

中南大学
硕士学位论文
永平铜矿T-2K全优先浮选新新工艺的研究
姓名：詹健
申请学位级别：硕士
专业：矿物加工工程
指导教师：王毓华;彭人楠
20031201

原创性声明

本人声明，所呈交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了论文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中南大学或其他单位的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所作的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名： 詹健 日期： 2003 年 12 月 日

关于学位论文使用授权说明

本人了解中南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留学位论文，允许学位论文被查阅和借阅；学校可以公布学位论文的全部或部分内容，可以采用复印、缩印或其它手段保存学位论文；学校可根据国家或湖南省有关部门规定送交学位论文。

作者签名： 詹健 导师签名： 王航军 日期： 2003 年 12 月 日

前 言

提高铜精矿品位是江西铜业公司十五科技攻关的重要内容,对于提高冶炼产能及综合经济效益具有十分重大的作用与意义。

永平铜矿选矿厂是日处理万吨的大型矿山,隶属于江西铜业公司。1984 年投产至今,在选矿工艺管理制度、工艺流程、药剂制度、设备配置等方面进行了大量的研究、试验和改造工作。选矿生产工艺先后经历了混合浮选、分步优先浮选和部分混合浮选三个阶段,选矿工艺渐趋完善,选矿技术经济指标逐步提高。在现有生产工艺条件下,要进一步提高铜精矿品位和回收率具有较大难度,因此,积极寻求新型、高效的捕收剂,并配合新的工艺流程,是提高永平铜矿铜精矿品位和回收率的重要途径。

新型捕收剂 T-2K 是中南大学化工冶金与环境化工研究所与永平铜矿合作,围绕提高铜精矿品位这一课题,通过药剂分子设计与合成技术的研究,成功研制开发出的一种硫化铜矿高选择性药剂。试验结果表明,T-2K 在中性-弱碱性介质中对铜矿物具有优良的捕收性能和极强的选择性,在较低的石灰用量下可实现永平铜矿矿石的全优先浮选,获得了良好的技术指标。

本论文认真分析和总结永平铜矿的选矿工艺现状及存在问题的基础上。对 T-2K 全优先浮选工艺的试验室试验和工业试验进行了系统、深入的研究,并研究了浮选过程相关的作用机理。

第一章 文献综述

1.1 硫化铜矿浮选工艺研究现状

1.1.1 传统浮选工艺

硫化铜矿浮选的传统工艺可分为混合浮选工艺和优先浮选工艺两大类。结合矿石性质的特点，各矿山所采用的选矿工艺又有着不同的特色。

(1) 混合浮选工艺

德兴铜矿是我国特大型的斑岩型铜矿，该矿山开展了一段铜硫混浮二段中矿选择分级再磨浮选新工艺的研究，工业实验表明新工艺可使显著提高铜和金的回收率^[1]。

狮子山铜矿属矽卡岩型铜矿，经采取适当提高磨矿细度、降低矿浆 pH 值、用丁基铵黑药和 P-60 组合捕收剂，有效地提高了伴生金银的回收率^[2]。

丰山铜矿使用粗精矿再磨铜硫分离的浮选流程，添加混合捕收剂、降低 pH 值、强化混合浮选、在铜硫分离浮选作业添加有助于金银的捕收剂，提高了铜金银的回收率^[3]。

(2) 优先浮选工艺

建德铜矿为铜、锌、硫复杂多金属硫化矿，分离难度很大，用快速浮选及粗精矿再磨工艺实现了铜、锌、硫的分选，工业实验表明，该工艺显著地提高了铜及伴生金、银的回收率^[4]。

小寺沟铜矿属低铜、低硫的难选铜矿，针对矿石含原生矿泥多，磨矿过程易产生次生矿泥的特点，采取粗磨抛尾粗精矿再磨精选中矿单独处理、出两个铜精矿的流程，并用高碱+混合捕收剂制度，选别指标大幅度的提高^[5]。

白乃庙铜矿属含泥较多的铜矿，针对矿石含泥量大的特点，采用一次粗选单独出精矿、二次粗选和三次精选得第二个精矿的生产流程，并在磨矿作业添加柴油以强化丁基黄药的捕收作用，工业生产表明铜、金、银的回收率有很大的提高^[6]。

四家弯铜矿属矽卡岩铜矿，含硫化铜、氧化铜的混合矿，用优先工艺浮选硫化铜，再用硫化钠法浮选氧化铜的浮选流程，工业试验得到较原生产流程更高的铜、金、银回收率^[6]。

1.1.2 新浮选工艺

随着硫化铜浮选工艺研究的深入，相继出现分支串流及电化学浮选新工艺。

(1) 分支串流浮选工艺^[7]

分支串流浮选新工艺的应用对铜选矿技术的发展起到了极大的推动作用。德兴铜矿工业实验表明,通过应用该工艺铜精矿品位提高 2.74%,回收率提高 0.7%,浮选药剂消耗明显下降。

宝山铜矿采用分支串流浮选工艺后,铜钼混合精矿不需要集中精选就可进入铜钼分离系统。

东川矿务局采用分支串流浮选工艺,浮选作业减少了 3#系统精选浮选机 24 台,精选搅拌槽 2 台,年节约电费 16 万元,节约药剂费用 32 万元,银回收率的提高,增加经济效益 65 万元。

(2) 电化学浮选工艺^[7]

近几年来电化学调浆工艺在国内外进行了许多研究工作,取得了重大进展,被认为是强化浮选工艺有前途的重要途径之一。

俄罗斯采用通电处理(阴极电流 $70-90\text{A/m}^2$,通电时间 7-10min)可以强化硫化钠对硅孔雀石的活化作用,使其可浮性由 56%提高到 81%。对黄药或黑药在 $248-320\text{A/m}^2$ 电流强度下进行电化学处理,可使铜和镍的回收率提高 6.54%和 1.65%,精矿中铁含量降低了 4.95%。

美国进行了外控电位下辉钼矿与黄铜矿的分离,在外控电位-1.2V 时,辉钼矿难浮,黄铜矿不浮。当电位升至+0.3V 时,辉钼矿难浮,黄铜矿可浮。

湖北铜录山铜矿用石灰调节矿浆 pH 值为 10-11,矿浆电位调至 142-189mv,实现了硫化铜矿的无捕收剂、少捕收剂(45g/t)浮选,可以获得与常规浮选相近的浮选指标,而选矿药剂用量大幅度减少。

对于矿石中含有大量黄铁矿和磁黄铁矿的铜镍矿或铜锌矿,通过采用充气加速硫化铁矿的氧化来强化分选过程。加拿大诺兰达公司选矿厂处理铜、锌、黄铁矿和磁黄铁矿矿石,除了在磨矿作业中的矿浆充气外,还在铜锌浮选前充气调浆,有效地抑制了黄铁矿和磁黄铁矿,并使铜的回收率提高了 4%。

1.2 硫化矿浮选药剂的研究现状与发展

从 20 世纪初以来,硫化矿物浮选的重要性在工业上日益体现出来。在最近的几十年里,硫化矿物浮选捕收剂无论在使用范围、品种、数量及质量,还是在药剂筛选、合成、作用机理方面均取得了长足的发展。八、九十年代以来,研究工作者以提高效率、降低药耗、增加经济效益、减少污染为出发点,加强了对传统的黄药、黑药、胺类和脂肪酸等药剂的改性和对新型、高效、无毒(或低毒)、低成本的药剂的开发研究;

另外, 混合用药也成为浮选药剂研究的主流方向之一。

1.2.1 黄药类捕收剂的发展

(1) 黄药

黄药即烷基黄原酸钠(钾), 又称烷基二硫代碳酸钠(钾), 具有 ROCSSMe (Me 为钠或钾离子) 的结构式, 从 1925 年就开始在硫化矿浮选中应用^[8]。低级黄药无起泡性能, 水溶性良好, 易制造, 价格不高, 缺点是有一定的毒性和臭味, 且性质不太稳定, 用于硫化矿之间分选时, 其选择性不够理想, 必须与适当的抑制剂配合使用, 才能达到分选的目的。高级黄药也可用作铜铅等氧化矿的捕收剂, 但在使用前, 必须用 Na_2S 在矿浆中将氧化矿硫化, 使氧化矿颗粒表面生成一层硫化物薄膜。

Y-89 系列捕收剂是广州有色金属研究院于 20 世纪 80 年代研制的长碳链的新型高级黄药类捕收剂, 并且在 90 年代与株洲选矿药剂厂共同开发成功。1999 年用 Y-89 来浮选湖北铜录山原生矿^[9~13], 与用异丁基黄药对比铜精矿指标大体相当, 而铜精矿中金品位提高了 1.39g/t, 金回收率提高 5.39%; Y-89 系列捕收剂中除 Y-89 外还有 Y-89-5 和 Y-89-3 等, 用 Y-89-5 作捕收剂浮选鸡笼山金矿石的试验结果表明, 它的适应性强, 比原来所用的丁铵黑药混合捕收剂效果好, 精矿金品位可提高 0.69%, 同时能有效地降低药剂费用 0.38 元/吨原矿。在其它矿山使用结果表明, Y-89 系列捕收剂对金铜浮选指标均有提高。美国专利^[14]通过黄药经过次氯酸盐氧化后浮选硫化矿, 效果很好, 用改性了的 3-甲基-苄基黄药浮选黄铜矿, 其效果也良好。将黄药与其它类药剂混合使用, 是近年来浮选应用的研究热点。

(2) 黄原酸酯

黄原酸酯类捕收剂作为黄药的衍生物, 是自然金、铜、铅、锌、铁、砷、锑、钼、汞硫化矿的有效捕收剂; 在某些情况下与水溶性的捕收剂混合使用, 可以改善分选效果, 特别在低 pH 值条件下, 对黄铜矿的浮选效果特别好^[15~17]。阿克尔曼^[18]在微量浮选机上用黄原酸甲酸酯作捕收剂, MIBC 作起泡剂, 对粒度为 48~65 目的硫化铜和黄铁矿纯矿样进行氮气浮选, 评价了在黄原酸基和甲酸基位置上的烃基取代基团变化对这类捕收剂浮选黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和黄铁矿的影响。另外, 国外文献报道^[19], 商品名为 Orform CO800 的烷基黄原酸酯能改善复杂硫化矿分选中自然金和铜的回收率, 联合硅酸钠和羧甲基纤维素抑制脉石矿物, 铜回收率达到 90%, 金回收率达到 70%。黄原酸酯不仅可单独使用, 而且也可与别的药剂组成混合药剂应用于浮选实践中。南非专利^[20]曾报道硫氨酯与黄原酸酯组成的混合药剂, 不仅对铜精矿有较强的缔结能力, 而且对硫化铁的选择性强。对品位为 0.428% 的铜矿石进行浮选, 铜回收率可达 59.4%, 品位为 7.22%。

(3) 硫氨酯类

以 Z-200(O-异丙基-N-乙基硫氨酯)为代表的硫氨酯是指具有 R_0CSNHR' 通式的一类化合物。作为黄药的衍生物(由烷基胺-RNH 取代了黄原酸 $ROCSSH$ 中的巯基),它是近、现代浮选中国内外研究和应用较多的一类非离子型硫化矿捕收剂。这种硫化矿浮选药剂具有以下浮选特点^[21~25]:对硫化铜矿、铜离子活化了的闪锌矿和金的捕收能力较强,而对硫化铁等硫化矿物的捕收能力比较弱,因而在铜硫、金硫及锌硫浮选分离中表现出良好的选择性;可在弱碱性条件下使用,减少了石灰用量,从而有利于硫浮选和硫精矿过滤;用药量少、一般为黄药的 1/3~1/4,且兼有起泡性。不过由于硫氨酯价格较贵,限制了它在硫化矿浮选中的广泛应用。

栾和林等用 $NaSCN$ 、 RX 、 ROH 为原料,采用一步合成法生产的 PAC(全名为 Promotor and Collector)也属于硫氨酯类的硫化矿捕收剂。用新型捕收剂 PAC 对建德铜矿铜锌硫化矿的选矿试验研究表明,单独使用新药剂 PAC 做捕收剂时,可使铜精矿的品位提高 8%,使铜精矿中锌、硫的损失率分别下降 7%~15%,伴生金银回收率明显上升。该类药剂用量少,捕收性强,选择性好,与传统的药剂相比可使金回收率提高 3~7%,铜锌的分离度提高 7~9%^[4,26~28]。

唐林生、林强^[21]合成的 O-乙基-N,N-二甲基硫氨酯(ZL4020)用于高旺金矿的伴生金铜矿石浮选分离,工业试验结果表明,与丁基黄药相比,在精矿品位相近的情况下,ZL4020 浮选的铜、金回收率分别可提高 2%,药剂费用降低约 25%。袁明华^[29]等人用 ZL4020 作捕收剂对大红山矿副产金回收率进行研究的试验结果也表明,与丁基黄药相比,在铜精矿品位和回收率保持相近的前提下,用 ZL4020 作捕收剂,金回收率提高了 2.67%,与 Z-200 药剂相比,ZL4020 的性能略优,但价格便宜,可作为 Z-200 药剂的代用品。

近年来国内外研究者加强了硫氨酯工业应用研究方面工作。高起鹏^[30]在对珲春金铜矿金铜精矿降砷研究时,成功地采用了乙基硫氨酯作金铜捕收剂,亚硫酸钠作为砷矿物的抑制剂,使金铜精矿含砷由原来 0.74%下降至 0.40%以下,金由 40 克/吨提高至 50 克/吨,铜品位由 10%提高到 15%以上,金回收率略有提高,铜回收率提高 3.0~5.0%。刘如今^[31, 32]用苯硫氨酯对铜铅锌硫化矿石进行了研究,实践结果表明:在自然 pH 条件下,用苯硫氨酯对单一硫化铜矿石的选铜指标与常规药剂相比,铜精矿品位和回收率分别提高 3.31%和 1.09%,分选效率提高 1.40%。对高硫含铜硫化矿石,用苯硫氨酯进行浮选,并配合少量黄药,获得铜精矿含铜 24.85%,铜回收率为 91.08%。此外,苯硫氨酯对高砷含铜硫化矿石、复杂铜锌硫化矿石、铅锌硫化矿石均有较好分选效果。五华山铜矿^[33]应用硫氨酯优先浮铜,硫酸铵活化黄药浮硫工艺比黄药混合浮选工艺的铜精矿品位和回收率分别提高 2.35%和 2.17%,硫精矿品位和回收率分别提高 11.08%和 40.38%。黄开国、张小云^[34]以硫氨酯为捕收剂,对六方硫镍矿和辉铜矿

浮选行为以及高冰镍的浮选分离进行了研究。试验结果表明,硫氨酯对辉铜矿捕收能力强,对六方硫镍矿捕收能力弱,具有很好的选择性能,有利于高冰镍的浮选分离,能很好地降低铜精矿和镍精矿的互含。李玉芬^[35]用 Z-200 作捕收剂,CCF 组合作抑制剂,对广西某地高砷铜矿中的铜砷进行分离,可获得品位为 28.97%~29.65%,含砷 1.06%~0.91%的铜精矿,铜回收率达 89.12%~92.82%,浮选效果比原来的丁基黄药好。有人用^[36, 37]乙氧基羧基硫代氨基甲酸异丁基酯(Aero5415)、O-异丙基-N-乙基硫氨酯(Z-200)和丁基乙氧基甲酰基硫脲(BECTU)作捕收剂,分别针对黄铜矿、方铅矿、黄铁矿进行浮选试验。研究表明,它们对黄铜矿的捕收性能均比方铅矿、黄铁矿强,当 pH 值较低和捕收剂浓度升高时,浮选性能增强,对黄铜矿来说丁基乙氧基羧基硫脲稍优于 Aero5415,但比 Z-200 则好得多;但在高 pH、低用量时,这三种药剂均显出良好的捕收性能。印度尼西亚^[38]的一个铜选厂,计划在不降低铜回收率的前提下提高黄金回收率,在筛选了大量药剂后发现,用 Aero-7249 代替 Aero-3477 为主要捕收剂有良好的效果,在不降低铜回收率的前提下黄金回收率提高 34.5%。D.福内西罗^[39]等研究表明,不同长度烃链的硫代氨基甲酸丙烯酯(ATC)、烷基/烯丙基和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯(ECTC)和乙氧羰基硫脲(ECTU)是黄铜矿的选择性捕收剂。在黄铜矿和被铜离子活化的闪锌矿与黄铁矿的浮选分离中,其捕收能力与乙黄药相当,但选择性更好,它对黄铁矿的捕收较弱,特别是在中性 pH 条件更为明显。根据浮选结果、X 射线光电子能谱和瞬时二次离子质谱结果,提出了这些捕收剂与硫化矿物相互作用机理,这些捕收剂通过与一价铜离子生成强金属螯合物,与铜离子发生特效化学反应,而具有良好的选择性。

硫氨酯不仅可单独使用,而且在多数情况下是与价格较便宜的黄药、黑药等离子型浮选剂组成混合药剂应用于浮选实践中。组合用药不但可以降低药剂使用成本,而且可以利用不同药剂之间的协同作用,增强药剂的浮选效果。例如,康宝琳等人^[40]用石灰和硫代硫酸钠为毒砂抑制剂,甲基硫氨酯和苯胺黑药为选铜捕收剂,并采用再磨及增加精选次数等措施,解决了该矿铜精矿含砷高的难题。美国专利 4702822^[41]所介绍的一种用于有色金属硫化矿浮选的混合捕收剂是由含有一个或多个一硫化物官能团的最少含有四个碳原子的化合物及烷基硫代碳酸盐、硫代氨基甲酸酯、硫代磷酸盐三者之一或全部的混合物组成。这种混合捕收剂适用于铜、锌、钼、钴、镍、砷、铅、银、铬、金、铂、铀的硫化矿及其混合物,特别适用于辉铜矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿、斑铜矿和镍黄铁矿。对于有色金属硫化矿和硫化的氧化矿可以获得极高的回收率;当硫化矿中有铁存在时,对硫化矿和硫化的氧化矿具有很好的选择性及良好的动力学性质。

1.2.2 黑药类捕收剂的发展

黑药的化学名称为二烷基二硫代磷酸(盐), 具有 $(RO)_2PSSH$ 或 $(RO)_2PSSMe$ 结构式, 式中的 Me 代表钠离子或铵离子, 而 R 可以是芳基, 称为酚黑药; 亦可以是烷基, 称醇黑药。我国常用的醇黑药有丁基铵黑药。黑药能作硫化矿捕收剂的重要原因是它与金属离子能生成难溶盐, 在选矿厂实践中, 黑药对硫化矿物捕收能力比黄药要弱些, 浮选速度要慢些, 但是其对硫化铁矿物的选择性比黄药要好些。与黄药类似, 随着 R 基团中的碳原子数的增多, 硫化矿物的浮选回收率增加, 为了提高其选择性, 黑药一般还需要添加石灰来提高浮选溶液的 pH^[23]。

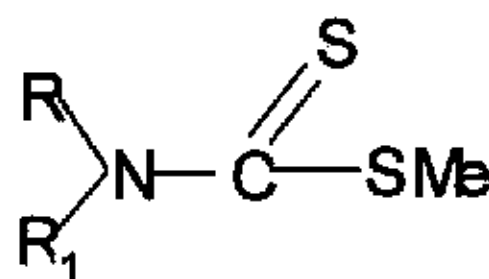
磷胺六号黑药及苯胺黑药是工业上常用的黑药类药剂。用磷胺六号黑药^[42] 在非氰药剂制度下在凡口铅锌矿进行浮选铅矿物的试验。试验结果表明, 与使用 25 号黑药、乙基黄药相比, 其铅回收率提高 1.86%。苯胺黑药由于文涌在 1981 年研制成功, 先后在凡口铅锌矿, 栖霞山铅锌矿和大宝山铜矿等工业试验中取得取得好的浮选指标。最近在水口山^[43]康家湾矿浮铅作业中与原生产用的 25 号黑药作对比试验。其铅回收率相当, 而铅精矿品位略有提高, 铅精矿中银回收率提高了 5.8%, 同时尾矿废水中消除了甲酚对环境的污染。

为了开发高性能的黑药类硫化矿捕收剂, 一些研究工作者对传统黑药进行了改性研究。例如吕金玲^[44]为了提高丁基铵黑药的捕收性能, 利用浮选药剂学原理, 推算设计出复合铵黑药的结构, 在原丁基铵黑药中复合以二硫代磷酸根为极性基, 异丁基为非极性基的异丁铵黑药, 经过选矿试验及工业使用, 证明其浮选性能与理论设计相符。

混合用药也是黑药应用中的一个趋势, 这包括不同种黑药间的混合使用及黑药与其它药剂混合使用两方面。例如锡铁山铅锌选厂利用 25 号黑药与苯胺黑药组合使用, 比单用一种黑药时铅回收率提高 8.78%, 银回收率提高 7.8%, 西林铅锌矿采用丁基黄药、苯胺黑药、丁铵黑药组合使用, 铅回收率达到 91.8%^[45]。将少量的丁铵黑药与煤油混用, 浮选陕西某难选辉钼矿, 与单独使用浮选辉钼矿的典型捕收剂煤油相比, 辉钼矿回收率提高 3%~4%^[46]。

1.2.3 硫氮类捕收剂的发展

硫氮(N, N-二烷基二硫代氨基甲酸盐)捕收剂具有下面的通式:



式中: R_1 可以是 H, R、 R_1 也可以是芳基、脂环基、杂环基等; 但一般用的是 $R=R_1$ 的两个烷基; Me 一般为钠离子。

硫氮捕收剂^[47~50]在工业上应用较多的是乙硫氮，其捕收性能与黄药相似，但比黄药的捕收能力强，用药量比黄药成倍、以至数十倍地降低，在浮选指标相近的情况下，乙硫氮的用量为黄药的 1/20~1/30。在工业上获得应用的新型硫氮酯类捕收剂有二硫代氨基甲酸- α -羧基丁酯及二硫代氨基甲酸- α -羧基乙酯。其对铜的捕收力较强，对黄铁矿及未活化的闪锌矿捕收力弱，可用于铜硫浮选分离，浮选指标高于丁基黄药，其结构式分别为 $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{S}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 和 $\text{NH}_2\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。据报道用它们代替黄药浮选辉铜矿和金，可以减少石灰用量，并取得很好的铜硫分离效果。

硫氮酯作为硫氮的衍生物，由烃基或烃基的衍生物取代“硫氮”的金属离子 Me 生成，其主要代表有硫氮丙烯酯、硫氮丙烯腈酯、硫氮腈酯等。与其它酯类捕收剂比较，无论单独使用或与水溶性离子型捕收剂混合使用，硫氮丙烯酯类捕收剂对黄铜矿一般具有较高的浮选活性，用于浮选闪锌矿，也得到良好的结果。硫氮腈酯具有捕收兼起泡性能，在铜陵狮子山铜矿、白银铜矿，德兴铜矿等硫化铜矿的工业试验表明，硫氮腈酯可代替黄药和松醇油，其用量为黄药和松醇油的 1/4~1/3，对选矿指标有一定程度提高，可显著降低选矿药剂费用^[51]。

1.2.4 硫醇及杂环类

硫醇及杂环类硫化矿捕收剂包括硫醇、硫酚、巯基苯骈噻唑(简称噻唑)及咪唑硫醇等巯基化合物。

正十二烷基硫醇是由美国 Penmwalt 公司出售的产品，其主要成分除正十二烷基硫醇外，还加有水溶性的分散剂，在许多处理金属硫化矿的工业试验中对用药量、加药地点和浮选 pH 值的研究中，大量的研究结果显著地表明，这种药剂能增加铜、钼和贵金属的回收率；而且用量比常用捕收剂低，通过对 30 种以上实际硫化矿物的考察，证明这种药剂是高效的和多用途的捕收剂^[52~54]。为了消除低级硫醇的臭味，结构为 $\text{R}_1\text{-S-R}_2$ (R_1 和 R_2 是烃基)的硫醚类硫化矿捕收剂也在工业上获得应用，它对铜矿石的选择性优于黄药，例如用乙基庚基硫醚浮选黄铜矿，与黄药对比作试验取得好结果。另外，适当加入亲水基团到高级硫醇上，可增加其可溶性，提高浮选效果，例如菲利普石油公司研制的乙羟基烷基硫醇 $\text{HS-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-(CH}_2)_n\text{-CH}_3$ 浮选黄铜矿和辉铜矿，就比戊基黄药浮选效率高得多^[6]。印度 Rakha 铜矿^[55]使用杂环类捕收剂 Lix-65NS(芳烃-2-羟基-5-壬基二苯甲酮肟)浮选铜矿石，开路浮选试验表明，含铜 1% 的原矿，在自然 pH 矿浆中经过一段浮选即可得到铜品位 23.7%，铜回收率为 92.7% 的铜精矿，选别指标高于目前选厂粗选-扫选-二段精选所获得的指标，不用添加起泡剂和抑制剂是 Lix-65NS 相对于硫醇类捕收剂的一个优点。

巯基苯骈噻唑(MBT)及其衍生物是对铜硫矿物有较强捕收力和选择性的杂环类新捕收剂。它有一个混合的脂肪族-芳香族结构和一些能与铜离子形成螯合物的官能

团,还可在它的苯环上接上烷基从而形成新的捕收剂。巯基苯骈噻唑的衍生物对铅、锌硫化矿物和黄铁矿物也有良好的捕收力。A.M.马拉比尼^[56]合成出含有一个混合的脂肪族-芳香族结构及能与铜离子形成螯合物的官能团的巯基苯骈恶唑,它也是浮选黄铜矿的新型含巯基的杂环类捕收剂。研究表明 5-甲基-2-巯基苯骈恶唑(MMBO)和壬基-巯基苯骈恶唑(NMBO)捕收效果最好。用 MMBO 和戊基黄原酸钾进行的平行试验,当用 MMBO 浮选时,铜品位和回收率分别为 7.14%和 73.87%,而用戊基黄原酸钾进行浮选试验时,铜品位和回收率则分别为 2.11%和 73.54%。Ackerman^[57]用巯基苯骈恶唑、巯基苯骈噻唑(MBT)、巯基苯基咪唑、1-羟乙基-2-十七烷基二咪唑啉、8-羟基咪唑啉、咪唑、辛基羟肟酸钾、辛基肟等螯合捕收剂浮选硫化铜矿和黄铁矿,比较它们的捕收性能,试验结果表明,在前面所列的螯合捕收剂中对硫化铜矿的浮选性能以 1-羟乙基-2-十七烷基二咪唑啉效果最好,这些螯合捕收剂对硫化铜矿和黄铁矿的捕收性能顺序大致为:黄铜矿=辉铜矿>铜兰>>斑铜矿>>黄铁矿。

硫代磷酰氯也可作为硫化矿捕收剂,杨晓玲^[58]等对其捕收性能进行研究,证实了这类捕收剂对于黄铜矿的捕收能力最强,对方铅矿、闪锌矿稍次,而对黄铁矿和毒砂的捕收能力较弱,对铜-砷、铜-铅等有较好的分选效果。

1.2.5 其它硫化矿捕收剂

不少的作者为了保护知识产权,将自己研制的硫化矿捕收剂用代号表示。

BK-301 是在^[59]吸收国外捕收剂 S-4037 优点基础上结合我国原料特点研究成功的一种新型硫化矿复合捕收剂,对铜、锌硫化矿及伴生金银的浮选研究表明,该药剂在低碱度介质兼有捕收能力适中和选择性好的特点,它有利于铜、锌的浮选分离和硫化铁矿物及伴生金银的综合回收。对于矿石性质差异大,品位波动激烈的含铜和钴的铁矿石,在生产上采用黄药捕收铜和钴时,难于适应矿石性质的浮动变化,且浮选药剂用量大,选别指标难以提高。针对这一问题,北京矿冶研究总院开发了新型 TF-3 系列浮选药剂,对铜及钴的捕收性能良好,药剂用量大大减少,有良好的经济效益和社会效益^[60]。SK-9011 新型捕收剂^[61, 62]是沈阳矿冶研究所于雪研制,该药剂对金铜捕收能力强,有选择性好,起泡性能好,浮选速度快,适应性广,用量少等特点。邵广全^[63]针对易门大红山铜矿选厂生产铜精矿伴生金银回收率低的问题,在确保铜指标不降低前提下,以组合药剂 BJ-1201 为捕收剂,大幅度地提高了大红山铜矿伴生金银的回收率,经济效益显著。NXP-1 也是硫化铜矿的有效捕收剂兼起泡剂,在弱碱性条件下(pH8.5~9.5),优先浮铜取得较好的指标,小型试验与工业试验表明,在传统工艺条件下,与乙基黄药和丁基黄药在高碱度条件下优先浮铜相比,铜回收率及铜精矿的品位显著提高^[64]。

1.2.6 新药剂的研究方向

综观药剂研究与应用的主要方向是围绕高效率、低药耗、减少污染、加强综合利用和深加工,尽可能利用价格便宜的石油化工和农林化工的产品或副产品为原料加工药剂,研究新型、高效、无毒(或低毒)的药剂。例如,研究组合用药,发挥组合药剂的协同作用,强化药剂功能在原有药剂中引入新的活性官团,改善和加强药剂性能与效果。研究工作重视对各种矿用药剂进行卓有成效的总结、分析、设计寻找新药剂。

1.3 永平铜矿矿石性质及工艺进展

1.3.1 矿石的矿物组成

永平铜矿选矿厂是日处理万吨的大型矿山。其原矿中的铜矿物主要为:黄铜矿、铜蓝、辉铜矿—蓝辉矿等,其它铜矿物还有黝铜矿—锑黝铜矿、斑铜矿、孔雀石、蓝铜矿等;矿石中主要金属硫化物有:黄铁矿(包括白铁矿)、闪锌矿、方铅矿以及少量磁黄铁矿、辉钼矿等;铁的氧化物有赤铁矿、褐铁矿和磁铁矿等。

据相关资料介绍,银矿物主要有:碲银矿、针硫铋铅矿、块辉铅铋银矿、块硫铋银矿、粒碲银矿、硫铜银矿等,含银矿物有贺硫铋银矿、锑黝铜矿等,其次还有微量与银矿物共生的方铅矿也含微量银。从银矿物组成可知,矿石中银的含量并不高,但其矿物组成十分复杂,它们多为铋、铅、硫的硫化物和碲化物,这对于在选铜作业中回收银是有利的,因为它们容易和铜矿物一起进入铜精矿,但由于嵌布特征和嵌布粒度较细的原因,又给综合回收造成不利的影响。

脉石矿物主要有:石英、石榴子石、方解石等,其它脉石矿物还有透辉石、透闪石、高岭石、水云母、绢云母、白云母、长石、蛇纹石、金红石、绿泥石等,原矿中各矿物的相对含量见表 1-1。

表 1-1 原矿中各矿物的相对含量

矿物名称	黄铜矿	黄铁矿 +白铁矿	辉铜矿+铜蓝 +斑铜矿	赤铁矿+磁铁矿 +褐铁矿	闪锌矿	方铅矿
含量,%	1.3	16.0	0.2	5-6	0.15	微量
矿物名称	孔雀石	石英+高岭石	石榴子石	方解石	其它	
含量,%	微量	45-50	15-20	3-5	5-10	

1.3.2 主要矿物的嵌布特征

原矿中主要矿石的嵌布特征分别表述如下:

(1) 黄铜矿

黄铜矿是矿石中最主要的铜矿物，粒度一般在 0.01mm~1mm 之间，主要呈不规则粒状嵌布于脉石矿物中、其次呈不规则细粒状、脉状及星状嵌布于脉石矿物中。黄铜矿与黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、锑黝铜矿及银金矿、碲银矿等部分银矿物关系密切，还与次生硫化铜矿物铜蓝、蓝辉铜矿关系密切，它们往往在其边缘交代形成镶边结构或交代残余结构。另外黄铜矿与闪锌矿常形成固溶体结构，有时又以小微粒嵌布于磁铁矿集合体晶隙中。

(2) 辉铜矿、铜蓝

辉铜矿、铜蓝是矿石中主要的次生硫化铜矿物，两者多紧密共生，粒度一般为 0.01mm 到 0.1mm，主要呈不规则状嵌布于脉石矿物中。它们与黄铜矿关系相当密切，常交代黄铜矿呈交代残余结构，或在黄铜矿、黄铁矿边缘、裂隙充填交代呈镶边结构、网状结构。

(3) 黄铁矿

黄铁矿是矿石中最主要的金属硫化矿，含量最多，嵌布粒度一般比较粗，在 0.1mm 到几个毫米之间，小于 0.01mm 的很少。其结构主要呈它形晶，其次呈半自形晶，自形晶比较少见；它主要呈不规则粒状嵌布于脉石矿物中，或以集合体形式呈不规则团粒状嵌布于脉石矿物中。黄铁矿与黄铜矿关系比较密切，常见黄铜矿包裹于黄铁矿中，或沿黄铁矿裂隙充填胶结或相互穿插，形成复杂的镶嵌关系。此外，与黄铁矿共生关系比较密切的矿物还有磁黄铁矿、磁铁矿、铜蓝、蓝辉铜矿、闪锌矿等。

(4) 白铁矿

白铁矿也是矿石中重要的金属硫化物，多呈棒状、针状、放射状、不规则粒状及其集合体嵌布于脉石矿物中。白铁矿嵌布粒度都很细，与黄铜矿关系比较密切，往往共生在一起，有时黄铜矿沿白铁矿集合体裂隙充填胶结，形成复杂的镶嵌关系。

(5) 闪锌矿

闪锌矿含量较少。粒度一般为 0.02mm~0.5mm，多呈不规则状嵌布于脉石矿物中，与黄铜矿关系十分密切，黄铜矿常在闪锌矿中呈乳滴状、蠕虫状分布，形成固溶体结构。闪锌矿有时也嵌布在黄铜矿、黄铁矿粒间。

(6) 方铅矿

方铅矿的含量也较少，主要呈不规则粒状嵌布于脉石矿物中，与黄铜矿、黄铁矿关系较密切，常紧密共生在一起，有时呈微小粒状包裹于黄铁矿中。

从永平铜矿的矿石性质可以看出，铜矿物嵌布粒度较细，磨矿细度到 68%-0.074mm 时，铜矿物单体解离度只有 85%。同时由于矿石普氏硬度达 8-11，属中硬矿石，采用一段磨矿，其细度难以达到铜矿物单体解离的要求，对铜矿物的浮有较大影响。原矿中铜硫比较大，铜硫争浮严重，铜硫分离困难，这对提高铜精矿品位和

回收率影响很大。此外,部分黄铁矿受矿床中二价铜离子的先天活化,可浮性较好,很难抑制,在未添加捕收剂的情况下,只加起泡剂,矿浆 pH 值为 7 时,硫回收率即可达 24%左右,而大部分黄铁矿在高碱条件下较容易受抑制,这使得无论是采用混合浮选工艺还是全优先浮选工艺,均很难兼顾铜硫两个指标。

1.3.3 永平铜矿选矿工艺进展

永平铜矿于 1984 年试生产,1989 年基本达产。近二十年来,选矿厂工程技术人员在工艺管理制度、工艺流程、药剂制度、设备配置等方面进行了多年的研究、试验和改造,浮选工艺先后经历混合浮选、分布优先浮选和部分混浮三个阶段。

(1) 全混合浮选工艺

永平铜矿自 1985 年正式投产至 1990 年,一直采用全混合浮选工艺流程,浮选原则流程图见图 1-1。六年的生产实践证明,该流程铜、硫混合浮选时间不足,对原矿性质波动的适应性较差,尤其是处理高硫矿石时,浮选时间不足更加突出。另外,由于混粗精矿产率在 20%以上,铜硫分选负荷大,铜精矿品位和回收率不理想。

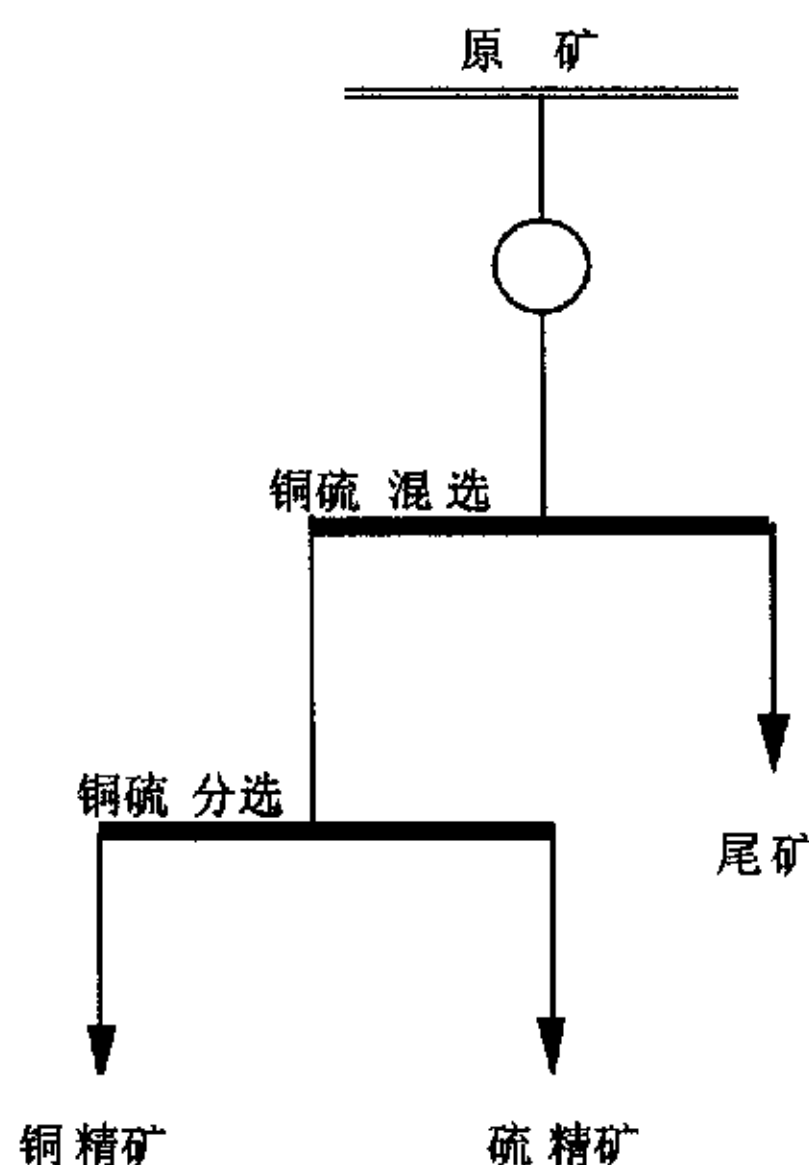


图 1-1 全混合浮选原则流程图

表 1-2 铜硫混合浮选工艺理论指标统计表

时间 /年	原矿品位/%		混粗精 矿产率 /%	粗精矿 品位%		混粗精矿 回收率/%		分选作业 回收率/%		总回收率/%		最终铜精矿 品位/%	
	铜	硫		铜	硫	铜	硫	铜	硫	铜	硫	铜	硫
1985	0.717	12.64	26.31	2.34	40.18	85.73	83.61	88.05	88.71	75.48	74.17	17.5	40.39
1986	0.762	12.36	25.52	2.543	41.83	85.15	86.36	89.90	88.75	76.67	76.64	18.56	42.34

1987	0.717	11.41	22.67	2.75	44.16	86.92	87.73	94.01	89.47	81.71	78.49	20.26	45.29
------	-------	-------	-------	------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

由表 1-2 可知, 85 年至 87 年, 混选作业回收率和分选作业回收率均较低, 因此总铜、硫回收率偏低。但 87 年度与 85 年、86 年相比, 由于混粗精矿产率相对较低, 分选作业回收率明显增高, 总回收率也有较大幅度提高。

(2) 分步优先浮选工艺

永平铜矿矿石性质复杂多变。原矿硫品位较高, 铜、硫品位之比达 1:20, 另外, 由于次生矿、氧化矿中存在较多的水溶性铜, Cu^{2+} 离子对部分黄铁矿具有先天活化作用, 使部分黄铁矿具有自然可浮性。因此, 在浮选作业由于黄铁矿量大, 部分黄铁矿可浮性较好, 存在铜硫争浮。针对原矿中各种铜矿物的上浮速率有较大差异的事实, 根据有用矿物早收、快收的原则, 永平铜矿和北京矿冶研究院的工程技术人员提出了分步优先工艺(工艺流程见图 1-2)。

