

难选铜铅锌硫化矿 电位调控优先浮选工艺

罗仙平 程琍琍 著



冶金工业出版社
www.cnmp.com.cn

难选铜铅锌硫化矿 电位调控优先浮选工艺

罗仙平 程琍琍 著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2017

内 容 提 要

浮选电化学是现代硫化矿浮选研究的主要方向之一,铜铅锌硫化矿是浮选电化学研究的重要内容。本书以四川会理锌矿、新疆鄯善县众和矿业公司等的几种典型复杂难选铜铅锌硫化矿石为研究对象,利用电化学原理与实验方法对黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及黄铁矿等硫化矿的表面氧化行为、电化学浮选行为及机理进行了研究,探索了新型选铜酯类捕收剂 LP-01 与几种硫化矿物的作用机理,设计了复杂难选铜铅锌矿石电位调控优先浮选新工艺,并进行了小型试验,在小型试验的基础上成功地把电位调控浮选技术应用于生产实践,取得了较好的选别指标。这些内容旨在为复杂难选铜铅锌硫化矿石的浮选分离问题的解决提供技术思路。

本书可供高等学校、科研院所的相关研究人员,高等学校矿物加工工程、冶金工程等专业高年级学生及研究生,矿业企业的工程技术人员等参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

难选铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺/罗仙平,
程琨琨著. —北京:冶金工业出版社,2017.4

ISBN 978-7-5024-7487-4

I. ①难… II. ①罗… ②程… III. ①硫化矿物—
浮游选矿 IV. ①TD923 ②TD952

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 061547 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbcs@cnmp.com.cn

责任编辑 徐银河 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-7487-4

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;固安华明印业有限公司印刷

2017 年 4 月第 1 版,2017 年 4 月第 1 次印刷

148mm×210mm; 6.375 印张; 152 千字; 189 页

48.00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

浮选电化学是现代硫化矿浮选研究的主要方向之一，铜铅锌硫化矿是浮选电化学研究的重要内容。随着矿产资源日趋贫、细、杂，选别作业难度也日益加大，而随国民经济的快速发展，对高品质的矿产原料及有色金属的需求量却不断增加。如何缓解这一矛盾，实现复杂矿产资源的综合利用，保证国民经济的可持续发展，已成为当代浮选科技的重大问题之一。正在研究和发展中的电位调控浮选新技术，具有选择性好、药剂耗量低的优点，是 21 世纪矿物加工领域的重要发展方向。

浮选电化学经过近 50 年的发展，已经初步形成了一套较完善的硫化矿浮选电化学理论，以此为基础形成的电位调控浮选技术在矿山应用上也取得了可喜的成绩。1996 年以来以王淀佐院士为首的学术梯队成功地将高碱原生电位调控浮选工艺应用于矿山生产，实现了硫化矿电位调控浮选的工业化，该工艺在全国十几家铅锌矿山得到推广，取得了巨大的经济效益和社会效益，为硫化矿的高质量选矿提供了新的思路。

我国是铜铅锌消费大国，同时也是铜铅锌冶炼大国，但我国的铜铅锌资源却十分紧缺。由于铜铅分离、铜锌分

II 前 言

离的难度较大,对于这些铜、铅、锌共生或伴生的多金属硫化矿,多数矿山要么只分选出单一的铜精矿,要么分选出铅精矿与锌精矿,要么因选矿难度大而未有效开发,只有少数矿山进行了铜铅锌的分选,这使得此类资源的整体综合利用率不高。尽管高碱原生电位调控浮选工艺应用成熟,但单靠石灰调浆的高碱电位调控浮选工艺难以有效分离铜铅锌矿物。要将电位调控浮选工艺真正应用于难选铜铅锌矿石的生产实践,还有相当多的工作要做。

本书本着将电位调控浮选工艺应用于铜铅锌硫化矿的生产实践,首先根据硫化矿浮选电化学理论,从热力学分析、电化学分析测试具体研究了几种常见铜铅锌铁硫化矿有无捕收剂条件下的电化学行为。通过热力学计算,绘制了黄铜矿、闪锌矿、方铅矿及黄铁矿在有无捕收剂体系中的 E_h -pH 图,确定了表面氧化产物 S 为硫化矿物无捕收剂浮选的疏水物质,随着 pH 值升高、电位 E_h 增加,其表面氧化产物由疏水产物 S 向亲水 $S_2O_3^{2-}$ 、金属氢氧化物等转换,可浮性降低;阐明了丁黄药和黄铜矿及黄铁矿表面作用的疏水产物是 X_2 ;丁铵黑药在方铅矿表面作用的疏水产物主要为 $Pb(DTP)_2$;经 $CuSO_4$ 活化后的闪锌矿与丁黄药作用,其中表面的疏水产物主要为 $CuBX$ 和 $Cu(BX)_2$;通过循环伏安测试发现,在黄铜矿优先浮选过程中,新型酯类选铜捕收剂 LP-01 比丁黄药表现出了更好的捕收能力,LP-01 在黄铜矿表面为一个单电子的反应,其产物为 $Cu(LP-$

