综合评述

黄铜矿浮选研究进展

张梅^{1,2},黄凌云^{1,2},蓝卓越²,胡博^{1,2},孙鑫^{1,2}

1. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室,云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 国土资源工程学院,云南 昆明 650093

中图分类号:TD952.1;TD923 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)02-0172-07 DOI:10.13779/j. cnki.issn1001-0076.2022.02.023

摘要 黄铜矿是提炼铜的主要矿物原料,不同地质作用产生的黄铜矿,因其晶体结构和共伴生矿物等自然属性不同,导致黄铜矿的可浮性呈现差异化,在概述了矿物选别因素矿物晶体结构、矿浆 pH、矿浆电位、难免离子对黄铜矿可浮性影响的基础上,进一步阐述了黄铁矿、闪锌矿、方铅矿和非金属脉石矿物等共伴生矿物对黄铜矿浮选的影响,并简述了黄铜矿浮选捕收剂的研究进展。

关键词 黄铜矿;浮选;表面特性;共伴生矿物;晶体结构

引言

铜是人类最早发现和使用的金属之一,具有良好 的导电性能、导热性能、延展性能和耐腐蚀性能,与锌、 锡、铝、镍、铍等有色金属制成各种不同特性的合金,广 泛应用于电力制造、房地产、电器工业、电子技术和飞 机、船舶和汽车制造等行业。

根据铜开发协会(CDA)的数据显示,目前全球已 知的铜矿资源量约为26.3亿t,世界铜矿资源分布相 对集中,主要分布在南美洲秘鲁和智利、澳大利亚、俄 罗斯等国。国际铜研究组织(ICSG)的数据显示,中国 是世界最大的铜消费国,2020年中国铜消费超过1400 万t,占世界铜消费量的48.7%。2019年中国铜精矿 产量占世界总产量的8.2%,而储量仅占世界总储量 的3.0%,铜矿资源呈现矿藏质量差、贫矿多、富矿少 的特点。

黄铜矿是制取铜及其化合物的主要原料之一,在 工业上常用泡沫浮选法富集分离黄铜矿。随着开采的 黄铜矿资源越来越表现出贫、细、杂等特点,传统浮选 工艺与理论难以满足工业综合回收要求。因此,本文 详细综述了黄铜矿选别影响因素以及共伴生矿物和浮 选药剂对黄铜矿浮选的影响机制,为高效综合回收黄 铜矿提供参考。

1 黄铜矿选别影响因素

1.1 黄铜矿矿物晶体结构与浮选特性

黄铜矿(CuFeS₂)存在于硫化物矿床,根据形成温 度及Cu、Fe离子的排列顺序分为高温等轴晶系变体、 四方晶系变体、斜方晶系变体等三种同质多象变体。 常温常压下为*I2d*空间群,即四方晶系变体,晶体结构 与闪锌矿相似,四面体的四个角顶有两个Cu占据,Fe 和S各占据一个角顶^[1],其理想晶体结构如图1。



图 1 黄铜矿晶体结构示意图 Fig. 1 Schematic diagram of the crystal structure of chalcopyrite

收稿日期:2022-02-17

作者简介:张梅(1997-),女,四川万源人,硕士研究生,主要从事矿物浮选理论,E-mail:meizhang2021@126.com。

通信作者:黄凌云(1978-),女,湖北钟祥人,博士,讲师,主要从事复杂矿物精细分选,E-mail:hly0510@126.com。

基金项目:国家自然科学基金项目(51964024);引进人才科研启动基金项目(KKSY201952020)

从电子态密度来看,黄铜矿表面的 Cu 原子和 S 原 子为共键作用^[2];从各类光谱学表征看,黄铜矿中的 Cu - S、Fe - S 也是共价键的成分居多^[3]。相较其他硫 化矿物,黄铜矿中的铜、硫存在明显共价作用,表现出 较好的天然疏水性^[4],但高碱矿浆环境下,黄铜矿与水 形成氢键,可浮性降低。

黄铜矿晶体构造中 S 原子位于晶格内层, Fe 原子 与 Cu 原子位于矿物晶格表面, 因此, 破碎后的黄铜矿 表面暴露更多的是 Cu 原子和 Fe 原子^[5]。黄铜矿晶体 具有半导体性质, 晶体中的 S 容易发生电子转移和氧 化反应, 即 - 2 价的 S 可能氧化为亲水的硫酸盐或者 疏水性的单质硫^[6]。

目前,CuFeS₂ 中 Cu 和 Fe 的价态争议较大,穆斯堡 尔谱和 X 光电子能谱表征为 Cu 为 +1 价、Fe 为 +3 价,而 X 射线吸收研究表征为 Cu 为 +2 价、Fe 为 +2 价^[3]。光谱黄铜矿表面氧化后的产物可能为亲水性的 Cu(II)的氧化物或氢氧化物,而这些氢氧化物会增强 黄铜矿表面的亲水性,减弱黄铜矿的可浮性^[7]。

1.2 矿浆 pH

矿浆 pH 通过影响捕收剂的活性和矿物表面离子 的溶解及化学组成等表面特性,改变矿物的可浮性。

黄铜矿的回收率与矿浆 pH 紧密相关^[8-9]。通常随 pH 的升高,回收率呈先增加后减小的趋势。无捕 收剂浮选时,矿浆 pH 为 2 ~ 10 范围内,黄铜矿的回收 率均在 70% 左右;丁基黄药作为捕收剂,在 pH 为 10 时,最大回收率为91%^[10]。在一定 pH 范围内,捕收剂 在矿浆中的分布和稳定状态对矿物浮选十分关键。黄 药作为捕收剂时,稳定的 pH 范围为 8 ~ 13,与铜回收率 最佳的 pH 范围基本一致^[11]。通常情况下,捕收剂只有 在适宜的 pH 条件下,才能表现出较好的捕收性能。

