

内蒙古某富银铅锌硫化矿浮选分离试验研究^①

曹飞^{1,2,3,4}, 曹进成^{1,2,3,4}, 吕良^{1,2,3,4}, 吕振福^{1,2,3,4}

(1.中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所,河南 郑州 450006; 2.国家非金属矿产资源综合利用工程技术研究中心,河南 郑州 450006; 3.自然资源部多金属矿综合利用评价重点实验室,河南 郑州 450006; 4.河南省黄金资源综合利用重点实验室,河南 郑州 450006)

摘要: 内蒙古某富银铅锌矿中含 Pb 1.89%、Zn 1.84%、Ag 125 g/t,为了回收其中的有价元素,在研究矿石性质的基础上进行了浮选试验研究。结果表明,Pb、Zn 分别主要以方铅矿和闪锌矿形式存在,而 Ag 主要赋存在银黝铜矿中。采用优先浮选工艺,首先以硫酸锌+亚硫酸钠为闪锌矿抑制剂、丙基黄药+丁铵黑药+25 号黑药为捕收剂浮铅,然后对铅浮选尾矿以硫酸铜为活化剂、丁基黄药为捕收剂浮锌,最终获得铅品位 52.71%、锌品位 2.29%、银品位 3 182.00 g/t、铅回收率 94.22%、银回收率 82.00%的铅精矿和锌品位 46.11%、铅品位 0.76%、银品位 255 g/t、锌回收率 87.31%、银回收率 6.78%的锌精矿,银主要分布在铅精矿中。矿石中铅锌分离效果良好,银也得到了有效回收。

关键词: 硫化铅锌矿; 铅锌分离; 优先浮选; 捕收剂; 抑制剂; 银

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.03.015

文章编号: 0253-6099(2023)03-0067-05

Experimental Study on Flotation of Ag-Rich Pb-Zn Sulfide Ore from Inner Mongolia

CAO Fei^{1,2,3,4}, CAO Jincheng^{1,2,3,4}, LÜ Liang^{1,2,3,4}, LÜ Zhenfu^{1,2,3,4}

(1.Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, Henan, China; 2.National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, Henan, China; 3.Key Laboratory for Polymetallic Ore Evaluation and Utilization, Ministry of Natural Resources, Zhengzhou 450006, Henan, China; 4.Henan Province Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Gold Resource, Zhengzhou 450006, Henan, China)

Abstract: A kind of ore from Inner Mongolia containing 1.89% Pb, 1.84% Zn and 125 g/t Ag was taken in a flotation experiment for recovering the valuable elements therein. From the process mineralogy study, it is found that the Pb and Zn therein exist mainly in the form of galena and sphalerite, while Ag is in the form of freibergite. A preferential flotation process was adopted for treating this ore, in which zinc sulfate and sodium sulfite were taken as sphalerite depressants, propyl xanthate, ammonium dibutyl dithiophosphate and 25[#] dithiophosphate were taken as the collector for lead flotation, and then copper sulfate was taken as the activator and butyl xanthate was taken as the collector for zinc flotation from the tailings of lead flotation. A lead concentrate grading 52.71% Pb, 2.29% Zn, containing 3 182.00 g/t Ag was produced at 94.22% Pb recovery and 82.00% Ag recovery, and a zinc concentrate grading 46.11% Zn, 0.76% Pb, containing 255 g/t Ag was also yielded at 87.31% Zn recovery and 6.78% Ag recovery, showing that silver was mainly pulled into lead concentrate. It is concluded that this processing technique can bring not only a good Pb/Zn separation effect, but also an effective recovery of Ag.

Key words: lead-zinc sulfide; Pb/Zn separation; preferential flotation; collector; depressant; Ag

铅和锌是我国重要的战略性有色金属,广泛应用于汽车制造、机械、电池、化工等领域^[1]。铅和锌有相

似的外层电子结构,并且有强烈的亲疏性,自然界中铅和锌常以硫化物形式紧密共生^[2]。我国硫化铅锌

① 收稿日期: 2022-12-11

基金项目: 中国地质调查项目(DD20221699)

作者简介: 曹飞(1982—),男,山西临汾人,博士,高级工程师,主要从事矿产综合利用方面的研究。

通信作者: 曹进成(1980—),男,河南信阳人,博士,高级工程师,主要从事矿产综合利用及相关标准研究。

矿具有矿石类型复杂、共伴生组分多、嵌布关系复杂等特点,铅锌分离难度较大,其主要原因在于^[3-5]:①闪锌矿表面会吸附方铅矿溶解产生的 Pb^{2+} ,导致两种矿物表面性质相似;②方铅矿表面氧化会降低其可浮性,而闪锌矿的轻度氧化则提高了闪锌矿的可浮性,导致两种矿物可浮性接近;③矿石中溶解的铜、铅、铁、金、银等金属离子都可以活化闪锌矿;④我国铅锌矿山锌含量普遍比铅含量高,并且铅锌互含严重,嵌布关系紧密;⑤黄铜矿、黄铁矿等共伴生矿物可浮性较好,加大了铅锌分离难度。

为了实现铅、锌的有效分离,科研工作者从铅锌浮选工艺和浮选药剂两个方面开展了许多卓有成效的工作。目前常用的铅锌浮选工艺有优先浮选、混合浮选、等可浮浮选、快速浮选、电位调控浮选等^[6-8]。而浮选药剂主要为新型药剂的研制和组合药剂的应用^[9-10]。虽然目前新型药剂的设计、合成等研究工作较多,但存在合成方法复杂、生产成本低、不适应实际工业现场、环保性差等问题,难以真正实现工业应用。而目前效果较好的药剂主要为组合药剂^[11]。内蒙古某富银铅锌矿物组成较为复杂,银含量较高,为了实现有价元素的综合回收,本文通过组合现有药剂、发挥其协同效应,以期实现矿物的高效分离,为矿石的开发利用提供技术支撑。

1 试验样品、设备和试验方法

1.1 试验样品

试验样品取自内蒙古赤峰某矿区,原矿化学多元素分析结果见表1,原矿主要矿物组成及含量见表2,铅锌物相分析结果见表3。

表1 原矿化学多元素分析结果(质量分数) %

Pb	Zn	Cu	Au ¹⁾	Ag ¹⁾	S
1.89	1.84	0.05	0.06	125.00	3.13
TFe	Sb	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
10.51	0.15	10.92	40.66	3.81	2.28

1) 单位为 g/t。

表2 原矿主要矿物组成及含量(质量分数) %

方铅矿	硫锑铅矿	闪锌矿	黄铜矿	黄铁矿
1.80	0.60	3.50	0.10	4.10
磁铁矿	石英	云母	钾长石	银黝铜矿
1.20	32.00	15.00	17.00	微量

从表1~3可以看出,矿石中主要有价元素为铅、

锌、银,为主要回收的目的元素;矿石中主要有用矿物为方铅矿、硫锑铅矿、闪锌矿,银黝铜矿含量很低;铅、锌都主要以硫化矿形式存在,矿石中的银主要以含银黝铜矿形式存在。

表3 铅锌物相分析结果

元素	相别	含量/%	分布率/%
铅	硫化铅中铅	1.78	94.18
	硫酸铅中铅	0.01	0.53
	碳酸铅中铅	0.10	5.29
	合计	1.89	100.00
锌	硫化锌中锌	1.73	94.02
	氧化锌中锌	0.03	1.63
	硅酸锌中锌	0.08	4.35
	合计	1.84	100.00

影响该矿石选别的主要因素有:①方铅矿与闪锌矿共生关系密切,两者常紧密嵌生或相互包裹呈集合体形式嵌布在脉石矿物中;②部分方铅矿或闪锌矿与黄铁矿紧密共伴生,主要表现为黄铁矿呈自形晶粒状或微细粒包裹于方铅矿或闪锌矿中;③部分方铅矿或闪锌矿呈微细粒浸染于脉石矿物中;④闪锌矿中包裹微细粒呈乳滴状或微细脉的黄铜矿,并且该闪锌矿为铁闪锌矿,这会严重影响锌精矿品位;⑤银的主要载体矿物为银黝铜矿,在矿石中与硫锑铅矿和黄铁矿紧密共生。

1.2 试验药剂和设备

试验采用氧化钙为黄铁矿抑制剂和 pH 值调整剂,亚硫酸钠、硫酸锌、硫代硫酸钠、硫化钠为闪锌矿抑制剂,硫酸铜为闪锌矿活化剂,丁基黄药、丙基黄药、25号黑药、丁铵黑药、乙硫氮为捕收剂,2号油为起泡剂。

试验主要设备包括浮选机(XFD 0.5 L、0.75 L、1.5 L,吉林省探矿机械厂)、电子天平(AL204,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)、精密 pH 计(SevenCompact, Mettler Toledo, USA)、电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9040A,上海一恒科学仪器有限公司)。

1.3 试验方法

矿石中主要目的矿物方铅矿和闪锌矿关系密切,前期对比了优先浮选工艺(抑锌浮铅)和混合浮选工艺(铅锌混合浮选-铅锌分离)的铅锌分离效果,发现采用优先浮选工艺获得的精矿铅锌互含较低、分离效果良好,并且银主要赋存在铅精矿中,也证实了含银矿物和铅矿物关系密切,而采用混合浮选工艺获得的精矿铅锌互含较高,分离指标略差,银回收率也略低。另外考虑到优先浮选工艺现场易于操作,并且可根据矿石情况随时调控药剂,在实际生产中应用较为广泛,因此采用优先浮选工艺进行试验,原则流程见图1。

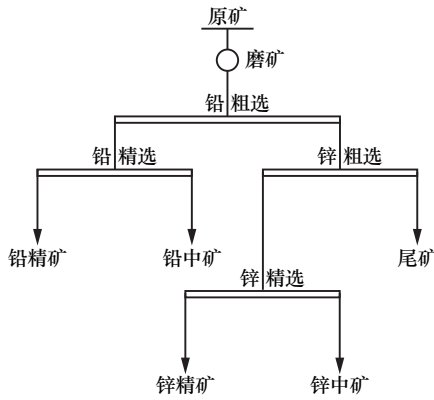


图1 铅锌优先浮选原则流程

2 选矿试验研究

2.1 铅粗选条件试验

2.1.1 磨矿细度对铅浮选的影响

方铅矿性脆,在磨矿过程中易过粉碎^[12],另一方面方铅矿的解离程度又影响着分选效果及精矿指标,因此磨矿细度的合理控制非常关键。在氧化钙用量 2 000 g/t,组合抑制剂硫酸锌和亚硫酸钠用量分别为 400 和 40 g/t,捕收剂丙基黄药、丁铵黑药和乙硫氮用量分别为 18、10 和 12 g/t,2 号油用量 20 g/t 条件下进行铅粗选,考察了磨矿细度对铅浮选的影响,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着磨矿细度增加,精矿中铅回收率逐渐增加,而铅品位逐渐降低,当磨矿细度为 -0.074 mm 粒级含量 70%时,铅回收率达到最大,继续增加磨矿细度,铅回收率反而降低,说明铅开始过磨,影响了回收;锌回收率随着磨矿细度增加缓慢增加。粗选阶段优先考虑铅回收率,适合的磨矿细度为 -0.074 mm 粒级含量 70%。

