维普资讯 http://www.cqvip.com

用 Mac－12 提高德兴铜矿铜金钼回收率的研究

刘广义[1] 钟 宏[1] 戴塔根[1] 李海普[1]
刘建国[2] 罗时军[2] 洪建华[2] 熊新海[2] 赵桂洪[2] 周玲萍[2]
(1. 中南大学;2. 江西铜业集团公司德兴铜矿)

摘 要 对新型选铜捕收剂 Mac－12 进行了紫外－可见光谱分析、密度泛函计算和工业试验研究,结果表明,溶液中 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 离子与 Mac－12 能发生化学作用而生成新物质,而 Mac－12 与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子之间不存在化学作用;新药剂 Mac－12 的反应中心硫原子给电子的能力较弱,而接受反馈电子的能力很强,其对提供反馈电子能力较弱的硬酸黄铁矿的捕收能力弱,而对易提供反馈电子的软酸黄铜矿的捕收能力强;与传统黄药工艺(70 g/t)相比,Mac－12 + 少量丁黄药(25 g/t)工艺可降低铜硫浮选分离的石灰用量,提高铜精矿中铜品位 0.93 个百分点、铜回收率 1.03 个百分点,金品位 1.29 g/t、金回收率 7.16 个百分点,钼品位 0.029 3 个百分点、钼回收率 3.90 个百分点。Mac－12 捕收剂已工业应用于德兴铜矿,取得了好的经济效益。

关键词 Mac－12 捕收剂 黄铜矿 浮选 回收率

Research on Raising Copper and Molybdenum Recoveries by Mac-12 in Dexing Copper Mine

Liu Guangyi[1] Zhong Hong[1] Dai Tagen[1] Li Haipu[1]
Liu Jianguo[2] Luo Shijun[2] Hong Jianhua[2] Xiong Xinhai[2] Zhao Guihong[2] Zhou Lingping[2]
(1. *Central South University*;2. *Dexing Copper Mine*, *Jiangxi Copper Group Co.*)

Abstract UV-visible spectra, density functional calculation and industrial tests were made on Mac-12, a new copper collector. The results showed that Mac-12 collector reacted chemically with Cu^{2+} and Cu^{+} ions in the solution to generate new substance while no chemical reaction was observed between Mac-12 and Fe^{2+} or Fe^{3+} ion. The new Mac-12 reagent's reaction centrer is sulfur atom, which has weak ability to donate its electrons but very strong ability to accept feedback electrons. Therefore, Mac-12 has weak collecting power for pyrite (hard acid) having weak ability to offer feedback electrons, while strong collecting power for chalcopyrite (soft acid) that has strong ability to offer feedback electrons. Compared with traditional xanthate flotation process (70 g/t), Mac-12 + a little amount of butyl xanthate (25 g/t) process can reduce the lime dosage in flotation for copper-sulfur separation and raise the copper concentrate's copper grade by 0.93 percentrage point (PP) and recovery by 1.03 PP; gold grade by 1.29 g/t and recovery by 7.16 PP; and molybdenum grade by 0.029 3 PP and recovery by 3.90 PP. Mac-12 collector has been used in industrial production in Dexing Copper Mine and achieved good economic benefit.

Keywords Mac-12 collector, Chalcopyrite, Flotation, Recovery

德兴铜矿西源岭矿石具有原矿品位铜高硫低,硫铜比小,含泥量大,矿石泥包现象严重,氧化率和次生率较高的特点。现有铜硫混浮再磨再选工艺[1,2]采用以丁黄药为主的捕收剂,使铜硫分离时在高碱介质(现场矿浆 pH 值 > 13)下不能有效地回收硫化铜矿石中的部分次生硫化铜矿物、氧化铜矿物、金矿物、伴生金以及辉钼矿等矿物,造成铜、金、钼等有益元素的流失。并且现场操作不稳定,时常沉槽或跑槽,硫化钠的添加没有规律,其对次生硫化铜矿物或氧化铜矿物的活化和抑制作用并存。为解决德兴铜矿泗洲选矿厂在处理西源岭难选矿石时的现场难题,江西铜业

