

基于硫酸调浆的铜铅锌多金属矿浮选分离工艺研究

陈章鸿, 刘四清, 陈思雨, 郎剑涛

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 老挝某铜铅锌多金属矿主要有用元素为铜、铅、锌及伴生元素银。针对矿石中有用元素共生关系密切和嵌布粒度细的特点, 在探索实验的基础上开展了铜、铅、锌依次优先浮选的条件实验及流程结构优化实验。通过硫酸调浆, 在弱酸性介质中实施快速优先浮铜、选铜中矿返回选铅的新工艺, 在原矿含 Cu 2.07%、Pb 5.76%、Zn 2.95%、Ag 443 g/t 的情况下, 闭路实验获得铜精矿含 Cu 20.18%、Pb 10.32%、Zn 1.52%, Cu 回收率达到 82.40%, 且伴生银在铜精矿中含量高达 2738 g/t, 回收率为 52.00%; 铅精矿含 Pb 45.35%、Cu 2.43%、Zn 3.34%, Pb 回收率达到 71.54%; 锌精矿含 Zn 42.21%、Cu 0.07%、Pb 2.55%, Zn 回收率达到 70.15%。成功地实现了铜、铅、锌的高效分选及伴生银的综合回收, 为该资源开发利用提供了技术参考。

关键词: 铜铅锌多金属矿; 酸性介质; 组合抑制剂; 优先浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.02.015

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 02-0079-07

目前, 世界各地处理的铜铅锌多金属矿石的组分越来越复杂, 矿物呈现“贫、细、杂、难”的趋势, 随着矿石的不断开采, 各矿物之间致密共生, 镶嵌关系复杂多变, 铜铅锌浮选分离理论与实践应用研究一直是有色金属选矿中的难点和热点的问题之一^[1-3]。铜铅锌多金属硫化矿的浮选工艺主要有优先浮选、混合浮选、部分混合浮选和等可浮选四类流程^[4-6]。

老挝某铜铅锌多金属矿存在“易浮难分”的特点, 过去主要是生产混合精矿廉价出售、难以获得较好的经济效益。受业主委托, 昆明理工大学课题组在一系列探索实验结果对比的基础上, 根

据铜、铅、锌矿物之间细微可浮性差异, 采用硫酸调整剂, 加入铅锌高效抑制剂 ($\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3$) 及铜选择性捕收剂 (DA+Z-200) 进行快速优先选铜、随后开展顺次选铅、锌的条件实验及流程结构优化实验, 力求得到适销对路的合格铜、铅、锌精矿产品。

1 矿石性质

1.1 多元素分析

对有代表性的原矿矿样进行化学多元素分析, 分析结果见表 1。

表 1 原矿化学多元素分析结果/%

Table 1 Multi-element analysis results of raw ore chemistry

Cu	Pb	Zn	Au*	Ag*	S	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Co
2.07	5.76	2.95	<0.05	443	7.04	12.11	7.42	31.42	7.80	2.39	0.10

*单位为g/t。

1.2 物相分析、矿物组成及嵌布特征

原矿矿物组成: 矿石中主要金属矿物有黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、黄铁矿及微量毒砂, 脉石矿物主要有石英、长石、白云母、方解石、高岭土等。原矿中主要有用元素铜、铅、锌及伴生银含量均较高, 极具综合回收价值。

矿石中铜主要以黄铜矿形式存在, 与方铅矿、闪锌矿、黄铁矿致密共生。物相分析结果表明: 主要的铜矿物有黄铜矿、以及极少量斑铜矿、辉铜矿等。矿石中原生硫化铜占 82.1%、次生硫化铜占 9.21%、其它铜占 8.69%。黄铜矿呈它形晶粒状结构, 主要呈星点状分布于方铅矿中, 结

收稿日期: 2020-07-21

作者简介: 陈章鸿 (1995-), 男, 硕士研究生。

晶粒度 10~1000 μm 。

矿石中铅赋存形式较为复杂,呈方铅矿产出的硫化铅占 88.05%,但碳酸铅、硫酸铅和铅铁矾等形式存在的氧化铅合计分布率 11.95%,后者很难通过选矿充分富集回收。方铅矿呈粗细不均嵌布,结晶粒度范围在 5~500 μm ,绝大部分方铅矿呈脉状或条带状与闪锌矿密切共生,少部分与黄铜矿连生或包裹。

矿石中锌赋存形式较为简单,呈闪锌矿产出的硫化锌占 93.38%,而呈其他形式存在的氧化锌分布率相对较低;闪锌矿嵌布粒度为 5~1000 μm ,呈浅灰色它形晶粒产出,少部分粗粒分布于脉石矿物中,大部分 10~50 μm 沿裂隙与方铅矿、黄铁矿及细粒星点状的黄铜矿连生。

黄铁矿多呈自形晶结构,粗粒呈脉状或粒状分布于脉石矿物及方铅矿颗粒中,粒度为 10~800 μm 呈浸染状分布较多。

另外矿石中的银矿物主要赋存形式为硫化银和自然银,银矿物主要分布在黄铜矿中,少量分布在铅、锌、铁的金属硫化物中。无法获得独立的银精矿,可考虑在铜、铅、锌精矿中综合回收。

2 浮选实验

2.1 铜优先浮选条件实验

铜铅分离中优先浮选流程有抑铜浮铅和抑铅浮铜两种。本文根据矿石性质采用了抑铅浮铜的优先浮选流程。优先浮铜时,重点考查弱酸性条件下,铅锌组合抑制剂 $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 及铜矿物组合捕收剂丁胺黑药+Z-200 (简称为 DA+Z-200) 使用时的浮选行为及指标,优先浮铜条件实验流程见图 1。

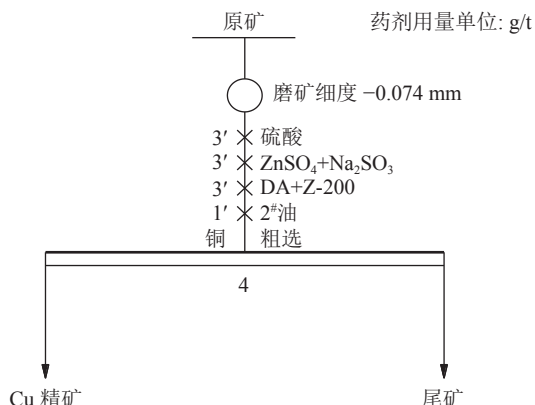


图1 优先浮铜条件实验流程

Fig.1 Priority floating copper condition test process

2.1.1 磨矿细度条件实验

在 H_2SO_4 用量 3000 g/t, $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 用量

4000+2000 g/t, DA+Z200 用量 10+40 g/t, 2 号油 20 g/t 时,浮选时间 4 min 的条件下,研究磨矿细度-0.074 mm 含量对铜浮选指标的影响,实验结果见图 2。

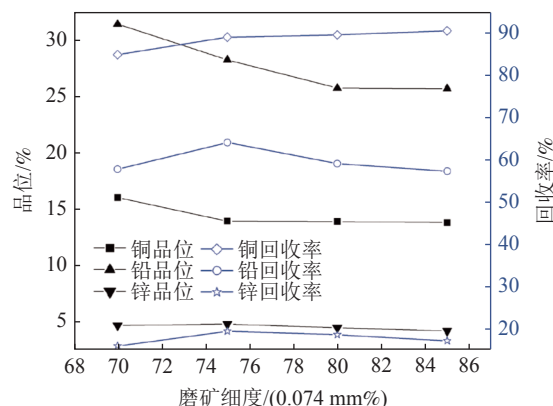


图2 磨矿细度条件实验结果

Fig.2 Results of flotation in different grinding fineness

图 2 结果表明,随着磨矿细度的提高,铜、铅、锌品位都呈现出不断降低的趋势,磨矿细度从-0.074 mm 70% 提高至 85% 时,铜的回收率不断升高,但铅的回收率呈现先升后降,这表明磨矿细度的提高一定程度上有利于矿物的单体解离,但在浮选过程中由于脉石矿物出现泥化现象,由于矿泥罩盖致使有价金属的品位有所下降,考虑到铜铅分离效果,磨矿细度-0.074 mm 80% 时粗选铜产品中铜的回收率与铅的回收率相差较大,表明分离效果相对较好,综合考虑,确定后续实验的磨矿细度为-0.074 mm 80%。

2.1.2 快速优先浮铜时间的确立

由于该矿石中主要的铜矿物有黄铜矿以及极少量斑铜矿、辉铜矿等,黄铜矿可浮性较好,因此本实验考察浮铜抑铅锌的效果,使绝大部分已单体解离且可浮性好的铜矿物尽快得以回收,达到“能收早收”的目的。

快速优先浮铜时,除固定磨矿细度-0.074 mm 80% 外,其余浮选药剂用量同上述磨矿细度浮选实验,浮选时间分别为 2 min、2 min、1.5 min 时分别收集泡沫,得到铜粗精矿 1、铜粗精矿 2 和铜粗精矿 3,通过浮选指标确定最佳浮选时间,不同浮选时间条件实验结果见表 2。

由表 3 可以看出:浮选前 2 min 泡沫产品(铜粗精矿 1)产率高、含铜品位高达 18.79% 且铅含量适中,大部分可浮性好的铜矿物得到回收,铜回收率高达 65.64%;第二个 2 min 所得泡沫产品(铜粗精矿 2)铜品位降低的同时,含铅品位明显

表2 优先选铜实验结果
Table 2 Test results of copper preferential flotation

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
铜粗精矿1	7.09	18.79	18.47	4.15	65.64	23.56	10.11
铜粗精矿2	2.25	10.82	24.08	4.50	11.97	9.72	3.47
铜粗精矿3	2.19	7.81	24.13	4.74	8.42	9.50	12.72
尾矿	88.47	0.32	3.60	2.42	13.97	57.22	73.69
原矿	100.00	2.03	5.56	2.91	100.00	100.00	100.00

上升，铜回收率仅有 11.97%，此时少量方铅矿开始上浮；最后 1.5 min 所得泡沫产品（铜粗精矿 3）中铜的品位快速下降，铅品位相对较高，铜铅回收率相当，锌回收率快速上升，此时铜与铅锌矿物已不具分离效果。

综合铜粗精矿 1 与铜粗精矿 2 的实验结果，若将两者合并，取浮选时间 4 min，可以获得含铜 16.87%、含铅 19.82% 的铜粗精矿，铜回收率高达 77.43%。此时，有 66.72% 的铅及 86.42% 的锌被抑制在选铜尾矿中，有利于后续铅锌的综合回收。综上所述，快速优先浮铜时间以 4 min 为宜。

2.1.3 组合抑制剂对浮选的影响

选择性抑制剂在铜铅锌的分离中起着极其关键的作用。本实验固定磨矿细度为-0.074 mm 80%，采用硫酸作为 pH 值调整剂并固定其用量为 3000 g/t，仅变化 $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 组合抑制剂用量抑制方铅矿和闪锌矿，此外固定 DA+Z200 用量 10+40 g/t，2 号油用量 20 g/t，浮选时间 4 min，得到铜粗精矿。组合抑制剂用量实验结果见图 3。

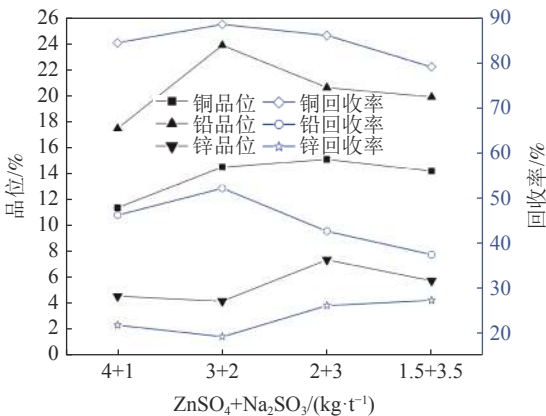


图3 组合抑制剂用量实验结果
Fig.3 Test results of the dosage in use of combined depressants

从图 3 可以看出，在不同抑制剂组合下，所得铜粗精矿分选效果差异明显，当 $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 药剂用量为 2000+3000 g/t 时，铜铅分离效果最好，但锌回收率略有上升。

2.1.4 组合捕收剂对浮选的影响

组合捕收剂 DA+Z-200 用量实验条件如下：在磨矿细度-0.074 mm 80% 条件下， H_2SO_4 用量 3000 g/t， $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 用量 4000+2000 g/t，2#油 20 g/t，DA 10 g/t 时考察组合捕收剂中 Z-200 的用量，浮选时间为 4 min，实验流程同上，得到铜粗精矿，不同组合捕收剂用量实验结果见图 4。

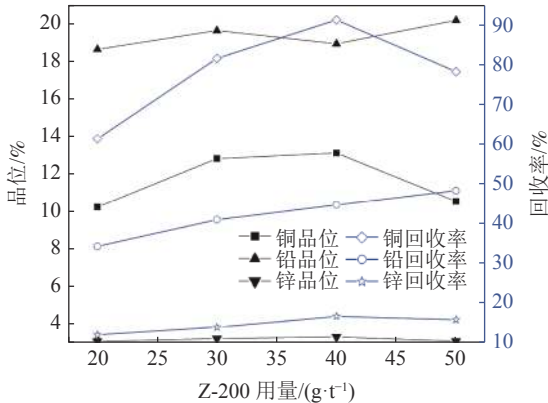


图4 不同组合捕收剂用量实验获得的铜粗精矿指标
Fig.4 Results of the rough concentrate in copper flotation with combined collector

图 4 结果表明，随着 Z-200 用量的增加，在 DA 用量为 10 g/t 的协同作用下，铜铅分离效果明显，Z-200 用量由 20 g/t 增加到 50 g/t 时，刚开始铜回收率增长较快，在增至 40 g/t 时，铜回收率达到峰值，继而开始下降。因此，综合考虑铜精矿中铜铅的品位与回收率，确定较佳组合捕收剂 DA+Z-200 的较佳用量为 (10+40) g/t。

2.2 铅粗选条件实验

2.2.1 石灰用量实验

石灰调节矿浆 pH 值同时，还常常作为黄铁矿的典型抑制剂。铜尾矿进行铅粗选时采用 ZnSO_4 作为闪锌矿的抑制剂，乙硫氮 (SN) 用作方铅矿的选择性捕收剂，其用量分别为 1000 g/t 和 200 g/t，考察石灰用量对铅锌分离的影响。优先浮铜，顺次选铅后分别得到铜粗精矿，铅粗精矿以及尾矿（选锌给矿）。石灰用量实验流程见图 5，结果见图 6。

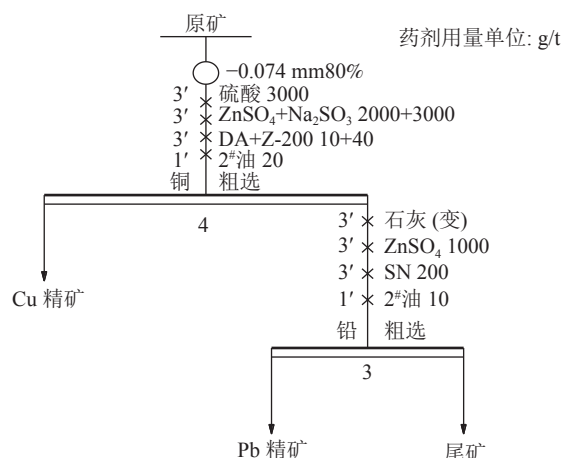


图5 铅粗选石灰用量实验流程

Fig.5 Test flow of calcium oxide dosage in rough selection

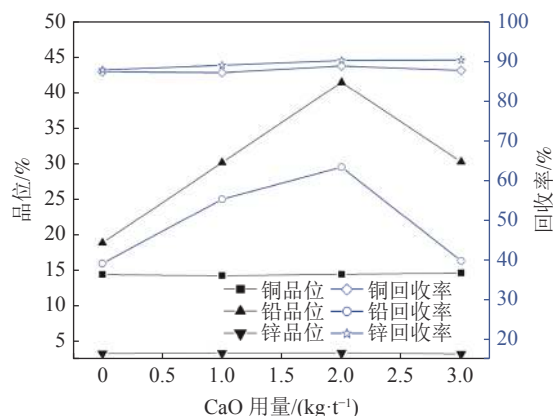


图6 铅粗选石灰用量实验结果

Fig.6 Test results of calcium oxide dosage in rough selection

由图6实验结果可知,铜粗选在最佳药剂条件下获得铜粗精矿质量始终较为稳定,选铅时石灰用量在0~2000 g/t范围内,随着其用量增加,铅回收率呈上升趋势,且上升幅度较大,且铅精矿品位也呈上升趋势,随后达到峰值。综合铅粗精矿的品位和回收率,确定最佳石灰用量为2000 g/t。

2.2.2 SN 用量实验

固定铜粗选条件不变,铅粗选石灰用量2000 g/t,亚硫酸锌用量1000 g/t,仅考察乙硫氮用量对铅锌分离的影响。实验结果见图7。

由图7可知,乙硫氮用量在250 g/t时,铅粗精矿的品位和回收率达到峰值,确定最佳乙硫氮用量为250 g/t。

2.3 开路实验

开路实验中,铜精选时加入少量水玻璃和CMC强化矿物之间的分散和脉石的抑制,以期得到合格的铜精矿。为了得到合格的铅精矿,进行了三次铅精选。锌粗选时,由于硫酸铜对被硫酸

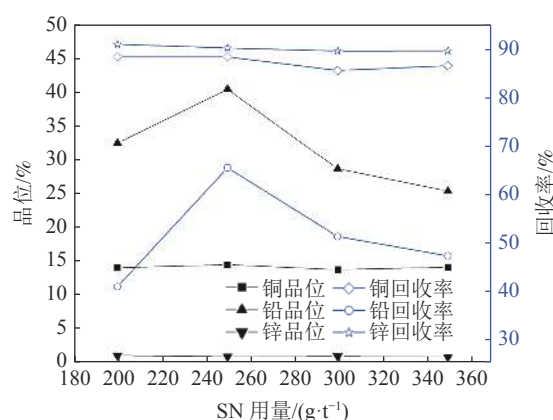


图7 铅粗选乙硫氮用量实验结果

Fig.7 Test results of SN dosage in Pb roughing

锌、亚硫酸钠抑制过的闪锌矿中有较好的活化效果,因此引入了少量的硫酸铜及丁基黄药强化锌的回收。铜、铅、锌优先浮选开路实验流程见图8,铜、铅、锌优先浮选开路流程实验结果见表3。

由表3可知,选铜中矿返回选铅的能大幅度的降低铜铅互含的现象,铜经过一段精选,铜精矿品位可以达到23.03%,同时铜的回收率为76.51%,后续闭路可考虑再加一段精选以提高铜精矿的回收率;铅精矿铅品位经三段精选达到了39.60%,铅的回收率为47.99%,可以满足铅精选的要求;尾矿中铜和铅品位已经降至0.8%以下,说明一段锌扫选作业可以满足流程要求。

2.4 闭路实验

根据开路实验结果,为了获得适销对路的铜精矿、在增加一次铜精选实验的基础上开展闭路实验,铜、铅、锌优先浮选闭路实验流程见图9,铜、铅、锌优先浮选闭路实验结果见表4。

闭路实验结果表明,通过既定的工艺流程和药剂制度获得了铜品位和回收率分别为20.18%、82.40%的铜精矿;铅品位和回收率分别为45.35%、71.54%的铅精矿;锌品位和回收率分别为42.21%、70.15%的锌精矿;在三个精矿中银的总回收率达到85%。表明选矿指标较好,工艺合理,能较好的解决该类矿石选矿技术问题。

3 结论

老挝复杂铜铅锌多金属硫化矿石铜、铅、锌、银含量高,主要金属矿物之间共生关系密切且嵌布粒度粗细不均匀,极具综合回收价值。本实验用硫酸调浆后,在弱酸性介质中加入 $\text{ZnSO}_4+\text{Na}_2\text{SO}_3$ 作为铅锌矿抑制剂,同时选用高选

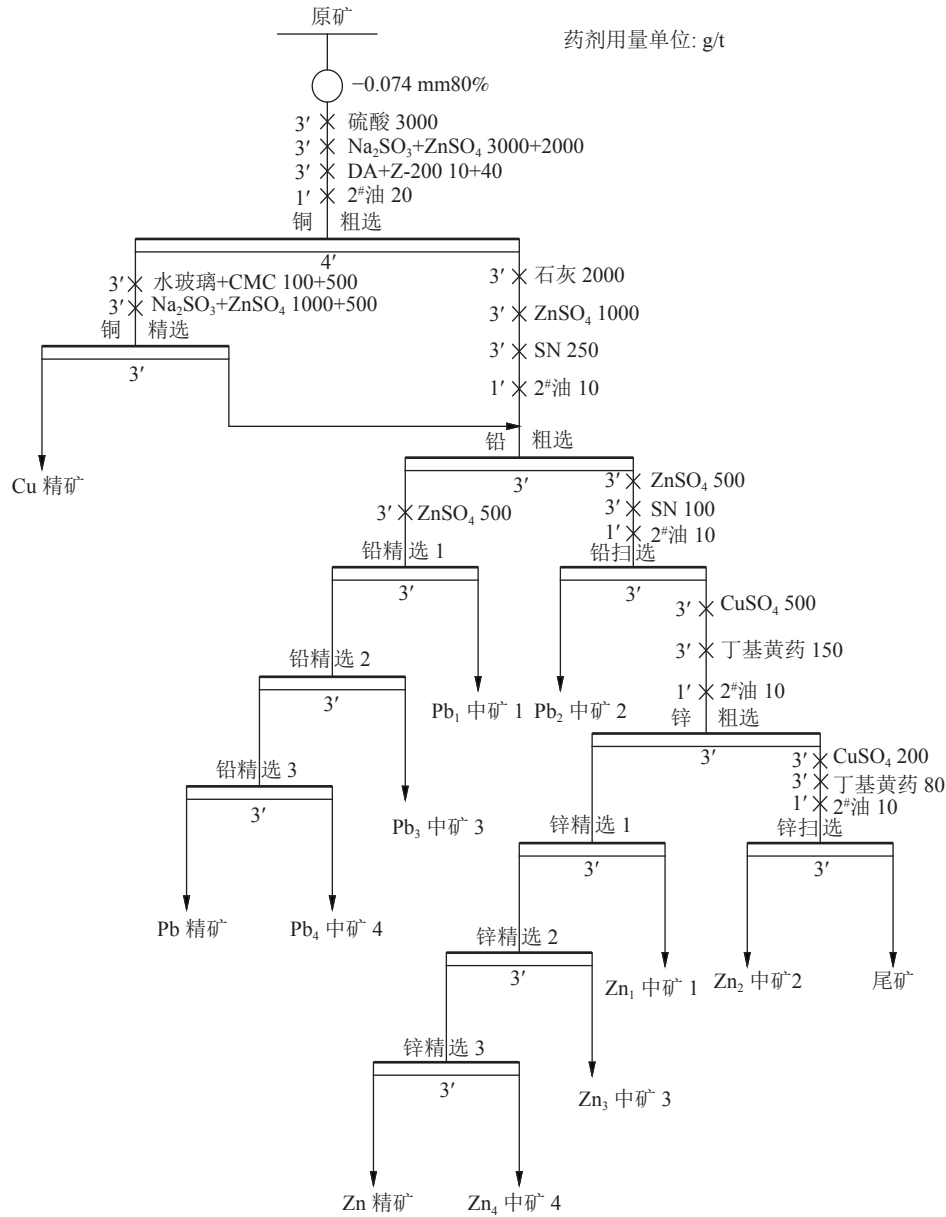


图8 铜、铅、锌优先浮选开路实验流程
Fig.8 Cu-Pb-Zn preferential flotation in open circuit

表3 铜铅锌开路实验结果

Table 3 Results of Cu-Pb-Zn preferential flotation in open circuit

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
铜精矿	6.82	23.03	27.28	2.92	76.51	32.82	6.15
铅精矿	6.87	4.29	39.60	7.05	14.36	47.99	14.95
铅中矿 ¹	5.93	0.53	3.35	3.27	1.53	1.3.50	5.98
铅中矿 ²	3.99	1.09	6.22	4.29	2.12	4.38	5.28
铅中矿 ³	1.06	1.09	5.63	5.31	0.56	1.05	1.74
铅中矿 ⁴	0.53	2.26	11.89	8.22	0.59	1.12	1.36
锌精矿	3.36	0.18	3.05	49.29	0.29	1.81	51.05
锌中矿 ¹	3.12	0.39	1.99	4.92	0.59	1.10	4.74
锌中矿 ²	2.74	0.56	2.37	2.82	0.75	1.15	2.39
锌中矿 ³	0.30	0.77	3.44	5.82	0.11	0.18	0.54
锌中矿 ⁴	0.15	0.61	3.29	8.74	0.05	0.09	0.42
尾矿	65.12	0.08	0.42	0.27	2.54	4.82	5.42
原矿	100.00	2.05	5.67	3.24	100.00	100.00	100.00

Cu回收率达到82.40%；铅精矿含Pb 45.35%、Cu 2.43%、Zn 3.34%，Pb回收率达到71.54%；锌精矿含Zn 42.21%、Cu 0.07%、Pb 2.55%，Zn回收率达到70.15%，其中伴生银主要在铜精矿中得到回收，在铅、锌精矿中也有不同程度的回收，银综合回收率高达85.00%。该浮选分离流程为该矿山开发提供了技术支撑。

参考文献：

- [1] 张烨, 刘润清, 孙伟, 等. 黄铜矿与方铅矿在硅酸钠和亚硫酸钠体系中的浮选分离和电化学机理 (英文)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4):1091-1101.
- ZHANG Y, LIU R Q, SUN W, et al. Flotation separation and electrochemical mechanism of chalcopyrite and galena in sodium silicate and sodium sulfite system (English)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(4):1091-1101.
- [2] Sultan Ahmed KHOSO, 胡岳华, 吕斐, 等. H_2O_2 处理后的黄铜矿和黄铁矿对黄药的吸附作用及其浮选分离 (英文)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(12):2604-2614.
- S A KHOSO, HU Y H, LV F, et al. Adsorption of chalcopyrite and pyrite treated with H_2O_2 on xanthate and its flotation separation (English)[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(12):2604-2614.
- [3] 肖炜, 田小松. 云南迪庆铜铅锌硫化矿浮选分离研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(1):65-70.
- XIAO W, TIN X S. Study on flotation separation of copper-lead-zinc sulfide ore in Diqing Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(1):65-70.
- [4] 温凯, 陈建华. 某含银复杂铜铅锌多金属硫化矿浮选试验[J]. *矿产综合利用*, 2019(6):28-32.
- WEN K, CHEN J H. Experimental study on flotation of copper, lead and zinc polymetallic sulfide ore containing silver[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6):28-32.
- [5] 黄万抚, 陈园园, 文金磊, 等. 某低品位富银铅锌矿选矿试验研究[J]. *矿业研究与开发*, 2014(2):45-49.
- HUANG W F, CHEN Y Y, WEN J L, et al. Experimental study on beneficiation of a low-grade silver-rich lead-zinc ore[J]. *Mining Research and Development*, 2014(2):45-49.
- [6] 李文娟, 宋永胜, 刘爽, 等. 内蒙某复杂铜铅锌硫化矿选矿工艺研究[J]. *金属矿山*, 2012(6):79-84.
- LI W J, SONG Y S, LIU S, et al. Study on the beneficiation process of a complex copper-lead-zinc sulfide ore in Inner Mongolia[J]. *Metal Mine*, 2012(6):79-84.

Flotation Separation of Cu-Pb-Zn Polymetallic Ore Based on Sulfuric Acid as Regulator

Chen Zhanghong, Liu Siqing, Chen Siyu, Lang Jiantao
(Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of
Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The main valuable elements of a Cu-Pb-Zn polymetallic ore in Laos are Cu, Pb, Zn and associated Ag. Aiming at the characteristics of the close association and fine dissemination of the valuable minerals, on the basis of exploratory experiments, the condition tests of preferential flotation of copper, lead and zinc successively and the structural optimization tests of the circuit were carried out. Through H_2SO_4 used as regulator to create a weak acidic medium in the slurry, and the new process of flash copper flotation and its middlings return to Pb flotation circuit was carried out. When the feed assays 2.07% Cu, 5.76% Pb, 2.95% Zn and 443 g/t of Ag, results in closed-circuit test show that the copper concentrate contains 20.18% Cu, 10.32% Pb and 1.52% Zn, at Cu recovery of 82.40%, and silver in the concentrate is as high as 2738 g/t at Ag recovery of 52%; lead concentrate assays 45.35% Pb, 2.43% Cu and 3.34% Zn at Pb recovery of 71.54%; zinc concentrate contains 42.21% Zn, 0.07% Cu and 2.55% Pb at Zn recovery of 70.15%. The efficient separation of Cu, Pb and Zn minerals and the recovery of associated silver have been successfully realized, which provides a technical reference for the development and utilization of this resource.

Keywords: Cu-Pb-Zn polymetallic ore; Acid medium; Combined use of depressants; Preferential flotation