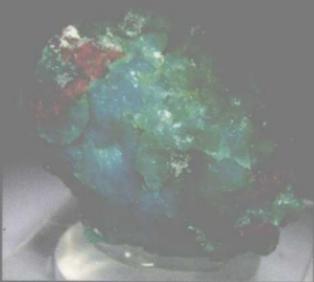


氧化铜矿浮选技术



国家自然科学基金云南联合基金资助

氧化铜矿浮选技术

刘殿文 张文彬 文书明 编著

北 京

冶金工业出版社

2009

内 容 简 介

本书全面总结了近 20 年来国内外氧化铜矿浮选技术的进展，内容涵盖了氧化铜矿浮选理论与技术研究及实践的最新成果。全书共分 6 章，从氧化铜矿资源及其特点、氧化铜矿物及其可浮性的介绍入手，详细论述了氧化铜矿浮选的方法、药剂和作用机理；对氧化铜矿浮选工艺及实践的最新进展也作了较为详细的阐述，同时还对近几年铜金属的生产和消费情况作了介绍。

本书可供矿物加工领域的工程技术人员阅读参考，也可作为高等院校相关专业的教学参考用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

氧化铜矿浮选技术 / 刘殿文，张文彬，文书明编著。
—北京：冶金工业出版社，2009.5
ISBN 978-7-5024-4941-4
I. 氧… II. ①刘… ②张… ③文… III. 氧化铜
—浮游选矿 IV. TD952.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 066539 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号，邮编 100009

电 话 (010) 64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责 编 杨盈园 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 栾雅谦 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-4941-4

北京百善印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销

2009 年 5 月第 1 版，2009 年 5 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32；5.75 印张；2 彩页；162 千字；171 页；1-2000 册

24.50 元

冶金工业出版社发行部 电话：(010)64044283 传真：(010)64027893

冶金书店 地址：北京东四西大街 46 号(100711) 电话：(010)65289081

(本书如有印装质量问题，本社发行部负责退换)

前　　言

铜是关系到国计民生的重要有色金属，广泛应用于电力、通讯、轻工、国防、建筑和机械等行业。随着国防工业、电子和电气工业以及新技术的发展，铜的需求量日益增加。2002年，我国铜消费首次超过美国，达到260万t，成为铜生产和消费的两个“世界第一大国”。2008年我国铜的消费量达到490万t，2009年预计消费量为520万t，在铜消费增速放缓的情况下，与2008年相比仍有6.12%的增幅。尽管铜的生产和消费增幅都很大，但目前我国可供工业开采和利用的铜矿资源总量严重不足，自产精矿含铜仅有100万t左右，产能远远满足不了冶炼的需要，每年约75%以上的铜原料（包括铜矿石、铜精矿和废杂铜）需要进口。随着硫化铜矿和含铜富矿的日益减少，氧化铜资源的开发利用便提上了重要的日程。

就世界铜矿资源而言，全部铜矿床中氧化铜矿和混合铜矿约占10%~15%，铜金属量约占总储量的25%。目前从全世界范围来看，每年由氧化铜矿中产出的铜金属约占铜金属总产量的30%。我国氧化铜矿资源丰富，估计全国有超过1000万t的金属储量。根据对几个主要产铜省份的不完全统计，氧化铜矿中的铜占总储量的5%~20%，个别省份高达40%左右。在这些氧化铜矿中，具有工业意义的氧化铜矿物以孔雀石居多，有相当大的部分是难处理的氧化铜矿，主要分布在云南、湖北、广东、新疆、内蒙古、四川和黑龙江等省区。

氧化铜矿由于其特殊的物性，难以加工和处理，尽管国

外氧化铜矿资源有采用浮选法的先例，但目前大多采用湿法冶金技术进行处理，而我国氧化铜矿则大多采用浮选技术进行处理。我国经过长期的浮选技术研发和生产实践，积累了丰富的实践经验和大量的技术成果，编著本书的目的即是全面总结这些研究成果及实践经验，为氧化铜矿的合理开发和高效利用提供强有力的支持。

书中对氧化铜矿资源概况、氧化铜矿物及可浮性、氧化铜矿的浮选方法、浮选药剂、浮选机理、浮选工艺等方面进行了全面、详细的论述。

本书由国家自然科学基金云南联合基金（编号：u0837602）资助出版，在成书的过程中，昆明理工大学和国土资源工程学院的领导给予了大力支持，在文稿校对过程中，博士生宇富庭、徐翔、魏志聪和许炳梁付出了努力，在此表示感谢，同时还参考了大量的文献资料，也向资料的作者，一并表示谢意。

限于作者水平，疏漏之处在所难免，敬请专家、学者和读者批评指正。

作 者

2009年2月于昆明理工大学

目 录

1 概论	1
1.1 铜金属的性质及用途	1
1.2 铜金属的生产及消费	1
1.2.1 铜的生产	1
1.2.2 铜的消费	3
1.3 铜矿资源	4
1.3.1 世界铜矿资源及其分布	4
1.3.2 我国铜矿资源及其分布	5
1.3.3 氧化铜矿资源及其矿石特点	7
1.4 氧化铜矿物	10
1.4.1 孔雀石 (Malachite)	12
1.4.2 硅孔雀石 (Chrysocolla)	14
1.4.3 蓝铜矿 (Azurite)	15
1.4.4 赤铜矿 (Cuprite)	16
1.4.5 黑铜矿 (Tenorite)	17
1.4.6 胆矾 (Chalcanthite)	18
1.4.7 水胆矾 (Brochantite)	19
1.4.8 氯铜矿 (Atacamite)	21
1.5 氧化铜矿物的可浮性	21
1.5.1 孔雀石的可浮性	22
1.5.2 蓝铜矿的可浮性	22
1.5.3 硅孔雀石的可浮性	23
1.5.4 赤铜矿的可浮性	24
1.5.5 胆矾的可浮性	24
1.5.6 水胆矾的可浮性	24

1.5.7 氯铜矿的可浮性	24
1.5.8 结合氧化铜的可浮性	25
参考文献	27
2 氧化铜矿的浮选方法	28
2.1 直接浮选法	28
2.2 硫化浮选法	29
2.3 蛋白质-中性油浮选法	29
2.4 胺类浮选法	30
2.5 离析浮选法	30
2.6 选冶联合法	31
2.7 其他浮选法	32
2.7.1 深度活化浮选法	32
2.7.2 分支串流浮选法	32
2.7.3 微波辐照浮选法	33
参考文献	34
3 氧化铜矿浮选药剂	35
3.1 浮选活化剂	35
3.1.1 磷酸乙二胺（乙二胺磷酸盐）	36
3.1.2 二硫酚硫代二唑（简称 DMTDA）	37
3.1.3 苯并三唑（简称 BTA 或 D ₃ ）	39
3.1.4 8-羟基喹啉（简称 8-HQ）	41
3.1.5 三乙醇胺	41
3.1.6 多硫化钠	42
3.2 浮选捕收剂	43
3.2.1 黄药及其衍生物类	43
3.2.2 蛋白质捕收剂类	45
3.2.3 含硫非离子型极性捕收剂（NPS）	67
3.2.4 烃基含氧酸盐类	69

3.2.5 脲酸类捕收剂	71
3.3 浮选起泡剂	71
3.3.1 730 系列起泡剂	72
3.3.2 W-701 新型起泡剂	73
3.3.3 P-8201 起泡剂	73
3.3.4 苯乙酯油 (简称 B633)	74
3.3.5 TF-59 起泡剂	75
3.4 浮选抑制剂	75
3.5 其他浮选药剂	76
参考文献	77
4 氧化铜矿浮选机理	79
4.1 硫化机理	79
4.1.1 硫化的过程及本质	79
4.1.2 硫化的活化作用	81
4.1.3 硫化的抑制作用	82
4.1.4 抑制作用的消除	83
4.1.5 硫化过程的调控	84
4.1.6 硫化反应动力学	85
4.2 硫化促进活化机理	85
4.3 相转移催化活化机理	89
4.3.1 增溶作用	90
4.3.2 传递作用	91
4.3.3 增强吸附作用	91
4.4 微溶解活化机理	92
4.5 相变活化机理	94
4.5.1 孔雀石纯矿物的“相变活化”试验检测	96
4.5.2 天然氧化铜矿石“相变活化”试验检测	99
4.6 深度活化机理	100
4.7 有机螯合剂的协同活化机理	102

4.7.1	有机螯合剂对孔雀石浮选的协同活化机理	103
4.7.2	有机螯合剂对硅孔雀石浮选的协同活化机理	105
4.8	有机螯合剂的捕收机理	105
4.8.1	化学吸附	106
4.8.2	表面化学反应	107
4.8.3	溶液中形成沉淀	107
4.9	捕收剂吸附层稳定性理论	110
4.10	复合(组合)捕收剂的共吸附机理	112
	参考文献	113
5	氧化铜矿浮选工艺进展	116
5.1	直接浮选工艺	116
5.2	硫化浮选工艺	116
5.3	螯合剂浮选工艺	118
5.4	螯合剂活化工艺	119
5.5	捕收剂的组合使用	120
5.6	工艺流程的改进	126
5.7	离析-浮选工艺	127
5.8	新型起泡剂的应用	128
	参考文献	129
6	氧化铜矿浮选实践进展	
	——以云南东川汤丹氧化铜矿为例	132
6.1	云南东川汤丹氧化铜矿的矿石性质	132
6.1.1	代表性矿样的矿物组成	133
6.1.2	代表性矿样的构造	133
6.1.3	代表性矿样的结构与嵌布关系	135
6.1.4	矿石的化学和物相分析	136
6.1.5	汤丹氧化铜矿石的主要性质特点	137
6.2	云南东川汤丹氧化铜矿的加工技术进展	138

6.2.1	第一阶段（1956~1960年）	139
6.2.2	第二阶段（1974~1977年）	139
6.2.3	第三阶段（1980~1990年）	141
6.2.4	第四阶段（1990~1995年）	144
6.2.5	第五阶段（2000年至今）	145
6.2.6	“细-共-强”浮选新技术的生产应用情况	152
6.2.7	微泡柱浮选的现场分流局部工业试验	152
6.3	云南东川汤丹氧化铜矿的难选原因探讨	160
6.3.1	浮选产品粒级回收率考查	161
6.3.2	浮选产品单体解离度分析	162
6.3.3	分粒级孔雀石纯矿物浮选试验	163
6.4	云南东川汤丹氧化铜矿的浮选新方法研究	167
6.4.1	试验矿样及药剂	167
6.4.2	试验方法与装置	167
6.4.3	试验过程与结果	168
	参考文献	171

1 概 论

1.1 铜金属的性质及用途

铜是人类最早发现和使用的金属之一，早在三千多年前人类就开始使用。铜在自然界中储量非常丰富，并且便于加工，是人类用于生产的第一种金属。自然界中的铜分为自然铜、氧化铜和硫化铜。自然铜及氧化铜的储量相对较少，目前每年约有30%左右的铜是从氧化铜矿中提炼出来的。

金属铜，元素符号Cu，相对原子质量63.546，密度8.92g/cm³，熔点1083.4℃，沸点2567℃。纯铜呈浅玫瑰色或淡红色，但由于表面氧化生成的氧化铜薄膜呈紫红色，故常称紫铜。铜具有许多优良的物理、化学特性，是热和电的最佳导体之一。其导电性能仅次于银，居第二位，是铝的1.6倍；导热性也仅次于银，是铝的1.8倍；铜还具有良好的延展性，纯铜可拉成很细的铜丝，制成很薄的铜箔，铜还可以与锌、锡、镍等金属形成具有不同性能的合金：铜锌合金即为黄铜，铜锡合金即为青铜，铜镍合金即为白铜。

铜及其合金由于电导率和热导率高，抗腐蚀能力强，易加工，抗拉强度和疲劳强度好而被广泛应用于电力、通讯、轻工、国防、建筑和机械等行业，成为国计民生和国防工程乃至高新技术领域中不可缺少的基础材料和战略物资，其消费量仅次于铁和铝，居第三位。

1.2 铜金属的生产及消费

1.2.1 铜的生产

铜的生产在20世纪50年代至70年代得到迅速发展，1950

年全世界精铜产量只有 315 万 t，到 1974 年达 770 万 t。但两次石油危机导致了铜消费的萎缩从而使铜产量大幅下降。20 世纪 90 年代铜产量再次迅速增加，其中智利于 1999 年超过美国成为全球最大的精炼铜生产国。2006 年，中国超越智利，跃居世界第一。

2007 年全球精炼铜产量达 1807.5 万 t，同比增长约 5.1%，而中国精炼铜产量达 349.1 万 t，同比增长 16.7%，占世界总产量的 19.31%。我国主要铜生产企业及产量见表 1-1。

表 1-1 我国主要铜生产企业及产量 (万 t)

序号	生产企业	年 度							注册商标
		2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	
1	铜陵有色金属(集团)公司(含金隆、张家港)	24.26	30.32	33.73	37.1	44.78	54.48	62.35	铜冠 金豚 铜鼎
2	江西铜业股份有限公司	21.74	23.16	34.31	41.5	42.16	44.34	55.36	贵冶
3	云南铜业股份有限公司	17.13	18.51	18.71	22.5	32.25	36.01	45.18	铁峰
4	大冶有色金属公司	10.42	12.23	11.88	14.8	17.74	20.38	25.03	大江
5	金川有色金属公司	4.19	6.80	10.28	13.1	16.1	20.54	24.39	金驼
6	东营方圆有色金属有限公司					7.50	14.04	18.03	鲁方
7	宁波金田铜业(集团)公司				4.15	10.00	12.21	13.46	金田
8	烟台鹏晖铜业有限公司					6.19	7.23	10.72	三尖
9	山东金升有色集团有限公司						9.66	9.48	沂蒙
10	白银有色金属公司	6.40	6.02	6.20	6.3	7.75	7.58	7.13	红鹭

数据来源：2006 年、2007 年数据来自安泰科。

1.2.2 铜的消费

2002年以来中国经济持续强劲的增长为世界铜的消费带来了活力，当年全球的铜消耗量达到1520万t，中国铜的消费量首次超过美国，达到260万t/年的水平，占到全球铜消费的17%，成为铜消费世界第一大国。2004年以来，全球精铜消费位居前5位的国家分别是：中国、美国、日本、德国和韩国，上述五国精铜消费总量每年约840万t，约占全球总消费量的54.2%。

2007年全球消费精炼铜约1814.6万t，较2006年增长约4.5%。自1990年代以来，我国铜的消费进入一个迅速发展时期，国民经济的高速发展和大规模的基础建设是促进铜消费快速增长的主要原因。而发达国家制造业向中国等发展中国家转移的战略，也是我国铜消费增长的重要因素。所以，中国依然是世界铜消费增长的最重要动力，2007年精铜消费量达462.1万t，增幅高达16.9%，占全球铜消费总量的比例高达25.46%。

国内铜消费结构大致如下：电力53%、电子6%、交通运输9%、建筑2%、空调10%、冰箱2%，其他18%。我国1991~2007年精铜供求情况见表1-2。

表1-2 中国1991~2007年精铜供求情况表 (万t)

序号	年 度	产 量	进 口 量	消 费 量	出 口 量
1	1991	56.00	10.12	79.00	0.43
2	1992	65.92	26.10	99.00	0.98
3	1993	73.03	25.35	99.00	0.19
4	1994	73.61	7.23	91.00	1.07
5	1995	107.97	10.21	120.00	2.57
6	1996	111.91	14.97	125.00	3.98
7	1997	117.94	8.83	107.51	7.79
8	1998	115.18	26.84	110.13	12.14
9	1999	101.13	54.77	147.00	10.3

续表 1-2

序号	年度	产量	进口量	消费量	出口量
10	2000	133.05	81.21	175.00	11.87
11	2001	142.51	95.40	208.3	5.40
12	2002	155.85	118.10	266.3	7.66
13	2003	177.22	135.73	306.51	6.44
14	2004	207.91	120.00	324.43	12.38
15	2005	258.34	122.20	366.53	14.01
16	2006	299.9	82.70	360.95	24.30
17	2007	344.10	149.37	480.94	12.59
合计		2541.57	1089.13	3466.6	134.1

数据来源：国家统计局、国家海关总署、安泰科，WBMS（世界金属统计局）等相关部门统计。

1.3 铜矿资源

1.3.1 世界铜矿资源及其分布

世界铜矿资源较为丰富。根据 2005 年美国矿业局统计，世界金属的可开采储量为 4.67 亿 t，储量基础为 9.37 亿 t。可开采铜储量最多的国家是智利和美国。

从地区分布来看，全球铜蕴藏最丰富的地区共有 5 个：

- (1) 南美洲秘鲁和智利境内的安第斯山脉西麓；
- (2) 美国西部的洛杉矶和大坪谷地区；
- (3) 非洲的刚果和赞比亚；
- (4) 哈萨克斯坦共和国；
- (5) 加拿大东部和中部。

从国家分布看，世界铜矿资源主要集中在智利、美国、中国、秘鲁、赞比亚、俄罗斯、印度尼西亚、波兰、墨西哥、澳大利亚和加拿大等国家。上述国家的铜矿资源量占到了全球铜资源总量的 87.2%。其中美洲国家的储量最大，占世界铜储量的

60%。智利是世界上铜资源最丰富的国家，探明铜金属储量达1.5亿t，占世界储量的1/4；美国铜金属探明储量9100万t，居世界第二位；赞比亚和中国的铜储量分别居世界第三、第四位。全球铜矿的平均品位为1%，其中南美洲和非洲的铜矿品位较高，智利为1.5%，赞比亚为3%。

