

玄武岩型难选氧化铜矿浮选 - 浸出联合工艺

李如超¹, 庄故章^{1,2}, 周平^{1,2}, 杨升旺^{1,2}(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 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: 采用浮选 - 浸出工艺处理含铜 0.94% 的玄武岩型氧化铜矿, 该铜矿物氧化率高, 嵌布粒度较细, 属于低品位难选氧化铜。通过硫化浮选法回收部分氧化铜矿及硫化铜矿, 可得到品位为 16.2%, 回收率为 50.7% 的浮选铜精矿, 通过硫酸浸出法回收浮选尾矿中的细粒级铜矿物, 浸出率达 87%, 此浮选 - 浸出工艺实现了铜矿物的有效回收。

关键词: 氧化铜矿; 浮选; 浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.002

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0008-05

随着我国对铜金属需求量的不断增加以及硫化铜矿资源的日益枯竭, 氧化铜矿资源的开发利用越来越受到关注, 目前氧化铜矿的选别技术已取得了长足的发展^[1-5]。浮选具有成本较低、技术成熟及设备简单等优点, 其中硫化浮选法是目前最广泛应用的氧化铜矿选别方法, 多年来学者们在氧化铜矿物的硫化浮选领域做了大量工作^[6-8]。然而, 我国的氧化铜资源存在品位低、嵌布粒度细、含泥多、处理难等问题, 单纯的硫化浮选法往往无法有效回收此类难选氧化铜资源, 浮选 - 浸出联合工艺对难选氧化铜有很好的适用性^[9]。

本次研究以老挝某玄武岩型浸染 - 细脉状铜矿石为对象, 铜品位低, 氧化率高, 且嵌布粒度细, 属于难选氧化铜。针对此矿石, 先采用硫化浮选法回收部分氧化铜矿物及硫化铜矿物, 考虑到铜矿物

有效回收, 采用酸浸法处理主要脉石为硅酸盐矿物的浮选尾矿。通过浮选和浸出优化实验, 取得了良好的技术指标, 为该铜矿的生产提供技术支持。

1 矿石性质及实验方法

1.1 矿石性质

本实验矿样采于银水山铜矿露天采场, 属碎裂玄武岩型浸染 - 细脉状铜矿石。表 1 为原矿多元素分析结果, 结果表明主要有价金属为铜; 表 2 为铜物相分析结果, 结果表明该矿物铜品位 0.94%, 铜氧化率为 72.4%, 为典型氧化铜矿, 含少量硫化铜; 镜下鉴定结果表明, 主要脉石为斜长石、绿泥石、绿帘石及少量石英, 与多元素分析结果一致, 且大部分铜矿物分布在脉石矿物裂隙中和脉石矿物内, 难以解离。

表 1 多元素分析结果 /%
Table 1 Multi-element analysis results

Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	V ₂ O ₅	Pb	Zn	As	S	F	Co	Ni	P	TFe ₂ O ₃	Ag*	Cu
13.60	52.36	4.30	5.18	2.60	3.12	0.20	1.19	0.042	0.28	0.020	0.025	0.43	0.099	0.0027	0.0086	0.22	9.82	3.82	0.94

* 单位为 g/t。

收稿日期: 2019-11-26; 改回日期: 2020-01-26

作者简介: 李如超 (1998-), 男, 本科生, 矿物加工工程专业。

通讯作者: 庄故章 (1967-), 副教授, 研究生导师, 主要从事磁电选矿工艺的研究工作。

表2 铜物相分析结果
Table 2 Results of copper phase analysis

名称	游离 氧化铜	结合 氧化铜	次生 硫化铜	原生 硫化铜	合计
含量/%	0.59	0.09	0.15	0.11	0.94
分布率/%	62.80	9.60	16.00	11.60	100.00

1.2 浮选实验方法

该矿含少量硫化铜矿物，通过铜矿物分别浮选和铜矿物混合浮选流程对比，硫化矿物和氧化矿物混合浮选的粗选、扫选和精选指标并不低于铜矿物分别浮选方案对应指标，且浮选流程更为简单，首先采用混合浮选工艺处理该氧化铜矿物。称取矿样 500 g，加入 XMQ-(250×100)mm 型锥形球磨机中磨矿，矿样浓度控制在 50 %。在 1.5 L 的实验室单槽浮选机中加药搅拌 2 min，充气 10~15 s，刮泡，产品经过滤、烘干、称重、制样，进行化学分析，计算各产品的选矿指标。

