

叶蜡石型低品位硫铁矿浮选分离技术研究

赵开乐^{1,2}, 闫武¹, 陈炳炎¹, 廖祥文¹, 顾帼华², 刘能云¹

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 国土资源部钒钛磁铁矿综合利用重点实验室, 四川 成都 610041;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 广西某地硫铁矿石属难处理的叶蜡石型低品位硫铁矿, 矿石中的黄铁矿原生粒度整体微细, 与粘土矿物混杂相嵌, 嵌布关系复杂。基于矿石特性, 开发出“强化分散选择性抑制-全粒级浮选”浮选新技术, 使易浮叶蜡石粘土得到有效分散及选择性抑制、同时强化了微细粒黄铁矿的捕收效果, 从而实现了该类硫铁矿中获得高品级硫精矿产品的重大突破, 工业应用前景广阔。

关键词: 黄铁矿; 叶蜡石; 微细粒; 浮选分离

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.015

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2018)01-0070-05

硫铁矿不仅仅是硫资源, 而且是铁资源(制酸烧渣)和能源(制酸蒸汽)^[1-3]。中国硫资源对外依存度高, 自给率仅为 52%^[4], 我国硫铁矿制酸量约为硫酸总产量的 24%^[5]。依据硫酸行业“十三五”发展规划, 到 2020 年硫铁矿制酸量需达到硫酸总产量的 30% 以上, 硫资源自给率需突破 60%^[6-7]。

广西某地含粘土硫铁矿资源量近 2.5 亿 t, 超过该省以往查明的硫铁矿资源量的总和。矿石平均硫品位 15.3%, 属于粘土型低品位硫铁矿。矿石中黄铁矿粒度微细, 其原生粒度统计 -0.037 mm 46.8%、-0.01 mm 18%。微细粒黄铁矿对捕收剂吸附能力及选择性差、表面溶解速度快, 高效回收的难度极大。矿石中含有大量可浮性好、易泥化的叶蜡石等粘土以及碳质脉石, 磨矿后粘土脉石过度解离、矿泥发生聚团, 矿泥在黄铁矿表面粘附形成覆盖, 严重影响黄铁矿的上浮, 特别是微细粒黄铁矿的上浮。国内多家科研单位先后对该矿进行过浮选硫的小型及扩大试验研究, 但效果均不理想。常规选矿方法较难实现黄铁矿与叶蜡石的有效分离, 浮选尾矿硫品位偏高, 也直接

影响尾矿中一水硬铝石等含铝矿物的进一步综合回收。

针对广西难选叶蜡石型低品位硫铁矿资源开发利用存在的问题, 本论文以该矿石为研究对象, 通过开展粘土型硫铁矿石的工艺矿物学特性、新型浮选剂和新工艺研究, 以期攻克这类低品位细粒嵌布硫铁矿的利用技术瓶颈, 获得硫品位大于 48% 的高品级硫精矿, 其制酸烧渣含铁高, 可以直接作为优质铁精矿。从而使矿石中的硫、铁元素得到充分合理利用, 提高我国硫、铁资源的自给率, 缓解硫磺及铁矿石进口压力。

1 原矿性质

原矿矿石的化学组成、矿物组成分别见表 1、2。由表 1 可知, 该矿中硫、铁、铝、硅四种主要组分化学含量高达 83.6%, 其 S 品位 15.32%、有效 S 含量 14.95%, 并含 1% 的碳; 矿石中钙、镁、钾、钠含量较少, 重金属等其他元素微量。矿石中主要金属矿物为黄铁矿 (30.0%), 非金属矿物为铝硅酸盐类粘土矿物, 其中叶蜡石和一水硬铝石的

收稿日期: 2017-12-02

作者简介: 赵开乐 (1984-), 男, 工程师, 博士, 主要从事选矿工艺技术, 浮选理论与工艺研究。

通讯作者: 闫武 (1977-), 男, 副研究员, 主要从事选矿技术研究。

含量较高，二者合计占比 50%。可见，该矿石属难处理的叶蜡石型低品位硫铁矿。在矿石化学和

物质组成研究的基础上，通过 EDS 相分析，进一步说明该矿石的整体性质为叶蜡石型硫铁矿矿石。

表 1 原矿化学多元素分析结果 /%
Table 1 Chemical analysis results of the run-of-mine ore

S	S _{有效}	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	C	TFe	TiO ₂	TREO*	Sc ₂ O ₃ *	Ga*	Nb ₂ O ₅ *
15.32	15.25	30.22	25.17	0.55	0.23	1.0	13.16	3.44	400	29.7	52.1	160

