

云南省羊拉低品位氧化铜矿先浮后浸联合工艺研究

赵培樑, 单勇, 曾茂青, 王蓓, 乐智广

(国土资源部昆明矿产资源监督检测中心, 国土资源部三江成矿作用及资源勘查利用重点实验室, 云南 昆明 650218)

摘要: 针对云南省羊拉低品位氧化铜矿石, 在对浮选及酸浸系统主要工艺技术条件优化的基础上, 采用先浮后浸联合工艺, 获得的浮选铜精矿产率 1.76%、Cu15.24%、铜回收率 30.14%; 铜浸出率 50.84%; 两者合计铜总回收率为 80.98% 的较好指标。此项成果解决了羊拉铜矿堆浸回收率低、资源综合利用率低的问题, 为其开发利用提供了一条有效途径。

关键词: 氧化铜矿; 高氧化率; 高结合率; 先浮后浸

doi:10.3969/j.issn.100-6532.2018.03.008

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 03-0043-05

我国是一个铜资源短缺的国家, 优质铜矿越来越少, 开采和待开采的铜矿石性质日趋恶劣^[1]。云南省羊拉铜矿属大型铜矿, 属于热液生矿床, 围岩蚀变发育, 类型众多复杂^[2-3]。羊拉铜矿各矿区矿石的性质变化大^[4], 主要的矿石类型为硫化矿和氧化矿。针对氧化率为 60% ~ 70% 的氧化铜矿, 该矿山曾采用先硫后氧浮选工艺试生产过半个月, 总铜精矿品位仅 13% ~ 17%、回收率仅 45% ~ 50%, 尾矿损失率高, 经济上亏损, 现已改为堆浸法处理。但是, 堆浸工艺只能回收氧化铜矿物, 不能回收硫化铜矿物, 尤其是氧化率不太高的氧化铜矿, 损失到堆浸渣中的硫化铜矿物就相对更多。因此, 如何有效回

收氧化铜矿中的氧化铜和硫化铜矿物, 提高铜综合回收率, 是该矿山企业迫切需要解决的问题。

1 原矿性质

1.1 主要化学成分

原矿为云南省羊拉路农氧化铜矿, 其多元素分析结果见表 1。由表 1 可知, 原矿入选品位 Cu 0.85%, 含 S 0.50%、As 0.0584%, 铜氧化率为 65.59%, 其中结合氧化铜(硅孔雀石和褐铁矿中铜)占 18.93%; 孔雀石中铜占 44.21%。矿石属高结合率、高氧化率难浮氧化铜矿。

表 1 原矿多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of the run-of-mine ore

Cu	Pb	Zn	Au*	Ag*	As*	S	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TFe ₂ O ₃	Mn	Sn
0.85	0.007	0.029	<0.05	6.21	584	0.50	39.43	1.37	9.34	2.41	0.63	0.027	28.44	0.36	0.02

* 单位为 g/t。

1.2 主要矿物成分

原矿中主要的矿石矿物为孔雀石(0.8%)、黄铜矿(0.81%); 主要的脉石矿物为石英(29%)、

褐铁矿(34%), 其次为方解石(9%)、石榴石(5%)、透辉石(3%)等硅酸盐矿物; 矿物组成较为复杂。

收稿日期: 2016-11-22

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项经费资助项目(201411107-06)

作者简介: 赵培樑(1986-), 男, 工程师, 主要从事选矿技术研究。

1.3 主要矿物的嵌布特征

黄铜矿：多数呈它形粒状，与磁黄铁矿、闪锌矿、黄铁矿等伴生，主要与石英、褐铁矿、磁黄铁矿等连生，少数包裹在褐铁矿、透明矿物中。嵌布粒度主要在 0.01~0.2 mm 之间，大多数属于细粒级至微细粒级嵌布，需要磨细才能解离。

孔雀石：单体多呈微晶状、柱状、少数显微鳞片状；集合体多数呈脉状、不规则粒状分布，与石英、石榴石为简单连生，或呈细脉穿插于石英、石榴石颗粒之间的裂隙中。与褐铁矿、绿泥石等矿物则为镶嵌状连生、混染状连生或相互包裹等。孔雀石的嵌布粒度范围较广，主要在 0.01~0.2 mm 之间，属于细粒级 - 微细粒级嵌布。部分孔雀石嵌布粒度细微且嵌布关系复杂，难以通过磨矿解离、浮选。

褐铁矿：单体呈微晶状到隐晶质状，集合体呈胶状、黄铁矿假象状，脉状分布或浸染状分布，多数与孔雀石、方解石等矿物连生，或包裹孔雀石、黄铁矿等，褐铁矿集合体粒度在 0.02~0.5 mm 之间。经扫描电镜能谱分析，褐铁矿中含 Cu 0.54%、Fe 50.50%。铜在褐铁矿分配率占 14.12%，为类质同象和微细粒包裹体，属难浮铜，但可以部分浸出。

方解石：主要呈它形粒状、粒状变晶状，多发育两组完全解理。部分重结晶，彼此呈齿状 - 平直线状镶嵌，产出于大理岩型矿石中；部分表面富含铁泥质；少数沿成岩后期微裂隙充填呈细脉。方解石主体粒度在 0.1~2 mm 之间。

2 选矿试验研究

2.1 选矿工艺的选择

原矿铜氧化率为 65.59%、结合率为 18.93%，孔雀石中铜仅占总铜 44.21%，结合铜（指褐铁矿中铜和硅孔雀石）却占总铜 18.93%，而且部分孔雀石嵌布粒度细微且嵌布关系复杂，难以通过磨矿解离。矿石的这些特点将意味着“浮选”已不能有效回收原矿中的氧化铜矿物，需要采用“浸出法”提取。另外，考虑到耗酸物质 CaO+ MgO

含量不算高为 10.71%。因此，选择浮选法回收原矿中的硫化铜矿物，浮尾中的氧化铜矿物则采用酸浸法提取，即形成先浮后浸联合工艺。

2.2 浮选系统主要条件优化试验

2.2.1 磨矿细度条件试验

磨矿细度对硫化铜矿物浮选效果的影响见图 1，试验流程为一次粗选、两次精选、一次扫选。

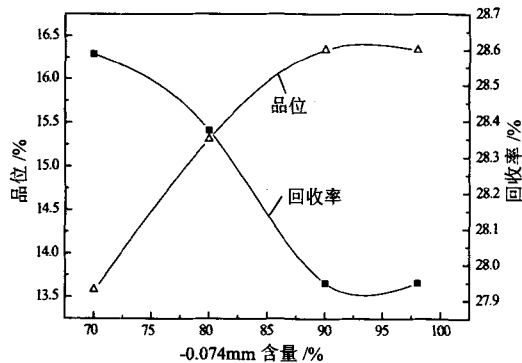


图 1 磨矿细度试验结果

Fig. 1 Test results of grinding fineness

由图 1 可知，随着磨矿细度的提高，硫化铜精矿产率逐渐增加，硫化铜精矿品位也逐渐降低；而铜回收率随之提高但幅度很小。综合考虑，较佳的磨矿细度为 -0.074 mm 80%。

2.2.2 石灰用量条件试验

通常，黄铜矿在中性、弱碱性矿浆中，能较长时间保持其天然可浮性^[5]。在磨矿细度 -0.074 mm 80% 条件下，考查石灰用量对硫化铜矿物浮选效果的影响，试验结果见图 2，试验流程为一次粗选、两次精选、一次扫选。

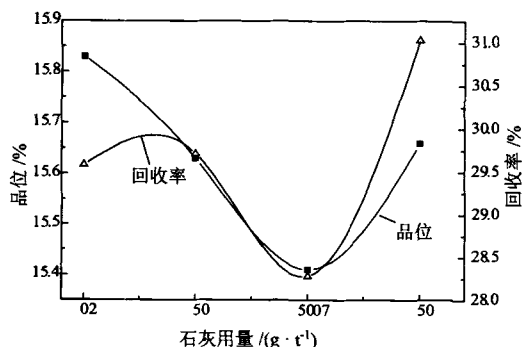


图 2 石灰用量试验结果

Fig. 2 Test results of dosage of lime

由图2可知,石灰用量从0增加至750 g/t,对硫化铜矿物分选指标影响不大。因此,不需要添加石灰调整矿浆pH值,在矿浆自然pH值(pH=7.90)条件下浮选即可。

2.2.3 粗选捕收剂541#用量条件试验

在磨矿细度-0.074 mm 80%条件下,考查粗选捕收剂541#用量对硫化铜矿物浮选效果的影响,试验结果见图3。

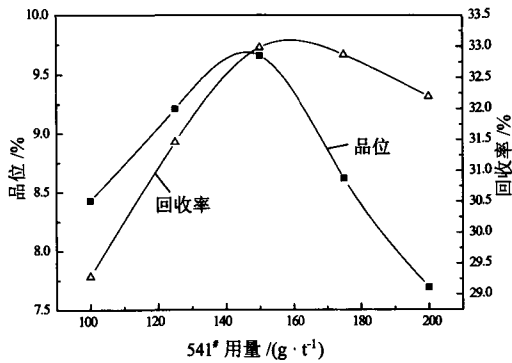


图3 粗选捕收剂541#用量试验结果

Fig. 3 Test results of dosage of collector 541# in roughing

由图3可知,随着粗选捕收剂541#用量的增加,硫化铜粗精矿品位先提高后降低,铜回收率则先提高后基本稳定,因此,硫化铜粗选捕收剂541#适宜用量为150 g/t。

2.3 酸浸系统主要条件优化试验

原矿经磨矿、浮选硫化铜矿物后,其尾矿(给矿)进入酸浸系统浸出氧化铜矿物,重点考查硫酸浓度、液固比、浸出时间对氧化铜矿物浸出效果的影响。

2.3.1 硫酸浓度条件试验

在液固比3:1、浸出时间2h的固定条件下,考查硫酸浓度对铜浸出率和酸耗量的影响,试验结果见图4。

由图4可知,当硫酸浓度从3.5%提高到6.5%时,铜作业浸出率不断提高,继续提高硫酸浓度至6.5%及以上时,铜作业浸出率已不再提高;而酸耗量则随着硫酸浓度的提高而大幅度增加。综合考虑技术指标和经济成本,较佳的硫酸浓度为6.5%。

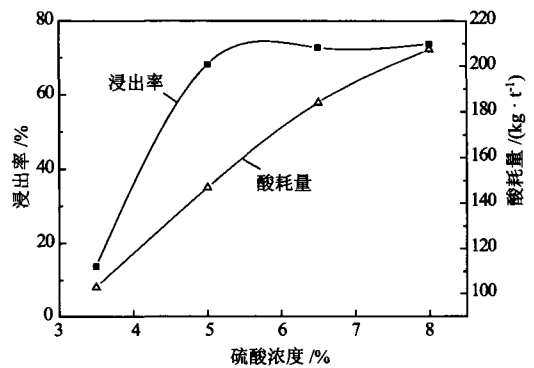


图4 硫酸浓度对铜浸出率和酸耗量的影响

Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on copper leaching rate and acid consumption

2.3.2 液固比条件试验

在硫酸浓度6.5%、浸出时间2h的固定条件下,考查液固比对铜浸出率和酸耗量的影响,试验结果见图5。

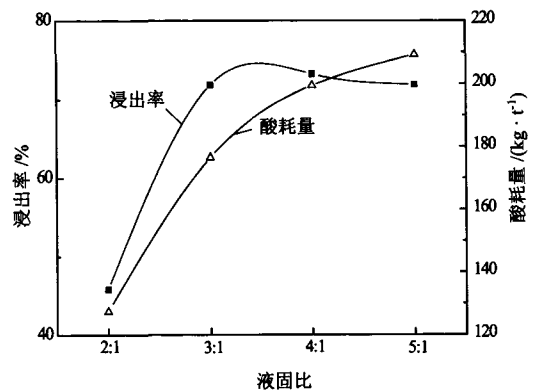


图5 液固比对铜浸出率和酸耗量的影响

Fig. 5 Effect of solid-liquid ratio on copper leaching rate and acid consumption

由图5可知,当浸出矿浆液固比从2:1提高到3:1时,铜作业浸出率提高幅度较大,继续提高液固比至4:1及以上时,铜作业浸出率变化不大;另外,酸耗则随着液固比的提高而大幅度增加,因此,浸出矿浆较佳的液固比为3:1。

2.3.3 浸出时间条件试验

在硫酸浓度6.5%、液固比3:1的固定条件下,考查浸出时间对铜浸出率和酸耗量的影响,试验结果见图6。

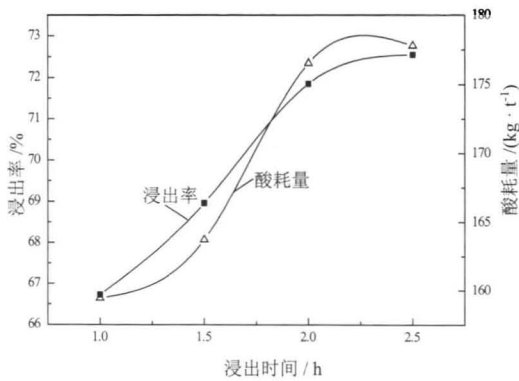


图 6 浸出时间对铜浸出率和酸耗量的影响

Fig. 6 Effect of leaching time on copper leaching rate and acid

由图 6 可知, 当浸出时间从 1 h 延长到 2 h 时, 铜作业浸出率提高幅度较大; 继续延长浸出时间至 2.5 h 时, 铜作业浸出率提高甚微; 另外, 酸耗则随着浸出时间的延长而增加。因此, 综合考虑技术指标和经济成本, 较佳的浸出时间为 2 h。

2.4 先浮后浸联合流程试验

在浮选、酸浸系统主要条件优化试验以及开路流程试验的基础上, 进行先浮后浸联合流程试验, 其流程见图 7, 试验结果见表 2。

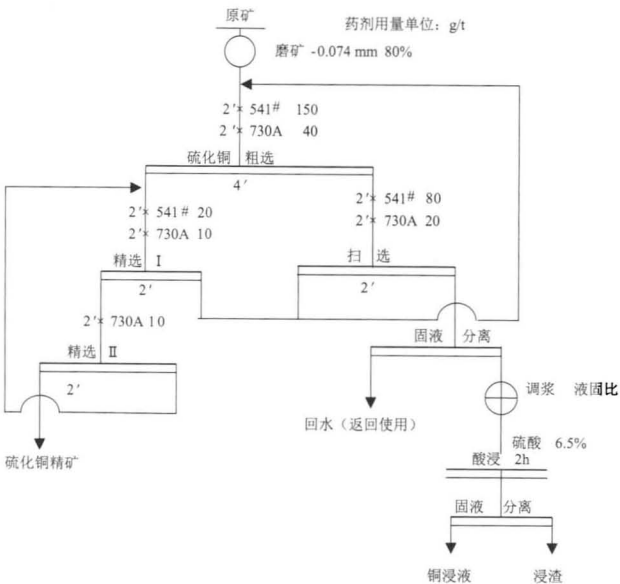


图 7 先浮后浸联合流程

Fig. 7 Combined process of flotation followed by leaching

原矿经采用图 7 所示的先浮后浸联合流程选别后, 可获得的浮选铜精矿产率 1.76%、Cu 15.24%、铜回收率 30.14%, 对硫化铜相回收率 87.59%; 铜浸液 Cu 1596 mg/L, 铜浸出率 50.84%, 对氧化铜相浸出率 77.51%, 对原矿酸耗

表 2 先浮后浸联合流程试验结果

Table 2 Test results of combined process of flotation followed by leaching

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Ag/(g·t ⁻¹)	Cu	Ag
硫化铜精矿	1.76	15.24	50.0	30.14	14.22
铜浸液	/	1596*	0.03	50.84	1.32
浸渣	97.75	0.17	5.38	19.02	84.46
原矿	100.00	0.89	6.19	100.00	100.00

* 单位为 mg/L

量 180.58 kg/t; 两者合计铜总回收率为 80.98%。

原矿中硫化铜矿物得到了较好的浮选回收, 氧化铜矿物酸浸指标不高的主要原因是: 原矿中结合氧化铜 (指褐铁矿中铜和硅孔雀石) 占总铜 18.93%, 在常规浸出条件下属难浸铜, 尤其是褐铁矿中铜。酸浸作业的酸耗量偏高为 180.58 kg/t, 主要原因是原矿中含耗酸物质 (CaO+ MgO) 为 10.71%。

3 结论

(1) 原矿入选品位 Cu 0.85 %, 铜氧化率为 65.59%, 结合率为 18.93%, 属高结合率、高氧化率难浮氧化铜矿。

(2) 采用先浮后浸联合流程可有效处理该氧化铜矿, 获得铜总回收率为 80.98% 的较好指标。

(3) 本成果解决了羊拉铜矿堆浸回收率低、资源综合利用率低的问题, 为其开发利用提供了一条有效途径, 同时对我国同类型氧化铜矿山的开发利用具有借鉴意义。

参考文献:

[1] 吴爱祥, 王洪江, 杨保华, 等. 溶浸采矿技术的进展与展望 [J]. 采矿技术, 2006, 6 (6) : 40-44.
 [2] 李洁, 陈文, 雍拥, 等. 云南羊拉铜多金属矿床成因与成矿时代探讨 [J]. 矿物学报, 2011 (增刊) : 605-606.
 [3] 刘月东, 龙斐. 云南德钦羊拉铜矿里农铜矿床地质特征 [J]. 采矿技术, 2009 (1) : 15-20.
 [4] 杨玉珠, 张杰, 郭宇. 捕收剂复配效应解决羊拉硫化铜矿石选择性浮选的研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2010 (1) : 42-45.
 [5] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.

(下转 29)

取代金属和有机材料，发展前景十分广阔。

(2) 中国石墨资源分布相对集中，石墨产量世界第一。近年来随着石墨资源越来越受到重视，国内大型矿山实行规模化、规范化开采，在保护资源、提高石墨资源利用率方面做的较好^[8]。但是受制于深加工技术的落后，石墨产品大多附加值较低。通过进一步加大技术开发力度，提高企业石墨产品的附加值，带动石墨产业链后向一体化发展，必定会逐步扭转目前国际贸易被动局面，实现可观的经济效益。

参考文献：

[1] 李超，王登红，赵鸿.等. 中国石墨矿床成矿规律概要[J]. 矿床地质，2015(6):1123-1132.

[2] 王星，胡立嵩，夏林.等. 石墨资源概况与提纯方法研究[J]. 化工时刊，2015(2):19-22.

[3] 颜玲亚. 世界天然石墨资源、消费及国际贸易[J]. 中国非金属矿工业导刊，2014(2):33-36.

[4] 罗永勤，武国亮，牛彪，等. 膨胀石墨的制备工艺及应用研究进展[J]. 化工生产与技术，2015(5):29-35.

[5] 谢秋生，江伟伟，仲林. 天然石墨负极材料制备工艺研究[J]. 广东化工，2015(22):87-88.

[6] 徐驰，朱和国. 石墨烯的制备及其在能源方面的应用研究进展[J]. 材料科学与工程学报，2016(2):326-331.

[7] 尹丽文. 世界石墨资源开发利用现状[J]. 国土资源情报，2011(6):29-32.

[8] 冯安生，张然，吕振福，等. 我国石墨资源开发利用“三率”调查与评价[J]. 矿产保护与利用，2016(5):36-39.

General Distribution and Demand-supply Tendency for Worldwide Graphite Resources

Gao Zhaoguo, Liu Hongzhao, Yang Huipeng, Cao Yaohua, Zhang Bo, Wang Hongliang, Wang Wei
(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MLR, Comprehensive Utilization Key Laboratory of Gold Resource in He'nan Province, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: The graphite resources are widely distributed all over the world. However, commercially valuable graphite resources are not distributed equally in different countries. The proven graphite ores with large reserves are mainly distributed in China, India, Brazil, the Czech republic, Canada and Mexico. China is the major producing country and exporting country for graphite. This paper introduced general distribution and demand-supply tendency of worldwide graphite resources. Furthermore, the current resource conditions and development trend of worldwide graphite resources were systematically analyzed. The objective understanding and evaluation of our graphite resources were supplied.

Keywords: Graphite; Resources survey; Demand-supply trend; Utilization and evaluation

////////////////////////////////////
(上接 46 页)

Research on a Low-grade Copper Oxide Ore from Yunnan Yangla Area by Combined Process of Flotation Followed by Leaching

Zhao Peiliang, Shan Yong, Zeng Maoqing, Wang Bei, Le Zhiguan
(The Ministry of Land and Resources Kunming Mineral Resources Surveillance Testing Centre, Key laboratory of Geological Metallogenesis and Mineral Resources Utilization in Sanjiang Region, Ministry of Land and Resources, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Directed at the low-grade copper oxide ore from Yunnan Yangla area, on the basis of optimization test on the factor test of main technology conditions of flotation and acid leaching, it was adopted the copper concentrate yield 1.76%, the copper grade 15.24%, the copper recovery 30.14%, copper leaching rate of 50.84% and both the total copper recovery rate is 80.98%. The results provide an effective way to solve the problem of low recovery and low comprehensive utilization of the resources for the copper mining enterprises.

Keywords: Copper oxide ore; High oxidation; High binding; Flotation-leaching combined processes