

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.03.012

硫粗精矿提质降杂试验研究

聂文林^{1,2}, 罗斌³

- (1. 滇西科技师范学院 数理学院, 云南 临沧 677000;
2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;
3. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵阳 550025)

摘要:云南文山都龙多金属矿分选难度大,硫粗精矿中砷和杂质含量高,严重影响企业经济效益。在对硫粗精矿进行工艺矿物学研究的基础上,采用“磁选—深度细磨—浮选”的联合工艺对硫粗精矿进行提质降杂试验研究,并对锌进行回收。所得硫精矿中S、Zn、As品位分别为36.66%、2.72%、0.63%,其中S的回收率为75.73%,锌精矿中Zn品位为40.68%,回收率为52.63%。硫精矿的质量明显提高,提质降杂效果明显,同时还实现了锌的回收。

关键词:硫精矿脱砷;磁黄铁矿;铁闪锌矿;浮选;提质降杂

中图分类号:TD924;TD923;TD952

文献标志码:A

文章编号:2095-1744(2021)03-0075-06

Experimental Research on Improving Quality and Reducing Impurities of Rough Sulfide Concentrate

NIE Wenlin^{1,2}, LUO Bin³

- (1. Department of Mathematics and Physics, West Yunnan University, Lincang 677000, China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. School of Chemistry Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The Dulong polymetallic ore in Wenshan, Yunnan province is difficult to separation, so that the high content of arsenopyrite and impurities in the crude sulfide concentrate, which seriously affects the economic benefits of the enterprise. Based on the study of mineralogy of crude sulfur concentrate, combining process of "magnetic separation-deep grinding-flotation" was used in this paper to improve the quality of crude sulfur concentrate and recover zinc. The grades of S, Zn, and As in the obtained sulfide concentrate were 36.66%, 2.72%, and 0.63% respectively, the recovery of S was 75.73%. The grade of Zn in the zinc concentrate was 40.68%, and the recovery was 52.63%. The quality of the sulfide concentrate is obviously improved. The effect of improving quality and reducing impurities is obvious. Simultaneously, the recovery of zinc is also realized.

Key words: arsenopyrite removal from sulfide concentrate; pyrrhotite; marmatite; flotation; improving quality and reducing impurities

收稿日期:2020-11-09

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划项目(2015BAB02B04);云南省基础研究计划项目(202001BA070001-107);云南省教育厅科学研究基金项目(2017ZDX069)

Fund: Supported by National Science and Technology Support Program in “Twelve-Five Year Plan” of China (2015BAB02B04); Basic Research Program of Yunnan (202001BA070001-107); Science Research Fund of Yunnan Education Department (2017ZDX069)

作者简介:聂文林(1988—),男,博士,主要研究方向为资源综合利用与环保。

通信作者:罗斌(1989—),男,布依族,博士,讲师,主要研究方向为资源综合利用。

引用格式:聂文林,罗斌. 硫粗精矿提质降杂试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(3): 75-80.

NIE Wenlin, LUO Bin. Experimental Research on Improving Quality and Reducing Impurities of Rough Sulfide Concentrate[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(3): 75-80.

随着矿产资源的不断开发,易选矿石逐渐减少,将难选矿石进行有效分离和富集是实现资源回收的关键。云南文山都龙地区矿产资源丰富,该地区矿床富含铜、锌、锡、钼等多种金属,属于多金属超大砂卡岩型矿床,矿床结构复杂,品位变化大^[1-2]。由于各种金属矿物在矿石中赋存形式较为复杂,嵌布粒度细,给选矿工艺带来了很大的难题,特别是其中铁闪锌矿和磁黄铁矿等矿物浮选性质相近,部分抑制剂和活化剂相重,造成锌、硫等矿物难以有效分离,影响矿山经济效益和后续冶炼工艺,同时该矿区还往往含有毒砂等有害矿物影响选矿产品质量,因此如何实现锌、硫等性质相近矿物的有效分离和降砷是亟待解决的问题。

为了将铁闪锌矿和磁黄铁矿等性质相近且难选别矿物分离,谢贤^[3]研究了新型活化剂 X-41 对高铁闪锌矿的活化作用,相对于硫酸铜作为活化剂来说,新型活化剂 X-41 对高铁闪锌矿的活化能力更强,使锌精矿的品位和回收率都明显提高。新型活化剂 X-41 不仅对高铁闪锌矿有较好的活化效果,对于不同铁含量的铁闪锌矿的活化效果都优于硫酸铜,并且将该新型活化剂用于都龙多金属矿的浮选获得了较好的选别指标^[4-6]。童雄等^[7-10]开发出了新型的活化剂 X-43 用于铜和锗的载体锌矿物的浮选分离,通过研究发现,X-43 在碱性条件下对黄铁矿的活化效果更低,有利于锌硫分离,在碱性条件下使用可以明显提高锌和铜的回收。张谦等^[11]进行了都龙地区复杂铁闪锌矿强抑制后再浮选研究,采用以硫酸铜、硫酸铵和乙二胺磷酸盐组合形成的新型活化剂 XYS-1 强化活化,通过一粗、两精、两扫流程,获得

了锌品位 48.80%、锌回收率 92.85% 的选别指标。

对于都龙多金属矿的回收大多数集中于活化剂的研究,该地区的锌主要以铁闪锌矿为主,不同铁含量的铁闪锌矿的可浮性具有较大差异,选择合适的调整剂是实现多金属矿分选的关键。

本文所用的原料为云南文山都龙某矿山的硫粗精矿,粗精矿中有害物质 As 和杂质含量较多,影响后续冶炼工艺和产品价格,需要对其进行提质降杂。本文在工艺矿物学研究的基础上采用“磁选—深度细磨—浮选”的工艺对硫粗精矿进行了提质降杂研究,获得了较好的效果,可为该类型矿石的分选提供借鉴。

1 原料性质及试验方法

1.1 原料及性质

试验所用原料为云南文山都龙矿区的硫粗精矿,粒度为 -0.074 mm 占 93%,原料的主要化学成分如表 1 所示。从表中可以看出,原料中 S 含量仅 20.08%,还含有 Cu、Pb、Zn、Sn、In 等多种金属元素,其中 Zn 含量高达 3.78%,可以考虑将 Zn 进行回收,同时提高硫精矿品质。原料中 As 的含量为 1.48%,As 为有害物质,As 含量偏高对硫精矿制备硫酸危害较大,同时还带来严重的环境污染,所以要降低原料中 As 的含量,提高硫精矿的品质。原料中 SiO_2 、 MgO 、 CaO 和 Al_2O_3 的总含量高达 36.75%,说明硫粗精矿中脉石含量较多,可能是矿物与脉石没有单体解离,造成分选效果较差,需要对原料进行工艺矿物学研究。

表 1 原料的主要化学成分

Table 1 Main chemical compositions of raw material

Chemical compositions	TFe	S	As	Zn	SiO_2	CaO
Content	31.06	20.08	1.48	3.78	27.53	3.15
Chemical compositions	Pb	Cu	Sn	Al_2O_3	MgO	In ⁺
Content	0.311	0.236	0.348	1.39	4.68	86.02

Note: the unit of “*” is g/t

表 2 和表 3 分别为硫粗精矿中锌物相和铁物相分析结果。从表 2 可以看出,原料中绝大部分的锌为硫化锌,锌在非硫化矿中的含量不足 4%,锌的分布比较单一。表 3 的铁物相中,76.85% 的铁主要分布于磁黄铁矿等硫化物中,其次是磁铁矿 9.37%,少量的铁分布于赤褐铁矿、硅酸铁以及菱铁矿等碳酸盐中。

通过工艺矿物学研究,原料中金属矿物主要有磁黄铁矿和铁闪锌矿,表明硫主要是磁黄铁矿,而锌主

要为铁闪锌矿,脉石矿物主要有石英、绢云母、白云石、方解石、石膏等。通过对磁黄铁矿、铁闪锌矿和毒砂进行解离度分析,磁黄铁矿的解离度为 95%,毒砂则几乎完全单体解离,铁闪锌矿的解离度约为 70%,已经解离的铁闪锌矿为 0.05~0.10 mm,粒度小于 0.05 mm 的细粒未解离,这部分细粒的铁闪锌矿与磁黄铁矿毗邻或包裹连生,需要进一步细磨才可能将锌和硫解离。

表2 原料中锌物相分析

Table 2 Analytical results of zinc phase in raw material

/%

Phase	Zinc sulfide	Franklinite and others	Zinc oxide	Zinc sulfate	Total
Content	3.64	0.06	0.07	< 0.01	3.78
Distribution rate	96.30	1.59	1.85	< 0.26	100.0

表3 原料中铁物相分析

Table 3 Analytical results of iron phase in raw material

/%

Phase	Pyrrhotite and other sulfide	Magnetite	Hematite limonite and others	Iron silicate	Siderite and other carbonate	Total
Content	23.87	2.91	1.71	1.64	0.93	31.06
Distribution rate	76.85	9.37	5.51	5.28	2.99	100

1.2 试验方案

由于部分细粒铁闪锌矿与磁黄铁矿毗邻或包裹连生,要降低锌在硫精矿中的含量还需要进行中矿再磨,将连生体单体解离。硫精矿主要是磁黄铁矿,磁黄铁矿通常具有较强的磁性,而含砷的有害物质毒砂不具有磁性,利用二者物理性质的差异,拟采用磁选的方法使毒砂和磁黄铁矿分离。锌主要以铁闪锌矿的形式存在,且铁含量越高,铁闪锌矿的可浮性越差,其可浮性和浮选工艺与磁黄铁矿相近,因此采用浮选的方法分离铁闪锌矿和磁黄铁矿难度较大。根据工艺矿物学研究以及探索试验,最终采用“磁选—深度细磨—浮选”的工艺对硫粗精矿去除有害物质砷以及其他杂质进行了试验研究。试验所用原则流程如图1所示。

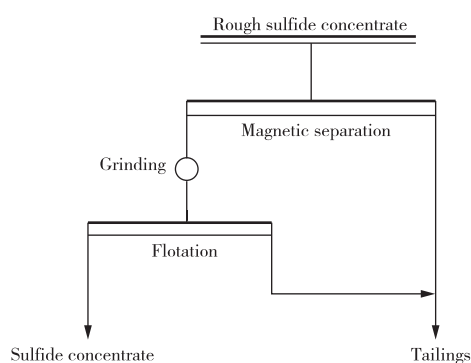


图1 试验原则流程

Fig. 1 Principle flowsheet of the tests

2 试验结果与分析

2.1 磁选试验

从图2(a)中可以看出,随着磁场强度的增加,磁选精矿中S的品位逐渐降低,S的回收率呈逐渐增加的趋势,在磁场强度增加到640 000 A/m后,回收率增加幅度较小。在图2(b)中,磁选精矿中As的品位和回收率都随着磁场强度的增加不断上

升,磁场强度较低时,磁选精矿中As品位较低,随着磁场强度的增加,As品位先快速增加然后再呈缓慢增加趋势,这可能是磁场强度越高,夹带现象也越严重,As也在较高的磁场强度下因为夹带进入磁选精矿。总体看来,磁选明显降低了原料中As的含量,而且去除了非磁性矿物,明显提高了硫粗精矿的质量,在确保S回收率的同时尽量减少磁选精矿中As含量为原则,磁场强度选择640 000 A/m为宜。

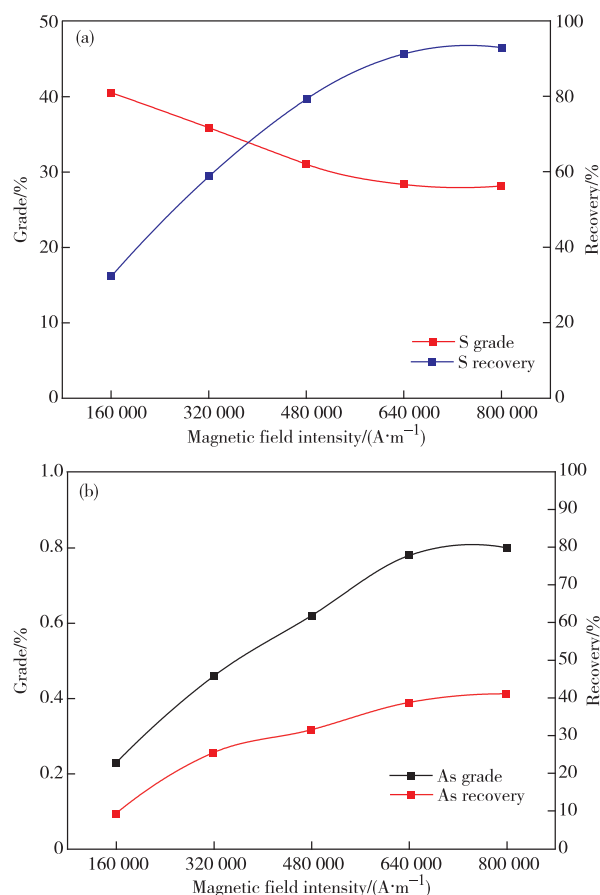


图2 磁选精矿中S(a)、As(b)的品位和回收率与磁场强度关系

Fig. 2 Grade and recovery of S(a) and As(b) in the magnetic concentrate as a function of magnetic field intensity

2.2 磁选精矿再磨试验

工艺矿物学研究表明部分细粒铁闪锌矿与磁黄铁矿毗邻或包裹连生,需要进行细磨才能把二者解离。下面对磁选精矿进行了再磨试验,将磨矿后的产品进行浮选,浮选时添加的药剂及其用量分别为硫酸 2 500 g/t,无水硫酸铜 200 g/t,乙硫氮 200 g/t,丁基黄药 300 g/t,松醇油 60 g/t,得到的浮选指标与磨矿细度的关系如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,随着磨矿粒度越细,硫精矿中 S 品位先增加后降低,在磨矿细度为-0.037 mm 占 79% 时得到精矿中 S 品位最高,而回收率随着细度的增加一直呈下降趋势。在图 3(b)中,浮选精矿中 Zn 的品位和回收率所呈现的规律很相似,随着磨矿细度的增加,Zn 的品位和回收率都降低,磨矿细度增加至-0.037 mm 占 79% 时,Zn 品位和回收率下降较快,磨矿细度继续增加,这两个指标维持相对稳定,可以认为磨矿细度为-0.037 mm 占 79% 为最佳磨矿细度。

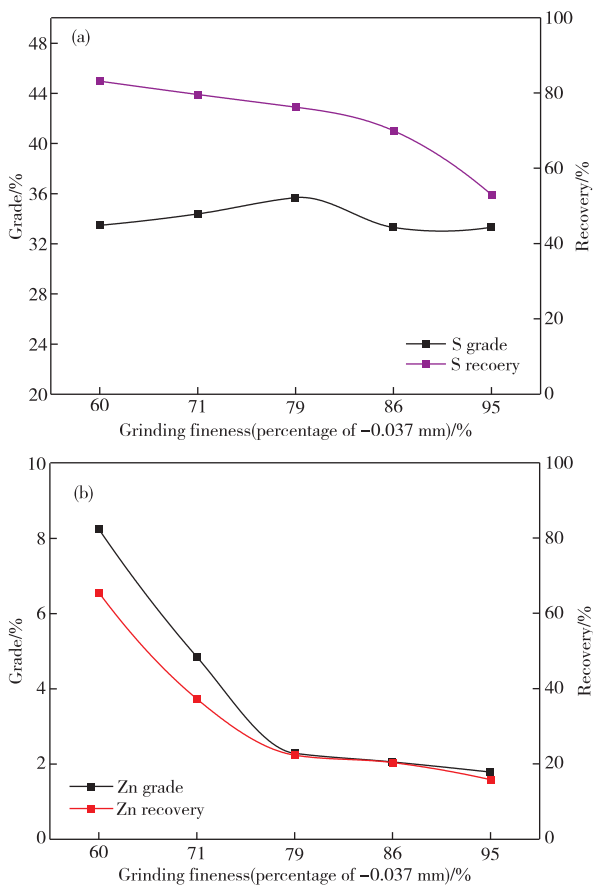


图 3 浮选精矿中 S(a)、Zn(b) 的品位和回收率与磨矿细度关系

Fig. 3 Grade and recovery of S(a) and Zn(b) in the flotation concentrate as a function of grinding fineness

