2021 年 10 月 October 2021

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37986



# 深海多金属硫化物选冶联合技术研究

蒋 伟<sup>1,2</sup>,周兵仔<sup>1</sup>,李 磊<sup>1</sup>,蒋训雄<sup>1</sup>,张登高<sup>1</sup>
(1. 矿冶科技集团有限公司冶金研究设计所,北京 100160;
2. 北京科技大学 冶金与生态工程学院,北京 100083)

**摘 要:** 深海多金属硫化物矿产资源富含铜、锌、钴、金、银等战略性金属,是人类未来开发利用的潜在 资源之一。本文以多金属硫化物样品为研究对象,在工艺矿物学研究基础上,有针对性地开展了选冶联合 工艺试验研究,分离提取了有用元素;确定了适合处理深海高硫细粒级铜锌多金属硫化物的"预浸-选矿 富集-熔炼提取"选冶联合工艺,初步实现了样品中有价金属的回收,其中铜和锌的选冶综合回收率分别达 到 96.65%和 90.31%,并结合深海多金属硫化物的特点,开发出了一种高效清洁的选冶药剂 BK915,解决了 高硫细粒级铜锌多金属硫化物分选难题,为深海多金属硫化物开发提供技术参考。

关键词:深海;多金属硫化物;工艺矿物学;浮选;冶金

文章编号: 1004-0609(2021)-10-2902-11 中图分类号: TD91; TD952; TF803 文献标志码: A

**引文格式:** 蒋 伟,周兵仔,李 磊,等. 深海多金属硫化物选冶联合技术研究[J]. 中国有色金属学报,2021, 31(10): 2902-2912. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37986

JIANG Wei, ZHOU Bing-zi, LI Lei, et al. Study on mineral processing and metallurgical techniques for deep-sea polymetallic sulfides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(10): 2902–2912. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37986

深海多金属硫化矿是继多金属结核和富钴结 壳后的又一种具有商业开发前景的深海矿产资源, 属新的资源,富含丰富的铜、锌、钴、金、银等有 价金属<sup>[1-2]</sup>,其远景储量极其丰富,潜在价值巨大。 据估算,全球深海块状多金属硫化物资源储量达 6×10<sup>8</sup> t,其中铜、锌、铅金属量可达 3×10<sup>7</sup> t<sup>[3-5]</sup>。 自 1978 年人类在东太平洋洋脊首次发现黑烟囱以 来,海底热液活动受到世界各国的广泛关注和重 视,目前为止,已先后有中国大洋矿产资源协会 (2011 年)、俄罗斯联邦自然资源与环境部(2012 年)、 韩国(2014 年)、法国拉默海产研究所(2014 年)、德 意志联邦共和国联邦地球科学与自然资源研究所 (2015 年)、印度(2016 年)、波兰(2018 年)等七个国 家和地区与国际海底管理局就深海多金属硫化物 资源签订了勘探合同<sup>[6-7]</sup>。 目前针对多金属硫化物主要以可选冶性研究 与评价为主。其中兰·利普顿等主要利用巴布亚新几 内亚(PNG)的位于东马努斯海盆专属经济区内 Solwara-1 多金属硫化物样品,开展了选冶试验试 验。并通过选矿试验产出了铜精矿、锌精矿等精矿 产品,其中以铜为主的多金属硫化物样品经浮选后 获得了含铜 20%~25%的精矿,且铜回收率在 92%~ 95%之间;而以铜和锌为主的混合多金属硫化物样 品,经分步浮选获得了铜精矿和锌精矿,但回收率 不及单独铜多金属硫化物,铜和锌的回收率分别为 85%和 70%<sup>[8-9]</sup>。

英国布里斯托尔大学 FALLON 等<sup>[10]</sup>研究人员 以中大西洋洋脊的块状多金属硫化物样品为研究 对象,开展了浸出试验研究以及在浸出过程中对海 底开采影响。试验结果表明,多金属硫化物在浸出

基金项目:中国大洋协会项目(JS-KTHT-2018-04)

收稿日期: 2021-06-03; 修订日期: 2021-09-22

通信作者: 蒋 伟,教授级高级工程师; 电话: 010-59069554; E-mail: jwabar@126.com

过程中,浸出液中的铁随时间延长而水解析出,同 时浸出液中的铜、铅含量极低。

挪威科学技术大学 KOWALCZUK 等<sup>[11]</sup>研究人 员针对北冰洋中脊的块状多金属硫化物样品开展 了硝酸浸出试验研究。试验条件为:硝酸质量浓度 为10%,浸出液固比10:1,浸出温度90℃,浸出 时间3h。浸出试验结果显示,多金属硫化物样品 在硝酸浸出过程中,铜、锌等有用元素基本被浸出 进入水相中,达到了提取分离的目的,其中铜和锌 浸出率均达到95%。

北京矿冶研究总院蒋伟等研究人员先后针对 富铜多金属硫化物、富锌多金属硫化物和铜锌混合 硫化物等多种类型的深海硫化矿开展了选-冶、冶-选-冶、选-冶-选等多种选冶工艺研究。针对铜多 金属硫化物经浮选产出含铜 22.48%的硫化铜精矿, 铜回收率大于 95%,选冶工艺铜的总回收率大于 96%<sup>[12-13]</sup>;针对锌多金属硫化物选冶工艺研,选矿 产出的锌精矿经氧化焙烧-浸出后,锌和铜冶金回 收率分别为 99.22%和 96.71%<sup>[14]</sup>,锌和铜的选冶总 回收率分别为 98.25%和 96.50%。

