

浮选药剂的设计、合成与应用

组合药剂硫化—浮选某含银氧化铜矿石的试验研究

路晓龙, 李天恩

西安天宙矿业科技集团公司, 陕西 西安 710000

中图分类号: TD923.1; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)02-0035-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.02.005

摘要 为了解决陕西某含银氧化铜矿选矿厂铜回收率低的问题, 在矿石性质研究的基础上, 进行了详细的选矿试验研究。结果表明, 原矿含铜 1.24%、银 37.2 g/t, 铜主要以孔雀石和蓝铜矿的形式存在, 银主要赋存于氧化铜矿物中。针对目的矿物嵌布粒度细、硫化速度慢、易泥化的特点, 以硫化钠+硫酸铵为组合硫化剂, 以异戊基黄药+苯甲羟肟酸为组合捕收剂, 采用原矿硫化—浮选—中矿集中再磨再选的工艺流程, 最终浮选闭路试验获得了精矿铜品位 18.09%、铜回收率 89.47%、银品位 477.56 g/t、银回收率 80.60% 的良好指标。该工艺为解决氧化铜矿生产中铜、银选别指标差的问题提供了技术依据。

关键词 氧化铜矿; 中矿集中再磨; 硫化—浮选; 孔雀石; 蓝铜矿; 组合捕收剂; 组合硫化剂

铜具备较强的延展性、导热性和导电性, 被广泛应用于电器、机械、车辆和船舶等工业或民用器具领域。我国为铜需求大国, 进口矿石量逐年上升, 2020 年共计进口铜矿石及精矿 2 177 万 t, 对外依存度高达 78%。国内铜矿资源的特点是贫矿多、富矿少, 氧化铜矿约占我国铜矿总储量的 1/4, 因此需加强对氧化铜矿的开发利用。通过提高现有选厂铜回收率, 降低资源不必要的浪费, 可以在一定程度上缓解我国铜供需矛盾, 提高铜资源的自给率, 对我国社会主义经济建设具有重要意义^[1-3]。

目前氧化铜矿选矿有湿法浸出和浮选两种工艺。根据浸出药剂不同浸出可分为酸浸和氨浸, 但是浸出通常成本较高且易对环境造成污染, 在生产条件允许的情况下常采用浮选。浮选根据技术方案不同可分为硫化—黄药浮选法、脂肪酸浮选法、胺类浮选法、螯合剂—中性油浮选法以及乳浊液浮选法, 也有采用浮选—浸出联合工艺处理氧化铜矿。硫化—黄药浮选是回收氧化铜矿的主要方法, 适用于处理孔雀石、蓝铜矿为主的矿石。硫化剂常采用硫化钠或硫化氢, 以在孔雀石、蓝铜矿等氧化铜矿物表面形成硫化膜, 再以捕收能力较强的丁基黄药或戊基黄药等进行捕收。

陕西某含银氧化铜矿选矿厂为单一浮选工艺流程, 在磨矿细度-0.074 mm 含量占 70% 的条件下, 用硫化钠活化后, 以异戊基黄药和苯甲羟肟酸为捕收剂,

经一次粗选二次扫选二次精选的浮选流程获得精矿含铜 16.28%、回收率 61.37%、银品位 451.5 g/t、回收率 57.60% 的选别指标。尾矿含铜达到 0.51%, 银为 16.5 g/t, 造成了资源的极大浪费。本试验拟通过对工艺流程及药剂的改进, 提高铜和银的回收率, 为选厂改造提供技术依据。

1 矿石性质

陕西某含银氧化铜矿以硅质岩岩屑砂岩为主要含矿岩石, 原矿多元素分析结果见表 1, 铜物相分析结果见表 2, 矿物组成及含量分析结果见表 3。

由表 1 可知, 原矿铜含量达到工业回收标准, 银赋存在铜矿物中可综合回收。

表 1 原矿多元素分析结果 /%

Cu	Ag*	Au*	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	As	Fe
1.24	37.2	0.05	0.006	0.005 3	83.19	1.83	0.092	2.81

注: Ag、Au 含量单位为 g/t, 下同。

表 2 原矿铜物相分析结果 /%

相名	自由氧化铜	结合氧化铜	原生硫化铜	次生硫化铜	合计
铜含量	1.18	0.01	0.06	0.01	1.26
分布率	93.65	0.79	4.77	0.79	100.00

收稿日期: 2022-07-26

作者简介: 路晓龙(1989—), 男, 工程师, 硕士, 研究方向为选矿工艺及矿产资源综合利用。

表 3 原矿矿物组成及含量分析结果 /%

孔雀石	蓝铜矿	褐铁矿	硅质岩	石英	泥质岩	细晶岩	白云石
1.8	0.5	1.7	70.8	13.2	3.8	1.5	5.8

由表 2 可知, 矿石氧化率极高, 自由氧化铜分布率高达 93.65%, 是试验主要选别对象, 其次有少量的原生硫化铜可一并浮选回收。

由表 1 可知, 孔雀石、蓝铜矿为主要选矿目的矿物, 脉石矿物主要为硅质岩、石英、泥质岩和碳酸盐等, 以碎屑矿物和碎屑岩石的形式出现。孔雀石和蓝铜矿呈他形粒状和浸染状集合体出现, 矿石中孔雀石含量约为 1.8%, 粒径大部分在 0.074~0.1 mm 之间; 蓝铜矿含量约为 0.5%, 粒径在 0.1 mm 以上。孔雀石的聚集状态主要以脉状和团块状为主, 大部分与脉石矿物较易解离。但是充填裂隙中的一些孔雀石呈粉尘状集合体存在, 在磨矿过程中易泥化, 对孔雀石的回收有一定的影响。蓝铜矿含量少, 颗粒粒度比较粗大, 容易解离和选别。

2 选矿试验

2.1 试验方案的确定

矿石中氧化铜矿物主要为孔雀石, 其次为蓝铜矿。二者可浮性接近, 常用硫化钠硫化后用高级黄药浮选, 也可用脂肪酸或羟肟酸类捕收剂直接浮选^[4-5]。选矿厂生产中采用硫化—浮选工艺, 分析选别指标较差的可能原因: 一是硫化钠的硫化效果未充分发挥, 使得应该上浮的矿物未充分硫化而进入尾矿中; 二是矿浆中细泥的影响导致选别指标较差; 三是磨矿细度偏粗, 造成尾矿品位较高。

硫化钠在较低的 pH 环境中硫化速度较快, 硫酸铵在溶液中呈酸性, 可降低矿浆的 pH 值, 还有清洗矿物表面的作用, 采用硫化钠+硫酸铵组合硫化剂可加快氧化铜的硫化速度。考虑到矿物表面性质不均匀, 硫化程度不一, 采用组合捕收剂异戊基黄药+苯甲羟肟酸可发挥药剂的协同作用, 增加矿物表面捕收剂的覆盖密度, 从而改善浮选效果, 不同捕收剂之间的相互作用所产生的共吸附也可增加药剂的捕收能力, 提高浮选指标。为确保氧化铜矿物的硫化—浮选效果, 采用两次粗选的硫化浮选流程。为降低细泥对浮选的影响, 尽可能降低磨矿细度, 减少次生泥量, 可采用阶段磨矿阶段浮选的工艺。浮选试验的中矿产品分析结果表明, 中矿铜和银品位与原矿接近, 尤其在精选作业中铜、银损失较多, 选厂为中矿顺序返回闭路浮选流程, 由于含泥多的低品位中矿返回粗选作业, 降低了粗选效果, 使得中矿在生产中易进入尾矿造成损失。因此选择中矿集中再磨浮选流程, 避免中矿返回对原有生产流程造成影响。浮选原则流程见图 1。

