

金属离子对 CSY 捕收剂体系下铅矾可浮性的影响研究

崔 瑞¹, 李茂林², 张 涛¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081;

2. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

摘要:以锌湿法治炼酸浸出渣为对象,借助单矿物浮选试验考察了金属离子对 CSY 体系下铅矾可浮性的影响。试验结果表明,少量 Fe³⁺的存在即可强烈抑制铅矾的上浮,Fe²⁺、Zn²⁺和 Pb²⁺也对铅矾的可浮性有明显的不利影响,其影响顺序为 Fe²⁺>Zn²⁺>Pb²⁺。对于广东某锌冶炼厂产出的锌浸渣,其中的 Fe³⁺、Zn²⁺、Fe²⁺是主要的干扰离子,会对其中铅矾的浮选回收产生不利影响。

关键词: 锌浸出渣; 铅矾; 金属离子; CSY; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.011

中图分类号:TD913 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0044-05

由于方铅矿常与闪锌矿共生,湿法炼锌工艺产出的锌浸出渣中往往含有较富的铅。回收利用其中的铅资源具有重要意义。锌浸出渣中含铅矿物主要以铅矾的形式存在^[1-2]。文献指出,由于捕收剂 CSY 可与高价金属离子形成稳定的螯,故对铅矾具有的较好捕收能力^[3-5]。但文献^[6]指出,在从广东某冶炼厂浸出渣中选别铅矾时,只有通过多次稀释-清洗净化矿浆后,铅矾才能在 CSY 的捕收作用下有效上浮。其研究表明,其中的可溶性金属离子可能对 CSY 体系下铅矾的浮选造成了干扰。本研究将借助于单矿物浮选试验以期查明干扰铅矾上浮的离子种类,为净化浮选体系、完善资源化利用锌浸渣中的铅资源提供科学依据。

1 试验方案

1.1 金属离子种类及试验浓度范围的确定

表 1 为广东某锌冶炼厂浸出湿渣样品中可溶金属离子的含量分析结果。其中样品中可溶于水成分的质量分数为 10%。表 2 为经水洗后样品中主要矿物的含量分析结果。

由以上数据计算,若直接用锌浸渣配置 100 g 浮选矿浆,浮选浓度为 30% 时,需要锌浸渣 40 g,水 60 g,则可计算出矿浆中金属离子浓度(见表 3),可溶金属离子的浓度在 0.0001 ~ 0.1 mol/L 范围内。因此,本研究中金属离子的浓度也确定在该范围内。

表 1 湿渣样品中可溶金属离子含量/%

Table 1 Concentration of soluble metal ions in the sample

Zn ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Pb ²⁺
1.19	0.58	0.40	0.17	0.037	0.033	0.0077	0.0053

表 2 水洗后干渣样品中主要矿物含量/%

Table 2 Concentration of main minerals in the sample (washed by water)

银矿物	方铅矿	铅矾	铅锌复合 氧化物	闪锌矿	单质硫	黄铁矿
微量	0.3	25.0	2.0	1.4	4.5	1.5
赤褐铁矿	石膏	石英	云母	尖晶石	重晶石	其他
黄钾铁矾	硬石膏				水铝石	
8.0	30.0	18.0	2.0	2.0	3.0	2.3

表 3 锌浸渣矿浆中的金属离子浓度

/(mol · L⁻¹)

Table 3 Concentration of metal ions slurry prepared by zinc leaching residual

Zn ²⁺	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Pb ²⁺
0.12	0.097	0.048	0.020	0.010	0.0096	0.0013	0.00017

1.2 单矿物试样及试剂

铅矾样品为合成的 PbSO₄ 分析纯样品。捕收剂 CSY 由长沙矿冶研究院有限责任公司提供。浮选试验用水为一次蒸馏水。用到的试剂为 FeCl₃、FeCl₂、MgCl₂、CaCl₂、ZnSO₄、Pb(NO₃)₂、KCl、NaCl、NaOH 和

HCl,均为分析纯。

1.3 单矿物浮选试验

用实验室 XFG 型挂槽浮选机进行单矿物浮选试验。每次称取铅矾单矿物样品 8.0 g,放入 140 mL 浮选槽中,然后加入 100 mL 事先调制好 pH 值的溶液配制成矿浆,搅拌 5 min 后加入捕收剂,搅拌 4 min 后加入起泡剂 75 g/t,搅拌 2 min 后刮泡,刮泡 4 min。试验完成后,将精矿(泡沫产品)和尾矿(槽内产品)过滤脱水、烘干称重,计算回收率。

2.1 捕收剂 CSY 用量对铅矾可浮性的影响

在自然 pH 值条件下,考察 CSY 用量对铅矾可浮性的影响,试验结果见图 1。

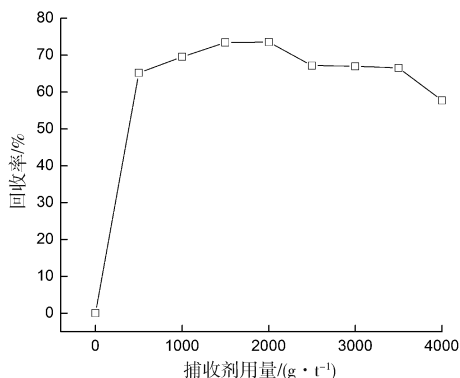


图1 捕收剂用量对铅矾回收率的影响

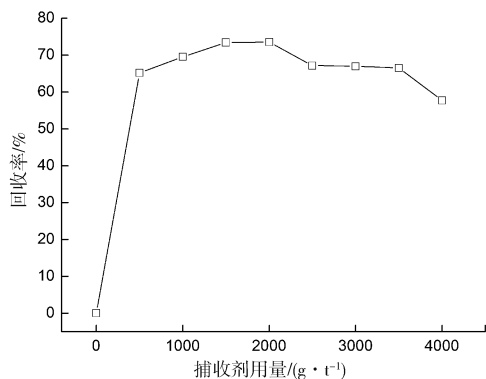
Fig. 1 Effect of dosage of collector on the recovery of anglesite

由图 1 可以看出,不加捕收剂时,铅矾几乎不能上浮。当 CSY 用量达到 500 g/t 时,铅矾回收率即有明显提高。当 CSY 用量为 2000 g/t 时,铅矾回收率达到 73.5% 的最大值。CSY 用量继续增大,铅矾回收率逐渐下降。综合考虑,选择在 CSY 用量为 2000 g/t 的条件下进行后续金属离子的影响试验。

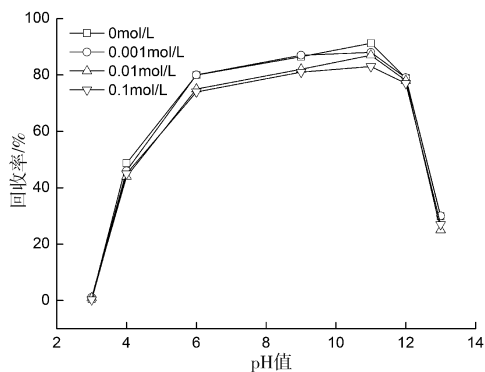
2.2 一价金属离子对铅矾可浮性的影响

在常温,CSY 用量 2000 g/t 的试验条件下考察不同 pH 值时 Na⁺、K⁺ 浓度对铅矾可浮性的影响。试验结果见图 2。

从图 2 可知,不添加金属离子时,pH 值小于 6 时,铅矾回收率随 pH 值的增大而增大,pH 值大于 11 后,铅矾回收率随 pH 值的增大而减小,铅矾在 pH 值 6~11 的范围内都有 80% 以上的回收率,pH 值为 11 时达到最大回收率。Na⁺、K⁺ 离子的加入未影响铅矾可浮性随 pH 值的变化趋势。试验的离子浓度范围内,铅矾在 pH 值为 6~11 区间内的回收率仅有 2%~5% 的下降幅度。



(a) Na⁺ 浓度



(b) 浓度

图2 Na⁺、K⁺ 浓度试验结果

Fig. 2 Results of concentration of Na⁺ and K⁺ on the recovery of anglesite

2.3 二价金属离子对铅矾可浮性的影响

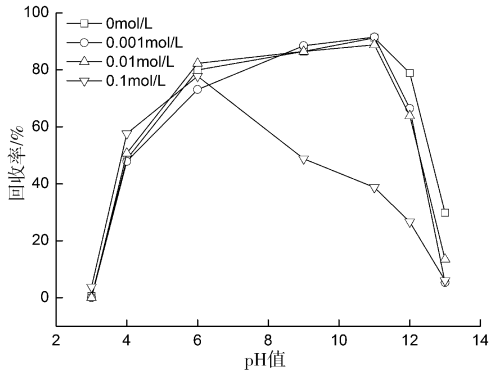
在常温,CSY 用量 2000 g/t 的试验条件下考察不同 pH 值时 Ca²⁺、Mg²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺ 及 Fe²⁺ 浓度对铅矾可浮性的影响。试验结果见图 3。

由图 3(a) 可以发现,Ca²⁺ 浓度为 0.001 和 0.01 mol/L 时,铅矾可浮性随 pH 值的变化趋势未发生改变,但铅矾回收率在试验的 pH 值区间内有 3%~16% 的下降幅度,其中 pH 值大于 11 后的下降幅度较明显。当 Ca²⁺ 达到 0.1 mol/L 时,铅矾的可浮性变化趋势发生了明显的变化,pH 值小于 6 时的可浮性规律与不添加离子时相同,pH 值为 6 时,铅矾的回收率达到了最大值,pH 值大于 6 后,铅矾的可浮性快速下降。

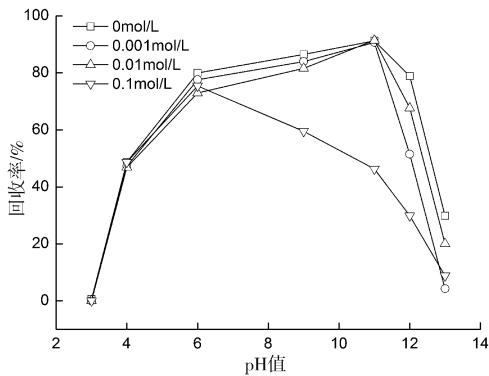
由 3(b) 图可以看出,Mg²⁺ 对铅矾可浮性的影响规律与 Ca²⁺ 相似。Mg²⁺ 浓度为 0.001 和 0.01 mol/L 时不影响铅矾的可浮性变化趋势,在试验的 pH 值区间内铅矾回收率有 2%~19% 的下降幅度,尤其是在 pH 值大于 11 后的下降幅度较大。当 Mg²⁺ 浓度为 0.1 mol/L

时,铅矾的回收率也是在 pH 值为 6 时达到最大值,pH 值大于 6 后,铅矾的可浮性快速下降。

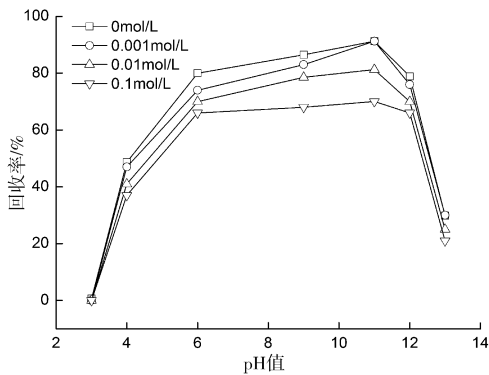
图 3(c)表明, Pb^{2+} 的存在基本没有改变铅矾可浮性随 pH 值的变化趋势,但 Pb^{2+} 的加入使铅矾回收率在 pH 值大于 4 后都有明显下降,且随着 Pb^{2+} 浓度的增加下降幅度增大。当 Pb^{2+} 浓度增大到 0.1 mol/L 时,铅矾最大回收率下降了 20%。



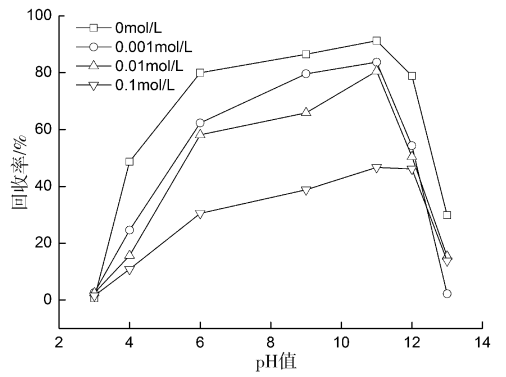
(a) Ca^{2+} 浓度



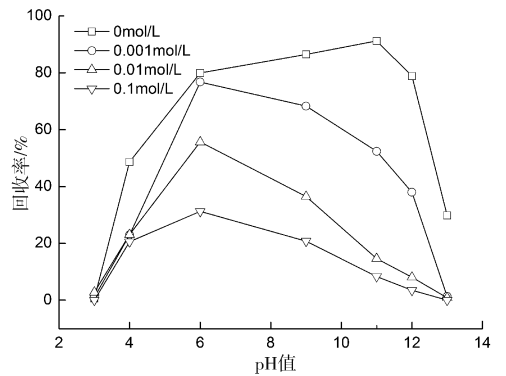
(b) Mg^{2+} 浓度



(c) Pb^{2+} 浓度



(d) Zn^{2+} 浓度



(e) Fe^{2+} 浓度

图 3 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 浓度试验结果

Fig. 3 Results of concentration of Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+}

从图 3(d)可以看出,与 Pb^{2+} 的影响类似, Zn^{2+} 的存在基本未改变铅矾可浮性随 pH 值的变化趋势,但降低了铅矾的回收率。随着 Zn^{2+} 浓度的增大,铅矾回收率的下降幅度明显增大,当 Zn^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,铅矾的最大回收率下降了近 50%。

图 3(e)可以看出,试验范围内 Fe^{2+} 的加入改变了铅矾可浮性随 pH 值的变化趋势,铅矾回收率在 pH 值为 6 时达到最大, pH 值大于 6 后不断下降。随着 Fe^{2+} 浓度的增大,铅矾回收率的也有明显的下降。当 Fe^{2+} 浓度为 0.1 mol/L 时,铅矾的最大回收率下降了 65%。

2.4 三价金属离子对铅矾可浮性的影响

在常温,CSY 用量 2000 g/t 的试验条件下考察不同 pH 值时 Fe^{3+} 浓度对铅矾可浮性的影响。试验结果见图 4。

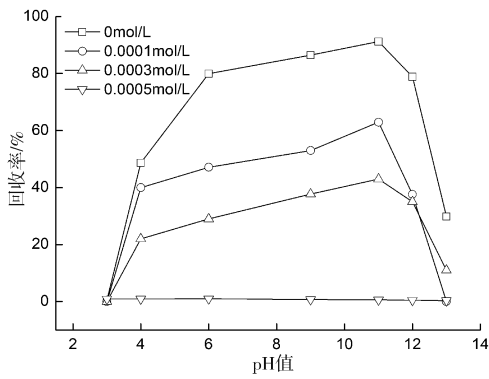


图 4 Fe³⁺ 浓度对铅矾回收率的影响

Fig. 4 Effect of concentration of Fe³⁺ on the recovery of anglesite

表 4 金属离子对铅矾回收率的影响对比

Table 4 Comparison of effect of concentration of metal ions on the recovery of anglesite

离子浓度/(mol · L ⁻¹)	0		0.001		0.01		0.1	
金属离子	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值
Na ⁺			90.86	11	89.56	11	89.03	11
K ⁺			88.25	11	87.14	11	83.43	11
Ca ²⁺			91.49	11	88.76	11	77.79	6
Mg ²⁺	91.23	11	90.46	11	91.41	11	75.41	6
Pb ²⁺			91.25	11	81.22	11	70.03	11
Zn ²⁺			83.69	11	80.53	11	46.68	11
Fe ²⁺			76.77	6	55.69	6	31.23	6

离子浓度/(mol · L ⁻¹)	0		0.0001		0.0003		0.0005	
金属离子	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值	最大回收率/%	pH 值
Fe ³⁺	91.23	11	62.94	11	42.96	11	0	-

CSY 是一种螯合剂类捕收剂,能与除碱金属之外的几乎所以金属离子形成稳定的螯合物,螯合物的稳定性可用稳定常数表示。Fe³⁺相较于其他金属离子与大多数螯合剂都具有高稳定常数,可形成高稳定性的螯合物^[7],因此,本研究中推测 Fe³⁺的存在竞争消耗了大量的 CSY,而导致 CSY 对铅矾捕收能力的快速减弱甚至失效。

以本研究中的锌浸渣样品为例,若直接将锌浸渣制浆成 30% 浓度的矿浆进行浮选,根据表 5 所列数据,结合表 3 中各金属离子的浓度量级可知,一价的 Na⁺ 和 K⁺ 对铅矾的可浮性影响不大;二价的 Mg²⁺、Pb²⁺ 基本无影响, Ca²⁺ 有较明显的影响, Zn²⁺ 和 Fe²⁺ 有显著的影响;三价 Fe³⁺ 对 CSY 体系下铅矾的可浮性有极大的影响。由此可知,此锌浸渣中的 Fe³⁺、Zn²⁺、Fe²⁺ 是主要的干扰离子。

3 结 论

(1) 一价的 Na⁺ 和 K⁺ 对 CSY 体系下铅矾的可浮

性影响不大。从图 4 中可以看出,在 Fe³⁺ 浓度为 10⁻⁴ mol/L 范围内, Fe³⁺ 浓度对铅矾浮选回收率的影响很大, Fe³⁺ 浓度的小幅增大即导致铅矾回收率的大幅下降。当 Fe³⁺ 的浓度达到 0.0005 mol/L 时,铅矾基本已丧失了可浮性。

2.5 金属离子对 CSY 体系下铅矾可浮性的影响对比

表 4 中综合列出了不同金属离子浓度下的铅矾最大回收率及对应的 pH 值。

从表 4 中可以看出,在试验的金属离子浓度范围内三价的 Fe³⁺ 对铅矾可浮性的影响最大,二价离子的 Fe²⁺、Zn²⁺ 和 Pb²⁺ 对铅矾的可浮性也有明显影响,其影响顺序为 Fe²⁺ > Zn²⁺ > Pb²⁺。

性影响不大。

(2) Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 对 CSY 体系下铅矾的可浮性的影响类似,当离子浓度达到 0.1 mol/L 时,铅矾的可浮性变化趋势发生变化,铅矾在 pH 值为 6 时达到了最大回收率,且最大回收率下降; Pb²⁺ 和 Zn²⁺ 浓度达到 0.1 mol/L 时,铅矾的最大回收率大幅降低,且 Zn²⁺ 的影响程度要大于 Pb²⁺; Fe²⁺ 的加入改变了 CSY 体系下铅矾可浮性变化趋势,铅矾最大回收率在 pH 值为 6 时达到,且 Fe²⁺ 对铅矾最大回收率的影响大于 Zn²⁺。

(3) 三价 Fe³⁺ 的存在严重影响 CSY 体系下铅矾可浮性,当 Fe³⁺ 的浓度达到 0.0005 mol/L 时,铅矾基本已失去了可浮性。

(4) 结合实例,对于广东某锌冶炼厂产出的锌浸渣,其中的 Fe³⁺、Zn²⁺ 和 Fe²⁺ 是主要的干扰离子,将对 CSY 体系下铅矾的浮选产生不利影响。

参考文献:

[1] 张丽军,严志明,罗仙平,等. 从锌湿法冶炼酸浸渣中综

合回收铅锌银[J]. 四川有色金属,2008(03):13-16.
 [2] Rashchi F, Dashti A, Arabpour-Yazdi M, et al. Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 205-212.
 [3] 赵景云, 朱建光. BHA 浮选硫酸铅试验[J]. 有色金属: 选矿部分, 1992(01): 26-29.
 [4] 赵景云, 朱建光. 水杨羟肟酸浮选菱锌矿和硫酸铅试验

[J]. 有色金属, 1991(04): 27-32.
 [5] 周亮, 张芹, 王永龙, 等. 羟肟酸(钠)体系中微细粒赤铁矿的浮选行为[J]. 金属矿山, 2014(04): 87-90.
 [6] 姚伟, 李茂林, 孙肇淑, 等. 从广东某冶炼厂铅银渣中回收铅[J]. 金属矿山, 2015(12): 165-168.
 [7] 吴卫国, 孙传尧, 朱永楷. 有机螯合剂对活化石英的抑制及其作用机理[J]. 金属矿山, 2007(02): 33-37.

Investigation on Influence of Metal Ions on the Flotability of Anglesite in CSY System

Cui Rui¹, Li Maolin², Zhang Tao¹

(1. College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan, Hubei, China; 2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: According to the fact of recovery of anglesite from the zinc leaching residual, the influence of metal ions on the flotation behavior of anglesite in CSY system was investigated by the monomineral flotation tests. The results showed that the existence of a small amount of Fe³⁺ can strongly inhibit the float of anglesite in the CSY system, and the ions of Fe²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ also have distinctly adverse effects upon the recovery of anglesite. The influence is behaved in the order of Fe²⁺ > Zn²⁺ > Pb²⁺. For the instance of zinc leaching residual in a zinc smelter in Guangdong Province, the containing ions of Fe³⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ are speculated to be the main interference ions, which would lead to adverse effects on flotation recovery of anglesite.

Keywords: Zinc leaching residual; Anglesite; Metal ions; CSY; Flotation

(上接 74 页)

选厂细泥锡石进行回收,得到了锡品位 6.18%,锡作业回收率 68.88% 的锡精矿,取得了较好的技术指标。

(2) 悬振锥面选矿机对 +0.019 mm 以上级别粒级回收率在 83.96% ~ 90.67% 之间, -0.019+0.010 mm 级别粒级回收率为 32.41%, -0.010 mm 级别粒级回收率为 16.26%, 说明悬振锥面选矿机对细泥锡石回收效果良好。

(3) 研究结果表明,悬振锥面选矿机的运行稳定、可靠,替代矿泥摇床的技术可行,且技术指标较好,为工业回收巴里细粒级锡石提供了一种新的技术途径。

参考文献:

[1] 仇云华, 许志安, 罗崇文. 云锡某锡尾矿锡铁综合回收选矿工艺研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2011(4): 38-42.
 [2] 张福良, 殷腾飞, 周楠. 全球锡矿资源开发利用现状及思考[J]. 现在矿业, 2014, 538(2): 1-5.
 [3] 叶国华, 童雄, 路路. 从锡尾矿中回收有价金属的进展及相关建议[J]. 金属矿山, 2010(6): 9-15.
 [4] 王雅静, 张宗华. 锡石-多金属硫化矿尾矿综合回收试验[J]. 中国矿业, 2005, 14(11): 38-41.
 [5] 任浏祯, 覃文庆, 何小娟, 等. 从锡石-多金属硫化矿尾矿中回收锡的浮选研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(1): 44-47.
 [6] 徐会华, 郭业东, 韦新彦. 锌硫分离尾矿回收锡的磁选研究[J]. 矿产综合利用, 2015(6): 57-61.

Experimental Study on Beneficiation of Cassiterite Recovering from the Fine Mud

Liu Yan, Huo Xixiao

(Guangxi Gaofeng Mining Limited Liability Company, Nandan, Guangxi, China)

Abstract: The fine mud in Bali concentrator contains 1% of cassiterite, accounting for 8%, among which the yield of the particle size -0.074 mm is >70%. When the process of flotation-gravity separation is adopted, the recovery is low. To improve the beneficiation index, the suspension vibration cone concentrator is adopted to recover cassiterite, obtaining the cassiterite concentrate with the grade of 6.18% and recovery of 68.88%, which provides a new way for the fine cassiterite in Bali.

Keywords: Slime cassiterite; Hang and vibrate of cone concentrator; Enrichment ratio; Gravity concentration