

分类号.....

密级.....

U D C.....

编号.....

中南大學

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

工程硕士学位论文

论文题目:.....提高丰山铜矿铜及伴生

金银回收率的研究.....

学科、专业:.....矿物加工工程.....

研究生姓名:.....龙仲胜.....

导师姓名及
专业技术职务:.....胡岳华 教授.....

分类号 VDC_____

密级_____

工程硕士学位论文

提高丰山铜矿铜及伴生金银回收率的研究

**A Study on Increase in Recovery of Copper and
Associated Gold/Silver in Fengshan Copper Miner**

作者姓名：龙仲胜

学科专业：矿物加工工程

学院(系、所)：资源加工与生物工程学院

指导教师：胡岳华 教授

论文答辩日期_____

答辩委员会主席_____

中 南 大 学

2007 年 11 月

摘 要

现有工业矿床有向贫、细、杂转移的趋势。因此，对浮选作业提出了更高的要求。丰山铜矿属矽卡岩型铜矿床，矿石中除富含铜外，尚伴有钼、金、银、硫等可供综合回收。金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、磁铁矿、辉铜矿、铜蓝、辉钼矿等；金银矿物为自然金、金银矿、自然银、碲银矿、碲金银矿等。金银矿物嵌布较为复杂，其特点：一是金银矿物在脉石矿物中呈不均匀星点状分布；二是金银矿物与黄铜矿、斑铜矿紧密共生。现场采用一粗二扫三精、粗精矿再磨单独处理铜硫分离流程。在原矿含铜 0.9%、金 0.2~0.4g/t、银 7~10g/t 的情况下，获得铜精矿含铜 20.47%、金 5.16g/t、银 162.27g/t，铜回收率 85.26%，硫精矿品位 36.5%，实际金回收率 54%、银回收率 57% 的结果。本研究试图在现有选别技术指标的基础上，将金、银的回收率进一步提高。

在对原矿进行矿物组成、物相分析、金属矿物嵌布特征、粒度组成分析的基础上，分别采用混合浮选，优先浮选等方法，分别对石灰用量、调整剂用量、原矿磨矿细度、捕收剂用量以及闭路流程对浮选指标的影响进行了试验研究。研究证明：通过调整现场现有工艺流程有关参数，采用混合浮选流程，可使铜的回收率达到 85%~88%，金的回收率达到 75%左右，银的回收率达到 72%左右。综合矿样（A）在原矿磨矿细度 65%-0.074mm 的条件下，可使铜的回收率达 93.58%，金的回收率达 82.09%，银的回收率达 76.81%，硫的回收率达 69.41%。对于 B 矿样，在磨矿细度为 70%-0.074mm 时，铜的回收率为 92.72%~94.64%，金的回收率 63.02%，银的回收率 65.76%~67.34%，表明采用混合浮选流程是成功的。

论文采用电化学方法，研究了黄铜矿和黄铁矿与黄药的作用机理，结果表明：双黄药的形成是导致黄铜矿和黄铁矿浮选的主要因素，但并不是唯一的疏水实体，黄铜矿和黄铁矿表面还有其它疏水物质生成。黄铁矿在石灰介质中腐蚀电化学研究表明，石灰体系对矿物的溶解有强烈的抑制作用，捕收剂的加入对黄铁矿表面的反应没有明显影响，矿物不可浮。

利用密度泛函以及从头算法，对黄铁矿表面电子结构以及浮选电化学反应过程中的电子转移进行了计算与分子动力学模拟，研究表明，对于本征黄铁矿表面来说，电子由黄药向黄铁矿表面转移，黄药将会在

其表面发生吸附。对于 S 空位的黄铁矿（100）来说，由于表面导带与价带交叠，矿物表面具有较高的电子和空穴浓度，在适当条件下表面可与捕收剂强烈作用。对于 Fe 空位的黄铁矿表面来说，由于表面费米能级较高，因此捕收剂难于在矿物表面发生电子传递。石灰与黄铁矿作用的分子动力学模拟表明， CaOH^+ 和 OH^- 两种离子在黄铁矿表面的吸附能力都强，因此石灰作为调整剂时，黄铁矿会受到抑制。

关键词： 矽卡岩型铜矿床，伴生金银矿物，混合浮选，电化学, 分子模拟

ABSTRACT

Ore from the existing minerals deposits trends towards being more complicated and lower grade. Fengshan copper mine is a skarn type of copper deposit , With exception of copper rich in ore, the associated molybdenum, gold, silver and sulfur etc, can be recovered comprehensively. The dominant metallic minerals in the ore are pyrite, yellow pyrite, peacock copper, siderites, grayantimony, indigo copper and molybdenum glance etc. Gold and silver minerals are native gold , gold-silver minerals, native silver and telluric gold-silver minerals etc. The dissemination of gold-silver minerals is more complicated, which are characterized by both unevenly stellar distribution of gold-silver minerals in gangue ore and close association of gold-silver minerals with yellow pyrite and peacock copper. The circuit of rougher flotation—scavenging—recleaner flotation and rough concentrate regrinding to separately process the separation of copper and sulfur is used on site . Under conditions that grades of feed ore are 0.9%Cu, 0.2-0.4g/t Au and 7-10g/t Ag, it can result in copper concentrates assayed 20.7%Cu, 5.16g/tAu and 162.27g/tAg and sulfur concentrates assayed 36.5%, the copper recovery of 85.26%, gold recovery of 54% and silver recovery of 57% are obtained. Based on the existing technical index of selective separation of ore, the author makes an attempt to further increase the recovery of gold and silver.

On the basis of the analysis of minerals composition, mineralogical phase, dissemination characteristics of metallic minerals and size distribution the ore, bulk flotation and selective flotation etc, are used respectively. The effect of dose of lime, conditioning agent and collector, and grinding fineness on flotation index was investigated. It has been shown that adjusting the related parameters of processing circuit the recovery of copper, gold and silver can be up to 85%-88%, about 75% and 72% or so respectively. The recovery of copper, gold, silver and sulfur of composite ore samples (A) can be up to 93.58%, 82.09%, 76.81% and 69.41% respectively, for composite ore samples (B), the recovery of copper, gold and silver is 92.72%~94.64%, 63.02% and 65.76%~67.34%

respectively under condition of ground fineness of 70%(-0.074mm).

Based on electrochemical measurement, the interaction mechanism between xanthate and pyrite, chalcopyrite was studied, the results show the formation of dixanthogen is the dominant factor but could not be the sole hydrophobic entity responsible for the flotation of pyrite and chalcopyrite. Corrosive electrochemistry results suggest that lime depresses sulfide minerals' dissolver and the reaction between xanthate and pyrite is depressed resulting minerals can not be flotation.

The electron structure of FeS_2 (110) surface was computed by way of DFT and the process of electron transfer in sulfide flotation was simulated through ab-initio calculation and molecular dynamic simulation. The results show that electrons transfer from xanthate to the pyrites' surface for intrinsic pyrite and xanthate adsorption on its surface is occurred. For sulfur vacancy pyrite, conducted band and valence band overlap, the surface of minerals have high electron and vacancy density, so the adsorption of xanthate on the sulfur vacancy pyrite is higher than that of intrinsic pyrite. For Fe vacancy pyrite, xanthate do not occur adsorption on its surface due to the high Fermi energy. Molecular dynamics simulation of the interaction between lime and pyrite indicate that both OH^- and CaOH^+ can adsorb on pyrite surface, so pyrite was depressant with lime as regulator.

Key Words: copper ore, associated gold-silver minerals, mixed flotation, electrochemistry, molecular dynamic simulation

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第一章 文献综述.....	1
1.1 有色金属硫化矿浮选发展简况	1
1.2 铜硫化矿浮选工艺的研究现状	2
1.3 铜硫化矿浮选理论研究进展.....	4
1.3.1 浮选捕收剂的发展.....	4
1.3.2 铜硫化矿浮选电化学研究进展.....	6
1.4 丰山铜矿浮选简况及本研究要解决的问题	11
第二章 实验方法.....	12
2.1 实验样品.....	12
2.2 浮选试验.....	13
2.3 电化学测试.....	13
2.4 物相分析	13
第三章 丰山铜矿工艺矿物学研究.....	14
3.1 矿石的矿物组成及铜物相分析	14
3.2 主要金属矿物的嵌布特征	15
3.3 金、银元素的赋存状态及嵌布特征.....	17
3.4 主要金属矿物的粒度组成.....	18
本章小结.....	20
第四章 提高铜及金、银选别指标的研究.....	21
4.1 混合浮选	21
4.1.1 调整剂对粗选的影响	21
4.1.2 原矿磨矿细度对粗选的影响	22
4.1.3 粗精矿再磨细度对铜、硫分离的影响.....	24
4.1.4 调整剂对铜粗精矿铜、硫分离的影响.....	25
4.1.5 综合矿样 A 选别流程.....	26
4.2 优先浮选	28
4.2.1 优先浮选工艺调整剂对粗选的影响.....	28
4.2.2 优先浮选工艺粗精矿精选再磨细度试验.....	30
4.2.3 优先浮选工艺闭路流程试验	31

4.3 矿样 B 浮选试验	33
4.3.1 混合浮选	33
4.3.2 优先浮选流程	33
本章小结	35
第五章 铜硫化矿与捕收剂作用机理	36
5.1 硫化矿与捕收剂作用的混合电位模型	36
5.2 黄铜矿与黄药的作用机理	37
5.3 黄铁矿与黄药的作用机理	39
5.4 丁黄药电化学平衡与黄铜矿、黄铁矿浮选关系	41
5.5 丁黄药与丁铵黑药结构与捕收性能	43
5.6 黄铁矿与捕收剂作用的分子模拟	44
5.6.1 黄药的结构与性质	44
5.6.2 黄铁矿表面能带结构分析	46
5.6.3 黄药与黄铁矿作用的分子模拟	50
本章小结	52
第六章 黄铁矿与调整剂作用机理	53
6.1 黄铁矿与石灰的作用机理	53
6.2 黄铁矿在石灰介质中表面反应的腐蚀电化学研究	54
6.3 黄铁矿与石灰作用的动力学模拟	56
本章小结	59
第七章 结论	60
参考文献	61
致 谢	66
攻读学位期间主要的研究成果	67

第一章 文献综述

浮选是在气—液—固三相界面分选矿物的科学技术，大规模的工业应用始于 19 世纪末。其间曾采用过“表层浮选法”、“全油浮选法”、“团粒浮选法”等。上述方法由于工艺过程简单，因而效率也较低。到 20 世纪初，为了提高分离效率，曾试验利用气泡增加液—气界面，首先在澳大利亚获得成功，并将此方法定名为“泡沫浮选法”。随后发现可用松油、醇类等做起泡剂；用黄药做硫化矿的捕收剂；采用这些药剂之后可使浮选效果显著提高。这些新的发现引起了矿冶、化工、物理、化学等方面工程技术人员的极大关注，以致使浮选成为一个重要的矿物工业部门。通过采用上述分离方法和药剂，使许多过去认为难浮的矿物变得可浮或易浮，因而使浮选厂的规模愈来愈大。随着浮选工艺的发展，对浮选理论的研究亦随之深化。

1.1 有色金属硫化矿浮选发展简况

近数十年来，随着浮选工艺及理论的发展，形成了各种独特技术内容和各种用途的浮选工艺。从对硫化矿浮选发展有重要影响和重大意义的角度来考察硫化矿浮选工艺的历史，大致可分为 4 个阶段。

- (1) 早期的全油浮选和表层浮选（1860—1925 年）；^[1~3]
- (2) 黄药（1925）和黑药（1926）应用于浮选以后，使浮选工艺进入新的发展阶段，出现了捕收剂泡沫浮选技术，且一直沿用至今；^[4, 5]
- (3) 20 世纪 60 年代以来，除继续以黄药和黑药类药剂为主要捕收剂分选硫化矿外，陆续出现了硫氨脂，黄原酸脂等非离子型高效捕收剂；^[6]
- (4) 硫化矿电位调控浮选技术。^[7]

硫化矿浮选发展的不同历史阶段，各有其根本的特征，浮选控制参数，分选指标以及相应的浮选理论也各不相同。早期的全油浮选和表层浮选技术属于较为简单的分选工艺，是利用硫化矿物与脉石矿物天然疏水性的差异进行分选，仅仅用来处理表面未氧化、粗粒易浮和组成简单的硫化矿。当黄药应用于选矿工业后，使硫化矿的浮选效果显著提高，这一重要科学技术成果显示了划时代的意义。黄药类捕收剂，以及硫氮类，黑药类药剂，与调整剂、起泡剂及现代浮选机联合使用，形成了捕收剂泡沫浮选技术，这一技术加速了有色金属、稀有和稀散金属矿产资源的开发和利用^[4~6]。随着矿产资源日趋贫、细、杂，以及基于综合利用和环保的考虑，对浮选工艺提出了新的要求，黄药、黑药等捕收剂已不能完全适应矿业生产的发展。为此，人们研制了硫胺脂，胺基黄原酸胍脂、黄原酸脂等一系

列高级捕收剂。这种非离子型捕收剂具有用量小、捕收能力强、选择性高、兼具多种功能的特点,从而使浮选药方更为简单,分选效率得以提高,药剂用量仅为黄药用量的 $1/10 \sim 1/3$ ^[8~11]。在研制高效药剂的同时,人们也开始改革硫化矿浮选工艺,并提出电位调控浮选技术。电位调控浮选是将电位作为一个参数,和矿浆 pH 值、药剂浓度一起控制硫化矿的浮选过程,具有分选效率高,药剂用量少等优点,甚至可实现无捕收剂浮选。利用这种工艺技术可以生产高质量的高纯矿物原料,同时能大幅度减少环境污染^[12~15]。

1.2 铜硫化矿浮选工艺的研究现状

我国是矿产资源大国,但人均占有量少,仅为世界人均占有量的 58%,居世界第 80 位。矿产资源的特点是易选富矿少,贫、细、杂难选的共生矿多。以经济建设需求量大的铜矿产为例,其贫矿和难选矿多,开发利用的成本高。就铜品位而言,我国铜矿石品位大于 1%的仅占总储量的 35%,全国铜矿石平均品位只有 0.87%,在全国已探明的铜资源中,含铜品位在 0.7%以下的占总储量的 56%,远低于智利、赞比亚等产铜国的铜矿石品位。^[16~24]

就铜硫矿而言,大致有两大类;一类是致密块状含铜黄铁矿(又称块矿);另一类是浸染状含铜黄铁矿(又称浸染矿)。含铜黄铁矿的选别方法有两种:一种为优先浮选;另一种为混合浮选。曾有试验表明,黄铁矿的嵌布粒度较粗,而铜矿物特别是次生硫化铜矿,与黄铁矿共生密切,要磨到比较细时,才能使铜矿物与黄铁矿解离。根据这一特性,在浮选作业时,采取先选出铜硫混合精矿,然后将混合精矿再磨再分离。但当次生硫化铜矿物含量高时,会使矿浆中的铜离子增多,从而使黄铁矿受到活化,以致使铜硫分离困难。

总结研究的结果,对硫化铜矿物的可浮性,能得出以下规律:^[25~38]

(1) 凡是不含铁的铜矿物,如辉铜矿、铜蓝,可浮性相似,氰化物、石灰对它们的抑制作用较弱。

(2) 凡是含铁的铜矿物,如黄铜矿、斑铜矿等,在碱性介质中,易受氧化物和石灰抑制。

(3) 黄药类捕收剂阴离子,与阳离子 Cu^{2+} 有化学反应,所以表面含 Cu^{2+} 多的矿物,与黄药作用强。作用强弱的次序为:辉铜矿 > 铜蓝 > 斑铜矿 > 黄铜矿。

(4) 硫化铜矿物的可浮性,还受到结晶粒度、嵌布粒度和原生、次生等因素的影响。结晶及嵌布过细的,比较难浮,次生硫化铜矿容易氧化,比原生铜矿难浮。

以德兴铜矿为例,该矿硫化铜矿物粒度分布不均匀,嵌布粒度较细。针对这

一情况，采用了一段粗磨（-0.074mm65%），铜硫混合浮选，粗精矿再磨再选，铜硫分离获得铜精矿和硫精矿的工艺流程。由于原矿品位有所降低，加之性质变化大，对选矿回收率有所影响，20 世纪 90 年代中期，一段回收率为 85.67%。后经研究，采取了加强矿点预报，提高磨矿效率，旋流溢流+0.175mm 粒级控制在 8%以下，对 JJF—16 型浮选机彻底进行改造，以及改进石灰添加，保持矿浆 pH 值稳定等措施，使一段回收率有所提高，到 1999 年回收率已达 89.47%。^[39, 40]

目前，对铜硫矿而言，其选别方案有两种：一种是优先浮选，此方法是先浮铜，然后浮硫；另一种是混合浮选，此方法一般是在中性介质中进行浮选，矿浆中的游离 CaO 控制 100~150g/m³ 左右，铜硫混合精矿再分离时，为了抑制黄铁矿，再加石灰提高 pH 值。^[41~43]

通过处理块矿和浸染矿的原则流程如图 1-1 所示：

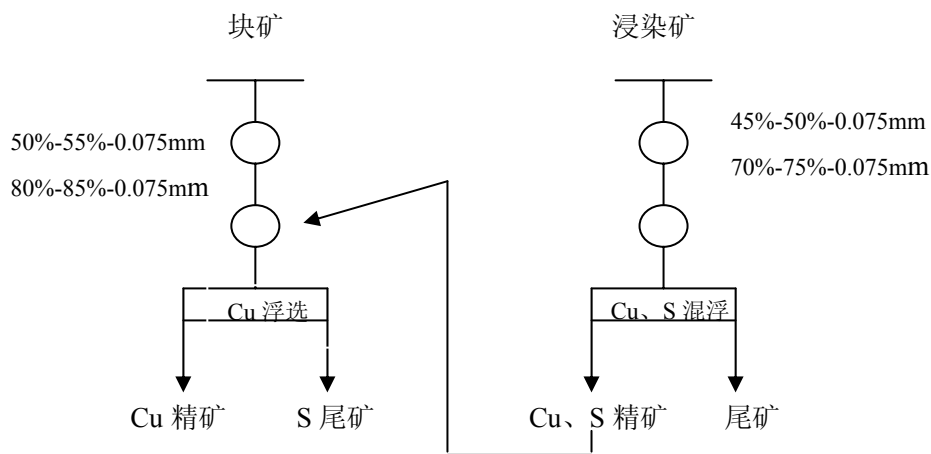


图 1-1 铜硫矿浮选原则流程

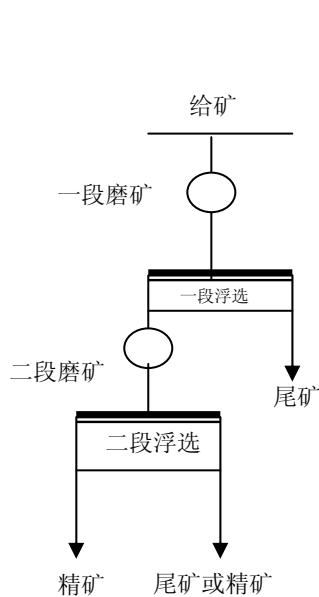


图 1-2 精矿再磨流程

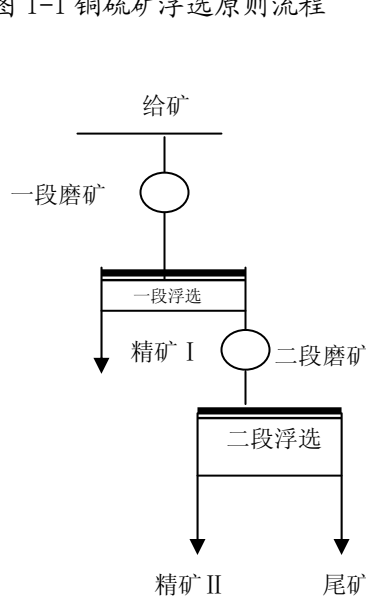


图 1-3 尾矿再磨流程

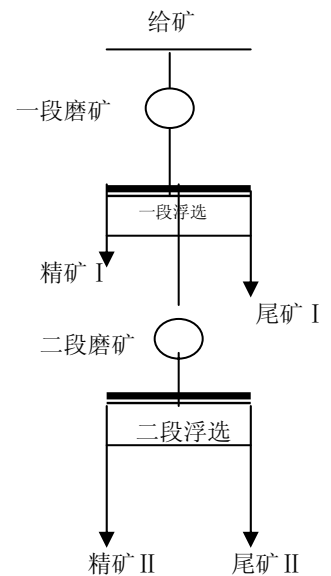


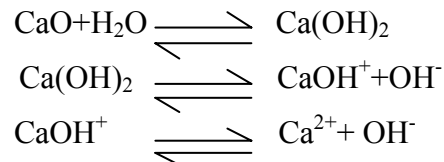
图 1-4 中矿再磨流程

实际上, 由于矿石性质的不同, 或因矿石性质的变化, 选矿流程也在不断改进, 以获得最佳的技术经济指标。比如矿物嵌布粒度特性和泥化趋势等原因。有时选用多段流程。以两段流程为例, 其原则流程如图 1-2, 1-3, 1-4 所示。

目前, 在铜硫化矿浮选中, 使用的捕收剂主要有黄药、黑药、硫氨酯、黄原酸酯等, 使用的调整剂主要有石灰、腐植酸等, 起泡剂主要有 2 号油、醚醇等。
[10, 25]

调整剂按其在浮选过程中的作用可分为抑制剂、活化剂、介质 pH 值调节剂、矿泥分散剂、凝结剂和絮凝剂等。

许多物质可作抑制剂, 如石灰、氰化物、硫酸锌、亚硫酸、亚硫酸盐、 SO_2 气体、重铬酸盐、硫化钠、水玻璃和磷酸盐等。以石灰为例, 它有强烈吸水性, 与水作用生成消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 难溶于水, 是一种强碱, 在浮选矿浆中的反应如下:



石灰常用于提高矿浆 pH 值, 抑制硫化铁矿物。在浮选铜、铅、锌等矿物时, 通过要加石灰抑制硫化铁矿物。此外, 石灰对方铅矿有抑制作用; 对起泡剂的起泡能力有影响。

1.3 铜硫化矿浮选理论研究进展

1.3.1 浮选捕收剂的发展

对浮选发展有重要影响的捕收剂研制和应用, 距今已有一百多年历史, 其发展过程可分为三个阶段: 早期的混合油类捕收剂阶段, 中期的离子型水溶性捕收剂为主的阶段, 近期正在发展中的非离子型极性特效捕收剂的联合应用阶段 [8~11]。

油类捕收剂时期 (1860~1924 年) 主要处理硫化矿, 浮选工艺以全油浮选为主, 并向泡沫浮选转变。捕收剂主要是直接使用动物油、植物油、粗矿物油 (煤焦油、石油及其分馏物等)。后来开始对油类进行加工以改进性能。例如早期所谓加工油, 就是将煤焦油与硫磺一道加热, 或用酸、碱加热处理, 或用二硫化碳、氯化硫等进行加工。加工产品中含有一定量的水溶性有机硫化物及酚类、吡啶类的盐等。这种加工油的浮选性能比未加工的油要好些, 我国曾一度研用过的黄药代用品硫化蒽油以及加工油类, 就属于这种药剂。

捕收油在使用上有两个特点：一是用量比较大。开始时每吨硫化矿要加石油 1~3 吨，其后虽有改进，但耗油量仍在 2~4% 并附加 2% 的皂类。二是起泡作用与捕收作用不分，因而无法分别调整，从而限制了浮选工艺的大规模应用及取得高指标。

早期的油类捕收剂时期，浮选技术没有使用现代合成的捕收剂和起泡剂，没有引入完备的过程控制参数，不清楚浮选的机理。现在看来，表层浮选仅仅是利用了硫化矿物与脉石矿物的天然可浮性差异。全由浮选则进了一步，不但利用天然可浮性差异，还利用了亲油性差异。

离子型水溶性浮选剂时期（1925~1960 年左右）以泡沫浮选为主，早在 1921 年就出现了所谓“非油型捕收剂”，如萘胺、白药类，但以 1925 年使用黄药及 1926 年使用黑药为标志，使浮选捕收剂进入新时期。这一时期捕收剂的应用效果与油类捕收剂时期相比是十分显著的，精矿品位和回收率显著提高，有可能分别控制捕收作用和起泡作用，用药量降低到油类浮选剂时期的百分之一，甚至千分之一，从而使浮选厂规模扩大，成本降低，能处理的矿石也扩展到各种非硫化矿。

在此时期，由于各种仪器分析方法的出现以及使用了成分和结构明确的浮选药剂，人们对浮选药剂与矿物作用机理的认识也前进了一步，开始按照药剂的不同作用进行分类，并提出了浮选药剂作用的各种理论、假说，用以指导浮选工艺的改进和寻找新药。其中心点是用物理化学和表面化学的基本原理，阐明黄药类捕收剂与硫化矿表面的作用。有影响的理论包括 Taggart 的化学反应的溶度积控制理论^[44]、Gaudin Wark and cook^[45]的“离子交换吸附”假说和 cook^[46]的“分子吸附”假说。上述假说成为了硫化矿浮选的经典理论，也是 30-50 年代硫化矿浮选研究的最重要的成就。

常规泡沫浮选的主要调控参数主要包括各类药剂浓度（C）以及相互之间的配比和矿浆 pH 值。实验所得的接触曲线（见图 1-5），及对接触曲线进行理论分析得到的临界 pH 值和巴斯基关系^[47]，反映了硫化矿的传统黄药类捕收剂浮选有一个临界 pH 值，临界 pH 值随捕收剂黄药浓度的改变而改变；不同硫化矿物在相同捕收剂浓度下具有不同的临界 pH 值，临界 pH 值高的，可浮性好。因此，控制捕收剂的浓度和矿浆 pH 值，可以实现不同硫化矿物间的浮选与分离。下面是著名的 Barsky 关系式：

$$\frac{[X^-]}{[OH]} = K, K \text{ 为常数}$$

它的意义在于反映了黄药离子和氢氧根离子在硫化矿物表面的竞争吸附结果。经典硫化矿浮选理论认为，黄药类捕收剂泡沫浮选的根本特征是在特定的表面活性剂（黄药为代表）作用下，控制浮选矿浆 pH 值，以及捕收剂、调整剂浓

度，使硫化矿表面疏水或亲水，从而达到浮选与分离。

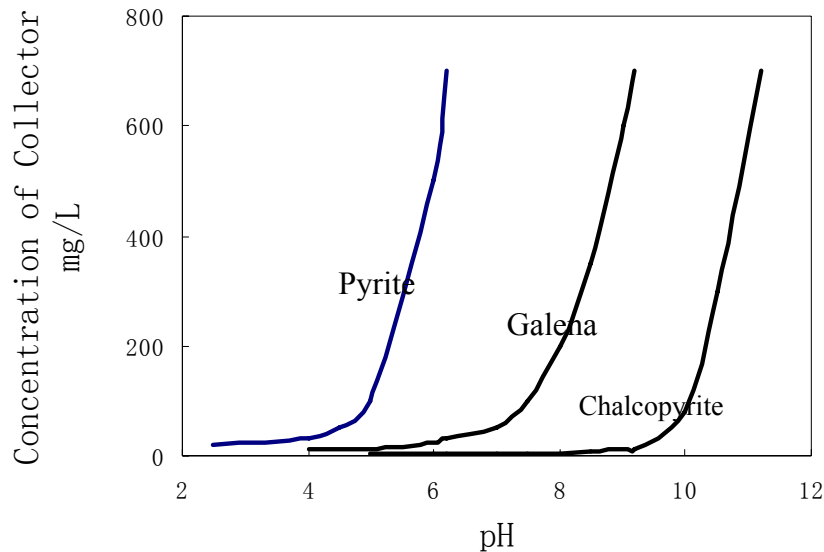


图 1-5 硫化矿捕收剂泡沫浮选时二乙基二硫代磷酸盐浓度与临界 pH 的关系

非离子型极性浮选剂时期（络合捕收剂时期），在 60 年代以后，除继续以黄药、黑药及羧酸皂为主外，陆续出现硫胺酯、胺基磺酸腈酯、黄原酸酯以及双黄药等非离子型捕收剂，也包括各种络合捕收剂如羟肟酸、丁二酮肟、8-羟基喹啉等。这些药剂的基本特点是：选择性更好，可以少用抑制剂完成优先浮选；用量更小；许多兼有起泡性，或常温为液态，易于添加。这类药剂常以黄药、黑药类离子型中间体再进一步反应获得，合成方法虽较复杂且价格较高，但大多数药剂由于单耗低并且可以减少别种药剂用量，有时总用药成本反而降低，经济上是合算的。同时为适应各种稀有矿、多金属共生矿的综合利用和氧化矿、难选矿的处理，许多有专门用途的高效浮选药剂相继被研究采用。

有关此类药剂浮选作用原理及药剂结构与性能关系的研究，国内外都有许多成果。王淀佐院士曾用分子轨道理论、原子键参数方法及络合物结构化学研究过浮选药剂结构—性能定量关系（QSAR），并给出各种定量判据。

1.3.2 铜硫化矿浮选电化学研究进展

硫化矿浮选电化学研究可分为三个阶段：一是 50 年代以前，人们从纯化学的观点来解释硫化矿与捕收剂（如黄药）的作用机理；二是 70 年代提出了硫化矿物浮选的电化学理论；三是近二十年来开展的电位调控的浮选应用研究。

1. 铜硫化矿无捕收剂自诱导浮选电化学

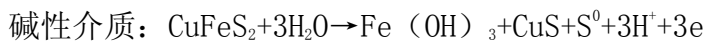
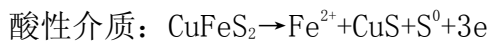
在 1977 年和 1979 年，澳大利亚学者发表了《黄铜矿的天然可浮性》和《黄

铜矿天然可浮性的电化学研究》两篇论文。文中认为黄铜矿的天然可浮性与矿浆的氧化还原状态和矿物表面的阳极氧化有关。这两篇论文的发表标志着硫化矿无捕收剂浮选电化学研究取得了重大发展。这是继“电化学调控下硫化矿捕收剂浮选”之后，电化学调控浮选中又一个重要的研究方向。它对长期有争论的硫化矿天然可浮性作出了合理的解释。

国内外对黄铜矿无捕收剂浮选的行为及黄铜矿表面的阳极氧化进行了广泛的研究。Hayes 等人和 Woods 对黄铜矿无捕收剂浮选研究进行了评述。

黄铜矿是一种典型的半导体矿物，导电能力较强，能催化发生在其表面上的电化学反应。黄铜矿无捕收剂浮选与黄铜矿表面阳极氧化有关，因而只能在合适的氧化环境中进行，而在还原条件下是不能进行的。黄铜矿不象辉钼矿那样的天然可浮性。

黄铜矿自诱导浮选的疏水体产自矿物表面阳极的氧化，主要疏水体有：中性硫和缺金属硫化物。Buckley 等人和 Walker 等人对此作了详细阐述。早期的伏安曲线研究表明，中性硫是疏水体，由下列氧化反应产生：



Kelebek 和 Smith 通过溶剂提取—紫外分析，检测到黄铜矿表面有中性硫存在，中性硫量越多，黄铜矿自诱导浮选越快。

然而，X-射线光电子能谱却没有检测到黄铜矿表面有中性硫存在，氧化的黄铜矿表面 S 的光电子能谱与中性硫的能谱不完全一样，而与硫化物中的硫的光谱一样。因此，人们认为黄铜矿表面在空气饱和水中的初始氧化，涉及到铁原子从矿物表面移去形成一层氢氧化铁及缺铁硫化矿物晶格，并没有涉及到硫和铜。缺铁硫化矿物 $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ 被认为是一种疏水物质。它可能是一种亚稳态表面相，体相不能稳定存在。随着氧化过程的继续进行，铁原子不断移去，表面组分 $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ 中的富硫程度愈来愈高，当 $x=1$ 时， $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ 分解释放出 $(\text{CuS} + \text{S}^0)$ 。

没有硫化钠存在时，硫化矿表面无捕收剂自诱导浮选的机理，主要有以下三种观点：前两种观点都认为是硫化矿物表面的阳极氧化导致了矿物表面无捕收剂疏水化，这种氧化受电位的调节和控制。

(1) 认为在电化学调控下，硫化矿表面适度阳极氧化产生的中性硫分子(S^0)是疏水物质，从而导致矿物浮选。对硫化矿表面氧化进行的伏安曲线研究结果^[48-58]支持了这种看法。



伏安曲线上第一个阳极氧化峰与上述反应对应。无捕收剂浮选的电位下限同上述氧化反应的电位有良好的对应性。也支持了这种看法。孙水裕^[59-62]通过硫化矿

物表面中性硫 (S^0) 的提取、测量和热力学计算,证实了零价硫的存在。

(2) 认为电化学调控下,硫化矿表面氧化初期形成的缺金属富硫化合物是疏水体。硫化矿表面氧化开始时,金属离子优先离开矿物晶格而进入液相,留下一个与化学计量的矿物有相同结构的缺金属富硫层,这种缺金属富硫层被认为是疏水的。随着氧化的继续,金属离子越来越多离开晶体,进入液相。富硫程度越来越高,最终有中性硫生成在矿物表面。对硫化矿表面氧化产物的 XPS 检测,支持了这种看法^[63-65]。

(3) 认为硫化矿的溶解度很小,不易被水润湿,决定了矿物的无捕收剂浮选,溶解度越小,无捕收剂可浮性越好^[66]。从本质上说,这种提法属于天然可浮性的范畴,并没有考虑到矿浆电位的影响。

由上可知,硫化矿物表面的阳极氧化导致了矿物表面的无捕收剂疏水化。这种氧化受电位的调节和控制。

对黄铜矿、方铅矿、黄铁矿、毒砂矿、闪锌矿和辉铜矿的研究表明,这些矿物的无捕收剂浮选有一个适宜的电位范围,超出该范围(过高或过低),无捕收剂浮选将会变得很差,见图 1-6。电位下限相应于硫化矿自身氧化,生成疏水体的反应所需电位;电位上限相应于硫化矿自身过度氧化,生成 $S_xO_y^{2-}$ 的反应的电位。

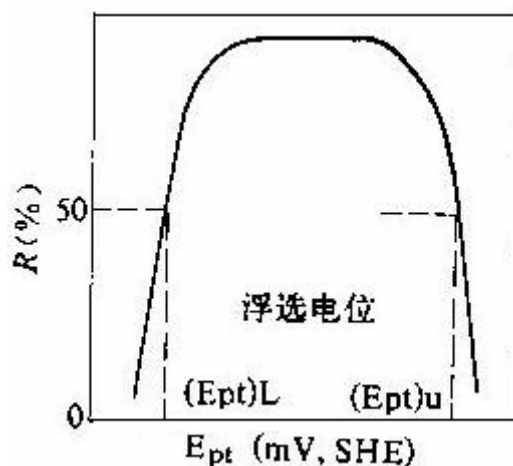


图 1-6 某一 pH 下硫化矿无捕收剂的无捕收剂浮选与矿浆电位的关系

E_{pt} —矿浆电位; $(E_{pt})_u$ —矿浆电位上限; $(E_{pt})_L$ —矿浆电位下限

在浮选过程中,人们发现氧在硫化矿无捕收剂浮选中有着重要的作用。M. C. Fuerstenau 的研究表明,无氧条件下,不加捕收剂,硫化矿物仍可浮。另一方面,电化学研究表明,在氧饱和的水中,硫化矿无捕收剂可浮性很好;还原性矿浆中,无捕收剂可浮性很差。二者看来似乎是矛盾的,但若用氧化性矿浆电位

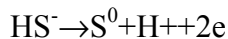
来讨论,则氧的存在与否,对于无捕收剂浮选并不一定是必要的,关键是要矿浆电位呈氧化性。没有氧的存在,若矿浆电位适宜,无捕收剂浮选仍能进行;若矿浆电位很负,即使在空气中浮选,硫化矿也没有无捕收剂可浮性。但在一般情况下,氧的存在能造成矿浆的氧化性,有利于无捕收剂浮选。

不同硫化矿物的无捕收剂浮选,有不同的浮选电位范围。因而调控电位可以实现硫化矿的浮选分离。黄铜矿的无捕收剂可浮性很好,而黄铁矿很差,可以浮选分离 $\text{CuFeS}_2\text{-FeS}$ 。

2. 铜硫化矿无捕收剂硫诱导浮选电化学^[67]

无捕收剂硫诱导浮选即用硫化钠做还原电位调整剂时的硫化矿无捕收剂浮选。 HS^- 离子是一种特殊的还原电位调整剂,跟普通的还原剂 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 不一样。它的加入能促进一些硫化矿的无捕收剂浮选,使浮选电位下限变得更低。

HS^- 离子在硫化矿无捕收剂浮选中的作用,已发现有两个方面。第一是 HS^- 离子在某些硫化矿表面发生电化学吸附和氧化,生成疏水性的中性硫分子,促进无捕收剂浮选。虽然黄铁矿在无硫化钠时的无捕收剂浮选很差,但经硫化钠处理后,其无捕收剂可浮性变得很好。 HS^- 离子的促进作用在后来的研究中得到证实, HS^- 离子在适宜的电位调控下,在矿物表面氧化,生成中性硫:



表面提取物的紫外光谱测定结果表明,经硫化钠处理后的黄铁矿表面确有中性硫存在。伏安曲线和旋转环盘电极技术研究也支持了这一观点,中性硫的存在,增加了矿物表面的疏水性。接触角和可浮性与 HS^- 离子电化学吸附关系研究,也得出了相似的结论。

第二种认为是硫化钠作为还原电位调整剂,降低了矿浆电位,抑制某些硫化矿的无捕收剂浮选。

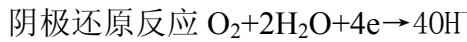
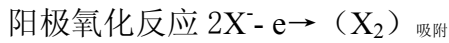
3. 铜硫化矿电位调控捕收剂浮选电化学^[67~70]

硫化矿浮选体系的固—液—气三相,具有电化学反应活性,如硫化矿表面的氧化、分子氧的还原及黄原酸根离子的氧化。1953年和1954年,Salamy和Nixon首先报道了用伏安曲线研究某些浮选药剂与电极表面作用的结果,开创了硫化矿浮选电化学这一新的研究领域。在浮选电化学理论指导下,发现电位的调控在浮选过程中具有十分重要的意义。电位可以调节和控制导致硫化矿表面疏水和亲水的电化学反应,因而可以决定硫化矿的浮选和抑制。

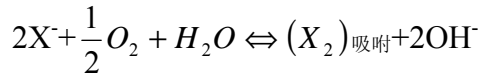
用电化学方法对硫化矿物—黄药类捕收剂—氧浮选体系的研究表明,捕收剂

黄药的疏水作用是一个表面电化学反应。阳极氧化与氧的阴极还原的匹配，导致了硫化矿表面的捕收剂疏水化。在某个电位下，阳极氧化反应的速率与阴极还原反应的速率相等，该电位称为混合电位，可用极化曲线求得，其大小与硫化矿本身性质有很大关系。

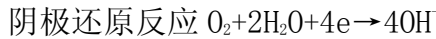
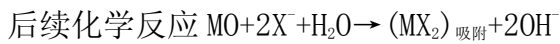
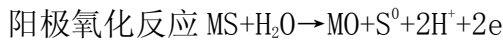
混合电位模式可以用来阐明捕收剂的疏水作用机理，大量的试验数据表明，有两类混合电位模式与两类硫化矿物的性质对应。第一类硫化矿物以黄铁矿为典型代表，其表面上的疏水物是捕收剂二聚物，其生成过程遵循第一类混合电位机理。



第一类混合电位机理



第二类硫化矿物以方铅矿为典型代表，其表面上的疏水产物的金属黄原酸盐 (MX_2)。按第二类混合电位机理生成。



若实测得到的硫化矿物电极的静电位高于 X^- 阳离子，氧化成电中性二聚物 (X_2) 的热力学平衡电位表明， X^- 离子比硫化矿物更容易氧化，则疏水产物的 X_2 ，按第一类混合电位机理进行反应。反之，则硫化矿物比 X^- 离子更容易氧化，疏水产物的 MX_2 ，按第二类混合电位机理进行了反应。

硫化矿表面捕收剂疏水化的混合电位机理，表明了电位对捕收剂阳极氧化反应与分子氧的阴极还原反应有很大的影响。因此，硫化矿物—溶液界面间的电位 (E_s —硫化矿物电极电位) 或铂电极—液相界面间的电位 (E_{pt} —矿浆电位) 调节控制着硫化矿表面的疏水化及浮选过程。

对黄铜矿、辉铜矿等研究表明，这些矿物的电化学调控捕收剂浮选也有一定的电位范围，超出该范围，浮选受到抑制。用 E 、 E_u 、 E_L 分别表示矿浆电位、浮选电位上限和浮选电位下限。 $E > E_u$ 或 $E < E_L$ 为不可浮电位区。电位下限与伏安曲线上阳极氧化峰的起始电位相对应。 $E > E_L$ ，阳极氧化反应发生，有捕收剂疏水物生成。而电位上限相应于矿物表面严重氧化或捕收剂膜的进一步氧化分解， $E > E_u$ ，这些过程发生，浮选受到抑制。

控制电位可以控制硫化矿物的浮选和抑制，抑制剂的作用包括化学和电位调

控两个方面,对于粗选过程,凡能阻止有捕收剂参加的阳极氧化反应发生的药剂,都可以作抑制剂。阻止方式包括降低矿浆电位,与捕收剂离子的竞争氧化,矿物表面的预先钝化。在浮选分离混合精矿时,抑制方式也涉及到矿物表面上发生的电化学反应,但与粗选的情况不同,凡能降低预先吸附在矿物表面上的捕收剂膜疏水性的药剂,均可作为混合精矿浮选分离的抑制剂。

1.4 丰山铜矿浮选简况及本研究要解决的问题

丰山铜矿属矽卡岩型铜矿床。矿石中除富含铜外,尚伴生有钼、金、银、硫可供综合回收。选厂采用一粗二扫三精、粗精矿再磨单独处理铜硫分离流程。在原矿含铜0.9%左右,金0.2~0.4g/t的情况下,获得的铜精矿含铜20.47%,金5.16g/t,银162.27g/t,铜回收率85.26%,硫精矿品位36.5%。实际金回收率为54%左右,银回收率为57%左右,尾矿中金损失率为40%,银损失率达36%。本研究试图在现有工艺流程选别指标的基础上,将金银回收率提高5%~7%。并对铜硫浮选基本行为及与药剂作用机理进行研究和讨论。

第二章 实验方法

2.1 实验样品

(1) 纯矿物样品

黄铜矿、黄铁矿块样取自丰山铜矿，由于矿样的纯度较高，直接破碎，手选除杂，经瓷球磨磨矿、干式筛分，取 $-0.104+0.074\text{ mm}$ 粒级以备单矿物浮选试验所用。

(2) 实际矿石样品

本次试验矿样要求代表今后 3~5 年之内的生产矿样，矿样在现场缩分，其中的综合矿样（简称 A 矿样）由 5 个矿样品组成；采样时考虑了采矿时的贫化。含硫高含金银低的矿样（简称 B 矿样）由两个矿体的样品组成。本次试验主要对综合矿样进行研究，对含硫高含金银低的矿样只作验证性试验。

原矿的多元素化学分析结果见表 2-1。

表 2-1 原矿多元素化学分析结果

名称	Cu (%)	S (%)	Fe (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)
A 矿样	0.93	3.98	7.7	0.35	9.75	38.98	20.91	3.16
B 矿样	0.71	6.34	9.9	0.26	7.0	26.52	26.10	

(3) 实验用浮选剂

表 2-2 试验主要药剂一览表

试剂	分子式	生产厂家	纯度
丁基黄药	C ₄ H ₉ OCSSK	株洲制药厂	工业纯
丁铵黑药	(C ₄ H ₉ O) ₂ PSSNH ₄	株洲制药厂	工业纯
1 号调整剂		湖南南方化工厂试剂公司	化学纯
2 号调整剂		湖南南方化工厂试剂公司	化学纯
2#油		株洲制药厂	工业纯
石灰	CaO	广东西陇化工厂	分析纯

2.2 浮选试验

(1) 纯矿物浮选

所有单矿物浮选实验都在有效容积为 40ml 的挂槽式浮选机中进行。每次试验取单矿物 2.0g, 加 50ml 水, 置入超声波清洗器对其进行表面清洗, 时间 5min, 然后静置 10min, 倒去上层清液, 放入 40ml 浮选槽中加调整剂搅拌 2min, 调节矿浆 pH 值, 依次按顺序添加抑制剂 3min, 捕收剂 2min, 起泡剂 1min, 最后刮泡 4min, 上浮矿物和槽内矿物经过滤, 烘干称量, 分别计量并计算出精矿回收率。浮选在室温条件下一次蒸馏水中进行。

(2) 实际矿石浮选

浮选试验直接采用生产中处理的实际矿石进行, 实际矿石小型试验采用 3 升单槽式浮选机, 试验用水为自来水, 试验用选矿药剂为生产现场使用的药剂。浮选产品分别烘干称重, 经化验品位后计算回收率。

2.3 电化学测试

电化学测试使用的硬件包括美国普林斯顿 EG&G PARC 公司的 Model273 电化学测量系统、阻抗测试系统, 使用软件包括 270、388、352 测试软件。

测量方法包括: Tafel 曲线、电化学阻抗等。

2.4 物相分析

综合采用偏光显微镜(德国, Leica DMLA 型透反偏光显微镜)和 X 射线衍射(日本, Shimadzu D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪)等方法, 对本次试验矿石样品进行工艺矿物学研究。

第三章 丰山铜矿工艺矿物学研究

3.1 矿石的矿物组成及铜物相分析

通过显微镜鉴定、X 射线衍射分析、扫描电镜检测,研究分析了矿石中主要矿物相对含量及铜矿物相,结果分别见表 3-1 及表 3-2,可见矿石中金属矿物主要有黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、磁铁矿;其次是辉铜矿、铜蓝、辉钼矿等;金银矿物为自然金、金银矿、自然银、碲银矿、碲金银矿等。非金属矿物以方解石、钙铁榴石、透辉石、硅灰石、石英以及透闪石、阳起石、斜长石、绿泥石等。

表 3-1 主要矿物相对含量

矿物名称	含量 (%)	矿物名称	含量 (%)
黄铁矿	5.5	自然金	微
黄铜矿	2.4	银金矿	微
斑铜矿	0.6	金银矿	微
蓝辉铜矿	0.2	自然银	微
铜蓝	微	碲银矿	极微
磁铁矿	0.9	碲金银矿	极微
辉钼矿	微	金属矿物	10.0
方解石	23.0	透闪石	2.0
钙铁榴石	32.0	阳起石	1.0
硅灰石	15.0	斜长石	微
石英	10.0	绿泥石	微
透辉石	7.0	非金属矿物	90.0

表 3-2 铜物相分析结果

名称	含量(%)	占有率(%)
原生硫化铜	0.58	60.04
次生硫化铜	0.36	37.27
氧化铜	0.026	2.69
总计	0.966	100.00

在铜矿物中,原生硫化铜矿占 60.04%,次生硫化铜占 37.27%,氧化铜的含

量少，可不考虑其对浮选的影响。

3.2 主要金属矿物的嵌布特征

通过显微镜研究确定了主要金属矿物间的嵌布关系，分别见图 3-1 至图 3-8。

3.2.1 黄铁矿

黄铁矿多呈半自形晶粒状、他形晶粒状或呈交代残留体颗粒。黄铁矿嵌布粒度较粗，也有极少部分较细；黄铁矿与黄铜矿、磁铁矿呈平直状接触，易于解离（见图 3-1），与脉石嵌布关系也比较简单（见图 3-2）。在铜硫分离时，可在较粗磨矿细度下抑制黄铁矿。



图 3-1 黄铁矿（黄白）与磁铁矿（灰）、黄铜矿（黄）的嵌布关系

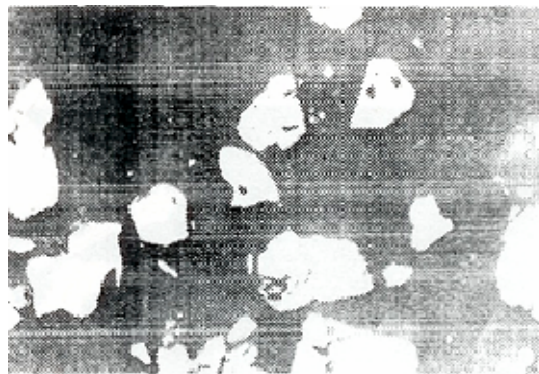


图 3-2 黄铁矿（黄白）与脉石的嵌布关系

3.2.2 黄铜矿

黄铜矿为主要铜矿物，多呈浸染状、团块状及脉状分布；呈粗细不均匀嵌布，黄铜矿因交代脉石而残留有细粒脉石在其内（见图 3-3），也可沿脉石之间隙充填形成环状结构（见图 3-4）。黄铜矿还常被斑铜矿和辉铜矿沿周边或其裂隙处交代（见图 3-5，3-6）。由于粗细不均匀嵌布，宜在粗磨矿下得到粗精矿，再磨细分离。

黄铜矿是金、银等有用元素的主要载体矿物之一，如图 3-6 中黄铜矿的端头处有一团较粗的金银矿物与之连生，呈较规则的港湾状接触，局部处黄铜矿呈交代残余体留于金银矿物之内。因此，要提高伴生金银的回收率，需要提高黄铜矿的回收率。



图 3-3 黄铜矿内有脉石包裹体



图 3-4 黄铜矿（黄）在脉石颗粒间充填



图 3-5 黄铜矿（黄）与斑铜矿（紫）的嵌布关系

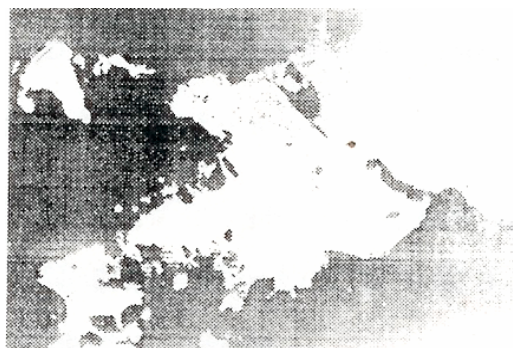


图 3-6 黄铜矿（黄）与金银矿物（白）的嵌布关系

3.2.3 斑铜矿

斑铜矿多呈块状、团块状分布，嵌布粒度较粗，常被辉铜矿和蓝辉铜矿沿边缘交代形成反应边结构（见图 3-7）。斑铜矿常包围脉石颗粒（见图 3-8），它是金银元素主要的载体矿物，提高斑铜矿的回收率将有利于提高伴生金银的回收率。



图 3-7 辉铜矿在斑铜矿周边的反应边结构

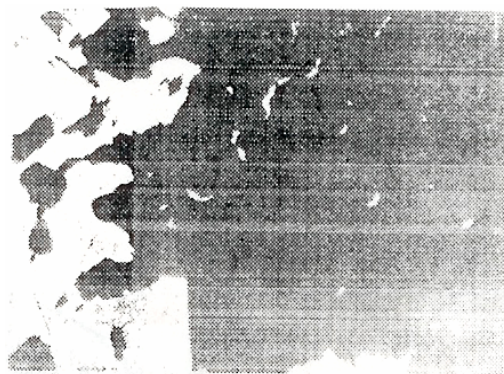


图 3-8 黄铜矿（黄）与斑铜矿（紫）与脉石的嵌布特征

3.3 金、银元素的赋存状态及嵌布特征

(1) 金、银元素的赋存状态

考察了金银元素的赋存状态及嵌布特性,结果分别见表 3-3、表 3-4、表 3-5。原矿中的金银元素主要呈独立金银矿物存在,其中又以金银互化物存在为主,如自然金、银金矿、金银矿、自然银;其次是金银的碲化物,如碲银矿、碲金银矿等;少部分金银以分散态形式存在于其它矿物之中。

(2) 金银矿物的嵌布特征

①自然金。自然金一般多呈不规则片状、钩状或串珠状嵌布脉石中,其粒度一般为 30~50 μm ,最大者可达 35 μm ,最细者小于 1 μm 。

②银金矿—金银矿。银金矿、金银矿是丰山铜矿的两种主要金银矿物,它们是金银类质同象系列中的不同产物。扫描电镜能谱定量分析结果见表 3-3。

表 3-3 金银互化物扫描电镜能谱分析结果

测 点	金银矿 (%)		银金矿 (%)		自然金银 (%)	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
1	26.56	73.44	67.22	32.78	82.55	17.45
2	29.80	70.20	66.70	33.30	81.92	18.08
3	37.84	62.16	75.55	24.45		
4	26.43	73.57				
5	23.74	76.26				
6	21.05	78.96				
7	20.35	79.65				
8	17.56	82.44				
9	22.25	77.75				

这两种金矿物的嵌布有以下几点主要特征:

a)与脉石矿物的关系。银金矿、金银矿一般沿着主要矿物的内部裂隙或主要矿物之间的裂隙分布,呈稀疏不均匀的星点分布于脉石矿物之中。

b)与铜矿物的关系。如前所述,黄铜矿、斑铜矿是金银矿物的主要载体矿物。银金矿和金银矿与这两种铜矿物密切相关,它们或者包含在斑铜矿和黄铜矿之中,或者与这两种矿物紧密嵌生。如图 3-6 所示,金银矿物沿着黄铜矿的边缘形

成港湾状结构及交代残余结构。

③自然银。自然银主要嵌布于银金矿和金银矿之中，不单独存在，其粒度范围为 $25\sim 10\mu\text{m}$ ，最大可达 $30\mu\text{m}$ ，最小为 $5\mu\text{m}$ 。

④碲银矿和碲金银矿。金银碲化物的化学组成见表 3-4。

表 3-4 金银碲化物扫描电镜能谱分析结果

测 点	碲银矿 ⁺ (%)		碲金银矿 ⁺ (%)		
	Ag	Te	Ag	Au	Te
1	60.94	39.06	46.40	17.54	36.06
2	60.44	39.56			
理论值	62.86	37.14	41.71	25.42	32.87

这两种矿物总与金银互化物共生，嵌布粒度较细，一般小于 $5\mu\text{m}$ 。

⑤金、银与黄铁矿的关系。经光学显微镜和扫描电镜系统的检查，黄铁矿中金银的存在形式，并未发现黄铁矿中有金银矿物包裹体或金银富集部位，金银元素可能以分散和形式存在黄铁矿之中。据分析，纯黄铁矿中金、银含量如表 3-5 所示。

表 3-5 黄铁矿纯矿物含金银分析结果

Au (g/t)	Ag (g/t)
0.62	9

3. 4 主要金属矿物的粒度组成

为合理控制矿石磨矿条件，对主要金属矿物的嵌布粒度进行研究，在反光显微镜下进行了测定，测定结果如表 3-6，3-7 所示。

表 3-6 综合矿样（A）粒度测定结果

矿物 名称	粒 级 （mm）															
	+0.5 （%）		0.5~0.3 （%）		0.3~0.1 （%）		0.1~0.074 （%）		0.074~0.043 （%）		0.043~0.037 （%）		0.037~0.01 （%）		-0.01 （%）	
	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计
黄铁矿	8.05	8.05	14.39	22.44	31.29	53.73	9.83	63.56	10.59	74.15	6.09	80.24	18.82	99.06	0.94	100.00
黄铜矿	21.16	21.16	9.30	30.46	22.93	53.37	14.07	67.44	12.15	79.59	6.28	85.87	13.49	99.36	0.64	100.00
斑铜矿	17.56	17.56	12.85	30.41	23.12	53.53	17.56	71.09	14.35	85.44	5. 14	90.58	9.42	100.00	/	/
磁铁矿	9.04	9.04	/	9.04	26.92	35.96	16.70	52.66	23.97	76.63	8.64	85.27	14.34	99.61	0.39	100.00
辉钼矿																
蓝辉铜矿	/	/	/	/	36.11	36.11	22.22	58.33	13. 89	72.22	/	72.22	27.78	100.00	/	/

表 3-7 硫高矿样粒度测定结果

矿物 名称	粒 级 （mm）															
	+0.5 （%）		0.5~0.3 （%）		0.3~0.1 （%）		0.1~0.074 （%）		0.074~0.043 （%）		0.043~0.037 （%）		0.037~0.01 （%）		-0.01 （%）	
	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计
黄铁矿	7.74	7.74	16.57	24.31	26.58	50.89	10.23	61.12	10.68	71.80	4.31	76.11	21.55	97.66	2.34	100.00
黄铜矿	/	/	3.24	3.24	20.24	23.48	16.95	40.43	23.04	63.47	8.66	72.13	27.19	99.32	0.68	100.00
其 它	/	/	2.87	2.87	19.21	22.08	15.61	37.69	24.52	62.21	8.49	70.70	28.45	99.15	0.85	100.00

从表 3-6, 3-7 可以看出, 两种矿样金属矿物嵌布粒度差异较大, 综合矿样以斑铜矿嵌布粒度最粗, 其它依次为黄铜矿、黄铁矿、蓝辉铜矿; B 矿样以黄铁矿嵌布粒度较粗, 其它为黄铜矿等。从铜矿物来看, 综合矿样嵌布粒度比疏高矿样嵌布粒度粗。因此, 在铜矿浮选时, 丰山铜矿石磨矿细度可较粗, 粗精矿再磨, 以提高金银回收率。

本章小结

(1) 丰山铜矿矿石中金属矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、斑铜矿、磁铁矿, 其次是辉铜矿、蓝辉铜矿等; 金银矿物有自然金、银金矿、金银矿、自然银、碲银矿、碲金银矿等。

(2) 金、银矿物种类多, 嵌布较为复杂, 其嵌布特征一是金银矿物在脉石矿物中呈不均匀星点状分布; 二是金银矿物与黄铜矿、斑铜矿紧密共生, 或成为它们的包裹体, 铜矿物是金银矿物的主要载体矿物; 三是金银矿物与黄铁矿嵌布关系密切, 少量金银元素以分散形式存在于黄铁矿中, 黄铁矿纯矿物分析含金 0.62g/t, 银 9g/t。

第四章 提高铜及金、银选别指标的研究

工艺矿物学的研究表明，金、银矿物嵌布粒度较细，与铜矿物的关系较为密切。铜矿物是金、银矿物的主要载体矿物，因此，提高铜的回收率时，金、银回收率也有可能得到提高。本章通过不同流程和不同药剂制度的试验，进一步提高丰山铜矿铜、金、银的选别指标。

4. 1 混合浮选

4. 1. 1 调整剂对粗选的影响

矿样 A 粗选流程见图 4-1，考察了石灰， Na_2SO_3 对粗选指标的影响。

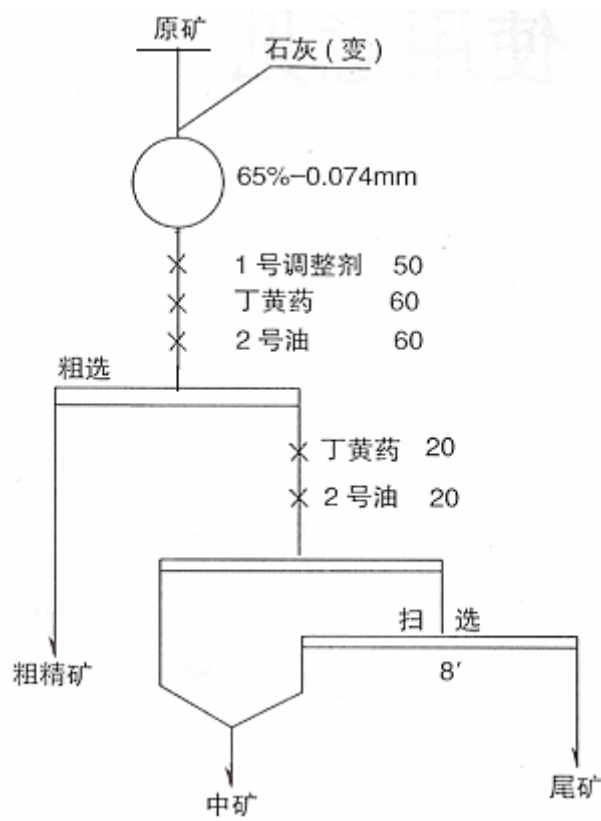


图 4-1 矿样 A 粗选流程及石灰用量

(1) 石灰用量试验。原矿磨矿细度 0.074mm 占 65%，丁黄药 60g/t 作捕收剂，起泡剂 2 号油 60g/t，石灰作调整剂，石灰用量试验结果见表 4-1，结果表明，铜回收率随着石灰用量的提高而提高，但金在尾矿中的损失略有提高，综合考虑，铜、金、银混选石灰用量以 2500g/t 为宜。在铜粗选回收率为 89.05%时，Au、

Ag 的损失相对较少。

表 4-1 不同石灰用量情况下粗选试验结果

石灰用量 (g/t)	产品名称	产率 (%)	品位			回收率		
			Cu(%)	Au(g/t)	Ag(g/t)	Cu(%)	Au(%)	Ag(%)
2000	粗精矿	8.52	9.10			82.14		
	中矿	6.29	1.76			11.73		
	尾矿	85.19	0.068	0.06	2.00	6.13	14.60	17.47
	原矿	100.00	0.94			100.00		
2500	粗精矿	8.85	9.50			89.05		
	中矿	5.77	0.88			5.50		
	尾矿	85.38	0.059	0.06	1.75	5.45	14.60	15.33
	原矿	100.00	0.92			100.00		
3000	粗精矿	7.97	10.60			89.18		
	中矿	7.75	0.67			5.48		
	尾矿	84.28	0.06	0.07	1.50	5.34	16.86	12.92
	原矿	100.00	0.95			100.00		

(2) 1 号调整剂 (Na_2SO_3) 用量试验。铜物相分析表明, 矿石中原生硫化铜为 60.04%, 次生硫化铜为 37.27%。为了提高粗选铜、金、银的回收率, 采用 1 号调整剂 (Na_2SO_3) 处理矿浆, 以提高铜矿物的浮游性。试验结果见表 4-2, 结果表明, 随 Na_2SO_3 用量增加, 铜粗选浮选回收率提高。与用石灰作调整剂比较, 铜的回收率由 89% 提高到 96%, Au、Ag 的损失也有所减少, 但 1 号调整剂用量达到 500g/t 时, Au、Ag 的损失增加。综合考虑铜、金、银的回收率, 两种调整剂混合用应是较好的选择。

4.1.2 原矿磨矿细度对粗选的影响

采用图 4-1 的试验流程, 磨矿细度对铜粗选指标的影响结果见表 4-3。试验结果表明, 磨矿细度对铜、金选别指标影响较大, 从技术经济角度考虑, 第一段磨矿细度采用 65%-0.074mm 为宜。小于或大于该磨矿细度, 铜回收率均降低。

表 4-2 1 号调整剂用量试验结果

1#调整剂 用量 (g/t)	产品 名称	产率 (%)	品 位			回 收 率		
			Cu(%)	Au(g/t)	Ag(g/t)	Cu(%)	Au(%)	Ag(%)
0	粗精矿	13.7	6.5			94.33		
	尾矿	86.3	0.062	0.061	1.75	5.67	15.04	15.49
	原矿	100.00	0.94			100.00		
200	粗精矿	14.5	6.2			94.77		
	尾矿	85.5	0.058	0.045	1.50	5.23	10.99	13.15
	原矿	100.00	0.95			100.00		
400	粗精矿	15.5	5.80			96.12		
	尾矿	84.5	0.043	0.032	1.30	3.88	7.734	11.37
	原矿	100.00	0.94			100.00		
500	粗精矿	15.85	5.70			96.15		
	尾矿	84.15	0.043	0.039	1.50	3.85	9.38	12.95
	原矿	100.00	0.94			100.00		

表 4-3 原矿磨矿细度试验结果

-0.074mm 占 有率 (%)	产品 名称	产率 (%)	品 位			回 收 率		
			Cu(%)	Au(g/t)	Ag(g/t)	Cu(%)	Au(%)	Ag(%)
60	粗精矿	14.00	5.45			84.74		
	中矿 1	4.5	1.51			7.55		
	中矿 2	2.13	0.61	0.07	1.5	1.45	15.87	12.21
	尾矿	79.37	0.071			6.26		
	原矿	100.00	0.90			100.00		
65	粗精矿	10.95	8.00			92.61		
	中矿 1	3.80	0.80			3.21		
	中矿 2	2.03	0.39	0.048	1.5	1.84	11.41	12.80
	尾矿	83.22	0.038			3.34		
	原矿	100.00	0.95			100.00		
70	粗精矿	10.80	7.8			91.98		
	中矿 1	3.53	0.95			3.66		
	中矿 2	1.69	0.37	0.04	1.5	0.69	9.60	12.92
	尾矿	83.98	0.04			3.67		
	原矿	100.00	0.92			100.00		

4.1.3 粗精矿再磨细度对铜、硫分离的影响

为了提高铜精矿的品位，降低金银在硫精矿中的损失，对混合粗精矿进行了再磨试验。试验流程见图 4-2，试验结果见表 4-4。试验结果表明，铜精矿的品位随磨矿细度的提高而提高，但从铜银在硫银矿中的损失来看，细度过细不利于铜、金、银回收率的提高，混合粗精矿再磨细度以 75%-0.043mm 为宜。铜精矿品位为 24.14%，回收率可达 97.39%，银的损失较少。

表 4-4 铜硫分离再磨矿细度试验结果

-0.043mm 占 有率 (%)	产品 名称	产率 (%)	品 位		回 收 率
			Cu(%)	Ag(g/t)	Cu(%)
56	铜精矿	33.59	23.80		97.29
	硫精矿	40.49	0.22	12.0	1.08
	中矿 2	6.80	0.90		0.75
	中矿 1	19.12	0.38		0.88
	给 矿	100.00	8.22		100.00
75	铜精矿	33.40	24.14		97.39
	硫精矿	31.54	0.16	11.3	0.61
	中矿 2	7.23	0.90		0.79
	中矿 1	27.83	0.36		1.21
	给 矿	100.00	8.28		100.00
83	铜精矿	29.28	27.00		96.09
	硫精矿	23.44	0.31	11.0	0.88
	中矿 2	11.19	1.00		1.36
	中矿 1	36.09	0.38		1.67
	给 矿	100.00	8.23		100.00
90	铜精矿	29.90	26.30		95.73
	硫精矿	14.76	0.30	11.25	0.54
	中矿 2	14.56	0.90		1.59
	中矿 1	40.78	0.43		2.14
	给 矿	100.00	8.21		100.00

