

云南某含铜多金属锡矿石选矿试验研究

黎洁^{1,2}, 谢贤^{1,2*}, 宋强^{1,2}, 胡尚军^{1,2}, 任明昊^{1,2}, 王成行^{3,4}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510600;
4. 广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广东 广州 510600

中图分类号: TD952.1; TD952.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0122-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.017

摘要 云南某含铜多金属锡矿石中含铜0.79%、银38 g/t、铜43.6 g/t和锡0.56%,其主要矿物有黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿和锡石。根据矿样性质,对其进行试验研究,最终确定采用优先浮铜—浮选脱硫—磁选除铁—重选选锡的联合工艺流程。结果表明:浮铜工艺可获得含铜21.98%、银694.5 g/t、铜265.17 g/t,回收率分别为93.14%、65.76%和19.31%的铜精矿。浮锡工艺可获得含锡35.58%、铜465.24 g/t,回收率分别为77.42%和46.52%的锡精矿,实现了铜、银、铜和锡的综合回收利用。

关键词 铜;锡;铜;浮选;重选;综合利用

引言

铜、锡是社会经济发展不可或缺的金属,随着矿产资源的大规模开采利用,铜矿资源和锡矿资源日益匮乏,铜锡多金属矿的开发利用备受选矿工作者的重视。根据矿石性质的不同,常采用浮选—重选、磁选—浮选—重选以及重选—浮选—重选等联合工艺回收矿石中的有价金属^[1-3]。云南某含铜多金属锡矿石矿物组成复杂,有用矿物及脉石矿物之间共生关系密切,属于难选矿石。根据原矿性质进行了大量可选性试验研究,最终采用浮选—磁选—重选联合工艺流程回收该矿石中的铜和锡矿物,获得了较好的试验指标,实现了含铜多金属锡矿石的资源综合利用。

1 原矿、试剂及试验装置

1.1 原矿性质

1.1.1 矿样多元素分析结果

为明确该矿样的化学组成及矿物组成,对其进行

化学多元素分析及矿物组成分析。矿样的多元素分析结果如表1所示。原矿中有价金属为铜、银、铜和锡,有害物质砷的含量较高,为1.34%;硫的含量较低,为2.65%,可能以硫铁矿的形式存在。

表1 矿样多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element analysis results of ore samples

元素	Cu	SiO ₂	Ag*	S	Zn	In*	MgO	CaO	Fe	As	Sn
含量	0.79	54.2	38.0	2.65	0.318	43.6	2.19	5.80	7.80	1.34	0.55

注:“*”单位为g/t。

表2 铜矿中的铜物相分析结果 /%

Table 2 Phase analysis results of copper in copper ore

名称	胆矾	游离氧化铜	结合氧化铜	硫化铜	总铜
含量	0.0049	0.0049	0.032	0.74	0.782
分布率	0.63	0.63	4.10	94.64	100

1.1.2 铜物相分析结果

从表2铜物相分析结果可知,矿石中铜主要以硫化铜形式存在,分布率高达94.64%,其次以结合氧化

收稿日期:2020-12-15

基金项目:广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室开放基金项目(SK-201903)

作者简介:黎洁(1996-),女,硕士研究生,主要研究方向为浮选工艺与理论。

通信作者:谢贤(1981-),男,副教授,研究生导师,主要研究方向为浮选工艺与理论。

铜形式存在,分布率为 4.10%。铜主要以硫化铜形式存在,因此优先考虑采用浮选的方法回收铜矿中的铜。

1.1.3 X 射线衍射分析结果

采用 X 射线衍射技术对该矿石的矿物组成进行了分析,分析结果见图 1。由图 1 可知,该铜矿的主要组分为石英、绿泥石、云母、萤石、黄铜矿、斑铜矿、黄铁矿、赤铁矿和毒砂。

