

组合捕收剂强化回收普朗含泥微细粒硫化铜矿试验及机理分析

张洋^{1,2,3}, 崔毅琦^{1,2,3}, 蓝卓越^{1,2,3}, 席欣月^{1,3}, 黄典强^{1,2,3}, 童雄^{1,2,3}, 王靖^{1,2,3}

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. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD923¹.13; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0027-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.004

摘要 香格里拉普朗硫化铜矿石含泥量高、铜嵌布粒度细, 现场采用烃类油捕收剂 MCO, 铜回收效果欠佳。因此在研究矿石性质的基础上, 进行了捕收剂优化研究及机理分析。研究表明, 原矿铜品位为 0.396%, 主要含铜矿物为黄铜矿, 嵌布粒度细; 脉石矿物主要为石英、绿泥石、斜长石等, 泥化程度高。通过药剂优化试验, 使用 MCO+CO100+250-A 为组合捕收剂(用量 36+4.5+2.5 g/t), 浮选闭路试验最终获得的铜精矿品位为 23.41%, 回收率为 82.15%, 与现场药剂效果相比, 精矿 Cu 品位升高了 0.19 百分点, 回收率增加了 4.36 百分点。单矿物浮选试验和机理研究结果表明, MCO 与组合捕收剂在黄铜矿表面的吸附方式均为化学吸附, 与 MCO 相比, 组合捕收剂能显著降低药剂与矿物表面的静电斥力, 显著提高药剂在黄铜矿表面的吸附强度。该组合捕收剂选择性高、捕收能力强, 对含泥微细粒硫化铜矿具有较好的浮选效果。

关键词 组合捕收剂; 浮选; 微细粒铜; 机理分析

前言

铜是我国重要的矿产资源, 随着铜矿的不断开采, 富矿和粗粒嵌布的易选矿产资源日益匮乏, 铜的入选品位逐年降低, 嵌布粒度细、共伴生矿物复杂^[1-2], 这些特点增加了我国铜矿的开发难度, 其中微细粒矿物的分选回收难度大更是造成了矿产资源的大量浪费。据统计, 世界上约 1/6 的含铜矿物和其他有用矿物会损失于微细粒中^[3], 因此, 微细粒矿物的浮选分离已成为世界各国共同面临的棘手难题。

浮选是回收微细粒矿物的有效方法^[4], 但由于微细粒矿物具有质量小、比表面积大等特点, 浮选过程中不仅难以黏附于气泡表面, 同时易与脉石矿物发生非选择性团聚, 造成分选困难^[5]。多年来学者们针对微细粒矿物分选效果差的问题进行了大量研究, 开发了剪切絮凝浮选^[6-9]、选择性絮凝浮选^[10-13]、载体浮选^[14-16]、微泡浮选^[17-22]等众多新型浮选技术, 皆取得了一定的效果。此外, 组合捕收剂的使用也是微细粒矿物浮选的主要方法之一^[5]。陈明波等^[23]采用 $m(\text{MA-1}) : m(\text{MOS-2}) = 1 : 1$ 的组合捕收剂浮选云锡某微细粒硫化铜矿,

最终获得铜精矿品位为 18.32%、回收率 90.32% 的较好指标。何庆浪^[24]使用 BK320+Z-200 组合作为捕收剂, 实现了对微细粒铜、银矿物的有效回收。大量研究及实践证明, 组合捕收剂可通过共吸附、促进吸附或改善溶液环境产生协同效应^[25], 实现单一药剂难以实现的浮选指标^[26]。

云南香格里拉普朗铜矿为典型的斑岩型硫化铜矿, 目前选厂采用 MCO 为捕收剂, 经一粗两精三扫最终可得到铜品位 23.22%、回收率 77.79% 的铜精矿。但由于现场使用自然崩落法进行开采, 随着开采力度的增加, 地表塌陷区的面积逐渐增大。矿石在开采过程中混入大量细泥, 入选品位逐年降低, 且含铜矿物嵌布粒度较细, 导致精矿品位和回收率显著下降, 大量有用矿物以微细粒的形式流失, 影响企业效益。

本文通过实际矿石浮选分离试验和单矿物浮选试验, 结合 Zeta 电位检测和红外光谱分析等手段, 研究组合捕收剂对微细粒黄铜矿浮选的效果及作用机理, 为改善微细粒硫化铜矿浮选分离效果提供一定的

收稿日期: 2023-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(5196040249); 云南省重大科技项目(202202AG050010); 云南省科技计划项目(202202AB080012)

作者简介: 张洋(2000—), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要从事浮选理论与工艺。

通信作者: 崔毅琦(1980—), 女, 河南南阳人, 博士, 教授, 从事稀贵金属选冶、尾矿资源综合利用等研究, E-mail: cuiyq111@126.com。

实践和理论基础。

1 材料和方法

1.1 样品和试剂

1.1.1 原矿性质

试验样品为普朗铜矿矿山现场开采原矿,样品化学多元素分析、铜物相分析结果见表1~表2。

表1 化学元素分析结果

Table 1 Results of chemical element analysis

元素	Cu	Mo	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S
含量/%	0.396	0.007	2.38	63.50	14.34	0.585

表2 矿样铜物相分析

Table 2 Phase analysis of Cu in raw ore samples

铜物相	原生硫化铜	次生硫化铜	游离氧化铜	结合氧化铜	合计
含量	0.40	0.01	<0.005 0	<0.005 0	0.41
分布率	97.56	2.44	—	—	100.00

