

矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析

曾海鹏, 黄红军

中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)05-0103-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.05.013

摘要 为探究矿浆电位对铜钼矿浮选的影响, 采用黄铜矿、辉钼矿纯矿物作为样品, 进行了矿浆 pH、浮选药剂种类及用量对矿浆电位影响的研究。结果表明, 黄铜矿上浮最佳矿浆电位为 360 mV, pH 为 8。硫化钠、硫酸铵、碳酸钠三种调整剂按质量比 1:1:1 混合使用时, 黄铜矿更易达到上浮电位区间。同时, 当矿浆 pH 为 9 左右时, 巯基乙酸能很好地抑制黄铜矿的上浮, 并且对辉钼矿具有很好的选择性作用效果, 有利于二者的分离。机理分析结果表明, 在矿浆 pH 为 8 时, 矿浆中生成大量的 CuS 是促进黄铜矿上浮的主要原因。

关键词 铜钼分离; 煤油; 电位调控

铜钼多金属矿作为一种重要的含钼资源, 相比于单一的钼矿床, 其具有原矿品位低、伴生成分种类和伴生关系复杂, 且多赋存于斑岩型矿床等特点。钼具有一定的天然可浮性, 大多数情况下与黄铜矿混合浮选回收后再进行分离^[1]。同时, 等可浮选、优先浮选也能获得相对较好的浮选指标。Zhixiang Chen 等^[2]对宝山斑岩型铜钼矿石采用等可浮工艺处理, 使用变压器油作为捕收剂, 最终得到钼品位 51%、回收率为 90.77% 的钼精矿。除常规浮选外, 电位调控浮选法已经成为回收铜钼资源新的研究方向, 其具有高分选效率、低药剂用量等优点^[3]。

电位调控浮选法是将电位作为一个参数, 和矿浆、pH 等一同控制硫化矿浮选过程。在浮选过程中, 各硫化矿均有合适的电位区间。矿浆电位的变化, 对于硫化矿物的疏水性和浮选行为有明显影响。超出合适区间后, 原本可浮的矿物表现为抑制。因此, 通过调控矿浆电位可以有效控制浮选行为^[4]。同时, 电位调控浮选法在实际生产实践中能降低药剂用量, 具有很好的经济效益。目前实验室调控矿浆电位的方法有两种: 一是外加电势法, 二是化学药剂法。外加电势法是在浮选槽中加入电极来控制矿浆电位, 该方法缺点是电极面积不足以与所有矿粒接触, 矿浆电势不均匀。化学药剂法是在矿浆中加入一些氧化还原剂调节矿浆电

势, 即调节液相的氧化还原气氛的强弱。化学药剂法容易在工业上实现^[5]。AV. Ngyen^[6]对砷黝铜矿进行电化学调控浮选研究发现, 在矿浆电位为 +516 mV 时, 精矿回收率最高, 随着电位降低回收率也随之下降, 说明可以使用电位调控技术对砷黝铜矿进行有效分选。孙传尧等^[7]对内蒙古额登特铜矿进行电化学调控浮选试验, 指出了铜钼分离过程中需要控制的阳极反应。V. 帕那亚托夫等^[8]采用外加电场改变矿浆电位, 可将矿浆 pH 值从 11.4 降到 8 左右, 经电化学处理后得到的铜精矿品位上升 3%。本文通过探究黄铜矿最佳的浮选矿浆电位区间, 找出矿浆 pH 及浮选药剂对矿浆电位的影响规律, 为开发新的铜钼浮选工艺提供参考。