刘广义(1974－),男,中南大学化学化工学院,讲师,博士,410083 湖南省长沙市。

维普资讯 http://www.cqvip.com

集团公司立项要求中南大学化学化工学院化工冶金研究所开发出有效的浮选捕收剂，提高泗洲选矿厂铜、金、钼等有益元素的选矿指标。

1　矿石性质

德兴铜矿属特大型斑岩铜矿[3,4]，矿石类型以细脉浸染型硫化矿为主。矿石中铜矿物主要为黄铜矿，其次为辉铜矿－蓝辉铜矿、铜蓝、黝铜矿－砷黝铜矿等，有少量孔雀石、斑铜矿等。主要金属硫化物为黄铁矿，其次为极少量的磁黄铁矿。钼的独立矿物为辉钼矿。金主要以自然金存在，其次为银金矿。脉石矿物主要有石英、绢云母、绿泥石、水白云母、伊利石、黑云母等。

德兴铜矿目前开采的为铜厂矿体。铜厂矿区以大体通过斑岩体中部的深沟将其（在+125 m标高以上）分成南山和北山两部分。而北山因受地形切割又分为黄牛前、西源岭和观音坐莲3个区段。其中西源岭区段矿石除见有较强的硅化、绢云母化、绿泥石化及黄铜矿、黄铁矿、黝铜矿、斑铜矿等含矿热液的蚀变作用外，还存在较强的次生氧化作用，使部分长石高岭土化，部分金属硫化矿物氧化成褐铁矿、铜蓝、孔雀石等。如黄铁矿多氧化成褐铁矿，或表面为褐铁矿包裹中间仍为黄铁矿残留；黄铜矿（包括黝铜矿与斑铜矿）氧化成铜蓝、孔雀石、褐铁矿等次生矿物，或黄铜矿周围氧化成铜蓝、中间仍保留黄铜矿，或次生矿物铜蓝沿黄铜矿、斑铜矿的微裂隙呈网状分布。矿石中的金矿物主要是自然金，其主要共生矿物是黄铜矿，其次是黝铜矿－砷黝铜矿、黄铁矿，偶见在绿泥石、石英、碲铋矿、闪锌矿等矿物中以包体金、粒间金、裂隙金嵌布。其中包体金含量最高，其次为粒间金，裂隙金较少。金的嵌布粒度细微，绝大部分小于20 μm。

2　试验方法

工业试验矿石主要来自铜厂北山西源岭矿区。试验在泗洲选矿厂一期进行，以日处理量8 000 t的磨一工段为试验系统、日处理量10 000 t的磨二工段为对比系统。浮选工艺流程沿用现场的混合浮选、中矿选择性再磨生产工艺流程[1]，未作任何改动。

紫外测量所用仪器为上海第三分析仪器厂的756－CRT紫外－可见分光光度计。所用试剂硫酸铜、氯化亚铜、硫酸亚铁、硫酸铁等为分析纯。纯Mac－12捕收剂为提纯过的产品，气相色谱检测其纯度大于95%。

量子化学计算先用Gaussian公司GAUSSIAN98程序包中的HF方法得到优化空间构成，然后采用密度泛函B3PW91方法计算得到结果。

3　试验结果与讨论

3.1　工业试验

Mac－12＋少量丁黄药工艺不改变现场工艺流程，仅以Mac－12捕收剂代替大部分黄药作捕收剂。工业试验开始后经过短期的调试即进入较稳定运行。自2003年4月30日中班起至5月28日晚班止，统计了Mac－12捕收剂29 d共85个班的工业试验数据，所消耗药剂及其用量见表1，试验结果见表2。

表1　工业试验药剂条件

作业		药剂用量/(g·t^{-1})	
		磨二工段	磨一工段
铜硫混浮	粗选	石灰1 500，Na_2S 50，丁黄药50，111# 20	石灰1 500，Na_2S 50，Mac－12 20，丁黄药10，111# 5
	扫一	丁黄药10，111# 5	丁黄药10，111# 5
	扫二	丁黄药10，111# 5	丁黄药5，111# 5
铜硫分离	粗选	石灰1 100，CTP 20	石灰500，CTP 20
	扫一	丁胺黑药2	丁胺黑药2
	扫二	丁胺黑药1	丁胺黑药1
	精一	石灰600，CTP 10	石灰300，CTP 10
	精二	石灰200	石灰100

