

doi:10.3969/j.issn1671-9492.2019.05.024

铜钼分离抑制剂分子生命周期评价

吴桂叶^{1,2}, 朱阳戈^{1,2}, 刘慧南^{1,2}, 刘崇峻^{1,2}, 纪爱亮^{1,2}, 何伟^{1,2},
尹琨^{1,2}, 刘龙利^{1,2}

(1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;
2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160)

摘要:针对选矿药剂对环境影响较大的问题,首次利用生命周期评价技术,建立了铜钼分离抑制剂 NaHS 与 BK511 生命周期排放评价模型,并对比二者的生命周期排放评价指标。研究表明: BK511 产品毒性低,用量少,采用一锅法制备技术,生产和制备过程不产生三废,使用过程有害物质排放少,说明与 NaHS 比较, BK511 生命周期排放综合外部成本降低,对环境的影响小。从产品抑制性能及降低生命周期排放角度两个方面证明, BK511 是清洁、高效的铜钼分离抑制剂,是 NaHS 优良的替代物。

关键词:生命周期;铜钼分离抑制剂;模型;清洁;高效

中图分类号:TD923⁺. 14 文献标志码:A 文章编号:1671-9492(2019)05-0130-05

Molecular Life Cycle Assessment of Copper-molybdenum Separation Inhibitors

WU Guiye^{1,2}, ZHU Yangge^{1,2}, LIU Huinan^{1,2}, LIU Chongjun^{1,2}, JI Ailiang^{1,2},
HE Wei^{1,2}, YIN Kun^{1,2}, LIU Longli^{1,2}

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100160, China)

Abstract: Aiming at the problem that some of flotation agents have a great impact on the environment, this paper establishes the life cycle emission evaluation model of the copper and molybdenum separation inhibitors NaHS and BK511, and compares the life cycle emission evaluation indexes of NaHS with the indexes of BK511 by using life cycle evaluation technology for the first time. The results showed that: compared with NaHS, applying one-pot synthetic technology, the preparation and production process of BK511 does not produce any pollution. Less waste discharged during the flotation process with lower toxicity and less reagent dosage indicates BK511 has comprehensively better external life cycle footprint. BK511 is proved to be a clean and high-efficiency copper-molybdenum separation inhibitors and an excellent substitute for NaHS in terms of product inhibition performance and life cycle emission.

Keywords: life cycle; copper-molybdenum separation; model; clean; high-efficiency

铜钼混合精矿分离是开发大型斑岩型铜(钼)矿的主要技术难点之一^[1],通过加入抑制剂实现选择性分离的目的,抑制剂分为无机和有机抑制剂。无机抑制剂主要包含硫化物、氧化剂、诺克斯试剂及氰化物^[2-3],具有毒性高、用量大、操作环境差等特点,其中应用最多的为硫化钠。有机抑制剂因用量少、高效等特点而成为近年研究的热点,相继研制出巯基乙酸钠、Orfom D8、CD 药剂、M8 等^[4-6]。其中最具有代表性的为巯基乙酸钠,用量少、添加方便,但

适应性较差,经过几十年的推广应用,仍然无法完全取代硫化钠、氰化钠等无机抑制剂。铜钼分离抑制剂毒性高,生产及使用过程的环境污染问题仍持续存在,亟待解决。

目前常见的环境治理技术主要针对生产环节的污染物末端进行治理,以致无法从源头上解决问题^[7]。从根源治理环境污染问题,需要考察产品全生命周期各阶段对环境的影响。生命周期评价(Life Cycle Assessment, LCA)是近年来逐渐形成的考察

基金项目:北京矿冶科技集团科研项目(2016-03)

收稿日期:2019-07-16

修回日期:2019-08-09

作者简介:吴桂叶(1982-),女,河北保定人,博士,高级工程师,主要从事浮选药剂研发与应用。

和量化产品对环境影响的重要工具。1993 年,国际环境毒理学与化学学会(SETAC)首先提出了生命周期评价指南“实践准则”,随后国际标准化组织(ISO)参与到 LCA 的研究中,并相继出台了一系列标准来指导 LCA 的实施^[8-10]。

