

## 第6章 铜矿石选矿

李跃林 胡保栓 张 凯 余江鸿 彭兴均 陈晓青 黄建芬 肖 云 周 涛

(西北矿冶研究院)

### 6.1 概述

铜矿石作为最重要的矿种之一,选矿工作者对各类铜及含铜多金属矿石进行了详细的研究,尤其是对低品位铜矿石的研究进行了大量工作,并取得了一批科技成果。随着铜资源的短缺,各铜企业通过技术创新,提高铜资源的利用程度,提高了企业经济效益。尽管铜的浮选技术是较为传统成熟的,但研究工作开展得也较为活跃。具体表现在:选矿设备大型化,力求节能降耗;进一步降低铜矿石入选品位,提高资源利用率;提高铜和伴生金属的回收率,降低生产成本;采用高效、低毒选矿药剂,减少环境污染;优化工艺流程等。

选矿在碎磨阶段以“多碎少磨”为原则,开发和优先选用高效节能的工艺流程和设备。通过采用高效节能新设备,在碎磨工艺流程上也进行了相应改进:确定合理的破碎、磨矿粒度,调整破磨作业时间、磨机转速和磨矿介质的配比,使用新材质的钢球、衬板,研发与应用助磨剂等。结合矿石特性,优化碎磨工艺流程结构,实行阶段磨选,提高了碎磨产品粒度的合格率,达到降低能耗的目的。进一步加强了工艺矿物学的研究,为选矿技术水平的提高起到了重要作用。

在传统选矿工艺流程的基础上,根据硫化铜矿的矿石性质和嵌布粒度特性不断调整磨浮工艺,是各大选矿厂提高铜精矿品位、回收率和降低生产成本的主要方法,其效果也是最为明显。有的为进一步提高铜的精矿品位和回收率,推出了快速浮选新工艺,并结合高效选择性捕收剂,实现了大部分铜矿物的快速浮选和早收。针对近年来原矿性质发生的变化,采用了铜分步优先浮选—中矿再磨再选,以石灰调浆,中碱度粗选、高碱度精选的流程,同时为伴生金、银的综合回收和硫的选别利用创造有利的条件。或者根据高硫铜矿石中硫的可浮性多变的特点,采用优先浮选与等可浮相结合,加上中矿再磨单独分选的流程获得合格铜精矿。同时,对于含砷高、高氧化率、赋存状态复杂的难选铜矿石,采用了阶段磨矿、粗精矿再磨、精尾再磨再选的工艺,以硫化钠为沉淀剂,硫代硫酸钠与氯化铵组合作砷的抑制剂,成功实现了铜砷分离,取得了良好的选别指标。

为了充分回收铜矿中的伴生金属金、银和硫,解决过去高钙条件下金、银、硫的损失,低碱、弱碱铜硫分离工艺也取得了很大进展。

由于氧化铜矿石的物理化学性质、表面性质及其结构构造的复杂性,会使浮选过程变得更复杂。处理氧化铜矿石主要是利用浮选方法,包括硫化浮选法、脂肪酸类捕收剂直接浮选法、胺类捕收剂法。一般认为,脂肪酸类捕收剂直接浮选法适用于脉石简单、高品位的孔雀石等氧化物的浮选;胺类捕收剂直接浮选法适用于含氧化铅锌的氧化铜矿物的浮选。与氧化铜矿石硫化浮选法相比,后者应用较少。硫化浮选氧化铜矿物具有较好的选择性,成为浮选氧化铜矿物最普遍采用的方法。

含铜多金属矿常因矿物组成复杂、理化性质多变、综合回收的金属矿物多、各金属矿物之间可浮性差异较小,造成浮选分离困难。这类矿石的浮选研究大都集中在铜与铅锌的分离

方面,大都在采用新药剂及其新工艺上。其浮选大都采用铜铅锌顺序浮选或铜铅混浮,只有极少数采用铜铅锌混浮。近来采用部分优先浮选工艺得到发展。

在药剂研究方面,硫化铜矿石浮选捕收剂正向提高捕收能力和提高选择性两方面发展。对硫化铁矿物有较好的选择性和对硫化铜矿物有较强的亲固能力的捕收剂,可实现铜硫低碱度浮选分离,最大限度地综合回收硫化铜矿石中铜、金、银、硫等有益元素。黄药作为硫化铜矿浮选中最主要的捕收剂,可以与其他选择性的捕收剂联合使用。黑药类是次重要的硫化铜矿捕收剂。硫代氨基甲酸酯是第三类重要的捕收剂。其他常用捕收剂如:黄原酸甲酸酯可在酸性和中性矿浆中混合浮选硫化矿物;巯基苯并噻唑可在酸性介质中浮选含金矿石,或与其他捕收剂混用在中性介质中混合浮选硫化矿物;硫醇和二硫化物(硫醇反应产物)有时作为辅助捕收剂,以增强矿物表面的疏水性。二硫代亚磷酸盐比黑药的捕收能力强,有时候把它当黄药用,但选择性要好些;三硫代碳酸盐的捕收能力比黄药强,在中性矿浆中它的用量比黄药低。原矿铜品位在2.0%以上时,采用酯-105捕收剂和松醇油起泡剂,铜硫分离效果良好。新型的硫化铜矿石浮选捕收剂有:新型黄药类捕收剂主要为Y-89系列;新型黑药类捕收剂以美国CYTEC公司研制的二烷基单硫代磷酸盐和单硫代磷酸盐为代表;新型硫氮类有二硫代氨基甲酸-羧基丁酯及二硫代氨基甲酸-羧基乙酯等,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。

新型复合浮选药剂DY-1、Mac-10、T-2K、SK-9011、Z-96、NXP-1、AP、S-703G、ZH、PN405、5-甲基-乙巯基苯并噻唑等在对不同类型铜矿石的选别上都发挥着各自的作用。

国内硫化铜矿抑制剂方面的研究工作与国外发达国家相比,差距较大。国内矿山依然存在硫化矿分选困难问题,必须重视抑制剂的研制开发与应用推广工作。难选矿物单靠捕收剂的选择性难以将有用矿物和脉石矿物分离,或将多个有用矿物彼此分离。配合新抑制剂的使用,调节各矿物间可浮性的差异,才能达到将它们浮选分离的目的。

近年来人工合成起泡剂已有取代天然起泡剂的趋势并具有一定的优势,它们是人工合成醇、醚醇等类起泡剂。国内未来的起泡剂市场中,MIBC和醚醇类起泡剂将会得到更广泛的应用。在国际市场上,将会出现含硫、氮、磷、硅的起泡剂以及高分子化合物作为起泡剂。随着人们对起泡剂在浮选作业中的重要性的逐渐重视,越来越多的新型起泡剂呈现在矿山企业面前,供其选择使用,逐渐改变了松醇油一统天下的格局。这些新型的起泡剂在矿山企业得到推广应用的同时,也不断完善和发展。从新型起泡剂在生产中的应用情况和效果来看:混合起泡剂的效果和适应性比单一起泡剂好。

在铜的化学选矿技术方面,主要是针对低品位铜矿石开展研究。生物浸矿技术借助于某些微生物或其代谢产物溶浸矿石中的有用元素,是近代湿法冶金工业中的一种新技术,近年来也已经发展到利用生物搅拌浸出直接处理高品位的铜精矿。具有投资省、工艺简单、能耗低、成本低、环境污染少、可直接从低品位矿石中提取高纯度金属等优点,其研究进展及应用备受人们的关注。生物浸出工艺有堆浸、地浸(地浸分为原地浸出和就地浸出)、渗滤浸出和搅拌浸出。以堆浸和地浸应用最广泛,渗滤浸出和生物搅拌浸出应用较少。生物搅拌浸出浸出效率最高,主要用于处理铜精矿。关键技术是设计出高效的生物氧化器,并拥有能够耐高温耐搅拌摩擦的菌种。

近年来,世界铜矿石堆浸的发展趋势是:①堆浸生产规模朝着大型化方向发展;②采用薄层堆浸工艺;③采用矿石制粒技术;④增加矿堆的透气性和溶液的渗透性,提高浸出效果;⑤采用滴淋技术,提高浸出效果。地下溶浸则是一种采、选、冶相结合的矿石处理技术,不需要把矿石开采出来,不产生废气、废水和废石,对环境没有污染,不破坏植被和生态,从根本上改善了采矿工人的劳动条件。在非酸浸矿方面,主要是氨浸、氯化浸、加压氧化浸出等,主要用于从铜精矿中湿法提铜。

电化学调控可使浮选过程选择性显著提高,适用于多金属矿和混合精矿的分离浮选。电化学和浮选柱技术的良好结合是解决复杂硫化矿浮选分离的新途径。在解决了矿浆电位和化学药剂添加的自动控制等问题后,用化学药剂进行电位调控浮选将会在工业生产中发挥巨大的作用。

对铜渣的处理方法主要是浮选法、湿法。并能取得较好的浮选生产指标。

## 6.2 铜资源简况<sup>[1~10]</sup>

### 6.2.1 世界铜资源

随着发展中国家工业化进程的加快,矿业又恢复了活力,矿业在世界经济发展中的地位也更加重要。而经济全球化的进一步发展,使矿产资源的争夺更趋激烈。其结果是矿产资源在全球范围内再分配,跨国公司进一步在全球范围内寻找勘查和开发目标;发达国家和跨国矿业公司对世界矿业和矿产资源控制程度仍占绝对优势;矿业公司竞争更加激烈。而铜资源作为重要的矿产资源表现尤为突出。

铜资源广泛分布在世界各个国家和地区,其中储量最多的国家是智利和美国,2002年分别占世界铜储量和基础储量的39.4%和45.74%。2003年世界铜储量和基础储量的人均占有量分别为107kg和157kg。

2001~2004年,全球已探明铜储量约为4.7亿~4.8亿t。世界铜资源基础储量为9.4亿t。

据美国地质调查局估计,2003年世界陆地铜资源量为16亿t。2003年世界铜储量和基础储量分别占陆地铜资源的29.4%和58.8%,说明全球铜资源的勘查潜力仍然较大。

世界上铜矿类型繁多,目前已发现和查明的主要类型有斑岩型、砂页岩型、黄铁矿型和铜镍硫化物型4大类,分别占世界总储量的55.3%、29.2%、8.8%和3.1%,合计占世界总储量的96.4%,其他次要类型仅占3.6%。

### 6.2.2 中国铜矿资源

我国铜矿资源居世界第7位,储量分散,人均占有量少。据不完全统计,我国目前共探明铜矿资源产地920处,探明铜矿资源近7200万t,保有储量1900万t,基础储量3000万t。其中,铜矿的平均品位只有0.8%左右,品位大于1%的储量仅占铜矿总资源量的1/5。我国铜矿资源具有以下特征:中小型矿多,大型特大型矿少;富矿少,贫矿多;易采易选矿少、难选难采矿多;矿床类型多,共生伴生多,单一铜矿床少;矿石类型复杂,开发条件差。其中,在矿石类型上,单一铜矿占27.1%,共生铜矿占72.9%;在矿床类型上,斑岩铜矿占45.5%,夕卡岩型铜矿占30%,火山岩型铜矿占8%,铜镍硫化物型(基性超基性岩)占7.5%,沉积层状铜占8%。

就铜资源分布而言,我国铜资源的潜力在西部,如西藏、新疆、云南等都有巨大的铜资源储量,但受当地自然条件及技术问题的影响,一时难以规模化开发。

我国铜矿资源的现状使得铜矿山数目众多,开采规模小,投资分散,产量低、能耗高、生产成本低,而冶炼能力又远远大于采选能力。国产铜精矿只能满足国内冶炼生产厂家需求的40%,需要大量进口铜精矿,对外依存度逐年增加。铜精矿进口实物量:2000为181.33万t,2001为225.52万t,2002为206.54万t,2003为266.99万t,2004为超过300万t。

目前,我国铜探明储量、保有储量都远远不能保障国内消费和生产的强劲需求。铜资源供需矛盾日益突出,铜资源的短缺对许多矿山和冶炼生产厂家造成的影响不言而喻,严重制

约了地方经济的健康发展。

### 6.2.3 再生铜资源

铜具有良好的再生性,可以进行多次回收和循环利用。废铜利用率在国际、国内都处于一个比较高的水平,但二次回收量还在增长期。再生铜资源根据其回收来源分为两大类:一是铜材加工过程中产生的边角、碎屑等切削废料,二是从社会上回收的各类报废的铜及含铜制品。2002年,全球回收的铜废料共计557.5万t,产量占世界精炼铜总产量的36.33%,其中,第一类再生铜产量为381.4万t,占世界精炼铜总产量的24.85%;第二类再生铜产量为176.1万t,占世界精炼铜总产量的11.48%。美国、日本、德国等国家回收铜量分别占该国精炼铜产量的77.4%、86.79%、84.65%。而国内2002年废铜的消费量也已占总铜消费量的25%。

在铜的综合利用方面,全球再生的精炼铜产量每年约175万t,大概占精炼铜总产量的11.7%。直接应用的废铜产量约390万t。

另外,近年来对原生铜资源中的其他有价金属的回收和利用研究开展的比较深入,各铜矿山和冶炼企业十分重视铜资源中伴生金、银等元素的回收,以提高经济效益。

## 6.3 铜的生产和消费<sup>[1~10]</sup>

### 6.3.1 世界铜产量

世界铜矿山产量最多的国家是智利、美国、印度尼西亚、澳大利亚,2002年的产量分别占全球年总产量的34.22%、8.58%、8.60%、6.50%。2000~2004年,世界主要铜精矿生产国产量见表6.1,全球前10位精铜生产国产量见表6.2。

表 6.1 主要铜精矿生产国产量 (万 t)

国家或地区	2001年	2002年	2003年	2004年
智利	473.9	428.1	490.4	
美国	133.9	116.0	113.0	
印度尼西亚	104.7	116.3	100.3	
澳大利亚	89.6	87.9	86.9	
秘鲁	72.2	84.3	83.9	
俄罗斯	60.0	68.5	66.5	
中国	58.7	56.8	60.4	60.7
加拿大	63.7	60.0	55.8	
波兰	47.4	50.3	50.3	
哈萨克斯坦	47.0	47.3	48.4	
墨西哥	37.1	33.0	35.7	
赞比亚	30.7	30.8	34.7	
全球总计	1372.9	1357.21	1369.8	

表 6.2 全球前 10 位精铜生产国产量 (万 t)

国家或地区	2001年	2002年	2003年	2004年
智利	288.2	285	290.2	
中国	152.3	163.2	183.6	217.0
日本	142.6	140.1	143.0	
美国	179.2	151.0	132.0	
俄罗斯	70.9	86.0	81.8	
德国	69.4	69.6	59.5	
波兰	49.8	50.9	53.0	
秘鲁	47.2	50.2	51.7	
韩国	47.6	49.9	51.0	
澳大利亚	55.8	54.5	50.0	
全球总计	1537.9	1502.7	1487.5	

### 6.3.2 铜的消费量

2001~2004年,世界铜消费量总体呈现增长趋势。2001年为1468万t,2002年为1506万t,2003年为1549万t,2004年为1580万t。但铜消费的增长滞后经济增长。据资料统计,

2003年全球铜消费量为1549万t,比2002年增长2.79%,高于产量的增长。全球精铜消费国或地区位居前5位的中国、美国、日本、德国、韩国,精铜消费量每年约840万t,即占全球消费总量的约54.2%。

铜的消费增长主要得益于电力、家电、机械、交通、房地产等行业的快速发展。目前,世界上工业化发达国家人均铜消费量为10~20kg,全球平均为2.5kg,而中国人均铜消费量仅1.5kg。

随着中国经济的快速发展,国内市场对铜的需求不断增长。到2004年国内金属消费量已达355万t,是1980年的7倍,跃居世界第一位,成为全球铜消费增长最快的国家。在未来10~20年里,中国经济的持续、稳定发展,国内市场对铜的需求量仍将处于快速增长期,但人均铜消费量与发达工业国家相比,差距仍然较大。受铜资源短缺的制约,国内供需缺口将进一步扩大,铜原料和精矿的进口量将进一步增长。

### 6.3.3 铜价变化趋势

2001~2002年,世界经济低迷,各有色金属消费大国有效需求不足,多数有色金属价格下滑。从2003年始,世界经济强劲复苏,需求旺盛,带动了能源和原材料价格大幅攀升。继而,强烈刺激了矿业经济的复苏,导致各种有色金属价格全面上涨。2004年铜价达到3000美元/t以上,是近15年来的最高价位。进入2005年,铜价仍然一路攀升。

