

俄罗斯某高硫锑金混合精矿降硫提质试验研究^①

丁林芳, 刘有才, 符剑刚, 张钰睿, 蔺玥, 赵元超, 华绪雨

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 对锑品位 24.58%、金品位 76.92 g/t、硫含量 14.46% 的俄罗斯某高硫锑金混合精矿进行了降硫提质试验研究, 采用新型捕收剂 CJ-201 和抑制剂 CJ-5S 进行闭路浮选, 获得的锑精矿中锑和金品位分别为 42.26% 和 92.36 g/t, 回收率分别达到了 88.04% 和 62.18%, 实现了从俄罗斯锑金混合精矿中分选出高锑低硫型锑金精矿产品。

关键词: 锑金矿; 降硫; 浮选; 硫化矿; 捕收剂; 抑制剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.017

文章编号: 0253-6099(2023)01-0077-03

Sulfur Reduction and Upgrading of High-Sulfur Antimony-Gold Bulk Concentrate from Russia

DING Linfang, LIU Youcai, FU Jiangang, ZHANG Yurui, LIN Yue, ZHAO Yuanchao, HUA Xuyu

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: An experimental study was carried out for sulfur reduction and upgrading of a high-sulfur antimony-gold bulk concentrate from Russia with Sb grade of 24.58%, Au content of 76.92 g/t and S content of 14.46%. A closed-circuit flotation test was conducted using a new collector CJ-201 and a new depressant CJ-5S. The Sb and Au grades in the antimony concentrate attained respectively 42.26% and 92.36 g/t, with the corresponding recoveries of 88.04% and 62.18%. With this approach, a antimony-gold concentrate product with high content of antimony and low content of sulfur can be separated out from antimony-gold bulk concentrates collected in a Russian mine.

Key words: antimony-gold ore; sulfur reduction; flotation; sulfide ore; collector; depressant

自然界中已知的含锑矿物种类繁多, 然而具有工业利用价值且锑原矿品位 20% 以上的锑矿物仅有 10 种。锑是我国四大战略资源中最稀缺的金属^[1]。我国每年从俄罗斯进口大量高硫锑金混合精矿, 由于该类混合精矿品位低, 直接入炉冶炼难度大、回收率偏低、经济效益低, 冶炼意义不大。近年来, 研究者们致力于湿法浸出锑金精矿^[2-6], 然而浸出过程成本高, 会产生大量浸出液, 造成二次环境污染。如果能在降低处理成本和减少环境污染的同时, 降低锑金矿中硫(黄铁矿)含量, 相对提高锑、金品位, 就可以显著提高混合锑精矿价值, 对于资源可持续发展利用具有重要意义^[7-10]。

锑金共生矿是一种重要的复合锑矿资源, 比单一锑矿具有更大的经济价值^[11]。金具有亲硫、亲铁的特

性, 虽然金本身很少形成硫化物, 但金矿物多与硫化物共生, 因此矿石中的金往往以包裹金或浸染状赋存于辉锑矿、黄铁矿和毒砂中, 导致常规磨矿难以实现金的单独有效回收^[12-13]。浮选是回收原生金锑矿石中载金矿物——黄铁矿和辉锑矿的主要手段。由于辉锑矿和黄铁矿浮选行为相似, 常规浮选难以较好地分离精矿中金、锑和金-硫, 得到的金精矿中往往富含一定量锑和大量硫, 因而生产中得到的往往是锑硫金混合精矿。本文以俄罗斯某高硫锑金混合精矿为原料, 通过系统试验探索适宜的锑-硫浮选分离方案, 为多金属硫化矿共生矿产资源的综合利用与分离提供参考。

1 矿石性质

俄罗斯某锑金混合精矿化学成分分析结果见表 1,

① 收稿日期: 2022-08-28

作者简介: 丁林芳(1999—), 女, 湖南永州人, 硕士研究生, 主要研究方向环境化工和资源化工。

通信作者: 刘有才(1970—), 男, 湖南安化人, 博士, 研究员, 主要研究方向为浮选及湿法冶金。

矿样中金、锑化学物相分析结果见表2~3。锑和金品位分别为24.58%和76.92 g/t,含硫14.46%,可知该类矿物回收价值极高;矿样中金分布复杂,样品中各类矿物包裹金所占比率高达57.32%;矿样中锑主要以硫化锑(辉锑矿)形式存在,占比高达78.01%,此外,矿物中氧化锑矿(锑华及方锑华)占比也比较大,说明锑-金共生矿原矿中有一定程度氧化,原矿中硫化矿比重较大。

