某低品位金银铜铅锌铁多金属硫化矿工艺矿物学研究及综合回收工艺验证*

郑海雷[1],高起方[1],叶小璐[2],冯凯[2]

(1.云南黄金矿业集团股份有限公司, 云南 昆明 650299;
2.矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:滇西某低品位多金属硫化矿金、银、铜、铅、锌、硫、铁品位分别为1.92 g/t、41.31 g/t、0.39%、1.20%、0.42%、9.54%、34.92%,有害元素As的含量为0.22%。该低品位多金属硫化矿有价元素品位低、赋存状态复杂,矿物种类多、嵌布粒度极不均匀,综合回收难度大。采用化学分析及化学物相分析手段,对矿石中主要矿物的组成及相对含量,主要矿物的嵌布关系、嵌布粒度及解离度特征,金、银、铜、铅、锌、硫、铁的赋存状态等"基因特征"进行了详细的研究和测定,并据此拟定"铜铅混浮—铜铅分离—锌硫混浮—锌硫分离—弱磁选铁"的原则流程。实验室工艺验证试验结果表明,在磨矿细度为-0.074 mm占90%条件下,可获得铜品位21.19%,含金52.40 g/t、银558 g/t,铜回收率74.50%的铜精矿;铅品位74.66%、含金24.85 g/t、银1 730 g/t,铅回收率82.54%的铅精矿;锌品位46.27%、锌回收率76.88%的锌精矿;硫品位45.54%、硫回收率81.91%的硫精矿;铁品位63.47%、铁回收率36.87%的磁铁精矿。

关键词:低品位多金属硫化矿;稀贵金属;靶向富集;铜铅混浮与分离;锌硫混浮与分离

中图分类号:TD982;TD952 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)03-0255-10

Process Mineralogy Research and Comprehensive Recovery Process Verification of a Low-Grade Gold-Silver-Copper-Lead-Zinc-Iron Polymetallic Sulfide Ore

ZHENG Hailei[1], *GAO Qifang*[1], *YE Xiaolu*[2], *FENG Kai*[2]

(1.Yunnan Gold & Mining Group Co.,Ltd., Kunming, Yunnan 650299, China;
2.Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China)

Abstract: The grades of gold, silver, copper, lead, zinc, sulfur and iron in a low-grade polymetallic sulfide ore in western Yunnan are 1.92 g/t, 41.31 g/t, 0.39%, 1.20%, 0.42%, 9.54% and 34.92% respectively, and the content of harmful element As is 0.22%. The low-grade polymetallic sulfide ore has low grade of valuable elements, complex occurrence state, many kinds of minerals, uneven dissemination size, and difficult comprehensive recovery. The genetic characteristics of the ore, including the composition and relative content of main minerals, the dissemination relationship of the main minerals, grain size and liberation characteristics, as well as the occurrence states of gold, silver, copper, lead, zinc, sulfur and iron, were systematically investigated and determined using chemical analysis and chemical phase analysis. Based on this, the principle process of "copper-lead mixed flotation, copper-lead separation, zinc-sulfur mixed flotation, zinc-sulfur separation, and low-intensity magnetic separation for iron" was proposed. The results of laboratory process verification test show that under the condition of grinding fineness of -0.074 mm accounting for 90%, the concentrates are obtained as follows, copper concentrate with a copper grade of 21.19%, gold grade of 52.40 g/t, silver grade of 558 g/t, and copper recovery of 74.50%; lead concentrate with a lead grade of 74.66%, gold grade of 24.85 g/t, silver grade of 1 730 g/t, and lead recovery of 82.54%; zinc concentrate with a zinc grade of 46.27% and zinc recovery of 76.88%; sulfur concentrate with a sulfur grade of 45.54% and sulfur recovery of 81.91%; as well as magnetite concentrate with an iron grade of 63.47% and iron recovery of 36.87%.

Key words: Low-grade polymetallic sulfide ore, Rare and precious metals, Targeted enrichment, Copper-lead mixed flotation and separation, Zinc-sulfur mixed flotation and separation

---

* **收稿日期**:2025-11-13
基金项目:国家自然科学基金项目(42102112)
作者简介:郑海雷(1985—),男,四川雅安人,硕士,高级工程师,主要研究方向复杂共伴生资源综合利用。E-mail:297165714@qq.com
通信作者:高起方(1971—),男,云南大理人,正高级工程师,主要研究方向稀贵资源综合利用。E-mail:2936162449@qq.com

0 引言

多金属硫化矿通常具有有价元素品位低、有用矿物种类多、赋存状态复杂的特性[1-3],有用矿物的分离与富集往往具有“易浮难分”的特点[4-5],特别是含次生硫化铜矿的低品位铜铅锌资源,分离难度更大。铜蓝($Cu_2S \cdot CuS_2$)、斑铜矿(Cu_5FeS_4)、辉铜矿(Cu_2S)等次生硫化铜矿物结晶不完全,矿石普遍呈致密浸染状构造,磨矿过程中易出现过粉碎、泥化现象,氧化溶出游离态 Cu^{2+}[6-7],而方铅矿、(铁)闪锌矿、黄铁矿等矿物在浮选过程中易被铜离子活化,造成铜、铅、锌精矿产品杂质互含超标[8]。传统的含氰、含铬铜铅分离工艺因环保问题而受到限制,且目前工业应用的无氰、无铬工艺普遍存在石灰用量大、铜铅产品互含杂质高、分离效果差等技术难题[9-10]。此外,金、银、铟、锗、镓等稀贵(散)金属多以伴生元素的形式赋存于硫化矿物中[11-12],因伴生稀贵金属赋存状态、工艺适用性、药剂绿色环保要求等多方面原因,该类元素富集难度大,综合回收指标往往偏低[13-14]。

工艺矿物学是研究矿石原料和矿石加工过程产品的物质组成、性状及性状变化的一门综合学科,对查明影响有价元素综合回收的矿物学因素,分析并诠释矿物分离与富集的机理、制定合理的选矿工艺方案具有至关重要的作用。近年来,随着基于扫描电镜的矿物自动识别与表征技术的发展与成熟应用,可实现对品位低、矿物嵌布粒度细微的样品进行无缝隙扫描,并对获得的数据进行精确统计、分析与处理[15]。与此同时,随着药剂界面分子组装及其协同作用机制理论研究不断深入,在经典组合用药的基础上,通过不同药剂的复配、组装,新型药剂具有更强的表面活性和协同作用[16]。因此,在查明矿石“基因特性”的基础上筛选出效能高、靶向富集能力强、绿色环保的药剂及药剂组合,是实现低品位多金属铜铅锌硫化矿资源中有价、有益元素高效富集与分离的关键。罗仙平等[17]针对青海夏乌日塔多金属硫化矿铜铅锌硫化矿物嵌布关系复杂、嵌布粒度微细且分布不均的矿石特性,在铜矿物受到一定程度氧化的条件下,采用“铜铅锌优先浮选”工艺,获得了铜精矿铜品位 26.90%、铜回收率 65.22%,铅精矿铅品位 51.05%、铅回收率 85.04%,锌精矿锌品位 50.17%、锌回收率 85.01%,伴生金、银回收率分别为 67.48%、85.16%的综合回收指标。王朝等[18]针对某铜锌铁多金属矿中伴生金银矿物主要以显微包裹体和粒间填充嵌布于铜矿物中,且主要铜矿物黄铜矿平均粒径仅为 0.024 mm 的矿石特性,采用新型铜捕收剂 8250 和锌捕收剂 8194 进行浮选试验,在保证铜、锌精矿指标的前提下,铜回收率较原工艺提高了 7.44 个百分点,金、银回收率分别提高了 9.64,20.76 个百分点。

