

用于铜铅浮选分离的新型组合抑制剂研究*

梁溢强^{1,2,3}, 吕超^{1,2,3}

(1. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031; 2. 云南省选冶新技术重点实验室, 云南 昆明 650031; 3. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南 昆明 650031)

摘要: 针对铜铅硫化矿可浮性相近和精矿铜铅互含选矿难题, 研究新型组合抑制剂(LY和硫代硫酸钠)在不同浮选条件下对黄铜矿和方铅矿的抑制作用, 并与传统抑制剂重铬酸钾、羧甲基纤维素、亚硫酸钠等进行了对比。试验结果表明, 在矿浆自然pH至弱碱性条件下, 新型组合抑制剂(LY和硫代硫酸钠)对方铅矿具有良好的抑制作用, 而对黄铜矿抑制作用较弱。人工混合矿物浮选试验取得良好的分离效果。在选矿厂铜铅混合精矿闭路验证试验中, 获得的铜精矿含Cu 28.05%、含Pb 6.88%、Cu回收率84.16%、Pb回收率3.79%, 铅精矿含Pb 65.54%、含Cu 1.98%、Pb回收率96.21%、Cu回收率15.84%, 表明该药剂制度是合理的。

关键词: 铜铅分离; 组合抑制剂; 浮选

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)02-0028-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.007

Study on Combination Depressants for Flotation Separation of a Copper-lead Bulk Concentrate

LIANG Yiqiang^{1,2,3}, LYU Chao^{1,2,3}

(1. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China; 2. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, Kunming 650031, China; 3. State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming 650031, China)

Abstract: There are the separation problems of chalcopyrite and galena with similar floatability in bulk concentrate. we studied the inhibition and separation of chalcopyrite and galena by new combination depressant (LY and sodium thiosulfate) under different flotation conditions, and compared them with traditional depressants such as potassium dichromate, carboxymethyl cellulose and sodium sulfite. The results showed that the new combined depressant (LY and sodium thiosulfate) has a good inhibition effect on galena and a weak inhibition effect on chalcopyrite under the condition from natural pH of slurry to weak alkalinity. The artificial mixed ore achieved good separation results. In the closed-circuit verification test of Cu-Pb bulk concentrate, the copper concentrate contain Cu 28.05% with recovery is 84.16%, contain Pb 6.88% with recovery is 3.79%, the lead concentrate contain Pb 65.54% with recovery is 96.21%, contain Cu 1.98% with recovery is 15.84%.

Key words: copper-lead separation; combination depressant; flotation

我国的铜铅资源储量较为丰富, 居于世界的前列, 但其总体现状是贫矿多、富矿少、伴生元素复杂、矿石类型多和嵌布粒度细, 造成铜铅资源开发利用难度大。由于铜铅矿物具有天然密切的共生关系^[1], 嵌布粒度细和互相包裹是其矿石的普遍现

象^[2], 同时, 冶炼对精矿的质量要求越来越严格。因此如何高效分离铜铅矿物, 降低精矿铜铅互含难题越来越迫切。当前人们对环境保护越来越重视, 对选矿工艺提出了更高的要求。因此, 寻找一些低毒环保甚至无污染的选矿新工艺或新药剂是现阶段

* 收稿日期: 2018-12-11

作者简介: 梁溢强, 男, 高级工程师, 主要从事有色金属高效浮选分离研究, E-mail: 644783704@qq.com。

研究的主要方向。

铜铅浮选分离的方法主要有两种:一种是浮铜抑铅,常用的方法有重铬酸盐法、亚硫酸法、羧甲基纤维素(CMC)法和加温法等。重铬酸盐法比较传统,研究也比较透彻,但易造成重金属铬污染^[3],选矿厂已基本停用。亚硫酸法是采用二氧化硫和淀粉等大分子有机物联合抑制铅矿物,其铅精矿质量较差,较难控制。羧甲基纤维素法一般需要与水玻璃联合使用,虽然 CMC 对方铅矿有较好的抑制作用,但对黄铜矿的可浮性也有负面影响,造成铜回收率难以提高。另一种是抑铜浮铅,氰化物法是较为经典的代表^[4],但是氰化物有剧毒,且能溶解贵金属,故现今主要推广无氰工艺,但其分离效果无法与氰化物相比。因此,迫切需要更高效环保的铜铅浮选分离药剂^[5]。昆明冶金研究院根据大量的试验筛选出无毒高效组合抑制剂,本文介绍采取该抑制剂进行铜铅分离的研究结果。

1 研究方法

1.1 矿样和药剂

试验所用的黄铜矿取自江西,方铅矿取自云南。首先将大块矿物敲碎到 5 mm 左右,然后手工挑选纯度较高的块矿,再锤碎成粒度为 -2 mm 的细小颗粒,再用玛瑙研钵将其细磨,筛出 -0.074 + 0.037 mm 粒级,用以进行单矿物浮选试验及药剂吸附量测定。化学分析结果表明,方铅矿单矿物含 Pb 86.42%,单矿物纯度 99.78%。黄铜矿单矿物含 Cu 33.28%,纯度达 96.29%。

铜铅混合精矿分离试验采用的铜铅混合精矿取自云南大理巍山某选矿厂,含 Cu 7.80%,含 Pb 50.10%。矿石中的铜主要以黄铜矿的形式存在,铅主要以方铅矿的形式存在。矿石中含有少量石英、长石、黄铁矿和绿泥石等脉石矿物。矿石的粒度组成见表 1。

表 1 铜铅混合精矿粒度组成

Table 1 Particle size composition of the copper-lead mixed concentrate

粒级/mm	产率/%	含量/%		分布率/%	
		Cu	Pb	Cu	Pb
-0.075	11.53	6.82	30.76	10.12	7.21
-0.075 + 0.037	16.82	7.32	40.15	15.83	13.74
-0.037 + 0.020	42.74	8.20	49.20	45.04	42.77
-0.020 + 0.010	22.66	7.89	67.50	22.98	31.11
-0.010	6.25	7.51	40.64	6.03	5.17
合计	100.00	7.78	49.16	100.00	100.00

试验用的 pH 调整剂为盐酸和氢氧化钠,均为分析纯。捕收剂为乙基钠黄药、乙硫氮和丁基钠黄药,购自栖霞通达选矿药剂有限公司。

1.2 试验方法

单矿物浮选试验:在 40 mL XFG 型挂槽式浮选机中进行,每次称取 3 g 单矿物进行浮选试验,浮选机转速保持不变,加入 35 mL 蒸馏水。为了减少纯矿物表面氧化薄膜的影响,每次浮选试验前采用 Resch US49/545 超声波清洗仪对矿物进行 10 min 的清洗。添加调整剂搅拌 5 min,添加捕收剂搅拌 2 min,添加起泡剂搅拌 1 min 后进行浮选试验。

吸附量测定:称取 1.0 g 矿样置于烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,在 78 - 2 双向磁力搅拌器上开始搅拌,依次加入药剂分别搅拌 5 min 后,将上清液移入离心管中并置于 GL-20G-II 型冷冻离心机中高速离心,离心后取离心管上清液进行紫外光谱测量,对照捕收剂溶液的标准曲线得出上清液的捕收剂残余浓度,由此可以根据式(1)计算捕收剂在矿物表面上的吸附量:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (1)$$

式中: Γ —药剂在矿物表面的吸附量, mol/g; C_0 —药剂与矿物作用前溶液中药剂的初始浓度, mol/L; C —药剂与矿物作用后溶液中药剂的浓度, mol/L; V —溶液体积, L; m —单矿物质量, g。

人工混合矿物浮选试验:在 40 mL XFG 型挂槽式浮选机中进行,每次称取 4 g 不同质量比例的人工混合矿物,超声波清洗 15 min,添加调整剂搅拌 5 min,添加捕收剂搅拌 2 min,添加起泡剂搅拌 1 min 后进行浮选试验。

实际矿石浮选试验:采用 XFDIV 型 1.5 L 单槽浮选机进行,每次称取 500 g 实际矿石,添加调整剂搅拌 5 min,添加捕收剂搅拌 2 min,添加起泡剂搅拌 1 min 后进行浮选试验。

2 试验结果讨论

2.1 捕收剂种类试验

在无调整剂调节矿浆 pH 值的条件下,比较丁基钠黄药、乙基钠黄药和乙硫氮和无捕收剂对黄铜矿和方铅矿单矿物浮选回收率和对捕收剂吸附量的影响,试验结果见图 1。

由图 1 可知,在无捕收剂作用时,黄铜矿的回收率比方铅矿的回收率低,表明方铅矿的天然疏水性

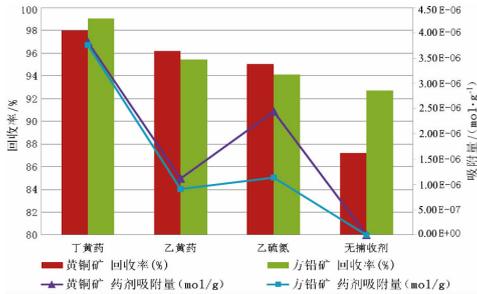


图1 捕收剂种类对矿物浮选回收率和对捕收剂吸附量的影响

Fig. 1 The effect of collectors on mineral flotation recovery and collector adsorption

能要比黄铜矿好。三种不同的捕收剂在浓度 1×10^{-4} mol/L 时,黄铜矿和方铅矿单矿物的回收率均有明显的提高,对两种单矿物的捕收能力大小依次为丁基钠黄药 > 乙基钠黄药 > 乙硫氮。在同一浓度 1×10^{-4} mol/L 时,三种不同的捕收剂在黄铜矿和方铅矿单矿物表面上的吸附量表现为:乙硫氮在黄铜矿表面上的吸附量为 2.44×10^{-6} mol/g,而在方铅矿表面上的吸附量为 1.14×10^{-6} mol/g,说明乙硫氮在黄铜矿表面上的吸附量要比在方铅矿表面上的吸附量高;乙黄药和丁黄药在黄铜矿表面上的吸附量分别为 1.12×10^{-6} mol/g 和 3.82×10^{-6} mol/g,在方铅矿表面上吸附量分别为 0.91×10^{-6} mol/g 和 3.76×10^{-6} mol/g,说明乙黄药和丁黄药在黄铜矿和方铅矿表面上的吸附量相差不多。因此就铜铅分离浮选而言,使用乙硫氮为铜铅分离时铜矿物的捕收剂对铜铅分离的效果较好,后续浮选试验选择乙硫氮为捕收剂。

2.2 乙硫氮用量试验

在无 pH 调整剂的条件下,考察乙硫氮不同用量对黄铜矿和方铅矿浮选影响,结果如图 2 所示。

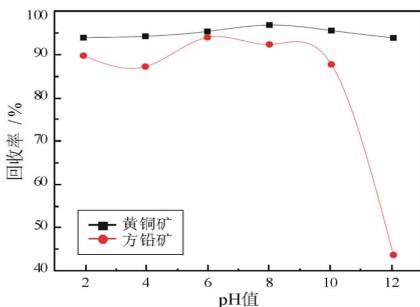


图2 乙硫氮用量对矿物浮选回收率的影响

Fig. 2 The effect of dosage of ethylsulfur on the flotation recovery of minerals

从图 2 可以看出,随着乙硫氮用量增加,方铅矿

回收率逐渐增大,黄铜矿回收率先快速增大后缓慢增大,在乙硫氮用量为 1×10^{-4} mol/L 时,黄铜矿回收率大于方铅矿回收率,为更好地实现铜铅分离,选择乙硫氮最佳用量为 1×10^{-4} mol/L。由图 2 还可知,两种矿物的天然可浮性都很好,在不添加乙硫氮的情况下,铜铅的回收率均大于 86%。在不添加调整剂和抑制剂的情况下,二者的可浮性差异很小,基本不能有效分离。

2.3 pH 值试验

在乙硫氮用量 1×10^{-4} mol/L 的条件下,用氢氧化钠和盐酸调整矿浆的 pH 值,考察矿浆的 pH 值对铜铅矿物浮选的影响。如图 3 所示,在中性及酸性 pH 值范围内,方铅矿和黄铜矿的浮选回收率都较高,当 pH 值大于 10,矿浆处于强碱性的环境下,方铅矿的可浮性迅速下降,黄铜矿的可浮性只是略有下降,故可知在碱性条件下,铜铅更容易分离。

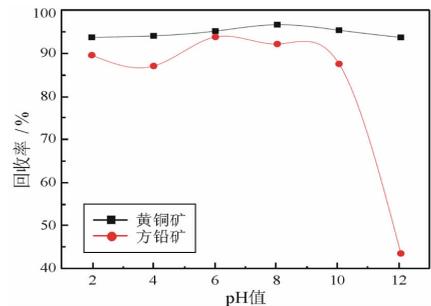


图3 pH 值对矿物浮选回收率的影响

Fig. 3 The effect of pH on the flotation recovery of minerals

2.4 抑制剂种类试验

在捕收剂乙硫氮浓度为 1×10^{-4} mol/L 的情况下,不同抑制剂(浓度同为 1×10^{-4} mol/L)作用后对单矿物浮选行为的影响见图 4。由图 4 可知,不同的抑制剂对单矿物的浮选回收率的影响有很大差别,水玻璃 + 亚硫酸钠对黄铜矿和方铅矿单矿物的抑制效果很不明显^[6],二者的回收率仅下降约 1 个百分点。硫代硫酸钠 + 硫酸亚铁对黄铜矿和方铅矿单矿物均有明显的抑制效果^[7],但对铅的抑制作用更强些。重铬酸钾对黄铜矿的抑制作用不明显^[8],黄铜矿的回收率几乎不变,但对方铅矿有强烈的抑制作用,方铅矿的回收率下降了 60 个百分点。羧甲基纤维素对黄铜矿和方铅矿的抑制作用不强。单独采用 LY 抑制剂,对铜回收率基本没有影响,但其对铅的抑制作用稍弱,铅的回收率还有 46.55%。组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)的抑制效果明显,此时

黄铜矿的回收率仅下降 3 个百分点,而方铅矿回收率下降了 47 个百分点。由以上分析可知,组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)可实现黄铜矿与方铅矿的较好分离。由于 LY 是一种无机氧化剂,容易降解,所以该组合抑制剂属于对环境无污染的选矿药剂。

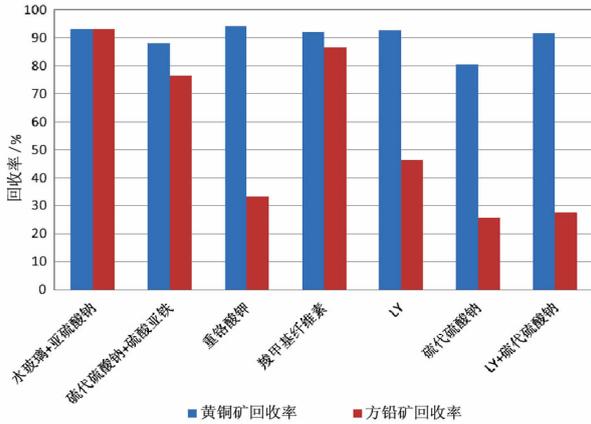


图 4 不同抑制剂对矿物浮选回收率的影响

Fig. 4 The effect of different depressants on the flotation recovery of minerals

2.5 人工混合矿物分离试验

为更好地验证组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)的抑制效果,对黄铜矿和方铅矿单矿物的二元人工混合矿的分离行为进行了研究。试验条件为:硫代硫酸钠用量 2.0×10^{-4} mol/L, LY 用量 5×10^{-3} mol/L,乙硫氮用量 1.0×10^{-4} mol/L,起泡剂用量 1.0×10^{-4} mol/L,试验结果见表 2。由试验结果可知,使用组合抑制剂抑铅浮铜得到的分离指标较好,铜和铅的分离趋势明显,说明组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)对方铅矿的抑制作用效果较明显,可实现铜铅矿物分离。

表 2 人工混矿物分离试验结果

Table 2 Test results of the mineral mixture

黄铜矿: 方铅矿	产品	产率/ %	品位/%		回收率/%	
			Cu	Pb	Cu	Pb
1 : 1	铜精矿	55.86	28.18	21.00	95.02	27.03
	尾矿	44.14	1.87	71.75	4.98	72.97
	原矿	100.00	16.57	43.40	100.00	100.00
2 : 1	铜精矿	60.38	31.68	4.65	85.97	9.86
	尾矿	39.62	7.88	64.75	14.03	90.14
	原矿	100.00	22.25	28.46	100.00	100.00
1 : 2	铜精矿	35.11	25.76	15.19	81.71	9.27
	尾矿	64.89	3.12	80.42	18.29	90.73
	原矿	100.00	11.07	57.52	100.00	100.00

2.6 铜铅混合精矿分离试验

为了考察组合抑制剂对实际矿石的分离效果,

采用云南某地的铜铅混合精矿进行了浮选分离试验研究。通过试验确定各种药剂的用量后,进行全流程开路试验。试验流程图见图 5,浮选分离结果见表 3。开路试验结果表明,铜精矿含 Cu 29.06%、回收率 73.16%,铅精矿含 Pb 70.43%、回收率 77.42%。

按照开路试验确定的浮选工艺条件进行闭路试验。闭路试验流程为一段粗选—两段精选—一段扫选(中矿顺序返回)。闭路试验结果(见表 4)表明:铜精矿含 Cu 28.05%、回收率 84.16%,铅精矿含 Pb 65.54%、回收率 91.19%。试验结果表明该药剂制度是合理的,铜铅的分离指标良好。

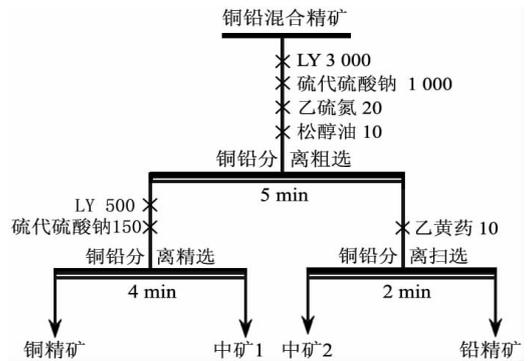


图 5 选矿厂铜铅混合精矿浮选试验流程图

Fig. 5 Flotation separation test flow chart of the Cu - Pb bulk concentrate

表 3 选矿厂铜铅混合精矿浮选分离开路试验结果
Table 3 Open circuit flotation test results of the Cu - Pb bulk concentrate

