效,但是药剂价格相对较高,工业上大规模推广具有一定困难。随着铜资源向贫、细、杂过渡,选择合适的捕收剂至关重要,而组合药剂通过药剂效能互补,能有效地解决单一药剂的不足,并且能提高矿石的选别指标。因此,研究组合药剂势必成为铜硫浮选分离药剂领域发展的重要方向。

参考文献:

- [1] 王全明. 我国铜矿勘查程度及资源潜力预测[D]. 北京: 中国地质大学, 2005.
- [2] 布罗德本特Q, 邓彤, 雨田. 黄铜矿与黄铁矿的优先浮选及矿石类型的影响[J]. 国外金属选矿, 2001(1): 33.
- [3] 朱建光. 2007年浮选药剂的进展[J]. 国外金属选矿, 2008(4): 3-4.
- [4] 阿克爾曼PK, 王兴, 雨田. 用黄原酸甲酯作捕收剂浮选硫化铜和黄铁矿[J]. 国外金属选矿, 2000(7): 22-26.
- [5] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [6] 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J]. 铜业工程, 2004(4): 15-18.
- [7] 唐林生, 林强, 刘佩华. 新型硫氢酯ZL4020浮选性能的研究[J]. 矿冶工程, 1996, 16(3): 26-29.
- [8] 丁大森, 顾恩. 应用Y-89提高铜录山原生矿分选指标的研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 1999(5): 27-29.
- [9] 刘广义, 戴塔根, 钟宏, 等. T-2K捕收剂优先浮选永平铜矿的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 22-24.
- [10] 刘广义, 钟宏, 王晖, 等. T-2K捕收剂优先浮选硫化铜矿

- 石的研究[J]. 金属矿山, 2003(1): 31-33.
- [11] 刘广义, 戴塔根, 钟宏, 等. Mac-10捕收剂优先浮选高硫含铜矿石新工艺[J]. 有色金属, 2003, 55(3): 87-89.
- [12] 李崇德, 孙传尧. 用PAC作捕收剂时黄铜矿和黄铁矿的浮游性研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2002(6): 33-36.
- [13] 刘广义, 钟宏, 戴塔根. 乙氧羰基硫代氨基甲酸酯弱碱性条件下优先选铜[J]. 中国有色金属学报, 2006(6): 43-47.
- [14] 林强, 杨晓玲, 王淀佐. α -胍基膦酸酯对硫化矿物的捕收性能[J]. 有色金属, 1997(3): 23-28.
- [15] 马克西莫夫 И И, 林森, 雨田. 在萨费亚诺夫斯克矿床铜-锌矿石浮选工艺制定时应用有效的药剂[J]. 国外金属选矿, 2006(2): 25-28.
- [16] 李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属选矿, 2000(8): 2-5.
- [17] 钟宏, 刘广义, 王晖. 新型捕收剂 T-2K 在铜矿山中的应用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2005(1): 41-43.
- [18] 王毓华, 钟宏, 冯其明. 组合捕收剂浮选低氧化率混合铜矿石试验研究[J]. 矿冶工程, 2001(3): 53-55.
- [19] 万选志, 肖敢, 彭长发, 等. 利用组合捕收剂提高大冶铁矿铜回收率的试验研究[J]. 现代矿业, 2010(8): 125-126.
- [20] 李崇德. 铜硫分步优先浮选工艺的应用[J]. 有色矿山, 1995(3): 43-47.
- [21] 李崇德. 水平铜矿Ⅶ矿带高氧化率混合矿的浮选实践[J]. 有色金属: 选矿部分, 1998(4): 8-10.
- [22] 罗忠义. 我国铜矿选矿技术的进展[J]. 有色金属: 选矿部分, 1995(2): 38-42.
- [23] 余新阳, 周源. 铜硫分离中无机抑制剂的研究[J]. 矿冶工程, 2008(4): 33-37.
- [24] 张剑锋, 胡岳华, 邱冠周. 浮选有机抑制剂研究的进展[J]. 有色矿冶, 2000(2): 14-17.
- [25] 陈建华, 冯其明, 欧乐明, 等. 低碱度铜硫分离新工艺工业试验研究[J]. 矿冶工程, 1997(4): 24-26.
- [26] 刘润清, 孙伟, 胡岳华, 等. 巯基类小分子有机抑制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(4): 746-751.
- [27] 刘斌. 采用有机抑制剂进行无石灰铜硫分离及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2007.
- [28] 曾娟, 刘亮, 金吉梅. 组合抑制剂在铜硫分离中的研究[J]. 矿业工程, 2009(4): 36-39.
- [29] BRION D. Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de FeS_2 , CuFeS_2 , ZnS et PbS a l'air et dans l'eau[J]. Applications of Surface Science, 1980(5): 133-152.
- [30] 王淀佐, 孙水裕, 李泊淡. 硫化矿浮选电化学—硫化矿电化学调控浮选及无捕收剂浮选的理论与应用[J]. 国外金属选矿, 1992(2): 1-5.
- [31] WOODS R. Recent advance in electrochemistry of sulfide mineral flotation[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000(10): 26-29.
- [32] 孙伟, 胡岳华, 邱冠周, 等. 高碱环境中黄铁矿表面反应的腐蚀电化学研究[J]. 矿冶工程, 2002(4): 51-54.
- [33] 王淀佐. 矿物浮选与浮选剂[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1986.

Research progress of flotation agents for Cu-S separation flotation

TANG Yuhe², WANG Tai^{1,2}, HU Zhen²

1. Central South University, Changsha 410083, China;

2. Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China

Abstract: The latest research progress of the collectors and depressants for Cu-S separation flotation is summarized in this paper. It is pointed out that efficient collectors of copper sulphide and depressants of pyrite, whose mechanisms of action are also briefly described in the paper, are the key to successful Cu-S separation.

Key words: Cu-S separation flotation; collector; depressant; mechanism of action