

铜硫分选技术研究进展

缪彦^{1,2}, 陈庆根^{1,2}, 王梅君^{1,2}, 吴维新^{1,2}

1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室(紫金矿业集团), 福建 上杭 364200;
2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)01-0152-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.01.018

摘要 在自然界中, 硫化铜矿与硫化铁矿常常致密共生, 随着低品位铜矿开发利用的比重不断增加, 如何通过优化铜硫分选工艺, 实现铜硫的选择性分离, 是提高低品位铜矿资源综合利用率的关键问题。结合国内外生产实践, 主要介绍铜硫分选工艺和浮选药剂, 并对未来的研究方向进行展望; 改进与优化基础浮选流程, 开发更加高效低毒的浮选药剂, 并加强对组合药剂作用机理与应用的研究, 均将成为铜硫分选工艺的研究重点。

关键词 硫化铜矿; 黄铁矿; 选择性分离; 选矿流程; 浮选药剂

自然界中硫化铜矿石往往会伴生黄铁矿和磁黄铁矿等硫化铁矿石, 在选别工序过程中必须将铜矿、硫化铁矿以及脉石矿物进行分选。近年来, 国内外在铜硫分选工艺和浮选药剂方面做了大量研究。浮选工艺的灵活性和针对性不断强化, 浮选环境趋向于低碱条件, 硫化铜矿的捕收剂侧重高效环保, 硫化铁矿的抑制剂偏向于低碱条件, 硫化矿的活化剂也趋向于非酸活化。本文主要总结了国内外铜硫浮选工艺与浮选药剂方面的现状。

1 铜硫矿物性质与浮选电化学机理

1.1 硫化铜矿的性质

硫化铜矿物相通常被分为原生硫化铜矿和次生硫化铜矿, 不同硫化铜矿的晶体结构差异较大, 稳定性及氧化难易的程度也不同。辉铜矿和铜蓝是最为常见的次生硫化铜矿, 晶格能较小, 酸性条件下容易氧化, 矿物表面铜离子容易与捕收剂结合, 因此, 其可浮性相当好。次生硫化铜矿的过度氧化会使浮选体系中铜离子含量增加, 使捕收剂和抑制剂的消耗量大幅度增加, 因此, 次生硫化铜矿的浮选环境控制相对会更加严格。另外, 次生硫化铜矿的物理性质比较脆, 易过磨泥化, 嵌布粒度范围较宽的次生硫化铜矿

比较适宜采用快速浮选工艺。

硫化铜矿物的化学组成对可浮性也存在影响, 凡不含铁的铜矿, 如辉铜矿、铜蓝, 可浮性类似且在碱性条件下不易受到抑制。而含铁的铜矿, 如黄铜矿、斑铜矿等, 在弱碱性条件下的可浮性也比较好, 强碱($\text{pH} > 10$)条件下, 则容易与 OH^- 结合生成亲水性薄膜而受到抑制。黄铜矿为最常见的原生铜矿, 稳定性更好, 不易受氧化。以黄药与黄铜矿作用为例, 黄药在黄铜矿表面的吸附产物是双黄药和黄原酸铜, 黄铜矿与黄铁矿类似, 双黄药是其主要疏水性物质。因此, 黄铜矿的铜硫分离效果会比其他硫化铜矿的分离效果更差。

硫化铜矿根据伴生矿石种类可分为两类: 一类是致密块状铜矿石, 一类是浸染状铜矿石。前者容易与黄铁矿伴生, 嵌布粒度较粗, 可浮性较好。后者与脉石矿物伴生, 嵌布粒度较细, 可浮性较差。综上, 硫化铜矿物的可浮性强弱: 辉铜矿 > 铜蓝 > 斑铜矿 > 黄铜矿。硫化铜矿的可浮性还受嵌布粒度和原生、次生等因素影响, 嵌布粒度过细及易氧化的次生铜矿更难浮^[1]。

1.2 硫化铁矿的性质

硫化铜矿石中最为常见的硫化铁矿是黄铁矿和

磁黄铁矿,硫化铜矿浮选过程中有必要对硫化铁矿进行分离,了解其性质对铜硫分选效果很有帮助。黄铁矿为 NaCl 型的晶体结构,对硫离子共价键较强,Fe-Fe 金属键较弱,Fe²⁺在硫离子八面晶体场中有较大的稳定能,决定黄铁矿具有较强的稳定性^[2-3]。磁黄铁矿的晶格中有一部分 Fe²⁺被 Fe³⁺所代替,为保持电中性,一部分晶格会存在 Fe²⁺的空缺。相比黄铁矿,磁黄铁矿更易氧化和泥化,容易被抑制,可浮性较差,为保证其他硫化矿的浮选,应注意矿浆搅拌充气的调节。

