



Study on the comprehensive recovery of zinc from tailings of a lead-zinc ores from Yunnan province

Bo YANG^{1,3,4}, Xiong TONG^{2,3,4}, Xiao WANG^{1,3}, Yonggang XIE^{1*}, Xian XIE^{2,3,4}

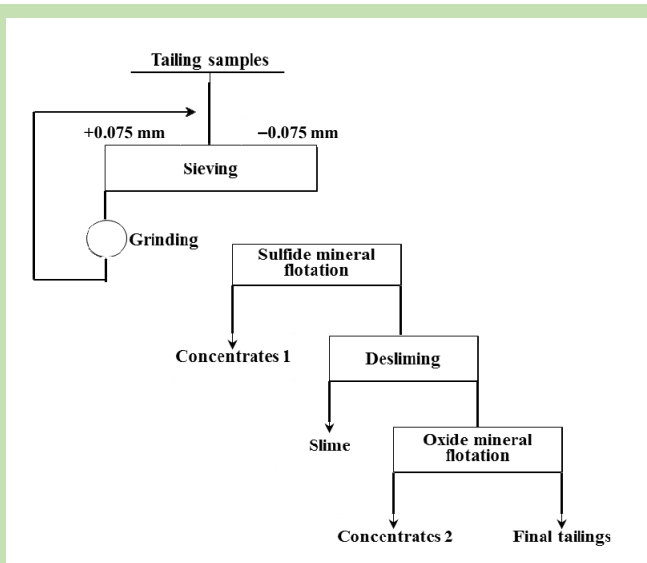
1. Kunming University, Kunming, Yunnan 650214, China

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

3. National & Local Joint Engineering Research Center for the Green and Comprehensive Utilization of Metallic Tailings Resource, Kunming, Yunnan 650093, China

4. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan 650093, China

Abstract: Tailings of Pb–Zn ores from Yunnan province of China are of high sulfur content and contains the Pb 0.84% and the Zn 3.67% respectively, it is economic to comprehensive recovery these valuable minerals from the tailings. The results from processing mineralogy of these tailings, the Pb-containing minerals existed mainly as galena and cerusite and the Zn-containing minerals as sphalerite and smithsonite. The laboratory-scale flotation experiment indicated that the valuable minerals were effectively recovered by the differential flotation of sulfide minerals, followed by the desliming and flotation of smithsonite. It is also found that the recovery and grade of Zn concentrate are significantly improved by using the amine collector with the different chain lengths during the roughing and scavenging flotation stage of zinc oxide minerals. Besides, these problems such as a large amount of foam and the difficulty in defoaming existed in the flotation of smithsonite were avoided by using the different chain lengths amine collector. The recovery rate and grade of zinc sulfide concentrates were 23.46% and 13.04%, and the recovery rate and grade of zinc oxide concentrates were 27.86% and 51.69% respectively. The total recovery rate of Zn concentrates was 64.73%. The “Sulphide Ore Priority Flotation-Floating Sulfur Tailings Desliming-Zinc Oxide Flotation” process successfully realized the efficient recovery of lead and zinc minerals in the tailings. In addition, organic amine salts with different carbon chain lengths are used as collectors in the roughing and sweeping stages of zinc oxide, which successfully solves the problems of defoaming difficulties and low concentrate grades that are common in the zinc oxide flotation process. It realizes the efficient recovery of valuable minerals in the tailings, and provides an important basis for the reutilization of this tailings



Besides, these problems such as a large amount of foam and the difficulty in defoaming existed in the flotation of smithsonite were avoided by using the different chain lengths amine collector. The recovery rate and grade of zinc sulfide concentrates were 23.46% and 13.04%, and the recovery rate and grade of zinc oxide concentrates were 27.86% and 51.69% respectively. The total recovery rate of Zn concentrates was 64.73%. The “Sulphide Ore Priority Flotation-Floating Sulfur Tailings Desliming-Zinc Oxide Flotation” process successfully realized the efficient recovery of lead and zinc minerals in the tailings. In addition, organic amine salts with different carbon chain lengths are used as collectors in the roughing and sweeping stages of zinc oxide, which successfully solves the problems of defoaming difficulties and low concentrate grades that are common in the zinc oxide flotation process. It realizes the efficient recovery of valuable minerals in the tailings, and provides an important basis for the reutilization of this tailings

Key words: tailings of lead-zinc ores; comprehensive recovery; flotation of oxide zinc; amine collectors

收稿: 2020-06-09, 修回: 2020-08-06, 网络发表: 2020-08-19, Received: 2020-06-09, Revised: 2020-08-06, Published online: 2020-08-19

基金项目: 云南省地方本科高校基础研究联合专项面上项目[编号: 2019FH001(-091)]; 云南省教育厅科学研究基金项目(编号: 2020J0521); 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开发课题基金项目(编号: CNMRCUKF1902)

作者简介: 杨波(1987-), 云南省弥勒市人, 讲师, 博士, 主要从事二次资源综合利用研究, E-mail: 236361248@qq.com; 解永刚, 通讯联系人, E-mail: 511058362@qq.com.

引用格式: 杨波, 童雄, 王晓, 等. 从云南某高硫铅锌尾矿中综合回收锌的试验研究. 过程工程学报, 2021, 21(6): 704–712.

Yang B, Tong X, Wang X, et al. Study on the comprehensive recovery of zinc from tailings of a lead-zinc ores from Yunnan province (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(6): 704–712, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220177.

从云南某高硫铅锌矿尾矿中综合回收锌的试验研究

杨波^{1,3,4}，童雄^{2,3,4}，王晓^{1,3}，解永刚^{1*}，谢贤^{2,3,4}

1. 昆明学院，云南 昆明 650214
2. 昆明理工大学国土资源工程学院，云南 昆明 650093
3. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心，云南 昆明 650093
4. 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

摘 要：云南某高硫铅锌矿尾矿平均含 Pb 0.84%、Zn 3.67%，综合回收价值较高，其中含铅矿物主要为方铅矿和白铅矿，含锌矿物主要为闪锌矿和菱锌矿。实验室选矿试验研究表明，采用“硫化矿优先浮选-浮硫尾矿脱泥-氧化锌浮选”工艺可较好地实现尾矿中有价矿物的高效回收，进一步研究发现在氧化锌浮选过程中，粗选和扫选分别采用不同碳链长度的胺类捕收剂，可明显提高锌精矿的品位和回收率，并避免氧化锌浮选时泡沫量大、消泡困难等问题，最终可获得含锌 23.46%，回收率 13.04%的硫化锌精矿及含锌 27.86%，回收率 51.69%的氧化锌精矿，累计锌总回收率可达 64.73%，实现该尾矿中有价矿物的高效回收，研究结果为该尾矿的综合回收利用提供了重要的研究数据及基础。

关键词：铅锌尾矿；综合回收；氧化锌浮选；胺类捕收剂

中图分类号：TD926.4 文献标识码：A 文章编号：1009-606X(2021)06-0704-09

1 前 言

矿石资源储量是矿山企业赖以生存的重要资源保障，随着矿产资源开发利用程度逐年加剧，易采选的优质资源日渐枯竭，目前大部分矿山企业都面临着后继资源储量不足、尾矿库安全隐患、运营成本高问题^[1,2]。然而，矿业生产活动产生的废石及尾矿数量逐年增加，据不完全统计，截止 2017 年，我国工业固体废弃物累计堆存量已超过 600 亿吨，其中尾矿占比超过 40%。尾矿的大量堆积，不仅占用大量土地资源，还极易对周围空气、土壤和水体造成污染，严重影响周围的生态环境及人们的生产生活。如何对这些尾矿开展综合利用、提高尾矿利用率，已成为大部分矿企急需解决的难题^[3,4]。此外，对尾矿开展综合利用研究，也是矿山企业实现绿色可持续发展的必然选择，一方面可延长矿山服务年限，另一方面还可获得良好的经济和社会环境效益^[5]。

云南某高硫铅锌矿属我国少有的特富铅锌矿床，原矿石中铅+锌含量可达 15%以上，但铅锌氧化率相对较高，常介于 10%~25%之间，属典型的氧硫混合铅锌矿石。20 世纪九十年代，由于选矿技术水平和生产工艺的限制，仅对矿石中含量较高、易分选的硫化铅锌矿物进行了回收，而难浮、嵌布粒度细的铅锌氧化矿物则一直被遗留在老尾矿库中，造成了资源的极大浪费^[6,7]。近年来，随着选矿技术水平和生产工艺的不断发展，铅锌氧

化矿物的回收工艺及水平已有较长足的发展，部分选厂已成功实现氧化铅锌矿物的高效回收，但从尾矿中回收氧化铅锌矿物仍面临矿泥干扰严重、成本高、铅锌回收率低等难题。本工作通过对云南某高硫铅锌矿尾矿进行详细的工艺矿物学研究，查明尾矿中铅锌的主要赋存状态，在此基础上采用“硫化矿优先浮选-浮硫尾矿脱泥-氧化锌浮选”工艺成功实现了尾矿中铅锌矿物的高效回收，并在氧化锌粗选和扫选阶段采用不同碳链长度的有机胺盐作为捕收剂，成功解决了氧化锌浮选过程中普遍存在的消泡困难、精矿品位低等问题，实现了该尾矿中有价矿物的高效回收，为国内外同类尾矿资源的开发利用提供参考。

2 实 验

2.1 尾矿试样性质

试样取自滇东北某高硫铅锌矿的老尾矿库，将尾矿试样混匀、烘干后进行化学多元素分析，结果见表 1。

表 1 尾矿试样的化学多元素分析
Table 1 Chemical composition of tailings

Element	Pb	Zn	S	Fe	Ag*	Ge*
Grade/wt%	0.84	3.67	1.63	2.94	5.20	4.05
Element	CaO	MgO	Cd	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Grade/wt%	33.92	11.75	<0.005	1.25	2.97	

Note: * unit was g/t.

表 2 尾矿试样中 Pb 物相分析
Table 2 Chemical phase analysis of Pb in tailings

Pb phase	Cerussite	Galena	Cechite	Other	Total
Grade/wt%	0.66	0.09	0.04	0.05	0.84
Distribution/%	78.58	10.71	4.76	5.95	100.00

表 3 尾矿试样中 Zn 物相分析
Table 3 Chemical phase analysis of Zn in tailings

Zn phase	Smithsonite	Sphalerite	Willemite
Grade/wt%	2.04	0.60	1.01
Distribution/%	53.54	15.78	26.75

Zn phase	Gahnite	Zn-hornblende	Total
Grade/wt%	0.08	0.07	3.81
Distribution/%	2.10	1.83	100.0

从表 1 可以看出，尾矿试样中主要有价元素 Zn 和

Pb 的品位分别为 3.67wt%和 0.84wt%，综合回收价值较高。对试样中铅和锌的物相组成进行了分析，结果如表 2 和 3 所示。

2.2 主要矿物嵌布关系特征

采用 FEI MLA 250 矿物解离度分析仪(FEI 电子光学公司)对尾矿中主要矿物菱锌矿、白铅矿、闪锌矿的嵌布关系特征及解离度进行了分析，结果如图 1 所示。从图 1 可以看出，尾矿中菱锌矿主要与菱铁矿、石英等脉石矿物连生，部分包裹于绿泥石中，而白铅矿则主要与菱铁矿、石英和方铅矿连生。此外，MLA 矿物解离度分析结果表明，该尾矿中主要回收对象菱锌矿、闪锌矿和白铅矿的单体解离程度均不高，要提高这些矿物的回收效果，需对尾矿进行再磨。

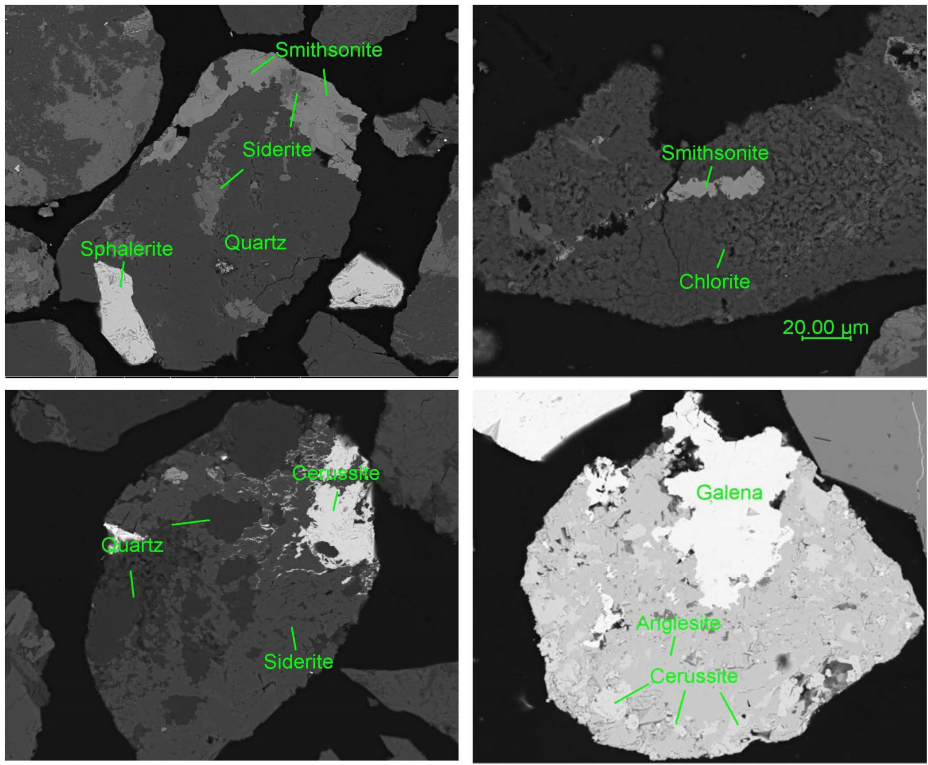


图 1 尾矿中菱锌矿、白铅矿的典型嵌布特征
Fig.1 Typical dissemination characteristics of smithsonite and cerussite

2.3 研究方法

铅锌物相分析及主要矿物嵌布关系特征分析结果表明，尾矿中菱锌矿为回收的主要对象，但试样中含少量的方铅矿和闪锌矿等硫化矿物，如在菱锌矿浮选前不对这部分硫化矿物进行回收，将导致其损失在最终的尾矿中，造成资源的极大浪费。因此，根据尾矿中铅锌矿物的可浮性差异及前期探索试验结果，确定该尾矿回收的试验流程如图 2 所示。

浮选试验研究主要在实验室 XRF 挂槽式浮选机(武汉探矿机械厂)中进行，其中粗选和扫选所用的浮选机均为 1.5 L，精选所用浮选机为 0.75 L，磨矿试验采用 $\phi 200\times 240$ 型棒磨机(江西省石城县矿山机械厂)进行，磨矿浓度恒为 65%。实验所用捕收剂丁黄、醋酸十八胺、十二胺，起泡剂 2#油，活化剂硫化钠均为工业纯(云南铁峰矿业化工新技术有限公司)，其余药剂如硫酸铜、碳酸钠、硅酸钠等均为化学纯(天津市风船化学试剂科技有

限公司)。

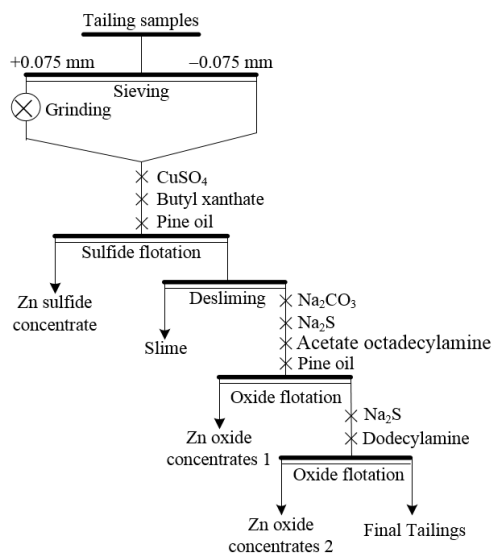


图 2 尾矿浮选回收试验流程
Fig.2 Experimental flowsheet of tailings recovery

3 结果与讨论

3.1 硫化矿浮选

3.1.1 磨矿细度的影响

矿物解离度分析表明，尾矿中主要回收对象菱锌矿、闪锌矿的解离程度均不高，为提高目标矿物的回收效果，浮选前需进行再磨。磨矿细度试验条件为活化剂硫酸铜 150 g/t，丁黄 100 g/t，2 号油 30 g/t，磨矿细度对精矿锌品位和回收率的影响如表 4 所示。由表可以看出，对尾矿进行适当再磨，有利于提高硫化矿浮选精矿中锌的回收率。再磨一方面能提高目标矿物的解离度，另一方面还能起到对矿物进行清洗作用，恢复矿物的新鲜表面，综合考虑精矿和中矿中锌的品位和回收率，适宜的磨矿细度为-0.074 mm，占 78.0%。

3.1.2 活化剂硫酸铜用量的影响

由于试样为堆存多年的老尾矿，部分矿物的可浮性较差，加入适量硫酸铜可恢复硫化矿物的可浮性^[8]。此外，锌物相分析表明，试样中含少量闪锌矿，要回收这部分闪锌矿，同样需加入硫酸铜进行活化。活化剂硫酸铜用量试验条件为磨矿细度-0.074 mm 占 78.0%，丁黄 100 g/t，2 号油 30 g/t，实验结果如表 5 所示。从表可看出，硫化矿浮选过程中，适当地加入硫酸铜，有助于提高锌精矿的回收率，当硫酸铜用量达 300 g/t 时，精矿中锌的品位可达 21.19wt%，回收率 16.09%，精矿和中矿的累计回收率达 18.31%。

表 4 磨矿细度试验结果

Table 4 Experimental results of grinding fineness

Fineness -0.074 mm/%	Product	Yeild/%	Grade/wt%		Recovery/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
72.0 (without grinding)	Concentrates	3.12	3.16	17.32	10.66	13.06
	Middlings	1.92	2.31	4.93	5.24	2.64
	Tailings	94.96	0.74	3.11	84.10	84.30
	Feeding	100.00	0.85	3.59	100.00	100.00
78.0	Concentrates	3.08	3.28	18.00	11.87	15.58
	Middlings	1.88	2.42	5.41	5.36	2.86
	Tailings	95.04	0.74	3.05	82.77	81.56
	Feeding	100.00	0.85	3.55	100.00	100.00
85.0	Concentrates	2.74	3.11	19.71	9.38	14.68
	Middlings	1.72	2.28	5.21	4.32	2.44
	Tailings	95.54	0.82	3.19	86.30	82.88
	Feeding	100.00	0.91	3.68	100.00	100.00
90.0	Concentrates	2.79	3.08	18.72	9.95	14.82
	Middlings	1.88	1.88	4.28	4.09	2.28
	Tailings	95.32	0.78	3.07	85.96	82.90
	Feeding	100.00	0.86	3.53	100.00	100.00

表 5 活化剂硫酸铜用量试验结果

Fig.5 Experimental results of activator CuSO₄ dosage

CuSO ₄ dosage/(g/t)	Product	Yeild/%	Grade/wt%		Recovery/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
0	Concentrates	3.48	2.99	16.48	11.03	15.38
	Middlings	1.72	2.41	4.65	4.43	2.16
	Tailings	94.80	0.84	3.24	84.54	82.46
	Feeding	100.00	0.94	3.72	100.00	100.00
150	Concentrates	3.19	3.02	17.76	10.73	15.48
	Middlings	1.69	2.37	4.54	4.48	2.11
	Tailings	95.12	0.80	3.17	84.79	82.41
	Feeding	100.00	0.90	3.67	100.00	100.00
300	Concentrates	2.71	3.32	21.19	10.50	16.09
	Middlings	1.71	2.37	4.62	4.73	2.22
	Tailings	95.58	0.76	3.08	84.77	81.69
	Feeding	100.00	0.86	3.57	100.00	100.00
500	Concentrates	2.69	3.14	21.29	9.83	16.12
	Middlings	1.88	2.65	4.87	5.79	2.57
	Tailings	95.43	0.76	3.03	84.38	81.31
	Feeding	100.00	0.86	3.56	100.00	100.00

3.2 氧化矿浮选

氧化矿浮选前，为查明铅锌在各粒级中的分布情况，对硫化矿浮选后的尾矿进行了粒度组成及铅锌分布率测定，结果如表 6 所示。从表可以看出，硫化矿浮选后铅主要分布在-0.028 mm 的微细粒级中，分布率高达 57.62%，这部分铅主要为原矿分选过程中由于过磨产生的微细级方铅矿，回收难度较大；锌主要分布在+0.074

mm 的粗粒级和-0.074~+0.045 mm 的中间粒级中, 分布率分别为 19.09 %和 35.76%, 而-0.028 mm 的微细粒级中锌的分布率为 28.02 %。由于-0.028 mm 微细粒级中氧化锌矿物的表面活性高、硫化困难, 回收难度较大, 因此, 粗粒级和中间粒级中的锌矿物是氧化矿浮选回收的主要对象。

表 6 硫化矿浮选尾矿的粒度组成及铅锌分布率
Table 6 Particles sizes and Pb and Zn distribution of tailings after sulfide minerals flotation

Particle size/mm	Yeild/%	Grade/%		Distribution/%	
		Pb	Zn	Pb	Zn
+0.074	18.88	0.15	3.13	3.80	19.09
-0.074~+0.045	35.95	0.44	3.08	21.24	35.76
-0.045~+0.038	6.96	0.88	3.43	8.22	7.71
-0.038~+0.028	7.99	0.85	3.65	9.12	9.42
-0.028	30.22	1.42	2.87	57.62	28.02
Total	100.00	0.74	3.10	100.00	100.00

实践已表明, 氧化锌矿物的浮选主要有三个难点:

- (1) 矿泥容易引起捕收剂的大量消耗和浮选泡沫发黏;
- (2) 硫化过程中硫化不充分, 捕收剂无法吸附, 回收率下降;
- (3) 捕收剂的选择, 氧化锌浮选捕收剂主要有两类, 胺类捕收剂(如十二胺和十八胺)和长碳链的黄药(如异戊基黄药, 仲辛基黄药等), 目前工业上氧化锌的浮选以“硫化-胺法”为主^[9-13]。氧化矿浮选主要考察矿泥、调整剂、硫化剂、捕收剂种类及用量等因素对尾矿中氧化锌回收率的影响。

3.2.1 预先脱泥试验

首先考察不同脱泥粒级对氧化锌回收率的影响, 将脱泥工艺设置在硫化矿浮选之后的主要原因是原尾矿中部分铅锌分布在-0.028 mm 的微细粒级中, 如果在硫化矿浮选之前进行脱泥, 这部分微细粒级的方铅矿和闪锌矿将会损失在矿泥中, 而硫化矿浮选后, 微细粒级中锌的分布率较低, 矿泥中锌的损失率相对较低。在调整剂碳酸钠用量 1200 g/t, 硫化钠 1500 g/t, 醋酸十八胺 150 g/t, 2 号油 30 g/t 条件下进行预先脱泥试验。不同脱泥粒级对氧化锌精矿品位和回收率的影响如表 7 所示。从表可以看出, 与不脱泥相比, 氧化锌浮选前预先脱泥可明显提高氧化锌精矿的品位和回收率, 在相同的浮选条件下, 当脱泥粒度为-0.010 mm 时, 一次粗选氧化锌精矿的品位可达 22.86wt%, 锌回收率 29.74%。同

时, 精矿含铅 10.22wt%, 铅作业回收率 54.07%。

表 7 预先脱泥试验结果
Table 7 Experimental results of desliming after sulfide minerals flotation

Desliming size/mm	Product	Yeild/%	Grade/wt%		Recovery/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
-0.015	Slime	18.99	1.23	2.96	24.52	15.45
	ZnO concentrates	3.13	11.14	26.14	43.46	26.70
	Middlings	1.04	7.05	9.28	9.13	3.15
	Tailings	76.84	0.23	2.10	22.89	54.70
	Feeding	100.00	0.80	3.06	100.00	100.00
-0.010	Slime	16.22	1.17	2.74	24.85	14.31
	ZnO concentrates	4.04	10.22	22.86	54.07	29.74
	Middlings	0.97	4.40	9.41	5.61	2.95
	Tailings	78.77	0.15	2.09	15.47	53.00
	Feeding	100.00	0.76	3.11	100.00	100.00
-0.005	Slime	11.64	1.29	2.95	20.36	10.98
	ZnO concentrates	4.54	8.86	20.07	54.57	29.14
	Middlings	1.33	3.98	7.48	7.17	3.18
	Tailings	82.49	0.16	2.15	17.90	56.70
	Feeding	100.00	0.74	3.13	100.00	100.00
No Desliming	ZnO concentrates	4.21	7.88	18.71	46.88	25.16
	Middlings	1.66	3.35	4.43	7.87	2.35
	Tailings	94.13	0.34	2.41	45.25	72.49
	Feeding	100.00	0.71	3.13	100.00	100.00

3.2.2 调整剂碳酸钠用量的影响

碳酸钠在氧化矿浮选中主要有两个方面的作用: 一是调节矿浆 pH, 碳酸钠为强碱弱酸盐, 可维持矿浆 pH 在 9~10 之间, 在此 pH 范围内可确保硫化过程的顺利进行; 二是碳酸钠对矿泥具有一定的分散作用, 可使矿浆保持较好地分散状态^[14,15]。不同碳酸钠用量对氧化锌精矿回收率和品位的影响如表 8 所示。从表可以看出, 氧化锌浮选过程中添加一定量的碳酸钠有助于提高氧化锌精矿的品位和回收率, 且随碳酸钠用量增加, 精矿中铅、锌的回收率和品位均逐渐增加, 但当碳酸钠用量达到 800 g/t 后, 继续增加碳酸钠用量, 氧化锌精矿回收率和品位的增加幅度不明显。因此, 适宜的碳酸钠用量为 800 g/t, 此时氧化锌精矿中锌的品位和回收率分别为 23.38wt%和 28.96%, 铅的品位和回收率分别为 9.88wt%和 52.69%。

表 8 碳酸钠用量试验结果
Table 8 Experimental results of Na₂CO₃ dosage

Na ₂ CO ₃ dosage/(g/t)	Product	Yield/%	Grade/wt%		Recovery/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
0	Slime	16.13	1.14	2.32	25.15	11.82
	ZnO	3.27	8.32	20.94	37.22	21.63
	concentrates					
	Middlings	2.94	5.13	8.51	20.63	7.91
	Tailings	77.66	0.16	2.39	17.00	58.64
400	Feeding	100.00	0.73	3.17	100.00	100.00
	Slime	14.98	1.12	2.66	22.72	12.63
	ZnO	3.42	8.75	22.07	40.53	23.92
	concentrates					
	Middlings	2.15	4.86	7.39	14.15	5.03
800	Tailings	79.45	0.21	2.32	22.60	58.42
	Feeding	100.00	0.74	3.16	100.00	100.00
	Slime	15.12	1.14	2.71	23.45	12.94
	ZnO	3.92	9.88	23.38	52.69	28.96
	concentrates					
1200	Middlings	1.80	4.47	8.94	10.95	5.08
	Tailings	79.16	0.12	2.12	12.91	53.02
	Feeding	100.00	0.74	3.17	100.00	100.00
	Slime	15.62	1.09	2.49	23.30	12.10
	ZnO	3.88	9.52	24.12	50.48	29.09
	concentrates					
	Middlings	1.73	4.26	9.70	10.06	5.21
	Tailings	78.77	0.15	2.19	16.16	53.60
	Feeding	100.00	0.73	3.19	100.00	100.00

3.2.3 硫化钠用量的影响

氧化锌浮选过程中，加入硫化钠后矿浆中的 HS⁻可在氧化锌矿物表面发生化学吸附并生成 ZnS 表面化合物，从而增加捕收剂的吸附密度。但在氧化锌矿物的硫化过程中，硫化钠用量至关重要，用量不足，硫化不充分，捕收剂吸附量低，矿物可浮性差；用量过大，则易产生抑制作用。硫化钠用量实验条件为调整剂碳酸钠 800 g/t，捕收剂醋酸十八胺 150 g/t，2 号油 30 g/t，不同硫化钠用量对锌回收率的影响结果见表 9。从表可知，

随硫化钠用量增加，氧化锌精矿中锌品位逐渐提高，当硫化钠用量超过 1500 g/t，氧化锌精矿品位基本维持在 22wt%左右，而氧化锌精矿的回收率则随硫化钠用的增大而增大，当硫化钠用量达 2500 g/t 时，回收率达 29.74%，此时最终尾矿中锌的损失也最低。

表 9 硫化钠用量试验结果
Table 9 Experimental results of Na₂S dosage

Na ₂ S dosage/(g/t)	Product	Yield/%	Grade/wt%		Recovery/%	
			Pb	Zn	Pb	Zn
800	Slime	16.94	1.19	2.39	26.38	12.69
	ZnO concentrates	2.67	6.72	15.18	23.46	12.69
	Middlings	1.46	3.56	4.68	6.78	2.14
	Tailings	78.93	0.42	2.93	43.38	72.48
	Feeding	100.00	0.76	3.19	100.00	100.00
1500	Slime	17.91	1.18	2.58	26.33	14.68
	ZnO concentrates	3.81	8.95	23.13	42.50	28.02
	Middlings	1.04	5.48	7.73	7.11	2.56
	Tailings	77.24	0.25	2.23	24.06	54.74
	Feeding	100.00	0.80	3.15	100.00	100.00
2500	Slime	16.22	1.17	2.74	24.85	14.31
	ZnO concentrates	4.04	10.22	22.86	54.07	29.74
	Middlings	0.97	4.40	9.41	5.61	2.95
	Tailings	78.77	0.15	2.09	15.47	53.0
	Feeding	100.00	0.76	3.11	100.00	100.00
3500	Slime	16.76	1.14	2.99	22.00	15.01
	ZnO concentrates	3.42	10.56	22.81	41.56	23.35
	Middlings	2.30	3.32	11.64	8.78	8.01
	Tailings	77.52	0.31	2.31	27.66	53.63
	Feeding	100.00	0.87	3.34	100.00	100.00

3.2.4 捕收剂种类及用量的影响

氧化锌浮选常用的捕收剂主要有胺类捕收剂和黄药类捕收剂，其中胺类捕收剂最为常用，十八胺和十二胺是目前应用较多的两种胺类捕收剂^[16,17]。在调整剂碳

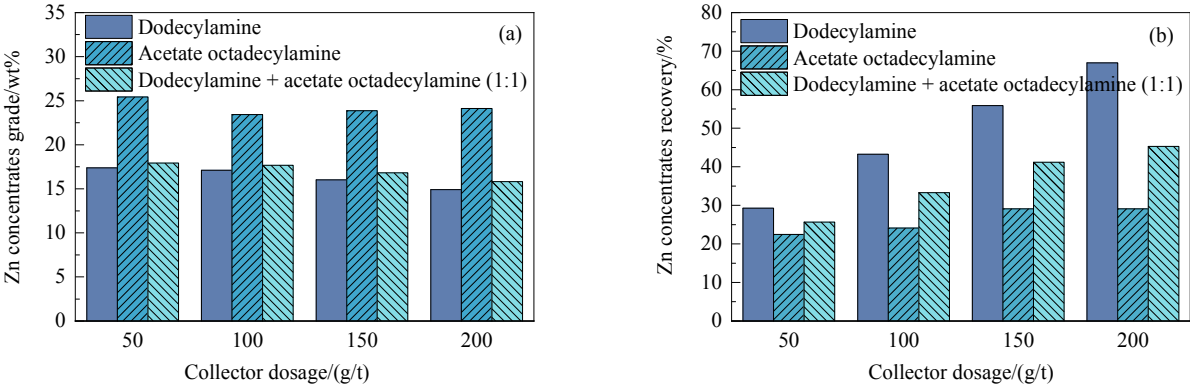


图 3 捕收剂种类及用量对氧化锌精矿品位和回收率的影响
Fig.3 Effects of collector type and dosage on grade and recovery of ZnO concentrates

酸钠用量 800 g/t, 硫化钠用量为 2500 g/t 的条件下, 考察了十二胺和醋酸十八胺对尾矿中氧化锌的回收效果, 结果如图 3 所示。从图可以看出, 十二胺的捕收能力较强, 选择性较差, 获得的氧化锌精矿回收率较高, 但品位偏低; 而醋酸十八胺选择性较好, 获得的氧化锌精矿回收率偏低, 但精矿锌品位较高。当采用十二胺与醋酸十八胺的组合捕收剂(1:1)时, 虽然氧化锌精矿的回收率与仅用醋酸十八胺相比有明显提升, 但氧化锌精矿的品位提高不明显。此外, 采用十二胺作捕收剂时浮选泡沫发黏, 不易消泡, 容易出现“跑槽”现象, 十二胺用量越大, 泡沫越黏, 给后续的精选和精矿过滤带来严重困难, 这也是十二胺目前仍未在工业上获得大规模应用的主要原因之一。

基于十二胺和醋酸十八胺的特点, 考虑在氧化锌粗选时采用醋酸十八胺作捕收剂, 以获得品位较高的氧化锌精矿, 而在扫选时采用少量的十二胺作捕收剂, 以提高锌回收率。

3.3 闭路试验

在条件实验确定精选、扫选次数的基础上, 进行了全流程闭路试验, 闭路试验流程如图 4 所示, 闭路试验结果如表 10 所示。从表可以看出, 采用图 4 所示的闭路试验流程, 可获得锌品位 23.46%、回收率 13.04% 的锌精矿 1(硫化锌精矿), 锌品位 29.17%、回收率 24.40% 的锌精矿 2(氧化锌精矿)以及锌品位 26.78%、回收率 27.29% 的锌精矿 3(氧化锌精矿)。通过计算可得, 氧化锌精矿含锌 27.86%, 锌回收率 51.69%。将三种锌精矿产品合并后作为最终混合精矿, 混合精矿的产品质量分析见表 11。从表可以看出, 最终获得的混合精矿锌品位可达 25.62wt%, 锌总回收率 64.73%(表 10, 三种精矿产品的回收率之和), 达到了氧化锌精矿计价要求, 可作为精矿进行出售, 同时尾矿中的铅、锗、银等也在锌精矿中得到一定程度的富集, 实现了该尾矿的高效再利用。

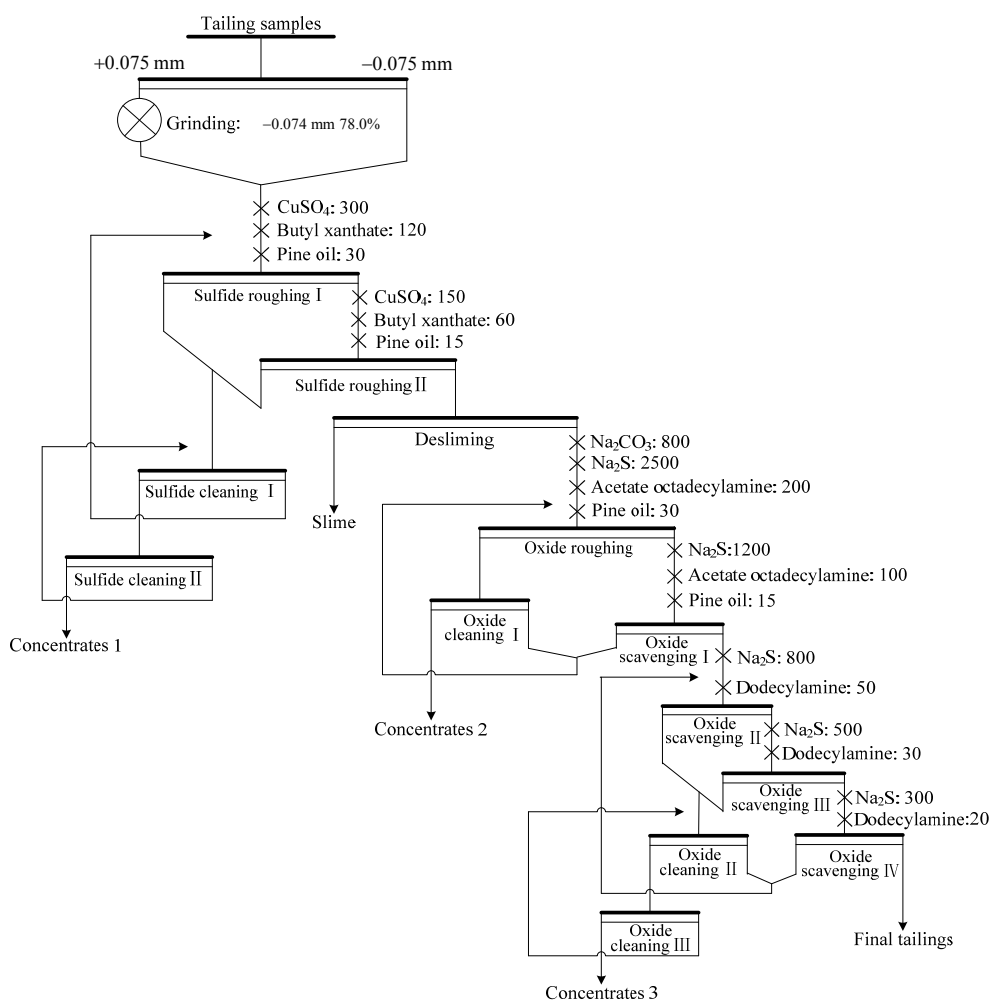


图 4 闭路试验流程

Fig.4 Flowsheet of the closed-circuit tests

表 10 闭路试验结果
Table 10 Results of the closed-circuit test

Product	Yield/%	Grade/wt%				Recovery/%			
		Pb	Zn	Ag*	Ge*	Pb	Zn	Ag	Ge
Concentrates 1	2.04	3.76	23.46	41.67	28.02	9.83	13.04	17.64	15.88
Concentrates 2	3.07	10.58	29.17	42.34	20.33	41.64	24.40	26.97	17.34
Concentrates 3	3.74	1.66	26.78	16.53	10.24	7.96	27.29	12.83	10.64
Slime	14.69	1.39	2.52	6.83	7.38	26.18	10.09	20.82	30.11
Tailings	76.46	0.16	1.31	1.37	1.23	14.39	25.18	21.74	26.03
Feeding	100.00	0.78	3.67	4.82	3.60	100.00	100.00	100.00	100.00

Note: * unit was g/t.

表 11 混合精矿的产品质量分析结果
Table 11 Analysis results of the mixed concentrates

Element	Pb	Zn	S	Fe	Ag*	Ge*
Grade/wt%	4.72	25.62	19.03	14.99	28.46	16.27

Note: * unit was g/t.

4 结 论

云南某高硫铅锌矿尾矿平均含铅 0.84%、锌 3.67%，综合回收价值较高，为高效回收该尾矿中的有价矿物，在实验室对该尾矿进行了工艺矿物学及选矿试验研究，得到以下结论：

(1) 尾矿中主要有价矿物为菱锌矿、闪锌矿、方铅矿和白铅矿，其中锌主要以菱锌矿的形式存在，为回收的主要对象。

(2) 采用“硫化矿优先浮选-浮硫尾矿脱泥-氧化锌浮选”工艺可较好地实现尾矿中闪锌矿、方铅矿及菱锌矿的高效回收。

(3) 氧化锌浮选过程中粗选时采用醋酸十八胺作为捕收剂，可获得较高品位的氧化锌精矿；而扫选时采用少量十二胺作为捕收剂，有助于提高氧化锌的回收率，同时避免氧化锌浮选过程中浮选泡沫发粘、消泡困难等问题。

(4) 最终获得的硫化锌精矿含锌 23.46wt%，锌回收率 13.04%，氧化锌精矿含锌 27.86wt%，锌回收率 51.69%，累计锌品位 25.62wt%、锌总回收率 64.73%，同时尾矿中锗、银等稀贵金属也在锌精矿中得到了较好的富集。

参考文献

[1] 孙良全, 余晓东. 采用浮选技术从铅锌尾矿中回收萤石的试验研究 [J]. 有色矿冶, 2019, 35(2): 29–31.
Sun L Q, Yu X D. Experimental study on recovery of fluorite from lead-zinc talings by flotation [J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2019, 35(2): 29–31.

[2] 曾祥龙. 有色金属尾矿综合利用的研究进展 [J]. 世界有色金属

属, 2019, (16): 284–270.

Zeng X L. Research progress of comprehensive utilization of non-ferrous metal tailings [J]. World Non-Ferrous Metals, 2019, (16): 284–270.

[3] 崔旭, 宋少先, 夏令, 等. 尾矿减量化关键技术研究及应用 [J]. 现代矿业, 2019, 35(7): 161–165.

Cui X, Song S X, Xia L, et al. Research and application of key technologies for tailings reduction [J]. Modern Mining, 2019, 35(7): 161–165.

[4] 朱煜腾, 欧乐明, 张鹏羽. 矿山尾矿资源柱浮选技术应用现状 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 93–98.

Zhu Y T, Ou L M, Zhang P Y. Application status of column flotation technology for mine tailings resource [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 93–98.

[5] 张淑会, 薛向欣, 刘燃, 等. 尾矿综合利用现状及其展望 [J]. 矿冶工程, 2005, (3): 44–47.

Zhang S H, Xue X X, Liu R, et al. Current situation and prospect of the comprehensive utilization of mining tailings [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2005, (3): 44–47.

[6] 刘志成. 滇东北某矿铅硫混合浮选电位调控试验研究 [J]. 云南冶金, 2019, 48(4): 32–35.

Liu Z C. The experimental study on potential regulation for lead-sulfur bulk flotation of one northeast Yunnan ore [J]. Yunnan Metallurgy, 2019, 48(4): 32–35.

[7] 谢立志, 刘鹏, 乔吉波. 高硫铅锌矿选矿多方案对比试验研究 [J]. 矿山机械, 2019, 47(5): 31–36.

Xie L Z, Liu P, Qiao J B. Comparative test research on various beneficiation schemes of high-sulfur lead-zinc ore [J]. Mining & Processing Equipment, 2019, 47(5): 31–36.

[8] 孙肇淑. 从某铅锌矿尾矿中回收微细粒级黄铁矿试验研究 [J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 49–52.

Sun Z S. Experimental study on recovery of microfine pyrite from lead-zinc flotation tailings [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(4): 49–52.

[9] 靳晨曦, 马子龙, 曹亦俊, 等. 极低品位泥质难选氧化锌矿浮选试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2017, (1): 70–75.

Jin C X, Ma Z L, Cao Y J, et al. Flotation study on separating the extremely low-grade and argillaceous refractory oxide zinc [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017, (1): 70–75.

[10] 李玉琼, 陈建华, 陈晔, 等. 西藏某氧化锌矿浮选试验研究 [J]. 矿冶工程, 2009, 29(4): 28–32.

Li Y Q, Chen J H, Chen H, et al. Study on the flotation of zinc oxide ore in Tibet [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2009, 29(4): 28–32.

[11] 李政勇, 廖寅飞, 赵一帆, 等. 氧化锌矿浮选体系矿物溶解离子和矿泥影响的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2017, (6): 97–102.

Li Z Y, Liao Y F, Zhao Y F, et al. Review on the influences of dissolved ions and slime in zinc oxide ores flotation system [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017, (6): 97–102.

[12] 杨柳毅. 原生矿泥对云南某高铁泥化氧化锌矿浮选的影响 [J]. 矿冶工程, 2018, 38(6): 68–70.

Yang L Y. Influence of raw slurry on flotation of high-iron muddy zinc oxide ore from Yunnan [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2018, 38(6): 68–70.

[13] Luo Y J, Zhang G F, Mai Q Y, et al. Flotation separation of smithsonite from calcite using depressant sodium alginate and mixed

- cationic/anionic collectors [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124227.
- [14] 郑光石, 韩英哲, 汪群慧. pH 混合调整剂对磷矿石浮选的影响 [J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(3): 12–15.
- Zhen G S, Han Y Z, Wang Q H. Effect of pH mixed regulator on flotation of apatite ores [J]. Industrial Minerals & Processing, 2018, 47(3): 12–15.
- [15] Chen Y F, Zhang G F, Wang M T, et al. Utilization of sodium carbonate to eliminate the adverse effect of Ca^{2+} on smithsonite sulphidisation flotation [J]. Minerals Engineering, 2019, 132: 121–125.
- [16] 李春龙, 吕超, 吴丹丹, 等. 氧化锌矿石选矿研究现状及发展趋势 [J]. 矿产综合利用, 2018, (6): 19–24.
- Li C L, Lü C, Wu D D, et al. Research status and developing trend of beneficiation of zinc oxide ore [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018, (6): 19–24.
- [17] 廖炎望, 吕凯, 丁世豪, 等. 我国氧化锌矿浮选药剂研究进展 [J]. 铜业工程, 2017, (1): 56–58.
- Liao Y W, Lü K, Ding S H, et al. Review of reagents in zinc oxide ore flotation [J]. Copper Engineering, 2017, (1): 56–58.