

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2021.03.016

某氧硫混合型铜矿浮选工艺研究

王传龙,于传兵,康金星,刘志国,王亚运,王鑫

(中国恩菲工程技术有限公司,北京 100038)

摘 要:为了实现某氧硫混合型铜矿的高效回收,产出合格的硫化铜精矿和氧化铜精矿。根据矿石性质和浮选工艺特点,采用先浮选硫化铜矿物,然后在硫化条件下浮选氧化铜矿物的选矿原则流程。针对该流程,分别开展了硫化铜矿物和氧化铜矿物的浮选条件试验,获得了最佳工艺参数,并进行了浮选闭路试验。试验结果表明,以丁基黄药和 Z-200 的组合作为硫化铜矿物的捕收剂,以 NaHS 作为氧化铜矿物的硫化剂,戊基黄药作为氧化铜矿物的捕收剂,硫化铜矿物浮选采用一粗两扫两精的选别流程,氧化铜矿物浮选采用一粗两扫两精+两精扫的选别流程,可以获得 Cu 品位为 22.72%、Cu 回收率为 64.12% 的硫化铜精矿和 Cu 品位为 25.15%、Cu 回收率为 20.00% 的氧化铜精矿,研究结果为同类型的铜矿开发提供了数据支持和技术参考。

关键词:硫化铜矿;氧化铜矿;混合型铜矿;优先浮选;组合捕收剂

中图分类号:TD923;TD952

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2021)03-0093-06

Study on Flotation Process of an Oxygen-Sulfur Mixed Copper Ore

WANG Chuanlong, YU Chuanbing, KANG Jinxing, LIU Zhiguo, WANG Yayun, WANG Xin

(China ENFI Engineering Co., Ltd., Beijing 100038, China)

Abstract: In order to realize the efficient recovery of an oxygen-sulfur mixed copper ore, qualified copper sulfide concentrate and copper oxide concentrate were produced. According to the ore properties and the characteristics of flotation process, the principle flowsheet of flotation of copper sulfide minerals first and then flotation of copper oxide minerals under sulfide conditions was adopted. According to this process, the flotation condition tests of copper sulfide minerals and copper oxide minerals were carried out respectively, and the optimum process parameters were obtained, under which the flotation closed-circuit test was carried out. The test results show that with the combination of butyl xanthate and Z-200 as the collector of copper sulfide, NaHS as the vulcanizer of copper oxide minerals and amyl xanthate as the collector of copper oxide minerals, the flotation flowsheet of one rougher-two scavengers-two cleaners is adopted for copper sulfide minerals, and the flotation flowsheet of one rougher-two scavengers-two cleaners and two cleaners and scavengers is adopted for copper oxide minerals. Copper sulfide concentrate with Cu grade of 22.72% and Cu recovery of 64.12% and copper oxide concentrate with Cu grade of 25.15% and Cu recovery of 20.00% can be obtained. Research results provide data support and technical reference for the development of the same type of copper mine.

Key words: copper sulfide ore; copper oxide ore; mixed copper ore; selective flotation; combined collector

我国铜矿资源储量对外依赖程度高,目前铜矿的产能主要集中在海外。根据最新数据显示,目前全球铜资源储量在 7.2 亿 t^[1-2],有相当一部分属于硫化铜和氧化铜混合铜矿类型,占已探明储量的 10%~15%^[3]。我国大多数硫化铜矿矿床上部都存

在有氧化带,有的矿床还被深度氧化,变成了大中型混合型铜矿床,氧硫混合型铜矿已成为我国铜矿资源的重要组成部分^[4]。这种类型的铜矿常具有铜氧化率高和组成复杂的特点,随着铜矿资源的大量开采,铜矿石开采品位还在逐年下降,难处理矿石还在

收稿日期:2020-06-23

作者简介:王传龙(1986-),男,山东泰安人,博士,高级工程师,主要从事复杂矿产资源综合利用、工业废渣和城市矿山资源综合利用研究。

不断增加,如果这些铜矿资源不能加以合理利用的话,势必会造成资源的浪费^[5]。因此,加强氧硫混合型铜矿的浮选研究对于我国铜矿资源的充分开发利用,具有重要的现实意义。

通常硫化铜矿采用浮选的方法回收率较高,但以微细粒形式存在的硫化铜矿和可浮性较差的氧化铜矿在浮选过程中难以回收,造成铜的回收率较低^[6-8]。若要实现嵌布粒度比较细的硫化铜矿物的回收,需要将原矿磨细才能实现分选。由于氧化铜矿物和硫化铜矿物的浮选对磨矿细度的适应性不同,当磨矿细度较细时容易产生矿泥,导致浮选环境恶化。因此,针对该矿石,本文采用硫化铜矿物优先浮选—氧化铜矿物硫化浮选的选矿原则流程,对浮选工艺开展了详细的试验研究,以期实现硫化铜矿物和氧化铜矿物的高效回收。

1 矿石性质

1.1 原矿化学多元素分析

铜矿样取自云南某矿山,该矿样的化学多元素分析结果见表1。表1结果表明,该混合矿中Cu的品位为1.92%,Co的品位较低,仅为0.010%,其中SiO₂含量为60.24%,Al₂O₃为16.23%,K₂O为9.68%。因此,主要可回收的有价金属元素为Cu。

表1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of raw ore /%

元素	Cu	Fe	S	Co	C	Ti	SiO ₂
含量	1.92	2.87	0.76	0.010	0.11	0.22	60.24
元素	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Au ^[1]	Ag ^[1]
含量	1.76	16.23	9.68	0.46	0.56	<0.10	0.10

注:1)单位为g/t

1.2 原矿铜的化学物相分析及矿物组成

原矿样中主要金属矿物铜的化学物相分析结果见表2,原矿矿物组成及相对含量见表3。由表2结果可知,原矿中铜主要以原生和次生硫化铜的形式存在,铜在其中的分布率为67.55%;其次以碳酸铜形式存在,铜的分布率为30.85%;以铁、硅结合铜形式存在的其他铜分布率为1.60%。由此可以判断该矿样是硫氧混合型铜矿。表3结果表明,原矿中铜矿物主要为黄铜矿、辉铜矿,其次为孔雀石、蓝辉铜矿及铜蓝,另有少量斑铜矿、蓝铜矿、褐铁矿、金红石、黄铁矿、赤铁矿及磁铁矿;脉石矿物主要为石英、钾长石及白云母,其次为方解石、白云石、高岭石等。

表2 原矿铜的化学物相分析结果

Table 2 Results of copper chemical phase analysis of raw ore /%

铜相别	碳酸铜	次生硫化铜	原生硫化铜	其他铜	合计
含量	0.58	0.64	0.63	0.030	1.88
分布率	30.85	34.04	33.51	1.60	100.0

表3 原矿的矿物组成及相对含量

Table 3 Mineral composition and content of raw ore /%

矿物组成	相对含量	矿物组成	相对含量
黄铜矿	1.83	石英	23.40
辉铜矿、蓝辉铜矿、铜蓝、斑铜矿	0.81	钾长石	51.30
孔雀石、蓝铜矿	1.02	白云母	16.50
自然铜、黑铜矿、赤铜矿	微量	方解石	0.65
黄铁矿	0.080	其它	1.76
金红石	0.32	合计	100.0
褐铁矿	2.33		

1.3 铜矿的嵌布特征分析

为了研究铜矿物的赋存状态,对原矿中的硫化铜矿、次生硫化铜矿和氧化铜矿的嵌布特征进行了分析。由结果可知,黄铜矿多呈不规则状嵌布于脉石矿物粒间或裂隙(图1),嵌布粒度以微细粒为主,少量嵌布粒度较粗。还有一部分呈微粒包裹或浸染于脉石矿物中(图2),这部分黄铜矿的存在形式将影响氧化铜矿的回收。辉铜矿、蓝辉铜矿和铜蓝是原矿中的次生硫化铜矿物,常呈不规则状、细粒或微粒嵌布于脉石矿物粒间、裂隙或包裹于其中(图3),次生硫化铜矿物彼此之间共生密切,这增加了次生硫化铜矿高效回收的难度。孔雀石嵌布粒度相对较粗,部分粗粒孔雀石形成块状集合体产出,其中常包裹细粒脉石。部分孔雀石呈较粗的脉状、粒状或不规则状嵌布于脉石矿物粒间(图4)。

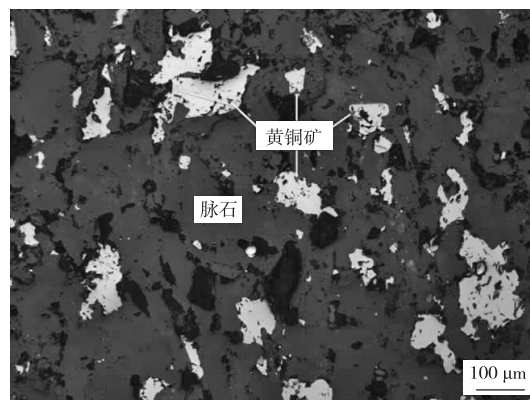


图1 黄铜矿呈细粒状嵌布于脉石矿物粒间或裂隙

Fig. 1 Chalcopyrite distributed in fine grains or cracks of gangue minerals

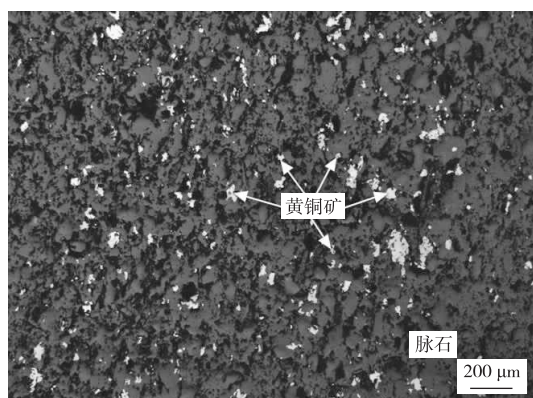


图 2 黄铜矿呈微粒稠密浸染于脉石矿物中
Fig. 2 Chalcopyrite finely and densely disseminated in gangue minerals

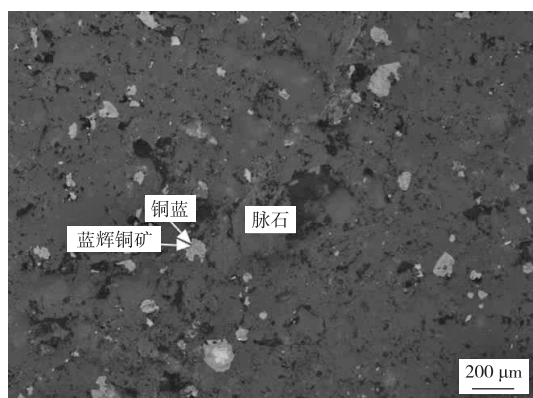


图 3 次生硫化铜矿呈细粒嵌布于脉石矿物粒间
Fig. 3 Secondary copper sulphide occurs as fine grains embedded in the gangue mineral

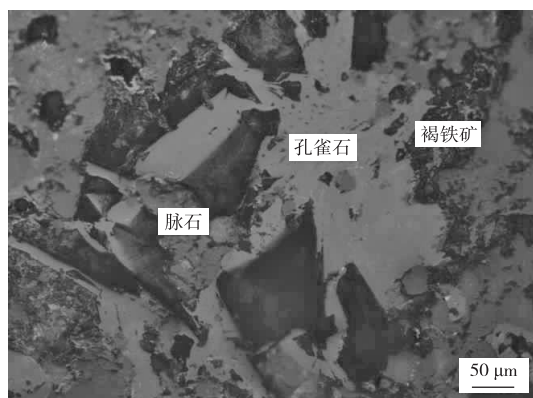


图 4 孔雀石呈细粒或不规则状分布于脉石矿物粒间或裂隙

Fig. 4 Fine or irregular malachite distributed in the gangue mineral grains or cracks

综上,矿样中原生硫化铜矿物粒度偏细,且常与石英等硬度较大的脉石矿物共生产出,次生硫化铜矿物及孔雀石多与蚀变后硬度较低的脉石矿物集合体共生,且孔雀石嵌布粒度较粗,硫化铜矿物与氧化

铜矿物嵌布特征的差异性选矿的难点。

2 试验结果与讨论

2.1 选矿原则流程的确定

由于硫化铜矿与氧化铜矿可浮性不同,硫化铜矿可浮性相对较好,氧化铜矿的可浮性较差,若要实现氧化铜矿的有效回收,一般采用硫化后浮选回收,而常规硫化剂过量时会对硫化铜矿产生抑制作用,为防止硫化钠对硫化铜矿浮选产生干扰,同时获得回收率较高的硫化铜精矿和氧化铜精矿,试验确定采用硫化铜矿优先浮选,氧化铜矿添加硫化剂硫化后浮选的选矿原则流程。