1 试验原料及设备

1.1 试验原料及设备

试验采用的黄铜矿取自湖南郴州, 纯度为 95%。辉钼矿取自金堆城, 纯度为 96%。将两种纯矿物分别破碎筛分后取筛下 -0.074 mm 矿样供试验使用。

试验使用的主要药剂如表 1 所示。试验时使用的主要设备见表 2。

收稿日期: 2020-06-05

作者简介: 曾海鹏(1972-), 男, 湖南湘乡人, 工程硕士, 高级工程师, 长期从事选矿工艺研究和选矿技术管理。

通信作者: 黄红军(1980-), 男, 湖南永州人, 博士, 副教授, 主要研究方向为矿物加工工程。

1.2 试验方法

黄铜矿单矿物浮选试验:选取备好的 -200 目粒级单矿物作为浮选给料。每次试验矿量为 10 g,加水 100 mL,在 150 mL 的浮选槽内进行浮选。探究煤油作捕收剂时硫化钠、硫酸铵、碳酸钠对黄铜矿浮选行为的影响,寻找调控黄铜矿浮选的有效参数。浮选试验流程如图 1 所示。

表 1 试验使用的主要药剂

Table 1 Main chemicals used in the test

Reagent name	chemical formula	purity	Manufacturer
ammonium sulphate	(NH ₄) ₂ SO ₄	Analytically pure	湖南汇虹试剂有限公司
sodium sulfide	Na ₂ S	Analytically pure	上海统亚化工科技发展有限公司
terpineol oil	-	industrial products	株洲选矿药剂厂
sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	Analytically pure	天津市大茂化学试剂厂
kerosene	-	industrial products	-
mercaptoacetic acid	HSCH ₂ COOH	Chemical purity	天津市科密欧化学试剂开发中心
MIBC	-	Analytically pure	-

表 2 试验使用的主要设备

Table 2 Main equipment used in experiments

Equipment	Model	Manufacturer
Flotation Machine	XFG hanging cell flotation machine	长春探矿机械厂
PH meter	pHSJ-4A	上海雷磁仪器厂
Calomel electrode	Type 232	上海精密科学仪器有限公司
Platinum electrode	Type 213	上海精密科学仪器有限公司

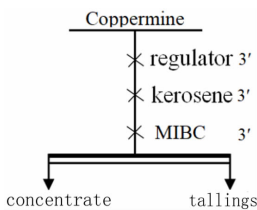


图 1 单矿物浮选试验流程

Fig. 1 Process flowsheet of single mineral roughing test process

2 结果与讨论

2.1 矿浆 pH 值对黄铜矿浮选的影响

首先考察在 20 °C 的条件下,不添加调整剂,使用氢氧化钠、盐酸控制矿浆 pH。当煤油用量为 0.05 g/L, MIBC 用量为 1.25 × 10⁻⁷ mol/L 时,矿浆 pH 值对精矿回收率的影响如图 2 所示。

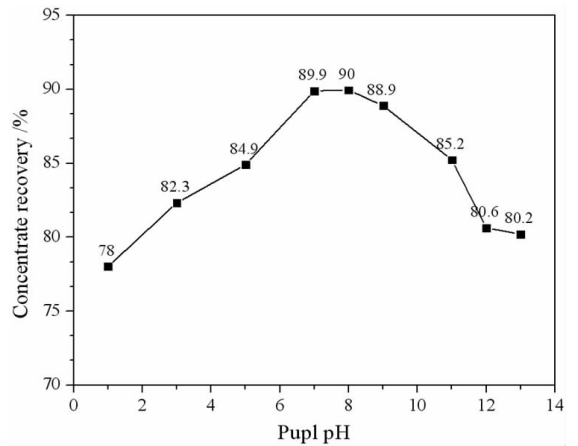


图 2 pH 对精矿回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH on recovery rate of concentrate

由图 2 可知,当矿浆 pH 值从 1 增加到 13 时,精矿回收率从 78% 先逐步升高,在 pH 为 8 时达到最大值,此时的精矿回收率为 89.95%。随后矿浆 pH 继续升高,精矿回收率逐渐降低至 80.2%。

在矿浆 pH 为 8 时精矿回收率最大,此时矿浆电位为 360 mV。由图 2 和图 3 结果可知,在试验过程中我们可以通过调节矿浆 pH 将矿浆电位控制在 360 ± 20 mV 的范围内,此时黄铜矿具有最优的上浮效果。

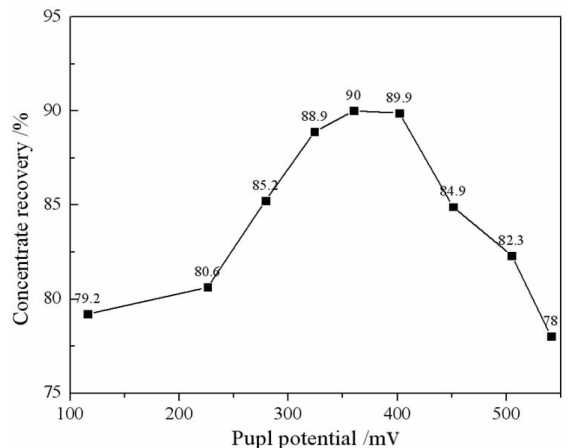


图 3 矿浆电位对精矿回收率的影响

Fig. 3 Effect of slurry potential on recovery rate of concentrate

2.2 煤油及 MIBC 用量对黄铜矿浮选的影响

在矿浆温度 20 ℃、pH = 8、MIBC 用量为 5.5×10^{-7} mol/L 的条件下,不添加调整剂,使用煤油对黄铜矿进行自诱导浮选。煤油用量对黄铜矿浮选行为影响如图 4 所示。由图 4 可知,煤油用量从 0 g/L 逐渐增加到 0.27 g/L 时,精矿回收率从 60% 增加到 90%。在煤油用量仅为 0.05 g/L 时,精矿回收率可达 80% 以上。结果表明,具有一定天然疏水性的黄铜矿辅以油性捕收剂具有很好的上浮效果。

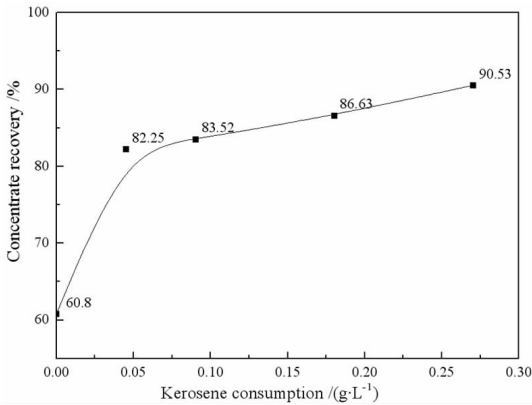


图 4 煤油用量对黄铜矿浮选的影响
Fig. 4 Effect of kerosene consumption on chalcopyrite flotation

考察 MIBC 用量对黄铜矿浮选的影响,控制矿浆温度为 20 ℃,煤油用量为 0.05 g/L,探究 MIBC 最优用量。MIBC 用量与精矿回收率关系如图 5 所示。

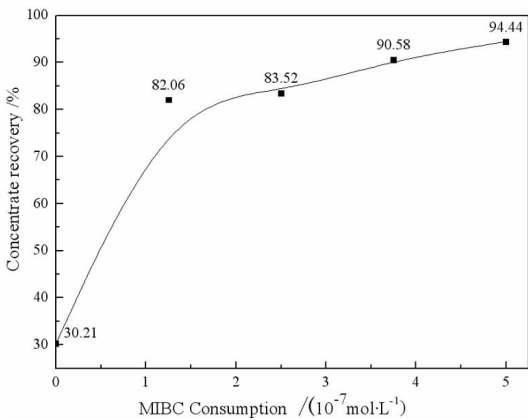


图 5 MIBC 用量对黄铜矿浮选的影响
Fig. 5 Effect of MIBC consumption on chalcopyrite flotation

由图 5 可知,MIBC 用量为 0 时,煤油单独作用于黄铜矿的浮选效果并不理想。当 MIBC 用量达到 1.25×10^{-7} mol/L 时,黄铜矿回收率可达 80% 以上。随着 MIBC 用量的增加,精矿回收率还有小幅上涨,最终达到 90% 左右。在后续试验中,确定煤油用量为

0.05 g/L, MIBC 用量 1.25×10^{-7} mol/L 最为适宜。

2.3 不同电位调整剂对黄铜矿浮选的影响

图 6 为煤油用量 0.05 g/L、MIBC 用量 1.25×10^{-7} mol/L 的条件下,不同调整剂用量对精矿回收率影响情况。由图 6 可知,随着调整剂硫化钠和碳酸钠的用量从 0 mol/L 逐渐增加到 2.5 mol/L 时,精矿回收率逐步增加,从 85% 左右增加至 90% 后趋于稳定。硫酸铵用量增大会使回收率先增大后减小,在用量为 0.6×10^{-4} mol/L 时得到最大回收率,最大回收率为 90%。当硫化钠、硫酸铵、碳酸钠三种药剂按质量比 1 : 1 : 1 混合时黄铜矿浮选效果较好,精矿回收率随着药剂用量的增加逐步增大,最终趋于平缓。在混合药剂用量为 0.25×10^{-4} mol/L 时,黄铜矿浮选回收率就可达 90% 以上。

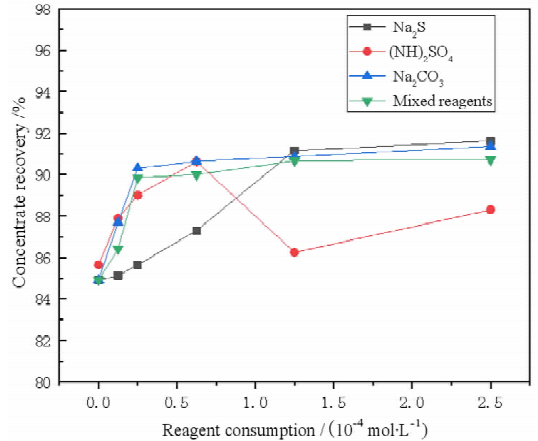


图 6 不同调整剂对精矿回收率影响
Fig. 6 The effect of different regulators on the recovery rate of concentrate

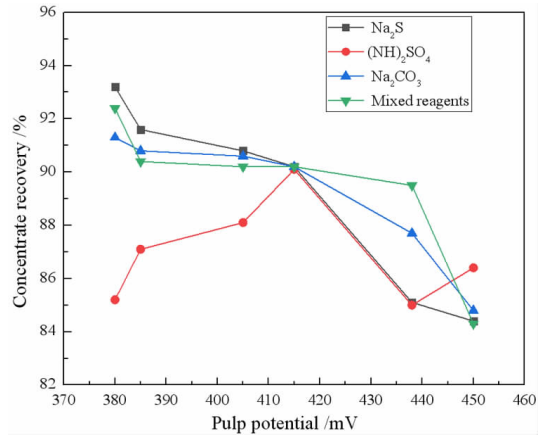


图 7 不同调整剂体系下矿浆电位与回收率的关系
Fig. 7 Relationship between pulp potential and recovery under different regulator systems

图 7 为单个调整剂作用与混合调整剂作用时矿浆电位与精矿回收率的关系。由图 7 可知,硫化钠体系下,精矿回收率在 88% 以上的电位区间为 380 ~ 425 mV。硫酸铵体系下为 410 ~ 425 mV,碳酸钠体系下为 370 ~ 438 mV,三种调整剂混控浮选合体系下为 370 ~ 443 mV。可以发现,这三种电位调整剂对黄铜矿电位调控均有一定的促进作用,并且三种调整剂共同作用时,精矿回收率在 88% 以上时具有更宽的电位区间,故可将三种电位调整剂混合使用使黄铜矿更易达到上浮的条件,增加黄铜矿的回收率。

2.4 巯基乙酸体系下黄铜矿的浮选行为

巯基乙酸作为一种小分子有机抑制剂,是理想的代氰选矿药剂,具有天然、无毒、来源广泛、水溶性好、高选择性等优点^[9, 10],能够改善选矿生产的作业环境,在国内外已得到广泛的应用。这里主要研究巯基乙酸作为黄铜矿抑制剂使用时黄铜矿浮选行为的变化。

图 8 为巯基乙酸体系下矿浆电位对黄铜矿回收率的影响。由图 8 可知,随着矿浆电位的升高,精矿回收率随之升高。在矿浆电位处于 350 mV 左右时,精矿回收率为 50%。降低矿浆电位,有利于抑制黄铜矿的可浮性。

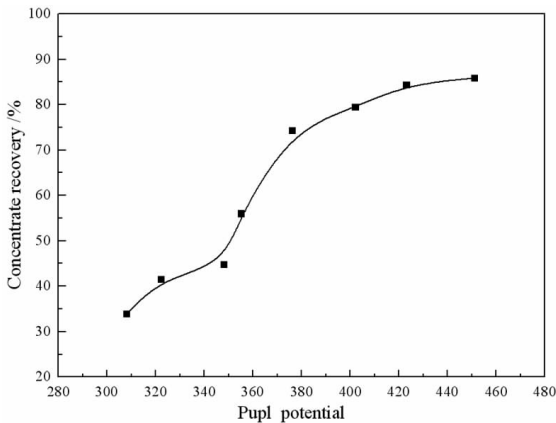


图 8 巯基乙酸体系下矿浆电位与回收率关系
Fig. 8 Relationship between pulp potential and recovery under mercaptoacetic acid system

图 9 和图 10 展示了 pH 对巯基乙酸作用能力的影响。图 10 中是使用硫化钠作 pH 调整剂。由图 9、图 10 可知,巯基乙酸对黄铜矿抑制性能最好的 pH 区间为 8 ~ 9。同时,当硫化钠用量少、pH 呈弱酸性时,此时硫化钠的加入会增强黄铜矿的上浮能力。随着硫化钠用量的增加,pH 为 9 左右时,此时硫化钠能够增强巯基乙酸抑制黄铜矿上浮的能力,使精矿回收率降至 30% 左右。

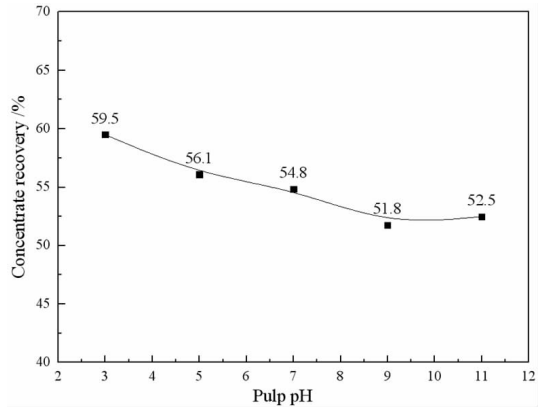


图 9 pH 对巯基乙酸抑制效果影响
Fig. 9 Effect of pH on inhibition of thioglycolic acid

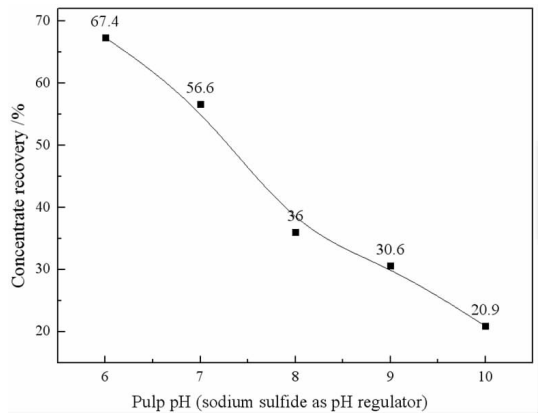


图 10 硫化钠作 pH 调整剂时溶液 pH 值对巯基乙酸抑制效果影响
Fig. 10 Effect of pH on inhibition of thioglycolic acid with sodium sulfide as pH regulator

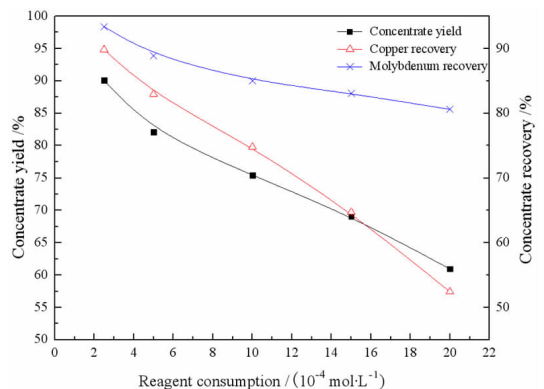


图 11 巯基乙酸用量对铜钼混合矿浮选分离试验结果
Fig. 11 Effect of the dosage of mercaptoacetic acid on the Cu - Mo flotation separation

将黄铜矿与辉钼矿按照 1 : 1 比例共混成人工混合矿,探究巯基乙酸对二者的选择性抑制能力。图 11 为巯基乙酸对铜钼混合矿浮选分离试验结果。由图 11 可知,随着巯基乙酸用量的增加,黄铜矿上浮受到抑制的程度逐渐增大,此时辉钼矿回收率略有小幅降

低。随用量增加黄铜矿-辉钼矿人工混合矿浮选分离效率也随之升高,这表明,巯基乙酸具有良好的选择性,可以实现铜钼矿物的分离。

2.5 适宜浮选条件下矿浆电位测量

图 12 为在矿浆中依次加入三种调整剂后的矿浆电位变化。由图 12 可知,三种调整剂均为 500 g/t 的用量下,能够使矿浆原始电位由 441 mV 降至 364 mV,此电位与黄铜矿单矿物最优浮选电位相匹配。此时的 pH 为 8 左右。根据文献可知,钼的最优浮选矿浆 pH 为 8~9 之间,此时的矿浆条件也适合钼矿的浮选。在此电位条件下,精矿中铜的品位有 4.55%,回收率达到 89.82%;钼的品位有 0.23%,回收率达 84.88%,此时铜钼综合指标较佳。

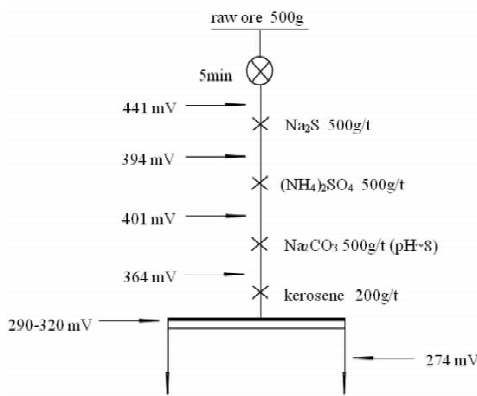


图 12 调整剂下的矿浆电位
Fig. 12 pulp potential under regulator

2.6 机理分析

硫化钠是一种强碱弱酸盐,在水溶液中会存在一系列化学反应^[11]。通过这些化学式得出 Eh-pH 函数关系式,具体见表 3。

表 3 硫化钠在水中的反应式及平衡电位方程式

Table 3 reaction formula and equilibrium potential equation of sodium sulfide in water

Serial number	Chemical reaction formula	Equilibrium equation
1	$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+$	$pH = 7.02$
2	$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$	$pH = 13.9$
3	$SO_4^{2-} + H^+ \leftrightarrow HSO_4^-$	$pH = 1.9$
4	$S^{2-} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$Eh = 0.157 - 0.059pH$
5	$H_2S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	$Eh = 0.303 - 0.074pH$
6	$HS^- + 4H_2O = SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	$Eh = 0.252 - 0.066pH$
7	$H_2S + 4H_2O = HSO_4^- + 9H^+ + 8e$	$Eh = 0.289 - 0.066pH$
8	$H_2S = S^0 + 2H^+ + 2e$	$Eh = 0.230 - 0.059pH$
9	$HS^- = S^0 + H^+ + 2e$	$Eh = 0.0232 - 0.0295pH$
10	$S^{2-} = S^0 + 2e$	$Eh = -0.3876 - 0.059pH$
11	$S + 4H_2O = HSO_4^- + 7H^+ + 6e$	$Eh = 0.309 - 0.069pH$
12	$S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e$	$Eh = 0.328 - 0.0787pH$

