



国外极细酸浸铜渣浮选试验研究

曹飞, 杨大兵, 李乾坤, 甘杰, 张攀

(武汉科技大学 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 国外某酸浸渣中铜的赋存状态较复杂, 主要为次生铜, 并含有部分硫化铜及氧化铜矿物。原矿中部分铜矿物嵌布粒度极细。原矿中铜氧化率高, 含有大量易浮脉石, 造成其在浮选过程中被夹带进入铜精矿, 致使铜精矿品位不高。根据矿石性质特点, 研究采用两粗三精两扫的工艺流程, 在磨矿细度为 77.3% - 23 μm, 矿浆浓度在 25% ~ 33% 条件下, 使用瓜尔胶作为易浮脉石的抑制剂, 碳酸钠作为 pH 值调整剂和矿泥分散剂, BP 和 B-130 作为组合捕收剂, BP 浮选硫化铜, B-130 浮选氧化铜, 柴油作为起泡剂的药剂制度, 全流程获得铜精矿含铜 18.62%, 回收率 90.1% 的选矿指标。

关键词: 酸浸渣; 氧化铜; 浮选; 捕收剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.020

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)02-0085-05

随着矿产资源的日益枯竭, 对二次资源的回收利用已迫在眉睫同时对可持续发展有着重要意义。酸浸铜渣作为废渣, 对其中有用金属的回收也属于二次资源综合利用的一部分, 由于矿浆溶液为强酸性, 重金属离子含量高, 对环境造成严重污染。因此, 对酸浸渣的高效清洁综合回收的研究工作有十分重要的意义及良好的发展前景。本试验中的酸浸铜渣含铜量高, 达到 3.41%, 有着重要的回收价值。通过一系列的条件试验和闭路试验, 研究结果表明, 在合理的工艺流程和药剂制度条件下, 可以对其中有用金属进行有效的回收^[1]。

1 原矿性质

通过对原矿采用镜下分析及统计, 主要为黄铜矿, 铜蓝、斑铜矿、蓝辉铜矿, 黄铜矿多数都为已解离的单矿物, 解离度都在 90% 以上, 可见其与硫铜钴矿、黄铁矿、脉石矿物等连生。黄铜矿粒度主要在 0.01 ~ 0.04 mm 之间, 少量粒度在 0.05 ~ 0.10 mm 间。铜蓝主要与褐铁矿或脉石矿物复杂连生, 解离度大概在 80% 左右。粒度细小, 主要在 0.005 ~ 0.040 mm 之间; 少量氧化铜矿物主要是孔雀石和硅

孔雀石, 孔雀石呈放射状、他形粒状产出, 主要与脉石矿物等连生, 粒度主要在 0.03 ~ 0.20 mm 间。脉石矿物主要为绢云母、石英和绿泥石, 矿样中脉石矿物主要是石英, 其次为绿泥石、云母, 少量辉石、滑石、白云石、长石、金红石等。石英呈他形粒状; 绿泥石呈纤维状、放射状; 云母矿物主要是绢云母, 晶形主要为鳞片状; 少量铜吸附或机械混入式褐铁矿、黄铁矿、绢云母、白云石或绿泥石中, 难以回收。原矿化学多元素分析结果见表 1, 物像分析结果见表 2。

表 1 多元素分析结果/%

Table 1 Analysis results of multi-elements

Cu	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
3.41	4.77	5.34	45.68	1.74	7.42	8.34

表 2 铜的化学物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase

铜相	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	硅孔雀石	合计
含量/%	0.545	2.058	0.260	0.493	0.057	3.41
分布率/%	15.99	60.34	7.62	14.45	1.66	100.00

表 1, 表 2 结果可知, 矿石中可供选矿回收的主要元素是铜, 其品位为 3.41%, 其他有价金属综合利用的价值不大。矿石中需要排除的脉石组分主要

收稿日期: 2015-10-15

作者简介: 曹飞(1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为铜渣浮选试验研究。

是 SiO_2 、 Al_2O_3 和 MgO ，三者合计含量为 61.44%；矿石中铜的赋存状态复杂，主要赋存在次生铜中，分布率为 60.34%；其次以原生铜和结合氧化铜的形式存在，分布率为 15.99% 和 14.45%；赋存于自由氧化铜及硅孔雀石中的铜较少，分布率仅为 7.62% 和 1.66%。

2 结果与讨论

矿石中铜的赋存状态较复杂。主要赋存在次生硫化铜中，分布率为 60.34%，主要有斑铜矿、辉铜矿、蓝辉铜矿、铜蓝等；其次以原生硫化铜的形式存在，分布率为 15.99%，主要为黄铜矿；赋存于自由氧化铜、结合氧化铜及硅孔雀石中的铜较少。其次，少量铜吸附或机械混入式褐铁矿、黄铁矿、绢云母中，难以回收。酸浸渣入选给矿 -0.074 mm 高于 90%，-0.023 mm 高于 67%，粒度超细，药剂消耗增大。根据已有的浮选经验，细颗粒矿物会产生异相凝聚，导致大量脉石矿物被夹带进入铜精矿，使精矿品位和回收率降低。

2.1 磨矿细度试验

原矿在 30% 矿浆浓度，矿浆 pH=9，瓜尔胶作为抑制剂，用量为 100 g/t，BP 作为硫化铜捕收剂用量为 60 g/t，B-130 作为氧化铜捕收剂用量为 60 g/t，柴油用量为 20 g/t 的条件下进行磨矿细度试验。

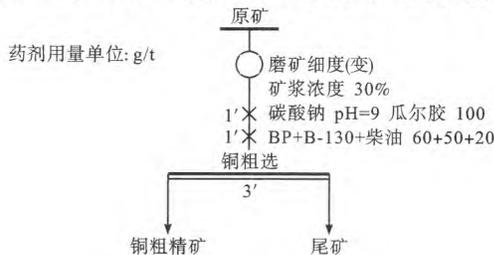


图 1 磨矿细度试验流程

Fig. 1 Test process of grinding fineness

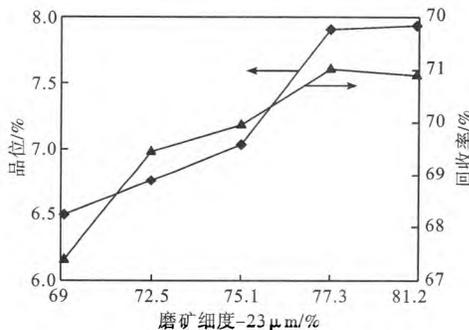


图 2 磨矿细度试验

Fig. 2 Grinding fineness test

磨矿细度试验流程及药剂用量见图 1，试验结果见图 2。由于酸浸渣本身粒度较细，如要达到充分的单体解离必须进行细磨。试验结果表明：69% -23 μm 时品位和回收率都最低只有 6.49% 和 67.39%。随着磨矿细度品位和回收率都明显上升。细度为 77.3% -23 μm 时品位 7.92% 回收率 71.03%，与 81.2% -23 μm 时结果较为接近。综合考虑磨矿成本，细度选取 77.3% -23 μm。

2.2 矿浆浓度试验

在磨矿细度为 77.3% -23 μm，矿浆 pH=9，瓜尔胶作为抑制剂，用量为 100 g/t，BP 作为硫化铜捕收剂用量为 60 g/t，B-130 作为氧化铜捕收剂用量为 60 g/t，柴油用量为 20 g/t 的条件下进行了矿浆浓度试验，试验结果见图 3。

由于细磨后大量脉石矿物呈细粒分布于矿浆中，细粒脉石容易夹杂在铜矿物中随着泡沫进入产品，同时高浓度矿浆使充气效果恶化，为了提高粗精矿品位应适当降低粗选矿浆浓度^[5]。试验结果表明，浓度较低时铜回收率没有明显升高，品位有所上升为 7.92%。浮选浓度为 25% ~ 33% 时，铜粗精矿的回收率升高至 70% 左右，品位 7.56% 和 7.21%。继续增加矿浆浓度，铜粗精矿的品位继续升高，但是回收率下降，可能是因为机械夹带比较严重。矿浆浓度为 42% 时品位 6.84% 回收率只有 67.31%。因此，浮选适宜的浓度为 25% ~ 33%。

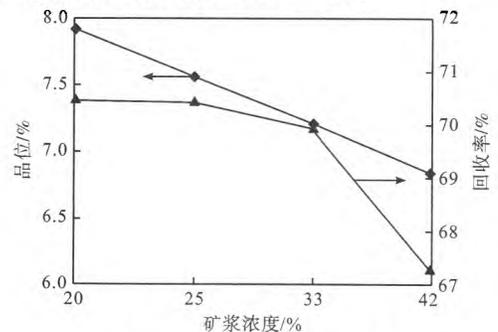


图 3 矿浆浓度试验结果

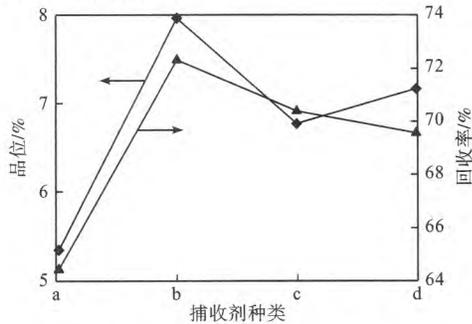
Fig. 3 Test results of pulp density

2.3 捕收剂种类试验

在磨矿细度为 77.3% -23 μm，浓度为 25% ~ 33%，矿浆 pH=9，瓜尔胶作为抑制剂，用量为 100 g/t，BP 作为硫化铜捕收剂用量为 60 g/t，柴油用量为 20 g/t 的条件下进行了捕收剂种类试验。试验结果见图 4。

试验结果表明，几种氧化铜矿捕收剂均可提高铜粗精矿的品位和回收率。其中，BP 与 B-130 组合

使用时效果较好,品位 7.98% 回收率 72.32%。B-130 属于螯合捕收剂,可与矿物表面的铜离子形成稳定的螯合物,从而在浮选过程中表现出对铜矿物的较好的捕收能力和选择性。因此,选用 B-130 和 BP 作为组合捕收剂。



a—BP (150 g/t); b—BP+B-130 (60+60 g/t);
c—BP+油酸 (60+60 g/t); d—BP+咪唑 (60+60 g/t)

图 4 捕收剂种类试验结果

Fig. 4 Test results of types of collectors

2.4 B-130 用量试验

在磨矿细度为 77.3% - 23 μm, 浓度为 25% ~ 33%, 矿浆 pH=9, 瓜尔胶作为抑制剂, 用量为 100 g/t, BP 和 B-130 作为组合捕收剂用量均为 60 g/t, 柴油用量为 20 g/t 的条件下进行了 B-130 用量试验。试验结果见图 5。

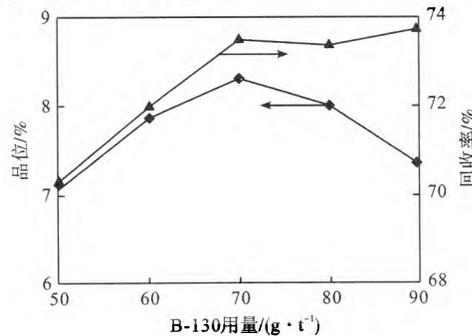


图 5 B-130 用量试验结果

Fig. 5 Test results of B-130 dosage

试验结果表明,用量为 50 g/t 时品位和回收率都较低分别只有 7.12% 和 70.35%。用量为 70 g/t 时品位最高,达到 8.31%,回收率为 73.51%。加大用量后品位逐渐降低,回收率略微升高,用量为 90 g/t 时品位只有 7.37%,回收率 73.78%。考虑到药剂成本因素,选取的 B-130 用量为 70 g/t。

B-130 是新型螯合捕收剂,用于氧化铜矿石的浮选。在浮选过程中,能快速与矿物表面硫化膜产生稳定的吸附,使难选铜矿物的浮游速度得到有效

的提升,浮选效率也有明显提高。B-130 本身为强碱性,可以改变矿浆 pH 值,抑制目的矿物与脉石矿物之间的异相凝聚。同时,对孔雀石等铜矿物具有较强的选择性,对矿泥没有捕收效果,从而排除了矿泥对浮选的不良影响^[6]。

2.5 抑制剂种类试验

在磨矿细度为 77.3% - 23 μm, 浓度为 25% ~ 33%, 矿浆 pH=9, BP 和 B-130 作为组合捕收剂用量分别为 60 g/t 和 70 g/t, 柴油用量为 20 g/t 的条件下进行了抑制剂种类试验,试验结果见图 6。

试验结果表明加入抑制剂后浮选效果均得到一定改善,空白试验中回收率最高为 74.17% 但是品位只有 7.95%。采用瓜尔胶作为调整剂品位为 8.71% 回收率也较高为 73.28%, 因此确定采用瓜尔胶作为抑制剂^[7], 用量为 100 g/t。

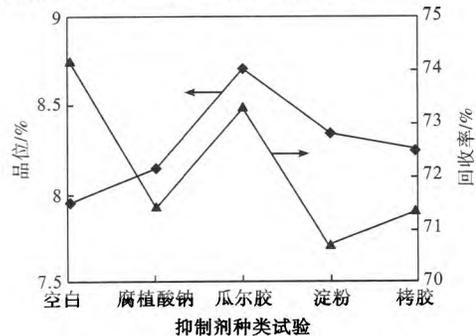


图 6 抑制剂种类试验结果

Fig. 6 Test results of types of inhibitors

由于石英和云母本身可浮性好,容易夹杂在目的矿物中随着矿化泡沫上升被浮选出矿浆,使浮选恶化。因此,从矿浆中提前去除云母对浮选有非常重要的作用。在粗选中只需保证铜回收率,所以未加入抑制剂。在精选中对铜粗精矿必须加入抑制剂,抑制云母夹杂进入浮选泡沫。因此,加入不同的抑制剂进行一次精选进行比较。

瓜尔胶属于天然淀粉的一种,是良好的选择性脉石抑制剂。研究表明,云母表面会溶解镁、铝、铁和钾离子,铁或铝离子和瓜尔胶高分子金属离子络合物。

2.6 pH 值试验

在磨矿细度为 77.3% - 23 μm, 浓度为 25% ~ 33%, 瓜尔胶作为抑制剂,用量为 100 g/t, BP 和 B-130 作为组合捕收剂用量分别为 60 g/t 和 70 g/t, 柴油用量为 20 g/t 的条件下进行了 pH 值试验。

由于酸浸渣矿浆呈酸性,故在浮选之前将 pH 值调至弱碱性,改变矿物的表面电性,抑制目的矿物

与脉石矿物之间的异相凝聚促进浮选。试验结果见图7。试验结果表明,pH值对浮选效果的有显著影响,在酸性条件下浮选效果很差,pH值升高后指标好转。在pH值为8时铜粗精矿品位和回收率最高,分别为8.77%和74.96%,继续增加用量降低浮选效果,pH=10时品位为8.19%回收率73.59%。因此,采用pH=8。

pH值对瓜尔胶在吸附硫化矿表面的影响是通过不同的化学键实现的,碱性溶液中,金属离子会形成氢氧化物的形式存在。因此,瓜尔胶通过氢键吸附在矿物表面;酸性溶液中,瓜尔胶与金属离子通过化学键形成吸附^[8-9]。

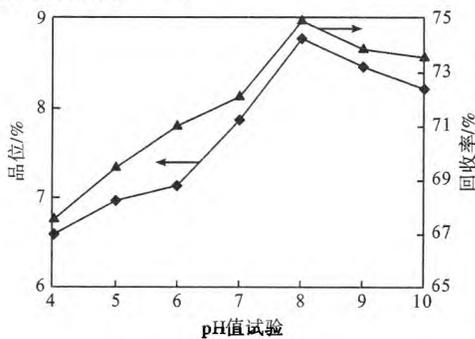


图7 pH值试验结果

Fig. 7 Test results of pH value

2.7 闭路试验

在以上试验的基础上,进行全流程闭路试验,见图8。试验结果见表3,从表3结果可以得出,原矿在77.3% -23 μm的细度,25% ~ 33%矿浆浓度条件下,采用碳酸钠和瓜尔胶作为调整剂,BP和B-130作为组合捕收剂,闭路试验可以获得铜精矿含铜26.92%,回收率91.57%的选矿指标。

表3 闭路试验结果

Table 3 Closed-circuit test results

产品名称	产率/%	Cu 品位/%	Cu 回收率/%
铜精矿	16.5	18.62	90.1
尾矿	83.5	0.35	9.9
给矿	100.00	3.41	100.00

3 结 论

(1)根据原矿工艺矿物学分析可知,原矿中含有大量易浮脉石。部分铜矿物嵌布粒度极细,入选给矿-0.074 mm 高于90%,大量细颗粒矿物之间异相凝聚,被夹带进入精矿。原矿中铜氧化率高,分布率达到20%,主要与脉石矿物等连生,致使选矿难度较大。

(2)选矿试验根据矿石性质特点,研究采用了硫氧混浮的原则流程和两粗三精两扫的工艺流程,通过一系列的条件试验最终研究确定了最优的药剂制度,在较低的药剂成本下对铜矿物实现最大的富集与回收利用。

(3)在磨矿细度为77.3% -23 μm,矿浆浓度在25% ~ 33%条件下,使用瓜尔胶作为易浮脉石的抑制剂,碳酸钠作为调整剂,BP和B-130作为组合捕收剂,柴油作为起泡剂的药剂制度,全流程获得铜精矿含铜18.62%,回收率90.1%的选矿指标。碳酸钠作为pH调整剂,起到了分散矿泥的作用,同时调整PH至弱碱性改变了矿物的表面电性,抑制目的矿物与脉石矿物之间的异相凝聚,促进瓜尔胶的抑制作用,有效地提高了铜精矿品位。

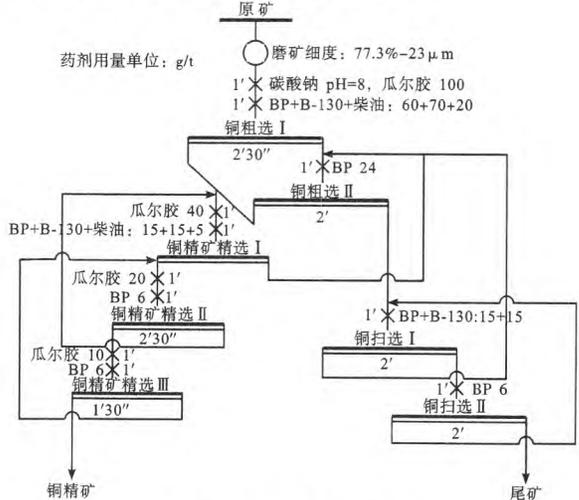


图8 闭路试验流程

Fig. 8 Closed-circuit test process

参考文献:

[1] 匡敬忠,付贵泰,丁鹏. 冬瓜山脱泥滑石泡沫中回收铜矿物的浮选工艺研究. [J]. 矿山机械,2014(10):15-19.
 [2] 叶富兴,邹坚坚,张冬平. 云南某铜矿选矿试验研究. [J]. 矿山机械,2013,41(6):17-19.
 [3] 胡熙庚等. 浮选理论与实践[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.9.
 [4] 艾光华,解志锋,严华山. 某含铜铅锌矿矿石工艺矿物学研究[J]. 矿山机械,2014(9):41-44.
 [5] 郭文鹏,陈飞,陈一锋,等. 玉龙铜矿I号矿体混合矿石选矿试验[J]. 金属矿山,2013(6):24.
 [6] 李晓波,熊晨曦,徐林. 某难选硫化铜矿浮选新工艺研究[J]. 矿冶工程,2007,27(1):32-35.
 [7] 陈代雄,祁忠旭,杨建文,等. 含易浮云母的复杂铜铅锌

- 矿分离试验研究[J]. 有色金属:选矿部分, 2013(5):1-5.
- [8] Shortridge P G, Harris P J, Bradshaw D J, Koopal L K. The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc. *Int. J. Miner. Process.*, 2000(59):215-224.
- [9] R. K. Rath, S. Subramanian. Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica [J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(12):1405-1420.

Experimental Research on an Ultra-fine Copper Acid Leaching Residue from a Foreign Country

Cao Fei, Yang Dabing, Li Qiankun, Gan Jie, Zhang Pan

(Key Laboratory of Efficient Utilization of Metallurgical Mineral Resources and Agglomeration of Hubei Province, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The occurrence of copper in a kind of acid leaching residue from a foreign country is complex, most of them is secondary copper and contain some copper pyrite and copper oxide. The feed size of the ore is superfine, resulting in a large number of gangue are entrained into the copper concentrate reduce the concentrate grade. According to the properties, two-roughing, three-scavenging and two-cleaning separations are used. The fineness of the raw ore is at 77.3% -23 μm , the pulp density is 25% ~ 33%, using guar gum as inhibitor, Sodium carbonate as pH regulator and slurry dispersant BP and B-130 as collectors and get the copper concentrate grade is 18.62%, the recovery is 90.1%.

Keywords: Acidic leaching residues; Copper oxide; Flotation; Collector

(上接 94 页)

- [12] Peng J F, Song Y H, Yuan P, et al. The remediation of heavy metals contaminated sediment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(4):633-640.
- [13] 余光伟, 雷恒毅, 刘广立, 等. 重污染感潮河道底泥释放特征及其控制技术研究 [J]. *环境科学学报*, 2007, 27(9):1476-1484.

Research Pollution Assessment of Heavy Metal in the Surrounding Waters Sediments from Metallurgical Industrial Park

Liu Yajin, Lei Guoyuan

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The pollution of heavy metals in the water sediment surrounding the Metallurgical Industrial Park of straight row was studied in this article. The results showed that the content of Cr and Ni in sediment were 9800 $\mu\text{g/g}$ and 1400 $\mu\text{g/g}$, and respectively reached 145.08 and 26.41 times as much as the heavy metal content of background values in Chinese lake sediment. Under anaerobic conditions, the release amount of Cr and Ni upward overlying water in sediment were 491.9 $\mu\text{g/m}^2$ and 807.3 $\mu\text{g/m}^2$; and the corresponding release were 370.8 $\mu\text{g/m}^2$ and 475.5 $\mu\text{g/m}^2$ after changing to aerobic condition. Under anaerobic conditions, the increasing proportion of the exchangeable state and oxidation bound of heavy metals in sediment, and the decreasing of E_h and pH value, improved the release of heavy metal in sediment to overlying water. The B/T of Cr and Ni in sediment were 2.08% and 19.26%, respectively. In practical project, increasing the pH of sediment/water interface, artificial aeration, planting and the setting of active microbial cover etc., can inhibit the release of heavy metals in sediment.

Keywords: Sediment; Heavy metal; Release amount; Anaerobic treatment; Aerobic treatment