2.2 硫化铜矿浮选条件试验

为了实现硫化铜矿的高效回收,主要考察石灰用量、捕收剂种类和用量、起泡剂用量对硫化铜矿浮选指标的影响。

2.2.1 石灰用量试验

试验采用一粗一扫一精的浮选流程,考察添加不同的石灰用量对硫化铜矿浮选指标的影响。在磨矿细度为 -0.074 mm 占 80% ,丁基黄药作为硫化铜矿捕收剂,粗扫选用量分别为 300 、 150 g/t ;MIBC为起泡剂,粗扫选用量分别为 40 、 20 g/t 。试验结果见图 5。图 5 结果表明,不添加石灰时,硫化铜精矿的回收率为 45.34% ,当石灰用量为 500 g/t 时,硫化铜精矿的回收率为 54.13% ,回收率增加 8.79 个百分点,继续增加石灰用量,硫化铜精矿的回收率变化幅度较小。因此,确定石灰的合适用量为 500 g/t 。

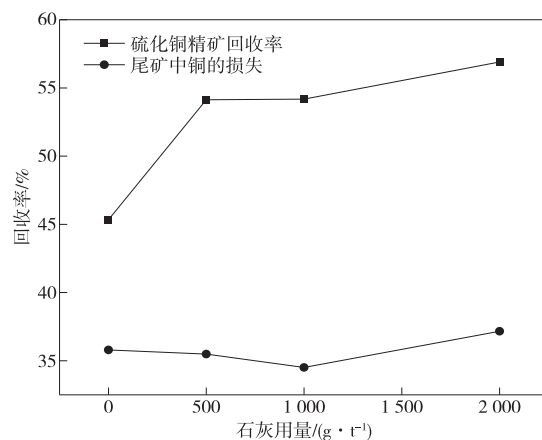


图 5 石灰用量试验结果

Fig. 5 Results of lime dosage tests

2.2.2 捕收剂种类试验

试验采用一次粗选的浮选流程,研究了不同种类的捕收剂对硫化铜矿浮选指标的影响。固定粗选磨矿细度为 -0.074 mm 占 80% ,石灰用量为 500 g/t ,MIBC用量为 60 g/t ,进行了粗选捕收剂种类试验,试

验结果见图6。图6结果表明,采用丁基黄药+Z-200的组合作为硫化铜矿的捕收剂时,硫化铜粗精矿的回收率比较高。因此后续试验确定选用丁基黄药+Z-200的组合作为硫化铜矿的捕收剂。

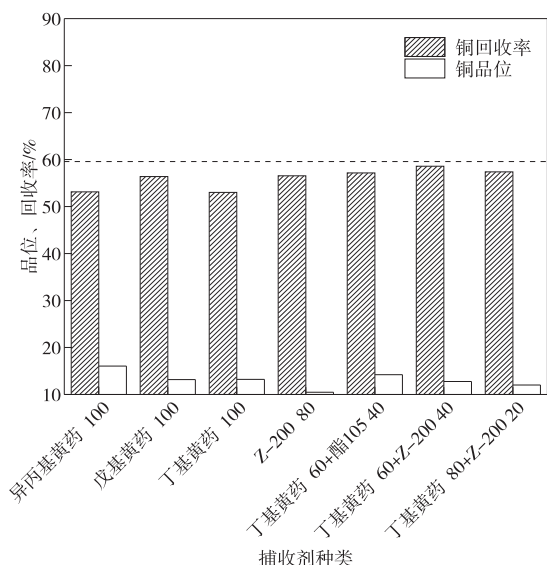


图6 捕收剂种类试验结果

Fig. 6 Results of collector type tests

2.2.3 组合捕收剂用量试验

试验采用一次粗选作业,在粗选磨矿细度为 -0.074 mm 占80%,石灰用量为 500 g/t ,MIBC用量为 60 g/t 的条件下,进行了组合捕收剂丁基黄药+Z-200(比例为3:2)用量试验,考察了组合捕收剂用量对硫化铜矿浮选指标的影响,试验结果见图7。图7结果表明,当捕收剂用量大于 50 g/t 时,硫化铜粗精矿的回收率变化幅度较小。因此,确定组合捕收剂的合适用量为丁基黄药 30 g/t 、Z-200 20 g/t 。

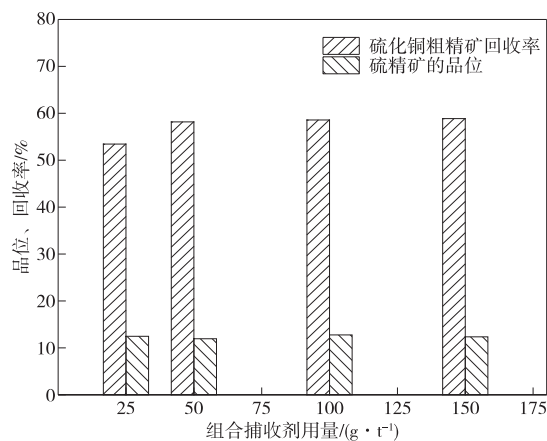


图7 组合捕收剂用量试验结果

Fig. 7 Results of combined collector dosage tests

2.3 氧化铜矿浮选条件试验

为实现氧化铜矿物的高效回收,对硫化铜浮选尾矿加入硫化剂硫化后进行浮选试验,试验条件主要考察了硫化剂种类和用量、捕收剂种类和用量等对氧化铜矿物浮选指标的影响。

2.3.1 硫化剂种类对比试验

为考察 Na_2S 和 NaHS 对氧化铜矿物的硫化效果,采用图8试验流程对比了两种药剂分别作为硫化剂时对氧化铜矿浮选指标的影响,药剂用量均为 300 g/t ,试验结果见表4。表4结果表明,采用 Na_2S 作为硫化剂时,氧化铜粗精矿和中矿2的铜回收率之和为22.07%;采用 NaHS 作为硫化剂时,氧化铜粗精矿和中矿2的铜回收率之和为23.01%。因此,后续试验选择 NaHS 作为氧化铜矿物浮选的硫化剂。

2.3.2 NaHS用量试验

为考察 NaHS 作为硫化剂对氧化铜矿物浮选指标的影响,采用一粗一扫流程,固定粗选组合捕收剂丁基黄药+Z-200用量为 $45+30\text{ g/t}$,MIBC用量为 20 g/t ,扫选药剂用量均为粗选的 $1/2$,进行了 NaHS 粗扫选用量试验,试验结果见图9。图9结果表明,随着 NaHS 用量增加,氧化铜粗精矿的铜作业回收率逐渐增加,当用量大于 500 g/t 后,回收率逐渐降低;当 NaHS 粗扫选用量为 500 g/t 时,氧化铜粗精矿作业回收率达到最高,为52.45%;当 NaHS 粗扫选用量为 300 g/t 时,尾矿中铜的损失最低。综合考虑,粗选 NaHS 用量选择为 300 g/t 。

2.3.3 捕收剂种类试验

固定粗选 NaHS 用量为 300 g/t ,MIBC用量为 20 g/t ,扫选药剂用量为粗选的 $1/2$,采用一粗一扫流程,考察了不同种类的捕收剂对氧化铜矿物浮选指标的影响,试验结果见图10。图10结果表明,以戊基黄药为氧化铜矿捕收剂,获得的氧化铜粗精矿作业回收率最高,尾矿中损失的铜也相对较少。因此,氧化铜矿浮选选择戊基黄药作为捕收剂。

2.3.4 捕收剂用量试验

固定粗选 NaHS 用量为 300 g/t ,MIBC用量为 20 g/t ,扫选药剂用量为粗选的 $1/2$,采用一粗一扫流程,考察了戊基黄药用量对氧化铜矿物浮选指标的影响,试验结果见图11。图11结果表明,当戊基黄药用量为 50 g/t 时,氧化铜粗精矿的作业回收率相对较高,随着戊基黄药用量的增加,尾矿中铜的损失变化不明显。因此,粗选戊基黄药的合适用量确定为 50 g/t 。

