

国家自然科学基金资助项目

# 氧化铜矿浮选 研究与实践

张文彬 编著

中南工业大学出版社



# 前 言

我国的铜矿资源中，氧化铜矿约占四分之一。不仅大多数铜矿床上部有氧化带，而且有的已形成独立的大中型氧化铜矿矿床。因此，开发和利用氧化铜矿，对于我国铜工业的发展具有重要意义。

我国氧化铜矿的选矿生产从50年代中后期开始，至今已有30多年历史。在处理类型繁多、性质复杂的难选氧化铜矿的过程中，已积累了比较丰富的经验。广大选矿工作者在新药剂、新工艺、新设备和新方法的研究、开发和推广应用中，已取得了一系列重要成果，有力地推动了选矿技术和生产的发展。但是，由于我国氧化铜矿多具有品位低、嵌布细、含泥多、处理难等特点，有的选矿厂目前的技术经济指标尚不尽人意，有的难选氧化铜矿仍未找到令人满意的加工方案，有待继续攻关。

我国氧化铜矿的处理，一直以硫化浮选法为主，其他方法为辅。编写本书的目的，便是总结我国氧化铜矿硫化浮选30多年来所取得的科研成果和实践经验，以推动氧化铜矿浮选技术的进一步发展。

本书从硫化浮选的基本原理出发，全面而详细地介绍了浮选新药剂的研制和应用、浮选工艺的改进和选冶联合新工艺的开发。书中还列举了全国所有大中型氧化铜矿浮选厂实例。

本书可供大专院校选矿专业师生、科研设计部门和生产厂矿的科技人员参考。

由于作者水平有限，疏漏谬误之处在所难免，敬请选矿界

专家、学者及广大读者批评指正。

在本书编写过程中，张惠琼同志协助进行了大量准备工作并提出了宝贵建议；戈保梁、何发钰、郑其和张覃等同志帮助搜集资料。在此一并致谢。

作者还愿借此机会，向本书所引用文献的原作者们表示衷心的感谢。

张文彬

一九九一年七月

于昆明工学院资源开发工程系

# 目 录

|                                 |         |
|---------------------------------|---------|
| 第一章 氧化铜矿硫化浮选的理论基础.....          | ( 1 )   |
| 第一节 概述.....                     | ( 1 )   |
| 第二节 硫化反应及其影响因素.....             | ( 6 )   |
| 第三节 硫化剂的活化作用.....               | ( 14 )  |
| 第四节 硫化剂的抑制作用.....               | ( 20 )  |
| 第二章 氧化铜矿新型浮选捕收剂的研制和应用.....      | ( 26 )  |
| 第一节 氧膦酸(钠).....                 | ( 26 )  |
| 第二节 咪唑.....                     | ( 52 )  |
| 第三节 其他新型捕收剂的研制和应用.....          | ( 59 )  |
| 第三章 氧化铜矿新型浮选活化剂的研制和应用.....      | ( 65 )  |
| 第一节 硫化钙在东川氧化铜矿浮选中<br>的应用.....   | ( 65 )  |
| 第二节 硫酸铵在东川氧化铜矿浮选中<br>的应用.....   | ( 69 )  |
| 第三节 磷酸乙二胺在东川氧化铜矿浮<br>选中的应用..... | ( 75 )  |
| 第四节 有机活化剂苯并三唑的研制和应用.....        | ( 85 )  |
| 第五节 有机活化剂二硫酚硫代二唑的研<br>制和应用..... | ( 93 )  |
| 第四章 氧化铜矿浮选中脉石抑制剂的应用.....        | ( 99 )  |
| 第一节 羧甲基纤维素在东川滥泥坪选矿厂<br>的应用..... | ( 99 )  |
| 第二节 腐植酸钠在滥泥坪选矿厂的应用.....         | ( 105 ) |
| 第三节 脉石抑制剂 SO-18.....            | ( 109 ) |

