

改性黑药类捕收剂强化浮选玉龙铅锌矿中伴生银的无碱工艺研究

江锋¹, 何帅¹, 唐鸿鹤¹, 吴永安², 韩英杰², 许世明²

1. 中南大学, 湖南长沙 410083;
2. 内蒙古玉龙矿业有限公司, 内蒙古锡林浩特 026000

中图分类号: TD952.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0067-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.009

摘要 针对玉龙铅锌矿浮选过程中伴生银矿物回收率不高等问题,进行了新型捕收剂下无碱铅银浮选工艺研究。研究结果表明,在磨矿细度为 $-74\text{ }\mu\text{m}$ 占65%时,抑制剂采用亚硫酸钠与硫酸锌,捕收剂采用改性黑药类捕收剂CY-1,可实现无碱条件下铅银精矿中银回收率的显著提升。闭路实验获得了含Pb 52.05%、Ag 4 866 g/t的铅银精矿,铅、银回收率分别为91.76%和84.43%。与乙硫氮+丁胺黑药为组合捕收剂时的高碱工艺相比,铅、银回收率分别提高了2.5和6个百分点。该工艺消除了浮选过程中石灰对银矿物的抑制,有助于强化铅锌矿伴生稀贵金属的综合回收,提升资源的综合利用效率。

关键词 浮选; 铅锌矿; 伴生金属; 银; 无碱工艺; 捕收剂

引言

铅、锌是重要的金属资源,广泛应用于建筑、电子、电池、汽车、冶金及橡胶等领域^[1-2]。中国铅锌资源丰富,主要分布于西南、华北、西北、东北和西南地区,铅、锌储量都位居世界第二位^[3-5]。其中含银铅锌矿是我国铅锌矿石中的一大主要类型,矿石中含有银、铅和锌等有价金属,具有极大的经济价值^[6-8]。当前硫化铅锌矿通常采用高碱优先浮选工艺,该工艺的特点是“强压强拉”,通过添加大量石灰、硫酸锌等抑制剂,实现铅、锌矿物的选择性浮选^[9-11]。但是,银等稀贵金属在该高碱工艺中极易被抑制,导致银回收率偏低,造成资源的严重浪费^[12-13]。针对这一问题,开发无碱或低碱铅锌浮选工艺成为当前主要研究方向。谭欣等人^[14]针对某含银低品位铅锌硫化矿,采用组合捕收剂BK906+BK903G在无碱条件下进行银铅混合浮选,获得了铅、银回收率分别为76.47%和73.03%的铅银精矿。鲁新州等人^[15]针对内蒙古某铅锌银多金属矿进

行了低碱铅银浮选工业试验研究,采用新型捕收剂HB-600替代部分乙硫氮,获得了铅、银回收率分别为94.48%和88.52%的铅银精矿。聂世华^[16]针对湖南某含金、银铅锌矿,开发了以HQ77+乙基黄药为组合捕收剂的无碱选铅工艺,现场稳定生产6个月可获得铅、金、银回收率分别为91.62%、38.32%和79.09%的铅精矿。

内蒙古玉龙矿业为国内典型的铅锌银多金属矿山,原矿含铅、锌、银分别约为1.5%、1.8%、150 g/t。现场采用高碱铅(银)锌优先浮选工艺,铅浮选作业以石灰、亚硫酸钠和硫酸锌作为闪锌矿和黄铁矿抑制剂、乙硫氮和丁胺黑药作为铅、银矿物浮选捕收剂,锌浮选作业采用石灰作抑制剂、硫酸铜作活化剂、丁基黄药作捕收剂。生产过程中铅、锌回收率约为90%,银在铅精矿中回收率约为78%。本文针对该矿进行选矿实验研究,以期通过药剂制度调整开发无碱铅银浮选工艺,提高银回收率,为矿山实现资源利用效率最大化提供依据。

收稿日期: 2023-12-01

基金项目: 国家重点研发计划课题(2022YFC2904501, 2022YFC2904502); 湖南省自然科学基金项目(2023JJ20071); 湖南省科技创新计划项目(2023RC3067)

作者简介: 江锋(1989—),男,浙江温岭人,博士研究生,主要从事硫化矿清洁高效选矿及资源高值化利用等方面的研究工作, E-mail: feng_jiang@csu.edu.cn。

通信作者: 吴永安(1985—),男,湖北恩施人,硕士研究生,主要从事铅锌矿清洁高效选矿及尾矿综合利用等方面的研究工作, E-mail: wuyongan@ytg000975.cn。

1 实验材料与方法

1.1 矿样和试剂

本研究中使用的矿样采自内蒙古玉龙矿业,为铅锌银矿。矿样多元素分析结果见表1。铅、锌物相分析结果见表2和表3。如表1~表3所示,内蒙古玉龙铅锌矿原矿含 Pb 1.64%、Zn 1.85%、Ag 165.60 g/t,为主要回收元素,脉石组分主要为 SiO₂、Al₂O₃、MgO、K₂O 及 CaO。矿石中铅主要以硫化铅形式存在,占比 98.48%,锌主要以硫化锌形式存在,占比 92.06%。

如图1所示,玉龙铅锌矿铅矿物主要以方铅矿形式存在,嵌布粒度不均,主要位于 0.05~1.0 mm 之间,呈自形和他形晶集合体分布,主要与闪锌矿、黄铁矿、

表 1 内蒙古玉龙铅锌矿原矿化学多元素分析结果
Table 1 Chemical multielement analysis results of Yulong lead-zinc ore

成分	Pb	Zn	Cu	S	TFe	Sb	As
含量	1.64	1.85	0.028	12.63	15.63	0.264	0.66
成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Ag/(g·t ⁻¹)	Au/(g·t ⁻¹)
含量	52.56	7.56	2.54	1.75	1.03	165.60	0.08

注: Au、Ag含量单位为 g/t, 其余单位为 %, 下同。

表 2 内蒙古玉龙铅锌矿中铅物相分析结果 /%
Table 2 Lead phase analysis results of Yulong lead-zinc ore

相态	氧化铅	硫化铅	硅酸盐中铅	总铅
含量	0.009	1.617	0.016	1.642
分布率	0.55	98.48	0.97	100.00

表 3 内蒙古玉龙铅锌矿中锌物相分析结果 /%
Table 3 Zinc phase analysis results of Yulong lead-zinc ore

相态	氧化锌	硫化锌	硅酸盐中锌	总锌
含量	0.062	1.704	0.085	1.851
分布率	3.35	92.06	4.59	100.00

磁黄铁矿及毒砂嵌布。锌矿物主要以闪锌矿形式存在,粒度主要在 0.05~0.50 mm 之间,呈他形粒状分布,常与方铅矿、黄铁矿共生。银黝铜矿是矿石中银的主要赋存矿物之一,为不规则粒状集合体,多分布于方铅矿集合体内,部分分布于闪锌矿集合体内。

浮选药剂石灰 (CaO)、亚硫酸钠 (Na₂SO₃)、硫酸锌 (ZnSO₄) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司,乙硫氮、丁铵黑药、松醇油购自吉安天卓选矿药剂有限公司。CY-1 为中南大学合成的改性黑药类有机捕收剂。

1.2 实验方法

首先考察了磨矿细度、铅银捕收剂种类及用量、

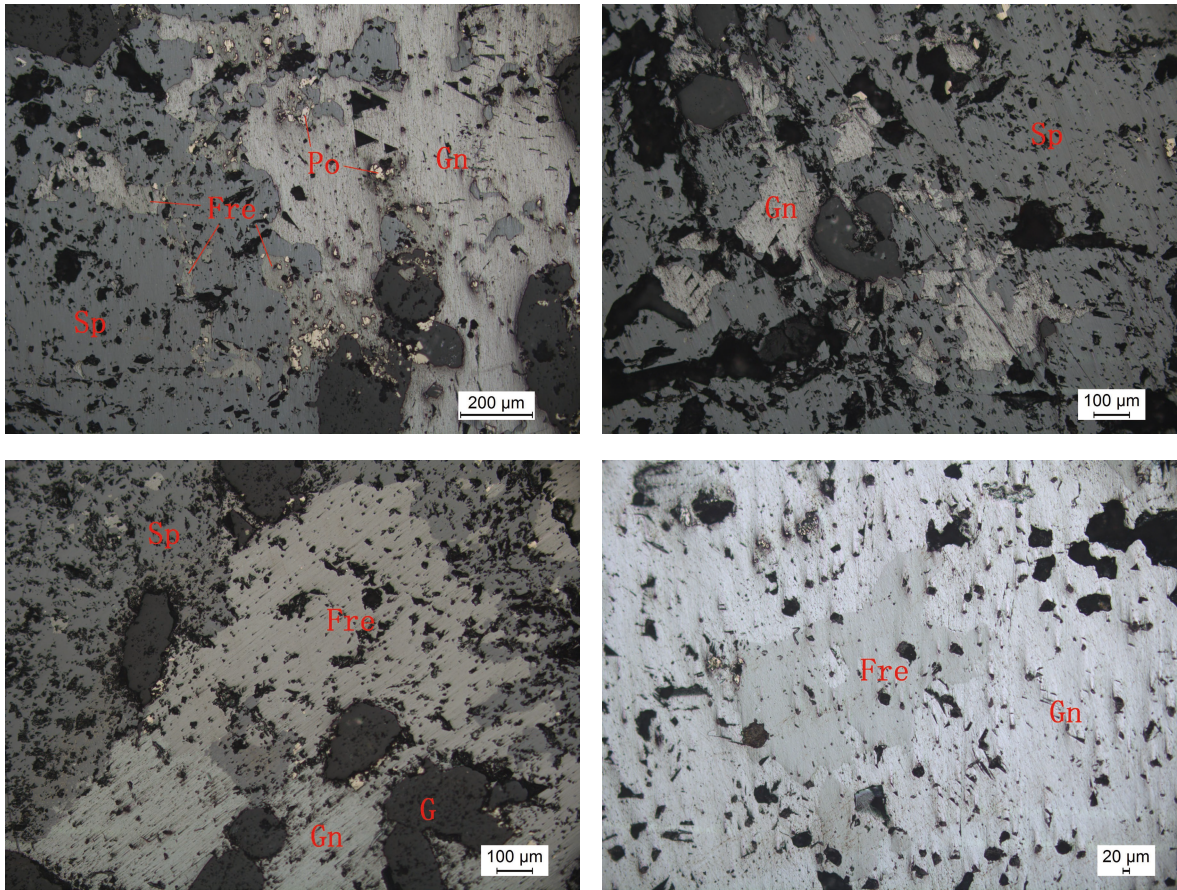


图 1 玉龙铅锌矿显微镜图像(Sp—闪锌矿, Fre—银黝铜矿, Po—磁黄铁矿, Gn—方铅矿, G—脉石)
Fig. 1 Microscope images of Yulong lead-zinc ore (Sp—sphalerite, Fre—reierbergite, Po—pyrrhotite, Gn—galena, G—gangue)

石灰用量等关键参数对铅银回收的影响,确定铅银最佳浮选条件。在条件实验的基础上进行实验室全流程闭路实验,考察无碱工艺下铅银的浮选指标。

条件实验以一段铅银粗选为原则流程,实验工艺流程如图2所示。实验于XFD型1.5 L浮选机中进行,矿浆质量浓度为33%,浮选机转速为1 992 r/min。闭路实验粗选和扫选在XFD型1.5 L浮选机中进行,精选在XFD型0.5 L浮选机中进行。

2 实验结果与讨论

2.1 磨矿细度对铅银回收的影响

矿石性质研究结果表明,方铅矿、银黝铜矿与闪锌矿等矿物嵌布关系紧密,因此首先需确定适宜的磨矿细度保证矿物在不过磨的前提下充分解离。磨矿细度实验药剂制度选用现场生产药剂制度:抑制剂为石灰1 000 g/t、亚硫酸钠500 g/t、硫酸锌1 000 g/t;捕收剂为乙硫氮10 g/t+丁铵黑药40 g/t;起泡剂为松醇

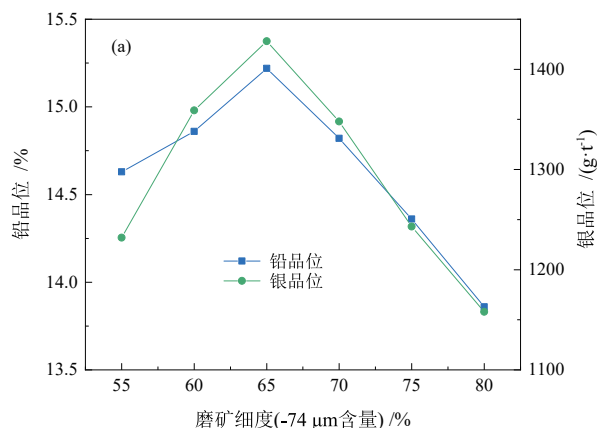


图3 磨矿细度对铅银粗精矿 (a) 品位与 (b) 回收率的影响

Fig. 3 Effect of grinding fineness on lead and silver (a) grade and (b) recovery of lead-silver rougher concentrate

2.2 捕收剂种类对铅银回收的影响

捕收剂种类条件实验对比了传统铅浮选捕收剂乙硫氮、丁铵黑药、乙硫氮+丁铵黑药以及中南大学开发的改性黑药类捕收剂CY-1四种捕收剂对玉龙铅锌矿的浮选效果,实验过程中添加石灰1 000 g/t、亚硫酸钠500 g/t+硫酸锌1 000 g/t、松醇油10 g/t。捕收剂种类对铅银回收的影响见图4。

如图4所示,乙硫氮作捕收剂时,铅银粗精矿中铅品位相对较高,其次是乙硫氮+丁铵黑药、CY-1、丁铵黑药,但整体差距不大。此外,不同捕收剂对铅回收率影响较小,铅回收率保持在88%左右。而四种捕收剂对银矿物的捕收存在明显差异,由强到弱依次为CY-1>乙硫氮+丁铵黑药>丁铵黑药>乙硫氮。因此,采用CY-1作为捕收剂时可强化银矿物的捕收。

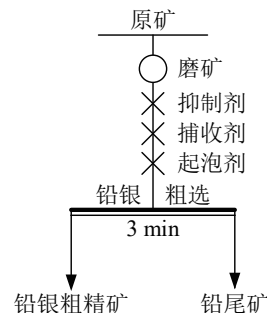
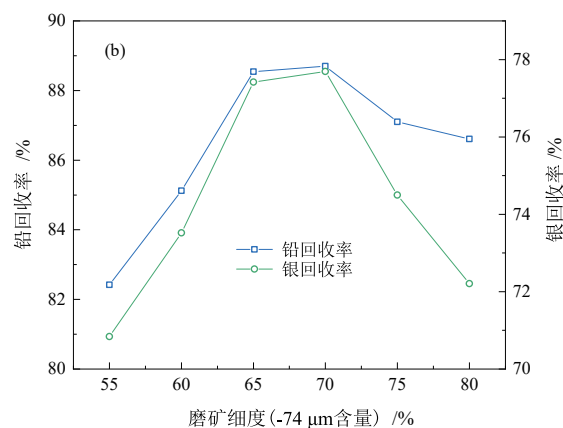


图2 铅银粗选条件实验工艺流程

Fig. 2 Flowsheet of condition tests for lead-silver rougher flotation

油10 g/t。磨矿细度对铅银回收的影响结果见图3。

如图3所示,随着磨矿细度的提高,铅银粗精矿中铅、银品位先升高后降低,且在磨矿细度为-74 μm占65%时达到最高值。此外,当磨矿细度由-74 μm占55%逐渐升高至70%时,铅、银回收率逐渐升高,随后进一步增加磨矿细度反而导致回收率下降。综合考虑,确定最佳磨矿细度为-74 μm占65%,此时铅银粗精矿品位与回收率均较为理想。



2.3 CY-1用量对铅银回收的影响

为确定铅银粗选过程中CY-1适宜的用量,进行了CY-1用量条件实验,实验过程中添加石灰1 000 g/t、亚硫酸钠500 g/t+硫酸锌1 000 g/t、松醇油10 g/t。CY-1用量对铅银回收的影响见图5。如图5所示,随着CY-1用量的增加,粗精矿中铅品位逐渐下降,而铅和银回收率则逐渐上升并趋于稳定,为保证充分回收铅银矿物,确定CY-1适宜用量为70 g/t。

2.4 石灰用量对铅银回收的影响

石灰是铅锌矿浮选过程中最为常用的抑制剂,但矿浆中过量的石灰同时也会导致金、银等伴生稀贵金属的损失^[17-19],因此需对石灰用量进行详细的考察。石灰用量实验过程中添加亚硫酸钠500 g/t+硫酸锌1 000

