

汉源某氧化铅锌矿难选原因分析及流程推荐

惠博, 徐莺, 赵开乐, 张裕书

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心,
四川 成都 610041)

摘要:本文利用矿相显微镜、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能谱探针(EDS)等手段对某氧化铅锌矿的工艺矿物学特征进行了研究,主要分析了铜铅锌的赋存状态,重点讨论了影响白铅矿回收的矿物学因素。原矿化学分析结果显示,矿石含Pb 4.84%, Zn 1.46%, Cu 1.41%,同时含有0.27 g/t的Au和73.1 g/t的Ag;岩矿鉴定结果表明,金属硫化物矿物黄铁矿含量11.28%,白铅矿含量6.24%,方铅矿1.34%,闪锌矿含量2.63%,黄铜矿和辉铜矿总量3.97%,蓝铜矿为0.01%。脉石矿物主要为白云石(44.88%)、石英(13.11%)和黑云母(9.33%);矿物嵌布粒度统计结果表明,矿石中白铅矿交代方铅矿,多与其他矿物相互包裹,解离非常困难,而闪锌矿、黄铜矿和辉铜矿则较容易解离;元素平衡配分结果表明,铅元素主要分配在白铅矿中,达到了80.71%;方铅矿占19.33%;锌在闪锌矿中的配分达到了100%;铜元素主要分布在黄铜矿和辉铜矿中,分布率分别为49.92%, 49.51%。在综合铅锌选矿研究进展的基础上,结合矿石整体性质,指出“氧化铅矿物和脉石的分离”这一选铅核心问题。最后,建议原则流程:铜锌混合浮选-浮方铅矿-浮硫-强化浮选白铅矿。

关键词:氧化铅锌矿;工艺矿物学;赋存状态;难选原因

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.03.018

中图分类号:TD989; P575 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)03-0076-04

世界勘查和开采铅锌矿的主要类型有碳酸盐岩-细碎屑岩型(SEDES)、碳酸盐岩型(MVT)、砂砾岩型、海相火山岩型、矽卡岩型、热液脉型等,其中碳酸盐岩型和碳酸盐岩-细碎屑岩型是最重要的矿床类型,开发经济价值巨大^[1-2]。目前,世界各国的铅锌矿石组分越来越复杂,各矿物之间致密共生,嵌布关系复杂多变,铅锌多金属选矿已经成为重金属选矿中的难题之一。对这类矿石的处理,国内外均以浮选为主。我国是一个铅锌矿产资源丰富的国家,目前已探明的铅锌矿产地600多处,探明储量约9000 × 10⁴ t,在已探明的储量中约有1/3为氧化铅锌矿^[3-6]。本文对四川汉源某氧化铅锌矿进行了详细的工艺矿物学研究,查明了主要元素的赋存状态,推荐了选矿原则流程,论述了矿石难选的原因。

1 物质组成

1.1 化学组成

原矿多元素化学成分分析结果见表1。

表1 主要化学成分分析/%

Table 1 The analysis of the main chemical components

TFe	Pb	Zn	Cu	S	Au*	Ag*	Ni
5.91	4.84	1.46	1.41	8.32	0.27	73.1	0.005
Co	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
<0.005	20.07	2.3	16.36	12.33	1.4	0.1	

*单位为g/t。

原矿化学分析结果显示,矿石含铅4.84%,含锌1.46%,含铜1.41%,同时含有0.27 g/t的金和73.1 g/t银。根据行业标准(D/T 0214-2002),该铅锌矿中铜、金和银为有价值伴生组分,应该在充分研究其赋存状态的情况下,确定其利用工艺,评价其

收稿日期:2016-01-06;改回日期:2016-02-06

作者简介:惠博(1984-),男,助理研究员,博士,主要从事矿石工艺矿物学研究工作。

利用价值。

1.2 矿物组成

通过光学显微镜、电子显微镜综合鉴定了矿石中的矿物类型,按照化学组成划分为硫化物类、氧化物类、含氧盐类和其他类四个类型,详见表2。

表2 主要矿物含量

Table 2 The content of the main ores

工艺类型	矿物名称	重量/%	体积/%	
硫化物类	方铅矿	1.34	0.6	
	闪锌矿	2.63	2.18	
	辉铜矿	1.31	0.78	
	黄铜矿	2.66	2.1	
	黄铁矿	11.28	7.47	
氧化物类	磁铁矿	0.09	0.06	
	赤铁矿	0.02	0.01	
	褐铁矿	0.04	0.03	
	石英	13.11	16.14	
	白铅矿	6.24	3.22	
	白云石	44.88	51.44	
	磷灰石	3.11	3.11	
	重晶石	1.87	1.39	
	含氧盐类	蓝铜矿	0.01	0.01
		菱铁矿	0.01	0.01
辉石		0.13	0.14	
其他类	黑云母	9.33	9.26	
	角闪石	0.17	0.18	
	萤石	1.0	1.03	
	其他	0.76	0.83	

2 主要矿物矿物学特征

2.1 方铅矿

矿石具有不等粒结构,矿石中的方铅矿含量不高,常呈自形或它形粒状或者集合体产出,粒度变化非常大,大者粒度可达2 mm,小者粒度小于0.01 mm。鉴定特征明显,均质体,具有典型的三组解离(图1)。矿石中可观测到方铅矿的粒状结构、揉皱结构及交代残余结构。不规则粒状结构-原生矿石中的方铅矿大部分为粒状结构,形状一般为不规则状;揉皱结构,矿石极具可塑性,受应力作用可见揉皱现象。黑色三角孔具有拉长的现象;交代残余结构,由于此类矿石的成矿作用一般都与热液等有关,故无论是原生矿石还是氧化矿石都可见到交代结构,包括交代残余结构、交代假象结构等。

分别为61.7%和25.3%(见表3)。

表3 主要矿物的工艺粒度测量结果

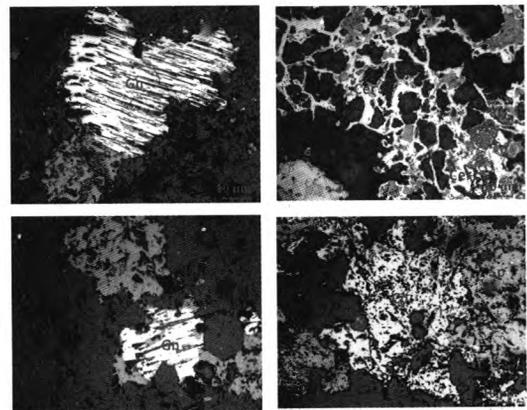
Table 3 The statistical results of the process particle size of the main ores

粒度范围/mm	+1	-1+	-1.50+	-0.075+	-0.02+	-0.01
方铅矿含量/%	1.6	1.6	9.8	61.7	25.3	3.8
闪锌矿含量/%	3.2	13.2	35.2	40.8	6.3	1.3
黄铜矿和辉铜矿含量/%	0.1	0.2	6.3	69.3	22.3	1.8

2.2 闪锌矿

矿石中的闪锌矿为主要有用矿物,大部分单晶粒度小于0.2 mm,一般为它形粒状集合体,粗细不一。和方铅矿紧密共生。矿石中可观测到粒状结构及交代残余结构。不规则粒状结构,原生矿石中的闪锌矿大部分为不规则状粒状结构;交代残余结构,由于此类矿石的成矿作用一般都与热液等有关,故无论是原生矿石还是氧化矿石都可见到交代结构,包括交代残余结构、交代假象结构(图1)等。值得一提的是,闪锌矿表面一般不干净,常含大量杂质包体,常见的为小乳滴状黄铜矿。

矿石中闪锌矿粒度整体较方铅矿粗,主要集中在0.075~0.02 mm和1.5~0.075 mm两个粒级,含量分别为40.8%和35.2%(见表3)。



Cp-黄铜矿;Gn-方铅矿;Sp-闪锌矿;Cer-白铅矿

图1 主要矿物鉴定特征及嵌布关系

Fig. 1 Optical characteristics and disseminated relationship of major ores under optical microscope

2.3 白铅矿

化学式 $PbCO_3$, 含 Pb77.6%, 斜方晶系。晶体

色。金刚光泽。硬度 3~3.5,比重 6.4~6.6^[7]。

白铅矿是方铅矿氧化成铅矾(PbSO₄)后,再由铅矾受含碳酸水溶液作用而形成的次生产物,见于铅锌矿床氧化带,常可作为找矿标志。样品中的白铅矿基本将矿石中的方铅矿交代殆尽,保留了部分交代残余结构方铅矿,因此白铅矿和方铅矿紧密共生,解离难度很大(图 1)。

3 主要金属的赋存状态

元素的赋存状态研究是工艺矿物学研究的核心任务,根据元素赋存状态,为有价矿物和有价元素的分离提起方法的选择和最优指标的控制提供了理论依据^[8]。表 4 中,矿物中铅、锌、铜的含量采用能谱多点分析平均结果,有一定的误差,并不能代表单矿物化学分析数据,但能较好的反映有用元素的集中和分散情况。

3.1 铅的赋存状态

本次研究发现了两种铅的独立矿物,分别为方铅矿和白铅矿,二者分别代表硫化铅和氧化铅的两类常见类型。铅元素主要分配在白铅矿中,达到了 80.71%;方铅矿占 19.33%。铅的这种分布规律决定了要充分回收铅的就得最大限度的回收铅的氧化物相—白铅矿,这对选矿工作造成了困难(表 4)。

表 4 主要有用元素的平衡配分

Table 4 The equilibrium assignment results of major elements

名称	矿物名称	矿物重量/%	矿物中成份/%	含量/%	各矿物中的配分/%		平衡系数
					相对配分	绝对配分	
铅的平衡	方铅矿	1.34	82.10	1.10	19.33	22.73	117.62
	白铅矿	6.24	73.60	4.59	80.71	94.89	
	铅矾	0.00	68.30	0.00	0.00	0.00	
	总量	7.58	/	5.69	100	117.62	
锌的平衡	闪锌矿	2.63	61.57	1.62	100.00	110.91	110.91
	菱锌矿	0.00	52.10	0.00	0.00	0.00	
	总量	2.60	/	1.62	100.00	110.91	
铜的平衡	黄铜矿	2.66	30.40	0.81	49.92	57.35	114.59
	辉铜矿	1.31	61.23	0.80	49.51	56.89	
	蓝铜矿	0.01	49.90	0.00	0.31	0.35	
	总量	3.99	/	1.62	100	114.59	

3.2 锌的赋存状态

本次研究仅发现了一种锌的独立矿物,即闪锌矿。锌在其中的配分达到了 100%(表 4)。选别工艺需将闪锌矿作为回收的对象。

3.3 铜的赋存状态

本次研究发现了三种铜的独立矿物,铜元素主要分布在黄铜矿和辉铜矿中,分布率分别为 49.92%,49.51%。故选别工艺在回收铅锌等的基础上要综合回收铜,就需要同时回收这两种铜矿物(见表 4)。

4 矿石难选原因及流程推荐

(1)金属矿物组合类型的影响。矿石中可利用金属元素达 3 种,涉及硫化矿物 5 种,氧化矿物 2 种,因此分离流程较长,用药制度势必复杂。金属硫化物主要以黄铁矿为主,含量 11.28%;铅矿物主要为白铅矿,含量 6.24%,方铅矿 1.34%;闪锌矿含量 2.63%;黄铜矿和辉铜矿总合 3.97%,蓝铜矿为 0.01%。因此,在浮选过程中要注意各个矿物的捕收顺序,同时考虑抑制和活化的药剂制度。

(2)非金属矿物组合类型的影响。非金属矿物以石英和白云石为主,占到矿物总量的 57.99%,因此应加强对这两种矿物的抑制作用,在为金属硫化物浮选分离创造良好的水环境的基础上,以达到抛尾的目的。抑制剂的抑制作用表现为:在矿粒的表面造成亲水性薄膜;溶解矿物表面的疏水性薄膜;溶解矿物表面的活化膜;消除活化离子的作用。

(3)矿物嵌布粒度对矿物解离的影响。铅矿物总体粒度较闪锌矿细,且分布零散,粒度主要集中在 0.074 mm 以下;闪锌矿粒度主要集中在 0.154 ~ 0.074 mm 之间,矿物边界清晰,对解离作业有益;白铅矿交代方铅矿,边界不清晰,多与其他矿物相互包裹,解离非常困难;黄铜矿和辉铜矿粒度合适,二者与其他矿物边界清晰,晶体自形程度好,较易解离。

(4)白铅矿和脉石矿物分离问题。白铅矿由离子键结合而成,亲水性强,用黄药类捕收剂不易浮选,可浮性差。因此在优先选出硫化物后,白铅矿和脉石矿物(白云石和石英)的分离问题成为了选矿面临的核心问题。氧化铅矿物的浮选方法一般是硫化后用黄药捕收,而氧化锌矿物的浮选方法则是硫化后用胺类捕收剂捕收^[9-10]。用硫化钠硫化后,在氧化矿粒表面生成疏水性较强的硫化物薄膜,此硫化物薄膜容易与黄药类捕收剂作用,氧化矿得到活化而上浮。硫化钠对氧化矿的活化作用主要是硫离子产生的,S²⁻离子与氧化矿表面的阴离子发生置换反应,使矿粒表面从氧化物转变为硫化物。所以,硫

化作用一般都在碱性介质中进行,这样才会有足够的 S^{2-} 参加反应^[11]。有文献指出,硫化作用与矿浆 pH 值紧密相关,铅矾的硫化作用最好时 pH=7~8,白铅矿则为 pH=9.5。大量实践指出,保持矿浆 pH 值为 9.2~9.8 可有效回收氧化铅矿^[12]。

综上所述,根据矿石的整体性质,结合前人对铅锌矿的研究经验^[13-14],按照综合利用思路,给出选矿原则流程:铜锌混合浮选—浮方铅矿—浮硫—强化浮选白铅矿,具体流程还需要进行大量的选矿探索性试验。

参考文献:

- [1] 张长青,吴越,王登红,等. 中国铅锌矿床成矿规律概要[J]. 地质学报,2010(3):2252-2265.
- [2] 戴自希,盛继福,白冶,等. 世界铅锌资源的分布与潜力[M]. 北京:地震出版社,2005.
- [3] 刘杰,纪军,孙体昌,等. 某复杂难选铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2010(3):13-16.
- [4] 王云,张丽军. 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,2007(6):1-6.
- [5] 林美群,魏宗武,莫伟,等. 广西某难选铅锌矿石铅锌分离试验研究[J]. 金属矿山,2007(10):73-74.
- [6] 杜强. 某氧化铅锌矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金,1984(2):30-34.
- [7] 潘兆禧. 结晶学与矿物学[M]. 北京:地质出版,1995.
- [8] 周乐光. 工艺矿物学[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [9] 梁冬云,张志雄,许志华. 白铅矿菱锌矿晶体化学性质与硫化行为[J]. 广州有色金属学报,1992,2(2):83-88.
- [10] 魏宗武,陈建华,穆泉. 白铅矿在黄药体系中的浮选行为研究[J]. 湖南有色金属,2007,23(1):7-34.
- [11] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1996.
- [12] 吴文丽. 氧化铅锌矿浮选药剂的研究现状金属矿山[J]. 2010,411(9):63-70.
- [13] 谭欣,李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(I)[J]. 国外金属矿选矿,2000(3):7-14.
- [14] 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(4):2-10.

Analysis of the Processing Refractory and Favorable Beneficiation Flowsheet of an Oxidized Lead-zinc Ores in Hanyuan, Sichuan

Hui Bo, Xu Ying, Zhao Kaile, Zhang Yushu

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process mineralogy of an oxidized lead-zinc ore in Hanyuan, Sichuan was studied by optical microscope, ICP-AES, SEM, EDS in this paper. This research focuses on the occurrence of Cu, Pb, Zn and mineralogy factors that influence the cerussite recycle. The chemical analysis results indicate that the raw ore contains 4.84% Pb, 1.46% Zn, 1.41% Cu, 0.27 g/t Au and 73.1 g/t Ag. The contents of sulfide minerals are as follows: 11.28% pyrite, 6.24% cerussite, 1.34% galena, 2.63% sphalerite, 3.97% chalcopyrite and chalcocite, 0.01% azurite. The gangue minerals consist of 44.88% dolomite, 13.11% quartz and 9.33% biotite. The statistical results of the process particle size show that cerussite is difficult to be separated because of the complex dissemination relationship between the cerussite and the other minerals, while sphalerite, chalcopyrite and chalcocite are relatively easier to be separated. The equilibrium assignment results of major elements indicate that 80.71% and 19.33% Pb respectively exist in cerussite and galena, all of Zn exists in sphalerite, 49.92% and 49.51% Cu respectively exist in chalcopyrite and chalcocite. Base on the comprehensive researches of the lead-zinc ore dressing and the mineral characteristics of ore, it is pointed out that separating the plumbum oxide minerals from gangue is the effective way to concentrate Pb. At last, we suggest that the principle process should be Cu-Pb flotation-galena flotation-sulfide flotation-intensify cerussite flotation.

Keywords: Oxidized lead-zinc ores; Process mineralogy; Occurrence station; Main reasons of being difficult to separate.