

综 述

铂族矿物性质研究和回收方法综述()

I·肖 等

摘 要 本文对研究铂族矿物的性质和回收铂族矿物的一些方法进行了评述。首先,简要介绍了铂族矿石类型分类,接着又介绍了几种代表性的铂族矿物。第二,介绍了为进行矿物学研究样品制备的几种技术,并简要介绍了用于研究铂族矿物性质常用的一些设备。第三,详细讨论了一些适于重选、浮选处理的矿石的矿物学性质,以及几家著名的选矿厂回收铂族矿物的工艺流程。最后,还简要介绍了回收铂族矿物新的研究趋势和这篇评述得出的结论。

关键词 贵金属矿石 矿石矿物学 重选 浮选 铂族金属

前 言

六种铂族元素,钌、铑、钯、铱、铼和铂,连同金和银一起,都被认为是“贵金属”。铂最早是于16世纪在哥伦比亚的乔科(Choco)地区发现的。钯、铑、铱和铼则全都是在发现铂大约300年以后的1803年发现的。最后发现的一个铂族元素是钌。

所有这六种铂族金属都是银白色的金属,虽然铱有一点浅兰色调。它们全都具有良好的延展性,并能被拉成细丝、轧成薄片或旋压和冲压成型。按与金的密度相比,这六种元素可分成两组。密度小于金的这一组中的元素有钌、铑和钯,它们的密度大约在 $12.0 \sim 12.4 \text{ g/cm}^3$ 。密度大于金的那一组中的元素有铱、铼和铂,它们的密度在 $21 \sim 22.5 \text{ g/cm}^3$ 范围内。后一组元素也有着较大的原子序数,分别为76、77和78。

由于它们具有良好的耐腐蚀和抗氧化性、很高的熔点、良好的导电性和催化活性,所以这些金属已得到广泛的工业应用。主要用于化学、电气、电子、玻璃和汽车等工业部门。然而,铂族元素大量用于汽车工业还是近几年的事,主要由于美国出台了控制汽车尾气排放的法规。废气通过一种含有Pt、Pd和Rh(三者的比例为67:26:7)的催化剂时,它可将烃类、一氧化碳和一氧化二氮转变成为无害的排放物。每辆汽车所用的铂族金属数量约为2.4g。随着尾气控制法规被广泛通过和京都协议在更多的国家和地区被承认,铂族元素的需求量将大量增加。在玻璃工业中,由于铂族元素的高熔点以及熔融玻

璃的耐磨性,因此已被用于生产优质光学玻璃。由于它们相当稀少,所以铂和钯在世界上被广泛用作珠宝首饰物。在化学工业中,铂族元素被广泛用作催化剂,以及用于化学和实验室设备,如坩埚、镊子、燃烧器皿和过滤器等。钯主要用于机电工业部门,凭着它的耐腐蚀性而将它用于连接器、灵敏元件和继电器等。在医学方面,已发现钯能用于人类和兽医学的预防和治疗。铂族元素也能用于计算机磁盘和扫描电镜(SEM)所用的抛光样品的涂料。

就铂族元素储量和生产的主要地区来说,南非位居第一,俄罗斯第二,加拿大第三。南非的生产集中在布什维尔德杂岩(Bushveld Complex),含铂族矿物的矿石是主要回收这些金属开采的矿石。加拿大的铂族矿物则是开采镍-铜矿床时的副产品,主要来自鹰桥镍公司(Falconbridge)和国际镍公司(Inco)在萨德伯里(Sudbury)地区的一些矿床。

历史上,由于世界主要铂族元素生产企业的地理位置远离科研机构,因此关于铂族金属矿石的采、选、冶加工方面,只收集到很少一点信息。此外,铂族元素工业严格的公司保密制度,也阻碍了与科研单位的合作。现在这种保密制度的障碍正在慢慢消除。最近,对铂族元素需求大大增加,铂族元素的经济与战略重要性,正激励着贵金属采矿工业部门的勘探与开发工作。更多的地质学家在他们的地质找矿生涯中第一次开始寻找铂族元素,更多的铂族矿物公司现已投入更多的精力与科研单位合作,共同致力于提高铂族矿物回收率的研究。

对从原生矿石中浮选回收铂族矿物,已进行过

大量的研究工作。最近已更加齐心地研究铂族元素的矿物学性质,和应用重选与闪速浮选方法,以便在处理铜-镍矿石为主的矿石过程中提高铂族元素的回收率。就加拿大的矿石类型来说这一点尤为需要,因为加拿大的铂族元素实际上都是作为镍-铜为主的矿石处理过程中的副产品产出的。由于矿物学研究在优化和提高镍-铜矿石处理过程中铂族元素回收率方面起着重要的作用,所以本文将对世界上各种类型矿石中的铂族元素的特性研究与回收方法进行一些评述。

1 铂族元素矿石的分类

矿石的各种性质(例如矿物学数据、铬铁矿含量、铂族元素的品位和含硫量等)都被用于铂族元素矿石的分类。一种将铂族元素的含量与赋存状态相结合的分类方法,已被收入由 Louis Cabri 编辑的加拿大采矿与冶金学会的特辑 N023:“铂族元素——矿物学、地质学、回收方法”。这一节中所介绍的情况基本上都是从这本专辑的第 10 和 11 章中收集整理的。一般说来,按照这一分类方法铂族元素被分成以下三种主要类型(见图 1):

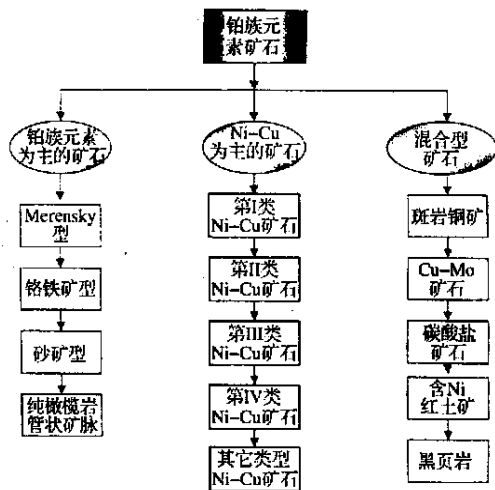


图 1 铂族元素矿石的分类

1) 铂族元素为主的矿石。开采这类矿石的目的主要在于回收铂族元素,而其它的伴生金属,如 Cu、Ni 和 Co,都是作为副产品产出的。

2) Ni - Cu 为主的矿石。这类矿石的开采主要是由于 Ni 和 Cu 的价值。铂族元素是作为副产品产出的。通常情况下,这种矿石中铂族元素的经济重要性是次要的。然而在某些情况下它们又能成为

