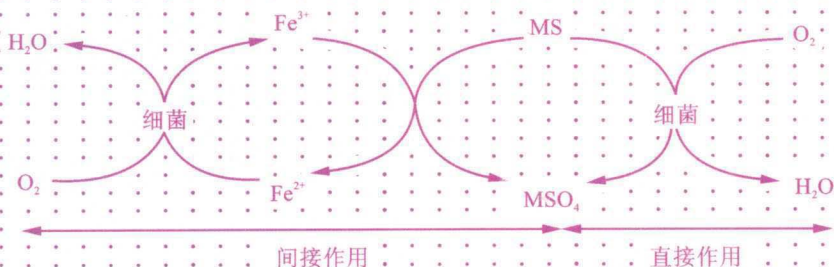


◎ 王淀佐 覃文庆 姚国成 编著

硫化矿与含金矿石的 浮选分离和生物提取

—— 基础研究与技术应用

*Flotation and Bio-extraction of
Sulfide Minerals and Au-ores
— Fundamental Research and Application*



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

硫化矿与含金矿石的 浮选分离和生物提取

——基础研究与技术应用

***Floatation and Bio-extraction of
Sulfide Minerals and Au-ores
—Fundamental Research and Application***

◎ 王淀佐 覃文庆 姚国成 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

图书在版编目(CIP)数据

硫化矿与含金矿石的浮选分离和生物提取: 基础研究与技术应用/王淀佐, 覃文庆, 姚国成编著. —长沙: 中南大学出版社, 2012. 11
ISBN 978-7-5487-0458-4

I. 硫... II. ①王... ②覃... ③姚... III. ①硫化矿物—浮游选矿 ②硫化矿物—提取 IV. ①P578.2 ②TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 007047 号

硫化矿与含金矿石的浮选分离和生物提取: 基础研究与技术应用

王淀佐 覃文庆 姚国成 编著

☐ 责任编辑 胡业民 刘石年

☐ 责任印制 文桂武

☐ 出版发行 中南大学出版社

社址: 长沙市麓山南路

邮编: 410083

发行科电话: 0731-88876770

传真: 0731-88710482

☐ 印 装 长沙瑞和印务有限公司

☐ 开 本 720 × 1000 B5 ☐ 印张 12.75 ☐ 字数 247 千字

☐ 版 次 2012 年 11 月第 1 版 ☐ 2012 年 11 月第 1 次印刷

☐ 书 号 ISBN 978-7-5487-0458-4

☐ 定 价 39.50 元

前言

Foreword

我国人口众多，幅员辽阔，要实现工业化和现代化，不断提高人民生活水平，必须有足够的原材料工业的支撑。目前我国的煤炭、钢铁、有色金属、化工和建筑材料工业规模已居世界首位，是名符其实的矿业大国。然而由于品位高、易开采和易加工的资源日益减少，开发利用品位更贫、颗粒更细、更复杂难处理的非传统资源的任务正摆在我们面前。用老技术开发禀赋差的资源，必然引起成本上升、能耗加大、废弃物排放增加、环境污染更严重等问题。因此必须努力实现发展模式的转变，通过技术创新的支撑，变矿业大国为矿业强国。

在一次科技成果验收会上，谈到矿业科技创新话题时，大家觉得需要迫切解决的技术难题很多，一时无从下手，特别是年轻的研究人员，觉得缺少可供参考的技术资料和信息。我听到这些议论后，一时心热，自告奋勇说：“作为矿物加工科技战线的一名老兵，愿意抛砖引玉，把以往几十年的一些想法，包括想而未做，做而未成，成而未用或用而成效不显的材料，整理汇集起来，供作参考、借鉴，或可有益乃至避免重走弯路。”大家听了之后，可能认为“余勇可嘉”，表示赞成和支持。过后想到这事，又感觉自不量力，但事已至此，只好勉力为之。

下面是对这份材料需要说明的几点：

第一，这本材料取名为《硫化矿与含金矿石的浮选分离和生物提取》，顾名思义，研究的对象主要是各种有色金属，包括含金、银的矿石，这也是有色金属和化工工业常用的矿物原料。

第二，编入这本材料的都是过去做过的工作，但并非都是十

分成熟的可以直接应用的研究成果。如上面所说,有的只是研究工作的半成品,粗坯子,甚或可能是走不通的路子。介绍出来只说明某个时段曾经有过的思路和初步实验结果,仅供作参考,提供前车之鉴。

第三,这本材料介绍的工作,是我们学术梯队不少人共同参与完成的,并非是我一个人的工作。许多材料过去曾以各种形式发表或交流过,现在汇集起来,查找更为方便。

这本材料的第2章浮选药剂部分,主要合作者有林强和蒋玉仁;第3章电位调控浮选部分,主要合作者(参加讨论及完成实验)有邱冠周、胡岳华、孙水裕、覃文庆、宋永胜;第4章矿物生物浸出部分,主要合作者有邱冠周、刘学端、李宏煦、尹华群、王军以及阮仁满、温建康、刘兴宇等。

第四,担任本材料编辑和资料收集整理工作中南大学的覃文庆和北京有色金属研究总院的姚国成,中南大学资源加工与生物工程学院在读的一些研究生也参与了这一工作。

最后编者对这本材料的仓促印行表示歉意。书中不妥之处衷心希望能得到指正。编者对福建紫金矿业集团股份有限公司低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室和中南大学出版社给予的支持合作一并表示衷心的感谢!

王淀佐

第1章 硫化矿浮选分离和浮选药剂	1
1.1 黄铜矿、方铅矿浮选各种捕收剂的比较研究	3
1.1.1 引言	3
1.1.2 试验方法和材料	3
1.1.3 试验结果及其讨论	5
1.1.4 结语	11
参考文献	12
1.2 硫羰基捕收剂分选硫化矿的研究	13
1.2.1 引言	13
1.2.2 试验结果	13
1.2.3 讨论	16
1.2.4 结语	19
参考文献	20
1.3 辉锑矿和砷黄铁矿的浮选分离	21
1.3.1 试验方法	21
1.3.2 试验结果	22
1.3.3 讨论	26
1.3.4 结论	29
参考文献	29
1.4 小分子有机抑制剂的合成及其对黄铁矿和砷黄铁矿的抑制作用	30
1.4.1 药剂合成	31
1.4.2 试验过程	31
1.4.3 浮选性能	32
1.4.4 结论	35
参考文献	35
1.5 几类新捕收剂的结构与性能评述	36

2 / 硫化矿与含金矿石的浮选分离和生物提取

1.5.1 两性捕收剂	36
1.5.2 非离子型极性捕收剂	41
1.5.3 配合捕收剂	49
1.5.4 其他捕收剂	60
参考文献	63
1.6 浮选药剂的联合使用	65
1.6.1 联合用药机理	65
1.6.2 联合用药配方类型	68
参考文献	70
第2章 硫化矿与含金矿物新型浮选捕收剂研发与分子设计	71
2.1 分子设计总论	73
2.1.1 引言	73
2.1.2 浮选剂结构模型	73
2.1.3 影响药剂性能的结构因素和定量判据	74
2.1.4 分子设计	75
参考文献	80
2.2 分子设计应用	81
2.2.1 硫型浮选药剂设计	81
2.2.2 氧型浮选药剂设计	88
2.2.3 氮型浮选药剂设计	94
2.2.4 黄金捕收剂分子的设计	96
参考文献	102
2.3 黄金捕收剂的制备与性能	103
2.3.1 烃基羰基硫脲	103
2.3.2 烃基硫脲	106
2.3.3 烃基溴化异硫脲盐	108
2.3.4 烃基偕胺肟	110
2.3.5 硫代磷酸酯	112
2.3.6 硫氰酸酯	113
2.3.7 烃基苯甲基亚胺	115
2.4 黄金捕收剂的成键特性	117
2.4.1 药剂-矿物成键特性的量子化学讨论	117
2.4.2 吸附特性的 IR 和 XPS 测定	120
参考文献	124

第3章 硫化矿浮选分离与电位调控	125
3.1 硫化矿电位调控浮选的理论与技术	127
3.1.1 引言	127
3.1.2 矿浆电位对硫化矿浮选的影响	127
3.1.3 浮选电化学讨论	130
3.1.4 电位调控浮选在工业实践中的应用	133
3.1.5 结束语	141
参考文献	141
3.2 硫化矿浮选 - 抑制的电化学研究	143
3.2.1 方铅矿 - 砷黄铁矿浮选分离电化学原理	143
3.2.2 方铅矿 - 黄铜矿浮选分离	145
3.2.3 黄铜矿 - 辉钼矿浮选分离	146
3.2.4 双氧水对黄铜矿 - 方铅矿浮选分离的影响	147
3.2.5 H_2O_2 与浮选矿浆电位	150
3.2.6 PbX_2 与 X_2 的电化学稳定性	151
3.2.7 结论	154
参考文献	155
3.3 砷黄铁矿无捕收剂(自诱导)浮选	156
3.3.1 试验方法	156
3.3.2 试验结果	156
3.4 砷黄铁矿硫化钠诱导浮选	159
3.4.1 试验方法	159
3.4.2 试验结果	159
3.4.3 结果讨论	161
3.4.4 结论	164
参考文献	164
3.5 各种硫化矿与砷黄铁矿的浮选分离	165
3.5.1 黄铜矿 - 砷黄铁矿浮选分离	165
3.5.2 黄铜矿 - 方铅矿浮选分离	165
3.5.3 黄铜矿 - 闪锌矿的浮选分离	165
3.5.4 方铅矿 - 黄铁矿的浮选分离	166
3.5.5 方铅矿 - 砷黄铁矿的浮选分离	166
3.5.6 方铅矿 - 闪锌矿的浮选分离	167
3.5.7 闪锌矿 - 黄铁矿的浮选分离	167

4 / 硫化矿与含金矿石的浮选分离和生物提取

3.5.8 闪锌矿 - 砷黄铁矿的浮选分离	168
3.5.9 黄铁矿 - 砷黄铁矿的浮选分离	168
3.5.10 结语	168
第4章 硫化矿的生物氧化与浸出提取	169
4.1 硫元素的自然生态循环与金属矿物资源的生物浸出技术	171
4.1.1 传统有色金属提取技术面临挑战	171
4.1.2 自然界中硫的生态循环过程	172
4.1.3 生物浸出的基本知识	173
4.1.4 国内外应用情况	176
4.1.5 矿物资源生物浸出技术的关键	177
4.2 生物提取技术的工程过程与应用潜力	179
4.2.1 矿物生物浸出(提取)工程的特点	179
4.2.2 生物浸出的科学与工程过程	179
4.2.3 生物浸出过程的设计与操控因素	180
4.2.4 已经取得的研究进展	181
4.2.5 工业应用的情况	182
4.3 硫化铜矿生物氧化带形成过程与生物浸出过程的比较	183
4.3.1 天然金属硫化矿矿床氧化带与次生富集带形成过程	183
4.3.2 氧化带内主要的化学变化	183
4.3.3 硫化矿床的次生富集带	184
4.3.4 黄铜矿自然氧化和细菌氧化的相似性	184
4.4 金属硫化矿生物冶金过程中影响因素的多样性及其耦合优化	185
4.4.1 硫化铜矿次生氧化带中矿物的多样性	185
4.4.2 浸出过程生物化学反应的多样性	185
4.4.3 硫的各个生物氧化过程初步解析	189
4.4.4 亚铁的生物氧化过程初步解析	191
4.4.5 硫化矿生物氧化反应的不同途径	192
4.4.6 浸出过程微生物种群的多样性及其变化	193

第1章 硫化矿浮选分离和浮选药剂

Chapter 1

1.1 黄铜矿、方铅矿浮选各种捕收剂的比较研究

1.1.1 引言

为了增加硫化矿捕收剂的产量及品种以满足工业需要,国内外做了许多研究工作。

在新型黄药方面,烷基芳香基黄药在文献中早有介绍。最近在法国发表一项新型黄药的专利。Leja 曾研究用氧乙烯醇合成的黄药。我国冶金选矿剂工厂曾研究苜黄药,认为可以代替丁黄药,但不如戊黄药。

除黄药外,比较成功的硫化矿捕收剂有巯基苯骈唑噻,在美国列为 400 号浮选剂。Taggart、Wark、Богданов 及 Рыбкина 等人曾研究该药剂,认为是硫化剂的捕收剂,并可浮选白铅矿、孔雀石等。此药剂已经在工业上应用。

氨基二硫代甲酸盐,也是近年来开始采用的一种药剂。Каковский 对此药剂曾做系统的研究,是硫化矿的捕收剂,也已在工业上应用。

此外也报道了多种新捕收剂,但大都处于实验室研究阶段。

我们曾对上述几种捕收剂做浮选试验,并且根据药剂结构理论,合成及试验了几种新捕收剂。根据试验结果,对药剂的分子结构与捕收性能的关系,进行了比较。

1.1.2 试验方法和材料

1.1.2.1 药剂

试验用的捕收剂种类及特点见表 1-1。

上述药剂中 DDC、MBT、TAA、GZN 是市场销售的化学试剂,其余是我们自己合成的。BZX 和 BPX 用直接法和湿醇法合成,TS 和 DTS 用氨基苯甲酸为原料合成。所有药剂均为固体。

