

39-41, 8 辉钼矿与碳质页岩的分离及机理*

冶全部矿山司 邹 健 董稼祥

北京科技大学 崔 林

TD 954

为了研究不同的药剂作用,采用哈里蒙特管进行了一系列试验。当采用丁基黄药作辉钼矿的捕收剂,苯胺黑和三氯化铁作碳质页岩的抑制剂时,取得了较好的效果。借助于现代分析仪器对其机理进行了研究。

关键词 辉钼矿, 碳质页岩, 浮选分离, 作用机理

浮选选矿

Separating Molybdenite from Graphite Complex and its Mechanism

Zou Jian Dong Jiaxiang Cui Lin

A series of experiments were carried out with Hallimond tube in order to test the effects of different reagents. A good result has been obtained when potassium-n-butyl xanthate is used as collector for molybdenite and graphite complex are depressed by the depressor mixed with nigrosine and iron (II) chloride. The separating mechanism has been studied with help of many modern instruments.

辉钼矿与碳质页岩的分离是辉钼矿选矿中的难题之一。由于碳质脉石混入而引起辉钼矿指标下降的问题不是偶然的,江苏省铜山钼铜矿、河北省宣化铜钼矿和安徽省铜陵铜钼矿都存在这方面的问题。本研究在有关研究的基础上,比较并选择用于钼碳分离的捕收剂,探索新的、有效的抑制剂,以求更深入地揭示钼碳分离的机理。

1 单矿物及人工混合矿试验

单矿物试验是在哈里蒙特管(Hallimond tube)中进行的,分别对辉钼矿纯矿物、石墨纯矿物和碳质页岩在不同捕收剂和抑制剂作用下的浮选行为进行了试验,试料的粒度为-150+250 目。主要试验内容包括:(1)丁基黄药、铜试剂和煤油用量分别对辉钼矿、石墨和碳质页岩回收率的影响;(2)不同捕收剂条件下,腐植酸钠、苯胺黑和三氯化铁抑制剂分别对辉钼矿、石墨和碳质页岩的影响;(3)在一定捕收剂和抑制剂下,不同 pH 值对矿物浮选行为的影响;(4)

抑制剂混合使用对辉钼矿、石墨和碳质页岩可浮性的影响。上述试验表明:

(1) 煤油不适宜作辉钼矿和碳质页岩分离浮选的捕收剂;

(2) 采用铜试剂作捕收剂,腐植酸钠作抑制剂,或采用丁基黄药作捕收剂,苯胺黑作抑制剂,可以达到比较好的分离效果,但铜试剂价格较贵,不便于生产上使用;

(3) 以丁基黄药作捕收剂,采用苯胺黑和三氯化铁混合抑制碳质页岩,取得令人满意的结果。

单矿物的主要试验结果见附表。

在哈里蒙特管试验的基础上,进行了人工混合矿物浮选试验,混合矿物是-150+250 目的辉钼矿与同粒级的碳质页岩,混合比为 1:2,混合后的辉钼矿品位为 17.52%,试验在

* 本文已被第 18 届国际选矿会议(澳大利亚,1993 年 5 月)选作会议宣读论文并收入会议文集

附表 单矿物试验的主要结果

捕收剂	抑制剂	回 收 率 (%)		
		辉钼矿	碳质页岩	差 值
丁黄药	—	99.08	75.04	24.04
铜试剂	—	98.94	37.82	61.12
丁黄药	腐植酸钠	78.19	27.38	50.81
铜试剂	腐植酸钠	91.02	20.20	70.82
丁黄药	苯胺黑	86.29	19.15	66.87
铜试剂	苯胺黑	92.42	23.40	69.02
丁黄药	苯胺黑+FeCl ₃	88.28	10.23	78.05

50ml 挂槽浮选机中进行。捕收剂丁基黄药用量为 0.3kg/t 矿, FeCl₃ 为 0.5kg/t 矿, 苯胺黑为 0.07kg/t 矿。试验表明: 添加混合抑制剂后, 钼精矿品位随抑制剂增加而大幅度提高(最高可达 53%), 回收率略有下降(最低为 90%), 而单独使用丁基黄药时, 混合矿浮选的钼精矿品位只有 30%、回收率为 96%。这说明采用丁基黄药作捕收剂、三氯化铁和苯胺黑混合物作抑制剂, 可实现辉钼矿与碳质页岩的浮选分离。

2 矿物与药剂的作用机理

(1) 丁基黄药在辉钼矿表面的吸附。采用美国 DIGILAB FTS—20 型红外光谱仪作测试仪器, 测试方法采用透射结合漫反射傅立叶红外光谱(DRIFT)。辉钼矿、黄药和辉钼矿吸附黄药的红外光谱如图 1 所示。

图中谱峰均表示透过率。显然, 辉钼矿吸附黄药后的谱线与辉钼矿和丁基黄药的谱线都不同, 辉钼矿在 800~1200cm⁻¹ 范围内无吸收峰, 而辉钼矿吸附黄药后出现了吸收峰, 说明黄药吸附在辉钼矿上。然而, 黄药并不是简单地吸附在辉钼矿上, 丁基黄药在 1064、1107、1140、1390 和 1460cm⁻¹ 处有特征吸收峰, 1064cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=S 键的伸缩振动, 1107cm⁻¹ 和 1140cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—O—C 的伸缩振动, 1390cm⁻¹ 和 1460cm⁻¹ 的吸收峰为 —CH₂—CH₃ 和 —CH₂—CH₂— 的伸缩振动。而辉钼矿吸附丁基黄药后的红外光谱在 1029、1153、1280、1380 和 1460cm⁻¹ 处出现吸收峰, 可见辉钼矿与丁基黄药发生了化学吸附。C=S 键和 C—O—C 键的特征峰分别发生了化学位移, 而羟基的特征峰没有发生化学位移, 因此可以推断, 丁

基黄药在辉钼矿表面吸附有方向性, 即羟基向外, 官能团向内。

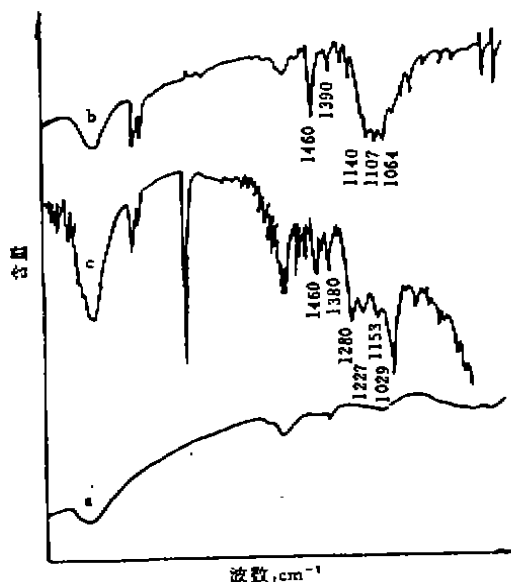


图 1 辉钼矿、黄药和辉钼矿吸附黄药的红外光谱

a—辉钼矿的红外光谱 b—丁基黄药的红外光谱

c—辉钼矿吸附丁基黄药后的漫反射红外光谱

丁基黄药在辉钼矿表面的吸附相有两种可能, 一是以双黄药的形式吸附在辉钼矿表面, 二是在辉钼矿表面形成钼盐 MoO₄ [SC(SHCOCH₃)₂]₂。H. L. Shergold 认为, 辉钼矿为层状矿物, 钼原子夹在硫原子之间, 表面为分子间力, 不能与黄药生成钼盐, 黄药只以双黄药的形式吸附在矿物表面, 对此问题进行了研究, 结果如图 2 所示。

辉钼矿吸附丁基黄药的红外光谱如前所述, 双黄药的红外光谱在 1021、1114、1130、1270、1390 和 1470cm⁻¹ 处有吸收峰, 显然与辉钼矿吸附丁基黄药的吸收峰不一致; 而氧化黄原酸钼的红外光谱 1029、1154、1228、1285、1380 和 1460cm⁻¹ 处出现特征吸收峰, 吸收峰的位置与辉钼矿吸附丁基黄药的吸收峰位置极其相似, 可见辉钼矿表面吸附丁基黄药后形成了丁基黄原酸钼。

(2) 苯胺黑和三氯化铁在碳质页岩的表面的吸附。试验表明: 以苯胺黑和三氯化铁混合

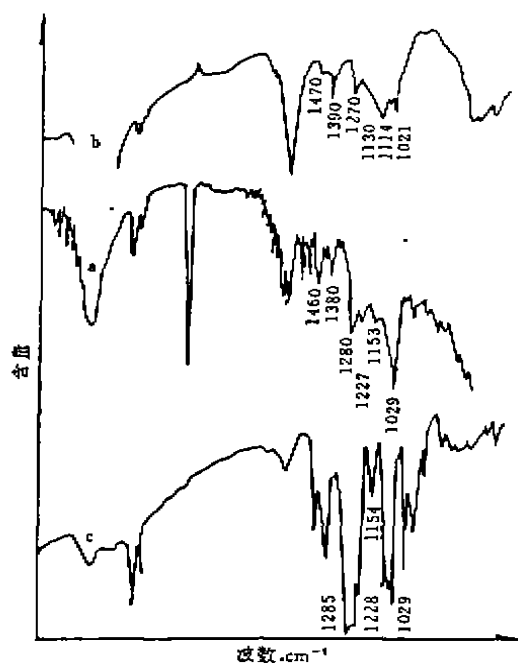


图 2 辉钼矿吸附黄药、双黄药和氧化黄原酸钼的红外光谱

a—辉钼矿吸附丁基黄原酸钼的红外光谱

b—丁基双黄药的红外光谱 c—氧化黄原酸钼的红外光谱

物作为碳质页岩的抑制剂,能较好地分离辉钼矿与碳质页岩。为研究苯胺黑和三氯化铁在碳

质页岩表面的吸附机理,使用美国 PERKIN—ELMER 公司的 PH610 型扫描俄歇微探针 (Scanning Auger Microprobe) 对吸附苯胺黑和三氯化铁后的碳质页岩进行试验分析。

在扫描区内选 3 个点 A、B、C, 分别对这 3 个点进行俄歇能谱分析, 结果见图 3。然后选取一条 2400 μm 长的线, 在这条线上进行元素 C、Si、Cl、Fe 和 N 的表面线扫描分析, 图 4 a—e 分别为 C、Si、Cl、Fe 和 N 沿这条线的分布。

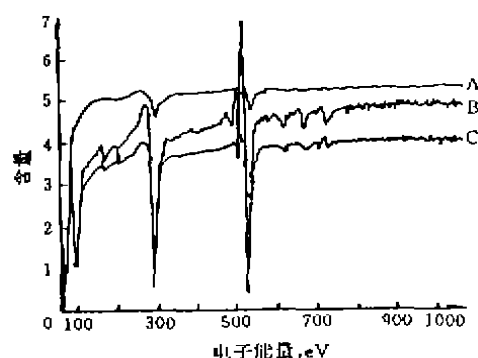


图 3 碳质页岩表面吸附 FeCl_3 和苯胺黑后的 3 个点的俄歇能谱

在解析图谱之前须先拟定物质的特征元素, 碳质页岩中的石英特征元素为 Si, 苯胺黑的

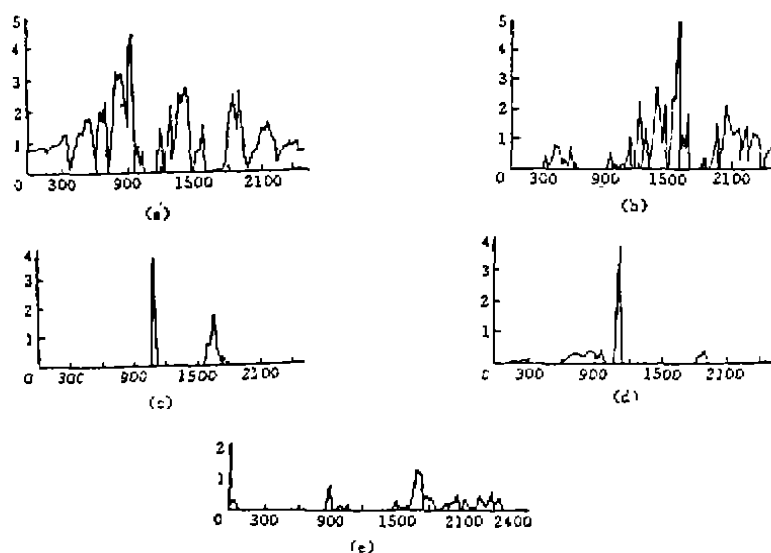


图 4 元素 C、Si、Cl、Fe、N 的俄歇扫描图谱

a—元素 C b—元素 Si c—元素 Cl d—元素 Fe e—元素 N

(下转第 8 页)

工程量大,底部结构难以维护,产量低;后者适应范围太小(仅 3.5%的矿体适用),形不成采区生产能力,投产初期产量只有几万吨。

北京科技大学矿研所和西石门铁矿对南采区进行了采矿方法技术攻关,调整了南采区的采掘顺序,将南采区划分为五个开采盘区,初步试验成功了“垂直平行密集束状孔有底柱分段崩落法”,从而大大降低了采掘比,提高了回采能力,产量由 1987 年的 2.2 万 t,提高到 136 万 t。“八五”期间,北科大与西石门铁矿签订了继续进行采矿方法技术攻关的合同,攻关的南采区综合生产能力达到 70 万 t。到“八五”末期,西石门铁矿综合生产能力将达到 150 万 t。

玉石洼铁矿投产后也发现了一系列问题,关键是采矿方法不适应。矿山地质条件复杂,矿岩松软破碎,稳固性差;下部矿体开采条件更差,矿体变薄变缓,接触带砂卡岩裂隙发育,稳固性更差,使原设计推荐的以有底柱分段崩落法为主(80%)的采矿方法很难适应。底部结构的大部分巷道布置在裂隙发育的矿岩接触带

上,掘进难,维护更难,不能保证正常回采,加之这种方法采掘比过大,无法保证足够的采准矿量。自 1978 年投产后,矿山产量一直徘徊在 40~50 万 t 左右,未达到设计规模 70 万 t。

东北工学院采矿系对玉石洼铁矿采矿方法进行了研究,首先扩大了无底柱崩落法的使用范围,由原设计矿体厚度 30m 以上(矿量 20%)扩大到矿体厚度为 12m 以上(矿量为 70%),而且损失、贫化指标得到控制,与同等条件下有底柱崩落法指标相比并不差,从而保证了矿石产量稳中有升。为了进一步提高矿山生产能力,“八五”期间,玉石洼铁矿和东北工学院签订了《提高玉石洼铁矿综合生产能力》的技术服务合同,对厚度在 12m 以下的矿体的开采,进一步研究寻求能减少采准工程量、提高回采率的有效的采矿方法。通过矿床开采综合研究使矿山生产能力达到 55~70 万 t。

实验证明,生产与科研相结合,坚持科研为生产服务,是科技进步的方向,是提高矿山生产能力的有效途径。(收稿日期 1993.3.3)

(上接第 41 页)

特征元素为 N 和 C, FeCl_3 的特征元素为 Fe, 石墨的特征元素为 C。

从图 3 可知: A、B、C 3 点的元素分布是不均匀的, A、C 点 Si 峰较弱而 C 峰较强,说明 A、C 点为石墨质点,在 A、C 点的俄歇能谱图上都有 Fe 的峰,但都没有 Cl 的峰,说明石墨表面吸附的是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$,而 B 点的 Si 峰很强,说明是石英的质点, B 点的图谱上有 N 和 C 的峰,说明有苯胺黑的吸附,此外还有 Fe 和 Cl 的峰,说明有 FeCl_3 的分子吸附。

从图 4 可知 C、Si、Cl、Fe 和 N 沿 2400 μm 线的分布;在 1500~1800 μm 是 N 含量最高的区,而该区 C 的含量并不高, Si 的含量比其它区都高, N 和 Si 的这种对应性,说明苯胺黑主要吸附在石英上, 600~900 μm 区没有 Si 的峰而 C 的峰比其它区都强,说明该区为石墨的质点,由于没有检测到 Cl、N,而 Fe 在该区的峰值

较强,说明在石墨质点上只有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 吸附;在 900~1200 μm 区可以看到 Fe、Cl 都很强,说明该区是 FeCl_3 的吸附区,该区 C 的含量很少而 Si 的含量较高,说明是石英的质点。综上苯胺黑和 FeCl_3 的分子主要吸附在石英表面,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 主要吸附在石墨表面,它们的共同作用使碳质页岩得到抑制。

3 结 论

(1) 以苯胺黑和三氯化铁混合物抑制碳质页岩,丁基黄原酸钾捕收辉钼矿,可以较好地分离辉钼矿和碳质页岩。

(2) 黄药在辉钼矿表面有化学吸附,可生成氧化黄原酸钼。

(3) 碳质页岩对外显示活性质点石墨和其主要成份石英的性质。混合抑制剂在碳质页岩表面选区吸附。苯胺黑主要吸附在石英质点上,氢氧化铁主要吸附在石墨质点上。

(收稿日期 1993.5.10)