

我国铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究现状

Research Status of Mineral Process Technology of Copper-lead-zinc
Polymetallic Sulfide Ore in China

孙明俊(中国恩菲工程技术有限公司,北京 100038)

摘要:铜铅锌多金属硫化矿是重要的有色矿产资源,该类资源矿石性质多样,选矿工艺流程复杂多变。本文对我国目前常见的铜铅锌多金属矿选矿工艺流程和浮选药剂进行总结,并分析了其未来发展方向。

关键词:铜铅锌硫化矿;选矿工艺;浮选药剂

中图分类号:TD952

文献标志码:A

文章编号:1672-609X(2022)01-0098-03

Abstract: Copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore is an important non-ferrous mineral resource. The type of mineral resource has various properties and the mineral process flowsheets are complex and diversified. This paper summarizes the currently common copper-lead-zinc polymetallic ore mineral process flowsheets and flotation reagents used in China, and analyzes their future development direction.

Key words: copper-lead-zinc sulfide ore; mineral process flowsheets; flotation reagents

1 前言

铜铅锌多金属硫化矿作为重要的有色金属矿产资源在国民经济中具有重要作用,广泛应用于冶金工业、机械工业、电气工业、军事工业、化学工业、轻工业和医药业等领域。该类资源矿石性质复杂,铜、铅、锌、硫、铁等元素含量差别较大,目的矿物嵌布关系多变,选矿工艺十分复杂^[1]。不同选矿工艺又对应了大量不同性质和功能的选矿药剂。本文从选矿原则工艺流程、常用药剂2个方面对我国铜铅锌多金属硫化矿的选矿研究进行总结分析,并尝试分析该类资源选矿未来的发展方向。

2 选矿工艺流程

根据矿石性质,铜铅锌多金属硫化矿可以有优先浮选、混合浮选、部分混合浮选以及其他浮选流程。根据矿石中的含硫量及是否需要产生硫精矿产品,浮选流程会更加复杂,但当矿石中含有较多的磁黄铁矿时会有磁浮联合工艺。

2.1 优先浮选流程

优先浮选流程是按照矿石中铜、铅、锌等硫化矿物的可浮性,依次将各矿物浮选出来,分别得到单独

精矿的一类流程。该流程一般适用于矿石性质简单、原矿品位较高、目的矿物嵌布关系并不紧密的矿石。但该工艺也有流程较长、回水系统复杂等缺点。

刘豹^[2]研究辽宁某铜铅锌多金属硫化矿石选矿工艺时,采用控制电位的方法进行铜铅锌优先浮选流程,在电位约 -35 mV 、 $\text{pH}=9.1$ 条件下,以SN-9[#]组合苯胺黑药为捕收剂、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{ZnSO}_4 + \text{CMC}$ 为铅锌及脉石矿物的抑制剂优先选铜,然后在电位为 -225.6 mV 、 $\text{pH}=11.4$ 条件下,仍以SN-9[#]组合苯胺黑药为捕收剂浮选铅,选铅尾矿活化后选锌,铜、铅、锌均获得较好的品位和回收率效果。

2.2 全混合浮选流程

全混合浮选流程是将铜、铅及锌矿物全部浮选为混合精矿,再对混合精矿进行铜铅锌分离。此种方法适用于铜铅锌含量较少、嵌布关系紧密的矿石。但铜铅锌混合精矿进行铜、铅、锌分离难度较大,各产品元素互含较高,现场实际应用较少。由于混合精矿浮选分离难度较大,也有采用化学方法分离混合精矿。

刘建华^[3]研究的福建某铜铅锌矿的铜、铅、锌含量较低,且交代频繁、嵌布复杂,分选难度大,最后采用“铜铅锌全混合浮选—粗精矿铜铅部分混合浮选—铜铅分离”的工艺流程。该工艺以氧化钙和碳酸钠抑制硫化铁矿物,硫化钠和硫酸锌抑制闪锌矿, $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{CMC} + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 的组合抑制方铅矿,实现了铜、铅、锌硫化矿的分离。

[作者简介] 孙明俊(1985-),男,吉林珲春人,高级工程师,硕士,从事选矿工程咨询设计和项目管理工作。

[引用格式] 孙明俊.我国铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究现状[J].中国矿山工程,2022,51(1):98-100.

常胜^[4]研究沙布楞山矿区铜、铅、锌多金属硫化矿时发现该矿物以包体形式存在为主,粒度细,选矿难度大。通过工艺流程对比试验,最终确定采用全浮选工艺得到铜、铅、锌混合精矿后进行化学选矿分离,即将全混合精矿进行硫酸化焙烧,焙砂用稀硫酸浸出,浸出液硫化沉淀铜、锌,浸渣用氯化钠浸出后再用硫化钠溶液硫化沉铅。

2.3 部分混合浮选流程

此种工艺通常情况下是将铜矿物与铅矿物混合浮选形成铜铅混合精矿再进行铜铅分离,浮选尾矿再选锌。此种工艺适用性较好、流程结构较短,但是该工艺获得的混合精矿进行铜铅分离有一定难度。

常宝乾^[5]研究某复杂铜铅锌矿时发现,该矿石性质铜、铅、硫共生密切,三种矿物可浮性相近,故采用部分混合浮选,优先浮铜、铅、硫,浮选尾矿活化锌再选锌,混合精矿再磨后先脱硫,铜、铅混合精矿通过活性炭脱药再进行铜、铅分离工艺流程。

邱廷省^[6]研究江西某铜铅锌多金属硫化矿浮选工艺时发现该矿石中有用矿物种类多、结构构造复杂、嵌布粒度细、分选难度极大。针对该矿石特点,研究人员采用铜铅混合浮选—铜铅分离—尾矿选锌的工艺流程。该流程采用25#黑药、丁铵黑药和乙黄药作为铜铅混选的捕收剂,重铬酸钾作为铜铅分离的抑制剂。

叶岳华^[7]研究某复杂铜铅锌多金属矿浮选工艺时发现该矿石嵌布粒度细,互相交代关系复杂,在浮选分离过程中互含严重,最后确定采用铜铅优先混合浮选—铜铅分离—铜铅浮选尾矿选锌的原则工艺流程。该工艺采用选择性药剂BKW和BKN组合,作为铜铅优先浮选的捕收剂,铜铅分离采用新型抑制剂BK503抑铜浮铅,分别获得较好的铜、铅、锌产品。

2.4 其他浮选工艺流程

由于铜铅锌矿石性质的复杂性以及各矿山实际的产品需求不同,选矿从业者总结出多种多样的选矿流程。

李娟^[8]对白银小铁山铜铅锌硫多金属矿进行了选矿工艺研究,在大量探索试验的基础上,结合近年复杂铜铅锌多金属矿选矿技术的创新,制定了优先浮选铜—铅锌硫混浮—铅锌与硫分离的工艺流程,采用BP作为铜捕收剂,铅锌硫混浮后采用石灰作为硫抑制剂,得到铅锌混合精矿和硫精矿。

李荣改^[9]对某铜铅锌矿进行选矿工艺研究,发现该矿物形态复杂多样,嵌布粒度极不均匀的特点,

部分闪锌矿和方铅矿、黝铜矿相互包裹或连生。最终采用优先浮选铜—铜浮选尾矿选铅锌部分混合浮选—再选锌的工艺流程。该工艺在铜浮选时添加了YK3-09(一种有机抑制剂)作为方铅矿抑制剂,YK1-11作为铜矿物捕收剂。

陈代雄^[10]在吸收优先浮选和混合浮选工艺优点的基础上,紧密结合矿石特性,最后确定采用部分优先浮选新工艺处理某复杂铜铅锌矿石,既铜部分优先浮选—铜铅混合浮选再分离—浮选尾矿选锌流程,该流程中采用PB作为铜矿物部分优先浮选捕收剂,采用CNAS作为铜铅分离时铅抑制剂。部分优先浮选新工艺比优先浮选工艺选矿指标有了一定提高。

徐飞飞^[11]对河南某铜铅锌多金属硫化矿进行浮选试验研究,该矿属于典型的易选难分离矿石,次生硫化铜和结合氧化铜含量占高,且闪锌矿与黄铜矿间形成极难解离的固溶体结构,浮选合格铜精矿难以实现。经过原则流程对比选择后,确定采用铅锌混合浮选—混选尾矿选锌的流程,可产出铅锌混合精矿、锌精矿两种合格产品。

2.5 磁浮联合流程

某些铜铅锌矿石磁黄铁矿含量较高,对铜铅锌硫化矿的浮选产生了较大的影响,一般采用磁选的方法去除磁黄铁矿,从而优化铜铅锌硫化矿浮选环境。磁选的工艺流程位置灵活多变,视矿石具体性质而定,可以放在整个浮选工艺之前,也可以放在硫化锌浮选之前,也可以用于锌精矿除硫。

张添钧^[12]对某高磁黄铁矿铜铅锌矿进行了选矿试验研究,该矿有用矿物嵌布关系复杂,不同种类矿石之间相互侵蚀包含,同时大量的可浮性极好的磁黄铁矿对浮选产品造成不利影响。通过研究,最后确定了预先磁选脱硫—优先浮铜—铜硫分离—铜尾矿浮铅—铅尾矿活化浮锌的工艺流程。

罗仙平^[13]对安徽某铜铅锌多金属硫化矿进行了选矿工艺研究,该矿石中部分硫矿物以磁黄铁矿的形式存在,且铁闪锌矿和磁黄铁矿致密连生,嵌布特征复杂。针对此矿石特点,研究人员在“铜铅锌优先浮选”工艺流程的基础上,结合锌硫磁选分离工艺,不仅回收了铜铅锌,而且实现了锌硫有效分离。

陈代雄^[14]对高硫复杂难选铜铅锌选矿工艺流程进行试验研究,试验依据高硫复杂铜铅锌矿的特点,采用磁选—浮选联合工艺流程。首先磁选脱除磁黄铁矿,消除其对后续浮选的影响,应用优先浮选流程,优先浮选铜精矿进行铜硫分离,铜与铅锌分离

采用高效抑制剂实现无氰无铬清洁分离工艺。

3 浮选药剂

铜铅锌硫化矿的浮选药剂涉及面广,每个环节采用的药剂都可以拿出来详细论述。本文重点介绍铜铅锌硫化矿的药剂使用现状。

3.1 捕收剂

铜铅锌硫化矿的捕收剂研究主要集中在硫化铜和硫化铅的捕收剂,其主要研究向混合用药和高选择性的捕收剂方向发展。硫化铜矿捕收剂以硫氨酯类为代表,选择性好,对铜捕收能力较强,且化学性质稳定,同时也兼具起泡性能。研究人员开发出许多复配捕收剂(如黄药双酯与丁铵黑药组合、乙硫氨酯与巯基硫氨酯组合、烷基黄原酸丙腈酯和黄药双酯组合)作为硫化铜的捕收剂。硫化铅矿采用的捕收剂主要有黑药类(如苯胺黑药、丁铵黑药、25#黑药)、黄药类及其衍生物等(如乙黄药、乙硫氮、酯-114)。