生命周期评价(LCA)是目前行之有效的环境管理工具,用于评价产品在“从摇篮到坟墓”的全过程中所涉及的环境问题^[11]。研究人员^[12]利用 LCA 方法从原材料的提取与加工、设备生产、应用和报废阶段评价了碳纳米管传感器的生命周期,对其环境影响进行了评估。高熔点的铅基黏合剂(HMP)与导电黏合剂(ECA)对于潜在毒性和能源消耗方面的分析对比也同样采用了 LCA 方法,研究表明 HMP 的 CO₂ 排放低于 ECA,而 ECA 的人体危害远远低于 HMP^[13]。李雪迎^[14]等利用 LCA 方法,以介孔 MnO₂ 催化剂为研究对象,考察其 LCA 涉及的基础数据,为筛选和开发净化行业产品提供支持。殷仁述^[15]等针对车用钛酸锂电池进行生命周期评价研究,构建了包括重制与二次使用阶段在内的车用锂电池全生命周期评价模型,评估其对能源、环境与资源的影响。

综上,生命周期评价 LCA 研究的是产品从自然中来到回到自然中去的全过程,是指产品从摇篮到坟墓的整个生命周期各个阶段对环境影响的总和^[16],借助 LCA 可识别并量化产品全生命周期各阶段对环境的影响,寻求改善环境影响的机会以及如何利用这种机会。但是,在选矿药剂领域还未见本研究的报道。

本研究在现有铜钼分离抑制剂研究的基础上,首次利用生命周期评价方法,对抑制剂产品原材料、生产制备、运输、储存、使用及排放过程对环境的压力进行客观评价,构建铜钼分离抑制剂分子生命周期评价模型。NaHS 为目前最常用的无机抑制剂, BK511 为近期研发的有机抑制剂,对比两种铜钼分离抑制剂的环境影响评价,为环境友好型抑制剂的研发提供依据。

1 铜钼分离抑制剂分子生命周期评价

1.1 确定目标与范围

进行生命周期评价第一步需要确定评价的目标与范围,以此为基础进一步对系统边界进行确认,包括产品从原材料的采集、加工和再加工等生产过程形成最终产品,又经过产品贮存、运输、使用等过程,直至产品报废或处置,从而构成一个物质转化的生

命周期^[17]。

本文研究的目的是评价铜钼分离抑制剂分子全生命周期对环境的影响,识别环境影响较大的阶段,有针对性的对其进行改进,将环境影响降低至最小。研究对象采用两种铜钼分离抑制剂,一种为目前应用最广泛、最具代表性的无机抑制剂 NaHS,另一种为新型有机抑制剂 BK511。系统边界为两种抑制剂生命周期全过程,包括抑制剂原料、生产、存储、运输、使用、排放 6 个阶段,并建立评价模型,两种抑制剂具体的系统边界如图 1 所示。

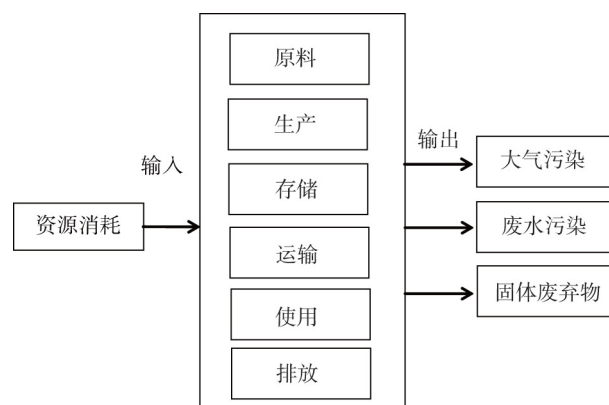


图 1 铜钼分离抑制剂分子系统边界

Fig. 1 System boundary of copper and molybdenum separation inhibitors

1.2 生命周期评价(LCA)

1.2.1 原材料准备和选择

在实施生命周期设计的原料准备阶段,要求原材料在满足一般功能要求的前提下,应具有良好的环境兼容性,以便产品在制备、使用以及用后处置等生命周期的各阶段具有最大的资源利用率和最小的环境影响。生命周期设计要求选择原材料应遵循以下原则:优先选用低能耗、少污染的材料;尽量选择环境兼容性好的材料,避免选用有毒、有害和有辐射特性的材料。所用材料应易于回收、再利用、再制造或易于降解。

