氰化脆硫锑铅矿和磁黄铁矿选择性分离

张　芹,胡岳华,顾帼华,徐　竟

(中南大学 资源加工与生物工程学院,湖南长沙, 410083)

摘要:为了更好地分选磁黄铁矿和脆硫锑铅矿,研究了磁黄铁矿和脆硫锑铅矿在乙黄药体系下的浮选行为,并选用氰化钾做调整剂进行选择性分离浮选试验,通过红外光谱测定矿物表面与药剂的吸附产物。研究结果表明:在 pH 值为 2~ 11 时,磁黄铁矿和脆硫锑铅矿二者浮选行为相似,均有良好的可浮性;氰化钾可以很好地分离脆硫锑铅矿和磁黄铁矿;氰化钾在脆硫锑铅矿表面未发生吸附,而在磁黄铁矿表面发生吸附,生成铁氰配合物,从而抑制了磁黄铁矿的上浮。

关键词:脆硫锑铅矿; 磁黄铁矿; 选择性分离; 浮选

中图分类号:TD923　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1672-7207(2004)03-0372-04

Selective flotation separation of jamesonite from pyrrhotite by potassuim cyanide

ZHANG Qin, HU Yue-hua, GU Guo-Hua, XU Jing

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The flotation behavior of jamesonite and pyrrhotite in the presence of ethyl xanthate was investigated . The results show that both jamesonite and pyrrhotite exhibit better flotability when pH = 2~ 11 . Their flotation behavior are similar . The selective flotation separation of jamesonite from pyrrhotite was made by using potassuim cyanide KCN as a depressant . Potassuim cyanide could be adsorbed on the surface of pyrrhotite, and this leaded to the formation of hexacyanoferrate, so depressing the flotation of pyrrhotite, but potassuim cyanide could not be adsorbed on the surface of jamesonite . The surface reaction product between mineral and KCN and the action mechanism were discussed by Fourier-transform infrared spectrum(FTIR) .

Key words: jamesonite; pyrrhotite; selective separation; flotation

我国广西省的多金属硫化矿床中,磁黄铁矿和脆硫锑铅矿常常共生,将二者分离较困难。关于磁黄铁矿表面氧化及浮选行为,一些研究者通过 X 射线光电子能谱(XPS)、循环伏安测试及化学分析等多种方法考察了磁黄铁矿表面的反应及反应产物[1-4]。研究结果表明,若将磁黄铁矿放在空气中,则其覆盖有缺铁硫化物晶格的表面将立即被氧化而生成多分子层的铁(Ⅲ)的氢氧化物,而且随着氧化时间的延长,其表面金属含量将降低,这在一定程度上改变了磁黄铁矿的结构,具有化学计量的硫化矿与表面已形成稳定硫化物相的硫化矿有明显差异。G .W .Heyes 等[5] 提出,磁黄铁矿适度氧化可在无捕收剂存在的条件下呈现良好的可浮性,并在磁黄铁矿表面可取出中性硫,认为元素硫是造成磁黄铁矿无捕收剂上浮的主要疏水体。而另一方面,则认为在常规浮选中过度氧化会抑制磁黄铁矿的上

收稿日期:2003-07-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50234010);高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划项目(2002)

作者简介:张　芹(1966-),女,河北晋州人,中南大学博士研究生,高级工程师,从事矿物加工理论与工艺研究

论文联系人:张　芹,女,高级工程师,博士研究生;电话:0731-8879815(O);E-mail: zq81219074@163 .com

浮[6]。X .Cheng 等[7]对磁黄铁矿在自然 pH 值时无氧溶液中阴极反应行为的电化学进行了研究,结果表明,无捕收剂时磁黄铁矿不能浮选。当乙黄药为捕收剂时,浮选回收率随阴极极化强度的增加(电位负值越大)及极化时间的延长而降低。A .M .Buswell 等[8]通过分析浮选回收镍及铂族金属时的磁黄铁矿浮选电化学行为,指出磁黄铁矿与黄药作用表面生成物为双黄药;T .Lager 等[9,10]对脆硫锑铅矿的浮选行为及特性进行了研究,结果表明脆硫锑铅矿在一定程度上可无捕收剂浮选,并且在以黄原酸盐为捕收剂时,在自然 pH 值下,可浮性好,而且可用重铬酸盐进行抑制。但这些研究者所研究的脆硫锑铅矿是以杂质的形式存在于黄铜矿中的。他们还指出,脆硫锑铅矿的浮选行为与方铅矿和辉锑矿相比更像方铅矿的浮选行为,当铅的品位较高时更是如此。

在此,作者研究了磁黄铁矿和脆硫锑铅矿的浮选行为。用氰化钾做调整剂,对 2 种矿物选择性分离浮选进行研究,并通过红外光谱检测表面的生成产物来探讨 2 种矿物选择性分离浮选的机理。

1　实验方法

1 .1　实验矿样与药剂

实验用的磁黄铁矿和脆硫锑铅矿均取自广西大厂 100 号和 91 号矿石,矿物经手选、除杂后,又经瓷球磨矿、干式筛分,得到粒径小于 0 .1 mm 矿样用于浮选。本研究所用磁黄铁矿通过化学分析,化学计量式为 $Fe_{0.88}S$,矿样纯度为 93 .86%,脆硫锑铅矿纯度为 96 .10%。

实验所用药剂除起泡剂丁基醚醇为工业级外,其他均为分析纯。实验用一次蒸馏水配制各 pH 缓冲溶液。缓冲溶液配制的原则是尽可能选择最低的缓冲试剂浓度而又不失缓冲能力[11]。

pH = 2 .2 的缓冲溶液用 HCl 配制;pH = 4 .7 的缓冲溶液用 HAC + NaAC 调制;pH = 7 .0 的缓冲溶液用 $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$ 调制;pH = 8 .8 的缓冲溶液用 $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$ 调制;pH = 11 的缓冲溶液用 $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ 调制;pH 值为 12 和 12 .7 的缓冲溶液用 NaOH 配制。

1 .2　实验方法

单矿物浮选试验选用 25 mL 挂槽式浮选机,每次矿样 2 .2 g,试验前矿样放入烧杯加 50 mL 一次蒸馏水在 JCX- 50W 型超声波中清洗 5 min,澄清,倒去上面悬浮液,将矿样用相应 pH 值的缓冲溶液转移到浮选槽中,实验浮选流程如图 1 所示。

浮选回收率 R 按下式计算:

$$R = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%。$$

其中:m_1 和 m_2 分别为泡沫产品质量和槽内产品质量。

人工混合矿分离浮选试验选用 50 mL 挂槽式浮选机,将 2 .2 g 脆硫锑铅矿和 2 .2 g 磁黄铁矿分别用超声波处理,然后混合在一起进行浮选,将实验产物过滤、烘干,用磁铁将磁黄铁矿吸出,称重,分别计算回收率。

将 0 .7 g 矿样加入含有相应药剂的 20 mL 溶液中,在研钵中搅拌研磨 15 min,静置 15 min,过滤,用相应 pH 值缓冲溶液冲洗 2~ 3 次,于真空干燥。将样品放入 NEXUS 470 型红外光谱仪中,采用漫反射法检测样品的红外光谱。

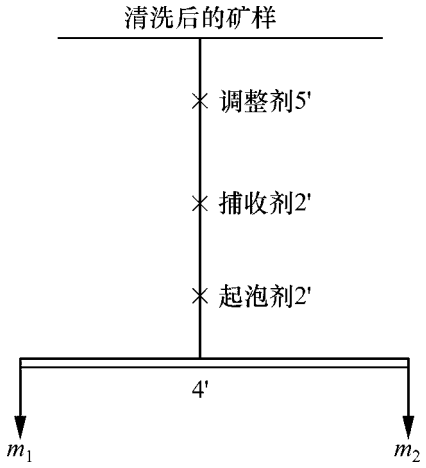


图 1　实验浮选流程

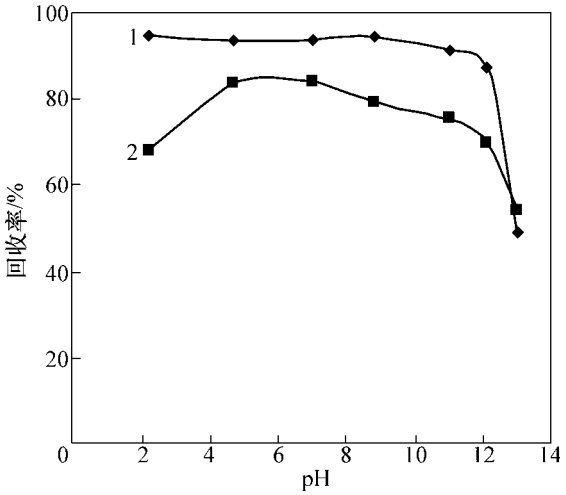
Fig .1　Flotation tests flowsheet

2　结果和讨论

2 .1　浮选试验

2 .1 .1　*脆硫锑铅矿和磁黄铁矿的浮选行为*

脆硫锑铅矿和磁黄铁矿浮选回收率与 pH 值的关系如图 2 所示。由图 2 可见,在乙黄药(KEX)体系下,在整个 pH 值范围内,脆硫锑铅矿和磁黄铁矿均有很强的可浮性。当 pH >12 时,二者浮选回收率均有所下降。由此也可看出,2 种矿物的浮选行为相近,要将两者分离比较困难。



c(KEX) = 1× 10^{-4} mol/L

1—脆硫锑铅矿; 2—磁黄铁矿

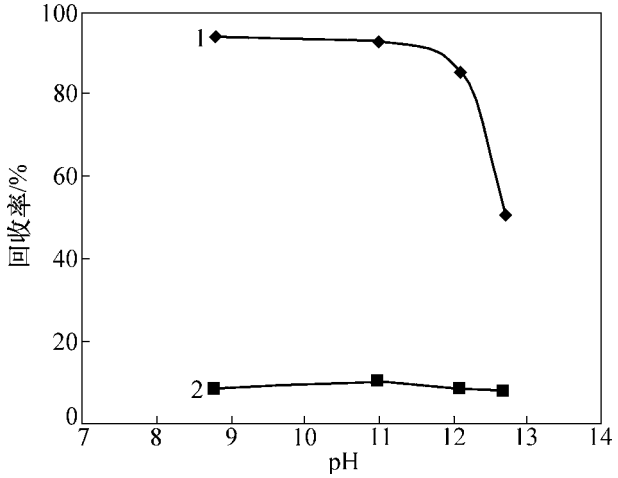
图 2 pH 值对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿浮选回收率的影响

Fig . 2 Flotation recovery of jamesonite and pyrrhotite as a function of pH

2 .1 .2 氰化钾对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿浮选行为的影响

为了选择性分离脆硫锑铅矿与磁黄铁矿,考察了 KCN 对这 2 种矿物浮选行为的影响(见图 3)。由图 3 可见,当用 KCN 做调整剂时,KCN 对脆硫锑铅矿的可浮性几乎没有什么影响,而对磁黄铁矿强烈抑制。

KCN 用量对这 2 种矿物可浮性的影响如图 4 所示。可见,在 pH 值为 8 .8时,随着 KCN 用量的增加,脆硫锑铅矿可浮性基本不变,甚至还有所加强;而对于磁黄铁矿,浮选回收率明显下降。当 KCN 浓度达到 8× 10^{-5} mol/L 时,磁黄铁矿被完全抑制。



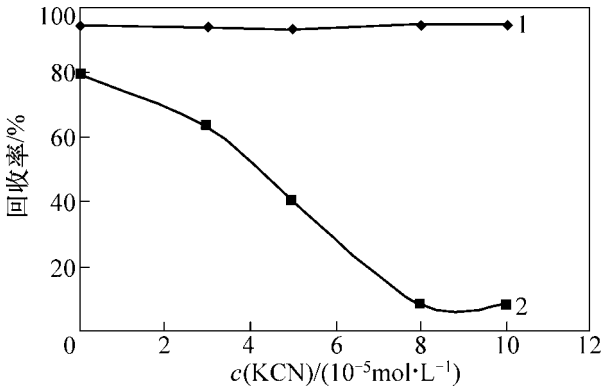
c(KEX) = 1× 10^{-4} mol/L;

c(KCN) = 8× 10^{-5} mol/L

1—脆硫锑铅矿; 2—磁黄铁矿

图 3 氰化钾对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿浮选行为的影响

Fig . 3 Flotation behavior of jamesonite and pyrrhotite as a function of KCN



pH = 8 .8

1—脆硫锑铅矿; 2—磁黄铁矿

图 4 氰化钾浓度对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿浮选回收率的影响

Fig . 4 Effect of KCN concentration on flotation recovery of jamesonite and pyrrhotite

2 .1 .3 人工混合矿分离试验

对脆硫锑铅矿和磁黄铁矿人工混合矿进行分离实验,试验结果见表 1。

表 1 人工混合矿浮选分离实验

Table 1 Separation tests of mixed ore samples

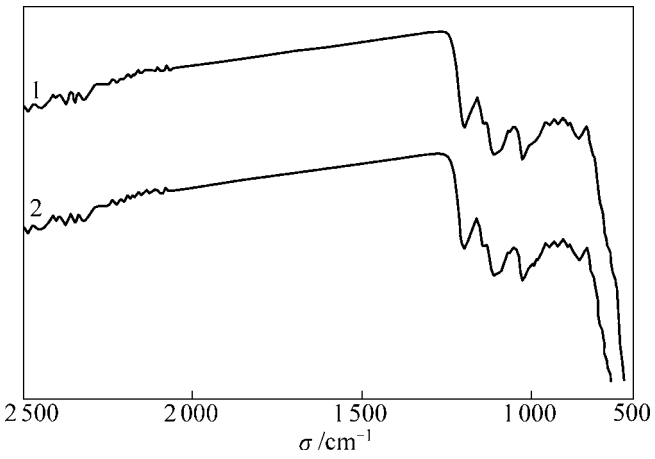
实验编号	回收率/%	
	脆硫锑铅矿	磁黄铁矿
1	94 .01	7 .58
2	93 .64	8 .16
3	90 .78	5 .45
4	93 .55	4 .18
5	90 .98	8 .58

由表 1 可见,KCN 可以很好地分离脆硫锑铅矿和磁黄铁矿。

2 .2 机理讨论

图 5 和图 6 所示分别为脆硫锑铅矿与磁黄铁矿的红外光谱图。由图 5 可见,当 pH = 8 .8 时用 KCN 作调整剂,即使氰化钾的浓度高达 5× 10^{-3} mol/L,脆硫锑铅矿的红外光谱图基本没有变化,表明 KCN 未能在脆硫锑铅矿表面发生吸附,生成新的物质,KCN 对脆硫锑铅矿不产生抑制作用;由图 6 可见,在磁黄铁矿表面,生成的双黄药特征峰在 1 021 cm^{-1}和 1 240 cm^{-1}处,随着 KCN 浓度的增大,特征峰强度减弱,直至消失;而在 2 090 cm^{-1}处,反射峰增强,这表明 KCN 在磁黄铁矿表面与乙黄药

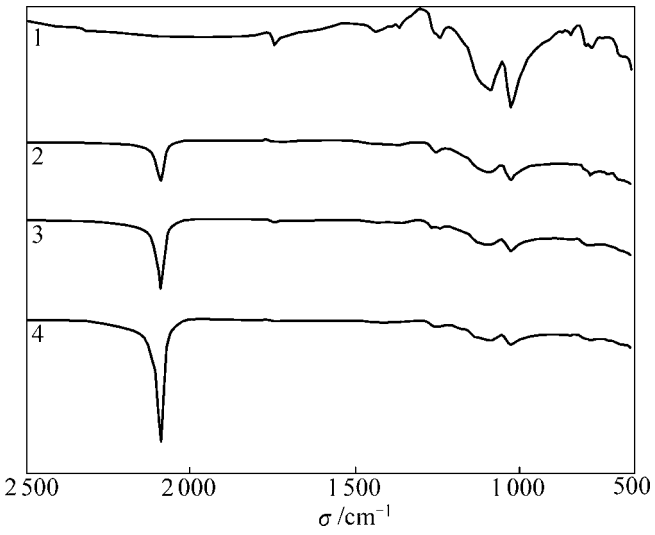
产生了竞争吸附,生成铁氰配合物,由于其溶度积很小,沉淀附着于矿物表面,阻止乙黄药与矿物作用,从而受到抑制,不能上浮。A .G .Sharpte[12] 通过研究认为$[Fe(CN)_6]^{4-}$和$[Fe(CN)_6]^{3-}$特征峰出现在 2 098 cm^{-1}和 2 135 cm^{-1}处。



pH = 8 .8; c(KEX) = 5× 10^{-3} mol/L
1—c(KCN) = 0; 2—c(KCN) = 5× 10^{-3} mol/L

图 5　脆硫锑铅矿红外光谱图

Fig .5　FTIR reflection spectra of jamesonite



pH = 8 .8; c(KEX) = 5× 10^{-3} mol/L
1—c(KCN) = 0; 2—c(KCN) = 5× 10^{-4} mol/L;
3—c(KCN) = 1× 10^{-3} mol/L; 4—c(KCN) = 5× 10^{-3} mol/L

图 6　磁黄铁矿红外光谱图

Fig .6　FTIR reflection spectra of pyrrhotite

3　结　论

a .在存在捕收剂时,在整个 pH 值范围内,脆硫锑铅矿和磁黄铁矿均有良好可浮性,但当pH >12 时,浮选回收率开始下降。

b .KCN 可以很好地分离脆硫锑铅矿和磁黄铁矿。CN^-在脆硫锑铅矿表面不会与乙黄药发生竞争吸附;而在磁黄铁矿表面,则生成铁氰配合物,阻止乙黄药与磁黄铁矿发生作用,从而使磁黄铁矿受到抑制,达到选择性分离的目的。

参考文献:

[1]　uckley A N, Woods R . X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surfaces, Ⅰ exposure to air[J] . Appl Surf Sci, 1985, 22/23: 280 - 287 .

[2]　uckley A N, Woods R . X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surfaces, Ⅱ exposure to aqueousolutions [J] . Appl Surf Sci, 1985, 20: 472 - 480 .

[3]　amilton I C, Woods R . An investigation of surface oxidation of pyrite and pyrrhotite by linear potential sweep voltammetry [J] . J Electroanal Chem, 1981,118:327 - 343 .

[4]　teger H F . Oxidation of sulfide minerals, VII effect of temperature and relative humidity on the oxidation in of pyrrhotite [J] . Chem Geol,1982, 35: 281 - 295 .

[5]　eyes G W, Trahar W J . Proceedings of the international symposium on electrochemistry in mineral and metal processing [J] . Electrochem Soc Inc, 1984,10:219 - 287 .

[6]　utherland K L, Wark I W . Principles of flotation [M] . Melbourne: Australian I M M, 1955, 211 .

[7]　heng X, Iwasaki I, Smith K A . An electrochemical study on cathodic decomposition behavior of pyrrhotite in deoxygenated solutions [J] . Mineral & Metallurgical Processing, 1994, 1(3):160 - 167 .

[8]　uswell A M, Nicol M J . Some aspects of applied electrochemistry of the flotation of pyrrhotite [J] . Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(12):1321 - 1329 .

[9]　ager T, Forssberg K S E . Comparative study of the flotation properties of jamesonite [J] . Scandinavian Journal of Metallurgy, 1989,18(3): 122 - 130 .

[10]　ager T, Forssberg K S E . Beneficiation characteristics of antimony mineral a review—part Ⅰ[J] . Minerals Engineering, 1989, 2(3):321 - 336 .

[11]　周同惠 .分析化学手册(第 2 分册)[M] .北京:化学工业出版社,1997:335 - 349 .
ZHOU Tong-hui . Analytical chemical handbook (Ⅱ) [M] . Beijing: Chemistry Industry Press,1997: 335 - 349 .

[12]　harpe A G . The chemistry of cyano complexes of transition metals [M] . London: Academic Press, 1976 .