由表1、表2可知原矿中铜品位为0.396%,铜主要以原生硫化铜形式存在;结合原矿XRD结果(图1)可知,矿石中铜的主要矿物为黄铜矿,脉石矿物主要为石英和长石、黑云母等多种硅酸盐矿物。

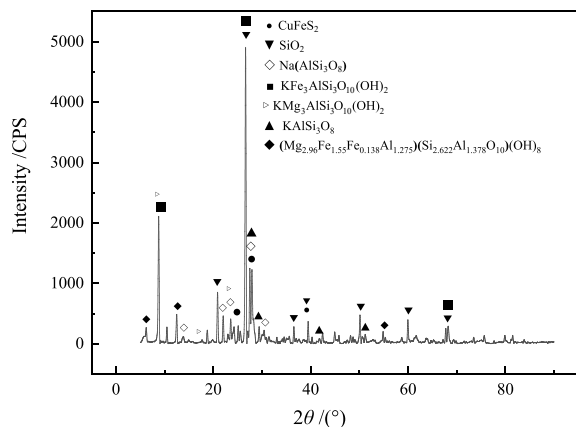


图1 X-射线衍射分析结果

Fig. 1 Results of X-ray diffraction analysis

对磨矿产品(-74 μm 占比60%)进行粒度分析,不同粒级铜的分布率(见表3)显示,矿样中-18+10 μm 和-10 μm 粒级的占比分别为10.55%和10.56%,矿样含泥量高;-38 μm 粒级中铜的分布率达到了46.73%,可见,含铜矿物嵌布粒度细,回收具有一定难度。

1.1.2 单矿物性质

黄铜矿单矿物购自云南省,X-射线衍射分析结果如图2所示,主要特征峰为黄铜矿,未检测到明显杂质;化学分析表明,黄铜矿纯度达96%,可用于单矿物浮选试验及相关机理研究。

表3 各粒级铜分布率

Table 3 Distribution of copper in each grade

粒级/μm	产率/%	Cu品位/%	Cu分布率/%
+150	12.27	0.17	5.16
-150+74	27.59	0.27	18.30
-74+48	13.82	0.41	14.06
-48+38	9.89	0.64	15.74
-38	36.43	0.52	46.73
合计	100.00	0.40	100.00

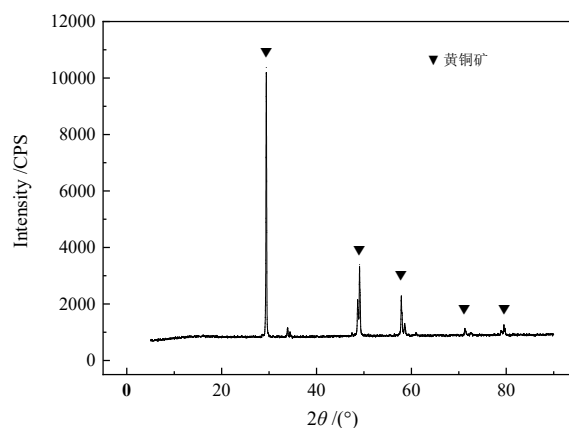


图2 黄铜矿样品XRD分析结果

Fig. 2 XRD analysis results of chalcopyrite samples

1.1.3 试剂

使用MCO(国外引进的一种烃类油捕收剂,石油裂解过程的某种产物,对黄铜矿有着极好的选择性)、CO100(一种烷基醇类捕收剂)和250-A(国外引进的一种醇类捕收剂,带有起泡效果)作为黄铜矿的捕收剂(上述药剂均购自上海汇菲化工有限公司),MIBC作为起泡剂,CaO作为调整剂。KCl用于制备电解质背景溶液,在Zeta电位测量期间调整矿物悬浮液的离子强度。试验中使用HCl和NaOH调节待测液的pH值。除捕收剂外所使试剂均为分析纯级。

1.2 试验方法

根据原矿性质和粒度分析结果可知,该硫化铜矿嵌布粒度较细,难以得到较好回收,因此,可使用组合捕收剂提高对微细粒级铜的捕收性能。MCO是一种对黄铜矿选择性较强的捕收剂,但对微细粒矿物的回收效果并不明显,因此,须强化MCO在黄铜矿表面的吸附作用。经大量实验证明,CO100和250-A都是可与MCO产生正协同作用的硫醇类捕收剂,将其按照一定比例组合后可对微细粒黄铜矿产生良好捕收效果。通过实际矿石的闭路试验和尾矿粒度分析,结合-38 μm 黄铜矿的单矿物浮选和相关机理分析,验证该组合捕收剂对微细粒级黄铜矿的捕收效果。

1.2.1 浮选试验

浮选试验分为实际矿石浮选和单矿物浮选,用以说明组合捕收剂对微细粒黄铜矿的回收效果。实际矿石浮选试验每次称取矿样 500 g,控制浮选矿浆质量浓度为 30%,单矿物浮选试验所用浮选机容积为 40 mL,每次取黄铜矿 2 g,依次加入浮选药剂后进行调浆、充气和刮泡,通过测量产品产量和品位后计算其回收率。

1.2.2 机理研究试验

机理研究试验包含接触角试验、Zeta 电位测试、吸附量测试和红外光谱测试。矿物表面接触角通过水滴法进行测定,用 DSA1005 型接触角测定仪测定矿物表面接触角;采用 Nano ZS90 Zeta 电位仪在 5×10^{-3} mol/L KCl 电解质背景溶液中测量矿物样品的 Zeta 电位,使用 HCl 和 NaOH 调节待测液的 pH 值,取上层悬浊液加入测试管中进行电位测试,每种 pH 条件至少进行三次测量,并取其平均值作为最终结果;采用 G510PFTIR 傅里叶变化红外光谱仪进行 FTIR 测量,在 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 波长的范围内扫描,得到波数(σ)为横坐标,透过率($T\%$)为纵坐标的红外光谱图;使用

剩余浓度法测量矿物表面的药剂吸附量,使用 7521 型紫外可见分光光度计测定吸光度,对照标准曲线计算溶液中残留的药剂浓度,通过公式(1)计算药剂在矿物表面的吸附量。

$$\Gamma = V(C_0 - C)/m \quad (1)$$

式中: Γ —每克矿物表面的药剂吸附量,mg/g; V —矿浆体积,L; C_0 —吸附前矿浆中药剂的初始浓度,mg/L; C —吸附后矿浆中药剂的残余浓度,mg/L; m —与药剂作用的矿物质量,g。

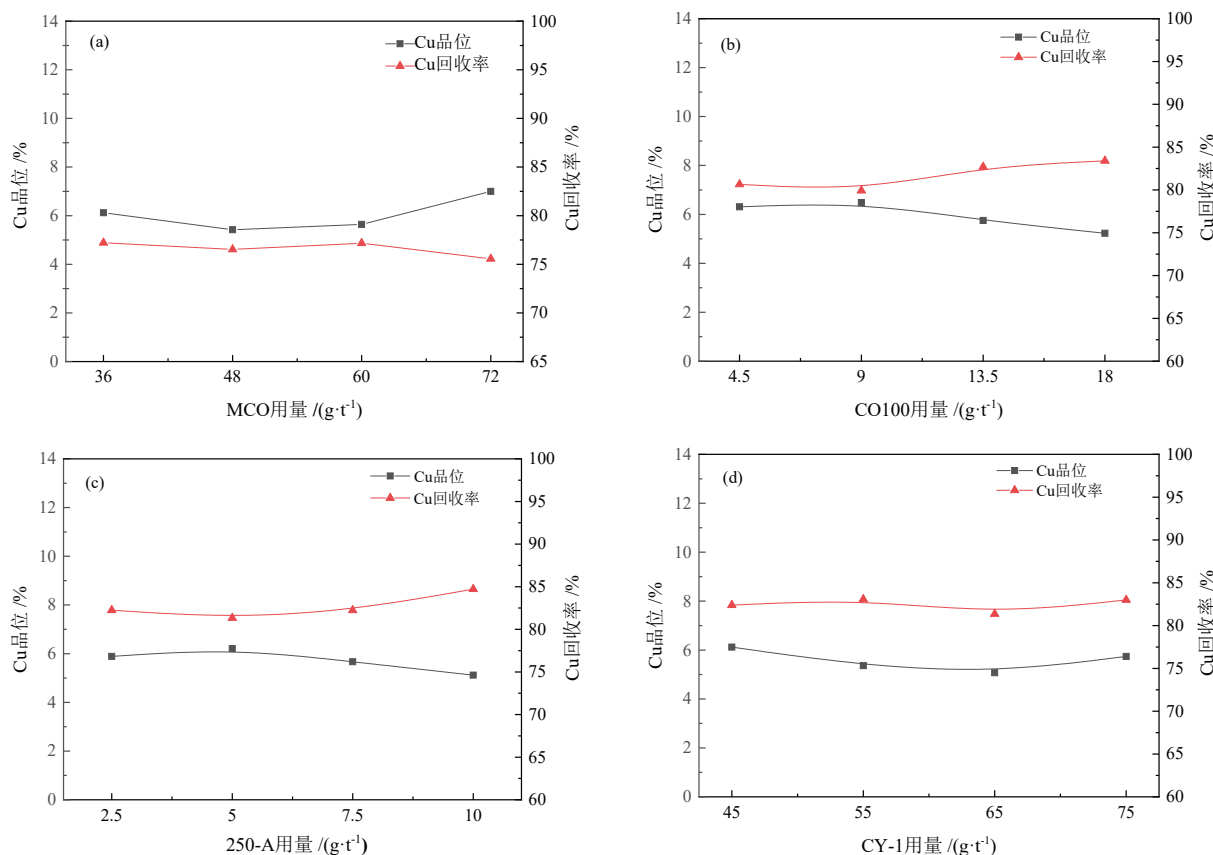
2 结果与讨论

2.1 浮选试验

2.1.1 药剂优化试验

为充分发挥药剂的选择和捕收性能,采用单一变量法,对 MCO、CO100 和 250-A 进行具体的配比和用量试验,使用一段粗选,试验结果如图 3 所示。

对于该硫化铜矿浮选,由药剂优化试验结果可知,将 MCO、CO100 和 250-A 按照 36 g/t : 4.5 g/t : 2.5 g/t 的用量进行复配(命名为 CY-1),粗精矿铜品位为



(a)MCO 用量对铜品位、回收率的影响(固定条件: CO100、250-A 0 g/t, MIBC 30 g/t); (b)CO100 用量对铜品位、回收率的影响(固定条件: MCO 36 g/t, 250-A 2.5 g/t, MIBC 24 g/t); (c)250-A 用量对铜品位、回收率的影响(固定条件: MCO 36 g/t, CO100 4.5 g/t, MIBC 24 g/t); (d)CY-1 用量对铜品位、回收率的影响(固定条件: MIBC 24 g/t)

图3 药剂优化试验结果

Fig. 3 Results of pharmaceutical optimization experiments

5.89%, 回收率为 82.25%; CY-1 用量在 45 g/t 时, 粗精矿品位为 6.12%, 回收率为 82.39%, 较使用单一 MCO 捕收剂, 回收率可提高 5.17 百分点。

2.1.2 闭路试验

为使试验研究可以合理地应用于实际生产, 按照选厂的生产流程进行闭路试验, 试验流程见图 4。

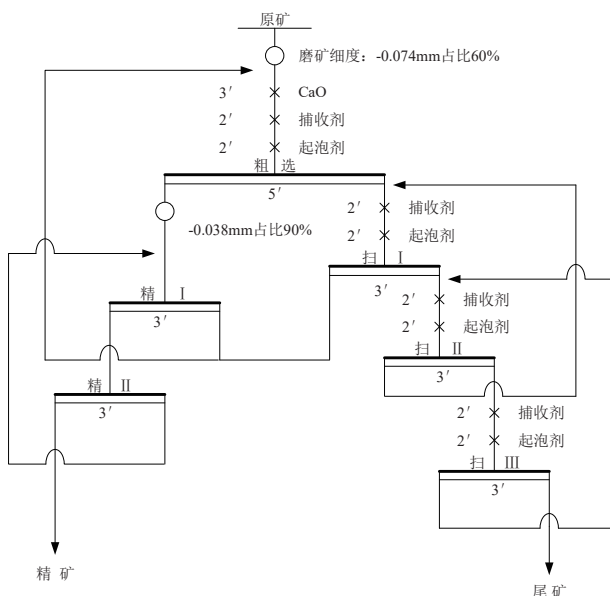


图 4 闭路试验流程
Fig. 4 Flow chart of the closed-circuit test

使用单一 MCO 与组合捕收剂闭路试验结果如表 4 所示, 结果表明, 采用一粗两精三扫的浮选工艺流程, 使用组合捕收剂可得到精矿中 Cu 品位为 23.406%, 回收率为 82.15%。与原厂单一使用 MCO 作为捕收剂得到的最终产品相比, Cu 品位升高了 0.19 百分点, 回收率增加了 4.36 百分点, 可见该组合捕收剂在保证精矿品位的同时大幅提高了产品回收率。

为体现组合捕收剂对微细粒铜的捕收效果, 对尾矿进行粒度分析, 由表 5 可知, 使用组合捕收剂得到的尾矿-38 μm 粒级中铜品位和铜分布率相较于单独使用 MCO 分别下降了 0.021 百分点和 6.75 百分点, 可见组合捕收剂对于细粒级的铜有较好的回收效果。

表 4 MCO 和组合捕收剂闭路试验结果 /%
Table 4 Results of closed-circuit test of MCO and combined collectors

捕收剂	产品名称	产率	Cu品位	Cu 回收率
MCO	精矿	1.09	23.216	77.79
	尾矿	98.91	0.073	22.21
	原矿	100.00	0.325	100.00
CY-1	精矿	1.14	23.406	82.15
	尾矿	98.86	0.058	17.85
	原矿	100.00	0.324	100.00

表 5 不同捕收剂下尾矿的粒度分析及铜在各粒级中的分布结果
Table 5 Particle size analysis of tailings with different collectors and copper distribution in each particle size

捕收剂	粒级/ μm	产率/%	Cu 品位/%	Cu 分布率/%
MCO	+150	12.61	0.076	13.36
	-150+74	21.66	0.045	13.41
	-74+48	14.13	0.040	7.83
	-48+38	10.14	0.038	5.29
	-38	41.46	0.104	60.12
	合计	100.00	0.072	100.00
CY-1	+150	8.83	0.085	12.61
	-150+74	26.72	0.044	19.77
	-74+48	16.50	0.039	10.82
	-48+38	9.71	0.021	3.43
	-38	38.24	0.083	53.37
	合计	100.00	0.059	100.00

2.1.3 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验浮选环境更为稳定, 能更直接体现组合捕收剂对微细粒级黄铜矿的捕收性能, 为获得明显的实验效果, 将黄铜矿磨至-38 μm , 自然 pH 条件下, 比较两种药剂对黄铜矿的回收效果, 铜回收率与捕收剂用量的关系见图 5。

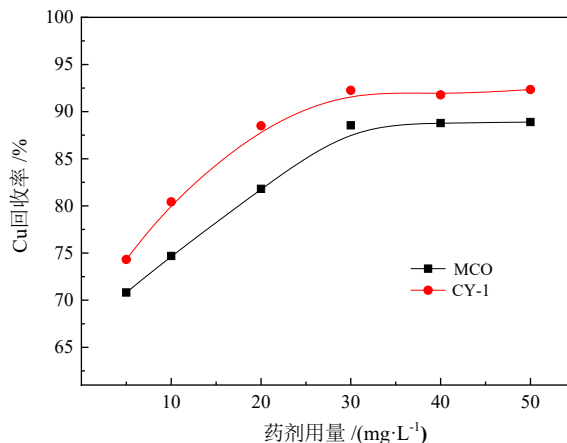


图 5 捕收剂用量对黄铜矿浮选行为的影响
Fig. 5 Effect of collector dosage on chalcopyrite flotation behavior

由图 5 可知, MCO、CY-1 作用下的铜回收率先升高后趋于平稳的趋势, 可能是由于 MCO、CY-1 在矿物表面浓度达到一定程度时, 黄铜矿表面的活性位点都趋于饱和, 因此铜的回收率逐渐趋于平稳。

对比两种捕收剂作用下的铜回收率可知, 在药剂用量 5~50 mg/L 的范围内, 使用 CY-1 的铜回收率始终大于同浓度下的 MCO。组合捕收剂提高矿物回收率的原因一般可分为以下 3 种^[27-28]: (1) 组合捕收剂生成某种新物质, 对矿物可浮性起到促进或抑制作用;

(2)组合捕收剂在一定程度上增强或削弱药剂与矿物间的静电作用;(3)由于矿物表面活性位点的差异,组合捕收剂可“穿插”吸附在矿物表面不同的活性位点,保证药剂与矿物间的强相互作用。CY-1 中主要成分为烃类油,其在黄铜矿表面不同活性位点的有效吸附以及对矿物表面静电斥力的削弱是提高黄铜矿表面疏水性的重要原因。

2.2 组合捕收剂在黄铜矿表面作用机理

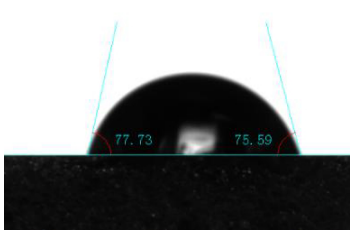
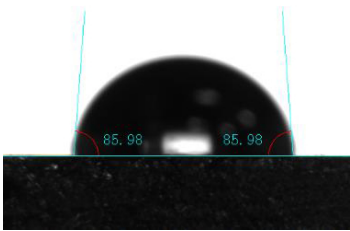
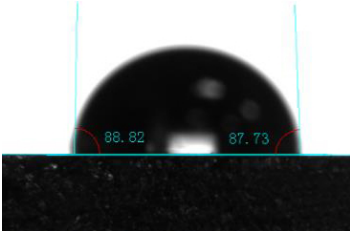
2.2.1 接触角

矿物表面润湿性通常由接触角来衡量,接触角越大,矿物表面疏水性越强,越容易与泡沫发生黏附,进入泡沫层从而被回收。为进一步验证 MCO 与 CY-1 对黄铜矿表面疏水性的影响,分别测试了黄铜矿在无药剂、MCO、CY-1 这三种条件下浸泡处理 30 min 后

的接触角,结果列于表 6 中。

由表 6 可知,三种处理条件下黄铜矿表面的接触角大小次序为:CY-1>MCO>无药剂,可见,MCO 和 CY-1 都能显著提高黄铜矿表面的疏水性。其中 CY-1 处理的黄铜矿表面接触角要大于 MCO,出现这种差异的原因直接与烃类油捕收剂和矿物的作用方式有关^[29-30],非极性烃类油可在矿物表面铺展并形成一层油膜,隔绝矿物表面对水分子的吸附力,其在矿浆中的弥散性以及矿物表面的铺展程度取决于烃链长度及结构。CY-1 中各烃链间的分子缔合作用促进了油膜在黄铜矿表面吸附的范围和强度,使得非极性基团在黄铜矿表面存在的区域大幅增加,直接表现为黄铜矿表面接触角的增加。根据润湿理论,同系物液体在矿物表面的接触角越大,液体的表面张力越大,矿物的疏水性越强,因此 CY-1 在黄铜矿的吸附使其具有更好的可浮性。

表 6 捕收剂种类对黄铜矿表面接触角的影响
Table 6 Influence of collector types on chalcopyrite surface contact angle

处理条件	无药剂	MCO	CY-1
图像			
平均接触角/(°)	76.66	85.98	88.28

2.2.2 Zeta 电位测定

为进一步确定捕收剂对矿物的作用机理,研究了矿物在药剂作用下 Zeta 电位的变化情况,试验结果见图 6。对比不同药剂体系下黄铜矿表面的 Zeta 电位,可以看出,黄铜矿等电点为 4.8 左右,加入 MCO 后黄铜矿表面等电点变为 3.4,说明在此范围内 MCO 在黄铜矿表面有一定的吸附作用。使用 CY-1 时,黄铜矿表面等电点变化数值较 MCO 更大,说明 CY-1 在黄铜矿表面的吸附作用更强^[31]。在 pH=2~3 的范围内,黄铜矿表面电位为正值,MCO 的加入使黄铜矿表面电位正移,表明 MCO 与矿物间存在静电斥力作用,同 pH 值下加入 CY-1 后黄铜矿表面电位正向偏移量降低,说明 CY-1 可降低与黄铜矿表面的静电斥力;在 pH=3~12 的范围内,同 pH 值条件下组合捕收剂处理过的黄铜矿表面与无药剂时的黄铜矿表面电位负方向偏移量始终大于使用 MCO 处理时的数值,说明 MCO、CY-1 与矿物间还存在其他作用力,且 CY-1 对矿物的作用力更强。

根据矿物表面电位变化的结果和有关研究,药剂

在矿物表面的吸附不仅受到矿浆 pH 值、矿物表面活性位点差异以及分子间空间位阻的影响,同时与捕收剂分子间的相互作用有关^[32]。结合上述研究表明,CY-1 在黄铜矿表面发生吸附的同时,可能在一定程度上减少矿物与药剂分子间的空间位阻^[33],使得组合

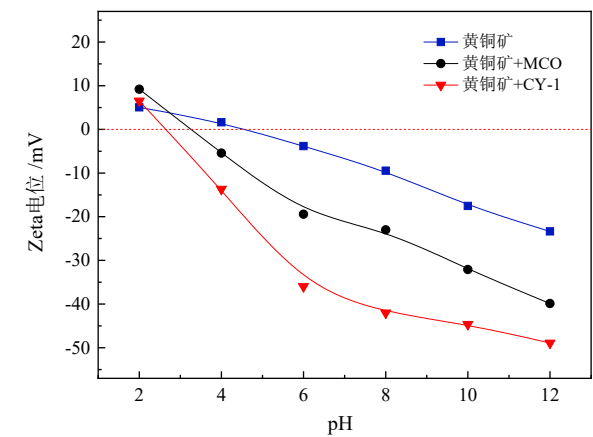


图 6 黄铜矿表面 Zeta 电位与 pH 值的关系
Fig. 6 Relationship between pH value and Zeta potential on chalcopyrite surface