表2　工业试验结果

系统	产物名称	处理量/t	品位/%				综合回收率/%			
			Cu	Au	Ag	Mo	Cu	Au	Ag	Mo
磨二	铜精矿	4 369.6	22.23	10.81	49.11	0.127 5	74.59	58.02	63.33	33.15
	原矿	294 081	0.443	0.277	1.15	0.005 72	100.00	100.00	100.00	100.00
磨一	铜精矿	3 372.3	23.16	12.10	52.48	0.156 8	75.64	65.18	62.16	37.05
	原矿	233 272	0.443	0.268	1.22	0.006 12	100.00	100.00	100.00	100.00

注：①磨一处理矿石的平均氧化率为12.32%，磨二处理矿石的平均氧化率为11.94%；

②Au、Ag品位单位为g/t。

工业试验结果表明，与丁黄药混浮工艺相比，Mac－12＋少量丁黄药工艺可显著提高铜精矿的各种选矿指标，其中铜品位提高0.93个百分点，铜回收率提高1.03个百分点；金品位提高1.29 g/t，金回收率提高7.16个百分点；银品位提高3.37 g/t，但银回收率降低1.17个百分点；钼品位提高0.029 3

维普资讯 http://www.cqvip.com

个百分点,钼回收率提高 3.90 个百分点。这表明捕收剂 Mac-12 是硫化铜矿和部分氧化的硫化铜矿的优良捕收剂,其最大特点在于对伴生金具有强力捕收作用,金回收率提高显著。

目前德兴铜矿二段铜硫分离流程为高碱流程,其实质是利用高碱介质石灰对黄铁矿的抑制作用:石灰以氢氧化钙、硫酸钙或氧化钙等形态吸附在黄铁矿表面以及高 pH 值加快黄铁矿表面氧化速度[5]。而一段混浮丁黄药用量越多,进入二段分离的丁黄药量也越大,使得其对 OH^- 离子的竞争能力加强,需要提高矿浆中 OH^- 离子的浓度才能使丁黄药从黄铁矿表面有效解离,从而使二段铜硫分离消耗的石灰量增大。而二段石灰用量的增大,使得矿浆中氢氧根离子(pH > 12)、钙离子、碳酸钙等含量增大,更加抑制了金的浮选[6~8]。当采用新的 Mac-12 + 少量丁黄药工艺时,现场二段石灰用量降低了一半以上,新工艺铜精矿中 Cu、Au、Mo 等元素的品位却比独用丁黄药工艺时的高。这充分说明 Mac-12 对黄铁矿等硫铁矿物的选择性比丁黄药好,正是由于其替代了大部分丁黄药,铜硫分离时石灰用量可较大幅度地降低,这更有利于二段对 Au、Mo 等的回收。

3.2　紫外光谱分析

当 2×10^{-4} mol/L 的硫酸铜溶液与等浓度的纯 Mac-12 等体积溶液混合时,有黄色沉淀生成;相同条件下氯化亚铜溶液与纯 Mac-12 溶液混合时,则有黄绿色沉淀生成,这说明 Cu^{2+} 和 Cu^+ 离子与 Mac-12 之间存在明显的化学作用。过滤这两种含沉淀的溶液后,滤液基本无色,滤液的紫外吸收光谱见图 1,可见,纯 Mac-12 与 Cu^{2+} 或 Cu^+ 离子作用后,其在溶液中的浓度明显降低(吸光度值减少)。而 2×10^{-4} mol/L 的硫酸亚铁或硫酸铁溶液与等浓度等体积的纯 Mac-12 溶液混合时,溶液颜色基本保持不变,图 1 中也没有反映出纯 Mac-12 与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子作用前后的浓度变化,说明在这种条件下,纯 Mac-12 与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子之间不存在化学作用。将 Cu^{2+} 和 Cu^+ 离子与纯 Mac-12 生成的沉淀溶解于正己烷中,溶液的紫外-可见吸收光谱见图 2。由于在 350 ~ 470 nm 范围内没有吸收,因此,Cu^{2+} 和 Cu^+ 离子与纯 Mac-12 作用后生成了新物质。

所以,从紫外吸收光谱结果可得出结论:Mac-12 捕收剂只与黄铜矿表面的特征活性中心 Cu^{2+} 或 Cu^+ 离子发生化学作用,而与黄铁矿表面的特征活性中心 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子没有化学作用,Mac-12 捕收剂为铜硫浮选的选择性捕收剂。

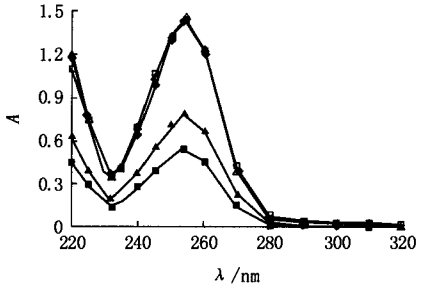


图 1　0.01 mol/L KCl 水溶液中各物质吸光度值 A 与波长 λ 的关系

◆ - 1×10^{-4} mol/L 纯 Mac-12;■ - Cu^{2+} + 纯 Mac-12;▲ - Cu^+ + 纯 Mac-12;△ - Fe^{2+} + 纯 Mac-12;□ - Fe^{3+} + 纯 Mac-12

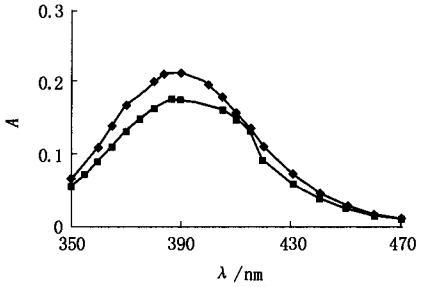


图 2　正己烷溶液中 Cu^{2+} 和 Cu^+ 离子与纯 Mac-12 反应产物的紫外光谱

◆ - Cu^+ + 纯 Mac-12;■ - Cu^{2+} + 纯 Mac-12

3.3　量子化学计算

Pearson 硬软酸碱理论认为,硬酸与硬碱结合,软酸与软碱结合,交界酸碱两边管。矿物易接受电子为酸,捕收剂可提供电子为碱。Glembotskii[9] 认为,黄铜矿中的铜为软酸,黄铁矿中的铁为硬酸或交界酸。密度泛函 B3PW91 计算的部分硫化铜矿捕收剂中硫原子的净电荷见表 3。表 3 表明,丁黄药硫原子的净负电荷最大,其次是 Z-200,最小的为 Mac-12。硫化铜矿捕收剂反应中心的硫原子为软碱,其净负电荷反映其软碱性的相对强弱,净电荷负值越大,其相应的给电子能力越强,其软碱性越弱,与交界酸或硬酸的作用相对增强。Mac-12 捕收剂中硫原子的净负电荷最小,其软碱性相对最强,更易与软酸结合。因此 Mac-12 捕收剂易与黄铜矿作用,而难与黄铁矿作用,即 Mac-12 捕收剂对黄铁矿等硫矿物的选择性好于丁黄药和 Z-200。

根据普遍化微扰理论(Generalized Perturbation Theory)[10,11] 和浮选药剂能量判据方程[12] $\Delta E_T = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$,浮选剂与矿物作用的总能量变化

维普资讯 http://www.cqvip.com

ΔE_T 由静电作用 ΔE_1、正配键共价作用 ΔE_2、反馈键共价作用 ΔE_3 组成，ΔE_T 的值越负，表示药剂与矿物的作用越强。

表3　捕收剂硫代羰基官能团中硫原子的净电荷

捕收剂	丁黄药	Z-200	Mac-12
净电荷	-0.346 6，-0.295 2	-0.320 3	-0.292 4

浮选药剂能量判据方程中的静电作用 ΔE_1 由药剂与矿物的净电荷决定，对于硫化矿浮选捕收剂，其对总能量变化 ΔE_T 的贡献很小，可忽略。正配键共价作用 ΔE_2 与矿物接受电子的能力和药剂给出电子的能力有关，黄铁矿表面的铁接受电子的能力强于黄铜矿表面的铜，因此为减弱黄铁矿与捕收剂的正配键共价作用，提高捕收剂对黄铁矿的选择性，捕收剂给电子的能力不能过强；反馈键共价作用 ΔE_3 与矿物反馈电子的能力和药剂接受电子的能力有关，黄铜矿表面的铜反馈电子的能力强于黄铁矿表面的铁，为加强黄铜矿与捕收剂的反馈键共价作用，要求捕收剂含有能强烈接受反馈电子的官能团。

