

黄铁矿氧化抑制行为及机理研究

邱廷省, 罗仙平, 方夕辉

(南方冶金学院, 江西 赣州 341000)

摘要:利用纯矿物浮选试验研究了次氯酸钠、过硫酸铵及含钙药剂 CK 等氧化剂对黄铁矿、黄铜矿可浮性的影响,并采用实际矿石进行了验证。根据黄铁矿的电化学性质、接触角测定和黄药在矿物表面的吸附量测定,分析了黄铁矿在氧化状态下受抑时的表面性质。结果表明,氧化剂能减小黄铁矿的接触角,增大亲水性,阻止或减少黄药在矿物表面的吸附从而使黄铁矿受到抑制。

关键词:氧化剂;浮选;黄铁矿

中图分类号:TD952 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)05-0017-04

铜硫矿石是硫化矿中最普遍的一类矿石。铜硫矿石浮选的实质就是将铜矿物与硫化铁矿物分离,通常采用抑硫浮铜的工艺。目前铜硫矿山大多是采用石灰作黄铁矿的抑制剂在高碱介质中实现铜硫分离。但大量使用石灰的高碱工艺存在管道易结垢、用量不易控制、添加困难以及不利于伴生贵金属元素的综合回收等问题。因此研究低碱高效的黄铁矿抑制剂就显得尤为重要。氧化剂作为某些硫化矿的抑制剂及应用已有文献报道,如邓海波曾对高锰酸钾抑制铁闪锌矿的行为进行了研究。本文通过纯矿物浮选试验研究了三种氧化剂对黄铁矿的抑制行为,并对其作用机理进行了探讨。

1 试样、药剂及研究方法

1.1 试样及药剂

实验所用纯矿物黄铁矿取自广东瑶岭钨矿,黄铜矿取自湖北大冶铁矿。纯矿物经破碎、拣选、瓷球磨磨至 -0.090mm 后存放于干燥器中备用。黄铜矿和黄铁矿经化验分析,其纯度均大于91%。

实验所用的实际矿石取自江西某铜矿山,原矿含铜0.6%,含硫3.2%。主要金属矿物为黄铜矿、黄铁矿、斑铜矿、辉铜矿及辉钼矿等。非金属矿物以绢云母、石英为主,其次为方解石、长石等。

捕收剂和起泡剂为工业纯,其余药剂均为分析纯。纯矿物试验用水为一次蒸馏水。

1.2 实验研究方法

纯矿物浮选试验是在容积为50ml的XFG挂槽式浮选机中进行的。浮选单元试样

low sulfur was proposed. Based on on-line controlling oxidation potential leaching, removal of lead and concentration of sulfur from the concentrates can be realized. The technology provides basis for rational utilization of the kinds of sulfide minerals.

Key words: Mo—Cu—Pb—Zn sulfide mineral; High lead and low sulfur concentrate; Oxidation potential; Removing lead and concentrating sulfur; Deleading sludge

收稿日期:2001-03-08

基金项目:罗仙平自然科学基金资助项目

作者简介:邱廷省(1962—),男,教授,硕士,主要从事矿物加工工程与环境工程的教学与科研工作。

量 3g。按 pH 调整剂、抑制剂、捕收剂和起泡剂的顺序加药调浆浮选,浮选时间 4min。

实际矿石浮选实验是在 XFD 系列机械搅拌式单槽浮选机中进行的。矿物的接触角由接触角测定仪测定,用于接触角测定的矿块分别取自大冶铁矿和瑶岭钨矿的纯矿物,每次测定前都采用 Al_2O_3 磨料抛光并用蒸馏水清洗干净。黄药在矿物表面的吸附量由紫外分光光度计测定。

2 实验结果

2.1 pH 值对矿物可浮性的影响

固定捕收剂丁黄药用量 $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,考察了矿浆 pH 值对矿物可浮性的影响,其结果如图 1 所示。由图可见,pH 值对黄铜矿的可浮性影响不大,在很宽的 pH 值范围内均显示了较好的可浮性。而黄铁矿受 pH 值的影响较大,当 pH 值大于 9 以后其可浮性开始下降。而当其受铜离子活化时,pH 值需大于 11 以后其可浮性才开始有所下降,但仍保持较好的可浮性。

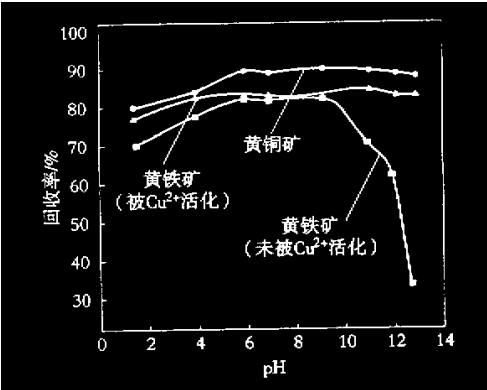


图 1 pH 对矿物可浮性的影响

2.2 氧化剂对矿物可浮性的影响

在适当的 pH 值(9.5~10)条件下,固定丁黄药用量 $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$,考察了次氯酸钠、过硫酸铵及含钙的氧化剂 CK 对黄铜矿、黄铁矿可浮性的影响,其结果如图 2~4 所

示。由图可见,上述三种氧化剂均对黄铁矿有一定的抑制作用,其中含钙氧化剂 CK 的抑制效果最好,当用量达 160~180mg/L 时,黄铁矿的上浮率只有约 20%,且对黄铜矿的可浮性没有影响。而过硫酸铵达一定用量时对黄铁矿也有较强的抑制作用,但它对黄铜矿的可浮性也有一定的影响。图 2~4 的结果显示了采用氧化剂调浆在适当的 pH 值条件下实现铜硫分离的可能性。

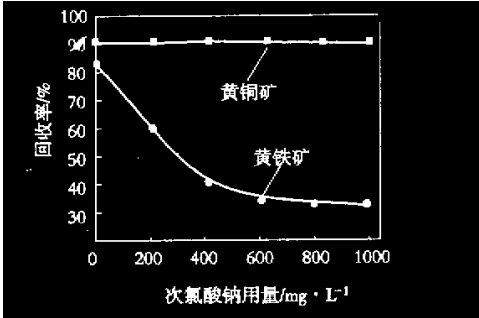


图 2 次氯酸钠对矿物可浮性的影响

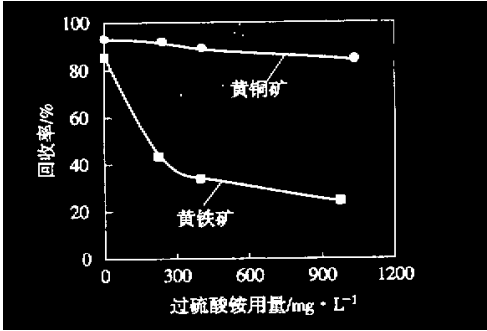


图 3 过硫酸铵对矿物可浮性的影响

2.3 实际矿石浮选试验

纯矿物浮选试验结果可知,在较低的碱性介质中,氧化剂能较好地抑制黄铁矿,由此对江西某铜矿采用含钙氧化剂 CK 进行了铜硫分离试验。试验流程为铜硫混浮、粗精矿再磨后铜硫分离的开路流程,在铜硫分离时进行了两次精选。其试验结果如附表所示。由表中结果可见,氧化剂 CK 能够使该铜硫矿

石实现分离。

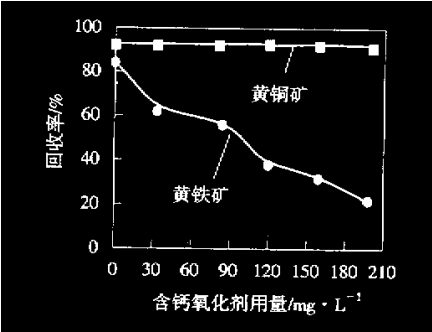


图 4 含钙氧化剂对矿物可浮性的影响

附表 实际矿石分选试验结果 (pH=10)

抑制剂	用量 /g · t ⁻¹	产品	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
CK	200	铜精矿	1.58	25.2	66.5
CK	400	铜精矿	1.38	28.5	65.8

3 讨 论

从纯矿物浮选试验和实际矿石浮选试验结果可知,在含钙氧化剂 CK 用量适当及一定 pH 值条件下,黄铁矿能受到较好地抑制,而对黄铜矿的可浮性影响较小,其可能的机理是:由于 CK 是氧化剂,并且含有 Ca^{2+} , 这样一方面氧化剂能调节矿浆电位,使矿浆电位升高,而高 pH 值或高电位条件下,黄铁矿与黄铜矿的表面性质是不一样的。许多研究均表明,黄铁矿表面性质更不稳定,易形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等亲水物质。在相同 pH 值条件下,黄铁矿表面出现羟基化合物的电位比黄铜矿表面出现羟基化合物的电位低,说明黄铁矿在高电位条件下的稳定性比黄铜矿差,使矿物表面易生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等亲水物质而阻止黄药在黄铁矿表面吸附使黄铁矿受抑。另一方面,CK 含有 Ca^{2+} ,它在水中会水解形成 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,因此在溶液中就存在 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等亲水物质, Ca^{2+} 会吸附在黄铁矿表面,以阻止或减少黄药的吸附。图 5 是黄药在矿物表面的吸附量

测定结果,图 6 是黄铁矿的接触角测定结果,由图可见,含钙氧化剂 CK 可使黄铁矿的接触角降低,黄药吸附量减少,这与矿物浮选试验结果是一致的,说明该药剂能改变黄铁矿表面性质,增强亲水能力,阻止或减少黄药在黄铁矿表面的吸附和氧化,从而使之受到抑制。而实验结果表明含钙氧化剂 CK 对黄铜矿接触角及黄药吸附量影响较大。

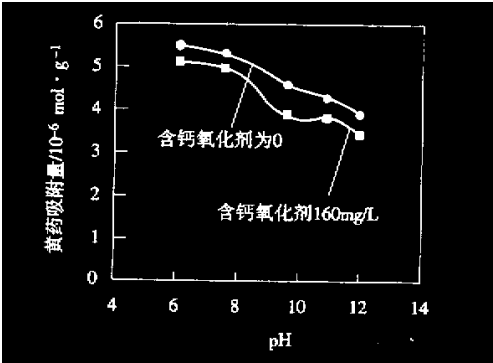


图 5 黄药在黄铁矿表面的吸附量测定结果

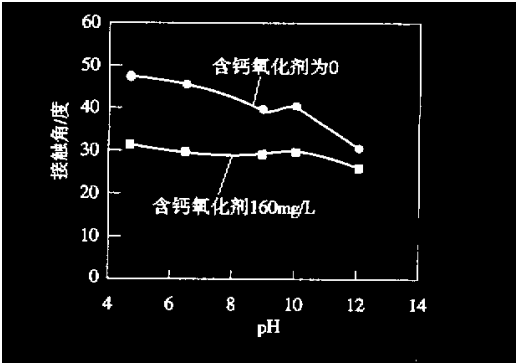


图 6 黄铁矿接触角测定结果

4 结 语

纯矿物浮选试验研究结果表明,次氯酸钠、过硫酸铵及含钙氧化剂 CK 三种药剂在碱性介质中均能改善药剂与矿物作用的选择性,强化对黄铁矿的抑制,其中含钙氧化剂 CK 的效果最好,其次为过硫酸铵,但过硫酸铵在使用时,用量必须严格控制,否则会对黄

综合评述

国内外直接还原现状及发展

刘国根,王淀佐,邱冠周

(中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室,湖南 长沙 410083)

摘要:概述了国内外直接还原生产的发展状况以及直接还原工艺的最新进展。从资源特点及经济条件看,我国应立足煤基回转窑直接还原,发展和推广“冷固球团一步法”工艺。指出了直接还原的发展方向。

关键词:直接还原;回转窑;一步法

中图分类号:TF55 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)05-0020-06

铜矿的浮选产生影响。实际矿石浮选结果表明,含钙氧化剂 CK 在 pH 值 9.5~10 时,可以实现黄铜矿与黄铁矿的有效分离。其主要原因可能是一方面氧化剂的加入提高了矿浆电位,增大了黄铜矿与黄铁矿的表面性质的差异,使黄铁矿优先氧化形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等亲水物质。另一方面 Ca^{2+} 、 $\text{Ca}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等物质在黄铁矿表面产生吸附,从而阻止或

减少黄药的吸附而被抑制。而黄铜矿因表面性质较稳定不易氧化,也不易吸附含钙的各种离子,其可浮性不受影响。黄铁矿表面的黄药吸附量测定及接触角测定结果也表明,CK 氧化剂的加入确能降低黄药的吸附量,减小接触角,增大亲水性。因此含钙的氧化剂 CK 是一种在低碱介质中对黄铁矿有较强抑制作用的调整剂,具有较好的开发应用前景。

Study on Depression Behavior and Oxidation Mechanism of Pyrite

QIU Ting-sheng, LUO Xian-ping, FANG Xi-hui

(Southern Institute of Metallurgy, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: Effects of hypochlorite sodium, persulfate ammonium and calcareous agent CK on flotation behavior of pyrite and chalcopyrite were studied with pure minerals test. The rationality of the results was proved by using actual minerals. According to galvano-chemistry, measurement results of contact angle, adsorption of xanthate on the mineral surface, and the surface properties of depressed pyrite in oxidized state were analyzed. The results show that the oxidants can reduce contact angle of pyrite and increase its hydrophilicity, prevent or reduce adsorption of xanthate on mineral surface, thus the flotation of pyrite was depressed.

Key words: Oxidant; Flotation; Pyrite

基金项目:国家教育部跨世纪人才基金资助项目

收稿日期:2000-12-29

作者简介:刘国根(1963—),男,工学博士,中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室副主任,副教授,主要从事矿物加工工程方面的工作。