

摘要

在铜硫浮选分离的生产实践中,一般是在石灰调浆的高碱条件下抑硫浮铜,常常出现石灰用量高、强烈抑制的硫难以活化和部分铜矿物及金等贵金属受抑制等问题。因此,研制中性或低碱性矿浆中对铜矿物有强捕收能力和高选择性的捕收剂有重要意义。

论文以黄铜矿和黄铁矿的纯矿物为研究对象,通过浮选试验,针对硫脲、二戊基二硫代氨基甲酸锌组合捕收剂(简称“CSU31”)和双硫脲三种捕收剂,考察了矿浆 pH 值(包括用 CaO 调浆)、捕收剂种类及用量对两种单矿物浮选行为的影响,以及铜离子存在对黄铁矿浮选行为的影响;采用动电位、吸附量测试和红外光谱分析,探讨了捕收剂在黄铜矿、黄铁矿矿物表面作用的机理。

单矿物浮选试验结果表明:在 pH 为 2.7~12 范围内,硫脲、CSU31 和双硫脲三种药剂对黄铜矿的捕收能力都远强于对黄铁矿的捕收能力,三种药剂对黄铜矿捕收能力的大小顺序为:双硫脲 \geq CSU31 $>$ 硫脲。对于 CSU31(4mg/L) 和双硫脲(2.6×10^{-6} mol/L),在较低药剂用量下对黄铜矿就具有较强的捕收能力,且在中性和弱碱性条件下两种矿物回收率差值最大。石灰和氢氧化钠调矿浆 pH 的对比试验结果表明:石灰对黄铜矿可浮性影响较小,而对黄铁矿抑制作用较强。采用 CSU31 和双硫脲作捕收剂时,铜离子对黄铁矿可浮性的影响表明:在酸性条件下,加入 1mol/L 铜离子,黄铁矿的回收率比不加铜离子的略高,加入 4mol/L 铜离子,用双硫脲作捕收剂,在酸性条件下,黄铁矿回收率提高较大,最大回收率达到 42%;在碱性条件下,铜离子的加入对黄铁矿的回收率几乎没有影响。

动电位测试表明:增大矿浆 pH 值,黄铜矿、黄铁矿矿物表面动电位都下降;CSU31 和双硫脲加入,两种矿物表面动电位都负移,并随着药剂用量的增加,矿物表面动电位都呈下降趋势;且黄铜矿表面动电位负移程度比黄铁矿表面动电位的要大。

吸附量的测试表明:硫脲、CSU31 和双硫脲三种捕收剂在黄铜矿表面的吸附量比在黄铁矿表面的吸附量要多,且吸附量与药剂浓度都成线性关系;在酸性条件下,铜离子能促进捕收剂在黄铁矿表面的吸附。

红外光谱分析表明:CSU31 和双硫脲在黄铜矿表面发生化学吸附,而 CSU31 和双硫脲在黄铁矿表面的吸附属于物理吸附,且铜离子的加入不影响药剂在黄铁矿表面的作用形式。

关键词 黄铜矿，黄铁矿，捕收剂，浮选

ABSTRACT

In conventional flotation of Cu/S separation, it is general to collect Cu and depress S while keeping pulp in a high pH value with lime as S depressant. This method often brings along problems of high lime expenditure, activated difficulties of highly depressed S, and depression of noble metal such as Cu. Therefore, it is of great importance to prepare an efficient selectivity collector for chalcopyrite under neuter and alkalescent conditions.

Pure specimens of chalcopyrite and pyrite were studied to investigate the effect of pulp pH (including adjusted pH with CaO), type (including thiourea, CSU31, and dithizone) and dosage of collectors on flotation behavior of the two minerals. Zeta potential, adsorption capacity and infrared spectrum were used to study the mechanism of the collectors on chalcopyrite and pyrite.

Pure specimens flotation results show that the collecting abilities of thiourea, CSU31 and dithizone to chalcopyrite are stronger than pyrite at pH=2.7~12. The order of collecting ability for chalcopyrite is dithizone \geq CSU31 $>$ thiourea.

Using CSU31 or dithizone as collector, chalcopyrite can be well collected at a low concentration of 4mg/L for CSU31 or 2.6×10^{-6} mol/L for dithizone. The recovery of chalcopyrite is most different from that of pyrite under the neutral and weak alkaline conditions. The comparison of adjusting pH by CaO and NaOH shows that CaO has little influence on the floatability of chalcopyrite, while it depresses pyrite strongly. The influence of Cu^{2+} ion on floatability of pyrite is presented. The recovery of pyrite in the case of adding 1mol/L Cu^{2+} is slightly higher than that without Cu^{2+} under acid condition, and it is not obvious under alkaline condition.

The analyses of zeta potential show that zeta potential of chalcopyrite and pyrite surface can be affected by pH of pulp, type and dosage of collectors, and Cu^{2+} addition. Increase of pulp pH will cause decrease of zeta potential. Adding CSU31 or dithizone will cause zeta potential decrease of chalcopyrite and pyrite surface (zeta potential decrease of chalcopyrite is bigger). Increase of collector dosage will

cause zeta potentials decrease of mineral surface (zeta potential decrease of chalcopyrite is faster).

The analyses of adsorption capacity demonstrate that the adsorption capacity of thiourea, CSU31 and dithizone onto chalcopyrite surface is more than surface of pyrite. A linear relationship holds between adsorption capacity and the concentrations of collectors. Cu^{2+} can improve the adsorption capacity of collectors onto pyrite surface in acid conditions.

The analyses of infrared spectrum prove that the adsorption of CSU31 and dithizone onto chalcopyrite surface is chemical absorption and physical adsorption onto pyrite surface. Adding Cu^{2+} doesn't affect interaction between collectors and pyrite.

KEY WORDS chalcopyrite, pyrite, collector, flotation

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名： 李建华 日期： 2009 年 1 月 16 日

学位论文授权使用授权书

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文并根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文。同时授权中国科学技术信息研究所将本学位论文收录到《中国学位论文全文数据库》，并通过网络向社会公众提供信息服务。

作者签名： 李建华 导师签名 顾世华 日期： 2009 年 1 月 16 日

第一章 文献综述

1.1 我国铜资源的特点

我国铜矿较为丰富,矿床工业类型也较齐全,其中以硫化铜矿为主。硫化铜矿物主要有黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和斑铜矿,我国处理的硫化铜矿大都是黄铜矿,黄铜矿是一种分布较广的矿物,也是最重要的工业铜矿物。铜硫共生是硫化铜矿的一种常见矿石类型,我国的铜矿床主要有斑岩型铜矿床、含铜黄铁矿床、矽卡岩型铜矿床和硫化铜镍矿床等七类,其中,矽卡岩型矿床含铜较富,分布在东北、华北、长江中下游及西北等地,在我国铜工业中占有一定比重^[1]。从矿床规模、铜品位、矿床物质组成和开采条件看,中国铜矿资源具有以下特点:

(1) 矿床规模小。据全国矿产储量委员会1987年颁布的“矿床规模划分标准”,大型铜矿为铜金属储量大于50万吨,中型矿床10-50万吨,小型矿床<10万吨。按此标准,我国大型铜矿床仅占2.7%,中型矿床占8.9%,小型矿床达88.4%。储量>500万吨的矿床只有江西德兴铜矿(524万吨)和西藏玉龙铜矿(650万吨)。由于矿床储量规模先天不足,导致了开采规模偏小。目前已开采的329个铜矿区所生产的铜精矿含铜金属量为56万吨,不及国外一个矿山的产量。

(2) 共伴生矿多,品位低。我国共伴生铜矿所占比例72.9%,单一矿仅占27%。铜矿储量的平均品位为0.87%,在大型矿床中,品位>1%的铜储量仅占13.2%。我国斑岩铜矿床的平均品位为0.55%,低于智利、秘鲁的1.0~1.6%;我国矽卡岩型铜矿床的平均品位0.4%~1%,低于刚果、赞比亚、波兰的2%~5%。

(3) 适合采用浸出-萃取-电积工艺的斑岩型铜矿少,降低生产成本的空间受到限制。

(4) 剩余储量中规模大、品位高的矿床多处于边远地区,外部建设条件差,在目前的金融、财税政策下,难以开发利用。

总体上,我国铜矿资源在数量和品位等方面均比较差,其国际竞争力低,铜资源特别是富铜资源不足。

1.2 黄铜矿与黄铁矿的浮选特性

1.2.1 黄铜矿的浮选特性

黄铜矿的化学式为 CuFeS_2 ，晶体结构为四方晶系，结晶构造属双重闪锌矿型。在黄铜矿结晶构造中，每一个硫离子被分布于四面体顶角四个金属离子(两个铜离子，两个铁离子)所包围，每个铜或铁离子被四个硫离子所包围，所有配位四面体的方位都是相同的。由于黄铜矿具有较高的晶格能，而且结晶构造中硫离子所处的位置对铜铁来说是在晶格的内层，因此，黄铜矿表面发生的氧化反应相对较缓慢。在中性及弱碱性介质中。黄铜矿可长期保持其天然可浮性。当黄铜矿在 $\text{pH}=6$ 的弱酸性介质中氧化时，生成 H^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 等离子；当黄铜矿在碱性介质中氧化时，生成 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子。黄铜矿在强碱性介质中受 OH^- 离子的作用而生成氢氧化铁等化合物覆盖在矿物表面。这时，晶格破坏，可浮性下降。对于过氧化的黄铜矿，易于用阴离子捕收剂浮选，如苏打和磺化油来改善它的浮选性能，加入酯类可增强浮选效果。

X 射线和俄歇电子能谱研究^[2]发现黄铜矿表面一旦接触氧就能与氧发生作用，光电子能谱(ESCA)研究^[3]进一步发现氧与黄铜矿中的铁结合而不与黄铜矿中的铜结合，有的研究^[4]还发现黄铜矿中的铁呈高自旋状态。

黄铜矿具有良好的无捕收剂浮选特性和硫诱导无捕收剂浮选特性，Luttrell 和 Yoon^[5]考察了六种不同产地的黄铜矿的无捕收剂浮选特性，表明不同产地的黄铜矿无捕收剂浮选特性有区别，无捕收剂浮选只有在氧化环境中才有效；孙水裕^[6]等详细讨论了黄铜矿的自诱导机理，认为黄铜矿表面中性硫的生成是黄铜矿无捕收剂浮选的主要原因。

黄铜矿在中性及弱碱性介质中表面疏水性较好，在强碱性介质中表面形成氢氧化铁薄膜，其表面疏水性降低。

1.2.2 黄铁矿的浮选特性

黄铁矿是地壳中分布最广的硫化物，可形成于各种不同的地质作用中，多与其它矿物共生。黄铁矿的化学式为 FeS_2 ，晶体结构为等轴晶系。黄铁矿晶体结构中，铁原子占据立方体晶胞的角顶与面中心，硫原子组成哑铃状的对硫 $[\text{S}_2]^{2-}$ ，其中心位于晶胞棱的中心和体中心。每个铁原子为六个硫原子围绕形成八面配体，而每个硫原子则仅为三个铁原子所围绕。黄铁矿中的铁呈低自旋状态^[3, 7]；量子化学计算表面^[8]：Fe 与 S 之间形成很强的配为键，导致铁原子的静电荷为负；而硫原子的静电荷数为正；S-S 间形成较强共价键，Fe-Fe 之间形成弱金属键。

在各个晶面上 Fe 和 S 原子的分布也有差异, 在(100)和(110)面上分布着 Fe 和 S 原子, 而在(111)面上只有一种 Fe 原子或者 $[S_2]^{2-}$ 。

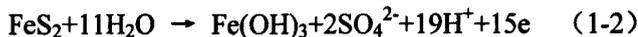
黄铁矿是有色金属硫化矿中普遍存在的一种矿物, 它的浮选和抑制一直是多金属硫化矿浮选分离研究的基本问题之一。许多研究表明, 黄铁矿的矿床成因、化学组成和结晶构造对其可浮性有很大的影响, 且金属硫化物一般是半导体, 这一性质对于确定这些矿物的可浮性也很重要。黄铁矿的导电类型随矿床类型不同而异, 甚至同一黄铁矿晶体也可能既有 P 型又有 N 型的导电特性。关于黄铁矿的半导体性质和可浮性的关系, 原田种臣^[9]及今泉常正^[10]等分别研究了取自同一矿床不同地段的黄铁矿的可浮性, 发现在酸性介质中, 硫铁比大的黄铁矿可浮性好; 在碱性介质中硫铁比小的黄铁矿可浮性好, 他认为造成这种差别的主要原因是黄铁矿内部电子浓度不同及表面电性不同。此外, 原田种臣等在研究晶格参数与黄铁矿可浮性的关系时发现, 在活化条件下, 黄铁矿晶格参数大者, 其可浮性好; 在抑制条件下, 晶格参数小者可浮性好。

陈述文^[11]等对八种不同产地的黄铁矿的可浮性进行了研究认为单纯用矿物的硫铁比来判断其可浮性有一定的局限性, 黄铁矿的可浮性还与其半导体性质、化学组成有关。在碱性介质中, 温差电动势大的 P 型黄铁矿可浮性好, 难以被硫化钠和钙离子抑制; 在酸性介质中, 温差电动势绝对值小的 P 型和 N 型黄铁矿可浮性好。

黄铁矿在空气中(或水溶液中)其表面的氧化程度较其它金属硫化矿强烈, 这直接影响着黄铁矿的分选效果。黄铁矿表面适度氧化, 其可浮性提高, 过度氧化, 则可浮性下降。黄铁矿的表面状态与矿浆 pH 有关^[3], 在强酸性介质中, 它的表面可能产生如下反应:



元素硫可提高其表面疏水性; 在碱性介质中黄铁矿表面可发生氧化反应:



黄铁矿表面生成亲水 $Fe(OH)_3$, 可浮性降低。

黄铁矿的捕收剂主要是黄药, 其疏水产物为双黄药^[12, 13]。在 pH 小于 6 的介质中最易浮, 在碱性条件下, 随着 pH 升高黄铁矿可浮性下降。被抑制的黄铁矿可用硫酸降低 pH 进行活化, 也可用 $CuSO_4$, Na_2CO_3 等活化, 当 FeS_2 吸附捕收剂后受到 CaO 抑制较深时, 在酸性介质中或经酸清洗过的黄铁矿才能被 $CuSO_4$ 活化。

1.3 黄铜矿的捕收剂研究进展

要获得铜硫浮选分离的高指标,很大程度上取决于对铜矿物选择性好,效能高的捕收剂,因此,国内外研制了大量的对铜矿物有强捕收力和高选择性的捕收剂。常用的硫化铜矿捕收剂如表1。

表1-1 常用的硫化铜浮选捕收剂

Table 1-1 Common flotation collectors of copper sulfide

名称	结构式	备注
烷基二硫代碳酸盐(黄药)	ROCSS^+M^+	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_6$
烷基或芳基二硫代磷酸盐(黑药)	$(\text{RO})_2\text{PSS}^+\text{M}^+$	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_6$
二硫代氨基甲酸盐(硫氮)	$(\text{R})_2\text{NCSS}^+\text{M}^+$	$\text{R}=\text{C}_1\sim\text{C}_3$
一硫代氨基甲酸盐(硫氮酯)	$\text{R}_1\text{OC}(=\text{S})\text{N}(\text{R}_2)_2$	$\text{R}=\text{H}, \text{C}_1\sim\text{C}_6$
硫代均二苯脲(白药)	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{C}(=\text{S})$	
烷基酸黄原酸酯	$(\text{ROCS})_2\text{S}$	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_5$
黄原酸酯	ROCSSR^+	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_6$, R^+ 有多种选择
巯基苯并噻唑	$\text{C}_6\text{H}_4(-\text{N})(-\text{S}-)\text{C}-\text{SH}$	
烷基或芳基二硫代膦酸盐	$(\text{R})_2\text{PSS}^+\text{M}^+$	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_6$
烷基硫醇	RSH	$\text{R}=\text{C}_{10}\sim\text{C}_{12}$
二烷基硫化物	RSSR	$\text{R}=\text{C}_4\sim\text{C}_8$
烷基三硫代碳酸盐	RSCSS^+M^+	$\text{R}=\text{C}_2\sim\text{C}_6$

1.3.1 黄药、黑药类捕收剂

浮选黄铜矿最常用的捕收剂是黄药和黑药。黄药是硫化铜矿浮选最主要的捕收剂,价格较低,易制造,既能以较长期保存的固体存在,也可配成溶液(它可完全溶解于水中,但会分解,只能保存有限时间)。黄药能很好地将硫化矿物(包括黄铁矿)无选择性地回收到硫化矿物混合精矿中。为了保持对黄铜矿有一定的选择性,可用石灰使矿浆 pH 保持在 9~12 之间,抑制黄铁矿的可浮性。随着其中烃链 R 中的碳原子数增大,黄药的捕收性能增强,但选择性降低。黄药可以与其他选择性的捕收剂联合使用。例如 Y-89 系列捕收剂是广州有色金属研究院于 20 世纪 80 年代研制的长碳链的新型高级黄药类捕收剂,并且在 90 年代与株洲选矿药剂厂共同开发成功。1999 年用 Y-89 来浮选湖北铜录山原生矿^[14],与用异丁基黄药对比铜精矿指标大体相当,而铜精矿中金品位提高了 1.39%,金回收

率提高 5.39%； Y-89 系列捕收剂中除 Y-89 外还有 Y-89-5 和 Y-89-3 等,用 Y-89-5 作捕收剂浮选鸡笼山金矿石的试验结果表明^[15], 它的适应性强, 比原来所用的丁胺黑药混合捕收剂效果好, 精矿金品位可提高 0.69%, 同时能有效地降低药剂费用 0.38 元/吨原矿。在其它矿山使用结果表明, Y-89 系列捕收剂对金铜浮选指标均有提高。美国专利^[16]通过黄药经过次氯酸盐氧化后浮选硫化矿, 效果很好, 用改性的 3-甲基黄药浮选黄铜矿, 其效果也良好。将黄药与其它类药剂混合使用, 是近年来浮选应用的研究热点。

黄原酸酯类捕收剂作为黄药的衍生物, 是由黄药分子中的钠(或钾)离子被烃基或烃基的取代物代替而成, 其结构通式为 ROCSSR_1 (R 是烃基, R_1 是烃基或烃基的衍生物)。在某些情况下与水溶性的捕收剂混合使用, 可以改善分选效果, 特别在低 pH 值条件下, 对黄铜矿的浮选效果特别好^[17, 18]。阿克尔曼^[19]在微量浮选机上用黄原酸甲酸酯作捕收剂, MIBC 作起泡剂, 对粒度为 48~65 目的硫化铜和黄铁矿纯矿样进行氮气浮选, 评价了在黄原酸基和甲酸基位置上的烃基取代基团变化对这类捕收剂浮选黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和黄铁矿的影响。

黑药类捕收剂是第二种重要的硫化矿捕收剂, 其中的活性组分溶度变化范围广, 一般都溶于水。在高 pH 下, 可保存相当长时间。在生产实践中, 黑药对硫化矿捕收能力要弱, 浮选速度要慢, 黑药对硫化铁矿的选择性比黄药要好。与黄药类似, 随着 R 基团中的碳原子数的增多, 硫化矿物的浮选回收率增加。为了提高其选择性, 黑药一般还需要添加石灰来提高浮选溶液的 pH^[20]。

美国 CYTEC 工业公司^[21]最近研制了两种黑药类药剂, 分别是二硫代磷酸盐和一硫代磷酸盐, 结构式分别为: $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{SNa}$; $\text{R}_1\text{R}_2\text{P}(\text{S})\text{ONa}$, 前者取代黑药与戊基黄原酸钾作为混合捕收剂, 用于铜锌选矿厂, 取得很好指标。也有应用二烷基硫代次磷酸或其钠盐作为硫化铜和金银矿物的捕收剂。

1.3.2 硫氮、硫醇类捕收剂

二硫代氨基甲酸盐常见的有乙硫氮^[22]和丁硫氮, 有关这类药剂用于硫化铜矿、铜活化的闪锌矿和方铅矿的浮选, 有多个专利发表。二硫代氨基甲酸- α -羰基丁酯及二硫代氨基甲酸- α -羰基乙酯是硫氮酯类捕收剂, 对铜的捕收力较强, 对黄铁矿及未活化的闪锌矿捕收力弱, 可用于铜硫浮选分离, 浮选指标高于丁基黄药。结构式分别是: $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}(\text{O})\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{O})(\text{CH}_3)_2$ 。

