

# 某地区磁黄铁矿型铅锌硫化矿浮选试验研究<sup>①</sup>

耿亮, 钟志刚, 曾建红, 宁江峰, 杨备

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

**摘要:** 对某地区难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿开展了铅、锌综合回收工艺试验研究。以新型酯类铅矿物捕收剂 ZQ-11 与 25<sup>#</sup> 黑药组合作铅捕收剂浮选铅矿物, 铅浮选尾矿进行磁选脱硫, 脱硫尾矿以丁基黄药作捕收剂浮选锌矿物, 在原矿铅品位 1.84%、锌品位 4.53% 情况下, 闭路试验获得了铅品位 62.57%、含锌 3.30%、铅回收率 89.49% 的铅精矿和锌品位 43.37%、含铅 1.01%、锌回收率 85.79% 的锌精矿, 实现了难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿的有效回收。

**关键词:** 浮选; 捕收剂; 铅锌硫化矿; ZQ-11; 锌精矿; 铅精矿; 磁选

中图分类号: TD92

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.016

文章编号: 0253-6099(2023)02-0069-05

## Experimental Study on Flotation of Pyrrhotite-Type Lead-Zinc Sulfide Ore

GENG Liang, ZHONG Zhigang, ZENG Jianhong, NING Jiangfeng, YANG Bei

(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co Ltd, Changsha 410012, Hunan, China)

**Abstract:** An experimental study was carried out to comprehensively recover lead and zinc resources from a refractory pyrrhotite lead-zinc sulfide ore grading 1.84% Pb and 4.53% Zn respectively. And a new ester collector of ZQ-11, in combination with 25<sup>#</sup> dithiophosphate, was used to float lead minerals. After that, magnetic separation process was adopted to treat lead flotation tailings for desulfurization, and butyl xanthate was then used to collect zinc minerals from the desulfurized tailings. A closed-circuit test resulted in 89.49% Pb recovery into a lead concentrate grading 62.57% Pb and 3.30% Zn respectively, and 85.79% Zn recovery into a zinc concentrate grading 43.37% Zn and 1.01% Pb respectively. It is concluded that this process can actualize an effective recycle of refractory pyrrhotite-type lead-zinc sulfide ore.

**Key words:** flotation; collector; lead-zinc sulfide ore; ZQ-11; zinc concentrate; lead concentrate; magnetic separation

随着长期大力开采, 铅锌矿床风化、侵蚀程度渐深, 我国铅锌资源原矿品位日益降低<sup>[1-5]</sup>。而磨矿过程中铅、锌硫化矿产生的游离铅离子会活化闪锌矿, 且铅、锌硫化矿具有相同的电子源质点硫, 表面性质极为相近, 因此铅锌硫化矿的浮选分离一直是浮选界的难题<sup>[6-10]</sup>。

某地区蕴藏了丰富的铅锌硫化矿矿产资源, 但矿石中硫铁矿物存在形式复杂、含量高, 且与铁闪锌矿可浮性相近, 浮选分离困难。本文从浮选药剂、浮选工艺及资源综合利用角度出发, 对该难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿开展了详细的浮选工艺试验研究, 以实现该类难选矿产的高效综合利用。

## 1 矿石性质及试验方法

### 1.1 矿石性质

某地区铅锌硫化矿化学多元素分析结果见表 1,

铅、锌物相分析结果见表 2。由表 1 可知, 矿石中可供选矿回收的主要组分为铅矿物和锌矿物; 矿石中硫铁矿物含量较高, 多为磁黄铁矿, 其可浮性与铅、锌矿物类似, 影响铅、锌的浮选回收。由表 2 可知, 矿石中铅、锌矿物的氧化相和结合相占比均较高, 影响铅、锌矿物的回收。

表 1 矿样化学多元素分析结果(质量分数) %

Pb	Zn	S	Cu	Fe	Sb	Ag	In	As
1.76	4.28	12.99	0.003	13.32	0.001	15	0.033	0.028
CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl
6.89	1.77	1.43	2.88	38.19	0.929	0.071	0.012	0.001
TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	ZrO <sub>2</sub>	Ba	CeO <sub>2</sub>	F		
0.059	0.066	0.002	0.002	0.014	0.001	0.023		

① 收稿日期: 2022-10-25

作者简介: 耿亮(1996—), 男, 安徽六安人, 硕士, 主要从事矿物综合利用研究。

表2 铅、锌物相分析结果

元素	相别	含量/%	占有率/%
铅	硫化物中铅	1.35	76.47
	氧化物中铅	0.11	6.47
	铅钒中铅	0.05	2.94
	结合相中铅	0.25	14.12
	合计	1.76	100.00
锌	硫化物中锌	3.84	89.74
	氧化物中锌	0.23	5.38
	结合相中锌	0.21	4.87
	合计	4.28	100.00

## 1.2 试剂及设备

试验设备包括 XMQ-240×90 型球磨机、XFG 及 XFD 型系列浮选机等。试验用水为自来水,试验温度为室温。试验用药剂均为工业级试剂,其中捕收剂 ZQ-11 是江西理工大学自主研发的一种新型酯类捕收剂,该产品为棕红色液体,有轻微气味,与黑药类捕收剂组合使用时浮铅效果显著。

## 1.3 试验方法

采用浮选-磁选联合工艺,综合回收方铅矿和闪锌矿,实现矿产资源的综合利用。试验原则流程见图1。

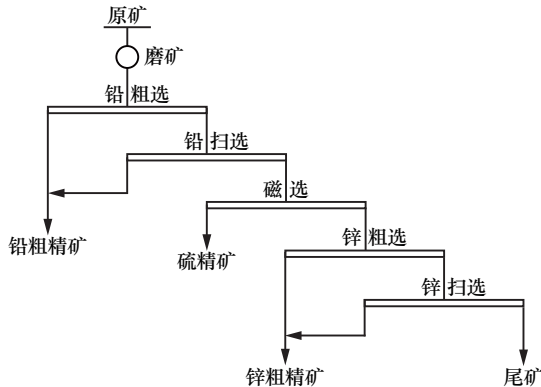


图1 原则流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 铅矿物浮选条件试验

#### 2.1.1 磨矿细度条件试验

磨矿细度决定了铅锌矿物单体解离程度<sup>[11]</sup>,但过磨产生的次生矿泥会恶化浮选环境。石灰用量 550 g/t、硫酸锌用量 1 000 g/t、捕收剂 25<sup>#</sup>黑药和 ZQ-11 用量均为 30 g/t、2<sup>#</sup>油用量 14 g/t 条件下,考察了磨矿细度对铅浮选指标的影响,结果见图2。由图2可见,当磨矿细度-0.074 mm 粒级含量大于70%时,矿泥产量较大,恶化浮选环境,并消耗捕收剂,此时回收率出现下降趋势。适宜的磨矿细度为-0.074 mm 粒级含量70%。

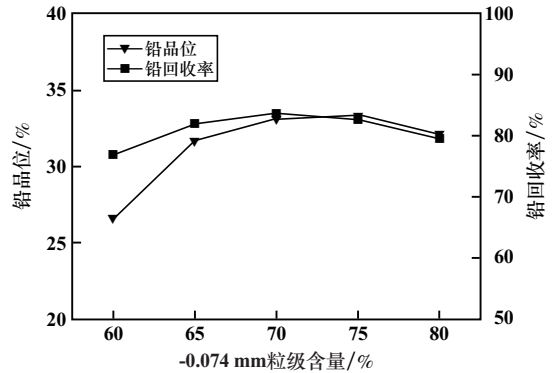


图2 磨矿细度对铅浮选指标的影响

#### 2.1.2 铅捕收剂种类条件试验

合适的捕收剂是实现低碱或无石灰原位 pH 值条件下铅锌分离的首要条件。因矿浆中存在大量磁黄铁矿、黄铁矿、铁闪锌矿等矿物,矿浆碱度较低,OH<sup>-</sup>含量较少,抑制效果较弱<sup>[12]</sup>,因此要求捕收剂对铅矿物有高效的选择性和捕收性能。磨矿细度-0.074 mm 粒级占70%、硫酸锌用量 1 000 g/t、2<sup>#</sup>油用量 14 g/t 条件下,考察了不同种类捕收剂及其组合(单一捕收剂用量均为 50 g/t,组合捕收剂时各药剂用量均为 30 g/t)对铅矿物浮选指标的影响,结果见图3。由图3可见,针对该难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿,在无碱条件下,25<sup>#</sup>黑药及 LP-12 均具有良好的选择性及捕收能力;ZQ-11 单独使用时,选矿指标较差。组合捕收剂中 25<sup>#</sup>黑药和 ZQ-11 组合的选矿指标较好,此时铅精矿铅品位 31.80%、铅回收率 86.05%。

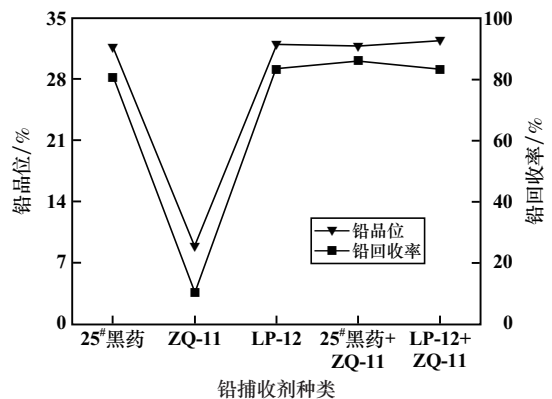


图3 铅捕收剂种类对铅浮选指标的影响

### 2.2 锌矿物浮选条件试验

#### 2.2.1 铅浮选尾矿磁选脱硫条件试验

为避免大量磁黄铁矿进入锌精矿产品,考察了磁选脱硫对锌浮选指标的影响,结果见表3,其中方案1为铅浮选尾矿直接浮选收锌,方案2为铅浮选尾矿磁选脱硫后浮选收锌。浮选药剂制度为:石灰用量 3 000 g/t、

硫酸铜用量 500 g/t、丁基黄药用量 80 g/t、2#油用量 14 g/t。铁闪锌矿物晶格中大量锌元素被铁以类质同象形式取代,极大降低了锌矿物与硫铁矿物之间的可浮性差异。由表 3 可见,铅浮选尾矿磁选脱硫后浮选收锌,可有效解决锌矿物与磁黄铁矿连生而导致锌损失较大的问题,显著提高锌精矿质量,可获得锌品位 36.23%、锌回收率 82.95%的锌精矿产品。

表 3 铅浮选尾矿磁选脱硫条件试验结果

方案	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
1	铅精矿	4.75	33.15	6.01	85.19	6.43
	锌精矿	39.08	0.58	9.76	12.26	85.86
	尾矿	56.17	0.08	0.61	2.55	7.71
	原矿	100.00	1.85	4.44	100.00	100.00
2	铅精矿	4.73	33.12	6.03	85.33	6.40
	锌精矿	10.21	1.30	36.23	7.23	82.95
	硫精矿	29.87	0.18	0.98	2.93	6.56
	尾矿	55.19	0.15	0.33	4.51	4.08
	原矿	100.00	1.84	4.46	100.00	100.00

2.2.2 锌捕收剂种类条件试验

矿石中存在大量与铁闪锌矿性质相近的磁黄铁矿,锌捕收剂的筛选至关重要。石灰用量 3 000 g/t、硫酸铜用量 500 g/t、捕收剂用量 80 g/t、2#油用量 14 g/t 条件下,考察了锌捕收剂种类对锌浮选指标的影响,结果见图 4。由图 4 可知,捕收剂异戊基黄药捕收能力较强,选择性较差,大量磁黄铁矿进入精矿产品中,致使精矿品位较低;乙基黄药烷基链较丁基黄药短,其选择性较好,但捕收能力不足,锌回收率较低;丁基黄药浮选指标优于其他捕收剂,选择丁基黄药作为锌捕收剂,用量 80 g/t。

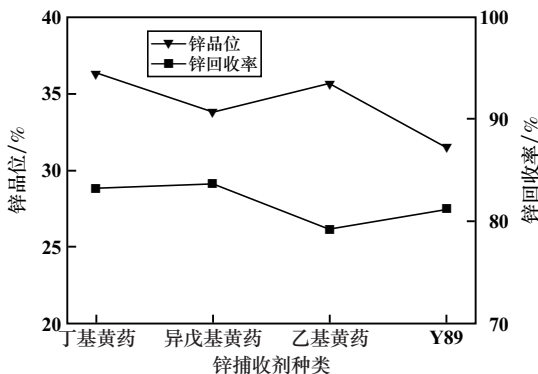


图 4 锌捕收剂种类对锌浮选指标的影响

2.2.3 石灰用量条件试验

硫酸铜用量 500 g/t、丁基黄药用量 80 g/t、2#油用量 14 g/t 条件下,考察了石灰用量对锌浮选指标的影

响,结果见图 5。由图 5 可见,石灰用量 1 800 g/t 时浮选指标较好,继续提高石灰用量,锌精矿品位升高不明显,但回收率降幅较大。确定石灰用量为 1 800 g/t。

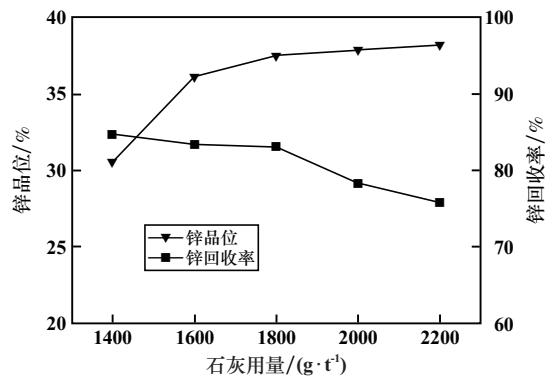


图 5 石灰用量对锌浮选指标的影响

2.2.4 硫酸铜用量条件试验

硫酸铜是常用的硫化锌矿物活化剂,适量的硫酸铜能去除硫化锌矿物表面抑制性薄膜并产生新的活化膜,活化被石灰抑制的铁闪锌矿,但过量的硫酸铜会同时活化硫铁矿物,导致锌精矿品位降低、硫铁矿物含量升高<sup>[13-14]</sup>。石灰用量 1 800 g/t、丁基黄药用量 80 g/t、2#油用量 14 g/t 条件下,考察了硫酸铜用量对锌浮选指标的影响,结果见图 6。由图 6 可见,硫酸铜对锌矿物的活化效果较强,随硫酸铜用量增加,精矿锌回收率逐渐升高,锌品位呈下降趋势,硫酸铜用量 500 g/t 时,浮选指标较好。确定硫酸铜用量为 500 g/t。

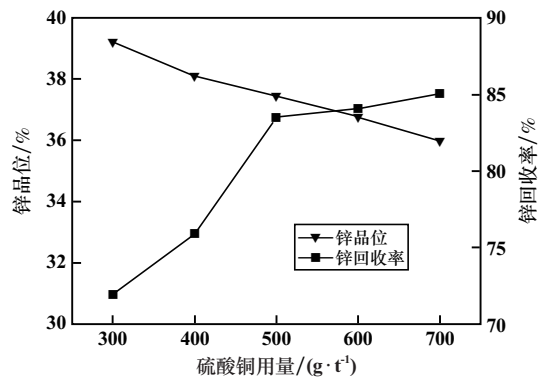


图 6 硫酸铜用量对锌浮选指标的影响

2.3 闭路流程试验

在条件试验基础上进行了闭路流程试验,试验流程见图 7,结果见表 4。选用 25#黑药和 ZQ-11 组合作铅矿物捕收剂、丁基黄药作锌矿物捕收剂,在原矿铅品位 1.84%、锌品位 4.53% 情况下,获得了铅品位 62.57%、含锌 3.30%、铅回收率 89.49% 的铅精矿和锌品位 43.37%、含铅 1.01%、锌回收率 85.79% 的锌精矿,实现了难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿的有效回收。

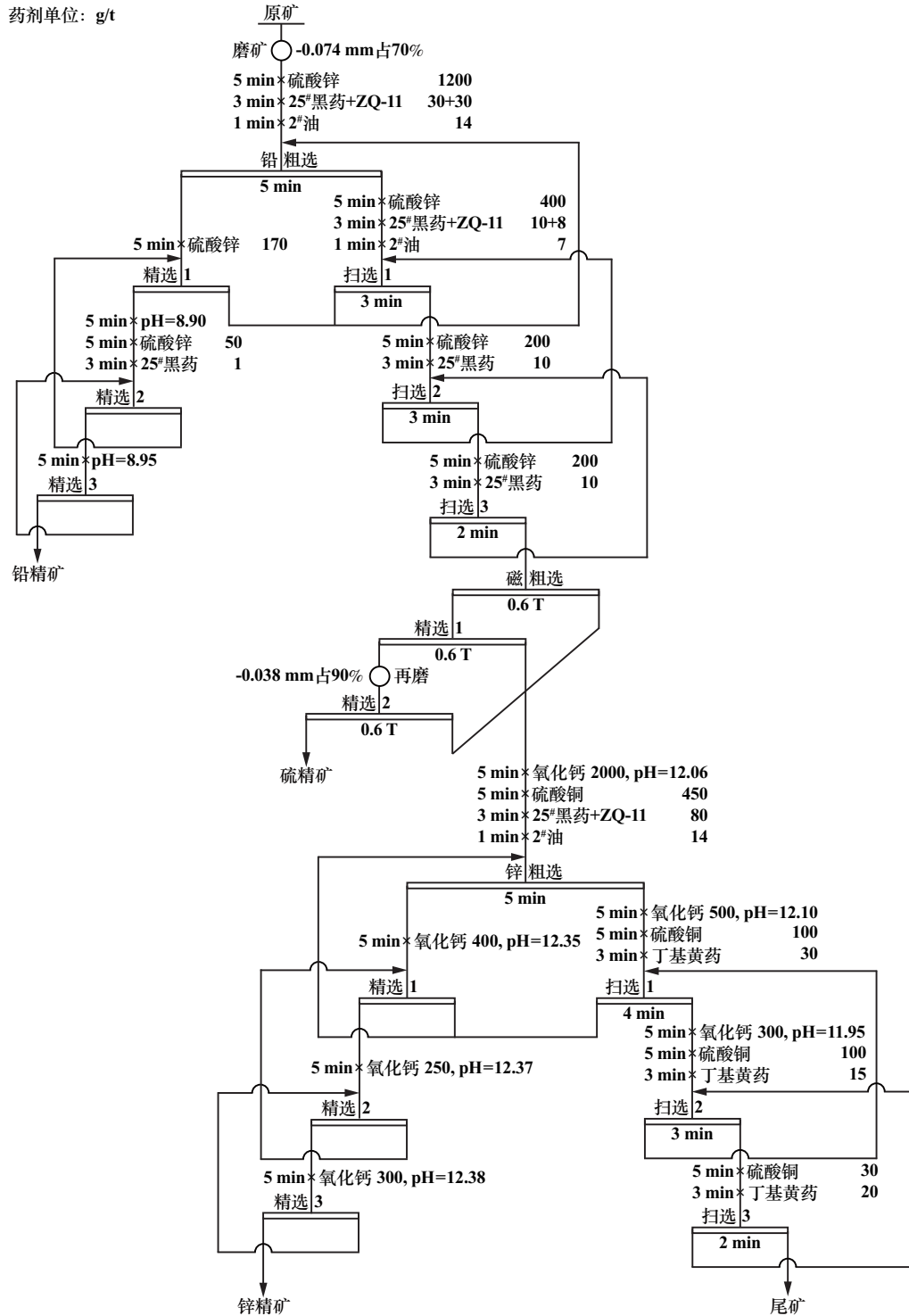


图7 闭路试验流程

表4 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	2.63	62.57	3.30	89.49	1.91
锌精矿	8.97	1.01	43.37	4.93	85.79
硫精矿	33.40	0.11	1.01	2.00	7.44
尾矿	55.00	0.12	0.40	3.59	4.85
原矿	100.00	1.84	4.53	100.00	100.00

### 3 结 论

1) 基于某铅锌硫化矿矿物特征,采用无石灰低碱工艺,采用新型铅矿物捕收剂 ZQ-11,实现了该难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿体系中铅矿物的高效回收,解决了磁黄铁矿等脉石矿物对铅矿物浮选回收的影响。

2) 针对该难选磁黄铁矿型铅锌硫化矿资源特性,以 25#黑药和 ZQ-11 组合作铅捕收剂浮选铅矿物,铅浮选尾矿经磁选脱硫后,选用丁基黄药作锌捕收剂浮选锌矿物,在原矿铅品位 1.84%、锌品位 4.53% 情况下,获得了铅品位 62.57%、含锌 3.30%、铅回收率 89.49% 的铅精矿和锌品位 43.37%、含铅 1.01%、锌回收率 85.79% 的锌精矿。

### 参考文献:

- [1] 齐超,刘诚. 江西某铅锌银复杂多金属矿综合回收试验研究[J]. 有色金属科学与工程, 2016,7(1):80-88.
- [2] 赵杰,谭欣,王中明,等. 山西某铅锌银多金属矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(1):44-48.
- [3] 甘恒,陈建华,李世凯. 广西某铅锌矿酸性矿石浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(4):41-44.
- [4] 简胜,孙伟,胡岳华. 内蒙古某复杂多金属硫化矿选矿技术研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(4):50-53.
- [5] 杜橙幻. 硫化铜铅锌混合精矿浮选分离试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院, 2019.
- [6] 方夕辉,丛颖,朱冬梅,等. 青海某低品位难选铅锌矿石合理选

- 矿流程的探索[J]. 有色金属科学与工程, 2013(2):56-60.
- [7] 冯晓燕,姜涛,赵志强,等. 某铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2020,40(5):53-57.
- [8] 尧章伟,方建军,代宗,等. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. 矿冶工程, 2018,27(4):16-21.
- [9] Payant R A, Finch J A. The Effect of Sulphide Mixtures on Self-Heating[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010,49(4):429-434.
- [10] Vigdergauz V E, Golberg G Y. Influence of the hydrophobicity of mineral particles on the energy of interaction with air bubbles during flotation. Part II. Monomineral flotation of quartz, coal, and pyrite [J]. Chemical & Petroleum Engineering, 2012,47(9-10):580-586.
- [11] 苟敏刚,张志,贺彩琴. 强化磨矿细度的研究与生产实践[J]. 中国金属通报, 2016(12):51-53.
- [12] 于雪,陈新林,孟宪瑜. 提高某铅锌矿浮选回收率试验研究及实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(3):16-22.
- [13] 冯其明,周荣. 经铜离子活化后的某铅锌硫混合精矿中闪锌矿的浮选分离研究[J]. 矿冶工程, 2011,31(5):32-34.
- [14] 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.

引用本文: 耿亮,钟志刚,曾建红,等. 某地区磁黄铁矿型铅锌硫化矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):69-73.

(上接第 68 页)

中的 Om 与白云石表面的 Mg 成键,区别在于缺陷处形成的 Mg-Om 键电子云重叠程度较强。差分电荷密度结果显示,Mg-Om 键形成后,Mg 原子周围的电荷密度未发生明显改变,Om 原子周围电荷密度增大。因此,油酸根离子在白云石表面 Mg 位点吸附时,是静电力起主导作用,形成的 Mg-Om 键为离子键<sup>[4]</sup>。

## 3 结 论

采用密度泛函理论(DFT)计算,研究了含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 缺陷白云石表面的结构和性质以及 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和捕收剂阴离子在缺陷处的共同吸附构型。结果表明,含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 缺陷的白云石表面态密度向低能级方向移动,缺陷处 Ca、Mg 原子活性增强,有利于捕收剂在白云石表面吸附;H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 吸附在缺陷处 Ca 原子上后,Mg 原子仍具有较高活性,可以进一步吸附油酸根离子。因此,反浮选过程中,H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和油酸根离子可以共同吸附在白云石表面,使白云石上浮。

### 参考文献:

- [1] LIU X, RUAN Y, LI C, et al. Effect and mechanism of phosphoric

- acid in the apatite/dolomite flotation system[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017,167:95-102.
- [2] 祁宗,孙传尧. 白云石浮选中磷酸根与捕收剂的竞争关系分析[J]. 有色金属工程, 2013,3(1):33-36.
- [3] 叶建军,王贤晨,李显波,等. 酸对捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2017,39(6):565-570.
- [4] CAO Q, ZOU H, CHEN X, et al. Interaction of sulfuric acid with dolomite (104) surface and its impact on the adsorption of oleate anion: a DFT study[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020,56(1):34-42.
- [5] 陈建华. 硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M]. 长沙:中南大学出版社, 2012.
- [6] 卯松,章铁斌,张覃. 阴离子对磷灰石和白云石表面性质影响的第一性原理研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(5):32-38.
- [7] 付博,李龙江,张覃,等. 白云石电子结构及油酸钠在白云石(104)面吸附作用的分子模拟研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):69-73.
- [8] Kovacevic N, Kokalj A. Chemistry of the interaction between azole type corrosion inhibitor molecules and metal surfaces [J]. Materials Chemistry and Physics, 2012,137(1):331-339.
- [9] 张汉泉,许鑫,陈官华,等. 六偏磷酸钠在磷矿浮选中的应用及作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(6):58-63.

引用本文: 卯松,章铁斌. 基于密度泛函理论的含 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 缺陷白云石表面性质研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):66-68.