

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2021.03.025

# L-半胱氨酸与NaHS组合抑制剂在铜钼分离浮选中的应用及其机理研究

刘文刚,徐胜,刘文宝,张乃旭,赵盼星

(东北大学 资源与土木工程学院,沈阳 110819)

**摘要:**针对目前铜钼分离中黄铜矿抑制剂用量大、环境污染严重等问题,采用L-半胱氨酸(L-CYS)与NaHS的组合作为抑制剂,对黄铜矿和辉钼矿浮选分离进行了研究。在黄药体系下,分别考察了单一抑制剂L-CYS、NaHS和组合抑制剂对单矿物及人工混合矿浮选效果的影响。结果表明,在pH=8,药剂配比为1:30,药剂用量为310 mg/L时,组合抑制剂对黄铜矿的抑制效果最佳。此时组合抑制剂相较于单一抑制剂,NaHS用量由600 mg/L减少到300 mg/L,药剂用量减少了一半。Zeta电位测定结果表明,L-CYS、NaHS均可以吸附在黄铜矿表面,同时二者组合使用可以在黄铜矿表面发生共吸附。红外光谱测定结果表明,丁基黄药在黄铜矿表面发生化学吸附,NaHS可以解吸黄铜矿表面的黄药,L-CYS单独使用无法去除黄铜矿表面的黄药。二者组合使用时,首先NaHS解吸矿物表面的黄药,然后NaHS和L-CYS共同吸附在黄铜矿表面,从而使黄铜矿表面亲水。

**关键词:**L-半胱氨酸;NaHS;组合抑制剂;铜钼分离;黄药体系

中图分类号:TD923; TD952

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2021)03-0000-00

## Study on the Application and Mechanism of Combined Depressants of L-Cysteine and NaHS in Copper-Molybdenum Separation Flotation

LIU Wengang, XU Sheng, LIU Wenbao, ZHANG Naixu, ZHAO Panxin

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of large dosage of chalcopyrite depressant and serious environmental pollution in the separation of copper and molybdenum, the flotation separation of chalcopyrite and molybdenite was studied by using the combination of L-cysteine (L-CYS) and NaHS as depressant. In the xanthate system, the effects of single depressant L-CYS, NaHS and combined depressants on the flotation of single minerals and artificial mixed minerals were investigated. The results show that when pH value is 8, reagent ratio is 1:30 and reagent dosage is 310 mg/L, the combined depressant has the best inhibition effect on chalcopyrite. At this time, compared with the single depressant, the dosage of NaHS was reduced from 600 mg/L to 300 mg/L, and the dosage of NaHS was reduced by half. The results of Zeta potential showed that both L-CYS and NaHS could be adsorbed on the surface of chalcopyrite, and the combination of L-CYS and NaHS could co-adsorb on the surface of chalcopyrite. The results of infrared spectroscopy showed that butyl xanthate was chemically adsorbed on the surface of chalcopyrite, and the xanthate on the surface of chalcopyrite could be desorbed by NaHS, while L-CYS alone could not remove the xanthate. When both are used in combination, the xanthate on the mineral surface is firstly desorbed by NaHS, and then NaHS and L-CYS are jointly adsorbed on the chalcopyrite surface, so that chalcopyrite surface is hydrophilic.

**Key words:** L-cysteine; NaHS; combined depressant; copper-molybdenum separation; butyl xanthate system

收稿日期:2020-11-16

基金项目:中央高校基本科研业务专项资金资助项目(N180106004)