无捕收剂浮选时,一定 pH 范围内,矿物可浮性与 矿物表面产物的性质有关。热力学计算表明^[11],矿浆 pH 为 5.5~8.5,黄铜矿表面的化合物可能为 Cu₂ (OH)₂CO₃、Fe(OH)₃,而当 pH 高于 9 时,黄铜矿表面 可能为亲水性的 Cu(OH)₂和 Fe(OH)₃,循环伏安测试 发现,在黄铜矿 自诱导浮选的矿物表面反应过程 中^[10],碱性条件下黄铜矿表面生成了 CuS 和疏水性的 S⁰,这些亲疏水性产物,能改变黄铜矿的可浮性,影响 浮选效果。当疏水性产物较多时,黄铜矿的可浮性增 大。其反应如下:

CuFeS₂+3OH⁻→CuS+S⁰+Fe(OH)₃+3e (1) 黄铜矿是半导体,存在电子转移,因此黄铜矿表面 在矿浆中容易发生电化学氧化,而电化学氧化的产物 不仅取决于氧含量,还与矿浆 pH 紧密相关。在酸性 条件下,黄铜矿表面容易形成亲水性的硫酸盐,而随 pH 的逐渐升高,表面生成物可能由硫单质、氧化铁或 氢氧化物逐渐取代^[12],黄铜矿(Cu、Fe)在水-气环境下 的 pH-Eh,如图 2 所示。由于中碱条件下的矿物表面成分(S⁰)促进了黄铜矿的浮选,有助于铜回收率的升高。因此,黄铜矿通常在中碱性的矿浆环境进行浮选。



图 2 Fe - S(a)和 Cu - S(b)体系的 Eh - pH 图^[12] Fig. 2 Eh - pH diagram for the Fe - S system (a) and the Cu - S system (b)^[12]

1.3 矿浆电位

矿浆电位的变化对硫化矿物的疏水性和浮选行为 具有明显影响。硫化矿具有半导体性质,因此每种硫 化矿物都有自己的静态电势,即各种硫化矿均有合适 的电位区间。由于黄铜矿存在较宽的矿浆电位^[13],因 此,工业上可通过调控矿浆电位来富集和分离黄铜矿 和共伴生矿物^[14]。陈勇等^[15]通过调节矿浆 pH,实现 了可浮区间存在差异的镍黄铁矿与黄铜矿的无捕收剂 浮选分离。

俞娟等^[16] 通过在浮选槽中加入电极来控制矿浆 电位,实现了黄药在黄铜矿表面的高效吸附。不同范 围的电位下,黄药阴离子在黄铜矿表面的形态发生变 化:(1)在开路电位下,黄药阴离子吸附在黄铜矿表 面;(2)阳极电位为 -0.11 ~0.2 V 的范围内,黄药阴 离子氧化为疏水的双黄药膜层,且膜层的覆盖度和厚 度随电位的升高呈先增加后减小的趋势;(3)当电位 高于 0.2 V 时,黄铜矿表面自身发生活化溶解,双黄药 膜层转化为大量含 Cu(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)氧化物的多孔和 疏松结构。其中,吸附在黄铜矿表面的双黄药膜层,能 通过增强矿物表面的疏水性,促进黄铜矿的浮选。

由于电位调控浮选技术相比传统的浮选技术,具 有矿物(硫化矿)高选择、药剂低消耗的浮选分离优 势。因此,研究不同电位下黄铜矿表面形成的氧化产 物相的化学构成,对电位调控浮选黄铜矿技术的发展 具有重要意义。

1.4 难免离子吸附影响黄铜矿浮选

矿物自身溶解、矿浆用水中的原生离子以及磨矿 产生的次生离子,是难免离子产生的主要途径。由于 矿物在浮选过程中受到水和氧的共同作用,导致矿物 表面轻微氧化溶解,释放出 Fe²⁺/Fe³⁺、Cu²⁺。除此以 外^[17],黄铜矿在磨矿过程中,也会产生大量的Fe²⁺、 Fe^{3+} Cu^{2+} \circ

难免离子对黄铜矿浮选的影响程度大小可分为两 类^[18]:(1)Mg²⁺和Al³⁺等离子,对黄铜矿的浮选造成影 响,但影响较小,基本是由于离子浓度较大时,消耗了 捕收剂所造成的假象抑制;(2)Zn²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺、Ca²⁺、 Fe³⁺等离子,低浓度下不会影响黄铜矿的浮选,高浓度 时对黄铜矿的浮选产生抑制作用。

以矿浆体系中 Fe³⁺、Al³⁺、Mg²⁺、Ca²⁺为例^[19],这 些难免离子的影响机制表现为:低浓度下对黄铜矿的 浮选不会产生影响,但当达到一定的浓度后,会与矿浆 中的 OH⁻反应,生成亲水性的金属氢氧化物沉淀,而 这些金属氢氧化物沉淀吸附在矿物表面,改变矿物表 面性质,减弱矿物的可浮性;弱碱性条件下,黄铜矿表 面溶解的 Cu²⁺还会生成 Cu(OH)⁺和 Cu(OH)₂,吸附 在黄铜矿表面,使黄铜矿表面亲水,降低铜的回收率。

与其他金属难免离子不同,Na⁺通过增强矿浆起 泡性来提高黄铜矿的回收率。其影响机制表现为^[20]: Na⁺通过压缩矿物表面的双电层,减小矿粒间的静电排 斥力,促进气泡 – 颗粒的附着,以此增强矿浆的起泡性。

1.5 其他因素

浮选过程中,矿物的可浮性除了与浮选药剂本身 相关,与药剂加药顺序也相关。谭欣^[21]以乙硫氮作捕 收剂,先加入无机调整剂(硫酸锌/硫酸铜),后加入乙 硫氮,发现硫酸锌/硫酸铜对黄铜矿起抑制作用;当乙 硫氮先加时,硫酸锌/硫酸铜对黄铜矿的抑制作用減 弱;因此,通过添加合适的浮选药剂、调整浮选药剂的 添加顺序等,可改变矿浆体系下的矿物表面特性,增强 或减弱矿物的可浮性,从而提高目的矿物的回收率。

另外,在矿物浮选分离过程中,矿浆浓度、温度、浮选机转速等浮选条件也会影响矿物在矿浆中的浮选行为,因此可通过扩大黄铜矿与共伴生矿物在动力学性质上的差异,提高黄铜矿的浮选速度,从而将黄铜矿优先浮选出来^[22]。

2 主要共伴生矿物对黄铜矿浮选的影响

自然界中,黄铜矿是储量最丰富、分布最广泛的含 铜矿物,约占全世界铜储量的70%。黄铜矿常与黄铁 矿、闪锌矿、方铅矿紧密共伴生,除此以外,矿石中还存 在非金属脉石矿物如石英、滑石、蛇纹石等。伴生矿物 在晶体结构、表面化学性质等的差异,导致黄铜矿在浮 选过程和效果上具有明显的差异性,但在影响机制上, 主要体现在矿物间相互接触后,矿物间发生电子转移、 表面电荷再分布,致使矿物表面性质改变,影响矿物和 浮选药剂在矿浆中的浮选行为^[23]。

2.1 黄铁矿

由于晶体结构和表面形貌等原因,不同的黄铁矿

表现出不同的电化学反应性。Clement Owusu^[24] 验证 了不同类型黄铁矿 [Py – A(秘鲁矿)和 Py – B(澳大利 亚矿)] 对黄铜矿浮选的影响,结果表明,与 Py – B 相 比,电化学反应性更强的矿物 Py – A 对黄铜矿的抑制作 用更大,推测 Py – A 比 Py – B 消耗了更多的氧气,矿浆 Eh 变低,导致黄药捕收剂在 Py – A 表面吸附较少。

由于黄铜矿和黄铁矿电化学性质相似、可浮性相 近,因此两者在浮选过程中较难分离。相关研究表 明^[5],量子化学优化后的黄铜矿与黄铁矿的表面模型 具有相似之处,即两者与药剂结合的机理相似。根据 溶度积理论,在含有 S 原子的浮选药剂中,黄铁矿解离 面暴露的 Fe 原子及黄铜矿表面暴露的 Cu 原子、Fe 原 子分别与药剂中的 S 原子结合,形成 CuS 和 FeS,导致 药剂不具选择性,无法分离黄铜矿与黄铁矿。

黄铜矿的可浮性与回收率受黄铁矿多重因素的影响。浮选结果表明^[25],引入5%黄铁矿后,铜品位和铜回收率均下降,但引入25%黄铁矿后,铜回收率恢复, 其原因可能是黄铁矿增强了黄铜矿表面铜离子的溶 解。当黄铜矿与黄铁矿接触后,黄铜矿表面出现了多 硫化物和单质硫,且氧化程度较高,说明黄铁矿促使了 黄铜矿表面疏水性物质的形成^[26]。另外,捕收剂存在 的矿浆体系下,两者的电化学作用还将导致黄铜矿回 收率的下降。

除此以外,难免离子(Cu²⁺、Pb²⁺等)也会对黄铁 矿产生活化作用,从而增加黄铁矿表面的复杂性,加大 两者分离难度。

由于黄铁矿比黄铜矿更易氧化,因此可通过控制 氧化剂的浓度实现两者的浮选分离。在研究矿浆曝气 对黄铜矿/黄铁矿混合物中黄药浮选黄铜矿的影响时, 发现黄铁矿含量与浮选黄铜矿所需的空气/氧气量有 关,只有在含黄铁矿和黄铜矿质量比大于1:1的铜矿 中,浮选前对矿浆进行曝气才具有实际应用意义^[27]。 除了氧化以外,研究发现,矿浆的电化学电位不仅影响 黄铁矿的活化,还会影响药剂与矿物的相互作用。

由于黄铁矿晶体结构、含量、电化学性质等会影响 其可浮性,进而影响黄铜矿的浮选。因此,当两者混合 浮选时,应积极调控矿浆环境,扩大两者表面性质差 异,如确定合适的磨矿细度、优化矿浆电位、添加抑制 剂等。其中,添加抑制剂是工业实践最常用的方法。 石灰、硫氧化物是抑制黄铁矿应用广泛的无机抑制剂, 但因容易造成高碱度的环境负面影响,而受到使用限 制。因此,环境友好型有机抑制剂诸如糊精、淀粉、羧甲 基纤维素、壳聚糖、刺槐豆胶、瓜尔豆胶、木质素磺酸盐、 聚谷氨酸等广泛应用于黄铜矿与黄铁矿的浮选分离^[28]。

