

doi: 10. 3969/j. issn. 1671-9492. 2019. 06. 019

低碱度条件下某新型捕收剂在铜硫矿浮选中的应用

艾晶^{1,2}, 刘崇峻^{1,2}, 吴桂叶^{1,2}, 朱阳戈^{1,2}, 刘龙利^{1,2}

(1. 北京矿冶科技集团有限公司, 北京 100160;

2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要:传统铜硫矿浮选工艺中采用大量的石灰,伴随着设备损害、环保问题突出等缺点。采用新型铜捕收剂,在低碱度条件下进行铜硫矿浮选试验研究,在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 粒级占65%时,通过条件试验确定药剂制度,经过三次粗选、两次精选的开路试验,可获得铜回收率40.20%、硫回收率2.93%的铜精矿产品,实现了低碱度条件下优先选铜。采用普遍化微扰理论和密度泛函理论计算了新型捕收剂的结构和性能参数。通过与传统捕收剂的参数对比,新型捕收剂的最高占据轨道能量与黄铜矿的最低非占据轨道能量相差较大,捕收力较弱,而最低非占据轨道能量较低,对黄铜矿吸附能力强,对黄铁矿吸附能力弱,选择性较好。

关键词:低碱度;捕收剂;铜硫矿;密度泛函;浮选

中图分类号:TD923+.13;TD952

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2019)06-0102-05

Application of a New Collector on Copper-sulphur Separation at Low Alkaline Conditions

AI Jing^{1,2}, LIU Chongjun^{1,2}, WU Guiye^{1,2}, ZHU Yangge^{1,2}, LIU Longli^{1,2}

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China; 2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: Large amount of lime was used in traditional flotation process of copper sulfide, which caused damage on equipment and other problems, such as environmental protection affects. A new collector was used at low alkaline conditions in flotation. The results show that under the condition that the grinding fineness of $-74\ \mu\text{m}$ is 65%, after experiments on the factors such as calcium oxide, collector and foaming dosage, the copper recovery rate is 40.20% and the sulfur recovery rate is 2.93% in open circuit test, which realizes the good selecting ability of copper at low alkaline conditions. The structural information and properties of new collector are analyzed by using the generalized perturbation theory and density functional theory. By comparing with other two collectors, the calculation results indicate that the new collector exhibit lower collecting ability but higher selecting ability for copper sulfide minerals.

Key words: low alkaline; collector; copper-sulphur ore; DFT; flotation

铜硫矿是我国主要的铜矿类型之一,分布较广,主要存在于安徽、江西等地。铜硫矿中黄铜矿与黄铁矿的分离一直是重点关注的问题。铜矿物在黄铁矿中嵌布粒度大小不均匀,伴生多种有用元素,硫化矿表面物理化学性质相近,且黄铁矿可浮性变化较大,增加了分离的难度^[1]。目前铜硫矿分离主要采用选矿方法,对于铜硫矿石的浮选,分离原则一般是浮铜抑硫^[2-4]。较普遍的方法是采用传统丁基黄药等铜捕收剂进行精矿混选,这类传统捕收剂对铜的捕收力较强但选择性差^[5-6],使黄铁矿一同上浮,影

响铜精矿品位,且浮选过程中需要加入大量的石灰调节矿浆 pH 值。该方法存在药剂用量大、环保问题突出、易堵塞设备管路等缺点,同时,还造成被抑制的黄铁矿后期回收利用较难,以及伴生金、银等贵金属的流失^[7-8]。因此,在低碱或无碱条件下进行铜硫分离成为研究和工业应用的发展趋势。

近年来,密度泛函理论(DFT)被有效用于硫化矿捕收剂的研究工作^[9-10]。基于该理论计算出的参数,明确了捕收剂分子结构、捕收剂与矿物表面成键及相互作用等情况,对硫化矿捕收剂的研发和应用

基金项目:北京矿冶科技集团产业基金项目(04602018-123)

收稿日期:2019-05-16

修回日期:2019-10-10

作者简介:艾晶(1988—),女,河南许昌人,硕士,工程师,主要从事浮选药剂设计与合成工作。

起到了支持作用。

本文通过试验研究,探索了低碱度条件下新型酯类捕收剂(代号 C1001)对银山铜矿矿石铜硫分离的工艺流程。同时采用分子模拟计算,将计算结果与其它两种常用捕收剂比较,阐述了该新型捕收剂的结构、性能以及在矿物表面作用情况。

1 矿样与试验

1.1 矿石矿物组成

工艺矿物学研究表明,矿石中金属矿物主要以

表 1

Multi-composition analysis result of raw ores																			/%	
组分	Cu	S	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Pb	Zn	As	Sb	Bi	WO ₃	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Mn		
含量	0.33	7.27	0.62	9.0	0.043	0.10	0.14	0.013	0.0067	0.032	10.50	55.85	12.45	0.08	0.42	0.032	2.56	0.044		

1)单位为 g/t。

1.3 矿样铜物相分析

矿样中的铜化学物相分析结果见表 2。结果表明,铜氧化率为 1.61%,绝大部分铜以硫化物形式存在。

表 2 铜物相分析结果

Analysis results of copper phases					/%	
项目	原生硫化铜	次生硫化铜	总氧化铜	总铜		
含量	0.19	0.14	0.0054	0.335		
分布率	56.72	41.79	1.61	100.0		

1.4 浮选试验

小型浮选试验将矿样破碎至小于 2 mm,混匀后备用。称取 500 g 矿样加入一定量石灰,使用球磨机在磨矿浓度为 50% 的条件进行球磨,磨矿细度为 -74 μm 占 65%,矿物的单体解离度为 90%。

采用 1.5LXFD 型挂槽浮选机,转速固定在 1 487 r/min,浮选温度保持在室温。矿样磨矿后放入浮选机搅拌,依次添加选矿药剂后浮选得精矿产品。流程中采用的捕收剂为新型捕收剂 C1001,起泡剂为 BK204。粗选试验流程如图 1 所示。

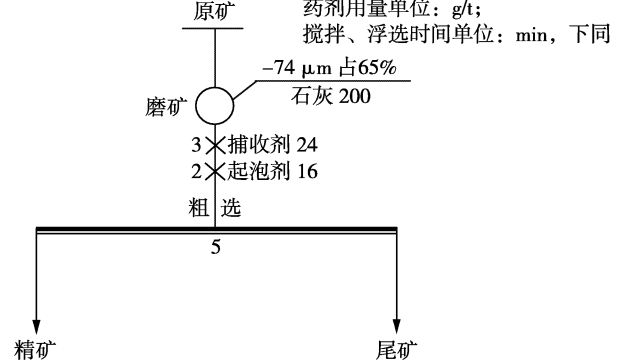


图 1 浮选原则流程

Fig. 1 Principles flowsheet of flotation

变胶状黄铁矿、黄铜矿及变胶状黄铜矿、硫砷铜矿、砷黝铜矿为主,其次为变胶状闪锌矿、闪锌矿、斑铜矿、方铅矿及微量的钛铁矿、锐钛矿、自然金、辉硫锑铅银矿、自然银等。脉石矿物以石英、绢云母为主,少量绿泥石、高岭土等。

1.2 矿石多组分分析

原矿多组分分析结果见表 1。结果表明,矿石中铜品位为 0.33%,硫品位为 7.27%,其他元素如金、银、铅、锌等含量较低。

2 试验结果与讨论

2.1 石灰用量试验

在原矿加入球磨机时加入一定量的石灰,可以调节 pH 值,同时能去除矿泥有害的罩盖作用^[11]。图 2 是加入不同石灰用量的试验指标,由图 2 可以看出,在石灰用量为 200 g/t 时,铜回收率为 57.02%,硫回收率为 8.87%,硫回收率较不添加石灰时有明显下降。随着石灰用量的增加,铜、硫的回收率趋于平稳。现场采用常规捕收剂进行铜硫分离时,石灰用量可达 2 000 g/t,使用新型捕收剂 C1001 较大程度减少了石灰的用量。

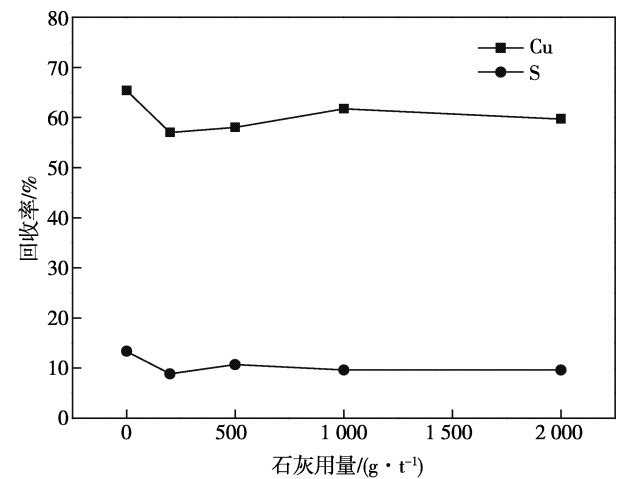


图 2 石灰用量试验结果

Fig. 2 Results of calcium oxide dosage

2.2 捕收剂用量试验

捕收剂用量试验结果见图 3。由图 3 可以看出,在起泡剂用量为 16 g/t 时,随着捕收剂用量的增加,

铜和硫的回收率有所提高,当捕收剂用量为 40 g/t 时,铜回收率为 72.98%,硫回收率为 15.33%,均达到最高。当捕收剂用量继续增加至 48 g/t 时,铜和硫的回收率均有下降。综合考虑生产中对铜、硫回收率的要求,捕收剂用量为 32 g/t 时已能满足现场流程要求,因此选取该用量进行后续试验。

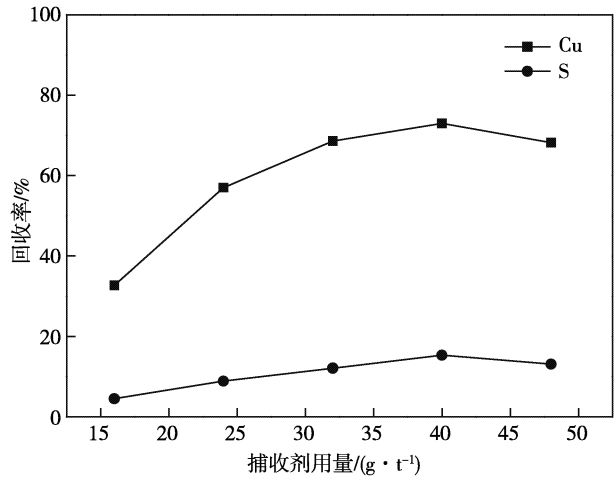


图 3 捕收剂用量试验结果

Fig. 3 Results of collector dosage

2.3 起泡剂用量试验

起泡剂用量试验结果见图 4。由图 4 可以看出,在捕收剂用量为 32 g/t 时,随着起泡剂用量的增加,铜和硫的回收率都有所提高。当起泡剂用量为 24 g/t 时,铜回收率为 61.21%,硫回收率为 9.71%,随后继续增加起泡剂用量,铜和硫的回收率提高程度变缓。

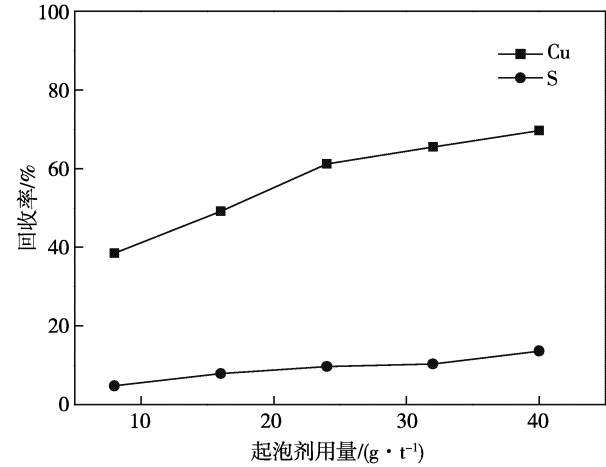


图 4 起泡剂用量试验结果

Fig. 4 Results of foaming dosage

2.4 开路试验

为验证捕收剂的浮选效果,基于粗选条件试验

结果,结合现场工艺流程,最终确定三次粗选、两次精选的开路试验。试验流程图见图 5,结果见表 3。

从表 3 的结果可以看出,使用的新型捕收剂 C1001 在低碱度条件下开路试验获得的精矿产品中,铜品位 20.63%,铜回收率 40.20%,硫品位 32.94%,硫回收率 2.93%。实现了低碱度条件下对铜的选择性浮选。

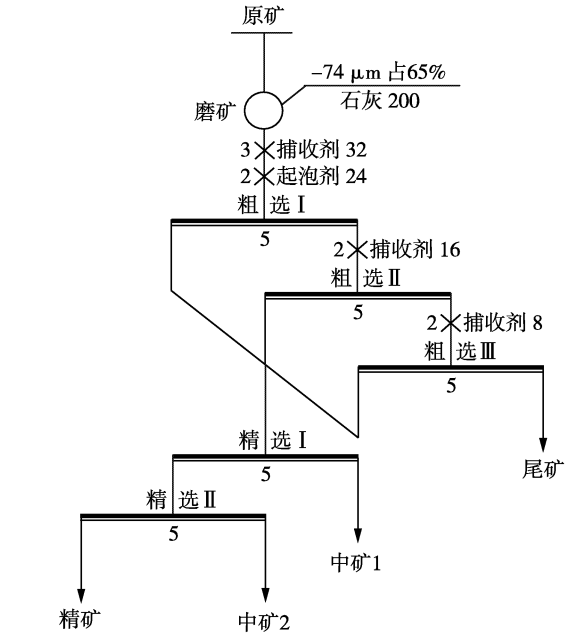


图 5 开路浮选原则流程

Fig. 5 Principles flowsheet of flotation

表 3 开路试验结果					
Table 3 Results of flotation test					
产品名称	产率	铜品位	铜回收率	硫品位	硫回收率
铜精矿	0.66	20.63	40.20	32.94	2.93
中矿 1	12.46	0.67	24.65	7.21	12.12
中矿 2	1.16	5.83	19.97	18.08	2.83
尾矿	85.72	0.06	15.19	7.10	82.13

3 量子化学计算

利用 Material studio 软件中的 Dmol3 模块进行计算,通过构建捕收剂分子模型并进行几何构型优化,获得捕收剂的稳定构型。基函数选用 LDA-PWC,在基组 DNP 水平进行全电子计算,优化收敛参数 Fine 组合:能量 1.00×10^{-5} Ha,力场 0.002 Ha/Å,位移 0.005 Å;数字积分精度采用 Fine,自洽场(SCF)收敛控制采用 Fine。

根据普遍化微扰理论^[12-13],浮选药剂与矿物表面的作用由静电作用、正配键共价作用和反馈键共价作用组成,其中,静电作用与药剂与矿物的净电荷有关,

正配键共价作用与矿物接受电子能力和药剂给出电子能力有关,反馈键共价作用与矿物反馈电子能力和药剂接受电子能力有关。黄铜矿等硫化铜矿物表面的铜离子接受电子的能力较强,反馈 d 轨道电子对的能力也强;黄铁矿等硫化铁矿物表面的铁离子接受电子的能力较强,但反馈电子的能力较弱。

在前线轨道理论中,最高占据轨道(HOMO)能

量对应分子给电子能力,最低非占据轨道(LUMO)能量对应分子接收电子能力。图 6 为 Z-200、PAC 以及新型捕收剂 C1001 的前线轨道分布图,三种捕收剂分子的 HOMO 和 LUMO 主要分布在碳硫双键的硫原子上,新型捕收剂 C1001 的 LUMO 向碳氧双键偏移。

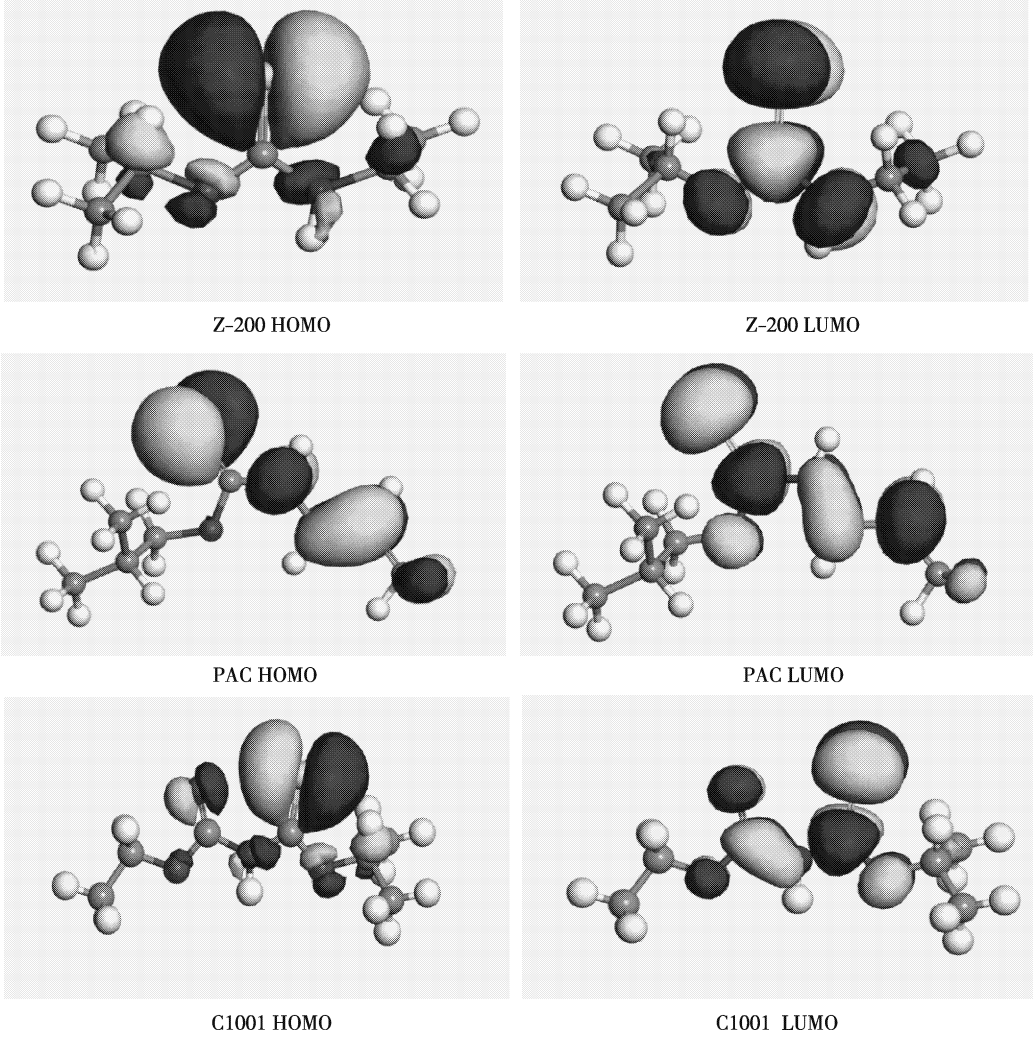


图 6 捕收剂前线轨道分布图
Fig. 6 Frontier orbital of collectors

Z-200、PAC、C1001 三种捕收剂硫原子的净电荷分别为 0.513、0.494、0.447。按照静电作用和正配键共价作用分析计算结果,可以得出三种捕收剂对硫化铁矿物的和硫化铜矿物捕收力顺序为:Z-200>PAC>C1001。

根据前线轨道理论,捕收剂的最高占据轨道能量与矿物的最低非占据轨道能量越接近,两者之间的作用越强。表 4 为三种捕收剂的前线轨道能量计算结果。

表 4 前线轨道分析					
Table 4 The analysis of frontier molecular orbitals					
前线轨道能/eV	Z-200	PAC	新型捕收剂	黄铜矿	黄铁矿
$E(\text{HOMO})$	-4.493	-5.45	-5.598	-5.622	-6.295
$E(\text{LUMO})$	-0.511	-1.224	-1.498	-4.783	-4.923
ΔE_1	0.29	0.667	0.815		
ΔE_2	0.43	0.527	0.675		

从表 4 可以看出,Z-200 的最高占据轨道能量与黄铜矿、黄铁矿的最低非占据轨道能量最接近,而新

型捕收剂 C1001 的最高占据轨道能量与黄铜矿、黄铁矿的最低非占据轨道能量相差最大,则三种捕收剂对黄铜矿的捕收能力为 $Z-200 > PAC > C1001$ 。该结论与净电荷分析一致。

综上,黄铜矿表面的铜离子反馈 d 轨道电子对的能力强,黄铁矿表面的铁离子反馈电子的能力较弱,捕收剂的 LUMO 能量越低,越容易与黄铜矿表面形成反馈 π 键,吸附作用越强。三种捕收剂的 LUMO 能量计算结果如表 4 所示,由大到小排列为 $Z-200 > PAC > C1001$,因此新型捕收剂与黄铜矿表面形成反馈 π 键的作用力最强,吸附能力最强,对黄铁矿表面吸附能力较弱,因此有较好的选择性。

4 结论

1)针对银山铜矿原矿性质,采用新型捕收剂 C1001,通过条件试验探索,在低碱度条件下经过三次粗选、两次精选的开路浮选试验,可获得铜品位 20.63%、铜回收率 40.20%、硫品位 32.94%、硫回收率 2.93% 的铜精矿产品。

2)新型捕收剂 C1001 兼具良好的捕收能力和选择性,在矿浆处于低碱度条件下能够有效实现铜硫浮选分离,有利于后续的资源综合回收利用。

3)通过量子化学计算,将新型捕收剂 C1001 与 Z-200、PAC 进行前线轨道分析,得出三种捕收剂对黄铜矿的捕收能力为 $Z-200 > PAC > C1001$,而新型捕收剂 C1001 对黄铜矿选择性更优。

参考文献

[1]翁存建,马鹏飞,王鹏程.我国铜硫矿选矿技术研究进展[J].有色金属科学与工程,2014,5(5):117-122.

[2]董英,王吉坤,冯桂林.常用有色金属资源开发与加工[M].北京:冶金工业出版社,2005.

[3]李崇德,孙传尧.铜硫浮选分离的研究进展[J].国外金属矿选矿,2000(8):2-7.

[4]李宗站,刘家弟,王振玉,等.国内铜硫浮选分离研究现状[J].现代矿业,2010,3(3):12-15.

[5]王立刚,刘水红,叶岳华,等.某铜硫矿铜快速浮选工艺技术研究[J].中国矿业,2018(增刊1):278-281.

[6]汤玉和,汪泰,胡真.铜硫浮选分离药剂的研究现状[J].材料研究与应用,2012,6(2):100-103.

[7]黄真瑞,钟宏,王帅,等.黄铜矿浮选工艺及捕收剂研究进展[J].应用化工,2013,42(11):2048-2051,2055.

[8]何桂春,吴艺鹏,冯金妮.低碱环境铜硫分离研究进展[J].有色金属科学与工程,2012,3(3):47-50.

[9]LIU G Y, ZHONG H, XIA L Y, et al. Effect of N-substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 695-701.

[10]刘广义,詹金华,钟宏,等.溶液中巯基苯并噻唑、咪唑和恶唑反应性的理论研究[J].中国有色金属学报,2010,20(11):2248-2253.

[11]龚明光.泡沫浮选[M].北京:冶金工业出版社,2007.

[12]KLOPMAN G. Chemical reactivity and the concept of charge- and frontier-controlled reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1968, 90(2):223-234.

[13]王淀佐,林强,蒋玉仁.选矿与冶金药剂分子设计[M].长沙:中南工业大学出版社,1996.

(上接第 88 页)

[21]CLIFF M H, EDWARDS M E, ONIERIL. Mixing characteristic so far stirred reactor with an axial flow impeller [J]. Procedures of International Conferences On Fluid Mixing ,1981,(64):1-11

[22]张仲敏,黄雄斌.酯化反应搅拌釜内流动特性的数值模拟[J].北京化工大学学报(自然科学版),2005,32(5):29-35.

[23]钟丽,黄雄斌,贾志刚.用 CFD 研究搅拌器的功率曲线[J].北京化工大学学报(自然科学版),2003,30(5):4-8.

[24]SCHMITT, FRANCOIS G I. About Boussinesq's turbulent viscosity hypothesis: historical remarks and a direct valuation of its validity [J]. Comptes Rendus

Mécanique,2007, 335(09-10):617-627.

[25]陈强,张建辉,董干国,等.不同导流筒结构的调浆搅拌槽流场分析[J].有色金属(选矿部分),2014(6):75-79.

[26]王立成.带导流筒搅拌槽中液-固-固三相流场的实验与模拟研究[D].天津:天津大学,2010.

[27]张丽强,郑云龙,张万东,等.带导流筒无挡板搅拌槽搅拌功率的实验研究[J].北京石油化工学院学报,2018,26(3):8-13.

[28]肖建军,包雨云,黄雄斌,等.带导流筒搅拌槽中循环流量的实验研究[J].华北工学院学报,2002,23(1):25-29.

[29]黄男男,石秀东,张建华,等.导流筒对搅拌槽流场的影响[J].食品与机械,2009,25(1):93-96.