该项目经济核算中一个很重要的决定因素。

3) 混合型矿石。与前两类矿石相比,这些矿石中的铂族元素含量是很低的。铂族元素的价值很小,或是与主要产品相比没有经济上的利益。很典型的是,对这些矿石中铂族元素的分布与回收情况可以说知之甚少(图 1)。

1.1 铂族元素为主的矿石

1.1.1 Merensky 型矿石

Han Merensky 博士在南非发现了这种含铂矿层,并因此而以他的名字命名。一般说来,Merensky 型矿床都是层状的浸染硫化矿。总的硫化矿含量是相当低的。在有些情况下铂族元素是与铬铁矿以及一些硫化矿物共生的。这类矿床中的一些实例有 Merensky“矿脉”,以及在津巴布韦的“大岩脉”(Great Dyke)。Stillwater 杂岩被认为本质上类似于 Merensky 型矿床。

1.1.2 铬铁矿型矿石

在铬铁矿矿化与铂族元素的矿化作用之间存在着一种相互关系。两种类型的铬铁矿矿床有着重要的经济意义或潜在的经济价值。层状的铬铁矿矿床产出在 Bushveld 杂岩(U G2)矿脉、大岩脉(Great Dyke)、Stillwater 杂岩(下铬铁岩)和 Muskox 侵入体(加拿大西北地区)中。所有这些矿床中都含有铂族元素。

1.1.3 砂矿型矿石

这些矿床包括冲积的、残积的和 Alaskan 衍生型矿床。冲积和残积矿床是典型的源自风化的超镁铁岩。典型的情况是铂族元素是以松散颗粒或矿块形式的富铂合金存在。

1.1.4 纯橄榄岩管状矿脉

纯橄榄岩管状矿脉产出在 Bushveld 杂岩的东部和西部的一些剖面。据报道,这些管状矿脉在某些剖面的品位达到 2000 g/t。这些管状矿脉的矿物学性质与 Merensky 和 U G2 矿脉明显不同之处是,铂族元素硫化矿甚为稀少。50%的铂族元素是以 Pt - Fe 合金形式存在的;还有 30%的铂族元素是以砷铂矿和 greversite 形式存在的。这些铂族元素已经开采并用重选法进行回收。

1.2 Ni - Cu 为主的矿石

这类矿石中的铂族元素通常都是作为副产品回收的,并且只起着“次要的”作用。Naldrett 和 Macdonald 等人根据矿石的岩石 - 构造条件,对 Ni - Cu

为主的硫化矿石进行了分类。下述四种类型占已知 Ni - Cu 矿石的 95 % 以上。

1) 第一种类型:与天体来物有关的岩石(由陨石冲击而产生的烧结物)。已知的这类矿石的唯一实例,就是加拿大的 Sudbury 采矿场。

2) 第二种类型:玄武岩侵入同位地层与陆内裂隙带有关。这种矿石类型最重要的一个例子,就是俄罗斯的诺里尔斯克矿床。在美国明尼苏达州的 Duluth 杂岩则是这类矿石的另一个实例。

3) 第三种类型:伴随着前寒武纪绿岩带早期形成阶段的岩浆活动。第三类矿石能再细分成两种类型。这类矿床的实例包括俄罗斯的科拉半岛、Lyn Lake 和 Thompson,以及在加拿大的昂加瓦半岛的 Northern tip 等矿床。

4) 第四种类型:通常都是与在显生宙造山带中的造山作用同时发生的拉班玄武岩侵入体。

存在于上述各种类型矿石中的铂族元素,都是以离散的铂族矿物、与金属硫化矿物固溶体、以及在较小程度上与脉石矿物的固溶体形式产出的。铂族元素的回收不是制定和优化工艺流程的主要推动力。然而,最近几年已开始齐心协力地研究铂族元素的损失情况,并试图使更多的铂族元素回收得到 Cu 和 Ni 的精矿中。

1.3 混合型矿石

在这种矿石中由于铂族元素含量很低,而且铂族元素大部分都存在于与其它矿物形成的固溶体中,因此铂族元素是很难回收的。铂族元素被认为是“附生”金属,并且这些矿床也不是为了铂族元素

而开采的,在有些情况上甚至没将它们作为一种副产品进行回收。

2 铂族矿物

与只形成相当少数矿物的金和几种主要的贱金属不同,国际矿物学会已承认的就有 109 种铂族矿物,从硫化矿物(如,硫镍钼铂矿, (Pt, Pd) S) 到碲化物(如,等轴铋铋铂矿, (Pt, Bi) Te)、铋化物(如,六方铋钼铂矿, PdSb) 到砷化物(砷铂矿, PtAs) 和合金(如,铁钼合金),到自然金属矿物(自然铂块)。表 1 列出了从 Cabri 下列两本专著中摘录的某些铂族矿物:

1) “铂族元素的矿物学、地质学和回收方法”(1981);

2) “铂族元素的地质学、地球化学、矿物学和选矿方法”。

在这两本专著中对铂族矿物都作了详细的介绍。除了大量的铂族矿物以外,它们的共生体也是多种多样的。与铂族矿物共生的三种主要矿物是磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿,例如,在南非的 Merensky 石英脉矿床中。UG₂ 矿脉中含有低品位的含 Cu 和 Ni 的硫化矿物和大量的铬铁矿 (FeCr₂O₄)。在美国 Stillwater J - M 脉矿体中,主要的硫化矿物是黄铜矿 (CuFeS₂) 和镍黄铁矿 ((NiFe)₉S₈)。大部分铂矿物都与铜的硫化矿物共生,而钼则与镍的硫化矿共生。在这种矿石中还含有不到 1 % 的石英,但含有相当数量的滑石和蛇纹石 (MgO)。在加拿大萨德伯里地区,长期以来都认为铂是以砷化物 (砷铂矿, PtAs₂) 形式存在于镍 - 铜的硫化矿物中。

