

新型无机活化剂 X-43 在载锕闪锌矿浮选中的应用

李加文^{1,2,3}, 谢贤^{1,2,3}, 李博琦^{1,2,3}, 张守逊^{1,2,3}, 李悦^{1,2,3}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093

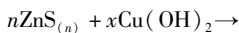
中图分类号: TD952.3; TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0101-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.015

摘要 对贵州某载锕闪锌矿进行了锌活化剂优化试验研究, 用新型无机活化剂 X-43 与传统活化剂硫酸铜进行了对比。在石灰用量 1 500 g/t、X-43 活化剂用量 700 g/t、捕收剂用量 150 g/t 的最佳条件下, 锌精矿中锌的品位和回收率分别为 52.87% 和 67.24%, 锕的品位和回收率分别为 715.30 g/t 和 63.36%。与使用硫酸铜相比, 使用 X-43 获得的锌精矿中锌品位高 0.83 百分点, 锌回收率高 4.27 百分点; 锕品位高 8.4 g/t, 锕回收率高 6.79 百分点。试验结果表明, 相比传统的活化剂硫酸铜, 新型活化剂 X-43 的活化能力更强, 选择性更好。

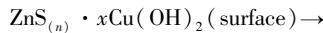
关键词 锕; 闪锌矿; X-43; 硫酸铜; 活化剂; 浮选

1 引言

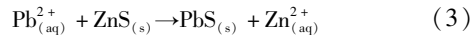
硫化锌矿物(闪锌矿、铁闪锌矿等)是提取锌金属的主要来源, 每年全世界闪锌矿的开采量约占锌矿石总采量的 90%^[1]。闪锌矿天然可浮性较差, 常需添加活化剂改善其可浮性, 提高其浮选回收率。目前, 活化闪锌矿的离子主要有铜离子和铅离子。在酸性条件下, 铜离子在闪锌矿表面发生离子交换, 即铜离子会自发地替换闪锌矿表面晶格中的锌离子。顾帼华等^[2]通过电化学研究了硫酸铜对闪锌矿的活化作用, 一是生成一系列从 Cu₂S 到 CuS 的铜含量不等的铜硫化物活化组分, 二是生成的活化组分可以防止闪锌矿表面过度氧化。在碱性条件下, 有学者^[3]在 pH=9 的条件下利用 XPS 分析手段发现, 经过硫酸铜活化的闪锌矿表面吸附了一层 Cu(OH)₂, 他们认为碱性条件下铜活化闪锌矿的反应方程式如式(1)所示, (1)式反应生成的 Cu(OH)₂ 与闪锌矿表面的锌发生了类似于酸性条件下的离子交换, 即式(2)所示, 从而实现对闪锌矿的活化。铅离子活化闪锌矿的机理与铜离子活化闪锌矿机理相似^[4], 即: 铅离子与闪锌矿表面的锌离子发生离子交换, 生成溶度积更小的硫化铅 ($K_{sp}=8.0 \times 10^{-28}$), 活化反应如式(3)。



$$\text{ZnS}_{(n)} \cdot x\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{surface})} \quad (1)$$



$$\text{Zn}_{n-x}\text{Cu}_x\text{Sn} \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{surface})} \quad (2)$$



传统的锌活化剂硫酸铜存在选择性较差、效率低等问题^[5], 从而会影响选矿指标, 对于锌的伴生稀贵金属也会有不利的影响^[6-8]。本文以贵州某载锕闪锌矿为研究对象, 通过试验研究对比新型活化剂 X-43 与硫酸铜对载锕闪锌矿的活化效果, 并优化选矿工艺。

2 原矿性质与试验方法

2.1 原矿性质

通过 XRD 分析、化学多元素分析和物相分析对该矿石矿物组成和化学组成进行研究, 结果如图 1、表 1 和表 2 所示。

表 1 原矿化学多项分析(质量分数)结果 /%

Table 1 Chemical multi-element analysis results (mass fraction) of the raw ore

成分	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	CaCO ₃	Fe	Zn	Ge
含量	12.04	6.98	35.66	2.44	34.79	1.98	6.01	91.00