01) 的结合物, 探索出了黄铜矿与其电位 E_h 、pH 值及捕收剂浓度的最佳匹配关系; 利用控制电位暂态方法对电极的氧化进行了研究, 得出了几种硫化矿电极在有无捕收剂体系下的氧化动力学方程, LP-01 对黄铜矿的作用要远远强于黄铁矿, 形成的产物分子层厚度要更厚。并且, 从强碱性条件下方铅矿表面产物 $Pb(DTP)_2$ 吸附的分子层厚度可以看出, 增大丁铵黑药的浓度可以加强对方铅矿的捕收能力; 通过 Tafel 测试, 探索了药剂浓度变化及 pH 值对硫化矿电化学浮选的影响。同时本书还对黄铜矿、方铅矿、闪锌矿及黄铁矿四种矿物的浮选行为进行了研究, 得出了不同矿浆电位 E_h 、矿浆 pH 值、捕收剂浓度 c 条件下的浮选行为曲线, 由此说明, 对于硫化矿物的浮选, E_h 、pH 值、 c 是三个基本参数, E_h 、pH 值、 c 参数的耦合, 是硫化矿物浮选的关键, 并且硫化矿物的浮选有不同的 E_h 、pH 值、 c 区间。据此, 进行了复杂铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺设计, 在小型试验的基础上成功地把电位调控选技术及新型选铜药剂 LP-01 应用于新疆鄯善县众和矿业公司、四川会理锌矿、四川里伍铜业有限公司等单位, 结果表明, 新工艺获得了成功, 铜、铅、锌精矿品位和回收率得到大幅提高, 药剂成本明显降低。该工艺已经为多个难选铜铅锌矿山带来了显著的经济效益和社会效益。当然, 本书所介绍的一些阶段性的研究结果还有待进一步的完善与提高。

IV 前 言

本书是作者多年科研成果的汇总, 研究内容先后得到了国家青年科学基金 (项目编号 50704018)、科技部科研院所技术开发研究专项 (NCSTE-2007-JKZX-069)、国家重大产业技术开发专项 (发改办高技 [2007] 3194 号)、江西省科技支撑计划 (20111BBE50015)、江西省自然科学基金 (项目编号 0450068、2007GQC0643)、江西省教育厅科技重点计划项目 (GJJ08267)、江西省青年科学家 (井冈之星) 培养计划 (2007DQ00400)、青海省企业研究转化与产业化专项 (2016-GX-C9)、青海省重点实验室发展专项 (2014-Z-Y10) 与青海省“高端创新人才千人计划”等项目的资助, 同时还得到了四川会理锌矿有限责任公司、内蒙古东升庙矿业有限责任公司、南京银茂铅锌矿业有限公司、江西铜业集团公司、四川里伍铜业股份有限公司、新疆鄯善县众和矿业有限责任公司、安徽铜陵化工集团、西部矿业集团有限公司等单位的大力支持。江西省矿业工程重点实验室、江西省矿冶环境污染控制重点实验室、青海省高原矿物加工工程与综合利用重点实验室、青海省有色矿产资源工程技术研究中心、江西理工大学和北京科技大学矿物加工学科相关老师与科技人员对本书的完成给予了很大的帮助, 研究工作还得到了作者的导师前中国工程院常务副院长王淀佐院士的悉心指导, 以及北京科技大学孙体昌教授、加拿大阿尔伯塔大学 (University of Alberta) 徐政和院士、武汉工程大学池汝安教授等的帮助, 团队的

几位研究生何丽萍、周跃、付丹、王笑蕾、张建超、杜显彦、王虎、翁存建、王金庆等为本书实验开展作出了重要贡献。四川会理锌矿有限公司、新疆鄯善县众和矿业公司、内蒙古东升庙矿业有限责任公司等为现场工业实验研究和新工艺的产业化提供了大力帮助，这些单位领导、工程技术人员与工人都付出了辛勤劳动！在此一并表示衷心的感谢！