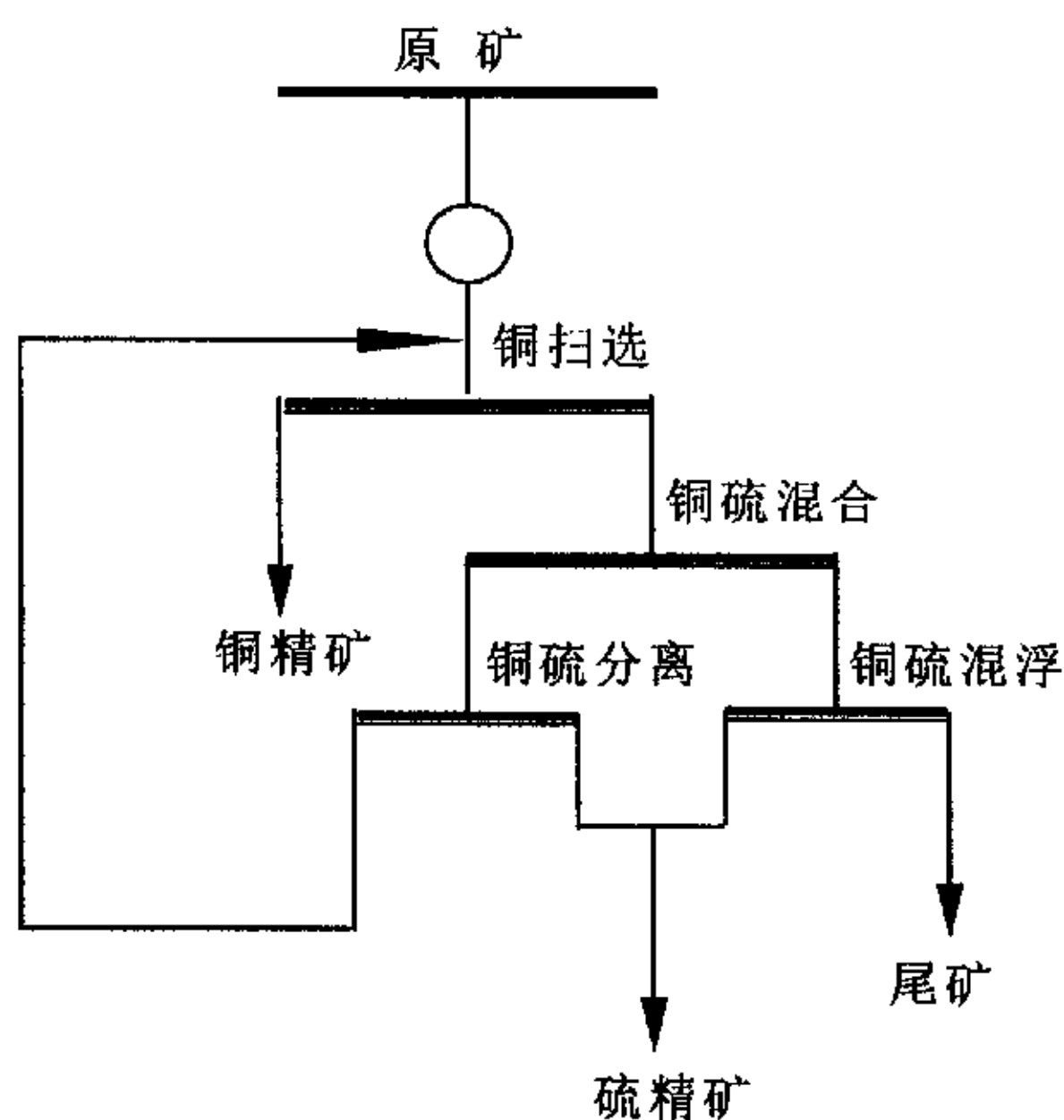


图 1-2 分步优选浮选原则流程图

分步优先工艺采用了对铜矿物捕收力较强的捕收剂丁铵黑药, 在短时间 (8min) 内先将可浮性好, 解离较充分的铜银矿物浮出, 直接送铜精选系统。对较难选, 解离不充分的铜银矿物, 采取混合用药强化浮选措施, 将铜硫混浮, 混合精矿再送铜硫分离作业。铜硫混浮尾矿再选硫。

分步优先工艺生产实践中存在两个问题:

① 铜粗选矿浆 pH 值达 10~11, 黄铁矿受到强烈抑制, 硫回收率难以提高。另外

一些可浮性差的，解离不充分的铜矿物也将受到抑制。

② 铜粗选适宜的矿浆 pH 值范围较窄，受现场供矿矿石性质频繁变化的影响，铜粗选矿浆 pH 值波动较大，容易出现跑槽、掉槽。由于铜粗选精矿直接送往铜精选作业，而铜粗选泡沫层较薄，如铜粗选发生明显波动，铜精选受到影响较大。因此该工艺操作难度较大。

表 1-3 1990 年至 1992 年主要理论技术指标

年份	品位/%						回收率/%			磨矿细度
	原矿			精矿						-0.074mm
	Cu	S	Ag	Cu	S	Ag	Cu	S	Ag	%
90	0.687	14.49	7.81	20.859	44.76	163.84	81.72	80.44	56.40	65.76
91	0.657	12.85	7.87	20.094	43.01	177.49	80.65	78.10	56.76	64.03
92	0.625	13.16	7.50	19.828	42.24	169.49	80.87	82.77	57.60	64.45

注：表中 Ag 的品位为 g/t。

(3) 部分混合浮选工艺

全混合浮选工艺和分步优选工艺在生产实践中均存在不足之处，选别指标不理想。选矿工程技术人员认真分析和总结了全混合浮选工艺和分步优先工艺的优缺点，吸收两种工艺的长处，结合永平铜矿矿石性质，1993 年 1 月开始采用等可浮浮选工艺——部分混合浮选工艺。

新工艺的特点：部分混合浮选工艺将铜、硫矿物分两步上浮，首先是全部的铜矿物和可浮性好的黄铁矿，然后是可浮性较差的黄铁矿。由于部分混合浮选在混粗选不是对黄铁矿采用石灰强行抑制，而是因势利导，通过适当提高矿浆 pH 值，大幅度削减黄药用量，控制黄铁矿的作业回收率，达到抑制硫浮铜，保证铜矿物的上浮。最后，增设选硫作业，通过在该作业添加矿山酸性废水，加大黄药用量，保证黄铁矿的充分上浮。

根据上述指导思想，对原混合浮选工艺进行了如下调整：

①在混粗选以选铜为主，严格控制黄铁矿作业回收率在 70%以内，混粗精矿产率控制在 20%以内，把 30%的黄铁矿甩至选硫作业。因此，在混粗选采用了丁铵黑药（30g/t）与黄药混合使用药剂制度，强化了对铜矿物的回收；矿浆 pH 值适当提高至 8，对黄铁矿轻微抑制。采取药剂亏量添加制度，大幅度减少黄药用量，混粗选黄药单耗由原来的 300 g/t 减至 100 g/t（另外选硫作业添加了 80 g/t 黄药）；起泡剂 2#油用

量由 50g/t 下降至 30 g/t。

② 针对次生铜矿物上浮速率慢，具有“滞后”的特点，将原混扫一改为混粗选，混粗由 6 槽增为 9 槽，增加混粗选浮选时间 7min。

③ 采取分点加药制度。混粗选改造后有 9 个浮选槽，浮选时间 20min 以上。由于采取药剂亏量添加制度，混粗选后几个槽易出现泡沫稀落现象。因此，药剂添加点除矿浆搅拌桶添加 60%的药剂外，在混粗选四槽尾、六槽尾各添加 20%的药剂，效果显著。

④ 在混扫选后增加选硫作业，捕收混选尾矿中 30%的黄铁矿。

由于新工艺在混粗选作业严格控制了黄铁矿的作业回收率，以浮铜为主要目的，混粗选铜矿物作业回收率得以提高，降低了尾矿中铜的损失率。另外，由于混粗精矿产率下降 5~10%，分选负荷减轻，硫精矿中铜矿物的损失也下降了，铜精矿品位也有了较大幅度的提高。

1993 年 1 月至 12 月，分步优先工艺与部分混合工艺进行同期工业生产对比试验。试验结果见表 1-4。表 1-4 说明，部分混合工艺比分步优先工艺铜精矿品位高 0.268%，硫精矿品位高 0.15%，铜回收率高 1.66%，硫回收率高 3.84%，经济效益显著。

表 1-4 部分混合工艺与分步工艺同期工业生产对比试验结果

时间	系 统	工 艺 状 况	原矿品位%		铜精矿品位/%		硫精矿品位/%		尾矿品位/%		回收率/%	
			铜	硫	铜	硫	铜	硫	铜	硫	铜	硫
93 年 1~12 月	2 [#]	部分	0.598	12.76	20.92	34.63	0.179	43.67	0.088	1.41	81.78	85.63
	1 [#]	分步	0.577	12.65	20.654	34.33	0.19	43.52	0.094	2.08	80.12	81.79
	2 [#] -1 [#]				+0.268						+1.66 +3.84	

由于部分混合工艺结构简单，操作简便，适应性强，针对不同类型矿石，可调整矿浆 pH 值和药剂条件，使工艺流程更倾向于分步优先工艺或者混合浮选工艺，在生产实践中表现了其优越性。

(4) 目前生产工艺存在的不足

永平铜矿近二十年来，在探索合适的选矿工艺方面做了大量的工作，先后经历了全混合浮选工艺、分部优先浮选工艺、部分混合浮选工艺三个阶段，根据永平铜矿矿石性质的特点，近十年来永平铜矿一直采用部分混合浮选工艺，该工艺如前所述对永平铜矿矿石性质有较强的适应性，取得了较好的选别指标，是一项成熟的技术。但在目前生产实践中，黄药一部分混合浮选工艺也暴露了一些不足之处。

① 永平铜矿建矿近二十年来,一直采用乙黄药与丁黄药作为铜硫矿物的捕收剂,该工艺的不足是黄药对铜矿物选择性不够,不能有效地解决铜硫争浮的问题,现场生产中为提高铜的指标只能依靠石灰抑硫浮铜,因此尽管铜精矿品位和回收率分别从 99 年的 21%、81%提高到目前的 22.7%、83.5%水平,但硫的回收率也从过去的 85%跌到目前的 65%,近两年硫精矿销售形势好转,硫回收率大幅度下降经济效益上是不合算的。

② 部分混合浮选工艺铜硫分离作业添加大量的石灰,对金、银的回收非常不利,金、银回收率一直徘徊在 50%左右。

综上所述,今后永平铜矿选矿技术工作的主要方向是:寻找一种强选择性的捕收剂取代黄药,根据这种药剂的特点和永平铜矿矿石性质开发适合的选矿工艺流程,提高铜、金、银、硫的选别指标,获得最佳的综合效益。

1.4 论文研究工作背景、方向及内容

由于江铜集团公司不断扩大冶炼生产能力,正努力争取在 2010 年前后达到 35 万吨铜的能力,因此提高铜精矿品位是江铜集团十五科技攻关的重要内容。在公司十五规划中要求永平铜矿 2005 年铜精矿品位达到 25%。

永平铜矿选矿工程技术人员围绕进一步提高铜精矿品位和回收率的战略目标开展了一系列的工作,查阅了建矿以来矿内外研究机构针对永平铜矿矿石可选性的研究报告,开展了各项考查工作,认识到,提高永平铜矿选矿技术经济指标,必须寻找一种对硫化铜矿物具有较强选择性的捕收剂,实现低碱度条件下的选铜,同时硫的可浮性不受到大的影响,根据该药剂及矿石可浮性的特点选择合适的浮选工艺流程,提高永平铜矿选矿技术经济指标。

2001 年永平铜矿与中南大学化工冶金与环境化工研究所合作,开展了 T-2K 新型高效捕收剂提高铜矿物选别指标的研究。在 2001 年上半年开展了 T-2K 新型高效捕收剂对永平铜矿矿石适应性研究,探索性试验结果表明:T-2K 在中性-弱碱性介质中对铜矿物具有优良的捕收性和极强的选择性,在矿浆 pH 值 8 左右,实现了永平铜矿矿石的全优先浮选。从 2001 年九月始,在永平铜矿开展了 T-2K 全优先工艺工业试验,并取得了较理想的技术经济指标。

本论文认真分析和总结永平铜矿的选矿工艺现状及存在问题的基础上。对 T-2K 全优先浮选工艺的试验室试验和工业试验进行了系统、深入的研究,并研究了浮选过程相关的作用机理。

第二章 T-2K 全优先浮选工艺试验室试验研究

2.1 矿样来源及性质

试验矿样由永平铜矿提供, 采自采区 II、VII 矿体 142、130、118、106、94 米台阶, 按 1:1:2:2.3:1.4 比例配制而成, 经试验室加工, 粒度为-2 mm。经化验分析, 原矿含 Cu 0.59%、含 S 9.75%、含 Ag 11g/t, 代表未来三年永平铜矿生产矿石的性质。矿样物相分析及多元素分析分别见表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 矿样物相分析

相 别	自由氧化铜	结合氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	总 量
含量/%	0.041	0.030	0.121	0.402	0.594
占有量/%	6.9	5.05	20.37	67.68	100.00

表 2-2 矿样多元素分析分析

元 素	Cu	S	Pb	Zn	Mo	Fe	WO ₃	CaO	MgO
含量/%	0.595	9.7	0.02	0.049	0.006	16.1	0.051	7.46	1.23
元 素	Al ₂ O ₃	SiO ₂	As	Au/g · t ⁻¹	Ag/g · t ⁻¹				
含量/%	7.55	42.32	0.0046	0.35	11				

试验室小型试验的矿样破碎至-2mm, 混匀后装袋备用。球磨机为 XMBΦ200mm×400mm 型, 每次磨 1kg 矿样, 磨矿浓度 60%, 磨矿细度-0.0074mm 占 68%。粗选用 3 升 XFD-63 型单槽浮选机, 分选用 1 升 XFD-63 型单槽浮选机, 精选用 0.5 升 XFD-63 型单槽浮选机。

2.2 不同捕收剂的对比试验

根据现厂生产条件及药剂条件, 并参照有关试验资料, 按图 2-1 所示流程及条件进行了丁胺黑药、Z-200、T-2K 三种选择性较强的捕收剂浮选对比试验, 结果见表 2-3。

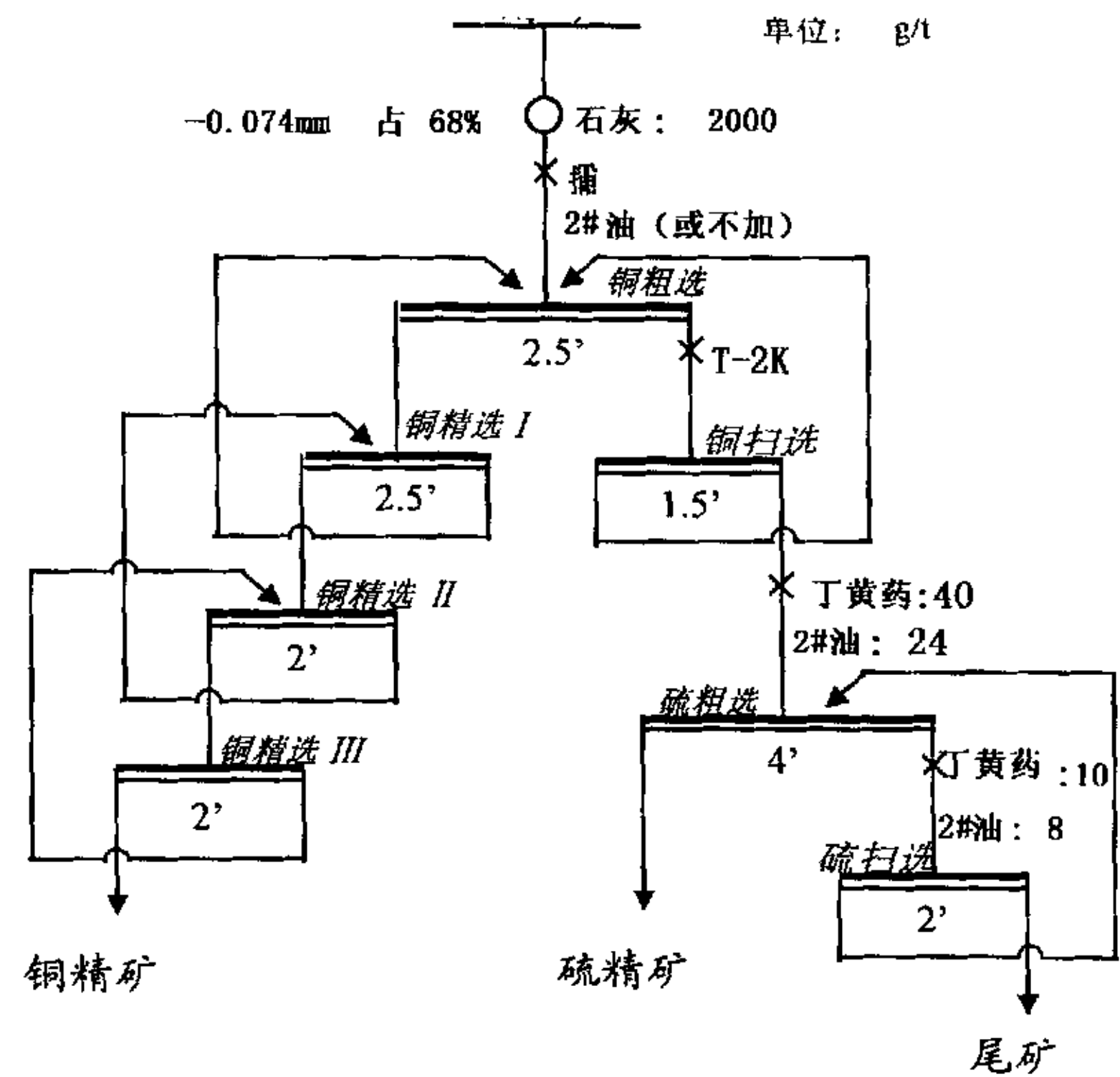


图 2-1 不同捕收剂对比试验流程与条件

表 2-3 丁胺黑药、Z-200、T-2K 三种捕收剂全流程闭路试验结果

方案	药剂	产物	产率/%	品位/%			回收率/%		
				Cu	Ag (g/t)	S	Cu	Ag	S
I	磨矿	石灰 2Kg/t	铜精矿	2.20	22.800	140	32.08	85.49	6.85
	铜粗选	丁胺 8g/t	硫精矿	18.66	0.265	12	42.40	8.43	37.61
		2#油 4g/t	尾矿	79.25	0.045	2	1.52	6.08	23.67
	铜扫选	T-2K 4g/t	原矿	100.00	0.587	6.6	9.79	100.00	100.0
II	磨矿	石灰 2Kg/t	铜精矿	2.01	25.4	155	30.94	86.68	43.21
	铜粗选	Z-200 16g/t	硫精矿	18.30	0.230	11	43.00	7.14	33.66
		2#油 4g/t	尾矿	79.69	0.046	2	1.37	6.18	23.13
	铜扫选	Z-200 5g/t	原矿	100.00	0.589	6.45	9.58	100.00	100.0
III	石灰 2Kg/t								
	磨矿	T-2K 24g/t	铜精矿	1.96	26.50	148	30.70	87.44	45.19
		T-2K 4g/t							
	铜粗选		硫精矿	18.15	0.213	11	43.25	6.51	32.10
			尾矿	79.89	0.045	2	1.45	6.05	22.71
	铜扫选		原矿	100.00	0.594	6.5	9.61	100.00	100.0

由表 2-3 可见, 三种捕收剂在相同的工艺条件下, 选择性有较大的差异, 从铜精矿产率和含硫的变化可知, T-2K 选择性最好, Z-200 次之, 丁胺黑药又次之。由于优先浮选在最后添加了相当量的黄药选硫, 因此也将铜捕收得较为干净, 从尾矿损失来看, 三者相近, 铜回收率的差异主要体现在硫精矿中铜的损失率的差异, T-2K 捕收能力最强, 其硫精矿中铜损失率也最小。采用捕收剂 T-2K, 铜精矿品位和回收率均较好, 说明新型高效捕收剂 T-2K 对提高永平铜矿选别指标有较好的前景。

