

某含泥高银铅锌硫化矿高效综合利用研究^①

蔡锦鹏^{1,2}, 苏超^{1,2}, 申培伦^{1,2}, 刘殿文^{1,2}

(1.昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2.云南省战略金属矿产资源绿色分离与富集重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 针对某含泥高银铅锌硫化矿, 在低碱环境下采用 25 号黑药与苯胺黑药组合捕收铅, 有效兼顾了贵金属银的回收, 锌浮选采用石灰和 8372CN 组合抑硫, 缓解了矿泥对锌精矿品质的影响。闭路试验获得了铅品位 67.18%、铅回收率 94.57%、银品位 2 560.37 g/t、银回收率 80.54%、锌含量 3.60% 的铅精矿和锌品位 51.63%、锌回收率 93.27% 的锌精矿, 实现了含泥高银铅锌硫化矿的高效综合利用。

关键词: 矿泥; 铅精矿; 锌精矿; 铅精矿; 组合捕收剂; 8372CN; 综合利用

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.012

文章编号: 0253-6099(2023)01-0055-04

High-Efficient Comprehensive Utilization of Mud-Bearing High-Silver Lead-Zinc Sulfide Ore

CAI Jinpeng^{1,2}, SU Chao^{1,2}, SHEN Peilun^{1,2}, LIU Dianwen^{1,2}

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. Yunnan Key Laboratory of Green Separation and Enrichment of Strategic Mineral Resources, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: In processing a mud-bearing high-silver lead-zinc sulfide ore, collectors of dimethylphenyl dithiophosphate and aniline aerofloat were used in combination to collect lead minerals in a low alkali environment, while the noble metal of silver was comprehensively recovered. Furthermore, lime combined with 8372CN were used to depress pyrite in zinc flotation process, thus alleviating the influence of sludge on the quality of zinc concentrate. The closed-circuit flotation test yielded a lead concentrate grading 67.18% Pb at 94.57% recovery, 2 560.37 g/t Ag at 80.54% recovery and 3.60% Zn, and a zinc concentrate grading 51.63% Zn at 93.27% recovery. With this flowsheet, an efficient comprehensive utilization of a mud-bearing high-silver lead-zinc sulfide ore can be actualized.

Key words: slime; lead-zinc ore; zinc concentrate; lead concentrate; combined collector; 8372CN; comprehensive utilization

铅锌硫化矿石是冶炼铅、锌金属的主要原料, 由于自然矿石中铅锌金属含量较低, 需通过浮选将矿石中的目的金属分离富集。铅锌硫化矿的浮选通常采用优先浮选工艺, 在适宜的 pH 值条件下, 采用硫酸锌或组合药剂抑制锌矿物, 优先浮选铅矿物, 选铅尾矿再选锌^[1-2]。对于铅, 依据浮选碱度以及捕收剂的不同, 其分离方法可分为两类: 一是高碱条件下 (pH>12) 采用乙硫氮作为捕收剂浮选^[3-4], 二是低碱条件下 (pH<10) 加入选择性较好的捕收剂进行选别, 如黑药、乙黄药等^[5-7]。研究指出, 高碱度不利于含银方铅矿的回收,

且含银量越高, 可浮性下降越明显^[8]。对于锌, 一般采用石灰抑硫-硫酸铜活化-丁基黄药捕收, 即可实现锌硫分离, 但对于某些经活化难以抑制的黄铁矿或磁黄铁矿以及矿泥带来的泡沫高黏度等问题, 单一采用石灰抑硫无法有效解决生产中的难题^[9]。

本文以内蒙古某含泥高银铅锌硫化矿为研究对象, 在低碱环境下采用 25 号黑药与苯胺黑药组合捕收铅银, 硫酸锌和亚硫酸钠组合抑锌, 有效兼顾了贵金属银的回收, 锌浮选采用硫酸铜活化-丁基黄药捕收锌矿物, 石灰和 8372CN 组合抑硫, 缓解了矿泥对锌精矿品

① 收稿日期: 2022-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(52074138); 云南省基础研究专项重点项目(202001AS070030)

作者简介: 蔡锦鹏(1993—), 男, 湖北黄冈人, 博士研究生, 主要研究方向为矿产资源综合利用。

质的影响,实现了含泥高银铅锌硫化矿的高效综合利用,可为类似矿产资源的开发提供技术借鉴。

1 矿石性质

试验矿样来源于内蒙古某高银铅锌硫化矿,其化学多元素分析结果见表1,铅、锌物相分析结果分别见表2和表3,矿样矿物组成见表4。

表1 矿样化学多元素分析结果(质量分数) %

Pb	Zn	Ag ¹⁾	S	Fe	Cu	As	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
2.25	4.26	100.69	13.96	9.87	0.02	0.61	0.45	0.58	39.87	11.42

1) 单位为 g/t。

表2 铅物相分析结果

物相	含量/%	分布率/%
方铅矿	2.15	95.64
白铅矿	0.04	1.78
铅矾	0.04	1.59
其他	0.02	0.99
总计	2.25	100.00

表3 锌物相分析结果

物相	含量/%	分布率/%
硫化锌	4.01	94.31
碳酸锌	0.08	1.97
硅酸锌	0.07	1.54
其他	0.09	2.18
总计	4.26	100.00

表4 矿样矿物组成及相对含量分析结果(质量分数) %

方铅矿	闪锌矿	黄铁矿	毒砂	石英
2.47	5.98	19.86	1.52	10.89
正长石	蒙脱石	高岭土	石榴子石	其他
29.45	6.03	13.49	4.12	6.13

表1~3结果显示,该矿石有价金属铅、锌品位分别为2.25%、4.26%,且主要以硫化物形式存在,伴生贵金属银含量达100.69 g/t,价值占比高,因此在综合回收铅锌的同时,需重点关注银的走向。由表4可以看出,目的金属铅锌主要存在于方铅矿、闪锌矿中;银主要以辉银矿形式存在,方铅矿为其主要载体;影响精矿品质的非目的金属矿物主要为黄铁矿,含部分毒砂;脉石矿物包括长石、高岭土、石英以及蒙脱石等。破碎产品(-1 mm)粒度筛析结果显示,矿石原生矿泥(-5 μm)含量为4.53%,主要为高岭土,在浮选过程中易造成机械夹带流向精矿,影响精矿品质。

对于硫化铅锌矿,目的矿物方铅矿与未经活化的

闪锌矿之间存在可浮性差异,为优先浮选创造了有利条件。考虑到随着矿浆pH值升高,含银方铅矿可浮性下降,选铅作业采用低碱工艺有利于银的综合回收,亦可减少石灰带来的管道结垢问题;生产现场的选锌作业采用单一的石灰抑制黄铁矿,由于矿泥的存在,高的石灰用量造成选锌泡沫黏度过大,二次兼并效果较差,锌精矿品质很难进一步提高,如何提高锌精矿品位也是本次研究的重点之一。

2 结果与讨论

2.1 磨矿细度对铅锌浮选指标的影响

采用XMQ-250×100型锥形球磨机进行磨矿,质量浓度控制在67%,浮选初始浓度为27%。根据方铅矿、闪锌矿可浮性差异,采用优先浮选工艺,试验流程如图1所示,试验结果见图2。由图2可知,随着磨矿细度增加,铅粗精矿中铅回收率呈现明显增大趋势,含锌量降低,当磨矿细度达到-0.074 mm 粒级占70%时,铅粗精矿中铅回收率基本稳定,继续增大磨矿细度对提高铅回收率以及降锌均无明显效果,且过磨会导致分选效果降低、铅粗精矿中铅品位下降、锌含量增加。

