

川南硫铁矿尾矿的精选提纯^{*}

周开灿 胡治宪 冯启明 高德政

西南工学院, 四川 绵阳 621002

摘要:川南地区有丰富的硫铁矿资源,在开发硫铁矿过程中堆存和排放了大量的尾矿——含黄铁矿高岭石粘土。课题在深入研究尾矿物质成分及杂质赋存状态的基础上,进一步开展了尾矿精选提纯试验研究,填补了该类型尾矿精选提纯研究空白,对于搞好硫铁矿尾矿的综合开发利用,具有重要的意义。

关键词:硫铁矿尾矿;高岭石粘土;精选提纯

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)02-0038-05

1 尾矿资源及成分

川南地区蕴藏着丰富的硫铁矿资源,产于二叠系上统龙潭组底部,主要分布在高县—兴文(西段)、叙永(中段)、古蔺(东段)三大富集区。探明的硫铁矿储量居全国第一,属全国五大硫铁矿基地之一。

半个世纪以来,该区数百家硫精砂厂和硫磺厂在开发硫铁矿过程中,堆存和排放了

数亿吨尾矿——含黄铁矿高岭石粘土,不仅造成了严重的资源浪费,而且,对该区的生态和环境造成了严重的污染和灾害。因此,如何搞好硫铁矿尾矿的综合开发利用,是关系到该区社会、经济和可持续发展的急待研究和解决的重大课题。而本文论述的尾矿(高岭石粘土)精选提纯试验,即是该课题研究应解决的重要内容之一。无疑,具有重要的意义。

硫铁矿尾矿分粗砂和细砂,前者为简单

表 1 叙永两河硫铁矿尾矿化学成分(%)

项 目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
尾矿粗砂	30.36	25.25	18.66	37.03	4.04	0.071	0.43	0.11	0.10
尾矿细砂(浆料)	38.04	31.73	6.79	11.61	4.43	0.068	0.46	0.19	0.22

破碎粗选黄铁矿的尾矿;后者为破碎—多次冲洗选出黄铁矿的沉淀池浆料。

经系统谱学、化学成分分析、微量元素定量分析、扫描电镜分析、能谱高分辨透射电镜分析等深入研究^{**},硫铁矿尾矿除含部分未选出的黄铁矿外,其余为含铁、钛的高岭石粘土(表 1)。粘土矿物,主要为片状高岭石,少量多水高岭石。高岭石粘土中,钛(Ti)以细分散的锐钛矿颗粒存在,其中一些锐钛矿颗粒

具絮凝现象;铁(Fe)以次生铁形式存在,为极细的赤铁矿颗粒集合体。

2 含黄铁矿高岭石粘土精选提纯试验研究

2.1 试验样品的采集与制备

试验样品采自川南硫铁矿分布区的中段叙永两河硫精砂厂,为粗砂和细砂混合样,经破碎、磨粉、缩分制备试验样品。

^{*} 四川省科学基金资助课题。

收稿日期:1998-12-23。China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

^{**} 胡治宪、周开灿等. 川南地区含黄铁矿高岭石粘土岩中铁、钛赋存状态及其尾矿的开发利用.《矿产综合利用》,1998(1)

2.2 技术方案选择和原则流程制定

前已述及,川南硫铁矿尾矿为含黄铁矿的高 Ti、Fe 高岭石粘土。试验样品 Fe_2O_3 为 12.72%, TiO_2 为 4.23%。样品中除含粗选和洗选未选出的黄铁矿外,分析中的 Fe 除主要含于黄铁矿中外,还有少量 Fe 含于高岭石粘土中,并以次生铁形式存在,为赤铁矿极细粒的颗粒状集合体。Ti 赋存于高岭石粘土中,以细分散的锐钛矿颗粒形式存在。

显然,要搞好硫铁矿尾矿的精选提纯,综合利用尾矿中的高岭石粘土,必须先除去残留在尾矿中的黄铁矿;然后再除去高岭石粘土中的 Fe 和 Ti,才能获得高级涂料级高岭土产品。因此,确定原则精选提纯试验流程如图 1。

试验样→浮选→除铁→高梯度强磁选→漂白→煅烧→配样煅烧
(二次)(双液浮选) 还原 (氧化+漂白)

图 1 精选提纯试验原则流程

2.3 精选提纯试验研究

2.3.1 浮选除黄铁矿试验

黄铁矿与高岭石粘土表面性质差异大,因此为除去黄铁矿,浮选是行之有效的办法。

浮选除黄铁矿试验,采用丁基黄药为捕收剂,硫酸为调整剂,并添加抑制剂和 2 号油,经一次粗选,一次扫选,泡沫产品合并,经精选后可作为硫铁矿精矿产品,槽内产品即为高岭土精矿,试验流程如图 2。浮选试验结果如表 2。

