

## 云南某含银铜矿伴生银矿物强化回收实验研究

宋宝旭, 邱显扬, 胡佛明\*, 李沛伦, 邹坚坚, 付 华  
(广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室,  
广东省矿产资源开发和综合利用重点实验室, 广州 510651)

**摘要:** 云南某含银铜矿石银品位为 21.77 g/t, 主要赋存于黄铜矿、游离银和磁黄铁矿中, 在选别过程中铜硫分离时兼顾银的回收具有一定的难度。采用抑硫浮铜流程, 研究筛选出石灰及 Z200 作为合适的调整剂和高效捕收剂, 在抑制黄铁矿、磁黄铁矿的同时强化银的回收。最终闭路试验获得了品位 23.92%、回收率 97.10% 的铜精矿, 且含银 136.38 g/t, 银的回收率达到 77.05%, 实现了铜硫分离的同时强化银的回收。

**关键词:** 有色金属冶金; 游离银; 黄铜矿; 抑硫浮铜; 磁黄铁矿; 强化

**中图分类号:** TF832 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0047-04

### Strengthening the Recovery Research on Associated Silver of a Silver-bearing Copper Ore in Yunnan

SONG Baoxu, QIU Xianyang, HU Foming\*, LI Peilun, ZOU Jianjian, FU Hua  
(Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangdong Provincial Key Laboratory of Development and Comprehensive Utilization of Mineral Resource, Guangzhou 510651, China)

**Abstract:** A silver-bearing copper ore in Yunnan occurs mainly in the form of chalcopyrite free silver and pyrrhotite, with a silver grade of 21.77 g/t. In the process of beneficiation, it is difficult to recover associated silver effectively while Cu and S are being separated. To solve this problem, an enhanced recovery process of inhibiting sulfur-floating copper was tested, and lime and Z200 were used as both the regulator and collector. After a closed circuit test, copper was concentrated to a grade of 23.92% with a recovery of 97.10% while the content of silver was simultaneously upgraded to 136.38 g/t with a recovery of 77.05%, indicating that the separation of copper and sulfur had been realized and the recovery of silver was simultaneously strengthened.

**Key words:** nonferrous metallurgy; free silver; chalcopyrite; inhibition sulfur and flotation copper; pyrrhotite; strengthening

我国银资源主要以伴生矿产资源为主, 约占总保有银储量的 58%, 其中伴生银的铜矿石是主要类型之一<sup>[1]</sup>。对于含银的铜矿石, 回收的目标矿物主要是铜矿物及其伴生银矿物, 通常只得到铜精矿一

种产品, 而伴生银富集到铜精矿中综合回收<sup>[2-3]</sup>。该类型矿石矿物组成一般较简单, 铜矿物主要有黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿、铜蓝及少量的氧化铜矿物, 主要银矿物有银黝铜矿、自然银等<sup>[4-6]</sup>。长期以来,

收稿日期: 2017-12-01

基金项目: 广州市科技计划项目(20170702005)、广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2017GDASCX-0301、2017GDASCX-0839)。

第一作者: 宋宝旭, 男, 博士, 工程师, 研究方向: 稀贵金属的选冶理论与工艺。E-mail: winsbx@163.com

\*通讯作者: 胡佛明, 男, 硕士, 助理工程师, 研究方向: 资源综合利用、浮选理论与工艺。E-mail: hufoming@qq.com

浮选一直是处理含银铜矿石的主要工艺流程, 国内的选矿技术也处于国际先进水平, 可以很好地适应我国铜矿的矿石性质, 铜回收效果普遍较好<sup>[7-8]</sup>。

然而, 对于伴生银矿物, 由于赋存状态复杂、综合利用品位低等客观原因, 总体上仍然存在很多问题, 银的回收率波动范围较大, 并且多处于一种随意的状态<sup>[9-10]</sup>。基于此, 如何在保证回收主金属铜的前提下, 提高伴生银资源的综合回收率一直是研究热点。本文以云南某含银铜矿为研究对象, 通过针对性的工艺矿物学研究和选矿试验研究, 基本查明了银矿物的赋存状态, 并在选矿工艺流程中实现了对银矿物的回收, 可为国内其它伴生银矿物的铜矿山提供借鉴和参考。

## 1 实验原料

原矿银及其它主要元素含量测定结果见表 1, 银赋存状态查定结果见表 2。

表 1 原矿银及其它主要元素分析结果

Tab.1 Analysis results of silver and other main elements in the raw ore

元素	Cu	Ag/(g/t)	S	Pb	Zn	Fe	Sn
含量/%	3.03	21.77	9.48	0.005	0.057	17.50	0.02
元素	As	Bi	Mo	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
含量/%	0.03	0.12	<0.005	26.51	5.67	1.57	5.79

表 2 银赋存状态

Tab.2 The result of the occurrence states of silver

矿物	矿物含量/%	矿物含 Ag 量/(g/t)	分配率/%
游离银	微量	/	17.54
黄铜矿	9.455	144.79	62.88
磁黄铁矿和黄铁矿等	18.791	12.71	10.97
萤石	22.350	4.80	4.92
其它脉石矿物	48.350	1.66	3.68
其他	1.054	/	/
合计	100.000	21.77	100.00

表 1 结果表明, 矿石中银品位为 21.77 g/t, 已经达到了我国铜矿床共伴生有色组分的评价参考指标, 需要进行综合回收利用。

表 2 结果表明, 银主要以黄铜矿为载体, 这部分载体银的占有率为 62.88%, 而值得注意的是, 除了上述载体银以外, 游离银占有率仍高达 17.54%,

这部分银能否富集在铜精矿中, 对银的整体回收优劣至关重要。此外, 硫主要以磁黄铁矿和黄铁矿为主, 如何实现对硫矿物的选择性抑制, 并保证铜银的回收也是本研究的一大难点。

## 2 选矿实验研究

### 2.1 原则流程的确定

本研究采用浮选法, 但在实验过程中, 除了要实现了对磁黄铁矿、黄铁矿等硫矿物的选择性抑制外, 将重点关注各工艺参数对伴生银矿物, 特别是独立银矿物的影响, 在保证主金属铜回收的基础上, 最大限度提高银的回收率。

### 2.2 磨矿细度实验

首先考查了磨矿细度对铜银浮选指标的影响, 结果如图 1 所示。

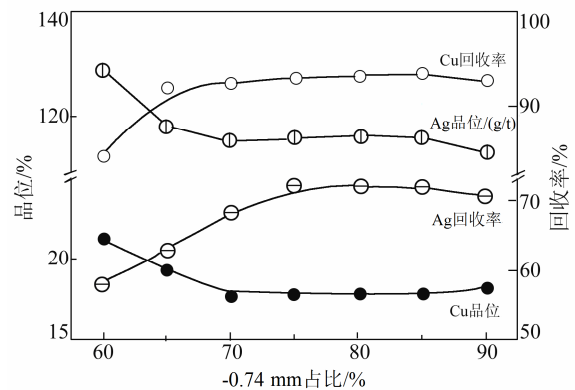


图 1 磨矿细度对铜银浮选指标的影响

Fig.1 Influence of grinding fineness on the flotation indexes of copper and silver

图 1 结果表明, 随着磨矿细度逐步增加, 粗精矿中铜银的回收率逐渐上升。对于铜, 当磨矿细度在-0.074 mm 占 65%时, 铜回收率即可达到 90%以上, 但对于银, 只有当磨矿细度达到-0.074 mm 占 75%时, 银回收率才能达到 70%以上, 表明银浮选对磨矿细度的要求更高, 适当细磨更有助于银的回收。基于此, 最终确定磨矿细度为-0.074 mm 占 75%。

### 2.3 矿浆 pH 值的影响

根据矿浆 pH 值的不同, 往往将矿浆环境分为以下 5 类: 强酸性介质(pH 为 2~4), 弱酸性介质(pH 为 5~6), 中性介质(pH 为 6~8), 弱碱性介质(pH 为 8~10)和强碱性介质(pH 为 10~12)。对于硫化铜矿物, 一般在中性、弱碱性和强碱性介质下均具有较好的可浮性。但对于银矿物, 大量生产实践表明,

银矿物浮选时对矿浆 pH 值的变化很敏感。基于此，首先考查了矿浆 pH 值(以石灰作 pH 调整剂)对浮选指标的影响，结果如图 2 所示。

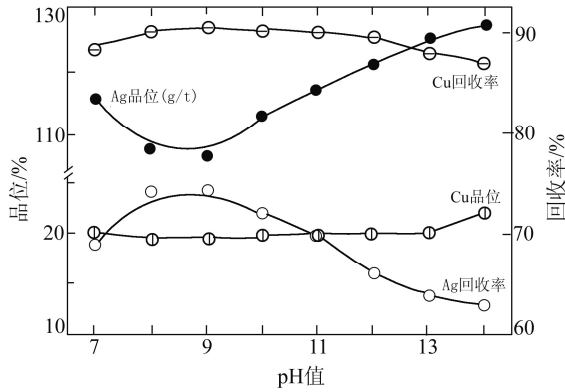


图 2 矿浆 pH 值对铜银浮选指标的影响

Fig.2 Influence of pH values of pulp on the flotation index of copper and silver

图 2 结果表明，随着矿浆 pH 值的逐步增加，铜的回收率基本可稳定在 90%以上，但银的回收率整体呈现出先上升再下降的趋势。当矿浆 pH 值在 8~9 时，银回收率可达到最佳值，表明银浮选适宜在弱碱性环境下进行。基于此，确定矿浆 pH 值为 8.5。

2.4 调整剂的选择

在矿浆 pH 值实验的基础上，为了进一步确定适宜的调整剂类型，分别选碳酸钠和石灰调浆至 pH 值为 8.5，此时石灰用量为 1500 g/t，碳酸钠用量为 2000 g/t，实验结果如表 3 所列。

表 3 不同矿浆调整剂对铜银指标的影响

Tab.3 Influence of different pulp regulator on copper and silver index

调整剂	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Ag/(g/t)	Cu	Ag
石灰	粗精矿	15.81	18.09	105.21	94.72	75.60
	中矿	2.48	2.81	29.67	2.31	3.34
	尾矿	81.71	0.11	5.67	2.98	21.05
	给矿	100.00	3.02	22.01	100.00	100.00
碳酸钠	粗精矿	17.59	16.16	96.20	94.26	76.23
	中矿	3.11	2.76	31.20	2.85	4.37
	尾矿	79.30	0.11	5.43	2.89	19.40
	给矿	100.00	3.02	22.20	100.00	100.00

表 3 结果表明，无论采用石灰还是碳酸钠调浆，铜和银的回收率分别可以达到 90%和 70%以上。但采用石灰调浆时，粗精矿中铜银品位均明显高于碳酸钠调浆，表明石灰除了做为矿浆 pH 值调整剂以外，对磁黄铁矿和黄铁矿等硫矿物也具有一定的选择性抑制作用，基于此，确定选择石灰做调整剂，其用量为 1500 g/t。

2.5 捕收剂的选择

在硫化铜矿浮选过程中，常用的捕收剂包括黄药类、铵类和酯类等，本试验重点考查丁铵黑药和酯类药剂 Z200 对铜银指标的影响，实验结果分别如图 3 和图 4 所示。

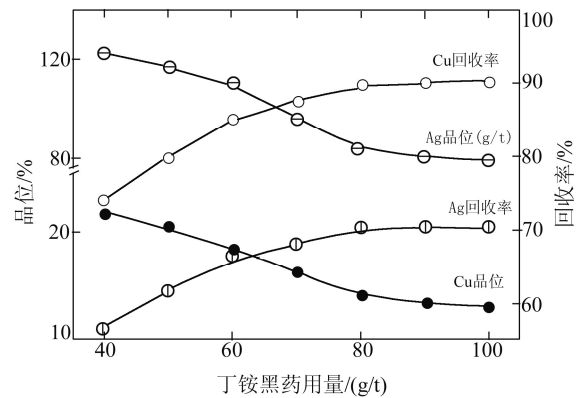


图 3 丁铵黑药用量对铜银指标的影响

Fig.3 The effect of the dosage of ammonium butylene on the index of copper and silver

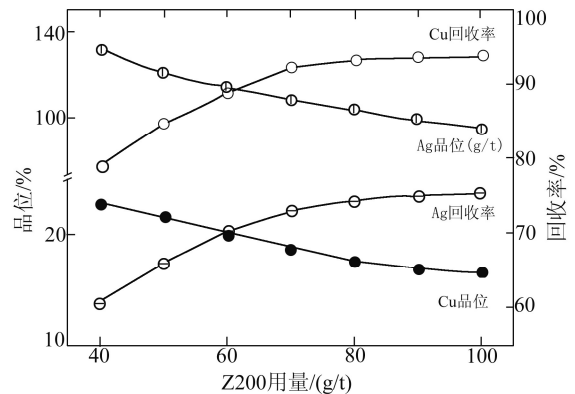


图 4 Z200 用量对铜银指标的影响

Fig.4 The influence of the amount of Z200 on the copper and silver index

由图 3 和图 4 可知，对于银，无论采用丁铵黑药还是 Z200，银回收率均可达到 70%以上；但对于铜，丁铵黑药做捕收剂时，铜回收率基本稳定在 90%

左右, 略低于 Z200 做捕收剂时的 94%。这一结果表明 Z200 对铜矿物的选择性捕收性能更佳, 综合考虑铜和银的回收, 最终确定选择 Z200 做捕收剂, 并确定其用量为 70 g/t。

## 2.6 全流程闭路试验

在上述条件实验基础上, 最终确定的工艺流程如图 5 所示, 闭路试验结果列于表 4。

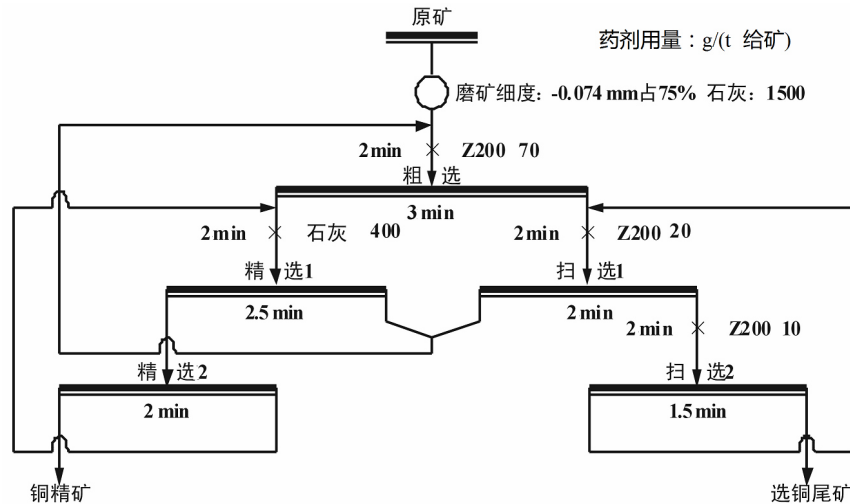


图 5 最终确定的工艺流程

Fig.5 Final process flow

表 4 全流程闭路试验结果

Tab.4 Full flow closed circuit test results

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ag/(g/t)	Cu	Ag
铜精矿	12.30	23.92	136.38	97.10	77.05
选铜尾矿	87.70	0.100	5.696	2.90	22.95
原矿	100.0	3.030	21.770	100.0	100.0

结果表明, 最终获得了铜精矿品位 23.92%, 回收率 97.10% 的浮选指标。银在铜精矿中品位达到了 136.38 g/t, 银总回收率为 77.05%。这一工艺实现了铜银的同步富集高效回收。

## 3 结论

1) 银赋存状态查定结果表明: 以黄铜矿为载体的银占有率为 62.88%, 而游离银占有率仍高达 17.54%, 能否使这部分游离银尽可能富集在铜精矿中, 将对银的整体回收率造成直接影响。

2) 选矿实验研究结果表明: 适当细磨有助于独立银矿物的浮选回收; 采用石灰调节矿浆 pH 值至 8.5, 不仅有助于独立银矿物的上浮, 而且也实现了对磁黄铁矿和黄铁矿的选择性抑制; 采用酯类 Z200 做捕收剂, 在保证铜回收率的基础上, 进一步强化了银矿物的浮选回收。

3) 在上述选定条件下, 闭路试验获得了品位

23.92%、回收率 97.10% 的铜精矿。银在铜精矿中的品位和回收率分别达到了 136.38 g/t 和 77.05%。这一工艺实现了含银铜矿伴生银矿物的强化回收。

## 参考文献:

- [1] HAISHENG H, WEI S, YUEHUA H, et al. Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidation-flotation in zinc hydrometallurgy[J]. Journal of hazardous materials, 2014, 278(6): 49-54.
- [2] 宋宝旭. 难选金银铁氧化矿粗磨-分类磁选-分组提取金银的选冶理论与工艺[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.  
SONG B X. Theory and technology of separation and extraction of gold and silver from refractory gold silver iron oxide ore by coarse grinding classification magnetic separation grouping extraction[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [3] 冉金城, 刘全军, 邱显扬, 等. 铜铅多金属硫化矿中伴生金的强化回收实验研究[J]. 贵金属, 2017, 38(2): 47-51.  
RAN J C, LIU Q J, QIU X Y, et al. Experimental research on enhanced recovery of associated gold from a copper-lead multi-metal sulfide ore[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 47-51.