根据表 3 中相关内容,运用 Eh-pH 图的作图原理,绘制水溶液中硫化钠的 Eh-pH 图。如图 13 所示。

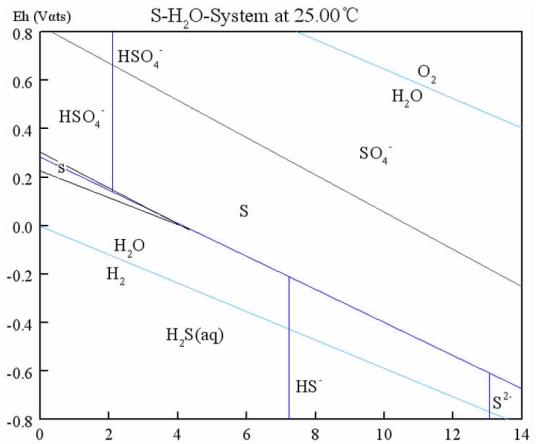


图 13 硫化钠水溶液的 Eh-pH 图
Fig. 13 Eh-pH diagram of sodium sulfide aqueous solution

由图 13 可知,疏水实体 S^0 存在较大的生成空间。在弱酸性及中性条件下,水溶液体系中的硫化钠能在较低的电位条件下生成 S^0 ,促进黄铜矿的浮选。这与单矿物试验中的现象相吻合。随着 pH 升高,低电位下生成亲水的 SO_4^{2-} ,其附着在黄铜矿表面,抑制其浮选。

在硫化钠水溶液反应式的基础上,分析黄铜矿-硫化钠-水体系下的化学反应及电位关系。Eh-pH 关系式如表 4 所示。

表 4 黄铜矿-硫化钠-水体系下 Eh-pH 关系式

Table 4 Eh-pH relationship in chalcopyrite-sodium sulfide-water system

	Chemical reaction formula	Equilibrium equation
1	$CuS = Cu^{2+} + S + 2e$	$Eh = 0.594 + 0.0295lg[Cu^{2+}]$
2	$CuS + 2H_2O = Cu(OH)_2 + S + 2H^+ + 2e$	$Eh = 0.853 - 0.059pH$
3	$CuFeS_2 + 4H_2O = CuS + Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$Eh = 0.256 - 0.059pH$
4	$CuS + 4H_2O = Cu^{2+} + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e$	$Eh = 0.340 - 0.059pH$
5	$CuFeS_2 + 7H_2O = CuS + Fe(OH)_3 + SO_4^{2-} + 11H^+ + 9e$	$Eh = 0.373 - 0.072pH$
6	$CuS + 6H_2O = Cu(OH)_2 + SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e$	$Eh = 0.449 - 0.0738pH$

结合硫化钠水溶液的反应,绘出黄铜矿-硫化钠-水体系的电位 Eh-pH 图如图 14 所示(暂定 $[Cu^{2+}] = 10^{-6} mol/L$)。

由图 14 可知,黄铜矿-硫化钠-水体系下黄铜矿的浮选由 S^0 和 CuS 共同促进的。在 pH 为酸性和中性时,大量的 S^0 在较低电位下生成,吸附在矿物表面使

黄铜矿上浮。当 pH 升高到 8 时,低电位下生成的 CuS 又促进了黄铜矿的上浮。所以在整个 pH 区间上,疏水物的生成促进了黄铜矿的浮选。

剂能很有效地抑制黄铜矿的上浮。同时,巯基乙酸对辉钼矿的上浮影响较小,具有很好的选择性分离效果。通过 Eh - pH 图分析,在 pH 达到 8 时,矿浆中大量生成的 CuS 是增加黄铜矿回收率的重要因素。

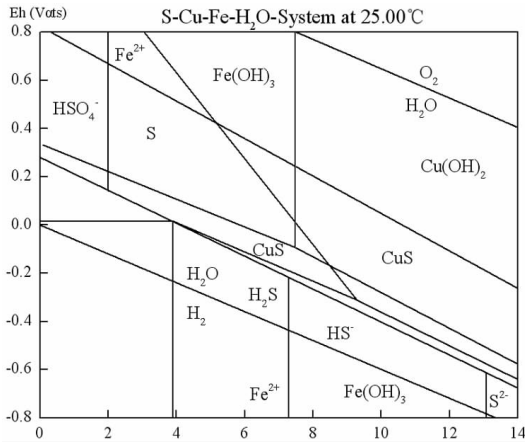


图 14 黄铜矿 - 硫化钠 - 水体系中电位 Eh - pH 图

Fig. 14 Potential Eh - pH diagram in chalcopyrite - sodium sulfide - water system

3 结论

单矿物试验表明,将矿浆电位控制在 360 mV、pH 为 8 左右时,黄铜矿具有最好的上浮效果。将 Na_2S 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2CO_3 三种调整剂按质量比 1 : 1 : 1 混合使用,可以使黄铜矿更易达到上浮条件,精矿回收率达到 88% 以上时矿浆电位区间扩大至 370 ~ 443 mV。同时,将矿浆 pH 控制在 8 ~ 9 时,使用巯基乙酸作抑制

参考文献:

- [1] 张丽荣,印万忠,丁亚卓,等. 辉钼矿电位调控浮选试验研究[J]. 矿冶,2008,17(4):15-18.
- [2] ZHIXIANG C., GUOHUA G., SHUANGKE L., et al. The Effect of Seaweed Glue in the Separation of Copper - Molybdenum Sulphide Ore by Flotation[J]. Minerals, 2018, 8(2): 41-45.
- [3] 赵敏捷. 硫化铜矿电化学调控浮选应用与研究进展[J]. 矿冶,2016, 25(5):15-18.
- [4] 耿连胜. 控制矿浆电位提高铜浮选回收率的研究[J]. 矿业快报,2001(9):13-15.
- [5] 史玲. 无捕收剂电化学浮选技术研究[J]. 中国铝业,2004,28(6):19-22.
- [6] PLACKOWSKI, C., W. J. BRUCKARD, A. V. Nguyen. Surface characterisation, collector adsorption and flotation response of enargite in a redox potential controlled environment[J]. Minerals Engineering, 2014, 65: 61-73.
- [7] 孙传尧,王福良,师建忠,等. 蒙古额尔登特铜矿的电化学控制浮选研究与实践[J]. 矿冶,2001,10(1):20-26.
- [8] V·帕那亚托夫,魏明安,肖力子,等. 铜锌浮选的电化学处理技术[J]. 国外金属矿选矿,2000(11):39-40.
- [9] 赵美法,巯基乙酸的生产及应用[J]. 中国氯碱,2004(6):15-16.
- [10] 秦伟程,巯基乙酸技术进展与发展趋势[J]. 广西化工,2002(1):30-32.
- [11] 胡岳华,王淀佐,浮选溶液化学[M]. 1988,长沙:湖南科学技术出版社. 132-324.

Study on Flotation of Copper Molybdenum and Mechanism Under the Low Basicity Condition

ZENG Haipeng, HUANG Hongjun

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: In order to explore the influence of pulp potential on flotation of copper molybdenum ore, chalcopyrite and molybdenite were used as samples to study the effects of pulp pH, flotation reagent type and consumption on pulp potential. The results show that the optimum slurry potential is 360 mV and pH is 8. When sodium sulfide, ammonium sulfate and sodium carbonate are mixed in 1 : 1 : 1, chalcopyrite is easier to reach the floating potential range. At the same time, when the pulp pH is about 9, mercaptoacetic acid can well inhibit the flotation of chalcopyrite, and has a good selective effect on molybdenite, which is conducive to the separation of the two. In the mechanism analysis, it is pointed out that the main reason for the flotation of chalcopyrite is the formation of a large amount of CuS in the pulp at pH 8.

Key words: separation of copper molybdenum; kerosene; potential regulation

引用格式:曾海鹏,黄红军. 矿浆电位对铜钼浮选分离的影响及机理分析[J]. 矿产保护与利用,2020,40(5):103-108.

Zeng HP, Huang HJ. Study on flotation of copper molybdenum and mechanism under the low basicity condition[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(5): 103-108.