

難選礦物的浮選

有色金屬工業綜合研究所
技術資料研究室編

1 9 5 7

前 言

中国共产党第八次全国代表大会通过的关于发展国民经济的第二个五年计划的报告中规定：同时还应注意资源的综合利用，特别是共生有色金属的全面利用。为了完成这个光荣的任务，为了给国家生产出更多的有色金属和扩大有色金属基地，我们的研究机关和选矿厂正着手解决这个问题，其中对难选矿物，特别是对氧化矿物的处理和利用占有重要的地位，我们为了配合这方面的试验研究工作，特收集了苏联和资本主义国家发表的有关这方面的文章 9 篇供大家参考。当然这本小册不能够恰当地解决工作中发生的任何具体问题，但它多少会帮助你发现和找出解决其具体问题的方法。

关于这方面的编译工作对我们来说还是第一次尝试，不免有许多缺点和欠妥之处，请读者提出批评和指正。

参加本书编译工作的是资料科傅积和、苑家良、刘光祖三同志。

对参加本书审校工作者表示衷心的感谢。

—— 编者

1467452

目 录

前 言

氧化銅矿按莫斯科維奇法的处理.....	O. H. 米特罗凡諾夫 (1)
关于泥質銅矿的浮选問題.....	P. A. 斯柯尔米娜 (26)
銅鉛氧化矿浸出和浮选联合精选法.....	Ю. H. 叶洛普金 (35)
多金属氧化矿及混合矿的浮选.....	И. И. 格罗斯曼 (42)
氧化鋅矿之浮选.....	M. 萊依 (59)
論氧化鉛矿的处理方法.....	O. H. 米特罗凡諾夫 (72)
矿漿攪拌强度与充气对浮选捕收氧化鉛矿物的影响	
.....	O. И. 洛赫林 (85)
黃鉄矿及砷黃鉄矿之浮选分离.....	H. И. 塔巴料普洛 (95)
选矿現狀及其发展方向.....	H. И. 普拉克辛 (105)

225-158



氧化銅矿按莫斯托維奇法的处理

C. И. 米特罗凡諾夫著

氧化銅矿精选的一般条件

銅矿石，論銅化物的性質分硫化矿、氧化矿和混合矿。

硫化矿中，銅和硫化合在一起。黃銅矿 (Cu Fe S_2) 是銅的主要原生矿物。斑銅矿 ($\text{CuS}_5 \cdot \text{FeS}_4$)，輝銅矿 (Cu_2S)，銅藍 (CuS 或 $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{CuS}_2$) 都是次生硫化銅矿物。硫化銅矿是輝銅矿的矿石有最大的意义。

硫化矿受空气或水中的氫气氧化，以及氧化产品繼續同圍岩，水和溶于水的物質发生作用而生成氧化矿。氧化过程通常都发生在露出地表的矿床上层，根据岩石構造和裂縫的不同，氧化过程可以深入 10~50 米。

純氧化矿和純硫化矿頗为罕見，通常属于硫化矿的矿石尚含 10~15% 氧化銅，在氧化矿中也有若干硫化矿。

氧化矿含量在 25% 以上和硫化銅也超过 25% 的矿石皆属于混合矿石。

氧化矿的儲量不多。像哲茲卡茲干、阿尔馬雷克等这样大的矿床中氧化矿也不超过矿石总儲量的 5~10%。

虽然如此，但处理氧化矿的問題，对于苏联有色冶金业畢竟是一个重要的問題，特別是在第六个五年計劃中將有許多新的大型矿区投入生产。当这些矿床进行露天采矿时，首先就要采出氧化矿和混合矿。通常氧化矿比硫化矿难以选別。氧化矿和混合矿按可选性分成易选矿和难选矿，或者是「頑浮」矿兩種。选別第

一类型矿石时，在某些情况下铜的回收率可能很高～約90%。

可是每个矿床都多量不一的含有「顽浮」矿石，这些矿石完全不能采用浮选来处理。

通常，氧化矿都是易选型和难选型矿石的不同混合物，因此处理这种矿石时其铜的回收率介于50～80%。硫化矿和混合矿中有氧化铜会增加铜在尾矿中的损失。处理嵌佈状辉铜矿时，氧化矿就佔铜在尾矿中损失的一半。

氧化矿中铜可浮性不良的原因之一就是这些化合物的种类繁多。

仅举出阿尔馬雷克矿区一个矿样的矿物分析的例子就可以看出氧化矿中形形色色的铜化合物有如何之多了。

矿 物	銅佔总含量的 %
黄 銅 矿 CuFeS_2	2.4
輝 銅 矿 Cu_2S	3.0
孔 雀 石 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	35
斜方假孔雀石 $\text{Cu}_3[\text{PO}_4]_2[\text{OH}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	2
磷 銅 矿 $\text{Cu}_2[\text{PO}_4][\text{OH}]$	19
水 胆 礬 $\text{Cu}_4[\text{SO}_4][\text{OH}]_6$	1.0
赤 銅 矿 Cu_2O	2
銅 鋁 磷 石 $\text{CuO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.4
同氧氧化鉄化合的未定化合物	16
赤 紅 銅 矿	7
在磁鉄矿中	0.2
同絹云母高嶺土群相化合的未定矿化物	1.2
	100

包括自然銅在內还有少量它种銅矿物。

其它矿床的氧化銅矿的成分可能有所不同。

例如，博舍庫尔矿床的氧化銅矿物中，孔雀石受含食塩的水的作用而生成的氯化銅 ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) 就佔很多。

科恩拉德斯克矿床的矿石中，銅矿大部份是孔雀石，哲茲卡茲干矿床的若干矿石中含多量矽孔雀石 ($\text{CuSiO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。

每一种氧化銅矿，如果可以分出純态的話，則通过选择适合条件可以进行浮选。

如果矿石中的銅矿物主要是一种矿物，例如孔雀石，并且这种矿物在磨矿过程中还能与脈石粒單体分离，那么，这样的銅矿石易用浮选法选别，同时銅的回收率可以达到佔原矿品位的80~90%。

浮选法能很好地选收孔雀石，藍銅矿、氯銅矿、自然銅和硫化銅。但是在浮选孔雀石和氯銅矿的条件下，矽孔雀石、磷酸塩和矽酸鋁以及其它銅化物很难选收。

显然，浮选法不能分选与斑生在整個脈石内部的与氧氧化鉄化合的銅，亦不能分选与矽酸鋁成化合物或浸透脈石的銅。

大部份氧化銅矿物善溶于硫酸。但是，在「頑浮」氧化銅矿石中有一些这样的矿石，甚至在酸內也不溶解。在5%硫酸中不能溶解的氧化物中的銅称为「化合銅」。化合銅相对数量愈多，矿石愈难选。

氧化銅矿的可选性不經浮选試驗可以鑑別，因为通常浮选法只能选收銅能溶入氰化物溶液或氰萃中的那些銅化物（与次生硫化銅一起）。

加氰提萃以后，可以十分准确地測出氧化銅矿浮选时可能的回收率。

在稀薄的硫酸溶液中通常可以选收比浮选时还要多的銅，所以很早就采用湿冶法处理氧化銅矿。

与湿冶法处理金矿一样，湿冶法处理銅矿时采用两种方法：

(1) 滲濾浸出法，(2) 泥漿法。

滲濾法（或過濾法）可以处理破碎过的，如果矿泥在10%以上，須經脫泥的，粒度为 $-15+1$ 毫米的矿石。將矿石裝入大桶，經一定時間經其過濾含 1.5~5% 硫酸溶液。

銅溶解以后，將溶液放出，而用硫酸溶液將矿石洗滌数次。洗液按順序通过一排槽来富集銅。

最終富液或送去电解，或同坑內水一样，用金属鉄置換。电解銅后的电解液返回过程，这样可以降低硫酸的消耗。

粗物料中的氧化銅溶解过程很慢。例如：按哲茲卡茲干試驗工厂的数据，浸出粒度 15 毫米的脫泥物料需要 7 天；在依耶林格頓工厂（美国）浸出共进行 4~5 天，如果將各桶物料給排時間也計算在內，那么每一循环時間可达 7~9 天。