俄罗斯、韩国、法国、德国、印度、波兰等国 家和地区针对不同海域的多金属硫化物也开展了

#### 表1 多金属硫化物样品的化学成分

 Table 1
 Chemical composition of polymetallic sulfide samples (mass fraction, %)

多种选冶工艺研究与评价工作。

本文在多金属硫化物工艺矿物学研究研究的 基础上,开展了系统的选矿、冶金和选冶联合的多 工艺研究,对该海底多金属硫化物进行了初步的选 冶性能评价,研究结果可为我国的海底多金属硫化 物资源的开发提供参考。

### 1 试验原料

#### 1.1 化学成分

多金属硫化物样品来自西南印度洋的铜锌混 合多金属硫化物,其化学成分分析结果见表 1。样 品中主要成分为铜、锌、硫、铁,其含量分别为 10.11%、3.28%、41.25%和 36.85%;伴生有价元素 金和银的含量分别为 0.18 g/t 和 29.3 g/t。

#### 1.2 主要成分化学物相分析

针对多金属硫化物样品开展了铜、锌化学物相分析,首先对样品进行细磨,使样品中粒径小于 0.074 mm的颗粒占 95%,再利用细磨后的样品进行 化学物相分析,结果分别见表 2 和 3。

结果显示,铜的化学物相主要是原生硫化铜,

Table I	Chemical col	mposition	of polymetal	lic sulfide s	amples (ma	iss fraction,	%o)			
Cu	Pb	Zn	Fe	Sn	S	As	Co	Ni	Mn	Cd
10.11	0.053	3.28	36.85	0.008	41.25	0.035	0.070	< 0.005	0.020	0.017
Ва	Bi	Se	Te	Ga	Ge	In	SiO <sub>2</sub>	$Al_2O_3$	CaO	MgO
0.007	< 0.005	0.019	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	2.44	0.19	0.10	0.42
K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Cl	Ti	Р	С	Au <sup>1)</sup>	Ag <sup>1)</sup>	$Pt^{1}$	$Pd^{1)}$	Moisture
0.01	0.38	0.38	0.01	0.016	0.072	0.18	29.3	< 0.1	< 0.1	1.96

1) g/t

#### 表2 多金属硫化物样品中铜的化学物相分析结果

Table 2Chemical phase analysis results of copper inpolymetallic sulphide samples

Phase	w(Cu) /%	Distribution/%
Water soluble copper	0.17	1.69
Copper oxide	0.07	0.70
Secondary copper sulfide	0.14	1.39
Copper sulfide	9.69	96.22
Total	10.07	100.00

#### 表3 多金属硫化物样品中锌的化学物相分析结果

Table 3Chemical phase analysis results of zinc inpolymetallic sulphide samples

-	-	
Phase	w(Zn) /%	Distribution/%
Water soluble zinc	0.53	16.29
Zinc oxide	0.02	0.61
Zinc sulfide	2.69	82.69
Others	0.013	0.41
Total	3.25	100.00

其占比为 96.22%; 其次为水溶性铜和次生硫化铜, 占比分别为 1.69%和 1.39%。锌的化学物相主要是硫 化锌和水溶性锌,其占比分别为 82.69%和 16.29%。 由于矿样中含有一定量的可溶性锌,此部分锌在浮 选过程中难以回收;因此,可考虑采用湿法冶金方 式脱除分离后,再通过选矿方式富集铜和锌。

#### 1.3 矿物组成与相对含量分析

图1所示为多金属硫化物样品的X射线衍射分 析结果。样品中主要矿物有黄铁矿、白铁矿、黄铜 矿、闪锌矿等。



图1 多金属硫化物样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD pattern of polymetallic sulphide samples

通过光学显微镜、扫描电镜及 X 射线能谱分析 表明,多金属硫化物样品中绝大部分为金属矿物, 主要有黄铁矿、白铁矿、黄铜矿,另有少量的闪锌 矿、皓矾、胆矾、水绿矾、铜蓝、褐铁矿、铅钒、 锡石、自然金等。非金属矿物的含量较少,主要有 石英,以及少量的滑石、石盐、钠长石、钾长石等。 样品中矿物组成及相对含量见表 4。

表4 多金属硫化物样品中的矿物组成及相对含量

Table	4	Mineral	composition	and	relative	content	in
polym	etalli	ic sulphid	e samples (ma	ss fra	action, %)	)	

Chalcopyrite	Blue copperas	Covelline	Blende
28.36	0.67	0.21	4.97
Gallicinite	Pyrite	Copperas	Quartz
2.34	58.63	0.55	1.76
Talc	Albite	Halite	Others
0.78	0.4	0.63	0.71

# 2 研究方法与原理

#### 2.1 研究方法

深海多金属硫化物选冶工艺研究路线见图 2。



图 2 多金属硫化物工艺路线图

Fig. 2 Technological route of polymetallic sulfide

根据多金属硫化物矿物特征,为避免水溶性铜 和锌在选矿过程中损失和增加药剂消耗,首先对多 金属硫化物进行预处理脱除水溶性铜和锌,初步分 离可溶性铜和锌。

预处理渣通过浮选产出铜锌精矿为冶炼提供 原料,同时产出高硫含量的硫精矿(即浮选尾矿)。

硫精矿通过制酸工序制备出硫酸副产品,可用 于后继酸浸工序耗酸或外售,同时制酸后渣主要为 铜、锌氧化物,可通过低酸浸出进一步回收铜、锌 等有价金属,提高深海多金属硫化物资源利用率。

预处理后液主要是铜、锌硫酸盐溶液,根据硫 化铜和硫化锌在低酸或水溶液中溶度积小的特点, 可采用硫化沉淀使预处理液中铜和锌沉淀析出获 得铜锌富集物,将铜锌富集物与选矿产出的精矿合 并作为冶炼原料。

铜锌精矿根据其成分可采用造锍熔炼或硫酸 化焙烧工艺回收铜和锌;采用硫酸化焙烧-浸出工 艺科使铜、锌等有用金属提取分离,同时使铁富集 于渣中获得铁精矿;采用造锍熔炼生产金属铜,同 时在烟灰等渣中回收锌。

#### 2905

#### 2.2 选矿原理

浮选是根据矿物表面物理、化学性质的差异从 水的悬浮体(矿浆)中浮出固体矿物的选矿过程,通 常捕收剂与金属离子存在溶解平衡,根据溶解平衡 确定捕收剂用量及浮选 pH 值范围。

捕收剂-金属溶解平衡可表示如下[15-16]:

$$Me^{2+} + 2X^{-} = MeX_{2}(s)$$
 (1)

$$K_{\rm SP} = [{\rm Me}^{2+}] \cdot [{\rm X}^{-}]^2$$
(2)

此外,还存在副反应:

$$X^{-} + H^{+} = HX$$
(3)

其反应系数 α:

$$\alpha = 1 + K^{\mathrm{H}}(\mathrm{H}^{+}) \tag{4}$$

式中: *K*<sup>H</sup>为加质子反应常数。如果忽略分子溶解度 和捕收剂溶解及其配合物如 MeX<sub>3</sub>等对 MeX<sub>2</sub>的溶 解度影响,因此,捕收剂-金属的溶度积可表示为:

$$K'_{\text{MeX}_2} = [\text{Me}^{2^+}]_T [X^-]_T^2 = K_{\text{MeX}_2} \cdot c_{\text{Me}^{2^+}} \cdot c_{X^-}^2$$
(5)

式中:  $[Me^{2+}]_T$  和 $[X^-]_T$  分别表示溶液中金属离子和 捕收剂在温度 T 下的总浓度。设定浮选溶液中的初 始金属浓度为  $c_{Me}$ , 捕收剂浓度为  $c_X$ , 则有:

$$[X^{-}]_{T} = c_{X} - 2(c_{Me} - [M^{2+}]_{T}) = c_{X} - 2c_{Me} + 2[Me^{2+}]_{T}$$
(6)  
BJ:

$$(c_{\rm X} - 2c_{\rm Me} + 2[{\rm Me}^{2^+}]_T)^2 [{\rm Me}^{2^+}]_T = K_{{\rm MeX}_2} \cdot \alpha_{{\rm Me}^{2^+}} \cdot \alpha_{{\rm X}^-}^2$$
(7)

若按等当量加入捕收剂,则有捕收剂摩尔浓度 为金属离子摩尔浓度的2倍,即:

$$4[\mathrm{Me}^{2^{+}}]_{T}^{3} = K_{\mathrm{MeX}_{2}} \cdot \alpha_{\mathrm{Me}^{2^{+}}} \cdot \alpha_{\mathrm{X}^{-}}^{2}$$
(8)  
BJ

$$\lg[Me^{2^{+}}]_{T} = \frac{1}{3} \lg\left(\frac{K_{MeX_{2}} \cdot \alpha_{Me^{2^{+}}} \cdot \alpha_{X^{-}}^{2}}{4}\right)$$
(9)

常用捕收剂有黄药、乙基黄原酸、二烷基二代 硫氨基甲酸、丁基还原酸等。

#### 2.3 冶金原理

2.1.1 硫酸化焙烧

多金属硫化物硫酸化焙烧是在氧化焙烧过程

中,控制反应炉内气氛实现部分氧化,从而使有用 金属形成易溶于水的硫酸盐而杂质元素形成氧化 物,以便浸出分离。多金属硫化物精矿硫酸焙烧原 理为<sup>[17]</sup>:

① 硫化物氧化生成硫酸盐

$$MeS+2O_2 = MeSO_4$$
(10)

② 硫化物氧化生成氧化物

$$MeS+1.5O_2 = MeO+SO_2$$
(11)

③ 金属硫化物直接氧化生成金属

$$MeS+O_2 = Me+SO_2$$
(12)

④ 硫酸盐分解

$$MeSO_4 = MeO + SO_3$$
(13)

$$SO_3 = SO_2 + 0.5O_2$$
 (14)

根据金属硫酸盐分解温度差异,调节焙烧温度 可使杂质元素(如铁)的硫酸盐分解成不易浸出的氧 化物形式,而有用金属以可溶性硫酸盐形式存在, 再通过水浸或低酸浸出使有用元素进入溶液中,从 而达到提取分离的目的。

$4\text{FeSO}_4 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$	(15)
---------------------------------------------------------------------------------------	------

 $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_2\uparrow + 1.5O_2\uparrow$ (16)

 $1.5 Fe_2(SO_4)_3 = Fe_3O_4 + 4.5 SO_2 \uparrow + 2.5O_2 \uparrow$ (17)

2.1.2 造锍熔炼

多金属硫化物是以铜、锌等金属硫化物形式存 在。有色金属硫化物与铁的硫化物共熔体,亦称熔 锍,是铜等金属的硫化物精矿火法冶金的重要中间 产物。以产出锍为目的的熔炼过程称为造锍熔炼。 在造锍熔炼过程中,使有价金属以硫化物的形态富 集于锍中,脉石等杂质则形成炉渣,从而达到杂质 与锍的分离; FeS 被部分氧化,产出 SO<sub>2</sub>烟气,氧 化得到 FeO 则与脉石进行造渣;未被氧化的 FeS 则 与高温下稳定的 Cu<sub>2</sub>S 形成铜锍。以铜为例,在进 行造锍熔炼时,在 1200 ℃以上的熔炼温度下,所 有的高价化合物均发生分解反应。常见的高价硫化 物分解反应如下<sup>[18]</sup>:

$b_2$ (18)
$\tilde{c}_2$ (1

$4CuFeS_2 = 2Cu_2S + 4FeS + S_2 \qquad ($	19)	)
-------------------------------------------	-----	---

$$CuS = 2Cu_2S + S_2 \tag{20}$$

上述硫化物分解出生的 FeS 和 Cu<sub>2</sub>S 将继续氧 化生成铜锍。分解产生的 S2将继续氧化成 SO2进入 烟气中,同时一些氧化物也将分解成简单化合物<sup>[19]</sup>:  $S_2 + O_2 = 2SO_2$ (21) $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (22)  $CaCO_3 = CaO + CO_2$ (23)(24)MgCO<sub>3</sub>=MgO+CO<sub>2</sub>  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O = 3MgSiO_3 + H_2O + SiO_2$ (25)CaSO<sub>4</sub>=CaO+SO<sub>3</sub> (26)在氧化气氛中,分解反应形成的单质硫将氧化 为 SO<sub>2</sub>,同时高价和低价硫化物也将被氧化:  $4CuFeS_2+O_2=2Cu2_S\cdot FeS+2FeO+4SO_2$ 

 $4CuFeS_{2}+O_{2}=2Cu2_{8}\cdot FeS+2FeO+4SO_{2}$ (27)  $4FeS_{2}+11O_{2}=2Fe_{2}O_{3}+8SO_{2}$ (28)  $2CuS+O_{2}=CuS+SO_{2}$ (29)  $2FeS+2O_{2}=2FeO+2SO_{2}$ (30)

$$2Cu_2S+3O_2=2Cu_2O+2SO_2$$
 (31)

在多金属硫化物的造锍熔炼过程中,稳定的铜 化合物为 Cu<sub>2</sub>S 与 Cu<sub>2</sub>O,铁化合物为 FeO 与 FeS, 这些稳定化合物将进一步反应或与精矿中其他组 分反应,形成最终产物锍与炉渣。

## 3 结果与讨论

#### 3.1 预处理

3.1.1 试验结果

预处理主要目的是降低多金属硫化物中对浮选有害物质,提高浮选质量和效率。本文采用 d 50 mm×100 mm 柱对多金属硫化物样品开展预处理。 试验条件为:滴淋强度为 30 L/(m<sup>2</sup>·h),硫酸浓度 20 g/L,样品最大粒度 5 cm,矿堆高度为 880 mm,样品质量 2382 g。通过连续预处理 10 d 后,对预处理矿渣进行分析,其中预处理后矿渣中铜含量为 7.05%,锌含量为 2.87%,渣率为 97.78%。经计算预处理后铜和锌的浸出率分别为 21.5%和 18.73%。 3.1.2 结果分析

结合多金属硫化物矿样的化学物相分析,水溶 性铜和锌的含量分别为1.69%和16.29%,说明多金 属硫化物中水溶性锌基本被浸出完毕,但铜浸出率 相较水溶性中的铜占比增加较大;因此,可能还有 部分铜在预处理过程中因白铁矿的存在促进了黄铜矿在硫酸介质中溶出。其原因可能是白铁矿(FeS<sub>2</sub>) 在潮湿空气等环境下氧化生成可溶的硫酸亚铁,即 反应方程式为<sup>[20]</sup>:

 $2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$ (32)

当黄铜矿在酸性介质中遇到 Fe<sup>2+</sup>时,将被还原 成可溶性较好的辉铜矿(Cu<sub>2</sub>S),而辉铜矿在氧化环 境下将被氧化而释放出 Cu<sup>2+</sup>;因此,在预处理过程 中黄铜矿可能存在的化学反应有<sup>[21-22]</sup>:

 $CuFeS_{2}+3CuSO_{4}+3FeSO_{4}\longrightarrow 2Cu_{2}S+2Fe_{2}(SO_{4})_{3} (33)$  $2Cu_{2}S+2H_{2}SO_{4}+O_{2}\longrightarrow 2CuSO_{4}+2H_{2}O+2CuS (34)$ 

 $Cu_2S+Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow CuS+CuSO_4+2FeSO_4$ (35)

由此可见,多金属硫化物在预处理过程中,由 于白铁矿的存在可能促进部分黄铜矿与硫酸反应, 从而使铜的浸出。

3.1.3 预处理优化

为降低预处理过程中硫酸的消耗,直接采用水 浸预处理脱除多金属硫化物中的水溶性成分,同 时可避免在预处理过程中产出不利于浮选物质。 试验条件为:水浸温度 25 ℃(常温),水浸液固比 4:1,水浸时间 4 h,搅拌速度 260 r/min。试验结 果见表 5。

