

文章编号:1673-9981(2011)04-0253-05

多金属硫化矿的综合回收进展

叶威^{1,2}, 邱显扬¹, 胡真¹, 陈志强¹

1. 广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650;

2. 中南大学, 湖南 长沙 410083

摘要:阐述了近年来多金属硫化矿浮选的新进展,重点介绍了多金属硫化矿浮选的新工艺、新技术及浮选药剂,并进行了讨论和分析。

关键词:多金属硫化矿;浮选;新技术;浮选药剂

中图分类号: TD952

文献标识码: A

近年来随着世界经济的快速增长,有色金属价格普遍大幅走高.随着易采易选矿石的日益减少,原料来源日益趋紧,人们纷纷把目光投向各种难处理矿.如何经济、环保地开发利用这类资源,是当前热门的科研难题.复杂多金属硫化矿分布广泛,对多金属硫化矿进行综合回收,具有重大的意义。

1 浮选工艺流程

根据矿石性质,一般采用浮选方法处理复杂多金属共生硫化矿.其选矿方法大致可以分为优先浮选、等可浮、混合浮选以及部分混合浮选等.优先浮选有利于有用矿物之间、有用矿物与脉石之间的分离,一般来说采用该方法可以获得高质量的精矿.混合浮选或部分混合浮选流程,是多金属硫化矿浮选中常用的流程,适合于有用矿物品位比较低,以及有用矿物呈集合体嵌布的多金属矿石.这种流程是在粗磨条件下,先混合浮选全部或部分有用矿物,从而抛掉大量的脉石,使进入后续作业的矿量大大减少,节约选矿成本,最终再将混合浮选的有用矿物进行分离.李兵容^[1]采用混合浮选分离流程,在原矿铜品位为0.0964%、钼品位为0.0886%的情况下,取得铜精矿品位18.46%、铜回收率83.17%,钼精矿品位49.55%、钼回收率82.25%的选别指标。

由于混合浮选精矿的表面附有大量的捕收剂,这往往会给进一步的分离造成困难.随着选矿技术的进展,出现了等可浮选流程、粗细分选流程、分支串流浮选流程、异步浮选流程以及快速浮选流程,它们均在生产实践中得到应用和发展.江西某难选铜矿石,由于其嵌布粒度复杂,采用等可浮流程,先用优先浮选得到一部分铜精矿,另一部分铜与硫混合浮选后再分离,最终得到铜精矿^[2].快速浮选旨在通过粗选作业实现矿物的早收,从而实现流程的简化^[3].乔宗科^[4]针对某铅锌矿的性质,对原工艺流程进行改造,采用快速浮选流程,该工艺浮选的铅精矿的质量比原工艺流程的有了很大地提高。

浮选过程中,矿物的再磨不仅可以提高单体矿物的解离度,而且还可以改变矿物的表面性质.在再磨过程中添加药剂可有效地改变矿物的表面性质,从而提高有用矿物的品位和回收率.河南某细粒嵌布钼铁矿,采用一段粗磨抛尾、两段再磨、多次精选选钼,取得了良好的选别指标^[5].云南某铅锌硫化矿,在磨矿时添加足量石灰及适量的捕收剂乙硫氮和丁黄药,矿粒一旦产生新鲜表面能立即与药剂作用,很好地改善了分选指标^[6]。

多金属硫化矿的选别除了单一的浮选流程外,还可以根据矿石的性质,选择磁选或重选工艺来处理浮选中的中矿或尾矿,这样往往能取得优于单一

收稿日期:2011-03-20

作者简介:叶威(1986-),男,湖北武汉人,硕士研究生。

浮选指标。张岳^[7]对某金铜矿原有900 t/天选矿厂的工艺流程进行了优化研究,提出将原流程中阶段磨浮工艺简化为一段磨浮工艺,浮选尾矿的再处理采用重选一再磨一浮选代替原单一重选。在原矿金品位为1.12 g/t,铜品位为0.283%的情况下,可获得金品位为32.70 g/t,含铜9.53%的浮选精矿,浮选金作业回收率和铜作业回收率分别达到74.46%和82.56%,全厂金的总回收率可达到82.55%,铜的总回收率可达到84.55%。安庆铜矿生产铜、硫和铁三种精矿产品,其流程为浮选—磁选—浮选,其中铜硫混浮后的尾矿经磁选后再次浮选脱硫后得到铁精矿,铜硫混精分离,分别得到铜精矿和硫精矿^[8]。

