

新型抑制剂 γ -As 在硫砷分离中的抑制机理研究及工业应用

Study on the Inhibition Mechanism of the New Inhibitor γ -As in the Separation of Sulfur and Arsenic and its Industrial Application

叶超¹, 严伟平²

(1. 鹰潭市九一二地质大队, 江西 鹰潭 335413; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 本文通过多组黄铁矿、毒砂的单矿物及人工混合矿进行试验, 结果表明: γ -As 在适宜的 pH 范围内能有效的抑制毒砂, 大大地降低毒砂的可浮性, 可有效的实现硫砷分离; 通过对抑制剂的红外光谱图及药剂作用前后矿物 Zeta 电位变化图分析, 初步探明了 γ -As 的抑制机理; γ -As 在工业生产上的应用发现, 其对毒砂矿物的抑制作用明显。

关键词: 黄铁矿; 毒砂; 抑制剂; 浮选

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2021)05-0038-04

Abstract: In this paper, multi-group tests on the monominerals and artificial mixture of pyrite and arsenopyrite are conducted. The results show that γ -As can effectively inhibit arsenopyrite in a suitable pH range, greatly reducing the floatability of arsenopyrite and effectively realizing the separation of sulfur and arsenic. The inhibition mechanism of γ -As is preliminarily proved by analyzing the infrared spectra of the inhibitor and the Zeta potential change of the minerals before and after the action of the inhibitor. It's also found in the application of γ -As in industrial production that it has an obvious inhibitory effect on arsenopyrite minerals.

Key words: pyrite; arsenopyrite; inhibitor; flotation

1 前言

抑制剂作用是指破坏或削弱矿物对捕收剂的吸附, 增强矿物表面的亲水性, 从而降低矿物可浮性的作用。近年来, 巯基化合物捕收剂在硫化矿表面的电化学机理研究表明: 硫化矿与捕收剂的作用为电化学反应, 在不同的硫化矿-捕收剂矿浆体系中, 巯基化合物捕收剂与硫化矿物作用将出现不同的产物, 其遵循平衡电位小的阳极反应优先发生原则。毒砂属黄铁矿类矿物, 研究测试表明, 毒砂晶体存在 $[\text{FeS}]$ 与 $[\text{AsS}]$ 两种化学键, 其中 $[\text{FeS}]$ 键与黄铁矿表面存在的 $[\text{FeS}]$ 键构造相似, 在用一些常用的捕收剂选择性分离硫砷时得不到好的分选效果。另一方面, 在面对硫砷分离问题上致力于研究开发一些新型的有效抑制剂, 以此来扩大毒砂与黄铁矿的可浮性差别。目前, 常用的毒砂抑制剂有石灰、碳酸钠、氢氧化钠、高锰酸钾、漂白粉与氰化物等, 但是这些抑制剂的工业应用都有苛刻的条件, 或是分离区间狭窄, 或是药剂稳定性不好等, 给硫砷分离带来了

很大的困难。

本文通过多组黄铁矿、毒砂的单矿物及人工混合矿试验, 以 γ -As 为毒砂抑制剂, 发现在一定的 pH 值范围内, 通过 γ -As 的作用可增大两种矿物的可浮性差别, 实现两种矿物的浮选分离。同时, 辅助红外检测及动电电位测试手段, 初步探明了 γ -As 的抑制机理: 毒砂和黄铁矿在 γ -As 的作用下, 其可浮性都有所下降, 但随着 γ -As 的用量增加, 毒砂的可浮性下降较快, 而黄铁矿受的影响较少; 动电电位图也显示, 毒砂在 γ -As 的作用下其表面动电位变化大于黄铁矿表面动电位的变化。最后, 根据实验室小型试验结果, 在选矿厂实现了硫砷分离的工业应用, 发现 γ -As 的工业应用简单, 且效果明显^[1-2]。

2 矿样制备及试验条件

试验所用的黄铁矿 (FeS_2) 和毒砂 (FeAsS) 均取自广西大厂矿田 92 号矿体, 通过人工拣选的方法挑选合格的黄铁矿富矿和毒砂富矿, 锤碎后在显微镜下进行人工拣选除杂, 使用陶瓷球磨机进行细磨, 经过淘洗后, 筛出 $-0.147 + 0.037$ mm 粒级的矿样作为试验矿样。使用盐酸 (浓度 1.0%) 清洗矿样, 再用蒸馏水反复多次冲洗, 待矿样在室温下晾干后装

[作者简介] 叶超(1985-), 男, 主要从事选矿方面研究。

[引用格式] 叶超, 严伟平. 新型抑制剂 γ -As 在硫砷分离中的抑制机理研究及工业应用[J]. 中国矿山工程, 2021, 50(5): 38-41.

