

硫精矿中有价金属铜金银的综合回收利用实验

张崇辉^{1,2}, 马明杰¹, 卜显忠¹, 孙腾飞³

(1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 广西华锡集团股份有限公司, 广西 柳州 545006; 3. 中国黄金集团陕西有限公司, 陕西 西安 710001)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。对某含铜金银硫精矿进行了选矿综合回收实验研究, 实验结果表明, 采用异丁基黄药+乙硫氮组合捕收剂, 氧化钙做抑制剂, 2#油做起泡剂, 经过一次粗选-三次精选-二次扫选的浮选工艺流程, 最终可得到铜品位为 16.66%、回收率为 86.96%, 金品位为 278.95 g/t, 回收率为 75.56%; 银品位为 1848.74 g/t, 回收率为 78.55% 的精矿产品, 有效地实现了硫精矿中铜的综合回收, 同时使金、银很好地富集在铜精矿中, 便于回收利用, 选矿指标理想。

关键词: 矿物加工工程; 浮选; 硫精矿; 综合回收; 黄铜矿; 金; 银

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.022

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0133-05

引用格式: 张崇辉, 马明杰, 卜显忠, 等. 硫精矿中有价金属铜金银的综合回收利用实验[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 133-137.

ZHANG Chonghui, MA Mingjie, BU Xianzhong, et al. Comprehensive recovery test of valuable metals from a silver, gold and copper bearing sulfide concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 133-137.

在矿石中, 有色金属硫化矿常共、伴生在一起, 所生产出的硫精矿中常含有金、银、铜、铅、锌等有价元素, 硫精矿中所含金、银品位往往较低, 严重影响金、银的计价系数, 其含铜较高时也会影响后续金、银的浸出回收利用^[1-3]。铜广泛应用于国民生产、生活的各个领域, 我国长期以来铜资源供应不足, 70% 以上的铜依赖进口^[4], 黄铜矿 (CuFeS₂) 是最丰富、分布最广的含铜矿物之一^[5], 约占地球铜的 70%^[6]。随着矿产资源不断开采, 资源缺口将越来越大, 综合回收硫精矿中伴生铜有价元素显的十分必要, 国内学者在硫精矿中有价元素的回收利用方面也进行了大量的研究^[7-9]。本文以含铜、金、银的硫精矿为对象, 采用浮选工艺流程研究铜

硫高效分离的可行性, 确定较佳浮选条件, 为其综合利用提供理论支持, 以实现资源利用与经济效益的最大化。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

实验样品为含铜、金、银的硫精矿, 主要金属硫化矿物为黄铁矿、黄铜矿, 含有少量的方铅矿和闪锌矿, 实验样品化学多元素分析结果见表 1, 金物相分析结果见表 2, 铜物相分析结果见表 3。

由样品化学多元素分析结果可以看出, 可综合分离回收利用的为元素铜, 其含量为 1.29%。

金物相结果表明, 该样品中的金主要赋存在

收稿日期: 2022-05-09

基金项目: 国家自然科学基金 (52074206、52374278、52274271)、西安建筑科技大学自然科学专项 (ZR20066)

作者简介: 张崇辉 (1984-), 男, 高级实验师, 主要研究方向为浮选分离技术、资源综合利用。

硫化物中，占比为 92.05%；铜物相结果表明，该样品中的铜主要以硫化物形式存在，占比为 85.29%。

表 1 样品化学多元素分析/%

TFe	S	Cu	Pb	Zn	Au*	Ag*	SiO ₂
31.30	39.20	1.29	0.27	0.22	24.61	158.00	14.60
CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	C	As	
2.40	2.00	2.95	0.01	0.60	0.97	0.0011	

*单位为g/t.

表 2 金物相分析结果

名称	裸露+半裸露Au	碳酸盐中Au	褐铁矿中Au	硫化物中Au	硅酸盐中Au	合计
含量/(g/t)	1.12	0.20	0.18	22.11	0.41	24.02
占有率%	4.66	0.83	0.75	92.05	1.71	100.00

表 3 铜物相分析结果

名称	氧化相	硫化相	结合相	合计
含量/%	0.008	1.09	0.18	1.278
占有率/%	0.63	85.29	14.08	100.00

1.2 实验方法

样品经球磨机磨矿后，采用浮选机进行浮选，条件实验工艺流程见图 1。

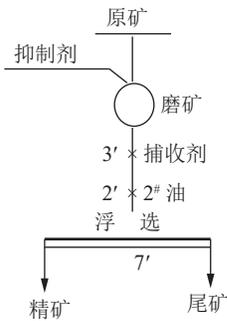


图 1 条件实验工艺流程

Fig.1 Conditional test process flow

实验中使用捕收剂为丁基黄药、异丁基黄药、丁铵黑药、乙硫氮、Z-200，均为工业级；抑制剂为氧化钙、单宁酸、焦性没食子酸，均为分析纯试剂；起泡剂 2#油为工业级。

2 实验结果与讨论

2.1 磨矿细度实验

磨矿细度实验条件为：CaO 用量为 10000 g/t，捕收剂异丁基黄药用量为 100 g/t，捕收剂乙硫氮用量为 50 g/t，起泡剂 2#油用量为 33 g/t，改变磨矿细度 (-0.037 mm)。实验结果见表 4。

表 4 磨矿细度实验结果

-0.037 mm 含量/%	产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Au*	Cu	Au
65	精矿	25.00	3.93	68.97	78.44	70.44
	尾矿	75.00	0.36	9.65	21.56	29.56
	原矿	100.00	1.25	24.48	100.00	100.00
75	精矿	25.90	3.97	69.37	80.32	73.57
	尾矿	74.10	0.34	8.71	19.68	26.43
	原矿	100.00	1.28	24.42	100.00	100.00
85	精矿	30.10	3.42	64.13	83.55	77.82
	尾矿	69.90	0.29	7.87	16.45	22.18
	原矿	100.00	1.23	24.80	100.00	100.00
90	精矿	30.25	3.77	64.65	89.10	78.98
	尾矿	69.75	0.20	7.46	10.90	21.02
	原矿	100.00	1.28	24.76	100.00	100.00
95	精矿	31.90	3.51	60.58	88.67	78.40
	尾矿	68.10	0.21	7.82	11.33	21.60
	原矿	100.00	1.26	24.65	100.00	100.00

*单位为g/t

从表 4 结果可以看出，随着磨矿细度的增加，精矿产率提高，铜、金的品位变化不大，回收率逐渐提高，磨矿细度在 90%(-0.037 mm) 以上时回收率趋于平稳。综合考虑，确定较佳磨矿细度为 90%(-0.037 mm)。

2.2 抑制剂种类对比实验

实验样品中黄铁矿的含量远远大于黄铜矿的含量，根据“抑多浮少”的原则，本浮选实验采用抑硫浮铜的工艺流程，所采用的抑制剂分别为氧化钙、单宁酸、焦性没食子酸。抑制剂种类实验条件为：捕收剂异丁基黄药用量为 80 g/t，捕收剂乙硫氮用量为 40 g/t，起泡剂 2#油用量为 33 g/t，磨矿细度 90%(-0.037 mm)。实验结果见表 5。

表 5 抑制剂种类对比实验结果

抑制剂种类及用量/(g/t)	产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Au*	Cu	Au
氧化钙：6000	精矿	34.30	3.12	53.50	87.16	75.04
	尾矿	65.70	0.24	9.29	12.84	24.96
	原矿	100.00	1.23	24.45	100.00	100.00
单宁酸：600	精矿	60.70	1.46	27.03	73.10	67.83
	尾矿	39.30	0.83	19.80	26.90	32.17
	原矿	100.00	1.21	24.19	100.00	100.00
焦性没食子酸：600	精矿	44.87	2.12	26.30	76.84	48.54
	尾矿	55.13	0.52	22.69	23.16	51.46
	原矿	100.00	1.24	24.31	100.00	100.00

*单位为g/t

从表 5 实验结果可以看出，采用氧化钙抑制

剂所得精矿品位和回收率都较高，指标明显好于使用单宁酸和焦性没食子酸所得精矿指标，故选择氧化钙为抑制剂。

2.3 捕收剂种类对比实验

黄药类、黑药类、硫氮类、酯类是我国选矿厂常的硫化矿捕收剂，各自具有不同的特点，捕收剂混合使用能提高浮选指标(协同效应)，以求得较优的捕收效果，本实验采用组合用药，以求得较佳组合方式。所用的捕收剂为丁基黄药、异丁基黄药、丁铵黑药、乙硫氮和Z-200。捕收剂种类实验条件：抑制剂氧化钙为10000 g/t，起泡剂2[#]油用量为33 g/t，磨矿细度90%(-0.037 mm)。实验结果见表6。

表6 捕收剂种类对比实验结果

Table 6 Test results of trapping agent type comparison

捕收剂种类及用量/(g/t)	产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Au*	Cu	Au
异丁黄: 80	精矿	33.20	3.34	51.55	87.37	69.24
	尾矿	66.80	0.24	11.38	12.63	30.76
黑药: 40	原矿	100.00	1.27	24.72	100.00	100.00
	精矿	28.00	3.75	58.52	83.41	66.35
丁黄: 80	尾矿	72.00	0.59	11.54	16.59	33.65
	原矿	100.00	1.25	24.69	100.00	100.00
乙硫氮: 40	精矿	35.20	3.23	55.09	89.31	77.94
	尾矿	64.80	0.21	8.47	10.69	22.06
乙硫氮: 40	原矿	100.00	1.27	24.82	100.00	100.00
	精矿	39.87	2.51	37.78	78.21	60.59
Z-200: 50	尾矿	60.13	0.46	16.29	21.79	39.41
	原矿	100.00	1.28	24.86	100.00	100.00

*单位为g/t

从表6实验结果可以看出，采用异丁黄+乙硫氮所得精矿中铜、金的回收率分别为89.31%、77.94%，较其他三种药剂制度有了较大幅度的提高，因此采用的捕收剂组合为异丁黄+乙硫氮。

2.4 氧化钙用量实验

氧化钙是黄铁矿最常用的抑制剂，其性能良好、资源丰富、价格低廉。氧化钙用量实验条件：捕收剂异丁基黄药用量为80 g/t，捕收剂乙硫氮用量为40 g/t，起泡剂2[#]油用量为33 g/t，磨矿细度90%(-0.037 mm)。实验结果见表7。

从表7实验结果可以看出，随着氧化钙用量增加，精矿中铜品位和回收率不断上升，氧化钙用量在10 000 g/t以上时趋于稳定。精矿中金的指

标在10 000 g/t以上时，品位和回收率均有所下降，应是由于氧化钙用量过大使某些含金矿物受到抑制引起的。故选择氧化钙用量为10 000 g/t。

表7 氧化钙用量实验结果

Table 7 Test results of calcium oxide dosage

氧化钙用量/(g/t)	产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Au*	Cu	Au
6000	精矿	32.30	3.44	55.48	87.71	73.69
	尾矿	67.70	0.23	9.45	12.29	26.31
	原矿	100.00	1.27	24.32	100.00	100.00
8000	精矿	29.80	3.64	61.10	88.54	73.92
	尾矿	70.20	0.20	9.15	11.46	26.08
	原矿	100.00	1.23	24.63	100.00	100.00
10000	精矿	29.25	3.90	67.83	88.96	78.74
	尾矿	70.75	0.20	7.46	11.04	21.26
	原矿	100.00	1.28	24.83	100.00	100.00
12000	精矿	28.30	3.95	57.96	88.63	66.28
	尾矿	71.70	0.20	11.64	11.37	33.72
	原矿	100.00	1.26	24.75	100.00	100.00

*单位为g/t

2.5 捕收剂用量实验

捕收剂用量实验条件：氧化钙用量10 kg/t，捕收剂为异丁基黄药用量和乙硫氮用量比例为2:1，起泡剂2[#]油用量为33 g/t，磨矿细度90%(-0.037 mm)。实验结果见表8。

表8 捕收剂用量实验流程结果

Table 8 Results of test flow of trapping agent dosage

捕收剂用量/(g/t)	产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Au*	Cu	Au
60+30	精矿	25.42	4.20	69.91	82.16	71.03
	尾矿	74.58	0.31	9.72	17.84	28.97
	原矿	100.00	1.30	25.02	100.00	100.00
70+35	精矿	25.16	4.39	75.07	86.25	74.83
	尾矿	74.84	0.24	8.49	13.75	25.17
	原矿	100.00	1.28	25.24	100.00	100.00
80+40	精矿	27.07	4.21	73.43	88.28	79.10
	尾矿	72.93	0.21	7.20	11.72	20.90
	原矿	100.00	1.29	25.13	100.00	100.00
90+45	精矿	28.50	3.94	69.79	88.36	79.05
	尾矿	71.50	0.21	7.37	11.64	20.95
	原矿	100.00	1.27	25.16	100.00	100.00

