

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.03.005

高钙高硅铜矿中铜及伴生金银浮选回收试验研究

周 芸¹ 丰奇成^{1,2}

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093)

摘 要: 高钙高硅铜矿中元素铜及伴生金银的回收价值高, 但实际生产中这些有价成分的回收指标较低, 导致企业经济效益不理想。针对矿石性质, 采用石灰和硫化钠为矿浆调整剂, 丁基黄药与丁基铵黑药联合使用作为捕收剂, 在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 粒级含量占 70% 的基础上, 进行了浮选药剂优化和闭路试验。在石灰用量 1 000 g/t、硫化钠用量 400 g/t、丁基黄药用量 400 g/t、丁基铵黑药用量 50 g/t、松醇油用量 84 g/t 的药剂制度下, 采用两次粗选、两次精选、一次扫选、中矿顺序返回的浮选闭路流程, 最终获得 Cu 品位 21.45%、回收率 90.46%, Au 品位 7.92 g/t、回收率 79.39%, Ag 品位 453.50 g/t、回收率 81.82% 的铜精矿。与生产现场指标相比, 不仅提高了矿石中铜的浮选回收率, 而且极大地提高了矿石中伴生金银的回收效果, 浮选指标较为理想。

关键词: 高钙高硅铜矿; 伴生金银; 浮选回收; 联合用药

中图分类号: TD952 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-7854 (2020) 03-0025-06

Experimental study on flotation recovery of copper and associated gold and silver from copper ores with high content of calcium and silicon

ZHOU Yun¹ FENG Qi-cheng^{1,2}

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The element copper and associated gold and silver in copper ores with high content of calcium and silicon have high recovery value, but a low recovery index of these valuable metals was obtained in the practical production, resulting in unsatisfactory economic benefits of enterprise. According to the properties of the ore, lime and sodium sulfide are used as pulp regulator, butyl xanthate and butylammonium black agent are used as collector. On the basis of grinding condition $-74\ \mu\text{m}$ particle content accounting for 70%, flotation agent optimization test and closed-circuit test are carried out. Under the flotation reagent regime of lime dosage of 1 000 g/t, sodium sulfide dosage of 400 g/t, butyl xanthate dosage of 400 g/t, ammonium dibutyl dithiophosphate dosage of 50 g/t, and terpenic oil dosage of 84 g/t, the flowsheet of closed circuit flotation experiments with the order return of middlings was carried out using two-stage roughing, two-stage cleaning, and single-stage scavenging. Ultimately, copper concentrate with 21.45% Cu, 7.92 g/t Au and 453.50 g/t Ag was obtained, and the flotation recoveries of Cu, Au, Ag were 90.46%, 79.39%, 81.82%, respectively. Compared with the flotation production result, it not only increased the flotation recovery of copper in ores, but also greatly improved the recovery of associated gold and silver in ores, and a desired flotation index was obtained.

Key words: copper ores with high content of calcium and silicon; associated gold and silver; flotation recovery; combined utilization of flotation reagents

收稿日期: 2020-01-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804144); 云南省应用基础研究计划项目(2018FD035); 中国博士后科学基金特别资助项目(2018T111000)

第一作者: 周芸, 本科生。E-mail: zy2946419640@126.com

通信作者: 丰奇成, 博士, 教授; E-mail: fqckmust@163.com

金银是重要的战略性贵金属资源, 对于国家的储备安全和经济安全至关重要^[1-2]。有色金属矿产资源中的伴生金银在我国金银储量中占有重要比例, 因此, 在回收有色金属矿产资源的同时, 最大限度地富集其中的伴生金银矿物对于提高资源的综

合利用率,增加企业附加值具有重要意义^[3-4]。

铜矿是金银重要的载体矿物,矿石中金银的回收程度与铜矿物的回收密切相关,为了提高矿石中金银的回收率,载体矿物的高效回收极为关键。浮选是回收铜矿物及伴生金银的主要方法,在实际生产中得到广泛应用^[5-6]。本研究基于矿石性质,优化了磨矿条件、浮选药剂制度,考察了矿石中有价金属浮选指标在不同浮选药剂制度下的变化规律,

提高了矿石中铜矿物及伴生金银的回收效果,对指导矿山浮选生产具有非常重要的指导意义。

1 矿石性质

为了查明矿石中元素的组成和分布,矿样混匀后送检测机构分析矿石的元素组成及其含量,结果如表1所示。原矿铜的化学物相分析结果见表2。

表1 原矿的主要化学组分

Table 1 Main chemical composition of raw ore /%

Cu	Pb	Zn	Fe	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	S	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1.10	0.19	0.16	4.12	0.46	25.7	0.98	30.63	1.01	5.55	37.96

备注:1)单位为 g/t,下同

表2 原矿铜物相

Table 2 Copper phase of raw ore /%

名称	胆矾	游离氧化铜	结合氧化铜	硫化铜	总铜
含量	<0.005	0.022	0.057	1.02	1.10
分布	0.09	2.00	5.18	92.73	100.0

由表1可知,原矿Cu品位为1.10%,具有较高的回收价值;矿石中Au和Ag含量分别为0.46 g/t和25.7 g/t,可以作为伴生金属随铜矿物一起回收;原矿中其余有价元素含量都很低,不具有回收价值;矿石中的脉石矿物主要以CaO和SiO₂形式存在,属于高钙高硅铜矿;在磨矿和调浆过程中,矿石中大量的钙会溶解进入矿浆溶液中,从而影响浮选指标;矿石中硅质矿物含量较高,选用黄药类捕收剂浮选回收铜矿物较为合适。

由表2可知,矿石中的铜矿物以硫化铜为主,硫化铜含量占92.73%,为主要回收的铜矿物;另外铜的氧化率为7.18%,其中结合氧化铜占5.18%,该部分铜矿较难浮选回收。

2 试验结果及讨论

2.1 磨矿细度对浮选指标的影响

矿物单体解离是矿物浮选分离的先决条件,碎

矿磨矿能够实现矿石中目的矿物与脉石矿物的有效解离,因此,选用合适的磨矿细度有利于目的矿物实现浮选分离。在石灰用量1 000 g/t、硫化钠用量400 g/t、丁基黄药用量400 g/t、丁基铵黑药用量50 g/t、松醇油用量84 g/t条件下进行磨矿细度试验,结果见表3。

由表3可知,随着磨矿细度的逐渐增大,粗精矿中Cu品位逐渐降低,Cu回收率呈先增加后趋于平稳的趋势。这是因为,随着矿石中铜矿物单体解离度的增加,更多解离的铜矿物疏水上浮;但磨矿细度太大会导致矿石中的细粒级脉石矿物夹带在粗精矿中,从而降低了目的矿物的含量;粗精矿中的Au、Ag品位和回收率与Cu品位和回收率呈现类似趋势,说明矿石中的铜矿物是Au、Ag元素的载体矿物,矿石中的Au、Ag元素伴随着铜矿物一起富集在粗精矿中。综合考虑浮选指标及磨矿成本,选择磨矿细度为-74 μm粒级含量占70%左右。

表3 磨矿细度试验结果

Table 3 Results of the grinding fineness test /%

磨矿细度, -74 μm 粒级含量	品位			回收率		
	Cu	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Cu	Au	Ag
60	11.02	4.25	221.30	78.84	72.71	67.77
70	9.48	3.73	214.40	82.22	77.36	79.59
80	8.78	3.47	203.80	83.49	78.90	82.95
90	6.92	2.58	156.60	83.73	74.65	81.10

2.2 石灰用量对浮选指标的影响

石灰是硫化矿浮选过程中广泛使用的浮选药剂，常用来改变矿浆溶液的 pH 值，以及抑制矿石中的硫铁矿。本研究在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 粒级含量占

70%、硫化钠用量 400 g/t、丁基黄药用量 400 g/t、丁基铵黑药用量 50 g/t、松醇油用量 84 g/t 的条件下，讨论了石灰用量对回收效果的影响，结果如图 1 所示。

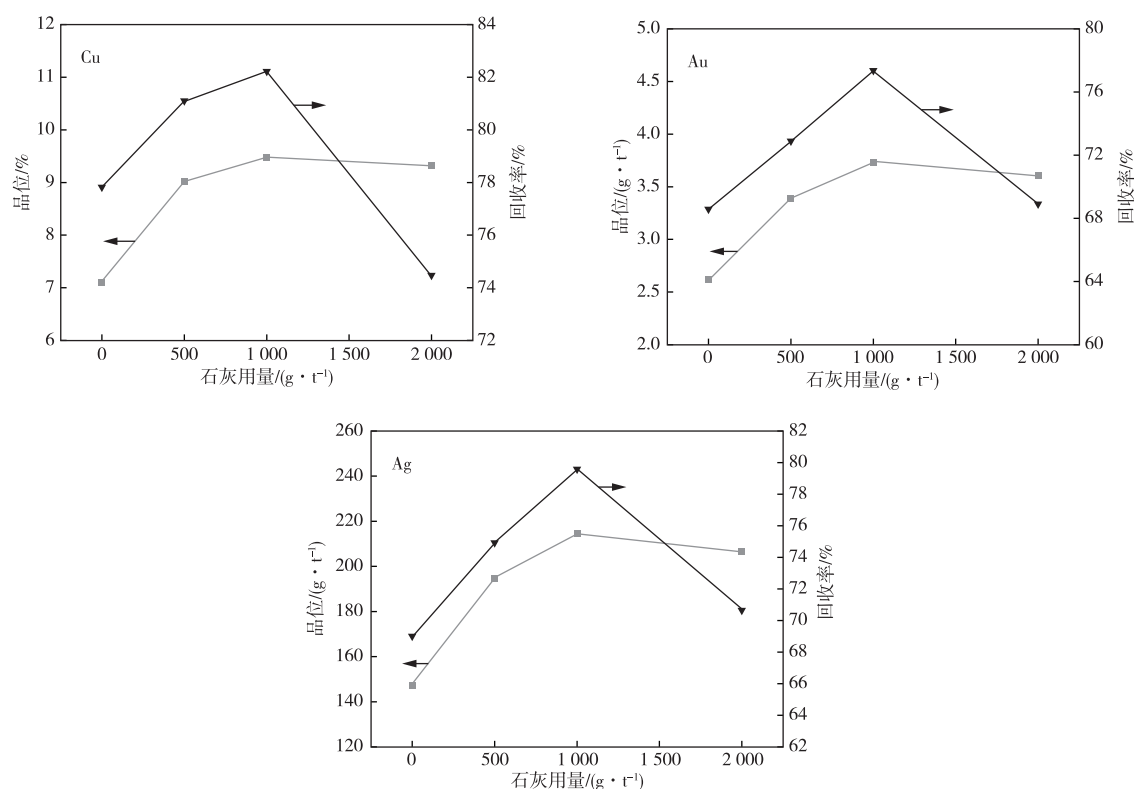


图 1 石灰用量试验结果

Fig. 1 Results of the lime dosages test

从图 1 可以看出，与不加石灰相比，添加石灰时，粗精矿中 Cu、Au、Ag 的品位和回收率均得到提高，这可能归因于石灰的添加导致矿石中的硫铁矿被抑制；但石灰用量太高也不利于矿石中有价金属的回收，由于矿浆溶液中高浓度的含钙组分不仅会抑制硫铁矿，同时对硫化铜矿物也会产生抑制作用，从而降低了粗精矿中 Cu 的回收率，同时 Au、Ag 回收率也降低；另外，矿石中的含钙矿物也会大量溶解进入矿浆溶液，与添加的石灰对矿物组分产生协同作用，因此，试验过程中要严格控制好石灰用量。综合考虑粗精矿品位和回收率，石灰

用量选用 1 000 g/t 较为适宜。

2.3 硫化钠用量对浮选指标的影响

硫化钠是有色金属资源浮选过程中常用的调整剂，一方面硫化钠能够消除矿浆溶液中存在的金属离子，降低其对浮选的影响；另一方面，硫化钠能够使得矿石中的氧化铜矿物发生硫化，导致矿物表面生成类似于硫化铜组分，有利于黄药浮选回收。在磨矿细度 $-74\ \mu\text{m}$ 粒级含量占 70%、石灰用量 1 000 g/t、丁基黄药用量 400 g/t、丁基铵黑药用量 50 g/t、松醇油用量 84 g/t 的条件下考察了硫化钠用量对回收效果的影响，结果见表 4。

表 4 硫化钠用量试验结果

Table 4 Experimental results of sodium sulfide dosages

/%

硫化钠用量 / (g · t ⁻¹)	品位			回收率		
	Cu	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	Cu	Au	Ag
200	10.37	3.91	232.80	76.64	69.11	73.64
400	9.48	3.73	214.40	82.22	77.36	79.59
600	9.12	3.38	198.60	81.83	72.52	76.27
800	8.89	3.25	194.50	77.26	67.54	72.35

由表 4 可知,随着矿浆溶液中硫化钠浓度的加大,粗精矿中 Cu 品位呈下降趋势,Cu 回收率先增加后降低,这是由于当硫化钠用量较低时,硫化钠不仅能够消除矿浆溶液中存在的金属离子,同时还能硫化矿石中的氧化铜矿物;当硫化钠用量较大时,矿浆溶液中会残留一部分带负电的硫离子,该部分硫离子不仅会抑制捕收剂(黄原酸盐)在矿物表面吸附,而且还会与黄原酸盐发生竞争吸附,降低矿物表面疏水性。粗精矿中的 Au、Ag 品位也随矿浆溶液中硫化钠浓度的升高而降低,回收率随着硫化钠用的增加先增加后降低,在硫化钠用量为 400 g/t 时,达到最大值,与粗精矿中铜的浮选规律一致,该结果进一步证明矿石中的 Au、Ag 是随着铜矿物一起上浮,提高铜矿物的浮选指标能够

提高伴生金银的浮选结果。综合粗精矿品位和回收率,确定硫化钠用量为 400 g/t。

2.4 丁基黄药用量对浮选指标的影响

黄药是硫化矿浮选过程中最常用且经济的捕收剂,广泛使用在有色金属浮选厂中。一般情况下,在一定的浮选药剂用量范围内,随着黄药用量的增加,目的矿物的浮选速率能够得到改善,有利于浮选回收;但黄药用量的增加会降低其选择性,从而导致精矿品位降低,当黄药用量过大时,目的矿物的浮选回收率也会降低。在磨矿细度 $-74\mu\text{m}$ 粒级含量占 70%、石灰用量 1 000 g/t、硫化钠用量 400 g/t、丁基铵黑药用量 50 g/t、松醇油用量 84 g/t 条件下研究了丁基黄药用量对浮选指标的影响,结果如图 2 所示。

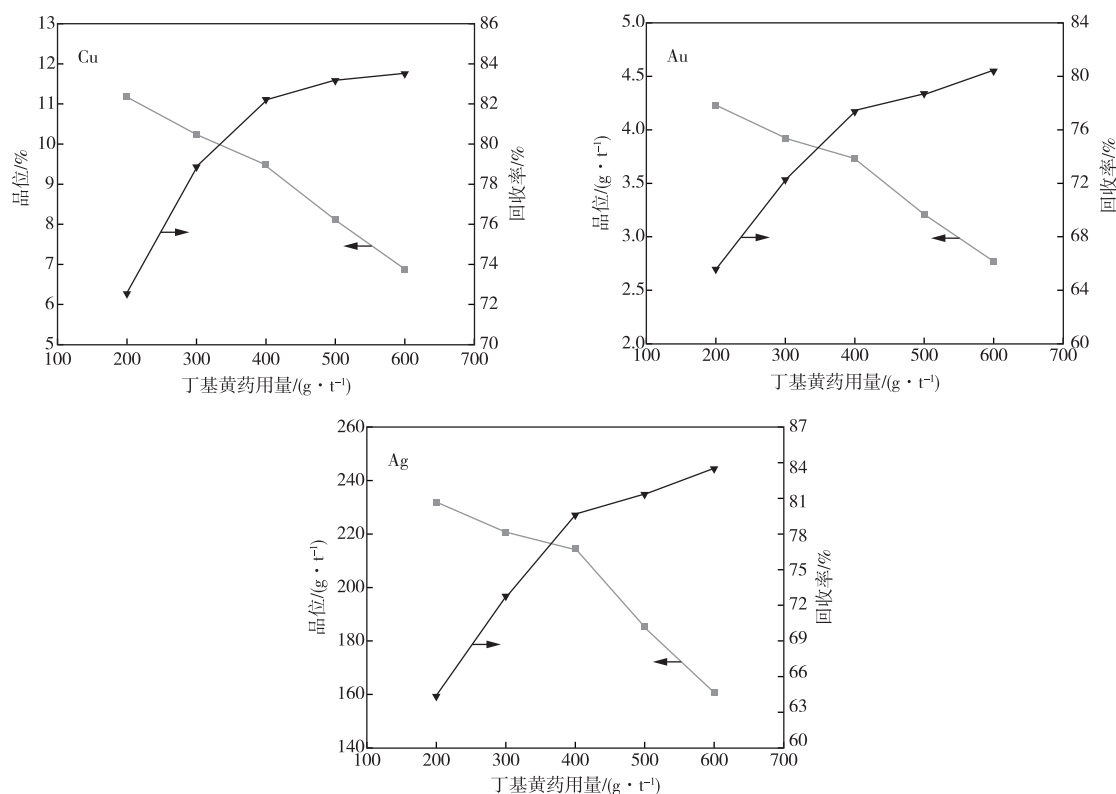


图 2 丁基黄药用量试验结果

Fig. 2 Results of the butyl xanthate dosages test

从图 2 可以看出,随着丁基黄药的用量变化,粗精矿中 Cu、Au、Ag 的品位和回收率呈现类似的趋势,即粗精矿中 Cu、Au、Ag 的回收效果随着矿浆溶液中捕收剂浓度的升高而增加,这是由于丁基黄药用量的增加提高了捕收剂与目的矿物的接触机会,从而提高了铜矿物的表面疏水性,进而提高了有价金属的浮选回收率;但粗精矿中 Cu、Au、Ag 的品位随着丁基黄药用量的增加而降低,

这归因于捕收剂用量的增加降低了选择性,导致部分非目的矿物也进入到粗精矿中。综合考虑精矿中各种有价金属的浮选指标和药剂成本,最终选用丁基黄药用量为 400 g/t。

2.5 丁基铵黑药用量对浮选的影响

丁基铵黑药常与黄药类捕收剂联合使用浮选有色金属硫化矿,它不仅能够增加矿浆泡沫层的厚度,而且对矿石中的金银的回收率也有促进作用。试验

3 结论

1)某高钙高硅铜矿中具有回收价值的元素为Cu、Au、Ag,其中有用矿物为铜矿物,伴生金银主要以硫化铜矿为载体矿物,脉石矿物主要以CaO和SiO₂形式存在,属于高钙高硅铜矿。

2)在磨矿细度-74 μm粒级含量占70%,石灰用量1 000 g/t、硫化钠用量400 g/t、丁基黄药用量400 g/t、丁基铵黑药用量50 g/t、松醇油用量84 g/t条件下,采用两次粗选、两次精选、一次扫选、中矿顺序返回的浮选闭路流程,最终可获得Cu品位21.45%、回收率90.46%,Au品位7.92 g/t、回收率79.39%,Ag品位453.50 g/t、回收率81.82%的铜精矿,浮选指标较为理想。

3)浮选过程中丁基铵黑药与丁基黄药联合使用,不仅可提高矿石中Cu的浮选指标,而且有利于矿石中的伴生Au、Ag在铜精矿中的有效富集。

参考文献

- [1] 赵向前,孙春宝.提高某铜矿铜及伴生金银回收率的研究[J].矿业研究与开发,2015,35(7): 48-52.
ZHAO X Q, SUN C B. Study on increasing the recovery rate of copper and associated gold and silver in a copper mine [J]. Mining Research and Development, 2015, 35(7): 48-52.
- [2] 叶岳华,王立刚,胡志强,等.蒙古某铜矿伴生金银浮选回收工艺技术研究[J].中国矿业,2017,26(增刊2): 355-358.
YE Y H, WANG L G, HU Z Q, et al. Study on the technology of gold and silver flotation recycle of a copper ore in mongolia [J]. China Mining Magazine, 2017, 26(S2): 355-358.
- [3] 黄红军,苏建芳,孙伟.强化红透山铜矿中伴生金银回收效果的选铜试验[J].金属矿山,2011(9): 87-90.

HUANG H J, SU J F, SUN W. Experiment of separating copper meanwhile strengthening the recovery effect of associated gold and silver in Hongtoushan copper mine [J]. Metal Mine, 2011(9): 87-90.

- [4] 冯博,朱贤文,彭金秀,等.有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J].贵金属,2016,37(2): 70-76.
FENG B, ZHU X W, PENG J X, et al. Research progress in recovering associated gold and silver from non-ferrous metal sulfide ores [J]. Precious Metals, 2016, 37(2): 70-76.
- [5] 田祎兰,王立刚,李成必,等.某铜矿伴生金银综合回收试验[J].武汉工程大学学报,2015,37(5): 18-22.
TIAN Y L, WANG L G, LI C B, et al. Comprehensive recovery of copper ore associated with gold and silver [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(5): 18-22.
- [6] 曹声林,韩江峰,王明金.某碳质铜矿伴生金银元素回收的研究应用[J].有色金属(选矿部分),2015(6): 14-16, 25.
CAO S L, HAN J F, WANG M J. Research and apply on the improving recovery of gold and silver elements from associated carbonaceous copper ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(6): 14-16, 25.
- [7] 谭明,张跃军.JKSimFloat模拟闭路循环浮选回路[J].矿冶,2017,26(3): 1-4.
TAN M, ZHANG Y J. JKSimFloat modelling of locked cycle flotation circuit [J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 1-4.
- [8] 张谦,丰奇成,文书明,等.西藏甲玛高氧化率铜铅锌矿混合浮选试验研究[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2019,44(4): 32-39.
ZHANG Q, FENG Q C, WEN S M, et al. Bulk flotation of highly oxidised Cu-Pb-Zn ore at Jiama Tibet [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science), 2019, 44(4): 32-39.