

某螯合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿*

张新海, 李勇, 马荣锴, 罗星

(中国有色桂林矿产地质研究院有限公司, 广西 桂林 541004)

摘要: 马来西亚某高硫铜矿含 Cu 0.95%、S 29.78%, (磁)黄铁矿含量高, 矿物嵌布粒度粗细不均, 相互包裹, 赋存状态复杂, 含有的次生硫化铜溶出铜离子易活化黄铁矿, 难以选别。试验采用自制螯合捕收剂 DKY、含有机盐抑制剂 JSSK, 在低碱度条件下, 经一段粗磨、粗选尾矿再磨的浮选流程, 一段磨矿细度 -75 μm 占 70.30%, 再磨细度 -38 μm 含量占 92.00%, 获得了 Cu 品位 13.66%、回收率 73.95% 的精矿和 Cu 品位 1.71%、回收率 11.43% 的扫选精矿, Cu 总收率达 85.38%。DKY 的供电子基团 -O-, -RNH-, -RC=S 及间位不饱和双键, 易与矿物表面的铜阳离子生成稳定的螯合物而起捕收作用; JSSK 中有机阴离子与 (磁)黄铁矿表面铁离子形成络合结构, 其多羟基结构增强了 (磁)黄铁矿的亲水性, 并促进了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 胶粒在 (磁)黄铁矿表面的吸附, 增强其对 (磁)黄铁矿的抑制效果。两种药剂的协同作用实现了铜硫的有效分离。

关键词: 高硫铜矿石; 浮选; 螯合捕收剂; 抑制剂

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2019)04-0135-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.03.032

Experimental Study on Flotation of a Foreign High Sulfur Copper Mine by a Chelating Collector Cooperate with an Organic Salt Inhibitor

ZHANG Xinhai, LI Yong, MA Rongkai, LUO Xing

(China Nonferrous Metal Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: A high-sulfur copper mine in Malaysia with copper content of 0.95%, sulfur content of 29.78%, and high content of (pyrrhotite) pyrite is difficult to separate since the copper ion dissolved by the secondary copper sulfide is easy to activate pyrite as well as because of the uneven mineral dissemination size and the complex occurrence state. The concentrates with the copper grade of 13.66%, recovery of 73.95%, the scavenger concentrates with the copper grade of 1.71%, recovery of 11.43%, and the total copper recovery of 85.38% could be obtained by the methods of the flotation process of coarse grinding with grinding fineness of -75 μm accounted for 70.30%, and rough selection of tailings regrind with regrind fineness of -38 μm accounted for 92.00% used the homemade chelated collector DKY and containing organic salt inhibitor JSSK in the low alkalinity conditions. The electron donating groups of -O-, -RNH-, -RC=S and the meta-unsaturated double bond of DKY were easily form a stable chelate which plays a catching role with the copper cation on the mineral surface. The organic anion in JSSK formed a complex structure with iron ions on the surface of (pyrrhotite) pyrite. The polyhydroxy structure enhanced the hydrophilicity of (pyrrhotite) pyrite and promoted the adsorption of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ colloid on the surface of (pyrrhotite) pyrite, enhancing its inhibitory effect on (pyrrhotite) pyrite. The synergistic effect of the two agents achieved the effective separation of copper and sulfur.

Key words: high sulfur copper ore; flotation; chelating collector; inhibitor

随着高品位铜矿的高强度开发, 富铜资源濒临枯竭, 难选高硫低品位铜矿资源的选矿利用日益重

要。在高硫铜矿的选矿作业中, 常常需要添加大量石灰创造高碱度条件, 以抑制黄铁矿等脉石矿物, 导

* 收稿日期: 2019-03-09

作者简介: 张新海, 男 (1980-), 硕士, 工程师, 研究方向: 难选矿石选矿及资源综合利用。

致后续的黄铁矿再活化浮选困难,影响高硫铜矿的综合利用^[1-4]。当前难选高硫低品位铜矿的选矿药剂成本较高,种类较少,选择性也不是很理想,亟需开发出经济高效的新型浮选药剂^[5-7]。本试验原矿样采集自马来西亚某高硫铜矿山,矿石中的铜矿物主要为黄铜矿和辉铜矿等,但含量低、嵌布粒度细、赋存状态复杂,黄铁矿含量较高。该矿采用常用浮选药剂,选矿指标差,无法有效选别。本试验采用自制高效螯合捕收剂 DKY,协同自制抑制剂 JSSK,经“两段磨矿,阶磨阶选”的低碱浮选工艺,获得了较好的选矿指标。

1 矿石性质及试验方法

1.1 原矿化学分析与物相分析

原矿化学多元素分析结果见表 1,化学物相分析结果见表 2。由表 1 可知,试样中硫含量近 30%,主要为(磁)黄铁矿形式存在,铜含量为 0.95%,其他元素含量较低,工业应用价值不高。表 2 结果表明,铜主要以硫化铜相存在。

表 1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 Results of multi-elements analysis of the raw ore

分析项	Cu	Pb	Zn	As	Au*	Ag*	Fe
含量/%	0.95	0.15	0.15	0.069	0.19	<3	28.68
分析项	S	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	SiO ₂
含量/%	29.78	2.19	2.06	0.63	0.97	1.58	8.15

注: Au、Ag 单位为 g/t。

表 2 矿石中 Cu 的化学物相分析结果

Table 2 Results of chemical phase analysis of copper

相别	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	合计
含量/%	0.87	0.051	0.029	0.013	0.97
分布率/%	90.34	5.30	3.01	1.35	100.00

1.2 原矿矿物组成及结构嵌布特征

工艺矿物学研究表明,矿石中主要硫化矿为(磁)黄铁矿,其含量占到近 60%,此外为黄铜矿、辉铜矿、方铅矿和铜蓝等。非金属矿物主要为石英、长石和云母等。如图 1 和图 2 所示,铜矿物主要以不规则粒状或脉状、网脉状充填于黄铁矿、石英粒间裂隙或周围,也可见黄铜矿细小颗粒被大颗粒黄铁矿包裹。局部可见边部蚀变铜蓝矿,略带浅绿。黄铜矿等铜矿物嵌布粒度细,主要在 0.001~0.1 mm 之间,微细粒辉铜矿、铜蓝很易氧化,表面暴露形成的

氧化层增加了回收难度,影响铜的浮选回收率。另外,(磁)黄铁矿含量很高,而辉铜矿等次生硫化铜溶出的铜离子活化黄铁矿,增加铜硫分离难度。

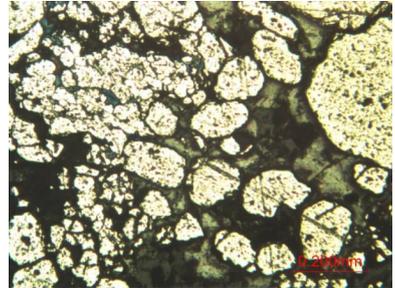


图 1 黄铜矿、辉铜矿充填黄铁矿粒间
Fig. 1 Chalcopyrite and chalcocite filling between pyrite particles

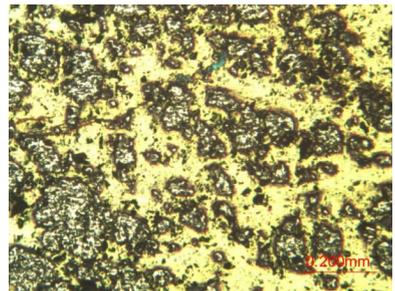


图 2 黄铜矿、铜蓝充填黄铁矿粒间裂隙
Fig. 2 Chalcopyrite and covellite filling in intergranular fissure of pyrite

1.3 试验仪器及药剂

仪器: XFD IV 型单槽浮选机; XMQ—240X90 (mm) 锥形球磨机; 电热恒温鼓风干燥箱 (DHLT-9076A); 振动制样机 (3MZ—100); 真空过滤机 (DL—5C); 万分之一天平 (FA2204B); 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Agilent ICP—OES 725); 透反射偏光显微镜 (Leitz ORTHOLUX—II POL BK); 连续变倍体视显微镜 (MZO745)。

药剂: DKY 和 JSSK 分别为自行配制的捕收剂和抑制剂,其中 DKY 为三种化工有机物按一定质量比配制, JSSK 为石灰与某碱金属有机盐(分析纯)按一定质量比配制。捕收剂 AP、BK404 和 BK901 为北京矿冶研究总院提供,捕收剂 MA 和 MB 为湖北荆江选矿药剂厂提供,捕收剂 KHL320、KHH—302、KHB500 和 KHL—4 为沈阳有研矿物科技有限公司提供,乙硫氮、Z—200、松醇油为株洲选矿药剂厂提供,石灰(分析纯)、次氯酸钙(分析纯)、栲胶(分析纯)、糊精(分析纯)、卡拉胶(分析纯)和无水亚硫酸钠(分析纯)为正规试剂店购置。

1.4 试验方法

矿石样品破碎至 -3 mm , 缩分混匀后装袋, 作为试验原料。小型实验室浮选试验在 XFD IV 型单槽浮选机中进行, 浮选槽体积分别为 1.5 、 1.0 、 0.5 L , 袋装矿石样品使用 XMQ—240X90 (mm) 锥形球磨机磨至一定细度后进行浮选, 浮选产品过滤和干燥后称重制样分析。

2 试验结果及讨论

2.1 磨矿细度试验

抑制剂 JSSK 用量 $3\ 300\text{ g/t}$, 捕收剂 DKY 用量 87 g/t , 松醇油用量 20 g/t 的条件下, 刮泡时间 5 min , 考察不同磨矿细度的选别效果。不同磨矿细度浮选试验结果见图 3。

图 3 表明, 粗精矿的铜品位和回收率并没有随磨矿细度呈正相关增加, 当磨矿细度为 $-75\ \mu\text{m}$ 含量占 70.30% 时, 粗精矿 Cu 品位达 7.01% , Cu 回收率 80.74% , 效果最好, 此时尾矿 Cu 品位 0.19% 。综合考虑, 粗选采用 70.30% 的磨矿细度。

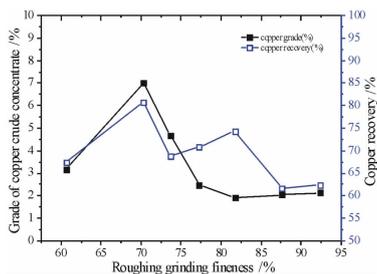


图 3 不同细度浮选试验结果

Fig. 3 Effect of grinding fineness on flotation test

2.2 捕收剂种类试验

固定磨矿细度为 $-75\ \mu\text{m}$ 含量占 70.30% , 抑制剂 JSSK 用量 $3\ 300\text{ g/t}$, 捕收剂用量 87 g/t , 松醇油用量 20 g/t 的条件下, 刮泡时间 5 min , 进行一次粗选试验, 考察几种捕收剂的选别效果。

探索试验发现采用乙硫氮、Z-200 作捕收剂时, 选矿效果很差, 故采用几种针对硫化铜矿的特色捕收剂进行比较试验, 试验结果见图 4。

试验表明, 若使用 DKY 和 AP 捕收剂则选矿效果明显改善, 浮选精矿泡沫均呈深色, 致密结实, 说明 DKY 和 AP 捕收剂对该矿均具有较好的选择性, 而其他浮选药剂则选择性较差, (磁) 黄铁矿明显大量上浮, 恶化浮选效果。但采用 DKY 浮选效果相对最好, 粗精矿 Cu 品位达到 7.01% , 回收率达到 80.74% 。

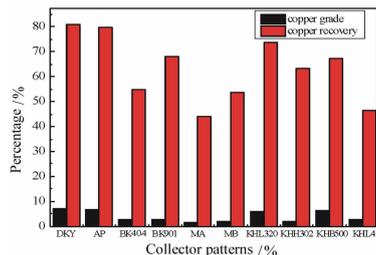


图 4 捕收剂选择试验结果

Fig. 4 Effect of collectors kinds on flotation test

综合考虑, 确定采用 DKY 进行后续试验。DKY 是三种有机物的配合物, 廉价易得, 其中的两种有机物分子中均含有 C、H、O、N、S 等元素, 并有不饱和双键结构, 为主捕收剂, 另外一种有机物具有一定起泡性, 为辅助捕收剂。DKY 的选矿机理可能是, 捕收剂中含有的供电子基团 $C=O$ 、 NH 、 $C=S$ 及间位不饱和双键, 形成了蟹钳的空间结构, 易与矿物表面的铜阳金属离子生成稳定的螯合物而起捕收作用。

2.3 粗选捕收剂用量试验

在磨矿细度为 70.30% 、抑制剂 JSSK 用量 $3\ 300\text{ g/t}$ 、松醇油用量 20 g/t 的条件下, 进行一次粗选流程试验, 刮泡时间 5 min , 考察 DKY 用量对浮选效果的影响, 试验结果见图 5。

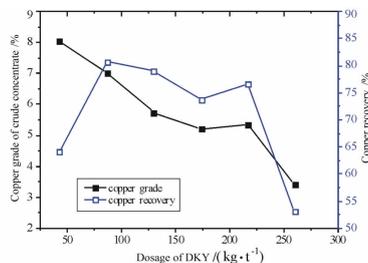


图 5 DKY 用量试验结果

Fig. 5 Effect of DKY dosage on flotation test

图 5 表明, 随着 DKY 药剂用量逐渐增大, 铜粗精矿的品位和回收率总体呈下降趋势, 在用量 87 g/t 条件下, 粗精矿 Cu 品位 7.01% , 回收率 80.74% , 相对较好。在 DKY 用量超过 87 g/t 以后, 粗精矿铜品位和回收率明显下降, 可能是因为捕收剂过量, 过多捕收剂分子物理吸附到 (磁) 黄铁矿表面上浮, 恶化浮选结果。综合考虑, 确定粗选 DKY 捕收剂剂用量为 87 g/t 为宜。

2.4 粗选抑制剂种类试验

采用一次粗选流程, 在磨矿细度 70.30% 、DKY 用量为 87 g/t 、油用量 20 g/t 条件下, 刮泡时间 5 min ,

考察抑制剂种类对浮选效果的影响,试验结果见图 6。

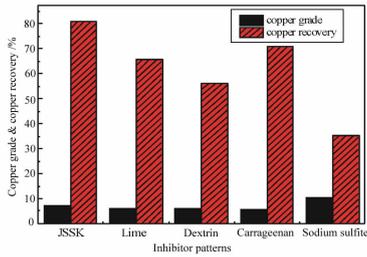


图 6 粗选抑制剂对比试验结果

Fig. 6 Effect of inhibitor kinds on flotation test

JSSK 是某碱金属有机盐与石灰按一定比例配置,该碱金属有机盐阴离子由 C、H、O 三种元素组成,有两种空间异构体,含 4 个羟基和 2 个羰基,常作为有机络合剂使用。其抑制机理可能是, JSSK 的碱金属有机盐阴离子与(磁)黄铁矿表面铁离子直接形成络合结构,其多羟基结构增强(磁)黄铁矿表面的亲水性,并促进 Ca(OH)₂ 胶粒在(磁)黄铁矿表面的吸附,从而达到对(磁)黄铁矿的抑制。

2.5 粗选抑制剂 JSSK 用量试验

采用一次粗选流程,在磨矿细度 70.30%、DKY 用量为 87 g/t、松醇油用量 20 g/t 条件下,考察 JSSK 用量对浮选效果的影响,试验结果见图 7。

图 7 表明,随着 JSSK 用量从 1.5 kg/t 增加到 4.5 kg/t,粗精矿铜品位和回收率都是先增加后减少,当 JSSK 用量为 3.3 kg/t 时,浮选效果较好,粗精矿铜品位和回收率相对最高。测得此时矿浆 pH 值仅为 9,说明 JSSK 抑制剂和 DKY 捕收剂能协同作用,在中低碱度条件下即可取得较好浮选效果。综合考虑,确定粗选 JSSK 用量为 3.3 kg/t。

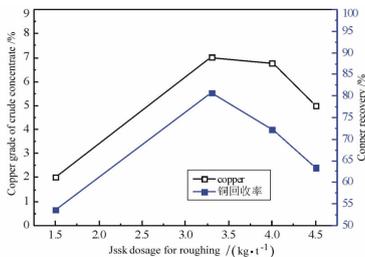


图 7 粗选 JSSK 用量试验结果

Fig. 7 Effect of JSSK dosage on flotation test

2.6 选矿流程试验

由原工艺矿物学研究可知,黄铜矿等矿物嵌布粒度不均匀,在 0.001 ~ 0.1 mm 之间,为获得理想的预期选矿效果,拟采用一段粗磨后浮选获得铜粗

精矿,粗选尾矿二段再磨,以提高微细粒级铜矿物的单体解离度,再浮选以提高铜回收率。由于含有的次生硫化铜辉铜矿的活化作用,导致粗精矿品位随刮泡时间增加而急剧下降,故粗选时间控制在 4 min,扫选时间 4 min,以保证精矿铜品位。试验流程如图 8 所示,试验结果见表 3。

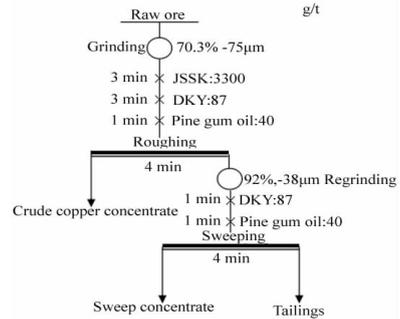


图 8 “二段细磨,一粗一扫”试验流程

Fig. 8 “The second stage fine grinding, one roughing and one scavenging” process

表 3 选矿流程试验结果

Table 3 Results of mineral processing flowsheet

产品	产率/%	铜品位/%	硫品位/%	铜回收率/%	硫回收率/%
铜粗精矿	5.79	13.66	22.15	73.95	4.31
扫精矿	6.15	1.71	25.67	11.43	5.30
混合精矿	11.94	7.50	23.96	85.38	9.61
尾矿	88.06	0.15	30.57	14.62	90.39
原矿	100.00	0.92	29.78	100.00	100.00

表 3 表明,粗选时间控制 4 min,粗精矿品位明显提高。由于粗选尾矿再磨提高了铜矿物的解离度,扫选效果增强,尾矿中铜损失率明显降低。试验结果表明,再磨细度为 -38 μm 占 92% 时,浮选效果较好。该流程得到了 Cu 品位 13.66%、回收率 73.95% 的粗精矿和 Cu 品位 1.71%、回收率 11.43% 的扫选精矿,二者总回收率 85.38%,铜品位 7.50%。尾矿铜品位降到 0.15%,硫品位 30.57%,硫回收率 90.39%,硫在尾矿中有一定富集,可作为硫精矿综合回收。

3 结语

(1) 该难选高硫低品位铜矿,硫含量高达 29.78%,含铜矿物主要为黄铜矿、辉铜矿等,硫化铜矿物与(磁)黄铁矿等互相填充,嵌布复杂;(磁)黄铁矿易被次生硫化铜矿物溶出的铜离子活化,增加了铜硫浮选分离的难度。

(2) 试验结果表明,采用自行配制的捕收剂 DKY 和协同抑制剂 JSSK,经一段粗磨浮选,粗选尾

矿再磨再浮选,最终获得了 Cu 品位 13.66%、回收率 73.95% 的精矿和 Cu 品位 1.71%、回收率 11.43% 的扫选精矿,二者 Cu 总收率 85.38%,Cu 品位 7.50%。

(3)DKY 捕收剂有很好的选择性,低毒环保,可大幅降低石灰用量,与抑制剂 JSSK 协同使用,在低碱度条件下即能得到较好的选铜效果,避免高碱度作业带来的后续处理困难,经济环保,提高了资源利用率。

参考文献:

[1] 朱一民,周玉才,李天霞,等.某高硫难选铜矿的选矿试验研

究[J].矿产综合利用,2014(5):22-25.

- [2] 祁忠旭.高硫难选铜矿石的浮选研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [3] 翁存建,马鹏飞,王鹏程,等.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):117-122.
- [4] 刘文胜.铜山高硫铜矿石选铜新药剂试验研究[C]//现代矿业杂志社.中国矿业科技文汇—2013.南京:冶金工业出版社,2013:303-304.
- [5] 张辉,刘全军,袁华玮,等.某含泥高硫混合铜矿选矿试验研究[J].矿冶,2016(2):28-30,43.
- [6] 刘广义,戴塔根,钟宏,等. Mac-10 捕收剂优先浮选高硫含铜矿石新工艺[J].有色金属工程,2003(3):87-89.
- [7] 吴熙群,李必成,杨菊,等.高效选择性捕收剂 AP 的应用[J].有色金属(选矿部分),2002(2):36-40.

引用格式:张新海,李勇,马荣楷,等.某螯合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J].矿产保护与利用,2019,39(4):135-139.

ZHANG Xinhai, LI Yong, MA Rongkai, et al. Experimental study on flotation of a foreign high sulfur copper mine by a chelating collector cooperate with an organic salt inhibitor[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):135-139.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 134 页)

- [J].矿产保护与利用,2005(4):31-35.
- [2] 刘祖鹏,李兆敏,郑炜博,等.多相泡沫体系稳定性研究[J].石油化工高等学校学报,2012,25(4):42-46.
- [3] 王其伟,周国华,李向良,等.泡沫稳定性改进剂研究[J].大庆石油地质与开发,2003(3):80-81,94.
- [4] Pandey S, Bagwe R P, Shah D O. Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate[J]. J. colloid interface sci, 2003(267):160-166.
- [5] Langevin D. Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions: Behavior at surfaces and in thin films[J]. Adv. colloid interface sci, 2001(89-90):467-84.
- [6] 孙烜,苏宇峰,魏博磊,等.温度和浓度对发泡剂表面张力和泡沫稳定性的影响[J].墙材革新与建筑节能,2016(9):28-32.
- [7] 张群,董俊杰,经淑惠,等.pH 值对油酸发泡性能影响的研究

[J]. 济南大学学报(自然科学报),2006(1):31-34.

- [8] 陈洋,张行荣,尚衍波,等.起泡剂性能测试方法及影响泡沫稳定性的因素[J].中国矿业,2014,23(S2):230-234.
- [9] 唐金库.泡沫稳定性影响因素及性能评价技术综述[J].舰船防化,2008(4):1-8.
- [10] 王琦,习海玲,左言军.泡沫性能评价方法及稳定性影响因素综述[J].化学工业与工程技术,2007(2):25-30.
- [11] Barbian N, Hadler K, Medina E V, et al. The froth stability column: linking froth stability and flotation performance[J]. Minerals engineering, 2005(18):317-324.
- [12] 王学文,刘润哲,张晖,等.油酸钠溶液表面张力和溶液组成的关系研究[J].化工矿物与加工,2017,43(5):16-17,56.
- [13] 穆泉.三相泡沫稳定性与消泡研究[D].长沙:中南大学,2005.

引用格式:郭贞强,张芹,朱应贤,等.油酸钠体系下浮选泡沫稳定性研究[J].矿产保护与利用,2019,39(4):131-134,139.

GUO Zhenqiang, ZHANG Qin, ZHU Yingxian, et al. Study on the stability of flotation foam in sodium oleate system[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):131-134,139.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn