

新疆某伴生铜钴矿降砷回收工艺研究

陈京玉, 陈志国, 康维刚

(天津华北地质勘查局, 天津 300171)

摘要: 对新疆某含砷低品位铜钴矿进行了降砷选矿工艺试验研究, 并对伴生钴进行了富集回收探索研究。通过流程及浮选药剂条件试验, 确定在 $-74\ \mu\text{m}$ 80% 的磨矿细度条件下, 采用优先浮选铜、抑制剂抑砷、尾矿回收伴生钴工艺, 得到了铜品位 24.29%、铜回收率 83.16%、As 品位低于 3% 的铜精矿产品, 得到钴品位 4.72%、回收率 58.04% 的钴硫精矿产品。

关键词: 含砷铜钴矿; 优先浮选; 砷抑制剂; 伴生钴

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.011

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0051-06

新疆某铜钴矿为新疆西天山那拉提成矿带新近发现的中小型铜矿床, 属次火山热液型矿床, 矿床中主要有用元素为铜, 伴生有价元素为钴、金、银, 杂质砷元素含量较高达 0.2%^[1], 在前期研究工作基础上, 对该铜矿进行了系统的降砷、回收伴生钴试验研究, 在得到合格铜精矿前提下, 最大程度的回收伴生钴矿物, 为矿山的资源开发利用提供有利依据。

1 矿石性质

1.1 矿石组成及主要矿物嵌布特征

矿石中有用矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、菱铁矿、毒砂、赤铁矿、褐铁矿、微量的辉铜矿、铜蓝、方铅矿, 脉石矿物以硅酸盐和铝硅酸盐矿物为主, 含石英、电气石、石榴石、钾长石、白云母、少量方解石、铁白云石等, 各主要矿物的相对含量见表 1。

表 1 主要矿物的相对含量
Table 1 The relative content of main minerals

矿物名称	黄铜矿	黄铁矿	毒砂	铜蓝 + 辉铜矿	菱铁矿	石榴石	方解石	铁白云石	白钛矿
含量 / %	2.42	4.75	0.58	0.01	5.29	4.13	0.51	0.17	0.08
矿物名称	金属铁	白云母	电气石	电气石 + 碳酸盐	钾长石	石英	石英 + 长石 + 云母	其他	合计
含量 / %	0.03	2.51	14.29	0.52	10.99	46.44	7.01	0.27	100.00

该矿中的铜主要以硫化物的矿物形式存在, 以黄铜矿最多, 黄铜矿为它形晶体, 多呈不规则的集合体存在, 大多黄铜矿呈细粒浸染状分布。

钴毒砂的化学式为 $(\text{Co}, \text{Fe}) \text{AsS}$, 是毒砂中的 Fe 被 Co 类质同相取代后形成的, 是矿石检测过程中发现的唯一一种呈类质同相存在的钴矿物。

钴毒砂多为自形粒状结晶体, 与黄铜矿、黄铁矿共生, 具有局部接触边, 或呈相对细小的粒状包裹于铁氧化物集合体中。

1.2 矿石的主要化学成分及物相

矿石多元素分析化学结果见表 2, 铜、钴物相分析结果分别见表 3、表 4。

收稿日期: 2017-07-10; 改回日期: 2017-12-11

作者简介: 陈京玉 (1985-), 男, 工程师, 主要从事有色金属及贵金属选矿工作。

表 2 矿石多元素化学分析结果 / %
Table 2 Chemical analysis results of multi-elements

Cu	P	Fe	S	Pb	Zn	As	Ba	Sr	Au*	Ag*	Co	Ti	Ni	Bi	Sb
0.88	0.1	8.2	3.39	0.016	<0.01	0.2	0.05	0.011	0.11	6.21	0.04	0.24	<0.01	0.015	0.0073

* 单位为 g/t。

表 3 矿石中铜的物相分析 / %
Table 3 Analysis results of Cu phase

相别	硫酸铜相 铜量	自由氧化铜	结合氧化铜	次生硫化物铜	原生硫化物铜	合计
含量 / %	0.004	0.018	0.02	0.16	0.68	0.882
占有率 / %	0.45	2.04	2.27	18.14	77.10	100.00

