

综合评述

铜钼矿浮选分离技术研究进展

赵宇航^{1,2}, 吕晋芳^{1,2}, 吴维明¹, 梁观玉¹, 陈禄政¹

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 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

中图分类号: TD952.1; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0169-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.037

摘要 黄铜矿和辉钼矿常共伴生于斑岩型矿床中, 两种矿物具有极其相近的可浮性, 因此铜钼分离一直是矿物加工领域研究的重点和难点。浮选技术是铜钼分离常用的方法, 且浮选药剂是控制浮选分离效果的关键。在阐述黄铜矿和辉钼矿的晶体结构、表面润湿性、表面电性等物理化学特性的基础上, 分析了两种矿物分离的难点, 系统地讨论了铜钼分离的工艺和浮选药剂研究进展, 同时对铜钼浮选分离未来的发展方向进行了展望, 以期为同行提供借鉴。

关键词 辉钼矿; 黄铜矿; 铜钼分离; 浮选工艺; 捕收剂; 抑制剂

引言

铜和钼是重要的战略金属资源, 被广泛应用于钢铁、化工、石油和机械制造等行业^[1-2]。黄铜矿和辉钼矿是工业上铜、钼两种金属的主要来源, 常共伴生于斑岩型铜钼矿床中。据不完全统计, 世界上近 75% 的铜和 50% 的钼均产自于斑岩型铜钼矿矿石中^[3-5]。

过去的几十年里, 许多选矿技术(重选、磁选和浮选等)均被用于辉钼矿与黄铜矿的分离。但是由于两种矿物密度接近, 重选并不能达到很好的分离效果; 而磁选只适用于预处理阶段, 并不能得到合格的钼精矿和铜精矿; 到目前为止, 浮选仍是应用最广和最具经济效益的铜钼分离技术, 但是也同样面临着挑战与创新^[6-7]。本文阐述了两种矿物的物化性质差异, 同时讨论了铜钼分离的工艺和浮选药剂的研究进展, 以及铜钼分离未来的发展方向。

1 黄铜矿和辉钼矿的晶体结构及表面性质

1.1 黄铜矿和辉钼矿的晶体结构

1.1.1 辉钼矿的晶体结构

因堆积模式的不同, 自然界中存在的辉钼矿(MoS_2)

有六方晶系(2H 型)和三方晶系(3R 型)两种类型, 其中六方晶系最为常见^[8], 晶体结构如图 1。辉钼矿(2H)具有完全基底解理的六方层状结构, 显示出三棱柱配位多面体层, 其中每个 Mo 原子被 S 原子的三角棱柱包围, 组成 S-Mo-S 的三层构造, 层内是原子间的化学键力, 层间是分子间作用力, 主要为范德华力连接^[9]。

矿物在碎磨过程中, 被微弱范德华力连接的 S-Mo-S 层很容易在应力或剪切力的作用下断裂, 因此辉钼矿颗粒表面有两种类型: (1)沿 S-S 面优先解离, 为非极性表面, 表面化学活性弱, 对水分子吸引力弱, 接触角为 $60^\circ \sim 90^\circ$, 可浮性较好。(2)由强共价 Mo-S 键断裂形成的表面, 即“棱”面。此类表面极性较强, 为亲水性表面, 接触角仅为 $0^\circ \sim 48^\circ$, 暴露的亲水边缘会阻碍类似非极性烃类油捕收剂在疏水表面扩散, 从而影响浮选效果^[10-13]。多数情况下, 辉钼矿中“面”的占比远远大于“棱”, 因此辉钼矿表现出良好的天然可浮性^[14]。

1.1.2 黄铜矿的晶体结构

黄铜矿属于混合型半导体, 晶体中存在共价键和离子键^[15]。其晶体结构如图 2。其中每个 S 原子与 2 个 Fe 以及 2 个 Cu 原子形成四面体配位, 每个 Fe 或 Cu 原子与 4 个 S 原子形成四面体配位, 黄铜矿晶胞中

收稿日期: 2022-06-08

基金项目: 云南省高层次人才引进计划项目(CCC21321005A); 云南省基础研究计划项目昆明理工大学“双一流”创建联合专项(202101BE070001-036); 云南省重大科技项目昆明理工大学“双一流”科技专项(202202AG050010)

作者简介: 赵宇航(1997—), 男, 硕士研究生, 研究方向为资源综合利用。

通信作者: 吕晋芳(1985—), 女, 副教授, 硕士生导师, Email: jflv2017@126.com。

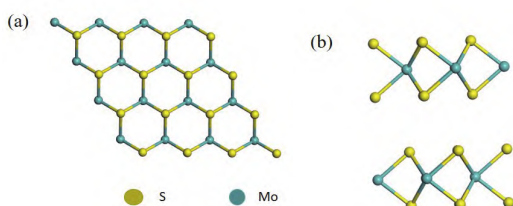


图1 辉钼矿的晶体结构(2H型): (a)俯视图; (b)侧视图

Fig. 1 Crystal structure of molybdenite (2H polytype): (a) Top view; (b) Side view

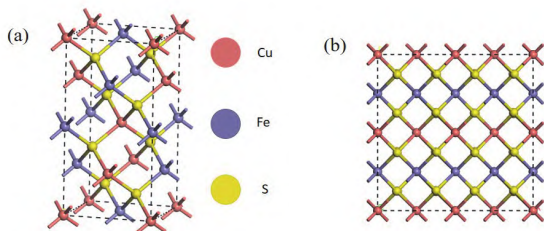


图2 (a)黄铜矿晶体结构; (b)黄铜矿晶体结构俯视图

Fig. 2 (a) crystal structure of chalcopyrite; (b) top view of chalcopyrite crystal structure

共有4类S原子,每种2个,即在黄铜矿晶胞中S原子共有4套等同点,相应地Cu、Fe均有两套等同点,单位黄铜矿晶胞中含有2个结构基元^[16-17]。

黄铜矿本身的疏水性并不强,但是天然黄铜矿由于微弱氧化会形成单质硫或多硫化物,这些物质促进了黄铜矿表面的自诱导疏水性,从而使黄铜矿获得较好的疏水性,未经处理的黄铜矿接触角一般在 $60^{\circ}\sim 85^{\circ}$ 之间^[18-19],具有良好的天然可浮性。

1.2 矿浆溶液中铜钼矿物的表面性质

矿浆溶液性质的改变也会引起矿物表面性质的变化。

辉钼矿的表面电位会随着溶液pH的改变而变化,辉钼矿在pH 3~11范围内带强负电荷,并且随着pH值的增加,表面电位变得更负。辉钼矿由不同的键断裂形成的“面”和“棱”也带有不同的电荷,棱面的零电点(PZC)在pH 3左右,而表面在pH 3~11范围内未显示出PZC。在中性和碱性条件下,辉钼矿棱面表现出比表面更负的表面电位,这可能是由于棱面上的钼酸盐和水钼酸盐离子所致^[12-14]。至于辉钼矿表面带负电荷,一种解释是辉钼矿表面通过优先吸附水溶液中的氢氧根离子而获得强负电荷^[16]。

