

第三届全国选矿学术会议

論文集

(第一分册)

中国金属学会选矿学术委员会

1982. 12. 北 京

中国金属学会第三届全国选矿学术会论文目录

一、有色金属选矿

铜

1. 关于寿王坟墨铜矿的结构与磁性的分析..... (1)
.....北京钢铁学院 崔林 郑瞳彬 (1)
.....河北矿冶学院 李晓慰
2. 降低选矿产品含砷提高选矿经济效益
.....辽宁冶金研究所 高伟 王树信 康宝林 (10)
3. 硫化铜矿细菌堆浸和就地浸出的研究与应用
.....中国科学院微生物研究所 裘荣庆 (18)
4. 改进铜矿石泥砂分选工艺的研究.....昆明冶金研究所 陈焕麟 (40)
5. 从铜录山氧化铜矿泥中提取铜的研究.....广州有色金属研究院 徐桂来 (47)

铅、锌

6. 柴河铅锌矿氧化锌矿物的浮选实践及其新工艺的探讨
.....柴河铅锌矿 张宝云 (54)
7. 论全浮—分离三段磨矿工艺流程选别凡口矿石的研究
.....广州有色金属研究院 张会文 雷鸣 罗吉安 (60)
8. 柴河矿氧化和混合铅锌矿石浮选工艺特点.....柴河铅锌矿 田世杰 (66)

铝

9. 选择碎解—浮选流程选别铝土矿的研究.....梁爱珍 (73)

钨

10. 提高拣选效益的探讨.....江西冶金学院 施逢年 (82)
11. 论难选钨矿石的处理.....广州有色金属研究院 张有仁 (88)
12. 细粒黑白钨混合—分离浮选的经济效果.....湖南冶金研究所 王庆 (103)
13. 关于进一步提高我国钨精矿质量的初步探讨
.....江西冶金研究所 盛熊庆 (112)
14. 离心选矿机—浮选联合流程处理某钨矿细泥的
技术经济效益论述.....江西冶金研究所 选矿二组 (118)

锡

15. 细泥尾矿的选别.....云锡中心试验厂 李季 (124)
16. 锡石浮选的经济效益.....长沙矿冶研究所 田忠诚 (132)
17. 砂锡选矿厂产品方案的研究.....云锡卡房采选厂 李淳中 (136)
18. 锡石—氧化矿选矿实践及问题的研究
.....云锡大屯锡矿选厂 曹乃贤 王淳涵 (146)

19. 云锡矿泥的锡石浮选研究及其应用前景……………云锡中心试验所 何娟姿(155)
20. 锡矿选矿工艺流程的技术经济评价
……………北京有色金属研究总院 张秀华 姜二龙(165)

镍

21. 无氰法铜镍分离浮选—盘石镍矿分选流程
……………北京有色冶金设计研究总院 卢荣富(169)
22. 金川二矿区镍黄铁矿浮选特性研究……………中南矿冶学院 李治华 胡熙庚(178)
23. 提高铜镍矿选矿经济效果的几个问题
……………北京有色金属研究总院 孙籍等(187)

稀有金属

24. 提高包头矿高品位稀土精矿选矿技术经济指标的探讨
……………包头冶金研究所 张新民(191)
25. 海滨砂矿采选方案的研究及其实践……………广州有色金属研究院 刘承忠(198)

其它

26. 应用电子计算机进行铜钼连续浮选流程模拟试验
……………北京有色冶金设计研究总院 朱国明(206)

金、银

27. 提高铅锌矿石中银回收率的技术经济效益……………江苏冶金研究所 王宜明(222)
28. 提高遂昌金矿回收率的研究与实践
……………长春黄金研究所 刘宝恒 郑继国(230)
29. 用选矿法从黄铁矿烧渣中回收银的试验研究
……………辽宁冶金研究所 金恒儒(239)
30. 提高有色金属矿伴生银回收率增加经济效益
……………有色冶金设计研究总院 刘广泌 王兰英等(245)
31. 采金船适宜的筛选参数论述……………东北工学院 冯守本(255)

一、有色金属选矿

铜

关于寿王坟墨铜矿的结构与磁性的研究

北京钢铁学院 崔 林 郑瞳彬

河北矿冶学院 李晓慰

前 言

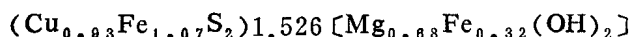
墨铜矿是一种较为稀少的矿物。我国于1957年在河北省寿王坟矿区首次发现了墨铜矿^[1]。国内关于墨铜矿的研究工作是从解决其选别回收问题而开始的,因为该矿物的存在直接影响着选矿厂铜的回收率。从五十年代末期至今,国内各单位在这方面做了不少工作。但是,由于墨铜矿结构复杂、晶粒细微、与其它矿物共生致密,使研究工作遇到很大困难。长期以来,关于寿王坟墨铜矿的晶体结构一直未能查清,其选别回收问题也一直未能较好地解决。本文作者借助于电子探针,X射线衍射、俄歇电子能谱及穆斯堡尔效应等测试手段,主要研究了寿王坟墨铜矿的晶体结构以及该矿物的磁性问题。以期推动墨铜矿的研究工作,为其选别回收探索可能的途径。