滇西某金矿是一座以金为主,共伴生铜、铅、锌、铁、银等多金属的特大型金矿床。矿床属与喜马拉雅期富碱斑岩有关的斑岩-矽卡岩-热液型多金属硫化矿,金、铜、铅、锌、铁、银资源储量巨大,矿权范围内已探获(333)类以上金资源量超过 300 t[19]。前期研究结果表明,该低品位多金属硫化矿矿石性质复杂,有用矿物种类多、共生关系紧密,分选难度较大。本研究旨在通过系统的工艺矿物学研究,深入分析影响该矿石中各资源高值化利用的关键“基因特征”[20],提出一种在低碱度矿浆体系下实现铜铅锌硫高效分离与伴生贵金属靶向富集的绿色工艺。在初步拟定原则流程的基础上,开展了综合回收工艺验证试验,最终工艺验证试验结果指标优良,可为同类型矿石的综合回收提供借鉴。

1 矿石基本化学特性及物质组成

在矿样细度-0.074 mm 占 100%的条件下,采用化学选择性溶解法,分别测定了金、银、铜、铅、锌和铁的化学物相。原矿化学成分分析结果见表 1,金、银、铜、铅、锌、铁的化学物相分析结果见表 2 至表 7,原矿矿物组成及相对含量见表 8。

表 1 原矿化学成分分析结果

Table 1 Results of chemical composition analysis of raw ore %

Au*	Ag*	Cu	Pb	Zn	TFe	mFe	S	Bi
1.92	41.31	0.39	1.20	0.42	34.92	12.90	9.54	0.012
SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2	C	As
14.42	4.83	2.30	1.79	0.33	0.08	0.14	4.51	0.22

注:* 表示 Au、Ag 含量单位为 g/t。

表 2 金的物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of gold

相别	金含量/(g/t)	分布率/%
裸露金	1.57	81.77
硫化物中金	0.23	11.98
铁矿物中金	0.11	5.73
其他矿物包裹	0.01	0.52
合计	1.92	100.00

表 3 银的物相分析结果

Table 3 Phase analysis results of silver

相别	银含量/(g/t)	分布率/%
金属银	0.74	1.79
硫化银	38.9	94.17
其他	1.67	4.04
总计	41.31	100.00

表 4 铜的物相分析结果

Table 4 Phase analysis results of copper %

相别	铜含量	分布率
氧化铜	0.014	3.55
次生硫化铜	0.083	21.07
原生硫化铜	0.270	68.53
其他矿物包裹铜	0.027	6.85
合计	0.394	100.00

表 5 铅的物相分析结果

Table 5 Phase analysis results of lead %

相别	铅含量	分布率
氧化铅	0.03	2.50
硫化铅	1.17	97.50
合计	1.20	100.00

表 6 锌的物相分析结果

Table 6 Phase analysis results of zinc %

相别	锌含量	分布率
氧化锌	0.003	0.71
硫化锌	0.420	99.29
合计	0.423	100.00

表 7 铁的化学物相分析结果

Table 7 Phase analysis results of iron %

相别	铁含量	分布率
磁性氧化铁	12.90	36.94
磁性硫化铁	1.04	2.98
非磁性硫化铁	7.13	20.42
碳酸铁	11.60	33.22
硅酸铁	0.91	2.60
赤、褐铁矿	1.34	3.84
合计	34.92	100.00

由表 1 至表 7 可知,该多金属硫化矿中的主要有价元素包括金、银、铜、铅、锌、硫和铁,品位分别为 1.92 g/t、41.31 g/t、0.39%、1.20%、0.42%、9.54%和 34.92%,有害元素 As 的含量为 0.22%。金以裸露金为主,分布率为 81.77%;银以硫化银为主,分布率为 94.17%;铜以原生硫化铜、次生硫化铜为主,分布率分别为 68.53%、21.07%;铅以硫化铅为主,分布率为 97.50%;锌以硫化锌为主,分布率为 99.29%;铁主要以磁性氧化铁、碳酸铁及非磁性硫化铁的形式存在,分布率分别为 36.94%、33.22%、20.42%。

表 8 原矿矿物组成及相对含量

Table 8 Mineral composition and relative content of raw ore %

黄铜矿	铁闪锌矿	方铅矿	菱铁矿	磁铁矿	黄铁矿	赤褐铁矿	磁黄铁矿
0.86	0.70	1.35	25.65	17.82	14.76	2.20	1.71
石英	白云石	方解石	高岭石	黑云母	长石	毒砂	其他
11.99	9.68	4.46	4.03	1.34	1.80	0.48	1.17

由表 8 可知,矿石中的金属矿物主要是菱铁矿、磁铁矿、黄铁矿,矿物相对含量分别为 25.65%、17.82%、14.76%,赤褐铁矿、磁黄铁矿、方铅矿、黄铜矿及铁闪锌矿相对含量分别为 2.20%、1.71%、1.35%、0.86%、0.70%,同时含微量的铜蓝、斑铜矿、辉铜矿、黝铜矿、辉钼矿、自然铋、自然金、银金矿、辉银矿等。非金属矿物主要为石英、白云石、方解石及高岭石等,毒砂含量较低,约为 0.48%。

2 主要有价元素的赋存状态

2.1 主要有价元素的赋存特征

查明矿石中有价元素的赋存特征是制定其回收工艺的关键所在,通过光学显微镜、矿物自动分析仪、EDS 电镜能谱分析等手段,对矿石中的主要金属矿物的元素含量进行查定。其中,光学显微镜为莱卡研究级显微镜,矿物自动分析仪为 AMICS,扫描电子显微镜(SEM)型号为赛默飞 Apreo 2S,EDS 电镜能谱分析系统为布鲁克 QUANTAX 600。主要矿物 EDS 电镜能谱分析结果见表 9。

表 9 主要矿物 EDS 电镜能谱分析结果

Table 9 Results of EDS electron microscopy analysis of major minerals

矿物种类	元素含量/%									
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Al	As	Mn	Au
黄铜矿	32.46	—	1.07	30.23	35.31	0.16	0.09	—	0.02	—
方铅矿	—	85.26	—	0.91	14.02	0.05	—	—	—	—
铁闪锌矿	0.18	—	53.71	11.57	33.53	0.28	—	—	0.09	—
菱铁矿	—	—	—	36.32	0.40	1.02	0.16	—	5.15	—
磁铁矿	—	—	—	67.06	0.92	0.31	0.36	—	—	—
黄铁矿	—	—	—	34.30	53.43	0.16	—	0.19	—	—
自然金	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87.05
银金矿	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70.38

由表 9 可知,矿石中的金主要以独立矿物自然金的形式存在,另有少量银金矿,两者金含量分别为 87.05%、70.38%;铜主要赋存在黄铜矿中,黄铜矿的铜含量为 32.46%;铅矿物主要为方铅矿,铅含量为 85.26%;主要锌矿物铁闪锌矿的锌含量为 53.71%,含铁 11.57%,属高铁闪锌矿;菱铁矿含铁 36.32%,杂质元素主要为锰,含量为 5.15%,菱铁矿可与 $MnCO_3$ 和 $MgCO_3$ 形成完全类质同象系列,与 $CaCO_3$ 形成不完全类质同象系列[21];铁主要以独立矿物的形式存在,包括菱铁矿、磁铁矿和黄铁矿,少量铁以类质同象形式赋存在闪锌矿等矿物中,磁铁矿的铁含量为 67.06%,杂质元素为硫、钙、铝,含量均较低;黄铁矿含硫 53.43%,含铁 34.30%,部分铁以砷黄铁矿的形式存在,砷含量约为 0.19%。

2.2 主要有价元素在矿物中的平衡分布特征

结合 EDS 能谱成分分析获得主要矿物的元素含量,在矿样细度为-0.045 mm 占比 100%的条件下,采用 AMICS 矿物自动分析仪对单矿物典型颗粒进行统计分析,各有价元素在矿物中的平衡分布特征见表 10。

表 10 有价元素在主要矿物中的平衡分布特征

Table 10 Equilibrium distribution characteristics of valuable elements in major minerals

矿物	矿物含量/%	品位/%						分配率/%					
		Au*	Ag*	Cu	Pb	Zn	Fe	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Fe
游离金	微量	—	—	—	—	—	—	60.25	26.65	—	—	—	—
硫化铜矿物	1.001	4.750	283.150	34.795	0.330	1.020	25.39	2.51	6.42	91.80	0.27	2.43	0.70
硫化铅	1.310	0.700	1 540.400	0.026	85.010	0.023	0.90	0.48	45.71	0.09	89.98	0.07	0.03
氧化铅	0.081	—	—	—	74.530	—	—	—	—	—	4.88	—	—
铁闪锌矿	0.693	2.180	105.260	0.180	0.160	53.710	11.28	0.79	1.65	0.33	0.09	88.75	0.21
黄铁矿	16.683	2.520	21.610	0.056	0.100	0.014	46.04	22.10	8.17	2.46	1.35	0.56	21.03
磁铁矿	18.982	0.800	6.290	0.009	0.022	0.021	67.06	7.98	2.70	0.45	0.34	0.95	34.86
菱铁矿	36.072	0.220	5.220	0.017	0.039	0.036	36.32	4.17	4.26	1.62	1.14	3.10	35.88
脉石	25.178	0.130	7.780	0.049	0.096	0.069	10.57	1.72	4.44	3.25	1.95	4.14	7.29
合计	100.000	0.756	32.384	0.379	1.238	0.419	36.52	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
平衡系数(K)	0.991	1.068	0.949	1.040	0.999	1.028							

注:* 表示 Au、Ag 品位单位为 g/t。

由表 10 可知,矿样中以游离单体自然金存在的金占原矿总金的 60.25%,以金的微细包裹体分散于硫化铜矿物、铅矿物、铁闪锌矿、黄铁矿、磁铁矿中的金分别占原矿总金的 2.51%、0.48%、0.79%、22.10%和 7.98%。以金属银形式存在的银占总银的 26.65%,以银的微细包裹体分散于硫化铜矿物、硫化铅、铁闪锌矿、黄铁矿、磁铁矿中的银分别占原矿总银的 6.42%、45.71%、1.65%、8.17%和 2.70%。金、银在各矿物中有一定程度的分散,预计金的理论回收率为 94.11%,银的理论回收率为 91.30%。

3 主要矿物的嵌布特征及解离特征

将矿石原矿块矿样经切割、磨抛后制备成尺寸为 3 cm 的光片样品;将不同磨矿细度的产品通过环氧树脂胶结和磨抛后制备成光片样品。通过莱卡研究级光学显微镜和 AMICS 矿物分析系统,开展主要矿物的嵌布特征及解离特征研究。

3.1 金银的嵌布特征

图 1 为自然金的背散射电子图,图 2 为辉银矿的背散射电子图。

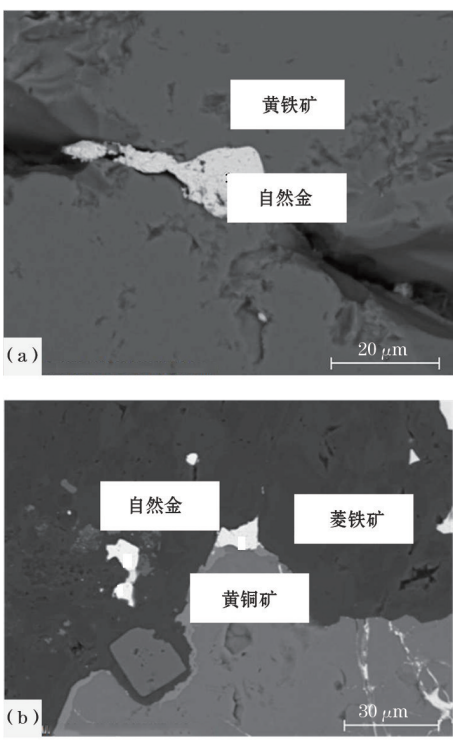


图 1 自然金的背散射电子图

Fig.1 Backscattered electron diagrams of natural gold

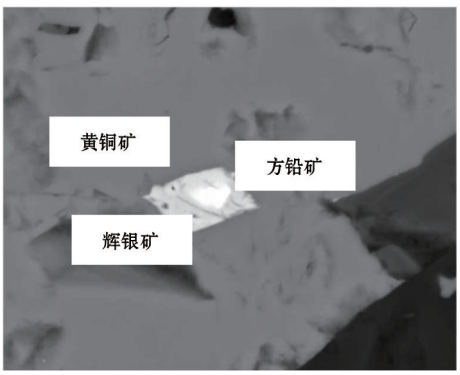


图 2 辉银矿的背散射电子图

Fig.2 Backscattered electron diagram of argyrite

由图 1 可以看出,矿石中金矿物嵌布粒度细微,−10 μm 粒径占比达 61.47%,其中,0～5 μm 的金矿物占 25.46%。金矿物主要以裂隙金、粒间金及包裹金的形式存在,占比分别为 35.15%、31.48%、33.37%。其分布较为分散,主要呈裂隙金和包裹金的形式嵌布在黄铁矿中,其次嵌布在黄铜矿、菱铁矿、黄铜矿等硫化物矿物粒间。

由图 2 可以看出,矿石中银矿物的粒度相对较粗,−30 μm 粒级占比达 71.89%。矿石中独立银矿物主要为辉银矿,另有少量的硫铜银矿、硫铋碲银矿、硫铋铜银矿等。银的赋存形式主要以裂隙银和粒间银为主,占比分别为 49.73%、41.67%,包裹银占比仅为 8.60%。辉银矿主要分布在方铅矿与黄铜矿的粒间,或充填于黄铁矿的裂隙中。

3.2 主要金属硫化物的嵌布特征

对矿石中主要金属硫化物黄铜矿、铁闪锌矿、方铅矿、磁铁矿、黄铁矿及毒砂的嵌布特征进行研究,结果表明,黄铜矿、磁铁矿的粒度主要集中在 0.02～0.10 mm 之间,方铅矿、铁闪锌矿和黄铁矿粒度分布范围则明显偏粗,主要集中在 0.20～0.60 mm 之间。

图 3、图 4 分别为黄铜矿、磁铁矿的反光显微镜图。由图 3 可以看出,黄铜矿−0.074 mm 粒级的累计占有率为 44.65%,其中−0.020 mm 粒级的累计占有率为 16.52%,与黄铁矿、磁铁矿共生关系密切,呈复杂的共生关系;部分黄铜矿呈细粒浸染状构造分布,少部分黄铜矿以固溶体分离结构被包裹在铁闪锌矿中。由图 4 可以看出,磁铁矿−0.074 mm 粒级的累计占有率为 45.56%,其中−0.020 mm 粒级的累计占有率为 17.39%,主要以半自形-它形嵌布在脉石中,与黄铜矿、黄铁矿之间存在较为密切的共生关系,部分磁铁矿氧化成赤、褐铁矿。

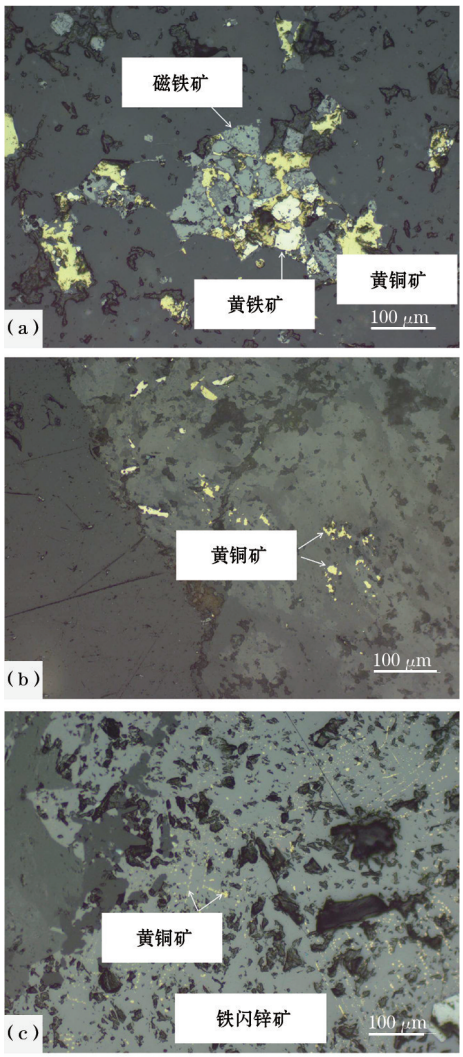


图 3 黄铜矿的反光显微镜图

Fig.3 Reflective microscope images of chalcopyrite

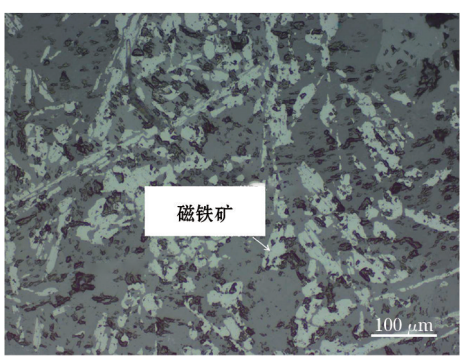


图 4 磁铁矿的反光显微镜图

Fig.4 Reflection microscope image of magnetite

图 5、图 6、图 7 分别为方铅矿、闪锌矿、黄铁矿的反光显微镜图。由图 5 可以看出,方铅矿+0.20 mm 粒级的累计占有率达 75.96%,与黄铜矿、磁铁矿、黄铁矿、毒砂、铁闪锌矿等硫化物共生。由图 6 可以看

出,铁闪锌矿的粒度分布主要集中在 0.30～0.80 mm 之间,+0.20 mm 粒级的累计占有率为80.77%,与黄铜矿、方铅矿、黄铁矿等硫化物共生,部分铁闪锌矿中可见微粒的黄铜矿呈固溶体结构分布。由图 7 可以看出,黄铁矿的粒度分布主要集中在 0.20～0.80 mm 之间,+0.20 mm 粒级的累计占有率达 72.40%,多以半自形-它形粒状结构嵌布在脉石中,与黄铜矿共生关系密切,常见黄铁矿中包裹黄铜矿,与磁铁矿、方铅矿、闪锌矿等共生,少量的黄铁矿呈胶状结构产出。毒砂以中粒为主,粒度分布主要集中在 0.10～0.40 mm 之间,多以自形粒状结构嵌布在脉石中。

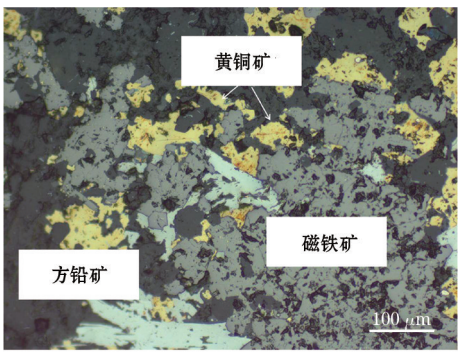


图 5 方铅矿的反光显微镜图

Fig.5 Reflective microscope image of galena

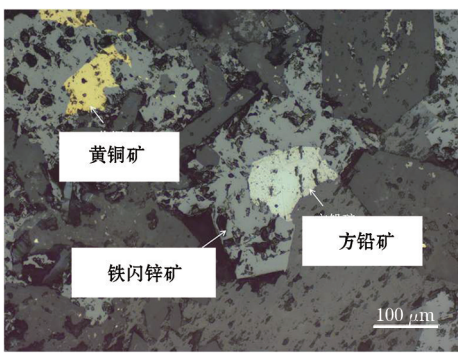


图 6 铁闪锌矿的反光显微镜图

Fig.6 Reflective microscope image of marmatite

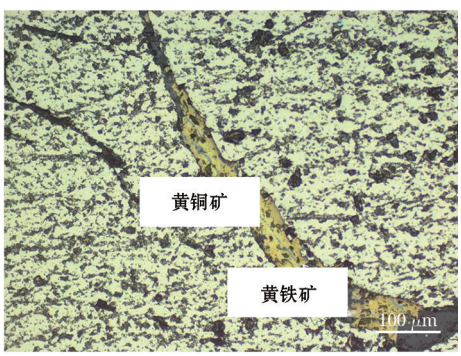


图 7 黄铁矿的反光显微镜图

Fig.7 Reflection microscope image of pyrite

3.3 主要矿物的解离特征

对不同磨矿细度下黄铜矿、方铅矿、铁闪锌矿和磁铁矿的解离度进行测定,结果见表 11。

表 11 主要矿物的解离度测定结果

Table 11 Results of dissociation determination of major minerals %

矿物	解离情况	不同磨矿细度(-0.074 mm 占比)下矿物解离度				
		65%	75%	80%	85%	90%
黄铜矿	单体	50.54	60.08	70.96	76.92	81.86
	富连生体	19.35	17.96	13.14	10.18	9.23
	贫连生体	30.11	21.96	15.90	12.90	8.91
方铅矿	单体	73.69	78.56	83.61	85.82	87.11
	富连生体	11.65	9.93	7.57	7.11	6.75
	贫连生体	14.66	11.51	8.82	7.07	6.14
铁闪锌矿	单体	70.58	75.91	80.69	84.21	87.25
	富连生体	16.97	15.05	12.45	11.48	9.50
	贫连生体	12.45	9.04	6.86	4.31	3.25
黄铁矿	单体	68.93	75.33	79.84	83.45	87.14
	富连生体	16.87	14.72	12.23	10.92	8.73
	贫连生体	14.20	9.95	7.93	5.63	4.13
磁铁矿	单体	48.47	58.88	66.17	72.52	79.49
	富连生体	36.52	28.98	25.62	22.04	16.26
	贫连生体	15.01	12.14	8.21	5.44	4.25

由表 11 可知,随着磨矿细度的提升,黄铜矿、方铅矿、铁闪锌矿、黄铁矿、磁铁矿单体解离度显著上升,黄铜矿、磁铁矿解离性较方铅矿、铁闪锌矿、黄铁矿稍差,在磨矿细度为-0.074 mm 占比 90%时,以上金属矿物解离度分别为 81.86%、79.49%、87.11%、87.25%、87.14%。结合电镜分析可知,黄铜矿贫连生体主要与脉石、黄铁矿、方铅矿连生,磁铁矿贫连生体主要与脉石、黄铁矿连生。

4 资源综合回收原则流程的制定与工艺验证

工艺矿物学研究结果表明,矿石中具备回收价值的主要元素包括金、银、铜、铅、锌、铁及硫,且基本以单质矿物和硫化物矿物等可浮性较好的矿物形式存在。鉴于此,应在综合考虑资源综合利用价值最大化的条件下,确定最终的选矿工艺流程。

4.1 回收原则流程的制定

根据原矿化学成分分析结果,对原矿潜在价值进行估算,结果见表 12。

表 12 有价元素潜在价值估算结果

Table 12 Potential value estimation results of valuable elements

元素名称	含量/%	单价/(元/kg)	吨矿含量/kg	吨矿价值/元	所占比例/%
Au*	1.90	443 800	0.001 9	843.22	47.12
Ag*	41.34	5 360	0.041	219.76	12.28
Cu	0.39	64.43	3.9	257.72	14.04
Pb	1.20	15.75	12.0	189.00	10.56
Zn	0.42	22.76	4.2	95.59	5.34
S	9.54	0.35	95.4	33.39	1.87
Fe	12.92	1.22	129.0	157.38	8.79
总计	—	—	—	1 789.62	100.00

注:* 表示 Au、Ag 含量单位为 g/t;以上各元素价格为近五年均价;铁含量为磁性铁含量。

由表 12 可知,原矿中最有价值的元素为金,估值占比达 47.12%,其次是铜、银、铅、铁,估值占比分别为 14.04%、12.28%、10.56%、8.79%,最次为锌和硫,占比仅为 5.34%、1.87%。因此,该资源高值化利用的关键在于实现硫化矿物富集与分离的同时,优先富集贵金属(金、银)于铜精矿、铅精矿及硫精矿中,先选硫化矿/自然金,再选氧化矿(铁矿物),根据主要硫化矿物之间天然可浮性差异采用“先铜铅-后锌硫”的原则制定工艺路线。混合浮选适用于矿物种类多,有用矿物致密共生、嵌布关系复杂的低贫矿石;而优先浮选更适用于有用矿物品位高、嵌布粒度较粗、可浮性差异大的矿石。基于该矿石的特性及类似矿石的生产实践,本次试验拟采用“铜铅混浮—铜铅分离—锌硫混浮—锌硫分离—弱磁选铁”的原则回收铜、铅、锌、硫及铁矿物,金、银可在回收载体矿物的同时,优先筛选具有定向富集贵金属的药剂或药剂组合予以回收,选矿回收过程中需注意以下几点。

(1) 铜铅硫化矿物天然可浮性相近。辉铜矿、铜蓝、黝铜矿等次生硫化铜矿物可浮性较原生铜差,易泥化,其氧化溶出的铜离子对铁闪锌矿、黄铁矿均有较强的活化作用[22];浮选过程中,过高的 pH 不利于贵金属的定向富集[23]。因此,在低碱条件下,采用高选择性组合捕收剂与绿色环保型高效选择性抑制剂的组合,是铜铅分离以及贵金属靶向富集的关键[24]。

(2) 主要矿物嵌布粒度极不均匀。黄铜矿、方铅矿分别以细粒、中粗粒嵌布,黄铜矿-0.02 mm 微细粒级占比为 16.51%,且部分黄铜矿以浸染状分布于脉石中,易造成铜回收率损失;少量的黄铜矿以固溶体结构分布在铁闪锌矿中,原矿需细磨入选。为提升铜铅混合粗精矿铜铅品位、降低锌品位,混合粗精矿需再磨精选后方可进行分离浮选。此外,矿石中含砷铜矿物(黝铜矿、硫砷铜矿)易随黄铜矿富集进入铜精矿中,需注意铜精矿中的砷含量是否超标。

(3) 锌矿物含量低且成分复杂。铜铅选别过程中,锌硫均受到强烈抑制,锌硫选别之前需加以活化方可浮选。矿石中锌含量仅为 0.42%,矿物量仅为 0.70%,属于低锌硫化矿矿石。相较于闪锌矿理论锌品位 67.10%,铁闪锌矿锌品位检测数据仅为 53.71%,锌精矿品位、回收率受此影响偏低[25]。同时,部分闪锌矿中含有以固溶体结构存在的微粒黄铜矿,该部分铜将随闪锌矿富集进入锌精矿。

(4) 铁矿物组成复杂。矿石中的铁主要以碳酸铁、磁性铁和硫化铁的形式存在,其中,磁性氧化铁占总铁的 36.94%,具备回收价值。另有 11.60%的铁赋存在碳酸铁中,铁占有率为 33.22%,以菱铁矿的形式存在,矿物量达 25.65%。受限于当前技术经济条件,菱铁矿难以采用常规选矿方法经济、合理地进行综合回收利用[26],不具有回收价值,是铁的主要损失部分。此外,原矿含磁性硫化铁 1.71%,在回收磁铁矿时需关注杂质元素硫的超标问题。

综上所述,拟定的试验原则流程见图 8。

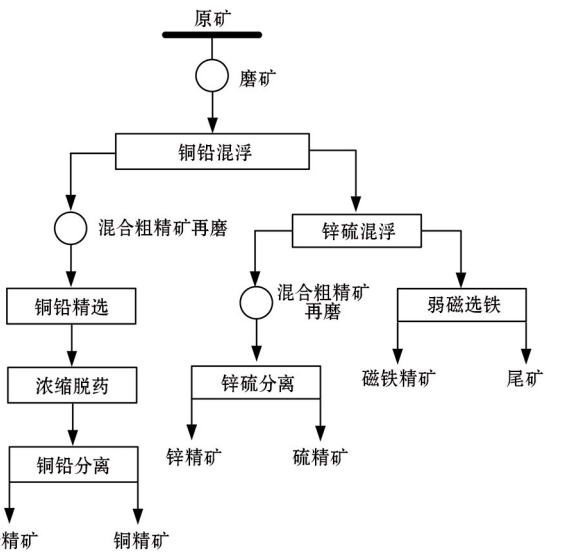


图 8 试验原则流程

Fig.8 Flowchart of test principle

4.2 回收工艺流程的验证

结合本矿石以上“基因特征”及有价元素回收原则流程,实验室工艺验证试验流程见图 9,工艺验证试验结果见表 13。

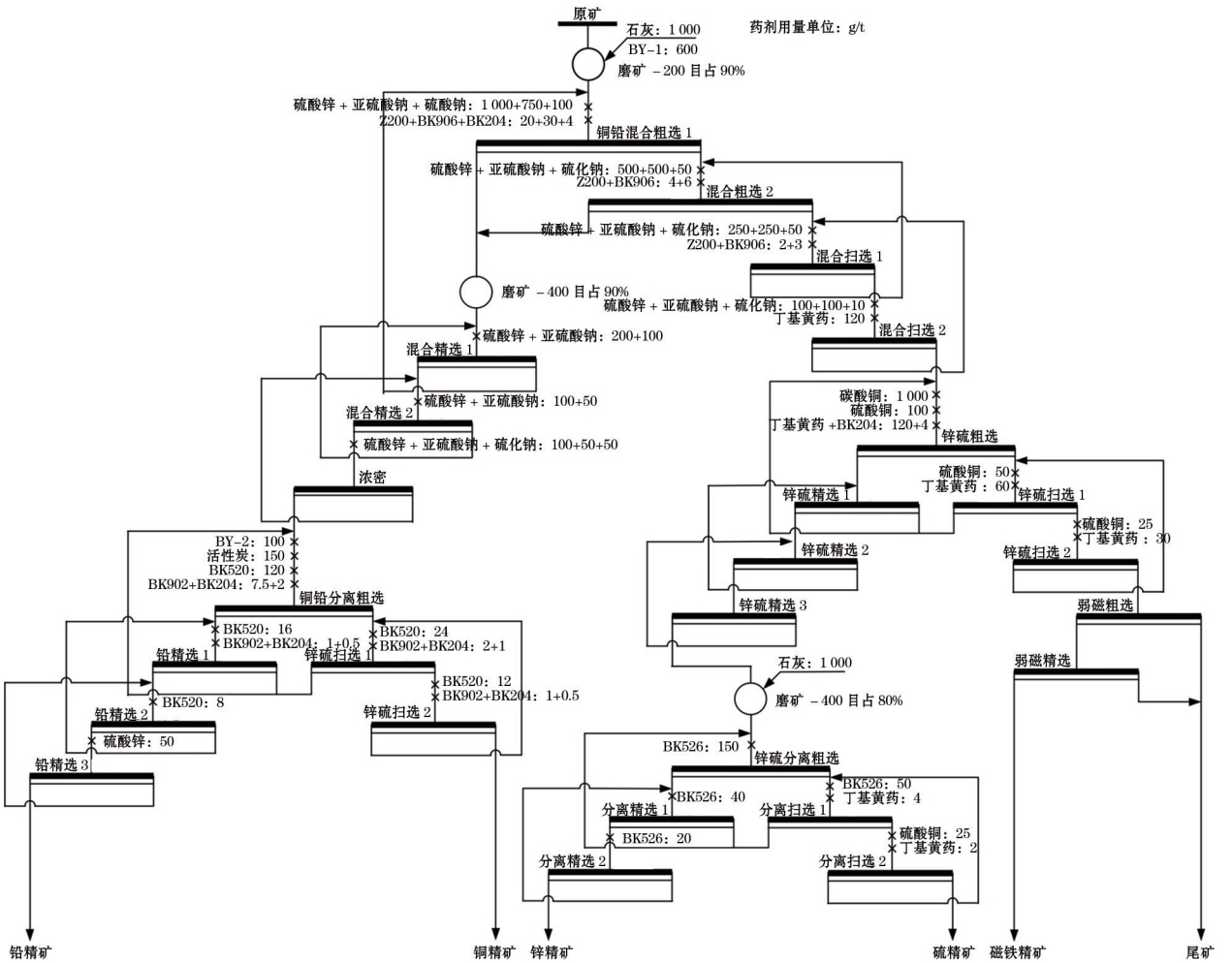


图 9 实验室工艺验证试验流程

Fig.9 Test process of laboratory process verification

表 13 工艺验证试验结果

Table 13 Test results of process verification

%

产品	产率	品位							回收率						
		Cu	Pb	Zn	S	Au*	Ag*	Fe	Cu	Pb	Zn	S	Au	Ag	Fe
铜精矿	1.41	21.190	5.260	1.350	28.93	52.40	558	—	74.50	6.22	4.52	4.26	38.38	18.98	—
铅精矿	1.32	2.670	74.660	0.230	14.58	24.85	1 730	—	8.78	82.54	0.72	2.01	17.03	55.06	—
锌精矿	0.70	1.330	1.320	46.270	32.03	8.24	103	—	2.32	0.77	76.88	2.34	2.99	1.74	—
硫精矿	17.16	0.120	0.280	0.100	45.54	3.00	27.80	44.33	5.15	4.04	4.09	81.91	26.81	11.54	21.78
磁铁精矿	20.29	0.012	0.041	0.033	0.35	0.47	4.14	63.47	0.61	0.70	1.59	0.74	4.97	2.03	36.87
尾矿	59.12	0.060	0.120	0.090	1.41	0.32	7.45	25.22	8.64	5.73	12.20	8.74	9.82	10.65	41.35
原矿	100.00	0.400	1.190	0.420	9.54	1.92	41.34	34.92	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

注：* 表示 Au、Ag 品位单位为 g/t。

由表 13 可知，采用如图 9 所示的工艺流程，在低碱度矿浆体系下，可获得铜品位 21.19%、铜回收率 74.50%、金品位 52.40 g/t、银品位 558 g/t 的铜精矿；铅品位 74.66%、铅回收率 82.54%、金品位 24.85 g/t、银品位 1 730 g/t、银回收率 55.06%的铅精矿；锌品位 46.27%、锌回收率 76.88%的锌精矿；硫品位 45.54%、硫回收率 81.91%，金品位 3.00 g/t 的硫精矿；铁品位 63.47%、铁回收率 36.87%的铁精矿。

5 结论

(1) 某铜铅锌硫金银多金属硫化矿有价元素为 Au、Ag、Cu、Pb、Zn、S 和 Fe，品位分别为 1.92 g/t、41.31 g/t、0.39%、1.20%、0.42%、9.54%和 34.92%。

金矿物主要为自然金,另有少量银金矿,裸露金占总金的81.77%;银、铜、铅、锌主要以硫化物的形式存在,主要为辉银矿、黄铜矿、方铅矿及闪锌矿;铁矿物主要为磁铁矿、菱铁矿,其他金属矿物为黄铁矿等;非金属矿物主要为石英和白云石,其次为方解石、高岭石,并含有少量的黑云母、正长石、斜长石等。

(2) 主要矿物嵌布关系复杂,方铅矿、闪锌矿和黄铁矿以粗粒为主;黄铜矿、磁铁矿以细粒为主,金矿物的嵌布粒度以5~10 μm为主,银矿物的粒度以+20 μm为主。当磨矿细度为-0.074 mm占90%时,矿石中的方铅矿、铁闪锌矿、黄铁矿的单体解离度达到了87%以上,黄铜矿、磁铁矿的单体解离度略低,分别为81.86%、79.49%。