* 单位为 g/t。

表 2 原矿矿物组成及含量
Table 2 Mineral composition of the run-of-mine ore

矿物名称	含量 %	矿物名称	含量 %
黄铁矿	30.0	叶蜡石	30.9
锐钛矿	3.0	高岭石	9.3
一水硬铝石		多水高岭石	
三水铝石	19.1	其他	7.7
拜三水铝石		合计	100.0

工艺矿物学研究还表明，矿石中的黄铁矿或聚集成不规则斑团、或呈较稠密分散星点不均匀分布于叶蜡石、高岭石等粘土矿物间，它们混杂相嵌，嵌布关系复杂；黄铁矿原生粒度整体微细，平均粒径为 0.043 mm；粒度 -0.037 mm 46.8%、-0.01 mm 18%。该矿全粒级深度浮选的难度可见一斑。

2 浮选试验

在保证硫精矿品位在 50% 左右的基础上，为实现硫回收率提高的目标，在矿石工艺矿物学研究的基础上，提出了福家坡低品位微细粒型硫铁矿全粒级强化浮选技术。即首先采用适宜用量的、高效分散剂 6p-1 强化分散矿浆；针对硫铁矿浮选时，叶蜡石的上浮降低硫精矿品位这一问题，通过选择合适的抑制剂，强化叶蜡石的选择性抑制；在此基础上筛选高效组合捕收剂，实现微细粒黄铁矿的强化捕收。

2.1 易浮易泥化粘土脉石的选择性抑制

抑制剂在一些难处理矿石的浮选分离中起到决定性的作用，其对改善捕收剂在矿物表面的选择性吸附，提高浮选过程的选择性具有不可或缺的意义。

该矿石中含有大量易细化同时可浮性较好的叶蜡石、碳质脉石矿物等，而且叶蜡石等粘土脉石粒度越细，越易粘附泡沫和跟随水流上浮。为了更好地实现黄铁矿与粘土脉石有效分离，以得

到高品级的硫精矿，浮选过程中需要强化粘土脉石的高效选择性抑制。研究发现，常用的水玻璃、羧甲基纤维素、古尔胶等抑制剂难以阻止其上浮，导致硫精矿品位低，而且这些抑制剂对黄铁矿具有抑制作用，降低黄铁矿的回收率。

本文结合黄铁矿与粘土矿物晶体结构及表明性质上的差异，合成出一种具有特性基团、可有效抑制非硫化物铝硅酸盐脉石的有机抑制剂。为进一步强化对易浮粘土的抑制效果，将其与天然高分子多糖按照适宜的比例组合，由此得到粘土矿物的绿色高效组合抑制剂 EMY-01，为考察其适用性，以捕收剂异丁基钠黄药（SIBX）先于抑制剂添加的方式，开展不同种类抑制剂的比选试验（其中氧化果胶为自制抑制剂，起泡剂为新开发的醇类起泡剂），试验流程及条件见图 1，试验结果见表 3。

表 3 抑制剂种类对黄铁矿浮选的影响
Table 3 Results of the effect of inhibitors on pyrite flotation

抑制剂种类及用量/(g·t ⁻¹)	产品名称	产率/%	S 品位/%	S 回收率/%
CMC 粗选 1200 扫选 500	硫粗精矿	39.18	37.01	95.38
	中 矿	6.72	3.94	1.74
	尾 矿	54.10	0.82	2.88
	原 矿	100.00	15.25	100.00
氧化果胶 粗选 650 扫选 300	硫粗精矿	38.22	37.11	94.56
	中 矿	3.93	5.02	1.31
	尾 矿	57.85	1.07	4.13
	原 矿	100.00	15.05	100.00
EMY-01 粗选 800 扫选 300	硫粗精矿	37.56	37.91	95.41
	中 矿	4.73	4.83	1.53
	尾 矿	57.71	0.78	3.06
	原 矿	100.00	15.04	100.00

注：各抑制剂较佳用量获得的浮选指标。

由表 3 可知，对比三种抑制剂的浮选指标发现，自制的组合抑制剂 EMY-01 的试验指标较好，在硫回收率相当的情况下，硫粗精矿 S 品位和尾

矿产率最高，分别为 37.91%、57.71%，尾矿 S 品位最低为 0.78%。

试验中观察浮选现象，使用抑制剂 EMY-01 后，粗选的浮选泡沫呈浅黄铜色和明亮的金属光泽，无明显他色脉石矿物上浮，浮选后期都少见脉石上浮，从而使浮选的选择性大大提高，整个浮选过程稳定。可见，抑制剂 EMY-01 强化了对粘土型硫铁矿中叶蜡石等易浮脉石的选择性抑制，加上其特有的起泡性能，进而有效提高了浮选过程的选择性和硫化物的回收率，可作为抑制非硫化物铝硅酸盐脉石的专属抑制剂。

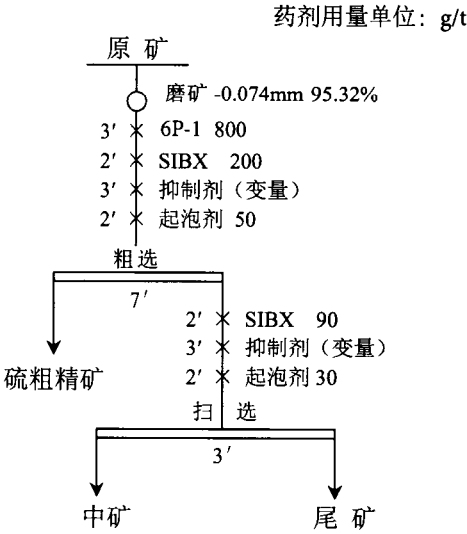


图 1 抑制剂筛选试验流程
Fig.1 Flowsheet of inhibitor tests

2.2 微细粒黄铁矿的强化捕收

矿石中黄铁矿的原生粒度微细，平均粒径在 0.043 mm 左右。针对此类低品位微细粒型硫铁矿，在硫化矿专属捕收剂 SIBX 的基础上，配合添加兼具消泡性能的有效捕收剂 NDM，强化对矿石中微细粒硫铁矿的捕收。为考察组合捕收剂的浮选效果，开展组合捕收剂的比选试验，试验中将捕收剂先于抑制剂添加，强化捕收剂在黄铁矿表面的优先吸附。具体试验流程及条件见图 3，试验结果见表 4。

由表 4 可知，通过对比以上三种单一组合捕收剂的试验指标，以“SIBX+NDM”新型药剂组合的浮选指标最好，在捕收剂低用量和硫品位相当的情况下，硫粗精矿 S 回收率最高，为 95.75%，尾矿 S 品位最低，为 0.68%。捕收剂 NDM 其性质和形态类似非极性油，具有很强的消泡能力，浮

选过程中会重新组装泡沫层，达到改善矿泥夹带、形成硫化物疏水密实薄层的效果，非常有利于微细粒硫化矿的回收。可见，对于粘土型硫铁矿浮选，在 SIBX 的基础上配合使用 NDM，强化了矿石中微细粒黄铁矿的选择性捕收，试验指标优异。

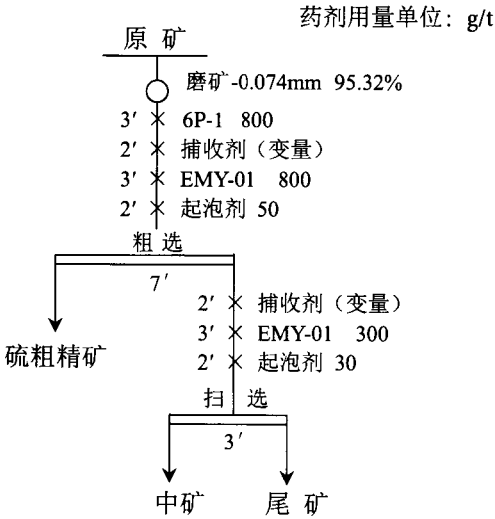


图 2 捕收剂比选试验流程
Fig.2 Flowsheet of collectors tests

表 4 捕收剂组合应用对黄铁矿浮选的影响
Table 4 Results of the effect of collectors on pyrite flotation

捕收剂种类 及用量/(g·t ⁻¹)	产品名称	产率/%	S 品位/%	S 回收率/%
SIBX 粗选 200 扫选 90	硫粗精矿	37.56	37.91	95.41
	中 矿	4.73	4.83	1.53
	尾 矿	57.71	0.79	3.06
	原 矿	100.00	15.04	100.00
SIBX+巯基苯并噻唑 粗选 200+100 扫选 90+50	硫粗精矿	40.73	35.39	95.62
	中 矿	6.38	4.10	1.74
	尾 矿	52.88	0.75	2.64
	原 矿	100.00	15.05	100.00
SIBX+NDM 粗选 200+50 扫选 90+30	硫粗精矿	38.08	37.69	95.75
	中 矿	5.27	4.66	1.64
	尾 矿	56.65	0.68	2.61
	原 矿	100.00	15.11	100.00