由于西方世界经济快速增长对铜的需求的增加,和仍然处于增长期的中国经济对铜的需求的增加,共同促使了铜价的猛涨。2004年,全球铜市场供需缺口达75万t,目前,短缺现象依然存在,对铜价的上涨仍然是一个支撑作用。

## 6.4 铜选矿技术进展

虽然我国铜资源储量大,但与国外相比,我国普遍存在资源储量利用率(产量与储量比)不高,仅为主要矿产资源大国的1/2~1/5,且矿产资源中的有用矿物回收率低,综合利用率低<sup>[1]</sup>。铜矿山整体生产规模小、入选矿石品位低、性质复杂、自动化程度低、工艺控制较为简陋、生产指标低、生产成本较高。加上在过去的4年,铜价先抑后扬,采选冶等加工费用的大幅提高,铜资源益发显示出重要性,迫使铜企业通过技术创新,提高企业经济效益。铜选矿的研究工作开展得也较为活跃。

### 6.4.1 碎磨工艺与矿物学研究

#### 6.4.1.1 碎磨工艺

选矿厂在碎磨阶段以“多碎少磨”为原则,开发和推广应用高效节能型设备。研究人员为此开展了一系列的理论与实践的研发工作。

在确定工艺流程方面,各生产厂家能够结合自身实际,优先选用高效节能的工艺流程和设备。为降低能耗,部分企业广泛应用了液压破碎机、阶段磨矿及大型充气浮选机<sup>[12]</sup>。

由于选矿厂实现多碎少磨的关键是降低最终破碎产品粒度(即入磨粒度),因此破碎设备的研制所占比重大于粉磨设备,其中又以细碎和超细碎设备的研制和开发占较大比重。近年来,有北京矿冶研究总院研制的PEWD型大破碎比颚式破碎机和GYP型惯性圆锥破碎机、Svedalar的H系列和Nordberg的HP系列超细碎圆锥破碎机等;在外动颚颚式破碎机基本结构基础上开发了PEWS2560筛分破碎机,获得了破碎粒度细、产量高、能耗低的优越性

能,大大推进了破碎工艺的变革<sup>[13]</sup>。

在磨矿流程上,国外普遍采用水力旋流器与球磨机闭路,而国内只有细磨阶段采用水力旋流器分级才普遍。选矿厂至今仍大量使用的螺旋分级机存在分级效率低、占地面积大等缺点,影响了磨矿流程的效率和能力<sup>[14]</sup>。近年来,在矿物工程中引入微波加热技术,不仅可以有效提高反应速度,而且体现出节能、环保等诸多优点,其作为21世纪节能降耗的手段之一而受到人们的广泛重视。通过对矿物进行快速加热,不同矿物对微波能进行选择吸收,矿物颗粒沿其边缘产生裂隙,使其更易于磨矿<sup>[14]</sup>。

通过采用高效节能新设备,在破磨工艺流程上也进行了相应改进:确定合理的破碎、磨矿粒度,调整碎磨作业时间,调整磨机转速、磨矿介质的配比,使用新材质的钢球、衬板,以及研发与应用助磨剂等。结合矿石特性,优化碎磨工艺流程结构,实行阶段磨选,提高了碎磨产品粒度的合格率,达到降低能耗的目的。

#### 6.4.1.2 工艺矿物学研究

我国的工艺矿物学研究起始于20世纪60~70年代,到80年代得到快速发展。工艺矿物学研究不同于传统的岩矿鉴定工作,它着重于研究有用矿物之间、有用矿物与有害矿物之间、有用矿物与无用矿物之间的相互关系;研究矿物的工艺性质,即矿石中各种矿物的粒度、结晶习性、产出特征;研究矿物的加工工艺。通过工艺矿物学的研究,确定不同矿物对选矿工艺的影响,从而制定合理的选矿工艺流程。工艺矿物学研究为选矿技术水平的提高和发展起到了重要作用。

铜矿物总数有160多种,其中40%左右是铜的硫化物、砷化物、硒化物、碲化物及含硫酸盐类,大部分的铜矿物不具工业意义。而分布较广、同时具有工业意义的铜矿物是以硫化铜矿物为主,铜的其他氧化物类及氧盐类具较次要意义。

北京矿冶研究总院、广州有色金属研究院、西北矿冶研究院等多家研究单位曾针对铜矿石进行了比较详细的工艺矿物学研究,为制定合理的铜选矿工艺流程提供了第一手资料。

结合地质资料,确定有用矿物的种类、含量、赋存状态。矿石的化学成分和物质组成是选矿过程中分离提取的基础参数。不同矿床由于其成矿条件、微量成分、氧化程度等多种因素的影响,即使是同一种矿物,也会表现出差异性,并影响到选矿工艺流程的制定。而有用矿物、伴生组分和有害组分的确定,对矿石成因、矿物变种和世代的研究,矿石中矿物的元素赋存状态、元素平衡研究等,都是选择工艺处理方案、确定工艺理论指标、评定工艺处理效果的依据。

由于铜的赋存状态种类繁多,具有一定复杂性,采用单一的常规浮选流程常常难于收到理想效果。必须通过详细的工艺矿物学研究,确定合理的工艺流程,如通过阶段磨矿、药剂制度调整、强化浮选等多种手段相互配合,以改善浮选作业效果,提高回收率。并且,往往要选择综合处理方法,如浮选-冶金相结合或化学选矿的方法。

某矿山氧化铜锌矿石产于高岭土化石英斑岩中,通过电子探针、电渗析、X衍射分析等手段综合研究,认为铜既不呈类质同像,也不呈离子吸附状态,而是以微细粒的机械包裹体的独立氧化铜矿物存在。根据矿石性质及试验结果,确认了“离析-浮选法”是处理该难选铜矿石的有效方法。

工艺矿物学研究表明:在一定的氧化气氛条件下,通过金属铜的氧化或高价铜的还原,均能产生氧化亚铜,并对合成的几种铜矿物配矿,按选矿药剂制度进行单矿物浮选,结果表明金属铜和氧化亚铜均有较好的可浮性。

有人对铜离子在黄铁矿表面的吸附性及其对浮选工艺的影响进行了研究。铜离子吸附在黄铁矿等矿物表面的速度随矿浆中铜离子浓度的加大和温度的升高而加快;细粒黄铁矿较粗

粒黄铁矿更易被铜离子活化；黄铁矿的活性随着表面铜离子的增加而增强，更易上浮。从而造成在高碱条件下，黄铁矿的抑制也不容易实现，而采用酒石酸有机络合剂对被活化的黄铁矿表面进行处理，可使其分离。

某铜矿生产的铜精矿砷超标。通过工艺矿物学研究，查明了不同含砷矿物在铜精矿中的富集程度和差异性，针对矿物的不同性质，选出低砷合格铜精矿。

对德兴铜矿铜精矿及Ⅰ、Ⅱ段选别作业各产品进行深入详细的工艺矿物学研究，并相应采取了提高阶段磨矿细度、分步优先浮选工艺流程，改善了铜硫分离，提高了铜精矿的品位和回收率<sup>[15]</sup>。

工艺矿物学研究表明，被氧化的铜矿石在浮选过程中，由于其矿物成分及结构的改变，水溶性铜矿物的存在，会在选矿过程中造成黄铁矿的活化，加大铜硫分离的难度。

对于许多的难选铜多金属矿石，由于铜大多是和铅、锌、钴、钼等其他元素和黄铁矿等相互嵌布，关系复杂，且黄铜矿的产出粒度一般都比较细，只有细磨才能单体解离，但往往会造成回收率下降，且仍然得不到合格的铜精矿。若采用“细磨浮选”工艺以求获得单一铜精矿，既会增加磨矿费用，还可能使脉石矿物泥化污染硫化矿物表面，影响其他选别作业。可根据矿石性质，通过对目的矿物的嵌布粒度、解离度特征的研究，确定合理的选矿流程。

近年来，工艺矿物学工作更加受到地质、选矿工作者的重视。工艺矿物研究也更注重结合实际，在传统测试手段的基础上，利用先进的仪器设备，为工艺矿物学研究的深入开展奠定了基础，为提高选矿回收率、矿物的综合利用起到了重要作用。

## 6.4.2 浮选技术

### 6.4.2.1 硫化铜矿石的浮选

硫化铜矿作为铜的主要矿物，浮选是其主要选矿方法，生产工艺历来受到各铜矿山、科研机构的重视。为了提高铜的精矿品位、回收率和伴生金、银、硫的综合回收率，开展了较多的研究，取得了大量的成果。

根据硫化铜矿的矿石性质和嵌布粒度特性，调整磨浮工艺，是各大选矿厂提高铜精矿品位、回收率和降低生产成本的主要方法，其效果也是最为明显。如德兴铜矿在二段铜硫分离中，采用中矿选择分级再磨浮选新工艺，提高了有用矿物回收率，实现了中矿富连生体的再磨再选，提高二段铜回收率 0.76%，金回收率 1.39%<sup>[16]</sup>。为了进一步提高铜精矿的品位和钼的回收率，推出了快速浮选新工艺，结合高效选择性捕收剂 AP，实现了大部分铜矿物的快速浮选和早收，改善了二段铜硫分离效率，提高了铜钼的回收率。德兴泗洲选矿厂采用“快速浮选-合并精选”工艺流程，铜精矿铜品位提高了 0.89%；德兴铜矿大山选矿厂采用“快速浮选-分别精选”工艺流程提高铜精矿中铜品位 2.20%，铜回收率 0.251%<sup>[17]</sup>。

铜山铜矿近年来原矿性质发生了较大变化，含硫高、易氧化、矿物可浮性多变，采用单一的优先或混合浮选流程，以重压强拉选别方式处理，药剂消耗高，中矿循环量过大，分选效果不好，指标不理想。采用铜分步优先浮选-中矿再磨再选，以石灰调浆，中碱度粗选、高碱度精选流程铜回收率提高了 3.2%，同时该流程为伴生金、银的综合回收和硫的选别利用创造了有利的条件<sup>[18]</sup>。凤凰山铜铁夕卡岩多金属矿为了提高伴生金银的回收率，在半优先浮选流程中，适当提高半优选浮选 pH 值，以丁基铵药作捕收剂，并采用混合粗精矿再磨，提高铜、金、银、硫回收率 1.21%、8.56%、1.48%、10.05%<sup>[19]</sup>。

冯家山选矿厂近年所处理矿石品位的降低、硫铁矿含量的增加，将原有优先浮选流程改为混合浮选，粗精矿再磨分离。在同等条件下，铜回收率提高 10% 左右，金回收率提高 8% 左右，铜精矿品位提高 5%<sup>[20]</sup>。北祁连山石居里富铜矿矿石中黄铜矿与黄铁矿、脉石等矿物

形成复杂镶嵌关系,铜矿物的嵌布粒度细,采用粗精矿再磨二段磨矿流程,结合采用 DY-1 捕收剂,获得了铜品位为 20.73%,回收率为 86.97%的铜精矿<sup>[21]</sup>。

针对某高硫铜矿石中硫的可浮性多变的特点,采用优先浮选与等可浮相结合,加上中矿再磨单独分选流程,在 pH=11.4~11.7 之间用丁铵黑药作捕收剂,获得了铜精矿品位 19.55%,回收率为 86.18 的浮选指标<sup>[22]</sup>。

某铜矿除富含铜外,还伴生有金和可综合回收的铁、硫、稀土矿物,采用部分优先-混合浮选、铜硫回路尾矿脱硫浮选-磁选、选铁尾矿重选工艺流程,在 pH=8~9 时用高效捕收剂 AP2 和起泡剂 BK-201 进行部分优先浮选,在混选作业用丁基黄药浮选铜硫,所得铜硫粗精矿再磨后分离得到的铜精矿,与优先浮选所得粗精矿精选后的精矿合并为最终铜精矿。并最终获得了铜品位为 26.07%,含金 6.56g/t,铜回收率为 94.07%,金回收率为 65.54%的铜精矿;硫品位为 35.21%的硫精矿;铁品位为 68.78%,含硫 0.20%,铁回收率达 46.50%的铁精矿,以及含 TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>10.22%的稀土精矿<sup>[23]</sup>。

某含砷高、氧化率高、赋存复杂的难选铜矿石,采用阶段磨矿、粗精矿再磨-精尾再磨再选的工艺,以硫化钠为沉淀剂,硫代硫酸钠与氯化铵组合作砷的抑制剂,成功实现了铜砷分离,取得了良好的选别指标<sup>[24]</sup>。

某铜矿处理的矿石为含砷铜矿,矿石中含砷矿物为毒砂,采用 sth 作为抑制剂,以 sk-1 为捕收剂,通过采用粗精矿再磨工艺,取得了铜品位为 24.48%,含砷 0.49%,铜回收率为 88.40%的合格铜精矿<sup>[25]</sup>。

对含有大量蛇纹石、滑石的冬瓜山铜矿的浮选,采用选择性起泡剂 BC 预先浮出易浮脉石后,用选择性捕收剂 BJ 进行部分优先浮选,在铜硫混合浮选作业中采用丁基黄药与丁基铵黑药联合用药,强化对细粒铜和连生体铜的捕收;部分优先浮选一次精选尾矿与混选精矿一同实行预先浓密、脱药再磨,使用 BD1 组合抑制剂实现铜硫的有效分离<sup>[26]</sup>。

为了充分回收铜矿中的伴生金、银和硫,解决过去高钙条件下金、银、硫损失过度的问题,低碱、弱碱铜硫分离工艺取得了很大进展。如有人在弱、中碱性介质下用 Mac-10 捕收剂优先浮选高硫含铜矿石获得成功,提高铜品位 3.97%,金品位 7.42g/t,铜回收率 1.26%,金回收率 8.64%<sup>[27]</sup>。永平铜矿在 pH=8.5 用 T-2K 捕收剂进行铜的全优先浮选,克服了混浮工艺铜硫分离时高碱对部分铜、金、银的抑制,与原工艺相比,铜精矿品位提高 0.42%,铜回收率提高 2.54%,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%<sup>[28]</sup>。黑石山铜矿在浮选铜时为了充分回收该矿中含量高达 67g/t 的银,采用 CaO-YN-2 代替 CaO 作硫的抑制剂,取得了铜品位为 22.00%,银品位高达 800g/t,铜回收率为 92.96,银回收率 71.64 的铜精矿<sup>[29]</sup>。大红山铜矿使用新型高效铜、金、银捕收剂 CS-A 提高伴生金银工业试验获得成功,与原工艺流程相比,铜回收率提高 1.47%,金回收率提高 16.4%,银回收率提高 10.71%<sup>[30]</sup>。

武山铜矿使用新型混合捕收剂 (MOS-2:MA-1=4:3) 在不改变工艺流程、不增加设备的情况下,铜精矿品位提高 0.84%,铜回收率提高 1.45%;铜精矿含金提高 0.54g/t,回收率提高 0.25%,铜精矿含银提高 24.64g/t,回收率提高 4.58%<sup>[31]</sup>。在回收某斑岩铜矿低氧化率矿石 (氧化率为 10.46%) 时,为了兼顾硫化铜和氧化铜的回收,采用螯合捕收剂 ZH 与黄药、Y-89 组合使用,不仅低氧化率铜矿浮选可以提高铜的回收率 1.59%,而且在原生矿石浮选过程中也比单用黄药效果要好,不仅粗精矿品位稍有提高,而且铜精矿回收率也提高 2.22%<sup>[32]</sup>。铜录山铜矿通过使用混合调整剂 WHL-C 和丁基黄药与乙基黄药组成的混合捕收剂进行浮选,较原生产流程提高铜精矿品位 8.63%,提高铜回收率 0.6%<sup>[33]</sup>。易门大红山铜矿选矿厂针对生产铜精矿伴生金银回收率低的问题,以组合药剂 BJ-1201 为捕收剂进行铜浮选,在铜精矿品位相当,提高铜回收率 1.48%时,提高金回收率 19%,银回收率 14%<sup>[34]</sup>。

大宝山铜选矿厂选别磁黄铁矿型铜矿石,但指标不理想,以腐殖酸钠作为脉石抑制剂,用组合药剂DY-1作捕收剂进行铜的浮选,最终取得了铜精矿品位为16.11%和铜回收率80.41%的较佳指标<sup>[35]</sup>。

获各琦铜矿现场生产流程中铜硫分离困难,碳质上浮对选铜产生不利影响,采用石灰抑制硫,铁铬盐木质素抑制碳,以高效选择性捕收剂DY21和黄药混合作为铜的捕收剂,比原生产工艺提高铜精矿品位1.005%,提高铜回收率3.42%<sup>[36]</sup>。

#### 6.4.2.2 氧化铜矿石的浮选

铜矿物的氧化改变了铜矿石的物理化学性质,也改变了铜矿石的结构和构造,使矿石表面性质发生变化,使浮选过程变得复杂。例如,在磨矿时容易泥化,而且有些原生的氧化铜与土状、粉状的氢氧化铁、氢氧化锰、硅酸盐等紧密结合,形成“结合铜”,恶化了铜的浮选过程<sup>[37]</sup>。

利用浮选方法回收氧化铜矿物是处理氧化铜矿石的主要方法,包括硫化浮选法、脂肪酸类捕收剂直接浮选法和胺类捕收剂法。一般认为,脂肪酸类捕收剂直接浮选法适用于脉石简单、高品位的孔雀石等氧化物的浮选;胺类捕收剂直接浮选法适用于含氧化铅锌的氧化铜矿物的浮选。与氧化铜矿石硫化浮选法相比,后者应用较少。硫化浮选氧化铜矿物具有较好的选择性,成为浮选氧化铜矿物最普遍采用的方法<sup>[38]</sup>。如在对新疆某主要铜矿物为氯铜矿、赤胆铜矿、孔雀石、硅孔雀石、蓝铜矿、自然铜和水胆矾的砂岩型氧化铜矿的浮选研究中,以硫化钠作为硫化剂,黄药作捕收剂选铜取得成功,获得了铜品位19.91%、铜回收率81.07%的铜精矿<sup>[39]</sup>。

在某高氧化率和高结合率、原矿品位、低泥化严重的难选氧化铜矿石的浮选研究中,有人以乙二胺磷酸盐、硫化钠为活化剂,以羧甲基纤维素作矿泥脉石抑制剂,用组合捕收剂进行氧化铜浮选获得成功<sup>[40]</sup>。罗新民等在对某以赤铜矿、孔雀石为主的氧化铜矿的浮选研究中,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 为调整剂,以混合药剂为捕收剂,采用分段硫化浮选获得理想的选别效果,铜精矿含铜为39.33%,回收率为95.07%<sup>[41]</sup>。

有人在研究氧化率为70%的某高含泥氧化铜矿时,采用在球磨内加硫化钠硫化,石灰调浆,用L-201作为捕收剂选铜,获得了含铜品位为26.64%、回收率92.39%的铜精矿<sup>[42]</sup>。

柏坊铜矿对硫氧混合铜矿石用硫氧混选工艺流程替代原有的硫氧分选流程,用硫化钠预先硫化获得成功<sup>[43]</sup>。针对新疆某自由氧化率68.68%,结合氧化率28.48%,含铜0.588的氧化铜矿石采用硫化后丁黄药浮选工艺获得了精矿含铜品位30.45%,回收率67.80%的选别指标<sup>[44]</sup>。

铜绿山夕卡岩铜铁矿床氧化铜矿石占有相当高比例,氧化率、结合率、含泥量高,选矿回收困难。原工艺流程处理该矿石,一般铜精矿品位为10%~15%,铜回收率30%~40%,同时药剂消耗大,生产成本低。采用新型螯合剂B-130作为难选氧化铜矿石的螯合捕收剂,选矿指标得到显著提高,铜精矿品位提高3.65%,铜回收率提高8%~10%。同时,对伴生金银的回收率也有所提高, $\text{Na}_2\text{S}$ 、丁基黄药、松醇油等药剂用量均有不同程度下降<sup>[45]</sup>。

北京矿冶研究总院新近开发了BJ-60螯合型氧化矿捕收剂,它能与孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石等氧化矿物作用,改善其浮选性能。昆明冶金研究院多年来一直从事氧化铜矿石直接浮选的研究,并针对不同类型矿石性质特点独立开发出苯并三唑和二硫酚酞代二唑两种新型有机活化剂,并已广泛应用于生产,取得较好的浮选指标<sup>[46]</sup>。

#### 6.4.2.3 含铜多金属矿石的浮选

含铜多金属矿主要是指铜铅锌矿石、铜锌矿石、铜钼矿石及银铜矿石、铜金矿石等。这

类矿石常因矿物组成复杂、理化性质多变、综合回收的金属矿物多、各金属矿物之间可浮性差异较小,造成浮选分离困难。这类矿石的浮选研究大都集中在铜与铅锌的分离方面及采用新药剂和其新工艺上。

铜铅锌复杂多金属矿石的浮选大都采用铜铅锌顺序浮选或铜铅混合浮选,只有极少数采用铜铅锌混浮。近年来,部分优先浮选工艺得到发展。如西北某地的难选铜铅锌复杂硫化矿,铜铅矿物共生关系密切,嵌布粒度细,原有工艺铜、铅精矿互含常常超标。应用部分优先浮选新工艺,在优先浮选中先得到部分质量较好的铜精矿,铜铅混选精矿进行再磨,进一步提高铜铅矿物的单体解离度,创造良好的铜铅矿物分离条件。铜铅分离应用无毒的 CNAS 药剂,取代剧毒的重铬酸盐,有效地实现了铜铅分离,从根本上解决了该矿分离技术问题。新工艺不仅获得了质量优良的铜、铅、锌精矿,而且铜、铅回收率也得到了大幅度提高<sup>[47]</sup>。

中南大学针对现有浮选技术回收微细粒矿物效果差的问题,为解决我国贫、细、杂矿产资源的流失,成功地开发研究出了铜铅锌锡矿细粒浮选新技术——“分支载体一助凝一中介细粒浮选新工艺”,解决了复杂铅锌硫化矿细泥、细粒硫化铜矿、锡石细泥和细粒硫化-氧化混合矿和细粒铁钛矿的浮选分离难题,使矿物浮选分离的选择性提高。该技术具有流程简单、药剂用量少、分选指标高、稳定性高的特点,已成功应用于工业生产。

某富含砷、锑的难选银铜铅锌多金属矿石,采用顺序优先浮选,应用高效选铜药剂 BK905B 和高效选铅药剂 BK906,产出了供湿法冶金处理的铜精矿和单独的铅精矿及锌精矿,铜、铅、锌总回收率分别为 93.09%、89.46%、92.08%;铜精矿和铅精矿中的银总回收率分别为 57.44%、92.88%<sup>[48]</sup>。

某难选多金属铜铅锌矿石采用优先选铜铅、铜铅分离采用 HC 抑铅选铜取代现场采用的氰化钠浮铅抑铜法、铜铅尾矿选锌的流程,使铜精矿品位由 17.37% 提高到 26.35%,含锌由 12.43% 降到 7.74%;锌回收率提高了 5.11%,铅回收率提高了 2.37%<sup>[49]</sup>。

孟宪瑜等在对某铜、铅、锌、硫等多金属含银矿石的研究中,采用铜铅混选、混合精矿铜铅分离,尾矿选锌的工艺流程,通过采用新型复合浮选药剂 SK-9011,取得了铜品位为 30.149%,含铅 0.92%,含锌 2.14% 的铜精矿和含铅 43.32%,含铜 1.88%,含锌 6.76% 的铅精矿;含锌 46.60%,含铜铅分别为 0.73%、0.53% 的锌精矿<sup>[50]</sup>。

罗建中在粤北某含铜、铅、锌等多金属硫化矿的研究中,在 pH=11 时采用乙硫氮选铜铅铋银混合精矿,尾矿选锌,混合精矿用  $K_2Cr_2O_7$  抑铅选铜的工艺流程,获得了含铜品位 23.5%,含铅、锌分别为 2.5%、1.8%,含银 1100g/t 的铜精矿;含铅 50%、含铋 22%、银 3800g/t 的铅铋精矿和含锌 51.1% 的锌精矿。铜、铅、铋、锌的回收率分别为 85.0%、92.00%、84.2%、92.0%<sup>[51]</sup>。

在铜铅分离时,有人采用 CMC-重铬酸盐组合药剂代替亚硫酸-矿浆加温法进行铜铅分离取得成功。铜精矿含铜 26.74%,含铅 3.79%,铜回收率 77.72%;铅精矿含铅 54.39%,含铜 1.56%,铅回收率 87.53%<sup>[52]</sup>。某含次生硫化铜高的硫化铜铅矿石,采用常规的铜、铅分离工艺难以在效达到目的。采用氧硫法和高分子有机物抑铅浮铜,获得含铜 30.86%、铅 2.69%,铜回收率 90.47% 的铜精矿,以及含铅 47.30%、铅回收率 69.55% 的铅精矿<sup>[53]</sup>。

秘鲁劳拉选矿厂在处理含有次生铜矿物的次生碳酸盐脉矿石铜铅分离中,以重铬酸盐、羧甲基纤维素 (CMC) 和磷酸钠混合物组成铅的新型抑制剂进行铜铅分离获得成功。除选矿指标大幅度提高外,选矿厂尾矿溢流中 6 价铬离子含量降至选矿厂原来的 1/10<sup>[54]</sup>。

在我国,选别铜锌硫多金属矿石的主要方法是浮选法,由于矿石中铜锌硫等有用矿物互相嵌布、致密共生,矿物间可浮性交错重叠,硫化铁含量高加速矿石氧化等原因,铜锌硫分离通常较为困难。

黑龙江省黑河市某高硫类型的铜锌多金属矿石,采用铜、锌、硫顺序优先浮选。浮铜时

以硫酸锌与硫代硫酸钠混用(1:1)作为锌的抑制剂,以甲基硫氨酯与乙基黄药混用作为铜捕收剂,以硫酸铵活化选锌尾矿选硫,获得的铜精矿含铜24.26%,含锌2.94%,铜回收率91.44%;锌精矿含铜0.30%,含锌51.55%,锌回收率73.51%和硫精矿含硫36.28%,硫回收率71.76%<sup>[55]</sup>。

有人针对国内某典型的难选夕卡岩铜锌硫化矿石铜锌分离进行研究,提出了符合该矿石特点的部分优先-混合浮选工艺,通过在优先浮选和混合浮选精矿铜锌分离时加入硫化钠和选用不同的硫酸锌、亚硫酸钠配比作为闪锌矿的抑制锌,采用选择性捕收剂SK-9011分选,实现了铜锌分离。铜精矿I、II的铜品位分别为25.48%和22.86%,铜总回收率为71.87%,锌精矿含锌50.42%,回收率达到了52.42%<sup>[56]</sup>。

某难选铜锌多金属硫化矿由于原矿含铜品位高,锌矿物里含乳浊状黄铜矿,锌的回收指标波动大,锌精矿含铜超标,锌回收率低。使用丁黄药、丁胺黑药混合作为捕收剂,活性炭、硫化钠、硫酸锌、亚硫酸钠作为分离的锌硫抑制剂,采用铜部分优先浮选-铜锌硫混选,混合精矿再磨分离工艺流程取得成功,分别得到了含铜24.37%,含锌3.72%,含银460.50g/t,铜回收率98.60%,银回收率78.00%的铜精矿和含铜1.91%,含锌46.55%,锌回收率76.88%的锌精矿<sup>[57]</sup>。

某含铜锌硫矿石采用一段粗磨丢尾、等可浮流程浮选铜锌硫,混合精矿精选后再磨、铜锌硫顺序分离以及石灰+硫化钠+硫酸锌+亚硫酸(钠)分离组合抑制剂获得了含铜31.85%、铜回收率91.40%的铜精矿,含锌52.89%、锌回收率74.87%的锌精矿,以及高品位的硫精矿<sup>[58]</sup>。

#### 6.4.2.4 浮选药剂研究

(1) 捕收剂 黄药是硫化铜矿石浮选最主要的捕收剂,它可以与其他选择性捕收剂联合使用。丁基黄药的表面活性大,乙基黄药选择性好,采用丁基黄药与乙基黄药混合捕收剂获得了高品位、高回收率的技术指标<sup>[33]</sup>。黑药类是次重要的硫化矿捕收剂。在生产实践中,黑药对硫化矿物捕收能力要弱,浮选速度要慢。相反,黑药对硫化铁矿物的选择性比黄药要好。硫代氨基甲酸酯是第三类重要的捕收剂。硫氨酯与黄药和黑药相比具有更高的选择性和稳定性,但人们普遍认为它不是硫化铜矿物的强捕收剂。硫代氨基甲酸酯对硫化铁矿物的选择性比黄药和黑药都好。甲基硫氨酯成为多金属硫化矿浮选时铜矿物、锌矿物的有效捕收剂。

浮选某硫化铜矿石时,组合使用乙基、戊基黄药,相同药剂用量下,铜精矿的品位基本不变,而铜的回收率比单用其中一种捕收剂提高3%以上<sup>[55]</sup>。砷二硫醇与丁黄药组合,浮选某浸染状硫化铜矿石,可节约黄药50%。黄药和黑药组合也常作为铜的捕收剂应用于生产。捕收剂组合使用时,可以提高有用矿物的回收率,降低浮选药剂用量,降低选矿成本,另外还可以减少或取代有毒药剂<sup>[59]</sup>。

其他常用捕收剂如:黄原酸甲酯可在酸性和中性矿浆中混合浮选硫化矿物;巯基苯并噻唑可在酸性介质中浮选含金矿石,或其他捕收剂混用在中性介质中混合浮选硫化矿物;硫醇和二硫化物(硫醇反应产物)有时作为辅助捕收剂,以增强矿物表面的疏水性。二硫代亚磷酸盐比黑药的捕收能力强,有时把它取代黄药用,但选择性要好些;三硫代碳酸盐的捕收能力比黄药强,在中性矿浆中它的用量比黄药低<sup>[60]</sup>。当原矿铜品位在2.0%以上时,采用酯-105捕收剂和松醇油起泡剂,铜硫分离效果良好<sup>[61]</sup>。

新型的硫化铜矿石浮选捕收剂有:新型黄药类捕收剂主要为Y-89系列,属于长碳链和分支链的黄药类捕收剂。它们是硫化铜矿石中铜和硫的强捕收剂,也有利于提高硫化铜矿中伴生金的回收率,但他们的选择性较丁黄药差,铜硫分离消耗的石灰量大,且铜精矿中铜品位有所下降;新型黑药类捕收剂以美国CYTEC公司研制的二烷基单硫代磷酸盐和单硫代磷酸

盐为代表,前者为真正的酸性流程捕收剂,而后者则在中性和弱碱性条件下才有效,它们是硫化铜和金银矿物的有效捕收剂;新型硫醇类捕收剂为硫醇衍生物硫醚类捕收剂,消除了低级硫醇的臭味,在冷水中能溶解,它们对铜矿物的选择性优于黄药,有工业应用前景;新型硫氮类有二硫代氨基甲酸-羰基丁酯及二硫代氨基甲酸-羰基乙酯等,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;新型硫氮酯以美国 CYTEC 公司最近报道烯丙基硫代氨基甲酸异丁基酯(代号为 Aero5100)和乙氧基羰基硫代氨基甲酸异丁基酯(代号为 Aero5415)以及烷氧羰基硫脲为代表。用这些药剂与戊基黄药混用,对硫化铜等矿石进行浮选试验取得很好指标。

美国氰胺公司用黑药和 N-丙烯基-O-异丁基硫代氨基甲酸酯混合物浮选铜、金、银及铂族金属矿石,用二甲基、丙基、异丙基和二丁基的二硫代氨基甲酸酯浮选硫化铜矿石,也有应用芳酰基硫代氨基甲酸酯衍生物浮选铜等硫化矿石的报道<sup>[60]</sup>。

新型 PAC 系列捕收剂性能优于 Z-200,适宜在低 pH 介质条件下浮选,与传统的药剂相比,可使金回收率提高 3%~7%,铜、锌的有效分离程度提高 7%~9%<sup>[62]</sup>。PAC 捕收剂的全名为 Promotor and Collector,属 Z-200 系列捕收剂,是新一代硫逐氨基甲酸酯,并由添加剂配成,它能有效地捕收 Cu、Au、Pt 和 Pd 等矿物,对铜捕收力强,对硫捕收力弱,有利于铜硫分离<sup>[63]</sup>。北京矿冶研究总院栾和林等研制的 PAC 属于烯丙基硫氮酯类的硫化矿浮选药剂,该药对硫化铜具有良好的选择性。Lewellyn and Wang 用 N-烯丙基硫氮酯浮选含 Cu、Mo、Pb、Zn 矿物的硫化矿石取得了比 IPETC 更好的结果。中南大学化学化工学院化工冶金研究所运用 Pear-SOII 软硬酸碱理论和分子轨道理论,开发出新型硫化铜矿特效捕收剂 JT-2K、Mac-12、Mac-10,已应用于多个铜矿山,效果好,显著提高了铜、金、银的回收率<sup>[60]</sup>。

硫化铜矿石浮选捕收剂正向提高捕收能力和提高选择性两方面发展。对硫化铁矿物有较好的选择性和对硫化铜矿物有较强的亲固能力的捕收剂,可实现铜硫低碱度浮选分离,最大限度地综合回收硫化铜矿石中铜、金、银、硫等有益元素<sup>[60]</sup>。