一、寿王坟墨铜矿的晶体结构和晶体化学

由于墨铜矿晶体结构复杂,化学组成特殊,自该矿物被发现后的一百多年后,美国的Evans等(1968)首次测定出了产自南非某地的墨铜矿晶体结构^[2](图1)。根据Evans的研究,墨铜矿具有层状结构,是由硫化物层 $[(\text{Cu},\text{Fe})\text{S}_2]$ 简称S和氢氧化物层 $[(\text{Mg},\text{Al})(\text{OH})_2]$ 简称H相互重叠在一起构成的。墨铜矿的结构作为一个整体,需要用一个大的超晶胞来解释,但也可以用两个单独的子晶胞来分别描述。Evans测定的墨铜矿的晶胞参数如下:

晶胞	S	H
空间群	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m_1$
a	$3.792 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$3.07 \pm 0.06 \text{ \AA}$
c	$34.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$	$11.37 \pm 0.02 \text{ \AA}$

由此计算出的墨铜矿化学分子式为:

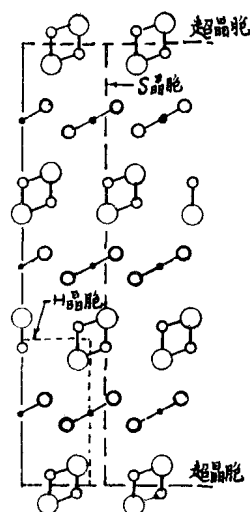


尽管Evans成功地测定了产自南非某地墨铜矿的晶体结构。但据现有的资料来看,各国学者所研究的墨铜矿的化学组成数据,绝大部分都偏离Evans的化学分子式;特别是氢氧化物层的系数(简称为n),波动范围达1.44~2.42。这一现象是Evans的结构无法解释的,说明墨铜矿的晶体结构尚有待研究。

1. 寿王坟墨铜矿的化学组成

为了研究寿王坟墨铜矿的晶体结构,首先分析了其化学组成。由于矿物提纯极为困难,化学组成研究是借助于电子探针进行的。定量分析结果见表1。

根据定量分析结果的平均值,进行了化学分子式的计算,结果见表2。



○ S ⊙ OH ○ Cu, Fe • Mg, Al

图1. 墨铜矿晶体结构在过原点的(110)面上的原子排布。(据[39])

寿王坟墨铜矿电子探针定量分析结果

表1

光片	元素 编号	Mg	Si	S	Fe	Cu	Σ
S A	1	11	0	18.3	28.6	17.1	75.0
	2	13	0	17.5	27.4	17.2	75.1
	3	8	0	20.0	29.5	18.0	75.5
	4	16	0	20.8	24.1	16.2	77.1
	5	8	0	17.6	29.2	16.7	71.5
	6	11	0	16.9	27.8	16.7	72.4
	平均	11.2	0	18.5	27.8	17.0	74.5
S B	1	8.75	未测	22.73	31.91	18.96	82.35
	2	8.61	未测	21.20	32.27	18.76	80.84
	平均	8.68	—	21.97	32.09	18.86	81.60

从表1、表2的数据中可以发现如下现象:

(1) 同国外的有关报导相似,寿王坟墨铜矿的化学分子式与Evans的研究结果有区别,其n值平均高于1.526;特别是氢氧化物层中没有铝,而铁的含量则超过硫化物层的允许量。

(2) 各被测点间的化学组成波动较大。

为了进一步验证化学组成的波动现象,又做了如下试验:在电子探针的视野中,选择一墨铜矿微区(图2),通过移动样品台,分别对该微区内的三个点A、B、C作定量分析,

结果见表3。

寿王坟墨铜矿化学分子式的计算

表2

光片	组成元素	Mg	S	Fe	Cu	OH*	Σ
S A	含量	11.2	18.5	27.8	17.0	22.2	96.7
	原子数	0.46	0.58	0.50	0.27	1.30	
	原子数比值	1.60	2	1.73	0.93	4.52	
	化学分子式	$(\text{Cu}_{0.73}\text{Fe}_{1.07}\text{S}_2) 2.26 [\text{Mg}_{0.71}\text{Fe}_{0.29} (\text{OH})_2]$					
S B	含量	8.88	21.97	32.09	18.86	18.52	100.12
	原子数	0.38	0.69	0.57	0.30	1.09	
	原子数比值	1.04	2	1.68	0.87	3.18	
	化学分子式	$(\text{Cu}_{0.87}\text{Fe}_{1.13}\text{S}_2) 1.59 [\text{Mg}_{0.65}\text{Fe}_{0.35} (\text{OH})_2]$					

* 表中OH这一栏是计算结果



图2：图中标有A、B、C的部分为墨铜矿微区（背散射电子像×180）

寿王坟墨铜矿同一微区内电子探针质量分析结果

表3

元素 被测点	Mg	Si	S	Fe	Ni	Cu
A	10.09	0.03	21.23	31.56	0.00	76.99
B	11.76	0.01	21.41	28.61	0.00	16.14
C	10.29	0.00	22.66	29.23	0.00	17.02

从表3的数据中可以看出，即使是同一墨铜矿微粒，其内部各点的各主要组分的含量也是波动的。可见寿王坟墨铜矿的化学组成是不固定的。

2. 寿王坟墨铜矿中铁的赋存状态

关于墨铜矿的化学组成中不含铝、而铁的含量超过硫化物层中的允许量这一现象，国外也曾有过类似的报导。最早是Springer (1968) 在研究瑞典某地墨铜矿的化学组成时发现的^[3]。Springer假定这一现象是由 Fe^{3+} 取代氢氧化物层中的 Al^{3+} 而产生的，但没有给出任

何证明。在前面计算墨铜矿的化学分子式时，曾沿用了这一假定。为了考查墨铜矿中铁的赋存状态，对其进行了穆斯堡尔效应的测试。

图3为寿王坟墨铜矿的穆斯堡尔谱。该谱的特征为包含了两组吸收峰：一组为具有磁分裂的六线谱（吸收峰1、2、3、4、5、6）；另一组为四极分裂双峰（AA'）。由此证明了寿王坟墨铜矿中的铁有两种赋存状态。其中的超精细相互作用*的六线谱是由硫化物层中的铁所产生的；四极分裂双峰是由氢氧化物层中的铁所产生的。经计算可知，对AA'峰， $I_s = 0.3$ mm/sec, $Q_s = 0.43$ mm/sec。根据 I_s 的值，可以肯定这是 Fe^{3+} 的吸收峰。综合考虑 I_s 和 Q_s 可知应是六次配位的 Fe^{3+} 。这正好相当于水镁石中阳离子的配位。

寿王坟墨铜矿的穆斯堡尔谱第一次证明了不含铝的墨铜矿中确实存在有两种结晶化学环境不同的铁，分别存在于硫化物层和氢氧化物层中；氢氧化物层中的铁为六次配位的 Fe^{3+} 。这一结论也证明了Springer的假定是正确的。

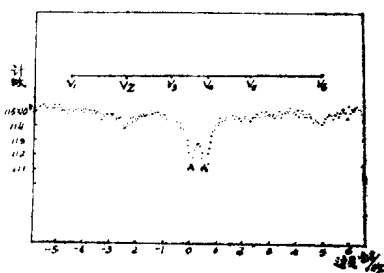


图3 寿王坟墨铜矿穆斯堡尔谱

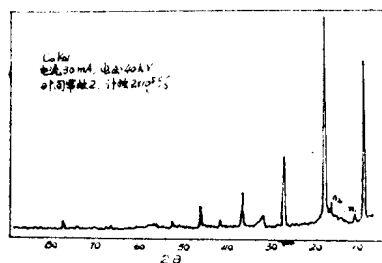


图4 寿王坟墨铜矿射线粉晶衍射图

3. 寿王坟墨铜矿的晶体结构

图4为寿王坟墨铜矿的x射线粉晶衍射图。为了便于比较，现将Evans测得的南非Loolekop墨铜矿的粉晶数据与根据图4计算的寿王坟墨铜矿各衍射线束的晶面间距值列表如下（表4）〔4〕。

根据电子探针定量分析结果，已知寿王坟墨铜矿化学分子式中的 n 值平均高于1.526。但由表4的数据中却又得知，其各主要衍射线束对应的晶面间距值与Evans的测定结果十分接近。对其进行的选区电子衍射（SAD）结果表明， S 子晶胞和 H 子晶胞的 a 值分别为 $a_S = 3.7$ Å, $a_H = 3.11$ Å。与Evans的数据 $a_S = 3.792$ Å, $a_H = 3.07$ Å接近。那么，若要解释寿王坟墨铜矿化学组成偏离其晶体结构的现象，只能从晶胞中沿 C 轴方向硫化物层和氢氧化物层的堆垛次序来考虑。

在晶体结构中无序现象是很普遍的，尤其是对层型结构来说，几乎所有的层状化合物都可能出现层的堆积无序的现象。因此认为在寿王坟墨铜矿的晶体结构中，沿 C 轴方向，硫化物层和氢氧化物层不是严格地相间排列的，而是呈一种无序状态。图5给出了无序堆积结构示意图。图中 a 所示为 S 层和 H 层严格相间排列（ $n = 1.526$ ）。 b 、 c 所示为两氢氧化物层中间移去硫化层后又合上，即结构中氢氧化物层所占比例恒大于硫化物层所占比例， $n > 1.526$ 。

同时还认为，这种一维方向的堆积无序是非保守性的，无一定的规律可循。每一晶粒内部可能存在着多种不同的变体。大量的变体为短程有序，使晶体出现晶畴结构。晶畴有大小

*核电荷分布和核外电场及磁场之间相互作用。

墨铜矿x射线粉晶衍射数据

表4

南 非 Loolekop			寿王坟	南 非 Loolekop			寿王坟
d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)	d(Å)	I/I ₀	hkl	d(Å)
11.4	100	003	11.43				2.29
			9.30	2.259	20	01.11	
			6.24				
5.71	100	006	5.73	2.041	20	10.13	2.03
3.80	50	009	3.81	1.885	50	00.18	1.91
3.27	60	101	3.26				1.89
3.23	50	012		1.860	50	113	
3.07	20	104		1.780	10	10.16	
2.958	10	015		1.629	10	00.21	1.63
2.846	50	00.12	0.87	1.526	10	208	
2.604	10	018					1.48
			2.53				1.43
2.346	20	10.10					

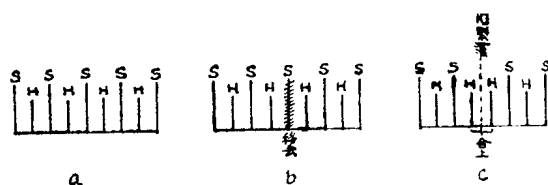


图5 无序堆积结构示意图。

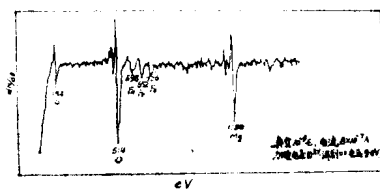


图6 寿王坟墨铜矿颗粒表面俄歇电子能谱

之分，晶畴和晶畴之间为无序分布的区域。因此，从晶体的整体来看是无序的，或只是部分有序。因为图4中除墨铜矿的特征衍射束之外，还有一些其它的弱衍射，例如 $d_{n1} = 9.34 \text{ \AA}$ ， $d_{n2} = 6.24 \text{ \AA}$ 。这表明除晶畴结构之外，尚有一部分长程有序结构。

