

综 述

铂族矿物性质研究和回收方法综述()

I 肖 等

5 矿物学与从矿石中回收铂族元素之间的关系

对不同的铂族元素矿床或矿石,应根据它们的矿物学特性和其它一些因素,采用不同的回收方法进行处理。下面简要论述了几种不同类型矿石的处理方法:适于重选回收的矿石、适于浮选回收的矿石以及铂族元素是作为贱金属硫化矿的副产品的那些矿石。下面的这些资料大部分都是以 Cabyi 于 1981 年编写的一本专辑“铂族元素的矿物学、地质学和回收方法”及其它有关文献中摘录的。

5.1 适于重选回收的矿石

在那些适于重选回收的矿石中,最重要的矿物学特征就是铂族元素是以高密度矿物形式产出的,这些矿物都是解离的或是易选的,并且粒度分布刚好在能成功地进行重选处理的范围内。这类矿石中包括岩浆纯橄橄榄岩或阿拉斯加型矿床,及冲积的、残积的与掩埋的砂矿。随着新型重选设备的研制,越来越多的矿床都能归入这一类型中。

矿物学:阿拉斯加型超镁铁岩中的原生铂族元素矿床,最早是于 1890 年在乌拉尔山脉的 Nizhnii - Tagil 地区发现的。在这种矿石类型中铂族矿物都是很类似的。主要的铂族矿物是 Pt - Fe 合金,按 Razin 的说法,大部分都是等轴铁铂矿(Pt_3Fe),其次是铂铱矿(Ir, Pt)。这类矿床中也包括一些稀有和非常稀少的铂族矿物:铱铱矿(Ir, Os)、铱铱矿(Os, Ir)、硫铂矿(PtS)、其它一些铂的合金、铜铁铂矿(Pt_2FeCu)、硫钌铱矿(RuS_2)、铁铂矿($PtFe$)和硫铈铱矿($IrAsS$)。在 Gusevogoskiy 矿床中的大部分 Pt - Fe 合金颗粒都小于 0.1 mm,但偶尔也发现有 3 mm 的颗粒。

回收方法:这种矿床中的矿化岩石先磨至 - 0.2 mm,然后进行磁选,接着是摇床选(SK - 1 型摇床)。摇床精矿再用水力分选机处理以产出一重选精矿。

在 20 世纪以前,所有的铂族元素都是从冲积矿

床中获得的。在这些矿床中铂族元素是以合金形式产出的,通常都富含 Pt,呈松散颗粒和天然矿块形式。由于缺少矿物学资料,因此,关于从砂矿开采过程中回收铂族元素实际上没发表过资料。

俄罗斯的诺里尔斯克采矿公司是世界上最大的铂族元素生产企业之一。按一种典型的经济分类,诺里尔斯克矿床的矿石属于伴生有铂族元素的硫化铜 - 镍矿石。这个矿床可再细分为三类,即:块状的富矿石、赋存在含矿岩石中的浸染矿石以及赋存在侵入含矿岩石中的细脉浸染矿石。Blagodatin 等人采用的另一种分类方法是:将这种矿石分为两类,一类是硫化铜 - 镍矿石,另一类是与有色和稀有金属共生的铂矿石,包括所有各种浸染矿石。

矿物学:诺里尔斯克采矿公司的科研中心已研究过铂族元素在主要硫化矿物(磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿)中的含量,以及铂族元素在很多种浸染矿石中的赋存状态。研究表明,大部分铂(90%或更多)是以硫铂矿(PtS)、Pt - Fe 合金、砷铂矿($PtAs_2$)、Pd - 等轴锡铂矿($(Pt, Pd)_3Sn$)等形式产出的,而少量的是被溶解在磁黄铁矿中(最高含量为 0.8 ppm)。对于铯来说,27.3%的金属是以矿物形式产出。少数的铂族金属是呈固溶体存在于磁黄铁矿和镍黄铁矿中。它们基本上都赋存在磁黄铁矿中,后者在矿石中的含量可达到 2.4% ~ 4.0%。在 250 μm 粒级中只是偶尔发现有铂矿物颗粒,而在 50 ~ 250 μm 粒级,特别是在 - 50 μm 粒级中,似乎大部分铂都富集在这个粒级中。在 - 50 μm 粒级中,它们所占的份额为 32% ~ 34%。然而铯矿物则都是以很细颗粒的形式产出的。

回收方法:很低的铂族元素含量以及它们在铂矿石中的赋存状态,决定了采用现代高性能的重选技术以产出高品位的铂族元素精矿。这样就能减少铂族元素在最终尾矿中的损失,并能在不牵连铜和镍的火法与湿法冶金生产回路的条件下处理铂族元素的重选精矿。

尼尔森选矿机的安装点是根据由常规浮选工艺获得产品的矿物学研究结果而选定的。浮选精矿和

尾矿中的粒度分布研究结果表明,在精矿中大部分铂和钯矿物粒度都是 $-70\ \mu\text{m}$,最高分布率是在 $30\sim40\ \mu\text{m}$ 粒级中,在 $+300\ \mu\text{m}$ 粒级中未发现铂和钯矿物颗粒。最终浮选尾矿的非磁性产品中没有 $+100\ \mu\text{m}$ 的颗粒,最高的分布率是在 $20\sim30\ \mu\text{m}$ 粒级中。在磁性产品中,有很少量的 Pt 和 Pd 颗粒分布在 $100\sim200\ \mu\text{m}$ 粒级中。这种粒度分布表明,就完全回收铂族矿物来说浮选并不是一种很好的方法,而且还有可能造成过磨。所以公司决定将重选机安装在第一段磨矿,这样就能从浮选回路中除去大部分铂族元素矿物。自 1998 年 6 月以来,在磨矿和尾矿处理回路中都使用了 KS-SD48 型尼尔森选矿机以处理浸染矿石。在精矿中的总含量为 $400\sim500\ \text{g/t}$ 的条件下,Pt、Pd 和 Au 的回收率分别达到了 $50\%\sim60\%$ 、 $10\%\sim13\%$ 和 $17\%\sim20\%$ 。这些结果是在处理一种含有 $1.1\sim1.3\ \text{g/t Pt}$ 、 $3.4\sim4.6\ \text{g/t Pd}$ 和 $0.16\sim0.2\ \text{g/t Au}$ 的矿石时获得的。取得了这些良好结果,使得公司又安装了两台 $120\ \text{cm}$ 碗锥形剖面的改进型尼尔森选矿机。铂族元素的总含量提高到 $1000\ \text{g/t}$,回收率提高了 23% 。

5.2 适于浮选回收的矿石

就回收铂族矿物来说,浮选可能是最常用的一种方法。因为现在已经知道,铂族矿物通常都是赋存在贱金属硫化矿物中,并且更多的是产出在硫化矿物与硅酸盐之间的颗粒边界处。大部分铂族元素或是以独立矿物或是以固溶体形式赋存在主要的硫化矿物中。

在那些铂族元素与贱金属硫化矿紧密共生的岩浆矿床中,浮选通常被用作第一道回收工序。虽然能达到很高的回收率(通常都在 $80\%\sim95\%$),但获得的精矿品位仍是相当低的,还需作进一步精选。

5.2.1 Merensky 矿脉

矿物学:详细的矿物学研究表明,在 Merensky 矿脉中有 7 种铂族矿物是最重要的,虽然还有几种铂族矿物出现在不同的区域和矿石类型中。这些铂族矿物中有三种是以硫化物(硫镍钯铂矿 $(\text{PtPd})\text{S}$ 、硫铂矿 PtS 、硫钨钼矿 RuS_2)、一种是 Pt-Fe 合金,一种是砷化物(砷铂矿 PtAs_2)和两种碲化物(碲铂矿 PtTe_2 和黄碲钯矿 PdTe)。存在相当一部分铂族矿物和硫化矿物是这类矿床(可分为两种,一种是硅酸盐矿石,另一种是铬铁矿矿石)所特有的。

主要的不透明矿物是(按它们的丰度递降顺序):贱金属硫化矿、磁黄铁矿、镍黄铁矿和黄铜矿。少量的硫化矿物包括方黄铜矿、四方硫铁镍矿和黄

铁矿,后者在富铬铁矿矿带中更多些。

在几种主要的铂族矿物中,多数都趋向于呈自形包裹体形式存在(硫化镍钯铂矿、硫铂矿、砷铂矿和硫钨钼矿),但一种 Pt-Fe 合金,尤其在它是一种主要组分的区域,常以与贱金属硫化矿物,或者在少数情况下与硫铂矿的细粒共生体形式产出。这些作者还指出,在硅酸盐矿石中,大多数铂族矿物都赋存在贱金属硫化矿物-脉石的接触带中,而在铬铁矿矿石中铂族矿物基本上都赋存在贱金属硫化矿物中或在脉石中。这方面的例外就是硫镍钯铂矿,它主要赋存在镍黄铁矿中。

砷铂矿、硫镍钯铂矿和硫铂矿是以“相当粗”的粒度产出,而碲铂矿则以“非常细”的粒度产出。

回收方法:虽然用于处理 Merensky 和 UG2 矿石的基本工艺路线是相同的,但它们不同的矿物学特性决定了在每个流程中都有一些细小的差别。包括破碎、棒磨和球磨或自磨的常规碎磨回路,能用于处理 Merensky 矿石,但 UG-2 矿石是不适于自磨的。对这两种矿石来说,磨矿产品都是在水力旋流器中进行分级。处理这两类矿石的磨矿回路也有着很大差别。例如,由于铂族矿物被富集在旋流器底流中,所以几种预富集方法,如绒衬洗矿槽、詹姆斯摇床和闪速浮选,都已用于 Merensky 矿石的预富集中。然而 UG-2 矿石不象 Merensky 矿石那样适于在磨矿回路中进行预富集,因为这种矿石需要达到很细的磨矿粒度才能使铂族矿物解离,以及铬铁矿的存在也会使分选效果较差。

对于 Merensky 和 UG-2 矿石来说,浮选过程获得的是一种含有一些已解离的铂族矿物与硫化矿物的混合精矿。浮选是在中性 pH 值($7.5\sim9$)条件下使用黄药类捕收剂(例如异丁基黄药或正丙基黄药)进行的。有些矿山还加入另一种捕收剂,通常都是 Cyanamid 3477(二硫代磷酸盐),它是与黄药按 7:3 比例混合后加入的。加入硫酸铜作为活化剂。用于处理 Merensky 矿石的浮选回路,通常都包括一段粗选和使用闭路精选槽的两段精选。为了抑制滑石,往粗选槽和精选槽中加入抑制剂,例如糊精或羧甲基纤维素(CMC)。一般来说,UG-2 矿石的浮选与 Merensky 矿石是类似的,但在与本文没太大关系的很多方面,它们之间还是存在一些差别。

Northam 选矿厂的流程(图 5)在这方面是很有意义的,因为在磨矿回路中使用了闪速浮选。Northam 选矿厂设计处理能力为 $270\ \text{t/h}$ 原矿石。半自磨机的排矿给入闭路操作的球磨机中。闪速浮

选用于处理旋流器底流。闪速浮选能回收 60 % 以上的铂族元素。旋流器溢流在调整以后进入浮选回路。

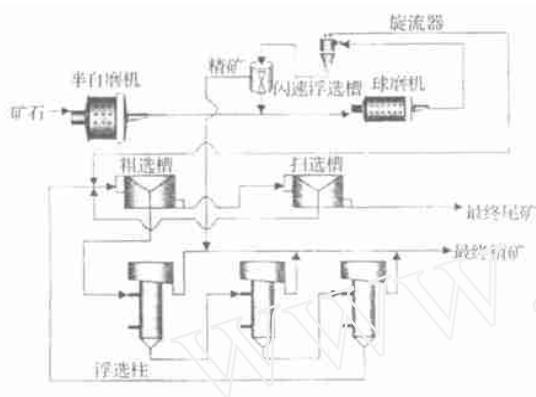


图5 Northam选矿厂的工艺流程

初选是在单排的粗选/扫选槽中进行的。收集粗选槽组中第一浮选槽的精矿作为最终精矿的一部分。其余的粗选精矿在包括三台串联操作的浮选柱的精选回路(没有再磨)中再进行处理。精选精矿是主要的最终精矿。精选尾矿返回精选回路的始端。扫选精矿可进入粗选槽组的始端或进入精选回路。对扫选精矿没进行再磨。

5.2.2 蒙大那州的 Stillwater 杂岩

Stillwater 地区的矿体被称为是 J - M 矿脉,其长度将近有 48 km。在 J - M 矿脉中铂族元素矿化常与浸染的贱金属硫化矿物共生。这些硫化矿物来自细粒和粗粒的集合体,它们是在周围成型的和裂隙充填在堆积晶体或早先形成的硅酸盐中。

矿物学:据 Zientik 等人报道,铂族矿物包括:钯、铂和钨的硫化矿物,铂和钯的碲化物和砷化物,以及 Pt、Fe、Pt - Pd - Sn、Pd - Pb、Pd - Hg、Au - Pt - Pd 和 Rb - Pt 合金。主要的铂族矿物是硫镍钯铂矿、硫铂矿、碲铂矿、碲钯矿和等轴铁铂矿。铂基本上都以单独的铂族矿物形式产出:67 % 以硫化矿物形式(硫镍钯铂矿、硫铂矿);25 % 以合金形式(等轴铁铂矿)和 8 % 以碲化物形式(碲铂矿)存在。钯主要以固溶体形式赋存在镍黄铁矿中,15 % 的钯赋存在其它硫化矿物中(硫钯矿、硫镍钯铂矿、硫铂矿),5 % 与碲化物(碲铂矿)共生。还有一些稀少的铂族矿物,它们包括 Pd - 等轴锡铂矿、硫砷铑矿(RhAsS)等。铂族矿物的粒度是可变的,从微米级到一边的长度可达到 200 μm 的颗粒。在主要的铂族矿物中,硫镍钯铂矿和硫钯矿的粒度最粗,Pt - Fe 合金的粒度最细。

主要的硫化矿物是黄铜矿(CuFeS)和镍黄铁矿

[(Ni,Fe)₉S₈]。大部分铂矿物都是与铜的硫化矿物共生,而钯矿物则是与镍的硫化矿物共生。矿石中含有的钯大约是铂的 3.5 倍。除铜和镍以外,还发现有少量的金和铑。矿石中含有低于 1 % 的游离硅石、但有着相当数量的含 MgO 的矿物,如滑石和蛇纹石。这种矿石是碱性的,矿浆的自然 pH 大约为 9.0。

回收方法:Thurman 等人对 Stillwater Nye 选矿厂的操作和药剂制度作过详细的介绍。

一个用水力旋流器进行分级的半自磨/球磨回路用在 Stillwater Nye 选矿厂中处理原矿石。一台闪速浮选槽用于处理旋流器底流,以产出最终品级的精矿。旋流器溢流给入三段操作(粗选、扫选和扫选)的初选回路中。在粗选与扫选回路之间有第三段磨矿。扫选精矿返回粗选回路的始端,而扫选精矿则返回到扫选回路的给矿中。精选是在一套逆流配置的设备中分三段完成的。从第一台精选槽第一段取出的精矿,绕过第二段精选而给入第三段精选槽。从第一台精选槽第一部分取出的尾矿,在作进一步精选前先进行再磨。精选回路的尾矿返回粗选回路的给料槽中。图 6 示出了 Stillwater 选矿厂的设备联系图。

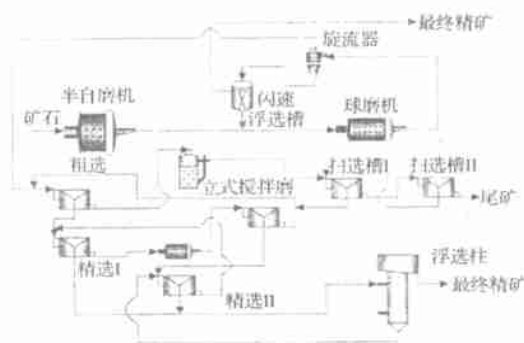


图6 Stillwater选矿厂的设备联系图

据 Thurman 和 Allen 报道,选矿厂使用的药剂制度是 41 g/t 戊基钾黄药和 35 g/t 二硫代磷酸盐,410 g/t 羧甲基纤维素(CMC)用于抑制滑石。加入甲基异丁基甲醇(MIBC)以改善泡沫状况。加入硫氢化钠(NaHS)作为硫化剂,以及用硫酸控制 pH 值。

从平均含有 25 g/t Pt + Pd 的矿石中,产出了平均含有 2270 g/t Pt + Pd 的硫化物混合精矿。选矿厂最初阶段是按 500 t/d 的处理量操作的。自 1987 年投产后处理量一直都在稳步提高,到 1994 年已提高到大约 1050 t/d,到 2001 年提高到 3000 t/d。

在安装闪速浮选槽以后使铂的总回收率提高了

1.5%,同时也使铂的总回收率达到了95%。这种回收率的提高是由于减少了铂矿物的过磨。然而,因为在闪速浮选槽中的停留时间极其短暂(2~5 min),所以钯的回收率没受到影响。

5.2.3 Lac des Iles 矿石

北美钯矿公司的 Lac des Iles 矿山是于 1993 年 12 月开始工业生产的。该厂在投产以后又新建了处理量为 15000 t/d 的磨矿浮选回路。露天矿山和选矿作业在北美仅有的两家原生铂族元素生产企业中的一个。选矿厂处理的是一种含有 2 g/t Pd 和 0.3 g/t (Pt + Au + Rh) 的矿石,产一种含 250 g/t Pd 的精矿,回收率大约为 75%。

矿物学:矿石中主要的不透明矿物是镍黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿。方铅矿、磁铁矿和闪锌矿是常见的,但只是次要的矿物。Cabri 和 Laflamme 样品研究结果表明,主要的铂族矿物是硫镍钯铂矿系列的矿物(硫镍钯铂矿((Pt,Pd)S)和硫钯矿(PdS)、黄铋碲钯矿(PdTe)、等轴碲钯矿($\text{Pd}_{11}(\text{As},\text{S}_6)_4$)、碲钯矿(PdTe_2)、砷钯矿(PtAs_2)及碲钯矿(PdTe_2);少量的铂族矿物包括六方砷钯矿(Pd_8As_3)和斜砷钯矿(Pd_2As)。Dunning 在 1979 年报道说,在“Roby”矿段中硫钯矿是含量最高的铂族矿物,它常与镍矿物,尤其是镍黄铁矿一起产出。

Martin 也对在 2000 年的不同时间取出的 5 种选矿给料样品进行过矿物学研究。样品中含有 1.56~3.0 g/t Pd + Pt。应用 LEO440 型扫描电镜矿物定量图象分析仪,总共鉴定了包括 12 种铂族矿物类别的 444 个铂族矿物颗粒。这些矿物中碲化矿物占大多数,数量较少的有砷化物/碲化物和合金。Martin 和 McKay 还报道说,黄铋碲钯矿-斜碲钯矿($\text{Pd}(\text{Te},\text{Bi})-\text{Pd}_9\text{Te}_4$)构成大约 2/3 的铂族矿物总粒数。斜砷钯矿(Pd_2As)是第二种数量最多的矿物,占铂族矿物总颗粒数的 20%。还发现了另外 10 种铂族矿物。铂族矿物的粒度从小于 1 μm 到 15.7 μm (换算成圆周直径)。大约 45% 的铂族矿物以单体解离颗粒产出,或是在硫化矿物中的包裹体或与硫化矿物连生。其余部分则以细粒包体存在于硅酸盐矿物中或与硅酸盐矿物连生。

回收方法:由于 Lac des Iles 矿石中的铂族矿物呈细粒分布,所以浮选是一种主要的回收方法。一台半自磨机以 1500 t/d 的速率往两台球磨机中给矿。半自磨的一部分给矿已破碎到 -25 mm,以提高其处理量。半自磨回路的产品在给入浮选回路以前,先在球磨机中进一步再磨。两排粗选槽和扫选

槽进行初选。粗选精矿再磨后在一段操作的浮选柱中精选。粗选的精选尾矿与扫选精矿合并后在三台立式搅拌磨机中再磨。精选时先使用机械浮选槽进行两段精选,第三段利用浮选柱精选。浮选柱尾矿用一排机械浮选槽进行扫选。浮选药剂制度包括:戊基黄药作捕收剂,二硫代磷酸盐作促进剂,MIBC 作起泡剂和一种聚合抑制剂(通常都是羧甲基纤维素)作为滑石的抑制剂(图 7)。

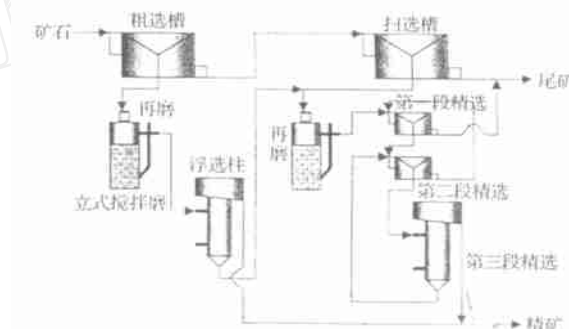


图 7 Lac des Iles 选矿厂的设备联系图

浮选回路包括一台细磨机,这是由于矿石中的铂族矿物呈细粒分布,所以需对矿石进行再磨以使矿物进一步解离。选矿厂要求的给矿品位是 2 g/t Pd,目标回收率超过 80%。但据报道,由于磨矿系统问题和其它一些因素,回收率大约只有 75%。

5.3 含铂族元素的 Cu - Ni 硫化矿床

在发现了和接着又进行勘探的以铂族元素为主的 Merensky 石英脉矿床以前,Sudbury 铜 - 镍矿床副产的铂族元素则是它们的主要来源。Meyensky 石英脉矿床的开采,以及后来的诺里尔斯克地区 Cu - Ni 矿床的开采,大大减少了 Sudbury 矿床在世界铂族元素产量中所占的份额。然而,主要来自 Cu - Ni 硫化矿床中的铂族元素副产品,在世界上仍是一种很重要的资源。下面对 Sudbury 地区和诺里尔斯克地区的生产情况作一简要介绍。

5.3.1 安大略省的 Sudbury 地区

矿物学:虽然有几位科研人员都研究过 Sudbury 矿石的矿物学性质,但关于铂族元素的含量发表的资料却相当少。主要的硫化矿物是磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿。其它几种矿物,如辉砷钴矿、黄铁矿、针硫镍矿、方黄铜矿、方铅矿、闪锌矿和磁铁矿等,在矿石中的含量都很少,并且它们的数量是可变的。

等轴碲钯矿(PdBiTe)是一种主要的钯矿物,而砷钯矿(PtAs_2)在 Sudbury 地区的很多矿床中至今仍是一种最常见的铂矿物。在这些矿床中碲钯矿(PtTe_2)是主要的铂矿物,基本上没有砷钯矿。钼钯

矿 (PdBi_2)、等轴铋铂矿 (PtBi_2) 和六方铋铂矿 (PdSb) 则比较少见。还有一些稀少的铂族矿物。按照 Cabri 的说法, 铂族矿物是以微米级粒度的包体 (通常小于 $150\text{ }\mu\text{m}$) 产出的, 但也存在有毫米粒度的颗粒 (砷铂矿)。最近 Xiao 和 Laplante 的研究结果证实, 砷铂矿是以小于 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的粒度, 并且是良好解离的形式存在于 Clarabelle 矿石中的。虽然砷铂矿很独特地以单晶形包体或粗粒状产出, 但其它铂族矿物则更多地是以复杂的多矿物共生体 (常与 Bi 和 Ag 的碲化物共生形式产出)。

Cabri 和 Laflamme 对 $150\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的沉砂组分进行了详细的研究。他们发现, 在这一粒度中, 虽然有相当大一部分的铂族矿物已被解离, 尤其是砷铂矿, 但在这一粒度下沉砂产品中的大多数铂族矿物仍是连生的。在 $150\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 的沉砂组分中, 大约有 $5\%\sim 15\%$ 的等轴铋铋矿、碲铋矿、砷铂矿和六方铋铂矿的颗粒, 是以在磁黄铁矿或磁铁矿中的包体形式存在的。

他们得出的结论是, 铂族元素的价值可根据独立的铂族矿物, 和在砷化物和硫砷化物中固溶体中的铂族元素来计算。他们认为, 如果在砷化物和硫砷化物中有很低含量的铂族元素存在的话, 鉴于它们的数量很大, 自然就是相当重要的, 但还需找到明确的证据。对第二段磨矿样品进行的详细矿物学研究和金属平衡的计算表明, 对所研究的这种特定样品来说, 有 $1\%\sim 4.5\%\text{ Pt}$ 、 $22.3\%\sim 23.3\%\text{ Pd}$ 和 $31.2\%\sim 41.2\%\text{ Rh}$ 是固溶体形式存在于辉砷钴矿和辉砷镍矿中的。

在 Sudbury 地区的铂族元素是 Ni - Cu 精矿熔炼和精炼过程中的一种副产品。尚未查到铂族元素回收价值的相关资料。

据 Cabri 报道, 发现在选矿厂的尾矿中 66% 的砷铂矿是解离的, 或是与硫砷化物连生的。因在南部山脉的一些矿山中砷铂矿是一种主要的铂矿物, 以及它与硫砷化物的紧密共生 (而且两者都是需要回收的), 所以他就认为对砷铂矿的浮选特性值得再进行一些研究。

5.3.2 俄罗斯 Noril sk - Talnakh 地区

据 Kozyrev 等人报道, Noril sk - Talnakh 铂族元素 - 铜 - 镍硫化矿石可分为三种经济类型, 即: 块状 (富) 矿石、赋存在含矿岩石中的浸染矿石和赋存在侵入含矿岩石中的细脉浸染矿石。这三类矿石的矿物学性质互不相同, 所以相应的富集方法也有所不同。

5.3.2.1 块状矿石的矿物学性质与回收方法

块状矿石矿床是指 Kharaelakh 矿体, 它产在层状侵入体的底部, 并且含有 70% (体积) 以上的硫化矿物。该矿体可细分为三类, 即: 磁黄铁矿矿石、方黄铁矿矿石和黄铜矿矿石。磁黄铁矿矿石包括磁黄铁矿、黄铜矿 - 磁黄铁矿、方黄铜矿 - 黄铜矿 - 磁铁矿三个品种, 它们占了 Kharaelakh 矿体的 85% (体积) 以上。方黄铜矿矿石仅占 Kharaelakh 矿体的 $7\%\sim 8\%$ (体积), 黄铜矿矿石也占 $7\%\sim 8\%$ (体积)。

矿物学: 块状矿石化学成分易变, 明显地反映在铂族元素的含量从 $2.3\sim 11.9\text{ g/t}$ 逐步提高到 $20.2\sim 111.7\text{ g/t}$ 。磁黄铁矿矿石在 $< 45\text{ }\mu\text{m}$ 粒级 (75% 重量) 和 $45\sim 90\text{ }\mu\text{m}$ 粒级 (25% 重量) 中, 都只含有很少量的铂族矿物。这些铂族矿物包括等轴铁铂矿、砷铂矿、硫铂矿、Pd - 等轴锡铂矿、黄铋碲铋矿、碲铋矿和自然金, 绝大多数的铂族矿物都在等轴铁铂矿中, 它占了铂族矿物共生体总量的 99% (重量)。

Kozyrev 等人还在实验室条件下, 研究了在黄铜矿 - 磁黄铁矿和方黄铜矿 - 黄铜矿矿石的给矿与精矿中的铂族矿物的矿物学性质。发现黄铜矿 - 磁黄铁矿矿石和选矿产品中含有 26 种铂族矿物。其中铋矿物占多数 (16 种), 铂矿物有 9 种, 而铑矿物只有 1 种。大部分铂族矿物都赋存在原矿以及选矿产品的 $< 45\text{ }\mu\text{m}$ 粒级中 ($67\sim 91\%$ 重量)。在镍精矿的 $45\sim 90\text{ }\mu\text{m}$ 粒级中含有 66% 重量的铂族矿物。在尾矿中没检测到铂族矿物。

主要的几种铂族矿物都是适于浮选回收的。砷铂矿和硫铂矿被富集在铜精矿 (总回收率分别为 69% 和 90%) 和镍精矿中 (分别为 29% 和 8%); 六方砷铂矿 (74%) 进入镍精矿中, 在磁黄铁矿精矿中回收了 70% 的等轴铁铂矿。

Kozyrov 等人还报道说, 方黄铜矿 - 黄铜矿 - 磁黄铁矿矿石和精矿中, 在 $20\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ 粒级中含有着大部分 ($42\%\sim 48\%$ 重量) 铂族矿物。已查明有 29 种铂族矿物, 其中 18 种铋矿物和 11 种铂矿物。

浮选给矿中主要的铂族矿物是硫铂矿 (28% 质量)、锡铂铋矿 - Pd 等轴锡铂矿 (24% 重量) 和砷铂矿 (20% 重量); 铜精矿中含有砷铂矿 (42% 重量)、硫铂矿 (24% 重量) 和等轴铁铂矿 (14% 重量); 镍精矿中含有硫铂矿 (36% 重量)、砷铂矿 (15% 重量)、锡铂铋矿 - Pd 等轴锡铂矿 (23% 重量) 和六方铋铂矿 (11% 重量); 磁黄铁矿精矿中含有等轴铁铂矿 (41%

重量)和硫铂矿(20 %重量),而在尾矿中含有锡铂钯矿 - Pd等轴锡铂矿(54 %重量)和砷铂矿(17 %重量)。精矿中的主要铂族矿物大部分都已解离,而有些则呈复杂的与硫化矿物和硅酸盐矿物以及相互的共生体形式存在。

回收方法:在实际选矿厂中,块状矿石磨细到85 % - 45 μm 粒级后按正优先浮选流程(图 8)进行处理,产出了铜精矿、镍精矿和磁黄铁矿精矿和尾矿。在铜浮选过程中,松油用作起泡剂,丁基二硫代磷酸盐作为捕收剂;在镍浮选过程中,T - 80 作为起泡剂、丁基钾黄药作为捕收剂,二丁基二硫代氨基甲酸钠作为抑制剂,NaHSO₄ 作为调整剂,CaO 用于调节矿浆的碱度。

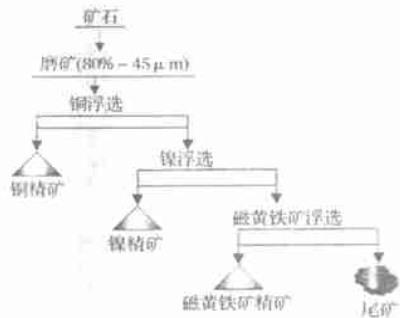


图 8 用于处理块状矿石的优先浮选流程

5.3.2.2 浸染矿石的矿物学性质与回收方法：

已鉴别出有三种浸染矿石：1)磁黄铁矿矿石,这是最多的一种;2)方黄铜矿矿石;3)黄铜矿矿石,其数量较少。磁黄铁矿矿石中主要的硫化矿物有磁黄铁矿组矿物、黄铜矿和镍黄铁矿,还有少量次要和附生的矿物。方黄铜矿矿石中的主要硫化矿物有方黄铜矿、黄铜矿、磁黄铁矿和镍黄铁矿;次要的硫化矿物包括四方硫铁矿、闪锌矿、方铅矿等。黄铜矿矿石中含有下列几种主要的硫化矿物:黄铜矿组矿物、镍黄铁矿、磁黄铁矿组矿物和方黄铜矿。在这类矿石中还发现有少量次要的硫化矿物。

在过去 20 年间随着新工艺的制定和开发,重选 - 浮选技术已发展到能明显提高铂族矿物的回收率,如从精矿中回收铂族矿物,以及用重选法对 Noril sk 选矿厂的尾矿进行扫选。

尼尔森选矿机已被 Kozyrov 等人用于研究 Noril sk 选矿厂重选产品中铂族矿物的分布情况。这些研究工作包括：

- 1) 30 cm 尼尔森选矿机的重选精矿(实验室规模试验);
- 2) 120 cm 尼尔森选机的给矿;
- 3) 120 cm 尼尔森选矿机的重选精矿;
- 4) 50 cm 尼尔森选矿机的重选精矿(在 120 cm 尼尔森选矿机中处理过的精矿)。

矿物学性质:Kozyrov 等人报道,在 30 cm 尼尔森选矿机的重选精矿中,已发现有 26 种铂族矿物,再加上金和银的合金,其中包括 19 种钯矿物、6 种铂矿物和 1 种铑矿物。回收的大部分铂族矿物都是在 - 45 μm 粒级与 45 ~ 75 μm 粒级中。在后一个粒级中,数量最多(80 %)的铂族矿物是等轴铁铂矿、Pd 等轴锡铂矿和砷铂矿;在前一个粒级中,锡铂钯矿 - Pd等轴锡铂矿系列的 Pd 系矿物是主要的,Pt - Fe 合金要低一倍。精矿中的大部分(90 %)铂族矿物颗粒和共生体都已解离,而剩余部分(10 %)是与硫化矿物连生。铂族矿物的分布情况示于表 3 中。

表 3 的结果表明,在 120 cm 尼尔森选矿机给矿中,铂族矿物主要分布在 45 ~ 90 μm 和 20 ~ 45 μm 两个粒级中,它们的分布率分别为 41 %和 51 %。发现有 39 种铂族矿物,其中包括 26 种钯矿物,12 种铂矿物和 1 种铑矿物。主要的铂族矿物包括锡铂钯矿、砷铂矿和铁铂矿;钯矿物主要包括锡铂钯矿,以及较少量的斜方锡钯矿和锡铜钯矿。主要铂族矿物颗粒大部分都是单体的,而其余的则是与其它铂族矿物、Au - Ag 合金、硫化矿物和硅酸盐的共生体形式存在。

表 3 Noril sk 号矿体的浸染矿石中铂族矿物的粒度分布(体积 %)

粒级/μm	30cm 尼尔森选矿机的精矿	120cm 尼尔森选矿机的给矿	120cm 尼尔森选矿机的精矿	50cm 尼尔森选矿机的精矿
+ 250			6.7	
- 250 + 90		7.8	18.6	34.8
- 90 + 45		40.8	29.5	25.4
+ 74	0.2			
- 74 + 45	32.1			
- 45 + 20	67.7	50.9	45.0	38.6
- 20		0.5	0.2	1.2

在 120 cm 尼尔森选矿机精矿中,铂族矿物主要分布在 90 ~ 250 μm(25 %)、45 ~ 90 μm(29 %)和 20

~ 45 μm(45 %)粒级中。总共发现有 28 种铂族矿物,还有金和银矿物。主要的铂族矿物包括等轴铁

铂矿(41%)、铁铂矿(18%)和锡铂钨矿(15%),还有3%~9%的砷铂矿、Pd等轴锡铂矿和锡铜钨矿。一半以上的Pt都含有在等轴铁铂矿以及铁铂矿、砷铂矿和等轴锡铂矿中。

不清楚作者为什么要使用50 cm的尼尔森选矿机,以处理由120 cm尼尔森选矿机获得的精矿。

主要的铂族矿物包括等轴铁铂矿(35%)、铁铂矿(20%)和锡铂钨矿(20%),再加上少量的砷铂矿、Pd等轴锡铂矿和锡铜钨矿。根据提供的信息可明显看出,在这种产品中主要的Pt和Pd载体,都是与在120 cm尼尔森选矿机产品中的载体是相同的。

回收方法:在实际中,浸染矿石都是先用重选方法进行预富集,然后再用选择性的混合浮选进行处理(图9)。磨矿细度大约为55%~74 μm。应用不同处理能力的尼尔森选矿机进行重选,以分离出贵金属矿物。混合浮选产出的精矿,作再磨处理以使矿物达到进一步解离。使用几段精选以产出较高品位的精矿,对它们作进一步处理以产出铜精矿和镍精矿。在浮选过程中使用戊基钾黄药和丁基二硫代磷酸盐作为捕收剂、T-80作为起泡剂、CaO作为抑制剂。

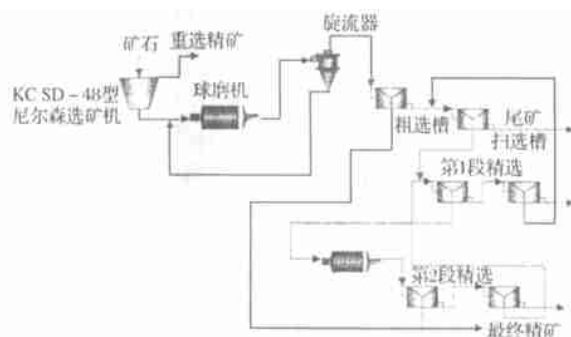


图9 Norilisk 选矿厂用于处理浸染矿石的选矿工艺流程

由于细脉-浸染型矿石中铂族矿物的数量较少,所以本文没有论述这种矿石的矿物学性质与回收方法。

6 铂族矿物回收工艺研究和发展趋势

6.1 详细的矿物学研究与设计

如上所述,矿物学性质与选矿厂生产指标之间有着密切的关系,这就促使采矿工业部门要投入更多精力加强应用矿物学/工艺矿物学研究。Freeman主张,在勘探过程中就应及早和经常地进行矿物学鉴定,这些努力能使该项目取得最大的效益。例如,及早地确定铂族矿物是以硫化矿物还是合金形式存在,以及矿石中是否存在含有Bi、Sn、Te或As的铂族矿物,就能有助于提高在浮选、熔炼和精炼作业中

的总回收率。查明铂族矿物的粒度范围能有助于判断在磨矿过程中铂族矿物是否可能或者出现过磨现象。测定脉石矿物也是很关键的,例如在泡沫浮选过程中,滑石会产生泥化或者覆盖在铂族矿物颗粒上,使它们难于或者不能浮选。在铜-镍矿石中,有些铂族元素是呈固溶体形式存在于磁黄铁矿颗粒中。因此,为了回收铜和镍而试图抑制磁黄铁矿或是将它从泡沫精矿中除去时,企业可能就会损失一部分单位价值很高的铂族矿物。

在选矿厂投产以后还应将更多的精力投入矿物学研究,以达到不断优化生产指标。在南非,铂矿工业部门已广泛使用扫描电镜矿物定量图象分析仪或矿物解离图象分析技术,以提高最终回收率和最终精矿品位。在澳大利亚,扫描电镜矿物定量图象分析仪或矿物解离分析仪已广泛应用于解离度分析。在加拿大,扫描电镜矿物定量图象分析仪已在湖区研究所(Lakefield Research)用于了解影响选矿厂生产指标的矿物学因素,而且这项研究已帮助选矿厂投产后的生产工艺优化。在北美钨矿公司的Lacdes Iles选矿厂中,这种图象分析仪已用于研究工艺矿物学在优化选矿过程中发挥作用。鹰桥镍公司的工艺矿物学研究成果,已被用于Raglan选矿厂中以提高回收率和精矿品位。然而,合理和经济有效的用于矿物学研究的样品预富集方法尚未普及,并且仍处在制定过程中,以便能获得准确的矿物学资料。

6.2 鉴定矿石中重选可回收的铂族矿物

不仅在鉴定一个矿层中重选可回收的铂族矿物时需要预富集方法,而且对某些铂族矿物的矿物学研究的样品制备也需要有效的预富集方法。

最近,由于经济方面的重要意义和研制出一些新型的重选设备,所以人们对应用重选法回收铂族矿物又重新感到兴趣,另外,由于能很快地降低金的循环负载,以及设置一套闪速浮选装置的费用较低,所以大家也更愿意应用闪速浮选工艺。与应用这一工艺密切相关的问题是,需要预计或确定在一种矿石中重选可回收的铂族矿物量有多少。重选可回收的铂族矿物是指在一种矿石或料流中,用重选法能以很低的产率(<1%)回收的铂族矿物部分。它包括已完全解离的铂族矿物,以及在颗粒中的没有完全解离的,但按它们的密度是能进入重选精矿的铂族矿物。相反地,它却将一些细粒的完全解离的,但不能回收到重选精矿中的铂族矿物排除在外。

重选可回收的铂族矿物的试验方法,是由用于研究矿石中重选可回收金的性质的重选可回收金的

试验方法演变而来,一种矿石对于重选回收的可行性,对于设置重选回路的合理性来说是最重要的一个参数。所以,随着矿石的磨细和逐步被解离的过程,必须鉴定它的重选回收的可能性。这是重选可回收金的一种最通俗的定义,并且重选可回收金的标准试验就是为了说明这个问题。

从重选可回收的金到重选可回收的铂族矿物的转变,就是依据某些铂族矿物的密度范围(在 10 到 20 g/cm³ 之间)与金的密度范围(在 16 到 19 g/cm³ 之间)很相似。然而,铂族矿物易于进入更细的粒级中。所以试验方法还需作些修改。修改后的试验方法包括了标准的重选可回收金的试验程序,但增加了在更高转速下操作的第四段。麦克基尔大学的重选科研组正在研究这一技术。

6.3 应用闪速浮选和离心重选机

正如表 4 所示,闪速浮选工艺已在南非的 Northam 选矿厂和北美的 Stillwater 选矿厂中得到应用;利用尼尔森选矿机的重选回收方法已在俄罗斯的 Noril sk 选矿厂中得到应用。对于金矿石来说,回收金最好的选矿方法,就是通过研究金矿物在磨矿回路中的矿物学性质、粒度分布和金的性能而确定的。重选回收和闪速浮选这两种方法都已用作回收金的补充回收工序。重选的目的是在氰化浸出或浮选贱金属硫化矿以前回收粗粒金,而闪速浮选则能相当有效地降低细粒级(通常在 - 106 μm 到 - 212 μm 粒级范围)中的重选可回收金的循环负载。虽然闪速浮选已被用于回收铂族矿物,但合理性以及铂族矿物的性能仍需进一步明确。虽然 Noril sk 矿山通过

在研究铂族矿物的矿物学性质和粒度分布的基础上,已在破碎回路中应用 KC - SD120 cm 的尼尔森选矿机重选回收铂族矿物,但铂族矿物在破碎、磨矿和分级回路中的性能还需作进一步研究。

表 4 铂族矿物回收工厂中使用的方法

选矿厂名称	在磨矿回路中使用的的方法	应用位置	回收率
Northam Noril sk	闪速浮选 尼尔森选矿机	旋流器底流 第一段破碎	60 %Pt 50 ~ 60 %Pt 10 ~ 13 %Pd 17 ~ 20 %Au
Stillwater	闪速浮选	旋流器底流	50 ~ 60 %Pt 30 ~ 40 %Pd
Lacdes Iles	没有资料	没有资料	

7 结 论

本文论述了关于铂族元素矿石的各种分类方法,考查了几种为进行矿物学研究的样品制备技术。如同矿物学特性一样,发现对于不同类型的矿石采用的预富集方法也是不同的。虽然预富集方法在某些情况下是比较复杂的,但它对于矿物学分析来说却是非常有效的。

对于选择回收铂族矿物的工艺流程来说,矿物学分析是非常重要的。对于优化选矿厂生产流程以提高技术经济指标来说,它也是很关键的。

闪速浮选和应用离心设备的重选回收方法,已在一些主要的铂族矿物生产企业中得到应用。

(张兴仁;肖力子)

(050101)

(上接第 16 页)

它的成本较高,大约是乙醇的两倍。但是对于较小的,低基建费用的小厂来说,乙二醇最可行的选择。

3 结 论

初步研究结果表明,所推荐的方案技术上是可行的:该法可提取炭浆法后的椰壳活性炭上的 97 % ~ 100 % 的金。

载金活性炭的金品位为 5.11 g/kg。当在 80 时洗提 8 h 后,电解后的贫液金含量为 0.1 mg/L。与使用乙二醇和乙醇洗提相比,当使用异丙醇时,提

取动力学条件更好。温度是洗提动力学条件的关键因素。随温度的升高,金的提取率增加。

从经济上考虑,另一个令人感兴趣的是用乙二醇获得的结果。当温度固定在 40 时洗提 8 h 后,金的提取率大约为 77 %。

整个提取周期每吨矿要消耗 0.4 ~ 0.51 L 醇,而由于蒸发和泄漏,每吨矿要损失 0.04 ~ 0.05 kg 氢氧化钠。

进一步延长洗提时间的进一步研究和试验后,将对洗提液成分优化。

(刘万峰;李长根)

(050102)