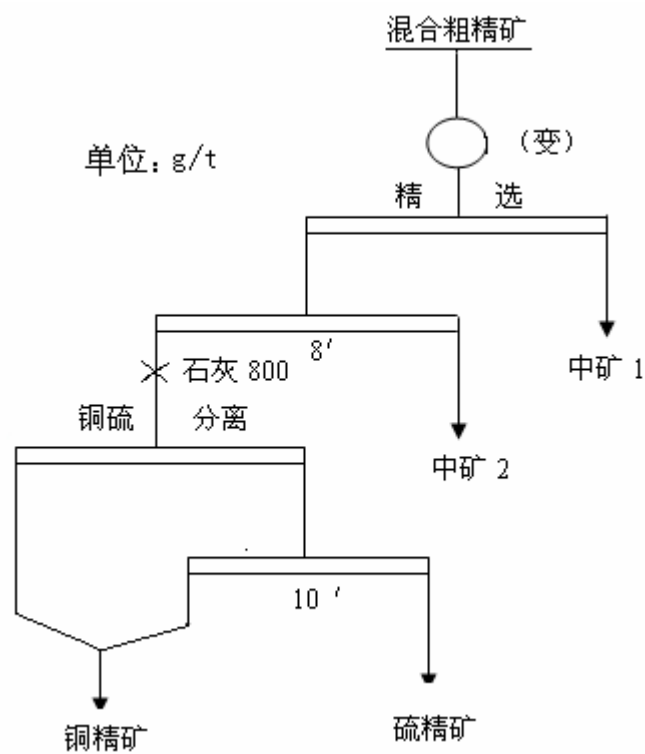


图 4-2 铜、硫分离再磨细度试验流程

4.1.4 调整剂对铜粗精矿铜、硫分离的影响

表 4-5 石灰用量试验结果

石灰用量 (g/t)	pH 值	产品名称	产率 (%)	品位		回收率 Cu(%)
				Cu(%)	Ag(g/t)	
400	13	铜精矿	41.40	26.00		98.69
		中 矿	6.21	1.2		0.68
		硫精矿	52.39	0.13	11.3	0.63
		给 矿	100.00	10.91		100.00
600	14	铜精矿	44.91	26.20		98.99
		中 矿	3.44	1.10		0.32
		硫精矿	51.65	0.16	11.0	0.69
		给 矿	100.00	10.89		100.00
800	14	铜精矿	43.50	26.80		98.83
		中 矿	3.92	1.10		0.37
		硫精矿	52.58	0.18	11.0	0.80
		给 矿	100.00	11.80		100.00

（1）铜硫分离石灰用量试验。铜硫分离主要采用石灰做抑制剂，一般来说，石灰用量大对金银回收不利，但从试验结果来看，石灰用量为 400~800g/t 时，铜、银在硫精矿中的损失变化不大，试验结果见表 4-5。

（2）铜、硫分离组合调整剂试验。根据铜粗选调整剂的试验，石灰与 Na₂SO₃ 的作用各有优点，因此，为了提高铜、金、银的选别指标，进行了铜、硫分离组合调整剂的试验，试验结果如表 4-6 所示。试验结果表明，采用石灰与 1 号调整剂混用，可以获得比单一石灰作调整剂更好的选别指标。当石灰和 Na₂SO₃ 按 1:1 混合，各为 400g/t 时，铜精矿品位可达 28%，回收率高达 98.81%，银的损失率仅为 0.54%。

表 4-6 混合调整剂试验结果

1#调整剂 (g/t)	石灰用量 (g/t)	产品 名称	产率 (%)	品 位		回收率
				Cu (%)	Ag (%)	Cu (%)
0	400	铜精矿	47.25	26.0		98.91
		中 矿	3.91	1.5		0.47
		硫精矿	48.57	0.16	11.3	0.62
		给 矿	100.00	12.49		100.00
200	400	铜精矿	43.67	27.9		99.19
		中 矿	2.71	1.10		0.24
		硫精矿	53.62	0.13	10.5	0.57
		给 矿	100.00	12.23		100.00
400	400	铜精矿	43.55	28.00		98.81
		中 矿	4.98	1.60		0.65
		硫精矿	51.47	0.13	9.5	0.54
		给 矿	100.00	12.34		100.00
600	400	铜精矿	43.64	28.4		98.81
		中 矿	2.73	2.50		0.55
		硫精矿	53.63	0.15	9.5	0.64
		给 矿	100.00	12.54		100.00

4. 1. 5 综合矿样 A 选别流程

在上述条件试验的基础上，选择最佳条件进行了闭路试验，试验流程如图 4-3 所示，试验结果见表 4-7。采用混合浮选流程方案，可以获得含铜 26.21%的铜精矿，铜的回收率可达 93.58%，金银在铜精矿中的回收率分别为 82.09%和

76.81%，硫精矿中含硫 44.63%，硫回收率为 69.41%的选别指标，与现场工艺流程最优化小型试验指标相比，铜回收率提高 4.68%~7.78%，金回收率提高 6.31%~8.22%，银回收率提高 4.64%~7.97%。

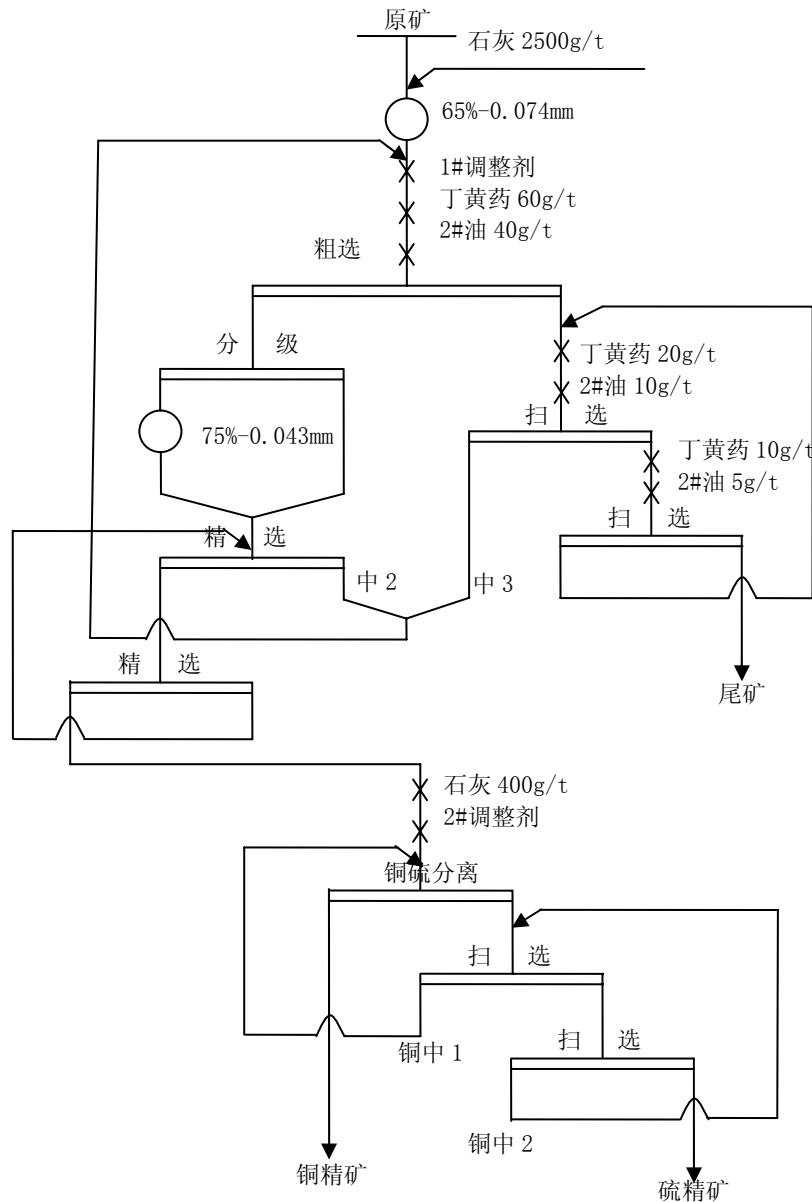


图 4-3 综合矿样 A 混合浮选闭路试验工艺流程

表 4-7 混合浮选方案闭路试验结果

产品 名称	产率 (%)	品 位				回 收 率 (%)			
		Cu	Au	Ag	S	Cu	Au	Ag	S
		(%)	(g/t)	(g/t)	(%)				
铜精矿	3.34	26.21	8.35	249	28.83	93.58	82.09	76.81	26.79
硫精矿	5.59	0.195	0.60	13.14	44.63	1.17	9.87	6.79	69.41
尾矿	91.07	0.054	0.03	1.95	0.15	5.25	8.04	16.40	3.80
原矿	100.00	0.935	0.34	108.27	3.59	100.00	100.00	100.00	100.00

4. 2 优先浮选

4.2.1 优先浮选工艺调整剂对粗选的影响

(1) 石灰用量试验。优先浮选, 采用丁铵黑药作捕收剂, 2 号油作起泡剂, 考察石灰用量对粗选的影响, 石灰主要用作黄铁矿的抑制剂, 试验结果见表 4-8。试验结果表明, 石灰用量为 3000g/t 时, 铜、硫分离效果较好, 金银在尾矿中的损失也有所下降。其试验流程及条件如图 4-4 所示。

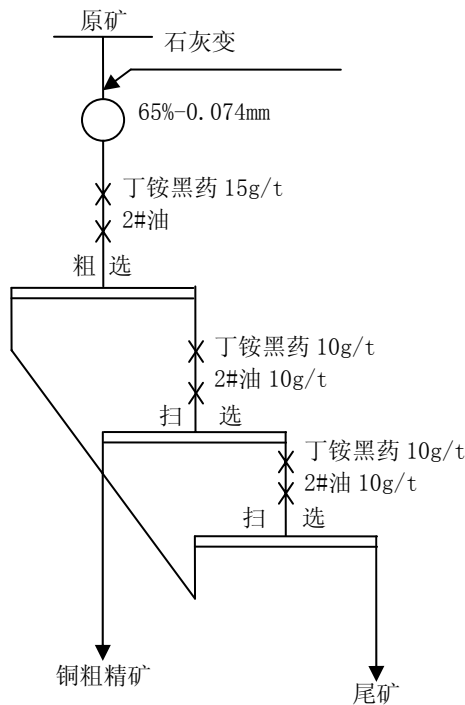


图 4-4 石灰用量试验流程

表 4-8 石灰用量试验结果

石灰用量 (g/t)	产品名称	产率 (%)	品位				回收率 (%)			
			Cu	S	Au	Ag	Cu	S	Au	Ag
			(%)	(%)	(g/t)	(g/t)				
2500	铜粗精矿	9.14	9.30	12.72			90.52	33.50		
	尾矿	90.86	0.098	2.54	0.13	2.25	9.48	66.50	33.75	20.97
	原矿	100.00	0.94	3.47			100.00	100.00		
3000	铜粗精矿	8.76	9.48	11.77			92.17	29.05		
	尾矿	91.24	0.072	2.76	0.06	2.00	7.83	70.95	15.64	18.72
	原矿	100.00	0.90	3.55			100.00	100.00		
3500	铜粗精矿	8.20	10.20	12.30			92.02	27.00		
	尾矿	91.80	0.079	2.97	0.066	2.00	7.98	73.00	17.31	18.83
	原矿	100.00	0.91	3.74			100.00	100.00		

(2) 组合调整剂试验。在添加石灰的基础上，添加 1 号调整剂，试验结果见表 4-9。表 4-9 的结果表明，石灰和 1 号调整剂组合使用，可进一步提高铜、银的回收率。

表 4-9 1 号调整剂用量试验

1 号调整剂用量 (g/t)	产品名称	产率 (%)	品位			回收率 (%)		
			Cu	S	Ag	Cu	S	Ag
			(%)	(%)	(g/t)			
0	铜粗精矿	14.10	6.15	9.28		93.95	36.94	
	尾矿	85.90	0.065	2.60	2.5	6.05	63.06	22.03
	原矿	100.00	0.92	3.54		100.00	100.00	
200	铜粗精矿	14.11	6.40	9.12		95.37	37.10	
	尾矿	85.89	0.051	2.54	2.0	4.63	62.90	17.62
	原矿	100.00	0.95	3.47		100.00	100.00	
400	铜粗精矿	14.46	6.10	9.86		95.91	38.61	
	尾矿	85.54	0.044	2.65	2.0	4.09	61.39	17.55
	原矿	100.00	0.92	3.69		100.00	100.00	

4.2.2 优先浮选工艺粗精矿精选再磨细度试验

优先浮工艺粗精矿再磨细度试验流程见图 4-5。结果见表 4-10。试验结果表明，铜精矿品位随磨矿细度的变细而提高，再磨细度以 89%-0.043mm 为宜，铜精矿品位为 25.85%，回收率可达 97.74%。

表 4-10 粗精矿再磨矿细度试验结果

-0.043mm 占有率 (%)	产品名称	产率 (%)	Cu 品位 (%)	Cu 回收率 (%)
74.80	铜精矿	38.79	20.52	98.24
	中矿 2	23.08	0.32	0.91
	中矿 1	38.13	0.18	0.85
	给矿	100.00	8.10	100.00
85.60	铜精矿	34.5	23.66	97.87
	中矿 2	23.4	0.40	1.12
	中矿 1	42.1	0.20	1.01
	给矿	100.00	8.34	100.00
89.20	铜精矿	31.35	25.85	97.74
	中矿 2	23.74	0.45	1.29
	中矿 1	44.91	0.18	0.97
	给矿	100.00	8.29	100.00
91.60	铜精矿	25.51	30.55	96.68
	中矿 2	27.00	0.64	2.14
	中矿 1	47.49	0.20	1.18
	给矿	100.00	8.09	100.00

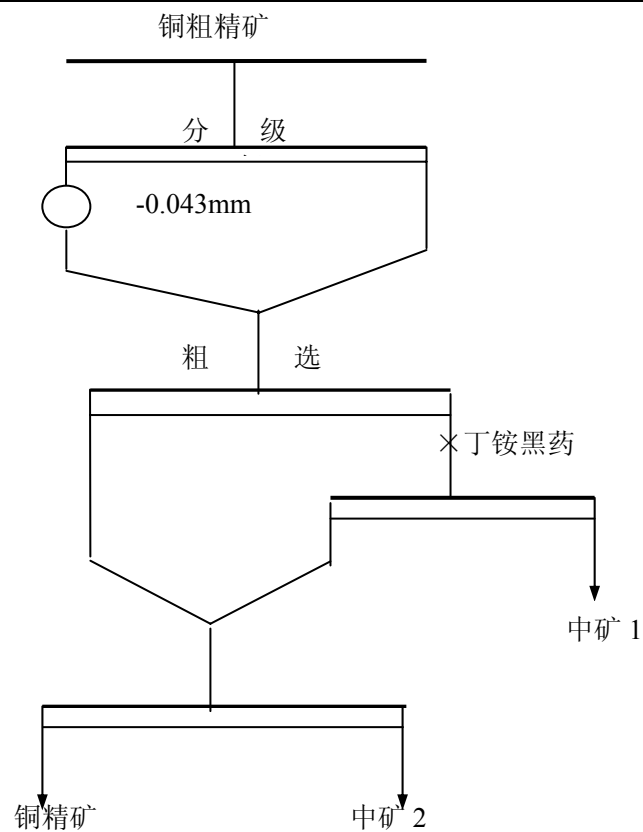


图 4-5 粗精矿再磨细度试验流程

4.2.3 优先浮选工艺闭路流程试验

采用优先浮选流程（见图 4-6），闭路试验结果见表 4-11。试验结果表明，在原矿磨矿细度 65%—0.074 mm 条件下，能获得较高品位和回收率的铜精矿。但铜、金、银在硫精矿中含量，优先流程比混合浮选流程高。矿物鉴定查明，影响金回收率提高的主要原因在于铜矿物与黄铁矿单体解离度较差所致。但优先浮选工艺过程易于调整，尤其对含硫高的矿石而言，铜、硫分离过程易于控制。

表 4-11 优先浮选闭路试验结果

产品名称	产率 (%)	品 位				回 收 率 (%)			
		Cu (%)	Au (g/t)	Ag (g/t)	S (%)	Cu	Au	Ag	S
铜精矿	3.31	26.25	8.20	260	26.71	91.42	75.84	79.17	23.01
硫精矿	5.81	0.48	0.80	15.5	46.53	2.93	12.99	8.29	70.37
尾矿	90.88	0.059	0.044	1.5	0.28	5.65	11.17	12.54	6.62
原矿	100.00	0.95	0.36	10.87	3.84	100.00	100.00	100.00	100.00

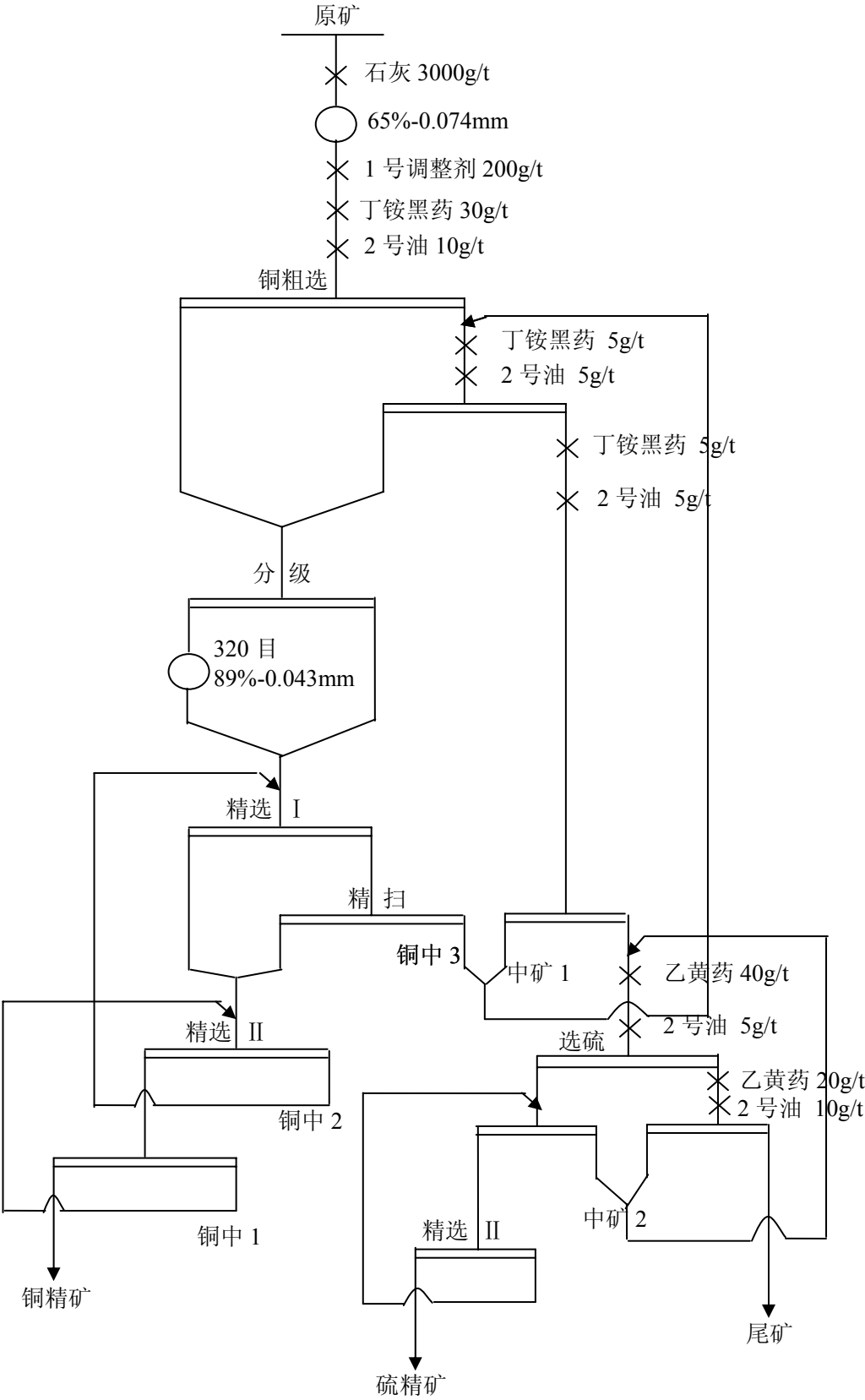


图 4-6 综合矿样优先浮选工艺流程

4.3 矿样 B 浮选试验

工艺矿物学研究表明，矿样 B 的金属矿物嵌布粒度比综合矿样 A 的金属矿物嵌布粒度细。为了验证前面两种流程对该矿样的适应性，在工艺流程基本不变条件下进行了闭路试验。

4.3.1 混合浮选

在工艺条件不变的情况下，将原矿的磨矿细度 65%-0.074mm 提高到 70%-0.074mm 进行试验，试验流程见图 4-3，试验结果见表 4-12。结果表明，混合浮选流程对矿样 B 也有较好的适应性，在原矿含 Cu 0.707%的情况下，得到了含铜 21.07%的精矿，回收率 92.72%，金和银的回收率分别为 63.2%和 65.76%。

表 4-12 混合浮选闭路试验结果

产品名称	产率 (%)	品位				回收率 (%)			
		Cu	Au	Ag	S	Cu	Au	Ag	S
		(%)	(g/t)	(g/t)	(%)				
铜精矿	3.11	21.07	4.17	145.8	30.0	92.72	63.20	65.76	14.42
硫精矿	10.81	0.11	0.38	11.5	47.96	1.68	20.02	18.02	80.13
尾矿	86.08	0.046	0.04	1.30	0.41	5.60	16.78	16.22	5.45
原矿	100.00	0.707	0.205	68.99	6.47	100.00	100.00	100.00	100.00

4.3.2 优先浮选流程

优先浮选选别矿样 B 的闭路流程试验流程见图 4-7，试验结果见表 4-13。试验结果表明，优先浮选流程对矿样 B 的适应性比混合浮选流程好，在原矿含 Cu0.73%的情况下，得到的铜精矿含 22.57%，回收率达 94.64%。金和银的回收率分别为 63.02%和 67.34%。

表 4-13 优先浮选闭路试验结果

产品名称	产率 (%)	品位				回收率 (%)			
		Cu	Au	Ag	S	Cu	Au	Ag	S
		(%)	(g/t)	(g/t)	(%)				
铜精矿	3.06	22.57	4.20	151.45	28.73	94.64	63.02	67.34	12.99
硫精矿	11.59	0.12	0.43	11.30	48.65	1.91	24.42	19.03	83.35
尾矿	85.35	0.03	0.03	1.1	0.29	3.45	12.56	13.63	3.66
原矿	100.00	0.73	0.204	68.82	6.77	100.00	100.00	100.00	100.00

