

新疆某铜矿的浮选实验

窦源东¹, 吴凯¹, 王涛², 唐俊杰³(1. 烟台黄金职业学院环境与材料工程系, 山东 烟台 265401; 2. 莱州市瑞海矿业有
限公司, 山东 烟台 261400; 3. 招远市北截金矿有限公司, 山东 烟台 265499)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。新疆某铜矿石中矿物组成复杂、属于复杂难选氧化铜矿。矿石中硫化铜占总铜的 35.67%, 游离氧化铜和结合氧化铜占总铜的 64.33%。脉石矿物种类多且与目标矿物之间嵌布关系复杂。采用先浮硫化铜矿物, 再浮氧化铜矿物的原则流程进行了选矿工艺技术条件研究。针对该矿石性质, 开展浮选条件实验, 获得较佳工艺参数: 磨矿细度-0.074 mm 65%, 石灰用量为 2500 g/t、捕收剂 Z-200 用量为 100 g/t、硫化钠用量为 1750 g/t、硫酸铵用量为 550 g/t、戊基钠黄药用量为 160 g/t。在较佳磨矿细度和药剂用量下, 开展闭路浮选实验, 闭路流程可以获得硫化铜精矿和氧化铜精矿两种产品, 其混合铜精矿中 Cu 的品位为 25.59%, Ag 的品位为 507.27 g/t, 铜回收率为 73.07%, 银总回收率为 70.27%。本研究为该氧化铜矿资源的高效利用提供了技术支撑。

关键词: 矿物加工工程; 氧化铜; 硫化铜; 先硫后氧; 硫化浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.026

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 05-0154-06

我国的氧化铜矿石普遍具有品位低、嵌布粒度细、含泥多、处理难的特点, 这使得其选矿成为一个难题^[1-2]。近年来随着易选硫化铜矿资源越来越少, 因此对复杂难选的氧化铜矿的合理开发利用研究工作已日益变得重要。氧化铜矿石种类多, 因此在一定程度上增大了氧化铜矿浮选的难度^[3-4]。新疆库尔勒地区巴音铜矿石矿物组成复杂、属于复杂难选氧化铜矿, 主要含铜矿物为蓝铜矿、孔雀石; 其次铜蓝与少量辉铜矿; 游离氧化铜和结合氧化铜占比较高; 主要脉石矿物是石英、角闪石、粘土、白云石、方解石、绿泥石等。部分铜矿物铜蓝与孔雀石嵌布粒度极细, 矿石中结合氧化铜与硅孔雀石含量较高, 极大影响铜的浮选回收。

本研究针对新疆某难选氧化铜矿, 开展了详细的工艺矿物研究, 查明了该氧化铜矿石性质。通过浮选实验确定了合理的浮选工艺流程和药剂制度, 有效回收了矿石中的铜。同时综合回收了矿石中伴生的银, 为实现该氧化铜矿资源的高效利用提供了技术支撑。

1 矿石性质

1.1 原矿化学多元素分析

由表 1 原矿化学多元素分析的结果可知, 原矿主要回收的有价成分为 Cu 和 Ag, Pb、Zn、Au 等金属元素含量甚低, 不具备回收价值, 有害元素 As 的含量很低。

表 1 原矿化学多元素分析结果/%
Table 1 Chemical multiple analysis results of raw ore

Cu	Pb	Zn	S	TFe	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P	Mn	CaO	As	Ag*	Au*
1.57	0.016	0.025	0.71	6.51	46.97	7.26	12.29	0.161	0.146	6.12	0.17	28.12	<0.1

*单位为 g/t。

收稿日期: 2022-04-05

作者简介: 窦源东 (1978-), 副教授, 从事矿产资源高效利用与研究工作。

1.2 原矿矿物组成和相对含量分析

原矿中主要矿物及其相对含量，结果见表 2。

表 2 原矿主要矿物组成及相对含量
Table 2 Main mineral composition and relative content of raw ore

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
黄铁矿、磁黄铁矿	1.10	角闪石(少量长石、云母)	32.00
方铅矿、白铅矿	0.02	绿泥石	5.00
闪锌矿、菱锌矿	0.04	白云石、方解石	9.00
黄铜矿	0.01	石英	25.00
铜蓝	0.50	粘土矿物	6.30
孔雀石(含少量蓝铜矿)	0.89	硬锰矿、软锰矿、菱锰矿	2.00
磁铁矿、褐铁矿、赤铁矿	14.00		

1.3 铜化学物相分析

对原矿中的铜进行化学物相分析，结果见表 3。

表 3 铜物相分析
Table 3 Analysis results of copper phase

名称	原生硫化铜	次生铜	氧化物	总铜
含量/%	0.01	0.55	1.01	1.57
占有率/%	0.64	35.03	64.33	100.00

由表 3 铜物相分析的结果可知，原矿中的铜主要以氧化物形式存在，其次为次生铜矿，原生硫化铜占有率很低。

2 实验方法

浮选法是铜矿石选矿的常用方法，其中硫化浮选^[5]是目前处理混合铜矿石的主要方法。前期的探索实验结果表明，在精矿铜回收率相当的情况下，优先浮硫化铜再浮氧化铜工艺比混合浮铜工艺可以取得更好的技术指标，因此实验采用先硫后氧分选工艺。

3 结果与讨论

3.1 磨矿细度条件实验

考查磨矿细度对浮选指标的影响，实验流程见图 1，实验结果见图 2。由图 2 磨矿细度实验结果得到，随着磨矿细度的增加，混合精矿中的铜品位先上升后下降，回收率先快速上升，然缓慢上升再下降。分析原因是磨矿细度过粗不利于粗粒铜矿物上浮，磨矿细度过细会由于铜矿物和脉石矿物过磨泥化使浮选效果变差。综合考虑，确定适宜的磨矿细度为-0.074 mm 65%。

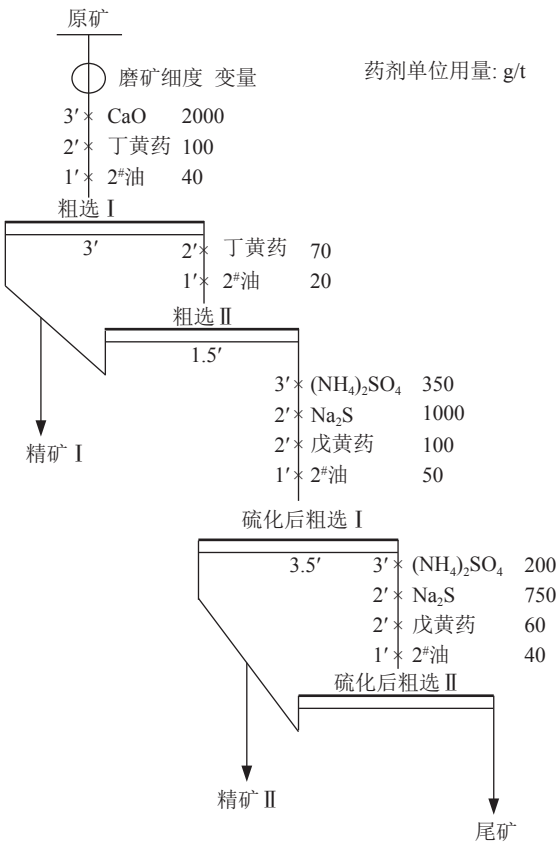


图 1 磨矿细度实验流程
Fig.1 Test process of grinding fineness

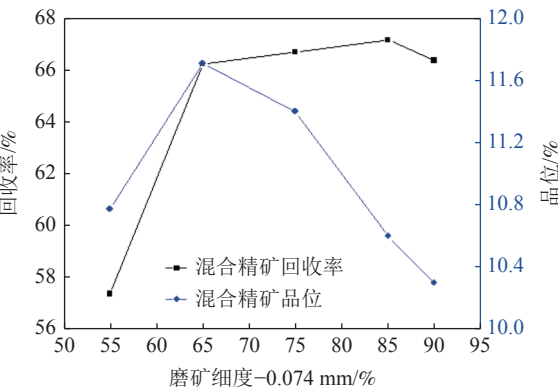


图 2 磨矿细度试验结果
Fig.2 Test results of grinding fineness

3.2 石灰用量条件实验

石灰常用于提高矿浆 pH 值，抑制黄铁矿，以创造适宜的浮选矿浆环境。考查石灰用量对浮选指标的影响。在磨矿细度在-0.074 mm 65%，捕收剂为丁黄药 100 g/t，石灰用量为变量，2#油 40 g/t，实验流程见图 3，实验结果见图 4。

