

硫砷矿物浮选分离药剂的研究进展

李江丽, 刘殿文, 杨升旺, 李佳磊, 蔡锦鹏

昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0145-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.017

摘要 综述了毒砂浮选常规抑制剂和捕收剂的研究进展, 特别介绍了近年来报道较多的毒砂组合抑制剂、组合捕收剂和新型药剂在含砷硫化矿石浮选分离中应用的研究成果, 同时对含砷硫化矿浮选药剂今后的发展方向进行了展望。

关键词 硫化矿; 黄铁矿; 方铅矿; 闪锌矿; 毒砂; 浮选; 抑制剂; 捕收剂

引言

我国的砷矿产储量丰富, 约占全球的70%, 其中87%的砷以共伴生的形式存在^[1]。由于砷的地球化学性质具有亲硫性和亲铁性, 因此常与黄铜矿、黄铁矿、方铅矿和闪锌矿等硫化矿物共伴生。在有色金属硫化矿的冶炼中, 砷是一种有害元素^[2]。砷赋存状态多样, 常见的砷矿物有砷黝铜矿和毒砂等, 分布最广的原生砷矿物为毒砂^[3]。因毒砂(FeAsS)与其它硫化矿物的生成条件和结晶构造大致相似, 导致毒砂与其它硫化矿物的物理化学性质十分相近, 因此使用巯基捕收剂浮选硫化矿物时, 砷也不可避免地浮选到精矿中, 不仅会影响精矿质量和销售价格, 也会严重污染环境。因此最大限度地降低有色金属硫化矿精矿中砷的含量, 无论对提高选冶效益还是环境保护都具有很大的意义^[4]。毒砂与硫化矿物通常采用浮选法进行分离, 而浮选药剂的选择至关重要, 本文综述了近年来国内外毒砂的有效抑制剂和选择性捕收剂的研究及应用现状。

1 毒砂的性质

毒砂(FeAsS)属于单斜或三斜晶系硫化矿物, 俄歇能谱测试结果表明, 其表面具有 Fe-S 和 As-S 两种化学键, 其中 Fe-S 键与黄铁矿表面的 Fe-S_2 键结

构相似, 当毒砂晶体破裂时, Fe-S 会断裂, 且与黄铁矿晶体中的 Fe-S 键断裂极为相似^[5]。毒砂与黄铁矿的结晶构造和表面性能的相似性导致毒砂与黄铁矿具有相似的浮选热力学性质^[6], 致使毒砂与黄铁矿难以分离。在酸性水-气介质中, 毒砂表面生成 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ 及疏水的单质硫, 在中性和碱性水-气介质中, 毒砂比其他硫化矿物更易氧化, 生成亲水的臭葱石薄膜, 扩大了毒砂与其他硫化矿物的可浮性差异。试验表明, $\text{pH}=9.5$ 时, 毒砂基本不可浮, $\text{pH}>11$ 时, 毒砂完全不可浮。添加高锰酸钾和过氧化氢等氧化剂, 毒砂的抑制作用将加强。

2 毒砂浮选抑制剂

常用的毒砂抑制剂有石灰型组合抑制剂、氧化剂型抑制剂、碳酸盐型抑制剂、硫(氧)化物型抑制剂和有机抑制剂。

2.1 石灰组合型抑制剂

石灰是一种常用的碱性 pH 值调整剂, 不仅能调节矿浆 pH 值, 而且能加速矿物表面的氧化与溶解。毒砂与黄铁矿的浮选临界 pH 值不同, 加入石灰与碳酸钠等可调节矿浆 pH 值, 同时阻止毒砂表面双黄药的生成, 从而抑制毒砂, 以实现毒砂与黄铁矿的分离^[7]。但在生产中单独使用石灰, 需密切监控 pH 值

收稿日期: 2019-05-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51264019); 国家重点基础研究发展计划(973)基金(2014CB643404)

作者简介: 李江丽(1994—), 女, 硕士研究生, 研究方向为浮选理论与工艺。E-mail: 1936721113@qq.com。

通信作者: 刘殿文(1973—), 教授, 博士生导师, 研究方向为资源综合利用与环保, 浮选理论与工艺。E-mail: dianwenliu@kmust.edu.cn。

的范围,防止石灰过量对黄铁矿造成抑制,因此工业中常加入硝酸铵、氯化铵和亚硫酸钠等增强抑制效果。童雄^[8]在毒砂与黄铁矿浮选分离中,加入硝酸铵、氯化铵和石灰,硝酸铵和氯化铵保护黄铁矿免受石灰抑制,而毒砂未受到保护而被抑制,实现毒砂与黄铁矿的分离。袁来敏^[9]在某砷金分离试验研究中发现,单加入石灰抑制毒砂,砷的回收率为13.29%,但与亚硫酸氢钠、少量氰化物组合使用,砷的回收率能降低2.53%。