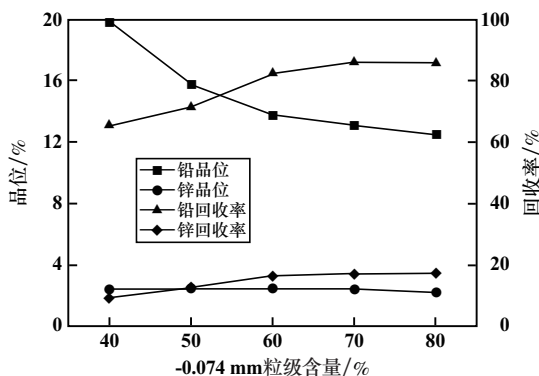


图2 磨矿细度对铅浮选的影响

2.1.2 锌抑制剂种类对铅浮选的影响

闪锌矿常用的抑制剂有硫酸锌、亚硫酸钠、硫化钠、硫代硫酸钠等^[13]。在氧化钙用量 2 000 g/t,捕收剂丙

基黄药、丁铵黑药和乙硫氮用量分别为 18、10 和 12 g/t,2 号油用量 20 g/t 条件下进行铅粗选,比较了硫酸锌(用量 400 g/t)、硫酸锌+亚硫酸钠(用量(400+40) g/t)、硫酸锌+硫化钠(用量(400+40) g/t)、硫酸锌+硫代硫酸钠(用量(400+40) g/t)等锌抑制剂对铅浮选的影响,结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,采用单一硫酸锌作抑制剂时,铅精矿中锌品位较高,而硫酸锌分别与亚硫酸钠、硫化钠或硫代硫酸钠组合后,铅精矿中锌品位和回收率都较低,说明采用这 3 种组合抑制剂对锌矿物有良好的抑制效果。采用硫酸锌+亚硫酸钠作抑制剂时,铅品位和回收率最高,确定适宜的组抑制剂为硫酸锌+亚硫酸钠。

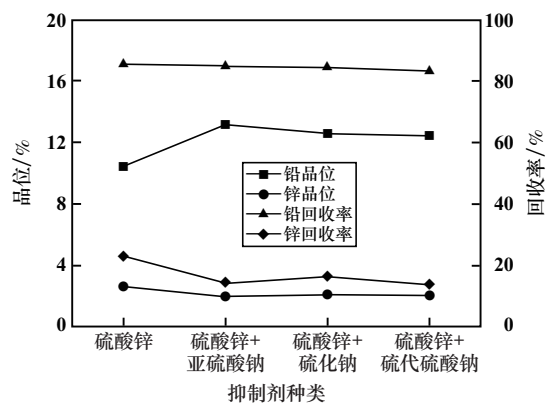


图3 抑制剂种类对铅浮选的影响

在此基础上进一步考察了硫酸锌用量和亚硫酸钠用量对铅浮选的影响,结果见图 4。从图 4(a)可以看出,随着硫酸锌用量增加,铅精矿中铅品位和回收率略有增加,而锌品位和回收率显著降低,当硫酸锌用量增加到 400 g/t 后,铅精矿中铅锌指标变化不大,因此适合的硫酸锌用量为 400 g/t。从图 4(b)可以看出,随着亚硫酸钠用量增加,铅精矿中锌品位和回收率都显著降低,当亚硫酸钠用量增加到 80 g/t 后,铅精矿中锌品位和回收率基本一致。适合的亚硫酸钠用量为 80 g/t。

2.1.3 铅捕收剂种类对铅锌浮选的影响

方铅矿浮选常用的捕收剂有黄药类(如丁基黄药、丙基黄药)、黑药类(如 25 号黑药、丁铵黑药)、硫氮类(如乙硫氮)等^[14],黄药类捕收剂对硫化铅矿物有良好的捕收能力但选择性较差,黑药类捕收剂和硫氮类捕收剂虽然对硫化铅矿物的捕收能力较弱但选择性较好,因此常对这些药剂进行组合,发挥协同作用以提高硫化铅矿物的选别指标。在氧化钙用量 2 000 g/t、组合抑制剂硫酸锌和亚硫酸钠用量分别为 400 和 80 g/t、2 号油用量 20 g/t 条件下进行铅粗选,比较了捕收剂