结构为 $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ (R_1 和 R_2 是烃基) 的硫醇衍生物是硫醚类捕收剂, 消除了低级硫醇的臭味, 在冷水中能溶解。浮选试验证明, 它对铜矿石的选择性优于黄药, 有工业应用前景, 用乙基庚基硫醚浮选黄铜矿, 与黄药作对比试验取得较好结果。向高级硫醇中适当加入亲水基团, 可增加其可溶性。例如菲利普石油公司研制的

乙羟基巯基烷基硫醇具有下列通式:HS-CH₂-CH(OH)-(CH₂)_n, 用它来浮选黄铜矿和辉铜矿, 比戊基黄药浮选效率高得多。

1.3.3 硫氨酯(亦简称“硫逐”)类捕收剂

黄铜矿新型捕收剂的研究多集中在如何提高铜精矿的浮选性能指标和伴生金银回收率。硫氨酯类捕收剂是一种选择性良好的硫化矿捕收剂, 对黄铜矿、辉铜矿和活化的闪锌矿的捕收作用较强。这种优良的硫化矿浮选药剂, 通常为油状液体, 有特殊气味, 在水中溶解度较小, 具有以下浮选特点^[23]: 对硫化铜矿、铜离子活化了了的闪锌矿和金的捕收能力较强, 而对硫化铁等硫化矿物的捕收能力比较弱, 因而在铜硫、金硫及锌硫浮选分离中表现出良好的选择性; 可在弱碱性条件下使用, 减少了石灰用量, 从而有利于硫浮选和硫精矿过滤; 用药量少、一般为黄药的 1/3 ~ 1/4, 且兼有起泡性。不过由于硫氨酯价格较贵, 限制了它在硫化矿浮选中的广泛应用。近年来, 国内外研究人员以降低成本, 提高经济效益为出发点, 一是加强了新的硫氨酯药剂及合成工艺的开发研究; 二是加强了对硫氨酯的工业应用及浮选机理研究^[24]。

例如, 据文献^[25]报道新近研制的硫化矿捕收剂, 如烯丙基硫代氨基甲酸异丁基酯(代号为 AERO5100) 和乙氧基羧基硫代氨基甲酸异丁基酯(代号为 AERO5415), 用这些药剂与戊基黄药混用, 对硫化铜等矿石进行浮选试验取得很好指标。有关硫代氨基甲酸酯类药剂, 美国氰胺公司用黑药和 N-丙烯基-O-异丁基硫代氨基甲酸酯混合物浮选金、银及铂族金属矿物, 用二甲基、丙基、异丙基和二丁基的二硫代氨基甲酸钠浮选硫化铜矿石, 结果表明二丁基二硫代氨基甲酸酯的浮选效率更好。应用芳酰基硫代氨基甲酸酯衍生物浮选硫化铜等硫化矿, 有报道说, 在工业中获得了应用。

据报道^[25]用胍基硫逐甲酸酯取代Z-200作为有色金属硫化矿捕收剂, 浮选指标优于硫氨酯, 其结构式如下:



式中: R为C₂₋₄烷基, R₁为H或甲基, R₂为C₁₋₄烷基或环乙烷基等。

栾和林等^[26]研制的PAC属于硫氨酯类的硫化矿浮选药剂, 该药对硫化铜具有良好的选择捕收性。用新型捕收剂PAC对建德铜矿铜锌硫化矿的选矿试验研究表明, 单独使用新药剂PAC做捕收剂时, 可使铜精矿的品位提高8%, 使铜精矿中锌、硫的损失率分别下降7%~15%, 伴生金银回收率明显上升。该类药剂用量少, 捕收性强, 选择性好, 与传统的药剂相比可使金回收率提高3%~7%, 铜锌的分度提高7%~9%。

硫氨酯不仅可单独使用, 而且在多数情况下是与价格较便宜的黄药、黑药等

离子型浮选剂组成混合药剂应用于浮选实践中。组合用药不但可以降低药剂使用成本,而且可以利用不同药剂之间的协同作用,增强药剂的浮选效果。南非专利曾报道^[27]硫氨酯与黄原酸酯组成的混合药剂,不仅对铜精矿有较强的缔结能力,而且对硫化铁的选择性强。对品位为0.428%的铜矿石进行浮选,铜回收率可达59.4%,品位为7.22%。

1.3.4 硫脲类捕收剂

俗称白药,是白色粉末。它对黄铁矿的捕收能力弱,具有良好的选择性,适用于多金属硫化矿的优选浮选。在黄铜矿和被铜离子活化的闪锌矿与黄铁矿的浮选分离中,其捕收能力与乙黄药相当,但选择性更好,特别是在中性 pH 条件更为明显。是黄铜矿较好的选择性捕收剂。

D. 福内西罗等^[28]用丁基乙氧基甲酰基硫脲(BECTV)作捕收剂浮选黄铜矿、方铅矿和黄铁矿单矿物和人工混合矿。试验证明对黄铜矿有选择性,可考虑作黄铜矿的捕收剂。

1.3.5 杂环类捕收剂

对铜硫矿物有较好捕收效果和选择性的杂环类新捕收剂有:2-巯基苯并噻唑及其衍生物,这类捕收剂能选择捕收硫化铜矿,对黄铁矿也有良好的选择捕收性;巯基苯并噻唑有一个混合的脂肪族-芳香族结构和一些能与铜离子形成螯合物的官能团,如果在它的苯环上接上烷基可形成新的捕收剂,巯基苯并噻唑的衍生物对铜、铅、锌硫化矿物和黄铁矿也有良好的捕收力,合成的4-甲苯-2-巯基苯并噻唑对硫化铜有很强的捕收选择性。本丰羽选厂^[29]在铅粗选和精选中分别用巯基苯并噻唑和巯基二硫代磷酸盐代替黄药,使方铅矿和黄铁矿浮选的选择性大幅度提高,还提高了伴生银的回收率。

杨晓玲等^[30]研究了硫代磷酰氯作硫化矿捕收剂,研究表明,这类捕收剂对黄铜矿的捕收能力最强,方铅矿、闪锌矿次之,对黄铁矿和毒砂的捕收能力较弱,对铜-铅、铜-砷等有较好的分选效果。

1.4 黄铜矿与黄铁矿的浮选分离研究现状

黄铜矿和黄铁矿浮选分离的传统研究方法主要是对浮选药剂的研究和铜硫浮选分离工艺的研究。在黄铜矿和黄铁矿浮选分离中,由于黄铜矿具有良好的可

浮性，一般都采用抑硫浮铜的方法来分离这两种矿物。黄铁矿抑制剂可以分为无机抑制剂和有机抑制剂。

黄铁矿由于其不均匀的表面具有阴离子和阳离子两个区域，可通过阻止或预防发生阴极反应以防止阳极氧化，而被抑制。黄铁矿的无机抑制剂有石灰、氰化物、二氧化硫(或亚硫酸盐)、硫化钠、次氯酸钙、碳酸钠等。

石灰是最便宜的矿浆 pH 调整剂，也是黄铜矿和黄铁矿浮选分离中的一种常用抑制剂^[31, 32]。一方面可以提高矿浆 pH，另一方面可以促进矿物表面溶解或氧化。石灰对黄铁矿的抑制作用^[33-35]是由于表面形成了由 CaSO_4 、 CaCO_3 ，以及钙的水合物组成的亲水性薄膜，减少了捕收剂在黄铁矿表面的吸附。控制 pH 值，当 $\text{pH} > 12$ 时都能对黄铁矿产生完全抑制。

Will^[36]指出，石灰是通过在黄铁矿表面上的吸附而抑制黄铁矿的。Fuerstenau 等^[37]的研究表明，浮选中无论是 CaO 、 KOH 、 NaOH 、还是 Na_2CO_3 控制 pH，当 pH 大于 12 时都能对黄铁矿产生完全抑制。由此说明石灰在抑制黄铁矿的过程中， OH^- 的作用是不可忽视的。

SO_2 (或 Na_2SO_3) 抑制能力虽然比 NaCN 弱，但其毒性小，并且易被氧化生成 SO_3 废水易处理；并且用 SO_2 或 Na_2SO_3 抑制过的矿物易被 CuSO_4 活化，而用 NaCN 抑制过的矿物，则难以活化，故可以用 SO_2 (或 Na_2SO_3) 代替 NaCN 作抑制剂。 SO_2 (或 Na_2SO_3) 对黄铜矿有擦洗、清洁表面的作用，对黄铜矿和黄铁矿浮选分离有较好的分选效果。

在硫化矿浮选分离中，高效抑制剂研究是一个重要发展方向。有机抑制剂与无机抑制剂相比具有种类多、来源广、抑制能力强等优点，另外还有供选择设计的多种亲固基团这一突出特点，为矿物的选择性分离提供了可能。

用作抑制剂的有机化合物有巯基乙酸、巯基乙醇、多羟基黄原酸盐、三乙醇胺^[38]、乙二胺四脂酸^[38]、氨基三甲叉磷酸^[39]、乙二胺四甲叉磷酸^[39]、己二胺四甲叉磷酸^[39]、氨基乙二酸^[39]、CTP^[40]等。

瓦尔帝维叶索^[41]研究了糊精对黄铁矿浮选的抑制作用，糊精和黄药在黄铁矿表面上发生共吸附，由于黄铁矿表面具有不均匀性，因此糊精对黄铁矿抑制具有特殊的机理，即糊精对黄铁矿的抑制可能是由于糊精遮盖了矿物表面上由黄药离子吸附所产生的双黄药。试验结果表明，糊精对黄铁矿的抑制作用像氰化物一样有效。

一种新型有机抑制剂 RC^[42-44]，研究其对黄铜矿和黄铁矿在丁黄药体系下浮选行为的影响，并采用抑制剂 RC 进行黄铜矿和黄铁矿人工混合矿的选择性分离浮选试验，结果表明：RC 对黄铁矿的抑制效果好，并可有效实现黄铜矿和黄铁矿浮选分离，为黄铁矿低碱抑制工艺的生产应用提供了依据。

多羟基黄原酸盐可以与黄铁矿发生作用并吸附于矿物表面,而分子的另一端则伸向介质,与水分子形成氢键缔合,造成矿物表面亲水或阻碍矿物表面对捕收剂的吸附或解吸已吸附的捕收剂,使矿物受到抑制^[45]。

冯其明等^[40, 46]合成的有机抑制剂 CTP 是一种新型的有机小分子抑制剂,对黄铁矿具有良好的抑制作用。在碱性范围内,CTP 对黄铜矿基本没有抑制作用;在广泛 pH 范围内,CTP 对黄铁矿和方铅矿有良好的抑制作用。

黄铜矿和黄铁矿矿石可分为两种类型:一类是致密块状矿石,另一类是浸染状矿石。致密块状铜硫矿石中黄铁矿含量高,脉石少,这类矿石一般采用抑硫浮铜的优先浮选工艺;对于浸染状铜硫矿,黄铜矿和黄铁矿的含量低,但铜硫比相对较大,对此类矿石一般采用“铜硫混浮-铜硫混合精矿再磨分离”的黄铜矿与黄铁矿浮选分离工艺流程^[47]。

为了提高伴生有价元素及资源综合回收率,对黄铜矿和黄铁矿浮选分离工艺流程进行许多研究和改进,以适应各种矿物浮选特性及矿石性质的变化。例如,北京矿冶研究总院^[48]采用异步浮选在德兴铜矿代替铜硫混合浮选工艺,使金、铝回收率分别提高 6.71%和 13.14%;谢氓等^[49]研究了铜硫比大,矿石呈酸性的浸染状铜硫矿石,发现采用混合浮选,粗精矿再磨再分离工艺时铜硫选别指标不好,利用铜矿物的天然可浮性,采用分步优先浮选工艺,铜、银回收率分别提高 2.8%和 4.53%,而且减少了近一半的粗精矿再磨矿量,取得了较好的经济效益;宝山铜矿^[49]采用分支串联浮选工艺,使铜精矿中银回收率提高 10%。永平铜矿^[50]采用分步优先浮选流程,使铜回收率提高 2.37%,金、银的回收率分别提高 4.47%和 6.92%,并且可节省 50%的再磨矿量,能耗和成本显著下降。

狮子山铜矿系^[51]矽卡岩型铜矿,经研究采取适当提高磨矿细度,降低矿浆 pH 值,用丁胺黑药和 P-60 组合捕收剂,有效地提高了伴生金、银的回收率;丰山铜矿^[51]使用粗精矿再磨,铜硫分离的浮选流程,添加混合捕收剂,降低 pH 值,强化混合浮选,在铜硫分离浮选作业添加有助于金银回收的捕收剂,提高了铜金银的回收率;建德铜矿为铜、锌、硫复杂多金属硫化矿,分离难度大,用快速浮选及粗精矿再磨工艺实现铜、锌、硫的分选,工业试验表明^[52],显著地提高了铜及伴生金、银的回收率;小寺沟铜矿^[51]属低硫铜的难选铜矿,针对矿石含原生矿泥多,磨矿过程易产生次生矿泥的特点,采取粗磨抛尾,粗精矿再磨、精选中矿单独处理,出两个精矿的流程,并用高碱混合捕收剂制度,选别指标大幅度的提高;白乃庙铜矿^[51]属含泥较多的铜矿,针对矿石含泥多,采用一次粗选单独出精矿,二次粗选和三次粗选得第二个精矿的工艺流程,并在磨矿作业添加柴油以强化丁基黄药的捕收作用,工业生产表明,铜、金、银的回收率有很大提高;四家湾铜矿属矽卡岩型铜矿,含硫化铜和氧化铜混合矿,用优先浮选硫化铜,

再用硫化钠法浮选氧化铜的浮选流程,工业试验得到较原生产流程更高的铜、金、银回收率。

另外,永平铜矿^[53, 54]采用对铜有选择性捕收的丁胺黑药与乙基黄药、丁基黄药混用,将铜硫混合浮选改造为铜优先浮选,工业试验获得成功,提高了铜银回收率,但硫回收率有所降低,吸收铜优先浮选工艺的优点将流程改为以铜为主的铜硫等可浮流程,长期生产实践表明,该工艺最好操作,所获得的指标最高也较稳定。

还有,近年来一些国家探讨施加各种能场(包括磁场、电场、各种射线、超声波、离子碰撞及热能源等)预先处理矿石、矿浆、药剂和水等,以强化浮选过程。邱廷省等^[55]研究了腐殖酸钠、次氯酸钙以及他们的组合和磁场对黄铁矿、黄铜矿浮选行为的影响。研究表明,在碱性介质中,磁场有利于黄铁矿的抑制。实际矿石研究表明,该组合药剂经磁场处理可以实现铜硫低碱度有效分离。

黄铜矿、黄铁矿无捕收剂浮选分离工艺的研究已经取得较大进展。王淀佐、李柏淡、孙水裕等对黄铜矿、黄铁矿等几种硫化矿的无捕收剂浮选进行了电化学浮选研究^[56-58],在硫化矿自诱导和硫诱导研究中,Yoon^[59]使用硫化钠成功地进行了黄铜矿、黄铁矿无捕收剂浮选分离,研究表明,黄铜矿表现出较差的硫化钠诱导浮选行为,而黄铁矿则很好。李柏淡^[60]等对铜录山的硫化铜矿进行自诱导和硫诱导浮选试验,在用石灰为调整剂时,可以实现黄铜矿和黄铁矿的无捕收剂浮选分离。邹晓平^[61]、李海红^[62]等研究了黄铜矿、黄铁矿无捕收剂浮选分离电化学机理,发现黄铜矿、黄铁矿的无捕收剂浮选分离不仅依靠高 pH 值和高氧化作用,而且在使用化学药剂调电位时,还与试剂组分有关,矿浆中 Ca^{2+} 的存在能增强对黄铁矿的抑制作用。澳大利亚的 Shannon 研究发现^[63],在有方铅矿和一种金属络离子存在的条件下,可以实现黄铁矿的无捕收剂浮选,这是来自方铅矿的表面氧化生成元素硫所致;王云楚^[64]利用氧化还原剂控制矿浆电位研究了 pH=10 时,黄铜矿和黄铁矿无捕收剂浮选指标与矿浆电位的关系,在一定矿浆电位区间内可以进行黄铜矿、黄铁矿分离。

硫化矿的浮选分离与矿浆电位有关。由于浮选体系的矿浆电位大小决定着矿物表面与溶液中的离子和分子组分相互作用的可能性和速率,调节电位到合适的值,能够消除或减慢不应发生的反应,保证所需组成的疏水性层的形成,稳定浮选过程。

张永光等^[65]用高纯度的黄铁矿晶体制成矿物电极,测定了黄铁矿在黄药体系的电极反应过程,提出了黄铁矿在介质中吸附黄药和发生反应的动力学模型及吸附速率方程。但从现在国内外情况看来,由于电极易结垢导致电压不稳和利用氧化还原剂调节矿浆电位不太稳定等原因,黄铜矿、黄铁矿无捕收剂浮选分离工

艺和电控浮选分离工艺在工业上应用还存在一定困难。

1.5 黄铜矿和黄铁矿浮选分离存在的难点问题

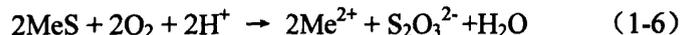
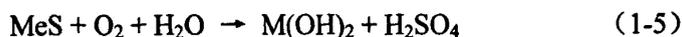
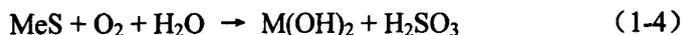
1) 黄铁矿可浮性变化的影响^[25, 45, 57]

铜硫矿石浮选的关键是铜矿物与硫化铁矿物的分离,生产实践中大都采用抑制硫化铁矿物,浮选出铜矿物的工艺,其中包括铜硫混浮后再抑硫浮铜、优先浮铜再活化选硫的工艺。在铜硫矿石中硫化铁矿物以黄铁矿为主,因而黄铁矿的浮选性能直接影响到铜硫浮选分离的效果。黄铁矿是易浮的硫化矿物,适当氧化的黄铁矿易用黄药、黑药、脂肪酸及皂类捕收剂浮选。同时,黄铁矿的可浮性变化很大。即使在同一矿床中,因产出地段不同,铜矿物的可浮性也有很大变化,这是因为不同产出地的黄铁矿,其表面结构不均匀性,以及晶格缺陷不同所致。黄铁矿的可浮性还与以下因素有关:第一,杂质含量,含Au、Cu、Co的黄铁矿可浮性较好;第二,结晶形态,八面体的黄铁矿可浮性比六面体的好;第三,铜离子的活化,矿床中受铜离子活化的黄铁矿可浮性好。黄铁矿可浮性的变化,使铜硫分离难以控制,因此,对黄铁矿的有效抑制是铜硫矿石浮选的难点之一。

2) 黄铜矿和黄铁矿可浮性深受氧化的影响^[25, 66]

由于硫化矿物中的硫元素处于最低价态-2价,因而,硫化矿物表面处于热力学不稳定态,最低价态的硫易于被氧化成0、+2、+4和+6价态,其氧化程度受两方面的因素影响,其一是环境的氧化还原气氛;其二是氧化的时间。在硫化矿的采选实践中,由于矿物经过采矿、运输、破碎、磨矿、浮选等工艺环节,处理时间往往较长,因而矿物表面不可避免地发生不同程度的氧化;硫化矿在不同产地因矿床地质作用的影响不同,也会导致硫化矿物表面有不同程度氧化;黄铜矿和黄铁矿都会因表面受氧化而改变其可浮性。

在浮选矿浆中,还可从电化学的角度认识黄铜矿、黄铁矿的氧化对其可浮性的影响。硫化矿物(用MeS表示)在水溶液中可以发生一系列氧化还原反应,典型的氧化还原反应有:



这些氧化还原反应都各自有相应的阳极和阴极反应过程,在一定条件下,当所有的氧化还原反应达到平衡时,矿浆电位即平衡电位,此时,各氧化还原反应

以特定的速度进行。不同的浮选体系,由于矿浆中含有的矿物种类、添加的药剂等条件不同,矿浆的电位也不同,这就影响了矿物表面氧化还原反应的速度及产物,从而矿物的浮选性能发生差异。

3) 被抑制黄铁矿的活化问题^[66, 67]

对于原矿品位低的铜硫矿石,采用优先浮选、半优先浮选或等可浮的浮选工艺,会遇到对硫的先抑制,然后活化捕收硫的问题。由于黄铁矿具有较易浮且可浮性变化大的特点,常常需要强烈抑制,结果不仅需要消耗大量的抑制剂,而且受到抑制的黄铁矿再活化困难,活化剂耗量也大,因而生产实践中不能很好回收硫。因此,黄铁矿的有效活化是铜硫浮选分离的重要问题。