所以采用滲濾法时，必須裝置大量的桶，在寒帶必須建造高大的建筑物。

所以滲濾法只在热帶，如我們南高加索，中亞一帶的共和国内采用，因为这里可以露天操作。

虽然，冬季溫度到 -20°C 度，但是在依耶林格頓工厂仍安置露天槽。

采用**泥漿法**，矿石需要細磨。銅矿物通过在硫酸溶液中攪拌而溶解。这时，銅的溶解速度比滲濾法快約 100 倍，并在 20~60 分鐘完全溶解。浸出設備必需的容积几乎減少到 1/80 到 1%，但是产生另外一个困难——就是固体物料与溶液的分离。

銅溶解后，为了分出溶液，矿漿（加水磨矿的混合物）需要濃縮，或在沉澱槽內澄清。

澄清了的溶液溢出送去回收銅；而濃縮产品揚入攪拌槽內，用溶液冲淡、攪拌，重新濃縮 分出溶液。攪拌和濃縮可进行 3

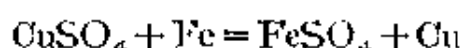
~ 5 次，并且把最后阶段的澄清溶液送往前一槽攪拌。如此，洗液似乎逆着漿流运动。

泥漿法也需大量投資来建筑安置攪拌槽和濃縮机的厂房，以及建筑磨矿分級車間。如果第一次濃縮和分出溶液后的濃縮产品加以過濾，再漿化和二次過濾可以使厂房面积大大減少。

但是，这种方法对处理原矿品位不高的氧化銅矿是不适用，因为此法成本很高，只可以来处理氧化銅含量为 10~15% 的貧氧化矿精矿，以便下一步电解溶液。如果根据当地条件，湿冶法处理的成本比火冶多含矽酸鋁和石英的精矿来得低，則此时可以采用这样处理精矿的方法。

近一兩年內应当大力推廣托姆斯克理工學院教授 B. Я. 莫斯托維奇在 1930~1931 年制定的選別氧化銅矿的方法。

莫斯托維奇法与泥漿湿冶法一样，矿石需要磨細，并在攪拌槽內攪拌的条件下加硫酸浸出，但是，銅溶解后，溶液与固体不能分离，矿漿送入添有海綿鉄粉或細磨生鉄屑的下面的各个槽中。此时，发生置换，或銅被鉄按下列反应「沉淀」出来：



金属銅呈細粒狀析出，沉淀后，矿漿送往浮选机，向这里添加浮选剂，將金属銅浮出。在浮选过程中，选出富銅精矿和最終尾矿。

莫斯托維奇法包括湿冶法（浸出和沉淀）和机械选矿法（浮选）。

所以这个方法得名叫作氧化銅矿「联合处理法」。

莫斯托維奇方法的优点如下：

（一）同泥漿法一样，銅浸出进行得很迅速，因此浸出槽的容积不大。

（二）溶液和固体无需分离，沉淀和浮选处理进行較快，設

备投資和建厂投資低。

(三) 氧化銅矿中总有若干数量硫化銅，采用湿冶法可以从中选收銅40%，情况順利时，如果仅有次生硫化銅矿、輝銅矿和銅藍，可以选收70%。若采用联合法，实际上硫化銅同沉淀銅一起全部回收。

金在湿冶过程中硫酸浸出时不能回收而留于尾矿，采用莫斯托維奇法可以回收 60~70% 金。

显然，湿冶法不能用来处理阿尔馬雷克含金的矿石。

其他的一些研究工作者提出来要变更浸出和浮选作业的配合方法。如 B. A. 瓦紐科夫教授提出利用充气浮选法来处理黄鉄矿焙砂，此法的内容是开始不进行沉淀銅的浮选，而分离溶液并加以置换。

