

某锡石多金属硫化矿锌高效回收工艺研究

吕超

(昆明冶金研究院, 云南省选冶新技术重点实验室, 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 云南 昆明 650031)

摘要: 某复杂锡石多金属矿为锡石硫化物—夕卡岩型, 含锌、锡矿物分别以铁闪锌矿、锡石为主, 主要有价元素含量 Zn 6.04%、Sn1.05%, Fe、S 含量分别为 29.33%、19.08%, 主要脉石成分 SiO₂ 含量 16.63%。为设计合理、高效回收锌工艺流程, 对锌回收流程进行了对比实验研究。研究结果表明, 采用脱硫—锌硫混合浮选流程, 经一段脱硫、二粗一扫三精, 获得了锌精矿 Zn 品位 47.06%、Zn 回收率 90.76% 的良好指标, 为同类矿石的开发利用提供可利用途径。

关键词: 锡石多金属; 铁闪锌矿; 脱硫; 混合浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.01.012

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 01-0077-07

随着矿产资源的开发与利用, 易选的单—矿石越来越少, 复杂难选多金属矿产资源的综合回收越来越受到重视^[1], 综合回收其共伴生的有价金属逐渐成为矿产开发与利用的主要目标, 这类矿石的目的矿物大多嵌布粒度细, 属难选矿石。锡石多金属硫化矿具有较高的回收价值, 常含有其他有用金属矿物和脉石, 在对这类矿石分选时常用浮选、磁选、电选、重选等选矿方法, 以组成联合流程对有用矿物进行分选^[2]。多种选矿分选方法的存在使得矿石的综合回收变得复杂难控制, 因此, 合理、高效的分选工艺流程显得尤为关键。本研究将针对某锡石多金属硫化矿的锌回

收工艺进行研究, 同时为该类锡石多金属矿石的综合回收提供理论借鉴。

1 矿石性质

原矿类型为锡石硫化物—夕卡岩型, 矿物组成较为复杂。工艺矿物学研究表明, 矿石中主要金属矿物有铁闪锌矿、磁黄铁矿、黄铁矿、磁铁矿、锡石、毒砂等, 金属矿物共生关系密切, 相互包裹现象普遍, 矿石中锡石主要呈不规则粒状分布, 嵌布粒度细且分布不均。原矿化学多元素分析结果见表 1, 原矿锌、铁化学物相分析结果分别见表 2、3。

表 1 原矿化学多元素分析 /%

Table 1 Multi-element analysis of the raw ore

Zn	Sn	Cu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	S	As	Pb	Mn	K	Cd	In	Ge	Au*	Ag*
6.04	1.05	0.11	16.63	4.01	6.21	6.43	29.33	19.08	0.06	0.02	0.10	1.12	0.01	<0.0005	<0.0005	<0.2	6.15

* 单位为 g/t。

表 2 原矿锌化学物相分析

Table 2 Zn phase analysis of the raw ore

相名	硫酸 锌	氧化 物	硫化 物	锌铁尖晶石 及其他锌	全锌	合计
锌含量 /%	0.10	0.12	5.80	0.09	6.11	100.00
锌分布率 /%	1.64	1.96	94.93	1.47	100.00	100.00
风里背高岭土矿	48.1	26.4	25.2	0.3	/	100.00
槽溪山钾长石矿	47.9	8.5	41.9	/	1.7	100.00

表 3 原矿铁物相分析

Table 3 Fe phase analysis of the raw ore

相名	磁性 铁	菱铁矿等 碳酸盐	硅酸 铁	硫化物 含铁	赤褐铁 及其他 含铁	全铁
铁含量 /%	0.30	0.26	1.20	24.66	3.00	29.33
铁分布率 /%	1.02	0.89	4.09	84.08	9.92	100.00

收稿日期: 2019-11-05; 改回日期: 2019-12-25

作者简介: 吕超 (1991-), 男, 硕士, 助理工程师, 从事金属矿资源综合回收利用研究。

由表 1 可知, 原矿中主要有价元素为 Zn、Sn, 含量分别为 6.04%、1.05%, Fe、S 具有综合回收价值, 含量分别为 29.33%、19.08%, 主要有价元素 As 含量很低, 主要脉石成分为 SiO_2 , 含量为 16.63%。由表 2 可知, 锌金属主要存在于硫化物中, 结合工艺矿物学研究可知, 锌主要以铁闪锌矿形式存在, 其次为闪锌矿。由表 3 可知, 铁金属主要以硫化物的形式存在, 其次为褐铁矿等, 同时可以发现, 矿石中的硫元素主要存在于铁的硫化物中, 其次为铁闪锌矿。综上可知, 该矿石为复杂难选的多金属矿石, 具有较高的回收价值, 因此, 工艺流程的设计显得尤为关键, 需要充分考虑多个有价元素的回收, 特别是 Zn 和 Sn 元素。

2 结果与讨论

矿石中有用矿物主要为铁闪锌矿、锡石, 其次为黄铁矿、磁黄铁矿, 因此, 对该锡石多金属硫化物的回收利用主要考虑铁闪锌矿和锡石的回收, 黄铁矿和磁黄铁矿的回收只作为综合考量。其中铁闪锌矿选矿回收方法通常为浮选法^[3-4], 铁闪锌矿即闪锌矿中以类质同象混入铁, 具有和闪锌矿不同的浮选特性, 其可浮性差, 对石灰敏感, 活化困难^[5], 为得到较佳指标, 须控制矿浆的 pH 值在 10~11 为宜^[6]。锡石比重大, 重力分选是回收锡石的主要方法^[7], 阶段磨矿、阶段选别是锡石重选的主体流程。重选法处理锡石细泥时所得指标较低, 相当一部分有用矿物损失在细泥中, 浮选法是回收锡石细泥的有效途径之一^[8]。黄铁矿通常采用浮选法回收, 磁黄铁矿通常采用磁选法回收。该矿石的回收顺序原则上为先锌后锡, 理由有三点: 第一, 给矿粒度分布对重力分选效果非常关键, 对于嵌布粒度不均匀且粒度嵌布较细的矿石, 通常需要进行阶段磨矿阶段选别; 第二, 重选尾矿浓度通常很低, 后续选别还需增加浓缩设备, 投资和生产成本相应增大, 所以重选流程

常设置于流程后段; 第三, 重选流程置于流程前段, 易造成硫化矿物混入锡精矿, 造成锡精矿互含提高及硫化矿物金属损失, 相对而言, 硫化锌采用浮选方法, 较易控制。秉着“先易后难”的选矿原则, 同时避免因再磨而带来的过磨和生产成本的增加。该矿石的回收顺序原则上为先锌后锡, 并兼顾铁和硫的回收。

为选择合理、容易控制、对原矿性质变化具有较强的适应性、对锡的回收影响尽可能小的浮选流程, 进行多个方案的实验研究, 对每个方案都以优选法的形式进行药剂的组合实验, 选择各方案较佳的实验结果。由于锌浮选会影响锡的回收, 为更好地兼顾锌金属与锡金属的回收, 锌浮选流程的研究实验工作包括选锡的第一段。下面将对锌的回收工艺研究进行介绍。

2.1 磁 - 浮选锌流程

矿石中含铁矿物主要为磁铁矿, 含硫矿物主要为磁黄铁矿、黄铁矿, 在选锌和选锡之前需尽量将含铁矿物、含硫矿物脱除, 以获得合格锌精矿和锡精矿, 因此, 进行磁选—浮选选锌流程实验, 选锌之前进行弱磁选除铁及强磁选脱硫(磁黄铁矿), 选择石灰抑制黄铁矿, 硫酸铜作硫化矿活化剂, 丁基黄药作硫化矿捕收剂, 松醇油作起泡剂, 流程结构为一次磁选除铁、一次磁选脱硫、二粗一扫三精选锌、一次摇床选锡。实验结果见表 4, 实验流程见图 1。

表 4 磁选 - 浮选选锌实验结果

Table 4 Zn separation test results by magnetic separation-flotation

产品名称	产率 /%		Zn 品位 /%		Zn 回收率 /%	
	个别	累计	个别	累计	个别	累计
锌精矿	9.08	9.08	42.43	44.43	64.21	64.21
中矿 1	8.90	17.98	1.21	22.03	1.80	66.01
中矿 2	6.17	24.15	0.80	16.6	0.82	66.83
中矿	2.26	26.41	0.74	15.25	0.28	67.11
尾矿	31.74	58.15	0.14	7.00	0.76	67.87
硫精矿	40.91	99.06	4.68	6.04	31.92	99.79
铁精矿	0.94	100.00	1.34	6.00	0.21	100.00
原矿	100.00		6.00		100.00	

离分两段进行，减小了锌硫分离压力，可提高锌硫分离效果。即选择锌硫等可浮 - 锌硫混合 - 分支分离的实验流程。等可浮 - 混合浮选 - 分支分离流程实验，选择石灰抑制黄铁矿，硫酸铜作硫化矿

活化剂，丁基黄药作硫化矿捕收剂，松醇油作起泡剂，流程结构为锌硫等可浮 + 锌硫分离、锌硫混浮 + 锌硫分离、一粗脱硫、一次磁选除铁、一次摇床选锡。实验结果见表 6，实验流程见图 3。

表 6 等可浮 - 混合浮选实验结果

Table 6 Iso-flotation-mixed flotation test results

产品名称	产率 /%		Zn 品位 /%		Sn 品位 /%		Zn 回收率 /%		Sn 回收率 /%	
	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计
锌精矿 1	3.82	3.82	13.00	13.00	1.15	1.15	8.56	8.56	4.31	4.31
中矿 1	1.11	4.93	6.30	11.80	1.34	0.19	1.17	9.73	1.46	5.77
中矿 2	5.09	10.02	5.46	8.58	0.78	0.99	4.65	14.38	3.91	9.68
中矿 3	24.75	34.77	2.10	3.97	0.10	0.36	8.69	23.07	2.52	12.20
锌精矿 2	8.48	43.25	50.23	13.04	0.37	0.36	71.23	94.30	3.10	15.30
中矿 4	3.64	46.89	5.59	12.46	0.56	0.38	3.40	94.70	2.00	17.30
中矿 5	4.24	51.13	1.00	1.98	1.64	0.48	0.71	98.41	6.82	24.12
锡精矿	0.74	51.87			48.06				34.87	
次精矿	8.53	60.40	0.19		2.83				23.68	
中矿	30.57	90.97			0.40		1.59		12.41	
尾矿	8.47	99.44		5.98	0.56	1.58	100.00		4.64	75.88
铁精矿	0.56		5.98		0.51				0.28	
原矿	100.00	100.00			1.02		100.00		100.00	

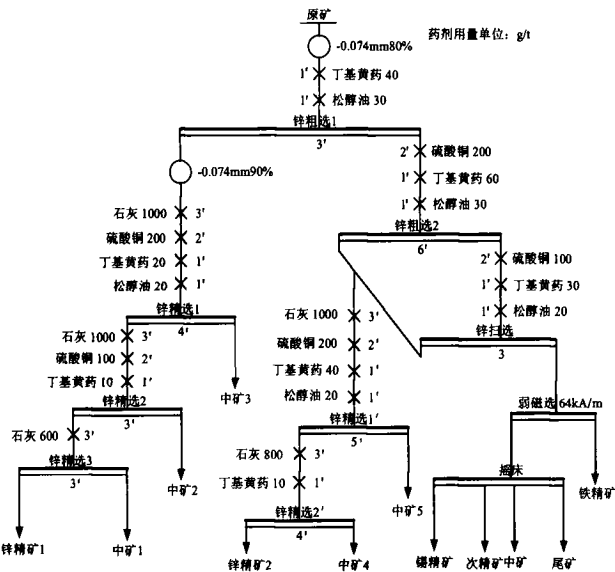


图 3 等可浮 - 混合浮选实验流程

Fig.3 Iso-flotation-mixed flotation test flow

由表 6 实验结果可知，通过等可浮 - 混合浮选 - 分支分离流程实验，可得到 Zn 品位 13.00%、Zn 回收率 8.56% 的锌精矿 1，Zn 品位 50.23%、Zn 回收率 71.23% 的锌精矿 2，两者合并，锌精矿 Zn 品

位只有 38.79%、Zn 回收率 79.79%。通过该流程得到的锌精矿 1Zn 品位较低，因为存在大量黄铁矿导致锌硫分离困难。因此，该流程不利于锌硫分离，不适用于矿石中锌矿物的回收。

2.4 脱硫 - 锌硫混合浮选选锌流程

通过优先浮选选锌流程和等可浮 - 混合浮选 - 分支分离选锌流程实验发现，原矿中大部分黄铁矿可浮性极好，对锌硫分离很不利，考虑先脱除可浮性较好的黄铁矿，后锌硫混浮的流程。预先脱硫，一方面可减少黄铁矿对锌浮选的干扰，另一方面提前脱除硫，大大减小了选锌时的药剂用量。脱硫 - 锌硫混合浮选选锌流程实验，选择石灰抑制黄铁矿，硫酸铜作硫化矿活化剂，丁基黄药作硫化矿捕收剂，松醇油作起泡剂，流程结构为一段粗选脱硫、二粗一扫二精、一次磁选除铁、一次摇床选锡。实验结果见表 7，实验流程见图 4。

表 7 脱硫 - 混合浮选流程实验结果

Table 7 Test results of desulphurization and mixed flotation process

产品名称	产率 / %		Zn 品位 / %		Sn 品位 / %		Zn 回收率 / %		Sn 回收率 / %	
	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计	个别	累计
锌精矿	10.00	10.00	50.32	50.32	0.44	0.44	84.00	84.00	4.31	4.31
中矿 1	9.00	19.00	2.13	27.49	0.23	0.34	3.20	87.2	2.00	6.31
中矿 2	13.60	32.60	3.23	17.37	1.05	0.63	7.34	94.54	13.98	20.29
锡精矿	0.76				48.56				36.18	
次精矿	9.22	52.69		6.75	2.45	1.46		96.04	22.13	75.63
中矿	33.42		0.17		0.40		1.50		13.05	
尾矿	8.71				0.47				4.00	
铁精矿	0.58				0.47				0.27	
硫精矿	14.71	100.00	1.61	5.99	0.28	1.02	3.96	100.00	4.08	100.00
原矿	100.00		5.99		1.02		100.00		100.00	

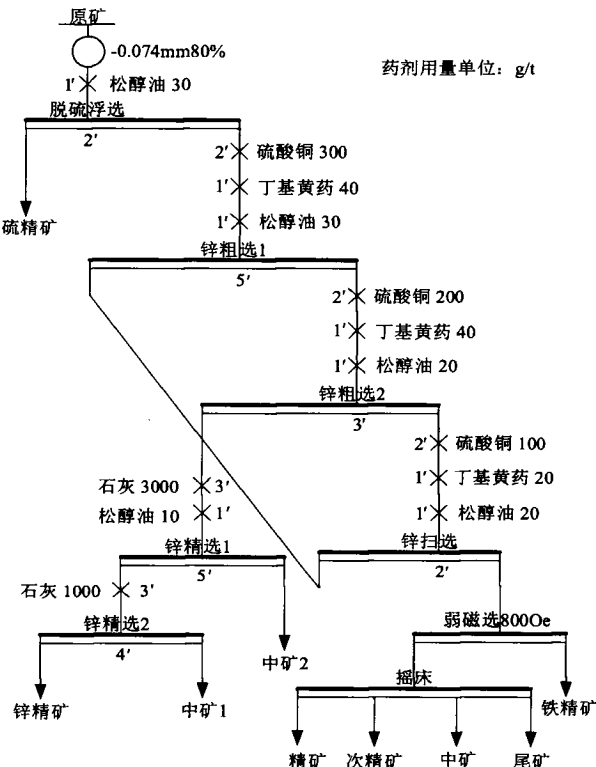


图 4 脱硫 - 混合浮选实验流程

Fig. 4 Test results of desulphurization and mixed flotation process

由表 7 实验结果可知，通过脱硫 - 混合浮选流程实验，可得到 Zn 品位 50.32%、Zn 回收率 84.00% 锌精矿，Sn 品位 48.56%、Sn 回收率 36.18% 的锡精矿。说明该流程可及时脱除铁矿物和硫矿物，并且在铁精矿和硫精矿中的 Zn、Sn 损失很少。另外，先浮选后磁选重选工艺流程具有经济性，在选厂投资和生产运营上投资少、操作简便的优势。综上可知，确定原矿中锌回收原则流程为脱硫 - 混合浮选流程。

2.5 闭路实验流程

闭路实验有中间产品返回，一是对浮选指标有一定影响，精矿品位会有所下降而回收率会有所提高；二是开路实验的药剂用量不完全适应，通常需适量减少，因此，闭路实验需对药剂用量及流程结构进行适当调整。闭路实验流程见图 5，闭路实验结果见表 8。

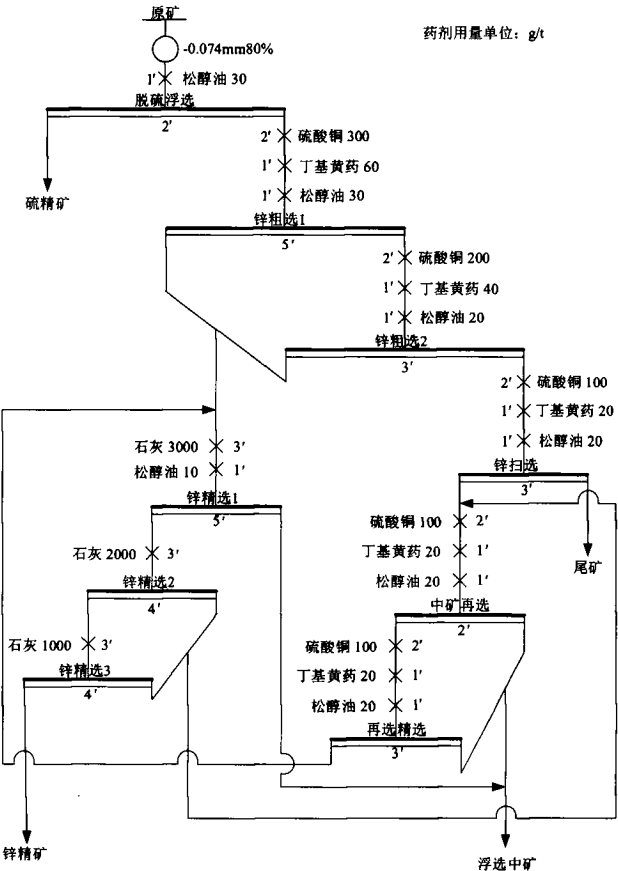


图 5 脱硫 - 锌硫混合浮选实验流程

Fig. 5 Test process of desulfurization and zinc-sulfur mixed flotation process

表 8 脱硫-锌硫混合浮选流程实验结果

Table 8 Test results of desulfurization and zinc-sulfur mixed flotation process

产品名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Zn	Sn	Zn	Sn
锌精矿	11.63	47.06	0.36	90.76	4.03
浮选中矿	27.68	0.93	0.62	4.28	16.66
浮选尾矿	49.35	0.17	1.57	1.39	75.31
硫精矿	11.34	1.90	0.36	3.57	4.00
原矿	100.00	6.03	1.03	100.00	100.00

由表 8 实验结果表明, 通过闭路实验可得到锌精矿 Zn 品位 47.06%、Zn 回收率 90.76% 的良好试验指标。说明脱硫-锌硫混合浮选实验流程对原矿回收具有较好的适应性, 中矿返回的创新调整对提高锌浮选指标起到积极作用。

3 结 论

(1) 原矿中主要有价元素为 Zn、Sn, 含量分别为 6.04%、1.05%, Fe、S 具有综合回收价值, 含量分别为 29.33%、19.08%, 主要有害元素 As 含量很低, 主要脉石成分为 SiO_2 , 含量为 16.63%。锌主要以铁闪锌矿形式存在, 其次为闪锌矿。铁金属主要以硫化物的形式存在, 其次为褐铁矿等, 硫主要存在于铁的硫化物中, 综上可知, 该矿石为复杂难选的多金属矿石, 具有较高的回收价值。

(2) 对原矿的锌回收工艺流程进行了研究, 最终确定脱硫-锌硫混合浮选实验流程较为合理, 预先脱除部分可浮性好的黄铁矿, 一方面可减少黄铁矿对锌浮选的干扰, 另一方面提前脱除硫, 大大减小了选锌时的药剂用量。闭路实验流程改变常规中矿返矿顺序, 同时将部分锌精选尾矿和中矿再选尾矿作为选锡给矿, 减轻了中矿对选锌的干扰, 并且提高了锡的入选量。

(3) 采用脱硫-锌硫混合浮选流程, 经一段脱硫、二粗一扫三精, 通过闭路实验可得到锌精矿 Zn 品位 47.06%、Zn 回收率 90.76% 的良好指标。

参考文献:

- [1] 毛益林, 陈晓青, 杨进忠, 等. 某锡铜铅锌多金属矿综合回收试验研究 [J]. 中国矿业, 2016, 25(1): 107-111.
- MAO Y L, CHEN X Q, YANG J Z, et al. Experimental study on comprehensive recovery of a tin-copper-lead-zinc polymetallic ore [J]. China Mining, 2016, 25(1): 107-111.
- [2] 吕中海, 胡卫波, 张俊, 等. 锡矿石选矿工艺研究现状与进展 [J]. 现代矿业, 2009, 25(10): 19-22.
- LV Z H, HU W B, Zhang J, et al. Research status and progress of tin ore dressing process [J]. Modern Mining, 2009, 25(10): 19-22.
- [3] 刘燕, 霍锡晓. 细泥中回收锡石的选矿试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2017(2): 72-74+48.
- LIU Y, HUO X X. Experimental study on the Mineral processing of Cassite recovered from fine mud [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2017(2): 72-74+48.
- [4] 吕超, 梁溢强, 赵轩, 等. 西南地区某铅锌矿重介质-浮选联合工艺分选试验研究 [J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 33-37.
- LV C, LIANG Y Q, ZHAO X, et al. Experimental Study on separation of a lead-zinc ore with heavy medium-flotation combined process in southwest China [J]. Research and Development of Mining Industry, 2019, 39(3): 33-37.
- [5] 陈薇, 童雄. 浮选闪锌矿和铁闪锌矿的捕收剂研究现状及进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2007(8): 25-27.
- CHEN W, TONG X. Research status and progress of collectors for flotation and ferric sphalerite [J]. Foreign Metal ore Processing, 2007(8): 25-27.
- [6] 王晖, 钟宏. 浮选药剂应用研究现状及展望 [J]. 国外金属矿选矿, 1997(3): 1-5.
- WANG H, ZHONG H. Research status and prospect of flotation reagents [J]. Foreign Metal Ore processing, 1997(3): 1-5.
- [7] 莫峰, 何庆浪, 兰希雄. 都龙矿区细粒锡石浮选试验研究 [J]. 矿冶工程, 2012, 32(4): 59-61+65.
- MO F, HE Q L, LAN X X. Experimental study on flotation of fine sn in dulong mining area [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2012, 32(4): 59-61+65.
- [8] 许道刚, 张雪峰, 陈伟丽, 等. 我国锡石选矿研究现状与发展趋势 [J]. 矿山机械, 2015, 43(6): 8-12.
- XU D G, ZHANG X F, CHEN W L, et al. Research status and development trend of cassingite dressing in China [J]. Mining Machinery, 2015, 43(6): 8-12.

(下转 210 页)

Study on the Effect of Inorganic Salts on the Characteristics of Gas-liquid Two-phase Froths

Li Hongqiang¹, Zhang Wen¹, Tian Chengtao², Weng Xiaoqing¹, Hao Haowen¹, Li Donglang¹, Zhao Lixinran¹

(School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: In order to understand and reasonably utilize the effects of inorganic salts on the froth characteristics in flotation, the bubble diameter, static pressure and apparent overflow velocity in the two-phase foam at different foam heights were measured by using a self-designed froth overflow rig. The influence rule of inorganic salts on the foam characteristic parameters was further studied. Results indicated that in the two-phase foam, the four inorganic salts of NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄ and AlCl₃ effectively lower the diameter of bubbles, and greatly increase the foam liquid holdup and the froth apparent overflow velocity, and as a result, strengthen the foam entrainment of fine hydrophilic gangue, while the addition of NaClO₃ has no significant effect on the foam characteristic parameters.

Keywords: Inorganic salt; Froth characteristics; Froth entrainment

////////////////////////////////////
(上接 82 页)

Study on Efficient Recovery Process of Zinc from Cassiterite Polymetallic Sulfide Ore

Lv Chao

(Kunming Metallurgy Institute, Yunnan Key Laboratory for New Technology Of Beneficiation Metallurgy, State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: A complex cassiterite polymetallic ore is the type of cassiterite sulfide and skarn. The zinc and tin minerals are mainly iron sphalerite and cassiterite, with the main content of valuable elements Zn 6.04% and Sn 1.05%, Fe and S 29.33% and 19.08%, respectively, and the main gangue component SiO₂ 16.63%. In order to design a reasonable and efficient zinc recovery process, a comparative test was conducted. The results showed that the mixed flotation process of desulphurization and zinc-sulfur was selected, and after desulphurization in one stage, two roughing, one scavenging and three cleanings the good indexes of zinc concentrate Zn grade 47.06% and Zn recovery 90.76% were obtained, which provided an available way for the development and utilization of similar ores.

Keywords: Cassiterite polymetallic; Iron sphalerite; Desulfurization; Mixed flotation