黄铁矿的结晶结构、化学组成、表面氧化程度及表面电性等因素均对其可浮性影响较大,不同类型矿床的黄铁矿其可浮性也会存在较大差异。陈述文等人^[4]研究了黄铁矿的半导体性质,发现晶格缺陷使黄铁矿更容易被氧化,可浮性也会更好。另外,温差电动势率更大的 P 型黄铁矿比 N 型黄铁矿可浮性好,在碱性介质中更难被抑制。冯其明等人^[5]结合浮选电化理论测试了不同硫化矿的零电点,其中黄铜矿的零电点为 5.4,随着 pH 值的增加电负性增加,而黄铁矿的零电点为 2.0,pH 值为 9.7 时电负性最强。酸性条件下,黄铁矿表面易氧化生成元素硫,提高了其表面的疏水性,而碱性条件下,其表面生成的 FeO(OH)会可浮性受到抑制。因此,通过控制合适的 pH 值,能控制硫化矿的分选效果。

1.3 铜硫分选的电化学机理

国内外很多学者在硫化矿浮选电化学机理方面做了大量研究,其中混合电位模型的电化学理论被大多数学者所认可。混合电位模型阐明了捕收剂与矿物作用的疏水机理,按照作用方式又分为两种混合电位模型:第一种模型是矿物与药剂作用使矿物表面生成疏水的二聚物,第二种模型是矿物与药剂反应生成了金属黄原酸盐。一般来说,疏水产物的类型受矿物表面静电位和药剂二聚物的可逆电位的影响,若静电位大于二聚物的可逆电位,则有利于二聚物生成,反之则有利于生成金属还原酸盐^[6-7]。

以黄药浮选黄铜矿为例,黄铜矿表面疏水产物不仅是氧化生成的元素硫,而且还生成了稳定性较高的双黄药,增加了黄铜矿表面的疏水性^[8]。相比之下,硫化铁矿的电化学机理更为复杂。以磁黄铁矿和镍黄铁矿为例,其晶体结构的稳定性比黄铁矿更差,矿物表面容易被氧化成硫酸盐,从而使可浮性降低。而且,浮选体系中存在的 Cu²⁺、Fe³⁺、Ca²⁺、S₂O₃²⁻、SO₄²⁻等难免离子很容易影响其可浮性。Ca²⁺在一定程度上降低了疏水性,而且还提高了 S₂O₃²⁻在硫矿物表

面上的吸附量^[9]。铜硫分选过程中大量的使用石灰容易造成 Ca²⁺累积,矿物表面容易产生静电吸附,使硫铁矿表面亲水性进一步增加,捕收剂更难作用于矿物表面,不利于后续的回收作业。

2 铜硫分选工艺

矿物的可浮性不仅仅受表面化学性质影响,矿石类型、嵌布粒度、伴生矿以及脉石矿物等因素均对其可浮性存在影响,同种矿物也可能因为矿石性质的差异导致可浮性和浮游速度存在差异。常见的铜硫分选工艺以优先浮选及混合浮选为主,而针对嵌布不均匀的硫化矿有时则采用阶段磨矿—阶段选别的工艺,针对脉石含泥较多的硫化矿有时则采用中矿单独处理以及泥—砂分选等工艺流程^[10]。不同性质的矿石应对应不同的工艺流程,许多人针对传统的浮选流程做了改进,以提高选矿指标。

2.1 异步浮选

异步混合浮选将传统的一步浮选作业分成多步浮选,每步浮选可以采用不同的药剂制度。一般适用于混合精矿浮游速度不同的矿石,特别适宜易氧化矿、含多金属硫化矿等矿石,工艺流程较简单,对矿石性质变化有较强的适应性。

俄罗斯乌拉尔地区加依斯克铜矿区、杰克加尔斯克铜矿区、国内的德兴铜矿大山选矿厂等均已应用了异步浮选工艺^[11]。邹丽萍等人^[12]针对甘肃某铜矿的黄铜矿可浮性差异较大的问题,采用异步浮选工艺替换现场传统工艺进行试验,使铜精矿铜品位提高了 1.24 个百分点、铜回收率提高了 2.06 个百分点。王金庆^[13]针对内蒙古某铜矿采用混合—优先铜硫分选工艺造成浮选指标波动大、浮选药剂耗量大以及贵金属元素综合回收率低的问题,因多种硫化铜矿可浮性存在较大差异,提出将原有的传统工艺改造成异步—快速—强化浮选工艺。小试获得的铜回收率提升了 3.56 个百分点,还能使浮选稳定性大幅增强,并降低了选矿成本。

2.2 分支浮选

分支串流浮选工艺在 1956 年由原苏联专家提出,1984 年中南工业大学首先研究并应用成功。分支浮选是把原矿浆分成几支浮选,即将前一支浮选的粗精矿顺序地加入支流原矿浆中一起粗选,最后一支粗选可产出最终精矿或其精矿送往下—作业再精选。分支浮选流程具有很强的可变性,能与其他浮选流程相互组合以适应复杂的矿石性质,其中具有代表性的

浮选流程主要包括分支分速浮选、分支串流浮选、分支载体浮选等。分支浮选工艺有较广泛的适应性,在处理低品位复杂多金属难选矿上具有广阔的应用前景。

以分支串流浮选为例,国内德兴铜矿选矿厂、落雪选矿厂、柏坊铜矿等铜选厂均进行过分支串流浮选工业试验,与同期生产的常规浮选系统相比,生产出的铜粗精矿品位和回收率均有提高,不仅大幅度减少了药价消耗,还能够简化工艺流程。宝山铜矿属于复杂多金属硫化矿,伴生的辉钼矿和黄铁矿均对黄铜矿浮选产生影响,采用传统的混合-优先浮选工艺出现精矿难分离,尾矿金属损失较大等问题,采用分支串流浮选后,铜精矿的品位提升 1.11 个百分点,仅铜的回收率就提升了 9.02 个百分点,铜硫分离效果得到大幅度提升^[14]。

2.3 快速浮选

快速浮选又名闪速浮选,针对矿石嵌布粒度不均,可浮性较好的矿石有较好的回收效果。闪速浮选机通常安装在磨矿分级的回路中,能够快速回收磨矿过程中解离出的高品位粗颗粒精矿,实现“早收多收”的目的。其次,在磨矿过程中不仅能减轻循环负荷,提高磨机的作业效率,还能减少过磨泥化现象,并强化药剂与矿石的接触,还能显著提升回收效率^[15-17]。

国外的芬兰哈马斯拉赫蒂选矿厂、瑞典威士卡利亚铜选矿厂、瑞典 Boliden Aitik 铜选厂,国内的湖北鸡笼山金铜矿、德兴铜矿洒洲选厂、安徽狮子山铜矿等铜矿山都已经采用了闪速浮选机进行工业应用,快速浮选工艺在铜矿山的应用比较成熟,获得的回收效果也较好。

2.4 加温浮选

矿浆温度是影响浮选效果的一个重要因素。加温浮选的实质系利用各种硫化矿表面氧化速度的差异,扩大待分选矿物可浮性差别^[18]。目前控温主要方法是:矿浆加温法与蒸气加温法。加温浮选工艺可以提高浮选效率,降低药剂用量并减少环境污染。特别是一些严寒地区,加温浮选能明显改善浮选效果。

俄罗斯诺林斯克选矿厂随着铜矿性质发生变化,黄铜矿与镍黄铁矿的混合-优先浮选工艺的分离效果降差。为提高浮选分离效果,将混合精矿在优先浮选前于石灰介质中通蒸汽加热处理,获得的铜精矿品位提升 4.4 个百分点^[18]。

浮选工艺流程必须与矿石性质相对应,选别工艺也会因矿石性质的不同而存在差异。通过逐步改进

和优化基础工艺流程,新型浮选工艺流程将大大提高了复杂难选矿石铜硫分选的指标。

3 铜硫浮选药剂

3.1 捕收剂

硫化矿浮选一般在碱性条件下进行,浮选过程中往往需要加入不同种类的捕收剂用来捕收不同类型的硫化矿。铜硫分选过程中常用的是巯基类阴离子型捕收剂,捕收剂容易与金属阳离子结合形成药剂吸附层,药剂吸附层的疏水基团改变了矿物表面的极性,使矿物能够被浮出。 Cu^{2+} 与药剂的结合能力往往要比 Fe^{2+} 更强,决定了药剂对硫化铜矿的捕收效果会更好。不同的捕收剂其捕收性与选择性也会存在差异,主要体现在药剂分子设计以及与金属阳离子结合能力强弱,很多学者也对捕收剂进行了改性以提升药剂的浮选分离效果。

