doi: 10.3969/j. issn. 1005-7854. 2021. 04. 006

低碱度铜硫分离浮选药剂的研究进展

吴海祥 邵延海 张铂华 何 浩

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘 要:铜硫矿石是重要的矿产资源,对其进行高效利用、实现绿色环保工艺一直是研究的热点和难点。介绍了铜硫分离浮选过程中难免离子的负面影响、贵金属回收率低等难点以及常规铜硫分离工艺的优缺点。重点介绍近年来低碱度条件下所使用的调整剂及其作用机理,同时对铜硫分离相关药剂进行了展望。

关键词:铜硫分离;低碱度;浮选;药剂

中图分类号: TD926 文献标志码: A 文章编号: 1005-7854(2021)04-0033-07

Research progress of flotation reagents for low alkalinity copper-sulfur separation

WU Hai-xiang SHAO Yan-hai ZHANG Bo-hua HE Hao

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

Abstract: Copper-sulphur ore is an important mineral resource. The efficient utilization of copper-sulfur ore and the realization of green environmental protection technology has always been a hot and difficult research spot. In this paper, the negative influence of unavoidable ions and low recovery rate of precious metals in copper-sulfur separation flotation process are introduced. The disadvantages of conventional copper sulphur separation process is also introduced. The adjustment agents used under low alkalinity conditions in recent years and their action mechanism are emphatically introduced. At the same time, the related agents for copper-sulfur separation are prospected.

Key words: copper-sulfur separation; low alkalinity; flotation; reagent

铜是人类社会生产生活不可缺少的金属,其具有良好的导电性、延展性等,被广泛应用于电气、机械制造、建筑和国防工业等重要领域^[1]。铜元素属于亲硫元素族,铜硫矿石通常指可回收矿物中同时含有硫化铜矿物和硫化铁矿物的矿石,仅在铜矿物产能方面,全球硫化铜矿生产的铜约占 80 % ^[2]。同时,具有亲 Cu、亲 S 特性的 Au、Ag 元素往往会以伴生组分产出于铜硫矿石之中,使用常规工艺会造成贵金属的流失。高效地回收铜硫矿石,加强对铜硫分离药剂的研究,对我国矿产资源综合利用以及绿色发展具有重要意义。

收稿日期:2020-07-20

第一作者: 吳海祥, 硕士研究生, 研究方向为浮选理论与工艺。 E-mail: 13116250753@163.com

通信作者:邵延海,博士,副教授; E-mail: csusyh@126.com

1 铜硫分离难点与常见浮选工艺

1.1 铜硫分离难点

铜硫分离难点主要为以下几点:1)由于氧化作用,原矿中存在的可溶性盐产生难免离子对浮选造成负面影响,主要影响为:难免离子与药剂发生一定反应,增加药剂的消耗量;铜离子会活化硫铁矿,铁离子对铜矿有抑制作用;难免离子生成胶体型氢氧化物后,无选择性地沉淀于矿物颗粒表面,阻碍药剂在矿物表面的吸附,影响硫化铜矿物的浮选,对金、银等细粒级矿物的回收率降低最明显;2)黄铁矿晶格缺陷较多,影响其表面性质,造成可浮性变化较大,难以控制其浮选行为;3)捕收剂在硫化铜矿物表面吸附需要消

• 34 • 矿 冶

耗矿浆体系中的氧,当磁黄铁矿含量较大且 pH 值偏高时,易消耗大量的氧生成硫酸亚铁,造成捕收剂吸附效果不理想;4)硫铁矿被抑制后活化较难,且活化剂成本过高;5)对于细粒浸染状铜硫矿石,磨矿细度控制难度较高,易造成单体解离不够或过磨,提高铜离子浓度,都会使得铜硫分离效果变差;6)铜硫分离时必须考虑其中伴生贵金属的回收情况,由于 Au、Ag 的比重和可浮性会对载体矿物性质造成改变,

对工艺流程和药剂的选择不得不提出更细致的要求。

1.2 常见浮选工艺

铜硫矿石中主要金属矿物有黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿、铜蓝和辉铜矿等,脉石矿物主要有石英和绢云母,其次为绿泥石、石膏和碳酸盐类矿物^[3],而铜硫分离是黄铜矿为主的硫化铜矿物与黄铁矿为主的硫化铁矿物之间的分离,常见铜硫分离浮选工艺如表 1 所示。

表 1 铜硫分离常见浮选工艺

Table 1 Common flotation processes for copper-sulfur separation

工艺名称		优点	缺点
高碱度 铜硫分 离工艺	石灰工艺	石灰成本低廉,毒性小;抑制能力较强,铜硫分离效率高;抑制理论和工艺技术成熟等。	大量伴生贵金属被高碱度抑制;石灰的添加使矿泡发黏,矿泥夹带严重,影响精矿品质;对设备和环境不利;回收硫阶段需添加大量硫酸作为活化剂,危害大等。
	氰化物工艺	针对硫铁矿抑制能力强; 药剂用量小; 不易受到矿浆中活化离子的影响等。	氰化物是剧毒物; 氰化物对共伴生贵金属金银有溶解作用,不利于综合回收;被抑制的硫铁矿难活化等。
电化学铜硫分离工艺		药剂无毒;废水易处理;后续选硫易 活化等。	药剂消耗量大; 矿浆电位不稳定, 难以调控; 铜硫分离率 不高等。
无捕收剂铜硫分离工艺		药剂成本低。	工艺复杂;适应性差。
加温法处理铜硫矿石工艺		适合难处理铜硫混合精矿。	成本过高;适应性差。
低碱度铜硫分离工艺		对金银等贵金属综合回收率高;环境 污染小;原浆选硫等。	对捕收剂和抑制剂的选择要求较高。

低碱度铜硫分离浮选工艺是未来铜硫分离技术 发展的方向之一,由于黄铜矿与黄铁矿在低碱度条 件下浮选性质较为相近,对于抑制剂与捕收剂的选 择极为重要。本文将着重介绍在低碱度条件下,从 调整剂、捕收剂和起泡剂三方面梳理铜硫分离浮选 药剂的研究进展。

2 调整剂

2.1 硫化铁抑制剂

硫化铁抑制剂主要作用机制为消除硫化铁表面 的活化薄膜或捕收剂膜,在硫化铁矿物表面形成亲 水性的化合物薄膜、胶体吸附膜或离子吸附膜,并 能去除浮选体系中与硫化铜矿物捕收剂作用的活性 离子。

2.1.1 无机抑制剂

在低碱度条件下,有研究 [4] 表明无机抑制剂对硫化铁的抑制能力与其氧化性呈正比,但其用量太大时对硫化铜也会有抑制作用。低碱度铜硫分离无机抑制剂通常有: $Ca(ClO)_2$ 、 Na_2SO_3 、 $Na_2S_2O_3$ 和 NaClO 等 [5]。

科研人员对次氯酸钙进行大量研究,认为其在 低碱度条件下对黄铁矿有良好的抑制性能,主要抑 制机理为: 1)强氧化性是次氯酸钙最主要的性质,其溶于水分解出氧和不易发生水解的 Ca^{2+} ,黄铁矿表面被氧化生成 SO_4^{2-} ,矿浆在充气搅拌过程中会吸收一定量的二氧化碳,产生 CO_3^{3-} ,根据溶度积规则最终在黄铁矿表面罩盖一层亲水性强的 $CaCO_3$ 沉淀; 2)根据拉曼光谱分析得出,由于 $Ca(ClO)_2$ 的强氧化性,黄铁矿在碱性条件下表面生成大量 $Fe(OH)_3$ 。生成的两种亲水性物质具有协同作用,附着在表面导致黄铁矿被抑制 [6-8]。

2.1.2 有机抑制剂

有机抑制剂是除捕收剂外发展较为迅速、品种较多的药剂,针对硫化矿的有机抑制剂也有大量报道。通常用作硫化铁抑制剂的有机化合物,其分子结构中必须具备如下条件:应带有多个(至少应有两个)极性基团,有的具有亲固性,能选择性地、牢固地吸附于硫化铁矿物表面,其它的极性基团与水分子吸引,造成矿物表面亲水而受到抑制[^{9]}。有机抑制剂相比于无机抑制剂优点为种类多、来源广、抑制能力强、可供选择设计多种亲固基团和空间结构。硫化铁矿物有机抑制剂有木质素磺酸盐、聚丙烯酸盐、黄腐酸、腐殖酸盐、单宁酸、三羧基甲基一二硫代碳酸钠、EDTA、鞣酸和方尔胶

等^[10,11],代号抑制剂有 CK、DMPS、RC、BK512、CTP 和 DT-4 等^[12,13]。

徐竞等^[14]对有机抑制剂 RC 抑制黄铁矿做了机 理 研 究,发 现 其 分 子 结 构 中 的一COO、一SO₃、一OH 等多种官能团与黄药结构中的官能团相似,导致 RC 与黄药之间有竞争吸附的关系。另外,黄铁矿表面的氧化产物氢氧化铁会与 RC 中的一SO₃基团发生反应,使黄铁矿的表面活性位点减少。控制矿浆 pH 值在 9~10 进行混合矿试验,仅添加 RC 作为抑制剂,得到浮选精矿铜的品位达到 24.73%,回收率 80.36%,成功实现低碱度铜硫分离。

熊道陵等[15]分析了丙三醇黄原酸钠与磁黄铁矿体系下,即使有 Cu²+的活化作用,丙三醇黄原酸钠仍发生吸附,丙三醇黄原酸钠中大量的亲水基使得磁黄铁矿被抑制。孙伟等[16]研究了有机抑制剂 DMPS 的特殊分子结构,如图 1 所示。其中 2个—SH 和 1个—SO3是抑制作用的关键,—SO3基团易与磁黄铁矿表面的铁离子结合,使得另外两个极性基团指向溶液,导致亲水性增强。并且,通过红外光谱分析发现 DMPS 与黄药之间存在竞争吸附的关系,进一步加强其抑制作用。

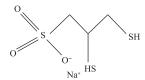


图 1 DMPS 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of DMPS

刘润清等[17]通过对多种巯基类小分子有机抑制剂的研究,发现巯基化合物中的官能团巯基自身可吸附在硫铁矿表面,也可借助羧基和羟基等基团吸附在矿物表面,且吸附能力比黄药强,阻止捕收剂与硫铁矿作用,实现铜硫分离。

2.1.3 组合抑制剂

有机抑制剂对硫铁矿的抑制作用一直未能有系统的理论,且选择性不理想难以大规模推广到工业应用中,故将无机抑制剂和有机抑制剂组合,利用王淀佐院士提出的药剂相互作用的活化能差异,得到浮选药剂活性一选择性原理,指导实际生产应用。选择组合抑制剂使药剂之间发挥协同效应,强化抑制效果已是当今研究与应用的重要方向。

方夕辉等^[6]在低碱度浮选体系中研究单宁酸和 次氯酸钙组合抑制剂对黄铁矿的影响,单宁酸能利 用钙离子吸附在黄铁矿表面上,而次氯酸钙的强氧 化性也有利于单宁酸对黄铁矿的吸附,单宁酸多种 极性官能团又能使黄铁矿可浮性降低,在低碱度条 件下充分发挥协同作用实现铜硫分离。

YD是一种强氧化性固体状无机抑制剂,易氧化黄铁矿表面,致使捕收剂难以吸附在黄铁矿表面,也为糊精、白雀树汁、木浆和硫酸锌组合成的DS类药剂吸附提供条件。叶雪均等人使用组合抑制剂DS+YD,比例为1:3,在pH=9的情况下选别指标高于高碱度石灰工艺指标[18]。

2.2 其他调整剂

1)脉石抑制剂:铜硫矿石中主要的脉石矿物为硅酸盐矿物和碳酸盐矿物,常用的脉石抑制剂为碳酸钠、氟硅酸钠、六偏磷酸钠、糊精、CMC和水玻璃^[19,20]。在处理细粒低品位浸染状铜硫矿石时,易产生较多矿泥,添加碳酸钠和水玻璃还有分散剂的作用,能进一步提升浮选精矿的指标。

2)活化剂与硫化剂:处理氧化程度较高的复杂铜硫矿石,通常使用活化剂和硫化剂使铜矿物更易回收。常用药剂有硫化钠和硫酸铵,其用量往往需要控制,否则对硫化铜会产生一定的抑制作用。黄万抚等[21]处理某含氧化铜 10.32%的复杂铜硫矿石,调节矿浆 pH 值在 9~10,发现适量的 WH-1 # 活化铜矿物有利于提升铜矿物的回收率。

3 捕收剂

铜硫分离浮选中捕收剂与矿物之间作用机理发展历程由化学假说、吸附假说、半氧化假说到半导体假说和双黄药理论。大部分硫化矿的捕收剂分子内部含有正 2 价硫原子,主要利用共价键吸附在硫化矿上,同时对铜硫矿石中的脉石矿物没有捕收作用。通常有黄药类、黑药类和硫氮酯类等,现在生产应用的具体捕收剂有丁基黄药、Y89、黑药、二硫代氨基甲酸盐、酯 105 和乙硫氮等[22]。

目前,铜硫分离捕收剂的研究正朝两个方向发展:一是开发研制高效、低毒、廉价、低耗及原料广泛的新型捕收剂;二是对各种现有捕收剂进行合理搭配、组合使用以及分批"饥饿加药",同样可以提高铜金属的回收率。

3.1 新型捕收剂

现阶段研究铜硫分离捕收剂主要方向之一是利 用分子轨道法和分子力学模拟法,根据分子结构中 能与矿物表面作用的有效官能团设计新型捕收剂, • 36 • 矿 冶

开发出一系列选择性好且搭配低碱度浮选效果极佳的药剂,有较多代号捕收剂已被应用,如 Zj900、Mac-12(硫脲类捕收剂)、D60、BKAP、2-巯基苯并噻唑(MBT)等^[23,24]。

QA-02 属于阴离子捕收剂,在高碱性条件下易解离,并且过量的 OH^- 会与阴离子捕收剂产生 竞争吸附,所以 pH 值在 $8\sim9$ 时对铜的捕收性能 较好,适用于低碱度铜硫分离^[25]。 CSU31 化学式 为 C_{22} H_{44} N_2 S_4 Zn,是一种阴离子捕收剂,分子结构如图 2 所示。通过机理分析发现 CSU31 对黄铜矿产生化学吸附,对黄铁矿则为简单的物理吸附,具有较好的选择性^[26]。

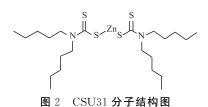


Fig. 2 Molecular structure of CSU31

新型捕收剂 BK-404、PAC、CSU-A、PLQ1、EP和 JX-3 都为酯类捕收剂,在铜硫矿石中应用主要归功于其对硫化铜矿的选择性比硫化铁矿强,在低碱度条件下也较难吸附在被活化的黄铁矿表面上,能有效增强铜硫分离效率^[27-30]。PZO 是广州有色金属研究院开发的一种酯类捕收剂,结构中的 C=S 和 C—O—C 会和黄铜矿表面的铜离子反应。在多组不同 pH 值条件下进行试验,pH=8.5 时对黄铜矿的选择性最好,为低碱度铜硫分离优良的捕收剂^[31]。

利用捕收剂中特殊螯状结构与铜离子结合的特性,在中性 pH 条件下能高效率地捕收硫化铜矿物,新型捕收剂乙氧羰基硫代氨基甲酸酯、乙氧羰基硫脲和 ZH 都属于此类捕收剂[32],在铜硫分离浮选中应用潜力较大。

3.2 组合捕收剂

铜硫矿石复杂程度逐年上升,矿物表面物理化学性质不均匀使单一捕收剂效果不佳。单一的新型捕收剂面临着适应性弱和研发时间长等弊端,现阶段组合用药成为提高选厂指标常用的方法。铜硫矿石捕收剂的选择性与捕收性矛盾可通过组合药剂解决,对致密共伴生的金、银等贵金属也能通过组合捕收剂的形式提高回收率。组合药剂在硫化矿浮选

中的应用主要为黄药与其他捕收剂组合,如 T-2K 与少量丁基黄药、萜二硫醇与丁基黄药、PZA 与丁基黄药、螯合捕收剂 ZH 与 Y89 等[33]。

刘广义等^[34]通过量子化学计算发现乙氧羰基硫脲(ECTU)结构中会形成共轭 π 键,能与硫化铜矿物选择性地结合。小型闭路试验采用乙氧羰基硫脲+丁基黄药作为捕收剂,能有效提高铜精矿中铜的回收率,综合回收矿石中的贵金属,同时可以有效降低浮选过程中石灰的用量,使浮选在低碱度下进行。

李晓波等[35]针对安徽某含黄铁矿 80.20%的低铜高硫矿石,使用组合捕收剂 BK-301 与 LP-01(比例 1:2),在 pH 值为 9~10 的低碱度条件下,最终闭路试验获得较好的铜精矿指标,选铜尾矿未经处理即可选硫,得到一级品的硫精矿,回收率高达93.72%。另外有丁铵黑药与 P-60 和丁铵黑药与 MB 等组合捕收剂适用于低碱度条件下的铜硫分离[36]。

4 起泡剂

由于选矿科研工作者的不断努力,各类污染较小、生产工艺简单的新型起泡剂得到应用。铜硫分离过程中使用的起泡剂包括松醇油、BK-204、F2、DF-y90、丁基醚醇、MIBC 和 250A 等[37-41]。

田小松等^[42]针对羊拉铜矿硫铁矿含量高、铜硫分离效果差的特点,进行了起泡剂对比试验。试验结果表明,松醇油泡沫太稳定,容易夹带亲水性矿物导致选择性过差,而高效起泡剂 HCCL 泡沫流动性适宜,能提升精矿指标。

胡卫新等^[43] 将 5 种 730 系列起泡剂进行比较,发现 730C 起泡剂在搭配浮选柱时具有泡沫稳定与选择性强的优点;骆忠等^[44]改善了大红山难选铜矿的药剂制度,全流程总共使用 730 起泡剂 30 g/t,与原有工艺相比铜精矿回收率提高 2.80%。

有研究表明^[45,46],起泡剂在浮选过程中会与 捕收剂形成三相泡沫,在矿物表面附着的捕收分子 与气泡表面的起泡剂分子由于与烃链的范德华力相 互作用产生共吸附现象,两种药剂分子之间互相穿 插,如图 3 所示,这种现象能强化对目的矿物的浮 选效果,故未来铜硫分离起泡剂研究方向之一为起 泡剂与捕收剂的协同作用。

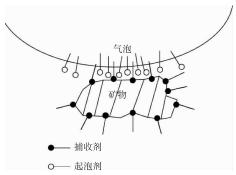


图 3 起泡剂与捕收剂共吸附模型图

Fig. 3 Co-adsorption model of frother and collector

5 结论与展望

1) 现阶段大部分铜硫矿石处理方法依旧采用高碱度工艺,随着难选铜硫矿石的增加,传统工艺造成的污染和资源综合利用率不高的问题日益突出,新型低碱度铜硫分离工艺将成为研究的重点方向。

2)低碱度铜硫分离重点在于药剂的选择,有机抑制剂和组合抑制剂由于其结构特点能较好地实现低碱度下铜硫分离;大量选择性更强的新型捕收剂得到研发和推广,提高了铜硫矿石的选别指标;捕收剂与起泡剂之间的共吸附作用以及捕收起泡剂的开发使得浮选泡沫具有选择性,有利于提升精矿的品质。

3)利用模拟等先进技术研究药剂与矿物表面作用机理,针对不同药剂的特点,实现各种浮选药剂之间的效能互补,充分发挥组合药剂的协同效应,对提高铜硫分离指标将会是一种重要的方法。

参考文献

- [1] 胡为柏. 高等学校教学用书浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社,1983.
 - HUWB. Teaching books in colleges and universities flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [2] 洪礼. 大冶铜山口铜矿选矿试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010. HONG L. Experimental research on mineral processing of copper ore in daye tongshankou of hubei province[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2010.
- [3] 李宗站,刘家弟,王振玉,等. 国内铜硫浮选分离研究现状[J]. 金属矿山,2010(7):67-70. LIZZ, LIUJD, WANGZY, et al. Domestic research status on flotation separation of Cu-S[J].

Metal Mine, 2010(7): 67-70.

- [4] 邱廷省,方夕辉,钟常明. 几种黄铁矿抑制剂的抑制性能比较[J]. 矿产综合利用,2005(3): 6-9. QIU T S, FANG X H, ZHONG C M. Comparison of depression performance of several pyrite depressants [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2005(3): 6-9.
- [5] 卫亚儒. 豫西某难选铜矿石选矿试验 [C] //中国治金矿山企业协会矿山技术委员会. 成都, 2015: 129-131.
 - WEI Y R. Beneficiation test of a refractory copper ore in west henan [C]//Mining Technology Committee of China Metallurgical and Mining Enterprises Association. Chengdu, 2015: 129-131.
- [6] 方夕辉, 邱廷省, 罗仙平. 组合药剂对铜硫矿石浮选性能的影响[J]. 南方冶金学院学报, 2000(4): 260-262.
 - FANG X H, QIU T S, LUO X P. The effect of combined reagents on the flotation performance of copper-sulfur ore [J]. Journal of Southern Institute of Metallurgy, 2000(4): 260-262.
- [7] 余新阳,周源.铜硫分离中无机抑制剂的研究[J]. 矿冶工程,2005(4):33-35,38. YUXY,ZHOUY. Study on inorganic depressant in the separation of copper and sulfur [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(4):33-35,38.
- [8] 余新阳,周源,钟宏.低碱度铜硫分离抑制剂及抑制机理的研究[J].金属矿山,2008(9):65-67. YU X Y, ZHOU Y, ZHONG H. Depressor for Cu-S separation in low alkaline medium and its depressing mechanism [J]. Metal Mine, 2008(9):65-67.
- [9] 李晓波. 铜硫矿石中伴生黄铁矿清洁回收技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2008.

 LI X B. Research on clean recovery technology of associated pyrite from copper-sulfur ore [D].

 Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2008.
- [10] 彭建城. 某有机抑制剂合成及其在铜硫分离中作用机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012. PENG J C. Study on the synthesis of an organic inhibitor and its action mechanism in the separation of copper and sulfur [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [11] 邱仙辉, 孙传尧, 邱廷省. 鞣酸对方铅矿及黄铁矿的抑制作用[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2015, 36(1): 124-128.
 - QIU X H, SUN C Y, QIU T S. Research on tannic

• 38 • 矿 冶

acid as depressant for galena and pyrite [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2015, 36(1): 124-128.

- [12] 于传兵. 含蛇纹石和磁黄铁矿的微细粒硫化铜镍矿 选矿流程及抑制剂研究[J]. 矿冶,2016,25(5):10-14,41.
 - YU C B. Research on processing flowsheet and depressant of fine-grained copper-nickel ore containing pyrrhotite and serpentine [J]. Mining and Metallurgy, 2016, 25(5): 10-14, 41.
- [13] 喻贵芳. 城门山铜矿低碱度铜硫分离技术[J]. 有色 冶金设计与研究, 2013, 34(6): 7-10. YU G F. Research on process of copper-sulphur separating with low alkalinit from copper ore in chengmenshan copper mine [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2013, 34(6): 7-10.
- [14] 徐竞, 孙伟, 刘辉, 等. 新型有机抑制剂 RC 在铜硫矿物浮选分离中的抑制作用[J]. 矿冶工程, 2004, 24(6): 27-30.

 XU J, SUN W, LIU H, et al. The role of newtype organic restrainer RC on separation of pyrite from chalcopyrite [J]. Mining and Metallurgical
- [15] 熊道陵, 王兴卫, 钟洪鸣, 等. 丙三醇黄原酸钠抑制磁黄铁矿作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(1): 30-32.

Engineering, 2004, 24(6): 27-30.

- XIONG D L, WANG X W, ZHONG H M, et al. Study on depression mechanism of glyceryl-xanthate sodium on pyrrhotite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(1): 30-32.
- [16] 孙伟,刘润清,胡岳华. 有机抑制剂 DMPS 对脆硫 锑铅矿和磁黄铁矿抑制作用的研究[J]. 矿冶工程,2005,25(6):31-34.
 - SUN W, LIU R Q, HU Y H. Research on depression mechanism of jamesonite and pyrrhotite by organic depressant DMPS [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, 25(6): 31-34.
- 制剂对复杂硫化矿物浮选行为的抑制机理[J]. 中国有色金属学报,2006,16(4):746-751.

 LIU R Q, SUN W, HU Y H, et al. Depression mechanism of small molecular mercapto organic depressants on flotation behavior of complex sulfides [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(4):746-751.

[17] 刘润清,孙伟,胡岳华,等. 巯基类小分子有机抑

[18] 叶雪均,刘智林,谭厚初.低碱度下组合抑制剂对铅铁硫化矿的抑制性能及作用机理[J].南方冶金学院学报,2004(2):1-5.

- YE X J, LIU Z L, TAN H C. Inhibition performance and mechanism of combined inhibitors on lead-iron sulfide ore under low alkalinity [J]. Journal Os Southern Institute of Metallurgy, 2004(2): 1-5.
- [19] BAKALARZ A, DUCHNOWSKA M, KUBIK R. Influence of dextrin on beneficiation of components from copper flotation concentrate [J]. Iop Conference, 2018, 427.
- [20] 邱章伟, 欧乐明, 石晴, 等. 某高滑石型铜硫矿选矿工艺[J]. 有色金属工程, 2018, 8(4): 73-78.
 QIU Z W, OU L M, SHI Q, et al. Mineral processing technology of a high talc sulfide copper ore [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(4): 73-78.
- [21] 黄万抚,王宏.新型药剂浮选江西某难选铜矿的试验研究[J].有色金属科学与工程,2013,4(3):62-67.
 - HUANG W F, WANG H. Experimental study of a refractory copper flotation applying novel agents in Jiangxi province [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2013, 4(3): 62-67.
- [22] 王军,张析,王进龙. 二硫代氨基甲酸盐(酯)的研究进展[J]. 世界有色金属,2016(10): 128-130. WANG J, ZHANG X, WANG J L. Research progress of dithiocarbamates [J]. World Nonferrous Metals, 2016(10): 128-130.
- [23] 徐飞飞,杨成成. 甘肃某铜矿选矿新药剂应用[J]. 矿产综合利用, 2016(4): 35-38, 42.

 XU F F, YANG C C. Research on application of dressing new reagent for a copper ore in gansu [J].

 Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 35-38, 42.
- [24] 胡志强,叶岳华,王立刚.蒙古某低品位含硫铜钼矿选矿工艺研究[J].中国矿业,2017,26(增刊2):335-339,344.
 HUZQ,YEYH,WANGLG.Research on mineral processing technology of a low grade coppermolybdenum ore containing pyrite in Mongolia [J].
- [25] 邱廷省,钟建峰,解志锋,等.新型捕收剂浮选硫化矿中铜的试验研究[J].矿山机械,2015,43(2):96-100.

China Mining Magazine, 2017, 26 (S2): 335-339,

- QIU T S, ZHONG J F, JIE Z F, et al. Experimental research on flotation of copper in sulfide ore with new collector [J]. Mining & Processing Equipment, 2015, 43(2): 96-100.
- [26] 李建华. 黄铜矿新型选择性捕收剂的捕收性能及其

- 作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- LI J H. Study on the collection performance and action mechanism of a new type of selective collector for chalcopyrite [D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [27] 叶岳华,梁广泉,夏夕雯. 高效捕收剂 BK404 在铜 硫矿选矿中的应用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(6): 84-87.
 - YEYH, LIANG GQ, XIAXW. The utilization research of high efficient collector BK404 on the copper sulfide ore dressing [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(6): 84-87.
- [28] 蒋京航,叶国华,张世民,等. 云南东川某低品位难选硫化铜矿的浮选回收[J]. 矿产综合利用,2016(4): 48-51,47.

 JIANG J H, YE G H, ZHANG S M, et al.

 Recovery of a low-grade refractory copper sulfide ore
 - Recovery of a low-grade refractory copper sulfide ore by flotation in Dongchuan, Yunnan province [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 48-51, 47.
- [29] 彭会清,秦磊,胡海祥,等.新型硫化矿捕收剂 PLQ1 的合成及选铜试验研究[J]. 矿业研究与开发,2011,31(2):38-40,66.
 PENG H Q, QIN L, HU H X, et al. Synthesis of a new collector PLQ1 for sulfide ores and experimental study of its application in copper

separation [J]. Mining Research and Development,

[30] 张析,冯国刚. JX-3 新型捕收剂的合成与选矿特性[J]. 甘肃冶金,2012,34(6):48-51,63. ZHANG X, FENG G G. Synthesis and beneficiation characteristics of JX-3 new collector [J]. Gansu Metallurgy, 2012, 34(6):48-51,63.

2011, 31(2): 38-40, 66.

- [31] 汪泰,胡真,汤玉和,等. 硫化铜矿新型捕收剂 PZO的浮选性能与机理[J]. 金属矿山,2016(5): 57-60.
 - WANG T, HU Z, TANG Y H, et al. Flotation performance and mechanism of the new type copper sulphide collector PZO [J]. Metal Mine, 2016(5): 57-60.
- 基硫脲对黄铜矿和黄铁矿的浮选及其电化学行为(英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(6): 1241-1247.

 LISK, GUGH, QIUGZ, et al. Flotation and electrochemical behaviors of chalcopyrite and pyrite in the presence of N-propyl-N'-ethoxycarbonyl

thiourea [J]. Transactions of Nonferrous Metals

[32] 李双棵,顾帼华,邱冠周,等. N-丙基-N'-乙氧羰

- Society of China, 2018, 28(6): 1241-1247.
- [33] 汪泰. 复杂铜金硫多金属矿浮选研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012. WANG T. Study on flotation of complex copper, gold and sulfur polymetallic ore [D]. Changsha:
- [34] 刘广义, 钟宏, 戴塔根, 等. 中碱度条件下乙氧羰基硫脲浮选分离铜硫[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 389-396.

Central South University, 2012.

- LIU G Y, ZHONG H, DAI T G, et al. Flotation separation of copper and sulfur by ethoxycarbonylthiourea under moderately alkalinity conditions [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 389-396.
- [35] 李晓波,夏国进,余夏静,等.某复杂铜硫矿低碱 度铜硫分离的工艺研究[J].矿冶工程,2011,31(4):59-62.
 - LIXB, XIAGJ, YUXJ, et al. Research on Cu/S separation of complex copper sulfide ore in low-basicity pulp [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(4): 59-62.
- [36] 阮英华. 丰山铜矿新捕收剂 MB 药剂试验研究[J]. 中国金属通报, 2020(1): 1-3. YUAN Y H. Experimental research on new collector MB reagent in fengshan copper mine [J]. China Metal Bulletin, 2020(1): 1-3.
- [37] 陈旭波,田袆兰,胡志强.某高泥高硫硫化铜矿选矿试验研究[J].中国矿业,2017,26(增刊2):348-351.
 - CHEN X B, TIAN W L, HU Z Q. Experimental study on the high-mud and high-sulfur copper sulfide ore [J]. China Mining Magazine, 2017, 26 (S2): 348-351.
- [38] 何东,韦会福. 起泡剂 F2 在难选多金属硫化矿中的 试验研究[J]. 矿产综合利用,2014(1):52-56. HE D, WEI H F. Experimental study on frother F2 used in a refractory polymetallic sulphide ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(1):52-56.
- [39] 袁铭泽,周兴龙,王兰华,等.四川某硫化铜矿浮选新药剂试验研究[J].矿冶工程,2017,37(1):46-48,51.
 - YUAN M Z, ZHOU X L, WANG L H, et al. Performance of new flotation reagents in beneficiation of copper sulfide ore from Sichuan [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(1): 46-48, 51.
- [40] 邓禾淼. 起泡剂对铜硫铁矿的浮选效果试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(3): 87-91.

· 40 · 矿 冶

- DENG H M. Experimental study on copper-bearing pyrite flotation effects of different frothers [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(3): 87-91.
- [41] 杨自立,马子龙,桂夏辉,等.新型起泡剂 250A 对 安徽某铜矿石的浮选效果[J].金属矿山,2015(11):78-81.
 - YANG Z L, MA Z L, GUI X H, et al. Flotation performance of the new frother 250A on a copper ore in Anhui [J]. Metal Mine, 2015(11): 78-81.
- [42] 田小松,高利坤. 新型高效起泡剂 HCCL 在羊拉铜 矿的应用研究 [J]. 价值工程,2015,34(32):129-131.
 - TIAN X S, GAO L K. Application research of new high-efficiency foaming agent HCCL in Yangla copper mine [J]. Value Engineering, 2015, 34 (32): 129-131.
- [43] 胡卫新,刘炯天,李延峰,等. 浮选柱选用适宜起 泡剂的试验研究[J]. 矿山机械,2010,38(7): 98-101.

- HUWX, LIUJT, LIYF, et al. Experimental study on selecting suitable foaming agent for flotation column [J]. Mining & Processing Equipment, 2010, 38(7): 98-101.
- [44] 骆忠. 大红山铜矿难选铜矿物选矿试验研究 [C] // 云南铜业(集团)有限公司, 2016: 190-200.
 - LUO Z. Experimental research on beneficiation of refractory copper minerals in Dahongshan copper mine [C] // Yunnan Copper (Group) Co., Ltd., 2016: 190-200.
- [45] LEJA J, SCHUIMAN J H. Flotation theory: molecular interactions between frothers and collectors at solid-liquid-air interfaces[J]. Mining Engineering, 1954: 221-228
- [46] 胡熙庚, 黄和慰, 毛拒凡. 浮选理论与工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
 HU X G, HUANG H W, MAO J F. Flotation theory and technology [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1991.

(上接第32页)

- ZHOU C. Experimental research on beneficiability of vanadiferrous titanomagnetite ores in Panxi region and mechanism analysis of its beneficiability difference [J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2008(3): 10-16.
- [29] 胡永会. 攀西钒钛磁铁矿大块干式磁选技术应用实践[J]. 现代矿业,2017(7):45-49.
 HU Y H. Dry magnetic separation technique of lump vanadium-titanium magnetite ore in Panxi region[J].
 Modern Mining, 2017(7): 45-49.
- [30] 陈攀,翟计划,王洪彬,等.微细粒钛铁矿浮选捕收剂改性试验研究[J].稀有金属,2018(2):205-212.
 - CHEN P, ZHAI J H, WANG H B, at al. Experimental study on modification of collector for fine grained ilmenite [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2018(2): 205-212.
- [31] 谢建国, 鞠崇文. 攀枝花钒钛磁铁矿钛资源富集规律研究 [C] // 中国金属学会中国钢铁年会. 北京, 2003: 294-297.
 - XIE J G, JU C W. Study on enrichment of titanium resources in Panzhihua vanadium titanium magnetite [C] //Annual meeting of China Iron and steel society of China. Beijing, 2003: 294-297.

- [32] 魏民. TAO 系列補收剂选别攀枝花钛铁矿的研究[J]. 材料研究与应用, 2006, 16(2): 80-83. WEI M. Research on Panzhihua ilmenite flotation by using TAO collector series[J]. Materials Research and Application, 2006, 16(2): 80-83.
- [33] 朱建光,朱玉霜,王升鹤,等. 利用协同效应最佳 点配制钛铁矿捕收剂[J]. 有色金属(选矿部分), 2002(4): 39-41. ZHU J G, ZHU Y S, WANG S H, et al.
 - Preparation of ilmenite collector by using the best point of synergistic effect [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2002(4): 39-41.
- [34] 朱建光,陈树民,姚晓海,等. 用新型捕收剂 MOH 浮选微细粒钛铁矿[J]. 有色金属(选矿部分),2007(6): 42-45.

 ZHU J G, CHEN S M, YAO X H, at al. Flotation of micro-fine ilmenite using new type collection-MOH [J]. Nonferrous Metals (Mineral
- [35] 朱建光,周菁. 钛铁矿、金红石和稀土选矿技术[M]. 长沙:中南大学出版社,2009:43-90.
 ZHU J G, ZHOU Q. Beneficiation technology of ilmenite, rutile and rare earth [M]. Changsha: Central South University Press, 2009:43-90.

Processing Section), 2007(6): 42-45.