

青海某复杂铜铅锌矿选矿试验研究

Metallurgical Testwork of a Complex Cu-Pb-Zn Ore from Qinghai

刘志国¹, 张宇², 康金星¹, 王亚运¹, 王鑫¹

(1. 中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038; 2. 青海鸿鑫矿业有限公司, 青海 格尔木 816099)

摘要:青海某多金属矿含铜0.061%、含铅1.04%、含锌3.03%、含铁32.76%,矿物组成复杂,含有方铅矿、闪锌矿、磁铁矿、磁黄铁矿等多种矿物,综合利用难度较高。针对该矿石性质,本文采用铜铅混合浮选-磁选-磁选精矿脱硫-磁选尾矿选锌的工艺流程,达到了矿石各组分综合利用的目的。在实验室条件下,可以获得铜品位为2.19%、铜回收率为46.16%、铅品位为60.72%、铅回收率为90.98%的铜铅混合精矿,锌品位为45.16%、锌回收率为88.94%的锌精矿,以及铁品位为66.35%、含硫0.10%的铁精矿。

关键词:硫化铜铅锌矿; 多金属矿; 磁精矿脱硫; 综合利用

中图分类号: TD952 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-609X(2022)05-0075-07

Abstract: A polymetallic ore occurring in Qinghai grades 0.061% Cu, 1.04% Pb, 3.03% Zn and 32.76% Fe, and contains multiple minerals, including galena, sphalerite, magnetite, pyrrhotite, etc. The comprehensive utilization of these minerals is of high difficult. Considering the properties of the ore, the process flow of Cu-Pb bulk flotation - magnetic separation - magnetic concentrate desulfurization - Zn separation from magnetic tailings was adopted, achieving the comprehensive utilization of each composition of the ore. Under laboratory conditions, the Cu-Pb bulk concentrate grading 2.19% Cu and 60.72% Pb, with Cu and Pb recovery respectively as 46.16% and 90.98%, the Zn concentrate grading 45.16% Zn with Zn recovery of 88.94%, and the Fe concentrate grading 66.35% Fe and 0.10% S can be obtained.

Key words: Cu-Pb-Zn sulfide ore; polymetallic ore; magnetic concentrate desulfurization; comprehensive utilization

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。该类矿石一般组分复杂,除硫化铜、锌、闪锌矿之外,还会含有黄铁矿、磁黄铁矿、磁铁矿等多种矿物,成为典型的难选多金属硫化矿^[1-4]。由于矿石性质复杂,该类型矿石选别工艺多种多样,需针对矿石性质制定适宜的选矿工艺^[5-8],比如铜铅混选再分离-锌浮选-硫浮选工艺、铜铅锌依次优先浮选工艺、铜铅混选-锌硫混选工艺等多种流程。另外,当矿石中含有较多的磁黄铁矿时会有磁浮联合工艺,且磁选在流程中的位置复杂多样。

青海某铅锌矿含有黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄

铁矿、磁铁矿以及磁黄铁矿等多种矿物,矿物种类较为复杂。经过系统的矿石性质分析,本文针对性的提出了铜铅混合浮选-磁选-磁选精矿脱硫-磁选尾矿选锌的选矿原则流程,并通过系统的条件试验研究,定制出适宜的药剂制度,达到了该类矿石各组分综合回收的目的,可为该类型矿石开发利用提供工艺借鉴。

2 试样性质

试验样品为中国青海省某地铅锌多金属矿,以下简称试样。试样的化学多元素分析,结果见表1。

由表1可知,矿石中有价元素种类多,以铅、锌、铁为主,伴生有价元素为银、铜,可综合回收。造岩组分以CaO为主,其次为SiO₂、Al₂O₃及少量MgO。

将试样加工成粒度均小于0.074 mm的综合样,进行铅、锌、铁的化学物相分析,结果见表2~表4。试样主要矿物组成及成分分析结果见表5。

由表5可知,试样中所含矿物种类较多,其中具有较高回收价值的矿物为方铅矿、闪锌矿、磁铁矿,少量的黄铜矿以及含银矿物可随方铅矿综合回收。

[作者简介] 刘志国(1989-),男,高级工程师,博士,主要从事复杂矿石资源综合利用技术研究。

[引用格式] 刘志国,张宇,康金星,等. 青海某复杂铜铅锌矿选矿试验研究[J]. 中国矿山工程,2022,51(5):75-81.

表1 试样的化学多元素分析结果

单位: %

S	Fe	Cu	Pb	Zn	Ag	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	C
4.02	32.76	0.061	1.04	3.03	7.79	14.56	1.08	20.52	1.03	0.66	1.24

表2 试样铅的化学物相分析

相别	氧化铅	硫化铅	合计
铅分布率/%	3.59	96.41	100.00

表3 矿石中锌的化学物相分析

相别	氧化锌	硫化锌	合计
锌分布率/%	3.21	96.79	100.00

表4 矿石中铁的化学物相分析

相别	磁铁矿	赤铁矿褐铁矿	钛铁矿	磁性硫化铁	非磁性硫化铁	碳酸铁	硅酸铁	合计
铁分布率/%	21.89	2.02	0.03	5.16	3.51	1.92	65.47	100.00

表5 试样的矿物组成及相对含量

矿物组成	相对含量/%	矿物组成	相对含量/%
闪锌矿	5.45	黑柱石	40.45
方铅矿	1.21	钙铁辉石	11.36
辉铋铅矿	0.045	斜方铁辉石	3.81
黄铜矿	0.15	蔷薇辉石	0.19
黄铁矿	1.20	钙铁榴石	2.24
磁黄铁矿	2.65	钙铝榴石	2.19
磁铁矿	9.96	透闪石	0.94
赤、褐铁矿	0.96	绿帘石	0.12
菱铁矿	1.30	方解石	8.67
石英	4.80	其它矿物	2.31
辉银矿	微量	合计	100.00

流程。

4 条件试验

4.1 磨矿细度试验

试验流程如图1所示,试验结果见表6。

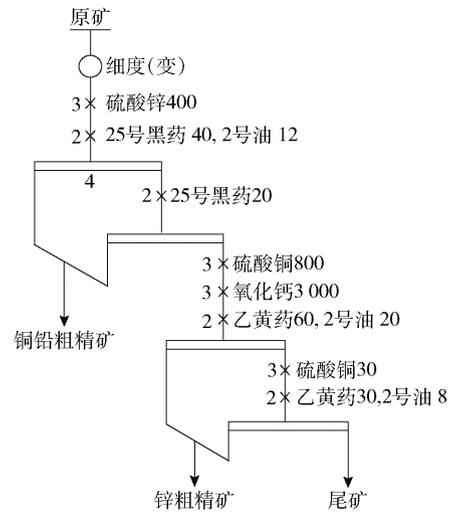


图1 磨矿细度探索试验流程(单位:g/t)

3 选矿原则流程

对于选矿原则流程的制定主要考虑到以下几点:(1)由于矿石中的铜含量较低,考虑将硫化铜和硫化铅进行混合浮选,混合浮选所得精矿后续可进行铜铅分离相关研究。(2)磁黄铁矿对铁闪锌矿的浮选有一定的不利影响,因此在锌浮选之前进行磁选,降低磁黄铁矿对锌浮选的影响。(3)矿石中的磁性矿物除磁铁矿之外还含有磁黄铁矿,磁铁矿的回收位置需要慎重考虑,为保证磁铁矿精矿的质量,可能需进行磁铁矿的脱硫作业。

出于以上考虑,本次研究对比了铜铅混合浮选-磁选-磁选精矿脱硫-磁选尾矿选锌和铜铅混合浮选-锌浮选-硫浮选-浮选尾矿回收磁铁矿两种工艺,发现第二种工艺所得磁精矿含硫量依然较高,仍需要磁选脱硫作业,且该工艺获得锌精矿品位相对较低。综合对比两种工艺,最终选择铜铅混合浮选-磁选-磁选精矿脱硫-磁选尾矿选锌的选矿原则