表5 多金属硫化物水浸试验结果

Table 5   Lead	ching result of	of pol	ymetallic	sulfide
----------------	-----------------	--------	-----------	---------

Residue	Grade/%			Lea	ching rat	e/%
rate/%	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe
95.8	9.18	2.85	38.79	0.85	18.01	3.55

水浸预处理结果显示,多金属硫化物样品通过 水浸后铜和锌的浸出率分别为 0.85%和 18.01%。试 验结果与化学物相分析结果基本一致,说明采用水 浸可达到预处理的目的。

预处理后液通过硫化沉淀获得了铜、锌富集物,其沉淀率均可达到 99%,铜锌混合富集物可与 浮选精矿一并作为冶金原料。

#### 3.2 浮选工艺研究与讨论

3.2.1 捕收剂种类试验

根据多金属硫化物化学组成、矿物特征和陆地

现有铜锌选矿工艺,结合捕收剂与铜、锌化合物在酸性条件下溶度积关系,优选与黄铜矿、闪锌矿等矿物溶度积相对较小的乙硫氨酯(Z200)、酯105(Z105)、乙黄药等捕收剂开展多金属硫化物样品对比试验,结果见图3。

试验结果显示,乙黄药选矿回收率较高,其中 铜、锌的分别达到 86.3%和 77.5%,产出的精矿中 铜锌含量分别为 15.76%和 4.38%,但乙黄药捕收能 力较弱。因此,针对深海多金属硫化物样品,开发 出了烯酯类捕收剂 BK915,其有效成分为 OCSS 基 团,具有捕收能力强、选择性好等特点。通过选矿 试验验证,采用 BK915 作捕收剂时,可大幅改善对 铜锌的捕收能力,铜锌回收率分别提高至 89.7%和 82.4%(见图 3)。

3.2.2 多金属硫化物浮选开路试验

通过捕收剂、硫酸锌、石灰、起泡剂等选矿条件优化,确定了"铜锌混合浮选"的选矿工艺流程。开路试验以预处理渣为原料,粗选工艺参数为: 捕收剂 BK915 用量为 96 g/t,混合类醇起泡剂 BK204 用量为 32 g/t,硫酸锌用量为 1 kg/t,石灰用 量为 12 kg/t。详细工艺流程和参数见图 4,试验结 果见表 6。

试验结果显示,多金属硫化物样品预处理渣经

"铜锌混合浮选"浮选开路试验后,可获得含铜、 锌分别为 25.21%和 6.32%的混合精矿,而开路产出 的尾矿中铜和锌品位分别为 1.71%和 1.00%。 3.2.3 多金属硫化物浮选闭路试验

在浮选开路试验基础上,针对多金属硫化物预 处理渣进一步开展浮选闭路试验,试验过程中根据 现象对部分药剂用量和添加点进行了调整。粗选条 件为:硫酸锌用量为400g/t,捕收剂BK915用量 为96g/t,B204用量为32g/t,闭路试验流程与详 细参数见图5,试验结果见表7。

预处理渣选矿闭路试验结果显示,通过"铜锌



#### 图 3 捕收剂种类试验结果





图 4 预处理渣选矿全开路试验流程

Fig. 4 Open circuit test process for pretreatment slag

表6 预处理渣选矿全升	干路试验结果
-------------	--------

Table 6	Results of	open circuit t	est for pretreatment	slag
---------	------------	----------------	----------------------	------

Item	Due 1	Grad	1e/%	Recovery rate/%		
	Productivity/%	Cu	Zn	Cu	Zn	
Concentrate	25.15	25.21	6.32	64.22	49.98	
Middlings 1	6.55	14.66	4.73	9.73	9.74	
Middlings 2	23.24	6.73	3.05	15.84	22.29	
Middlings 3	7.66	3.94	2.00	3.06	4.82	
Middlings 4	5.32	2.97	1.84	1.60	3.08	
Tailing	32.09	1.71	1.00	5.56	10.09	
Ore	100.00	9.87	3.18	100.00	100.00	



图 5 预处理渣选矿闭路试验流程

Fig. 5 Closed test process for pretreatment of slag separation

#### 表7 预处理渣选矿闭路试验结果

 Table 7
 Results of closed test of pretreatment slag separation

Item	Droductivity/0/	Grad	de/%	Recovery rate/%		
	Productivity/%	Cu	Zn	Cu	Zn	
Concentrate	37.88	24.02	6.53	88.55	76.21	

混合浮选"的闭路试验,可产出含铜 24.02%、含锌 6.53%的铜锌混合精矿,铜和锌的选矿直收率分别 为 88.55%和 76.21%,折合硫化相回收率分别为 92.01%和 92.04%。

#### 3.2.4 精矿的矿物学分析

经预处理-选矿产出的含铜锌混合精矿显微镜 分析结果显示,其主要矿物为黄铜矿,其次是闪锌 矿和黄铁矿等。黄铜矿主要以单体形式存在,其粒 度大多在 0.06 mm 以下,精矿中的闪锌矿也多以单体形式存在,部分与黄铜矿、黄铁矿连生,其粒度大多在 0.05 mm 以下(见图 6)。

#### 3.3 冶金工艺研究与讨论

3.3.1 冶金原料成分

冶金用原料为闭路浮选产出的铜锌混合精矿, 其成分见表 8 所示。

化学成分分析结果显示,铜锌混合精矿主要化 学成分为铜、铁、锌和硫,其含量分别为 24.03%、 31.09%、6.56%和 36.72%;而伴生稀贵金属金和银 的含量分别为 0.24 g/t 和 42.40 g/t,经选矿后得到了 一定的富集。

3.3.2 硫酸化焙烧试验结果与讨论

硫酸化焙烧主要是利用多金属硫化物中自身的硫与有用元素在一定温度条件下转变为可溶的铜、锌等硫酸盐。由于铜锌混合精矿主要回收金属为铜和锌,但杂质铁含量较高,根据化学反应方程式(7)可知,在低温进行硫酸化焙烧时,铜、锌、铁均可形成 CuSO4、ZnSO4、FeSO4、Fe2(SO4)3 等硫酸盐的形式,导致大量铁在浸出过程中与铜锌一并进入溶液,影响后继处理工序;在高温度条件下进行硫酸化焙烧时,铁将按反应方程式(13)、(15)~(17)进行,从而形成难溶于水或低酸的铁氧化物(Fe2O3



图6 精矿显微镜反光照片

**Fig. 6** Reflective photographs of concentrate microscope: (a) Chalcopyrite monomers; (b) Sphalerite monomers; (c) Binary particles of chalopyrite, sphalerite and pyrite; (d) Binary particles of chalcopyrite and pyrite

 Table 8
 Chemical composition of copper-zinc mixed concentrate (mass fraction, %)

		-					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
Cu	Pb	Zn	Fe	Sn	S	As	Co	Ni	Mn	Cd
24.03	0.032	6.56	31.09	< 0.05	36.72	0.008	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05
Ba	Bi	Se	Te	Ga	Ge	In	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO
< 0.05	< 0.05	0.035	< 0.005	< 0.005	< 0.005	< 0.005	0.71	0.073	0.48	0.20
Cl	$Al_2O_3$	K <sub>2</sub> O	Ti	Р	(	C	Au <sup>1)</sup>	Ag <sup>1)</sup>	Pt <sup>1)</sup>	$Pd^{1)}$
0.07	0.079	< 0.005	< 0.05	0.020	0.0	)96	0.24	42.40	< 0.1	< 0.1

或 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>),而铜、锌仍以可溶性硫酸盐形式存在, 从而在浸出过程中实现选择性浸出铜和锌。

试验步骤:试验原料置于马弗炉内进行硫酸化 焙烧后;再将焙烧产出的焙砂采用低浓度硫酸进行 浸出,使铜、锌硫酸盐或氧化物溶解进入水溶液中, 初步提取分离铜和锌。试验结果见表 9。

试验结果显示,在试验条件范围内,精矿经硫酸化焙烧-浸出后,铜的浸出率随焙烧温度升高先增加后降低,随焙烧时间的延长变化不明显;铁的浸出率随焙烧温度的升高和时间的延长而降低;当焙烧温度为650℃,焙烧时间为4h时,铜的浸出渣率为66.28%,铜、锌和铁浸出率分别为93.8%、90.1%和6.8%。

通过试验结果可知,在硫酸化焙烧过程中,多 金属硫化物中的铜、锌等有用元素形成了可溶的硫 酸盐,在浸出过程中,铜、锌进入溶液,而大部分 铁抑制在渣中,从而实现铜、锌与铁的初步分离。 主要是因为在硫酸化焙烧过程中,当焙烧温度达到 480℃时,硫酸铁开始分解形成难溶的铁红氧化物, 而硫酸铜和硫酸锌的初始分解温度相对较高,因 此,在试验条件下,铁主要是以氧化物(铁红)的形 式存在,而铜和锌以硫酸盐形式存在,通过水浸可 提取分离铜锌与铁。

浸出液中的铜、锌可通过萃取分离等工序提取 制备铜和锌产品;而浸出渣中铁含量为 54.2%,达 到铁精矿要求,且具有较强的磁性能,所以硫酸化 焙烧-浸出渣可直接作为铁精矿产品销售,或通过磁 选进一步回收渣中的铜和锌,同时提高铁精矿品质。

因此,针对深海多金属硫化物预处理-选矿产 出的精矿,通过硫酸化焙烧-水浸-磁选,可有效回 收多金属硫化物中的铜、锌和铁,基本可实现固废 零排放。

3.3.3 造锍熔炼试验结果与讨论

造锍熔炼是目前陆地铜精矿应用最广的冶炼 方法。由于多金属硫化物样品产出的精矿中含铜 24.03%,满足造锍熔炼对铜精矿品位的要求;因此, 本文针对精矿开展造锍熔炼试验,根据化学反应方 程式(18)~(20)可知,在造锍熔炼过程中,铜矿物 CuFeS<sub>2</sub>和 CuS 等将转变为 Cu<sub>2</sub>S,并与未被氧化的 FeS 形成铜锍,即产出冰铜中间产品,验证铜锌混 合精矿采用造锍熔炼工艺可行性。

试验条件为: 熔炼温度为 1400 ℃或 1450 ℃, 熔炼时间 为3 h, 配碳量为 2%,再以氧化钙、氧化 镁、二氧化硅配置一定的碱度。试验结果见表 10。

造锍熔炼试验结果显示,当造锍熔炼温度为 1400 ℃时,锍与渣未分层。当造锍熔炼温度为 1450 ℃时,锍与渣分离,产出的冰铜中 Cu、Fe、S 含量分别为 44.85%、26.73%和 22.96%,渣中的铜 含量可降低至 0.54%。通过计算,计入冰铜中的铜 为 96.99%。炉渣中主要为铁、硅,其次为铝、钙、 镁等杂质,铜的含量为 0.54%。

结合陆地现有铜冶炼厂造锍工艺和试验结果, 深海多金属硫化物经预处理-选矿产出的精矿适用 于造锍工艺冶炼,但工艺参数需进一步优化。

表9 浮选精矿	「硫酸化焙烧−	浸出试验结果
---------	---------	--------

Table	9	Resu	lts of	sulfation	roasting-	leaching	test of	flotation	concentrates
-------	---	------	--------	-----------	-----------	----------	---------	-----------	--------------

Roasting	Roasting	Due du ativity/0/	Grade/%			Leaching rate/%			
temperature/°C	time/h	Productivity/% -	Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	
500	3	71.0	3.2	4.3	31.2	90.4	62.1	42.5	
650	3	65.8	2.2	1.8	42.7	93.9	85.3	27.1	
650	4	66.3	2.2	1.2	54.2	93.8	90.1	6.8	
700	3	78.1	15.3	5.6	48.2	49.7	45.7	2.3	

表10 造锍熔炼试验结果

 Table 10
 Results of matte-making melting test

Temperature/	/ Productivity/%		Smelting grade/%			Slag grade/%					
°C	Smelting	Slag	Cu	Fe	S	Cu	FeO	$Al_2O_3$	MgO	CaO	$SiO_2$
1450	51.92	55.30	44.85	26.73	22.96	0.54	30.86	11.29	4.42	6.66	39.1

# 4 结论

 1) 以铜锌为主的深海多金属硫化物主要矿物 为黄铁矿(含白铁矿)、黄铜矿、闪锌矿,其水溶性 铜和锌矿物主要是胆矾和皓矾,铜、锌水溶性占比 分别为1.69%和16.29%。为简化选矿药剂制度和成 本,可先使水溶性铜和锌脱除,同时可提高选矿效 率和收率。

 2) 开发了"预浸-铜锌混选-熔炼"处理深海 高硫复杂铜锌多金属硫化物工艺,实现了铜锌有价 金属的有效回收,其中铜锌混选产出含铜锌分别为
 24.03%和 6.56%的精矿,其选矿回收率分别为
 92.01%和 92.04%;精矿中铜锌冶金回收率分别为
 93.78%和 90.13%;铜、锌选冶总回收率分别为
 96.65%和 90.31%。

3) 铜锌混合精矿采用硫酸化焙烧-水浸工艺可 产出含铁 54.1%的铁精矿副产品,可进一步提升资 源利用价值。如果采用造锍熔炼工艺,需进一步优 化工艺参数,综合回收铜、锌等有价金属。

#### REFERENCES

- TAO Chun-hui, LI Huai-ming, JIN Xiao-bing, et al. Seafloor hydrothermal activity and polymetallic sulfide exploration on the southwest indian ridge[J]. Chin Sci Bull, 2014, 59: 2266–2276.
- [2] REN Meng-yi, CHEN Jian-ping, SHAO Ke, et al. Quantitative prediction process and evaluation method for seafloor polymetallic sulfide resources[J]. Geosciense Frontiers, 2016, 7: 245–252.
- [3] 张柏松,李振清,程 杨. 现代海底块状硫化物矿床储量 计算方法探讨[J]. 地质与勘探, 2018, 54(4): 273-284.
   ZHANG Bo-song, LI zhen-qing, CHENG Yang. A discussion on reserve calculation methods of modern seafloor massive sulfide deposits[J]. Geology and Exploration, 2018, 54(4): 273-284.
- [4] 张海桃,杨耀民,梁娟娟,等.全球现代海底块状硫化物 矿床资源量估算[J].海洋地质与第四纪地质, 2014, 34(5): 107-118.

ZHANG Hai-tao, YANG Yao-min, LIANG Juan-juan, et al. A global estimate of resource potential for modern seafloor massive sulfide deposits[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2014, 34(5): 107–118.

[5] 邵 珂,陈建平,任梦依.印度洋中脊多金属硫化物矿产

资源定量预测与评价[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2015, 35(5): 125-133.

SHAO Ke, CHEN Jian-ping, REN Meng-yi. Quantitative prediction and evaluation of polymetallic sulfide mineral deposits along the central Indian ocean ridge[J]. Marine Gealogy & Quanternary Geology, 2015, 35(5): 125–133.

- [6] International Seabed Authority. Status of contracts for exploration and related matters, including information on the periodic review of the implementation of approved plans of work for exploration[DB/OL]. 2020. https://isa.org.jm/files/files/ documents/ isba-26c-4-en.pdf.
- [7] International Seabed Authority. Status of contracts for exploration and periodic review of the implementation of plans of work for exploration[DB/OL]. 2019. https://isa.org.jm/ files/files/ documents/25ltc\_2\_e\_1\_0.pdf.
- [8] GONG Yan-fen, LIU Zhi-jie, YANG Wen-bin, et al. Current status and perspective on research of seafloor hydrothermal sulfide deposits[J]. Marine Geology Frontiers, 2014, 30(8): 29–34.
- [9] LIPTON L. The mineral resource estimate, Solwara project, Bismarck Sea, PNG NI 43-101 technical report[R]. Vancouver: Nautilus Minerals Nuigini Limited, 2012.
- [10] FALLON E K, NIEHORSTER E, BROOKER R A, et al. Experimental leaching of massive sulphide from TAG active hydrothermal mound and implications for seafloor mining[J]. Marine Pollution Bulletin, 2018, 126: 501–515.
- [11] KOWALCZUK P B, SNOOK B, KLEIV R A, et al. Efficient extraction of copper and zinc from seafloor massive sulphide rock samples from the Loki's Castle area at the Arctic Mid-Ocean Ridge[J]. Minerals Engineering, 2018, 115: 106–116.
- [12] 周兵仔,李艳峰,孙 伟. 从海底热液硫化物中回收铜的可选性试验研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(增刊 1): 348-352.
  ZHOU Bing-zi, LI Yan-feng, SUN Wei. Experimental study on copper beneficialbility of a seafloor hydrothermal sulfide ore[J]. China Ming Magazine, 2015, 24(Suppl 1): 348-352.
- [13] 蒋 伟,王爱平,王 政,等.大洋多金属硫化物浮选尾 矿中铜的硫酸浸出[J]. 有色金属工程, 2016, 6(2): 40-43.
  JIANG Wei, WANG Ai-ping, WANG Zhen, et al. Study on metallurgical properties of polymetallic sulfide flotation tailings[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(2): 40-43.
- [14] 蒋 伟, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 大洋多金属硫化物选冶性 能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(11): 1-5.
  JIANG Wei, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, et al. Study on metallurgical properties of oceanic polymetallic sulfide[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(11): 1-5.
- [15] 窦跃华, 吴树森. 铜的离子浮选和溶剂浮选[J]. 华东化工

学院学报, 1993, 19(1): 103-109.

DOU Yue-hua, WU Shu-sen. Ion flotation and solvent sublation of cupric ion[J]. Journal of East China Institute of Chemical Technology, 1993, 19(1): 103–109.

- [16] 王淀佐,潘焕基,薛玉兰. 冶炼废水中镍钴离子浮选的溶液化学研究[J]. 有色金属, 1990, 42(2): 21-27.
  WANG Dian-zuo, PAN Huan-ji, XUE Yu-lan. Solution chemistry on ion flotation of nickel and cobalt in metallurgicl waste water[J]. Nonferrous Metals, 1990, 42(2): 21-27.
- [17] 赵俊学,张丹力,马 杰,等. 冶金原理[M]. 西安:西北 工业大学出版社,2002:160-171.
  ZHAO Jun-xue, ZANG Dan-li, MA Jie, et al. Principle of metallurgy[M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2002: 160-171.
- [18] 朱祖泽, 贺家齐. 现代铜冶金学[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 37-119.
   ZHU Zu-ze, HE Jia-qi. Modern copper metallurgy[M].
   Beijing: Science Press, 2003: 37-119.
- [19] 许并社,李明照. 铜冶炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 11-33.

XU Bing-she, LI Ming-zhao. Metallurgy technology of copper[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 11–33.

- [20] 赵 军,金龙哲,李求进,等.硫化矿石自然过程吸附氧研究[J].中国安全生产科学技术,2009,5(4):27-31.
  ZHAO Jun, JIN Long-zhe, LI Qiu-jin, et al. Research on adsorbed oxygen in spontaneous combustion processing of sulfide ores[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2009, 5(4):27-31.
- [21] 王翠红,张卫民. 铁促进黄铜矿浸出的研究进展[J]. 湿法 冶金, 2010, 29(2): 68-71.
  WANG Cui-hong, ZHANG Wei-min. Research progress on promoted leaching of chalcopyrite by irion ion[J].
  Hydrometallurgy of China, 2010, 29(2): 68-71.
- [22] 田国才,胡钧贤,字富庭.氧化剂在黄铜矿氧化浸出中应用的研究进展[J].过程工程学报,2017,17(4):664-676.
  TIAN Guo-cai, HU Jun-xian, ZI Fu-ting. Research advances in applications of oxidants in oxidation leaching of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(4): 664-676.

# Study on mineral processing and metallurgical techniques for deep-sea polymetallic sulfides

JIANG Wei<sup>1, 2</sup>, ZHOU Bing-zi<sup>1</sup>, LI Lei<sup>1</sup>, JIANG Xun-xiong<sup>1</sup>, ZHANG Deng-gao<sup>1</sup>

BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China;
 School of Metallurgical and Ecological Engineering,
 University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Deep-sea polymetallic sulfide mineral resources are rich in copper, zinc, cobalt, gold, silver and other strategic metals, which is one of the potential resources for future development and utilization of human beings. In this paper, mineral processing and metallurgical processes of a deep sea polymetallic sulphide were studied, and useful elements were separated and extracted. The "pre-leach-beneficiation-smelting extraction" suitable for high sulfur fine-grain copper-zinc polymetallic sulfide was determined, and the preliminary recovery of valuable metals in the samples was realized, and the comprehensive recovery rate of copper and zinc reached 96.65% and 90.31%, respectively. Combining the characteristics of the deep-sea polymetallic sulfide, an efficient and clean agent BK915 was developed, which solved the problem of separation of high sulfur fine-grained copper-zinc polymetallic sulfides and provided a technical reference for the subsequent development of deep sea polymetallic sulfides.

Key words: deep sea; polymetallic sulfide; process mineralogy; floatation; metallurgy

Foundation item: Project(JS-KTHT-2018-04) supported by China Ocean Mineral Resources Research and Development Association

Received date: 2021-06-03; Accepted date: 2021-09-22

Corresponding author: JIANG Wei; Tel: +86-10-59069554; E-mail: jwabar@126.com