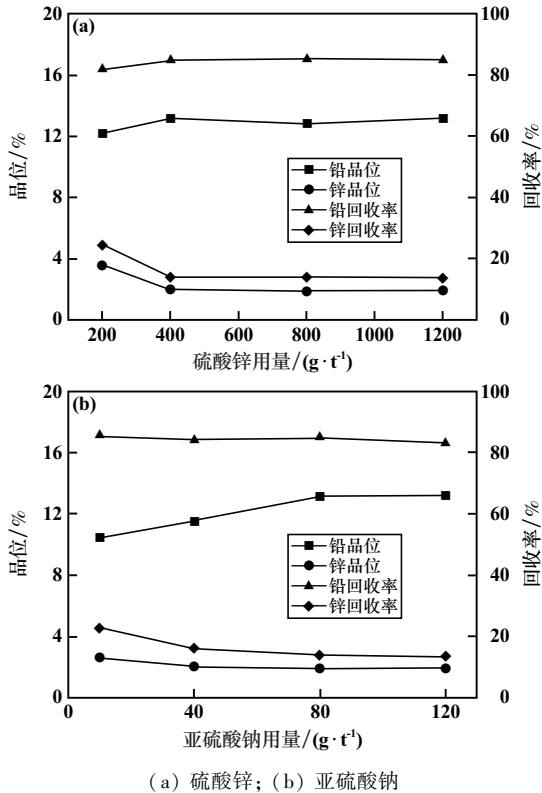


图4 硫酸锌用量和亚硫酸钠用量对铅锌浮选的影响

丁基黄药+乙硫氮((20+20) g/t)、丙基黄药+乙硫氮((20+20) g/t)、丙基黄药+25号黑药((20+20) g/t)、丙基黄药+丁铵黑药+25号黑药((18+10+12) g/t)、丙基黄药+丁铵黑药+乙硫氮((18+10+12) g/t)对铅浮选的影响,结果如表4所示。

表4 捕收剂种类对铅浮选的影响

捕收剂种类	品位/%		回收率/%	
	铅	锌	铅	锌
丁基黄药+乙硫氮	10.55	3.02	87.58	26.24
丙基黄药+乙硫氮	13.57	1.97	82.05	12.94
丙基黄药+25号黑药	12.78	2.38	85.01	15.12
丙基黄药+丁铵黑药+25号黑药	13.17	2.04	84.88	13.77
丙基黄药+丁铵黑药+乙硫氮	13.22	2.01	83.14	13.24

从表4可以看出,采用丁基黄药+乙硫氮作铅捕收剂时,铅精矿中锌含量较高;采用丙基黄药+乙硫氮作铅捕收剂时,虽然铅精矿中锌含量较低,但铅回收率也较低;采用丙基黄药+25号黑药、丙基黄药+丁铵黑药+25号黑药、丙基黄药+丁铵黑药+乙硫氮组合捕收剂时,铅精矿中锌含量较低,铅回收率也较高,指标较为接近,其中丙基黄药+丁铵黑药+25号黑药组合捕收剂所得铅精矿综合指标较好,选择该组合捕收剂进行后续试验。

2.2 锌粗选条件试验

对浮铅尾矿开展了锌粗选条件试验,主要确定活化剂硫酸铜和捕收剂丁基黄药的适宜用量。

2.2.1 硫酸铜用量试验

硫酸铜是硫化锌矿物浮选常用的活化剂。在氧化钙用量1000 g/t、丁黄药用量20 g/t、2号油用量20 g/t条件下,考察了硫酸铜用量对锌浮选的影响,结果如图5所示。从图5可以看出,随着硫酸铜用量增加,锌精矿中铅和锌回收率都在增加,硫酸铜用量增加到400 g/t后,锌回收率变化不大,铅回收率显著增加。适宜的硫酸铜用量为400 g/t。

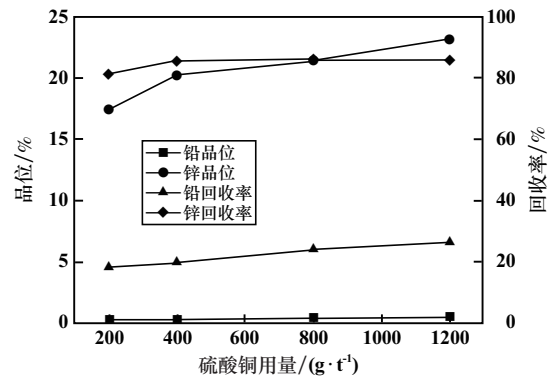


图5 硫酸铜用量对锌浮选的影响

2.2.2 丁基黄药用量试验

在氧化钙用量1000 g/t、硫酸铜用量400 g/t、2号油用量20 g/t条件下,考察了丁基黄药对锌浮选的影响,结果如图6所示。从图6可以看出,随着丁基黄药用量从10 g/t增加到20 g/t,锌精矿中铅和锌回收率都增加;丁基黄药用量增加到20 g/t后,锌回收率变化不大,铅回收率显著增加。适合的丁基黄药用量为20 g/t。

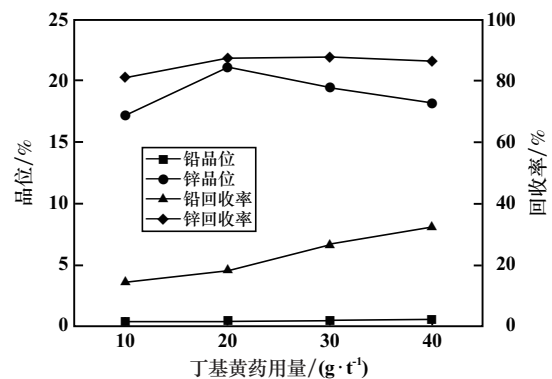


图6 丁基黄药用量对锌浮选的影响

2.3 闭路试验

在条件试验基础上进行了闭路试验,试验流程如图7所示,结果见表5。从表5可以看出,采用优先浮选工艺可获得铅品位52.71%、锌品位2.29%、银品位

3 182.00 g/t、铅回收率 94.22%、银回收率 82.00%的铅精矿和锌品位 46.11%、铅品位 0.76%、银品位 255 g/t、锌回收率 87.31%、银回收率 6.78%的锌精矿,银主要分布在铅精矿中。

1.89%、1.84%、125.00 g/t,分别主要以方铅矿、闪锌矿、含银黝铜矿形式存在,方铅矿、闪锌矿、黄铁矿嵌布关系复杂,这是影响分选的主要因素。

2) 采用优先浮选工艺,以硫酸锌+亚硫酸钠为闪锌矿抑制剂、丙基黄药+丁铵黑药+25号黑药为铅捕收剂进行铅的选别,以硫酸铜为活化剂、丁基黄药为锌捕收剂进行锌的选别,最终获得铅品位 52.71%、锌品位 2.29%、银品位 3 182.00 g/t、铅回收率 94.22%、银回收率 82.00%的铅精矿和锌品位 46.11%、铅品位 0.76%、银品位 255 g/t、锌回收率 87.31%、银回收率 6.78%的锌精矿,银主要分布在铅精矿中。铅锌互含较低,分离效果较好。

3) 组合捕收剂和组合抑制剂的联合使用是实现铅锌分离的关键,因此应进一步加强组合药剂的协同效应及相关机理研究。

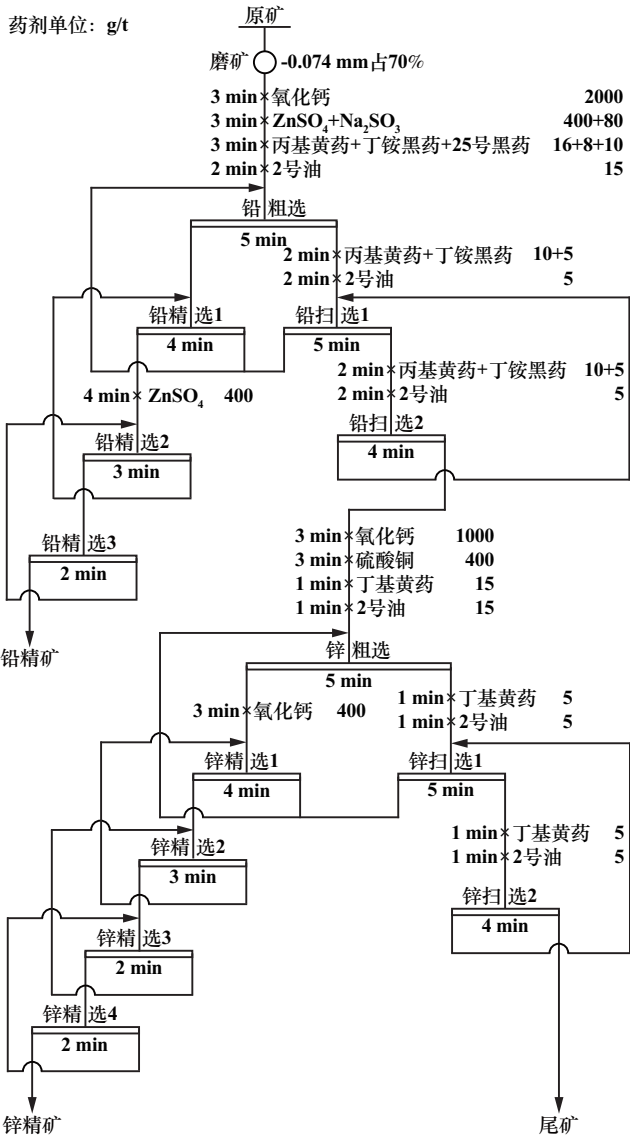


图7 闭路试验流程

表5 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		铅	锌	银 ¹⁾	铅	锌	银
铅精矿	3.42	52.71	2.29	3 182.00	94.22	4.20	82.00
锌精矿	3.53	0.76	46.11	255.00	1.40	87.31	6.78
尾矿	93.05	0.09	0.17	16.00	4.38	8.49	11.22
原矿	100.00	1.91	1.86	132.71	100.00	100.00	100.00

1) 单位为 g/t。

参考文献:

- [1] 黄林波,顾帼华,陈 雄,等. 广西某铅锌锡多金属硫化矿无碱度浮选分离工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2021,41(2):99-105.
- [2] 刘红召,杨卉苒,冯安生. 全球锌矿资源分布及开发利用[J]. 矿产保护与利用, 2017(1):113-118.
- [3] 苏 勇,张丽敏,孙 伟. 某黝铜矿型铜铅锌多金属矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(3):46-50.
- [4] 周贺鹏,胡 洁,段朝阳,等. 甘肃洛坝铅锌矿选矿流程考察与优化[J]. 黄金科学技术, 2019,27(5):696-703.
- [5] 王 潇,文书明,韩 广,等. 硫化铅锌矿石浮选分离技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2021,41(5):168-178.
- [6] 敖顺福,乔吉波,王少东,等. 从硫精矿中浮选回收铅锌混合精矿的试验研究及工业应用[J]. 矿产保护与利用, 2019,39(2):54-58.
- [7] 曾维伟,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.
- [8] 胡晓星,朱阳戈,郑桂兵. 含银硫化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2020,29(9):110-115.
- [9] 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.
- [10] CUI Y F, JIAO F, QIN W Q, et al. Synergistic depression mechanism of zinc sulfate and sodium dimethyl dithiocarbamate on sphalerite in Pb-Zn flotation system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020,30(9):2547-2555.
- [11] 徐龙华,田 佳,巫侯琴,等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J]. 矿产保护与利用, 2017(2):107-112.
- [12] 丁大森. 2,3-二羟基丙基二硫代碳酸钠在西藏柯月铜铅锌矿的浮选应用研究[J]. 矿冶工程, 2018,38(2):61-65.
- [13] 杨延宙,吴明海,张慧婷,等. 新型捕收剂 Y2 提高四川某铅锌硫化矿浮选指标的研究[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(3):140-146.
- [14] 敖顺福. 碳酸盐岩型(MVT)铅锌矿选矿技术进展[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(5):170-178.

3 结 论

1) 矿石中主要有价元素为铅、锌、银,含量分别为

引用本文: 曹 飞,曹进成,吕 良,等. 内蒙古某富银铅锌硫化矿浮选分离试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(3):67-71.