

难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展

庞杰¹, 郑永兴², 戈保梁¹, 赖振宁¹, 王聪兵¹

(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)

摘要: 难选氧化铜矿物的高效回收一直是国内外选矿和冶金研究工作者的研究热点, 针对这种难处理的现状, 概述了近几年难选氧化铜硫化浮选的相关研究与进展。本文介绍了常规浮选法和选冶联合两个方面, 后者又包括氨浸-硫化沉淀浮选法、水热硫化-温水浮选法和硫化焙烧-浮选法。选冶联合在难处理氧化铜矿方面取得较好的研究成果, 是未来氧化铜矿物高效回收的研究方向。

关键词: 氧化铜矿; 浮选; 硫化; 选冶联合

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 05-0001-05

1 国内外铜矿资源概况

世界铜矿资源比较集中, 主要分布在智利、美国、秘鲁、加拿大等国。目前铜资源的最大储量国是智利, 占全球储量的28%。秘鲁占全球储量的13%, 第三是澳大利亚, 铜储量占全球的12%。根据美国地质调查局显示, 截止到2015年, 全球的铜储量约为6.9亿t, 较2004年的数据提高了2.2亿t。我国的铜矿储量丰富, 但是比较分散。铜矿资源主要集中在江西、内蒙古和云南, 其中江西的储量最为丰富, 比较著名的大型铜矿有德兴铜矿^[1]。截止2015年, 我国具有开采价值的氧化铜矿约占我国铜资源的25%。

我国铜资源中, 铜矿物以硫化矿为主^[2-3], 常见的有浸染状构造、角砾状构造、多孔状构造、胶状构造和放射状构造^[2]; 由于缺乏有效的开采技术和选别工艺, 使得可供工业开采和利用的铜矿非常少, 高品位的铜矿更是少之又少, 每年需要进口大量的铜精矿。随着矿业的发展, 铜矿资源得到不断开发利用, 易处理的铜资源不断减少,

难处理的铜矿物比例不断增大, 使得其资源储量不断增加。因此在技术上、经济上合理而有效的开发难选氧化铜矿成为当前重要的研究方向之一, 这对我国铜工业的发展和国民经济具有非常重要的意义。

氧化铜矿一般性质比较复杂, 处理方法也相应比较复杂。目前, 硫化浮选法是处理氧化铜矿最常用的方法, 联合流程处理也有大量报道。随着矿产资源的不断开发, 难处理矿石逐渐增多, 选冶联合是高效回收铜矿物的有效方法。本文首先介绍了氧化铜矿的常规选矿方法, 然后重点介绍了选冶联合新技术, 认为后者是未来难选氧化铜矿物高效回收的新动向。

2 常规选矿方法

目前工业上处理氧化铜的常规浮选法主要有两种^[4], 根据加入的药剂不同, 第一种是直接浮选法, 第二种是硫化浮选法。

2.1 直接浮选法

收稿日期: 2018-05-07

基金项目: 云南省应用基础研究计划面上项目(2017FB084); 云南省科技厅人培项目(KKSY201563041)

作者简介: 庞杰(1994-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 郑永兴(1986-), 男, 博士后, 副教授, yongxingzheng2017@126.com。

直接浮选法是处理氧化铜矿物最早的方法, 该方法的优势在于不需要任何活化剂, 只需通过添加不同的捕收剂对氧化铜进行浮选。但是该方法仅适用于性质不复杂、组成简单的氧化铜矿。按照捕收剂的分类可以分为胺类浮选法、螯合剂浮选法和脂肪酸浮选法。随着氧化铜矿石的不断开采, 品位越来越低, 矿石性质和组成越来越复杂, 导致直接浮选法的应用范围越来越杂, 急需开发氧化铜矿处理新技术。

2.1.1 胺类浮选法

胺类捕收剂是浮选氧化铜的良好捕收剂, 具有捕收性能好、回收率高的特点, 特别是处理蓝铜矿和孔雀石等氧化铜矿物。由于胺类药剂对很多脉石都具有选择性, 例如在选氧化铜矿的时候, 胺类捕收剂对孔雀石和石英都具有捕收性, 因此其选择性较差, 另外也由于其价格比较高, 在工业上并没有得到广泛的应用^[5-6]。

2.1.2 螯合剂浮选法

螯合剂浮选法是采用螯合剂作为捕收剂对氧化铜进行浮选。螯合剂不仅可以作为捕收剂, 同时也可以作为活化剂, 具有选择性强、稳定性好、易处理难选氧化铜矿的优点^[7]。B-310^[8]是一种新型的螯合剂, 呈强碱性, 对孔雀石等矿物有较强的捕收性能, 结果表明, 在难选氧化铜的浮选过程中, 铜回收率普遍提高 10.54%。北京矿冶研究总院研究了一种新型螯合剂 BJ-60, 该螯合剂能够和孔雀石和硅孔雀石等氧化矿物作用, 经过浮选试验研究后, 得到了较高的铜回收率和较高的精矿品位^[9]。

2.1.3 脂肪酸浮选法

脂肪酸浮选法是应用最早的浮选氧化铜的方法, 适用于孔雀石等脉石组成简单、品位较高的氧化铜矿, 但是对于矿石中含较多钙镁碳酸盐的矿物时, 分选效果极差^[10-11]。脂肪酸浮选法捕收性能好, 但选择性较差, 单一的纯脂肪酸应用比较少, 一般使用混合的脂肪酸。通常以脂肪酸作为捕收剂时, 还要加入碳酸钠、水玻璃等作为矿浆的调整剂和脉石的抑制剂。

2.2 硫化浮选法

硫化浮选法就是先用硫化钠、硫化铵、及硫化钙等其他硫化剂对氧化铜表面进行预先硫化, 再用黄药对其进行浮选。加入硫化钠后, 氧化铜表面形成 S^- 或 HS^- , 使其表面疏水, 强化了捕收剂的吸附, 从而使氧化铜得到有效的浮选。

硫化浮选法最重要的就是要控制好硫化钠的用量, 硫化钠既是氧化铜的活化剂也是抑制剂, 适量的硫化钠是氧化铜的活化剂, 使氧化铜表面的接触角变大, 可浮性增强, 而超过最佳量的硫化钠起抑制作用。在工业生产中, 为了避免这种抑制作用常常采用分段加药的方法来控制硫化钠的用量^[5]。戈保梁等^[12]采用硫酸铵微量溶解硅孔雀石, 硫酸铵溶解后能与铜离子形成铜氨络离子, 和黄药发生化学吸附从而活化硅孔雀石。张文彬等^[5]发现在孔雀石的浮选中, 硫酸铵可以促进其硫化反应, 并且可以避免过量硫化钠对孔雀石的抑制作用。研究表明, 在有硫酸铵的参与下, 精矿的品位也有所提高, 回收率提高了 10% 左右。杨春刚等^[13]对汤丹的氧化铜矿进行硫化钠的用量研究。研究表明, 在硫化钠的用量为 3000 g/t 时, 铜回收率达到最高。

3 选冶联合工艺

选冶联合工艺就是将冶金与浮选相结合的一种选别工艺。对于一些性质复杂、品位低的氧化铜矿物, 采用选冶联合往往可以取得更好的效果^[14]。

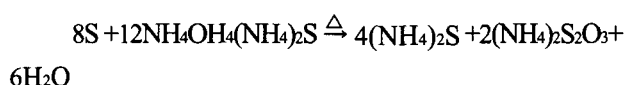
3.1 氨浸-硫化沉淀浮选法

氨浸-硫化沉淀浮选法^[15-17]是将矿石细磨并将矿浆与硫粉混合, 氧化铜矿物在一定的热压条件下加压浸出并被氨和二氧化碳溶解, 被硫离子沉淀成新的硫化铜。由于采用的是加热带压操作, 使得结合氧化铜相中有更多的铜进入矿浆溶液中。因为加入了硫粉, 从而在反应过程中一边硫化沉淀一边溶出铜氧化物, 使得氨型氧化物能够不断再生, 故而其能够保持较高的活性和浓度。矿浆不经过固液分离而直接进行蒸馏, 之后将矿石中的氧化铜浸出成为铜氨络合物, 用蒸氨的方法回

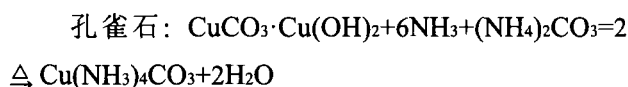
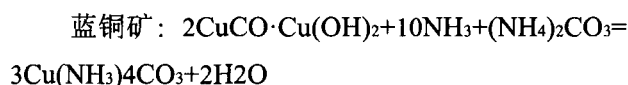
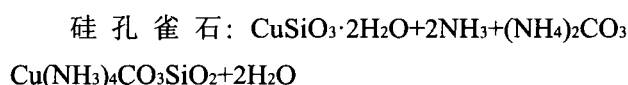
收氨和二氧化碳之后,将矿石中原有的自然硫化铜和沉淀于矿浆中的“人造硫化铜”用常规的浮选法回收硫化铜,从而避免了较为复杂的固液分离工序。

氧化铜矿物在氨浸硫化过程中发生的化学反应^[18]如下:

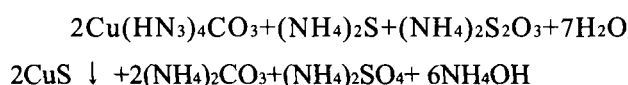
(1) 硫在氨性溶液中的反应:



(2) 氧化铜矿物在氨性溶液中的反应:



(3) 硫化沉淀反应:



金继祥^[18]采用氨浸-硫化沉淀浮选法处理汤丹的难选氧化铜,得到铜回收率86.4%,精矿品位30.85%的良好指标。杨耀宗等^[3]对氨浸-硫化沉淀浮选进行研究,取得铜回收率90.36%、铜精矿品位25.45%的效果。

3.2 水热硫化-温水浮选法

东川矿务局中心试验所曾提出了一种新的处理难选氧化铜的方法,即水热硫化-温水浮选法。水热硫化-温水浮选法是一种新的湿法冶金工艺,试际上是常规硫化浮选法的一个发展^[19-20]。该方法就是在热压条件下,使硫和氧化铜矿物发生化学反应,进行深度硫化,生成稳定并且易选的“人造硫化铜”矿物,最终在温水中用常规的浮选法浮选回收,该法在处理难选氧化铜矿方面取得了显著的效果。

水热硫化作业是将原矿磨至所需细度并且按比例与-0.15 mm的硫磺粉混合后加入到高压釜中,釜内设有机械搅拌装置^[18]。按预定要求的液固比加入一定量的水,启动高压釜,在热压条件下进

行硫化。其中硫磺的用量约为理论量的1.5倍,时间为3~4 h,温度在190~220℃之间,在矿浆温度为50℃左右时用黄药进行浮选^[21-22]。

近几年来,为了考察水热硫化-温水浮选法对于处理各种氧化铜矿石的适应性,我国先后对多种类型的难选氧化铜矿进行了探索试验,都获得了较好的结果。金继祥^[18]采用水热硫化-温水浮选法处理汤丹的难选氧化铜,进而得到铜回收率81.22%,精矿品位22.26%的良好指标。陈继斌^[21]曾用水热硫化-温水浮选法处理了几种难选氧化铜,结果表明用此方法比常规方法的回收率提高了12.75%~54.54%,精矿品位提高了3.92%~42.92%。周晓东等^[23]提出在水热硫化的基础上,将硫化环境由高压釜的高温高压改为在微波环境,由于水是一种极性分子,介电常数较高,可以吸收微波能进而强化水分子作用,起到高温高压的效果。微波硫化后,再用硫化钠进行浮选,结果表明在硫化时间较短时,精矿品位有明显提升。

水热硫化硫化法处理氧化铜虽然硫化效果很好,但毕竟是在高压釜中高温高压的环境下进行的,对设备的要求比较高,连续生产困难也较大。此外,高压釜的断面密封以及维修比较困难,管道腐蚀比较严重,大规模工业化应用较困难。

3.3 硫化焙烧-浮选法

硫化焙烧是指基于硫对有色金属铜、镍、铅和锌有较强的亲和力,在高温条件下通过添加硫化剂,使得有色金属氧化物转化为相应硫化物,而后采用常规的浮选药剂进行回收^[24-26]。近年来,该技术成为难处理有色金属氧化矿硫化的有效方法,尤其是在铅锌氧化矿方面有大量的报道^[27-30]。在氧化铜矿物的硫化焙烧方面,国内外学者也做了一些研究工作。韦华祖^[31]以孔雀石和石英混合样的硫化焙烧-浮选工艺在理论上的可靠性,推断在焙烧的较最佳条件下孔雀石的硫化焙烧产物可能是辉铜矿,为这一新工艺提供了一定的理论依据。刘纯鹏等^[32]对各种氧化铜矿物的硫化速率和动力学进行研究,发现当温度控制在300~350℃时,可以获得较理想的硫化效果。各种氧化铜矿物硫化速

率顺序为: $\text{CuO} > \text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2 > \text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

此外,在焙烧过程中极大地减小了细颗粒矿泥的比表面积,引起细粒矿泥的团聚,消除了矿泥对浮选结果的严重影响,从而有利于氧化矿物的浮选回收。因而使不能用选矿或其他方法直接进行处理的氧化矿找到了回收的新途径。

4 结 语

当前在处理氧化铜矿时,最为普遍的方法依然是直接硫化浮选法,然而直接硫化浮选法目前只能处理一些性质简单、矿物组成不复杂的氧化铜矿。对于品位低、含泥量大、嵌布粒度细、氧化率高的难选氧化铜的处理可以采用选冶联合等方法加以利用,难选氧化铜难选的原因往往不是单一的,需要根据矿石的性质等综合原因进行分析。总之,选冶联合工艺将成为未来难选氧化铜矿物高效回收研究的新动向。

参考文献:

- [1] 印万忠,吴凯.难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J].有色金属工程,2013,3(6):66-70.
- [2] 中国有色金属工业协会.铜矿选矿技术[M].长沙:中南大学出版社,2012.
- [3] 杨耀宗,王宗荣,金继祥.处理难选氧化铜矿石新工艺-氨浸硫化沉淀浮选法和热水硫化浮选法的研究[J].云南冶金,1989(1):20-22,48.
- [4] 李晓波,余夏静,王李鹏,等.新型活化剂X用于某难选铜矿浮选硫试验研究[J].矿产保护与利用,2011(2):21-23.
- [5] 刘殿文,张文彬,文书明.氧化铜矿浮选技术[M].北京:冶金工业出版社,2009.
- [6] Barbaro M, Urbina R H, Cozza C, et al. Flotation of oxidized minerals of copper using a new synthetic chelating reagent as collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 50(97):275-287.
- [7] 徐晓军.矿物选择性浮选螯合剂[J].国外金属矿选矿,1994(2):34-42.
- [8] 汤雁斌.新型螯合剂B-130提高难选氧化铜矿浮选指标应用研究[J].有色金属:选矿部分,2005(5):44-46.
- [9] 罗贺,苗大勇.氧化铜矿浮选方法探析[J].商品与质量·建筑与发展,2013(11):15-18.
- [10] 周晓东,王资.氧化铜矿的浮选[J].云南冶金,1995(5):21-26.
- [11] 郭月琴,宁新霞,牛芳银,等.陕西某贫铁矿石选矿试验研究[J].矿冶工程,2010,30(3):58-61.
- [12] 戈保梁,张文彬.硅孔雀石的活化浮选[J].云南冶金,1995(4):15-19.
- [13] 杨春刚,戈保梁,张晋禄,等.汤丹某难选氧化铜选矿试验研究[J].矿产综合利用,2017(1):37-41.
- [14] 王聪兵,郑永兴,陈禄政,等.氧化铅锌矿选矿工艺现状与进展[J].价值工程,2017,36(24):128-130.
- [15] 东川矿务局中心试验所.加压氨浸-硫沉淀-浮选联合工艺处理难选氧化铜矿[J].有色金属:冶炼部分,1977(11):49-54.
- [16] 东川矿务局中心试验所.加压氨浸-硫沉淀-浮选联合工艺处理难选氧化铜矿(续)[J].有色金属:冶炼部分,1977(11):49-54.
- [17] 罗良烽,文书明,周兴龙,等.氧化铜选矿的研究现状及存在问题探讨[J].现代矿业,2007,23(8):26-28.
- [18] 金继祥.东川汤丹难选氧化铜矿石新工艺试验进展[J].云南冶金,1997(2):22-30.
- [19] 张文彬.氧化铜矿浮选研究与试选[M].长沙:中南工业大学出版社,1992.
- [20] 毛素荣,杨晓军,何剑,等.难选氧化铜矿的处理工艺与前景[J].国外金属矿选矿,2008,44(8):5-8.
- [21] 陈继斌.水热硫化-温水浮选法处理难选氧化铜矿的试验[J].有色金属:选矿部分,1984(4):14-19.
- [22] 陈继斌.水热硫化法处理难选氧化铜矿[J].有色金属:选矿部分,1980(3):13-16.
- [23] 周晓东,纳锦屏.东川汤丹难选氧化铜矿微波辐照-常规浮选试验[J].昆明冶金高等专科学校学报,1996(1):53-58.
- [24] Zheng Yongxing, Liu Wei, Qin Wenqing, Kong Yan, Luo Honglin, Han Junwei. Mineralogical Reconstruction of Lead Smelter Slag for Zinc Recovery[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(5):783-791.
- [25] 郑永兴,文书明,王华,等.一种难处理氧化锌物料梯级硫化焙烧-浮选回收铅锌方法.[P] 中国:CN106755961A, 2017.
- [26] 郑永兴,文书明,王华,等.一种难处理氧化锌物料热化学表面改性-浮选回收铅锌方法.[P] 中国:N106756093A, 2017.
- [27] Zheng Yongxing, Liu Wei, Qin Wenqing, Han Junwei, Yang Kang, Luo Honglin. Selective Reduction of PbSO_4 to PbS with Carbon and Flotation Treatment of the Synthetic Galena[J]. Physicochemical Problems of Mineral

Processing,2015,51(2):525-546.

[28]Zheng Yongxing, Liu Wei, Qin Wenqing, Han Junwei, Yang Kang, Luo Honglin,Wang Dawei. Improvement for Sulfidation Roasting and its Application to Treat Lead Smelter Slag and Zinc Recovery [J].Canadian Metallurgical Quarterly,2015,54(1):92-100.

[29]Zheng Yongxing, Liu Wei, Qin Wenqing, Jiao Fen, Han Junwei, Yang Kang, Luo Honglin. Sulfidation Roasting of Lead and Zinc Carbonate with Sulphur by Temperature

Gradient Method[J].Journal of Central South University, 2015,22(5):1635-1642.

[30] 郑永兴, 王华, 文书明, 等. 一种含铅锌硫酸盐渣料强化硫化 - 浮选回收铅锌方法 [P]. 中国: CN106947871A,2017.

[31] 韦华祖. 孔雀石硫化焙烧 - 浮选的研究 [J]. 湖南有色金属, 1988(4):33-36.

[32] 刘纯鹏, 华一新, 谢宁涛, 等. 氧化铜矿物硫化速率及其硫化矿相的研究 [J]. 昆明工学院学报, 1986(1):41-51.

Research Status and Development of the Dressing-metallurgy Combination Processing of Refractory Copper Oxides

Pang Jie¹, Zheng Yongxing², Ge Baoliang¹, Lai Zhenning¹, Wang Congbing¹

(1.Faculty of Land Resource Engineering of Kunming University of Science and Technology, Kunming , Yunnan,China; 2.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The processing of refractory copper oxides has been a major research topic for both domestic and international beneficiation and metallurgical researchers. In view of the difficult status of the use of refractory copper oxides. Related research and progress of sulfurization-flotation technology in recent years are summarized, mainly introducing two methods of conventional flotation and dressing-metallurgy combination processing. The latter includes the dressing-metallurgy combination processing, including ammonia leaching sulfidization-flotation, hydrothermal sulfidation-followed by warm water flotation and sulfide roasting-flotation. On the part of refractory copper oxides,the dressing-metallurgy combination processing has achieved good research results, and it is the research direction of high efficiency recovery of copper oxide minerals in the future.

Keywords: Copper oxide;Flotation;Sulfide; Dressing-metallurgy combination processing

////////////////////////////////////
(上接 143 页)

Application of Centrifugal Separator in Poor Iron Ore Benefication

Song Yingliang ,Chen Zhonghang

(Department of Mineral Processing Engineering, Mining Engineering Institute, University of Science and Technology, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: Iron ore resources in China are characterized by poor, finer and more complicated, accompanied with the policy of energy saving, consumption reduction, high efficiency and environmental protection is put forward, it is become more important for the application of gravity separation equipment. Centrifugal separator is highly efficient separating equipment for recovering useful minerals from fine slime. It is widely used in industrial production. By summarizing the use of centrifugal separator, according to the basic principle and industrial application. The typical application of centrifugal separator and the function of the centrifugal separator are analyzed.

Keywords: Column magnetic separator ; Centrifugal separator; Spiral chute; Shaker