

氧化铅锌矿硫化技术研究进展

曹俊雅¹, 鲁倍倍¹, 马 斌^{1,2}, 李首毅¹

(1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院化学工程系, 北京 100083

2. 中国科学院过程工程研究所, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190)

摘要:本文介绍了我国氧化铅锌矿资源的存在形式以及特点,详细评述了近年来国内外在硫化浮选方面的研究工作。硫化浮选过程中最关键步骤是硫化,其中硫化方法包括硫化-黄药法、机械硫化、硫化焙烧和水热硫化等,分析比较了这些方法的优缺点。生物硫化技术具备工艺简单、生产成本低、轻污染等优点,具有极大的发展潜力,有望成为矿物加工过程中的研究重点。

关键词:硫化黄药;机械硫化;硫化焙烧;水热硫化;生物硫化技术

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.02.03

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)02-0017-05

我国的铅锌矿产资源丰富,其中氧化铅锌矿资源集中分布在西南和西北地区^[1-2]。但随着铅锌矿资源的不断开采和利用,硫化铅锌矿逐渐枯竭,开发重心逐渐向储量相对丰富的氧化铅锌矿转移。氧化铅锌矿虽种类繁多,但多数为低品位矿。常见利用价值较高的氧化铅矿有白铅矿(PbCO_3)和铅矾(PbSO_4),氧化锌矿有菱锌矿(ZnCO_3)和异极矿($\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)。到目前为止,处理氧化铅锌矿的方法有絮凝浮选法^[3]、硫化浮选法^[4]、螯合剂浮选^[5]、浸出-浮选法^[6]等;其中硫化浮选是主要的浮选方法。硫化过程是矿物硫化浮选的重要阶段,可以对氧化铅锌矿进行硫化处理,使非硫化铅锌矿物表面转变为似硫化铅锌矿物表面,硫化后矿物表面的浮选性能得到改善,从而达到有效浮选氧化铅锌矿的目的。硫化浮选工艺最关键的步骤就是硫化过程,目前主要的硫化方法有硫化黄药^[7]、机械硫化^[8]、焙烧硫化^[9]和水热硫化^[10]。

1 硫化黄药

硫化黄药法先对氧化铅锌矿物进行硫化,再用黄药作为捕收剂对硫化后的矿物进行浮选^[11]。氧化锌矿物可用硫化黄药法进行浮选回收,经硫化后,硫离子在矿物表面的吸附量随硫化钠浓度的增大而增大,当硫化钠浓度达到一定范围后,就会阻碍黄药在菱锌矿表面的吸附,使得菱锌矿的可浮性受到了一定程度的抑制,所以氧化锌矿硫化后一般需要用活化剂对其进行活化才能浮选。

张覃等^[12]用硫酸铵做活化剂,采用黄药浮选法对氧化锌矿进行浮选,分别对云南省兰坪铅锌矿、贵州省水城青山矿和赫章铅锌矿进行了研究。发现在自然 pH 值条件下,三种不同产地的氧化锌矿石的上浮率与硫酸铵用量呈正相关关系,当硫酸铵的添加量为 5000 mg/L 时,青山氧化锌矿石的上浮率为 82.43%,兰坪水锌矿石上浮率达到 57.85%,而赫章氧化锌矿石上浮率仅为 45.0%。显然,对于不同

收稿日期:2015-07-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21306225);北京高校青年英才计划项目(YETP0936);国家重点基础研究发展计划(973)资助项目(2013CB632601);中央高校基本科研业务费专项基金资助(2009QH14)

作者简介:曹俊雅(1981-),女,副教授,主要从事生物冶金方面的研究。

地区的氧化锌矿石,由于其矿物构成和成矿环境等因素的不同,硫酸铵对黄药浮选活化程度有一定的差异。Davis^[13]报道了先用硫化钠硫化菱锌矿,再用硫酸铜活化该矿物,最后用黄药进行捕收的研究。李春松^[7]针对氧化率高达 92% 以上的某氧化铅锌矿石,先用硫化-黄药法浮选铅、再运用硫化-胺法浮选锌的浮选工艺流程,并将 D6 作调整剂,可得到铅精矿中含铅 60.89%、含锌 5.84%、铅回收率 92.72%;锌精矿中含锌 36.4%、含铅 0.5%、锌回收率 83.22% 的良好指标。陈经华等^[14]对云南会泽铅锌矿 10 号矿体纯度为 99% 以上的白铅矿进行了研究,硫化钠的添加使白铅矿在乙基黄药用量较小的情况下就具有良好的浮选性,浮选回收率也较高。因此,适量的硫化钠对白铅矿的浮选具有很好的效果,同时也减少了捕收剂的用量。硫化钠处理后的矿石经 X 射线光电子能谱、X 射线衍射和扫描电子显微镜测定后发现白铅矿表面有 PbS 薄膜生成。意大利北部戈尔诺选厂对原矿锌品位为 6.3% 的矿石进行硫化-黄药浮选处理,并用硫酸铜活化,再用黄药进行捕收,可获得品位为 38%、回收率为 76.4% 的锌精矿。在浮选会泽脉石时,可获得品位为 40%、回收率为 73.2% 的氧化锌精矿,但药剂的消耗量过大^[15]。

这种硫化方法的重要性是硫化可以降低矿物表面的溶解度,改变矿物表面性能,有利于捕收剂在矿物表面的吸附。硫化黄药浮选技术应用范围较广泛,更多地应用于氧化铅矿石的浮选,但选择性一般较差,对复杂的低品位氧化铅锌矿来说,获得良好的选别指标是有一定难度的;而且过量的硫化剂用量会抑制矿物的可浮性,此外还需活化,过程较复杂。

2 机械硫化

机械化学硫化新技术广泛应用于氧化锌矿,其方法是先向氧化锌矿中添加硫磺粉干磨,使氧化锌矿表面的浮选性能得到改善,通过延长研磨的时间和提高球磨机的转速来改善被处理样品的可浮性,从而达到获得较高浮选回收率的目标。

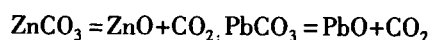
这种方法已应用于氧化铜矿^[16]和氧化锌矿,柴

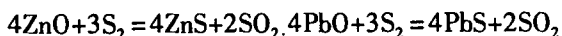
立元等^[8]将 ZnO 与硫磺粉共研磨,将 P、Fe、Al 和 Mg 作为还原性添加剂添加到混合物中,添加剂的使用很大程度上缩短了混合物球磨的时间,也减少了对 ZnS 晶体表面结构的破坏。在混合物分别经过 4 h、6 h 和 1 h 的研磨后,氧化锌的硫化程度可分别达到 85.2%、81.6%、96.7% 和 92.6%;同时也证实了 Fe 和 Al 是金属氧化物机械硫化过程中有效和实用的添加剂。利用 XRD、SEM、TEM 等分析方法分析了球磨样品的化学物相组成变化和形貌特征变化,提出了氧化锌机械化学硫化的反应机理即机械力诱导自蔓延反应,这种反应通常是强放热反应。人们普遍认为,当一个放热反应的 $\Delta H/C$ 大于 2000 K 时,反应才能单独进行下去。此外,为达到浮选回收硫化产物的目的,还考察了硫化产物的疏水性。试验结果表明,机械化学硫化产物中的硫化锌矿物能够通过浮选而高效富集。苑文仪等^[17]用氧化铅和二氧化铅的混合物与硫粉以摩尔比 1:1 的比例进行共研磨,反应后的样品经过扫描电子显微镜、X 射线衍射、傅里叶变换红外光谱仪和热重分析。SEM 分析表明这两种氧化物有相似的形态,表现为初级粒子以纳米尺寸聚集在一起。XRD 分析结果表明反应有 PbS 和 PbSO₄ 生成,说明 PbO₂ 的添加有利于硫酸盐的形成。FT-IR 分析得出 PbO₂ 具有加速反应的作用。TG 分析得出二氧化铅比氧化铅有更高的反应性,这种结果支持了硫酸铅是促进机械化学反应最主要的驱动力这种理论;而且,由二氧化铅产生的过量氧气可促进硫化物的生成。试验在无额外添加剂的情况下获得硫化铅,这也为人们在传统的矿石冶炼过程中回收含铅玻璃提供了一种新方法。

机械硫化浮选法应用前景广泛,设备要求较低,工艺流程简单,但分析方法较复杂。

3 硫化焙烧

原矿中的菱锌矿和白铅矿经过硫化作用处理后,可获得单一的硫化锌矿和硫化铅矿。用硫磺作硫化剂时,在有惰性气体保护情况下,铅锌矿和硫的焙烧反应中,铅锌主要发生下列反应:





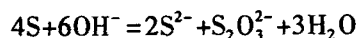
反应后生成的硫化物具有良好的可浮性,可采用常规浮选工艺对反应后的矿物进行浮选。石云良等^[9]针对云南省兰坪县的具有砂岩型和灰岩型的氧化率为82%左右的氧化铅锌矿,先采用硫化焙烧方法,使氧化矿转变成硫化矿,再用常规的硫化矿浮选方法进行浮选回收。最后可得到混合精矿中铅品位7.85%,锌品位34.24%,铅回收率79.13%,锌回收率79.04%。李勇等^[18]对兰坪县氧化铅锌矿进行了硫化焙烧处理,并研究了温度、时间、颗粒尺寸和硫量对硫化程度的影响,试验表明,在较佳硫化条件下,即反应时间60 min、焙烧温度650℃、矿物粒度0.074 mm、硫的用量为氧化矿物用量的5%时,Pb和Zn的硫化程度可达到98%和95%。再利用普通硫化矿浮选方法,以六偏磷酸钠为抑制剂,以硫酸铜为活化剂,以丁基黄原酸盐为捕收剂,以松樟脑油为起泡剂进行浮选试验,最后可获得38.9%的锌精矿和10.2%的铅精矿,锌和铅的回收率可分别达到88.2%和79.5%。硫化焙烧过程中的硫化剂也可以是除硫磺和硫化钠以外的其他试剂。孔燕等^[19]用黄铁矿做硫化剂,对云南低品位氧化锌矿进行硫化焙烧试验,使氧化锌和黄铁矿发生作用,转化成硫化锌,试验考察了硫化剂用量、焙烧温度和焙烧时间对硫化效果的影响。试验结果表明,黄铁矿用量为25%、焙烧温度为800℃、氮气保护情况下焙烧180 min,氧化锌矿的硫化率达到了83.59%。硫化后的矿物用常规硫化矿的浮选工艺进行浮选,可得到品位为14.3%的锌粗精矿,回收率达到了64.7%。V·鲁格诺夫等^[20]针对难选氧化铅锌矿,在氩气的保护情况下,用元素硫硫化氧化铅锌矿物,在反应温度为650℃,锌矿石与黄铁矿的质量比小于1的条件下,锌矿物的可浮性较好,最后可得到锌品位大于20%的粗精矿,且回收率可达90%。Stachurski. J等^[21]对含Zn 2.90%,Pb 0.75%的尾矿进行了浮选前热化学处理。在有硫蒸气的条件下对矿石进行热化学处理期间,矿物的浮选随着所生成的硫化锌量的增加而有所改善。在通过400~450℃的热化学处理后,硫化锌量的含量达到最大。对白铅矿进行

浮选时,预先热处理的最适宜温度为300~450℃。

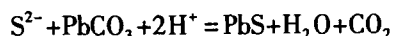
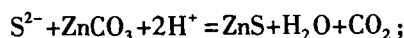
此种方法硫化效果好,流程结构简单,已被很多研究者采用,但需在高温下进行,能耗高,需耐高温设备,增加了投资和操作成本,且反应过程中有污染物SO₂产生。

4 水热硫化

元素硫在合适的pH值和温度条件下转化成一种还原态的S²⁻和一种氧化态的硫化物。氧化态的硫化物的具体形式根据体系pH和温度及所用碱的种类而定^[22],大多情况下为S₂O₃²⁻。元素硫的歧化反应可表示为^[23]:



式中S²⁻可依据体系pH值的不同而以HS⁻或H₂S的形式存在。对菱锌矿和白铅矿进行硫化处理时,发生的反应是:



该工艺的机理在于先在高温的条件下利用硫的歧化反应对氧化铅锌矿物进行处理,使其转化成硫化铅锌矿物后再进行浮选。水热硫化过程中,硫化条件的控制对硫化效果有很大的影响。任占誉^[10]等在水热体系中对氧化铅锌矿进行水热硫化预处理,硫化后的矿物经普通选矿方法进行浮选,经试验获得品位为16.82%、回收率为40.35%的铅精矿及品位为25.45%、回收率为80.31%的锌精矿。李存兄等^[24]对低品位碳酸盐类氧化铅锌矿进行研究,在矿物粒度为57~74 mm、硫磺摩尔倍数2.0、硫化温度180℃、硫化时间240 min的条件下对矿物进行水热硫化处理,锌和铅在水热硫化体系中的硫化转化率分别达到了73%和86%以上。经硫化后的氧化铅锌矿采用混合浮选工艺流程,可获得铅品位为19.59%,锌品位为35.76%的合精矿,铅和锌的回收率分别达到了69%和81%。闵小波等^[25]在水热硫化的试验过程中探究了液固比、矿化剂浓度、前驱体浓度和硫化剂用量对硫化程度和浮选指标的影响,实验结果表明当液固比为3:1、硫磺的添加量为15%、Zn与S的摩尔比为1:1.2时,Zn的硫化

程度高于 92%。硫化后的矿物浮选过程中, Zn 的回收率达到了 45.34%, 富集比为 1.6。

该方法可有效处理碳酸盐类低品位氧化铅锌矿, 在硫化的过程中, 硅、钙、镁等脉石矿物不发生反应, 从而使有用矿物与脉石矿物分离开来, 提高富集的效率。水热硫化方法的缺点是需在高压釜中进行, 对设备和操作条件要求较高。

5 生物硫化

微生物在自然界中存在较广, 这也为微生物在多个行业发挥其应有的作用提供了可能, 研究者们已将微生物硫酸盐还原菌应用于酸性矿山废水的处理^[26-28], 有效地除去了酸性废水中的重金属离子。另外, 微生物在矿物加工方面的应用也较普遍, So-lojenken 等^[29]首先发现 SRB 及其代谢产物对硫化矿及非硫化矿的浮选存在影响。在混合矿中, SRB 可以起到抑制黄铜矿和闪锌矿的作用, 而辉钼矿和方铅矿没有受到任何影响。自然界中的闪锌矿通常与方铅矿共生, 但 SRB 可以有效地将这两种矿物分离开来。试验表明, 混合矿中添加 SRB 后, 方铅矿的回收率可达 95%, 而闪锌矿的回收率仅达到了 4.5%。该方法的关键是微生物首先吸附到矿物表面, 再通过改变矿物表面的化学特性来改善矿物的浮选行为。

该硫化方法有以下优点: 1) 反应温和, 不需要高温高压及强酸强碱等严格的浸矿条件; 2) 所需设备少, 工艺流程简单, 容易操作控制; 3) 工艺过程中矿物无需细磨, 微生物产生的有机酸有助于矿石溶解, 可大幅度降低能耗; 4) 微生物及其代谢物在一定程度上可起到捕收剂的作用, 降低了浮选过程中药剂的消耗。但微生物与矿物界面作用的研究还不是很透彻, 微生物的生长条件也较难控制。因此, 生物硫化方法在工业生产上的应用还不是很成熟。

6 展 望

(1) 选矿工作者对低品位氧化铅锌矿的硫化浮选进行了深入的研究, 也取得了一些进步。这些硫化方法既有一定的优势, 又有一定的局限性。一些

研究者们关注硫化浮选中的浮选药剂和浮选设备的研究, 但硫化过程的研究也至关重要。

(2) 硫化焙烧-浮选、水浴硫化-浮选工艺在硫化氧化矿时, 需高温高压设备, 投资成本高, 应用范围窄, 且有大气污染物 SO_2 产生。因此, 开发一种低成本、绿色环保的矿物硫化处理技术至关重要。

(3) 虽然生物硫化技术中的微生物与矿物之间的作用机理和工艺研究都尚未成熟, 但它具有工艺简单、成本低、轻污染及节约资源消耗量等优点。生物硫化在矿物浮选加工中的发展潜力极大, 而且生物技术已逐渐涉及到矿物工程的各个方面, 有取代某些传统技术的趋势, 将成为未来研究的重点。这也就需要更多的具备矿冶知识和微生物科学知识的学者投入到生物技术的 research 中去。

参考文献:

- [1] 胡元, 钟宏, 王帅, 等. 铅锌矿的浮选工艺和浮选药剂研究进展[J]. 河南化工, 2013, 30(4): 21-24.
- [2] 冯其明, 陈云, 张国范, 等. 我国几种难处理矿石的加工利用现状[J]. 金属矿山, 2006(S1): 5-13.
- [3] 韩文静. 絮凝浮选氧化铅锌矿的理论与实践[J]. 中国矿山工程, 2011, 40(1): 22-24.
- [4] 李勇. 低品位氧化铅锌矿硫化-浮选工艺及理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
- [5] 胡岳华, 王淀佐. 氧化铅锌矿浮选的理论与实践-国外氧化铅锌矿浮选评述[J]. 有色矿冶, 1986(2): 14-22.
- [6] Qing Liu, Youcai Zhao, Guodong Zhao. Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides[J]. Hydrometallurgy, 2011, 110(1-4): 79-84.
- [7] 李松春. 某氧化铅锌矿选矿试验研究与生产实践[J]. 有色矿山, 2002, 31(2): 25-28.
- [8] Liyuan Chai, Yanjie Liang, Yong Ke, et al. Mechano-chemical sulfidization of zinc oxide by grinding with sulfur and reductive additives[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4): 1129-1138.
- [9] 石云良, 刘苗华, 肖金雄, 等. 难选氧化铅锌矿硫化焙烧机理与浮选试验研究. 有色金属: 选矿部分, 2013(S1): 108-111.
- [10] 任占誉, 王吉坤, 魏昶, 等. 低品位氧化铅锌矿的硫化及浮选[J]. 云南冶金, 2009, 38(1): 27-29.

- [11] 薛玉兰,王淀佐,叶秉瑞. 黄药在铅锌铁硫化矿浮选流程中的分布与浮选效果[J]. 中南矿冶学院报,1994,25(6):691-695.
- [12] 张覃,唐云. 氧化锌矿石活化浮选行为的观察[J]. 贵州工业大学学报,1998,27(3):89-91.
- [13] 毛素荣,杨晓军,何剑,等. 氧化锌矿浮选现状及研究进展[J]. 国外金属矿选矿,2007(4):4-6.
- [14] 陈经华,孙传尧. 白铅矿浮选体系中硫化钠作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿,2006(2):19-20.
- [15] 石道民. 氧化铅锌矿的浮选[M]. 昆明:云南科技出版社,1996.
- [16] Jun Wang, Qiwu Zhang, Fumio Saito Q. Improvement in the floatability of CuO by dry grinding with sulphur [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 302(1-3):494-497. with sulfur and reductive additives[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(4):1129-1138.
- [17] Wenyi Yuan, Jinhui Li, Qiwu Zhang, et al. Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with Sulfur [J]. Powder Technology, 2012. 230:63-66.
- [18] Yong Li, Jikun Wang, Chang Wei, et al. Sulfidation roasting of low grade lead-zinc oxide ore with elemental sulfur [J]. Minerals Engineering, 2010. 23(7):563-566.
- [19] 孔燕,刘维,覃文庆,等. 低品位氧化锌矿硫化焙烧回收锌工艺研究[J]. 矿冶工程,2014(3):85-89.
- [20] V·鲁格诺夫,刘汉钊,木子. 氧化铅锌矿石选矿新工艺研究[J]. 国外金属矿选矿,2001,38(2):25-28.
- [21] 谭欣,李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(II) [J]. 国外金属矿选矿,2000,37(4):2-6.
- [22] WA Pryor. Mechanisms of Sulfur Reactions [M]. Mc Graw Hill Inc. 1962.
- [23] 邓彤,陈家镛. 元素歧化反应动力学研究[J]. 化工学报,1984(4):328-334.
- [24] 李存兄,魏昶,邓志敢,等. 氧化铅锌矿元素硫水热硫化-浮选实验研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版,2013,38(2):1-6.
- [25] Xiaobo Min, Cuiyu Yuan, Yanjie Liang, et al. Metal Recovery from Sludge through the Combination of Hydrothermal Sulfidation and Flotation [J]. Procedia Environmental Sciences, 2012. 16:401-408.
- [26] 郭新愿,苏冰琴. 利用硫酸盐还原菌处理酸性矿山废水 [J]. 科技情报开发与经济,2005,15(3):171-173.
- [27] Goi A, Kulik N, Trapido M. Performance of single substrate in sulphate reducing bioreactor for the treatment of acid mine drainage. Minerals Engineering, 2012, 39:29-35.
- [28] 刘志勇,陈建中,康海笑,等. 酸性矿山废水的处理研究 [J]. 四川环境,2004,23(6):50-53.
- [29] Solojenken PM, Lyubavina L L, Larin V K, et al. A new collector in non-sulfide ore flotation [J]. Bulletin of Nonferrous Metal, 1976, 16:21-31.

Reviews on the Vulcanization and Flotation of Oxidized Lead-zinc Ores

Cao Junya¹, Lu Beibei¹, Ma Bin^{1,2}, Li Shouyi¹

(1. Department of Chemical Engineering and Technology, School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing, China;

2. National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Processing Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China)

Abstract: The present forms and features of oxidized lead-zinc resources were described. Moreover, the researches of recent domestic vulcanization flotation were reviewed. The most crucial steps of sulfide flotation is vulcanization, including vulcanized-xanthate, mechanical vulcanization, vulcanization roasting and hydrothermal vulcanization and other curing methods. The advantages and disadvantages of these methods are compared and analyzed. Biological vulcanization technique has simple process, low production cost, light pollution and other advantages, and has a considerable development potential, which is expected to become the research emphasis in the course of mineral processing.

Keywords: Vulcanized-xanthate; Mechanical vulcanization; Vulcanization roasting; Hydrothermal vulcanization; Biological vulcanization technique