

文章编号:1674-2869(2015)05-0006-05

## X-43 活化铁闪锌矿的优化试验

谢 贤<sup>1,2,3</sup>, 童 雄<sup>1,2,3</sup>, 侯 凯<sup>1,2,3</sup>, 王 晓<sup>1,2,3</sup>, 韩 彬<sup>1,2,3</sup>, 杨子轩<sup>1,2,3</sup>

1. 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;

2. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;

3. 云南省金属矿尾矿资源二次利用工程研究中心, 云南 昆明 650093

**摘 要:** 采用硫酸铜作为活化剂进行闪锌矿和铁闪锌矿活化浮选一直存在着活化效率低、选择性差等问题, 且活化过程一般需要在 pH>11 的高碱条件下进行, 严重影响伴生银、锗和铟等稀贵金属的回收率。为提高活化剂的选择性, 降低矿浆 pH, 提高伴生稀贵金属的回收率, 急需寻找一种新型高效活化剂。活化剂 X-43 是一种硫化锌矿物的高效活化剂, 可替代硫酸铜活化硫化锌矿物, 并具有选择性活化的特性。通过对云南文山都龙锌锡铜难选多金属矿进行优化药剂制度和工艺流程的试验研究, 结果表明, 与传统的活化剂硫酸铜相比, 新型活化剂 X-43 能显著提高锌精矿中品位和回收率, 锌精矿中锌的品位提高 3.62 百分点, 回收率提高 3.91 百分点, 并对硫化铁矿物具有一定的抑制效果。

**关键词:** 新型活化剂; 多金属矿; 选择性活化; 铁闪锌矿

**中图分类号:** TD923

**文献标识码:** A

**doi:** 10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 002

## 0 引 言

铁闪锌矿和闪锌矿的常规活化剂硫酸铜往往存在活化效率和选择性不高等问题<sup>[1-3]</sup>, 锌硫分离常需在高 pH 值(11~13.5)条件下进行, 高碱条件会严重影响铟、银、镉等稀贵金属的综合回收, 并对选锌尾矿的脱硫选锡等作业产生不利影响。

新型活化剂 X-43 对闪锌矿和铁闪锌矿的活化效率高, 可在低碱度(pH=8.5~10)条件下, 实现多金属矿中 Cu-Zn 和 Zn-S 等的高效分离。研究结果表明, 对文山都龙矿区锌锡铜多金属矿、蒙自白牛厂铅锌锡多金属矿、内蒙古山金矿业难选铅锌多金属矿, 使用新型活化剂 X-43 替代硫酸铜, 可显著提高主金属锌及其共伴生稀贵金属的回收率, 石灰用量大幅度地降低, 降低企业的生产成本<sup>[4-5]</sup>。

云南文山都龙低品位锌锡铜多金属矿的矿石性质特殊, 现场生产的铜精矿、锌精矿品质较差, 共伴生稀贵金属回收效果有待改善。本文针对云南文山都龙矿区锌锡铜复杂多金属矿, 在

对现场的生产工艺流程及存在的问题进行全面的分析后, 采用新型活化剂 X-43 代替硫酸铜, 显著提高了锌精矿的品位和锌回收率。

## 1 原矿性质

矿样取自云南文山都龙锡矿, 主要有价元素为锌、铜、锡、铁和硫, 伴生稀贵金属铟、银和镉等。金属矿物主要为黄铜矿、铁闪锌矿、锡石、磁铁矿、黄铁矿和磁黄铁矿, 非金属矿物主要为绿泥石、云母、石英和滑石等。矿石中铁闪锌矿的粒度多在 0.006~0.4 mm 之间, 并主要呈它形粒状、板状产出, 部分与磁黄铁矿连生, 部分呈乳滴状包裹于黄铜矿、磁黄铁矿中, 且许多细小的铁闪锌矿颗粒分散于脉石与其他矿物之间及裂隙中, 在浮选中难以回收; 粒度小于 0.01 mm 的黄铜矿, 多呈半棱角状、片状包裹于铁闪锌矿中, 粒度在 0.02~0.06 mm 的黄铜矿常与云母、磁黄铁矿连生。铜、锌矿物致密共生, 嵌布粒度细, 且含量较低, 选别困难, 易导致精矿品质不高。原矿化学多元素分析结果见表 1, 原矿铜、锌物相分析见表 2。

