

某铜冶炼渣浮选回收铜工艺试验研究^①

吴海祥^{1,2}, 吴维新^{1,2}, 岳涛^{1,2}, 陈杭^{1,2}, 梁治安^{1,2}

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361101; 2. 厦门紫金矿冶技术有限公司, 福建 厦门 361101)

摘要: 对某含铜 2.70% 的铜冶炼渣进行了浮选回收铜的试验研究。结果表明, 浮选过程中添加硫化钠作为调整剂, 并采用中矿集中再选后尾矿分级的工艺流程, 可减少一段扫选, 降低中矿含泥量, 闭路试验获得了铜品位 20.59%、回收率 91.75% 的铜精矿, 综合尾矿铜品位降至 0.26%。

关键词: 铜渣; 浮选; 中矿处理; 分级; 铜精矿

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.01.013

文章编号: 0253-6099(2024)01-0057-03

Reclaiming Copper Resource from Copper Smelting Slag by Flotation Approach

WU Haixiang^{1,2}, WU Weixin^{1,2}, YUE Tao^{1,2}, CHEN Hang^{1,2}, LIANG Zhian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Xiamen 361101, Fujian, China; 2. Xiamen Zijin Mining & Metallurgy Technology Co Ltd, Xiamen 361101, Fujian, China)

Abstract: Flotation technique was introduced to reclaim copper resource from a copper smelting slag with Cu grade of 2.70%. With sodium sulfide as the regulator, the scavenger middling was collected for flotation and its tailings were classified into a size range of +20 μm to return, together with the cleaning concentrate of middling, to the quick flotation stage. With this optimized flowsheet, a stage of scavenging can be dislodged and the mud content in the middling can be reduced. Finally, a closed-circuit test produced a copper concentrate grading 20.59% Cu at 91.75% recovery, and the tailings with Cu grade reduced to 0.26%.

Key words: copper smelting slag; flotation; processing of middling; classification; copper concentrate

铜是多领域应用的重要金属, 国内由铜精矿火法冶炼生产的铜占铜总产量的 97%^[1-3]。数据表明, 2022 年我国精炼铜产量 1 106 万吨^[4], 产生大量铜渣, 由于铜渣成分和结构较为复杂, 不利于提取和回收有价金属, 铜渣多采用露天堆放, 不仅占用土地, 而且存在土壤和水体被污染等一系列社会问题^[5]。

本文对某铜冶炼厂冶炼渣开展选矿工艺研究, 查明铜渣选厂尾矿跑尾的原因, 开展工艺优化试验研究, 对两种中矿处理方式进行闭路试验对比, 以达到提高铜渣资源综合利用率和获得较好选矿技术指标的目的。

1 试样性质

试样为某铜冶炼企业的冶炼渣, 其化学多元素分

析结果如表 1 所示。该冶炼渣铜品位 2.70%, 铜硫比 4.74, 属于铜渣中富铜矿的范围。

表 1 铜冶炼渣化学多元素分析结果(质量分数) %

Cu	S	TFe	Pb	Zn	As
2.70	0.57	40.28	0.09	0.82	0.028
Au ¹⁾	Ag ¹⁾	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
0.04	10.64	32.40	7.35	4.71	1.61

1) 单位为 g/t。

该企业原有浮选流程为一段快浮+四段扫选, 以 Z-200 与丁基黄药 3:1 组合作为铜捕收剂、2#油作为起泡剂, 获得的铜精矿品位 20.23%、铜回收率 87.27%,

① 收稿日期: 2023-08-07

基金项目: 福建省科技计划区域发展项目(2020H4030)

作者简介: 吴海祥(1996—), 男, 福建连城人, 助理工程师, 主要从事有色金属选矿工艺应用研究工作。E-mail: ezra_qing@foxmail.com

尾矿铜品位 0.39%。为查明原工艺流程中尾矿跑尾的原因,对二段溢流和尾矿粒度组成及铜矿物解离度进行了分析,结果如表 2~3 所示。由表 2~3 可知,二段溢流中铜矿物-10 μm 粒级仅占 11.09%,单体解离度为 82.57%,

贫连生体占比为 6.35%;尾矿中铜矿物-10 μm 粒级占比上升至 64.31%,单体解离度为 32.90%;二段分级溢流-38 μm 粒级占比 77.01%,大量细粒含铜矿物未被回收,应加强回收尾矿中细粒单体解离铜矿物。