量子化学计算表明，捕收剂 Mac-12 的 LUMO（最低未占分子轨道）和 NLU（第二最低未占分子轨道）能量接近，且由各原子的 P_Z 轨道组成，可“肩并肩”形成 π 键，具有强烈接受反馈电子的能力。因此捕收剂 Mac-12 与黄铜矿等铜矿物的反馈键共价作用 ΔE_3 对总能量变化 ΔE_T 的贡献很大，Mac-12 是硫化铜矿物的强捕收剂。与丁黄药相比，Mac-12 与矿物（黄铜矿或黄铁矿）的正配键共价作用 ΔE_2 对总能量变化 ΔE_T 的贡献变小，而与矿物（黄铜矿或黄铁矿）的反馈键共价作用 ΔE_3 对总能量变化 ΔE_T 的贡献变大，从而在增大对黄铜矿和黄铁矿亲固能力的差异的同时，保持（或增加）对黄铜矿的亲固能力。

4　结　论

（1）紫外-可见光谱和量子化学计算研究结果表明，溶液中新型捕收剂 Mac-12 与 Cu^{2+} 和 Cu^{+} 离子能发生化学作用而生成新物质，而与 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子之间不存在化学作用；Mac-12 的反应中心硫原子给电子的能力较弱，而接受反馈电子的能力很强，其对提供反馈电子能力较弱的硬酸黄铁矿的捕收能力极弱，而对易提供反馈电子的软酸黄铜矿的捕收能力强。Mac-12 捕收剂对黄铜矿等铜矿物具有强的亲固能力，同时对黄铁矿等硫矿物具有好的选择性，是硫化铜矿和部分氧化的硫化铜矿的优良捕收剂，非常有利于硫化铜矿石中伴生金的回收。

（2）德兴铜矿工业试验结果表明，与传统黄药工艺（70 g/t）相比，Mac-12 + 少量丁黄药（25 g/t）工艺可降低铜硫浮选分离的石灰用量，提高铜精矿中铜品位0.93个百分点、铜回收率1.03个百分点，金品位1.29 g/t、金回收率7.16个百分点，钼品位0.029 3个百分点、钼回收率3.90个百分点。

参　考　文　献

1　陈秋兰. 德兴铜矿浮选流程沿革评述. 有色金属（选矿部分），2001(2)：24～28

2　熊喜林. 提高粗精矿再磨效率的探讨. 金属矿山，1999(7)：42～44

3　朱　训，黄崇轲，芮宗瑶，等. 德兴斑岩铜矿. 北京：地质出版社，1983

4　戴犹芳. 德兴铜矿北山伴生金银赋存状态及富集特征的研究. 铜业工程，1996(2)：7～12

5　覃文庆，龙怀中，邱冠周，等. 高碱（石灰）体系中黄铁矿表面性质及其活化. 有色金属，1996，48(4)：35～38

6　刘广义，钟　宏，王　晖，等. T-2K捕收剂优先浮选硫化铜矿石的研究. 金属矿山，2003(1)：31～33

7　罗惠华，罗廉明，王玉林，等. Y-98捕收剂选金、铜的试验研究. 金属矿山，2001(3)：30～32

8　郑　昕，冯其明. 金浮选电化学原理及应用. 矿冶工程，1995，15(4)：32～36

9　Glembotskii A V. Theoretical principles of forecasting and modifying collector properties. Tsvet. Metally.，1978，51：86～89

10　刘靖疆. 应用量子化学. 北京：高等教育出版社，1994

11　杨　频，高考恢. 性能-结构-化学键. 北京：高等教育出版社，1987

12　王淀佐，林　强，蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计. 长沙：中南工业大学出版社. 1996

（收稿日期　2005-08-05）

·信息苑·

2006年部分科技期刊联合征订启事

《中国矿业》（月刊）　正文88页，国内外公开发行。国内邮发代号2-566，全国各地邮局均可订阅；国外发行由中国国际图书贸易总公司承办。国内每期定价10元，全年定价120元。地　址：北京市西直门外文兴街1号《中国矿业》杂志社；邮　编：100044；电　话：（010）68332570　88399360；传　真：（010）88374941；E-mail：magazine@chinamining.com.cn。