浮选试验调整 pH 使用 C. P. 级(化学纯)的 NaOH 和 HCl。捕收剂 BTX、BZX、BPX、DDC、TAA、GZN 用水溶液,余为稀 NaOH 溶液。

表 1-1 试验用的捕收剂种类及特点

名 称	结构式	非极性键	极性基	规格	简称
丁黄药		丁烷基		*	BTX
苄黄药		苄基	同上	70%	BZX
苯丙烯黄药		苯丙烯基	同上	74%	BPX
二乙氨基二硫代甲酸钠		二乙烷基		C. P.	DDC
巯基苯骈噻唑		苯基		95.7%	MBT
巯基苯甲酸		同上		80%	TS
二硫代双水杨酸		二苯基		**	DTS
苯硫代乙酰胺		苯基		O. P.	TAA
二苯胍		苯基		L. R.	GZN

* 冶金选矿剂厂产品。

** 未分析,估计纯度高于 TS(系合成 TS 的前一步产品)。

1.1.2.2 矿样

(1)纯矿物矿样。方铅矿采自某铅锌矿，黄铜矿及黄铁矿为矿物标本，均按纯矿物制备规定处理。分析结果见表1-2。

表1-2 矿物分析结果

名 称	粒度/mm	分 析 结 果 /%						
		酸不溶物	Cu	Pb	Zn	Fe	S	合计
黄铜矿	-0.15 +0.074	9.05	28.64	—	—	27.78	30.77	96.24
方铅矿	-0.15 +0.074	—	0.42	82.76	1.60	—	13.35	98.17
黄铁矿	-0.15 +0.074	3.93	0.14	—	—	43.11	52.31	98.89

按矿物组成计算，其纯度黄铜矿为82.68%，方铅矿为95.56%，黄铁矿为92.60%。

(2)天然铜矿石。取自某选矿厂碎矿产品，加工至-2 mm。

1.1.2.3 浮选试验

(1)真空浮选。浮选管容积250 mL，矿样0.30 g，浮选15 min。

(2)纯矿物浮选。挂槽浮选机，矿样5 g及3 g，浮选15 min。

(3)天然矿石浮选。挂槽式浮选机，矿样330 g，磨矿细度-0.075 mm 71.6%，浮选时间15 min。

1.1.2.4 吸附试验

吸附量测定用“接触法”，以碘法测定。解吸试验以水及丙酮为解吸剂。

1.1.3 试验结果及其讨论

1.1.3.1 黄药、苧黄药和苯丙烯黄药

黄药、苧黄药和苯丙烯黄对方铅矿纯矿物的浮选结果如图1-1所示；对天然铜矿石浮选结果见图1-2和图1-3。

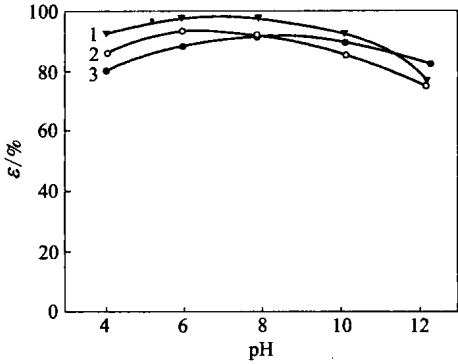


图 1-1 三种药剂对方铅矿的捕收作用

(用量: $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

1—苄黄药; 2—丁黄药; 3—苯丙烯黄药

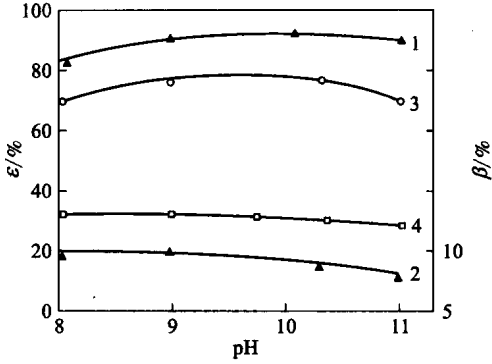


图 1-2 黄药对铜矿石的捕收作用

(用量: $120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

1, 2—苄黄药; 3, 4—苯丙烯黄药

由结果可知, 苄黄药浮选行为与丁黄药基本一致, 对方铅矿及铜矿回收率在 95% 左右; 苯丙烯黄药浮选的 pH 范围较窄, 捕收性也较差, 对方铅矿最高回收率为 90% 左右, 对铜矿为 85% 左右, 但精矿品位较高, 即选择性较强。

