# 富银铜锌多金属矿选矿试验研究

邹坚坚,胡 真,王成行,李汉文,汪 泰,李沛伦,姚艳清 (广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,广州 510650)

摘 要:某富银铜锌多金属硫化矿,其银品位为 125 g/t,铜品位为 0.26%,锌品位为 1.13%,硫品 位为 3.04%;90%的银赋存于银黝铜矿、黝铜矿等铜矿物中。采用"优先浮银铜-锌硫混浮-锌硫 分离"工艺流程进行处理,选择高效银捕收剂 SAC 强化银的回收,全流程实验获得的银(铜)精矿含 银 10094 g/t,含铜 16.67%,银回收率 88.78%,铜回收率 80.23%,锌精矿含锌 45.46%,锌回收率 81.81%。实现了矿石中银铜锌的综合回收。

关键词: 有色金属冶金; 多金属矿; 浮选; 综合回收; 银; 铜; 锌 中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2022)02-0063-06

# Study on the mineral processing experiment of a sliver-rich copper-zinc polymetallic ore

ZOU Jian-jian, HU Zhen, WANG Cheng-hang, LI Han-wen, WANG Tai, LI Pei-lun, YAO Yan-qing (Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development, Guangdong Academy of Sciences, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metals, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** A sliver-rich copper-zinc polymetallic sulfide ore has a silver grade of 125 g/t, copper grade of 0.26%, zinc grade of 1.13%, sulfur grade of 3.04%. 90% of silver occurs in copper minerals such as silver tetrahedrite and tetrahedrite. Adopting the process of "priority floating silver copper - zinc sulfur mixed floating - zinc sulfur separation" and using high-efficiency silver collector SAC, the silver grade of the silver-copper concentrate obtained by the whole process experiment is 10094 g/t with an 88.78% silver recovery rate, and the grade of copper is 16.67% with an 80.23% silver recovery rate. The zinc grade in the zinc concentrate is 45.46%, and its recovery rate is 81.81%. Comprehensive recovery of silver, copper, and zinc in rich Ag-Cu-Zn polymetallic ore is achieved.

Key words: non-ferrous metallurgy; polymetallic ore; flotation; comprehensive recovery; silver; copper; zinc

银、铜和锌均属于亲硫元素,在地质成矿过程 中,三者常集中在一起形成富含银的铜锌多金属矿, 其中银通常以铜矿物作为载体,形成载银铜矿物。 由于铜精矿中的银在冶金过程中更易得到回收,而 锌精矿中的银回收相对困难,因此,铜精矿中银的 计价系数远高于锌精矿中银的计价系数。基于此, 选矿过程中应尽可能实现银富集至铜精矿,而避免 进入锌精矿。对于富银的铜锌多金属硫化矿,为保 障铜精矿中银回收率尽可能高,通常在低碱条件下 采用优先浮铜,实现银铜同步富集,得到高银的铜 精矿,根据不同矿石特点,从选银铜的尾矿中采用 锌硫混浮-锌硫分离或活化浮锌-浮硫两种流程实现 锌硫回收<sup>[1-8]</sup>。本文针对某富银铜锌多金属矿进行研 究,拟采用合理的选矿工艺流程及药剂制度,获得 银(铜)精矿、锌精矿和硫精矿等产品,实现银铜锌 硫的综合回收。

# 1 实验

# 1.1 矿样性质

富银铜锌多金属矿取自国内某大型矿山,化学 多元素分析结果列于表 1,由表 1 可知该矿含银

收稿日期: 2021-08-18

基金项目: 国家重点研发计划"固废资源化"锡尾矿复合力场综合回收与无害化充填关键技术及示范(2019YFC1904202)

第一作者: 邹坚坚, 男, 硕士, 高级工程师。研究方向: 稀有、有色、贵金属选矿工艺研究。E-mail: zou19876557@126.com

125g/t, 含铜 0.26%, 含锌 1.13%, 均达到工业开采 品位要求。含硫 3.04%, 说明矿石中含一定量的硫 化物。根据矿石中银铜锌含量,可以看出本矿石为 富银铜锌矿石。赋存状态研究结果表明,赋存于银 黝铜矿、黝铜矿、黄铜矿、黝锡矿等铜矿物中银占 原矿总银的 90%: 赋存于闪锌矿中银占原矿总银 3%; 赋存于脆硫锑铅矿、方铅矿中银占原矿总银 3%,赋存于黄铁矿、白铁矿、毒砂等矿物中的银占 原矿总银的 2%,分散于脉石中的银占原矿总银的 2%。黝铜矿与闪锌矿嵌布粒度见表 2, 从表 2 可以 看出,闪锌矿和黝铜矿嵌布粒度具有粗细不均匀的 特点,体现在粒度范围较宽,微细粒较多,小于0.04 mm 粒级所占比例较大。

### 表1 矿样化学多元素分析结果

Tab.1 Multi-elemental analysis results of the minerial

元素名称	$Ag^*$	Sn	Cu	Zn	Pb	$Au^*$	As
含量/%	125	0.06	0.26	1.13	0.07	< 0.1	0.13
元素名称	S	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	$Al_2O_3$	Sb
含量/%	3.04	6.06	68.76	0.34	0.37	13.12	0.06

\*注:单位为g/t,本文下同。

#### 表 2 主要矿物嵌布粒度

Fig.1 The results of main minerals dissemination particle sizes

¥亡 476 / marca	占有	率/%	¥立纪/mana	占有率/%		
↑⊻幼/ⅢⅢ	闪锌矿	黝铜矿	↑⊻幼/11111	闪锌矿	黝铜矿	
< 0.01	4.45	10.90	0.08~0.16	19.38	12.93	
0.01~0.02	4.93	12.89	0.16~0.32	27.10	19.58	
0.02~0.04	7.57	13.40	0.32~0.64	20.86	18.35	
$0.04 \sim 0.08$	11.89	11.95	0.64~1.28	3.82	0.00	

#### 1.2 试验方案

本矿石中90%的银赋存于铜矿物中,铜矿物多 为载银铜矿物,因此,实现载银铜矿物的良好回收 是实现银铜回收的前提。基于载银铜矿物可浮性优

于锌矿物可浮性的特点,同时考虑到银在铜精矿中 计价系数较高的销售需求,为避免银进入到计价系 数低甚至不计价的锌精矿中,对于富银铜锌矿石的 选别,通常采用"优先选铜"工艺保障银尽可能进 入到铜精矿。考虑到本矿石中锌品位较低(1.13%), 硫品位也较低(3.04%),而且锌矿物嵌布粒度粗细不 均。为综合回收锌和硫,获得较高品位的锌精矿和 硫精矿产品,适宜采用"锌硫混浮-再分离"回收 锌、硫。结合矿石性质特点,综合考虑银铜锌硫的 回收, 拟定试验方案见图 1。



Fig.1 The flow chart of testing program

#### 1.3 试剂和设备

实验使用的试剂主要有酯类捕收剂 SAC、 Z200、ZA<sup>[9]</sup>、丁黄药、硫酸铜、工业级石灰、2<sup>#</sup>油 等。仪器设备主要有 XFD 浮选机、XMQ240×90 实 验室球磨机、实验室烘箱等。

### 1.4 测定和计算

样品中低银采用原子吸收法,很高的银采用容 量法,低的铜和锌采用原子吸收法,高的铜和锌采 用滴定法。回收率(R)计算方式为:

(1)

R=	精矿产率×精矿品位

#### 结果与讨论 2

#### 2.1 优先浮选银铜

### 2.1.1 细度影响

矿样中黝铜矿(载银铜矿物)和闪锌矿嵌布粒度 范围较宽,微细粒较多,小于 0.04 mm 粒级所占比 例较大,需要通过磨矿以提高矿物的解离度才能实

现银铜与锌硫分离。实验条件为磨矿细度变量,磨 矿后矿样加入 1500 g/t 亚硫酸钠+1500 g/t 硫酸锌, 捕收剂为 SAC<sup>[10]</sup>(以酯类为主的合成药剂,兼有起 泡性能),用量为 60 g/t,结果见图 2。从图 2 可以 看出, 磨矿细度增加后, 随着载银铜矿物解离度的 提高,银和铜的回收率均明显增加,但在细度达到 -0.074 mm 占 73%后趋于稳定,另外细度增加银和



#### 图 2 细度试验结果



铜品位在不断下降,说明细度增加后,一些不含银的矿物也容易上浮进入银铜精矿。综合考虑银铜回收及精矿品位,选择磨矿细度为-0.074 mm 占 73%。 2.1.2 锌抑制剂影响

优先浮选载银铜矿物作业必须有效地抑制矿石 中的锌矿物和硫矿物,否则难以获得较高品位的合 格银铜精矿,同时抑制锌硫过程中要避免载银铜矿 物也受到抑制,要尽可能实现银和铜的同步回收。 因此,高选择性的锌硫抑制剂显得非常重要。硫酸 锌+亚硫酸钠、石灰+硫酸锌均是抑锌常用方案,同 时对硫矿物也具有一定的抑制作用。为此,分别针 对两种组合抑锌硫药剂进行研究。实验条件为磨矿 至细度-0.074 mm 占 73%,捕收剂 SAC 用量为 60 g/t,锌硫抑制剂为变量,实验结果见图 3。

从图 3 可以看出,加入亚硫酸钠+硫酸锌后, 银品位得到明显提高,回收率在用量超过 2250 g/t+2250 g/t 后明显下降(图 3(a)),而加入石灰+硫酸 锌后,银品位也得到明显提高,但是回收率下降非 常明显(图 3(a))。亚硫酸钠+硫酸锌或石灰+硫酸锌 作用下,铜的变化规律与银基本相同(图 3(b))。加 入亚硫酸钠+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 加入石灰+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 加入石灰+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 加入石灰+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 加入石灰+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 加入石灰+硫酸锌后,锌品位和回收率均下降, 2(c))。综合试验结果,亚硫酸钠+硫酸锌对锌矿物 具有较好的选择性抑制效果,因此,选择亚硫酸钠 +硫酸锌作抑制剂,用量为 2250 g/t+2250 g/t。

2.1.3 银捕收剂影响

矿样中主要有价元素为银,基本以黝铜矿等铜 矿物为载体存在,矿样中还含有大量黄铁矿、闪锌 矿等硫化矿,因此,在捕收剂选择上,要求对银矿 物具有良好的选择性捕收能力。Z200、ZA、BK301、 SAC 等硫氨酯类药剂对银矿物均具有较好捕收能 力,可以在较低碱度下实现银矿物回收。在此,针



对 Z200、ZA、BK301、SAC 等 4 种药剂进行对比 实验研究。实验条件为,磨矿细度-0.074 mm 占 73%, 亚硫酸钠+硫酸锌作抑制剂,用量为 2250 g/t+2250 g/t,捕收剂为变量,结果见图 4。结果表明,同等 用量条件下,采用 SAC 获得的粗精矿银品位及回收 率均达到最高,表明在优先浮银作业, SAC 对银矿 物具有良好的选择性捕收效果。因此,采用 SAC 作 银捕收剂,用量为 60 g/t。



Fig.4 Test results of Ag collector

# 2.2 活化浮选锌硫

矿石中锌含量为1.13%,锌矿物含量相对较少, 硫含量 3.04%,硫化矿量也不高,对于这种低锌低 硫矿石,比较适合采用锌硫混浮流程,在优先浮银 作业,采用了亚硫酸钠+硫酸锌组合抑制锌,同时 抑制硫,为此须对锌矿物等硫化矿物进行活化实验 研究。实验条件为,给矿为浮银尾矿,捕收剂丁黄 药用量 120 g/t,起泡剂 2<sup>#</sup>油用量 10 g/t,锌硫活化 剂试验结果见图 5。两种活化剂中,单独添加硫酸 铜,随着硫酸铜用量增加,锌品位和回收率均得到 提高,在硫酸铜用量超过 100 g/t 后,回收率趋于稳 定,品位下降。而采用硫酸与硫酸铜组合,获得的 锌品位和回收率与用硫酸铜类似,但提高程度没有 硫酸铜的高。因此,选择添加硫酸铜作锌硫活化剂, 用量为 100 g/t。

#### 2.3 锌硫分离

活化浮选锌硫获得的锌硫混合精矿含锌品位在 13%左右,需进行锌硫分离才能获得合格的锌精矿, 针对锌硫分离进行锌捕收剂对比试验研究,实验条 件为,给矿为锌硫混合精矿,磨矿细度为-0.043 mm 占 81%,石灰用量为 1000 g/t,结果见图 6。图 6 结果表明,同等用量条件下,采用 SAC 获得的粗精 矿锌品位最高,作业回收率也较高,这说明 SAC 对 锌矿物具有良好的选择性捕收效果。基于研究结果, 采用 SAC 作锌硫分离的捕收剂,用量为 10 g/t。

## 2.4 全工艺流程实验研究

根据原矿磨矿细度、银捕收剂、锌抑制剂、锌



图 5 锌活化剂实验结果





活化剂等条件试验结果,进行全流程实验研究,流 程见图 7,结果列于表 3。



Fig.7 The flow chart of whole process test

# 表3 全流程实验结果

Tab.3 The results of whole process test

立旦夕敌	产率/	品位/%			回收率/%		
)吅勹你		$Ag^*$	Cu	Zn	Ag	Cu	Zn
银(铜)精矿	1.09	10094	16.67	4.17	88.78	80.23	4.07
锌精矿	2.01	256	0.66	45.46	4.16	5.86	81.81
硫精矿	5.67	39	0.25	0.69	1.79	6.26	3.50
浮硫尾矿	91.23	7	0.019	0.13	5.27	7.65	10.62
原矿	100	124	0.23	1.12	100	100	100

全流程闭路实验获得银品位 10094 g/t、银回收率 88.78%, 含铜 16.67%、铜回收率 80.23%, 含锌 4.17%的银(铜)精矿; 锌品位 45.46%、锌回收率 81.81%, 含银 256 g/t, 含铜 0.66%的锌精矿。

# 3 结论

 国内某富银铜锌多金属矿,主要有价矿物为 银黝铜矿、黝铜矿及闪锌矿,银的价值超过铜和锌 的价值,需采用高效的浮选药剂实现矿石中有价矿 物的相互分离,实现有价矿物的全面综合回收。

2) 原矿采用亚硫酸钠+硫酸锌组合抑制闪锌 矿及硫铁矿, SAC 作为高选择性银铜捕收剂, 优选 浮选获得银品位 10094 g/t、银回收率 88.78%, 含铜 16.67%、铜回收率 80.23%的银(铜)精矿; 银(铜)浮 选尾矿采用硫酸铜作锌硫活化剂,丁黄药作捕收剂, 2\*油作捕收剂,进行锌硫混合浮选获得锌硫混合精 矿,锌硫混合精矿采用再磨锌硫分离,以石灰作硫 抑制剂, SAC 作锌捕收剂,获得锌品位 45.46%、 锌回收率 81.81%, 含银 256.26 g/t 的锌精矿。

4) 全流程采用"银铜优选浮选-锌硫混合浮选-锌硫分离"工艺,实现了矿石中银铜、锌、硫的相 互分离,获得独立的银铜精矿、锌精矿及硫精矿, 为富银铜锌多金属矿的高效开发提供了技术依据。

### 参考文献:

- 吴良士,白鸽,袁忠信. 矿物与岩石[M]. 北京: 化学工 业出版社, 2008.
   WU L S, BAI G, YUAN Z X. Minerals and rocks [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [2]《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 the Mineral Resources Industry
   Requirements Manual. Mineral resources industry

requirements manual[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2012.

- [3] 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.
- [4] 韩玉光,方建军,尧章伟. 硫化铅锌矿中伴生银回收研 究进展[J]. 贵金属, 2018, 39(1): 79-85.
  HAN Y G, FANG J J, YAO Z W. Research progress of associated silver recovery in lead-zinc sulphide ores[J]. Precious Metals, 2018, 9(1): 79-85.
- [5] 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.
  ZHAO H F, PENG S Z, WANG Z H, et al. Mineral processing research on high sulfur copper-zinc ore of Funiushan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(3): 9-14.
- [6] 何晋勇, 陆长龙, 肖骏. 某细粒浸染铜锌矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金, 2016, 45(5): 22-29.
  HE J Y, LU C L, XIAO J. The Mineral processing technology for one fine grained disseminated copper-zinc ore[J]. Yunnan Metallurgy, 2016, 45(5): 22-29.
- [7] 余江鸿,黄建芬.新疆某高硫铜锌矿选矿试验[J]. 金属 矿山, 2012(9): 52-56.
  YU J H, HUANG J F. Experiment on mineral processing of high-sulfur copper zinc ore from Xinjiang[J]. Metal Mine, 2012(9): 52-56.
- [8] 骆任,朱永筠,叶从新,等.青海某铜锌矿选矿工艺研 究[J]. 湖南有色金属, 2013, 29(4): 4-7.
  LUOR, ZHUYY, YECX, et al. Beneficiation process experimental study of one Qinghai copper zinc ore [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2013, 29(4): 4-7.
- [9] 高起方, 邹坚坚. 高铁富金铜硫多金属矿选矿实验研究
  [J]. 贵金属, 2019, 40(4): 47-53.
  GAO Q F, ZOU J J. Study on the mineral processing experiment of a high fe rich Au-Cu-S polymetallic ore[J]. Precious Metals, 2019, 40(4): 47-53.
- [10] 邹坚坚, 胡真, 王成行, 等. 高砷富银铋硫多金属精矿 综合回收实验研究[J]. 贵金属, 2021, 42(4): 41-46.
  ZOU J J, HU Z, WANG C H, et al. Study on the mineral processing experiment of a high As rich Ag-Bi-S polymetallic concentrate [J]. Precious Metals, 2021, 42(4): 41-46.