从图 4 实验结果可知，随着石灰用量的增加，铜粗精矿的回收率呈上升趋势，在石灰用量

以 2500 g/t 时回收率出现最高点, 之后变化不明显; 精矿铜品位先上升后下降, 此时矿浆的 pH 值 11。综合考虑, 硫化铜浮选时石灰用量以 2500 g/t 为宜。

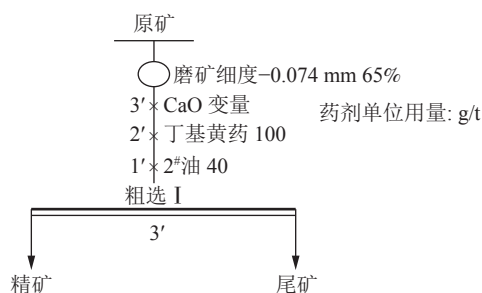


图3 石灰用量试验流程
Fig.3 Test process of CaO volume

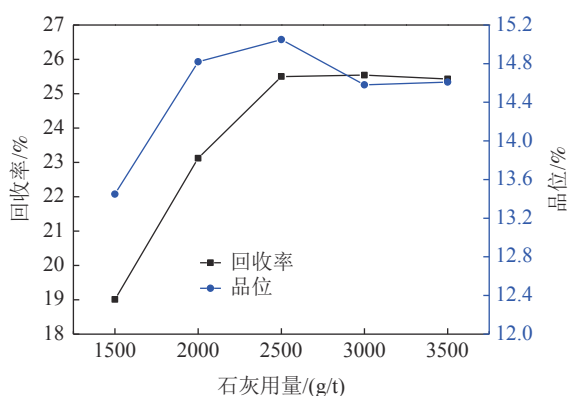


图4 石灰用量对浮选指标的影响

Fig.4 Test of varied CaO volume for flotation

3.3 捕收剂种类及用量条件实验

考查捕收剂种类对浮选指标的影响。在磨矿细度在-0.074 mm 65%，CaO用量为2500 g/t，磨矿细度为-0.074 mm 65%，实验流程见图1，实验结果见图5。从图5的实验结果表明，几种捕收剂作为硫化铜捕收剂时，精矿中铜的回收率相差不大，选择Z-200时，粗矿品位较高，Z-200对于铜的浮选，显示出了比其他捕收剂较强的捕收能力与较好的选择能力，综合考虑指标及生产成本及生产控制等因素，选用Z-200作为硫化铜矿物的浮选捕收剂。

为了确定Z-200对硫化铜浮选的较佳用量效果，进行了Z-200用量实验。实验流程见图1，实验结果见图6。图6的实验结果表明，随着Z-200用量的增加，铜粗精矿含Cu品位有少许上升后即出现小的下降，总体变化不大，但精矿中铜的回收率逐渐增加，提升较大，从精矿品位与回收率二者关系来看，Z-200用量以100 g/t为宜。

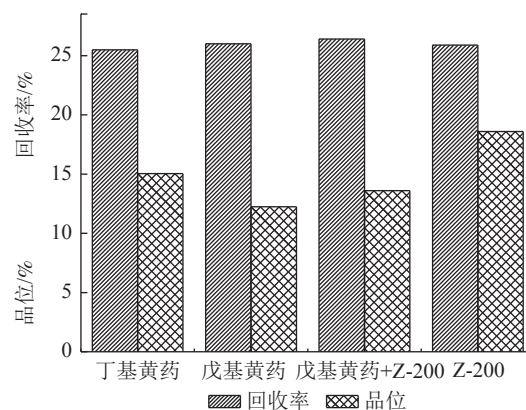


图5 捕收剂种类实验结果

Fig.5 Test results of collectors

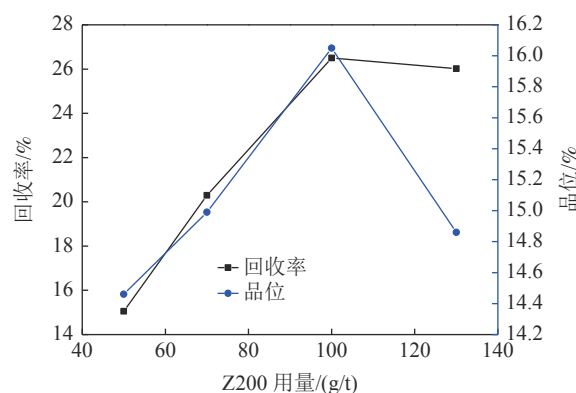


图6 Z-200用量对浮选指标的影响

Fig.6 Test of varied Z-200 volume for flotation

3.4 硫化钠用量实验

氧化铜矿的硫化浮选，关键在于控制硫化钠的用量及pH值。硫化钠用量不足，活化不够；硫化钠过量，pH值过高，造成抑制。因此控制矿浆中HS⁻及S²⁻的量，消除过剩硫离子的不利作用，就是硫化浮选法的关键^[6]。因此，进行了硫化钠用量实验，硫化钠用量实验工艺流程见图7，实验结果见图8。

图8的实验结果表明，硫化钠分段添加为宜，这可避免由于硫化钠一次性添加造成矿浆pH值升高较快而造成硫化效果不好。另外，随着硫化钠用量的增加，粗精矿产率增加，含铜品位相应呈下降趋势，铜作业回收率也相应提高，但当硫化钠用量粗选一超过1000 g/t时、粗选二超过750 g/t时，铜的回收率开始下降。因此，硫化钠用量以粗选一1000 g/t时、粗选二为750 g/t为宜。

3.5 硫酸铵用量实验

控制合适的pH值对氧化铜矿物的硫化作用起

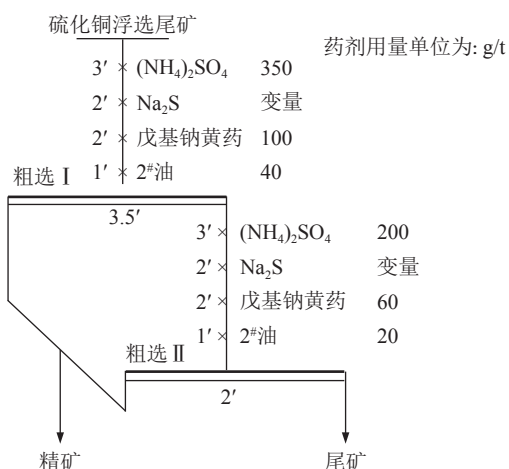


图7 硫化钠用量实验流程
Fig.7 Test process of Na₂S volume

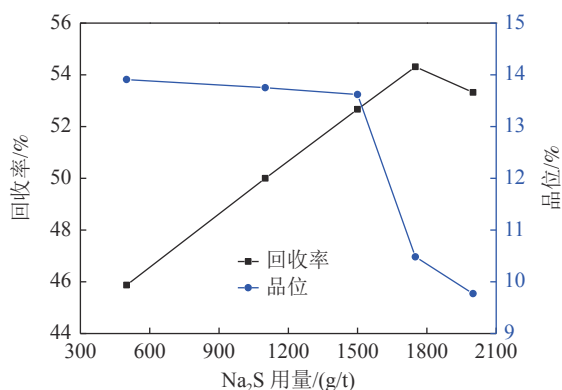


图8 硫化钠用量对浮选指标的影响
Fig.8 Test of varied Na₂S volume for flotation

着重要的作用, 硫酸、硫酸锌、硫酸铝、硫酸铵等可用来降低矿浆的 pH 值, 其中硫酸铵的效果最好。矿浆中硫酸铵的存在, 可加速硫化过程, 生成较为牢固的硫化铜薄膜, 并且沉积在矿物表面上的胶体硫化铜也显著减少^[7-8]。

硫酸铵用量实验工艺流程见图7, 实验结果见图9。由图9的实验结果可以得出, 氧化铜浮选时, 随着硫酸铵用量的增加, 氧化铜粗精矿的产率和品位均呈上升趋势, 说明硫酸铵的加入对氧化铜的浮选是有利的, 在氧化铜的两段粗选分别添加硫酸铵超过 350 g/t 与 200 g/t 时, 氧化铜粗精矿含铜品位和回收率开始下降。因此, 硫酸铵用量以粗选一为 350 g/t, 粗选二硫酸铵用量 200 g/t 为宜。

3.6 捕收剂实验

矿石氧化铜含量较高, 也可以选择螯合类捕收剂与黄药类捕收剂联合协同作用来改善氧化铜

的表面性质, 提高其可浮性^[9]。通过探索实验发现, 捕收剂的联合使用对该铜矿效果并不明显, 精矿中铜的回收率相差不大, 考虑到生产成本等因素, 选用单一戊基黄药作为氧化铜矿物的浮选捕收剂较为合适。

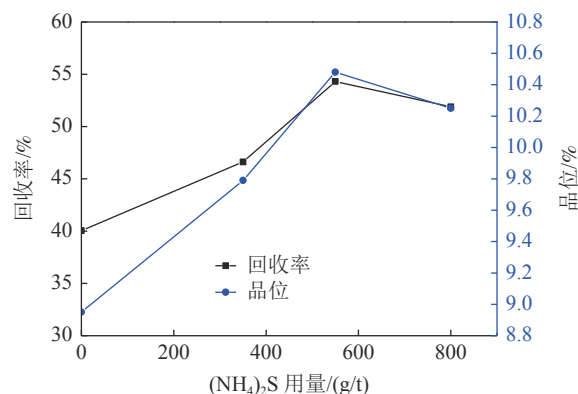


图9 硫化铵用量对浮选指标的影响
Fig.9 Test of varied (NH₄)₂S volume for flotation

戊基黄药剂用量工艺流程见图7, 实验结果见图10。从图10的实验结果可知, 随着戊基黄药用量的增加, 氧化铜粗精矿的产率和铜的回收率呈上升趋势, 当戊基黄药的用量超过 (100+60) g/t 时, 铜的回收率基本稳定不变, 因此, 粗选戊基黄药用量以 (100+60) g/t 为宜。

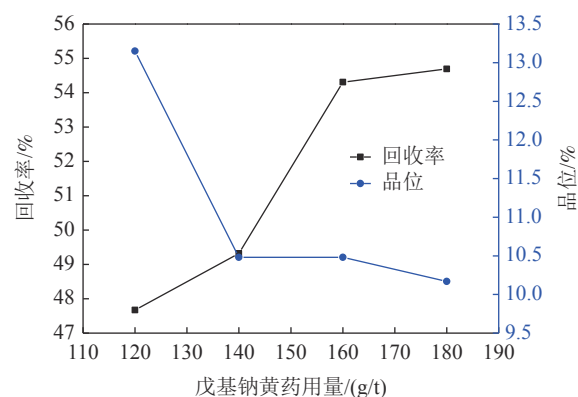


图10 戊基钠黄药用量对浮选指标的影响
Fig.10 Test of varied sodium amyl xanthate volume for roughing flotation

3.7 全流程闭路实验

根据硫化铜及氧化铜条件实验结果, 进行了全流程闭路实验。全流程闭路实验工艺流程与药剂条件见图11, 实验结果见表4。

由表4的实验结果可知, 采用“先硫后氧”优先浮选工艺流程处理该铜矿石, 可以获得两种选矿产品: 硫化铜精矿和氧化铜精矿。精矿 I 含

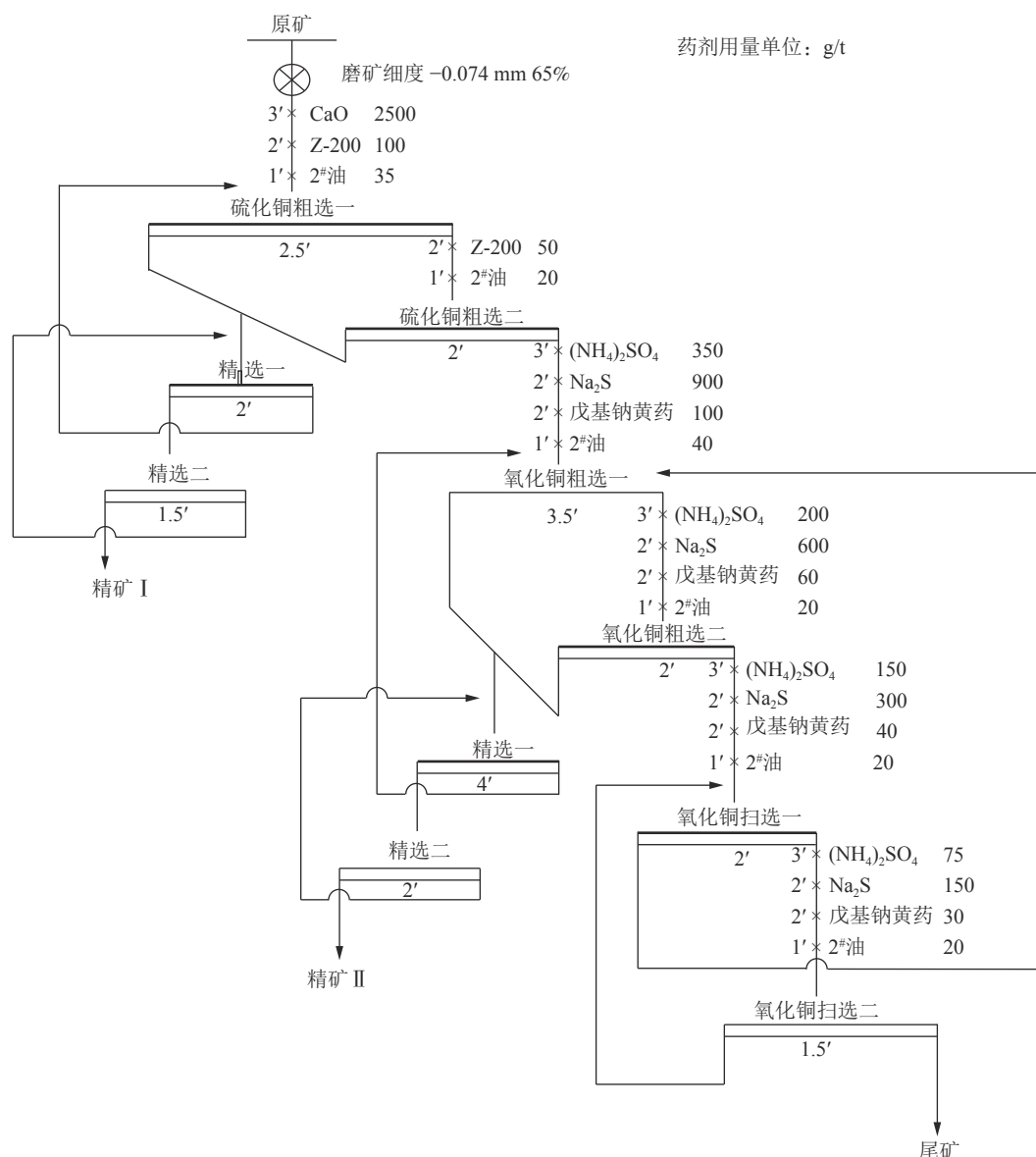


图 11 闭路试验流程

Fig.11 The closed circuit flotation test

表 4 闭路实验结果

Table 4 Result of closed circuit of flotation

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ag*	Cu	Ag
精矿 I	0.99	39.35	1338.07	25.51	42.05
精矿 II	3.37	21.55	263.77	47.56	28.22
混合精矿	4.36	25.59	507.68	73.07	70.27
尾矿	95.64	0.43	9.79	26.93	29.73
原矿	100.00	1.52	31.50	100.00	100.00