表 1 主要化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition of the sample

w/%

Cu	Zn	Sn	TFe	Pb	S	Cd	P	As	Au(10 <sup>-6</sup> )	Ag(10 <sup>-6</sup> )	In(10 <sup>-6</sup> )	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
0.167	3.88	0.44	22.86	0.048	11.04	0.013	0.028	0.30	<0.01	4.50	91.50	22.24	4.96	3.07	4.62	1.03	0.07

收稿日期: 2015-5-5

**基金项目:** 国家自然科学基金面上项目(51174103); 云南省应用基础研究计划项目重点项目(2014FA027); 云南省教育厅科学研究基金一般项目(2014Y085); 云南省校人才培养项目(KKSY201221138)

**作者简介:** 谢 贤(1981-), 男, 湖南怀化人, 讲师, 博士。研究方向: 有色金属分选理论与工艺。

表 2 铜、锌的物相分析结果					
Table 2 Chemical phase analysis of Cu and Zn					w/%
铜物相	硫酸盐	游离氧化铜	结合氧化铜	硫化物及其它	总铜
w/%	0.001	0.005	0.004	0.157	0.167
分布率/%	0.46	2.89	2.41	94.24	100
锌物相	异极矿 矽锌矿	水锌矿 菱锌矿	硫化锌	锌铁尖晶石 及其它	总锌
w/%	0.055	0.028	3.557	0.24	3.88
分布率/%	1.41	0.71	91.67	6.21	100

2 存在的问题及解决方案

由于有价金属含量低,矿物致密共生,选别作业前磨矿细度较细,铜粗选磨矿细度达到了-0.074mm 80%. 选厂生产铜精矿中铜的回收率只有 35%~45%,贵金属银品位为 250 g/t 左右,回收率仅为 20%左右;铜精矿含锌量较高,达到 7%~12%;锌精矿的品位和回收率指标较好,可达到 43%~45%和 86%~88%.

由于矿石硫含量高,硫酸铜活化铁闪锌矿的同时,黄铁矿也被活化了,需要加入石灰在高碱性(pH>11)条件下进行抑制,石灰用量达 3~5 kg/t. 高碱性条件会导致浮选矿浆流速变慢,管道易堵塞,选锡摇床结垢,伴生的稀贵金属回收率低等问题<sup>[6]</sup>.

铜锌精矿品质不高,结合原矿石性质及生产现场情况<sup>[7]</sup>,导致以上问题的主要原因为:①原矿中铜品位仅为 0.167%,且铜锌矿物致密共生,嵌布粒度细,难以实现有效地分离,造成铜精矿含锌较高,严重影响了铜精矿的品质,且造成了锌的损失;②相比于闪锌矿,铁闪锌矿含铁量增加,晶格参数增大,天然可浮性降低,高碱条件下,常规活化剂硫酸铜不能选择性活化铁闪锌矿,导致铜离子活化后的硫铁矿难以抑制,造成锌精矿中硫化铁矿物含量高,锌品位低;③高碱条件不利于伴生稀贵金属的回收<sup>[4]</sup>.

工艺优化前,铜锌选别工艺流程和药剂制度为:石灰调浆后,采用混合捕收剂优先浮铜,一粗-两扫-四精后获得铜精矿;铜尾矿用硫酸铜活化后选锌,一粗-四扫-三精后获得锌精矿,尾矿脱硫、脱铁便于选锡.

优化试验前铜、锌矿物浮选精矿的品位、回收率指标分别见表 3、表 4.

由表 3 和表 4 可知,铜精矿、锌精矿品位较低,铜精矿锌含量较高,锌精矿伴生金属回收率低.

针对以上的问题,提出了以下解决方案:

①增加选铜粗精矿再磨作业,增加铜矿物的

表 3 浮选铜精矿指标					
Table 3 The chemical analysis results of flotation concentration on copper minerals					%
品位			回收率		
铜	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	铜	锌	银
13.89	10.78	194.20	42.78	1.43	22.20

表 4 浮选锌精矿指标							
Table 4 The chemical analysis results of flotation concentration on zinc minerals							%
品位				回收率			
锌	银(10 <sup>-6</sup> )	镉(10 <sup>-6</sup> )	铜(10 <sup>-6</sup> )	锌	银	镉	铜
45.26	13.76	1 422.00	671.15	87.17	22.85	81.74	54.81

解离度,为铜-硫、铜-锌创造条件.

②由于铜品位低,嵌布粒度细,选别困难,采用 BK-320、Z-200、乙黄药、丁铵黑药等捕收剂进行捕收剂种类筛选试验,挑选适宜的捕收剂,加快浮选速度,提高金属回收率<sup>[8]</sup>;

③采用 X-43、X-41、硫酸铜等进行活化剂种类筛选试验,挑选出适宜的活化剂,实现锌矿物在低碱性条件下的高效活化和选别<sup>[7-8]</sup>.

3 试验结果与分析

3.1 选铜优化试验研究

3.1.1 选铜捕收剂种类试验 生产现场铜捕收剂原为混合捕收剂(丁黄药:乙黄药:乙硫氮:丁铵黑药按 4:3:2:1),药剂制度复杂,捕收剂选择性差,导致铜精矿品位较低,含锌较高. 经过筛选、优化后,确定选择性好、捕收力强的药剂进行对比试验. 试验流程见图 1,结果见表 5.

由表 5 可知,采用乙黄药+Z-200 对提高精矿铜品位最为有利,但铜回收率仅有 52.30%;BK-320+丁铵黑药,虽然铜的回收率高,达到 69.98%,但是锌的损失率最大;采用 BK-320+Z-200,铜的回收率好,达到 68.61%,且锌损失率较小. 综合考虑,选铜捕收剂确定为选择性好、捕收能力强的 BK-320+Z-200.

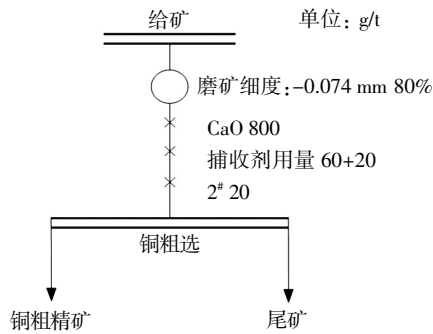


图 1 选铜捕收剂种类试验流程图

Fig.1 The flowsheet of collectors types on copper minerals

表 5 铜捕收剂种类试验结果

Table 5 The results of collectors on copper minerals %

捕收剂种类	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
乙黄药+ 丁胺黑药	铜粗精矿	7.53	1.41	9.86	63.58	19.14
	尾矿	92.47	0.07	3.39	36.42	80.86
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
乙黄药+ Z-200	铜粗精矿	3.48	2.51	13.77	52.30	12.35
	尾矿	96.52	0.08	3.52	47.70	87.65
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
BK-320+ 丁胺黑药	铜粗精矿	8.53	1.37	10.06	69.98	22.12
	尾矿	91.47	0.05	3.30	30.02	77.88
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
BK-320+ Z-200	铜粗精矿	7.69	1.49	8.32	68.61	16.49
	尾矿	92.31	0.06	3.49	31.39	82.92
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

3.1.2 选铜粗精矿再磨试验 铜矿物嵌布粒度很细, 粒度小于 0.01 mm 的部分多包含于铁闪锌矿中; 铜精矿粒度筛析表明, 部分铜矿物解离不够充分, 导致铜精矿品位低, 或者是随铁闪锌矿被抑制损失在锌精矿中. 因此, 在铜粗选后, 对铜粗精矿进行了再磨, 以实现黄铜矿、铁闪锌矿和磁黄铁矿等矿物基本单体解离, 提高铜精矿品位. 选铜粗精矿再磨试验流程见图 2, 试验结果见表 6.

由表 6 可知, 选铜粗精矿再磨后, 铜精矿品位随着磨矿细度增加而提高, 且锌在铜精矿的损失率也在逐步减少. 综合考虑品位、回收率指标以及磨矿成本, 选铜粗精矿再磨的磨矿细度确定为 -0.037 mm 占 75%.

