

我国氧化铅锌矿的选矿工艺概述

武鲁庆,章晓林,李康康,刘殿文

(昆明理工大学国土资源工程学院,云南 昆明 650093)

摘要:本文阐述了氧化铅锌矿的性质和难选的主要因素,旨在介绍国内在氧化铅锌矿的选别方法,以及国内在氧化铅锌矿处理中存在的一些问题,及对氧化铅锌矿发展前景的展望。

关键词:氧化铅锌矿;浮选;硫化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.05.005

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2016)05-0019-04

随着我国经济的快速发展,我国对铅锌矿资源的市场需求越来越大。而硫化铅锌矿资源却在日趋衰竭,所以氧化铅锌矿的选别效率就显得极为重要。我国铅锌矿的已探明的储量早在1999年就位于世界的前列^[1],氧化铅锌矿的组成较为复杂,性脆,易过磨,不合理的开发利用资源,氧化铅锌矿的品位也在日趋低贫,并且氧化铅锌矿尾矿和低品位矿物堆积现象严重。而在主流的选别氧化铅锌矿的方法中又存在着一些问题,所以本文的目的旨在分析我国氧化铅锌矿的性质特点,以及归纳现阶段中国在氧化铅锌矿选别方面的方法及其研究进展程度和存在的主要问题,以便后来者进一步的研究。

1 我国氧化铅锌矿的主要性质和特点

(1)氧化铅锌矿是指氧化率在百分之三十以上的铅锌矿,氧化铅锌矿组成极为复杂,次生氧化矿比较多,含有大量的可溶性盐,如石膏、硫酸锌、硫酸铜等,还含有多种氧化物,硫化物,如硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐。当然还有大量在氧化过程中产生的褐土,铅矾等易碎性矿物^[2]。

(2)氧化铅锌矿结构复杂,矿物构造大都呈条纹状,角砾状,浸染状,条带状,细脉状等各种不同的形状。氧化铅锌矿多为固溶状结构,有用矿物的嵌

布粒度也参差不齐,嵌布关系则更为复杂,并且,有用矿物与脉石矿物相互交代,包裹,穿切^[3]。

例如,云南某复杂难选铅锌矿的矿石组成成分有,矿石中金属矿物以闪锌矿为主;其次有菱锌矿、黄铁矿、方铅矿、白铅矿、铅矾、菱铁矿、褐铁矿;少量及微量矿物有红锌矿、赤铁矿、磁铁矿、异极矿、铅铁矾、磷氯铅矿、黄铜矿、铜蓝、软锰矿、孔雀石等。矿石中非金属矿物以石英、长石、方解石、白云石为^[4]。由此可见复杂程度。

(3)矿泥氧化铅锌矿常常泥化现象严重,矿泥形成的原因有两种,一种是原生矿泥,主要为绢云母,绿泥石,高岭土,炭质页岩等这些泥质的矿物;还有一种就是次生矿泥了,次生矿泥就是指在矿石碎矿和磨矿的过程中产生的矿石过粉碎现象。

2 氧化铅锌矿难选原因

氧化铅锌矿难选的原因有以下几个方面:

(1)由于含有大量的可溶性盐,与碳酸根离子反应生成碳酸钙沉淀,并且可溶性盐可以絮凝矿泥,这两点都可以导致其覆盖在矿物表面上影响氧化铅锌矿进一步的浮选。此外,氧化过程中也会形成非常容易泥化的物质,如铅矾和褐土等^[5]。

(2)矿泥严重,导致矿泥覆盖在矿石表面,阻止

收稿日期:2015-12-01;改回日期:2015-12-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51204078,51264019)

作者简介:武鲁庆(1990-),男,硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺。

通讯作者:章晓林(1977-),男,昆明理工大学国土资源工程学院,E-mail:xiaolin6001@sina.com。

其与浮选药剂接触而不能发生化学反应,从而降低药剂的捕收效率;矿泥过多会导致药剂的用量加大,造成药剂的浪费,这是因为矿泥的比表面能较大,比表面积大,会吸附大量的浮选药剂,给浮选带来很大的难度;另外过粉碎的细小矿物,因为比表面积大,表面键能大,亲水性强,表面水化膜较厚,导致浮选难度增大。

(3) 因为矿石中不同矿物的浮选条件不一样,所以各阶段不同的药剂之间干扰现象严重也是导致氧化铅锌矿石难以分选的重要原因^[18]。

(4) 由于氧化铅锌矿的矿石组成复杂,难免离子对于有用矿物如闪锌矿的活化作用也是氧化铅锌矿难选的一个重要因素^[19]。

3 我国氧化铅锌矿选矿工艺方法

目前,我国对于氧化铅锌矿的选矿研究较多,取得了较为成熟的选别氧化铅锌矿的方法和研究成果,对于新型的选别氧化铅锌矿的方法和联合选别氧化铅锌矿的方法也较为多样^[6-7]。

3.1 硫化钠硫化浮选

由于氧化铅锌矿的天然可浮性较差,所以一般需要先经过硫化。硫化浮选法又包括以下两种,硫化-胺浮选法和硫化-黄药浮选法,其中,硫化-胺浮选法是指在将矿物硫化后再用脂肪胺类捕收剂捕收。由于流程简单,对氧化锌矿的选择性较强,并且硫化钠过量后对后续反应影响较小,使得其已成为浮选氧化铅锌矿的主要方法。相比之下,由于硫化-黄药浮选法对复杂的氧化铅锌矿选择性较差,所以硫化-黄药法的应用受到限制。在硫化-胺浮选中虽然能得到较好的指标,但也存在着一些不能忽略的问题:胺类捕收剂对脆性脉石的选择性不强;胺类捕收剂会延长泡沫的寿命;胺类捕收剂对异极矿和铁菱锌矿几乎没有捕收能力。

在硫化钠硫化浮选中,硫化钠有多重作用:调节矿浆的 pH 值,使矿浆酸碱度达到适合浮选的范围;提高矿物表面电负性,从而改善阳离子捕收剂的作用效果;减小矿物表面的溶解度,使得捕收剂的吸附更为简单;沉淀金属离子,分散矿泥等作用。

陈建华,李玉琼等^[8]在云南普洱某难处理氧化锌矿的选矿试验研究,采用了硫化-胺法回收硫化型氧化锌矿,在磨矿细度达到较细的水平时,选用了

松醇油、硫化钠、六偏磷酸钠、十八胺醋酸盐等药剂,进行了两粗两精一扫的闭路试验,得到了锌精矿品位达 23%,回收率达 90.10% 的浮选指标。在对某地的氧化锌矿研究时,刘志文等^[9]经过测定得知,原矿由于含铁和细泥严重,选择了硫化-胺的浮选方法,在硫化钠、十八胺、水玻璃、淀粉和六偏磷酸钠等药剂制度下,通过小型闭路试验,获得了品位和回收率都比较好的锌精矿。

3.2 硫磺硫化浮选法

硫磺硫化法即通过硫磺粉来硫化氧化铅锌矿从而在其表面形成硫化薄膜的技术,目前有两种方法,水热硫化和机械化学活化^[10]。

水热硫化法把细磨后的矿石与硫化剂在高压釜中调浆混合,在一定的压力和温度下反应一段时间后,对硫化后的物料进行浮选。因为该反应必须在高压釜中反应因而较难在工业中推广。

机械化学活化法,通过在氧化锌矿中加入硫磺粉干磨改善氧化锌矿的浮性。因为研磨时间的延长和增大了球磨机的可转速而使得被处理的样品可浮性变好,从而提高了矿物的回收率。若在氧化矿中加入少量铁粉作为媒介来诱导化学反应,在矿物表面生成的硫化物薄膜,然后再通过浮选或磁选法将矿物分选,从而达到回收氧化铅锌矿的目的。其化学反应式为: $4S+9Fe+4ZnO=4ZnS+3Fe_3O_4$ 。

机械化学活化法因为工艺简单,设备常规,并且在氧化铜、氧化锆等很多矿物方面同样适用,所以有较好的应用前景。

3.3 絮凝浮选法

由于氧化铅锌矿回收率大都在 60%~70%,精矿品位在 35%~40%,回收率和精矿品位都不高的主要原因就会因为微细粒矿物部分损失较多^[10]。

絮凝浮选法即在微细粒矿物中加入高分子化合物,然后进行强烈的搅拌,最后加入捕收剂进行浮选。目前,这种方法主要应用于微细粒氧化铅锌矿的选别。在氧化铅锌矿絮凝浮选法中最大的难度在于微细粒的氧化铅锌矿和脉石较难分离,现阶段解决方法主要是,先进行分散,然后通过高分子选择性絮凝法或是选择性疏水聚团进行分离。氧化铅锌矿与脉石的分离主要的技术路线为控制有效分散→药剂、机械、乳化等复合活化→微细粒氧化锌矿粒的疏水团聚→聚团与分散脉石的浮选分离。

