

充气搅拌预处理对黄铜矿和磁黄铁矿浮选分离的影响

张福亚, 张建辉

(北矿机电科技有限责任公司, 北京 100160)

摘要: 为提高黄铜矿浮选中脱除磁黄铁矿的效果, 本文研究了通过充气搅拌预处理的方法实现黄铜矿和磁黄铁矿的有效分离。主要考查了加药顺序、搅拌时间和充气量与黄铜矿回收率的关系。研究结果表明, 先加药再充气调浆搅拌的效果要好于后先充气搅拌后加药的效果; 充气量的增加有助于提高黄铜矿回收率, 并且气量达到 $2 \text{ m}^3/\text{h}$ 后回收率变化平缓; 搅拌 $0\sim 35 \text{ min}$ 内黄铜矿回收率随搅拌时间增加而增加, 35 min 时回收率达到极高, 然后变化趋于平缓。以上现象可能的原因是, 磁黄铁矿的氧化消耗了矿浆中的氧气, 从而造成矿浆中没有足够的氧来参与黄药与黄铜矿的吸附过程。矿浆中充入空气后, 空气中的氧参与了磁黄铁矿的表面氧化, 从而保证了矿浆中有足够的氧来参与黄药在黄铜矿表面的吸附过程, 进而提高了黄铜矿的回收率。

关键词: 充气; 回收率; 矿浆; 吸附; 氧化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.028

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0165-04

世界原生铜产量的 90% 左右来自硫化矿, 而黄铜矿在铜矿物中所占的比例最大, 约占铜矿物的 $2/3$, 在我国众多的矿床工业类型中, 铜硫共生矿床是较为常见的一种形式^[1], 其中的磁黄铁矿等硫铁矿是其常见的伴生矿物^[2]。从宏观上来说, 磁黄铁矿在矿床中所占的比例、嵌布状态与黄铜矿的紧密结合程度决定了该矿石分选的难易程度^[3]。当磁黄铁矿中铁原子出现亏损而被硫元素替代, 同时又被介质中的铜离子活化时, 其可浮性有了大幅度的提高, 黄铜矿与磁黄铁矿的浮选分离难度增大, 导致获得较高质量或回收率的铜精矿成为选矿界的一大难题^[4]。磁黄铁矿一个重要特点是易氧化, 据报道在相同条件下, 磁黄铁矿的氧化速度是黄铁矿的 $20\sim 100$ 倍。蔡美芳等^[5]从环保角度出发对磁黄铁矿的氧化机理进行了较全面的论述。表面氧化的一个直接结果是影响其分选行为。磁黄铁矿在一定限度内氧化生成 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 时有单质硫产生, 但泥化后其比表面积大, 易严重氧化, 从而在表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 $\text{FeO}(\text{OH})$ 亲水层^[6], 可浮性下降, 矿浆中氧气被消耗则又会影响其他硫化矿的捕收^[7]。在前人研究的基础上, 本文尝试通过向矿浆中充入空气, 来氧

化磁黄铁矿的表面, 进而降低其可浮性。同时确保了矿浆中有足够多的氧气能够参与黄药在黄铜矿表面的吸附过程, 提高黄铜矿表面的疏水性。

1 试样和研究方法

1.1 实验矿样制备

原矿样取自云南文山某露天采场, 将现场取来的矿样晾干后, 破碎至 -2 mm , 利用“堆锥法”混匀、缩分, 选择具有代表性的矿样进行化学分析和物相分析, 剩余矿样留作实验样及备样, 矿石主要化学成分、矿石中主要矿物的含量以及矿石中的铜物相分析见表 1~3。

1.2 试剂与仪器

实验主要试剂: 硫酸锌, 松醇油均为化学纯, 乙基黄药为工业级。

设备仪器: XFD 型 (3L) 单槽浮选机, XMQ-240 $\times$ 90 型球磨机, XTLZ- $\Phi 260/\Phi 200$ 型真空过滤机, 101-4 型电热恒温鼓风干燥箱, 电子天平 (ES-103HA)。

1.3 搅拌-浮选实验方案

为探索充气搅拌对黄铜矿与磁黄铁矿分离的影响, 拟从一下几个方面展开研究, (1) 加药顺

收稿日期: 2021-08-29

作者简介: 张福亚 (1990-), 男, 助理工程师, 主要从事矿物加工工程。

表 1 矿石的主要化学成分/%
Table 1 Main chemical composition of the ore

Cu	Zn	Pb	Sn	Cd	In	TFe	Fe ²⁺ /S ²⁻	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
0.16	4.43	0.0065	0.088	0.015	0.0025	22.93	6.72	20.42	0.49	30.11	0.29
Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	P	As	S	C	烧失	Ag*
6.00	10.80	4.83	0.62	0.053	0.30	0.12	0.30	6.80	0.67	4.30	12.76

*单位为g/t。

表 2 矿石中主要矿物的含量/%
Table 2 Content of the main minerals in the ore

黄铜矿	铜蓝	闪锌矿	磁黄铁矿	黄铁矿	锡石	褐铁矿	石英	斜长石	辉石 角闪石	绿泥石	绢云母 黑云母	方解石	其他
0.43	微量	7.81	10.16	0.34	0.12	0.16	3.70	13.47	8.28	40.34	9.26	5.43	0.50

表 3 矿石中铜的化合物相分析结果
Table 3 Results of chemical phase analysis of copper in the ore

名称	原生 硫化铜	次生 硫化铜	自由 氧化铜	结合 氧化铜	合计
含量/%	0.145	0.006	0.0012	0.0078	0.16
分布率/%	90.63	3.75	0.75	4.87	100.00

序,依次为不充气条件下搅拌 15 min、不充气条件下搅拌 30 min、不加药充气 0.2 m³/h 条件下搅拌 15 min、加药充气 0.2 m³/h 条件下搅拌 15 min;

(2) 充气速率,依次为分别为 0、0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 m³/h 以及不充气条件;(3) 搅拌时间,依次为 0、15、15、25、35、15、55 min。实验的原则流程见图 1。搅拌和浮选都在同一台 XFD 型 (3L) 浮选机上进行。通过浮选机上的气量阀门和流量计来控制搅拌过程中气量的大小。浮选完成后将精矿和尾矿分别烘干、制样和化验。

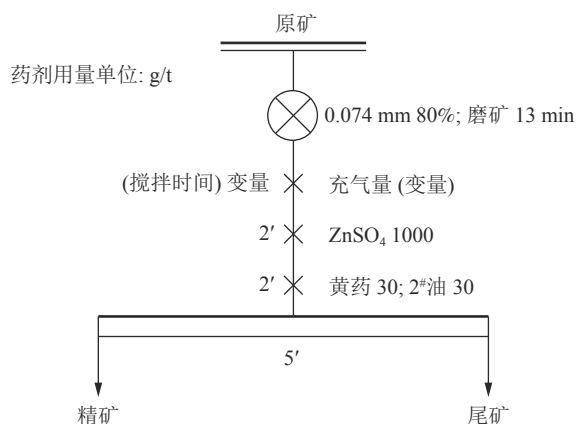


图 1 实验流程
Fig.1 Test flow chart

2 实验结果

2.1 加药顺序对黄铜矿回收率的影响

按照 1.3 节所述的加药顺序变量和原则流程开

展实验,计算黄铜矿回收率,所得结果见图 2。

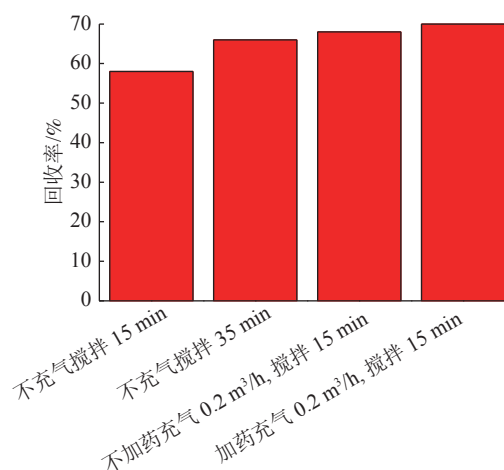


图 2 不同搅拌条件下的黄铜矿回收率
Fig.2 Recovery rate of chalcopyrite under different mixing conditions

通过图 2 可以发现,充气搅拌后黄铜矿回收率显著高于不充气的条件,不充气搅拌 35 min 时比不充气搅拌 15 min 时的回收率提高了约 8 个百分点,可能是随着搅拌时间延长,矿浆中不断地卷入空气所致。不加药充气搅拌 15 min 的回收率就高达 68%,加药充气搅拌 15 min 的回收率高达 70%。综上所述,充气条件下的回收率要显著高于不充气的条件,并且充气前加药比充气结束后加药的效果要稍好一些。

2.2 充气速率对黄铜矿回收率的影响

按照 1.3 节所述的搅拌时间变量和原则流程开展实验,加药顺序为先加药后充气搅拌,搅拌时间为 35 min,实验结果见图 3。

从图 3 可知,从不充气到充气量为 0.05 m³/h,回收率就有显著提升,从 66% 提高到 71%,并且随着充气速率的增加,黄铜矿的回收率逐渐上升,充气速率达到 0.2 m³/h 后回收率变化趋于平

缓。可见充气对黄铜矿回收有明显的促进作用并且本实验中最佳的充气速率为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

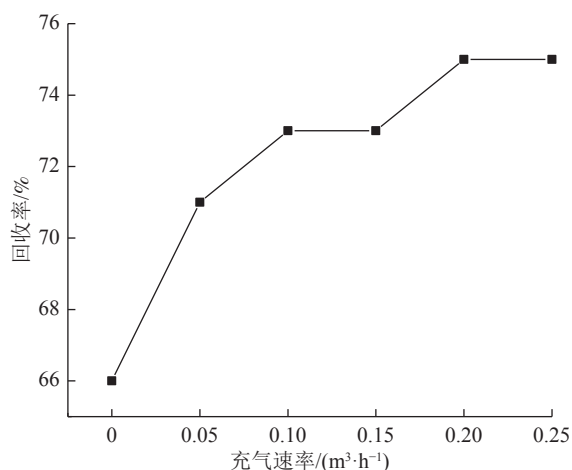


图3 充气速率与黄铜矿回收率的关系

Fig.3 Relationship between the inflation rate and the recovery rate of chalcopyrite

2.3 搅拌时间对黄铜矿回收率的影响

考查了6种不同搅拌时间对回收率的影响，固定充气速率为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

根据图4可知，随着搅拌时间的延长，黄铜矿的回收率逐渐提高，在搅拌时间为35 min时达到较大值，超过35 min后随着搅拌时间延长，回收率变化趋于平稳。可见对于充气搅拌预处理来说，搅拌时间有个较优值，超过该值后则搅拌效果不再有提升。本实验中最佳的充气搅拌时间为35 min。

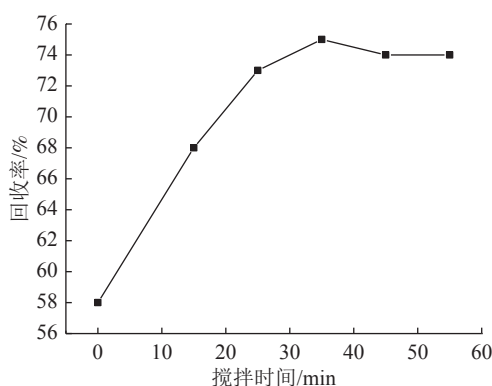


图4 搅拌时间与黄铜矿回收率的关系

Fig.4 Relationship between mixing time and the recovery rate of chalcopyrite

3 结论

(1) 磁黄铁矿属于容易氧化的矿物，矿浆中充入空气后能够将其有效氧化，进而降低其可浮

性。并且先加药再充气搅拌的效果要好于先充气后加药。

(2) 充气搅拌的搅拌时间和搅拌充气速率都有其较优值，超过较优值后充气搅拌对指标的改善效果将不再提高。

(3) 磁黄铁矿属于易氧化矿物，其在矿浆中的氧化过程消耗了矿浆中的氧从而造成矿浆中没有足够的氧来参与黄药与黄铜矿的吸附过程，进而造成黄药不能有效吸附在黄铜矿表面。矿浆中充入空气后，空气中的氧参与了磁黄铁矿的表面氧化，从而保证了矿浆中有足够的氧来参与黄药在黄铜矿表面的吸附过程，进而提高了黄铜矿的回收率。

(4) 先加药再搅拌的设计与工业上在搅拌槽中添加药剂的设计相一致，在工业上具备可实现性。搅拌时间和搅拌充气速率也可以在工业设备上进行调整，探索合适的放大方法，将充气搅拌的工艺实现工业化。所以当务之急是开发具备充气功能的调浆搅拌槽并推广至合适的工业现场。

参考文献：

- [1] 孙若凡, 刘丹, 杜钰, 等. 黄铜矿、方铅矿分离研究现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2021(4):80-86.
- SUN R F, LIU D, DU Y, et al. Research status and development of separation of chalcopyrite and galena[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):80-86.
- [2] 邱显扬, 马先峰, 何晓娟, 等. 磁黄铁矿与黄铜矿浮选分离研究进展[J]. 矿业工程, 2011, 9(6): 29-32.
- QIU X Y, MA X F, HE X J, et al. Research progress in flotation separation of pyrrhotite and chalcopyrite[J]. Mining Engineering, 2011, 9(6): 29-32.
- [3] 赵清平, 蓝卓越, 童雄. 铜离子对闪锌矿、黄铁矿浮选的选择性活化机理研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):27-38.
- ZHAO Q P, LAN Z Y, TONG X. Activation mechanism of selective flotation of sphalerite and pyrite by copper[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):27-38.
- [4] 马先峰, 邱显扬, 何晓娟, 等. 黄铜矿与磁黄铁矿选别性质差异研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2012(6):35-38.
- MA X F, QIU X Y, HE X J, et al. Study on the difference in the separation properties of chalcopyrite and pyrrhotite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(6):35-38.
- [5] 蔡美芳, 党志. 磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展[J]. 环境污染与防治, 2006(1):58-61.

CAI M F, DANG Z. Research progress on oxidation mechanism of pyrrhotite and prevention and control of acid mine wastewater[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006(1):58-61.

[6] 王双玉, 袁致涛, 刘磊, 等. 磁黄铁矿型铜铁多金属矿选矿研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2018(5):13-20.

WANG S Y, YUAN Z T, LIU L, et al. Research progress of

pyrrhotite-type copper-iron polymetallic ore beneficiation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(5):13-20.

[7] 刘能云, 邓海波, 王虹. 分离高硫磁铁矿中磁黄铁矿的研究进展[J]. *有色矿冶*, 2009, 25(5):17-20.

LIU N Y, DENG H B, WANG H. Research progress in separating pyrrhotite from high-sulfur magnetite[J]. *Nonferrous Mining and Metallurgy*, 2009, 25(5):17-20.

Effect of Aerated Stirring Pretreatment on the Flotation Separation of Chalcopyrite and Pyrrhotite

Zhang Fuya, Zhang Jianhui

(Beikuang Electromechanical Technology Co., Ltd., Fengtai, Beijing, China)

Abstract: Aerated stirring pretreatment to achieve effective flotation separation of chalcopyrite and pyrrhotite has been studied in this paper. It is mainly investigated the relationship between the dosing sequence, mixing time and aeration rate and the recovery rate of chalcopyrite. The results of the study show that the effect of adding chemicals before aerated stirring is better than that of adding chemicals after aerated stirring; the increase of aeration rate helps to increase the recovery rate of chalcopyrite, and the recovery rate changes gentle after the rate reaches $2 \text{ m}^3/\text{h}$; the recovery rate of chalcopyrite increases with the increase of stirring time within $0 \sim 35 \text{ min}$ of stirring, and the recovery rate reaches highest at 35 min and then tends to be gentle. The possible reason for the analysis of the above phenomenon is that the oxidation of pyrrhotite consumes the oxygen in the pulp, resulting in insufficient oxygen in the pulp to participate in the adsorption process of xanthate on chalcopyrite surface. After the slurry is filled with air, the oxygen in the air participates in the surface oxidation of pyrrhotite, thereby ensuring that there is enough oxygen in the slurry to participate in the adsorption process of xanthate on the surface of chalcopyrite, thereby increasing the chalcopyrite's recovery rate.

Keywords: Aeration; Recovery; Pulp; Absorption; Oxygen