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Pb	Cu	Pb
铜精矿	19.54	29.06	15.45	73.16	6.08
中矿 1	11.49	5.64	32.35	8.35	7.49
中矿 2	14.37	3.72	31.15	6.89	9.01
铅精矿	54.60	1.65	70.43	11.60	77.42
铜铅混合精矿	100.00	7.76	49.67	100.00	100.00

表 4 选矿厂铜铅混合精矿浮选分离闭路试验结果

Table 4 Flotation separation closed circuit test results of the Cu - Pb bulk concentrate

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Pb	Cu	Pb
铜精矿	27.27	28.05	6.88	84.16	3.79
铅精矿	72.73	1.98	65.54	15.84	96.21
铜铅混合精矿	100.00	9.09	49.54	100.00	100.00

3 结论

(1)单矿物条件试验结果表明,新型抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)对方铅矿具有良好的抑制作用,对

黄铜矿的抑制作用较弱,可用于硫化铜铅矿物的分离。虽然组合抑制剂的分离指标没有重铬酸钾的分离效果理想,但相差不大,对环境污染小,具有广泛的应用前景。

(2)人工混合矿物浮选分离试验和选矿厂铜铅混合精矿浮选分离试验结果均表明,组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)可以替代重铬酸钾实现铜铅分离,为硫化铜铅矿石的开发提供新思路,减少环境的污染。

参考文献:

[1] 骆任,韦华祖,魏党生,等.四川某铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J].湖南有色金属,2013,29(1):10-13.

[2] 解志峰,邱廷省,尹艳芬,等.江西某铜铅混合精矿浮选分离试验研究[J].矿冶工程,2015,12(6):46-48.
 [3] 姜亚雄,谢海云,刘畅,等.铜铅硫化矿混合精矿浮选分离研究现状[J].矿冶,2012,6(2):37-41.
 [4] 杜延雷,李成必.新型有机抑制剂用于硫化铜铅矿物浮选分离的研究[J].有色金属(选矿部分),2013(6):86-89.
 [5] 陈建华,冯其明,卢毅屏.新型铜铅分离有机抑制剂 ASC 的研究[J].矿产保护与利用,2000(5):39-42.
 [6] 曾懋华,姚亚萍,奚长生,等.某难选铜铅混合精矿的分离试验研究[J].金属矿山,2006(4)19-22.
 [7] 袁明华,赵继春.铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2018(5):5-7.
 [8] 黄海露,马晶,郭月琴.铜铅混合精矿高效分离试验研究[J].中国铝业,2014(3):13-17.

引用格式:梁溢强,吕超.用于铜铅浮选分离的新型组合抑制剂研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):28-32.
 LIANG Yiqiang, LYU Chao. Study on combination depressants for flotation separation of a copper-lead bulk concentrate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):28-32.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 27 页)

[9] 何东升,刘星,彭灿,等.湖北某胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2017,46(1):1-3.
 [10] 黄红军,张晓雪,孙伟,等.某镁钙质低品位胶磷矿选矿除杂新工艺研究[J].化工矿物与加工,2016,45(6):1-3,19.
 [11] 郭开希.胶磷矿双反浮选的药剂与工艺研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
 [12] 蔡忠俊,罗惠华,刘幸.低品位硅钙混合型胶磷矿常温浮选脱镁降硅研究[J].化工矿物与加工,2018,47(8):1-5.

[13] 刘幸,罗惠华,蔡忠俊,等.云南东川低品位胶磷矿脱硅降镁常温正反浮选[J].化工矿物与加工,2018,47(3):1-5.
 [14] 瞿军,葛英勇.胶磷矿选矿工艺和药剂研究进展[J].化工矿物与加工,2014,43(10):1-6,17.
 [15] 郭开希.胶磷矿双反浮选的药剂与工艺研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
 [16] 陈经华,孙志健,叶岳华.同步浮选和异步浮选在氧化铜矿选矿中的应用研究[J].有色金属(选矿部分),2013(S1):67-69.

引用格式:李冬莲,邹泽,李洪强,等.胶磷矿同步反浮选的试验研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):23-27,32.
 LI Donglian, ZOU Ze, LI Hongqiang, et al. Experimental research on the synchronous reserve flotation of collophanite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):23-27, 32.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn