

## 某铜矿铜砷矿物分离研究

陈水波, 庄荣传, 范道焱, 赖伟强, 郭金溢

(紫金矿业集团, 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101)

**摘要:** 某铜矿主要铜矿物以蓝辉铜矿和硫砷铜矿为主, 蓝辉铜矿与硫砷铜矿物理化学性质相似, 可浮性相近。采用等可浮浮选-铜砷再分离工艺流程, 优先获得可浮性较好的铜砷粗精矿, 再进行铜砷粗精矿分离浮选, 分别获得高砷铜精矿和低砷铜精矿, 最后通过扫选获得另一部分低砷铜精矿。研究了磨矿细度, 粗选氧化剂用量及铜砷分离氧化剂用量对铜砷分离指标的影响。闭路试验获得含铜 21.78%, 砷 0.43%, 铜回收率 57.94%, 砷回收率 20.70% 的低砷铜精矿和含铜 16.26%, 砷 1.18%, 铜回收率 27.21%, 砷回收率 35.98% 的高砷铜精矿。

**关键词:** 蓝辉铜矿; 硫砷铜矿; 铜砷分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.00x9

中图分类号: TD953 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0040-06

蓝辉铜矿与硫砷铜矿物理化学性质相近, 浮选性质类似<sup>[1]</sup>。在常规浮选硫化铜矿物时, 硫砷铜矿常常进入到铜精矿中, 使得铜精矿含砷超标, 严重影响铜精矿销售<sup>[2]</sup>。同时, 铜精矿含砷超标, 会严重影响铜冶炼产品质量, 增加冶炼成本, 污染环境<sup>[3]</sup>。因此, 有效分离蓝辉铜矿与硫砷铜矿具有重要意义。本试验根据蓝辉铜矿与硫砷铜矿可浮特性, 采用氧化剂调控矿浆电位法, 研究了蓝辉铜矿与硫砷铜矿分离特性。

## 1 试验

### 1.1 矿石性质

该矿矿石中主要金属矿物以黄铁矿、蓝辉铜矿为主, 其次为硫砷铜矿, 其中蓝辉铜矿、四方硫砷铜矿和硫砷铜矿占铜矿物的 99% 以上, 少量的辉铜矿和斑铜矿, 微量的黄铜矿、黝铜矿和砷黝铜矿等。铜硫化物多呈块状、脉状或浸染状构造。脉石矿物主要为石英、明矾石和地开石等。矿石多元素分析结果见表 1。

表 1 矿石多元素分析结果 /%  
Table 1 Multi-element analysis of the ore

Cu	As	Au*	S	S <sup>2-</sup>	Fe	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
0.35	0.020	0.24	3.98	3.31	2.55	0.023	0.014	9.47	73.88

\* 单位为 g/t。

表 2 原矿铜物相分析结果  
Table 2 Phase analysis of the copper in the ore

项目	自由氧化铜	结合氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	总铜
含量/%	0.028	0.018	0.27	0.061	0.38
占有率/%	7.43	4.77	71.62	16.18	100.00

表 3 原矿砷物相分析结果  
Table 3 Phase analysis of the arsenic in the ore

项目	砷的氧化物	雄黄或雌黄	砷的其他硫化物	总砷
含量/%	0.0015	0.0019	0.016	0.019
占有率/%	7.73	9.79	82.47	100.00

由表 1 可知, 矿石中铜品位 0.35% 左右, 砷品位 0.020% 左右, 石英及铝硅酸盐含量较高。铜、

砷物相分析结果分别见表 2~3。表 2、3 结果表明, 矿石中主要铜矿物为次生硫化铜矿物, 其次为原

收稿日期: 2016-07-22; 改回日期: 2016-08-23

作者简介: 陈水波 (1986-), 男, 研究员, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺研究。

生硫化铜矿物。结合工艺矿物学分析可知，该次生硫化铜矿物主要为蓝辉铜矿。矿物相分析结果显示，除雄黄或雌黄外，砷的其他硫化物含量占有 82.47%，结合工艺矿物学分析可知，该砷的其他硫化物主要为硫砷铜矿。

### 1.2 浮选药剂与设备

粗选及铜砷分离过程所使用调整剂为氧化钙、氧化剂为次氯酸钙、腐植酸钠及六偏磷酸钠混合物，捕收剂为硫酯类捕收剂，脱药剂为硫化钠；扫选过程所使用捕收剂为丁铵黑药，起泡剂为 2<sup>#</sup>油。试验过程所使用浮选机为常规充气式搅拌浮选机。

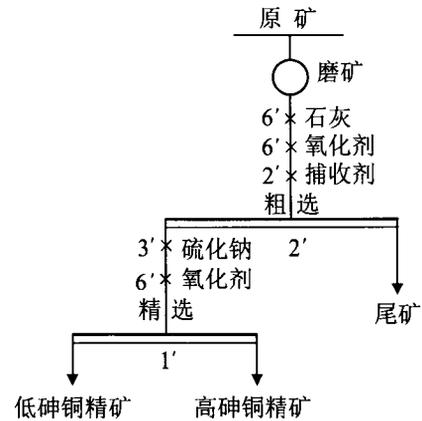


图 1 试验流程

Fig. 1 Flowsheet of flotation

次氯酸钙、腐植酸钠和六偏磷酸钠混合物作为氧化剂，用量为 500 g/t，以硫酯类作为捕收剂，用量为 10 g/t；分离过程以硫化钠为脱药剂，用量为 200 g/t；以次氯酸钙、腐植酸钠和六偏磷酸钠混合物作为氧化剂，用量为 100 g/t，进行磨矿细度试验，试验结果见图 2。

