

云南东川某低品位难选硫化铜矿的浮选回收

蒋京航^{1,2}, 叶国华^{1,2}, 张世民^{1,2}, 张爽², 林佩佳²

(1. 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;

2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:云南东川某铜矿含 Cu 0.65%, 其中次生硫化铜占有率达 85.6%, 铜氧化率 9.6%; 矿石中黄铁矿含量较高, 铜硫分离难度较大, 并含有较多的易泥化脉石矿物, 属低品位难选硫化铜矿。针对该矿石的性质特点, 对其进行了浮选回收研究, 结果表明: 以 CaO 作 pH 值调整剂和铜硫分离时的抑制剂、Na₂SiO₃ 作分散剂和抑制剂, 磨矿细度选择 80% -74 μm 较为合适, Na₂S 用量 600 g/t 时可达较好的沉淀、分散与活化效果, 捕收剂优选为 PAC, 其最佳用量为 120 g/t。在最佳条件下, 采用“一粗-二精-二扫”的闭路流程, 获得了较好的技术指标, 最终精矿 Cu 品位和回收率分别达 20.12% 和 90.39%。

关键词:硫化铜矿; 浮选; 回收; 磨矿细度; 铜硫分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.04.011

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)04-0048-05

铜是一种重要的有色金属, 在国民经济中起着极为重要的作用。目前我国是铜需求的主体, 消费量约占全球消费量的 47%。但是, 截止 2015 年^[1], 我国铜资源储量仅有 0.3 亿 t, 只占全球总储量的 4.29%, 巨大需求与有限储量之间的矛盾日益突出。而且, 我国铜资源中, 可利用的优质铜矿少、中小型矿床多、矿石品位低、选矿回收水平不高。因此, 很有必要加强选矿技术研究、推动中小型及低品位铜矿的合理开发利用, 以在一定程度上缓解我国铜供需矛盾, 保证国民经济的安全、稳定和持续发展。

从我国目前开采铜矿石的类型来看^[2], 硫化铜矿占 87%, 氧化铜矿占 10%, 其他类型铜矿占 3%。据统计, 目前有 80% 的铜金属均产自于硫化铜矿。如今, 随着硫化铜矿的开采利用, 矿石品位已不断降低, 再加上我国硫化铜矿自身的禀赋特性(中小型矿床多、矿石品位低等), 低品位硫化铜矿已成为我国铜资源的最重要组成部分, 如何高效地回收利用低品位硫化铜矿已是选矿界的一个重要课题。云南某铜矿, 为一中小型硫化铜矿山, 矿石品位较低。为加快该矿的产业化开发利用, 本文分析了矿石的性质特点, 并依据性质特点, 对其进行了浮选回收研究, 以确定最佳药剂制度和浮选工艺, 为该类型铜矿资源的开发利用提供具有参考价值的思路和方法。

1 矿石性质

试样(原矿)取自我国云南东川某铜矿山, 其主要化学组分见表 1, 铜物相分析结果见表 2。

由表 1 可知, 原矿含 Cu 仅 0.65%, 品位较低; 主要脉石组分为 SiO₂, 含量达 65.72%, 易泥化的碱性脉石组分含量也较高, MgO+CaO 达 20.81%, 这将增加浮选回收的难度。

表 1 原矿的主要化学组分/%

Table 1 Main chemical composition of the raw ore

Cu	Fe	S	Ag*	Au*	P
0.65	4.01	3.01	2.31	0.02	0.04
Pb	As*	SiO ₂	MgO	CaO	
0.01	19.9	65.72	10.49	10.32	

* 单位为 g/t。

由表 2 可以看出, 矿石中的铜主要以硫化铜形式存在, 占到总铜 90.4%, 但绝大部分为次生硫化铜, 分布率高达 85.6%。研究表明: 次生硫化铜表面易氧化, 经氧化过后的硫化铜表面具有较大的表面张力, 可与水分子产生强烈作用, 使其水化性增加, 可浮性降低; 更为严重的是, 次生硫化铜易分解, 磨矿过程中会产生较多的 Cu²⁺, 而次生 Cu²⁺ 能活化硫化铁矿物, 减小硫化铁矿物与铜矿物之间的可浮性差异, 从而会增大铜硫分离的难度^[3]。

