

四川拉拉铜矿尾矿中的铜钴金等有价元素资源及其综合利用

祝波¹, 蒋晓丽², 毛益林², 罗丽萍²

(1. 四川省地矿局一〇九地质队, 四川 成都 610081; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 这是一篇矿业工程领域的文章。拉拉铜矿是四川著名的铜铁多金属矿床, 在矿山生产几十年后产生了大量的工业固体废弃物, 其中铜、钴、金等几种有用组分元素在尾矿中含量仍然偏高, 具有巨大的回收潜力。拉拉铜矿的尾矿未经过系统的选矿回收实验。研究通过对拉拉铜矿尾矿样品的研究, 在工艺矿物学的基础上, 采用“铜硫混合浮选—铜硫分离—尾矿选铁”的工艺流程对其进行回收, 获得 Cu 品位 13.38%、回收率 21.19% 的铜次精矿; Co 品位 0.32%、回收率 17.20% 的硫钴精矿; 以及 TFe 品位 60.99% 的铁精矿。并对其有价元素回收后的尾矿进行云母和硅酸盐等矿物的回收, 获得较高质量的云母精矿产品, 可获得 K₂O 品位 8.67%, 回收率 35.26% 的云母精矿。将云母回收后的尾矿进行硅肥的制备, 获得硅肥产品有效硅含量 38.75%, 可消耗硅肥原料 43.59%。

关键词: 矿业工程; 尾矿; 综合利用; 拉拉铜矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.05.024

中图分类号: TD955 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)05-0142-06

由于矿产资源的不可再生和短期内不可替代两大特点, 以及我国 90% 以上的能源与 80% 的工业原料都来源于矿产资源, 因此, 合理利用矿产资源是可持续发展的重要研究方向^[1]。矿石尾矿是经过简单的磨矿选矿等过程, 将有用矿物挑选后形成的产物, 为工业固体废弃物的主要组成部分^[2]。随着社会的发展, 人类对矿产资源的需求与依赖与日俱增, 对矿产资源的低品位回收利用是采矿业长期面临的问题^[3], 且尾矿排放量过大也逐渐对生态环境造成了巨大的负担。为了解决日益增长的矿产资源开发与利用所造成的上述两种问题, 对尾矿的二次回收利用已成为社会密切关注的方向^[4]。目前, 我国的尾矿综合利用率为 60% 左右, 但金属尾矿的再回收率却不到 20%^[5]。因此, 对于金属矿床的工业固体废弃物应加大对二次回收利用的研究程度, 提高金属矿床整体的资源回收利用率。

拉拉铜矿为四川拉拉矿田中规模最大的落韵

矿区, 其余 3 个矿床分别为老羊汗滩、石龙和红泥坡^[6], 于明洪武年间 (公元 1368~1398) 投入开采^[7]。拉拉铜矿的已探明资源储量为 4000 万 t 左右, 铜金属量 50 万余 t^[8]。经过几十年的矿床服务后, 拉拉铜矿矿集区建有四个尾矿库, 合计堆存尾矿约 2000 万 m³^[9]。该矿的尾矿为典型的砂状结构, 含有较高的铜、钴、金等金属元素^[10]。本文选取拉拉尾矿库有价元素铜钴金等品味更低的样品, 在工艺矿物学的基础上, 进行一系列的选矿实验, 确定其回收流程, 将该矿尾矿中的有价元素回收最大化, 并进行云母、硅酸盐等矿物的回收利用, 将此矿床的矿产资源实现经济效益最大化。

1 研究区概况

拉拉铜矿位于四川省凉山州会理县境内, 位于横断山脉中段东侧, 云贵高原西半部的云南高原的北缘。矿区位于金沙江左岸的山岭地带, 属

收稿日期: 2022-07-05

作者简介: 祝波 (1978-), 男, 高级工程师, 从事分析测试。

通信作者: 蒋晓丽 (1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿床地球化学。

于大雪山山脉南延余支，整体呈现中低山丘与山间盆地及溪沟相间的波状起伏地形。矿区距西昌市 292 km，至攀枝花市 130 km。矿区位于横断山东侧，金沙江东岸大雪山山脉南延余支的山岭地带，山岭多为南北向展布，总体地势北高南低，北部海拔 2030~2210 m，山坡坡度 5~20°；南部地势稍低，为 2000~2030 m，山坡坡度 5~15°。矿区含矿地层有 Pt_1h^{4-1} 、 Pt_1h^{4-2} 、 Pt_1h^{4-3} 三个含矿层位，有工业价值的矿体主要赋存于 Pt_1h_{4-3} 中下部。

拉拉铜矿作为铜铁多金属矿床，矿物组成比较复杂，除具有工业回收价值的元素铜外，还含有丰富的钼、钴、铁、金、银、稀土、硫、磷等资源。由于其富含的有用元素较多，实现综合利用的选矿难度较大。虽然在矿山投产以来，回收了主金属铜、钼、钴、铁等元素，部分硫、金、银等元素在铜精矿中富集也可回收，但是忽略了该矿矿产资源中其他有价组分，且回收的铜、钴、金等几种元素在尾矿中含量仍然偏高，造成该矿矿产资源综合利用率较低，并未达到矿产资源利用最大化^[1]。

2 样品采集及分析测试

拉拉铜矿集中开采区有尾矿库 41 个，代表矿山为拉拉铜矿的尾矿库前后共建有 4 个，合计堆存尾矿约 2000 万 m^3 （按库容估算）。前已述及，拉拉铜矿为多金属矿床，具有很大的综合利用价

值。因此，本文选择拉拉铜矿已闭库的 II 号尾矿库的典型尾矿作为研究对象，取 4 个样品，均为方圆 50 m 的样品均匀混合而成，样品总重 8 t。4 个样品经自然风干后，用木质小锤敲碎，并挑出混入大块杂质。处理后的尾矿样品装入样品袋中，送实验室进行测试分析和选矿实验。

尾矿的多元素成分分析、矿物含量分析、尾矿粒度筛析、AMICS 分析及综合利用实验均在中国地质科学院矿产综合利用研究所进行，主量元素采用 X 荧光光谱 (XRF) 测定，微量元素采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定，矿物分析采用矿物自动定量分析系统 (AMICS) 测定。

3 尾矿的工艺矿物学特征

3.1 化学成分

样品经过化学分析、粒度筛选以及对尾矿矿物分析等实验结果 (表 1~2) 表明，样品 Cu 含量 0.039%，Co 含量 0.0052%， K_2O 含量 3.21%，S 含量 0.29%。铜主要富集在黄铜矿中，其次富集在斑铜矿，极少量富集在辉铜矿中，其氧化率 < 1%。钴主要以独立矿物和类质同象的形式存在，即辉钴矿和方硫镍钴矿等。硫主要富集在黄铁矿中，其次为黄铜矿和斑铜矿。钾元素主要赋存于黑云母中。样品中的有用组分铜、钴、钾、硫等元素的赋存矿物主要分布在粒度 -0.3 +0.045 mm 与 -0.038 mm 中。

表 1 拉拉铜矿尾矿多元素分析结果/%

Table 1 Results of multi-element analyses of Lala copper mine tailings

Cu	S	Pb	Zn	Ni	As	Hg*	TREO	F	Al_2O_3
0.039	0.29	0.011	0.0054	0.0024	0.00119	0.040	0.11	0.58	13.34
SiO_2	Na_2O	K_2O	V	CaO	MgO	TFe	Ag*	Au*	P_2O_5
52.03	2.99	3.21	0.018	5.76	2.21	7.66	7.11	0.16	0.69

表 2 拉拉铜矿尾矿样品粒度筛析结果

Table 2 Particle size of tailing samples from the Lala copper mine

粒级/mm	产率/%	品位/%				分布率/%			
		Cu	Co	K_2O	S	Cu	Co	K_2O	S
+0.3	1.15	0.154	0.0056	3.15	0.22	4.41	1.07	1.17	1.37
-0.3+0.15	14.29	0.066	0.0043	3.75	0.12	23.56	10.21	17.45	9.33
-0.15+0.074	39.74	0.031	0.0046	3.20	0.12	30.78	30.40	41.42	25.96
-0.074+0.045	27.13	0.026	0.0069	2.79	0.24	17.82	31.47	24.92	35.83
-0.045+0.038	0.38	0.050	0.0085	1.97	0.31	0.48	0.54	0.24	0.64
-0.038	17.01	0.054	0.0093	2.67	0.29	22.96	26.32	14.80	26.86
合计	100.00	0.040	0.0060	3.07	0.18	100.00	100.00	100.00	100.00

*单位为 g/t。

3.2 矿物组成

尾矿中金属硫化物主要矿物为黄铁矿，其次为黄铜矿和斑铜矿，总量 0.65%；金属氧化物主要为磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿，其次为金红石和锐钛矿，总量 5.26%；硅酸盐矿物主要为石英、长石、云母、粘土矿物，总量 86.64%；其他含氧盐主要为方解石和白云石，其次为磷灰石，总量 6.45%；微量矿物为透闪石、滑石、普通角闪石、石榴石、榍石、铅钒、重晶石、独居石、萤石、毒砂，总量为 1%（表 3）。

表 3 拉拉铜矿尾矿矿物含量
Table 3 Mineral content of the Lala copper mine tailings

矿物大类	矿物亚类	矿物名称	含量/%
金属矿物	金属硫化物	黄铜矿和斑铜矿	0.12
		辉钼矿	0.01
		黄铁矿	0.50
		闪锌矿	0.01
		方铅矿	0.01
金属氧化物	磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿		5.10
		锡石	0.01
		金红石和锐钛矿	0.15
非金属矿物	硅酸盐矿物	长石（钠长石为主）	25.80
		云母（黑云母为主）	14.75
		石英	30.49
		粘土矿物（高岭石为主）	15.60
		方解石和白云石	5.40
微量矿物	其他含氧盐	磷灰石	1.00
		重晶石	0.05
		透闪石、滑石、普通角闪石、石榴石、榍石、铅钒、重晶石、独居石、萤石、毒砂、绿泥石	1.00

4 尾矿的综合利用技术

4.1 有价元素的回收技术路线

拉拉铜矿中可回收利用的有价元素为铜、钴、铁，但其品位极低。Cu、Co、TFe 品位分别为 0.04%、0.0059%、7.66%。结合综合性铜矿的发展研究现状，在拉拉铜矿的工艺矿物学研究基础上，针对其矿石性质，经过前人的经验，采用“铜硫混合浮选—铜硫分离—尾矿选铁”的工艺流程对其进行回收，工艺流程见图 1，实验结果见表 4、5。

该工艺首先通过铜硫粗选，将铁矿与铜矿、硫钴矿分开，通过磁选获得铁精矿。这样不仅可以通过简单的方法将铁精矿分离，也为后续的铜精矿、硫钴精矿选矿流程少一些干扰。先对尾矿磨至细度为-0.075 mm 占尾矿的 85% 时，加入碳酸钠、丁基黄药、Z200 等药剂进行铜硫粗选流程，再次将铜硫粗选后得到的产物磨至细度为-0.045 mm 使铜硫矿物占整体产物的 90.51%，可进行混合精选达到较为理想的品味和回收率，再次对混合精选的产物进行铜钴分离，将其磨至-0.038 mm，铜矿物达到 93.65%，为了达到理想的铜精矿品位，需要控制合适的 pH 值，因此才用的石灰作为矿浆 pH 值的调整剂，也可对硫钴矿物进行抑制，据有关资料显示 pH 值在 12 左右时能够较为理想地得到较高品味的铜精矿和硫钴精矿。采用该工艺流程，可获得 Cu 品位 13.38%、回收率 21.19% 的铜次精矿；Co 品位 0.32%、回收率 17.20 的硫钴精矿；以及 TFe 品位 60.99% 的铁精矿。

4.2 尾矿整体的回收利用

在经过上述有价金属元素回收流程后，对铜矿尾矿的成分进行分析，发现其中还含有大量的云母以及硅酸盐类等有用矿物，可进行整体回收利用，实现尾矿的资源化、减量化。

4.2.1 云母矿物整体利用

云母是应用较广泛的非金属铝硅酸盐矿物，在材料工业、化学工业、涂料工业、化妆品等行业中广泛应用^[12]。多数变质岩金属矿山尾矿中都含有大量云母资源，大多堆存在尾矿库中而没有得到回收利用。

目前云母回收主要是浮选工艺^[13]，少量采用诸如“重选-浮选”、“磁选-浮选”等以浮选为主的联合工艺，而浮选工艺主要有两种：一种是在酸性矿浆（pH 值 2~4）条件下，用阳离子捕收剂浮选云母，该方法由于矿浆 pH 值较低，易对管道及设备造成腐蚀，故对设备耐强酸腐蚀要求较高；另一种是在中性或弱碱性矿浆条件下，用阴离子捕收剂浮选云母，该方法对设备要求不高，但云母精矿产品质量及回收率均不及酸性矿浆浮选法。同时，两种浮选工艺均使用大量化学药剂，生产成本较高，且浮选环境恶劣，对环境污染严重，安全和环保很难达到国家相关标准，不符合国家有关环境保护和节能减排的政策要求。

尾矿样品中含有大量的云母矿物，占样品总矿物量的约 14.75%，以黑云母为主。云母矿物具有弱磁性，考虑采用强磁选工艺对其进行初步富

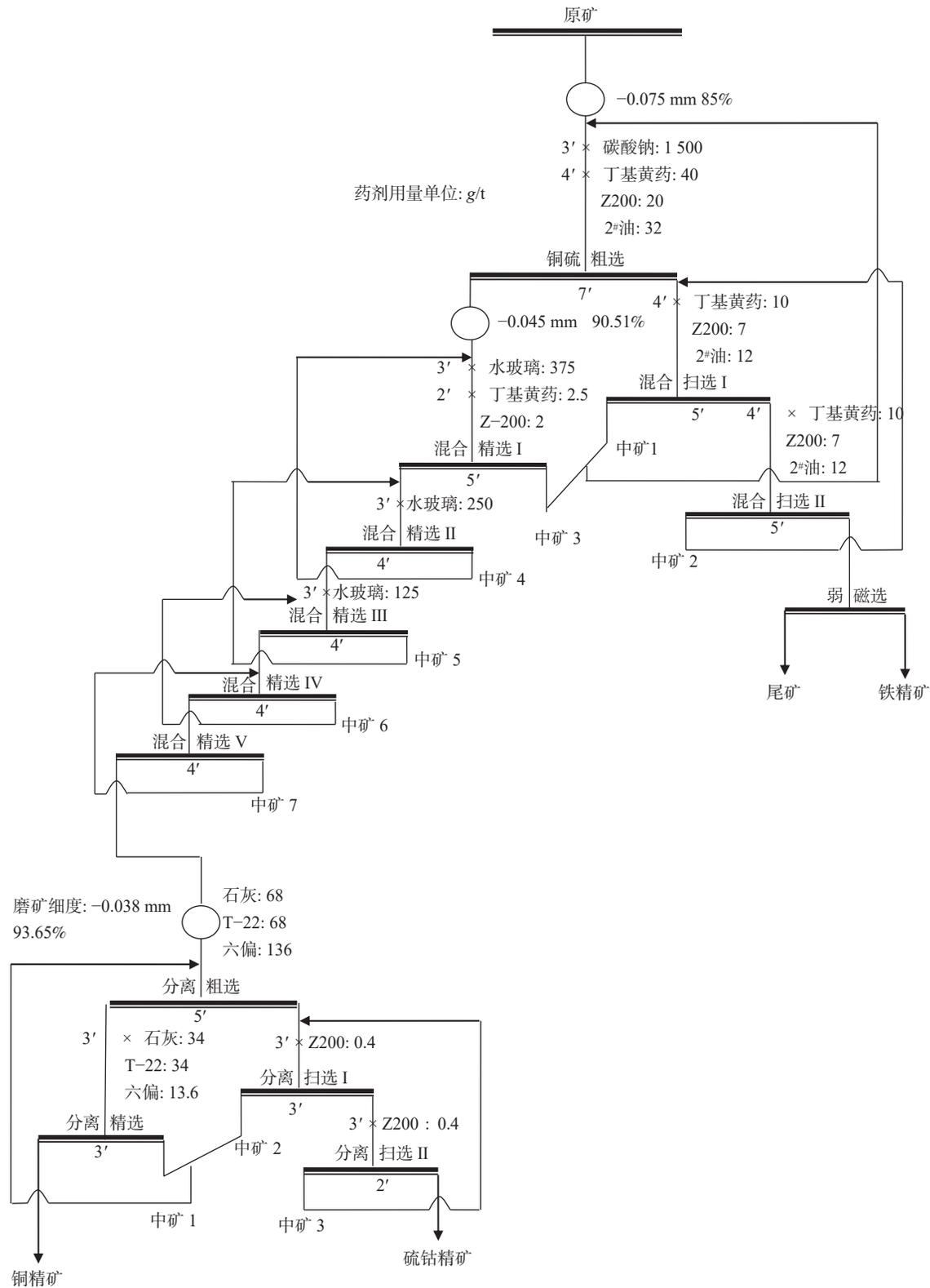


图1 拉拉铜矿尾矿有价元素回收工艺流程
Fig.1 Recovery process of valuable elements from Lala copper mine tailings

集回收。对初步富集的粗精矿采用重选工艺对其精选，获得较高质量的云母精矿产品。云母矿物整体回收利用流程见图2，回收利用结果见表6。

针对拉拉尾矿中有价元素回收后的尾矿，采用强磁选工艺，可抛除50.12%的尾矿；再将粗精矿分级，直接抛除-0.074 mm 粒级产品作为尾矿，

表 4 拉拉铜矿选厂尾矿有价元素利用实验结果
Table 4 Results of utilization of valuable elements in tailings from the Lala copper mine

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Co	TFe	Cu	Co	TFe
铜精矿	0.062	13.38	0.081	—	21.19	0.98	—
硫钴精矿	0.278	0.43	0.32	—	3.03	17.20	—
铁精矿	0.85	—	—	60.99	—	—	7.12
尾矿	98.81	0.030	0.0043	—	75.78	81.82	—
原矿	100.00	0.039	0.0052	7.62	100.00	100.00	—

表 5 拉拉铜矿尾矿精矿产品多项分析结果
Table 5 Results of multiple analysis of tailings and concentrate products from Lala copper mine

元素	Cu	Co	S	Ag*	Pb*	Zn*	TFe
铜精矿	13.93	0.0881	24.74	28.0	207	189	—
含量/% 硫钴精矿	1.64	0.348	40.81	10.5	62.5	44.5	—
铁精矿	0.031	0.00823	0.18	—	11.1	124	58.14
元素	P	Bi*	Sb*	As*	F	MgO	SiO ₂
铜精矿	—	3.12	3.35	175	—	4.26	—
含量/% 硫钴精矿	0.62	—	—	651	0.0864	—	—
铁精矿	0.13	—	—	3.21	—	—	9.33

*单位为g/t。

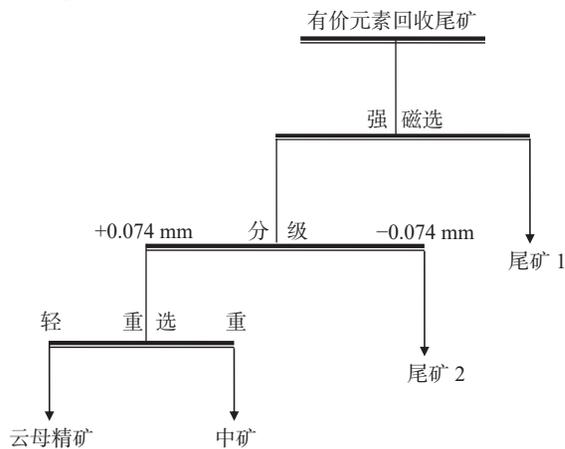


图 2 云母矿物整体回收利用流程

Fig.2 Overall recycling process of mica mineral

表 6 云母矿物整体回收利用结果

产品名称	产率/%	K ₂ O品位/%	K ₂ O回收率/%
云母精矿	13.05	8.67	35.26
中矿	9.11	3.83	10.87
尾矿2	27.72	2.55	22.01
尾矿1	50.12	2.14	31.86
有价元素回收尾矿	100.00	3.37	100.00

剩余+0.074 mm 粒级进入摇床重选，可获得 K₂O 品位 8.67%，回收率 35.26% 的云母精矿。

4.2.2 硅酸盐矿物整体利用

经过强磁选工艺回收云母矿物后的尾矿含有大量硅酸盐矿物，可将其制备为多功能矿物硅肥进行整体利用。

多功能矿物硅肥制备制备主助剂为碳酸钙，

辅助助剂为碳酸钠，硅肥原料样品：主助剂：辅助助剂用量比例为 20:10:1.5，焙烧温度 1200 °C，焙烧时间 0.33 h。获得硅肥产品有效硅含量（以 SiO₂ 计）38.75%，可消耗硅肥原料 43.59%（实现整体利用 40% 以上）。

5 结 论

(1) 拉拉铜矿的尾矿具有大量的有价元素，潜在资源量巨大。通过工艺矿物学等研究表明，尾矿样品中 Cu 含量 0.039%，Co 含量 0.0052%，K₂O 含量 3.21%，S 含量 0.29%。铜主要富集在黄铜矿中，其次富集在斑铜矿，极少量富集在辉铜矿中。钴主要以独立矿物和类质同象的形式存在，即辉钴矿和方硫镍钴矿等。硫主要富集在黄铁矿中，其次为黄铜矿和斑铜矿。钾元素主要赋存于黑云母中。尾矿中主要的金属矿物为黄铁矿、磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿，硅酸盐矿物主要为石英、长石、云母、粘土矿物，还具有白云石等含氧矿物，表明该矿床尾矿中有价元素铜、钴、硫等含量较高，具有较大的综合利用潜力。

(2) 针对该尾矿进行了详细的回收工艺流程，采用“铜硫混合浮选—铜硫分离—尾矿选铁”的流程对其进行回收，采用该工艺流程，可获得 Cu 品位 13.38%、回收率 21.19% 的铜次精矿；Co 品位 0.32%、回收率 17.20 的硫钴精矿；以及 TFe 品位 60.99% 的铁精矿。通过以上回收流程，增加了该矿床矿产资源的回收率。

(3) 针对拉拉铜矿尾矿中有价元素回收后的尾矿进行云母和硅酸盐等矿物的回收。对云母采用强磁选工艺对其进行初步富集回收。对初步富集的粗精矿采用重选工艺对其精选，获得较高质量的云母精矿产品，可获得 K₂O 品位 8.67%，回收率 35.26% 的云母精矿。将云母回收后的尾矿进行硅肥的制备，采用主助剂碳酸钙，辅助助剂碳酸钠，硅肥原料样品：主助剂：辅助助剂用量为 20:10:1.5，焙烧温度 1200 °C，焙烧时间 0.33 h。获得硅肥产品有效硅含量 38.75%，可消耗硅肥原料 43.59%。

参考文献：

[1] 张淑会, 薛向欣, 刘然, 等. 尾矿综合利用现状及其展望[J]. 矿冶工程, 2005(3):44-47.
ZHANG S H, XUE X X, LIU R, et al. Current situation and prospect of the comprehensive utilization of mining tailings[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005(3):44-47.
[2] 朱兵兵, 田键, 朱艳超, 等. 铜尾矿综合利用现状与展望

- [J]. 建材世界, 2015, 36(5):84-87.
- ZHU B B, TIAN J, ZHU Y C, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of copper mine tailings[J]. The World of Building Materials, 2015, 36(5):84-87.
- [3] Mason L, Prior T, Mudd G, et al. Availability, addiction and alternatives: three criteria for assessing the impact of peak minerals on society[J]. Journal of Cleaner Production, 2011(19):958-966.
- [4] Moller T E S. Removal of dissolved heavy metals from acid rock drainage using iron metal[M]. 33. 1999.
- [5] 赵瑞敏. 我国铁矿尾矿综合利用[J]. 金属矿山, 2009(7):158-163.
- ZHAO R M. Comprehensive utilization of iron tailings in China[J]. Metal Mine, 2009(7):158-163.
- [6] 陈良, 刘富权, 钱永超, 等. 四川会理红泥坡铜矿工艺矿物学[J]. 矿产综合利用, 2021(3):200-204.
- CHEN L, LIU F Q, QIAN Y C, et al. Process mineralogy of the Hongnipo Copper deposit in Huili County, Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):200-204.
- [7] 朱志敏, 曾令熙, 周家云, 等. 四川拉拉铁氧化物铜金矿床 (IOCG) 形成的矿相学证据[J]. 高校地质学报, 2009, 15(4):485-495.
- ZHU Z M, ZENG L X, ZHOU J Y, et al. Lala iron oxide-copper-gold deposit in Sichuan Province: evidences from mineralogical[J]. Geological Journal of China Universities, 2009, 15(4):485-495.
- [8] 周家云. 四川会理拉拉铜矿地球化学特征及其大陆动力学背景[D]. 成都: 成都理工大学, 2008.
- ZHOU J Y. The Geochemical characteristics and continental geodynamics of Lala Cooper Mine[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2008.
- [9] 李青锋. 四川省拉拉铜矿床尾矿资源化研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2007.
- LI Q F. The Study on tailings of Lala Cooper deposit recycled use in Sichuan Province, China[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2007.
- [10] 田恩源, 惠博, 陈小青. 拉拉铜矿尾矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):148-152.
- TIAN E Y, HUI B, CHEN X Q. Study on mineralogy of tailing process in Lala Copper Mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3):148-152.
- [11] 庞杰, 郑永兴, 戈保梁, 等. 难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2019(5):1-5.
- PANG J, ZHENG Y X, GE B L, et al. Research status and development of the dressing-metallurgy combination processing of refractory copper oxides[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):1-5.
- [12] 魏洋. 新型降温散热纤维——云母冰凉纤维[J]. 聚酯工业, 2011, 24(6):9-11.
- WEI Y. A new cooling heat dissipation fiber-cooling-mica fiber[J]. Polyester Industry, 2011, 24(6):9-11.
- [13] 罗立群, 张晓雪, 林永峰, 等. 江西金尾矿资源的性质与绢云母提取研究[J]. 矿产综合利用, 2021(3):1-8.
- LUO L Q, ZHANG X X, LIN Y F, et al. Properties of gold tailing and sericite separation from gold tailing in Jiangxi Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(3):1-8.

Valuable Element Resources and Comprehensive Utilization in the Tailings of Lala Copper Mine, Sichuan Province

Zhu Bo¹, Jiang Xiaoli², Mao Yilin², Luo Liping²

(1.109 Geological Team, Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mining engineering. Lala Copper Mine is a famous copper-iron polymetallic deposit in Sichuan province. In the past several decades of mine production, a large number of industrial solid wastes have been produced, among which several useful elements such as copper, cobalt and gold are still relatively high in tailings, which has great recovery potential. The tailings of Lala Copper Mine have not gone through systematic beneficiation recovery experiment. Based on the study of Lala copper mine tailings samples, on the basis of process mineralogy study, the process of "copper-sulfur mixed flotation-copper-sulfur separation-iron separation from tailings" was used to recover it, and a copper secondary concentrate with Cu grade of 13.38% and recovery of 21.19% was obtained. Sulfur cobalt concentrate with Co grade of 0.32% and recovery of 17.20%; And iron concentrate with TFe grade of 60.99%. After the recovery of valuable elements, mica and silicate minerals were recovered from the tailings to obtain mica concentrate of better quality, and a mica concentrate with K₂O grade of 8.67% and recovery of 35.26% was obtained. The tailings recovered from mica were used to prepare silicon fertilizer, the available silicon content of silicon fertilizer product was 38.75%, and the silicon fertilizer raw material could be consumed 43.59%.

Keywords: Mining engineering; Tailings; Comprehensive utilizations; Lala copper mine