表1 俄罗斯某锑金混合精矿化学成分分析结果

Au 品位/(g·t ⁻¹)	Sb 品位/%	S 品位/%
76.92	24.58	14.46

表2 金物相分析结果

金物相	含量/(g·t ⁻¹)	分布率/%
单质+连生金	32.38	42.68
硫化物中金	30.25	39.87
氧化物中金	11.90	15.60
硅酸盐中金	1.40	1.85
总量	75.93	100.00

表3 锑物相分析结果

锑物相	含量/%	分布率/%
锑华及方锑华	4.38	17.74
硫化锑	19.26	78.01
锑酸盐	1.05	4.25
金属锑	微量	—
总量	24.69	100.00

2 选矿试验研究

2.1 试验方法

混合金锑矿浮选的主要技术难点在于含锑矿物与硫(黄铁矿)的分离。由于混合浮选过程中所用捕收剂选择性差,加上锑、硫矿物致密共生^[14],富锑硫金混合精矿中锑、硫、金分离十分困难。本文拟将该混合精矿分成两类产品,采用“抑硫浮锑”的方法分离得到锑品位高于40%的锑(金)精矿和锑品位低于10%的较低锑品位的硫(金)精矿,后续锑(金)精矿直接进入火法冶炼系统回收金属锑和金,硫(金)精矿可借助碱法工艺实现锑、硫较为彻底地分离,拟定的原则流程如图1所示。该混合精矿粒度达到了-0.074 mm 粒级含量91%左右,浮选无需磨矿。

2.2 抑硫浮锑浮选试验

2.2.1 捕收剂用量试验

结合矿石性质可以发现,矿样中的锑存在氧化和致密共生的特点。在选用浮选药剂时,由于捕收剂选

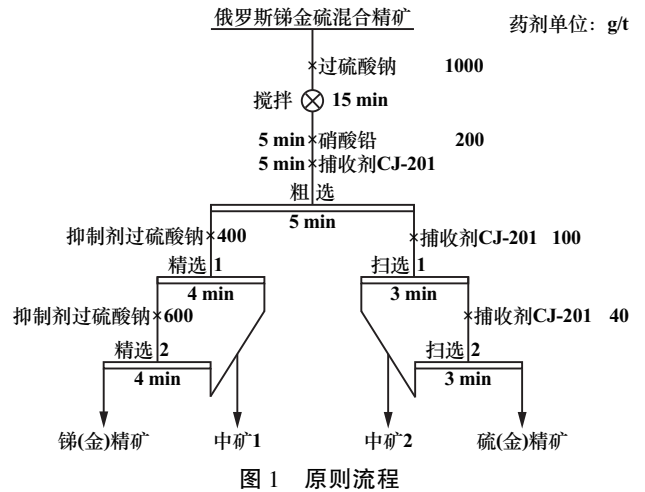


图1 原则流程

择性和捕收能力差异较大,单一捕收剂浮选可能无法同时满足锑金共生矿石品位和回收率,因此试验选用乙硫氮、苯甲羟肟酸、碳酸钠按一定比例配制成了新型高效选锑捕收剂——CJ-201。其中乙硫氮是辉锑矿有效的捕收剂,选择性强、高效低毒且方便配制;羟肟酸类螯合捕收剂对绝大部分重金属氧化矿物尤其是氧化率不高的矿物浮选均能起到显著的活化和协同捕收作用;碳酸钠可以增强捕收剂对矿物的选择性。按图1所示流程,选用CJ-201为捕收剂、过硫酸钠为抑制剂、硝酸铅为活化剂,进行了捕收剂用量试验,结果见图2。结果表明,随着捕收剂CJ-201用量增加,锑精矿中锑、金品位略有下降,回收率整体呈上升趋势,CJ-201用量250 g/t时锑、金品位超过40%和79 g/t,CJ-201用量300 g/t时锑、金回收率也相对较高。综合考虑,选取粗选捕收剂CJ-201用量为300 g/t。

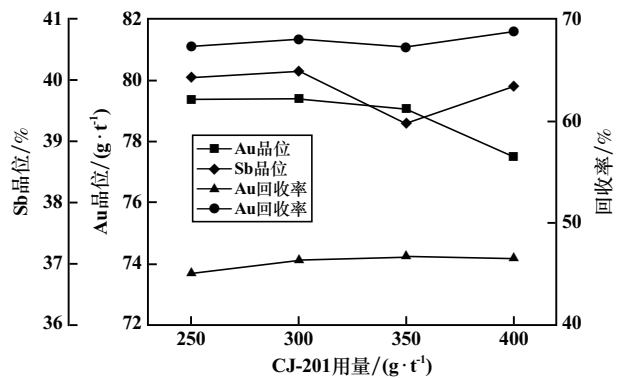


图2 CJ-201 用量对锑精矿指标的影响

2.2.2 抑制剂种类及用量试验

复杂硫化矿具有矿物可浮性接近、嵌布粒度较细、赋存组分复杂、氧化严重、含泥量多等特征,浮选困难。抑制剂是复杂硫化矿浮选分离的关键。俄罗斯高硫锑金混合精矿就属于该类型的硫化矿,其中硫(黄铁矿)

与含硅、铝、钙的脉石均需被抑制。本文充分利用氧化剂类抑制剂和传统抑制剂的协同作用,将过硫酸钠、六偏磷酸钠、羧甲基纤维素(CMC)、水玻璃和糊精按照一定比例配制成复合抑制剂 CJ-5S,抑制原矿中的硫(黄铁矿)和硅、铝、钙等脉石矿物,尽可能提高精矿铈品位和回收率。分别以次氯酸钠、过硫酸钠、CJ-5S 和高锰酸钾为抑制剂,在捕收剂 CJ-201 粗选用量 300 g/t、扫选 1 用量 100 g/t、扫选 2 用量 40 g/t,抑制剂用量 2 000 g/t、硝酸铅用量 200 g/t 条件下,按图 1 所示流程进行了抑制剂种类试验,结果见表 4。结果表明,采用过硫酸钠和 CJ-5S 为抑制剂都能取得较好的铈硫分离效果,铈精矿铈品位可达 40% 以上,其中采用抑制剂 CJ-5S 时获得的精矿铈品位和回收率均较高,因此选取 CJ-5S 作为浮选抑制剂。复合抑制剂 CJ-5S 中的过硫酸钠以选择性氧化黄铁矿的方式起到抑制作用;CMC 和糊精利用自身丰富的强极性羟基基团,选择性吸附在脉石连生体表面,增大脉石表面性质差异,达到抑制效果。

表 4 抑制剂种类对铈精矿指标的影响

抑制剂种类	Sb 品位/%	Au 品位/(g · t ⁻¹)	回收率/%	
			Sb	Au
次氯酸钠	39.77	78.53	69.45	47.03
过硫酸钠	40.14	79.40	67.99	46.39
CJ-5S	42.24	81.24	74.85	49.93
高锰酸钾	38.91	77.23	73.13	49.51

在相同条件下,考察了抑制剂 CJ-5S 用量对铈硫浮选分离效果的影响,结果见表 5。结果表明,新型组合捕收剂 CJ-201 对辉铈矿及金(金载体矿物)的捕收能力和选择性均较好,铈精矿开路回收率均在 70% 以上,且精矿中铈品位也都在 42% 以上,金品位也有所提高。新型组合抑制剂 CJ-5S 对硫及钙硅铝等脉石矿

表 5 抑制剂 CJ-5S 用量对铈精矿指标的影响

CJ-5S 用量/(g · t ⁻¹)	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Au ¹⁾	Sb	Au	Sb
2 000	铈精矿	47.07	81.24	42.24	49.93	74.85
	中矿 1	13.48	65.24	17.24	11.48	8.75
	中矿 2	12.16	76.57	15.37	12.16	7.04
	浮铈尾矿	27.28	74.21	9.12	26.43	9.37
	浮选给矿	100.00	76.60	26.57	100.00	100.00
3 000	铈精矿	44.03	83.16	43.22	48.06	72.68
	中矿 1	13.47	64.00	16.54	11.32	8.51
	中矿 2	9.34	71.39	16.37	8.75	5.84
	浮铈尾矿	33.15	73.22	10.24	31.86	12.97
	浮选给矿	100.00	76.18	26.18	100.00	100.00

1) 单位为 g/t。

物的抑制效果较为显著,CJ-5S 粗选用量 1 000 g/t、精选 1 用量 600 g/t、精选 2 用量 400 g/t 时,获得的铈精矿品位都在 42% 以上,但加大抑制剂用量,尽管能小幅度提高铈品位,也会增大尾矿中铈含量。