3.1.1 黄药(酯)类

黄药的性质比较稳定,通常在碱性条件下使用,在酸性条件下易分解。由于其在选矿上的显著效果和普遍性等,黄药已经成为最广泛使用的硫化矿捕收剂。捕收剂在矿物表面的吸附层由化学吸附产物黄原酸铜及物理吸附的双黄药组成。对黄药的研究也已经比较深入,短碳链黄药捕收能力较弱但选择性强,长碳链反之^[19]。所以针对不同的矿石可以使用不同碳链的黄药,或者是不同碳链的黄药混合使用亦或黄药与其他药剂混合使用。

贾辉等^[20]合成了新型黄原酸酐基酯,并用黄铜矿和黄铁矿来验证其捕收性能,异丁基黄药和乙硫氨酯为对比药剂,结果显示异丁基黄原酸辛酰基酯和异丁基黄原酸苯甲酰基质的捕收性能要高于其他 3 种捕收剂。谭鑫等^[21]对黄药进行改性,开发出一种新型二烷基黄原酸酯类捕收剂 S-十二烷基, O-异丙基-黄原酸酯(DIDTC),并将其用于黄铜矿和黄铁矿的浮选分离试验。结果显示在 pH(4~10) 范围内 DIDTC 捕收性远远高于丁基黄药,而且对黄铁矿有非常好的选择性。

3.1.2 黑药(酯)类

黑药种类比较多,应用比较广的有丁铵黑药(226 号黑药)、25 号黑药、242 号黑药和美国的 Aero 系列。丁铵黑药已经广泛用于铜硫分离浮选,选择性能好;25 号黑药,主要含量为甲酚黑药,对黄铁矿可浮性较差,但是由于甲酚黑药对环境的污染问题,已经限制

使用。242 号黑药为 25 号黑药加少量白药后配成铵盐,与 25 号黑药应用类似;美国 Aero 系列,主要为巯基苯骈噻唑和黑药的复配产物,对铜矿具有高选择性和捕收性,广泛用于难选铜矿的浮选。黑药的捕收性比黄药弱,但选择性比黄药好,且带有起泡性能^[22]。

3.1.3 硫氨酯类

硫氨酯是国内外研究应用比较广泛的一种硫化矿捕收剂,对铜矿物有较强捕收性,也是锌矿物的良好捕收剂,同时还能提高硫化矿中伴生金、银的回收率,虽然价格比较贵,但用量非常少,对黄铁矿的捕收能力弱^[23]。常见的硫氨酯捕收剂有美国产的 Z-200、PAC,还有 ECTC、ATC 等等,这些都是已经实际研发并应用于选厂的药剂。

彭静等^[24]以 N-乙氧羰基异硫氰酸酯为中间体,合成了新型醚基硫氨酯捕收剂,采用紫外和红外光谱分析机理,发现醚基硫氨酯与 Cu²⁺ 作用明显,而与 Fe²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 无明显作用。邱廷省等^[25]在工艺矿物学研究的基础上,对某复杂硫化铜矿采用分步优先浮选和中矿再磨再选的浮选工艺,并使用高效捕收剂 LP-01 代替传统捕收剂,获得了铜品位 18.43%、回收率 87.54% 的铜精矿,分离效果明显。

3.1.4 硫氮(酯)类

硫氮又称二硫代氨基甲酸盐,是一种重要的分析试剂,各种金属如铜、铅、锌、铁、钴、镍等都可以用硫氮类来测定。常见的硫氮类捕收剂有乙硫氮、丁硫氮和异丁硫氮等,北矿院^[13]研制的乙硫氮 SN-9 是目前使用最多的硫氮类捕收剂,其捕收能力比黄药强。它对黄铜矿的捕收能力强,而对黄铁矿的捕收能力弱,对硫化矿的粗粒连生体也有较强的捕收性^[26]。