对此 NaHS 与 BK511 的原料来源,NaHS 原料包括硫化氢气体。硫化氢气体的特点是急性毒性,吸入少量高浓度硫化氢气体即可于很短时间内致命,同时低浓度的硫化氢气体对人的眼睛、中枢神经及呼吸系统都有不同程度的影响;BK511 原料采用食品级原料,可溶性好,安全性高。对比原料评价数据,NaHS 原料毒性高、危险性大,而 BK511 安全、无毒、来源广泛,说明在原料环境安全性评价 BK511 优于 NaHS,两种原料对比详见表 1。

表 1 NaHS 与 BK511 的原料来源及生产工艺对比

Table 1 Comparison of raw material sources and production processes between NaHS and BK511

抑制剂	原料来源	原料安全性	生产工艺
NaHS	硫化氢	急性剧毒,高浓度致死,可燃	NaOH 溶液吸收硫化氢气体,存在吸收不完全的风险,需要多级吸收,存在中毒、爆炸等安全隐患
BK511	食品级原料	安全、无毒	采用一锅法制备,条件温和,原子利用率高,无三废排放

1.2.2 生产工艺和流程

化工产品制造阶段应该采用绿色工艺实现绿色制造,绿色工艺与清洁生产密不可分。清洁生产要求对产品及其工艺不断实施综合的预防性措施,其实现途径包括清洁材料、清洁工艺和清洁产品。绿色工艺要求在提高生产效率的同时必须兼顾削减或消除危险废物及其他有毒化学品的用量,改善劳动条件,减少对操作者的健康威胁,并能生产出与环境兼容的安全产品。

对比 NaHS 与 BK511 的制备工艺(表 1)。NaHS 生产最常用工艺为将硫化氢气体通入 NaOH 溶液或用 Na_2S 溶液通过吸收反应制备。因硫化氢气体有剧毒,为了防止气体逸出,需要控制反应环境为负压,采用真空泵抽真空,额外增加了能量的输入。由于生产过程中存在硫化氢气体吸收不完全的现象,需要采用多级吸收装置,使生产尾气中硫化氢气体含量降至较低程度。该制备过程,硫化氢具有可燃、剧毒,多级吸收、防护,设备投入成本高,且硫化氢吸收不完全,安全隐患大。BK511 采用一锅法制备工艺,反应条件温和,反应尾气吸收回用,终点精准控制,实现无三废排放的绿色生产。这说明,从产品生产工艺方面 BK511 的安全性与清洁程度优于 NaHS。

1.2.3 存储与运输

在存储、运输阶段,产品的稳定性是主要因素。不当的储存条件,会导致物料分解,产生有害物质,并对人体与环境造成影响。因此,在产品的储存、运输阶段要充分考察产品的稳定性能,提高产品的利用率,减少有害物质排放,在保证产品性能的前提下,尽可能的延长生命周期,有利于降低成本,保证运输的安全性。

经查寻可知,NaHS 的 $LD_{50} = 18 \text{ mg/kg}$,易分解产生硫化氢气体,属于高毒危化品,存储与运输均按照危化品进行操作,导致存储与运输成本显著提高,且环境危害性大。

考察 BK511 的稳定性,对于产品的储存、运输过程的安全性进行评价。通过紫外分光光度计检测

BK511 含量随时间变化规律得出其稳定性参数。通过试验结果,可以发现 BK511 的原液稳定性较好,降解速度缓慢,稳定性能测试结果详见图 2。

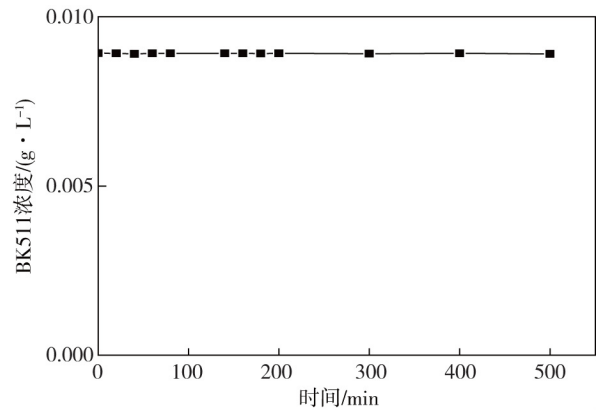


图 2 BK511 稳定性能测试结果

Fig. 2 Stability test results of BK511

BK511 属于新型物质,经过中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所检测 $LD_{50} > 5\ 000 \text{ mg/kg}$,低毒物质,存储、运输按照普通货物进行,具体情况详见表 2。对比 NaHS 与 BK511 存储与运输过程生命周期评价,可以得到 BK511 在存储与运输过程中的评价结果均优于 NaHS。