西北矿冶研究院研制的铜金高效捕收起泡剂 A<sub>2</sub>,其特点是精选作业效率高,铜金对硫的分离效果好,适合于原生铜及含次生铜高的硫化铜矿石。在湖北三鑫金铜公司 2000t/d 的选厂应用,提高铜回收率 4%,提高金回收率 7%。在青海赛什塘铜矿应用,提高铜回收率 5%。

DY-1 为兼有起泡性和捕收性的高效选矿药剂。研究表明添加 DY-1 后,浮选起泡速度快,泡沫干净矿化好,泡沫层薄、弥散性好。该药剂适合硫化铜矿类复杂矿石的选别,在铜硫分离方面具有比较明显效果。采用新药剂 DY-1 和少量丁基黄药混用可有效提高选别指标,但药剂添加点和添加量特别关键,尤其是粗选必须配用少量丁基黄药。这也说明 DY-1 虽有较好的选择性,但其捕收性相对较弱<sup>[64]</sup>。

大宝山矿业有限公司铜选厂含磁黄铁矿的铜矿石,在 pH=9~10 的条件下,采用腐殖酸钠作抑制剂,DY-1、异丁基黄药、2# 油组合药剂,可获得铜精矿品位为 16.11%,回收率为 80.41% 的指标<sup>[35]</sup>。DY-21 对单体铜矿物的捕收性较强,对铜矿物连生体的捕收性相对较弱,使用时需补加少量黄药、2# 油<sup>[65]</sup>。

在石灰用量 3kg/t、矿浆 pH=9.5 左右、Mac-10 用量 48g/t 的条件下,采用 Mac-10 优先选铜工艺浮选新桥硫铁矿,可获得铜品位 14.28%、金品位 16.94g/t,铜回收率 84.47%、金回收率 34.42% 的铜精矿。与黄药相比,Mac-10 优先浮选新工艺铜精矿品位提高 3.97%,铜回收率提高 1.26%,铜精矿中金的品位和回收率分别提高 7.42g/t 和 8.64%<sup>[27]</sup>。

T-2K 是处理硫化铜矿石或伴生有金银的硫化铜矿石的优良捕收剂,具有捕收能力强、选择性高兼有部分起泡能力的优点。T-2K 捕收剂硫代羰基官能团中硫原子的净负电荷很小,是

一种很软的碱,对黄铁矿的捕收能力极弱,对黄铜矿的捕收能力很强,对单体解离较好的铜硫矿石,可实现铜矿石的全优先浮选分离<sup>[28]</sup>。工业试验表明,与黄药混浮分选工艺相比,T-2K捕收剂优先浮选硫化铜矿,铜精矿品位提高了0.56%,铜回收率提高2.31%<sup>[66]</sup>。

快速浮选作业在低碱度矿浆条件下使用选择性捕收剂AP,所获快速铜粗精矿铜平均品位15%左右,富集比约为38,铜回收率40%左右,较好地实现了对部分已单体解离铜矿物的早收<sup>[17]</sup>。

新型复合浮选药剂SK-9011,SK-9011对铜、铅具有良好的捕收性,同时具有极好的选择性能。对多金属矿伴生金、银的回收十分有效<sup>[50]</sup>。

新型复合捕收剂TY-1做铜铅混选的捕收剂,可取得较好的浮选效果<sup>[67]</sup>。

由Z-96试剂与PEX(乙基钾黄药)按30/70比例配制的一种混合捕收剂,在浮选试验中获得了最好的结果。Z-96试剂单独使用时对浮选铜矿物不能获得令人满意的捕收性能,但它与PEX按30/70比例配成的混合捕收剂能获得较好的浮选结果,小型试验和工业试验结果铜回收率提高了2%<sup>[68]</sup>。

新型捕收起泡剂NXP-1是硫化铜矿石有效的捕收剂兼起泡剂。在弱碱性条件下(pH=8.5~9.5),优先浮铜取得较好指标<sup>[69]</sup>。

AP捕收剂是一种高选择性捕收剂,它的流动性好,使用添加方便,化学性质稳定,对硫化铜矿物具有良好的选择捕收能力,而对黄铁矿捕收能力弱,可以在部分优先浮选作业或快速浮选作业实现对单体解离的铜矿物早收,获得大部分高品位铜精矿,从而能提高最终铜精矿品位<sup>[70]</sup>。

俄C.达瓦奈姆等采用对黄铁矿选择性好的捕收剂(S-703G)浮选铜钼矿石,获得铜品位合格的铜钼混合精矿,然后进行铜钼分离,获得铜精矿和钼精矿<sup>[69]</sup>。

ZH属于S-N类螯合捕收剂,新型螯合捕收剂ZH对铜矿物有较好的捕收能力,特别对氧化铜矿物表现出较好的选择性。ZH与黄药、Y89组合用于浮选低氧化率混合型铜矿石,能提高铜粗精矿品位和铜回收率。对原生铜矿石采用两种组合药剂时,不仅不会影响原生铜矿的浮选,反而有利于提高铜的品位和回收率,表现出较好的适应性<sup>[32]</sup>。

PN405对铜矿物具有较好的选择捕收性,并具有一定的起泡能力,单独使用或与少量黄药类捕收剂混合使用浮铜,可获得比常规“丁基黄药+松醇油”效果更佳的选别指标,是硫化铜矿石的优良捕收剂<sup>[71, 72]</sup>。

5-甲基-2-巯基苯骈恶唑对硫化铜矿物有很好的选择性捕收能力。苯硫氨酯是复杂多金属硫化矿的选择性捕收剂兼起泡剂,对硫化铜矿物的原矿波动适应性好,能取得稳定的分选指标。使用N-苯基N-乙基ON'-苯甲酰基硫脲,从铜钼矿石中浮铜,可取得良好的分选指标。用己基黄药浮选铜矿石比丁基异丙基黄药混用提高铜回收率1%以上,且伴生金、银的回收率均提高5%以上。IM1012为用C10-C12混合醇为原料合成的黑药与丁基黄药混合药剂,比采用丁基黄药与异丙基黄药混合剂,能显著提高铜回收率2%~3%。XF-3是在BK-302的基础上经过改性的新一代铜钼捕收剂,在德兴铜矿铜钼异步混合浮选新工艺的研究与实践中,收到了良好的效果<sup>[62]</sup>。J-622为铜镍矿捕收剂,金川现场生产应用与原来常规药剂相比,镍回收率提高2%。BK-301是一种硫化矿复合捕收剂,有利于铜、锌的浮选分离与硫化铁矿物及伴生金银的回收<sup>[62]</sup>。

D.W.富尔斯特瑞等研究溶于水的螯合剂辛基羟肟酸钾,在氧化铜矿物浮选时表现了很好的可浮性<sup>[73]</sup>。

黄原酸甲酸酯是多数硫化铜矿物的优良捕收剂,与几种常用的含硫捕收剂(如黄药)相比,在酸性介质中稳定。研究的9种黄原酸甲酸酯中,多数在硫化铜矿物浮选时对黄铁矿的捕收力较低。随着黄原酸烃链的增长黄铜矿的回收率降低,而其他矿物的可浮性基本保持不

变。苯甲基黄原酸取代基是硫化铜矿物的较强的捕收剂。甲酸酯取代基从乙基变为丁基，矿物的浮选回收率和浮选速度一般降低。甲酰基团从丁基变为苯基，矿物回收率增加<sup>[74]</sup>。

烷基/烯丙基和乙氧羰基硫代氨基甲酸酯和乙氧羰基硫脲是铜的选择性捕收剂，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具有良好的应用潜力，其捕收能力与乙黄药相当，但选择性更好，它对黄铁矿的捕收能力较弱，特别是在中性 pH 条件下更为明显<sup>[75]</sup>。

青岛化工学院研制的几种价格低廉的新型硫胺酯其代号分别为 ZL-4020, ZL-4040 和 ZL-4070，它们的单价约为 Z-200 的一半，其中 ZL-4020 最低，仅为 13 055 元/t，这是合成硫胺酯类药剂工作中较大的进步。含 C1-C6 的烷基黄药和二烷基硫胺酯混用是浮选复杂硫化铜矿的良好捕收剂<sup>[76]</sup>。

螯合剂对金属具有良好的选择性螯合作用，作为铜浮选捕收剂具有良好的选择性。但由于螯合剂目前价格昂贵，一般与价廉常规药剂组合使用。D2 与丁基黄药、柴油等组合可大大提高铜的回收率<sup>[77]</sup>。针对某斑岩铜矿低氧化率矿石（氧化率为 10.46%）进行的回收氧化铜的试验研究结果表明：无论采用组合黄药还是 Y89，与新型螯合捕收剂 ZH 组合，均能取得比原药剂单用时还好的选矿指标。新型螯合捕收剂 ZH 对铜矿物有较好的捕收能力，特别对氧化铜矿物表现出较好的选择性。ZH 与黄药、Y89 组合，用于浮选低氧化率混合型铜矿石，能提高铜粗精矿品位和回收率。对原生铜矿石，采用两种组合药剂时，不仅不会影响原生铜矿石的浮选，反而有利于提高铜品位和铜回收率，表现出较好的适应性<sup>[32]</sup>。KM-109 是研制开发的一种硫化铜矿石浮选的新型螯合捕收剂，兼有起泡性，对黄铜矿具有很好的选择性捕收能力，对黄铁矿、磁黄铁矿的捕收能力较弱。适用于铜-硫、铜-锌、铜-铁等的分离，有利于提高精矿品位和回收率<sup>[78]</sup>。

在硫化铜矿石浮选中使用甲基硫脲酯与使用丁基黄药等相比较，可以明显提高铜及伴生贵金属的选矿指标，提高选择性，更好地实现铜与黄铁矿类矿物的分离。特别适用于降低黄铁矿类矿物毒砂等在铜精矿中的含量，提高铜精矿的产品质量。有时还可以少用或不用有毒的非目的矿物抑制剂。使用甲基硫脲酯与辅助捕收剂组合使用，会产生提高各自捕收性能的“协同效应”，提高硫化铜矿石的选矿指标，减少捕收剂的用量。并且矿浆 pH 适应范围较宽<sup>[79]</sup>。

在俄罗斯“诺里尔斯克矿业公司”的铜矿物和镍矿物的选择性浮选过程中，采用二甲基氨基二硫代甲酸钠和丁基黄药作捕收剂，进入铜精矿中的磁黄铁矿量减少 30%，进入镍精矿中磁黄铁矿量减少 50%<sup>[66]</sup>。

氧肟酸盐与丁基黄药的混合使用，可使氧化铜矿物的浮游速度加快，指标有所提高。苯并三唑为氧化铜矿物硫化浮选的捕收剂。苯并三唑与柴油配合，选别氧化铜矿物效果与单用丁基黄药相比，回收率提高 10%~15%。浮选氧化铜矿物捕收剂还有高级黄药、铜铁灵、水杨醛肟等<sup>[80]</sup>。

北京矿冶研究总院开发的 BJ-60 螯合型氧化矿捕收剂，能与孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石等氧化矿物作用，改善其浮选性能。四川有色冶金研究所研制的 B-130 作为氧化铜矿物的新型螯合选矿药剂，其作用机理一是在浮选过程中能使矿物表面硫化膜快速、牢固地吸附捕收剂，从而增大难选铜矿物的浮游速度和浮选效率；二是能排除矿泥对浮选过程的干扰，对孔雀石、假孔雀石等矿物具有较强的选择捕收性能<sup>[45]</sup>。

十二烷基叔硫醇是铜钼矿石的良好捕收剂，用 20%~80% 十二烷基叔硫醇与 80%~20% 硫代硫酸钠混用，即为良好的铜钼矿石浮选捕收剂，使用这种捕收剂能提高铜钼精矿的回收率，并对钼有较好的选择性<sup>[81]</sup>。

硫化铜矿石捕收剂应用主要以基本常规药剂为主线，捕收剂研究强调高选择性。很多捕收剂兼有起泡性能，降低或减少了药剂成本，节省了药剂费用。用混合药剂代替单一药剂，

提高主金属回收率的同时,强调对伴生元素的回收。多金属分离捕收剂在品种和量的选择与应用上更为慎重。对氧化铜矿石捕收剂的研究内容较少。近些年随着环保意识的增强,研制与生产高效低毒或无毒的选矿药剂,防止选矿药剂对环境造成污染,是今后研究的方向。

(2) 调整剂 国内硫化铜矿石抑制剂方面的研究工作与国外发达国家相比,差距较大。国内矿山依然存在硫化矿分选困难问题,必须重视抑制剂的研制开发与应用推广工作。在调整剂方面报道抑制剂较多,困难选矿物单靠捕收剂的选择性难以将有用矿物和脉石矿物分离,或将多个有用矿物彼此分离。配合新抑制剂的使用,调节各矿物间可浮性的差异,才能达到将它们浮选分离的目的<sup>[63]</sup>。

巯基类有机抑制剂在铜铅分离应用上已显示了其优越性:选择性高、污染小、用量少、抑制效果好。在江西德兴铜矿进行的选铅工业试验表明,巯基乙酸是一种优良的有机抑制剂,能完全取代硫化钠,同时能有效地降低选矿药剂成本<sup>[62]</sup>。采用巯基乙酸作抑制剂,在 pH=10.5 时可以有效地实现黄铜矿和闪锌矿浮选分离,CCE 组合抑制剂在铜锌分离中对在矿床中被铜离子活化的闪锌矿是一种去活剂,在该药剂的作用下同时添加硫酸锌和亚硫酸钠,即能使锌矿物在铜锌分离中得到很好的抑制,从而达到铜锌分离的目的<sup>[63]</sup>。

某铜铅锌多金属矿石选矿试验中,曾采用亚硫酸-矿浆加温法进行铜铅分离。由于矿浆加温成本太高,有研究表明采用 CMC-重铬酸盐组合抑制剂分离铜铅获得成功<sup>[52]</sup>。以 CMC 和水玻璃混用,抑制易泥化脉石浮铜的方法可有效地回收铜,抑制效果最佳<sup>[63]</sup>。

铜与铅铋分离时,有结果表明,采用重铬酸盐 ( $K_2Cr_2O_7$ ) 作为铅铋的抑制剂,浮选分离效果最佳,黄铜矿仍然保持良好的可浮性。方铅矿表面的捕收剂脱药后,添加  $K_2Cr_2O_7$  200g/t,铜精矿含铅在 3% 以下<sup>[51]</sup>。铜铅分离前使用活性炭对混合精矿进行脱药后,铅抑制剂以  $K_2Cr_2O_7$  效果最好<sup>[64]</sup>。

黄铁矿的有机抑制剂 CTP 能实现低碱度矿浆环境下的铜硫浮选分离,用 CTP 在德兴铜矿大山选矿厂进行了铜硫浮选分离的工业试验取得成功<sup>[65]</sup>。

WHI-C 是一种混合调整剂,兼有与 Ca、Mg 离子生成可溶性络合物,又有分散矿泥的作用,从而有利于捕收剂选择性地与有用矿物作用,使精矿品位得到提高<sup>[33]</sup>。混合抑制剂 YN-2 在原有抑制剂 WHI-C 的基础上改进而成,对某高硫高银铜矿石的试验结果表明,使用混合抑制剂 YN-2 能显著地改善浮选指标。它既强化 CaO 对黄铁矿的抑制,又不削弱捕收剂对银矿物的捕收,使矿石中铜和伴生银都得到了有效回收<sup>[29]</sup>。

铁铬盐木质素是某铜矿碳质脉石有效的抑制剂,选别中可根据矿石中含碳量多少,适量添加,以提高铜精矿质量<sup>[65]</sup>。

西北矿冶研究院的组合药剂 JCD 应用于某铜镍矿石,起活化与抑制作用,生产应用多年,效果良好<sup>[66]</sup>。

E. E. 奥斯罗拉娅等对某铜镍矿的研究表明,在镍浮选回路中增加捕收剂的用量,添加硫酸分解硫代硫酸根离子或添加过氧化氢调整剂,可阻止硫代硫酸根离子对镍矿物的抑制<sup>[87]</sup>。

在某铜铅锌多金属矿选别时,铜铅混选选择  $ZnSO_4$  与  $Na_2SO_3$  的组合抑制剂,对锌起到很好的抑制作用<sup>[50]</sup>。某含碳质铜铅锌多金属矿石,采用碳酸钠、硫酸锌和亚硫酸钠组合抑制剂抑制锌矿物<sup>[67]</sup>。

有报道说硫酸铵作为硫化铁矿物的有效活化剂,因其具有来源广泛、价格便宜、易于管理等优势,将代替传统的硫化铁矿物活化剂硫酸、硫酸铜等药剂<sup>[55]</sup>。

sth 抑制剂抑制毒砂,可使铜精矿含砷降至 0.5% 以下<sup>[25]</sup>。

S. 克雷别克等的试验结果表明,3 种螯合剂 (DETA、TATE 和柠檬酸) 与二氧化硫或 SMBS 联合使用可大大增强对磁黄铁矿的抑制作用。这些新型具有协同效应的抑制剂在处理

镍铜硫化矿石的工业生产中具有重要意义<sup>[88]</sup>。

广州有色金属研究院顾恩等以 CMC 配合  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  和水玻璃, 制成“CP”合剂浮铜抑铅, 获得了比用重铬酸钾法更好的分选结果。中南大学金华爱等以木质素磺酸盐、聚丙烯酰胺和黄腐酸研究了黄铜矿和毒砂的浮选分离, 发现 3 种药剂均对毒砂有强烈抑制作用, 而对黄铜矿的浮选活性影响甚微, 可以实现铜砷分离。沈阳矿冶研究院陈起超等将栲胶用于抑制毒砂, 成功地分选了平桂珊瑚高砷多金属硫化矿, 使铜精矿含砷降至 0.5% 以下。

腐殖酸钠(铵)盐是近年来高分子抑制剂在硫化矿分选中获得成功应用的抑制剂之一。昆明理工大学钱鑫等进行了用腐殖酸钠作抑砷药剂, 分选黄铜矿-毒砂、辉铋矿-毒砂、含 Au 黄铁矿-毒砂的试验研究。广西冶金研究所杨文报道了腐殖酸钠用于铅-锌分离(抑铅)、铜-铅分离(抑铅)、锌硫分离(抑黄铁矿)等几个成功实例。

智利的 Alvaez 等用“甲醇+选择性捕收剂”法抑制黄铜矿中的黄铁矿, 以提高铜精矿品位和辉钼矿上浮率。原苏联研制出的羟基烷基二硫代氨基甲酸盐, 用于铜钼混合精矿的铜钼分离作业, 其作用是在碱性介质中抑制黄铜矿和黄铁矿, 浮选辉钼矿。美国专利报道巯基乙酸、双巯基乙酸钠等巯基羧酸(钠)及其衍生物作抑铜药剂, 进行铜钼分离。中南大学研制出 CD 抑制剂, 可取代常规药剂  $\text{Na}_2\text{S}$ , 实现铜钼分离。株洲选矿药剂厂新近研究出 TSM 药剂, 用于铜钼分离作业取代  $\text{Na}_2\text{S}$ , 预计可降低抑制剂成本 50% 左右。刘如金在对铜铅锌硫化矿分离研究中发现, 苯硫氨酯在碱性矿浆中, 能强化对闪锌矿、黄铁矿和毒砂等矿物的抑制, 从而提高铜、铅等矿物的精矿品位和回收率。水口山矿务局李绍元等用硫代硫酸钠+硫酸亚铁组合剂, 成功地实现了铜-铅分离<sup>[82]</sup>。

在浮选氧化铜矿或氧化硫化铜矿浮选时, 用 NaHS 作活化剂, 在一定 pH 和电化学电位时铜回收率为 60%; 用硫化氢气体代替 NaHS 作活化剂, 回收率比用 NaHS 高 3%<sup>[76]</sup>。

TS 抑制剂是一种用于铜钼分离的药剂, 它能抑铜浮钼, 使用它可将铜钼精矿有效地分离。采用 ASC 作抑制剂, 能代替重铬酸钾实现铜钼分离。CGS-1 抑制剂以 CMC 为基础与 G 药剂组配而成, 它对方铅矿有抑制作用。广西佛子冲铅锌选矿厂采用 CGS-1 作抑制剂进行铜钼混合精矿浮选分离, 取得较好效果, 铜精矿含铅由原来的 16.4%~26.93% 降低到 8.90%~12.99%。据称用硫代硫酸钠与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  离子生成的螯合物作抑制剂, 分别抑制相关的硫化矿物, 浮选铜、铁、镍硫化矿, 能增加浮选分离的选择性<sup>[85]</sup>。试验结果表明, DPS 对黄铜矿和方铅矿有选择抑制作用。在矿浆 pH 值为 10 时, 分选含 Mo 0.514%、Cu 2.03%、Pb 0.09% 的铜钼混合精矿, 可获 Mo 28.26%、Cu 0.96%、Pb 0.035% 的钼精矿, 钼回收率 94.75%<sup>[89]</sup>。

在铜镍矿石铜浮选回路中添加亚硫酸盐或亚硫酸氢盐可提高铜的回收率, 但同时提高了镍浮选给矿中硫代硫酸根离子浓度, 从而抑制镍矿物的浮选。研究表明, 在镍浮选回路中增加捕收剂的用量, 添加硫酸分解硫代硫酸根离子或添加过氧化氢调整剂, 可阻止硫代硫酸根离子对镍矿物的抑制<sup>[87]</sup>。

在浮选氧化铜矿时, 硫化-黄药+D2 浮选四川某铜矿工业试验结果表明, 精矿品位提高了 2.41%, 回收率提高了 10.12%; D3 活化剂系棕褐色固体, 不溶于水, 试验时直接加入球磨机中。小试成功后, 在湖北某铜矿选矿厂进行了工业试验, 在原生产条件下, 加进了 D3 活化剂, 精矿品位基本相同, 但铜回收率提高 5%<sup>[66]</sup>。

(3) 起泡剂 近年来人工合成起泡剂已有取代天然起泡剂的趋势并具有一定的优势, 它们是人工合成醇、醚醇等类起泡剂。国内未来的起泡剂市场中, MIBC 和醚醇类起泡剂将会得到更广泛地应用。在国际市场上, 将会出现含硫、氮、磷、硅的起泡剂以及高分子化合物作为起泡剂。随着人们对起泡剂在浮选作业中的重要性的逐渐重视, 越来越多的新型起泡剂将供企业选择, 逐渐改变了松醇油一统天下的格局。这些新型的起泡剂在矿山企业得到推

广应用的同时,也不断完善和发展。

研究表明:在硫化矿浮选实践中混合起泡剂的作用,用分子量范围大的起泡剂可浮选粗粒矿,与用窄分子量起泡剂时增加捕收剂用量相比,前者要经济得多<sup>[90]</sup>。

G. H. 哈里斯等研究结果表明,在起泡剂中引入硫原子可以增加铜和钼的回收率。亲水亲油平衡值(HLB)以及捕收剂、起泡剂和矿物之间的相互作用对回收率增加都起作用<sup>[91]</sup>。

新型起泡剂730A在个旧某重选-浮选厂试验结果表明,在相同的用量下,730A与松醇油相比,精矿品位提高0.51%,而铜的回收率提高3.98%。另一工业应用试验在易门某浮选厂进行,试验结果表明,使用730A不仅提高了精矿品位和回收率,而且起泡剂用量也由53.49g/t降为35.28g/t<sup>[92]</sup>。730E起泡剂在氧化铜矿石浮选时用,可提高铜的回收率1%~3%;在金矿石浮选中使用,能完全代替松醇油,用量降低30%以上<sup>[93]</sup>。

ОФС起泡剂是废杂醇油氧化得到的醇类起泡剂,它的起泡性能强,泡沫稳定性差,形成的泡沫脆。ОФС起泡剂在铅铜矿石铅铜浮选回路中应用,铅精矿中铅和银回收率保持不变,铜和金回收率分别提高1.3%和4.5%。ОФС起泡剂在铜锌矿石铜浮选回路中应用,所获得的铜精矿中铜和银回收率保持不变,金的回收率提高3.8%<sup>[94]</sup>。

甲基苄醇简称MIBC,是一种优良的起泡剂。在国外矿山广泛使用,占国际起泡剂市场的一半左右,但因价格较高,在国内使用这种起泡剂的用户屈指可数。近年来,株洲选矿药剂厂经过对合成工艺的深入研究和改造,大幅度地降低了生产成本,销售价格下调。使用该起泡剂,能形成大小均匀、光滑清爽的气泡,从而降低泡沫产品的夹杂程度,有利于提高精矿品位<sup>[72]</sup>。

醚醇类起泡剂是人工合成的优良起泡剂,一般用量为松醇油的1/3~2/3,能辅助强化金、银等贵金属的综合回收。株洲选矿药剂厂生产价格较低的丁基醚醇起泡剂<sup>[81]</sup>。SDJ-2起泡剂是山东淄博选矿药剂厂以石油化工生产的副产品为原料加工而成,主要成分是高级醇类及醚酯化合物<sup>[89]</sup>。

12号油是一种采用化工原料人工合成的起泡剂,原材料来源广泛,该起泡剂起泡能力较强,其性能略优于或相当于松醇油,但价格仅为松醇油的2/3~3/4倍<sup>[72]</sup>。

其他许多价廉、选矿效果相当于松醇油的起泡剂,有北京矿冶研究总院生产的BK-201和BK-204起泡剂、沈阳有色金属研究院生产的11号油起泡剂、湖北桃花选矿药剂厂生产的RB系列起泡剂、株洲选矿药剂厂生产的4号油起泡剂<sup>[62]</sup>。BK206起泡剂主要成分是高级脂肪醇,在多种矿石浮选中应用,都得到较好结果<sup>[89]</sup>。

醇类起泡剂矿友-321的主要成分是多种醇类,小型浮选试验和生产使用表明,该药剂在浮选铅锌矿石和铜矿石时,浮选指标优于松醇油,价格比松醇油每吨低1000元。

有人用粗丙烯二聚物为原料合成六碳醇起泡剂。这种混合六碳醇是多种六碳醇异构体的混合物,含醇量大于90%。浮选试验表明,其起泡性能和浮选指标与MIBC相近,泡沫松脆,选择性好,有利于提高精矿品位,是一种优良的合成起泡剂。

145起泡剂是选择C5~C7直链 $\alpha$ 2烯烃为原料经硫酸加成后水解而成的C5~C7醇的混合物。在铜绿山铜矿做了小型浮选试验和工业试验,在该厂氧化铜浮选系统使用,铜精矿品位提高了0.224%,回收率提高了3.83%,药剂消耗减少了23.97%;在该厂硫化矿系统使用,铜精矿品位提高了1.058%,回收率提高了1.19%,药剂耗量降低了19%<sup>[76]</sup>。145起泡剂由于在合成过程中有大量的高浓度废酸无能力处理而被迫停产<sup>[95]</sup>。

在铜钼矿石浮选中应用ФРИМ型亲脂性高的起泡剂既可代替选择性高的MIBC起泡剂,也可与主捕收剂和主起泡剂混合应用,提高精矿回收率和品位,减少捕收剂和起泡剂的用量。ФРИМ-8c、ФРИМ-9c和ФРИМ-9c-1起泡剂的价格只为MIBC起泡剂的30%,用ФРИМ-10c-1起泡剂获得的精矿中铜和钼回收率较高,而且铜品位也较高。同时,与标准试验相比,

主捕收剂和 MIBC 起泡剂的用量降低了<sup>[96]</sup>。

从新型起泡剂在生产中的应用情况和效果来看,混合起泡剂的效果和适应性比单一起泡剂好。为了改善矿山环境,在新型起泡剂的设计和研发阶段,应尽可能避免起泡剂的生产和使用给环境造成的污染,尽可能研制生物降解速度快、对环境污染小、有利于矿山环境保护的起泡剂<sup>[97]</sup>。从合成原料角度出发,随着化学工业的发展,原料来源广泛的合成起泡剂将逐步取代以松节油为原料的、价格偏高的松醇油,以降低矿山企业的药剂费用。

### 6.4.3 化学选矿技术

#### 6.4.3.1 生物浸矿

生物浸矿技术是微生物学、矿物加工与湿法冶金等多专业交叉学科,它借助于某些微生物或其代谢产物溶浸矿石中的有用元素,是近代湿法冶金工业中的一种新技术。这项技术过去主要应用于低品位硫化铜矿石的处理,如低品位矿石、老矿山的废矿堆、表外矿及难采、难选、难冶矿石的堆浸和地浸,近年来已经发展到利用生物搅拌浸出直接处理高品位的铜精矿。由于生物浸矿工艺具有投资省、工艺简单、能耗低、成本低、环境污染少、可直接从低品位矿石中提取高纯度金属等优点,其研究进展及应用备受人们的关注。

到目前为止,世界各国采用生物浸铜生产的电积铜产量已经超过百万吨,并且每年以 5.4% 的增长率增长<sup>[98]</sup>。美国和智利利用浸出-萃取-电积法生产的铜中有 50% 左右是采用生物堆浸技术。生物浸矿技术以其在经济效益和环保方面的显著优势,成为各矿山冶金投资企业处理低品位硫化铜矿石的首选工艺。

目前,用于生物浸取的主要菌种按其耐温性可分为 3 类,即中温菌 25~35℃、中温嗜热菌 40~55℃、极端嗜热菌 > 60℃。不同的浸矿菌种其浸矿能力差别很大,一般来说,越耐高温的菌种浸取速度越快、浸取率越高。

生物浸出工艺有堆浸、地浸(地浸分为原地浸出和就地浸出)、渗滤浸出和搅拌浸出。以堆浸和地浸应用最广泛,渗滤浸出和生物搅拌浸出应用较少。生物搅拌浸出浸出效率最高,主要用于处理铜精矿,浸出周期可以缩短到 2~4d。关键技术是设计出高效的生物氧化器,并拥有能够耐高温耐搅拌摩擦的菌种。

国外年产电积铜超过万吨的细菌浸出-萃取-电积提铜厂,均处理次生硫化铜矿石和原生硫化铜矿表外矿石。处理品位较高(Cu=1%~3%)的次生硫化铜矿。一般采用薄层堆浸、野生驯化菌浸出,浸出周期 1 年,铜浸出率 80%~85%;原生硫化铜矿表外矿品位 Cu=0.1%~0.5%,块度大、矿堆高浸出周期 1 年时,铜浸出率在 10%~30%。堆浸法生产电积铜的成本在 1000~1200 美元/t。

世界上规模最大的次生铜生物堆浸提铜厂是智利的 Cerro Colorado 铜矿,年产阴极铜 120kt。智利的 Qubrada blanca 和澳大利亚的 Mt Cuthbert 生物堆浸厂生产规模分别是 75kt/a 和 60kt/a<sup>[98]</sup>。

智利北部的 Quebrada Blanca 海拔 4400m,最低气温 -10℃,是世界上海拔最高的生物堆浸厂,采用薄层细菌堆浸技术处理辉铜矿,年产 75kt 阴极铜。为了保证细菌的生长繁殖,从矿堆底部通入空气。由于细菌氧化过程为放热反应,虽然工厂海拔高、气候寒冷,冬季堆浸仍可进行。其生产指标为:浸出周期 250d,浸出率 80%,成本 1100 美元/t<sup>[98]</sup>。它的成功生产,证明了在低温和低氧分压下细菌浸出是完全可行的。

目前已经投产的黄铜矿型生物浸出厂一般都处理含铜废石,铜的浸出率指标较低。秘鲁的 Toquepala 废石浸出厂年产电铜 30kt。美国的平托谷黄铜矿型废石浸出厂年产电积铜 9kt,处理的废石铜品位 0.1%~0.25%,浸出率 20%左右。

世界上第一座黄铜矿精矿的生物搅拌浸出厂, 2003年在智利的 Spence 铜矿投入生产, 年生产能力为 20kt 电积铜<sup>[98]</sup>。这也是目前唯一看到的用于黄铜矿精矿生物浸出的工业应用实例的报道。

国内德兴铜矿采用细菌堆浸硫化铜废石, 铜品位 0.09%, 浸出液铜离子浓度 >0.5g/L, 吨铜成本约 13 000 元人民币, 设计生产能力 2kt/a, 2003 年实际生产能力达到 1200t。福建紫金山铜矿 2000 年 12 月建成 300t/a 生物堆浸试验厂, 2004 年 9 月规模扩大至 10kt/a, 用于处理辉铜矿型矿石, 铜品位 0.63%, 浸出率约为 80%, 生产成本 12 000 元/t。

目前我国正在实施生物浸矿半工业试验的铜矿山有:

1) 铜官山铜矿采用矿坑水细菌培养基对采场的废矿石进行堆浸, 经过 20 多天的浸出, 铜的浸出率在 80% 以上。

2) 水口山矿务局柏坊铜矿的中选尾矿和浮选尾矿中含有铜和铀, 用池浸法渗滤浸出, 浸出 20 d, 铜和铀的浸出率都在 80% 以上, 含铜的浸出液用铁置换, 产品为海绵铜<sup>[99]</sup>。

虽然采用生物浸矿技术提取铜金属的前景非常令人鼓舞, 但是, 这项技术目前存在的缺陷是显而易见的。硫化铜矿石特别是黄铜矿, 目前存在的主要问题是浸取率低、浸出周期长, 堆浸和地浸常常需要几个月甚至几年, 搅拌浸出也需要 4~5d, 因此这项技术的应用受到很大的限制。如何解决这一问题已成为研究人员热衷研究的课题, 研究方向可以归结如下:

1) 分离和培育极端嗜热嗜酸菌。中温菌浸取黄铜矿常常导致钝化现象的产生, 这是导致黄铜矿浸取速度慢、浸取率低的主要原因, 而中温嗜热菌和极端嗜热菌浸取黄铜矿钝化现象很不明显。Clark 采用硫化裂变菌 ICHT (耐温 75~90℃), 在 80℃ 下浸出黄铜矿精矿, 铜浸出率达到 85%; 小西康裕等用 A. b 菌 (嗜酸热杆菌) 在 65℃ 下浸出黄铜矿精矿, 浸取 10d 浸出率达 90% 以上<sup>[100]</sup>。

2) 使用混合菌株浸矿。T. f 菌虽可氧化金属硫化矿、硫和亚铁离子, 但 T. t 菌氧化硫的速度比 T. f 菌快, 因此, 生物浸出同时采用两种细菌浸出效果更好。

3) 添加适量表面活性剂, 如杜温 20、聚氧乙烯山梨醇酐单桂酯等, 可增加细菌对矿物的吸附<sup>[116]</sup>。

4) 使用重金属离子, 如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  等作催化剂<sup>[100, 101]</sup>。

5) 改进浸出工艺, 如堆浸时采用薄层堆浸, 对含泥较高的矿石采用制粒堆浸等。

6) 使用生物反应器。已见报道的有摇床生物容器、填充床反应器和流动床反应器几种<sup>[100]</sup>。

7) 应用现代生物技术, 培育出活性高、适应能力强、选择性好的浸矿菌种。常规的驯化培养方法虽然能够改进菌种的习性, 但不可能产生全新的菌种, 只有基因工程可以创造完全不同的新菌种<sup>[102]</sup>。

#### 6.4.3.2 堆浸

堆浸是从低品位铜矿石回收铜的一种简便、经济有效的技术。由于生产成本低, 目前已经广泛应用于工业生产中, 有的铜矿山甚至用堆浸-萃取-电积法全面取代原有的常规选冶法。美国 1995 年以来, 就有莫伦西、Tyrone 等 6 座铜矿山采取了这一措施。由于矿石类型和浸出粒度的不同, 铜堆浸的浸出率指标差别较大, 氧化铜及次生铜矿石的堆浸浸出率一般为 70%~90%, 原生铜矿石浸出速度慢、浸出周期长, 浸出率通常不超过 50%<sup>[103]</sup>。近年来, 世界铜堆浸的发展趋势可归结如下:

(1) 堆浸生产规模朝着大型化方向发展 目前, 生产规模超过 100kt/a 的堆浸提铜厂有: 美国塞浦路斯-阿玛克斯与智利国营铜公司合资在智利北部投资、生产规模铜 225kt/a 的堆浸厂; 智利的 Zaldivar 和 Cerro Colorado 铜矿山, 生产规模分别为 150kt/a 和 120kt/a。我

国较大的铜堆浸厂是紫金山铜矿和德兴铜矿堆浸厂，生产规模分别为 10kt/a 和 1kt/a。堆浸规模的大型化使堆浸工程向着高度机械化发展，埃尔·阿布纳铜矿山的筑堆速度达到 8600 t/h<sup>[104]</sup>。

(2) 采用薄层堆浸工艺 薄层浸取工艺由美国霍尔姆斯和拿弗尔公司开发，占地面积小、浸出周期短、浸取率高，近年得到很大发展。智利 E. L. Abra 矿、Cerro Colorado 铜矿均采用这一工艺生产。逆流浸取可使富液  $\text{Cu}^{2+}$  浓度及杂质成分处于相对稳定状态，有利于后续作业的顺利进行。

(3) 采用矿石制粒技术 矿石制粒技术的应用使堆浸提铜工艺得到进一步发展。通过采用制粒技术，使得渗透性差的物料、细粒物料、黏土含量高的矿石及废弃的尾矿都可进行堆浸提铜。制粒通常采用石灰和水泥做黏结剂，制粒过程中加入溶浸剂，如加入浓硫酸、含  $\text{Fe}^{3+}$  的萃余液使矿石熟化，达到强化浸出的效果。美国还研究应用了新的制粒助剂。据报道，制粒助剂的使用，可减少黏结剂的用量，提高团粒强度和铜的浸出率。智利的阿吉雷矿用氧化矿和硫化矿各约 50% 的混合矿制粒堆浸，矿石含铜 1.3%，浸出率达 85%。

(4) 增加矿堆的透气性和溶液的渗透性，提高浸出效果 国外通常的做法是在矿堆内埋入通气管，这对硫化矿的生物浸取尤其有利。有的矿山在浸出液中加入表面活性剂，以降低表面张力，促进溶液在矿石微孔内的渗透。美国圣曼纽尔矿使用一种阳离子型氟碳化合物，结果表明，该活性剂对提高浸取率有一定帮助<sup>[102]</sup>。国内的一些矿山采用简易措施，在筑堆时埋入竹筒、木棍等，待浸出一段时间后拉出这些埋入物，使矿堆产生松动，或将钻有小孔的管子埋入矿堆，也取得较好的效果。

(5) 采用滴淋技术，提高浸出效果 喷淋和滴淋是堆浸工艺中两种不同的布液方式，都能产生均匀的布液效果。目前我国普遍采用的旋摇式喷头，具有喷洒面积大、喷液均匀、不雾化、不易堵塞、装卸方便等优点，其缺点是对矿堆表面冲击力大，溶液的蒸发损失和风力夹带损失较大，而滴淋适合于干旱高温、风大缺水或寒冷的自然条件下进行堆浸，它唯一的缺点是，当用于含盐高的矿石时，堆浸滴淋易发生阻塞。由于滴淋技术的独特优势，在国外得到了广泛应用<sup>[104]</sup>。

#### 6.4.3.3 地浸

地下浸出是一种采、选、冶相结合的矿石处理技术，国外是 20 世纪 70 年代以后才发展起来的。地下浸出又分为原地浸出和地下破碎浸出。地下破碎浸出需将矿石经过爆破松动，原地浸出是通过注液井工程将浸出液注入地下，再收集起来泵到地表。采用这项技术不需要把矿石开采出来，不产生废气、废水和废石，对环境没有污染，不破坏植被和生态，从根本上改善了采矿工人的劳动条件。这项技术对那些品位低、埋藏深、不易开采或工程地质条件复杂，用常规技术开采不经济的矿体更具有重要意义<sup>[105]</sup>。

国外对地浸技术的研究和应用较早，目前，美国、原苏联、法国、加拿大、澳大利亚、南非等国家在溶浸技术研究上处于领先水平。美国从 20 世纪 70 年代初开始研究地下破碎浸出、浅部矿床原地浸出，深部矿床原地浸出试验研究正在进行之中。到目前为止，有 20 多家矿山在进行铜的溶浸工业试验或工业生产。

国外已经成功地采用了这一技术的铜矿山——美国玛格玛公司的圣·曼纽尔铜矿是一个大型的斑岩铜矿，从 20 世纪 50 年代即开始大规模开采。上部氧化矿采用堆浸技术，之后因为氧化矿分布不规则，有大量矿石不能采挖，1988 年开始采用地浸技术。玛格玛公司的另外一座铜矿—波士顿·布特矿也采用地浸技术。这两座矿山阴极铜年产量达 110kt。美国老雷莱保公司采用从地面钻孔放置爆炸物破碎矿体，矿石被破碎至 20~30cm 进行浸出。由于爆破实施得不均匀，铜浸取率只有 20%<sup>[102]</sup>。此外，智利的 E. L. Tenyente、赞比亚的卢安石

铜矿也采用地浸技术。

国内从事地浸工艺研究起步较晚，“九五”期间，国家对铜矿山的地下溶浸技术进行了科技攻关，并获重大突破。地下就地破碎溶浸技术在中条山铜矿峪矿的应用获得了巨大的成功，其工业生产指标和技术水平达到国际先进水平。中条山地下溶浸系统当年投产，当年达产，取得了良好的技术经济指标，其中浸出液的含铜浓度最高达 517.8g/L，平均 211.89g/L，超过了萃取车间设计浓度 180g/L 的指标要求，浸出率 77.187%，萃取率为 99.15%，电积率为 99.15%，吨铜生产成本为 8754.13 元，仅为传统采选冶方法成本的一半左右。同时，该技术使铜矿峪矿原来已被废弃的约 12 000kt 氧化铜矿石（铜金属量 51.83kt）得以重新利用，经济效益达 7 亿元。武山铜矿采用原地钻孔浸出技术也取得了良好的技术经济指标。其中：铜浸出率 68%，浸出液含铜量 215g/L，萃取率 95%，电积效率 98%，综合回收率 41.15%，吨电解铜总成本 9990.14 元<sup>[106]</sup>。

我国目前正在进行地浸技术研究的有寿王坟铜矿、柏坊铜矿、双马铜矿等。其中寿王坟铜矿空区存窿矿石已完成就地细菌浸出工业试验，铜的浸出率为 68.11%<sup>[107]</sup>。柏坊铜矿和双马铜矿还在进行小型试验和现场技术方案的探讨之中<sup>[108]</sup>。

#### 6.4.3.4 非酸浸矿

(1) 氨浸 氨浸—萃取—电积技术近年来受到越来越多的关注，采用氨或氨—铵溶液浸出可以获得更为纯净的铜的浸出液，生产的电积铜纯度可达到 99.999%。此外，氨浸取硫化矿的速度比酸快，尤其在处理碱性脉石含量高的铜矿时，可能比酸有更好的经济效益。

美国安纳康达铜公司采用密闭容器在 75~80℃、48~55kPa 氧分压下进行氨浸，物料的主要成分为辉铜矿和硫砷铜矿，浸取 3~4h，铜浸出率 80%左右，现因该公司停产而关闭。智利的依斯康迪达矿采用氨—硫酸铵浸取辉铜矿，可浸出矿石中 40~50%的铜，溶液经萃取—电积得到阴极铜，浸取渣经浮选富集未浸出的铜矿物，送火法冶炼厂<sup>[102]</sup>。

我国广兴化工厂采用压缩空气氨浸法生产氧化铜，铜浸出率可达 96%以上，总回收率达 94%以上，生产成本仅为 14 500 元/t 左右<sup>[109]</sup>。东川汤丹是大型氧化铜矿床，铜矿物大部分呈极细颗粒散布在脉石之中，选矿回收率仅为 70%左右。采用氨和碳酸铵的溶液进行浸取，在温度 120℃，分压 1.2MPa，浸取时间 3h，选矿加氨浸，铜的总回收率达到 90%以上。现已完成日处理 100t 矿石的半工业试验<sup>[102]</sup>。黄怀国等对紫金山高品位铜矿石进行热压氨浸铜的研究，在氧气分压 0.15 MPa，温度 100℃，浸出时间 4h 的条件下，铜的浸出率可达 96.11%<sup>[110]</sup>。烟伟对新疆某地的混合铜矿进行了常压氨浸和高氧压氨浸工艺研究，在常压、有氧化剂存在条件下铜浸出率仅达到 74.56%，而在高氧压条件下铜的浸出率可达到 98%<sup>[111]</sup>。王成彦采用低浓度氨堆浸的方式处理高碱性脉石低品位氧化铜矿，解决了氨的挥发问题，在矿石粒度—30mm，浸出时间 34d，浸出过程添加活化剂的条件下，铜浸出率以渣计 88.62%，以液计 81.25%<sup>[112]</sup>。招国栋等研究了氨浸法回收某铜矿尾砂中金属铜的工艺。最佳浸出条件是：尾砂与 25%~28%浓氨水质量之比 1:1.6，浸出温度 30℃，浸出周期 16d，助浸剂(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>用量 0.22mol/L，铜浸出率达 85.49%<sup>[113]</sup>。

(2) 氯化浸出 氯化浸取易于控制，对它的研究比较广泛，关于硫化铜矿的处理形成了许多流程。比较有价值的流程有寇帕雷克斯流程和英泰克流程。寇帕雷克斯流程由捷利康与其他一些公司合作开发，以 FeCl<sub>3</sub>作浸取剂，95℃下进行二级浸取，铜浸取率 95%。该流程适合处理铜的复杂硫化矿，如铜—铅—锌、铜—铅、铜—锌、铜—镍矿等，目前处于工业试验阶段。英泰克流程最初由澳大利亚英泰克公司开发成功，其浸取剂含有 Cu<sup>2+</sup>、NaCl、NaBr，研究人员认为生成了卤素互化物 BrCl<sub>2</sub>，具有很强的氧化能力。在以原料为含铜 42.5%的铜精矿（其中黄铜矿占 40%）的工业试验结果表明，铜的浸出效果很好，浸取率达 99.3%，总

回收率 98.1%<sup>[102]</sup>。

Weian、丁伟安等将微波用于硫化铜精矿的  $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$  浸出，直接用微波（700W、2450MHz）对浸出矿浆加热不同时间，微波加热 40~45min 后，铜的浸出率达 99%，而常规加热则需 2h 才能获得相同的指标。他们指出，微波加热能加速铜的溶解，克服浸出过程中元素硫在矿物表面聚积的不利影响；认为浸出属于多相反应，在微波作用下，硫化铜精矿颗粒局部加热，与周围的脉石或产物层产生热效应并产生裂纹，增加了浸出反应的有效界面，并且使矿粒周围的流体产生强的热对流，使流体传质速率加快，因而微波加热浸出速率比传统加热浸出率快。Antonucci 等对黄铜矿精矿与硫酸膏状混合物进行了微波加热实验室试验（频率为 2450MHz）和半工业试验（频率为 915MHz），然后在  $\text{pH}=1.6$  下用 60℃ 水浸，试验结果表明，在高的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量条件下能够获得高的铜浸出率。在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  用量为 1.8kg/kg 精矿用量下，用微波助浸能够获得 >96% 的铜浸出率，浸出过程产生元素硫和硫酸铜。苏永庆等研究了微波场中硫酸浸出黄铜矿的动力学，结果表明，微波加热提高了铜浸出速率和浸出率，其浸出率和浸出速率受氧化剂  $\text{MnO}_2$  的含量和黄铜矿粉末的粒度影响。

符岩等采用  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{CuCl}_2$  直接浸出金铜矿，铜主要以氯化亚铜形式溶解，硫变成硫磺，铜浸出率达 95%~99%。浸出液采用隔膜电解方法产出阴极铜，阴极电解后液返到阳极区氧化再生成  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{CuCl}_2$ ，可返回浸出系统循环使用，浸出渣提取金银<sup>[114]</sup>。

#### 6.4.3.5 加压氧化浸出<sup>[115, 116]</sup>

加压氧化浸出主要用于从铜精矿中湿法提铜。主要是根据不同矿石特征有针对性地开发的湿法提铜专用工艺。主要有：全加压氧化法（Total Pressure Oxidation）是在高温高压条件下，将铜精矿中所有硫化矿物氧化，产生硫酸盐和硫酸，使铜几乎全部溶解、浸出，同时产生铁的沉淀物——赤铁矿。该法由 Phelps Dodge 公司率先用于工业生产，2003 年 3 月投产。年处理黄铜矿精矿 57kt，年产精铜 16kt；同时还产生硫酸 140t/d，用于原储存矿石的堆浸。芒特戈登法（Mt. Gordon Process）是澳大利亚昆士兰州北部的芒特戈登矿用来处理辉铜矿的一种新方法。在低温加压氧化条件下，将辉铜矿矿石直接用硫酸浸出，提取矿石中的铜，使之进入浸出液。铜的总回收率高达 90% 以上，能量效率高，水和试剂可大量循环，尾矿相当清洁；操作和投资成本低，所需流动资金少；生产的阴极铜质量高，杂质含量低。该法还适应于处理黄铜矿资源。Dynatec 法是 Dynatec Technologies 公司为处理黄铜矿精矿而开发的加压氧化浸出法，其特点为：①中温 150℃ 加压浸出；②浸出时在矿浆中加入添加剂煤，以分散熔融元素硫。PLATSOL 法是为处理美国明尼苏达州 Northmet 矿区的矿石而开发的，该法在加压“全氧化”浸出过程中加入少量氯化物盐类，以便在硫化物矿物氧化时溶解贵金属。高压釜中的氧化过程将金属硫化物转化成金属硫酸盐和铁的水解产物。已在加拿大 Lakefield 研究室进行了小型和中间工厂规模试验。该法适于处理含铜多金属精矿。CESL 法实际上是将已证实的技术组合成新流程，能处理多种基本金属硫化物精矿和低品位精矿。流程中基本没有废水和其他液流排出；如果精矿中贵金属含量达到经济上可利用水平，也可综合回收。

