

微细粒嵌布铜铅锌多金属矿的浮选研究

严海军¹, 向宇², 宋永胜^{2*}

(1. 四川鑫源矿业有限责任公司, 四川 成都 610021; 2. 北京有色金属研究总院生物冶金国家工程实验室, 北京 100088)

摘要: 对某微细粒嵌布复杂铜铅锌多金属矿进行了详尽的工艺矿物学和选矿工艺研究。采用铜铅锌顺序优先浮选, 通过新型捕收剂 BK905 和起泡剂 BK204 配合使用及添加硫酸锌、亚硫酸钠抑制铅、锌进行铜的浮选; 通过添加新型锌抑制剂 VA₆、新型铅捕收剂 BK906 和乙硫氮的配合使用以达到提高铅品位和回收率的目的; 该矿石中铅的嵌布粒度细, 将铅粗精进行再磨, 考察了不同的再磨磨矿细度条件下铅粗精矿的品位和回收率, 探讨进一步提高铅精矿品位的可能性; 浮选尾矿选锌, 得到合格的锌精矿。结果表明, 新型捕收剂 BK905 和起泡剂 BK204 配合使用, 对铜矿物浮选具有优越性, 和 Z-200 相比, 其在保证铜回收率的同时, 可以减少铜粗精矿中铅、锌等矿物的含量; 选铅时加入新型抑制剂 VA₆ 可以抑制铅粗精矿中的锌等矿物, 可以进一步提高铅精矿的品质; 将铅粗精矿进行再磨至 -0.038 mm 92% 时, 铅粗精再磨精选一次后得到的铅精矿品位为 29.52%, 回收率为 73.21%。闭路试验结果为铜精矿品位 18.34%, 回收率 81.08%; 铅精矿品位 58.09%, 铅回收率为 83.70%; 锌精矿品位 51.96%, 锌回收率 87.89%。

关键词: 微细粒嵌布; BK905; BK204; VA₆; 再磨

doi: 10.3969/j.issn.0258-7076.2010.05.020

中图分类号: TG923 文献标识码: A 文章编号: 0258-7076(2010)05-0731-06

Floation of Fine Disseminated Cu-Pb-Zn Polymetallic Ore

Yan Haijun¹, Xiang Yu², Song Yongsheng^{2*}

(1. Sichuan Xinyuan Mining Co. Ltd, Chengdu 610021, China; 2. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, General Research Institute for Non-Ferrous Metals, 100088, China)

Abstract: The mineralogy examination and floatation process of the Cu-Pb-Zn polymetallic ore were studied. The preferential separation floatation method was adopted. The combination of zinc sulfate and sodium sulfite was added as depressant and new collector BK905 + new frother BK204 were added during Cu mineral floatation step; the combination of BK906 and SN-9[#] was added as collector and new reagent VA₆ was added as ZnS depressant during PbS floatation step. In order to further improve the Pb grade and recovery rate, the rough Pb concentrate was reground to different particle size and the corresponding Pb grade and recovery rate were studied on the basis of the fine dissemination of Pb. ZnS was enriched after Pb minerals were collected. It showed that floatation effect of the combination of new collector BK905 and new frother BK204 was better than that of Z-200 in copper minerals floatation. Because this combination reagent could reduce the Pb and Zn contents in the Cu rough concentrate while ensuring the Cu recovery rate. The addition of new depressant VA₆ during Pb floatation step could depress the zinc minerals and improve the quality of Pb concentrate. The Pb grade and recovery rate of Pb concentrate refined once was 29.52% and 73.21% respectively, when the Pb rough concentrate was reground to -0.038 mm 92%. The close-circuit results showed that the grade and recovery rate of Cu in the Cu concentrate was 18.34% and 81.08% respectively; the grade and recovery rate of Pb in the Pb concentrate was 58.09% and 83.70% respectively; the grade and recovery of Zn in the Zn concentrate was 51.96% and 87.89% respectively.

Key words: fine dissemination; BK905; BK204; VA₆; regrinding

收稿日期: 2010-04-18; 修订日期: 2010-05-18

基金项目: 青海省科技计划资助项目 (2006-G-157)

作者简介: 严海军 (1975-), 男, 陕西宝鸡人, 学士, 工程师; 研究方向: 多金属矿的生产和管理

* 通讯联系人 (E-mail: sysmba@163.com)

目前,对铜铅锌矿石的选别主要是采用浮选法^[1]。优先浮选和部分混合浮选是处理复杂难选铜铅锌矿石的主要原则流程^[2~4]。铜、铅混选再分离的优点是铜、铅粗选作业简单、易操作控制,混精铜、铅的回收率高;缺点是铜、铅分离作业较为复杂,有的需要浓密再磨脱药,且脱药作业不易控制,抑铅的药剂种类多、用量大、成本高,所用的重铬酸钾或氰化钠对环境有较大的影响,生产上经常难于获得稳定的指标(铜、铅精矿互含易超标)。全优先浮选充分利用铜、铅、锌矿物的天然可浮性差异,通过选择不同的药剂制度配合其他的操作条件从而实现三者之间的分离,此法的优点是所用药剂种类少、流程简单、易操作管理、对于矿石的适应性较强,缺点是在同一磨矿细度下,不能同时兼顾多种金属对解离度的要求,有时会造成部分金属的流失。铜铅锌多金属硫化矿常用的药剂为选铜捕收剂 Z-200,选铅捕收剂乙硫氮和选锌捕收剂黄原酸盐,以及锌的抑制剂亚硫酸盐和硫酸锌、铅抑制剂重铬酸盐及铜抑制剂氰化钠^[5]等。随着矿产资源的日益贫、杂、细,研制高效浮选剂,是发展浮选技术的关键之一^[6]。

复杂铜铅锌矿石往往组分繁多,矿物致密共生,嵌镶关系复杂多变,是最复杂的选矿问题之一^[7,8]。铜、铅、锌多金属矿石组成复杂而在生产中有下属几个特点^[1,9,10]:(1)矿石中主要以铅锌为主,含铜极少,黄铁矿的含量也不高,可选出铜、铅、锌3种精矿,由于回收产品多,流程结构复杂;(2)黄铜矿包裹在闪锌矿中,或与闪锌矿呈乳浊状结构,造成铜锌分离困难,致使铜锌精矿互相夹杂高,不但影响精矿质量,也使回收率降低;(3)矿石中由于含次生铜矿,矿浆中的铜离子活化闪锌矿,使之难于抑制,而混杂到铜铅精矿中,这不仅影响铜、铅精矿质量,引起铜铅分离困难,也造成锌回收率不高;(4)各种金属矿物常致密共生,嵌布粒度比较细,且不均匀,互相嵌镶,形成各种结构,使磨矿不易达到单体解离。

综上所述,此类矿石性质复杂,选收的产品种类多,故采用一般简单的选别流程和药剂是不能达到满意效果的,需要寻找高效的浮选药剂、选择合理的工艺流程^[11~13]。

1 原矿性质研究

1.1 原矿主要化学成分分析

矿石中主要化学成分分析结果见表1。

1.2 矿石中矿物组成

矿石中主要的硫化矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿、黝铜矿(含银)、黄铜矿;金属氧化物或氢氧化物:褐铁矿、金红石族矿物、铅硬锰矿;硫酸盐:重晶石、铅矾;碳酸盐:方解石、白云石(和铁白云石)、白铅矿、菱锌矿;磷酸盐:磷灰石、磷钼铝石、菱锆矿;硅酸盐等脉石:石英,长石,白云母和粘土类矿物(高岭石等)。矿石中主要矿物的含量见表2。

1.3 矿石中主要矿物的嵌布特性

黄铜矿的嵌布特征较为复杂,嵌布粒度相对较细,一般分布在0.005~0.100 mm。大部分黄铜矿与黝铜矿、闪锌矿共生,会造成选矿过程中铜锌、铜铅分离难度大。黄铁矿中有时可见细粒黄铜矿的包裹体,细磨矿时方可单体解离,也是造成铜回收指标不理想的因素之一。黝铜矿的嵌布特征比黄铜矿简单,嵌布粒度也比黄铜矿稍粗,一般在0.010~0.300 mm。大部分黝铜矿与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿共生,磨矿时大部分易单体解离。矿石中有时还可见铜的次生硫化铜矿物铜蓝、辉铜矿等,主要呈细粒嵌布于脉石矿物中,有时交代黄铜矿产出。

方铅矿的嵌布特征也较为复杂,嵌布粒度粗细不均,一般分布在0.005~1.000 mm。少部分方铅矿呈粗粒它形晶嵌布于脉石矿物中,在磨矿过程中容易单体解离;还有一部分呈细粒、微细粒单体浸染于脉石矿物中,磨矿时不易单体解离;其他大部分与黄铜矿、黝铜矿、闪锌矿、黄铁矿等金属矿物密切共生产出,有时可见方铅矿被铅矾、白铅矿交代产出。闪锌矿的嵌布特征相对较为简单,嵌布粒度也

表1 原矿主要化学成分分析结果

Table 1 The chemical analysis of the raw ore

Elements	Cu	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	BaO	Na ₂ O	S	P	Fe	Ti	C	As	Sb
Content/%	0.20	2.89	4.88	46.60	7.18	2.18	0.67	2.16	7.5	0.16	8.90	0.021	4.50	0.26	0.40	<0.05	0.15

表 2 原矿中各矿物的相对含量

Table 2 Main mineral contents in the raw ore

Minerals	Galena	Sphalerite	Copper minerals	Pyrite	Quartz	Barite	Sericite	Chlorite	Orthoclase, barium feldspar	Others
Content/%	3.01	6.94	0.51	10.00	32.10	11.01	7.00	5.00	20.00	Balance

相对较粗,大致分布在 0.020 ~ 1.5 mm。大部分闪锌矿呈中粗粒它形晶嵌布于脉石矿物中,在磨矿过程中容易单体解离;还有一部分与黄铜矿、黝铜矿、方铅矿、黄铁矿等金属矿物密切共生产出,主要表现为细粒黄铜矿、黝铜矿、方铅矿沿闪锌矿裂隙或包裹于其中产出,如果磨矿时单体解离不充分,选矿程中容易造成铜、铅损失,同时锌精矿中铜、铅超标等问题。部分闪锌矿呈细粒包裹于黄铁矿中产出,磨矿时不易单体解离,是选矿时闪锌矿的主要损失状态之一。

2 浮选实验研究

通过对原矿矿石性质的研究,该矿床属复杂的铜铅锌多金属矿床,有价值组分多且含量较高嵌布关系相当复杂,进而导致铜、铅、锌矿物的选矿分离存在一定困难。

2.1 浮选方案的确定

对 3 个不同磨矿条件下主要有价矿物的解离度进行了测定,结果见表 3。

由表 3 可见,通过一段细磨,可以实现主要有价金属的较好解离。当磨矿细度为小于 0.074 mm 的含量大于 85% 时,各有价值金属单体解离度都达 85% 左右,故选择全优先浮选(铜铅锌顺序优先浮选)方案。

2.2 铜粗选条件实验

2.2.1 磨矿细度实验 首先进行了铜粗选的探索实验,试验流程见图 1,实验结果见图 2。

由图 2 可知,随着磨矿细度的增加,铜精矿中铜浮选回收率不断上升,当磨矿细度小于 0.074 mm

的含量大于 85% 以后,增加幅度减小,而铜精矿中铅、锌的夹带先增加后减少,综上,选择适宜的磨矿细度为小于 0.074 mm 的含量大于 85%。

2.2.2 铜粗选药剂优化实验 从上面的实验可知,尽管铜粗精矿中铜的回收率比较高,但是其中的铅、锌损失也比较大。因此,添加亚硫酸钠和硫酸锌配合,并用新型铜矿物捕收剂 BK905 和起泡剂 BK204 选择性地捕收铜矿物,试验流程见图 3,实验结果见图 4。