|                                        |         |
|----------------------------------------|---------|
| <b>第五章 新型起泡剂在氧化铜矿浮选中的应用</b> ·····      | ( 114 ) |
| 第一节 苯乙酯油在云南牟定铜矿的应用·····                | ( 114 ) |
| 第二节 起泡剂TF-59在东川因民选矿厂的应用                |         |
| ·····                                  | ( 116 ) |
| 第三节 其他起泡剂的应用·····                      | ( 121 ) |
| <b>第六章 利用外加能场改善氧化铜矿的浮选</b> ·····       | ( 123 ) |
| 第一节 通电浮选在东川因民选矿厂的应用·····               | ( 123 ) |
| 第二节 因民选矿厂用交流电场处理药剂的试验                  |         |
| ·····                                  | ( 129 ) |
| 第三节 东川浪田坝选矿厂生产用水的磁场处理                  |         |
| ·····                                  | ( 135 ) |
| <b>第七章 氧化铜矿硫化浮选工艺的改进与选矿厂实例</b> ( 137 ) |         |
| 第一节 铜录山选矿厂·····                        | ( 137 ) |
| 第二节 因民选矿厂·····                         | ( 149 ) |
| 第三节 滥泥坪选矿厂·····                        | ( 162 ) |
| 第四节 落雪选矿厂·····                         | ( 170 ) |
| 第五节 汤丹选矿厂·····                         | ( 183 ) |
| 第六节 木奔选矿厂·····                         | ( 190 ) |
| 第七节 狮子山选矿厂·····                        | ( 198 ) |
| 第八节 牟定选矿厂·····                         | ( 204 ) |
| 第九节 大姚选矿厂·····                         | ( 209 ) |
| <b>第八章 氧化铜矿硫化浮选新工艺的开发</b> ·····        | ( 217 ) |
| 第一节 汤丹难选氧化铜矿的物质组成特点·····               | ( 218 ) |
| 第二节 汤丹难选氧化铜矿常规硫化浮选工艺研                  |         |
| 究的进展·····                              | ( 233 ) |
| 第三节 汤丹难选氧化铜矿全氨浸流程试验结果                  |         |

|     |                               |         |
|-----|-------------------------------|---------|
|     | 简介.....                       | ( 238 ) |
| 第四节 | 氨浸-硫化沉淀-浮选法处理汤丹难选氧化铜矿的试验..... | ( 255 ) |
| 第五节 | 水热硫化浮选法处理汤丹难选氧化铜矿的试验.....     | ( 259 ) |
| 第六节 | 浸出-沉淀-载体浮选法的试验研究.....         | ( 263 ) |

# 第一章 氧化铜矿硫化浮选 的理论基础

## 第一节 概 述

氧化铜矿是我国铜矿资源的重要组成部份，储量比较丰富。我国大多数硫化矿床的上部都有氧化带。有的矿床被氧化而成为大中型的氧化矿床。因此，开发和处理氧化铜矿，对于铜冶金工业的发展具有重大意义。随着硫化矿床不断的开发利用，资源不断减少，氧化矿的处理，将具有越来越重大的意义。

氧化铜矿一般较硫化铜矿难选，处理方法比较复杂。除浮选外，有时还必须采用联合流程或化学方法（水冶）处理，才能获得较好的技术指标。选矿成本也较硫化铜矿高。因此，寻求技术上可行、经济上合理的氧化铜矿处理方法，是当代选矿技术的重大课题之一。

### （一）氧化铜矿的可选性

氧化铜矿一般见于矿床上部的氧化带。由于氧化带的物理化学条件极为复杂，所以，氧化矿的矿物组成、结构构造也是复杂的。氧化铜矿石的可选性取决于铜矿物的种类、脉石的组成、矿物与脉石的共生关系以及含泥量的多少等因素。

最常见的氧化铜矿物是孔雀石和蓝铜矿，其次是硅孔雀石和赤铜矿，有时候也会碰到铜的硫酸盐、磷酸盐、砷酸盐或其他可溶性盐类。

根据国内外资料介绍，可将主要氧化铜矿物的可浮性归纳如下：

1. 孔雀石 经过预先硫化以后，可以采用浮选硫化矿的捕收剂（例如黄药）进行浮选；不进行预先硫化，也可以用不低于 5—6 个碳的黄药在高用量下浮选。

孔雀石也可以被脂肪酸（如油酸、棕榈酸）及其皂类捕收。但是，用这类捕收剂时，矿石中的碳酸盐脉石（如方解石、白云石）具有与铜矿物相近的可浮性，因而浮选过程的选择性较差。所以，这类捕收剂只适用于含硅酸盐脉石的氧化铜矿。孔雀石还可以用长碳链的伯胺浮选，此时也需要用硫化钠活化。

2. 蓝铜矿 浮选条件与孔雀石基本上相同。其不同点仅在于用脂肪酸及其皂类浮选时，比孔雀石的浮游性好；硫化浮选时，则需要与药剂有较长的作用时间。

3. 赤铜矿 其可浮性说法不一。有的资料指出，它在不预先硫化的情况下可以用黄药或脂肪酸浮选。也有的资料认为赤铜矿难于硫化，实际上不可浮。估计对不同产地和在不同的生成条件下产出的赤铜矿，其浮选性质差异较大。

4. 硅孔雀石和透视石 在实验室条件下已有许多浮选成功的实例，但是至今没有实现工业规模的浮选。这类矿物浮选的主要困难，在于它们本身是一大类组成和产状很不稳定的胶体矿物，其表面具有很强的亲水性，捕收剂吸附膜只能在矿物表面的孔隙内形成，而且附着极不牢固。浮选行为受 pH 值的影

响也极为显著，在工业生产上难以满足其对pH的严格要求。

5. **水胆矾** 是一种微溶于水的矿物，很难浮选，一般都损失于尾矿中。

6. **胆矾和氯铜矿** 也属于可溶性矿物，在浮选时溶解于矿浆中，完全损失于尾矿中。由于这些矿物的溶解，增大了矿浆中铜离子的浓度，还会破坏浮选过程的选择性，增加药剂的消耗。

前已述及，铜矿石的可选性与多种因素有关。首先决定于矿石中铜矿物的种类。如果矿石中的铜矿物以孔雀石和蓝铜矿为主，脉石种类和矿石结构对选别也有利，这种矿石就属于易选矿石；如果矿石中含大量的硅孔雀石、假象孔雀石或胆矾等可溶性矿物，这种矿石一般说来就不可用浮选法处理，宜采用选冶联合流程。

矿石的结构构造对可选性影响很大。当一部分铜以类质同相混入物或离子吸附方式，或以极细小的机械分散包裹体分散于钙镁质脉石、铝硅酸盐脉石或氢氧化铁、氢氧化锰等脉石矿物中，以至在现代磨矿技术条件下无论如何细磨也无法使其和脉石分离时，就成为所谓的“结合氧化铜”。含大量结合氧化铜的矿石，用浮选法处理一般是难于获得满意的技术指标的，最好用联合流程或纯碎的化学方法处理。

脉石种类对氧化铜矿石的可选性也有一定的影响。含硅质脉石的氧化铜矿比较好处理；脉石是碳酸盐的就比较难选。如果含有较多的氢氧化铁和粘土质矿泥，矿石就更难分选。

应该强调，由于氧化矿石的处理费用一般都比较高的，因此矿石的含铜品位对于可选性评价和处理方法的选择就具有重要的意义。

## （二）氧化铜矿的处理方法及其选择

处理氧化铜矿的方法有如下几种：

### 1. 浮选法

浮选法又可以分为硫化浮选和直接浮选两大类。硫化浮选就是用硫化钠、硫氢化钠等可溶性硫化物将氧化矿物预先硫化，然后采用浮选硫化矿的捕收剂进行浮选。这是浮选氧化铜矿最广泛采用的一种方法。直接浮选就是在矿物不经过预先硫化的情况下，用脂肪酸及其皂类、高级黄药、硫醇及其盐类以及其他捕收剂直接进行浮选的方法。由于种种原因，到目前为止，只有脂肪酸直接浮选获得了工业应用。该法能保证较高的回收率，但是没有足够的选择性。当矿石含有钙、镁的碳酸盐时，则不能采用这种方法。

### 2. 硫酸浸出法

该法包括原矿的碎磨矿、硫酸浸出、浸出液的铁屑置换（沉淀）和沉淀铜的浮选等主要工序。在苏联称为莫斯托维奇法，西方称为L-P-F法。该法的优点是能保证很高的铜回收率。矿石中伴生的金、银等贵金属也可以综合回收。处理混合铜矿时，硫化矿物可以预先浮出，也可以和沉淀铜一起浮选。这种方法在国外已得到广泛的应用。浸出液除用铁屑置换外，近年来还发展出溶剂萃取-电积等处理方法。国外在堆浸、就地浸出和废石、残矿浸出中，常用这种方法。酸浸出法的主要缺点是不宜于处理含钙镁碳酸盐的矿石。因处理这类矿石时，酸耗大、成本高。

### 3. 氨浸出法

该法包括用氨及铵盐溶液对细磨矿石浸出、浸出矿浆的固液分离和含铜氨性溶液的蒸馏提铜等主要工序。该法可以直接

处理原矿、精矿、中矿及尾矿，也可以经过还原焙烧以后再氨浸。该法适用于含钙镁碳酸盐脉石的氧化铜矿。其优点是试剂可以循环使用，并能保证很高的铜回收率。该法在国外已有成功的实例。国内有的单位已建成生产厂，有的正在进行不同规模的中间工厂试验。在氨浸工艺的基础上，近年来又开发出“氨浸—硫化沉淀—浮选”和“水热硫化—温水浮选”等新工艺。

#### 4. 离析法

离析法是将原矿破碎至一定的粒度，加入2%~3%的煤粉和0.5%~1%的食盐，在中性或还原性气氛下进行高温焙烧，氧化铜矿物被还原为金属铜在煤粉颗粒表面上析出，然后用浮选法回收金属铜。用这种方法处理氧化铜矿石可以保证较高的回收率和精矿品位。伴生的金银等金属亦可回收。但是，该法需要消耗较多的燃料以及作为还原剂的煤和食盐。只有处理较富的氧化铜矿时，才能获得较好的经济指标。离析法在国外虽有五十多年的研究史，但是并未获得广泛应用，只有一两家厂矿投入生产。我国直接加热回转窑一段离析法已投入生产多年。

综上所述，处理氧化铜矿的方法是多种多样的。根据不同的矿石性质和厂址具体经济地理条件，可以选用不同的方法处理。但是，应该指出，浮选法在氧化铜矿的各种处理方法中，是历史最悠久、应用最广泛、工艺最成熟的一种。在选择氧化铜矿的处理方法时，一般总是先考虑采用浮选法的可能性。只有经过试验证明确实难选，用浮选法不能获得满意的技术经济指标时，才考虑采用联合流程或化学处理方法。一般说来，易选氧化铜矿石或具有中等可选性的矿石都可以用浮选法处理。

## 第二节 硫化反应及其影响因素

硫化浮选的效果，在很大程度上取决于预先硫化这一过程进行的好坏。所以，作为硫化浮选过程的理论基础，我们将着重介绍氧化铜矿的硫化作用机理及其影响因素以及被硫化过的氧化铜矿物与捕收剂作用的特点——硫化剂的活化作用和抑制作用。

### (一) 硫化钠在水溶液中的状态

硫化钠是一种强碱弱酸盐，在水中发生水解。水解的产物又进一步离解为 $\text{OH}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SH}^-$ 等离子：



$\text{SH}^-$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 的离解常数是很小的。不同测定者所测得的数据亦有不同。比较普遍采用的是下列数据<sup>[1-1]</sup>：

$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} + a_{\text{HS}^-}}{a_{\text{H}_2\text{S}}} = 0.873 \times 10^{-7}$$

$$k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} + a_{\text{S}^{2-}}}{a_{\text{HS}^-}} = 0.363 \times 10^{-12}$$

式中  $\alpha$ ——相应的离子和分子的活度。

由于 $\text{H}_2\text{S}$ 和 $\text{HS}^-$ 离子的离解常数很小，而 $\text{NaOH}$ 的离解常数很大，所以硫化钠溶液总是带强碱性。加入硫化钠就等于向矿浆加入了 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SH}^-$ 和 $\text{S}^{2-}$ 。

矿浆中 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SH}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 几种离子和 $\text{H}_2\text{S}$ 分子的组成是随溶

液pH 值的变化而变化的。根据有关测定和计算结果，在硫化钠稀溶液中，各种pH值下的溶液离子组成如图1-1所示。该图表示的是硫化钠浓度为1毫克/升的情况。当硫化钠的浓度变为浮选时的常用浓度时，根据计算，图1-1 的曲线的形状仍保持不变，只是最高点和最低点向较低的pH方向移动（移到 pH 9~9.5的位置）。

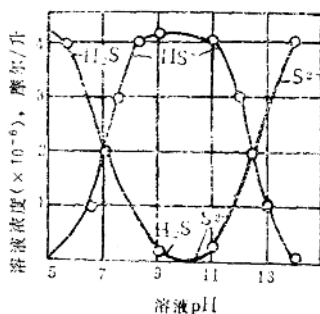


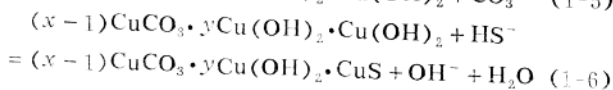
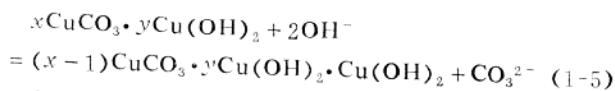
图1-1 硫化钠溶液中硫离子、硫化氢分子和硫氢离子浓度同溶液pH值的关系( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 浓度1毫克/升)