从锌矿物的角度来看,随着磨矿细度的增加,铜铅混合精矿中的锌含量逐渐缓慢降低,增加磨矿细度有利于降低铜铅混合精矿中的矿物互含,减少锌矿物在铜铅混合精矿中的损失,但整体影响不大。随着磨矿细度增加,尾矿中的锌含量逐渐降低,锌回收率逐渐增加,在细度由60%增加到70%时锌回收率增加比较明显,继续增加磨矿细度,尾矿中的锌含量下降趋势减弱,锌回收率增加并不明显。

从铅矿物角度考虑,在磨矿细度由60%增加到70%时尾矿中的铅含量明显降低,混合精矿中的铅回收率增加,继续增加磨矿细度尾矿中的铅含量降低幅度减弱。但当磨矿细度由80%增加到90%时,

表6 磨矿细度探索试验结果

磨矿细度	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
-0.074 mm/%	铜铅粗精矿	5.53	16.54	9.01	91.90	16.33
	锌粗精矿	8.23	0.58	28.90	4.80	78.02
	尾矿	86.24	0.038	0.20	3.30	5.66
	原矿	100.00	0.99	3.05	100.00	100.00
60	铜铅粗精矿	5.39	17.55	8.50	92.41	15.06
	锌粗精矿	8.09	0.66	30.23	5.22	80.39
	尾矿	86.53	0.028	0.16	2.37	4.55
	原矿	100.00	1.02	3.04	100.00	100.00
70	铜铅粗精矿	5.66	16.67	8.19	92.95	15.00
	锌粗精矿	7.92	0.63	31.53	4.92	80.81
	尾矿	86.42	0.025	0.15	2.13	4.19
	原矿	100.00	1.01	3.09	100.00	100.00
80	铜铅粗精矿	6.01	16.26	7.55	95.55	14.95
	锌粗精矿	7.45	0.31	33.18	2.26	81.35
	尾矿	86.54	0.026	0.13	2.20	3.70
	原矿	100.00	1.02	3.04	100.00	100.00
90	铜铅粗精矿	5.39	17.55	8.50	92.41	15.06
	锌粗精矿	8.09	0.66	30.23	5.22	80.39
	尾矿	86.53	0.028	0.16	2.37	4.55
	原矿	100.00	1.02	3.04	100.00	100.00

锌矿物中的铅含量降低明显,铜铅混合精矿中的铅回收率增加幅度较大。

由于本矿石铅含量低、锌含量,且-0.074 mm占90%的磨矿细度太细,成本较高,且容易造成脉石矿物泥化,从多角度考虑,本次试验的磨矿细度以-0.074 mm占70%为宜。

4.2 铅粗选条件试验

1) 氧化钙用量试验

为考查矿浆pH值对硫化铅浮选的影响进行氧化钙用量试验,试验磨矿细度为-0.074 mm占70%,以硫酸锌为硫化锌抑制剂、用量为400 g/t,以25号黑药为捕收剂、用量为40 g/t,以2号油为起泡剂、用量为12 g/t,试验结果如图2所示。

图2结果显示,略微提高矿浆pH值有利于提高铜铅混合精矿铅品位和铅回收率,但过高的碱度会使铅回收率降低。碱度过高会使硫化铅矿物表面生产Pb(OH)₂等亲水性矿物,造成硫化铅矿物可浮性降低。本次试验研究粗选氧化钙用量以500 g/t为宜。

2) 锌抑制剂种类试验

为提高铅精矿品位,降低铅精矿中的锌含量,减少硫化锌在铅精矿中的损失,需在铅浮选过程中添加硫化锌抑制剂。抑制剂种类试验的磨矿细度为-0.074 mm占70%,以氧化钙为调整剂、添加量为500 g/t,以25号黑药为捕收剂、用量为40 g/t,以