此外，还有 NSC 法、AAC/UBC 法、Platsol 法等。而在我国，加压氧化浸出基本上都是处于试验阶段。

#### 6.4.3.6 铜的萃取

铜的萃取技术是现代铜湿法冶金的核心技术。从含铜物料中回收铜的化学（或生物）浸出-萃取-电积工艺能够迅猛发展，与铜的高效萃取剂研究发展所取得的成就是密不可分的。

从 1968 年起至今的 30 多年中，工业主要应用的铜萃取剂有两种类型：酮肟类和醛肟

类<sup>[117]</sup>。酮肟作为第一代萃取剂,如早期的 LIX63、Kelex (8-羟基喹啉)及 LIX64N (LIX65N 和 LIX63 的混合物),由于自身的不足(与铜离子的配合物稳定性不足、选择性不好等),导致电积所得阴极铜质量欠佳。后来,汉高(Henkel)公司研制出高效高选择性的萃取剂,如 LIX84、LIX984、LIX984N 等作为第二代铜萃取剂,在世界许多铜矿获得广泛的应用。

针对不同的湿法冶金体系,每一种萃取剂都有它的适用范围。LIX54 及改进的 LIX54-100 可从氨性溶液中萃取铜;羟肟萃铜主要针对氧化矿的硫酸浸出液,而在氯化物介质中则受到限制;羟肟类萃取剂不适用于高铜、高氯离子浓度的体系。捷利康(原英国帝国化学工业公司,ICI)公司注册了一系列的专利,其中包括 Acorga CLX-50 铜萃取剂,它在氯化物溶液中对  $\text{Cu}^{2+}$  具有很好的选择性。实验表明,Acorga CLX-50 萃取铜的萃取率随氯离子浓度增加而提高,而且具有很好萃取动力学特性,萃取-反萃及分相速度极快。

美国氰胺公司研制的新萃取剂 Cyanex302,与 LIX622 和 LIX65N 相比,它可从酸性更强的溶液( $\text{pH}<0.5$ )中萃铜,而且对氯化物和硫酸盐体系均适用。

叔碳酸可以在氨-铵盐溶液中萃取铜。Versatic10 是壳牌公司出产的一种叔碳酸,在  $\text{pH}=3.5\sim 4.5$  下萃取铜,负荷铜的 Versatic10 在约  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  下可直接用氢气还原得铜粉,省去了反萃过程。另外,将负荷铜的 Versatic10 加热至  $130\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,铜可直接水解为氧化铜及氧化亚铜沉淀析出<sup>[102]</sup>。

我国在铜的高效萃取剂的研究方面也取得了一定的进展。由我国研究人员研制的 O-3045 二苯酮肟萃取剂,其主要成分的结构类似美国通用选矿化学公司的 LIX64。合成的代号为 N510 的酮肟萃取剂,其性能与国外的 LIX65N 相当。最近又研制出 3N-590,其萃取能力、速度、铜铁分离效果都有明显地提高。上海有机化学研究所研制的 N530,可在  $\text{pH}=1\sim 3$  下从含铜  $1\sim 30\text{g/L}$  的溶液中萃取铜,该萃取剂对  $\text{Cu}^{2+}$  具有较高的选择性, $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  之间有良好的分离效果<sup>[102]</sup>。此外,核工业部北京化工冶金研究院曾研制了代号为 7801、7802、7803、7804 的萃取剂,北京矿冶研究总院研制了 BK 系列萃取剂<sup>[118]</sup>。

虽然我国对萃取剂做了许多研究工作,但最终都未能在大规模工业生产中得到应用。目前,工业化生产中使用的萃取剂都是国外著名公司——德国汉高、美国通用选矿、英国壳牌、捷利康等公司的产品。由此可见,我国在萃取剂的研究和应用方面与国外存在巨大的差距。

不同类型萃取剂的性能比较<sup>[115]</sup>:

(1) 铜的萃取率 铜浓度为  $25\text{g/L}$ ,  $\text{pH}=0.8\sim 2.0$ ,有机相中萃取剂浓度为  $30\%$ 。用酯改良的醛肟有最高的铜萃取率,约  $89\%$ ;用十三醇改良的醛肟次之,约  $87\%$ ;醛肟、酮肟混合物的萃取率最低,约  $86\%$ 。

(2) 选择性 在处理堆浸所得的浸出液时,加改良剂的醛肟萃取剂对铜的选择性显著高于醛肟/酮肟混合萃取剂。在处理较高浓度的铜浸出液时, $\text{Cu/Fe}$  选择性比处理堆浸时显著提高。用 Avecia 公司的酯改良萃取剂,一般可以达到对铁的抑制比  $10\ 000$  以上。试验表明,对  $\text{Zn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Ni}$  等杂质来说,用酯改良的醛肟萃取,铜:金属杂质的分离比可达  $40\ 000:1$ ,分离效果极佳。

(3) 稳定性 稳定性是降低萃取剂用量和控制操作成本的重要因素。试验表明,酯改良醛肟的降解损失仅为十三醇改良醛肟和醛肟/酮肟混合物降解损失的  $1/3$ 。此外,还应保持萃取系统中溶液温度在  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下。

在萃取设备方面,都是使用混合澄清塔。20 世纪 70~80 年代,其传统结构材料是不锈钢;至 80 年代,由于智利开始浸出氯铜矿,浸出液中氯离子浓度增高,应用了混凝土澄清器。目前的发展趋势是用纤维增强塑料作为结构材料,其外用钢梁加固。

#### 6.4.4 电化学选矿技术

硫化矿电化学选矿实质是：通过电势-pH值的匹配、调节和控制，使硫化矿物表面疏水化和亲水化，从而达到浮选与分离。电化学调控可使浮选过程选择性显著提高，适用于多金属矿和混合精矿的分离浮选。

在实验室调节和控制矿浆电势的方法有两种：外控电势法和化学法。外控电势法是在浮选槽中加入电极，制成外控电势浮选槽。如芬兰奥托昆普公司研制了外控电势浮选机，成功地应用于浮选低品位铜镍硫化矿石，由于采用外控电势法不能均匀控制矿浆中的电势值，目前在现场实施尚有一定困难。用化学法进行硫化矿物浮选矿浆电势的调控，是向浮选矿浆中加入一些氧化还原剂调节矿浆电势。化学法更容易在工业上实现，但药剂的种类与浓度选取不合适将会引起高的氧化-还原剂消耗<sup>[119]</sup>。

由于常规浮选对处理难选多金属矿的局限性，各国研究机构和研究人员对电化学浮选的研究及应用空前活跃。目前，芬兰奥托昆普公司、国际控制公司、中国中南大学以及北京矿冶研究总院等在此领域开展了许多研究工作。

在研究方面，A. 尤莱伯-萨拉斯等采用常规球磨机磨矿，与非常规捕收剂（即不同于黄药类捕收剂）调浆，通过加入双氧水稀溶液将矿浆电位提高到0.13V，成功地实现了从含有黄铁矿的复杂硫化矿石中优先浮选方铅矿和黄铜矿。分别在0.132V和0.127V左右得到了方铅矿和黄铜矿的最大回收率。闪锌矿和黄铁矿的回收率要小得多<sup>[120]</sup>。V. V. 欣蒂卡使用不同气体（空气和氮气等）进行浮选电位调控，并给出了一种复杂铜铅锌硫化矿电位调控浮选的试验结果<sup>[121]</sup>：

- 1) 通过浮选充气，可以精确地进行电位控制；
- 2) 对于复杂铜铅锌多金属矿的浮选，在黄铜矿的矿物电极电位约为0mV（相对于标准氢电极）时，铜矿物浮选的选择性最佳。使用该方法，在浮选中电位调控的灵敏度为2%~5mV。

Jones 和 Woodcock 证明，在电位控制条件下，对氧化铜和氧化铅矿石硫化可以提高浮选指标<sup>[122]</sup>。H. 郭用接触角测量、紫外光谱和微量浮选试验研究了外加电位对合成黄铜矿和天然黄铜矿在戊基钾黄药溶液中的润湿性的影响，试验结果表明，在没有捕收剂存在时，黄铜矿浮选的矿浆电位范围为-0.1087~+0.12V时极的电位，在 $7 \times 10^{-4}$  mol/L的PAX溶液中，天然黄铜矿浮选的电位范围为-0.12~+0.1205V<sup>[123]</sup>。欧乐明认为，在解决了矿浆电位和化学药剂添加的自动控制等问题后，用化学药剂进行电位调控浮选将会在工业生产中发挥巨大的作用<sup>[124]</sup>。电化学和浮选柱技术的良好结合是解决复杂硫化矿浮选分离的新途径。

在工业应用方面，Anavena 报道，智利 Chquicamata 矿山引入氮气进行矿浆电位调控，NaHS 耗量减少48%，应用电极测量控制后，抑制剂用量又节省21%<sup>[122]</sup>。电化学浮选技术应用于保加利亚的 Rudozem 选厂铜锌多金属矿石的浮选中，给矿中含有21.188% Cu 和6.129% Zn，电化学处理后得到的铜精矿中含有24.182% Cu 和1.189% Zn。该技术还用于土耳其 Cayeli 选厂的多金属原矿和精矿（Zn 含量较高）的浮选。应用常规浮选技术从含3.179% Cu 和11.142% Zn 的矿石中浮选可以得到含Cu 24%~25%和Zn 10%~12%的铜精矿。而经过电化学处理，不用抑制剂就能使Zn 矿物得到有效抑制<sup>[125]</sup>。Ihanti 矿山安装了奥托昆普公司开发的OKJ2PCF 电位监测系统，使石灰和捕收剂用量降低2/3，自电位监测以来，选矿厂的利润增加10%~20%。

### 6.4.5 铜渣的提取技术

铜渣主要来自于火法炼铜过程,少量为炼镍、炼锌、炼铅、炼钼等过程中的副产物。目前,我国粗铜产量每年已经接近200万t,产出铜渣数量有超过500万t之巨,铜渣利用潜力巨大。冶炼阴极铜所产生的铜渣,一般含铜品位比较高,对铜渣选铜具有很高的经济效益和社会效益。

随着铜矿资源的减少与国内外铜需求的增长,铜渣的二次利用更显出其重要性。

铜渣的处理方法主要是浮选法、湿法。一般来讲,铜炉渣都能取得较好的浮选生产指标。实际生产表明,绝大多数厂家的铜渣浮选回收率都可达到90%以上。汤宏采用二段磨矿浮选流程,pH=6左右,高浓度浮选,捕收剂选用Z-200,加黄药40g/t,铜回收率有较大的提高。铜精矿品位23.09%,回收率达到90.23%<sup>[126]</sup>。

大冶有色金属公司冶炼厂采用加拿大诺兰达炼铜法炼铜,得到的炉渣含铜4%左右,需采用“缓冷—选矿”工艺进一步贫化。采取了以下措施:①优化缓冷工艺,改善入选渣性;②实行多碎少磨,改二段碎矿为三段一闭路碎矿流程;③合理分配各段磨矿作业细度;④适量的Na<sub>2</sub>S调浆,改善铜矿物浮游特性;⑤强化对粗中粒铜矿物的捕收;⑥严格控制矿浆浓度,适当调整浮选作业时间。使铜渣生产基本达到设计要求,铜回收率和尾矿指标超过国外同类选厂水平<sup>[127]</sup>。

新疆阜康冶炼厂采用“金属化高冰镍硫酸选择性浸出全湿法镍精炼”新工艺,该工艺选择性浸出镍、钴,几乎全部的铜、硫及贵金属都保留在铜渣中。北京矿冶研究总院李昌福等对该铜渣冶炼工艺进行了研究和选择。推荐采用“全氧化焙烧—硫酸浸出”流程,铜渣全氧化焙烧可获得含硫约1%及产率87%左右的焙砂,脱硫率达95%;所产焙砂在硫酸介质溶液中浸出,铜的浸出率96.45%~98.89%;浸出渣产率约7%~9.5%,贵金属能富集十几倍,便于综合回收<sup>[128]</sup>。

汤宏对该铜渣采用“硫酸化焙烧—酸浸”的工艺,与北京矿冶研究总院的推荐工艺流程相似。焙烧温度680℃,焙烧时间2h;酸浸温度85℃,酸浸时间1h,搅拌转速550r/min。在上述适宜条件下,取得了铜浸出率99.37%、镍浸出率79.43%,总脱硫率99.16%的良好指标。具有工艺简单、铜浸出率高、大部分镍可从电解液中加以回收、投资少见效快等显著优点<sup>[129]</sup>。

金川公司铜渣采用氯浸,效果明显。其氯浸渣中尚有可以利用的硫及贵金属。孙培梅等采用“Na<sub>2</sub>S浸出—SO<sub>2</sub>沉淀”法,在回收高质量硫的同时,反应剂能循环使用,从而降低试剂消耗,并使贵金属在渣中富集<sup>[130]</sup>。

邓彤等研究了选择性氧化浸出产生的铜渣在硫酸介质中氯化物参与下的氧化浸出,可以实现常压下用氧气有效地浸出主要由辉铜矿和似硫化铜矿物组成的铜渣<sup>[131]</sup>。

王书民等对商洛冶炼厂炼锌铜渣处理,制备氮肥厂用醋酸二氨合亚铜溶液。主要过程是将铜渣用浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶解,然后将所得溶液用铁粉置换出铜;再用(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>饱和溶液有选择性地溶解铜及其化合物(对铁等杂质不溶解),从而得到高纯度的[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>溶液;通过加热去除NH<sub>3</sub>和CO<sub>2</sub>,得到Cu<sub>2</sub>O;然后在无氧条件下用氨水和NH<sub>4</sub>Ac溶液溶解Cu<sub>2</sub>O,制得[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Ac<sup>[132]</sup>。

## 6.5 结语

随着国民经济的发展,对矿产品的需求量进一步提高,合理利用和开发有限的宝贵矿产

资源是摆在我们面前的重要任务。因此,开展技术创新、应用新技术、新方法、新工艺、新设备,充分利用资源,努力提高选矿回收率,对我们每一个选矿工作者来讲,是任重道远。

### 参 考 文 献

- 1 中国有色金属工业协会,中国有色金属工业年鉴编辑委员会.中国有色金属工业年鉴·2002 [M].北京:中国印刷总公司,2002
- 2 中国有色金属工业协会,中国有色金属工业年鉴编辑委员会.中国有色金属工业年鉴·2003 [M].北京:中国印刷总公司,2003
- 3 中国有色金属工业协会,中国有色金属工业年鉴编辑委员会.中国有色金属工业年鉴·2004 [M].北京:中国印刷总公司,2003
- 4 王华俊,赵武壮.我国铜市场供求关系分析 [J].中国有色金属信息,2005,(3):4~7
- 5 国土资源部信息中心编著.世界矿产资源年评——2002~2003 [M].北京:地质出版社,2004,(11):2
- 6 郭传兴.我国铜矿资源及开发现状 [J].中国金属通报,2004,(6):2~4
- 7 王恭敏.充分利用国内外再生资源加快有色金属工业的发展 [J].世界有色金属,2003,(6):9~18
- 8 刘广龙.铜资源的紧迫性与再生利用建议 [J].有色金属再生与利用,2005,(2)
- 9 黄仲权.开发利用国外铜资源是发展我国铜工业的战略选择 [J].世界有色金属,2004,(1):18~21
- 10 黄仲权.我国铜工业发展态势与资源取向 [J].世界有色金属,2004,(12):9~12
- 11 刘进等.选矿工程技术的现状与发展 [J].云南冶金,2004,(2)
- 12 蒋开喜,李岚.浅谈中国铜工业现状与西部铜资源开发技术 [J].矿冶,2002,(增刊):23~27
- 13 梁殿印,吴建明,沈政昌等.矿物加工设备新进展 [J].矿冶,2002,(增刊):60~74
- 14 谷晋川,敖宁,刘亚川等.矿物处理过程中微波技术的应用与发展方向 [J].矿冶,2002,(增刊):139~146
- 15 尹启华,张红华.从工艺矿物学看提高铜精矿品位的可能性及途径 [J].铜业工程,2002,(3):17~19
- 16 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 [J].有色金属(选矿部分),2002,(2):20~22
- 17 朱穗玲,吴照群,李成必.快速浮选新工艺的研究与应用 [J].有色金属(选矿部分),2003,(6):1~5
- 18 王珩.高硫铜矿石分步优先浮选中矿再磨再选工艺流程研究及探讨 [J].有色金属(选矿部分),2003,(5):10~14
- 19 柳红,汤景,赵红芬.提高伴生金银回收率的研究 [J].有色金属(选矿部分),2001,(4):9~13
- 20 张中华,余成民,刘恒柏.提高冯家山选矿厂金铜指标的研究与实践 [J].有色金属(选矿部分),2001,(5):1~3
- 21 李长安,宋忠宝,赵东宏等.北祁连山石居里富铜矿选矿性试验与研究 [J].西北地质,2005,(1):78~81
- 22 姜萍.高硫铜矿石选矿的研究 [J].矿业快报,2001,(2):15~17
- 23 吴照群,杨菊,李成必等.含多种伴生成分铜矿石选矿工艺流程研究 [J].有色金属(选矿部分),2003,(5):5~8
- 24 陈宏.处理某高硫难选铜矿石的试验研究 [J].有色矿冶,1999,(3):35~38
- 25 于雪,黄心廷,杨长颖等.铜精矿降砷及提高选矿指标的试验研究 [J].有色金属(选矿部分),2002,(6):15~18
- 26 吴照群,李成必,罗琳等.开发冬瓜山铜矿资源选矿原则方案探讨 [J].有色金属(选矿部分),2003,(5):1~6
- 27 刘广义,戴塔根,钟宏等. Mac-10 捕收剂优先浮选高硫含铜矿石新工艺 [J].有色金属(选矿部分),2003,(8):87~89
- 28 刘广义,戴塔根,钟宏等. T-2K 捕收剂优先浮选永平铜矿石的研究 [J].矿冶工程,2003,(6):22~24
- 29 罗廉明,陈占明,明平田等.黑石山铜矿石浮选中抑制剂的研究 [J].武汉化工学院学报,2004,(9):38~40
- 30 陈会全.大红山铜矿伴生金银综合回收技术试验研究 [J].云南冶金,2005,(3):25~27
- 31 胡建国.用 MOS-2 和 MA-1 混合捕收剂浮选含金硫化铜矿 [J].矿冶工程,2001,(6):53~55
- 32 王毓华,钟宏,冯其明.组合捕收剂浮选低氧化率混合铜矿石试验研究 [J].矿冶工程,2001,(9):53~55
- 33 罗廉明,黄国宝,李根等.改进铜录山铜矿石浮选用药试验 [J].武汉化工学院学报,2004,(3):22~23
- 34 邵广全.提高易门大红山铜矿石伴生金银回收率的研究 [J].矿冶,2000,9(3):34~38
- 35 陈强,黎国进,黄火根.大宝山铜选厂磁黄铁矿型铜矿石选矿试验 [J].南方金属,2003,(2):17~19
- 36 文晓武.获各琦多金属矿选矿试验研究与实践 [J].有色矿山,2001,(3):8~41
- 37 李军.铜矿石氧化化及其对选矿的影响 [J].海南矿冶,1998,(3):3~4
- 38 高起鹏.氧化铜矿硫化浮选几个问题 [J].有色矿冶,2003,(3):22
- 39 傅文章,谷进川.砂岩型氧化铜矿选矿试验研究 [J].矿产综合利用,2001,(6):1~4
- 40 周源,艾国华.难选氧化铜矿浮选试验研究 [J].有色矿冶,2004,(6):23~25
- 41 罗新民,田松鹤,刘志荣.难选氧化铜矿浮选工艺研究 [J].湖南有色金属,2003,(8):12~14
- 42 孔胜武.某高含泥氧化铜矿石的可选择性探讨 [J].有色金属(选矿部分),2002,(4):1~3

- 43 范仕清. 柏坊铜矿硫氧混选流程改造实践 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2001, (4): 4~8
- 44 徐晓萍. 新疆某铜矿氧化矿石选矿的研究 [J]. 广东有色金属学报, 2003, (5): 5~8
- 45 汤雁斌. 新型整合剂 B-130 提高难选氧化铜矿浮选指标应用研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2005, (5): 44~46
- 46 杨新华. 探究氧化铜矿的回收 [J]. 云南冶金, 2003, (6): 13~15
- 47 陈代雄. 复杂铜铅锌硫化矿浮选新工艺试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2003, (2): 1~5
- 48 王荣生, 师建忠, 唐顺华等. 某银铜铅锌多金属矿选矿工艺试验研究 [J]. 矿冶, 2004, (3): 38~41
- 49 韩潮, 王守义, 朱凤林等. 某难选多金属铜铅锌矿石选别研究与应用 [J]. 有色矿山, 2001, (1): 23~27
- 50 孟宪瑜, 马忠臣, 秦贵杰. 某多金属矿选矿工艺研究及实践 [J]. 有色矿冶, 2000, (4): 18~20
- 51 罗建中, 徐丰果, 张新霞. 多金属硫化矿石的分离和综合回收 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2001, (5): 11~13
- 52 王中生, 郭月琴. CMC 在铜铅分离浮选中的应用 [J]. 矿产保护与利用, 2002, (2): 30~32
- 53 黄宝光. 难选硫化铜与硫化铅的浮选分离工艺 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2002, (2): 17~19
- 54 S. 布拉托维奇, 林森, 李长根. 秘鲁劳拉选矿厂新铜铅分离法的研究和应用 [J]. 国外金属矿选矿, 2002, (3): 21~25
- 55 高起鹏, 孟宪瑜, 秦贵杰. 某铜锌硫多金属矿石选矿试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2003, (5): 15~17
- 56 于雪, 马广清. 夕卡岩型复杂铜铅硫化矿石分离的浮选研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2003, (6): 10~13
- 57 刘中荣. 难选铜铅多金属硫化矿浮选工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2004, (4): 8~11
- 58 吴熙群, 戴芳蓉. 含铜硫矿石分选研究 [J]. 矿冶, 2003, (3): 26~30
- 59 刘述忠, 李晓阳, 徐晓军等. 捕收剂组合使用的研究概况 [J]. 云南冶金, 2002, (4): 17~20
- 60 李杰, 钟宏, 刘广义. 硫化铜矿石浮选捕收剂的研究进展 [J]. 铜业工程, 2004, (4): 15~18
- 61 韩仁海, 王俊, 王军民. 新桥矿业公司选矿工艺的几项改进 [J]. 有色金属, 2002, (2): 60~62
- 62 王湘英, 丁大森, 向平等. 浮选药剂的应用现状及发展趋势 [J]. 湖南有色金属选矿, 2000, (1): 9~11
- 63 朱建光. 2002 年浮选药剂的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2003, (2): 4~10
- 64 崔麦英. DY-1 在胡家峪选矿厂的试验及应用 [J]. 有色矿山, 2000, (3): 35~37
- 65 文晓武, 刘媛媛. 获各琦多金属矿选矿试验研究与实践 [J]. 有色矿山, 2001, (2): 38~41
- 66 朱建光. 2003 年浮选药剂的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2004, (2): 4~11
- 67 宋国顺, 宁志强, 董明菊. 某铜铅锌多金属矿石选矿药剂的选择与工艺研究 [J]. 有色矿冶, 2003, (6): 21~23
- 68 Z. S. 马尔科维茨, 张兴仁. 新型浮选试剂 Z-96 的捕收性能 [J]. 国外金属矿选矿, 2001, (9): 34~37
- 69 C. 达瓦奈姆, 王清林, 李长根. 用 S-703G 捕收剂浮选铜铅矿石的工艺 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (12): 15~16
- 70 吴熙群, 李成必, 杨菊等. 高效选择性捕收剂 AP 的应用 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2002, (2): 36~40
- 71 向平, 李永战. 高效硫化矿捕收剂 PN405 [J]. 国外金属矿选矿, 2002, (5): 24~26
- 72 丁大森, 曹光明, 李永占. 新药剂的研制与推广应用 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2003, (1): 30~33
- 73 D. W. 富尔斯特瑙, 王峰, 李长根. 用整合剂作为铜矿物的通用捕收剂的研究 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (7): 27~36
- 74 P. K. 阿克尔曼, 王兴, 雨田. 用黄原酸甲酸酯作捕收剂浮选硫化铜和黄铁矿 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (7): 22~26
- 75 D. 福内西罗, 吴熙群, 肖力子. 用于硫化铜矿分离的选择性捕收剂 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (12): 22~24
- 76 朱建光. 2000 年浮选药剂的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2001, (3): 10~16
- 77 刘述忠, 李晓阳, 徐晓军等. 捕收剂组合使用的研究概况 [J]. 云南冶金, 2002, (4): 17~20
- 78 李松春. KM-109 捕收剂的研制与应用 [J]. 云南冶金, 2003, (增刊): 164~167
- 79 高起鹏, 孟宪瑜, 宿静等. 在硫化铜矿的选矿中使用甲基硫氨酯 [J]. 铜业工程, 2003, 18~20
- 80 丰裕军, 靳秀云. 浅议如何提高氧化铜矿硫化浮选效果的几个问题 [J]. 山西冶金, 2004, (2): 12~13
- 81 朱建光. 2004 年浮选药剂的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2005, (2): 5~12
- 82 符剑刚, 钟宏, 欧乐明. 巯基乙酸在铜铅分离中的应用 [J]. 矿冶工程, 2002, (4): 36~38
- 83 赵红芬, 蒋玉珍. 冬瓜山蛇纹岩含铜矿石选矿试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 1999, (4): 3~6
- 84 胡志刚. 河北某金银多金属原生矿选矿试验研究 [J]. 有色矿冶, 2001, 6: 17~20
- 85 李崇德, 孙传尧. 铜硫浮选分离的研究进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (8): 2~6
- 86 胡显智, 张文彬. 金川镍铜矿精矿降镁研究与实践进展 [J]. 矿产保护与利用, 2003, (1): 34~37
- 87 E. E. 奥斯罗日拉娅, 黎辛. 硫代硫酸根离子对硫化铜镍矿石浮选指标的影响 [J]. 国外金属矿选矿, 2001, (9): 29
- 88 S. 克雷别克, 吴成栋, 太白. 在复杂铜矿石处理时用整合剂分离矿物 [J]. 国外金属矿选矿, 2000, (11): 26~29
- 89 朱建光. 2001 年浮选药剂的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2002, (2): 4~11

- 90 R. R. 克里姆帕尔, 王皓. 硫化矿物浮选捕收剂实践评述 [J]. 国外金属选矿, 2001, (9): 2~7
- 91 G. H. 哈里斯等. 改进的新型起泡剂 [J]. 国外金属选矿, 2000, (3): 31~34
- 92 李晓阳, 刘述忠, 杨新华. 新起泡剂 730A 浮选铜矿的应用 [J]. 中国有色金属学报, 2002, (3): 577~590
- 93 郑伟. 我国浮选起泡剂的研究进展 [J]. 云南冶金, 2003, (增刊): 155~158
- 94 Э. П. 特罗普曼, 黎辛. 新型醇类起泡剂 ODC [J]. 国外金属选矿, 2001, (8): 31~35
- 95 宋庆福, 周高云. 几种合成起泡剂的应用实践 [J]. 矿冶, 2000, (1): 36~40
- 96 В. И. 里亚波伊, 李长根, 杨起云. 带有弱捕收性能的起泡剂的应用 [J]. 国外金属选矿, 2005, (1): 17~18
- 97 张海英. 选矿药剂对生态环境的污染与防治 [J]. 中国非金属矿业导刊, 2004, (3): 43~45
- 98 王淀佐. 生物冶金技术. 电子资料
- 99 汪青梅, 邱木清. 微生物浸矿技术在处理低品位铜矿中的应用现状 [J]. 湿法冶金, 2005, (1): 5~8
- 100 周吉奎. 三类生物冶金微生物菌种的选育及其余矿物作用研究 [D]. 中南大学博士论文, 2004
- 101 王玉棉, 李军强. 微生物浸矿的技术现状及展望 [J]. 甘肃冶金, 2004, (1): 36~38
- 102 朱屯. 现代铜法冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 103 冈本秀征. 铜堆浸的现状和将来 [J]. 国外金属选矿, 2004, (7): 4~9
- 104 叶雪均, 罗仙平, 严群. 化学选矿年评 [J]. 有色矿山, 2001
- 105 刘大星. 我国铜湿法冶金技术的进展 [J]. 有色金属 (矿山部分), 2002, (3): 6~10
- 106 吉兆宁. 地下溶浸采矿技术在我国铜矿山的应用 [J]. 有色金属 (矿山部分), 2002, (3): 11~13
- 107 崔景林. 寿王坟铜矿空区存窿矿石就地细菌浸出技术研究 [J]. 有色金属 (矿山部分), 2002, (1)
- 108 杨仕教, 古德生, 丁德馨等. 用原地破碎浸出采矿法回收柏坊铜矿残矿 [J]. 有色金属, 2002, (4): 102~104
- 109 周子翼, 艾文斌. 压缩空气-氨浸法生产氧化铜工艺在广兴化工厂的应用 [J]. 铜业工程, 2001, (1): 44~45
- 110 黄怀国, 谢洪珍, 孙鹏等. 紫金山高品位铜矿石热压氧氨浸铜研究 [J]. 有色金属 (冶炼部分), 2003, (3): 7~9
- 111 烟伟. 混合铜矿的常压氨浸与高压氨浸 [J]. 湿法冶金, 2001, (2): 403~406
- 112 王成彦. 高碱性脉石低品位难处理氧化铜矿的开发利用——浸出工艺研究 [J]. 矿冶, 2001, (4): 49~53
- 113 招国栋, 伍衡山, 张宇等. 某铜矿的尾砂氨浸研究 [J]. 有色金属, 2004, (3): 54~56
- 114 符岩, 翟秀静, 吕久吉等. 金铜矿氨化浸出隔膜电解新工艺 [J]. 材料与冶金学报, 2003, (4): 274~276
- 115 登高. 湿法提铜技术新进展 [J]. 世界有色金属, 2004, (8): 32~35
- 116 兰兴华. 从铜精矿中浸出铜技术进展 [J]. 世界有色金属, 2004, (11): 23~27
- 117 兰兴华. 铜溶剂萃取进展 [J]. 世界有色金属, 2004, (7): 38~41
- 118 王红鹰, 郑伟. 铜的浸出-萃取-电积工艺及萃取剂 [J]. 湿法冶金, 2002, (1): 5~9
- 119 史玲, 韩果萍, 谢建宏等. 无捕收剂电化学浮选技术研究 [J]. 中国铝业, 2004, (6): 19~22
- 120 A. 尤莱伯, 萨拉斯, 魏明安. 通过控制矿浆电位提高 Pb/Cu 浮选指标 [J]. 国外金属选矿, 2000, (8): 37~42
- 121 V. V. 欣蒂卡, 李崇德, 雨田. 硫化矿物和贵金属浮选的电位调控 [J]. 国外金属选矿, 2000, (7): 37~39
- 122 R. 伍兹. 电化学电位控制浮选 [J]. 国外金属选矿, 2004, (3): 4~10
- 123 H. 郭, 崔洪山, 李长根. 黄铜矿的矿浆电位和可浮性 [J]. 国外金属选矿, 2003, (9): 17~23
- 124 欧乐明. 硫化矿浮选电化学技术工程化存在的问题及发展前景 [J]. 国外金属选矿, 2003, (4): 9~11
- 125 V. 帕那亚托夫, 魏明安, 肖力子. 铜锌浮选的电化学处理技术 [J]. 国外金属选矿, 2000, (11): 39~44
- 126 汤宏. 铜渣选矿试验的探讨 [J]. 有色矿山, 2001, 30(5): 38~40
- 127 汤雁斌. 提高炼铜渣选矿指标的工艺措施 [J]. 矿冶工程, 2005, 25(2): 31~33
- 128 李昌福, 黄忠森, 李晔等. 关于阜康铜渣冶炼工艺的研究和选择 [J]. 矿冶, 2003, 12(2): 53~57
- 129 马育新. 铜渣“硫酸化焙烧-酸浸”新工艺研究 [J]. 新疆有色金属, 2001(4): 29~32
- 130 孙培梅, 魏岱金, 李洪桂等. 铜渣氨浸渣中有价元素分离富集工艺 [J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2005, 36(1): 38~43
- 131 邓彤, 文震, 刘东. 硫酸介质中氯化物参与下氧化浸出铜渣过程 [J]. 中国有色金属学报, 2001, (4): 302~306
- 132 王书民, 王先生, 武化魁等. 商洛冶炼厂废渣回收与处理 (Ⅲ) [J]. 商洛师范专科学校校报, 2000, 14(2): 59~67