

硫铁矿选矿概述

张丽军, 王晓慧

(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,
国土资源部钨钛磁铁矿综合利用重点实验室, 四川 成都 610041)

摘要:本文简要介绍了硫铁矿的种类、分布状况, 简单总结了我国硫铁矿资源概况、硫铁矿的用途以及在选矿过程中的角色。通过对以往研究成果的分析, 结合笔者的选矿实践, 本文对硫铁矿选矿工艺、浮选药剂等方面进行了简要归纳总结, 并着重分析了硫化钠在硫铁矿浮选中的作用, 针对我国硫铁矿资源特点提出了几点建议。

关键词:硫铁矿; 硫化钠; 选矿工艺; 浮选药剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2016.01.004

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2016)01-0018-04

硫铁矿主要包括黄铁矿、白铁矿以及磁黄铁矿等, 广泛存在于各类型矿床中, 如煤系沉积型硫铁矿矿床、多金属硫铁矿矿床、矽卡岩型硫铁矿矿床等^[1], 其中以黄铁矿最为常见。

我国硫铁矿资源丰富, 多以中低品位为主, 富矿(S品位大于35%)仅占总储量的4%左右, 平均地质品位17.68%。硫铁矿的主要用途为生产硫酸, 全世界以硫铁矿为原料生产的硫酸中, 我国约占一半^[2]; 有研究表明, S品位>48%的硫铁矿精矿, 生产硫酸后的烧渣可直接作为铁精矿使用。

在选矿过程中, 硫铁矿多数时候作为一种有害杂质需要去除, 或者在原矿S品位以及矿石性质允许的情况下作为一种副产品综合利用回收。有些时候, 硫铁矿中含有如金、银、钴等有价值元素, 硫铁矿作为有价值元素的载体矿物进行回收, 从而达到对如金、银、钴等有价值元素回收的目的。单独的硫铁矿矿体, 需要有较高的品位才有回收利用的价值。

1 选矿工艺

硫铁矿的选别工艺比较成熟, 一般以浮选为主, 重选为辅, 根据矿石性质的不同, 可以采用浮选、重

选等单一的选别工艺, 或者采用联合工艺进行回收。

1.1 单一重选工艺

硫铁矿价值有限, 故在流程选择的时候, 首先应注重选矿流程的经济合理性。对于矿石性质简单、嵌布粒度较粗或者嵌布粒度粗细不均的矿石, 可采用单一重选工艺。一般的重选设备, 如跳汰、螺旋溜槽、水力旋流器、摇床等均可有效的对硫铁矿进行回收。该工艺的特点是流程简单、设备维护简便、能耗低、选矿成本小, 但是硫铁矿回收率偏低。

胡真等^[3]针对云浮硫铁矿的矿石特点, 在无需磨矿的条件下, 采用粗粒跳汰-细粒螺旋的重选工艺流程回收该矿中的硫铁矿。试验结果表明, 通过跳汰、螺旋, 一次粗选即可获得较高品位的硫精矿, 取得了较好的技术指标。陈留红^[4]对贵州以北某大型硫铁矿进行了单一重选工艺、单一浮选工艺以及重浮联合工艺多方案对比, 三种选矿工艺流程均能取得较好的选别指标。笔者认为, 硫铁矿属廉价资源, 选择选矿工艺流程应首重经济合理, 故推荐采用分级-摇床重选工艺回收该硫铁矿资源。

1.2 单一浮选工艺

单一的硫铁矿, 采用黄药类作为捕收剂, 一般采

收稿日期: 2015-06-20; 改回日期: 2015-09-10

作者简介: 张丽军(1979-), 男, 工程硕士, 选矿工程师, 主要从事选矿试验研究工作。

用丁基黄药,即可有效回收硫铁矿。在某些情况下硫铁矿发生一定程度氧化,可浮性减弱,需要添加硫酸、草酸等活化剂,以提高浮选的回收率。

当硫铁矿与其他有价金属硫化矿,如黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等共伴生在一起时,多数时候硫铁矿作为一种杂质需要去除,故在浮选过程需要对硫铁矿进行抑制,从而提高目的矿物浮选精矿的品位,一般采用石灰、硫化钠、腐植酸钠等抑制剂,在碱性浮选环境中对硫铁矿进行抑制。

当硫铁矿与其他有价金属硫化矿共伴生在一起而硫铁矿具有一定的回收利用价值时,就要考虑被抑制硫铁矿的活化问题。大部分选矿厂采用硫酸作为硫铁矿的活化剂,然后再对硫铁矿进行浮选回收。我国硫铁矿在成矿过程多产生于碳酸盐和硅酸盐岩石中,而其中又以碳酸盐型硫铁矿居多,故采用该工艺回收硫铁矿时缺点明显。由于我国硫铁矿资源多含碱性脉石矿物^[5],而矿浆 pH 值一般需要调至弱酸性,导致浮选过程中酸耗较大,捕收剂用量大,而且对环境不友好,设备腐蚀比较严重。

1.3 重选-浮选联合工艺

该工艺适用于矿物嵌布粒度粗细不均或者易碎易磨的硫铁矿。重选-浮选联合工艺一般为原矿粗磨分级,采用合适的重选设备进行选别,获得一部分硫铁矿精矿,然后对重选的中矿、尾矿采用合适的浮选工艺浮选或者再磨再选。

李世厚^[6]针对昆明禄劝中村黄铁矿矿石易碎易磨的特性,将原矿破碎至-8 mm,通过搅拌碎散和筛分分级将原矿分成-8+2.15 mm、-2.15+0.145 mm、-0.145 mm 三个级别分别进行重选试验,经跳汰选别和溜槽选别得到大部分硫精矿,跳汰尾矿和溜槽中矿再进行浮选回收黄铁矿试验,获得了良好的选别指标。

2 浮选药剂

硫铁矿作为典型的硫化矿物,大多时候与黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等共伴生,故在实际生产中普遍存在黄铜矿、方铅矿、闪锌矿等与硫铁矿浮选分离回收的问题,故浮选药剂的研究与应用尤为重要。

2.1 抑制剂

氰化物对硫铁矿的抑制效果非常显著,如氰化

钠、氢氰酸等。Elgillani 等^[7]研究认为,氰化物在黄铁矿表面生成的铁氰化物对黄铁矿起到了抑制作用,而 Brion 等^[8]认为生成的铁氢氧化物是黄铁矿受抑制的主要原因。Prestidge 等^[9]研究也发现,先加入氰化物能有效降低黄药的吸附速率和吸附程度,而且对已经吸附的黄药具有解吸作用。但是由于氰化物有剧毒,故应用非常有限。

硫铁矿的无氰抑制剂分为无机抑制剂和有机抑制剂。无机抑制剂有石灰、双氧水、高锰酸钾、次氯酸钙等氧化抑制剂,也有亚硫酸、亚硫酸钠、硫代硫酸钠、硫化钠等还原抑制剂。其中石灰是生产实践中最常使用的一种抑制剂,氧化还原剂能改变矿浆电位,和石灰联合使用不仅能增强抑制效果,还能有效降低石灰用量。通过浮选理论和实践,硫铁矿在酸性浮选环境中的可浮性较好,而在 pH 值>6 的浮选环境中可浮性较差,故石灰在硫铁矿抑制中 OH⁻离子起到了重要作用,但是石灰对硫铁矿的抑制作用还包括 Ca²⁺离子影响。石灰提高矿浆 pH 值,使硫铁矿可浮性减弱,同时在硫铁矿表面形成 Fe(OH)₃亲水膜和 Ca²⁺离子,吸附于硫铁矿表面,由此对硫铁矿产生了抑制作用^[10-11]。

硫铁矿有机抑制剂是近年来研究热点。随着越来越多复杂难选多金属硫化矿的综合利用,对精矿产品的要求越来越高,导致对硫铁矿抑制剂的要求也越来越高。有机抑制剂相对于无机抑制剂,具有来源广泛、种类繁多、较好的环保性、可以根据量子化学原理进行分子设计来应对不同矿石种类的要求等优点,是硫铁矿抑制剂研究的一个重要方向^[12]。有机抑制剂主要有乳酸、单宁酸、水杨酸、焦性没食子酸、巯基乙醇、巯基乙酸、多羟基黄原酸盐、乙二胺四脂酸、三乙醇胺、乙二胺四甲叉膦酸、氨基三甲叉膦酸、氨基乙二酸、己二胺四甲叉膦酸、CTP、腐植酸钠、糊精、栲胶、淀粉等^[13]。在实践应用中,对硫铁矿的抑制采用两种或者两种以上的抑制剂联合使用,往往效果更佳。

方锡辉等^[14]对腐植酸钠与 Ca(ClO)₂共同抑制黄铁矿的研究结果表明:腐植酸钠和

Ca(ClO)₂在黄铁矿表面产生了协同效应,可以在较低 pH 值条件下实现对黄铁矿的有效抑制。张亚辉等^[15]研究被 Cu²⁺活化黄铁矿与黄铜矿浮选分

离过程中得出,采用柠檬酸+石灰+亚硫酸氢钠药剂组合,可对被 Cu^{2+} 活化黄铁矿进行有效抑制,取得了铜精矿品位 24.12%、回收率 88.48% 和硫精矿品位 49.69%、回收率 72.51% 的选矿指标。周源等^[16]研究了低 pH 值条件下采用组合抑制剂在黄铜矿、黄铁矿浮选分离中的可能性,研究结果表明, NaClO +腐植酸钠、 NaClO +焦性没食子酸、 Na_2SO_3 +焦性没食子酸、单宁酸+ CaCl_2 、 KMnO_4 +单宁酸等药剂组合均可在铜硫浮选分离中实现对黄铁矿的有效抑制,只是在针对不同矿石、不同浮选条件下,其选择性和用量有差异。

2.2 活化剂

硫铁矿活化剂一般用于被高钙高碱抑制的硫铁矿的浮选回收,受抑制的硫铁矿表面生成了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaSO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等亲水薄膜,使得硫铁矿的可浮性变差,降低矿浆 pH 值能使这些亲水膜溶解或脱落露出新鲜表面,甚至能生成亲水的单质硫,有利于捕收剂的吸附,从而起到活化作用,故硫酸、草酸、盐酸等均可有效的活化被石灰抑制的硫铁矿,其活化效果为: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ ^[17]。其中由于硫酸来源广泛,价格低廉,故硫酸的应用最为广泛,但是硫酸的缺点同样明显,如腐蚀设备、用量大、与脉石发生反应后产生有毒有害气体、增加捕收剂用量等,故寻求其他的有效活化剂替代硫酸显的尤为重要。

肖飞燕^[18]针对凡口铅锌矿多年使用浓硫酸作为硫铁矿活化剂所存在的问题,采用 FeSO_4 取代 H_2SO_4 作为硫铁矿活化剂,取得了较好的试验指标。虽然 FeSO_4 对该矿的硫铁矿具有较好的活化效果,但是并没有得到广泛的推广,可见该药剂具有一定的局限性。

硫酸铜、硝酸铅等也可有效的活化受抑制的硫铁矿,不仅能在硫铁矿表面生产 CuS_2 、 PbS 的疏水薄膜,并能降低矿浆 pH 值,同时有利于促使形成二黄原酸,从而增强硫铁矿的可浮性^[19]。但是,硫酸铜、硝酸铅等价格比较昂贵,使得浮选成本会比较高,一般与其他抑制剂联合使用,不仅效果更好,而且降低了药剂成本。杨菊等^[20]通过对受抑制难选磁黄铁矿浮选工艺研究中指出, CuSO_4 、 $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$ 能够活化在弱碱条件下受抑制的磁黄铁

矿,酸性介质加 CuSO_4 则能活化强碱条件下被抑制的磁黄铁矿。

铵盐可对受抑制硫铁矿进行有效活化,包括硫酸铵、碳酸氢铵、氯化铵等。X. Xxiaojun 和 S. Kelebek^[21]认为,铵盐活化机理主要有三方面:(1)能够降低矿浆中 OH^- 的浓度;(2)清除并沉淀矿物表面的 Ca^{2+} ,使得含钙亲水膜脱落;(3) NH_4^+ 能与矿物表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 发生反应,使得亲水膜溶解。

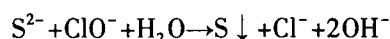
2.3 硫化钠在硫铁矿浮选中的作用

硫化钠作为硫化矿的有效抑制剂,对硫铁矿具有显著的抑制作用,而且对其他的硫化矿物,如黄铜矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等,在合适的用量下,均可产生有效的抑制作用。

有报到称,硫化钠在适当的条件下可作为硫铁矿的诱导浮选剂。黄开国^[22]研究发现,在矿浆中添加适当用量的硫化钠,通过改变矿浆的氧化还原电位,可实现硫铁矿的无捕收剂浮选。

通过笔者的实践,在氧化浮选气氛中,比如在矿浆中先添加次氯酸钙,再添加适当用量的硫化钠,可大大增强硫铁矿的可浮性。

以次氯酸钙为例,离子反应方程式为:



从反应方程式可看出,硫化钠作为一种还原剂,与氧化剂次氯酸钙发生了氧化还原反应,不仅抵消了次氯酸钙的对硫铁矿的氧化抑制作用,而且生成了单质硫沉淀附着于硫铁矿表面,从而大大的增强了硫铁矿的可浮性。

3 结 语

(1)由于硫铁矿属于廉价矿产资源,在回收利用时,首先应考虑选矿工艺的经济合理性,能收则收;在矿石性质允许的情况下,尽可能考虑获得高品位硫精矿;当硫铁矿与其他有用矿物共生时,除了选矿产品对硫铁矿含量要求较高的情况,一般不提倡采用相对复杂的选矿工艺。

(2)我国硫铁矿资源脉石矿物多为碱性矿物,导致硫酸作为硫铁矿活化剂使用具有非常明显的局限性。故研究一种或多种弱酸性或者非酸性的硫铁矿活化剂,能够替代硫酸且具有广泛的适应性,对环境友好显得尤为有意义。

(3)随着资源的逐渐枯竭,难选多金属硫化矿的综合利用越来越受到重视,对硫铁矿的抑制要求也越来越严苛,而解决这种局面的一个有效途径就是加强针对有机抑制剂的研发与应用。

参考文献:

- [1]王淀佐,龙翔云,孙水裕. 硫化矿的氧化与浮选机理的量子化学研究[J]. 中国有色金属学报,1991(1):15-21.
- [2]欧阳素勤,银星宇. 硫铁矿选矿现状[J]. 矿产保护与利用,2011(12):5-6.
- [3]胡真,李汉文. 云浮硫铁矿致密块状矿石低成本选矿工艺研究[J]. 有色金属,2006(4):1-3.
- [4]陈留红. 某硫铁矿黑矿选矿试验研究[J]. 有色矿冶,2002(8):17-20.
- [5]何桂春,吴艺鹏,冯金银,等. 高碱高钙受抑制黄铁矿活化剂的研究现状[J]. 有色金属科学与工程,2012(2):37-40.
- [6]李世厚,张勇. 中村黄铁矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金,2007(2):28-32.
- [7]D A Elgillani, M C Fuerstenau. Mechanisms involved in cyanide depression of pyrite. AIME Transaction, 1968, 241: 437-445.
- [8]D Brion, J Hayer, J J Predali. Characterization by ESCA of surface compounds of fine pyrite during the flotation process [J]. Fine Particles Processing, 1980, 1: 544-557.
- [9]C A Prestidge, J Ralston, R St. C Smart. The competitive adsorption of cyanide and ethyl xanthate on pyrite and pynhotite surfaces [J]. International Journal of Mineral Processing, 1993, 38(3-4): 205-233.
- [10]R. mermillod-Blondin, M. Kongolo, Pde, et, al. Pyrite flotation with xanthate under alkaline condition to environmental sulfuration [J]. Centenary of Flotation Symposium. Brisbane, QLD. 2005(5): 683-692.
- [11]Wood. R. Electrochemical potential controlling flotation [J]. Mineral Engineering, 2003(2): 152-162.
- [12]邓海波,胡岳华. 我国有色金属矿浮选技术进展[J]. 国外金属矿选矿, 2001(4): 2-5.
- [13]彭建成,熊道陵,马智敏,等. 有机抑制剂在浮选中抑制黄铁矿的研究进展[J]. 有色金属科学与工程, 2012(4): 61-65.
- [14]方锡辉,钟常明,邱廷省. $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 与腐植酸钠对黄铜矿和黄铁矿浮选的影响[J]. 中国矿业, 2007(8): 48-51.
- [15]张亚辉,季婷婷,李妍,等. Cu^{2+} 活化黄铁矿与黄铜矿的浮选分离[J]. 金属矿山, 2010(12): 46-50.
- [16]周源,刘亮,曾娟. 低碱度下组合抑制剂对黄铜矿和黄铁矿可浮性的影响[J]. 金属矿山, 2009(6): 38-43.
- [17]胡岳华,章顺利,邱冠周,等. 石灰抑制黄铁矿的活化机理研究[J]. 中南大学学报, 1995(2): 21-23.
- [18]肖飞燕. FeSO_4 取代 H_2SO_4 选别黄铁矿的研究[J]. 广东有色金属学报, 2001(1): 21-23.
- [19]何力,顾愚从. 铅锌浮选尾矿中回收硫的研究[J]. 矿产综合利用, 1993(3): 4-7.
- [20]杨菊,吴熙群,李成必. 难选磁黄铁矿浮选工艺研究[J]. 有色金属:选矿部分, 2002(4): 11-13.
- [21]X. Xiaojun, Kelebek. S. Activation of xanthate flotation of pyrite by ammonium salts following its depression by lime [J]. developments in Mineral Processing, 2000(13): 43-50.
- [22]黄开国. 巧用硫化钠浮选硫化矿[J]. 国外金属矿选矿, 2007(2): 29-30.

Summarization of Pyrite Beneficiation

Zhang Lijun, Wang Xiaohui

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 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)

Abstract: This paper introduced species and distribution of pyrite and summarized its resource situation, usage and the role in mineral processing of beneficiation. By analyzing previous research achievements and combining with the author's practice in mineral processing, the mineral processing flowsheet and flotation reagents of pyrite were summarized in the paper. In addition, the effect of sodium sulfide on pyrite floatation was analyzed. At last, some suggestions were put forward for the pyrite resources.

Keywords: Pyrite; Sodium sulfide; Beneficiation process; Flotation reagent