3.2 抑制剂

铜铅锌硫化矿浮选过程中最常见和最重要的抑制剂研究主要集中在黄铁矿、硫化锌和铜铅分离的抑制剂上。黄铁矿的抑制剂目前仍以氧化钙为主,虽然有不少研究采用无机氧化还原剂(漂白粉、亚硫酸盐等)、有机抑制剂(腐殖酸钠、淀粉等)或者多种药剂组合使用抑制黄铁矿,但这些药剂作用效果和经济成本都远高于氧化钙;硫化锌的抑制剂目前仍以硫酸锌为主,常见辅以亚硫酸钠或者碳酸钠组合使用;铜铅分离的抑制剂又可以分为铜抑制剂和铅抑制剂,抑铅浮铜多采用重铬酸盐法、亚硫酸盐法、水玻璃法、有机抑制剂法以及上述药剂组合使用的组合药剂法,抑铜浮铅主要采用巯基乙酸钠法、氰化物法等。由于重铬酸钾、氰化钠对环境危害较大,现场使用逐渐减少。

4 未来发展方向

(1)选冶联合,从整条产业链出发,综合考虑产品方案和技术路线。比如矿石选矿难度较大,可采用全浮选工艺得到铜、铅、锌混合精矿后进行化学分离。不仅如此,考虑到冶炼工艺技术的迭代更新,可以灵活改变产品形式,无需追求极致的选矿分离效果。在某些情况下,选冶联合短流程工艺可以提高资源利用效率,是一个重要的发展方向。

(2)选矿药剂分子设计与绿色合成。目前,众多研究学者依据相关理论和计算软件进行了大量的选矿药剂设计与合成工作。药剂性能研究以及药剂

与矿物表面作用机理研究都有了较大进展。未来,硫化铜和硫化铅的高效选择性捕收剂、铜铅混合精矿绿色高效分离药剂都可能通过相关理论计算而得到相应发展。

(3)选矿工艺流程将更加多样化。随着优质矿石资源量逐渐减少,矿石性质复杂程度增加,尤其是高硫复杂铜铅锌矿的开发利用,选矿工艺流程将更加多样化。因地制宜、因势利导、灵活多变是复杂铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺流程的重要特点。

[参考文献]

- [1] 杨林,张锦仙,阚赛琼. 铜铅锌多金属硫化矿浮选研究现状及铜铅无毒分离试验研究[J]. 云南冶金,2018,47(4):11-16.
- [2] 刘豹,郝良影,李强,等. 辽宁某铜铅锌硫化矿石电位调控优先浮选试验[J]. 金属矿山,2016(3):82-85.
- [3] 刘建华,刘述忠. 福建某难选铜铅锌多金属矿石浮选研究[J]. 有色金属(选矿部分),2017(4):11-16.
- [4] 常胜. 低品位铜、铅、锌多金属硫化矿选矿工艺探究[J]. 矿冶,2017,26(5):5-10.
- [5] 常宝乾,张世银,李天恩. 复杂难选铜铅锌银多金属硫化矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2010(1):15-19.
- [6] 邱廷省,吴昊,严华山,等. 江西某铜铅锌多金属硫化矿浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2016(4):5-10,16.
- [7] 叶岳华,王立刚,李成必. 某复杂铜铅锌多金属矿浮选分离技术研究[J]. 有色金属(选矿部分),2017(2):9-14.
- [8] 李娟. 白银小铁山铜铅锌硫多金属矿提高铜回收率浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2012(4):28-32.
- [9] 李荣改,宋翔宇,张雨田,等. 复杂铜铅锌多金属矿的选矿工艺试验研究[J]. 矿冶工程,2012,32(1):42-45,49.
- [10] 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):1-5.
- [11] 徐飞飞. 河南某铜铅锌多金属硫化矿浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2019(4):52-57,74.
- [12] 张添钧. 某高磁黄铁矿铜铅锌矿选矿分离试验研究[J]. 四川有色金属,2016(2):14-17,21.
- [13] 罗仙平,高莉,马鹏飞,等. 安徽某铜铅锌多金属硫化矿选矿工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分),2014(5):11-16,34.
- [14] 陈代雄,杨建文,李晓东. 高硫复杂难选铜铅锌选矿工艺流程试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2011(1):1-5.