随着硫化矿性质日趋复杂,根据矿石性质,灵活运用以上选矿工艺流程或方法,实现矿物的早收、快收,是未来选矿的一大趋势。

2 浮选电化学

经过几十年来大量的理论和应用研究,形成了以电化学条件为控制参数的硫化矿物浮选及分离的理论及工艺。近年来,硫化矿浮选电化学控制策略从二维扩展到三维甚至多维,半导体能带理论、腐蚀电化学理论等应用于硫化矿物电化学浮选中,从矿物表面能态、矿物之间的相互作用解释了硫化矿物浮选电化学过程中的表面电化学反应本质,使电化学控制过程更稳定,理论更趋完善。

2.1 硫化矿浮选电化学研究现状

硫化矿浮选电化学主要研究硫化矿矿浆界面的电化学行为,目前主要在以下几方面进行了研究:氧在浮选中所起的作用,硫化矿表面疏水产物的形式及硫化矿半导体性质对电化学行为的影响^[9-13]。

顾幅华等人^[14]提出原生电位浮选技术,即利用矿浆中固有的电化学行为(氧化—还原反应)引起的电位变化,通过调节传统浮选过程中的影响因素,达到电位调控并改善浮选过程的工艺。该技术是将传统浮选过程中所控制的参数与矿浆的原生电位结合起来,从浮选电化学的角度研究原生电位对浮选过程的影响,并从中寻找各因素之间的最佳匹配方案,从而确立最佳浮选条件。陈建华等人^[15]提出电位调控浮选的能带模型,并指出运用能带模型可以把矿物半导体性质、浮选药剂的电化学性质以及矿浆的

性质等因素联系起来,为电化学浮选研究和实践提供了新方法。欧乐明等人^[16]对黄铜矿的抑制机理进行了研究并认为:要抑制黄铜矿,必须用具有较强的还原能力,以及可以在黄铜矿表面形成亲水层的组合抑制剂,单一抑制剂往往难以同时具备这两种功能。顾幅华等人^[17]研究了方铅矿磨矿体系的表面电学性质及其对浮选的影响,结果表明:方铅矿在瓷介质中研磨,其可浮性比在铁介质中的好;在磨矿过程中,方铅矿与磨矿介质间的机械力过大或磨矿时间过长,均不利于方铅矿的浮选。余润兰等人^[18]用循环伏安法,研究了铁闪锌矿的腐蚀性及其与捕收剂的相互作用,结果表明:低电位时,捕收剂与铁闪锌矿发生化学吸附,未见捕收剂二聚物分子在矿物电极表面吸附;在高电位时,捕收剂盐不能在矿物电极表面稳定存在。张芹等人^[19]对铁闪锌矿的浮选行为及其表面吸附的机理进行了研究,研究结果表明:在无捕收剂时,铁闪锌矿只能在酸性条件下可浮,且添加的硫酸铜不能起到活化的效果;以乙黄药为捕收剂时,铁闪锌矿也只能在酸性条件下可浮,加入的硫酸铜可大大地改善其浮选效果;铁闪锌矿与乙黄药作用后表面生成物为乙黄原酸锌,但当有硫酸铜存在时,其表面产物为黄原酸与铜的化合物。

2.2 浮选电化学在实际中的应用

覃文庆等人^[20]对硫诱导浮选与常规捕收剂浮选相结合的微量捕收剂新工艺进行了研究,并将该工艺应用到湖北某硫化铜矿的生产实践中,取得了较好的选别指标。蒙古额尔登特铜矿通过电化学的一系列调控,提高了选矿厂的综合生产指标^[21]。安庆铜矿的浮选试验结果表明,通过用电化学调整剂对矿浆进行电化学调控,捕收剂的用量可减少80%,且对铜硫分离有较高的选择性^[22]。罗仙平等^[23]通过电位调控对某铜铅锌多金属硫化矿进行浮选试验,不仅回收了常规浮选难以回收的铜,而且铅锌精矿品位及回收率都得到大幅度地提高。锡铁山铅锌矿通过调控原生电位,浮选新工艺与原工艺比较,结果显示:新工艺不仅优化了选矿流程、药剂制度,而且选别指标也有所提高^[24]。

3 浮选药剂

近年来随着矿业的发展,矿石产量的增加和资源的贫杂化,使有色金属硫化矿的浮选药剂及抑制

剂的研究有了长足的进步,研发出很多新型的高效、无毒的药剂,并成功地应用于生产实践中。

3.1 捕收剂

陈玉平等人^[25]用 MA 作为捕收剂,对云南蒙自白牛厂铅锌矿石进行了提高浮选指标的研究。结果表明,高效捕收剂 MA 捕收能力强、选择性好,试验和现场指标均表明,MA 与乙硫氮混合使用,可以明显提高铅锌的品位和回收率。选用中南大学研制的 IOETCT 药剂浮选硫化矿,其选择性不仅优于丁基黄药,而且在矿浆 pH=8.5 时就能实现铜硫分离,从而大大地降低了石灰的用量^[26]。李松春等人^[27]对某大型铜铅锌多金属硫化矿选矿生产工艺流程进行了局部改进。在流程局部改造的同时,用 KM-109 捕收剂替代丁基黄药,将其用于混合精矿精选作业及铜、铅、锌分离作业中,铅锌混合精矿品位提高了 6.58%,回收率提高了 9.41%,铜回收率提高了 1.72%,伴生金、银回收率均明显地提高。BK301C, BK330B 和 BK988 是北京矿冶研究总院针对不同类型铜钼矿开发的高效选择性捕收剂,其中 BK301C 能强化煤油对辉钼矿的捕收作用,同时对硫化矿亦有较好的捕收作用,能综合回收铜矿物。安徽某铜钼矿采用铜钼混浮、粗精矿经一段再磨后进行铜钼分离、八次精选的工艺流程,该流程用煤油作捕收剂, BK301C 作辅助捕收剂,从含钼 0.096% 的给矿,获得含钼 50.67% 和回收率 90.26% 的钼精矿^[28]。新宁某铋矿选用 NN+25 号黑药浮选铋,可从含铋 2.71% 的给矿,得到铋品位为 48.26%、回收率为 77.38% 的铋精矿^[29]。

皇甫明柱等人^[30]对云南某大型铅锌矿低品位氧化带的矿石进行了选矿试验研究,试验采用新型 KZF 胺类捕收剂浮选锌的工艺流程,取得了铅品位为 39.92%、铅回收率为 61.31% 的铅精矿,以及锌品位为 37.03%、锌回收率为 67.29% 的锌精矿。试验结果显示, KZF 作为一种新型胺类捕收剂,具有选择性好、适应性强等特点,对氧化锌矿物有很好的捕收效果。梁友伟^[31]根据某铅锌矿石中磁黄铁矿含量高、铅锌矿物嵌布关系密切、交代结构突出等特点,用自行研制的 EML3 和 EML6 做捕收剂,取得了铅精矿含铅 59.38%、含锌 3.45% 及铅回收率 77.07%,锌精矿含锌 43.20%、含铅 2.43% 及锌回收率 74.61% 的试验指标。杨久流等人^[32]对某锌铁多金属矿石进行了系统的工艺参数优化试验研究。

结果表明,新型捕收剂 ZC 对闪锌矿具有较好的选择性和很强的捕收能力,经过优化操作条件,采用浮选—磁选联合工艺,闭路试验获得了含银和铟的锌精矿。其中锌的品位为 59.19%,锌的回收率为 98.06%;银和铟的品位分别为 339 g/t 和 122 g/t,回收率为 96.28% 和 71.32%;铁精矿的铁品位为 65.30%,铁的回收率为 66.62%。王仁东等人^[33]对某难选氧化锌矿石进行了工业试验,研究结果表明:新型药剂 PR-2000 可作为氧化锌矿物的捕收剂,最终获得锌回收率为 74.31%,锌品位为 25.59% 的锌精矿。

3.2 抑制剂

林美群等人^[34]针对某铅锌硫化矿嵌布粒度细微、伴生关系复杂的特点,用 DZ 抑制锌矿物,成功地实现了铅和锌的有效分离,通过实验室闭路试验,获得了含铅 56.25%,含锌 3.64% 和铅回收率 93.36% 的铅精矿,以及含锌 48.56%,含铅 1.42% 和锌回收率 88.63% 的锌精矿。

DP-1, DP-2 和 DP-3 是新型铜硫抑制剂,其中 DP-1 的成分为有机醌和过氧化乙酸类、DP-2 为过硫酸盐类、DP-3 为次氯酸盐类,试验和工业生产结果表明,它们都是铜硫分离的有效抑制剂,在低碱度、无石灰的条件下均能实现铜硫分离,并且取得良好的选别指标^[35]。一些用于复杂硫化矿的特效有机抑制剂,它们往往包含 SO_3M , $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 或 1~4 个 $-\text{SH}$ 等基团,这类特效抑制剂可用来抑制黄铁矿、磁黄铁矿及黄铜矿,并且用量少、效果好^[36]。DS 抑制剂被证实是铅锌分离中抑制铁、锌矿物的一种有效的新型抑制剂^[37]。

GZT 抑制剂是广西大学研制的新型抑制剂,其能抑制铅铋精矿中的杂质,提高铅铋精矿的品位。小型试验和工业试验结果表明, GZT 是一种有效的硫化矿选择性抑制剂。工业试验中长坡选矿厂选用了 GZT,该厂的铅铋精矿品位提高了 9.61%,同时铅铋精矿中的锌含量降低了 2.79%,铅和铋回收率分别提高了 4.75% 和 4.19%^[38]。用糊精作抑制剂来抑制黄铁矿、硝酸铅作活化剂、乙硫氮与丁基铵黑药混用作捕收剂,采用一次粗选、三次扫选、四次精选的闭路试验流程,对陕西商南某铋矿进行铋硫分离回收铋的浮选试验,试验结果表明,糊精对黄铁矿有良好的抑制效果,可从含铋 1.76% 的给矿,得到含铋 51.76%、回收率为 76.08% 的铋精矿^[39]。

4 结 语

多金属硫化矿的选矿工艺有很多种,应该根据每个矿石的特点制定工艺流程,选择合适的药剂.在有色金属硫化矿资源日益趋于枯竭的今天,加强浮选理论研究、开发出高效的浮选新工艺、新药剂仍是多金属硫化矿选矿研究的重点和发展方向.

参考文献:

- [1] 李兵容,赵华伦,邱允武,等.西藏某铜铅矿浮选工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2010(3):5-8.
- [2] 艾光华,周源,魏宗武.提高某难选铜矿石回收率的选矿新工艺研究[J].金属矿山,2008(11):46-48.
- [3] 朱穗玲,吴熙群,李成必.快速浮选新工艺的研究与应用[J].有色金属:选矿部分,2003(6):1-5.
- [4] 乔万科.提高某铅锌矿铅精矿质量的研究[J].有色金属:选矿部分,2008(1):4-6.
- [5] 周少珍.细粒嵌布铅铁型矿石选矿新工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2010(2):22-25.
- [6] 黄红军.云南某铅锌硫化矿浮选新工艺的研究[J].矿产综合利用,2008(1):3-6.
- [7] 张岳.某金铜矿选矿工艺优化研究[J].金属矿山,2009(4):56-59.
- [8] 李安全.含磁黄铁矿铜矿的硫铁分选实践探索[J].有色金属:选矿部分,1999(4):19-23.
- [9] 孙伟.高碱石灰介质中电位调控浮选技术原理与应用[D].长沙:中南大学,2001:2-3.
- [10] 张芹.铅锑锌铁硫化矿电化学浮选行为及表面吸附的研究[D].长沙:中南大学,2004:5-7.
- [11] 胡庆春.方铅矿一毒砂浮选分离的电化学[D].长沙:中南大学,1988.
- [12] 王云楚.黄铜矿一黄铁矿诱导浮选研究[D].长沙:中南大学,1989.
- [13] 赵军伟,姚卫红,王虎.硫化矿浮选研究现状[J].矿产保护与利用,2003(4):32-36.
- [14] 顾帼华,王淀佐,刘如意.硫化矿电位调控浮选及原生电位浮选技术[J].有色金属:选矿部分,2000(2):18-21.
- [15] 陈建华,冯其明,卢毅屏.电化学调控浮选能带模型及应用(I)—半导体能带理论及模型[J].矿产保护与利用,2003(8):240-244.
- [16] 欧乐明,冯其明,卢毅屏,等.浮选过程中黄铜矿抑制的电化学研究[J].矿冶工程,1999(3):34-36.
- [17] 顾帼华,钟素姣.方铅矿磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响[J].中南大学学报,2008(1):54-58.
- [18] 余润兰,胡岳华,邱冠周.用循环伏安法研究脆硫锑铅矿与捕收剂的作用机理[J].中南大学学报,2004(2):201-205.
- [19] 张芹,胡岳华,徐兢,等.铁闪锌矿无捕收剂浮选研究[J].有色金属:选矿部分,2005(5):19-21.
- [20] 覃文庆,邱冠周,李泊淡,等.某硫化铜矿浮选新工艺的研究[J].矿产综合利用,1995(4):1-3.
- [21] 孙传尧,王福良,师建忠.蒙古额尔登特铜矿的电化学控制浮选研究与实践[J].矿冶,2001(1):20-26.
- [22] 黄和平,邱波,张治.安庆铜矿电化学调控浮选探索[J].矿冶工程,2005(4):36-38.
- [23] 罗仙平,王淀佐,孙体昌,等.某铜铅锌多金属硫化矿电位调控浮选试验研究[J].金属矿山,2006(6):30-34.
- [24] 云霞,马铜林.原生电位调控浮选新工艺在锡铁山铅锌矿的应用[J].甘肃冶金,2009(4):107-108.
- [25] 陈玉平,曾科,何名飞.使用捕收剂提高自牛厂铅锌矿浮选指标的研究[J].矿冶工程,2009(5):43-45.
- [26] 朱建光,朱一民.2009年浮选药剂进展[J].有色金属:选矿部分,2010(3):48-56.
- [27] 李春松,杨新华,陈福亮.KM-109用于某铜铅锌多金属复杂硫化矿的浮选试验研究[J].有色金属:选矿部分,2009(5):51-54.
- [28] 叶力佳.安徽某低品位铜铅矿石的选矿试验研究[J].有色金属:选矿部分,2009(1):4-7.
- [29] 代奕华,王全亮,周虎强.湖南新宁某锑矿浮选工艺研究[J].湖南有色金属,2009(4):16-18.
- [30] 皇甫明柱,王宏菊,刘全军.云南某低品位氧化铅锌矿石选矿试验研究[J].金属矿山,2009(8):49-79.
- [31] 梁友伟.某难选铅锌矿石浮选分离试验研究[J].矿产综合利用,2008(3):3-8.
- [32] 杨久流,王学军.某锌铁多金属矿石选矿工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2008(5):8-10.
- [33] 王仁东,杨小峰,邓毅,等.氧化锌矿全泥浮选新药剂工业试验研究[J].有色金属:选矿部分,2008(3):46-48.
- [34] 林美群,魏宗武,陈建华,等.新型抑制剂DZ在铅锌分离中的试验研究[J].矿产保护与利用,2008(1):30-32.
- [35] 乔宗科.提高某铅锌矿铅精矿质量的研究[J].有色金属:选矿部分,2008(1):4-6.
- [36] 胡岳华,孙伟,刘润清.复杂硫化矿中的特效抑制剂的应用:中国,200710035517[P].2008-08-27.
- [37] 龙秋容,陈建华,李玉琼,等.用新型抑制剂提高长坡选厂铅锑精矿品位[J].金属矿山,2009(4):50-52.
- [38] 詹信顺,钟宏,刘广义.低碱度铜硫分离高效抑制剂的研究[J].有色金属:选矿部分,2009(2):36-40.
- [39] 孙阳,王红梅,李素玮,等.陕西商南某锑矿试验研究[J].矿产综合利用,2009(4):11-13.

