



铜锌硫化矿分离工艺现状

张磊, 戴惠新, 杜五星

(省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明理工大学国土资源工程学院,
云南 昆明 650093)

摘要: 铜、锌是工业生产中必不可少的金属, 具有很高的工业应用价值。但是由于被活化的闪锌矿与铜矿物可浮性相似等原因, 铜锌硫化矿分离一直是选矿界的一大难题。铜锌硫化矿分离工艺最常用的是优先浮选, 其次是混合浮选、部分优先-混合浮选等; 对于单一浮选无法处理的矿石, 可用选冶联合工艺、生物浸出法等; 电位调控浮选、加温浮选、等可浮也是铜锌硫化矿分离的有效途径。

关键词: 铜锌硫化矿; 浮选; 分离; 工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2010) 01-0001-05

铜锌硫化矿主要以黄铜矿与闪锌矿为主, 二者常共生于一矿体。在不同类型的铜锌矿石中, 铜锌往往相互紧密共生, 结晶粒度非常细小, 同时常与黄铁矿和磁黄铁矿等矿物共生, 浮选时受活化的闪锌矿的可浮性与铜矿物可浮性相似, 这些因素都会影响铜锌分离过程, 使得铜锌浮选时难以分离^[1]。铜锌分离最常用的是优先浮选法, 其次是混合浮选、部分优先-混合浮选、等可浮、加温浮选等。对于单一浮选法无法处理的复杂矿石可以采用选冶联合工艺。与此同时, 随着科学技术的发展, 生物浸出、电化学处理等技术, 都得到了越来越好的利用。以下, 从铜锌分离工艺方面进行概述。

1 浮选法

1.1 优先浮选

优先浮选是铜锌分离中应用最广也是应用最成熟的方法。该方法按有用矿物可浮性的差异, 根据先易后难的顺序逐个将它们浮出。

伏牛山铜业公司处理的是高硫铜锌矿石, 铜锌矿物共生密切, 嵌布粒度粗细不均, 赵红芬等^[2]对该矿石采用优先选铜, 锌硫混合浮选再分离流程得到了含铜 27.17%, 铜回收率 86.27% 的铜精矿, 含锌 50.53%, 锌回收率 88.11% 的锌精矿, 含硫 42.34%, 硫回收率 78.23% 的硫精矿。

巴彦淖尔紫金有色金属有限公司进口的含铜锌精矿, 含铜 3.06%, 锌 50.06%, 孙明生^[3]采用抑锌浮铜的优先浮选工艺, 获得了铜品位 26.18%, 回收率为 77.50% 的铜精矿以及锌品位为 53.38%, 回收率为 98.46% 的锌精矿, 实现了铜锌有效分离, 并获得了较好的经济效益。

广西某低品位复杂铜锌多金属矿, 铜、锌品位低 (铜 0.12%、锌 1.26%), 氧化率较高, 且铜锌矿物嵌布粒度细, 阙绍娟^[4]对该对矿采用优先浮选工艺, 得到铜精矿铜品位 16.29%、铜回收率 51.48%, 锌精矿锌品位 45.61%、锌回收率 72.15% 的分选指标。同时, 硫精矿品位 36.35%, 硫回收率 46.09%, 砷精矿品位 31.54%, 砷回收率 75.10%, 实现了矿石中有价元素的综合回收。

收稿日期: 2017-10-09; 改回日期: 2017-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51264020); 云南省选冶新技术重点实验室开放课题基金 (xy2015kf01); 云南省应用基础研究计划项目 (2014FA027)

作者简介: 张磊 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事资源综合利用方面的研究。

通讯作者: 戴惠新 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事磁电选矿理论与工艺及资源综合利用等方面的研究。
E-mail: dhx6688@sina.com

河南某矿石含铜为 0.52%、锌 1.01%、硫 21.51%，属于典型的高硫多金属硫化矿，余新阳等^[5]采用优先浮选工艺，获得了铜品位 22.07%，铜回收率 86.28% 的铜精矿，锌品位 44.98%、锌回收率 70.15% 的锌精矿以及硫品位 41.76%、硫回收率 84.77% 的硫精矿，实现了铜锌分离。

当铜锌矿物呈粗粒嵌布，且较富（脉石含量少），铜锌矿物的可浮性差异较大，但含量彼此相近时，宜用优先浮选流程分选。该流程的工艺条件容易控制，一般选矿生产指标较高且稳定。因而在生产实践中应用颇多。但是，优先浮选的浮选时间较长、所需浮选机多、磨矿费用较高以及消耗大量抑制剂和活化剂，因而生产成本较高。而且随着富矿的不断减少，矿石性质更加复杂，优先浮选的应用将会越来越受到限制。

1.2 混合浮选

混合浮选也叫全浮选流程，即先将物料中所有要回收的组分一起浮出得到混合精矿，然后再对其进行浮选分离，得出各种富含一种欲回收组分的产物的工艺流程。

湖南某地的铜锌优先浮选的尾矿，铜、锌品位较低，铜锌氧化程度高，铜锌矿物嵌布粒度细且矿石间镶嵌关系复杂，曹登国等^[6]采用铜锌混合浮选、铜锌分离的工艺流程，获得了铜品位 17.94%、铜回收率 61.47% 的铜精矿，锌品位 45.43%、锌回收率 59.73% 的锌精矿，实现了铜锌矿物的有效分离，以及资源的最大化利用，该工艺为合理开发此类铜锌矿提供了技术支持。

某复杂高硫铜锌多金属矿，铜、锌矿物以细粒嵌布为主，矿物间嵌布关系复杂，张文翰等^[7]采用粗磨铜锌混合浮选抛尾-粗精矿再磨铜锌分离选矿工艺，获得了铜品位 22.56%、铜回收率 87.55% 的铜精矿，锌品位 42.86%、锌回收率 75.64% 的锌精矿，实现了铜锌的有效分离。

国内某铜锌多金属硫化矿，次生硫化铜含量较高，铜锌矿物粒度细，嵌布关系复杂，属典型的难分离铜锌硫化矿。匡敬忠等^[8]采用磨矿-铜锌混合浮选-混合粗精矿再磨-铜锌分离的工艺，获得了铜品位为 22.72%、回收率为 82.26% 的铜精矿，锌品位为 57.63%、回收率为 62.92% 的锌精矿。

对于铜锌矿物致密共生，嵌布粒度细，铜锌

矿物可浮性差异较小，且原矿品位较低的铜锌硫化矿采用混合浮选流程。该工艺流程浮选机用量较少，同时减少了药剂消耗。但是该工艺流程控制比较困难，且混合精矿有时需要再磨，增加了磨矿成本。

1.3 部分优先-混合浮选

部分优先-混合浮选就是将有用矿物中可浮性较好的部分先浮出来，再将其余可浮性较差的作为尾矿再选。

新疆某铜矿是一个大型的黄铁矿型铜锌多金属矿床，铜锌矿物与黄铁矿之间的嵌布关系复杂，主要金属矿物粒度细小，且不均匀。王世辉^[9]采用铜部分优先、铜锌混浮、再磨再分离的新工艺，获得了铜精矿 1 含铜 27.81%，含锌 2.37%，铜回收率为 41.19%，锌损失率为 5.89%；铜精矿 2 含铜 17.68%，含锌 2.51%，铜回收率为 47.68%，锌损失率为 11.27%；锌精矿含锌 47.26%，含铜 1.03%，锌回收率为 67.72%。

浙江平水铜矿是铜锌多金属共生硫化矿床，铜锌矿物嵌布粒度细微，矿石间共生关系复杂，斯崇达^[10]对该矿山的工艺流程进行了多次改造，最终确定了粗磨-部分优先浮铜-铜锌混合浮选，混合精矿再磨，实现了铜锌分离。获得了含铜 18.02%、铜回收率 80.26% 的铜精矿，含锌 49.88%、锌回收率 68.36% 的锌精矿。

某矽卡岩型复杂铜锌硫化矿石，铜锌矿物嵌布关系复杂，密切浸染共生，嵌布粒度细，且铜、锌矿物均有一定程度的氧化，于雪等^[11]采用部分优先-混合浮选工艺流程，成功解决了铜锌分离问题，获得了铜精矿 1 含铜 25.48%，铜回收率 61.25%；铜精矿 2 含铜 22.86%，铜回收率 10.62%；锌精矿含锌 50.42%，锌回收率 52.42%。

当矿石中有几种有用矿物可浮性相近，而有的矿物可浮性又不同时，可采用部分优先混合浮选。该流程的主要优点是铜锌矿物的产率比较稳定，便于提高精矿品位和现场操作，同时减少了药剂消耗。其主要缺点就是混合精矿的再磨增加了磨矿成本。