2.2 闪锌矿

闪锌矿的晶体属等轴晶系,一般呈四面体,偶见立 方体和菱形十二面体,其中,菱形十二面体的解理面上 具有等量的锌和硫,表面呈分子晶格,具有天然可浮性。但有研究表明,闪锌矿自身可浮性较差,说明矿物的天然可浮性并不是固定不变的,而是与晶体结构特性紧密相关^[29],因此,不同晶体结构的闪锌矿对黄铜 矿浮选的影响机理不一。

研究证实^[30],研磨过程中,黄铜矿会改变闪锌矿 的表面成分,影响黄铜矿和闪锌矿的选择性浮选分离。 基于 Cu、Fe 和 Zn 分布的图像分析和统计分析表明,黄 铜矿和闪锌矿混合研磨后,矿物释放的离子迁移到另 一种矿物表面,导致两者浮选性能趋于一致,增大分离 难度。

除此以外,黄铜矿表面氧化和溶解产生的铜离子 会活化闪锌矿,使闪锌矿的可浮性显著增加,导致黄铜 矿与方铅矿的浮选分离难度加大。

通常浮选试验研究中,通过添加浮选药剂或进行 预先加热等手段来增大矿物可浮性的差异。冯博等 人^[31]在以丁黄药为捕收剂的矿浆体系下,研究黄原胶 在分离黄铜矿和闪锌矿的作用机理时,XPS 窄区扫描 显示,在黄原胶作用前后,闪锌矿表面的元素 S 和 Zn 的存在状态和形式发生变化,证实药剂改变了闪锌矿 的表面化学组成。ZHOU H 等^[32]研究了在空气气氛下 黄铜矿和闪锌矿经过热预处理后的浮选分离效果,试 验表明,黄铜矿在170 ℃以上热预处理后,可浮性几乎 为0,而闪锌矿的可浮性保持良好,浮选回收率为 90%。因此,在人工混合矿物浮选试验中,可通过热预 处理实现闪锌矿和黄铜矿的分离。

另外,黄铜矿与闪锌矿之间的电化学作用同样会 影响黄铜矿的可浮性^[33],但相比之下,对闪锌矿的影 响较小。因此,可通过控制矿浆电位有效分离黄铜矿 与闪锌矿。

2.3 方铅矿

自然界中黄铜矿与方铅矿常常致密共生,两者可 浮性相近,矿浆体系下铜矿物溶解产生的铜离子还会 活化方铅矿^[34],加大分离难度。

方铅矿的晶体结构为 NaCl 型^[35],硫离子立方最 紧密堆积,而铅离子充填于所有八面体空隙中,阴阳离 子的配位数均为6。方铅矿对捕收剂具有较强的静电 吸引力^[36],因此捕收剂可能在黄铜矿和方铅矿表面存 在竞争吸附,影响黄铜矿的浮选效果。

由于黄铜矿和方铅矿之间存在电化学作用,导致 黄铜矿的氧化和浮选行为受到影响。KEBL等^[23]研 究了黄铜矿和方铅矿之间的电化学相互作用及其对氧 分子和黄药分子在黄铜矿(001)表面吸附的影响。研 究发现,在没有电流相互作用的情况下,黄药分子和氧 分子可以分别强烈地吸附在黄铜矿表面的Cu-Fe位 点和Fe-S位点上,但与方铅矿发生电化学相互作用 后,氧分子和黄原酸盐分子在黄铜矿表面的吸附均受 到了阻碍。

另外,黄铜矿和方铅矿在混合磨矿后^[37],两者表 面均检测到了相同的碎片离子,表明混合磨矿后的黄 铜矿和方铅矿的表面化学组成趋于同质化,两者浮选 行为趋于相似,分离难度增大。

方铅矿与黄铁矿类似,其可浮性均与黄铜矿相似。 由于在电化学性质上存在差异,因此,可考虑通过控制 矿浆电位、溶解氧等条件,实现两者的分离。

由于方铅矿、闪锌矿在与黄铜矿混合磨矿过程中, 都出现了矿物表面离子均质化的现象,因此,矿物进行 机械磨矿的时候,要选择合适的磨矿方式、制订合理的 磨矿制度。

2.4 非金属脉石矿物

二氧化硅是地壳中最丰富的矿物质,以结晶和非结晶(无定形)形式出现。其中,无定形二氧化硅是矿床中含量丰富的脉石矿物,由于非晶体结构,与石英相比,其颗粒密度低,导致颗粒沉降速率降低,浮选夹带增多,影响金属矿物的回收率。CHEN X M 等^[38]研究了无定形二氧化硅对矿浆流变性和黄铜矿浮选的影响,发现无定形二氧化硅比石英更能显著地增加矿浆黏度,且低含量下就导致了铜品位的下降。

除此以外,层状硅酸盐的存在也会影响黄铜矿的 浮选^[39],通常呈负面影响,即降低铜的回收率。不同 类型的层状硅酸盐对黄铜矿回收率的影响程度不同, 表现为:滑石>蒙脱石>白云母>高岭石>伊利 石^[40]。

其中,蛇纹石和滑石是研究较多的含镁层状硅酸盐,两者化学成分相近,均以 MgO、SiO₂、H₂O 为主,但 两者在成分含量和晶体结构单元上并不相同,因此对 黄铜矿浮选的影响机理有所差异^[41]。蛇纹石的表面 是亲水性的,与黄铜矿相比,带有相反的表面电荷,因 此在矿浆体系中,容易黏附在黄铜矿表面,抑制黄铜矿 的浮选。与蛇纹石不同,滑石表面是疏水性的,能随泡 沫浮选进入到富集物中,降低铜的品位和回收率。虽 然两者的影响机理不同,但都导致了铜品位和回收率 的下降,因此,通过添加分散剂去除黄铜矿表面的蛇纹 石黏附层,添加高分子抑制剂来降低滑石表面的疏水 性,以此减弱对黄铜矿浮选的负面效应。FENG B 等^[42]将分散剂水玻璃和抑制剂刺槐豆胶联合使用,发 现以上药剂的组合应用能有效降低蛇纹石和滑石共存 时对黄铜矿浮选的影响。

为了减少以上层状硅酸盐对浮选过程的负面影响,一般有以下处理思路:(1)添加合适的试剂,防止脉石矿物附着在目的矿物上,如分散剂、选择性抑制剂。羧甲基纤维素、瓜尔豆胶等有机大分子可有效抑制滑石浮选^[43];而六偏磷酸钠、硅酸钠则能有效减弱蛇纹石在硫化矿物浮选中的影响。(2)降低矿浆浓度

以获得低黏度,但该方法可能会导致处理量降低。 (3)采用超声波处理、化学处理等技术,分散黄铜矿表面的层状硅酸盐矿物。(4)优化工艺流程、采取化学预处理来减弱层状硅酸盐对目的矿物的影响。(5)采 用新型且具有高选择性的捕收剂,如纳米球捕收剂, YANG B等^[44]合成一种新型捕收剂 St - Ba 纳米球,微 浮选试验表明,它能很好地消除蛇纹石对黄铜矿的抑 制作用,从而大幅度提高黄铜矿的回收率。

3 捕收剂

目前,捕收黄铜矿的捕收剂大多为硫氮类、黄药、 黑药及其衍生物等^[45-46]。黄药是应用最广泛的捕收 剂;黑药类捕收剂的捕收能力比黄药稍弱,但选择性和 稳定性强于黄药;在捕收性能上,乙硫氮与黄药、黑药 类似,但乙硫氮的选择性更好、浮选速度更快^[47]。

孙乾予^[48]研究了常见不同类型的捕收剂对铜矿 物浮选的捕收机理,研究表明:(1)黄药类捕收剂、丁 铵黑药、乙硫氮的中心原子由于连接双键硫和单键硫 原子,其捕收能力可能与黄铜矿的禁带宽度和表面硫 元素分不开。(2)油酸钠、烷基羟戊酸、水杨羟戊酸含 羰基官能团,且由于羰基官能团中的氧能给出电子与 铜结合,促进铜盐和铜螯合物的形成,其捕收能力可能 与矿物表面 Cu 元素相关。(3)由于黄铜矿表面电位 较低,对胺根离子的静电吸附能力较强,其捕收能力可 能与黄铜矿表面电位相关。

事实上,以上捕收机理对于黄铜矿捕收剂的设计 与开发具有重要意义。目前,常规药剂改性、组合药剂 应用等都是重点的捕收剂开发的研究方向。因此,基 于矿物特性及原有药剂的官能团、碳链长度等优势,开 发和衍生出应用效果更好的新型黄铜矿捕收剂,是常 见的药剂开发思路。

药剂碳链对黄铜矿浮选有一定的影响。改性酯类 捕收剂 BL 在低温下对黄铜矿的捕收能力明显优于酯 -105^[49],明显地,两者的化学结构仅有 N 原子上的两 个 R 基不同,相比酯 - 105, BL 的碳链相对较长。BL 和酯 - 105 的结构如图 3a、3b。



图 3 酯 – 105(a)的化学结构和 BL(b)的化学结构 **Fig. 3** Chemical structure of ester – 105(a) and BL(b)

直链烃比支链烃具有更强的吸附力,基于密度泛 函理论(DFT),Peace P. Mkhonto等^[50]探索了不同类型 的氧羰基 - 硫代氨基甲酸盐捕收剂与黄铜矿间的吸附 反应性,由于捕收剂中的 S 原子在吸附过程中具有高 反应性和高活性,因此吸附过程中,捕收剂优先与矿物 表面 Cu 位点结合。浮选结果表明,相比 BECTC, BBCTC 能更好地捕收黄铜矿,其结构式如图4。



图 4 BECTC(a)和 BBCTC(b)的化学结构 Fig. 4 Chemical structure of BECTC(a) and BBCTC(b)

除此以外,钟宏等^[51]基于浮选药剂分子设计理论 和气味分子结构理论,通过在黄药分子中引入酰胺基 官能团消除分子恶臭异味,为捕收剂开发提供新的研

随着铜矿向贫、细、杂转变,以及传统捕收剂的低 选择性,新型高选择性捕收剂的开发与应用成为亟需 解决的问题。目前,探索试验和计算建模都是开发药 剂的有效方式,但在时间花费和药剂筛选准确上,后者 相较于前者是一种更有吸引力的选择。

4 结论

究思路。

(1)黄铜矿晶体结构、表面特性与矿物本身的可 浮性密切相关。而晶体结构和矿物表面特性又常常受 地质作用和人为机械作用的影响,因此黄铜矿的可浮 性呈现差异化。

(2)黄铜矿与共伴生矿物的浮选分离是黄铜矿浮选的重要研究方向。由于共伴生矿物的晶体结构、表面特性、电化学性质等会影响浮选分离。因此,为成功 实现矿物浮选分离,应尽力扩大矿物间的表面性质差异,一般可通过添加浮选药剂改变矿物的表面特性,调 节矿物的可浮性,从而实现矿物的富集和分离。

