

脆硫锑铅矿与方铅矿浮选分离的研究

王磊

(内蒙古太平矿业有限公司, 内蒙古 巴彦淖尔 015308)

摘要:脆硫锑铅矿和方铅矿常常由于选矿分离较困难而作为混合精矿进行冶炼,从而造成较高的冶炼成本。为了实现二者的选矿分离,本文首先通过单矿物实验探索以乙硫氮和丁铵黑药作捕收剂,不同的矿浆条件下脆硫锑铅矿与方铅矿浮选行为的差异。然后通过实际矿石条件实验和全流程开路实验,进一步验证两者分离的实际条件。结果表明:丁铵黑药对脆硫锑铅矿和方铅矿都具有良好的捕收性能,而乙硫氮在高碱性条件下能够将二者有效的分离。红外光谱分析表明:乙硫氮在方铅矿和脆硫锑铅矿的表面都发生了化学吸附,但是乙硫氮对方铅矿的吸附能力更强,吸附产物更牢固。

关键词:乙硫氮;丁铵黑药;高碱性;化学吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.013

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)02-0053-05

我国以脆硫锑铅矿为主要矿物的矿床较少,所以,关于脆硫锑铅矿的浮选研究也很少。在实际生产中,脆硫锑铅矿和方铅矿以混合精矿的形式直接送到冶炼厂进行铅、锑分离,能耗高,不符合节约型社会的要求,经济效益低。1989年,Thomas^[1]和Forssberg^[2]对脆硫锑铅矿的浮选行为及特性进行了研究,当铅的品位较高时,脆硫锑铅矿的浮选行为与方铅矿和辉锑矿相比更像方铅矿。本文主要考察脆硫锑铅矿和方铅矿在丁铵黑药和乙硫氮为捕收剂时的浮选行为,研究在不同矿浆pH值条件下,二者可浮性的差异。然后通过实际矿浮选试验和全流程开路实验,确定实现二者分离的最优药剂制度和流程。

1 矿样、药剂及试验方法

1.1 样品与试剂

脆硫锑铅矿和方铅矿试样来源于西藏某选厂。矿样首先经过手选除去杂质,破碎,锤碎后经过陶瓷磨罐磨矿,所得的矿经过干式筛分至-0.074+0.038 mm,用玻璃瓶密封保存备用。经化学分析,脆硫锑铅矿和方铅矿的纯度分别为95.7%和95%。试验所选药剂除了起泡剂松油醇为工业纯之外,其他药剂均为分析纯。

1.2 浮选试验

单矿物浮选试验在40 mL XFG型挂槽式浮选

机中进行,每次用电子天平精确称取2 g矿物,浮选机转速为1600 r/min,加入35 mL蒸馏水,调浆1 min后根据试验要求,按照图1依次加入pH值调整剂(2 min)、捕收剂(2 min)、起泡剂(1 min)。浮选时间为3 min。然后将泡沫产品和槽中产品分别进行过滤、烘干并称重,依据式(1)计算浮选回收率。

$$R = \frac{M_1}{M_2 + M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_1 、 M_2 分别为泡沫产品和槽中产品的质量。纯矿物浮选试验流程见图1。其中,pH值调整剂用氧化钙,捕收剂用乙硫氮,起泡剂用2[#]油。

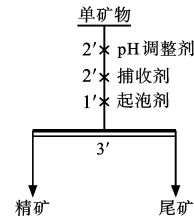


图1 纯矿物浮选试验流程

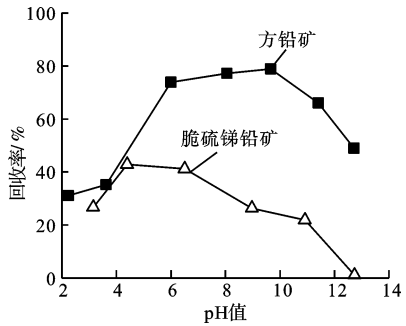
Fig. 1 The test process of purified ore flotation

2 结果和讨论

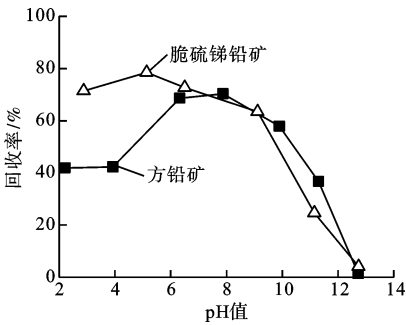
2.1 pH值对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选行为的影响

pH值对方铅矿和脆硫锑矿浮选行为的影响见图2,由图2可知,在乙硫氮为捕收剂(其用量6×

10^{-5} mol/L)时,pH 值对方铅矿和脆硫锑铅矿的浮选回收率有很大的影响。在整个 pH 值区间内,方铅矿的回收率都高于脆硫锑铅矿。在 pH 值为 6~11 时,方铅矿回收率都高于 70%。且在 pH 值为 9.8 时,回收率达到 81%。但是当 pH 值>11 或 pH 值<6 时,回收率有所下降。在丁铵黑药为捕收剂(其用量为 7×10^{-5} mol/L)时,pH 值对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选的影响不如乙硫氮为捕收剂时的影响大。丁铵黑药作捕收剂时,方铅矿和脆硫锑铅矿的回收率都随着 pH 值的上升而上升,且分别在 pH 值为 5.6 和 8.2 时达到最大值 71% 和 79%。在 pH 值为 2~6 时,脆硫锑铅矿和方铅矿的回收率相差较大,且在 pH 值为 4 时二者差别高达 38%,然后二者的回收率随着 pH 值升高而下降且在 pH 值为 13 时回收率几乎为零^[3]。



a 乙硫氮为捕收剂



b 丁铵黑药为捕收剂

图2 pH 值对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the flotation recovery of galena and jamesonite

2.2 乙硫氮用量对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选行为的影响

在捕收剂为乙硫氮,pH 值为 9.8 时,其用量对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选行为的影响见图 3,从图 3 可以看出,随着乙硫氮用量的增加,方铅矿的回收率迅速上升直到乙硫氮浓度为 0.6×10^{-4} mol/L 时达到稳定值^[4]。而脆硫锑铅矿的回收率上升较为缓慢,一直处于较低水平。

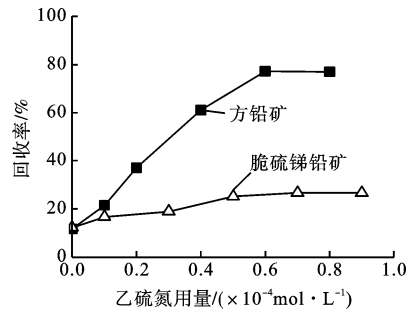


图3 乙硫氮用量试验结果

Fig. 3 Results of dosage of diethyldithiocarbamate

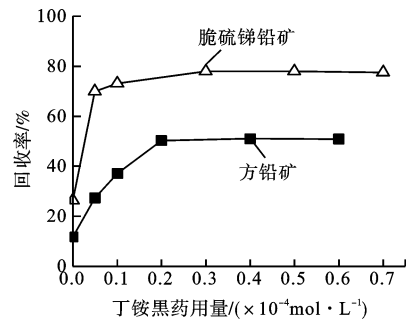


图4 丁铵黑药用量试验结果

Fig. 4 Results of dosage of butylamine dithiophosphate

2.3 丁铵黑药用量对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选行为的影响

在丁铵黑药为捕收剂,初始 pH 值为 4.5 时,其用量对方铅矿和脆硫锑铅矿浮选行为的影响见图 4。从图 4 中可以看出,随着丁铵黑药用量的增加,方铅矿和脆硫锑铅矿的浮选回收率逐渐增加。当丁铵黑药用量分别增加到 2×10^{-5} mol/L 和 5×10^{-6} mol/L 时,方铅矿和脆硫锑铅矿的回收率达到最大值,分别为 50% 和 80%。由此可见,在初始 pH 值为 4.5 时,丁铵黑药对脆硫锑铅矿的捕收效果更好。

3 方铅矿和脆硫锑铅矿混合精矿浮选分离试验

活性炭用量为 2 kg/t,次氯酸钙用量为 500 g/t,第一道粗选采用 5g/t 的煤油做捕收剂进行脱碳,起泡剂的用量定为 30 g/t,并按照图 5 试验流程依次进行了硫化钠、石灰和乙硫氮的用量试验。

3.1 Na₂S 用量对混合精矿分离的影响

Na₂S 用量对混合精矿分离的影响见图 6,由图 6 可知,随着硫化钠用量的增加,脆硫锑铅矿的浮选回收率迅速降低。硫化钠用量为 600 g/t 时,脆硫锑铅矿的浮选回收率为 24%;当硫化钠用量为 1 kg/t 时,脆硫锑铅矿的浮选回收率只有 7%。说明硫化钠用量对脆硫锑铅矿的脱药效果十分明显。同时铅

精矿中铅的品位得到提升。但是当 Na_2S 用量超过 1 kg/t 时,则表现出对方铅矿的抑制作用,使得铅精矿中铅的品位有所下降,因此该试验选定 1 kg/t 作为硫化钠的最佳用量。

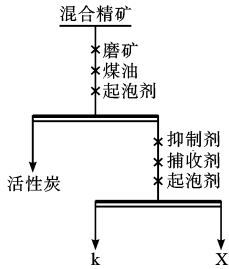


图5 硫化钠、石灰和乙硫氮用量试验流程

Fig.5 The test process of dosage of sodium sulfide, lime and diethyldithiocarbamate

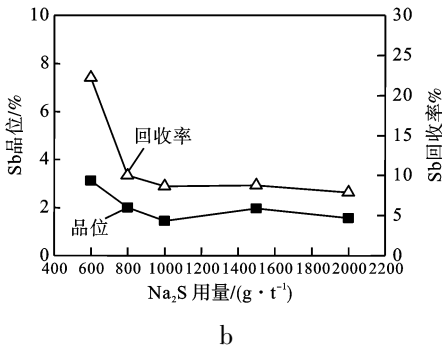
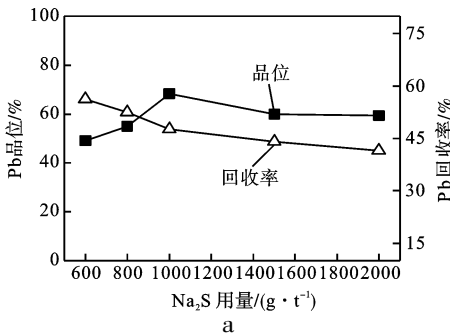


图6 Na_2S 用量试验结果

Fig.6 Results of dosage of Na_2S

3.2 CaO 用量条件试验

CaO 用量对混合精矿分离的影响见图7,由图7可以看出,随着石灰用量的增大,铅的品位有所上升,但铅的回收率却在下降。这表明石灰对方铅矿的浮选造成了一定程度的抑制。与此同时,方铅矿精矿中的锑的品位和回收率都急剧下降。当石灰用量增大到 40 kg/t 时,铅精矿中锑的品位和回收率都达到最低值。此时,虽然铅回收率略有下降,但品位由原来的 58% 上升到了 68% 。综合考虑铅精矿中铅的回收与锑的抑制,取石灰用量 40 kg/t 作为较佳用量。

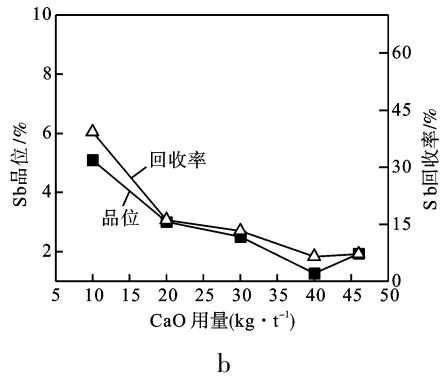
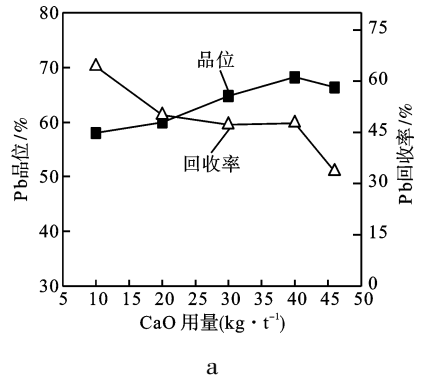


图7 CaO 用量试验结果

Fig.7 Results of dosage of CaO

3.3 乙硫氮用量条件试验

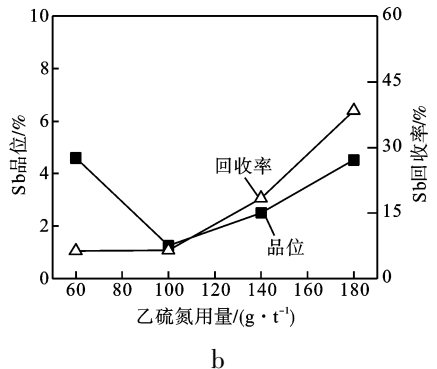
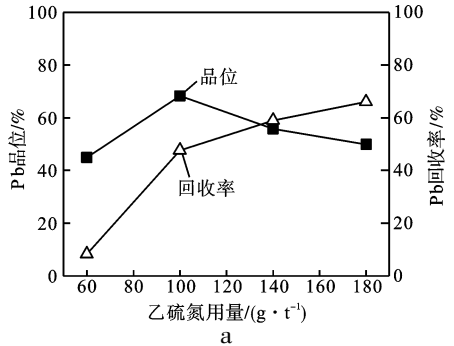


图8 乙硫氮用量试验结果

Fig.8 Results of dosage of diethyldithiocarbamate

乙硫氮用量以混合精矿分离的影响见 8, 由图 8 可知, 铅精矿中铅的品位随着乙硫氮用量的增加而先增后减, 在乙硫氮用量为 100 g/t 时达到最大值 70%。同时, 铅的回收率随着乙硫氮用量的增加而逐渐增加, 但是增幅越来越小。由图 3~7 可知, 当乙硫氮用量由 60 g/t 增加到 100 g/t 时, 铅精矿中的锑的品位和回收率都呈下降趋势。在乙硫氮用量为 100 g/t 时达到 1% 左右。随着乙硫氮用量继续增大, 锑的品位和回收率都逐步上升, 乙硫氮的选择性越来越差。因此该试验选用 100 g/t 作为乙硫氮的最佳用量。

3.4 全流程开路试验

根据铅锑混合精矿的特点, 条件试验采用了抑锑浮铅的优先浮选流程。用氧化钙作为 pH 值调整剂和脆硫锑铅矿的抑制剂, 采用硫化钠和活性炭共同作为原粗精矿的脱药剂。通过方铅矿和脆硫锑铅矿混合精矿浮选分离的条件试验, 确定了氧化钙、硫化钠和乙硫氮的较佳用量分别为 40 kg/t、1 kg/t 和 100 g/t。

在条件试验的基础上进行了全流程开路试验, 流程见图 9, 开路试验结果见表 1。由表 1 知, 对给矿品位为铅 45.71%、锑 5.86% 的铅锑混合精矿, 经开路试验获得的铅精矿含铅 72.09%, 回收率为 55.62%; 锑精矿含锑 10.89%, 含铅 40.84%, 回收率分别为 85.30% 和 41.01%。

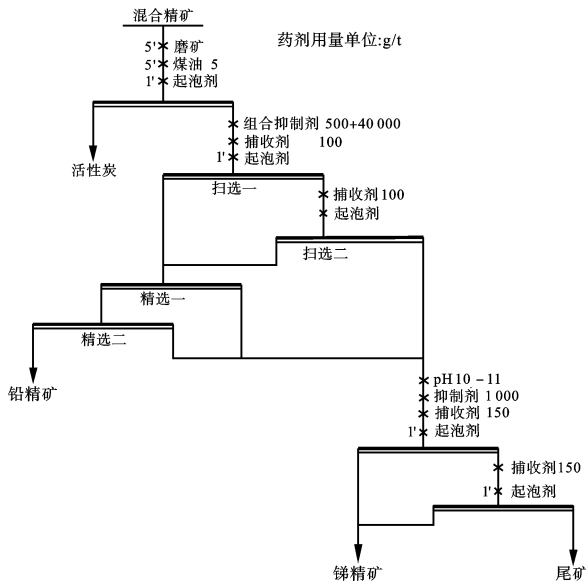


图 9 全流程试验流程

Fig. 9 The test flowsheet of the full process

表 1 全流程精选试验结果

Table 1 Cleaning test results of the full process

产品名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
		Pb	Sb	Fe	Pb	Sb	Fe
铅精矿	35.27	72.09	1.30	0.84	55.62	7.82	7.64
锑精矿	45.90	40.84	10.89	6.37	41.01	85.30	75.45
尾矿	18.83	8.17	2.14	3.48	3.37	6.88	16.91
给矿(混合精矿)	100.00	45.71	5.86	3.88	100.00	100.00	100.00

4 乙硫氮与方铅矿和脆硫锑铅矿作用的红外光谱分析

乙硫氮及其与方铅矿和脆硫锑铅矿相互作用的红外光谱见图 10。

图 10(a) 为乙硫氮的红外光谱, 图中 3362.22 cm^{-1} 和 3253.40 cm^{-1} 为 OH 的伸缩振动吸收峰, 来自于乙硫氮分子中结晶的水分子; 2978.34 cm^{-1} 和 2869.52 cm^{-1} 分别对应于 CH_3 的不对称和对称伸缩振动, 2926 cm^{-1} 对应于 CH_2 的对称伸缩振动。由于 C=S 具有很宽的吸收波数范围, 当 N 原子与 C=S 相连时, 在 700-1500 范围内, 出现了很多较强的红外特征吸收峰。由于振动的叠加, 所表现出来的红外特征吸收峰往往是几个振动共同的结果。据严凤霞等人报道^[5], N-C=S 基团的红外特征吸收峰大致在 1523 cm^{-1} 、1396 cm^{-1} 、1283 cm^{-1} 、1064 cm^{-1} 、1102 cm^{-1} 、835 cm^{-1} 、775 cm^{-1} 位置附近出现。

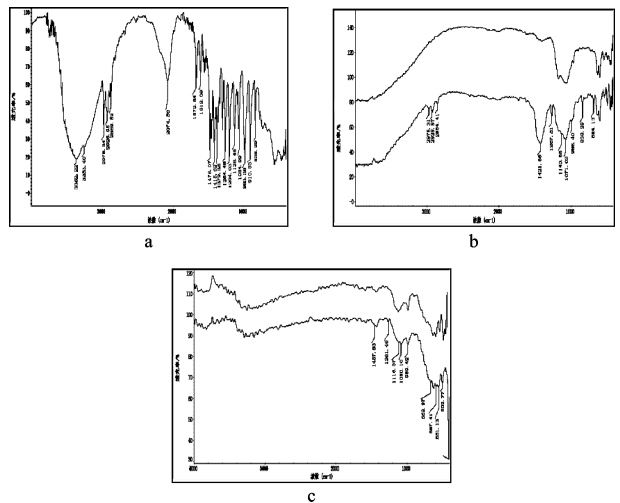


图 10 红外光谱分析

Fig. 10 The infrared spectrum analysis

图 10(b) 为方铅矿及乙硫氮和方铅矿作用后的红外光谱, 图中 2975.31 cm^{-1} 和 2854.41 cm^{-1} 分别

对应于 CH_3 的不对称和对称伸缩振动, 2929.97 cm^{-1} 对应于 CH_2 的对称伸缩振动。与乙硫氮作用后, 矿物表面在 1421.66 cm^{-1} 、1267.21 cm^{-1} 、1140.55 cm^{-1} 、1071.03 cm^{-1} 、986.40 cm^{-1} 、838.29 cm^{-1} 、684.13 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰, 说明乙硫氮在方铅矿表面产生了化学吸附, 并生成了 PbD_2 。据苏建芳研究^[6]当乙硫氮在方铅矿表面形成 PbD_2 (二乙基二硫代氨基甲酸铅) 时, 其红外特征吸收峰为 1460 cm^{-1} 、1421 cm^{-1} 、1398 cm^{-1} 、1351 cm^{-1} 、1320 cm^{-1} 、1270 cm^{-1} 、1248 cm^{-1} 、1200 cm^{-1} 、1138 cm^{-1} 、1088 cm^{-1} 、1071 cm^{-1} 、981 cm^{-1} 、900 cm^{-1} 、839 cm^{-1} 、775 cm^{-1} , 与本实验观测的 PbD_2 (二乙基二硫代氨基甲酸铅) 的红外特征吸收峰吻合的很好。

图 10(c) 为脆硫锑铅矿及乙硫氮和脆硫锑铅矿作用后的红外光谱, 图中 989.42 cm^{-1} 、502.77 cm^{-1} 和 662.97 cm^{-1} 是脆硫锑铅矿的特征峰。1457.93 cm^{-1} 对应 CH_2 的剪式振动和 CH_3 的反对称变形振动; 1080 cm^{-1} 对应着 C-S 的伸缩振动; 1116.37 cm^{-1} 为 C-N 的伸缩振动, 1261.46 cm^{-1} 对应着 N-C=S 的伸缩振动。由此可以说明乙硫氮在脆硫锑铅矿表面发生了吸附。而且从图中还可以看出, 脆硫锑铅矿的特征峰发生了偏移, 乙硫氮的官能团所对应的特征峰不明显, 而且在 551.13 cm^{-1} 和 409.07 cm^{-1} 处产生了新的特征峰, 因为乙硫氮在脆硫锑铅矿发生化学吸附生成 PbD_2 , 但是 PbD_2 在脆硫锑铅矿表面吸附不牢固, 导致红外光谱所显示的特征峰不明显。这与余润兰等人^[7]的分析结果相一致。

5 结 论

(1) 乙硫氮对方铅矿的捕收能力和选择性优于脆硫锑铅矿, 而且碱性环境更有利于两者的分离。丁铵黑药仅对脆硫锑铅矿具有很好的捕收效果。

(2) 用硫化钠对铅锑混合精矿进行脱药, 加入石灰调整矿浆的 pH 值, 并加入次氯酸钙, 可以很好的抑制脆硫锑铅矿和黄铁矿, 实现方铅矿的优先浮选。

(3) 红外光谱研究表明乙硫氮在方铅矿和脆硫锑铅矿的表面都发生了化学吸附并生成疏水性物质 PbD_2 (二乙基二硫代氨基甲酸铅), 但是对方铅矿吸附能力更强。

参考文献:

- [1] T. Lager. 锑矿石的浮选特性[J]. 矿物加工工程, 1989, 2(3): 321-336.
- [2] T. Forssbery. 含锑矿石的选矿研究现状[J]. 国外金属矿选矿, 1990(8): 27-31.
- [3] 王军. 铅锑锌铁多金属硫化矿浮选分离与细菌浸出的基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2004. 29.
- [4] 方振鹏, 戴晶平, 胡岳华, 等. 捕收剂对铅锌硫化矿浮选的影响及在矿浆中的浓度分布[J]. 有色金属: 选矿部分, 2004(5): 46-50.
- [5] 严凤霞. 现代光学仪器分析选论[M]. 上海: 华东师范大学出版社, 1992. 92-99.
- [6] 苏建芳. 异极性巯基浮选捕收剂在方铅矿表面的吸附行为及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012. 42.
- [7] 余润兰, 邱冠周等. 光谱电化学研究乙硫氮与脆硫锑铅矿的作用机制[J]. 矿冶工程, 2006, 2(1): 29-32.

Research on Flotation Separation of Jamesonite and Galena

Wang Lei

(Inner Mongolia Pacific Mining Co., Ltd., Bayannur, Inner Mongolia, China)

Abstract: Due to the difficulty to separate jamesonite and galena by flotation, it is the often case to melt the bulk concentrate, which often causes high smelting cost. To separate the two minerals efficiently, flotation behavior of jamesonite and galena was investigated with sodium diethyldithiocarbamate (DDTC) and ammonium dibutyl dithiophosphate (ADDP) as collectors respectively under different pulp condition. Then conditional tests of real ore and whole process open-circuit test were carried out to further confirm the actual separation conditions of the two minerals. It was shown that ammonium dibutyl dithiophosphate has good collecting performance both on galena and jamesonite. But DDTC has better selectivity and collecting ability on galena than on jamesonite in high alkaline environment. Infrared spectroscopic analysis showed that chemical adsorption of DDTC took place on the surfaces of both galena and jamesonite. But the adsorption on galena is stronger and adsorption product is more stable.

Keywords: DDTC; ADDP; High alkaline; Chemical adsorption