

我国铅锌矿选矿设备与工艺现状

荆正强,陈典助,黄光洪,马士强

〔摘要〕 主要介绍了国内铅锌矿选矿现状,并概述了铅锌矿选矿新技术、新设备、新药剂取得的生产和试验成果。分析表明铅锌氧化矿仍然是目前选矿的难题,生物选矿和选冶结合的选矿技术是未来的重要研究方向。开发新的铅锌氧化矿捕收剂,特别是在无脱泥工艺中应用的捕收剂,将成为铅锌氧化矿捕收剂的研究重点。

〔关键词〕 选矿;铅锌矿;硫化矿;氧化矿;浮选药剂

我国铅锌矿产资源分布广泛,储量比较丰富。截止 2006 年底,全国查明铅矿资源储量 4 141 万 t,其中基础储量 1 351 万 t,占 32.6%,居世界第 2 位;查明锌矿资源储量 9 711 万 t,其中基础储量 4 227 万 t,占 43.5%,居世界第 1 位。其中原生硫化矿储量占 90%,氧化铅锌矿床只有云南的兰坪、会泽,广西的泗顶,辽宁的紫河和陕西的铅峒山等少数几个矿山。按 2006 年铅锌矿开采水平计算,我国现有铅锌基础储量的静态保证年限分别为 10 a 和 14 a。

我国铅锌矿资源的特点是大中型矿多,特大型矿较少;矿石中铅少锌多,铅锌比约为 1:2.6,贫矿多,富矿少,易选,铅锌品位之和多在 5%~10%之间,品位高于 10%的矿石仅占总储量的 15%;矿石类型复杂,单一的铅或锌矿石类型少,共生组份较多,主要有金、银、铜、锡、镉、硫、萤石及稀有分散元素。

1 破碎设备与工艺

1.1 破碎设备与工艺

目前,国内大多数铅锌矿山采用闭路破碎(洗矿)筛分常规流程,但在破碎设备选型方面有采用进口高效破碎机(如山特维克生产的 H 系列、美卓矿机生产 HP 系列)替代国产圆锥破碎机的趋势,如凡口铅锌矿 18 万

t/a 铅锌金属技改工程,细碎设备选用 HP-500-SX 替换 2.13 m SHD 西蒙斯圆锥破碎机,在保持破碎产品粒度为 -15 mm 不变的情况下,系统生产能力由 4 500 t/d 提高到 5 500 t/d,产品中 -6 mm 粒级达 60%。

1.2 磨矿设备及工艺

国内铅锌矿山以大、中型为主,因此,基本采用常规磨矿流程,自磨或半自磨流程未见报道。但国外磨矿设备大型化已是发展趋势。磨矿系统自动化,如采用音频控制自动调节球磨机给矿量,钢球补加量,按比例添加给水量,使球磨机始终保持最大生产能力,在钨、金矿山选矿厂中得到很好的应用。该项自动化技术在铅锌矿山值得推广。

另据报道,一种新型节能磨机——电磁脉冲磨机^[1]正在研发,它是应用磁脉冲,将磨机中的钢球提升到最佳高度处,并使钢球加速下落到要碎磨的矿石上,提高钢球的冲击力,增大磨机处理能力和提高碎磨的选择性,因而提高了选矿指标。例如在卡拉巴什斯克矿山的黄铁矿与闪锌矿分离磨矿试验中,脉冲 $B=0.08$ t 和填充率 $K=0.33$ 时,其磨矿产品 -74 μm 粒级产率从 42% 提高到 87%。-125 μm +74 μm 粒级中闪锌矿解离度从 43% 提高到 80%, -74 μm 粒级中闪锌矿解离度从 87% 提高到 97%,接近完全解离。同

时,研究数据表明,在磨矿细度相同的情况下,电耗降低25%。

1.3 磨矿介质对铅锌选矿的影响

最新研究表明磨矿介质对铅锌浮选指标有较大的影响,这主要是由于在磨矿过程中形成的矿石新生表面被污染或被吸附,影响浮选电位及其与浮选药剂的结合,进而影响浮选指标。

魏以和等^[2]在研究磨矿环境对浮选的影响时发现,用低碳钢磨机磨矿,矿浆中产生大量的铁氧化物与矿石自身氧化的产物。这些氧化物能在矿石新生表面形成氧化物覆盖层,造成硫化矿的可浮性普遍下降,还造成较低的矿浆电位,使方铅矿的无捕收剂浮选受到抵制,因而只有使用捕收能力较强的捕收剂才能较好地浮选方铅矿。在用瓷磨机磨矿的情况下,因为矿石新生表面没有铁质物的覆盖,同时较高的矿浆电位,有利于方铅矿的无捕收剂浮选。

宋振国等^[3]也采用钢球和氧化锆球对菱锌矿和菱镁矿进行磨矿介质浮选试验,发现采用钢球介质磨矿时,菱锌矿和菱镁矿表面形成了铁的氧化物,影响了它们与油酸的结合,菱锌矿和菱镁矿的浮选回收率都比同样条件下用氧化锆球磨矿时低22%和28%。

2 选矿设备与工艺

2.1 浮选设备

目前,国内浮选设备普遍采用机械搅拌式自吸气或充气式浮选机。据报道^[4]在加拿大和美国多采用柱高4.5 m的浮选柱浮选氧化铅锌矿石。我国目前还是处于研究阶段,尚未用于工业生产。郭杰等^[5]探索用自吸式充气浮选柱回收某铅锌选矿厂尾矿中的锌,取得了锌精矿品位9%~14%的指标。

2.2 浮选工艺

目前,国内处理铅锌矿的工艺流程较多^[6],就工艺性质,分浮选流程、重一浮联合流程、选一冶联合流程。就单一浮选而言,分

先铅后锌的优先浮选、先硫化矿后氧化矿的分段浮选、先浮易浮矿后浮难浮矿的等可浮流程。

2.2.1 铅锌硫化矿浮选新技术及研究成果

王淀佐院士提出“原生电位”浮选技术,使得硫化矿浮选电化学及电位调控浮选新技术先后在凡口铅锌矿、南京铅锌银矿、青海锡铁山铅锌矿等数家铅锌选矿厂应用。实践证明,该技术具有技术先进、流程简单、药剂用量少、分选指标高、对不同类型铅锌硫化矿适应性强、稳定性好、环境污染少等优点,属国内外重大创新,对浮选理论的发展做出了重大贡献。

凡口铅锌矿在总结上述电位调控浮选生产实践的基础上,把选矿厂工艺流程改造为快速分支浮选技术。该技术是把质优易浮的大部分铅锌金属直接产出高品位铅、锌单一精矿,余下的少量难浮铅、锌金属用传统工艺进行再磨再选生产铅锌混合精矿。该工艺使高铅、高锌精矿中铅、锌精矿互含大大降低,并减少粗铅过磨和铅、锌循环量。同电位调控流程相比,铅、锌精矿品位分别下降了0.13%和1.1%,但铅、锌回收率分别提高了0.62%和0.32%,药剂成本下降3.21元/t,电耗成本下降1.59元/t,浮选机容积减少25%。其综合技术经济指标达到国际先进水平。

凡口铅锌矿选矿厂采用粗粒效应载体浮选工艺^[7],有效解决了泥矿和流失矿综合回收问题。该工艺是在混合浮选生产铅锌混合精矿的基础上利用载体浮选理论,通过加入一定比例的砂矿,提高难选铅锌矿泥的回收指标。生产实践表明,铅、锌回收率分别提高了2.0和5.51个百分点,药剂成本下降17.43元/t,电耗成本下降19.87元/t。

黄沙坪铅锌矿近几年将选矿工艺由等可浮改为优先浮选。生产实践表明,新工艺指标稳定,成本低,尤其是重选选硫为该矿工艺上的突破,为企业创造了显著的经济效益。

水口山铅锌矿采用高浓度粗粒快速浮选生产工艺,提高了设备处理能力和浮选技术指标,同时降低了生产成本,取得了显著的经济效益。

庆元铅锌矿根据原矿的性质优化选矿流程,将易选的巨鸟洞矿石通过粗精再磨再选,直接浮选生产高品位、高质量的铅精矿和锌精矿。较难处理的老鹰岩矿石先混合浮选,产出铅锌混合精矿,然后用摇床分选出部分铅精矿。该工艺提高了经济效益。

