

湖北某铜矿低碱度浮选工艺研究

于俊杰, 曾海鹏, 舒有顺, 黄红军

中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD952.1; TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0112-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.016

摘要 湖北某铜矿含铜0.67%和钼0.012%,现场采用高碱度铜钼混合浮选工艺,存在石灰用量高和废水难处理等问题。通过组合捕收剂的使用及调整矿浆电位,在石灰和过氧化钙用量各为400 g/t、组合捕收剂丁基黄药+乙硫氮(质量比1:1)用量80 g/t的条件下(此时矿浆pH为10.5、矿浆电位177.4 mV)进行一次粗选,可获得铜品位14.4%、回收率88.42%,钼品位0.16%、回收率58.3%的粗精矿。当添加巯基类药剂ZN-140 g/t与组合捕收剂共同使用时,金回收率可提高13个百分点,银回收率提高2个百分点。紫外光谱吸附量测定表明,在相同条件下每克黄铜矿表面吸附0.33 mg组合捕收剂,高于单一丁基黄药(0.19 mg)和单一乙硫氮(0.27 mg),因此强化了捕收效果。采用一次粗选、一次精选、两次扫选闭路流程,获得的铜钼混合精矿铜品位19.55%、回收率96%,钼品位0.32%、回收率56.25%,较现场高碱度浮选流程铜品位提高0.5个百分点,回收率提高3个百分点,实现了低碱度条件下浮选。

关键词 低碱度浮选;组合捕收剂;过氧化钙;铜矿;药剂吸附量

引言

铜因具有优良的导电导热性、耐磨耐高温性被广泛应用于电子工业、建筑工业和轻工业等领域^[1-3]。但我国铜矿资源品位低、矿物组成复杂,70%的铜依赖于进口^[4-5]。国内矿床主要分为斑岩型、矽卡岩型、硫化铜镍矿型和含铜黄铁矿型等四大类型^[6-7]。本文试验所用湖北某铜钼矿石为矽卡岩型矿石,主要脉石矿物为钙铁榴石,其次是方解石、石榴石、钾长石、石膏和硬石膏等,可供回收的主要元素除铜和钼外,还有伴生的金和银,对其进行富集可以提高精矿价值。

混合浮选回收硫化铜是目前国内应用最广的浮选工艺之一^[8]。采用石灰抑制黄铁矿,加入捕收剂、起泡剂得到铜钼混合精矿。湖北某选厂采用高碱度铜钼混合浮工艺,在石灰用量4 kg/t条件下的黄药作为捕收剂进行浮选,最终获得铜品位19%、回收率93%,钼品位0.2%、回收率49%的铜钼混合精矿产品。该工艺流程存在石灰用量高、废水难处理等问题。现考虑从捕收剂组合及矿浆电位调控两方面入手,对浮选流程进行优化,降低石灰用量,在低碱条件下进行浮选。例如印

万忠等人^[9]采用丁基黄原酸钠和十二胺联合捕收剂对硫化的氧化铜矿进行浮选,试验表明,在丁基黄药和十二胺摩尔比为2:1的条件下使用比单独使用丁基黄原酸钠效果更好,铜精矿品位和回收率分别为15.93%和76.73%。曾海鹏等人^[10]将硫化钠、硫酸铵、碳酸钠按质量比1:1:1混合使用调整矿浆电位至360 mV,此时黄铜矿更易达到上浮电位区间。本文考虑将常见的硫化矿捕收剂两两组合使用,同时采用过氧化钙或硫代硫酸钠调整矿浆电位,找出合适的药剂制度。同时添加一种巯基类药剂,探究对金银的捕收效果,以期提高精矿价值。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验矿样取自湖北某铜矿,在实验室中经对辊破碎机破碎至-2 mm以备试验使用。原矿化学多元素分析和物相分析结果分别见表1和表2。原矿XRD图谱见图1。

收稿日期:2021-12-14

基金项目:国家“十三五”重点研发计划项目(2019YFE012999)

作者简介:于俊杰(1997-),在读硕士研究生,矿物加工工程,1040679206@qq.com。

通信作者:黄红军(1980-),副教授,矿物加工工程,2377572708@qq.com。

表 1 原矿多项元素分析结果

Table 1 Results of chemical composition analysis of raw ore

元素	Cu	Mo	Al	Ca	Fe	Mg
含量/%	0.67	0.012	4.19	28.19	9.13	2.33
元素	S	Si	Zn	Au	Ag	其他
含量/%	1.50	30.66	0.013	0.23	7.45	23.31

注: Au、Ag 含量单位均为 g/t。

表 2 原矿铜的化学物相分析结果 /%

Table 2 Results of chemical phase analysis of copper in raw ore

铜 相	自由氧化铜	结合氧化铜	原生硫化铜	次生硫化铜	合 计
含量	0.0007	0.007	0.72	0.035	0.762 7
分布率	0.10	0.93	94.39	4.58	100.00

由表 1 可知,矿石中可供选矿回收的元素主要是铜和钼,同时含量为 0.23 g/t 的金和 7.45 g/t 的银也可作为综合利用的对象。由表 2 可知,矿石中铜主要以原生硫化铜的形式存在,其次是次生硫化铜,二者合计分布率达 98.97%,这即为采用浮选作业分选矿石中铜的最大理论回收率。

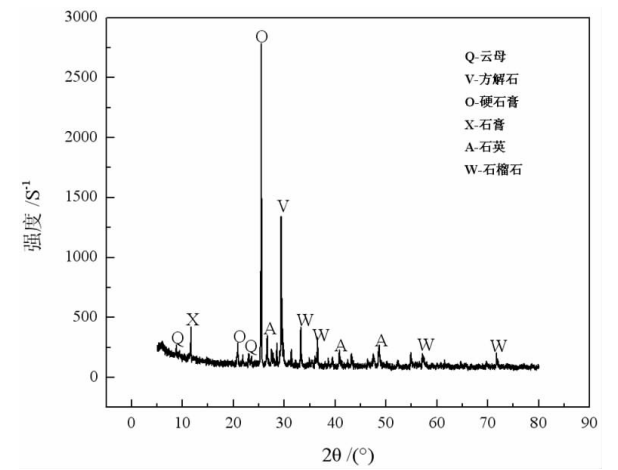


图 1 原矿 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of raw ore

由图 1 可知,脉石矿物具明显的钙质矽卡岩矿物组成的特征,矿石中主要脉石矿物为云母、方解石、硬石膏、石膏、石英和石榴石等。

1.2 试验试剂及设备

试验所用氢氧化钠、盐酸、ZN-1 和硫代硫酸钠均为分析纯。石灰、过氧化钙、丁基黄药、乙硫氮、Z200、丁基铵黑药、松醇油均为工业级。吸附量测定所用黄铜矿的纯度大于 98%。

试验中所用设备见表 3 所示。

表 3 试验设备

Table 3 Test equipment lists

设备名称	型号	生产厂家
挂槽浮选机	XFG-2	武汉探矿机械厂
pH 计	PHS-3E	上海雷磁仪器厂
pH 电极	E-301F	上海雷磁仪器厂
ORP 复合电极	501	上海雷磁仪器厂
电热鼓风干燥箱	101-2A	南昌建峰矿机制造有限公司

1.3 试验方法

浮选试验:采用铜钼混合浮选流程,通过单因素条件试验探究捕收剂组合、电位调整剂和巯基类金银捕收剂对浮选指标的影响,最终在低碱度条件下获得理想的浮选指标。单次试验样品为 500 g,使用球磨机磨矿至 -0.074 mm 含量大于 70% 给入 1.5 L 浮选槽作业。浮选条件试验流程如图 2 所示。

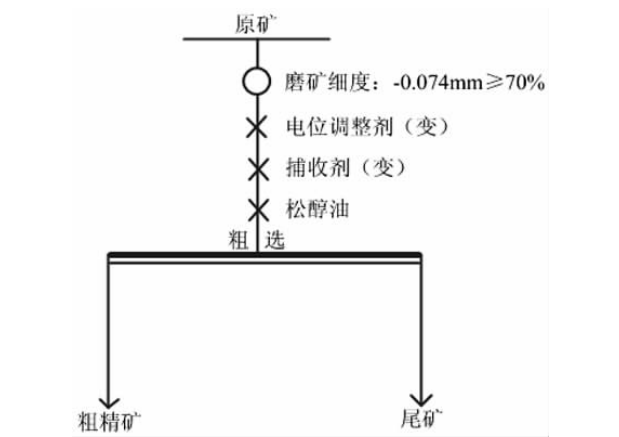


图 2 浮选条件试验流程
Fig. 2 Flow chart of flotation condition test

矿浆电位测定:电位测量采用 501 型 ORP 复合电极,电极 Ag/AgCl 电极。电位测量时将探头置于矿浆中部,添加完捕收剂搅拌 3 min 后取出,文中所列矿浆电位数据均已转化为标准氢电极电位。

吸附量测试:采用 Helios Alpha&Beta 双束紫外测试仪。首先将丁基黄药和乙硫氮按质量比 1:1 混合配制浓度为 100 mg/L 的标准溶液,再分别稀释为浓度 2、5、7、10、12、15、17 和 20 mg/L 的溶液,测试这些溶液的吸光度,绘制成标准曲线。取 2 g 黄铜矿纯矿物加 38 mL 纯水在浮选槽中搅拌,调整 pH 为 10 后,加入捕收剂 25 mg/L 搅拌 3 min 后将浮选槽中矿浆进行固液分离。取 20 mL 分离后的液体倒入离心管中离心 10 min,吸取上清液进行测定。通过已绘制好的线性方程计算药剂浓度,以此测定结果计算出矿物表面吸附的捕收剂量。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂种类对铜浮选的影响

为了能在低碱度条件下进行铜的浮选,强化捕收剂效果,对常见的硫化矿浮选药剂进行组合使用。试验过程中按两种药剂质量比 1∶1 组合共 80 g/t 添加,探究组合捕收剂中各药剂间的交互作用对浮选指标的影响。添加石灰为抑制剂,调整矿浆 pH 至 10 左右在低碱度条件下进行浮选。试验结果如表 4 所示。

表 4 捕收剂种类试验结果 /%

捕收剂种类		产率	品位		回收率	
			Cu	Mo	Cu	Mo
丁基黄药 + 丁基铵黑药	粗精矿	4.10	11.36	0.07	80.30	23.92
	尾矿	95.90	0.12	0.01	19.70	76.08
	原矿	100.00	0.58	0.01	100.00	100.00
乙硫氮 + 丁基铵黑药	粗精矿	3.70	11.62	0.26	78.17	64.13
	尾矿	96.30	0.12	0.01	21.83	35.87
	原矿	100.00	0.55	0.02	100.00	100.00
Z200 + 丁基铵黑药	粗精矿	4.10	9.70	0.07	76.50	20.50
	尾矿	95.90	0.13	0.01	23.50	79.50
	原矿	100.00	0.52	0.01	100.00	100.00
丁基黄药 + 乙硫氮	粗精矿	3.50	13.60	0.25	83.51	62.50
	尾矿	95.50	0.09	0.01	16.49	37.50
	原矿	100.00	0.57	0.01	100.00	100.00

由表 4 可知,在不添加乙硫氮时,粗精矿中钼品位为 0.07%,回收率为 20%~23%,添加乙硫氮作为组合捕收剂能够大幅提升钼的回收率,均能达到 50% 以上。在相同的药剂用量条件下,综合对比四种组合捕收剂发现,丁基黄药与乙硫氮作为组合捕收剂浮选能够获得最佳试验结果,粗精矿铜品位 13.6%、回收率 83.51%,钼品位 0.25%、回收率 62.50%,这说明丁基黄药和乙硫氮浮选不仅能够加强对铜的回收,同时也能够很好地捕收钼。

2.2 电位调整剂对铜浮选的影响

在低碱度条件下,分别采用氧化剂过氧化钙和还原剂硫代硫酸钠与石灰组合使用,提高或者降低矿浆电位,探究矿浆电位对浮选指标的影响。石灰及电位调整剂用量均为 400 g/t,捕收剂采用丁基黄药和乙硫氮按质量比 1∶1 混合共 80 g/t。浮选指标如表 5 所示。

硫代硫酸钠体系下浮选矿浆 pH 为 10.2,矿浆电位为 102.4 mV,获得铜品位 10.83%、回收率 72.8%,钼品位 0.16%、回收率 52% 的粗精矿产品。过氧化钙