1.1.4 主要矿物嵌布特征

黄铜矿是矿石中的主要含铜矿物,其嵌布粒度较细,与毒砂、石英等脉石矿物紧密共生(图 2a),并存在包裹现象,导致单体解离困难。锡石以单体为主(图 2b),粒度主要分布在 50 ~ 100 μm,容易解离,可采用重选对其回收。

技术有限公司)。

试验所用装置有 FA2204N 电子天平(上海菁海仪器有限公司)、XMQΦ240 × 90 球磨机(武汉探矿机械厂)、XFG 型挂槽浮选机(武汉探矿机械厂)、101 - 4A 电热干燥箱(金坛市梅香仪器有限公司)和 XTLZ260/200 多用真空过滤机(四川省地质矿产勘探开发局)。

2 试验结果与讨论

2.1 铜矿石浮选试验

2.1.1 磨矿细度试验

磨矿作业在选矿厂生产中具有非常重要的地位,是有用矿物实现分选的必要前提^[4]。因此,只有选用合适的磨矿细度,才能使有用矿物在得到充分的单体解离的同时避免过粉碎,从而获得最佳的选别指标。磨矿试验中石灰用量 600 g/t,丁基黄药用量 60 g/t,松醇油用量 30 g/t,磨矿细度 -0.074 mm 的占比分别为 70%、75%、80%、85% 和 90%。磨矿细度试验流程如图 3 所示,试验结果见图 4。

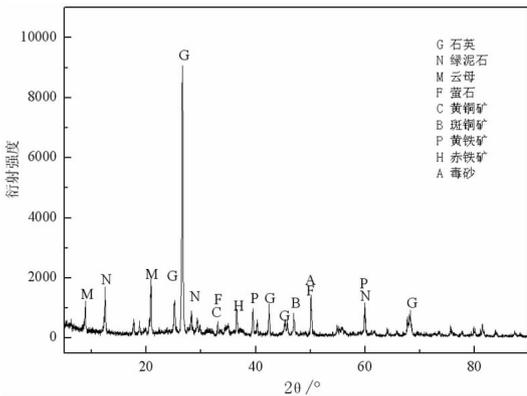


图 1 矿样 XRD 分析结果
Fig. 1 XRD patterns of ore samples

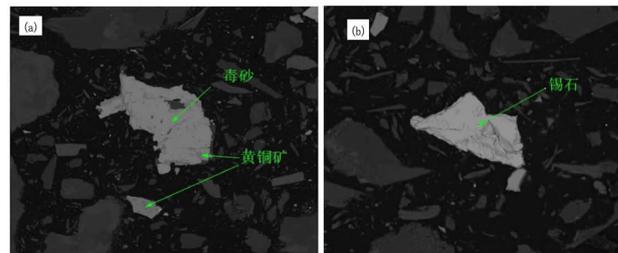


图 2 矿石主要矿物嵌布特征
Fig. 2 Dissemination characteristic of main minerals in ore

1.2 试剂及装置

试验所采用的药剂有 XT - 53(一种改性黄药,其特点是捕收剂强)、Z200(无棣欣广化学有限公司)、乙基黄药(C₂H₅OCSSNa,株洲选矿药剂厂)、丁基黄药(C₄H₉OCSSNa,株洲选矿药剂厂)、戊基黄药(C₅H₁₁OCSSNa,株洲选矿药剂厂)、石灰(CaO,天津市致远化学试剂有限公司)、松醇油(C₁₀H₁₇OH,上海坤猛石油制品有限公司)和硫酸铜(CuSO₄,天津市风船化学试剂科

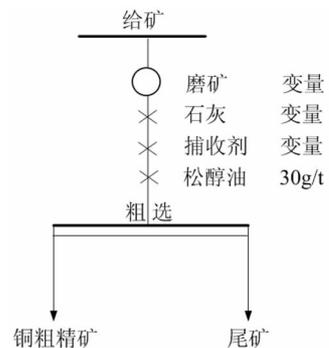


图 3 铜矿石浮选试验流程图
Fig. 3 Flow chart of copper ore flotation test

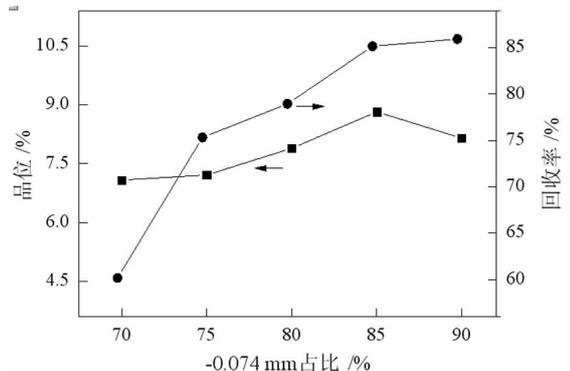


图 4 磨矿细度对浮选指标的影响
Fig. 4 Effect of grinding fineness on flotation index

由图 4 可知,随着磨矿细度的增加,铜粗精矿的品

位和回收率逐渐提高,说明铜矿物解离的效果变好。当磨矿细度 -0.074 mm 占 90% 时,铜粗精矿铜品位明显下降,说明矿石出现了过磨现象。因此,综合考虑铜粗精矿品位和回收率,应选择 -0.074 mm 占 85% 的磨矿细度,此时,铜粗精矿的品位和回收率分别为 8.82% 和 85.15%。

2.1.2 石灰用量试验

矿样中存在一定的黄铁矿,石灰是黄铁矿的有效抑制剂,主要通过水解产生 OH^- ,使黄铁矿表面生成亲水的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而受到抑制^[5,6]。试验中石灰用量分别为 400 g/t、600 g/t、800 g/t、1 000 g/t 和 1 200 g/t。试验流程见图 3,试验结果见图 5。

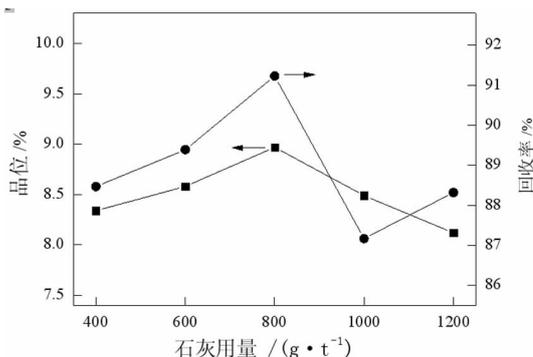


图 5 石灰用量对浮选指标的影响
Fig. 5 Influence of lime dosage on flotation index

由图 5 可知,随着石灰用量的增加,铜粗精矿的铜品位逐渐增加,说明浮选时石灰抑制了黄铁矿的上浮,继续增加石灰用量至 1 000 g/t 时,铜粗精矿的铜品位和回收率大幅度地降低,综合考虑品位和回收率,石灰用量选用 800 g/t 较为合适。

2.1.3 捕收剂种类试验

采用合适类型的捕收剂是实现铜矿物有效浮选的关键,捕收剂捕收能力太强,其选择性往往较差,容易在捕收铜矿物的同时造成其它杂质矿物的上浮,不利于铜精矿品位的提高。捕收剂的选择性较好,其捕收能力一般较差,容易造成可浮性差的铜矿物难以得到有效的回收,不利于选矿回收率的提高和尾矿品位的降低^[7]。为考察适合分选该铜矿物的捕收剂,进行了捕收剂种类试验。捕收剂种类试验条件:磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,石灰用量 600 g/t,捕收剂用量 60 g/t,松醇油用量 30 g/t,对 XT-53、Z-200、乙基黄药、丁基黄药和戊基黄药 5 种捕收剂的浮选效果进行了研究,具有捕收性好、用量较少等优点,试验流程见图 3,试验结果见图 6。