2.2.2 铅锌氧化矿浮选新技术及研究成果

针对目前国内的中低品位氧化铅锌矿资源,研究重点倾向于选冶联合工艺流程,也就是选矿采用正反浮选的技术方案,生产出选冶联合技术要求的氧化铅锌精矿,但不一定是国标要求的高品位氧化铅锌精矿;冶金可以采用硫酸完成浸出、净化等一系列过程得金属。针对云南会泽铅锌矿的深部高品位富锗铅锌混合矿,研究成功“先硫后氧—先铅后锌—一等可浮—异步选铅—留着硫异步混选—硫化铅、锌、黄铁矿分离—氧化铅硫化浮选—氧化锌不脱泥浮选的复杂多金属硫化矿—氧化混合矿综合选矿新技术”,并已成功用于新建 65 万 t/a 的选矿厂。

某氧化铅锌矿石氧化率高达 92% 以上,采用硫化—黄药法浮铅、硫化—胺法浮锌的不脱泥浮选工艺,并采用 D6 调整剂,获得铅精矿含铅 60.89%、含锌 5.84%、铅回收率 92.72%;锌精矿含锌 36.4%、含铅 0.5%、锌回收率 83.22% 的试验指标。生产实践证明,工艺条件合理,指标稳定可靠。

叶雪均^[8]对西北某地深度氧化贫铅富锌难选矿石进行了试验,试验针对铅循环中含硅矿物易浮难抑,铅精矿质量不高,锌循环不脱泥,以强化对矿浆分散和脉石的抑制等难点进行研究,提出用 Y-2 组合剂抑硅和用偏磷酸盐与水玻璃组合强化选锌作业的分散、抑制作用的新工艺。获得含铅 43.25%,回收率为 43.69% 的铅精矿;含锌 45.30%,

回收率为 74.19% 的锌精矿。

另有文献^[9]介绍了一种氧化锌矿的絮凝浮选法。选用碳酸钠等作分散剂,碱性淀粉或碱性木薯粉作选择性絮凝剂,巯基羧酸作捕收剂。实验结果表明,原矿含锌 17.7%~24%,锌粗精矿品位为 23.7%~39.6%,回收率为 61.5%~76.3%;闭路试验的指标为,原矿含锌为 16.63% 和 23.71% 时,锌精矿品位分别为 42.9% 和 44.13%,回收率分别为 90.6% 和 87.42%。

2.3 浮选药剂

近几年来,国内选矿专家针对各地不同类型的铅锌矿石研究了多种药剂或组合药剂,有:硫酚捕收剂^[10]、苄基丙二甲酸捕收剂^[11]及其与苯甲羟肟酸混合捕收剂^[12]、EML₃ 和 EML₆ 螯合捕收剂^[13]、HP₁ 捕收剂^[14]、P-2000 捕收剂^[15]、E-5 螯合捕收剂^[16]、ZP-50 捕收剂^[17]、DZ 抑制闪锌矿^[18]。

根据报道资料分析,分选指标较好的药剂有:

(1) P-2000 捕收剂

某地氧化锌矿采用 P-2000 作选锌捕收剂,对含锌 8.6% 的给矿(150 t/d)工业试验中获得含锌 25.59%,回收率 74.31% 的试验结果。

(2) 苄基丙二甲酸与苯甲羟肟酸混合捕收剂

刘文刚,魏德洲研究表明,当组合捕收剂中苄基丙二甲酸:苯甲羟肟酸为 1:4.6 时,在 pH 7~9 的条件下,组合剂用量 1 000 g/t 浮选菱锌矿,回收率最大值为 75.6%,是由于在矿物表面形成穿插吸附和层叠吸附。

(3) ZP-50 捕收剂

江西理工大学罗仙平等人采用 ZP-50 对会理锌选厂尾矿中的氧化锌进行硫化浮选试验,当 ZP-50 用量 400 g/t 时,可从含锌 1.26% 的给矿中获得含锌 36.04%,回收率 57.58% 的锌精矿。

(4)DZ抑制闪锌矿

某铅锌硫化矿嵌布粒度细,伴生关系复杂,用 Na_2CO_3 作pH调整剂,DZ抑制闪锌矿,用丁基铵黑药优先浮选方铅矿,浮铅尾矿浮锌。先用硫酸铜活化被DZ抑制的闪锌矿,用丁基黄药浮锌。闭路试验结果表明,原矿含3.49% Pb和4.61% Zn。铅精矿含56.26% Pb,铅回收率93.36%,锌精矿含48.56% Zn,锌回收率93.36%。

2.4 其它选矿工艺与设备

2.4.1 湿法浸出

碱浸出是用氢氧化钠或氨水与碳酸铵做浸出剂,氧化锌转化为可溶盐进入溶液。浸出率的大小与浸出剂的浓度、浸出温度和时间以及液固比、氨与碳铵之比有关。氧化锌矿碱法浸出优点是浸出率较高,设备不易腐蚀,固液分离方便,浸出液易净化。

中南大学的刘三军^[19]对云南兰坪氧化矿进行碱法浸出试验研究,氢氧化钠和氨一碳铵都是处理氧化锌矿生产氧化锌的有效浸出剂,对于氨一碳铵浸出,浸出条件为:浸出剂浓度为5 mol/L,浸出温度25℃,固液比为1:15,浸出时间1 h,氧化锌的浸出率可达91.3%。

2.4.2 一种新型预选丢尾设备

由于国内铅锌矿石日趋贫化,合理的预选丢尾,提高选矿厂入选品位成为广大选矿工作者的研究重点之一。除原来常规的手选、光电选矿、重介质、磁力滚筒等用于预选丢尾外,据报道^[20],国内实验室研发了一种新型的YAC型放射性分选机。试验用YAC-50型X射线辐射分选机分选粒度为-50+25 mm的两种铅锌矿:从含1.10% Pb和3.79% Zn的入选矿石中,废弃占入选原矿的75%的废石,其中铅锌的损失都小于10%,分选效率达到93%。从含4.40% Pb和7.19% Zn的中等可选性矿石中,可废弃占入选原矿51.50%的废石,其中铅锌的损失分别为1.60%及3.60%,分选效率达到88%。

3 精矿脱水工艺及设备

国内基本采用浓缩+脱水两段流程。铅锌硫化物精矿脱水设备,自上世纪凡口铅锌矿引进陶瓷过滤机取得成功以来,经多年研究,陶瓷过滤机已全部国产化,并作为铅锌精矿过滤的常规设备,滤饼含水率低于10%。而对于含泥量高,不宜采用陶瓷过滤机过滤脱水的铅锌硫化(氧化)精矿,可选用国内比较先进的快开式高压聚丙烯隔膜压滤机。该型压滤机的循环次数为3~6次/h,单位面积处理能力为常规压滤机的6~10倍。

4 生产实例

4.1 凡口铅锌矿

凡口铅锌矿截止2005年底铅锌矿保有资源储量3342.1万t,铅储量166.38万t,锌储量288.84万t,铅锌品位分别为4.98%,8.64%,含银96.15 g/t,且富含锗、镓等伴生稀有金属,属铅锌银镓锗矿。凡口铅锌矿是热液交代形成的不均勻复杂嵌布的铅锌铁高硫复合硫化矿,矿石中主要矿物为黄铁矿、闪锌矿、方铅矿,次要矿物为白铁矿、磁黄铁矿、铅矾、白铅矿、毒砂矿、淡红银矿、辉银矿、车轮矿、黄铜矿和菱锌矿等。脉石矿物主要为石英、方解石、白云石、绢云母和绿泥石等。日采选铅锌矿石5500 t,产品有高铅、高锌单一精矿,铅锌混合精矿以及硫精矿,年产精矿铅锌金属含量18万t。

凡口铅锌矿破碎采用三段一闭路破碎筛分流程,粗碎设在井下,中碎前洗矿。

磨浮分为3个系列,I、II系列处理砂矿,设计生产能力为2250 t/d。磨矿采用两段连续和难选铅锌混合精矿再磨的三段磨矿流程,控制磨矿细度分别为-0.074 mm含量占85%~88%,-0.040 mm含量占88%。浮选采用快速分支电位调控流程,生产高铅、高锌单一精矿和铅锌混合精矿。III系统处理矿泥和流失矿,设计处理能力1000

t/d。浮选采用粗粒载体浮选工艺,即向该磨矿系统添加部分砂矿,产品为铅锌混合精矿。3 个系列浮选尾矿合并经浓缩脱水后浮硫,生产含硫 41% 的硫精矿。银主要富集在铅和铅锌混合精矿中,锗、镓等伴生稀有金属大部分富集在锌精矿中。

精矿脱水采用浓缩+陶瓷过滤机过滤,各精矿含水量低于 10%。

值得一提的是,经过凡口铅锌矿和长沙有色冶金设计研究院广大科技工作者的共同努力,选矿厂废水循环利用系统于 2004 年 5 月建成投产,回水复用率已达 64%,目前正致力于提高至 75%。

4.2 南京铅锌银矿业有限责任公司

南京铅锌银矿是华东地区最大的铅锌硫银有色金属矿山,矿石为高硫铅锌银矿。该矿是国内目前唯一一家实现了尾砂和废水零排放的企业。原矿含铅 4.0%、锌 8.0%、硫 27.0%、银 110 g/t。矿石类型主要为方铅矿、闪锌矿,其次为黄铁矿、菱锰矿,银矿石较分散,且粒度非常细;脉石矿物有石英、方解石、白云石、重晶石等;有价元素为铅、锌、银、硫 4 种。目前选厂生产能力达到 1 310 t/d,年处理能力 35 万 t,年产各类精矿 24 万余吨。南京铅锌银矿选矿厂破碎工段采用二段一闭路流程。粗碎采用 PE500×750 颚式破碎机,细碎采用 GP100M 型液压圆锥破碎机,破碎产品平均粒度 6.41 mm。磨矿采用一段闭路磨矿,分两个系列,球磨机采用 D 2 100 mm×3 000 mm 格子型球磨机,球磨机台时能力为 18.2 t,磨矿细度 77%—0.074 mm,分级溢流浓度 33%~35%。浮选采用铅、锌、硫依次优先浮选流程。浮选工艺采用电位调控浮选新工艺、快速选铅选锌及分步选银新技术。针对在高碱电位条件下部分独立矿物受石灰抑制比较强烈很难入选到铅精矿中的情况,采用先苯胺后硫氮电位调控分步浮选工艺,即先用苯胺黑药为主的混合捕收剂在高电位下快速选铅、银,再用乙

硫氮为主的混合捕收剂在低电位下浮选剩余铅、银,实现在不同电位条件下的铅、银的有效上浮。目前,铅精矿含 Pb 64.82%,回收率 90.32%;锌精矿含 Zn 52.66%,回收率 93.00%;铅精矿含银 291 g/t,锌精矿含银 102 g/t。

4.3 云南兰坪铅锌矿

云南兰坪铅锌矿是我国迄今探明储量最大的铅锌矿床,也是亚洲第一、世界第 4 大铅锌矿床。现已探明铅锌金属储量达 1 553 万多吨,矿区共生、伴生有镉、铊、天青石(规模均为大型,储量位居我国前列)及银、硫、石膏等多种有用矿产。兰坪铅锌矿的氧化矿和混合矿的铅锌金属量占铅锌金属储量 55.4%,架崖山矿段锌的氧化率高达 75% 以上。矿物种类繁多,白铅矿、铅矾、方铅矿、铁菱锌矿、菱锌矿、水锌矿、异极矿、闪锌矿;共伴生矿物有黄铁矿、褐铁矿等;主要脉石矿物有石英、方解石,还有少量长石、黏土矿物等。方铅矿与闪锌矿、黄铁矿等紧密共生,铁菱锌矿呈细微粒与褐铁矿嵌布紧密。兰坪铅锌矿根据矿物岩性可分为含钙、镁高的碳酸盐类的灰岩型氧化矿和含硅高的硅酸盐类砂岩型矿石。

兰坪铅锌矿对架崖山矿(主要含氧化锌)采用三段一闭路破碎筛分流程,粗碎后进行洗矿,破碎产品粒度为—23 mm。磨矿采用一段闭路磨矿,磨矿产品细度 80%—0.074 mm。浮选采用铅浮选—硫浮选—锌硫化物浮选—两段脱泥—氧化锌浮选流程。

矿石的泥化,合适的磨矿粒度以及如何如何在浮选过程中脱去大量的矿泥是兰坪铅锌矿急需解决的问题。

5 结 语

(1)采用进口高效破碎机取代国产破碎机,实现多碎少磨是选矿厂节能降耗的重要途径。

(2)磨矿机大型化和磨矿自动化值得推

广应用。

(3)采用电位调控浮选时,要注意磨矿介质的影响。

(4)硫化矿浮选电化学及电位调控浮选技术对铅锌浮选具有非常好的适应性,值得广泛推广。也可灵活运用该技术,根据实际调整浮选流程内部结构,提高选矿生产指标。

(5)国内氧化铅锌矿浮选技术得到了较大的发展,但选矿指标不理想,因此,不能仅局限于常规的选矿,应结合其它应用学科,采用联合流程,如生物选矿和选冶联合等。

(6)介绍的3个铅锌选矿厂对国内目前铅锌矿选矿技术具有代表性,值得学习和借鉴。

参考文献

- [1] Ф·Ф波利斯科夫.《应用电磁脉冲增大钢球冲击力来强化磨矿效果》. 国外金属选矿, 2008(5):16~18.
- [2] 魏以和,周高云,罗廉明. 捕收剂与磨矿环境对铅锌矿浮选的影响[J]. 金属矿山, 2007(6): 34~38
- [3] 宋振国,孙传尧. 磨矿介质对两种碳酸盐浮选的影响. 有色金属(选矿部分)2009(3):26~28.
- [4] A·A·拉符利涅科等. 浮选设备的生产现状与主要发展方向[J]. 国外金属矿选矿, 2007(12): 4~12.
- [5] 郭杰,刘炯天,王永田等. 用自吸式充气浮选柱回收铅锌尾矿中锌的试验. 金属矿山, 2005(1):63~65.
- [6] 赵福刚. 我国铅锌矿选矿现状[J]. 有色矿冶, 2007.(6):20~25.
- [7] 刘运财,邬顺科,张康生. 凡口铅锌矿近十年选矿技术进展[J]. 矿冶工程, 2007.(4):39~41.
- [8] 叶雪均. 难选氧化铅锌矿石选矿试验研究[J]. 有色金属, 2001,(2):1~5.
- [9] 石道民,杨敖·氧化铅锌矿的浮选[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1996.
- [10] 马国印,孙伟,胡岳华. 芳香基硫酚类捕收剂对脆硫锑铅矿和铁闪锌矿捕收性能的研究[J]. 矿冶工程, 2006, 增刊 I, 155~157.
- [11] 魏德洲,刘文刚,孙亚光. 苯基丙二酸的合成及捕收性能研究[J]. 东北大学学报, 2007,(8): 1 186~1 189.
- [12] 刘文刚,魏德洲,高淑玲等. 苯基丙二酸与羟肟酸类捕收剂组合使用的浮选效果[J]. 中国矿业, 2007,(8):99~102.
- [13] 梁友伟. 某难选铅锌矿石浮选分离试验研究[J]. 矿产综合利用, 2008,(3):3~8.
- [14] 何光深. HP₁ 捕收剂对提高硫化锌金属回收率的试验研究[J]. 云南冶金, 2008,(2): 35~36.
- [15] 王仁东,杨小峰,邓毅等. 氧化锌矿全泥浮选新药剂工业试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008,(3):46~48.
- [16] 邱允武,周怡玫,汤小军等. 新型螯合捕收剂 E-5 浮选氧化锌的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(4):43~46.
- [17] 罗仙平,严志明,陈华强. 会理锌矿尾矿中氧化锌的综合回收[J]. 金属矿山, 2007,(8):86~89.
- [18] 林美群,魏宗武,陈建华等. 新型抑制剂 DZ 在铅锌分离中的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2008,(1):30~32.
- [19] 刘三军,欧乐明,冯其明. 氧化锌矿的碱法浸出研究[J]. 矿产保护与利用, 2004,(4):39~43.
- [20] 王淑慧. 分选钼矿石及有色金属和稀有金属矿石的新型拣选机. 国外金属矿选矿, 2008(6):9~11