1.3.2 我国铜矿资源及其分布

据国土资源部《全国矿产资源评价（铁铜铝）》，截至2007年，全国共查明铜矿区1248个，其中大型矿区37个。著名的大型铜矿是西藏玉龙铜矿、驱龙铜矿、江西德兴铜矿及近年来新发现的云南普朗铜矿。全国累计查明资源储量（铜金属）8531万t。在全国各种铜矿床类型中，以斑岩型铜矿最为重要，保有资源储量占全国查明资源储量的43%。其次为海相（火山）沉积型铜矿、矽卡岩型铜矿。全国铜矿资源分布很不均匀，主要分布在西南三江地区、长江中下游、东南沿海、秦祁昆成矿带以及辽吉黑东部、西藏冈底斯成矿带，即我国江西、云南、湖北、西藏、甘肃、安徽、山西、黑龙江等省区，这8省区的基础储量约占全国总基础储量的76.02%。铜已占用保有资源储量以江西为最多，铜未占用保有资源储量西藏最多。我国铜资源储量及分布情况参见表1-3。

表1-3 中国铜资源的储量及分布（截至2005年底）（万t）

地 区	矿 区 数	储 量	基 础 储 量	占 全 国 基 础 储 量 / %
江 西	49	514.55	794.80	26.79
云 南	152	168.88	321.14	10.82
湖 北	85	150.87	237.67	8.01
西 藏	6	47.29	220.49	7.43
甘 肃	45	163.51	200.14	6.75
安 徽	47	126.95	195.65	6.59
山 西	26	123.92	163.72	5.52
黑 龙 江	19	89.59	121.96	4.11

在目前的技术经济条件下，对铜矿石的一般工业要求见表 1-4。

表 1-4 铜矿石的一般工业要求

项目名称	硫化矿石		氧化矿石
	坑 采	露 采	
边界品位 Cu/%	0.2 ~ 0.3	0.2	0.5
工业品位 Cu/%	0.4 ~ 0.5	0.4	0.7
可采厚度/m	≥1 ~ 2	≥2 ~ 4	≥1
夹石剔除厚度/m	≥2 ~ 4	≥4 ~ 8	≥2

铜矿床中常伴生有铅、锌、镍、钴、钼、氧化钨、铋、金、银和黄铁矿等，当伴生元素达到表 1-5 所示的含量时，应进行综合评价并考虑综合回收。

表 1-5 铜矿床伴生有益元素综合评价参考

元 素	Pb	Zn	Ni	Co	Mo	WO ₃	Bi	Sn
含 量 /%	0.2	0.4	0.05	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05
元素 Au/g · t ⁻¹ Ag/g · t ⁻¹ Cd Se Te、Ga、Ge、Re、In								
含 量 /%	0.1	1.0	>0.001	0.001			>0.001	

按冶炼对矿山产品质量的要求，以矿产品的品位和杂质含量等划分的品级标准，将铜精矿分成 15 个品级，如表 1-6 所示。

表 1-6 铜精矿质量标准

品 级	Cu, 不小于 /%	杂质含量, 不大于 /%			
		Pb	Zn	MgO	As
一级品	30	—	—	5	0.3
二级品	29	—	—	5	0.3
三级品	28	—	—	5	0.3
四级品	27	—	—	5	0.3
五级品	26	—	—	5	0.3

续表 1-6

品 级	Cu, 不小于 /%	杂质含量, 不大于 /%			
		Pb	Zn	MgO	As
六级品	25	—	—	5	0.3
七级品	24	6	9	5	0.4
八级品	23	6	9	5	0.4
九级品	22	6	9	5	0.4
十级品	21	6	9	5	0.4
十一级品	20	6	9	5	0.4
十二级品	18	7	10	5	0.5
十三级品	16	7	10	5	0.5
十四级品	14	8	10	5	协议
十五级品	12	8	10	5	协议

- 注：1. 表中有“—”者为该项杂质不限制；
 2. 精矿含 MgO 不大于 5%，采用电炉熔炼不在此限；
 3. 精矿水分不超过 14%，取暖期不超过 8%；
 4. 精矿中金、银、硫必须报分析数据；
 5. 精矿中不得混入外来夹杂物。

1.3.3 氧化铜矿资源及其矿石特点

铜矿石按照氧化率（氧化率 = 氧化铜含量 ÷ 总铜含量 × 100%）的不同，可分为硫化矿石（氧化率小于 10%）、氧化矿石（氧化率大于 30%）和混合矿石（氧化率介于 10% ~ 30% 之间）。本书所述的氧化铜矿即氧化率大于 30% 的铜矿。

就世界铜矿资源而言，全部铜矿床中氧化铜矿和混合铜矿约占 10% ~ 15%，铜金属量约占总储量的 25%。我国氧化铜矿资源丰富，估计全国有超过 1000 万 t 的金属储量。根据对几个主