2.3 闭路浮选试验

采用“不磨—一段抑硫浮铈”技术方案尽管可以获得铈品位 40% 左右的铈精矿,但尾矿中铈品位仍有 10% 左右。因此进行了二段流程试验,增加了再磨和再选工艺。以 CJ-201 为捕收剂、CJ-5S 为抑制剂、硝酸铅为活化剂,闭路试验流程如图 3 所示,结果见表 6。

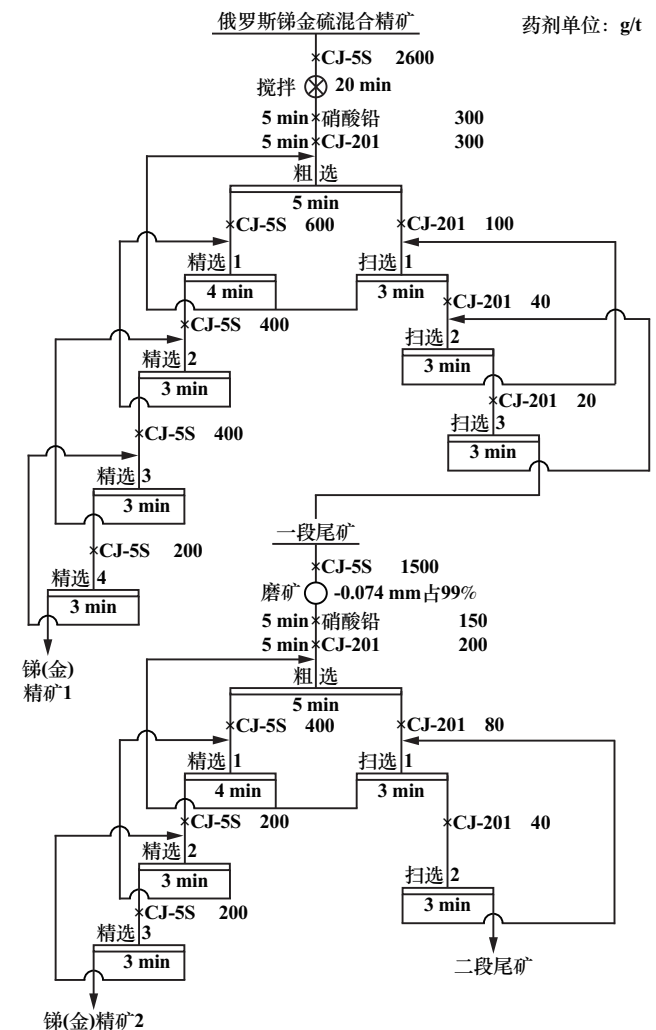


图 3 闭路试验流程

表 6 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Au ¹⁾	Sb	Au	Sb
铈精矿 1	33.61	81.56	52.76	36.66	73.38
铈精矿 2	16.73	114.05	21.17	25.52	14.66
铈精矿(铈精矿 1+2)	50.34	92.36	42.26	62.18	88.04
二段尾矿	49.66	56.95	5.82	37.82	11.96
浮选给矿	100.00	74.78	24.16	100.00	100.00

1) 单位为 g/t。

(下转第 83 页)

表9 闭路试验结果

产品名称	产率/%	CaF ₂ 品位/%	CaF ₂ 回收率/%
萤石精矿	16.71	92.35	60.59
精选尾矿	21.80	15.07	12.89
扫选尾矿	42.75	8.43	14.15
溢流	18.74	16.81	12.37
给矿	100.00	25.47	100.00

闭路试验获得了萤石精矿 CaF₂ 品位 92.35%、回收率 60.59%。受样品性质制约, 继续提高该萤石精矿 CaF₂ 品位较为困难, 该品级萤石精矿可用于冶金行业, 或除铁后用于陶瓷行业。

3 结 论

1) 某白钨加温浮选尾矿中含有大量萤石资源, 由于萤石在加温过程中受到强烈抑制, 可浮性极差, 浮选回收困难。

2) 采用“磨矿-水置换浓缩-萤石浮选”工艺, 可改

(上接第 79 页)

结果表明, 锑精矿产率 50.34%, 锑和金品位分别为 42.26% 和 92.36 g/t, 回收率分别为 88.04% 和 62.18%, 通过该方法能够得到高锑低硫型锑金混合精矿产品, 锑浮选作业回收率在 88% 以上, 合格的锑精矿可直接去火法冶炼提取金属锑和金。

3 结 论

1) 以 CJ-201 为捕收剂、CJ-5S 为抑制剂, 采用二段再磨再选, 既可避免辉锑矿过磨泥化, 又可深度解离目标矿物, 通过再选强化锑硫分离。

2) 闭路试验获得的锑精矿锑和金品位分别为 42.26% 和 92.36 g/t, 回收率分别为 88.04% 和 62.18%。从俄罗斯某锑金混合精矿中分选出了高锑低硫型锑金混合精矿产品, 实现了俄罗斯锑金混合精矿资源的综合回收与高效利用。

参考文献:

- [1] 罗英杰, 王小烈, 柳群义, 等. 中国未来锑资源需求预测[J]. 中国矿业, 2017, 26(3): 1-5.
- [2] 后洁琼, 卢卫宁, 彭涛嘉, 等. 含锑金精矿除锑预处理过程污染防治措施的探讨[J]. 甘肃冶金, 2021, 43(5): 34-35.
- [3] 李玉玺, 赵福财, 王 苹, 等. 某微细粒包裹金浸出率提高试验[J]. 现代矿业, 2020, 36(11): 165-166.
- [4] XU B, YANG Y, LI Q, et al. The development of an environmentally

善被抑制萤石的可浮性, 在原矿入选 CaF₂ 品位 25.47% 条件下, 闭路试验获得萤石精矿 CaF₂ 品位 92.35%、回收率 60.59%, 实现了白钨加温浮选尾矿中萤石资源的综合回收。

参考文献:

- [1] 周 源, 吴燕玲. 白钨浮选的研究现状[J]. 中国钨业, 2013(1): 19-24.
- [2] 朱一民, 陈文胜, 张晓峰, 等. 白钨浮选尾矿回收萤石低温浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2014(1): 25-27.
- [3] 陈 雅, 胡明川, 韦权峰, 等. 江西香炉山钨尾矿中萤石综合回收技术的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(5): 64-71.
- [4] 冯青舒, 陈文胜, 王 舰, 等. 从湖南某钨多金属矿尾矿中回收伴生萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(1): 68-71.
- [5] 孔朝鹏, 陈 臣, 孙 伟. 河南某白钨矿伴生高钙萤石综合回收新工艺研究[J]. 矿冶工程, 2020, 40(6): 42-46.

引用本文: 肖文工, 吴 迪, 王洪岭, 等. 某白钨加温浮选尾矿回收萤石试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 80-83.

friendly leaching process of a high C, As and Sb bearing sulfide gold concentrate[J]. Minerals Engineering, 2016, 89: 138-147.

- [5] 靳冉公, 路冰川, 王世福, 等. 碱性硫化物浸出含锑金精矿中金的动力学研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(11): 51-54.
- [6] 张大伟, 王 云, 靳冉公, 等. 碱性硫化钠浸出含锑金精矿的试验与工业实践[J]. 有色金属(冶炼部分), 2017(9): 1-4.
- [7] 王宪忠, 张绍辉, 李明亮, 等. 含锑金精矿碱性硫化钠浸出锑研究与工业实践[J]. 贵金属, 2019, 40(1): 42-46.
- [8] 徐 彪, 王鹏程, 谢建宏. 西藏某含高砷锑金矿石浮选回收锑金试验研究[J]. 黄金, 2011(4): 39-42.
- [9] 刘 慧, 马鹏程, 宫在阳, 等. 某金锑矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(4): 71-74.
- [10] 杨子轩, 谢 贤, 童 雄, 等. 含锑金矿回收方法研究现状[J]. 矿产综合利用, 2015(3): 20-23.
- [11] 高世雄, 陈国宝, 杨洪英, 等. 含锑金矿预处理脱锑技术的研究进展[J]. 黄金科学技术, 2020, 28(6): 792-799.
- [12] 鱼 博, 王宇斌, 王 妍, 等. 某铜铅锌多金属硫化矿浮选分离试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2020, 40(9): 117-121.
- [13] 周 丽, 文书明, 李华伟. 难浸金矿预处理技术及其应用[J]. 国外金属矿选矿, 2004, 41(3): 11-15.
- [14] CHEN J, YANG R-D, DU L-J, et al. Mineralogy, geochemistry and fluid inclusions of the Qinglong Sb-(Au) deposit, Youjiang basin (Guizhou, SW China)[J]. Ore Geology Reviews: Journal for Comprehensive Studies of Ore Genesis and Ore Exploration, 2018, 92: 1-18.

引用本文: 丁林芳, 刘有才, 符剑刚, 等. 俄罗斯某高硫锑金混合精矿降硫提质试验研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 77-79.