注: Ge 含量单位为 g/t。

收稿日期: 2022-03-28

基金项目: 国家自然科学基金(51764025)

作者简介: 李加文(1998-), 男, 云南楚雄人, 硕士研究生, 研究方向为矿产资源综合利用、浮选理论与工艺。E-mail: 2991665817@qq.com。

通信作者: 谢贤, 博士, 教授。研究方向为浮选理论与工艺, 尾矿资源二次利用, 矿产资源综合利用。E-mail: kgxianxie@126.com。

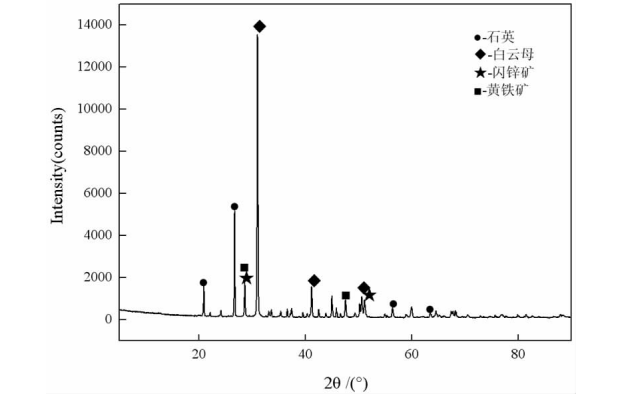


图 1 原矿 XRD 谱图
Fig. 1 XRD pattern of the raw ore

表 2 原矿锌物相分析结果 /%

Table 2 Zinc phase analysis results of the raw ore

物相	硫酸锌	氧化锌	硫化锌	锌铁尖晶石	总锌
含量	0.077	0.81	5.19	0.023	6.01
分布率	0.14	13.27	86.21	0.38	100.00

由图 1、表 1 和表 2 结果可知,该矿石中有用矿物是闪锌矿、黄铁矿,脉石矿物主要是石英和白云石。锗因为原子核半径与锌相近而赋存在闪锌矿中,因此锗的浮选指标与锌的指标应该基本同步。黄铁矿的含量较低现不考虑回收。该锌矿主要以硫化锌为主,含量为 5.19%,分布率为 86.21%,还有少量的氧化锌,含量为 0.82%,氧化锌矿含量太低不考虑回收。

2.2 试验方法

试验选用浮选法回收矿石中的载锗闪锌矿,通过单因素试验确定最佳的磨矿细度以及捕收剂用量,在此基础上进行活化剂的对比试验。对比方法是:(1)在相同的碱性条件下,使用相同用量的活化剂,对比浮

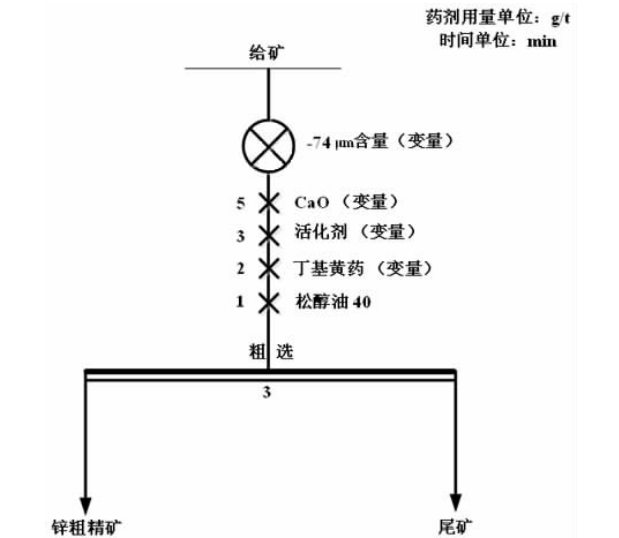


图 2 粗选试验流程
Fig. 2 Roughing experimental process

选指标;(2)在(1)的试验基础上,选择各自最优用量的条件下,对比不同碱度下的浮选指标。试验流程如图 2 所示。

试验所用设备为 24090XQM 型磨矿机,1.5 L XRF 型挂槽式浮选机。试验选用石灰作为调整剂、丁基黄药作为捕收剂、硫酸铜或 X-43 作为活化剂、松醇油作为起泡剂,其中 X-43 为复配无机药剂。磨矿质量浓度恒为 65%,浮选矿浆质量浓度为 40%。

