

文章编号:1673-9981(2015)01-0011-05

氧化铜矿捕收剂混合使用的协同效应综述

孟庆波^{1,2}, 邱显扬², 徐晓萍²

1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 广东省工业技术研究院稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650

摘要:通过氧化铜矿捕收剂混合应用实例,对捕收剂的混合使用进行了分类,同时对捕收剂混合使用的协同效应机理进行了归纳总结,主要有穿插型和层叠型共吸附、螯合机理和功能对应机理。

关键词:捕收剂;混合使用;协同效应;氧化铜矿

中图分类号:TD91

文献标识码:A

铜是现代工业不可缺失的重要金属,随着我国国民经济的发展,对铜的需求越来越大.近年来,硫化铜矿资源不断开发利用,硫化铜矿资源量逐步减少,氧化铜矿资源的高效开发显得越发重要.在现有氧化铜矿浮选实践中,大部分选矿厂通过捕收剂混合使用来提高选别指标.捕收剂的混合使用不仅可以提高精矿品位和回收率,还可以减少药剂用量,降低选矿生产成本,同时,不同类型药剂的混合使用也扩大了药剂的应用范围.捕收剂混合使用所产生的上述效果,归因于各种捕收剂间的协同效应.

1 氧化铜矿捕收剂混合使用实例

氧化铜矿捕收剂的混合使用是随着捕收剂的发展以及浮选工业的进步而产生的.早期用脂肪酸浮选氧化铜矿^[1]时多加入少量石油环烷酸混合使用,以解决冬季脂肪酸乳化分散困难的问题,同时有利于提高选别指标.目前,捕收剂混合使用在氧化铜浮选的生产实际中已很普遍.

氧化铜浮选捕收剂主要有黄药^[2]及其衍生物类、磷酸类^[3]、羟肟酸类、黑药类等阴离子捕收剂和部分中性的螯合剂及炔油类.尽管新药剂不断涌现,但实践证明,没有哪种新型捕收剂能取代黄药及其衍生类捕收剂用于氧化铜矿物的浮选,有效的方法

往往是将其它捕收剂与黄药类捕收剂混合使用,以提高选别指标.

1.1 两种类型捕收剂混合使用

1.1.1 螯合剂类捕收剂与黄药类捕收剂混合使用

1.1.1.1 羟肟酸(盐)类与黄药类捕收剂混合使用

羟肟酸(盐)与黄药的混合使用已成功应用于氧化铜矿选矿的生产实践.石头嘴选矿厂^[4]采用异羟肟酸和丁基黄药混合捕收剂浮选氧化铜矿,连续运转26个班,平均铜回收率66.82%,同期采用丁基黄药浮选同样矿石,铜回收率仅为48.11%,并且异羟肟酸+丁基黄药混合使用比单独使用丁基黄药的总药剂费用低0.89元/吨原矿.

针对某难选氧化铜矿石,周源和艾光华^[5]使用异丁基黄药和羟(氧)肟酸盐组合捕收剂(质量比1:3)时,在保证铜精矿品位波动不大的情况下,提高铜回收率7.82%.

李文龙^[6]混合使用丁基黄药和羟肟酸处理某铜矿的尾矿,提高了选别指标.

在试验室小型试验中,将丁基黄药与羟肟酸钠混合使用处理汤丹主矿体^[7]上部中段代表性试料,铜回收率比单独使用羟肟酸钠时提高了7.2%;另外,刘焯^[8]对云南镇沅混合铜矿选矿试验研究也表明,二者混合使用的浮选指标要好于捕收剂单用.

收稿日期:2015-01-29

作者简介:孟庆波(1988-),男,河北秦皇岛人,硕士研究生.