(3)由于矿浆环境条件是影响矿物、药剂发生作用的重要因素。因此,浮选操作中,应注意矿浆 pH、矿浆电位、矿浆难免离子对矿物浮选行为的影响。

(4)目前,黄铜矿的浮选还是以常规捕收剂为主, 但是由于铜矿向贫、细、杂转变,因此,新型高选择性捕 收剂的开发与应用是矿物加工领域的重要研究方向。

参考文献:

- [1] 陈代雄. 铜铅锌矿选矿新技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2019.
 CHEN D X. New technology of copper lead zinc beneficiation [M].
 Beijing: Metallurgical Industry Press, 2019.
- [2] 朱阳戈,陈建华,柯宝霖,等. 黄铜矿与孔雀石的电子结构及硫化作用的电化学研究[J]. 有色金属工程,2018(4):95-100.
 ZHUYG, CHENJH, KEBL, et al. Electrochemical study on the electronic structure and sulfidation of chalcopyrite and malachite[J].
 Nonferrous Metals Engineering, 2018(4): 95-100.
- $[\ 3\]$ MIKHLIN Y, TOMASHEVICH Y, TAUSON V, et al. A comparative X ray absorption near edge structure study of bornite, $Cu_{3}FeS_{4}$, and chalcopyrite, $CuFeS_{2}$ [J]. Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena, 2005,142(1): 83–88.
- [4] 孙乾予,印万忠,宋振国.影响典型铜矿物可浮性的晶体化学基因研

• 177 •

究[J]. 金属矿山,2020(6):42-47.

SUN G Y, YIN W Z, SONG Z G. Study on crystal chemical gene affecting the floatability of typical copper minerals [J]. Metal Mines, 2020 (6): 42 – 47.

- [5] 吴桂叶,刘龙利,张行荣,等. 计算机辅助研究黄铜矿抑制剂的分子结构特征[J].有色金属(选矿部分),2013(z1):268-271+274.
 WU G Y, LIU L L, ZHANG X R, et al. Computer aided research on
- molecular structure characteristics of chalcopyrite inhibitors [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2013(z1): 268 271 + 274.
- [6] 邓久帅. 黄铜矿流体包裹体组分释放及其与弛豫表面的相互作用 [D]. 昆明:昆明理工大学,2013. DENG J S. The release of chalcopyrite fluid inclusion components and their interaction with the relaxed surface[D]. Kunning: Kunning University of Science and Technology, 2013.
- [7] 苏超,刘殿文,申培伦,等. 黄铜矿和方铅矿的电化学特性及浮选行为 研究进展[J]. 有色金属工程,2020(9):79-87. SU C, LIU D W, SHEN P L, et al. Research progress on electrochemi-

cal properties and flotation behavior of chalcopyrite and galena[J]. Non-ferrous Metals Engineering, 2020(9): 79-87.

[8]肖静晶.N-丁氧基丙基-S-[2-(肟基)丙基]二硫代氨基甲酸酯 对黄铜矿的浮选行为及吸附机理[J].中国有色金属学报,2021,31 (8):2247-2257.

XIAO J J. Flotation behavior and adsorption mechanism of N – butoxypropyl – S – [2 – (oximoyl)propyl] dithiocarbamate on chalcopyrite[J]. China Nonferrous Metals Chinese Journal, 2021, 31(8): 2247 – 2257.

- [9] 黄鹏亮,杨丙桥,胡杨甲,等. 氧化预处理对铜钼浮选分离效果的影响 [J]. 矿冶工程,2021,41(3):46-50+56. HUANG P L, YANG B Q, HU Y J, et al. Effect of oxidation pretreatment on copper and molybdenum flotation separation effect[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2021, 41(3): 46-50+56.
- [10] 曾维能,任浏祎,曹雨琪,等. 黄铜矿与磁黄铁矿浮选分离行为及机 理研究[J]. 有色金属(选矿部分),2020(6):30-35.
 ZENG W N, REN L Y, CAO Y Q, et al. Research on the flotation separation behavior and mechanism of chalcopyrite and pyrrhotite[J].
 Nonferrous Metals (Beneficiation), 2020(6): 30-35.
- [11] 刘承鑫,付金涛,云霞. 矿浆 pH 值对硫化铅锌矿 浮选的影响[J]. 现代矿业,2017,33(11):105-107+116.
 LIU C X, FU J T, YUN X. Effect of pulp pH value on flotation of lead zinc sulfide ore[J]. Modern Mining, 2017, 33(11): 105-107+116.
- [12] E. C TODD, D. M SHERMAN, J. A PURTON. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2 – 10) conditions: Cu, Fe L – and O K – edge X – ray spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(12): 2137 – 2146.
- [13] 孙水裕,王淀佐,李柏淡.黄铜矿和黄铁矿无捕收剂浮选和分离的研究[J].中南矿冶学院学报,1993(4):466-471.
 SUN S Y, WANG D Z, LI B D. Research on collector free flotation and separation of chalcopyrite and pyrite[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, 1993(4): 466-471.
- [14] 耿连胜. 控制矿浆电位提高铜浮选回收率的研究[J]. 矿业快报, 2001(9):13-15.

GENG L S. Study on Controlling Slurry Potential to Improve Copper Flotation Recovery[J]. Mining Express, 2001(9): 13 – 15.

- [15] 陈勇,宋永胜,刘爽,等. 镍黄铁矿和黄铜矿无捕收剂电位调控浮选 分离[J]. 金属矿山,2012(2):86-88+98.
 CHEN Y, SONG Y S, LIU S, et al. Separation of pyrite and chalcopyrite by collector - free potential control flotation[J]. Metal Mines, 2012 (2): 86-88+98.
- [16] 俞娟,杨洪英,范有静.电位对天然黄铜矿表面膜层性质的影响(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21 (8): 1880 1886.

YU J, YANG H Y, FAN Y J. Effect of electric potential on the properties of natural chalcopyrite surface film (English) [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1880 – 1886.

- [17] 杨绵延,马英强,谢材,等.不同磨矿体系下新生阳离子存在行为及 其对黄铜矿可浮性的影响[J].金属矿山,2022(2):110-119. YANG M Y, MA Y Q, XIE C, et al. Existence behavior of nascent cations under different grinding systems and their effects on chalcopyrite floatability[J]. Metal Mines, 2022(2): 110-119.
- [18] 魏明安,孙传尧. 矿浆中的难免离子对黄铜矿和方铅矿浮选的影响
 [J]. 有色金属,2008(2):92-95.
 WEI M A, SUN C Y. Influence of inevitable ions in pulp on flotation of chalcopyrite and galena[J]. Nonferrous Metals, 2008(2):92-95.
- [19] 盛洁,刘全军,董敬申,等. 典型金属离子对黄铜矿浮选效果的影响研究进展[J/OL]. 应用化工,2022:1-7. DOI:10.16581/j. cnki. issn1671-3206.20211129.003.
 SHENG J, LIU Q J, DONG J S, et al. Research progress on the effect of typical metal ions on chalcopyrite flotation effect[J/OL]. Applied Chemical Industry, 2022:1-7. DOI: 10.16581/j. cnki. issn1671-3206.20211129.003.
- [20] 王亮,李育彪,李万青.不同价态杂质离子对黄铜矿浮选的影响机理研究[J].金属矿山,2018(12):84-88.
 WANG L, LI Y B, LI W Q. Study on the influence mechanism of impurity ions of different valences on chalcopyrite flotation [J]. Metal Mines, 2018(12): 84-88.
- [21] 谭欣,孙传尧.乙硫氮作捕收剂时无机调整剂加药顺序对典型硫化 矿物浮选的影响[J].有色金属(选矿部分),2021(5):150-158.
 TAN X, SUN C Y. Influence of dosing sequence of inorganic regulators on the flotation of typical sulfide minerals when ethyl sulfide nitrogen is used as collector[J]. Non - ferrous Metals (Beneficiation), 2021(5): 150-158.
- [22] 方夕辉,张村,夏艳圆.不同因素对黄铜矿、黄铁矿浮选分离动力学 影响[J]. 有色金属科学与工程,2016,7(6):110-114+123.
 FANG X H, ZHANG C, XIA Y Y. The influence of different factors on the flotation separation kinetics of chalcopyrite and pyrite[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2016, 7(6): 110-114+123.
- [23] KE B L, CHEN J H. Influence of galvanic interaction between chalcopyrite and galenaon electrochemical and flotation behaviour of chalcopyrite[J]. Applied Surface Science, 2022, 573, 151475.
- [24] CLEMENT O, JONAS A, DANIEL F, et al. Estimating the electrochemical reactivity of pyrite ores - their impact on pulp chemistry and chalcopyrite flotation behaviour [J]. Advanced Powder Technology, 2013, 24(4): 801 - 809.
- [25] RICHARD L, JIE L, CHEN X M, et al. Flotation performance of chalcopyrite in the presence of an elevated pyrite proportion [J]. Minerals Engineering ,2022, 177, 107387.
- [26] WU J J, MA W K, WANG X J, et al. The effect of galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite on the surface chemistry and collector adsorption; Flotation and DFT study [J]. Colloids and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 607, 125377.
- [27] CLEMENT O, DANIEL F, JONAS A, et al. Influence of pulp aeration on the flotation of chalcopyrite with xanthate in chalcopyrite/pyrite mixtures [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 50-57.
- [28] SHEN Z H, WEN S M, HAN G, et al. Selective depression mechanism of locust bean gum in the flotation separation of chalcopyrite from pyrite in a low – alkalinity media [J]. Minerals Engineering, 2021, 170, 107044.
- [29] 龚明光,等.浮游选矿[M].北京:冶金工业出版社,1959. GONG M G. et al. Flotation beneficiation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1959.
- [30] LAI H, DENG J S, WEN S M, et al. Homogenization phenomena of surface components of chalcopyrite and sphalerite during grinding processing[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 578, 123601.
- [31] 冯博,郭宇涛,王涛,等黄原胶在黄铜矿和闪锌矿浮选分离中的作用 及机理[J].中国有色金属学报,2020,30(5):1202-1208. FENG B, GUO Y T, WANG T, et al. Effect and mechanism of xanthan

gum in the flotation separation of chalcopyrite and sphalerite[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(5): 1202-1208.

- [32] ZHOU H, GENG L, Zhang Y, et al. Selective flotation separation of chalcopyrite and sphalerite by thermal pretreatment under air atmosphere [J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2021, 57(1): 305 - 314.
- [33] M. K. YELLOJI RAO, K. A. NATARAJAN. Electrochemical effects of mineral - mineral interactions on the flotation of chalcopyrite and sphalerite [J]. International Journal of Mineral Processing ,1989, 27(3/4): 279 - 293.
- [34] 唐林生,黄开国,王淀佐. 铜离子和硫化矿作用机理的研究[J]. 矿 冶工程,1989(3):31-34. TANG L S., HUANG K G., WANG D Z. Study on the interaction mech-

anism between copper ions and sulfide minerals[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1989(3): 31 - 34.

- [35] 赵珊茸.结晶学及矿物学[M].北京:高等教育出版社,2017. ZHAO S R. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press 2017
- [36] DONG Z L, JIANG T, XU B, et al. Density functional theory study on electronic structure of tetrahedrite and effect of natural impurities on its flotation property[J]. Minerals Engineering, 2021,169, 106980.
- [37] 赖浩. 黄铜矿和方铅矿浮选过程中的同质化效应研究[D]. 昆明:昆 明理工大学,2021.

LAI H. Study on the homogenization effect during the flotation process of chalcopyrite and galena[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.

- [38] CHEN X M, Enrico Hadde, LIU S Q, et al. The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation [J]. Minerals Engineering, $2017 \cdot 11 \cdot 41 - 46$
- [39] S. FARROKHPAY, B. NDLOVU. Effect of phyllosilicate minerals on the rheology, colloidal and flotation behaviour of chalcopyrite mineral [C]//Chemeca 2013: Australasian Conference on Chemical Engineering. Brisbane: 2013: 1-7.
- [40] RICARDO I. JELDRES, LINA URIBE, LUIS A. CISTERNAS, et al. The effect of clay minerals on the process of flotation of copper ores - A critical review [J]. Applied Clay Science, 2019, 170: 57-69.
- [41] 李桂金,赵平,白志民. 蛇纹石表面特性[J]. 硅酸盐学报,2017,45 (8):1204 - 1210.LI G J, ZHAO P, BAI Z M. Surface Properties of Serpentine [J]. Jour-

nal of Silicates, 2017, 45(8): 1204 - 1210.

- [42] FENG B, ZHANG W P, Guo Y T, et al. Synergistic effect of acidified water glass and locust bean gum in the flotation of a refractory copper sulfide ore [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 202: 1077-1084.
- [43] LU J W. SUN M J. YUAN Z T. et al. Innovative insight for sodium hexametaphosphate interaction with serpentine [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 560: 35-41.
- [44] YANG B, LIU J, WANG L, et al. Enhanced collection of chalcopyrite by styrene - butyl acrylate polymer nanospheres in the presence of serpentine [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 640, 128408.
- [45] 朱永谊. 黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展[J]. 世界有色金属, 2020(18):59-60. ZHU Y Y. Research progress on chalcopyrite flotation process and collectors [J]. World Nonferrous Metals, 2020(18): 59-60.
- [46] 黄真瑞,钟宏,王帅,等. 黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展[J]. 应 用化工,2013,42(11):2048-2051+2055. HUANG Z R, ZHONG H, WANG S, et al. Research progress on chalcopyrite flotation process and collectors [J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(11): 2048 - 2051 + 2055.
- [47] 孙传尧. 选矿工程师手册(第1册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 2015:518-529. SUN C Y. Handbook of mineral processing engineers (volume 1) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2015: 518-529.
- [48] 孙乾予. 铜矿物的晶体化学基因特征及浮选机理研究[D]. 沈阳:东 北大学,2019. SUN G Y. Crystal chemical genetic characteristics and flotation mechanism of copper minerals [D]. Shenyang: Northeastern University, 2019.
- [49] BU X Z, FENG Y Y, XUE J W, et al. Effective recovery of chalcopyrite at low temperatures using modified ester collector[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(1): 296-306.
- [50] PEACE P. MKHONTO, ZHANG X R, LU L, et al. Unravelling the performance of oxycarbonyl - thiocarbamate collectors on chalcopyrite using first - principles calculations and micro - flotation recoveries [J]. Applied Surface Science , 2021, 563, 150332.
- [51] 钟宏,张湘予,马鑫,等. 酰氨基黄药的制备及其对黄铜矿、黄铁矿的 浮选性能研究[J]. 矿产保护与利用,2021,41(2):13-22. ZHONG H, ZHANG X Y, MA X, et al. Preparation of amido xanthate and its flotation performance for chalcopyrite and pyrite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 13-22.

Research Progress of Chalcopyrite Flotation

ZHANG Mei^{1,2}, HUANG Lingyun^{1,2}, LAN Zhuoyue², HU Bo^{1,2}, SUN Xin^{1,2}

1. Provincial and State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunning 650093, Yunnan, China;

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

Abstract: Chalcopyrite is the most abundant copper sulfide mineral and the primary source of copper refining. The chalcopyrite ores occurred under various geological processes show different characteristics of crystal structures and associated minerals, leading to diverse floatability of chalcopyrite. On the basis of summarizing the influence of mineral crystal structure, pulp pH, pulp potential, unavoidable ions and other factors on the floatability of chalcopyrite, this paper also expounded in detail the influence of co - associated minerals such as pyrite, sphalerite, galena and non - metallic gangue minerals. The research progress of chalcopyrite flotation collector was further described.

Keywords: chalcopyrite; flotation; surface characteristics; associated minerals; crystal structure

引用格式:张梅,黄凌云,蓝卓越,胡博,孙鑫。黄铜矿浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用,2022,42(2):172-178. ZHANG Mei, HUANG Lingyun, LAN Zhuoyue, HU Bo, SUN Xin. Research progress of chalcopyrite flotation [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 172-178.