上述观点能较好地解释墨铜矿化学组成波动的原因，使其晶体结构与化学组成有着较好的相关性。通过研究寿王坟墨铜矿的其它各种性质，所得结果也均证明了结构中存在着无序现象。

例如，根据无序堆积结构模型，寿王坟墨铜矿受到外力时，应该是沿着层间结合力最弱的相邻的氢氧化物层之间裂开（图5），裂开后的解理面呈氢氧化物层的性质。图6是寿王坟墨铜矿的俄歇电子能谱。图中横座标为俄歇电子的能量（eV）。有关能峰的位置在图中用数字标明。纵座标为具有能量E的电子数N对E的微分信号 dN/dE ，峰—峰距离能反映出表面各元素的相对含量。

从图6中可以看到，其主要能峰为Fe、O、Mg，S的能峰较低，而Cu的能峰仅隐约可

辩。即图 6 基本上为氢氧化物层的信息。俄歇电子能谱分析结果与关于解理面性质的推测是一致的。

这里有三点需要说明:

(i) 因为氢原子没有俄歇电子, 所以俄歇电子能谱分析无法检测出氢原子。

(ii) 因在样品制备及保存过程中, 无法保持高真空的条件, 所以矿粒表面总会有一些吸附的氧存在, 谱图中氧的峰一峰距离并不代表矿粒表面氧的真实含量, 只能作为参考。

(iii) 重复性对俄歇电子能谱分析, 无疑是十分重要的; 尤其是对于矿物样品, 由于结构的不均匀性, 表面上某一点的化学组成可能与总体有较大的偏差。为了使得到的测试结果具有客观代表性, 曾对多个颗粒表面进行了测试, 并同时考察了电子束的聚焦和散焦效应。各不同颗粒的测试结果重复性较好, 各谱中能峰出现的规律是一致的, 仅能峰的峰一峰距离有偏差。所以, 可以认为图 6 真实地反映了寿王坟墨铜矿解理面的性质。

同样, 墨铜矿的穆斯堡尔效应与无序堆积结构也有着较好的一致性。由前面的分析已经得知, 寿王坟墨铜矿中存在着两种不同晶位的铁。从图 3 中还可以看出, 各吸收峰较宽, 这表明墨铜矿中所有铁晶位的化学环境不是完全相同的, 相互之间有微小的差异。于是证明了结构中存在着无序现象。当硫化物层和氢氧化物层严格相间排列时, 墨铜矿中的铁有两种晶位。这两种铁晶位的化学环境分别相同, 反映到穆斯堡尔谱中应具有很窄的吸收峰。如果层的堆积方式呈无序状态, 尽管每一层内部铁原子的最邻近的化学环境仍相同, 但次邻的或者再次邻的原子却不同了。这种非直接相联的周围原子的变化会对铁原子核附近的电子密度产生微小而又确定的影响。这使得穆斯堡尔核的同质异能位移以及超精细的磁分裂产生微小的变化; 大量铁原子的无序分布的综合结果导致了吸收峰的变宽。

二、寿王坟墨铜矿的磁性

1. 磁性的不均匀性

矿物的磁性是由其内部的结构所决定的。穆斯堡尔谱(图 3)中吸收峰 1、2、3、4、5、6 的出现表明寿王坟墨铜矿中的硫化物层是磁有序的, 在外磁场的作用下有可能会显示一定的磁性(由于客观条件的限制, 无法进一步确定其磁结构)在提纯矿物的过程中, 发现有少数墨铜矿颗粒具有很强的磁性, 甚至能被永磁块吸起。这一事实表明, 墨铜矿确有磁性, 但各个颗粒的磁性强弱可能有差异。

为了考察墨铜矿的磁性以及磁性的不均匀程度, 做了如下试验:

将少量纯寿王坟墨铜矿颗粒(2mm—0)放在 XCGG 1—64 型单辊干式磁选机的磁极附近, 然后调节励磁电流, 使该处外磁场逐渐增加, 当增至 $H = 2900$ 奥时, 就有少量的颗粒被吸附到磁极面上。将这些颗粒作为磁性产品排除后, 再将外磁场分别调至 $H = 5200$ 奥, $H = 7000$ 奥, $H = 9000$ 奥, 每次都有一部分颗粒成为磁性产品。最后直至 $H = 12000$ 奥时, 仍有少量的颗粒为非磁性产品。在显微镜下观察这些非磁性颗粒, 发现有少量的墨铜矿和脉石的连生体, 但大部分仍为粒度不等的纯墨铜矿颗粒。

这个试验可以定性地说明以下两个问题:

(i) 寿王坟墨铜矿具有一定的磁性。

(ii) 寿王坟墨铜矿的磁性是不均匀的, 不同的颗粒之间, 磁性差别较大。有少数颗粒磁

性较强, 当外磁场 $H = 2900$ 奥时, 即可成为磁性产品; 还有少数颗粒极弱, 当外磁场 $H = 1200$ 奥时, 仍为非磁性产品, 大部分颗粒居中间状态, 显弱磁性。