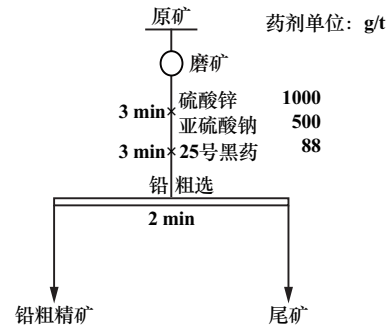


图1 磨矿细度试验流程

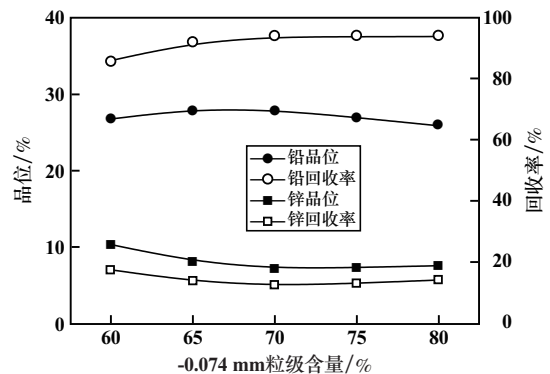


图2 磨矿细度对铅锌浮选指标的影响

2.2 铅浮选抑制剂用量对铅锌浮选指标的影响

硫酸锌($ZnSO_4$)是闪锌矿的有效抑制剂,它可在闪锌矿表面生成亲水性羟基锌,阻碍捕收剂与闪锌矿表面的作用^[10]。研究指出,硫酸锌配合亚硫酸钠可促

进闪锌矿表面羟基锌的生成,增强对闪锌矿的抑制作用。按图1所示流程,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占70%条件下,考察了硫酸锌及亚硫酸钠用量对铅锌浮选指标的影响,结果见图3。由图3可知,以25号黑药为捕收剂,在自然pH值条件下,铅粗精矿中锌金属的损失随硫酸锌用量增大逐渐减少,硫酸锌用量超过1500 g/t,其值趋于稳定。亚硫酸钠的引入对闪锌矿的抑制起到较好的协同作用,铅粗精矿中锌损失量由12.75%降到了10.78%,而且亚硫酸钠的使用降低了黄铁矿的可浮性,有效提高了铅粗精矿中铅品位,原因可归于两个方面:亚硫酸根在黄铁矿表面与捕收剂形成竞争吸附;亚硫酸根与捕收剂形成竞争氧化,阻碍了双黄药在黄铁矿表面生成。

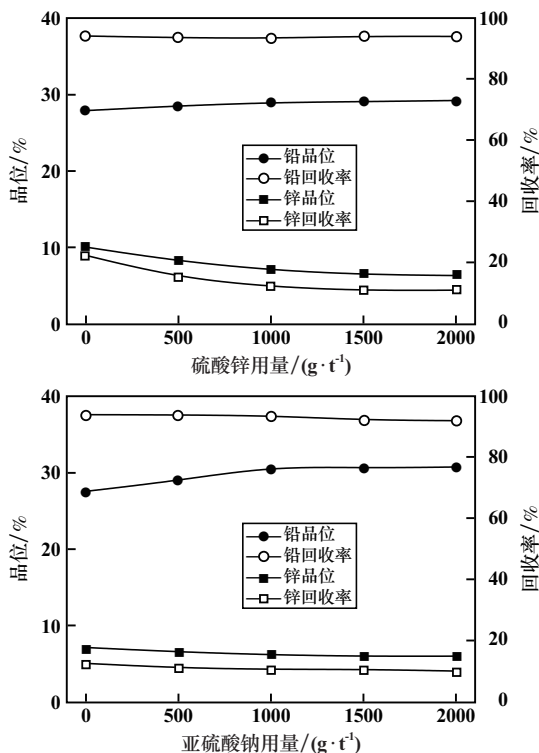


图3 抑制剂用量对铅锌浮选指标的影响

2.3 铅浮选组合捕收剂对比试验

25号黑药是方铅矿的有效捕收剂,但其捕收能力相对较弱,因此在浮选过程中配合其他捕收剂组合使用更有利于提高铅浮选回收率。按照图1所示流程,在磨矿细度-0.074 mm 粒级占70%、硫酸锌和亚硫酸钠用量分别为1500 g/t和1000 g/t条件下,对比了苯胺黑药、丁胺黑药、乙黄药和乙硫氮与25号黑药组合对铅浮选作业铅锌银指标的影响,结果见图4。由图4可知,组合捕收剂的使用能有效提高铅、银回收率,但苯胺黑药在该浮选体系下表现出的选择性要远优于其他捕收剂;以丁胺黑药、乙黄药和乙硫氮为辅助捕收剂

时,黄铁矿可浮性较好,铅粗精矿中铅品位大幅度下降,且含锌严重,不利于后续精选作业;25号黑药与苯胺黑药组合可有效兼顾选择性和捕收能力,更适于该含银铅矿物的回收。

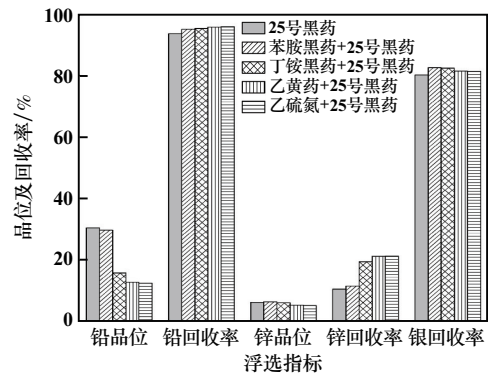


图4 组合捕收剂种类对铅锌银浮选指标的影响

2.4 锌浮选石灰及8372CN用量对浮选指标的影响

石灰提供的高碱矿浆环境能加速黄铁矿表面氧化,促进亲水性 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形成,且石灰的水解产物 CaOH^+ 能在黄铁矿表面发生吸附形成钙膜,从而对黄铁矿起到强烈的抑制效果,被广泛应用于锌硫分离。鉴于现场过度使用石灰造成的锌浮选泡沫高黏度的问题,本次试验引入有机抑制剂8372CN(产自索尔维公司),旨在有效抑制黄铁矿的同时,降低石灰用量、改善锌浮选矿浆环境。采用硫酸铜活化-丁基黄药捕收锌矿物、石灰和8372CN组合抑硫的工艺流程,考察了石灰用量对锌浮选的影响,结果见图5(a)。由图5(a)可知,随着石灰用量增加,锌粗精矿中锌品位呈现上升趋势,当石灰用量超过6 kg/t时,锌品位趋于稳定,继续增大石灰用量(≥ 10 kg/t),浮选泡沫黏度增大,机械夹带严重,浮选环境恶化,导致锌品位下降。

在确定石灰用量的基础上,引入抑制剂8372CN,考察了8372CN用量对锌浮选的影响,结果见图5(b)。结果显示,8372CN对黄铁矿表现出优异的选择性抑制作用,当8372CN用量由0 g/t增加到40 g/t时,锌粗精矿中锌品位由20.36%提高到24.41%,且对锌金属的回收基本没有影响,但当8372CN用量超过80 g/t时,锌品位出现下降趋势,这可能与8372CN增大了矿浆黏度有关^[9]。

2.5 浮选闭路试验

在条件试验基础上,考察了中矿循环返回对铅锌浮选指标的影响,铅浮选在低碱环境下采用25号黑药与苯胺黑药组合捕收铅银、硫酸锌和亚硫酸钠组合抑锌,有效兼顾了贵金属银的回收,锌浮选采用硫酸铜活化-丁基黄药捕收锌矿物、石灰和8372CN组合抑硫,缓解了矿泥对锌精矿品质的影响,闭路试验流程见图6,

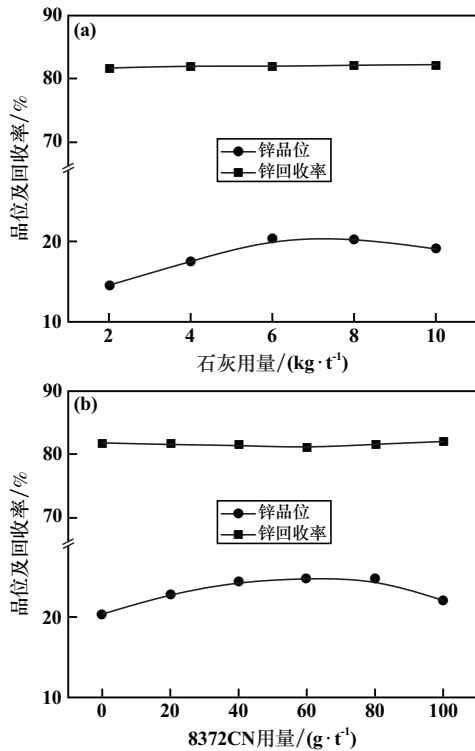


图5 石灰及 8372CN 用量对锌浮选指标的影响

试验结果见表 5。结果显示,闭路试验得到了铅品位 67.18%、铅回收率 94.57%、银品位 2 560.37 g/t、银回收率 80.54%、锌含量 3.60%的铅精矿和锌品位 51.63%、锌回收率 93.27%的锌精矿,有价金属铅、锌、银得到高效回收。

表 5 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Pb	Zn	Ag ¹⁾	Pb	Zn	Ag
铅精矿	3.17	67.18	3.60	2 560.37	94.57	2.68	80.54
锌精矿	7.70	0.40	51.63	152.43	1.36	93.27	11.65
尾矿	89.14	0.10	0.19	8.82	4.07	4.05	7.81
原矿	100.00	2.25	4.26	100.69	100.00	100.00	100.00

1) 单位为 g/t。

3 结 论

1) 内蒙古某含泥高银铅锌硫化矿铅、锌品位分别为 2.25%、4.26%,且主要以硫化物形式存在,银含量 100.69 g/t,以辉银矿形式存在,方铅矿为其主要载体,原生矿泥含量 4.53%,主要为高岭土。

2) 低碱条件下,相比丁铵黑药、乙黄药和乙硫氮,25 号黑药与苯胺黑药的组合可有效兼顾选择性和捕收能力,提高银回收率,更适于该高银铅矿物的回收。

3) 锌浮选作业中 8372CN 对黄铁矿表现出优异的选择性抑制作用,缓解了单一采用石灰带来的浮选泡沫高黏度、机械夹带等问题,有效提高了锌精矿品质。

4) 闭路试验得到了铅品位 67.18%、铅回收率 94.57%、银品位 2 560.37 g/t、银回收率 80.54%、锌含量 3.60%的铅精矿和锌品位 51.63%、锌回收率 93.27%的锌精矿,实现了该含泥高银铅锌硫化矿的高效综合利用。

参考文献:

- [1] 曾雄伟,阳俊.郴州某复杂硫化铅锌矿阶段磨浮试验研究[J].矿冶工程,2020,40(4):53-56.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 余新阳,王浩林,王强强,等.江西某伴生银难选铅锌矿浮选分离[J].有色金属工程,2016,6(5):49-54.
- [5] 梁李晓,陈建华,温凯.云南某硫化铅锌矿低碱条件下浮选分离试验[J].金属矿山,2020(12):125-130.
- [6] 王成行,叶富兴,童雄,等.云南某富银硫化铅锌矿中伴生银的综合回收研究[J].矿冶工程,2013,33(4):73-75.

(下转第 62 页)

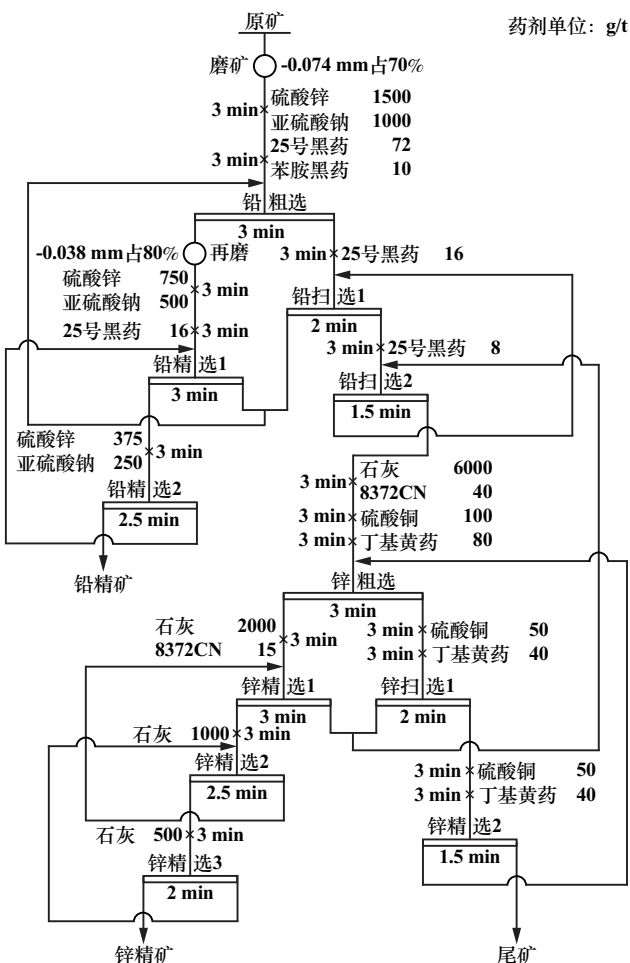


图6 闭路试验流程

2.3 全流程试验

2种方案的全流程试验结果见表6。表6结果表明,经重介质预抛后,可获得 WO_3 品位、回收率分别为5.50%、84.15%的常温浮选钨精矿,相比于中部采集样直接入磨浮选,相应指标分别提高了0.94和2.34个百分点,除此之外,还获得了产率28.82%的粗粒尾矿,说明中部采集样采用重介质旋流器预抛不但有利于改善钨产品质量指标,还有助于尾矿的综合利用。

表6 全流程试验结果

方案	产品名称	产率/%	WO_3 品位/%	WO_3 回收率/%
1	预抛轻产品	28.82	0.026	2.86
	含硫产品	1.78	0.11	0.75
	常温钨精矿	4.01	5.50	84.15
	尾矿	65.39	0.049	12.24
	给矿	100.00	0.26	100.00
2	预抛轻产品	—	—	—
	含硫产品	2.50	0.091	0.87
	常温钨精矿	4.71	4.56	81.81
	尾矿	92.79	0.049	17.32
	给矿	100.00	0.26	100.00

3 结 论

1) 某白钨矿山中部采集样中 WO_3 、 CaF_2 、 $CaCO_3$ 含量分别为0.26%、8.84%、22.48%。

2) 预抛给矿粒度为 $-15+0.5$ mm时可获得与给矿粒度为 $-5+0.5$ mm条件下相似的重介质旋流器产品指标。未来开采的中部矿石可以 $-15+0.5$ mm粒级作为预抛给矿。预抛给矿粒度 $-15+0.5$ mm、重介质密度

2.37 g/cm³,可获得重介质旋流器抛尾产率31.37%,沉砂 WO_3 品位、回收率分别为0.34%、96.62%的良好指标。

3) 重介质预抛对 WO_3 在含硫产品中的作业损失率影响不大;原矿直接入磨浮选条件下,更多的钨矿物存在于中矿产品中,实际生产中会导致更多的中矿循环量。

4) 经重介质预抛后,可获得 WO_3 品位、回收率分别为5.50%、84.15%的常温钨精矿,相比于原矿直接入磨浮选,相应指标分别提高了0.94和2.34个百分点,除此之外,还获得了产率28.82%的粗粒尾矿,说明中部采集样采用重介质旋流器预抛不但有利于改善钨产品质量指标,还有助于尾矿的综合利用。

参考文献:

- [1] 魏大为. 柿竹园黑钨选别新工艺中的离心机抛尾探索研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(4):59-62.
- [2] 张婷,李平,冯博,等. 离心选矿机重选回收细粒级钨锡矿物的试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):51-54.
- [3] 吕超,梁溢强,赵轩,等. 西南地区某铅锌矿重介质-浮选联合工艺分选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019,39(3):33-37.
- [4] 周峰,余浔. 哈萨克斯坦某钨矿预选抛尾工艺设计研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(6):43-49.
- [5] 魏祥松,黄启生,李宇新. 花果树磷矿重介质选矿研究与应用综述[J]. 化工矿产地质, 2010,32(3):186-188.
- [6] 绿海. 重介质选矿技术及其在锂辉石选矿中的应用[J]. 新疆有色金属, 2018,40(S1):71-73.
- [7] 邓湘湘,廖德华. 萤石选矿技术研究现状[J]. 怀化学院学报, 2015,34(11):94-96.

引用本文: 袁代军,郭江旭,曾志飞,等. 湖南某钨矿山中部采集样重介质预抛及白钨常温浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):59-62.

(上接第58页)

- [7] 陈倩文,艾光华,罗丽芳,等. 某伴生银铅锌矿低碱浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(6):60-63.
- [8] 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.
- [9] CUI Weiyong, LIU Yingchao, LIANG Lixiao, et al. Cyanide-free separation of high pyrrhotite Zn-S bulk concentrate[J]. Minerals Engineering, 2021,170:107052.

- [10] LIU Jian, WANG Yu, LUO Deqiang, et al. Use of $ZnSO_4$ and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation[J]. Mineral Engineering, 2018,121:31-38.

引用本文: 蔡锦鹏,苏超,申培伦,等. 某含泥高银铅锌硫化矿高效综合利用研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):55-58.