4) 原矿中可溶性盐的影响^[67, 68]

在铜硫矿石的氧化带和次生带中,由于铜矿物及大量硫化铁矿物的氧化,其自然pH值有时低到4,难免离子含量较多,主要有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等,铁离子对铜矿物有抑制作用,铜离子对黄铁矿浮选有活化作用,与抑硫浮铜相反,所以,溶盐对铜硫浮选影响很大。在生产实践中,为了沉淀可溶离子和提高矿浆pH值,抑制黄铁矿,往往需加入大量的石灰,但大量添加石灰,对铜硫分离以及硫的活化浮选带来困难。此外,高钙矿浆浮选,不利于Ag、Au等金属的回收利用。

5) 兼顾黄铜矿和黄铁矿伴生金银的回收问题^[24, 69]

从矿物学角度看,金经常以自然金状态产出,有时也以金的银碲、锑或硒化合物产出,常与黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿等硫化矿物伴生;银大多与铜、铅、锌等硫化矿物伴生,银矿物主要有自然银、辉银矿、深红银矿、淡红银矿、碲金银矿、硫碲铜银矿和辉银铜矿等。中国银储量占世界第六位,其中伴生银在我国银储量中占有重要地位,据统计^[69, 70],我国伴生银占总储量的74%以上,有色金属矿中回收伴生银的选矿回收率为70%~80%。浮选是最主要的回收伴生金、银矿物的方法。在铜硫浮选中要顾及伴生金银的综合回收,使其富集到铜精矿产品中,因此,在铜硫浮选时要尽可能地使金银矿物进入铜精矿,这样在使用浮选药方时要充分考虑捕收剂的选择性以及硫矿物抑制剂对伴生金银矿物的影响。

6) 铜矿资源贫、细、杂化的问题^[70]

随着铜资源象其它金属资源一样,向贫、细、杂过渡,即所需处理的低品位矿石的矿量比例增大,细粒嵌布的矿石居多,矿石物质组成和相互嵌布关系更加复杂化,要获得铜硫浮选分离的高指标,难度加大。

1.6 研究课题的确定及意义

由于铜硫浮选主要是抑硫浮铜,因而铜的选择性捕收很重要,所以出现了较

多对铜矿物有选择捕收性的新型捕收剂。在实际应用中，主要是结合铜硫矿石的矿石性质，采用新型选择性捕收剂或捕收剂的组合使用，再通过对浮选工艺的调整或改造，达到提高铜硫浮选指标的目的。此外，由于铜硫浮选一般是在石灰调浆造成的强碱性条件下进行，而过高的碱度和石灰浓度不仅会影响伴生金银在铜精矿中的富集，有时还会造成硫的损失以及硫精矿脱水困难的问题。因此，研制低碱度矿浆中硫化铜矿物选择性捕收剂和高碱高钙矿浆中黄铁矿活化剂是铜硫浮选应用研究的重要内容。

本课题主要以硫脲、CSU31、双硫脲为捕收剂，从三种脂类捕收剂对黄铜矿、黄铁矿捕收性能的研究出发，通过对黄铜矿、黄铁矿的结构特征的系统分析，研究了三种脂类捕收剂对黄铁矿、黄铜矿捕收作用强弱的关系，包括在铜离子和氧化钙体系中捕收剂对矿物可浮性的影响等，系统地阐明低碱度浮选分离黄铜矿和黄铁矿的条件。并在此基础上进行相关的机理研究，通过对两种矿物的晶体结构特点的分析，结合吸附量测试、动电位测试和红外光谱分析等研究方法，重点分析了CSU31、双硫脲与矿物作用的机理研究。

第二章 试样、药剂、仪器与研究方法

2.1 矿物试样

试验采用的黄铜矿、黄铁矿分别产自湖北大冶铜录山铜矿和广东云浮硫铁矿厂。黄铜矿石经手选除杂、摇床、弱磁选、强磁选，再经瓷球磨磨矿、干式筛分，制得 0.038mm~0.074mm 粒级的单矿物，化验铜品位为 31.3%，即纯度为 90.5%；黄铁矿是结晶较好得黄铁矿晶体，经人工手选除杂，再经瓷球磨磨矿、干式筛分，制得 0.038mm~0.074mm 粒级的单矿物，化验硫品位为 49.5%，纯度为 92.9%。

2.2 试剂与仪器

2.2.1 试验药剂

试验中用到的主要药剂列于表 2-1 中。

表 2-1 试验药剂汇总表

Table 2-1 Experiment reagents summary table

药剂名称	分子式	纯度	生产厂家
盐酸	HCl	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氢氧化钠	NaOH	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
硫脲	SC(NH ₂) ₂	分析纯	天津福晨化学试剂厂
双硫脲	C ₁₃ H ₁₂ N ₄ S	分析纯	上海国药集团化学试剂有限公司
CSU31	C ₂₂ H ₄₄ N ₂ S ₄ Zn 组合捕收剂	工业纯	中南大学化工院研制
无水硫酸铜	CuSO ₄	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
石灰	CaO	分析纯	广东汕头市西陇化工厂
松醇油 (2 [#] 油)	/	工业纯	株洲市化学工业研究所
氯化钾	KCl	分析纯	天津市大茂化学试剂厂

2.2.2 试验仪器和设备

试验用主要仪器设备见表 2-2。

表 2-2 试验仪器表
Table 2-2 Experiment instruments

设备名称	设备型号	生产厂家
浮选机	XFG型挂槽式浮选机	中国长春探矿机械厂
pH计	PHS-3C型	上海雷诺
超声波清洗器	TXC-50W	山东济宁超声电子仪器厂
红外光谱仪	740-FTIR	美国Nicolet公司
可见-紫外分光光度仪	岛津UV-3000	日本岛津公司
Zeta电位测定仪	Coulter Delsa 440sx	美国贝克曼库尔特公司
真空干燥箱	ZK-072型	上海标本模型厂
电子天平	JA系列	上海天平仪器厂
机械秒表	钻石型系列	上海秒表厂
电热鼓风干燥箱	101-4型电热鼓风干燥箱	上海第二五金厂
离心机	GL-20G- II	上海安亭科学仪器厂
磁力搅拌机	DF-101B	浙江乐清市乐成电器厂

2.3 试验研究方法

2.3.1 浮选试验

虽然在制备和保存黄铜矿、黄铁矿纯矿样时,尽可能得防止矿物表面受氧化、药剂作用等的污染,但仍会轻微地被氧化,为消除矿物表面的氧化膜,本试验采用超声波仪对黄铜矿、黄铁矿进行预处理。每次试验对黄铜矿、黄铁矿的超声处理时间分别选择为 5min。

超声处理矿物的具体步骤如下:

①将 2g 矿样放入 100ml 烧杯中,将烧杯放入超声波仪的工作室中,超声波作用 5 min;

②然后静置,待其澄清后,缓慢倾倒上清液,再用蒸馏水将烧杯底部的矿物直接移入浮选槽中进行浮选试验。

所有单矿物浮选试验都在 SFG 挂槽浮选机上进行,主轴转速为 1600r/min。

将超声波处理好的矿物用蒸馏水冲入浮选槽中，先搅拌 1min，然后用 HCl 或 NaOH 调节矿浆 pH 值 1min，再加入捕收剂，搅拌 3min，再加起泡剂搅拌 1min，浮选 3min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称重并计算回收率。浮选流程见图 2-1。

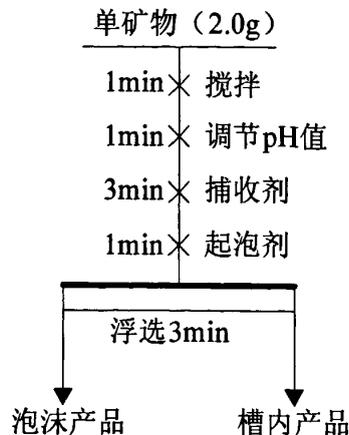


图 2-1 浮选流程图

Fig 2-1 Flotation process

2.3.2 吸附量测定试验

标准曲线绘制：将待测的硫脲、CSU31、双硫脲等三种药剂准确配制成不同浓度的溶液，分别在最大吸收峰处测量吸光度，以浓度 c 为横坐标，吸光度 A 为纵坐标，绘制标准曲线。

样品制备与测定：将 2g 矿样加入到 35ml 水中，调节 pH 值，按浮选顺序加入药剂，磁力搅拌 25min，离心分离，取上清液进行吸光度测定。根据标准曲线应用插值法得到药剂的浓度，然后用减法即可得到药剂在矿物表面的吸附量。

2.3.3 动电位测定

采用美国贝克曼库尔特公司出产的 Coulter Delsa 440sx 型 Zeta 电位分析仪测定矿物表面的动电位。该仪器采用的是电泳光散射原理，即多普勒频移方法 (Electrophoretic Laser Scattering, ELS)。

将矿样用玛瑙研钵研磨至 $-5\mu\text{m}$ ，每次称取 50mg 置于 100ml 烧杯中，加 100ml 蒸馏水，用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值，加入（或不加）一定浓度的调整剂

或捕收剂，在磁力搅拌器上搅拌 5min，测定矿浆 pH 值，用 Coulter Delsa 440sx 分析仪进行电位测定。每个样品测量三次，取其平均值。

2.3.4 红外光谱测定

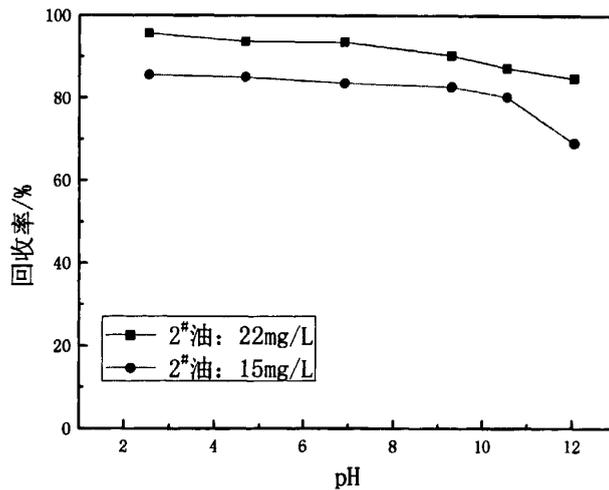
药剂与矿物作用前后的红外光谱在 Nicolet FTIR-740 型傅立叶变换红外光谱仪上采用溴化钾压片法进行红外测试，波数范围为 4000cm^{-1} 至 400cm^{-1} 。药剂与矿物作用的样品制作过程为：在烧杯中加入一定矿物与合适浓度的药剂溶液，搅拌 15min，然后离心分离，取固体产物于室温下真空干燥即得。测量时，将固体样品在玛瑙研钵中磨细，加入 KBr 粉料，继续研磨并混合均匀。然后将已经磨好的物料加到压片专用的模具上加压，取出压成片状的样品装入样品架待测，测量误差不大于 2cm^{-1} 。

第三章 捕收剂对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响

本章主要研究了以硫脲、CSU31 和双硫脲为捕收剂，松醇油为起泡剂时，矿浆 pH 值、捕收剂用量对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响，以及用氧化钙调浆时，捕收剂对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响，还研究了采用 CSU31 和双硫脲作捕收剂时，铜离子的加入对黄铁矿可浮性的影响。

3.1 起泡剂用量试验

为了确定试验过程中合适的起泡剂用量，以双硫脲为捕收剂，考察了起泡剂用量在不同的 pH 值下对黄铜矿浮选行为的影响。起泡剂用量与黄铜矿可浮性的关系见图 3-1。



双硫脲: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

图 3-1 不同起泡剂用量下，黄铜矿回收率与 pH 的关系

Dithizone: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

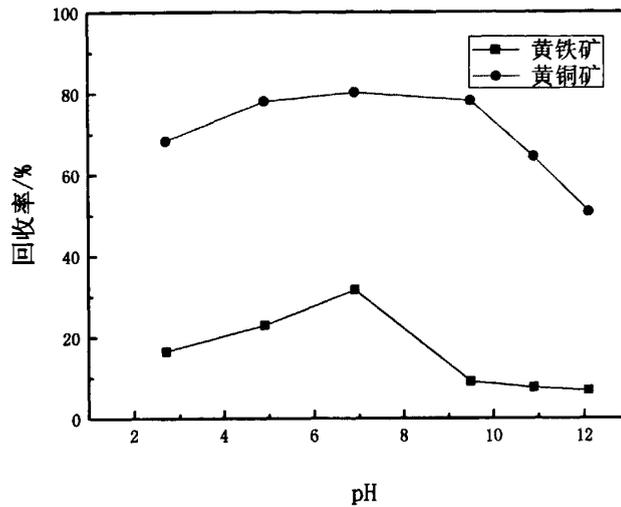
Fig 3-1 The relationship between recovery of chalcopyrite and pulp pH under different amounts of frother

图 3-1 的结果表明，固定捕收剂双硫脲用量为 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，黄铜矿在整个 pH2.7~12 范围内，可浮性都较好，当起泡剂用量为 22mg/L 时，黄铜矿的回收率在 95.7%~88.5%，当起泡剂用量为 15mg/L，黄铜矿的回收率在 85.6%~69%。由此决定后续试验起泡剂用量都为 22mg/L。

3.2 硫脲对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响

3.2.1 pH 值对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响见图 3-2。结果表明，固定捕收剂硫脲用量为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时，在 pH 4.9~9.5 范围内，黄铜矿回收率较高，在 pH 为 6.9 时其回收率最大为 80.3%，在强碱条件下其回收率很低。黄铁矿在整个 pH 值范围内可浮性较差，当 pH 值为 6.9 时，回收率最大值达 31.7%，pH 大于 9.5 后，黄铁矿基本失去可浮性。由此决定在矿浆 pH 为 9.5 时，进行硫脲的用量条件试验。



硫脲: $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

图 3-2 硫脲的捕收性能与 pH 值的关系

Thiourea: $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig 3-2 The relationship between the collect capability of thiourea and pulp pH

3.2.2 硫脲用量对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

硫脲用量对矿物可浮性的影响见图 3-3。结果表明，在 pH 为 9.5 时，随着硫脲用量的增加，两种矿物回收率均在增加，但增加幅度都不是很大。黄铜矿的回收率在 74%~79% 之间，黄铁矿的回收率在 6.7%~14.8% 之间。在硫脲用量为 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时，黄铜矿和黄铁矿回收率相差最大，相差值为 68.6%，由图 3-3 可知，硫脲对黄铜矿、黄铁矿的捕收能力都较弱，尤其是后者。

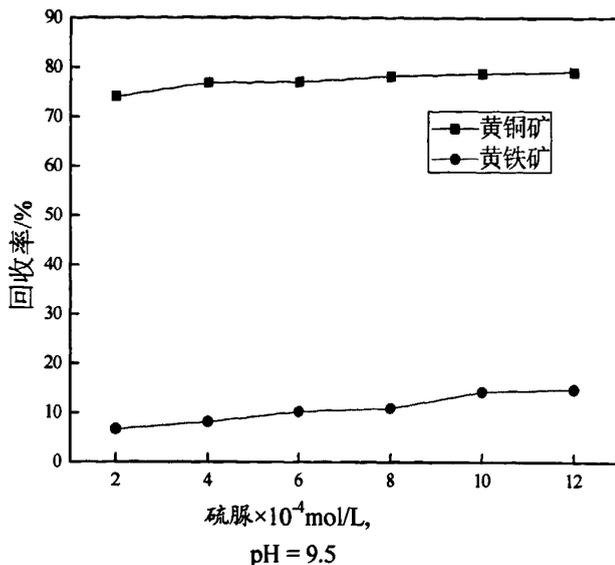


图 3-3 矿物浮选回收率与硫脲用量的关系

Fig 3-3 The relationship between Thiourea dosage and flotation recovery of mineral

3.3 CSU31 对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响

3.3.1 pH 值对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响见图 3-4。结果表明，固定捕收剂 CSU31 用量为 4mg/L 时，黄铜矿在整个 pH 值范围内可浮性较好，在 pH 为 4.9 时回收率最大，为 92.9%。黄铁矿在整个 pH 值范围内可浮性较差，最大回收率为 24.6%，在 pH 大于 6.9 后，基本失去可浮性。在 pH 为 9.5 时，黄铜矿和黄铁矿的回收率相差最大为 86%。由此决定在矿浆 pH 为 9.5 时，进行 CSU31 的用量条件试验。

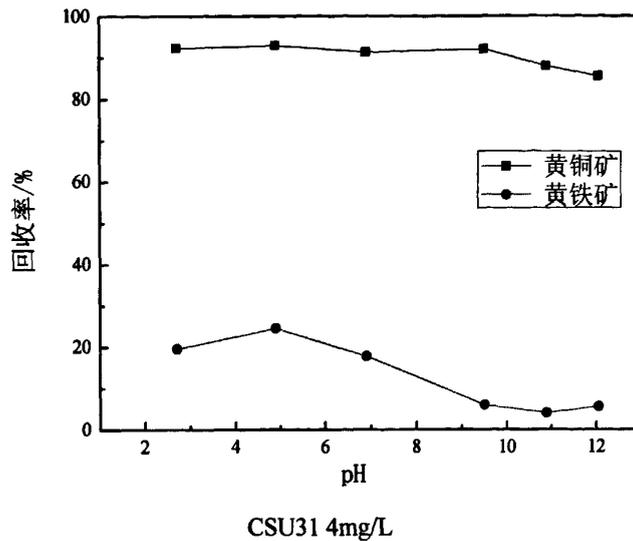
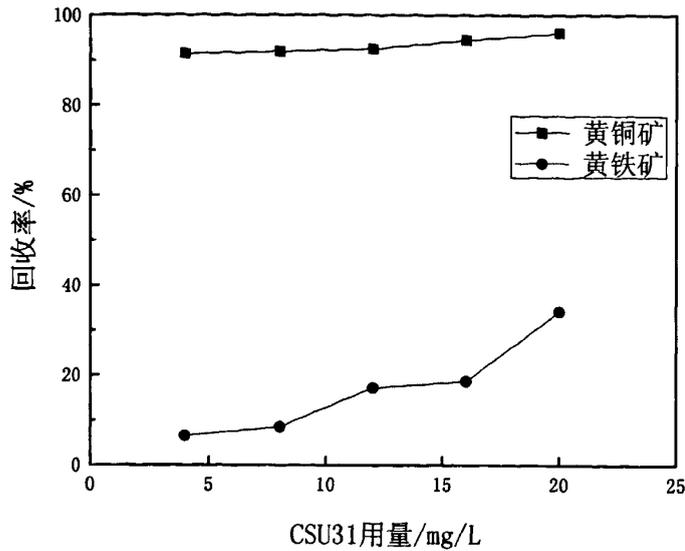


图 3-4 CSU31 捕收性能与 pH 值的关系

Fig 3-4 The relationship between the collect capability of CSU31 and pulp pH

3.3.2 CSU31 用量对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

CSU31 用量对矿物可浮性的影响见图 3-5。结果表明，在 pH 为 9.5 时，随着 CSU31 用量的增加，矿物回收率均在增加。黄铜矿的回收率在 91.5%~95.9% 之间，黄铁矿的回收率在 6.5%~34% 之间。在 CSU31 用量为 4mg/L 时，黄铜矿和黄铁矿回收率相差最大为 84.9%，说明 CSU31 对黄铜矿的捕收能力强，对黄铁矿的捕收能力弱，与硫脲相比，选择性好，效果较好。



pH = 9.5

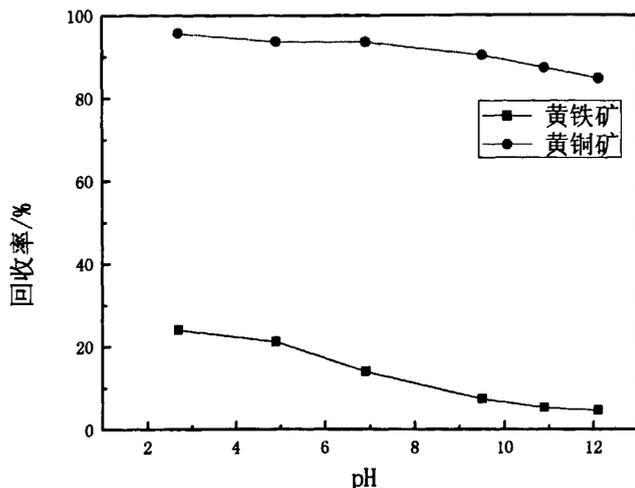
图 3-5 矿物浮选回收率与 CSU31 用量的关系

Fig 3-5 The relationship between CSU31 dosage and flotation recovery of mineral

3.4 双硫脲对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响

3.4.1 pH 值对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响见图 3-6。结果表明，固定捕收剂双硫脲用量为 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，黄铜矿在整个 pH 值范围内均有较好的可浮性，其回收率在 95.7%~84.8% 之间。黄铁矿在整个 pH 值范围内可浮性较差，其回收率在 24%~4.6% 之间，当 pH 值 > 6.9 时，其可浮性急剧下降，pH 大于 9.5 后，基本失去可浮性。由图可见，在整个 pH 值范围内黄铜矿与黄铁矿的可浮性差距较大，考虑尽量在低碱度条件下实现两者的浮选分离。由此决定在矿浆 pH 为 6.9 时，进行双硫脲的用量条件试验。