3 试验结果与讨论

3.1 磨矿细度

磨矿细度对闪锌矿浮选指标起着至关重要的作用。磨矿细度较粗,导致闪锌矿解离不完全,磨矿细度过细,泥化严重,浮选回收率低。适当的磨矿细度,不仅能清洁矿物表面,还能保证其较好的浮选指标。对此在磨矿细度 - 74 μm 含量分别占比 65%、70%、75%、80% 和 85% 的条件下进行浮选试验。药剂制度:调整剂石灰 1 500 g/t,活化剂 X-43 500 g/t,起泡剂松醇油 40 g/t,浮选时间为 3 min。磨矿细度对浮选指标的影响如图 3 所示。

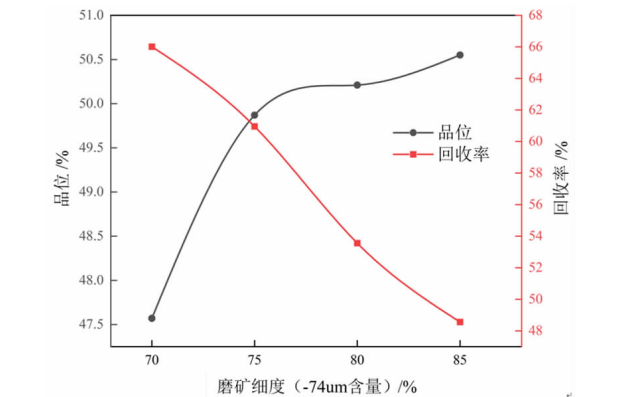


图 3 磨矿细度对浮选指标的影响
Fig. 3 Effect of grinding fineness on flotation index

图 3 表明,随着磨矿细度 - 74 μm 含量占比的增加,锌粗精矿锌品位逐渐升高、回收率逐渐下降。当磨矿细度 - 74 μm 粒级占比超过 75% 之后,锌粗精矿锌品位变化不大,但回收率显著降低。根据试验结果及选厂实际生产情况,最终确定锌粗选最佳磨矿细度 - 74 μm 含量占比 75%。

3.2 捕收剂用量

黄药类捕收在闪锌矿浮选中应用最为广泛,捕收能力较强,生产成本较低。黄药分子中的单键硫易与矿物表面的金属离子形成结构较为稳定的共价键,进而吸附在矿物表面上。本次试验所采用的捕收剂为丁基黄药,在磨矿细度为 - 74 μm 含量 75%、调整剂石灰

1 500 g/t、活化剂 X-43 500 g/t、起泡剂松醇油 40 g/t 的条件下进行捕收剂用量条件试验,试验结果如图 4 所示。

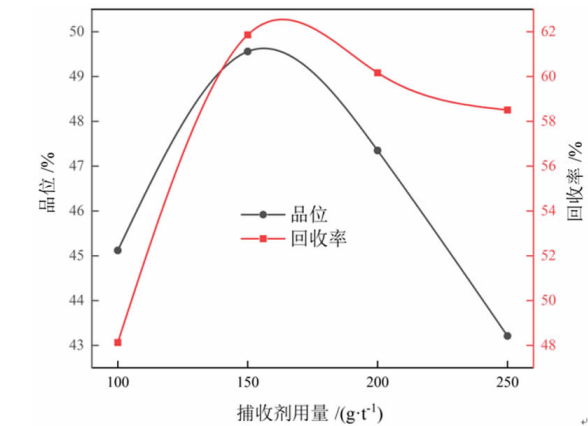


图 4 捕收剂用量试验结果
Fig. 4 Effect of collector dosage on zinc flotation index

由图 4 试验结果可知,随着捕收剂丁基黄药的用量增加,锌粗精矿中的锌品位和回收率均先升高后降低,当捕收剂用量超过 150 g/t 时,锌粗精矿中的锌品位和回收率均在下降,因此确定捕收剂最佳用量为 150 g/t,在该药剂制度下获得了锌品位 49.87%、回收率 62.17% 的锌粗精矿。