2.3 T-2K 新药剂不同工艺流程对比试验

上述试验已充分表明, T-2K 新型高效捕收剂, 对提高永平铜矿选别指标具有较大的优越性。为充分发挥 T-2K 药剂的性能, 还必须选择适宜的工艺流程, 根据永平铜矿多年的生产及科研经验, 结合 T-2K 的特点, 我们选择了部分混合浮选工艺和全优先浮选工艺进行对比试验。T-2K 全优先浮选工艺试验流程见图 2-1, T-2K 混合浮选工艺试验流程见图 2-2。试验结果见表 2-4。

表 2-4 T-2K 两种工艺条件闭路试验结果

试验条件 (g/t)	产品名称	产率 /%	品位/%			回收率/%		
			Cu	Ag g/t	S	Cu	Ag g/t	S
全优先 (pH=8.5) 铜粗 铜扫 T-2K 24 4 黄药 0 0	铜精矿	1.96	26.50	148	30.70	87.44	45.19	6.26
	硫精矿	18.15	0.213	11	43.25	6.51	32.10	81.68
	尾矿	79.89	0.045	2	1.45	6.05	22.71	12.06
	原矿	100.00	0.594	6.5	9.61	100.00	100.00	100.0
部分混合(pH=7.5) 混粗 分离 T-2K 5 0.8 黄药 45	铜精矿	2.02	25.80	120	32.08	86.74	38.72	6.67
	硫精矿	20.06	0.204	17	42.40	6.80	40.61	87.59
	尾矿	77.92	0.05	2	0.72	6.46	20.67	5.74
	原矿	100.00	0.601	7.8	9.71	100.00	100.00	100.0

由试验结果可知, 全优先工艺同部分混合浮选工艺相比, 由于铜粗选未添加黄药, 而添加了对铜矿物有较强选择性的 T-2K, 使全优先工艺的铜精矿的产率及含硫量明显较少, 这是全优先工艺铜精矿品位较高的重要原因。在未加黄药的情况下, 单独使用 T-2K 作为选铜的捕收剂, 全优先工艺的硫精矿和尾矿的损失均较混合浮选工艺为

低，说明 T-2K 也具有较强的捕收能力，在全优先工艺中单独使用 T-2K，既可以提高铜精矿品位，也可提高铜回收率，故选择全优先浮选工艺流程。

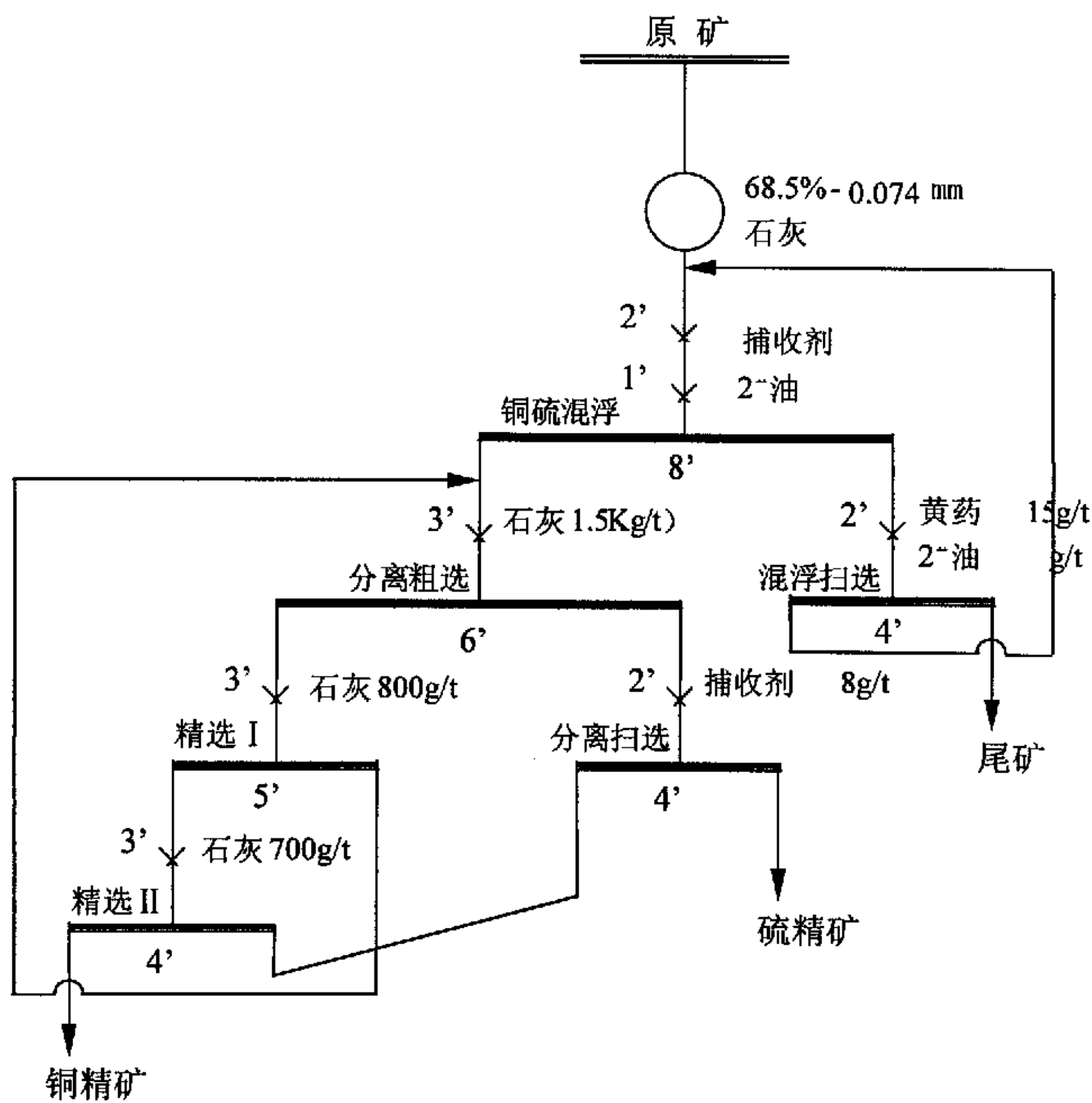


图 2-2 T-2K 部分混合浮选工艺条件闭路试验流程

2.4 T-2K 浮选条件试验

2.4.1 石灰用量试验

试验流程及条件如图 2-3 所示，试验结果列于表 2-5。试验结果表明：采用 T-2K 浮选永平铜矿矿石，在较低石灰用量下即可以实现铜矿物的优先浮选。当石灰用量为 2Kg/t 时，铜粗精矿品位可达 14.39%，回收率达 88.69%。此外，在石灰用量为 1~3Kg/t 范围内，增大石灰用量，浮选泡沫增多，铜粗精矿品位有所降低，但经过两次精选，最终精矿品位则有所提高。兼顾铜精矿品位和回收率，合适的石灰用量确定为 2Kg/t。

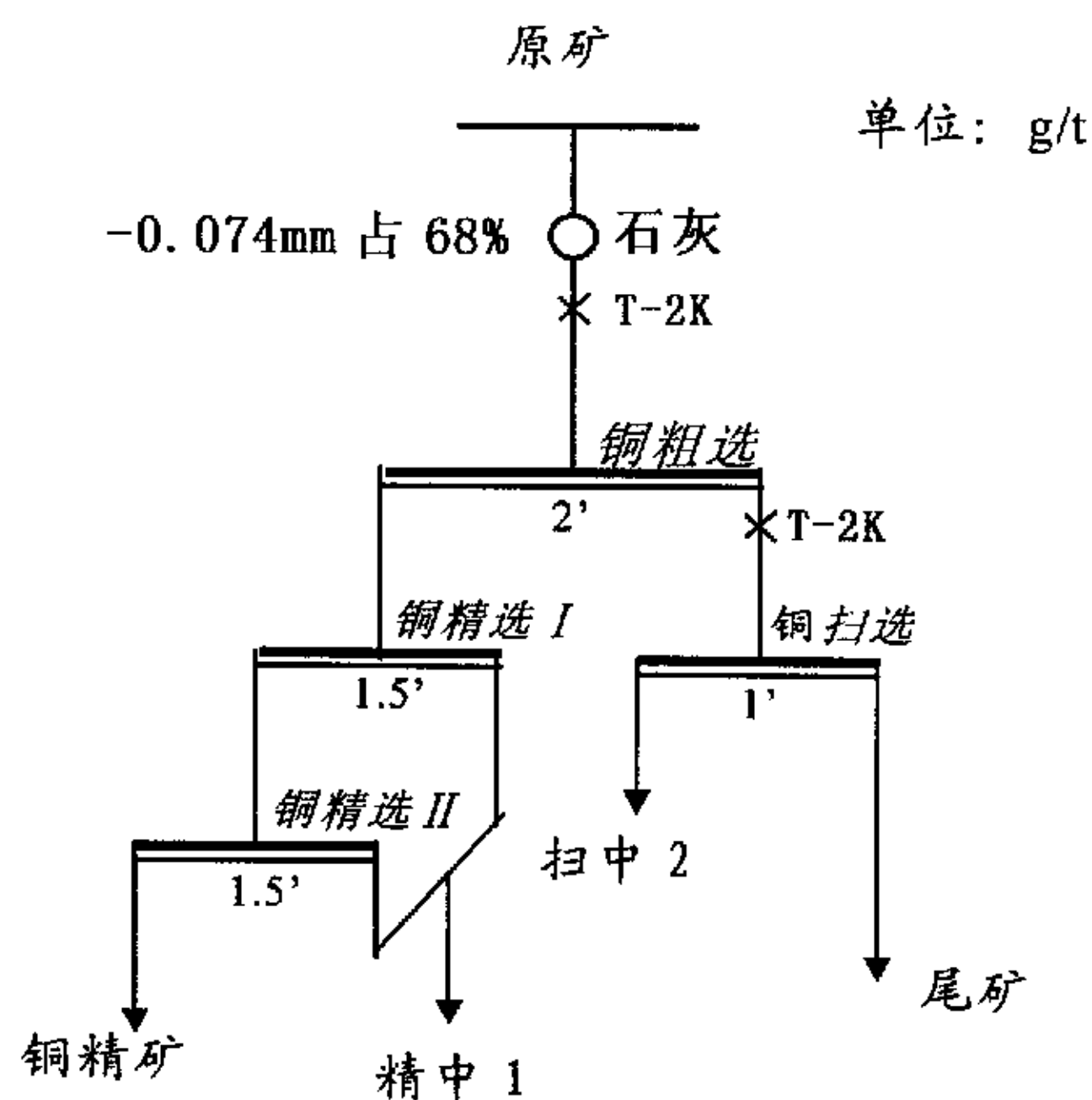


图 2-3 石灰用量试验流程与条件

表 2-5 石灰用量试验结果

序号	药剂条件 ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	产物名称	产率/%	Cu 品位/%	Cu 回收率/%
1	石灰: 1000 粗选 T-2K: 24 ($16 \text{ g} \cdot \text{t}^{-1}$ 泡沫较少) 扫选 T-2K: 2	铜精矿	1.85	24.44	78.05
		精中 1	1.15	2.30	4.57
		粗精矿	3.00	15.95	82.62
		扫中 2	1.17	3.03	6.11
		尾矿	95.83	0.068	11.16
		给矿	100.00	0.579	100.00
2	石灰: 2000 粗选 T-2K: 16 扫选 T-2K: 2	铜精矿	1.82	25.47	81.81
		精中 1	1.68	2.33	6.88
		粗精矿	3.50	14.39	88.69
		扫中 2	0.89	1.30	2.05
		尾矿	95.61	0.055	9.26
		给矿	100.00	0.568	100.00
3	石灰: 3000 粗选 T-2K: 16 扫选 T-2K: 2	铜精矿	1.72	26.40	79.47
		精中 1	2.00	2.32	8.11
		粗精矿	3.72	13.46	87.58
		扫中 2	1.05	1.78	3.27
		尾矿	95.22	0.055	9.15
		给矿	100.00	0.572	100.00

2.4.2 捕收剂及起泡剂用量试验

试验流程如图 2-4 所示，试验结果列于表 2-6。

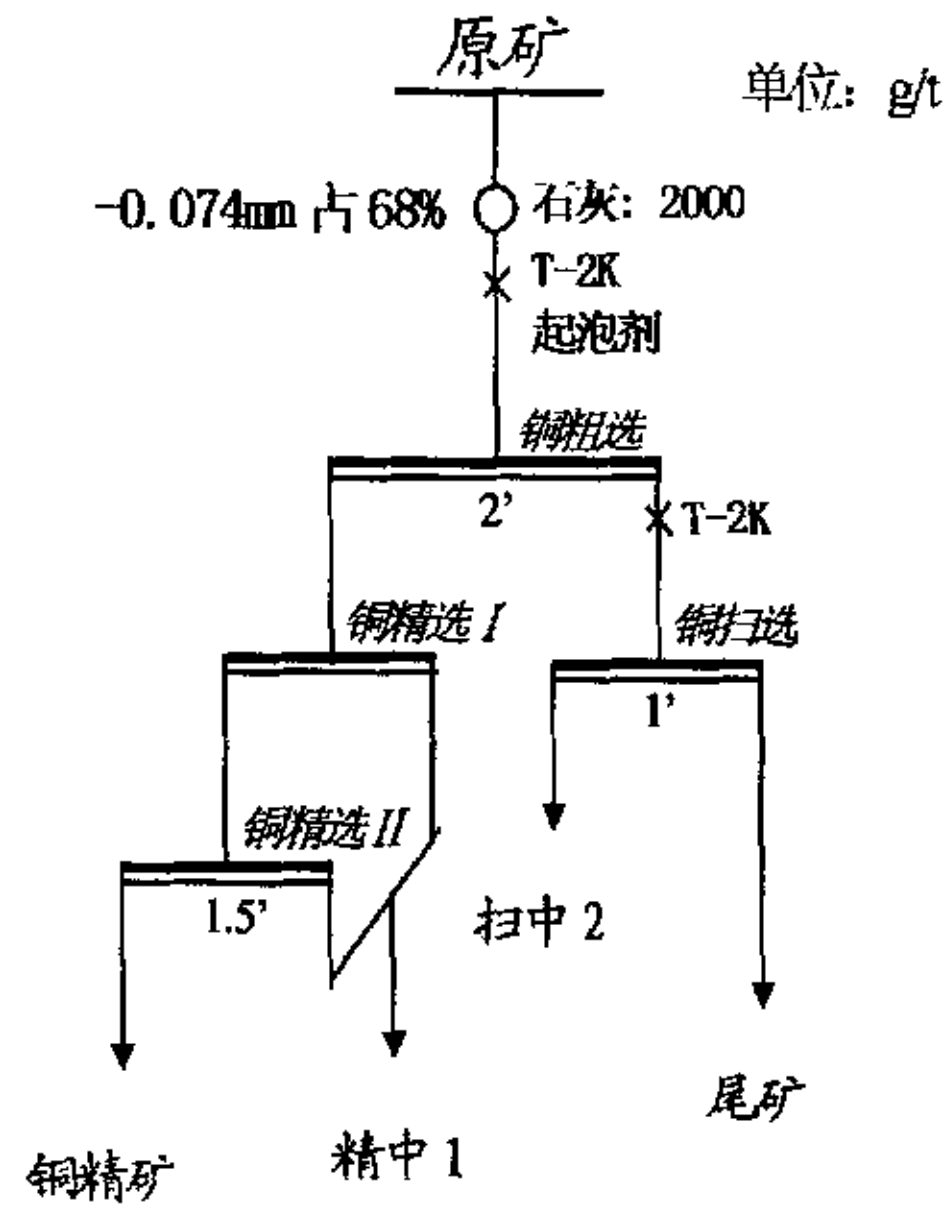


图 2-4 捕收剂及起泡剂用量试验流程与条件

表 2-6 捕收剂及起泡剂用量试验结果

序号	药剂条件 (g·t ⁻¹)	产物名称	产率/%	Cu 品位/%	Cu 回收率/%
4	粗选: T-2K 8 扫选: T-2K 2	铜精矿	1.49	29.04	75.00
		精中 1	1.34	2.35	5.46
		粗精矿	2.83	16.39	80.46
		扫中 2	1.08	3.19	6.00
		尾矿	96.09	0.081	13.54
		给矿	100.00	0.575	100.00
5	粗选: T-2K 16 扫选: T-2K 2	铜精矿	1.82	25.47	81.81
		精中 1	1.68	2.33	6.88
		粗精矿	3.50	14.39	88.69
		扫中 2	0.89	1.30	2.05
		尾矿	95.61	0.055	9.26
		给矿	100.00	0.568	100.00

6	粗选: T-2K 20 扫选: T-2K 2	铜精矿	1.84	25.04	80.77
		精中 1	1.88	2.53	8.37
		粗精矿	3.72	13.64	89.14
		扫中 2	1.21	1.42	3.02
		尾矿	95.07	0.047	7.84
		给矿	100.00	0.569	100.00
7	粗选: T-2K 8 2 [#] 油 4 扫选: T-2K 4	铜精矿	1.76	26.86	81.79
		精中 1	1.23	2.90	6.17
		粗精矿	2.99	17.00	87.96
		扫中 2	1.01	1.66	2.90
		尾矿	96.00	0.055	9.14
		给矿	100.00	0.578	100.00

通过捕收剂用量试验,可以发现,在不添加起泡剂情况下,通过控制 T-2K 用量,可以获得不同精矿品位和回收率的铜精矿。

为了确保获得高品位铜精矿, T-2K 用量应控制在较低的范围(粗选 8g/t),此时 T-2K 起泡能力不足,铜回收率会受到一定影响,解决这一问题的措施是添加少量起泡剂(4g/t)。起泡剂的加入并不影响铜粗精矿品位,对铜精矿品位的影响也不大,重要的是,起泡剂的加入在确保铜回收率明显提高的同时,适当的泡沫层厚度对稳定浮选操作十分有利。起泡剂可以选用 2[#]油。由表 2-5 确定的粗选试验条件为石灰用量 2Kg/t, T-2K 8g/t, 2[#]油 4g/t,此时粗精矿中铜品位为 17%,回收率 87.96%。经两次空白精选后,铜精矿品位可达 26.86%,回收率 81.79%。

2.4.3 磨矿细度试验

为了考查一段磨矿情况下磨矿细度对浮选过程的影响,进行了磨矿细度试验。试验流程如图 2-5 所示,试验结果列于表 2-7 和图 2-6。

磨矿试验表明,合适的磨矿细度为-0.074mm 占 68%左右。磨矿细度偏粗或偏细,对铜精矿品位有影响,但不大,可是对铜回收率的影响较大。从试验情况看,磨矿细度为-0.074mm 占 60%时,铜粗精矿品位反而有所提高,但产率及回收率降幅较大,可能原因是部分铜硫连生体没有进入精矿;磨矿细度达到-0.074mm 占 72%时,铜精矿品位有所提高,可能是部分铜矿物过磨,使其浮选速度有所降低,导致在相同浮选时间内的铜回收率呈下降趋势。

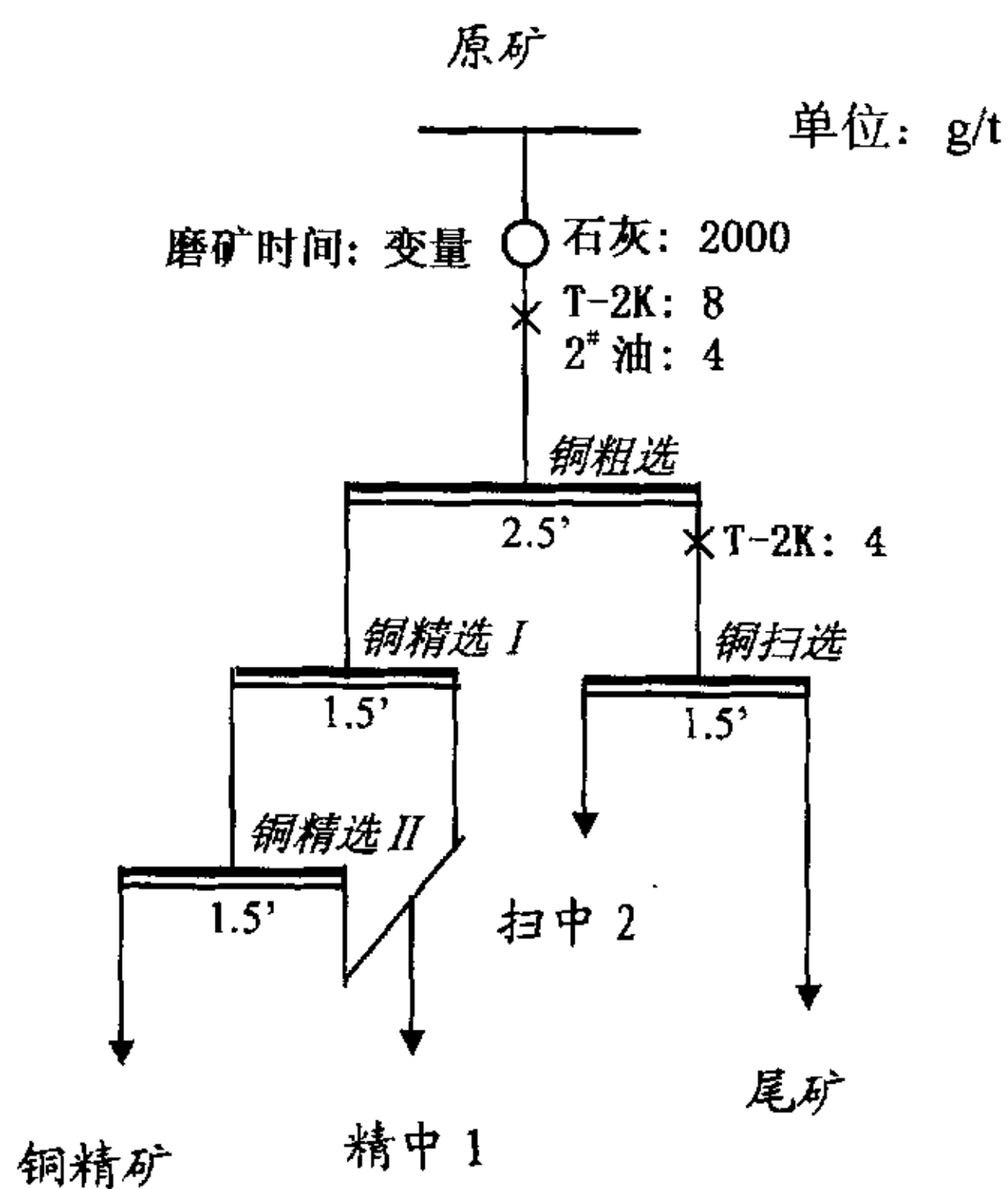


图 2-5 磨矿细度试验流程与条件

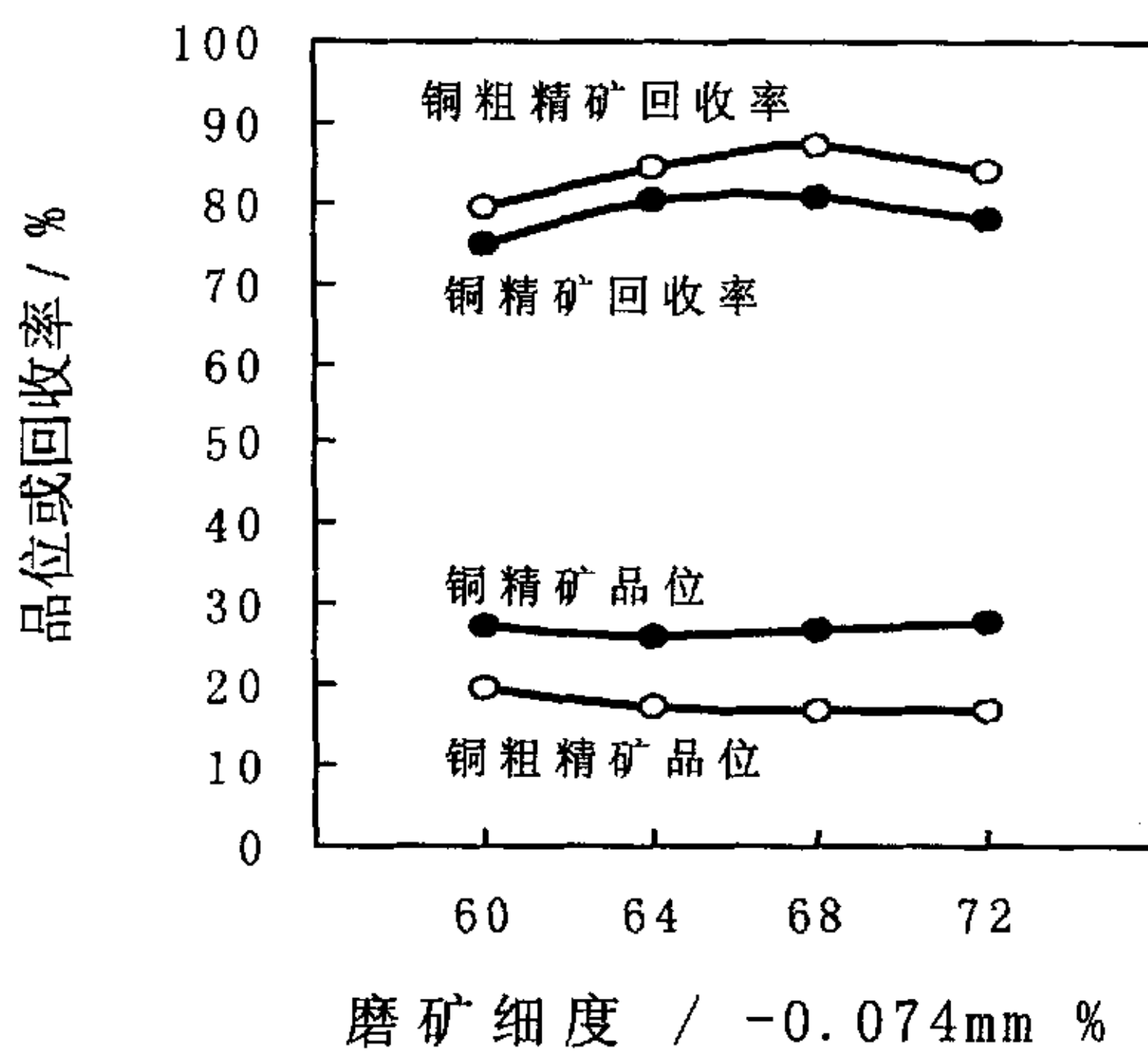


图 2-6 磨矿细度试验结果

表 2-7 磨矿细度试验结果

序号	磨矿细度-0.074mm %	产物名称	产率/%	Cu 品位/%	Cu 回收率/%
8	60	铜精矿	1.56	27.53	74.79
		精中 1	0.76	3.55	4.68
		粗精矿	2.32	19.67	79.47
		扫中 2	0.93	4.83	7.08
		尾矿	96.75	0.080	13.45
		给矿	100.00	0.575	100.00
9	64	铜精矿	1.77	26.23	80.36
		精中 1	1.04	2.26	4.07
		粗精矿	2.81	17.36	84.43
		扫中 2	1.01	2.64	4.59
		尾矿	96.18	0.066	10.98
		给矿	100.00	0.578	100.00
10	68	铜精矿	1.74	26.91	80.73
		精中 1	1.21	3.04	6.43
		粗精矿	2.95	17.21	87.07
		扫中 2	0.95	2.43	3.97
		尾矿	96.10	0.054	8.96
		给矿	100.00	0.579	100.00
11	72	铜精矿	1.61	27.97	77.95
		精中 1	1.28	2.63	5.84
		粗精矿	2.89	16.75	83.79
		扫中 2	1.32	2.80	6.41
		尾矿	95.79	0.059	9.80
		给矿	100.00	0.576	100.00

2.5 全流程闭路试验

条件试验表明, 最佳粗选试验条件为石灰用量 2Kg/t, T-2K 8g/t, 2[#]油 4g/t, 闭路试验流程如图 2-7 所示, 试验结果列于表 2-8 中, 数质量流程见图 2-8。

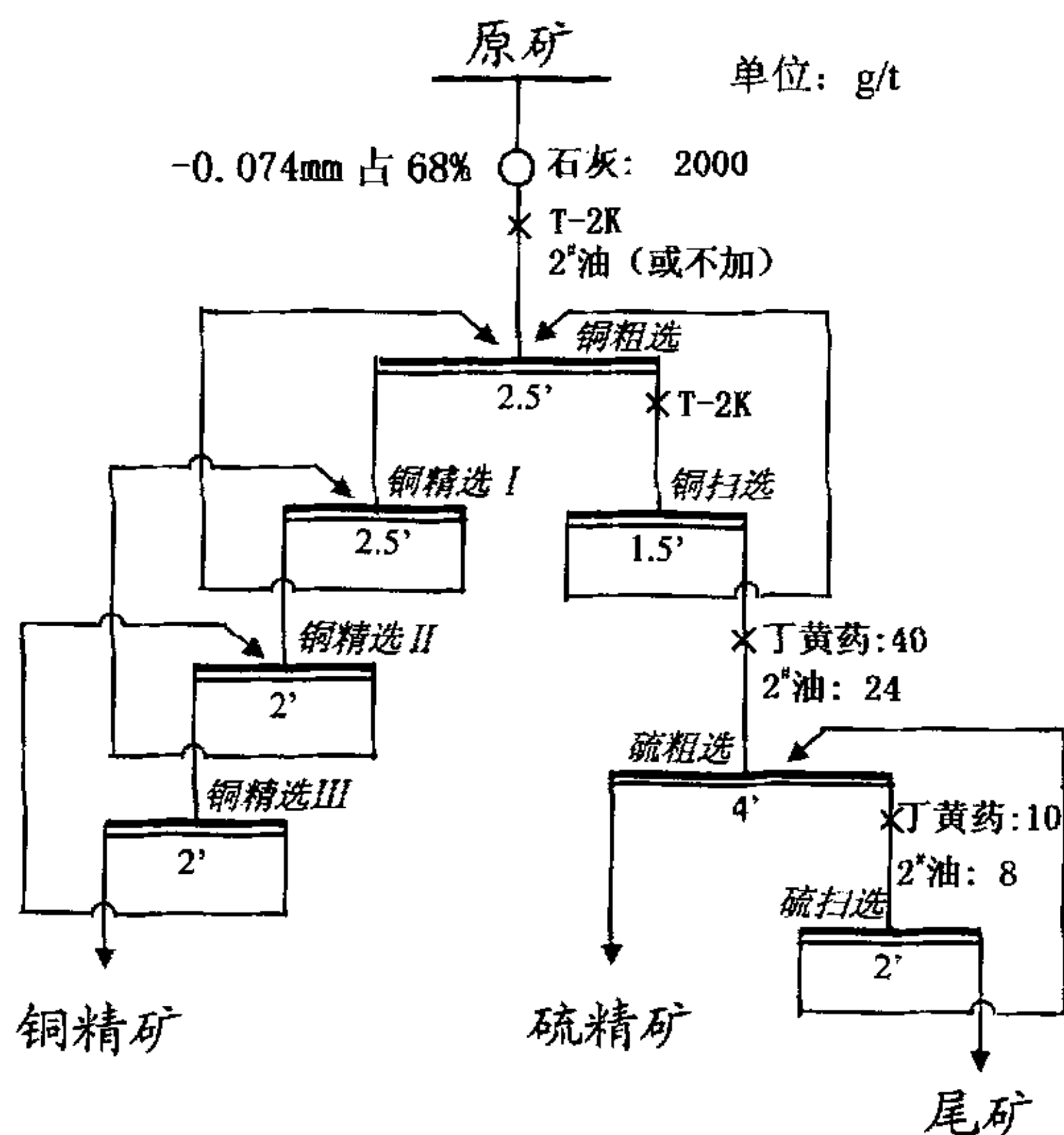


图 2-7 全流程闭路试验流程与条件

表 2-8 全流程闭路试验结果

药剂		产物	产率/%	品位/%			回收率/%		
				Cu	Ag (g/t)	S	Cu	Ag	S
磨矿	石灰 2Kg/t	铜精矿	1.82	27.160	140	35.08	85.60	38.72	6.51
铜粗选	T-2K 8g/t	硫精矿	20.57	0.290	12	43.20	10.36	37.61	90.73
	2 [#] 油 4g/t	尾矿	77.61	0.030	2	0.35	4.04	23.67	2.76
铜扫选	T-2K 4g/t	原矿	100.00	0.576	6.6	9.79	100.00	100.00	100.0

闭路试验结果表明, 采用 T-2K 浮选永平铜矿矿石, 石灰用量为 2Kg/t、T-2K 用量为 12g/t (铜粗选 8 g/t, 铜扫选 4 g/t)、不加或少量添加 2[#]油 (4g/t) 时, 可以获得铜精矿品位 27.16%、铜回收率 85.60% 的优良指标, 同时具有流程简单、操作方便、浮选速度快、中矿循环量小等优点。由于 T-2K 在弱碱性介质 (石灰用量 2Kg/t, pH

值约为 8.5) 下实现铜矿物的优先浮选, 硫浮选作业也显著得到改善。硫精矿品位达 43% 以上, 回收率为 90.8%。此外, 伴生银的回收率也有所提高。

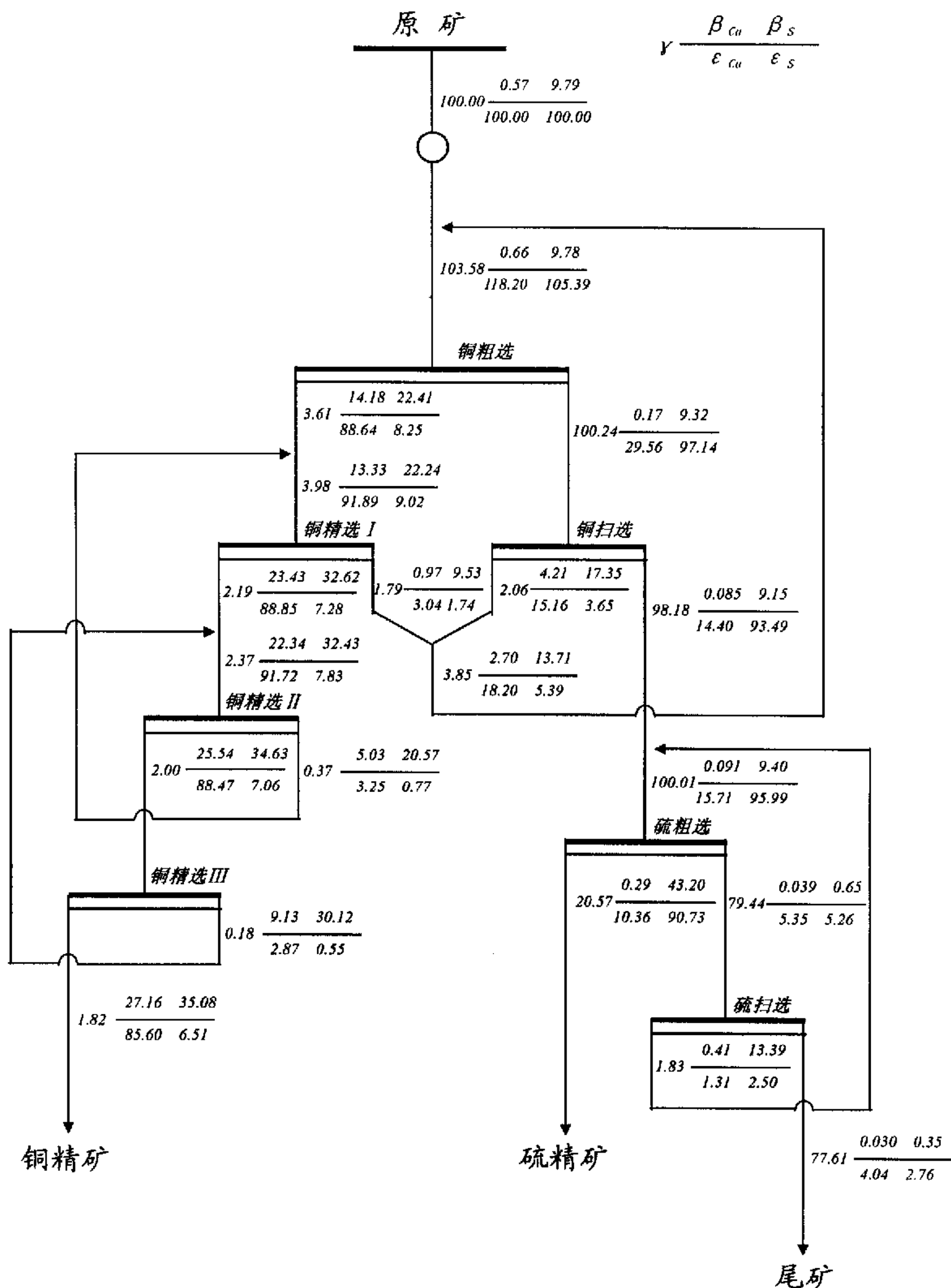


图 2-8 闭路试验数质量流程图

第三章 T-2K 全优先浮选工艺工业试验

3.1 工业试验流程及设备配置

永平铜矿选矿厂磨浮工段现有 1[#]和 2[#]两个系统,日处理原矿量约为 1 万吨(每系统 5000 吨/日)。T-2K 工业试验在 1[#]系统进行,将原混浮一分选工艺改造为全优先浮选工艺;2[#]系统作为对比系统,保持原工艺不变。全优先浮选工艺和对比系统生产工艺流程分别见图 3-1、图 3-2,其设备联系见图 3-3。

根据小型试验结果以及结合现场实际,推荐工艺流程方案及药剂制度如下:

浮选流程:铜硫顺序优先浮选

铜浮选:一次粗选,一次扫选,两次空白精选,中矿顺序返回

硫浮选:一次粗选。

磨矿细度: -0.074mm 占 65%

药剂条件:石灰 2Kg/t;

T-2K 12-16g/t (铜粗选 8-12g/t, 铜扫选 4g/t);

2[#]油 28g/t (铜粗选 4g/t, 硫粗选 24g/t);

丁基黄药 60g/t (硫粗选 60g/t)

小型试验是三次空白精选,工业试验由于现场条件受到限制,无法实现三次精选,只能进行两次精选,这将影响铜精矿品位的提高。经江西铜业集团公司科技处、永平铜矿、中南大学化工冶金与环境化工研究所协商,将本次工业试验目标由提高铜精矿品位 2%,修改为提高铜精矿品位和铜回收率两项合计达到 2%。

小型试验表明最佳磨矿细度为-0.074mm 占 68%,但现场受碎矿产品粒度较粗的限制,磨矿细度只能达到-0.074mm 占 65%,这对工业试验的指标将有较大的负面影响。

小型试验使用的起泡剂是松醇油,但由于现场使用的起泡剂是 BK-201,因此工业试验中也采用 BK-201。

3.2 工业试验调优

3.2.1 工业试验调优过程

1[#]系统自 2001 年 9 月 14 日晚班改为全优先浮选工艺流程后,选铜作业经简单调试即进入相对稳定运行,但选硫作业效果一直不佳。工业试验调优可分为三个阶段,第一阶段以调试铜指标为主,第二和第三阶段都是以调试硫指标为主:

第一阶段(9 月 15 日~9 月 28 日)主要调试铜的指标,相继进行了浮选 pH 值、T-2K 药剂用量及药剂制度以及工艺流程的调优试验,经过调试,铜精矿品位及铜回收率均比较理想,达到了预期目标。其生产累计指标见表 3-1。在这个阶段的调试中:

① 我们对矿浆 pH 值进行了 7.5, 8.5, 9.5 三个条件的对比,三种条件铜回收率变化不大,但铜精矿品位随着矿浆 pH 值的提高而增加,考虑到选硫,最后选定矿浆 pH 值为 8.5。

② T-2K 药剂用量选择了 8g/t, 12g/t, 16g/t, 20g/t 四个条件进行了考查,发现随着捕收剂用量的增加,铜矿物回收率也有所提高,用量超过 16g/t,回收率提高幅度有限;当用量超过 12g/t,铜精矿品位开始下降。因此我们推荐捕收剂用量为 12-16g/t。

③ 铜粗选单独使用 T-TK 作为捕收剂和起泡剂,铜粗选泡沫稀薄,液面控制难度很大,对铜精矿品位影响很大,我们先后试验了添加 BK-201 和黄药的办法解决这个问题。铜粗选添加 BK-201 大约 3-5g/t,可以使泡沫更加丰富,但对于原矿含矿泥量大时,铜精矿品位会受到影响;在铜粗选添加黄药 4g/t 左右,最多不可超过 9g/t,铜粗选泡沫明显增加,泡沫韧性提高,操作条件大大改善,对铜精矿品位影响甚微。通过试验,确定在铜粗选添加 4g/t 左右黄药。

第二阶段(9 月 29 日~10 月 28 日)以提高硫回收率为主要目标。选铜作业连续稳定运行了 30 天,其生产累计指标见表 3-2。累计生产指标为:铜精矿品位 22.65%,回收率 86.66%,与 2[#]对比系统比较,铜精矿品位相近,铜回收率提高 2.19%,但选硫作业效果欠佳。因此在该阶段主要针对提高硫回收率进行调试:

① 永平铜矿过去使用的黄药是丁黄药与乙黄药按 1:1 配制而成,我们改而完全使用丁黄药,硫回收率提高了 15%。

② 原黄药添加点在选硫作业第一槽,为延长黄药作用时间,选硫作业添加的 110g/t,三分之一加在铜扫选的倒数第一槽,该槽刮板卸去,作为选硫作业的搅拌槽,硫回收率因此提高了 5%。

③ 在 1993 年永平铜矿进行分布优先浮选试验时曾将采矿场废石场酸性水引进选矿厂浮选厂房,该输送系统仍然可以修复后使用,在投入五万元,进行了必要的维修后,于 10 月 28 日将矿山酸性废水引入选硫作业搅拌槽,硫回收率有了显著提高,

开始了工业试验调优的第三个阶段。

第三阶段（10月29日~11月11日），酸性水输送系统完成了改造，投入使用，硫回收率有了较大幅度的提高，其生产累计指标见表3-3。

表 3-1 9月15日~9月28日生产累计指标

系 统	产物 名称	产率 /%	品位/%		回收率/%	
			Cu	S	Cu	S
1 [#]	铜精矿	2.368	22.56	27.63	85.56	8.28
	硫精矿	8.233	0.349	34.21	4.60	35.66
	尾矿	89.399	0.069	4.66	9.84	56.06
	原矿	100.00	0.642	7.90	100.00	100.00
2 [#]	铜精矿	2.330	21.20	27.61	85.58	9.12
	硫精矿	11.363	0.221	40.87	4.10	62.46
	尾矿	86.307	0.073	2.45	10.32	28.42
	原矿	100.00	0.612	7.44	100.00	100.00

表 3-2 9月29日~10月28日生产累计指标

系 统	产物 名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
			Cu	S	Cu	S
1 [#]	铜精矿	2.381	22.65	28.11	86.66	7.04
	硫精矿	12.165	0.211	42.59	4.13	54.50
	尾矿	85.454	0.070	2.93	9.21	38.46
	原矿	100.00	0.622	9.51	100.00	100.00
2 [#]	铜精矿	2.260	22.74	28.94	84.47	6.86
	硫精矿	15.482	0.248	41.64	6.32	67.65
	尾矿	82.258	0.068	2.95	9.21	25.49
	原矿	100.00	0.608	9.53	100.00	100.00

表 3-3 10 月 29 日~11 月 11 日生产累计指标

系 统	产物 名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
			Cu	S	Cu	S
1 [#]	铜精矿	2.425	22.63	28.98	84.17	8.43
	硫精矿	12.320	0.311	42.48	5.87	62.78
	尾矿	85.255	0.076	2.82	9.96	28.79
	原矿	100.00	0.652	8.34	100.00	100.00
2 [#]	铜精矿	2.455	22.06	29.28	84.72	8.56
	硫精矿	13.239	0.259	40.94	5.36	64.52
	尾矿	84.306	0.075	2.68	9.92	26.92
	原矿	100.00	0.639	8.40	100.00	100.00

3.2.2 工业试验调优结果分析

永平铜矿的矿石性质变化大,组成复杂,对浮选操作技术要求较高。因此,工业试验调试过程的影响因素较多,试验指标的波动也较大。根据调试过程生产报表指标统计分析,可以得出如下一些规律和结果:

1) 矿石性质的影响

永平铜矿选厂目前处理的矿石主要有 142 米台阶老窿矿、130 米台阶混合矿、106 米台阶和 82 米台阶原生矿。根据永平铜矿质检中心提供的选矿可选性混合浮选小型预报试验结果:142 米台阶老窿矿氧化率最高,达 20%左右,铜精矿品位为 21.80%,铜回收率为 75.73%;130 米台阶属于混合矿,氧化率不高,但次生硫化铜可达 40-60%,铜精矿品位可达 24.37%,铜回收率为 82.36%;106 米台阶和 82 米台阶主要为原生矿,铜精矿品位为 22.49%,铜回收率可达 83.92%。因此,各台阶处理矿石比例不同,势必影响选矿指标。工业调试期间处理矿石的组成与生产指标之间的关系表 3-4。

根据表 3-4 数据分析可知,尽管在调试过程中工艺条件及参数变化较大是影响指标的一个重要因素,但从整体上看,矿石性质变化的影响不容忽视。在调试的第一阶段,原生矿石约占 53%,老窿氧化矿约占 18%,此时铜浮选指标基本持平,而硫浮选未经调试,指标较差。在第二阶段,特别是在 9 月 29 日~10 月 15 日期间,老窿氧化矿比例仅占 6.5%,原生矿占 74%时,铜浮选指标优异,铜精矿品位达到 23.67%,回收率达到 87.92%,与 2[#]对比系统相比,铜精矿品位提高 0.72%,回收率提高 3.34%。在调试的第三阶段,老窿氧化矿比例增大到 23.67%,原生矿量仅占 52.69%,铜浮选指标有所下降。当然,应该说明的是,在整个调试过程中,由于硫浮选指标一直不理想,从而使铜浮选的作业条件也相应不够稳定,特别是在降低选铜 pH 值以有

利于选硫方面进行了较多调试,这也是调试后期生产指标出现较大波动的重要原因之一。

表 3-4 调试期间处理矿石组成与生产指标

调试 时间	处理 矿量/t	组 成 (%)				系 统	生产累计指标			
		142 米 台阶	130 米 台阶	106 米 台阶	82 米 台阶		铜精矿/%		硫精矿/%	
							品位	回 收 率	品位	回 收 率
9.14 ~	148252	18.21	28.82	11.36	41.16	1 [#]	22.56	85.56	34.21	35.66
9.28						2 [#]	22.49	85.58	40.87	62.46
9.29 ~	170284	6.52	17.42	7.32	68.74	1 [#]	23.67	87.92	42.57	48.24
10.15						2 [#]	22.95	84.58	41.42	65.80
10.16~	130254	11.47	22.74	27.55	38.24	1 [#]	21.20	84.72	42.60	64.47
10.28						2 [#]	22.41	84.28	41.97	70.61
10.29 ~	229610	23.67	23.64	10.45	42.24	1 [#]	22.45	84.60	42.11	63.28
11.20						2 [#]	22.16	84.57	41.48	64.23

2) 铜优先浮选工艺条件

(1) 矿浆 pH 值

铜粗选 pH 值是影响 T-2K 浮选效果的重要因素。当 pH 值小于 8 时,粗选泡沫性脆, T-2K 捕收能力下降,需补加少量起泡剂。pH 值增大,有利于铜选别指标的提高。但兼顾考虑后续的选硫作业,适宜的粗选 pH 值范围为 8.5。铜精选作业无需添加石灰,可实现空白精选。试验中对铜精矿品位与回收率的关系进行了调试与研究,发现提高粗选和精选 pH 值有利于提高铜精矿品位,但铜回收率有所降低。

(2) T-2K 药剂用量及药剂制度

T-2K 药剂选择性好,捕收力较强,并且具有良好的起泡性,一般用量为 12-16 克/吨左右。试验发现,添加少量黄药有助于改善 T-2K 浮选泡沫稳定性,提高回收率;起泡剂可视粗选泡沫状况酌情添加,但要注意铜精矿品位。比较适应的铜浮选药剂条件如下:

粗选: T-2K 药剂 12-16g/t, 黄药 4 g/t 或者起泡剂 BK-201 2~3g/t;

扫选: 黄药 3~5g/t。

3) 选硫作业浮选工艺条件

本次工业试验对选硫作业进行了大量的试验研究。一方面,选矿厂自 9 月中旬生

产以来,选硫生产指标一直低糜,对比系统硫的品位仅为 40%左右,回收率仅 62%。另一方面,1[#]系统采用全优浮选工艺后,选硫指标尤其差,已成为影响新药剂应用的关键问题。为此,经过较详细的调查和探索试验,认为矿石中部分硫化铁矿物可浮性较差,采用常规选别方法难以使其充分上浮,采用酸性水可明显提高硫品位和回收率。

选硫作业的工业调试重点进行了捕收剂黄药用量以及酸性水应用试验。试验发现,永平铜矿矿石中部分硫化铁矿物可浮性差,在 pH 8.5 左右即受到较大抑制,需加大捕收剂用量才能强化浮选。在 10 月 7 日~10 月 12 日期间,我们在黄药用量为 180 克/吨的条件下(一般生产为 90 克/吨),考察了硫浮选状况,连续 18 个班的统计指标见表 3-5,可见,在加大捕收剂用量的条件,硫浮选指标得到显著改善,可达到与对比系统基本相同的指标。

为降低选硫作业成本,试验中对酸性水的应用进行了试验研究。发现选硫作业引入足量的酸性水后,黄药用量下降到 110 克/吨,选硫指标也显著提高。全优先浮选工艺在强化硫化铁矿物浮选方面通过应用酸性水而显示出优越性。酸性水的应用不仅强化了难选硫化铁矿物的浮选,提高了选硫指标,而且对于矿山酸性水的处理、硫精矿浓密池溢流水的达标排放、以及硫精矿过滤等均有明显好处。

表 3-5 10 月 7 日~10 月 12 日选硫作业加大捕收剂用量试验结果

系 统	铜精矿		硫精矿	
	品位/%	回收率/%	品位/%	回收率/%
1#	23.82	88.15	44.76	69.87
2#	23.68	85.14	42.72	70.84

注:试验结果为连续 18 个班累计指标

3.3 工业试验稳定生产阶段

3.3.1 工业试验指标

经过前期的调试,流程配置及药剂制度已经确定,开始进入稳定生产阶段。自 2001 年 11 月 12 日早班到 2001 年 12 月 11 日晚班止(12 日始选矿厂开始年终检修),以永平铜矿生产报表为依据,对工业试验系统(1[#])和对比系统(2[#])的班指标进行了连续一个月的统计,并对综合样进行了金银分析。连续 30 天的生产班指标及其累计结果见表 3-6。

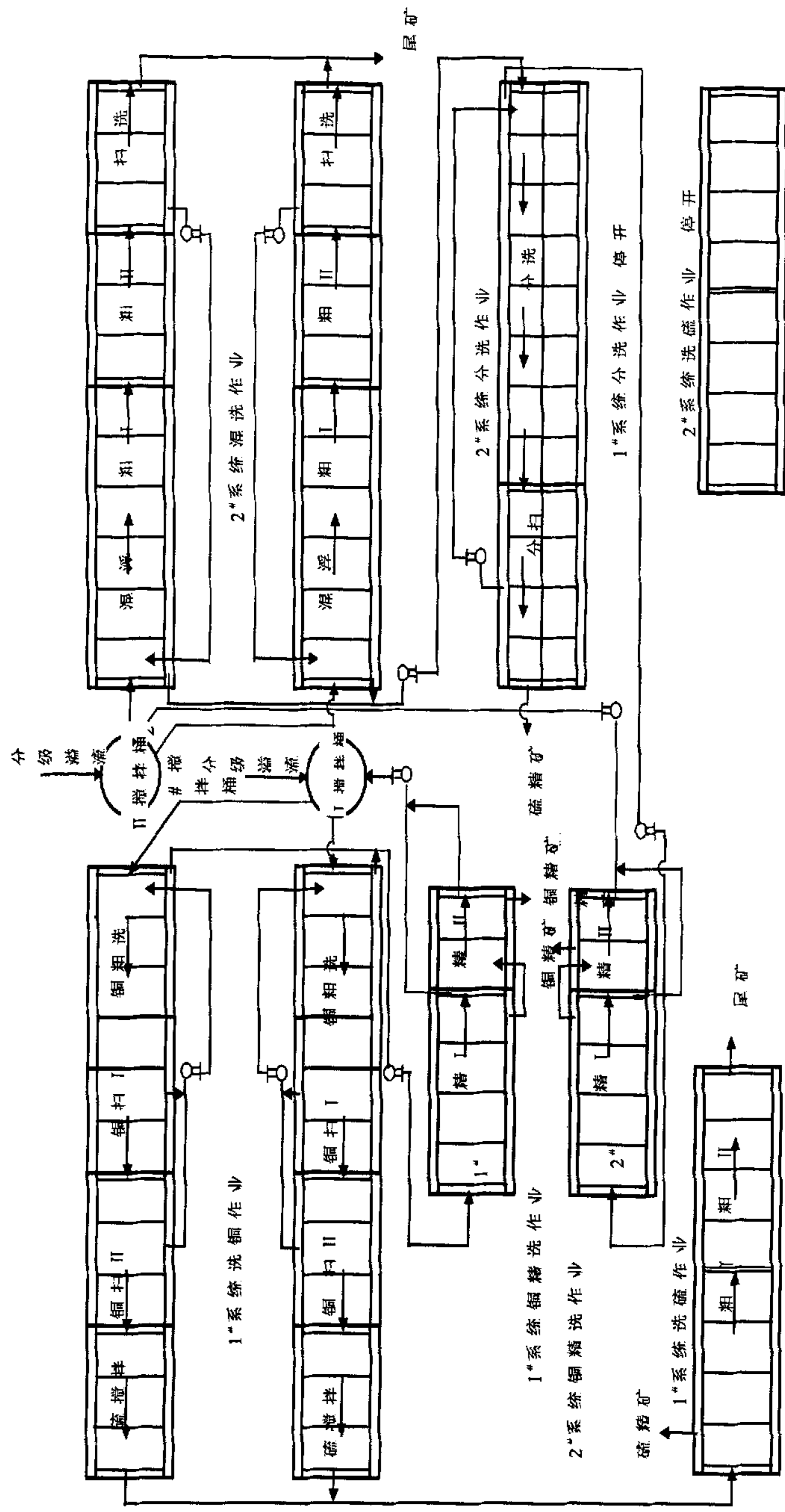


图 3-2 设备联系图

表 3-6 2001 年 11 月 12 日到 2001 年 12 月 11 日工业试验累计指标

系 统	产物 名称	产率 /%	品位/%		回收率/%	
			Cu	S	Cu	S
1 [#]	铜精矿	2.140	22.96	29.36	83.98	5.66
	硫精矿	14.326	0.205	43.75	5.10	72.27
	尾矿	83.534	0.077	2.13	11.03	22.10
	原矿	100.00	0.585	8.68	100.00	100.00
2 [#]	铜精矿	2.109	22.54	30.90	82.12	7.35
	硫精矿	14.235	0.210	42.38	5.15	68.07
	尾矿	83.656	0.088	2.60	12.73	24.58
	原矿	100.00	0.579	8.86	100.00	100.00

其中，铜精矿品位提高 0.42%，铜回收率提高 1.86%，硫精矿品味提高 1.37%，硫回收率提高 4.17%。铜精矿中金、银回收率也分别提高 3.73%和 5.73%。

表 3-7 2001 年 11 月 12 日到 2001 年 12 月 11 日 T-2K 工业试验结果

系 统	产 品 名 称	产 率 /%	品位/%				回收率/%			
			Cu	S	Au*	Ag*	Cu	S	Au	Ag
1 [#]	铜精矿	2.140	22.96	29.36	0.55	167.50	83.98	5.66	27.50	53.78
	硫精矿	14.326	0.205	43.75	0.10	9.26	5.10	72.27	33.47	19.90
	尾矿	83.534	0.077	2.13	0.02	2.10	11.03	22.10	39.03	26.32
	原矿	100.00	0.585	8.68	0.04	6.67	100.00	100.00	100.00	100.00
2 [#]	铜精矿	2.109	22.54	30.90	0.050	166.40	82.12	7.35	23.77	48.05
	硫精矿	14.235	0.210	42.38	0.12	12.56	5.15	68.07	38.51	24.47
	尾矿	83.656	0.088	2.60	0.02	2.40	12.73	24.58	37.72	27.48
	原矿	100.00	0.579	8.86	0.04	7.31	100.00	100.00	100.00	100.00

注：Au、Ag 品位为 g/t。

工业试验结果汇总见表 3-7（与表 3-6 相比增加了金银等回收指标）。从表 3-7 的结果可以看出，T-2K 全优先浮选工艺系统共处理原矿 15.33 万吨，铜精矿累计铜品位为 22.96%，金、银含量分别为 0.55g/t 和 167.5g/t；累计铜回收率 83.98%，金、银回收率分别为 27.50%和 53.78%；硫精矿品位为 43.75%，硫回收率为 72.24%。对比系统累计处理原矿 14.64 万吨，铜精矿累计铜品位为 22.54%，含金 0.50g/t、含银 166.4g/t；累计铜回

收率 83.98%，金、银回收率分别为 23.77%和 48.05%；硫精矿品位为 42.38%，硫回收率为 68.07%。与对比系统相比较，T-2K 全优先浮选新工艺的各项指标均有不同程度的提高，其中，铜精矿品位提高 0.42%，铜回收率提高 1.86%，硫精矿品位提高 1.37%，硫回收率提高 4.17%，铜精矿中金银回收率也分别提高 3.73%和 5.73%。

3.3.2 工业试验结果分析

从整个工业试验的浮选现象及稳定运行的选矿指标统计分析结果分析，可以得出 T-2K 全优先浮选工艺具有如下特点及先进性：

(1) T-2K 捕收剂具有优良的浮选性能，对铜矿物具有优异的选择性，能在 pH8.5~9 的弱碱性介质中实现铜的优先浮选，使铜的选别指标得到明显提高。

(2) T-2K 全优先浮选工艺使部分难选硫化铁矿物的强化浮选成为可能，浮铜尾矿通过酸性水的活化作用使硫浮选指标得到显著改善，并且酸性水的使用有利于矿山环境保护及后续精矿处理过程。

(3) T-2K 全优先浮选工艺在弱碱性介质中实现铜的优先浮选，从而降低了原混浮-分选工艺中高石灰用量对金银的抑制作用，使铜精矿中金银回收率有所提

(4) 小型试验推荐三次精选，现场条件一时难以满足，故工业试验铜精矿品位只提高了 0.42%，但铜回收率提高了 1.86%，两者合计达到了 2.28%，因此可以说工业试验基本验证了小型试验结果。

从工业试验过程也暴露一些现场生产需要改进和完善的问题：

(1) 现有工艺设备配置不能完全适用全优先浮选工艺，一是粗选与扫 I 之间无法分别调节矿浆浮选液面，造成操作困难，二是原混浮扫选作业的 6 槽浮选机目前只能作硫浮选搅拌器用，未发挥效率。此外，精选中矿的返回地点及其泵的配置也尚待改进。

(2) 选硫作业酸性水的稳定输送与足量添加问题，酸性水量的波动对选硫作业有明显影响，尤其是对于难选矿石。

(3) 由于永平铜矿矿石变化大，浮选指标波动也大，无论是 1[#]系统还是 2[#]系统，有时同一天相邻两个班的生产指标铜回收率会相差 8~10%。因此，T-2K 药剂及其优先浮选工艺的稳定性尚需进一步完善。