捕收剂能更好地吸附于黄铜矿表面。

2.2.3 吸附量测定

矿浆中捕收剂在矿物表面的吸附可直接影响矿物表面的润湿性,从而使各种矿物可以有效分离。捕收剂在矿物表面的吸附量可直接反映药剂对矿物的选择性,矿物表面的吸附量通过紫外分光光度计法进行检测。最终得到 MCO 和 CY-1 浓度与黄铜矿表面药剂吸附量的关系(见图 7)。

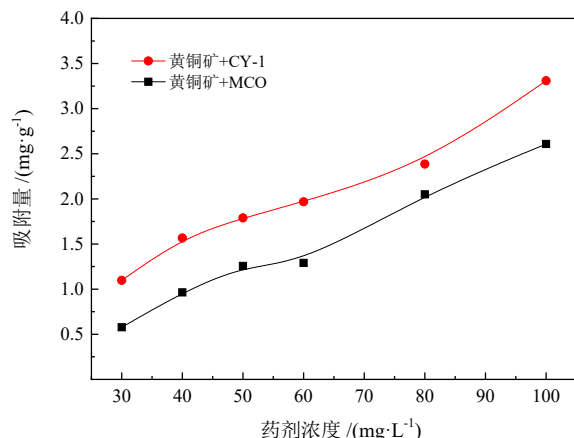


图 7 药剂浓度与黄铜矿表面药剂吸附量的关系

Fig. 7 Relationship between reagent concentration and reagent adsorption on chalcopyrite surface

由图 7 可知,随着药剂浓度的增加,MCO 和 CY-1 在黄铜矿表面的吸附量都呈上升趋势,但 50~60 mg/L 浓度范围内的上升速度略有降低,可能是由于在 30~50 mg/L 浓度范围内黄铜矿表面有较多的吸附位点,药剂的吸附量显著增加;随着药剂浓度的提高,黄铜矿表面的吸附位点逐渐趋于饱和,因此当药剂浓度达到 50 mg/L 时药剂几乎不再吸附;当药剂浓度进一步提高,烃油分子发生团聚并形成油膜^[29-30],药剂在黄铜矿表面再次以较快的速度吸附。

对比不同药剂条件下的吸附量可知,整个浓度范围内黄铜矿对 CY-1 的吸附量始终大于同浓度下的 MCO,有关组合捕收剂协同机理研究表明,捕收剂在矿物表面的吸附受到静电力的影响,组合捕收剂在一定程度上可增强或削弱静电作用^[25],结合不同药剂体系下药剂浓度与黄铜矿表面药剂吸附量的关系,表明 CY-1 在黄铜矿表面受到的静电斥力更弱,使得组合捕收剂在矿物表面的吸附力更强、吸附区域更大,因此 CY-1 在黄铜矿表面的吸附量较 MCO 更高。

2.2.4 红外光谱分析

对黄铜矿、分别用 MCO 和 CY-1 作用后的黄铜矿进行红外光谱分析,分析结果如图 8 所示。黄铜矿和 MCO 作用后在 2857 cm⁻¹、2923 cm⁻¹ 以及 1455 cm⁻¹

波长处出现了 MCO 的特征峰,在此波长范围内为亚甲基(-CH₂-)、次甲基(C-H)的伸缩共振峰^[34],并且没有发生峰位置的偏移,表明 MCO 是以化学吸附的方式吸附在黄铜矿的表面。黄铜矿和 CY-1 作用后在 2855 cm⁻¹、2923 cm⁻¹ 以及 1454 cm⁻¹ 波长处都有峰存在,表明 CY-1 在黄铜矿表面有吸附作用;光谱图谱中没有新峰产生,表明 CY-1 在黄铜矿表面并未发生新的化学吸附;对比黄铜矿和 MCO 作用的图谱,MCO 特征峰发生了略微的偏移,结合 Zeta 电位结果分析,这种偏移可能是受到了氢键作用。

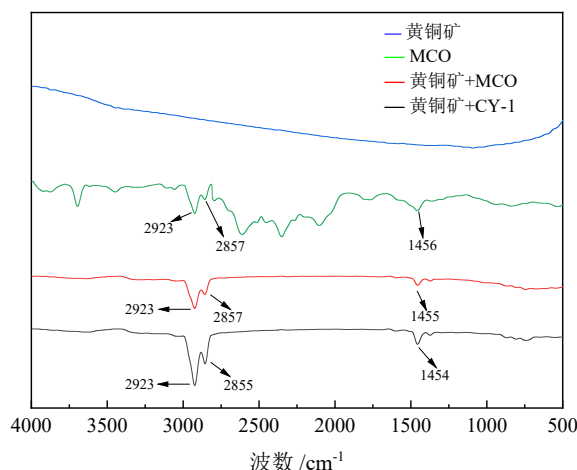


图 8 红外光谱图

Fig. 8 Infrared spectrogram

以上机理分析表明,其他捕收剂的加入并没有与 MCO 生成新的物质(未生成新的特征峰),只是在一定程度加强了 MCO 在黄铜矿表面的吸附强度。可能是由于组合捕收剂降低了 MCO 与黄铜矿表面的静电斥力,同时不同药剂的烃链间存在范德华力的作用,使得组合捕收剂之间的正协同作用有所增强,从而促进了 CY-1 在黄铜矿表面的吸附。

3 结论

(1)普朗铜矿矿石中的主要有价元素为 Cu,主要以黄铜矿的形式存在,且嵌布粒度细,-38 μm 粒级中铜金属占比达 46.73%,选别难度大。

(2)在一粗两精三扫、粗精矿再磨的工艺流程下,使用组合捕收剂得到的铜精矿中 Cu 品位为 23.41%、回收率为 82.15%,与原厂单一使用 MCO 相比,铜精矿的 Cu 品位升高了 0.19 百分点,回收率增加了 4.36 百分点,结合尾矿的粒度分析和单矿物浮选试验,组合捕收剂对-38 μm 的微细铜矿物具有较好的捕收效果。

(3)机理研究表明,MCO 和组合捕收剂都以化学吸附的方式吸附在黄铜矿的表面,提高矿物表面的疏水性,但组合捕收剂可降低药剂与矿物表面的静电斥力和空间位阻,使其在矿物表面的吸附强度更高,因

此在保持良好选择性的同时兼具更好的捕收能力。

参考文献:

- [1] 陈甲斌,梁振杰,高鹏.中国铜资源现状与发展战略研究[J].世界有色金属,2005(12):8-11.
CHEN J B, LIANG Z J, GAO P. Research on current situation and development strategy of copper resources in China[J]. World Nonferrous Metals, 2005(12): 8-11.
- [2] CARLITO B T, ILHWAN P, THERAYUT P, et al. Copper and critical metals production from porphyry ores and E-wastes: A review of resource availability, processing /recycling challenges, socio-environmental aspects, and sustainability issues[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2021, 170: 105610.
- [3] 姚伟,李茂林,崔瑞,等.微细粒矿物的分选技术[J].现代矿业,2015(1):66-69+152.
YAO W, LI M L, CUI R, et al. Separation technology of fine grained minerals[J]. Modern Mining, 2015(1): 66-69+152.
- [4] WEI Z, HU Y, HAN H et al. Selective separation of scheelite from calcite by selfassembly of H_2SiO_3 polymer using Al^{3+} in Pb-BHA flotation[J]. Minerals, 2019, 9(1): 43.
- [5] 陈文胜,付君浩,韩海生,等.微细粒矿物分选技术研究进展[J].矿产保护与利用,2020,40(4):134-145.
CHEN W S, FU J H, HAN H S, et al. Research progress of fine mineral separation technology[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(4): 134-145.
- [6] FORBES. E. Shear, selective and temperature responsive flocculation: A comparison of fine particle flotation techniques[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 99(1/4): 1-10.
- [7] 秦煦坤,钱玉鹏,高惠民,等.剪切絮凝强化浮选微细粒红柱石试验[J].金属矿山,2017(9):115-119.
QIN X K, QIAN Y P, GAO H M, et al. Experiment of shear flocculation strengthening flotation of fine andalusite[J]. Metal Mine, 2017(9): 115-119.
- [8] HUANG X, XIAO W, ZHAO H, et al. Hydrophobic flocculation flotation of rutile fines in presence of styryl phosphonic acid[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(7): 1424-1432.
- [9] CHEN W, CHEN F, BU X, et al. A significant improvement of fine scheelite flotation through rheological control of flotation pulp by using garnet[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 138: 257-266.
- [10] HAO H, LI L, SOMASUNDARAN P, et al. Adsorption of pregelatinized starch for selective flocculation and flotation of fine siderite[J]. *Langmuir*, 2019, 35(21): 6878-6887.
- [11] 杨招君,徐晓衣,袁祥奕.低品位锡细泥选择性絮凝浮选试验研究[J].中国矿业,2019,28(z1):212-215+219.
YANG Z J, XU X Y, YUAN X Y. Experimental study on selective flocculation flotation of low grade tin slime[J]. China Mining Industry, 2019, 28(z1): 212-215+219.
- [12] ZOU W, GONG L, HUANG J, et al. Adsorption of hydrophobically modified polyacrylamide P(AM-NaAA-C16DMAAC) on model coal and clay surfaces and the effect on selective flocculation of fine coal[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105887.
- [13] LI L, HAO H, YUAN Z, et al. Regulating effects of citric acid and pregelatinized starch on selective flocculation flotation of microfine siderite[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315: 113726.
- [14] 陈秀珍.疏水性聚合物对细粒级白钨矿载体浮选工艺和机理研究[D].长沙:中南大学,2014.
CHEN X Z. Research on flotation technology and Mechanism of hydrophobic polymer for fine scheelite [D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [15] ZHOU S, WANG X, BU X, et al. A novel flotation technique combining carrier flotation and cavitation bubbles to enhance separation efficiency of ultrafine particles[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64: 105005.
- [16] ZHANG X, HU Y, SUN W, et al. The effect of polystyrene on the carrier flotation of fine smithsonite[J]. Minerals, 2017, 7: 524.
- [17] XING Y, GUI X, PAN L, et al. Recent experimental advances for understanding bubble-particle attachment in flotation[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 246: 105-132.
- [18] 何桂春,王玉彤,康倩.纳米技术在微细粒矿物浮选中的应用[J].有色金属科学与工程,2015,6(2):57-62.
HE G C, WANG Y T, KANG Q. Application of nanotechnology in the flotation of fine minerals[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2015, 6(2): 57-62.
- [19] FARROKHPAY S, FILIPPOVA I, FILIPPOVA L, et al. Flotation of fine particles in the presence of combined microbubbles and conventional bubbles[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 155: 106439.
- [20] R A F, RUBIO J. On the role of nanobubbles in particle-bubble adhesion for the flotation of quartz and apatitic minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127: 178-184.
- [21] 廖世双,欧乐明,周伟光.空化过程微纳米气泡性质及其对细粒矿物浮选的影响[J].中国有色金属学报,2019,29(7):1567-1574.
LIAO S S, OU L M, ZHOU W G. Properties of micro-nano bubbles in cavitation process and their effect on fine mineral flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(7): 1567-1574.
- [22] XING Y, XU M, GUO F, et al. Role of different types of clay in the floatability of coal: Induction time and bubble-particle attachment kinetics analysis[J]. *Powder Technology*, 2019, 344: 814-818.
- [23] 陈明波,郑其方,赵荣,等.云锡某硫化铜新型组合捕收剂浮选试验研究[J].有色金属工程,2022,12(6):130-134.
CHEN M B, ZHENG Q F, ZHAO R, et al. Flotation test study of a new combined copper sulfide collector in Yunxi[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2022, 12(6): 130-134.
- [24] 何庆浪,韩彬,童雄,等.组合捕收剂浮选低品位铜矿的试验研究[J].矿产保护与利用,2015(5):29-33.
HE Q L, HAN B, TONG X, et al. Experimental study on flotation of low-grade copper ore by combined trap[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(5): 29-33.
- [25] 徐龙华,田佳,巫侯琴,等.组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J].矿产保护与利用,2017(2):107-112.
XU L H, TIAN J, WU H Q, et al. Synergistic effect of combined collectors on mineral surface and its flotation application[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 107-112.
- [26] BULATOVIC S M. Flotation of Copper Sulfide Ores[M]. 2007.
- [27] 张闾.浮选药剂的组合使用[M].北京:冶金工业出版社,1994.
ZHANG K. Study on combination of flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [28] 陈慧.复配捕收剂在难选胶磷矿浮选中的性能研究[D].武汉:武汉工程大学,2010.
CHEN H. Study on Performance of complex collector in flotation of refractory Collophosphate [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2010.
- [29] 张启梁.非极性烃类药剂浮选云山石墨的试验研究[D].哈尔滨:黑龙江科技大学,2014.
ZHANG Q L. Experimental study on flotation of Yunshan graphite

- with non-polar hydrocarbon agents [D]. Harbin: Heilongjiang University of Science and Technology, 2014.
- [30] 宛鹤, 何廷树, 杨剑波, 等. 基于脂肪烃的复合烃油捕收剂改善选钼效果的试验研究[J]. 有色金属工程, 2017, 7(4): 58–63.
- WAN H, HE T S, YANG J B, et al. Experimental study on the improvement of molybdenum separation by complex hydrocarbon oil collector based on aliphatic hydrocarbon[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2017, 7(4): 58–63.
- [31] 吴海祥. 低碱度下黄铁矿与黄铜矿的浮选分离试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- WU H X. Flotation separation of pyrite and chalcopyrite at low alkalinity[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [32] WANG L, SUN W, HU Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite – Quartz flotation system[J]. Minerals Engineering, 2014, 64: 44–50.
- [33] 舒开倩. 阴阳离子组合捕收剂对锂辉石矿的强化浮选分离及作用机理研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- SHU K Q. Study on enhanced flotation separation and action mechanism of spodumene ore by combined cation and anion collector [D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [34] 荆煦瑛, 陈式棣, 么恩云. 红外光谱实用指南[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1992.
- JING X Y, CHEN S D, YAO E Y. Practical guide of infrared spectroscopy [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1992.

Experiment and Mechanism Analysis of Enhanced Recycling Mud-containing Fine-grained Copper Sulfide Ore of Pulang by Combined Collectors

ZHANG Yang^{1,2,3}, CUI Yiqi^{1,2,3}, LAN Zhuoyue^{1,2,3}, XI Xinyue^{1,3}, HUANG Dianqiang^{1,2,3}, TONG Xiong^{1,2,3}, WANG Jing^{1,2,3}

1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-Ferrous Metal Resources, Kunming 650093, China;

3. National and Local Joint Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization of Metal Tailings Resources, Kunming 650093, China

Abstract: The optimization and the mechanism of collectors for the copper sulfide mine bearing fine copper minerals and mud in Pulang, Shangri-La were studied, because of the poor copper recovery using MCO as collector. The results of process mineralogy showed that the copper grade of the raw ore was 0.396%, in which the chalcopyrite was the main copper-bearing mineral and fine dissemination size. The main gangue minerals were quartz, chlorite, plagioclase, etc. The concentrate with a copper grade of 23.41% and a recovery of 82.15% was obtained from the flotation closed circuit test using the combined collector of MCO, CO100 and 250-A (dosage 36+4.5+2.5 g/t). Compared with MCO, the copper grade and the recovery were increased by 0.19% and 4.36%, respectively. The mechanism study results indicated that the adsorption mode of the combined collectors on chalcopyrite surface was chemical adsorption. The electrostatic repulsion force between the collector and chalcopyrite surface was reduced, therefore, the collector adsorption was significantly improved. Due to the higher selectivity and stronger collecting ability, the combined collector can recover fine copper sulfide minerals effectively.

Keywords: combined collector; flotation; fine copper minerals; mechanism analysis

引用格式: 张洋, 崔毅琦, 蓝卓越, 席欣月, 黄典强, 童雄, 王靖. 组合捕收剂强化回收普朗含泥微细粒硫化铜矿试验及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 27–34.

ZHANG Yang, CUI Yiqi, LAN Zhuoyue, XI Xinyue, HUANG Dianqiang, TONG Xiong, WANG Jing. Experiment and mechanism analysis of enhanced recycling mud-containing fine-grained copper sulfide ore of Pulang by combined collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 27–34.