表 1 各类捕收剂的主要特点

Table 1 Main characteristics of various collectors

捕收剂种类	优点	缺点
黄药(酯)类	捕收能力强,水溶性好,易合成,成本较低	有毒性,易分解,刺激性气味,选择性不强,需配合抑制剂使用
黑药(酯)类	选择性比黄药强,稳定性好,有起泡性,适宜较宽的 pH 值	有毒性,刺激性气味,某些具腐蚀性
硫氨酯类	用量少,捕收能力比黄药强	价格相对更高,溶解度较小
硫氮(酯)类	捕收能力比黄药强,水溶性好,选择性好,浮选速度快,	价格相对更高,酸性易分解

邓永斌等^[27]采用乙硫氮代替黄药浮选四川里伍铜矿选厂铜矿石,在低碱的条件下同样可以获得较好的铜硫分离效果,而且浮选速度快,药剂成本大幅度降低,金属综合回收率大幅度提高。

各类硫化矿捕收剂的特点如表 1。

为达到更好的回收指标,工业生产过程中往往不是使用单一的捕收剂,而是使用多种不同类型的捕收剂进行联合捕收。由于捕收剂之间的协同作用,捕收剂通过一定比例进行组合后,形成的组合捕收剂其表面活性会显著优于单一组分^[28]。针对不同类型的矿石,国内外许多专家学者也对组合捕收剂进行了大量研究,其中很多成果也已经开始应用于选矿厂,并产生了巨大效益。

3.2 抑制剂

在碱性条件下,硫化铁矿比硫化铜矿更容易受到抑制,硫化铜矿比硫化铁矿的可浮性更好,而且经济效益也更高,选铜作业过程中常常加入不同种类的抑制剂。抑制剂的作用机理主要体现在两方面:一种是药剂与矿物生成亲水性薄膜,另一种是解吸矿物表面的捕收剂以抑制其浮选效果。根据抑制机理的不同进行分类,常见的硫化铁矿抑制剂如下。

3.2.1 石灰

石灰是最为常用的浮选抑制剂,其抑制机理主要是使矿物表面生成亲水性 Fe(OH)₂ 和 Fe(OH)₃ 薄膜。当有黄药存在时 OH⁻ 与黄药阴离子 X⁻ 发生竞争吸附,除此之外 OH⁻ 还有排除黄药阴离子 X⁻ 的能力,强化了抑制作用^[29]。同时,由于石灰在矿浆中有钙离子的存在,吸附在矿物表面生成 Ca(CaOH)⁻、Ca(OH)₂、CaSO₄ 等难溶化合物,降低了矿物对双黄药的吸附,从而使矿物受到抑制^[30]。

石灰的钙离子吸附密度随着钙离子浓度及矿浆的 pH 值增大而增加,它的抑制作用也相应增加^[31]。胡岳华^[32]等采用 XPS 测试发现,在高石灰用量下,黄铁矿表面会氧化生成 Ca(OH)₂、CaSO₄、Fe(OH)₃ 等亲水性物质,而黄药氧化成双黄药的反应则会受到抑制。

3.2.2 氰化物

氰化物是大多数有色金属矿的有效抑制剂,对于难以用 CaO 抑制的硫化矿,氰化物的抑制效果较好。氰化物在强碱性溶液环境下才能稳定存在,pH 值太低会形成氢氰酸(HCN),不仅使生产环境恶化,还会使抑制作用降低。

氰化物的抑制机理是通过 CN^- 与硫化铁矿络合生成铁氰化物 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 并清除矿物表面黄药实现的。不仅如此,氰化物还能够减缓黄药氧化成双黄药的速度。

3.2.3 氧化还原剂

浮选电化学理论认为,氧化还原剂是通过调整矿浆电位在氧化或还原环境下实现对硫化矿的抑制。氧化还原剂的作用形式分为两种:一种是使矿物表面氧化生成亲水物质,通常使用的氧化抑制剂为 H_2O_2 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 等。而另一种是通过解吸矿物表面的黄药,通常使用的还原抑制剂为 SO_2 、 Na_2SO_3 、 Na_2S 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 等。除此之外,市场上也出现了多种电化学调整剂,用来控制硫化矿浮选效果。

张治元等^[33]通过加入电化 I 号电化学调整剂浮选某大型铁矿山的硫铁矿,当其添加量在 50 ~ 100 g/t 时,黄铜矿与黄铁矿分离呈现出较好的选择性,而且黄药的用量降低 80% ~ 90%,使药剂成本大幅降低。

3.2.4 有机抑制剂

硫化矿有机抑制剂按分子量大小可分为:小分子

有机抑制剂和聚合物抑制剂。小分子有机抑制剂的研究近几年得到了重视,常用的小分子有机抑制剂,如乳酸、单宁酸、水杨酸、焦性没食子酸、EDTA、EDTP、HDTP、二硫代氨基乙酸钠、乙二胺四醋酸等胺类化合物。常用的大分子聚合物抑制剂,如淀粉、糊精、聚丙烯酸钠、多羟基黄原酸盐、CMC、腐植酸钠(铵)盐等,是近年来硫化矿分选中获得最成功应用的抑制剂。

有机抑制剂的抑制机理是通过有机抑制剂的 N、O 型螯合配位吸附,从而起到抑制作用^[34-35]。王湘英等^[36]利用多羟基黄原酸盐作为黄铁矿和白铁矿的抑制剂,能够选择性地抑制黄铁矿而不抑制黄铜矿。

3.2.5 微生物抑制剂

细菌外膜结构决定了其亲水的特性,外膜上的羟基、羧基、巯基等基团对硫化物具有强烈的键合作用。细菌对矿物具有选择性吸附,当细菌吸附在硫化铁矿表面时,能使其从疏水变成亲水,其可浮性会受到抑制。由于细菌培养和使用环境多处于酸性环境,这使其研究与应用受到限制。

各类硫化矿抑制剂的特点及应用情况如表 2。

表 2 各类抑制剂的主要特点与应用情况
Table 2 Main characteristics and application of various inhibitors

抑制剂种类	优点	缺点	应用情况
石灰	无毒性;低成本;抑制能力较强;易活化	泡沫容易发黏,夹带矿泥;主金属易受抑制;活化耗药量大;贵金属难以综合回收利用	很多
氰化物	抑制能力强	剧毒物;高碱度;难活化	很少
氧化还原剂	毒性小,废水易处理;易活化	使用量较大;矿浆电位难调控;抑制能力较弱;综合分离效果较差	较多
有机抑制剂	无毒性;低碱度;抑制能力较强	需调控适宜 pH 值;选择性较差	较少
微生物抑制剂	低成本;抑制能力较强	酸性环境;培养与循环利用较难	很少

各类抑制剂各有优缺点,而在抑制剂研究中,组合用药往往比单一用药效果更好,而且大多数抑制剂都是和 CaO 联合使用^[37]。组合抑制剂在实际生产过程中能够大幅降低浮选体系中的碱耗量,不仅能有效减轻各类抑制剂的负面效果,还能节省药剂成本,大幅提高资源综合回收率和浮选分离效果。

3.3 活化剂

铜硫分选过程中往往会加入抑制剂抑制硫铁矿的捕收,而选硫过程中就需要添加活化剂去除矿物表面亲水性物质,使其能够被浮选药剂捕收。常见的活化剂种类有:(1)无机酸类,包括盐酸、硫酸、磷酸等;(2)有机酸类,包括草酸、乙酸、羧酸($\text{R}-\text{COOH}$)等;

(3)无机盐类,包括硫酸盐(CuSO_4 、 FeSO_4 等)、碳酸盐、铵盐等;(4)酸性废水。硫酸是最常用的选硫活化剂,但硫酸的强腐蚀性,而且在高碱环境下硫酸的活化效果有限。硫酸铜也是较常用的选硫活化剂之一,但在高碱高钙的环境下铜离子容易沉淀,活化效果会大幅减弱。因此,目前活化剂的研究内容主要集中在无机盐类药剂的开发与应用。另外,单种药剂难活化的硫铁矿可以采用组合药剂进行活化,不仅能够节省药剂成本,还能起到更好的回收的效果。

于传兵等^[38]用非酸活化剂进行了活化机理研究与活化对比试验。活化机理主要是通过降低矿浆 pH 值,减少黄铁矿表面的 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水性物质。试验结果表明:硫酸亚铁、硫酸铝及碳酸

氢氨是黄铁矿的高效活化剂,操作安全且成本低廉。李晓波等^[39]在高碱条件下,对比了无机盐类活化剂X、QY-19、AS1、AS2等对某难选铜硫选铜尾矿的活化效果。其中代号X的活化剂效果最佳,铜精矿与硫精矿的回收率分别达到90.56%与87.39%。