*单位为 g/t

Cu 为 39.35%，铜回收率为 25.51%，含 Ag 为 1338.07 g/t, Ag 回收率 42.05%；精矿 II 含 Cu

21.55%，铜回收率为 47.56%，含 Ag 263.77 g/t, Ag 回收率 28.22%。精矿 I 与精矿 II 混合后形成混合金矿，混合精矿含 Cu 25.59%，含 Ag 507.68 g/t, 铜总回收率为 73.07%，银总回收率为 70.27%。

3.8 尾矿再磨再选实验

考虑到浮选尾矿中的铜含量偏高，考虑可能是因为部分含铜矿物由于嵌布粒度细，在磨矿时未充分解离的原因导致。所以进行了氧化铜浮选尾矿再磨再浮实验，实验结果见表 5。从表 5 的实验结果可知，尾矿再磨再选对降低尾矿中铜的损失率作用不大。

表 5 尾矿再磨再浮实验结果
Table 5 Results of tailings regrinding and flotation test

-45 μm 含量/%	产品名称	产率/%	Cu品位/%	Cu作业回收率/%
75	精矿 ^a	3.46	0.68	5.87
	尾矿 ^a	96.54	0.39	94.13
	原矿 ^a	100.00	0.40	100.00
85	精矿 ^a	4.11	0.63	6.51
	尾矿 ^a	95.89	0.39	93.49
	原矿 ^a	100.00	0.40	100.00
95	精矿 ^a	3.97	0.64	6.37
	尾矿 ^a	96.03	0.39	93.63
	原矿 ^a	100.00	0.40	100.00

4 结 论

(1) 新疆某铜矿石矿物组成复杂、属于复杂难选氧化铜矿。主要回收的有价成分为 Cu 和 Ag，Cu 品位为 1.57%，银品位为 28.12 g/t。主要脉石矿物是石英、角闪石、粘土、白云石、方解石、绿泥石等。

(2) 原矿中的铜主要以氧化物形式存在，占有率为 64.33%，其次为次生铜矿，占有率为 35.03%，原生硫化铜占有率很低，仅为 0.64%。部分铜矿物铜蓝与孔雀石嵌布粒度极细，难以单体解离；矿石中结合氧化铜与硅孔雀石含量较高不利于铜的浮选回收。

(3) 通过硫化铜及氧化铜的浮选条件实验，确定浮选工艺流程和药剂制度。通过闭路浮选实验后，将获得精矿合并为混合铜精矿，该混合铜精矿含 Cu 为 25.59%，含 Ag 为 507.27 g/t，铜总回收率为 73.07%，银总回收率为 70.27%。

参考文献：

[1] 王凯, 崔毅琦, 童雄, 等. 难选氧化铜矿石的选矿方法及研究方向[J]. 金属矿山, 2012(8):80-83,117.
WANG K, CUI Y Q, TONG X, et al. Beneficiation method and research direction of refractory oxidized copper ores[J]. Metal Mine, 2012(8):80-83,117.
[2] 杨国成, 于鸿宾, 郝福来, 等. 某难选氧化金铜矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2021, 42(12):53-58.
YANG G C, YU H B, HAO F L, et al. Experimental study on

the beneficiation of a refractory oxidized gold and copper ore[J]. Gold, 2021, 42(12):53-58.
[3] 王美丽, 丰奇成, 王涵. 氧化铜矿选冶研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(4):103-109+138.
WANG M L, FENG Q C, WANG H. Current research situation and prospect in beneficiation-metallurgy of copper oxide ores[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(4):103-109+138.
[4] 庞杰, 郑永兴, 戈保梁, 等. 难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2019(5):1-5.
PANG J, ZHENG Y X, GE B L, et al. Research status and development of the dressing-metallurgy combination processing of refractory copper oxides[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):1-5.
[5] 李江丽, 刘殿文, 李佳磊, 等. 氧化铜矿物浮选的表面硫化研究进展[J]. 有色金属 (选矿部分), 2020(5):122-129.
LI J L, LIU D W, LI J L, et al. Research progress on surface sulfidization in flotation of oxidized copper ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2020(5):122-129.
[6] 熊堃, 左可胜, 郑贵山. 新疆滴水氧化铜矿物的硫化浮选行为研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):71-76.
XIONG K, ZUO K S, ZHENG G S. Study on sulphidization flotation characteristics of copper oxide minerals in Dishui, Xinjiang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):71-76.
[7] 杨虎, 陆宽伟, 张英. 低氧化率混合铜矿石浮选实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(8):4-8.
YANG H, LU K W, ZHANG Y. Experimental study on flotation of copper ore mixture at low oxidation rate[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021, 50(8):4-8.
[8] 魏邦峰. 新疆某氧化铜矿浮选实验研究[J]. 新疆有色金属, 2014(5):67-69.
WEI B F. Experimental study on flotation of an oxide copper ore in Xinjiang[J]. Xinjiang Youse Jinshu, 2014(5):67-69.
[9] 印万忠, 孙乾予, 李东, 等. 组合捕收剂硫化浮选氧化铜的机理和应用[J]. 中国有色金属学报 (英文版), 2019, 29(1):178-185.
YIN W Z, SUN Q Y, LI D, et al. Mechanism and application on sulphidizing flotation of copper oxide with combined collectors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(1):178-185.

(下转第 173 页)

Analysis and Suggestions on Imbalance of Development of Green Mines

Ding Guofeng, Lv Zhenfu, Cao Jincheng

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Key Laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic Ores of Ministry of Natural Resources, Key Laboratory for Polymetallic Ores Evaluation and Utilization, MNR, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. Green mines construction is an important means to promote the green transformation and upgrading of my country's mining industry, and it is also one of the main activities in the practice of ecological civilization in the field of my country's mineral resources. Through combing and analyzing the development history of green mines, the development history of green mine construction in my country is divided into three stages: ideological germination, exploration and development, and full implementation. Economic, social and ecological benefits, etc. The construction effectiveness of the four aspects, focusing on the analysis of the scientific concept and one-sided understanding of the green mine system in the construction of green mines in my country, the existing construction pattern and the characteristics of mineral resources endowment, the demand for the construction of ecological civilization and the mine Create the imbalance between the power and standard system, the evaluation mechanism and the national conditions of mineral resources. Finally, in terms of green mine theory, top-level design, standard system, normalized supervision and management, etc., countermeasures and suggestions for my country's green mine construction are put forward in order to provide a reference for the high-quality development of my country's green mine construction.

Keywords: Mining engineering; Green mines; Green mining; Green development; Ecological civilization; Imbalance

////////////////////////////////////
(上接第 159 页)

Flotation Technology Test of Refractory Copper Ore in Xinjiang

Dou Yuandong¹, Wu Kai¹, Wang Tao², Tang Junjie³

(1.Department of Environmental and Materials Engineering Yantai gold College, Yantai, Shandong, China;
2.Laizhou Ruihai Mining Co., Ltd, Yantai, Shandong, China; 3.Hexi Gold Mine in Zhaoyuan City, Yantai, Shandong, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing. Copper ore in Xinjiang was refractory oxidized copper ore, of which the mineral composition was complex. In the ore copper sulfide accounts for 35.97% of the total copper, free copper oxide and combined copper oxide account for 64.03%. There were many gangue minerals, the intercalation of useful minerals and gangue minerals was complex. The technical conditions of mineral processing were studied by the principle flow of flotation copper sulfide minerals and then copper oxide minerals. According to the properties of the ore, a flotation condition test was carried out to obtain the best process parameters. And the optimum process parameters that grinding fineness -0.074 mm accounted for 65%, the amount of lime was 2500 g/t, the amount of collector Z-200 was 100 g/t, the amount of sodium sulfide was 1750 g/t, the amount of ammonium sulfate was 550 g/t, the amount of sodium amyl xanthate was 160 g/t were obtained. When the grinding fineness was -74 μm 65% and the best pharmaceutical system was adopted, two kinds of copper sulfide concentrate and copper oxide concentrate can be obtained by closed circuit process. The Mixed copper concentrate with copper grade of 25.59%, silver grade of 507.27 g/t, and copper recovery ratio of 73.07%, silver recovery ratio of 70.27% was obtained. The efficient utilization of copper oxide resources was provided by this study.

Keywords: Mineral processing; Copper oxide; Copper sulfide; Sulfur before oxygen; Sulfide flotation