(4) 如需继续提高选铜精矿品位，则建议在未来精选浮选槽更换时再增加两台 XJK-2.8m³ 的浮选机实现三次精选。

第四章 T-2K 全优先浮选新工艺经济效益分析

4.1 计算依据

以表 3-7 的工业试验数据及指标为依据, 以对比系统为基础进行新增效益计算。

1) 年处理矿石量

原矿处理量 1 万 t/天, 年生产天数 330 天, 年处理矿石量为 330 万 t/年。

2) 原矿品位

按试验期间一个月的统计指标, 原矿铜品位为 0.582%, 硫品位为 8.77%, 含金 0.04g/t, 含银 7g/t。

3) 产品价格

铜精矿: 品位为 22% 的铜精矿江西铜业公司内部结算价为 10278 元/t, 品位每增加 0.5%, 加价 103.48 元/t。

硫精矿: 标硫为 35% 的硫精矿销售价格为 55.72 元/t, 平均运费 50 元/t。

金: 铜精矿中的金的内部价为 5.967 万元/Kg。

银: 铜精矿中的银的内部价为 892.50 元/Kg。

4) 药剂单价

T-2K 捕收剂 40 元/Kg, 乙黄药 6.2 元/Kg, 丁黄药 8.5 元/Kg。

4.2 经济效益估算

4.2.1 新增效益

(1) 铜的效益 510.98 万元/年

●铜回收率提高 1.86% 的效益:

$330 \text{ 万 t} \times 0.582\% \times 1.86\% \times 10484 \text{ 元/t} = 374.52 \text{ 万元/年}$

●铜精矿品位提高 0.42% 的效益:

$330 \text{ 万 t} \times 0.582\% \times 82.12\% \times 103.48 \text{ 元/t} \times 0.42 \div 0.5 = 136.46 \text{ 万元/年}$

(2) 硫的效益 223.97 万元/年

●硫回收率提高 4.17% 的效益:

年增产硫量: $330 \text{ 万 t} \times 8.77\% \times 4.07\% \div 35\% = 3.4481 \text{ 万 t}$

年增效益: $3.4481 \text{ 万 t} \times 55.72 \text{ 元/t} = 192.13 \text{ 万元/年}$

●硫精矿品位提高 1.37%的效益:

年减少硫精矿运输量: $330 \text{ 万 t} \times 8.77\% \times 68.07\% \times (43.75 - 42.38) \div 42.38\% = 0.6368 \text{ 万 t}$

年减少运费: $0.6368 \text{ 万 t} \times 50 \text{ 元/t} = 31.84 \text{ 万元/年}$

(3) 金银的效益 147.49 万元/年

●金回收率提高 3.73%的效益:

新增金量: $330 \times 10^4 \text{ t} \times 0.04 \times 10^{-3} \text{ Kg/t} \times 3.73\% = 4.92 \text{ Kg/年}$

新增效益: $4.92 \text{ Kg/年} \times 5.967 \text{ 万元/Kg} = 29.36 \text{ 万元/年}$

●银回收率提高 5.73%的效益:

新增银量: $330 \times 10^4 \text{ t} \times 7 \times 10^{-3} \text{ Kg/t} \times 5.73\% = 1323.63 \text{ Kg/年}$

新增效益: $1323.63 \text{ Kg/年} \times 892.5 \text{ 元/Kg} = 118.13 \text{ 万元/年}$

新增总效益: $510.98 + 223.97 + 147.49 = 882.44 \text{ 万元/年}$ 。

4.2.2 新增成本

与对比系统相比, T-2K 全优先浮选工艺新增 T-2K 药剂用量 15g/t, 新增黄药用量 30 g/t, 其中乙黄药 10 g/t, 丁黄药 20 g/t。起泡剂用量持平, 石灰用量有所减少, 能耗有所增加。

●新增 T-2K 成本:

$330 \text{ 万 t} \times 0.015 \text{ Kg/t} \times 40 \text{ 元/Kg} = 198 \text{ 万元/年}$

●新增黄药成本:

$330 \text{ 万 t} \times (0.010 \text{ Kg/t} \times 6.2 \text{ 元/Kg} + 0.020 \text{ Kg/t} \times 8.5 \text{ 元/Kg}) = 76.56 \text{ 万元/年}$

●新增药剂成本共计:

$198 + 76.56 = 274.56 \text{ 万元/年}$

新增开浮选机 8 台, 增加能耗:

新增电费=年工作天数×每天工作时间×电机功率×功率因素×台数×电价
 $= 330 \times 24 \times 15 \times 0.85 \times 8 \times 0.45 = 363528 \text{ 元} = 36.3528 \text{ 万元/年}$

新增成本共计: $274.56 + 36.3528 = 310.9128 \text{ 万元/年}$

4.2.3 年净增经济效益

$882.44 - 310.9128 = 571.5272 \text{ 万元/年}$

第五章 T-2K 药剂作用机理分析

5.1 黄铜矿与黄铁矿的结晶构造与表面性质

5.1.1 黄铜矿与黄铁矿的结晶构造

黄铜矿具有四面体结构，见图 5-1。在其晶体中，每一个硫原子被分别于四面体顶角的四个金属原子（两个铜原子和两个铁原子）所包围，所有配位四面体的方位都是相同的。黄铜矿具有较高的晶格能。同时晶体中的硫原子相对于铜铁而言处于晶格内层。因此黄铜矿表面较难氧化，可浮性较好。

黄铁矿具有八面体结构，其晶体结构见图 5-2。黄铁矿经破碎后，表面暴露 S 原子的几率较 Fe 原子多，因此，黄铁矿表面表现出 S 原子易于氧化的特征。在碱性介质中，黄铁矿的氧化速率加快，因而，高碱介质是铜硫浮选分离常采用的条件。

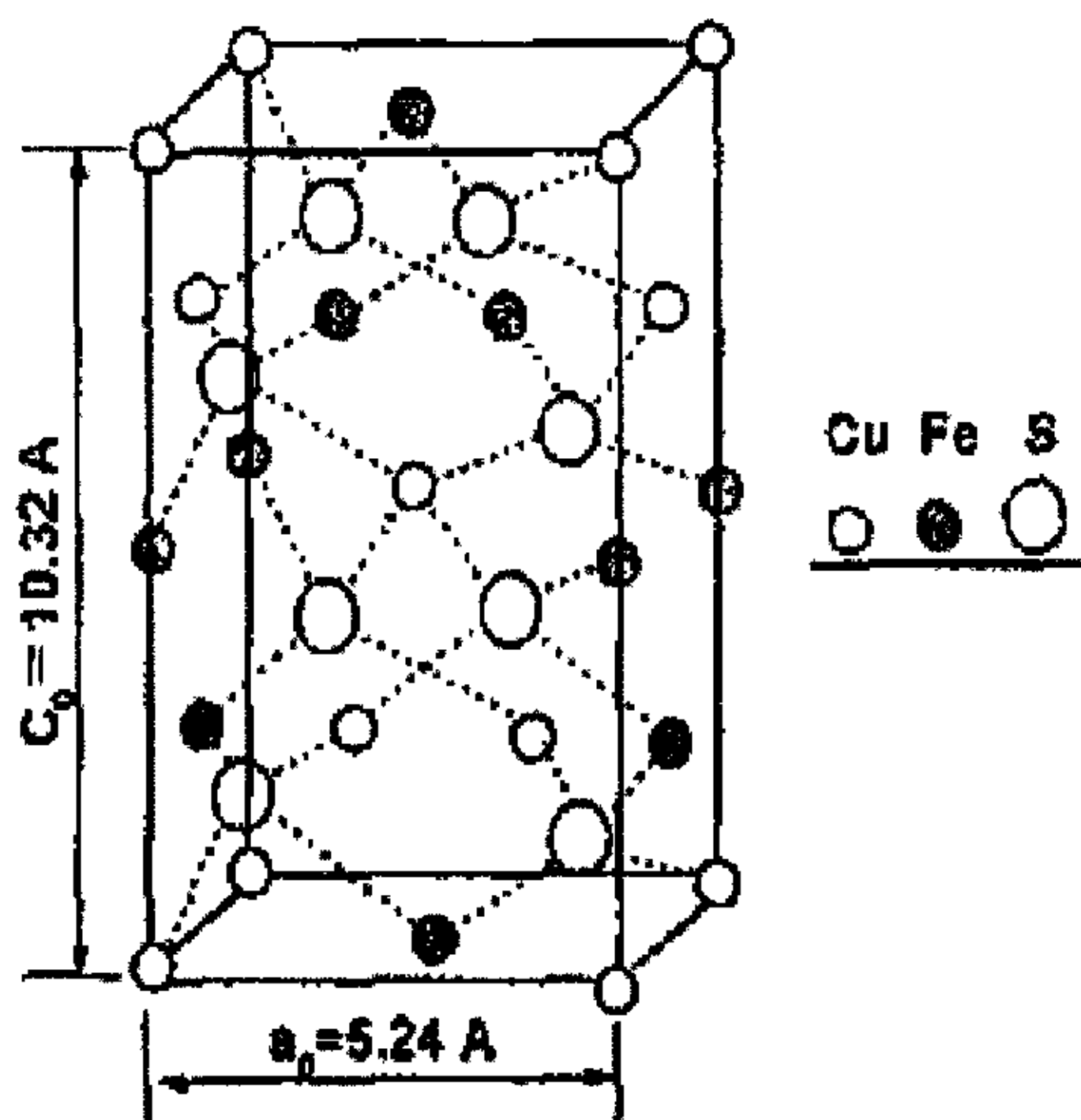


图 5-1 黄铜矿晶体结构中原子的相对位置

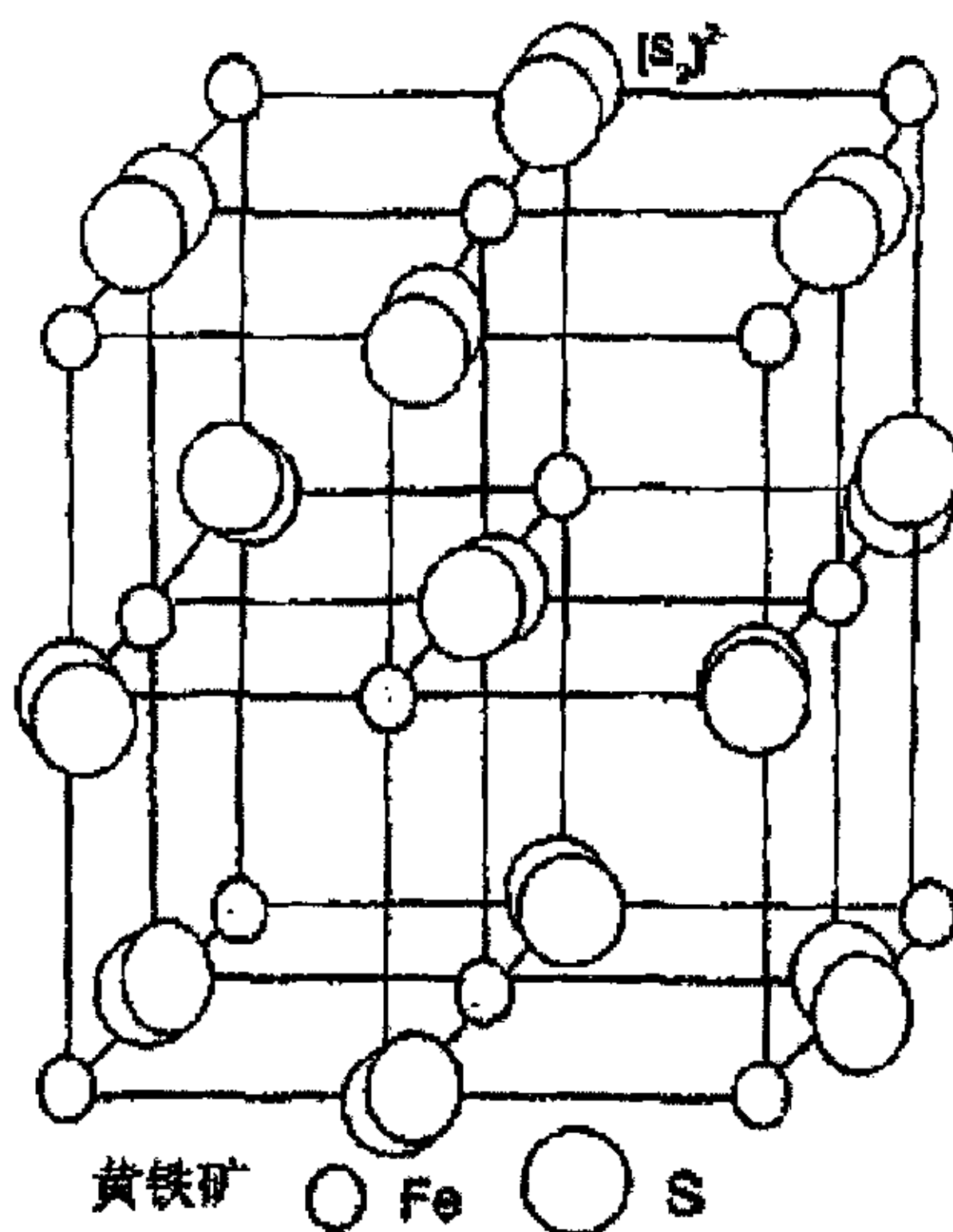
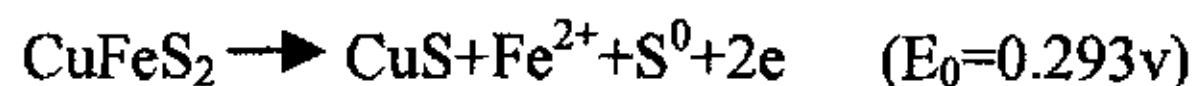


图 5-2 黄铁矿晶体结构中原子的相对位置

5.1.2 黄铜矿与黄铁矿的表面性质与可浮性的关系

酸性、中性和弱碱性介质中，黄铜矿能保持其天然可浮性。即便在碱性介质中黄铜矿表面形成了氢氧化铁，使其可浮性受到了一定的影响，但是黄铜矿仍然表现出较好的可浮性。

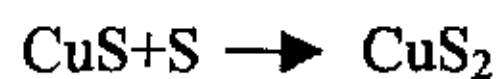
黄铜矿在酸性介质中发生下列反应：



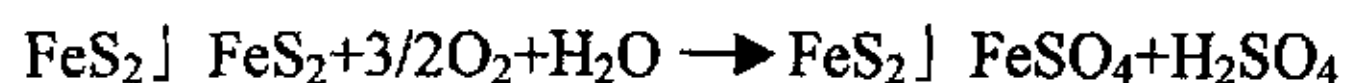
在碱性介质中发生下列反应：



进一步反应的结果：



黄铁矿在酸性、中性中具有较好的可浮性，但在碱性介质中，由于黄铁矿表面更易氧化，发生如下反应：



受氧化后的黄铁矿在石灰形成的碱性介质中发生如下作用：



矿物表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 薄膜可以再被空气氧化，成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度都很小, 所以容易在黄铁矿表面形成沉淀, 而它们的溶解度积常数比黄药在黄铁矿表面生成的黄原酸铁的溶解度积常数小得多, 所以在高碱性介质中 OH^- 离子有排除黄原酸根的能力, 这大大降低了黄铁矿在碱性介质中的可浮性。

5.2 T-2K 药剂与矿物作用机理

5.2.1 Pearson 硬软酸碱理论

Pearson 硬软酸碱理论认为, 硬酸与硬碱结合, 软酸与软碱结合。矿物易接受电子为酸, 捕收剂可提供电子为碱。Glembotskii^[65]认为, 黄铜矿中的铜为软酸, 黄铁矿中的铁为硬酸。用 MOPAC 程序包中的 PM3 计算的部分硫化铜矿捕收剂中硫代羰基硫原子的净电荷见表 5-1。表 5-1 结果表明, 丁黄药硫代羰基官能团中硫原子的净负电荷最大, 其次是酯 105 和 Z-200, 最小的为 T-2K; 官能团硫代羰基硫原子的净负电荷反映其碱性的相对强弱, 净电荷负值越大, 其相应的给电子能力越强, 其碱性越大, 而 T-2K 硫代羰基中硫原子的净负电荷最小, 其碱性相对最弱。因此 T-2K 捕收剂易与黄铜矿作用, 而难与黄铁矿作用, 所以 T-2K 捕收剂既有好的捕收能力, 又有高的选择性。四种捕收剂的选择性大小为: 丁黄药 << 酯 105 ≈ Z-200 < T-2K。

表 5-1 捕收剂硫代羰基官能团中硫原子的净电荷

捕收剂	丁黄药	酯 105	Z-200	T-2K
净电荷	-0.5264	-0.2460	-0.2176	-0.1271

5.2.2 配位场理论

1) 基本原理

根据配位场理论, 矿物与药剂发生键合时, 金属离子(或矿物分子)的杂化电子轨道(例如 dsp^2 、 sp^3 、 d^2sp^3 杂化轨道等)与药剂的 σ 轨道重叠并形成 σ 键, 由药剂配位体供给电子, 记为 $\text{M} \leftarrow \sigma$; 金属离子与药剂不能组成 σ 键的其余轨道, 若药剂含有 π 轨道时, 在对称性匹配的条件下, 轨道间还可重叠形成 π 键, 药剂的 π 轨道可为键合原子的 p、d 等原子轨道, 也可以是基团的 π 分子轨道。在成键过程中, 若药剂是电子给予者, 则为正常共价配键, 又称正配键, 记为 $\text{M} \leftarrow \pi$; 若金属离子是电子给予者, 则为反配位键, 又称反馈键(back donation bond), 记为 $\text{M} \rightarrow \pi$ 。通常正配键只有 $\text{p} \pi$ 型, 反馈配键则有 $\text{p} \pi - \text{p} \pi$, $\text{d} \pi - \text{p} \pi$ 及 $\text{d} \pi - \text{d} \pi$ 等类型。

2) 配位场理论

根据配位场理论, 矿物分子轨道的形成, 配位体(在此为硫或氧原子)轨道为主要贡献者, 故硫化矿的 MO (分子轨道) 体现 S 的特征。硫化矿的 MO 中有以金属的 nd 轨道及硫的 3p 轨道形成的杂化轨道, 分子轨道能量是由主量子数 $n \geq 3$ 确定的。硫化矿有选择性地同硫化矿捕收剂中硫键合原子作用, 是因为: 一方面硫的 3p 电子可以填入矿物的空轨, 它们能量接近($n=3$), 对称性一致, 键合较强; 另方面药剂硫键合原子(或 C=S 键)具有空轨, 可接受硫化矿给出的 nd 电子形成反馈键, 并因协同效应使整个配位键的稳定性提高。

黄铜矿和黄铁矿分别具有四面体结构和八面体配位结构, 用配位场和分子轨道处理得到的分子轨道能级图见图 5-3 和图 5-4^[66]。黄铜矿与含硫键合原子(给体)的硫化矿捕收剂是通过分子轨道中 $t_2(\sigma^B)$ 能级的 σ 键、 $1(\pi^B)$ 的 π 键及 $t_2(\pi)$ 全充满轨道与药剂空轨的反馈配键而作用的; 黄铁矿与此相比由于其 π 轨道中含有的电子数较少, 与含硫捕收剂作用的牢固程度较低。

T-2K 捕收剂中含硫键合原子(C=S), 并含有 π 键。一方面, 可通过羰基硫与硫化矿物生成正配键, 另一方面, 具有强烈接受硫化矿物中反馈电子的能力, 可与黄铜矿形成强反馈配键。

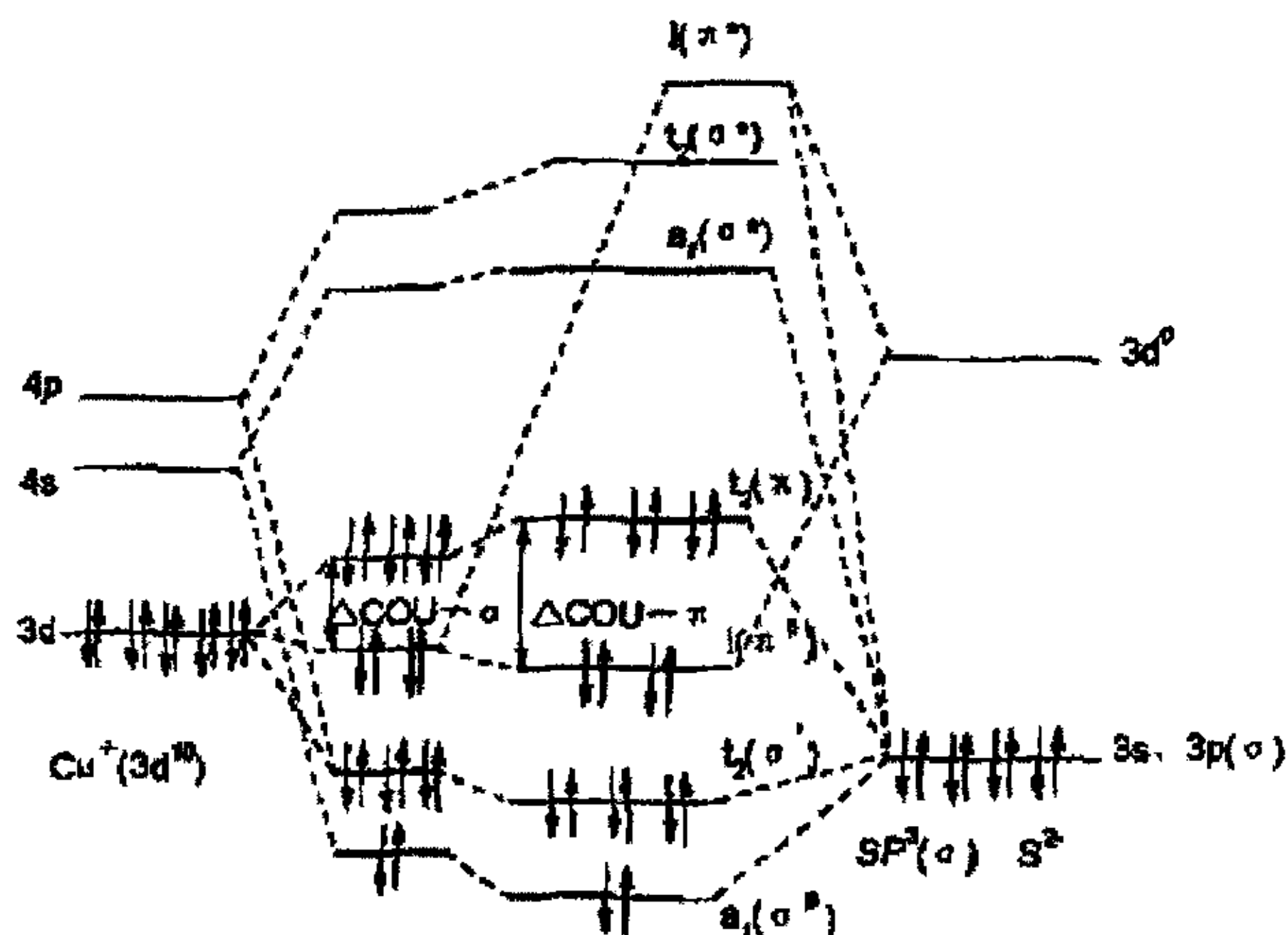


图 5-3 黄铜矿分子轨道能级图

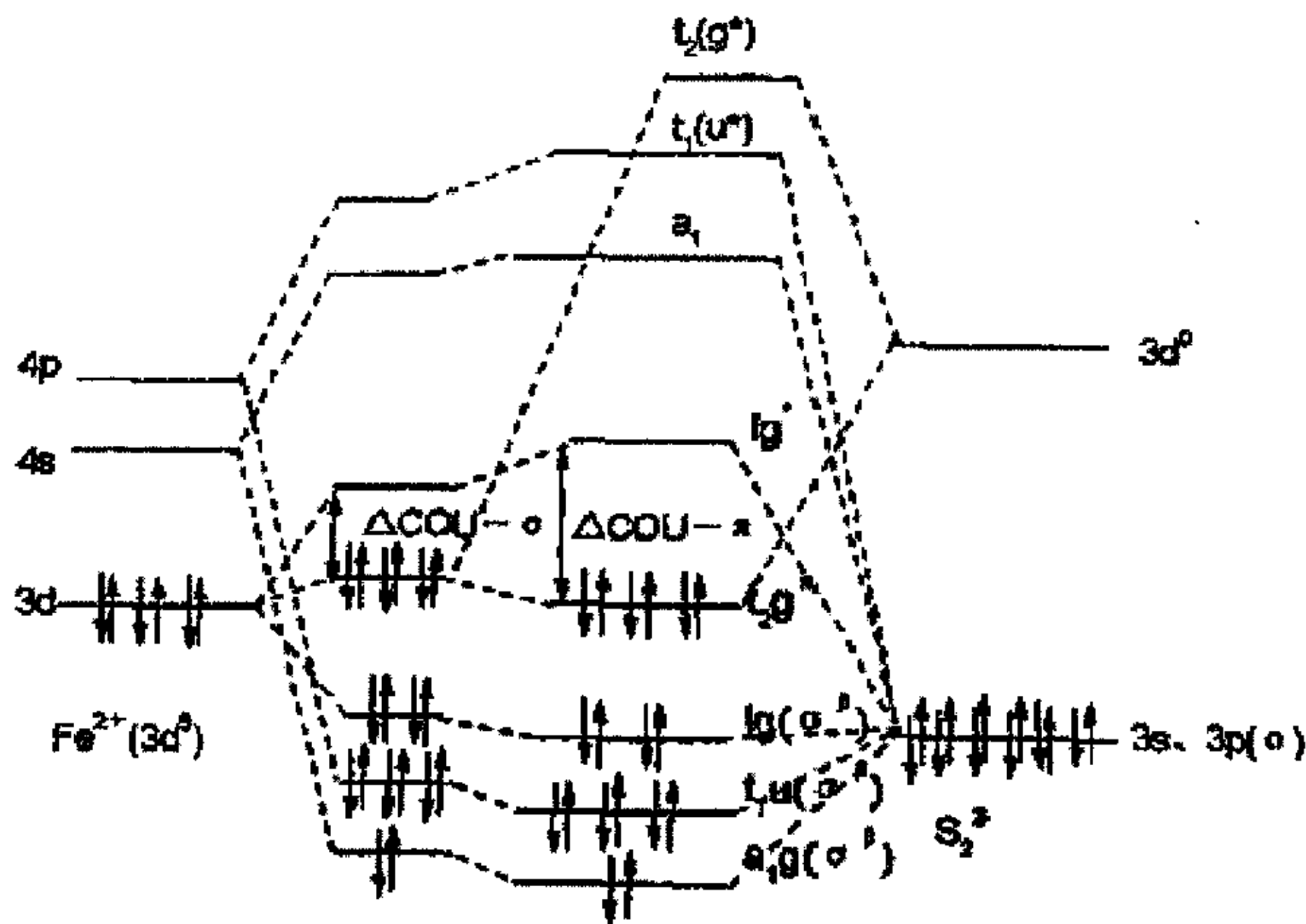


图 5-4 黄铁矿分子轨道能级图

5.2.3 前线轨道解释

黄铜矿和黄铁矿^[67]与 T-2K 捕收剂的前线轨道能量见表 5-2。表 5-2 结果表明，T-2K 捕收剂最高占据轨道（HOMO）的能量与黄铜矿最低空轨道（LUMO）的能量非常相近，根据能量近似原则，T-2K 易于与黄铜矿生成正配键。加上黄铜矿的 HOMO 主要由铜与铁的 d 轨道组成，有较强形成反馈 π 键的能力；而组成 T-2K 捕收剂的 LUMO 轨道含 π 键，因此 T-2K 也易于与黄铜矿生成反馈 π 键。黄铁矿的 HOMO 轨道主要由硫原子的 p 轨道组成，形成反馈 π 键的能力较弱；且从能量近似原则出发，黄铁矿与 T-2K 生成正配键或反馈键的能力都不如黄铜矿。这也说明 T-2K 捕收剂既有好的捕收能力，又有高的选择性。

表 5-2 前线轨道能量

物 质		T-2K	黄铜矿	黄铁矿
前线轨道能 量/eV	E_{HOMO}	-9.163530	-16.389741	-18.141258
	E_{LUMO}	-1.062691	-9.150406	-8.354589

第六章 结 论

论文在系统总结了永平铜矿生产工艺的基础上,对 T-2K 全优浮选工艺的小型试验和工业试验进行了系统的研究,并从黄铜矿和黄铁矿晶体结构和表面性质,以及配位场理论等方面,探讨了 T-2K 与黄铜矿和黄铁矿表面的作用机理,得到以下结论:

(1) 永平铜矿生产采用的黄药-部分混合浮选工艺存在对铜矿物选择性较差的不足,难以进一步提高选别指标。积极寻找新型、高效捕收剂,加强对铜矿物的捕收,并选择适宜的配套工艺,是提高永平铜矿选别指标的主导方向。

(2) 丁铵黑药、Z-200、T-2K 三种捕收剂的对比试验表明:新型、高效捕收剂 T-2K 对永平铜矿矿石具有较强的适应性,对铜矿物的选择性和捕收能力较强,采用该药剂可以实现提高永平铜矿选别指标的目标。

(3) T-2K-部分混合浮选工艺与 T-2K 全优先浮选工艺对比试验表明:T-2K 在全优先浮选工艺中能更好地发挥其选择性强、浮选速率快、捕收能力强的特点。

(4) 试验室和工业试验表明,T-2K-全优先浮选工艺与原生产的黄药-部分混合浮选工艺相比,铜精矿品位提高 0.42%,达到 22.96%;铜回收率提高 1.86%,达到 83.98%;硫精矿品位提高 1.37%,达到 43.75%;硫回收率提高 4.2%,达到 72.27%。工业试验比小型试验少了一次铜精选,但在工业试验中铜精矿品位和铜回收率提高的幅度合计达到了 2.28%,这说明 T-2K-全优先工艺提高永平铜矿选矿技术经济指标是可行的。

(5) T-2K-全优先浮选工艺的经济效益显著,铜、硫、金、银四种金属的品位和回收率均有不同程度的提高,可为企业创造经济效益 571.5272 万元/年。

(6) 对矿物晶体结构分析表明,黄铜矿具有较高的晶格能,硫原子相对于铜铁而言处于晶格内层。因此黄铜矿表面较难氧化,可浮性较好。黄铁矿表面表现出 S 原子易于氧化的特征使其可浮性下降。在碱性介质中,黄铜矿表面主要生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 S^0 ,这对黄铜矿可浮性的影响有限。黄铁矿在碱性介质中表面则形成了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 亲水薄膜,其溶度积远远小于黄原酸铁的溶度积常数,使黄铁矿的可浮性大幅度下降。

(7) 根据配位场理论分析,黄铜矿表面的铜原子比黄铁矿表面的铁原子更容易形成反馈 π 配键。由于在 T-2K 分子中有键合原子 S, S 具有空轨道,可与黄铜矿表面的铜原子形成强反馈配键;与黄铁矿的铁原子形成的反馈配键很弱,使得 T-2K 对硫化铜矿物表现出较强的选择性。

参考文献

- [1]刘建国, 吴一微. 中矿选择分级再磨浮选新工艺的研究与应用. 有色金属: 选矿部分, 2002, (2): 20~21
- [2]董贞允. 金银浮选药剂-P-60 的合成及应用. 有色金属: 选矿部分, 1995, (3): 20~27
- [3]张麟. 提高丰山铜矿金银回收率的工艺研究. 湖南有色金属, 2001, 17(4): 13~15
- [4]栾和林, 余美良. PAC 用于建德铜锌分选的试验研究. 有色金属: 选矿部分, 1998, (6): 32~36
- [5]张恒旺. 提高小寺沟铜矿铜回收率的研究. 矿冶, 1999, 8(2): 26~30
- [6]李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展. 国外金属矿选矿, 2000, (8): 2~7
- [7]李志章, 徐晓军. 铜选矿工艺发展评述. 铜业工程, 2000, (1): 16~19
- [8]王淀佐. 浮选剂作用原理及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1982, p241~248
- [9]丁大森, 顾愚. 应用 Y-89 提高铜绿山原生矿分选指标的研究. 有色金属(选矿部分), 1999, (5): 27~29
- [10]段凤梅. Y-89 系列捕收剂选金试验及实践. 黄金, 1999, (9): 41~45
- [11]丁大森. 应用 Y-89-5 提高鸡笼山金矿选别指标的研究. 有色金属(选矿部分), 2001, (3): 27~33
- [12]丁大森. Y-89-3 黄药提高湘西金矿金锑回收率的研究与应用, 黄金, 2001, (5): 35~37
- [13]罗惠华. Y-98 捕收剂选金、铜的试验研究. 金属矿山, 2001, (3): 30~32
- [14]Harris, Guy H., Ackerman, Patrice K. Process for the recovery of non-ferrous metal sulfides. US Patent 4793852, October 28, 1985
- [15]朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理. 长沙: 中南工业大学出版社, 1987, p26
- [16]Norbert M Bikales. Cyanoethyl Alkylxanthate Esters. US Patent 3226416, Dec. 28, 1965
- [17]Fischer, et al. flotation process with use of xanthogen chloropropyl formate. US Patent 4191641, March 4, 1980
- [18]P.K. Ackerman. Use of xanthogen formats as collectors in the flotation of copper sulfide and pyrite. Int. J. Miner. Process, 2000, (58): 1~13
- [19]Oudenne P D. De Cuyper J. Pro-Jnt Symp Benefic Agglom. Second Edition. 1981:358
- [20]Unger, Kim North. Alkyl mercaptans as collector additives in froth flotation. S.African ZA8503956, 1986-1-29
- [21]唐林生, 林强. 新型硫氨酯 ZL4020 浮选性能的研究. 矿冶工程, 1996, 16(3): 26~

- [22]Guy H. Harris, Concord.Process for the manufacture of dialkyl thiocarbamates. US Patent 2691635, Oct. 12, 1954
- [23]朱建光, 朱玉霜. 浮选药剂. 长沙:中南矿冶学院科技情报科.1982,p17~89
- [24]Bishop, Marshall D., Bartlesville, OK. Catalytic synthesis of thiono-carbamates from xanthates and amines.US Patent 5041599, Aug. 20, 1991
- [25]Lewellyn, Morris, Bridgeport, C T. Process for the preparation of N-alkyl-O-alkyl thionocarbamate. US Patent 4482500, Nov. 13,1984
- [26]栾和林. 新型捕收剂 PAC 系列产品的研制与应用. 有色金属, 1998, (8):33~39
- [27]栾和林. 新型捕收剂 PAC 铜锌分选性能初探. 有色金属(选矿部分), 1997,(5):28~32
- [28]王玲, 栾和林. 采用捕收剂 PAC 提高里伍铜矿浮选指标. 有色金属, 2002, (5):70~73
- [29]袁明华, 樊建云. 采用新型捕收剂提高大红山矿伴生金的回收率试验研究. 云南冶金, 2000, 29(4): 23~25
- [30]高起鹏. 珙春. 金铜矿精矿降砷研究及实践. 有色矿冶, 1995, (5):15~18
- [31]刘如金. 苯硫氨酯选铜研究及生产实践. 有色金属 (选矿部分), 1995, (1): 25~27
- [32]刘如今. 用苯硫氨酯分选铜铅锌硫化矿石的应用研究. 国外金属矿选矿, 1996, (10): 24~27
- [33]张文彬, 徐晓军, 冷崇燕. 铵盐作调整剂在矿石浮选中的应用研究现状. 矿物岩石地球化学通报, 1997, (9): 50~51
- [34]黄开国, 张小云. 硫氨酯浮选分离高冰镍的研究. 有色金属(选矿部分), 1998,(4):41~43
- [35]李玉芬.CCF 组合抑制剂处理某高砷铜矿的研究. 矿产保护与利用, 1999, (1): 38~40
- [36]G.Fornasiero and J.Relston. The interaction of butyl ethoxy- carbonyl thiourea with sulfide minerals. C.A., 1996, 125: :226977k
- [37]G.Fairthorne, D. Fornasiero, J.Ralston. Interaction of thiono-carbamate and thiourea collectors with sulphide minerals: a flotation and adsorption study, international journal of miner processing, 1997, 50(4): 227~242
- [38]Hart. F, Mular. M. et al. Inst.Min.Metall. 1997, 29(3), 165~168
- [39]D. 福内西罗 等. 用于硫化铜矿分离的选择性捕收剂. 国外金属矿选矿, 2000, (12): 22~24
- [40]康宝琳, 黄心廷. 内蒙莲花山铜精矿降砷试验研究与实践. 有色矿冶. 1995, (2): 14~

- [41]Klimel, Richard R. Hansen, Robert D. Novel collector composition for froth flotation. US Patent 4702822, 1987
- [42]王雅富. 选矿药剂(四). 大冶科技, 1995,(1): 27~47
- [43]刘望. 提高铅精矿中伴生银回收率的研究. 矿产保护与利用, 2001(3): 33~35
- [44]吕金玲. 复合铵黑药的研究与开发. 有色金属(选矿部分), 1998, (6): 23~26
- [45]王晖, 钟宏. 浮选药剂应用研究现状及展望. 国外金属矿选矿, 1997, (3): 1~5
- [46]周立辉, 蒋玉仁. 几种辅助捕收剂对某难选铝矿浮选指标的影响. 有色矿山, 2000, 29(3): 24~27
- [47]何小春. 混合用浮选云浮硫铁矿的试验研究. 有色金属(选矿部分), 2001(5): 32~34
- [48]张会文. 乙硫氮浮选铅及铅锌分离的研究. 广州有色金属学报, 1996, 6(2): 89~93
- [49]周为吉, 刘如意. 含砷铅锌矿选矿工艺研究及生产实践. 矿产保护与利用, 1998, (5): 32~35
- [50]王淀佐, 顾帼华. 方铅矿-石灰-乙硫氮体系电化学调控浮选. 中国有色金属学报, 1998, 8(2): 322~326
- [51]萨梅金. 浮选理论现状与远景. 北京: 冶金工业出版社, 1984, p107~116
- [52]M.Bradip, M et.al. Int. J. Miner.Process, 1997, 50(4): 275~287
- [53]朱建光. 2000 年浮选药剂的进展. 国外金属矿选矿, 2001, (3): 10~16
- [54]童雄, 闫森. 强化有色金属矿石选矿回收伴生银的国内外研究. 国外金属矿选矿, 1999, (12): 13~17, 35
- [55]B. Das, A. Raviprasad. Flotation of Rakha (India) copper ore with Lin-65NS. Minerals and Metallurgical Processing. 1996, (2): 61~64
- [56]A.M.马拉比尼. 一种新螯合捕收剂与硫化铜矿物的作用机理. 国外金属矿选矿, 1994, (5): 27~35
- [57]Ackerman P.K. Miner. Metall. Process, 1999, 16(1): 27~35
- [58]杨晓玲. 硫化磷酰氯的捕收性能. 有色金属(选矿部分), 1997, (1): 29~32
- [59]周秀英. 捕收剂 BK-301 浮选硫化矿回收铜、锌及伴生金银的研究. 矿冶, 1998, 7(3): 33~37
- [60]谭欣, 刘亚辉. 新型浮选剂 TF-3 浮选铜钴矿石的试验研究. 有色金属(选矿部分), 1999, (6): 22~25
- [61]于雪. 新型捕收剂 SK-9011 的选矿研究与应用. 有色矿冶, 1999, 15(2): 12~17
- [62]于雪. 提高某金矿浮选金精矿含硫品位的试验研究. 有色矿冶, 2001, 17(4): 10~14, 18
- [63]邵广全. 提高易门大红山铜矿石伴生金银回收率的研究. 矿冶, 2000, 9(3): 34~38

- [64]李永战, 丁大森, 尹新玉. 新型捕收起泡剂 NXP-1 浮选铜硫矿石的工艺研究与应用. 2001, (5): 27~28
- [65]Glembotskii A.V. . Theoretical principles of forecasting and modifying collector properties. Tsvet. Metally, 1978, (51): 86-89
- [66]蒋玉仁. 黄金浮选剂设计与合成及结构性能关系研究[学位论文]. 长沙: 中南工业大学. 1994
- [67]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

致 谢

该论文的试验部分和定稿工作都是在王毓华教授及彭人楠教授级高工的直接指导下完成的。在试验过程中还得到钟宏教授和黄开国教授的指导，在论文的编写过程中李海普博士和刘广义博士等都给予了大力支持，在此，作者表示衷心的感谢。

攻读工程硕士学位期间发表的论文及参与的科研项目

- 1、从永平铜矿浮选尾矿中回收石榴子石的研究，有色金属（选矿部分），2003.2。
- 2、提高永平铜矿铜精矿品位的探讨，矿冶，2003.2。
- 3、浅析提高铜回收率的可能性及途径，矿业快报，2003.3。
- 4、代表永平铜矿，与中南大学合作，共同主持了永平铜矿 T-2K 全优先浮选新工艺研究，获得了良好的经济效益。