2.3 叶蜡石型低品位硫铁矿浮选分离新技术

在条件试验的基础上，提出“强化分散选择性抑制 - 全粒级浮选”的选硫新技术，即针对广西某叶蜡石型低品位硫铁矿中黄铁矿微细粒嵌布、脉石易浮易泥化的矿物学特性，创造性的合成出绿色高效的选择性组合抑制剂 EMY-01，并采用新

型组合捕收剂“SIBX+NDM”先于抑制剂添加的方式，在矿浆自然 pH 值条件下获得了理想的实际矿石分选指标。新药剂浮选闭路试验详细的药剂条件及流程见图 3，试验结果见表 5。

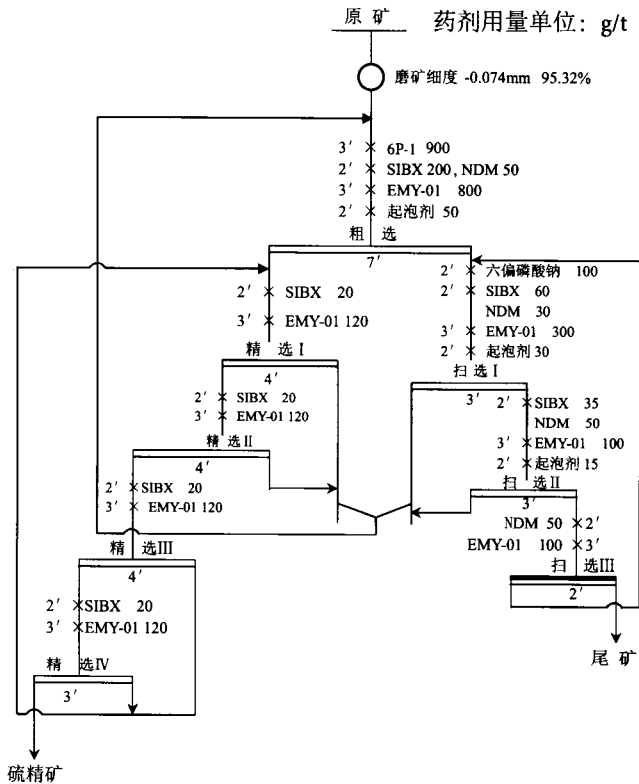


图 3 浮选闭路试验流程
Fig.3 Flowsheet of flotation closed circuit tests

表 5 浮选闭路试验结果
Table 5 Results of flotation closed-circuit tests

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		S	Al ₂ O ₃	SiO ₂	S	Al ₂ O ₃	SiO ₂
硫精矿	30.06	49.56	3.01	2.09	96.94	2.84	2.63
尾矿	69.94	0.68	44.21	33.29	3.06	97.16	97.37
原矿	100.00	15.35	31.83	23.91	100.00	100.00	100.00

由表 5 可知，新药剂浮选闭路试验获得了 S 品位 49.56%、S 回收率 96.94% 的硫精矿，尾矿 S 品位降至 0.68%、S 损失率为 3.06%。该高纯硫精矿所含杂质较少，Al₂O₃ 含量 3.01%、SiO₂ 含量 2.09%，有害元素 As 26.5 g/t、F 334 g/t、Pb 0.013%、Zn 60g/t、C 0.78%，达到了化工行业标准（HG/T 2786-1996）优 - I 级产品指标要求，高纯黄铁矿和其烧渣还可用于制备热电池、絮凝剂、磁体等领域^[8-10]，从而大大提高产品附加值。

由此可见，针对广西某低品位微细粒型硫铁矿，开发出的“强化分散选择性抑制 - 全粒级浮选”浮硫新技术适应性较强，易浮粘土脉石得到有效分散及选择性抑制，同时强化了微细粒黄铁矿的捕收效果，药剂制度较为合理，试验现象稳定，试验指标较好。

3 结 论

(1) 工艺矿物学研究表明，矿石属难处理的叶蜡石型低品位硫铁矿，矿石中的黄铁矿原生粒度整体微细，其或聚集成不规则斑团、或呈较稠密分散星点不均匀分布于叶蜡石、高岭石等粘土矿物间，它们混杂相嵌，嵌布关系复杂。

(2) 基于矿石特性和浮选试验，开发出的“强化分散选择性抑制 - 全粒级浮选”浮硫新技术适应性较强，易浮粘土脉石得到有效分散及选择性抑制、同时强化了微细粒黄铁矿的捕收效果，从而实现了从粘土型低品位硫铁矿中获得高品级硫精矿产品的重大突破，工业应用前景广阔。

参考文献：

[1] 廖舟, 杨小中, 许彬, 等. 煤系硫铁矿综合利用新工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 35-37.

[2] 占寿祥, 陈忠. 高品位硫精矿的沸腾焙烧 [J]. 硫酸工业, 2001 (2): 46-50.

[3] 刘斌. 贫硫铁矿资源综合利用技术概述 [J]. 化肥工业, 2015, 42(4): 15-17.

[4] 张瑜. 2015 年中国硫磺市场的统计与分析 [J]. 硫酸工业, 2016 (1): 7-10.

[5] 李崇, 廖康程. 2015 年中国硫酸行业运行态势分析 [J]. 硫酸工业, 2016 (2): 1-4.

[6] 李崇. 中国硫酸工业现状及“十三五”发展思路 [J]. 硫酸工业, 2016 (1): 1-6.

[7] 司斌. 2016 年中国硫磺市场统计及分析 [J]. 2017 (3): 1-3, 10.

[8] 杨华明, 李晓鸣, 邱冠周. 高纯天然黄铁矿粉体用于 LiAl-FeS₂ 热电池 [J]. 金属矿山, 2003 (6): 46-47.

[9] 郑雅杰, 陈白珍, 龚竹青, 等. 硫铁矿烧渣制备聚合硫酸铁新工艺 [J]. 中南工业大学学报, 2001, 32(2): 142-145.

[10] 徐旺生, 占寿祥, 宣爱国, 等. 硫铁矿烧渣制备高纯软磁氧化铁工艺研究 [J]. 化工矿物与加工, 2001, 30(9): 11-13.

(下转 31 页)

Structural Analysis and Experimental Study of Vertical Permanent Magnetic Separator

Li Yufeng^{1,2}, Yang Fengtao¹

(1. North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;

2. Hebei University of Technology, Tianjin, China)

Abstract: With the large-scale industrial exploitation, high-grade iron ore is being increasingly scarce. In order to ensure the balance of the supply and need of iron ore the current poor ore has become the main source of iron ore. But the traditional sorting equipment sorting efficiency is not high, and cannot effectively separate iron ore and gangue minerals. Therefore, in order to solve the above problems, this paper develops a new type of vertical permanent magnet selection machine, which explores the separation of iron minerals from gangue minerals in the process of mineral sorting come out. With the permanent magnet magnetic separator replacing the electromagnetic magnetic separator improves the sorting index at the same time, achieves energy saving goals, and through a series of selected tests to verify the new vertical magnetic selection machine magnetic effect. In this paper, the structure, magnetic system and sorting principle of this magnetic separator are introduced, and the experiment is carried out. The results show that the grade of concentrate is 66.02%, the recovery rate of concentrate is 99% and the tailings grade is 7.05% when the grade of ore is 60.97%. The qualified product is obtained and the requirements of industrial production are achieved. The selection device of vertical permanent magnet machine is proper, the sorting effect is good, and it is promising in the practical application.

Keywords: Vertical permanent magnetic separator; Structural analysis; Magnetic field characteristics; Iron ore

////////////////////////////////////
(上接 73 页)

Research on Flotation Separation Technology of Pyrophyllite-type Low-grade Pyrite Ore

Zhao Kaile^{1,2}, Yan Wu¹, Chen Bingyan¹, Liao Xiangwen¹, Gu Guohua², Liu Nengyun¹

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resource, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Key Laboratory of Multipurpose Utilization of Vanadium-titanium Magnetite of Ministry of Land and Resources, Chengdu, Sichuan, China;

2. School of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: A Pyrite ore in Guangxi province is a refractory pyrophyllite-type low-grade one, and the primary grain size of pyrite in the ore is small, which is mixed with clay minerals. Based on the characteristics of ores, a new technique of "enhanced decentralized selective inhibition-full-grain flotation" was developed, the easy floating pyrophyllite clay can be effectively selectively suppressed, and the collection effect of fine grained pyrite is strengthened, so that the breakthrough of obtaining high grade sulfur concentrate products in this kind of pyrite is realized, and the industrial application prospect is broad.

Keywords: Pyrite; Pyrophyllite; Fine pyrite; Flotation separation