在处理复杂难选硫化铜矿的浮选工艺上,应尽量避免使用单一的浮选流程与石灰-硫酸进行“强压强拉”的药剂制度,以免对后续生产带来不利的影响。而实际生产过程中,铜硫分选过程中往往不是单一用药,配合不同浮选流程进行阶段加药与组合用药,不仅能大幅降低药剂消耗,也有利于提升选别指标。

4 结论

(1)随着矿石性质的日益复杂,硫化矿浮选工艺流程设计需要更有针对性。改进和优化基础工艺流程,将有利于提高了复杂难选矿石铜硫分选指标。

(2)铜硫分选应尽量避免高碱高钙的浮选环境,以免对后续工艺造成不利影响。在低碱条件下,利用分子设计理论开发出高效环保的硫化矿捕收剂、硫抑制剂与非酸活化剂将是未来的研究重点。

(3)国内外对铜矿捕收剂进行了大量的研究,但多部分还是局限在黄药、黑药、硫氮等,对它们相应的酯类捕收剂研究还不够深入,机理也只局限在化学螯合机理。

(4)低碱条件下铜硫分选工艺应尽可能的使可回收金属资源富集到精矿中,所以浮选药剂需要更好的选择性。组合药剂的协同作用能充分展现各药剂的性能,有利于降低药剂耗量并提高资源综合回收率,组合药剂将是未来铜硫分选药剂研究的重点之一。

参考文献:

- [1] 韩兆元,管则皋,卢毅屏,王国生. 铜铋分离研究现状[J]. 金属矿山, 2008(4): 75-76.
- [2] 彭明生. 黄铁矿的电子结构与稳定场研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1985(12): 28-34.
- [3] Schlegel A, Wachter P. Optical properties, phonons and electronic structure of iron pyrite (FeS₂) [J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1976, 9(17): 3363-3369.
- [4] 陈述文,胡熙庚. 黄铁矿化学组成不均匀性与可浮性关系[J]. 湖南有色金属, 1991(5): 278-283.
- [5] 冯其明,陈建华. 硫化矿物浮选电化学[M]. 长沙:中南大学出版社, 2014.
- [6] 周国华. 提高锌浸出渣中银浮选回收率的工艺与理论研究[D]. 长沙:中南大学, 2002.
- [7] 顾幅华. 硫化矿磨矿-浮选体系中的氧化-还原反应与原生电位浮选[M]. 长沙:中南工业大学, 1998.
- [8] 王淀佐,孙水裕. 硫化矿电化学调控浮选及无捕收剂浮选的理论[J]. 国外金属矿选矿, 1992(2): 14-17.
- [9] Cheng X, Iwasaki I, Smith K A. An electrochemical study on cathodic decomposition behavior of pyrrhotite in deoxygenated solutions[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 1994, 11(3): 160-167.
- [10] 吴多吉,童雄,罗溪梅. 强化铜-硫浮选分离的研究进展[J]. 矿冶, 2010(2): 9-14.
- [11] B·A·波恰洛夫,吴剑利. 根据矿物分步解离和分步分离原理联合处理硫化矿石[J]. 国外金属矿选矿, 2002, 39(11): 26-30.
- [12] 邹丽萍,罗仙平,马鹏飞,等. 分步浮选提高甘肃某铜矿石选矿指标[J]. 金属矿山, 2014(4): 95-98.
- [13] 王金庆. 异步-快速-强化浮选工艺提高硫化铜矿石选矿指标[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(2): 5-10.
- [14] 刘宏煜. 分支串流浮选工艺初步实践[J]. 有色金属(选矿部分), 1987(3): 13-17.
- [15] Maurice C. F., Graeme J., Roe - Hoan Y. Froth Flotation: A Century of Innovation[M]. Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2007(1): 459-468.
- [16] Newcombe B, Bradshaw D, Wightman E. Development of a laboratory method to predict plant flash flotation performance[J]. Minerals Engineering, 2012, 39(6): 228-238.
- [17] Newcombe B, Bradshaw D, Wightman E. Flash flotation and the plight of the coarse particle[J]. Minerals Engineering, 2012(34): 1-10.
- [18] 钱天任. 国外加温浮选概况[J]. 有色金属(冶炼部分), 1974(3): 61-63.
- [19] Ma X, Xia L, Wang S, et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017(21): 6307-6316.
- [20] 贾辉. 黄原酸酯基酯的合成及其对硫化铜矿浮选性能的研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [21] 谭鑫,路亮,何发钰,等. 新型二烷基黄原酸酯捕收剂 DIDTC 浮选机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015(12): 1748-1752.
- [22] G·汉哥罗,崔洪山,林森. 用巯基捕收剂及其混合物从矿石中浮选硫化铜矿[J]. 国外金属矿选矿, 2009, 46(1): 83-86.
- [23] Q·布罗德本特. 黄铜矿与黄铁矿的优先浮选及矿石类型的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2001, 38(1): 33-36.
- [24] 彭静. 新型巯基硫氮酯捕收剂的合成及其浮选性能[D]. 长沙:中南大学, 2014.
- [25] 邱廷省,徐其红,匡敬忠,等. 某复杂硫化铜矿铜硫分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2011(2): 45-48.
- [26] 严瑞芬. 硫氮九号捕收剂的制造[J]. 有色金属(冶炼部分), 1966(5): 16-26.
- [27] 邓永斌,陈华强,周强伟,等. 乙硫氮在里伍铜矿选矿生产中的应用[J]. 中国科技博览, 2012, 36(1): 312-313.
- [28] Wang L, Sun W, Hu Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite - quartz flotation system[J]. Minerals Engineering, 2014, 64(1): 44-50.
- [29] 黄有成,赵礼兵,代淑娟. 黄铁矿浮选抑制剂研究现状[J]. 有色矿冶, 2011, 27(3): 24-29.
- [30] Abramov A A, Forssberg K S E. Chemistry and optimal conditions for copper minerals flotation: theory and practice[J]. Mineral processing and extractive metallurgy review, 2005, 26(2): 77-143.
- [31] Zhu Y M, Jia J W, Ma Y W, et al. Adsorption of Sodium Cyanide on Pyrite Particle Surface[J]. Advanced Materials Research, 2013, 826: 3-9.
- [32] 胡岳华,章顺力,邱冠周,等. 凡口方铅矿-黄铁矿选择性分离机理