B. A. 瓦紐科夫認為：第一、「按浮选法（也就是說按莫斯托維奇的方法）銅的回收率可达97%，但是，过程所需的时间过長，第二、这个工艺上完善的方法在經濟上不合算」。

B. A. 瓦紐科夫認為充气浮选法的基本区别在于：

(1) 两种过程攪拌和浮选在一个裝置上(浮选机上)进行；

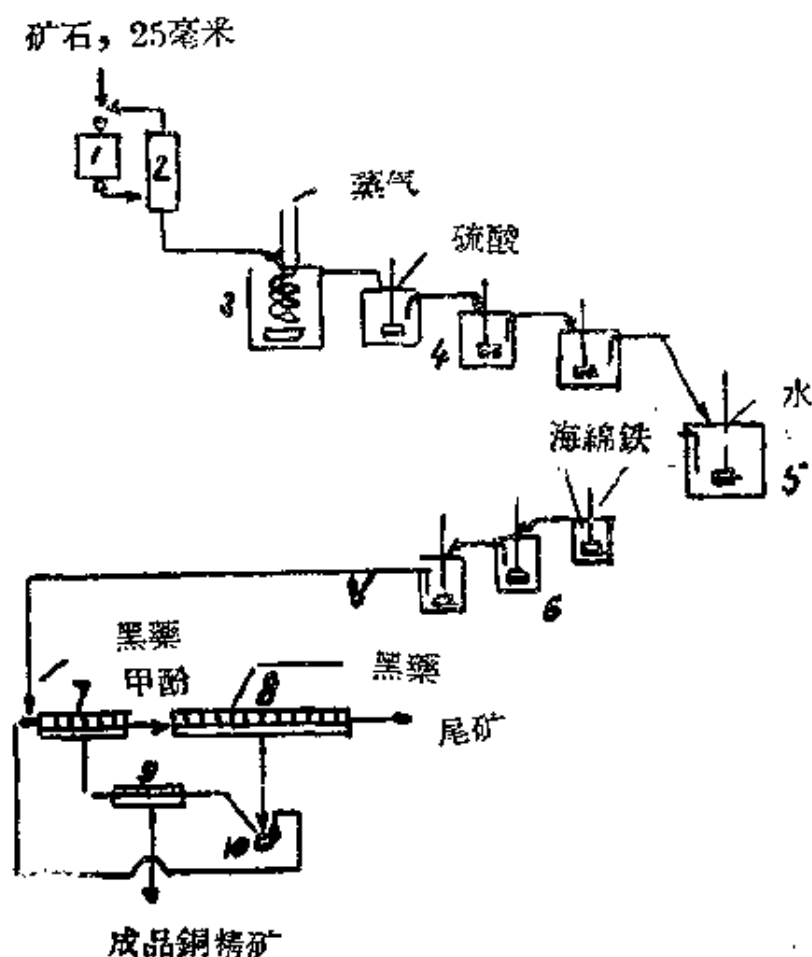
(2) 溶解过程中可以采用压缩空气，过程可以得到强化(15分鐘)，作为溶剂可采用硫酸和硫酸亞鉄的稀溶液(0.75%)……。

莫斯托維奇的方法在經濟上比「充气浮选」更为合算，两种过程中的氧化矿物浸出速度相同，但是浸出时加压缩空气需消耗电能，在莫斯托維奇的方法中就不需要，而硫酸亞鉄又有害于下一步的沉淀过程。

1931年联合法曾取得了美国的專利权，此法的實質如下：磨細的矿石在矿漿攪拌的条件下加硫酸浸出，溶液中的銅在矿漿中利用海綿鉄沉淀并浮选，但是，預先要采用通空气和把鉄作为鹼性硫酸塩沉淀的方法將二价鉄氧化为三价鉄。浮选在加有氯化石

