

氧化铜矿石浮选活化剂的研究进展*

毕克俊, 魏志聪, 蒋太国, 李国栋

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要:介绍了近年来国内外在氧化铜矿浮选活化剂方面的研究进展, 并指出开发低毒、高效、廉价的活化剂是今后氧化铜活化剂研究的发展方向, 同时也应加强对现有各种活化剂之间组合使用的机理研究。

关键词:氧化铜矿; 活化剂; 浮选

中图分类号:TD952.1; TD923+.14 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2015)054-0074-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2015.05.015

Research Progress on Flotation Activators of Copper Oxide Ore

BI Kejun, WEI zhicong, JIANG Taiguo, LI Guodong

(Faculty of Land Resource Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Research progress on flotation activators of copper oxide ore in recent years at home and abroad was presented in the paper. It was also pointed out that the development of new - type activators with low toxicity, high efficiency and low cost, as well as the theoretical research of combined activators will be the research trend.

Key words: oxide copper ore; activator; flotation

随着我国的经济水平不断提高,对资源的消耗量越来越大。尤其对于铜矿资源的需求更显得尤为突出。随着易选硫化铜资源不断减少,难选氧化铜矿越来越受到人们的高度重视,我国的氧化铜矿储量大约占1/4左右,一般处在硫化铜矿床的上部或者以独立的氧化铜矿床存在^[1]。氧化铜矿的处理方法主要有浮选法、浸出法、离析法和其他一些联合方法。在这些众多的选矿方法中,浮选法是最为广泛、工艺最为成熟的处理氧化铜的选矿方法^[2]。在氧化铜的硫化浮选中,氧化铜矿石活化效果的好坏能够直接影响捕收剂的消耗量和铜金属的回收。因此活化剂在氧化铜矿石浮选中起到一个举足轻重的作用。活化剂在氧化铜浮选中主要作用表

现在以下两个方面:一是活化剂吸附在矿物表面,能够与矿石表面的金属离子发生反应,生成硫化物或者难溶的有机化合物,以此来增大矿物的疏水性,提高其可浮性;二是活化剂能够对矿物表面起到一定的溶解作用^[3]。

1 常见的氧化铜矿物类型及其可浮性

在自然界中,常见的氧化铜矿物种类及铜元素含量见表1。

孔雀石是一种含铜的碳酸盐类矿物,常与其他的含铜矿物如蓝铜矿、辉铜矿等共生,能够溶解于酸类(盐酸、硫酸等)、氰化物、铵盐等,属于易选的氧化铜矿。在工业生产中,一般采用硫化-黄药法浮

* 收稿日期:2015-07-09

基金项目:省人才培养项目(KKSY201221141)

作者简介:毕克俊(1991-),男,河南洛阳市人,在读硕士研究生,主要从事浮选理论与工艺等方面的研究。

通讯作者:魏志聪(1981-),男,云南昆明市人,讲师,主要从事资源综合利用及浮选理论与工艺等研究。

选或者直接采用脂肪酸类或者羟肟酸钠捕收剂浮选。

表1 常见氧化铜分类

名称	孔雀石	硅孔雀石	蓝铜矿	赤铜矿
化学式	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Cu_2O
铜含量	57.5%	36.2%	55.3%	88.8%
名称	水胆矾	胆矾	氯铜矿	黑铜矿
化学式	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$	CuO
铜含量	56.2%	31.8%	59.5%	79.85%

硅孔雀石是一种在其成分组成上及物化性质均不固定的水合硅酸盐类铜矿物,通过研究已经确定硅孔雀石是一种化学非匀质物料,并含有大量的物理和化学吸附水,因此,其表面亲水性强,不易被活化剂(硫化钠)所活化,属于难选氧化铜矿。采用常规的硫化-黄药法浮选时要严格控制好浮选环境的pH值和活化剂添加量,才能较好地达到预期浮选效果^[4]。

蓝铜矿是一种碱性铜碳酸盐类矿物,俗名石青,常与孔雀石共生或伴生,形成一般晚于孔雀石,其可浮性与孔雀石相类似,用脂肪酸类捕收剂浮选蓝铜矿时,其可浮性优于孔雀石,硫化时间相对较长^[5]。

赤铜矿是一种红色的氧化铜矿物,由铜的硫化物经过分化作用形成的,其可浮性一般生成条件、周围岩层性质有关,性质变化较大。对于可浮性好的赤铜矿采用脂肪酸类捕收剂直接浮选,可浮性较差的则采用硫化-黄药法浮选^[6]。

黑铜矿是赤铜矿进一步氧化的产物,物化性质相对不稳定,很容易与空气中的 H_2O 、 CO_2 作用变成孔雀石和蓝铜矿等。

胆矾是一种铜的硫酸盐矿物,分布十分广泛,是天然的含水硫酸铜,可浮性很差,在浮选体系中,其很容易溶解到矿浆中,完全损失于尾矿中,同时,由于胆矾的溶解作用,会产生铜离子,会影响浮选过程的选择性,也会增加药剂的消耗。

水胆矾是一种硫酸盐类矿物,虽名为水胆矾却不含水分子,微溶于水,可浮性差,一般也损失于尾矿之中。

氯铜矿是一种碱式氯化铜矿物,是由其他铜矿氧化后形成的次生铜矿,是可溶性矿物,在浮选过程中也完全损失于尾矿之中。

2 氧化铜矿活化剂的分类及作用机理

根据药剂成分和作用机理的不同,常见的氧化

铜矿活化剂可以分为无机含硫化合物、铵(胺)盐类、环状有机化合物类和其他新型组合药剂。

2.1 无机含硫化合物

氧化铜矿浮选常用的无机含硫化合物主要有硫化钠、硫化氢、硫化钙、多硫化钠等,其中在工业生产中使用最为广泛的是硫化钠^[7]。硫化钠具有易溶解、方便添加等优点。由于氧化铜矿物表面具有离子键,能够通过静电引力作用吸引水分子定向排列在表面,形成比较牢固的水化膜,呈亲水状态,捕收剂很难穿透这层膜作用到氧化铜表面。加入硫化物后,这些硫化物可以在溶液中水解产生 HS^- 、 S^{2-} ,这些离子可以迅速吸附到氧化铜矿物表面生成金属硫化物膜,这层膜类似于硫化物表面的疏水膜,能够使氧化铜矿具有类似硫化矿的可浮性。但是,硫化剂既是氧化铜矿物的有效活化剂,也是硫化铜矿物或被硫化好的氧化铜矿的抑制剂。因此,适量的硫化剂是氧化铜矿的有效活化剂,过量后将会对已经硫化好的氧化矿产生强烈的抑制作用。在生产实践中,为了消除或减轻这种抑制作用,常采取以下2个措施:(1)严格控制硫化剂的添加量;(2)采用分批、分段加药的方式或同时采用其他的方式来控制浮选体系中硫化剂的浓度。叶富兴^[8]等人对某复杂氧化铜矿进行浮选试验,发现一次性加入大量硫化钠能够对浮选系统产生不良影响,采用分三段加药的方法能够使铜的回收率比一次性加药的高出2.68个百分点。骆兆军^[9]等使用多硫化钠作为孔雀石及天然难选氧化铜矿浮选的活化剂,试验结果表明,多硫化钠在孔雀石纯矿物表面能够生成多种非晶态的硫化铜膜,提高其可浮性,增加捕收剂的吸附量;在所研究的多硫化钠中,五硫化钠是氧化铜矿最为有效的调整剂。20世纪60年代末由于硫化钠货源短缺,我国云南东川某氧化铜矿尝试采用硫化钙作为浮选活化剂,起到了降低成本、改善指标、获得了意想不到的效果^[5]。

2.2 铵(胺)盐类

氧化铜矿的氨(胺)盐类活化剂主要是硫酸铵、氯化铵、乙二胺磷酸盐、三乙醇胺等,此类活化剂目前在工业生产中应用最为广泛,具有低毒、高效等特点,也是氧化铜矿活化剂未来研究的热点。

硫酸铵用作氧化铜矿浮选的活化剂最早在前苏联使用,我国原东川矿务局在20世纪60年代至80

年代对其活化机理深入研究,发现硫酸铵用量与硫化钠用量关系成正相关,且二者最佳比例为1:1。张建文等^[10]对某氧化铜进行浮选试验,证实了在最佳药剂制度条件下加入硫酸铵活化剂后,铜的回收率明显提高,精矿和中矿中的铜总回收率比未添加硫酸铵时提高了15.08个百分点。研究还发现,硫酸铵在活化氧化铜矿中的作用主要为3个方面:(1)增溶作用,能够选择性地溶解孔雀石表面反应活性大的离子,促进黄药捕收剂的吸附;(2)传递作用,溶解的铜离子能够与硫酸铵结合成铜氨络离子,加入黄药后,铜氨络离子发生解离,将铜离子释放出来同时传递给黄原酸阴离子;(3)强化吸附作用,能够提高黄药在氧化铜矿物表面的吸附量,加快吸附过程,阻止黄原酸铜的解吸。

乙二胺磷酸盐(也称磷酸乙二胺)是原东川矿务局中心试验所在20世纪70年代独立开发的一种全新、高效的氧化铜活化剂,该药剂能够溶于水,性质稳定,可以直接配置成溶液加入到浮选搅拌桶或磨矿机中。乙二胺磷酸盐的水溶液对天然氧化铜矿物具有较强的溶解能力,可以与铜离子生成紫色的铜氨络合物,该络合物可以被丁基黄药捕收,直接浮选。研究表明^[11]乙二胺磷酸盐最适合活化难浮选的硅孔雀石,其活化机理为:硅孔雀石经过乙二胺磷酸盐作用后,表面微溶解,吸附在矿物表面的金属离子螯合物能够和丁基黄药类捕收剂作用生成较为致密的吸附层,从而提高矿物的可浮性;对孔雀石的活化剂机理为:对孔雀石表面有较强的溶解作用,溶解得到的 Cu^{2+} 进入矿浆中, Cu^{2+} 过度溶解则会造成抑制作用,若对矿浆进行及时脱水,则可减轻其不利影响。胡绍彬等^[12]人用乙二胺磷酸盐处理某高含泥难选氧化铜矿,研究发现在乙二胺磷酸盐加入后,矿泥对氧化铜的浮选危害程度减轻,并降低了矿泥对浮选药剂的吸附量和吸附速度。李志章等^[13]人研究发现乙二胺磷酸盐不仅对以硅孔雀石为主的氧化铜矿起到很好的活化作用,而且也适合活化以含孔雀石为主的氧化铜矿,但其用量不宜过大,在生产中常常与硫化剂配合使用。

三乙醇胺分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$,常温条件下为无色、黏稠液体,稍有氨味。刘邦瑞和徐晓军等^[14]学者研究了三乙醇胺对微细粒孔雀石的活化作用特性及反应机理,试验结果表明:三乙醇胺是微细粒孔雀石的有效活化剂,对孔雀石的硫化有明显的促进作

用,有效提高孔雀石的回收率,降低硫化钠的消耗。三乙醇胺对氧化铜矿物表面有微弱溶解作用,在其表面能够与铜离子发生螯合作用,增强孔雀石表面的活性,强化黄药类捕收剂和硫化钠在矿物表面的化学吸附,易于形成较为紧密的多层吸附,但三乙醇胺并没有改变硫化钠和黄药在孔雀石表面的化学吸附特性。蒋太国等^[15]人对四川会东难处理氧化铜矿进行浮选试验,采用硫酸铵、氯化铵、碳酸氢铵、磷酸氢二胺5种铵(胺)盐作为活化剂进行对比,试验结果表明:5种铵(胺)盐分别配合硫化钠使用的效果均优于硫化钠单独作用效果,浮选指标也均有提高,当这些活化剂加入过量时均会产生抑制作用,通过试验数据比较得出,乙二胺磷酸盐有利于铜回收率的提高,氯化铵有利于铜精矿品位的提高,充分利用药剂之间的协同作用,组合用药的活化效果优于单一的活化剂(如硫化钠),乙二胺磷酸盐和碳酸氢铵组合使用效果最佳,最佳比例是1:3,与直接硫化浮选法相比,铜精矿品位提高了4.05个百分点,回收率提高12.42个百分点。这些对于氧化铜矿活化剂的选取和组合思路丰富了氧化铜浮选药剂制度。

2.3 环状有机化合物类

此类活化剂主要是指有效成分中含有N、O、S的环状有机化合物,包括 D_2 、 D_3 、8-羟基喹啉等亲铜螯合剂。

活化剂 D_2 是有昆明冶金研究院研制的一种新型螯合剂,其主要活性成分是2,5-二硫酚-1,3,4-硫代二唑,也可简称为“硫代二唑”(DMTDA),是著名的铋试剂,可用于铋、铋、铜、铅的测定^[16]。 D_2 同时也是氧化铜的优良活化剂,尤其适合孔雀石类的氧化铜矿活化浮选,主要表现出四大优点:(1)可以直接添加,易操作易控制;(2)用量小,同等条件下使用量仅为硫化钠的1/5~1/3;(3)能够提升浮选速度;(4)明显加快精矿及尾矿的脱水。 D_2 可以单独使用或和其他的调整剂组合使用,例如硫化钠、石灰等,来加强对氧化铜矿的活化效果。鲍海林^[17]对以孔雀石为主的氧化铜矿进行浮选试验,样品的氧化率在87.45%~98.80%之间,结合率最高为21%,采用 D_2 为活化剂,结果表明 D_2 单独用作活化剂就可以达到理想的浮选指标,与硫化钠混合使用效果更优,不仅能够减少硫化钠使用量,还能提高铜精矿的品位,回收率提高了21个百分点。此外,活化剂 D_2 还具有另外一个优点,在浮选过程中, D_2 可

以灵活地控制矿浆的 pH 值,有利于金、银等伴生金属的综合回收。

苯并三唑简称 BTA 或 D₃,是由昆明冶金研究院参考国外相关资料合成的一种氧化铜矿活化剂,分子式为 C₆H₅N₃,白色至浅粉色针状结晶^[6]。D₃能够在硅孔雀石表面生成类似聚合物,导致矿物表面稳定化,从而提高其可浮性。在生产实践中表明,D₃配合丁基黄药、柴油使用时,与单一加黄药相比,在精矿品位相同的条件下,表现出浮选速度快、回收率更高的优良特点^[6]。任致伟^[18]对湖北某氧化率为 86.18%、结合率为 11.15% 的氧化铜进行研究,在硫化浮选的基础上添加 D₃ 活化剂,提高了铜回收率约 5%。

8-羟基喹啉简称 8-HQ,结构式为 C₉H₇NO,是一种白色或淡黄色晶体或结晶性粉末,能够与黄药类捕收剂发生共吸附和协同活化作用,来提高孔雀石和硅孔雀石的可浮性^[19]。

2.4 其他新型组合药剂

近年来,还有较多新开发的活化剂在选厂中得到应用,它们也会与常规的氧化铜矿活化剂组合使用,利用它们之间的协同作用原理,往往能够起到提高分选指标、强化药剂适应性、降低药剂消耗量和药剂成本的功效。这些新型药剂主要包括 DZ-602、H7、JH、PB2 等。DZ-602 是一种高效的氧化铜矿活化剂,通常和硫化钠一起组合使用来增加氧化铜矿物表面的疏水性,提高其可浮性。毛素荣等^[20]人对西藏某含银难选氧化铜矿进行浮选试验,采用 DZ-602 和硫化钠混合作为浮选活化剂,取得了铜精矿品位 17.13%、回收率 69.21%,铜精矿含银 1 822 g/t 的满意效果。H7 是一种高效的磷酸盐类氧化铜活化剂,是有湖南有色金属研究院自行研制的药剂。骆任^[21]对新疆某氧化铜矿进行浮选试验研究,采用 H7 为活化剂,有效地增加了氧化铜的可浮性,在浮选闭路试验中,获得了铜精矿品位是 26.87%,回收率为 77.34% 的良好指标。JH 是一种有机螯合活化剂,能够同时浮选硫化铜和氧化铜,最大的优点在于能够对结合氧化铜有良好的活化作用,并能提高浮选速度、减少药剂消耗、提高选矿技术指标等优点。唐平宇等^[22]人对山西某难选氧化铜进行选矿试验,采用“氧化矿硫化矿混合浮选”工艺,对活化剂硫化钠、硫酸铵、乙二胺磷酸盐、D₂、JH 等进行单独及组合探索性试验,结果发现 JH 和硫化钠混合

使用活化效果最好,浮选速度也有所提升,在闭路浮选试验中获得了铜精矿品位为 18.34%、回收率为 81.36% 的良好指标。PB2 是一种经过两种有机螯合氧化铜活化剂配合制成的混合物,一般溶入到碱性水溶液中使用。高起鹏^[23]对西藏玉龙某难选铜矿石进行选矿试验,采用活化剂 PB2 活化氧化铜进行硫化浮选,铜回收率为 38.72%,而不加 PB2 时仅为 32.43%。HS 是一种新型螯合氧化铜活化剂,能够与矿物表面的铜离子形成螯合物,改变表面的性质,从而提高矿物的可浮性,利于捕收剂的吸附,活化剂 HS 用于丽江某难处理铜尾矿硫化浮选铜的试验中^[24],获得铜精矿铜品位 15.36%、回收率 83.80% 的优良指标。

3 结语

多年的氧化铜浮选生产实践以及试验研究表明,活化过程进行的好坏直接关系到氧化铜矿是否能够最大限度的回收利用,而浮选活化过程的实现主要是通过添加活化剂。氧化铜矿活化剂主要发展方向如下。

(1) 开发来源广泛、无毒或低毒、成本低廉、活化效果好、对矿石性质变化适应能力强的高效活化剂是一个非常重要的研究方向。

(2) 组合药剂已经广泛使用在氧化铜浮选中,但对药剂之间组合机理研究还不够深入,有必要加强研究,丰富药剂之间的组合用药方案。

通过强化这两个方面的探索和研究,我国的氧化铜矿资源必将会充分利用,选矿成本会得到降低,选矿指标也得到提升,具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] 郭惠兰,孙成林.铜资源合理利用的发展现状[J].金属矿山,2005(2):89-93.
- [2] 李娟,廖雪珍,姜永智,等.我国氧化铜浮选现状及分段硫化强化浮选工艺研究[J].甘肃冶金,2012,34(2):48-50.
- [3] 王普蓉,戴惠新,徐国印,等.氧化铜矿浮选活化剂研究及应用现状[J].矿冶,2012,21(1):15-17,30.
- [4] 魏明安,孙传尧.硫化铜、铅矿物浮选分离研究现状及发展趋势[J].矿冶,2008,17(2):6-16,33.
- [5] 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.
- [6] 刘殿文.氧化铜矿浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2009.

- [7] 刘殿文,方建军,库建刚,等. 云南东川汤丹氧化铜矿的选矿实践与发展[J]. 矿冶,2002,11(z1):150-153.
- [8] 叶富兴,李沛伦,王成行,等. 某复杂氧化铜矿浮选工艺研究[J]. 矿山机械,2014(5):109-113.
- [9] 骆兆军,张文彬. 难选氧化铜矿的多硫化钠硫化浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分),1996(4):9-12.
- [10] 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.
- [11] 戈保梁,徐晓军. 难选氧化铜矿的乙二胺磷酸盐活化浮选[C]//第四届全国青年选矿学术会议论文集. 昆明:中国矿业协会选矿委员会,1996:81-83.
- [12] 胡绍彬. 消除矿泥对汤丹难选氧化铜矿浮选影响的研究进展[J]. 云南冶金,1993(3):15-18.
- [13] 李志章,徐晓军. 铜选矿工业发展评述[J]. 铜业工程,2000(1):16-18.
- [14] 刘邦瑞,徐晓军. 三乙醇胺对微细粒孔雀石活化作用特性及机理研究[J]. 有色金属,1993(1):28-33.
- [15] 蒋天国,方建军,张铁民,等. 铵(胺)盐对氧化铜矿硫化浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用,2014(1):15-20.
- [16] 余云柏. D2 药剂浮选某氧化铜矿的研究[J]. 有色金属(选矿部分),2011(5):62-64.
- [17] 鲍海林. D2 活化剂的浮选应用研究[J]. 云南冶金,2006,35(3):25-27.
- [18] 任致伟. 活化剂在氧化铜矿浮选中的应用[J]. 云南冶金,2003,32(1):24-25,41.
- [19] 徐晓军,刘邦瑞. 浮选孔雀石时 8-羟基喹啉对黄药的协同活化作用[J]. 中国有色金属学报,1993(1):41-44.
- [20] 毛素荣,杨晓军,徐怀川,等. 活化剂 DZ-602 在某氧化铜矿选矿试验中的应用[J]. 有色金属(选矿部分),2009(5):47-50.
- [21] 骆任. 新疆某氧化铜矿的浮选工艺研究[J]. 湖南有色金属,2012,28(2):9-12,54.
- [22] 唐平宇,王素,田江涛,等. 山西某难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2013(5):10-13.
- [23] 高起鹏. 西藏玉龙某难选铜矿石选矿试验研究[J]. 铜业工程,2005(1):25-26,44.
- [24] 张景绘,章晓林,樊西平,等. 丽江某难处理铜尾矿硫化浮选铜的试验研究[J]. 矿产综合利用,2012(4):26-28.

《中文核心期刊要目总览》入编通知

尊敬的主编先生:

我们谨此郑重通知:依据文献计量学的原理和方法,经研究人员对相关文献的检索、统计和分析,以及学科专家评审,贵刊《矿产保护与利用》入编《中文核心期刊要目总览》2014 年版(即第七版)之矿业工程类的核心期刊。该书由北京大学出版社出版。书中按《中国图书馆分类法》的学科体系,列出了 74 个学科的核心期刊表,并逐一为核心期刊进行了著录。著录项目包括:题名、并列题名、主办单位、创刊时间、出版周期、学科分类号、ISSN 号、CN 号、邮发代号、编辑部地址、邮政编码、电话、网址、电子邮箱、内容简介等。

评选核心期刊的工作,是运用科学方法对各种刊物在一定时期内所刊载论文的学术水平和学术影响力进行综合评价的一种科研活动,研究工作量浩大。北京地区十几所高校图书馆、中国科学院文献情报中心、中国社会科学院图书馆、中国人民大学书报资料中心、中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、中国科学技术信息研究所、北京万方数据股份有限公司、国家图书馆等相关单位的百余名专家和期刊工作者参加了研究。

课题组对核心期刊的评价理论、评价方法等问题进行了深入研究,进一步改进了核心期刊评价方法,使之更趋科学合理,力求使评价结果符合客观实际。对于核心期刊的评价仍采用定量评价和定性评审相结合的方法。定量评价指标体系采用了被引量、被摘量、被引量、他引量、被摘率、影响因子、他引影响因子、被重要检索系统收录、基金论文比、Web 下载量、论文被引指数、互引指数等 12 个评价指标,选作评价指标统计源的数据库及文摘刊物达 50 余种,统计到的文献数量共计 65 亿余篇次,涉及期刊 14728 种。参加核心期刊评审的学科专家达 3700 多位。经过定量筛选和专家定性评审,从我国正在出版的中文期刊中评选出 1983 种核心期刊。

需要特别指出的是,该研究成果只是一种参考工具书,主要是为图书情报界、出版界等需要对期刊进行评价的用户提供参考,例如为各图书情报部门的中文期刊采购和读者导读服务提供参考帮助等,不应作为评价标准。谨此说明。

顺颂

撰安

《中文核心期刊要目总览》2014 年版编委会

2015 年 7 月