doi：10.3969/j.issn.1005-7854.2021.05.006

某铜铁银多金属矿综合回收试验研究

王晓慧[1]　高泽东[2]　梁友伟[1]　康博文[1]
（1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所，中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心，成都 610041；
2. 金川集团股份有限公司选矿厂，甘肃 金昌 737100）

摘　要：某铜铁银多金属矿中铜、铁品位分别为 1.34%、41.09%，并伴生有益组分银，综合回收价值较大。矿石中的铜矿物主要以黄铜矿、黝铜矿形式存在，铜矿物原生粒度细；铁矿物主要为菱铁矿，多呈致密块状集合体形式存在；伴生元素银多以硫化物和难溶矿物包裹银形式存在。基于矿石特性，综合回收试验采用“自然 pH 值下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”的工艺流程，创新性地以 Mac-12 与叔十二硫醇作为铜浮选组合捕收剂，实现了矿石中铜矿物及铁矿物的有效回收；同时矿石中伴生银矿物也得到了有效富集，综合回收指标优异。

关键词：黄铜矿；菱铁矿；有益组分；综合回收
中图分类号：TD952　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1005-7854(2021)05-0028-06

Experimental research on comprehensive recovery of a copper-iron-silver polymetallic ore

WANG Xiao-hui[1]　GAO Ze-dong[2]　LIANG You-wei[1]　KANG Bo-wen[1]
(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resource, CAGS, Chinese Geological Survey Metal Mineral Resource Utilization Technology Center, Chengdu 610041, China;
2. Concentrator of Jinchuan Group Co. Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China)

Abstract: The copper and iron grades in a copper-iron-silver polymetallic ore are 1.34% and 41.09%, respectively, accompanied by silver, which is of great comprehensive recovery value. Copper minerals in ore mainly exist in the form of chalcopyrite and tetrahedrite, and the primary particle size of copper minerals is fine. The iron mineral is mainly siderite, which mostly exists in the form of dense massive aggregates. The associated element silver mostly exists in the form of sulfide and insoluble minerals wrapped with silver. Based on the characteristics of ore, the comprehensive recovery test adopts the technological process of “natural pH value flotation of copper-neutral roasting of copper tailings-low intensity magnetic separation of iron”, and innovatively uses Mac-12 and t-dodecyl mercaptan as combined collectors for copper flotation, realizing the effective recovery of copper minerals and iron minerals in ore. At the same time, the associated silver minerals in the ore are also effectively enriched, and the comprehensive recovery index is excellent.

Key words: chalcopyrite; siderite; beneficial component; comprehensive recovery

在我国有色金属材料中，铜的消费仅次于铝，铜是国民经济发展、国防力量强化、高科技发展等中不可或缺的基础材料，是国家重要的战略储备资源[1,2]。菱铁矿作为一种传统铁矿资源，长期以来

收稿日期：2020-09-07
基金项目：地质调查项目(DD20190185)
第一作者：王晓慧，硕士研究生，主要从事选矿工艺技术研究。E-mail：luomodeyu@163.com

用作钢铁冶炼，近几十年来的研究发现，菱铁矿经热处理后可产生磁性矿物，分解产物变化非常复杂，而且表现出一系列异常的磁学现象，使菱铁矿热分解的主要产物具有极大的潜在应用价值[3,4]。

我国西北某地铜铁银多金属矿储量丰富，矿石中可供综合回收的元素主要为铜、铁、银，其含量分别为1.34%、41.09%、47.63 g/t。该矿石中主要金属矿物为黄铜矿、黝铜矿、菱铁矿、白铁矿；脉石矿物主要为石英和方解石，其次有绿泥石、云母、斜黝帘石、透闪石、透辉石等。

在工艺矿物学研究的基础上，采用“一段磨矿—自然pH值下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”工艺流程，以腐殖酸钠作为脉石抑制剂，创新性地以Mac-12与叔十二硫醇作为组合捕收剂，在矿浆自然pH值条件下，实现了细粒铜矿物的高效回收，选铜尾矿采用“中性焙烧—弱磁选”的工艺获得了铁品位大于60%的铁精矿，同时矿石中的银矿物在铜精矿中得到较好富集，综合回收指标优异。

1 原矿性质

原矿的化学定量分析及铜、铁物相分析见表1、表2和表3。

表1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 The results of chemical multi-element analysis of raw ore /%