灰的弱鹼性介質中进行。

B. Я. 莫斯托維奇制定的方法与美国专利权无关（美国专利权的消息是 B. Я. 莫斯托維奇工作研究后所发表的），此法与取得专利权过程的区别在于：过程不包括氧化和沉淀溶解的铁，不加氯化石灰，浮选不是在弱鹼性而是在弱酸性中进行。



第一图：设备回路示意图

- 1—球磨机；2—分級机；3—矿漿槽預热器；4,5,6—攪拌槽；
7—供第一次浮选用的浮选机；8—供扫选用的浮选机；
9—供精选用的浮选机；10—流嘴。

B. Я. 莫斯托維奇的方法比「充气浮选法」和美国的方法既方便又簡便。

为了说明本国联合法的工业设备的配置，图 1 繪有国立有色金属研究院选阿尔馬雷矿石的设备回路示意图。

磨 矿

联合法所需磨矿粒度視矿石的性質和銅矿物的成分而定。

如果矿石是純氧化矿，銅矿物是孔雀石，藍銅矿和其他易溶解的矿物，則磨矿粒度应当尽可能大一些，以免机器设备、調漿槽、浮选机遭到堵塞。

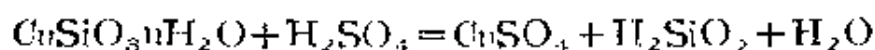
例如，在試选科恩拉德斯克氧化銅时，莫斯托維奇就曾拿粒度为 1.5 毫米的物料进行了实验。达到这样粒度的磨矿費用消耗不多。

但在处理这种物料的实践很难工作，实际上允許粒度为 1 毫米。如果矿石中除氧化矿外尚有硫化矿和金，則磨矿粒度与普通浮选过程相同，即保証使硫化矿，金同脈石单体分离。通常，矿石都磨到分級机溢流中 0.074 毫米以下級別的佔 40 到 80%。但在国立有色金属科学研究院試选阿尔馬雷克矿石时，发现磨至 45~50% - 0.074 毫米就足够保証单体分离，哲茲卡茲干矿石可以磨至 67%，巴尔哈什工厂硫化矿含量高，嵌布粒度細的中矿可以磨至 100% - 0.074 毫米。

浸 出

氧化銅矿易溶于 0.5~3% 的硫酸稀薄溶液。

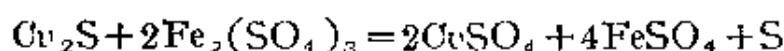
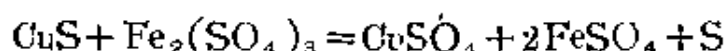
例如，銅矿物溶解时生成硫酸銅，反应如下：



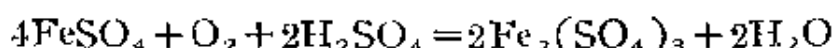
及其他等。

如果矿石中有次生硫化銅，則矿漿中有氢气存在，特别是有

硫酸高铁存在时，硫化物便局部氧化，反应如下：



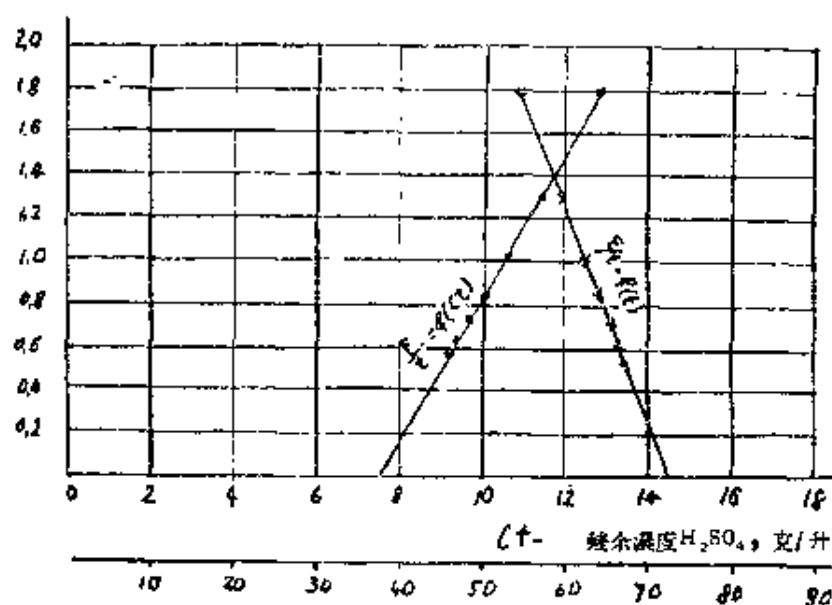
当矿浆中有氧时，氧化亚铁重新还原为氧化铁，反应如下：



因此，矿浆中总要有若干数量的三价硫酸铁 硫化矿的氧化剂。但是，氧化反应比溶解反应来得慢，所以采用联合法处理时，硫化物的溶解量甚微，当然，也是不需要它溶解。在酸性介质中，硫化矿表面上的氧化膜被溶解，从而使其可浮性大为提高。

溶解速度与许多因素有关，其中主要的因素如下：

氧化铜的组成。像孔雀石、蓝铜矿这样的矿物易溶解，且速率很高。从矽酸铝、磷酸盐以及从许多其他化合物中回收铜既慢又不彻底。



第二图 博舍库里矿石浸出过程中硫酸浓度减少的动力学等温线。

例如：溶解綠松石时，回收率經 6 小时才由 30 % 提高到 10 %。

溶液的濃度。显然，硫酸濃度愈高，銅矿物溶解得愈快，愈彻底（第二图），但是其他矿物也随之完全溶解这就增加了酸的无益消耗。

若浸出过程中硫酸添加量少（浸出开始）时，为了造成較濃（指硫酸含量——譯者）的溶液，則浸出作业可在濃稠的矿漿内进行。粘土含量少的矿石在液固比为 1 : 1 的条件下进行浸出。在粗磨过程中（約 45~55% - 0.071 毫米）可得到上述濃度的分級机溢流。

如果矿石中粘土过多，液固比为 1 : 1 时，矿漿过于粘稠，浸出作业最好在液固比为 2 : 1 的条件下进行，如果矿石因其中有硫化物和金而必須細磨，則得到的分級机溢流較稀，液固比在 3 : 1 以上。在这种情况下，浸出前可以將矿漿濃縮到所必須的濃度，使液固比为 1 : 1 或 1.5 : 1。

酸的用量。如上所述，酸不仅消耗在溶解銅矿物，同时在溶解脈石过程中也要耗掉一部份。此外，尚有部份酸未消耗而保持游离状态。

因此，酸的用量要視矿石的組成而定。与其說銅含量影响硫酸用量，倒不如說是脈石組成影响酸的用量。

在理論上一个單位銅消耗 1.5 个單位硫酸，或者每百分之一氧化銅消耗 15 公斤/吨矿石。实际上，只有 35~40 % 的硫酸消耗于溶解銅矿物。30~40 % 耗于溶解脈石，尚有 15~20 % 的酸保持游离。

如果矿石中有碳酸鹽类石灰石、白云石和其他矿物較多，則这样矿石就不能按莫斯科托維奇的方法处理，因为酸的消耗过多。

下面举出各种矿石处理过程中酸的用量來說明：

矿 石	酸的用量, 公斤/吨矿石
俄亥俄 (美国)	2.3~2.7
巴格达 (美国)	5.5~11
英斯别列申 (美国)	22.5
伊耶林格契頁 (美国)	33.5
哲茲卡茲干	35~45
博舍庫尔, 阿尔馬雷克	45

处理阿尔馬雷克和博舍庫尔矿石时, 酸的用量很高与矿石中長白岩高嶺土化作用的产物含量过多, 以及与白云石化石灰岩的存在有关。

从經濟观点来看, 單位重量金属的酸量消耗問題非常重要。

矿石中銅含量較低时, 酸的耗量变化不显。因此, 矿石中銅的含量愈高, 每噸銅矿石酸的用量就愈少。

如矿石中联合法所選收的銅含量从 0.6% 改变至 1.5% 时, 酸的消耗介于 40~45 公斤/吨之間, 若銅含量为 0.6% 时, 酸的用量为 7 吨/ 1 吨銅, 在第二种情况下銅含量为 1.5% 时, 酸的用量仅为 3 吨/ 1 吨銅。

如果時間 t 內的濃度減量或硫酸用量用佔原濃度的 % 表示, 符号为 ξ , 則硫酸濃度減少的平均速度 $\frac{\xi}{t}$ 可按作者提出的方程式求出:

$$\frac{\xi}{t} = K \xi_{\text{最大}} (\xi_{\text{最大}} - \xi) = K_1 (\xi_{\text{最大}} - \xi)$$

式中 $\xi_{\text{最大}}$ — 在該原濃度下硫酸最大可能的用量。

这个关系的線图 (見图二) 証明, 矿石組份的溶解反应与二級反应相似。从图二可見, 如果硫酸的最初濃度大于浸出溶解成份所需的濃度, 則繼之浸出 ($\xi_{\text{最大}} < 1$) 時間 t 为无限大时, 全

部酸不能消耗，而有酸的若干殘余濃度 C_t 出現。

为了加速和更彻底地溶解銅矿物，硫酸的最初濃度最好高一些。但是硫酸最初濃度愈高，殘余濃度也愈高。殘留的游离硫酸是酸的无益損失。此外，殘留的酸度高还有害于下一步的作业——沉淀（或譯置換）和浮选。

殘留酸的理想含量介于0.05~0.1%。^{*}

下列方法可以保証利用殘濃小的高濃度硫酸：

采用液固比为 1 : 1 到 1.5 : 1 的濃稠矿漿进行浸出。

安設若干浸出槽。最好不少于六个，最少三个。

V—浸出槽容积可按下式求出：

$$V = \frac{K}{1440n} \left(\frac{T}{\delta} + R \right) t M_s$$

式中：K—常数1.2~1.5

V—槽的容积

T—选矿厂的日处理能力，吨

δ —矿石比重

R—液固比

t—浸出時間，分，

n—槽数

在加硫酸的第一槽，酸的濃度較高，但繼之逐槽降低。在最后一槽确定最終酸度，并根据該槽內的殘余酸度調节第一槽的加酸量。

但如果安置一个容积等于几个槽子的浸出槽，則为了取得較高的硫酸濃度，需要耗掉較多的酸，此时在槽內也得不到酸的較低的最終濃度，因为向槽內一直补加新的濃硫酸。

如果在浸出过程中不允許有較低的殘余酸度，以便保証既定

^{*} 殘酸可用加有甲基橙或其他指示剂的礆滴定。

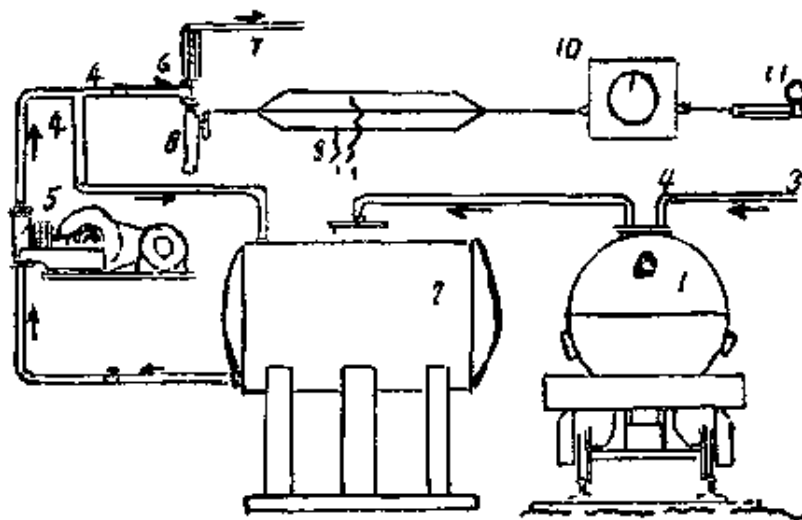
的銅回收率，則浸出后的矿漿在沉淀以前可以用水稀釋到液固比 = 2 : 1 或 3 : 1。为此，如图一所示，可以安置輔助浸出槽。阿尔馬雷克斯克选矿厂（H.M. 昆得拉托夫和P.B. 諾文等同志）就利用这种降低残余酸度的方法。

若矿漿內粘土含量很高时，这样稀釋对于下一步浮选也是有益的。

温度。碳酸鹽不加热在常溫下即可溶解。处理“頑浮”矿石时矿漿需要加热到 $45 \sim 70^{\circ} \text{C}$ ，溶解速度和銅回收率随溫度的增加而提高。

矿漿可以利用曲管通蒸汽加热。如果曲管不是由耐酸材料制成的，則指定槽 3 为矿漿加热槽（見图一）。如果曲管是由耐酸材料制成的，則加热工作可以与浸出作业同时进行。

浸銅时，可以利用純工业酸发烟硫酸，以及利用自制的



图三 厂內硫酸的运输流程

- 1—铁路油槽；2—硫酸接收槽；3—空气压缩机压缩空气管道；
- 4—伐；5—抽压式隔膜泵；6—轉子流速計；
- 7—通往选矿厂需酸地点的管道；8—磁力傳送器(沿三線感应路傳送)；
- 9—交流电源；10—远距离指示器；自录式控制測量仪；
- 11—溢出的事故信号。

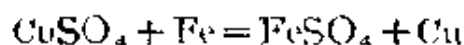
弱酸。

使用发烟硫酸时，为便于运输和贮藏，浸出槽、管路、浆泵应当制成铁的或铸铁的。如果附近有净油厂，则可以使用含酸石油沥青中的酸，前者含70%的硫酸达30%。沥青洗净，同水搅混和澄清以后，酸可以用来浸出，沥青可用作燃料和修沥青马路等。

图三是浸出车间酸量自动控制的供酸流程。

沉 澱

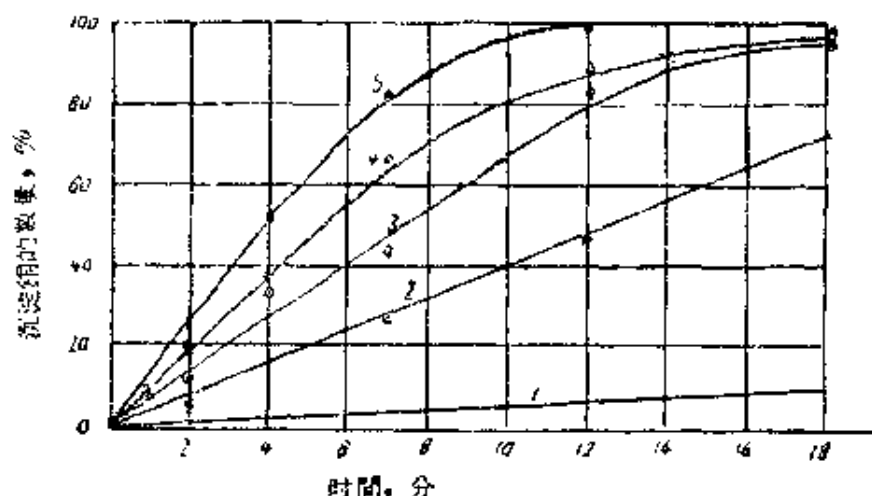
浸出后，矿浆送入沉淀槽，用金属铁按下列反应进行沉淀。



铁的添加形式有多种：

(一) **废铁**。切割下的或在锤碎机上磨碎的馬口铁和铁板碎片，罐头盒、瓶盖、铁屑等。

(二) **磨细铸铁铁屑**。铁屑先放入对滚机压碎，后在磨矿机磨细。



图四 沉淀剂粒度对从溶液中沉淀铜的动力学的影响

(仿P. B. 諾文和P. T. 謝尔盖也娃)；铁粉粒度，毫米：

1—3+1；2—1+0.3；3—0.2+0.147；4—0.147+0.074；5—0.074