图1-1所示的关系对于了解硫化过程中各种离子的作用极为重要。它清楚地显示，随着溶液pH的上升，硫化氢分子的浓度不断下降。到 $\text{pH} = 9.75$ 时，其浓度降为零。此时硫离子的浓度亦为零。pH值再进一步升高时，硫离子浓度不断增大。硫氢离子的浓度则是在 $\text{pH} = 9.75$ 时达到最大值。无论pH值高于还是低于9.75，硫氢离子的浓度都下降。

在下面将要叙述到的关于pH值对硫化作用的影响中，将可以看到，在 $\text{pH} = 6 \sim 12$ 的较广泛的范围内，硫化作用均可以进行。这就表明 $\text{HS}^-$ 和 $\text{S}^{2-}$ 离子对于氧化铜矿物均可以起到硫化作用。不过在较低的pH值下，完全没有 $\text{S}^{2-}$ 离子存在时，硫在硫化矿物表面上的吸附量和吸附速度都要高些。这或许可以证明 $\text{HS}^-$ 离子比 $\text{S}^{2-}$ 离子具有更高的硫化活性。当然，在较低的pH值条件下， $\text{OH}^-$ 离子的吸附竞争能力较弱，从而可能成为 $\text{HS}^-$ 离子吸附于矿物表面的有利因素。

## (二) 氧化铜矿物的硫化反应

孔雀石的硫化反应，按Bustamante等<sup>[1~2]</sup>的意见，可表示为：



式(1-5)和式(1-6)的意义是，在有 $\text{OH}^-$ 离子存在的情况下，矿物表面一部分区域实现羟基化， $\text{HS}^-$ 离子又使羟基化区域变为硫化区域，同时发生碳酸盐的部分溶解，导致新的羟基化区域的形成。这一反应将不停留于矿物表面，而是向矿粒内部深入。最后，视硫化钠初始浓度的不同，形成不同厚度的 $\text{CuS}$ 薄膜。

但是，到目前为止，硫化过程中吸附过程和化学反应的细节还没有搞清楚。可以肯定的是，硫离子和硫氢离子最初的吸附是作为定位离子的吸附而发生的。但是，这一过程如何导致了硫化物薄膜在矿物表面上的形成，暂时还不能阐明。

如果将典型的有色金属氧化矿物的阴离子，如 $\text{CO}_3^{2-}$ ，

$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$  等，和硫化物的阴离子  $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  的半径 作一对 比，就不难发现，在氧化矿物的硫化反应中，存在着明显的难 以解释的现象。这些离子的半径是（以nm表示）：

$$\text{CO}_3^{2-} = 0.257; \text{SO}_4^{2-} = 0.182; \text{OH}^- = 0.153;$$

$$\text{S}^{2-} = 0.182; \text{SH}^- = 0.200.$$

很明显， $\text{S}^{2-}$ 离子要取代 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子是完全可能的。但是， $\text{SH}^-$ 离子要取代 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子就不大可能。而 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子的半径同 $\text{S}^{2-}$ 和 $\text{SH}^-$ 的离子半径都相差很大，所以，后两种离子未必能取代碳酸根离子。

因此，尽管硫化以后，在孔雀石、蓝铜矿等氧化矿物表面上确实有硫化膜形成，而这种形成的过程却是难以阐明的。

有人认为<sup>[1-1]</sup>，上述离子半径的差别，反过来正好说明了

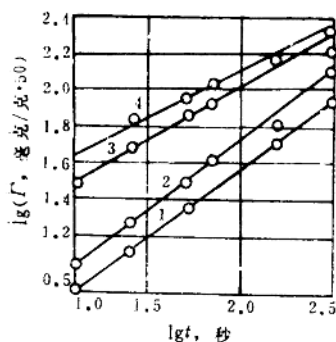


图1-2 硫化钠浓度对孔雀石硫化速度的影响

(1~4—硫化钠初始浓度分别为0.056, 0.074, 0.43和0.65毫克/升)

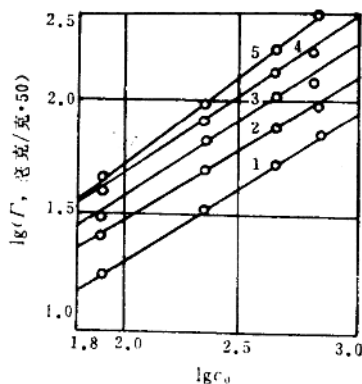


图1-3 硫离子  $\text{S}^{2-}$  在孔雀石上吸附等时线与硫化钠浓度  $C_0$  的关系

(1~5— $t$  分别等于20, 40, 60, 120和300秒)

为什么在氧化物表面上生成的硫化膜总是不稳定而易于脱落的。

### (三) 硫化反应的影响因素<sup>[1-3]</sup>

根据放射性同位素法的研究结果, 氧化铜矿硫化反应的速度同溶液中硫化钠的浓度、介质pH 值、反应温度和搅拌强度有关。

孔雀石和硅孔雀石表面对硫化剂的吸附量 $\Gamma$ 随溶液中硫化钠初始浓度 $C_0$ 的增大和接触时间的延长而增加 (图1-2, 图1-3, 图1-4和图1-5)。

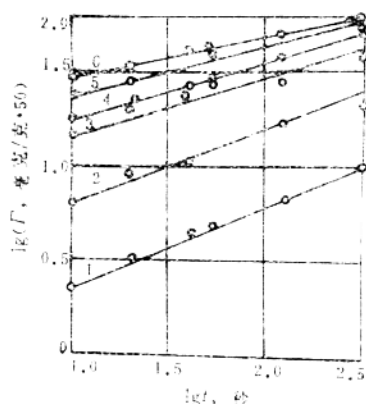


图1-4 硫化钠浓度对硫离子 $S^{2-}$ 在硅孔雀石上的吸附动力学的影响 (1~6—硫化钠浓度 $C_0$ 分别为0.021, 0.074, 0.25, 0.31, 0.5和0.62毫克/升)

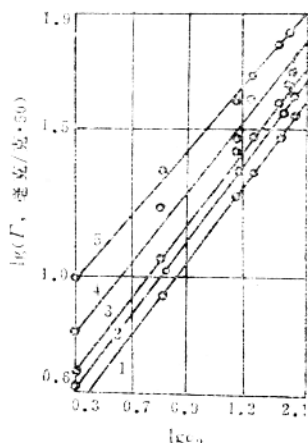


图1-5 硫离子在硅孔雀石上的吸附等时线与硫化钠浓度 $C_0$ 的关系 (1~5— $t$ 分别等于20, 40, 60, 120和300秒)

硫化钠在孔雀石表面上的吸附量(毫克/克)与溶液中硫化钠的初始浓度 $C_0$ (毫克/升)的关系,可用下式表达:

$$\Gamma = aC_0^{1/n} \quad (1-7)$$

对于不同的矿物,硫化膜的增长速度是不同的。因为,如果常数 $1/n$ 对于孔雀石和硅孔雀石相同,并且接近于1(0.95)的话,常数 $a$ (硫化的初速度)对孔雀石是0.0356,而对于硅孔雀石则是0.01。

孔雀石和硅孔雀石硫化时,硫化速度随溶液pH值的降低而加快。这对于硅孔雀石尤为明显(图1-6,图1-7)。

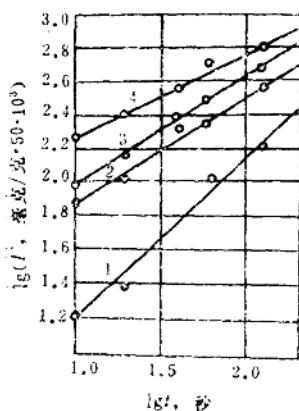


图1-6 pH值对于硫离子 $S^{2-}$ 在孔雀石上吸附动力学的影响

(1~4—pH值分别为11, 10, 9和6.7)

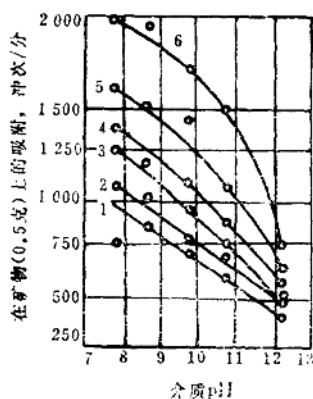


图1-7 在不同溶液pH值下硅孔雀石吸收硫化钠的等时线

(1~6— $t$ 分别等于10, 20, 40, 60, 120和300秒)