1.2.4 使用过程

1) 使用过程有害物质排放对环境的影响

国外选矿厂多使用硫化钠,硫化钠使用过程释放硫化氢,迫于安全考虑,所有的浮选设备必须密封,不但提高设备成本,而且给选厂生产造成不便。BK511 系列药剂使用过程不释放硫化氢气体,对设备的要求较低,无需密闭操作。浮选过程矿浆中添加 BK511 与 NaHS 硫化氢释放对比结果见图 3, BK511 作用下,矿浆 pH 值为 6 或 7 时,硫化氢的释放值均为 0, NaHS 作用下 pH 值为 7 时硫化氢释放值 $35 \mu\text{g/mL}$ 、pH 值为 6 时硫化氢释放值达到 $155 \mu\text{g/mL}$ 。而工作场所空气中硫化氢最高容许浓度为 $10 \mu\text{g/mL}$,如此高浓度的硫化氢给健康与环境带来极大危害,使用 BK511 替代 NaHS 可以改善生产操作环境。

表 2

NaHS 与 BK511 的存储与运输过程生命周期评价

Table 2 Storage and transportation process life cycle evaluation of NaHS and BK511

抑制剂	理化性质	存储	运输
硫化钠	LD ₅₀ = 18 mg/kg, 高毒物质, 腐蚀性物质; 遇酸分解, 生成硫化氢; 易潮解, 吸湿性强, 易氧化, 保存时常释出硫化氢; 并放热, 易自燃。	管理制度: 严格执行极毒物品“五双”管理制度; 储存条件: 阴凉、通风、避免阳光直射、远离热源、火源、采用防爆型照明设施; 禁配物: 氧化剂、酸类; 与食用化学品分开存放; 禁止使用易产生火花的工具和机械设备; 储存区应具备有合适的收容材料、泄漏应急处理设施与防护设施。	危化品运输, II类包装
BK511	LD ₅₀ > 5 000 mg/kg, 低毒物质; 水溶性好, 常温条件稳定; 不可燃。	管理制度: 普通化学品管理; 储存条件: 阴凉、通风、避免阳光直射、远离热源、火源; 禁配物: 氧化剂、酸类; 与食用化学品分开存放。	普通货物运输, 常规包装

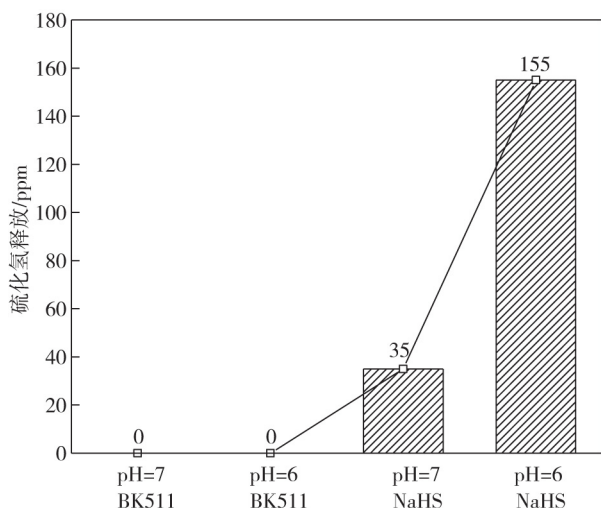


图 3 BK511 与 NaHS 释放硫化氢对比

Fig. 3 Comparison of hydrogen sulfide released by NaHS and BK511

2) 使用过程用量对环境的影响

本课题组在前期研究中借助于 CAMD 技术研发的 BK511 系列产品与黄铜矿具有很强的结合能力, 应用于山西某铜钼混合精矿分离, 闭路试验中 BK511 总用量为 7.4 kg/t 混合精矿获得含铜 1.04%、品位 46.31% 的钼精矿, 钼回收率 89.94%; 而采用 Na₂S 进行分离, 总用量达到 37.5 kg/t 混合精矿获得含铜 0.99%、品位 47.55% 的钼精矿, 钼回收率 82.57%。与 NaS 对比, 采用 BK511 流程, 药剂用量下降了 80%, 钼回收率提高了 7.2 个百分点^[18]。在智利某选厂, BK511 以 1:9 用量比例替代 NaHS, 获得与 NaHS 相同分离效果^[19]。这说明在铜钼混合精矿分离指标相当的前提下, BK511 替代 NaHS(Na₂S), 大幅度减少了药剂用量, 有效节省能源的输入, 有利于降低对环境排放指标, 详见图 4。

1.2.5 排放阶段

1) 降解性能考察

采用测定微生物的生化呼吸线方法检测 BK511 的生物降解性能, 所用仪器 WTW AN12 呼吸速率

测定仪, 反应瓶总容积 313 mL, 反应体系容积 150 mL, 气体体积 158 mL, 反应温度 35℃, 反应体系污泥浓度 5 g/L(污泥取自肖家河污水处理厂)。检测结果表明, BK511 具有很好的生物降解性能, 药剂在微生物作用下降解速度快, 对环境影响小。降解性能结果见图 5。

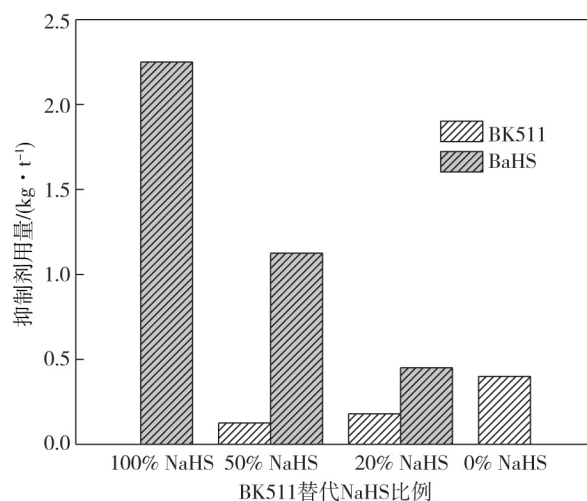


图 4 NaHS 与 BK511 用量对比

Fig. 4 Comparison of NaHS and BK511 dosage

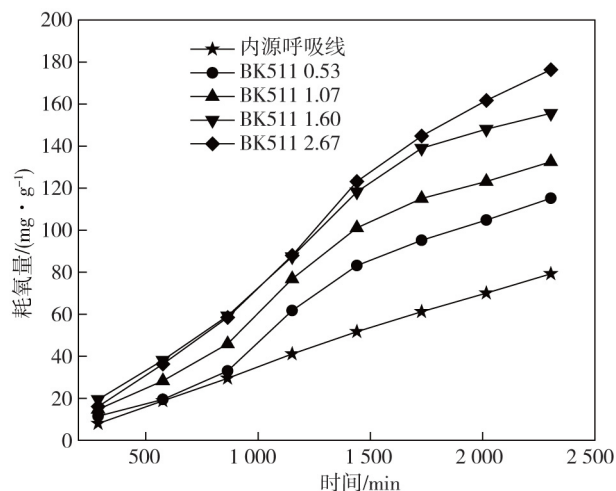


图 5 BK511 生物降解性能检测

Fig. 5 BK511 biodegradation test

2)产品对环境排放影响考察

BK511 与 NaHS 平行对比试验阶段,在监测工厂排污时,在使用 BK511 期间,选矿尾水中硫化物的排放较 NaHS 使用阶段显著降低,详见图 6。这一方面归功于 BK511 良好的生物降解性能,另一方面,归功于替代 NaHS 后,药剂用量的大幅度降低。

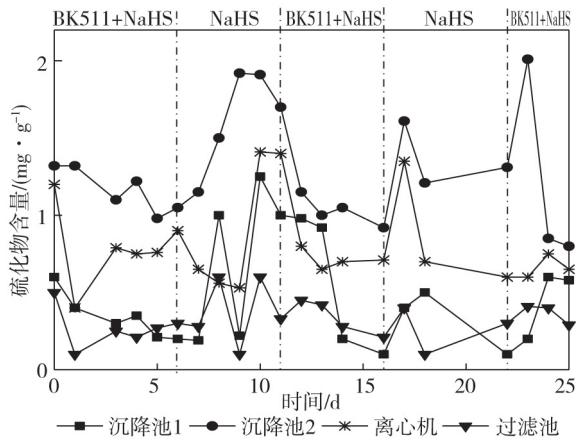


图 6 选厂尾水硫化物检测

Fig 6 Determination of sulfide in tailings water of concentrator

2 结论

1)运用 LCA 研究方法,构建了两种铜钼分离抑制剂 NaHS 与 BK511 的生命周期评价模型,系统边界包括抑制剂原料、生产、存储、运输、使用、排放 6 个阶段。