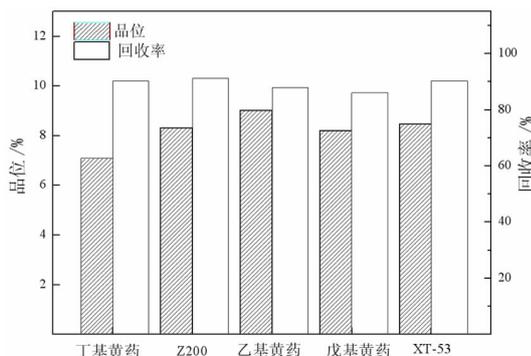


图 6 捕收剂种类对浮选指标的影响
Fig. 6 Effect of collector types on flotation index

由图 6 可知,采用乙基黄药作捕收剂时,铜粗精矿铜品位为 9.03%,比其它捕收剂具有明显的优势,但其铜回收率与捕收能力较强的 XT-53 和 Z-200 却有较大差距。因此,综合考虑,使用乙基黄药和 XT-53 及 Z-200 进行药剂配比试验,兼顾其各自的优点,以便得到更好的选别指标。

2.1.4 捕收剂质量配比试验

捕收剂配比试验条件:磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,石灰用量 600 g/t,捕收剂用量 60 g/t,松醇油用量 30 g/t,分别采用乙基黄药与 Z-200 和 XT-53 按照质量 1:1 和 3:1 进行配比,试验流程见图 3,试验结果见图 7。

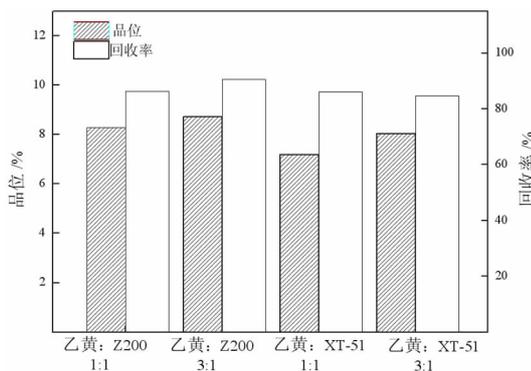


图 7 捕收剂比对浮选指标的影响
Fig. 7 Effect of collector ratio on flotation index

由图 7 可知,采用乙基黄药与 Z-200 质量配比 3:1 作为捕收剂时,铜粗精矿的选别指标优于其它三种配比,推测可能是产生较好的协同作用。因此,捕收剂选择乙基黄药与 Z-200 按照质量配比 3:1 较为合适。

2.1.5 组合捕收剂用量试验

乙基黄药与 Z-200 组合捕收剂的用量试验条件:磨矿细度 -0.074 mm 占 85%,石灰用量 600 g/t,捕收

剂用量 60 g/t,松醇油用量 30 g/t,捕收剂用量分别为 40 g/t、60 g/t、80 g/t、100 g/t 和 120 g/t。试验流程见图 3,试验结果见图 8。

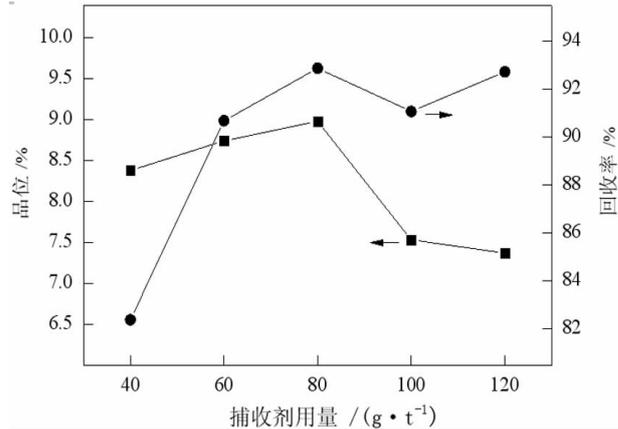


图 8 捕收剂用量对浮选指标的影响
Fig. 8 Effect of the amount of collector on flotation index

由图 8 可知,随着组合捕收剂用量的增加,铜粗精矿的品位和回收率先增加后降低的趋势。当捕收剂用量为 80 g/t 时,铜粗精矿的铜品位和回收率达到最佳水平,继续增加药剂用量,铜品位大幅降低。综合考虑,捕收剂用量选用 80 g/t 较为合适。

表 3 浮选闭路试验结果

Table 3 Flotation closed circuit test results

产品名称	产率/%	品位/%					回收率/%				
		Cu	Ag*	In*	As	S	Cu	Ag*	In*	As	S
铜精矿	3.27	21.98	694.50	265.11	0.79	28.2	93.14	65.76	19.31	1.93	34.8
尾矿	96.73	0.05	12.21	37.40	1.36	1.79	6.86	34.24	80.69	98.07	65.2
原矿	100	0.77	34.50	44.84	1.34	2.65	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

2.1.6 浮选闭路试验

在条件试验和开路试验的基础上进行 1 次粗选、1 次扫选、3 次精选,中矿顺序返回的闭路试验,试验流程如图 9 所示,试验结果见表 3 所示。由表 3 可知,闭路试验最终获得含铜 21.98%、银 694.5 g/t、铜 265.11 g/t,回收率分别为 93.14%、65.76% 和 19.31% 的铜精矿,可见该浮选流程和药剂制度回收矿石中的铜的同时,银和铜也得到了有效富集。

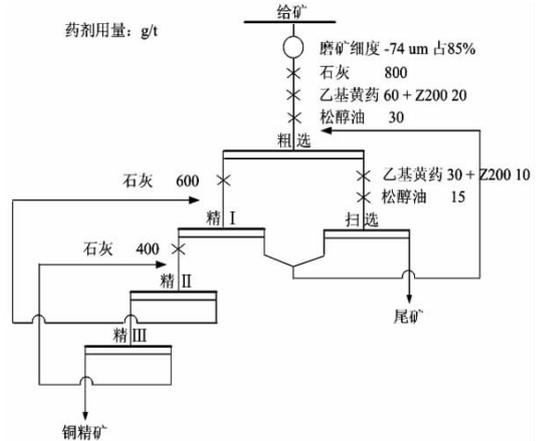


图 9 浮选闭路试验流程图
Fig. 9 Flow chart of flotation closed circuit test

2.3 浮铜尾矿选锡试验

浮选铜尾矿中含锡 0.76% 左右,且多数以锡石 (SnO₂) 的形式存在(由扫描电镜分析得出),因此采用传统的重选对浮选尾矿中的锡进行回收。黄铁矿、磁黄铁矿等矿物的存在会影响锡石的富集,因此在摇床重选前,进行了浮选脱硫和磁选除铁作业。具体流程见图 10。试验结果见表 4。

由表 4 可知,采用浮选—磁选—重选联合工艺流程处理浮铜尾矿,可获得含锡 35.58%、铜 465.24 g/t,回收率分别为 77.42% 和 46.52% 的锡精矿。

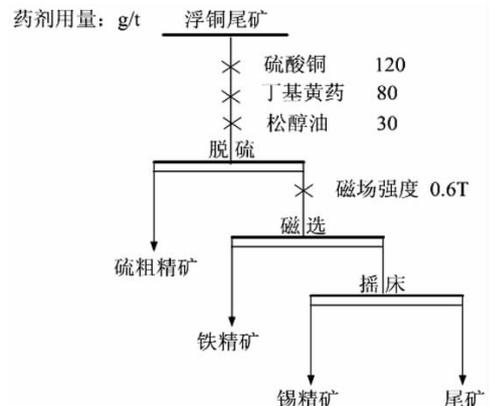


图 10 浮铜尾矿选锡试验流程图
Fig. 10 Flow chart of tin beneficiation test of floating copper tailings

表 4 浮铜尾矿选锡试验结果

Table 4 Test results of tin beneficiation from floating copper tailings

名称	产率	品位/%			回收率/%		
		Sn	S	In*	Sn	S	In
硫粗精矿	8.40	0.22	17.80	66.35	2.44	83.53	30.96
铁精矿	7.36	0.25	2.19	20.54	2.46	9.00	8.40
锡精矿	1.80	35.58	1.05	465.24	84.27	1.06	46.52
尾矿	82.44	0.10	0.14	3.08	10.83	6.41	14.11
给矿	100.00	0.76	1.79	18.00	100.00	100.00	100.00

3 结论

(1) 云南某锡铜多金属矿含铜 0.79%、银 38 g/t、钨 43.6 g/t、锡 0.55%，试样中的主要有用金属矿物为黄铜矿、斑铜矿和锡石。

(2) 原矿在磨矿细度 -0.074 mm 占 85%，石灰用量为 800 g/t，乙基黄药与 Z-200 组合捕收剂，用量 80 g/t，松醇油用量 30 g/t 的条件下，经 1 次粗选、1 次扫选和 3 次精选，中矿顺序返回的全流程闭路试验获得了含铜 21.98%、银 694.5 g/t、钨 265.17 g/t，回收率分

别为 93.14%、65.76% 和 19.31% 的铜精矿。

(3) 采用浮选—磁选—重选联合工艺流程可有效回收铜浮选尾矿中的锡石，最终获得了含锡 35.58%、钨 465.24 g/t，回收率分别为 77.42% 和 46.52% 的锡精矿。

参考文献:

[1] 张惠芬, 陈文平, 曾文, 等. 某锡铜矿选矿工艺试验研究[J]. 中国矿业, 2015(7): 108-112.

[2] 袁帅, 刘杰, 李艳军, 等. 内蒙古某铜锡硫化矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2016(2): 87-90.

[3] 仇云华, 黄勇彬, 张慧, 等. 云南某低品位难选锡铜多金属矿选矿工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(6): 12-17.

[4] 朱月锋. 某低品位斑岩型铜矿选别流程对比试验研究[J]. 矿山机械, 2013(10): 97-103.

[5] 谢海云, 孙瑞, 吴继宗, 等. 铜炉渣的强化浮选试验研究[J]. 有色金属工程, 2020, 10(6): 58-64.

[6] ALTER H. The composition and environmental hazard of copper slag in the context of the Basel convention[J]. Resources Conservation and Recycling, 2005, 43(4): 353-360.

[7] 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.

Experimental Research on Beneficiation of Copper – bearing Tin Polymetallic Ore in Yunnan

LI Jie^{1,2}, XIE Xian^{1,2}, SONG Qiang^{1,2}, HU Shangjun^{1,2}, REN Minghao^{1,2}, WANG Chenghang^{3,4}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;
3. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510600, China;
4. Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Guangzhou 510600, China

Abstract: A tin – copper – bearing polymetal tin ore in Yunnan contains 0.79% of copper, 38 g/t of silver, 43.6 g/t of indium, and 0.56% of tin. Its main minerals are chalcopyrite, pyrite, bornite and cassiterite. According to the properties of ore samples, the exploration and experimental study were carried out. The combined process of copper floatation – desulfurization floatation – magnetic separation iron removal – gravity tin separation was finally determined. The results show that the copper float process can obtain copper concentrates containing 21.98% copper, 694.5 g/t silver, and 265.17 g/t indium, and recovery rates of 92.92%, 66.2%, and 19.62%, respectively. The gravity separation can obtain tin concentrates containing 35.58% tin and 465.24 g/t indium, and the recovery rates of 77.42% and 46.52%, respectively, which realizes the comprehensive recycling of copper, silver, indium and tin.

Key words: copper; tin; indium; flotation; gravity separation; comprehensive utilization

引用格式: 黎洁, 谢贤, 宋强, 胡尚军, 任明昊, 王成行. 云南某含铜多金属锡矿石选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 122-126.

Li J, Xie X, Song Q, Hu SJ, Ren MH, and Wang CH. Experimental research on beneficiation of copper – bearing tin polymetallic ore in Yunnan[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 122-126.