

某锡多金属矿综合回收选矿试验研究

刘厚明^{1,2}, 陈晓青², 毛益林², 王晓慧², 魏德洲¹

(1. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:对某锡多金属矿中伴生元素进行了选矿试验研究。针对该矿的矿石性质,采用优先浮选的工艺流程,实现了铜、铅、锌、银、硫的综合回收。其中铜、铅、锌、硫品位分别为20.06%、60.04%、50.06%、36.28%,回收率分别为86.31%、83.73%、88.50%、73.10%,伴生银在各种选矿产品中得到富集回收,银总回收率达到94%以上。

关键词:锡多金属矿; 伴生元素; 优先浮选; 综合回收

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2011)01-0032-05

1 矿石性质

1.1 矿石的化学成分

原矿主要元素分析结果见表1。

1.2 矿物组成分析

1.2.1 矿石的矿物成分

工艺矿物学研究表明,矿石中金属矿物以闪锌矿为主;其次有菱铁矿、黄铁矿、方铅矿、白铅矿、铅矾、菱铁矿、褐铁矿;少量及微量矿物有红锌矿、赤铁矿、磁铁矿、异极矿、铅铁矾、磷氯铅矿、黄铜矿、铜蓝、软锰矿、孔雀石等。矿石中非金属矿物以石英、长石、方解石、白云石为主。

表1 原矿主要元素分析结果/%

Cu	Pb	Zn	Sn	S	TFe	W	As	Mo	Co	Te	Se
0.94	1.84	2.25	0.54	16.11	20.90	0.053	0.12	0.0038	0.0072	0.0019	0.00025
Cd	Sb	In	Bi	Ga	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Au*	Ag*	
0.018	0.0080	0.01	0.043	0.0026	10.60	1.58	3.80	24.72	0.055	108	

*单位为g/t。

1.2.2 矿石的结构与构造

矿石的结构以半自形-他形粒状结构、自形晶结构、溶蚀结构、交代残余结构为主;其次有网脉状结构、显微晶质-隐晶质结构等。矿石的构造以浸染状结构、团块状构造、条带状构造为主;其次有脉状构造、土状构造、胶状构造等。

1.3 矿石中主要矿物的嵌布特征

闪锌矿(ZnS)是矿石中主要锌矿物,也是矿石中含量较多、分布较广的金属矿物之一。主要以粒状集合体嵌布于脉石中,部分与方铅矿比邻相嵌,相互溶蚀现象常见,边界多为浑圆状,偶见孤岛状边界,一般较易解离;以他形不规则状、蠕虫状、文象状嵌布于脉石矿物粒间、裂隙的闪锌矿,粒径普遍在

0.02~0.07mm之间,内部洁净,很少见有其他矿物包裹体;以细小粒状、星点状嵌布于脉石粒间、方铅矿粒间、黄铁矿粒间的闪锌矿,粒径一般小于0.01mm,解离较难。

方铅矿(PbS)是矿石中铅的主要矿物,主要以半自形粒状集合体与闪锌矿粒状集合体比邻相嵌,常有程度不同的氧化现象。部分呈不规则状集合体、蠕虫状、星点状、细小粒状嵌布于脉石中,少量以包裹体形式嵌布于闪锌矿中或以残留体形式残存于铅矾白铅矿中。

黄铜矿(CuFeS₂)是矿石中主要铜矿物,也是矿石中含量最多、分布最广的金属矿物,约70%以上的黄铜矿以他形粒状集合体、不规则粒状集合体嵌布

收稿日期:2010-08-22

基金项目:国土资源大调查项目(项目编号:121201081630)

作者简介:刘厚明(1963-),男,东北大学资源与土木工程学院,博士研究生,主要从事选矿及选药剂研究。

于脉石矿物中。集合体粒度大小不等,集合体形态极不规则,内部可见其他矿物包裹体。

黄铁矿(FeS_2)是矿石中主要铁的硫化矿物,主要以细小粒状集合体嵌布于闪锌矿集合体中,其次以不规则粒状集合体嵌布于脉石矿物中。

锡石(SnO_2)是矿石中主要锡矿物,多呈细小粒状嵌布于石英粒间、边缘,少见与金属硫化物毗邻,在浮选流程中一般将进入尾矿,可从浮选尾矿中进一步回收锡。

2 选矿试验研究

根据该矿石性质,本研究先后进行了部分混合浮选、优先浮选两种流程的试验方案对比,针对两种流程分别进行了详细的浮选药剂种类及用量试验、选别条件优化等试验研究,为保证锡的回收率,最终采用了优先浮选的工艺流程。

2.1 磨矿细度试验

合理的磨矿细度在有效分离回收铜、铅、锌、银、硫等矿物的同时,尽可能减少锡矿物的过磨和次生矿泥的产生,使锡矿物富集在浮选尾矿中,以利于重选回收锡矿物。粗选磨矿细度试验流程及条件如图 1,试验结果见表 2。

由表 2 可知,随着磨矿细度的增加,粗精矿的产率逐渐增加,铜铅锌品位逐渐降低,铜铅的回收率先逐渐提高而后铜的回收率逐渐降低,铅的回收率变

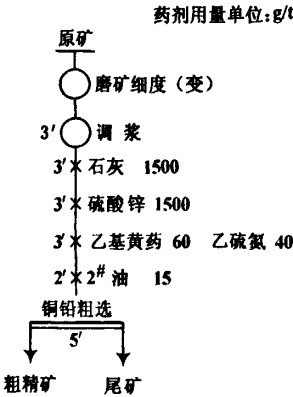


图 1 磨矿细度试验流程

化不大,锌的损失率逐渐降低,而尾矿中锡的品位和回收率变化不大。综合考虑,确定磨矿细度为 $-0.074\text{mm}78.40\%$ 。

2.2 浮选铜试验

经过详细的条件试验,确定了两粗一扫三精的铜选别流程,试验流程见图 2,试验结果见表 3。

由表 3 可知,经过工艺及条件的优化可得到铜品位 22.05% 的铜精矿,同时铅锌损失较少,86.48% 的铅、89.69% 的锌得以进入下一步作业。

2.3 选铅试验

采用选铜尾矿作为铅浮选入料,经过各种条件

表 2 磨矿细度试验结果

磨矿细度 / $-0.074\text{mm}\%$	产品 名称	产率 / $\%$	品位/ $\%$				回收率/ $\%$			
			Cu	Pb	Zn	Sn	Cu	Pb	Zn	Sn
62.44	粗精矿	17.83	4.71	7.80	3.22	0.17	80.98	86.24	27.63	6.18
	尾矿	82.17	0.24	0.27	1.83	0.56	19.02	13.76	72.37	93.82
	原矿	100.00	1.04	1.61	2.08	0.49	100.00	100.00	100.00	100.00
	粗精矿	20.45	4.40	6.48	2.65	0.15	86.94	89.28	27.13	5.77
68.35	尾矿	79.55	0.17	0.20	1.83	0.63	13.06	10.72	72.87	94.23
	原矿	100.00	1.04	1.48	2.00	0.53	100.00	100.00	100.00	100.00
	粗精矿	22.93	3.91	6.32	1.82	0.13	85.33	92.16	20.02	6.15
	尾矿	77.07	0.20	0.16	2.16	0.59	14.67	7.84	79.96	93.85
78.40	原矿	100.00	1.05	1.57	2.08	0.48	100.00	100.00	100.00	100.00
	粗精矿	21.87	3.53	6.41	1.45	0.11	74.96	91.81	16.13	4.39
	尾矿	78.13	0.33	0.16	2.11	0.67	25.04	8.19	83.87	95.61
	原矿	100.00	1.03	1.53	1.97	0.55	100.00	100.00	100.00	100.00
84.60	粗精矿	21.31	3.28	6.48	1.47	0.12	67.90	91.65	16.00	5.06
	尾矿	78.69	0.42	0.16	2.09	0.61	32.10	8.35	84.00	94.94
	原矿	100.00	1.03	1.51	1.96	0.51	100.00	100.00	100.00	100.00
	粗精矿	21.31	3.28	6.48	1.47	0.12	67.90	91.65	16.00	5.06

试验,确定了一粗一扫三精的铅选别流程,试验流程见图3,试验结果见表4。

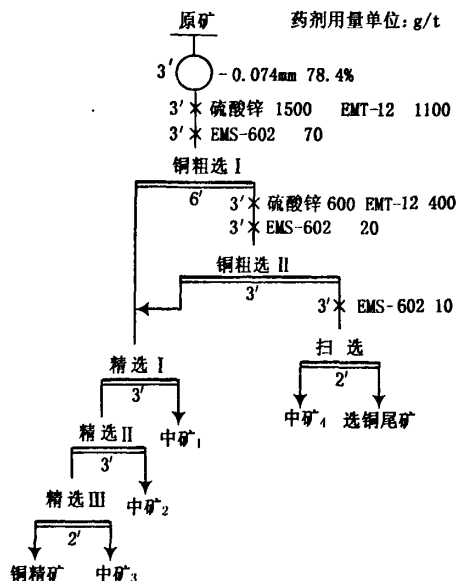


图2 铜浮选工艺流程

表3 浮选铜试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
铜精矿	3.51	22.05	1.70	1.65	76.63	3.59	2.43
中矿1	3.89	0.65	2.45	2.65	2.50	5.72	4.31
中矿2	1.13	2.89	3.07	3.59	3.24	2.09	1.70
中矿3	0.35	5.91	3.65	4.21	2.07	0.78	0.62
中矿4	0.97	1.47	2.30	3.07	1.41	1.34	1.25
选铜尾矿	90.15	0.16	1.59	2.38	14.15	86.48	89.69
原矿	100.00	1.01	1.66	2.39	100.00	100.00	100.00

表4 浮选铅试验结果

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
铅精矿	2.24	0.44	55.63	0.75	6.14	78.41	0.71
中矿1	2.46	0.53	2.11	3.17	8.13	3.27	3.28
中矿2	0.44	1.03	6.82	3.74	2.83	1.89	0.69
中矿3	0.23	1.45	19.17	4.14	2.08	2.77	0.40
中矿4	3.69	0.31	1.20	1.96	7.13	2.79	3.04
尾矿	90.94	0.13	0.19	2.40	73.69	10.87	91.88
给矿(选铜尾矿)	100.00	0.16	1.59	2.38	100.00	100.00	100.00

由表4可知,采用此工艺可得到铅品位55.63%,回收率78.41%的优质铅精矿,同时锌损失较

少,有91.88%的锌进入下一步选锌作业。

2.4 选锌试验

采用选铅尾矿作为锌浮选原料,经过各种条件试验,确定了一粗一扫四精的锌选别流程,试验流程见图4,试验结果见表5。

2.5 浮硫试验

采用选锌尾矿作为浮硫的入选物料,经过各种条件试验,确定了两次粗选的选别工艺流程。试验

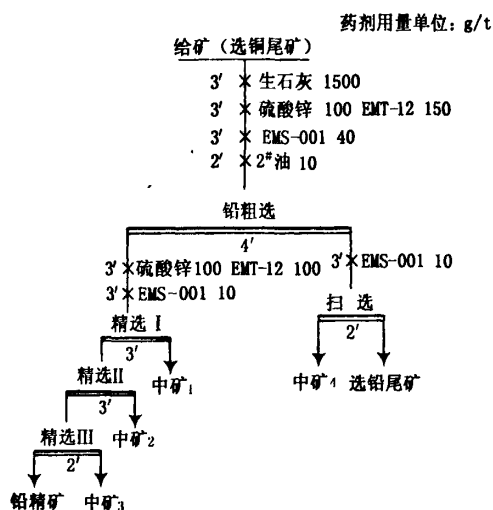


图3 铅浮选工艺流程

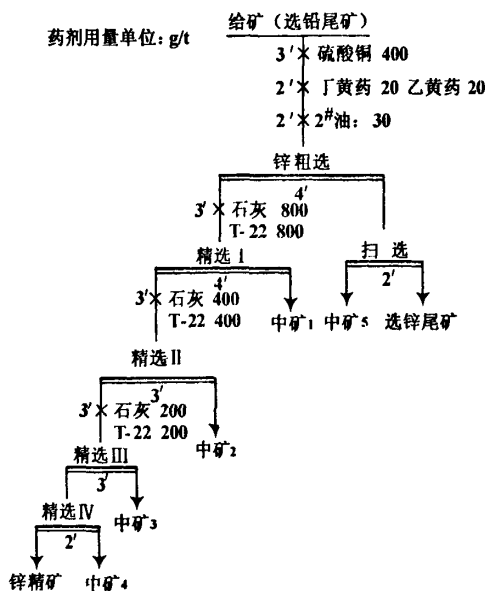


图4 锌浮选工艺流程

表5 浮选锌试验结果

产品名称	产率 /%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
锌精矿	3.54	1.65	0.30	51.60	45.07	5.46	76.13
中矿1	9.33	0.083	0.28	0.21	5.98	13.43	0.82
中矿2	0.95	0.35	0.57	3.63	2.57	2.78	1.44
中矿3	0.73	1.10	0.55	24.63	6.20	2.06	7.49
中矿4	0.43	1.32	0.47	33.15	4.38	1.05	5.94
中矿5	2.77	0.19	0.53	1.15	4.06	7.55	1.33
尾矿	82.25	0.05	0.16	0.20	31.74	67.67	6.85
给矿(选 铅尾矿)	100.00	0.13	0.19	2.40	100.00	100.00	100.00

流程见图5,试验结果见表6。

在通过试验确定了铜、铅、锌、硫选别的各种工艺条件及药剂制度的基础上,进行了各种参数的优化,完成了优先浮选流程的小型闭路试验,闭路试验结果见表7。

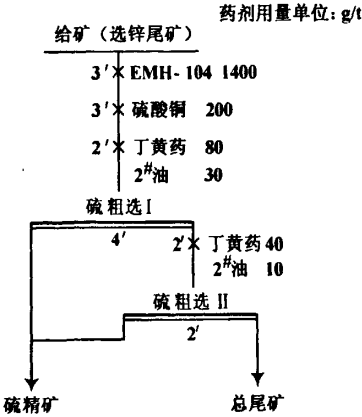


图5 选硫试验工艺流程

闭路试验结果表明,小型试验研究确定的优先浮选工艺条件及药剂制度是合理的,可以分别得到

表6 浮选硫试验结果

产品名称	产率 /%	品位/%				回收率/%			
		Cu	Pb	Zn	S	Cu	Pb	Zn	S
硫精矿	23.67	0.11	0.29	0.54	35.29	54.05	42.84	62.61	91.94
尾矿	76.33	0.029	0.12	0.10	0.96	45.95	57.16	37.39	8.06
给矿(选锌尾矿)	100.00	0.05	0.16	0.20	9.08	100.00	100.00	100.00	100.00

表7 闭路试验结果

产品名称	产率 /%	品位/%						回收率/%					
		Cu	Pb	Zn	Sn	Ag*	S	Cu	Pb	Zn	Sn	Ag	S
铜精矿	4.74	20.06	1.86	1.75	0.26	383	34.10	86.31	5.08	3.32	2.52	15.41	10.42
铅精矿	2.42	0.60	60.04	1.06	0.14	2883	20.72	1.32	83.73	1.03	0.69	59.20	3.23
锌精矿	4.42	1.71	0.34	50.06	0.024	78.00	32.18	6.86	0.87	88.50	0.22	2.93	9.17
硫精矿	31.28	0.13	0.35	0.32	0.079	62.70	36.28	3.60	6.37	3.96	5.06	16.64	73.10
尾矿	57.13	0.037	0.12	0.14	0.79	12.0	1.11	1.92	3.95	3.20	91.52	5.82	4.08
原矿	100.00	1.10	1.74	2.50	0.49	118	15.52	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

铜、铅、锌、硫四种合格的选矿产品。

伴生银分别在各种精矿中得到富集,其总回收率达到94%以上。总的浮选尾矿中含锡0.79%,在各种选矿产品中锡的损失仅为8.48%,有利于尾矿中锡的进一步综合回收。

3 结 论

1. 工艺矿物学研究表明,该矿石中有用成分较多,且矿物组成较复杂,属锡多金属矿复杂难处理矿石。

2. 根据矿石性质,进行了部分混合浮选和优先浮选两种工艺流程的对比试验,结果表明,采用优先浮选工艺流程更适合于该矿石的综合回收。在磨矿细度-0.074mm78.4%的条件下,依次进行了铜、铅、锌、硫的综合回收,小型闭路试验可获得含Cu20.06%,回收率为86.31%的铜精矿,含Pb60.04%,回收率为83.73%的铅精矿,含Zn50.06%,回收率为88.50%的锌精矿,以及含S36.28%,回收率为73.10%的硫精矿,同时伴生的银在各种选矿产

(下转48页)

石膏激发水化,激发效果优于明矾,煅烧明矾加入量占原料的 6% 时,3d 水化率达最大值,为 61.5%。煅烧明矾与天然硬石膏生成水化中间产物 $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ 和 $K_2Ca(SO_4)_2$ 复盐,复盐经分解得到二水硫酸钙。

参考文献:

- [1] 彭家惠,张建新,白冷,李青. 矿渣改性硬石膏基胶结材水硬化研究[J]. 同济大学学报(自然科学版),2009,(7):934-937.
- [2] 王凤仙,彭家惠. 天然硬石膏活性激发及胶结材的制备[D]. 2007,(4).
- [3] Sievert T, Wolter A, Singh N B. Hydration of anhydrite of gypsum($CaSO_4 \cdot II$) in a ball mill[J]. Cement and concrete Research,2005,35:623-630.
- [4] 唐修仁. 硬石膏水化的研究[J]. 新型建筑材料,1986,(10):2.
- [5] 方胜强,陈吉春. 硬石膏激发体系的激发效应研究[J]. 非金属矿,2007,(2):11-14.
- [6] 方胜强,陈吉春,徐玉萍. 硬石膏改性研究[J]. 上海建材,2005,(4):24-25.
- [7] Murat M. Investigation on some factors affecting the reactivity of synthetic orthorhombic anhydrate with water. I - Role of foreign actions in solution[J]. Cement and Concrete Research,1987,17:633.
- [8] Israel D. Investigation on the relationship between the degree of hydration, flexural tensile strength and microstructure of setting anhydrate[J]. Zenent - Kalk - Gips, 1996(4): 228.
- [9] 陈吉春,罗惠莉. 不同条件下改性的硬石膏的性能[J]. 硅酸盐学报,2005,33(2):249-252.
- [10] 李国卫,朱宏平,魏小胜,等. 复合激发天然硬石膏胶凝材料试验研究[J]. 非金属矿,2005,28(6):1-4.
- [11] A. ElHajjoui. Strength development and hydrate formation rate[J]. Investigation on Anhydrite Binder, Cement and Concrete Research,1987,17(5):814.
- [12] S. E. Edinger. The growth of gypsum[J]. Cryst. Growth, 1973,(18):217-223.
- [13] 张建新,董军,彭家惠,白冷,万体智. 煅烧明矾对硬石膏水硬化性能的影响[J]. 重庆大学学报,2009,(2):163-167.

Study on the Activating Mechanism of Aluminum Potassium Sulfate in the Process of Hydration of Natural Anhydrite

ZHENG Cui-hong, LI De-ling, PAN Zi-he, ZHOU Hai-ling, HAN Jia-xing

(School of Material Science & Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: The activating mechanism of aluminum potassium sulfate in the process of hydration of natural anhydrite was studied by adopting calcined alum $KAl(SO_4)_2$ and alum $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ as activating agents in this paper. The results showed that the activating effect of the calcined alum is apparently higher than that of alum, and the former results in formation of intermediate products of $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ and $K_2Ca(SO_4)_2$, while the latter leads to an intermediate product of $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$. When the hydration time is 3d and 5% of alum or 6% of calcined alum were used, their hydration rates reach 45.1% and 61.5% respectively.

Key words: Natural anhydrite; Alum; Hydration rate

(上接页 35)

品中得到了富集,总的回收率达到 94% 以上。

3. 在闭路试验的总浮选尾矿中,含锡 0.79%,分布率为 91.52%,同时含 Cu、Pb、Zn 都比较低,有

利于锡的综合回收。

参考文献:

- [1] 陈晓青,刘厚明. 锡多金属矿综合利用实验研究报告[R]. 成都:中国地质科学院矿产综合利用研究所,2009.

Experimental Research on Comprehensive Recovery of a Tin - polymetallic Ore

LIU Hou-ming^{1,2}, CHEN Xiao-qing², MAO Yi-lin², WANG Xiao-hui², WEI De-zhou¹

(1. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An experimental research on mineral processing technology for the associated elements in a tin - polymetallic ore was carried out in this article. Directed at the ore properties, the technological flowsheet of selective flotation was adopted and finally the comprehensive recovery of Cu, Pb, Zn, Ag and S was realized, among which the grade of copper, lead, zinc and sulfur was 20.06%, 60.04%, 50.06% and 36.28% and their recovery was 86.31%, 83.73%, 88.50% and 73.10% respectively. At the same time, the associated silver in all kinds of mineral products is concentrated and its total recovery reaches more than 94%.

Key words: Tin - polymetallic; Associated elements; Selective flotation; Comprehensive recovery