双硫脲 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

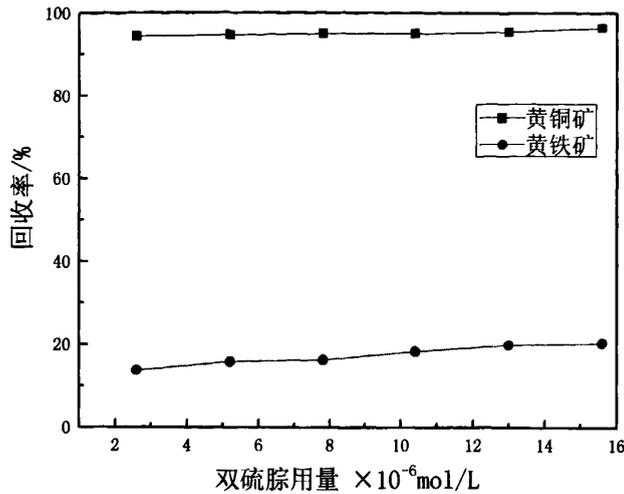
图 3-6 双硫脲捕收性能与 pH 值的关系

Dithizone: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Fig 3-6 The relationship between the collect capability of Dithizone and pulp pH

3.4.2 双硫脲用量对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响

双硫脲用量对矿物可浮性的影响见图 3-7。结果表明，在 pH 为 6.9 时，随着双硫脲用量的增加，矿物回收率均在增加，但增加幅度都不是很大。黄铜矿回收率在 94.4%~96.4%之间，黄铁矿回收率在 13.8%~20.4%之间。在双硫脲用量为 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时，黄铜矿和黄铁矿回收率相差最大，相差值为 80.6%。说明双硫脲用量很低，但对黄铜矿的捕收能力强，对黄铁矿的捕收能力弱，选择性好。



pH = 6.9

图 3-7 矿物浮选回收率与双硫脲用量的关系

Fig 3-7 The relationship between Dithizone dosage and flotation recovery of mineral

3.5 石灰调 pH 值对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响

前面已经研究脂类捕收剂硫脲、CSU31、双硫脲的基本捕收性能，研究表明 CSU31、双硫脲对黄铜矿的选择性捕收能力大于硫脲的捕收能力。本节重点研究脂类捕收剂 CSU31、双硫脲在石灰作为矿浆 pH 值调整剂以及石灰作为黄铁矿抑制剂的情况下，对黄铜矿、黄铁矿的选择性捕收能力。

在铜硫分离的试验研究和工业实践中，石灰因其来源广、价格低而广泛用作矿浆调整剂或黄铁矿的抑制剂，几乎所有的铜硫浮选分离都用石灰作为铜浮选的调整剂和硫的抑制剂，因此，考察 CSU31 和双硫脲对黄铜矿、黄铁矿的捕收性能时，考察了石灰对黄铜矿、黄铁矿的可浮性的影响关系。

另外，从浮选研究和实践中还可知，石灰对硫化矿物的可浮性影响比较复杂，不仅有 pH 值的影响，还有 Ca^{2+} 浓度的影响，因此，试验不仅考察了用石灰调矿浆 pH 值对黄铁矿可浮性的影响，还考察了石灰用量对其可浮性的影响，并据此作了石灰抑制黄铁矿的机理分析。

(1) 用石灰调 pH 值时黄铜矿、黄铁矿的可浮性

① 用石灰调 pH 值时黄铜矿的可浮性

在用 CSU31 和双硫脲浮选时，石灰调节 pH 值对黄铜矿可浮性的影响试验结果见图 3-8，由图 3-8 可见，在用石灰所调的碱性矿浆中，在 pH 小于 11 时，黄铜矿可浮性仍然很好，黄铜矿回收率都在 85% 以上，对比前述可知，石灰调矿浆 pH

值对黄铜矿可浮性的影响比氢氧化钠的影响大，尤其是在矿浆pH值大于11后，用石灰调浆时，黄铜矿回收率迅速降低。由此说明在石灰形成的高碱度条件下，对黄铜矿的可浮性有不利影响。

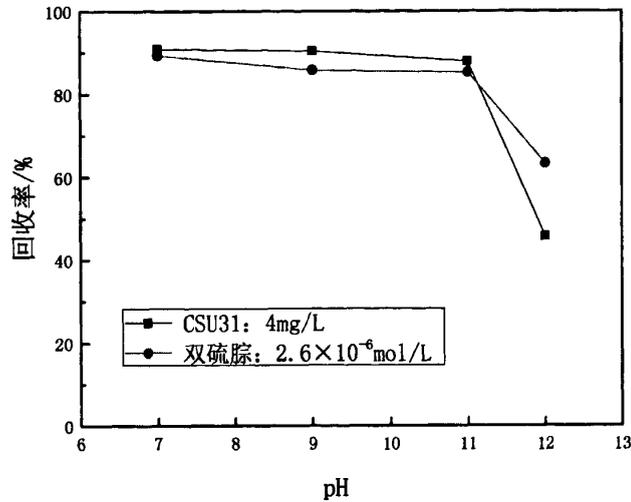


图 3-8 石灰调 pH 值对黄铜矿可浮性的影响

Fig 3-8 Effect of CaO as pH adjusting agent on the flotability of chalcopyrite

② 用石灰调 pH 值时黄铁矿的可浮性

在用 CSU31 和双硫脲浮选时，石灰调节矿浆 pH 值对黄铁矿可浮性受的影响试验结果见图 3-9，由图 3-9 可见，在用石灰所调的碱性矿浆中，用 CSU31 和双硫脲浮选时，矿浆 pH 值对黄铁矿可浮性的影响规律类似于用氢氧化钠调浆所获得的规律，但与氢氧化钠调浆对比可知，石灰调浆的影响更大，黄铁矿回收率更低。结果说明，用 CSU31 和双硫脲浮选时，石灰对黄铁矿抑制作用较大的。

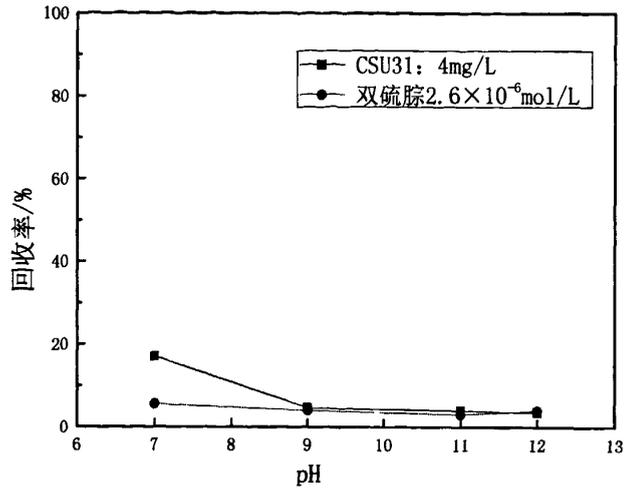


图 3-9 石灰调 pH 值对黄铁矿可浮性的影响

Fig 3-9 Effect of CaO as pH adjusting agent on the flotability of pyrite

(2) 石灰用量对黄铜矿、黄铁矿的可浮性的影响

① 石灰用量对黄铜矿可浮性的影响

图 3-10 是石灰用量对黄铜矿可浮性的影响试验结果。结果显示，在低用量条件下影响较小，而在高用量的条件下影响较大。由图3-10可知，虽然随着石灰用量的增大矿浆碱度升高缓慢，但石灰对黄铜矿可浮性的有影响，黄铜矿的回收率有所下降。

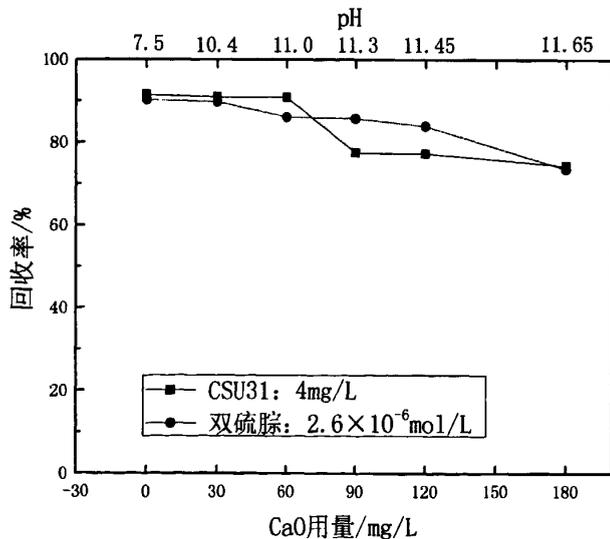


图 3-10 石灰用量对黄铜矿可浮性的影响

Fig 3-10 Effect of CaO dosage on the flotability of chalcopyrite

② 石灰用量对黄铁矿可浮性的影响

图 3-11 是石灰用量对黄铁矿可浮性的影响试验结果。结果显示，石灰对黄

铁矿的浮选有较大的不利影响，石灰的加入，较强烈的抑制了黄铁矿的可浮性，黄铁矿基本不浮。

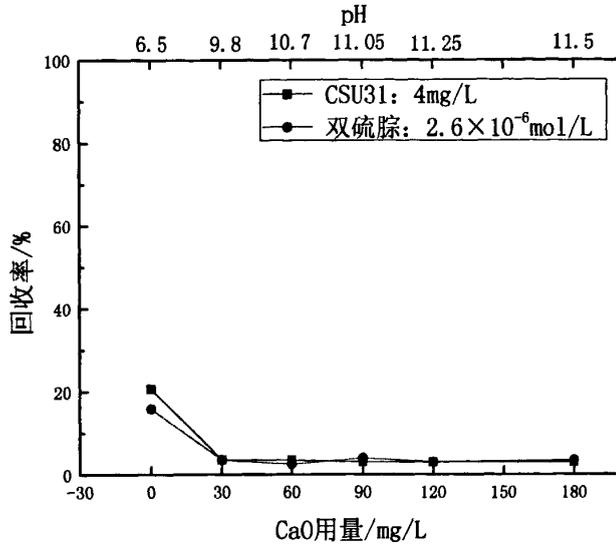


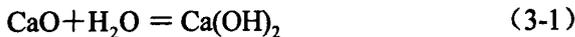
图 3-11 石灰用量对黄铁矿可浮性的影响
Fig 3-11 Effect of CaO dosage on the flotability of pyrite

(3) 石灰对黄铁矿的抑制作用机理分析

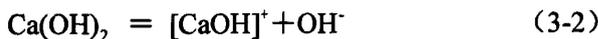
石灰对黄铜矿的可浮性影响很小，而对黄铁矿有很强的抑制作用。石灰对黄铁矿的抑制机理，可以分以下几种情况：

①Ca²⁺离子的作用

在只有石灰调浆的浮选介质中，石灰发生下列化学反应^[71-73]：



Ca(OH)₂进一步解离：



因此，在不考虑其它成分存在时，石灰在水溶液中以 Ca(OH)₂、[CaOH]⁺、Ca²⁺、OH⁻四种形式存在。

另外，Ca(OH)₂在水中溶解度很小，但 Ca(OH)₂能电离：Ca(OH)₂→Ca²⁺ + 2OH⁻。图 3-12 是 1×10⁻³~1×10⁻⁶(mol/L)Ca²⁺离子的浓度对数图。从图 3-12 可见在 pH 大于 10 以后，溶液中主要成分是 Ca²⁺、[CaOH]⁺及 Ca(OH)₂等含钙物质，因此，钙离子的作用主要是以 Ca²⁺、[CaOH]⁺及 Ca(OH)₂的含钙物质在矿物表面形成亲水性薄膜，从而起到抑制作用。再者，Ca²⁺、[CaOH]⁺在黄铁矿表面吸附，改变了黄铁矿表面的电性和亲水性，强化了对黄铁矿的抑制作用，阻碍了捕收剂在黄铁矿表面的吸附作用，进一步降低了黄铁矿的可浮性。

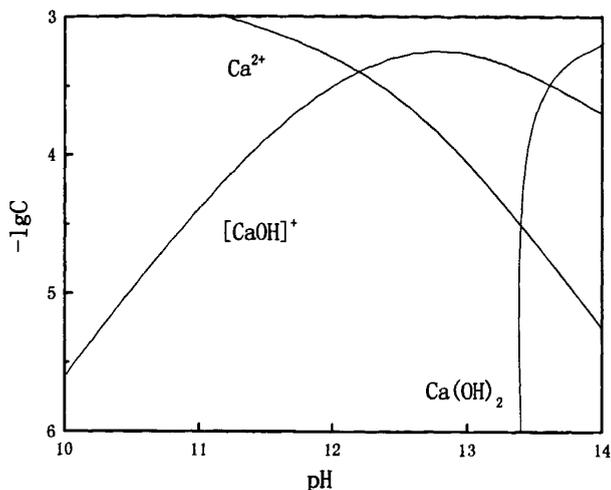


图 3-12 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}(\text{mol/L})\text{Ca}^{2+}$ 离子的浓度对数图^[72]

Fig 3-12 Log graph of Ca^{2+} ion concentration between 1×10^{-3} and $1 \times 10^{-6}(\text{mol/L})$ ^[72]

另外，还有研究表明^[73]，黄铁矿表面由于氧化作用会形成 CaSO_4 ，而且高碱条件下还会产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 将石灰矿浆作用过的黄铁矿作 XPS 表面分析，可以从黄铁矿表面钙的 XPS 扩展谱图 3-13 中，明显看出存在含钙化合物 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO ，即黄铁矿被抑制的亲水组分主要是 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 CaO 。

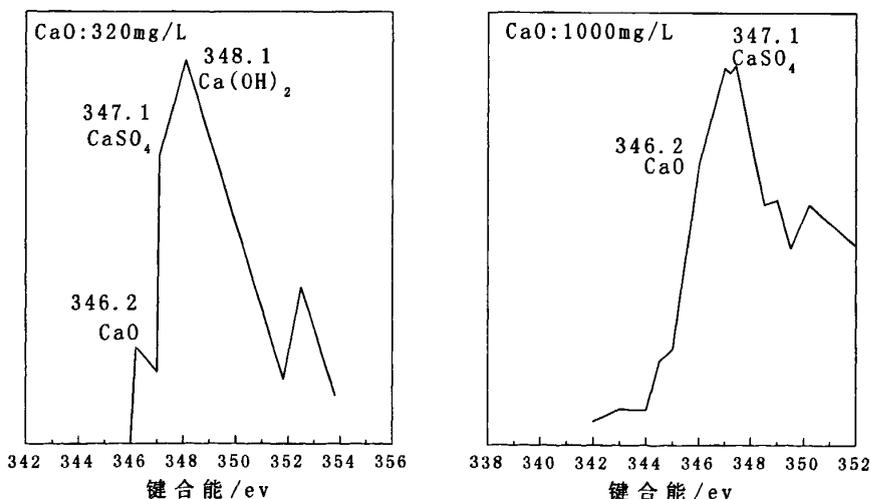


图 3-13 不同的高用量石灰介质中黄铁矿表面 Ca 的 XPS 扩展谱^[72]

Fig 3-13 XPS extended spectrum of Ca on surface of pyrite in different dosages of CaO media

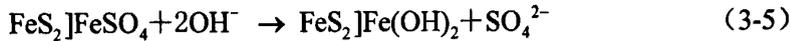
② O_2 及 OH^- 离子其作用

在石灰造成的强碱性矿浆中，由于黄铁矿表面因矿浆溶解氧的氧化作用和OH⁻作用而生成Fe(OH)₂和Fe(OH)₃，因而黄铁矿表面亲水，使其可浮性受到抑制。该过程可如下表述^[73, 74]：

黄铁矿表面被氧化：



黄铁矿表面氧化后再与碱作用：



黄铁矿的Fe(OH)₂膜可进一步氧化成Fe(OH)₃： (3-6)



另外，通过使用X射线衍射分析，可检测到黄铁矿表面有Fe(OH)₃生成。

当然，双硫脲络合铜盐以及CSU31络合铜盐的溶度积常数差不多，其数值也较Fe(OH)₂ (K_{sp}=4.87×10⁻¹⁷)和Fe(OH)₃ (K_{sp}=2.79×10⁻³⁹)的溶度积常数大的多，从而OH⁻离子能排除其与黄铁矿表面Cu²⁺的络合，使黄铁矿受到抑制。

3.6 铜离子的加入对黄铁矿可浮性的影响

在铜硫实际矿石的浮选过程中，矿浆中必然存在一些金属离子(如铜离子、铁离子等)，矿物本身也可能会发生溶解而释放一些离子于矿浆中，这些离子的存在常常影响矿物的浮选效果。金属铜离子的加入尤其会影响黄铁矿的可浮性，因此本文主要研究了铜离子的加入对黄铁矿可浮性的影响规律。

试验流程图见图3-14。

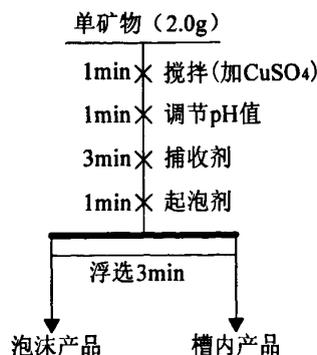
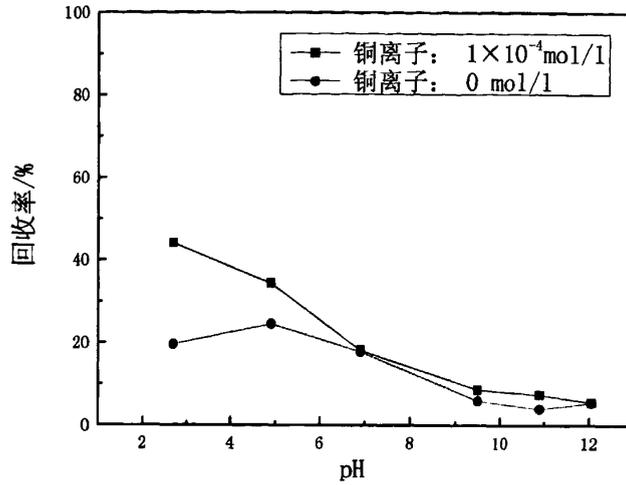


图3-14 浮选流程图

Fig 3-14 Flotation process

3.6.1 加入铜离子后 CSU31 对黄铁矿可浮性的影响

加入铜离子后 CSU31 对黄铁矿可浮性的影响如图 3-15 所示, 在加入 1mol/L 铜离子时, 在酸性条件下, 黄铁矿的回收率比不加铜离子时的略高, 在碱性条件下, 两者回收率基本一样。

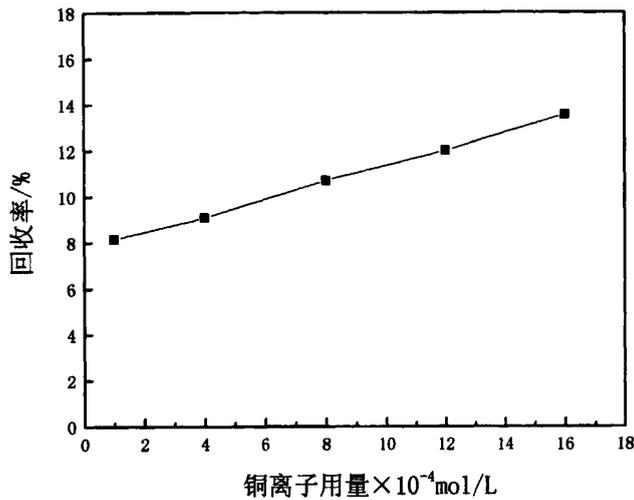


CSU31 4mg/L

图 3-15 铜离子加入后 CSU31 对黄铁矿可浮性的影响

Fig 3-15 Effect of CSU31 on the flotability of pyrite after copper ions addition

为了进一步考察铜离子加入后, CSU31 对黄铁矿可浮性的影响, 在 pH 为 9.5 时考察了铜离子用量条件试验, 其结果如图 3-16 所示。铜离子用量从 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 增加到 $1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 黄铁矿回收率从 8% 增加到 13%, 黄铁矿回收率增加不大。由上述可知, 铜离子加入后, 对 CSU31 浮选黄铁矿的影响不大。



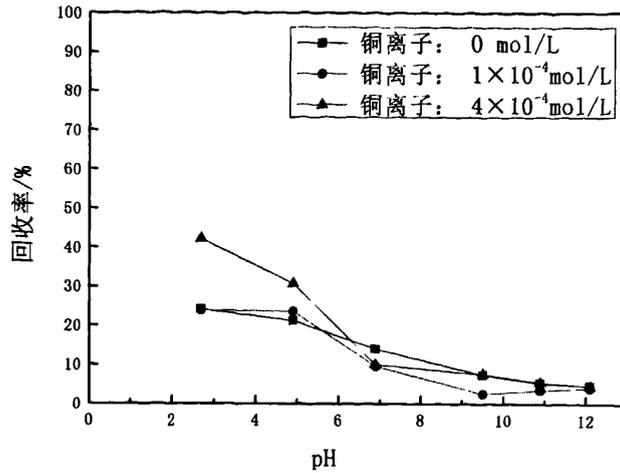
CSU31 4mg/L, pH = 9.5

图 3-16 CSU31 作捕收剂，铜离子用量对矿物可浮性的影响

Fig 3 Effect of copper ions dosage on the flotability of mineral and CSU31 as collector

3.6.2 加入铜离子后双硫脲对黄铁矿可浮性的影响

加入铜离子后双硫脲对黄铁矿可浮性的影响如图 3-17 所示，在加入 1mol/L 铜离子时，黄铁矿的回收率较不加铜离子时的回收率相差不大，在酸性条件下，前者高 1%左右，在碱性条件下，前者低 2%左右；为进一步考察在不同 pH 值下铜离子的加入对黄铁矿可浮性的影响，加入 4mol/L 铜离子，由图 3-17 可见，在酸性条件下，回收率提高较大，最大回收率达到 42%，在碱性条件下，回收率基本没有变化。结果表明，在酸性条件下，高浓度铜离子的加入，会提高黄铁矿的浮选回收率。



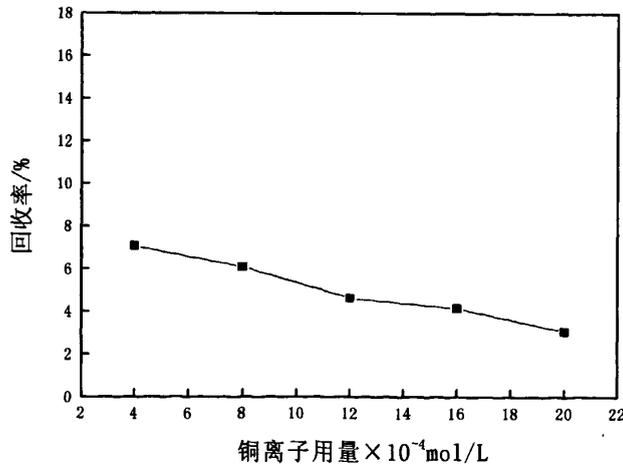
双硫脲 2.6×10^{-6} mol/L

图 3-17 铜离子加入后双硫脲对矿物可浮性的影响

Dithizone: 2.6×10^{-6} mol/L

Fig 3-17 Effect of Dithizone on the flotability of pyrite after copper ions addition

为了进一步考察铜离子加入后双硫脲对黄铁矿可浮性的影响，考察了在 pH 为 6.9 时铜离子用量条件试验，其结果如图 3-18 所示。随着铜离子用量的增加，黄铁矿回收率不断下降。



双硫脲 2.6×10^{-6} mol/L, pH = 6.9

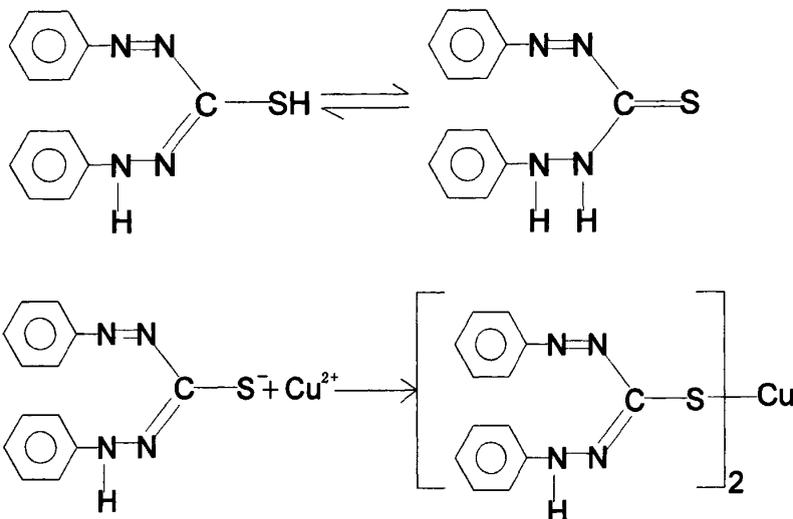
图 3-18 硫酸铜用量对矿物可浮性的影响

Dithizone: 2.6×10^{-6} mol/L, pH = 6.9

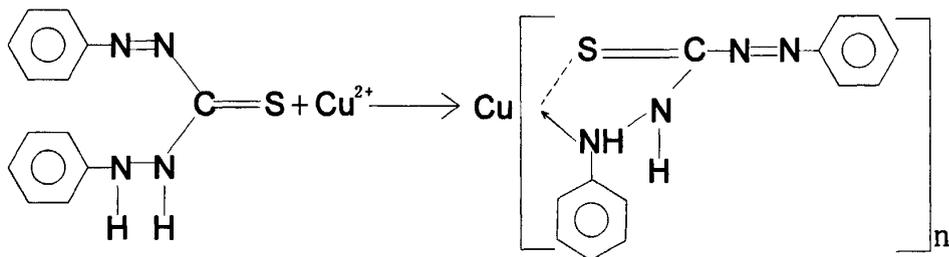
Fig 3-18 Effect of copper ions dosage on the flotability of mineral and Dithizone as collector

这是因为双硫脲与重金属离子发生络合反应，在酸性条件下，加入铜离子后双硫脲能与黄铁矿表面覆着的铜离子发生单取代络合反应，增加了其表面的疏水性。

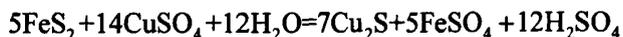
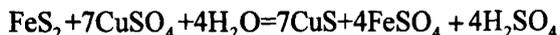
其反应如下：



或者：



铜离子的加入与黄铁矿表面的作用机理：



当加入铜离子后，铜离子与黄铁矿表面 Fe 或者 S 起作用后，表面生成物的原子比例多数和铜蓝 (CuS) 一致，只有少数接近于辉铜矿 (Cu₂S)，故加入铜离子后的黄铁矿表面具有类似硫化铜矿物的浮选特性。

铜离子对硫化矿的表面作用还与 pH 值有关，在酸性介质中铜离子和硫化铁发生反应生成硫化铜，而在中性和碱性条件下，铜离子首先以羟基合铜或氢氧化铜的形式在矿物表面发生吸附和沉淀作用。

所以,在碱性条件下, Cu^{2+} 与溶液中的 OH^- 反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积($K_{\text{sp}}=2.2 \times 10^{-20}$)小于双硫脲络合铜盐的溶度积,根据溶度积原理,在高碱度矿浆中, OH^- 有排除双硫脲络合铜离子的能力,从而降低黄铁矿的可浮性。

另外,随着铜离子用量的增加,矿浆溶液中的 Cu^{2+} 越来越多,在双硫脲用量用量少且固定不变,双硫脲首先与溶液中的 Cu^{2+} 结合,这样与附在黄铁矿表面的 Cu^{2+} 发生单取络合反应的双硫脲就更少了,从而使黄铁矿表面的疏水性变差,可浮性就降低,所以黄铁矿的可浮性也就越来越差。可以建立如图 3-19 所示的一个模型:

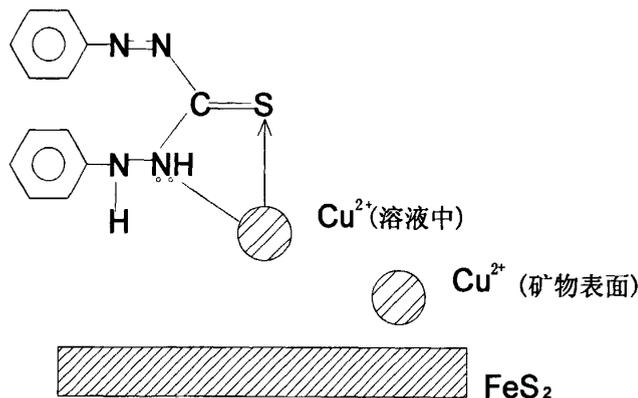


图 3-19 双硫脲与矿浆中 Cu^{2+} 的作用模型

Fig 3-19 Interaction model of Dithizone and Cu^{2+} in pulp

3.7 本章小结

本章主要考察了硫脲、CSU31 和双硫脲三种药剂对黄铁矿、黄铜矿浮选行为的影响,主要研究了起泡剂用量、矿浆 pH 值、药剂用量对矿物浮选行为的影响,以及用石灰调节矿浆 pH 时,CSU31、双硫脲对黄铜矿、黄铁矿浮选行为的影响,还研究了铜离子的加入对黄铁矿浮选行为的影响,研究得出以下结论:

1. 在双硫脲用量为 $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时,起泡剂用量为 22 mg/L 时黄铜矿的回收率在 $95.7\% \sim 88.5\%$,当起泡剂用量为 15 mg/L ,黄铜矿的回收率在 $85.6\% \sim 69\%$ 。由此决定起泡剂用量为 22 mg/L 。

2. 在 pH 为 $2.7 \sim 12$ 范围内,硫脲、CSU31 和双硫脲等三种药剂对黄铜矿的捕收能力都强于对黄铁矿的捕收能力,药剂对黄铜矿捕收能力的顺序为:硫脲 $<$ CSU31 \leq 双硫脲。

3. CSU31 和双硫脲在较低药剂用量下能对黄铜矿有较强的捕收能力,

CSU31 用量为 4mg/L 和双硫脲用量为 2.6×10^{-6} mol/L 时, 且在弱碱性和中性条件下黄铜矿和黄铁矿回收率相差最大。

4. 用 CSU31 和双硫脲作捕收剂时, 黄铜矿在广泛的 pH 值范围内, 都具有良好的可浮性, 回收率都在 85% 以上, 两种药剂对黄铜矿的回收率的差距不到 2%。其中, 双硫脲在酸性条件下浮选所得的回收率较 CSU31 的高一点, 回收率最高达到 95.7%。

5. 用石灰调浆时, 在 pH 小于 11 时, CSU31 和双硫脲对黄铜矿的可浮性仍然很好, 黄铜矿回收率都在 85% 以上, 对比用氢氧化钠调浆, 其回收率略有下降, 在 pH 大于 11 后, 石灰调浆所得的黄铜矿回收率迅速降低, 而石灰对黄铁矿的可浮性有较大的抑制作用, 黄铁矿基本不浮。

6. 用 CSU31 和双硫脲作捕收剂, 铜离子的加入对黄铁矿的浮选结果表明: 加入 1mol/L 铜离子后, 用 CSU31 作捕收剂时, 在酸性条件下, 黄铁矿的回收率比不加铜离子的略高, 在碱性条件下, 两者回收率基本一样。加入 1mol/L 铜离子后, 用双硫脲作捕收剂, 黄铁矿的回收率基本没变化, 当加入 4mol/L 铜离子后, 在酸性条件下, 黄铁矿回收率提高较大, 最大回收率达到 42%, 在碱性条件下, 回收率变化不大。铜离子的用量试验表明: 用 CSU31 做捕收剂时, 黄铁矿的回收率随铜离子用量的增加而增加, 但增加幅度不大; 用双硫脲作捕收剂时, 黄铁矿的回收率随铜离子用量的增加而降低。

第四章 药剂与矿物作用的机理研究

单矿物的浮选试验证明双硫脲、CSU31 在整个 pH 范围内对黄铜矿有较强的选择性捕收能力,对黄铁矿的捕收能力很弱,且在中性或弱碱性条件下,黄铜矿和黄铁矿的回收率相差最大。另外铜离子的加入对黄铁矿可浮性的影响不大。为了研究捕收剂与矿物表面的作用机理,本章从矿物晶体结构与表面特性分析入手,借助吸附量测试、动电位测试、红外光谱等分析测试方法,阐明药剂与黄铜矿、黄铁矿的表面作用机理。

4.1 黄铜矿、黄铁矿的晶体结构和表面特性

黄铜矿和黄铁矿的化学组成、晶体结构和表面性质各有特点,且两种矿物破碎后会出现不同类型的解理面,加大了各矿物表面性质的差异,使它们的浮选分离行为变得十分复杂。因此,对黄铜矿和黄铁矿矿物晶体结构与表面特性的探讨,有助于解释矿物的浮选行为,对寻找和开发铜硫浮选分离的有效药剂具有重要的指导意义。

4.1.1 黄铜矿的晶体结构和表面特性

黄铜矿,化学式为 CuFeS_2 ,含 Cu31.5%、Fe30.5%、S 31.9%,常有 Ag、Au、Se 等混入。属四方晶系,结晶构造属双重闪锌矿型,在黄铜矿的结晶构造中,每一个硫离子被分布于四面体顶角的四个金属离子(两个铜离子和两个铁离子)包围,每一个铜或铁被四个硫离子所包围,所有配位四面体的方位都是相同的,见图 4-1。原子间距: $\text{Cu-S}=2.32\text{\AA}$, $\text{Fe-S}=2.20\text{\AA}$,由于黄铜矿具有较高的晶格能,结晶构造中硫离子所处的位置对铜、铁来说是在晶格的内层,见图 4-2,而且黄铜矿是{112}和{011}解离不完全,因此,破碎后黄铜矿表面更多地是暴露铜原子和铁原子,故黄铜矿表面发生的氧化反应比较缓慢^[1]。

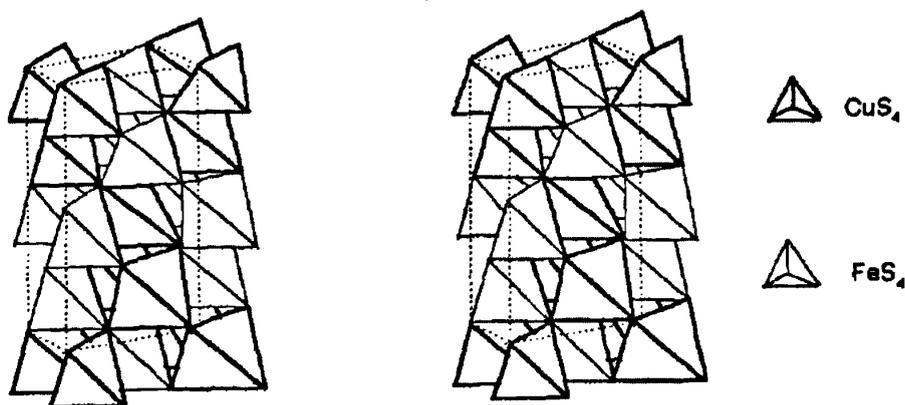


图 4-1 黄铜矿 CuFeS_2 的晶体结构(C 轴垂直)^[74-77]
 Fig 4-1 Crystal structure of chalcopyrite (c axis perpendicular)^[74-77]

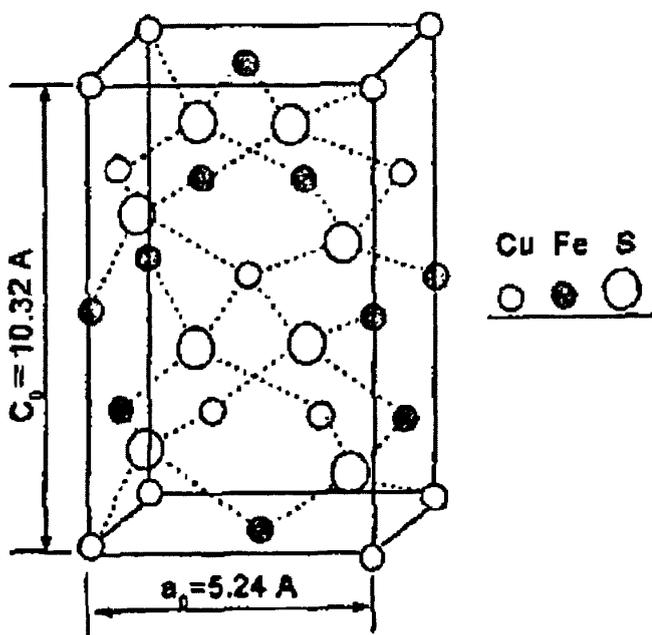


图 4-2 黄铜矿的晶体结构中原子的相对位置示意图^[74-77]
 Fig 4-2 The relative positions of atoms in crystal structure of chalcopyrite^[74-77]

4.1.2 黄铁矿的晶体结构和表面特性

黄铁矿，化学式为 FeS_2 ，含 Fe46.6%、S 51.5%，常有 Co、Ni、Au、Ag、As、Se 等混入，其中 Co、Ni 以类质同象替代 Fe，替换多时称镍黄铁矿或含镍黄铁矿；而 Au、Ag 则呈细粒或极细粒的机械混入物存在；As、Se 则以类质同象替换 S，有时 As 含量可达到 2.7%。黄铁矿的晶体结构与 NaCl 较相似，如图

4-3, 以铁离子代替钠离子, 以对硫离子代替氯离子, 哑铃状对硫离子之轴向与单位立方体中每八分之一的小立方体对角线的方向相同, 同时它们彼此也不相交割, 黄铁矿常为完好的立方体、五角十二面体或二者聚形, 其次为菱形十二面体和八面体, 在立方体晶面上常可见到互相垂直的三组晶面条纹, 集合体呈致密块状、粒状或结核状等。

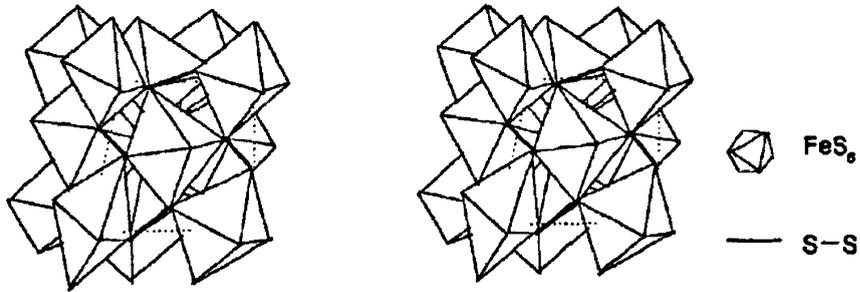


图 4-3 黄铁矿 FeS_2 的晶体结构^[74-77]
 Fig 4-3 Crystal structure of pyrite^[74-77]

在黄铁矿的晶体结构中, 如图 4-4, Fe 原子占据立方体晶胞的角顶与面中心, S 原子组成哑铃状的对硫 $[S_2]^{2-}$, 其中心位于晶胞棱的中心和体中心。 $[S_2]^{2-}$ 离子团的轴向与相当晶胞 1/8 的小立方体的对角线方向相同, 但彼此并不切割。每个铁 Fe 原子为六个 S 原子围绕形成八面体配体, 而每个硫 S 原子则仅为三个 Fe 原子围绕。Fe-Fe 间为金属键, Fe-S 间为离子键, S-S 间为共价键。在 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 面上分布着 Fe 和 S 原子, 而在 $\{111\}$ 面上则只有一种原子 Fe 或 S, 原子间距: 在 $[S_2]^{2-}$ 中 S-S=2.10Å, 而在不同 $[S_2]^{2-}$ 间 S-S=3.09Å, Fe-S=2.26Å。黄铁矿的解理 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 极为不完全。可见, 黄铁矿的表面暴露的 S 原子的几率较 Fe 原子大, 且 S 原子的尺寸大, 因此黄铁矿表面会表现出 S 原子易于被氧化的特征^[1]。

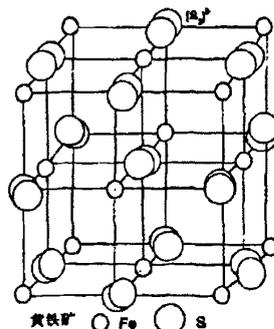


图 4-4 黄铁矿的晶体结构中原子的相对位置示意图^[78]
 Fig 4-4 The relative positions of atoms in crystal structure of pyrite^[78]

4.2 药剂对黄铜矿、黄铁矿表面 Zeta 电位的影响规律

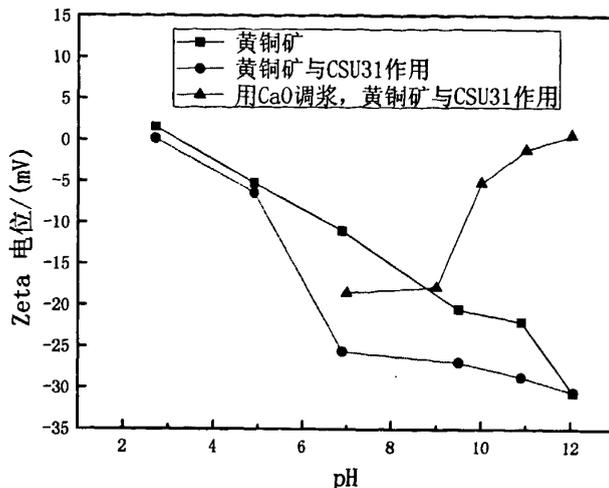
硫化矿物因其具有半导体性质,所以它的电学性质和电动性质会影响矿物表面发生的各种反应。

根据双电层理论,一般认为,对于离子型矿物、硫化物矿物,定位离子是组成矿物晶格的同名离子;对于氧化物、硅酸盐矿物的定位离子就是 H^+ 和 OH^- 。当矿物—溶液两相在外力作用下发生相对运动时,紧密层中的配衡离子因为吸附牢固会随矿物一起移动,而扩散层将沿位于紧密面稍外一点的“滑移面”移动。此时,滑移面上的电位称为“动电位”。由于动电位容易测定,因此在浮选中具有很重要的意义。当 $pH > PZC$ 时,矿物表面带负电,有利于阳离子型药剂吸附并进行浮选;当 $pH < PZC$ 时,矿物表面带正电,阴离子型药剂可以靠静电力在双电层中吸附并进行浮选^[79-81]。

4.2.1 药剂对黄铜矿动电位的影响

图 4-5 是 CSU31 (用量: 4mg/L) 在不同 pH 值 (pH 值调整剂为盐酸、氢氧化钠或石灰) 条件下对黄铜矿的动电位的影响。由图 4-5 可知, CSU31 与黄铜矿作用后,黄铜矿表面的动电位降低,但黄铜矿的等电点基本没有变化,约为 3。在强酸条件下,药剂 CSU31 对黄铜矿表面动电位的影响不明显。当 pH 大于 4.9 时, CSU31 与黄铜矿作用后,黄铜矿表面电位迅速下降,表明 CSU31 应该是一种阴离子捕收剂。当矿物表面电位为正值时, CSU31 的加入使其电位负移,表明其与矿物间存在静电力作用;当矿物表面电位为负值时, CSU31 的加入使其电位继续负移,说明 CSU31 与矿物间还存在其它作用力。

用氧化钙调 pH 值时,黄铜矿表面的动电位不断升高,其表面等电点升至 11。说明用氧化钙调浆,矿浆中引入了带正电荷的 Ca^{2+} ,黄铜矿表面动电位发生了较大变化,当 pH 在 7~9 之间,黄铜矿表面动电位变化不大,当 pH 大于 9 以后,黄铜矿表面动电位变化较大,表明氧化钙对黄铜矿表面的双电层有较明显的影响。



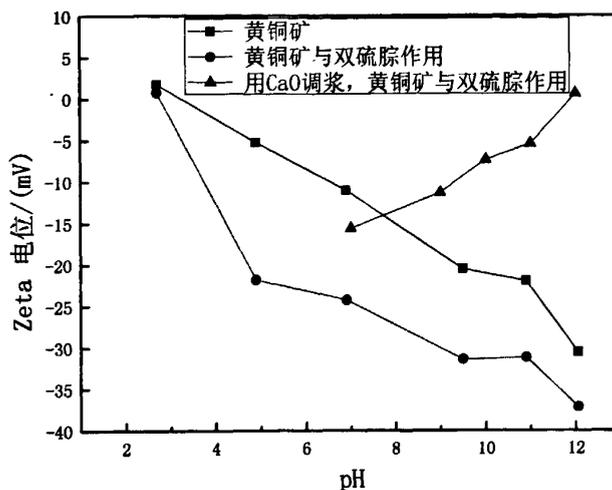
CSU31: 4mg/L

图 4-5 不同 pH 值下 CSU31 对黄铜矿动电位的影响

Fig 4-5 Zeta potential of chalcopyrite as function of pH value

图 4-6 是双硫脲（用量： $2.6 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ ）在不同 pH 值（pH 值调整剂为盐酸、氢氧化钠或石灰）条件下对黄铜矿的动电位的影响。由图 4-6 可知，双硫脲与黄铜矿作用后，黄铜矿表面的动电位降低，但黄铜矿的等电点基本没有变化，约为 3。与图 4-5 对比可知，双硫脲对黄铜矿表面动电位影响更加明显，其表面动电位下降的更快，表明双硫脲应该是一种阴离子捕收剂。当矿物表面电位为正值时，双硫脲的加入使其电位负移，表明其与矿物间存在静电力作用；当矿物表面电位为负值时，双硫脲的加入使其电位继续负移，说明双硫脲与矿物间还存在其它作用力，应该是双硫脲的硫、氮原子与金属离子发生了单取代络合反应，生成了金属络合盐。

由图 4-6 可知，用氧化钙调 pH 值时，黄铜矿表面的动电位不断升高，其表面等电点升至 12。说明用氧化钙调浆，矿浆中引入了带正电荷的 Ca^{2+} ，黄铜矿表面动电位发生了较大变化，表明氧化钙对黄铜矿表面的双电层有较明显的影响。



双硫腙: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

图 4-6 不同 pH 值下双硫腙对黄铜矿动电位的影响

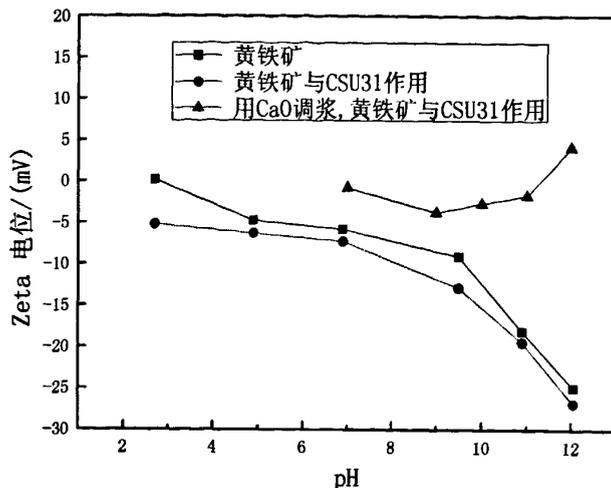
Dithizone: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Fig 4-6 Zeta potential of chalcopyrite as function of pH value

4.2.2 药剂对黄铁矿动电位的影响

图 4-7 是 CSU31 (用量: 4mg/L) 在不同 pH 值 (pH 值调整剂为盐酸、氢氧化钠或石灰) 条件下对黄铁矿的动电位的影响。由图 4-7 可知, CSU31 与黄铁矿作用后, 黄铁矿表面的动电位都负移了, 但其变化数值很小, 说明 CSU31 在黄铁矿表面吸附较少或者基本不吸附。

用氧化钙调 pH 值时, 黄铁矿表面的动电位不断升高, 说明用氧化钙调浆, 矿浆中引入了带正电荷的 Ca^{2+} , 表明其对黄铁矿表面的双电层有较明显的影响。



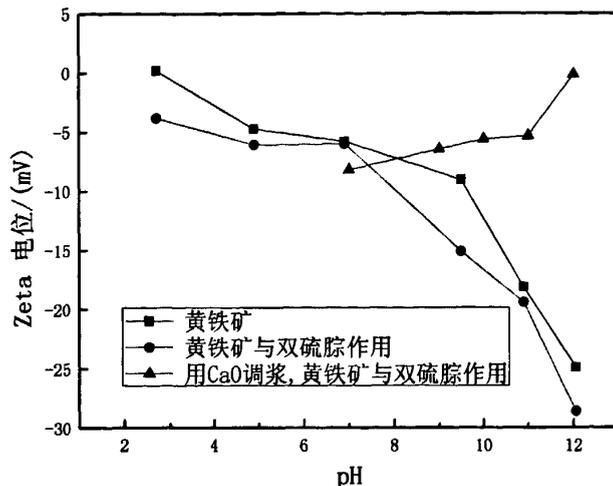
CSU31: 4mg/L

图 4-7 不同 pH 值下 CSU31 对黄铁矿动电位的影响

Fig 4-7 Zeta potential of pyrite as function of pH value

图 4-8 是双硫脲（用量： $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ）在不同 pH 值（pH 值调整剂为盐酸、氢氧化钠或石灰）条件下对黄铁矿的动电位的影响。由图 4-8 可知，双硫脲与黄铁矿作用后，黄铁矿表面的动电位略微变小。与图 4-6 对比可知，双硫脲在黄铜矿表面的吸附远大于其在黄铁矿表面的吸附，说明双硫脲在黄铁矿表面的吸附较少或者基本不吸附。由图 4-8 可知，用氧化钙调 pH 值时，黄铁矿表面的动电位不断升高，说明用氧化钙调浆，矿浆中引入了带正电荷的 Ca^{2+} ，表明其对黄铁矿表面的双电层有较明显的影响。

前面的浮选试验考察了铜离子对黄铁矿浮选的影响，因此，本试验考察了不同 pH 值下铜离子加入后黄铁矿分别与 CSU31、双硫脲作用后的动电位变化规律。图 4-9 是不同 pH 值下铜离子加入后黄铁矿与 CSU31 作用后的动电位变化曲线。为了对比分析图 4-9 也包括了 pH 对黄铁矿动电位的影响曲线、不同 pH 值下加入铜离子对黄铁矿动电位的影响曲线、以及 CSU31 与黄铁矿作用的后动电位的变化曲线。

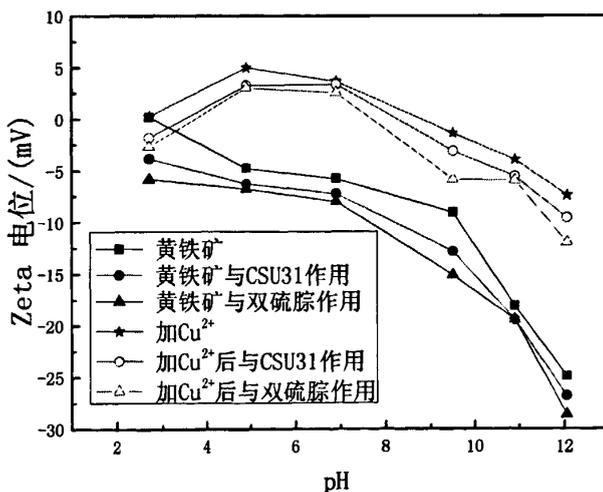


双硫腙: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

图 4-8 不同 pH 值下双硫腙对黄铁矿动电位的影响

Dithizone: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Fig 4-8 Zeta potential of pyrite as function of pH value



CSU31: 4mg/L, 双硫腙: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

铜离子浓度: $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

图 4-9 铜离子加入后黄铁矿与药剂作用后动电位变化曲线

CSU31: 4mg/L, Dithizone: $2.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

Cu^{2+} : $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

Fig 4-9 Zeta potential of pyrite as function of pH value after Cu^{2+} addition

由图 4-9 可知，铜离子加入后，黄铁矿表面的动电位整体正移。在 pH 为

2.7~9.5 之间,黄铁矿表面动电位为正值,当 pH 大于 9.5 后,其表面动电位为负值,因为在强碱性条件下加入的 Cu^{2+} 与 OH^- 反应生成了沉淀物。

在 pH 2.7~12 之间,铜离子加入后黄铁矿分别与 CSU31、双硫脲作用,其表面动电位比只加铜离子后黄铁矿动电位略低,但比捕收剂与黄铁矿作用后的表面动电位要高的多,表明加入的铜离子分别与 CSU31、双硫脲存在协同作用,并影响矿浆的电荷性质。

4.2.3 药剂用量对矿物动电位的影响

CSU31 用量试验是在 pH 为 9.5 时测试的,图 4-10 是 CSU31 用量对矿物动电位的影响。由图 4-10 可知,CSU31 在低用量条件下能迅速改变黄铜矿、黄铁矿表面动电位,且黄铜矿表面动电位比黄铁矿表面动电位负的更多。当 CSU31 用量大于 12mg/L 后,黄铜矿与黄铁矿表面动电位差值相应变小,且变化趋势变缓;在低药剂用量(4mg/L)时,黄铜矿表面动电位与黄铁矿表面动电位差值最大,这与浮选试验规律相吻合。

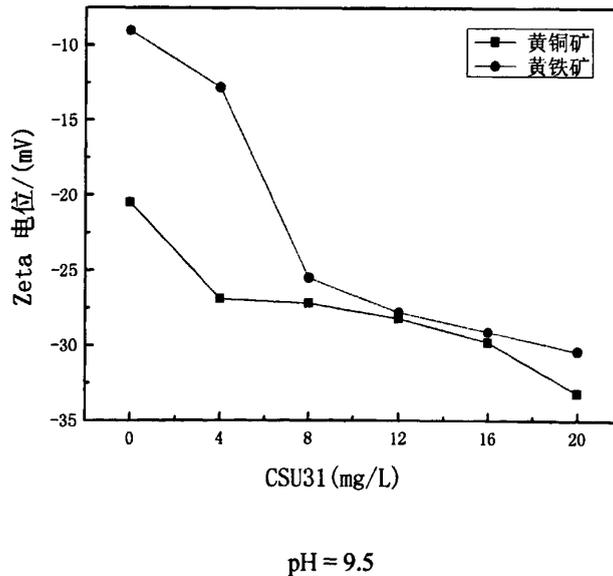
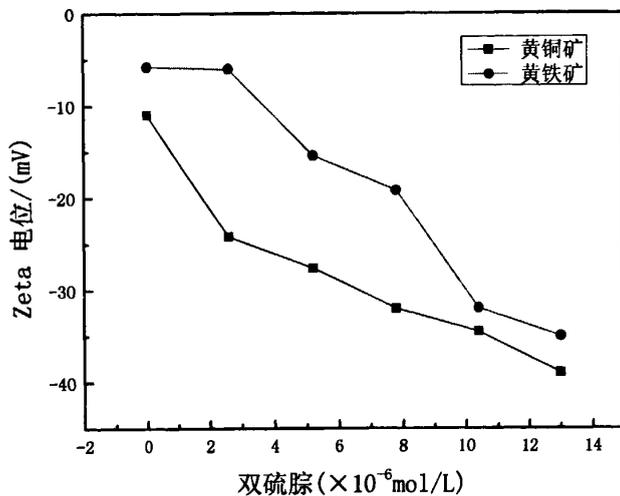


图 4-10 CSU31 用量对矿物动电位的影响

Fig 4-10 Effect of CSU31 dosage on the Zeta potential of mineral

双硫脲用量试验是在 pH 为 6.9 时测试的。图 4-11 是双硫脲用量对矿物的动电位的影响。由图 4-11 可知,双硫脲在低用量条件下能迅速改变黄铜矿表面动电位,而对黄铁矿表面动电位影响较小,当双硫脲用量大于 $5.2 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 后,

黄铁矿表面动电位迅速变小,在整个试验药剂用量范围下,黄铜矿表面动电位比黄铁矿表面动电位负的多。表明双硫脲在黄铜矿表面吸附的更多,且在低药剂用量 ($2.6 \times 10^{-6} \text{mol/L}$) 时,黄铜矿表面动电位与黄铁矿表面动电位差值最大,与浮选试验规律相吻合。



pH = 6.9

图 4-11 双硫脲用量对矿物动电位的影响

Fig 4-11 Effect of dithizone dosage on the Zeta potential of mineral

4.3 药剂在黄铜矿、黄铁矿表面的吸附行为

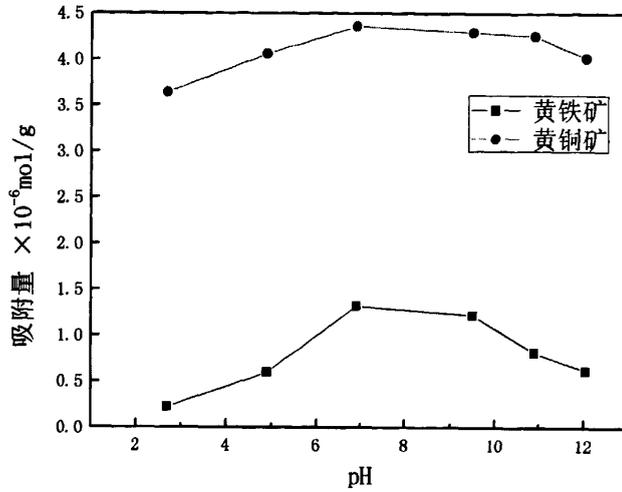
硫化矿捕收剂在矿物表面的吸附方式主要有物理吸附和化学吸附。物理吸附和化学吸附的主要区别在于药剂与矿物表面的作用力不同。化学吸附是化学键力,吸附牢固,不易解析;而物理吸附为分子键力(范德华力),吸附质易于从表面解析。通过对捕收剂在矿物表面吸附量的测定以及红外光谱的分析可以判断药剂在矿物表面的吸附方式。

4.3.1 硫脲在矿物表面的吸附

药剂在矿物表面的吸附量采用减差法间接测定。硫脲用量为 $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,图 4-12 为硫脲在黄铜矿、黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系。由图 4-12 可知,硫脲在黄铜矿表面吸附量明显高于其在黄铁矿表面的吸附量,在中性条件下吸附的最多。

图 4-13 为硫脲在黄铁矿和黄铜矿表面的吸附量与其初始浓度的关系,由图 4-13 可知,固定 pH 值为 9.5 时,随着硫脲初始浓度的增加,矿物表面的药剂吸

附量也不同程度地增加。硫脲在黄铁矿和黄铜矿表面的吸附量与溶液浓度都成直线关系，但是在黄铜矿上的吸附明显高于在黄铁矿表面的吸附，且直线的斜率更大。

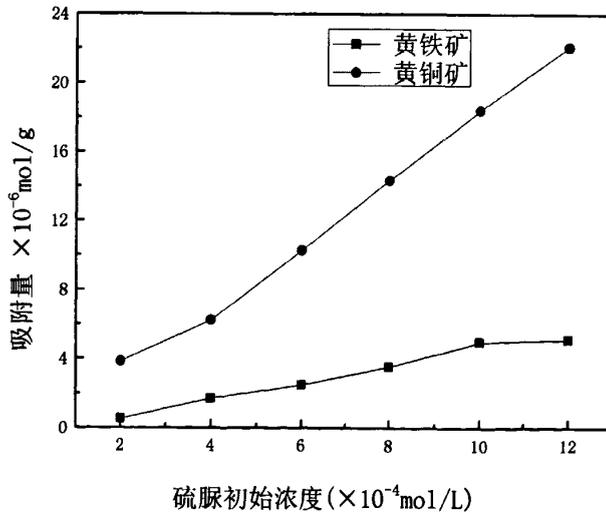


硫脲: 4×10^{-4} mol/L

图 4-12 硫脲在矿物表面吸附量与 pH 的关系

Thiourea: 4×10^{-4} mol/L

Fig 4-12 Relationship between pH and the adsorption of thiourea



pH = 9.5

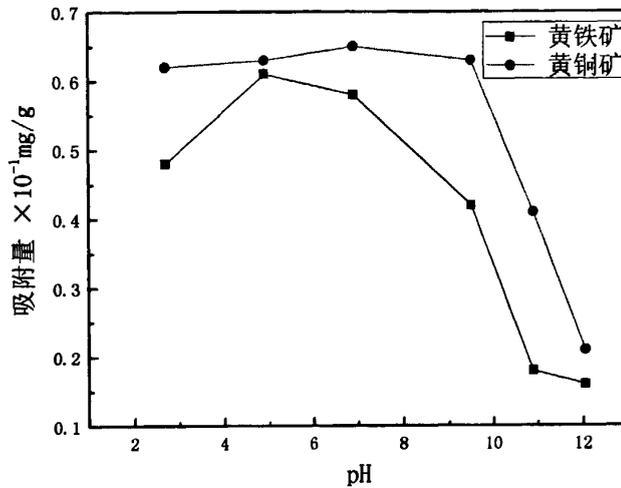
图 4-13 硫脲在矿物表面吸附量与其初始浓度的关系

Fig 4-13 Relationship between reagent dosage and the adsorption of thiourea

4.3.2 CSU31 在矿物表面的吸附

图 4-14 为 CSU31 在黄铜矿、黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系。固定 CSU31 用量为 4mg/L, 由图 4-14 可知, CSU31 在黄铜矿表面吸附量高于其在黄铁矿表面的吸附量, 尤其在 pH 大于 6.9 后, 两者的差距更大。当 pH 大于 9.5 时, CSU31 在黄铜矿表面的吸附急剧下降; 当 pH 大于 6.9 时, CSU31 在黄铁矿表面的吸附急剧下降。

图 4-15 为 CSU31 在黄铁矿和黄铜矿表面的吸附量与其初始浓度的关系, 由图 4-15 可知, 固定 pH 值为 9.5, 随着 CSU31 初始浓度的增加, 矿物表面的药剂吸附量也不同程度地增加, 但在黄铜矿表面吸附多些。CSU31 在两种矿物表面的吸附量与溶液浓度成直线关系, 吸附方程为: $\Gamma = 0.9268c$ 。



CSU31; 4mg/L

图 4-14 CSU31 在矿物表面吸附量与 pH 的关系

Fig 4-14 Relationship between pH and the adsorption of CSU31

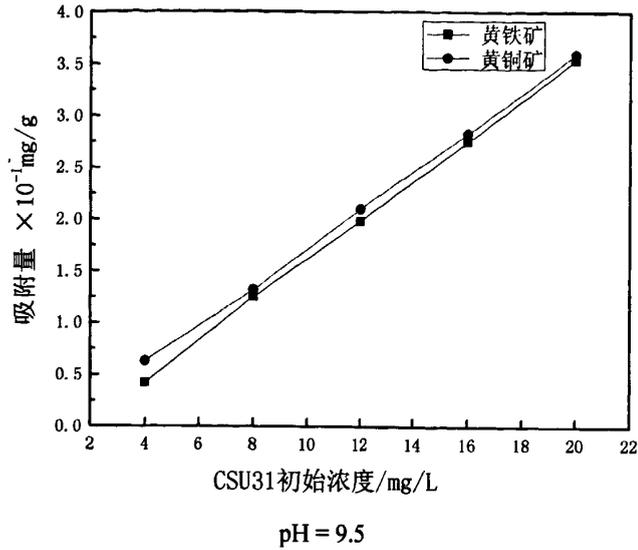
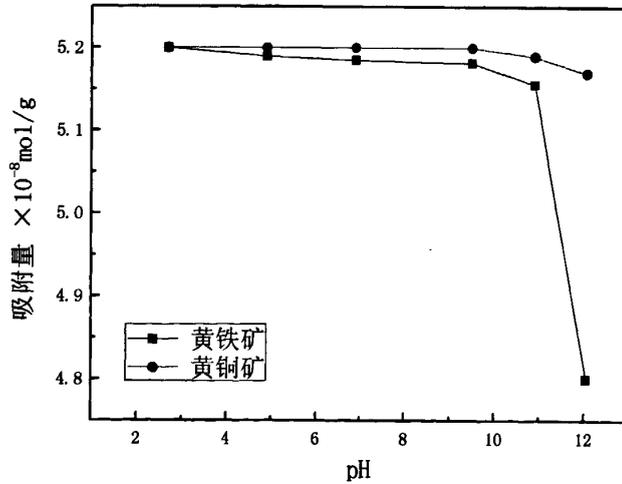


图 4-15 CSU31 在矿物表面吸附量与其初始浓度的关系

Fig 4-15 Relationship between reagent dosage and the adsorption of CSU31

4.3.3 双硫脲在矿物表面的吸附

图 4-16 为双硫脲在黄铜矿、黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系。固定双硫脲用量为 2.6×10^{-6} mol/L，由图 4-16 可知，双硫脲在黄铜矿表面的吸附量高于其在黄铁矿表面的吸附量，尤其当 pH 大于 10.9 后，两者的差距更大。



双硫脲: 2.6×10^{-6} mol/L

图 4-16 双硫脲在矿物表面吸附量与 pH 的关系

Dithizone: 2.6×10^{-6} mol/L

Fig 4-16 Relationship between pH and the adsorption of dithizone

图 4-17 为双硫脲在黄铁矿和黄铜矿表面的吸附量与其初始浓度的关系，由图 4-17 可知，固定 pH 值为 6.9，随着双硫脲初始浓度的增加，矿物表面的药剂吸附量也不同程度地增加，但在黄铜矿表面吸附的更多。双硫脲在黄铜矿表面的吸附量与溶液浓度成直线关系，吸附方程为： $\Gamma = 0.9956c$ 。

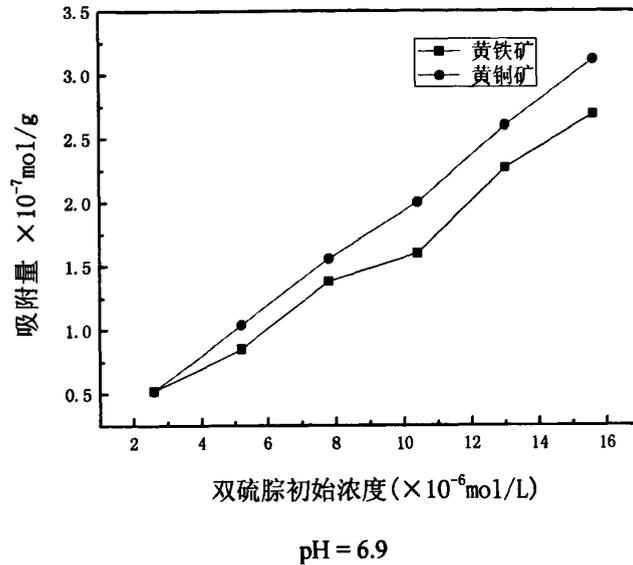


图 4-17 双硫脲在矿物表面吸附量与其初始浓度的关系

Fig 4-17 Relationship between reagent dosage and the adsorption of dithionite

4.3.4 铜离子的加入对药剂在黄铁矿表面吸附的影响

图 4-18 为加与不加铜离子，CSU31 在黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系。由图 4-18 可知，在 pH 2.7~6.9 之间，加铜离子后 CSU31 在黄铁矿表面吸附量比未加铜离子时在黄铁矿表面的吸附多，且呈上升趋势；当 pH 大于 6.9 后，铜离子的加入几乎不影响 CSU31 在黄铁矿表面的吸附，且呈下降趋势。

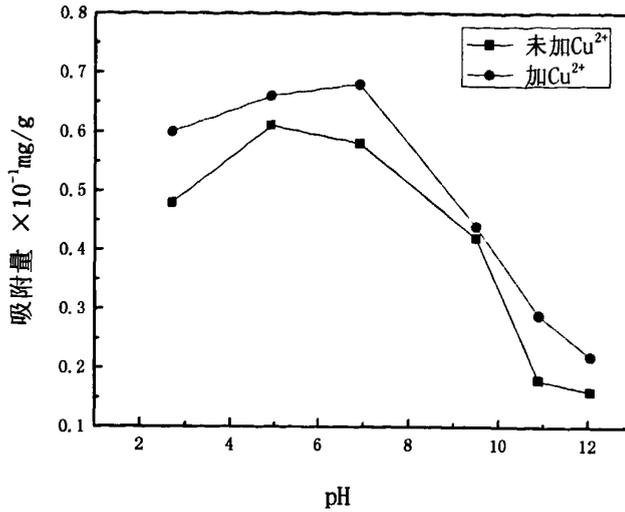


图 4-18 加与不加铜离子，CSU31 在黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系

Fig 4-18 Relationship between pH and the adsorption of CSU31 with Cu²⁺ or without Cu²⁺

图 4-19 为加与不加铜离子，双硫腙在黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系。由图 4-19 可知，在 pH2.7~10.9 之间，加铜离子后双硫腙在黄铁矿表面吸附比不加铜离子时吸附的多，尤其在 pH 大于 10.9 后，两者的差距变大。

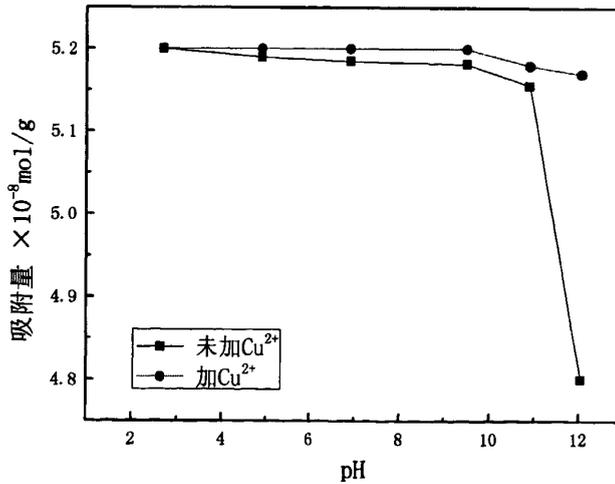


图 4-19 加与不加铜离子，双硫腙在黄铁矿表面吸附量与 pH 的关系

Fig 4-19 Relationship between pH and the adsorption of dithizone with Cu²⁺ or without Cu²⁺

4.4 药剂与黄铜矿、黄铁矿表面作用的红外光谱分析

4.4.1 CSU31 及与矿物作用的红外光谱分析

图 4-20 为 CSU31 的红外光谱图。图中 2957cm^{-1} 和 2855cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 2925.5cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的 C-H 伸缩振动, 1730.3cm^{-1} 为酯类 $-\text{CO}-\text{O}-$ 的 C=O 伸缩振动, 1545.8cm^{-1} 为 S=C-N 伸缩振动, 1461.6cm^{-1} 为苯环的 C=C 骨架振动, 或为 $-\text{C}(\text{S})-\text{N}$ 基团的伸缩振动, 1072.4cm^{-1} 和 1282.9cm^{-1} 为 C=S 的伸缩振动吸收峰, 1370.7cm^{-1} 为磺酸酯 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 的反对称伸缩振动, 743.6cm^{-1} 为苯环单取代 C-H 面外弯曲振动。

图 4-21 是黄铜矿与 CSU31 作用前后的红外光谱图。由图 4-21 可知, 黄铜矿与 CSU31 作用前后的红外光谱图明显不同, 与图 4-20 比较, 在黄铜矿与 CSU31 作用后, 出现了波数为 2957cm^{-1} 和 2854.5cm^{-1} 的 $-\text{CH}_3$ 的 C-H 反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 以及 2925cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2$ 的 C-H 伸缩振动。还出现了 1372.5cm^{-1} 为磺酸酯 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 的反对称伸缩振动吸收峰, 在 1579.8cm^{-1} 处出现了 S=C-N 伸缩振动吸收峰。而 1072.4cm^{-1} 、 1282.9cm^{-1} 的 C=S 伸缩振动吸收峰, 以及 1370.7cm^{-1} 处的磺酸酯 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 的反对称伸缩振动吸收峰减弱甚至消失。说明 CSU31 与黄铜矿作用后其分子中相关基团的键常数发生了变化。由上述分析可知, CSU31 在黄铜矿表面发生了化学吸附。

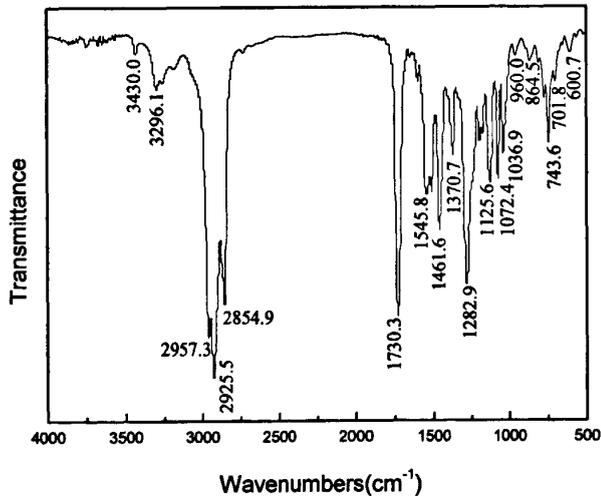


图 4-20 CSU31 的红外光谱

Fig 4-20 Infrared spectrum of CSU31

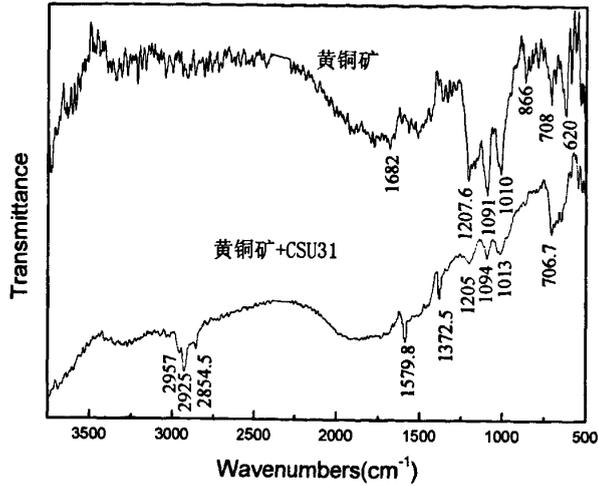


图 4-21 黄铜矿与 CSU31 作用前后的红外光谱图

Fig 4-21 Infrared spectrum of chalcopyrite interact with CSU31

图 4-22 是黄铁矿与 CSU31 作用前后的红外光谱图。从图 4-22 中可知，黄铁矿加与不加铜离子的红外光谱曲线非常相似，且黄铁矿与 CSU31 药剂作用前后的红外光谱曲线基本没变化。由图 4-22 与图 4-20 的对比可知，黄铁矿与 CSU31 药剂作用后的红外光谱图中并未出现 CSU31 药剂的相关基团的特征吸收峰。由上述分析可知，CSU31 在黄铁矿表面的吸附只是简单的物理吸附，且铜离子的加入也不影响 CSU31 在黄铁矿表面的吸附作用。

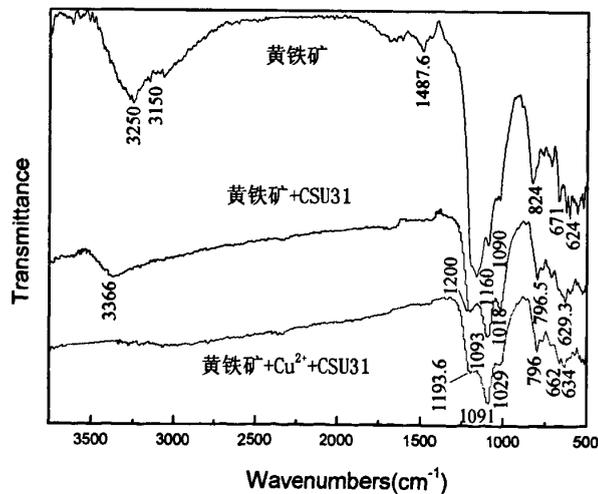


图 4-22 黄铁矿与 CSU31 作用前后的红外光谱图

Fig 4-22 Infrared spectrum of pyrite interact with CSU31

4.4.3 双硫脲及与矿物作用的红外光谱分析

图 4-23 是双硫脲药剂的红外光谱图。图中 3423.4cm^{-1} 为 N-H 的伸展振动吸收峰； 2962.2cm^{-1} 可能为 N-H 的不对称振动吸收峰； 1590cm^{-1} 、 1497.5cm^{-1} 、 1458.1cm^{-1} 为 C=C 骨架振动；其中 1590cm^{-1} 只在苯基与不饱和基团或具有孤对电子对基团共轭时才出现的特征峰； $2000\sim 1600\text{cm}^{-1}$ 的吸收图样为单取代苯环的特征； 1319.2cm^{-1} 、 1250.8cm^{-1} 为 C-N 伸缩振动； 1218.5cm^{-1} 、 1174.0cm^{-1} 为苯环 C-H 面内弯曲振动； 1070.2cm^{-1} 、 889.1cm^{-1} 、 753.3cm^{-1} 、 711.6cm^{-1} 、 677.7cm^{-1} 为苯环单取代 C-H 面外弯曲振动； 573.4cm^{-1} 为 C-H 弯曲振动； 1379.8cm^{-1} 、 1143.5cm^{-1} 为 $-(\text{N})-\text{C}=\text{S}$ 的 C=S 伸缩振动，分析表明药剂与矿物的化学反应应该是 C=S 键的断裂键和反应。

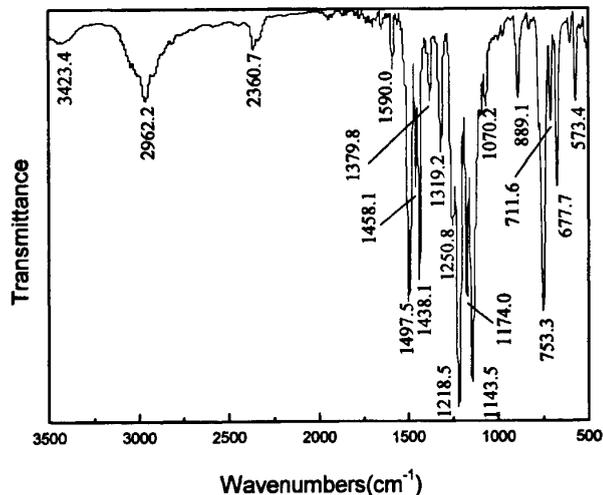


图 4-23 双硫脲的红外光谱

Fig 4-23 Infrared spectrum of dithizone

图 4-24 是黄铜矿与双硫脲作用前后的红外光谱图。由图 4-24 可知，黄铜矿与双硫脲作用前后的红外光谱图明显不同，与图 4-23 比较，在黄铜矿与双硫脲作用后，出现了波数为 1337.7cm^{-1} 的 C-N 伸缩振动吸收峰，位移为 18.5cm^{-1} ；同时还出现了波数为 1594.7cm^{-1} 、 1515.8cm^{-1} 、 687.2cm^{-1} 的 C=C 骨架振动吸收峰， 1379.8cm^{-1} 、 1143.5cm^{-1} 对应的 $-(\text{N})-\text{C}=\text{S}$ 的 C=S 伸缩振动峰，在经双硫脲作用后的黄铜矿的红外光谱中相应的峰值很弱或发生位移甚至消失，说明双硫脲与黄铜矿作用后其分子中 $-(\text{N})-\text{C}=\text{S}$ 的键常数发生了变化。由上述分析可知，双硫脲在黄铜矿表面发生了化学吸附。

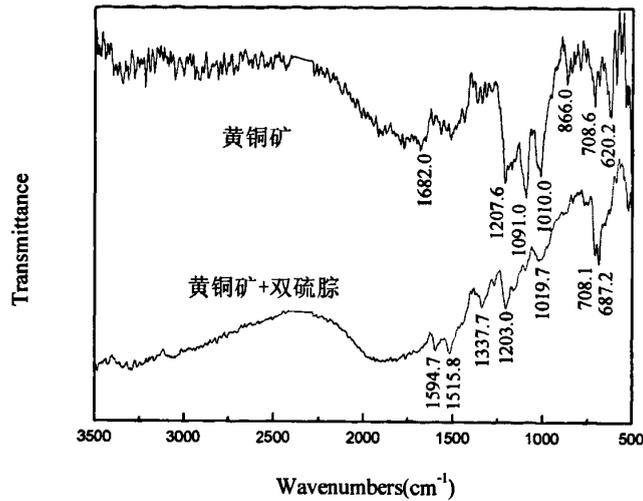


图 4-24 黄铜矿与双硫腙作用前后的红外光谱图

Fig 4-24 Infrared spectrum of chalcopyrite interact with dithizone

图 4-25 是黄铁矿与双硫腙作用前后的红外光谱图。从图 4-25 中可知，黄铁矿加与不加铜离子的红外光谱曲线非常相似，且黄铁矿与双硫腙作用前后的红外光谱曲线基本没变化。由图 4-25 与图 4-23 的对比可知，黄铁矿与双硫腙作用后的红外光谱图中并未出现 1590 cm^{-1} 、 1497.5 cm^{-1} 、 1458.1 cm^{-1} 的 C=C 骨架振动峰，也没有出现 $2000\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的单取代苯环的特征吸收峰等。只在 1091.71 cm^{-1} 、 1092.3 cm^{-1} 出现吸收峰，这与黄铁矿单矿物的 1090.1 cm^{-1} 吸收峰是一致的，而 798.6 cm^{-1} 、 797.3 cm^{-1} 处的吸收峰也不是药剂的吸收峰，可能为杂质峰。由上述分析可知，双硫腙在黄铁矿表面的吸附只是简单的物理吸附。

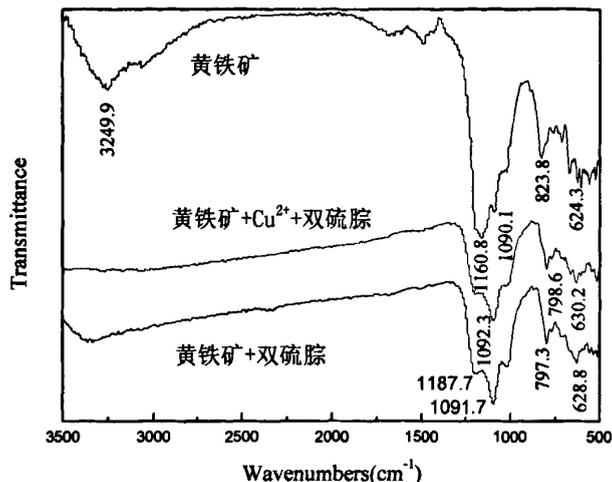


图 4-25 黄铁矿与双硫腙作用前后的红外光谱图

Fig 4-24 Infrared spectrum of pyrite interact with dithizone

4.5 小结

本章主要通过动电位测试、吸附量测试以及红外光谱分析，研究了 CSU31 和双硫腙与黄铜矿、黄铁矿的表面作用机理，研究结果如下：

1. 动电位测试结果表明：矿浆的 pH 值，药剂的种类及用量，以及铜离子的加入都能影响黄铜矿、黄铁矿的表面电位。增大矿浆 pH 值，矿物表面动电位下降；黄铜矿、黄铁矿分别与 CSU31、双硫腙作用后，其表面动电位都负移，黄铜矿表面动电位负移更大；且随着药剂用量的增加，矿物表面动电位都呈下降趋势，且黄铜矿表面动电位下降趋势更大；若加入铜离子，黄铁矿表面动电位正移，若加入铜离子后矿物与捕收剂作用，则矿物表面动电位比在捕收剂溶液中的要高。

2. 吸附量测试结果表明：捕收剂在黄铜矿表面的吸附量比在黄铁矿表面的吸附量多，且吸附量与溶液浓度都成线性关系。铜离子的加入能促进捕收剂在黄铁矿表面的吸附。

3. 红外光谱测试结果表明：CSU31 和双硫腙在黄铜矿表面发生化学吸附，而 CSU31 和双硫腙在黄铁矿表面的吸附属于物理吸附，铜离子的加入不影响药剂与黄铁矿表面的作用形式。

第五章 结论

论文以黄铁矿、黄铜矿的纯矿物为研究对象,选用无水硫酸铜为黄铁矿活化剂,石灰为抑制剂,硫脲、CSU31、双硫脲为捕收剂,采用浮选试验、动电位测试、吸附量测试、红外光谱等检测方法,考察了矿浆 pH 值、药剂种类及用量对两种单矿物可浮性的影响,并探讨了药剂与矿物之间的作用机理,得到以下结论:

1. 浮选试验结果表明:在 pH 为 2.7~12 范围内,硫脲、CSU31 和双硫脲三种捕收剂对黄铜矿的捕收能力都强于对黄铁矿的捕收能力,尤其是 CSU31 和双硫脲对黄铜矿的选择性捕收能力较强,黄铜矿的回收率都在 85%以上;CSU31、双硫脲在整个 pH 范围内对黄铁矿的捕收能力都较差,最大回收率都不到 25%,碱性条件下,矿物基本不浮。三种捕收剂对黄铜矿捕收能力的大小顺序为:双硫脲 \geq CSU31 $>$ 硫脲,且 CSU31(4mg/L)和双硫脲(2.6×10^{-6} mol/L)在较低药剂用量下能对黄铜矿有较强的捕收能力。

2. 用石灰调浆时,在 pH 小于 11 时,黄铜矿用 CSU31 和双硫脲浮选可浮性仍然很好,黄铜矿回收率都在 85%以上,对比用氢氧化钠调 pH,其回收率略有下降,在 pH 大于 11 后,石灰调浆时,黄铜矿回收率降低较多。而用石灰调 pH,在整个 pH 范围内,黄铁矿的浮选受到了较大的抑制。

3. 铜离子的加入对黄铁矿可浮性影响的浮选试验结果表明:用 CSU31 作捕收剂时,在酸性条件下,加铜离子后黄铁矿的回收率比不加铜离子的略高,在碱性条件下,两者回收率基本一样。用双硫脲作捕收剂时,加入 1mol/L 铜离子后,黄铁矿的回收率基本没变化;当加入 4mol/L 铜离子,在酸性条件下,黄铁矿回收率提高较大,最大回收率达到 42%,在碱性条件下,黄铁矿回收率变化不大。铜离子用量试验表明:用 CSU31 做捕收剂时,黄铁矿的回收率随铜离子用量的增加而增加,但增加量不大;用双硫脲作捕收剂时,黄铁矿的回收率随铜离子用量的增加而降低。

4. 动电位测试结果表明:矿浆的 pH 值,捕收剂的种类及用量,以及加入铜离子都会影响黄铜矿、黄铁矿的表面电位。增大矿浆 pH 值,矿物表面动电位下降;当矿物分别与 CSU31、双硫脲作用后,其表面动电位都负移,且黄铜矿表面动电位负移较大;随着捕收剂用量的增加,矿物表面动电位都呈下降趋势,且黄铜矿表面动电位下降趋势更快;若加入铜离子后,黄铁矿表面动电位正移,若加入铜离子后,矿物再与捕收剂作用,则矿物表面动电位比在捕收剂溶液中的要高。

5. 吸附量测试结果表明：硫脲、CSU31 和双硫脲三种捕收剂在黄铜矿表面的吸附量比在黄铁矿表面的吸附量要多，且吸附量与溶液浓度都成线性关系。铜离子加入后，捕收剂在黄铁矿表面的吸附量变大。

6. 红外光谱测试表明：CSU31 和双硫脲在黄铜矿表面发生化学吸附，而 CSU31 和双硫脲在黄铁矿表面的吸附属于物理吸附。

参 考 文 献

1. 董英, 王吉坤, 冯桂林. 常用有色金属资源开发与加工[M]. 北京, 冶金工业出版社, 2005.
2. Woods R, Ga J S. An Elscrochemical Inverstigation of the Natural Flotation of Chalcopyrite[J]. Inter. J. Mineral. Process, 1979, (6): 1-16.
3. Brion D. Etude Par Spectroscopiede Photoelectrons dela Degradation Superficiellede FeS₂, CuFeS₂, ZnS et PbS a l'air et Daus l'eau[J]. Applications of Surface Science, 1980, (5): 133-152.
4. Dittrich M, Sibling S. Cell surface groups of two picocyanobacteria strains studied by zeta potential investigations, potentiometric titration and infrared spectroscopy[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, (286): 487-495.
5. Yoon R H, Luttrell G H. Surface chemistry of collectorless flotation of chalcopyrite[J]. Colloides and Surface, 1984, (12): 129-154.
6. 孙水裕. 无捕收剂浮选的电化学及量子化学研究[J]. 矿冶工程, 1993, 13(2): 22-26.
7. 彭明生. 黄铁矿的电子结构与稳定场研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1985, 5(12): 28-34.
8. 王淀佐. 硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究[J]. 中国有色金属报, 1991, 1(1): 15-21.
9. 原田种臣. Variation in Flotation of Pyrite[J]. 日本矿冶会志, 1967, 83(949): 749-753.
10. 金泉常在. The influence of the Structural Deviation of Pyrite on Its Flotation Characteristics[J]. 日本矿冶会志, 1970, 86(992): 853-858.
11. 陈述文. 八种不同产地黄铁矿的晶体特性与可浮性的关系[D]. 长沙: 中南工业大学, 1982.
12. 冯其明, 陈蓁. 硫化矿物浮选电化学[M]. 长沙, 中南工业大学出版社, 1992.
13. Gaudin A M. Adsorption of Ethyl Xanthate on Pyrite[J]. Trans.AIME, 1956, (207): 65-70.

14. 丁大森, 顾愚. 应用 Y-89 提高铜绿山原生矿分选指标的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1999, (5): 27-29.
15. 丁大森. 应用 Y-89-5 提高鸡笼山金矿选别指标的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2001, (3): 27-33.
16. Harris G H, Ackerman P K, Patrice K. Process for the Recovery of Non-ferrous Metal Sulfides. US Patent 4793852, Oct. 28, 1985.
17. Bikales N M. Cyanoethyl Alkylxanthate Esters. US Patent 3226416, Dec. 28, 1965.
18. Fischer A C. Flotation Process with Use of Xanthogen Chloropropyl Formate. US Patent 4191641, Mar. 4, 1980.
19. Ackerman P K. Use of Xanthogen Formats as Collectors in the Flotation of Copper Sulfide and Pyrite[J]. Inter. J. Mineral. Process, 2000, (58): 1-13.
20. 朱建光, 朱玉霜. 浮选药剂[M]. 长沙, 中南矿冶学院科技情报科, 1982, (1): 17-89.
21. 马克西莫夫. 在萨费亚诺夫斯克矿床铜-锌矿石浮选工艺制定时应用有效的药剂[J]. 国外金属矿选矿, 2006, (2): 25-29.
22. 何小春. 混合用浮选云浮硫铁矿的试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2001, (5): 32-34.
23. 唐林生, 林强, 刘佩华, 等. 新型硫氨酯 ZL4020 浮选性能的研究[J]. 矿冶工程, 1996, 16(3): 26-29.
24. 李崇德. 低碱度浮选分离黄铜矿和黄铁矿及新捕收剂 PAC 应用的研究[D]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2000.
25. 李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000, (8): 2-7.
26. 栾和林. 新型捕收剂 PAC 系列产品的研制与应用[J]. 有色金属(选矿部分), 1998, 50(3): 33-39.
27. Pecina E T, Uribe A, Nava F. The Role of Copper and Lead in the Activation of Pyrite in Xanthate and Non-xanthate Systems[J]. Minerals Engineering. 2006, (19): 172-179.
28. Ralston J. The interaction of butyl ethexycabrbonyl thiourea with sulfide minerals[J]. C.A. 1996(125: 226997k).
29. 顾愚. 提高德兴铜矿精矿品位的关键措施[J]. 江西铜业工程, 1994, (1): 39-40.
30. 杨晓玲. 硫化磷酸氯的捕收性能[J]. 有色金属(选矿部分), 1997, (1): 29-32.

31. 孙伟, 胡岳华, 邱冠周. 高碱环境中黄铁矿表面反应的腐蚀电化学研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(4): 51-54.
32. 熊道陵, 陈湘清, 蒋玉仁. 含钙物质对黄铜矿和黄铁矿浮选行为的影响[J]. 湖南有色金属, 2004, 20 (6): 8-10.
33. 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, 6(3): 6-9.
34. 罗仙平, 邱廷省, 方夕辉, 等. 黄铁矿低碱介质高效有机抑制剂的选择及其机理研究[J]. 江西科学, 2001, 6(19): 79-83.
35. 胡岳华, 章顺利, 邱冠周. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南工业大学学报, 1995, 26(2): 176-180.
36. Bicak O, Ekmekci Z, Bradshaw D J. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. Minerals Engineering, 2007, (20): 996-1002.
37. Fuerstenau M C, Kuhn M C, Elgillani D A. The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite[J]. Trans. AIME, 1968, (241): 148-156.
38. 唐林生. 复杂硫化矿浮选分离的现状与趋势[J]. 矿冶工程, 1988, 8(2): 60-65.
39. 林强. 小分子有机抑制剂的合成及其对黄铁矿和毒砂的抑制性能[J]. 中南矿冶学院学报, 1991, (3): 256-263.
40. 冯其明. 新型有机抑制剂 CTP 对硫化矿的抑制性能[J]. 湖南有色金属, 1995, 11(11): 11-14.
41. 何名飞, 熊道陵, 陈玉平, 等. 一种新型有机抑制剂甘油基黄原酸钠对硫化矿抑制作用机理研究[J]. 矿冶工程, 2007, 27(03): 30-36.
42. 张剑峰, 胡岳华, 邱冠周. 浮选有机抑制剂研究的进展[J]. 有色矿冶, 2000, (2): 15-17.
43. 刘润清, 孙伟, 胡岳华, 等. 巯基类小分子有机抑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.
44. 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.
45. 余雪花. 乙基黄药同黄铁矿作用行为的紫外光谱研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1994,(6): 29-33.
46. 冯其明, 陈蓉. 硫化矿浮选分离有机抑制剂研究进展[J]. 国外金属矿选矿, 1998, (4): 12-15.
47. 胡为柏. 浮选(修订版) [M]. 北京, 冶金工业出版社, 1989.
48. 北京矿冶研究总院, 泗洲选矿厂异步浮选工业试验报告[C].

49. 谢珉. 分步优先浮选工艺的研究[C]. 选矿学术会议论文集. 北京, 冶金工业出版社, 1990.
50. 周少珍. 永平铜矿铜硫浮选工艺的改造实践[J]. 矿冶工程, 1998, 18(12): 25-29.
51. 罗忠义. 我国铜矿选矿技术进展[J]. 有色金属(选矿部分), 1995, (2): 38-42.
52. 刘文华, 合龙华. 建德铜锌多金属矿石快速优先浮选研究及实践[J]. 有色金属(选矿部分), 1997, (5): 1-6.
53. 李崇德, 项则传, 喻正军. 铜硫分步优先浮选工艺的应用[J]. 有色矿山, 1996, (4): 43-47.
54. 李崇德, 项则传. 永平铜矿高氧化率铜硫混合矿的浮选生产[J]. 有色金属(选矿部分), 1998, (4): 8-10.
55. 邱廷省, 罗仙平, 方夕辉, 等. 组合药剂及磁处理对铜硫矿石浮选性能的影响研究[J]. 矿产综合利用. 2000, 10(5): 1-4.
56. 孙水裕. 黄铁矿自诱导浮选的研究[J]. 湖南有色金属, 1993, 2: 81-83.
57. 王淀佐. 硫化矿浮选电化学[J]. 国外金属矿选矿, 1992, 2: 1-20.
58. 王淀佐. 硫化矿电化学调控浮选的研究[J]. 有色矿冶, 1993, (2): 15-18.
59. Yoon R H. Collectorless Flotation of Chalcopyrite and Sphalerite Ores by Using Sodium Sulfide[J]. Inter. J. Mineral. Process, 1981, (8): 31-48.
60. 李柏淡, 孙水裕, 吉干芳. 黄铜矿自诱导浮选新技术的应用研究[J]. 有色金属, 1994, (2): 1-5.
61. 邹晓平. 黄铜矿与黄铁矿无捕收剂浮选分离的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1988.
62. 李海红. 黄铜矿黄铁矿电化学调控浮选分离与机理研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1992.
63. Shoon L K, Tralhar W J, Senior G D. Interactions between Sulphide minerals-the collectorless flotation of pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing. 1994, (40): 287-321.
64. 王云楚. 黄铜矿和黄铁矿诱导浮选的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1989.
65. 张永光, 陈同云. 黄药在黄铁矿表面吸附动力学[J]. 金属矿山, 1995, 5: 45-48.
66. 谢珉, 邓文辉. 黄铁矿的可浮性研究及生产实践[J]. 北京矿冶研究总院学报, 1992, 1(2): 32-37.
67. 沈刚. 黄铜矿、黄铁矿快速浮选分离新技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.

68. 赵福刚. 铜矿的选矿技术进展[J]. 铜业工程, 2006, (4): 13-18.
69. 孙志健, 程新朝. 新型捕收剂 BK-330 优先浮选黄铜矿的研究[J]. 矿冶, 2007, 16(2): 6-8.
70. 童雄, 闫森. 强化有色金属矿石选矿回收伴生银的国内外研究[J]. 国外金属矿选矿, 1999, 35(12): 13-17.
71. 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1987.
72. 邱廷省, 方夕辉, 罗仙平, 等. 无机组合抑制剂对黄铁矿浮选行为及机理研究[J]. 南方冶金学院学报, 2000. 21(2): 95-98.
73. 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J]. 铜业工程, 2004, (4): 15-18.
74. 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙, 中南工业大学出版社, 1987, 246-248.
75. T.佐尔泰著, 施倪承等译, 矿物学原理[M]. 北京, 地质出版社, 1992, 410-425.
76. 王濮 等编著. 系统矿物学(上册) [M]. 北京, 地质出版社, 1982, 288-345.
77. 张志雄 等编. 矿石学[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1981, 83-90.
78. 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙, 中南工业大学出版社, 1996, 160-185.
79. 见百熙. 浮选药剂[M]. 北京, 冶金工业出版社, 1979. 317-325.
80. 帕夫洛维奇·S, 张兴仁, 肖力子. 淀粉、直链淀粉、支链淀粉和葡萄糖单体的吸附作用及其对赤铁矿和石英浮选的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2004, (06): 27-30.
81. 马松勃, 韩跃新, 杨小生, 等. 不同种类淀粉对赤铁矿抑制效果的研究[J]. 有色矿冶, 2006, 22(05): 23-25.

致 谢

行文至此，乃恍觉吾在长之七年光阴已无可追及。心非金石，岂能无动？顿笔追忆，思绪万千，聚散分合，本是人间常情。细品过往，唯吾师吾友吾同窗之情历历，感激之情恐为言语所不能道也！

饮其流时而思其源，成吾学时而念吾师。吾师顾帼华教授，性情温和，学识渊博，其专业之精无不令吾景而仰之。其治学之严谨，工作之踏实，使深奥之科学如细雨般滋润吾心，实乃女中之豪杰。吾自知愚钝不聪，然幸得遇恩师之提点，方得有今日之成绩。恩师授吾于渔而非鱼，令吾知其然更知其所以然，以尽悉学问之道。及至为人，吾所得更甚。师常言传身教，身体力行，吾常道，今生能得之十一，足矣！今吾所学，皆拜师之所赐，他日若有所成，无不获益于此。慨之，幸之，人生之良师，鲜出其右！

时光飞逝，孔子即有如斯之叹，吾之为学已二十余载，所获皆得遇不少恩师之栽培，然中学恩师陈金先生，吾亦甚为感激。初中毕业已九载，然其对吾之教诲未曾中断，吾常得其谆谆教诲，循循善诱。吾每拜访之，吾甚感恩师君子仁爱之风，吾师之秉正刚直之品，吾甚为折服。吾期报恩师之教诲于万一！

读研三载，幸得胡岳华教授、实验室聂珍媛老师、余桂民老师等指教，使吾之研究得以顺利进行，学生不甚感激！

人海茫茫，幸得遇女友孙小俊，其善良贤惠，知书达理，吾甚爱之。其对吾生活照顾之周，常为吾排忧解难，吾甚为感动！

虽不知吾将赴何，然留长之意无悬。念至师兄弟及同窗好友，宁割吾心而不舍离其一。同门师兄张波、邹毅仁给予无私之帮助。吾实验之顺利，得益于师兄之关怀指导，师弟不甚感激！钢铁系博士甘敏，乃吾莫逆之交，其敏尔强记，乐于助人，吾常请助之，均乐而不辞。及陈明莲硕士、艾永亮硕士、钢铁系王祎博士、徐栋梁硕士等给予帮助，其他师弟之配合，吾皆挂之于心。

为山九仞，其台必固。父母之养育，兄弟之手足，流之于体内，更古莫变。父母虽自艰辛，然不让吾等受半点委屈，吾之所需，均倾力助之，吾暗记于心，望寻机报之。亲情、友情、师生情，此三情鼎足，必撑起吾之未来。

絮叨颇多，言不尽意。吾之所愿，所有吾识之人均有幸福溢于心底。
又，望诸位审阅老师身体安好，工作顺利！

李建华

2008年11月 于长沙

攻读硕士期间主要研究成果

一. 参与的科研项目:

[1] 湖北大冶有色金属公司的“高云母脉石复杂难处理铜矿石选矿关键技术研究”项目, 2007.7~2008.12

二. 学术论文

[1] 顾帼华, 李建华, 孙小俊等. 脂类捕收剂-DLZ 对黄铜矿和黄铁矿浮选的选择性作用. 中国矿业大学学报. 2008, 10

[2] 张麟, 李建华, 顾帼华等. 脂类捕收剂-DLZ 对黄铁矿浮选的影响及其作用机理. 中南大学学报 2008.10