辉钼矿的接触角也受溶液性质的影响。研究发现,辉钼矿天然表面的接触角约为 80° ,随着溶液pH值的增加,接触角略有减小,这归因于钼酸盐的形成,但整体仍表现疏水性;而棱面在溶液中的接触角始终保持在 0° 左右。此外,溶液中的某些难免离子也能够降低辉钼矿表面的接触角^[9]。

黄铜矿 ζ 电位在酸性条件下为正,等电点出现在pH 5~6范围内,并且电负性随着pH值增加而增强^[20]。矿浆电位对黄铜矿浮选也有显著影响,在无捕收剂条件下,pH为10时,黄铜矿浮选的最佳电位范围为 $-0.087\sim +0.2$ V,而当处于黄药溶液中时,黄铜矿浮选电位范围则会变宽^[21]。

黄铜矿的接触角会随着矿浆电位以及pH值的改变而发生变化。在近中性或弱碱性环境下,黄铜矿有较大的接触角,而随着pH值的增加,接触角逐渐降低。可能的原因是在强碱性环境下,铜矿物表面铁原子会与氧结合生成氢氧化铁薄膜覆盖在矿物表面^[20]。当使用黄药作为捕收剂时,黄铜矿最佳浮选pH范围为8~13^[22]。在黄药溶液体系中,黄铜矿的接触角随着电位的变化会呈现先增加后降低再升高的现象。黄铜矿表面形成氧化膜导致了接触角的第一次降低,而接触角的再次升高则是由于黄铜矿表面发生了钝化^[21]。

2 铜钼分离的难点

由两种矿物表面性质,可以看出,黄铜矿和辉钼矿具有极其相近的天然可浮性,这是铜钼浮选分离困难的原因之一。但是铜钼分离困难并不单单取决于矿物的可浮性,而是由多方面因素共同造成的,总结起来主要有以下几点:

2.1 矿浆溶液环境的影响

矿浆溶液的pH值和某些难免离子对矿物的浮选行为有显著影响。辉钼矿在广泛的pH范围内都具有良好的可浮性,而黄铜矿在近中性或弱碱性环境下体现出较好的可浮性,工业上铜钼分离时的矿浆pH多为碱性,此时黄铜矿和辉钼矿的可浮性相近,导致了分离的困难;选矿水中的某些难免离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等也会对铜钼浮选产生重要影响^[22-24]。这些离子主要来自于矿物的溶解、药剂的添加以及选矿用水等。难免离子的存在不仅会造成矿物的活化或抑制,而且会影响药剂的作用,导致药剂用量增加,使得矿物的浮选分离变得困难^[22]。

2.2 矿物表面残余药剂的影响

混合浮选过程中,往往会有大量捕收剂留在混合精矿表面,不仅提高了铜钼矿物的可浮性,进一步缩小了铜钼矿物之间可浮性差异,而且严重影响了后续铜钼分离阶段的药剂作用,极大地提高了铜钼分离的难度。因此在分离浮选前必须进行脱药处理,常用的脱药方式有磨矿脱药、活性炭脱药和硫化钠脱药等,但都存在一定的弊端。磨矿脱药不仅会增加设备运行成本,且磨矿时间过长还会导致过粉碎^[25];活性炭脱药会影响药剂的作用,增加成本,降低精矿品质;而硫

化钠脱药则存在硫化钠易氧化失效、给环境带来危害等问题^[26-27]。因此残余药剂一直是铜钼分离困难的重要因素之一。

2.3 单体解离度的影响

辉钼矿嵌布粒度一般较细,铜钼混合浮选过程中的粗精矿通常并不能完全单体解离,往往需要再磨才能进行精选,因此混合精矿很容易出现过粉碎、泥化和矿物相互凝聚等现象,导致矿物被矿泥罩盖,从而使后续浮选难度增加^[28]。

2.4 药剂选择性的影响

铜钼浮选过程中使用的捕收剂和抑制剂选择性通常较差,在捕收铜钼矿物的同时,也会致使其他矿物随铜钼一起上浮,导致分离难度增加。此外如硫化钠等选择性较好的药剂,也存在用量高、环境效益差等问题,因此开发新型的铜钼浮选药剂对实现铜钼的综合利用显得愈发重要。

3 铜钼浮选分离工艺

3.1 常规浮选

目前工业上主要通过浮选来分离黄铜矿和辉钼矿。总的来说,铜钼浮选工艺主要有混合—分离浮选、优先浮选、等可浮浮选三种,其中混合—分离浮选是工业上应用最广泛的技术^[28-29]。

3.1.1 混合—分离浮选工艺

混合浮选就是先将铜钼作为整体一同浮出,得到铜钼混合精矿,然后再分离混合精矿得到铜精矿和钼精矿。混合浮选工艺的优点是:工艺成本低、指标稳定且流程简单易于控制,可以有效提高低品位矿石的回收率,是目前使用最广泛的铜钼浮选工艺^[30]。简胜等人^[31]针对西藏某铜钼矿,采用混合—分离浮选工艺开展试验研究,最终获得的铜精矿品位 20.91%、回收率 63.69%、含钼 0.24% 和钼精矿品位 47.17%、回收率 63.66%、含铜 1.21% 的良好指标。然而铜钼混浮之后,混合精矿表面会残存有捕收剂等药剂,导致铜钼的可浮性差异进一步减小,影响后续分离浮选的药剂效果,这也是铜钼分离困难的原因之一。因此,在后续分离前应该进行脱药处理^[32]。

在浮选分离过程中,铜钼混合精矿分离前的脱药工艺是分离成功的关键。常见的脱药方式有混合精矿再磨、硫化钠脱药、加温脱药和活性炭解吸等。混合精矿再磨是一种通过机械方法来脱药的方式,不仅可以脱除矿物表面的药剂,还能促进铜钼矿石的进一步解离^[33]。硫化钠脱药是利用硫化钠的强还原性解吸矿物表面的药剂薄膜,在工业上应用较多。但硫化钠

因其强还原性,极易氧化失效,对环境也存在一定危害。加温脱药是通过将混合精矿加温,使矿物表面的疏水物质蒸发、氧化和分解,从而脱除残存药剂,同时加温脱药还能起到降低抑制剂用量的作用。活性炭解吸是通过加入活性炭来吸附矿物表面的残余药剂,从而达到脱药的目的。活性炭脱药相较于其他脱药方式具有无需浓缩、搅拌时间短和脱药效果好等优点,但用量过高会影响药剂作用,增加成本,造成精矿贫化^[26-27]。

3.1.2 优先浮选工艺

优先浮选就是将黄铜矿和辉钼矿按不同优先次序依次顺序浮出,因此有优先浮钼和优先浮铜两种情况。由于抑制辉钼矿难度较高,仅有国外少数选矿厂应用优先浮铜工艺,抑铜浮钼是目前常用的优先浮选技术。优先浮选适用于处理含铜较少的铜钼矿,优点是不仅能保证钼精矿的品位和回收率,还可以实现铜的回收利用,能够获得合格的单一铜精矿和钼精矿^[34]。刘水红^[35]针对某低品位斑岩型铜钼矿,采用优先浮选工艺,在石灰作 pH 调整剂、BK404 为捕收剂、BK202 为起泡剂的药剂制度下,最终获得了铜品位 22.45%、铜回收率 87.29%、含钼 1.69% 的铜钼混合精矿。但是优先浮选存在黄铜矿或辉钼矿在被强烈抑制后不易活化的问题,导致浮选指标普遍偏低,因此国内外很少有选厂使用此工艺。

3.1.3 等可浮工艺

等可浮工艺就是使用钼矿捕收剂先浮出辉钼矿以及一部分易上浮的黄铜矿,然后再分离铜钼矿物,最后回收剩下的铜矿物。等可浮工艺相较于其他工艺,其优点是避免了对铜矿的强烈抑制和高碱度的矿浆环境,减少了抑制剂的用量,使得后续分离作业受残留药剂的影响小,在一定程度上降低了铜钼分离的难度,有助于改善浮选指标^[32]。林清泉等人^[36]针对江西某难选铜钼多金属矿采用等可浮的工艺流程来回收其中的铜钼,最终获得了铜品位 18.27%、铜回收率 81.03%、钼品位 0.45%、钼回收率 59.83% 的铜钼混合精矿,实现了铜钼的综合回收。但是此类工艺流程复杂,操作难度高,设备要求多,成本偏高,现今很少有实际应用。

3.2 铜钼分离新工艺

3.2.1 氧化预处理

氧化预处理技术是指在浮选之前,先对黄铜矿和辉钼矿进行氧化处理,使黄铜矿和辉钼矿表面被不同的氧化产物覆盖,扩大两种矿物的可浮性差异,从而实现浮选分离^[37]。目前常用的氧化处理方式有氧化剂

处理、等离子体处理等。黄鹏亮等^[38]利用 NaClO 和 H_2O_2 对铜钼矿物进行氧化预处理, 试验表明, 氧化处理能显著抑制黄铜矿, 而对辉钼矿的影响微弱。分析结果表明, NaClO 和 H_2O_2 氧化处理能够抑制黄铜矿的原因在于能在黄铜矿表面形成亲水性的铜的氢氧化物和氧化物。

等离子体是由电子、离子、自由基和中性粒子等组成的离子化气状物质, 其产生的氧基氧化剂可用作氧化处理。Hirajima 等^[39]采用等离子体对铜钼矿物进行氧化预处理, 并用氧气清洗。结果表明, 在等离子体处理后, 黄铜矿表面产生铜铁的氢氧化物沉淀, 而辉钼矿表面生成钼酸根, 两种矿物均变得亲水。在经氧气洗涤后, 黄铜矿氧化产物仍然存在, 而辉钼矿氧化产物消失, 因此黄铜矿被抑制, 辉钼矿恢复可浮性。

3.2.2 充氮浮选

充氮浮选就是用氮气代替空气环境, 减少硫化钠等还原性药剂因为矿浆中的氧而发生的消耗, 达到降低硫化钠等用量的目的。POORKANI 等^[40]成功将充氮技术应用于工业生产中, 使硫化钠用量下降了 3.5 kg/t 。南秘鲁铜业公司在铜钼浮选时通过充入氮气起泡, 显著降低了 Asmol 抑制剂的氧化消耗, 得到了良好的分选指标^[41]。

3.2.3 电化学调控浮选

电化学性质是硫化矿浮选的最基本性质, 调节矿浆电位可以有效实现矿物的抑制或活化。宋坤等人^[42]利用外控电位法来分离铜钼混合精矿, 研究表明, 在碱性条件下, 外控矿浆电位浮选可以有效实现抑铜浮钼。当 pH 为 11 时, 抑铜浮钼的最佳分离电位为 $-1100 \sim -700 \text{ mV}$ 。针对多宝山铜钼混合精矿, 在 pH 为 11、外控电位 -800 mV 的条件下, 经过一次浮选分离后得到的钼精矿中钼铜回收率分别为 80.57% 和 10.19%, 铜钼回收率差达到 70.38%, 这表明外控电位法有望实现黄铜矿和辉钼矿的分离。

4 铜钼浮选分离药剂

4.1 铜钼分离捕收剂

4.1.1 黄铜矿捕收剂

(1) 常规捕收剂

黄铜矿捕收剂其分子内部通常都含有硫原子, 确保能够捕收硫化矿物, 而对脉石矿物则基本没有浮选能力。根据捕收剂中官能团的不同, 可以将常见的黄铜矿捕收剂分为黄药、黑药、硫氮类以及它们各自的衍生物等几类^[43]。

黄药是使用最广泛的一类捕收剂。相比钾黄药, 钠黄药更易溶解, 且造价便宜, 在工业上使用较多。黄药的烃链长度决定其捕收性能, 烃链短捕收效果差, 但是烃链长的黄药选择性较差。甲基黄药由于捕收能力太弱没有应用价值。黑药和黄药结构相似, 对于黄药能捕收的矿物, 黑药一般也具有捕收能力。黑药的捕收能力比黄药弱, 但其选择性和稳定性优于黄药。常用的黑药有丁铵黑药和 25 号黑药^[32]。

硫氨酯类是铜、铅和锌等众多硫化矿物的一种有效捕收剂, 最具代表性的硫氨酯类捕收剂是 Z-200, 其主要成分为乙基硫氨酯, 常用于捕收硫化铜矿物和被铜活化的闪锌矿, 并具有一定起泡性。Z-200 在广泛的 pH 范围内都有较好的稳定性, 而且选择性比黄药强, 用量少, 国内外很多选厂在浮选黄铜矿时经常用它来替代黄药^[44]。

(2) 新型捕收剂

传统硫化矿物捕收剂虽然对黄铜矿具有很强的捕收能力, 但选择性较差, 导致铜精矿中常有其他矿物混杂, 浮选指标不理想, 限制了它们在黄铜矿浮选中的应用。在铜矿资源日益稀缺的情况下, 对低品位复杂铜矿石的回收愈发重要, 为了提高捕收剂的捕收能力和选择性, 更好地对铜资源进行回收与利用, 一些新型铜捕收剂不断被研究开发出来。

近年来涌现了一些新型铜捕收剂, 它们大多以设计改性后的酯类、巯基类捕收剂为主, 其中部分药剂体现出了良好的工业应用前景。BU 等^[45]以二甲苯砒为溶剂合成了一种改性酯-105 捕收剂 (BL), 试验表明, BL 对黄铜矿的捕收能力在低温下明显优于 N, N-二乙基二硫代氨基甲酸丙腈酯 (酯-105)。而且 BL 在低温下具有良好分散性, 更容易吸附在黄铜矿表面, 提高黄铜矿表面的疏水性。MBO 是由 O 取代 2-巯基苯基制得的一种新型螯合捕收剂, 胡晓蓉等^[46]对比研究了 2-巯基苯并噻唑 (MBT)、2-巯基苯基恶唑 (MBO) 和 2-巯基苯基咪唑 (MBI) 三种捕收剂的性能, 结果表明, MBO 与矿物的相互作用最强, 对黄铜矿的捕收性和选择性更强, 具有更高的浮选回收率。新型 3-戊基-4-氨基-1, 2, 4-三唑-5-硫酮捕收剂能够在碱性环境下与黄铜矿发生化学反应, 相较于方铅矿, 对黄铜矿具有更强吸附亲和性^[47]。新型酯类捕收剂邻丁基 S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯 (GC-I) 能够选择性捕收黄铜矿, 使用 GC-I 和丁基黄药对多宝山铜矿进行浮选对比试验, 结果发现, 相同条件下使用 GC-I 能够使精矿铜品位提高 17.14 百分点^[48]。

4.1.2 辉钼矿捕收剂

(1) 常规捕收剂

辉钼矿是天然疏水性矿物, 同时也是各向异性的矿物。根据捕收剂与辉钼矿表面作用方式的不同, 辉钼矿捕收剂可大致分为两类, 即与辉钼矿颗粒“面”

作用的非极性烃类油捕收剂,以及与辉钼矿颗粒“棱”作用的含二价S极性基的捕收剂。

烃类油捕收剂如煤油、柴油等,是实际生产中最常用的辉钼矿捕收剂。这类药剂主要作用在辉钼矿“面”上,其中煤油是使用最广泛的辉钼矿捕收剂。柴油相较于煤油具有更强的捕收能力,但其凝固点较高,在水中弥散性能差,在温度较低时,浮选效果不理想^[49]。因此改善烃油在水中的弥散性能是解决非极性油捕收效果差的关键。

含二价S极性基的捕收剂也能捕收辉钼矿,主要有黄药及其酯类、黑药类以及硫醇类等^[32]。这类极性基捕收剂主要通过和辉钼矿颗粒“棱”面上的Mo原子和S原子作用来捕收辉钼矿,但是含二价S极性基的捕收剂在其他硫化矿表面上也具有相似作用,这就造成了含二价S极性基的捕收剂在浮选辉钼矿的同时,也能捕获其他硫化矿,导致钼回收率降低,因此这类药剂很少应用于辉钼矿的浮选中^[50]。

(2) 新型捕收剂

由于常规捕收剂存在一定的缺陷和不足,为了提高辉钼矿的回收率,近年来众多选矿学者都致力于新型钼捕收剂的研发,由于短时间内难以找到烃油的合适替代品,对原有烃油进行改性处理从而得到捕收性能更好的新型脂肪烃油成为了当前新型钼捕收剂的主要研究方向,如乳化烃油、磁化烃油以及各种新型油类药剂等,它们在试验过程中取得了较好的应用效果。

通过对烃类油处理得到的乳化烃油、磁化烃油,可以改善烃油的低温捕收性能^[49]。西北有色金属研究院自主研发的TY系列捕收剂,可以有效提高钼回收率^[51];王越研发出的JJ-4[®]在小型试验和工业生产中都取得了理想指标^[52];国外的非极性捕收剂辛太克斯和烃油混用,不仅能提高烃油在矿浆中的分散性能,还可以增强辉钼矿表面的疏水性^[53];北京矿冶研究总院开发的BK310具有比煤油更强的捕收性能,选择性比黑药更好,在对河南某钼矿的浮选试验中,获得了钼品位53.83%、回收率90.44%的良好效果^[54]。

4.2 铜钼分离抑制剂

黄铜矿和辉钼矿均为天然疏水性矿物,可浮性相近,必须借助抑制剂扩大两者的可浮性差异才能实现分离。理论上来说,抑铜浮钼或抑钼浮铜两种方式均适用于铜钼浮选分离^[55-56],然而由于辉钼矿可浮性太好,很难抑制,且抑制后难以活化,抑钼浮铜工艺几乎没有应用,目前大多数选矿厂都采用抑铜浮钼工艺。

4.2.1 常规抑制剂

目前,铜钼分离阶段所使用的抑制剂主要分为无机和有机两类。传统的铜钼分离抑制剂主要包括硫化物、氰化物、诺克斯类和巯基乙酸钠等。

硫化物是铜钼分离中应用最广泛的一类药剂。硫化物水解生成的HS⁻会优先于黄药吸附在黄铜矿表面,解吸并阻碍捕收剂吸附^[28]。氰化物可以通过CN⁻溶解破坏硫化铜矿物表面的黄药薄膜,并与铜离子结合,生成稳定的亲水性络合物,吸附在矿物表面,从而抑制铜矿物^[32]。诺克斯药剂能够与铜离子作用,在铜矿物表面生成亲水难溶的硫代砷酸铜或硫代磷酸铜,阻止捕收剂吸附,达到抑制效果^[57]。巯基乙酸钠分子中的亲水基-COOH能在黄铜矿表面形成亲水薄膜,并且亲固基-SH还可以通过其强吸附能力,排挤黄铜矿表面的捕收剂^[58]。

然而这些常规的药剂均存在一定的局限性。硫化物具有强还原性极易氧化失效,往往需要极高的用量才能达到理想的分离效果。而且水中的硫化物也容易水解,释放H₂S气体,危害环境和人体健康;氰化物、诺克斯药剂具有剧毒,易对环境和人体健康造成危害,现如今工业上已经停用;而巯基乙酸在高浓度情况下容易发生氧化和自身酯化反应,引起失效,而且价格较贵,导致选矿的成本增高^[29-30]。

4.2.2 新型抑制剂

在现今环保要求日益提高的时代背景下,现有抑制剂存在的弊端愈发凸显,寻找和开发新型铜钼分离抑制剂已经成为矿物加工领域的热点话题,有机抑制剂因其结构和性能多样、对环境危害小等优点,受到越来越多选矿学者的关注,近几年来涌现出了多种新型有机抑制剂,主要有氧肟酸淀粉、双(羧甲基)三硫代碳酸二钠、壳聚糖、BK511、硫普罗宁、二硫脲嘧啶以及羧甲基钠三硫代碳酸钠等。

(1) 氧肟酸淀粉

氧肟酸淀粉是通过淀粉中羟基的醚化反应制取淀粉羧酸酯,再与羟胺反应引入氧肟基团制备而成,活性中心为[C₆H₇O₄(O⁻Na⁺)]_n^[59]。氧肟酸淀粉不仅能通过肟基与硫化铜矿表面作用,形成稳定的五元螯合环状结构,其分子中的羟基等极性基也可以通过氢键与水分子缔合,使黄铜矿亲水^[60]。董艳红^[61]以广西某大型斑岩型低品位铜钼矿为研究对象,研究了氧肟酸淀粉作为黄铜矿抑制剂时的性能,发现使用硫化钠+氧肟酸淀粉相比于单独使用硫化钠,在钼精矿中钼品位和回收率大致相近的情况下,用量减少90%。

(2) 双(羧甲基)三硫代碳酸二钠

双(羧甲基)三硫代碳酸二钠(DBT)是一种小分子有机抑制剂,两端含有羧基基团,分子结构如图3所示。殷志刚等^[62]研究了铜钼浮选分离中DBT对黄铜矿的抑制机理,Zeta电位和FTIR分析表明,DBT对黄铜矿的亲合力高于辉钼矿,DBT处理前后的黄铜矿表面XPS分析发现,DBT在黄铜矿表面的作用方

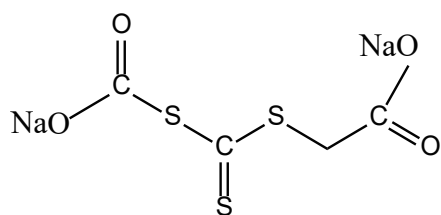


图3 双(羧甲基)三硫代碳酸二钠的分子结构^[62]

Fig. 3 Molecular structure of disodium bis(carboxymethyl)trithiocarbonate^[62]

式主要是物理吸附。同时,闭路试验得到了钼品位 55.38%、含铜 0.076%、钼回收率 99.28% 的钼精矿,表明双(羧甲基)三硫代碳酸二钠在铜钼浮选分离中是一种选择性较好的抑制剂,有望大规模应用于工业生产中。

(3)壳聚糖

壳聚糖是以甲壳类动物壳为主要原料制成的一种天然的可生物降解的聚氨基糖,其结构如图 4。前人研究表明,壳聚糖虽然在单一矿物浮选中可以同时抑制辉钼矿和黄铜矿,但是在含钼硫化铜精矿浮选过程中,pH 为 6 时,可实现黄铜矿的选择性抑制。此外,研究发现壳聚糖主要通过酰胺基吸附在黄铜矿上实现对铜的抑制,且在黄铜矿表面的吸附密度高于辉钼矿表面的吸附^[56]。不仅如此,壳聚糖在废水处理方面也有可观效果,在矿业领域有良好的应用前景。

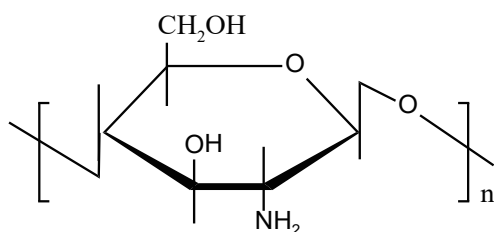


图4 壳聚糖重复单元的结构^[56]

Fig. 4 Structures of the repeating units of chitosan^[56]

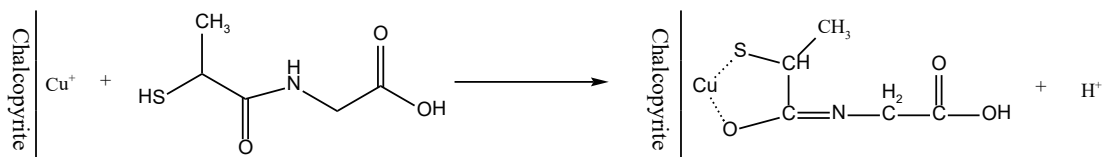


图6 硫普罗宁在黄铜矿表面的吸附模型^[66]

Fig. 6 The proposed adsorption model of tiopronin on chalcopyrite surface^[66]

(6)二硫脲嘧啶

二硫脲嘧啶是药物中间体,被用于生产抗癌和抗甲状腺药物,二硫脲嘧啶分子中含有 N 和 S 原子,能够在脱质子或中性状态下与过渡金属进行配位。Wang 等^[67]采用二硫代脲嘧啶作为黄铜矿抑制剂分离黄铜矿和辉钼矿。浮选试验表明,二硫脲嘧啶对黄铜矿的浮选有较强的抑制作用,而对辉钼矿的浮选影响较小。此外,通过 Zeta 电位、FTIR、XPS 和 ToF-SIMS 分析,

(4)BK511

BK511 是以焦性没食子酸(图 5)和巯基乙酸为主要原料化学合成的一种新型高效抑制剂,具有流动性好、添加方便、化学性质稳定、低毒等优点,在弱碱性环境下的抑铜浮钼效果较为理想。它是北京矿冶研究总院借助 MS 软件设计合成的,同时利用 MS 软件计算的几种药剂与黄铜矿的相互作用能的强弱顺序为: BK511>巯基乙酸钠>Na₂S>NaHS^[63]。王志平等^[64]采用 BK511 为黄铜矿抑制剂,闭路试验得到钼品位 45.31%、含铜 1.14%、钼回收率 89.94% 的钼精矿,并且与硫化钠相比,单耗明显降低。

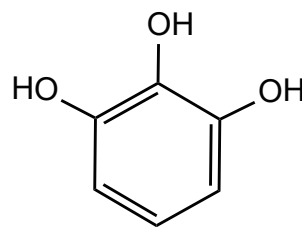


图5 焦性没食子酸分子结构^[65]

Fig. 5 Molecular structure of pyrogallol acid^[65]

(5)硫普罗宁

硫普罗宁主要成分是硫醇或 N-(2-巯基丙酰基)甘氨酸,是一种低分子量药物,含有-SH、-C-O、-NH 和 -COOH 等基团。Yang 等^[66]将硫普罗宁作为黄铜矿的抑制剂,用于铜钼浮选分离。浮选试验表明,硫普罗宁能强烈抑制黄铜矿的上浮,但在较宽 pH 范围内对辉钼矿的可浮性几乎没有影响。Zeta 电位、SEM-EDS、XPS 和 ToF-SIMS 测试结果证实,硫普罗宁优先吸附在黄铜矿表面,其分子中的 C-O 和 -SH 基团与黄铜矿表面的铜原子发生化学键合,形成一个五元螯合环,从而起到抑制作用,吸附模型见图 6。与传统抑制剂相比,硫普罗宁具有较好的选择性、高效性和环境友好性,具有广阔的应用前景。

从分子水平探讨了二硫脲嘧啶的抑制机理。结果表明,二硫脲嘧啶以化学吸附作用在黄铜矿表面,通过形成四元螯合环与黄铜矿表面的铜原子发生反应,从而抑制黄铜矿,二硫脲嘧啶在黄铜矿表面的吸附模型见图 7。

(7)羧甲基钠三硫代碳酸钠

羧甲基钠三硫代碳酸钠(DCMT)是一种水溶性有机产品(图 8),其一端带有羧酸基团,另一端带有三

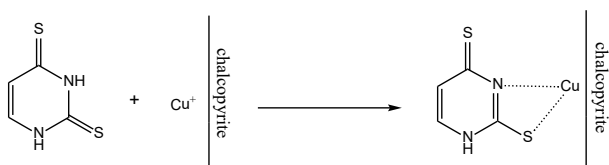
图7 二硫脲嘧啶在黄铜矿表面的吸附模型^[67]

Fig. 7 The suggested adsorption model of dithiouracil on chalcopyrite surface^[67]

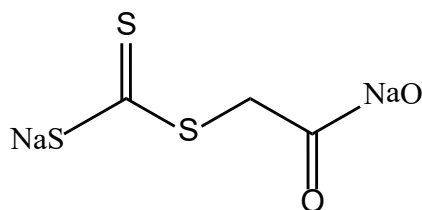
图8 羧甲基三硫代碳酸二钠结构^[69]

Fig. 8 Disodium carboxymethyl trithiocarbonate structure^[69]

硫代碳酸酯基团,能够与黄铜矿表面作用,并阻碍捕收剂的吸附。Timbillah等^[68]运用 Aminpro plant 模型通过对 Sierrita 钼选厂现有的数据分析处理,在该厂进行 DCMT 与硫化钠、充氮浮选效果的模拟对比。模拟结果显示,钼精矿品位在 8% 左右时,硫化钠用量远远高于 DCMT,两者精矿的回收率相差 70 百分点。通过充氮处理,钼精矿回收率大幅度提高,但较 DCMT 仍低 10 百分点。而且 DCMT 在碱性或酸性 pH 范围内都有较好的抑制效果,与硫化钠和诺克斯类药剂相比气味要少,比大多数传统抑制剂的毒性小^[69]。

虽然这些有机抑制剂在某些情况下取得了不错的指标,但是有机抑制剂的性质和作用机制是复杂多样的,目前更多地还停留在理论层面,要推广到工业生产中仍然存在一定困难。因此寻找和开发高效、环保、廉价的铜钼分离新药剂和铜钼分离新工艺,仍是目前矿物加工领域重要的研究课题。

5 铜钼浮选分离展望

辉钼矿和黄铜矿的选择性抑制和高效分离一直是一个具有挑战性的难题。综合考虑主要有两大发展方向:(1)寻找或研发新型浮选药剂;(2)开发铜钼分离新工艺。

在铜钼资源日益紧张的今天,新型浮选药剂的开发已成为必然趋势。根据药剂与矿物的作用机理,在现有捕收剂基础上,设计研发出高效、绿色、选择性强的新型捕收剂,是实现资源充分利用的一个有效途径。此外,在倡导“绿色矿山”的背景下,有机抑制剂的研发和应用也变得越来越重要。有机抑制剂中大分子聚合物往往具有较强抑制性,但选择性较差,而小分子有机物正好相反。因此无机和有机抑制剂的结合可能是实现铜钼选择性抑制的一个具有前景的研究方向。

至于铜钼分离新工艺,目前也取得了许多研究进展。如加温浮选、海水浮选、磁浮联合等,这些新工艺虽然尚不成熟,但是将之不断改良和完善,应用到工业当中,正是众多选矿学者今后努力的方向。

参考文献:

- [1] 崔荣国,郭娟,徐桂芬,等.全球铜的生产与消费及其未来需求预测[J].资源科学,2015,37(5):944-950.
CUI R G, GUO J, XU G F, et al. Global copper production and consumption and its future demand forecast[J]. Resource Science, 2015, 37(5): 944-950.
- [2] 张亮,杨卉,冯安生,等.全球钼矿资源现状及市场分析[J].矿产综合利用,2019(3):11-16.
ZHANG L, YANG H P, FENG A S, et al. Global molybdenum resource status and market analysis[J]. Mineral Comprehensive Utilization, 2019(3): 11-16.
- [3] SONG S X, ZHANG X W, YANG B Q, et al. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 451-455.
- [4] 侯增谦,杨志明.中国大陆环境典型斑岩型矿床成矿规律和找矿模型研究进展(代序言)[J].矿床地质,2012,31(4):645-646.
HOU Z Q, YANG Z M. Progress in metallogenetic regularity and prospecting models of typical porphyry deposits in Chinese mainland (Preface)[J]. Geology, 2012, 31(4): 645-646.
- [5] ABDOLLAHI M, BAHRAMI A, MIRMOHAMMADI M S, et al. A process mineralogy approach to optimize molybdenite flotation in copper-molybdenum processing plants[J]. Minerals Engineering, 2020: 157.
- [6] 袁致涛,王常任.磁电选矿[M].北京:冶金工业出版社,2011:295-296.
YUAN Z T, WANG C R. Magneto-electric beneficiation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 295-296.
- [7] 王淀佐,邱冠周,胡岳华.资源加工学[M].北京:科技出版社,2005:25.
WANG D Z, QIU G Z, HU Y H. Resource processing[M]. Beijing: Science and Technology Press, 2005: 25.
- [8] MCCLUNG C R. Molybdenite polytypism and its implications for processing and recovery: A geomaterials-based case study from Bingham Canyon Mine, Utah[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2016, 33(3): 149-154.
- [9] CASTRO S, LOPEZ V A, LASKOWSKI J S. Review of the flotation of molybdenite. Part I: Surface properties and floatability[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 148: 48-58.
- [10] ZANIN M, AMETOV I, GRANO S, et al. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(3): 256-266.
- [11] ANDREW K, GONG X, LIU H T, et al. Understanding the Intrinsic Water Wettability of Molybdenum Disulfide (MoS₂) [J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2015, 31(30): 8429-8435.
- [12] LU Z Z, LIU Q X, XU Z H, et al. Probing Anisotropic Surface Properties of Molybdenite by Direct Force Measurements[J]. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids, 2015, 31(42): 11409-11418.
- [13] RAGHAVAN S, HSU L L. Factors affecting the flotation recovery of molybdenite from porphyry copper ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 1984, 12(1/2/3): 145-162.