表 1 某些铂族金属矿物的特性

矿物名称	理论式	一般形态	密度/g cm ⁻³	(莫氏)硬度
亮碲铋铂矿	Pd ₃ SbTe	包裹在磁黄铁矿和黄铜矿中,可达到 2 mm 的单独颗粒	8.25	没有资料
硫镍钼铂矿	(Pt, Pd) S	长度可达到 8 mm 的破碎颗粒	9.36	5
砷铋矿	RhAs	粒度可达到 0.1 mm 的颗粒和它们的集合体	9.72	性脆
硫铂矿	PtS	自形的到劣形的微米到 1.5 mm 的颗粒	10.10	4~4.5
铋钼矿	PdBi	可达到大约 1 mm 的颗粒	11.62	性脆
铋钼铂矿	(Pt, Pd) ₄ Sb ₃	从 < 0.005 直到大约 0.165 mm × 0.165 mm 的不规则颗粒	9.26	5.5
铋钼矿	PtSb ₂	如同包体状的小滴	10.91	4.5~5
等轴铋钼矿	PtBi ₂	直到 120 μm 的圆形小颗粒	12.86 ~ 13.59	5
等轴铁铂矿	Pt ₃ Fe	在砂矿中以不同尺寸的矿块产出,通常都含有铬铁矿和很多其它矿物包体,从薄片到矿块尺寸	18.23	没有资料
黄铋钼铂矿	PdTe	呈小的圆形到劣形包体赋存在硫化矿物中或与其它铂族矿物共生	9.18 ~ 10.54	没有资料
硫钨铋矿	RuS ₂	从 0.0001 到几个 mm 的颗粒或晶体	6.39 ~ 6.43	7
等轴铋铋铂矿	PtBiTe	粒度可达到 0.120 mm 的颗粒	11.23	4~5
碲钼矿	PdTe ₂	呈与其它铂族矿物紧密共生的微细颗粒或呈单相包裹体形式	8.30	3.5~4
等轴铋碲钼矿	PdBiFe	从 0.0001 到 2 mm 的颗粒	9.81	4~4.5

矿物名称	理论式	一般形态	密度/ g cm^{-3}	(莫氏)硬度
碲铂矿	PtTe ₂	可达到1 mm的晶体和微细颗粒	10.24	3.5
斜碲铂矿	Pd ₂ As	长的和不规则的颗粒	10.59	4.5
碲铂矿	PtAs ₂	微米到厘米大小的晶体和圆形颗粒	10.8	6~7,易碎的
六方碲铂矿	Pd ₃ As ₃	可达到0.12 × 0.265 mm的颗粒	10.95	4.5~5
六方碲钨矿	PdSb	可达到55 × 120 μm的伸长包体	9.41	4~4.5
铁铂矿	PtFe	不规则颗粒,在其它Pt - Fe颗粒上的轮圈	15.81	没有资料
硫钨矿	PdS	呈共生体和似透镜状包体赋存在其它硫化矿物中	6.74	没有资料
钨	Ru	呈平板状颗粒(35 μm ~ 7 μm)产出	12.2	6.5
铑	Rh	横断面从0.175 ~ 0.195 mm的颗粒	16.5	3.5
钯	Pd	通常呈松散状颗粒,有时呈一种径向纤维结构	12.0	4.5~5
锇	Os	呈包体状赋存在Pt - Fe合金中	22.1	7
铱	Ir	呈析离物形状赋存在Pt - Fe合金中	22.2	6~6.5
铂	Pt	在砂矿中,它以各种不同粒度的矿块形式产出	19.1	4~4.5

镍黄铁矿和黄铜矿通常都能很好地回收(取决于它们的粒度和解离程度),但有些铂族元素是在它们的晶格中(如在固溶体中)或存在于它们可能含有铂族矿物的包裹体中。以包裹体或以固溶体形式存在于磁黄铁矿中的铂族元素,有可以回收和不能回收两种情况。例如在萨德伯里矿区,目前磁黄铁矿基本上都是被丢弃的,以尽可能降低熔炼成本和减少环境污染。这种磁黄铁矿中含有相当数量的镍(任何地点都在0.4%~0.8%之间),并占了萨德伯里地区大部分的镍损失。

矿石中铂族元素含量低、呈细粒分布、难于检测和鉴定、以及样品的代表性等,都是铂族矿物作矿物学研究存在的一些有代表性的难题。总而言之,矿物存在的范围、它们的相对密度、形状、粒度和共生情况,是对选冶人员在设计和优化提取工艺流程时提出的一个难题。每种典型矿体中的各种矿石类型都有它们独特的选冶特性,因而更加大了这个问题的难度。

表1列出的所有铂族矿物类型都是以它们的理想式示出的,虽然它们的成分可能因地而异。一般的形态都是基于第一次报道的每种铂族矿物所在地描述的。这里列出的计算密度和硬度,对于重选回收、磨矿和分级性能来说都是很关键的因素。

3 应用矿物学/工艺矿物学和采用预富集铂族矿物制备样品技术

Petruk 将在矿石和精矿处理过程中遇到的了解和解决一些矿物学问题定义为应用矿物学。它包括研究矿物性质和解释选矿过程中的一些数据。当处理过程中出现的问题是由于矿石和(或)选矿产品的

矿物学性质所引起时,就需要根据矿物学资料解决这个问题。

Henley 将工艺矿物学看作是矿物加工与矿物学的结合。在他的评述中提出了一个从矿体勘探到优化选矿厂生产的流程图。一个实际的选矿厂流程,通常都是根据矿物学资料、实验室和半工业试验的结果而制定的。在选矿厂投产以后还应继续制定一项优化规则,以作为这项研究的第二步和继续。这些相互关系可延伸应用于新的岩芯样品和取自选矿厂的样品。

在选矿厂中,矿石矿物学与选冶指标之间有着一定的相互关系。矿石矿物学不仅对选择回收方法起着重要作用,而且也决定着不同类型铂族元素矿石的工艺流程和选矿厂生产流程的优化。

怎样才能使获得的矿物学资料尽可能更精确些?最近30年间已研制出很多种用于测定矿物学性质的技术,它们已被用于获取必要的矿物学资料。所用的测试设备包括:装配有能量色散X射线分析仪的扫描电镜(SEM/EDX)、或装配有波长色散X射线分析仪的扫描电镜(SEM/WDX)、变压(或低真空)扫描电镜(VP-SEM)、电子探针微区分析仪(EPMA)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电镜矿物定量图象分析仪(QEM * SEM)和矿物解离度分析仪(MLA)。在下一节中将对这些测试技术作些简要介绍。

对操作人员和生产企业来说,在品位合格的前提下尽可能达到最高回收率是一个永恒的目标。了解影响金属回收率的一些矿石特性,就能有助于达到这一目标。虽然矿石特性能通过上述一些矿物学测试技术进行测定,但在研究很低品位(常常低于1

~2 g/t) 矿石中的铂族矿物性质时,就会出现一些很特殊的问题。要在光片中数出铂族矿物的数目,其难度相当于从一个干草堆中找出一根针。所幸的是,这个难题能通过采用一些预富集方法,如重选、磁选或浮选、或是联合使用这些方法而得到解决,或是得到减轻。

由于铂族金属矿物的密度很大,所以提高它们的含量主要都是通过重选方法,如跳汰、淘洗盘和重液分离。

Zhou 和 Zhang 对一种含铂族矿物的铬铁矿矿石详细地论述过它们的碎磨和分离技术。他们的方法需使用 1060 kg 的大样。原样按如下方法进行处理:粗碎、中碎和细碎;缩分出 1000 kg 样品用于磨矿和筛分(磨矿是为了使矿物达到充分解离以供随后的分选试验),剩下的样品再作化学分析和贮存。据称只含有 5% 未解离铂族矿物的最终产品的粒度分布如下:37% + 150 μm 、17% - 150 + 106 μm 、4.2% - 106 + 100 μm 、2.8% - 100 + 74 μm 和 39% - 74 μm 。然后将磨过的分级样品用一台高频振动(320 ~ 800 次/min)淘洗盘进行处理。第一份精矿被认为是铂族矿物精矿。第二份精矿与中矿都进一步细磨,并再次用淘洗盘进行回收。将再选出的铂族矿物精矿与第一份精矿合并。从这次作业中也获得了铬铁矿精矿、中矿和尾矿。据他们报道,用这种淘洗盘获得了 50% 的铂族矿物回收率,对于高品位的样品其回收率能提高到 70% 以上。然后将铂族矿物与铬铁矿精矿进行磁选,先使用弱磁选以除去强磁性矿物(包括一些铂族元素合金),然后再提高磁场磁感应强度。最后采用选择性溶解和重液分离作进一步分选,以获得最终的铂族矿物与铬铁矿精矿。

虽然这一方法使用了大量的样品以达到较好的代表性,但回收率仍仅为 50% (对一些较高品位的矿石可达到 70%)。铂族矿物的粒度分布,以及关于铂族矿物来源,如铂族元素合金的一些信息,由于选择性溶解过程而失去了。另外,这个方法也相当费时间。

Cabri 和 Cabri 已研制出一种不同的矿物分离技术——重介质淘析,以分离出少量(低于 500 g)的松散岩石或选矿产品。他们用这种新的回收方法,对几种由砷铂矿与经提纯和分级过的磁黄铁矿、黄铜矿和镍黄铁矿的混合样进行试验。据他们报道,在粒度降低到大约 53 μm 以前都获得了很好的回

收效果,但在 - 53 μm 粒级中砷铂矿的回收率急剧下降。

该法不能回收 - 53 μm 的砷铂矿及处理量又比较小,这是这一方法应用的重要障碍。

Williamson 和 Savage 研制出另一种样品制备方法。Widwatersyand 地区的一些 Au - U 古砂矿中含有着少量铂族元素副产品,并且铂族矿物的粒度明显小于普通砂矿中的铂族矿物粒度,其部分原因是矿石磨细到 80% - 74 μm 。所以,Williamson 和 Savage 就采用浮选法对几份(每份 11.3 kg)重选精矿进行处理。最终精选是在一台 800 g 的法格古伦型浮选机中进行的。据他们报道,在中性和碱性 pH 值范围, Ir - Os - Ru 合金的浮选效果很一般,而在 pH 为 1.5 - 3.5 条件下则比较容易浮选。加入已知量“示踪 Os”测定结果,它们在铂族元素中的回收率接近 100%。按他们的要求,获得的富含黄铁矿的最终浮选精矿产率仍然太大(为 2% ~ 4%),所以他们就采用火法和湿法冶金技术以除去黄铁矿。虽然他们的方法据称能达到 100% 的浮选回收率,但细粒铂族元素的重选效果没有报道,对它们的性质也未研究过。

Sizgoric 制定了一种在细碎样品中找出和鉴定铂族矿物的方法。这一方法包括使用扫描电镜的背散射电子检测仪对样品进行系统扫描。一般情况下,含铂族元素的矿石都先用重选法进行预富集。然而,如同在他的论文中所提到的那样,国际镍公司(Inco)选矿厂的大部分样品,都因粒度太细而不能常规重选设备进行处理。在很多情况下样品中 80% 以上铂都赋存在 - 38 μm (400 目)的颗粒中,因为用选矿方法不能完全使铂族矿物与其它矿物分离,所以 Sizgoric 认为,在这种情况下用重选与重液分离联合进行预富集的方法是不可行的。

在他的方法中,整个样品不经预富集就用扫描电镜进行检查。操作过程简要介绍如下:样品彻底混匀并取出一份代表性样品送去分析 Pt、Pd 和 Au 的含量。其余的样品进行湿筛,并从每个粒级中取出一份代表性样品送去分析 Pt、Pd 和 Au 含量。每一粒级都制成很多环氧树脂光片供扫描电镜检查。取决于颗粒的粒度和该粒级中的铂族元素含量,光片的数目从 2 个到 18 个。所有的光片都以它们的整体在扫描电镜上扫描。在每个光片上检查的颗粒数目,以最粗(+100 目)粒级的大约 2 万个到最细

(< 10 μm) 粒级的 150 万个。

这一方法已被用于检查国际镍公司铜崖选矿厂 (Copper Cliff Mill) 的尾矿。在对这些样品试验时获得了令人鼓舞的结果,因而就激励对取自其它料流的物料进行检查,以确定在这种尾矿中发现的铂族矿物损失的原因。虽然这种方法能识别铂族矿物“身份”和测定粒度分布及矿物共生情况,但它很费时间,费用也很高,并且获得的结果只是半定量的。随着重选工艺的发展,如尼尔森 (Knelson) 选矿机研制成功,可将较细粒级的铂族矿物有效地回收至精矿中。

Knauf 和 Kozyrev 利用尼尔森选矿机以研究 Cu - Ni 矿石 (尼尔森选矿机的给矿和分选后的尾矿) 的矿物学性质。他们报道说,当大约 40 kg 0.5 mm 粒级的原生矿石给入尼尔森选矿机时,获得了 80 g 精矿,选矿比等于 530。

