



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111804441 A

(43) 申请公布日 2020.10.23

(21) 申请号 202010697157.X

B03D 101/06 (2006.01)

(22) 申请日 2020.07.20

B03D 103/02 (2006.01)

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 王长涛 刘润清 孙伟 荆念文
胡岳华

(74) 专利代理机构 湖南科云知识产权代理事务
所(普通合伙) 43253

代理人 何方

(51) Int.Cl.

B03D 1/00 (2006.01)

B03D 1/001 (2006.01)

B03D 1/018 (2006.01)

B03D 101/02 (2006.01)

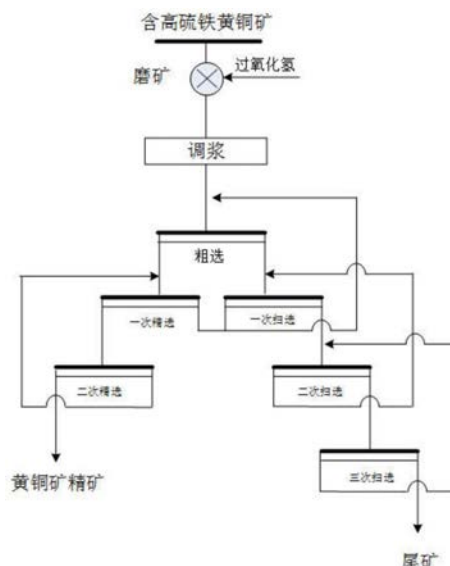
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,属于矿物加工领域,包括以下步骤:(1)磨矿:对含高硫铁硫化矿进行湿磨,在磨矿过程中加入制氧剂,得到预定细度的矿浆;(2)调浆:加入黄药作为捕收剂,调整充气搅拌时间/强度,改变矿浆及矿物表面的化学环境;(3)浮选:浮选分离后,得到泡沫精矿和沉砂尾矿。本发明通过添加制氧剂和调整充气搅拌时间/强度,提高矿浆中溶解氧含量,影响矿浆-捕收剂-矿物体系中溶液化学环境和电化学条件,并进一步调控含高硫铁硫化矿的浮选。



1. 在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 磨矿:对含高硫铁硫化矿进行湿磨,在磨矿过程中加入制氧剂,得到预定细度的矿浆;

(2) 调浆:加入捕收剂,调整充气搅拌时间/强度,改变矿浆及矿物表面的化学环境;

(3) 浮选:以气泡为载体将目的矿物运送至矿浆表面,分离得到泡沫精矿和沉砂尾矿。

2. 根据权利要求1所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,步骤(1)中,使用钢球为研磨介质,对含高硫铁硫化矿进行湿磨,磨矿细度为-0.075mm粒级含量占74.0%以上。

3. 根据权利要求1所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,所述制氧剂为过氧化氢,以质量百分数为0.5~20%的浓度添加,过氧化氢的用量以将实际溶解氧含量提高至理想值为参考依据。

4. 根据权利要求3所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,过氧化氢的质量百分数为0.5~10%。

5. 根据权利要求3或4所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,过氧化氢的质量百分数为0.5~2%。

6. 根据权利要求1所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,所述制氧剂还可选择过氧化钙、高锰酸钾、氯酸钾、过碳酸钠、过氧化钠中的一种或几种。

7. 根据权利要求3所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,矿浆溶解氧含量的理想值基于一系列改变矿浆溶解氧的预备试验确定,在添加不同量的制氧剂、改变充气搅拌时间/强度后测得矿浆中溶解氧含量,将各种矿物浮选指标相对于溶解氧含量绘制参照曲线,根据所预期的浮选结果在曲线上确定理想条件下的矿浆溶解氧含量。

8. 根据权利要求1~4、6、7中任一项所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,所述的含高硫铁硫化矿,脉石矿物包括黄铁矿、硫化亚铁、耗氧有机质中的一种或多种;有用矿物包括黄铜矿 CuFeS_2 、方铅矿 PbS 、闪锌矿 ZnS 、辉钼矿 MoS_2 中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,步骤(2)中,调浆过程加入黄药、黑药、硫氮类和酯类中的一种或多种作为捕收剂。

10. 根据权利要求1所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,其特征在于,步骤(2)中,调浆过程加入抑制剂和/或调整剂;更优选的,加入石灰作为黄铁矿抑制剂,加入碳酸钠/亚硫酸钠作为调整剂。