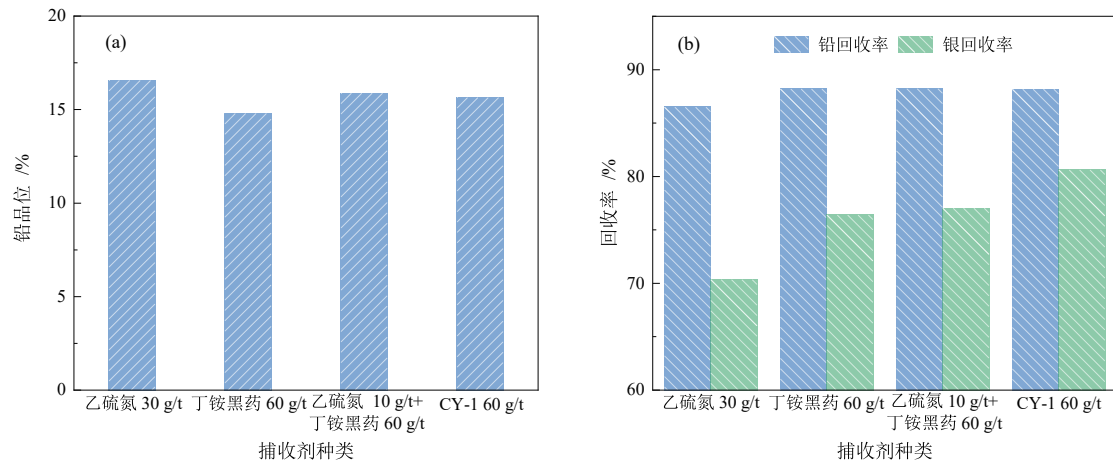


图4 捕收剂种类对铅银粗精矿中 (a) 铅品位与 (b) 铅、银回收率的影响

Fig. 4 Effect of collector types on (a) lead grade and (b) lead and silver recovery of lead-silver rougher concentrate

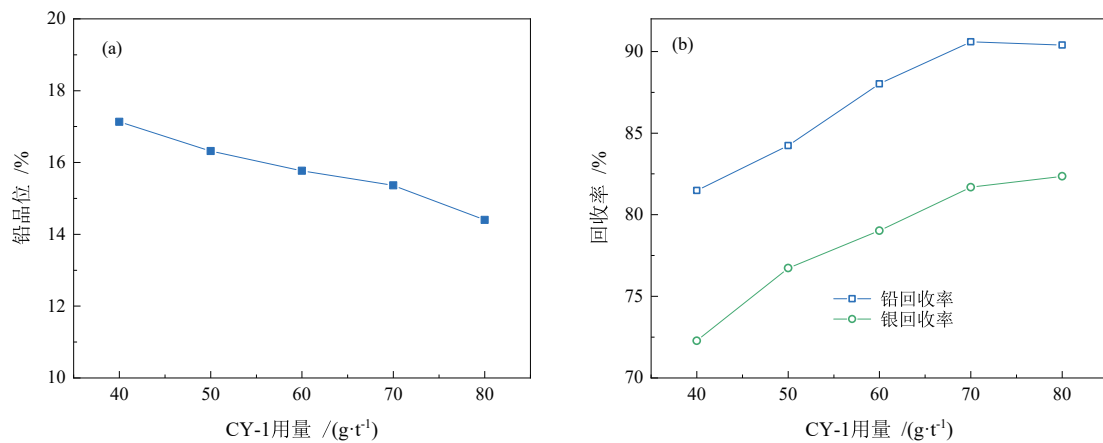


图5 CY-1 用量对铅银粗精矿中 (a) 铅品位与 (b) 铅、银回收率的影响

Fig. 5 Effect of CY-1 dosage on (a) lead grade and (b) lead and silver recovery of lead-silver rougher concentrate

g/t、CY-1 70 g/t、松醇油 10 g/t。石灰用量对铅银回收的影响见图6。

如图6所示,随着石灰用量的增加,粗精矿中铅品位出现略微上升,铅回收率基本维持不变,而银回收率则逐渐降低,表明石灰对银矿物上浮产生了不利影响,因此决定不添加石灰,在无碱条件下进行铅银浮选。

2.5 闭路实验

在上述条件实验的基础上,对内蒙古玉龙铅锌矿铅银浮选进行实验室小型闭路实验,考察无碱条件下CY-1捕收剂对铅、银的回收效果,实验工艺流程见图7。同时在实验室闭路实验下对该工艺与现场药剂制度进行对比。实验结果见表4。

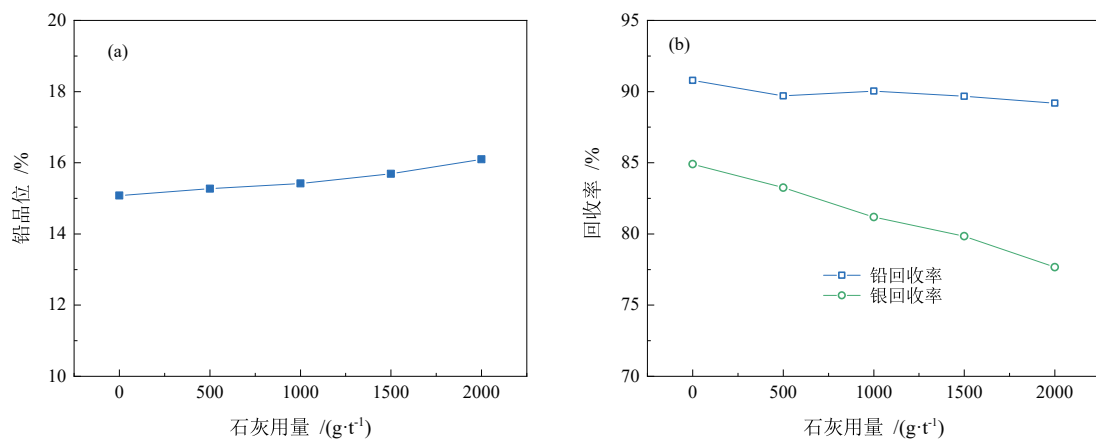


图6 石灰用量对铅银粗精矿中 (a) 铅品位与 (b) 铅、银回收率的影响

Fig. 6 Effect of lime dosage on (a) lead grade and (b) lead and silver recovery in lead-silver rougher concentrate

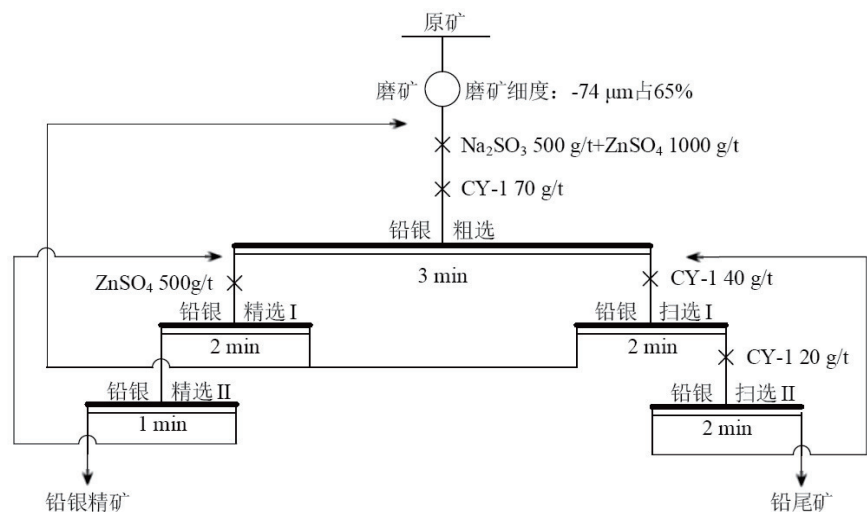


图 7 无碱条件下铅银浮选闭路实验工艺流程
Fig. 7 Closed-circuit test flowsheet for lead-silver flotation under alkali-free condition

闭路实验结果表明,无碱条件下采用 CY-1 作铅银浮选捕收剂时可获得含 Pb 52.05%、Ag 4 866 g/t 的铅银精矿,铅和银回收率分别为 91.76% 和 84.43%。相较于现场药剂制度,无碱工艺可提高铅回收率 2.5

百分点、银回收率 6 百分点,表明浮选过程中取消石灰的添加并采用改性黑药类捕收剂 CY-1 可有效提升银回收率。

表 4 闭路实验结果
Table 4 Results of closed-circuit tests

药剂制度	产品名称	产率/%	品位			回收率		
			Pb/%	Zn/%	Ag/(g·t ⁻¹)	Pb/%	Zn/%	Ag/%
无碱CY-1捕收剂	铅银精矿	2.91	52.05	4.17	4 866.00	91.76	6.67	84.43
	铅尾矿	97.09	0.14	1.75	26.89	8.24	93.33	15.57
	原矿	100.00	1.65	1.82	167.71	100.00	100.00	100.00
现场药剂制度	铅银精矿	2.38	61.34	4.45	5 351.00	89.25	5.68	78.39
	铅尾矿	97.62	0.18	1.80	35.93	10.75	94.32	21.61
	原矿	100.00	1.63	1.86	162.30	100.00	100.00	100.00

3 结论

(1)玉龙铅锌矿为含银硫化铅锌矿,矿石主要回收对象为铅、锌和银,含量分别为 1.64%、1.85% 和 165.60 g/t。铅矿物主要为方铅矿,常与闪锌矿、黄铁矿等硫化矿物嵌布。锌矿物主要为闪锌矿,常与方铅矿、黄铁矿共生。银矿物主要为银黝铜矿,多分布于方铅矿集合体和闪锌矿集合体内。

(2)改性黑药类捕收剂 CY-1 相较于乙硫氮和丁铵黑药,可强化银矿物的捕收,同时能省去石灰的添加,消除石灰对银矿物的抑制作用,有效提高了铅银精矿中银的回收率。

(3)CY-1 作捕收剂时的无碱工艺闭路实验获得了含 Pb 52.05%、Ag 4 866 g/t、铅回收率 91.76%、银回收率 84.43% 的铅银精矿,相比于现场药剂制度铅、银回收率分别提高了 2.5 和 6 百分点。

参考文献:

[1] 敖顺福. 铅锌矿选矿工艺、药剂及设备研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023(5): 146-162.
AO S F. Research progress on beneficiation technology, chemicals and equipment of lead-zinc ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023(5): 146-162.

[2] 钱丽丹, 黄海威, 任嗣利. 氧化铅锌矿浮选研究现状[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(5): 42-50.
QIAN L D, HUANG H W, REN S L. Research status of lead-zinc oxide ore flotation[J], Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023 (5): 42-50.

[3] 赵娟. 铅锌矿床分类及研究现状[J]. 西部探矿工程, 2016, 28(10): 115-116+118.
ZHAO J. Classification and research status of lead-zinc deposits[J]. West-China Exploration Engineering, 2016, 28(10): 115-116+118.

[4] 张艳, 韩润生, 魏平堂. 会泽超大型铅锌矿床成矿流体同位素示踪综述[J]. 地质学报, 2015, 89(S1): 242-244.
ZHAO Y, HAN R S, WEI P T. A review on isotopic tracing of ore-forming fluids in Huize super large lead-zinc deposit[J]. Acta Geologica Sinica, 2015, 89(S1): 242-244.

- [5] 祝干. 湖南宝山铜铅锌多金属矿床构造-蚀变分带规律及构造找矿模型[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- ZHU G. Structure-alteration zoning and tectonic prospecting model of the Baoshan copper-lead-zinc polymetallic deposit in Hu'nan Province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [6] 任飞, 李志锋, 胡志刚, 等. 内蒙古某含银铜铅锌多金属硫化矿石选矿试验研究[J]. 黄金, 2021, 42(8): 61-66.
- REN F, LI Z F, HU Z G, et al. Experimental study on beneficiation of a silver-bearing copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore in Inner Mongolia[J]. Gold, 2021, 42(8): 61-66.
- [7] 李洁, 李英, 宁新霞. 某含银铅锌矿强化铅锌分离和提高银回收率选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(5): 20-23.
- LI J, LI Y, NING X X. Experimental study on separation of lead and zinc and improvement of silver recovery in a silver bearing lead-zinc mine[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(5): 20-23.
- [8] QING W, HE M, CHEN Y. Improvement of flotation behavior of Mengzi lead-silver-zinc ore by pulp potential control flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 949-954.
- [9] 刘洋, 童雄, 吕晋芳, 等. 硫化铅锌矿物浮选分离研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 106-114.
- LIU Y, TONG X, LV J F, et al. Research progress in flotation separation of lead-zinc sulfide minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 106-114.
- [10] 谢贤, 童雄, 王成行, 等. 某难选高硫铅锌矿的选矿工艺试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2010(1): 37-40.
- XIE X, TONG X, WANG C X, et al. Experimental study on beneficiation technology of a refractory high sulfur lead-zinc ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2010(1): 37-40.
- [11] 刘运财, 郭顺科, 张康生. 凡口铅锌矿近十年选矿技术进展[J]. 矿冶工程, 2007(4): 39-41.
- LIU Y C, WU S K, ZHANG K S. Progress of mineral processing technology in Fankou lead-zinc mine in recent ten years[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007(4): 39-41.
- [12] 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.
- CHEN Q W, AI G H, LUO L F, et al. Experimental study on low alkali flotation of an associated silver lead-zinc ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(6): 60-63.
- [13] 黄晓锋. 某复杂银铅锌矿浮选分离试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2016(4): 23-27.
- HUANG X F. Experimental study on flotation separation of a complex silver lead-zinc ore[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(4): 23-27.
- [14] 谭欣, 王中明, 肖巧斌, 等. 银铅无碱混选工艺分选含银低品位铅锌硫化矿石[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 89-98.
- TAN X, WANG Z M, XIAO Q B, et al. Separation of low grade lead-zinc sulfide ore containing silver by alkali free mixing process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 89-98.
- [15] 鲁新州, 林东建, 曲思思, 等. 某铅锌银多金属矿浮选试验研究[J]. 黄金, 2023, 44(8): 58-62.
- LU X Z, LIN D J, QU S S, et al. Experimental study on flotation of a lead-zinc-silver polymetallic ore[J]. Gold, 2023, 44(8): 58-62.
- [16] 聂世华. 某铅锌矿床伴生金银在精矿产品中的分布及药剂制度优化试验[J]. 矿冶工程, 2023, 43(3): 79-83.
- NIE S H. Distribution of associated gold and silver in concentrate products and optimization of chemical regime for a lead-zinc deposit[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(3): 79-83.
- [17] 胡晓星, 朱阳戈, 郑桂兵. 含银硫化铅锌矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(9): 110-115.
- HU X X, ZHU Y G, ZHENG G B. Study on flotation technology of silver bearing lead-zinc sulfide ore[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(9): 110-115.
- [18] 夏青, 欧阳辉, 梁菁菁. 硫化铅锌矿浮选分离研究进展[J]. 矿冶, 2018, 27(2): 9-14.
- XIA Q, OU YANG H, LIANG J J. Research progress of flotation separation of lead-zinc sulfide ore[J]. Mining and Metallurgy, 2018, 27(2): 9-14.
- [19] NAYAK A, JENA M S, MANDRE N R. Beneficiation of lead-zinc ore-a review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2022, 43(5): 564-583.

Alkali-free Process for Enhancing the Flotation of Associated Silver in Yulong Lead-Zinc Ore with Modified Dithiophosphate-type Collector

JIANG Feng¹, HE Shuai¹, TANG Honghu¹, WU Yongan², HAN Yingjie², XU Shiming²

1. Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

2. Inner Mongolia Yulong Mining Co., LTD, Xilinhot 026000, Inner Mongolia, China

Abstract: Aiming at the low recovery of associated silver minerals during the flotation process of Yulong lead-zinc ore, a study on an alkali-free lead-silver flotation process with a novel collector was conducted. The research results indicated that, at a grinding fineness of $-74\ \mu\text{m}$ accounting for 65%, using sodium sulfite and zinc sulfate as depressants, and adopting the modified dithiophosphate-type collector CY-1, significantly enhanced the silver recovery in lead-silver concentrate under alkali-free conditions. Closed-circuit experiment of this process obtained the lead-silver concentrate with a lead grade of 52.05% and a silver grade of 4 866 g/t. The recovery rates for lead and silver were 91.76% and 84.43%, respectively. Compared to the high-alkali process using sodium diethyldithiocarbamate and ammonium dibutyl dithiophosphate as collectors, the lead and silver recovery rates increased by 2.5 and 6 percentage points, respectively. This process eliminates the depression of lime on silver minerals during the flotation process, contributing to the comprehensive recovery of rare precious metals associated with lead-zinc ore and enhancing the overall resource utilization efficiency.

Keywords: flotation; lead-zinc ore; associated metal; silver; alkali-free process; collector

引用格式: 江锋, 何帅, 唐鸿鹄, 吴永安, 韩英杰, 许世明. 改性黑药类捕收剂强化浮选玉龙铅锌矿中伴生银的无碱工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 67-73.

JIANG Feng, HE Shuai, TANG Honghu, WU Yongan, HAN Yingjie, XU Shiming. Alkali-free process for enhancing the flotation of associated silver in yulong lead-zinc ore with modified dithiophosphate-type collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 67-73.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn