

水剂黄药在铜冶炼闪速炉渣浮选中的研究与应用

朱立, 杨继宁, 姜观辉, 张琦福, 郭玉文, 周文, 冼家庆
(广西金川有色金属有限公司, 广西防城港 538002)

[摘要] 闪速熔炼炉渣选矿通常采用固体丁基黄药作为捕收剂回收其中的铜金属, 固体丁基黄药在实际生产过程中易潮湿、板结, 存在配药劳动强度大、安全风险高、人工配药浓度不稳定、作业环境差、环保压力大等诸多问题。以某铜冶炼企业闪速熔炼炉渣为研究对象, 从药方研发、药性对比、药剂有效期、药剂浓度控制等方面开展了水剂黄药的研究与应用。研究表明, 由70%液体丁基钠黄药+27%液体戊基钠黄药+3%稳定剂复配而成的新型水剂黄药, 控制其浓度 $\leq 40\%$, 可替代固体黄药, 新型水剂黄药有效使用周期 ≤ 28 d。经工业实践应用证明, 水剂黄药兼具硫化铜与氧化铜金属捕收能力, 可降低尾矿铜金属损失, 经济效益明显。

[关键词] 闪速熔炼渣浮选; 液体黄药; 药剂浓度; 有效期; 尾矿含铜量

[中图分类号] TD923

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-2423(2025)03-0047-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.03.008

0 引言

目前, 有色金属硫化矿物浮选使用的药剂主要为黄药。黄药有7种合成工艺, 即直接合成法、水溶液法、稀释剂法、部分稀释法、过量醇法、蒸汽法、碱金属醇法^[1]。黄药根据形态分为固体黄药和液体黄药(又称“水剂黄药”), 我国于1949年生产出了第一批黄药水溶液^[2], 于1950年合成了第一批固体黄药。以粉状、粒状为代表的固体黄药, 相较于水剂黄药, 具有存储周期长、运输成本低的优点, 在国内应用广泛。但固体黄药在沿海等空气潮湿的环境中易潮解、板结, 实际使用存在配药劳动强度大、配药安全风险高、人工配药浓度不稳定、作业环境差、环保压力大等诸多问题。因此广西某铜冶炼企业采用水溶液法合成的水剂黄药代替固体黄药作为铜冶炼渣浮选捕收剂, 并通过生产现场开展

多项试验, 对水剂黄药的配比、药剂浓度控制、药剂有效期等方面进行研究, 确保水剂黄药在实际生产中的使用效果。

1 渣选矿厂基本情况

广西某铜冶炼渣选矿厂处理物料为40万t/a闪速熔炼工艺产生的熔炼渣, 设计处理渣量为1200 kt/a, 原矿铜品位为2.1%, 获得的铜精矿品位为25%, 回收率86.76%^[3], 尾矿品位0.3%。目前渣选矿厂采用热渣缓冷+两段破碎+两段闭路磨矿流程对熔炼渣进行选前预处理, 采用两段粗选、两段扫选、两段精选+中矿再磨再选流程对熔炼渣中的铜进行回收, 浮选铜精矿采用浓缩+压滤机压滤工艺处理, 浮选铜尾矿采用浓缩+陶瓷机过滤工艺进行脱水处理。

该企业铜炉渣中铜金属元素富存形态复杂, 除大部分硫化铜和金属铜外, 还含有少量氧化铜和硅酸盐相铜, 铜物相分布情况见表1。氧化铜或被氧化的硫化铜仅采用单一捕收剂无法获得满意工艺指标^[4], 因此, 采用硫化钠作为硫化剂对氧化铜矿石进行硫化, 形成硫化物薄膜^[5], 再通过固体丁基黄药+2#油对炉渣中的铜金属进行浮选回收, 固体丁基黄药消耗量约100 g/t(有效成分84%), 但浮选尾矿中损失的铜金属仍以氧化铜居多, 考虑到戊基黄药对氧化的硫化矿或氧化铜矿的浮选效果较好, 为了提高铜金属回收效率, 在水剂黄药配置过程中采用丁基黄药+戊基黄药进行配比。

[收稿日期] 2024-09-19

[作者简介] 朱立(1997—), 男, 云南宣威人, 本科, 中级工程师, 主要从事闪速熔炼炉渣资源综合利用研究工作。

[引用格式] 朱立, 杨继宁, 姜观辉, 等. 水剂黄药在铜冶炼闪速炉渣浮选中的研究与应用[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(3):47-51.

ZHU Li, YANG Jining, JIANG Guanhui, et al. Research and application of aqueous xanthate in flotation of copper smelting flash furnace slag[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(3):47-51.

表1 闪速熔炼渣铜化学物相分析

类型	金属相、硫化相中铜	硅酸盐相、氧化相中铜	合计
品位/%	1.125	0.201	1.326
占比/%	84.83	15.17	100.00

2 试验

2.1 试验原料

1) 闪速熔炼渣。取自广西某铜冶炼选矿厂,是闪速熔炼炉渣经缓冷后产生的一种“人造矿石”^[6],主要矿物组成为铁橄榄石、钙铁辉石、磁铁矿,其次

表2 闪速熔炼渣化学元素分析结果

成分	Cu/%	Fe/%	S/%	As/%	SiO ₂ /%	Al/%	Zn/%	MgO/%	CaO/%	其他/%
含量	1.3~1.5	41~42	0.40~0.45	0.38~0.42	28.5~29.5	2.0~2.5	1.45~1.55	1.3~1.5	2~3	>17.5

表3 试验用黄药有效成分

成分	固体丁基黄药	固体戊基黄药	水剂黄药
黄原酸钠/%	≥84	≥90	≥40
游离碱/%	≤0.2	≤0.2	≤0.5
水分及其他/%	≤15.8	≤9.8	≤59.5

2.2 试验方法

生产现场取大块矿石样(50~100 kg),经实验室 GM/EP-150×125 环保型颚式破碎机+GM/φ250 mm×150 mm 环保型对辊破碎机破碎(粒度 $P_{100}=2.36$ mm),充分混匀后使用 XMQφ240 mm×90 mm 锥形球磨机进行磨矿作业(600 g 矿+200 mL 水),磨矿浓度 75%,磨矿时间 26 min,得到浮选试验原料(-325 目占 70%)。水剂黄药浮选对比试验采用一次粗选、两次扫选开路流程,其中一次粗选精矿为试验最终精矿,粗选尾矿进行两次扫选,两次扫选精矿合并为试验中矿,二次扫选尾矿为试验尾矿,试验使用 XFD-1.5L 型单槽浮选机进行浮选,浮选各阶段药剂制度见表 4,试验流程如图 1 所示。试验精矿、中矿、尾矿产品采用 DL-5C 盘式真空过滤机+5E-DHG6320 电热鼓风干燥机进行脱水干燥,并采用 Axios 波长色散 X 射线荧光分析仪进行含铜量分析。

3 试验结果与讨论

3.1 配比试验

丁基黄药与戊基黄药配比见表 5,原矿品位

是钾长石、绿泥石、斑铜矿、辉铜矿^[7],化学元素分析见表 2。

2) 药剂包括固体丁基黄药、固体戊基黄药、水剂黄药、硫化钠、2[#]油,均来源于湖南明珠选矿药剂有限公司。其中,丁基黄药符合《丁基钠(钾)黄药》(YS/T 269—2008),戊基黄药符合《戊基钠(钾)黄药》(YS/T 487—2005),硫化钠符合《工业硫化钠》(GB/T 10500—2009),2[#]油符合《松醇油》(QB/T 2617—2011)。以上药剂主要用于闪速熔炼渣中铜金属的捕收分选,在浮选试验期间按照药剂制度进行配加,其黄药有效成分见表 3。

表4 浮选各阶段药剂添加量

浮选阶段	黄药捕收剂/(g·t ⁻¹)	硫化钠调整剂/(g·t ⁻¹)	2 [#] 油起泡剂/(g·t ⁻¹)
粗选	40	20	15
一次扫选	30	20	10
二次扫选	30	20	5
合计	100	60	30

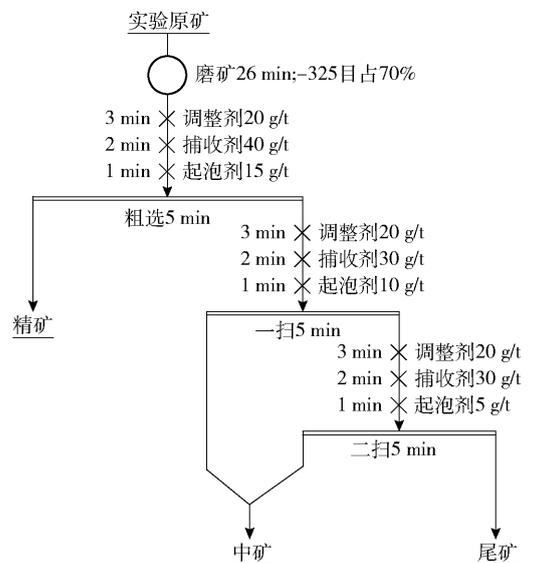


图1 浮选试验流程图(调整剂为硫化钠、捕收剂为黄药、起泡剂为2[#]油)

1.21%。在 K0 组、P1 组中,液体丁基黄药与固体丁基黄药添加量均为 100 g/t,硫化钠、2[#]油添加量一致,并按照图 1 浮选流程进行液体丁基黄药(P1 组)

与固体丁基黄药(K0组)的药效对比试验,结果见表5。由表5可以看出,K0组与P1组的浮选尾矿含铜量均为0.27%,P1组的精矿回收率较K0组高2.26%,这表明液体丁基黄药的药效与固体丁基黄药基本一致,且液体丁基黄药捕收性稍强,因此采用液体黄药代替固体黄药可行。

表5 丁基黄药与戊基黄药配比试验

组别	黄药/(g·t ⁻¹)		产品 名称	产率/ %	Cu/%		
	丁基 黄药	戊基 黄药			品位	回收率	
K0	100	—	10:0 固体	精矿	4.8	16.90	67.51
				中矿	7.3	1.34	8.12
				尾矿	84.8	0.27	19.12
P1	100	—	10:0 液体	精矿	5.3	15.83	69.77
				中矿	7.7	1.28	8.11
				尾矿	85.0	0.27	18.97
P2	90	10	9:1 液体	精矿	5.0	16.92	69.92
				中矿	8.2	1.31	8.84
				尾矿	84.8	0.26	18.23
P3	70	30	7:3 液体	精矿	4.8	17.59	70.26
				中矿	8.3	1.28	8.82
				尾矿	85.0	0.26	18.26
P4	50	50	5:5 液体	精矿	5.2	16.20	69.17
				中矿	8.0	1.30	8.60
				尾矿	84.8	0.26	18.23
P5	30	70	3:7 液体	精矿	4.8	17.32	69.18
				中矿	8.3	1.24	8.54
				尾矿	84.8	0.27	18.93
P6	10	90	1:9 液体	精矿	4.7	17.68	68.19
				中矿	8.0	1.32	8.73
				尾矿	85.2	0.27	19.00

基于熔炼炉渣的铜物相分析,考虑戊基黄药是氧化铜矿硫化浮选的有效捕收剂^[8],因此在水剂黄药配置过程中采用丁基黄药+戊基黄药进行配比,以提高铜回收率。表5中P1~P6组是戊基黄药配比分别为0%、10%、30%、50%、70%、90%的对比试验结果,图2为丁基黄药与戊基黄药不同配比试验的精矿回收率和尾矿铜品位变化曲线。由图2可知,随着戊基黄药配比由0%增加至90%,浮选尾矿含铜量先减后增,精矿回收率先增加后减少,表明配入戊基黄药后,提高了熔炼渣中的氧化铜捕收能力,但因熔炼渣中硫化相铜与原生铜矿存在差异,导致碳链更长的戊基黄药对于熔炼渣中硫化相铜的浮选效果较丁基黄药差,因此随着戊基黄药的配比增加,浮选尾矿含铜和精矿回收率出现先增加后减少的现

象。当戊基黄药配加量为30 g/t(即30%,P3组)时,浮选尾矿含铜量0.26%、精矿回收率70.26%,浮选效果最佳,因此丁基黄药与戊基黄药的配合比选择为7:3。

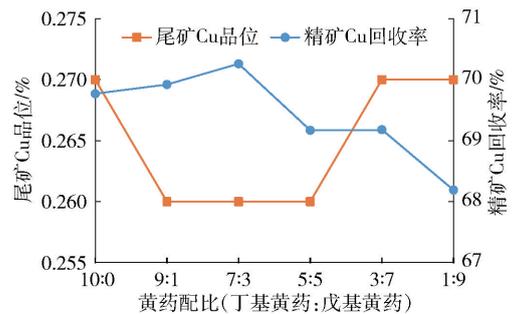


图2 丁基黄药与戊基黄药不同配比对精矿回收率和尾矿品位的影响

3.2 浓度试验

在常温常压下,开展丁基黄药溶解度试验,结果表明丁基黄药溶解度为170 g/100 gH₂O,折算黄原酸钠浓度为62.9%,因此水剂黄药浓度最高不应超过62.9%。采用黄原酸钠浓度30%、40%、50%、60%的水剂黄药进行完全密封存储对比试验,存储周期为28 d,结果如图3所示。由图3可知,在28 d存储有效期内,沉淀物产生量与黄原酸钠浓度呈正比关系;当黄原酸钠浓度≤40%时,基本无沉淀物产生。结合现场程控加药机加药量程,确定最终水剂黄药浓度为40%。

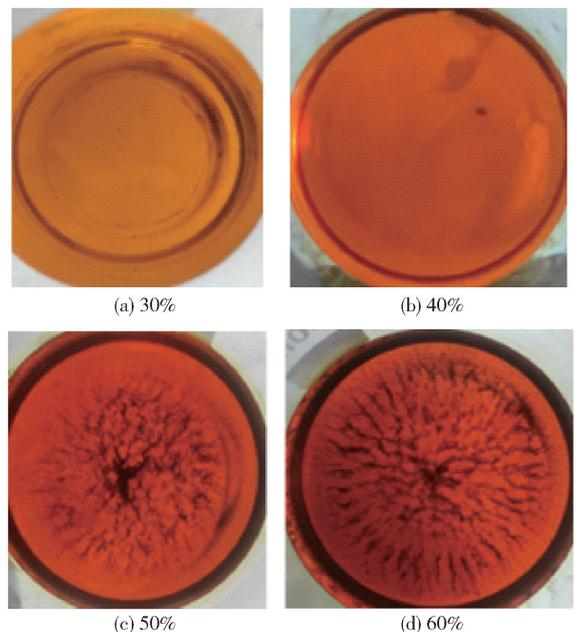


图3 水剂黄药存放试验

3.3 储存期试验

黄药水溶液是将 NaOH 配制成一定浓度的水溶液,与稍过量的醇及 CS₂ 共同搅拌,并加以冷却进行合成^[9],其反应式^[10]为: $R-OH + NaOH + CS_2 = R-OCSSNa + H_2O + Q_3$ (R 表示不同大小的烷基)。该反应为可逆反应,且黄药生成的同时还会伴随一些副反应发生^[11],因此水剂黄药的药性会随存储时间发生变化。为保证水剂黄药浮选效果并延长药剂有效存储周期,需在水剂黄药中配加 3% 的稳定剂,即水剂黄药由 70% 水剂丁基钠黄药 + 27% 水剂戊基钠黄药 + 3% 稳定剂组成。

为进一步确定复配水剂黄药实际存储有效期,采用全密封存储、半密封存储、无密封存储封三种存储方式,分别存储 7 d、14 d、21 d、28 d、49 d,进行浮选药效对比试验,图 4 和图 5 为根据试验数据绘制了不同存储方式、周期对精矿回收率和尾矿含铜量的影响曲线。由图 4、图 5 可知,随着水剂黄药存储时间延长,精矿回收率呈下降趋势,尾矿品位明显呈上升趋势,这是因为水剂黄药的有效成分随着存储时间延长不断发生分解,导致浮选效果逐步恶化。综合对比,水剂黄药在全封闭存储 > 28 d、半密封存储 > 21 d、无密封存储 > 14 d 等情况下,浮选精、尾矿含铜量指标明显恶化,因此水剂黄药的有效存储周期为全封闭存储 ≤ 28 d、半密封存储 ≤ 21 d、无密封存储 ≤ 14 d。

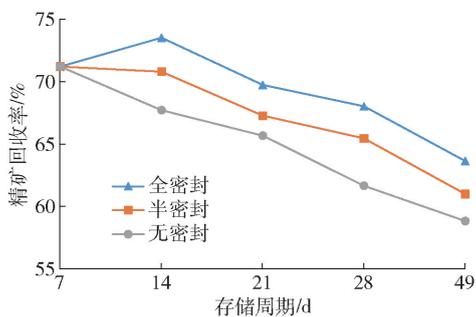


图4 不同存储方式及存储周期对精矿回收率的影响

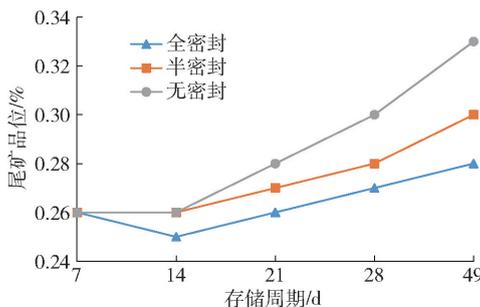


图5 不同存储状态及存储周期对尾矿品位的影响

4 工业试验

为验证水剂黄药的实际生产效果,于 2022 年 7—12 月采用湖南明珠选矿药剂有限公司的水剂黄药(浓度 40%)和固体丁基黄药(有效含量 84%)开展现场工业试验。固体黄药试验期 3 个月,处理熔炼渣 38.82 万 t,平均药剂单耗 111.69 g/t;水剂黄药试验期 3 个月,处理熔炼渣 39.5 万 t,平均药剂单耗 110.89 g/t。试验期间原矿、精矿品位数据见表 6,尾矿品位及精矿回收率曲线如图 6 所示。由表 6 和图 6 可知,水剂黄药浮选尾矿品位较固体丁基黄药降低 0.003%,在提升精矿品位后铜回收率依然较固体黄药增长 1.3%。上述试验结果表明,水剂黄药实际使用效果较固体黄药好,完全可代替固体黄药使用,且采用水剂黄药后浮选尾矿含铜指标有一定改善,预计每年可降低铜金属损失 150 万~200 万元,可降低黄药消耗成本 5 万~10 万元。

表 6 水剂黄药生产工业试验

药剂类别	试验阶段	处理量/(万 t)	原矿品位/%	精矿品位/%	黄药单耗/(g·t ⁻¹)
固体黄药	7 月	12.92	1.6~1.7	18~19	127.36
	8 月	13.24	1.5~1.6	18~19	88.95
	9 月	12.66	1.6~1.7	19~20	118.75
	合计	38.82	1.5~1.6	19~20	111.69
水剂黄药	10 月	12.99	1.7~1.8	19~20	130.41
	11 月	12.62	1.7~1.8	20~21	115.16
	12 月	13.89	1.5~1.6	20~21	87.11
	合计	39.5	1.6~1.7	21~22	110.89

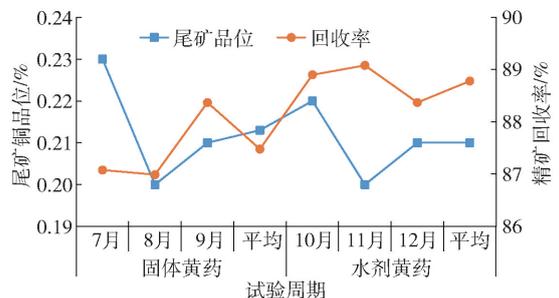


图6 水剂黄药和固体黄药工业试验结果

5 结论

1) 新型水剂黄药实际使用过程中,可直接添加至浮选机,无需人工二次配药,浓度稳定添加量易调控,有效解决固体黄药人工配药劳动强度大、配药安全风险高、配药浓度控制不稳定等一系列问题。

2)由70%水剂丁基钠黄药+27%水剂戊基钠黄药+3%稳定剂复配而成的新型水剂黄药,与固体黄药对比,药效基本一致,水剂黄药捕收性稍强,浮选尾矿指标和药剂单耗均改善,经济效益明显,因此新型水剂黄药完全可代替固体黄药使用,且水剂黄药可根据原料性质及时调整药剂组成和配比,多药剂组合配置灵活性强。

3)随着水剂黄药存储时间延长,药效呈下降趋势,其中全封闭存储周期应 ≤ 28 d、半密封存储周期应 ≤ 21 d、无密封存储周期应 ≤ 14 d,且存储有效期内,黄原酸钠浓度与溶液沉淀物成正比关系。因此生产使用过程中黄原酸钠浓度应 $\leq 40\%$,并结合生产药剂需求量控制供货周期 ≤ 28 d,同时运输存储均需使用密闭容器。

[参考文献]

[1] 李刚. 黄药的生产方法概述[J]. 安徽化工, 2002, 118(4): 7-8.
[2] 陈小丹. 黄药在浮选领域的应用[J]. 广东化工, 2012, 230(6): 337-339.

[3] 朱立,姜观辉,李娜,等. 铜渣选矿生产工艺流程优化[J]. 绿色矿冶, 2023, 39(6): 62-67.
[4] 李亚斐,刘全军. 氧化铜矿浮选药剂的研究[J]. 矿产保护与利用, 2010, 12(6): 48-51.
[5] 白洁,艾晶,张行荣. 氧化铜矿浮选药剂研究与应用进展[J]. 现代矿业, 2014, 548(12): 48-51, 59.
[6] 赵凯,程相利,齐渊洪,等. 铜渣处理技术分析及其综合利用新工艺[J]. 中国有色冶金, 2012, 41(1): 56-60.
[7] 朱立,杨继宁,姜观辉,等. 闪速熔炼渣再选尾矿作水泥掺料应用研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(3): 94-100.
[8] 孙忠梅,龙翼,阙朝阳,等. 氧化铜矿硫化强化浮选研究与应用分析[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(1): 26-30.
[9] 陈荣永. 液体黄药的开发与应用[J]. 中国铝业, 1998, 22(2): 39-42.
[10] 秦宁昌. 液体黄药的开发与应用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1998(6): 27-31.
[11] 许亚妮,冯卫国,吴庆伟,等. 液体黄药生产工艺的改进及其选矿实验[J]. 化工生产与技术, 2014, 21(4): 17-18, 47, 10.

Research and Application of Aqueous Xanthate in Flotation of Copper Smelting Flash Furnace Slag

ZHU Li, YANG Jining, JIANG Guanhui, ZHANG Qifu, GUO Yuwen, ZHOU Wen, XIAN Jiaqing
(Guangxi Jinchuan Nonferrous Metals Co., Ltd, Fangchenggang 538002, China)

Abstract: Solid butyl xanthate is usually used as collector to recover copper metal in flash smelting slag beneficiation. Solid butyl xanthate is easy to wet and harden in the actual production process, and there are many problems such as high labor intensity, high safety risk, unstable concentration of artificial dispensing, poor working environment and high pressure of environmental protection. Taking the flash smelting slag of a copper smelting enterprise as the research object, the research and application of aqueous xanthate were carried out from the aspects of prescription research and development, drug property comparison, drug validity period and drug concentration control. The results show that the new aqueous xanthate, which is composed of 70% liquid butyl sodium xanthate + 27% liquid amyl sodium xanthate + 3% stabilizer, can replace the solid xanthate when the concentration is controlled less than or equal to 40%. The effective use period of the new aqueous xanthate is less than or equal to 28 days. It has been proved by industrial practice that the water agent xanthate has both copper sulfide and copper oxide metal collecting ability, which can reduce the loss of copper metal in tailings and has obvious economic benefits.

Key words: flotation of flash smelting slag; aqueous xanthate; reagent concentration; validity period; copper content in tailings