2.2 氧化剂型抑制剂

毒砂与其他硫化矿物均属于热力学不稳定体系,易受到氧化。大多数硫化矿物的亲水行为是由于其表面形成氧化物或氢氧化物层,阻止了黄原酸盐在其表面上吸附。中性或碱性环境下,毒砂表面生成亲水的 $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 薄膜,加入氧化剂或向矿浆中通入氧气(空气),能加剧毒砂氧化生成亲水的氢氧化物层^[10,11]。常用的氧化剂有高锰酸钾、过氧化氢、次氯酸盐和过硫酸钾等,其中高锰酸钾在工业中应用最为广泛,其在碱性溶液中还原的 MnO_2 能与毒砂氧化生成的 H_2AsO_3 反应生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 会迅速反应生成强烈亲水的 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。在诸多实际应用中已发现,高锰酸钾的氧化性能优于其他氧化剂^[12]。

For-nasiero D^[13]在含砷硫化铜矿的浮选研究中发现,在碱性介质中,加入氧化剂 H_2O_2 与EDTA络合物,毒砂受到的氧化程度大于硫化铜矿物,EDTA选择性地去除硫化铜矿表面上的氧化物,增大了二者间的可浮性差异,达到了分离的目的。朱申红^[14]加入浓度为 $16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的过硫酸钾于含金砷硫化矿的浮选作业中,毒砂的回收率降为10%,而含金黄铁矿的回收率仍保持在90%。刘四清^[15]等在某高砷硫精矿的降砷正交试验中发现,MD抑制剂在碱性环境中对毒砂的抑制效果最优。Marko^[16]发现,在毒砂与黄铁矿浮选分离中,用氢氧化钠和碳酸钠作为调整剂,调节矿浆pH值至8~10范围,加入过氧化氢和漂白粉能使毒砂氧化而亲水,从而增大了二者之间可浮性差异。

氧化剂法虽简单易行,易于管理,但他会抑制黄铁矿,故难以广泛使用^[17]。

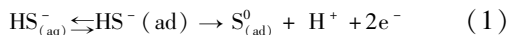
2.3 碳酸盐型抑制剂

碳酸盐型抑制剂能选择性地清洗其他硫化矿物表面上的氧化膜,使其活化,增大了毒砂与其他硫化矿物的可浮性差异,更好地实现二者的分离。吕景

范^[18]试验表明,将碳酸钠与硫酸锌按比例配制而成的碳酸锌胶体能选择性地抑制毒砂,而黄铁矿的浮游性基本不受影响。李光明^[19]等联合使用漂白粉和碳酸钠来实现毒砂与黄铁矿的分离,漂白粉氧化毒砂,使其表面生成亲水的致密氢氧化铁薄膜,而碳酸钠清洗黄铁矿表面上不利于浮选的亲水氧化物以达到二者分离的目的。

2.4 硫(氧)化物类抑制剂

这类药剂主要有亚硫酸钠、硫代硫酸盐、硫化钠、过氧二硫酸钾以及五硫化二磷等^[20]。亚硫酸钠是硫化矿物与毒砂分离中常用的、价廉的有效无机调整剂,它能够有效地抑制毒砂^[21]。硫化钠对毒砂的抑制在现场也有诸多成功的应用实例,吕景范就曾在对含砷黄铁矿的浮选研究中证明,加入2.0 kg/t的硫化钠,砷的上浮率仅15.7%,而黄铁矿的上浮率能基本不变。孙水裕^[22]等人对砷黄铁矿进行硫化钠诱导浮选的研究,结果表明硫化钠在碱性环境中可作为还原电位调整剂。对黄铁矿进行无捕收剂浮选,硫化钠在浮选作业中起到两个关键性作用:一是硫化钠水解的 HS^- 能降低矿浆电位,二是 HS^- 在黄铁矿表面发生电化学吸附,进一步生成疏水的单质 S^0 (式(1))。疏水的中性硫元素能使黄铁矿获得较高的疏水性,以便于毒砂与黄铁矿的分离。



2.5 有机抑制剂

有机抑制剂能够拼接具有选择性的基团,根据需要进行分子设计,灵活性较高^[23]。其主要包括两大类:一类为小分子抑制剂,其特点是含有多个极性基官能团,与矿物作用时分子中的部分极性基选择性地与矿物表面作用,而其余的极性基则朝外伸向介质(水),造成矿物表面亲水或阻止捕收剂吸附,从而使矿物受到抑制^[24],小分子抑制剂主要有HDTP(己二胺四甲叉膦酸)、NTP(氨基酸甲叉膦酸)、EDTP(乙二胺四甲叉膦酸)和NDA(氨基二乙酸)等。林强等人在用小分子抑制剂抑制毒砂的研究中发现,HDTP、NTP、EDTP和NDA对毒砂抑制能力的大小顺序为 $\text{HDTP} > \text{EDTP} > \text{NTP} > \text{NDA}$ 。另一类为大分子抑制剂,其特点是分子量大,分子链长,与矿物作用时不仅可形成亲水性吸附层,而且对已吸附在矿物表面的捕收剂上还可起掩盖作用,屏蔽捕收剂的疏水效应,导致矿物亲水而受到抑制^[24]。已被广泛应用的大分子抑制剂有腐殖酸钠、栲胶、聚丙烯酰胺和木质素磺酸钠等。腐殖酸钠对受 Cu^{2+} 活化的硫化矿物抑制效果

显著,其能络合 Cu^{2+} 并生成亲水胶膜选择性地吸附在毒砂的表面上。其来源广泛、价格低廉、环境友好,是近年来报道较多的毒砂抑制剂。聚丙烯酰胺作为一种高分子有机抑制剂,在强酸性溶液中,酰胺基水解为羧基,与毒砂表面氧化的 Fe^{2+} 等离子发生反应,化学吸附而固着于矿物表面上,而未水解的酰胺基与水形成氢键,使毒砂受到选择性抑制^[26]。聚丙烯酰胺虽是毒砂的有效抑制剂,但其价格高昂,能与鱼类分泌的阴离子黏液发生反应,使鱼类因为缺氧而致死,不符合环保的要求。

解志锋在 pH 值 8.5 的碱性介质中,加入 24 mg/L 的有机抑制剂 Y-3[#],毒砂的抑制效果显著,其回收率为 20.13%,黄铁矿回收率为 85.19%,有效地实现了毒砂与黄铁矿的分离^[27]。穆泉^[28]等在蒙自高砷黄铁矿选矿试验研究中证明,采用单一的石灰、高锰酸钾、次氯酸钾和腐殖酸钠抑制毒砂,不仅抑制效果不能达到预期,而且对硫精矿的回收也会产生负面影响。而在石灰营造的碱性环境下毒砂表面的热力学氧化电位不稳定,容易氧化成亲水的膜,采用新型的有机抑制剂 SN,可以将硫精矿砷含量从 1.7% 降到 0.21%,硫品位在 45% 以上,回收率高达 85% 以上。

YFA(腐殖酸类)抑制剂抑制毒砂的效果显著,现代测试手段表明,YFA 酸根离子能选择性地化学吸附于毒砂表面,形成一层亲水膜而使毒砂受到抑制。曾美云^[29]在黄铜矿与毒砂的分离研究中表明,三种有机物 YFA(腐殖酸类)、PALA(丙烯酸胺类)和 LNS(木质素类)在碱性环境下均能抑制被铜离子活化的毒砂,并能保持黄铜矿的可浮性,三种有机物对毒砂的抑制强弱顺序为 YFA > PALA > LNS。

目前虽然无机抑制剂抑制毒砂的技术已相对成熟,但随着贫、细、杂矿石越来越多,精矿质量与环境保护的要求越来越严格,对环境友好、稳定性高、选择性好、低溶解度与低成本的有机抑制剂也越来越受到重视^[26]。

2.6 组合抑制剂

组合抑制剂遵循药剂间的互补性、效益最优性以及成本最低性^[30],根据每种药剂的结构与特性以及在选矿中作用,将其按一定的比例混合,利用组合药剂间的交互作用强化药剂的抑制作用和选择性,使分选效果更加显著^[31]。在毒砂与其他硫化矿物的浮选分离中,常将毒砂的无机抑制剂与有机抑制剂组合使用,以发挥二者间的协同效应。

江锋^[32]等人在湖南某高砷复杂难选硫化金矿石的浮选分离中,选用亚硫酸钠+腐殖酸钠组合抑制剂

来实现对毒砂的抑制,获得脱砷率达 97% 以上,金品位为 112.30 g/t,含 As 0.27% 的金精矿。王勇海^[33]等人对某铅锌多金属硫化矿的毒砂抑制剂的研究中发现,无论使用单一的有机抑制剂如腐殖酸钠、单宁、栲胶和巯基乙酸钠等,还是使用硫化矿常用无机抑制剂如氯化铵、硫酸钠、漂白粉、重铬酸钾、高锰酸钾与石灰组合,铅矿物都不同程度的受到抑制,而使用无机抑制剂 XY-3 与石灰组合,可使铅精矿与锌精矿中的砷品位分别降低至 0.452% 和 0.262%。孟书清^[34]等人将有机抑制剂糊精、鞣酸、木质素与无机抑制剂硫酸锌组合使用,协同抑制毒砂,使精矿砷品位由 22.91% 降至 3.0%,分选效果明显。苏林海^[35]等人在某高砷硫化铜锡矿浮选试验研究中,发现组合使用 800 g/t 腐殖酸钠、1 200 g/t 亚硫酸钠和 800 g/t 漂白粉时,铜砷分离效果最优。腐殖酸钠和亚硫酸钠联合氧化剂漂白粉协同抑制了毒砂。

彭康^[36]针对某高砷硫化矿石,采用抑砷浮选工艺。在酸性条件下选用有机与无机组合抑制剂 Y-3 来抑制毒砂,试验结果表明,Y-3 抑制剂来源广、环保、价格低廉,能络合矿浆中的活化离子(Cu^{2+} 和 Fe^{3+}),既能强烈抑制毒砂,又不会影响硫精矿的质量,能取得较好的分离效果。

Y-As 是一种无毒、易制取、成本低的无机盐与有机物的新型组合抑制剂。叶雪均^[37]等人在广西某选厂浮选尾矿的硫砷分离选矿试验研究中,使用有机与无机的组合药剂 Y-As 作为硫砷分离的抑制剂。Y-As 一方面可降低毒砂表面的电负性,络合毒砂表面的 Cu^{2+} ,另一方面可在毒砂表面生成亲水薄膜,加大硫砷矿物之间的可浮性差异。能够获得硫品位为 48.94%、含砷为 0.44%、回收率为 55.30% 的高质量硫精矿。王成行^[38]等人对毒砂的不同抑制剂进行对比试验,试验结果表明,在中碱性环境下,添加组合抑制剂 2 000 g/t GSF_{31} 时,可使铜精矿中砷品位从 1.49% 降至 0.66%,实现有效分离。

2.7 新型抑制剂

随着矿产资源的贫化,对低成本、低污染、无毒或少毒的新型抑制剂的需求也越来越迫切,近年来研发的新型抑制剂有 Das、QY-03、KN 和 FN 等。

杨梅金^[39]在广西某高砷硫化铜矿分离浮选新药剂试验中,比较了石灰、次氯酸钾、高锰酸钾、鞣酸和 Das 抑制剂对毒砂的抑制效果,试验结果表明,使用 Das 抑制剂在获得铜精矿铜品位和回收率最高的同时,毒砂回收率最低。随着 Das 用量的增加,铜精矿中毒砂的回收率降低,而铜精矿的铜回收率不变,说

明 Das 能选择性的抑制毒砂。

QY-03 对毒砂表现出较强的抑制作用,扫描电镜和吸附量测定结果表明,QY-03 在其他硫化矿物表面上的吸附微乎其微,而在毒砂的表面上吸附量较高,从而阻止捕收剂在毒砂表面的吸附,以达到抑制毒砂的目的。张宝红^[40]将新型抑制剂用于铜砷分离,试验结果表明,在无捕收剂和丁基黄药浮选体系下,pH=9 时,黄铜矿与毒砂的可浮性差异较明显,Cu²⁺对毒砂的活化作用明显,QY-03 对被铜离子活化的毒砂有较好的抑制效果。但对黄铜矿的可浮性没有影响,QY-03 用量大于 10 mg/L 时,可获得铜回收率 96.15%、毒砂的回收率 2.96% 的产品。

肖骏^[41]等人针对某含铜硫砷锡多金属矿石,固定石灰用量为 100 g/t,使用 30 g/t 的一种新型小分子高效环保抑制剂 KN,使毒砂表面氧化生成类[Fe(AsO₄·2H₂O)]结构的亲水性薄膜,增加毒砂与含铜矿物的可浮性差异,使铜精矿中含砷小于 0.5%。

FN 是一种无毒、价格低廉和来源广的新型抑制剂,对毒砂的抑制效果较好。鲍国富^[42]组合使用 FN、漂白粉和石灰用于云锡某高砷硫化矿的浮选分离,获得含砷 0.686%、铜品位 22.78% 的铜精矿。

3 毒砂与硫化矿物浮选捕收剂

浮选毒砂和其他硫化矿物的捕收剂主要有巯基阴离子型捕收剂、硫代酯类捕收剂和螯合类捕收剂。

3.1 巯基阴离子型捕收剂

巯基阴离子型捕收剂分子量小、烃链短,主要包括黄药、黑药和乙硫氮等。黄药是浮选硫化矿应用最广泛的捕收剂,能与硫化矿物表面的金属阳离子发生化学反应生成疏水的不溶性金属黄原酸盐。其捕收能力随着碳链的增长而增强,水可溶性而减弱。黄药的性质不稳定,易氧化、易吸水潮解、受热易分解,毒性中等。黑药的应用之广仅次于黄药,其选择性比黄药好,但捕收性较弱。在低 pH 值条件下,具有起泡性能的丁铵黑药能较好地选择性捕收硫化矿中的铜和铅矿物^[43]。黑药的毒性较强、在水中易分解,但稳定性较黄药更高^[44]。乙硫氮(N,N-二乙基二硫代氨基甲酸盐)水解后生成含有-SH 的产物,其键合离子为 S 原子,能与金属离子键合生成络合物。根据溶度积常数 K_{sp} 的值,可断定乙硫氮较 Fe²⁺ 更易与 Cu²⁺ 络合,故乙硫氮捕收黄铜矿的能力较强,捕收黄铁矿与毒砂的能力较弱。

3.2 硫代酯类捕收剂

硫代酯类捕收剂主要有硫代氨基甲酸酯、黄原酸

酯、硫氮酯类等,一般含有 C=S 键,其键合离子与巯基阴离子型捕收剂一致,均为 S 原子,与金属离子形成正配键的能力较弱,形成反馈配键的能力较强。此类捕收剂捕收硫化铜和硫化铅矿物的能力较强,捕收黄铁矿能力较弱。

二硫代氨基甲酸酯是硫氮类化合物的衍生物,其分子结构中含有孤对的硫原子和氮原子,易于金属离子相互作用生成螯合物,在选矿领域具有广阔的应用前景。B·A·钱图利亚^[45]试验发现,黄药在毒砂和其他硫化矿物表面上生成的产物不同,黄药在毒砂表面生成金属黄原酸盐,而在其他硫化矿物表面上生成双黄药,二硫代氨基甲酸酯能选择性的排除毒砂表面上的金属黄原酸盐,并吸附在毒砂表面上,提高硫化矿常规抑制剂的作用效果。唐晓莲^[18]在铜砷浮选分离试验中发现,甲基硫安酯比黄药选择性更好,捕收能力更强,是黄铜矿的有效捕收剂。

3.3 螯合类捕收剂

螯合捕收剂选择性优良,比离子型和共价型捕收剂稳定性更高,其分子中具有疏水的非极性基和亲固的极性基—螯合基,螯合基与矿物表面作用机理以化学吸附和表面化学反应为主。螯合捕收剂与矿物表面作用的键合原子种类有 S-S、N-N、O-O、S-N、S-O、N-O,若键合原子为 S-S、S-N、S-O,则可作为硫化矿的捕收剂^[46]。

林强^[47]等人研究了 α -肟基磷酸酯化合物对硫化矿的捕收性能,结果表明, α -肟基磷酸酯化合物因成螯空间要求以及含有氢键而具有较强的选择性能,其对硫化铜、铅、锌矿物的捕收能力较强,对毒砂与黄铁矿的捕收能力弱,适用于毒砂与含铜硫化矿物的分离。Sirkeci A A^[48]浮选分离试验表明,HTA(己基硫代乙胺氯化物)在碱性 pH 值范围具有优异的捕收性能,在 pH 11 的条件下,不添加任何调整剂,用 HTA 作为捕收剂即可实现毒砂与黄铁矿的分离。张新海^[49]等在某高硫铜矿浮选试验中采用自制螯合捕收剂 DKY,获得了铜品位 13.66%、回收率 73.95% 的铜粗精矿;DKY 的供电子基团-O-、-RNH、-RC=S 及间位不饱和双键,易与矿物表面的铜阳离子生成稳定的螯合物而起捕收作用,实现了硫化铜矿物与其他硫化矿物的有效分离。意大利 IMTCNR 研究中心与 Enichem 公司合作制造了含有对铜具有螯合性能的官能团的新型药剂,这种药剂具有甲基巯基苯并恶唑(MMBO)结构,MMBO 类型药剂通过氮的弱配键和与-SH 的键合只对铜起螯合作用,因此在浮选含有其它硫化矿物的硫化铜矿物(辉铜矿)浮选试验中,表现

出了很好的选择性^[50]。

3.4 组合捕收剂

组合使用捕收性能强而只具有一定选择性的捕收剂与选择能力强捕收能力一般的捕收剂能获得效果较优的浮选效果。黄药的捕收性强而选择性较差,而黑药选择性好捕收能力较差,组合使用这两种药剂,能获得较优的分离效果。王恩祥^[51]等人在贵州某含砷含碳难选金矿石选矿试验中证明,只使用一种捕收剂,浮选指标不理想,而组合使用异戊基黄药+丁铵黑药时金精矿品位4.62 g/t、回收率63.26%,浮选指标较好。江锋^[33]等人组合使用丁基黄药+丁铵黑药浮选湖南某高砷硫化金矿石,获得理想的试验指标。李伟^[52]使用多种组合捕收剂浮选某含砷硫化铜矿石中的铜矿物,试验结果表明,使用乙基黄药分别与丁基黄药、乙硫氮组合,虽可提高精矿铜回收率,但精矿中含砷过高,选择性差。使用乙基黄药+Z-200浮选铜矿物,可获得回收率82.63%、含砷0.86%的铜精矿。

3.5 新型捕收剂

近年来研发的新型捕收剂有KM109、OL II-A、303、ΠPOKC、正丁氧羰基-O-异丁基硫代氨基甲酸酯(NBOIT)和SK-9011等。

KM109是昆明研冶新材料股份有限公司以多种螯合捕收剂和其它助剂按一定比例复配而成的混合药剂^[53],具有起泡性、选择性好、捕收性强和来源广等优点。郑伟针对个旧某含砷硫化铜矿石采用KM109代替传统的混合黄药捕收剂,铜精矿的品位与回收率显著提高^[54]。

OL II-A对硫化矿的捕收能力较强而对毒砂的捕收能力较弱,具有优良的选择性^[55]。段景文^[56]对铜街硫化多金属矿降砷试验中发现,使用新型捕收剂OL II-A能获得铜品位25%以上,回收率高达90%的铜精矿。

苏林海^[36]使用新型捕收剂303浮选某高砷硫化铜锡矿,试验结果表明,303捕收剂比混合黄药的选择性和捕收性能更加优良。

B·A·钱图里亚^[45]以丁基黄原酸钾和丙烯氯醇为基础合成新的捕收剂ΠPOKC,这种捕收剂是混合物,其中所含环状三硫代碳酸盐可从毒砂表面上排除黄药,降低其可浮性,而其中所含具有亲水基团的氧烷基硫化物可增强毒砂表面的亲水性。故在添加黄药前加入ΠPOKC能选择性地减少黄药在毒砂表面上的固着,使毒砂与其他硫化矿物更好的分离。

正丁氧羰基-O-异丁基硫代氨基甲酸酯(NBOIT),化学式为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}(\text{CS})\text{NH}(\text{CO})\text{OC}_4\text{H}_9$,其能选择性化学吸附于黄铜矿的表面,生成Cu-NBOIT络合物,提高黄铜矿的疏水性,而NBOIT对毒砂的吸附能力较弱,这对黄铜矿的成功分离至关重要。这种方法在处理含砷高的复杂黄铜矿矿石,特别是与砷黄铁矿伴生的黄铜矿浮选分离具有很大的工业应用潜力^[57]。

SK-9011为棕黄色油状透明液体,无腐蚀性,无特殊刺激性气味,捕收性能高,选择性好并兼有起泡性能,其毒性远低于黄原酸类捕收剂,价格适宜^[58]。诸多研究报道表明,SK-9011在毒砂与其他硫化矿物浮选中对硫化矿物的捕收性能优异,尤其在高硫含砷多金属矿石分选中效果更突出,与常规捕收剂相比,在选矿指标相近的情况下,能大大减少其耗量。

4 结语

随着有色金属硫化矿日趋贫杂,使用常规毒砂抑制剂与常规的硫化矿捕收剂越来越难以获得满意的浮选指标。近年来被报道较多的毒砂的高效抑制剂与新型捕收剂主要集中在组合药剂与新型药剂的研究。含砷硫化矿浮选药剂未来的研究方向,应围绕以下两个方面开展:

(1)常规药剂的组合利用。利用常规药剂的结构、特性以及在选矿中的作用,将有机抑制剂与无机抑制剂组合利用;将捕收能力强并具有一定选择性捕收剂与选择性强而捕收能力一般的捕收剂组合利用;以发挥药剂间的协同效应,提高药剂的抑制作用和选择性,降低选矿成本,满足环境友好的要求。

(2)加强新型药剂的深入研究。利用有机药剂的同分异构体、分子模拟等理论,采用分子设计、金属离子配位调控及分子组装等手段以获得高效、无毒或少毒、环境友好的高效新型浮选药剂。

参考文献:

- [1] 马英强,印万忠,李强,等.含砷硫化矿浮选研究现状[J].金属矿山,2011,40(4):94-97.
- [2] Ma X, Bruckard WJ. Rejection of arsenic minerals in sulfide flotation—A literature review[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(2): 89-94.
- [3] Tapley B, Yan D. The selective flotation of arsenopyrite from pyrite[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(11): 1217-1220.
- [4] 吕景范,王树信.黄铁矿—毒砂浮选分离的研究[J].有色矿冶,1986(6):15-20.
- [5] 杨荣生,陈衍景,谢景林.甘肃阳山金矿床含砷黄铁矿及毒砂的XPS研究[J].岩石学报,2009,25(11):2791-2800.
- [6] Harmer SL, Nesbitt HW. Stabilization of pyrite (FeS_2), marcasite (FeS_2), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs_2) surfaces by pol-

- ymmerization and auto-redox reactions[J]. Surface Science, 2004, 564(1): 38-52.
- [7] 李成秀, 王昌良. 铜砷浮选分离的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2005(9): 9-12.
- [8] B. A. Wills. XVI international mineral processing congress[J]. Minerals Engineering, 1988, 1(3): 277-278.
- [9] 袁来敏, 胡志刚. 某含砷金矿石浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2008(9): 68-69.
- [10] Li X, Hiroyoshi N, Tabelin CB, et al. Suppressive effects of ferric-catecholate complexes on pyrite oxidation[J]. Chemosphere, 2019(214): 70-78.
- [11] Qing MS, Ai JH. Separation of fine arsenopyrite and sulfide minerals using combination depressants[J]. Production & Processing of Fine Particles, 1988(8): 203-208.
- [12] 曾科. 硫砷矿物浮选行为与分离的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [13] Fornasiero D, et al. Separation of enargite and tennantite from non-arsenic copper sulfide minerals by selective oxidation or dissolution[J]. Int. J. Miner. Process, 2001(61): 109-119.
- [14] 朱申红, 钱鑫. 氧化法分离浮选含金黄铁矿和毒砂的研究[J]. 黄金, 1990(11): 26-31.
- [15] 刘四清, 张文彬. 高砷硫精矿除砷的研究[J]. 矿产保护与利用, 2005(6): 28-31.
- [16] Aylmore MG, Lincoln FJ. Mechanical milling of auriferous arsenopyrite and pyrite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 242(1-2): 0-34.
- [17] 穆泉, 陈建华, 何奥平. 某含砷黄铁矿尾矿浮选新工艺试验研究[J]. 金属矿山, 2008(3): 141-143.
- [18] 钱鑫, 童雄. 硫化矿除砷研究的最新进展[J]. 中国矿业, 1993(5): 42-45.
- [19] 李广明, 钱鑫, 张洪恩. 联合使用碱和氧化剂分离毒砂与黄铁矿[J]. 矿冶工程, 1989(4): 30-34.
- [20] 邱廷省, 张宝红, 张卫星, 等. 毒砂与黄铁矿分离技术现状及研究进展[J]. 矿山机械, 2013, 41(4): 1-5.
- [21] 康建雄, 周跃, 吕中海, 等. 含砷金矿浮选研究现状与展望[J]. 四川有色金属, 2008(9): 2-5.
- [22] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 砷黄铁矿硫化钠诱导浮选的研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1993(2): 187-192.
- [23] 吕炳军. 黄铁矿和毒砂的浮选分离试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
- [24] 刘子帅, 吴福初, 伦绍雄. 黄铁矿与毒砂浮选分离研究现状及进展[J]. 云南冶金, 2015(3): 20-25.
- [25] 林强, 金华爱. 小分子有机抑制剂的合成及其对黄铁矿和毒砂的抑制性能[J]. 中南矿冶学院学报, 1991(3): 256-262.
- [26] 熊道陵, 胡岳华, 贺治国, 湛雪辉. 有机抑制剂在硫化矿浮选中抑制砷黄铁矿的研究进展[J]. 矿冶工程, 2004(02): 42-44.
- [27] 邱廷省, 钟建峰, 解志锋, 等. 新型捕收剂浮选硫化矿中铜的试验研究[J]. 矿山机械, 2015, 43(2): 96-100.
- [28] 穆泉, 陈建华, 何奥平, 魏宗武. 新型有机抑制剂 SN 在黄铁矿浮选中分离毒砂[J]. 矿产保护与利用, 2008(2): 27-29.
- [29] 曾美云. 用有机抑制剂浮选分离黄铜矿和毒砂[J]. 化工矿山技术, 1989(4): 30-31, 29.
- [30] 李松春. KM-109 捕收剂的研制与应用[J]. 云南冶金, 2003(S1): 163-167.
- [31] 卢颖, 孙胜义. 组合药剂的发展及规律[J]. 矿业工程, 2007(6): 42-44.
- [32] 江锋, 叶从新, 魏克生. 湖南醴陵某高砷金矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2016(5): 39-42.
- [33] 王勇海, 马昌, 王重阳, 等. 某铅锌多金属矿组合抑制剂降砷试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2010(z1): 81-84.
- [34] 孟书青, 范顺科. 组合药剂抑制毒砂[J]. 有色金属(选矿部分), 1987(3): 33-37, 55.
- [35] 苏林海, 薛春华. 某高砷硫化铜锡矿浮选试验研究[J]. 中国高新技术企业, 2016(15): 143-144.
- [36] 彭康. 某硫精矿降砷浮选试验研究[J]. 世界有色金属, 2012(1): 32-34.
- [37] 叶雪均, 吴双桥, 吕炳军, 等. 广西某难选高砷硫化矿浮选除砷试验研究[J]. 江西理工大学学报, 2010, 31(2): 1-4.
- [38] 王成行, 胡真, 邱显扬, 等. 抑砷浮铜工艺过程强化回收银的试验研究[J]. 矿冶工程, 2017(2): 70-73.
- [39] 杨梅金, 陈建华, 马少健, 等. 新型抑制剂 DAs 分离铜砷[J]. 矿产保护与利用, 2003(6): 31-32.
- [40] 张宝红. 新型抑制剂在铜砷分离中的试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2013.
- [41] 肖骏, 陈代雄, 杨建文, 等. 某铜砷硫锡多金属矿选矿工艺研究[J]. 矿山机械, 2014, 42(8): 110-116.
- [42] 鲍国富. 云南锡老厂锡矿某高砷硫化铜矿试验研究[J]. 科技与企业, 2014(23): 142-142.
- [43] 梁爽, 路亮, 吴桂叶. 硫化矿捕收剂的研究进展[J]. 中国矿业, 2018, 27(S2): 163-165.
- [44] 李永改, 彭安均, 张鹏. 两种巯基化合物捕收剂的分析与比较[J]. 科技信息, 2010(23): 625-626.
- [45] B·A·钱图里亚, 黎里. 黄铁矿和毒砂浮选分离的新药剂[J]. 国外金属矿选矿, 2001(10): 9-12, 35.
- [46] 胡岳华, 王淀佐. 螯合捕收剂浮选的理论基础与实践[J]. 湖南有色金属, 1985(1): 22-27.
- [47] 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]. 有色金属工程, 1997(3): 23-28.
- [48] Sirkeci AA. The flotation separation of pyrite from arsenopyrite using hexyl thioethylamine as collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3): 263-276.
- [49] 张新海, 李勇, 马荣锴, 等. 某螯合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J]. 矿产保护与利用, 2019, 8(4): 136-139.
- [50] A·M·马拉比尼, 李长根, 崔洪山. 浮选螯合剂[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44(11): 7-13.
- [51] 王恩祥, 卢琳. 贵州某含砷含碳难选金矿石选矿试验[J]. 现代矿业, 2017(10): 114-118.
- [52] 李伟. 高砷硫化铜矿降砷试验研究[J]. 中国矿业, 2012(2): 89-92.
- [53] 刘文刚, 魏德洲, 周东琴, 等. 螯合捕收剂在浮选中的应用[J]. 国外金属矿选矿, 2006(7): 4-8, 20.
- [54] 郑伟, 李松春, 任致伟, 陈福亮. KM-109 捕收剂在铜锡多金属硫化矿中的试验研究及应用[J]. 矿冶工程, 2004(2): 33-35.
- [55] 秦大梅. 黄铜矿与黄铁矿、毒砂的浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [56] 段景文. 铜街选矿厂提铜降砷工艺技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [57] Jiwei Lu, Zhongyun Tong, Zhitao Yuan, et al. Investigation on flotation separation of chalcopyrite from arsenopyrite with a novel collector: N-butoxycarbonyl-O-isobutyl thiocarbamate[J]. Minerals Engineering, 2019(137): 118-123.
- [58] 于雪. 新型捕收剂 SK-9011 的选矿研究与应用[J]. 有色矿冶, 1999(2): 12-17.

Research Progress on Flotation Separation Agents for Sulfide Minerals and Arsenic – bearing Mminerals

LI Jiangli, LIU Dianwen, YANG Shengwang, LI Jialei, CAI Jinpeng

School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: In this paper, the common depressants and collectors of arsenopyrite were reviewed. The research results on the application of combination depressants, combination collectors and new agents in flotation of arsenic – bearing sulfide minerals were introduced. The future development direction of flotation reagents for arsenic – bearing minerals and sulfide minerals was prospected.

Key words: sulphide ore; pyrite; galena; sphalerite; arsenopyrite; flotation; inhibitor; collector

引用格式:李江丽,刘殿文,杨升旺,李佳磊,蔡锦鹏. 硫砷矿物浮选分离药剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(1):145 – 151.
Li JL, Liu DW, Yang SW, Li JL and Cai JP. Research progress on flotation separation agents for sulfide minerals and arsenic – bearing minerals[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 145 – 151.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn