

铜砷矿物分离研究进展

彭蓉, 魏志聪, 王衡嵩, 白睿

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 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0093-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.012

摘要 综述了在铜砷矿物浮选分离过程中, 砷矿物的无机抑制剂、有机抑制剂、新型抑制剂、组合抑制剂的应用现状及其作用机理, 以及酯类捕收剂、新型捕收剂等铜砷矿物高效捕收剂的研究新发现, 同时介绍了铜砷矿物分离在浮选电化学领域、湿法工艺领域和火法工艺领域方面的最新研究成果, 并探讨了铜砷分离研究与应用的发展方向。

关键词 铜砷矿物分离; 抑制剂; 捕收剂; 作用机理; 工艺

前言

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。毒砂(FeAsS)又称砷黄铁矿, 属于单斜或三斜晶系硫化矿物, 自然界中的毒砂与等轴晶系、肾状、葡萄状或块状集合体出现的砷铜矿(Cu_3As), 以及晶体结构为四方晶系、天然可浮性良好的黄铜矿(CuFeS_2)的生成条件、表面性能和结晶构造大致相似, 导致三者的物理化学性质十分相近, 矿物表面可浮性相近, 且 Cu^{2+} 对毒砂具有很强的活化作用, 使得砷矿物可浮性增强^[1], 而大量富集于铜精矿中, 导致精矿产品中砷含量过高, 且在冶炼过程中会产生含砷的烟气, 危害环境。因此, 铜砷分离一直是研究的重要内容, 在铜砷浮选分离的过程中, 选择合适的砷矿物抑制剂和铜矿物高效捕收剂是十分重要的。在铜砷浮选分离的药剂方面, 获得了一定的研究成果; 同时, 还提出了一些铜砷分离的新工艺。本文主要介绍了铜砷浮选分离的抑制剂和捕收剂的种类、应用现状和最新工艺的开发研究现状。

1 砷矿物的抑制剂

常用的砷矿物抑制剂主要分为无机抑制剂、有机抑制剂、新型抑制剂和组合抑制剂, 其中无机抑制剂包括碱类抑制剂和氧化型抑制剂两类, 而有机抑制剂包括黄原酸盐和木质素类两类。

1.1 无机抑制剂

1.1.1 碱类抑制剂

在铜砷浮选分离的过程中, 加入碱性抑制剂, 可以使得砷矿物表面生成亲水性物质, 降低其可浮性。试验过程中, 若矿浆中不存在除砷以外的重金属离子, 则对毒砂最有效的抑制剂是石灰- SO^{2-} - $\text{Zn}^{2+}/\text{CN}^-$ 络合物, 若矿浆中存在 Cu^{2+} 离子, 则最常用的方法是石灰-硫化钠法^[2,3]。目前, 主要存在的碱性抑制剂主要包括石灰、硫化钠和氢氧化钠等。

针对粤北大麦山铜铅锌硫化矿原矿含砷5.97%的情况, 何晓川^[4]进行了铜铅锌降砷的纯矿物试验。由试验可知, Cu^{2+} 对毒砂的活化作用远远大于 Pb^{2+} 。试验过程中同时加入石灰和硫化钠作为毒砂的抑制剂, 其中, 硫化钠对经 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 活化的毒砂有去活作用, 对方铅矿和黄铜矿的可浮性没有影响, 试验最终得到的铜精矿中毒砂的回收率从80%降到了10%以下。

碱型抑制剂因价格低廉, 来源广泛而大量应用于工业生产中, 但该类抑制剂本身具有调节矿浆pH的作用, 因此在实际生产中要严格控制矿浆酸碱度, 同时高碱环境易腐蚀设备, 且长期使用石灰易使管道结垢, 影响后续操作。

1.1.2 氧化型抑制剂

在铜砷浮选分离过程中, 加入氧化剂可以加速毒

砂表面氧化,降低毒砂的可浮性。至今发现的氧化剂主要有次氯酸钙、次氯酸钠、高锰酸钾、重铬酸钾、二氧化锰、双氧水、过氧二硫酸钾等^[5],其中高锰酸钾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 $\text{MnO}(\text{OH})$ 。

陈水波^[6]以主要矿物为蓝辉铜矿和硫砷铜矿的铜矿为试验对象,进行铜砷分离试验研究。由于两种矿物的可浮性相似,则采用等可浮工艺,得到铜砷粗精矿,之后以石灰、次氯酸钙、腐殖酸钠和六偏磷酸钠共同作为砷矿物的氧化剂进行铜砷分离试验,其中,氧化剂的加入加速毒砂表面氧化,促进亲水性砷酸盐的形成,增大铜砷矿物之间的可浮性差异。由试验可知,随着氧化剂用量的增加,含砷铜矿物与不含砷铜矿物间发生选择性分离。试验最终得到铜含量 21.78%、回收率 57.94%、砷含量 0.43%、回收率 20.70% 的低砷铜精矿和铜品位 16.26%、回收率 27.21%、砷品位 1.18%、回收率 35.98% 的高砷铜精矿。

无机抑制剂种类繁多,在生产中应用较广,其中,碱类抑制剂对砷矿物具有抑制效果,且来源广泛、成本廉价,但其腐蚀性较强,且石灰易使运输管道结垢,影响后续生产;氧化型抑制法简单易行,便于管理,但单一使用药剂用量大,且价格偏贵,不具有普遍性,适应性差,一般适宜两种或多种组合使用。

1.2 有机抑制剂

1.2.1 黄原酸盐

黄原酸盐类抑制剂在铜砷分离的过程中,主要是通过药剂分子吸附于毒砂表面,阻止捕收剂与毒砂表面的作用,从而降低毒砂的可浮性。

丙三醇黄原酸钠是一种具有 $-\text{OCSS}(\text{H})$ 和多个 $-\text{OH}$ 基团的毒砂抑制剂。熊道陵^[7]以广西大厂 100 号矿床的毒砂为研究对象,通过电位测定和基团电负性理论研究表明,丙三醇黄原酸钠分子中的 $-\text{OCSS}(\text{H})$ 极易变为阴离子吸附于毒砂表面,且 $-\text{OH}$ 与水作用后所形成的氢键也会吸附于硫化矿物表面,形成一层亲水薄膜,从而阻止捕收剂与毒砂表面作用。通过试验可知,在 $\text{pH}=3\sim 12$ 、丙三醇黄原酸钠为抑制剂、丁基黄药为捕收剂时,毒砂的回收率小于 30%。

曾科^[8]针对蒙自某矿区含锡多金属硫化矿的矿石特点,采用“砷硫混浮—砷硫分离”的工艺来选别硫铁矿。试验过程中采用了丙基黄原酸钠为砷矿物的抑制剂,该抑制剂具有选择性好、且毒性较低的特点,随着药剂用量的增加,砷硫矿物回收率均有下降,但黄铁矿下降的回收率在 10% 左右,而毒砂的回收率可从 60% 下降至 10% 左右,这使得铜砷矿物得到有效分选。

黄原酸盐抑制剂在使用过程中选择性好、对环境

友好且对砷矿物的抑制效果较好,但药剂本身价格偏贵,不能广泛应用于生产实践。

1.2.2 木质素类

木质素类抑制剂属于高分子有机物,包括腐殖酸钠、木质素磺酸钠、聚丙烯酰胺、黄腐酸等。木质素类抑制剂对于土壤中的高价金属离子具有较强的亲和力,它在与毒砂作用的过程中以一定的形式吸附于毒砂表面,使其亲水性增强,可浮性降低。

唐晓莲等^[9]通过试验发现,在碱性条件下 ($\text{pH}=9\sim 11$) 加入腐殖酸钠可以有效分离铜砷。通过吸附量的测定可知,碱性条件下 ($\text{pH}>9$) 加入腐殖酸钠,黄药几乎不再吸附于毒砂表面上,当用量达到 20 mg/L 时,毒砂表面的 Cu^{2+} 吸附量很少,其原因是 Cu^{2+} 与腐殖酸钠发生了络合反应,阻止了 Cu^{2+} 对毒砂表面的活化,同时腐殖酸钠会吸附于毒砂表面形成亲水性胶体膜,使其可浮性降低。

金爱华^[10]通过试验发现木质素磺酸钠、聚丙烯酰胺、黄腐酸三种药剂对毒砂都有抑制作用,且在酸性条件下 ($\text{pH}=5\sim 7$) 毒砂的回收率可降至 40%。在酸性条件下,木质素磺酸钠分子中的 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 可与铁离子或铁氧离子发生静电作用,从而吸附于矿物表面上,且 $-\text{OH}$ 可导致毒砂亲水性增强;聚丙烯酰胺在中性或碱性介质中,在毒砂表面会发生化学或静电吸附,使毒砂的可浮性降低;而黄腐酸具有氧化还原性质,其形成氢键的能力很强,它会以氢键或范德华力的形式吸附于毒砂表面,使毒砂表面形成亲水膜,降低其可浮性,增大铜矿物与毒砂可浮性的差异^[11]。

有机抑制剂较无机抑制剂而言,在使用过程中药剂用量较小,同时无毒无害,对环境不会造成危害,但总体种类偏少,价格偏高,适应性较弱,对闪锌矿和方铅矿等硫化矿物也会存在一定的抑制作用,不利于砷矿物的脱除。

1.3 新型抑制剂

近年来研制出的新型砷矿物抑制剂主要有 DLG、Das、DL 抑制剂、EM-421、QY-03、FY02 等,纪军^[12]针对浙江大坑源银铅锌矿中毒砂含量高(含砷 3.24%)的情况,选择 DLG 作为毒砂抑制剂。经研究表明,DLG 抑制剂在中性或弱碱性条件下,主要以 M^{2+} (M 代表金属离子)和 MOH^+ 的形式存在,且 M^{2+} 和 MOH^+ 离子具有亲水性,会吸附于毒砂表面,使毒砂亲水,而对其他金属矿物没有影响^[13]。由试验可知,在 $\text{pH}=7.7$ 时,随着 DLG 用量的增加,毒砂的可浮性下降,且该药剂不会影响其他金属的回收,脱砷率可达 99.25%。

针对广西某高砷(含砷 6% 以上)铜矿,铜精矿长期砷含量超标的情况,杨梅金^[14]分别以石灰、次氯酸钾、高锰酸钾、鞣酸和新型抑制剂 DAs 为砷矿物抑制剂

来进行铜砷分离试验研究。结果表明, DAs 抑制剂对于该矿物最有效,它是一种具有高选择性的毒砂抑制剂,且对黄铜矿没有抑制效果,最终试验铜精矿中砷含量为 0.43%,铜回收率 94.46%。

DL 抑制剂是一种可溶于水的线性多羟基多羧基高分子化合物,熊道陵等^[15]发现 DL 抑制剂在碱性环境中,羧基基本解离,作用于毒砂表面,使毒砂亲水,但不会吸附于黄铜矿表面上,从而使得铜砷矿物得到有效分离。在碱性环境中加入 DL 抑制剂和 Fe^{2+} 离子,黄铜矿的回收率可达 80% 以上,而毒砂的回收率则在 10% 左右。

EM-421 是一种由中国科学院研究出来的新型复合环保高效抑制剂,该抑制剂可以扩大黄铜矿和毒砂两者之间的可浮性差异,有效抑制毒砂和硫铁矿,而不影响对铜矿物的回收,同时在使用过程中无需高碱环境,药剂性质稳定,操作方便。廖祥文^[16]以某矿区高砷(砷含量 2.03%)铜锡矿为研究对象(铜和锡含量分别为 1.01% 和 0.48%),以 EM-421 为毒砂抑制剂,丁基黄药为捕收剂,铜粗精矿再磨后经选别,可获得铜品位 23.78%、砷含量 0.14%、铜回收率 87.69% 的铜精矿。

张宝红^[17]通过扫描电镜、吸附量和红外光谱的测定,发现 QY-03 会在毒砂表面形成一层薄膜,阻止丁基黄药与毒砂作用,但该药剂对黄铜矿与丁基黄药之间的吸附作用没有影响。将该药剂应用于黄铜矿与毒砂质量比 1:1 的纯矿物试验中,最后得到黄铜矿的回收率为 96.15%,毒砂的回收率为 2.96%。

针对氰化钠对含铁和含砷矿物的抑制效果好,但药剂本身毒性大的特点,广西研究院合成了高效环保无毒的 FY02 来取代氰化钠。FY02 是一种由含 $-\text{COOH}^-$ 有机物、含 $-\text{OH}^-$ 和疏水烷基有机物、含 $-\text{O}-$ 和疏水基环烷基有机物以摩尔比 1.0:1.0:1.0 所合成的无毒无味的淡黄色至黄色液体,在试验过程中药剂作用于毒砂表面,通过药剂本身亲水基团的作用,使得毒砂表面亲水性增强,降低其可浮性。通过试验发现使用该药剂作为含铁、砷矿物的抑制剂时,其抑制效果优于氰化钠^[18]。

1.4 组合抑制剂

目前,单一抑制剂已经很难满足铜砷浮选分离的需要,因此组合类抑制剂的研发工作显得尤为重要。组合抑制剂主要是通过抑制剂之间产生的交互作用来增强抑制剂对砷矿物的抑制作用和选择性。

1.4.1 以石灰为主的组合抑制剂

唐晓莲^[19]以纯度 96.5% 的黄铜矿和 97.03% 的毒砂为试样,分别以石灰、石灰和亚硫酸钠、高锰酸钾、 MgCl_2 等无机抑制剂和分别加入 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的腐殖酸

钠为铜砷分离过程中毒砂的抑制剂,结果发现单一无机抑制剂的效果不显著,而质量比为 1:1 的石灰和亚硫酸钠对毒砂的抑制效果明显,且在该组合药剂中加入 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等碱土金属或 Cu^{2+} 和 Fe^{3+} 与腐殖酸钠组成的混合物均能有效抑制毒砂,达到铜砷分离的目的。

KN 抑制剂是一种高效新型环保药剂,它会在毒砂表面生成类似 $[\text{Fe}(\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})]$ 的亲水性薄膜,从而阻止毒砂与捕收剂之间的作用,降低毒砂上浮的几率,达到铜砷分离的效果,且该药剂的加入会使得抑制剂的用量减少。肖骏^[20]针对湖南省南部的铜硫砷锡多金属硫化矿所得铜精矿中砷含量过高的问题,通过混合浮选得到硫化精矿,之后以石灰和 KN 复合药剂为砷矿物的抑制剂来进行降砷试验。通过闭路试验最终可以得到铜品位 18.62%、回收率 69.74%、砷品位 0.46%、回收率 28.54% 的铜精矿和含砷 28.54%、回收率 49.33% 的砷精矿。

Y-As 是一种高分子有机芳香族多羟基羧酸盐,在弱酸性条件下,可于毒砂表面生成可溶性螯合物,从而导致毒砂表面亲水可浮性降低。刘子帅在毒砂单矿物浮选研究试验中,以 Y-As 为毒砂抑制剂,丁基黄药为捕收剂,通过红外光谱测定发现,毒砂表面存在着黄原酸盐和双黄药的共吸附现象。当矿浆中加入 Y-As 后,毒砂表面的静电位发生改变,破坏了黄药阴离子氧化变为双黄药的过程,降低黄药在毒砂表面上的吸附量。同时石灰和 Y-As 还可以和磁黄铁矿作用,形成一种亲水钙胶团,使得磁黄铁矿受抑制而不能上浮,但对铁闪锌矿和闪锌矿没有影响,且石灰和 Y-As 还可起到分散矿泥的作用。以广西华锡集团的铜锌矿石为矿样,以石灰和 Y-As 为毒砂抑制剂,最终可以得到含砷 0.43% 的铜精矿和含砷 0.45% 的锌精矿^[21,22]。

1.4.2 其他组合抑制剂

CCF 组合抑制剂最早出现于 20 世纪 90 年代,该药剂在铜砷分离过程中,会与 Cu^{2+} 形成络合物,降低 Cu^{2+} 对毒砂表面的活化作用,同时该药剂还会在毒砂表面形成一层亲水胶体膜,使毒砂的可浮性减低。李玉芬^[23]应用 CCF 组合抑制剂来处理广西某高砷铜矿,试验结果表明,CCF 组合抑制剂的加入可以使铜精矿铜品位升高 7.23%,砷含量下降 3.4%,最终得到含铜 28.97%~29.65%,含砷 1.06%~0.91%,回收率 89.12%~92.82% 的铜精矿。

陈水波^[24]采用质量分数分别为 75%~95%、8%~25% 和 8%~17% 的次氯酸钙、腐殖酸钠和六偏磷酸钠为毒砂组合抑制剂,该组合药剂会在含砷铜矿物的表面形成一层亲水性薄膜,从而实现含砷与非含砷铜矿物之间的分离。该组合药剂可将含铜 0.34%、含砷

0.019% 的矿石经过三次粗选两次精选一次扫选工艺,最终得到铜品位为 61.79%、砷品位 0.39%、铜和砷回收率分别为 31.59% 和 3.95% 的铜精矿。

Lin S - Y^[25] 以腐殖酸钠 + 次氯酸钙为毒砂抑制剂进行铜砷分离纯矿物试验,通过 Zeta 电位和吸附量检测,可以看出腐殖酸钠会吸附于两种矿物表面上,但随着次氯酸钙的加入会使得毒砂表面所吸附的腐殖酸钠含量增加,且次氯酸钙对毒砂有氧化作用,使得毒砂的可浮性下降。通过试验发现,单独使用腐殖酸钠时,毒砂的回收率可从 60% 下降到 42%,但 20 mg/L 的腐殖酸钠和次氯酸钙可使毒砂回收率由 42% 降至 10% 以下,且对黄铜矿没有影响,其结果表明使用单一的腐殖酸钠其抑制效果不佳,但两种药剂共同使用可以有效分离铜砷矿物。

2 铜矿物的高效捕收剂

在铜砷浮选分离的过程中,选择具有优良选择性的铜矿物高效捕收剂是十分重要的,目前已存在的铜矿物高效捕收剂主要包括酯类捕收剂和新型捕收剂。

2.1 酯类捕收剂

酯类捕收剂是黄药的一种衍生物,一般含有 C = S 键,属于非离子型极性捕收剂,它在水中的溶解度很低,大部分呈油状。对于铜、锌、铝等硫化矿以及沉淀铜、离析铜等的浮选,具有较高的浮选活性。

王泰桢^[26] 以戈阳铜矿(铜、砷和硫含量分别为 0.8%、0.64% 和 6.6%) 为研究对象,采用石灰将矿浆 pH 调至 11,以丁黄腈酯(OSN - 43) 为铜矿物捕收剂。工业试验发现,丁黄腈酯较黄药具有选择性好、捕收性强、泡沫层稳定、药剂成本低的特点,但其浮选速度慢,回收率较黄药低,最后得到的铜精矿品位提高了 1.2%,砷含量可降至 0.5% 以下,同时丁黄腈酯还可与乙基黄药混合使用。丁黄腈酯的加入会使得黄铜矿表面的电性负值增大,而毒砂的电性负值减少,且与黄铜矿表面发生物理吸附,从而使得铜砷矿物得到有效分离。

α - 膦基膦酸二烷基酯($R^1C(NO_2)P(O)(OR^2)_2$) 是一种于上世纪 90 年代研制出来的螯合高效捕收剂(R^1 和 R^2 为 C 个数 1~6 的烷基或芳基)。林强^[27] 将该药剂应用于硫化矿浮选中,结果表明,该捕收剂可以很好地捕收铜、铅和锌硫化矿物,而对黄铁矿和毒砂的捕收能力弱。其高效捕收性可能是成螯合空间要求和分子内氢键所造成的,它与金属离子之间以 O、O 型螯合的可能性最大,该类捕收剂可有效分离人工 Cu - As 和 Cu - Pb 矿物混合物。

酯类捕收剂是一种铜矿物的高效捕收剂,它在铜砷浮选分离的过程中,较一般黄药的选择性好,对砷矿物的捕收能力弱,有利于铜砷浮选分离,但该类捕收剂适应性弱,单一使用效果不佳。

2.2 新型捕收剂

经过广大科研工作者的努力,近年来研发出来的新型铜矿物高效捕收剂主要包括 SK、S - 6、Mac - 12、MT - 20、OL II - A、303、ZK 和 GSB32 等。

针对某铜选厂铜精矿中砷含量严重超标,且铜的回收率偏低的情况,于雪等^[28] 通过粗精矿再磨工艺,使毒砂表面更易与抑制剂作用,之后使用 sth 为毒砂抑制剂,SK 系列药剂为铜矿物捕收剂。通过试验发现,SK 系列捕收剂是捕收铜的有效药剂,它具有良好的选择性,且该药剂自身具有起泡性。试验最后可以获得铜品位 24.48%、含砷 0.49%、铜回收率 88.40% 的铜精矿(原矿含铜 1.14%,含砷 0.54%)。

甘南某高砷铜矿石铜、砷和硫品位分别为 1.02%、5.43% 和 6.02%,景世研^[29] 在回收该铜矿物的过程中,以石灰 + 栲胶为砷矿物的抑制剂,S - 6 为铜矿物的捕收剂。其中,S - 6 是一种铜矿物的高效捕收剂,它对砷和硫矿物都具有良好的选择性,可增大铜砷矿物之间的可浮性差异,使铜砷得到有效分离。最后获得了铜品位 27.75%、砷品位 2.7%、铜回收率 84.85% 的铜精矿。

曹占芳^[30] 以秘鲁某含砷铜钼矿石为研究对象,采用捕收剂 Mac - 12 和砷矿物抑制剂 AH - 1 来对该矿物进行降砷研究。通过试验得到了铜、钼和砷品位分别为 26.65%、0.637% 和 0.348%,回收率分别为 88.15%、85.77% 和 33.80% 的铜砷混合精矿。其中 Mac - 12 是一种改性硫脲类捕收剂,该捕收剂对铜和金等矿物具有良好的亲固能力,能有效捕收铜和金矿物。

JA - 3 是一种新型席夫碱相转移催化剂,何谋海^[31] 在利用该催化剂合成烃氧基异硫氰酸酯的过程中,研制合成了一种新型橙黄色液体硫化矿捕收剂 MT - 20。将 MT - 20 与 Mac - 12 分别应用于秘鲁铜矿(含铜 0.53%、砷 0.015%),最终可分别得到铜品位 7.07% 和 5.85%、回收率 92.64% 和 92.59%、砷回收率 72.32% 和 77.06% 的铜精矿。结果表明,MT - 20 对铜矿物有良好的捕收性能和选择性,且对砷矿物的捕收能力比 Mac - 12 低。之后 Cao ZF^[32] 以 MT - 20 为捕收剂,AH - 2 为毒砂抑制剂对秘鲁某铜矿进行降砷试验,可得到含铜 26.55%、含砷 0.35%、铜回收率 88.09% 的铜精矿。

段景文^[33] 针对铜街选厂的复杂多金属硫化矿所使用的捕收剂选择性不高,且在铜选别过程中 As、Zn 和 Fe 等金属也会随铜产品产出的问题,提出以 OL II - A 为铜矿物的捕收剂,石灰和 CTP 为砷抑制剂来分选铜。其中 OL II - A($R - NHCSO - R'$) 是一种具有高效捕收能力和强选择性的硫化铜矿物捕收剂,对毒砂、黄铁矿和闪锌矿的捕收能力较弱,在药剂用量适宜的情况

下可以有效回收硫化铜矿物,试验最后得到了铜含量23%、回收率92%、砷含量0.53%的铜精矿。

某高砷硫化铜锡矿(铜含量0.443%、锡含量0.393%、砷含量0.960%)经选别后铜精矿中砷含量超标,苏林海^[34]在原厂浮选工艺及药剂的基础之上,以药剂用量比例为2:3:2的腐殖酸钠、亚硫酸钠、漂白粉为组合抑制剂和303为铜矿物捕收剂。其中,303捕收剂对铜矿物的捕收能力强于混合基黄药,且选择性更强,对砷的捕收能力弱,可以有效分离铜砷矿物。通过药剂改进可得铜品位18.09%、砷品位0.57%、铜回收率52.24%的铜精矿。

田华伟^[35]针对某铜钴硫化矿在混合浮选铜钴矿物的过程中,钴主要赋存在毒砂中,而导致铜精矿砷含量超标的问题,采用优先浮铜后选钴的工艺,使用ZK捕收剂回收铜,丁基黄药回收钴。其中,ZK捕收剂是一种具有良好选择性的高效铜矿物捕收剂,且所需药剂用量小,在试验过程中仅使用30 g/t就可以获得铜品位26.03%、砷含量0.30%、铜回收率96.16%的铜精矿。

针对云锡某选厂铜精矿回收率低,且砷含量严重超标的问题,鲍国富等^[36]对该选厂的药剂制度进行了改进,在原有的石灰、亚硫酸钠组合抑制剂中加入漂白粉,同时将捕收剂丁基黄药变为药剂用量比例为1:1:1的9030、丁基黄药和乙基黄药的组合捕收剂,其中混合黄药的捕收性能好,而9030的选择性好,三者混合使用可得到的铜精矿的品位和回收率分别提高了0.61%和4.52%,而砷的含量从0.95%下降至0.43%,铜砷分离的整体效果较好。

针对云南某含银低铜多金属硫化矿中砷和硫含量过高的特点,王成行^[37]以GSF31为砷矿物的抑制剂,GSB32(新酯类捕收剂)为铜矿物捕收剂来进行铜砷分离试验研究。其中GSB32捕收剂在碱性条件下可以有选择性地捕收铜矿物和银,而对毒砂的捕收能力弱。试样含铜、砷和银分别为0.35%、1.50%和10.74 g/t,通过试验可以得到铜、砷和银品位分别为20.19%、0.42%、308.72 g/t,总回收率64.15%的铜精矿。

3 铜砷分离工艺

应用于铜砷分离的工艺除了传统意义上的浮选之外,还有浮选电化学工艺、湿法工艺和火法工艺三种较为有效的铜砷分离工艺。

3.1 浮选电化学工艺

浮选电化学工艺是在传统浮选工艺的基础之上,利用矿物自身电性的差异,将浮选工艺与电化学两者相结合,从而达到矿物有效分离的目的。通常该法在使用过程中药剂用量远小于普通浮选。

李柏淡^[38]利用自诱导浮选法将含铜1.57%、含砷

27.08%、含锌2.97%、含硫23.35%的多金属硫化矿进行分离,结果得到铜品位29.33%的铜精矿,而砷矿物则被抑制于浮选槽内,从而实现铜砷矿物的有效分离。该法与常规浮选相比,药剂用量少,成本低,浮选指标好,同时具有良好的选择性。

硫砷铜矿与黄铜矿的表面性质和浮选性能都相似,且常常伴生存在,在浮选过程中会导致铜精矿中砷含量过高。针对该问题,W. T. 因^[39]通过试验研究发现了两种有效分离硫砷铜矿与黄铜矿的方法:一是在电位-250 mV、pH=9.0的条件下使用微量捕收剂,抑制黄铜矿而对硫砷铜矿进行浮选捕收,可得砷含量0.82%的铜精矿(原矿含砷4.75%);二是采用MAA作为硫砷矿物的抑制剂来分离这两种矿物,可以使铜精矿砷品位由原矿的1.73%降到0.14%。其中MAA是一种将0.5 mol/L六水氯化镁、2.0 mol/L氯化铵和1.5 mol/L氢氧化铵混合得到的组合抑制剂,该药剂可以阻止捕收剂与硫砷矿物表面之间的吸附,而对黄铜矿没有影响。

砷黝铜矿的下临界矿浆电位比黄铜矿低,在还原范围内,砷黝铜矿可上浮,但黄铜矿不能上浮。L·K·斯密斯等^[40]利用这个原理,在还原电位-150 mV、pH 12的情况下,使用电位控制浮选法来分离黑黝铜矿和黄铜矿,含砷0.11%、含铜1.2%的原矿经选别可得到铜回收率52%、砷含量 $2\ 600 \times 10^{-6}$ 的低砷铜精矿。

浮选电化学工艺相较于传统浮选工艺而言,药剂用量大幅减少,选择性好,成本低,但该法是浮选与电化学相结合,操作复杂,在使用过程中需严格控制电位变化。

3.2 湿法工艺

湿法工艺分离铜砷属于冶金技术领域,通常是將物料置于适宜溶液中,通过浸出、萃取和结晶的方式来分离铜砷矿物,是一种高效、便捷,减轻环境负担的方法,多用于处理铜电解质溶液或固体废物中的难处理高砷物料。

陈锦安^[41]采用湿法酸浸法以黑铜矿为试样进行了铜砷分离研究。在氧气存在的情况下,使用硫酸浸出黑铜,使铜以硫酸铜的形式存在于溶液中,而砷也以砷离子(As^{5+})进入溶液中,之后将浸出液通过结晶、浓缩的方式得到硫酸铜,向结晶母液中通入 SO_2 气体,得到 As_2O_3 。在此过程中砷不存在挥发问题,环境得到了保证。同时铜和砷的直收率分别达到了87.10%和68.98%。

陈彩霞^[42]在处理含砷难处理铜物料时,将该物料置于弱氧化气氛中,并加碱进行固砷焙烧,之后进行水浸处理,试验表明在550℃,碱系数为1.5倍,焙烧时间1.0 h,焙烧渣水浸固液比5:1,温度60~65℃,浸

出时间 1.0 h 的情况下,99% 的砷与铜分离,最终得到含铜 76% 的铜冶炼原料。

使用火法工艺处理砷滤饼,工艺复杂,且易造成砷的二次污染;而湿法浸出,砷易从渣中分离,但其他金属仍留在渣中,处理除砷后剩下的强酸性渣较为困难,且该法对设备要求很高。对此,沈忱^[43]提出了在浸出过程中加入 NaCl、H₂O₂ 和 Na₂S 等化合物,使铜以硫化铜的形式产出,砷以砷酸根离子的形式继续存在于浸出液中,之后再氧化浸出液,使硫酸亚铁与砷酸根反应,得到砷酸铁沉淀,从而实现铜砷分离。应用该法处理砷滤饼,在适宜条件下,砷的浸出率可达 95.56%,铜浸出率为 0.45%。

姚瑛瑛^[44]以超声波来辅助 Na₂S - NaOH 浸出体系下铜冶炼烟灰中的铜砷分离工艺,结果表明,该法中超声波的空化作用可以使三价砷离子(As³⁺)氧化成为五价的砷离子(As⁵⁺),这有利于 As 的浸出。同时与普通碱浸的方法相比,该法 As 的浸出率可以提高 9.21%,而烟灰中的砷含量可以降低 0.27%。

湿法工艺适用性强,操作便捷,脱砷率高,但该法多是在强酸强碱的环境中进行的,在使用过程中对设备要求高。

3.3 火法工艺

火法工艺是采用焙烧、吹炼和电解等工艺来处理含砷铜矿的方法,传统意义上的火法工艺易对环境造成污染,且对于焙烧渣的处理也较为困难,因此广大学者都根据所处理的矿石性质的差异,对火法工艺进行了一定程度上的改进。

