

塞尔维亚某高品位次生硫化铜矿石选矿实验

杨远坤^{1,2}, 廖银英¹

(1. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200; 2. 塞尔维亚贝尔格莱德大学矿业与地质学院, 塞尔维亚 贝尔格莱德 11000)

摘要: 针对塞尔维亚某高品位次生硫化铜矿石, 结合矿石性质与浮选工艺特点, 进行了磨矿细度、调整剂、捕收剂种类和用量、粗精矿再磨细度等一系列条件实验, 确定了较佳工艺参数范围; 采用铜优先浮选, 粗精矿再磨再选的工艺流程, 经过一次粗选、二次精选以及二次扫选的闭路流程实验, 最终获得产率为 8.3%, 铜品位为 25.87%、铜回收率为 91.37% 的铜精矿, 铜精矿含金 5.9 g/t, 金回收率 28.15%, 铜精矿铜和金回收率指标在工艺矿物学预测范围内。推荐的工艺流程简单、指标优良, 为该矿山开发提供了有力的数据支撑。

关键词: 硫化铜; 次生硫化物; 选矿实验; 铜硫分离

doi:10.12476/kczhly.202303070109

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 03-0180-06

引用格式: 杨远坤, 廖银英. 塞尔维亚某高品位次生硫化铜矿石选矿实验[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(3): 180-185+195.

YANG Yuankun, LIAO Yinying. Flotation test of a high-grade secondary copper sulfide ore from serbia[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(3): 180-185+195.

铜是人类发现最早的金属之一, 是消费地位仅次于钢铁和铝金属材料, 因其具有许多独特的物理化学性质, 被广泛应用于机械、电器、轻工、建筑、制造、国防、新能源等多个领域, 在世界经济和工业发展过程中有着不可取代的地位^[1]。硫化铜矿石是生产铜的主要原材料之一^[2], 通常做法是通过浮选法分离硫化铜矿物与黄铁矿及其他脉石矿物, 从而获得合格品质的铜精矿^[3]。自然界中硫化铜矿石有原生硫化铜矿石和次生硫化铜矿石两种, 原生硫化铜矿物以黄铜矿为代表, 次生硫化铜种类则明显多于原生硫化铜矿物, 一般有铜蓝、斑铜矿、辉铜矿、蓝辉铜矿等^[4]。次生硫化物通常由原生硫化物氧化分解再经还原、浸染、迁移作用而形成^[5], 比原生铜矿也更难选别。

某高品位次生铜矿位于东欧塞尔维亚, 矿床成因类型属高硫浅成热液型铜金矿床, 探明矿石量 3 042 万 t、铜金属 117 万 t、伴生金 75 t。本次

研究在详细的工艺矿物学基础上, 确定合适的选别流程和药剂制度, 获得良好的技术指标, 为矿山经济开采提供有力的参考数据。

1 矿石性质

将有代表性的矿样磨制成砂光片, 通过显微镜观察、MLA 测试以及化学分析数据综合获得矿物组成及相对含量。矿石中主要金属硫化物为黄铁矿, 占 27.26%, 硫化铜矿物主要为铜蓝, 其矿物含量为 2.97%, 少量的硫砷铜矿和黄铜矿, 其他金属硫化物如方铅矿和闪锌矿等含量较少; 脉石矿物主要为石英, 含量为 32.29%, 其次为明矾石, 含量为 17.40%。

1.1 化学多元素分析

对原矿进行化学多元素分析, 结果见表 1。

由表 1 可知, 矿石中主要有价元素为铜、金和硫, 具有非常好的回收价值, 但考虑到该地区

收稿日期: 2023-03-07

作者简介: 杨远坤 (1985-), 男, 高级工程师, 主要从事矿物加工工程。

表1 原矿多元素化学分析结果/%
Table 1 Multi-element analysis results of the raw ore

Au*	Ag*	Cu	S	Pb	Zn	As	SiO ₂	Al ₂ O ₃
2.06	3.46	2.42	18.51	0.017	0.013	0.08	45.8	6.28
Fe	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	Cr	Ba	Be	MnO	Ni
11.63	0.062	1.31	<0.01	<0.01	0.16	<0.01	0.017	<0.01

*单位为g/t。

硫酸市场极其有限，产出的硫精矿无法进行销售，暂不考虑对硫进行回收；其他贵金属元素银含量为 3.46 g/t，可考虑伴生回收。As 为主要有害元素，原矿含砷高达 0.08%，可能会对铜精矿的品质产生影响。

1.2 铜物相分析结果

铜和金的物相分析结果见表 2。由表 2 可知，铜主要以硫化铜形式存在，占 96.70%，其中次生硫化铜含量为 78.33%，原生硫化铜含量为 18.37%，氧化铜含量占比极少，仅为 3.3%。

表2 铜物相分析结果
Table 2 Analysis results of copper phases

铜物相	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	总铜
含量/%	0.45	1.92	0.07	0.01	2.45
占有率/%	18.37	78.33	2.70	0.60	100.00

1.3 主要矿物粒度及解离连生关系

在磨矿细度为-106 μm 80% 时，取适量高硫低铜样磨制成砂光片，采用 MLA 测试铜硫化物和黄铁矿的粒度及解离连生关系，测试结果见表 3。

表3 铜硫化物粒度及解离连生关系分析结果
Table 3 Analysis results of relationship between particles and association attachment of copper sulfide

铜硫化物连生类型 (X)	产率/%	连生关系/%		铜硫化物粒度分布/%					
		与Py	与其他	-10 μm	-20+10 μm	-38+20 μm	-74+38 μm	-150+74 μm	+150 μm
X=100%	64.20	/	/	0.34	14.25	18.36	16.89	14.36	/
X=100%~80%	24.02	19.65	4.37	0.01	0.15	0.50	3.13	10.12	10.11
X=80%~50%	6.29	6.29	/	0.06	0.06	0.50	1.57	4.10	/
X<50%	5.49	3.46	2.03	0.59	1.15	2.25	1.50	/	/
合计	100.00	29.40	6.40	1.00	15.61	21.61	23.09	28.58	10.11

注：X为目标矿物在连生体中占比，Py为黄铁矿缩写，下同。

由表 2 结果可知，在磨矿细度-106 μm 80% 的情况下，64.20% 的铜硫化物完全解离，除 0.34% 分布在-10 μm 粒级不易浮选回收外，其余均在可浮选范围内；30.31% 的富连生体中，除-10 μm 粒级不易浮选回收，其余 30.24% 均在可浮选范围内；铜贫连生体中 (X<50%) 与其他非硫化物脉石连生者理论上不易浮选回收。预测有 88.22%~94% 铜硫化物可以被正常回收。

1.4 金在矿物中的配分和赋存关系

在磨矿细度-106 μm 80% 的情况下对金在矿物中的配分和赋存关系进行了研究，主要矿石中金的配分结果见表 4。

由金的研究以及表 4 结果可知，金主要以金属硫化物中的不可见金形式赋存，解离金和连生金占比为 16.30%，在硫化物中配分比例未 68%，

但在铜硫化物载金仅为 22.28%。在-106 μm 80% 的磨矿细度下，金的理论回收率在 22.28%~38.58%。

表4 主要矿物中金的分配结果
Table 4 Distribution results of gold in main minerals

矿物名称类别	黄铁矿	铜蓝等铜硫化物	非硫化物	解离金+连生金	合计
矿物含量/%	27.26	3.92	68.82	/	100.00
Au品位/ (g/t)	3.48	11.71	0.46	/	2.06
Au分配率/%	46.05	22.28	15.37	16.30	100.00

2 选矿实验

铜硫浮选分离是有色金属硫化矿浮选常见问题，主要存在以下难点^[6]：（1）铜硫浮选的核心是如何抑制黄铁矿^[7]，但黄铁矿可浮性较好，且各

矿山黄铁矿可浮性差异大,使得铜硫分离较难控制;(2)难免离子 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 等的影响,有些抑制铜矿物,有些则会活化黄铁矿;(3)硫化铜矿石常有伴生金和银,因此,浮选时需要兼顾伴生有价金属的回收,尽可能将其富集到铜精矿中。

硫化铜矿石选矿中,传统主流工艺是浮选法回收铜及其有价元素,其中以优先浮选、部分优先浮选以及铜硫混合浮选后抑硫浮铜工艺为主^[8-9]。某铜矿原矿石样品含铜 2.42%,含硫 18.51%,黄铁矿含量占矿物组成的 27.26%,前期的探索实验表明,采用铜硫混浮会造成大量的黄铁矿上浮,浮选药剂用量大,与捕收剂作用后的黄铁矿难以再抑制,铜硫分离压力大。因此,采用优先浮选工艺对该矿石进行选别,进行了磨矿细度、调整剂、抑制剂、捕收剂种类以及用量等一系列条件实验,并根据条件实验结果,进行了开路 and 闭路实验。

2.1 磨矿细度实验

磨矿细度决定矿物单体解离程度,目的矿物与脉石矿物之间解离情况越好,浮选精矿中杂质含量越少,目的矿物分选指标越高。在捕收剂丁基黑药用量 40 g/t、MIBC 用量 30 g/t、石灰用量 10 kg/t 的条件下开展磨矿细度实验,实验流程见图 1,实验结果图 2。

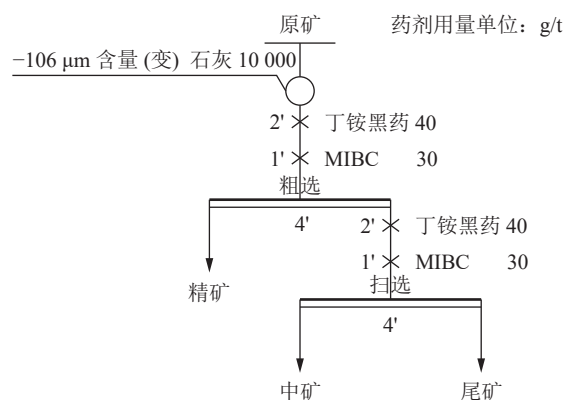


图 1 磨矿细度实验流程

Fig.1 Flowsheet of grinding fineness tests

由图 2 结果可知,提高磨矿细度有利于降低尾矿中铜品位,但随着磨矿细度的增加,尾矿中金损失率先降低后增加。当磨矿细度 $-106\ \mu\text{m}$ 80%时,尾矿中铜金属损失相当的情况下,金损失率较低。故确定磨矿细度为 $-106\ \mu\text{m}$ 80%。

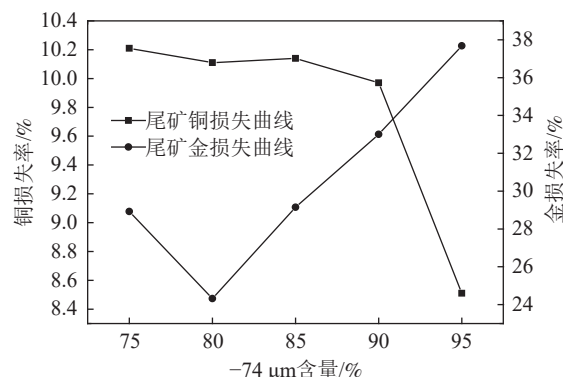


图 2 磨矿细度实验结果

Fig.2 Test results of grinding fineness

2.2 石灰用量实验

pH 值是铜硫分离的关键控制参数,由于石灰来源广、价格低,已在铜硫分离中广泛使用^[10]。石灰不仅是 pH 值调整剂,还是黄铁矿的有效抑制剂,其主要的抑制机理不仅是 OH^- 作用,还包括 Ca^{2+} 离子的影响,石灰可以提高矿浆 pH 值,使黄铁矿表面生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 亲水膜及 Ca^{2+} ,并吸附于其矿物表面,由此对黄铁矿产生抑制作用^[11]。在磨矿细度 $-106\ \mu\text{m}$ 80%、捕收剂丁基黑药用量 40 g/t、起泡剂 MIBC 用量 30 g/t 的条件下开展了石灰用量实验,实验流程参照图 1,结果见图 3。

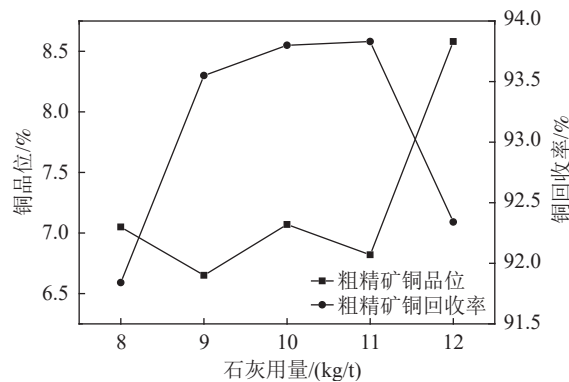


图 3 石灰用量实验结果

Fig.3 Test results of the dosage of lime

当石灰用量为 8、9、10、11、12 kg/t 时,相对应的 pH 值分别为 11.26、11.67、12.09、12.19 和 12.30,由图 3 可知,随着石灰用量的加大,粗精矿中铜品位和回收率均呈先升后降的趋势,当石灰用量在 10 kg/t 时,获得的粗精矿中铜的浮选指标较优,品位和回收率分别为 7.07% 和 93.88%,因此,选择石灰用量 10 kg/t。

2.3 捕收剂种类和用量实验

铜硫分离捕收剂筛选的原则有以下个方面:

(1) 对铜具有较强的捕收能力；(2) 对金也有较好的回收效果，在保证一定铜品位及回收率的前提下，尽量提高粗选金回收率；(3) 减少对后续铜精选的不利影响。捕收剂种类实验流程见图1，实验结果见图4。

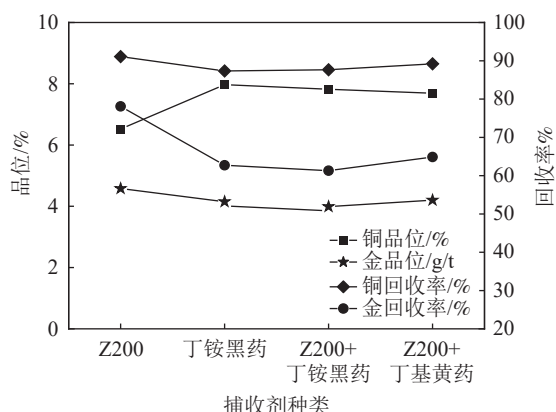


图4 捕收剂种类实验

Fig.4 Test results of collector types

由图4结果可知，单独使用 Z-200，精矿铜品位略低，金品位相对略高，铜、金回收率均高于其他捕收剂的指标。因此，选择 Z-200 作为粗选捕收剂。

确定采用 Z-200 作为选铜捕收剂后，开展了捕收剂用量的实验，捕收剂用量分别为 28、42、56、72 g/t，实验结果显示，随着 Z-200 用量增加，铜精矿铜品位逐渐降低，铜回收率先增加后减小；金回收率逐渐增加。综合考虑，选择粗选 Z-200 用量为 56 g/t。

2.4 粗精矿再磨实验

根据捕收剂、起泡剂的种类和用量实验结果，采用选择性能较强的 Z-200 作为捕收剂^[12]、松醇油作为起泡剂，粗选用量分别为 56 g/t 和 15 g/t。

粗精矿细磨是提高目的矿物解离度、实现铜硫有效分离的基本条件，同时粗精矿细磨也可以起到脱药作用，有助于提高后续铜硫分离效果。实验流程见图5，实验结果见图6。

由图6实验结果可知，粗精矿不磨时，铜精矿铜品位较高，但金回收率相对较低。粗精矿再磨细度 P80 为 25 μm 时，所得精矿金品位、铜和金回收率最高，仅有精矿铜品位略低；因此粗精矿再磨磨矿细度推荐为 P80 为 25 μm。

2.5 精选石灰用量实验

按照此前确定的条件参数，进行了铜精选石

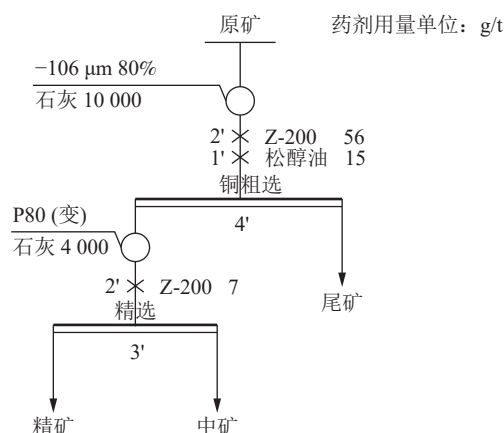


图5 粗精矿再磨细度实验流程

Fig.5 Test results of regrinding fineness of rougher concentrate

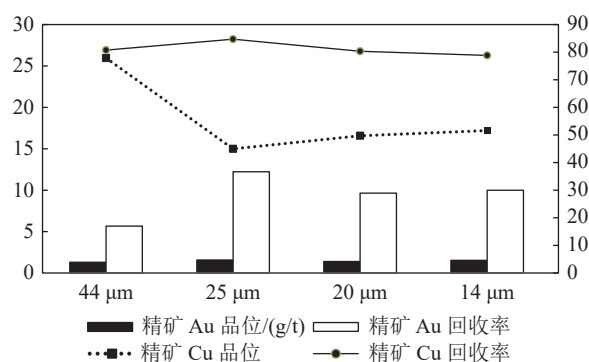


图6 粗精矿再磨细度实验结果

Fig.6 Test results of regrinding fineness of rougher concentrate

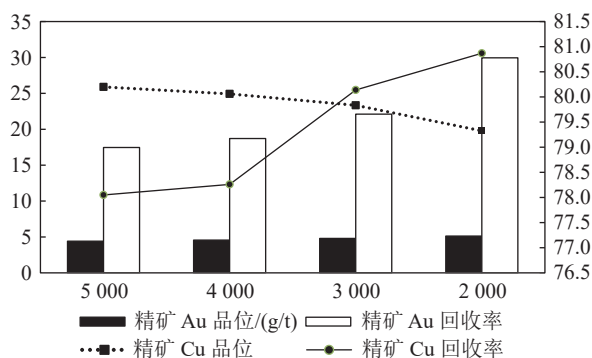


图7 精选石灰用量实验结果

Fig.7 Test results of lime dosage of cleaning

灰用量实验。实验流程参照图5，实验结果见图7。

由图7结果可知，随着石灰用量增加和矿浆 pH 值升高，精矿中铜、金品位升高，而铜、金回收率降低，综合比较，矿浆 pH 值保持 11.8 左右、石灰用量 3 000 g/t 时浮选指标较好。

由于该矿体矿石硫品位比较高，不满足采矿充填要求，以及后续的环保处置，故在选铜作业

后增加了选硫作业，采用一粗一扫一精的工艺流程，进行了硫粗选矿浆 pH 值以及硫粗选和硫扫选的捕收剂种类用量实验，确定添加硫酸 2 500 g/t，硫粗选和硫扫选采用丁基黄药作为捕收剂，用量

分别为 60 g/t 和 30 g/t。

2.6 闭路实验

在条件实验的基础上，进行了全流程闭路实验，闭路实验流程见图 8，闭路实验结果见表 5。

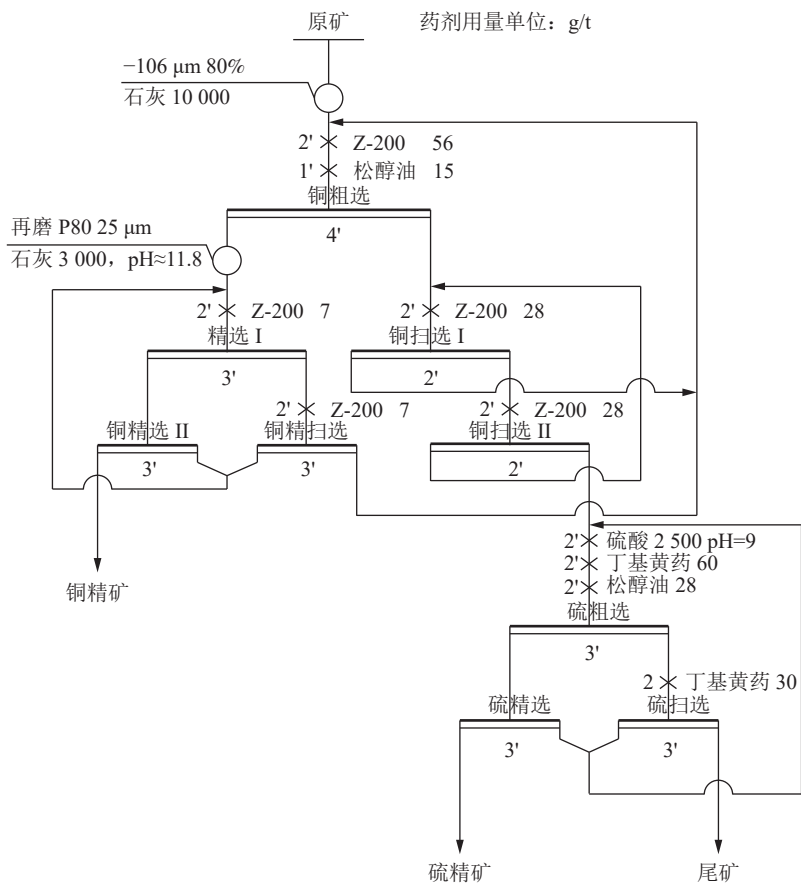


图 8 闭路实验流程
Fig.8 Flowsheet of the closed-circuit test

表 5 闭路实验结果
Table 5 Test results of the closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%				回收率/%			
		Cu	Au*	S	As	Cu	Au	S	As
铜精矿	8.30	25.87	5.90	40.33	0.87	91.37	28.15	18.37	90.41
硫精矿	35.96	0.46	2.85	28.37	0.018	7.05	63.47	60.31	4.90
尾矿	55.74	0.19	0.23	6.31	0.01	1.58	8.38	21.32	4.69
原矿	100.00	2.35	1.61	16.91	0.08	100.00	100.00	100.00	100.00

*单位为g/t。

由表 5 可以看出，该铜矿石优先浮铜循环作业，铜经过一次粗选、粗精矿再磨后两次精选、一次精扫选和二次扫选，最终获得产率为 8.3%，铜品位为 25.87%、铜回收率为 91.37% 的铜精矿，铜精矿含金 5.9 g/t，金回收率 28.15%，铜精矿铜和金回收率指标在工艺矿物学预测范围内。此

外，由于铜精矿中 Ag 品位仅为 8.66 g/t，无法达到计价要求，暂时无法回收；尽管选出了硫精矿，但由于欧洲市场硫酸无销售市场，无法销售硫精矿或进行冶炼，且考虑到硫精矿含金品位较高，矿山现场建设了一座硫精矿库，用于临时堆存，待后续市场条件允许或技术更加成熟后再利用。

本次实验尾矿铜品位仍较高，后期可尝试通过降低铜精矿铜品位以及增加扫选次数，提高铜和金的回收率。

3 结 论

(1) 塞尔维亚某铜矿矿床成因类型属高硫浅成热液型铜金矿床，金属矿物中以硫化物为主，除黄铁矿外，主要为铜的硫化物。其矿物组成中，有回收价值的主要元素为Cu和S，Cu的含量为2.42%，S的含量为18.51%，伴生金品位较高（达2.06 g/t），具有很高的回收价值，伴生少量银，可考虑综合回收；但由于地区硫酸市场极其有限，产出的硫精矿无法进行销售，暂不考虑对硫进行回收，其他伴生组分则含量甚微不进行综合回收。

(2) 铜矿石中主要铜矿物为铜蓝，其次为硫砷铜矿，少量的黄铜矿，硫化铜占全铜的96.7%（其中铜蓝73.27%，硫砷铜矿15.54%），而氧化铜仅占3.3%；脉石矿物主要为石英，含量为32.29%，其次为明矾石，含量为17.40%。

(3) 实验采用铜优先浮选，粗精矿再磨再选的工艺流程，经过一次粗选、二次精选、一次精扫选以及二次扫选的闭路流程实验，最终获得产率为8.3%，铜品位为25.87%、铜回收率为91.37%的铜精矿，铜精矿含金5.9 g/t，金回收率28.15%，铜精矿铜和金回收率指标在工艺矿物学预测范围内。

(4) 本次实验条件探索较为完善，获得了很好的实验指标，可为矿山开发提供有力的数据支撑。

参考文献：

- [1] 刘平,赵冬梅,田保红.高性能铜合金及其加工技术[M].北京:冶金工业出版社,2005.
- LIU P, ZHAO D M, TIAN B H. High performance copper alloy and its processing technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005.
- [2] 丁良忠,代宗,贺志青.金川硫化铜镍矿选矿工艺改造实践[J]. [矿产综合利用](#), 2022(1):168-172.
- DING L Z, DAI Z, HE Z Q. Technical transformation and productive practice of mineral processing flowsheet about jinchuan copper-nickel sulfide ore[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2022(1):168-172.

[3] 周涛,黄国贤,李飞,等.西藏某细粒嵌布难选硫化铜矿选矿实验研究[J]. [矿产综合利用](#), 2022(2):45-50.

ZHOU T, HUANG G X, LI F, et al. Experimental research on mineral processing for a refractory fine disseminated copper sulfide ore in Tibet[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2022(2):45-50.

[4] 邱廷省.高硫含次生矿的硫化铜矿选矿工艺研究[J].中国矿山工程, 1999(3):15-17.

QIU T S. Study on beneficiation process of copper sulfide ore with high sulfur and secondary ore[J]. *China Mine Engineering*, 1999(3):15-17.

[5] 赵红波,王军,张雁生,等.新型捕收剂CSU-21浮选赞比亚谦比希铜矿试验研究[J]. [矿冶工程](#), 2014(3):35-37.

ZHAO H B, WANG J, ZHANG Y S, et al. Performance of collector CSU-21 in flotation of copper ores from Chambishi of Zambia[J]. [Mining and Metallurgy Engineering](#), 2014(3):35-37.

[6] 李崇德,孙传尧.铜硫浮选分离的研究进展[J].国外金属矿选矿, 2000(8):2-7.

LI C D, SUN C Y. Research progress of copper-sulfur flotation separation[J]. *Foreign Metal Ore Dressing*, 2000(8):2-7.

[7] 张莉,王海玉.关于某硫化铜镍矿中矿选别流程的应用探讨[J]. [矿产综合利用](#), 2022(2):127-130.

ZHANG L, WANG H Y. Discussion about the application of separation process in the middling of a copper-nickel sulfide ore[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2022(2):127-130.

[8] 曹惠昌.我国铜矿石选矿技术研究新进展[J].[有色矿冶](#), 2011, 27(6):26-28.

CAO H C. New research advance about beneficiation of copper ore in China[J]. [Non-ferrous Mining and Metallurgy](#), 2011, 27(6):26-28.

[9] 逢军武,张玲,达娃卓玛,等.某选矿厂处理角岩型铜硫矿选铜浮选实验[J]. [矿产综合利用](#), 2021(4):139-143.

PANG J W, ZHANG L, DAWA Z M, et al. Treatment of breccia in a concentrator copper sulphur ore flotation test of copper separation[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2021(4):139-143.

[10] 杨远坤.某低品位铜矿石浮选工艺优化实验研究[J].有色金属(选矿部分), 2016(2):14-17.

YANG Y K. Study on flotation process optimization of a low-grade copper ore[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2016(2):14-17.

(下转第195页)

Beijing 100083, China)

Abstract: Carbon emission reduction and carbon neutralization technology have become the focus of current researchers. This paper summarizes the utilization technology of carbon dioxide at home and abroad, introduces the geological storage and utilization technology of carbon dioxide, expounds the biological application technology of carbon dioxide, discusses the technical path of producing a series of high value-added products with carbon dioxide as raw materials, and focuses on the comprehensive utilization technology of carbon dioxide and coal-based solid waste. Through mineralization technology, carbide slag, coal gangue, gasification slags, fly ash, etc. can produce high-quality environment-friendly building materials and replace steam curing. With the help of carbon dioxide mineralization, a series of green building materials products that meet the requirements of strength and durability can be produced, and coal-based solid waste and carbon dioxide can be combined to realize the resource utilization of waste, which is of great significance to ensure the sustainable development of the future economy and society.

Keywords: carbon peak; carbon neutralization; carbon dioxide utilization; based-coal solid waste; carbon dioxide mineralization

////////////////////////////////////
(上接第185页)

- [11] FUERSTENAU M C, KUHN M C, ELGILLANI D A. The role of dioxanthogen in xanthate flotation of pyrite[J]. Transactions of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1968, 241:148-156.
- [12] 沈继财. 部分快速浮选新工艺在某硫化铜矿中的应用研

究[J]. [矿产综合利用](#), 2019(1):48-50.

SHEN J C. Study on new flowsheet of part of the fast flotation for some sulfide copper ore[J]. [Multipurpose Utilization of Mineral Resources](#), 2019(1):48-50.

Flotation Test of a High-grade Secondary Copper Sulfide Ore from Serbia

YANG Yuankun^{1,2}, LIAO Yinying¹

(1.Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang, Fujian 364200, China; 2.Faculty of Mining and Geology University of Belgrade, Belgrade 11000, Serbia)

Abstract: In view of a high-grade secondary copper sulfide ore from Serbia, combined with ore properties and flotation process characteristics, a series of experiments on grinding fineness, regulator, depressant, collector species and their dosage, and regrinding fineness of rougher concentrate were carried out, and the optimum range of technological parameters was determined. The process flow of copper preferential flotation and regrinding and recleaning of rougher concentrate is adopted. Though the closed-circuit test of one roughing, two cleaning, and two scavenging, the copper concentrate is obtained with yield of 8.3%, copper grade of 25.87% and recovery of 91.37%, the gold content of copper concentrate is 5.9 g/t, and the gold recovery rate is 28.15%. The copper and gold recovery indexes of the copper concentrate are within the prediction range of the process mineralogy. The recommended process is simple and the index is excellent, which provides strong data support for the mine development.

Keywords: copper sulfide; secondary sulfide; mineral processing test; copper-pyrite separation