

河北某低品位铅锌矿选矿工艺试验研究

唐平宇¹, 田江涛¹, 金之易², 刘保锟², 李庆全², 曹月明¹

(1. 河北省地矿中心实验室, 河北 保定 071051; 2. 保定学院, 河北 保定 071000)

摘要: 河北某低品位铅锌矿金属矿物嵌布粒度大小不等, 共生关系复杂, 部分锌矿物可浮性好, 含有大量易泥化的绢云母和可溶性盐类。多种选矿流程方案的对比试验结果表明, 高碱下优先浮选流程的分选指标优于其它方案。闭路试验可获得铅品位 55.37%、回收率为 83.65%, 含银 417g/t、银回收率为 67.36% 的铅精矿; 以及锌品位 45.25%、回收率 82.46% 的锌精矿。采用乙硫氮 + 丁铵黑药作为铅矿物的捕收剂, 可提高伴生银的回收率。

关键词: 浮选工艺; 铅锌分离; 高碱度浮选铅; 伴生银

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.008

中图分类号: TD923 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0032-05

硫化铅锌矿石的选矿工艺通常采用浮选法回收, 根据矿石性质、铅锌矿物可浮性等因素确定浮选工艺流程, 主要有优先浮选、混合浮选和等可浮流程。近年来, 为科学合理的利用铅锌矿产资源, 选矿科技者不断创新, 相继研发出部分快速浮选、分支串流浮选、异步混合浮选等新工艺流程, 极大地促进了铅锌选矿技术发展水平^[1-5]。河北承德地区某低品位铅锌矿矿石性质复杂, 脉石矿物以易泥化的绢云母为主, 可溶性盐高, 铅锌矿物有一定程度氧化, 针对该矿石性质特点,

进行了选矿工艺试验研究。

1 矿石性质

1.1 矿石物质组成

矿石中的金属矿物主要有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、褐铁矿等; 脉石矿物主要有绢云母、石英、长石、长英质矿物和碳酸盐矿物等。原矿多元素分析结果见表 1, 铅、锌物相分析结果见表 2、3。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Analysis results of multi-elements of the run-of-mine ore

Pb	Zn	Cu	S	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cd	Au*	Ag*
1.39	1.95	0.056	4.18	6.22	51.31	15.95	0.63	0.85	4.72	1.30	0.015	0.40	13.0

* 单位为 g/t。

表 2 原矿铅物相分析结果

Table 2 Analysis results of lead phase

铅相别	硫化铅	氧化铅	其他铅	总铅
含量 /%	1.23	0.11	0.05	1.39
分布率 /%	88.49	7.91	3.60	100.00

从表 1~3 可知, 矿石中具有回收价值的元素为铅、锌, 伴生元素银、镉可综合回收。铅锌矿

表 3 原矿锌物相分析结果

Table 3 Analysis results of zinc phase

锌相别	硫化锌	氧化锌	其他锌	总锌
含量 /%	1.67	0.13	0.15	1.95
分布率 /%	85.64	6.67	7.69	100.00

物氧化率较高, 伴生银与方铅矿关系密切, 镉与闪锌矿关系密切。

收稿日期: 2016-08-21

基金项目: 河北省国土资源研究财政基金项目 (2014045403)

作者简介: 唐平宇 (1967-) 男, 高级工程师, 长期从事选冶试验及矿产综合利用研究工作。

1.2 铅锌矿物赋存状态

方铅矿呈他形晶粒状，粒度大小不等，多在0.1~2 mm之间，部分集合体粒度相对较粗，以脉状或浸染状分布于矿石中，多与闪锌矿和黄铁矿连生，部分呈单颗粒分布在脉石矿物间，或呈不规则脉状穿切闪锌矿和脉石矿物，可见粗颗粒方铅矿中包含黄铁矿。闪锌矿呈他形晶粒状，粒度0.1~2.5 mm，集合体粒度较粗，闪锌矿与其它矿物关系密切，在矿石中多呈浸染状和细脉状分布，大部分与方铅矿和黄铁矿连生，可见闪锌矿中包含黄铁矿或黄铜矿微粒，其中闪锌矿中的黄铜矿粒度细小，呈固溶体分离结构和被包含结构分布于闪锌矿中，机械方法难以解离，将会影响锌精矿的质量。

2 试验研究

根据该矿石性质复杂、铅锌矿物嵌布粒度变化大特点,研究开展了混合浮选流程、等可浮流程、低碱度优先浮选流程和高碱度优先浮选流程等方案对比试验,并对提高伴生银回收率进行了药剂制度研究。

2.1 混合浮选流程

混合浮选具有流程简单、回水利用方便、节省浮选药剂等优点，但也存在混合精矿铅锌分离效果不好，铅锌互含严重的问题。该矿石铅锌品位较低，混合浮选可以先把铅锌矿物浮出，达到提前抛尾的效果，混合精矿经脱药后浮选分离出铅、锌矿物，经多次探索性试验，最佳试验条件和流程见图1，试验结果见表4。

表 4 混合浮选流程试验结果
Table 4 The results of bulk flotation test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	2.76	33.13	20.97	65.78	29.53
锌精矿	3.28	9.06	36.38	21.38	60.88
尾矿	93.96	0.19	0.20	12.84	9.59
原矿	100.00	1.39	1.96	100.00	100.00

试验结果表明, 铅锌混合浮选可获得铅品位和回收率分别为 20.06% 和 87.16%、锌品位和回收率分别为 29.34% 和 90.41% 的混合精矿, 脱药后进行铅锌分离, 得到铅品位 33.13%、回收率 65.78%、含锌 20.97% 的铅精矿及锌品位 36.38%、回收率 60.88%、含铅 9.06% 的锌精矿, 分选指标很不理想。试验中发现, 闪锌矿的可浮性可归纳为两种情况, 一部分含有微细粒黄铜矿的闪锌矿易浮, 一部分闪锌矿的可浮性较差, 需用硫酸铜活化增加其可浮性。另外为了加强对闪锌矿的捕收, 需使用捕收能力较强的丁基黄药。活化剂和高级黄药的加入给铅锌混合精矿的分离带来很大的困难, 造成精矿中铅锌互含量高, 因此该矿石不宜采用混合浮选再分离工艺流程处理。

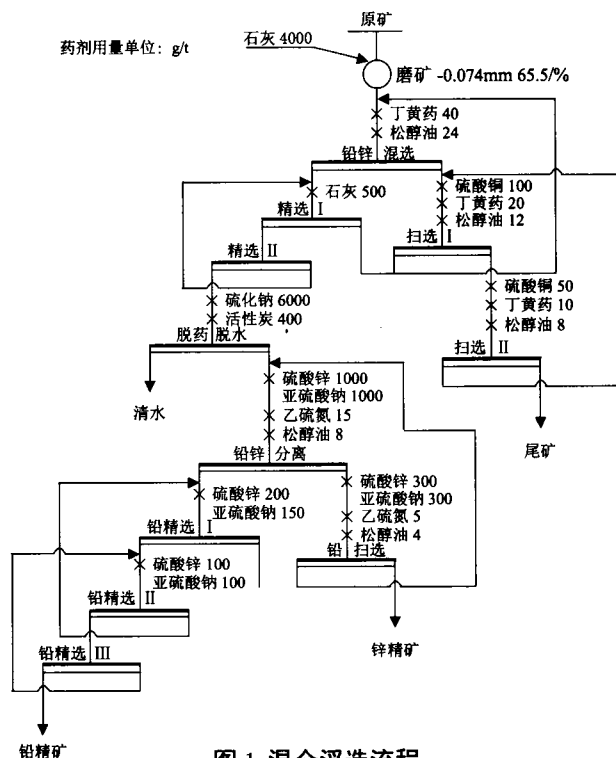


图 1 混合浮选流程
Fig.1 The flowsheet of bulk flotation

2.2 等可浮流程

考虑到矿石中部分闪锌矿的可浮性较好,可先同方铅矿一起浮出,然后在浮出可浮性较差的闪锌矿,力图得到部分合格的锌精矿产品,由于混合精矿分离效果差,试验不再进行铅锌分离。最佳条件和试验流程见图2,试验结果见表5。

表 5 等可浮流程试验结果
Table 5 The results of iso-floatation test

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅锌混精	4.42	26.37	23.46	84.46	53.45
锌精矿	1.55	1.70	45.52	1.91	36.37
尾矿	94.03	0.20	0.21	13.63	10.18
原矿	100.00	1.38	1.96	100.00	100.00

试验结果表明, 等可浮流程可获得铅品位和回收率分别为 26.37% 和 84.46%、锌品位和回收率分别为 23.46% 和 53.45% 的混合精矿, 以及锌品位 45.52%、回收率 36.37% 的锌精矿。该流程获得了产率为 1.55% 的合格锌精矿产品, 但混合精矿铅 + 锌品位虽然达到 49.83%, 由于混精中铅高锌低、锌品位未达到品级要求。

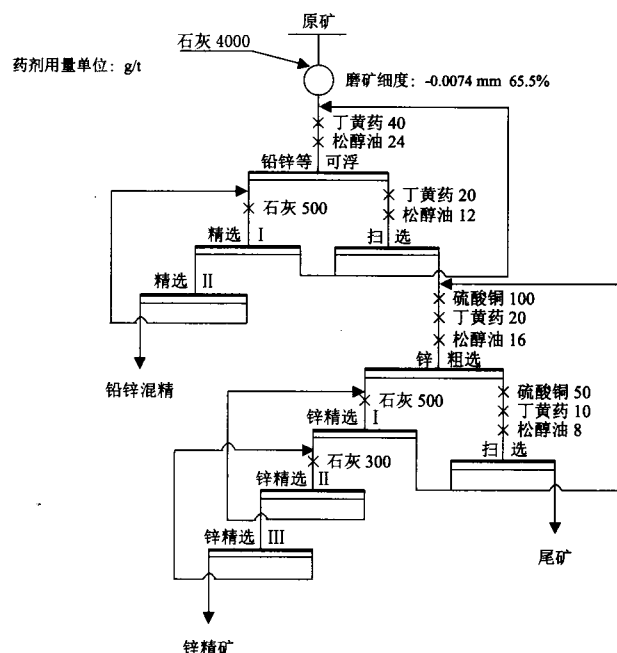


图 2 等可浮流程

Fig. 2 The flowsheet of iso-floatation

2.3 低碱度优先浮选流程

优先浮选流程是按有用矿物天然可浮性难易程度, 依次进行矿物分离的流程, 有利于有用矿物之间的分离和获得高质量精矿产品, 在我国铅锌选矿应用中占主导地位。方铅矿浮选时的矿浆 pH 值较宽, 低碱度浮选时石灰用量少, 管道不易堵塞、有利于伴生金银富集等优点, 但也存在着锌疏易上浮的问题, 因而使用选择性好的铅捕收剂显得特别

重要。经大量探索试验, 低碱度优先浮选最佳条件和试验流程见图 3, 试验结果见表 6。

表 6 低碱度优先浮选流程试验结果
Table 6 The results of selective flotation test in low alkali condition

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	2.29	49.84	6.81	82.11	7.88
锌精矿	3.62	1.41	44.67	3.67	81.67
尾矿	94.09	0.21	0.22	14.22	10.45
原矿	100.00	1.39	1.98	100.00	100.00

试验结果表明, 当矿浆 pH=7.0± 时, 用捕收能力弱、选择性好的 25 号黑药作为铅捕收剂, 采用铅锌依次优先浮选流程, 闭路试验可获得铅品位 49.84%、回收率 82.11%、含锌 6.81% 的铅精矿和锌品位 44.67%、回收率 81.67%、含铅 1.41% 的锌精矿。低碱条件下, 部分可浮性好的黄铁矿进入到铅精矿中, 影响了铅精矿的质量。

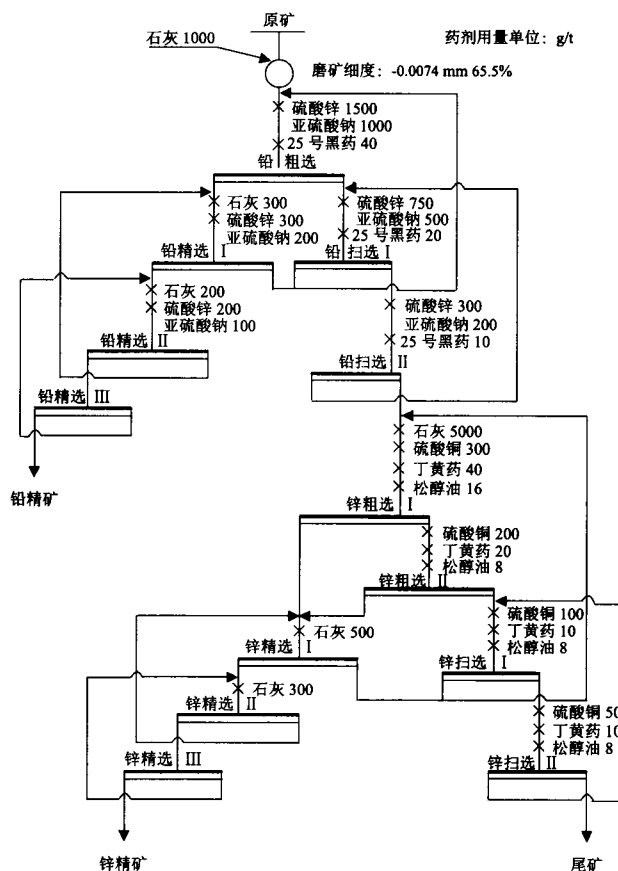


图 3 低碱度优先浮选流程

Fig. 3 The flowsheet of selective flotation in low alkali condition

2.4 高碱度优先浮选流程

高碱条件下利于抑制闪锌矿和黄铁矿，而方铅矿保持良好的可浮性，乙硫氮在高碱条件下作为铅矿物的捕收剂，分选效果比黄药更好，浮选速度快，药剂用量少，对黄铁矿、磁黄铁矿捕收能力较弱。由于该矿石中可溶性盐高，使矿浆呈弱酸性，其PH值为6.5，浮选时需加大量石灰调浆。高碱度优先浮选条件和试验流程见图4，试验结果见表7。

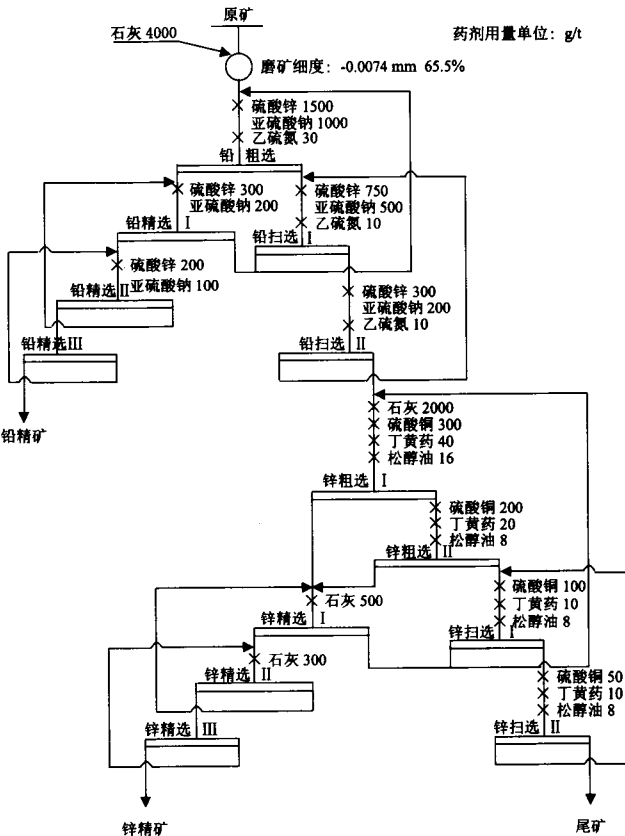


图4 高碱度优先浮选流程

Fig. 4 The flowsheet of selective flotation in high alkali condition

表7 高碱度优先浮选流程试验结果

Table 7 The results of selective flotation test in high alkali condition

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
铅精矿	2.05	55.59	7.18	83.18	7.51
锌精矿	3.57	1.43	45.23	3.73	82.38
尾矿	94.38	0.19	0.21	13.09	10.11
原矿	100.00	1.37	1.96	100.00	100.00

从试验结果看出，在 pH=11.0 高碱条件下采用铅锌依次优先浮选流程，闭路试验可获得铅品位 55.59%、回收率 83.18%、含锌 7.18% 的铅精矿和锌品位 45.23%、回收率 82.38%、含铅 1.43% 的锌精矿，伴生元素银主要富集于铅精矿中，银品位 347g/t、回收率 54.72%。高碱条件下，铅、锌分选指标较好，但银回收率偏低。

2.5 工艺流程对比分析

原矿经 1 粗 2 精 2 扫混合浮选流程的选别，可获得铅 + 锌品位为 49.40% 的混合铅锌精矿，产品质量达到 IV 品级要求，此工艺具有流程短、铅锌混合精矿回收率较高的优点，但国内处理混合精矿的冶炼厂太少，产品销售价格低，为此进一步对混合精矿进行铅锌再分离试验，受矿石性质和残余药剂的影响，未能得到铅、锌合格精矿产品，混合精矿无法实现有效分离。等可浮流程虽然可获得部分合格锌精矿产品，但混合精矿中的锌品位不能达到品级要求。低碱和高碱条件下浮选流程结构相同，获得的铅精矿中锌含量都较高，曾进行了铅精矿再磨降锌试验，但部分与方铅矿关系密切的闪锌矿粒度微细，再磨过程中仍不能单体解离。与低碱条件相比，高碱条件下可获得高品位的铅精矿，铅回收率较高，而锌精矿的指标相差不是很大。因此，推荐高碱度铅锌依次优先浮选流程作为处理该矿石的最佳选矿工艺流程。

2.6 提高银回收率研究

大多数银矿物的可浮性介于方铅矿和闪锌矿之间，选择适宜于银矿物浮选特性的捕收剂或加强混合用药，使铅、银可浮性的差异能协调同步，最大限度地将银矿物富集于铅精矿中。由于高碱条件下伴生银矿物可浮性降低，且乙硫氮对银矿物的捕收能力较弱^[6]。为此，在不改变高碱度优先浮选流程结构的情况下，采用乙硫氮为主导捕收剂，通过添加辅助捕收剂进行了提高银回收率的研究^[7]。

探索了乙硫氮与丁铵黑药、苯胺黑药、飞瑞 2542、FZ-9538 等捕收剂组合及配比对铅、银矿物浮选的影响，结果表明，与单一使用乙硫氮相比，银回收率都有不同程度的提高，其中乙硫氮 + 丁铵黑药组合提高的幅度最大，粗选乙硫氮和丁铵黑药的最佳配比为 4:1。在不改变其它药剂用量的

情况下,以乙硫氮+丁铵黑药为铅浮选捕收剂,其用量为粗选(24+6) g/t、扫选 I 和扫选 II 用量为(8+2) g/t,按图 4 流程结构进行了浮选闭路试验,试验结果见表 8。

表 8 提高银回收率试验结果

Table 8 The results of improved silver recovery test

产品名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
		Pb	Zn	Ag*	Pb	Zn	Ag
铅精矿	2.10	55.37	7.03	417	83.65	7.49	67.36
锌精矿	3.59	1.34	45.25	46.2	3.46	82.46	12.76
尾矿	94.31	0.19	0.21	2.74	12.89	10.05	19.88
原矿	100.00	1.39	1.97	13.0	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

从表 8 试验结果看出,铅精矿中银品位为 417g/t,回收率 67.36%,与铅浮选单一使用乙硫氮相比,银回收率提高了 12.64%,同时铅的回收率略有提高。经对锌精矿进行产品检查,可知伴生元素 Cd 在锌精矿中被富集到品位为 0.31%,回收率为 74.19%。

3 结 语

(1) 该矿石铅锌矿物嵌布粒度大小不等,方铅矿、闪锌矿和黄铁矿三者之间相互连生,部分方铅矿和闪锌矿颗粒中包含有黄铁矿,闪锌矿中还包含有黄铜矿,矿物之间关系复杂,选别分离难度大;部分与方铅矿连生的闪锌矿粒度细小,难以单体解离,造成铅精矿中含锌较高;铅锌矿物有一定程度氧化,影响铅锌回收率的提高;原矿中含大量绢云母,磨矿过程中易泥化,导致目

的矿物上浮速度变慢;矿石中可溶性盐高,使浮选矿浆呈弱酸性,其 pH 值为 6.5,浮选时需加大量石灰调浆。

(2) 通过浮选工艺流程试验研究,该矿石适宜采用高碱条件下优先浮选流程处理,闭路试验获得铅品位 55.37%、回收率为 83.65%,含银 417g/t、银回收率为 67.36% 的铅精矿;以及锌品位 45.25%、回收率 82.46% 的锌精矿。

(3) 使用乙硫氮和丁铵黑药组合捕收剂,发挥药剂间的协同效应,可使银矿物在铅精矿中有效的富集,与单独使用乙硫氮相比,银回收率提高了 12.64 个百分点,且铅的回收率也有提高。

参考文献:

- [1] 文金磊,朱一民,周菁,等.铅锌矿产资源特征及浮选工艺研究现状[J].矿产综合利用,2015(6):1-6.
- [2] 牛艳萍,初静波,何章辉,等.某富银铅锌矿选矿试验研究[J].矿产综合利用,2013(4):29-32.
- [3] 杨永涛,张渊,张俊辉.某微细粒难选铅锌矿选矿试验研究[J].矿产综合利用,2013(5):20-23.
- [4] 张阳,陈军,余生根.云南某铅锌矿选矿试验研究[J].矿产综合利用,2014(5):30-33.
- [5] 吴双桥.低品位铅锌硫化矿铅锌分离试验研究[J].矿产综合利用,2010(4):15-18.
- [6] 蔡玲,孙长泉,孙成林,等.共生金银综合回收[M].北京,冶金工业出版社,1999.
- [7] 叶富兴,宋宝旭,胡真,等.硫化铅锌矿中共伴生银的强化综合回收技术研究现状和发展概况[J].有色金属:选矿部分,2013(增刊):15-18.

Research on Mineral Processing Technology of a Low Grade Lead-Zinc Ore in Hebei

Tang Pingyu¹, Tian Jiangtao¹, Jin Zhiyi², Liu Baokun², Li Qingquan², Cao Yueming¹

(1. Hebei Center Laboratory of Geology and Mineral Resources, Baoding, Hebei, China,

2. Baoding University, Baoding, Hebei, China)

Abstract: A low grade lead-zinc ore in Hebei province, which metal mineral particle size range is wide and symbiotic relationship is complex. It contain some easy to float zinc minerals, a large number of easy to mud silk mica and soluble salts. The comparison test results show that the separation index of high alkali preferential flotation process is better than other schemes. Closed circuit test can obtain lead concentrate, which grade is 55.37%, recovery rate is 83.65%, and contain silver 417g/t, recovery rate 67.36%; Closed circuit test also can obtain zinc concentrate, which grade is 45.25%, recovery rate is 82.46%. The recovery rate of associate silver can be improved by using diethyldithiocarbamates + ammonium butyl as collector of lead minerals.

Keywords: flotation process; lead and zinc separation; lead flotation in high alkali; associate silver