还原挥发法在高砷铜烟气除砷的过程中需高温处理,这会使矿物中的有价金属(如铅、锌等)进入烟气中,导致砷产品纯度低,影响其经济效益,李学鹏等^[45]针对该情况提出在氮气保护下以低温挥发法来回收高砷铜烟气中的砷。该法避免了 Pb 和 Zn 的挥发和 Pb₃(AsO₄)₂ 和 Zn₃(AsO₄)₂ 的生成。同时,砷挥发进入烟气中以 As₂O₃ 初级产品产出,而其他有价金属不受影响,仍留在渣中最终得以富集。试验在 250 ℃、氮气流量 300 mL/min,焙烧时间 120 min 的情况下,砷的挥发率可达 95.68%,渣中所含砷 0.79%。

田静^[46]以河南中原黄金冶炼厂所产生的白烟尘浸出液为原料来研究铜砷分离。该浸出液中所含的铜砷分别为 34.2 g/L 和 37.7 g/L,试验以 S²⁻ 作为脱铜剂,将 Cu²⁺ 还原成 CuS 沉淀,同时 SO₂ 还可以将 As³⁺ 还原为 As³⁺,之后以 As₂O₃ 的结晶析出,试验可以得到回收率 98% 以上的铜和 70% 左右的 As₂O₃,能有效将白烟气中的铜砷进行分离回收。

传统意义上的铜砷分离,一般是采取浮选方法,浮选药剂的加入可以有效实现铜砷分离,但对环境和人体也存在着或多或少的危害,同时浮选药剂的适应性

有限,成本较大;而火法和湿法工艺改进了铜砷分离流程,可以有效回收溶液中的金属离子,但该工艺对设备要求高,且工艺相对复杂。

4 结论

采用高效砷矿物抑制剂,选用高捕收性选择性的铜矿物捕收剂一直是铜砷浮选分离的研究重点。广大学者对于高效、环保、低成本的新型、组合抑制剂和捕收剂,铜砷分离新工艺的研究开发从未间断。主要可以从以下方面进行研究:

(1)在现有抑制剂基础上,配合使用其他药剂,从而减小药剂用量,同时提高铜砷分离的效果。利用化学合成新手段,在原有化学分子式中加入亲水基团,从而开发出高效、环保的新型砷矿物抑制剂。

(2)在化学合成的过程中筛选出适宜的中间产物,或对原有药剂进行改性研究,从而合成高效、具有良好捕收性和选择性的铜矿物捕收剂。

(3)在现有工艺下,改进各种铜砷浮选分离工艺的不足,同时进一步开发出新方法、新工艺来对铜砷进行分离。

参考文献:

- [1] A. López Valdivieso A A. Sánchez López Escamilla CO, et al. Flotation and depression control of arsenopyrite through pH and pulp redox potential using xanthate as the collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 81(1): 27 - 34.
- [2] Fuerstenau, D. W. Froth flotation: 50th anniversary volume[J]. The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1962.
- [3] Bhattacharyya D, Jumawan AB, Grieves RB. Separation of Toxic Heavy Metals by Sulfide Precipitation[J]. Separation Science and Technology, 1979, 14(5): 441 - 452.
- [4] 何晓川,唐晓莲.毒砂与方铅矿,黄铜矿分离试验研究[J].矿产综合利用,1994(3):16 - 18.
- [5] 李成秀,王昌良.铜砷浮选分离的进展[J].国外金属选矿,2005,42(9):9 - 12.
- [6] 陈水波,庄荣传,范道焱,等.某铜矿铜砷矿物分离研究[J].矿产综合利用,2018(1):40 - 45.
- [7] Xiong DL, Li JH, Zhong HH. Analysis of suppression mechanism of arsenopyrite by glycerol sodium xanthogenate using group electronegativity theory[J]. Journal of Central South University, 2010, 41(6): 2156 - 2161.
- [8] 曾科,覃文庆,何名飞,等.蒙自多金属硫化矿砷硫分离技术研究[J].矿冶工程,2011,31(2):65 - 67.
- [9] 唐晓莲,钱鑫.腐殖酸钠分选黄铜矿和毒砂的研究[J].有色金属(选矿部分),1989(6):22 - 24.
- [10] 金华爱,彭志宏,曾美云.用高分子有机物浮选分离黄铜矿和毒砂[J].有色金属:选矿部分,1990(1):19 - 22.
- [11] Gamble DS. Titration curves of fulvic acid: the analytical chemistry of a weak acid polyelectrolyte[J]. Revue Canadienne De Chimie, 1970, 48(17): 2662 - 2669.
- [12] 纪军.毒砂与有色金属硫化矿浮选分离的理论与实践[J].国外金属选矿,1993(10):30 - 35.
- [13] Healy TW, Fuerstenau DW. The oxide - water interface—Interrelation of the zero point of charge and the heat of immersion[J]. Journal of Colloid Science, 1965, 20(4): 376 - 386.

[14] 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.

[15] 熊道陵,罗序燕,陈湘清. DL 抑制剂对黄铜矿和毒砂浮选分离的研究[J]. 江西化工,2004(4):129-132.