1.4 等可浮

等可浮也叫分别混合浮选流程。它是将要回收的有用矿物按可浮性不同分成易浮和难浮两部

分,按先易后难的顺序分别浮选。根据可浮性相等的原则,在浮选一种有用矿物的同时,将另一种矿物中可浮性相同的部分一并浮出,形成混合精矿,而后再分离。

内蒙古某铜锌硫化矿,铜锌矿物之间嵌布粒度细微,粒度不均匀,铜锌共生关系密切,次生铜矿物含量高,朱一民等^[12]采用铜锌等可浮、混合精矿再磨后铜锌浮选分离、锌浮选的工艺流程。获得了铜品位25.28%,铜回收率81.50%的铜精矿,锌精矿平均含锌44.38%,锌总回收率82.57%,实现了铜锌的有效分离。

云南某铜锌硫化矿,矿物嵌布粒度复杂,与脉石紧密共生,张周位等^[13]采用等可浮工艺,获得了铜精矿含铜21.12%,回收率65.38%,锌精矿含锌43.16%,回收率63.45%,达到了工业生产要求。

对于同一种矿物中包括易浮与难浮两部分的复杂多金属矿石,宜采用等可浮流程。该流程的主要优点是降低药剂消耗,消除过剩药剂对分离浮选的影响,有利于提高浮选指标。其主要缺点是设备用量要多,增加了设备成本。

1.5 加温浮选

对铜矿石、含铜矿物浮选的中间产品或铜锌混合精矿进行加温处理,矿浆温度升高可使锌受到抑制,增大铜锌的可浮性差异,实现铜锌分离。

铜都公司的铜锌多金属硫化矿,铜锌矿物嵌布不均匀,俞炎良^[14]采用了先选出铜锌混合精矿,混精再磨,最后使用蒸汽加温,使矿浆温度上升8~10℃,温度升高使得锌受到抑制,增大了铜与锌的可浮性差异,从而实现了铜锌的有效分离。获得了铜品位18.62%,铜回收率86.81%的铜精矿,锌品位50.73%,锌回收率83.08%的锌精矿,硫品位36.76%,硫回收率81.31%的硫精矿。

加温浮选可以促进化学药剂的溶解和分解,增强药剂的抑制作用,增大了铜锌矿物的可浮性差异,同时降低了药剂损耗。但是加温浮选在生产中也存在许多缺点,比如,加温浮选常常造成大量中矿循环,不利于浮选指标的稳定,同时,由于加温,浮选机受热,轴承润滑油会溶化流出,润滑油流入矿浆,损坏浮选机部件和破坏浮选过程的稳定。

2 其他方法

2.1 选冶联合工艺

有些复杂的多金属硫化矿,用单一的浮选法较难分离,选冶联合工艺就是先通过浮选选出混合精矿,再利用冶金的方法进行分离。常用的方法有:焙烧脱硫-酸浸工艺、加压浸出工艺、氯化焙烧水浸工艺等。

某铜铅锌多金属硫化矿,先通过浮选选出混合精矿,铜品位2.18%,锌品位20.99%,铅品位25.48%,银品位184.6 g/t,谢克强等^[15]采用直接加压浸出处理混合精矿。在适宜的条件下,加压浸出可同时浸出铜与锌,铜的回收率可达90%以上,锌的回收率可达99%以上,98%以上的铅得到回收,98%以上的银可以提取回收,元素硫产出率约为70%。

呷村铜铅锌多金属硫化矿富含黝铜矿,该矿石中各目的矿物呈微细粒状相互紧密镶嵌,导致其矿物单体解离较困难,且含铁杂质的黝铜矿与方铅矿之间很难浮选分离,常规的浮选方法很难取得很好的分离效果。徐斌^[16]先通过等可浮得到铜品位13.51%,锌品位13.23%的混合精矿,再对该混合精矿进行两段逆流氧压酸浸,该工艺的铜、锌浸出率分别高达96.30%、97.37%,有效实现了铜锌的分离。

马德纽里斯克矿床的铜锌矿石成分复杂,次生铜含量高,且铜的氧化率偏高为24.60%,铜锌分离比较困难。格维列夏尼等^[17]先用浮选法得到铜品位14.5%,锌品位5.8%的混合精矿,然后在450~600℃下进行硫酸化焙烧,再进行中性浸出和酸浸出,得到五水硫酸铜结晶,再用置换和熔炼法得到铜锌合金。整个流程铜和锌的总回收率为85%~95%,综合处理该矿石的效果显著。

对于一些特别复杂难选的铜锌矿石,采用普通物理选矿难以获得理想的选别指标,且易造成资源浪费,影响企业的经济效益,因此采用选冶联合工艺流程。该工艺主要的优点是可以简化选矿工艺流程,同时可以综合回收有价金属,提高了矿产资源利用水平。当然,选冶联合工艺也存在一些缺点,比如酸浸、碱浸等需要消耗大量药剂,增加了成本,同时过程中化学反应复杂,难以控制。

2.2 生物浸出法

随着科学技术的发展,生物堆浸、细菌氧化等新技术被开发出来,不断得到推广,并取得了良好的发展。

邹平^[18]等针对云南某温泉区采集的高温水样,经富集培养后分离纯化得到的专性无机化能自养嗜热嗜酸菌株对云南某大型铜矿床的低品位硫化铜矿进行了浸出试验。氧化浸出的最适温度 65℃,最适 PH2.0。对 -90 μm 低品位硫化铜矿粉矿浆浓度 10%,搅拌浸出 12 d,嗜热嗜酸菌对总铜的浸出率为 97.00%,而中温氧化亚铁硫杆菌为 32.43%。浸渣的物相分析表明,嗜热嗜酸菌对原生铜矿的浸出率高达 97.05%。

美国肯尼科特铜矿^[19]采用生物冶金方法从硫化铜矿中提取铜。该矿床的矿石品位都比较低,主要为黄铜矿,平均铜品位只有 0.28%。该铜矿采用的生物冶金主要流程:先将矿石破碎,然后筑堆,再使用嗜热菌株进行微生物堆浸,矿堆浸出时间为 18 个月,铜回收率达到了 27%,最后通过溶剂萃取-电积的方法,94%~95%的铜能被萃取出来,可以用来生产高质量的阴极铜。

刘晰等^[20]通过富集技术获得一种 50℃ 条件下的中等高温混合菌,并在摇瓶中研究了该混合菌浸出黄铜矿的影响因素。研究表明,该混合菌群落主要组成为喜温嗜酸硫杆菌和铁原体属古菌。混合高温菌在 45℃ 和 50℃ 浸矿效果较好,在 2% 的矿浆浓度下,经过 10 d 的浸出,浸出率分别达到 75.4% 和 78.6%;在初始 pH 值为 1.25~2.0,混合高温菌对黄铜矿的浸出可以获得较高的浸出率,8 d 浸出率均大于 70%。混合高温菌对低矿浆浓度(2%~3%)的黄铜矿的浸出效果较好,随着矿浆浓度的升高,对黄铜矿的浸出能力也逐渐降低。

哈迪阿卜杜拉赫等^[21]使用生物浸出的方法处理斑铜络合物,效果显著,经过 4 周的浸出后,在普通嗜温菌下,铜浸出率可达 47%;中等嗜温菌下,浸出率可达 59%;极端嗜温菌下,铜浸出率可达 90%。

微生物浸出可以很大程度上提高铜矿物的回收率,同时生产过程比较简单,降低了前期投入和运营费用,缩短了建设时间,设备维修简单方便,而且该方法污染小,菌种可重复利用。但是,微

生物浸出的时间一般比较长,生产能力也比较低,而且对于碱性矿床和碳酸盐型矿床处理起来比较困难。虽然微生物浸出存在一些缺点,但是随着科学技术的发展,微生物浸出必将成为未来选矿的方向之一。

2.3 电化学处理技术

电位调控浮选是将矿浆电位作为一个参数,和矿浆浓度、pH 值一起控制硫化矿的浮选过程。

覃文庆等^[22]研究了黄铜矿在有/无捕收剂两种情况下的浮选行为,考察浮选与矿浆电位之间的关系。当 pH 值小于 4.0 时,黄铜矿无捕收剂浮选的电位区间为 0~0.9V;当 pH 值为 4.0 或 11.0 时,矿浆电位大于 0.85 V 以后,黄铁矿的浮选回收率低于 20%;当 pH 值为 11.0 时,黄铜矿无捕收剂浮选的矿浆电位区间为 0.35~0.85 V。黄铜矿在 0.45~0.80 V 的电位区间具有良好的浮选性能。浮选体系中,黄铜矿表面氧化会产生元素 S₀,当矿浆电位从 -0.2V 增大至 0.6V,黄铜矿表面氧化产生的元素 S 的数量逐渐增大,黄铜矿的无捕收剂浮选性能越来越好。从实际应用情况看,采用电位调控浮选技术可以大幅度缩短矿石的浮选时间,减少浮选机数量。

与常规浮选相比,电位调控浮选具有节省药剂、选择性好、便于操作等优点。但由于矿浆环境的复杂性,电位调控浮选还存在一些问题,比如,还没有完美的控制电位的方法。但是电位调控浮选作为一种正在发展的新技术,随着研究工作的不断扩大和深入,电控浮选技术必将成为未来选矿方法的主流之一。

3 结语

铜锌硫化矿分离一直是选矿界的一大难题,随着矿产资源的不断开采,越来越多复杂的铜锌硫化矿物需要处理,与此同时,绿色、环保、节约的要求也是对选矿工作者的一大考验。随着对铜锌硫化矿的进一步研究,常规的选矿方法已经不能满足需求,因此积极开发选冶联合、微生物浸出、电位调控浮选等新技术是未来铜锌硫化矿选矿工艺的发展方向。

参考文献:

- [1] 叶雪均, 刘子帅, 胡城, 等. 铜锌硫化矿分离技术研究及进展[J]. 有色金属科学与工程, 2012(12): 44-50.
- [2] 赵红芬, 彭时忠, 王周和, 等. 伏牛山高硫铜锌矿选矿工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2015(3): 9-14.
- [3] 孙明生. 高铜锌精矿抑锌浮铜浮选分离铜的技术研究[J]. 中国资源综合利用, 2014(5): 23-25.
- [4] 阙绍娟. 广西某低品位复杂铜锌多金属矿选矿试验[J]. 矿冶工程, 2016(8): 45-48.
- [5] 余新阳, 王强强, 刘诚, 林等. 河南某高硫难选铜锌矿选矿试验研究[J]. 有色金属工程, 2016(8): 53-57.
- [6] 曹登国, 吴明海. 某低品位铜锌矿浮选分离试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2014(10): 30-33.
- [7] 张文翰, 李志春. 某高硫铜锌多金属矿综合回收试验研究[J]. 矿冶工程, 2015(2): 64-67.
- [8] 匡敬忠, 贾帅, 李成. 某铜锌矿石铜锌分离浮选工艺研究[J]. 金属矿山, 2013(1): 76-79.
- [9] 王世辉. 某铜矿铜锌分离新工艺和新药剂的研究[J]. 有色金属, 2011(5): 214-224.
- [10] 斯崇达. 铜锌多金属硫化矿分离浮选流程改进[J]. 云南冶金, 1990(1): 19-21.
- [11] 于雪. 矽卡岩型复杂铜锌硫化矿石分离的浮选研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2003(6): 10-13.
- [12] 朱一民, 周菁, 张晓峰, 等. 内蒙古某难选铜锌硫化矿浮选分离试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(4): 9-12.
- [13] 张周位, 孙伟, 孙磊. 云南某难选铜锌硫化矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2013(05): 29-32.
- [14] 俞炎良. 铜锌硫多金属矿石选矿生产实践[J]. 矿业快报, 2005(4): 21-22.
- [15] 谢克强, 杨显万, 舒毓璋, 等. 铜铅锌多金属复杂硫化矿综合回收工艺研究[J]. 中国有色冶金, 2006(2): 19-22.
- [16] 徐斌. 黟铜矿型铜铅锌硫化矿浮选新药剂及其综合回收新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [17] 格维列夏尼, 汪镜亮, 雨田. 综合处理马德纽里斯克矿床的铜锌矿石[J]. 国外金属选矿, 2007, 44(1): 38-41.
- [18] 邹平, 杨家明, 赵有才. 嗜热嗜酸菌生物浸出低品位原生硫化铜矿[J]. 云南冶金, 2003(10): 66-68.
- [19] Brierley J A, Brierley C L. Present and future commercial applications of bio-hydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 233 - 239.
- [20] 刘晰, 邬长斌, 曾伟民, 等. 一种中等高温富集混合菌对黄铜矿的浸出[J]. 稀有金属, 2009 (6): 396-399.
- [21] Hadi Abdollahi, Sied Ziaedin Shafaei, et al. Mesophilic and thermophilic bioleaching of copper from a chalcopyrite-containing molybdenite concentrate[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 25 - 32.
- [22] 覃文庆, 姚国成, 顾帼华, 等. 硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2011(10): 2670-2677.

Research Progress of Copper-zinc Sulfide Ore Separation Technology

Zhang Lei, Dai Huixin, Du Wuxin

(National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Copper and zinc are indispensable metals in industrial production and they have high industrial application value. However, the separation of copper-zinc sulfide ore has been a major problem in mineral processing due to the reason of similar flotation of activated sphalerite and copper minerals and so on. Preferential flotation is the most common separation process for copper zinc sulfide ores, followed by bulk flotation, partial priority-mixed flotation and so on. Beneficiation-metallurgy process and biological leaching can be selected when the single flotation can not handle the ores. potential controlled flotation, heated flotation and iso flotation are also effective ways to separate copper-zinc sulfide ores.

Keywords: Copper-zinc sulfide ; Flotation ; Separation ; Technology