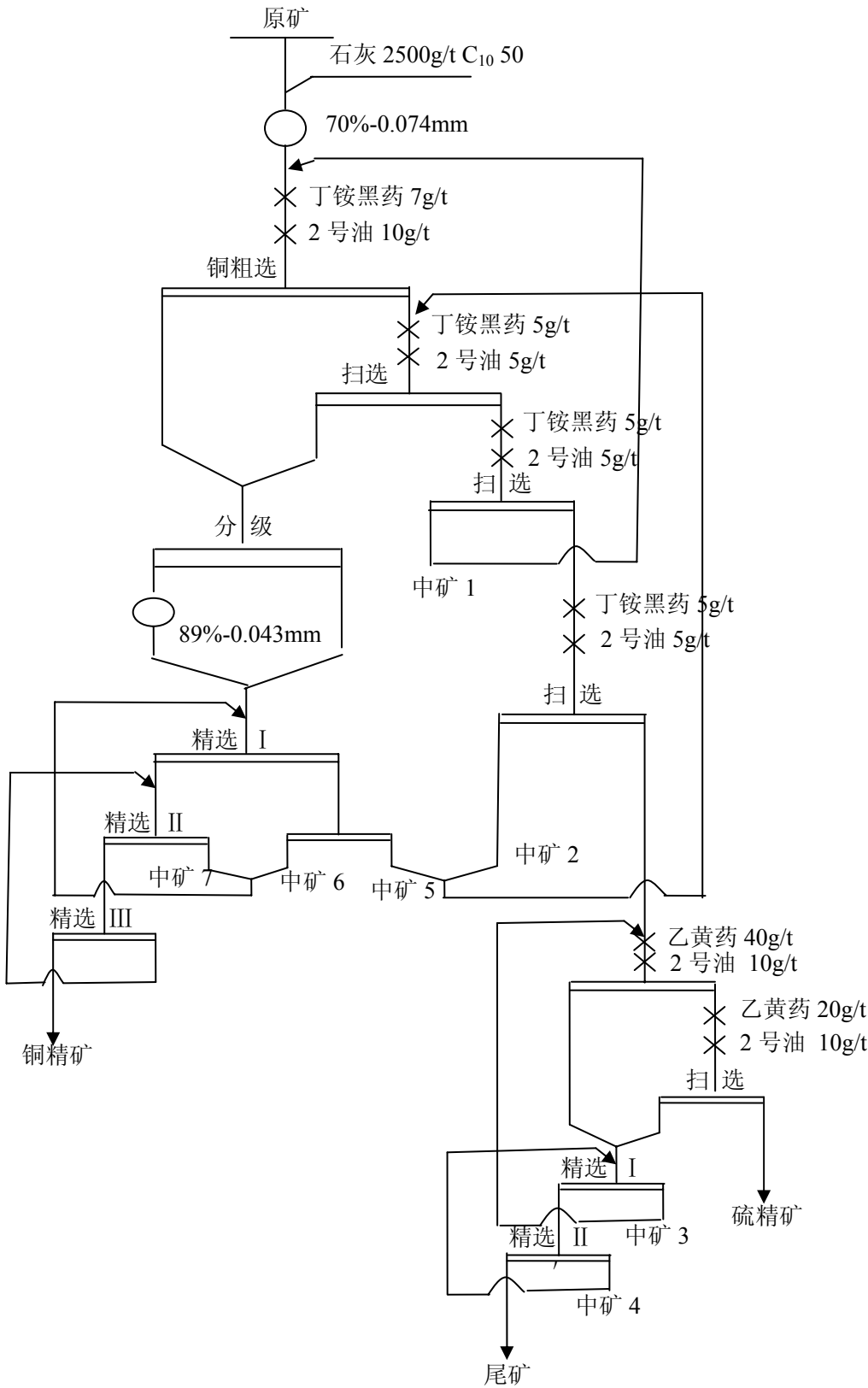


图 4-7 B 矿样优先浮选闭路工艺流程

本章小结

(1) 采用混合浮选工艺综合矿样(A)在原矿磨矿细度 65%-0.074mm 条件下,可获得含铜 26.21%的铜精矿,铜的回收率达 93.58%,金的回收率达 82.09%,银的回收率达 76.81%,硫精矿含硫达 44.63%,硫的回收率达 69.41%。与现场工艺最优化小型试验结果相比,铜回收率提高了 4.68%~7.78%,金回收率提高了 6.31%~8.22%,银的回收率提高了 4.64%~7.97%。

(2) 对于含硫高含金银低的矿样(B),在原矿品位含铜 0.71%、金 0.26g/t、银 7g/t、硫 6.36%的条件下,当磨矿细度为 70%-0.074mm 时,采用混合浮选或优先浮选流程,也可获得含铜 21.07%~22.57%的铜精矿,铜回收率为 92.72%~94.64%,金的回收率 63.02%、银回收率 65.76%~67.34%。说明所推荐的流程对含硫高含金银低的矿样具有适应性。

第五章 铜硫化矿与捕收剂作用机理

5.1 硫化矿与捕收剂作用的混合电位模型

自混合电位模型提出以来,有关含硫捕收剂和硫化矿相互作用机理的解释通常建立在这一模型上。混合电位模型机理可由图 5-1 所示。

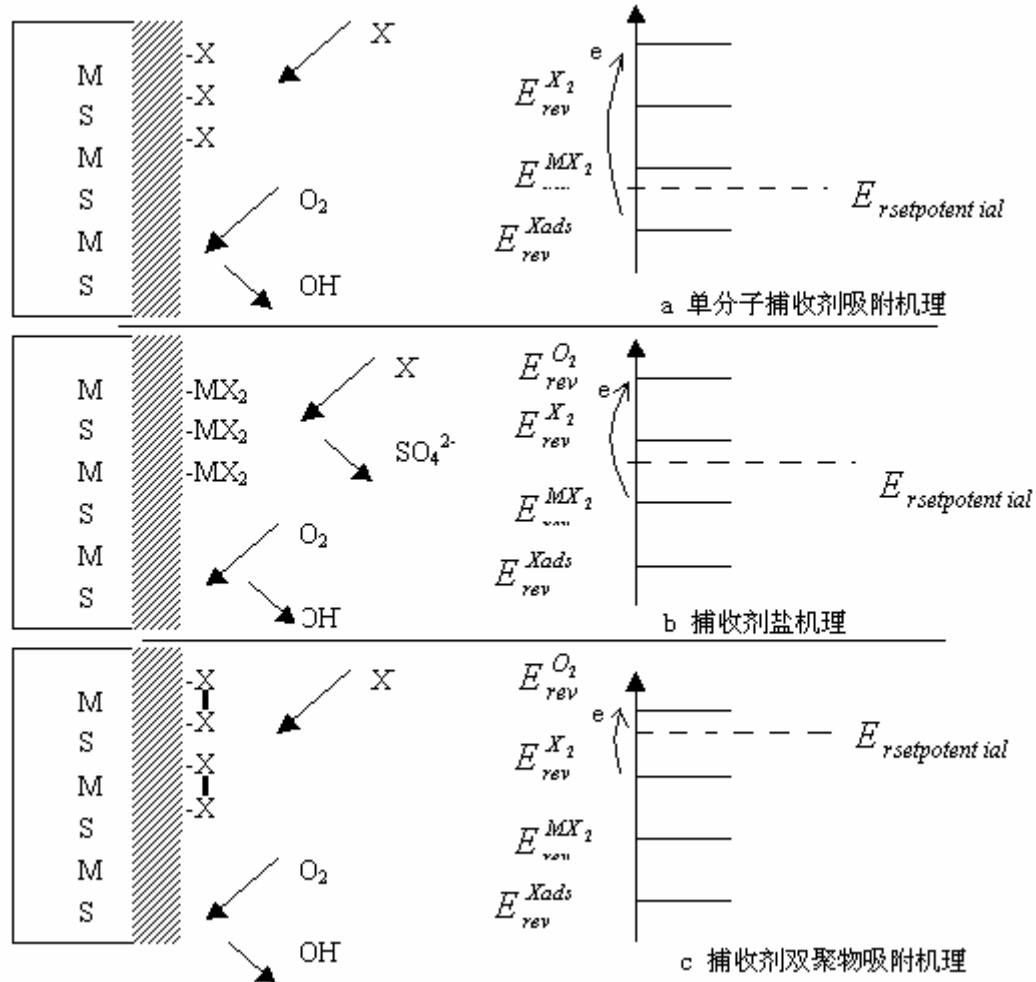
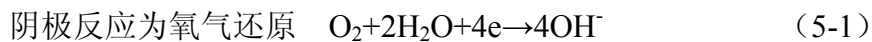
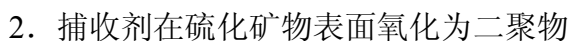


图 5-1 硫化矿表面氧化还原反应的混合电位模型

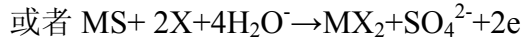
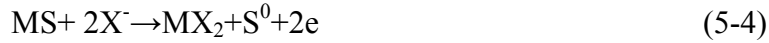
如用 MS 表示硫化矿物, X^- 表示硫氢捕收剂离子, 则硫化矿物与硫氢捕收剂的作用可用电化学反应表示。



阳极反应为硫氢捕收剂离子向矿物表面转移电子, 或者为硫化矿物表面直接参与阳极反应而形成疏水物质。包括下面几种:



3. 捕收剂与硫化矿物反应生成捕收剂金属盐



图中 $E_{\text{rev}}^{O_2}$, $E_{\text{rev}}^{X_{\text{ads}}}$, $E_{\text{rev}}^{X_2}$, $E_{\text{rev}}^{MX_2}$ 分别代表反应式 (5-1), (5-2), (5-3), (5-4) 的可逆电位。 $E_{\text{rsetpotent ial}}^s$ 代表矿物的静电位。图 5-1 说明氧的还原是一种阴极过程。当 $E_{\text{rev}}^{X_{\text{ads}}} < E_{\text{rsetpotent ial}}^s < E_{\text{rev}}^{MX_2}$, 捕收剂与矿物的相互作用为电化吸附, 如反应式 (5-2) 所示, 当 $E_{\text{rev}}^{MX_2} < E_{\text{rsetpotent ial}}^s < E_{\text{rev}}^{X_2}$, 捕收剂在矿物表面反应生成捕收剂金属盐, 即反应式 (5-4), 当 $E_{\text{rev}}^{X_2} < E_{\text{rsetpotent ial}}^s < E_{\text{rev}}^{O_2}$, 捕收剂被氧化为二聚物分子, 即反应 (5-3)。

表 5-1 是 pH=6.86 时, 在含硫捕收剂溶液中, 硫化矿物电极的静电位以及计算得到的过程平衡电位。根据混合电位模型, 四种捕收剂与方铅矿和脆硫锑铅矿作用产物应该是捕收剂金属盐; 四种捕收剂与黄铁矿和毒砂作用产物是捕收剂二聚物; 对黄铜矿来说, 与乙黄药和丁黄药作用生成了双黄药, 而其它两种捕收剂与黄铜矿作用生成产物为捕收剂金属化合物。

表 5-1 pH=6.86 时不同硫化矿在含硫捕收剂溶液中的静电位 (捕收剂浓度: $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

捕收剂	静电位 (V/SHE)					可逆电位 (V/SHE)
	PbS	CuFeS ₂	FeS ₂	FeAsS	PbSbS	
乙基黄药	0.08	0.19	0.295	0.26	0.15	0.176
丁基黄药	0.04	0.11	0.30	0.245	0.09	0.107
硫氮捕收剂	0.09	0.145	0.32	0.28	0.13	0.168
二硫代硫酸盐	0.13	0.20	0.48	0.37	0.21	0.340

基于混合电位原理, 关于硫化矿和捕收剂的相互作用机理有很多研究, 但对于捕收剂存在时硫化矿在不同条件下形成的产物仍有很多争论。下面主要通过浮选试验、电化学测试、表面分析和热力学计算研究了电位对浮选和硫化矿表面产物形成的影响。

5.2 黄铜矿与黄药的作用机理

图 5-2 所示为矿浆电位对黄铜矿浮选的影响。乙基黄药和丁基黄药的初始浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。从图中可以看出, 丁黄药作捕收剂时黄铜矿浮选电位下限为 -0.1V, 用乙黄药作捕收剂时黄铜矿浮选电位下限为 0V。根据反应式 (5-3), 疏

水体是双黄药, 根据反应式 (5-3) 计算得出, 乙黄药和丁黄药浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ 时, 氧化成双黄药的电位分别是 0.217V 和 0.177V。这个电位下黄铜矿回收率最高, 而不是浮选电位下限, 这就说明矿物表面存在着其它的疏水性物质。Richardson 和 Walker(1985)认为乙黄药可以浮选黄铜矿可能是下面反应引起的。



在 $[\text{EX}^-] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ 时, CuX 的生成电位为 0.18V, 因此, 黄药浮选黄铜矿, 黄原酸亚铜的存在也是可能的。

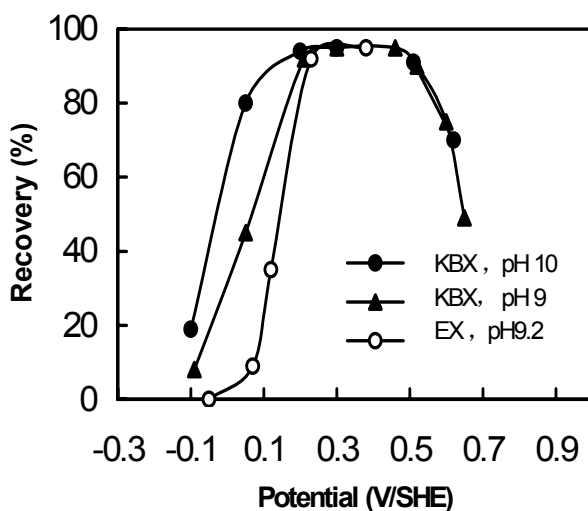


图 5-2 黄铜矿浮选回收率与矿浆电位的关系

研究表明, 黄铜矿的浮选与矿浆电位有很大关系, 硫化铜矿一般在氧化气氛中浮选, 即在 $E_h = 0.1 \sim 0.6 \text{ V}$ 之间浮选。

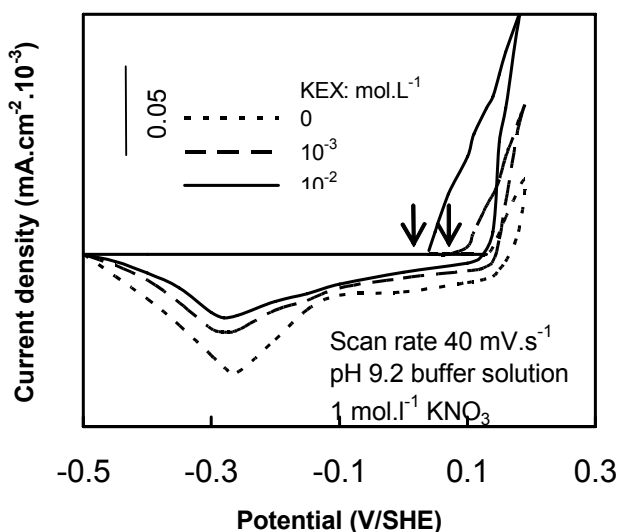


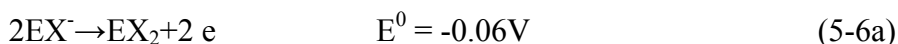
图 5-3 黄铜矿电极在 pH=9.2 硼酸盐溶液中的循环伏安曲线, (箭头标明形成双黄药时的计算电位)

图 5-3 为黄铜矿电极的循环伏安扫描曲线, 图中表明, 根据反应式 (5-3) 双黄药生成时电位对应着阳极电流峰的出现。Leppinen 等人也得到了类似的实验结果。因此, 有理由认为促进黄铜矿浮选的疏水物质是双黄药。近年来, Cheng and Iwasaki (1992)报道了在自然 pH 值下, 通入氮气, 用异丙基黄药作为捕收剂, 黄铜矿在氧化电位高于 0.4V 时, 可以进行浮选, 这很显然是由于双黄药的形成引起的。

5.3 黄铁矿与黄药的作用机理

电位对于黄铁矿浮选行为的影响, 如图 5-4 和图 5-5 所示。图 5-4 表明, 在 pH=9.2, 乙黄药初始浓度为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ 时, 在电位为 0.22V 时, 黄铁矿开始浮选; 在 pH=10 或 9 时, 丁黄药初始浓度分别为 2.9×10^{-5} 和 $2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ 时, 浮选开始电位分别为 0.17V 和 0.18V。从图 5-5 可以看出, 丁黄药初始浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 时, 浮选电位范围为 0.10V 到 0.31V。

普遍认为, 在饱和空气溶液中, 黄铁矿和黄药相互作用的产物是通过反应(5-3)模式生成的双黄药。因此, 对乙黄药来说有下列反应:



$$E_h = -0.06 - 0.059 \log[\text{EX}^-] \quad (5-6b)$$

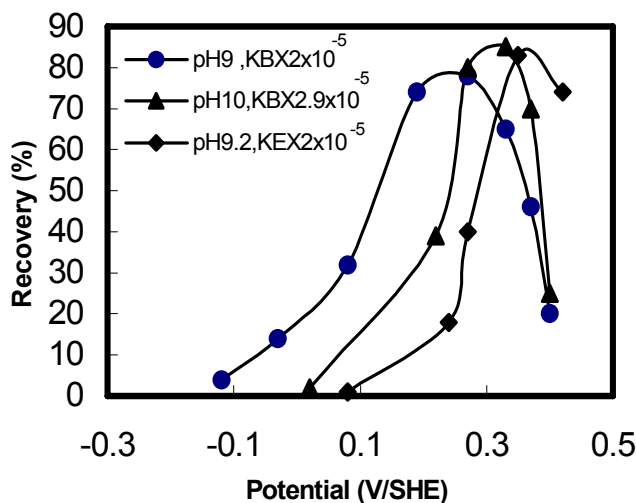


图 5-4 黄铁矿浮选回收率与矿浆电位的关系

研究表明, 当乙基黄药/乙基双黄药的反应电位, 丁基黄药/双黄原酸的反应电位 E^0 值分别为 -0.06V 和 0.1V 时, 黄铁矿的最低浮选电位与黄药氧化成双黄药的可逆电位一致, 黄铁矿表面的主要疏水产品将是双黄药。Trahar(1984)发现黄铁矿的最佳浮选电位是在双黄药形成时的电位范围, 同时, 他发现电位为 -0.15V 时黄铁矿开始浮选, 这个电位要比黄药/双黄药的可逆电位低很多, 因此他认为

双黄药并不是唯一促进黄铁矿浮选的疏水体，黄原酸铁的形成也许促进了黄铁矿的浮选。

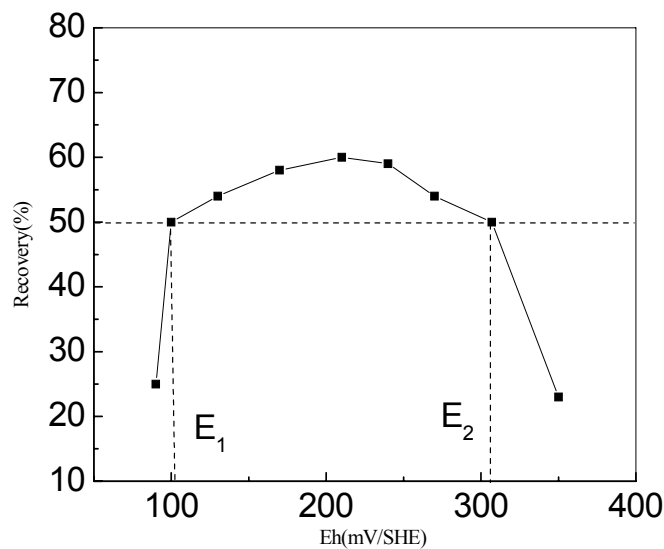


图 5-5 丁黄药作捕收剂时黄铁矿浮选回收率与矿浆电位的关系
丁黄药浓度： 10^{-4} mol/L KNO_3 ：0.1mol/L 浮选时间：2min

图 5-6 所示为自然 pH 条件下，黄药作捕收剂时黄铁矿电极的循环伏安曲线，图 5-4 和图 5-5 表明，黄铁矿的起始浮选电位大约为 106mV，与循环伏安曲线的阳极极化起始电位相当。当黄药浓度为 10^{-4} mol/L 时，电位为 100mv 左右。黄铁矿浮选电位的上限为 300mV，与无捕收剂浮选电位上限相近，可以推测，这是由于氢氧化物生成导致表面亲水，使可浮性下降。

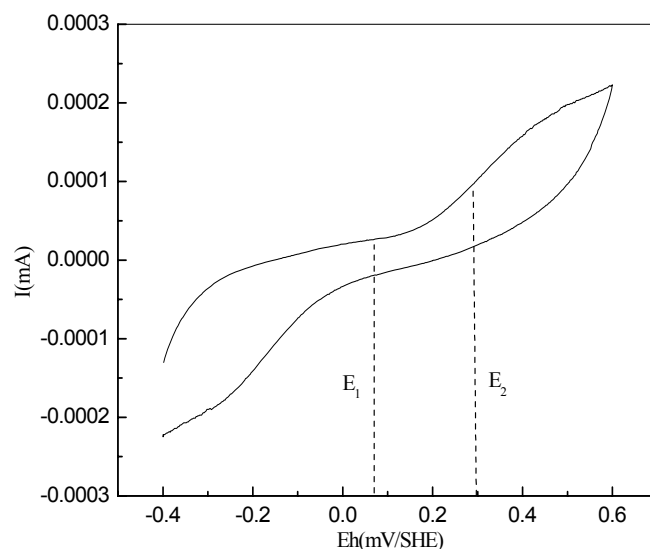


图 5-6 自然 pH 条件下，丁黄药作捕收剂时黄铁矿电极的循环伏安曲线
(BX： 10^{-4} mol/L KNO_3 ：0.1mol/L 扫描速率：0.5mv/s)

图 5-7 为捕收剂存在时，黄铁矿浮选的 Eh-C-pH 图，从图 5-7 中可以得知，黄铁矿在不同 C 或不同 pH，都有不同的浮选电位，如果在固定的 pH 和 C 下，把矿物电极电位调控至可浮电位范围内，即可浮选。

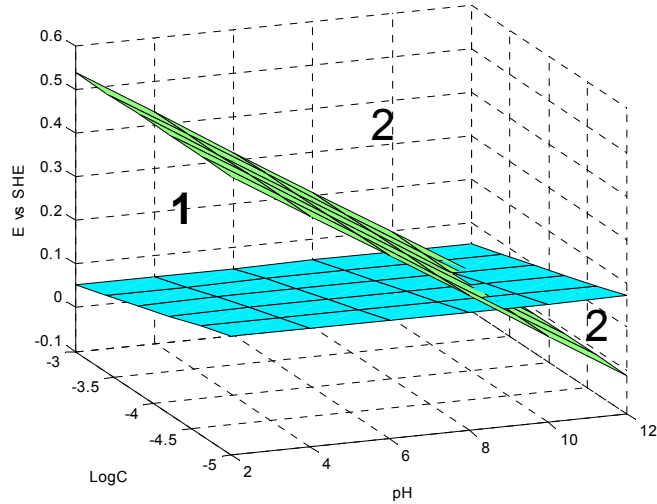
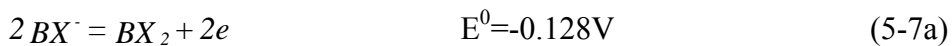


