

综合技术

国内某铁精矿脱硫试验研究

Experimental Study on Desulfurization of a Domestic Iron Concentrate

姜志学(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

摘要:根据该磁铁矿型铜矿石中磁黄铁矿的原矿赋存特性及该矿铜铁回收过程中采用的“半优先半混合浮选铜+选铜尾矿再磨+磁选选铁+铁精矿浮选脱硫”的工艺流程特点,分析磁黄铁矿被石灰抑制的根本原因,通过试验研究优化磁黄铁矿浮选过程中的药剂制度。最终试验得出利用2400 g/t的硫酸调浆,将脱硫浮选矿浆pH值调整到5.2,采用200 g/t的硫酸铜做磁黄铁矿活化剂,可有效活化被石灰抑制的磁黄铁矿;利用B-45做捕收剂,2#油做起泡剂,经过五段开路浮选,可获得硫品位0.23%,铁品位65.34%,铁金属回收为83.22%的脱硫铁精矿。

关键词:磁黄铁矿;活化剂;铁精矿含硫

中图分类号: TD951

文献标志码: A

文章编号: 1672-609X(2024)05-0052-05

Abstract: The research focuses on the inherent characteristics of pyrrhotite within magnetite-type copper ore and examines the unique beneficiation process applied for copper and iron recovery, comprising “semi-priority semi-mixed flotation for copper, regrinding of copper flotation tailings, magnetic separation for iron, and desulfurization flotation of iron concentrate.” It analyzes the fundamental reasons for the inhibition of pyrrhotite by lime. Through experimental investigations, an optimized reagent scheme for pyrrhotite flotation was developed. The experiments conclude that adjusting the flotation pulp to a pH of 5.2 with 2400 g/t sulfuric acid and employing 200 g/t copper sulfate as an activator for pyrrhotite effectively counteracts the inhibition by lime. By using B-45 as the collector and No. 2 oil as the frother, a five-stage open-circuit flotation yields a desulfurized iron concentrate with a sulfur grade of 0.23%, an iron grade of 65.34%, and an iron recovery rate of 83.22%.

Key words: pyrrhotite; activator; sulfur content in iron concentrate

1 前言

铁精矿是冶炼钢铁的基本原料,在钢铁冶炼过程中,当硫含量达到一定数值时,便会出现“热脆”现象,直接影响钢铁产品的性能。另外,铁精矿中的含硫高,对高炉生产也有危害。根据钢铁冶炼要求可知,铁矿石中的硫含量升高0.1%,焦比升高5%,而焦比的升高对高炉炼铁是不利的^[1]。国内某有色金属矿原矿主要为磁铁矿型铜矿石,次为矽卡岩型铜矿石和矽卡岩型铁矿石,矿山主要产品为铜精矿和铁精矿。由于该矿采用的“半优先半混合工艺选铜,选铜尾矿再磨选铁、铁精矿反浮选脱硫”的工艺流程,在铜浮选阶段为提高铜精矿品位采用石灰做抑制剂,大量的磁黄铁矿被抑制后进入磁选铁精矿中,造成铁精矿反浮选脱硫作业段反浮选效果不佳,磁精矿中硫含量过高,为了降低磁精矿含硫量,

以该矿磁选精矿为研究对象,探索适合该矿铁精矿脱硫的药剂制度与工艺条件。

2 原矿性质

为了查明原矿中矿物组成及各种矿物的相对含量,采用原矿综合样进行X射线衍射分析,分析结果见表1。

由表1可知,矿石中的铁矿物主要为磁铁矿,另有微量的赤铁矿和褐铁矿;铜矿物主要为黄铜矿,其次为微量的铜蓝、辉铜矿和蓝辉铜矿;硫化物矿物主要是磁黄铁矿和少量的黄铁矿;其他金属硫化物矿物有微量的闪锌矿、辉钼矿和方铅矿等。矿石中的脉石矿物主要为透辉石,其次为钙铁榴石,另有少量的普通辉石、方解石、钠长石、绿泥石、蛇纹石、透闪石、白云母及微量的石英、金红石、铁白云石等。

为查明原矿中铁、硫等矿物的主要赋存状态,对

[作者简介] 姜志学(1984—),男,工程师,从事选矿工艺研究及选矿设备研发工作。

[引用格式] 姜志学. 国内某铁精矿脱硫试验研究[J]. 中国矿山工程,2024,53(5):52-56+70.

原矿进行了多元素及铁、硫矿物的物相分析,分析结果见表2、表3。

表1 矿石的矿物组成及矿物相对含量

矿物名称	含量/%	矿物名称	含量/%
磁铁矿	20.5	方解石	9.75
磁黄铁矿	2.61	钠长石	3.55
黄铜矿	1.77	绿泥石	5.62
黄铁矿	0.9	蛇纹石	3.62
赤铁矿	1.05	透闪石	3.42
方铅矿	0.01	白云母	1.95
闪锌矿	0.02	石英	2.46
透辉石	19.16	其他	0.64
钙铁榴石	15.63	合计	100
普通辉石	7.34		

表2 铁的化学物相分析结果

相别	磁性 氧化铁	磁性 硫化铁	赤铁矿	硫化铁	硅酸铁	合计
Fe 含量/%	20.5	2.61	1.05	0.90	6.83	31.89
占有率/%	64.28	8.18	3.29	2.82	21.42	100.00

表3 硫的化学物相分析结果

相别	磁性 硫铁矿*	硫化物	硫酸盐 (可溶)	硫酸盐 (不可溶)	合计
S 含量/%	2.61	0.9	0.11	0.17	3.79
占有率/%	68.87	23.75	2.90	4.49	100.00

注:磁性硫铁矿为磁黄铁矿。

由表2铁的化学物相分析结果可知,原矿中铁主要以磁性氧化铁和磁性硫化铁为主,全铁占有率分别为64.28%和8.18%;根据表3硫的物相分析结果可知,磁性硫化铁中硫占全硫含量的68.87%,该部分硫即为铁精矿中硫的主要来源。

为进一步查明磁黄铁矿与其他矿物的共生关系,利用偏光显微镜对其进行查定,结果如图1、图2所示。

原矿中磁黄铁矿与磁铁矿、黄铜矿和黄铁矿的共生关系密切:常见磁黄铁矿呈不规则粒状结构产出(图1);也常见磁黄铁矿沿脉石晶粒间隙充填呈不规则粒状或脉状产出(图2)。通过偏光显微镜下观察可知,原矿中磁性部分矿物主要为磁铁矿、磁黄铁矿,另有微量的脉石矿物和黄铁矿等。

根据该矿“半优先半混合工艺选铜,选铜尾矿再磨选铁、铁精矿反浮选脱硫”的工艺流程特点,主要含硫矿物黄铁矿及磁黄铁矿随浮选尾矿进入磁选环节,硫元素在磁选作业过程中富集,是造成铁精矿

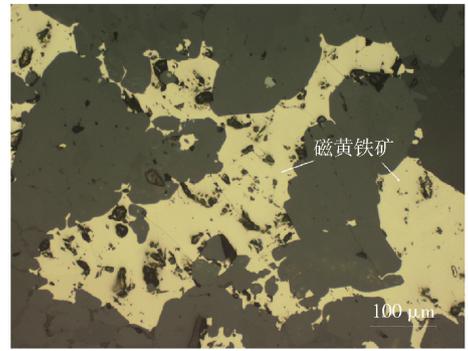


图1 磁黄铁矿呈不规则粒状产出

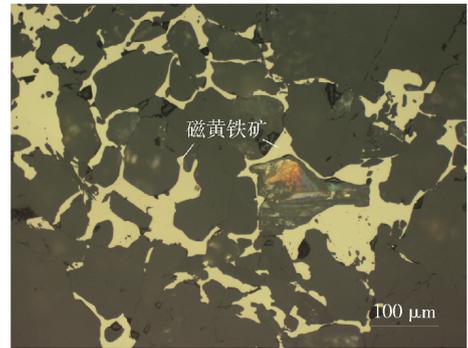


图2 磁黄铁矿沿脉石晶粒间隙充填呈不规则粒状或脉状产出

含硫超标的主要原因。

磁黄铁矿其含硫理论品位为38%~40%。由于铁原子的亏损(即结构中出现的空位)数量不同,使其结构和成分发生了变化,磁黄铁矿包含3种晶系结构:单斜晶系、六方晶系和斜方晶系,其中常见的是单斜和六方两种晶系,且随着S/Fe比例的增大,磁黄铁矿的晶体结构由六方晶系变为单斜晶系。不同晶体结构磁黄铁矿的选别性质有一定差异,在可浮性、磁性、活化或抑制等方面的表现都有不同。单斜晶系磁黄铁矿的可浮性好,磁性强;六方晶系磁黄铁矿的可浮性差,磁性也极弱。自然界中70%以上的磁黄铁矿都是两种晶系的混合物。单斜晶系磁黄铁矿属铁磁性矿物,磁性与磁铁矿相近,在磁选选铁过程中,易富集于铁精矿中,二者之间在磁选后还会通过剩磁作用产生异相磁团聚,当矿物粒度较细时,这种磁团聚现象尤为严重,从而致使磁铁矿和磁黄磁难以通过磁选方式进行有效分离。六方晶系磁黄铁矿的可浮性较差,在浮选过程中嵌布粒度细的黄铜矿易随铜硫连生体进入浮选尾矿,造成铜的损失。此外,磁黄铁矿易泥化和氧化,泥化使矿物颗粒粒度变细、比表面积增大,导致氧化能力增强,生成

Fe(OH)₃、FeO(OH) 等亲水层,阻碍黄药类捕收剂在矿物表面的吸附,降低其可浮性,影响磁黄铁矿和磁铁矿的浮选分离;同时磁黄铁矿氧化会大量消耗矿浆中的氧,恶化浮选环境,增加药剂消耗量,严重时导致目的矿物不浮,影响共伴生矿物的浮选效果^[2]。

3 浮选脱硫工艺研究

根据磁黄铁矿的原矿特性及现场工艺流程特点,采用反浮选的方式对铁精矿进行脱硫,以期能够将磁选环节富集到铁精矿中的磁黄铁矿进行有效脱除。

3.1 矿浆 pH 试验

为保持试验进料与现场工况条件一致,本试验研究原矿均采用生产现场磁选后的磁精矿为脱硫进料。由于该厂在优先浮铜时,加石灰抑制硫化物,石灰在矿浆中的水解反应为 $CaO + H_2O \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^-$,石灰主要以 OH⁻ 来抑制磁黄铁矿,在矿物表面生成亲水性氢氧化铁 [Fe(OH)₃] 薄膜阻碍了捕收剂的吸附。而且石灰矿浆中的 Ca²⁺ 吸附磁黄铁矿表面生成 Ca(CaOH)⁺、Ca(OH)₂、CaSO₄ 等含钙化合物,降低了捕收剂对磁黄铁矿的吸附,从而使磁黄铁矿的可浮性变差,并且不易活化。由于磁黄铁矿具有磁性,在选铁磁选作业环节,大量的磁黄铁矿进入磁选铁精矿中,使铁精矿中硫含量超标,由于进入铁精矿的磁黄铁矿在选铜作业段已经被石灰抑制,反浮选脱硫工艺易存在较大的技术难度^[3]。

为了降低矿浆中 OH⁻ 对磁黄铁矿的抑制作用,生产现场常采用调节矿浆 pH 值的方式,在酸性条件下浮选磁黄铁矿。该矿采用价格相对较为低廉的 H₂SO₄ 作矿浆调整剂,为探索的 H₂SO₄ 最佳用量,对其做相应的探索试验,工艺流程如图 3 所示、试验结

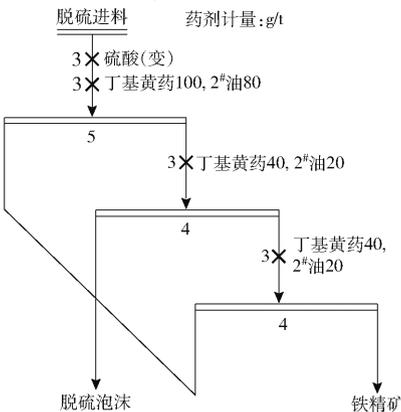


图3 矿浆 pH 值试验工艺流程图

果见表 4。

表 4 矿浆 pH 值试验结果

序号	药剂条件/ g·t ⁻¹	产品名称	产率/ %	硫品位/%	硫回收率/%
1	硫酸 0 pH 8.9	脱硫泡沫	8.27	13.31	41.67
		铁精矿	91.73	1.68	58.33
		合计	100.00	2.64	100.00
2	硫酸 1200 pH 6.9	脱硫泡沫	10.67	12.01	48.23
		铁精矿	89.33	1.54	51.77
		合计	100.00	2.66	100.00
3	硫酸 2400 pH 5.2	脱硫泡沫	12.42	11.55	54.09
		铁精矿	87.58	1.39	45.91
		合计	100.00	2.65	100.00
4	硫酸 3600 pH 3.5	脱硫泡沫	16.53	10.46	64.91
		铁精矿	83.47	1.12	35.09
		合计	100.00	2.66	100.00

由表 4 可知,随着 H₂SO₄ 用量的增加,矿浆 pH 值逐渐降低,铁精矿含硫量亦在逐渐下降,但是在不添加其他活化剂的情况,铁精矿含硫量很降低到 1% 以下。同时由于前期选铜阶段采用石灰做抑制剂,加入大量的硫酸后,造成浮选机槽体内部结钙现象严重,影响浮选设备的性能,故此 H₂SO₄ 用量选定为 2 400 g/t,此时矿浆 pH 值为 5.2。

3.2 活化剂种类试验

磁黄铁矿的活化剂主要有无机酸、有机酸、金属离子和硫化钠等,不同种类活化剂的活化机理不同。无机酸主要能脱除磁黄铁矿表面亲水性氧化膜,使其表面的金属离子露出形成活化点;有机酸不但能脱除磁黄铁矿表面亲水膜,还能与矿浆中抑制磁黄铁矿的 Ca²⁺ 发生络合反应,阻止磁黄铁矿表面 CaSO₄ 的生成;金属离子能在磁黄铁矿表面形成离子活化点,从而吸附捕收剂,提高其可浮性;硫化钠能与磁黄铁矿表面发生硫化反应,增强捕收剂与矿物表面的吸附作用,从而提高磁黄铁矿表面的疏水性。由此可见,不同种类活化剂发挥作用的方式不同^[4]。

针对该矿浮选过程中使用硫酸调节矿浆 pH,降低矿浆中抑制磁黄铁矿的 OH⁻ 难以取得明显效果的情况下,探索不同的活化剂对磁黄铁矿的活化效果,试验工艺流程如图 4 所示、试验结果见表 5。

由表 5 可知,在添加硫酸调节矿浆 pH 值的情况下,采用相同药剂用量的硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸

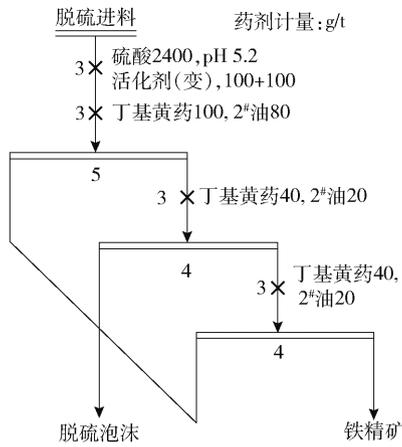


图4 活化剂种类试验工艺流程图

表5 活化剂种类试验结果

序号	药剂条件/ g·t ⁻¹	产品名称	产率/ %	硫品位/%	硫回收率/%
1	硫酸 2400 硫酸亚铁 200	脱硫泡沫	14.61	13.52	74.83
		铁精矿	85.39	0.78	25.23
		合计	100.00	2.64	100.00
2	硫酸 2400 硫酸铜 200	脱硫泡沫	18.15	12.57	85.84
		铁精矿	81.85	0.46	14.16
		合计	100.00	2.66	100.00
3	硫酸 2400 硫酸铜 + 硫酸亚铁 200	脱硫泡沫	16.87	14.17	89.15
		铁精矿	83.13	0.35	10.85
		合计	100.00	2.68	100.00

亚铁 + 硫酸铜活化磁黄铁矿,浮选铁精矿硫含量分别为 0.78%、0.46%、0.35%,虽然硫酸 + 硫酸铜 + 硫酸亚铁对磁黄铁矿的活化效果最优,但是 Fe²⁺ 性质不稳定,在空气中极易被氧化,现场生产中药剂配置与添加比较困难,故此选用于性质比较稳定的硫酸铜为磁黄铁矿的活化剂。

3.3 硫酸铜用量试验

硫酸铜中 Cu²⁺ 金属离子能在磁黄铁矿表面形成离子活化点,从而与捕收剂相结合,提高磁黄铁矿的可浮性;为探索硫酸铜的最佳用量,做硫酸铜的用量探索试验。工艺流程如图 5 所示,试验结果见表 6。

由表 6 可知,随着硫酸铜用量的增加,反浮选铁精矿中硫含量逐渐降低,但铁精矿产率也逐渐降低。为保证脱硫铁精矿的金属回收率,故硫酸铜用量选定为 200 g/t。

3.4 捕收剂种类试验

生产现场采用的硫化矿捕收剂有 Z200、丁基黄

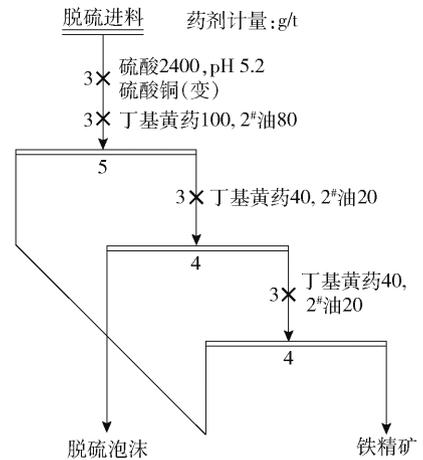


图5 活化剂用量试验流程图

表6 活化剂用量试验结果

序号	药剂条件/ g·t ⁻¹	产品名称	产率/ %	硫品位/%	硫回收率/%
1	硫酸铜用量 100	脱硫泡沫	10.51	16.25	64.29
		铁精矿	89.49	1.06	35.71
		合计	100.00	2.66	100.00
2	硫酸铜用量 150	脱硫泡沫	14.71	14.12	80.62
		铁精矿	81.85	0.61	19.38
		合计	96.56	2.67	100.00
3	硫酸铜用量 200	脱硫泡沫	18.15	12.57	85.83
		铁精矿	81.85	0.46	14.17
		合计	100.00	2.66	100.00
4	硫酸铜用量 250	脱硫泡沫	19.89	11.89	88.33
		铁精矿	80.11	0.39	11.67
		合计	100.00	2.68	100.00

药和 B-45,为简化现场浮选作业的药剂制度,在同等药剂用量的条件下,对上述三种药剂进行对比试验,试验工艺流程如图 6 所示、试验结果见表 7。

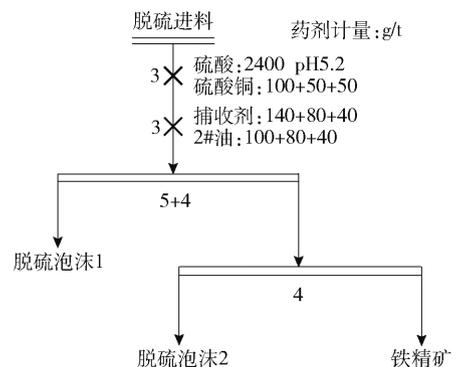


图6 捕收剂种类工艺流程图

表7 捕收剂种类试验结果

序号	捕收剂种类	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
				硫	铁	硫	铁
1	丁基黄药	脱硫泡沫1	11.13	16.74	55.68	68.25	9.92
		脱硫泡沫2	2.57	15.08	55.24	14.20	2.27
		铁精矿	86.30	0.55	63.56	17.55	87.81
		合计	100.00	2.73	62.47	100.00	100.00
2	B-45	脱硫泡沫1	11.60	16.67	56.60	71.89	10.27
		脱硫泡沫2	2.30	15.44	55.75	13.20	2.01
		铁精矿	86.10	0.46	65.15	14.91	87.72
		合计	100.00	2.69	63.94	100.00	100.00
3	Z-200	脱硫泡沫1	13.39	15.32	54.68	74.84	11.50
		脱硫泡沫2	5.23	7.13	52.89	13.61	4.34
		铁精矿	81.38	0.39	65.86	11.55	84.16
		合计	100.00	2.74	63.68	100.00	100.00

由试验结果可知,在相同药剂用量的条件下,Z-200捕收能力较丁基黄药和B-45强。浮选后铁精矿含硫量最低,为0.39%,但是采用Z-200作捕收剂在浮选过程中出现明显的矿浆跑槽现象,且浮选后铁金属回收率为84.16%,在三种捕收剂中铁金属回收率也最低。采用丁基黄药做捕收剂,在二段浮选作业时,浮选液面难以形成稳定的泡沫层,呈现出药剂用量不足的现象,预计为丁基黄药在酸性浮选作业环境下分解所致。故此选用B-45作磁黄铁矿捕收剂。

3.5 开路试验

根据上述条件试验的结果,结合矿山生产实际情况,进行铁精矿反浮选脱硫的开路试验,试验工艺流程如图7所示、试验结果见表8。

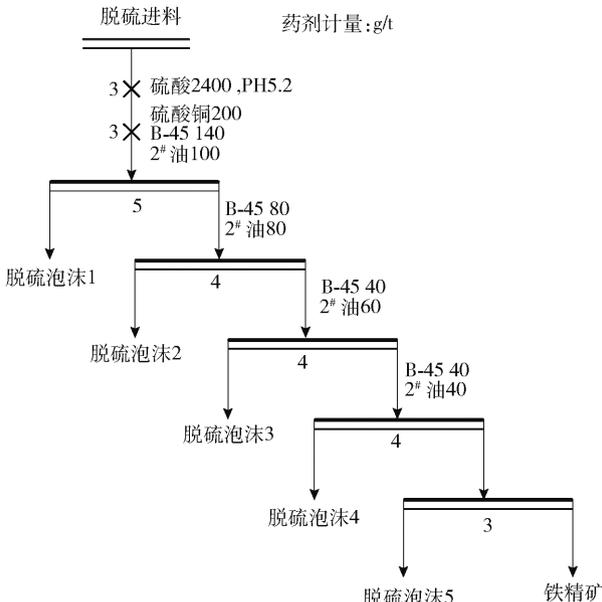


图7 开路试验工艺流程图

表8 开路试验结果

序号	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			硫	铁	硫	铁
1	脱硫泡沫1	9.09	15.91	60.35	54.09	8.54
2	脱硫泡沫2	4.86	14.60	59.73	26.53	4.52
3	脱硫泡沫3	1.73	10.02	56.91	6.48	1.53
4	脱硫泡沫4	1.82	6.40	56.67	4.36	1.61
5	脱硫泡沫5	0.68	5.89	55.08	1.50	0.58
6	铁精矿	81.82	0.23	65.34	7.04	83.22
7	合计	100.00	2.67	64.24	100.00	100.00

由表7可知,采用2400 g/t的硫酸将矿浆pH调整至5.2的情况下,利用200 g/t硫酸铜作磁黄铁矿活化剂、B-45为捕收剂、起泡剂采用2#油,经过五段开路浮选,可获得含硫0.23%,铁品位65.34%的铁精矿,铁金属回收为83.22%。本次开路试验比条件试验增加了两段扫选作业,铁精矿含硫品位也随之降低,可见在实际生产中,适当延长浮选作业段,增加浮选时间,也是降低铁精矿含硫的有效手段。

4 结论

(1)采用2400 g/t的硫酸将矿浆pH调整至5.2的情况下,利用200 g/t硫酸铜作磁黄铁矿活化剂、B-45为捕收剂、2#油作起泡剂,经过五段开路浮选,可获得含硫0.23%,铁品位65.34%,铁金属回收为83.22%的铁精矿。

(2)该矿磁黄铁矿浮选过程中,矿浆pH值必须保证在5.2左右,才能降低石灰对磁黄铁矿的影响。

(下转第70页)