

方铅矿抑制剂在铜铅分离中的研究进展

路亮¹, 梁爽¹, 张行荣¹, 朱阳戈¹, 胡真^{2,3}, 王成行^{2,3}

1. 北京矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
2. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650;
3. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650

中图分类号: TD952.2; TD923+.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0105-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.014

摘要 在复杂铜铅锌多金属硫化矿浮选分离中, 由于铜铅硫化矿嵌布粒度关系复杂, 可浮性相近, 铜铅分离历来是一个难题, 而解决其分离的关键则在于高效选择性抑制剂的应用。本文从无机抑制剂和有机抑制剂两个方面详细介绍了铜铅分离常用的方铅矿抑制剂及其作用机理。无机抑制剂主要为重铬酸盐、亚硫酸类及组合抑制剂, 因重铬酸盐毒性大, 正逐渐被少铬和无铬工艺取代; 有机抑制剂种类多、来源广、对环境污染小, 小分子有机抑制剂虽选择性较好, 但抑制能力欠缺; 大分子有机抑制剂虽抑制能力较强, 通常与无机抑制剂组合使用, 但选择性不高。总体来讲, 这两类方铅矿抑制剂的作用机理主要是通过物理或化学吸附作用, 在方铅矿表面形成一层亲水性薄膜从而达到抑制作用。随着可持续发展和环境保护越来越被重视, 绿色高效的方铅矿抑制剂将成为矿物加工领域研究的重要方向之一。

关键词 黄铜矿; 方铅矿; 铜铅分离; 抑制剂; 抑制机理

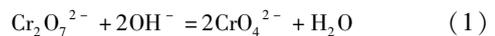
铜、铅是关系国计民生的重要有色金属, 被广泛应用于国防科技、航天科工、汽车工业、建筑以及电子工业等诸多领域。随着经济社会的快速发展, 铜铅等主要有色金属消耗量节节攀升, 矿产资源得到大规模开采利用, 导致易选富矿越来越少, 取而代之的则是难选贫矿越来越多, 矿物分离难度不断加大。同时, 可持续发展和生态环境保护理念深入人心, 人们对矿产资源的高效分选、综合回收及清洁生产等提出了更高的要求。在铜铅多金属硫化矿中, 黄铜矿和方铅矿通常致密共生, 嵌布粒度复杂, 由于两者天然可浮性相近, 浮选时多采用铜铅混合浮选再分离的工艺^[1,2], 因此, 后续铜铅分离效果的好坏是处理铜铅多金属硫化矿成功与否的关键。目前, 常用的铜铅分离方法主要包括抑铅浮铜法、抑铜浮铅法以及两者的联合应用^[3]。不管采用哪种方法, 选择性抑制剂都是提高铜铅精矿品位、减少精矿互含的有效手段, 是矿物加工领域的重要研究方向之一。本文从抑铅浮铜工艺入手, 主要围绕无机抑制剂和有机抑制剂这两类抑制剂阐述了方铅矿抑制剂在铜铅分离中的研究进展, 同时介绍了近年来研究的几种新型方铅矿抑制剂, 以期对新型高效环保抑制剂的研发提供借鉴和研发思路。

1 无机抑制剂

在抑铅浮铜浮选分离工艺中, 方铅矿是主要的被抑制目的矿物, 通常采用的无机抑制剂主要有重铬酸盐、亚硫酸类、水玻璃及硫化钠等, 生产实践表明, 采用2种或者多种药剂组合的方法有利于增强对方铅矿的抑制效果。

1.1 重铬酸盐及其组合抑制剂

重铬酸盐是目前应用于铜铅分离较为成熟的一类方铅矿抑制剂, 其对方铅矿的抑制作用是由于重铬酸盐在弱碱性矿浆中转化为铬酸盐, 然后在方铅矿表面形成亲水性铬酸铅薄膜, 从而增加方铅矿的亲水性^[4,5]。其反应方程式为:



弱碱性条件下, 重铬酸盐只对表面氧化的方铅矿有抑制作用, 因而在使用重铬酸盐时, 需要长时间搅拌, 促使方铅矿表面氧化, 搅拌时间一般为0.5~1 h^[6]。然而重铬酸盐对黄铜矿抑制作用较弱, 因此黄铜矿和方铅矿分离效果显著, 但是对次生硫化铜(如辉

收稿日期: 2020-02-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51974030); 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室开放基金资助项目(GK-201902)

作者简介: 路亮(1987-), 男, 山东济南人, 硕士研究生, 工程师, 主要从事选矿药剂研发与应用, Email: luliang@bgrimm.com。

通信作者: 张行荣(1984-), 男, 山东济南人, 博士, 正高级工程师, 主要从事选矿药剂研发与应用, Email: zhxr1984@126.com。

铜矿)和方铅矿的分离效果略显不足。其原因在于次生硫化铜矿物表面易被氧化,氧化后向矿浆中溶解释放相当多的铜离子,这些释放出来的铜离子容易吸附在方铅矿表面,使方铅矿很难抑制。倪章元等^[7]在处理新疆某难选铜铅锌多金属矿石时,利用硫化钠消除矿浆中铜离子的影响,重铬酸钾用量由消除铜离子前的1 500 g/t矿减少到500 g/t矿。Bulatovic等^[8]研究发现,重铬酸钠与羧甲基纤维素和磷酸钠组合使用,可以解决次生硫化铜矿存在下对方铅矿抑制效果不佳的问题。该方法已成功用于秘鲁劳拉选矿厂,与单一采用重铬酸钠抑制剂相比,铜精矿铜品位和铅精矿铅品位分别提高了6.4和5.7个百分点,并有效降低了铜铅精矿互含。

众所周知,重铬酸盐是一类剧毒物质,对环境污染严重,在生产上的使用逐步受到限制,但是其选择性强,适用性广,铜铅分离指标好^[9],若能从源头解决环境污染问题,则重铬酸盐法用于铜铅分离就有明显的技术优势。周晓文等^[10]从某铅锌矿铅精矿中分选铜,以重铬酸钾为抑制剂,采用“亚硫酸钠+石灰”降低废水中六价铬离子浓度,达到回用要求。将除铬后的选铜废水与选铅废水混合后作为磨矿水和补加水用于闭路试验,浮选指标影响较小。

然而在重铬酸盐药剂制度下消除废水中的铬离子一般比较困难,所需技术难度高,因此选矿工作者围绕减少重铬酸盐用量开展了大量研究工作。研究发现,重铬酸盐与硫化钠、水玻璃、亚硫酸钠、羧甲基纤维素中的一种或者多种组合使用,能够有效降低其用量,同时还能强化对方铅矿的抑制作用。张一超等^[11]在处理云南某铜铅硫化矿的铜铅混合精矿时,采用重铬酸钾+硫化钠组合药剂,获得了铜品位为25.32%、含铅7.96%、铜回收率为82.06%的铜精矿,铅品位为58.36%、含铜0.73%、铅回收率为85.61%的铅精矿。张小田等^[12]在综合回收闽北某铜铅锌铁矿时,将重铬酸钾与水玻璃按照质量比例1:1配合使用,取得了较好的分离效果,铜精矿含铜24.21%、含铅6.92%,铜回收率为80.54%;铅精矿含铅46.27%,含铜4.07%,铅回收率60.42%。

重铬酸盐组合抑制剂对于不同矿石的效果各异。李江涛等^[13]针对云南某低品位铅锌矿石进行工业试验时,对单一重铬酸钾、重铬酸钾/水玻璃、重铬酸钾/羧甲基纤维素、重铬酸钾/亚硫酸钠等4种方法进行了对比试验。结果表明,重铬酸钾与亚硫酸钠组合时,铜铅分离的指标最好,铜精矿铜品位为24.99%、铅精矿铅品位为34.34%,其中铜精矿含铅5.48%,铅精矿含铜6.56%。王中生和郭月琴^[14]在对某铜铅锌多金属硫化矿进行铜铅分离时,也对比了上述几种抑制剂,结果发现重铬酸盐/羧甲基纤维素效果最佳,可以有效降低铜铅精矿的互含。除此之外,重铬酸盐/亚硫酸钠/

羧甲基纤维素^[15]、重铬酸钠/水玻璃/羧甲基纤维素^[16]、重铬酸钠/水玻璃/羧甲基纤维素/偏重亚硫酸钠^[17]等组合方法也取得了良好的分离效果。

1.2 亚硫酸类及其组合抑制剂

二氧化硫和亚硫酸在复杂硫化矿浮选中应用的报道最早见于1957年的国际选矿大会^[18],之后亚硫酸及其盐类抑制剂得到广泛研究,开始逐渐代替重铬酸盐使用。

亚硫酸(钠)的抑制作用主要包括两个方面:一是解吸吸附在方铅矿表面的黄原酸盐,二是在方铅矿表面生成亲水性的亚硫酸铅,从而降低方铅矿的可浮性^[19]。刘润清等^[20]研究了亚硫酸对黄铜矿和方铅矿抑制作用的机理,证实了上述结论。试验结果表明亚硫酸对黄铜矿没有抑制作用,反而有促活作用,能够促进丁基黄药在黄铜矿表面的吸附;亚硫酸在方铅矿表面生成了亲水性物质亚硫酸铅,从而对其有强烈的抑制作用。

二氧化硫和亚硫酸与硫酸铁、淀粉、硫化钠或重铬酸盐配合,可加强对方铅矿的抑制作用,相关应用报道多见于国外矿山。如美国马格芒特选矿厂采用“亚硫酸/淀粉法”、ST焦矿公司采用“二氧化硫/淀粉/重铬酸钾法”,加拿大布伦兹威克选厂采用“二氧化硫/淀粉法”,日本中龙选厂采用“硫酸/亚硫酸/淀粉法”^[21]。国内白银小铁山多金属矿选矿厂确定了“亚硫酸/硫化钠”是实现该矿铜与铅锌分离最有效的方法^[22]。由于二氧化硫和亚硫酸不稳定,一般用亚硫酸盐代替。

亚硫酸钠作为方铅矿的抑制剂,其适应性强,不易受矿浆中难免离子的影响,在复杂铜铅锌多金属矿的浮选中效果明显,但亚硫酸钠单独使用时对方铅矿的抑制效果不佳,通常与其它药剂组合使用,如亚硫酸钠/水玻璃^[23]、亚硫酸钠/羧甲基纤维素^[24]、亚硫酸钠/硫酸亚铁^[25]、亚硫酸钠/硫酸锌/硫化钠^[26]、亚硫酸钠/硫酸锌/羧甲基纤维素^[27]等组合抑制剂对方铅矿都具有良好的抑制作用。亚硫酸钠与羧甲基纤维、水玻璃配制成合剂(简称CNAS)可以取代重铬酸盐,实现无毒铜铅分离,与重铬酸盐法相比,在保证回收率和品位的同时,还减少了对环境的污染。亚硫酸钠与羧甲基纤维素和水玻璃的配制比例会影响分离效果,配置比例因矿石性质不同有差异。王卫初^[28]经过试验后采用亚硫酸钠、羧甲基纤维素、水玻璃的比例为10:1:1;米丽平等^[29]根据试验结果确定三者的配比为15:2:3;曾懋华等^[30]选择的配比为6:2:3,均取得了很好的铅抑制效果。

硫代硫酸钠和焦亚硫酸钠也可以作为方铅矿抑制剂。梁毅强^[31]采用新型组合抑制剂硫代硫酸钠/LY(无机氧化剂),袁明华等^[32]采用硫代硫酸钠/硫酸亚铁抑铅浮铜,铜铅浮选分离指标良好。硫代硫酸钠的

作用机理可能是,在酸性矿浆中,硫代硫酸钠与酸反应产生二氧化硫,对方铅矿产生抑制作用。Tanriverdi等^[33]采用焦亚硫酸钠为铅抑制剂对某复杂铜铅锌矿石进行铜铅分离,并与重铬酸钾的抑制效果对比,结果表明,当药剂用量相同时,采用焦亚硫酸钠作为抑制剂时对铅的抑制效果要优于重铬酸钾作为抑制剂时的抑制效果。

尽管亚硫酸类及其组合抑制剂克服了重铬酸盐所带来的环境污染问题,真正实现了铜铅无污染分离,带动了铜铅分离技术的革新和进步,但是这类药剂的选择抑制效果仍然不够理想,受干扰因素较多、操作上不易控制,因此新型清洁高效铜铅分离抑制剂的研发仍需进一步深入研究。

2 有机抑制剂

有机抑制剂具有来源广、种类多、结构多变、环境友好、易于调控等优点^[34,35],近年来成为研究的热点。按其分子量大小划分,可分为小分子有机抑制剂和大分子有机抑制剂。这两类抑制剂各有优势,小分子有机抑制剂亲固基团基本上都含有硫原子、氮原子或磷原子,同时含有1~3个亲水基;大分子有机抑制剂亲固基种类多,含较多亲水基团,抑制能力强,与无机抑制剂组合使用效果更佳。有机抑制剂的作用机理,主要是通过消除矿浆中的活化离子和在矿物表面的物理或者化学吸附作用来抑制方铅矿,通常有机抑制剂中的极性基团与矿物表面的一些离子产生的络合化学吸附作用往往具有良好的选择性。

2.1 小分子有机抑制剂

小分子有机抑制剂在方铅矿抑制剂中的研究比较少,据报道主要有ASC^[36]、多羟基硫代磷酸盐^[37,38]和多羟基黄原酸盐^[39]等。

抑制剂ACS的分子量在150~200之间,其主要官能团为羟基,另外含有部分双键。陈建华等^[36]研究发现,ACS对方铅矿的抑制能力和选择性比较好,其抑制效果与重铬酸盐相当,完全可以替代重铬酸盐实现铜铅分离,并且与重铬酸盐法相比较,ACS法无需使用水玻璃、硫化钠等调整剂,优化了药剂制度。

研究发现,多羟基硫代磷酸盐对方铅矿有较强的选择性抑制作用,可以用作铜铅分离的有效抑制剂^[37]。针对广西某铜铅锌多金属矿石进行铜铅分离试验时,张泽强^[37]采用丁铵黑药作捕收剂,多羟基硫代磷酸盐为铅抑制剂,与重铬酸钾法相比较,显著提高了铜精矿品位,铜精矿含铜26.64%、含铅6.08%;同样条件下,重铬酸钾法的铜回收率虽然高出1.75个百分点,但铜精矿铜品位只有17.17%,且含铅7.79%,分离效果不如该新型有机抑制剂。作者认为,多羟基硫代磷酸盐与黑药类捕收剂具有相同的亲固基,可发

生竞争吸附,使吸附于方铅矿表面的捕收剂解吸或防止捕收剂的吸附;另外,可通过羟基的氢键在方铅矿表面吸附,增强方铅矿亲水性。朴正杰等^[38]合成了一种小分子有机抑制剂O,O-二(2,3-二羟基丙基)二硫代磷酸(简称DHDTP),黄铜矿和方铅矿单矿物试验及人工混合矿浮选试验结果显示,DHDTP对黄铜矿的抑制作用较弱,对方铅矿的抑制作用很强。Zeta电位测定结果表明DHDTP与方铅矿之间的作用方式为氢键或化学吸附,药剂吸附量测试结果进一步说明其在方铅矿表面存在化学吸附作用。

朴正杰等^[39]通过药剂分子结构设计合成了一种小分子有机抑制剂2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠(SGX)并对其进行了单矿物浮选试验研究。结果表明,SGX对黄铜矿有轻微的活化作用,对方铅矿有强烈的抑制作用;Zeta电位和吸附量测试结果表明,SGX同样能强烈吸附在方铅矿表面,而在黄铜矿表面吸附则很少。研究表明多羟基硫代磷酸盐和多羟基黄原酸盐抑制剂均具有良好的抑制性能,可有效实现铜铅分离,但其用量较大,一般在100 mg/L以上^[38],甚至高达2 g/L^[39],而且在实际矿物和工业生产中的应用研究有待进一步深入研究。

2.2 大分子有机抑制剂

大分子有机抑制剂方面的研究比较广泛,按其来源可以分为两类,分别是天然大分子有机抑制剂和合成类大分子有机抑制剂。

2.2.1 天然大分子抑制剂

天然大分子化合物往往具有更强的抑制性能,如木质素、腐殖酸、多糖(纤维素、淀粉、糊精及其衍生物),此类抑制剂通常与亚硫酸盐等无机抑制剂组合使用。

刘润清等^[40]首次利用铬铁木质素(FCLS)进行铜铅分离,并研究了其作用机理。浮选试验发现FCLS对黄铜矿的抑制作用很弱,但可以强烈抑制方铅矿。红外光谱分析表明,FCLS在黄铜矿表面吸附较少,在方铅矿表面可以大量吸附,并与黄药产生竞争吸附阻止黄药吸附于方铅矿表面。Liu等^[41]研究发现亚硫酸钠与木质素磺酸钠对铜铅浮选分离具有协同作用,组合抑制剂对方铅矿的抑制作用强于单一抑制剂。而且,单一抑制剂难以抑制细粒方铅矿,而组合抑制剂能促进细粒方铅矿表面氧化从而有效地降低其可浮性。XPS结果表明,亚硫酸钠与方铅矿表面发生化学反应,木质素磺酸钠通过氢键吸附在方铅矿表面。

腐殖酸钠用作方铅矿抑制剂时,方铅矿表面需适度氧化,在矿物表面形成单质硫或硫酸铅^[42]。刘瑞增等^[43]研究了腐植酸钠和过硫酸铵作为抑制剂对黄铜矿和方铅矿的浮选性能,二者单独使用均不能有效实

现铜铅分离,但组合使用时,方铅矿则受到强烈的抑制。红外光谱分析和吸附测试结果证明,腐殖酸钠在方铅矿新鲜表面的吸附量可以忽略不计,而在氧化后方铅矿表面可以产生化学吸附。采用该组合抑制剂进行铜铅混合精矿浮选分离,闭路试验得到的铜精矿含铜 30.47%、含铅 1.58%,回收率分别为 89.16%、2.06%;铅精矿含铅 50.34%、含铜 1.58%,回收率分别为 98.42%、2.06%,其分离效果优于重铬酸钾。

多糖化合物在硫化矿浮选中的应用具有广阔的应用前景,羧甲基纤维素(CMC)是国内选矿领域中应用最多的多糖化合物。CMC 多与重铬酸盐、水玻璃或亚硫酸钠组合使用,可兼有两种药剂的优点。CMC 与水玻璃组成合剂(水玻璃合剂)或者 CMC 与水玻璃和亚硫酸钠组成合剂,应用非常广泛,是无铬抑制剂研究的主要研究方向之一。CMC 对方铅矿有良好的抑制作用,但用量多时,对黄铜矿的浮选也有一定的影响,不利于其回收率的提高。关于 CMC 对方铅矿的抑制机理,李晔等人^[44]研究表明,酸性介质内,CMC 可能通过羧基与方铅矿表面上价键不饱和的铅离子发生化学吸附,而与矿物表面是否氧化无关;碱性介质内,CMC 可能与方铅矿表面金属羟基化合物发生化学作用,或者还存在羧基与方铅矿表面羟基间的氢键作用。Alejandro 等^[45]研究表明,在氧化条件下,CMC 与方铅矿表面金属羟基化合物发生化合作用,在方铅矿表面的吸附量显著高于黄铜矿表面从而有效抑制方铅矿。

淀粉和糊精的抑制效果与矿浆 pH 值、药剂添加顺序、矿物性质等有关^[46]。Dolivo Dobriovskii 等^[47]发现,可溶性淀粉在中性 pH 条件下能抑制黄铜矿对方铅矿的可浮性影响不大;黄铜矿和方铅矿的人工混合矿分离试验,取得了较理想的效果。在工业应用中,淀粉通常与二氧化硫联合使用,矿浆 pH 值在 4~6,然而,与 Dolivo Dobriovskii 的结论相反,这种情况下抑制的是方铅矿而不是黄铜矿。糊精作为抑制剂时,可能发生有趣的现象,Liu 等^[48]研究发现,以黄药为捕收剂,采用糊精分离铜铅人工混合矿,在中性或弱碱性条件下,黄铜矿被抑制,方铅矿上浮;但是,当先加入黄药,后加入糊精,pH 值增大到 12 时,则方铅矿被抑制,黄铜矿上浮。

天然淀粉经过化学加工制得“改性淀粉”或“加工淀粉”,可以作为优化淀粉抑制能力和选择性的重要手段,如磷酸酯淀粉^[49]、氧化淀粉^[50]等均有较好的抑制效果。糊精是较简单的加工淀粉,不同淀粉制备的糊精抑制效果不同,Jan Drzymala 等^[51]高温焙烧马铃薯淀粉制得糊精,采用该糊精为抑制剂,黄药为捕收剂分离波兰某铜铅混合精矿,在 pH = 8.0~8.2 时,实现了铜铅分离。在许多研究报道中,糊精可以作为方铅矿的选择性抑制剂^[52],但它在实际生产中的应用并不成功,精矿互含严重,这可能与矿浆中存在的难免离子有

关。Liu 等^[53]试验发现采用氢氧化钠调节 pH 值时,糊精可以选择性地抑制方铅矿;但是,当使用石灰调节 pH 值,或者引入 Ca^{2+} 时,方铅矿仍然有较好的可浮性,相反黄铜矿则被抑制。研究表明, Ca^{2+} 优先吸附在黄铜矿表面,但不吸附在方铅矿表面,从而增加了糊精在黄铜矿表面的吸附而产生抑制,这种现象同多糖与矿物表面的金属羟基化合物发生化学作用的假设相一致。

2.2.2 合成类大分子抑制剂

合成类大分子抑制剂在矿物加工领域应用已有多年历史,有报道证实聚丙烯酸钠^[54]、聚丙烯酰胺衍生物^[55]可以用作方铅矿抑制剂。齐丁丁^[54]在碱性条件下,以聚丙烯酸钠为方铅矿抑制剂进行铜铅混合精矿分离试验,获得的铜精矿铜品位为 31.79%、回收率为 80.64%,铅精矿铅品位为 75.22%、回收率为 99.27%。聚丙烯酰胺(PAM)可以用作黄铜矿抑制剂^[56],但是对其修饰改性后也可以用来抑制方铅矿,Wang^[55]在碱性条件下,在 PAM 中引入黄原酸基团,得到产物 PAM-X,实现对方铅矿的抑制。

然而,无论是天然大分子还是合成类大分子抑制剂,一般均具有较高的分子量(一般在 10 万以上,甚至达到 100 万以上),由于大量分子内氢键以及水缔合氢键的存在,导致其极易在矿物表面形成一层水化膜,因此此类大分子抑制剂会不同程度的抑制非目的矿物。选择性稍差、操作条件苛刻、分离效果不够理想成为此类大分子抑制剂存在的共性不足。

北京矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)在新型大分子有机抑制剂研究方面开展了初步探索。钱志博等^[57,58]基于聚丙烯酰胺易于改性的特点,在其分子上嫁接多个亲固基研制出方铅矿的有效抑制剂 PD-1 和 PD-2。与传统抑制剂重铬酸钾、硫酸亚铁和糊精对方铅矿的抑制效果进行对比试验发现,PD-1 能选择性的吸附在方铅矿表面,使方铅矿表面亲水,抑制效果优于传统抑制剂。新型抑制剂 PD-2 对方铅矿的抑制机理研究发现,PD-2 能选择性的化学吸附在方铅矿表面,其分子中的亲水基能降低矿物的疏水能力,同时 PD-2 在方铅矿表面的吸附强于捕收剂 Z200 在方铅矿表面的吸附,能阻碍 Z200 与方铅矿作用,实现抑铅浮铜。基于 DFT 理论,结合浮选药剂分子模拟及分子结构设计理论,张行荣等^[59,60]研究开发了两种新型的铜铅分离抑制剂 PMA-PDTC、PAM-ATU,单矿物浮选试验表明,PMA-PDTC 和 PAM-ATU 均对方铅矿具有良好的选择性抑制作用,同时研究机理发现 PMA-PDTC 和 PAM-ATU 主要以化学吸附于方铅矿表面。

3 其他新型抑制剂

随着环境保护政策日益严苛和矿产资源综合利用

要求不断提高,传统抑制剂已经不能满足当前生产中的需要,人们更加重视新型抑制剂的研究,这其中包括多种新型的代号抑制剂,虽然结构不很明晰,但仍然取得了良好的分离试验效果。

邬顺科等^[61]进行某铜铅锌硫化矿石浮选试验时,在铜铅分离作业粗选中加入有机抑制剂 DS,试验结果表明,随着药剂用量增加,铜回收率基本不变,但铜精矿品位提升5个百分点,同时铜精矿中铅和锌的含量分别降低9个百分点和2个百分点。

王晓慧等^[62]对云南某铜铅锌多金属硫化矿进行探索试验,铜铅混合优先浮选后,铜铅分离采用自主研发的新型有机抑制剂 EMY-306 抑制铅矿物,得到了较好的分离效果,获得的铜精矿含铜 26.09%、回收率为 71.25%,铅精矿含铅 48.82%、回收率为 69.21%。

林榜立等^[63]用原料 RG5、RG6、R12 合成新型有机抑制剂 FY09,三种原料摩尔比为 1:1:1.05,其中 RG5 为含 -OH 和 -O-官能团的有机物;RG6 为含环烷基的有机物;R12 为含羧基的有机物。小型浮选试验表明,铜铅分离中使用 FY09 作为方铅矿的抑制剂,其抑制效果优于重铬酸钾和 CMC 组合使用,实现了铜铅无铬分离的突破。

4 展望

在铜、铅硫化矿浮选分离研究过程中,国内外选矿科技工作者在方铅矿抑制剂方面做了大量研究工作,取得了诸多的研究成果,但在实际生产应用中仍存在较多问题。传统无机抑制剂用量大、对环境有污染;有机抑制剂选择性不高、适用性差;组合抑制剂存在药剂制度复杂、药剂成本高、工艺流程对不同性质的矿石适应性差等问题,而新型抑制剂在实际生产中还没有得到真正实际应用,因此,研发和推广新型、高效、绿色抑制剂任重而道远。

关于铜铅分离未来的研究工作,本文认为主要集中在三个方面:一是进一步探索和完善方铅矿抑制剂的抑制机理研究。比如,结合亚硫酸盐类药剂及其组合抑制剂在工业应用中的诸多实例,进一步探索和完善其抑制机理研究,尤其是对于具有新鲜表面的方铅矿的抑制机理的研究需要进一步深入。同时,通过抑制机理的研究来反馈指导有机抑制剂分子结构的设计和新型药剂研发。二是开发选择性好、适应范围广泛的有机类抑制剂。其中大分子有机抑制剂具有来源广,亲水性强,易于改性的特点,因此对大分子有机抑制剂的改性或分子设计,将有助于解决现有大分子抑制剂存在的诸多不足。其中,对大分子抑制剂分子量的调控是一种重要的途径之一。三是以实际应用为药剂开发导向,开发绿色高效、低用量、低毒甚至无毒的高性价比方铅矿抑制剂。随着科技的不断发展,相信在未来方铅矿抑制剂研发领域会有新的突破。

参考文献:

- [1] 胡志凯,于洋,陈经华.西藏某铜铅锌多金属矿选矿试验研究[J].矿冶工程,2016,36(6):46-50.
- [2] 庞雪敏,危刚,田江涛.西藏某铜铅锌多金属矿选矿试验研究[J].中国矿业,2019,28(1):156-163.
- [3] 陈海亮,崔毅琦,童雄.硫化铜铅矿物浮选分离的研究现状及进展[J].矿冶,2016,25(1):13-16.
- [4] Okada S., Majima H.. Depressive action of chromate and dichromate salts on galena [J]. Can. Metall. Quart., 1971, 10: 89-95.
- [5] 姜水智,李国栋.西北某难选铅锌矿石浮选试验[J].金属矿山,2014(9):60-63.
- [6] 闫德利.安徽某矿山铜铅分离选矿试验[J].现代矿业,2019(5):186-190.
- [7] 倪章元,王贤兴.新疆某难选铜、铅、锌多金属矿的选矿工艺研究[J].矿冶工程,2003,23(2):30-32.
- [8] Bulatovic S., Wysouzil D. M., Bermejo F. C.. Development and introduction of a new copper/lead separation method in the Raura plant (Peru)[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(11): 1483-1491.
- [9] 邱廷省,吴昊,严华山,等.江西某铜铅锌多金属硫化矿浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2016(4):5-11
- [10] 周晓文,罗仙平,龚恩民.从某铅锌矿铅精矿中分选铜的试验研究[J].金属矿山,2010(2):69-73.
- [11] 张一超,刘全军,袁华伟,等.云南某铜铅硫化矿石选矿试验[J].金属矿山,2016(7):125-128.
- [12] 张小田,陈宏,代淑娟.铜、铅、锌、铁复杂多金属矿综合回收研究[J].有色矿冶,2005(6):17-19.
- [13] 李江涛,库建刚,黄加能.亚硫酸钠在铜铅分离浮选中的应用[J].中国矿业,2007,16(10):74-76.
- [14] 王中生,郭月琴.CMC在铜铅分离浮选中的应用[J].矿产保护与利用,2002(1):30-32.
- [15] 陈晓芳.福建某银多金属矿铜铅分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2015(1):49-53.
- [16] 冷相超,李运强.某铜铅锌多金属硫化矿石选矿试验[J].金属矿山,2018(5):88-93.
- [17] 卜勇杰,刘润清,孙伟,等.新型组合抑制剂在低品位铜铅硫化矿浮选分离中的应用[J].矿冶工程,2013,33(5):50-53.
- [18] 康博文,谢贤,陈国举,等.硫化铜铅矿物分离过程铅抑制剂的研究现状与进展[J].金属矿山,2018,(10):104-109.
- [19] Gül A., Yüce A. E., SIRKECI A. A., ÖZER M.. Use of non-toxic depressants in the selective flotation of copper-lead-zinc ores [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2013, 47(2): 111-118.
- [20] 刘润清,郭衍哲,江峰.亚硫酸在黄铜矿和方铅矿浮选分离中的作用研究[J].矿冶工程,2014,34(8):104-107.
- [21] 魏明安,孙传尧.硫化铜、铅矿物浮选分离研究现状及发展趋势[J].矿冶,2008,17(2):7-16.
- [22] 张锦林,李朝晖,王德海.难选铜、铅、锌多金属硫化矿选矿工艺的探讨[J].中国有色冶金,2004(4):68-72.
- [23] 乔吉波,文书明,王少东.登高某铜铅矿选矿工艺试验研究[J].矿业研究与开发,2012,32(4):47-50.
- [24] 杨绍晶,刘全军,罗帅.云南某含银铜铅混合精矿分离试验研究[J].贵金属,2019,40(2):19-25.
- [25] 鲁军.复杂锌多金属矿浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2016(6):36-39.
- [26] 逢军武,王立辉,李磊,等.西藏某高硫铜铅锌硫化矿浮选试验研究[J].中国矿业,2016,25(5):116-120.
- [27] 刘国晨.云南元阳某金多金属矿铜、铅分离浮选试验[J].现代矿业,2018(4):86-89.
- [28] 王卫初.利用组合抑制剂进行铜铅分离的试验研究[J].有色矿山,

- 1999(2):35-38.
- [29] 米丽平,孙春宝,李青,等.用组合抑制剂实现铜铅高效分离的试验研究[J].金属矿山,2009(8):53-56.
- [30] 曾懋华,姚亚萍,奚长生,等.某难选铜铅混合精矿的分离试验研究[J].金属矿山,2006(4):19-22.
- [31] 梁溢强,吕超.用于铜铅浮选分离的新型组合抑制剂研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):28-32.
- [32] 袁明华,赵继春.铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2008(5):5-7.
- [33] Tanriverdi M., Ozturk E.. Use of sodium metabisulphide as an alternative depressant in selective flotation of lead and copper[J]. Asian Journal of Chemistry, 2012, 24(8): 3579-3581.
- [34] Chen J. H., Li Y. Q., Chen Y.. Cu-S flotation separation via the combination of sodium humate and lime in a low pH medium[J]. Miner. Eng., 2011, 24: 58-63.
- [35] Huang P., Cao M. L., Liu Q.. Selective depression of pyrite with chitosan in Pb-Fe sulfide flotation[J]. Miner. Eng., 2013, 46-47: 45-51.
- [36] 陈建华,冯其明,卢毅屏.新型铜铅分离有机抑制剂 ASC 的研究[J].矿产保护与利用,2000(5):39-42.
- [37] 张泽强.新型抑制剂在铜铅浮选分离中的应用[J].武汉化工学院学报,1998,(20):37-40.
- [38] Piao Z. J., Wei D. Z., Liu Z. L., et al. Selective depression of galena and chalcopyrite by O,O-bis(2,3-dihydroxypropyl) dithiophosphate[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013(23): 3063-3067.
- [39] Piao Z. J., Wei D. Z., Liu Z. L. Influence of sodium 2,3-dihydroxypropyl dithiocarbonate on floatability of chalcopyrite and galena[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2014(24): 3343-3347.
- [40] 刘润清,孙伟,胡岳华.铜铅分离有机抑制剂 FCLS 的研究[J].矿冶工程,2009,29(3):29-32.
- [41] Liu M. F., Zhang C. Y., Hu B, et al. Enhancing flotation separation of chalcopyrite and galena by the surface synergism between sodium sulfite and sodium lignosulfonate[J]. Applied Surface Science, 2020, 507: 145042.
- [42] Wang X. J., Qin W. Q., Jiao F., et al. Inhibition of galena flotation by humic acid: Identification of the adsorption site for humic acid on moderately oxidized galena surface[J]. Minerals Engineering, 2019, 137: 102-107.
- [43] Liu R. Z., Qin W. Q., Jiao F., et al. Flotation separation of chalcopyrite from galena by sodium humate and ammonium persulfate[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2016, 26(1): 265-271.
- [44] 李晔,彭勇军,刘奇,等.多糖在硫化矿浮选中的应用及其作用攻击力[J].武汉化工学院学报,1998,20(2):39-43.
- [45] Alejandro L. V., Luis A. L. L., Aurora R. C., et al. Carboxymethylcellulose (CMC) as PbS depressant in the processing of Pb-Cu bulk concentrates, adsorption and floatability studies[J]. Miner. Eng., 2017, 112: 77-83.
- [46] Drzymala J., Kapusniak J., Tomasik P.. Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin. International Journal of Mineral Processing, 2003(70): 147-155.
- [47] Dolivo Dobrovoskii V. V., Rogachevskaia V. A.. Depression action of some highmolecular organic compounds on sulfide minerals. Obogashchenie Rud, 1998, (1): 30-40.
- [48] LIU Q., LASKOWSK J. S.. The Role of Metal Hydroxides at Mineral Surfaces in Dextrin Adsorption, II. Chalcopyrite-Galena Separations in the Presence of Dextrin[J]. Int. J. Miner. Process, 1989(27): 147-155.
- [49] 邱仙辉,孙传尧,于洋.磷酸酯淀粉在黄铜矿及方铅矿表面吸附研究[J].有色金属:选矿部分,2014(3):86-90.
- [50] Wonder Chimonyo, Brenton Fletcher, Yongjun Peng. The differential depression of an oxidized starch on the flotation of chalcopyrite and graphite[J]. Miner. Eng., 2020, 146: 106114.
- [51] Drzymala J., Kapusniak J., Tomasik P.. Removal of lead minerals from copper industrial flotation concentrates by xanthate flotation in the presence of dextrin[J]. Int. J. Miner. Process, 2003, 70(4): 147-155.
- [52] Qin W. Q., Wei Q., Jiao F., et al. Utilization of polysaccharides as depressants for the flotation separation of copper/lead concentrate[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23: 179-186.
- [53] Liu Q., Zhang Y. H.. Effect of calcium ions and citric acid on the flotation separation of chalcopyrite from galena using dextrin[J]. Miner. Eng., 2000, 13: 1405-1416.
- [54] 齐丁丁,李治华,胡熙庚.用聚丙烯酸钠分离黄铜矿和方铅矿[J].矿冶工程,1991,11(3):32-34.
- [55] Wang K. P., Wang L., Cao M. L., et al.. Xanthation-modified polyacrylamide and spectroscopic investigation of its adsorption onto mineral surfaces[J]. Miner. Eng., 2012, 39:1-8.
- [56] Huang P., Wang L., Liu Q.. Depressant function of high molecular weight polyacrylamide in the xanthate flotation of chalcopyrite and galena[J]. Int. J. Miner. Process., 2014, 128: 6-15.
- [57] 钱志博,吴卫国,张行荣.新型铅抑制剂在铜铅分离中的抑制作用及机理研究[J].有色金属(选矿部分),2018(1):100-105.
- [58] 钱志博,吴卫国,张行荣,等.新型环保有机铅抑制剂在硫化铜铅分离中的应用[J].有色金属(选矿部分),2018(5):105-110.
- [59] Zhang X. R., Qian Z. B., Zheng G. B., et al. The design of a macromolecular depressant for galena based on DFT studies and its application[J]. Miner. Eng., 2017, 112: 50-56.
- [60] Zhang X. R., Zhu Y. G., Zheng G. B., et al. An investigation into the selective separation and adsorption mechanism of a macromolecular depressant in the galena-chalcopyrite system[J]. Miner. Eng., 2019, 134: 291-299.
- [61] 郭顺科,戴晶平,刘运财.易浮难分离的铜铅锌硫化矿石浮选工艺优化研究[J].国外金属矿选矿,2006,43(10):21-24.
- [62] 王晓慧,梁友伟,张丽军.云南某铜铅锌多金属硫化矿石浮选试验[J].金属矿山,2015(10):80-84.
- [63] 林榜立,蒋茂林,蔡振波.新型无毒铜铅分离有机抑制剂 FY09 的合成及性能研究[J].有色金属(选矿部分),2017(5):83-88.

Advanced Research on Galena Depressant in Copper – Lead Sulfides Flotation Separation

LU Liang¹, LIANG Shuang¹, ZHANG Xingrong¹, ZHU Yangge¹, HU Zhen^{2,3}, WANG Chengxing^{2,3}

1. BGRIMM Group, State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;

2. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China;

3. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China

Abstract: In the flotation separation of complex polymetallic sulfide ore, the separation of copper sulfide and lead sulfide has always been a challenge due to the complex dissemination relationship and the similar floatability. Therefore, the application of highly selective inhibitors solves a key factor in separation. In this paper, the common galena depressants and their depressing mechanism were introduced from the perspective of inorganic depressants and organic depressants. Inorganic depressants are mainly including dichromate, sulfite and combined depressants. Dichromate is gradually being replaced by less – chromium process and non – chromium processes due to the high toxicity. Organic depressants have the advantages of diversity, wide sources, and low toxicity. The small – molecule organic depressants have better selectivity, while their inhibitory ability is relatively poor. The large – molecule organic depressants have a stronger depressing ability but poorer selectivity, which are usually used in combination with inorganic depressants. Generally speaking, the depressing mechanism of the two kinds of depressants is mainly to form a hydrophilic film on the surface of galena through physical or chemical adsorption. With more and more attention being paid to sustainable development and environmental protection, green and efficient galena depressants have become the key research direction in the field of mineral processing.

Key words: chalcopyrite; galena; copper – lead separation; depressant; depressing mechanism

引用格式:路亮,梁爽,张行荣,朱阳戈,胡真,王成行.方铅矿抑制剂在铜铅分离中的研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(2):105 – 111.

Lu L, Liang S, Zhang XR, Zhu YG, Hu Z and Wang CX. Advanced research on galena depressant in copper – lead sulfides flotation separation[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 105 – 111.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail:kcbh@chinajournal.net.cn