



微细粒嵌布独立银矿石的活性炭吸附浮选

王伊杰^{1,2}, 文书明^{1,2}, 刘殿文^{1,2}, 刘丹^{1,2}, 崔传发^{1,2}

(1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明 650093;

2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093)

摘要: 以鲁甸微细粒独立银矿石为研究对象, 采用岩矿鉴定、化学分析及X射线衍射分析(XRD)对原矿的矿物学性质进行研究。并采用活性炭吸附浮选法对银矿物进行回收。采用扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)对活性炭吸附浮选的机理进行分析。结果表明: 开路试验中银精矿产率由3.19%降低到1.03%, 银品位由1485.37 g/t升高到4736.52 g/t。通过闭路试验可以获得银品位为4116.73 g/t, 银精矿回收率为54.83%。

关键词: 独立银矿; 活性炭; 吸附浮选; 机理

中图分类号: TD 953

文献标志码: A

世界上的独立银矿资源有限, 在成矿过程中, 银常与铜、铅、锌等有色金属伴生或者共生, 有的以类质同象的方式进入其他矿物晶体中^[1-3]。金矿中也经常伴生有银, 当银含量较大时, 就形成了银金矿^[4-5]。目前, 伴生或者共生的银是主要的银资源^[6-8], 并且主要是作为金、铜、铅、锌等冶炼过程中的副产品出现^[9-10]。LIANG等^[11]通过氧压酸浸从低品位含银复杂硫化矿中回收银, GUO等^[12]研究了氰化物对含金银共生黄铁矿浮选的影响, XIANG等^[13]研究了锌阳极泥中铅矿物和银矿物与黄药的作用, 以期用黄药浮选回收其中的铅和银。

独立银矿床是近几十年来新发现的矿床类型, 目前对其中银的矿物学等方面的研究相对薄弱, 陆薇宇等^[14]对广西某独立银矿的工艺矿物学进行研究, 查明银在矿石中的赋存状态及嵌布特性。独立银矿床中的银主要以银的独立矿物形式存在, 主要包括银的复杂硫酸盐、硫化物、自然元素、金属互化物、硒化物及卤化物等。矿石组成复杂, 银矿物种类多, 品位低, 嵌布粒度细, 伴生的有色金属含量极低, 而且氧化严重。有的银矿物包裹于这些有色金属矿物中, 甚至以微细粒包裹于脉石矿物中。所以, 独立银矿的回收难度大。独立银矿含银品位低, 伴生的有色金属又没有回收价值, 直接冶金处理是没有经济效益的。同时, 银的湿

法冶金方法主要有氰化浸出、硫脲浸出、氯盐浸出、硫代硫酸盐浸出等^[15-16], 但银的浸出特性差, 导致浸出率低, 无论采用哪种方法, 都需要强化措施。因此, 通过选矿方法获得银精矿后, 再用冶金方法处理, 从技术和经济上都是可行的。

通过选矿回收独立银矿, 尽管在药剂制度和流程结构方面都有所加强, 但是银精矿的品位和回收率还是很低。已有的研究表明^[17-20], 活性炭的吸附特性在矿业及废水处理中得到了广泛的应用, 并取得了令人满意的效果。本文作者将活性炭应用于微细粒独立银矿的浮选中, 证实活性炭在提高银精矿品位和降低银精矿产率方面的作用, 并对活性炭的作用机理进行探讨。

1 实验

1.1 矿样

矿样取自中国鲁甸县。经过岩矿鉴定, 原矿中主要矿物是方解石、白云石、褐铁矿。银矿物主要包括硫锑铜银矿、硫铜银矿、辉铜银矿、自然银、辉银矿、银黝铜矿、深红银矿、淡红银矿等。银矿物的嵌布粒度较细, 65%以上粒度小于0.038 mm。对原矿进行了

基金项目: 国家科技支撑计划资助项目(2012BAB10B09)

收稿日期: 2015-04-08; 修订日期: 2015-11-30

通信作者: 文书明, 教授, 博士; 电话: 0871-65140955; E-mail: shmw@126.com

化学分析、铅物相分析及 XRD 分析, 分析结果分别如表 1、表 2 及图 1 所示。

表 1 原矿化学组成

| Ag ¹⁾ | Cu | Pb | Zn | Fe |
|------------------|------|-------|------|------------------|
| 108.27 | 0.09 | 0.27 | 0.18 | 7.38 |
| Mn | S | CaO | MgO | SiO ₂ |
| 1.01 | 0.02 | 43.02 | 4.22 | 1.17 |

1) g/t.

表 2 铅物相分析结果

| Component | Sulfate | Carbonate | Sulfide | Total lead |
|--------------|---------|-----------|---------|------------|
| Content | 0.16 | 0.09 | <0.05 | 0.25 |
| Distribution | 64.00 | 36.00 | — | 100.00 |

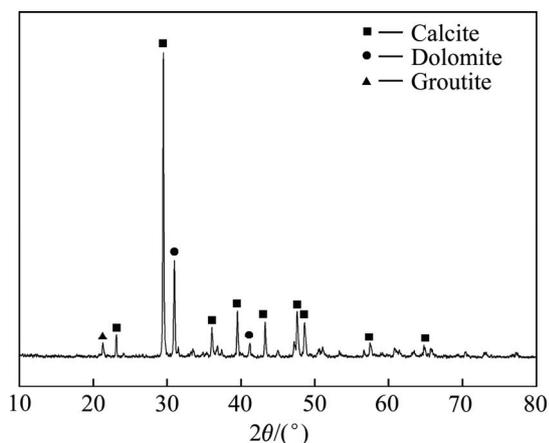


图 1 原矿 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of raw ore

原矿化学组成分析结果表明, 有价元素 Ag 的品位为 108.27 g/t, 是唯一有价值回收的元素, Cu、Pb、Zn 的含量较低。S 的含量为 0.02%(质量分数, 下同), 说明矿石中硫化物较少。其中脉石 SiO₂ 的含量仅为 1.17%, 但是 CaO 和 MgO 的总含量却高达 47.24%。

从表 2 可以看出, 铅矿物都是以氧化矿的形式存在, 并且较易浮选的碳酸铅只占 36%, 所以作为银载体的铅矿物难以浮选回收。

XRD 分析结果表明, 矿石中主要的矿物是方解石和白云石, 这与化学分析中 CaO 和 MgO 的含量较高

一致。在其他银矿相关的文献报道中, 脉石矿物一般都是石英, 而该矿样中是碱性脉石。

1.2 样品表征与试剂

试验样品中矿物组成分析采用日本 Rigaku 公司生产的 D/Max 2200 X 型射线衍射分析仪, 精矿的微观结构表征采用荷兰 Philips 公司生产的 XL30ESEM-TM 型场发射环境扫描电子显微镜, 能谱分析采用 EDAX 公司生产的 GENESIS 型能谱仪。

试验中所用到的试剂活性炭和硫酸铜为分析纯, 活性炭为木质粉状活性炭; 硫化钠、丁铵黑药和异戊基黄药为工业品级。

2 结果与讨论

2.1 常规浮选试验

采用硫化钠为硫化剂, 硫酸铜为活化剂, 异戊基黄药和丁铵黑药为捕收剂进行浮选试验。在前期条件试验的基础上确定最佳的磨矿细度、硫化钠用量、硫酸铜用量、异戊基黄药用量和丁铵黑药用量, 并且探索粗扫选次数及精选次数, 确定每段选别作业的浮选时间。最终确定常规浮选的药剂制度和试验流程如图 2 所示, 试验结果如表 3 所列。

由表 3 可以看出, 虽然药剂制度得到了优化, 并且经过 3 次粗选, 2 次精选, 但是得到的银精矿的品位依旧只有 1485.37 g/t, 品位较低, 达不到银精矿的标准。这可能是由于银矿物嵌布粒度较细, 并且载体矿物较少。

2.2 活性炭吸附浮选试验

原矿中银矿物的嵌布粒度较细, 作为载体的矿物含量较少, 导致在浮选的过程中银矿物不能上浮。经过两次精选, 银精矿的品位依旧很低。结果表明, 如果增加精选次数, 品位升高不明显, 且回收率进一步降低。因此, 在图 2 所示试验流程的基础上, 在磨机中加入 1500 g/t 的活性炭, 用以吸附微细粒银矿物, 考查活性炭对银浮选的影响。试验结果如表 4 所列。

从表 4 可以看出, 活性炭的加入有效地改善了银的浮选指标。对比表 3 可知, 加入活性炭后, 精矿的产率由 3.19% 降低到 1.03%, 品位由 1485.37 g/t 升高到 4736.52 g/t, 回收率变化不大。活性炭在浮选过程中起到了积极的作用。

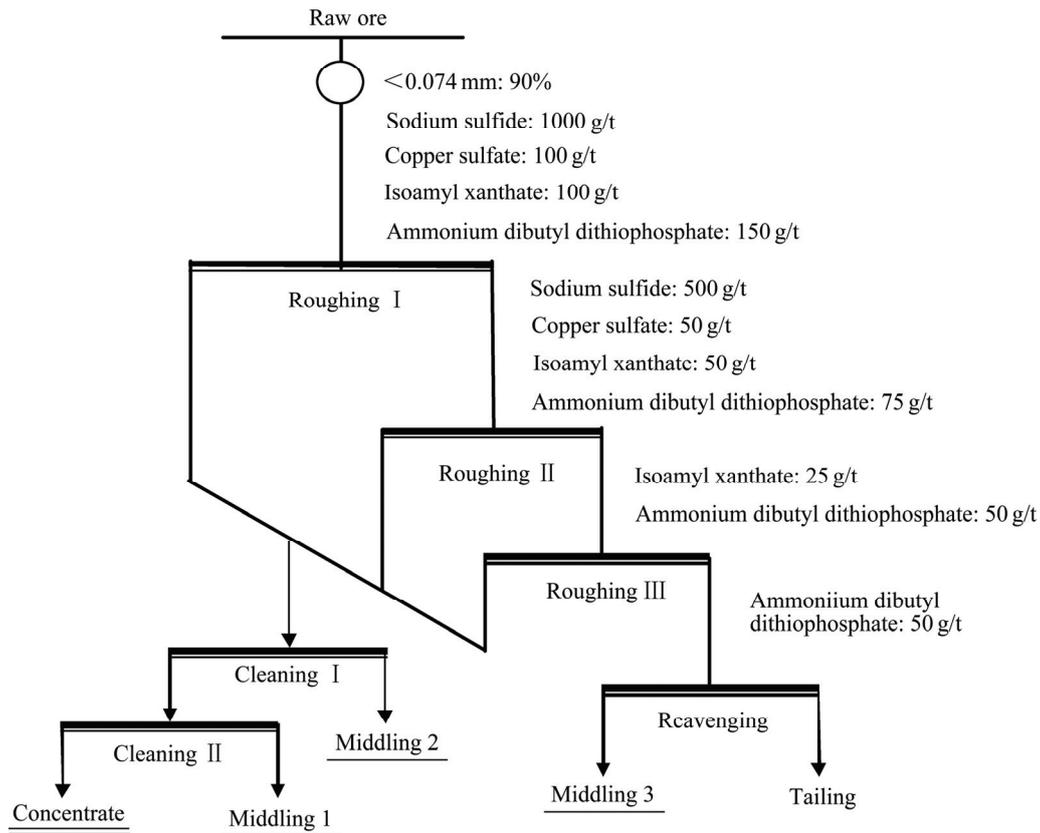


图 2 常规浮选试验流程

Fig. 2 Flow sheet of conventional flotation

表 3 常规浮选试验结果

Table 3 Results of conventional flotation

| Product | Yield/% | | Ag grade/(g·t ⁻¹) | | Ag recovery rate/% | |
|-------------|------------|------------|-------------------------------|------------|--------------------|------------|
| | Individual | Cumulative | Individual | Cumulative | Individual | Cumulative |
| Concentrate | 3.19 | | 1485.37 | | 43.90 | |
| Middling 1 | 5.75 | 8.93 | 203.42 | 660.58 | 10.85 | 54.74 |
| Middling 2 | 11.77 | 20.70 | 87.51 | 334.80 | 9.55 | 64.30 |
| Middling 3 | 2.31 | 23.01 | 121.06 | 313.36 | 2.59 | 66.89 |
| Tailings | 76.99 | 100.00 | 46.37 | 107.81 | 33.11 | 100.00 |
| Raw ore | 100.00 | | 107.81 | | 100.00 | |

表 4 活性炭吸附浮选试验结果

Table 4 Results of activated carbon adsorption flotation

| Product | Yield/% | | Ag grade/(g·t ⁻¹) | | Ag recovery rate /% | |
|-------------|------------|------------|-------------------------------|------------|---------------------|------------|
| | Individual | Cumulative | Individual | Cumulative | Individual | Cumulative |
| Concentrate | 1.03 | | 4736.52 | | 44.99 | |
| Middling 1 | 3.95 | 4.99 | 224.51 | 1159.84 | 8.16 | 53.15 |
| Middling 2 | 9.45 | 14.43 | 102.83 | 468.10 | 8.92 | 62.07 |
| Middling 3 | 0.83 | 15.26 | 187.06 | 452.82 | 1.43 | 63.50 |
| Tailings | 84.74 | 100.00 | 46.89 | 108.85 | 36.50 | 100.00 |
| Raw ore | 100.00 | | 108.85 | | 100.00 | |

2.3 活性炭用量试验

活性炭用量对试验指标有很大的影响,将会影响到银矿物及载体矿物与活性炭的接触机会、吸附面积以及吸附的稳定性等。活性炭的加入地点为磨机,以增加与银矿物的接触机会。试验流程如图3所示,试验结果如图4所示。

图4表明活性炭能够明显提高银精矿品位。当活性炭用量在0~2000 g/t时,银品位上升明显,而且回收率降低不大。当活性炭用量超过2000 g/t时,银回收率急剧下降,这可能是由于过量的活性炭吸附了浮选药剂,使作用在银矿物上的有效药剂减少的缘故。综合考虑品位和回收率指标,活性炭用量定为2000 g/t。

2.4 活性炭吸附浮选闭路试验

活性炭吸附浮选闭路试验流程如图5所示,试验结果如表5所列。

闭路试验结果表明,活性炭吸附浮选有较好的效果,经过3次粗选,1次扫选,2次精选,可以获得银品位为4116.73 g/t,银精矿回收率为54.83%。而且精矿的产率较低,有利于后续的冶金处理。由于受原矿

性质的影响,尾矿中银的品位依旧较高,为49.21 g/t。

2.5 活性炭吸附浮选机理

在独立银矿浮选体系中,细粒银矿物及载体矿物颗粒之间发生碰撞,粘附在一起,形成较大的颗粒后易于与捕收剂发生作用而上浮。然而,由于原矿中银及其载体矿物的含量低,从而降低发生碰撞的概率,难以形成絮团。活性炭比表面积巨大,具有大量的微孔,有很强的吸附能力。加入活性炭后,由于活性炭对银矿物及载体矿物强烈的吸附作用,使它们吸附在活性炭上而浮起,这就是活性炭作用的实质。图6所示为活性炭吸附浮选精矿的SEM像。

从图6(a)中可以看出,精矿中含有多孔的活性炭和白色的金属矿物,细粒的金属矿物分布在活性炭周围。图6(b)中显示了精矿表面各元素的分布情况,其中Ag含量为5%,C含量为31%,Pb含量为9%,S含量为10%。对比图6(c)和(d)可以看出,图6(c)中①和②两个区域的Ag元素分布在图6(d)中C元素的空隙及表面上。从图6(e)和(f)中可以看出,Pb和S两种元素的分布非常一致,结合Pb物相分析结果可知,这是 $PbSO_4$ 矿物,对比图6(c)和(e)可以看出,图6(c)

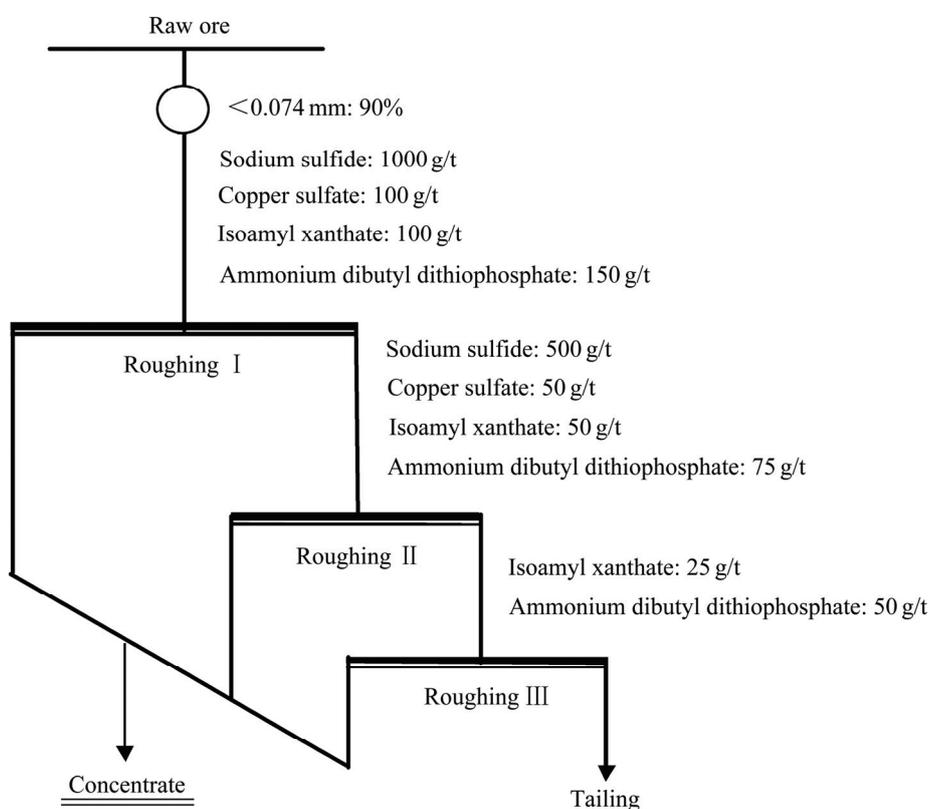


图3 活性炭用量试验流程

Fig. 3 Flow sheet of activated carbon dosage test

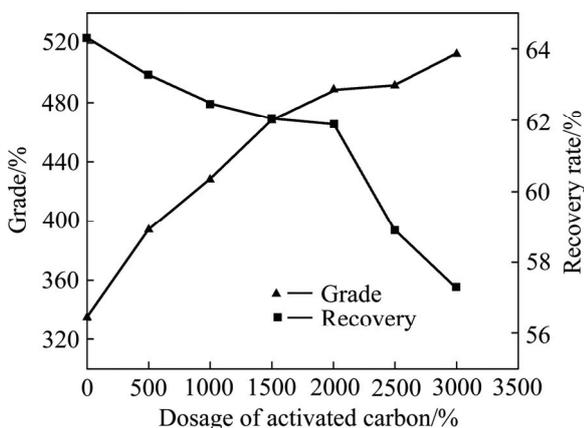


图 4 活性炭用量试验结果

Fig. 4 Results of activated carbon dosage test

表 5 活性炭吸附浮选闭路试验结果

Table 5 Closed circuit results of activated carbon adsorption flotation

| Product | Yield / % | Ag grade / (g·t ⁻¹) | Ag recovery rate / % |
|-------------|-----------|---------------------------------|----------------------|
| Concentrate | 1.43 | 4116.73 | 54.83 |
| Tailing | 98.57 | 49.21 | 45.17 |
| Raw ore | 100.00 | 107.38 | 100.00 |

中③和④两个区域的 Ag 元素分布和图 6(e)中 Pb 元素的分布一致, 可以判断 Ag 赋存于 PbSO₄ 矿物中。由以上分析可知, 活性炭在独立银矿浮选中的作用就是吸附微细粒银矿物及其载体矿物。

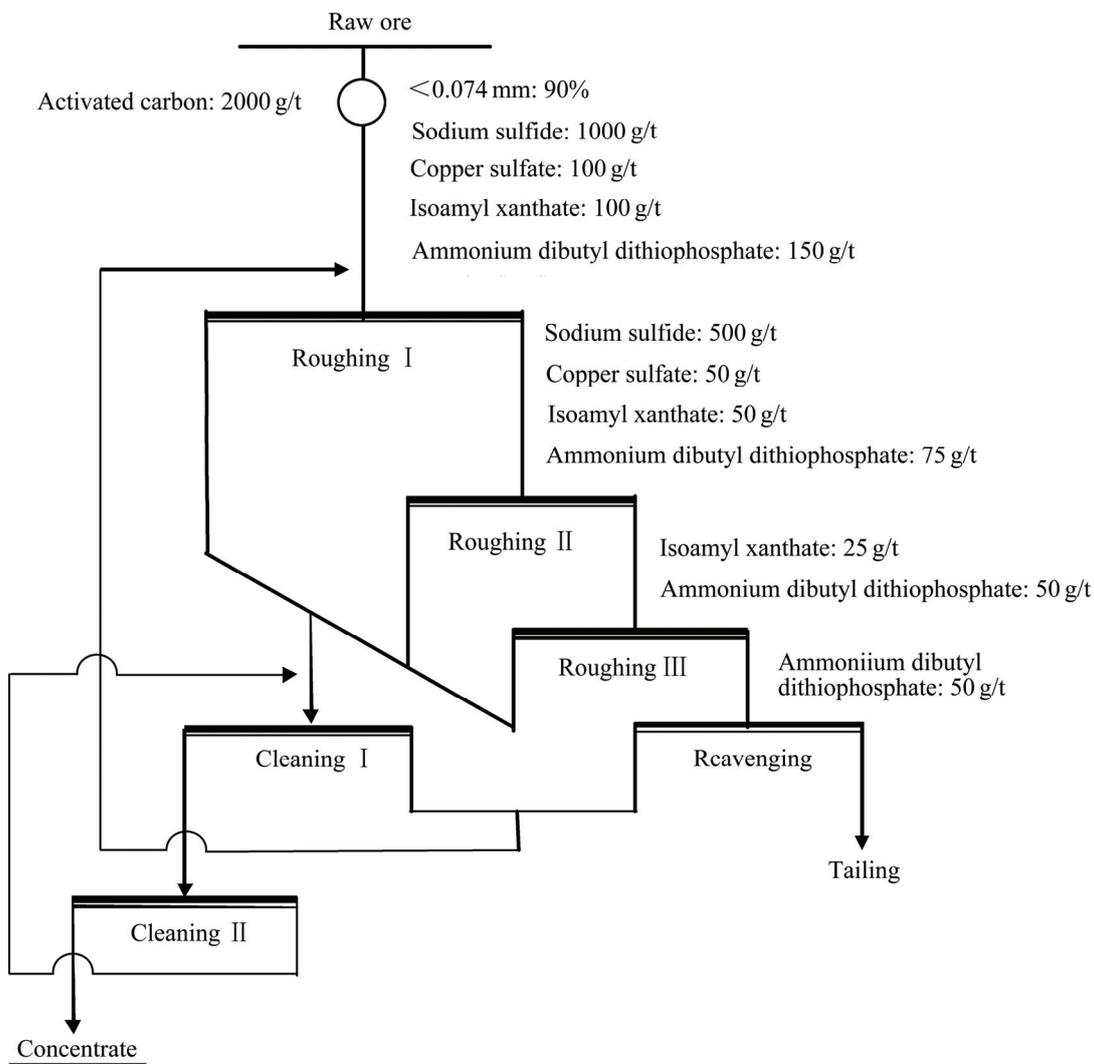


图 5 活性炭吸附浮选闭路试验流程

Fig. 5 Closed circuit flow sheet of activated carbon adsorption flotation

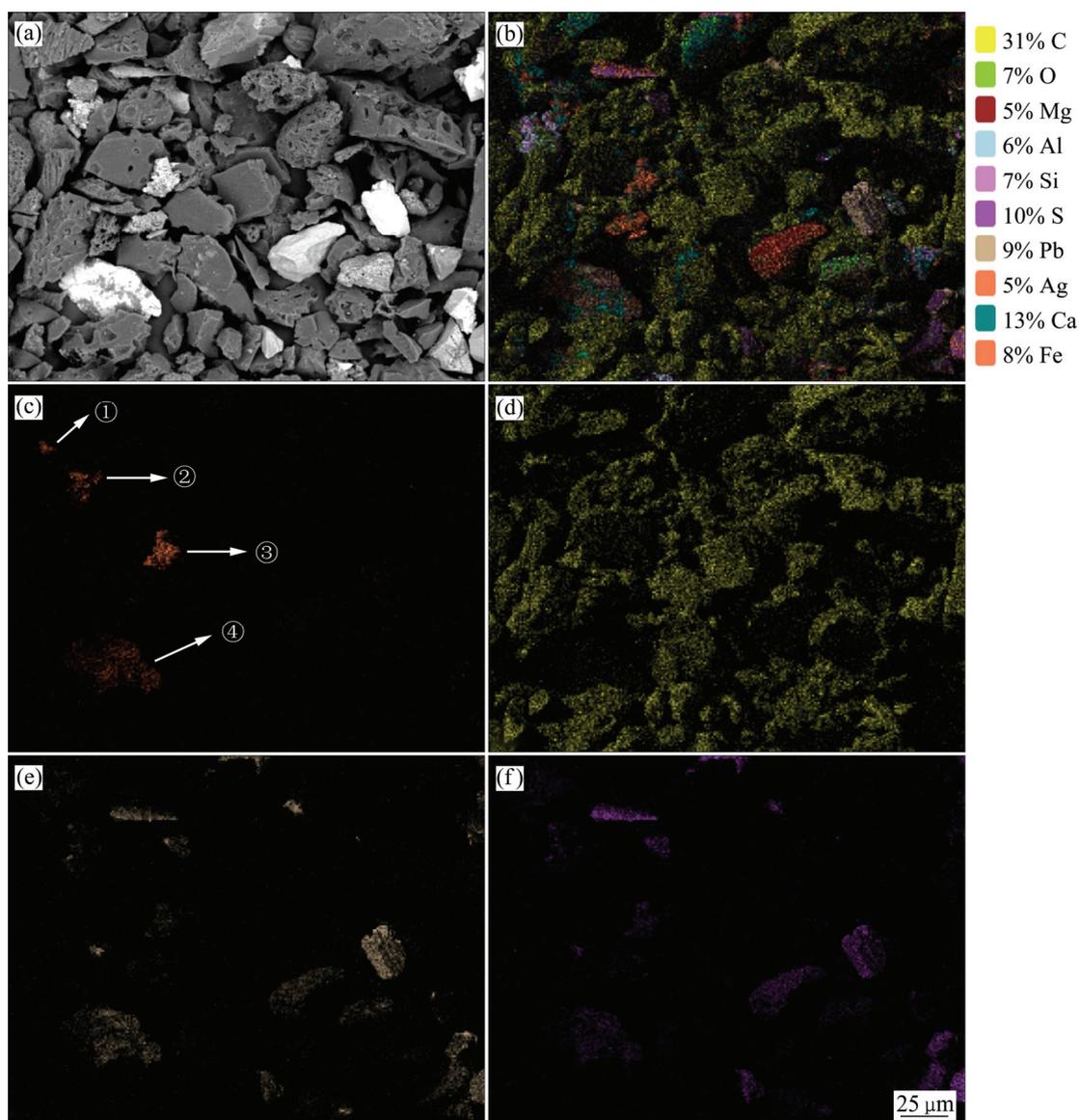


图6 银精矿 SEM 像

Fig. 6 SEM images of silver concentrate: (a) Concentrate morphology; (b) Elements distribution; (c) Ag distribution; (d) C distribution; (e) Pb distribution; (f) S distribution

3 结论

1) 独立银矿是一种较难处理的矿石, 中国鲁甸的独立银矿主要以微细粒嵌布, 矿石中有价值的金属仅为银, 有色金属含量较少, 且氧化程度较深, 脉石矿物是以方解石和白云石为主的碱性矿物。

2) 通过常规浮选与活性炭吸附浮选试验对比, 活性炭的加入, 使浮选指标得到了明显改善。开路试验银精矿产率由 3.19% 降低到 1.03%, 品位由 1485.37 g/t 提高到 4736.52 g/t。闭路试验可以获得银品位为

4116.73 g/t, 银精矿回收率为 54.83%。活性炭在浮选矿浆中吸附了银矿物及其载体矿物, 使其易于与捕收剂作用而被浮起。

REFERENCES

- [1] QIN Wen-qing, HE Ming-fei, CHEN Yu-ping. Improvement of flotation behavior of Mengzi lead-silver-zinc ore by pulp potential control flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 949-954.
- [2] SUN Wei, SU Jian-fang, ZHANG Gang, HU Yue-hua. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity

- condition[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(8): 2307–2315.
- [3] 李文娟, 刘爽, 宋永胜, 周桂英, 陈勇, 温建康. 某铅锌银复杂多金属硫化矿的浮选工艺研究[J]. *稀有金属*, 2015, 39(2): 159–168.
LI Wen-juan, LIU Shuang, SONG Yong-sheng, ZHOU Gui-ying, CHEN Yong, WEN Jian-kang. Floatation process of a complex Pb-Zn-Ag polymetallic sulfide ore[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2015, 39(2): 159–168.
- [4] CELEP O, SERBEST V. Characterization of an iron oxy/hydroxide (gossan type) bearing refractory gold and silver ore by diagnostic leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(4): 1286–1297.
- [5] CELEP O, ALP İ, DEVECI H, VICIL M. Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(3): 707–713.
- [6] 王伟之, 何景玲, 杨春光. 某含银铅锌矿的浮选工艺试验研究[J]. *矿山机械*, 2014(5): 94–98.
WANG Wei-zhi, HE Jing-ling, YANG Chun-guang. Experimental study on flotation process for silver-lead-zinc associated ore[J]. *Mining and Processing Equipment*, 2014(5): 94–98.
- [7] 刘旭, 陈雯, 李文风, 刘卫. 新疆某富铁难选氧化铅银矿浮选试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2014(2): 35–40.
LIU Xu, CHEN Wen, LI Wen-feng, LIU Wei. Experimental study on flotation of a refractory lead-silver oxide ore of Xinjiang[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2014(2): 35–40.
- [8] 黄海威, 王国生, 徐晓萍. 某复杂多金属矿浮选回收铜银的研究[J]. *矿冶工程*, 2014(6): 45–48.
HUANG Hai-wei, WANG Guo-sheng, XU Xiao-ping. Recovery of copper and silver from some complex polymetallic ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014(6): 45–48.
- [9] 程永彪. 锌浸出渣银浮选工艺试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
CHENG Yong-biao. Experimental study on silver flotation process of zinc leaching residue[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.
- [10] 黄万抚, 钟祥熙. 湿法炼锌酸浸出渣浮选回收银试验[J]. *贵金属*, 2015, 36(3): 19–25.
HUANG Wan-fu, ZHONG Xiang-xi. Recovering silver from acid-leaching residues of zinc ore by flotation[J]. *Precious Metals*, 2015, 36(3): 19–25.
- [11] LIANG Duo-qiang, WANG Ji-kun, WANG Yun-hua, JIANG Ji-bo, WANG Fan. Recovery of silver and zinc by acid pressure oxidative leaching of silver-bearing low-grade complex sulfide ores[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, 89(1): 60–64.
- [12] GUO Bao, PENG Yong-jun, RODOLFO E G. Effects of free cyanide and cuprous cyanide on the flotation of gold and silver bearing pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 194–204.
- [13] XIANG Ping, FENG Qi-ming, ZHU Yang-ge, DENG Jie, LONG Tao, NIU Yin-jian. Occurrence of lead and silver minerals and their interaction with xanthate in slurry of zinc electrolysis anode slime[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(7): 1794–1800.
- [14] 陆薇宇, 田蜜, 梁怀文. 广西某微细粒嵌布银矿的工艺矿物学研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2015(1): 8–10.
LU Wei-yu, TIAN Mi, LIANG Huai-wen. Study on process mineralogy of a micro-grained dissemination silver ore from Guangxi[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2015(1): 8–10.
- [15] WEJMAN-GIBAS K, CHMIELEWSKI T, BOROWSKI K, GIBAS K, JEZIOREK M, WODKA J. Thiosulfate leaching of silver from a solid residue after pressure leaching of industrial copper sulfides flotation concentrates[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2015, 51(2): 601–610.
- [16] 苟文勇, 张邦胜. 氰化堆浸技术在低品位银矿提取银生产中的应用[J]. *矿冶*, 2007, 16(4): 49–50.
GOU Wen-yong, ZHANG Bang-sheng. Application of cyanide heap leaching on extracting silver from low-grade silver ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2007, 16(4): 49–50.
- [17] VEGA E, SANCHEZ-POLO M, GONZALEZ-OLMOS R, MARTIN M J. Adsorption of odorous sulfur compounds onto activated carbons modified by gamma irradiation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 457: 78–85.
- [18] HU Jing-yi, SHANG Ran, HEIJMAN B, RIETVELD L. Reuse of spent granular activated carbon for organic micro-pollutant removal from treated wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 98–104.
- [19] SOUZA C, MAJUSTE D, DANTAS M S S, CIMINELLI V S T. Selective adsorption of gold over copper cyanocomplexes on activated carbon[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 147: 188–195.
- [20] HALET F, YEDDOU A R, CHERGUI A, CHERGUI S, NADJEMI B, OULD-DRIS A. Removal of cyanide from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from lignocellulosic by-products[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2015, 36(12): 1736–1741.

Adsorption flotation of micro-fine grained single silver ore by activated carbon

WANG Yi-jie^{1,2}, WEN Shu-ming^{1,2}, LIU Dian-wen^{1,2}, LIU Dan^{1,2}, CUI Chuan-fa^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Single silver ore is difficult to be utilized. The micro-fine grained single silver ore in Ludian was investigated. Optical microscopy analysis, chemical analysis and X-ray diffraction(XRD) were used to study the mineralogy of raw ore. Activated carbon adsorption flotation was used to recover silver minerals. The adsorption flotation mechanism of activated carbon was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results show that the yield of silver concentrate reduces from 3.19% to 1.03%, and the grade of silver increases from 1485.37 g/t to 4736.52 g/t in open circuit flotation. A silver concentrate with 4116.73 g/t of Ag grade and a recovery of 54.83% is obtained through the closed circuit test.

Key words: single silver ore; active carbon; adsorption flotation; mechanism

Foundation item: Project(2012BAB10B09) supported by the National Science and Technology Pillar Program of China

Received date: 2015-04-08; **Accepted date:** 2015-11-30

Corresponding author: WEN Shu-ming; Tel: +86-871-65153445; E-mail: shmwen@126.com

(编辑 王 超)