

青海某铁铜矿铜、硫综合回收试验研究*

刘磊^{1,2}, 王双玉^{1,2}, 孙晓华³, 吕良^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006; 3 青海省地质矿产测试应用中心, 青海 西宁 810000)

摘要:青海某难选铁铜矿,矿物嵌布关系复杂,脉石矿物中蛇纹石、橄榄石、绿泥石等易泥化的镁质硅酸盐矿物含量高。针对该矿石易泥化的特点,对第一段中矿进行“扫精选”,大幅度降低了中矿的循环量,减弱了泥质矿物的循环累积,提高了分选指标。最终采用“混合浮选—铜硫分离”工艺综合回收铜、硫等有价元素,闭路试验获得了铜品位 16.39%、回收率 73.04% 的铜精矿和硫品位 31.70%、回收率 58.32% 的硫精矿。

关键词:铁铜矿;混合浮选;扫精选;铜硫分离

中图分类号:TD952.1 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2017)06-0052-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.06.010

Experimental Study on Comprehensive Recovery of Copper and Sulfur in an Iron-copper Ore from Qinghai

LIU Lei^{1,2}, WANG Shuangyu^{1,2}, SUN Xiaohua³, LV Liang^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources CGS, Zhengzhou 450006, China; 2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MLR, Zhengzhou 450006, China; 3. Test Center of Geology and Mineral Resources of Qinghai Province, Xining 810008, China)

Abstract: A refractory iron-copper ore in Qinghai Province, with characteristics of complex mineral composition and complex dissemination, has a higher content of mafic silicate minerals, such as serpentine, olivine, and chlorite. According to easily slimezation characteristics of mafic silicate minerals, middlings on the first stage were separated further, greatly reducing the circulating load of middlings, weakening circulative accumulation of mud minerals and improving the separation index. Comprehensive recovery of copper and sulfur was carried out using a “bulk flotation, copper-sulphur separation” process. A Copper concentrate with a Cu grade of 16.39% and a sulfur concentrate with an S grade of 31.70% were obtained from the closed circuit test, in which the Cu recovery was 73.04% and the sulfur recovery was 58.32% respectively.

Key words: iron and copper ore; bulk flotation; scavenging-cleaning; copper-sulphur separation

青海某矽卡岩型铁铜矿属于难选矿石,矿物嵌布关系复杂,脉石矿物多为易泥化的镁质硅酸盐矿物。铁铜多金属矿的综合利用一般采用浮选法和磁选法联合的选矿方法^[1-2],通过浮选的方法回收铜、

硫等,通过磁选的方法回收铁。该矿石由于含有大量的泥质矿物,磨矿过程易泥化从而引起泡沫夹带恶化浮选环境^[3-4],影响铜、硫等资源的综合回收。本文重点对铜、硫资源的综合回收开展试验研究,确

* 收稿日期:2017-10-20

基金项目:中国地质调查局地质调查项目(DD20160073);青海省重大科技专项(2016-SF-A3)

作者简介:刘磊(1984-),男,博士,副研究员,主要从事复杂难选多金属关键技术与装备研究。

定合理的铜、硫分选工艺,为该矿的综合利用提供技术支持。

1 矿石性质

1.1 原矿的元素组成与矿物组成

为了研究矿石中主要化学元素组成和矿物组成,对原矿进行多元素分析和 MLA 分析,原矿的化学多元素分析见表 1,主要矿物组成见表 2。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-elements analysis results of raw ores

成分	Cu	TFe	MFe	Zn	S	As	Na ₂ O	K ₂ O
含量	0.46	37.35	31.76	0.38	5.12	0.25	0.05	0.30
成分	P	Pb	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Au	Ag
含量	0.038	0.06	3.78	12.12	14.76	2.04	0.12	<5.0

注:Au、Ag 单位为 g/t。

从表 1 可以看出,矿石具有回收价值的元素有铁、铜和硫。矿石含铁 37.35%,其中磁性铁 (MFe) 含量为 31.76%,磁性铁占有率为 MFe/TFe = 85.03%,属磁铁矿石。矿石含铜 0.49%,含硫 5.12%。该矿较高的砷、硫及氧化镁对铜精矿产品质量造成一定的不利影响。

表 2 原矿矿物组成分析结果 /%

Table 2 Mineral composition analysis results of raw ores

矿物组成	磁铁矿	黄铁矿	磁黄铁矿	黄铜矿	毒砂	闪锌矿	铁铝榴石
含量	48.97	9.58	1.10	1.09	0.34	0.57	2.86
矿物组成	辉石	方解石	角闪石	绿泥石	橄榄石	蛇纹石	其他
含量	6.14	2.71	2.47	5.83	5.04	8.86	5.01

从表 2 可以看出,矿石主要金属矿物有磁铁矿、黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等,脉石矿物主要有蛇纹石、橄榄石、绿泥石等,多为易泥化的镁质硅酸盐矿物,磨矿过程易泥化,十分不利于铜矿物的浮选。

1.2 黄铜矿的嵌布特性

黄铜矿为铜的主要载体矿物,黄铜矿在矿石中的含量为 1.09%,多具有不规则状晶形,与磁黄铁矿和闪锌矿紧密共生,部分黄铜矿与磁铁矿紧密共生(图 1)。黄铜矿与脉石矿物及其他金属矿物均呈港湾状接触(图 2),对黄铜矿选矿有一定的影响。

原矿中黄铜矿矿物的嵌布粒度分布直方图见图 3,黄铜矿粒度主要分布在 20 μm 以下和 74 μm 以上,其中 20 μm 以下达到 28.27%。

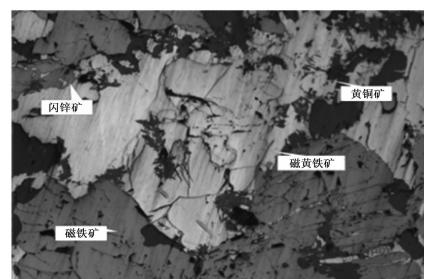


图 1 黄铜矿与闪锌矿、磁黄铁矿和磁铁矿相互包裹
Fig. 1 The chalcopyrite wrapped with pyrrhotine, pyrite and magnetite

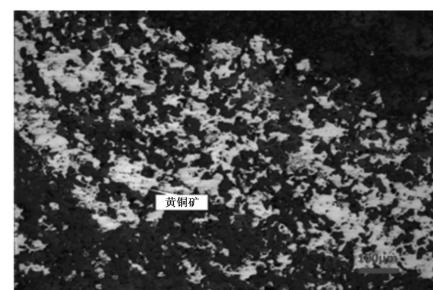


图 2 黄铜矿与脉石矿物呈港湾状接触图
Fig. 2 Chalcopyrite disseminated in gangue minerals

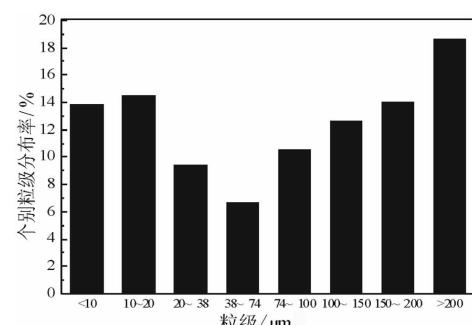


图 3 黄铜矿工艺粒度分布直方图
Fig. 3 Histogram of the grain size distribution of chalcopyrite

总体而言,黄铜矿嵌布复杂、与其他矿物紧密接触、微细粒含量高的特点决定了该矿石中铜的回收难度较大。

2 选矿试验研究

铜硫分选的原则工艺有优先浮选和混合浮选两种原则工艺^[5],优先浮选工艺复杂、流程较长,在选铜过程中需添加石灰最为黄铁矿的抑制剂,由于本矿石泥质矿物含量较高,石灰的添加会导致矿浆黏度大,分选指标差^[6],鉴于此,针对该矿石特点,确定采用原矿“铜硫混合浮选—混合精矿铜硫分离”的选铜工艺流程。本文重点研究铜、硫的综合回收,

主元素铁的回收研究不在本次讨论之列。

2.1 铜硫混浮试验

铜硫混浮试验中,选择常规水玻璃和羧甲基纤维素钠(CMC)作为脉石含镁硅酸盐矿物的抑制剂^[7],粗选水玻璃用量为1000 g/t,CMC用量为300 g/t。起泡剂选择脆性较好的MIBC^[7],粗选用量为52 g/t。本次条件试验重点考察了磨矿细度、捕收剂种类与用量对分选指标的影响。

2.1.1 磨矿细度试验

在捕收剂丁黄药用量为100 g/t、C-7810的用量为50 g/t的条件下,不同磨矿细度下的粗选分选结果见图4,随着磨矿细度的增加,粗精矿中铜品位和回收率均先升高后降低,在-0.074 mm含量占85%的磨矿细度下达到最大值。由于黄铜矿嵌布特性复杂,需要细磨才能达到矿物解离,但过细的磨矿细度会导致使得含镁脉石矿物泥化严重,难以抑制,进入浮选精矿后降低分选指标^[8]。鉴于此,最佳磨矿细度为-0.074 mm占85%。

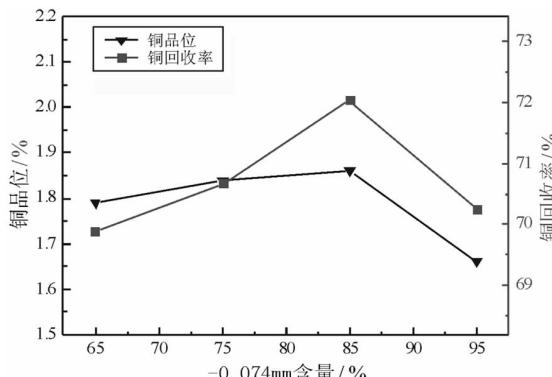


图4 磨矿细度试验结果

Fig. 4 Test results of grinding fineness

2.1.2 捕收剂种类试验及用量试验

在磨矿细度为-0.074 mm占85%、捕收剂总用量120 g·t⁻¹条件下,进行了丁黄、丁黄+丁铵、丁黄+AP、丁黄+C-7810、丁黄+Z-200的捕收剂种类试验,试验结果见图5。综合品位与回收率,采用C-7810+丁黄作组合捕收剂,混合粗精矿中铜的分选指标最好。C-7810为富乐宁公司研制的一种选择性捕收铜矿物的黄药类捕收剂。

不同捕收剂用量的粗选分选结果见图6。随着捕收剂用量的增加,混合精矿的铜品位逐渐下降,回收率逐渐上升。综合考虑精矿指标和药剂成本的因

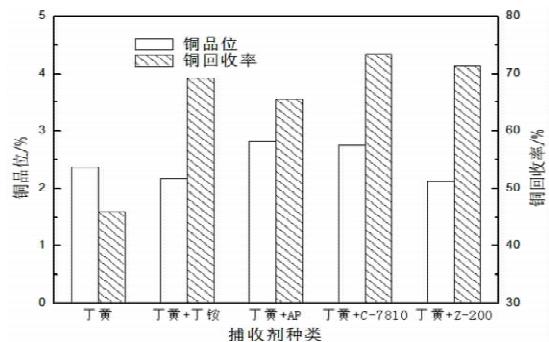


图5 捕收剂种类试验结果

Fig. 5 Test results of kinds of collectors

素,最终确定捕收剂丁黄+C-7810适宜用量为50+100 g/t。

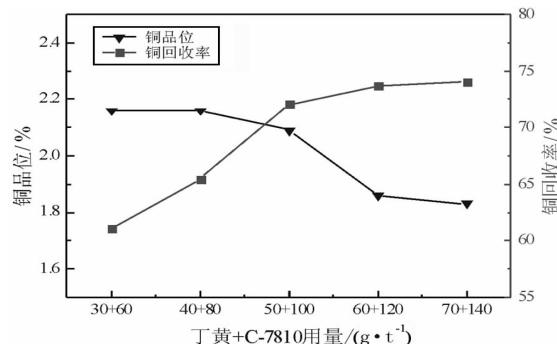


图6 捕收剂用量试验结果

Fig. 6 Test results of dosage of collectors

2.1.3 铜硫混浮闭路试验研究

在条件试验的基础上,进行了“一次粗选、两次精选、三次扫选”中矿顺序返回常规闭路试验和一段中矿“扫精选”闭路试验对比研究,试验流程分别见图7和图8,试验结果见表3。

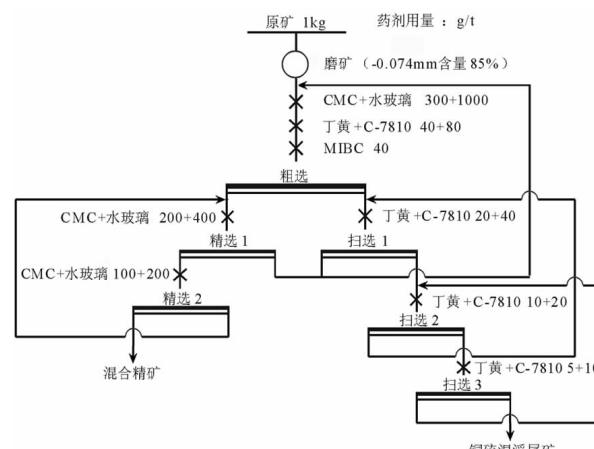


图7 混合浮选常规闭路试验流程

Fig. 7 Conventional closed circuit flowsheet of bulk flotation

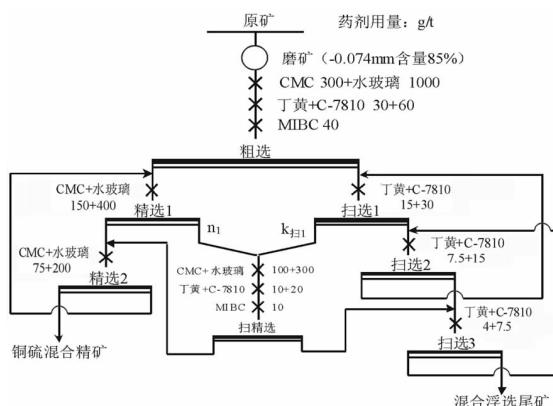


图8 混合浮选“扫精选”闭路试验图

Fig. 8 Scavenging - cleaning closed circuit flowsheet of bulk flotation

表3 混合浮选常规闭路试验结果 /%

Table 3 Comparative test results of bulk flotation

闭路试验流程	产品名称	产率	品位		回收率	
			Cu	S	Cu	S
常规闭路	混合精矿	11.21	3.24	30.07	78.95	67.69
	尾矿	88.79	0.11	1.81	21.05	32.31
	原矿	100.00	0.46	4.98	100.00	100.00
“扫精选”闭路	混合精矿	11.27	3.35	30.22	81.01	68.67
	尾矿	88.73	0.10	1.75	18.99	31.33
	原矿	100.00	0.47	4.96	100.00	100.00

常规闭路试验过程中,由于泥质矿物的积累循环,导致中矿量大,矿浆黏稠,闭路难以平衡。对常规流程加以改造,加入“扫精选”流程(常规依次顺序返回闭路流程精选1的尾矿与扫选1的精矿合并进行一次扫精选,得到的精矿进入精选2,尾矿进入扫选3),尽快脱除影响浮选指标的细泥。与常规浮选闭路试验相比,“扫精选”浮选闭路中 $n_1 + k_{\text{扫}1}$ 的产率为 14.68%,降低了 10.60 个百分点,中矿循环量大幅度降低,脱泥效果明显。“扫精选”浮选闭路混合精矿铜品位为 3.35%,回收率为 81.01%,铜回收率提高 2.06 个百分点。“扫精选”浮选工艺具有易操控、产品指标高、脱泥效果好的优点。

2.2 混合粗精矿铜硫分离试验

铜硫分离采用混合精矿硫化钠脱药—抑硫浮铜的工艺。通过前期的试验研究,确定选用 Z-200 作为铜捕收剂,氧化钙作为硫抑制剂,为了达到理想的分离效果,铜硫混合精矿必须在分离浮选之前进行预先脱药,除去矿物表面的捕收剂膜以及矿浆中的过剩的药剂。铜硫分离闭路试验采用“一次粗选、两次精选、三次扫选”。试验流程见图 9,铜硫分离

试验结果见表 4,全流程的试验结果见表 5。最终铜精矿的铜品位为 16.39%,回收率为 73.04%;硫精矿的硫品位为 31.70%,回收率为 58.32%。

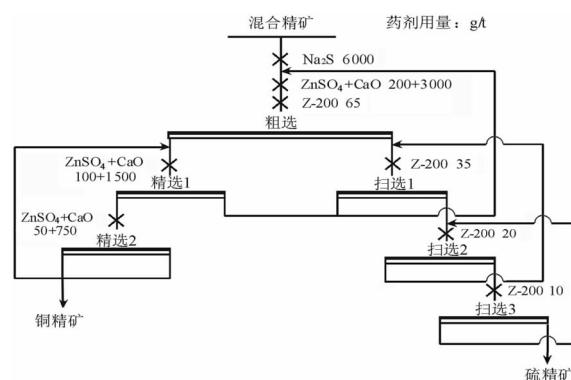


图9 铜硫分离浮选闭路试验流程

Fig. 9 Closed circuit flowsheet of copper - sulphur separation

表4 铜硫分离浮选闭路试验结果 /%

Table 4 Test results of copper - sulphur separation

产品名称	作业产率	品位		作业回收率	
		Cu	S	Cu	S
铜精矿	18.52	16.39	25.13	90.07	15.27
硫精矿	81.48	0.410	31.70	9.93	84.73
混合粗选精矿	100.00	3.37	30.48	100.00	100.00

表5 “混合浮选—铜硫分离”全流程闭路试验结果

Table 5 Test results of bulk flotation and copper - sulphur separation

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	S	Cu	S
铜精矿	2.09	16.39	25.13	73.04	10.57
硫精矿	9.18	0.41	31.70	7.97	58.32
混浮尾矿	88.73	0.10	1.75	18.99	31.11
原矿	100.00	0.47	4.99	100.00	100.00

3 混合浮选尾矿产品分析

从浮选闭路试验结果可以看出,最终得到铜品位 16.39%、回收率 72.69% 的铜精矿,为查明铜回收率较低的原因,对浮选闭路的混合尾矿进行了 MLA 分析,尾矿中主要矿物的粒度组成见表 6,主要矿物的连体情况表 7。

表6 尾矿样品主要矿物粒度组成

Table 6 Size distribution of tailings

粒级/ μm	<5	5~10	10~20	20~38	38~75	75~150
黄铜矿分率/%	42.02	8.84	5.13	44.01	0	0

混合尾矿中黄铜矿均在 38 μm 以下,其中 <5 μm

表 7 尾矿样品主要矿物单体解离度

Table 7 Liberation degree of chalcopyrite in tailings

解离程度	<30%	30%~60%	60%~90%	单体解离/%
	连体/%	连体/%	连体/%	解离/%
黄铜矿分布率/%	24.68	8.46	46.45	20.41

的分布率为 42.02%，单体解离的黄铜矿只占到 20.41%。对尾矿进行扫描电镜观察发现，混合浮选尾矿中的黄铜矿的嵌布粒度细，且多被脉石矿物、磁铁矿等包裹(图 10 和图 11)，该部分黄铜矿难以解离，可浮性大大降低，从而导致尾矿中铜的损失。

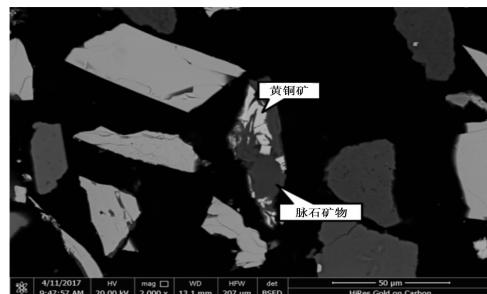


图 10 黄铜矿与脉石矿物连体的 SEM 照片
Fig. 10 SEM image of chalcopyrite disseminated in gangue minerals

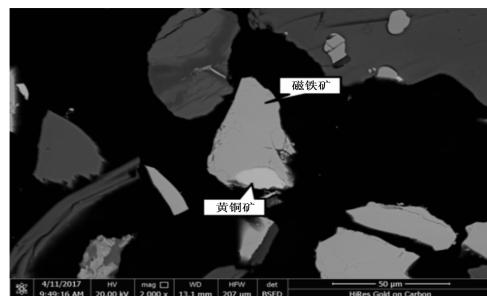


图 11 黄铜矿与磁铁矿连体的 SEM 照片
Fig. 11 SEM image of chalcopyrite locked with magnetite

4 结论

(1) 该矿石属矽卡岩型磁铁矿石，含 Cu 0.49%、TFe 37.35%、S 5.12%。黄铜矿在矿石中的含量为 1.09%，多具有不规则状晶形，与磁黄铁矿和闪锌矿紧密共生，部分黄铜矿与磁铁矿紧密共生。

引用格式：刘磊，王双玉，孙晓华，等. 青海某铁铜矿铜、硫综合回收试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2017(6):52-56.

LIU Lei, WANG Shuangyu, SUN Xiaohua, et al. Experimental study on comprehensive recovery of copper and sulfur in an iron-copper ore from Qinghai [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(6):52-56.

黄铜矿与脉石矿物及其他金属矿物均呈港湾状接触，脉石矿物多为蛇纹石、绿泥石、透闪石等易泥化的含镁硅酸盐矿物。

(2) 根据矿石的性质，试验采用“混合浮选—铜硫分离”的选铜工艺，最终获得铜品位 16.39%、回收率 73.04% 的铜精矿和硫品位 31.70%、回收率 58.32% 的硫精矿。混合浮选尾矿中的黄铜矿的嵌布粒度细，且多被脉石矿物、磁铁矿等包裹，该部分黄铜矿难以解离，可浮性降低，从而导致尾矿中铜的损失。

(3) 针对该矿石泥质矿物多的问题，在混合浮选常规顺返流程的基础上加入“扫精选”流程。与常规浮选闭路试验相比，“扫精选”浮选闭路中第一段中矿的产率为 14.68%，降低了 10.6 个百分点，中矿循环量大幅度降低，脱泥效果明显。“扫精选”浮选闭路混合精矿铜品位为 3.35%，回收率为 81.01%，铜回收率提高 2.06 个百分点。“扫精选”浮选工艺具有易操控、产品指标高、脱泥效果好的优点。

参考文献：

- [1] 杨少燕, 冯其明, 张国范, 等. 某复杂铜硫铁矿石的选矿工艺研究 [J]. 矿产保护与利用, 2010(2):28-32.
- [2] 孙放. 某含铜硫磁铁矿石合理选矿工艺研究 [J]. 金属矿山, 2012(10):70-74.
- [3] 谢宝华. 含镁硅酸盐矿物间相互作用及其对硫化矿浮选的影响研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [4] 王虹. 含镁硅酸盐矿物在硫化铜镍矿浮选分离体系中的行为机理研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [5] 涂玉国, 汤优优, 雷霆, 等. 某高铁铜矿选矿试验研究 [J]. 矿冶, 2011, 203(3):42-46.
- [6] 赵玉卿, 王毓华, 朱琳, 等. 青海某矽卡岩型铁多金属矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2015(5):74-37.
- [7] 魏德洲. 固体物料分选学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000:356-363.
- [8] 吴宁, 童雄, 王晓. 矿石中镁的脱除与综合利用技术研究进展 [J]. 矿冶, 2013, 22(3):7-12.