体系下浮选矿浆 pH 为 10.5,矿浆电位为 177.4 mV,获得铜品位 14.4%、回收率 88.42%,钼品位 0.16%、回收率 58.3% 的粗精矿产品。由此可见,过氧化钙的氧化性能够提升矿浆电位,在低碱度高电位条件下有效强化铜硫分离。同时,过氧化钙中的 Ca^{2+} 能够作为黄铁矿的抑制离子,充分利用药剂特性。

表 5 电位调整剂种类试验结果

调整剂种类及用量	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Mo	Cu	Mo
石灰(400 g/t) + 硫代硫酸钠(400 g/t)	粗精矿	3.90	10.83	0.16	72.80	52.00
	尾矿	96.10	0.16	0.01	27.20	48.00
	原矿	100.00	0.58	0.01	100.00	100.00
石灰(400 g/t) + 过氧化钙(400 g/t)	粗精矿	3.50	14.40	0.25	88.42	58.30
	尾矿	96.50	0.07	0.01	11.58	41.70
	原矿	100.00	0.57	0.02	100.00	100.00

2.3 金银捕收剂对金银浮选的影响

为了富集矿样中的金和银等稀贵金属,采用一种巯基类药剂(代号 ZN-1)与组合捕收剂联合使用,探究对金银浮选指标的影响。选矿厂原工艺流程条件下未对金银回收进行要求,故试验中通过对比空白条件和添加了 ZN-1 条件下以及药剂用量的变化,对该巯基类药剂效果进行评估。试验结果如图 3 所示。

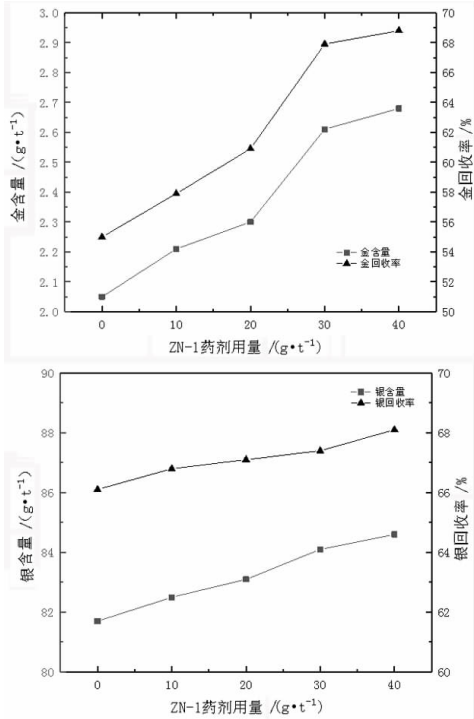


图 3 ZN-1 用量对金银浮选指标的影响
Fig. 3 The influence of ZN-1 dosage on gold and silver flotation indexes

由图 3 可知,添加 ZN-1 后,粗精矿金银品位及回收率均有提升。其中对金作用较明显,当 ZN-1 用量达到 40 g/t 的条件下,获得的粗精矿金含量 2.7 g/t、回收率 68.4%,回收率比不添加时提高了 13 百分点,银含量提高 3 g/t,回收率提高 2 百分点,能够大大提升精矿价值。

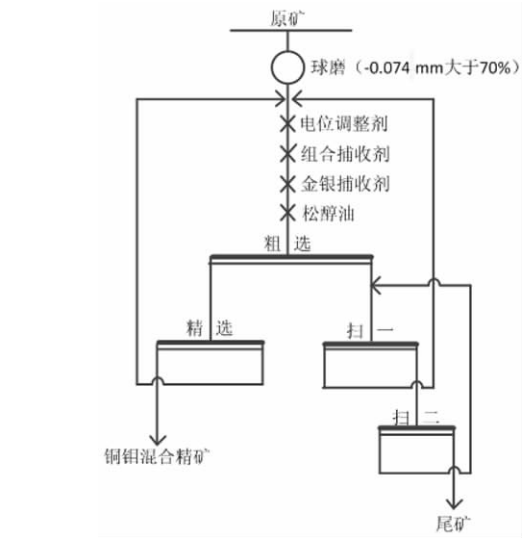


图 4 浮选闭路试验流程
Fig. 4 Flotation closed circuit test process

2.4 全流程闭路试验

低碱度浮选铜闭路试验采用一次粗选、一次精选、两次扫选的工艺流程,如图 4 所示。药剂制度为粗选调整剂石灰加过氧化钙各 400 g/t,捕收剂丁基黄药和乙硫氮各 40 g/t,ZN-1 用量 40 g/t。精选药剂用量为粗选的 1/4,各扫选药剂用量为上阶段 1/3,试验结果如表 6 所示。

表 6 浮选闭路试验结果

产品 名称	产率	品位				回收率			
		Cu/%	Mo/%	Au /(g·t ⁻¹)	Ag /(g·t ⁻¹)	Cu/%	Mo/%	Au/%	Ag/%
精矿	3.34	19.55	0.32	4.96	165	96.00	56.25	71.97	74.10
尾矿	96.66	0.032	0.009	-	-	4.00	43.75	28.03	25.90
原矿	100.00	0.68	0.019	0.23	7.45	100.00	100.00	100.00	100.00

由表 6 可知,原矿中铜品位为 0.68%,钼品位为 0.019%。采用一次粗选、一次精选和两次扫选后获得的铜钼混合精矿产率 3.34%,铜品位 19.55%、回收率 96%,钼品位 0.32%、回收率 56.25%的良好指标。此时精矿中金含量为 4.96g/t、回收率 71.97%,银含量

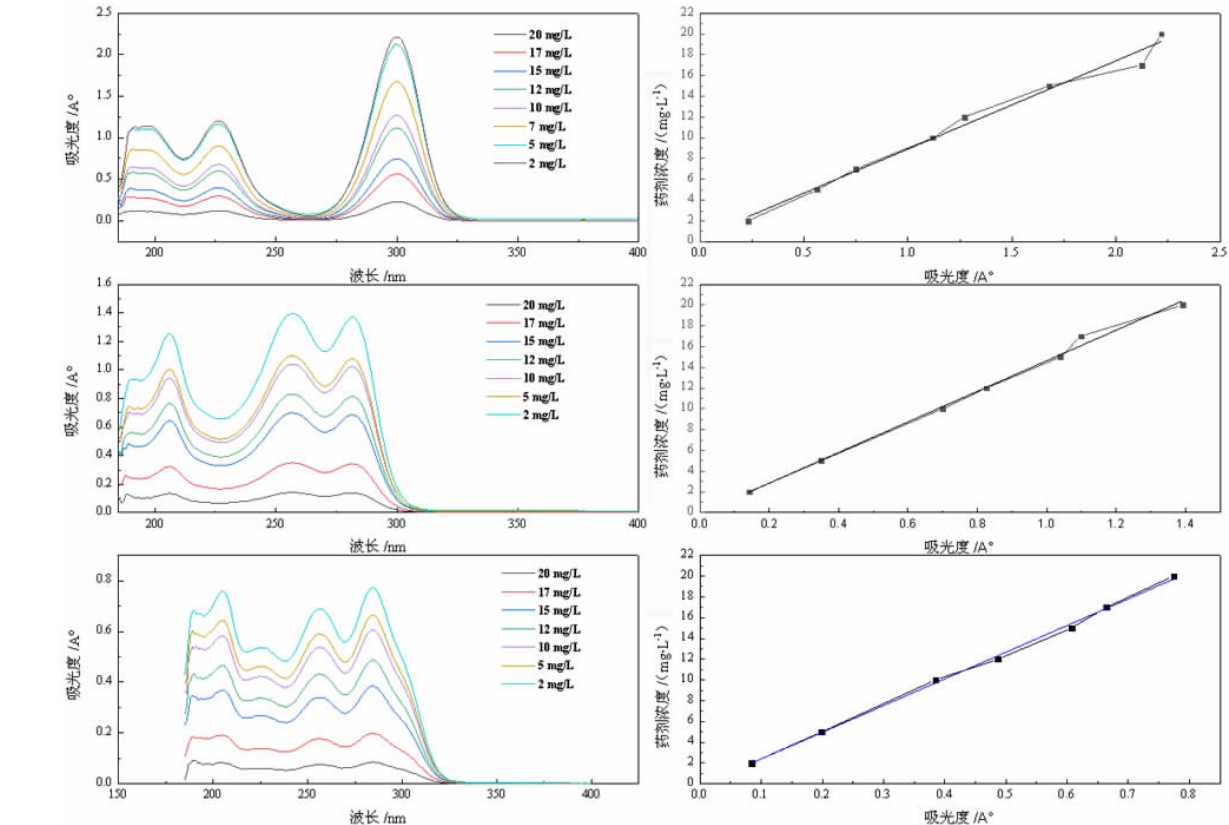


图 5 吸附量测定
Fig. 5 Determination of adsorption capacity

165 g/t、回收率 74.10%。铜品位较现场高碱度条件下浮选提升 0.5 百分点,回收率提升 3 百分点,达到预期目标,为后续铜钼分离创造更好条件。

2.5 捕收剂吸附量测定结果

用紫外光谱测量了丁基黄药、乙硫氮和组合捕收剂在不同浓度下的吸光度并得到标准线性方程: $y = 8.501\ 31X + 0.427\ 56$ 、 $y = 14.736\ 71X - 0.392\ 93$ 和 $y = 14.736\ 71X - 0.392\ 93$ 。丁基黄药、乙硫氮和组合捕收剂的紫外光谱特征峰分别为 300、256 和 284 nm,如图 5 所示。通过测量黄铜矿与含有丁基黄药、乙硫氮和组合捕收剂溶液作用后的剩余浓度,再根据差减法计算出 2 g 黄铜矿对 3 种捕收剂的吸附量。黄铜矿对 3 种捕收剂的吸附量测定结果如表 7 所示。

表 7 每克黄铜矿对 3 种捕收剂的吸附量测定结果
Table 7 Determination results of adsorption capacity of 3 kinds of collectors per gram of chalcopyrite

捕收剂种类	最高峰处 吸光度/ $^{\circ}$	原始浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	剩余浓度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	吸附量 /mg
丁基黄药	1.71	25	14.92	0.19
乙硫氮	0.74	25	10.57	0.27
组合捕收剂	0.31	25	7.89	0.33

由表 7 数据可知,黄铜矿对组合捕收剂吸附量大于单一药剂,丁基黄药和乙硫氮交互作用可以促进彼此在黄铜矿表面上的吸附,提高捕收效果。从而解释组合捕收剂强化浮选指标的机理。

3 结论

- (1)湖北某铜矿含铜 0.67% 和钼 0.12%。矿石中铜主要以原生硫化铜和次生硫化铜的形式存在,二者共计占总铜的 98.87%,这即为铜的最大理论回收率。脉石矿物符合钙质矽卡岩矿物组合特征,多为云母、方解石、硫酸钙、石英和石榴石等。
- (2)采用丁基黄药与乙硫氮按质量比 1:1 共 80 g/t,石灰和过氧化钙各 400 g/t 调整 pH 为 10.5、矿浆电位 177.4 mV 的条件下获得铜品位 14.4%、回收率 88.42%,钼品位 0.16%、回收率 58.3% 的粗精矿产品。随着 ZN-1 用量从 0 增至 40 g/t,金回收率提高 13 百分点,银回收率提高 2 百分点。在此基础上采用一次粗选、一次精选、两次扫选的浮选闭路流程,获得的铜钼混合精矿产率 3.34%,铜品位 19.55%、回收率 96%,钼品位 0.32%、回收率 56.25%。
- (3)捕收剂吸附量测定结果表明,每克黄铜矿吸

附组合捕收剂 0.33 mg,高于单一丁基黄药吸附量的 0.19 mg,单一乙硫氮的 0.27 mg。说明组合捕收剂的使用可以促进其在黄铜矿表面的吸附,提高捕收效果。

参考文献:

[1] 白旭,林伊琳,文书明,等.难处理混合铜矿选冶联合试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(1):26-31.
BAI X, LIN Y L, WEN S M, et al. Joint experimental study on beneficiation and smelting of refractory mixed copper ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2021(1): 26-31.

[2] 谢杰,胡春梅.国内外硫化铜镍矿选矿现状及未来发展方向[J].矿产保护与利用,2018(5):143-150.
XIE J, HU C M. Present situation and future development direction of copper-nickel sulfide ore beneficiation at home and abroad [J]. Mineral Protection and Utilization, 2018(5): 143-150.

[3] 董敬申,刘全军,盛洁,等.矿物浮选分离硫化铜、硫化锌的研究进展[J].有色金属工程,2021,11(8):68-74.
DONG J S, LIU Q J, SHENG J, et al. Research progress on separation of copper sulfide and zinc sulfide by mineral flotation [J]. Nonferrous Metal Engineering, 2021, 11(8): 68-74.

[4] 王金庆.异步-快速-强化浮选工艺提高硫化铜矿石选矿指标[J].有色金属(选矿部分),2019(2):5-10.
WANG J Q. Asynchronous-fast-enhanced flotation process to improve the beneficiation index of copper sulfide ore [J]. Non-ferrous Metals (Mineral Processing), 2019(2): 5-10.

[5] 许宝华.铜、钼分离浮选试验研究[J].黄金,2014,35(8):69-72.
XU B H. Experimental study on separation and flotation of copper and molybdenum [J]. Gold, 2014, 35(8): 69-72.

[6] 陈艳平,毛益林,陈晓青,等.四川某铜矿选矿试验研究[J].矿产综合利用,2020(2):87-90+101.
CHEN Y P, MAO Y L, CHEN X Q, et al. Experimental study on beneficiation of a copper mine in Sichuan [J]. Comprehensive Utilization of Minerals, 2020(2): 87-90+101.

[7] 朱建凤.硫化铜矿石浮选技术研究进展[J].世界有色金属,2018(7):68-69.
ZHU J F. Research progress on flotation technology of copper sulfide ore [J]. World Nonferrous Metals, 2018(7): 68-69.

[8] 高钦,葛英勇,刘顺兵,等.铜铅锌多金属混合精矿浮选分离试验研究[J].矿冶工程,2020,40(3):72-74+78.
GAO Q, GE Y Y, LIU S B, et al. Experimental study on flotation separation of copper-lead-zinc polymetallic mixed concentrates [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2020, 40(3): 72-74+78.

[9] 印万忠,孙乾予,李东,等.组合捕收剂硫化浮选氧化铜的机理和应用[J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2019,29(1):178-185.
YIN W Z, SUN G Y, LI D, et al. Mechanism and application of combined collector sulfide flotation of copper oxide [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(1): 178-185.

[10] 曾海鹏,黄红军.矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析[J].矿产保护与利用,2020,40(5):103-108.
ZENG H P, HUANG H J. Influence of pulp potential on copper and molybdenum flotation separation and mechanism analysis [J]. Mineral Protection and Utilization, 2020, 40(5): 103-108.

Research on Low Alkali Flotation Process of a Copper Mine in Hubei

YU Junjie, ZENG Haipeng, SHU Youshun, HUANG Hongjun

School of Minerals Processing and Bioengineering. Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: Copper ore in Hubei contains 0.67% copper and 0.012% molybdenum. The high – alkaline copper – molybdenum mixed flotation process was used on site which caused problems such as high lime consumption and difficult wastewater treatment. Through the use of combined collectors and adjustment of ore slurry potential, under the conditions of lime and calcium peroxide dosages of 400 g/t respectively, and the dosage of butyl xanthate + ethyl sulfoxide (mass ratio 1:1) was 80 g/t (at this time, the pH of the pulp is 10.5, and the potential of the pulp is 177.4 mV). A rough concentrate with a copper grade of 14.4%, a recovery rate of 88.42%, a molybdenum grade of 0.16%, and a recovery rate of 58.3% was obtained. When sulfhydryl agents were added together with collectors, a gold recovery increases from 55% to 68% when the dosage is increased from 0 g/t to 40 g/t, an increase of 13%; the silver recovery increases from 66% to 68%, an increase of 2%. Ultraviolet adsorption capacity tests show that under the same conditions, 0.34 mg of combined collector could be absorbed on per gram of copper pyrite surface, which was higher than 0.2 mg of single butyl xanthate and 0.28 mg of single ethyl disulfide, which enhanced the collection effect. Using a closed – circuit process of one roughing, one cleaning and two scavenging, the bulk concentrate with a copper grade of 19.555%, recovery of 96%, and a molybdenum grade of 0.32%, recovery of 56.25% was obtained. Compared with the field high alkaline flotation process, the copper grade and recovery of concentrate increased under low alkalinity flotation conditions.

Keywords: low alkalinity flotation; combined collector; calcium peroxide; copper ore; adsorption capacity

引用格式:于俊杰,曾海鹏,舒有顺,黄红军. 湖北某铜矿低碱度浮选工艺研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(1):112 – 117.
YU Junjie, ZENG Haipeng, SHU Youshun, HUANG Hongjun. Research on low alkali flotation process of a copper mine in Hubei[J].
Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 112 – 117.