

刚果（金）某复杂难选氧化铜矿选矿试验研究

张汉彪¹，薛伟²

(1. 江西有色地质矿产勘察开发院，江西 南昌 330001；2. 湖南有色金属研究院，湖南 长沙 410100)

摘要：刚果（金）某复杂难选氧化铜矿铜品位 2.47%，钴品位 0.12%，铜氧化率为 98.96%，结合率为 15.82%，铜的赋存状态非常复杂，主要为孔雀石、硅孔雀石、假孔雀石、铜蓝、铜钴锰氧结合物、含铜褐铁矿等，孔雀石、假孔雀石等因吸附作用或机械钙、铁、锰等杂质，导致其可浮性发生变化。通过试验，开发出氧化铜钴矿高效捕收剂，有效提高了铜的浮选回收率，采用浮选-磁选联合的工艺流程，回收了可浮性较差但具有磁性的铜钴锰氧结合物、含铜褐铁矿含铁孔雀石、含铁假孔雀石。最终获得铜品位 24.17%、回收率 73.08% 的浮选铜精矿和铜品位 8.14%、铜回收率 10.30% 的含铜磁选精矿，钴的总回收率达到了 66.93%。

关键词：氧化铜矿；高效捕收剂；高梯度强磁选

doi: 10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.019

中图分类号：TD952 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2020) 03-0117-05

刚果（金）复杂难选氧化铜钴矿的现有处理工艺主要有浮选法和化学选矿法两大类。浮选法分为直接浮选法和硫化黄药法，直接浮选法是铜矿物直接采用脂肪酸类捕收剂浮选，主要适用于碳酸盐含量很低的矿石；硫化浮选法是铜矿物经过硫化钠、硫氢化钠、硫化铵等充分硫化，表明形成硫化膜，再采用黄药类捕收剂进行捕收剂，硫化黄药法适用于大多数氧化铜矿石^[1-3]。

刚果（金）地区的铜钴矿体通常情况下从 0 ~ 120 m 为氧化矿，氧化率一般高于 93%，该类铜钴矿储量大，开展此类难选氧化铜矿的选矿研究，开发出高效的铜矿物捕收剂、流程简单易于实施的选矿工艺对刚果（金）难选氧化铜矿开发利用具有十分重要的意义^[4]。

某氧化铜矿具有高氧化率、铜赋存状态复杂的特点，对该矿进行了详细的工艺矿物学研究，

开展了进行试验研究，开发出高效氧化铜矿捕收剂、浮选-磁选联合工艺，获得了良好的选矿指标。

1 矿石性质

刚果（金）某复杂难选氧化铜钴矿的化学多元素分析结果及铜物相分析结果分别见表 1、表 2，铜矿物及含铜矿物的微区能谱分析平均结果见表 3，根据该结果，根据微区成分分析结果及矿物相对含量，对铜的赋存状态进行了详细计算，结果见表 4。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Analysis results of multi-elements of the raw ore

Cu	S	Co	Fe	Na ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
2.03	0.02	0.12	3.47	0.06	0.44	3.39	63.41	12.07	3.95

表 2 铜的化学物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase

铜相	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	合计
含量 /%	0.0003	0.05	2.13	0.41	2.04
分布率 /%	0.01	1.93	82.24	15.82	100.00

收稿日期：2019-06-21；改回日期：2019-07-21

作者简介：张汉彪（1964-），男，高级工程师，主要从事有色金属选矿研究和生产管理。

表 3 铜矿物及含铜矿物能谱微区成分分析结果 /%
Table 3 Analysis results of energy spectrum of copper ore and copper - bearing ore

名称	Cu	Co	Mn	Fe	Ca	Mg	K	P	Al	Si	S	C	O
孔雀石	54.53	/	/	0.26			0.07		0.28	0.72	/	8.28	36.04
假孔雀石	54.06	/	/	0.75	/	/	/	10.34	0.48	1.36	/	/	33.01
硅孔雀石	39.12	/	/	0.37	/	0.27	0.20	0.19	1.61	21.71	/	/	36.49
褐铁矿	3.27	0.01	0.41	59.28	0.03	0.12	/	0.31	0.71	2.41	0.06	/	32.83
铜钴锰氧结合物	24.6	10.08	18.40	5.29	0.09	0.45	0.19	0.11	2.79	6.56	0.58	/	30.86

表 4 铜的平衡计算结果 /%
Table 4 Equilibrium calculation results of copper

矿物	矿物量 /%	品位 /%	配分量	配分比 /%
辉铜矿	0.01	79.86	0.008	0.30
铜蓝	0.05	66.48	0.033	1.24
孔雀石	2.52	54.35	1.370	51.68
假孔雀石 (包含蓝磷铜矿、 磷铜矿)	1.40	54.06	0.757	28.56
硅孔雀石	0.15	39.12	0.059	2.23
铜钴铁锰结合物	1.24	23.96	0.297	11.20
褐铁矿	3.64	3.25	0.118	4.45
其他	90.99	0.01	0.009	0.34
合计	100.00		2.65	100.00
原矿			2.47	
平衡系数			1.07	

该矿中铜的赋存状态较为复杂,可浮性较好的铜蓝、孔雀石中的铜配分比仅为 52.92%,且孔雀石中往往混入其他杂质,使其可浮性发生变化,大部分孔雀石可通过浮选回收,少部分铁含量较高的孔雀石可通过磁选回收;假孔雀石有一定的可浮性,但通过单一的硫化黄药法难以彻底回收,需要采用高效的捕收剂可提高该矿物的回收率,可浮性较差的铜钴铁锰结合物、含铜褐铁矿难以通过浮选回收,但该部分矿物具有磁性,可通过磁选回收。

2 试验方案

原矿铜的硫化矿少,氧化率高,赋存状态复杂,铜矿物可浮性差异大,本次试验浮选拟采用氧硫混浮工艺,通过高效捕收剂与常规捕收剂的组合协同,强化可浮性较差的孔雀石、假孔雀石的捕收,浮选回收该部分铜矿物。铜钴锰氧结合物、含铜褐铁矿及少部分可浮性极差的孔雀石、假孔雀石通过磁选进行回收。

3 试验结果与讨论

3.1 浮选试验

浮选条件试验的流程见图 1。浮选条件试验主要包括磨矿细度、捕收剂种类与用量、硫化剂种类与用量条件试验。

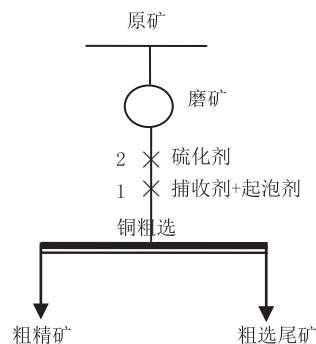


图 1 浮选条件试验流程

Fig. 1 Flotation condition test procedure

3.1.1 磨矿细度条件试验

根据图 1 的流程进行磨矿细度条件试验,粗选硫化剂为硫化氢钠,用量为 1800 g/t,捕收剂丁黄药,用量为 240 g/t,试验结果见图 2。

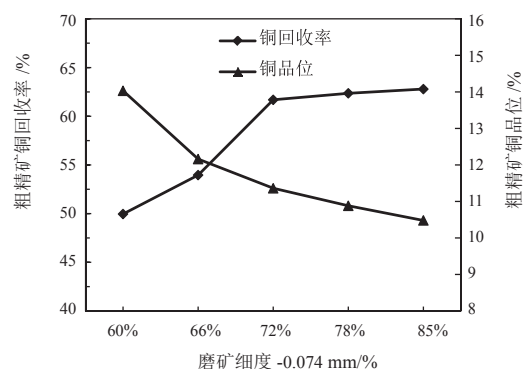


图 2 磨矿细度条件试验结果

Fig. 2 Condition test results of grinding fineness

试验结果表明,磨矿细度 60% ~ 85% 范围内,随着磨矿细度的增加,粗精矿铜的品位逐渐下降,粗精矿铜回收率呈上升趋势,但细度超过 72% 后,

粗精矿铜回收率上升幅度较小，因此，该矿适宜的磨矿细度为 $-0.074\text{ mm } 72\%$ 。

3.1.2 捕收剂种类筛选试验

按照图1流程进行了捕收剂种类筛选试验，铜粗选硫化剂为硫氢化钠，用量为 1800 g/t ，捕收剂总用量为 240 g/t （丁黄药与其他药剂组合使用，丁黄药的比例为 70% ）。

丁黄药作为捕收剂，粗精矿铜回收率为 60% 左右，采用丁黄药与苯并三唑、苯甲羟肟酸组合使用，铜的回收率可以提高至 63% 左右，与 CCEC18 组合使用，铜的回收率可提高至 69% ，且铜品位变化不大。CCEC18 是一种新型改进型羟肟酸类捕收剂，与苯甲羟肟酸相比，其更易与铜离子形成螯合物，且形成的螯合物溶度积较小，可以使铜矿物表面形成更牢固的疏水膜，提高铜矿物的回收率。因此，本次试验采用丁黄药 + CCEC18 组合作为铜矿物浮选捕收剂。

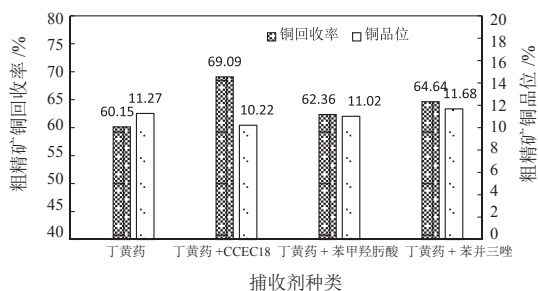


图3 捕收剂种类条件试验结果

Fig. 3 Condition test results of types of collectors

3.1.3 硫化剂种类筛选试验

按照图1流程进行了硫化剂种类筛选试验，捕收剂为丁黄药 + CCEC18，用量为 240 g/t 。试验结果见图4。铜粗选硫化剂用量为 1800 g/t 。

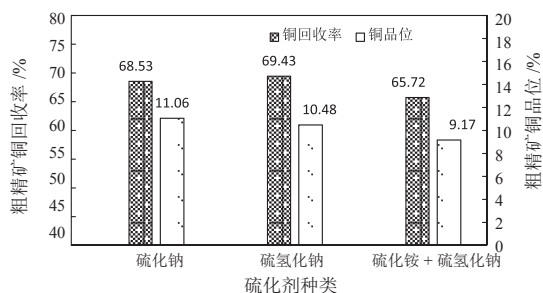


图4 硫化剂种类条件试验结果

Fig. 4 Condition test results of types of vulcanization agents

试验结果表明，硫化钠、硫氢化钠试验结果相近，硫氢化钠与硫化铵组合使用效果较差，本次试验采用硫氢化钠作为硫化剂。

3.2 高梯度强磁选背景场强条件试验

浮选尾矿中损失的铜矿物主要为铜钴铁锰结合物、含铜褐铁矿、含铁孔雀石、含铁假孔雀石、含铁硅孔雀石，其中铜钴铁锰结合物、含铜褐铁矿比磁化系数较高，容易被磁选回收；比磁化系数较低的孔雀石、假孔雀石、硅孔雀石，因吸附作用或机械混入杂质铁，提高了其比磁化系数，在较高的磁场强度条件下，磁选可以回收该部分矿物。

不同的铜矿物或含铜矿物磁选需要的背景场强有所区别，适宜的背景场强有利于目的矿物的回收。因此，进行了浮选尾矿磁选的背景场强条件试验研究，试验流程见图5，试验结果见图6。

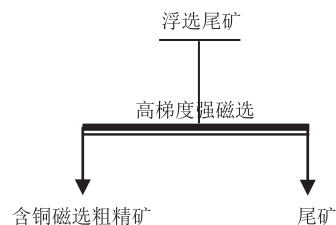


图5 高梯度强磁选背景场强条件试验流程

Fig. 5 Test procedure of high gradient strong magnetic separation background field strength condition

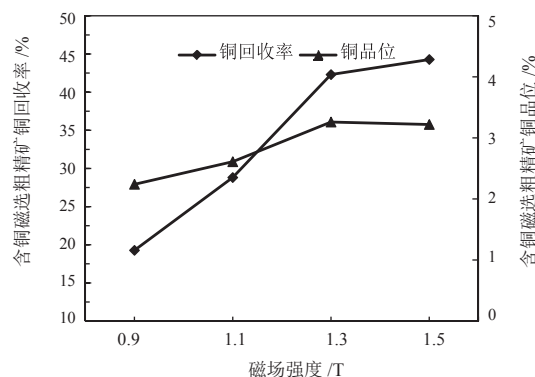


图6 高梯度磁选背景场强条件试验结果

Fig. 6 Test results of background field intensity condition of high gradient magnetic separation

图6表明，随着高梯度强磁选背景场强的升高，含铜磁选粗精矿回收率逐渐增加，背景场强高于 1.3 T 后，继续升高背景场强，不能大幅提高

铜的回收率, 且含铜磁选粗精矿精矿铜品位略有下降, 因此强磁选适宜的背景场强为 1.3 T。

3.3 浮选 - 磁选联合闭路试验

浮选 - 磁选联合闭路试验流程见图 7, 试验结果见表 5。

表 5 浮选 - 磁选联合工艺流程结果

Table 3 Results of combined flotation - magnetic separation process

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Cu	Co	Cu	Co
浮选铜精矿	7.48	24.17	0.89	73.08	53.41
含铜磁选精矿	3.13	8.14	0.37	10.30	9.29
尾矿	89.39	0.46	0.052	16.62	37.29
原矿	100.00	2.47	0.12	100.00	100.00

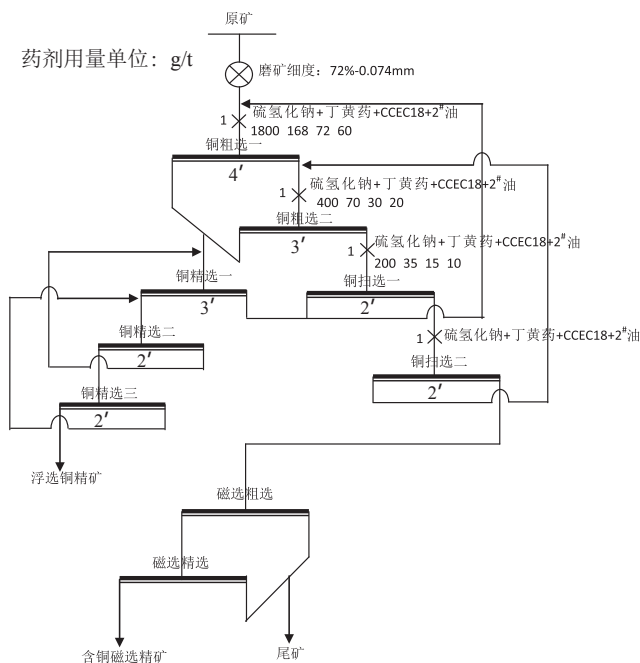


图 7 浮选 - 磁选联合工艺流程

Fig. 7 Test procedure of high gradient strong magnetic separation background field strength condition

氧化铜钴矿通过浮选 - 磁选联合的工艺流程选别, 获得的浮选铜精矿铜品位 24.17%, 铜回收率 73.08%。浮选尾矿通过一次磁选粗选, 一次磁选精选, 进一步回收了尾矿中的铜矿物, 获得含铜 8.14% 的磁选精矿, 其中耗酸物质 CaO、MgO 含量仅为 0.21%、1.64%, 可以作为铜湿法冶金的良好原料。

4 结 论

(1) 刚果 (金) 某复杂难选氧化铜矿铜品位 2.47%, 氧化率为 98.96%, 结合率 15.82%, 主要铜矿物为孔雀石、假孔雀石、硅孔雀石、铜钴铁锰结合物、含铜褐铁矿等, 脉石矿物主要为石英、绢云母, 少量绿泥石、白云石、黑云母等。

(2) 原矿中铜的赋存状态较为复杂, 且诸如孔雀石、假孔雀石中往往含有杂质, 导致其可浮性发生变化, 使用常规捕收剂与高效捕收剂组合, 可以有效提高铜矿物的回收率。

(3) 浮选尾矿中损失的铜钴铁锰结合物、含铜褐铁矿、含铁孔雀石、含铁假孔雀石、含铁硅孔雀石等, 通过磁选进一步回收, 大幅提高铜矿物的回收率。浮选—高梯度强磁选工艺简单、易于工业化、适用性强, 对于刚果 (金) 的氧化铜钴矿的选矿具有较强的示范作用和推广价值。

参考文献:

- [1] 张立征. 新疆地区某高泥质氧化铜矿选矿试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2018(2):8-11.
- [2] Zhang L Z. Experimental Study on Beneficiation of a Highly Argillaceous Oxidized Copper Ore in Xinjiang [J]. Nonferrous Metals: Beneficiation, 2018 (2) : 8-11
- [3] 冯宁. 难选氧化铜矿石选矿技术研究及应用 [J]. 现代矿业, 2014(2):174-176.
- [4] Feng N. Research and application of beneficiation technology for refractory copper oxide ore [J]. Modern mining, 2014 (2) : 174-176.
- [5] 欧乐明. 刚果 (金) 某难选氧化铜钴矿选矿工艺研究 [J]. 金属矿山, 2011(9):76-81.
- [6] Ou L M. Study on Beneficiation Technology of Refractory Copper Oxide Cobalt ore in Congo [J]. Metal Mine, 2011 (9) : 76-81.
- [7] 卢道刚. 刚果 (金) 加丹加地区铜钴矿加工工艺现状及发展防线 [J]. 世界有色金属, 2009(7):72-75.
- [8] Lu D G. Current Status and Development of Copper and Cobalt Processing Technology in Katanga Region of the Democratic Republic of the Congo [J]. World Nonferrous Metals, 2009 (7) : 72-75.
- [9] 李宋江, 王华, 薛伟, 等. 刚果民主共和国某铜钴矿尾矿选矿试验研究 [J]. 湖南有色金属, 2013 (3) : 20-22.
- [10] Li S J, Wang H, Xue W, et al. Experimental Study on Dressing of Tailings from a Copper and Cobalt Mine in the Democratic Republic of Congo [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013 (3) : 20-22.

(下转 130 页)

- [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2018 (5): 84-88.
- [4] 卢静文, 彭晓雷. 金属矿物显微镜鉴定手册 [M]. 北京: 地质出版社, 1982.
- Lu J W, Peng X L. Handbook of Microscopic Identification of Metallic minerals [M]. Beijing: Geological Publishing House
- [5] 邱柱国. 矿相学 [M]. 北京: 地质出版社, 1982.
- Qiu Z G. Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1982.
- [6] 肖骏, 董艳红, 杨建文, 等. 河南某难选晶质石墨矿选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2018(5): 89-92.
- Xiao J, Dong Y H, Yang J W, et al. Experimental Study on Beneficiation of Refractory Crystalline Graphite Ore in Henan Province [J]. Comprehensive Utilization of Production, 2018. (5): 89-92.
- [7] 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝. 系统矿物学 [M]. 北京: 地质出版社, 1987.
- Wang P, Pan Z L, Weng L B. 1987. Systematic Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House
- [8] 矿产资源工业要求手册编委会. 矿产资源工业要求手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2012.
- Editorial Board of Mineral Resources Industry Requirements Manual. Mineral Resources Industry Requirements Manual [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.
- [9] 许时, 胡为柏, 崔琳, 等. 矿石可选性研究 [M]. 北京: 中国工业出版社出版, 1963.
- Xu S, Hu W B, Cui L, et al. Research on Ore Separability [M]. Beijing: China Industrial Press, 1963.

Study on the Mineral Composition of Gold-bearing Graphite in Jiaotaichen, Fengyang County, Anhui Province

Li Lei, Wei Xu, Yu Zhen, Lu Jing, Wang Feng, Zhang Qing
(Anhui Provincial Institute of Geological Experiment, Hefei, Anhui)

Abstract: In this paper, the chemical composition of the ore and the main minerals in the ore were identified by means of the detailed microscopic light, thin sheet identification, electron probe analysis, single mineral analysis, and phase analysis in Chenhanjinshimokuang, Fengyang County, Anhui Province. The characteristics are described in detail, and the grain distribution and mosaic characteristics of the main mineral graphite are analyzed in detail, and the mineralogical factors that affect graphite recovery are elucidated.

Keywords: Jiaotaichen Fengyang County; Gold-bearing graphite; Material composition

////////////////////////////////////
(上接 120 页)

Experimental Study on Beneficiation of a Complex Refractory Copper Oxide Ore in Congo (DRC)

Zhang Hanbiao¹, Xue Wei²

(1. Jiangxi Nonferrous Metals Exploration and Development Institute, Nanchang, Jiangxi, China; 2. Hunan Institute of Nonferrous Metals, Changsha, Hunan, China)

Abstract: Copper grade is 2.47%, cobalt grade is 0.12% and copper oxidation rate is 98.96% in a complex refractory copper oxide ore in Congo (DRC). Copper minerals are mainly malachite, silica malachite, pseudomalachite, copper blue, copper-cobalt-iron-manganese complex and copper-bearing limonite. The floatability of malachite and pseudomalachite changes due to adsorption or mechanical mixing of impurities such as calcium, iron and manganese. In this experiment, the flotation recovery of copper was effectively improved by using a combination of high-efficiency collectors and conventional collectors. The flotation-magnetic separation process was used to recover poorly floatable but magnetic copper-cobalt-manganese-oxygen complexes, copper-limonite, iron-bearing malachite and iron-bearing pseudomalachite. Finally, flotation copper concentrate with copper grade 24.17% and recovery 73.08% and magnetic separation copper concentrate with copper grade 8.14% and recovery 10.30% were obtained. The total recovery rate of cobalt reached 66.93%.

Keywords: Copper oxide; High efficiency collector; High gradient intensity magnetic separation