作者简介:刘文刚(1981-),男,山东潍坊人,博士,教授,博士生导师,主要从事选矿药剂的研发及矿物加工过程中的环境保护研究。

通信作者:徐胜(1996-),男,山东济南人,硕士研究生,主要研究方向为铜钼分离选矿药剂的研发。

钼是一种稀有金属,在地壳中的平均含量为0.001%,主要赋存在辉钼矿中,并与黄铜矿等铜矿紧密伴生<sup>[1-2]</sup>。据统计,世界近50%的钼产自于铜钼矿石<sup>[3]</sup>,目前铜钼矿石品位较低,选别难度较大,国内主要采用混合浮选—铜钼分离的工艺处理低品位铜钼矿石<sup>[4]</sup>,但黄铜矿和辉钼矿的可浮性相近,分选困难。抑铜浮钼是最常用的铜钼分选方法<sup>[5]</sup>,其中黄铜矿抑制剂主要有有硫(氢)化钠、巯基乙酸(钠)、诺克斯药剂、氰化物等药剂<sup>[6-7]</sup>。硫氢化钠是目前选矿厂中最常用的黄铜矿抑制剂,但易氧化分解,在生产中药剂消耗量大<sup>[8-9]</sup>、易产生有毒气体<sup>[10]</sup>,这不仅增加工业成本,还污染环境。因此,经济环保的铜钼分离抑制剂的研发成为众多学者的研究热点。

L-半胱氨酸(L-CYS)是一种具有活性巯基的氨基酸,其在食品、医药、化妆品行业广泛应用<sup>[11]</sup>。据报道,L-半胱氨酸对于黄铜矿单矿物的抑制作用较好<sup>[12]</sup>,但在生产实践中的应用并无相关报道。L-半胱氨酸具有-SH和-COOH功能基团,且有供电子基团-NH<sub>2</sub>增加了分子的电负性,这满足作为黄铜矿抑制剂的需求。

鉴于此,针对目前铜钼分离中黄铜矿抑制剂NaHS用量较大且对环境污染严重等实际问题,本研究将组合L-半胱氨酸与NaHS作为一种新型组合

抑制剂进行系统的铜钼分离试验。黄药类药剂作为铜钼混合浮选时的捕收剂,在矿浆及矿物表面的残留会恶化后续的铜钼分离作业,但目前针对铜钼分离抑制剂的研究中,较少考虑黄药类捕收剂对黄铜矿抑制剂的影响,为模拟矿物表面有黄药残留的条件,进行了黄药体系下的单矿物和人工混合矿浮选试验,考察了组合抑制剂对黄铜矿的抑制性能,同时通过Zeta电位、红外光谱检测揭示了组合抑制剂在铜钼浮选分离中的作用机理,从而为铜钼分离组合抑制剂在生产实际中的应用提供参考。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 矿样、药剂

试验所用黄铜矿矿石取自湖北大冶,经手选、破碎(小于5 mm)、陶瓷球磨及筛分得到45~100 μm粒级黄铜矿试样。辉钼矿矿石取自湖北大冶,经手选除杂,将薄层状辉钼矿置于高速搅拌器破碎,筛分得45~100 μm粒级辉钼矿试样。

对黄铜矿和辉钼矿单矿物进行了化学组分分析,分析结果表明黄铜矿中Cu品位为31.50%,黄铜矿的纯度达到91.15%,辉钼矿Mo品位为56.52%,辉钼矿的纯度达到94.20%。XRD分析结果表明,所制得矿样的物相主要为黄铜矿和辉钼矿,矿样纯度均很高,达到试验要求。

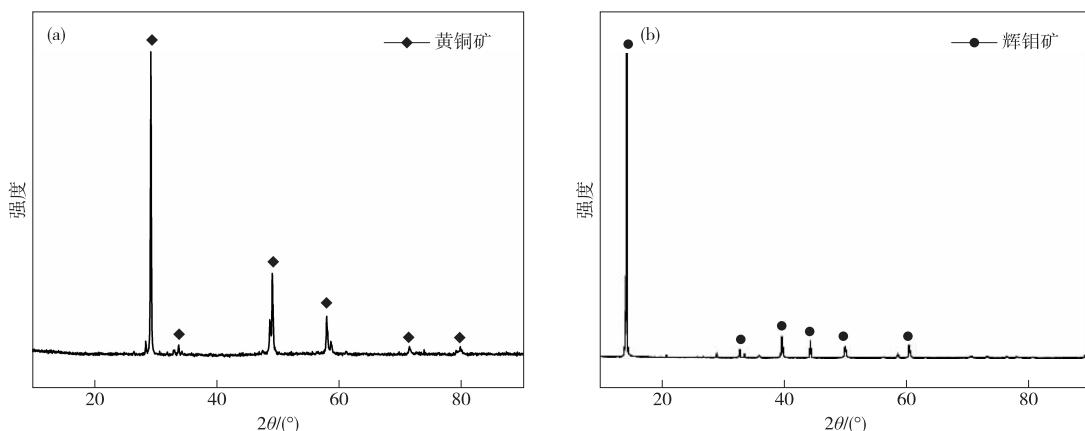


图1 黄铜矿和辉钼矿的XRD分析图谱

Fig. 1 XRD spectra of chalcopyrite and molybdenite

试验所用药剂L-半胱氨酸、HCl、NaOH为化学纯,NaHS、丁基黄药、煤油、松醇油为工业纯。所用药剂均用去离子水进行配置后使用。

### 1.2 浮选试验

单矿物浮选试验在XFGC型挂槽式浮选机(主轴转速1 602 r/min)上进行。首先称取2 g矿样于烧杯中,加入40 mL去离子水后置于超声波清洗器中,超声5 min后将上清液倒出,将矿物转移至20 mg/L的

丁基黄药溶液中,磁力搅拌20 min使黄药充分吸附,将过滤后的矿物冲入浮选槽中定容至40 mL进行浮选,浮选试验流程如图2所示。最后将浮选产品进行烘干、称重并计算回收率。

人工混合矿浮选试验,每次称取5 g人工混合矿(黄铜矿和辉钼矿质量比为3:1),其余浮选条件与单矿物浮选试验保持一致,最后通过化验分析浮选精矿和尾矿中Cu和Mo的元素含量来计算回收率。

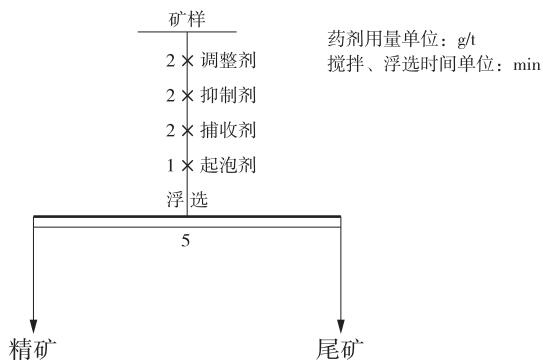


图2 矿物浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of single mineral flotation tests

### 1.3 Zeta电位测量

将待测矿物用玛瑙研钵磨至 $-5\text{ }\mu\text{m}$ 以下，每次取40 mg矿样于50 ml烧杯中并加入40 mL的KCl( $1\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ )溶液，置于超声清洗机中超声5 min后，调节矿浆pH后按浮选顺序依次向烧杯中加入适量药剂，磁力搅拌5 min后移取上清液用于检测，每个样品进行3次平行测量，选取平均值。

### 1.4 红外吸收光谱检测

将待测矿样研磨至 $-5\text{ }\mu\text{m}$ 以下，与药剂充分作用后真空干燥。将待测样品与KBr按比例(1:100)充分研磨，样品混合均匀后在压片机上压片，放

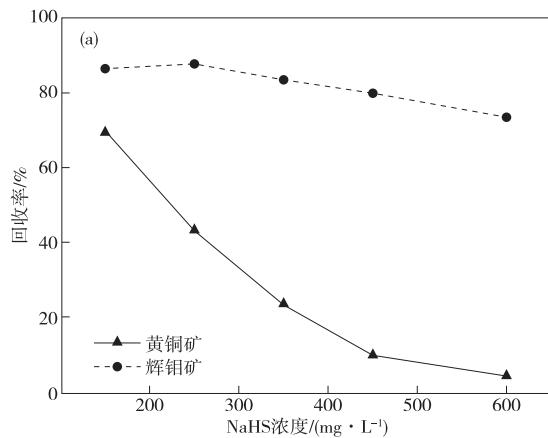


图3 NaHS和L-CYS浓度对矿物可浮性的影响

Fig. 3 Effects of NaHS and L-CYS concentrations on mineral flotability

### 2.1.2 黄药体系下组合抑制剂比例对单矿物可浮性影响

L-CYS和NaHS不同组合比例对单矿物可浮性的影响如图4所示。由于二者药剂用量差异较大，所以固定L-CYS用量，通过逐步提高NaHS用量，以获取最佳抑制剂组合比例，本试验固定L-CYS用量为15 mg/L。由图4结果可知，当L-CYS和NaHS的用量比为1:30时，黄铜矿的回收率为5.53%，

入傅立叶转换红外光谱仪中，在 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内进行红外光谱检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单矿物浮选试验

#### 2.1.1 黄药体系下单一抑制剂对单矿物可浮性影响

图3为不同浓度条件下NaHS和L-CYS对单矿物可浮性影响的试验结果。从图3(a)中可以看出，黄铜矿回收率随着NaHS浓度增加迅速减少，在600 mg/L时黄铜矿回收率仅为4.60%，黄铜矿的可浮性受到抑制，这是由于NaHS解离出的 $\text{HS}^-$ 与黄铜矿表面的黄药产生竞争吸附<sup>[13]</sup>，解吸黄药的同时使自身吸附在矿物表面，且在NaHS较高浓度下会有不溶性的铁氧化物<sup>[14]</sup>覆盖在黄铜矿表面，使黄铜矿表面亲水。图3(b)的试验结果表明，在药剂用量为10~50 mg/L内，随着L-CYS用量增加，黄药吸附后的黄铜矿和辉钼矿都表现出良好的可浮性。L-CYS对黄药吸附后的黄铜矿几乎无抑制性，这将会限制L-CYS在铜钼分离实际生产中单独使用。相比于黄铜矿，辉钼矿的可浮性受NaHS和L-CYS的影响较小，回收率维持在80%附近。

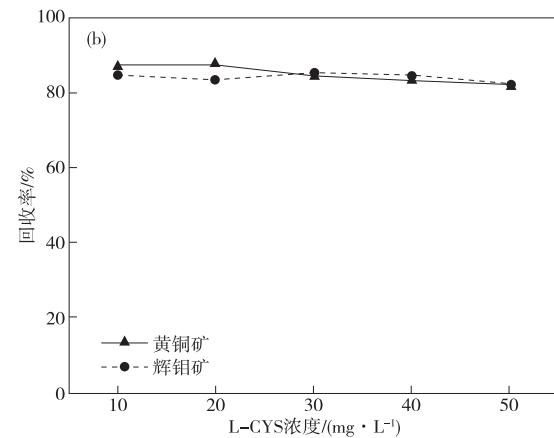


图3 NaHS和L-CYS浓度对矿物可浮性的影响

Fig. 3 Effects of NaHS and L-CYS concentrations on mineral flotability

辉钼矿回收率为76.42%，二者可浮性差异最大，此时对黄铜矿抑制效果最佳，故选取1:30为组合药剂比例。

#### 2.1.3 黄药体系下组合抑制剂浓度对单矿物可浮性影响

在组合抑制剂配比为1:30的条件下，进行了组合抑制剂浓度试验，探讨黄药体系下组合抑制剂的性能。试验结果如图5所示。

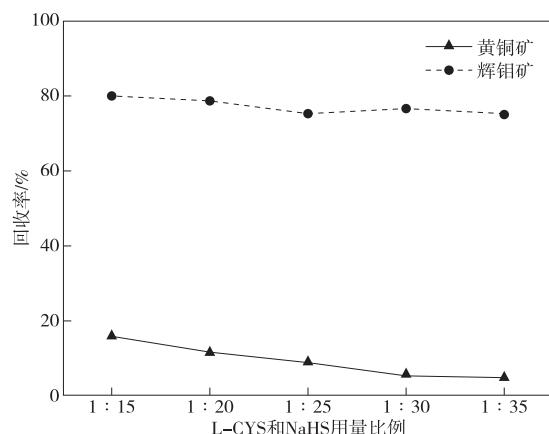


图4 组合抑制剂用量比例对矿物可浮性影响

Fig. 4 Effect of dosage ratio of combined depressant on mineral flotability

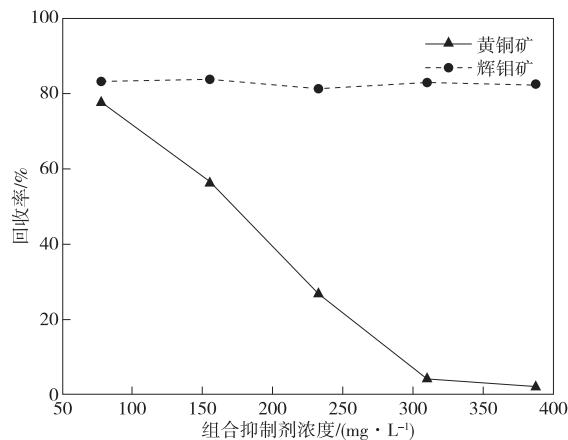


图5 组合抑制剂浓度对矿物可浮性影响

Fig. 5 Effect of combined depressant concentration on mineral flotability

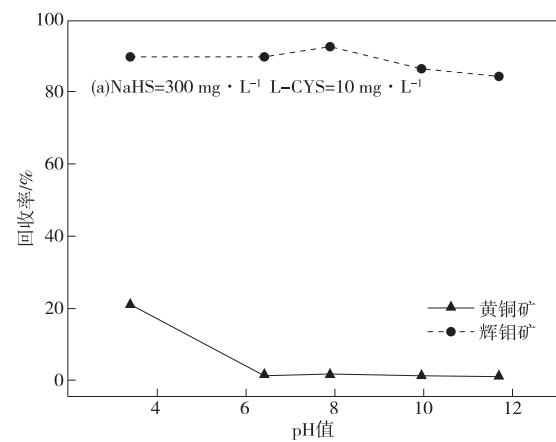


图6 pH值和组合抑制剂浓度对矿物影响

Fig. 6 Effect of pH and combined depressant concentration on mineral flotability

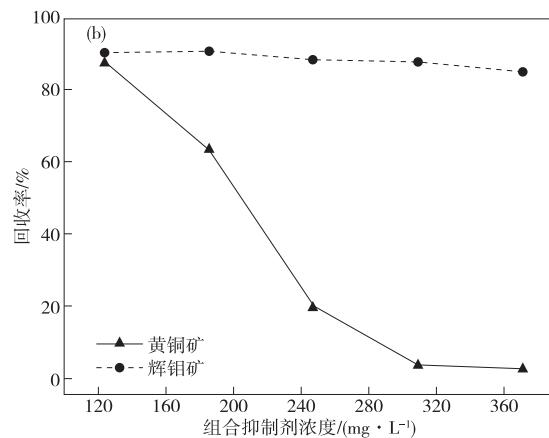
### 2.3 Zeta电位试验

图7考察了单一抑制剂(NaHS、L-CYS)和组合抑制剂在不同pH值条件下对黄铜矿Zeta电位的影响。

由图5结果可知,随着组合抑制剂用量增加,黄铜矿的可浮性迅速下降,在组合抑制剂浓度为310 mg/L时,浮选回收率由77%下降至4%,而在整个试验范围内辉钼矿的回收率不受组合抑制剂的影响,维持在80%左右。10 mg/L的L-CYS与300 mg/L的NaHS搭配使用,在不影响选矿指标的情况下,减少了NaHS近一半的用量,组合抑制剂效果明显。根据上述结果可以推测,组合抑制剂中的NaHS可以解吸黄铜矿表面的黄药,然后L-CYS与NaHS可以同时与黄铜矿表面发生作用,从而增加黄铜矿表面的亲水性。

### 2.2 人工混合矿浮选试验

为进一步验证组合抑制剂的效果,组合抑制剂在不同的pH和浓度条件下,对黄药体系下人工混合矿进行浮选分离试验,试验结果如图6所示。由图6(a)可知,在pH值为3~12时,辉钼矿的回收率呈现缓慢上升后下降的趋势,在pH=8时,回收率可达92%。黄铜矿的回收率随着pH的增加先下降,在pH=6.7时达到最小值,随着pH值的继续增加回收率趋于稳定。在pH=8时,黄铜矿和辉钼矿可浮性差异最大,在此环境下有利于两种矿物的浮选分离,故选取pH为8作为浮选分离条件。由图6(b)可知,当组合抑制剂药剂浓度为310 mg/L(L-CYS: NaHS=1:30)时,钼精矿中黄铜矿的回收率仅为3.31%,辉钼矿回收率为87.89%,黄铜矿和辉钼矿能够得到有效分离。人工混合矿试验结果与单矿物一致,验证了组合抑制剂的有效性。



由图7结果可知,当pH值在较低的范围内(pH<4),黄铜矿表面荷正电,可以看出黄铜矿的零电点在pH值为4的附近<sup>[15]</sup>。当添加一定量的NaHS或者

L-CYS时,零电点发生左移,黄铜矿表面的负电荷明显增加,说明NaHS或者L-CYS均在矿物表面发生了吸附,即使在大于黄铜矿零电点的pH范围内加入抑制剂,黄铜矿表面负电荷依然增加,这可能是由于两种抑制剂在矿物表面均发生了化学吸附。可以明显看出,相比于单一抑制剂,组合抑制剂的加入使黄铜矿表面负电荷增加量变大,这可能是NaHS和L-CYS在矿物表面可以同时发生吸附,使矿物表面负电荷增加。

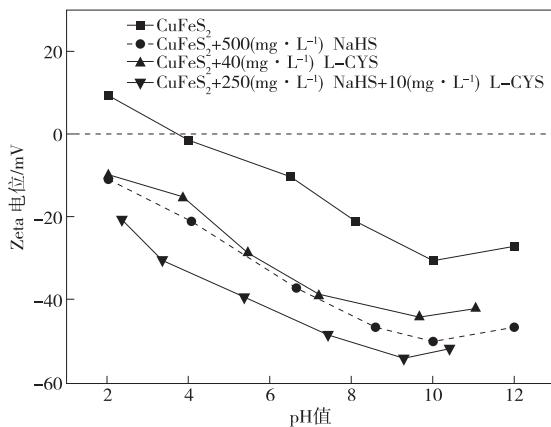


图7 黄铜矿与抑制剂作用后Zeta电位的变化

Fig. 7 Change of Zeta potential after reaction of chalcopyrite with depressant

#### 2.4 红外光谱试验

图8为黄铜矿和药剂作用后(丁基黄药、NaHS、L-CYS)的红外光谱图。黄铜矿与丁基黄药发生作用后,在2 960( $-\text{CH}_3$ )、1 110(C—O—C)和1 058 cm<sup>-1</sup>(C=S)处分别出现了特征吸收峰<sup>[16-17]</sup>,说明了丁基黄药在黄铜矿表面发生了化学吸附作用。经黄药处理后的黄铜矿在与NaHS发生作用后,可以发现上述的三个特征吸收峰全部消失,表明矿物表面的丁基黄药被脱除,这是由于HS<sup>-</sup>可以解吸矿物表面的黄药类捕收剂。经黄药处理后的黄铜矿与L-CYS发生作用,除了2 961、1 120和1 050 cm<sup>-1</sup>处黄药的特征吸收峰,在1 200~1 450 cm<sup>-1</sup>内出现了宽而分散的羧基基团的吸收峰<sup>[18]</sup>,但2 550 cm<sup>-1</sup>处-SH的特征吸收峰<sup>[19]</sup>消失,可以推断,L-半胱氨酸通过-SH在黄铜矿表面发生了化学吸附,与铜离子形成L-CYS-铜的络合物<sup>[12]</sup>,但是其无法使黄铜矿表面的黄药解吸,所以对经黄药吸附后的黄铜矿抑制性较差。经过黄药吸附的黄铜矿在组合抑制剂的作用下,可以明显发现黄药的特征吸收峰全部消失,只剩下羧基基团的吸收峰,这说明组合抑制剂在NaHS脱除黄药的同时,并不会影响L-CYS在矿物表面的吸附,二者共同吸附使黄铜矿表面亲水,起到了抑制黄铜矿上浮的作用。

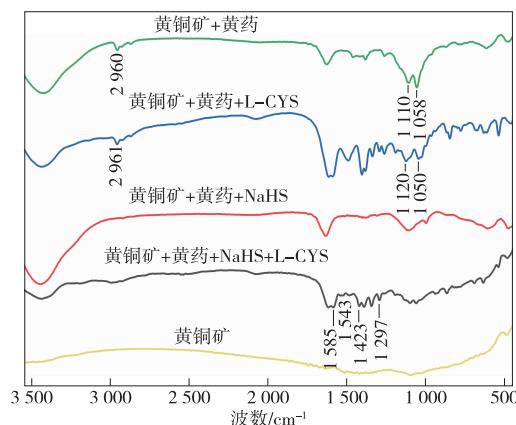


图8 黄铜矿药剂吸附红外图

Fig. 8 FTIR of chalcopyrite interaction with different flotation reagents

### 3 结论

1)在丁基黄药体系下,对比单一抑制剂和组合抑制剂的试验结果,NaHS用量较高时对黄铜矿抑制性较好,高达600 mg/L;L-CYS用量虽少,但是在黄药体系下L-CYS对黄铜矿失去了抑制性;当矿浆初始pH=8,NaHS和L-CYS的组合抑制剂配比为1:30,用量为310 mg/L时,黄铜矿浮选回收率仅为3.31%,辉钼矿回收率为87.89%,二者分离效果最佳,组合抑制剂的使用降低了NaHS药剂用量,减少了环境污染。

2)Zeta电位结果表明,NaHS和L-CYS均在黄铜矿表面发生了吸附,使得黄铜矿的Zeta电位发生负移,且在组合使用时,黄铜矿Zeta电位负移程度较单一抑制剂更大,说明二者共同在矿物表面发生了吸附作用。

3)红外光谱结果表明,对于黄药吸附过的黄铜矿,NaHS和L-CYS均可以在矿物表面发生吸附。NaHS可以脱除吸附在矿物表面的黄药,但是L-CYS无法使矿物表面的黄药发生解吸。二者组合使用时,NaHS可以首先解吸矿物表面的黄药,从而使NaHS和L-CYS能更好的共同吸附在黄铜矿表面,增加黄铜矿表面的亲水性。

### 参考文献

- [1] 李鹏远,周平,唐金荣,等.中国铜矿资源供应风险识别与评价:基于长周期历史数据分析预测法[J].中国矿业,2019,28(7):44-51.  
LI Pengyuan, ZHOU Ping, TANG Jinrong, et al. Identification and evaluation of copper supply risk for China: using method of long-term historical data analysis [J]. China Mining Magazine, 2019, 28 (7): 44-51.
- [2] 付静波,赵宝华.国内外钼工业发展现状[J].稀有金属,2007,31(增刊1):151-154

- FU Jingbo, ZHAO Baohua. Present states of development of molybdenum industry at home and abroad[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007, 31 (S1): 151-154.
- [3] 郑昕,卢毅屏,冯其明.从铜钼矿石选钼的理论与实践[J].国外金属矿选矿,1995(12):28-34.
- ZHENG Xin, LU Yiping, FENG Qiming. Theory and practice of separating molybdenum from copper-molybdenum ores[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1995(12):28-34.
- [4] 李兵.浅谈我国铜硫化矿选矿技术的现状及进展[J].企业技术开发,2015,34(13):109-110.
- LI Bing. The present situation and progress on China's copper sulfide ore dressing technology[J]. Technological Development of Enterprise, 2015, 34(13):109-110.
- [5] 郭键柄,陈国宝,杨洪英,等.内蒙古某铜钼混合精矿分离浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2015(2):15-19.
- GUO Jianbing, CHEN Guobao, YANG Hongying, et al. Selective flotation of a copper-molybdenum bulk concentrate from Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(2):15-19.
- [6] 代宗,蒋太国,方建军,等.铜钼混合精矿浮选分离的研究进展[J].矿山机械,2017,45(4):1-6.
- DAI Zong, JIANG Taiguo, FANG Jianjun, et al. Research progress on flotation separation of copper-molybdenum concentrate mixture [J]. Mining & Processing Equipment, 2017, 45(4):1-6.
- [7] 黄崇惠,欧乐明.铜钼混合精矿浮选分离抑制剂的研究[J].有色金属(选矿部分),1998(2):37-41.
- HUANG Chonghui, OU Leming. Research progress on flotation separation technology of copper-molybdenum mixed concentrate [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1998(2):37-41.
- [8] 逢军武.西藏某选矿厂铜钼混合精矿分离浮选试验[J].现代矿业,2019,35(2):108-112.
- PANG Junwu. Experiment on separation flotation of a concentrator copper-molybdenum bulk concentrate in Tibet[J]. Modern Mining, 2019, 35(2):108-112.
- [9] 俞娟,杨洪英,周长志,等.某难选铜钼混合矿分离浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2008(6):6-8,54.
- YU Juan, YANG Hongying, ZHOU Changzhi, et al. Experimental study on separating a refractory copper-molybdenum mixed ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2008(6):6-8,54.
- [10] 杜耀,方圆,沈东升,等.填埋场中硫化氢恶臭污染防治技术研究进展[J].农业工程学报,2015,31(增刊1):269-275.
- DU Yao, FANG Yuan, SHEN Dongsheng, et al. Review on pollution control technologies of hydrogen sulfide odor in landfill[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2015, 31(S1):269-275.
- [11] 贾存江,王英燕,赵丽丽.L-半胱氨酸的生产方法及应用进展[J].齐鲁药事,2007(9):553-555.
- JIA Cunjiang, WANG Yingyan, ZHAO Lili. Progress in production method and application of L-cysteine[J]. Journal of Pharmaceutical Research, 2007(9):553-555.
- [12] 李明阳.抑制剂分子构型对铜钼分离影响的机理研究[D].沈阳:东北大学,2017.
- LI Mingyang. Mechanism study on the effect of depressant structures on copper-molybdenum separation[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [13] 邱廷省,丁声强,张宝红,等.硫化钠在浮选中的应用技术现状[J].有色金属科学与工程,2012,3(6):39-43.
- QIU Tingsheng, DING Shengqiang, ZHANG Baohong, et al. Application situation of sodium sulfide in the flotation[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(6):39-43.
- [14] MATSUOKA H, MITSUHASHI K, KAWATA M, et al. Surface properties of copper-sulfide minerals with sodium-hydrosulfide activation[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106530. Doi: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106530.
- [15] REYES-BOZO L, ESCUEDEY M, VYHMEISTER E, et al. Adsorption of biosolids and their main components on chalcopyrite, molybdenite and pyrite: Zeta potential and FTIR spectroscopy studies [J]. Minerals Engineering, 2015, 78:128-135.
- [16] 翟庆祥.含钼铜精矿脱药过程中黄药的迁移与转化规律研究[D].沈阳:东北大学,2014.
- ZHAI Qingxiang. Migration and transformation of xanthate in the course of reagent-removal for copper concentrate containing molybdenum [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014.
- [17] 苏建芳.异极性巯基浮选捕收剂在方铅矿表面的吸附行为及机理研究[D].长沙:中南大学,2012.
- SU Jianfang. Study on adsorption behavior and mechanism of heteropolar sulfhydryl collectors on galena[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [18] 赵健存.L-cysteine对极端嗜热古菌浸出镍铜硫化矿和黄铜矿浸出影响研究[D].长沙:中南大学,2010.
- ZHAO Jiancun. Effect of L-cysteine on the bioleaching of Ni-Cu sulphide and chalcopyrite with extremely thermophilic[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [19] MA X, GUO Q, XIE Y, et al. Green chemistry for the preparation of l-cysteine functionalized silver nanoflowers[J]. Chemical Physics Letters, 2016, 652:148-151.