

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.10.006

铜钼分离抑制剂研究进展

蒋馨瑶, 鲁路林, 付晓坤, 张行荣

(青岛科技大学 化工学院, 山东 青岛 266042)

摘 要: 钼是一种十分重要的战略金属资源, 其伴生元素组成较为复杂, 我国储量最大的斑岩型钼矿床产出的大多是铜钼共生矿床, 但因铜钼自然可浮性相近等特点, 其分离成为当前铜钼矿资源高效综合利用的重大挑战。在铜钼浮选分离中, 铜钼分离抑制剂的应用为其高效分离提供了可能。而随着绿色环保理念的提出, 人们越来越重视资源和环境的保护, 这对铜钼分离抑制剂的抑制性能和绿色环保性提出了更高的要求。在此背景下, 本文综述了近些年来铜钼分离抑制剂的研究进展情况, 主要从黄铜矿无机抑制剂、有机抑制剂、新型抑制剂、组合抑制剂以及辉钼矿抑制剂等方面进行了阐述, 并简要介绍了其作用机理及在铜钼分离生产实践中的应用, 旨在为铜钼绿色高效分离药剂的研发和工业应用提供参考和借鉴。

关键词: 铜钼分离; 抑制剂; 黄铜矿; 辉钼矿

中图分类号: TD923⁺.14

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)10-0047-10

Research Progress on Cu-Mo Separation Depressants

JIANG Xinyao, LU Lulin, FU Xiaokun, ZHANG Xingrong

(College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology,

Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: Molybdenum is a very important strategic material, the composition of its associated elements is very complex, China's largest reserves of porphyry molybdenum deposits are mostly copper-molybdenum associated deposits, but due to the fact that copper and molybdenum minerals often have similar natural floatability, their separation has become a major challenge, the addition of Cu-Mo separation depressant provides an effective method for their separation, and with the concept of green environmental protection, people pays more and more attention to the protection of resources and environment, which also has higher requirements for the types, depressant mechanism and performance of Cu-Mo separation depressants. In this paper, the research progress of Cu-Mo separation depressants in recent years have been reviewed, from the aspects of chalcopyrite inorganic depressants, organic depressants, novel depressants, combined depressants and molybdenite depressants, also gives a review on depressing mechanism and industrial applications in Cu-Mo mines. This review aims to provide reference for further research and industrial application in this field.

Key words: Cu-Mo separation; depressant; chalcopyrite; molybdenite

钼, 是元素周期表第五周期第 6 族过渡金属元素, 因其具有良好的导热导电能力、机械性能优异、在高温下仍能保持高强度和高硬度等特点, 被广泛应用于国防、冶金、化工、医药等多个领域, 是国民经济发展中重要原料和战略物资^[1-3]。据统计, 斑岩型钼矿床资源储量占我国钼矿总资源量的 85% 以

上^[4], 其中绝大部分钼资源又以铜钼共伴生的矿床产出为主, 铜钼矿石虽然含 Mo 量较低, 仅为 0.015%~0.03%, 但它仍然是钼生产的主要来源^[5], 因此铜钼分离意义重大。而自然界中黄铜矿与辉钼矿密切共生, 难以分离。浮选是其分离最常用的方式, 但因二者的可浮性相近, 必须添加适当的

收稿日期: 2024-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974030); 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn202312202)

作者简介: 蒋馨瑶(2001—), 女, 山东枣庄人, 硕士研究生, 主要从事浮选药剂研究。

通信作者: 张行荣(1984—), 男, 山东济南人, 博士, 教授, 主要从事浮选药剂、功能材料等研究。

抑制剂才能使其有效分离,在浮选过程中,抑制剂的选择和应用又直接影响着分离效果和工艺经济性。相关部门预测我国未来十年钼资源需求将逐步降低、资源优势逐步减弱、进出口贸易相对集中、二次回收相对落后,所以应建立钼资源储备、拓宽国际市场、加强科技攻关。还要不断探索新的抑制剂类型、作用机制和优化方法^[6]。本文综述了近年来铜钼分离抑制剂的研究进展,旨在为铜钼分离抑制剂的开发和应用提供参考和借鉴。

1 黄铜矿抑制剂

1.1 无机抑制剂

氰化物、硫化物和诺克斯(Nokes)药剂等是广泛应用于铜钼分离浮选的传统黄铜矿抑制剂,具有抑制性能好、选择性强的特点,并已经成功应用于工业生产实践中。

1) 氰化物

氰化物是一种含氰离子的化合物,对黄铜矿具有较强的抑制作用,其中最常用的是氰化钠(NaCN)。它可以通过 CN^- 与黄铜矿表面铜离子发生化学反应,形成稳定的络合物,从而抑制黄铜矿的浮选。其优点是加入少量就有显著的抑制效果,邓星星等^[7-8]均对其进行研究,结果表明氰化钠对黄铜矿具有良好的选择性抑制作用,但因其毒性较大,容易对人体和生态环境造成危害,工业上已经逐步被禁止使用。

2) 硫化物

硫化物类抑制剂[如 Na_2S 、 NaHS 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$]因其能抑制除辉钼矿之外的其他硫化矿物,是常用的黄铜矿抑制剂之一。这类抑制剂水解产生的 HS^- 能与黄药竞争吸附到矿物表面形成亲水薄膜,使其具有亲水性。此外,硫化钠的强还原性能够解析矿物表面的疏水薄膜,达到脱药的目的^[9-10]。陈旭^[11]通过浮选试验探究了硫化钠在铜钼分离中作为黄铜矿抑制剂时的最佳用量,结果表明,硫化钠用量为 15 kg/t 时浮选效果最好。对于硫化钠用量大这一问题,王剑等^[12-13]通过研究发现空气的鼓入和矿浆的未加温处理、浮选矿浆对硫化钠的吸附和催化作用是导致其用量大的主要原因。用量大对于经济和环境方面的影响致使硫化钠在生产中的应用受到限制。

3) 诺克斯药剂

诺克斯药剂可以分为磷诺克斯和砷诺克斯两种,其抑制机理与硫化物类相似,其水解产生的

$\text{PO}_2\text{S}_2^{3-}$ 和 PO_3S^- 与矿物表面形成亲水薄膜,从而达到抑制的目的^[14]。吴康平等^[15]对混合精矿进行铜钼分离试验探究了磷诺克斯试剂用量对铜钼分离的影响,当磷诺克斯用量为 10 g/t 时,钼精矿中铜含量最低,获得钼精矿钼品位 37.89%、钼回收率 80.85%,铜品位 0.29%、铜回收率 2.89% 的选别指标。叶洪艳^[16]用磷诺克斯试剂进行铜钼分离浮选试验,获得了钼精矿钼品位为 57.13%、钼回收率为 91.02% 的选别指标,钼精矿含杂大幅度降低。虽然磷诺克斯药剂的应用效果较好,但其在制备、运输、储存和使用过程中需要格外注意,以预防产生有毒有害物质对人体和环境造成危害。

1.2 有机抑制剂

与无机抑制剂相比,有机抑制剂具有来源广泛、低污染等优点而且本身具备的抑制效果与无机抑制剂相当。常见的有机抑制剂种类包括巯基类、多糖类、硫脲类、聚合物类等。

1) 巯基类有机抑制剂主要是由 ($-\text{SH}$) 极性基团与黄铜矿表面的金属离子螯合发生化学吸附,巯基类的典型代表就是巯基乙酸钠(图 1)。吴庆伟等^[17]合成了巯基乙酸钠液体含量达 25%,干燥(固体)后含量可达 35% 以上。用其与传统的巯基乙酸钠溶液进行了浮选试验对比,分离结果良好,回收率相当且无副作用,提高了钼精矿技术指标。高延雄等^[18]对粉体巯基乙酸钠的研究得到了钼品位为 48.36%、含铜品位为 0.49% 的钼精矿,解决了药剂储存难度大,运输成本高等问题。

巯基乙酸钠抑制黄铜矿与巯基乙酸钠的还原性有关,且在黄铜矿上的吸附为化学吸附,而不会吸附在以范德华力为主的辉钼矿表面,因此其抑制作用具有良好的选择性^[19]。研究表明,巯基乙酸抑制黄铜矿最佳 pH 值为 10.0,巯基乙酸的主要组成成分 $\text{HSCH}_2\text{COO}^-$ 的 $-\text{SH}$ 基团通过较强化学作用吸附于黄铜矿表面,亲水性的一 COO^- 指向矿浆溶液中,在其表面形成稳定的亲水层,从而抑制黄铜矿的浮选^[20]。

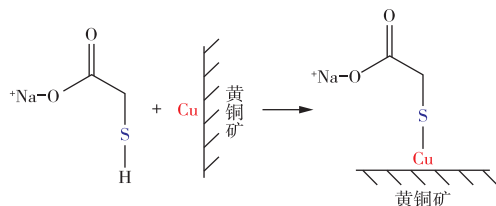


图 1 巯基乙酸钠与黄铜矿的作用机理

Fig. 1 Mechanism of action of sodium thioglycolate on chalcopyrite

2) 多糖类有机抑制剂主要以壳聚糖(图 2)为主。壳聚糖是一种天然无毒、抑菌及可降解的多糖物质,而且壳聚糖是唯一一个天然的碱性多糖,本身具有的氨基基团对矿物表面金属具有强的螯合作用。LI 等^[21]使用壳聚糖作为铜钼分离抑制剂进行了浮选试验研究,结果表明,在单一矿物浮选中,壳聚糖对黄铜矿和辉钼矿均有抑制作用,然而在混合矿中,在 pH=6 的条件下实现了铜钼分离,得到精矿钼回收率在 70% 以上,铜的回收率小于 24%。壳聚糖对黄铜矿的亲合力大于辉钼矿,壳聚糖通过酰胺Ⅲ(N—H)基团和质子化胺基团吸附在黄铜矿上使黄铜矿受到强的抑制,而仅通过辉钼矿上的酰胺Ⅲ(N—H)基团吸附对辉钼矿的可浮性几乎无影响。HAO 等^[22]在碱性条件、乙醇体系下用 CS₂ 与壳聚糖反应得到二硫代氨基甲酸酯壳聚糖(DTC-CTS)(图 3),有文献报道黄药中的一CSS 对铜具有很强的亲和力^[23],因此用 CS₂ 修饰壳聚糖来加强壳聚糖对黄铜矿表面 Cu²⁺ 的亲合力。测试了 DTC-CTS 在黄铜矿和辉钼矿浮选分离中的应用。试验结果表明,在 pH=6.0、DTC-CTS 用量为 0.8 mg/L、煤油用量为 20 mg/L、MIBC 用量为 20 mg/L 的条件下得到精矿钼品位为 54.86%、钼回收率为 88.84%,铜品位为 3.37%、铜回收率为 9.65% 的选别指标。DTC-CTS 自身的一NCSS基团与黄铜矿表面的 Cu²⁺ 发生螯合作用使黄铜矿亲水,从而实现铜钼分离。

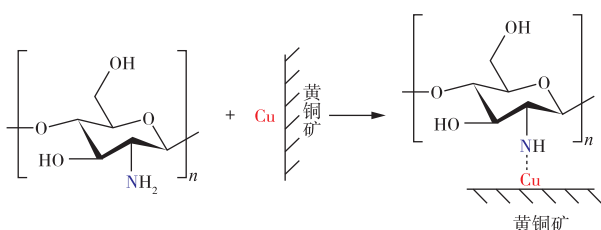


图 2 壳聚糖与黄铜矿作用机理

Fig. 2 Mechanism of interaction between chitosan and chalcopyrite

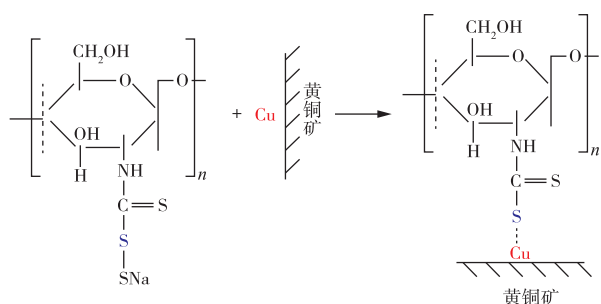


图 3 DTC-CTS 与黄铜矿作用机理

Fig. 3 Mechanism of DTC-CTS interaction with chalcopyrite

3) 硫脲类有机抑制剂。HAO 等^[24]提出了一种新的黄铜矿抑制剂脲基硫脲(ADT)(图 4)、以及 Cu²⁺ 在黄铜矿和辉钼矿差异改性上的应用。试验结果表明,少量的 ADT 对黄铜矿的抑制作用很弱,但是经过 Cu²⁺ 在黄铜矿和辉钼矿改性后,少量的 ADT 对黄铜矿有很强的抑制作用。N 是 ADT 的作用位点,Cu 是矿物的作用位点,铜离子能够促进铁离子在黄铜矿表面的溶解,铁离子溶解后黄铜矿表面会暴露出大量的不饱和 S 原子,会导致 Cu²⁺ 与不饱和的 S 原子相结合后使 Cu²⁺ 附着在黄铜矿表面,为 ADT 的吸附提供了位点。而在辉钼矿表面铜离子以不稳定的方式直接与饱和的 S 原子结合,这只能提供少量的 ADT 吸附位点,所以 ADT 很少吸附在辉钼矿上,辉钼矿不被抑制,从而实现铜钼分离。

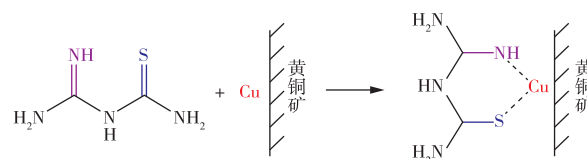


图 4 ADT 与黄铜矿作用机理

Fig. 4 Action mechanism of ADT and chalcopyrite

XU 等^[25]首次将 N-硫脲-马来酰胺酸(TMA)(图 5)用于铜钼硫化矿浮选分离。试验结果表明,在 pH=9 左右时 TMA 有利于黄铜矿和辉钼矿的分离,钼精矿中钼品位为 40.6%、钼回收率为 95.56%,铜品位为 2.6%。TMA 对黄铜矿的选择性抑制是由于 TMA 在黄铜矿表面的优先吸附,使黄铜矿表面具有亲水性,这是 TMA 的硫脲基团中的 S 与黄铜矿表面的 Cu 位点发生反应。

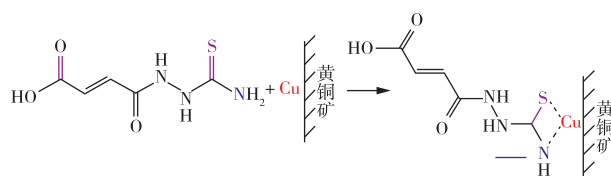


图 5 TMA 与黄铜矿作用机理

Fig. 5 Mechanism of TMA and chalcopyrite

CHEN 等^[26]合成了假性乙硫脲酸(PGA)(图 6)并将其用于铜钼浮选分离抑制剂。结果表明,PGA 抑制效果较强、用量小。经过一粗一扫两精得到钼

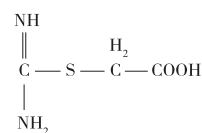


图 6 PGA 结构式

Fig. 6 PGA structural formula

精矿钼品位为 26.17%、钼回收率为 89.83% 的选别指标。PGA 在黄铜矿表面的吸附量远大于在辉钼矿表面的吸附量且在黄铜矿表面为化学吸附。

4) 聚合物类抑制剂。聚合物类抑制剂抑制效果相对于传统抑制剂具有用量更小、成本低、毒性小、结构易于调整等优点^[27]。ZHANG 等^[28]研究并合成了平均分子量为 1.66×10^4 g/mol 聚丙烯酰胺-烯丙基硫脲(PAM-ATU)作为黄铜矿抑制剂,用于铜钼分离,在 pH 为 10.5 左右、PAM-ATU 用量为 4.0 mg/L、柴油用量为 10.0 mg/L、MIBC 用量为 10.0 mg/L、黄铜矿与辉钼矿的质量比为 3:2 条件下得到泡沫产物中钼品位为 58.9%、钼回收率为 78.2%,取得较好的分离效果。PAM-ATU 可以与 Cu^{2+} 发生反应,其表面 Cu 位点与硫脲基的 S、N 原子之间发生化学作用,在黄铜矿表面进行化学吸附。

ZHANG 等^[29]使用阳离子聚丙烯酰胺(CPAM)作为黄铜矿抑制剂、煤油为捕收剂进行了铜钼分离浮选试验。通过对 CPAM 进行降解,得到了一种相对小分子质量的(CAPM-6h),将其应用于黄铜矿/辉钼矿人工混合矿的浮选分离(质量比为 3:1),结果表明,当煤油用量为 8.0 mg/L、松油醇用量为 20 mg/L、矿浆 pH 为 8.0 左右时,CAPM-6h 用量为 6.0~8.0 mg/L 时可以实现铜钼的有效分离。CAPM-6h 在黄铜表面形成 Cu-NH_3 配合物使黄铜矿亲水,而煤油的加入能破坏 CAPM-6h 在辉钼矿表面的氢键,使其疏水,所以 CAPM-6h 能够有效实现黄铜矿与辉钼矿的分离。

综上所述,聚合物类抑制剂浮选分离效果好、低毒,然而该类抑制剂在工业上的应用很少且不够成熟,顺应国家环保要求我们更应该加强开发新型环保、低碱、无毒的有机抑制剂,这将是未来浮选药剂发展的主流方向。

1.3 新型抑制剂

由于传统的无机、有机抑制剂在铜钼分离中选择性差、效率不高、用量大且会对环境造成危害等问题,随着国家对绿色高效环保要求的不断提高,开发新型高效、低碱工艺、无毒绿色、低价、易降解的黄铜矿抑制剂是非常有必要的。开发的新型高效抑制剂的作用机理都是通过特定的基团与黄铜矿表面金属位点具有强的配位能力,使金属矿亲水而被抑制,从而实现铜钼分离。

谢昊宇等^[30]研究开发了一种新型的黄铜矿抑制剂 GX1,研究了其对黄铜矿、辉钼矿的浮选行为研

究。结果表明,GX1 对黄铜矿的抑制作用明显而且对辉钼矿基本没有影响,具有良好的选择性来实现铜钼分离,通过人工混合浮选试验表明 GX1 相对于传统无机抑制剂 Na_2S 对黄铜矿的抑制作用更强,而且 GX1 的酸碱在 6~12 都能实现良好的铜钼分离, Na_2S 只适用于高碱性条件下。GX1 结构里的 $(\text{C}=\text{O})$ 、 $(\text{C}=\text{S})$ 和矿物表面发生螯合作用,在黄铜矿表面形成稳定的化学吸附,增强了黄铜矿的亲水能力,从而抑制黄铜矿,而在辉钼矿上的吸附为物理吸附且基本对浮选没有影响,从而实现铜钼浮选分离。

徐文涛等^[31]研究了合成了一种新型黄铜矿抑制剂 GX3,通过浮选试验讨论 GX3 对铜钼分离效果的影响。试验结果表明,当 PAX 为 10 mg/L、pH 为 8~12、煤油为 20 mg/L、GX3 为 500 mg/L 时可以使黄铜矿的回收率降低至 20% 左右,而辉钼矿的回收率仍保持在 87% 以上,能够很好地实现铜钼分离。杨孟月^[32]对比了新型抑制剂 GX1、GX2、GX3 对黄铜矿与辉钼矿浮选行为的影响。试验结果表明 GX1、GX2、GX3 浮选行为相似,黄铜矿的回收率都可降低至 20% 左右,辉钼矿的回收率均在 87% 以上,但是 GX2 的用量约为 GX1、GX3 用量的 1/10,说明 GX2 的效果更好。

康秋玉等^[33]采用了长春黄金研究院有限公司开发的新型铜钼分离抑制剂 CG4039、CG4006 进行了小型浮选试验,试验结果表明这两个新型抑制剂对铜钼分离是有效的。在后续试验中将其组合(CG4039 + CG4006 + NaHS),在抑制剂总量为 20.80 kg/t 的条件下得到钼品位为 53.24%、回收率为 90.86% 的钼精矿。

严海^[34]开发合成了两种新型环保高效的黄铜矿抑制剂二硫苏糖醇(DTT)(图 7)、硫普罗宁(TPN)(图 8),通过浮选试验探究了其对黄铜矿、辉钼矿浮选行为的影响。试验结果表明,无论黄药是否存在 DTT 都可以实现铜钼分离,可使黄铜矿回收率降低至 20% 以下且辉钼矿的回收率达到 90% 以上。无论黄铜矿是否被黄药污染,TPN 都能高选择性地实

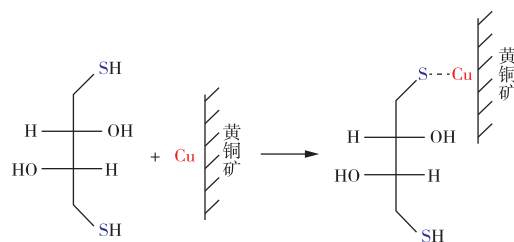


图 7 DTT 与黄铜矿的作用机理

Fig. 7 Mechanism of action of DTT on chalcopyrite

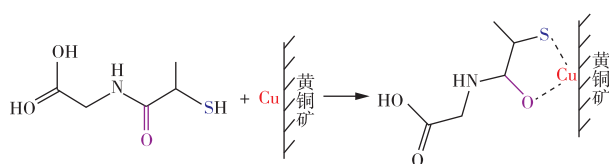


图 8 TPN 与黄铜矿的作用机理

Fig. 8 Mechanism of TPN on chalcopyrite

现铜钼分离,TPN 相比传统抑制剂硫化钠来说更稳定、更环保、选择性更强、具有良好的前景。DTT 作用机理是巯基与铜离子络合吸附在黄铜矿表面,将亲水基团羟基暴露从而使得黄铜矿亲水被抑制、TPN 的作用机理是 TPN 分子中的 C=O、—SH 两个基团与铜离子发生螯合作用,将—COOH 基团暴露从而使黄铜矿亲水被抑制。

何廷树等^[35]研究了新型铜抑制剂对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响,并与高效无毒铜抑制剂巯基乙酸钠进行了对比。试验结果表明,新型抑制剂对黄铜矿的抑制作用优于巯基乙酸钠,且也能提高钼的品位、回收率。说明在铜钼分离中新型抑制剂可以替代巯基乙酸钠。

YIN 等^[36]研究了一种新型组合抑制剂(三硫代碳酸二钠(DT):羧甲基三硫代碳酸二钠(DCMT):P-Nokes试剂(PN)=1:1:1),发现其铜钼分离效果(钼回收率 93.14%、铜回收率 91.34%)与 NaCN(钼回收率 93.61%、铜回收率 94.07%)相近,且无毒。

综上,多种新型铜抑制剂(如 GX1、GX2、GX3、KMD 系列、DTT、TPN 等)都对黄铜矿具有很好地选择性抑制作用,可以很好地实现铜钼分离。这些新型抑制剂都是按照特定的基团组合和设计,具有高的可控性,而且污染相比传统药剂低得多,更容易合成、成本更低、环保更好等优点。然而这些药剂基本上都以代号形式来呈现,且大多都处于小型浮选试验阶段,真正应用于大型工业生产的较少。因此,浮选工作者在新型抑制剂合成的道路上还需再进一步提升,期待更多更优的新型抑制剂出现,早日应用于大型工业生产。

1.4 组合抑制剂

抑制剂的组合使用在铜钼分离浮选中备受关注,对于单一抑制剂的使用效果有限,不能满足我国铜钼矿石浮选分离的实际需要,合理组合使用抑制剂,不仅可以提高分离效果也能降低生产成本及减轻环境污染。组合抑制剂的机理主要是对市面上现有的抑制剂进行合理的比例搭配使其产生协同作用从而达到更高的分离效果。

徐胜^[37]考察了 NaHS 与 L-CYS 组合抑制剂在铜钼混合精矿浮选分离中的应用,在矿浆 pH 为 6.7,NaHS 与 L-CYS 与质量比为 1:30,煤油用量为 11 mg/L、松油醇用量为 22 mg/L、组合抑制剂用量为 310 mg/L 时,进行了人工混合矿(黄铜矿:辉钼矿=3:1)浮选分离试验,其中精矿中铜品位降低至 4.56%、钼品位提升至 47.08%、铜回收率降低至 6.31%、钼回收率为 87.80%,很好地实现了铜钼的浮选分离。降低 NaHS 的用量,减轻环境污染。

张书超等^[38]用 Na₂S+D8 探究了该组合抑制剂在多宝山铜钼混合精矿(混合精矿来自于现场)分离的影响试验,对混合精矿进行了一次粗选和一次精选得到铜精矿与钼精矿。发现 Na₂S 用量为 15 kg/t、D8 用量为 1 kg/t 时钼精矿钼品位为 37.687%、钼回收率为 67.27%,铜品位 4.94%、铜回收率为 0.29%。采用一定比例的 Na₂S+D8 可以提高铜钼分离效果,大幅降低硫化钠与巯基乙酸钠的用量,减轻环境污染、减少成本增加收益,具有较好的经济效益。

李跃林等^[39]以 CMSD(Na₂S+NaHS 两种无机抑制剂以一定比例混合的)为组合抑制剂,在矿浆 pH=8.5、CMSD 用量为 400 mg/L 时黄铜矿的回收率显著下降至 30.46%,辉钼矿的回收率基本不变。

赵开乐等^[40]试验了四种不同有机+有机抑制剂组合,石灰-次氯酸钠-巯基乙酸钠、石灰-双氧水-巯基乙酸钠、硫化钠-巯基乙酸钠、氢氧化钠-次氯酸钙-巯基乙酸钠组合,浮选试验结果表明,在其他条件相同的情况下,氢氧化钠-次氯酸钙-巯基乙酸钠组合抑制剂效果最优,不仅可以得到高的浮选分离指标还可以降低巯基乙酸钠的用量。

吴康平等^[15]考察了磷诺克斯+三硫代碳酸钠+巯基乙酸钠作为组合抑制剂时在铜钼分离中对黄铜矿的抑制作用。结果表明,用量配比为 1:2:2、矿石细度在-0.038 mm 约占 60%左右时,对铜钼矿进行一次混合粗选、粗精矿一次粗选再磨、三次精选得到钼精矿钼品位为 52.66%、钼回收率为 86.38%,铜在钼精矿中的分布率只有 0.15%。

杨凤等^[41]用 YF851(由两种硫化物抑制剂按照一定的比例配制的)、YF212(由两种硫化物抑制剂和一种络合物按照一定的比例配制)两种组合抑制剂来进行铜钼分离试验,铜钼粗选分离用 YF851 组合抑制剂,铜钼精选分离用 YF212 组合抑制剂来进行的分离试验,结果表明,在闭路试验中钼精矿中铜含量不足 1%。

YIN 等^[36]考察了四种不同组合抑制剂对比试验,组合抑制剂分别是:PN+DT、PN+DCMT、DT+DCMT、PN+DT(三硫代碳酸二钠)+DCMT(羧甲基三硫代碳酸二钠)。结果表明,当 PN:DT:DCMT=1:1:1 时,组合抑制剂时效果最好,对钼的回收有 92.31%、对铜的抑制有 91.28%。该组合抑制剂的抑制效果与氰化钠的抑制效果相当,但是污染小,更绿色可以应用。

SUYANTARA 等^[42]考察了 SMBS+Ca(OH)₂ 作为组合抑制剂对黄铜矿的抑制能力。试验结果表明 Ca(OH)₂ 的存在会在溶液中生成 CaSO₃ 显著降低黄铜矿的可浮能力,有研究表明 Ca⁺ 的存在能够降低 SMBS 对辉钼矿的抑制作用^[43]。这使得铜钼分离成为了一种可能。

上述几种组合抑制剂效果都很好,但也都存在一些不足之处,因为在现场的实际生产过程中还要考虑药剂的选择性、成本、环境污染等问题。例如含硫化物的组合抑制剂,环境污染能力太强且必须在碱性条件下、含氰化物的组合抑制剂剧毒,禁止使用。

2 辉钼矿抑制剂

辉钼矿和黄铜矿都有较好的可浮性,两者可浮性差异很小^[44]。所以需要抑制剂的加入来让两者浮选分离,而目前铜钼分离主要是采用抑铜浮钼,除此之外还有抑钼浮铜。由于目前对辉钼矿抑制剂的研究较少,所以大部分辉钼矿抑制剂都是通过氢键、疏水等物理吸附在辉钼矿上与捕收剂竞争吸附从而抑制。

HISCOX 等^[45]利用木质素磺酸盐作为辉钼矿的抑制剂,来提高特温比尤特选厂钼精矿的回收率。经过大量实验室试验,得到木质素磺酸盐作为抑制剂时可以处理给矿品位 20%~40% 的钼粗精矿,生产能力较原来提高 4 倍,但是该方法会导致大量的碳酸盐进入钼精矿中。YUAN 等^[46]通过试验探究了腐殖酸(HA)作为辉钼矿抑制剂在铜钼分离中的应用,结果表明在 pH 值 3~11 内辉钼矿会受到 HA 的强烈抑制而黄铜矿在此 pH 范围内无影响,这一结果充分证明了 HA 可作为辉钼矿抑制剂。

关智文等^[47]通过试验和测试,开发了黄腐酸(FA)作为新型高效的辉钼矿抑制剂,其在 pH 值 4~12 内能够实现抑钼浮铜,通过人工混合矿试验得出在 pH 为 9、FA 用量为 200 mg/L、SIBX 用量为 20 mg/L 的条件下,黄铜矿回收率为 70.20%,辉钼

矿回收率为 16.83%。

焦跃旭等^[48]研究开发了环保、低价、高效的辉钼矿抑制剂瓜尔豆胶。试验结果表明,当瓜尔豆胶用量为 30 mg/L 时,再加入大量的捕收剂对辉钼矿的可浮性没有影响,且在广泛的 pH 值范围内均对辉钼矿有良好的抑制效果,瓜尔豆胶通过改变辉钼矿表面的润湿性来实现铜钼高效分离。

YANG 等^[49]研究了一种环境友好型药剂果胶作为辉钼矿抑制剂在铜钼浮选分离中应用。试验结果表明,果胶可以选择性地抑制辉钼矿,且 SBX 不能吸附在果胶处理过的辉钼矿上,辉钼矿表面保持亲水性,从而实现铜钼分离。

辉钼矿抑制剂的研究大多是一些聚合物,这些聚合物具有的官能团种类、数量等表现出的性质来实现对辉钼矿的抑制^[50],因此开发多种官能团聚合物抑制剂、探索新型复合型抑制剂等实现更好的选择性抑制。

3 铜钼分离实际生产应用情况

尽管铜钼分离抑制剂的研究颇多,但是真正应用于实际生产的仍然以硫化钠/硫氢化钠、巯基乙酸钠、诺克斯试剂等抑制剂为主,也有一些代号类药剂应用于铜钼分离生产中,但大部分仍脱离不了以上三种药剂。如王忠峰^[51]针对河南某大型铜钼矿,分离效果不佳、抑制效果不稳定等问题,进行了工艺优化及新型巯基乙酸钠试验研究并对比原生产指标。结果表明,使用巯基乙酸钠经过一粗三精两扫得到钼精矿钼品位为 54.18%、钼回收率为 94.74%,含铜品位为 0.27% 的选别指标。实现了有效的铜钼分离,对生产起到指导作用。

陈桂泉等^[52]采用 KMD 系列新型铜抑制剂来替代 Na₂S 以解决江西某特大型斑岩型铜矿铜钼分离系统中存在 Na₂S 用量过大的问题。试验结果表明,使用 KMD 系列铜抑制剂在较佳药剂条件下能获得钼品位 49.63%、钼回收率 89.49% 的钼精矿,分离效果比使用 Na₂S 好,而且药剂用量相对于 Na₂S 用量下降 81%、选矿回水中 COD 降幅达 88.83%,产生更高的经济效益和大幅降低了对环境的危害和后续处理成本。

马小慧^[53]研究了一种新型铜钼分离抑制剂,将其应用于内蒙古某大型铜钼矿进行浮选分离试验,试验结果表明,可以获得钼作业回收率为 90.17%、钼中含铜 0.858%,含钼 41.670% 的钼精矿,钼精矿质量优于现有铜钼分离药剂(NaHS、M8)的指标。

王秋焕等^[54]针对洛钼集团三道庄矿石在浮选分离过程中使用氰化物为抑制剂的问题,采用新型抑制剂 MX 来代替氰化物进行试验研究。结果表明,经过四次精选、两次精扫选、精一再磨的闭路浮选,得到钼品位为 47.89%、钼回收率为 84.23% 的钼精矿,浮选分离指标较好,实现了 MX 代替氰化物的目标,也具有良好的环境保护作用。

胡志强等^[55]通过在单矿物和人工混合矿对铜抑制剂 BK511 进行了研究,得到了很好的铜钼分离效果,并将其应用到西藏玉龙铜矿进行铜钼分离试验。结果表明,经一粗、两扫、五精得到钼品位 50.66%、含铜 0.55% 的钼精矿,实现了铜钼的高效分离。

朱贤文等^[56]针对青藏高原某特大斑岩型铜钼矿资源储量丰富,存在海拔高、气候恶劣、铜钼分离困难、钼资源不能有效回收等问题进行了选矿试验研究。试验结果表明,用 $\text{Na}_2\text{S} + \text{XKY-03}$ 为组合抑制剂,在用量 $(300 + 30) \text{ g/t}$ 、矿石细度为 -0.045 mm 占 85%、煤油用量为 5 g/t 的条件下得到钼品位为 17.95%、钼回收率为 96.63%,铜品位为 20.56%、铜回收率为 3.39% 的钼粗精矿,实现了铜钼的有效分离。

董艳红^[57]针对广西某低品位斑岩型铜钼矿铜高钼低、粒度不均等问题,使用硫化钠+氧肟酸淀粉作为抑制剂开展了浮选试验研究。结果表明,按照现场的工艺流程可得到合格的钼精矿,钼回收率为 78.48%、钼品位为 45.65%,实现了铜钼的有效分离。

4 结论与未来发展趋势

4.1 结论

1) 氰化物、硫化物、诺克斯药剂等无机抑制剂对铜钼分离有着显著作用,但其生产和使用过程会产生有害物质,对人体和环境造成严重危害,在环保要求日益严格的今天,无机抑制剂的使用受到了很大限制,因此研究新型抑制剂是十分必要的。

2) 鉴于当前对浮选分离效率以及国家环境保护等方面的要求,新型抑制剂研发已经成为当今黄铜矿抑制剂发展的主流方向,但单一的抑制剂处理复杂硫化矿时,很可能出现用量大、选择性差的问题,而组合抑制剂的出现则弥补了单一抑制剂的不足。最佳组合及其配比可以充分发挥单一抑制剂之间的协同作用,从而能够更好地实现铜钼分离。组合抑制剂不仅对铜的抑制能力更强,而且对环境的污染更小,经济效益更高。因此,在研究开发新型抑

制剂的同时也应不断进行组合抑制剂的研究。

3) 由于辉钼矿的特殊性,大多数铜钼分离都会选择抑铜浮钼,但针对目前铜钼浮选分离所使用的传统抑制剂存在毒性大、对环境污染严重等问题,开发辉钼矿的新型抑制剂以实现铜钼的有效分离同样具有重要意义。

4.2 未来发展趋势

当前针对铜钼分离抑制剂的研究仍然是热点。在未来发展中应注重提高铜钼分离抑制剂的选择性和分离效率,同时降低对环境的影响以及应对市场多样化需求,侧重实际应用和产品的工业化应用。此外,随着绿色可持续发展要求的日益重视,未来铜钼分离抑制剂将更加注重在低剂量条件下实现高效分离,同时降低对水和土壤的污染,并降低后处理成本。在技术创新方面,应从结构上对铜钼分离抑制剂进行创新设计,从而推动抑制剂的性能提升,以满足复杂矿石及工艺条件下的不同需求。同时,市场的变化将促使抑制剂产品朝向多功能化、定制化和专属化方向发展,以更好地满足不同地区矿石分离的需求。

参考文献

- [1] 刘言东. 钼的化学性质和地球化学特性及其找矿意义[J]. 中国钼业, 2014, 38(4): 16-19.
LIU Yandong. Chemical properties and geochemical characteristics of molybdenum and its prospecting significances[J]. China Molybdenum Industry, 2014, 38(4): 16-19.
- [2] 朱欣然. 国内外钼资源供需形势分析[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(1): 172-178.
ZHU Xinran. Analysis of supply and demand situation of molybdenum resources at home and abroad[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(1): 172-178.
- [3] 刘军民. 近年来全球钼的供应与消费状况分析[J]. 中国钼业, 2011, 35(5): 53-57.
LIU Junmin. The supply and consumption condition of molybdenum in recent years[J]. China Molybdenum Industry, 2011, 35(5): 53-57.
- [4] 黄凡, 王登红, 王成辉, 等. 中国钼矿资源特征及其成矿规律概要[J]. 地质学报, 2014, 88(12): 2296-2314.
HUANG Fan, WANG Denghong, WANG Chenghui, et al. Resources characteristics of molybdenum deposits and their regional metallogeny in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2296-2314.
- [5] 张亮, 杨卉芃, 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 Liang, YANG Huipeng, FENG Ansheng, et al.

- Study on general situation and analysis of supply and demand of global molybdenum resource [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):11-16.
- [6] 王修,刘冲昊,王安建,等. 中国钼资源开发利用现状及未来需求预测[J]. 矿产综合利用, 2024(4):69-75.
WANG Xiu, LIU Chonghao, WANG Anjian, et al. Development and utilization status and the future demand forecast of molybdenum resources in China[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024(4): 69-75.
- [7] 邓星星,殷志刚,胡坤杉. 铜钼分离有机抑制剂开发与应用[J]. 甘肃冶金, 2022, 44(5):11-14, 18.
DENG Xingxing, YIN Zhigang, HU Kunshan. Development and application of organic inhibitors for Cu-Mo separation[J]. Gansu Metallurgy, 2022, 44(5): 11-14, 18.
- [8] 杨超. 不同种类抑制剂对铜铅硫化矿分离浮选效果的影响研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2018.
YANG Chao. Study on the influence of different depressants on the flotating separation efficiency of copper-lead sulphide ore[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2018.
- [9] 张宝元. 铜钼矿石的浮选及铜钼分离工艺[J]. 化工技术与开发, 2010, 39(5):36-38, 48.
ZHANG Baoyuan. Review on flotation and separation of copper and molybdenum ores [J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39(5): 36-38, 48.
- [10] POORKANI M, BANISI S. Industrial use of nitrogen in flotation of molybdenite at the Sarcheshmeh copper complex [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(7): 735-738.
- [11] 陈旭. 铜钼混合精矿铜钼分离抑制剂的选择试验研究[D]. 沈阳:东北大学, 2012.
CHEN Xu. Experimental investigations of selection of the inhibitor of copper-molybdenum separation for copper-molybdenum mixed concentrate[D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.
- [12] 王剑,刘子龙,陈国宝,等. 铜钼浮选分离中硫化钠的消耗机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(3): 362-366.
WANG Jian, LIU Zilong, CHEN Guobao, et al. Consumption mechanism of sodium sulfide in flotation separation of copper and molybdenum[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2018, 39(3):362-366.
- [13] 雷贵春. 德兴铜矿选钼生产新进展[J]. 中国钼业, 1999, 23(4):23-26.
LEI Guichun. New progress of molybdenum processing production in Dexing Copper Mine [J]. China Molybdenum Industry, 1999, 23(4):23-26.
- [14] 马骁. 金堆城钼业集团公司铜精矿中难选钼的综合回收试验研究[D]. 西安:西安建筑科技大学, 2007.
MA Xiao. Experimental study on the comprehensive recovery of Mo difficultly handle from the copper concentrate[D]. Xi'an:Xi'an University of Architecture and Technology, 2007.
- [15] 吴康平,余乐. 新型组合抑制剂在铜钼分离浮选中的应用[J]. 现代矿业, 2018, 34(1):164-166.
WU Kangping, YU Le. Application of new combination inhibitors in copper molybdenum separation flotation[J]. Modern Mining, 2018, 34(1):164-166.
- [16] 叶洪艳. 某斑岩型钼矿石浮选试验研究[J]. 黄金, 2023, 44(4):52-56.
YE Hongyan. Experimental research on the flotation of a porphyry molybdenum ore[J]. Gold, 2023, 44(4): 52-56.
- [17] 吴庆伟,作亚妮,冯卫国. 高品位固体巯基乙酸钠的合成及选矿试验研究[J]. 当代化工, 2019, 48(9):2048-2050, 2056.
WU Qingwei, WU Yani, FENG Weiguo. Synthesis of high grade solid sodium thioglycollate and its mineral processing test [J]. Contemporary Chemical Industry, 2019, 48(9):2048-2050, 2056.
- [18] 高延雄,张硕,张月,等. 粉体巯基乙酸钠用于铜钼分离的试验研究[J]. 中国钼业, 2023, 47(2):43-45.
GAO Yanxiong, ZHANG Shuo, ZHANG Yue, et al. Experimental study on separation of copper and molybdenum with powder sodium thioglycollate [J]. China Molybdenum Industry, 2023, 47(2):43-45.
- [19] 赵镜,张文钰,王广文. 巯基乙酸钠抑制黄铜矿机理的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1988(3):42-45.
ZHAO Jing, ZHANG Wenzheng, WANG Guangwen. Study on the mechanism of sodium mercaptoacetate inhibiting chalcopyrite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1988(3):42-45.
- [20] 黄虎辉,王建军,耿志强,等. 巯基乙酸抑制黄铜矿作用机理探讨[J]. 矿产保护与利用, 2015, 35(6):22-26.
HUANG Huhui, WANG Jianjun, GENG Zhiqiang, et al. A study of the chalcopyrite depression mechanism by thioglycolic acid [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015, 35(6):22-26.
- [21] 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, 83:127920:217-222.
- [22] HAO J M, LIU J, YANG D, et al. Application of a new

- depressant dithiocarbamate chitosan in separation of chalcopryrite and molybdenite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 634:127920. DOI:10.1016/j.colsurfa.2021.127920.
- [23] CHEN J H. The interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: a perspective from coordination chemistry[J]. Minerals Engineering, 2021, 171:107067. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107067.
- [24] HAO J M, LIU J, LAI H, et al. A new application of Cu^{2+} on differential modification to promote copper-molybdenum separation with a novel chalcopryrite depressant amidinothiourea [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 353:128282. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128282.
- [25] XU H X, YE T X, ZHANG X R, et al. Insights into the adsorption mechanism of N-thiourea-maleamic acid on chalcopryrite surface in the flotation separation of Cu-Mo sulfide ores[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 350:118554. DOI:10.1016/j.molliq.2022.118554.
- [26] CHEN J H, LAN L H, LIAO X J. Depression effect of pseudo glycolthiourea acid in flotation separation of copper-molybdenum [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(3):824-831.
- [27] D·R·纳加雷, 谭程鹏, 陆建平. 浮选硫化矿物和非硫化矿物的新型聚合物抑制剂[J]. 国外金属矿选矿, 2001(9):30-33.
- NAGARE D R, TAN C P, LU J P. New polymer inhibitors for flotation of sulfide minerals and non sulfide minerals [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001(9):30-33.
- [28] ZHANG X R, LU L, CAO Y J, et al. The flotation separation of molybdenite from chalcopryrite using a polymer depressant and insights to its adsorption mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395:125137. DOI:125137. 10.1016/j.cej.2020.125137.
- [29] ZHANG N X, LIU W G, LIU W B, et al. Flotation separation of molybdenite from chalcopryrite using mechanically degraded polyacrylamide as a novel depressant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652:129897. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129897.
- [30] 谢昊宇, 蔺月萌, 韩百岁, 等. 新型黄铜矿抑制剂 GX1 在铜钼浮选分离中的作用机理[J/OL]. 矿产保护与利用: 1-16[2024-06-11]. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.002>.
- XIE Haoyu, LIN Yuemeng, HAN Baisui, et al. Mechanism of a novel chalcopryrite depressant gx1 in cu-mo flotation separation [J/OL]. Conservation and Utilization of Mineral Resources: 1-16 [2024-06-11]. <https://doi.org/10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.002>.
- [31] 徐文涛, 蔺月萌, 韩百岁, 等. 新型黄铜矿抑制剂 GX3 对铜钼浮选分离的影响及机理研究[J/OL]. 矿产综合利用: 1-17 [2024-06-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20240409.1757.002.html>.
- XU Wentao, LIN Yuemeng, HAN Baisui, et al. Study on the effect and mechanism of new chalcopryrite depressant GX3 on flotation separation of copper and molybdenum [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources: 1-17 [2024-06-11]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20240409.1757.002.html>.
- [32] 杨孟月. 铜钼浮选分离中新型黄铜矿抑制剂及其机理研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2023.
- YANG Mengyue. Study on the new chalcopryrite depressor and its mechanism in Cu-Mo flotation separation [D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2023.
- [33] 康秋玉, 金世斌, 郑艳平, 等. 新型抑制剂在铜钼分离浮选中的应用研究[J]. 黄金, 2023, 44(3):43-47.
- KANG Qiuyu, JIN Shibin, ZHENG Yanping, et al. Application of a new type inhibitor to the flotation of copper and molybdenum separation [J]. Gold, 2023, 44(3):43-47.
- [34] 严海. 铜钼浮选分离新型抑制剂及其机理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2022.
- YAN Hai. Study on the novel depressant of copper-molybdenum flotation separation and its mechanism[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [35] 何廷树, 杨超, 张崇辉, 等. 新型抑铜抑制剂对黄铜矿和辉钼矿浮选行为的影响[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(1):28-31.
- HE Tingshu, YANG Chao, ZHANG Chonghui, et al. The effect of new anti-copper inhibitor on the flotation behavior of chalcopryrite and molybdenum [J]. Mining Research and Development, 2018, 38(1):28-31.
- [36] YIN Z G, SUN W, HU Y H, et al. Evaluation of the replacement of NaCN with depressant mixtures in the separation of copper-molybdenum sulphide ore by flotation[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 173:9-16.
- [37] 徐胜. NaHS 与 L-半胱氨酸组合抑制剂在铜钼分离浮选中的应用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
- XU Sheng. Application of combined depressant of NaHS and L-cysteine in flotation separation of chalcopryrite and molybdenite [D]. Shenyang: Northeastern University, 2021.
- [38] 张书超, 王金庆. 组合抑制剂对多宝山某铜钼矿分离的

- 影响试验[J]. 现代矿业, 2021, 37(1): 145-146, 165.
- ZHANG Shuchao, WANG Jinqing. Experimental on the effect of a copper and molybdenum separation with combined depressor in duobaoshan[J]. Modern Mining, 2021, 37(1): 145-146, 165.
- [39] 李跃林, 韩聪, 翟庆祥, 等. 铜钼分离浮选新型抑制剂CMSD的作用机理[J]. 金属矿山, 2016, 45(3): 77-81.
- LI Yuelin, HAN Cong, ZHAI Qingxiang, et al. Action mechanism of a new inhibitor cmsd for chalcopyrite and molybdenite separation flotation[J]. Metal Mine, 2016, 45(3): 77-81.
- [40] 赵开乐, 闫武, 刘飞燕, 等. 细粒嵌布硫化钼矿铜钼高效分离技术[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 1-7.
- ZHAO Kaile, YAN Wu, LIU Feiyan, et al. Study on high efficiency separation of chalcopyrite from a fine disseminated molybdenite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 1-7.
- [41] 杨凤, 张磊, 刘强, 等. 铜钼混合精矿分离浮选试验研究[J]. 黄金, 2011, 32(7): 48-51.
- YANG Feng, ZHANG Lei, LIU Qiang, et al. Experimental researches on separate flotation of copper-molybdenum mixed concentrate[J]. Gold, 2011, 32(7): 48-51.
- [42] SUYANATRA G P W, SEMOTO Y, MIKI H, et al. Effect of sodium metabisulfite and slaked lime on the floatability and surface properties of chalcopyrite[J]. Powder Technology, 2022, 408: 117750. DOI: 10. 1016/j. powtec. 2022. 117750.
- [43] CHEN Y, CHEN X M, PENG Y J. The depression of molybdenite flotation by sodium metabisulphite in fresh water and seawater [J]. Minerals Engineering, 2021, 168(11): 106939. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2021. 106939.
- [44] 郑锡联. 新型抑制剂在铜钼分离中的试验研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2012.
- ZHENG Xilian. Experimental study on new inhibitors in copper molybdenum separation [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012.
- [45] T O Hiscox, 张文钰. 利用木质素磺酸盐做辉钼矿抑制剂提高特温比尤特选矿厂的回收率[J]. 国外金属矿选矿, 1977(3): 5-9.
- HISCOX T O, ZHANG Wenzheng. Using lignosulfonate as a molybdenite inhibitor to improve the recovery rate of the Tewinbiute beneficiation plant [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1977(3): 5-9.
- [46] YUAN D W, CADIEN K, LIU Q, et al. Selective separation of copper-molybdenum sulfides using humic acids[J]. Minerals Engineering, 2019, 133: 43-46.
- [47] 关智文, 杨丙桥, 胡杨甲. 一种新型辉钼矿抑制剂及其在铜钼浮选分离中的机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5): 171-176.
- GUAN Zhiwen, YANG Bingqiao, HU Yangjia. A novel molybdenite depressant and its mechanism in flotation separation of copper and molybdenum [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(5): 171-176.
- [48] 焦跃旭, 姚新, 陈鹏, 等. 新型高效辉钼矿抑制剂及其作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 30-33.
- JIAO Yuexu, YAO Xin, CHEN Peng, et al. Depressing mechanism of a novel and efficient molybdenite depressant [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2020, 40(6): 30-33.
- [49] YANG B Q, ZENG M Y, ZHU H Y, et al. Selective depression of molybdenite using a novel eco-friendly depressant in Cu-Mo sulfides flotation system [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126683. DOI: 10. 1016/j. colsurfa. 2021. 126683.
- [50] 李云川, 蓝卓越, 杨迪, 等. 铜钼分离技术研究现状与展望[J/OL]. 化工矿物与加工: 1-12 [2024-06-11]. <https://link.cnki.net/urlid/32.1492.TQ.20240524.1811.006>.
- LI Yunchuan, LAN Zhuoyue, YANG Di, et al. Research status and prospect of Cu-Mo separation technology[J/OL]. Industrial Minerals & Processing: 1-12 [2024-06-11]. <https://link.cnki.net/urlid/32.1492.TQ.20240524.1811.006>.
- [51] 王忠锋. 河南某铜钼矿选矿试验研究[J]. 中国钼业, 2018, 42(1): 27-31.
- WANG Zhongfeng. An experimental study on ore beneficiation of a copper-molybdenum mine in Henan[J]. China Molybdenum Industry, 2018, 42(1): 27-31.
- [52] 陈桂泉, 杨若瑜, 吕向文, 等. KMD系列铜抑制剂用于江西德兴铜矿铜钼分离[J/OL]. 矿产综合利用: 1-14 [2024-06-11]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231110.1054.012>.
- CHEN Guiquan, YANG Ruoyu, LÜ Xiangwen, et al. KMD series copper depressant for the separation of copper and molybdenum in jiangxi dexing copper mine[J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources: 1-14 [2024-06-11]. <https://link.cnki.net/urlid/51.1251.TD.20231110.1054.012>.
- [53] 马小慧. 内蒙古某大型铜钼矿新型铜抑制剂探索试验研究[J]. 世界有色金属, 2020(1): 284-285.
- MA Xiaohui. A new copper inhibitor for a large copper molybdenum mine in Inner Mongolia [J]. World Nonferrous Metals, 2020(1): 284-285.