Development of comprehensive recovery technology for polymetallic sulphide ores

YE Wei^{1,2}, QIU Xianyang¹, HU Zhen¹, CHEN Zhiqiang¹

1. Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China; 2. Central South University, Hunan, Changsha 410083, China

Abstract: This paper discusses the recent developments of flotation technology for polymetallic sulfide ores. And new technology and process as well as flotation agent are discussed and analyzed.

Key words: polymetallic sulphide ores; flotation; new technology; flotation agent

《铜业工程》征订启事

《铜业工程》刊号:ISSN1009-3842, CN36-1237/TF; 广告许可证号:3606214701058。

《铜业工程》期刊为全国有色金属行业优秀期刊,中国核心期刊(遴选)数据库收录期刊,中国期刊全文数据库(CJFD)收录期刊,中国学术期刊综合评价数据库(CAJCED)统计源期刊,《中国期刊网》全文收录期刊,“万方数据库”全文收录期刊,《中文科技期刊》数据库(全文版)收录期刊,《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊。

办刊宗旨:推广铜工业技术,开展铜技术理论研究,交流国内成功经验,传递国际铜发展信息。

着重报道:铜企业的采矿、选矿、冶金、分析化验、材料加工、机电、工业建筑、自动化、节能、环保、企业管理和资源综合利用等方面的科研成果、学术论文和综合评述,并侧重报道国内外铜工业生产的建设成就、科技动态、市场信息、新知识、新技术、新观点等。

请您投稿,请您订阅,请您刊登广告

刊登广告请直接与本编辑部联系。

本刊为双月刊,每年6期,每本订购价15元,全年价90元(含邮资)。

本刊征订业务已委托天津联合征订服务部办理,需订阅《铜业工程》请直接与该部联系。

天津联合征订服务部联系方式:

通信地址:天津市卫津南路李七庄邮局9801信箱,邮编:300381

办公地址:天津市大寺泉集北里别墅17号,邮编:300385

电 话:022-23973378, 022-23962479, 传真:022-23973378

网 址:www.lhzd.com; Email:lhzd@public.tpt.tj.cn, wms@lhzd.com

《铜业工程》编辑部联系方式:

通信地址:江西省贵溪市冶金大道江西铜业集团公司, 邮政编码:335424

联系电话:0701-3777132, E-mail:tygc@chinajournal.net.cn