由于水平和时间有限，书中不妥之处恳请读者批评指正！

作 者

2017年1月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 难选铜铅锌矿石清洁选矿技术的需求与新挑战	1
1.1.1 难选铜铅锌矿石清洁选矿新技术的需求	1
1.1.2 铜铅锌硫化矿浮选工艺研究现状	3
1.1.3 铜铅锌硫化矿浮选工艺面临的挑战	7
1.1.4 研究意义	9
1.2 硫化矿浮选电化学理论	9
1.2.1 浮选与电位的关系	11
1.2.2 无捕收剂浮选的电化学理论	12
1.2.3 捕收剂与硫化矿相互作用的电化学	14
1.2.4 调整剂电化学浮选理论	17
1.2.5 磨矿体系的电化学行为	20
1.3 硫化矿电位调控浮选应用研究现状	22
1.4 硫化矿物浮选电化学研究方法	24
第 2 章 试验试样与研究方法	28
2.1 研究用试验试样	28
2.1.1 纯矿物制备	28
2.1.2 实际矿石	29
2.2 研究方法	32
2.2.1 浮选试验	32
2.2.2 矿物表面形貌观察与表面成分分析	33

2.2.3 电化学测试.....	33
2.2.4 红外及紫外光谱测试.....	34
第3章 难选铜铅锌硫化矿的表面氧化	35
3.1 硫化矿-水(调整剂)体系的氧化-还原反应及其浮选 意义.....	35
3.2 铜铅锌硫化矿物表面氧化的电化学研究.....	48
3.2.1 黄铜矿表面氧化的电化学研究.....	48
3.2.2 方铅矿表面氧化的电化学研究.....	51
3.2.3 闪锌矿表面氧化的电化学研究.....	52
3.2.4 黄铁矿表面氧化的电化学研究.....	57
3.3 本章小结.....	60
第4章 难选铜铅锌硫化矿-捕收剂相互作用的电化学机理	61
4.1 硫化矿与捕收剂作用的热力学分析.....	61
4.1.1 黄铜矿与黄铁矿分离的热力学过程.....	61
4.1.2 方铅矿与捕收剂作用的热力学条件.....	63
4.1.3 闪锌矿与捕收剂作用的热力学条件.....	68
4.2 硫化矿与捕收剂作用的电化学研究.....	73
4.2.1 黄铜矿-酯类捕收剂(LP-01)-水体系	73
4.2.2 黄铁矿与酯类捕收剂(LP-01)作用的电化学 机理.....	80
4.2.3 方铅矿-丁铵黑药(DTP)-水体系	82
4.2.4 闪锌矿在高碱介质中与捕收剂的作用.....	85
4.3 本章小结.....	88

第 5 章 铜铅锌硫化矿物浮选的电极过程动力学研究	89
5.1 黄铜矿在有无捕收剂条件下表面作用的电极过程	89
5.1.1 无捕收剂条件下黄铜矿表面作用的电极过程	89
5.1.2 酯类捕收剂 (LP-01) 在黄铜矿表面作用的电极 过程	91
5.1.3 产物在黄铜矿电极表面产物的稳定性	96
5.2 丁铵黑药在方铅矿表面作用的电极过程	98
5.2.1 不同丁铵黑药浓度下方铅矿电极的恒电位阶跃 实验	98
5.2.2 丁铵黑药在方铅矿表面产物的稳定性	99
5.3 本章小结	101
第 6 章 难选铜铅锌硫化矿的浮游行为与机理	103
6.1 矿浆 pH 值与矿浆电位 E_h 对矿物可浮性的影响	103
6.1.1 矿浆 pH 值和矿浆电位对 (LP-01) 浮选铜铅锌 硫化矿的影响	103
6.1.2 矿浆 pH 值和矿浆电位对 DTP 浮选铜铅锌硫化矿 的影响	106
6.2 抑制剂用量对铜铅锌硫化矿浮选的影响	108
6.2.1 亚硫酸钠对黄铜矿和方铅矿浮选的影响	108
6.2.2 亚硫酸钠对方铅矿和闪锌矿浮选的影响	109
6.2.3 组合抑制剂对方铅矿和闪锌矿的影响	110
6.3 LP-01 与黄铜矿及黄铁矿表面的相互作用	111
6.4 捕收剂对方铅矿和闪锌矿表面吸附的影响	114
6.5 组合抑制剂对方铅矿及闪锌矿表面吸附的影响	118
6.6 本章小结	119