表 4 矿石中钴的物相分析
Table 4 Analysis results of Co phase

相别	氧化物相钴	硫化物相钴	脉石钴	合计
含量 / %	0.005	0.02	0.007	0.032
占有率 / %	15.63	62.50	21.88	100.00

由表 3、4 可知，硫酸铜中的铜主要是指水溶性的，包括胆矾和水胆矾，结合氧化铜是指无论是用机械方法还是化学方法都不能使之分离出来的铜矿物，这两部分铜都是选矿方法无法回收的，因此该矿样可回收铜约为总铜的 97.28%，其中硫化铜占 95.24%，氧化铜仅有 4.31%，故该矿石是低品位硫化铜矿石。钴的氧化矿物包括含氧酸盐（菱钴矿、钴华等）、氢氧化物（水钴矿等），和脉石中的钴通过浮选法均无法回收，该部分钴约占 37%；钴的硫化物包括硫钴矿、砷钴矿、辉钴矿等含钴的硫化矿物和砷化矿物，约占 62%，为可回收的主要钴矿物。

2 选矿工艺流程考查

根据本试验样品的原矿物质组成，本研究主要考虑铜优先浮选、铜钴混合浮选两种工艺方案开展研究，在浮选过程中选用适宜的抑制剂抑砷。

铜优先浮选试验工艺流程见图 1，试验结果见表 5。铜钴混合浮选试验工艺流程见图 2，试验结果见表 6。

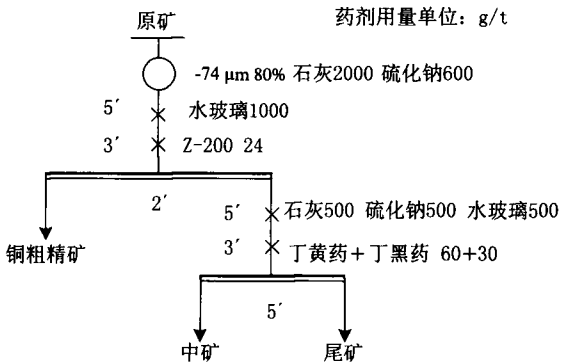


图 1 铜优先浮选开路试验流程

Fig. 1 Open-circuit test flowsheet of Cu selective flotation

表 5 铜优先开路试验结果

Table 5 The open-circuit test results of Cu selective flotation

产品名称	产率 / %	品位 / %			回收率 / %		
		Cu	Co*	As*	Cu	Co	As
铜粗精矿	4.94	13.8	0.65	4.9	80.64	9.04	9.63
中矿	3.52	0.75	0.86	4.7	3.12	8.52	6.58
尾矿	91.54	0.15	0.32	2.3	16.24	82.44	83.78
原矿	100	0.86	0.36	2.51	100	100	100

* 单位为 %。

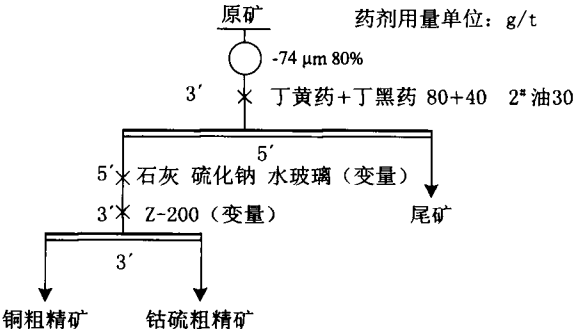


图 2 铜钴混合浮选开路试验流程

Fig. 2 The open-circuit test flowsheet of Cu-Co collective flotation

表6 铜钴混合浮选开路试验结果

Table 6 The open-circuit test results of Cu-Co collective flotation

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Co*	As*	Cu	Co	As
铜粗精矿	4.1	12.7	0.165	11.2	62.12	21.82	19.54
钴硫粗精矿	7.36	3.16	0.197	14.5	27.74	46.77	45.42
尾矿	88.54	0.1	0.011	0.93	10.14	31.41	35.04
原矿	100.00	0.86	0.36	2.51	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

对比表5、6可知，采用铜优先浮选工艺在保证铜回收率的前提下，更易得到含砷较低的铜粗精矿，后续可通过添加砷抑制剂降低铜粗精矿中的砷品位。同时发现，伴生钴基本上与砷同步富集，也进一步验证了工艺矿物学中砷钴共生密切的结论。