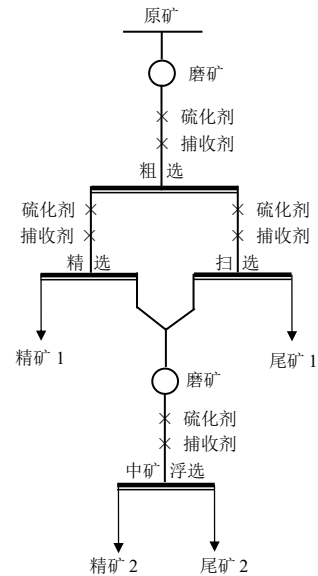


图 1 浮选原则工艺流程
Fig. 1 Principle flowsheet of flotation

2.2 粗选条件优化

2.2.1 粗选磨矿细度

硫化剂硫化钠+硫酸铵按质量比 1 : 1 组合, 捕收剂选择异戊基黄药+苯甲羟肟酸按质量比 2 : 1 组合, 发挥药剂的协同作用。粗选—硫化钠+硫酸铵用量 4 000+4 000 g/t 加入磨矿机中, 捕收剂异戊基黄药+苯甲羟肟酸用量 200+200 g/t; 粗选二药剂用量减半, 即硫化钠+硫酸铵用量 2 000+2 000 g/t, 捕收剂异戊基黄药+苯甲羟肟酸用量 100+100 g/t。粗选磨矿细度条件试验结果见表 4。

表 4 不同磨矿细度的粗精矿指标
Table 4 Test results of grinding fineness conditions

磨矿细度 (-0.074 mm 含量) / %	产率 / %	品位		回收率	
		Cu / %	Ag (g·t ⁻¹)	Cu / %	Ag / %
60	18.55	5.08	149.8	76.00	74.70
65	19.85	4.98	143.7	79.72	76.47
70	20.23	4.89	139.6	79.78	75.71
75	24.55	4.11	115.8	80.71	76.42

试验结果表明, 随磨矿细度的增加, 粗精矿铜和银的回收率逐渐升高。当磨矿细度达到-0.074 mm 占 65% 以后, 粗精矿回收率趋于稳定。继续增大磨矿细度, 粗精矿产率增大, 易使细泥进入粗精矿中, 为精选增加难度。因此选择磨矿细度-0.074 mm 含量占 65% 为宜。

2.2.2 硫化剂加药点对比试验

生产中硫化剂常加在磨机中, 通过磨矿作用强化

硫化效果。但磨矿时间太长也易导致形成的硫化膜脱落。为此进行了硫化剂加药点对比试验:(1)硫化剂加入磨机中, 试验采用 XMB-200×240 柱形棒磨机磨矿, 磨至-0.074 mm 占 65% 用时 9.75 min, 加入捕收剂直接浮选。(2)硫化剂加入浮选槽, 硫化 10 min 后加入捕收剂浮选。药剂用量与粗选磨矿细度条件用量相同。加药点对比试验结果见表 5。

表 5 不同硫化剂加药点的粗精矿指标对比
Table 5 Test results of dosing points comparison of sulfuration agents

加药点	产率/%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
磨机中	19.36	5.06	144.7	79.00	75.10
浮选机中	20.03	5.34	155.2	86.25	83.34

由对比试验结果可知, 硫化剂加入浮选机中效果明显优于加入磨机中。推测硫化剂在磨机中时间太长, 机械搅拌使部分硫化膜脱落, 影响了硫化浮选

表 6 不同硫化剂用量条件下的粗精矿指标
Table 6 Test results of sulfuration agent dosage conditions

硫化剂用量/(g·t ⁻¹) 硫化钠+硫酸铵	产率/%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
粗一: 3 000+3 000; 粗二: 1 500+1 500	18.42	5.45	154.5	80.96	76.30
粗一: 4 000+4 000; 粗二: 2 000+2 000	20.03	5.34	155.2	86.25	83.34
粗一: 5 000+5 000; 粗二: 2 500+2 500	21.06	5.30	152.0	90.01	85.82
粗一: 6 000+6 000; 粗二: 3 000+3 000	21.33	5.14	146.5	88.42	83.78

表 7 不同捕收剂用量条件下的粗精矿指标
Table 7 Test results of collector dosage condition

捕收剂/(g·t ⁻¹) 异戊基黄药+苯甲羟肟酸	产率/%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
粗一: 50+50; 粗二: 25+25	16.17	4.95	138.7	64.55	60.13
粗一: 100+50; 粗二: 50+25	18.55	5.09	155.5	79.14	77.33
粗一: 100+100; 粗二: 50+50	18.60	5.50	172.7	82.50	79.14
粗一: 200+100; 粗二: 100+50	21.06	5.30	152.0	90.01	85.82
粗一: 200+200; 粗二: 100+100	21.79	5.11	143.2	89.80	83.65

由试验结果可知, 粗选一异戊基黄药+苯甲羟肟酸用量 200+100 g/t, 粗选二异戊基黄药+苯甲羟肟酸用量 100+50 g/t 获得的粗精矿回收率最高, 继续增大捕收剂用量, 回收率不再增加。

2.3 粗选综合条件开路试验

在粗选条件试验的基础上进行浮选开路试验, 查看获得的选别指标及目的元素在中矿的金属走向。采用两次粗选两次扫选两次精选的工艺流程, 在精选作业适量补加硫化剂和捕收剂以减小目的矿物的掉矿, 试验结果见表 8。

由试验结果可知, 浮选开路试验的尾矿铜品位仅为 0.09%, 远低于实际生产过程中铜尾矿的品位

的效果。故确定硫化剂加在浮选机中。

2.2.3 硫化剂用量条件试验

为加强硫化效果, 采用两次粗选尽可能多地将目的矿物上浮。捕收剂用量与之前试验相同, 只改变硫化剂用量, 粗选二药剂用量减半, 硫化剂选择硫化钠+硫酸铵按 1:1 质量比组合用药。硫化剂用量条件试验结果见表 6。

由试验结果可知, 硫化剂选择粗一硫化钠+硫酸铵 5 000+5 000 g/t, 粗二硫化钠+硫酸铵 2 500+2 500 g/t, 获得的粗精矿铜和银回收率最高。

2.2.4 捕收剂用量条件试验

异戊基黄药对硫化矿具有较强的捕收能力, 常用于有色金属氧化物的硫化浮选, 苯甲羟肟酸可直接浮选氧化铜矿物。单用黄药捕收剂, 捕收能力相对较弱, 为获得较好的捕收效果, 发挥药剂的协同作用, 异戊基黄药和苯甲羟肟酸混合用药作为捕收剂。捕收剂用量条件试验结果见表 7。

0.51%。在精选作业中铜和银损失较多, 尤其是中矿 2 的铜和银品位与原矿接近, 但产率高达 13.43%。选

表 8 粗选综合条件开路试验结果

Table 8 Result of open-circuit flotation tests under roughing comprehensive conditions

产品名称	产率/%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
精矿	3.91	19.78	574.5	62.17	60.26
中矿 1	4.51	3.07	97.2	11.13	11.76
中矿 2	13.43	1.61	37.1	17.38	13.37
中矿 3	1.92	1.89	43.7	2.92	2.25
中矿 4	1.36	0.90	30.7	0.98	1.12
尾矿	74.87	0.09	5.6	5.42	11.25
原矿	100.00	1.24	37.73	100.00	100.00

厂为中矿顺序返回闭路浮选流程,由于含泥多的低品位中矿返回粗选作业,降低了粗选效果,使得中矿在生产中易进入尾矿造成损失。因此考虑单独将中矿进行集中再选,一是避免返矿对原流程的干扰,二是进一步提高精矿的回收率。

2.4 中矿集中再磨细度条件试验

对所有的中矿产品进行集中再磨再选,补加硫化钠+硫酸铵用量 800+800 g/t,捕收剂异戊基黄药+苯甲羟膦酸用量 80+40 g/t 进行一次粗选一次扫选两次精选浮选。试验结果见表 9。

由试验结果可知,中矿集中再磨后再经一次粗选两次精选浮选仍可获得合格的铜精矿,有利于进一步回收铜和银。根据再选精矿试验结果,选择中矿再磨

表 9 中矿集中再磨细度试验的再选精矿指标
Table 9 Test results of regrinding fineness of middle ore concentration

磨矿细度 (-0.074mm含量) /%	产率 /%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
68.4 (不磨)	1.03	15.08	349.8	12.53	9.66
76.8	1.12	16.98	343.7	15.34	10.32
88.6	0.94	16.11	315.8	12.21	7.96

细度-0.074 mm 含量占 76.8% 为宜,继续增大磨矿细度则次生泥增多,不利于浮选。中矿集中后不磨浮选获得的铜精矿指标略低于中矿再磨结果,若选矿厂现有场地改造受限,亦可选择中矿集中直接浮选。

2.5 闭路试验

在条件试验的基础上进行闭路试验。试验流程见图 2,试验结果见表 10。

表 10 浮选闭路试验结果
Table 10 Results of closed-circuit flotation tests

产品名称	产率 /%	品位		回收率	
		Cu/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu/%	Ag/%
精矿 1	4.01	19.54	525.6	63.75	58.51
精矿 2	2.07	15.27	384.5	25.72	22.09
最终精矿	6.08	18.09	477.56	89.47	80.60
尾矿 2	19.75	0.28	13.6	4.50	7.46
尾矿 1	74.17	0.10	5.80	6.03	11.94
最终尾矿	93.92	0.14	7.44	10.53	19.40
原矿	100.00	1.23	36.02	100.00	100.00

由试验结果可知,将闭路试验获得的精矿 1 和精矿 2 合并为最终精矿,可获得铜品位 18.09%、回收率 89.47%,银品位 477.56 g/t、回收率 80.60% 的精矿;最

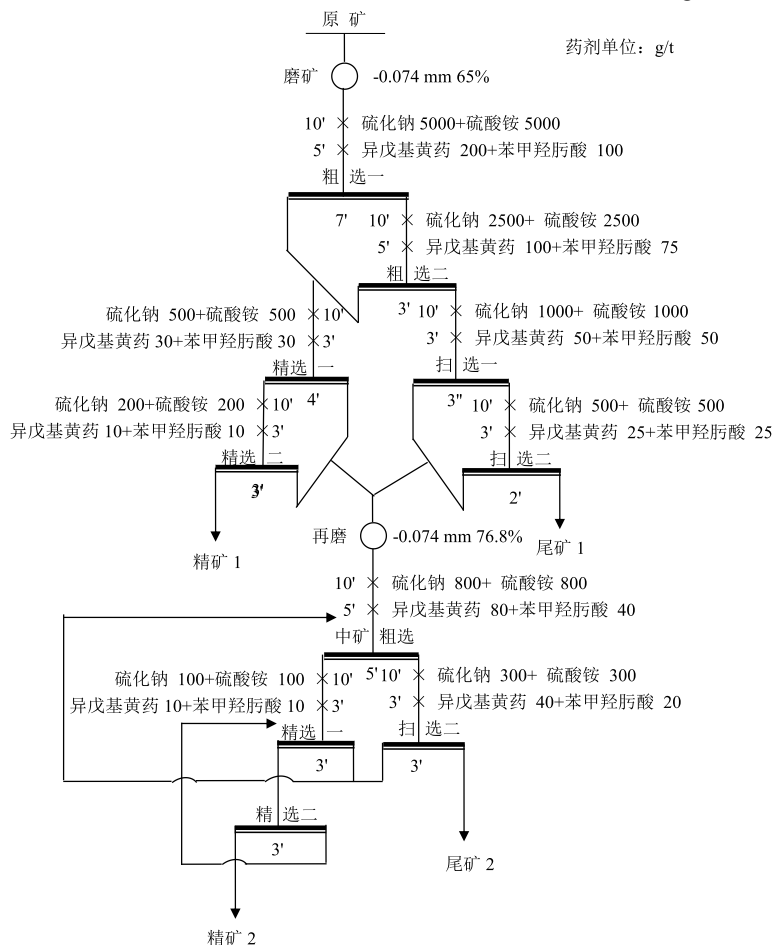


图 2 浮选闭路流程
Fig. 2 Flowsheet of closed-circuit flotation test

终尾矿含铜 0.14%、银 7.44 g/t, 选别效果良好。

3 结论

(1) 本研究铜矿石氧化率极高, 孔雀石和蓝铜矿是回收的目的矿物, 在浮选中银跟随铜矿物一起上浮, 采用硫化—浮选工艺可有效回收矿石中铜和银。

(2) 采用两次粗选并选用硫化钠+硫酸铵组合药剂加强硫化效果, 加入搅拌桶中效果较好; 浮选中矿需单独处理, 以避免循环矿浆中的细泥返回恶化浮选效果。

(3) 原矿在磨矿细度-0.074 mm 含量占 65% 的条件下, 以硫化钠+硫酸铵为硫化剂, 异戊基黄药+苯甲羟肟酸为捕收剂, 经过两次粗选两次扫选两次精选得到精矿 1 含铜 19.54%、回收率 63.75%、含银 525.6 g/t、回收率 58.51%, 浮选中矿集中再磨后再硫化—浮选, 经一次粗选一次扫选两次精选得到精矿 2 含铜 15.27%、回收率 25.72%、含银 384.5 g/t、回收率 22.09%。两个精矿合计最终铜精矿含铜 18.09%、回收率 89.47%、银品位 477.56 g/t、回收率 80.60%; 最终尾矿含铜 0.14%、银 7.44 g/t, 选别效果良好。可作为选厂改造的技术依据。

参考文献:

- [1] 李飞, 黄国贤, 余江鸿. 青海某氧化铜矿选矿工艺试验研究[J]. 世界有色金属, 2022(5): 34-36.
LI F, HUANG G X, YU J H. Research on mineral processing technology of certain oxidized copper ore in Qinghai[J]. World Nonferrous Metals, 2022(5): 34-36.
- [2] 陈波. 索拉沟难选氧化铜矿石选矿试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
CHEN B. Dressing experimental study on refractory oxide copper ore of Solaogou [D]. Shenyang: Northeastern University, 2016.
- [3] 杨春刚. 云南某难选氧化铜矿选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
YANG C G. Dressing experimental study on refractory oxide copper ore of Yunnan [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [4] 黄凌云, 孙鑫, 杨思原, 等. 氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 88-92.
HUANG L Y, SUN X, YANG S Y, et al. Application and research progress of flotation collectors for copper oxide ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 88-92.
- [5] 彭英健, 吕超, 姚有利. 云南东川某氧化铜矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 25-28.
PENG Y J, LV C, YAO Y L. Research on flotation test of a copper oxide ore of Dongchuan in Yunnan[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(3): 25-28.

Experimental Study on Sulfuration-flotation of Silver-bearing Copper Oxide Ore by Combined Reagents

LU Xiaolong, LI Tianen

Xi'an Tianzhou Mining Technology Group Co. LTD, Xian 71000, Shanxi, China

Abstract: The detailed beneficiation experiments were carried out base on process mineralogy, in order to solve the problem of low recovery rate of copper in a silver-bearing copper oxide concentrator from Shanxi Province. The results showed that the grades of copper and silver in the raw ore were 1.24%, 37.2 g/t respectively, and copper mainly existed in the form of malachite and azurite, with silver in the copper oxide minerals. Base on the characteristics of fine distribution size, slow sulfurization speed and easy slime for the copper oxide minerals, the process of sulfurization-flotation-middlings regrinding and separation was conducted, with sodium sulfide + ammonium sulfate as the combined sulfurization reagents, isopentyl xanthate + benzohydroxamic acid as the combined collectors. As a result, a concentration with copper grade of 18.09%, copper recovery of 89.47%, silver grade of 477.56 g/t and silver recovery of 80.60% was obtained. This study provides a guidance for solving the problem of poor separation index of copper and silver in concentrate for concentrator production.

Keywords: copper oxide; middling regrinding; sulfurization-flotation; alachite; azurite; combined collector; combined sulfurization agent

引用格式: 路晓龙, 李天恩. 组合药剂硫化—浮选某含银氧化铜矿石的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2): 35-39.

LU Xiaolong, LI Tianen. Experimental study on sulfuration-flotation of silver-bearing copper oxide ore by combined reagents[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(2): 35-39.