入磨口广口瓶,并蜡封贮存备用。经化验分析,黄铁矿中硫品位为 51.12%,即纯度为 95.60%;毒砂中砷品位为 43.06%,即纯度为 93.60%,两种矿物均满足试验要求。纯矿物浮选试验主要探究矿物在不同矿浆 pH、不同抑制剂用量、不同捕收剂用量作用下单矿物与可浮性的关系。实验流程:每次称取单矿物 5.0 g,添加适量的蒸馏水,用 KQ-100DV 型数控超声波清洗机洗矿 15 min,待矿浆静置分层后吸出上层悬浮液,用蒸馏水多次清洗后,在型号 XFG-76、规格为 3~35 g 挂槽式浮选机上进行试验。单矿物的试验流程如图 1 所示,pH 调整剂用 HCl 或 NaOH,抑制剂用 γ -As,捕收剂为丁基黄药。

单矿物浮选判据为

$$R = \frac{m_1}{m_1 + m_2}$$

式中: R ——回收率;

m_1 、 m_2 ——分别为泡沫产品和槽内产品质量。

人工混合矿是以目前车河选矿厂处理矿石中黄铁矿/毒砂的比值 3.715 配矿,每次混合矿用量仍为 5.0 g,即黄铁矿 3.94 g 和毒砂 1.06 g。

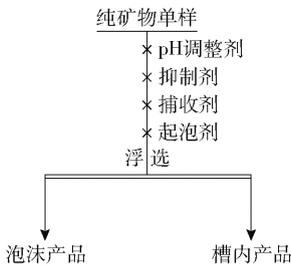


图 1 单矿物试验流程图

单矿物的红外光谱测试在傅立叶红外光谱仪 AVATAR 370FITR 上进行,动电电位测试在 BIC 公司生产的 DELSA440SX 精密电位测定仪上进行。

3 试验结果与分析

3.1 黄铁矿和毒砂的单矿物试验研究

图 2、图 3、图 4 所示分别为丁基黄药用量、矿浆不同 pH、 γ -As 用量对两种单矿可浮性的影响。从图 2 可知,在整个丁基黄药用量范围内两者的可浮性极为相似,且回收率都较高,若仅通过调节丁基黄药用量来实现黄铁矿和毒砂的分离是不可能的。由图 3 可知,黄铁矿在矿浆 pH 介于酸性至中性均具有良好的可浮性,毒砂则是在矿浆 pH 为酸性环境下表现出良好的可浮性;当矿浆 pH 逐渐升高至碱性时,黄铁矿和毒砂的可浮性迅速下降,且黄铁矿和毒砂的可浮性随 pH 的升高越来越差,即通过调控浮选矿浆 pH 可增大黄铁矿和毒砂的可浮性差异^[3-4]。

由图 4 可知,当砷抑制剂 γ -As 用量小于 15 mg/L 时,黄铁矿和毒砂均表现出较好的可浮性,回收率分别约为 95.00% 和 80.00%;当继续增大砷抑制剂 γ -As 用量时,毒砂受到明显的抑制作用,而黄铁矿受到的抑制作用较弱;当砷抑制剂 γ -As 用量为 25 mg/L 时,黄铁矿的回收率约为 80%,而毒砂的回收率约为 20%,即黄铁矿受到的抑制作用明显弱于毒砂。这表明, γ -As 对毒砂有选择性抑制能力。因此,试验确定 γ -As 用量 25 mg/L 为黄铁矿和毒砂纯矿物分选最佳用量。

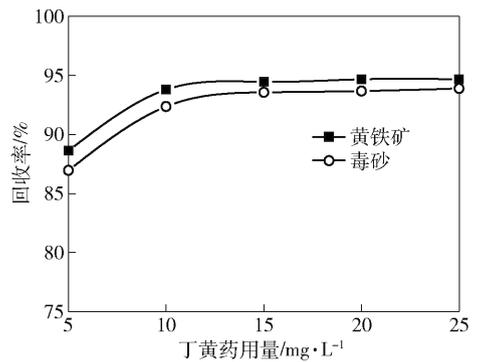


图 2 纯矿物单样浮选回收率与丁基黄药用量关系图

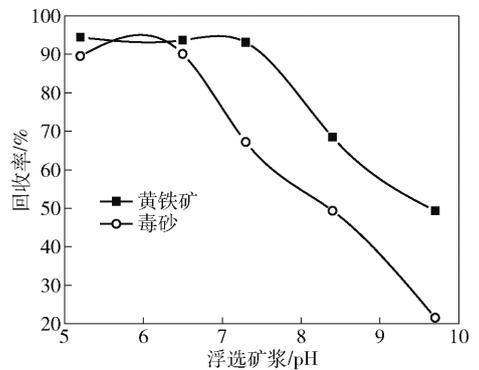


图 3 纯矿物单样浮选回收率与矿浆 pH 值关系图

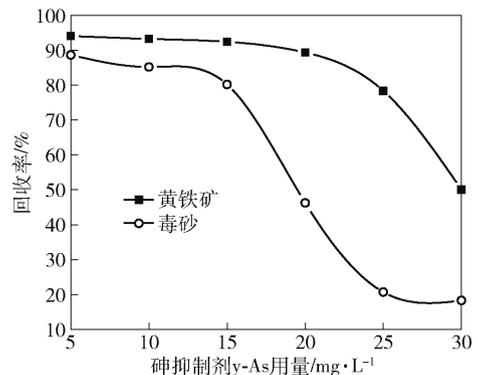


图 4 纯矿物单样浮选回收率与 γ -As 用量关系图

3.2 纯矿物的人工混合矿试验研究

目前车河选矿厂采用的混浮—分离流程,抑砷浮硫工艺进行硫砷分离,实质上是对毒砂先活化后

抑制。试验流程如图5所示,通过对浮选条件实验最终确定最适浮选矿浆pH介于5.5~6.0,CuSO₄最佳用量2.0 mg/L,丁黄药最佳用量为17.5 mg/L,砷抑制剂y-As最佳用量为25 mg/L,试验结果见表1。

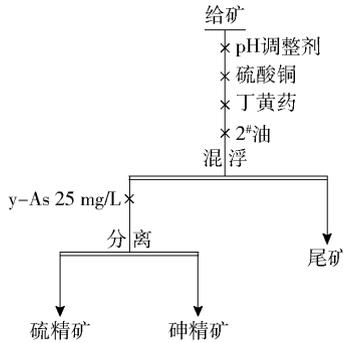


图5 人工混合样浮选试验流程图

表1 人工混合样浮选试验结果 单位:%

矿物名称	产率	品位		回收率	
		S	As	S	As
硫精矿	63.82	51.87	0.95	73.99	6.64
砷精矿	31.81	34.43	26.37	24.48	91.88
尾矿	4.37	15.66	3.10	1.53	1.48
给矿	100.00	44.74	9.13	100.00	100.00

从表中数据可知,硫精矿中硫品位为51.87%,砷品位为0.95%,硫金属回收率73.99%;砷精矿中硫品位为34.43%,砷品位为26.37%,砷金属回收率91.88%,尾矿硫、砷金属损失率分别为1.53%和1.48%。通过试验结果可知,试验硫砷浮选分离效果良好,且达到了充分回收硫、砷的目的,说明选用y-As作为砷矿物的抑制剂浮选分离黄铁矿和毒砂是完全可行的。

4 检测分析

图6所示为y-As的红外光谱图,从图6可知,在波数为3380.36 cm⁻¹附近有一宽谱带,这一OH伸缩振动的特征吸收峰,说明分子内部存在醇羟基或酚羟基,且OH吸收峰向低波数移动了,表明形成了分子间氢键或分子内部氢键。在2974 cm⁻¹位置是CH₃不对称伸缩频率,为C—H伸缩振动引起的特征吸收峰。在波数2350.70 cm⁻¹出现了特征吸收峰,是因为分子内部存在—SH功能团;在波数1560.74 cm⁻¹位置的特征吸收峰与分子内部存在苯核骨架相对应;在1082.01 cm⁻¹和1047.98 cm⁻¹位置的两个谱带为酸酐上的两羰基C=O伸缩振动耦合的结果;在波数879.61 cm⁻¹出现的特征吸收峰

是功能团C—N伸缩振动,为脂肪族的硝基化合物,或是功能团=C—H变形振动,为非环状烯烃。而波数在535.68 cm⁻¹和435.52 cm⁻¹之间的一组谱带是直链脂肪酸的特征吸收峰,说明分子具有长链结构。从y-As的基本结构分析,y-As分子在与矿物表面作用时,其中的酚羟基、醇羟基或烯醇基均能在水介质中强烈的水化,另外分子又可通过—SH吸附在矿物表面上,之后发生螯合作用,形成金属络合物,从而起到抑制作用。

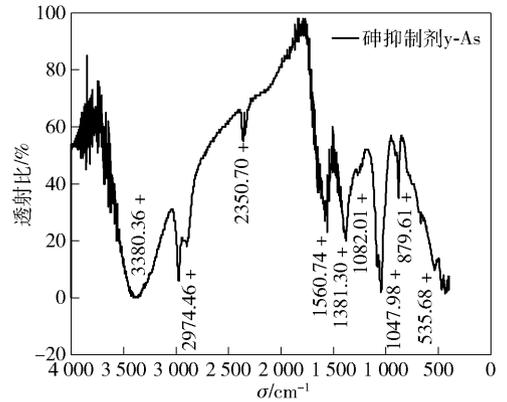


图6 y-As的红外光谱图

为了进一步探明y-As在矿物表面吸附作用后对矿物表面产生的影响,图7、图8所示分别是黄铁矿、毒砂表面用y-As作用前后,随着矿浆pH变化矿物表面Zeta电位的变化情况图。从图中分析可知,经过y-As的作用,其表面动电位均有所降低,并且毒砂的表面动电位降低幅度较大。结合pH对单矿物的可浮性影响结果来看,矿物表面动电位下降,其可浮性也随之下降。也就是说,y-As的作用已经导致了黄铁矿、毒砂的可浮性降低,并且在一定的pH范围内,两种矿物的可浮性差别增大。这也就不难理解y-As对毒砂的选择性抑制了。

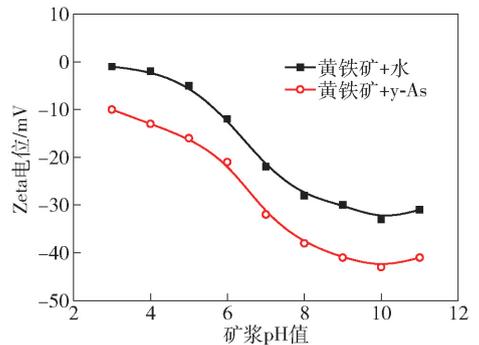


图7 黄铁矿在不同条件下的动电位与pH关系

5 工业应用

根据实验室小型试验结果,设计硫砷选矿车间为磁—浮—重工艺流程。铅锌尾矿经磁选回收磁黄

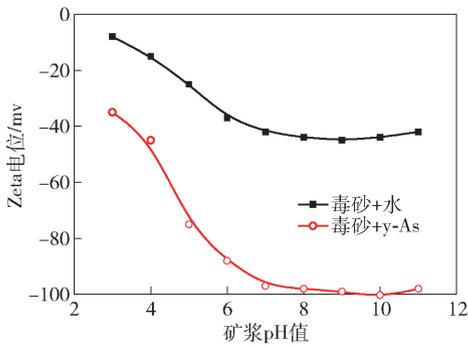


图8 毒砂在不同条件下的动电位与 pH 关系

铁矿,磁选尾矿浓缩脱水后进行硫砷混合浮选,混浮尾矿采用摇床产出中度锡精矿,浮选泡沫经浮硫抑砷得硫精矿,抑制剂采用 y-As,硫砷分离尾矿再用摇床产出高品位砷精矿和最终尾矿,具体流程如图9所示,流程生产稳定后,于2009年10月23日白班~26日中班组织11个班次连续工业测定,得精

矿产品工业试验指标加权平均值见表2。

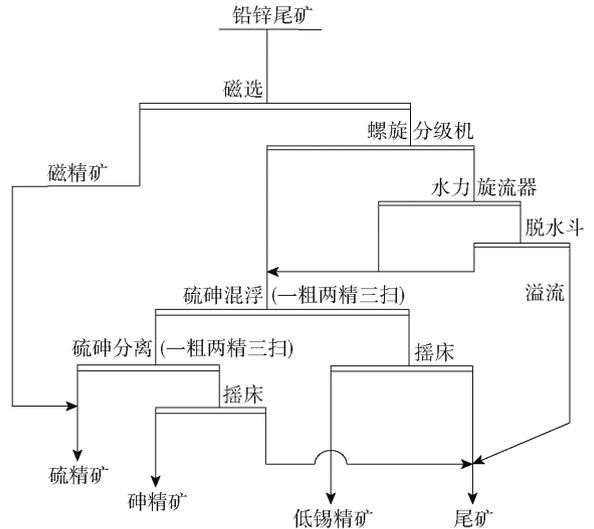


图9 改造后硫砷车间工艺流程

表2 工业试验指标加权平均结果

单位:%

产品名称	产率	品位			回收率		
		硫	砷	锡	硫	砷	锡
磁精矿	18.82	33.78	0.34	0.11	22.21	0.90	6.68
硫精矿	30.27	46.88	0.92	0.06	49.59	3.91	5.86
最终硫精矿	49.09	41.86	0.70	0.08	71.80	4.80	12.54
砷精矿	18.64	21.45	24.65	0.15	13.97	64.44	9.02
中度锡精矿	0.79	19.42	0.66	10.03	0.53	0.07	25.42
硫砷给矿	100.00	28.62	7.13	0.31	100.00	100.00	100.00

由表2数据显示,最终硫精矿的硫品位41.86%,回收率达71.80%,最终硫精矿中含砷仅0.70%;砷精矿的砷24.65%,回收率64.44%;中度锡精矿含锡10.03%,锡作业回收率25.42%,工业试验指标良好。

6 结论

(1)对黄铁矿和毒砂纯矿物可浮性的影响因素试验结果表明,通过简单调控矿浆 pH 条件、增减丁黄药用量,难以实现黄铁矿和毒砂的有效分离。添加抑制剂 y-As 能明显降低毒砂的可浮性,而对黄铁矿影响不大。同时模拟广西现场处理矿石混合样试验证明了毒砂和黄铁矿的有效分离。

(2)y-As 的红外光谱图分析可知,抑制剂 y-As 属芳香族羧酸盐,是一种高分子有机化合物,在弱酸性矿浆中与矿物表面生成可溶性螯合物,从而抑制黄铁矿;同时 y-As 还可以改变黄铁矿和毒砂的

表面动电位,且对毒砂表面动电位的影响要大于黄铁矿。特别是在特定的 pH 范围之内,两种矿物的可浮性差别增大,以此来扩大两种矿物的分离区间。

(3)工业应用表明,y-As 工业生产上适用性强,能有效的抑制毒砂。所得产品硫精矿中硫品位41.86%,硫回收率达71.80%,含砷仅0.70%;砷精矿的砷24.65%,回收率64.44%。

[参考文献]

[1] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991.
 [2] 杨荣生,陈衍景,谢景林. 甘肃阳山金矿床含砷黄铁矿及毒砂的 XPS 研究[J]. 岩石学报,2009(11):2792 - 2801.
 [3] 吕炳军. 黄铁矿和毒砂的浮选分离试验研究[D]. 赣州:江西理工大学,2010.
 [4] 曾科. 硫砷矿物浮选行为与分离的研究[D]. 长沙:中南大学,2010.