2.3 浮选试验

为了进一步将 S 和 Zn 分离,后续对浮选条件进行优化,找出 S 与 Zn 分离的关键因素及最佳浮选分离条件。磨矿细度试验对 S 的回收使用的捕收剂为乙硫氮和丁基黄药,这两种捕收剂对磁黄铁矿和铁闪锌矿的捕收剂效果相差不大,且这两种硫化矿具有相似的表面化学性质,难以找到合适的捕收剂将两种矿物分离开。浮选试验中硫酸主要用于活化磁黄铁矿,同时还对铁闪锌矿具有一定活化效果,在进行 CuSO_4 用量条件试验时发现,对 CuSO_4 用量进行严格控制是实现 S 与 Zn 分离的关键因素。浮选条件及药剂用量与磨矿细度试验相同,仅改变 CuSO_4 用量进行试验,得到的试验结果如图 4 所示。

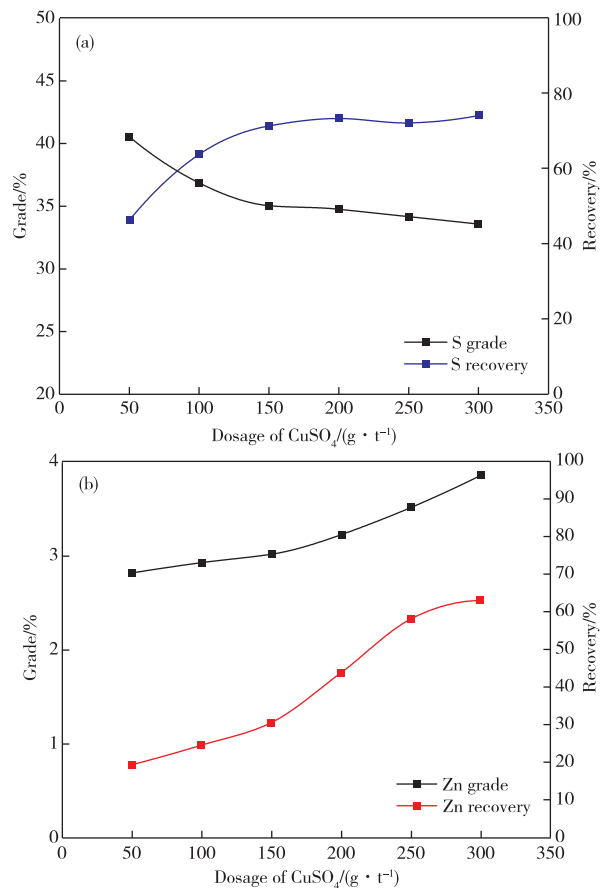


图 4 浮选精矿中 S(a)、Zn(b) 的品位和回收率与 CuSO_4 用量条件试验

Fig. 4 Grade and recovery of S(a) and Zn(b) in the flotation concentrate as a function of dosage of CuSO_4

从图 4(a)中可以看出,浮选精矿中 S 品位随着 CuSO_4 用量的增加逐渐降低,回收率呈逐渐增加的趋势。 CuSO_4 用量较少时,精矿中 S 品位下降较快,而回收率增幅较大, CuSO_4 用量超过 150 $\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$ 后,S 回收率和品位的增降幅度减小。在图 4(b)中,浮选

精矿中 Zn 品位和回收率随着 CuSO_4 用量的增加呈逐渐升高的趋势,品位的波动范围较小,Zn 回收率增加较明显,且 CuSO_4 用量较少时,Zn 品位和回收率增加均比较缓慢, CuSO_4 用量超过 150 g/t 后,增加速度变快。通过对浮选精矿中 S 和 Zn 的品位和回收率走势的分析,说明采用 CuSO_4 作为活化剂时,矿石中的磁黄铁矿相对于铁闪锌矿更易于活化, CuSO_4 用量少时会先活化磁黄铁矿,随着用量的增大,铁闪锌矿也会被活化。在浮选时要对 CuSO_4 用量进行严格控制,提高磁黄铁矿和铁闪锌矿的分离效果, CuSO_4 用量为 150 g/t 时,可以获得较好的分离效果。

