

某高砷高硫铜锌矿低碱度浮选工艺研究

Study on Low Alkalinity Flotation Process of a Copper Zinc Mine With High Arsenic and High Sulfur

刘志国¹, 苏柳芬², 姜志学¹, 康金星¹, 王亚运¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038, 2. 广西桂华成有限责任公司, 广西 贺州 542611)

摘要:以某高砷高硫铜锌矿为研究对象,采用优先浮选工艺依次回收矿石中的铜、锌矿物,在铜浮选阶段以25号黑药为硫化铜矿物捕收剂,以氧化钙和腐殖酸钠作为毒砂、黄铁矿以及闪锌矿抑制剂,在锌浮选阶段以EF1108为硫化锌矿物捕收剂,以氧化钙和腐殖酸钠为毒砂和硫铁矿的抑制剂,达到了铜、锌矿物高效回收的目的。研究以高选择性捕收剂EF1108代替传统的黄药类药剂作为硫化锌矿物的捕收剂,起到了在较低碱度下(pH 11.5)高效抑制毒砂和黄铁矿的作用。

关键词:高砷硫化矿; 优先浮选; 低碱度浮选

中图分类号: TD952

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2024)05-0063-08

Abstract: Taking a high arsenic and high sulfur copper zinc ore as the research object, a preferential flotation process is adopted to recover copper and zinc minerals from the ore. In the copper flotation stage, black catching agent No. 25 is used as the collector of copper sulfide, calcium oxide and sodium humate are used as inhibitors of arsenopyrite, pyrite and sphalerite. In the zinc flotation stage, EF1108 was used as the collector for zinc sulfide minerals, and calcium oxide and sodium humate were used as inhibitors for arsenopyrite and pyrite, efficient recovery of copper and zinc minerals was achieved. In this study, the highly selective collector EF1108 was used as the collector of zinc sulfide minerals instead of the traditional xanthate agents, which played a high effect on the inhibition of arsenopyrite and pyrite at low alkalinity (pH 11.5).

Key words: high arsenic sulfide ore; preferential flotation; low alkalinity flotation

1 前言

铜、锌作为重要的金属资源,在经济活动中有着不可替代的作用。硫化铜锌矿作为常见的矿产资源,是铜、锌金属的重要来源。浮选法是回收硫化铜锌矿最常用的选矿方法,常见优选浮选工艺和混合浮选工艺。优先浮选工艺是依据硫化铜矿物和硫化锌矿物的可浮性差异,先添加硫化锌抑制剂浮选铜矿物,铜浮选尾矿再添加硫酸铜等活化剂活化锌矿物进行硫化锌浮选。混合浮选是将铜锌矿物一起浮选成为混合精矿,再添加锌抑制剂进行铜锌分离浮选^[1-2]。

硫化铜锌矿常伴生有黄铁矿、毒砂等矿物,该类矿物同样具有较好的可浮性,导致铜、锌精矿品位提升困难,同时使精矿中砷含量超标。在浮选过程中通常添加石灰和腐殖酸钠作为毒砂和黄铁矿的抑制

剂。但在锌浮选过程中,常采用黄药、硫氮类药剂作为闪锌矿捕收剂,导致毒砂和黄铁矿的抑制难度增加,增加了抑制剂石灰和腐殖酸钠的用量,带来了现场矿浆管道结垢、矿浆pH值过高(超过12)、贵金属损失增加等问题,高砷高硫铜锌矿的低碱度浮选也是重要的研究方向^[3]。

王可祥^[4]对内蒙古某含砷锌矿进行浮选研究时发现,采用丁基黄药和乙硫氮为捕收剂时,锌粗精矿含砷4%以上、砷回收率也在20%以上,对砷分离不利;而采用Z-200为捕收剂时,锌粗精矿的砷回收率在91%以上,其中砷含量仅3.56%,仅有16%左右的砷富集在锌精矿中,故采用Z-200作为硫化锌矿物捕收剂。张红新^[5]处理某含砷复杂铜锌矿,采用SY为砷抑制剂,同样采用硫氮酯作为捕收剂达到选锌降砷的目的。

本文所研究的硫化铜锌矿物为现场选矿中间环

[作者简介] 刘志国(1989—),男,高级工程师,博士,主要从事复杂矿石资源综合回收利用技术研究。

[引用格式] 刘志国,苏柳芬,姜志学,等.某高砷高硫铜锌矿低碱度浮选工艺研究[J].中国矿山工程,2024,53(5):63-70.

节得到的中间产品,其砷、硫含量极高,大大增加了铜锌回收的难度,研究以高选择性捕收剂 EF1108 代替传统的黄药类药剂作为硫化锌矿物的捕收剂,以氧化钙和腐殖酸钠为毒砂和硫铁矿的抑制剂,很好的解决了该问题。

2 原矿性质

2.1 元素含量分析

本次试验对象为高砷高硫的铜锌多金属矿样,为选厂现场的中间产品,后文中统一称该样品为原矿。原矿的化学多元素分析结果见表 1,其有价元

表 1 矿样化学多元素分析

组分	Cu	Zn	S	As	Fe	C	F	Ag*	Sn	W	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量/%	1.15	2.67	18.02	16.04	20.39	0.73	1.92	102.4	0.39	0.18	14.32	4.60	5.22	1.35	0.82	0.011

注:Ag*品位为 g/t。

素为 Cu、Zn、Ag,含量分别为 1.15%、2.67% 和 102.4 g/t,主要有害杂质组分为 As,含量为 16.04%。

2.2 矿物组成及相对含量

对原矿进行矿物组成和含量分析,结果见表 2。原矿中含量最高的矿物为毒砂,含量达到 52.51%,含量次之为黄铁矿,含量为 14.69%。需要回收的主要目的矿物为(铁)闪锌矿、黄铜矿以及黄锡矿。主要脉石矿物为石英、萤石和云母。由于矿石中的毒砂和黄铁矿含量极高,且在硫化铜浮选体系中具有较好的可浮性,给硫化铜和硫化锌矿物的浮选回收带来极大的负面影响,影响铜精矿和锌精矿产品的品位,并导致精矿 As 含量超标。因此,在浮选研究过程中需保证毒砂矿物和黄铁矿的有效抑制。

表 2 原矿的矿物组成及相对含量

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
毒砂	52.51	石英	8.37
黄铁矿	14.69	萤石	3.16
磁黄铁矿	1.34	方解石	1.61
(铁)闪锌矿	4.72	白云母	1.35
黄铜矿	2.90	金云母	1.35
黄锡矿	0.76	黄玉	1.07
硫铁矿	0.86	白云石	0.99
斜长石	0.36	钾长石	0.38

3 试验研究与结果分析

试验采用铜锌优先浮选原则流程,首先进行硫化铜矿浮选,硫化铜浮选尾矿进行硫化锌浮选。浮选试验采用吉林探矿机械厂生产的单槽式浮选机,磨矿制浆采用武汉洛克粉磨设备制造有限公司生产的型号为 XMQ 240 × 90 的锥形球磨机。试验使用

药剂纯度均为工业级。

3.1 铜浮选条件试验

1) 粗选氧化钙用量试验

在硫化矿浮选中,石灰作为常用的毒砂和黄铁矿抑制剂,且闪锌矿的抑制剂硫酸锌也需在碱性矿浆中形成氢氧化锌胶体才能起到更好的抑制作用,因此,首先开展硫化铜粗选氧化钙用量试验。试验条件为磨矿细度为 -0.074 mm 占 80%,氧化钙添加至磨机内,浮选添加硫酸锌 1 000 g/t、亚硫酸酸钠 500 g/t,搅拌 3 min 后添加 25 号黑药 15 g/t、2 号油 20 g/t,搅拌 2 min 后浮选 4 min,试验结果如图 1 所示。

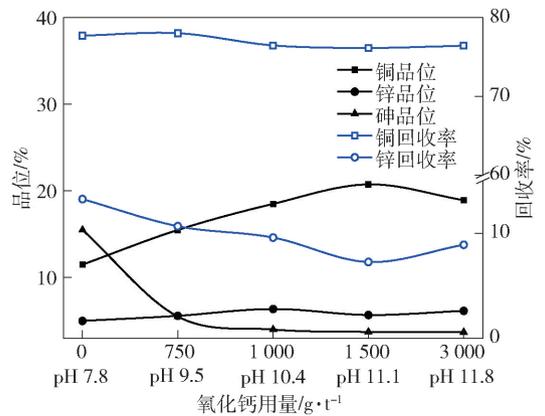


图 1 铜粗选氧化钙用量试验结果

由图 1 可知,添加氧化钙对抑制硫化锌、毒砂矿物都有明显的作用,随着氧化钙用量的增加,铜精矿的品位逐渐升高,铜精矿中的锌回收率逐渐降低,砷含量明显下降。但氧化钙用量不宜过高,铜精矿的铜品位会下降,铜精矿中的锌回收率反而上升。综合考虑,铜粗选氧化钙用量以 1 500 g/t 为宜。

2) 粗选锌抑制剂种类试验

粗选添加抑制剂主要目的是抑制硫化锌矿物的浮选,降低铜精矿中的锌含量。试验条件为磨矿细

度为 -0.074 mm 占 80%，氧化钙 1 500 g/t 添加至磨机内，浮选添加抑制剂搅拌 3 min，随后添加 25 号黑药 15 g/t、2 号油 20 g/t，搅拌 2 min 后浮选 4 min，试验结果如图 2 所示。