2)通过 LCA 研究,BK511 原料来源低毒、安全,制备工艺绿色、无污染,产品低毒、高效,存储、使用与运输过程不产生有害物质,说明与 NaHS 相比,BK511 生命周期所有有害物质排放量降低,生命周期排放外部综合成本降低。

3)在铜钼混合精矿分离指标相当的前提下,BK511 替代 NaHS(Na₂S),药剂用量降低了 80%~90%,具有抑制能力强、药剂用量低的优势。

4)从 BK511 生命周期评价结果,并结合其实际抑制效果,BK511 是清洁、高效的环境友好型抑制剂,可替代 NaHS。

参考文献

[1]邱丽娜,戴惠新. 钼矿的浮选工艺及药剂现状[J]. 现代矿业,2009(7): 22-23, 38.
 [2]陶坤,魏明安. 巯基乙酸选择性抑制机理的分子模拟研究[J]. 矿冶,2011(2): 15-19.

[3]林春元. 钼矿选矿与深加工[M]. 北京:冶金工业出版社,1996,1-65.
 [4]黄瑞强,阮英华,雷主生,等. 丰山铜矿铜钼分离抑制剂 D8 应用小型试验研究[J]. 矿冶,2014,23(6): 22-26.
 [5]杨世亮,石玉君,王越,等. 高效合成铜抑制剂在铜钼分离中的应用[J]. 有色金属(选矿部分),2017(1): 82-85.
 [6]欧乐明,冯其明,陈建华,等. 铜钼混合精矿体系中黄铜矿新型抑制剂的研究[J]. 矿冶工程,1998,18(1): 34-37.
 [7]刘伟,李杨,付启敏. 基于循环经济的化工产品生命周期设计[J]. 科技管理研究,2008(6): 336-339.
 [8]SETAC. A technical frame framework for life cycle assessment [R]. Brussels, Belgium: SETAC, 1993.
 [9]International Standard Organisation (ISO). ISO 14040 Environmental management-life cycle assessment : principles and framework[S]. Geneva, Switzerland: ISO, 2006.
 [10]International Standard Organisation (ISO). ISO 14044 Environmental management-life cycle assessment : principles and framework [S]. Geneva, Switzerland: ISO, 2006.
 [11]郑秀君,胡彬. 我国生命周期评价(LCA)文献综述及国外最新研究进展[J]. 科技进步与对策,2013,30(6): 155-160.
 [12]DAHLBEN L J, ECKELMAN M J, HAKIMIAN A, et al. Environmental life cycle assessment of a carbon nanotube-enabled semiconductor device [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(15): 8471-8478.
 [13]ANDRAE A S G, ITSUBO N, YAMAGUCHI H, et al. Life cycle assessment of Japanese high-temperature conductive adhesives [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(8): 3084-3089.
 [14]李雪迎,拜冰阳,谢明辉,等. 介孔 MnO₂ 催化剂的生命周期评价[J]. 环境工程,2018,36(1): 152-156.
 [15]殷仁述,杨沿平,杨阳,等. 车用钛酸锂电池生命周期评价中国环境科学[J]. 2018,38(6): 2371-2381.
 [16]陈亮,黄进,杨建新,等. 环境管理:生命周期评价要求与指南:GB/T 24044-2008 [S]. 北京:中国标准出版社,2008.
 [17]闫志国,钱宇. 化工产品生命周期设计的理论和方法[J]. 现代化工,2004,24(8): 63-65.
 [18]吴桂叶,徐连华,王金玲,等. 某铜钼混合精矿分离铜抑制剂筛选[J]. 金属矿山,2015,(1):50-53.
 [19]吴桂叶,刘慧南,刘崇峻,等. 片段组装技术研发铜钼分离高效抑制剂[J]. 矿产保护与利用,2018(3): 70-73, 80.