第7章 难选铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺小型试验

研究	121
7.1 四川会理锌矿铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先 浮选工艺小型试验	121
7.1.1 难选铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选工艺 设计	121
7.1.2 四川会理铜铅锌多金属硫化矿矿石性质概述	125
7.1.3 各种捕收剂对铜、铅、锌浮选行为的影响	135
7.1.4 选铜捕收剂 LP-01 用量对铜铅锌硫化矿选铜指标的 影响	137
7.1.5 调整剂用量对铜铅锌硫化矿选铜指标的影响	138
7.1.6 铅锌选别条件及用量试验	140
7.1.7 四川会理锌矿铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先 浮选工艺小型闭路试验	140
7.2 新疆鄯善县难选铜铅锌多金属硫化矿石电位调控优先 浮选工艺小型试验	144
7.2.1 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿矿石性质概述	146
7.2.2 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿铜粗选捕收剂的 选择	151
7.2.3 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿铜粗选抑制剂的 选择	152
7.2.4 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿铅粗选捕收剂的 选择	153
7.2.5 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿铅粗选矿浆 pH 值 与矿浆电位 E_h 的影响	154
7.2.6 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿铅粗选抑制剂的	

选择	155
7.2.7 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿锌粗选捕收剂的 选择	156
7.2.8 新疆鄯善铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选 工艺小型闭路试验	156
7.3 本章小结	157
第8章 铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺的应用	159
8.1 铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺在四川会理锌矿 的应用	159
8.1.1 入选矿石性质	161
8.1.2 铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选工艺工业 试验研究	161
8.1.3 铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选工艺技术 要点	167
8.1.4 铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选工艺工业 试验结果分析	167
8.1.5 铜铅锌多金属硫化矿电位调控优先浮选工艺经济 效益分析	168
8.2 铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺在新疆鄯善铜铅 锌多金属矿的应用	168
8.3 铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺在四川里伍铜业 有限公司的应用	174
8.4 铜铅锌硫化矿电位调控优先浮选工艺在四川白玉某 铜铅锌矿的应用	176
参考文献	178

第 1 章 绪 论

1.1 难选铜铅锌矿石清洁选矿技术的需求与新挑战

1.1.1 难选铜铅锌矿石清洁选矿新技术的需求

我国是铜铅锌消费大国，同时也是铜铅锌冶炼大国，但我国的铜铅锌资源却十分紧缺。目前国内已探明的许多硫化铜资源中往往伴生有一些铅锌，如四川里伍铜矿、江西武山铜矿；而铅锌硫化矿中往往伴生有一定的铜，如四川会理锌矿、江西于都银坑矿区铅锌矿；也有部分资源直接呈铜铅锌多金属硫化矿形式，如四川省白玉县呷村铜铅锌多金属矿、四川省白玉县嘎依穷铜铅锌多金属矿、四川省汉源洪雅等地铜铅锌多金属硫化矿、江西银山矿等。

由于铜铅分离、铜锌分离的难度较大，对于这些铜、铅、锌共生或伴生的多金属硫化矿，多数矿山要么只分选出单一的铜精矿（如江西武山铜矿产出的铜精矿含铜 23% 左右、含铅 2% 以上、含锌 4.5% 以上），要么分选出铅精矿与锌精矿（如四川会理锌矿、江西银山铅锌矿等，产出的铅精矿含铜 4%~20%），要么因选矿难度大而未有效开发，只有少数矿山进行了铜、铅、锌的分选。即使如此，已进行铜、铅、锌分选的选矿厂多采用铜铅混浮—铜铅分离—再浮锌工艺与铜—铅—锌优先浮选工艺，由于硫化铜矿物与硫化

铅矿物可浮性相近,而硫化锌矿物可浮性较差,一般在处理铜铅锌多金属硫化矿时,常将铜铅选为混合精矿,然后再进行铜铅分离,最后浮锌。这样尽管可获得单一的铜精矿,但在铜-铅分离时要采用对环境不友好的重铬酸钾等抑制铅矿物,同时铜铅分离效果较差,所获得的铜精矿铅、锌含量高,也会影响铅、锌的回收率;而传统的铜—铅—锌优先浮选工艺,多采用黄原酸盐作铜矿物捕收剂,难以将铜矿物与铅锌矿物有效分离,会影响到铅、锌主金属的回收率,同时铜精矿的质量也不高,这使得此类资源的整体综合利用率不高。随着我国铜铅锌资源形式的日益恶化,加强对此类资源的选矿技术研究具有重要意义和实际应用价值。

根据国家统计局数据显示,我国是世界最大的铜消费国,而铜的储量和基础储量分别仅占世界总量的 5.53% 和 6.67%,对于铜精矿的需求量只能依靠大量进口满足。2003~2014 年,我国铜精矿进口量从 266.7 万吨增加到 1182 万吨,而 2015 年我国铜矿砂及其精矿进口量达 1329 万吨(见图 1-1)。

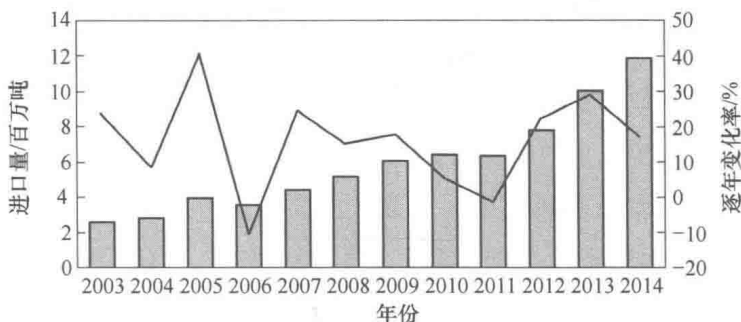


图 1-1 2003~2014 年我国铜精矿进口量及逐年变化率

我国铅锌矿资源储量丰富,铅锌矿市场发展较为平稳。但铅锌工业多年来的快速发展,也给生态环境造成了一定的影响和破坏,严防重金属污染已成为铅锌行业不可逾越的红线。铅锌行业协会表

示,对于该行业的前景方面,未来要注重节能减排与环境保护,对于选冶行业尤其要提倡清洁生产。

国家非常重视和扶持有色金属资源开发,尤其对低品位难分选的资源开发利用和多金属矿的清洁生产将加大支持力度。目前从铜铅锌多金属硫化矿的选矿技术发展情况看,电位调控浮选技术将是最有竞争力的选矿技术,在《有色金属工业中长期科技发展规划(2006—2020年)》重点项目第5条“复杂矿物选别与富集技术”中,就将“电位调控浮选技术”列为重点发展的技术之一。

1.1.2 铜铅锌硫化矿浮选工艺研究现状

铜铅锌是用途非常广泛的金属。铜被广泛地应用于电气、轻工、机械制造、建筑工业、国防工业等领域,在我国有色金属材料的消费中仅次于铝;铅主要用于蓄电池、氧化铝、电缆包层及铅材等;锌主要用于镀锌、锌合金、黄铜及氧化锌的制备等。随着科学技术的不断进步,铜铅锌的需求量不断上升。铜铅锌的矿石类型有硫化矿、氧化矿和混合矿,其中以铜铅锌硫化矿具有重要开发意义。

1.1.2.1 捕收剂研究现状

铜铅锌多金属硫化矿浮选分离较常用的捕收剂主要有黄药、黑药、硫氮类药剂。黄药的学名为黄原酸,其通式见式(1-1)。式中,Me一般为Na、K,有时为 NH_4 ;R为含碳2~5的烷基、环烷基、烷基芳基、烷基胺基等。黄药的应用最为广泛,几乎对所有的硫化矿物均具有较强的捕收作用,生产中常用的是乙黄药和丁黄药。一般而言黄药碳链越长,捕收能力越强,但选择性越差。黄药的化学性质不稳定,在酸性环境中或遇热易分解,且易吸水潮解,一般

只适用于碱性矿浆，其在铜铅锌多金属硫化矿浮选分离中多用于铜、锌、硫的捕收。



黑药的学名为二烃基二硫代磷酸盐，其通式见式 (1-2)。式中，Me 一般为 Na 或 NH_4 ；R 为芳基时为酚黑药，R 为烷基时为醇黑药。黑药应用的广泛性仅次于黄药，兼具有起泡性，捕收能力较黄药弱，但选择性优于黄药，几乎不与黄铁矿作用，且化学性质稳定，可在弱酸性矿浆中使用而不被迅速分解。我国最常用的醇黑药为丁基铵黑药，最常用的酚黑药为 25 号黑药，即二硫代磷酸甲酚酯，酚黑药毒性大，须慎用。黑药在铜铅锌多金属硫化矿浮选分离中多用作铜铅混合浮选或铅浮选时的捕收剂。



硫氮的学名为二硫代氨基甲酸盐，其通式见式 (1-3)。式中，Me 一般为 Na；R 和 R' 一般为两个相同的烷基，但也可以是芳基、杂环基、脂环基等，还可以是氢原子。硫氮的捕收能力、浮选速度、选择性均优于黄药，对黄铁矿作用弱，药剂用量亦明显少于黄药。但是，硫氮的化学性质不稳定，在弱酸性矿浆中也会迅速分解，因此只适用于碱性矿浆。我国最常用的硫氮为 N，N-二乙基二硫代氨基甲酸钠，即乙硫氮，又称 SN-9[#]，其在铜铅锌多金属硫化矿浮选分离中多用作铜铅混合浮选或铅浮选时的捕收剂。