表 2 浮选试验结果(%)				
名 称	产率	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2
原矿	100	32.83	10.91	4.95
槽内产品	77.6	38.42	1.55	4.96
泡沫产品	22.4	13.45	43.35	4.96

经浮选后,高岭土精矿中,不仅铁除去率达 89%,而且 Al_2O_3 含量也有大幅度提高。但是, Fe_2O_3 含量仍达 1.55%,这是由于尾矿试验样中仍还有部分细粒黄铁矿以浸染状分布于高岭石粘土中。

因此,将经二次浮选的槽内产品进行超

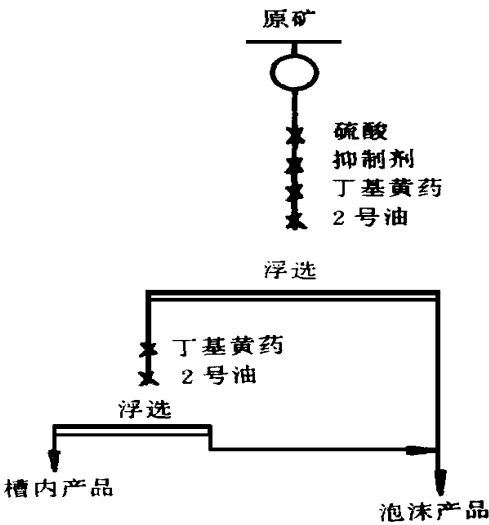


图 2 浮选试验流程

细磨($-2\mu\text{m}90\%$)后,在碱性介质条件下进行再次浮选,试验流程如图 3。

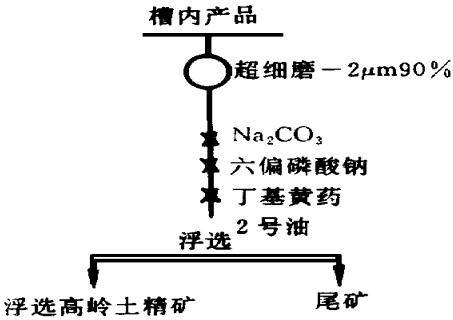


图 3 超细磨碱性介质浮选试验流程

通过上述三次浮选试验获得的高岭土精矿产率 92.3%, Al_2O_3 为 37.64%, Fe_2O_3 降至 1.31%, TiO_2 为 4.90%。黄铁矿基本被除去, Al_2O_3 也提高到优质高岭土的要求。 Fe_2O_3 去除率为 91.4%。但是,通过上述浮选, TiO_2 难以除去。进一步证明,在高岭石粘土中,存在细分散的锐钛矿颗粒,和以次生铁形式存在的极细的赤铁矿颗粒集合体,从而影响到高岭土精矿的白度。

2.3.2 除铁、钛试验

普通浮选,一般只适用于粒度 $20\sim70\mu\text{m}$ 左右的颗粒,而对以细分散颗粒存在于高岭石粘土中的锐钛矿还达不到提纯的目

的。为此,采用双液浮选进一步对浮选高岭土精矿进行除钛试验,试验流程如图 4。

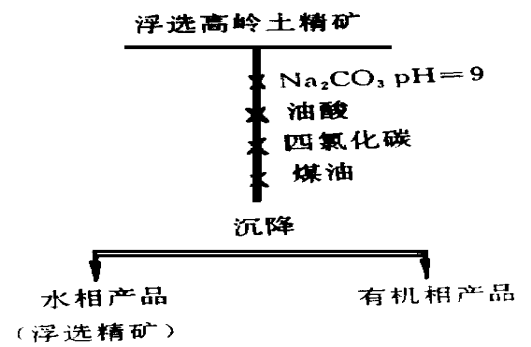


图 4 双液浮选试验流程

双液浮选精矿(水相产品)产率 77.5%。试验结果为:Al₂O₃ 37.83%, Fe₂O₃ 1.19%, TiO₂ 4.80%。因此双液浮选对高岭土精矿样中 Fe₂O₃ 的去除仍不显著。

2.3.3 高梯度强磁选试验

为达到去除铁、钛杂质的目的,将浮选出的高岭土精矿进一步进行了高梯度强磁选试验。试验条件为:分选腔高度 45cm,背景场强 0.75T,磁介质充填率 7.5%,给料浓度 15%,矿浆流速 1.4cm/s。试验结果:精矿产率 92.7%, Fe₂O₃ 1.24%, TiO₂ 4.80%。因此,说明高梯度强磁选对于浮选高岭土精矿的铁、钛去除效果均不明显。

2.3.4 漂白煅烧试验

由于硫铁矿尾矿杂质含量较高,因此试验样原矿白度很低,经浮选去除黄铁矿的高岭土精矿白度也仅为 50%左右,从而影响了其在造纸等行业中的应用。为了提高浮选高岭土精矿的白度,进行了漂白和氧化+还原漂白试验,然后将漂白产品进行了煅烧试验,试验结果见表 3。

表 3 漂白煅烧试验结果

产品名称	白度(%)	煅烧白度(%T850℃)
浮选高岭土精矿	50	70.1
还原漂白产品	56.2	76.6
氧化+还原漂白产品	60	80.5

由表 3 可知,浮选高岭土精矿经还原漂

白和氧化+还原漂白后,白度仍较低,分别为 56.2%和 60%,仍难以达到造纸行业对高岭土产品的要求。因此,进一步将浮选高岭土精矿和两种漂白产品进行加药煅烧试验,煅烧后,产品白度有较大幅度提高(表 3),分别达 70.1%;76.6%和 80.5%。其中,还原漂白产品煅烧后,白度可满足造纸填料的要求;氧化+还原漂白产品煅烧后,白度可满足造纸涂料要求。

2.3.5 混合配样煅烧试验

漂白+煅烧试验产品白度仍偏低,为进一步提高产品档次,满足高档纸对优质高岭土的要求,又进行了浮选高岭土精矿与某地优质煤系高岭土混合配样煅烧试验,两种高岭土的化学成分见表 4,混合配样煅烧试验结果见表 5。

表 4 配样化学成分对比(%)

试样名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	IL
浮选高岭土精矿		37.64	1.31	4.90			
优质煤系高岭土	43.42	36.54	0.30	0.38	0.29	0.02	18.39

表 5 混合配样煅烧试验结果

浮选高岭土精矿所占比例(%)	煅烧白度(%)
100	70.1
0	93.2
30	86.4
20	89.4
17.5	90.4
10	90.7

由表 5 可知,经系列混合配样煅烧试验,要使配样的煅烧白度达到 90%以上,浮选高岭土精矿的添加量应为 17.5%,即不能大于 20%,否则,配样煅烧产品的白度即降为 90%以下。

2.3.6 配样煅烧产品解聚

配样煅烧过程中,会有部分高岭土发生团聚,从而导致产品粒度变粗。因此,煅烧产品要经过解聚。将上述浮选高岭土精矿添加 17.5%的配合样煅烧后产品进行解聚,煅烧解聚产品化学成分分析见表 6。

表 6 煅烧解聚产品分析结果(%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	IL
51.91	42.91	0.97	1.92	0.45	0.10	0.24	0.72	0.63

解聚后产品即为高级涂料高岭土，-2 μ m 高岭石含量 95.3%；白度为 90%，从而达到双 90 指标。该白度和粒(细)度都满足造纸刮刀涂料的要求。

3 结语和讨论

1. 川南硫铁矿尾矿，为含黄铁矿的高钛、铁高岭石粘土。其中，含有 5%—15% 未选出的黄铁矿，主要呈团斑状和粒状颗粒赋存于高岭石粘土(岩)中。除黄铁矿外，高岭石粘土中还含细分散的锐钛矿颗粒和以次生铁形式存在的极细的赤铁矿颗粒状集合体。化学分析，尾矿(粗砂和细矿)中含 TiO₂ 4.04%—4.43%；Fe₂O₃ 6.79%—18.66%(主要存在于黄铁矿中)。因此，杂质含量较高，为含黄铁矿高钛、铁高岭石粘土。要综合利用硫铁矿尾矿中的高岭石粘土，必须先除去尾矿中的黄铁矿，然后再除去存在于高岭石粘土中的细分散锐钛矿和赤铁矿。

2. 尾矿精选提纯试验研究取得如下成果：

(1) 经三次浮选，尾矿中的黄铁矿基本被除去，Fe₂O₃ 的去除率为 91.4%。获得的硫铁矿精矿产品可利用。浮选高岭土精矿产率为 92.3%，高岭土精矿中 Fe₂O₃ 降至 1.31%，Al₂O₃ 为 37.64%，大大提高了高岭土的质量，Al₂O₃ 的含量被提高到优质高岭土的要求。但高岭土精矿中 TiO₂ 为 4.90%，还较尾矿原矿中 TiO₂ 的含量更高(尾矿细砂含 TiO₂ 4.43%)，这说明锐钛矿赋存于高岭石粘土中，随着浮选高岭石的富集，TiO₂ 的含量亦增高。此外，还说明浮选难以除去 TiO₂，致使浮选高岭土精矿白度较低，仅 50% 左右。

(2) 浮选高岭土精矿，经双液浮选和高梯

度强磁选后，Fe₂O₃ 的含量分别为 1.19% 和 1.24%，TiO₂ 的含量为 4.80%。说明双液浮选、高梯度强磁选对钛和铁的去除效果均不明显。

(3) 浮选高岭土精矿经漂白后，白度(还原漂白产品白度为 56.2%；氧化+还原漂白产品白度为 60%) 难以达到造纸行业的要求。然后，经加药煅烧后，白度分别有较大提高。还原漂白煅烧产品白度达 76.6%，可满足造纸填料的要求；氧化+还原漂白煅烧产品白度达 80.5%，可满足造纸涂料的要求。

(4) 为进一步提高高岭土精矿产品的档次，满足四川缺乏优质高岭土资源和高档纸张对高岭土的要求，进行了浮选高岭土精矿与优质煤系高岭土配样系统煅烧试验，由于浮选高岭土精矿铁、钛杂质含量偏高，要使配样的煅烧白度达到 90% 以上，浮选高岭土精矿的添加量不能太多，可为 17.5%。然后，对该配比的煅烧产品进行解聚，解聚后产品 -2 μ m 高岭石含量达 95.3%，白度为 90%，这种高岭土产品的粒度和白度都满足了造纸刮刀涂料的要求。

3. 研究课题开展的精选提纯试验研究，所获得的混合配样煅烧产品，达双 90 国内先进指标，是一种高级涂料级高岭土产品。

精选提纯试验研究成果，为综合利用丰富的川南硫铁矿尾矿再生(二次)资源，开辟了新的途径。同时，为缓解四川缺乏优质高岭土资源的现状，精选提纯试验流程中形成的漂白煅烧产品和配比煅烧产品可分别用于造纸填料、造纸涂料及造纸刮刀涂料。

除川南外，川东、川西北和山西、湖北、云南等地亦有同类型沉积黄铁矿分布。川南硫铁矿尾矿精选提纯试验研究成果对于这些地区开发利用尾矿中的高岭石粘土具有指导性

义。

4. 著名的美国佐治亚州菲利普矿物和化学公司处理含 TiO_2 1.93% 的高岭土原矿, 经超细载体浮选除去微粒状的锐钛矿, 获得含 TiO_2 0.28% 的精选高岭土。日本吉古来托化学矿业公司开发山形县含黄铁矿高岭石粘土, 原矿含黄铁矿 13%—30%, 经过重选、浮选同时生产出硫精砂和精选高岭土。因此, 在我们现有精选提纯试验研究基础上, 可借助国外经验, 进一步改进精选提纯工艺流程, 采取联合新工艺, 可望使硫铁矿尾矿精选提纯试验取得更好的效果。

美国生产一种精选漂白的商品级高岭土, 其中的 TiO_2 仍达 1.60%, 与我们的配样煅烧产品 TiO_2 的含量近似。因此, 精选提纯试验研究的配样煅烧产品亦可以投放市场推广利用, 用作高级纸张的刮刀涂料。

5. 川南煤系沉积型硫铁矿床分布广, 应加强中段叙永的其他地段及西段高县—兴文和东段古蔺各矿区及硫精砂厂的原矿和尾矿的物质成分, 特别是铁、钛杂质的分析、对比

研究, 寻找和探索其铁、钛杂质含量较低的层段, 以期直接精选出高级涂料级高岭土, 而无须和优质煤系高岭土进行配样试验。

川南地区煤、硫共生, 在上二叠统龙潭组含煤系岩中, 上部为含煤层, 下部为硫铁矿(含黄铁矿高岭石粘土岩)。纵观全区, 在西部筠连—珙县一带, 有煤无硫; 而中、东部兴文—古蔺一带, 则煤、硫共生。川南地区煤资源丰富, 总量达 66 亿 t。因此, 相关的煤系高岭土(煤层顶、底板和夹矸)资源亦十分丰富。无疑, 只要加强全区, 特别是西部煤系粘土的物质成分及杂质的分析、对比研究, 一定能够发现铁、钛杂质含量低的优质煤系高岭土分布地段。事实上, 据地矿部成都岩矿测试中心资料, 乐山地区的威远回龙地区煤层夹矸原矿含 Fe_2O_3 1.44%, TiO_2 0.85%。仁寿勤俭煤矿煤层夹矸原矿含 Fe_2O_3 0.47%, TiO_2 0.45%, 为优质煤系高岭土。这样, 在川南硫铁矿尾矿精选提纯试验研究中, 即使要采取与优质煤系高岭土配矿, 也可就地取材, 以达到更好的效益。

Cleaning and Purification of South Sichuan's Pyrite Tailings

ZHOU Kaican, HU Zhixian, FENG Qiming, GAO Dezheng
(Southwest Institute of Technology, Mianyang, Sichuan, China)

Abstract: There are abundant pyrite resources in south Sichuan region, and numerous pyrite tailings produced in the course of development and utilization were dumped. On the basis of mineralogical composition of tailings and occurrence of impurities, cleaning and purification tests of these tailings were performed. Experimental results demonstrate that comprehensive exploitation and utilization of these kinds of resources is of great significance.

Key words: Pyrite tailings; Kaolinite clay; Cleaning and Purification