### 3.2 选锌优化试验研究

为了提高锌精矿的品位和回收率, 课题组开发了新型高效活化剂 X-41 和 X-43, 它们适用于多金属硫化矿中含铁闪锌矿的分选. 为了考察活化剂对铁闪锌矿的活化效果, 进行了  $\text{CuSO}_4$ -X-41 和 X-43 的活化剂种类试验, 试验流程见图 3, 结果

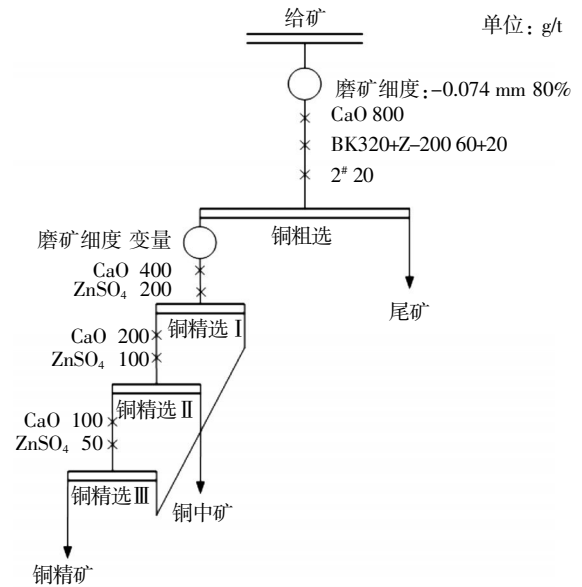


图 2 选铜粗精矿再磨试验流程图

Fig.2 The flowsheet of regrinding on rougher copper concentrate

表 6 选铜粗精矿再磨试验结果

Table 6 The results of regrinding on rougher copper concentrate %

磨矿细度 (-0.037 mm)	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
30%	铜精矿	0.25	15.53	10.45	23.25	0.67
	铜中矿	7.49	1.02	8.83	45.75	17.05
	尾矿	92.26	0.06	3.46	31.00	82.28
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
60%	铜精矿	0.20	17.34	8.14	20.77	0.42
	铜中矿	7.51	1.06	8.73	47.67	16.90
	尾矿	92.29	0.06	3.48	31.57	82.68
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
75%	铜精矿	0.16	20.28	6.14	19.43	0.25
	铜中矿	7.54	1.09	8.79	49.21	17.08
	尾矿	92.30	0.06	3.47	31.36	82.67
	原矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

见表 7.

由表 7 可知, 使用 X-43, 锌精矿品位和回收率分别为 20.01% 和 70.02%, 锌粗精矿品位最高, 回收率较优, X-43 的活化效果优于 X-41 和硫酸铜.

### 3.3 闭路试验

通过以上选铜优化试验、选锌优化试验, 结合生产现场的工艺流程及药剂制度, 进行闭路试验, 试验流程见图 4, 结果见表 8.

由表 8 试验结果可知, 优化流程以及药剂制度后可得到品位和回收率分别为 20.24% 和 51.20% 的铜精矿, 品位和回收率分别为 48.88% 和 91.08% 的锌精矿, 试验指标优异.

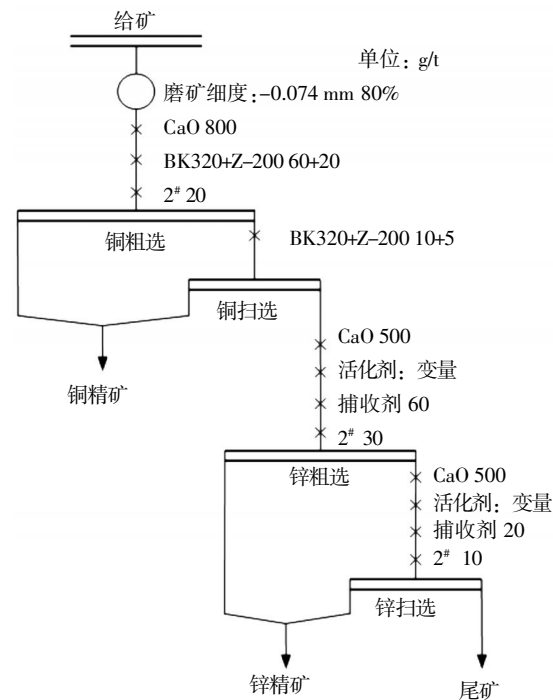


图 3 锌活化剂种类试验流程图

Fig.3 The flowsheet of of Zn activators on marmitite minerals

表 7 锌活化剂种类试验结果

Table 7 The experiment results of Zn activators on marmitite minerals

活化剂	产品	产率	品位		回收率	
			Cu	Zn	Cu	Zn
CuSO <sub>4</sub>	铜精矿	11.01	1.10	7.98	72.52	22.64
	锌精矿	28.24	0.12	15.64	20.29	67.64
	尾矿	60.75	0.02	0.62	7.19	9.72
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
X-43	铜精矿	11.07	1.10	8.01	72.92	22.85
	锌精矿	22.85	0.14	20.01	19.16	70.02
	尾矿	66.08	0.02	0.42	7.93	7.13
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00
X-41	铜精矿	11.15	1.08	7.92	72.11	22.76
	锌精矿	24.02	0.14	19.04	20.14	70.04
	尾矿	64.83	0.02	0.43	7.76	7.20
	给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

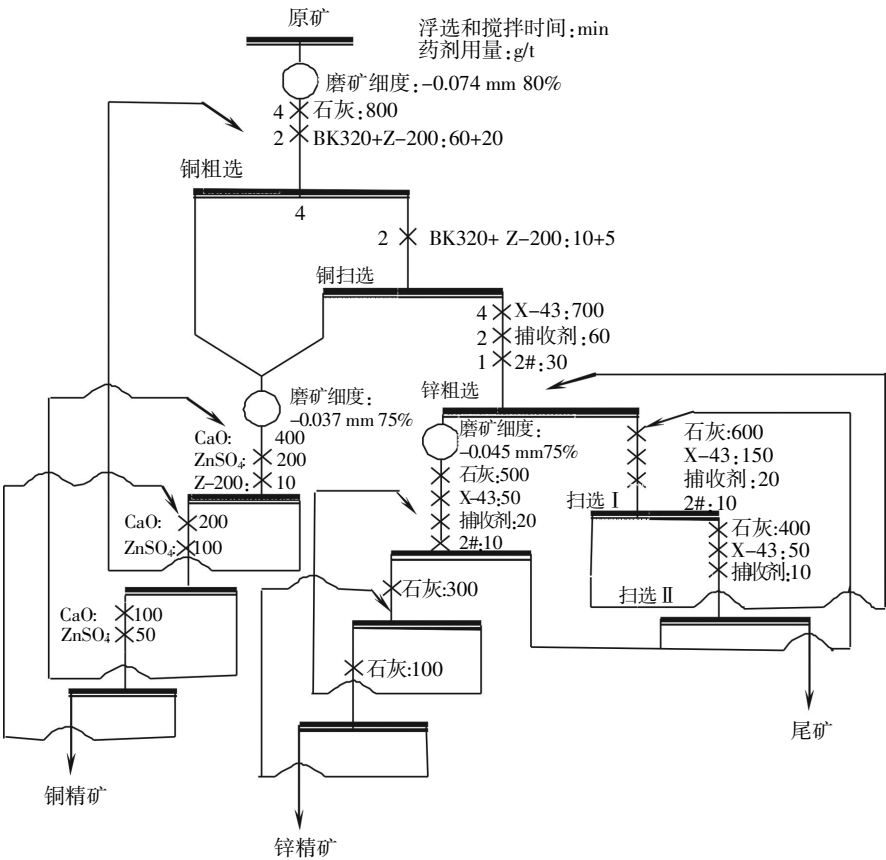


图 4 闭路试验流程图

Fig.4 The flowsheet of closed circuit flotation

表 8 闭路试验结果

Table 8 The experiment results of closed circuit flotation %

产品	产率	Cu 品位	Zn 品位	Cu 回收率	Zn 回收率
铜精矿	0.43	20.24	5.84	51.20	0.65
锌精矿	7.23	0.95	48.88	40.40	91.08
尾矿	92.34	0.02	0.35	8.40	8.27
给矿	100.00	0.17	3.88	100.00	100.00

### 3.4 产品分析

优化工艺流程及药剂制度后,闭路浮选铜、锌精矿指标分别见表 9 和表 10.

表 9 浮选铜精矿指标

Table 9 The chemical analysis results of copper minerals %

品位			回收率		
铜	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	铜	锌	银
20.24	5.84	312.70	51.20	0.65	29.88

表 10 浮选锌精矿指标

Table 10 The chemical analysis results of zinc minerals %

项目	品位				回收率			
	锌	银(10 <sup>-6</sup> )	镉(10 <sup>-6</sup> )	铟(10 <sup>-6</sup> )	锌	银	镉	铟
结果	48.88	15.14	1 561.00	742.36	91.08	24.32	86.82	58.66

铜锌精矿产品分析结果表明,优化工艺流程与药剂制度后,铜精矿和锌精矿品位分别提高了 6.35 和 3.62 个百分点;铜精矿中铜、银的回收率分别提高了 8.42 和 7.03 个百分点;锌精矿中锌、铟、银和镉的回收率分别提高了 3.91、1.47、5.08 和 3.85 个百分点.

## 4 结 语

a. 选铜作业优化铜捕收剂,增加铜粗精矿再磨,选锌作业采用新型活化剂 X-43 替代硫酸铜,能实现文山都龙矿区难选多金属硫化矿中铜锌的高效分离,铜精矿和锌精矿品位分别提高了 6.35 和 3.62 个百分点.

b. 文山都龙矿区锌锡铜难选多金属硫化矿原矿有价元素品位较低,进行优化试验研究,可得到品位和回收率分别为 20.24%和 51.20%的铜精矿,含银 312.70 g/t;品位和回收率分别为 48.88%和 91.08%的锌精矿,含铟 742.36 g/t.

c.X-43 能选择性地活化文山都龙矿区铁闪锌矿,可在低碱条件下实现锌-硫的高效分离,实现锌精矿及共伴生铟等稀贵金属的高效富集,选别指标优于硫酸铜.

## 致 谢

国家自然科学基金面上项目(51174103)、云南省应用基础研究计划项目重点项目(2014FA027)、云南省教育厅科学研究基金一般项目(2014Y085)、云南省校人才培养项目(KKSY201221138)为本论文研究提供了资金资助,在此表示衷心的感谢!

## 参考文献

- [1] 余润兰,邱冠周,胡岳华,等.Cu<sup>2+</sup>活化铁闪锌矿的电化学[J]. 金属矿山,2004(2):35-37,40.  
YU Run-lan, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua, et al. Electrochemistry of copper activation of marmatite[J]. Metal Mine, 2004(2): 35-37, 40.(in Chinese)
- [2] 陈家模. 多金属硫化矿浮选分离[M]. 贵阳:贵州科技出版社,2001.  
CHEN Jia-mo. Flotation separation of multi metal sulfide ore[M]. Guiyang: Guizhou Science and Technology Press.(in Chinese)
- [3] 龚明光.泡沫浮选[M],北京:冶金工业出版社,2007.  
GONG Ming-guang. Foam Flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007.(in Chinese)
- [4] 童雄,周庆华,何剑,等.铁闪锌矿的选矿研究概况[J]. 金属矿山,2006(6):8-12.  
TONG Xiong, ZHOU Qing-hua, HE Jian, et al. Research on mineral processing of marmatite ore [J]. Metal Mine, 2006(6): 8-12.(in Chinese)
- [5] TONG Xiong, SONG Shao-xian, HE Jian, et al. Activation of high-iron marmatite in froth flotation by ammoniacal copper(II) solution[J]. Minerals Engineering, 2007(20):259-263.
- [6] SUN Wei, SU Jian-fang, ZHANG Gang, et al. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition[J]. J Cent South Univ, 2012(19):2307-2315.
- [7] 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. Investigate on flotation and mechanism of refractory marmatite polymetallic ore [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2011 (in Chinese).
- [8] 童雄,刘四清,周庆华,等.含铟高铁闪锌矿的活化[J]. 有色金属,2007, 59(1): 91-93.  
TONG Xiong, LIU Si-qing, ZHOU Qing-hua, et al. Activation of sphalerite with high content of iron and indium[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(1): 91-93 . (in Chinese)

(下转第 17 页)