应用下述“ppm 级矿物学”工艺调查研究了四分之一的原矿和尼尔森选矿机的尾矿:原矿和尾矿按 250 ~ 90 μm 、90 ~ 37 μm 和 - 37 μm 粒级进行分离。使用一台“NATI”型水力分选机对原矿 (选矿比为 1800 ~ 72000 的条件下) 和对尾矿 (选矿比为 8000 ~ 13000 的条件下) 获得了 6 种重砂。原矿和尾矿的各粒级的重量和重砂的重量示于表 2。

表 2 原矿和尾矿的各粒级重量和重砂重量

样品	- 250 + 90 μm	- 90 + 37 μm	- 37 μm
原生矿石	粒级重量 244g	粒级重量 146g	粒级重量 72g
	重砂重量 13mg	重砂重量 8mg	重砂重量 1mg
尾矿	粒级重量 56g	粒级重量 37g	粒级重量 13g
	重砂重量 7mg	重砂重量 6mg	重砂重量 0.4mg

然后从重砂中制备各粒级的电子探针测试样品。查明铂族矿物,并测定它们的体积比。

他们得出的结论是,大颗粒的铂族矿物得到了有效回收; + 70 μm 的颗粒全部被回收, 30 ~ 70 μm 粒级中的颗粒得到部分回收, - 30 μm 的颗粒则完全损失。他们还认为,铂族矿物按粒级分布情况,能为选择回收铂族矿物的工艺流程提供必要的信息。他们已经证实,对于矿物学研究来说预富集是非常有利的。尽管对于决定工艺方案来说,矿物学数据只是最重要因素之一。他们的方法能达到很高的选矿比,这将有助于实现更可靠的矿物学检查。然而,小于 75 μm 的铂族矿物只能达到部分回收,而小于 30 μm 的则完全损失掉,这仍是一个严重问题。

Kojonen 等人研究了芬兰西部的 Proterozoric Hitura 镍 - 铜 - 铂族元素矿床矿石的矿物学。Hitura 矿床的镍 - 铜 - 铂族元素矿石赋存在蛇纹岩化的超镁铁质侵入岩中。矿石类型包括: 1) 浸染在蛇纹岩芯中的细粒硫化矿物; 2) 浸染在蛇纹岩和闪响岩中的中等粒度硫化矿物; 3) 高品位的填隙散布的硫化矿物和块状积聚在接触带闪响岩中的硫化矿物。

在进行矿物学分析以前,先在实验室条件下用一种选矿比能达到 50000 1 的重力水力分选方法使铂族矿物富集。为避免铂族矿物颗粒损失,先用“NATI”法分离出两个粒级的硫化物精矿: 71 ~ 32 μm 粒级,重 85 g, 和 - 32 μm 粒级,重 50 g, 它们分别能产出 3 mg 和 1 mg 铂族矿物精矿。

因多方面的原因, 10 ~ 70 μm 粒级的、密度大于 5 ~ 6 g/cm³ 和选矿比在 10³ 和 10⁶ 之间的物料, 它们的重选富集不能采用传统的富集方法。所以一台新型的重力水力分选机用于“ppm 级矿物学”技术中 (俄罗斯“NATI”研究所的一项专利)。这些水力分选机据称能在选矿比达到 1000 ~ 5000 的条件下,按连续操作模式富集“重矿物”,也能对达到 500 g 的样品进行单批分选,选矿比可达到 100000。

然后对重选精矿样品制备,以供扫描电镜和电子探针微区分析研究。扫描电镜主要用于鉴定铂族矿物“身份”,而电子探针微区分析则用于定量分析。他们最后报道说,在铂族矿物精矿样品中发现的铂族矿物是砷铂矿 (PtAs₂) (81%)、等轴铋铈钨矿 (PdBiFe) (6.6%)、硫砷铋矿 (IrAsS) (1.9%)、斜铋钨矿 (PdBi₂) (6.9%)、硫砷铋矿 (RhAsS) (1.9%) 和未确定的 Rh、Co、Ni 的砷硫化物和未确定的 Rh、Re 矿物 (1.6%)。从镍黄铁矿、红砷镍矿和辉砷镍矿中检测到含有很少量的 Pd, 它们的平均含量分别为 37、116 和 102 ppm。然而在他们的论文中却没有提供关于铂族矿物的解离情况、各种铂族矿物的粒度以及它们重选回收的可能性等信息。

在麦克基尔大学已进行过一项试验,以根据重选可回收金的总量及在它达到解离的磨矿粒度下的粒度分布,研究这种金的性质。试验程序包括三段连续的解离和用一台 8 cm 的尼尔森选矿机回收金。在最终磨矿细度为 80% - 75 μm 的条件下,少到 3% 和多至 97% 的金被回收了。所有的结果都是按粒级 (从 - 20 到 850 μm) 计算的。应用自动扫描电镜技术和矿物解离分析仪检查重选金精矿的结果表

明,在试验第一阶段回收的粒度小于 $75\ \mu\text{m}$ 金粒解离很好。在第一段中粒度大于 $150\ \mu\text{m}$ 的颗粒的解离度不同。第二和第三段获得的精矿也有着很好的解离度。这一试验方法已成功地用于研究 140 多种矿石中的重选可回收金的性质,这是判断设置重选回路是否合理的最重要的因素之一。这项重选可回收金试验不仅可用于确定重选回收的可能性,而且也是为研究金的矿物学性质进行预富集的一种方法。

由于某些铂族矿物合适的密度,所以这种三段重选回收金试验方法也适用于铂族矿物。然而,考虑到大多数铂族矿物易于进入细粒级产品中,和其密度小于金的情况,该试验方法还需作一些修改。经修改后的程序包括标准的重选回收金试验程序,但增加了第四段在较高转速下分选(也可设置第五段,以检查在第四段中的损失情况)。重选可回收铂族矿物的试验,不仅能用于判断设置重选回路是否合理,而且也能作为矿物学研究中的一种预富集方法。

4 应用矿物学/工艺矿物学研究中用于研究铂族矿物性质的仪器

很多种仪器已用于应用矿物学/工艺矿物学研究中:光学显微镜用于查明很多矿物、观测矿物结构和通过数点法对矿物定量;X射线衍射仪能以很高的可靠性用于鉴定很多矿物、用于定性测定粉末状物料中的矿物含量。电子探针的研制是应用矿物学研究中的一大进步,它不仅能测定光片中主要的、次要的和痕量的矿物含量,而且还能保持矿物颗粒的原状。扫描电镜(SEM)与能量色散X射线分析仪(EDX)配套后,使矿物学家能根据背散射电子图象几乎立即查明矿物颗粒。变压扫描电镜的研制,使它能更容易地进行分析,不需要再进行磨光或涂覆光片。由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)研制的扫描电镜矿物定量图象分析仪(QEM SEM),和由澳大利亚朱利叶斯-克鲁特施尼矿物研究中心(JKMRC)研制的矿物解离分析仪(MLA),能全自动地进行矿物学分析。另外几种能用于应用矿物学研究的仪器,包括质子感应X射线分析仪(PIXE)、二次离子质谱仪(SIMS)和激光电离质谱仪(LIMS)。在这篇文献评述中,只对扫描电镜(SEM)、变压扫描电镜(VP-SEM)、扫描电镜矿物定量图象分析仪(QEM SEM)作一简要介绍,以

作为了解近年来世界上采用的各类分析仪器的一个入门。

4.1 装配能量色散X射线分析仪的扫描电镜

扫描电镜是现代科学研究最普通和最广泛使用的手段之一,因为它既能研究物料的形态学,又能研究物料的组成。装配能量色散X射线分析仪后,它已被用于应用矿物学/工艺矿物学研究中,以分析光片和(或)薄片样品,以及非固定物料片。借助一台电子探针扫描样品,就能以很小或很大的放大倍数获得有关样品形态或地形的,很大景深的高分辨率图象。所以,可以鉴定大多数矿物“身份”,确定粒度和矿粒之间的关系,并可显示矿物中元素分布情况的X射线谱。

扫描电镜的功能像它的光学计数器一样,但它是利用聚焦电子来替代光对样品“摄象”和获取必要信息。在高真空的条件下,安置在扫描电镜梁柱顶部的电子枪能产出电子束。被一些孔径和磁透镜限制和聚焦的电子束,或是扫描通过整个样品,或是被聚焦在样品中的一个颗粒上。为防止表面充电而涂覆过的样品,与电子束相互作用并产生背散射电子、二次电子、X射线和其它信号。扫描电镜通常都配有背散射电子、二次电子和能量色散X射线的检测器,以检测这些信号。

背散射电子是一些入射电子,当与样品中的一个原子碰撞时它们会“反向” 180° 被散射。背散射电子的产量与该矿物的平均原子序数成正比。这种有差别的产出率,就使平均原子序数较高的矿物,能比平均原子序数较低的矿物显示出更为明亮。例如,大部分硅酸盐矿物的平均原子序数比较低,在背散射电子图象中显示出暗灰色。相反地,某些铂族矿物,例如砷铂矿(PtAs_2)、等轴铋碲钨矿(PtBiFe)和等轴铋碲铂矿(PtBiTe)都有着较高的平均原子序数,在背散射电子图象中显示出淡白色到白色的色调。这些特征能用在普通扫描电镜的背散射电子图象中找出铂族矿物。图2示出了等轴铋碲铂矿的背散射电子的组成图象。显然,这种铂族矿物颗粒比它周围的其它矿物显示出更明亮一些。然而在各矿物之间的灰色色调的差别,能通过改变反差、亮度、电压和扫描电镜探头的电流而增大或减小。

二次电子是一些电离电子,当一个入射电子撞击一个原子时,二次电子就以很小的能量($5\ \text{eV}$)离开原子。由于它们能量很低,所以只是那些离表面

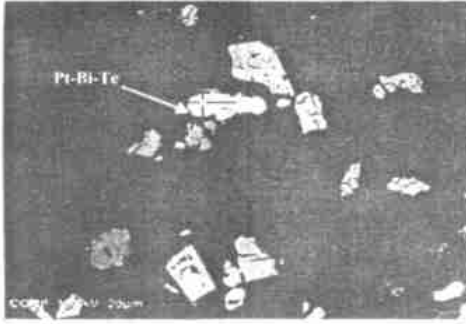


图2 铜-镍-铂族元素矿石的背散射电子图象

它示出了在下列条件下获得的等轴铋铂矿(Pt-Bi-Te)的背电子图象(白色):15 keV加速电压、组合模式、条长为20 μm。

很近的二次电子能够离开样品和被检测到。二次电子图象能说明颗粒很好的地形效应和较好地显示表面不规则性的详细情况。然而为了说明矿物分布情况,二次电子图象不如背散射电子图象那样有用。二次电子图象能在比产生背散射电子图象更低得多的电流和电压下产生。

X射线是在产生二次电子以后由样品原子的去激作用而产生的。因为在产生二次电子过程中,较低能量的电子从原子中被发射出去,所以在较低壳层轨道上就有一个空位。较高能量的电子能“落入”较低壳层轨道中充填这个空位。随着这种电子的“落入”,它就发出X射线。所以,X射线对放出这种电子的元素有着一种独特的特征能量。用能量色散X射线检测仪可检测到这些信号。换句话说,能量色散X射线检测仪将X射线信号发送到能量色散X射线检测仪,后者就将这个信号依次分发到存在于该颗粒中的不同元素,并对每种元素的X射线计数。记录X射线计数并以波峰形式显示出来。一般情况下,在作X射线分析时工作距离调优到15 mm。

4.2 变压(低真空)扫描电镜

变压(低真空)扫描电镜,更多的是将它称之为环境扫描电镜(ESEM),它是电子束显微术的最新发展阶段之一。它保留了普通扫描电镜的大部分性能优点,但去掉了对样品环境的高真空制约条件。湿的、油状的、弄脏的、绝缘的样品,都可以不经改性或制备而直接在它们的自然状态下进行检查。这种高压(低真空)技术在摄制图象过程中甚至在使用的束压达到20 keV或更高时,都能使绝缘体样品的表面电位稳定在接近大地电位水平。普通扫描电镜与环境扫描电镜之间的基本差别,就在于样品室中的

压力。对于普通扫描电镜来说(样品室有着同样的压力),这个压力达到了 10^{-3} Pa,而对于环境扫描电镜来说,它可以低到 10^{-3} Pa和高到 10^3 Pa。

当初级电子束通过样品室的气体介质时,电子就与气体原子和分子发生碰撞。碰撞结果使电子失去它的一部分能量,并改变它们的传播方向。一部分散射电子(所谓“边缘”电子)对图象信号不会有影响。它在图象中只能产生本底(噪声本底)。然而,还存在着一部分初级束的电子,它们是不会散射的,并能入射到该区域中的样品上。这部分电子产生了一个有着足够高分辨率的有用的图象信号。样品室中的空气被初级电子束电离,传导出的电流足以使电子能被样品所吸收,以通过空气渗漏到接地处。这样,甚至在很高的加速电压下都不需要涂覆表面。

它可检测到与普通扫描电镜相同的一些信号。如上所述,湿的样品也可以分析,所以从工业生产料流的矿浆中取出的样品,在它收集后很短时间内就能进行分析。低真空扫描电镜装置很容易改变压力和加速电压的调节,以获得很好的背散射电子图象。

Robinson指出,对一个有经验的矿物学家来说,低真空扫描电镜能象一台光学显微镜一样快捷和容易地使用。然而,普通的扫描电镜需在光片的表面涂上一层碳、金或铂的薄膜,这样做不一定总是可能的或者合乎需要的。如果研究的是一种铂族金属矿物,那么它只能涂上一层碳膜,不然的话,可能会得出一些会使人误解的关于铂族矿物的信息。而在使用低真空扫描电镜时就不需要涂上一层薄膜。

在实际中,为确保尽可能减少由于与气体分子碰撞而引起的初级电子束数目的损失,必须使工作距离优化,一般都将工作距离调到15 mm。图3是在15 mm的工作距离和20 keV的加速电压的操作条件下,获得的砷铂矿的背散射电子图象。图4是在15 mm工作距离和30 keV加速电压的条件下获得的良好发育的砷铂矿单晶体(不是一个颗粒)。

4.3 扫描电镜矿物定量图象分析仪(QEM SEM)

QEMScan或QEM SEM的名称通常都是可以互换的。QEMScan是由澳大利亚联邦科学与工业研究组织(CSIRO)研制的,以便为测试选冶产品和勘探样品提供一种自动的、离线的、逐级和逐颗粒的矿物学分析方法。它已被广泛用于选矿过程中分析矿石和选矿产品,以获得关于在选矿厂样品和试验的产品中的矿物分布情况。现在QEMScan主

要用于矿石性质研究、碎磨和解离分析、工艺优化(有效的细粒矿石选矿,特别是改进物料准备和磨矿优化)、过程建模和解决选矿厂生产中遇到的问题。



图3 在工作距离为 15 mm 和加速电压为 20 keV 的条件下,由低真空扫描电镜获得的砷铂矿(白色)的背散射电子图象



图4 通过重选获得的砷铂矿(白色)晶体在工作距离为 15 mm 加速电压为 30 keV 的条件下由低真空扫描电镜获得的背散射电子图象

这套装置实际上应用了背散射电子图象与能量色散 X 射线分析相结合,得出以化学成分为基础的一个样品的图象,然后再基于图象获得 X 射线,最后通过与计算机系统中的数据库比较得出矿物成分。电子枪控制在图象框架之内,以便扫描每个颗粒和对颗粒内指定象素点的 16 个元素获得 X 射线计数。这套装置使用了四个能量色散 X 射线检测器。对每个元素在每个象素位置的 X 射线计数都输入计算机中。计算机将 X 射线计数与参考矿物数据库进行比较,以查明每个象素点的矿物。每个鉴定点都记录在文件中,并通过一种代表该矿物的颜色显示在阴极射线管屏幕上。与选矿有关的数据计算都能自动进行,并且不再进行图象分析。据报道,这种 QEMScan 有着三种基本的操作模式:

1) 点扫描。这是 QEMScan 最基本的一种操作模式,并且与矿物学数点法很相似。能量色散 X 射线分

析是在一个有着等距离点的网格图形上进行的。从这个图象上只有实际矿物丰度的信息能够确定。

2) 线扫描。建立了扫描网格,所以测点被密集地配置在 X- 方向和宽松地配置在 Y- 方向。

3) 区域扫描。测点被密集地分配在 X- 和 Y- 方向,这种模式被用于确定给料样品中达到解离的磨矿粒度、精矿中的脉石矿物和尾矿样品中的损失。

QEMScan 的操作是高度自动化的,以确保获得可靠的和可重复的结果。它已被很多国家逐步采纳和使用。它能比较容易和自动地进行定量分析。然而,这种仪器比扫描电镜和环境扫描电镜的价格要昂贵得多。

4.4 矿物解离分析仪

研制矿物解离分析仪是为了给矿物学家和选冶工作者提供一种自动化的、离线的、逐级级的定量矿物学和解离度检测方法,以便对矿体进行全面的评价,提高选矿厂的回收率和保证产品的质量。

这种配装有背散射电子图象和能量色散 X 射线检测装置,并与矿物解离软件包相结合的矿物解离分析仪,能测定矿物的解离程度,进行数据分析和显示。高速和高分辨率的背散射电子成象、能量色散 X 射线分析和图象分析,其结果是实现了能精确地对 2 ~ 600 μm 的颗粒进行矿物鉴定。简单地说,这种设备利用了扫描电镜的功能,为在一个样品的背散射电子图象中的每种矿物提供一致的灰度水平。有着各种各样平均原子序数的不同矿物,将有着不同的灰度水平。在考虑到裂缝,其它的表面缺陷和颗粒周围“边缘效应”的条件下,软件将图象“分割”成各种矿物。X 射线被用于鉴定每种矿物“身份”。

测定系统是自动的,并能在一夜之间测定多达 14 个样品。有一部分图象分析是离线的,并获得了矿物学结果的数据库和一组彩色的矿物图。在进行解离分析时,定量的矿物学信息数据库和软件能提供一些表格和图件,如以体积和重量百分数表示矿物丰度、计算的元素含量以及颗粒与矿物的粒度分布等。寻找稀少矿物(如金或一种铂族矿物)时,粒度小于 1 mm 的每种产状,都能以很高的分辨率成象,还查明了一些伴生矿物。

大多数矿物都能根据它们的背散射电子信号强度被很好地查明。然而对于有着类似的背散射电子

(下转第 27 页)

- [J]. 黄金, 2003, (8): 31 ~ 33
- 8 布尔金 HB, 等. 含金原料处理新工艺[J]. 国外金属矿选矿[J], 2002, (1): 34
 - 9 刘玉雷, 谢庆华, 等. 全封闭式耐磨离心选矿机用于岩金选矿厂的生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2002, (4): 22 ~ 24
 - 10 张桂芳, 张宗华, 等. 金矿尾矿回收金试验研究[J]. 中国矿业, 2004, (3): 47 ~ 49
 - 11 刘耀青, 钟亚飞, 等. 锯齿波跳汰机回收粗粒金的实践[J]. 矿冶, 2002, (7): 127 ~ 128 (160)
 - 12 罗惠华, 罗廉明, 等. 从难选金矿中回收金、铜[J]. 武汉化学学院学报, 2000, (2): 36 ~ 39
 - 13 李迎国, 曹进成, 等. 河南某大型含砷高硫金矿选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, (2): 39 ~ 41
 - 14 黄威, 张志宇, 等. 关于阿希金矿选矿技改工艺的探讨[J]. 新疆有色金属, 2003, (4): 28 ~ 29
 - 15 汪勤武, 等. 含金多金属混合矿选矿试验研究[J]. 江西冶金, 2002(4): 9 ~ 11 (35)
 - 16 李福兰, 邹致炜, 等. 湖北三鑫公司选矿厂三期选矿试验研究[J]. 甘肃有色金属, 2002, (3): 21 ~ 24
 - 17 黄云阶, 刘述平, 等. 金锑共生矿石综合利用试验研究[J]. 黄金, 2003, (4): 33 ~ 36
 - 18 王珩, 等. 天马山金矿砷硫的选矿分离回收工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2003, (5): 24 ~ 29
 - 19 于雪, 李玉霜, 等. 某含砷锑金矿石选矿综合回收试验研究[J]. 有色矿冶, 2000, (1): 20 ~ 23
 - 20 高峰, 王玉强, 等. 七宝山金矿选矿工艺流程的发展[J]. 有色矿冶, 2000, (3): 12 ~ 14
 - 21 张益魁, 等. 青海省五龙沟难选金矿浮一重选矿试验研究[J]. 青海地质, 2002, (1): 38 ~ 43
 - 22 马尔霍特拉 D, 等. 金银矿石浮选选矿厂实践[J]. 国外金属矿选矿, 2001, (2): 2 ~ 7
 - 23 张岳, 等. 提高团结沟金矿选矿回收率的试验研究[J]. 金属矿山, 2002, (11): 36 ~ 40
 - 24 崔学奇, 张晓民, 等. 夏甸金矿浮选工艺优化研究及实践[J]. 有色金属, 2002, (7): 189 ~ 191
 - 25 王培福, 崔学奇, 等. 复甸金矿提高选金回收率和精矿品位的试验研究[J]. 黄金学报, 2000, (3): 212 ~ 214
 - 26 曲广心, 张永正, 等. 增加中矿再磨系统提高浮选指标的生产实践[J]. 黄金, 2003, (9): 36 ~ 38
 - 27 王少东, 等. 镇沅金矿难处理混合金矿石提金工艺研究[J]. 云南冶金, 2003, (10): 78 ~ 81
 - 28 安士杰, 等. 电化学控制浮选在乌拉嘎金矿生产中的应用[J]. 黄金, 2001, (11): 36 ~ 39
 - 29 杨玉珠, 等. 某银金矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金, 2000, (3): 6 ~ 9
 - 30 胡志刚, 等. 河北某金银多金属原生矿选矿试验研究[J]. 有色矿冶, 2001, (6): 17 ~ 20
 - 31 杨志洪, 等. 金锑钨尾矿资源综合回收试验研究及生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2002, (1): 13 ~ 16
 - 32 袁文生, 等. 提高含碳金矿石金回收率研究[J]. 新疆有色金属, 2000, (1): 15 ~ 17
 - 33 卢辉畴, 谢文清, 等. 锌矿石中共生密切的锌金综合回收生产实践[J]. 有色金属, 2004, (1): 78 ~ 79
 - 34 余晔, 等. 鸡笼山金矿尾矿综合利用的研究与生产实践[J]. 有色矿山, 2003, (5): 36 ~ 39
 - 35 柳红, 等. 从尾矿中回收金的试验研究[J]. 有色矿冶, 2001, (2): 14 ~ 16
 - 36 田松鹤, 罗新民, 等. 高效捕收剂 Y-89 对某金矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2003, (6): 24 ~ 26
 - 37 张大铸, 贾振武, 等. 吴家堰金矿选矿工艺研究及生产实践[J]. 黄金, 2001, (2): 33 ~ 36
 - 38 冯志坚, 等. MA 高效浮选捕收剂应用研究及生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2003, (3): 35 ~ 36
 - 39 瓦利科夫 BM, 等. 细粒金和“易漂浮”金的浮选回收[J]. 国外金属矿选矿, 2003, (4): 21 ~ 23
 - 40 番寿龙, 建方方, 等. 新型黄金浮选剂的合成及浮选性能研究[J]. 贵金属, 2001, (3): 18 ~ 22
 - 41 孟宪喻, 刘学胜, 等. 雄黄坡难选高砷金矿石选矿试验研究[J]. 有色矿冶, 2001, (4): 15 ~ 18
 - 42 李风雨, 王金华, 等. 银洞坡金矿浮选药剂试验研究及生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2000, (4): 37 ~ 39
 - 43 欧阳才贵, 等. 应用捕收剂 Y89-5 提高鸡笼山金铜选矿回收率的实践[J]. 黄金, 2001, (2): 31 ~ 33
 - 44 裴洪明, 等. 微细粒浸染型原生矿选矿试验[J]. 黄金科学技术, 2000, (4): 45 ~ 47
 - 45 郑伟, 张杰, 等. 新型起泡剂 730E 在金矿中的应用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2003, (3): 30 ~ 32

(041203)

(上接第 12 页)

能级的矿物来说, 则采用能量色散 X 射线分析仪, 与储存的这些矿物的 X 射线光谱和背散射电子数据进行离线图象分割。在所有的情况下, 一旦后成的图象处理已经完成, 扫描电镜就能通过鼠标转回去观察任何想要考查的颗粒, 以检验矿物鉴定的结果或获得有价值的原颗粒照片。

因为从测定获得的矿物解离度统计输出能有助于进行矿石资源评价、工艺流程的设计和优化, 所以矿物解离度分析仪已被世界逐步接受。Anglo 铂矿公司在 2003 年已购置了他们的第三套矿物解离度分析仪。

(张兴仁; 肖力子)

(041201)