表 2 二段分级溢流铜矿物解离度及粒度分布情况

解离度/%	含量/%	连生体/%				不同粒级(μm)铜矿物含量/%			
		与磁铁矿	与其他金属矿物	与铁橄榄石	与玻璃相及钙铁铝硅酸相等脉石	0~10	10~20	20~38	38~75
100	82.57	—	—	—	—	6.20	20.68	36.93	18.76
80~100	8.73	1.13	1.73	1.97	3.89	0.09	1.01	3.78	3.84
50~80	2.35	0.30	0.12	0.70	1.22	0.37	0.93	0.69	0.37
<50	6.35	2.92	0.10	1.63	1.72	4.43	1.68	0.22	0.02
合计	100.00	4.35	1.95	4.31	6.83	11.09	24.30	41.62	22.99

表 3 尾矿铜矿物解离度及粒度分布情况

解离度/%	含量/%	连生体/%				不同粒级(μm)铜矿物含量/%			
		与磁铁矿	与其他金属矿物	与铁橄榄石	与玻璃相及钙铁铝硅酸相等脉石	0~10	10~20	20~38	38~75
100	32.90	—	—	—	—	7.89	10.47	14.03	0.51
80~100	2.54	0.37	2.02	0.05	0.10	0.16	1.39	0.81	0.18
50~80	2.30	0.16	1.25	0.18	0.71	0.33	1.25	0.72	—
<50	62.26	31.12	1.34	16.79	13.01	55.93	6.14	0.19	—
合计	100.00	31.65	4.61	17.02	46.72	64.31	19.25	15.75	0.69

2 铜渣选矿试验研究

2.1 调整剂种类及用量试验

铜冶炼渣是火法冶金的产物,主要由矿石、熔剂、还原剂(或燃料)灰分中的造渣成分组成,是各种氧化物的熔体,成分复杂^[6]。对比了调整剂种类对含铜矿物回收的影响,试验流程如图 1 所示,结果见表 4。结果表明,800 g/t 水玻璃为调整剂时,铜品位相比于空白组提高了 2.02 个百分点、回收率下降了 5.64 个百分点;600 g/t 碳酸钠对精矿铜品位及回收率无积极作用;50 g/t 硫化钠为调整剂时,精矿铜回收率较高(84.91%)。其基本原理是:硫化钠在矿浆中电离出的 S^- 与矿物表面的 Cu^{2+} 反应生成 CuS 沉淀,形成 Cu-S 双电层结构,对铜矿物表面产生活化作用,增加了矿物与药剂的接触面积和反应速度,铜矿物可浮性提高。

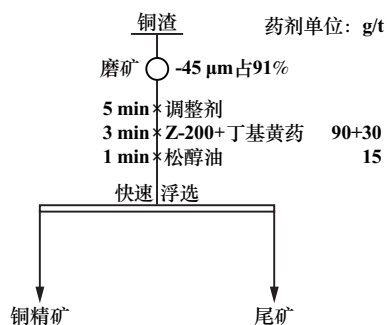


图 1 调整剂种类试验流程

表 4 调整剂种类试验结果

调整剂种类及用量/($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
空白	铜精矿	9.18	23.32	79.58
	尾矿	90.82	0.60	20.42
	铜渣	100.00	2.69	100.00
硫化钠:50	铜精矿	9.70	23.46	84.91
	尾矿	90.30	0.45	15.09
	铜渣	100.00	2.68	100.00
水玻璃:800	铜精矿	7.82	25.34	73.94
	尾矿	92.18	0.76	26.06
	铜渣	100.00	2.68	100.00
碳酸钠:600	铜精矿	10.31	20.07	76.64
	尾矿	89.69	0.70	23.36
	铜渣	100.00	2.70	100.00

相同条件下进行了硫化钠用量条件试验,结果如图 2 所示。硫化钠用量由 0 增至 40 g/t,铜粗精矿品位无明显波动,回收率逐步上升,40 g/t 时铜粗精矿品位和回收率分别为 23.22% 和 86.91%;硫化钠用量大于 40 g/t 后,精矿指标下降,说明针对此铜渣,矿浆中硫化钠浓度需谨慎控制,后续扫选硫化钠用量逐步减半,中矿再选不添加硫化钠。

2.2 中矿再选试验

一段快速浮选尾矿经三段扫选回收铜,扫选精矿合并为综合中矿,进行了中矿再选试验,结果见表 5,再选尾矿筛析结果见表 6。再选精矿铜品位 3.05%,再选尾矿中存在部分红紫色较粗矿物颗粒;再选尾矿

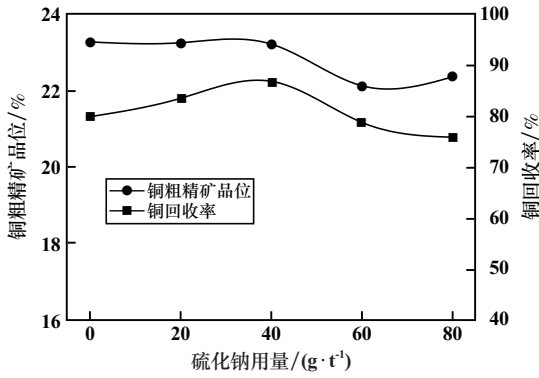


图 2 硫化钠用量试验结果

中+20 μm 粒级铜品位 14.24%，明显高于-20 μm 粒级，原因为：+20 μm 粒级含有部分单质铜，有较好的延展性，磨矿阶段经磨机作用形成长条扁平状，同时单质铜密度大，部分在综合中矿再选中掉槽进入再选尾矿，可利用分级进一步提高铜回收率。

表 5 中矿再选试验结果

产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
铜精矿	9.71	23.06	86.12
再选精矿	3.86	3.05	4.52
再选尾矿	9.35	0.82	2.95
尾矿	77.08	0.22	6.41
合计	100.00	2.60	100.00

表 6 中矿再选尾矿筛析结果

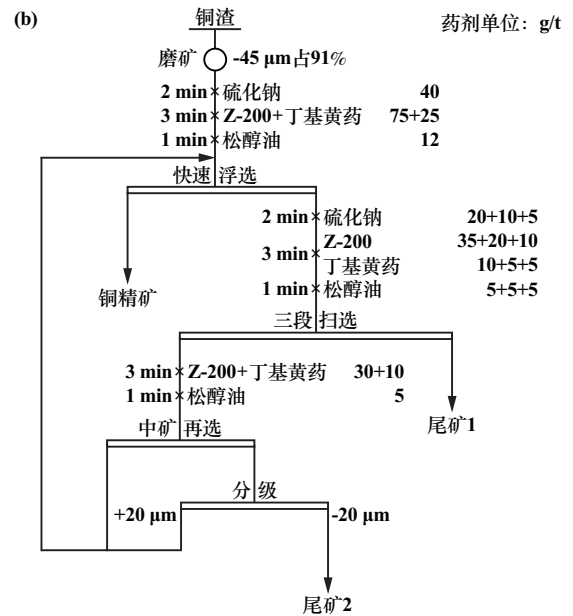
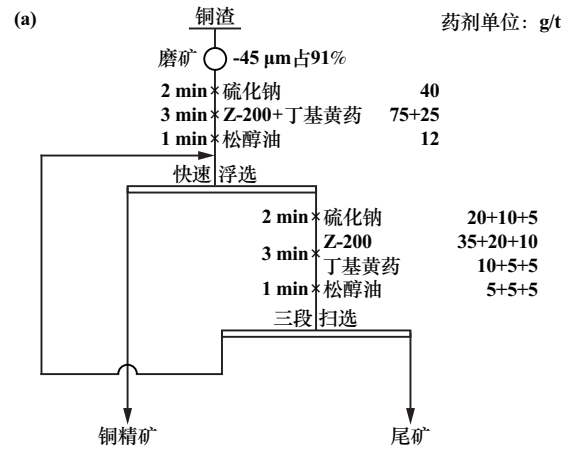
粒级/μm	产率/%	品位/%	分布率/%
+20	1.97	14.24	35.06
-20	98.03	0.53	64.94
合计	100.00	0.80	100.00

2.3 闭路试验

综合中矿再选精矿与再选尾矿分级粗粒品位未达到品质要求，返回快速浮选阶段进行选别。原厂流程及优化流程闭路对比试验结果见表 7，试验流程如图 3 所示。对比中矿集中返回流程，中矿再选-分级流程铜品位提升至 20.59%，铜精矿回收率提升至 91.75%。主要

表 7 闭路试验结果

中矿处理方式	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
中矿集中返回	铜精矿	13.63	17.91	90.08
	尾矿	86.37	0.31	9.92
	铜渣	100.00	2.71	100.00
中矿再选-分级	铜精矿	12.12	20.59	91.75
	尾矿 1	85.76	0.23	7.25
	尾矿 2	2.12	1.29	1.00
	总尾矿	87.88	0.26	8.25
	铜渣	100.00	2.72	100.00



(a) 原厂流程；(b) 优化流程

图 3 闭路试验流程

原因为：综合中矿中存在大量细泥，细泥黏附在粗粒铜矿物表面，起到一种“抑制”作用，使粗粒可浮性降低；细泥表面还存在大量未饱和表面键力，会无选择性地吸附浮选药剂，分级作业减少了中矿闭路循环中细泥的负面影响。

3 结 论

1) 某铜冶炼厂铜渣中铜品位 2.70%，TFe 品位 40.28%，铜硫比 4.74，属于铜渣中富铜矿类别；铜渣中部分铜矿物嵌布粒度极细，原选矿流程中尾矿铜矿物 -10 μm 粒级占比 64.31%，存在大量细粒含铜矿物未被回收利用。

2) 一段快速浮选添加 40 g/t 硫化钠作为调整剂，可获得铜品位 23.46%、回收率 84.91% 的铜精矿；综合

(下转第 67 页)

石和白云石表面具有一定数量的金属活性位点作为吸附中心,每个吸附中心不会吸附两个及以上的油酸根离子,油酸根离子在氟磷灰石和白云石表面的吸附呈现吸附、脱附的动态平衡状态。

3) 白云石表面更易吸附油酸根离子,比表面积相同时,油酸根离子在白云石表面的吸附量高于在氟磷灰石表面的吸附量,单位表面积内,白云石表面比氟磷灰石具有更多的活性位点。

参考文献:

- [1] LI E, LIANG H, DU Z, et al. Adsorption process of octadecylamine hydrochloride on KCl crystal surface in various salt saturated solutions: kinetics, isotherm model and thermodynamics properties[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016,221:949-953.
- [2] Nuri O S, Irannajad M, Mehdilo A. Reagent adsorption on modified mineral surfaces: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019,291:111311.
- [3] 曾红久. 低阶煤浮选研究现状与展望[J]. 选煤技术, 2022,50(5): 7-13.
- [4] Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. Sven Vetenskapsakad Handlingar, 1898,24:1-39.

(上接第59页)

中矿再选后的尾矿+20 μm 粒级铜品位 14.24%, 存在部分单质铜。

3) 综合中矿再选后进行分级可减少细泥对浮选指标的影响,铜品位提升至 20.59%,铜精矿回收率 91.75%,综合尾矿铜品位降至 0.26%,获得了良好的技术指标。中矿再选-分级流程可为同类铜冶炼渣选矿提供参考。

参考文献:

- [1] 周松林. 铜冶炼渣选矿[M]. 北京:冶金工业出版社, 2014.
- [2] 舒敏,刘昆,彭康,等. 浅析我国铜冶炼渣资源化利用标准

- [5] HO Y S, MCKAY G. Pseudo-second order model for sorption processes[J]. Process Biochemistry, 1999,34(5):451-465.
- [6] Blanchard G, Maunay M, Martin G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites[J]. Water Research, 1984,18(12): 1501-1507.
- [7] Kumar K V, Porkodi K. Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using Paspalum notatum[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007,146(1-2):214-226.
- [8] Rangabhashiyam S, Balasubramanian P. Adsorption behaviors of hazardous methylene blue and hexavalent chromium on novel materials derived from Pterispermum acerifolium shells[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018,254:433-445.
- [9] Freundlich H, Heller W. The adsorption of cis-and trans-azobenzene[J]. Journal of the American Chemical Society, 1939,61(8):2228-2230.
- [10] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40(9):1361-1403.
- [11] SING K S. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)[J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4):603-619.

引用本文:张景奇,张 章,卯 松. 油酸根离子在氟磷灰石和白云石表面吸附动力学与吸附热力学研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):60-67.

化现状[J]. 中国标准化, 2020(8):177-180.

- [3] 中国大宗工业固体废物综合利用产业发展报告编写组. 中国大宗工业固体废物综合利用产业发展报告(2021—2022年度)[M]. 北京:工业固废网,中循环科技(北京)有限公司, 2022.
- [4] 中华人民共和国统计局. 中国统计年鉴[M]. 北京:中国统计出版社, 2022.
- [5] 董 莎. QN 公司有色金属冶炼废渣的营销渠道优化研究[D]. 西安:西安电子科技大学, 2015.
- [6] 罗仁昆,吴星琳,王俊娥,等. 铜渣高温浮选药剂遴选与药剂制度优化研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(1):33-36.

引用本文:吴海祥,吴维新,岳 涛,等. 某铜冶炼渣浮选回收铜工艺试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):57-59.