

铜铅多金属硫化矿中伴生金的强化回收实验研究

冉金城^{1,2}, 刘全军^{1,2*}, 邱显扬³, 胡 真³, 宋宝旭³, 李沛伦³

(1. 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;
3. 广东省资源综合利用研究所, 广州 510650)

摘 要: 采用铜铅混选富集-抑铜浮铅浮选分离的工艺, 对某铜铅多金属硫化矿中的伴生金进行强化回收研究。在铜铅混选阶段, 弱碱性条件(pH=9)下, 用 Z-200(30 g/t)做捕收剂, 金在铜铅混合精矿中有效富集; 在铜铅分离阶段, 以硫化钠(4000 g/t)预先脱药, 用乙硫氮(30 g/t)浮选铅矿物, 金在铜精矿中进一步富集。工艺闭路实验获得含铜 18.69%、含金 42.70 g/t 的含金铜精矿, 铜和金的回收率分别达到 92.58%和 56.84%; 还同时获得含铅 61.45%的铅精矿。可实现铜铅多金属硫化矿中伴生金的强化回收。

关键词: 有色金属冶金; 铜铅多金属硫化矿; 伴生金; 弱碱性介质; 游离金; 强化回收

中图分类号: TD952 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)02-0047-05

Experimental Research on Enhanced Recovery of Associated Gold from a Copper-Lead Multi-metal Sulfide Ore

RAN Jincheng^{1,2}, LIU Qunjun^{1,2*}, QIU Xianyang³, HU Zhen³, SONG Baoxu³, LI Peilun³

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming 650093, China;
2. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Enhanced recovery of associated gold resource from a copper-lead multi-metal sulfide ore was achieved by a combined process of Cu & Pb bulk flotation plus copper depressing and lead floatation. Gold was efficiently captured by the collector Z-200 (30 g/t) in the weakly alkaline (pH=9) medium during the Cu & Pb bulk flotation. Gold was further enriched in the copper concentrate by the pre-removing reagent sodium sulfide (4000 g/t) and the lead collector diethyldithiocarbamate (30 g/t) in the following Cu & Pb separation step. In closed-circuit tests, a gold-bearing copper concentrate containing 18.69% Cu and 42.70 g/t Au was obtained. The recovery was 92.58% for Cu and 56.84% for Au. Moreover, a lead concentrate with a Pb content of 61.45% was also produced, indicating that the recovery of gold was enhanced.

Key words: non-ferrous metallurgy; copper-lead multi-metal sulfide ore; associated gold; weakly alkaline medium; free gold; strengthen recovery

有色金属矿床中常赋存有一定量的金, 其常以伴生形式存在。伴生金储量占我国金总储量的 30% 左右^[1-2]。随着我国易选冶、高品位金矿资源的日益

枯竭, 金的赋存条件更加复杂, 综合利用也愈发困难, 如何强化有色金属矿床中伴生金的综合回收已成为目前国内外相关领域研究的重要课题^[3]。

收稿日期: 2016-08-04

基金项目: 云南省科技创新强省计划项目(2015IB002): 低品位稀贵金属资源综合利用关键技术与产业化。

第一作者: 冉金城, 男, 博士研究生, 研究方向: 稀有金属选冶理论与工艺。E-mail: jinchengran@163.com

*通讯作者: 刘全军, 男, 博士后, 教授, 研究方向: 复杂有色金属选矿技术研究。E-mail: kmliuqj@sina.com

我国伴生金绝大部分来自于铜铅矿石,铜铅多金属硫化矿是回收金的重要矿床类型。铜铅多金属硫化矿中金主要以载体金和自然金为主,由于此类金的勘查级别较低,一般只能作为其他金属附带回收的副产品,伴生金的回收处于“随意”状态,使得这一宝贵资源无法得到充分回收利用^[4]。而铜铅多金属硫化矿中常含有大量硫矿物,硫的可浮性很好且难以抑制。一般采用石灰在强碱条件下抑制硫矿物,但在强碱介质下,游离金也受到一定抑制作用^[5],因此,如何平衡硫矿物的高效抑制及金最大化回收已成为目前选矿领域的一大难题,而目前对其处理措施却鲜有成效。

本论文以某铜铅多金属硫化矿为研究对象,在工艺矿物学的基础上,结合矿石性质特点,并通过系统的选矿实验研究,在保证铜、铅高效分离的前提下,研发了合理的选别流程及药剂制度,实现了金的强化回收,对于此类矿石的高效综合利用提供了一定的理论意义及实践意义。

1 实验部分

1.1 矿石性质

原矿主要元素分析结果见表 1。

表 1 原矿主要元素分析结果

Tab.1 The main elemental analysis results of raw ore

Element	Cu	Au/(g/t)	Pb	S	CaO	SiO ₂
$\omega/\%$	0.43	1.60	0.21	10.96	2.94	26.59
Element	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	As	F	C
$\omega/\%$	1.60	3.90	1.06	0.11	0.24	2.20

分析结果表明,原矿铜、铅含量分别为 0.43% 和 0.21%,为铜铅多金属矿。金品位为 1.60 g/t,需要进行综合回收利用。此外,矿石中 SiO₂ 含量高达 26.59%,说明脉石矿物主要为含硅矿物。

根据物相分析结果,对于铜,主要以原生硫化铜形式存在,占比达 80.67%;此外还含有部分次生硫化铜,易在矿浆中释放水溶铜离子,干扰浮选过程。对于铅,以方铅矿等硫化矿形式存在的铅占比仅 50%左右;其余主要为铅铁矾及斜方辉铋铅矿等,易对铅的回收率造成影响。

对于金,工艺矿物学研究结果表明,金主要以黄铜矿为载体,占比高达 42.48%;其次为以黄铁矿为载体的金矿物;此外,矿石中还含有部分游离金

矿物,占有率为 15%左右。由于金在铜精矿和铅精矿中计价标准最高,因此采用何种药剂制度强化载体金的回收,并引导游离金矿物,使其最大程度富集在铜精矿或铅精矿中,是本研究的主要内容。

1.2 原则工艺流程

由于原矿中金品位仅为 1.60 g/t,设计单独回收金的工艺流程并不现实。只能在铜铅回收的主流程中,通过工艺和药剂制度的对比来强化对金的回收。

铜铅分离一般采用优先浮选或混合浮选^[6],但鉴于铅的品位较低,采用优先浮选难以直接得到合格铅精矿。因此,本文选择混合浮选方案,即先进行铜铅混选,再针对铜铅混合精矿,根据抑多浮少的基本原则,采用抑铜浮铅的方案,进行铜铅分离。

2 结果与讨论

2.1 选矿实验研究

2.1.1 铜铅混浮条件实验

铜铅混浮常在碱性条件下进行。根据矿浆 pH 值的不同,常将矿浆碱性环境分为 2 类:弱碱性介质(pH=8~10)和强碱性介质(pH=10~12)。为增强硫的抑制效果,一般常在 pH=9~12 的矿浆环境下进行铜铅混浮^[7]。

为考察不同 pH 值下铜、铅、金的回收情况,进行了不同矿浆 pH 的条件实验。采用石灰调节矿浆 pH,在弱碱性条件(pH<10)下采用强选择性的酯类捕收剂 Z-200,强碱性条件(pH>10)下采用捕收能力较强的乙硫氮作为捕收剂,结果列于表 2。

表 2 矿浆 pH 对混合浮选指标的影响

Tab.2 Effect of pulp pH on the indexes of bulk flotation

Pulp pH value	Grade			Operation recovery/%		
	Cu/%	Pb/%	Au/(g/t)	Cu	Pb	Au
8	7.21	1.65	15.06	85.35	39.99	47.91
9	8.17	2.07	17.87	87.40	45.34	51.38
10	7.68	2.11	15.87	83.59	47.02	46.42
11	6.28	2.19	11.55	81.64	58.30	40.35
12	4.90	2.07	9.07	80.68	69.79	40.13

表 2 结果表明,在矿浆 pH=8~12 范围内,弱碱条件下铜的品位和回收率均较强碱条件下高。而在弱碱条件下,金的品位及回收率均较强碱条件下高,回收率最高可达 51.38%,说明弱碱条件有利于自然金的浮游。弱碱条件下,铅的回收率较低,但由于

铅本身含量较低,因此不将铅的指标作为选择标准。综合考虑,实验确定铜铅浮选矿浆 pH 为 9 左右。

在确定矿浆 pH 值后,对捕收剂的种类进行筛选。为最大限度回收金,并引导占有率达到 15%左右的游离金富集在铜铅混合精矿中,实验选用对金捕收效果较好的药剂丁铵黑药(ammonium dibutyl dithiophosphate, ADD)和 Z-200 作为捕收剂,分别考察其对铜、铅、金的回收情况,结果列于表 3。

由表 3 可见,弱碱条件下,用 Z-200 做捕收剂时,铜和铅的指标均较采用丁铵黑药时高,而金的品位和回收率则有明显提高,说明 Z-200 较丁铵黑药对游离金的捕收能力更强。因此,采用 Z-200 作为铜铅混选的捕收剂,其用量固定为 30 g/(t·给矿)。

2.1.2 铜铅分离条件实验

采用抑铜浮铅方案对混合精矿进行铜铅分离,重点研究混合精矿脱药方式及捕收剂用量的条件,考察金在铜铅分离时的走向。

混合精矿常含有过剩药剂。这些药剂会影响浮选效果,造成铜铅分离困难,因此在铜铅分离作业

表 3 捕收剂种类及用量对混合浮选指标的影响 (pH=9)

Tab.3 Effect of the collector dosage and kinds on the indexes of bulk flotation (pH=9)

Collec-tors	Dosage /(g/t)	Grade			Operation recovery/%		
		Cu/%	Pb/%	Au/(g/t)	Cu	Pb	Au
ADD	30	10.21	2.25	17.56	69.81	31.50	32.27
	40	8.27	1.73	15.87	80.39	34.44	41.46
	50	6.11	1.32	13.44	82.70	36.58	48.89
	60	4.86	1.05	11.10	82.96	36.70	50.92
Z-200	20	8.37	2.19	18.91	81.95	43.90	49.76
	30	8.19	2.31	18.02	87.23	50.38	51.58
	40	7.55	2.28	16.52	87.89	54.39	51.73
	50	7.11	2.23	15.72	88.13	56.60	52.37

前常需脱药。常用的脱药方式有活性炭(Activated carbon)和硫化钠(Na₂S)^[8]。实验分别采用活性炭和硫化钠进行脱药,以考察不同脱药方式对铜铅分离指标的影响,结果列于表 4。

表 4 脱药方式及用量实验结果

Tab.4 The flotation test results using different reagent removal method

Reagent removal kind	Product	Dosage /(g/t)	Grade			Operation recovery/%		
			Cu/%	Pb/%	Au/(g/t)	Cu	Pb	Au
Na ₂ S	铅精矿(Lead concentrate)	3000	13.35	21.03	11.32	17.34	78.52	6.79
		4000	6.28	39.26	8.63	4.66	83.75	2.96
		5000	7.35	41.87	6.74	4.96	81.31	2.10
		6000	9.34	49.64	6.47	4.23	64.63	1.35
	铜精矿(Copper concentrate)	3000	17.83	1.61	43.54	82.66	21.48	93.21
		4000	18.36	1.09	40.47	95.34	16.25	97.04
		5000	18.07	1.24	40.31	95.04	18.69	97.90
		6000	17.47	2.24	38.97	95.77	35.37	98.65
Activated carbon	铅精矿(Lead concentrate)	0	17.54	14.28	13.26	35.78	83.78	12.49
		2500	12.57	30.99	11.24	11.75	83.29	4.85
		5000	15.80	36.54	9.58	13.02	86.61	3.65
		7500	17.00	38.01	7.68	12.13	78.03	2.53
	铜精矿(Copper concentrate)	0	16.49	1.45	48.66	64.22	16.22	87.51
		2500	17.65	1.16	41.21	88.25	16.71	95.15
		5000	17.02	0.91	40.83	86.98	13.39	96.35
		7500	16.83	1.46	40.43	87.87	21.97	97.47

表 4 结果表明,采用硫化钠脱药,铜精矿中铜的品位和回收率均较活性炭脱药时高。综合考虑,采用硫化钠脱药方案,并确定硫化钠用量为 4000

g/(t·给矿)。

由上述结果可知,不管采用何种脱药方式,铜精矿中金的作业回收率均在 90%以上,说明金更易

于富集在铜精矿中。因此考虑采用合适的捕收剂，进行浮铅抑铜，并将金最大限度富集在铜精矿中。乙硫氮具有对铅矿物选择性好、捕收能力强的特点，可满足这一要求。采用乙硫氮作为浮铅捕收剂进行浮铅抑铜实验，结果列于表 5。根据表 5 结果，最终确定乙硫氮用量为 30 g/(t·给矿)。

表 5 乙硫氮用量实验结果

Tab.5 The flotation test results using different dosage of diethyldithiocarbamate

Product	Dosage/(g/t)	Grade			Operation recovery/%		
		Cu/%	Pb/%	Au/(g/t)	Cu	Pb	Au
铅精矿 (Lead concentrate)	10	8.25	43.17	9.15	4.59	69.10	2.35
	20	7.86	41.02	8.89	5.21	78.19	2.72
	30	7.33	39.26	8.56	5.44	83.75	2.93
	40	7.01	35.38	8.42	5.95	86.28	3.30
	50	6.76	32.45	7.93	6.27	86.55	3.40
铜精矿 (Copper concentrate)	10	17.74	12.44	39.32	95.41	30.90	97.65
	20	17.98	8.96	39.96	94.79	21.81	97.28
	30	18.21	6.78	40.48	94.56	16.25	97.07
	40	18.49	5.84	41.17	94.05	13.72	96.70
	50	18.72	5.82	41.78	93.73	13.45	96.60

2.2 闭路实验

在条件实验的基础上，进行了闭路实验。实验流程见图 1，结果列于表 6。

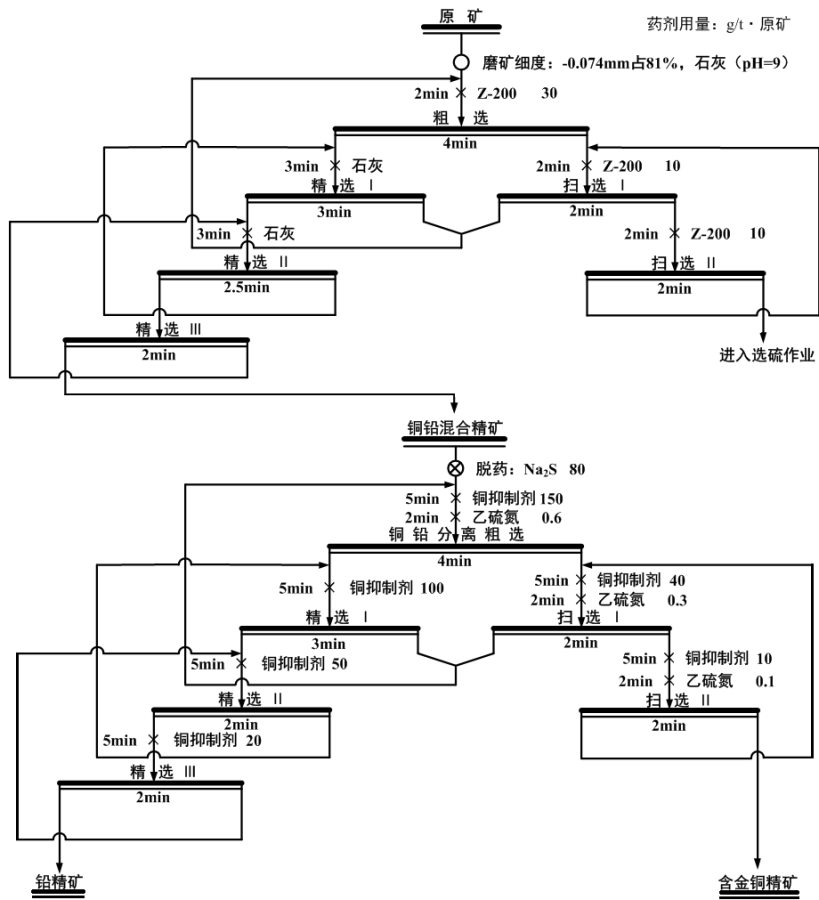


图 1 闭路实验流程 Fig.1 Flow sheet of the closed circuit tests

表 6 闭路实验结果

Tab.6 Results of the closed circuit tests

Product	Productivity /%	Grade			Recovery/%		
		Cu/%	Pb/%	Au/(g/t)	Cu	Pb	Au
铅精矿(Lead concentrate)	0.15	2.10	61.45	7.60	0.73	43.89	0.71
含金铜精矿(Gold-bearing copper concentrate)	2.13	18.69	0.43	42.70	92.58	4.36	56.84
尾矿(Tailings)	97.72	0.06	0.06	13.95	6.69	51.75	42.44
原矿(Raw ore)	100.00	0.43	0.21	1.60	100.00	100.00	100.00

结果表明，经闭路试验，不仅在铅品位较低的情况下，获得了铅品位 61.45%的合格铅精矿，而且获得了铜品位 18.69%、金品位 42.70 g/t 的含金铜精矿，金的回收率达到 56.84%，最大限度将以黄铜矿为载体的载体金及游离金回收，成功实现了该铜铅多金属硫化矿中伴生金的强化回收。

3 结论

1) 某铜铅多金属硫化矿中主要有价元素为铜、金和铅，铜以硫化铜为主，铅的品位仅为 0.21%。金主要以黄铜矿为载体，占比达 42.48%，还含有部分游离金矿物，占比约 15%。宜采用铜铅混选富集，再抑铜浮铅浮选的方案进行铜铅分离并富集金。

2) 在铜铅混浮阶段，弱碱条件(pH=9)下铜、铅同步富集效率较高。为强化游离金的回收，使其最大限度富集在混合精矿中，采用对金具有较强捕收能力的 Z-200 (30 g/t)作为捕收剂，实现了弱碱介质下金的高效回收。

3) 在铜铅分离阶段，用硫化钠(4000 g/t)对铜铅混合精矿进行预先脱药，有效解决了矿物表面过剩药剂对铜铅分离的影响。以乙硫氮(30 g/t)作为浮铅捕收剂，铜铅的高效分离的同时，最大限度地将以黄铜矿为载体的载体金及游离金富集至铜精矿中。

4) 闭路实验表明，本工艺可获得含铜 18.69%、含金 42.70 g/t 的含金铜精矿，铜和金的回收率分别达到 92.58%和 56.84%，还同时获得含铅 61.45%的铅精矿。可为我国此类铜铅多金属硫化矿中伴生金的强化回收提供借鉴与参考。

参考文献：

[1] 冯博, 朱贤文, 彭金秀, 等. 有色金属硫化矿中伴生金银资源回收研究进展[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 70-76.
FENG B, ZHU X W, PENG J X, et al. Research progress in recovering associated gold and silver from non-ferrous metal sulfide ores[J]. Precious metals, 2016, 37(2): 70-76.

[2] 汪泰. 复杂铜金硫多金属矿浮选研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.

WANG T. The research on flotation of complex Cu-Au-S polymetallic ore[D]. Changsha: Central South University, 2012.

[3] 王成行, 叶富兴, 童雄, 等. 云南某富银硫化铅锌矿中伴生银的综合回收研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 67.
WANG C H, YE F X, TONG X, et al. Comprehensive recovery of associated silver from some silver-rich lead-zinc sulfide ore in Yunnan[J]. Mining and metallurgical engineering, 2013, 33(4): 67.

[4] 寸圭, 鞠毓斌. 我国金矿资源的概况[J]. 黄金科学技术, 1999(6): 1-7.
CUN G, JU Y F. Resources survey of gold in China[J]. Gold science and technology, 1999(6): 1-7.

[5] 陈水波, 赖伟强, 林鸿汉, 等. 以石灰为调整剂浮选贵州某卡林型金矿石[J]. 金属矿山, 2014, 32(11): 80-83.
CHEN S B, LAI W Q, LIN H H, et al. Flotation of carlin type gold ore from Guizhou with lime as regulator[J]. Metal mine, 2014, 32(11): 80-83.

[6] 袁明华, 赵继春. 铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008(5): 5-7.
YUAN M H, ZHAO J C. Experimental study on copper and lead separation from mixed copper and lead concentrate by flotation[J]. Nonferrous metals (mineral processing section), 2008(5): 5-7.

[7] 叶富兴, 宋宝旭, 胡真, 等. 硫化铅锌矿中共伴生银的强化综合回收技术研究现状和发展概况[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(S1): 15-18.
YE F X, SONG B X, HU Z, et al. Research status and development situation of strengthen comprehensive recovery of associated silver from lead-zinc sulfide ore[J]. Nonferrous metals (mineral processing section), 2013(S1): 15-18.

[8] 孙伟, 张刚, 董艳红, 等. 硫化钠在铜铅混合浮选中的应用及其作用机理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(2): 52-56.
SUN W, ZHANG G, DONG Y H, et al. The application and mechanism study of sodium sulfide in bulk copper-lead flotation[J]. Nonferrous metals (mineral processing section), 2011(2): 52-56.