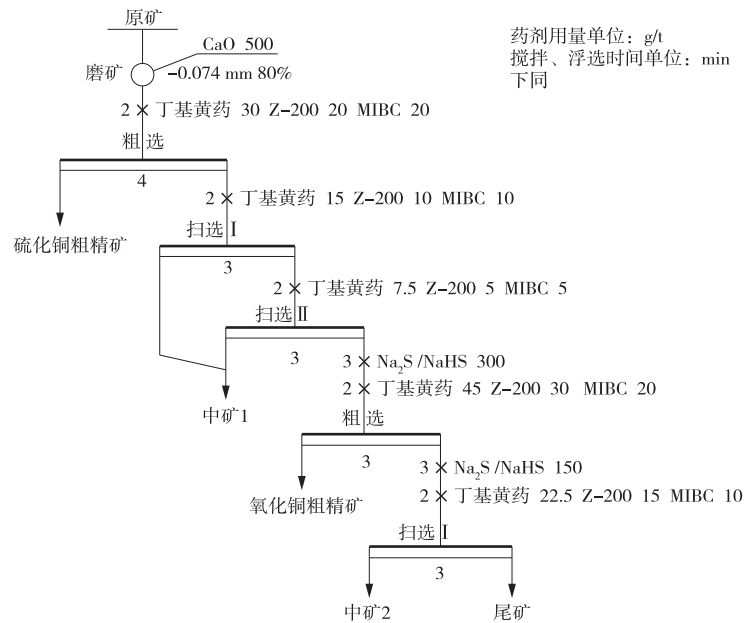


图 8 硫化钠和硫氢化钠对比试验流程

Fig. 8 Flowsheet of comparison tests on sodium sulfide and sodium hydrosulfide

表 4 硫化钠和硫氢化钠对比试验结果

Table 4 Results of comparison tests on sodium sulfide and sodium hydrosulfide

药剂种类及用量/(g · t ⁻¹)	产品名称	产率	Cu 品位	Cu 回收率/%
Na ₂ S 300	硫化铜粗精矿	8.62	12.33	55.86
	中矿 1	7.87	1.66	6.87
	氧化铜粗精矿	4.68	8.34	20.51
	中矿 2	2.66	1.12	1.56
	尾矿	76.17	0.38	15.2
	原矿	100.0	1.90	100.0
NaHS 300	硫化铜粗精矿	8.86	12.28	56.21
	中矿 1	8.33	1.59	6.84
	氧化铜粗精矿	4.35	8.21	18.44
	中矿 2	3.57	2.48	4.57
	尾矿	74.89	0.36	13.94
	原矿	100.0	1.94	100.0

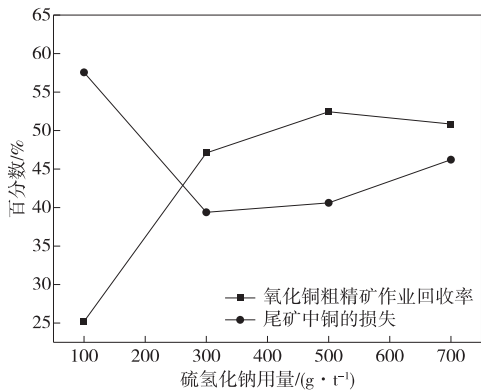


图 9 硫氢化钠用量试验结果

Fig. 9 Results of sodium hydrosulfide dosage tests

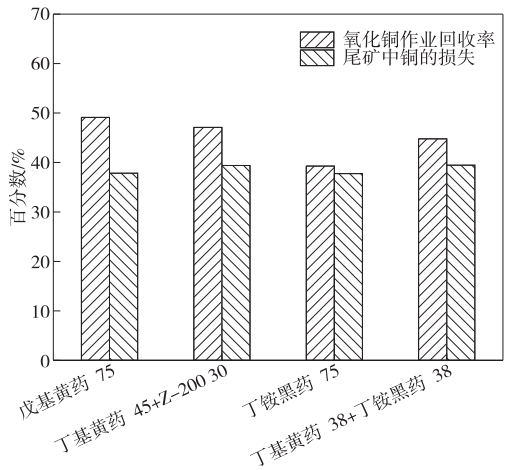


图 10 氧化铜矿浮选捕收剂种类试验结果

Fig. 10 Experiments results of different copper oxide collectors

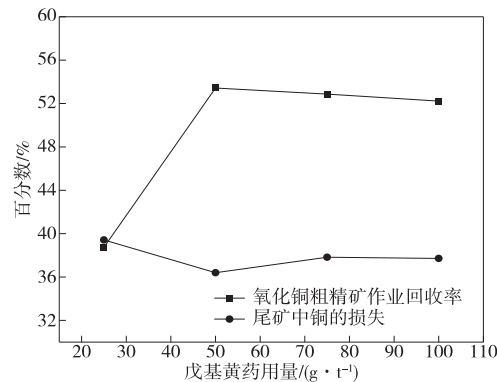


图 11 粗选戊基黄药用量试验结果

Fig. 11 Results of rougher amyl xanthate dosage tests

2.4 闭路试验

在条件试验基础上进行了氧硫混合型铜矿的全流程闭路试验,试验流程见图12,试验结果见表5。表5结果

表明,通过闭路试验可以获得铜品位为22.72%,铜回收率为64.12%的硫化铜精矿和铜品位为25.15%,铜回收率为20.00%的氧化铜精矿,铜的总回收率为84.12%。

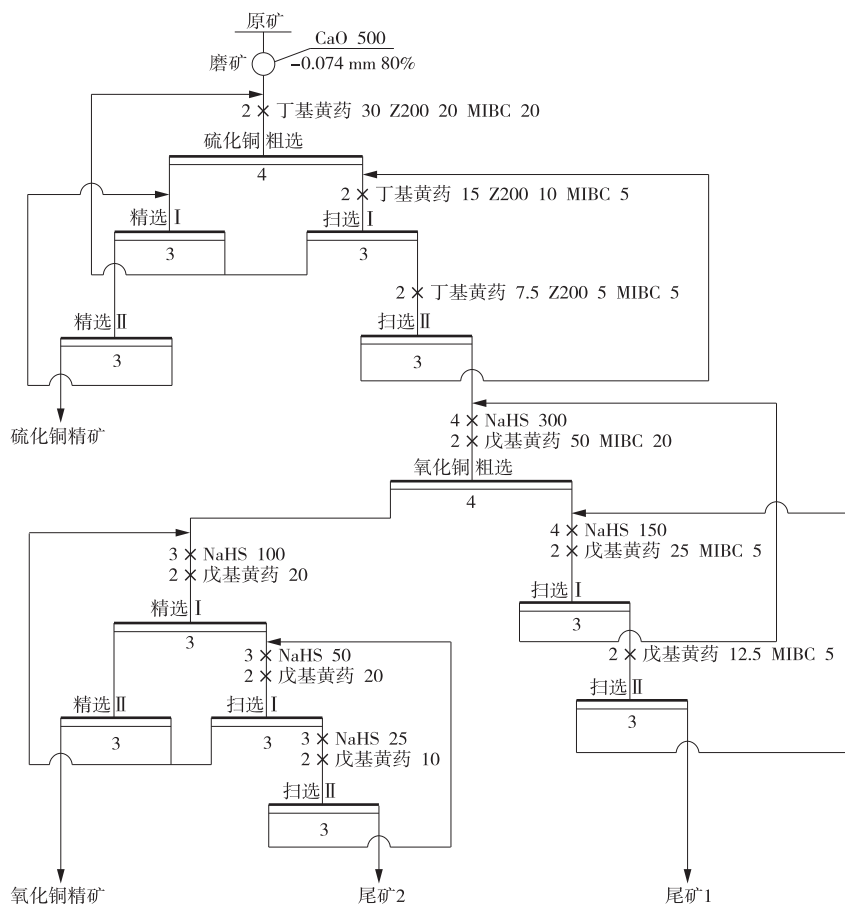


图12 闭路试验流程

Fig. 12 Flowsheet of closed-circuit tests

表5 闭路试验结果

Table 5 Results of closed-circuit tests /%

产品名称	产率	Cu 品位	Cu 回收率
硫化铜精矿	5.56	22.72	64.12
氧化铜精矿	1.57	25.15	20.00
尾矿2	7.82	0.85	3.37
尾矿1	85.05	0.29	12.51
原矿	100.0	1.97	100.0

3 结论

1)原矿铜品位为1.92%,是主要回收组分。原矿中含铜矿物主要为黄铜矿、辉铜矿,其次为孔雀石、蓝辉铜矿及铜蓝;脉石矿物主要为石英、钾长石及白云母。

2)原矿中铜主要以独立矿物形式存在,铜在黄铜矿中的分布率为33.51%,在辉铜矿等次生硫化铜矿物中的分布率为34.04%,在孔雀石中的分布率为30.85%,还有微量铜以自然铜、黑铜矿及赤铜矿形式存在。

3)根据原矿中铜的硫化相和氧化相分析结果,采用硫化铜矿优先浮选—氧化铜矿硫化浮选工艺处

理该矿石。根据条件试验确定硫化铜矿的捕收剂为丁基黄药+Z-200的组合(比例为3:2),氧化铜矿的硫化剂为NaHS、捕收剂为戊基黄药。

4)在磨矿细度为-0.074 mm占80%的条件下,通过硫化铜矿优先浮选—氧化铜矿硫化浮选闭路试验,获得了铜品位为22.72%,铜回收率为64.12%的硫化铜精矿和铜品位为25.15%,铜回收率为20.00%的氧化铜精矿。该工艺流程实现了该种氧硫混合型铜矿的高效回收,为该类型铜矿的开发利用提供了技术参考。

参考文献

- [1] 董延涛,段绍甫.中国铜矿资源产业可持续发展研究[J].石家庄经济学院学报,2016,39(4):54-58.
DONG Yantao, DUAN Shaofu. The ideas and suggestions to optimize the layout of the development of copper resources exploration in China[J]. Journal of Shijiazhuang University of Economics, 2016, 39(4): 54-58.

(下转第103页)

下,可分选出磷精矿 P_2O_5 品位 32.45%、MgO 含量为 0.60%、 P_2O_5 回收率为 83.44% 的较好指标,说明该工艺在工业应用上达到了预期目的。

3) 经过一年多的生产运行实践,采用正反浮选分支精选工艺流程,系统处理能力提高了 20 个百分点,达到了设计能力,而且正浮选工艺部分流程通畅,浮选指标稳定,生产成本下降,每年可为企业增加经济效益 200 万元以上。

参考文献

- [1] 马晓青. 胶磷矿无碱常温浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2002, 11(5): 54-55.
MA Xiaqing. Alkali-free flotation of phosphorus ore under ambient temperature[J]. China Mining Magazine, 2002, 11(5): 54-55.
- [2] 刘亭, 姜振胜, 罗惠华. 改性抑制剂在低品位胶磷矿浮选中的应用[J]. 磷肥与复肥, 2018, 33(4): 30-31.
LIU Ting, JIANG Zhensheng, LUO Huihua. Application of modified inhibitor in flotation of low-grade collophanite[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(4): 30-31.
- [3] 何新建, 傅克文, 孙立田, 等. 大峪口一层矿“多管吸浆”正反浮选工艺流程研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(4): 53-57.
HE Xinjian, FU Kewen, SUN Litian, et al. Study on “multi-tube suction pulp” direct-reverse flotation process of Dayukou collophanite (Ph1) [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2016(4): 53-57.
- [4] 张旺, 张国范, 陈文, 等. 某碳酸盐型萤石矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(4): 48-52.
ZHANG Wang, ZHANG Guofan, CHEN Wen, et al. Research on the flotation process of a carbonate type fluorite ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(4): 48-52.
- [5] 傅克文, 孙立田, 时承东. 大峪口胶磷矿正反浮选新工艺的试验研究及工业化应用[J]. 化工矿物与加工, 2013, 42(12): 25-27.
FU Kewen, SUN Litian, SHI Chengdong, et al. Experimental study and industrial application of new direct and reverse flotation process for collophane in Dayukou Phosphate Mine [J]. Industrial Minerals & Processing, 2013, 42(12): 25-27.
- (上接第 98 页)
- [2] 吴尚昆, 安翠娟, 董国明, 等. 我国铜矿资源产业布局与结构调整研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(10): 9-12.
WU Shangkun, AN Cuijuan, DONG Guoming, et al. Research on industrial layout and restructuring of China's copper mine resources [J]. China Mining Magazine, 2011, 20(10): 9-12.
- [3] 刘殿文, 张文彬, 文书明. 氧化铜矿浮选技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 10-15
LIU Dianwen, ZHANG Wenbin, WEN Shuming. Flotation technology of copper oxide ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 10-15
- [4] 肖军辉, 孙红娟, 樊珊萍, 等. 玻利维亚碳酸盐型混合铜矿石选冶联合方法分离铜硫[J]. 稀有金属, 2014, 38(2): 290-299.
XIAO Junhui, SUN Hongjuan, FAN Shanping, et al. Separation of copper and sulfur by beneficiation-metallurgy joint method to carbonate type mixed copper ores in Bolivia [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(2): 290-299.
- [5] 尚旭. 微细粒难处理氧化铜矿物浮选机理探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2007.
SHANG Xu. Study on flotation mechanism of refractory copper oxide minerals [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2007.
- [6] 张立征, 易运来, 李晓东, 等. 新疆地区某高泥质氧化铜矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(2): 8-11.
ZHANG Lizheng, YI Yunlai, LI Xiaodong, et al. Experiment study on a high-pelitic copper oxide in Xinjiang [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(2): 8-11.
- [7] 孙广周, 单勇, 黄斌, 等. 东川汤丹难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(4): 7-10.
SUN Guangzhou, DAN Yong, HUANG Bin, et al. Experimental research on beneficiation of refractory copper oxide ore in Tangdan Mine [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(4): 7-10.
- [8] 王鹏程. 西藏玉龙铜矿铜硫矿选矿工艺及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2017.
WANG Pengcheng. Study on mineral processing technology and mechanism copper-sulphur ore of Yulong Copper Mine in Tibet [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.