成分	Cu	Pb	Zn	TFe	S	CaO
含量	1.34	0.068	0.042	41.09	1.38	0.50
成分	SiO_2	MgO	Al_2O_3	Sb	Ag[1)]	As
含量	7.69	3.63	1.43	0.64	47.63	0.35

注：1)单位为g/t，下同

表2 原矿铜物相分析结果

Table 2 The results of copper phase analysis of raw ore /%

相别名称	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	合计
含量	1.09	0.13	0.025	0.097	1.34
占有率	81.16	9.69	1.89	7.26	100.0

表3 原矿铁物相分析结果

Table 3 The results of iron phase analysis of raw ore /%

相别名称	菱铁矿	磁铁矿	赤褐铁矿	硫化铁	硅酸铁	总铁
含量	36.04	1.19	1.27	2.03	0.56	41.09
占有率	87.71	2.90	3.09	4.94	1.36	100.0

由表1的化学分析结果可知，矿石中主要有用组分为Cu、Fe，含量分别为1.34%、41.09%，矿石中伴生的Ag元素含量为47.63 g/t，达到铜矿床伴生有益组分评价标准，需要进行综合回收。

由表2、表3的铜、铁物相分析结果可知，矿石中铜矿物主要为硫化铜，占有率为81.16%，其次为次生硫化铜，占有率为9.69%；矿石中的铁矿物主要为菱铁矿，占有率为87.71%，其次为硫化铁，占有率为4.94%。

此外，工艺矿物学研究还表明，该矿石中的黄铜矿、黝铜矿呈浸染状、细脉状分布，黄铜矿原生粒度细，−0.037 mm粒级含量占到18.3%；矿石中的菱铁矿含量高，多呈致密块状集合体形式存在；脉石矿物主要为石英和方解石，构成本区矿石的主体。矿石中的伴生元素银以硫化物和难溶矿物包裹银形式存在，其含量与铜呈正相关关系。

2 浮选试验

在矿石工艺矿物学研究及选矿探索试验的基础上，基于国内外铜多金属矿选别现状，本研究拟定以下原则流程：先浮选黄铜矿并回收矿石中伴生银矿物、再焙烧磁选尾矿中的菱铁矿，即“一段磨矿—矿浆自然pH值条件下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”的工艺流程。

2.1 磨矿细度对浮选的影响

有用矿物的单体解离程度从根本上决定了其选矿指标[5]，因此有必要开展磨矿细度试验，以确定针对该矿物最佳的磨矿细度。磨矿细度试验以腐殖酸钠为脉石抑制剂，Z-200为铜矿物捕收剂，以松醇油为起泡剂。试验流程及药剂制度见图1，试验结果见图2。

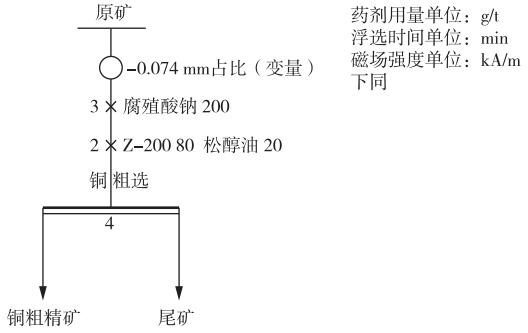

图 1　磨矿细度试验流程

Fig. 1　Flowsheet of grinding fineness test

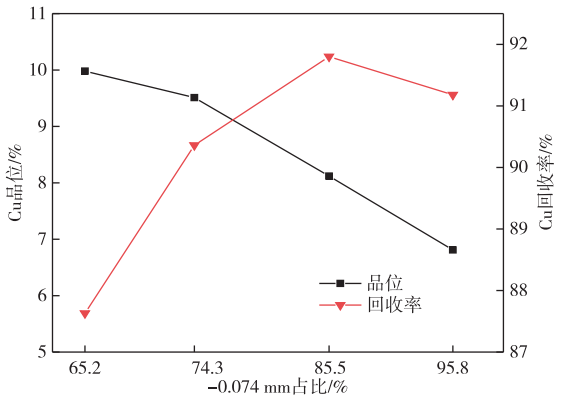

图 2　磨矿细度对铜浮选指标的影响

Fig. 2　Effects of grinding fineness on copper flotation index

由图 2 可知，随着磨矿产品中－0.074 mm 占比的增加，铜精矿中铜的品位不断下降，而铜的回收率先升高后降低。分析其原因可能是由于磨矿细度过细后，产生了过磨现象，对铜的浮选造成了不利影响。因此综合考虑精矿指标，确定适宜的磨矿细度以－0.074 mm 含量为 85.5%为宜。

2.2　抑制剂用量对浮选的影响

由工艺矿物学研究可知，该矿物中主要的脉石矿物为石英和方解石。在硫化铜矿物的浮选矿浆体系中，Cu^{2+}作为难免离子，会对石英等脉石矿物产生活化作用，导致脉石矿物在浮选过程中上浮，影响铜精矿的品位。腐殖酸钠是一种选矿过程中常用的抑制剂，有研究表明，腐殖酸钠能与吸附于脉石矿物表面的 Cu^{2+} 产生螯合作用，从而降低矿浆中的 Cu^{2+} 对于脉石矿物的活化。因此，本试验选取腐殖酸钠作为脉石矿物的抑制剂，并进行了抑制剂用量试验。试验流程及药剂制度见图 3，试验结果见图 4。

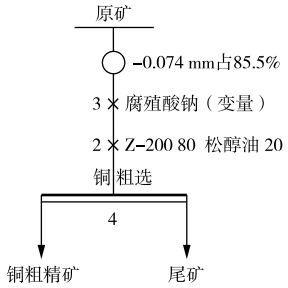

图 3　腐殖酸钠用量试验流程

Fig. 3　Flowsheet of sodium humate dosage test

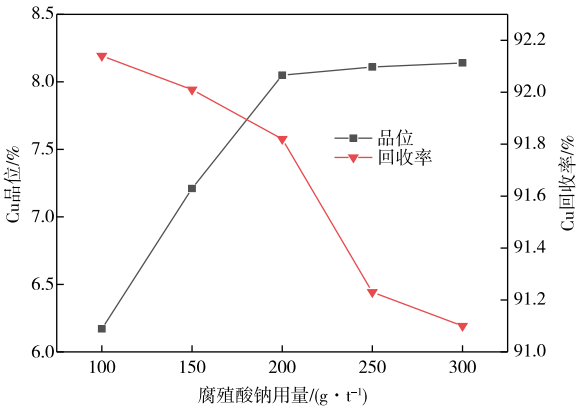

图 4　腐殖酸钠用量对铜浮选指标的影响

Fig. 4　Effects of sodium humate dosage on copper flotation index

由图 4 可知，随腐殖酸钠用量的增加，铜粗精矿中铜的品位先急剧上升，当腐殖酸钠用量大于 200 g/t 后，上升趋于平缓；铜粗精矿中铜的回收率则随着腐殖酸钠用量的增加，呈现下降趋势，但变化幅度不大。上述现象表明，腐殖酸钠有助于提高铜粗精矿中铜的品位，同时其对于硫化铜矿物的抑制作用较小。根据用量试验数据，综合考虑后，确定腐殖酸钠用量选取 200 g/t 为宜。

2.3　铜矿物捕收剂种类对浮选的影响

在铜矿物浮选作业中，使用选择性较强的捕收剂是铜矿物有效回收的技术关键。在确定了适宜的磨矿细度（－0.074 mm 含量占 85.5%）后，以腐殖酸钠为脉石矿物抑制剂，以松醇油为起泡剂，无需添加 pH 调整剂，进行了铜选择性捕收剂乙硫氨脂(Z-200)、Mac-12 以及组合捕收剂 MSL(Mac-12∶叔十二硫醇＝3∶1)等不同药剂组合的选铜适应性试验[6]，试验过程中控制捕收剂用量均为 80 g/t，具体试验流程及条件见图 5，比选试验结果见图 6。

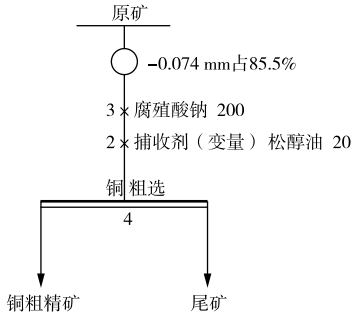

图 5　铜捕收剂比选试验流程

Fig. 5　Flowsheet of Cu collectors test

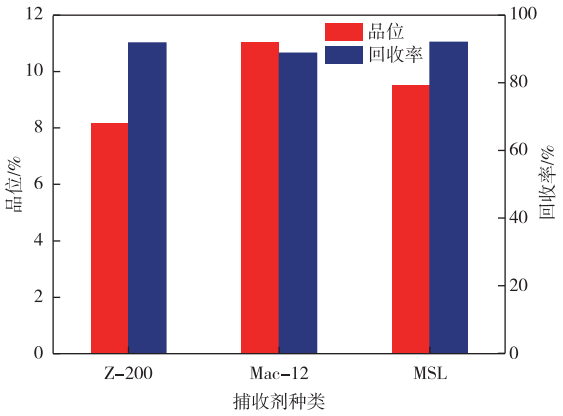

图 6　不同种类捕收剂对铜浮选的影响

Fig. 6　Effects of collectors on copper flotation

由图 6 可知，通过对比以上三种捕收剂的试验指标，Mac-12 对铜的捕收选择性最好，但回收率稍低，而以组合捕收剂 MSL 获得的指标最优，其中叔十二硫醇兼具消泡能力，浮选过程中会重新组装泡沫层，形成硫化物疏水薄层，降低矿泥夹带，有利于细粒铜矿物的回收[7,8]。可见，对于该细粒嵌布铜矿浮选，在 Mac-12 的基础上配合使用叔十二硫醇，强化了矿石中微细粒铜矿物的选择性捕收，试验指标优异。

2.4　铜矿物捕收剂用量对浮选的影响

在上述捕收剂种类的试验基础上，为了更好地实现铜的回收，进行了捕收剂用量试验。捕收剂用量试验流程及药剂制度见图 5，试验结果见图 7。

如图 7 所示，随着捕收剂用量的增加，铜粗精矿中铜的品位呈下降趋势，而铜的回收率则与捕收剂用量成正比，但当捕收剂用量大于 80 g/t 后，铜回收率曲线趋于平缓，表明铜回收率的增幅减小。为了同时保证粗精矿的品位及回收率，综合考量后，选取 80 g/t 为铜粗选捕收剂用量。

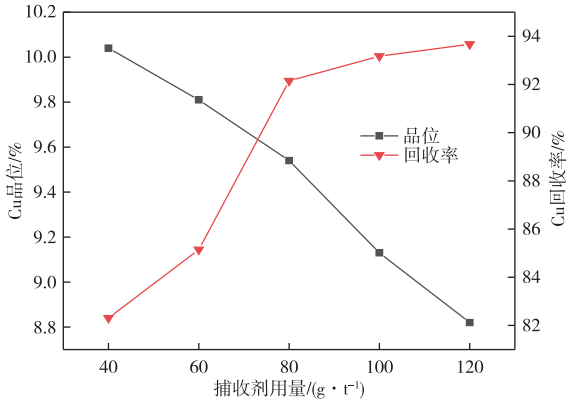

图 7　捕收剂用量对铜浮选指标的影响

Fig. 7　Effects of the amount of collector on copper flotation index

2.5　菱铁矿回收试验

选铜尾矿中全铁含量达 44%以上，可作为有益伴生元素进行综合回收。尾矿综合利用研究工作不但可以提高资源的综合利用率、实现经济价值，同时可以减少废弃物排放量，缓解环境压力。

根据工艺矿物学相关研究可知，该选铜尾矿中的铁矿物主要以菱铁矿为主，回收菱铁矿最经典的方法就是“焙烧—磁选法”。其他方法包括重选、强磁选都难以用简单的选别流程获得合格的铁精矿。因此，试验回收本次选铜尾矿中的铁矿物采用“焙烧—磁选法”[9]。

菱铁矿焙烧试验中采用中性焙烧法，焙烧温度是极为关键的技术参数[3]，随着焙烧温度的升高，粗精矿中铁的品位及回收率均呈升高趋势；而当焙烧温度＞600 ℃时，粗精矿中铁品位小幅降低，而铁的回收率则大幅下降。因此，焙烧温度 600 ℃较为适宜。此外还进行了焙烧时间及磁场强度条件试验，试验最终确定适宜的焙烧时间为 100 min，弱磁选磁场强度为 125 kA/m。

在确定了菱铁矿“中性焙烧—弱磁选”的工艺条件后，按上述工艺条件开展菱铁矿综合回收试验，具体试验流程及条件见图 8，试验结果见表 4。

由表 4 可知，通过“中性焙烧—弱磁选”的工艺获得了良好的试验指标，试验获得了铁品位 61.31%、铁作业回收率 88.31%的铁精矿。

表 4　铁矿物综合回收试验结果

Table 4　Results of the iron mineral comprehensive recovery test　　/%

产品名称	作业产率	TFe 品位	TFe 作业回收率
铁粗精矿	64.01	61.31	88.31
尾矿	21.13	24.59	11.69
烧失	14.86	/	/
给矿(选铜尾矿)	100.0	44.44	100.0

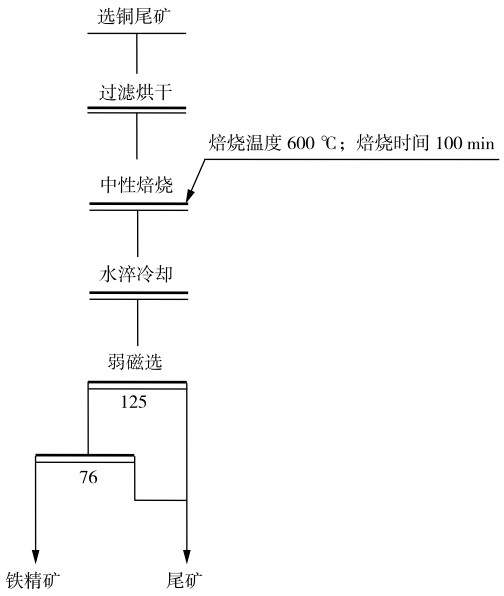

图 8　铁矿物综合回收试验流程

Fig. 8　Flowsheet of the iron mineral comprehensive recovery test

2.6　铜铁银多金属矿综合选别回收试验

在开路试验的基础上，浮铜作业在矿浆自然 pH 值条件下，以腐殖酸钠作为脉石矿物的抑制剂、MSL 作为铜矿物的组合捕收剂，焙烧作业温度为 600 ℃、焙烧时间为 100 min，弱磁选作业磁场强度为 125 kA/m，完成了“自然 pH 值下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”综合回收试验，详细药剂条件及流程见图 9，试验结果见表 5。

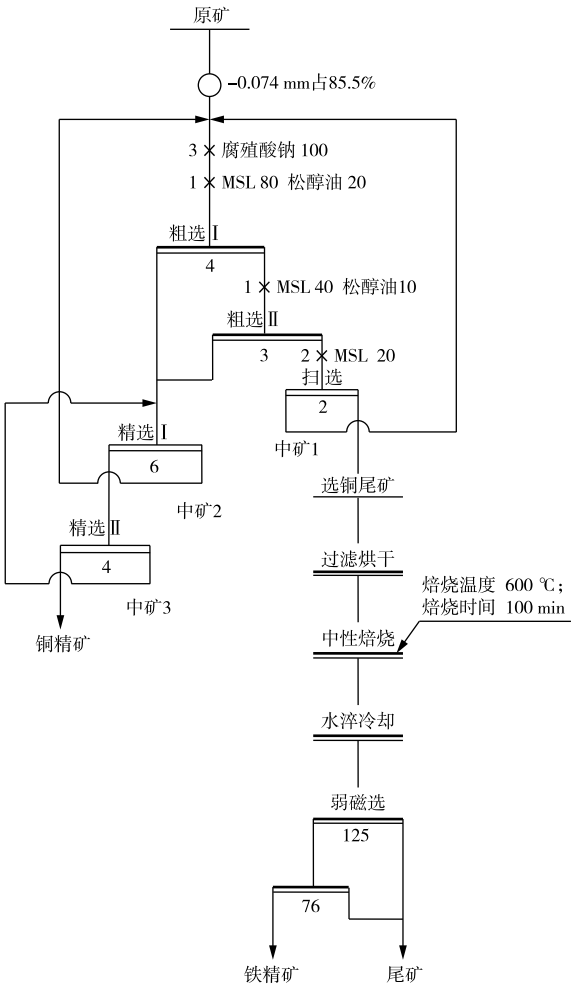

图 9　铜铁银多金属矿综合回收试验流程

Fig. 9　Flowsheet of the comprehensive recovery test for polymetallic ore

表 5　铜铁银多金属矿综合回收试验结果

Table 5　Results of the comprehensive recovery test for polymetallic ore　　/%

产品名称	产率	品位			回收率		
		Cu	Fe	Ag[1)]	Cu	Fe	Ag
铜精矿	5.59	21.51	21.08	602.00	89.46	2.87	70.65
铁精矿	57.43	0.14	61.31	19.00	5.98	85.70	22.91
烧失	19.95	/	/	/	/	/	/
尾矿	17.03	0.36	27.59	18.00	4.56	11.43	6.44
原矿	100.0	1.34	41.09	47.63	100.0	100.0	100.0

由表5可知，“自然pH值下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”综合回收试验获得的指标为铜精矿的铜品位21.51%、铜回收率89.46%；铁精矿铁品位61.31%、铁回收率85.70%。此外，银在铜精矿中达到计价标准，银回收率为70.65%，综合回收试验指标优异。

3 结论

1)西北某地大型铜铁银多金属矿中铜、铁品位分别为1.34%、41.09%，并伴生47.63 g/t的银，具有较大的综合回收价值。矿石中的铜主要以独立矿物的形式赋存于黄铜矿中，黄铜矿原生粒度细，−0.037 mm粒级含量占到18.3%。银多以硫化物和难溶矿物包裹银形式存在，其含量与铜呈正相关关系。矿石中的铁矿物主要为菱铁矿，多呈致密块状集合体形式存在。为实现该矿物的综合利用，根据工艺矿物学研究结果提出了“自然pH值下浮选铜—铜尾矿中性焙烧—弱磁选铁”的工艺流程。

2)在确定工艺流程后，进行了选铜作业条件试验，研究了磨矿细度、腐殖酸钠用量、捕收剂种类、捕收剂用量等条件对于铜浮选指标的影响。试验结果表明，当磨矿细度为−0.074 mm含量占85.5%、腐殖酸钠用量为200 g/t，采用Mac-12与叔十二硫醇作为细粒铜的组合捕收剂并控制用量为80 g/t时，能获得较优的铜浮选指标，与此同时矿物中的银也能得到有效回收。为实现该矿物的综合回收利用，进行了铜尾矿焙烧选铁试验。试验焙烧作业温度为600 ℃，弱磁选作业磁场强度为125 kA/m，获得了铁品位61.31%、铁作业回收率88.31%的铁精矿。

3)在上述试验的基础上，进行了闭路试验。试验结果表明，在较优试验条件下，可以获得铜品位为21.51%、铜回收率89.46%的铜精矿；铁品位为61.31%、铁回收率85.70%的铁精矿；银主要富集于铜精矿中，银回收率可达70.65%，获得了优异的综合回收指标。

参考文献

[1] 曾锦明. 硫化铜钼矿浮选分离及其过程的第一性原理研究[D]. 长沙：中南大学，2012.
ZENG J M. Selective flotation and first-principles study on copper-molybdenum ore[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[2] 董英，王吉坤，冯桂林. 常用有色金属资源开发与加工[M]. 北京：冶金工业出版社，2005.
DONG Y, WANG J K, FENG G L. Common non-ferrous metal resources development and processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.

[3] 胡虹，宋春燕，胡桂渊. 菱铁矿基础烧结性能研究[J]. 矿产综合利用，2018，214(6)：90-94.
HU H, SONG C Y, HU G Y. Study on basic sintering properties of siderite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, 214(6): 90-94.

[4] 冯志力，余永富，刘根凡，等. 菱铁矿在悬浮状态下的热解动力学[J]. 过程工程学报，2012(3)：71-76.
FENG Z L, YU Y F, LIU G F, et al. Thermal decomposition kinetics of siderite ore in suspension condition[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012(3): 71-76.

[5] 逄文好. 缅甸铜铅锌多金属氧硫混合矿选矿技术研究[D]. 昆明：昆明理工大学，2014.
PANG W H. Research on the processing technology of copper lead and zinc polymetallic oxygen sulfur mixed ore[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2014.

[6] 朱玉霜，朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙：中南工业大学出版社，1996.
ZHU Y S, ZHU J G. The Chemistry principle of flotation agents[M]. Changsha: Central South University of Technology, 1996.

[7] JIAO F, WU J, QIN W, et al. Interactions of tert dodecyl mercaptan with sphalerite and effects on its flotation behavior[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016, 506: 104-113.

[8] ZHAO K L, GU G H, YAN W, et al. Flotation of fine pyrite by using N-dodecyl mercaptan as collector in natural pH pulp[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(1): 1571-1575.

[9] 宋海霞. 悬浮态磁化焙烧菱铁矿的试验研究[D]. 西安：西安建筑科技大学，2007.
SONG H X. Research on the suspension magnetic roasting of siderite[D]. Xi′an: Xi′an University of Architecture and Technology, 2007.