*单位为g/t

从表8实验结果可以看出，随着捕收剂用量的增加，精矿中铜和金的品位变化不大，回收率

不断提高,捕收剂异丁基黄药+乙硫氮用量在 80 g/t+40 g/t 以上时,精矿品位有所下降,回收率趋于平稳,故选择捕收剂异丁基黄药+乙硫氮用量为: 80 g/t+40 g/t。

2.6 开路实验

将条件实验选出的适宜条件联合起来进行开路实验,以确定各个产品在流程中的分布情况及铜、金在个个产品中的分布情况,为闭路实验做准备。实验流程见图 2,实验结果见表 9。

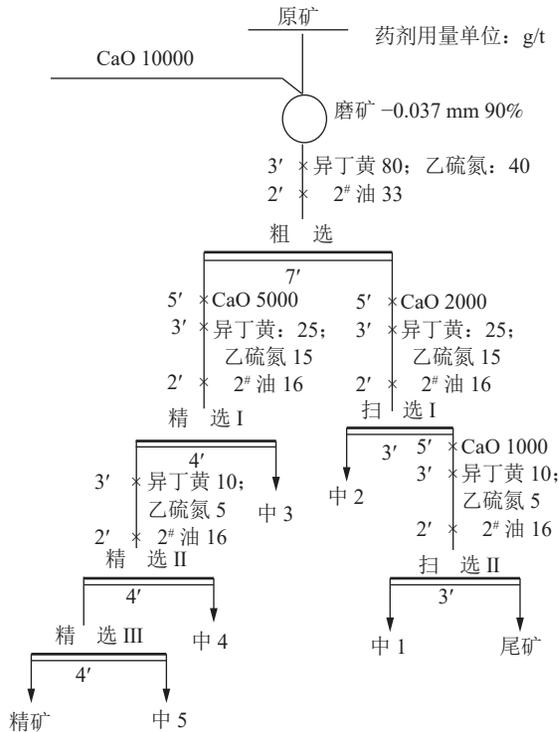


图 2 开路实验流程
Fig.2 Open-circuit test flow

表 9 开路实验结果

Table 9 Results of open-circuit tests

产物名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Au*	Cu	Au
精矿	4.70	18.82	266.20	70.40	51.24
中5	1.28	5.25	64.23	5.35	3.37
中4	2.88	3.11	52.19	7.13	6.16
中3	8.32	1.44	36.25	9.54	12.35
中2	2.05	0.97	83.52	1.58	7.01
中1	1.23	0.81	54.33	0.79	2.74
尾矿	79.54	0.10	5.26	6.33	17.13
原矿	100.00	1.27	24.42	100.00	100.00

*单位为g/t

从表 9 实验结果看出,经过一次粗选-三次精

选-二次扫选的浮选开路工艺流程,最终可得到铜品位为 18.82%,回收率为 70.40%,金品位 266.20 g/t,回收率 51.24%的精矿产品,选矿指标理想。

2.7 闭路实验

在条件实验和开路实验的基础上进行了铜硫分离闭路实验,中矿依次返回,实验结果见表 10。

表 10 闭路实验结果

Table 10 Test results of closed circuit

产物名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Au*	Ag*	Cu	Au	Ag
精矿	6.72	16.66	278.95	1848.74	86.96	75.56	78.55
尾矿	93.28	0.18	6.50	36.36	13.04	24.44	21.45
原矿	100.00	1.29	24.81	158.15	100.00	100.00	100.00

*单位为g/t

从表 10 闭路实验结果可以看出,通过一次粗选-三次精选-二次扫选的浮选闭路工艺流程,最终得到的铜精矿品位为 16.66%、回收率为 86.96%,其中富含金品位为 278.95 g/t,回收率为 75.56%;银品位为 1848.74 g/t,回收率为 78.55%;尾矿中硫品位为 40.78%,回收率为 96.53%。选矿指标理想,有效的实现了硫精矿中铜的综合回收,同时使金、银很好的富集在铜精矿中。

3 结 论

(1) 该样品为含铜、金、银多金属硫精矿,主要金属硫化矿物为黄铁矿、黄铜矿,含有少量的方铅矿和闪锌矿。物相分析表明,样品中的金主要赋存在硫化物中,占比为 92.05%,样品中的铜主要以硫化物形式存在,占比为 85.29%。

(2) 采用异丁基黄药+乙硫氮组合捕收剂,氧化钙做抑制剂,2#油做起泡剂,经过一次粗选-三次精选-二次扫选的浮选工艺流程,最终可得到铜品位为 16.66%、回收率为 86.96%,金品位为 278.95 g/t,回收率为 75.56%;银品位为 1848.74 g/t,回收率为 78.55%的精矿产品,可以有效地实现铜硫分离,同时使金、银很好的富集在铜精矿中,便于回收利用,选矿指标理想。

参考文献:

[1] 聂光华,邱廷省,刘志红.某浮选铜精矿中铜、金浸出实验研究[J].黄金,2009,30(8):37-40.

NIE G H, QIU T S, LIU Z H. Experimental study on copper

and gold leaching from copper concentrate[J]. *Gold*, 2009, 30(8):37-40.

[2] 王宝胜, 张振平, 刘万志, 等. 改善含高铜、铅金精矿氰化浸出指标的实验研究[J]. *黄金科学技术*, 2008(5):44-45.

WANG B S, ZHANG Z P, LIU W Z, et al. Improve the gold leaching rate of gold concentrate which bears the higher copper and lead[J]. *Gold Science and Technology*, 2008(5):44-45.

[3] 温凯, 陈建华. 某含银复杂铜铅锌多金属硫化矿浮选试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):28-32.

WEN K, CHEN J H. Experimental study on flotation of copper, lead and zinc polymetallic sulfide ore containing silver[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):28-32.

[4] 胡真, 邹坚坚, 李汉文. 从云南某硫精矿中回收铜铋的选矿实验[J]. *金属矿山*, 2017(2):60-65.

HU Z, ZOU J J, LI H W. Beneficiation on recovery of copper and bismuth from a sulphur concentrate in Yunnan[J]. *Mental Mine*, 2017(2):60-65.

[5] 张磊, 戴惠新, 杜五星. 铜锌硫化矿分离工艺现状[J]. *矿产综合利用*, 2019(1):1-6.

ZHANG L, DAI H X, DU W X. Research progress of copper-zinc sulfide ore separation technology[J]. *Multipurpose*

Utilization of Mineral Resources, 2019(1):1-6.

[6] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3-4):81-87.

[7] 万丽, 周少珍, 曾克文, 等. 安徽某铜硫矿选矿工艺优化试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):41-44.

WAN L, ZHOU S Z, ZENG K W, et al. Experimental research on beneficiation technology of a copper-sulfur ore from Anhui[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):41-44.

[8] 沈旭. 从某硫精矿中回收铜的实验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2016(5):13-17.

SHEN X. Study on recovery of copper from sulphur concentrate[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2016(5):13-17.

[9] 熊道陵, 张辉, 汪杨, 等. 一种新型有机抑制剂的铜硫分离效果[J]. *金属矿山*, 2015(6): 59-64.

XIONG D L, ZHANG H, WANG Y, et al. Effects of a new organic inhibitor on separation of pyrite from chalcopyrite [J]. *Mental Mine* 2015(6): 59-64.

Comprehensive Recovery Test of Valuable Metals from a Silver, Gold and Copper Bearing Sulfide Concentrate

ZHANG Chonghui^{1,2}, MA Mingjie¹, BU Xianzhong¹, SUN Tengfei³

(1.School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2.China-Tin Group Co., Ltd., Liuzhou 545006, Guangxi, China; 3.China National Gold Group Shaanxi Co., Ltd., Xi'an 710001, Shaanxi, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. The comprehensive recovery test of silver, gold and copper bearing sulfide concentrate was carried out. With isobutyl xanthate and sodium diethyl dithiocarbamate as a combined collector, calcium oxide as the depressant, 2[#] oil as a frother, which produced a concentrate approaching 16.66% Cu grade at 86.96% recovery, Au content of 278.95 g/t at 75.56% Au recovery and Ag content of 1848.74 g/t at 78.55% Ag recovery by a flotation process consisting of one stage of roughing, three stages of cleaning and two stages of scavenging was used to collect lead minerals. The comprehensive recovery of copper from sulfur concentrate has been effectively realized. At the same time, gold and silver are well enriched in copper concentrate, which is convenient for recovery and utilization, and the mineral processing index is ideal.

Keywords: Mineral processing engineering; Flotation; Sulfur concentrate; Comprehensive recovery; Chalcopyrite; Gold; Silver