收稿日期: 2015-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304090); 云南省教育厅科学研究基金项目(2013y323)

作者简介: 蒋京航(1992-), 男, 博士研究生, 研究方向为稀有金属选冶理论与工艺。

表2 原矿铜物相

Table 2 copper phase of the raw ore

相别	次生 硫化铜	原生 硫化铜	游离 氧化铜	结合 氧化铜	总铜
含量/%	0.556	0.031	0.058	0.004	0.65
分布率/%	85.6	4.8	8.95	0.65	100.00

由表2还可看出,除硫化铜外,矿石中还有小部分铜以氧化铜形式存在,铜氧化率9.6%,主要为游离氧化铜,结合氧化铜含量极少,适宜采用浮选法进行回收(现有的文献资料^[4]均明确指出:游离氧化铜可以被浮选出来,结合氧化铜不能通过浮选进行回收)。就本矿而言,硫化铜虽是铜的绝对存在形式,但硫化铜矿物疏水易浮,而氧化铜矿物则亲水难浮,其回收无疑更加困难,一般需经硫化活化后方能实现浮选。所以,氧化铜才是更需要特别关注的物相,它是铜回收的关键,它能否很好地回收,关系到整个浮选指标可能达到的高度。

另外,经镜下鉴定、X-衍射和扫描电镜分析,该矿石的矿物组成较为简单,铜矿物主要为黄铜矿,少量为斑铜矿和孔雀石;其它金属矿物主要为黄铁矿,偶见方铅矿零星分布,其中,黄铁矿具有较好的可浮性,很容易被同步捕收而进入铜精矿中,造成浮选回路恶性循环、铜精矿质量下降,所以,浮选过程中要尤为注意铜硫分离的问题,尽可能使用选择性高的捕收剂^[5];脉石矿物主要为石英、长石,次为白云石、方解石等。研究表明^[6],方解石、白云石等脉石矿物在磨矿过程中极易产生泥化现象,而泥化颗粒易夹杂于泡沫产品中,使精矿品位下降,并会吸附大量药剂,增加药剂消耗,还会使矿浆发黏,充气条件变坏,从而增加浮选回收的难度。

综合上述矿石性质的分析结果可知,该矿属于一低品位难选硫化铜矿。

2 试剂与流程的选择

2.1 试剂的选择

2.1.1 调整剂

生石灰(CaO):在硫化铜矿的浮选过程中,一般选用石灰作为矿浆pH调整剂;同时,石灰是黄铁矿的有效抑制剂,除产生OH⁻抑制黄铁矿外,Ca²⁺还在黄铁矿表面大量吸附并生成含钙化合物,降低黄铁矿对捕收剂的吸附;此外,石灰来源广、价格便宜。鉴于以上原因并结合矿石特性(矿石中含有较多的黄铁矿),选用CaO作为矿浆pH调整剂和铜硫分离时的抑制剂。

水玻璃(Na₂SiO₃):是一种无机胶体,在硫化铜矿的浮选中应用非常广泛,它不仅对石英、长石等脉

石矿物有良好的抑制作用,亦可起到分散矿泥、改善浮选效果的作用。鉴于本矿石中含有大量的石英、长石以及一些易泥化脉石矿物,选用Na₂SiO₃作抑制剂和分散剂。

硫化钠(Na₂S):①矿石中次生硫化铜占有率达85.6%,次生硫化铜在磨矿过程中易产生Cu²⁺,会加大铜硫分离的难度。研究表明,在有Cu²⁺的溶液中,适当的阴离子(S²⁻)物质和黄铁矿共存时,S²⁻完全可以在Cu²⁺活化黄铁矿之前将其沉淀并消除。②矿石中易泥化脉石矿物含量也较高,研究表明,Na₂S同样具有良好的分散矿泥的作用。③Na₂S是最常用的氧化铜矿物的活化剂,被Na₂S活化后的氧化铜疏水性增强且捕收剂吸附速率增高。鉴于以上几个方面,选用Na₂S作沉淀剂、分散剂、活化剂,并将Na₂S添加于磨矿过程;Na₂S一物多用,这将十分有利于药剂制度的简化。

