



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104080541 B

(45)授权公告日 2016.10.19

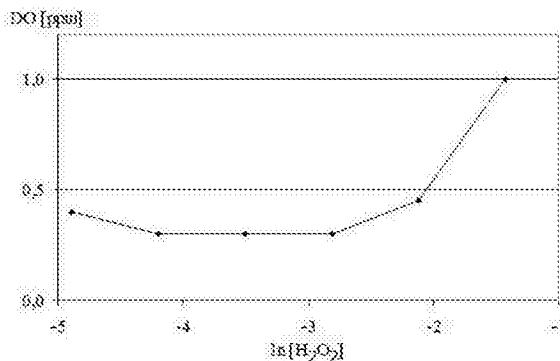
(21)申请号 201380006750.3  
 (22)申请日 2013.01.25  
 (65)同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 104080541 A  
 (43)申请公布日 2014.10.01  
 (30)优先权数据  
 61/591,839 2012.01.27 US  
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日  
 2014.07.25  
 (86)PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2013/051438 2013.01.25  
 (87)PCT国际申请的公布数据  
 W02013/110757 EN 2013.08.01  
 (73)专利权人 赢创德固赛有限公司  
 地址 德国埃森  
 (72)发明人 G·阿诺德 T·布朗 I·哈曼  
 A·希钦尔  
 (74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司  
 72002  
 代理人 于辉

(51)Int.Cl.  
 B03D 1/002(2006.01)  
 (56)对比文件  
 CN 1799698 A,2006.07.12,  
 CN 1085828 A,1994.04.27,  
 CN 101554618 A,2009.10.14,  
 CN 101658819 A,2010.03.03,  
 CN 101190426 A,2008.06.04,  
 CN 101585017 A,2009.11.25,  
 A Uribe-Salas等.Metallurgical  
 improvement of a lead/copper flotation  
 stage by pulp potential control.  
 《International journal of mineral  
 processing》.2000,  
 W.J.BRUCKARD.The flotation of  
 metallic arsenic as a function of ph and  
 pulp potential-A single mineral study.  
 《INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL  
 PROCESSING,ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS,  
 AMSTERDAM,NL》.2007,  
 审查员 程晓蕾

权利要求书1页 说明书12页 附图5页

(54)发明名称  
 通过氧化剂辅助的泡沫浮选法富集金属硫化物矿石

(57)摘要  
 本发明涉及可用于在金属硫化物矿石中富集需要的矿物的方法,其中所述矿石具有含硫化物脉石。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。



1. 处理金属硫化物矿石以将需要的矿物与含硫化物脉石分离的方法,所述方法包括:
  - a) 将所述矿石悬浮于水中并研磨所述矿石,由此形成矿浆;和
  - b) 通过泡沫浮选使所述矿浆中富集所述需要的矿物,其中在将氧气或空气气泡鼓入所述矿浆之前30秒内或者在将氧气或空气气泡鼓入所述矿浆期间,将过氧化氢添加至所述矿浆中,其中所添加的过氧化氢的最佳量是基于测量矿浆中溶解氧的含量来确定的。
2. 权利要求1的方法,其中在泡沫浮选期间持续添加所述过氧化氢,而不用所述过氧化氢预先调理所述矿浆。
3. 权利要求1的方法,其中添加过氧化氢后,不添加起泡剂、捕收剂、额外抑制剂或pH改性剂。
4. 权利要求1的方法,其中在添加至所述矿浆之前,所述过氧化氢是浓度为0.5-20重量%的水溶液。
5. 权利要求1的方法,其中在添加至所述矿浆之前,所述过氧化氢是浓度为0.5-5重量%的水溶液。
6. 权利要求1的方法,其中在添加至所述矿浆之前,所述过氧化氢是浓度为0.5-1重量%的水溶液。
7. 权利要求1的方法,其中在未调节pH的情况下添加所述过氧化氢。
8. 权利要求1的方法,其中所述需要的矿物富集在通过所述泡沫浮选形成的泡沫中。
9. 权利要求1的方法,其中所述需要的矿物为硫化铜。
10. 权利要求9的方法,其中所述含硫化物脉石为硫化铁。
11. 权利要求9的方法,其中通过泡沫浮选程序,在精矿矿浆中减少了不需要的矿物。
12. 权利要求1的方法,其中所添加的过氧化氢的量为0.01-0.5千克/吨矿石。
13. 权利要求12的方法,其中所添加的过氧化氢的量为0.03-0.3千克/吨矿石。
14. 权利要求1的方法,其中过氧化氢的最佳量是通过绘制溶解氧含量对所添加的过氧化氢的量的自然对数的图来确定的。
15. 权利要求14的方法,其中过氧化氢的最佳量为在所述图中的拐点处所添加的过氧化氢的量的0.5-10倍。
16. 权利要求11的方法,其中所述不需要的矿物包括砷和铋。

## 通过氧化剂辅助的泡沫浮选法富集金属硫化物矿石

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从具有含硫化物脉石的金属硫化物矿石中提高需要的基础矿物,尤其是铜的等级和回收率的方法。

### 背景技术

[0002] 从金属硫化物矿石中回收需要的矿物最常用的方式是通过包括泡沫浮选(Froth Flotation:A Century of Innovation,Fuerstenau,et al.eds.,Soc.Mining,Metallurgy and Exploration,2007)的程序。通常,将矿石悬浮在水中并使用研磨设备研磨至“解离尺寸”,即使需要的矿物暴露至浮选剂的作用的最大粒径(通常约50-200 $\mu\text{m}$ )。研磨的矿石形成矿浆,被送至浮选槽,所述浮选槽通常被布置在粗选机、清扫机和清洁器的工作台中。

[0003] 在泡沫浮选期间,将空气引入矿浆中作为微气泡提供表面用于附着相对疏水的矿物。然后这些矿物随气泡升至浮选槽的表面并除去。亲水的脉石颗粒较少吸附在气泡上因此易于留在矿浆中。可使用起泡剂(例如松油、聚乙二醇和聚氧石蜡)和pH改性剂(例如CaO、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaOH或H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HCl)提高分离。还可引入捕收剂(例如黄原酸盐、碳酸盐和脂肪酸)帮助促进矿物附着在气泡上。在更复杂的浮选流程中,可与泡沫产物(已知作为溢出物)或者与尾矿一起收集矿物、或者在底流收集矿物。此外,还可采用清扫机、吸尘器和再清洁槽,带有或不带有中间再研磨步骤。

[0004] 在复杂的金属硫化物矿石的浮选中矿浆的适当氧化是重要参数(Surface Chemistry of Froth Flotation,Jan Leja,Plenum Press(1982))。例如,已报道用氧化剂例如过氧化氢调理矿石浆体可用做将不需要的硫化铁、以及其他含铜矿物与需要的铜矿物分离的方法的一部分(US5,110,455和US5,295,585)。然而,不适当的氧含量可对分离和回收率产生不利影响。因此,进行氧化的条件对该富集程序的最终成功非常重要。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及在金属硫化物矿石的泡沫浮选期间添加氧化剂,优选过氧化氢以提高需要的矿物与不需要的含硫化物脉石的分离。在添加氧化剂以及矿浆进入浮选槽之前,可进行研磨、pH调节和添加其他化学品(起泡剂和捕收剂)。然而,重要的是,在浮选之前避免用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(或任何其他氧化剂)调理矿石矿浆,因为这可对回收率产生不利影响。

[0006] 待使用的氧化剂的合适量在给定矿石下可通过使用不同量的氧化剂以及测量在浮选料中的溶解氧含量(DO)来确定。通过将产生的DO对氧化剂浓度绘图,可确定应当添加的所述氧化剂的最佳量。具体是,提高氧化剂的量应当导致产生的DO急剧增长的点,即,DO相对ln[氧化剂]曲线的斜率显著增加(例如参看图10,过氧化氢作为氧化剂)。在该点氧化剂添加量的约0.5-10倍是在此描述的方法中可使用的最有利的氧化剂量。一旦已确定方法参数,其可用于相同矿石的未来处理中。

[0007] 一方面,本发明涉及处理金属硫化物矿石以将需要的矿物与含硫化物脉石分离的方法。需要的矿物可以是有价值的任何矿物,然而铜矿石和铜/金矿石是优选的。通常待除

去的含硫化物脉石是硫化铁,尤其是黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )。该方法包括将矿石悬浮在水中,然后将其研磨形成通常直径为50-200 $\mu\text{m}$ 的小颗粒,由此形成矿浆。然后使用本领域众所周知的程序,通过泡沫浮选使矿浆富集需要的矿物。该程序中将氧气或空气气泡鼓入矿浆中并收集富集了需要的矿物的精矿。为了提高分离,就在泡沫浮选之前(即30秒内)或优选泡沫浮选期间,将氧化剂加入矿浆中。优选地,通过泡沫浮选形成的泡沫中富集需要的矿物。在优化结果中避免调理矿浆是很重要的。此外,该程序可在不使用试剂例如石灰调节矿浆pH下进行。

[0008] 最优选的氧化剂是过氧化氢。其他可使用的氧化剂包括硝酸钠、次氯酸钠、重铬酸钾和过二硫酸钠。该氧化剂应当最优选在泡沫浮选程序期间持续添加,以及为了避免由于氧化剂的局部分解而降低回收率,应当以稀释形式添加。例如,过氧化氢优选以0.5-20重量%,更优选0.5-5重量%,更优选0.5-1重量%的浓度添加。在泡沫浮选期间持续添加低浓度氧化剂不仅可用于在此描述的方法而且也可用于富集矿石的其他程序。

[0009] 应当添加至矿浆中的氧化剂的量根据处理的矿石类型而变化。如上文建议的,一种测定最佳量的方法是在已添加各种量的氧化剂之后进行测量浆体中溶解氧含量的变化的试验。该试验的目的是确定在拐点的氧化剂量,即溶解氧的量对添加的氧化剂浓度的对数的曲线图中曲线斜率突然增加的点(例如参看图10)。添加的氧化剂量应当是在该量的一半和该量的10倍之间。在过氧化氢情况下,通常每吨研磨的矿石将使用0.01-0.5千克(并且更具体是0.03-0.3千克)过氧化氢(过氧化氢的重量是指100%过氧化氢)。

[0010] 尽管过氧化氢可作为一批或多批添加,最优选在泡沫浮选法期间持续添加。通常,添加速率应当在每吨矿石0.03千克和0.5千克/吨之间,更具体是0.03千克/吨和0.3千克/吨之间。每吨处理的矿石的添加速率将主要取决于矿石的组成和研磨机处理矿石的速率。

[0011] 在泡沫浮选之前可将起泡剂和捕收剂添加至浆体以提高分离和回收率。可使用的起泡剂实例包括松油、聚乙二醇和聚氧石蜡(polyoxyparafins)。可使用的捕收剂实例包括黄原酸盐、碳酸盐和脂肪酸。

[0012] 另一方面,本发明涉及对使金属硫化物矿石(尤其是具有含硫化物脉石的矿石)富集需要的矿物的方法的改进。该方法的特征在于以下步骤:a)将矿石悬浮在水中并(通常通过研磨至50-200 $\mu\text{m}$ 的粒径)将其研磨形成矿浆;b)通过将氧气和空气气泡鼓入已添加过氧化氢的矿浆中进行泡沫浮选,并从矿浆表面收集富集需要的矿物的精矿组合物。所述改进包括在泡沫浮选期间,或者就在泡沫浮选之前(30秒内)添加包含0.5-20重量%的过氧化氢的过氧化氢水溶液。所述过氧化氢溶液优选包含0.5-5重量%,更优选0.5-1重量%的过氧化氢。所述过氧化氢溶液优选在泡沫浮选期间持续加入。

[0013] 在改进的程序中使用的参数基本上与以上讨论的那些相同。氧化剂应当在未对浆体进行任何调理的情况下加入并且不必通过添加石灰或其他类似pH调节剂来调节pH。虽然氧化剂可一批添加或多个批次添加,其应当优选以上述讨论的浓度持续添加。通常,添加速率应当在0.01千克每吨矿石和0.5千克/吨之间,更具体是在0.03千克/吨和0.3千克/吨之间。每吨处理的矿石添加的速率取决于矿石的组成和研磨机处理矿石的速率。优选富集的矿物是硫化铜和金,并且通过该方法要分离的典型的含硫化物脉石是硫化铁,尤其是黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )。除了提高需要的基础金属的等级或回收率的有益效果之外,该方法还具有除去不需要的或潜在有害的杂质例如砷的作用。任选地,起泡剂和/或捕收剂,例如以上所列的

那些,可加至浆体以改进分离。

[0014] 另一方面,本发明涉及在金属硫化物矿石浆体泡沫浮选期间使用上述方法提高含硫化物脉石的亲水性的方法。该变体可用于帮助促进脉石与需要的矿物的分离。

#### 附图说明

[0015] 图1显示了在实施例1、2和4中描述的浮选实验中铜等级(y轴)对铜回收率(x轴)绘制的曲线图。该图显示在标准条件下在100克/吨和200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下获得的曲线图。该制备未用过氧化氢调理。

[0016] 图2显示了在实施例1、3和5中描述的浮选实验中铜等级(y轴)对铜回收率(x轴)绘制的曲线图。该图显示在标准条件下在100克/吨和200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下获得的曲线图。含有过氧化氢的制备在浮选过程之前用该试剂调理15分钟。

[0017] 图3为在实施例1、2和4中处理的矿石在标准条件下在100克/吨和200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下硫化铁回收率(IS, y轴)对铜回收率(x轴)绘制的图表。处理是在没有调理下进行。

[0018] 图4为在实施例1、2和4中处理的矿石在标准条件下在100克/吨和200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下非硫化物脉石回收率(NSG, y轴)对铜回收率(x轴)绘制的图表。处理在没有调理下进行。

[0019] 图5为在实施例1、2和4中处理的矿石在标准条件下在100克/吨和200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下砷回收率(y轴)对铜回收率(x轴)绘制的图表。处理在未调理下进行。

[0020] 图6为对于将H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>添加至实验7-10和12-15中所描述的纯黄铁矿和纯黄铜矿的含水浆体中的实验,溶解氧浓度(DO, y轴)对添加的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量的对数(以克/吨矿物表示, x轴)绘制的图表。

[0021] 图7为在实施例16-20中描述的浮选实验中铜等级(y轴)对铜的回收率(x轴)绘制的图表。该图显示在标准条件下在50-200克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下获得的曲线。该制备没有用过氧化氢调理。