从图 4 可知,添加亚硫酸钠和硫酸锌配合,并用新型铜矿物捕收剂 BK905 和起泡剂 BK204 选择

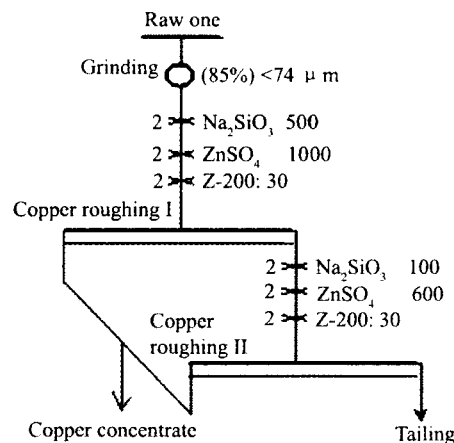


图 1 优先选铜探索试验流程

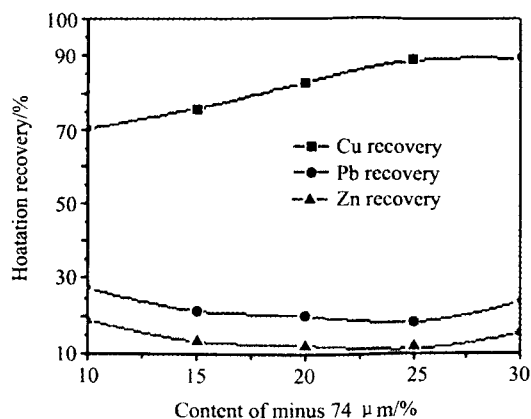
Fig. 1 Exploration experiment flow of selective copper flotation (unmark unit: g·t⁻¹)

图 2 铜粗精矿中各有价元素的回收率

Fig. 2 Recovery of each element in copper rough concentrate

表 3 不同磨矿细度下有价值金属矿物的解离度测定

Table 3 Liberation degrees of useful minerals under different particle size/%

Grinding particle size	Sphalerite liberation degree	Chalcopyrite liberation degree	Galena liberation degree
(80%) <74 μm	85.04	80.02	78.05
(85%) <74 μm	92.53	87.02	84.56
(90%) <38 μm	98.83	93.12	90.03

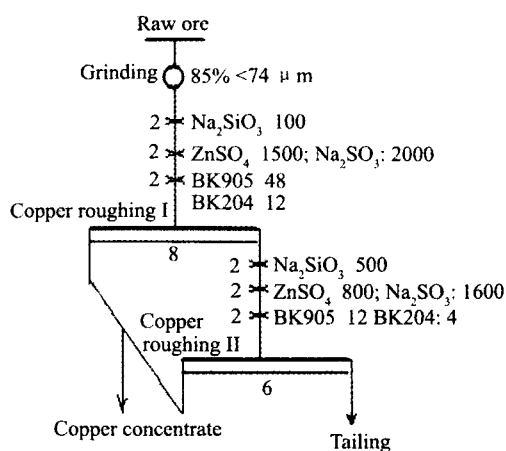


图3 铜粗选药剂优化试验

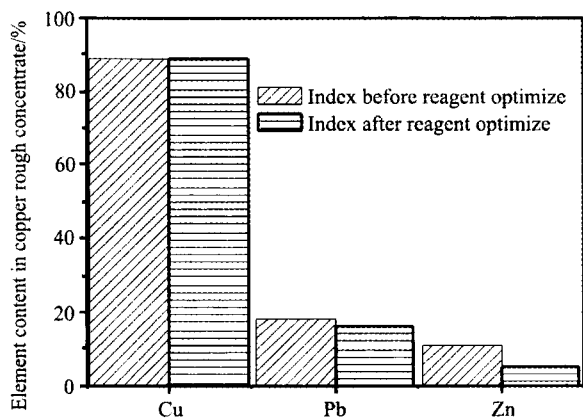
Fig. 3 Reagent optimization test in copper rough flotation (unit: $\text{g}\cdot\text{t}^{-1}$)

图4 药剂优化前后铜粗精矿中有价元素回收率对比

Fig. 4 Element recovery in Cu rough concentrate before and after reagent optimization

性地捕收铜矿物,可以在铜粗精矿中铜的回收率基本不变的情况下,使铅矿物的上浮率从18.37%降低到16.07%,锌矿物的上浮率从11.21%降低到5.32%,大大地降低了铜粗精矿中铅、锌的夹杂。

2.2.3 选铜药剂 BK905 和 BK204 的药剂用量实验 BK905 为非极性油酯类捕收剂,对硫化铜类矿物具有捕收能力强。它对其他矿物主要是物理吸附,对黄铜矿等铜矿物为化学吸附,因此,对铜矿物的捕收选择性好。BK204 为杂醇类起泡剂,泡沫较2号油性脆,选铜时不易夹杂其他矿物,特别适合铜、铅、锌多金属矿的处理。铜粗选分两次加药,实验流程同图3,考察了两次加药 BK905 和 BK204 的总用量对铜精矿的品位和铜精矿中铜、铅、锌回收率影响,实验结果分别见图5和6。

从图5可知,当 BK905 药剂用量为 $60 (48 +$

$12) \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,铜的回收率为 88.89%,当药剂总量低于 $60 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 时,尽管铜粗精矿中的铅、锌含量略低,但铜回收率也明显降低;继续增加 BK905 用量时,铜回收率增加不明显,但铜粗精矿中铅、锌含量呈上升趋势,且铜品位下降较明显。因此,最适宜的 BK905 用量为 $60 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。类似地,从图6可知,最适宜的 BK204 用量为 $16 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ 。

2.2.4 新型抑制剂 VA_6 与传统抑制剂对比实验

选铜的尾矿添加锌矿物的抑制剂进行选铅,进行新型抑制剂 VA_6 和传统抑制剂硫酸锌和亚硫酸钠组合进行对比。 VA_6 的用量为 $100 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,传统抑制剂用量为 $3500 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ (硫酸锌和亚硫酸钠用量为 2:1)。选用的选铅捕收剂为 BK906 和乙硫氮,用量分别为 10 和 $5 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$,实验结果见图7。

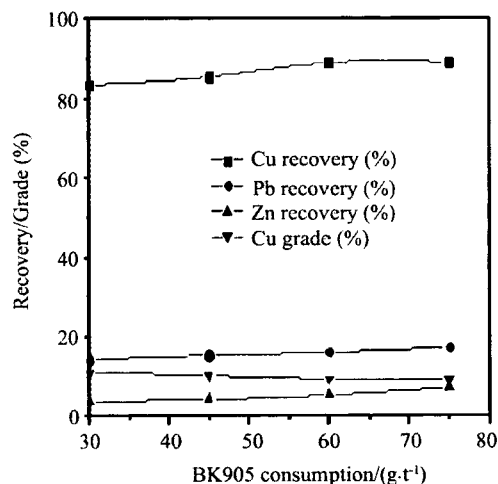


图5 BK905 用量对铜粗精指标的影响

Fig. 5 Effect of BK905 consumption on Cu rough concentrate index

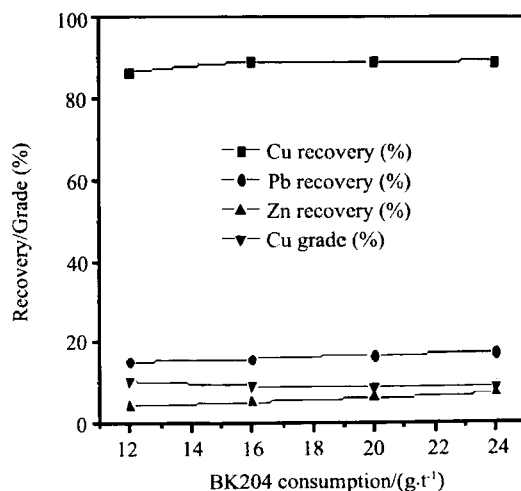


图6 BK204 用量对铜粗精指标的影响

Fig. 6 Effect of BK204 consumption on Cu rough concentrate index

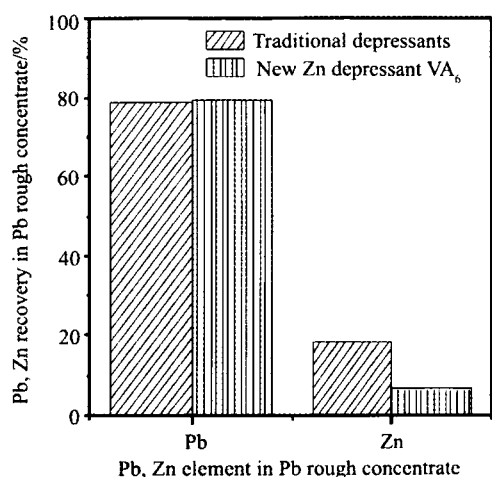
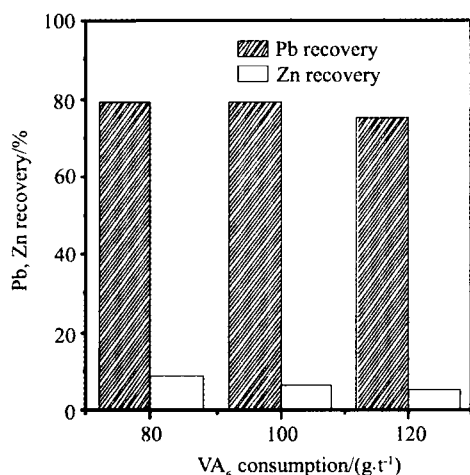
图7 新型抑制剂 V₆ 和传统抑制剂对比

Fig. 7 Comparst of new and traditional depressants

图8 VA₆ 用量对铅粗精中 Pb, Zn 影响Fig. 8 Effect of VA₆ consumption on Pb and Zn contents in Pb rough concentrate

由图7可知,采用新型抑制剂 VA₆ 可以在铅回收率基本不变的情况下,将铅粗精矿中锌的含量从 18.69% 下降到 6.73%,大大降低了铅粗精矿中锌矿物的夹带。这样,一方面可以大大提高铅精矿的质量,另一方面很大程度地减少锌金属量的损失。

VA₆ 为新型有机小分子抑制剂,对闪锌矿、黄铁矿等的抑制能力极强,而对方铅矿没有抑制作用,其表面的基团能在被抑制矿物表面形成亲水膜,阻止捕收剂在矿物表面吸附,从而达到抑制矿物的目的。VA₆ 用量对铅粗精矿指标的影响见图8。

从图8可知,当 VA₆ 用量超过 100 g·t⁻¹ 时,随着铅粗精中锌回收率的降低,铅回收率也明显降低,可见,此时部分铅、锌并未解离,要想在确保

铅回收率的同时降低铅粗精中的锌含量,应采取铅粗精再磨措施。

2.2.5 铅粗精矿再磨实验 由于该矿石中铅的嵌布粒度细,但磨矿细度太细会导致成本太大,因此考虑直接从铜尾矿选铅,然后将铅粗精进行再磨,铅粗精矿再磨可能提高铅精矿品位^[14, 15]。铅粗精矿再磨精选一次的效果,实验流程见图9,实验结果见图10。

从图10可知,当铅粗精矿再磨细度达到 -0.038 mm 92% 时,铅精矿品位和回收率基本不变,此时,铅粗精再磨精选一次后得到的铅精矿品位为 29.52%,回收率为 73.21%。

2.3 闭路实验

在前述实验的基础上,对铜粗精进行2次精选,铅粗精进行4次精选,锌粗精进行3次精选进

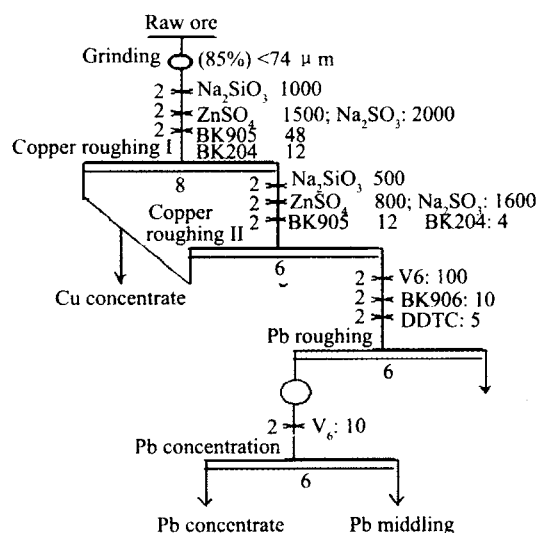


图9 铅粗精再磨磨矿细度实验流程

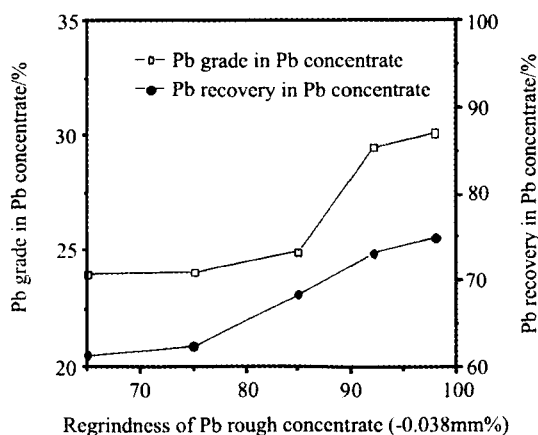
Fig. 9 Flowsheet of Pb rough concentrate regrinding (unmark unit: g·t⁻¹)

图10 铅粗精再磨磨矿细度实验结果

Fig. 10 Result of Pb rough concentrate regrinding

行闭路实验,实验结果见表4。

表4 闭路实验结果

Table 4 Closed-circuit test results

Products	Yield/%	Grade/%			Recovery/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
Cu concentrate	0.90	18.34	6.93	9.83	81.08	2.15	1.82
Pb concentrate	4.18	0.17	58.09	4.93	3.49	83.70	4.24
Zn concentrate	8.23	0.15	1.30	51.96	6.06	3.69	87.89
Tailing	86.69	0.02	0.35	0.34	9.37	10.46	6.06
Raw ore	100.00	0.20	2.90	4.87	100.00	100.00	100.00

3 结 论

1. 添加亚硫酸钠,并且亚硫酸钠和硫酸锌以合适的比例使用,采用新型捕收剂 BK905 和 BK204,能够比较有效地抑制铅、锌,降低铅和锌的上浮量,提高铜产品质量。

2. 将铅粗精矿再磨,有利于铅精矿质量的提高。

3. 采用了更加适合的新型抑制剂 VA_6 , 闭路试验结果为铜精矿品位 18.34%, 回收率 81.08%; 铅精矿品位 58.09%, 铅回收率为 83.70%; 锌精矿品位 51.96%, 锌回收率 87.89%。

参考文献:

- [1] Qian Xin, Zhang Wenbin, Deng Tong, Yang Shunliang. Copper Mineral Dressing [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982. 186.
(钱鑫, 张文彬, 邓彤, 杨顺梁. 铜的选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982. 186.)
- [2] Wen Weilong. Progress of complex copper-lead-zinc sulfides process [J]. Hunan Nonferrous Metals, 1986, (1): 26.
(温蔚龙. 复杂难选铜铅锌硫化矿工艺进展[J]. 湖南有色金属, 1986, (1): 26.)
- [3] Hu Weibo. Flotation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983. 272.
(胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 272.)
- [4] Yang Xiaosheng, He Pingbo, Feng Qiming, Qin Wenqing. Mineral Processing [M]. Changsha: Central South University Press, 2001. 186.
(杨小生, 何平波, 冯其明, 覃文庆. 选矿学[M]. 长沙: 中南大学教材科, 2001. 186.)
- [5] Zhu Yushuang, Zhu Jianguang. The Chemical Theory of the Flotation Reagents [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 305.
(朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996. 305.)
- [6] Wang Dianzuo. The New Progress of the Flotation Theory [M]. Beijing: Science Press, 1992. 1.
(王淀佐. 浮选理论的新进展[M]. 北京: 科学出版社, 1992. 1.)
- [7] Zhang Ziyue. Research on the new flotation reagent system for a Guanxi polymetallic lead-zinc ore [J]. Metal Mine, 2008, (10): 93.
(张自业. 广西某多金属铅锌矿浮选新药剂制度研究[J]. 金属矿山, 2008, (10): 93.)
- [8] Jiang Jin. The separation of complex copper-lead-zinc sulfide ore [J]. Hunan Nonferrous Metals, 1986, (6): 12.
(蒋进. 复杂铜铅锌硫化矿石的分选[J]. 湖南有色金属, 1986, (6): 12.)
- [9] Ou Leming, Liao Qian, Liu Xu. The study on the reasonable ore dressing technology of a copper-lead-zinc ore [A]. Sun Chuanyao, Ao Ning, Liu Yaoqing. The Mineral Processing Technology of Complex and Refractory Ore [C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
(欧乐明, 廖乾, 刘旭. 某铜铅锌矿合理选矿工艺的研究[A]. 孙传尧, 敖宁, 刘耀青. 复杂难处理矿石选矿技术[C]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.)
- [10] Ai Guanghua, Zhou Yuan. Experimental study on new flotation process for fine-disseminated copper-lead-zinc ore [J]. Metal Mine, 2004, (10): 36.
(艾光华, 周源. 细粒嵌布铜铅锌矿石的浮选新工艺试验研究[J]. 金属矿山, 2004, (10): 36.)
- [11] Huang Guangyao, Feng Qiming, Ou Leming, Lu Yiping, Zhang Guofan. Recovery of fine scheelite from flotation tailings by column flotation [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33 (2): 263.
(黄光耀, 冯其明, 欧乐明, 卢毅屏, 张国范. 浮选柱法从浮选尾矿中回收微细粒级白钨矿的研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(2): 263.)
- [12] Li Fangji, Zeng Xinglan. Bastnasite separation process based on size fractions [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27 (4): 482.
(李芳积, 曾兴兰. 氟碳铈矿粗细分选新工艺[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 482.)
- [13] Wang Yun, Zhang Lijun. Experimental study on mineral processing of complex multi-metals Cu-Pb-Zn sulphide ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2007, (6): 1.
(王云, 张丽军. 复杂铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007, (6): 1.)
- [14] Chen Daixiong, Tian Songhe. Experiment study of new technological process on floatation of intricate Cu, Pb and Zn sulphide ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2003, (2): 1.
(陈代雄, 田松鹤. 复杂铜铅锌硫化矿浮选新工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2003, (2): 1.)
- [15] Niu Aisheng. The optimizing study on a lead-zinc mine in Xinjiang [J]. Nonferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23 (4): 30.
(牛埃生. 新疆某地铅锌矿流程优化研究[J]. 有色矿冶, 2007, 23(4): 30.)