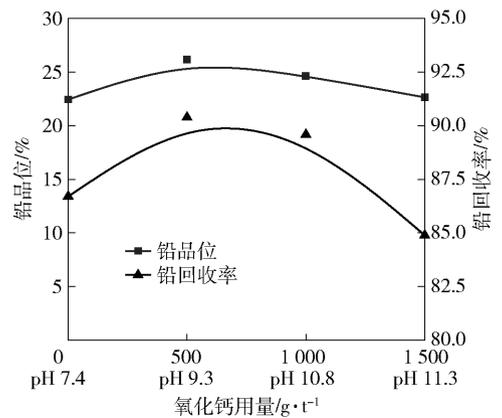


图2 氧化钙用量试验结果

2号油为起泡剂、用量为12 g/t,试验结果如图3所示。

图3结果显示,添加各类锌抑制剂对锌矿物均有一定的抑制作用,但是硫酸锌和亚硫酸钠组合以及EF1313选择性相对较差,均对铅有一定的抑制作用,导致铅回收率都有一定程度的损失。硫酸锌对锌矿物抑制效果较好,且对铅的回收影响较小,试验选取硫酸锌作为锌抑制剂。

3) 捕收剂种类试验

捕收剂种类试验的磨矿细度为-0.074 mm占70%,以氧化钙为调整剂、添加量为500 g/t,以硫酸锌为锌矿物抑制剂、添加量为400 g/t,以2号油为起泡剂、用量为12 g/t,试验结果如图4所示。

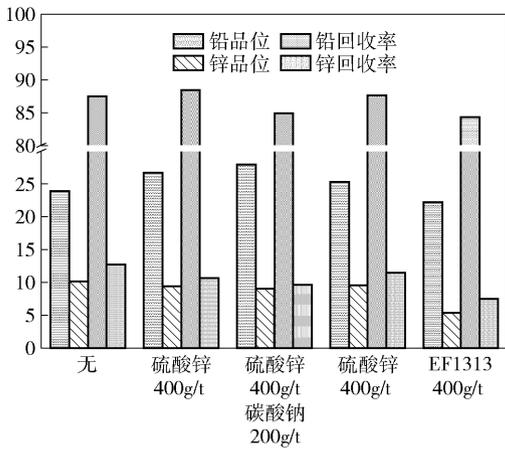


图3 锌抑制剂种类试验结果

添加丁基黄药 60 g/t、2 号油 8 g/t,进行磁铁矿浮选脱硫硫酸用量试验,试验结果如图 5 所示。

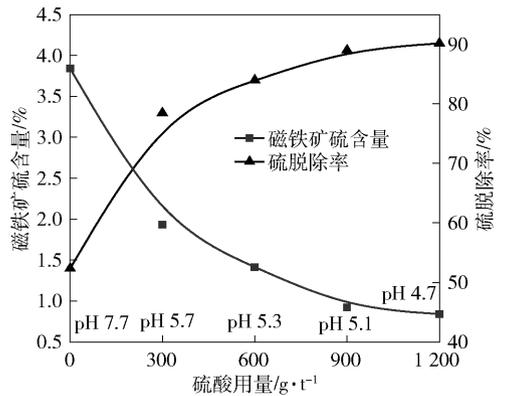


图5 硫酸用量试验结果

图5结果显示,添加硫酸对磁黄铁矿的浮选有明显的促进作用,但硫酸对设备具有一定的腐蚀作用,且试验中发现随着硫酸用量的增加,矿石中的铁有一定的溶出现象,同时浮选硫精矿的产率大大增加,磁铁矿有一定损失。因此,硫酸用量不宜过高,综合考虑其用量以 900 g/t 为宜。

2) 硫酸铜用量试验

硫酸铜也是硫铁矿常见的活化剂,本文同样考查了添加硫酸铜对磁精矿脱硫效果的影响。试验先添加硫酸 900 g/t,随后添加硫酸铜,最后添加丁基黄药 60 g/t、2 号油 8 g/t,进行硫酸铜用量试验,试验结果如图 6 所示。

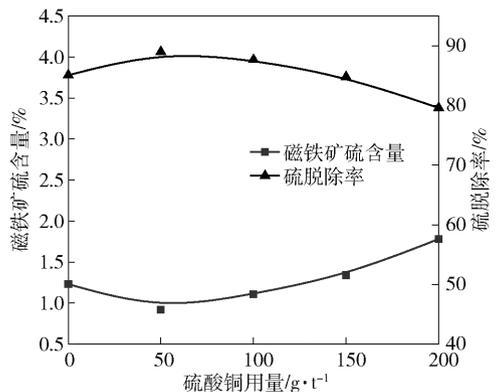


图6 硫酸铜用量试验结果

图6结果显示,添加少量的硫酸铜能够促进磁黄铁矿的上浮,但过多的硫酸铜会恶化磁黄铁矿的浮选,试验中发现硫酸铜添加量过高后浮选泡沫明显减少,存在较为明显的消泡现象,导致磁黄铁矿上浮量大大减少。因此,对于磁精矿脱硫而言,硫酸铜可以适量添加,但不能过量,本次试验硫酸铜用量以

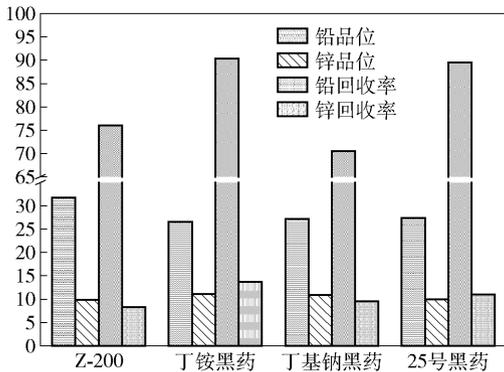


图4 捕收剂种类试验结果

图4结果显示,25号黑药作为铜铅混选捕收剂较为适宜,该药剂铅回收率较高,且对锌有较好的选择性。使用丁铵黑药获得铅精矿虽然回收率较高,但是精矿中锌含量高,选择性较差,造成锌在铅精矿中互含损失。因此,本次试验采用25号黑药作为铜铅混选捕收剂。

4.3 磁精矿脱硫条件试验

试样经两段浮选后得到铜铅混选尾矿,其中第一段浮选添加氧化钙 500 g/t、硫酸锌 400 g/t、25 号黑药 40 g/t、2 号油 12 g/t,浮选时间为 4 min,第二段浮选添加 25 号黑药 20 g/t。铜铅混选尾矿在磁场强度为 80 kA/m 的条件下进行磁选,可以获得铁品位为 60.56% 的磁精矿,但磁精矿含硫量为 6.82%,需要进行磁铁矿和磁黄铁矿的浮选分离,磁精矿的脱硫试验如下。

1) 硫酸用量试验

硫酸是硫铁矿常见的活化剂,本文采用硫酸作为活化剂,旨在提高磁精矿中的磁黄铁矿脱除率。试验先添加硫酸活化,随后添加硫酸铜 50 g/t,最后

50 g/t 为宜。

3) 捕收剂种类试验

捕收剂种类试验添加硫酸 900 g/t、硫酸铜 50 g/t 作为磁黄铁矿活化剂,捕收剂用量为 60 g/t, 2 号油用量为 8 g/t, 试验结果如图 7 所示。

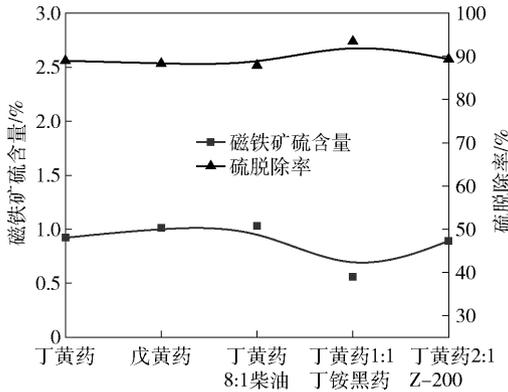


图 7 捕收剂种类试验结果

图 7 结果显示,丁黄药 1:1 丁铵黑药作为捕收剂时效果较好,本次试验采用该组合药剂作为磁铁矿脱硫捕收剂。

4.4 锌粗选条件试验

1) 氧化钙用量试验

由于矿石中含有较多的硫铁矿,在锌浮选的过程中需要添加氧化钙对其进行抑制,否则锌精矿品位将会受到影响。锌粗选的给矿为铜铅混选尾矿经过一段磁选后所得磁选尾矿,磁选强度为 80 kA/m, 磁选设备为磁滚筒,设备型号为 L-8 (ERIEZ)。氧化钙用量试验添加硫酸铜 900 g/t 作为硫化锌活化剂、添加乙黄药 60 g/t 作为捕收剂、2 号油 20 g/t 作为起泡剂,试验结果如图 8 所示。

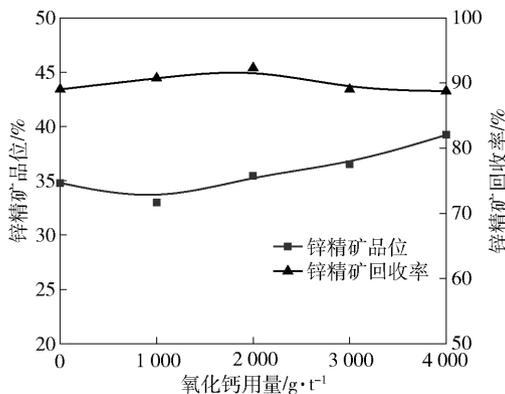


图 8 氧化钙用量试验结果

图 8 结果显示,随着氧化钙用量增加,锌精矿的品位呈现先略微降低后逐渐升高的趋势,但锌

精矿的回收率呈现先略微升高后缓慢降低的相反现象,添加氧化钙能够抑制硫铁矿,提高锌精矿品位,但用量过高也会对硫化锌矿物产生一定的抑制作用,综合考虑锌精矿品位和回收率,氧化钙用量以 2 000 g/t 为宜。

2) 硫酸铜用量试验

硫酸铜最为硫化锌矿物常见的活化剂,对硫化锌的浮选回收率具有重要作用。硫酸铜用量试验添加氧化钙 2 000 g/t 作为硫铁矿抑制剂、添加乙黄药 60 g/t 作为捕收剂、2 号油 20 g/t 作为起泡剂,试验结果如图 9 所示。

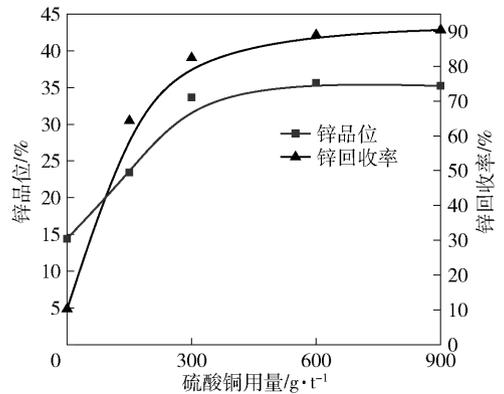


图 9 硫酸铜用量试验结果

图 9 结果显示,添加硫酸铜能够明显提高锌的回收率,当硫酸铜用量超过 600 g/t 后锌回收率增加趋于平缓,所以本次试验硫酸铜用量以 600 g/t 为宜。

3) 捕收剂种类试验

捕收剂种类试验添加硫酸铜 600 g/t 作为锌矿物活化剂、氧化钙 2 000 g/t 作为硫铁矿抑制剂、添加捕收剂 60 g/t、2 号油 20 g/t, 试验结果如图 10 所示。

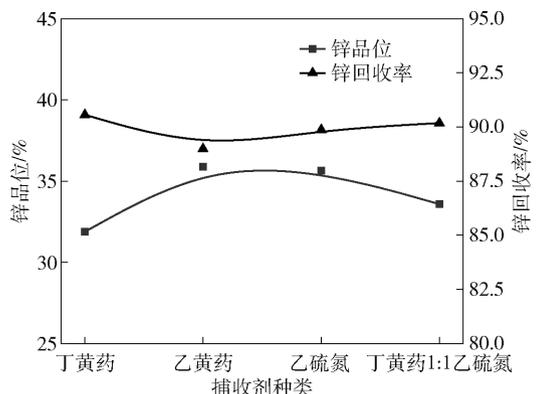


图 10 捕收剂种类试验结果

图 10 结果显示,采用丁黄药作为锌捕收剂能够获得较高的锌回收率,但锌精矿品位相对较低,选择性较差。乙硫氮作为锌捕收剂能够兼顾精矿品位和回收率,本次试验选择乙硫氮作为锌捕收剂。

5 闭路试验

闭路试验流程如图 11 所示,试验结果见表 7,各产品化学元素分析结果见表 8。通过闭路试验可知,针对该多金属矿石,在磨矿细度为 -0.074 mm

占 70% 的条件下,采用铜铅混选-磁选及磁精矿脱硫-磁选尾矿选锌的原则流程,可以获得铜品位为 2.19%、回收率为 46.16%,铅品位为 60.72%、回收率为 90.98% 的铜铅混合精矿;获得锌品位为 45.16%、回收率为 88.94% 的锌精矿;铁品位为 66.35%、回收率为 18.73% 的铁精矿以及含硫 26.92%、含铁 61.29% 的高硫铁精矿,达到了各组分综合利用的目的。

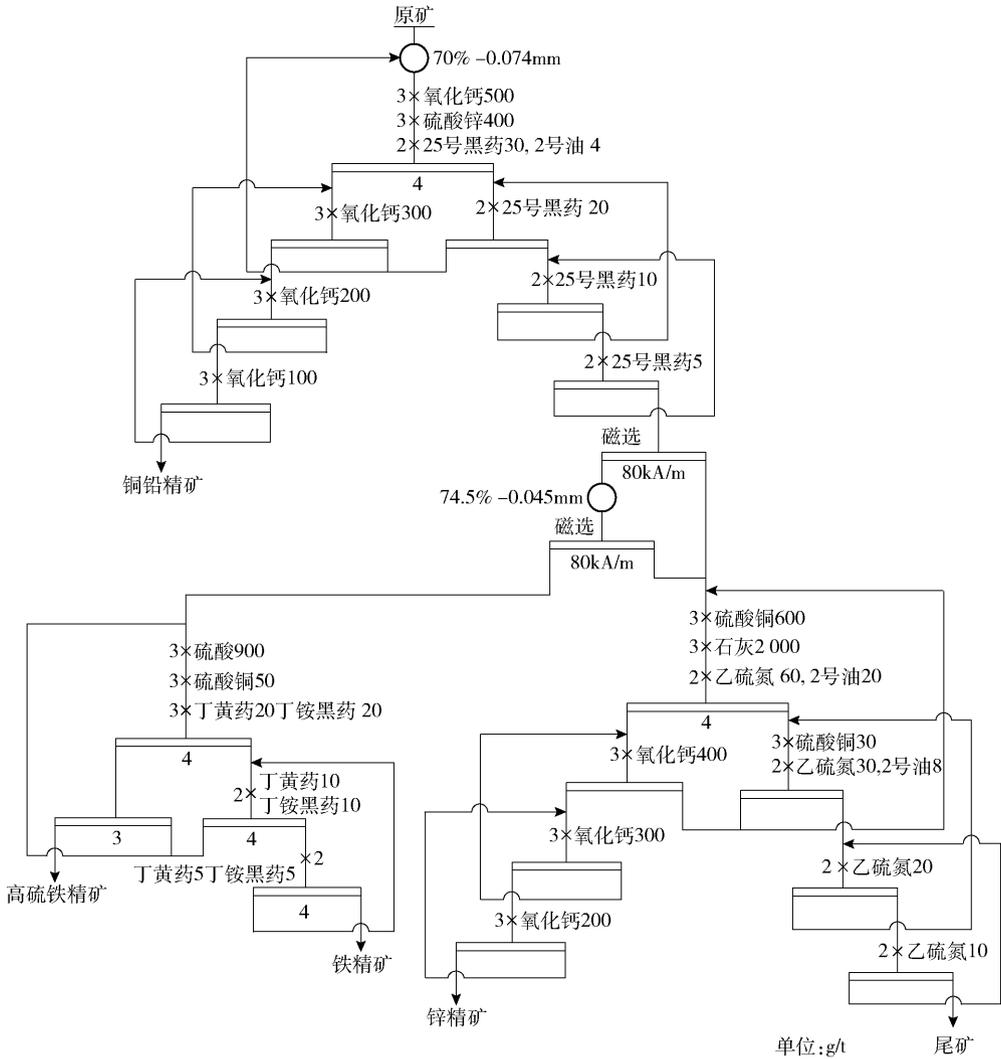


图 11 实验室闭路试验流程

表 7 实验室闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%					回收率/%				
		Cu	Pb	Zn	Fe	S	Cu	Pb	Zn	Fe	S
铜铅混精	1.39	2.19	60.72	6.31	6.83	15.37	46.16	90.98	3.03	0.30	5.23
锌精矿	5.71	0.29	0.42	45.16	17.96	33.23	25.11	2.59	88.94	3.24	46.49
铁精矿	8.94	0.0024	0.064	0.038	66.35	0.10	0.33	0.62	0.12	18.73	0.22
高硫铁精矿	2.57	0.064	0.20	1.65	61.29	26.92	2.49	0.55	1.46	4.97	16.95
尾矿	81.39	0.021	0.060	0.23	28.31	1.56	25.92	5.26	6.46	72.76	31.11
原矿	100.00	0.066	0.93	2.90	31.67	4.08	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表8 闭路试验各产品化学元素含量分析

单位:%

产品名称	Cu	Pb	Zn	Fe	S	Ca	Mg	Si	Al	Ag
铜铅精矿	2.19	60.72	6.31	6.83	15.37	1.23	0.087	0.92	0.19	271.97
锌精矿	0.29	0.42	45.16	17.96	33.23	0.47	0.040	0.54	0.053	17.92
铁精矿	0.0024	0.064	0.038	66.35	0.10	0.64	0.076	1.92	0.38	5.92
高硫铁精矿	0.064	0.20	1.65	61.29	26.92	0.19	0.033	0.70	0.12	7.92
尾矿	0.021	0.060	0.23	28.31	1.56	13.45	0.31	12.94	0.99	2.98

注:Ag 的单位为 g/t。

6 结论

(1) 研究对象为含铜、铅、锌、铁、硫的多金属矿石,在综合考虑目的矿物间的相互影响后,本次试验研究采用铜铅混合浮选-磁选-磁选精矿脱硫-磁选尾矿选锌的选矿原则流程,较好的达到了铜、铅、锌、铁等主要有价组分综合回收的目的。

(2) 试验采用弱碱性浮选环境,在 pH 值为 9.3 的条件下,以硫酸锌为锌矿物抑制剂,以 25 号黑药为铜铅混合浮选捕收剂,起到了较好的铜铅混选效果。对于闪锌矿的回收,以氧化钙作为硫化铁矿物抑制剂,硫酸铜作为闪锌矿活化剂,乙硫氮作为闪锌矿捕收剂能够起到较好的锌浮选效果。

(3) 由于矿石中的磁黄铁矿为单斜晶体结构,磁性较强,导致磁选获得的磁精矿中硫含量达到了 6.82%,给磁铁矿的回收带来较大负面影响。试验采用硫酸作为磁黄铁矿活化剂,以丁黄药和丁铵黑药为磁黄铁矿捕收剂进行磁铁矿磁选精矿的浮选脱硫,最终获得了铁品位为 66.35%、含硫量为 0.10% 的铁精矿,大大降低了铁精矿中的硫含量。

[参考文献]

- [1] 郭玉武,陈昌才,魏党生,等. 四川某伴生铜铅锌硫铁矿综合回收选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3):58-62.
- [2] 黄建芬,余江鸿. 某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), 2015(5):10-15.
- [3] 张红新,郭珍旭,李洪潮. 某复杂难选铜铅锌多金属矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(5):17-20.
- [4] 汤小军,官长平,邓星星,等. 四川某高硫铜铅锌矿选矿工艺研究与生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(6):10-13+22.
- [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] 冷相超,李运强. 某铜铅锌多金属硫化矿石选矿试验[J]. 金属矿山, 2018(5):88-93.
- [7] 杨敏,邱廷省,代志鹏,等. 某锌铁多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2008(6):11-15.
- [8] 蒋素芳,郭玉武,魏党生,等. 四川某难选硫铁铅锌矿合理选矿工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2016(3):35-39.