在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法

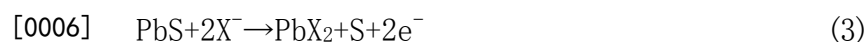
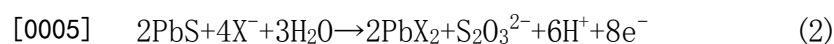
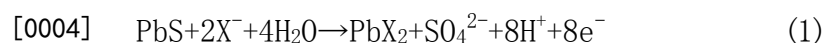
技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工领域,涉及在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,具体涉及一种金属硫化矿浮选过程中富集与分离目的矿物和脉石矿物的方法。

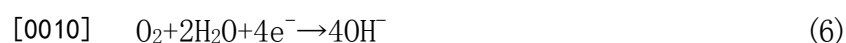
背景技术

[0002] 目前新型浮选药剂尤其是无毒无害的高效硫化矿捕收剂最佳作用条件研究甚少,导致在许多条件下,捕收剂的性能不能充分发挥。当矿石性质变化时,经常出现难以预料和解决的生产指标大幅波动的问题,造成严重的经济损失,矿物的浮选与矿浆中溶解氧含量密切相关,浮选电化学过程均需要氧气的参与。以方铅矿浮选为例,捕收剂以黄药为例,列出以下反应过程:

[0003] 阳极氧化过程:



[0009] 阴极还原过程:



[0011] 由上述反应式可知无论是黄药直接与矿物表面作用生成金属黄原酸盐(1)~(3),还是黄药直接氧化生成双黄药(4)~(5),都需要消耗氧气。

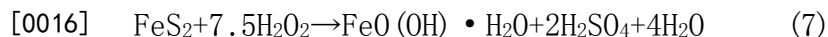
[0012] 专利CN 104080541B涉及一种可用于在金属硫化物矿石中富集需要的矿物的方法,所述方法包括在泡沫浮选期间或就在泡沫浮选之前将氧化剂例如过氧化氢加至由矿石制备的浆体中,该专利通过使用过氧化氢选择性改变在金属硫化物矿石中含硫化物脉石的表面化学性质对泡沫浮选程序进行的改进,所述金属硫化物矿石优选为硫化铁例如黄铁矿,利用氧化剂改变了脉石硫化物化合物的表面以使其更亲水,使它们变得更亲水不易存在于回收的精矿中。

[0013] 专利CN 105745023B公开了一种从含有硫化铁的矿石中回收硫化铜精矿的方法,使用铬含量10~35wt%的高铬铸铁合金制成的研磨介质对硫化铁矿石进行湿磨,结合在浮选前或浮选中向处理后的矿质浆中添加过氧化氢达到了协同效果,提高了精矿品位和硫化铜的回收率。在硫化铜矿石浮选过程中,通过调整过氧化氢的加入量以保持溶解氧的浓度最低。

[0014] 专利CN 105517714B涉及一种从含硫化铁矿石中通过浮选法回收硫化铜精矿的方法中,在浮选之前或期间在已调节的矿质浆中添加过氧化氢,溶解氧的浓度在添加过氧化氢后确定,调节过氧化氢的添加量以保持溶解氧的浓度为预定目标浓度的1~5倍,以针对矿石组成调节过氧化氢的量。

[0015] 上述三个专利中,浮选过程中先加入黄药进行捕收,然后在浮选之前或期间在已

调节的矿质浆中添加过氧化氢,由于初始矿浆中的溶解氧含量比较高,足以满足黄药与硫化铜、硫化铁作用,加入过氧化氢实质上是作为一种抑制剂,在黄药吸附在黄铁矿之前,氧化黄铁矿使其变得更亲水不易存在于回收的精矿中,氧化黄铁矿所需要的溶解氧含量较高,通过氧化黄铁矿表面,减少捕收剂在黄铁矿表面的吸附量,抑制黄铁矿浮选,进而起到选择性富集硫化铜的作用。涉及到的反应式:



[0017] 在含高硫铁硫化矿的浮选过程中,由于高硫铁硫化矿中硫化铁、耗氧有机质含量较高时,会大量消耗氧,造成矿浆中溶解氧含量非常低(2.0~3.0mg/L),此时黄药(捕收剂之一)难以在某些矿物表面氧化生成双黄药或者生成疏水的金属黄原酸盐,使得黄药不能发挥捕收剂的作用,最终导致硫化铜精矿的回收率严重偏低,造成较大的经济损失。

发明内容

[0018] 针对现有技术中“高硫铁硫化矿中硫化铁、耗氧有机质含量较高时,会大量消耗氧,造成矿浆中溶解氧含量非常低,此时黄药(捕收剂)难以在某些矿物表面氧化生成双黄药或者生成疏水的金属黄原酸盐,使得黄药不能发挥捕收剂的作用”的技术问题,本发明的目的在于提供一种在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法。

[0019] 为了达到上述目的,本发明提供以下技术方案:

[0020] 本发明所述在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,包括以下步骤:

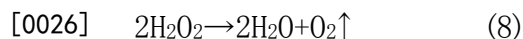
[0021] (1) 磨矿:对含高硫铁硫化矿进行湿磨,在磨矿过程中加入制氧剂,得到预定细度的矿浆;

[0022] (2) 调浆:加入捕收剂,调整充气搅拌时间/强度,改变矿浆及矿物表面的化学环境;

[0023] (3) 浮选:以气泡为载体将目的矿物运送至矿浆表面,分离得到泡沫精矿和沉砂尾矿。

[0024] 优选的,步骤(1)中,使用钢球为研磨介质,对含高硫铁硫化矿进行湿磨,磨矿细度为-0.075mm粒级含量占74.0%以上。

[0025] 在磨矿过程中,钢球由于电化学腐蚀,会消耗氧气;矿石中,硫化亚铁(FeS)黄铁矿(FeS₂)、含碳有机质的氧化也会消耗氧气,若硫化亚铁(FeS)、黄铁矿(FeS₂)含量较高,矿浆中溶解氧消耗比较大时,残余的氧气浓度过低,矿浆电位相应处于低水平状态,导致捕收剂(黄药)的氧化和吸附现象难以发生,矿物浮选速度变慢甚至不能被捕收剂捕收;在磨矿过程将制氧剂加入到矿浆中时,通过化学反应(分解反应)产生氧气,增加浮选体系中氧含量:



[0027] 本发明在磨矿过程中加入制氧剂、以及在调浆过程中提升充气搅拌时间/强度,提高矿浆中溶解氧含量,特别是针对矿石中耗氧物质增多的含高硫铁硫化矿,磨矿后的矿浆溶解氧浓度特别低,捕收剂(黄药)难以氧化并参与浮选过程。通过增加矿浆中溶解氧含量,促进黄药的氧化以及黄药与矿物表面的作用,加快浮选速率。

[0028] 随着制氧剂用量的增加,矿浆中溶解氧含量和矿浆电位曲线增加。然而,黄药生成双黄药,不同矿物生成金属黄原酸盐所对应的氧化还原电位不同且存在电位差,因此可通

过控制制氧剂用量、充气搅拌时间/强度,调整溶解氧含量和矿浆电位,调控黄药的选择性吸附。

[0029] 优选的,所述制氧剂为过氧化氢,以质量百分数为0.5~20%的浓度添加,过氧化氢的用量以将实际溶解氧含量提高至理想值为参考依据;较优选的,过氧化氢的质量百分数为0.5~10%;更优选的,过氧化氢的质量百分数为0.5~2%。

[0030] 优选的,所述制氧剂还可选择过氧化钙、高锰酸钾、氯酸钾、过碳酸钠、过氧化钠中的一种或几种。

[0031] 矿浆溶解氧含量的理想值基于一系列改变矿浆溶解氧的预备试验确定,在添加不同量的制氧剂、改变充气搅拌时间/强度后测得矿浆中溶解氧含量,将各种矿物浮选指标相对于溶解氧含量绘制参照曲线,根据所预期的浮选结果在曲线上确定理想条件下的矿浆溶解氧含量。

[0032] 制氧剂的用量或者充气搅拌的时间/强度取决于实际测量的矿浆溶解氧浓度,不同的矿石性质,药剂厂家存在些许差异,通过在线监测技术适时调整制氧剂的用量和充气搅拌时间/强度。

[0033] 在矿浆体系引入捕收剂前便添加过氧化氢,补充溶解氧含量,促进捕收剂与硫化矿的作用,进而选择性富集目的矿物。

[0034] 本发明中的含高硫铁硫化矿,脉石矿物包括黄铁矿、硫化亚铁、耗氧有机质中的一种或多种;有用矿物包括黄铜矿 CuFeS_2 、方铅矿 PbS 、闪锌矿 ZnS 、辉钼矿 MoS_2 中的一种或多种。

[0035] 优选的,步骤(2)中,调浆过程加入黄药、黑药、硫氮类和酯类中的一种或多种作为捕收剂。

[0036] 优选的,步骤(2)中,调浆过程还可以加入抑制剂和/或调整剂;更优选的,加入石灰作为黄铁矿抑制剂,加入碳酸钠/亚硫酸钠作为调整剂。

[0037] 发明人发现,在矿石性质出现波动时,浮选药剂制度脆弱、适应能力差,生产现象变化很大且难以调节,并造成浮选指标大幅波动和严重的经济损失,经研究发现,这种现象在很大程度上取决于矿浆中溶解氧含量的变化,矿石中有机质、 Fe_xS_y 的成分和相对含量变化时,对矿浆中溶解氧的消耗量大不相同。当 FeS 、 FeS_2 、和有机质含量较高时,在磨矿及调浆过程中消耗大量的溶解氧,造成矿浆中溶解氧含量非常低,使得捕收剂黄药难以氧化并影响捕收剂与黄药的作用,造成泡沫矿化差、药剂用量大和浮选速率变慢。当矿浆中溶解氧达到某一程度时,黄铁矿等硫化物脉石得到适度氧化,其天然可浮性变强而难以抑制。当溶解氧含量比较高时,硫化物脉石氧化程度较强并生成亲水物质,其可浮性变差,在浮选过程中容易被抑制,抑制剂用量较少。因此,可利用不同矿物所需溶解氧的差别,通过添加制氧剂或者改变充气搅拌时间/强度,改变矿浆溶解氧浓度,进而调控矿物浮选的方法。

[0038] 本发明技术方案带来的有益效果:

[0039] 本发明通过添加制氧剂和调整充气搅拌时间/强度,提高矿浆中溶解氧含量,影响矿浆-捕收剂-矿物体系中溶液化学环境和电化学条件,并进一步调控含高硫铁硫化矿的浮选。

附图说明

[0040] 图1为本发明浮选方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0041] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0042] 在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁硫化矿浮选的方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 磨矿:对含高硫铁硫化矿进行湿磨,在磨矿过程中加入制氧剂,得到预定细度的矿浆;

[0044] (2) 调浆:加入黄药、黑药、硫氮类和酯类中的一种或多种作为捕收剂,调整充气搅拌时间/强度,改变矿浆及矿物表面的化学环境;

[0045] (3) 浮选:以气泡为载体将目的矿物运送至矿浆表面,浮选分离后得到泡沫精矿和沉砂尾矿。

[0046] 为了更清晰表述这种方法,以过氧化氢为制氧剂,含高硫铁黄铜矿为例,下面结合附图和具体实施例对本发明进一步说明。

[0047] 实施例1-3

[0048] 采用云南某含高硫铁黄铜矿,原矿品位为Cu 0.758%,S 14.69%,Fe品位为18.9%;有机质含量为2.5%;

[0049] 在磨矿过程中加入制氧剂调控含高硫铁黄铜矿浮选的方法,如图1所示,包括以下步骤:

[0050] (1) 将含高硫铁黄铜矿在磨机中磨至-200目占74%,在磨矿过程中选择性地加入过氧化氢溶液调整矿浆中溶解氧含量,得到预定细度的矿浆;

[0051] (2) 加入丁黄药作为铜矿物捕收剂,石灰作为黄铁矿抑制剂,Z200作为浮选起泡剂,调整充气搅拌时间/强度,改变矿浆及矿物表面的化学环境;

[0052] (3) 通过一次粗选,两次精选和三次扫选,中矿依次返回,浮选分离后得到泡沫精矿和沉砂尾矿。

[0053] 其中,在磨矿过程中,过氧化氢的用量相对原矿石用量为50~150g/t;调整充气搅拌时间/强度,保持矿浆溶解氧含量为3.0~5.0mg/L。

[0054] 调浆过程中,石灰用量为2000~3000g/t,调节矿浆pH为11~12之间;丁黄药用量为20~40g/t,Z200用量为5~15g/t;精选过程中补加石灰总量为1000~2000g/t;扫选过程中补加丁黄药用量5~15g/t。

[0055] 按照以上流程和药剂用量,通过浮选试验得到的最终精矿指标列于表1。

[0056] 表1在不同H₂O₂用量下的铜精矿浮选指标

[0057]

	H ₂ O ₂ g/t	品位/%		回收率/%	
		Cu	S	Cu	S
实施例 1	50	17.55	33.00	86.44	9.07
实施例 2	100	17.45	35.00	90.43	10.12
实施例 3	150	18.23	34.60	88.20	9.34
对比例 1	0	16.56	30.56	72.33	7.45

[0058] 对比例1

[0059] 磨矿过程不添加H₂O₂,按照以上流程和药剂用量,通过浮选试验得到的最终精矿指标列于表1。

[0060] 由表1可知,当过氧化氢的用量相对原矿石用量为100g/t时,调整充气搅拌时间/强度,使得矿浆中溶解氧含量接近矿浆溶解氧含量的理想值,得到较优的浮选指标:Cu品位17.45%,S品位35.00%,Cu回收率90.43%,S品位10.12%。

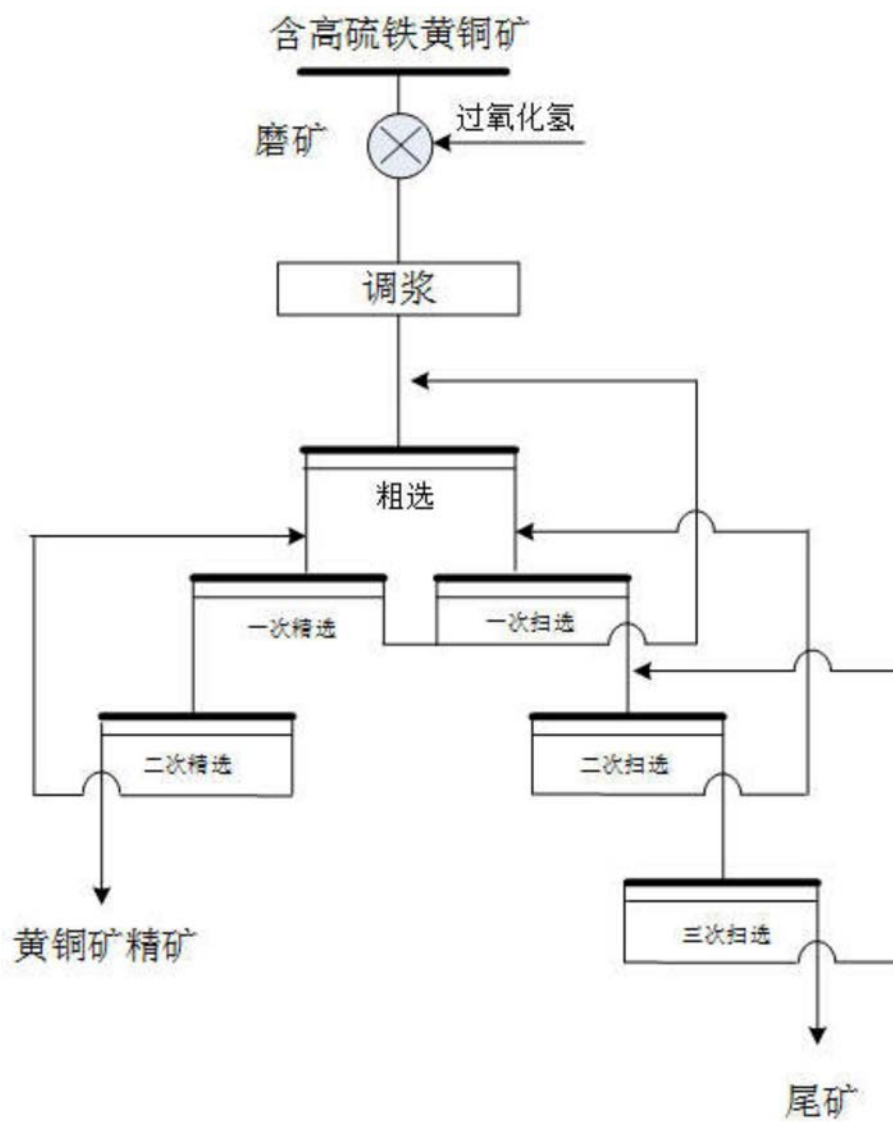


图1