

超细氰化尾渣中铜铅矿物颗粒界面性质

丘学民, 杨洪英, 陈国宝, 赵素兴
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 山东某冶炼厂氰化尾渣无法实现铜铅分选, 通过 XRD、激光粒度仪、浮选实验、FTIR、SEM-EDS、金相显微镜等方法, 研究了氰化尾渣铜铅矿物颗粒界面性质. 结果表明, 渣中主要矿物为方铅矿、黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿, 粒度小于 $38\ \mu\text{m}$ 质量分数为 95.61%. 氰化尾渣中的方铅矿和黄铜矿表面含有大量油状物, 此油状物被证明是机械润滑油. 黄铜矿表面吸附大量润滑油, 造成黄铜矿无法被氰化物抑制. 细颗粒方铅矿通过疏水作用力包裹在黄铜矿表面, 导致铜铅无法分选.

关键词: 氰化尾渣; 细粒浮选; 铜铅分离; 载体; 界面性质

中图分类号: TD 91 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)01-0058-05

Interface Characteristics of Lead and Copper Minerals from Ultra-fine Cyanide Tailings

QIU Xue-min, YANG Hong-ying, CHEN Guo-bao, ZHAO Su-xing

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: YANG Hong-ying, E-mail: Yanghy@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The copper-lead separation of cyanide tailings from Shandong Province is hardly possible in the process of flotation. XRD, laser particle size analyzer, flotation experiment, FTIR, SEM-EDS and microscope are used to investigate the interface characteristics of lead and copper minerals. The results show that the main minerals in the cyanide tailings are galena, chalcopyrite, pyrite and sphalerite. The mineral particles smaller than $38\ \mu\text{m}$ account for 95.61%. The surface of chalcopyrite and galena in the cyanide tailings contains plenty of oil component and it is proved to be lubricating oil. Chalcopyrite is covered with lubricating oil and isn't inhibited by cyanide. Ultra-fine galena particles are wrapped on the surface of chalcopyrite by hydrophobic force, and this makes the lead and copper unable to be separated.

Key words: cyanide tailing; fine particle flotation; copper-lead separation; carrier; interface characteristics

氰化尾渣是氰化提金过程中产生的固体废弃物, 是黄金矿山主要的尾矿. 由于氰化尾渣中残存有很多剧毒性氰化物及重金属等, 采用传统的尾矿库堆存方法对环境造成严重的危害^[1-3]. 氰化尾渣中含有大量有价元素, 如铅、锌、铜、银、金等, 回收氰化尾渣中的有价金属可实现资源综合利用, 缓解我国面临的资源紧缺的问题^[4]. 浮选法处理氰化尾渣是目前研究较多的技术, 可以较好实现资源回收. 但采用浮选法处理氰化尾渣存在

回收率低及生产不稳定等问题, 主要原因包括^[5]: 氰化物及其他药剂残存; 氰化尾渣化学元素及矿物组成不稳定; 表面严重过氧化; 细颗粒矿物容易泥化^[6]. 针对氰化尾渣浮选难回收问题, 需要深入地分析并制定出合理的工艺流程. 贺政等^[7]对银洞坡氰化尾渣中铅回收率低及锌无法回收进行了解析, 研究发现碳质矿物、易浮脉石及微细矿泥是造成浮选效果差的最突出原因. 周东琴^[8]对某氰化尾渣研究发现金主要以细粒形式

收稿日期: 2017-10-16

基金项目: 国家自然科学基金-辽宁联合基金资助项目(U1608254); 国家自然科学基金资助项目(51374066, 51304047); 辽宁省自然科学基金资助项目(2014020037).

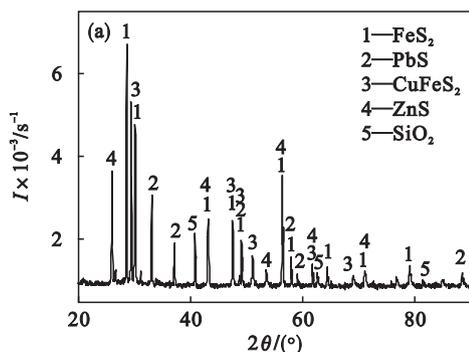
作者简介: 丘学民(1988-), 男, 福建上杭人, 东北大学博士研究生; 杨洪英(1960-), 女, 河北张家口人, 东北大学教授, 博士生导师.

赋存于黄铁矿中,提出再磨-强化浮选回收黄铁矿的工艺流程.山东某冶炼厂氰化尾渣中含有大量的铜、铅、锌等,企业通过浮选法回收其中的有价金属,但在实际生产过程中铜铅无法分选.本文通过激光粒度仪、XRD、FTIR、显微镜、SEM-EDS 等设备研究此氰化尾渣铜铅难分选原因,为实现氰化尾渣中的有价金属综合回收提供技术支持.

1 实验原料及实验方法

1.1 实验原料分析

实验所用的氰化尾渣为山东某黄金精炼厂提供,氰化尾渣主要化学成分(质量分数,%):Cu 3.61,Pb 17.20,Zn 2.11,Fe 35.92,S 40.43.此氰化尾渣属于高铜铅锌型,铅、铜、锌都有很高的回收价值.从图 1a 可知,氰化尾渣中矿物主要为硫化物,分别为黄铁矿(FeS_2)、方铅矿(PbS)、黄铜矿



(CuFeS_2)及闪锌矿(ZnS).从图 1b 可知,氰化尾渣粒度细,粒度小于 $10\ \mu\text{m}$ 占 35.61%,粒度小于 $20\ \mu\text{m}$ 占 61.34%,粒度小于 $38\ \mu\text{m}$ 占 95.61%.

1.2 实验方法

1) 浮选实验条件.实验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选机转速 $1\ 500\ \text{r}/\text{min}$,称取适量矿样置于 $500\ \text{mL}$ 的浮选槽内,加上适量的氰化废水(CN^- 质量分数为 $2.5\ \text{g}/\text{L}$,pH 约为 12),保证矿浆质量分数在 38% ~ 40% 之间,以氰化钠($500\ \text{g}/\text{t}$)、巯基乙酸钠($500\ \text{g}/\text{t}$)、硫化钠($2\ 000\ \text{g}/\text{t}$)为黄铜矿抑制剂,分别加入浮选槽后搅拌 $5\ \text{min}$,加乙基黄原酸钠($50\ \text{g}/\text{t}$)为捕收剂及 MIBC ($10\ \text{g}/\text{t}$)为起泡剂,搅拌 $5\ \text{min}$,刮泡 $5\ \text{min}$.

2) 乙醇清洗.氰化尾渣 $500\ \text{g}$,乙醇 $2\ 000\ \text{mL}$,搅拌清洗矿物表面,反复清洗三次.经过清洗后的氰化尾渣冷冻干燥去除乙醇后进行浮选实验.清洗液利用旋转蒸发仪在 $90\ ^\circ\text{C}$ 蒸馏,分离乙醇与杂质.

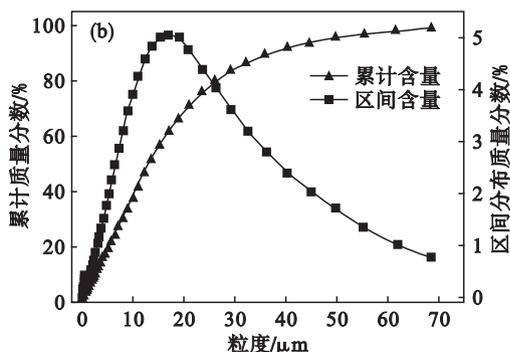


图 1 氰化尾渣分析结果

Fig. 1 Analysis results of cyanide tailings

(a)—XRD; (b)—粒度分布.

3) 浮选产品分析.溴化钾加压制作压片,在压片上滴加少量的提取物,进行红外测试.胶木粉分别与氰化尾渣矿粉和浮选精矿矿粉的质量比都为 4:1,且混合均匀,在 $150\ ^\circ\text{C}$, $0.5\ \text{MPa}$ 压制 $10\ \text{min}$,冷却至常温下取出.用 400,800,1 500 号的砂纸分别打磨 3,8,15 min,然后在抛光布上用金刚石抛光膏处理 $20\ \text{min}$.经过抛光的样品进行显微组织观察.