寿王坟墨铜矿不均匀的磁性也恰好反映了其结构的特点。磁性产生于其中的硫化物层。但是, 由于结构的不均匀性, 各个颗粒中硫化物层所占得比例并不一致, 在外磁场的作用下, 显示的磁性就有差别; 甚至会出现少数颗粒磁性很强或很弱的极端现象。

2. 墨铜矿比重的测定

寿王坟墨铜矿的比重数据也可以证明其结构与磁性之间的相关性。

矿物的比重决定于其化学成份和内部的结构; 主要与组成元素的原子量, 原子或离子半径以及堆积方式有关。根据晶体结构计算物质密度的公式为⁵:

$$\rho = \frac{nM_r}{VN}$$

式中 ρ ——物质的密度;

n ——单位晶胞中的分子数;

V ——由衍射结果所确定的单位晶胞的体积;

M_r ——物质的分子量;

N ——阿佛加得罗常数 $N = 6.023 \times 10^{23}$ 。

Evans 计算出其所研究的南非某地墨铜矿的比重应为 $D_{\text{计算}} = 3.21$ 。

因为寿王坟墨铜矿的氢氧化物层中不含 Al^{3+} , 取而代之的为 Fe^{3+} 。所以, 其比重应大于 3.21。根据化学分子式 $(Cu_{0.93}Fe_{1.07}S_2) 1.526 [Mg_{0.68}Fe_{0.32}(OH)_2]$ (假定晶胞参数基本无变化) 计算出的比重应为 $D_{\text{计算}} = 3.37$ 。这就是假定不含铝的墨铜矿符合 Evans 的结构时的计算比重。由于寿王坟墨铜矿的晶体结构中存在无序堆积, 且氢氧化物层所占的比例恒大于硫化物层, 那么其比重应小于 3.37。

本研究中采用了《用克列里奇液测定细小微量矿物比重》⁶ 的方法来测量比重。这种方法的优点在于测量精确度高, 而且可以测定单个微小矿粒的比重。因此, 与常规的比重瓶法相比, 最大限度地保证样品的纯度, 尽可能地避免了外来杂质影响测量的精确度。

寿王坟墨铜矿的比重数据

表5

	实测比重 D_0	n	计算比重 D_x
磁性颗粒	3.25	1.59	3.32
非磁性颗粒	3.12	2.26	3.12

表 5 中给出了寿王坟墨铜矿的比重数据。其中的磁性颗粒是指用永磁块检验矿粒的磁性, 能够被永磁块吸起的为磁性颗粒, 反之为非磁性颗粒。表 5 中的第三、第四两栏是根据化学分子式得出的计算比重, 其中的 n 为相应的化学分子式中氢氧化物前面的系数 (表 2)。

从表 5 的数据中可以看出, 寿王坟墨铜矿的化学分子式、磁性、计算比重、实测比重之间有着很好的相关性。可以认为 $n = 2.26$, $D_x = 3.12$, $D_0 = 3.12$ 基本上代表了非磁性颗粒的结构特点和比重 (氢氧化物所占的比例大、比重低、磁性弱); $n = 1.59$, $D_x = 3.32$, $D_0 = 3.25$

基本上代表了磁性颗粒的结构特点和比重（硫化物的比例增加、比重增高、磁性增强）。

由于时间和条件的关系，电子探针分析只是在有限的几个点上进行的，由此得出的计算比重很可能尚未全面地反映出寿王坟墨铜矿的性质和特点。尽管如此，表5中的数据还是充分地显示出了该矿物的结构和磁性之间的关系。

三、寿王坟墨铜矿的可能性

由俄歇电子能谱分析已经得知，寿王坟墨铜矿破碎后的解理面为氢氧化物层，因而使其表面有很强的亲水性，用常规的浮选金属硫化矿的方法很难将其回收。加酸浮选虽然行之有效，但是因为共生脉石耗酸量太大，难于付诸生产。长期以来，墨铜矿一直被认为是难选矿物。

寿王坟墨铜矿本身所具有的弱磁性提供了采用磁选法来分离墨铜矿及共生脉石的可能性。为此，分别测定了该矿物及共生脉石的比磁化系数。图7为根据测定结果绘制的比磁化系数随磁场强度变化关系曲线。由于墨铜矿的磁性是不均匀的，这里显然只是一个平均结果。

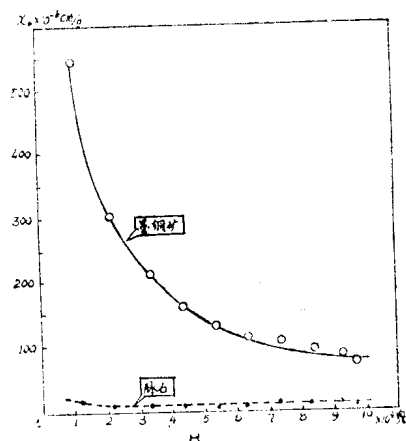


图7 寿王坟墨铜矿和脉石比磁化系数随磁场强度变化曲线

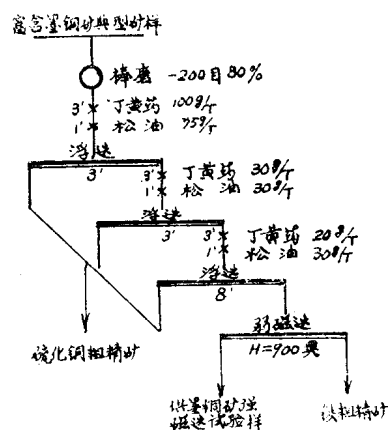


图8 试样制备流程

根据比磁化系数的测定结果，认为有可能通过强磁选，使墨铜矿和脉石初步分离。随即进行了强磁选别试验。试验采用的矿样为寿王坟铜矿富含墨铜矿的典型矿样。原矿按图8所示的流程进行浮选和弱磁选。取弱磁选尾矿作为强磁选别的墨铜矿试验样（含铜2.70%）。图9为强磁选条件试验结果。从图中可以看出，强磁选的效果是十分明显的。当 $H = 11000$ 奥时，可获得80%以上的回收率。随外磁场强度的增强，回收率不断增加，而精矿品位变化很小。强磁选别试验结果也证明了寿王坟墨铜矿磁性的不均匀性。

图9中的不足之处是富矿比较低（约1.3），所以精矿产率较大。

图10是中矿冲洗水条件试验结果，目的在于考察

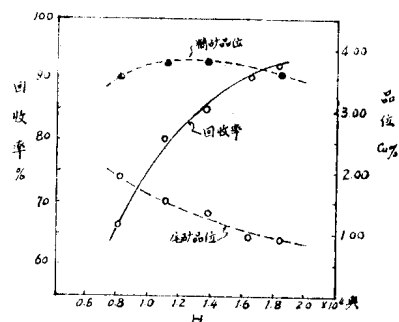


图9 强磁选条件试验结果

精矿产率有无降低之可能。由该图中得知,当 $H = 16200$ 奥时,中矿冲洗水量为 40ml/sec ,强磁选的富矿比即可达到 1.50 左右;且回收率与不加中矿冲洗水时相比,无明显变化。说明可通过适当增加中矿冲洗水的方法,来提高强磁选精矿的品位。

采用强磁选的方法可抛弃大量的耗酸量很大的细粒脉石,使墨铜矿在强磁精矿中初步富集,为进一步加酸精选创造了可行的条件。

对强磁选尾矿以及图8中的弱磁选铁精矿作了镜下鉴定,结果如下:

(i) 强磁选尾矿中的铜矿物多数为墨铜矿和脉石的连生体及墨铜矿单体。此外,还有少量细粒嵌布的黄铜矿。

(ii) 弱磁选铁精矿中的铜矿物为黄铜矿和墨铜矿约各占一半;墨铜矿主要是单体,黄铜矿主要是与磁黄铁矿的连生体。

磁选产品的镜下鉴定结果表明,有少数颗粒磁性很强,仅用弱磁选就能回收,还有少数颗粒磁性很弱,甚至当外磁场为 16200 奥时,仍然作为非磁性产品进入尾矿。

对于进入弱磁铁精矿中的墨铜矿,由于磁铁矿的耗酸量较低,可以考虑用加酸浮选的方法加以回收。

本研究工作的穆斯堡尔效应部分曾得到中国科学院地质研究所应育浦同志和北京钢铁学院金属物理教研室马如璋教授的指导和帮助;地质科学院矿床所石桂华同志负责测定了墨铜矿的比重。在此,一并致以谢意。

参 考 文 献

1. 徐韬:《河北省寿王坟铜矿床中墨铜矿的发现与研究》,1964。
2. Howard T. Evans, Jr., Rudolf Allman; Z. Kristallogr., 127, p73—93, 1968。
3. G. Springer; N. Jb. Min. Mh., 8, p252—258, 1968。
4. Howard T. Evans, Jr. et al., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 475—D, p64—69, 1964。
5. G. R. Grieger; 《Symposium on Electron Metallography》, 1959。
6. 石桂华:《用克列里奇液测定细小微量矿物比重的方法》,矿物学论文集,1981, p87—93。

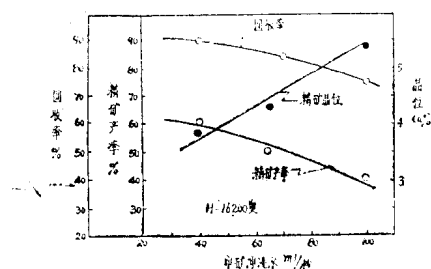


图10 中矿冲洗水量和选别指标的关系

降低选矿产品含砷提高选矿经济效益

——分离毒砂的研究

高伟 王树信 康宝林

辽宁冶金研究所

降低选矿产品中砷的含量,是搞好环境保护,提高选矿经济效益的一个重要课题。

选矿产品中的砷,在冶炼过程中分散在各种冶炼产物中,造成环境污染,影响冶炼产品质量。而在冶炼过程中增加脱砷作业,则影响有价金属的综合回收,导致生产成本的增加。因此冶炼对选矿产品——各种精矿中含砷量的要求越来越严格。目前一些矿山由于精矿含砷高,只能减价出售,甚至造成产品积压滞销,严重影响矿山生产。本研究就是为了寻求适宜的药剂制度和合理的工艺流程,选出合于冶炼要求的选矿产品,以减少环境污染,提高选矿的经济效益。

一、毒砂的危害

从苏联所做的砷在有色金属矿石浮选产物中的分布(见表1)和对我国选矿产品——各种精矿含砷调查的结果(见表2)可以看出,在浮选各种有色金属矿石时,进入铜精矿中的砷量最多,主要是含砷矿物被富集和混入造成的,在含砷矿物中,以毒砂混入为最多。

砷在有色金属矿石浮选产物中的分布

表1

产物名称	多金属矿	铜及铜锌矿石	锡矿石	金矿石	镍钴矿石
进料: 原矿	100	100	100	100	100
产物: 精矿	15.3	41.0	17.4	35	1.9
其中: 铅精矿	7.8	—	—	—	—
锌精矿	3.8	18.0	—	—	—
铜精矿	3.3	30.1	9.3	—	—
黄铁矿	0.4	9.0	—	—	—
锡精矿	—	—	7.8	—	—
金精矿	—	—	—	18.9	—
其 他	—	—	—	—	1.9
尾 矿	84.7	59.0	82.6	65.0	

毒矿(FeAsS)是分布最广的砷硫化物,大多见于高温和中温热液矿床中,与铜、铅、锌等硫化物共生;在钨、锡石英脉和硫化物锡石矿床中,它是经常出现的矿物,与黑钨矿、锡石等共生,或与锡石、磁黄铁矿及其他硫化物共生;在含金石英脉中,它也是常见的矿物。

部分选矿产品含砷调查情况

表2

精矿名称	产 地	精矿品位%	含砷%	含砷矿物
铜 精 矿	辽宁套峪			毒矿, 砷黝铜矿
	内蒙莲花山		0.8~1.0	毒矿
	江西武山	15.45	1.12	毒矿, 砷黝铜矿
	江西弋阳	20.00	1.17	毒矿
铅 精 矿	辽宁青城子	50~68	0.08~0.64	毒矿
	广东梅县	50~54	2.5~4	毒矿
	大麦山	54~56	3~4	毒矿
锌 精 矿	吉林天宝山	46.5	0.4	毒矿
	湖南香花岭	43.57	1.16	毒矿
	雷 坪	37.75	1.48	毒矿
	广东梅县	44.37	1.19	毒矿
硫 精 矿	辽宁青城子	39	1.7~2.0	毒矿, 硫化铁自身含砷

由于其生成条件相近, 使其物理与化学性质在一些方面和共生的有用矿物相近似, 所以在选别(特别是浮选)铜、铅、锌等金属硫化物以及钨锡、金等有用矿物时, 尤其是浮选硫化铁时, 它常常被选进精矿中, 使精矿含砷过高。

这些含砷精矿中的砷, 在冶炼过程中分散到各种产物中, 造成不同的危害。从苏联和我国对砷在冶炼过程中的走向(见表3)可以看出在铜冶炼过程中造成的危害最大, 有47.1%的砷进入到废料中, 41.9%进入到烟气和废水中, 如果没有良好的净化装置时, 将有大量砷排入大气和水系中, 造成空气和水系的污染。若降低炼铜厂的排砷量, 必须全面地进行有效的除尘及尾气净化, 以及净化硫酸生产的洗涤液。

砷在冶炼厂产物中的分布

表3

产 物		铅冶炼	铜冶炼	锌冶炼	锡冶炼	镍冶炼
进 料	矿石和精矿	37.8	87.3	52.0	95.0	98.1
	反回中间产物	62.1	12.7	48.0	5.0	1.9
产 物	产 品	1.0	0.4	2.7	17.8	1.3
	中间产物	53.3	9.4	54.5	0.5	1.9
	废 料	30.4	47.1	37.7	80.1	86.6
	烟气和废水	0.5	41.9	0.4	1.3	—
	其他产物及无名损失	15.9	1.2	4.7	0.3	10.2

然而目前砷的排放是处理炼铜厂和炼铅厂烟尘时花费最高的工序, 其费用比从中提取铜、铅、锌等有价值金属要高3~5倍, 即使烟尘中这些有价值金属的含量等于或超过砷的含量, 排砷

的費用也达到综合处理烟尘全部費用的20%，为全部基建費用的10%。所以冶炼对选矿产品中砷的含量要求越来越严，必须低于0.3%，甚至0.2%以下。这样，使得一些精矿含砷高的矿山产品销售很困难，不得不被压等或降价出售。比如江西弋阳铜矿的铜精矿，原来是销售给大冶，由于含砷高（0.8%左右）现在大冶拒绝接受，结果矿山不得不把产品销售到云冶。这不仅增加了运输費用，提高了选矿成本而且冶炼厂在接受精矿提出含砷超过0.5%时，每超过0.1%每吨精矿售价降低200元，又减少了收入，使选矿的经济效益大为降低。另外还有一些矿山的硫化铁精矿由于含砷高销售不出去，如青城子铅锌矿就有年产5万吨硫化铁精矿露天堆放无法销售；弋阳铜矿的，硫化铁始终没有作为产品回收。

从上述事实中，我们不难看出：分离毒矿降低选矿产品中砷的含量，不仅是环境保护的需要，也是提高选矿经济效益的一个重要方面。

二、毒砂与黄铜矿分离的研究

砷在铜冶炼过程中造成的危害最大，我们以辽宁套峪铜矿、内蒙莲花山铜矿，江西弋阳铜矿等矿的矿石为试样进行了毒砂与黄铜矿分离的研究。

目前国内外毒砂与黄铜矿分选的实践尚不多见。一般多以石灰为调正剂提高pH值以及添加亚硫酸钠、活性碳、水玻璃、软锰矿等做毒砂的抑制剂，来达到毒砂与黄铜矿的有效分离。但是一些矿石中的毒砂，采用单一添加石灰或其他抑制剂达不到予想的结果。根据毒砂在水—气介质中容易氧化生成类似臭葱石结构（ $\text{Fe}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）的表面膜，不被黄药所扑收的特性，我们着重在强化毒砂的氧化方面做了试验研究。

试样的矿物组成见表4。

试样矿物含量表

表4

试样地点 矿物名称	莲花山试样	弋阳试样
黄铜矿	3.24	2.25
其他铜矿物	微	0.05
磁铁矿	2.70	0.01
黄铁矿	2.04	7.96
毒砂	1.19	1.52
其他金属矿物	0.28	0.27
阳起石	38.45	12.63
绿泥石	15.38	透闪石21.10
石英	14.26	22.86
高岭土	11.99	—
碳酸盐类	3.39	25.12
其他脉石	7.0	6.22
合计	99.92	99.99

试样含铜：莲花山试样0.88%；弋阳试样0.87%。

试样含砷：莲花山样0.67%；弋阳样0.75%。

试验系用优先选铜抑制毒砂的优先流程。在满足黄铜矿浮游的情况下，采用贫药制，以石灰为调正剂，乙基黄药和甲基硫氨酯为扑收剂的条件下去进行的。

试验研究表明混合添加毒砂抑制剂，增加精选次数和进行铜粗精再磨等措施，可以使毒砂与黄铜矿有效分离，达到铜精矿含砷低于0.3%的要求。

1. 亚硫酸钠与石灰混合添加抑制毒砂

石灰是良好的矿浆pH，调正剂又是廉价的毒砂抑制剂，但是在粗选中单独使用达不到令人满意的结果（见表5）。而石灰与亚硫酸钠混合添加可以有效地抑制毒砂，达到与黄铜矿的分离。江西弋阳铜矿的生产实践也充分证明了这一点（见表6）。

表5的数据还反映出：亚硫酸钠添加量增大，虽然对毒砂能够有效的抑制，但量过大对选铜不利，故宜分段添加。

添加亚硫酸钠对比试验结果

表5

亚硫酸钠 用量(克/吨)	试 样	产品名称	产率%	品 位 %		回 收 率 %	
				Cu	As	Cu	As
0	莲花山	粗精矿	4.80	16.65	1.543	90.59	10.90
		粗尾矿	95.20	0.087	0.636	9.41	89.10
	弋阳	粗精矿	6.64	11.70	2.094	89.26	19.17
		粗尾矿	93.36	0.094	0.628	10.74	80.83
500	莲花山	粗精矿	4.25	18.50	0.810	89.93	4.87
		粗尾矿	95.75	0.092	0.693	10.07	95.13
	弋阳	粗精矿	4.08	20.98	0.743	92.44	4.49
		粗尾矿	95.92	0.073	0.665	7.56	95.51
1500	莲花山	粗精矿	4.36	18.51	0.688	90.37	4.34
		粗尾矿	95.64	0.090	0.691	9.63	95.66
	弋阳	粗精矿	3.70	20.52	0.321	86.05	1.69
		粗尾矿	96.30	0.127	0.724	13.95	98.31

弋阳铜矿生产实践对比数据

表6

亚硫酸钠	原矿品位 含铜%	铜精矿品位 %		铜回收率 %
		Cu	As	
未 加	0.63	19.74	0.52	89.08
添 加	0.75	21.26	0.31	90.72

2. 增加精选次数, 强化毒砂的中氧化

增加精选次数可以创造良好的水—气介质条件, 从而加速毒砂氧化, 达到抑制毒砂的目的。试验结果(见表7)表明: 经二次精选的铜精矿, 增加一次精选后, 含砷可以由0.3%以上降至0.3%以下, 而铜的损失并不明显。

增加精选次数试验结果

表7

试样	产品名称	产率%	品位 %		回收率 %	
			Cu	As	Cu	As
莲花山	三次精选精矿	67.80	28.70	0.193	88.47	26.40
	二次精选精矿	75.21	27.46	0.303	93.91	42.01
	一次精选精矿	84.33	25.68	0.405	98.44	63.20
	铜粗精矿	100.00	21.99	0.541	100.00	100.00
弋阳	三次精选精矿	47.66	30.40	0.203	89.28	14.22
	二次精选精矿	54.39	28.35	0.344	95.05	28.44
	一次精选精矿	64.86	24.64	0.548	98.51	54.22
	铜粗精矿	100.00	16.22	0.654	100.00	100.00

弋阳铜矿生产实践对比数据

表8

精选次数	原矿品位 (铜) %	产率 %	铜精矿砂品位 %		铜回收率 % *
			Cu	As	
三次精选	0.912	4.05	19.67	0.428	83.92
二次精选	0.777	4.00	18.805	0.698	88.05

* 由于现厂的药剂制度, 设备以及操作尚存较多问题, 因而铜回收率不高, 潜力很大。

弋阳铜矿为提高铜回收率从三次精选改回二次精选的生产实践也证明了增加精选次数对降低铜精矿含砷的作用(见表8)。

3. 铜粗精矿再磨充分发挥精选作用

进行铜精矿再磨不仅能使矿物进一步单体解离, 而且有清洗矿物表面的作用, 从而有利于精选过程中毒砂的加速氧化和亚硫酸钠对毒砂的充分抑制。

试验结果(见表9)表明, 进行铜粗精再磨不仅在精选过程中能够更有效的抑制毒砂, 而且能够提高铜精矿品位, 有利于选矿经济效益的提高。

对于毒砂浸染粒度较细与铜矿物关系密切的矿石, 进行粗精矿再磨尤为有利。因为不仅有利于降砷。而且可以在较粗的磨矿细度下进行粗选, 甩掉大量尾矿后, 只对少量粗精矿进行细磨, 从而降低磨矿费用。