在 CuSO_4 用量试验的基础上,依次对硫酸、乙硫氮和丁基黄药的用量进行条件试验,确定药剂种类及其最佳用量分别为:硫酸 1 500 g/t,乙硫氮 100 g/t,丁基黄药 150 g/t。在此基础上对选硫尾矿进行浮选回收锌,同样以 CuSO_4 作为活化剂,丁胺黑药和丁基黄药作为锌的捕收剂,并对以上三种药剂进行条件试验,得到各药剂的最佳用量为: CuSO_4 用量为 100 g/t,丁胺黑药用量为 50 g/t,丁基黄药用量为 100 g/t。

2.4 闭路试验

通过前面的条件试验,找到了各作业的最佳

试验条件,并在此基础上对整个分选工艺进行闭路试验,闭路试验流程及其各作业药剂制度如图 5 所示,根据闭路流程进行试验得到的指标见表 4。

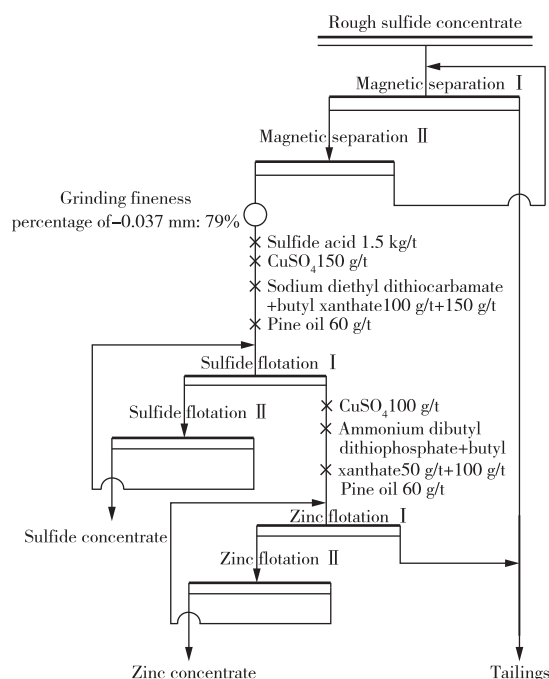


图 5 闭路试验流程

Fig. 5 Flowsheet of the closed-circuit experiment

表 4 闭路试验指标

Table 4 Results of the closed-circuit experiment

/%

Products	Yield	S		Zn		As	
		Grade	Recovery	Grade	Recovery	Grade	Recovery
Sulfur concentrate	41.48	36.66	75.73	2.72	29.85	0.63	17.66
Zinc concentrate	4.89	33.41	8.14	40.68	52.63	0.57	1.88
Tailings	53.63	6.04	16.13	1.24	17.52	2.22	80.46
Rough sulfide concentrate	100.0	20.08	100.0	3.78	100.0	1.48	100.0

从表 4 中可以看出,采用“磁选—深度细磨—浮选”的联合工艺对硫粗精矿进行提质降杂,通过闭路试验得到的最终硫精矿中 S 品位为 36.66%,回收率为 75.73%,硫精矿中 Zn 和 As 品位分别降至 2.72%和 0.63%;锌精矿中 Zn 品位为 40.68%,回收率为 52.63%。由试验结果可知,硫精矿的品位明显提高,硫精矿中 Zn 和 As 的含量明显降低,硫粗精矿的提质降杂效果明显。

3 结论

通过对硫粗精矿进行工艺矿物学研究,采用“磁选—深度细磨—浮选”的联合工艺对硫粗精矿进行选别,得到的主要结论:

1) 试验所用的硫粗精矿中 S 主要以磁黄铁矿形式存在,Zn 主要以铁闪锌矿形式存在,杂质含量较多;磁黄铁矿的解离度为 95%,毒砂则几乎完全单体解离,铁闪锌矿的解离度约为 70%,粒度小于 0.05 mm 的细粒铁闪锌矿未解离,未解离的微细粒铁闪锌矿与磁黄铁矿毗邻或包裹连生。

2) 磁选对去除硫粗精矿中的 As 具有较好的效果,试验所用原料中的磁黄铁矿相对于铁闪锌矿更容易被活化,Zn 与 S 分离的关键因素是控制好 CuSO_4 的用量。

3) 通过闭路试验,采用“磁选—深度细磨—浮选”的联合工艺得到的最终硫精矿中 S 品位为 36.66%,回收率为 75.73%,硫精矿中 Zn 和 As 品

位分别为 2.72% 和 0.63%, 锌精矿中 Zn 品位为 40.68%, 回收率为 52.63%; 硫精矿的质量明显提高, 同时还实现了锌的回收。

参考文献:

- [1] 杨涛, 黄亚虎, 张丁文. 文山都龙多金属矿床铜曼采场找矿靶区的确定方法[J]. 世界有色金属, 2018(11): 76-77.
YANG Tao, HUANG Yahu, ZHANG Dingwen. Method for determination of target area in Tongman mining field of Wenshan Dulong multi-metal deposit[J]. World Nonferrous Metals, 2018(11): 76-77.
- [2] 罗爱国. 文山都龙矿区接触带多金属矿床成矿规律研究[J]. 工程建设与设计, 2018, 397(23): 57-59.
LUO Aiguo. Study on metallogenic regularity of polymetallic deposits in contact zone of Dulong mining area of Wenshan [J]. Construction & Design for Project, 2018, 397(23): 57-59.
- [3] 谢贤. 铁闪锌矿浮选的新型活化剂的试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.
XIE Xian. Experimental study on new activator for marmatite flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [4] 饶峰. 铁闪锌矿的活化与磁黄铁矿的抑制机理试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
RAO Feng. Experimental study on activation of marmatite and inhibition mechanism of pyrrhotite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2006.
- [5] 磨学诗, 谢贤, 王晓, 等. 高硫高铁难选铅锌矿选矿试验研究[J]. 有色金属设计, 2012, 39(2): 5-10.
MO Xueshi, XIE Xian, WANG Xiao, et al. Research on mineral processing test of refractory lead-zinc sulfide ore with high sulfur and iron[J]. Nonferrous Metals Design, 2012, 39(2): 5-10.
- [6] 谢贤. 难选铁闪锌矿多金属矿石的浮选试验与机理探讨[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.
XIE Xian. Flotation test and mechanism of refractory marmatite polymetallic ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [7] 童雄, 邓政斌, 王晓, 等. 铜和锗的载体锌矿物的浮选行为差异及新型活化剂的研究与应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(增刊 1): 119-124.
TONG Xiong, DENG Zhengbin, WANG Xiao, et al. Flotation behavior difference of zinc minerals as carriers of indium and germanium and research and application of new activators [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(S1): 119-124.
- [8] 谢贤, 童雄, 侯凯, 等. X-43 活化铁闪锌矿的优化试验[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(5): 6-10.
XIE Xian, TONG Xiong, HOU Kai, et al. Optimal test of marmatite with new activator X-43 [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(5): 6-10.
- [9] 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 Zhengbin. Adsorption characteristics and mechanism of flotation reagents on surfaces of general sphalerite and sphalerite carriers indium, germanium and sphalerite surfaces [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.
- [10] 谢贤, 侯凯, 童雄, 等. 难选铁闪锌矿多金属矿石的工业优化试验[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(5): 24-29.
XIE Xian, HOU Kai, TONG Xiong, et al. Optimized industrial tests of a refractory marmatite polymetallic ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(5): 24-29.
- [11] 张谦, 文书明, 叶志文, 等. 都龙地区复杂铁闪锌矿强抑制后再浮选研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(4): 85-89.
ZHANG Qian, WEN Shuming, YE Zhiwen, et al. Research on re-flotation after strong inhibition of complex marmatite in Dulong area [J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(4): 85-89.