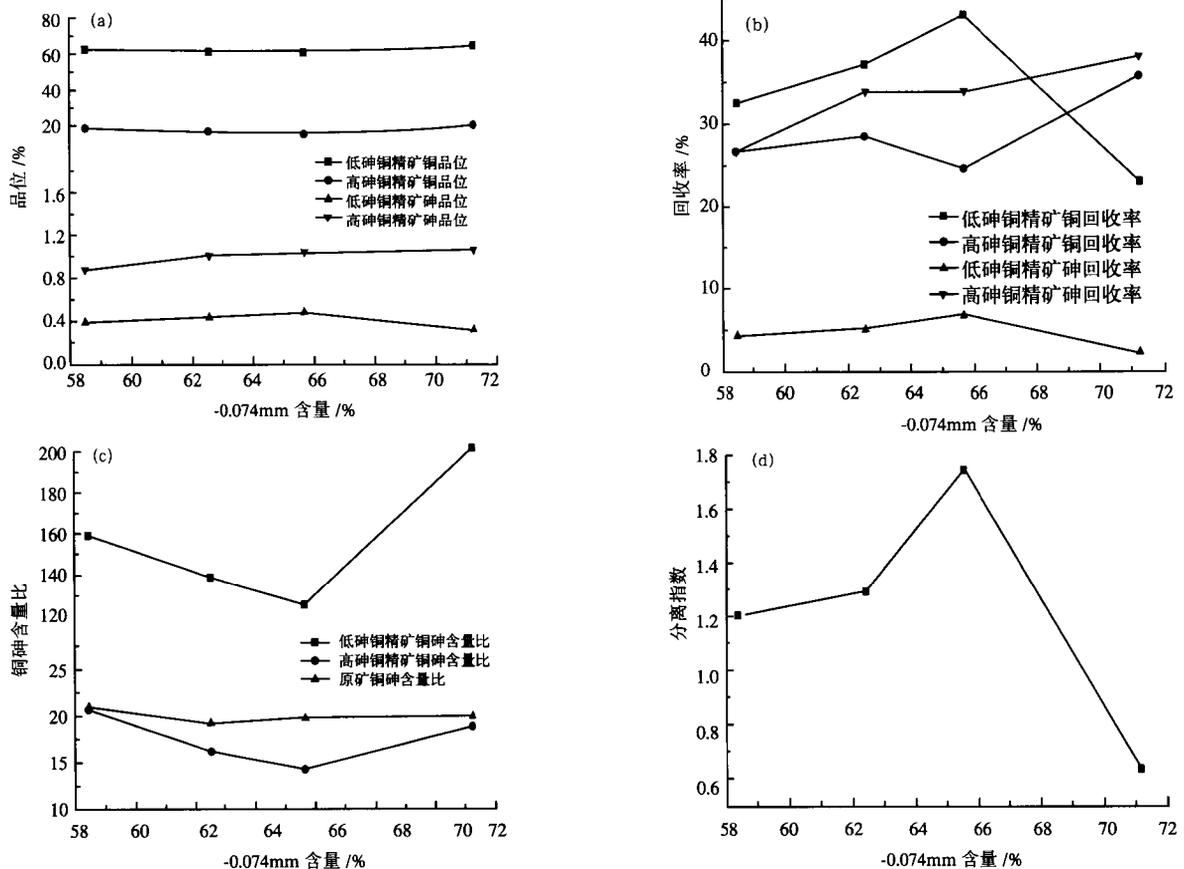
## 2 结果与讨论

### 2.1 试验流程

根据探索试验确定的选矿工艺试验流程见图 1。

### 2.2 磨矿细度试验

试验以石灰作为调整剂，用量为 1800 g/t，以



(a) 磨矿细度与品位关系 (b) 磨矿细度与回收率关系 (c) 磨矿细度与铜砷含量比关系 (d) 磨矿细度与分离指数关系

图 2 磨矿细度试验结果

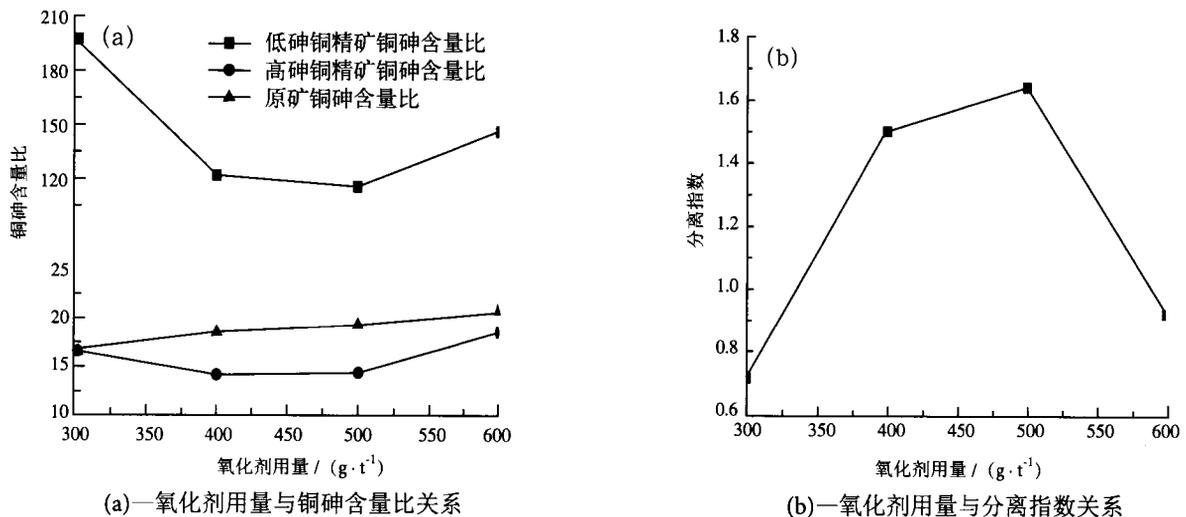
Fig. 2 Results of different grinding fineness

由图 2 (a) 可知, 随着磨矿细度的增加, 低砷铜精矿和高砷铜精矿铜品位均基本保持不变, 低砷铜精矿砷品位在磨矿细度 -0.074 mm 58%~66% 之间基本不变, 当磨矿细度大于 -0.074 mm 66% 时, 砷品位随磨矿细度增加有降低趋势; 磨矿细度在 -0.074 mm 58%~66% 之间, 高砷铜精矿砷品位随磨矿细度增加有逐渐提高趋势, 当磨矿细度大于 -0.074 mm 66% 时, 砷品位趋于不变。该现象表明, 磨矿细度的增加有利于含砷铜矿物的解离, 提高铜砷分离效果<sup>[4]</sup>。图 2 (b) 表明, 随磨矿细度增加, 低砷铜精矿铜回收率 (相对原矿回收率) 先提高而后降低, 砷回收率先保持不变而后降低; 高砷铜精矿铜回收率先降低而后提高, 砷回收率有逐渐提高的趋势。该结果说明, 磨矿细度增加可提高含砷铜矿物的分离, 同时也会影响不含砷铜矿物的分离。从图 2 (c) 可知, 随磨矿细度增加,