(3) 在矿石关键"基因特征"分析的基础上,工艺验证试验在铜铅混浮阶段采用BY-1调整调控矿浆离子成分及矿浆电位,有效活化了次生硫化铜矿物,同时降低了混合粗精矿中的铅锌含量,强化了后续分离效果。在低碱性介质条件下选出绿色、环保型铅捕收剂BK906,以戊基、氨基、硫代膦酸的多官能团分子组装特性,实现了贵金属金、银靶向富集于铜铅混合精矿。铜铅分离阶段,采用环保型高效选择性有机抑制剂BK520,对硫化铜矿物具有较强的选择性抑制能力,配合高选择性铅捕收剂BK902,对细粒级铜铅矿物的分离表现出较强的适应能力,铜铅分离效果良好。

(4) 在原矿-0.074 mm占90%的磨矿细度条件下,实验室工艺验证试验可获得铜品位21.19%,含金52.40 g/t、银558 g/t,铜回收率74.50%的铜精矿;铅品位74.66%、含金24.85 g/t、银1 730 g/t,铅回收率82.54%的铅精矿;锌品位46.27%,锌回收率76.88%的锌精矿;硫品位45.54%,硫回收率81.91%的硫精矿;铁品位63.47%、铁回收率36.87%的磁铁精矿。伴生金、银总回收率分别为90.18%、89.35%,选矿指标较好。

参考文献(References):

[1] 罗仙平,杨思琦,何坤忠,等."十三五"期间我国铅锌硫化矿选矿技术进展[J].有色金属科学与工程,2022,13(3):117-129.
LUO Xianping, YANG Siqi, HE Kunzhong, et al. Progress in beneficiation technology of lead-zinc sulfide ore in China during the 13th Five-Year Plan period[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2022,13(3):117-129.

[2] 李硕夫,朱律,朱景和.巴西某多金属铜矿石工艺矿物学研究及可选性分析[J].矿业研究与开发,2024,44(9):227-232.
LI Shuofu, ZHU Lyu, ZHU Jinghe, Process mineralogical study and selectability analysis on a polymetallic copper ore in Brazil[J]. Mining Research and Development, 2024, 44(9):227-232.

[3] 张谦,文书明,丰奇成,等.某难处理铜铅锌混合矿浮选试验及机理分析[J].有色金属工程,2022,12(8):108-118.
ZHANG Qian, WEN Shuming, FENG Qicheng, et al. Flotation experimental of mixed ore of copper-lead-zinc and the mechanisms analysis [J]. Nonferrous Metals Engineering,2022,12(8):108-118.

[4] 魏宗武,杨谦,黄涛,等.某低品位难选铜铅锌硫化矿浮选分离试验研究[J].矿冶工程,2023,43(5):58-61.
WEI Zongwu, YANG Qian, HUANG Tao, et al. Flotation of low-grade refractory copper-lead-zinc sulfide ore for mineral separation [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2023,43(5):58-61.

[5] 李彦令,李荣改,白丽梅.河南某复杂铜铅锌金银多金属矿综合回收工艺研究[J].金属矿山,2020(2):82-87.
LI Yanling, LI Ronggai, BAI Limei. Study on comprehensive recovery process of complex multi-metals Cu-Pb-Zn-Au-Ag ore in Henan Province[J]. Metal Mine,2020(2):82-87.

[6] 朱国庆,吴磊,杜淑华,等.某难选次生富集带含铜硫铁矿综合回收试验研究[J].金属矿山,2023(1):188-193.
ZHU Guoqing, WU Lei, DU Shuhua, et al. Experimental study on comprehensive recovery of copper-bearing pyrite in a refractory secondary enrichment zone[J]. Metal Mine, 2023(1):188-193.

[7] 魏清成,刘殿文,申培伦,等.云南某细粒硫化铜矿选矿试验研究[J].有色金属(选矿部分),2025(1):81-87.
WEI Qingcheng, LIU Dianwen, SHEN Peilun, et al. Experimental study on beneficiation of a fine-grained copper sulfide ore in Yunnan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2025(1):81-87.

[8] 郑海雷,高起方,龚明辉,等.某低品位铅锌铜多金属硫化矿富集与分离试验研究[J].金属矿山,2024(6):130-137.
ZHENG Hailei, GAO Qifang, GONG Minghui, et al. Experimental research on enrichment and separation of a low-grade lead-zinc-copper polymetallic sulfide ore[J]. Metal Mine,2024(6):130-137.

[9] 赵开乐,顾帼华,马超.铜铅浮选分离无毒抑制剂机理研究及应用实践[J].有色金属(选矿部分),2021(3):56-61.
ZHAO Kaile, GU Guohua, MA Chao. Study on the mechanism of nontoxic depressant in copper-lead flotation and its application [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2021(3):56-61.

[10] 高丹校,王毓华,郑霞裕,等.某低品位铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究[J].有色金属工程,2020,10(3):86-93.
GAO Danxiao, WANG Yuhua, ZHENG Xiayu, et al. Study on mineral processing technology of a low-grade copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore [J]. Nonferrous Metals Engineering,2020,10(3):86-93.

[11] 曾小辉,李波,饶金山,等.某伴生金银铅锌矿的工艺矿物学与浮选工艺[J].矿业研究与开发,2022,42(2):31-38.

ZENG Xiaohui, LI Bo, RAO Jinshan, et al. Process mineralogy and flotation technology of a lead-zinc ore associating gold and silver [J]. Mining Research and Development,2022,42(2):31-38.

[12] 张松,王宇,陈婷.铅锌矿伴生金、银、铟、锗和镓综合回收利用综述[J].贵金属,2019,40(增刊1):111-114.
ZHANG Song, WANG Yu, CHEN Ting. Present situation of comprehensive recovery and utilization of Au, Ag, In, Ge and Ga in lead and zinc ore[J]. Precious Metals,2019,40(Suppl.1):111-114.

[13] 胡梦忠,熊召华,铁颖,等.某极难选蚀变岩型金矿石工艺矿物学研究[J].金属矿山,2023(3):140-146.
HU Mengzhong, XIONG Zhaohua, TIE Ying, et al. Study on process mineralogy of a gold ore with extremely refractory altered rock type [J]. Metal Mine, 2023(3): 140-146.

[14] 张晶,唐鑫,吕向文,等.基于MLA分析的某铜矿石选矿工艺初步研究[J].矿冶工程,2023,43(1):63-66+71.
ZHANG Jing, TANG Xin, LYU Xiangwen, et al. Preliminary study on mineral processing technology of copper ore based on MLA [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2023,43(1):63-66+71.

[15] 康贺,李超,叶小璐,等.矿物表面解离度分析技术发展综述[J].金属矿山,2024(2):177-182.
KANG He, LI Chao, YE Xiaolu, et al. A review of development of mineral surface liberation analysis technology[J]. Metal Mine,2024(2):177-182.

[16] 孙伟,王靖波,韩海生,等.浮选药剂界面组装技术及其研究进展[J].中国矿业大学学报,2022,51(3):544-553.
SUN Wei, WANG Jinbo, HAN Haisheng, et al. Advances in flotation reagent interfacial assembly technology [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2022,51(3):544-553.

[17] 罗仙平,何坤忠,周贺鹏,等.青海夏乌日塔铜铅锌多金属矿工艺矿物学特征及浮选原则工艺的确定[J].金属矿山,2022(4):122-130.
LUO Xianping, HE Kunzhong, ZHOU Hepeng, et al. Process mineralogical characteristics and determination of flotation principle process of Xiawurita copper-lead-zinc mutil-metal ore in Qinghai[J]. Metal Mine,2022(4):122-130.

[18] 王朝,杨延宙,谢兰馨,等.提高铜锌铁矿石中伴生金银指标的试验研究[J].金属矿山,2023(1):194-198.
WANG Zhao, YANG Yanzhou, XIE Lanxin, et al. Experimental study on improving the associated gold and silver index in copper-zinc-iron ore[J]. Metal Mine, 2023(1):194-198.

[19] 周云满,周癸武,张长青,等.滇西北衙金多金属矿床成矿构造特征及地质勘查意义[J].大地构造与成矿学,2021,45(2):308-326.
ZHOU Yunman, ZHOU Guiwu, ZHANG Changqing, et al. Characteristics of metallogenic structures in the Beiya gold-polymetallic deposit in northwestern Yunnan Province and geological and exploration applications[J]. Geotectonica et Metallogenia,2021,45(2):308-326.

[20] 孙传尧,周俊武,贾木欣,等.基因矿物加工工程研究[J].有色金属(选矿部分),2018(1):1-7.
SUN Chuanyao, ZHOU Junwu, JIA Muxin, et al. Research on genetic mineral processing engineering [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2018(1):1-7.

[21] 刘旭.某低品位难选菱铁矿磁化焙烧-磁选试验研究[J].矿冶工程,2021,41(6):6-9+12.
LIU Xu. Experimental study on magnetizing roasting and magnetic separation of refractory lean siderite ore [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2021,41(6):6-9+12.

[22] 康博文,谢贤,陈国举,等.硫化铜铅矿物分离过程铅抑制剂的研究现状与进展[J].金属矿山,2018(10):104-109.
KANG Bowen, XIE Xian, CHEN Guoju, et al. Present situation and research progress of galena depressant in copper-lead sulfide ores separation [J]. Metal Mine, 2018(10):104-109.

[23] 李希掌,曾娜,向平,等.湖南某铅锌矿无碱浮选试验研究[J].矿冶工程,2021,41(3):75-78+83.
LI Xizhang, ZENG Na, XIANG Ping, et al. Experimental study for lime-free beneficiation of a lead-zinc ore from Hunan[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2021,41(3):75-78+83.

[24] 高起方,赵杰,段胜红,等.新型抑制剂BK520在铜铅分离中的试验研究[J].有色金属(选矿部分),2021(2):144-148.
GAO Qifang, ZHAO Jie, DUAN Shenghong, et al. Experimental study of new depressant BK520 in separation of copper and lead [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2021(2):144-148.

[25] 张胜东.闪锌矿铁含量对其浮选及与黄铁矿分离的影响[D].昆明:昆明理工大学,2021.
ZHANG Shengdong. Effect of iron content of sphalerite on its flotation and separation from pyrite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2021.

[26] 韩跃新,周廷波,高鹏,等.菱铁矿自磁化反应行为及调控机理[J].钢铁,2023,58(9):69-80.
HAN Yuexin, ZHOU Tingbo, GAO Peng, et al. Self-magnetization reaction behavior and regulation of siderite [J].Iron and Steel,2023,58(9):69-80.