

某高铁型铜硫矿工艺矿物学特征及选矿试验研究

张晶^{1,2}, 唐鑫^{1,2}, 刘遍洲³, 陈桃⁴, 简胜^{1,2}

1. 昆明冶金研究院有限公司, 云南 昆明 650031;
2. 云南省选冶新技术重点实验室, 云南 昆明 650031;
3. 云南迪庆矿业开发有限责任公司, 云南 迪庆 674507;
4. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD91; TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)01-0144-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.01.021

摘要 为查明矿石性质对选矿指标的影响, 对国外某高铁型铜硫矿采用光学显微镜、物相分析和化学多元素分析等分析测试手段, 研究了矿石的矿物组成、主要矿物嵌布特征和主要元素赋存状态等工艺矿物学特征。工艺矿物学研究结果表明, Cu 和 S 为矿石中主要目的元素, 品位分别为 0.78% 和 11.12%, 伴生元素银品位为 7.5 g/t, 铜主要赋存于黄铜矿、辉铜矿和铜蓝中; 硫主要赋存于黄铁矿和黄铜矿中。部分含铜和含硫矿物粒度较细, 嵌布于脉石矿物孔隙处或包裹于脉石矿物中, 影响铜硫的分离与回收。根据工艺矿物学特征, 采用“铜硫混合浮选—铜硫粗精矿再磨—铜硫分离”的选矿工艺流程, 最终获得铜精矿 Cu 品位为 20.61%、Cu 回收率为 72.63%, Ag 在铜精矿中富集, 含量 143.90 g/t, 回收率 76.51%, 硫精矿 S 品位为 32.19%、S 回收率为 91.41%。

关键词 硫化铜矿; 铜硫分离; 工艺矿物学; 浮选

铜作为人类最早使用的金属之一, 具有较多良好的物理化学性能, 在建筑材料、电子电气及国防等领域得到广泛应用^[1-3]。硫化铜是提取铜金属的主要来源, 常与硫化铁高度共生而导致铜硫难以分离, 且常伴生金、银等稀贵金属元素, 具有极高的综合利用价值^[4-6]。

国外某铜矿选厂处理的铜矿蚀变类型达到十几种, 矿石性质复杂, 不同类型矿石混入对生产指标影响较大。为稳定现场生产指标, 对其中影响指标较大的高铁型矿样采用光学显微镜、物相分析和化学多元素分析等分析测试手段^[7-8], 详细地研究了其工艺矿物学特征, 并进行了小型浮选闭路流程试验, 为有效解决硫化铜与硫化铁分离困难且回收率偏低的问题, 开发利用该铜矿提供了基础技术依据。

1 矿石的结构构造

1.1 矿石的构造

矿石主要呈灰绿色、青灰色, 其主要构造为脉状构造及星散浸染状构造, 其次还有条带状构造和斑杂状构造。

1.2 矿石的结构

矿石中金属矿物主要为半自形粒状结构, 部分为包含结构、反应边结构。矿石中黄铜矿、黄铁矿主要呈半自形粒状。部分矿石中, 黄铁矿、磁铁矿及脉石矿物中包裹有细粒黄铜矿、辉铜矿、铜蓝、砷黝铜矿等矿物。少数矿石中, 黄铜矿、辉铜矿部分交代黄铁矿, 辉铜矿、铜蓝部分交代黄铜矿, 形成反应边。分析结果如图 1、图 2 所示。



图 1 黄铜矿包裹于脉石矿物、黄铁矿和磁铁矿中
Fig. 1 Chalcopyrite encased in gangue minerals, pyrite and magnetite

收稿日期: 2022-02-17

基金项目: 云南省科技厅基础研究专项—重点项目复杂低品位硫化铜矿浮选捕收剂诱导效应与协同作用基础研究(202201AS070054)

作者简介: 张晶(1985-), 女, 湖北应城人, 硕士, 高级工程师, 主要从事选矿工艺及药剂研发。

通信作者: 简胜(1972-), 男, 四川资中人, 博士, 正高级工程师, 主要从事选矿工艺及药剂研发。

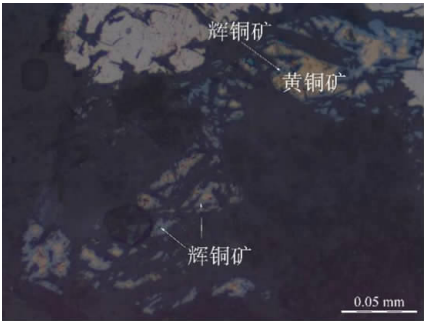


图 2 辉铜矿交代黄铜矿和黄铁矿形成反应边
Fig. 2 Reaction edge of chalcocite metasomatism chalcopyrite and pyrite

结合矿石的结构构造可知,矿石的主要构造为脉状构造及星散浸染状构造,主要结构为半自形粒状结构、包含结构。黄铜矿呈半自形-他形粒状,星散-稀疏浸染于脉石矿物及金属矿物晶粒间隙中,呈他形粒状、尘点状包裹于脉石矿物及磁铁矿中;黄铁矿与黄铜矿、磁黄铁矿关系密切。

2 矿石的矿物成分

2.1 化学多元素与物相分析

主要元素化学多元素分析结果见表 1,铜、铁物相分析结果分别见表 2 和表 3。

表 1 化学多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-elements analysis results

成分	Cu	S	Ag [*]	Pb	Zn	Fe	K ₂ O	Na ₂ O
含量	0.78	11.12	7.5	0.024	0.16	14.65	0.40	0.26
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	F	C	Mn
含量	33.74	6.04	1.15	16.29	0.12	0.22	0.037	0.048

注:带“*”标识的元素的计量单位为 g/t。

表 4 矿石中各主要矿物组成 /%

Table 4 The main mineral composition results of the ore

矿物	黄铜矿	辉铜矿	铜蓝	砷黝铜矿	黄铁矿	磁铁矿	石英	透闪石	绿泥石
含量	0.83	0.23	0.16	0.06	20.69	5.52	1.56	19.26	10.61
矿物	普通角闪石	透辉石	蛇纹石	黑云母	拉长石	高岭石	滑石	阳起石	其他
含量	6.23	8.04	7.51	4.63	4.12	3.48	2.19	2.74	2.14

0.83%。矿石中黄铜矿嵌布特征相对复杂,部分分布于脉石及金属矿物粒间或裂隙中的黄铜矿相对容易选别,而细粒包裹于脉石及金属矿物中的黄铜矿随磨矿细度增加较容易实现解离。另有微-细粒包裹于脉石及金属矿物中的黄铜矿,多呈他形粒状、尘点状包裹于脉石矿物及磁铁矿中,部分呈纤维状、针状沿脉石矿物解理缝交代脉石,粒度在 0.003~0.02 mm 之间,该部分黄铜矿较难选别。分析如图 3 所示。

表 2 铜物相分析结果 /%

Table 2 The result of copper phase analysis

铜物相	游离氧化铜	结合氧化铜	次生硫化铜	原生硫化铜	合计
Cu 含量	0.054	0.053	0.45	0.22	0.777
Cu 分布率	6.95	6.82	57.92	28.31	100.00

表 3 铁物相分析结果 /%

Table 3 The result of iron phase analysis

铁物相	磁性铁	碳酸铁	硅酸铁	硫化铁	赤褐铁及其他	合计
Fe 含量	4.04	0.18	0.87	8.86	0.70	14.65
Fe 分布率	27.58	1.23	5.94	60.48	4.78	100.00

从表 1~表 3 中可以看出,矿石中主要目的元素为 Cu 和 S,含量分别为 0.78% 和 11.12%,并伴生有银,含量为 7.5 g/t,可考虑综合回收。该矿石氧化率较低,铜主要以硫化铜的形式存在,其中次生硫化铜占总铜的 57.92%,原生硫化铜占总铜的 28.31%,氧化铜的占比为 13.77%,可知该铜矿的氧化率较低;铁主要以硫化铁(黄铁矿)和磁铁矿的形式存在,占总铁的 88.06%,可以考虑对浮选尾矿产品进行磁选探索磁选回收磁铁矿的可行性。

2.2 矿物组成

采用显微镜镜下观察、X-射线衍射、MLA、电子探针对原矿的主要矿物组成进行分析,结果见表 4。原矿中主要金属矿物为黄铜矿和黄铁矿,相对质量分数分别为 0.83% 和 20.69%;脉石矿物主要为透闪石、绿泥石、普通角闪石、透辉石和蛇纹石等。

3 主要矿物的嵌布特征及赋存状态

3.1 黄铜矿

黄铜矿是原矿中最主要的铜矿物,含量约为

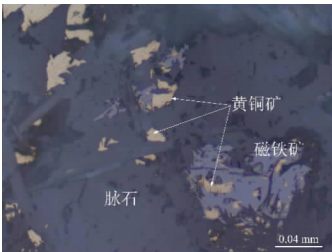


图 3 黄铜矿稀疏浸染于矿石中
Fig. 3 chalcopyrite sparse disseminated in ores

3.2 辉铜矿

辉铜矿是矿石中最主要的次生硫化铜矿,含量约为 0.23%。矿石中的辉铜矿交代黄铜矿、黄铁矿,在黄铜矿、黄铁矿边沿形成反应边或交代残余结构,这部分粒度多数在 0.005~0.03 mm 之间,该部分辉铜矿与黄铜矿、黄铁矿关系密切,从而增加了铜硫分离的难度。另有一部分呈星散浸染状分布于脉石矿物中,粒度多数在 0.003~0.015 mm 之间,该部分辉铜矿主要与绿泥石、透闪石和蛇纹石等脉石矿物关系密切,如图 4 所示。

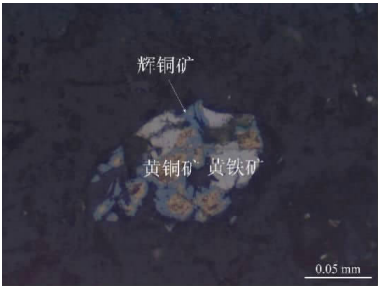


图 4 辉铜矿沿黄铜矿、黄铁矿边沿交代
Fig. 4 Chalcocite metasomatism along chalcopyrite and pyrite

3.3 铜蓝

铜蓝是矿石中主要铜矿物之一,含量约为 0.16%。矿石中铜蓝的嵌布特征与辉铜矿相近。部分铜蓝交代黄铜矿、黄铁矿,在黄铜矿、黄铁矿边缘形成反应边,粒度多数在 0.005~0.015 mm 之间,该部分铜蓝与黄铜矿、黄铁矿、辉铜矿关系密切,因此选矿回收时会有一部分铜蓝损失于硫精矿中。星散浸染状分布于脉石矿物中的铜蓝粒度多数在 0.003~0.01 mm 之间,该部分铜蓝为外生成矿作用形成,嵌布粒度不利于铜的回收,主要与透闪石、蛇纹石等脉石矿物关系密切。部分分析结果如图 5 所示。

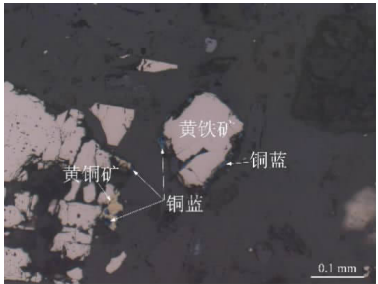


图 5 铜蓝交代黄铜矿、黄铁矿
Fig. 5 Covellite metasomatic chalcopyrite and pyrite

3.4 黄铁矿

黄铁矿是矿石中最主要的硫化矿物,也是影响铜矿物回收的主要金属矿物。矿石中黄铁矿嵌布特征大

致分为三类:(1)脉状粗粒半自形~他形粒状黄铁矿,成数毫米宽的矿脉贯穿矿石,与其他矿物的共生关系无规律,脉宽在 5~8 mm 之间。(2)斑杂状-条带状中粒半自形黄铁矿,常包裹黄铜矿、磁黄铁矿等矿物,少数黄铁矿边缘被辉铜矿、铜蓝和砷黝铜矿交代,粒度在 0.3~1 mm 之间。(3)星散浸染状细粒级半自形-自形粒状黄铁矿,该部分黄铁矿嵌布粒度相对较细,晶体自形程度高,多与脉石矿物关系密切,粒度在 0.1~0.2 mm 之间,见图 6 所示。

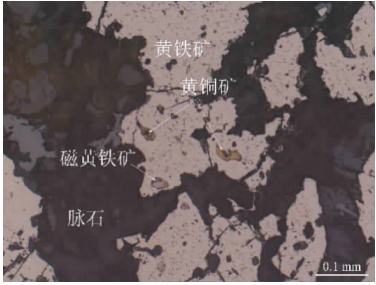


图 6 黄铁矿包裹黄铜矿、磁黄铁矿
Fig. 6 Pyrite wrapped chalcopyrite and pyrrhotite

3.5 磁铁矿

磁铁矿含量为 5.52%。与铜矿物关系密切的磁铁矿,多数为不等粒半自形-他形粒状(或浸蚀状),与黄铜矿、辉铜矿、铜蓝、砷黝铜矿等铜矿物连生,少数包裹细粒级黄铜矿,粒度在 0.005~0.5 mm 之间,该部分磁铁矿与铜矿物的嵌镶关系对铜的选矿回收不利;与黄铁矿及脉石矿物关系密切的磁铁矿,多数为中-细粒级半自形粒状,粒度在 0.03~0.3 mm 之间,该部分磁铁矿与脉石矿物(蛇纹石、绿泥石、黑云母等)连生或包裹少量脉石矿物,与黄铜矿及其他铜矿物关系不密切。矿石中的磁铁矿可考虑综合回收利用,部分磁铁矿与铜矿物嵌镶关系复杂,对铜的回收有一定影响。

3.6 铜的赋存状态

铜是本矿石的主要回收金属成分,矿石中含铜矿物分配情况如表 5 所示。矿石中主要铜矿物分别为黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和砷黝铜矿,总共占铜分布率的 85.44%,其余铜分布于脉石矿物中。

表 5 铜元素的赋存状态

Table 5 Occurrence state of Cu

矿物(组)	矿物含量	含量	分配率
黄铜矿	0.83	34.46	41.21
辉铜矿	0.23	76.52	25.36
铜蓝	0.16	66.25	15.27
砷黝铜矿	0.06	41.67	3.60
其它	98.72	0.001	14.56
合计	100.00		100.00

3.7 硫的赋存状态

矿石中硫含量为 11.64%,硫主要以独立矿物的形式赋存于黄铁矿和黄铜矿中,分布率分别为95.02%和 2.49%;其余硫少量赋存于砷黝铜矿、铜蓝、辉铜矿、磁黄铁矿和闪锌矿中。矿石中硫在矿物中的分布情况见表 6。

表 6 硫元素的赋存状态 /%

Table 6 Occurrence state of S			
矿物(组)	矿物含量	含量	分布率
黄铁矿	20.69	53.46	95.02
黄铜矿	0.83	34.94	2.49
其它	78.48	0.004	2.49
合计	100.00		100.00

上述分析表明,铜主要以独立矿物的形式赋存于黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和砷黝铜矿中,硫主要以独立矿物的形式赋存于黄铁矿中,且伴生有银元素,但是部分黄铁矿嵌布粒度较细,在进行选矿试验时硫可能会影响铜精矿品质。

4 选矿试验研究

4.1 磁选试验

结合矿石性质研究,矿石中存在少量磁性矿物,进行了磁选探索性试验。将原矿磨细至 -0.074 mm 占 70%,进行了弱磁选(场强 0.2 T)试验,考查预先回收磁铁矿可行性。试验结果见表 7。试验结果表明,尽管经过一段弱磁选可以得到含 Fe 47.48% 的铁粗精矿,但是磁性精矿含铜偏高,预先采用弱磁选回收会损失一定铜金属,因此可考虑在铜选别后进行磁铁矿的回收。

表 7 磁选探索试验结果 /%

Table 7 Results of magnetic separation exploration test							
产品名称	产率/%	品位			回收率		
		Cu	S	Fe	Cu	S	Fe
磁性精矿	7.28	0.74	6.00	47.48	7.10	3.93	23.54
尾矿	92.72	0.76	11.53	12.11	92.90	96.07	76.46
给矿	100.00	0.76	11.13	14.68	100.00	100.00	100.00

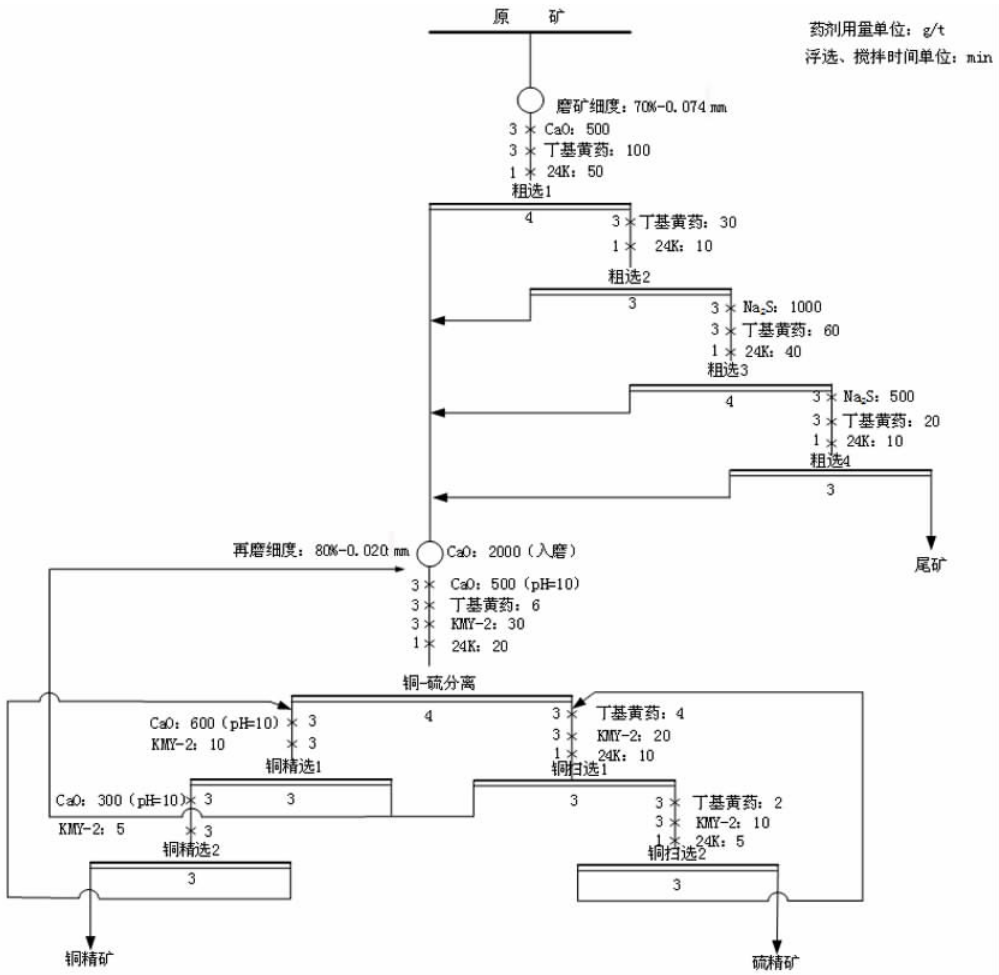


图 7 闭路试验流程
Fig. 7 The flowsheet of closed - circuit test

4.2 浮选试验

前面分析可知,采用混合浮选工艺回收矿石中的铜和硫,并将银富集于铜精矿中计价回收,但部分黄铜矿、尤其辉铜矿及铜蓝等次生铜矿物嵌布粒度细,且部分微细粒包裹于黄铁矿中,在常规磨矿细度条件下优先浮选难以获得很好的选别指标,因此考虑将铜硫混合精矿再磨后进行铜-硫分离以提高铜精矿品位。试验流程和药剂制度如图 7 所示。KMY-2 为昆明冶金研究院自主研发酯类捕收剂,选择性较好,对黄铁矿捕收力较弱。24 K 为硫化矿起泡剂。试验过程中发现部分硫化矿物可浮性较差,前期工艺矿物学显示该部分硫化矿物可能为黄铁矿与黄铜矿、辉铜矿及铜蓝的包裹体,因此添加了硫化钠进行活化,强化这部分难浮硫化矿物的捕收,同时为避免该部分活化后的硫化矿物逐级返回时造成二次脱落,影响铜的回收率,故采用多段粗选得到混合精矿直接进入再磨解离。试验结果见表 8。闭路流程选别结果表明,可获得 Cu 品位为 20.61%、Cu 回收率为 72.63% 的铜精矿,S 品位为 32.19%、S 回收率高达 91.41% 的硫精矿。硫精矿中铜含量 0.32%,虽然不算高,但硫精矿产率相对较大,造成铜在硫精矿中损失较多,导致铜精矿的回收率不高。贵金属银在铜精矿中得到有效富集,含量为 143.90 g/t。对尾矿中 Fe 含量进行了分析,尾矿 Fe 6.44%,有一定的经济价值。采用一段弱磁选(场强 0.2T)一段强磁选(不同场强 0.8 T、1.0 T、1.2 T)进行了磁选试验回收磁铁矿,其中弱磁选得到的铁精矿品位 44.17% (含铜 0.72%),回收率 11.21%,强磁得到的铁精矿品位 9.00% ~ 10.70% (含铜 0.51% ~ 0.59%),铁品位不高,要得到更好品质的铁精矿需要进行细磨磁选。

表 8 闭路试验浮选结果

Table 8 The result of closed-circuit test

产品	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	S	Ag	Cu	S	Ag
铜精矿	2.79	20.61	28.51	143.90	72.63	7.03	76.51
硫精矿	32.11	0.31	32.19	0.90	12.57	91.41	6.12
尾矿	65.10	0.18	0.27	1.30	14.80	1.55	17.37
给矿	100.00	0.79	11.31	5.25	100.00	100.00	100.00

注:Ag 品位单位为 g/t。

5 结论

(1)矿石中主要目的元素 Cu 含量为 0.78%、S 含量为 11.12%,伴生银含量为 7.5 g/t,铜主要以独立矿物的形式赋存于黄铜矿、辉铜矿、铜蓝和砷黝铜矿中,硫主要以独立矿物的形式赋存于黄铁矿中。

(2)矿石中铜矿物的嵌布特征、嵌镶关系复杂,多

数铜矿物嵌布粒度相对有利于选矿回收;部分铜矿物嵌布粒度细,且与硫铁矿物间相互包裹、交代,甚至在很细的磨矿细度下也难以实现铜硫有效分离,是影响铜选矿指标的主要原因;少量铜矿物嵌布粒度较细,难以有效回收。

(3)黄铜矿呈半自形~他形粒状,星散~稀疏浸染于脉石矿物及金属矿物晶粒间隙中,呈他形粒状、尘点状包裹于脉石矿物及磁铁矿中;黄铁矿与黄铜矿、磁黄铁矿关系密切。脉石矿物主要为透闪石、绿泥石、普通角闪石、透辉石和蛇纹石等。

(4)根据工艺矿物学特征,采用“铜硫混合浮选—铜硫粗精矿再磨—铜硫分离”的选矿工艺流程,在再磨细度-0.020 mm 占 80% 的情况下,可获得 Cu 品位为 20.61%、Cu 回收率为 72.63% 的铜精矿,S 品位为 32.19%、S 回收率为 91.41% 的硫精矿的试验指标。部分铜与硫嵌布较细,导致铜在硫精矿中损失,铜精矿的回收率不高。贵金属银在铜精矿中得到有效富集。磁铁矿回收的经济可行性需要进一步考察。

参考文献:

[1] 傅开彬,秦天邦,汤鹏成,等.四川瓦基铜矿工艺矿物学与可浮性试验[J].矿物学报,2019,39(3):305-310.
FU K B, QIN T B, TANG P C, et al. Process mineralogy and floatability experiment of ores from the Waji copper mine in Sichuan, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(3): 305-310.

[2] 田尤,杨为民,申俊峰,等.中国铜资源产业形势分析及发展对策建议[J].资源与产业,2015,17(4):100-105.
TIAN Y, YANG W M, SHEN J F, et al. Situation and suggestions of China's copper resources industry[J]. Resources & Industries, 2015, 17(4): 100-105.

[3] 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 L, WANG S Y, SUN X H, 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.

[4] 余新阳,王浩林,王强强,等.黑龙江某含银铜矿石工艺矿物学及浮选性能研究[J].矿物学报,2017,37(Z1):36-39.
YU X Y, WANG H L, WANG Q Q, et al. Research on technological mineralogy of an ag-bearing copper ore from Heilongjiang Province, China and its Flotation Performance[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2017, 37(Z1): 36-39.

[5] 王全永,尹琼,王伊杰,等.云南镇康氧化铜矿工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2017(2):85-89.
WANG Y Q, YIN Q, WANG Y J, et al. Study on process mineralogy of Zhenkang copper oxide ore in Yunnan Province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 85-89.

[6] Owusu C, Susana B, Skinner W, et al. The influence of pyrite content on the flotation of chalcopyrite/pyrite mixtures[J]. Minerals Engineering, 2014, 55: 87-95.

[7] 王星,王三海.我国南方某复杂硫化铜矿石工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2015(4):17-20.
WANG X, WANG S H. study on process mineralogy of a complex sulfide copper ore in south of China[J]. Conservation and Utilization of Mineral

Resources,2015(4):17-20.

[8] 黄草明,朱景和,文书明,等.赞比亚穆利亚希复杂混合铜矿工艺矿物学研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):41-46.

HUANG C M, ZHU J H, WEN S M, et al. Process mineralogy study on complex mixed ores of Zambia Muliashi copper mine [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(2): 41-46.

Technological Mineralogical Characteristics and Beneficiation Test of A High – Fe Copper Mine

ZHANG Jing^{1,2}, TANG Xin^{1,2}, LIU Bianzhou³, CHEN Tao⁴, JIAN Sheng^{1,2}

1. Kunming Metallurgy Institute Co. Ltd, Kunming 650031, China;
2. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurg, Kunming 650031, China;
3. Yunnan Diqing Mining Development Co. Ltd. , Diqing 674500, China;
4. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China

Abstract: In order to find out the influence of ore properties on beneficiation indexes, optical microscope, electron probe, phase analysis, and chemical multi – element analysis were used to study the mineral composition, main mineral embedding characteristics and occurrence state of main elements minerals of a copper sulfide ore abroad. The mineralogical characteristics results show that the main target elements in the ore are Cu and S, the grade is 0.78% and 11.12%, respectively, the associated element silver grade is 7.5 g/t, and copper mainly occurs in chalcopyrite, chalcocite and covellite; S is mainly occurs in pyrite and chalcopyrite. Some copper and sulfur – containing minerals have fine particle size, which are embedded in the pores of gangue minerals or wrapped in gangue minerals, affecting the separation and recovery of copper and sulfur. According to the mineralogical characteristics, the beneficiation process of "mixed flotation – copper – sulfur coarse concentrate regrind – copper – sulfur separation" is adopted, and the final copper concentrate Cu grade is 20.61%, and the Cu recovery rate is 72.63%; Ag was enriched in copper concentrate with the content of 143.90 g/t and the recovery rate of 77.96%; the sulfur concentrate S grade is 32.19%, S recovery rate is 91.41%.

Keywords: copper sulfide ore; copper – sulfur separation; process mineralogy; flotation

引用格式:张晶,唐鑫,刘遍洲,陈桃,简胜. 某高铁型铜硫矿工艺矿物学特征及选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用,2022,42(1):144 – 149.

ZHANG Jing, TANG Xin, LIU Bianzhou, CHEN Tao, JIAN Sheng. Technological mineralogical characteristics and beneficiation test of a high – Fe copper mine[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2022, 42(1): 144 – 149.