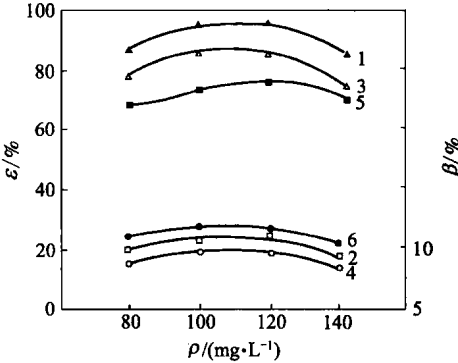


图 1-3 黄药对铜矿石的捕收作用

(pH = 9.6 ~ 10.2)

1, 2—苄黄药; 3, 4—丁黄药; 5, 6—苯丙烯黄药

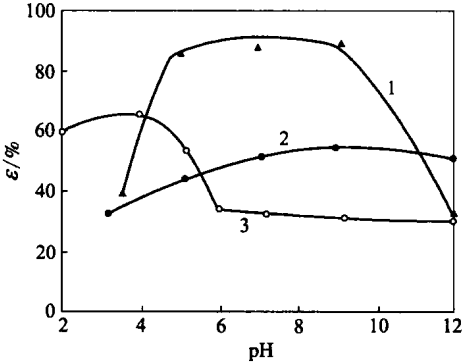


图 1-4 巯基苯骈噻唑对不同矿物的捕收作用

(用量: $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

1—方铅矿; 2—黄铜矿; 3—黄铁矿

1.1.3.2 巯基苯骈噻唑

对方铅矿、黄铜矿和黄铁矿三种纯矿物浮选结果见图 1-4、图 1-5, 对天然铜矿石浮选结果见图 1-6、图 1-7。

可见, 巯基苯骈噻唑对方铅矿的捕收作用, 与黄药基本相同, 捕收性相当于

或略低于丁黄药。对黄铜矿捕收性比丁黄药差,但也还是一种可用的捕收剂。对黄铁矿仅在酸性介质中有较强的捕收作用。

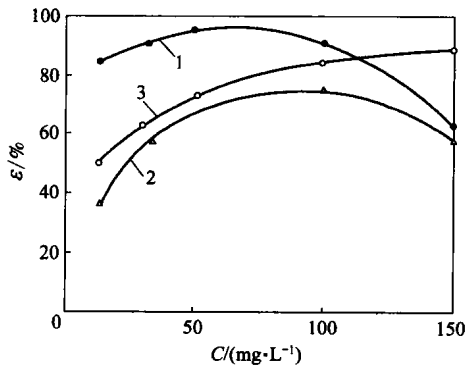


图 1-5 巯基苯骈噻唑对不同矿物的捕收作用

- 1—方铅矿 (pH=8.6~8.8);
2—黄铜矿 (pH=8.2~8.4);
3—黄铁矿 (pH=3.8~4.0)

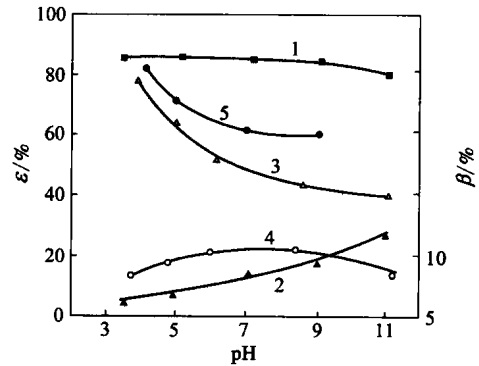


图 1-6 几种药剂对铜矿石的捕收作用

(用量: $100 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$)

- 1, 2—巯基苯骈噻唑; 3, 4—巯基苯甲酸;
5—二巯代双水杨酸

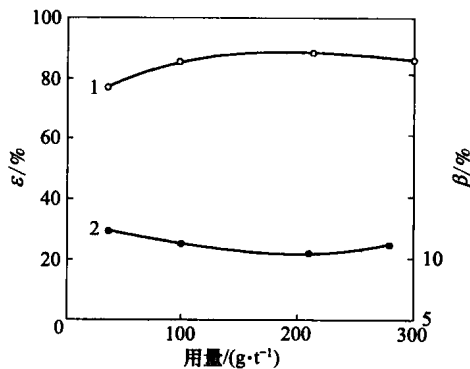


图 1-7 巯基苯骈噻唑对铜矿石的捕收作用

1—回收率; 2—精矿品位

1.1.3.3 二乙氨基二巯代甲酸钠

仅对方铅矿用真空浮选法做了初步考察,结果见图 1-8、图 1-9。说明此药剂对方铅矿在中性介质中捕收作用较好,当用量较高时,可以得到较高的浮选回收率。

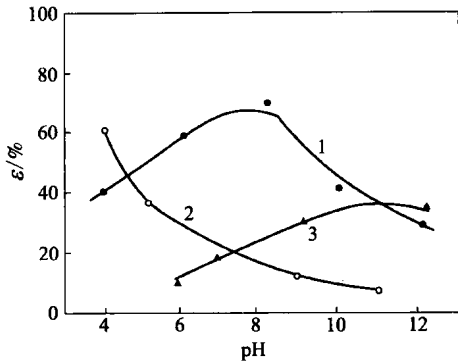


图 1-8 二乙氨基二硫代甲酸钠
对方铅矿的捕收作用
1—二乙氨基二硫代甲酸钠；
2—二苯胍；3—苯硫代乙酰胺

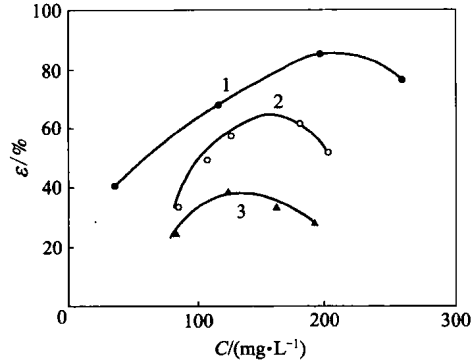


图 1-9 二乙氨基二硫代甲酸钠
对方铅矿的捕收作用
1—二乙氨基二硫代甲酸钠；
2—二苯胍；3—硫代乙酰胺

1.1.3.4 巯基苯甲酸

对方铅矿、黄铜矿、黄铁矿的纯矿物浮选结果见图 1-10、图 1-11，对铜矿石的浮选结果参见图 1-6。

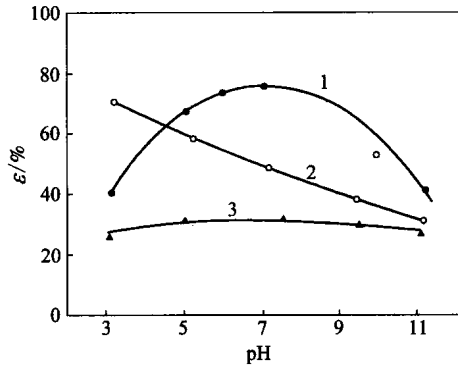


图 1-10 随 pH 变化巯基苯甲酸
对不同矿物的捕收作用
(用量: 30 mg·L⁻¹)
1—方铅矿；2—黄铜矿；3—黄铁矿

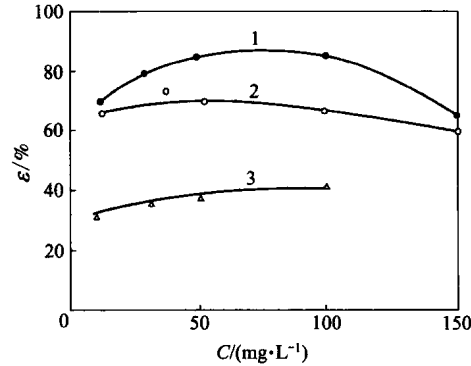


图 1-11 不同浓度巯基苯甲酸
对不同矿物的捕收作用
(pH=9.4~9.6)
1—方铅矿；2—黄铜矿；3—黄铁矿

可见，巯基苯甲酸对方铅矿的捕收作用最强，在 pH 为 6~8 时，回收率较高，与黄药的指标接近。对黄铜矿则仅在强酸性介质中 (pH=3) 才有捕收作用，随着 pH 的提高，回收率逐渐下降，在 pH=9 时，回收率仅为 40%。对黄铁矿则在任