[16] 廖祥文,李成秀. 某高砷铜锡矿选铜除砷试验研究[J]. 矿产综合利用,2007(3):3-6.

[17] 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.

[18] 林榜立,韦新彦,阙绍娟,等. 取代氰化钠的新型无毒抑制剂 FY02 的合成及抑制性能研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(5):82-86.

[19] 唐晓莲. 黄铜矿与毒砂分离的抑制剂研究[J]. 矿产综合利用,1996(1):12-15.

[20] 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.

[21] 严伟平,陈晓青,杨进忠,等. 某难选铜铀矿石的分离试验研究[J]. 矿山机械,2015(4):99-103.

[22] 刘子帅. 低铜含砷难选铜铀硫化矿浮选分离工艺研究[D]. 赣州:江西理工大学,2013.

[23] 李玉芬. CCF 组合抑制剂处理某高砷铜矿的研究[J]. 矿产保护与利用,1999(1):38-40.

[24] 陈水波,庄荣传,范道焱,等. 一种用于铜砷分离浮选的复合选矿抑制剂:CN105903573A[P]. 2016-08-31.

[25] Lin SY, Liu RQ, Bu YJ, et al. Oxidative Depression of Arsenopyrite by Using Calcium Hypochlorite and Sodium Humate [J]. Minerals, 2018, 8(10).

[26] 王泰松. 丁黄腈酯用于黄铜矿与毒砂的分离[J]. 有色金属(选矿部分),1981(4):58-59.

[27] 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.

[28] 于雪,黄心廷,杨长颖,等. 铜精矿降砷及提高选矿指标的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2002(6):15-18.

[29] 景世妍. 甘南某高砷铜矿降砷试验研究[J]. 甘肃冶金,2010,32(6):54-56.

[30] 曹占芳,钟宏,刘广义,等. 秘鲁含砷铜钼矿高效浮选试验研究[J]. 稀有金属与硬质合金,2012,40(3):1-4,12.

[31] 何谋海. N-烃氧羰基异硫氰酸酯及其衍生物的合成与浮选性能研究[D]. 长沙:中南大学,2011.

[32] Cao Z F, Qiu P, Zhong H, et al. A novel approach for flotation recovery of copper and molybdenite from a copper-arsenic ore[J]. Metallurgical Research & Technology, 2016, 113(1):103.

[33] 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.

[34] 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.

[35] 田华伟,刘万峰. 某含砷铜钴矿选矿工艺试验研究[J]. 铜业工程,2018(5):17-19,71.

[36] 鲍国富,平福先. 云锡某选矿厂铜精矿降砷技术改造实践[J]. 现代矿业,2017,33(7):80-82.

[37] 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,2017,37(2):64-67.

[38] 李柏淡,孙水裕,吉干芳,王淀佐. 黄铜矿自诱导浮选新技术的应用研究[J]. 有色金属(选矿部分),1994(2):1-5.

[39] 因 TW,何树华,李长根. 硫砷铜矿与黄铜矿的优先浮选[J]. 国外金属矿选矿,2000(10):33-36.

[40] 斯米斯 LK,龙忠银,张覃,等. 采用电位控制浮选法分离北帕克斯铜金矿中的砷和铜[J]. 国外金属矿选矿,2008(8):21-24.

[41] 陈锦安. 黑铜中铜砷湿法分离试验研究[J]. 中国有色冶炼,1999(3):26-29.

[42] 陈彩霞,洪涛,张哈,等. 含砷铜物料中砷、铜分离试验研究[J]. 铜业工程,2014(6):26-28,35.

[43] Shen Chen; Min Xiaobo; Shi Meiqing; Zhou Bosheng; Zhao Zongwen; Li Yuancheng; Zhang Chun. Separation of copper and arsenic in arsenic filtration cake [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2):356-362.

[44] 姚瑛瑛,郭莉,胡中求,等. 超声辅助碱浸铜冶炼烟灰中铜砷分离[J]. 化工学报,2018,69(9):3983-3992.

[45] 李学鹏,刘大春,王娟. 含砷铜烟尘砷的选择性分离试验[J]. 材料导报,2018,32(18):3110-3115.

[46] 田静,赵亚峰,马喜功,等. 金铜冶炼高砷烟尘酸浸液铜砷分离回收工艺研究[J]. 中国有色冶金,2018,47(3):33-34,86.

Research Development on Separation of Copper and Arsenic Minerals

PENG Rong, WEI Zhicong, WANG Hengsong, BAI Rui

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

Abstract: The application status and mechanism of inorganic inhibitors, organic inhibitors, new inhibitors and combined inhibitors of arsenic minerals in the process of copper arsenic mineral flotation separation were reviewed. The discoveries of high-efficiency collectors of copper minerals such as esters collectors and new collectors were also introduced. The latest research results in the field of copper and arsenic mineral separation in flotation electrochemistry, wet processes and pyrometallurgical processes were also introduced. The development direction of the research and application of copper and arsenic separation was forecasted

Key words: separation of copper and arsenic minerals; inhibitor; collector; mechanism of action; process

引用格式:彭蓉,魏志聪,王衡嵩,白睿. 铜砷矿物分离研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):93-99.
Peng R, Wei ZC, Wang HS and BAI R. Research development on separation of copper and arsenic minerals[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2):93-99.