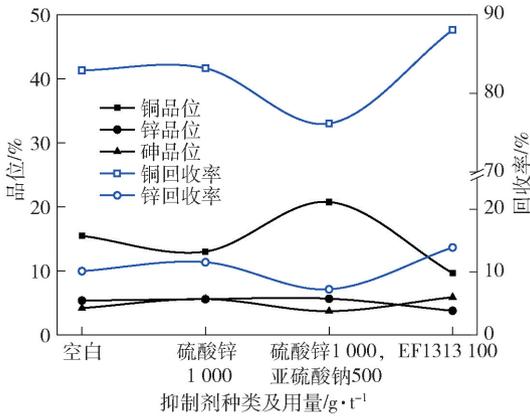


图 2 铜粗选抑制剂种类试验结果

由图 2 可知，单独添加硫酸锌对硫化锌矿物的浮选影响不大，铜精矿中的锌回收率反而略有上升，添加硫酸锌和亚硫酸钠对硫化锌矿物有一定的抑制作用，铜精矿中的锌回收率有所降低，但是粗精矿的铜回收率降低幅度更大。添加锌抑制剂 EF1313 对锌没有抑制作用，锌回收率反而有所上升。综合上述情况，在铜粗选不宜添加硫化锌矿物抑制剂。

3) 粗选捕收剂种类试验

试验条件为磨矿细度为 -0.074 mm 占 80%，氧化钙 1 500 g/t 添加至磨机内，添加捕收剂 15 g/t、2 号油 20 g/t，搅拌 2 min 后浮选 4 min，试验结果如图 3 所示。

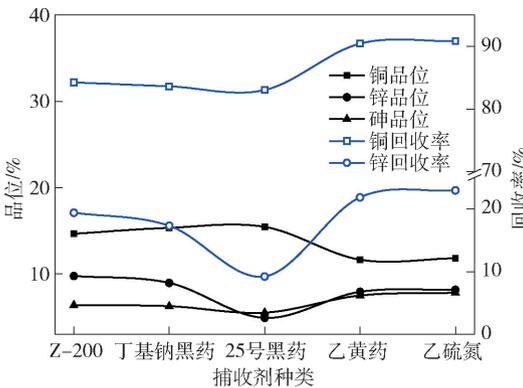


图 3 铜粗选捕收剂种类试验结果

由图 3 可知，乙黄药和乙硫氮的捕收能力较强，铜回收率较高，但是这两种药剂选择性很差，铜精矿中的锌回收率大大高于其他捕收剂，且精矿中的砷

含量较高，不宜作为铜粗选捕收剂。Z-200、丁基钠黑药和 25 号黑药三种捕收剂的铜回收率相当，但 25 号黑药对闪锌矿和毒砂矿物的捕收能力最弱，选择性最好。综合考虑铜粗精矿中的锌、砷含量及上浮量，浮选捕收剂以 25 号黑药为宜。

4) 粗选捕收剂用量试验

试验条件为磨矿细度为 -0.074 mm 占 80%，氧化钙 1 500 g/t 添加至磨机内，添加不同用量的 25 号黑药、2 号油 20 g/t，搅拌 2 min 后浮选 4 min，试验结果如图 4 所示。

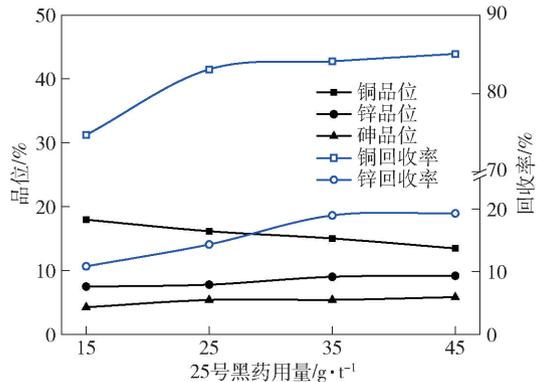


图 4 铜粗选 25 号黑药用量试验结果

由图 4 可知，随着 25 号黑药用量的增加，铜回收率先增加后趋于稳定，但铜精矿品位逐渐降低，精矿中的锌回收率逐渐增加。综合考虑铜粗精矿品位及回收率，25 号黑药用量以 25 g/t 为宜。

5) 精选抑制剂种类试验

精选添加抑制剂主要目的是抑制锌矿物和砷矿物，降低铜精矿中的锌和砷的含量，提高铜精矿品位。精选给料为铜粗精矿，制备条件为磨矿细度为 -0.074 mm 占 80%，氧化钙 1 500 g/t 添加至磨机内，浮选添加 25 号黑药 15 g/t、2 号油 20 g/t，搅拌 2 min 后浮选 4 min 获得铜粗精矿。往粗精矿添加不同的抑制剂搅拌 3 min 后浮选 3 min 获得铜精矿，试验结果如图 5 所示。

由图 5 可知，在铜回收率相当的情况下，氧化钙和腐殖酸钠作为组合抑制剂对砷、锌有较好的抑制效果，精矿中的锌回收率和砷含量均低于其他抑制剂。

6) 精选抑制剂用量类试验

往粗精矿添加不同用量的氧化钙和腐殖酸钠，搅拌 3 min 后浮选 3 min 获得铜精矿，试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知，随着抑制剂用量增加，铜精矿的铜

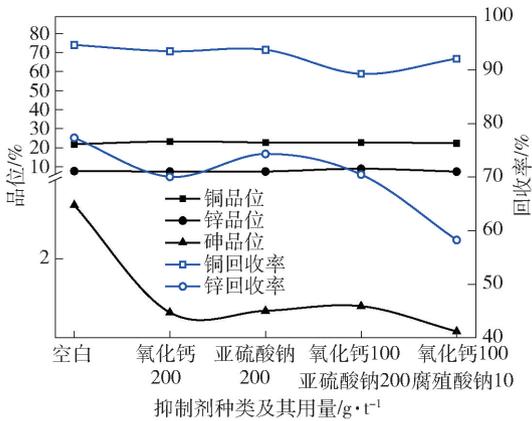


图5 铜精选抑制剂种类试验结果

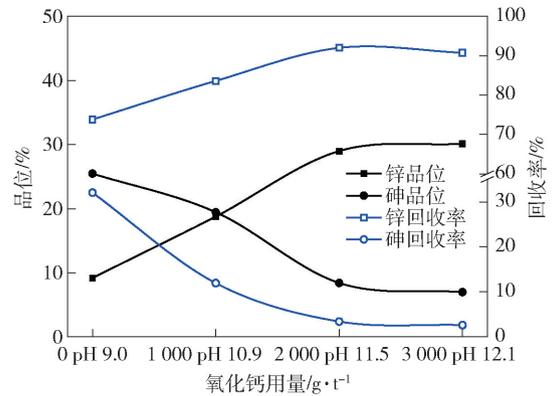


图7 锌粗选氧化钙用量试验结果

高硫化锌矿物的回收率。向矿浆中添加氧化钙 2 000 g/t 搅拌 3 min, 随后添加硫酸铜搅拌 3 min, 然后添加锌选择性捕收剂 EF1108 20 g/t、2 号油 16 g/t, 搅拌 2 min 后浮选 4 min 得到锌粗精矿, 试验结果如图 8 所示。

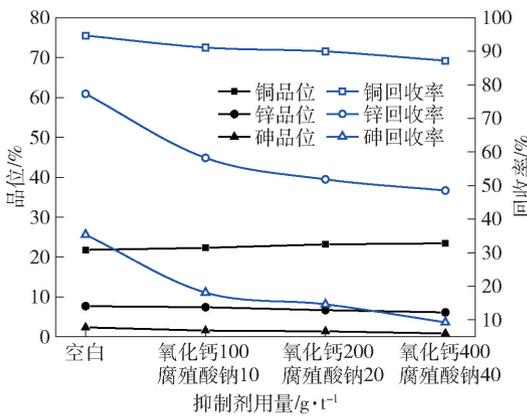


图6 铜精选抑制剂用量试验结果

品位逐渐增加, 锌、砷含量逐渐降低, 但铜回收率也逐渐降低, 综合考虑铜精矿的铜品位和回收率, 氧化钙和腐殖酸钠的用量以 200 + 20 g/t 为宜。

3.2 锌浮选条件试验

1) 粗选氧化钙用量试验

锌粗选添加氧化钙主要目的是抑制硫化砷矿物和硫化铁矿物。试验给料为铜浮选尾矿。向矿浆中添加氧化钙搅拌 3 min, 随后添加硫酸铜 100 g/t 搅拌 3 min, 然后添加锌选择性捕收剂 EF1108 20 g/t、2 号油 16 g/t, 搅拌 2 min 后浮选 4 min 得到锌粗精矿, 试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知, 添加氧化钙不仅可以降低锌粗精矿中的砷含量, 还能够提高锌粗精矿的回收率, 随着氧化钙用量增加, 锌精矿的锌品位和回收率逐渐增加, 砷含量和砷回收率明显降低。当氧化钙用量超过 2 000 g/t 以后锌精矿的锌回收率有所降低, 其用量以 2 000 g/t 为宜。

2) 粗选硫酸铜用量试验

锌粗选添加硫酸铜主要目的是活化闪锌矿, 提

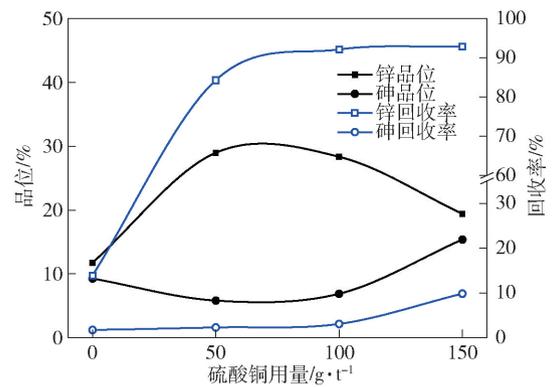


图8 锌粗选硫酸铜用量试验结果

由图 8 可知, 添加硫酸铜能够活化闪锌矿, 大大提高锌的回收率。但其用量不宜过高, 否则会活化毒砂和黄铁矿, 导致粗精矿品位降低, 砷含量增加。硫酸铜用量以 100 g/t 为宜。

3) 粗选捕收剂种类试验

粗选捕收剂种类试验主要目的是选取选择性较好的捕收剂, 在保证硫化锌精矿锌回收率的前提下, 降低精矿中的砷含量。向矿浆中添加氧化钙 2 000 g/t 搅拌 3 min, 随后添加硫酸铜 100 g/t 搅拌 3 min, 然后添加锌捕收剂、2 号油 16 g/t, 搅拌 2 min 后浮选 4 min 得到锌粗精矿, 试验结果如图 9 所示。

试验对比了丁黄药、乙硫氮等传统选锌药剂与高选择性捕收剂 EF1108 作用效果的差别。试验结果显示, EF1108 具有较好的选择性, 在锌精矿回收

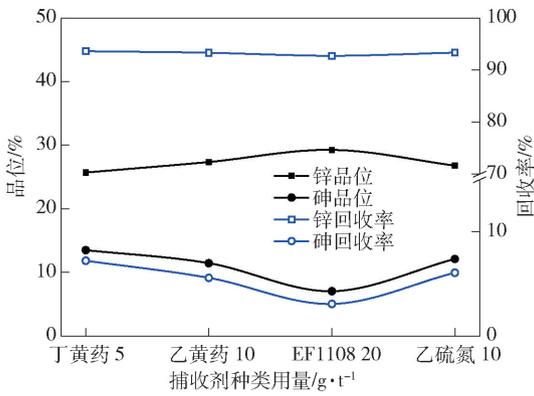


图9 锌粗选捕收剂种类试验结果

率接近的情况下,使用 EF1108 获得精矿锌品位较高,精矿砷含量较低。由于该药剂选锌具有加好的选择性,降低了锌浮选氧化钙用量,起到了低碱度浮选的作用。若此处采用丁黄药或者乙硫氮作为硫化锌矿物的浮选捕收剂,其氧化钙用量必将有所增加。

4) 粗选 EF1108 用量试验

向矿浆中添加氧化钙 2 000 g/t 搅拌 3 min, 随后添加硫酸铜 100 g/t 搅拌 3 min, 然后添加锌捕收剂 EF1108、2 号油 16 g/t, 搅拌 2 min 后浮选 4 min 得到锌粗精矿, 试验结果如图 10 所示。

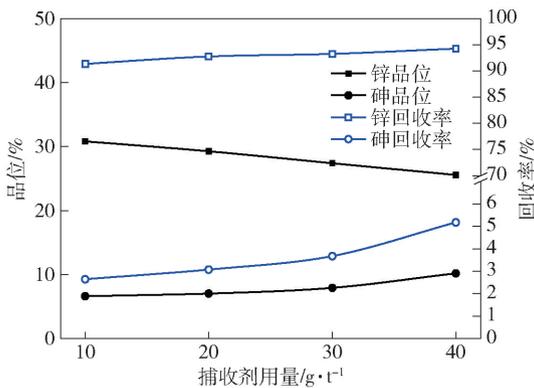


图10 锌粗选 EF1108 用量试验结果

由图 10 可知,随着 EF1108 用量增加,锌回收率逐渐增加,但精矿中的砷含量也逐渐增加,铜精矿品位逐渐降低,综合考虑精矿的锌品位和回收率,其用量以 20 ~ 30 g/t 为宜。

5) 精选氧化钙用量试验

精选添加氧化钙主要目的是抑制精矿中的毒砂和黄铁矿,提高精矿品位,降低精矿中的砷含量。试验给料为前述最优条件下获得的锌粗精矿。向粗精矿中添加氧化钙,同时添加腐殖酸钠 20 g/t, 搅拌 3 min 后浮选 3 min 获得锌精矿,试验结果如图 11

所示。

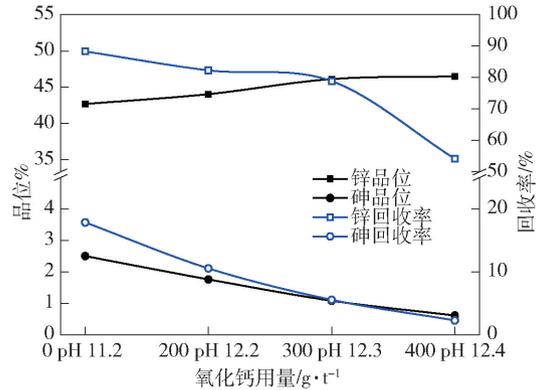


图11 锌精选氧化钙用量试验结果

由图 11 可知,随着氧化钙用量增加,精矿中的砷品位和砷回收率逐渐降低,但锌回收率也受到一定影响,当氧化钙用量超过 300 g/t 以后,锌回收率大幅度降低,因此一段精选氧化钙用量以 300 g/t 为宜。

6) 精选腐殖酸钠用量试验

精选添加腐殖酸钠主要目的是与氧化钙配合,强化抑制精矿中的毒砂和黄铁矿。向粗精矿中添加氧化钙 300 g/t,同时添加腐殖酸钠,搅拌 3 min 后浮选 3 min 获得锌精矿,试验结果如图 12 所示。

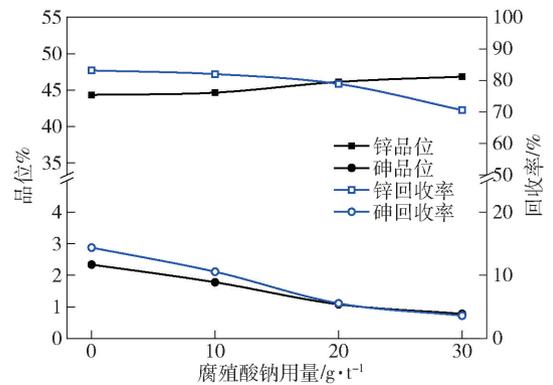


图12 锌精选腐殖酸钠用量试验结果

由图 12 可知,添加腐殖酸钠能够明显抑制毒砂矿物,锌精矿中的砷含量和砷回收率逐渐降低,但其用量超过 20 g/t 后锌回收率受到较大影响,回收率降低幅度较大,腐殖酸钠用量以 20 g/t 为宜。

3.3 闭路试验

试验流程如图 13 所示,试验结果见表 3。

3.4 产品分析

铜精矿主要元素含量化学分析结果见表 4,光学显微镜分析结果如图 14 所示。铜精矿中铜矿物

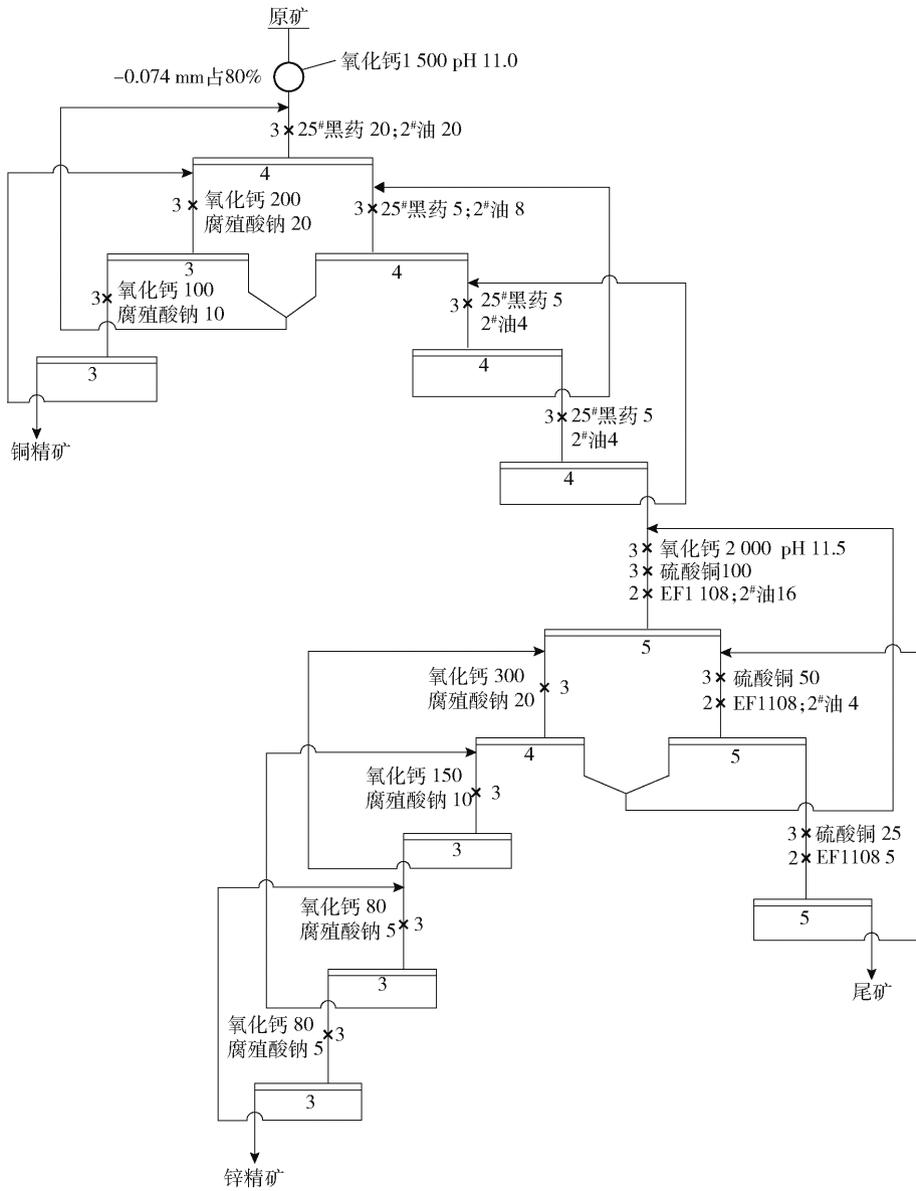


图 13 闭路试验流程

表 3 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
		Cu	Zn	Ag*	As	Cu	Zn	Ag	As
铜精矿	4.04	25.33	6.36	1 295.07	0.74	87.65	10.61	44.08	0.17
锌精矿	4.59	1.31	42.37	325.44	1.36	5.15	80.33	12.58	0.35
尾矿	91.37	0.09	0.24	56.30	19.32	7.20	9.06	43.34	99.48
原矿	100.00	1.17	2.42	118.70	17.75	100.00	100.00	100.00	100.00

注:Ag 品位为 g/t。

表 4 铜精矿主要元素含量分析

元素	Cu	S	Zn	As	Cd	Sn	W	Ag
含量	25.33	26.23	6.36	0.74	0.29	6.63	0.028	1 295.07 g/t

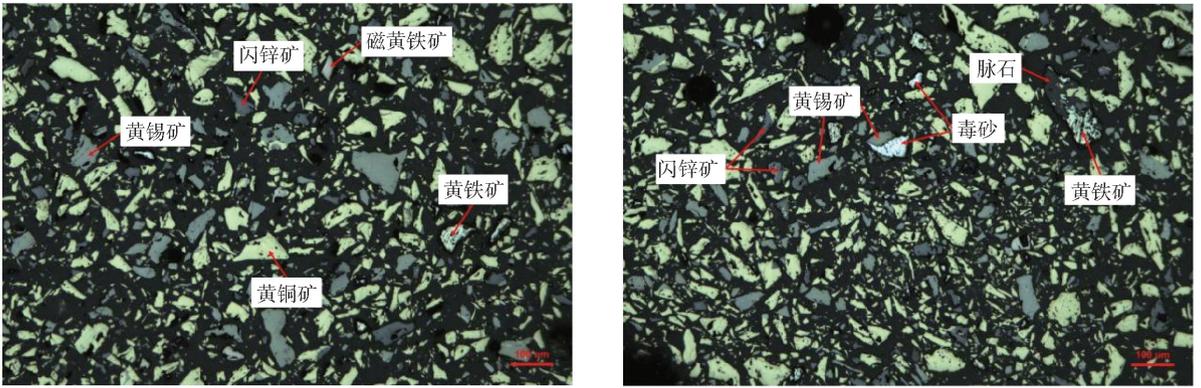


图 14 铜精矿光学显微镜分析结果

主要为黄铜矿,其次为黄锡矿。杂质矿物主要为闪锌矿,其次为毒砂、黄铁矿、磁黄铁矿及脉石矿物,杂质矿物毒砂、闪锌矿主要与黄铜矿或黄锡矿连生产出,其次呈细粒、微细粒单体产出。

锌精矿主要元素含量化学分析结果见表 5,光学显微镜分析结果如图 15 所示。锌精矿中闪锌矿主要呈单体产出,少部分与黄铜矿、黄锡矿、毒砂等连生产出,常见黄铜矿呈固溶体分离结构的微细包裹体分布于闪锌矿中。锌精矿中杂质矿物主要为毒砂,其次为黄铁矿及磁黄铁矿等。毒砂主要呈细粒

单体产出,其余与闪锌矿、黄铜矿等连生。锌精矿品位不高且铁含量较高,主要是矿石本身含有铁闪锌矿造成的。

尾矿主要元素含量化学分析结果见表 6,光学显微镜分析结果如图 16 所示。尾矿中金属矿物主要为毒砂和黄铁矿,均主要以单体形式产出。损失于尾矿中的铜矿物主要为黄铜矿,其次为黄锡矿,均主要与毒砂、黄铁矿及闪锌矿等连生产出,偶尔可见黄铜矿细粒单体。损失于尾矿中闪锌矿主要呈细粒单体产出,其次与毒砂及黄铁矿连生产出。

表 5 锌精矿主要元素含量分析

元素	Zn	S	Cu	As	Fe	Cd	Sn	W	Ag
含量/%	42.37	26.23	1.31	1.36	10.80	2.01	0.68	0.038	325.44 g/t

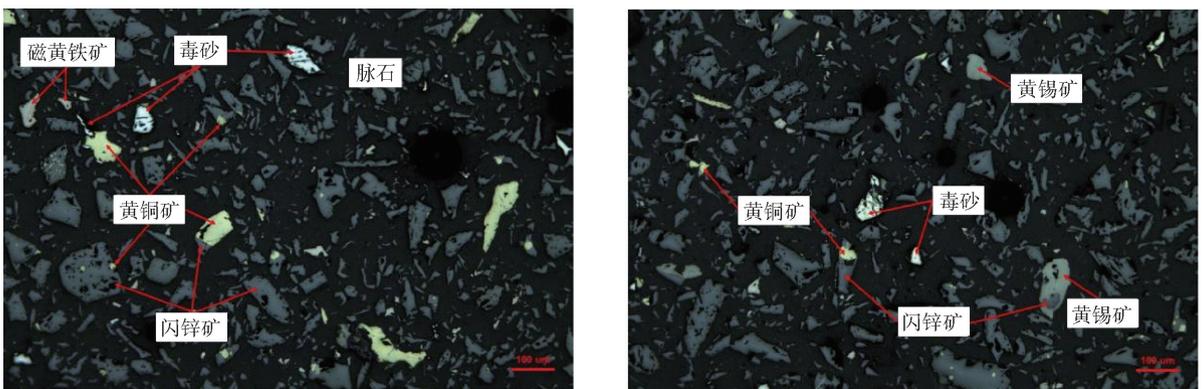


图 15 锌精矿光学显微镜分析结果

表 6 尾矿主要元素含量分析

元素	Cu	Zn	S	As	Fe	Cd	Sn	W	Ag
含量/%	0.092	0.24	16.24	19.32	24.12	0.0038	0.21	0.50	56.30 g/t

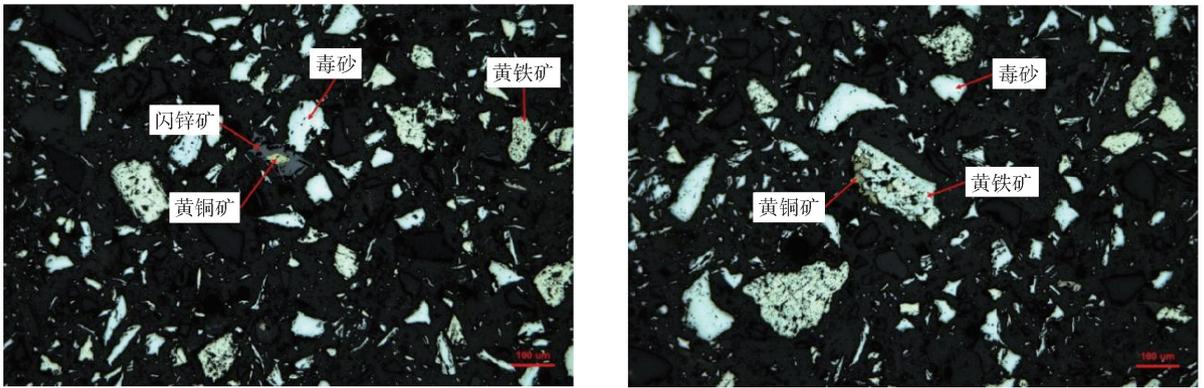


图 16 尾矿光学显微镜分析结果

4 结语

(1) 本次试验研究的原则工艺是铜锌依次优先浮选,在磨矿细度为 80% 条件下,以氧化钙和腐殖酸钠为毒砂和黄铁矿抑制剂,以 25 号黑药为铜浮选捕收剂、EF1108 为锌浮选捕收剂,可以获得铜品位为 25.33%、铜回收率为 87.65% 的铜精矿,以及锌品位为 42.37%、锌回收率为 80.33% 的锌精矿。

(2) 研究以选择性捕收剂 EF1108 为硫化锌矿物捕收剂,提高了对硫化锌矿物的选择性,降低了氧化钙用量,起到了低碱度浮选的作用,可以减轻或避免氧化钙用量过高导致生产现场出现的管道结垢、矿浆 pH 值过高等问题。

(上接第 56 页)

(3) 采用硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸亚铁 + 硫酸铜在 pH 值 5.2 的酸性矿浆条件下均能有效活化磁黄铁矿;硫酸铜和硫酸亚铁组合使用比单独使用硫酸铜效果明显。但是硫酸亚铁中 Fe^{2+} 极易氧化,现场使用不便。

(4) 捕收剂 B-45 在 pH 值 5.2 的酸性矿浆条件下,对磁黄铁矿的捕收能力比丁基黄药强。

(5) 随着脱硫浮选作业段和浮选时间的延长,铁精矿含硫也随之降低。说明在实际生产中,适当延长浮选作业段,增加浮选时间,亦是降低铁精矿含

[参考文献]

- [1] 赖振宁,郑永兴,蓝卓越,等. 铜锌硫化矿分离工艺技术研究进展[J]. 金属矿山, 2017(8): 27-31.
- [2] 孙明俊. 我国铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究现状[J]. 中国矿山工程, 2022, 51(1): 98-100.
- [3] 梁国帅,刘文博. 铜锌硫化矿分离浮选捕收剂研究进展[J]. 有色矿冶, 2024, 40(2): 20-23+33.
- [4] 王可祥,周立军,胡格吉乐吐,等. 内蒙古某含铜锌矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2022, 42(7): 46-50.
- [5] 张红新,郭珍旭,王甜甜,等. 某复杂高砷铜锌矿分选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(2): 25-29+37.

硫的有效手段。

[参考文献]

- [1] 邓禾森. 复杂嵌布高硫铜矿分选系统优化研究[J]. 中国矿山工程, 2023, 52(2): 26-32.
- [2] 邵伟华,杨波,某铜铁矿选矿厂铁精矿降硫试验研究[J]. 有色金属, 2005(4): 27-29.
- [3] 王双玉,袁致涛,刘磊,等. 磁黄铁矿型铜铁多金属矿选矿研究进展[J]. 矿产综合利用, 2008, 10(5): 13-18.
- [4] 闫德利,某铜矿山铁精矿产品脱硫工艺研究与技术改造[J]. 科学技术, 2020, 8: 103-104.