[0022] 图8显示了在实施例24-29描述的浮选实验中在相同摩尔O<sup>2-</sup>剂量比例下使用各种氧化剂的铜等级(y轴)对铜回收率(x轴)绘制的曲线。

[0023] 图9显示了在实施例30-36描述的浮选实验中铜等级(y轴)对铜回收率(x轴)绘制的曲线。该图显示在标准条件下在7.5-240克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>不存在下和存在下获得的曲线。该制备未用过氧化氢调理。

[0024] 图10为在实施例30-36中溶解氧的浓度(DO, y轴)对添加的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量的自然对数(以千克/吨矿石表示, x轴)绘制的图表。

[0025] 定义

[0026] 以下所提供的定义帮助理解本发明。在此所用的术语除非有相反说明或明确说明或由上下文说明,应用本术语。

[0027] 矿石

[0028] 天然存在的矿物,从其中可提取通常基于商业基础的金属和某些其他元素(例如磷)。金属可以元素形式存在于矿石中,但是它们更通常作为氧化物、硫化物、硫酸盐或硅酸盐存在。

[0029] 铜/金矿石

[0030] 含有足够的铜和金的矿石,使从该矿石提取金属具有经济可行性。

[0031] 矿物

[0032] 矿物是在矿石中发现的具有特征结构和特定物理性质的天然存在的固体物。矿物可以是金属或非金属的,例如金属硫化物。

[0033] 泡沫浮选

[0034] 泡沫浮选是在进料中通过利用其表面性质差异分离各种矿物的方法。分离通过将空气泡鼓入矿物矿浆中来实现。通过使用各种试剂调节矿浆的化学性质,有价值的矿物可变为嗜气性(空气-需要)而脉石矿物变为疏气性(水需要)。通过将有价值的矿物粘附在空气泡上而发生分离,所述气泡在矿浆表面上形成泡沫浮动。

[0035] 起泡剂

[0036] 起泡剂是添加至矿物矿浆的化合物或组合物,其提高在空气泡鼓入矿物矿浆时所形成的泡沫的量和稳定性。

[0037] 捕收剂

[0038] 捕收剂是添加至矿物矿浆的化合物或组合物,其提高粘附在鼓入矿物矿浆中的空气泡上的需要的矿物的量。

[0039] 抑制剂

[0040] 抑制剂为添加至矿物矿浆的化合物或组合物,其降低粘附在鼓入矿物矿浆中的空气泡上的脉石的量。

[0041] 选矿

[0042] 选矿是将研磨的矿石分离为两个物流的过程:富集需要的矿物的精矿和尾矿废料。选矿是在生产过程中的重要经济步骤,因为其降低了必须运输至熔炉和冶炼厂并在其中处理的材料体积。

[0043] 矿石浆体的调理

[0044] 矿石浆体的调理是指在进入浮选槽之前,用试剂例如抑制剂、起泡剂、活化剂、捕收剂、pH调节剂等处理矿石浆体一定的时间,以提高分离。

[0045] 脉石

[0046] 脉石是在矿石中的物质,其不是需要的矿物。脉石通常具有很小的经济价值,或基本上没有经济价值。

[0047] 等级

[0048] 等级是在给定质量的矿石中需要的物质的质量。

[0049] 研磨

[0050] 通常,在矿物处理的初始阶段,将来自矿井的矿石机械降低尺寸以提高选矿过程的效率。一般使用两种类型的研磨机。自磨机简单翻滚矿石以实现需要的颗粒尺寸,而其他研磨机使用附加介质,例如钢球或棒条,以帮助研磨。

[0051] 矿浆

[0052] 将研磨的矿石和水混合形成矿浆。在本发明中,术语“浆体”、“矿石浆体”、“矿浆”和“矿石矿浆”全部可交换使用。

[0053] 回收率

[0054] 相对于最初存在的量,泡沫浮选法获得的需要的矿物的量为回收率。为了最小化需要处理的物质的体积,回收材料的等级应尽可能高。

[0055] 副产物

[0056] 副产物为在主要提取另一种物质的方法中产生的具有一些经济价值的物质。例如金可作为铜矿开采产生的副产物。

[0057] 尾矿

[0058] 尾矿是当最有经济价值的物质已在选矿过程中被除去时残留在矿石中的细颗粒。

### 具体实施方案

[0059] 本发明涉及通过使用氧化剂例如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含硫化铜的矿物的铜矿石,或含硫化铜矿物和伴生的金的铜/金矿石。在该矿石中含硫化物脉石通常为硫化铁例如黄铁矿。不受任何特殊理论束缚,认为氧化剂改变了脉石硫化物化合物的表面以使其更亲水。以下通过过氧化氢说明氧化黄铁矿( $\text{FeS}_2$ )的氧化。

[0060]  $\text{FeS}_2 + 7.5\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

[0061] 当氧化剂添加至矿浆中时,首先被改变其表面化学性质的硫化铁通常是黄铁矿,最常见的硫化物矿物。如果进一步增加氧化剂的浓度,氧化反应将继续与其他硫化铁物种例如砷黄铁矿和磁黄铁矿发生。继续添加氧化剂将最终改变这些金属硫化物的表面化学性质使它们更亲水并且不易于存在于泡沫中回收的精矿中。添加太多氧化剂可导致需要的金属硫化物矿物例如黄铜矿的表面改性,这将增加该矿物损失到尾矿中。添加氧化剂还可改变存在于矿石中的砷化合物和铋化合物例如砷黄铜矿的表面化学性质,使其更亲水且不易于存在于泡沫中回收的精矿中。

[0062] 本发明特别重要的特征是在泡沫浮选之前没有、或基本上没有用氧化剂调理矿石,因为这可对回收率产生不利影响。通过在其他试剂例如起泡剂或捕收剂的存在下通过培育矿石浆体进行的调理仍可发生,但是氧化剂例如过氧化氢不应当存在。虽然pH改性剂例如石灰可用于调理浆体,但不需要包括这种试剂,并且如果不用它们的话,可降低矿石处理的成本。

[0063] 优选地,当氧气或空气气泡鼓入浆体中时将所述氧化剂直接加至浮选槽中,没有用氧化剂预先调理浆体。然而,次优选的是,就在泡沫浮选之前(30秒内)进行添加。氧化剂优选在泡沫浮选期间持续添加。在添加氧化剂之前,可进行研磨、pH调节(如果使用),以及添加其他化学品(起泡剂和捕收剂)。所有这些其他步骤,包括生产适用于矿物富集的矿石浆体,都使用在采矿领域众所周知的方法进行。优选地,添加氧化剂之后不添加起泡剂、捕收剂、额外抑制剂或pH改性剂。最优选地,在添加其他浮选助剂例如起泡剂、捕收剂、额外抑制剂或pH改性剂之后添加氧化剂。

[0064] 优选的氧化剂为过氧化氢。可使用的其他氧化剂包括硝酸钠、次氯酸钠、重铬酸钾和过二硫酸钠。氧化剂优选不是分子氧。氧化剂应当最优选在泡沫浮选程序期间持续添加,并且应当以稀释的形式添加,以避免由于氧化剂的局部分解而降低回收率。例如过氧化氢优选以0.5-20重量%,更优选0.5-5重量%,更优选0.5-1重量%的浓度添加。

[0065] 添加至矿石浆体中的氧化剂的量是测定达到的富集程度的重要因素。例如,0.01-

0.5千克过氧化氢每吨矿石将预期产生正面结果。然而,添加的氧化剂的最佳量将根据组成矿石的成分而变化。为了评估给定矿石下待添加的氧化剂的量,该矿石应当在增加氧化剂的量的情况下通过泡沫浮选处理,同时测量浆体的溶解氧含量。绘制结果应当提供例如在图10中显示的添加过氧化氢的曲线。从该图可以看出,随着添加的过氧化氢的量增加,达到拐点,在该点曲线的斜率突然增加。为了方便起见,在此将拐点定义为在曲线中斜率至少加倍的点。将在该点处浆体中氧化剂的量表示为“x”,待使用的氧化剂的量优选为 $0.5x-10x$ 。这可通过在一个批次或多个批次中将需要量的氧化剂加至浆体中达到,或通过在泡沫浮选期间连续添加氧化剂而达到。应注意的是,一旦达到优选范围,这可然后用于处理从相同的矿石类似制备的浆体。如果矿石的组成改变,可重复该程序以确定氧化剂新的最佳量。

[0066] 如果需要,来自最初处理步骤的尾矿可通过泡沫浮选进一步处理以试图回收额外的矿物。由于尾矿比初始的矿石具有更低等级,则待添加的过氧化氢的优选范围应当使用上述程序单独测定。

[0067] 实施例

[0068] 实施例1-5

[0069] 使用实验室Magotteaux®研磨机将斑岩铜/金矿石在水的存在下研磨成 $200\mu\text{m}$ 的粒径P80。矿石的大量试验得出以下结果:0.84%Cu,20.9%Fe,562ppm As,0.40ppm Au,147ppm Mo和4.1%S。

[0070] 将得到的矿石矿浆转移至浮选槽并混合两分钟以均质化。以5克每吨的量添加黄原酸盐捕收剂(2:1戊基黄原酸钾和异丁基黄原酸钠)以及以100克或200克过氧化氢(100%)每吨的量添加1重量%的过氧化氢水溶液。然后将矿浆调理0或15分钟。添加五滴购自Cytec的OTX140起泡剂(二异丁基二硫代磷酸钠)并通过添加石灰保持pH在10.8。经30秒、1.5、2.0和4.0分钟间隔收集四次精矿,总计浮选时间为8分钟。通过每10秒用手从矿浆表面刮掉泡沫来收集每个精矿。监控整个试验的pH、氧化还原电势Eh、溶解氧含量以及矿浆温度。

[0071] 实施例1-5的结果示于下表1和表2以及图1-5中。在图1-5中的数据点是指通过浮选获得的结合时间的精矿。可以看出,明显提高的铜等级可归功于提高了相对硫化铁(黄铁矿)的铜选择性。总之,添加过氧化氢提高了精矿的铜等级。具体是,在85%的铜回收率时,精矿铜等级的改进比没有过氧化氢提高3.7%(表1和图1)。另外,铜等级/回收率曲线显示铜的浮选比例随未调理的过氧化氢的添加而增加,而在浮选之前矿浆的调理对铜浮选响应具有负面影响。

[0072] 过氧化氢除了提高精矿等级之外,还有利于铜的回收率。具体是,与标准物相比,在8%精矿铜等级下,对于所有过氧化氢试验,铜回收率明显高(表2)。

[0073] 虽然添加过氧化氢提高了相对硫化铁的铜的选择性,但是由于在该矿石(和许多其他矿石)大比例的金与硫化铁共生,因此担心金的回收率可能降低。然而,就标准试验,未调理下添加过氧化氢提高了金的回收率,并且表1和表2显示了与标准物相比,类似的金等级。

[0074] 就标准试验而言,所有过氧化氢试验中硫化铁回收率较低。然而,调理结合每吨矿浆添加100克和200克 $\text{H}_2\text{O}_2$ 增加了回收硫化物的趋势(表3中显示了铜相对于硫化铁的选择性)。

[0075] 除了提高对硫化铁的选择性,在任意给定的铜回收率下在浮选期间过氧化氢的处理还导致低级的非硫化物脉石(NSG)(参看图4)。

[0076] 砷黄铁矿( $\text{FeAsS}$ )是在矿石中最常见的砷矿物并且也是随着铜矿、金矿、银矿和铅/锌矿开采的副产物。在一些铜矿石体中存在不同含量的砷并且是铜熔炼过程中当排放物释放至大气时的重要环境有害物。在矿石中的砷包含在铜-砷硫化物矿物中,例如硫砷铜矿和砷黝铜矿。高砷含量可降低精矿的价值因此极需要除去它。表1和图5显示了在85%铜回收率下显著的砷降低。

[0077] 表1:在85%的铜回收率下,铜和金精矿等级以及金和稀释液的回收率

[0078]

实施例	添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 调理时间	等级		回收率				
		Cu %	Au ppm	Au %	Mo %	As %	IS %	NSG %
1* 标准物	0 克/吨, 15 分钟	7.9	3.2	69.4	43.8	63.4	76.0	2.6
2	100 克/吨, 0 分钟	11.6	4.4	72.7	34.2	31.4	40.7	1.8
3*	100 克/吨, 15 分钟	10.7	3.9	68.4	40.2	29.0	43.4	2.2
4	200 克/吨, 0 分钟	8.8	3.9	77.3	41.0	42.3	58.6	2.9
5*	200 克/吨, 15 分钟	9.8	3.7	68.1	36.2	33.4	45.4	2.7

[0079] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0080] 表2:在8%的精矿铜等级下,铜和金的回收率以及精矿金和稀释液的等级

[0081]

实施例	添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 调理时间	回收率		等级				
		Cu %	Au %	Au ppm	Mo ppm	As ppm	IS %	NSG %
1* 标准物	0 克/吨, 15 分钟	82.8	67.5	3.2	670	3812	49.8	26.3
2	100 克/吨, 0 分钟	91.7	84.2	3.2	664	2261	29.5	46.9
3*	100 克/吨, 15 分钟	91.0	78.7	3.0	756	1983	28.8	47.7
4	200 克/吨, 0 分钟	90.7	83.7	3.5	685	2635	37.2	39.1
5*	200 克/吨, 15 分钟	90.6	76.9	3.1	661	2116	29.9	46.5

[0082] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0083] 实施例6-15

[0084] 用过氧化氢对“纯”矿物黄铁矿和黄铜矿施以氧化处理。pH通过添加石灰保持在目标值11。该方法的目的是分离用不同浓度氧化剂处理的每种测试矿物的行为。表3和表4中

的实施例6-15说明在添加过氧化氢导致溶解氧增加之前,黄铁矿比黄铜矿消耗更多氧化剂。

[0085] 图6显示与黄铜矿相比,纯黄铁矿矿石“需要”更多过氧化氢来氧化。黄铜矿仅需要约0.34克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用于DO急剧增加(因而使其更亲水),而在浆体中黄铁矿需要更高量(3.4克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)来产生类似效果。该DO差别表明通过浮选黄铜矿以及在尾矿中除去黄铁矿应当可以分离这些种类。

[0086] 表3:用过氧化氢处理的纯黄铁矿矿物

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	DO ppm	pH	Eh mV	温度 °C
6	0	0.46	10.9	148	20.8
[0087] 7	0.034	0.53	11.0	86	19.1
8	0.34	0.52	11.0	153	18.3
9	3.4	0.53	10.8	119	21.3
10	34	3.01	10.8	211	22.8

[0088] 注:DO=溶解氧,Eh=氧化还原电势

[0089] 表4:用过氧化氢处理的纯黄铜矿矿物

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	DO ppm	pH	Eh mV	温度 °C
11	0	0.49	10.9	132	24.1
[0090] 12	0.034	0.59	11.0	125	18.8
13	0.34	0.57	11.1	124	22.2
14	3.4	1.28	10.9	181	21
15	34	1.99	10.8	214	25.2

[0091] 注:DO=溶解氧,Eh=氧化还原电势

[0092] 实施例16-20

[0093] 如实施例1-5描述的进行实施例16-20,使用不同矿石并添加不同量的过氧化氢,没有调理时间。它们用来检测足以过度氧化矿石的过氧化氢的量。换句话说,使用的过氧化氢的最高量还应当氧化黄铜矿并因此使其与其他硫化物亲水。在50、80、120和200克/吨过氧化氢下,用120克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>使铜等级达到最大,200克/吨提供差的结果,表明发生过度氧化(参看表5和表6,图7)。

[0094] 表5:在86的%铜回收率下,铜和金精矿等级以及金和稀释液的回收率

[0095]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	等级		回收率				
		Cu %	Au ppm	Au %	Mo %	As %	IS %	NSG %
16*	0	9.3	3.4	67.8	32.7	41.0	53.8	2.6
17	50	11.0	4.0	69.3	29.0	30.7	42.9	1.9
18	80	10.8	3.6	63.7	26.5	24.9	34.8	2.7
19	120	11.0	4.0	66.5	32.8	26.3	35.0	2.5
20	200	8.8	3.9	77.3	41.0	42.3	58.6	2.9

[0096] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0097] 表6:在8%的精矿铜等级下,铜和金的回收率以及精矿金和稀释液的等级

[0098]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	回收率		等级				
		Cu %	Au %	Au ppm	Mo ppm	As ppm	IS %	NSG %
16*	0	89.6	74.4	3.0	629	2783	37.7	38.6
17	50	90.3	78.5	2.9	546	2118	30.8	45.6
18	80	90.7	74.8	2.8	507	1733	25.3	51.2
19	120	90.7	77.0	3.0	609	1864	25.5	51.0
20	200	90.7	83.7	3.5	685	2635	37.2	39.1

[0099] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0100] 实施例21-23

[0101] 如实施例1-5描述的进行实施例21-23,使用锻钢介质研磨之后使用不同的铜/金矿石。乙基黄原酸钠用作捕收剂并在研磨后以15克每吨矿石添加。将矿浆转移至浮选槽中并调理2分钟。然后将浆体用35克乙基黄原酸钠和购自Huntsman的30克每吨的POLYFROTH<sup>®</sup>H27起泡剂进一步调理。将需要浓度的过氧化氢(0、50和100克每吨)加至浮选料中并立刻开始浮选。在该组试验中,未添加石灰调节pH。浮选在8.1的自然pH下发生。结果示于以下表7和表8中。

[0102] 添加过氧化氢增加了浮选料中的溶解氧,以及矿石对浮选响应。累积的铜和金回收率分别增加2.6%和7.0%。铜等级也增加了1.5%。

[0103] 在73%铜回收率和50克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>下,铜等级增加3.5%并且硫化砷和硫化铁回收率分别降低3%和0.7%。在18%铜等级和50克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>下,铜回收率增加4.5%并且金回收率增

加9.4%。

[0104] 表7:在73%的铜回收率下,铜和金的等级,金、钼和稀释液的回收率

[0105]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	等级		回收率					
		Cu %	Au ppm	Au %	Mo %	As %	S %	IS %	NSG %
21* 标准物	0	17.4	5.3	59.1	11.3	12.7	69.5	68.2	4.4
22	50	20.9	6.5	62.7	9.7	9.7	68.9	67.5	2.2
23	100	22.1	6.6	55.8	8.9	11.1	69.0	67.5	2.1

[0106] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0107] 表8:在18%铜等级下,铜和金的回收率,金、钼和稀释液的等级

[0108]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	回收率		等级					
		Cu %	Au %	Au ppm	Mo ppm	As ppm	S %	IS %	NSG %
21* 标准物	0	72.2	58.1	5.5	78	125	15.0	19.6	57.8
22	50	76.7	67.5	5.7	84	110	15.1	19.7	57.8
23	100	77.8	61.5	5.5	89	131	14.8	19.1	58.3

[0109] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0110] 实施例24-29

[0111] 如实施例1-5描述的进行实施例24-29,使用锻钢介质研磨之后使用不同的氧化剂和不同的铜/金矿石。将研磨的矿浆从实验室研磨机转移至5升浮选槽中并混合两分钟使矿浆均匀。然后将浆体以10升/分钟曝气12分钟以在浮选之前达到设备氧要求。然后将矿浆用购自Chemical&Mining Services Pty的16.5克/吨异丙基乙基硫羰基氨基甲酸钠和二硫代磷酸钠的混合物以及5滴IF52起泡剂(异丁基甲基甲醇)调理2分钟。间隔30秒、1.5、3.0和5.0分钟收集四次精矿,总计浮选时间为10分钟。通过用手每10秒从矿浆表面刮掉泡沫来收集每个精矿。在相同摩尔O<sup>2-</sup>剂量率下使用氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、NaNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>和NaOCl,假设以下O<sup>2-</sup>当量用于氧化剂:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0.5,NaNO<sub>3</sub>=0.5,Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>=0.5,K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>=1和NaOCl=0.25。将氧化剂添加至浮选料中并立即开始浮选。浮选在8.0的自然pH下进行,未添加石灰。结果示于表9和图8。

[0112] 总之,添加氧化剂提高了精矿铜的等级。在85%铜回收率下,精矿铜等级的提高比未用氧化剂高5.0%。

[0113] 表9还说明将金等级提高高达5.1ppm。铜和金的精矿等级在85%铜回收率下提高的同时,对于所有测试的氧化剂硫化铁回收率基本上较低。除了提高相对硫化铁的选择性之外,在浮选期间添加氧化剂还导致低级非硫化物脉石(参看表9)。

[0114] 表9:在85%的铜回收率下,铜和金的精矿等级以及金和稀释液的回收率

[0115]

实施例	氧化剂	等级		回收率			
		Cu %	Au ppm	Au %	S %	IS %	NSG %
24*	无	16.9	23.7	57.0	50.2	14.4	3.5
25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	19.1	26.6	48.4	49.4	6.6	3.0
26	NaNO <sub>3</sub>	20.4	28.4	29.7	46.6	10.4	2.0
27	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	21.9	28.9	53.0	49.1	13.7	1.5
28	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	21.9	26.8	51.2	49.7	13.6	1.6
29	NaOCl	18.8	28.4	58.4	51.2	19.1	2.2

[0116] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0117] 实施例30-36

[0118] 如实施例1-5描述的进行实施例30-36,使用铸钢介质研磨之后使用不同的矿石。在试剂添加之前,将浮选料曝气7分钟以模拟车间条件。乙基黄原酸钠用作捕收剂并在研磨后以21克每吨矿石加入。将矿浆转移至浮选槽中并调理两分钟。将浆体与购自Huntsman的5克每吨的POLYFROTH<sup>®</sup>H27起泡剂混合。在该组试验中,添加石灰调节pH值为9.7。将需要量的过氧化氢(0、7.5、15、30、60、120和240克每吨)添加至浮选槽中并立刻开始浮选。结果示于表10和图9中。

[0119] 在120克/吨过氧化氢下,相对未添加的实施例,在96%的恒定回收率下铜等级增加1.8个百分点,而在15%铜等级下回收率增加0.9个百分点。添加120克/吨H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时铜等级达到最大,而进一步增加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的量至240克/吨则提供较差的结果。

[0120] 表10:在96的%铜回收率下铜精矿的等级和稀释液的回收率

[0121]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	等级	回收率				
		Cu %	Zn %	Fe %	S %	IS %	NSG %
30*	0	12.9	78.4	26.7	34.1	15.5	9.5
31	7.5	13.7	67.4	27.2	32.5	18.5	8.3
32	15	13.8	67.8	26.9	33.5	15.5	8.9
33	30	13.5	64.4	26.6	33.2	16.4	9.0
34	60	13.7	72.0	27.8	33.6	14.9	9.2
35	120	14.7	71.8	27.2	33.2	15.7	6.5
36	240	13.5	67.4	27.0	32.5	14.0	8.6

[0122] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0123] 表11:在15%的铜等级下铜的回收率和稀释液的等级

[0124]

实施例	添加的 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 克/吨	回收率	等级		
		Cu %	Zn %	IS %	NSG %
30*	0	95.9	0.37	19.5	31.8
31	7.5	95.6	0.32	24.4	30.3
32	15	96.0	0.33	21.3	31.7
33	30	96.0	0.32	22.9	32.3
34	60	96.1	0.34	18.9	33.3
35	120	96.8	0.33	20.4	33.7
36	240	95.9	0.34	19.7	33.2

[0125] 注:\*不是根据本发明,IS=硫化铁,NSG=非硫化物脉石

[0126] 图10显示了溶解氧(DO)浓度对以千克/吨矿石表示的添加的过氧化氢的量的自然对数的绘图。斜率相对平坦直到0.12千克/吨,然后随添加的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量增加变的更陡。

[0127] 在此引用的全部文献通过援引全部并入本文。现在已充分描述了本发明,但应理解本领域技术人员可在宽的相当范围内的条件、参数等下实践本发明,而不影响本发明或者其实施方案的精神或范围。

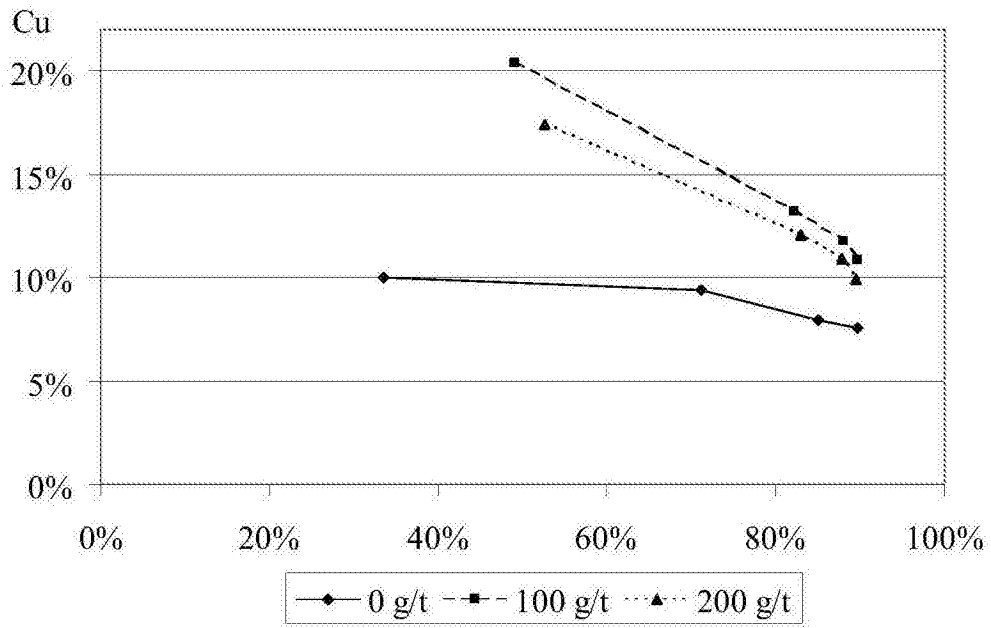


图1

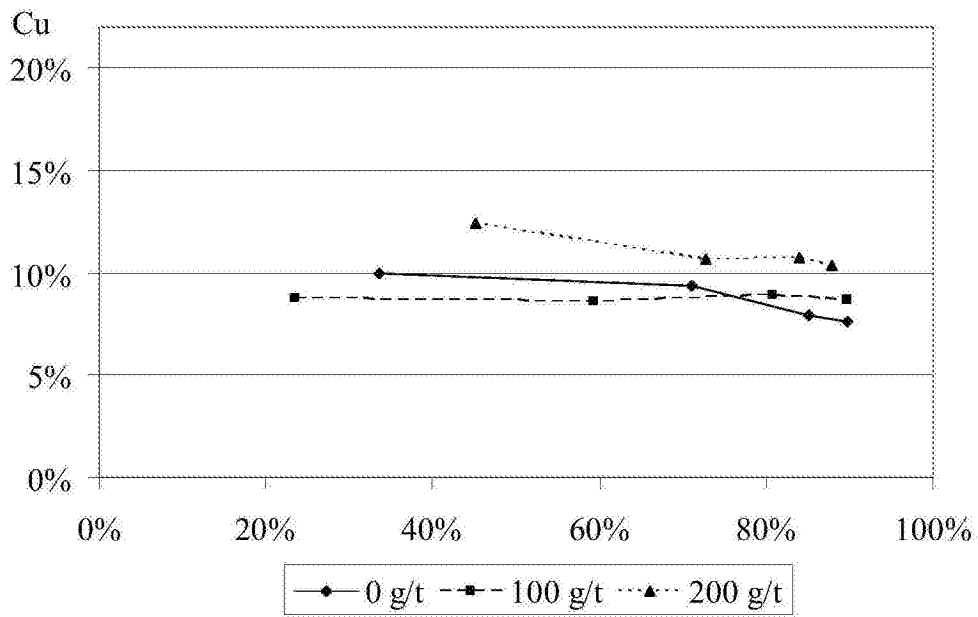


图2

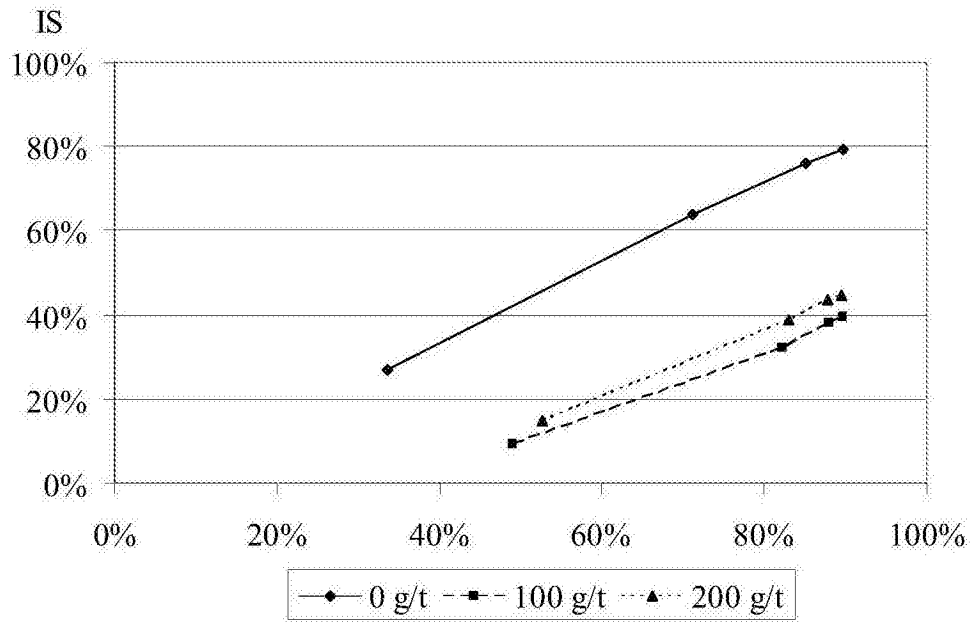


图3

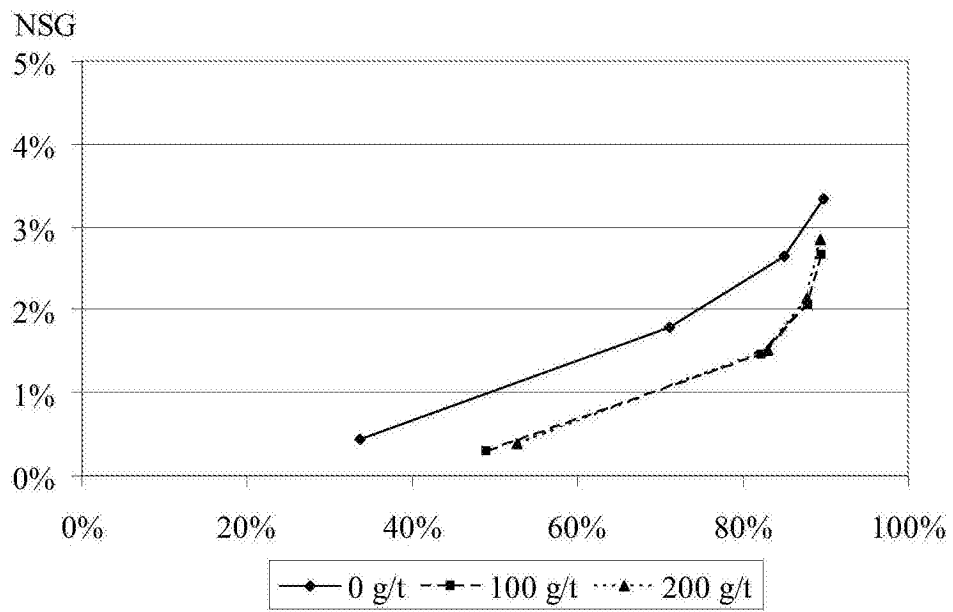


图4

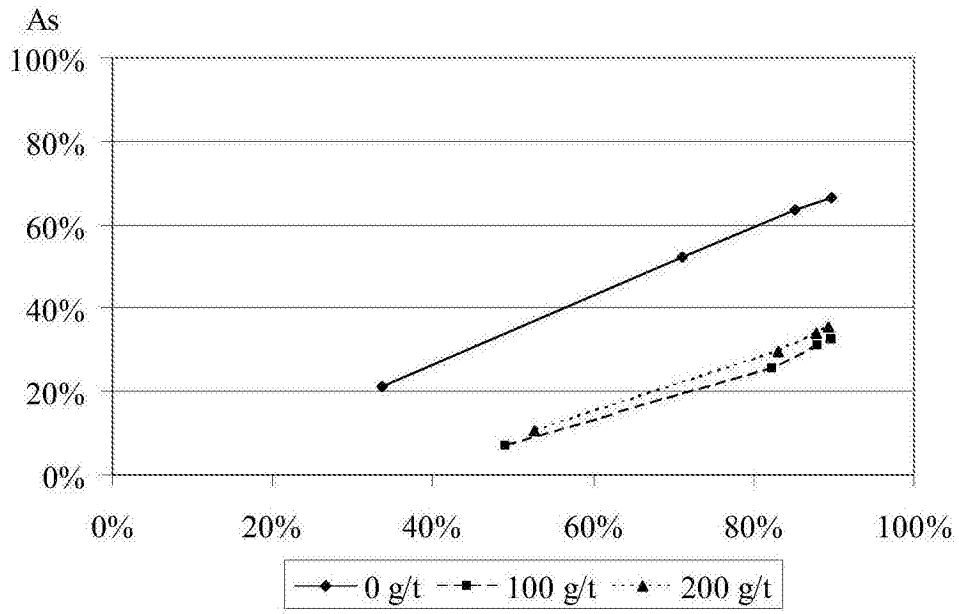


图5

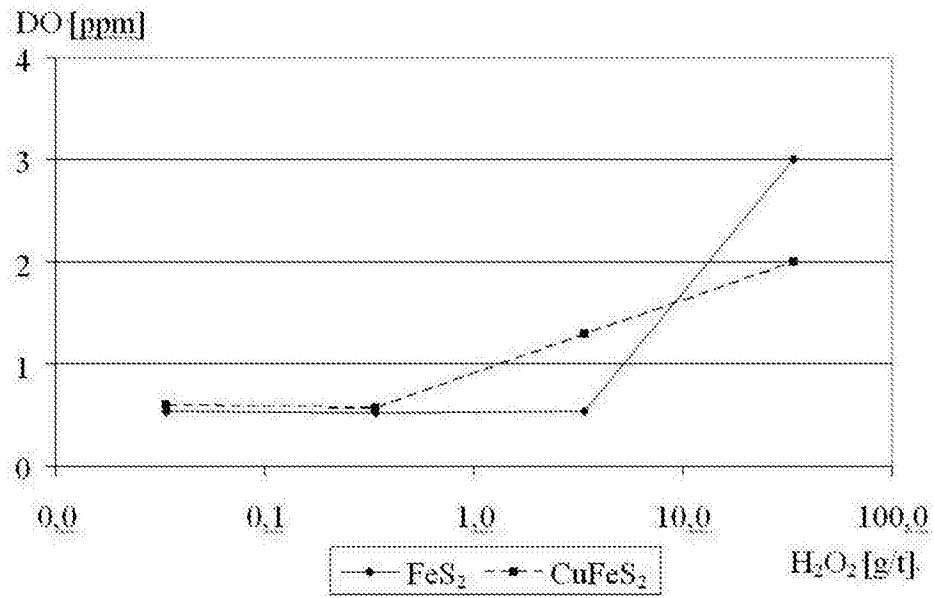


图6

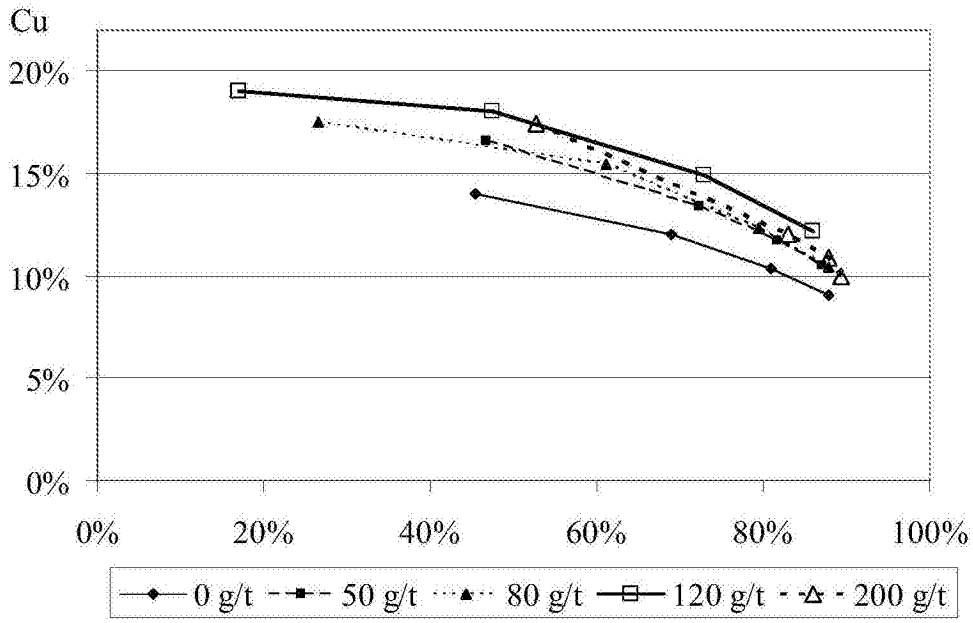


图7

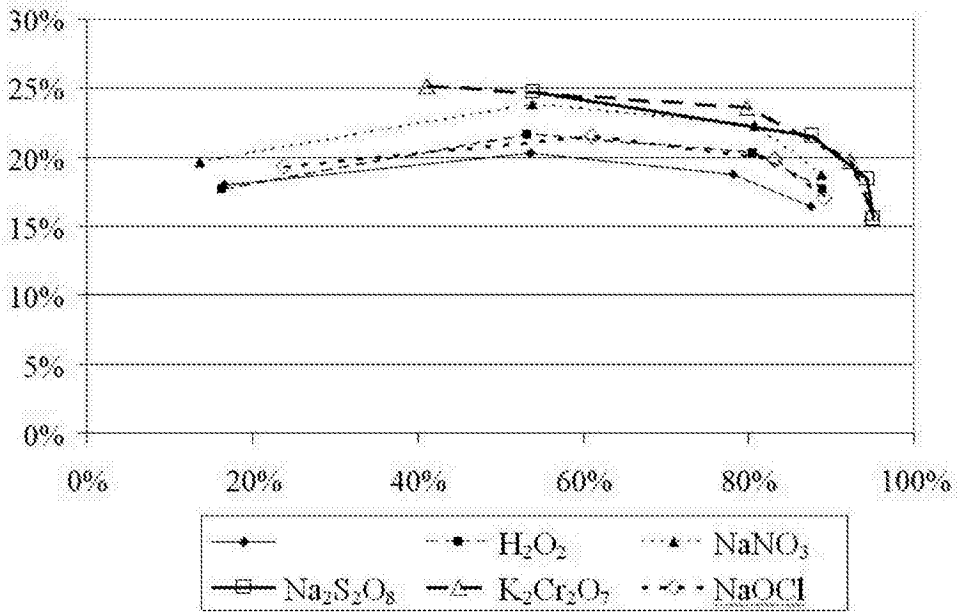


图8

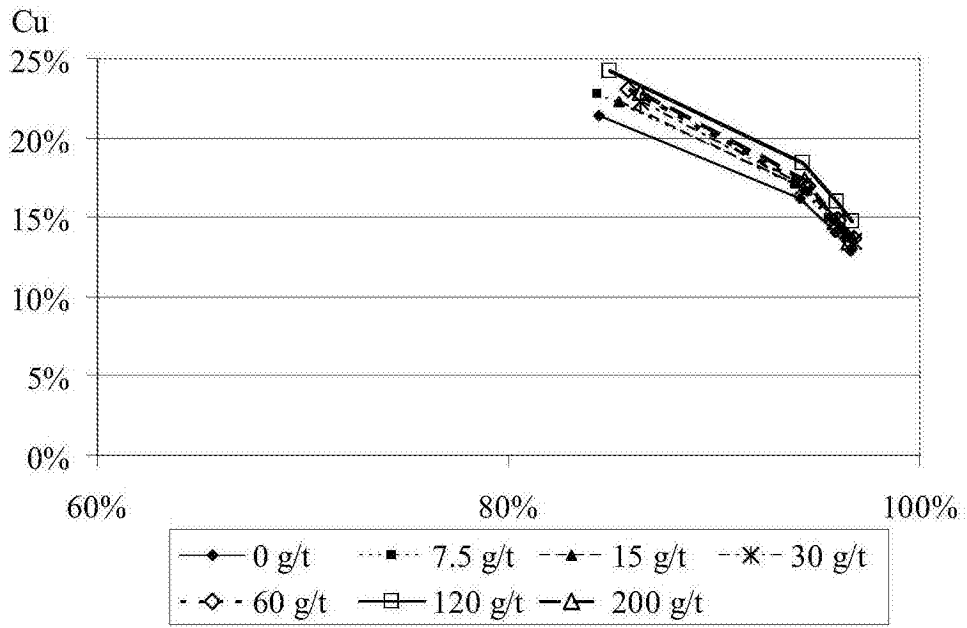


图9

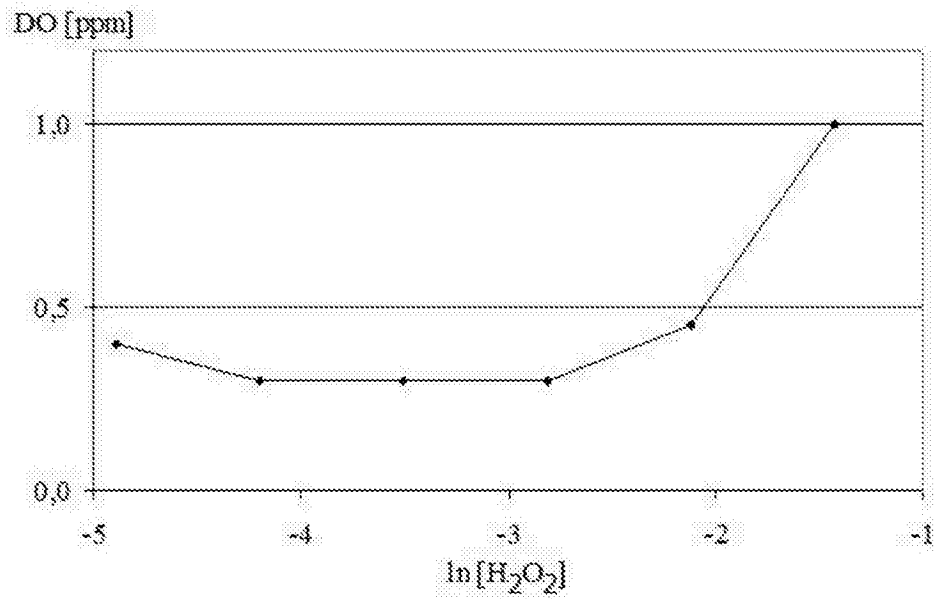


图10