研究[J]. 中国矿山工程,1995(6):32-36.

[33] 张治元,肖文馨,史玲,等. 硫化矿无捕收剂浮选技术研究[J]. 矿冶工程,2002,22(1):127-130.

[34] 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.

[35] 唐林生,黄开国,王淀佐. 复杂硫化矿浮选分离的现状 & 趋势[J]. 矿冶工程,1988(2):60-63.

[36] 王湘英,丁大森,向平,等. 浮选药剂的应用现状 & 发展趋势[J]. 湖南有色金属,2000(1):9-12.

[37] 凌竞宏,胡熙庚,吴亨魁. 三种不同类型矿床黄铁矿浮选行为的比较[J]. 中南矿冶学院学报,1982(4):62-69.

[38] 于传兵,王中明,吴熙群,等. 铜硫分离尾矿中黄铁矿活化的研究[C]//中国有色金属学会第七届学术年会论文集,2008(1):140-142.

[39] 李晓波,余夏静,王李鹏,等. 新型活化剂 X 用于某难选铜硫矿选硫试验研究[J]. 矿产保护与利用,2011(2):21-23.

Research Progress of Copper – sulfur Flotation Separation Technology

MIAO Yan^{1,2}, CHEN Qinggen^{1,2}, WANG Meijun^{1,2}, WU Weixin^{1,2}

1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Ores (Zijin Mining Group Co. Ltd), Shanghang 364200, Fujian, China;
2. Xiamen Zijin Technology of Mining and Metallurgy Ltd, Xiamen 361101, Fujian, China

Abstract: In the natural world, copper sulfide ore and iron sulfide ore is often closely symbiotic, and with the proportion of low – grade copper resources continually giving up, how to optimize the separation of copper and sulfur by optimizing the copper – sulphur Separation process is to improve the low grade. The key issue of comprehensive utilization of copper resources. Combining domestic and international production practices, it mainly introduces the copper – sulfur flotation process and flotation reagents, and forecasts the future research direction: it is necessary to improve and optimize the basic flotation process, development of more efficient Low – toxic flotation agents, and strengthen the research on the mechanism and application of combined agents, All of these will be the research focus of the copper – sulphur Separation process process.

Key words: copper sulfide ore; pyrite; selective separation; mineral processing; flotation reagent

引用格式: 廖彦, 陈庆根, 王梅君, 吴维新. 铜硫分选技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 152-158.

Miao Y, Chen QG, Wang MJ and Wu WX. Research progress of copper – sulfur flotation separation technology[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(1): 152-158.