低砷铜精矿及高砷铜精矿铜砷含量比 (铜品位 / 砷品位) 先降低而后提高, 且低砷铜精矿铜砷含量比高于原矿铜砷含量比, 高砷铜精矿铜砷含量比低于原矿铜砷含量比。该结果表明, 相比于原矿, 含砷铜矿物和不含砷铜矿物在工艺流程下发生了一定的选择性分离。同时, 从图 2 (d) 分离指数 (低砷铜精矿铜回收率 / 高砷铜精矿铜回收率) 与磨矿细度的关系可知, 在磨矿细度 -0.074 mm 65% 时, 铜砷分离指数最高, 表明此时铜砷分离效果较好。因此, 合适的磨矿细度为 -0.074 mm 65%。

### 2.3 粗选氧化剂用量试验

磨矿细度为 -0.074 mm 65%, 石灰用量为 1800 g/t, 捕收剂用量为 10 g/t, 脱药剂用量为 200 g/t, 铜砷分离过程氧化剂用量为 100 g/t, 试验结果见图 3。



(a) 氧化剂用量与铜砷含量比关系

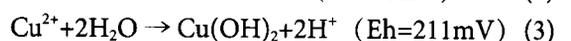
(b) 氧化剂用量与分离指数关系

图 3 氧化剂用量试验结果

Fig. 3 Results of different dosage of oxidant

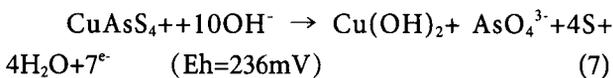
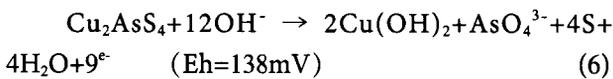
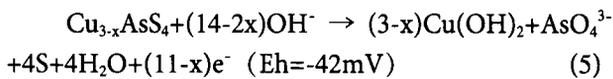
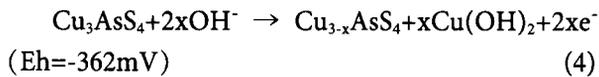
从图 3 (a) 可知, 随着氧化剂用量的增大, 低砷铜精矿及高砷铜精矿铜砷含量比均呈先减小后增大趋势, 且低砷铜精矿铜砷含量比远大于原矿铜砷含量比, 高砷铜精矿铜砷含量比低于原矿铜砷含量比。该试验结果表明, 含砷铜矿物与不含砷铜矿物发生了选择性分离现象, 且氧化剂用量对于含砷铜矿物与不含砷铜矿物的选择性分离具有一定的影响作用<sup>[5]</sup>。结合图 3 (b) 氧化剂用量与分离指数关系可知, 氧化剂用量为 500 g/t 时, 铜砷分离指数最大, 表明此时铜砷分离效果最好。因此, 合适的氧化剂用量为 500 g/t。Sato 等<sup>[6]</sup>在

研究辉铜矿浮选性质时认为, 随着矿浆电位 (用 Eh 表示) 的变化, 辉铜矿表面会形成不同的化学物质, 导致辉铜矿可浮性发生变化。不同矿浆电位条件下, 辉铜矿表面的氧化过程如下:



研究认为蓝辉铜矿是由辉铜矿氧化而形成, 因此, 蓝辉铜矿在不同矿浆电位条件下, 其表面氧化过程与辉铜矿一致。Guo 和 Yen 等<sup>[7]</sup>在研究硫砷铜矿表面性质与矿浆电位关系时发现, 在不

同矿浆电位条件下, 硫砷铜矿表面的氧化过程如下:

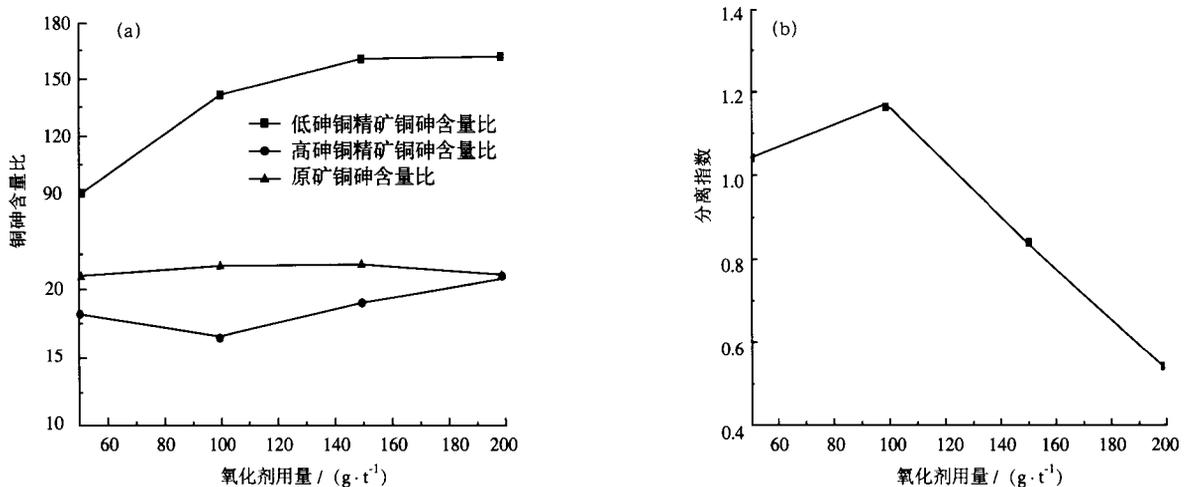


因此, 当氧化剂用量较低时 (小于 400 g/t), 矿浆电位较低, 蓝辉铜矿表面解离出铜离子 ( (1) 式), 表面形成铜蓝矿, 具有一定可浮性; 硫砷铜矿表面形成金属氢氧化物 ( (4) 式), 可浮性较低, 此时蓝辉铜矿可浮性大于硫砷铜矿, 故低砷铜精矿中铜砷含量比较大。但由于蓝辉铜矿与硫砷铜矿可浮性都不大, 回收率均较低, 故铜砷分离指数较小。当氧化剂用量逐渐提高 (400 ~ 500 g/t), 矿浆电位也逐渐提高, 蓝辉铜矿表面形成

单质硫 (化学式 (2)), 可浮性大幅提高; 硫砷铜矿表面形成金属氢氧化物, 同时形成单质硫 (化学式 (5)), 可浮性有所提高, 故低砷铜精矿中铜砷含量比有所降低, 但低砷铜精矿铜砷含量比远大于原矿铜砷含量比。此时, 蓝辉铜矿回收率较大, 硫砷铜矿回收率较低, 故铜砷分离指数较大。当氧化剂用量过大时 (大于 500 g/t), 矿浆电位也较大, 蓝辉铜矿表面形成金属氢氧化物 (化学式 (3)), 但在捕收剂作用下仍具有一定可浮性; 硫砷铜矿表面形成金属氢氧化物和单质硫 (化学式 (6) 或 (7)), 可浮性基本保持不变。此时, 蓝辉铜矿与硫砷铜矿回收率均大幅提高, 故铜砷分离指数较小。

#### 2.4 铜砷分离过程氧化剂用量试验

氧化剂用量试验磨矿细度为 -0.074 mm65%, 石灰用量为 1800 g/t, 粗选氧化剂用量为 500 g/t, 捕收剂用量为 10 g/t, 硫化钠用量为 200 g/t, 试验结果见图 4。



(a) — 氧化剂用量与铜砷含量比关系 (b) — 氧化剂用量与分离指数关系

图 4 铜砷分离过程氧化剂用量试验结果

Fig. 4 Results of different dosage of oxidant in the separating process

由图 4 (a) 可以看出, 随着氧化剂用量的增加, 低砷铜精矿铜砷含量比先增大后趋于平衡状态, 且远大于原矿铜砷含量比, 而高砷铜精矿铜砷含量比先减小后增大且小于原矿铜砷含量比。该现象表明, 含砷铜矿物和不含砷铜矿物发生了选择性分离<sup>[8]</sup>。铜砷分离过程, 经脱药作用后, 当氧化剂用量逐渐提高, 矿浆电位逐渐升高, 蓝辉铜

矿表面形成的单质硫逐渐增多, 可浮性大于硫砷铜矿。因此, 低砷铜精矿中铜砷含量比逐渐变大。结合图 4 (b) 可知, 随着铜砷分离过程氧化剂用量的提高, 蓝辉铜矿和硫砷铜矿表面形成的金属氢氧化物逐渐增多, 蓝辉铜矿和硫砷铜矿可浮性均降低, 故蓝辉铜矿和硫砷铜矿回收率降低, 铜砷分离指数逐渐降低。当氧化剂用量为 100 g/t 时,

铜砷分离指数最大，铜砷分离效果最好。因此，合适的精选氧化剂用量为 100 g/t。

2.5 闭路试验

在确定的较佳条件试验的基础上进行了铜砷分离闭路试验，工艺流程见图 5，试验结果见表 4。

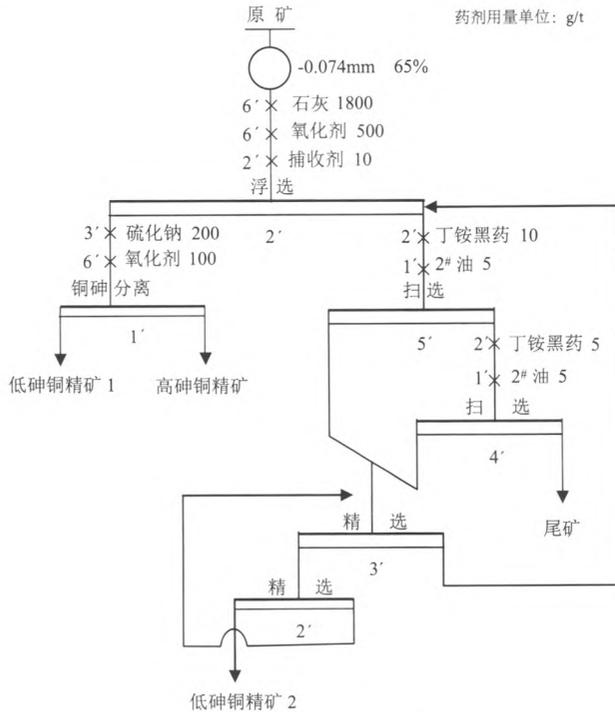


图 5 闭路试验工艺流程

Fig. 5 Process flowchart of closed-circuit test

表 4 闭路试验结果

Table 4 Results of close-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	As	Cu	As
低砷铜精矿 1	0.25	61.62	0.42	42.26	5.25
低砷铜精矿 2	0.72	7.94	0.43	15.68	15.48
高砷铜精矿	0.61	16.26	1.18	27.21	35.98
尾矿	98.42	0.055	0.0088	14.85	43.29
合计	100.00	0.36	0.020	100.00	100.00

由表 4 可知，采用等可浮浮选 - 铜砷再分离工艺流程，可获得含铜 21.78%，砷 0.43%，铜回收率 57.94%，砷回收率 20.70% 的低砷铜精矿和含铜 16.26%，砷 1.18%，铜回收率 27.21%，砷回收率 35.98% 的高砷铜精矿，含砷铜矿物与不含砷铜矿物分离效果较好。

3 结论

(1) 磨矿细度增大有利于含砷铜矿物的解离，但是磨矿细度过大会产生过磨现象，影响铜砷分离效果。

(2) 不同氧化剂用量可改变矿浆电位，导致蓝辉铜矿与硫砷铜矿表面产生不同化学物质组成，对其选择性分离产生一定影响作用。氧化剂用量过低，易导致铜砷回收率低和铜砷分离不彻底；氧化剂用量过高，则蓝辉铜矿与硫砷铜矿受到抑制。

参考文献:

[1]Graham Long, Yongjun Peng, Dee Bradshaw. Flotation separation of copper sulphides from arsenic minerals at Rosebery copper concentrator[J]. Minerals Engineering,2014, 66-68 (1) : 207-214.

[2]Graham Long, Yongjun Peng, Dee Bradshaw. A review of copper-arsenic mineral removal from copper concentrates[J]. Minerals Engineering,2012, 36-38 (1) : 179-186.

[3]M. Sadegh Safarzadeh, Michael S. Moats, Jan D. Miller. Recent trends in the processing of enargite concentrates[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 2014, 35 (5) : 283-367.

[4]Xumeng Chen, Yongjun Peng, Dee Bradshaw. Effect of regrinding conditions on the rejection of pyrite in the cleaner stage[J]. XXVI International Mineral Processing Congress(IMPC) 2012 Proceedings, 2012, 24-28 (9) : 877-887.

[5]D. 弗拉西罗. 硫砷铜矿和砷黝铜矿与不含砷的硫化铜矿物选择性氧化 - 溶解分离法 [J]. 国外金属矿选矿, 2001, 3 (1) : 32-35.

[6]Sato M.. Oxidation of sulfide ore bodies II -oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25°C [J].Economic Geology, 1960, 55, 1202-1231.

[7] Guo H.and Yen,W.T.Electrochemical study of synthetic and natural enargites[J]. In 24th International Mineral Processing Congress, 2008, 1 (1) : 1138-1145.

[8] H. 过. 通过电化学控制浮选分离硫砷铜矿和黄铜矿 [J]. 国外金属矿选矿, 2006, 3 (1) : ,25-30.

## Separating Flotation of Copper and Arsenic

Chen Shuibo, Zhuang Rongchuan, Fan Daoyan, Lai Weiqiang, Guo Jinyi

( Zijin Mining Group, State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Low-grade  
Refractory Gold Resources, Xiamen, Fujian, China)

**Abstract:** Digenite and enargite are the main copper minerals of one copper mine. The physical and chemical properties of them are similar and the floatability are nearly same. Iso flotation was adopted to separate the digenite and enargite of the copper mine. The mixed copper and arsenic concentrate with higher floatability was gained preferentially. Then, the mixed copper and arsenic concentrate was tested to separate the copper and the arsenic, Finally, the other part of low arsenic copper concentrate was obtained though scavenger. Grinding fineness, the dosage of oxidizing agent in the rougher stage and in the separation stage were tested to study their effect on the separation of copper and arsenic. Low arsenic copper concentrate was obtained with copper grade of 21.78% and arsenic grade of 0.43%, the recovery of copper and arsenic are 71.42% and 32.04%, respectively. High arsenic copper concentrate was also gained with copper grade of 16.26% and arsenic grade of 1.18%, the recovery of copper and arsenic are 27.21% and 35.98%, respectively.

**Keywords:** Digenite; Enargite; Separation flotation of copper and arsenic

////////////////////////////////////  
(上接 81 页)

## Determination of Aluminum, Iron, Potassium, Magnesium, Manganese, Titanium in Wollastonite by ICP-AES Method

Xu Zhaofeng<sup>1</sup>, Min Guohua<sup>1</sup>, Zhang Qingjian<sup>1</sup>, Yue Chunlei<sup>1</sup>, Tang Mengqi<sup>2</sup>

(1. Shandong Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao, Shandong, China)

2. Fangchenggang Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang, Guangxi, China)

**Abstract:** Samples are dissolved by hydrochloric acid. Perchloric acid was added into the solution to enhance temperature and evaporate. The crystal salt was dissolved by hydrochloric acid. The six impure elements of aluminum, iron, potassium, magnesium, manganese, titanium in solution were determined by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. The effect of matrix silicon on the six elements determination was studied. And the effect was avoided by adding hydrofluoric acid. Wollastonite certified standard material and samples were tested. The testing relative standard deviation was less than 5%. The determination values of wollastonite certified standard material was consistent with its standard values. Testing process didn't exist obvious systematic errors. The recovery rate was between 92% ~ 105%. And the determination values are reliable. The method is applicable in rapid determination of impure elements in wollastonite.

**Keywords:** Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; Wollastonite; Impure elements