由于高分子絮凝剂的成本较高,且开发难度较大,因此尚处于实验室的研究阶段,在实际生产中并未投入使用。

3.4 螯合剂-中性油浮选法

螯合剂-中性油浮选法就是利用选择性较好的螯合捕收剂再加上中性油来共同浮选有用矿物的浮选方法。

螯合物一般拥有两个以上的配位体,当这些配位的原子与同一个金属离子发生配位时,其他的原子将围绕中心原子弯曲成螯状,从而形成了复杂的结构^[11]。值得一提的是,由于螯合类捕收剂所含的官能团较复杂,所以当其与金属矿物作用时,产生的金属螯合物比普通的共价型和离子型的金属盐更稳定,因此可以替代常见的捕收剂。但由于其价格昂贵,所以工业应用的比较少。

3.5 重(磁)-浮联合流程

部分氧化铅锌矿需采用重选-浮选或磁选-浮选的流程才能综合回收,密度较大的矿物用重选回收或重选预抛尾,将有磁性的矿物用磁选回收。重选-浮选联合浮选法由于重选的操作简单,成本较低,效果明显,与浮选法结合后精矿的品位和回收率都得以提高。

3.6 选-冶联合法

由于所采矿石日趋贫、细、杂化,这对现有的选矿工艺造成了极大的挑战,尤其是矿石性质极为复杂的氧化铅锌矿,单一的浮选方法和冶金方法已经不能满足生产的需要。选-冶联合法即通过浮选氧化铅锌矿得到铅锌矿的粗精矿,然后通过冶金法处理来得到金属矿物,或者先通过冶金法直接处理矿物,然后通过浮选法得到金属矿物。

用选-冶流程处理高钙高镁低品位的氧化铅锌矿,采用氨浸-萃取-电积-浸渣浮选工艺处理之后,既发挥了湿法冶金技术里回收氧化锌矿物的金属的优势,又发挥了浮选技术回收硫化锌矿物的优势,这样就大大的提高了铅锌金属的回收率^[14]。

南华大学的刘清,赵由才等人通过氧化铅锌矿碱浸-沉淀法,研究出了制备锌精矿和铅精矿的新的浮选方法,并且通过了小型综合试验验证了其工业化的可行性。获得了铅和锌的回收率均达80%以上,锌精矿锌含量为52%,铅精矿铅含量为78%,达到了行业标准^[12]。

3.7 其他处理方法

对于兰坪铅锌矿,中南大学通过新型药剂的开发以及矿浆体系的化学调控氧化铅锌矿原浆浮选新技术,使得锌回收率达80%。并且实现了对于兰坪低品位氧化铅锌矿的不脱泥浮选,且所得的精矿产品具有很好的冶金性能^[22]。

基于选前预处理所作的研究,包括如脱泥分级、硫化焙烧、生物预处理等方法也取得了不错的研究成果。Stachurski·J等人对主要有用矿物为白铅矿、菱锌矿,在400~450℃的高温下对氧化铅锌矿尾矿进行了热处理,取得了较好的硫化锌指标^[20]。V·鲁格诺夫对于氧化铅锌矿的硫化焙烧试验进行了较为细致的研究,最终确定了硫和黄铁矿对氧化铅锌矿进行硫化焙烧后进行磁选和常规浮选的工艺流程,并取得了较好的指标^[21]。杨敖、童雄等^[13]在《激光辐照对菱锌矿浮选行为的影响的研究》中,通过激光照射菱锌矿再用硫化-胺法浮选,结果表明经辐射后的菱锌矿浮选效果大大的改善,选别的指标较高,而未经辐射的菱锌矿浮选效果较差。得出了激光照射可以改善氧化锌矿的硫化-胺法浮选效果的结论。但由于激光照射对大多数氧化矿物的选择性较差,更重要的是激光对人体有严重的危害,因此激光辐射法尚处于实验室探索阶段。

4 氧化铅锌矿选矿中存在的问题

我国对于氧化铅锌矿的选矿研究,虽然取得了较可观的研究成果,选矿工艺日渐成熟,但是仍然存在以下的问题:

(1)对于氧化铅锌矿的一些新型选矿方法研究,大都存在着经济性差、操作难度大和局限性大等问题,在工业生产中实现难度较大,不利于大型的工业生产推广应用。

(2)对于低品位氧化铅锌矿的浮选研究仍然有较多未解决的问题,尤其是在浮选理论基础和新的选矿设备研究方面的研究投入不足。

(3)氧化铅锌矿浮选药剂的机理研究发展缓慢,对于低毒性低成本的药剂仍需加强研究。

5 结 语

(1)氧化铅锌矿结构和组成复杂,性脆,易过磨,且含有大量可溶性盐,矿泥现象严重,这给氧化

铅锌矿的浮选带来了较大的难度。现阶段,国内对于氧化铅锌矿的应用较为广泛的是硫化-胺浮选方法,重选-浮选联合法和选冶联合法,而絮凝浮选和硫磺硫化浮选法等目前还处于实验阶段。

(2)国内对于氧化铅锌矿浮选药剂的研究较为广泛,但对于氧化铅锌矿的浮选理论和机理方面的研究还不充足。对于细粒和微细粒氧化铅锌矿的研究对于提高氧化铅锌矿的回收率和降低生产成本都具有重要意义。

参考文献:

- [1] 黄典豪. 云南乐红铅锌矿床氧化带中异极矿的矿物学特征及其意义[J]. 岩石矿物学杂志, 2000(4): 349-354.
- [2] 王兰华, 杨忠惠. 某复杂铅锌氧化矿石的试验研究[J]. 矿产综合利用, 1992(3): 10-13.
- [3] 杨敖, 石道民, 童雄. 激光辐照对菱锌矿浮选行为影响的研究[J]. 云南冶金, 1992(1): 18-24.
- [4] 叶雪均, 刘子帅, 江皇义. 某铜锌硫化矿铜锌分离试验研究[J]. 中国矿业, 2012(7): 66-69.
- [5] 杨进忠, 陈晓青, 毛益林, 等. 复杂难选硫化-氧化混合铅锌矿选矿分离技术[J]. 矿产综合利用, 2012(5): 11-14.
- [6] 刘军. 氧化铅锌矿的浮选[J]. 矿业快报, 2006(10): 26-29.
- [7] 路良山, 朱仁锋. 新疆某难选氧化铜矿浮选试验研究[J]. 中国矿业, 2013(6): 93-96, 100.
- [8] 李玉琼, 陈建华, 穆泉, 等. 云南普洱某难处理氧化锌矿的选矿试验研究[J]. 金属矿山, 2009(1): 81-84.
- [9] 陈志文. 贵州某含铁泥化氧化锌矿的浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2008(5): 51-53.
- [10] 陆智, 蔡振波, 刘子帅. 氧化铅锌矿浮选工艺研究进展[J]. 有色金属工程, 2014(4): 77-80.
- [11] Xu Hongsheng, Wei Chang, Li Cunxiong, et al. Kinetics of pressure acid leaching of zinc from zinc silicate ore [J]. Advanced Materials Research, 2011, 402(11): 266-271.
- [12] 吴文丽. 氧化铅锌矿浮选药剂的研究现状[J]. 金属矿山, 2010(9): 63-67, 70.
- [13] 刘清, 赵由才, 招国栋. 贫杂氧化铅锌矿制备铅锌精矿的新工艺[J]. 南华大学学报: 自然科学版, 2010(2): 29-33.
- [14] 张文彬, 胡显智, 刘殿文, 等. 选冶联合处理高钙镁低品位氧化铅锌矿的方法[P]. 中国专利: CN101530826, 2009-09-16.
- [15] 李松春. 某氧化铅锌矿选矿试验研究与生产实践[J]. 有色矿山, 2002(2): 25-28.
- [16] 吴文丽. 氧化铅锌矿浮选药剂的研究现状[J]. 金属矿山, 2010(9): 63-67, 70.
- [17] 王桂茗, 王力生. 两性捕收剂 AE-12 及水解聚丙烯腈浮选氧化锌矿石[J]. 有色金属: 选矿部分, 1983(5): 40-45.
- [18] 陈军, 卫亚儒, 胡聪, 等. 氧化铅锌矿选矿现状及最新进展[J]. 中国矿山工程, 2015(2): 19-23.
- [19] 逢文好. 缅甸铜铅锌多金属氧硫混合矿选矿技术研究[D]. 昆明理工大学, 2014.
- [20] 谭欣, 李长根. 国内外氧化铅锌矿浮选研究进展(II)[J]. 国外金属矿选矿, 2000(4): 2-5, 10.
- [21] V·鲁格诺夫, 刘汉钊, 木子. 氧化铅锌矿石选矿新工艺研究[J]. 国外金属矿选矿, 2001(2): 25-28.
- [22] 冯其明, 张国范. 氧化锌矿原浆浮选新技术[J]. 中国基础科学, 2011(1): 25-27.

Overview of Lead-zinc Oxide Ore Dressing Technology in China

Wu Luqing, Zhang Xiaolin, Li Kangkang, Liu Dianwen

(The Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: This article expounds the characteristics of lead-zinc oxide ores and the main factors which leads to be difficult for processing. It aims to introduce domestic dressing methods for lead-zinc ore and the domestic problems in the aspect of lead and zinc oxide processing. Meanwhile, the prospects of development of lead-zinc oxide were put forward.

Keywords: Lead-zinc oxide ores; Flotation; Vulcanization