1.3 浸出实验方法

镜下鉴定和浮选尾矿水析均表明矿物嵌布粒度细、难解离，单一的浮选工艺无法获得较高的回收率，浮选尾矿进行浸出。

浮选尾矿 XRD 谱表明主要脉石为硅酸盐矿物，与原矿镜下鉴定和多元分析结果一致，为不耗酸矿物，宜选用酸浸法浸出。在常温常压条件下进行搅拌浸出实验，浸出剂选用硫酸。称取矿样 100 g，加入到 1000 mL 烧杯中，按“水-硫酸-水”的顺序加入一定量水和硫酸，烧杯移至 JJ-1 增力电动搅拌器下，搅拌一定时间，矿浆经抽滤后取浸出渣和浸出液化验，计算浸出率。

2 浮选实验

2.1 浮选条件实验

浮选工艺采用常规硫化-黄药浮选，浮选药剂选用硫酸铵、硫化钠、丁基黄药及松醇油，其中松醇油用量 50 g/t。因该矿物嵌布粒度细、难解离，硫酸铵、硫化钠及丁基黄药用量实验均在矿物较为充分解离条件下进行，根据磨矿细度曲线，

磨矿 25 min 时，-0.037 mm 90%。条件实验流程见图 1。

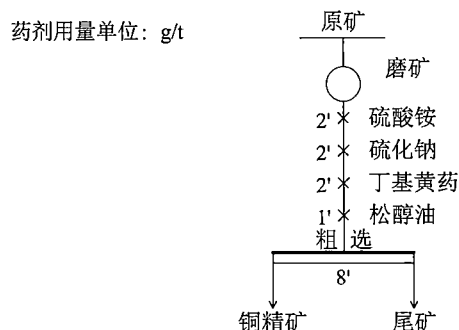


图1 浮选条件实验流程

Fig.1 Flotation condition test process

(1) 粗选硫酸铵用量实验

在自然 pH 值条件下，固定磨矿时间 25 min，硫化钠用量 1000 g/t，丁基黄药用量 200 g/t，松醇油用量 50 g/t 时，考察硫酸铵用量对矿物浮选效果的影响，实验结果见图 2。

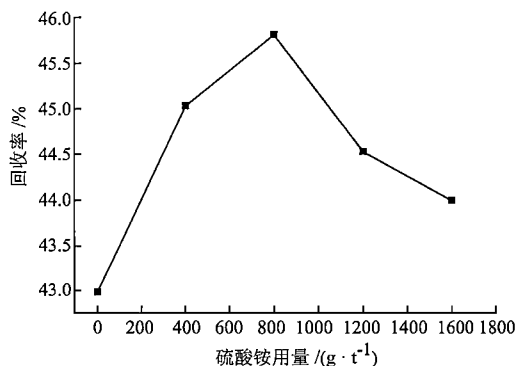


图2 硫酸铵用量对矿物浮选的影响

Fig.2 Effect of ammonium sulfate dosage on mineral flotation

图 2 表明，随着硫酸铵用量的增加，铜粗精矿回收率逐步升高，当硫酸铵用量为 800 g/t 时，铜粗精矿回收率较高，继续增加硫酸铵用量，铜回收率反而下降，因此确定硫酸铵用量为 800 g/t。

硫酸铵的加入可以不断清洗矿物表面，提高了矿物表面的活性，能显著提高孔雀石对丁基黄药的吸附能力；且加快了硫离子的氧化，从而消除了过量硫化钠对氧化铜矿浮选的抑制作用^[10-11]。而加大硫酸铵用量浮选回收率有所下降，可能是因为过量硫酸铵溶解氧化铜形成了铜氨络合物。

(2) 粗选硫化钠用量实验

在自然 pH 值条件下, 固定磨矿时间 25 min, 硫酸铵用量 800 g/t, 丁基黄药用量 200 g/t, 松醇油用量 50 g/t 时, 考察硫化钠用量对矿物浮选效果的影响, 实验结果见图 3。

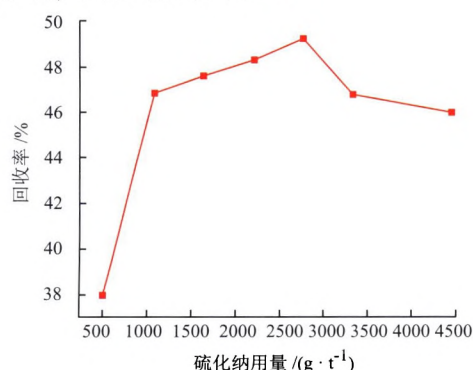


图3 硫化钠用量对矿物浮选的影响

Fig.3 Effect of sodium sulfide dosage on mineral flotation

由图 3 可知, 随着硫化钠用量的增加, 铜粗精矿回收率先升高后下降, 当硫化钠用量为 2500 g/t 时回收率最高, 继续增加硫化钠用量会明显抑制铜矿物的上浮, 因此确定硫化钠用量为 2500 g/t。

(2) 粗选丁基黄药用量实验

在自然 pH 值条件下, 固定磨矿时间 25 min, 硫酸铵用量 800 g/t, 硫化钠用量 2500 g/t, 松醇油用量 50 g/t 时, 考察丁基黄药用量对矿物浮选效果的影响, 实验结果见图 4。

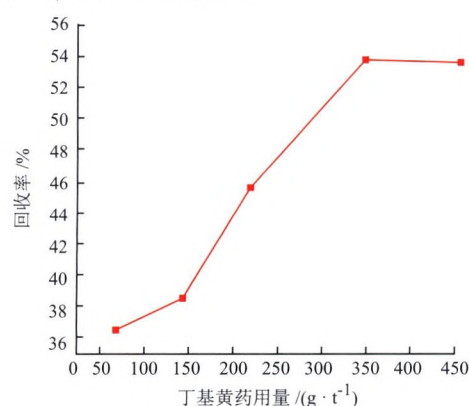


图4 丁基黄药用量对矿物浮选的影响

Fig.4 Effect of butyl xanthate dosage on mineral flotation

由图 4 可知, 随着丁基黄药用量的增加, 铜粗精矿回收率逐步上升, 但在丁基黄药用量为 300 g/t 时继续增加丁基黄药用量, 铜回收率无明

显变化, 因此确定丁基黄药用量为 300 g/t。

2.2 闭路流程实验

综合以上条件实验的结果, 确定粗选药剂制度为硫酸铵 800 g/t, 硫化钠 2500 g/t, 丁基黄药 300 g/t。采用图 5 “一粗二扫三精” 的流程进行了闭路实验, 实验结果见表 3。

表3 闭路实验结果

Table 3 Closed-circuit test results

磨矿细度	产品名称	品位 / %	回收率 / %
-0.074 mm 50%	精矿	15.2	44.5
	尾矿	0.54	55.5
-0.074 mm 75%	精矿	16.6	47.4
	尾矿	0.51	52.6
-0.045 mm 95%	精矿	16.2	50.7
	尾矿	0.48	49.3
-0.037 mm 95%	精矿	15.9	52.6
	尾矿	0.46	47.4

由表 3 可知, 随着磨矿细度的增加, 尾矿品位明显降低, 铜精矿回收率逐步升高, 精矿品位明显的先提高后略有降低。可以看出, 该矿磨矿细度越高, 回收效果越好, 考虑到磨矿水平及耗能问题, 确定磨矿细度为 -0.045 mm 95%。通过此浮选工艺, 可以获得铜精矿品位 16.2%, 回收率 50.7% 的选矿指标。

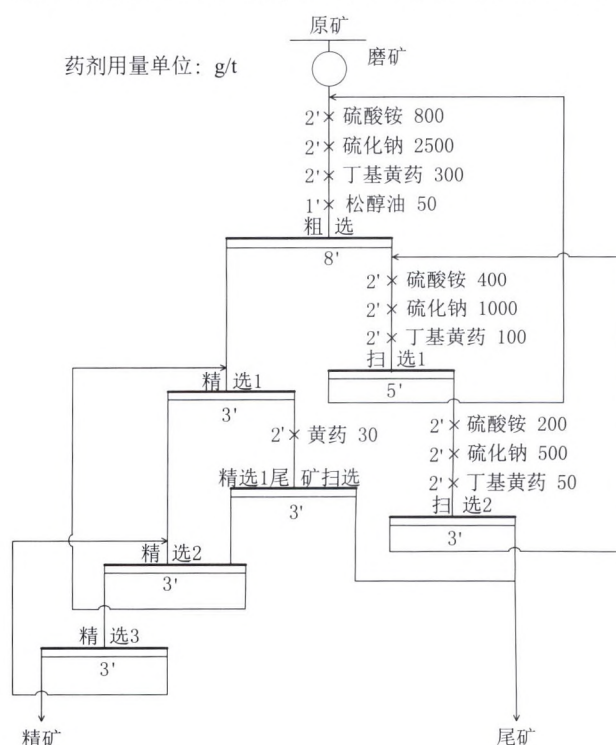


图5 浮选闭路流程

Fig.5 Flotation closed-circuit process

3 尾矿浸出实验

在常温常压条件下,进行硫酸浓度、液固比、浸出时间条件优化实验,实验结果见图6。

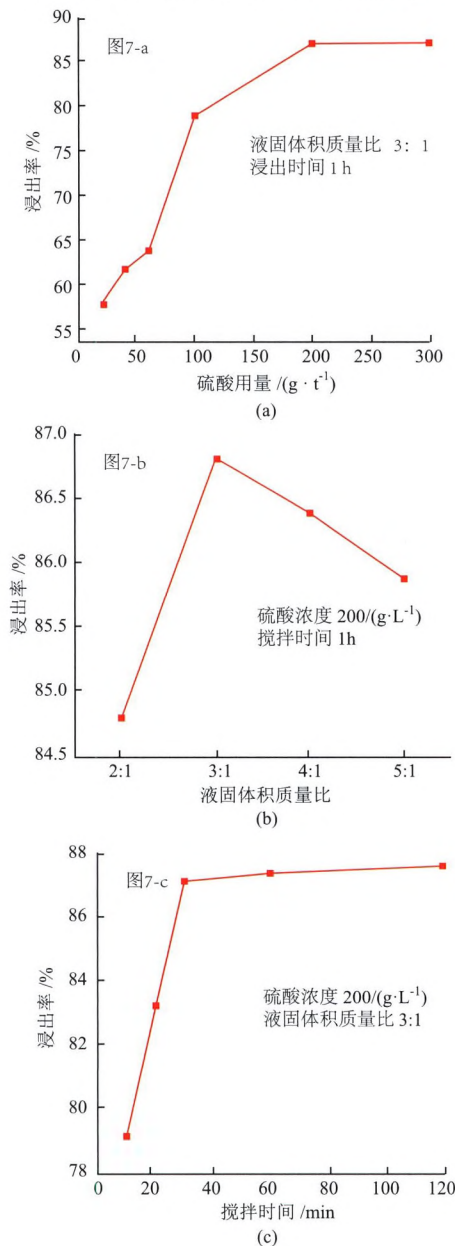


图6 不同浸出条件与浸出率关系

Fig.6 Relationship between different leaching conditions and leaching rate

由图6(a)中,随着硫酸浓度的增大,铜浸出率显著提高,超过200 g/L后,浸出率几乎不再提高,浸出率维持在87%左右,确定较佳硫酸浓度为200 g/L。由图6(b)看出,矿浆液固比在2:1~

3:1之间时,随液固比增大,矿浆黏稠度降低,矿粒扩散速度加快,铜浸出率明显提高;当液固比超过3:1后,会引起单位体积内矿粒数减少,不利于反应的进行,铜浸出率有所降低。因此,实验确定矿浆液固为3:1。由图6(c)中,随搅拌时间的延长,铜浸出率明显提高;当延长到30 min后,铜浸出率变化不大,说明此时反应已达到平衡状态,延长浸出时间对浸出率意义不大。因此,实验确定搅拌时间为30 min。

根据以上单因素条件实验结果,在常温常压下搅拌浸出氧化铜矿石。工艺参数为:硫酸浓度为200 g/L,矿浆液固比为3:1,搅拌时间为1 h,铜浸出率在87%以上,浸出效果较好。

4 结论

(1) 该矿氧化率高,属于难选氧化铜,且由于嵌布粒度较细,单纯浮选无法有效回收氧化铜。浮选-浸出联合工艺可得到理想的浮选回收率和浸出率,高效的回收了氧化铜资源。

(2) 原矿在磨矿细度-0.045 mm 95%条件下,采用“一粗二扫三精”的选别流程进行浮选,硫酸铵、硫化钠为调整剂,丁基黄药为捕收剂,松醇油为起泡剂,可得到品位16.2%,回收率50.7%的铜精矿,尾矿品位为0.48%

(3) 对品位为0.48%的浮选尾矿进行常温常压搅拌浸出,在硫酸浓度200 g/L、液固体比3:1、浸出时间30 min的条件下,铜浸出率为87%。

参考文献:

- [1] 邱廷省,郑锡联,冯金妮.氧化铜矿石选矿技术研究进展[J].金属矿山,2011(12):82-86.
- QIU T S, ZHENG X L, FENG J N. Research progress on beneficiation technology of copper oxide ore [J]. Metal Mine, 2011(12):82-86.
- [2] 武薇,童雄.氧化铜矿的浮选及研究进展[J].矿冶,2011,20(2):5-9.

- WU W, TONG X. Flotation of oxidized copper ore and its research progress [J]. Mining and Metallurgy, 2011, 20(02):5-9.
- [3] 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(6):71-75.
- YIN W Z, WU K. Present situation and prospect of beneficiation and smelting technology for refractory oxidized copper ores [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2013(6):71-75.
- [4] 白洁, 艾晶, 张行荣. 氧化铜矿浮选药剂研究与应用进展 [J]. 现代矿业, 2014, 30(12):48-51+59.
- BAI J, AI J, ZHANG X R. Research and application progress of flotation reagents for oxidized copper ores [J]. Modern Mining, 2014, 30(12):48-51+59.
- [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.
- LIU D W, ZHANG W B, WEN S M. Flotation technology of oxide copper ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [6] 文书明, 张文彬, 刘瑞邦. 硫化对氧化铜表面黄药吸附活性及吸附层稳定性的影响 [J]. 有色金属 (选矿部分), 1997(6):17-20.
- WEN S M, ZHANG W B, LIU B R. Effect of sulfide on xanthate adsorption activity on copper oxide surface and stability of adsorption layer [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 1997(6):17-20.
- [7] 蒋太国, 方建军, 毛莹博, 等. 铵 (胺) 盐在氧化铜矿强化硫化浮选中的应用进展 [J]. 矿产保护与利用, 2015(3):65-70.
- JIANG T G, FANG J J, MAO Y B, et al. Progress in the application of ammonium (amine) salts in the enhanced sulfide flotation of oxidized copper ores [J]. Protection and Utilization of Mineral Resources, 2015(3):65-70.
- [8] 宋凯伟, 李佳磊, 蔡锦鹏, 等. 典型氧化铜铅锌矿物浮选的表面硫化研究进展 [J]. 化工进展, 2018, 37 (9) :341-351.
- SONG K W, LI J L, CAI J P, et al. Research progress on surface sulfidation of typical oxidized copper, lead and zinc minerals by flotation [J]. Chemical Engineering Progress, 2018, v.37; No.324(9):341-351.
- [9] 余伟. 氧化铜矿石的选矿技术现状与发展 [J]. 世界有色金属, 2017(13):60-61.
- YU W. Status and development of beneficiation technology of copper oxide ore [J]. World Nonferrous Metals, 2017(13):60-61.
- [10] 张覃, 张文彬. 硫酸铵对黄药在孔雀石表现吸附的促进作用 [J]. 昆明理工大学学报 (理工版), 1997, 22(4):5-8.
- ZHANG Q, ZHANG W B. The promoting effect of ammonium sulfate on the performance adsorption of xanthate on malachite [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology Edition), 1997, 22(4):5-8.
- [11] 邢春燕, 贾瑞强. 氧化铜矿浮选中硫酸铵对 S^{2-} 消耗的影响实验 [J]. 现代矿业, 2012(4):70-71+80.
- XING C Y, JIA R Q. Experimental study on the effect of ammonium sulfate on S^{2-} consumption in flotation of oxidized copper ore [J]. Modern Mining, 2012(4):70-71+80.

Study on the Combined Flotation and Leaching Process of a Basalt Type Refractory Oxide Copper Ore

Li Ruchao¹, Zhuang Gu Zhang^{1, 2}, Zhou Ping^{1, 2}, Yang Shengwang^{1, 2}

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

Abstract: The basalt oxide copper ore containing 0.94% of copper was treated by floatation-leaching process. The copper ore belongs to the low-grade refractory copper oxide with high oxidation rate and fine dissemination particle size. The copper concentrate with a grade of 16.2% and a recovery of 50.7% can be obtained by sulfur flotation method to recover part of copper oxide and copper sulfide. The fine copper minerals from flotation tailings can be recovered by sulfuric acid leaching method with a leaching rate of 87%. This floatation-leaching process has realized the effective recovery of copper minerals.

Keywords: Copper oxide; Flotation; Leaching