3.3 活化剂对比

活化剂对比试验选用硫酸铜和 X-43 分别作为硫化锌矿物的活化剂,新型活化剂 X-43 为复配药剂。对比试验设计为:(1)在相同的碱性条件下,使用相同用量的活化剂,对比闪锌矿粗精矿品位和回收率指标;(2)在(1)的试验基础上,选择各自最优用量的条件下,对比不同碱度下的浮选指标。

3.3.1 在相同碱度下,X-43 与硫酸铜的对比

两种活化剂的用量都分别为 300 g/t、500 g/t、700 g/t 和 900 g/t,调整剂石灰用量为 1 500 g/t,捕收剂丁基黄药用量为 150 g/t,起泡剂松醇油的用量为 40 g/t。两种不同的活化剂的对比试验结果如图 5 所示。

由图 5 可以得出,在同样的碱性环境下,随着活化剂用量增加,使用硫酸铜和 X-43 获得的锌粗精矿中锌品位和回收率均呈先升高后降低的变化趋势;当硫酸铜用量超过 500 g/t 时,锌粗精矿锌品位和回收率出现下降趋势,当 X-43 用量超过 700 g/t 时,锌粗精矿锌品位和回收率开始下降;相同活化剂用量下,使用 X-43 活化获得锌粗精矿中锌品位和回收率均高于硫酸铜。试验结果表明,针对该矿石,X-43 对闪锌矿的活化效果优于硫酸铜,最终确定活化剂 X-43 和硫酸铜最佳药剂用量分别为 700 g/t 和 500 g/t。

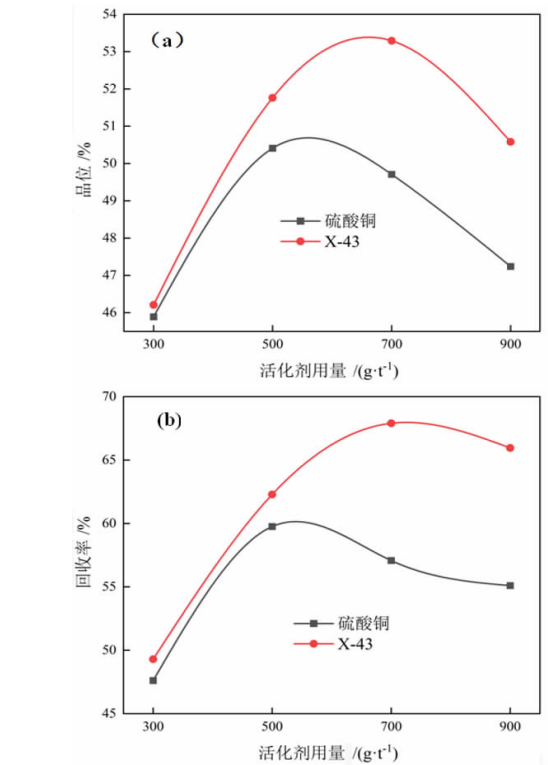


图 5 硫酸铜和 X-43 对锌浮选指标的影响
Fig. 5 Effect of copper sulfate and X-43 on zinc flotation index

3.3.2 在不同碱度下,X-43 与硫酸铜的对比

上述试验结果表明,活化剂 X-43 和硫酸铜的最佳药剂用量分别为 700 g/t 和 500 g/t。在不同的碱性环境,通过试验研究对比两种活化剂在最佳用量条件下对闪锌矿的活化效果以及其对稀贵金属锗的回收指标的影响。

pH 调整剂石灰的用量分别为 1 000 g/t、1 500 g/t、2 000 g/t 和 2 500 g/t,硫酸铜的用量为 500 g/t,X-43 的用量为 700 g/t,捕收剂丁基黄药用量为 150 g/t,起泡剂松醇油用量为 40 g/t。试验结果如图 6 和图 7 所示。

图 6 试验结果表明,使用 X-43 作活化剂时,随着石灰用量的增加,锌粗精矿中锌的品位和回收率均先升高后下降;当石灰用量为 1 500 g/t 时,锌粗精矿锌的品位和回收率均达到最大值,分别为 52.87% 和 67.24%。在使用硫酸铜作为活化剂时,随着石灰用量的增加,锌粗精矿锌的品位先升高后降低、回收率逐渐升高;当石灰用量为 2 000 g/t 时,锌精矿的品位达到最大值,此时锌的品位和回收率分别为 52.03% 和 62.97%;在各自最优的碱性环境下,使用 X-43 时锌粗精矿中锌的品位较比硫酸铜高了 0.83 百分点,回收率提高了 4.27 百分点。硫酸铜的活化作用随着石灰用量的增加(pH 的增加)而增强,但同时也活化了部分其他硫化矿,从而导致锌粗精矿的锌品位不高。而 X-43 能够在低碱环境下高效活化闪锌矿,对其他的杂质硫化矿活化作用较弱。

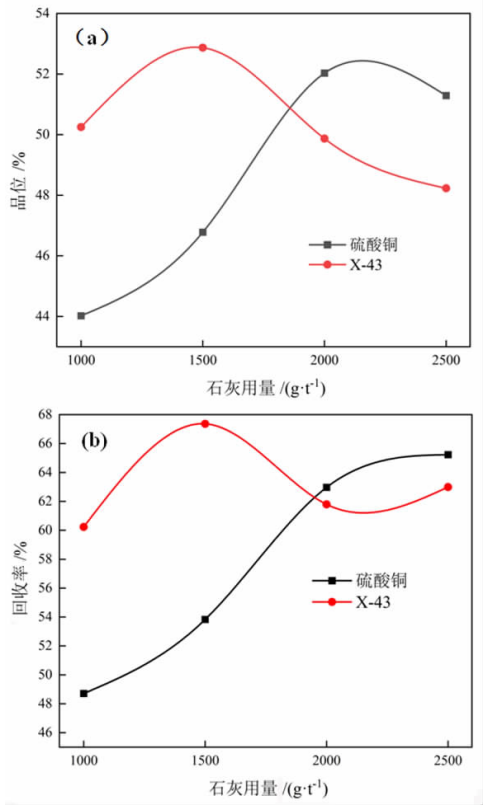


图6 硫酸铜和X-43对锌浮选指标的影响
Fig. 6 Effect of copper sulfate and X-43 on zinc flotation index

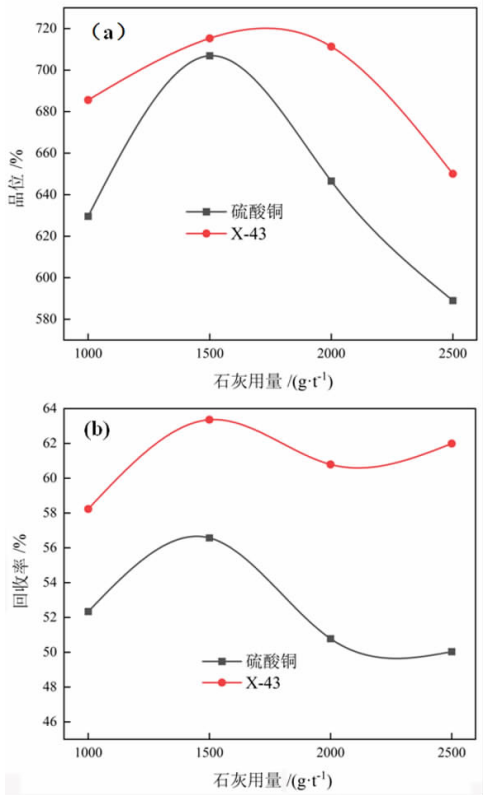


图7 硫酸铜和X-43对锗浮选指标的影响
Fig. 7 Effect of copper sulfate and X-43 on germanium flotation index

在不同碱性环境下,两种活化剂对稀贵金属锗回收指标的影响如图7所示,当石灰用量为1 500 g/t时,使用X-43和硫酸铜分别获得的锌粗精矿中锗的品位和回收率均达到最大值,使用X-43锌粗精矿中锗的品位和回收率分别为715.30 g/t和63.36%,使用硫酸铜锌粗精矿中锗的品位和回收率分别为704.52 g/t和63.36%。使用X-43获得的锌粗精矿中锗品位较比硫酸铜提高了8.4 g/t,回收率提高了6.79百分点。由此可见,当溶液中的pH值增加时,会严重影响稀贵金属锗回收。

试验结果表明,X-43对闪锌矿的活化效果优于硫酸铜,且使用X-43可降低石灰用量,提高稀贵金属锗的回收率,减轻高用量石灰对环境产生的负面影响。最终确定X-43作为该闪锌矿的活化剂,粗选最佳用量为700 g/t。

3.4 闭路试验

在开路试验的基础上进行了浮选闭路试验,试验流程如图8所示,试验结果见表9。

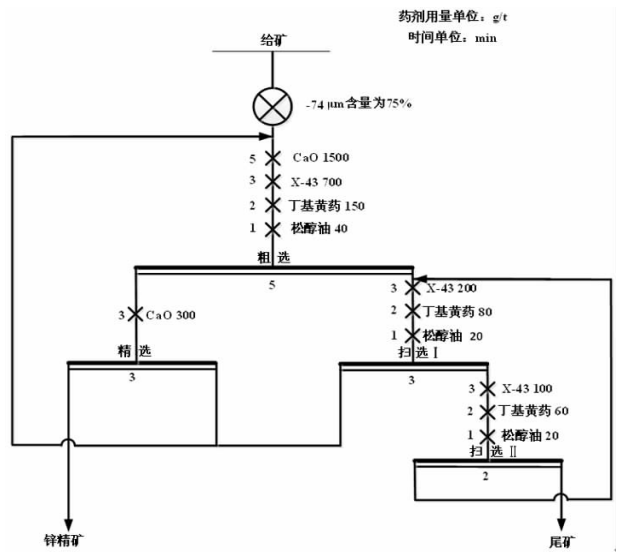


图8 闭路试验流程
Fig. 8 Flowsheet of closed circuit tests

表5 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位		回收率	
		Zn/%	Ge/(g·t ⁻¹)	Zn/%	Ge/(g·t ⁻¹)
精矿	10.18	51.55	796.56	85.95	84.72
尾矿	89.82	0.98	13.73	14.05	15.28
给矿	100.00	6.07	93.00	100.00	100.00

闭路试验结果表明,采用一次粗选二次扫选一次精选闭路工艺流程,最终获得Zn品位51.55%、Zn回收率85.95%、Ge品位796.56 g/t、Ge回收率84.72%

的锌精矿。该工艺流程及药剂制度较好地对载锗闪锌矿的回收。

4 结论

(1)该载锗闪锌矿矿石锌和锗含量分别为 6.01% 和 91 g/t;锌主要赋存于闪锌矿中,占总锌的 86.21%, 其次赋存于氧化锌、锌铁尖晶石和硫酸锌中;脉石矿物主要为石英和白云石。

(2)活化剂对比试验结果表明,选用 X-43 和硫酸铜分别在石灰用量 1 500 g/t 和 2 000 g/t 时浮选指标最佳,选用 X-43 活化获得的锌粗精矿中 Zn 和 Ge 的品位和回收率均高于硫酸铜,说明 X-43 对闪锌矿的选择性活化效果优于硫酸铜,且降低了石灰用量,提高了稀贵金属锗的回收率。最终确定粗选最佳药剂制度:石灰 1 500 g/t、X-43 700 g/t、丁基黄药 150 g/t、松醇油 40 g/t。

(3)在最佳药剂制度条件下,采用一次粗选二次扫选一次精选选矿工艺流程进行了闭路试验,最终获得了 Zn 品位 51.55%、Zn 回收率 85.95%、Ge 品位 796.56g/t、Ge 回收率 84.72% 的锌精矿,该工艺较好地对载锗闪锌矿的高效回收。

参考文献:

[1] 刘建. 闪锌矿表面原子构型及铜吸附活化浮选理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学,2013.
LIU J. Theoretical study on surface atomic configuration and copper adsorption activation flotation of sphalerite[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2013.

[2] 顾幅华,王淀佐,刘如意. 硫酸铜活化闪锌矿的电化学机理[J]. 长沙:中南工业大学学报(自然科学版),1999(4):374-377.
GU J H, WANG D Z, LIU R Y. Electrochemical mechanism of copper sulfate activated sphalerite[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science Edition), 1999(4): 374-377.

[3] 余润兰,邱冠周,胡岳华,等. Cu²⁺ 活化铁闪锌矿的电化学[J]. 金属矿山,2004(2):35-37+40.
YU R L, QIU G Z, Hu Y H, et al. Electrochemical activation of sphalerite by Cu²⁺ [J]. Metal mines, 2004(2): 35-37+40.

[4] 童雄,何剑,饶峰,等. 云南都龙铁闪锌矿的活化试验研究[J]. 矿冶工程,2006(4):19-22.
TONG X, HE J, RAO F, et al. Experimental study on activation of Yunnan Dulong iron sphalerite[J]. Mining and metallurgy engineering, 2006(4): 19-22.

[5] 王淀佐,邱冠周,胡岳华.资源加工学[M]. 北京:科学出版社,2005.
WANG D Z, QIU G Z, HU Y H. Resource processing[M]. Beijing: Science Press, 2005.

[6] 马原琳,杨子轩,谢贤,等. X-45 与硫酸铜的活化行为对比[J]. 有色金属工程,2018(4):90-94.
MA Y L, YANG Z Y, XIE X, et al. Comparison of activation behavior between X-45 and copper sulfate[J]. Nonferrous metal engineering, 2018(4): 90-94.

[7] 杨子轩. 新型高效活化剂 X-45 对铁闪锌矿浮选行为影响的研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
YANG Z Y. Study on the effect of new efficient activator X-45 on the flotation behavior of marmatite[D]. Kunming: Kunming University of Technology, 2017.

[8] 邓政斌. 载铜、载锗及普通闪锌矿表面的浮选药剂吸附特性与机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2015.
DENG Z B. Adsorption characteristics and mechanism of flotation reagents on the surface of indium, germanium and ordinary sphalerite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.

Application of a Novel Inorganic Activator X-43 in Flotation of Germanium-bearing Sphalerite

LI Jiawen^{1,2,3}, XIE Xian^{1,2,3}, LI Boqi^{1,2,3}, ZHANG Shouxun^{1,2,3}, LI Yue^{1,2,3}

1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean, Utilization, Kunming 650093, Yunnan, China;
3. National & Regional Engineering Research Center for Green Comprehensive Utilization Of Gangue Resources from Metal Mines, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: The optimization tests of zinc activator were carried out with a germanium-bearing sphalerite ore in Guizhou. The comparative tests were carried out with the novel inorganic activator X-43 and the traditional activator copper sulfate. Under the optimal conditions of lime dosage of 1 500 g/t, X-43 activator dosage of 700 g/t and collector dosage of 150 g/t, the grade and recovery of zinc in zinc concentrate were 52.87% and 67.24% respectively, and the grade and recovery of germanium were 715.30 g/t and 63.36% respectively. Compared with the use of copper sulfate, the zinc grade obtained by using X-43 increased 0.83 percent, and the zinc recovery increased 4.27 percent; the germanium grade increased 8.4 g/t, and the germanium recovery increased 6.79 percent. The results showed that compared with the traditional activator copper sulfate, the novel activator X-43 has stronger activation ability and better selectivity.

Keywords: germanium; sphalerite; x-43; copper sulfate; activator; flotation

引用格式:李加文,谢贤,李博琦,张守逊,李悦. 新型无机活化剂 X-43 在载锗闪锌矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用,2022,42(3): 101-105.
LI Jiawen, XIE Xian, LI Boqi, ZHANG Shouxun, LI Yue. Application of a novel inorganic activator X-43 in flotation of germanium-bearing sphalerite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(3): 101-105.