图 5-7 黄药作捕收剂时黄铁矿的 Eh-pH-C 关系 1-浮选部分 2-非浮选部分

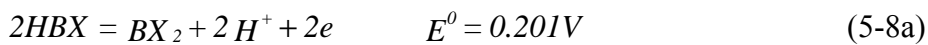
5.4 丁黄药电化学平衡与黄铜矿、黄铁矿浮选关系

为了进一步讨论矿物浮选行为，对矿物浮选试验电位与反应时矿物/氧气/捕收剂的热力学平衡计算电位进行了对比，绘制了 Eh-pH 图，从而可以获得导致矿物浮选的疏水物质以及疏水物质形成的 Eh-pH 区间。

形成双黄药的电化学反应如下：



$$Eh = -0.1 - 0.059 \log[BX^-] \quad (5-7b)$$



$$Eh = 0.201 - 0.059 \log[HBX] - 0.059pH \quad (5-8b)$$



水稳定存在的 Eh 上限值可用如下反应描述：



$$Eh = 1.22 - 0.059pH \quad (5-10b)$$

水稳定存在的 Eh 下限值可以描述如下：



$$Eh = -0.059pH \quad (5-11b)$$

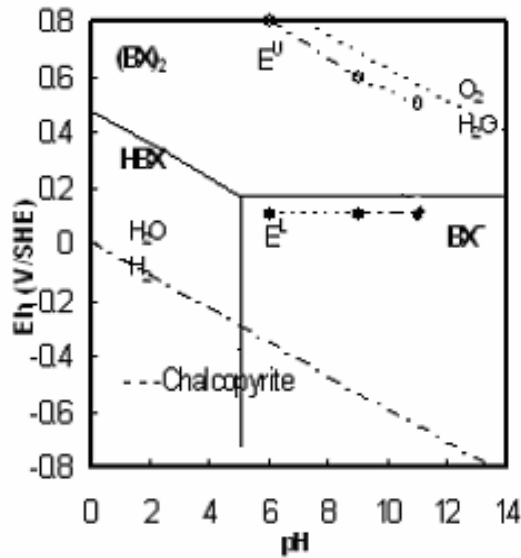


图 5-8 丁基黄药/氧体系的电化学相图和黄铜矿浮选电位上限(E^U)与下限(E^L) ($BX: 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$)

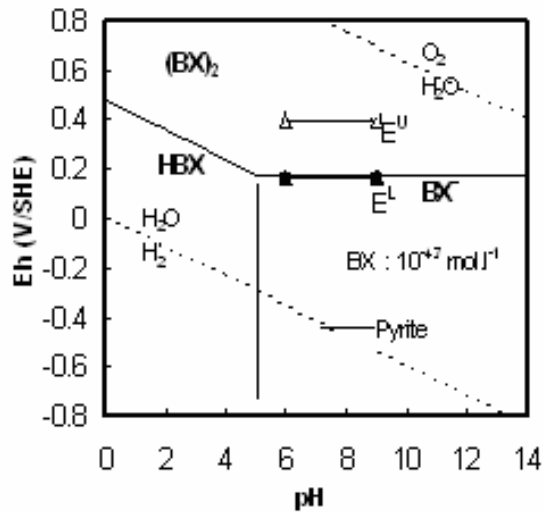


图 5-9 丁基黄药/氧体系的电化学相图和黄铁矿浮选电位上限(E^U)与下限(E^L) ($BX: 2 \times 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$)

从图 5-8 中可以看到，黄铜矿浮选电位下限对应于黄原酸亚铜的形成，可浮电位区间较宽，主要的可浮电位区间落在双黄药稳定区，双黄药起主要作用，黄铜矿表面捕收剂作用产物可能存在黄原酸亚铜和双黄药。图 5-9 表明，黄铁矿可浮的 Eh-pH 区间是双黄药形成时的 Eh-pH 区间，只有在形成双黄药时，黄铁矿才开始浮选，浮选的电位范围较宽。

5.5 丁黄药与丁铵黑药结构与捕收性能

捕收剂分子的结构决定其对矿物的选择性好坏和在矿物表面吸附的强弱程度。捕收剂分子主要是由极性基和非极性基组成。极性基中键合原子的不同及其它原子通过影响键合原子的性质而影响药剂分子的浮选性能。同时极性基的几何大小和形状对浮选药剂的选择性和作用能力也有较大的影响。本节主要讨论极性基结构对其捕收性能的影响。

1. 键合原子

键合原子可分为两种不同的类型，N、O 是一类，S 是一类。N、O 原子的电子构型分别是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 和 $1s^2 2s^2 2p^4$ ，价态分别是 3 和 2；S 是第三周期元素，电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ，与 N、O 不同，S 除了可以形成正常的 2 价化合物以外，它还可以有其他更高的价态，使 S 在配位性能上与 O 或 N 有较大区别，这是由 S 的 d 轨道性质所决定的。d 轨道性不同，使 S 作为键合原子与亲铜元素化合时比 O 或 N 具有更好的选择性。

从键合原子的电负性看，O (3.5) > N(3.0) > S(2.5)。电负性代表了化合物分子中原子吸引电子的能力，键合原子电负性大，吸引电子能力强，作为键合原子时选择性较差。

S 的几何尺寸比 O 或 N 大，在成键过程中，S 在空间结构上与 O 或 N 有明显区别。N、O 类键合原子一般可以通过提供电子对与几乎所有类型的路易斯酸、金属原子或分子形成配位化合物，而 S 类键合原子主要与 d^{10} 型金属形成配位化合物。

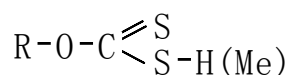
2. 其他原子

极性基的其他原子（中心原子、联接原子）通过影响键合原子的性质而影响药剂分子的浮选性能，这些影响可以通过极性效应加以讨论，极性效应包括诱导效应和共轭效应。

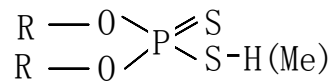
诱导效应是指在一个非对称结构的有机分子中，由于各原子吸引电子的能力不同而造成的电子云偏转，这种作用可通过静电诱导作用沿分子链传递下去。诱导效应的大小可以根据组成极性基的各原子的电负性值加以判断，电负性大的元素吸引电子的能力强，拉电子诱导效应大；反之，电负性小的元素往往是显示给电子诱导效应或拉电子效应弱。

下面我们以丁黄药和丁铵黑药为例介绍一下捕收剂结构与性能关系。

丁黄药的结构式为：



丁铵黑药的结构式为：



这两种药剂具有相同的键合原子，中心原子和联接原子不同。丁铵黑药的中心原子为 P，电负性比丁黄药中的 C 的小，因此诱导效应黑药比黄药低；联接原子的差别在于黑药中有二个—O—基，诱导效应比黄药中的一个—O—大；同时黑药中有两个 R 基，正诱导效应比黄药中的一个 R 基强，但因距离—SH 基较远而使此影响可能不甚显著。

综合上述作用，使丁铵黑药中键合原子 S 的键合能力低于黄药。因此尽管丁铵黑药的分子量比黄药为大，但它的金属盐的溶解度仍比黄药大，它的捕收性能比黄药低。因此，在我们的实验中，推荐丁黄药作捕收剂。

5.6 黄铁矿与捕收剂作用的分子模拟

硫化矿浮选过程中，矿物/溶液界面相互作用是一个电化学过程，捕收剂在矿物表面的吸附是通过矿物表面与矿浆中氧化还原成分发生电子传递的结果。由电化学原理以及半导体能带理论可以得知，这种电子传递的过程是由矿物表面电子结构以及药剂的氧化还原活性所决定。本节以密度函数方法为工具，对硫化矿与捕收剂之间的相互作用进行微观分子层面的讨论，查证硫化矿浮选的微观机理。

5.6.1 黄药的结构与性质

1) 药剂模型的建立

一般认为，硫化矿浮选过程中，捕收剂的氧化是以离子形式发生的，因此本研究中捕收剂的模型是以离子形式构建，捕收剂携带 1 个负电荷，模型建立后，

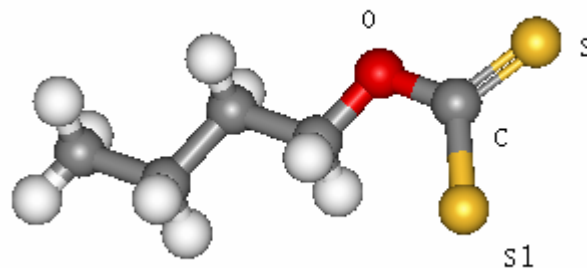


图 5-10 结构优化后的黄药离子模型

在用分子力场 (MM⁺) 方法下进行 100000000 步动力学模拟，最终构型达到稳定，

模型见图 5-10。最后再采用 Gaussian 方法对捕收剂离子进行单点能 (Single Point energy) 计算, 基组函数为 6-31G。

2) 药剂的构型、轨道分析

黄药离子的构型参数、各原子携带电荷量列于表 5-2, 经过 Gaussian 计算后黄药离子的轨道能级分布列于图 5-11。从表 5-2 的数据可以看出: 黄药的负电中心位于两个硫原子上, 黄药两个硫原子携带电荷数分别为-0.6630 和-0.6680, 表明黄药有强的亲核能力。黄药中两个硫原子同碳原子、氧原子位于同一个平面, 且 C-S 和 C-S1 的键序都介于 1-2 之间, 表明两个碳硫键都具有部分双键性质, 这暗示它们之间存在共轭效应, 电子在其中的运动是离域的, 图 5-11 给出了黄药和的最高占据轨道 (HOMO) 和最低未占据轨道 (LUMO) 的能级, 黄药的 HOMO 为-3.5920eV, LUMO 为 3.5345eV, 其费米能级可以近似认为是两个轨道能级的平均值, 为-0.0288eV。

表 5-2 黄药离子的构型参数、各原子携带电荷量

参数		黄药
电荷 /电子电荷	C	0.085
	S	-0.663
	S1	-0.668
	O (N)	-0.178
键长 /nm	C-S1	0.17515
	C-S	0.16927
	C-O or (C-N)	0.13647
键角/度	S-C-S1	117.4369
键序	C-S1	1.3467
	C-S	1.3879
	C-O or (C-N)	1.0964

图 5-12 为黄药的 HOMO 轨道空间图, 图中表明, 黄药的最高占据轨道主要由硫原子的 p 轨道组成, 也就是说黄药的还原特性主要由硫原子贡献。

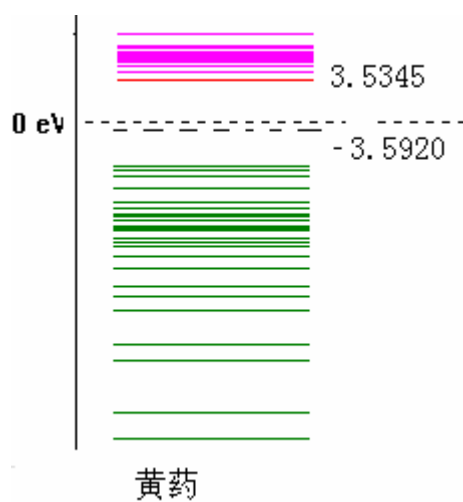


图 5-11 黄药的轨道能级

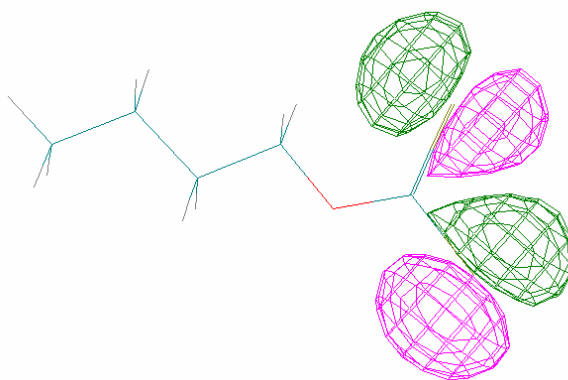


图 5-12 黄药的 HOMO

5.6.2 黄铁矿表面能带结构分析

1) 黄铁矿晶体及表面结构

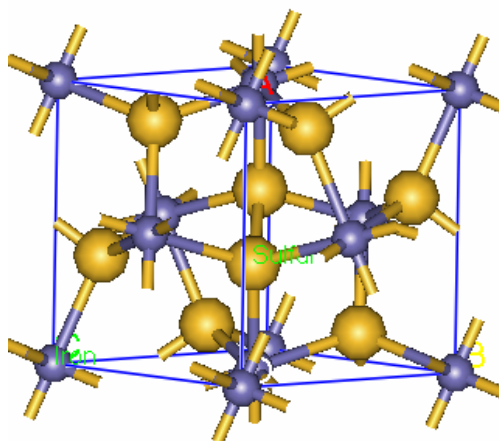


图 5-13 黄铁矿晶体结构

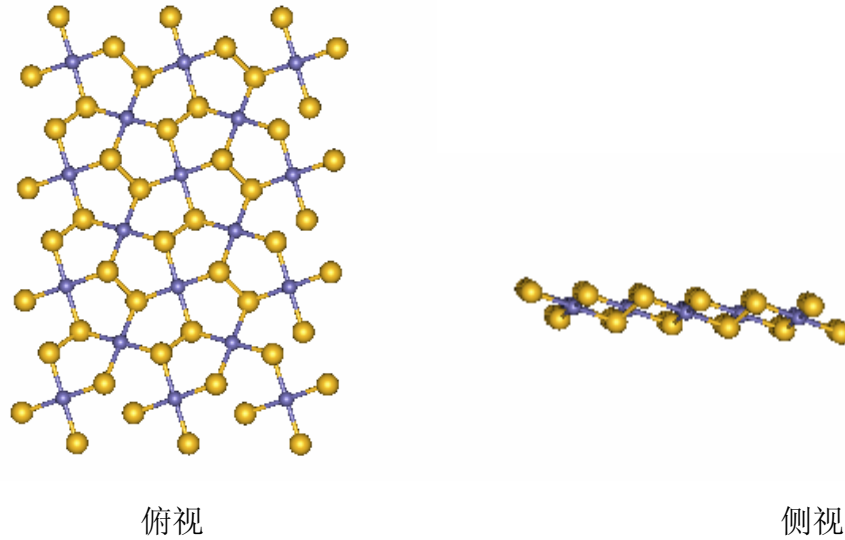


图 5-14 黄铁矿 (100) 表面

由矿物学理论^[194-197]得知, 黄铁矿晶体属于等轴晶系, 空间群为 $Pa-3$, 解理面为 (100) 面, 本研究计算模型也依据 (100) 面进行构建。图 5-13 模型中, $a=b=c=0.543\text{nm}$ 。Fe—S 键长为 0.227nm , S—S 键长为 0.215nm , Fe—S—Fe 键角为 115° 。本文所有计算 (包括模型构建) 全部是在 SGI 工作站的 C2 软件包中进行, 有关矿物表面的计算采用 CASTEP 模块, 其中分子相关能 (relation energy) 和交换能 (exchange energy) 采用 PEDREW-WANG 的势能函数。计算模式为水溶液模式, 水化膜半径近似为单分子吸附的厚度 0.15nm 。

2) 黄铁矿能带结构

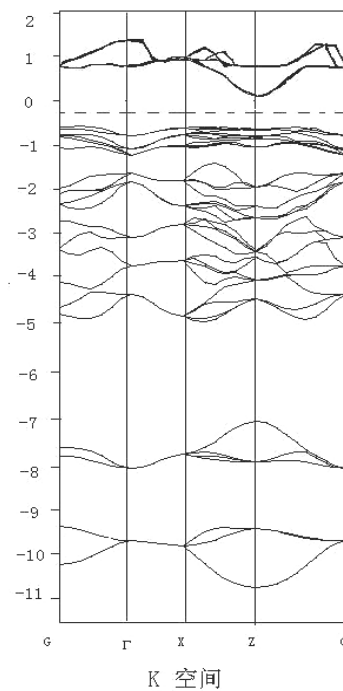


图 5-15 黄铁矿 (110) 表面能带结构

图 5-15 为 Castep 计算所得的黄铁矿 (100) 面的能带结构, 以及导带和价带附近部分态密度 (Density of State), 由图 5-15 可以看出, 黄铁矿的导带底位于 $0.2\sim 0.75\text{eV}$ 之间, 宽度为 0.55eV , 价带顶位于 $-1.0\sim -0.60\text{eV}$ 之间, 宽度为 0.40eV 左右, 禁带宽度为 0.8eV , 接近于本征黄铁矿的禁带宽度 (0.9eV), 因为没有杂质和缺陷, 黄铁矿表面的费米能级可以近似认为等于导带底能级和价带顶能级的平均值, 为 -0.10eV 。由态密度的分布分析可以看出 (图 5-16), 在导带和满带附近, 存在一个态密度的高峰, 进一步的分析表明 (Partial DOS Analysis), 价带和导带附近的态密度主要是由 Fe 的 3d 和 S 的 2p 轨道贡献, 其中 Fe 的 3d 轨道比例更大。

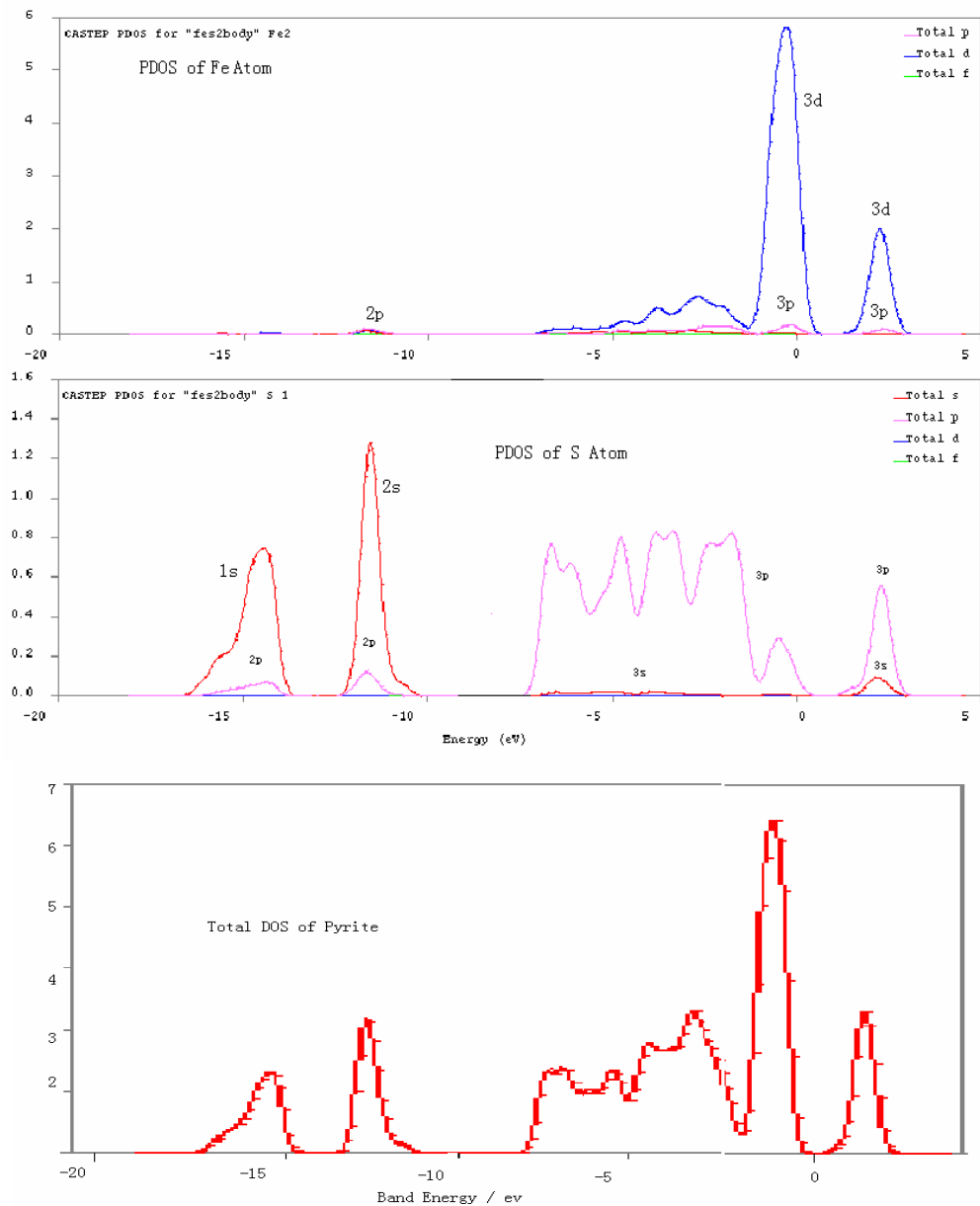


图 5-16 黄铁矿表面态密度分析

3) 黄铁矿表面缺陷模型及能带结构

通过前面的研究可以得知,硫化矿表面与捕收剂的作用很大程度上与表面活性有关,而表面活性与表面杂质、缺陷的类型及浓度有关,不同类型的缺陷具有不同的能带结构,而能带结构是决定表面性质的根本原因之一。图 5-17 和 5-18 列出了两种不同类型黄铁矿表面缺陷的类型。

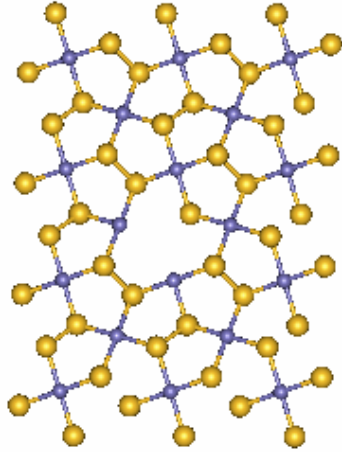


图 5-17 黄铁矿 (100) 面 S 空位缺陷模型

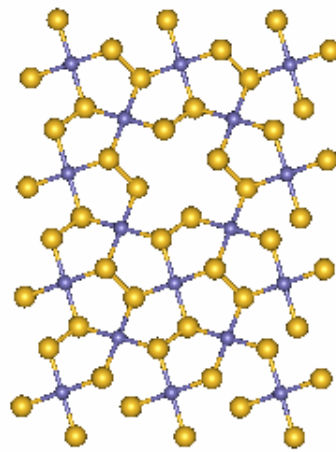


图 5-18 黄铁矿 (100) 面 Fe 空位缺陷模型

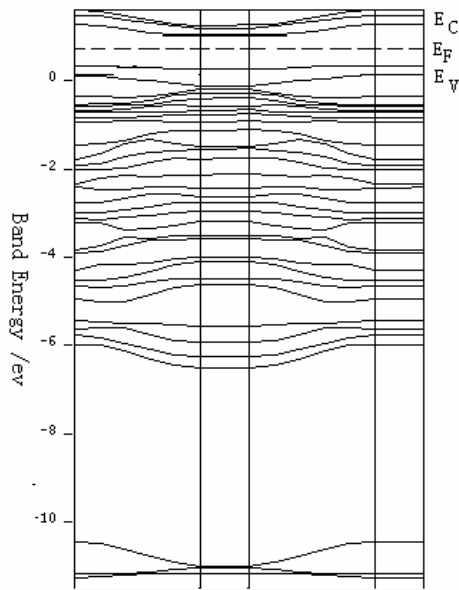


图 5-19 黄铁矿 (100) 面 Fe 空位缺陷能带结构

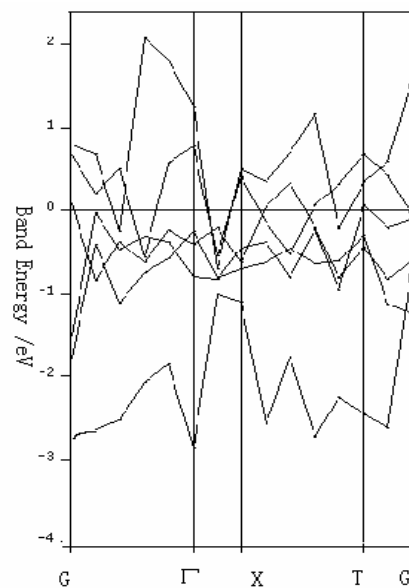


图 5-20 黄铁矿 (100) 面 S 空位缺陷能带结构

图 5-19 和 5-20 式列出了两种带缺陷表面的能带结构,两图表明,对于 Fe 空位的黄铁矿表面来说,其表面能级较本征表面有所升高,费米能级值升高到 0.6eV,意味着表面失电子能力增强,此时表面的还原性增强;对于 S 空位黄铁矿表面来说,可以明显的看到导带和价带相互融合,此时黄铁矿表面会表现出金

属一样的性质，导电能力增强，此时表面费米能级是可调的，能级的大小取决于溶液能级。

5.6.3 黄药与黄铁矿作用的分子模拟

能带理论可以解释药剂在矿物表面得失电子的可能性，但发生电子传递的前提是药剂可以在矿物表面发生吸附，如果吸附势垒过高，那么即使电子传递在热力学上是可行的，在动力学上进行的速度也会很慢。

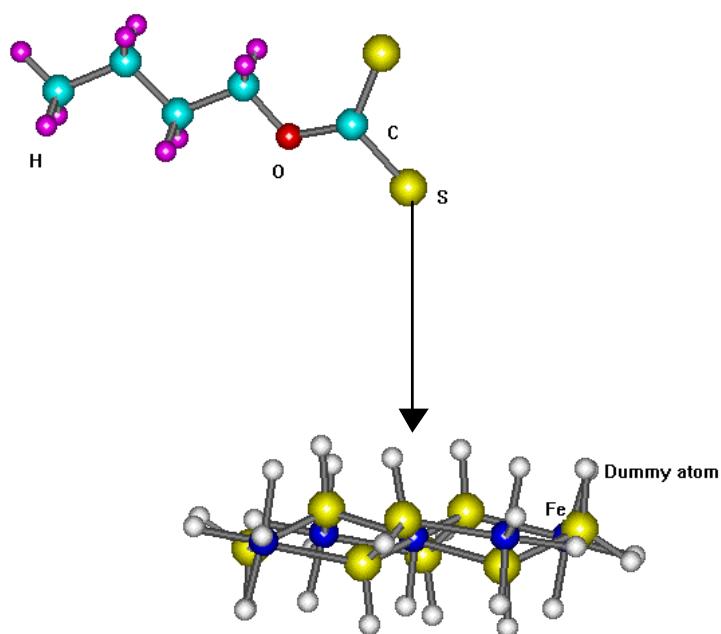


图 5-21a 黄药分子与本征黄铁矿表面作用的初始模型

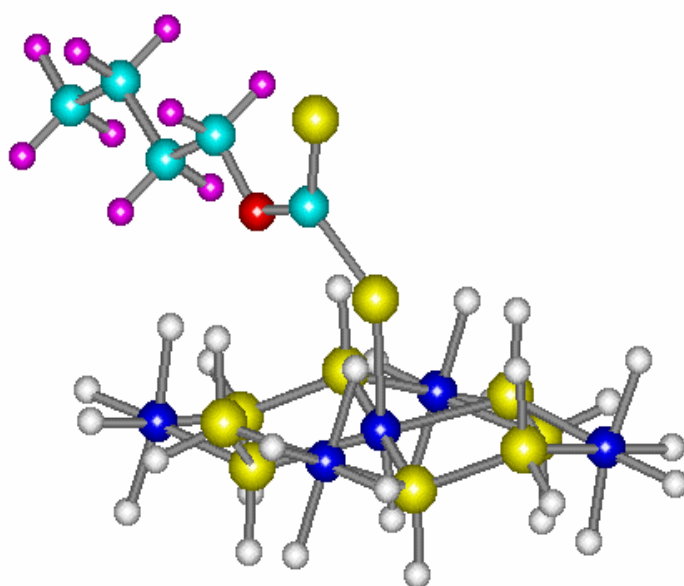


图 5-21b 黄药分子与本征黄铁矿表面作用的最终模型

图 5-21a、5-21b 是黄药在黄铁矿表面由距表面 1.5nm 处向 0.2nm 处逐步接近的最初和最终模型，图 5-21c 给出了三种不同类型的黄铁矿（100）面进行黄药逐步接近模拟的能量-距离曲线。（所有计算在由 Gaussian98 完成，方法为 MP2，基组函数为 6-31G**）。

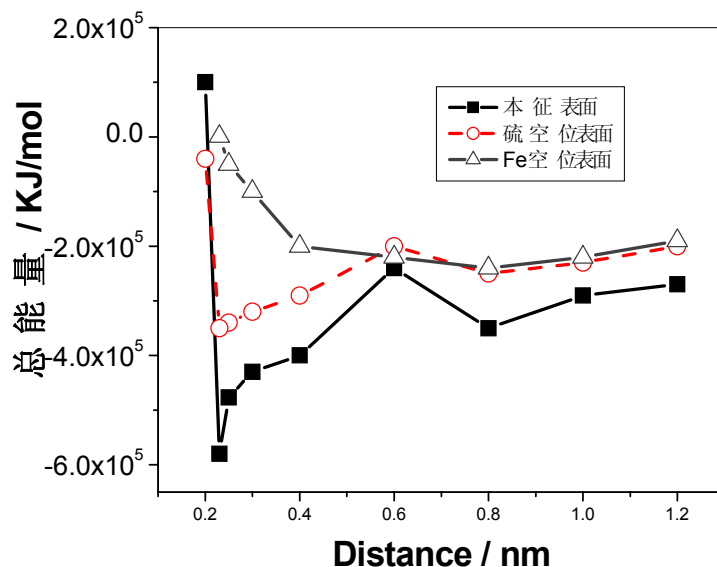


图 5-21c 不同性质黄铁矿表面与黄药相互作用的能量-距离曲线

图 5-18 c 中横轴表示距离，纵轴表示总能量，总能量越低表示状态越稳定，图中表明，对于本征黄铁矿表面来说，随着黄药分子向表面的接近，总能量逐步降低，在 0.6nm 处出现一个较高的势垒，越过势垒，总能量继续降低，在 0.23nm 处到达能量最低点，继续接近，能量迅速升高，这表明黄药在黄铁矿表面的吸附首先需要克服表面的势垒，势垒越高，吸附速度越慢。

相比较而言，对于硫空位的黄铁矿表面，其表面势垒高度有明显降低，表明在这种表面状态下，黄药的吸附会高于本征表面。对于 Fe 空位的表面来说，随着黄药分子向表面的靠近其总能量会逐步升高，表明这种状态下黄药不发生吸附。

图 5-21d 为本征黄铁矿表面与黄药相互作用的电子差密度图，所谓电子差密度图表示两个分子作用前后各原子电子云密度的变化，图 5-21d 中深色表示正值，即作用后原子云密度增加，浅色表示负值，即作用后原子云密度减少，从上图可以看出作用后黄药的硫原子电子云密度降低，Fe 原子电子云密度增加，形成共价键，形成稳定吸附，且共价电子由硫原子提供。稳定吸附后，依据能带理论，黄药继续失去电子，形成双黄药。

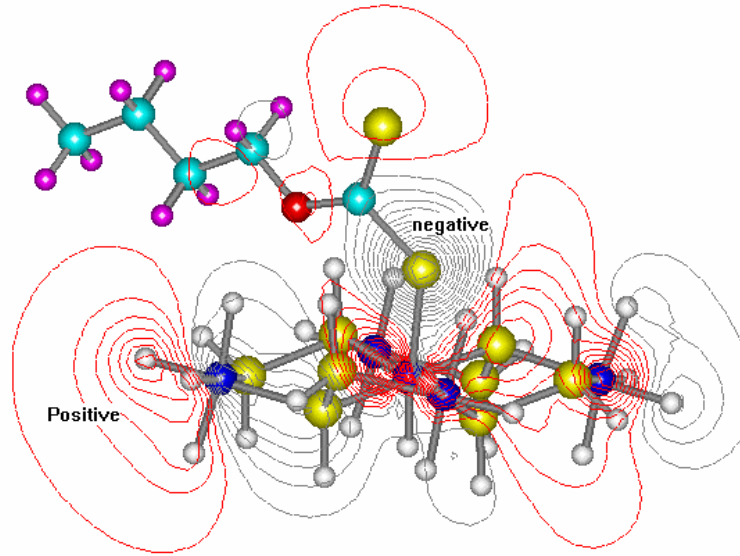


图 5-21 d 黄药与黄铁矿作用电子差密度图

本章小结

1. 通过浮选实验和电化学实验，结果表明：双黄药的形成是导致黄铜矿和黄铁矿浮选的主要因素，但并不是唯一的疏水实体，黄铜矿和黄铁矿表面还有其它疏水物质生成。
2. 黄铁矿与捕收剂作用的分子模拟表明：对于本征黄铁矿表面来说，黄药离子的费米能级高于表面的费米能级，因此电子将由黄药向黄铁矿表面转移，此时的电子转移是由价带控制。对于 S 空位的黄铁矿（100）表面来说，虽然表面费米能级高于黄药的能级，但此时表面导带与价带交叠，表面具有金属性质，矿物表面具有较高的电子和空穴浓度，表面能级容易受外部因素影响，因此适当条件下表面可与捕收剂强烈作用。对于 Fe 空位的黄铁矿表面来说，由于表面费米能级较高，因此捕收剂难于在矿物表面发生电子传递。

第六章 黄铁矿与调整剂作用机理

6.1 黄铁矿与石灰的作用机理

Janetski (1977)等人用循环伏安法研究了黄铁矿电极在不同 pH 下、有或没有乙黄药存在时的氧化机理,研究表明,黄铁矿自身的氧化速度随 pH 的增加而加快。在高 pH 时,在黄药氧化电位下,黄铁矿出现了自身氧化,因此,在混合电位下当矿物开始氧化,浮选受到抑制。

石灰是一种特殊的含有的羟基抑制剂,在浮选实践中,石灰常用作黄铁矿的抑制剂,在相同 pH 条件下,石灰对黄铁矿的抑制效果比其它碱性抑制剂更好。

图 6-1 所示为用石灰和氢氧化钠作调整剂时,不同 pH 条件下黄铁矿的阳极氧化曲线。图中明显看出,在相同 pH 条件下,黄铁矿在石灰溶液中的氧化速度大于在氢氧化钠溶液中的氧化速度。在石灰存在时,用 XPS 检测到氧化的黄铁矿表面有含钙物质存在,如图 6-2 所示。黄铁矿表面氧化生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

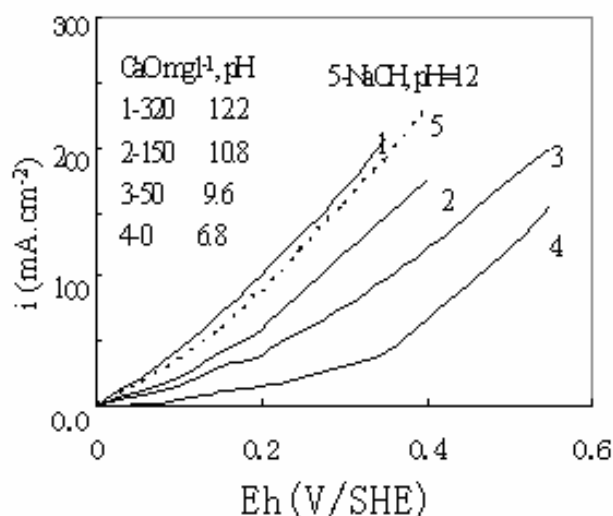


图 6-1 CaO 和 NaOH 作调整剂时不同 pH 溶液中黄铁矿电极的循环伏安扫描曲线, 扫描速度: 20mV.s^{-1}

以上的电化学研究表明,石灰对硫化矿物的抑制机理是在高 pH,硫化矿自身氧化反应先发生,与氧气还原构成一个完整的电化学过程,从而阻止了捕收剂氧化为二聚物或捕收剂与硫化矿物作用生成捕收剂金属盐。

石灰对硫化物的抑制机理主要有两个方面,一是黄铁矿在碱性介质中矿物表面可以生成氢氧化物亲水薄膜。二是 Ca^{2+} 可以在黄铁矿表面生成 CaSO_4 难溶化

合物。

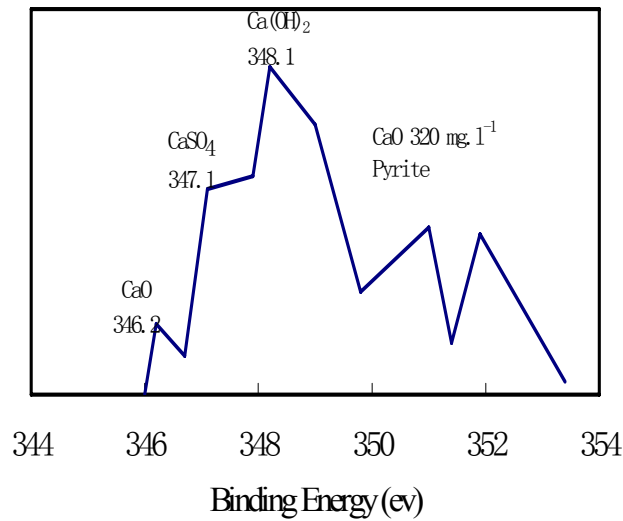


图 6-2 在 CaO 溶液中黄铁矿表面的 Ca 的 XPS 光谱

6.2 黄铁矿在石灰介质中表面反应的腐蚀电化学研究

图 6-3 和图 6-4 分别为自然 pH (6.8) 和石灰调浆 pH 为 12 时的电解质溶液中 FeS_2 的动电位极化和阻抗测量结果，可以看出：加入石灰后，体系的腐蚀电位负移约 150mv，腐蚀电流密度从 $10.7 \mu \text{A}/\text{cm}^2$ 降低为 $6.2 \mu \text{A}/\text{cm}^2$ ，阴极和阳极的 Tafel 斜率没有太大变化，尽管阻抗图的形状没有发生变化，仍由单一容抗弧构成，但有石灰存在时容抗弧半径明显增大，电极表面反应电阻约增大了 5600 欧姆，EIS 谱呈现出钝态特征，黄铁矿表面有反应物生成。

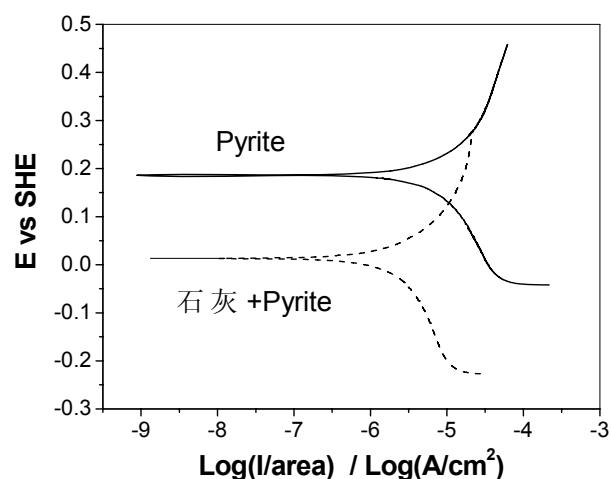


图 6-3 黄铁矿在石灰和自然状态下的 Tafel 曲线

$\text{KNO}_3 : 10^{-1} \text{mol/L}$

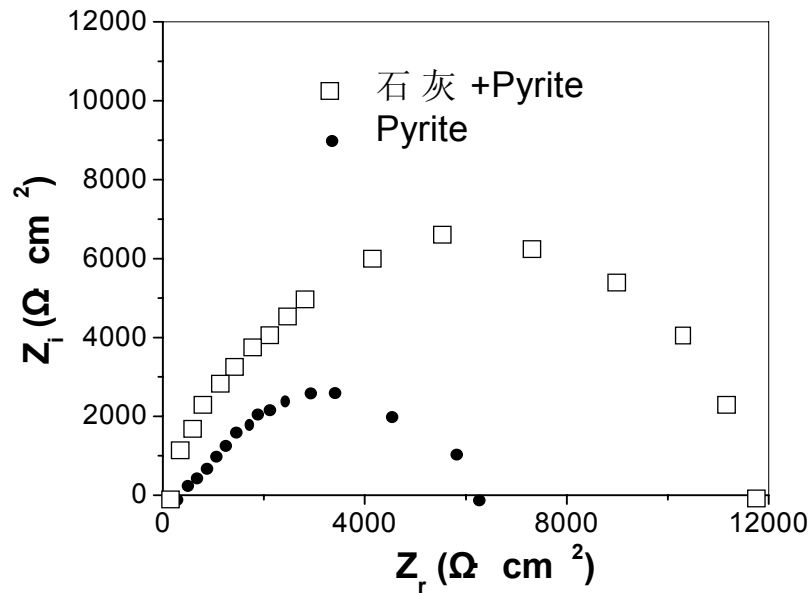


图 6-4 黄铁矿在石灰溶液中和自然 pH 状态下的 EIS 图谱

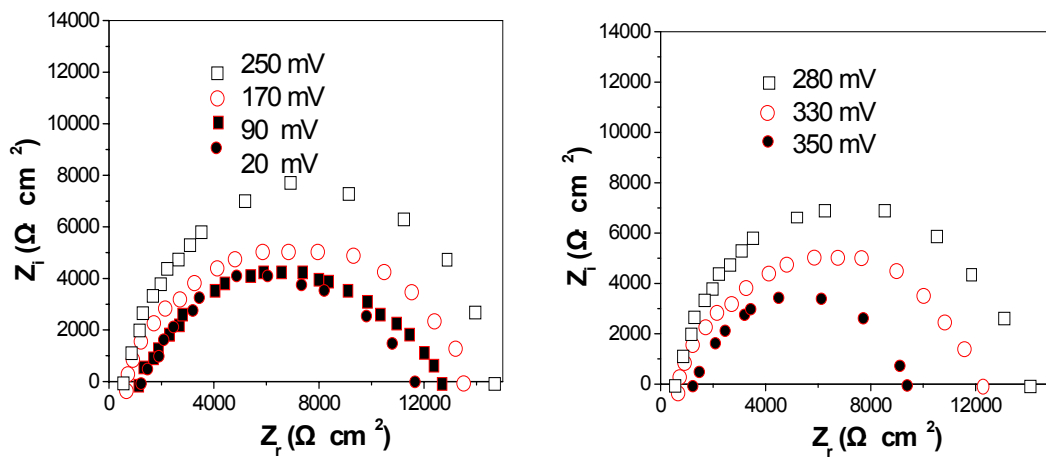
KNO₃ : 10⁻¹mol/L

图 6-5 a 不同极化电位下石灰体系中黄铁矿的 EIS 图谱

pH: 12 KNO₃ : 10⁻¹mol/L

石灰存在时不同阳极极化电位下的 EIS 结果示于图 6-5a, 图 6-5b 为图 6-5a 中的极化电阻相对于电极电位作图, 由于在石灰体系中, 黄铁矿的腐蚀电位 20mV, 因此阳极极化从 20mV 开始, 由图 6-5 可以看出, 阳极极化电位在 20mV~330mV 范围内, 阻抗均呈单一容抗弧, 但电极表面所处控制过程却不相同, 在电位为 20mV~250mV 间, 随着阳极极化电位的增加, 容抗弧半径逐渐增大, 表明此时生成了表面铁羟基氧化物钝化膜, 表面电阻随电位的升高而增大, 此时为氧化物的生长控制阶段, 在+250~330mv 范围内, 因为钝化膜的溶解速度逐渐增大, 容抗弧半径又逐渐减小, 极化电阻随电位减小, 为钝化膜溶解控制阶段。

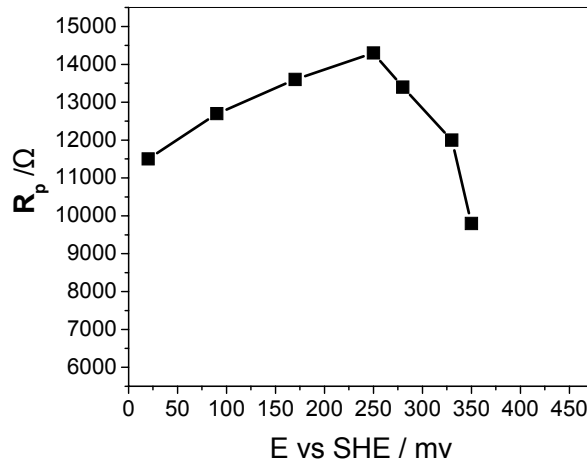
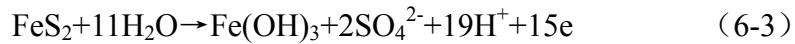
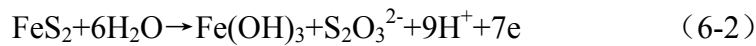
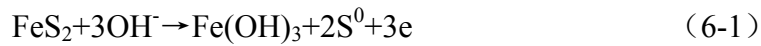