2 实验结果与讨论

2.1 浮选实验结果

氰化尾渣中含有大量的氰化物,生产实践证明氰化物对黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿具有强烈的抑制作用,同时氰化物对方铅矿在黄药体系中的浮选影响小.表 1 为“浮铅抑铜”工艺流程的实验结

果,浮选 pH 为 12,抑制剂为氰化钠、硫化钠、巯基乙酸钠.实验结果表明,以氰化钠为浮选抑制剂,铅的回收率超过 80%,铜的回收率大于 70%.以 $500\ \text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 巯基乙酸钠或 $2\ 000\ \text{g}\cdot\text{t}^{-1}$ 硫化钠为抑制剂,铅的回收率均低于 50%.采用“浮铅抑铜”的工艺流程,氰化物无法对铜矿物进行有效抑制,乙酸钠或硫化钠对铅矿物和铜矿物都具有强烈的抑制作用.氰化尾渣乙醇清洗后,以氰化物为抑制剂,铅的回收率大于 80%,铜的回收率小于 15%,铜铅分选效果良好.

2.2 红外检测

图 2 为氰化尾渣、乙醇处理后氰化尾渣、乙醇提取物及常见机械润滑油的红外光谱检测分析结果.氰化尾渣在 $1\ 438, 2\ 857.2, 2\ 926.35, 2\ 958.66\ \text{cm}^{-1}$ 具有较强吸收峰,说明氰化尾渣中存在烷基基团.经过乙醇处理后氰化尾渣多数红

表 1 氰化尾渣浮选实验结果(质量分数)
Table 1 Flotation experiment results of cyanide tailings(mass fraction) %

实验条件	回收率			品位		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
含氰废水	76.2	81.5	15.4	7.8	39.5	0.9
500 g/t 氰化钠	73.6	83.7	13.2	8.3	44.8	0.9
500 g/t 乙酸钠	32.1	53.3	5.7	6.4	50.6	0.7
2 000 g/t 硫化钠	22.5	39.8	4.5	6.7	56.1	0.8
乙醇清洗	14.4	81.1	16.8	1.8	48.7	1.2

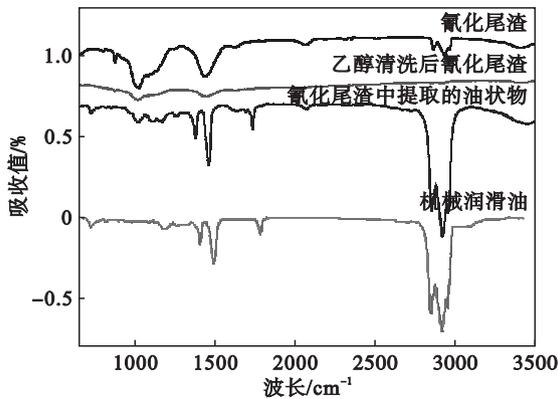


图 2 氰化尾渣、提取物、机械润滑油的红外光谱分析
Fig. 2 FTIR results of cyanide tailings before and after alcohol washing, oil extract and original lubricating oil

外吸收峰消失,一些红外吸收峰变弱,说明乙醇处理后氰化尾渣中某些物质溶于乙醇.乙醇清洗液进行蒸馏分离,残留物质为黄色油状物质,呈黏性,不溶于水.氰化尾渣中油状物质量分数为 4.28%,而浮选精矿中油状物质量分数为 8.71%,是因为浮选使油状物被富集于精矿中,说明油状物混合在铜铅矿物中.红外检测结果表明提取物在 2 857.5, 2 926, 2 958.7 cm^{-1} 有强吸收峰,此处为 $\text{R}-\text{CH}_3$ 的对称伸缩振动与反对称伸

缩振动的特征吸收峰.在 1 462.6 cm^{-1} 有较强吸收峰,此处为 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ 的剪式振动特征峰.在 1 735.9, 1 375.8, 1 015.9, 724.3 cm^{-1} 均有吸收峰,这些分别为 $\text{R}-\text{COOC}-\text{R}$ 的共轭振动特征吸收峰、 $\text{R}-\text{CH}_3$ 的移动变性振动特征峰、 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动特征峰、 $\text{R}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}$ 的平面摇摆特征峰.通过 OMNIC 软件对氰化尾渣中乙醇提取物红外光谱及机械润滑油红外光谱进行对比,两种物质的相似度为 98.67%,基本上可以判断氰化尾渣中的提取物为机械润滑油.

2.3 形貌与成分表征

从图 3a 中可知,氰化尾渣中的矿物主要为黄铁矿(py)、方铅矿(gl)、黄铜矿(cl)及闪锌矿(sp),矿物粒度细,所有矿物已经单体解离.黄铜矿表面不平整,氰化过程中被腐蚀严重,形成不规则的腐蚀溶洞,类似多孔的结构.图 3b 中点 P1 与 P2 为 EDS 分析取样点,点 P1 (Cu - 19.44%; Fe - 40.37%; S - 40.18%), P2 (Pb - 74.62%; S - 25.38%).从 EDS 分析结果可知,点 P1 矿物为硫化铜矿物,点 P2 矿物为硫化铅矿物.从图 4a 中可知浮选精矿中的主要矿物为方铅矿(gl)、黄铜矿(cl)、黄铁矿(py),其中黄铜矿表面被包裹一层薄薄的灰白色物质,包裹情况较致密.从

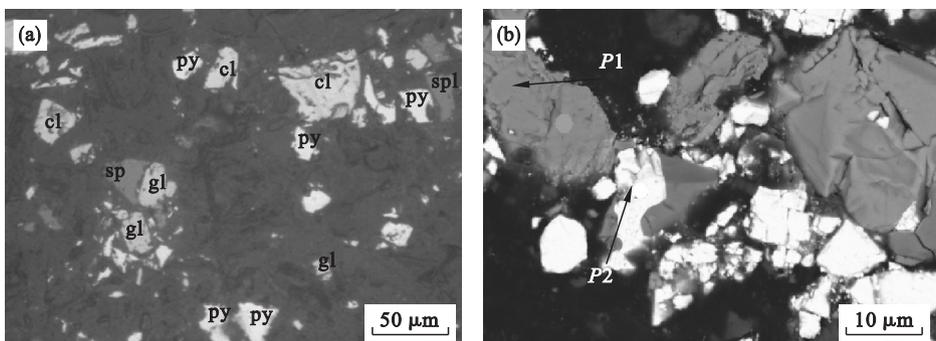


图 3 氰化尾渣的微观结构
Fig. 3 Microstructure of cyanide tailings
(a)—显微结构; (b)—SEM.

图 4b 中可知,一种矿物表面被包裹一层白色的物质,对被包裹矿物($P1$)与包裹层($P2$)进行 EDS 取样分析,点 $P1$ ($\text{Cu} - 25.52\%$; $\text{Fe} - 30.28\%$; $\text{S} - 44.2\%$), $P2$ ($\text{Pb} - 74.24\%$; $\text{S} - 25.76\%$)。从 EDS 分析结果可知点 $P1$ 为硫化铜矿物,点 $P2$ 为硫化铅矿物,在浮选精矿中硫化铜矿物表面被包裹一层薄薄的硫化铅矿物。图 5a 为氰化尾渣经过乙醇处理后浮选精矿的显微结构,从化学分析结

果可知,浮选精矿中铜矿物含量低,主要矿物为方铅矿(gl)、黄铜矿(cl)、黄铁矿(py),黄铜矿表面不存在其他物质。图 5b 中点 $P1$ 与 $P2$ 为 EDS 分析取样点,点 $P1$ ($\text{Cu} - 30.1\%$; $\text{Fe} - 27.37\%$; $\text{S} - 42.52\%$), $P2$ ($\text{Pb} - 74.32\%$; $\text{S} - 25.57\%$)。从 EDS 分析结果可知,点 $P1$ 矿物为硫化铜矿物,点 $P2$ 矿物为硫化铅矿物,硫化铜矿物表面没有硫化铅矿物的包裹。

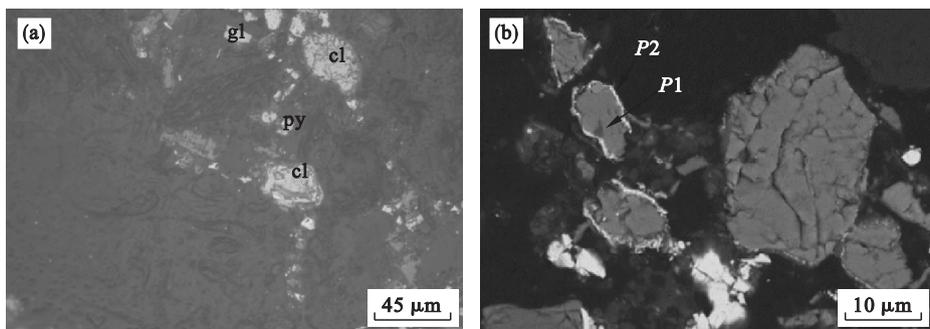


图 4 浮选精矿的微观结构

Fig. 4 Microstructure of flotation concentrates

(a) — 显微结构; (b) — SEM.

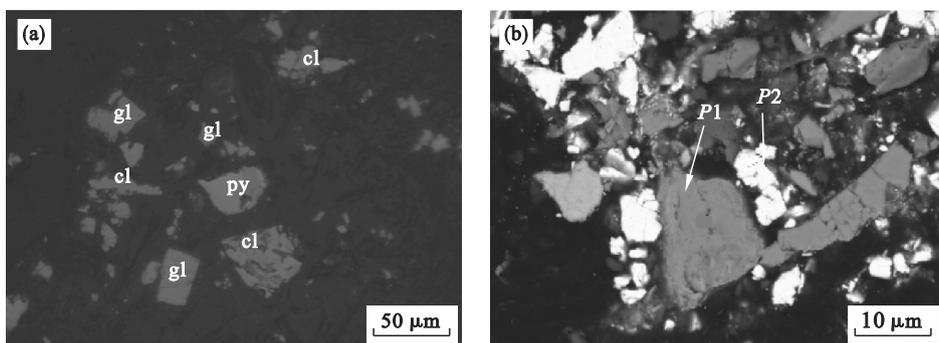


图 5 乙醇清洗后浮选精矿微观结构

Fig. 5 Microstructure of flotation concentrates after alcohol washing

(a) — 显微结构; (b) — SEM.

2.4 实验讨论

在高碱氰化物体系中,黄铜矿与方铅矿表面带大量相同的负电,无法产生静电相互吸引力^[9]. 实验研究及工业实践表明,氰化物对黄铜矿、黄铁矿、闪锌矿有强烈的抑制作用,加入捕收剂无法让黄铜矿表面疏水化^[10]. 氰化物的存在不会抑制方铅矿的可浮性,一些研究认为氰化物能够在一定程度上促进方铅矿的浮选^[11-12]. 红外光谱分析与乙醇清洗结果表明,氰化尾渣中含有大量的机械润滑油,通过浮选油状物质被富集于精矿中,说明油状物质混合在铜和铅矿物中. SEM 与显微结构表明,氰化尾渣中黄铜矿表面不存在方铅矿,加入捕收剂浮选后黄铜矿表面包裹一层薄薄的方铅矿. 当氰化尾渣经过乙醇清洗后浮选,浮选精矿中的铜矿物回收率从 76.21% 降到

14.36%,浮选精矿中黄铜矿表面不存在方铅矿. 通过实验可知造成氰化尾渣中的黄铜矿无法被抑制的原因可能是氰化尾渣中含有大量的机械润滑油. 氰化过程中由于氰化物对黄铜矿具有强烈的腐蚀作用,充气搅拌造成黄铜矿表面形成多孔性结构. 多孔性结构表面具有很强的吸附能力,矿浆中混入的机械润滑油被吸附在黄铜矿表面. 表面吸附有润滑油的黄铜矿表面呈现润滑油的特性,天然疏水性好,黄铜矿无法被氰化物及其他抑制剂抑制^[13]. 当用乙醇清洗氰化尾渣后,黄铜矿表面机械润滑油去除,黄铜矿重新被氰化物抑制. 在浮选过程中加入捕收剂后,方铅矿表面疏水性增强,小颗粒的方铅矿以黄铜矿为载体^[14],通过疏水作用力包裹在黄铜矿表面,与煤-油-金团聚^[15]相似.

3 结 论

1) 氰化尾渣中的矿物为方铅矿、闪锌矿、黄铜矿和黄铁矿,粒度小于 38 μm 质量分数为 95.61%,细颗粒矿物难浮选,易泥化。

2) 氰化尾渣中含有大量的机械润滑油,这些润滑油混合在铜铅矿物中。

3) 黄铜矿表面吸附大量润滑油,造成黄铜矿无法被氰化物抑制,矿物浮选特性改变。

4) 浮选阶段疏水化的细颗粒方铅矿以表面吸附润滑油的黄铜矿为载体,通过疏水力包裹在黄铜矿表面。

5) 氰化尾渣中铜铅难分选的原因是铜铅矿物混合有大量机械润滑油,细粒方铅矿包裹在黄铜矿表面,导致铜铅无法分选。

参考文献:

- [1] Donato D B, Nichols O, Possingham H, et al. A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife [J]. *Environment International*, 2007, 33(7): 974-984.
- [2] Eisler R. Cyanide hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review [R]. Laurel: Patuxent Wildlife Research Center, 1991.
- [3] Eisler R, Wiemeyer S N. Cyanide hazards to plants and animals from gold mining and related water issues [J]. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2004, 183(1): 21-54.
- [4] 赵洪冬,顾帼华. 氰化尾渣综合回收铜铅锌研究现状及展望[J]. *矿产综合利用*, 2013(5): 1-4.
(Zhao Hong-dong, Gu Guo-hua. Status and prospect of research on comprehensive recovering copper, lead and zinc from cyaniding residues [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(5): 1-4.)
- [5] 王宏军. 超细粒氰化尾渣多金属浮选实验研究与实践[J]. *金属矿山*, 2003(7): 50-52.
(Wang Hong-jun. Research and practice of multiple-metal flotation from superfine cyanidation residue [J]. *Metal Mine*, 2003(7): 50-52.)
- [6] Miettinen T, Ralston J, Fornasiero D. The limits of fine particle flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(5): 420-437.
- [7] 贺政, 赵明林, 王洪杰. 氰化尾渣中铅锌浮选影响因素及解决方案浅析[J]. *矿冶*, 2003, 12(3): 25-28.
(He Zheng, Zhao Ming-lin, Wang Hong-jie. Superficial views on the factors affecting flotation of lead-zinc minerals in cyanide residue and the concerned solutions [J]. *Mining & Metallurgy*, 2003, 12(3): 25-28.)
- [8] 周东琴. 某氰化尾渣中金的浮选回收实验研究[J]. *有色矿冶*, 2009, 25(1): 15-17.
(Zhou Dong-qin. The experiment study on recovering gold by flotation from a cyanide tailing [J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2009, 25(1): 15-17.)
- [9] Ma Y W, Han Y X, Zhu Y M, et al. Flotation behaviors and mechanisms of chalcopyrite and galena after cyanide treatment [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(12): 3245-3252.
- [10] Guo B, Peng Y J, Espinosa-Gomez R. Cyanide chemistry and its effect on mineral flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66/67/68: 25-32.
- [11] Yang X L, Huang X, Qiu T S. Recovery of zinc from cyanide tailings by flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 84: 100-105.
- [12] Seke M D, Pistorius P C. Effect of cuprous cyanide, dry and wet milling on the selective flotation of galena and sphalerite [J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(1): 1-11.
- [13] Fu J, Chen K, Wang H, et al. Recovering molybdenite from ultrafine waste tailings by oil agglomerate flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2012, 39(6): 133-139.
- [14] Valderrama L, Rubio J. High intensity conditioning and the carrier flotation of gold fine particles [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 52(4): 273-285.
- [15] Moses L B, Petersen F W. Flotation as a separation technique in the coal gold agglomeration process [J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(3): 255-264.