1.1.1.2 咪唑类与黄药类捕收剂混合使用

20世纪70年代,东川矿物局^[9]对东川落雪含铜铁矿采用咪唑(N-苯基-2-硫醇基苯骈咪唑)与黄药混合使用选铜,在精矿品位略有提高的情况下,铜回收率提高3%左右。随后对东川汤丹马柱铜^[7]I、II中段矿石进行工业试验,结果表明,咪唑与黄药混合使用有助于提高氧化铜和全铜回收率,但硫化铜矿物回收率略有下降。

1.1.1.3 其他螯合剂类与黄药类捕收剂混合使用

对铜录山低品位高含泥氧化铜矿,何晓娟^[10]采用螯合型捕收剂W-7和改性黄药KD4作氧化铜矿的捕收剂,较单独使用丁基黄药作捕收剂,闭路试验铜精矿品位由24.38% Cu提高到30.30% Cu,铜回收率由63.29%上升到66.09%。ZH捕收剂属于S-N类螯合剂,王毓华^[11]等研究表明,ZH与黄药或Y89混合使用浮选低氧化率混合型铜矿石,均能提高铜粗精矿品位和回收率。

BJ-60螯合捕收剂^[12]与孔雀石以及硅孔雀石等铜矿物作用,可使矿物浮选性能得到改善。某铜矿闭路试验表明,BJ-60与丁基黄混合使用,可以得到品位16.31%、回收率67.18%的铜精矿。

Wakamatsu^[13]等人进行了氨基酸和黄药混用浮选孔雀石、石英的试验研究,结果表明协同效应显著。

1.1.2 黑药类与黄药类捕收剂混合使用

丁胺黑药捕收能力比丁基黄药强,但选择性较弱。杜淑华^[14]对猫飞山难选氧化铜矿进行捕收剂对比试验,发现丁基黄药与丁胺黑药混合使用的浮选效果优于丁基黄药单独使用。罗新民^[15]等采用丁胺黑药和丁基黄药混合使用处理某赤铜矿型难选氧化铜矿,不仅获得较高的铜回收率,而且铜精矿品位亦较高。印尼某氧化铜矿的氧化率在80%以上,其中结合氧化铜占总铜的27.07%,雄文良^[16]采用黄药和黑药混合使用,获得铜品位18.64%、回收率77.98%的铜精矿。另外,朱国庆、王奉水^[17]等在处理新疆东疆地区某氧化铜矿石时,混合使用丁胺黑药和丁基黄药,亦获得了较理想的选别指标。

1.1.3 复合油与黄药类捕收剂混合使用

W-2号(复合油,下同)对难以硫化或硫化不足的真孔雀石和蓝铜矿具有捕收作用,且起泡性能好,用它取代2号油可以进一步提高铜的回收率。罗传胜^[18]将W-2号与黄药类捕收剂KD4混合使用,处

理铜录山低品位氧化铜矿的分级返砂,使铜精矿品位由27.90%提高到33.15%,对矿砂的铜回收率从69.76%上升到72%。

1.2 三种类型捕收剂混合使用

1.2.1 螯合剂类、中性油与黄药类捕收剂的混合使用

B130^[19]为一种改性亲铜螯合捕收剂,它能与中性油组成一种新的捕收剂体系,能与黄药混用产生协同效应而降低药剂耗量,提高选矿技术经济指标。大冶铜绿山铜矿工业试验^[20]表明,采用B130+柴油+丁基黄药组合捕收剂浮选难选氧化铜矿石是有效的,在铜精矿品位相当的情况下,铜回收率较常规硫化-黄药法可提高10%左右。

针对某高硫难选氧化铜矿^[21],采用预先硫化,再以羟肟酸+煤油+丁基黄药组合捕收剂为新的药剂制度,可大幅提高该难选氧化铜矿石的分选指标,工业试验结果与原生产指标相比,回收率提高20.54%,精矿铜品位提高1.04%。

1.2.2 螯合剂类、黑药与黄药类捕收剂混合使用

某氧化铜矿具有品位低、氧化率高、结合率高等特点,采用单一黄药类捕收剂进行浮选,指标很差。覃文庆等^[22]对该矿石进行了系统的浮选试验研究,最终采用羟肟酸+丁胺黑药+混合黄药680组合捕收剂强化捕收,获得铜精矿品位17.39%、回收率59.36%的闭路试验指标。

杨威、刘友才^[23]等对某主要矿物成分为硅孔雀石的氧化铜渣进行了浮选试验研究,在pH=5左右,通过预先硫化,以磷酸乙二胺作活化剂,Y89和丁胺黑药混合,并添加烷基(C5-C9)羟肟酸作捕收剂,经一粗一扫两精两段磨浮开路流程,获得铜精矿品位为11.52%、回收率达59.89%的选别指标。

1.3 捕收剂混合物

浮选工业中的药剂不少是天然产物或其它工业副产品,它们大多非单一组分的药剂,而是多种有用组分的混合物。氧化铜浮选实践中,早期使用的脂肪酸及油类捕收剂多为天然的捕收剂混合物。

也有些捕收剂产品是由多种有效药剂按一定比例复配而成,属于药剂混合物。近年来,随着氧化铜矿的不断开发利用,氧化铜捕收剂混合物产品的研制及应用也越来越多。OK2033^[24]是由几种对氧化铜矿有较强捕收力的药剂合成的产品,用于吉林某

地氧化铜矿浮选,效果好于羟肟酸,粗选回收率比采用羟肟酸时高出 1.5% 以上,铜粗精矿品位也高出近 1%。KSY^[25]是由脂肪酸类、螯合剂类和黄药类捕收剂复配而成。孙昱用 KSY 作捕收剂浮选云南某氧化铜矿,实验室小型试验中获得铜回收率高出常规硫化-黄药法 10% 左右。

2 捕收剂混合使用协同作用的机理

捕收剂混合使用协同作用机理主要有以下三个方面。

2.1 共吸附机理

共吸附有穿插型和层叠型两种^[26]。穿插型共吸附即活性高的药剂先在矿物表面某些点上吸附,再引起另一种药剂以分子或离子形式穿插其间,它们以适当的密度与矿物表面相垂直排列。层叠型共吸附即先借助于高活性的药剂与矿物表面作用,使之改变原有的表面电性、润湿性或化学吸附特性,而改变了原来特性的矿物表面又与另一种药剂发生二次层叠吸附。

共吸附的原因之一是矿物表面的物理化学不均匀性^[27],它们对不同性质的捕收剂有不同的吸附能力,因此在矿物表面不同的活性区域吸附活性不同的捕收剂。这类吸附一般仅为单纯的共吸附,对其他药剂的吸附没有什么促进作用,但由于吸附于矿物表面的各种捕收剂发挥了各自的作用,改善了矿物表面的疏水性,从而提高了浮选效果。如黄药与黑药的混合使用。

另外一个原因则是多种捕收剂之间的相互作用,即一种药剂的存在可以促进另一种药剂吸附量的提高,甚至产生额外吸附。如氨基酸的存在,可以促使黄药的吸附量增多。Takahashi 等^[13]通过吸附量和可浮性的测定研究了矿物-水界面氨基酸与黄药的相互作用,试验结果证明了这一点,并指出氨基酸偶极矩的伸展方向以及与黄药分子之间的距离对吸附有很大的影响,认为黄药分子与氨基酸分子按一定的组合形成一种超级分子束。

羟肟酸钠与黄药类捕收剂同属于阴离子捕收剂。对于阴离子捕收剂的混合使用,Takahide^[28]等研究表明,阴离子捕收剂混用时,在低浓度下为共吸附,在高浓度下为竞争吸附,强者优先吸附。周维志^[29]测定了羟肟酸和黄药混合药剂的红外光谱,在

1500~1600 cm^{-1} 和 1000~1200 cm^{-1} 区域出现峰形变化和位移,说明这种混合药剂中可能有复盐(起增溶作用)的生成,使其既保持各组分原有性质,又有新的综合性质,从而促使氧化铜矿浮选指标的提高。

对于离子型捕收剂与中性油捕收剂或捕收助剂混合使用的协同效应,大多认为是由于离子型捕收剂以其极性基团固着于矿物表面上,而中性油则聚集在离子型捕收剂的烃基一端,起着接长碳链而增强疏水性的作用,从而改善了矿物的浮游效果。此种吸附为层叠型共吸附。

2.2 螯合机理

螯合剂能与矿物表面存在的阳离子形成稳定的、选择性的络合物。如羟肟酸与矿物表面的铜离子生成螯合物^[30]而固着,烃基疏水而使其上浮。Fuerstenau^[31]等人提出了螯合捕收剂(如辛基羟肟酸)与铜离子发生化学反应的三种反应机理(见图 1),并认为羟肟酸是 O,O 型键合原子的螯合剂,矿物表面的铜离子首先水解,然后羟肟酸吸附于矿物表面,生成 O,O 五元环螯合物。有的学者则认为羟肟酸是 O,N 型络合剂,与矿物表面阳离子形成 O,N 四元环。中南工业大学^[29]通过量子化学计算,表明苯基羟肟酸与金属表面生成的螯合物的形式有 O,O 螯合和 O,N 螯合同时存在。

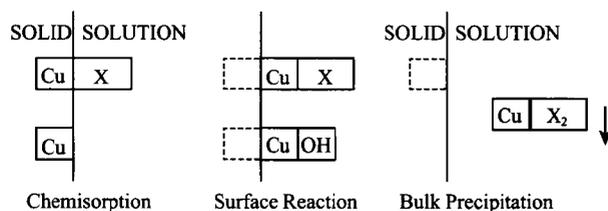


图 1 矿物表面螯合捕收剂(X)与铜离子相互作用原理图
Fig. 1 Schematic diagrams of the interaction of a chelating agent (X) with copper ions on the mineral surface

此时,中性油的作用是以其烃键同所形成的螯合物附着在一起,从而增加矿物表面的疏水性,它们之间是物理吸附^[32]。

作为辅助捕收剂的中性油除了上文提到的聚集在其烃基的一端,延长捕收剂的烃链长度的作用外,还有以下几种作用^[33]:(1)中性油以范德华力独立吸附于矿物表面,产生穿插型共吸附;(2)中性油富集于矿化气泡的三相润湿周边,增加了捕收剂的吸附密度,起着第四相的作用;(3)中性油可稳定泡沫,

同时又一定的消泡作用。

2.3 功能对应机理

功能对应机理^[1]:同时使用两种不同的捕收剂以捕收各自适应的矿物,药剂之间不一定产生相互作用。氧化铜矿石中含铜氧化物的种类多,单一捕收剂有时不能同时回收多种含铜矿物,此时捕收剂的混合使用实质是以药剂的组合适应矿物的组合。

在氧化铜矿物浮选实践中,对黄药类、黑药类、螯合剂类及中性油类捕收剂,其中两种或者两种以上组合使用,均取得了较好的浮选效果,其作用机理不一定是单一的,可能同时具有两种或两种以上的作用机理,从而改善了矿物表面的疏水性、矿粒与气泡粘着几率、强度和接触时间,使浮选捕收性和选择性同时优化。

3 结 语

在氧化铜矿选矿的生产实践中,捕收剂混合使用比单独使用时可获得更好的指标,这是由于捕收剂之间产生了协同效应。捕收剂混合使用协同效应的机理主要有穿插型和层叠型共吸附、螯合机理和功能对应机理。目前,对于协同效应的定性研究较多,但对于反映药剂混合使用重要特征的协同效应的类型及数学分析等定量研究则相对较少,应用协同效应理论指导药剂混合使用的开发仍需进一步探索。

参考文献:

- [1] 张闯. 浮选药剂的组合使用[M]. 北京:冶金工业出版社,1994.
- [2] 张文彬. 氧化铜矿浮选研究与实践[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1992.
- [3] 林强,王淀佐. 二烷基次磷酸结构及其浮选细粒孔雀石和赤铁矿的关系研究[J]. 矿冶工程,1989,9(3):16-20.
- [4] 包尽忠. 异羟肟酸钠浮选氧化铜矿的生产实践[J]. 有色金属(选矿部分),1986(4):32-34.
- [5] 周源,艾光华. 难选氧化铜矿的浮选试验研究[J]. 有色矿冶,2004(3):23-25.
- [6] 李文龙,罗琳,吴霞,等. 硫化浮选从某铜矿尾矿中富集铜的研究[J]. 有色金属(选矿部分),2009(3):14-17.
- [7] 康有才. 氧化铜矿处理方法评述[J]. 云南冶金,1996(4):27-31.
- [8] 刘焯. 云南镇沅混合铜矿选矿试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2010:53-56.
- [9] 胡绍彬. 咪唑浮选难选氧化铜矿的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1976(5):32-34.
- [10] 何晓娟,郑少冰. 铜录山低品位高含泥氧化铜矿直接浮选工艺试验[J]. 矿产综合利用,1999(3):11-14.
- [11] 王毓华,钟宏,冯其明. 组合捕收剂浮选低氧化率混合铜矿试验研究[J]. 矿冶工程,2001,21(3):53-55.
- [12] 刘诚. 典型氧化铜矿孔雀石的硫化浮选研究与应用[D]. 南昌:江西理工大学,2012:8-9.
- [13] TAKAHASHI K, WAKAMATSU T. The role of amino acid on the xanthate adsorption at the water-mineral interface[J]. International Journal of Mineral Processing,1984,12:127-143.
- [14] 杜淑华. 猫飞山难选氧化铜矿选矿试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2007:45-47.
- [15] 罗新民,田松鹤,刘忠荣. 难选氧化铜矿浮选工艺研究[J]. 湖南有色金属,2003,19(4):12-14.
- [16] 雄文良. 印尼某氧化铜矿选矿试验研究[J]. 金属矿山,2011(9):94-96.
- [17] 朱国庆,王奉水. 东疆地区某氧化铜矿选矿试验研究[J]. 化工矿产地质,2009,31(1):39-42.
- [18] 罗传胜,雷鸣,徐桂来,等. 大冶铜录山低品位氧化铜矿石预处理-磨矿浮选的研究[J]. 广州有色金属学报,1997,7(1):11-19.
- [19] 范娜,段珠,霍利平. B130 选别难选氧化铜矿石的研究[J]. 现代矿业,2010(6):41-43.
- [20] 邱允武. 螯合捕收剂 B130 浮选难选氧化铜矿石的研究[J]. 有色金属(选矿部分),2006(2):40-44.
- [21] 周源,艾光华. 提高某难选氧化铜矿石铜回收率的试验研究[J]. 金属矿山,2005(10):44-46.
- [22] 张建文,覃文庆,张雁生,等. 某低品位难选氧化铜矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程,2009,29(4):39-43.
- [23] 杨威,刘友才,符剑刚,等. 某高结合率氧化铜渣的浮选试验研究[J]. 矿冶工程,2011,31(3):51-54.
- [24] 陈新林,刘学胜,秦贵杰. 新型氧化铜矿捕收剂 OK2033 的选矿应用试验研究[J]. 有色矿冶,2010,26(5):17-19.
- [25] 孙昱. 氧化铜矿复合药剂的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2003:49-54.
- [26] 梁瑞禄,石大新. 浮选药剂的混合使用及协同效应[J]. 国外金属矿选矿,1989(4):18-28.
- [27] 朱家骥. 浮选药剂混合使用研究现状[J]. 金属矿山,1988(12):42-46.
- [28] 朱建光,周春山,刘德全. 捕收剂混合使用的协同效应[J]. 国外金属矿选矿,1995(10):34-38.
- [29] 周维志. 羟肟酸-黄药混合剂浮选氧化铜矿的研究与实践[J]. 矿产综合利用,1984(01):34-39.
- [30] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1993:

- 89-90.
- [31] FUERSTENAU D W, HERRERA-URBINA R, MC-GLASHAN D W. Studies on the applicability of chelating agents as universal collectors for copper minerals [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58:15-33.
- [32] 吴多才. 国外混合用药及其协同效应的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1983(1):24-26.
- [33] 胡岳华, 王淀佐. 中性油在螯合剂浮选黑钨矿中的作用[J]. 中南矿冶学院学报, 1986(2):32-36.

A review of synergisms of combined use of collectors for copper oxide ore flotation

MENG Qingbo^{1,2}, QIU Xianyang², XU Xiaoping²

1. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong General Research Institute of Industrial Technology, Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, application of combined collectors in the flotation of the copper oxide ore is introduced and classified. Then, the synergisms of both interpenetrated collectors and laminated collectors, mainly including coadsorption mechanism, the chelate mechanism and the mechanism of function correspondence, are summarized.

Key words: collector; combined collectors; synergistic effect; copper oxide ore