图 6-5b 不同极化电位下石灰与黄铁矿作用的极化电阻

FeS_2 在石灰溶液的氧化中会呈现钝化特征，是因为 FeS_2 在碱性溶液中发生如下反应：



这些反应生成了铁的羟基化合物，阻碍了进一步的电子传递，尤其是氧原子与矿物表面的电子传递，因而 EIS 呈钝化特征，腐蚀电位也向负向移动。

6.3 黄铁矿与石灰作用的动力学模拟

1) 计算模型

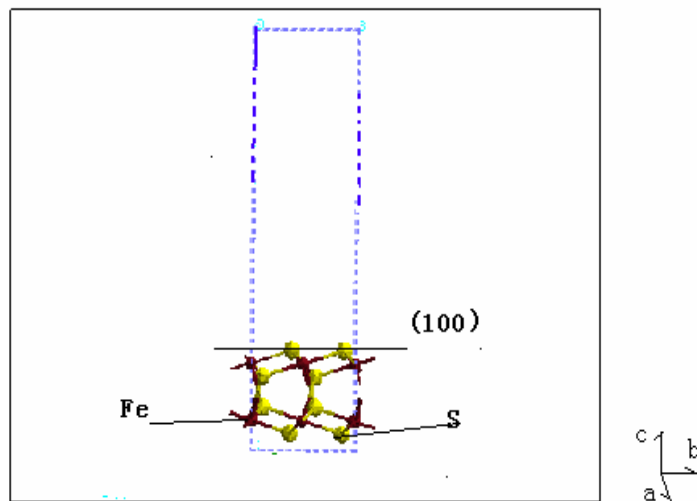


图 6-6 黄铁矿的计算模型

计算模型示于图 6-6。对于单个晶胞来说 $a=b=0.543\text{nm}$ ， c 等于 2nm 。

2) 吸附能及吸附度(量)分析

图 6-7 和图 6-8 是黄铁矿吸附两种离子的模拟结果，两图表明，黄铁矿的吸附很快就达到了平衡（10000 步），而且无论是吸附量还是吸附能，都表示了更易于吸附的倾向。

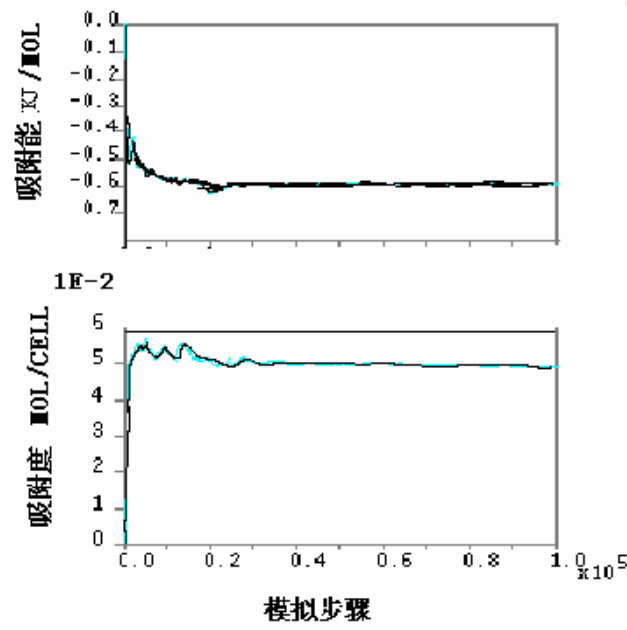


图 6-7 黄铁矿与 CaOH^+ 吸附行为模拟

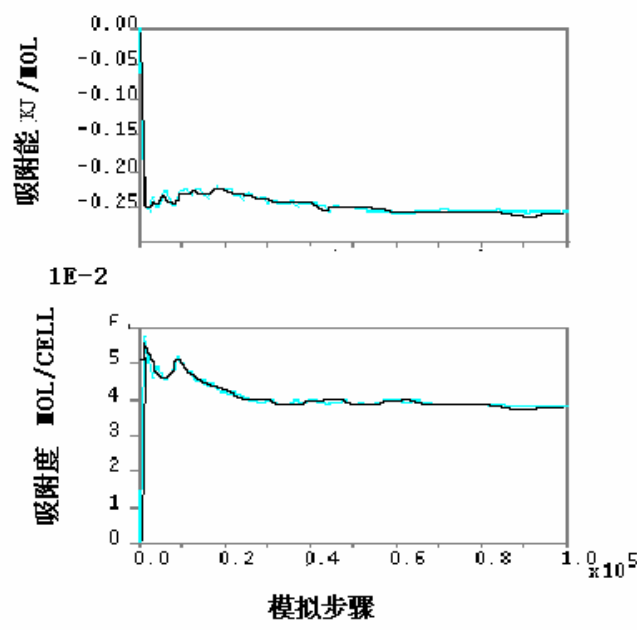


图 6-8 黄铁矿与 OH^- 吸附行为模拟

表 6-1 为吸附模拟的具体结果，从吸附结果看，黄铁矿对两种吸附质 OH^-

和 CaOH^+ 的吸附量分别为 0.042mol/cell 和 0.049mol/cell ，吸附能分别为 -0.256 和 -0.611kJ/mol ，进一步说明了黄铁矿对于两种离子的亲和力。这显示了石灰可以强烈抑制黄铁矿。

表 6-1 黄铁矿对氢氧根和一氢氧化钙单独吸附的模拟结果

吸附质	OH^-	CaOH^+
吸附度 mol/cell	0.042	0.049
吸附能 (kJ/mol)	-0.256	-0.611
空间热 (kJ/mol)	0.734	0.985

3) 吸附云图分析

图 6-9 和 6-10 为黄铁矿对两种离子的吸附云图，从两图可以看出，黄铁矿对于两种离子的吸附云图分布较窄，且吸附密度大，再次说明黄铁矿表面对这两种离子的强吸附作用，另外两种离子比较来说， CaOH^+ 比 OH^- 更容易吸附，这说明了氢氧化钠调浆抑制黄铁矿的效果明显弱于石灰调浆的效果的原因。

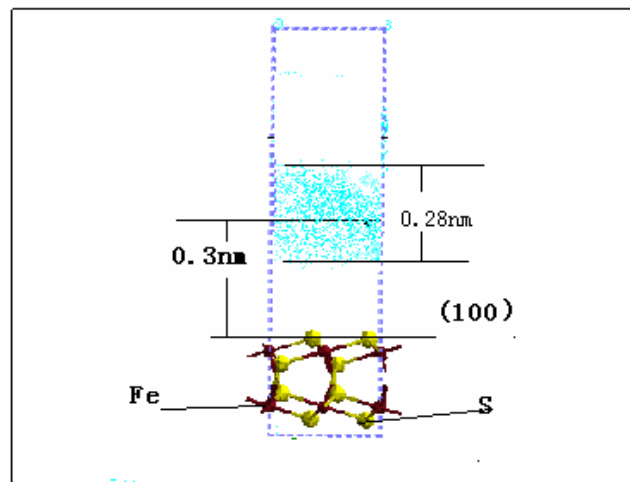


图 6-9 黄铁矿对 CaOH^+ 的吸附模拟

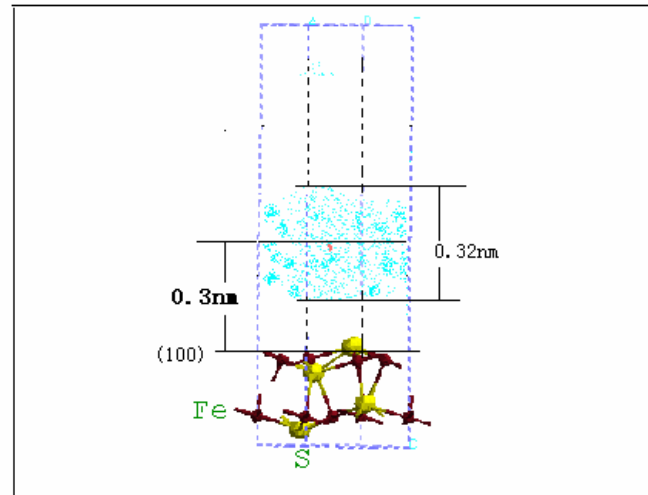


图 6-10 黄铁矿对 OH^- 的吸附模拟

本章小结

1) 腐蚀电化学研究表明, 对于黄铁矿来说, 在碱性体系中, 黄铁矿表面会生成非电活性的羟基化合物, 阻碍进一步的电子传递, 因而石灰体系对矿物的溶解有强烈的抑制作用, 表现为腐蚀电流明显减小, 极化电阻显著增大, 而且高碱体系下, 捕收剂的加入对黄铁矿表面的反应没有明显影响, 表明此时捕收剂与黄铁矿表面作用受到抑制, 矿物不可浮。

2) 分子动力学模拟表明: CaOH^+ 和 OH^- 两种离子在黄铁矿表面的吸附能力都强, 因此石灰作为调整剂时, 黄铁矿会受到抑制。

第七章 结论

本文针对丰山铜矿矽卡岩型铜矿床,在现有选别技术的基础上,采用混合浮选,优先浮选等方法,考察了石灰用量、调整剂用量、原矿磨矿细度、捕收剂用量以及闭路流程对浮选指标的影响。并通过电化学测试手段和分子动力学模拟方法,研究和讨论了黄铜矿和黄铁矿与药剂之间的作用机理。得出以下结论:

采用混合浮选流程,可使铜的回收率达到 85%~88%,金的回收率达到 75%左右,银的回收率达到 72%左右。综合矿样(A)在原矿磨矿细度 65%-0.074mm 的条件下,可使铜的回收率达 93.58%,金的回收率达 82.09%,银的回收率达 76.81%,硫的回收率达 69.41%。与现场工艺最优化小型试验结果相比,铜回收率提高了 4.68%~7.78%,金回收率提高了 6.31%~8.22%,银的回收率提高了 4.64%~7.97%。对于 B 矿样,在磨矿细度为 70%-0.074mm 时,铜的回收率为 92.72%~94.64%,金的回收率 63.02%,银的回收率 65.76%~67.34%。

电化学研究表明:双黄药的形成是导致黄铜矿和黄铁矿浮选的主要因素,但并不是唯一的疏水实体,黄铜矿和黄铁矿表面还有其它疏水物质生成。石灰体系对矿物的溶解有强烈的抑制作用,捕收剂与黄铁矿表面作用受到抑制,从而矿物不可浮。

分子动力学模拟计算研究表明:对于本征黄铁矿表面来说,电子由黄药向黄铁矿表面转移,黄药将会在其表面发生吸附。对于 S 空位的黄铁矿(100)来说,由于表面导带与价带交叠,矿物表面具有较高的电子和空穴浓度,在适当条件下表面可与捕收剂强烈作用。对于 Fe 空位的黄铁矿表面来说,由于表面费米能级较高,因此捕收剂难于在矿物表面发生电子传递。石灰与黄铁矿分子动力学模拟表明, CaOH^+ 和 OH^- 两种离子在黄铁矿表面的吸附能力都强,因此石灰作为调整剂时,黄铁矿会受到抑制。

参考文献

- [1] Bradford H. Method of saving floating materials in ore separation, U.S. patent No. 345951, 1865.
- [2] Haynes W. British patent No.488, Feb: 23, 1860.
- [3] Everson C. J. Process of concentrating ores, U.S. patent NO. 348, 145, 1866.
- [4] 王淀佐. 浮选理论的新进展. 北京: 科学出版社, 1992.
- [5] 胡为柏. 浮选. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [6] 王淀佐, 林强. 选矿与冶金药剂分子设计. 长沙: 中国工业大学出版社, 1996.
- [7] 覃文庆. 硫化矿物颗粒的电化学行为与电位调控浮选技术. . 北京: 高等教育出版社, 2001
- [8] 王淀佐. 中南矿冶学院学报, 1983 (增刊 1), 31~40
- [9] 见百熙. 浮选药剂. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [10] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂. 湖南: 中南工业大学出版社, 1986.
- [11] 朱建光. 浮选药剂. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
- [12] Hanson J. S, Fuerstenau D.W. The electrochemical and flotation behavior of chalcocite and mixed oxide/sulfide ores, IJMP, 1991,33:33-47
- [13] Yoon R.H, Woods. R. Eh-pH diagrams for stable and metastable phases in the copper-sulfur-water system, IJMP, 1986, 20:109-121
- [14] Heimans S, Richardson P.E. (Ed.) Electro-chemistry in Mineral and Metal processing electrochemistry Science 1988, 170-182
- [15] 顾帼华. 硫化矿磨矿-浮选体系中的氧化-还原反应与原生电位浮选: [博士学位论文]. 长沙: 中南工业大学, 1998.
- [16] 罗再文. 提高洞子沟银铜(金)矿银铜金回收率的研究. 有色金属(选矿部分) 1997, (2): 16
- [17] Fornasiero D, Fullston D, Li C, Ralston J. International Journal of mineral Processing. 2001, 61(2):109
- [18] Kuzinc Z.P, Maksimov N.G, Samojlov V.G. Kolloidnyi. zhurnal, 1999, 61(3):397
- [19] Lin H.K, Say W.C. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 29(8):987
- [20] Mimitrijevic M, Antonijevic M.M. Minerals Engineering, 1999, 12(2):165
- [21] Weisener C, Gerson A. Minerals Engineering.2000, 13(11):1329
- [22] Boulton A, Fornasiero D. Ralston J. International Journal of Mineral Processing.2001, 61(1):13

- [23] Sirkeci A.A. Minerals Engineering.2000, 13(9):1037
- [24] Santhiya D. Minerals Engineering.2000, 13(7):747
- [25] 胡岳华, 冯其明. 矿物资源加工技术与设备. 北京: 科学技术出版社, 2006. 239~241
- [26] 孙水裕. 硫化矿物无捕收剂浮选基本规律及分离方案的设计. 有色金属 (选矿部分), 1992, (6): 4
- [27] 黄开国. 石灰在铜硫矿石无捕收剂浮选中的作用. 有色金属 (选矿部分), 1993, (2): 7
- [28] 杨松荣. 斑岩铜矿混合浮选流程结构的探讨. 有色金属 (选矿部分), 1991, (3): 2
- [29] 张天军. 铜硫矿选矿试验研究及生产实践. 有色金属 (选矿部分), 1996, (4): 5
- [30] 赵树智. 提高低品位含金多金属矿选别指标和综合回收铜、硫的生产实践. 金属矿山, 1994, (3): 48
- [31] S·M·布鲁特维克. 斑岩铜—金矿和难处理含金硫化矿中金的浮选研究. 国外金属选矿, 1998, 35 (1): 19
- [32] 邱允武. 黄铜矿与易浮磁黄铁矿浮选分离的研究. 有色金属 (选矿部分), 1991, (6): 5
- [33] 王淀佐. 无捕收剂浮选在硫化矿石分离中的应用研究. 有色金属 (选矿部分), 1992, (5): 1
- [34] 刘如金. 调整磨浮工艺提高选铜指标. 有色金属 (选矿部分), 1992, (4): 9
- [35] 宣道中. 细粒复杂硫化矿新分选法工业实践. 有色金属 (选矿部分), 1993, (3): 2
- [36] 朱建光. 浮选药剂的进展. 国外金属选矿, 1998, 35 (3): 14
- [37] 汪修尧. 含银难选复杂硫化矿的浮选分离研究. 有色金属 (选矿部分), 1990, (6): 1
- [38] 黎性海. 巴里硫化矿物浮选分离工艺研究. 有色金属 (选矿部分), 1992, (2): 1
- [39] 黄开国. 德兴铜矿无捕收剂浮选. 有色金属 (选矿部分), 1994, (5): 6
- [40] 李柏淡. 黄铜矿自诱导浮选新技术的应用研究. 有色金属 (选矿部分), 1994, (2): 1~5
- [41] 孟克礼. 优先浮选提高硫回收率的实践. 有色金属 (选矿部分), 1995, (3): 11~13

- [42] 刘爱莲. 复杂铜锌硫化矿的矿物浮选分离. 有色金属 (选矿部分), 1995, (3): 1~4
- [43] 舒常陞. 双黄药与黄药配合使用浮选自然铜矿石. 有色金属 (选矿部分), 1990, (1): 12~15
- [44] Gaudin, A. M. Flotation, 2nd Edition, MC. Graw-Hill book company, INC, New York, 1957, 132, 182, 285.
- [45] Sutherland K. L, Wark I. W. Principles of flotation, Melbourne, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, INC, 1955, 119~122
- [46] Cook M. A, Nixon J. Phy C. J. Chem., 1950, 455
- [47] Barsky G. Tran AIME Inst. Min. Metall. Engrs., 1934, 112:236~262
- [48] Poling G. W, Beattie M. J. V. Selective depression in complex sulphide flotation. In "Principle of flotation", The walk symposium, Jones, M. H., woodcock, J. T., eds: Proceedings of Austrian institute of mining and metallurgy. Parkville, Vic, Australia, 1984, 137~146
- [49] Gardner J. R, woods R. An electrochemical investigation of the natural floatability of chalcopyrite. Int. J. Miner. Process., 1979, 6:1~16
- [50] Hamilton I. C, Woods R. A. Voltammetric study of the surface oxidation of sulfide minerals. In: P. E. Richardson (editor) Electrochemistry in Mineral and Metal processing, 1984, The Electrochemical society, INC, NJ, 259~286
- [50] Buckley A. N, Woods R. Investigation of the surface oxidation of sulfide minerals via ESCA and electrochemical techniques, in: "Interfacial Phenomena in Mineral Processing", Yayar, B. and spotliswood, D. J.(eds), 1982, 3~17
- [52] Pritzker M. D, Yoon R. H. Thermodynamic calculations and electrochemical studies on the galena-ethylxanthate system. In: P.E. Richardson (editor), Electrochemistry in Mineral and Metal processing. 1984, The Electrochemical society, Inc, NJ, 26~53
- [53] Lamache M, Baoer D. Electrochemical oxidation of galena and ethylxanthate. In P.E. Richardson (editor) Electrochemistry in Mineral and metal Processing. 1984, The Electrochemical society Inc; NJ, 54~56
- [54] Walk G. W, Richardson P. E. In: P.E. Richardson (editor), Electrochemistry in Mineral and Metal processing. 1984, The Electrochemical Society, Inc; NJ, 54~65
- [55] Hodgson M, Agar G. E. An electrochemical investigation into the natural floatability of pyrrhotite. In: P.E. Richardson (editor) Electrochemistry in Mineral

- and Metal processing, 1984, The Electrochemical Society, Inc; NJ, 185~201.
- [56] Gardner J. R, Woods R. A study of the surface oxidation of galena using cyclic voltammeter[J]. *Electroanal.Chem.Interfacial.Electrochem*, 1979, 100; 447~459
- [57] Biegler T, Horne M. D. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopyrite. *Journal of the Electrochemical Society*, 1985, 132: 1363~1369
- [58] Kellsall G. H, Dage W. Aspects of chalcopyrite electrochemistry. In: P.E.Richardson (editor), *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*, 1984, The Electrochemical Society, Inc; NJ, 303~320
- [59] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 无捕收剂浮选时硫化矿物表面的疏水—亲水平衡关系. *金属学报*, 1993, 29(9): B389~B393
- [60] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 硫化矿物表面氧化的研究. *有色金属*, 1993, 45(4): 32~37
- [61] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 方铅矿自诱导浮选的电化学的量子化学研究. *有色金属 (季刊)*, 1993, 45(2)
- [62] 孙水裕, 王淀佐, 李柏淡. 砷黄铁矿自诱导浮选的研究. *中南矿冶学院报*, 1993, 24(2): 181~186
- [63] Buckley A. N. A x-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation for sulfide minerals. In: P. E. Richardson (editor), *Electrochemistry in Mineral and Metal processing*, 1984, The Electrochemical Society, Inc, NJ, 286~302
- [64] Luttrell G. H, Yoon R. H. Surface chemistry of collectorless flotation of chalcopyrite. 112th SME-AIME Annual Meeting, 1983, Atlanta, Georgia, preprint, 83~196
- [65] Buckley, A. N., The surface of cobalite. extended Abstracts 2nd Inter. Symposium on Analytical chemistry in the Exploration, Mining and processing of materials, 1985, Pretoria, South Africa.
- [66] Yoon, R. H., *Int. J. Miner. Process.*, 1981, 8: 31~48
- [67] 王淀佐, 孙水裕, 李柏淡. 硫化矿浮选电化学 (I) 总论. *国外金属矿选矿*, 1992, 2: 1~8
- [68] 王淀佐, 孙水裕, 李柏淡. 硫化矿浮选电化学 (II) 从硫化矿浮选的发展方向看电化学调控浮选. *国外金属矿选矿*, 1992, 2: 9~13
- [69] 王淀佐, 孙水裕, 李柏淡. 硫化矿浮选电化学 (III) 无捕收剂浮选的发展与硫化矿可浮性的新分类. *国外金属矿选矿*, 1992 2: 14~17

- [70] 王淀佐, 孙水裕, 李柏淡. 硫化矿浮选电化学 (IV) 电化学调控的机理和应用技术. 国外金属矿选矿, 1992, 2: 18~20

致 谢

首先，我要向导师胡岳华教授表示衷心的感谢！

本论文是在胡岳华导师教授悉心指导下完成的。从论文选题、实验研究到论文的撰写，胡老师都给予了我悉心的指导，并多次对我的论文进行指点。胡老师渊博的思想学识、丰富的现场经验、严谨求实的治学态度、脚踏实地的工作作风和对科学事业坚持不懈的追求精神，让我终生受益。在我攻读工程硕士学位的七年多来，胡老师对我的学习、工作等方面都给予了无微不至的关怀。所以本论文的完成，也融入了胡老师的智慧和心血。在此我谨向胡老师表示衷心的感谢！

其次，我感谢本院的王毓华教授、顾帼华教授对我的热心指导和帮助，尤其要谢谢大冶公司曾祥龙高工在实验过程中给我的指导和帮助；同时，也要谢谢本院诸位师兄师弟师姐师妹和同学们的帮助和支持。特别感谢大冶公司张麟高工的支持和帮助。

最后，我还要感谢家人对我的支持与鼓励，感谢那些一直以来关心帮助我的老师和同学们，谢谢所有的朋友！

攻读硕士学位期间主要的研究成果

一) 学术论文

1. 龙仲胜, 回收伴生钼的试验研究。矿业研究与开发, 2002 年, 第 22 卷第 2 期。