2.1.2 捕收剂

拟从以下几种药剂中优选:Y-89、丁基黄药、丁胺黑药、PAC。

2.1.3 起泡剂

2[#]油广泛的用于有色金属浮选的起泡剂,价格便宜且来源广泛,因此选用2[#]油作起泡剂。

2.2 流程的选择

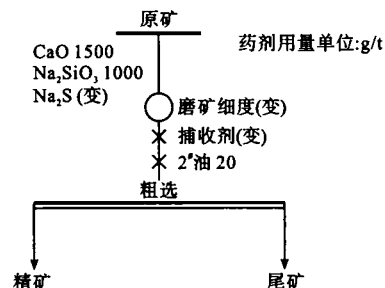


图1 试验流程

Fig. 1 Test process

目前含有部分氧化铜矿物的硫化铜矿的浮选回收,基本上有两种流程:硫氧混选和硫氧分选。硫氧混选,一般情况下,能提高回收指标、减少药剂用量、简化浮选流程,从而能取得提高回收效率、减少生产成本的效果。而硫氧分选流程就相对复杂,于生产操作不利。因此,确定采用硫氧混选流程,即根据一次集中磨矿、集中浮选的原则,将硫化铜矿物及氧化铜矿物同时选出,得到一种铜精矿,试验流程见图1。

3 试验结果与讨论

3.1 磨矿细度

磨矿细度结果见图2。

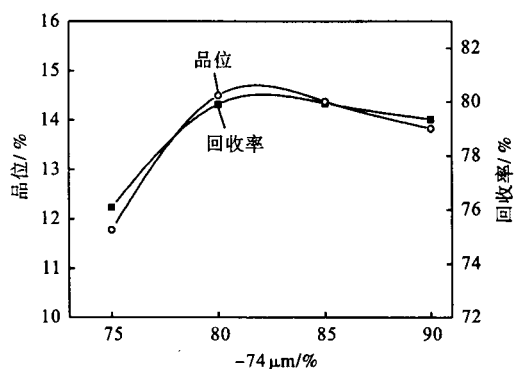


图2 磨矿细度影响

Fig. 2 Effect of grinding fineness

由图2可知,开始阶段,随着磨矿细度的增加,铜矿物解离度提高,精矿品位和回收率提高较快;当磨矿细度达到 $-74\ \mu\text{m}$ 80%时,精矿品位和回收率均较好;此后,继续增加磨矿细度,精矿品位基本不再增加,回收率反而略有下降;一旦磨矿细度超过 $-74\ \mu\text{m}$ 85%,精矿品位和回收率均开始下降,原因可能是过磨产生了泥化现象,矿泥易夹杂在泡沫产品中,致使精矿品位下降,同时矿泥覆盖在粗颗粒表面使其难以上浮而导致回收率下降。因此,磨矿细度选择 $-74\ \mu\text{m}$ 80%较为合适。

3.2 硫化钠用量

Na_2S 用量是一个重要因素,用量合适方能达到较好的沉淀、分散与活化效果,尤其是作为氧化铜矿物的活化剂时,其用量最为关键,用量不足,难以对氧化铜矿物起到充分的活化作用,而一旦过量,则会对硫化铜或被活化后的氧化铜矿物产生强烈的抑制作用。因此,掌握 Na_2S 的用量是控制回收指标的重要因素。

Na_2S 用量结果见图3。

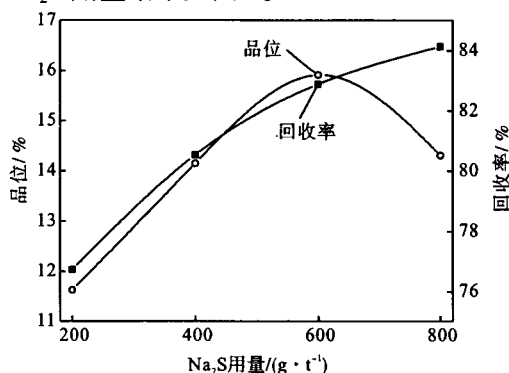


图3 硫化钠用量影响

Fig. 3 Effect of Na_2S dosage

由图3可知, Na_2S 用量不足时,难以起到充分的沉淀、分散与活化效果,无论是精矿品位还是回收

率均较低;此后,随着 Na_2S 用量的增加,沉淀、分散与活化效果开始逐渐显现,精矿品位和回收率不断提高;至 Na_2S 用量达到 $600\ \text{g/t}$ 时,取得最佳效果,在保证精矿品位的同时,回收率达到最高;再继续增加 Na_2S 用量,精矿品位虽仍保持增加的趋势,但回收率开始明显下降,估计是此时用量过大反而产生了抑制作用。可见, Na_2S 用量为 $600\ \text{g/t}$ 时方能获得较好的沉淀、分散与活化效果。

3.3 捕收剂的优选与用量

3.3.1 捕收剂的优选

硫化铜矿浮选中,常用的捕收剂有黄药类、黑药类及酯类。Y89 是一种新型黄药类捕收剂,其代替常用黄药选别含伴生金的铜矿、硫化及氧化铜矿,具有捕收力强、选择性好、耗量小、低毒的优点。丁铵黑药是有色金属硫化矿的优良捕收剂,兼有一定的起泡性,对铜及难选的多金属硫化矿具有特殊的分选效果,它在弱碱性矿浆中对黄铁矿的捕收性能较弱。丁基黄药的捕收作用较丁铵黑药强,丁铵黑药对黄铁矿的捕收性能较弱,利用这一点,一般采用丁基黄药与丁铵黑药组合使用以保证捕收能力、提高选择性。PAC 是一种高效的硫胺酯类捕收剂,主要成分为 O-异丁基-N-烯丙基疏逐氨基甲酸酯,对铜的捕收能力强、对硫的捕收能力弱,具有良好的选择性。此外,PAC 性能稳定,加热到 120°C 不分解,低温下不凝固,仍可流动,对矿山气候环境适应性强。

进行了捕收剂优选试验,对比试验结果见图4。

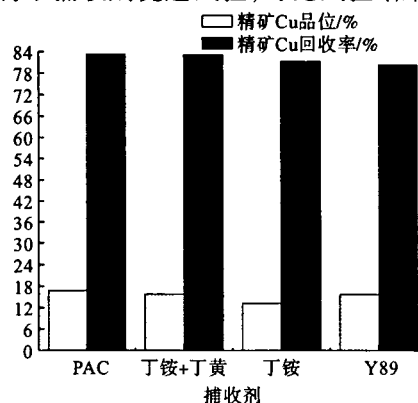


图4 捕收剂种类的影响

Fig. 4 Effect of different collectors

由图4可以看出:选用丁铵黑药作捕收剂时,精矿品位和回收率均较低;Y89 作捕收剂时,精矿品位与(丁铵+丁黄)作捕收剂时相近,但回收率明显低于(丁铵+丁黄);捕收剂为 PAC 时,精矿回收率与(丁铵+丁黄)时基本相同,但采用 PAC 时精矿品位更高,可见 PAC 作捕收剂时浮选效果最好。因此,捕收剂优选为 PAC。

3.3 捕收剂用量的影响

一般来说^[7-8],在某一特定的 pH 值条件下,捕收剂用量在一定范围内增加,能提高浮选指标;当用量增加到某一值后,随着用量的增加,捕收剂的选择性会降低,使得精矿品位下降,且回收率增加也开始不明显;一旦用量过高,反而会使回收率有所下降。

