

河北某钒钛磁铁矿尾矿中回收铜实验研究

张作金¹, 周振华¹, 吴天来¹, 杨帅峰¹, 张庆丰^{1,2}, 黄文露¹

(1. 承德宝通矿业有限公司, 河北 承德 067000; 2. 河北钢铁集团滦县司家营铁矿有限公司, 河北 唐山 063000)

摘要:这是一篇矿物加工工程领域的论文。随着选矿技术的不断发展和对矿产资源重视程度的提高,对于尾矿综合利用的研究越来越多。采用化学多元素分析、SEM等技术对某钒钛磁铁矿选铁尾矿中的铜矿物进行表征,研究表明其中主要有价元素为铜,且主要以硫化铜形式存在。在选矿工艺研究方面,以河北某钒钛磁铁矿尾矿为研究对象,选用丁基黄药、A8及MK305对选铁尾矿中的铜进行浮选回收实验,通过单一捕收剂实验、组合捕收剂实验、捕收剂用量实验以及2#油用量实验,确定在A8:MK305用量比为1:1,粗选捕收剂用量为45 g/t,2#油为7.5 g/t时,获得较佳的浮选技术指标。闭路实验结果表明,选铁尾矿经过一次粗选、一次扫选后,得到的精矿经再次磨矿至-0.074 mm含量大于85%,添加生石灰12 kg/t,经过一次粗选、三次精选、两次扫选,可以得到品位18.94%的铜精矿,回收率为60.88%,实现了选铁尾矿中金属铜的回收利用。

关键词:尾矿;浮选;铜矿物;组合捕收剂;矿物加工工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.005

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2023)03-0027-04

铜是工业应用较多的金属之一,在国民经济发展中占有重要地位,矿石中低品位铜矿物的回收对于矿石的综合利用具有重要的意义。铜在矿物中主要以硫化铜和氧化铜两种形式存在,其他形式存在较少。硫化铜具有良好的疏水性^[1-2],硫化铜在浮选过程中影响精矿品位的主要脉石矿物为硫化铁,因此可认为硫化铜的回收主要是与黄铁矿以及其他脉石矿物的高效分离,目前常用的铜矿物回收方法主要为浮选法^[3-5]。何庆浪等^[6]利用组合捕收剂浮选铜品位为0.3%低品位铜矿得到精矿品位为17%、回收率为77.65%的指标。王显强等^[7]在研究原矿含铜0.77%的低品位铜矿时采用优先浮选+混合浮选的方法,最终得到精矿品位为22.62%、回收率为86.78%的良好指标。张世民^[8]在处理云南某低品位铜矿时原矿品位为0.47%,通过一次粗选三次精选一次扫选的浮选工艺流程,最终得到铜精矿品位和回收率高达17.56%和90.80%。

河北承德某大型铁矿选厂,年排放尾矿量约400万t,其中尾矿中铜的品位约为0.035%。尽管

铜品位远低于国家标准中规定的铜矿边界品位和工业品位,但是选铁尾矿细度较细,在回收铜的过程中可以节省大量的采矿、碎矿及磨矿等成本。本实验研究对象为该厂的选铁尾矿,尾矿中铜的品位较低,属于超贫难选类型铜矿。通过系统的工艺矿物学研究和组合捕收剂流程实验,最终实现铜金属的有效回收,减少矿产资源的流失,促进了尾矿的综合利用。

1 选铁尾矿性质分析

实验矿样取自河北省承德市某钒钛磁铁矿选铁尾矿,对其进行化学多元素分析及SEM镜下分析。

1.1 选铁尾矿化学多元素分析

选铁尾矿的化学多元素分析结果见表1。

表1 选铁尾矿化学多元素分析/%

Table 1 Chemical multivariate analysis of ferrous tailings						
MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂
9.78	9.15	36.62	4.3	1.07	21.6	1.86
MnO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Cu	S		
0.253	13.45	0.0214	0.056	0.212		

收稿日期:2021-01-20

作者简介:张作金(1992-),男,工程师,硕士,研究方向为矿物分选及矿物综合利用。

通信作者:张庆丰(1966-),男,教授级高级工程师,硕士,研究方向为矿物分选理论与技术。

从表 1 可以看出, 尾矿中铜的品位为 0.056%, 铜是主要的回收有价元素, 此外尾矿中 SiO_2 的含量达到 36.62%, 是主要的脉石矿物。

1.2 SEM 镜下分析

矿物镜下分析结果见图 1, 选铁尾矿中铜矿物以黄铜矿为主, 另有少量的斑铜矿、铜蓝及蓝辉铜矿。黄铜矿主要呈不规则状嵌布于脉石矿物中, 有少量呈微、细粒星点状嵌布于脉石矿物中, 另外还有微量黄铜矿呈交代残余结构嵌布于斑铜矿中, 黄铜矿的嵌布粒度较集中于 0.01~0.12 mm, 黄铜矿颗粒嵌布粒度最粗可达 0.20 mm。

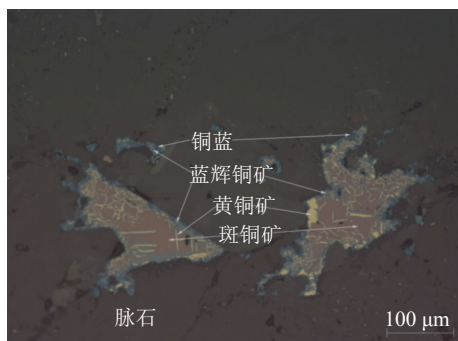


图 1 选铁尾矿 SEM 分析

Fig.1 SEM analysis of iron tailings

2 实验方案

2.1 实验药剂

实验用的选矿药剂捕收剂包括丁基黄药、A8 及 MK305, 起泡剂 2[#]油。

2.2 实验方法

选取铁尾矿样品磨矿至 -0.3 mm 全通过, 称取 400 矿样于 1 L 浮选槽中按照药剂制度进行浮选实验, 药剂初步探索实验流程见图 2。采用一次粗选和一次扫选的流程, 浮选得到的产品进行称重、烘干制样并进行化验分析。

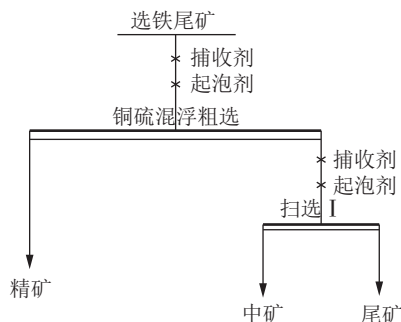


图 2 条件实验流程

Fig.2 Flowchart of conditional test

3 实验结果与讨论

3.1 单一捕收剂选择实验

通过对选铁尾矿进行相关分析表明, 铜主要以黄铜矿形式存在。黄铜矿具有良好的可浮性, 目前对于黄铜矿的浮选多选用黄药, 但是也有选厂为了获得较好的选别指标数据, 采用混合药剂进行浮选。将选铁尾矿磨矿至 -0.3 mm 对其进行浮选实验, 其中粗选捕收剂用量为 45 g/t, 2[#]油为 7.5 g/t; 扫选捕收剂用量为 22.5 g/t, 2[#]油为 3.75 g/t。实验结果见表 2。

表 2 捕收剂种类实验结果
Table 2 Test results of type of collector

捕收剂	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
丁基黄药	精矿	1.21	1.96	41.95
	中矿	0.73	1.15	14.91
	尾矿	98.06	0.025	43.14
	给矿	100.00	0.056	100.00
A8	精矿	1.28	2.24	50.93
	中矿	1.71	0.535	16.25
	尾矿	97.01	0.019	32.82
	给矿	100.00	0.056	100.00
MK305	精矿	1.17	3.01	62.55
	中矿	0.85	0.473	7.16
	尾矿	97.98	0.017	30.29
	给矿	100.00	0.056	100.00

由表 2 可知, 使用 A8 药剂和 MK305 均可得到良好的浮选指标, 且指标均优于丁基黄药。选用 MK305 药剂可以获得良好的精矿品位, 但是精矿产率较 A8 药剂低; 使用 A8 药剂精矿产率高, 但是总回收率较 MK305 低; A8 和 MK305 作为捕收剂得到的浮选指标优于丁基黄药, 因此本实验采用 A8 和 MK305 混合药剂作为选铁尾矿中铜回收的捕收剂。

3.2 组合捕收剂配比实验

为了考查组合捕收剂在选铁尾矿中回收铜的效果, 按照 MK305 和 A8 药剂 1:1、2:1、1:2 的比例进行组合捕收剂浮选实验, 药剂制度为粗选捕收剂用量为 45 g/t, 2[#]油为 7.5 g/t, 扫选捕收剂用量为 22.5 g/t, 2[#]油为 3.75 g/t。实验结果见表 3。

由表 3 可知, 在 MK305 和 A8 两种捕收剂按照 1:1 配比条件下, 得到的粗选精矿品位为 1.89%, 精矿+中矿回收率达到 72.82%, 说明此时的药剂配比使得两种捕收剂具有良好的协同作用, 因此选择 MK305 与 A8 捕收剂按照 1:1 的质量进行配比。

表3 捕收剂配比实验结果
Table 3 Test results of collector type

捕收剂配比 (MK305:A8)	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
1:1	精矿	1.75	1.89	58.58
	中矿	1.23	0.652	14.24
	尾矿	97.02	0.016	27.18
	给矿	100.00	0.056	100.00
2:1	精矿	2.06	1.72	62.93
	中矿	1.35	0.281	6.72
	尾矿	96.59	0.017	30.35
	给矿	100.00	0.056	100.00
1:2	精矿	1.92	1.73	59.00
	中矿	1.92	0.368	12.53
	尾矿	96.16	0.017	28.47
	给矿	100.00	0.056	100.00

3.3 捕收剂用量实验

MK305 与 A8 按照 1:1 的质量进行配比，考查不同捕收剂用量条件下对浮选指标影响，药剂制度为粗选捕收剂用量为 35 g/t、45 g/t、55 g/t、65 g/t，粗选 2#油用量 7.5 g/t。实验结果见图 3。

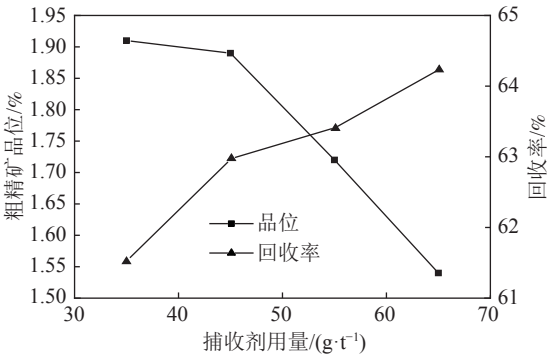


图3 捕收剂用量对浮选指标影响
Fig.3 Effect of collector amount on flotation index

由图 3 可知，随着捕收剂用量的不断增加，粗选铜精矿的品位不断降低，但回收率逐渐上升。粗选铜精矿品位降低的原因是选铁尾矿中含有黄铁矿，黄铁矿的可浮性同黄铜矿相似，随着捕收剂用量的增加，使得黄铁矿也被分选到铜精矿中，导致精矿品位降低。综合考虑粗选铜精矿品位及回收率的变化，确定适宜的捕收剂用量为粗选 45 g/t，此时粗精矿品位为 1.89%，粗选精矿回收率为 62.46%。

3.4 2#油用量实验

MK305 与 A8 按照 1:1 的质量进行配比，捕收剂用量为粗选 45 g/t，考查不同 2#油用量 6.5g/t、7.5g/t、8.5g/t、9.5g/t 条件下对浮选指标影响，实验结果见图 4。

从图 4 中可以看出，随着 2#油用量的增加，

粗选精矿的品位不断降低，而粗选精矿回收率不断升高，当 2#油用量超过 7.5 g/t 时，铜总回收率增长缓慢，而粗选精矿品位下降较多，综合考虑选择适宜的 2#油用量为粗选 7.5 g/t，此时粗选精矿品位为 1.87%，粗选精矿回收率为 62.75%。

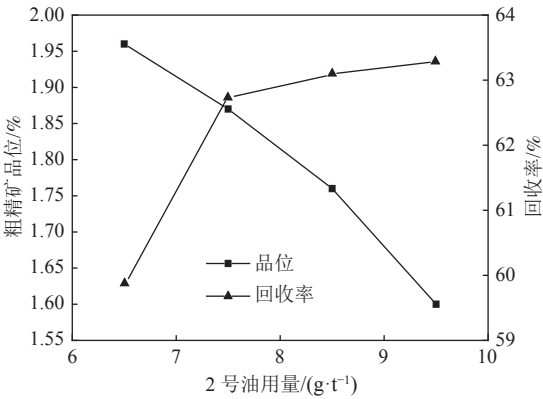


图4 2#油用量对浮选指标影响
Fig.4 Effect of 2# oil dosage on flotation index

3.5 闭路实验

经过前期的开路探索实验发现，得到的粗精矿经过磨矿至细度为-0.074 mm 含量≥85%，添加生石灰 12 kg/t，经过一次粗选、三次精选、两次扫选作业，可以得到品位超过 17% 的铜精矿。按照此工艺进行了闭路实验，闭路实验流程见图 5，实验结果见表 4。

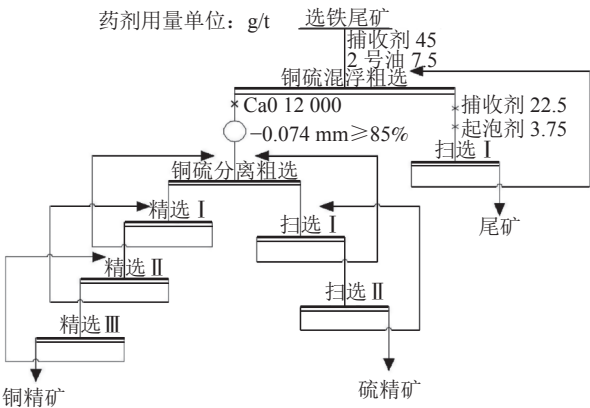


图5 浮选闭路流程
Fig.5 Flow chart of flotation circuit

表4 浮选闭路实验结果
Table 4 Closed-circuit flotation test results

产品名称	产率/%	铜品位/%	回收率/%
铜精矿	0.18	18.94	60.88
硫精矿	1.35	0.31	7.47
尾矿	98.47	0.18	31.65
给矿	100.00	0.056	100.00

闭路实验结果表明，铜硫混合浮选一次

粗选、一次精选后得到的粗精矿进行磨矿至-0.074 mm 含量 $\geq 85\%$ ，经过一次粗选、三次精选、两次扫选，可获得品位为 18.94%、回收率为 60.88% 的铜精矿，实现了选铁尾矿中低品位铜矿物的回收利用。

4 结 论

(1) 某选铁尾矿中铜主要以黄铜矿形式存在，铜的品位为 0.056% 左右。

(2) 单一捕收剂实验结果表明，MK305 药剂可以获得良好的精矿品位，使用 A8 药剂得到的精矿产率高。捕收剂联合使用实验结果表明，MK305 和 A8 按照质量比 1:1 配制、用量为粗选 45 g/t 时，可获得良好的浮选技术指标，此时粗精矿品位为 1.89%，回收率为 62.46%。

(3) 对选铁尾矿闭路实验结果表明，通过铜硫混合浮选得到的粗精矿再磨再选，可得到品位为 18.94%、回收率为 60.88% 的铜精矿，指标较好，可应用到实际工业中，对于低品位铜尾矿的综合利用具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 肖炜, 田小松. 云南迪庆铜铅锌硫化矿浮选分离研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1):65-70.
- XIAO W, TIAN X S. Study on flotation separation of copper-lead-zinc sulfide ore in Diqing Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):65-70.
- [2] 张磊, 戴惠新, 杜五星. 铜锌硫化矿分离工艺现状[J]. 矿产综合利用, 2019(1):1-6.
- ZHANG L, DAI H X, DU W X. Research progress of copper-

zinc sulfide ore separation technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):1-6.

[3] 沈继财. 部分快速浮选新工艺在某硫化铜矿中的应用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(1):48-50.

SHEN J C. Study on new flowsheet of part of the fast flotation for some sulfide copper ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1):48-50.

[4] 潘自维. 新疆难处理铜矿浮选试验研究与应用[J]. 矿产综合利用, 2019(3):31-35.

PAN Z W. Experimental study and application of flotation of complex refractory copper ore in Sin Kiang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):31-35.

[5] 万丽, 周少珍, 曾克文, 等. 安徽某铜硫矿选矿工艺优化试验[J]. 矿产综合利用, 2019(6):41-44.

WAN L, ZHOU S Z, ZENG K W, et al. Experimental research on beneficiation technology of a copper-sulfur ore from Anhui[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):41-44.

[6] 何庆浪, 韩彬, 童雄, 等. 组合捕收剂浮选低品位铜矿的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(5):29-33.

HE Q L, HAN B, TONG X, et al. Experimental study on flotation of low grade copper ore with combined collector[J]. Mineral Conservation and Utilization, 2015(5):29-33.

[7] 王显强, 戈保梁, 张晋禄. 某低品位铜矿浮选工艺研究[J]. 矿冶, 2016, 25(5): 19-22.

WANG X Q, GE B L, ZHANG J L. Study on flotation technology of a low grade copper ore[J]. Mining and Metallurgical, 2016, 25(5): 19-22.

[8] 张世民, 叶国华, 张爽, 等. 云南某低品位硫氧混合型铜矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2016(3):40-43.

ZHANG S M, YE G H, ZHANG S, et al. Study on flotation of a low grade mixed copper ore with sulfur and oxygen in Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2016(3):40-43.

Study on Copper Recovery From Tailings of a Vanadium Titanomagnetite in Hebei

Zhang Zuojin¹, Zhou Zhenhua¹, Wu Tianlai¹, Yang Shuaifeng¹, Zhang Qingfeng^{1,2}, Huang Wenlu¹
(1.Chengde Baotong Mining Co., Ltd., Chengde, Hebei, China; 2.Hebei Iron and Steel Group Luanxian
Sijiaying Iron Mine Co., Ltd., Tangshan, Hebei, China)

Abstract: This is a paper in the field of mineral processing engineering. With the continuous development of mineral processing technology and the improvement of the degree of attention to mineral resources, more and more researches on the comprehensive utilization of tailings have been carried out. Chemical multivariate analysis, SEM and other techniques were used to characterize the copper ore in a vanadium titanomagnetite iron tailings, the study shows that the main valence element is copper, and mainly exists in the form of copper sulfide. A vanadium-titanium magnetite tailings in Hebei was used as a research object.

(下转第 37 页)

vanadium extraction study[J]. *Rare Metals*, 2020, 44(7):753-761.

[13] Xin L, Pengfei X, Xinghong D, et al. Influencing factors and kinetics analysis on the leaching of iron from boron carbide waste-scrap with ultrasound-assisted method[J]. *Ultrasonics-Sonochemistry*, 2017.

[14] 杨静翎, 金鑫. 酸浸法提钒新工艺的研究[J]. 北京化工大学学报 (自然科学版), 2007, 34(3):254-257.

YANG J L, JIN X. Research on the new process of vanadium extraction by acid leaching[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2007, 34(3):254-257.

[15] 向俊一. 转炉钒渣钙化提钒工艺优化及提钒尾渣综合利用基础研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2018.

XIANG J Y. Basic research on the optimization of vanadium extraction process and comprehensive utilization of vanadium tailings from converter vanadium slag calcification [D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.

[16] 叶国华, 何伟, 路璐, 等. 常温常压下含钒钢渣直接硫酸浸钒的研究[J]. *稀有金属*, 2013, 37(5):807-813.

YE G H, HE W, LU L, et al. Study of direct sulfuric acid leaching of vanadium from vanadium-containing steel slag at room temperature and pressure[J]. *Rare Metals*, 2013, 37(5):807-813.

Investigation of Acid Leaching of Vanadium Slag under the Atmospheric Pressure

Xiong Yuting, Wang Ling, Liu Jianxin, Jia Lanbo, Liu Shuxian, Nie Yimiao

(Hebei Province Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology, College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. The vanadium slag of a steel plant in Chengde, Hebei Province was used as the object of study. In view of the production of toxic and harmful gases of the current process of "sodium roasting-vanadium extraction by water leaching" of vanadium slag, low recovery of vanadium and the failure of comprehensive utilization of valuable metals. Based on the thermodynamic study of Fe-V-H₂O system, the effects of grinding fineness, reaction temperature, sulfuric acid concentration, liquid-solid ratio, leaching reaction time and stirring speed on vanadium slag leaching were investigated under atmospheric condition. The results show that leaching temperature, sulfuric acid concentration and liquid-solid ratio have significant effects on vanadium slag leaching. Under the conditions of particle size of D₉₅ for 16 μm, reaction temperature for 90 °C, liquid-solid ratio for 8:1, concentration of H₂SO₄ for 4 mol/L, leaching time for 8 h and stirring speed for 400 r·min⁻¹, vanadium leaching rate is 86.33%. The amorphous SiO₂ produced in the process of acid dissolution may cover the surface of incompletely dissolved mineral particles and hinder the further acid dissolution of them.

Keywords: Vanadium slag; Non-roasting; Acid leaching under atmospheric pressure; Vanadium leaching rate; Metallurgical engineering

////////////////////////////////////
(上接第30页)

Using butyl xanthate, A8 and MK305 for flotation recovery of copper in iron tailings, it is determined that the optimum flotation technical index is obtained when the A8:MK305 dosage ratio is 1:1 and the crude collector dosage is 45 g/t, 2[#] oil is 7.5 g/t, through single collector test, combined collector test, collector dosage test and 2[#] oil dosage test. The results of closed circuit test show that the coarse concentrate obtained after one coarse separation and one sweep of iron tailings is ground again to -0.074 mm content ≥85%, and the copper concentrate of 18.94% grade can be obtained by adding quicklime 12 kg/t, coarse concentrate after one coarse separation, three cleaning and two sweep operation, and the recovery rate is 60.88%. In this experiment, the recovery and utilization of metal copper in iron tailings are realized.

Keywords: Tailings; Flotation; Copper minerals; Combined collector; Mineral processing engineering