

某硫精矿铋的回收及资源综合利用

祝俊¹, 孙爱辉²

(1. 中建材蚌埠玻璃工业设计研究院有限公司, 安徽 蚌埠 233018; 2. 瑞木镍钴管理(中冶)有限公司, 北京 100020)

摘要: 国外某含铋硫精矿铋品位为 0.47%, 根据含铋硫精矿化学组成、矿物组成及物相分析, 作者采用磁性分析试验和条件试验, 确定采用“磁浮”联合的工艺流程处理该矿石, 并采用了石灰+水玻璃作硫抑制剂、硫酸铜作铋活化剂, 自主研发的 SAH 作铋捕收剂, 获得了铋品位为 34.26%、回收率为 80.06% 的铋精矿, 硫品位 46.89%、回收率 40.54% 的硫精矿, 硫品位 31.67%、回收率 58.45%、含铁 53.29% 的高铁硫精矿, 客观有效地实现了矿石铋、硫资源的综合回收。

关键词: 含铋硫精矿; 弱磁选; 强磁选; 磁黄铁矿; 黄铁矿; 铋矿物; 综合回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.013

中图分类号: TD923 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0056-06

铋作为分散稀有金属元素, 虽然铋矿物种类繁多, 但极少形成独立的铋矿床^[1], 铋矿物通常是与大量的磁黄铁矿、黄铁矿一起伴生在钨锡矿床中, 铋是主矿产选冶过程中的副产品^[2], 多数矿山由于铋矿物的嵌布特性极其复杂等因素, 导致铋的选别指标低下^[3], 更为重要的是, 多数钨锡矿山在钨锡选别之前普遍进行硫化矿脱除, 获得的含铋硫精矿由于残留药剂多, 矿物可浮性相近等因素, 铋回收相当困难, 导致许多矿山不得不堆存大量的含铋硫精矿, 不仅严重影响矿山经济效益, 而且占用大量国家土地资源, 影响环境, 给矿山带来沉重的环保压力, 铋硫分离至今仍是矿山未能解决的难题^[4]。

本文对国外某含铋硫精矿进行了试验研究, 最终确定了从硫精矿中合理回收铋的选矿工艺流程和药剂制度, 获得了铋精矿、硫精矿和高铁硫精矿, 实现了铋的回收, 同时有效回收了其中的硫, 对于此类资源的高效分离及综合利用提供了参考与借鉴。

1 试样性质

1.1 试样化学成分

云南某硫精矿化学多元素分析、铋物相分析结果分别见表 1、2。

表 1 试样化学多元素分析结果 /%
Table 1 Multi-element analysis results of the sample

Cu	Bi	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	MgO
0.041	0.47	36.19	3.29	1.69	49.28	0.61

表 2 试样铋物相分析结果
Table 2 Bismuth phase analysis results of the sample

名称	氧化铋	硫化铋	自然铋	总铋
含量 /%	0.02	0.12	0.33	0.47
分布率 /%	4.26	25.53	70.21	100.00

由表 1、2 可知, 试样可供选矿回收的主要组分是铋, 含量为 0.47%; 试样中铋主要赋存于自然铋和硫化铋中, 占有率分别为 70.21% 和 25.53%。

1.2 试样矿物组成及含量

采用 MLA 对试样进行矿物定量分析, 结果见表 3。

收稿日期: 2018-03-05; 改回日期: 2018-04-05

作者简介: 祝俊 (1988-), 男, 工程师, 长期从事选矿工艺研究。

表3 试样矿物定量分析结果 /%
Table 3 Results of mineral quantitative test

矿物	含量 /%	矿物	含量 /%	矿物	含量 /%
黄铜矿	0.12	自然铋	0.34	滑石	0.635
辉铜矿	0.03	铋华	0.02	白云母	0.112
黄铁矿	26.26	方铅矿	0.061	蛇纹石	0.732
磁黄铁矿	70.12	长石	0.369	其他脉石	0.573
辉铋矿	0.15	石英	0.478	合计	100.000

由表3可知, 试样组成矿物种类较多, 目的矿物主要是铋矿物, 包括自然铋和辉铋矿; 硫矿物主要是磁黄铁矿, 其次是黄铁矿; 脉石矿物为少量蛇纹石、滑石和长石等。

1.3 铋矿物解离度测定

针对铋矿物进行解离度测定, 结果见表4。

表4 铋矿物解离度测定结果 /%
Table 4 Results of bismuth minerals dissociation degree

单体	与黄铁矿等硫化物连生	与脉石等其他矿物连生
59.26	33.26	7.48

由表4可知, 铋矿物解离度只有59.26%, 还有33.26%的铋矿物与磁黄铁矿等硫化物连生, 7.48%的铋矿物与脉石等其他矿物连生。

1.4 试样磁性分析

对样品进行磁性分析, 流程见图1, 结果见表5。

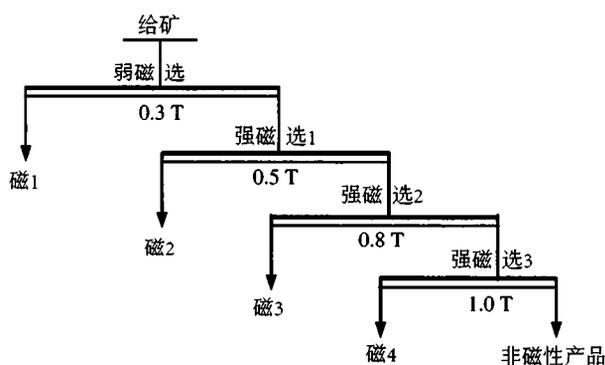


图1 磁性分析流程

Fig.1 Flowsheet of magnetism analysis

表4 磁性分析结果

Table 4 Results of magnetism analysis

产品	产率 /%		Bi 品位 /%		Bi 占有率 /%	
	个别	负累积	个别	平均	个别	负累积
磁性产品1	32.84	100.00	0.18	0.47	12.54	100.00
磁性产品2	21.39	67.16	0.19	0.61	8.62	87.46
磁性产品3	16.71	45.77	0.22	0.81	7.80	78.84
磁性产品4	4.21	29.06	0.75	1.15	6.70	71.03
非磁性产品	24.85		1.22		64.34	
试样	100.00		0.47		100.00	

由表4可知, 磁性产品1~3的磁性较强, 铋主要分布于非磁性产品与磁性产品4中。

2 试验方案的确定

由性质可知, 主要有用矿物为铋矿物, 矿物量最大的为磁黄铁矿, 其次是黄铁矿, 脉石矿物为少量的蛇纹石、滑石和长石。磁黄铁矿具有磁性, 而铋矿物不具有磁性的特点, 可以先采用磁选除去磁黄铁矿, 实现铋矿物的预富集。由于铋矿物的解离度只有59.26%, 还有40.74%的铋矿物与硫化矿、脉石连生, 因此, 磁选过程中与磁黄铁矿连生的铋矿物会进入到磁性产品, 从而导致磁性产品含铋增加, 为此, 首先需对硫精矿进行磨矿, 提高铋矿物解离度, 从而提高磁选铋硫分离指标。针对非磁性产品, 主要矿物为黄铁矿及脉石矿物, 铋矿物的占有率仍较低, 因此, 获得高品位的铋精矿产品, 必须实现铋矿物与黄铁矿、脉石矿物分离。由于磨矿在实现铋矿物有效单体解离的同时, 铋矿物粒度变细, 适宜采用对细粒级回收效果较好的浮选进行富集回收。综合考虑矿石性质, 确定回收铋的试验方案为“磁选-非磁性产品浮选”, 见图2。

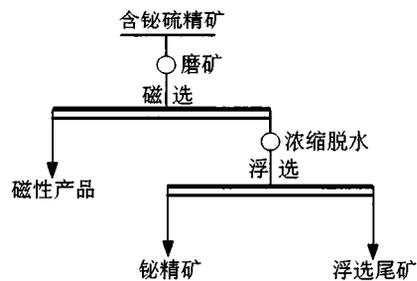


图2 试验方案

Fig.2 Test program

3 结果与讨论

3.1 磁选富集铋细度试验

采用弱磁选+高梯度强磁选进行磁黄铁矿的选别, 确定弱磁选磁场强度为0.30 T, 强磁选磁场强度为0.80 T, 试验结果见图3。

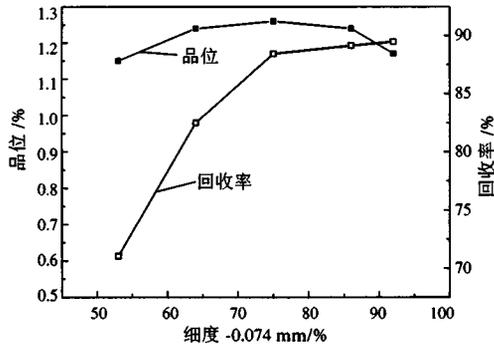


图3 磁选细度试验结果

Fig.3 Results of magnetic fineness test

由图3可知,细度增加后,非磁性产品铋品位没有明显变化,而铋回收率在不断增加,但在细度达到-0.074 mm 75%后,趋于稳定,故确定磁选细度为-0.074 mm 75%。

3.2 非磁性产品浮铋试验

非磁性产品含铋只有1.24%,其中除有价矿物铋矿物外,还存在大量的不具有磁性的黄铁矿、磁性很弱的磁黄铁矿,以及脉石矿物。须采用浮选有效进一步实现铋矿物富集回收,才能获得铋精矿产品。

针对铋的浮选作业,进行了硫抑制剂试验、铋活化剂试验、铋捕收剂试验,工艺流程见图4。

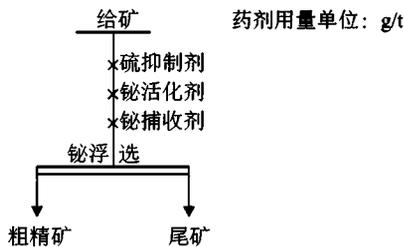


图4 浮铋试验流程

Fig.4 The flowsheet of bismuth flotation

3.2.1 硫抑制剂试验

黄铁矿是给矿中最主要的矿物,欲得到合格的铜精矿,必然实现铜硫分离,石灰价廉易得,是最为常用的黄铁矿抑制剂,广泛应用于铜硫分离,铋硫分离,所以采用石灰作抑制剂,腐植酸钠也是常用硫铁矿抑制剂,在生产上得到广泛应用,在此,分别对石灰,石灰(4000 g/t) + 水玻璃,石灰 + 腐植酸钠三种抑制剂进行试验研究,并进行用量试验

研究。固定试验条件:硫酸铜用量 200 g/t, SAH 用量为 200 g/t。 , 试验结果见图5。

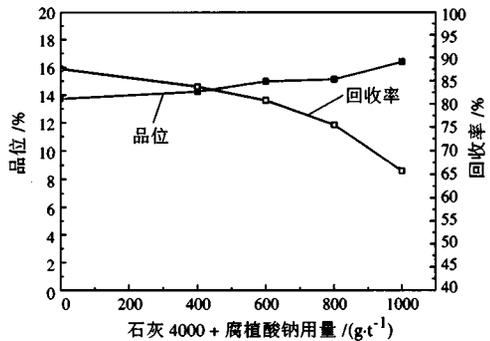
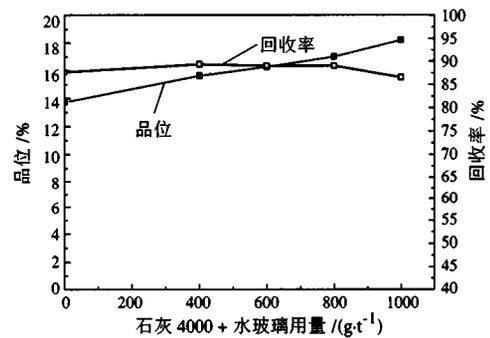
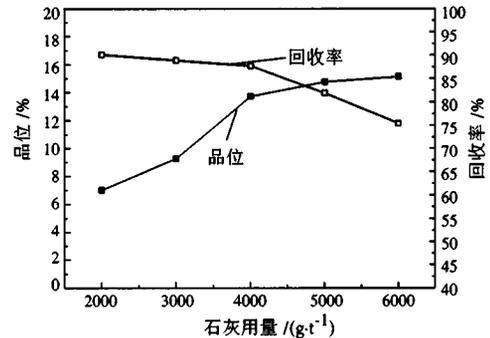


图5 硫抑制剂试验结果

Fig.5 Results of sulfur inhibitor test

由图5可以看出,添加石灰后,粗精矿铋品位不断提高,回收率在用量小于4000 g/t,并无明显变化;而石灰4000 g/t + 水玻璃,当水玻璃用量增加后,粗精矿的品位不断提高,回收无明显变化,但在用量超过800 g/t后,回收率开始下降;石灰4000 g/t + 腐植酸钠,当腐植酸钠用量增加后,品位有所增加,但回收率明显下降,说明腐植酸钠对铋矿物有明显的抑制作用。综合考虑,选择石灰 + 水玻璃作硫抑制剂,用量为(4000 + 800) g/t。

3.2.2 铋活化剂试验

石灰与水玻璃组合使用,固然可以良好的抑制硫铁矿,然而,对铋矿物同样具有一定的抑制

作用，固若没有添加活化剂加以活化，势必影响铋的回收。重金属离子 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 通过选择性吸附于铋矿物表面，从而起到选择性活化铋矿物的作用，因此，重金属离子对铋矿物的活化均有效果^[5]。

分别针对硫酸铜和硝酸铅展开研究。固定试验条件：(石灰用量 4000 + 水玻璃用量 800) g/t, SAH 用量为 200 g/t。试验结果见图 6。

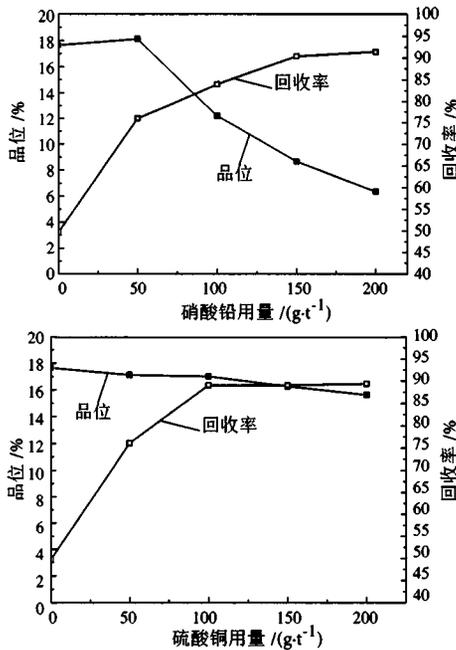


图 6 铋活化剂试验结果

Fig.6 Results of bismuth activator test

由图 6 可以看出，添加硝酸铅后，粗精矿产率明显增加，铋回收率增加，然而品位也明显下降，说明硝酸铅在活化铋的同时也明显地活化了其他矿物，相对来说硫酸铜的选择性活化效果较好，在粗精矿铋回收率明显提高的同时，品位并没有明显下降，所以选择硫酸铜作活化剂，用量为 150 g/t。

3.2.3 捕收剂种类及用量试验

铋硫浮选分离常用的捕收剂为黄药类、酯类、硫氮类，组合药剂通常会起到更好的效果，在此分别对乙黄药、乙硫氮、Z-200 和 SAH (以硫氮类为主的组合药剂) 四种捕收剂进行研究。固定试验条件：(石灰用量 4000 + 水玻璃用量 800) g/t, 硫酸铜用量 150 g/t。试验结果见图 7。

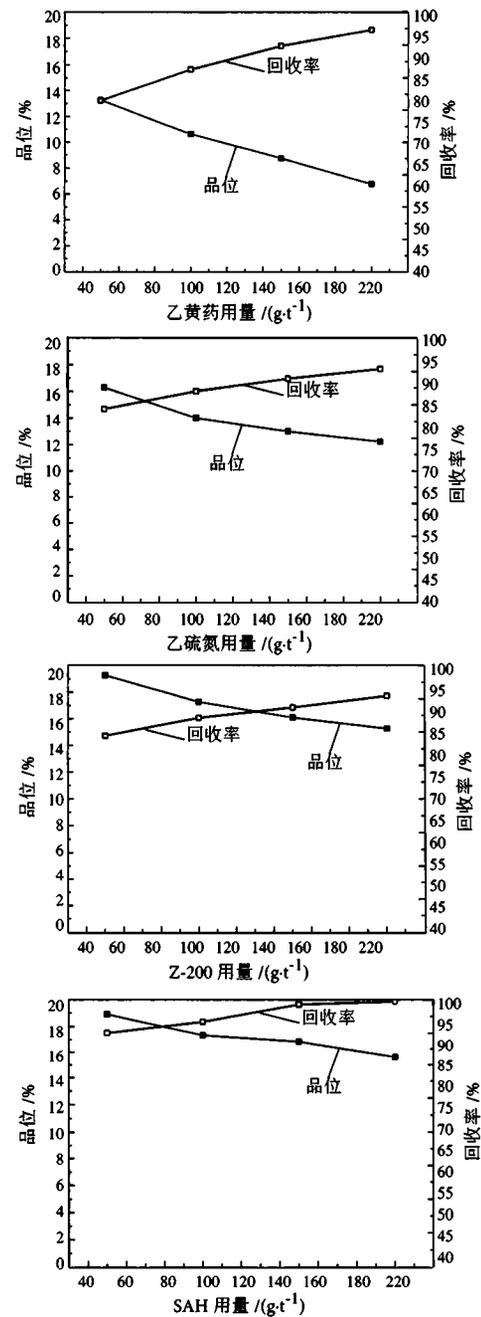


图 7 铋捕收剂试验结果

Fig.7 Results of bismuth collector test

由图 7 可以看出，四种捕收剂对铋矿物均有较好的选择性捕收能力，相对来说 SAH 的效果最好，获得的粗精矿铋品位和回收率均较高，适宜的 SAH 用量为 150 g/t。

3.2.4 闭路试验

在条件试验研究的基础上，进行闭路试验，试验流程见图 8，结果见表 5。

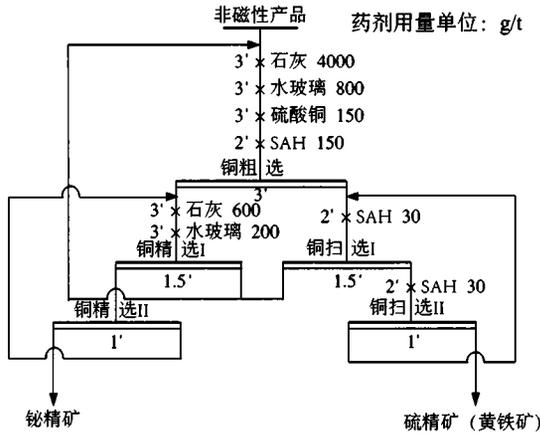


图 8 浮铋闭路试验流程
Fig. 8 Flowsheet of Bi closed-circuits test

表 5 浮铋闭路试验结果
Table 5 Results of Bi closed-circuit test

产品名称	作业产率 /%	Bi 品位 /%	Bi 作业回收率 /%
铋精矿	3.33	34.26	90.54
浮选尾矿	96.67	0.12	9.46
非磁性产品	100.00	1.26	100.00

由表 5 可以看出，浮铋闭路试验获得铋品位 34.26%，作业回收率 90.54% 的铋精矿。

3.3 全工艺流程试验

在磁选试验研究与浮选试验研究基础之上，进行全工艺试验，流程见图 9，结果见表 6。

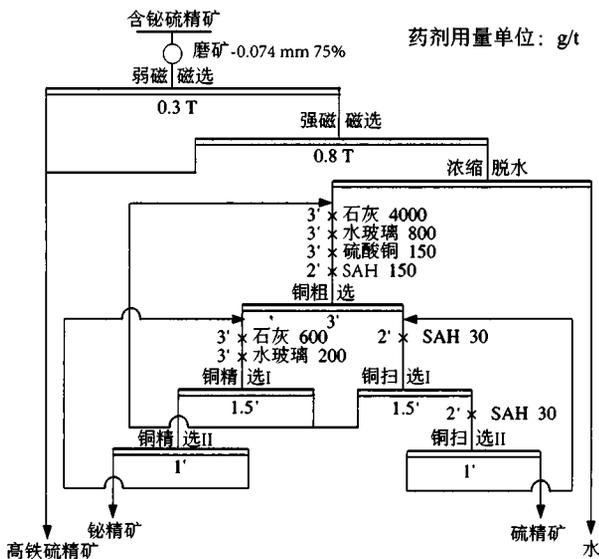


图 9 全流程试验流程
Fig. 9 The flowsheet of the whole process test

表 6 全流程试验结果
Table 6 Results of whole process test

产品名称	产率 /%		品位 /%		回收率 /%		
	Bi	S	Bi	S	Fe	Fe	Fe
铋精矿	1.09	34.26	34.12	16.29	80.06	1.02	0.36
硫精矿	31.55	0.12	46.89	43.26	8.36	40.54	27.45
高铁硫精矿	67.36	0.08	31.67	53.29	11.58	58.45	72.19
含铋硫精矿	100.00	0.47	36.50	49.72	100.00	100.00	100.00

由表 6 可见，全流程试验可获得铋品位为 34.26%、回收率为 80.06% 的铋精矿，硫品位 46.89%、回收率 40.54% 的硫精矿，硫品位 31.67%、回收率 58.45%、含铁 53.29% 的高铁硫精矿。

4 结 语

国外某含铋硫精矿铋品位为 0.47%，主要矿物为磁黄铁矿，其次为黄铁矿，有价矿物为铋矿物。根据含铋硫精矿化学组成、矿物组成及物相分析，进行了磁性分析试验和条件试验，确定采用“磁浮”联合的工艺流程，并采用了石灰 + 水玻璃作硫抑制剂、硫酸铜作铋活化剂，自主研发的 SAH 作铋捕收剂，铋品位为 34.26%、回收率为 80.06% 的铋精矿，硫品位 46.89%、回收率 40.54% 的硫精矿，硫品位 31.67%、回收率 58.45%、含铁 53.29% 的高铁硫精矿。有效地实现了矿石中铋、硫资源的回收。

参考文献:

- [1] 吴良士, 白鸽, 袁忠信. 矿物与岩石 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册 [J]. 北京: 地质出版社, 2012.
- [3] 魏茜. 从某铁矿中综合回收铋和铜的选矿工艺研究 [J]. 湖南有色金属, 2016, (01): 17-23.
- [4] 黄云松, 李平, 沈新春, 等. 钨矿山伴生多金属硫化矿的回收工艺现状 [J]. 中国钨业, 2016, (01): 58-62, 73
- [5] 高起鹏. 铋锌铁多金属矿石的选矿试验研究 [J]. 金属矿山, 2003, (10): 31-33, 68.

(下转 81 页)

钛铁矿分选亦有采用磁选分离，样品中主要的硫化物矿物磁黄铁矿被进一步磁选分离，在选钛尾矿中硫化物基本由不具有磁性的黄铁矿组成。因此，如果在分选流程中增加浮硫作业，既可以增加硫化物的回收，也可以进一步提高铁精矿的品质。

参考文献：

- [1] 吴本羨. 钒钛磁铁矿主要有益元素赋存状态的研究与综合利用[J]. 矿物岩石, 1982, 3(1):110-113.
- [2] 胡厚勤. 攀枝花钒钛磁铁矿中硫化物的工艺矿物学研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(5):57-62.
- [3] 罗金华, 武昭好, 李俊翰, 等. 红格钒钛磁铁矿中硫化物的矿物学特征研究[J]. 钢铁钒钛, 2015, 36(3):57-61.
- [4] 张建廷, 陈碧. 攀西钒钛磁铁矿主要元素赋存状态及回收利用[J]. 矿产保护与利用, 2008(5):38-41.
- [5] 傅文章. 攀西钒钛磁铁矿资源特征及综合利用问题的基本分析[J]. 矿产综合利用, 1996(1):27-34.
- [6] 魏宇, 柏万灵, 李松键, 等. 四川省西昌市太和钒钛磁铁矿地质特征及找矿远景[J]. 四川地质学报, 2012, 33(S2):44-50.
- [7] 曾令熙, 谭其尤, 张志成, 等. 太和铁矿选矿流程产品工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2008, 3:31-34.

Process Mineralogy of the Sulfide in the Taihe Vanadium Titanomagnetite

Xue Zhongyan¹, Zeng Lingxi², Liu Yingdong²

(1. Xichang Mining Company of Chongqing Iron and Steel Co., Ltd., Xichang, Sichuan, China;

2. 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 Taihe iron deposit is a large vanadium titanomagnetite deposit in the Xichang, Panxi area. This deposit mainly contains iron titanium oxide with minor sulfide. Through study on process mineralogy of this deposit, we determine that the main sulfide mineral is pyrrhotite and pyrite with moderate grain size distribution (>20 micron). The intergrown minerals mainly include magnetite, ilmenite, chlorite and pyroxene. Therefore, we suggest that the sulfide floatation technology should be used for magnetic concentrate. The technology not only increases the recovery of sulfide, but also enhances the quality of iron concentrate.

Keywords: Vanadium titanomagnetite; Sulfide; Process mineralogy; Taihe

////////////////////////////////////
(上接 60 页)

Comprehensive Utilization and Recovery of Bismuth from a Sulfur Concentrate

Zhu Jun¹, Sun Aihui²

(1. Building Materials in Bengbu Glass Industry Design and Research Institute Co. Ltd., Bengbu, Anhui China; 2. Ramu Nico Management (MCC) Limited, Beijing, China)

Abstract: The bismuth content of a bismuth sulfur concentrate abroad is 0.47%. According to the chemical composition, mineral composition and phase analysis, the author adopted magnetic analysis test and conditional test. The results show that by dealing with the sample by "magnetic-flotation" combination, and lime + sodium silicate as sulfur inhibitor, CuSO₄ as bismuth activator, SAH as bismuth collector, we obtained a bismuth concentrate grade of 34.26% Bi at 80.06% recovery, a sulfur concentrate grade of 46.89% S at 40.54% recovery, a high iron sulphur concentrate grade of 31.67% S at 58.45% recovery. Bismuth and sulfur resources can be effectively and comprehensively reclaimed.

Keywords: Sulphur concentrate containing bismuth; Weak magnetic separation; Magnetic separation; Pyrrhotite; pyrite; Bismuth minerals; Comprehensive recovery