3 选矿试验

3.1 铜粗选条件试验

3.1.1 磨矿细度试验

矿物单体解离是矿物分选的必要条件，磨矿细度是影响选矿指标的关键，采用图3流程进行粗选磨矿细度试验，试验结果见图4。

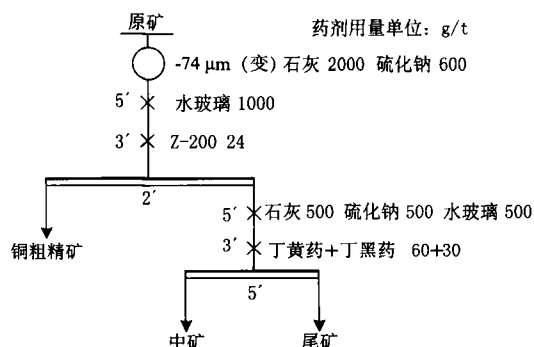


图3 条件试验流程

Fig. 3 The flowsheet of condition test

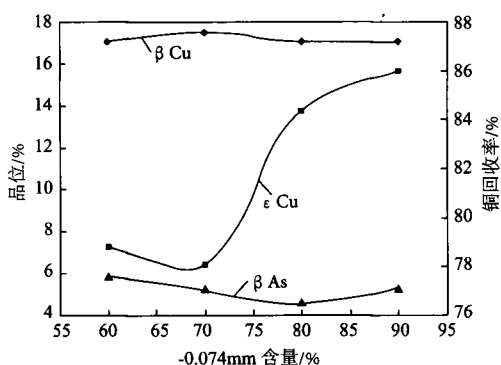


图4 磨矿细度对浮选的影响

Fig. 4 The influence of grinding on flotation

由图4可以看出，随着磨矿细度的增加，铜粗精矿中铜的回收率逐渐上升，铜品位和变化不大，当-74 μm 80%时，铜粗精矿中铜的回收率最高为84.36%，铜精矿中含砷最低，继而再增加磨矿细度，铜精矿中砷含量增加。综合考虑铜粗精矿品位、回收率及有害杂质砷含量情况下，选择-74 μm 80%为最佳磨矿细度。

3.1.2 抑制剂试验

为保障铜精矿质量，采用了具有抑砷效果的常用有机、无机抑制剂种类及用量试验。在-74 μm 80%的条件下，采用石灰和硫化钠作为调整剂，Z-200为捕收剂进行不同抑制剂试验研究，试验结果见图5。

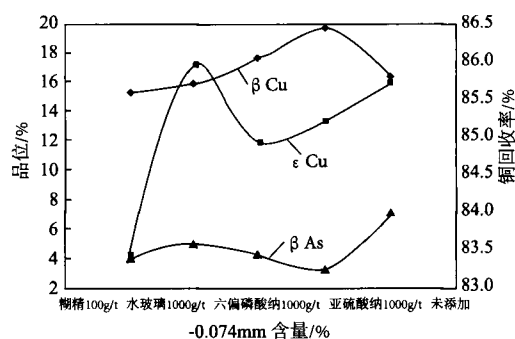


图5 不同抑制剂对浮选的影响

Fig. 5 The influence of different inhibitors on flotation

由图5可以看出，加入抑制剂可有效的抑制铜粗精矿中的砷。在不影响铜回收率前提下，亚硫酸钠的抑砷效果最明显，可将铜粗精矿中砷的品位将至4‰以下。确定采用亚硫酸钠作为抑制剂，用量为2000 g/t。

3.1.3 调整剂用量及添加点试验

为进一步降低铜精矿中砷含量，考查了组合调整剂(石灰和硫化钠)^[2]对流程抑砷的影响。在-74 μm 80%，抑制剂亚硫酸钠2000 g/t，捕收剂Z-200用量24 g/t条件下，分别对组合调整剂石灰及硫化钠的用量、添加地点进行考查，试验结果见图6。

由图 6 可以看出, 当石灰 3000 g/t、硫化钠 900 g/t 用量时, 铜精矿中的砷含量最低。加入石灰, 通过调节矿浆 pH 值有利于铜的上浮, 提高铜的回收率, 又可在一定程度上将砷与金属硫化矿物分离^[3], 同时石灰亦用作含钴矿物的抑制剂。随着硫化钠用量的增加, 砷在铜精矿中的上浮率减少, 间接起到了抑制砷的作用。

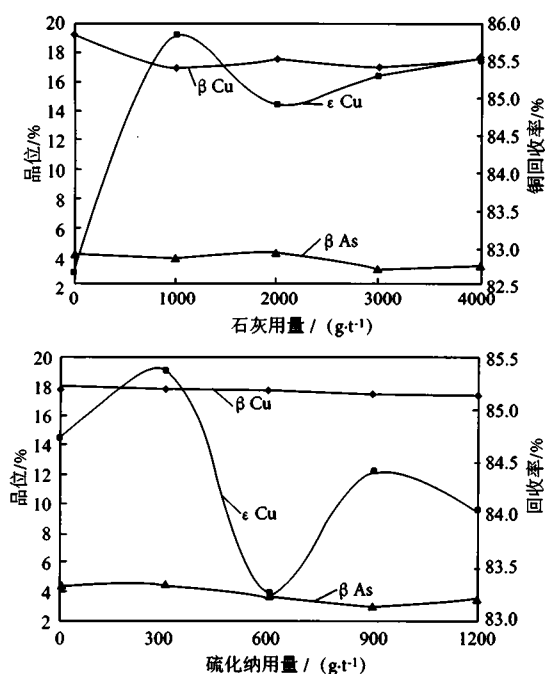


图 6 调整剂用量对浮选的影响

Fig. 6 The influence of regulator dosage on flotation

为充分发挥药效, 考查了药剂添加至磨矿、浮选的作业效果。通过试验研究, 药剂全部添加在搅拌槽中, 从铜粗精矿的回收率来看, 药剂的作用效果极差, 药剂全部添加在磨机中, 虽然铜粗精矿中铜的回收率最高, 但是砷的品位和回收率也较高; 当只有石灰添加在磨机中时, 铜粗精矿中铜的回收率, 综合考虑铜粗精矿中铜的回收率和砷的回收率, 药剂添加地点选择: 磨机添加石灰和硫化钠, 浮选槽添加亚硫酸钠。

3.1.4 捕收剂 Z-200 用量试验

由前面探索试验及相关文献得知, 优先浮选铜抑砷阶段使用高效选铜捕收剂 Z-200^[4] 效果较好, 所以采用 Z-200 作为捕收剂。考查了不同捕收剂用量对浮选行为的影响, 试验结果见图 7。

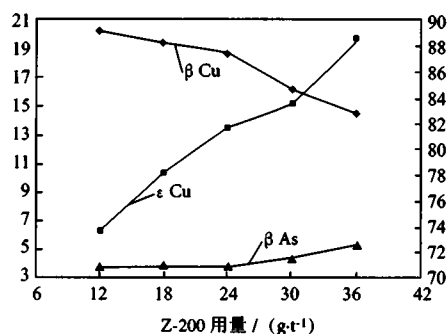


图 7 捕收剂用量对浮选的影响

Fig. 7 The influence of collector dosage on flotation

由图 7 可知, 随着捕收剂 Z-200 用量的增加, 铜粗精矿中铜和砷回收率也逐渐上升, 综合考虑铜粗精矿中铜和砷的回收率及品位, 捕收剂 Z-200 的用量选择 24 g/t。

3.2 铜尾矿中钴回收探索试验

经过一次粗选, 一次精选, 一次扫选铜优先浮选流程, 可回收的伴生钴矿物在铜尾矿中, 为进一步回收有益组分伴生钴, 开展了铜尾矿伴生钴的回收试验研究。

3.2.1 活化剂用量试验

采用硫酸铜作为矿浆活化剂, 试验流程见图 8, 试验结果见图 9。

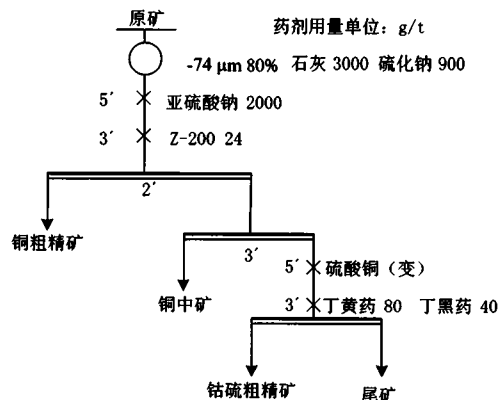


图 8 活化剂用量条件试验

Fig. 8 Condition test of activator dosage

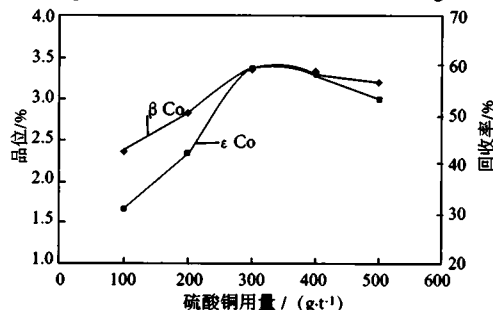


图 9 活化剂用量试验结果

Fig. 9 Test results of activator dosage

由图9可知,添加适量的硫酸铜活化剂对伴生钴浮选过程具有促进作用^[5],综合考虑,确定300 g/t为硫酸铜最佳用量。

3.2.2 捕收剂试验

考虑到药剂之间、药剂与矿物之间的彼此交互作用,为达到产生“协同效应”的目的,试验考查了混合捕收剂,即考查搭配一种捕收能力强的主捕收剂和另一种选择性较好、有利于提高精矿品位的辅助捕收剂。

当活化剂为300 g/t用量时,进行了钴捕收剂种类和用量试验,丁基黄药与丁基胺黑药用量试验结果见图10。

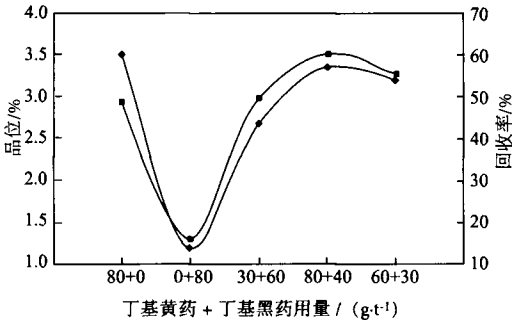


图10 混合捕收剂用量试验结果

Fig.10 Test results of mixed collector dosage

由图10可知,丁基黄药对硫化物捕收性强,作为主要捕收剂,丁基胺黑药作为辅助捕收剂,兼具起泡性能,与丁基黄药的配合使用,可提高伴生钴矿物的回收率。综合考虑,选用(80+40) g/t作为组合捕收剂丁基黄药与丁基胺黑药的最佳用量。

3.3 闭路试验

在条件试验数据的基础上优化后,进行了闭路试验,试验流程,试验指标见表7。

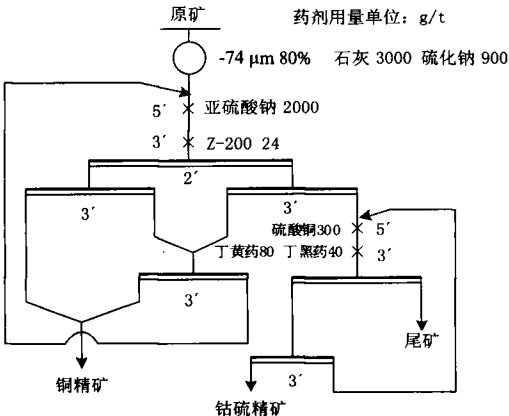


图11 闭路流程试验

Fig.11 the flowsheet chart of closed-circuit test

表7 闭路试验结果

Table 7 The results of closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Co*	As	Cu	Co	As
铜精矿	2.91	24.29	0.56	0.24	83.16	4.43	2.79
钴硫精矿	4.55	1.38	4.72	3.71	7.39	58.04	67.52
尾矿	92.54	0.087	0.15	0.08	9.45	37.53	29.69
原矿	100	0.85	0.37	0.25	100	100	100

* 单位为%。

闭路试验结果表明,可得到品位24.29%,回收率为83.16%的铜精矿,通过抑砷铜精矿中砷含量可降至0.24%,符合铜精矿要求。损失在尾矿中的铜以硫酸铜、结合氧化铜及氧化铜为主,从而验证了工艺矿物学结论;另外,由于伴生钴主要以砷钴矿形式存在,砷与钴共生密切,通过浮选可实现伴生钴的回收富集,但同时砷含量超标。

4 结论

(1) 该矿样的铜主要以硫化铜的形式存在,占了95.24%,氧化铜仅有4.31%。该矿样中约4~7%的硫化矿物分布在0.02 mm以下,是难以解离富集的。选矿试验最终铜精矿中铜回收率83.35%,钴硫精矿中铜回收率7%,合计铜回收率90.35%,与工艺矿物学结论基本一致。

(2) 通过考查铜优先浮选与混合浮选两种工艺流程,在保证铜回收率的前提下确定采用铜优先浮选工艺更易得到含砷较低的铜粗精矿。

(3) 通过对铜粗选条件试验,确定在-74 μm 80%细度下,采用Z-200捕收剂24 g/t、亚硫酸钠作为抑砷抑制剂2000 g/t、石灰3000 g/t+硫化钠900 g/t药剂组合,可得到相对理想的铜粗精矿。

(4) 对尾矿中含钴矿物进行回收研究,采用硫酸铜作为活化剂、丁基黄药与丁基胺黑药为组合捕收剂,可实现钴矿物的有效富集,但由于砷钴伴生密切,仍需加强抑砷药剂的研究,以期取得钴矿物的有效开发利用。

参考文献:

- [1] 郭鹏志, 沈利霞, 葛文胜, 等. 新疆昭苏卡拉盖雷铜钴金矿区岩石地球化学特征 [J]. 地质找矿论丛, 2012, 27(03): 291-299.
- [2] 周兵仔, 王荣生, 王福亮, 等. 小茅山铜铅锌多金属硫化矿混选分离选矿试验研究及工业实践 [J]. 矿冶, 2011, 20(2): 26-29.

- [3] 李成秀, 王昌良. 铜砷浮选分离的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2005(9): 9-11.
- [4] 彭会清, 熊晨曦, 文勤. 安徽某难选硫化铜矿石浮选试验研究 [J]. 金属矿山, 2006(12): 26-29.
- [5] 陈代雄, 徐艳. 铜钴多金属硫化矿浮选试验研究 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21(2): 7-10.

Research on Reducing Arsenic and Recovering Mineral Processing Technology of Certain Arsenic-bearing Copper Ore in Xinjiang

Chen Jingyu, Chen Zhiguo, Kang Weigang

(Tianjin North China Geological Exploration Bureau, Tianjin, China)

Abstract: Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain arsenic-bearing copper ore in Xinjiang was carried out, and the recovery exploration study on associated cobalt was also conducted. Based on condition experiments of flow sheet and flotation reagents, the flow sheet of Cu-selective flotation with reducing arsenic, recovering associated cobalt from tailings was adopted on this condition that grinding fineness is -74 μm 80%. The better results of the copper concentrate grade of 24.29% and copper recovery of 83.16% with the arsenic grade less than 3‰ were obtained. Meanwhile the Co-S concentrate grade of 4.72‰ with recovery of 58.04% was obtained.

Keywords: Arsenic-bearing copper ore; Selective flotation; Arsenic inhibitor; Associated cobalt

////////////////////////////////////
(上接 60 页)

Experimental Research on Beneficiation of a Low-grade and Large Flake Graphite Ore in Inner Mongolia

Zhang Tao, Cheng Feifei, Yu Yanghui, Cen Duidui

(Suzhou SINOMA Design & Research Institute of Non-metallic Minerals Industry co., Ltd., National Non-metallic Mineral Processing Engineering Technology Research Center, Suzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The study on beneficiation of a graphite ore in Inner Mongolia to exploit and utilize the fine scales and large flake graphite ore was carried on. In the roughing condition of grinding medium for the steel bar, grinding concentration of 60%, -0.15 mm content of 59.43%, flotation concentration of 23%, kerosene dosage 105 g/t, 2# oil dosage 55 g/t, flotation time of 3 min, the +0.3 mm concentrate with fixed carbon content of 90.37% and -0.3+0.15mm concentrate with fixed carbon content of 90.21% were obtained by the closed-circuit flowsheet of two-stage roughing grinding and flotation, one-stage scavenging, six-stage regrinding and seven cleaning, qualified large flake graphite pre-classification, middles returning. The comprehensive protection rate of the large scale of the product was 74.36%.

Keywords: Low -grade; Large flake Graphite; Beneficiation; Protection rate