捕收剂 PAC 用量结果见图 5。

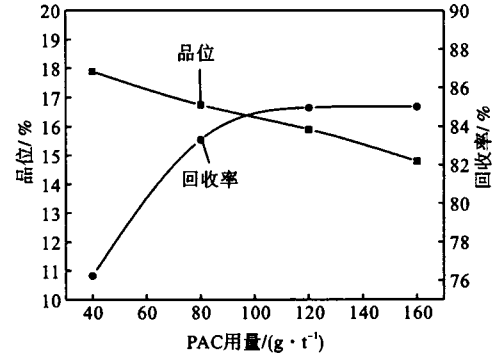


图 5 捕收剂 PAC 用量影响

Fig. 5 Effect of collector PAC dosage

图 5 表明,在开始阶段,随着捕收剂 PAC 用量的增加,精矿品位小幅下降,回收率明显增加;当 PAC 用量达到 120 g/t 时,铜精矿的回收率达到较高水平;此后,再继续增加 PAC 用量,精矿回收率基本保持不变。因此,捕收剂 PAC 的较佳用量为 120 g/t。

2.5 浮选闭路试验

在条件试验和开路试验结果的基础上进行浮选闭路试验,流程见图 6,结果见表 3。

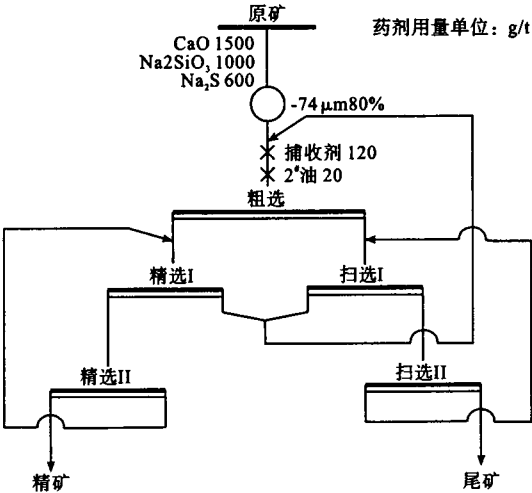


图 6 浮选闭路试验流程

Fig. 6 Test process of closed-circuit flotation

表 3 浮选闭路试验结果

Table 3 Results of closed-circuit test

产品名称	产率/%	Cu 品位/%	Cu 回收率/%
精矿	2.44	20.12	90.39
尾矿	97.56	0.064	9.61
原矿	100.00	0.55	100.00

由表 3 可知,采用所推荐的药剂制度和浮选工艺,在较佳条件下,浮选闭路试验获得了良好的技术指标,精矿 Cu 品位为 20.12%,回收率达 90.39%。

4 结 论

(1)云南某铜矿含铜仅 0.65%,其中次生硫化铜占有率达 85.6%,铜氧化率为 9.6%;矿石中黄铁矿含量较高,铜硫分离难度较大,并含有较多的易泥化脉石矿物,属低品位难选硫化铜矿。

(2)以 CaO 作 pH 值调整剂和铜硫分离时的抑制剂、Na₂SiO₃ 作分散剂和抑制剂,磨矿细度选择 80% -74 μm 较为合适,Na₂S 用量 600 g/t 时可达较好的沉淀、分散与活化效果,捕收剂优选为 PAC,其最佳用量为 120 g/t。在较佳条件下,采用“一粗-二精-二扫”的闭路流程,最终精矿 Cu 品位和回收率分别达 20.12% 和 90.39%,流程简单、指标良好。

参考文献:

[1]柳群义,王建安,张艳飞,等.中国铜需求趋势与消费结构分析[J].中国矿业,2014,23(9):5-6.

[2]李兵.浅谈我国铜硫化矿选矿技术的现状及进展[J].企业技术开发:学术版,2015,34(13):109-110.

[3]武培勇,石先祥.BJ-306 提高伴生金银回收率的工业应用研究[J].有色金属:选矿部分,2007(2):45-46.

[4]易正明.某难选金矿的选矿试验研究[J].矿业快报,2008,7(7):31-32.

[5]蔡玲,孙长泉.伴生金银综合回收[M].北京:冶金工业出版社,1999.163-164.

[6]刘殿文,张文彬.氧化铜矿浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2009.12-13.

[7]斯尔詹 M 布拉托维奇,魏明安.浮选药剂手册[M].北京:化学工业出版社,2014.40-41.

[8]杨俊龙,刘全军,郭艳华,等.低品位非独立蚀变氧化铜矿及其伴生金的综合回收研究[J].稀有金属,2013,37(4):666-672.

(下转 47 页)

- [D]. 长沙:中南大学,2013.
- [5] HuBo, NakahiroYoshitaka, WskamatsuTakahide. Effect of inorganic electrolytes on liquid-liquid extraction of fine cassiterite and quartz [C]//Minerals, Metals & Materials Soc (TMS). First International Conference on Processing Materials for Properties, 1993:509-512.
- [6] 刘亚川,龚焕高,张克仁. 金属离子对浮选药剂作用的影响[J]. 金属矿山,1994(2):45-48.
- [7] 朱建光,朱玉霜. 黑钨与锡石细泥浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1983.
- [8] 胡岳华,王淀佐. 金属离子在氧化物矿物/水界面的吸附及浮选活化机理[J]. 中南矿冶学院学报,1987,18(5):501-508,590-591.

Effect of Metal Ions on Flotation Behaviors of Fine Cassiterite

Gong Guichen, Liu Jie, Han Yuexin

(College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Some single mineral experiments were carried out to study the effects of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} on the flotation behaviors of fine cassiterite with sodium oleate as a collector. The results demonstrated that the three metal ions Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} could reduce the recovery of cassiterite during the pH range from 2 to 12. Pb^{2+} had a positive effect on the flotation of cassiterite when the pH was 2 ~ 7.5, but a negative effect when the pH was 7.5 ~ 12. Contact angle measurements indicated that Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} hindered sodium oleate from adsorbing onto the surfaces of cassiterite and Pb^{2+} enhanced the hydrophobicity of cassiterite. The solution chemistry analysis revealed that the main components that acted as depressants in Fe^{3+} solution were Fe^{3+} and $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ when pH was 2 ~ 3 and pH was 3 ~ 12, respectively. And in Pb^{2+} solution, Pb^{2+} and PbOH^+ were the main components that activated cassiterite.

Keywords: Cassiterite; Flotation; Sodium oleate; Metal ions; Solution chemistry analysis

(上接 51 页)

Recovery of a Low-grade Refractory Copper Sulfide Ore by Flotation in Dongchuan, Yunnan Province

Jiang Jinghang^{1,2}, Ye Guohua^{1,2}, Zhang Shimin^{1,2}, Zhang Shuang², Lin Peijia

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: A certain copper ore in Dongchuan, Yunnan province, with the copper content of only 0.65%, the distribution rate of secondary copper sulfide reaching as high as 85.6% and the copper oxidation rate of 9.6%, having the high content of pyrite which could lead to a difficulty in copper-sulfur separation, containing some easily-sliming gangue minerals, belongs to the low-grade refractory copper sulfide ore. Flotation recovery study based on the ore's properties shows that, grinding fineness is more appropriate to be chosen as -74 μm 80%, Na_2S , at the amount of 600 g/t, has the better multi-function including precipitation, dispersion and activation, PAC should be chosen as collector with optimal amount of 120 g/t when CaO is chose as pH regulator and depressant of copper-sulfur separation. Meanwhile, Na_2SiO_3 is used as depressant and dispersant. Finally, by adopting the closed-circuit flowsheet of one roughing two cleaning two scavenging, the better technical index that copper grade and recovery of the final concentrate can reach up to 20.12% and 90.39% respectively, was obtained under the optimum condition.

Keywords: Sulfide copper ore; Flotation; Recovery; Grinding fineness; Copper-sulfur separation