- [14] YUAN D W, CADIEN K, LIU Q, et al. Separation of talc and molybdenite: challenges and opportunities[J]. Minerals Engineering, 2019, 143(C): 105923–105923.
- [15] 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, 10(9): 79–87.
SU C, LIU D W, SHEN P L, et al. Research progress on electrochemical characteristics and flotation behavior of chalcopyrite and galena[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2020, 10(9): 79–87.
- [16] ZHAO H B, ZHANG Y S, ZHANG X, et al. The dissolution and passivation mechanism of chalcopyrite in bioleaching: An overview[J]. Minerals Engineering, 2019, 136: 140–154.
- [17] 马骏, 汪菊香, 武彪, 等. 晶体结构对黄铜矿、黄铁矿生物浸出差异性影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(10): 2898–2904.
MA J, WANG J X, WU B, et al. Influence of crystal structure on Bioleaching of chalcopyrite and pyrite[J]. Acta Nonferrous Metals Sinica, 2015, 25(10): 2898–2904.
- [18] CHEN X, GU G H, CHEN Z X. Seaweed glue as a novel polymer depressant for the selective separation of chalcopyrite and galena[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2019, 26(12): 1495–1503.
- [19] HIRAJIMA T, MIKI H, SUYANTARA G P W, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with H_2O_2 oxidation[J]. Minerals Engineering, 2017, 100: 83–92.
- [20] 吴海洋. 低碱度下黄铁矿与黄铜矿的浮选分离试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
WU H X. Experimental study on flotation separation of pyrite and chalcopyrite under low alkalinity[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [21] H 郭, 崔洪山, 李长根. 黄铜矿的矿浆电位和可浮性[J]. 国外金属矿选矿, 2003(9): 17–23.
GUO H, CUI H S, LI C G. Slurry potential and floatability of chalcopyrite[J]. Foreign Metal Ore Dressing, 2003(9): 17–23.
- [22] 张梅, 黄凌云, 蓝卓越, 等. 黄铜矿浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 172–178.
ZHANG M, HUANG L Y, LAN Z Y, et al. Research progress of chalcopyrite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 172–178.
- [23] 施帅, 何廷树, 李慧. Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对辉钼矿可浮性的影响对比[J]. 过程工程学报, 2021, 21(2): 153–159.
SHI S, HE T S, LI H. Comparison of the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on the floatability of molybdenite[J]. Journal of process engineering, 2021, 21(2): 153–159.
- [24] 李慧, 何廷树, 王宇斌, 等. 铁离子对辉钼矿表面性质及可浮性的影响机理研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(1): 89–92+97.
LI H, HE T S, WANG Y B, et al. Study on the influence mechanism of iron ions on the surface properties and floatability of molybdenite[J]. Nonferrous Metal Engineering, 2018, 8(1): 89–92+97.
- [25] 郑利强, 胡秀梅. 某铜锌矿选矿厂混合精矿脱药试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2006(2): 9–11.
ZHENG L Q, HU X M. Experimental study on the dealkylation of mixed concentrate in a copper zinc ore concentrator[J]. Nonferrous Metals (beneficiation), 2006(2): 9–11.
- [26] 魏守岩. 铜钼混合精矿残余药剂测量及脱药试验研究[J]. 世界有色金属, 2017(14): 254–255.
WEI S Y. Study on residual reagent measurement and de reagent test of copper molybdenum mixed concentrate[J]. World Nonferrous Metals, 2017(14): 254–255.
- [27] 管晓颖. 铜钼矿浮选分离多因素交互影响研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2016.
GUAN X Y. Study on the interaction of multiple factors in flotation separation of copper molybdenum ore[D]. Beijing: Beijing Nonferrous Metals Research Institute, 2016.
- [28] 朱龙刚, 李宇宏. 铜钼分离研究现状与进展[J]. 矿山机械, 2015, 43(11): 16–20.
ZHU L G, LI Y H. Research status and progress of copper molybdenum separation[J]. Mining Machinery, 2015, 43(11): 16–20.
- [29] 孟奇, 崔毅琦, 童雄, 等. 铜钼分离技术现状与趋势[J]. 矿冶, 2014, 23(2): 19–22+39.
MENG Q, CUI Y Q, Tong X, et al. Current situation and trend of copper molybdenum separation technology[J]. Mining and Metallurgy, 2014, 23(2): 19–22+39.
- [30] 黄鹏亮, 杨丙桥, 胡杨甲, 等. 铜钼分离技术研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(5): 50–55+62.
HUANG P L, YANG B Q, Hu Y J, et al. Research progress of copper molybdenum separation technology[J]. Nonferrous Metals (beneficiation), 2019(5): 50–55+62.
- [31] 简胜, 胡岳华, 孙伟. 西藏某低品位铜钼矿选矿工艺[J]. 矿产综合利用, 2019(5): 32–36+16.
JIAN S, HU Y H, SUN W. Beneficiation process of a low-grade copper molybdenum ore in Tibet[J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2019(5): 32–36+16.
- [32] 胡元, 黄建平. 铜钼矿的浮选工艺和浮选药剂研究进展[J]. 云南冶金, 2014, 43(3): 9–12.
HU Y, HUANG J P. Research Progress on flotation process and flotation reagent of copper molybdenum ore[J]. Yunnan Metallurgy, 2014, 43(3): 9–12.
- [33] 代宗, 蒋太国, 方建军, 等. 铜钼混合精矿浮选分离的研究进展[J]. 矿山机械, 2017, 45(4): 1–6.
DAI Z, JIANG T G, FANG J J, et al. Research progress in flotation separation of copper molybdenum mixed concentrate[J]. Mining Machinery, 2017, 45(4): 1–6.
- [34] 杨晓峰, 刘瑶瑶. 铜钼矿浮选研究现状与进展[J]. 矿冶, 2021, 30(6): 42–47.
YANG X F, LIU Y Y. Research status and progress of flotation of copper molybdenum ore[J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(6): 42–47.
- [35] 刘水红. 某低品位铜钼矿石铜钼优先浮选试验[J]. 现代矿业, 2018, 34(10): 94–98.
LIU S H. Copper molybdenum preferential flotation test of a low-grade copper molybdenum ore[J]. Modern Mining, 2018, 34(10): 94–98.
- [36] 林清泉, 戴智飞, 曾令明, 等. 江西某难选铜钼矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(2): 73–76.
LIN Q Q, DAI Z F, ZENG L M, et al. Experimental study on flotation of a refractory copper molybdenum ore in Jiangxi[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2022, 42(2): 73–76.
- [37] 刘曙光, 彭伟军, 王伟, 等. 氧化预处理技术在铜钼硫化矿浮选分离中的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 34–44.
LIU S G, PENG W J, WANG W, et al. Research progress of oxidation pretreatment technology in flotation separation of copper molybdenum sulfide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(1): 34–44.
- [38] 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 flotation separation of copper and molybdenum[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2021, 41(3): 46–50+56.

- [39] HIRAJIMA T, MORI M, ICHIKAWA O, et al. Selective flotation of chalcopyrite and molybdenite with plasma pre-treatment[J]. Minerals Engineering, 2014, 66: 102-111.
- [40] POORKANI M S. Banisi Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex[J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 735-738.
- [41] 赵援. 铜钼分离充氮浮选[J]. 云南冶金, 1981(4): 66.
ZHAO Y. Copper-molybdenum separation of nitrogen filling flotation[J]. Yunnan Metallurgy, 1981(4): 66.
- [42] 宋坤, 宋永胜, 张其东, 等. 外控电位法浮选分离黄铜矿和辉钼矿[J]. 工程科学学报, 2019, 41(7): 857-863.
SONG K, SONG Y S, ZHANG Q D, et al. Flotation separation of chalcopyrite and molybdenite by externally controlled potential method[J]. Journal of Engineering Science, 2019, 41(7): 857-863.
- [43] 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 of chalcopyrite flotation process and collector[J]. Applied Chemical Industry, 2013, 42(11): 2048-2051+2055.
- [44] 李尧, 文书明, 丰奇成, 等. 铜钼混合精矿浮选分离技术研究进展[J]. 金属矿山, 2018(7): 13-18.
LI Y, WEN S M, FENG Q C, et al. Research progress on flotation separation technology of copper molybdenum mixed concentrate[J]. Metal Mines, 2018(7): 13-18.
- [45] 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.
- [46] 胡晓蓉, 罗雅婧, 陈建华, 等. N, O, S取代2-巯基苯基黄铜矿捕收剂性质影响的第一性原理研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(1): 45-51.
HU X R, LUO Y J, CHEN J H, et al. First principles study on the effect of N, O, S substituted 2-Mercaptophenyl chalcopyrite collector properties[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(1): 45-51.
- [47] ZHANG Z Y, WANG Y M, LIU G Y, et al. Separation of chalcopyrite from galena with 3-amyl-4-amino-1, 2, 4-triazole-5-thione collector: Flotation behavior and mechanism[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 92(prepublish): 210-217.
- [48] 迟晓鹏, 郭芸杉, 袁水平, 等. 邻丁基S-(1-氯乙基)二硫代碳酸酯捕收剂在黄铜矿和黄铁矿浮选分离中的作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1369-1376.
CHI X P, GUO Y S, ZHONG S P, et al. Function and mechanism of o-butyl s- (1-chloroethyl) dithiocarbonate collector in flotation separation of chalcopyrite and pyrite[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1369-1376.
- [49] 陈丽娟, 李治杭, 姚辉, 等. 辉钼矿浮选药剂研究进展[J]. 现代矿业, 2022, 38(2): 19-23+27.
CHEN L J, LI Z H, YAO H, et al. Research progress of molybdenite flotation reagents[J]. Modern Mining, 2022, 38(2): 19-23+27.
- [50] 宛鹤, 何廷树, 杨剑波, 等. 辉钼矿捕收剂的应用现状和发展趋势[J]. 矿山机械, 2016, 44(12): 1-6.
WAN H, HE T S, YANG J B, et al. Application status and development trend of Molybdenite collector[J]. Mining Machinery, 2016, 44(12): 1-6.
- [51] 曹亮, 李来平, 杨健, 等. TY系列捕收剂浮选辉钼矿应用研究[J]. 中国钼业, 2016, 40(4): 10-13.
CAO L, LI L P, YANG J, et al. Study on the application of ty series collectors in the flotation of molybdenite[J]. China Molybdenum Industry, 2016, 40(4): 10-13.
- [52] 王越. 新型钼捕收剂JJ-4#在斑岩型铜钼矿的试验研究与应用[J]. 矿冶, 2017, 26(1): 24-28.
WANG Y. Application and research of new molybdenum collector JJ-4# in a porphyry copper mine[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(1): 24-28.
- [53] 谢小燕, 邱显扬, 罗传胜, 等. 辉钼矿可浮选性及其捕收剂的研究进展[J]. 中国钼业, 2013, 37(5): 29-32.
XIE X Y, QIU X Y, LUO C S, et al. Research Progress on floatability of molybdenite and its collector[J]. China Molybdenum Industry, 2013, 37(5): 29-32.
- [54] 吴双桥. 某低品位难选斑岩型铜钼矿铜钼分离研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2011.
WU S Q. Research on copper-molybdenum separation of low grade porphyry copper-molybdenum ore[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2011.
- [55] SARQUIS P E, MENENDEZ A J M, Mahamud M M, et al. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 84: 723-726.
- [56] LI M Y, WEI D Z, Liu Q, et al. Flotation separation of copper-molybdenum sulfides using chitosan as a selective depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 83: 217-222.
- [57] 铜钼混合精矿分离的药剂及方法[J]. 中国钼业, 2019, 43(3): 57.
Reagents and methods for separation of Cu Mo mixed concentrate[J]. China Molybdenum Industry, 2019, 43 (3): 57.
- [58] 符剑刚, 钟宏, 欧乐明. 巯基乙酸在铜钼分离中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2002(6): 38-41.
FU J G, ZHONG H, OU L M. Application of mercaptoacetic acid in the separation of copper and molybdenum[J]. Mineral Protection and Utilization, 2002(6): 38-41.
- [59] 卢红梅, 钟宏. 氧肟酸型淀粉合成的工艺条件实验研究[J]. 轻金属, 2002(6): 23-26.
LU H M, ZHONG H. Experimental study on the synthesis of hydroxamic acid starch[J]. Light Metal, 2002(6): 23-26.
- [60] 陈代雄, 杨建文, 李晓东, 等. 一种硫化铜钼混合精矿浮选分离的方法: CN103128004A[P]. 2013-06-05.
CHEN D X, YANG J W, LI X D, et al. A flotation separation method for copper molybdenum sulfide mixed concentrate: CN103128-004A[P]. 2013-06-05.
- [61] 董艳红. 某低品位铜钼矿浮选及分离试验研究[J]. 中国钼业, 2017, 41(4): 10-16.
DONG Y H. Experimental study on flotation and separation of a low-grade copper molybdenum ore[J]. China Molybdenum Industry, 2017, 41(4): 10-16.
- [62] YIN Z J, SUN W, HU Y H, et al. Depressing behaviors and mechanism of disodium bis (carboxymethyl) trithiocarbonate on separation of chalcopyrite and molybdenite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(4): 883-890.
- [63] 吴桂叶, 徐连华, 王金玲, 等. 某铜钼混合精矿分离铜抑制剂筛选[J]. 金属矿山, 2015(1): 50-53.
WU G Y, XU L H, WANG J L, et al. Screening of Copper Inhibitors for separation of a copper molybdenum mixed concentrate[J]. Metal mine, 2015(1): 50-53.
- [64] 王志平, 王金玲, 吴桂叶, 等. 新型铜抑制剂BK511用于某矿铜钼分离浮选的试验研究[J]. 有色金属工程, 2015, 5(1): 46-48+57.
WANG Z P, WANG J L, WU G Y, et al. Experimental study on the separation and flotation of copper and molybdenum with a new copper

- inhibitor BK511[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2015, 5(1): 46–48+57.
- [65] 郭琳. 焦性没食子酸对硫化矿物的抑制性能和作用机理[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2002(2): 184–186.
- GUO L. Inhibition and mechanism of pyrogalllic acid on sulfide minerals[J]. *Journal of Guangxi University (Natural Science Edition)*, 2002(2): 184–186.
- [66] YANG B Q, YAN H, ZENG M Y, et al. Tiopronin as a novel copper depressant for the selective flotation separation of chalcopyrite and molybdenite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118576.
- [67] WANG X, ZHAO B, LIU J, et al. Dithiouracil, a highly efficient depressant for the selective separation of molybdenite from chalcopyrite by flotation: Applications and mechanism[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 175: 107287.
- [68] TIMBILLAH S, FOSU B, Lan P L, et al. Towards an Understanding of the Use of Disodium Carboxymethyl Trithiocarbonate (DCMT) as an Alternative Depressant in Cu/Mo Sulfide Flotation[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2021, 38(3): 1–14.
- [69] TIMBILLAH S, YOUNG C, DAS A. A fundamental study of disodium carboxymethyl trithiocarbonate (Orfom® D8) in flotation separation of copper-molybdenum sulfides[C]. *Extraction 2018. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham, 2018: 2927–2945.

Research Development of Flotation Separation Between Chalcopyrite and Molybdenite

ZHAO Yuhang^{1,2}, LV Jinfang^{1,2}, WU Weiming¹, LIANG Guanyu¹, CHEN Luzheng¹

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: Chalcopyrite and molybdenite are often associated in porphyry deposits, and they have very similar floatability. Therefore, the flotation separation between chalcopyrite and molybdenite has become important and difficult points. Flotation technology is a common method for the separation of chalcopyrite and molybdenite, and flotation reagents are critical to control the separation efficiency. Based on the crystal structure, surface wettability, surface electrical properties and other physicochemical properties of chalcopyrite and molybdenite, the separation difficulties were analyzed. In addition, the process of copper-molybdenum separation and the research development of flotation reagents were discussed systematically. The future development of flotation separation of chalcopyrite and molybdenite was prospected. The aim of the paper is to provide references for peers.

Keywords: molybdenite; chalcopyrite; copper-molybdenum mineral separation; flotation technology; collector; depressant

引用格式: 赵宇航, 吕晋芳, 吴维明, 梁观玉, 陈禄政. 铜钼矿浮选分离技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(5): 169–178.

ZHAO Yuhang, LV Jinfang, WU Weiming, LIANG Guanyu, CHEN Luzheng. Research development of flotation separation between chalcopyrite and molybdenite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 169–178.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn