

沁阳市沁龙化学防腐有限公司

专业生产高效、节能、环保型螺旋溜槽选矿机

高新技术制作6—S型摇床

河南省著名商标证书

沁阳市沁龙化学防腐有限公司 注册的沁龙QINLONG 商标，核定使用在螺旋溜槽；选矿设备；电摇床，被认定为河南省著名商标。（有效期三年）

河南省工商行政管理局
二〇一四年十二月三十一日



三星九千认证



中钢澳大利亚选矿厂

河南省著名商标

河南省沁阳市沁龙化学防腐有限公司专业从事研制、生产多功能新型螺旋溜槽选矿机、摇床、旋流分级机、磁选机、浮选机、搅拌槽、打砂机新型高效节能环保型选矿设备设备的厂家。

★ 1975年建厂，八十年代批量生产螺旋溜槽、摇床。

★ 1988年研制国内最大直径φ2000螺旋溜槽，并荣获《部级科学技术进步奖》。

★ 中国第一台出口的螺旋溜槽由我公司制造，于1993年出口澳大利亚。

★ 拥有专利技术12项。

★ 2002年通过ISO9001质量管理体系认证，目前质量管理体系符合

GB/T19001-2008/ISO9001:2008标准。

★ 公司的生产的设备在选矿领域，被国内马钢、河北钢铁、鞍钢、安钢、攀钢、华锡集团、紫金矿业、福耀集团、厦门钨



北海石英砂选矿厂



包钢选矿厂



内蒙古某选矿厂



攀钢选矿厂



承德某选矿厂



广西北海某选矿厂



螺旋分选机

专业生产选别有色金属、黑色金属、稀有金属、煤碳、硅砂、非金属等高效节能环保重选设备

沁龙人将本着“顾客至上，品质优良，挑战自我，不断超越”的经营方针，竭诚为广大用户服务。

董事长兼总经理：刘发镇 地址：河南省沁阳市西万镇工业区

邮编：454561

电话：0391—5089208、5083208

传真：0391—5089209

手机：13503913002

网址：<http://www.qlxksb.com>

Email: qlgsyx@126.com

矿产综合利用

KUANG CHAN ZONG HE LI YONG

刊名题字：方毅

双月刊

1980 年创刊

2019 年 1 期 (总第 215 期)

2019 年 2 月 25 日出版

Bimonthly

Started in 1980

February No.1(Series No.215)

Published on February 25, 2019

出 版：《矿产综合利用》编辑部
国内发行：《矿产综合利用》编辑部
国外发行：上海有机化学研究所美国化学文摘社中
国文献处理中心（上海市零陵路 345 号）
印 刷：成都中嘉设计印务有限责任公司

刊 号：ISSN 1000-6532
CN 51-1251/TD

广告许可证：5101034000701

定 价：15.00 元

期刊基本参数：CN51-1251/TD*1980*b*16*156*zh
*P*15.00*800*33*2019-02

Published by: Editorial Department of Multipurpose
Utilization of Mineral Resources
Domestic Distribution: Editorial Department of
Multipurpose
Utilization of Mineral Resources
Foreign Distribution: Chinese Documentation Processing
Center of Chemical Abstract Service, Shanghai Institute
of Organic Chemistry(No.345 Lingling Road, Shanghai)
Printed by: Chengdu Classic Design & Rinting Co.,Ltd..
Journal Code: ISSN 1000-6532

CN 51-1251/TD

Ad Licence: 5101034000701

Price:15.00

版权声明

本刊已许可中国学术期刊（光盘版）电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我社上述声明。

主管 / 主办：中国地质科学院矿产综合利用研究所
编 辑：《矿产综合利用》编辑部
主 编：陈炳炎
副 主 编：戴新宇
本期责任编辑：董小骥

Sponsored by: Institute of Multipurpose
of utilization of Mineral Resources, CAGS
Edited by: Editorial Department of Multipurpose
Utilization of Mineral Resources
Chief Editor: Chen Bingyan
Deputy Chief Editor: Dai Xinyu
Executive Editor: Dong Xiaoji

编委会成员

主 任：胡泽松
副主任：陈炳炎
委员（按姓氏笔划为序）：
文书明 刘 卫 刘亚川 朱昌洛
李长根 李元坤 李 刚 张永奎
何发钰 张裕书 黄小卫 龚文琪
曾令熙 韩跃新 熊述清 戴新宇

地 址：四川省成都市二环路南三段 5 号
邮 编：610041
电 话：028-85592106 主编
028-85592322 编辑部
传 真：028-85594582
网 址：<http://kczh.cnjournals.net>
E-mail: kczl@chinajournal.net.cn

矿产综合利用

Multipurpose Utilization of Mineral Resources

目

次

二
〇
一
九
年
二
月

第
一
期

综合评述

- 铜锌硫化矿分离工艺现状 张磊 戴惠新 杜五星 (1)
高钛高炉渣综合利用现状及展望 高洋 (6)
贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议 王圳 张均 陈芳 李辉 周亚洲 (11)
碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展 王腾飞 张金山 李侠 李彦鑫 薛泽民 (16)
化学成分对其的微观结构影响的研究现状 严照照 张淑会 董晓旭 吕庆 刘小杰 鄢亚娜 (22)
活性炭吸附回收浸出液中金络合物的研究进展 余洪 谢蕾 蔡祥 胡超杰 张汉泉 (28)

选冶试验

- 四川某细碧岩型铜矿选矿试验研究 石贵明 周意超 (34)
微波助磨技术处理某钼矿 聂琪 戈保梁 张晋禄 焦鑫 (39)
捕收剂对铁精矿浮选脱硫的影响 张超 李解 李保卫 刘荣祥 孟留洋 张屹欧 (44)
部分快速浮选新工艺在某硫化铜矿中的应用研究 沈继财 (48)
新疆某伴生铜钴矿降砷回收工艺研究 陈京玉 陈志国 康维刚 (51)
内蒙古某低品位大鳞片石墨矿选矿试验研究 张韬 程飞飞 于阳辉 岑对对 (57)
改善赤铁矿磨矿效果的试验探索 李炼 戴思行 王飞洋 刘佳文 张芹 郭贞强 (61)

分析与鉴定

- 陕西某石墨矿工艺矿物学与选矿研究 陈智杰 喻福涛 高惠民 管俊芳 任子杰 (66)
ICP-MS 测定四川石棉低品位砷矿中砷铋铜钴镍锑硒元素含量 杨惠兰 易馨 陈茂 吴李川 谢鸿观 (70)
电解锰阳极渣矿物学特征分析与研究 蔡启果 王海峰 王家伟 赵平源 张田 (74)
国外某铜铅锌多金属矿工艺矿物学特性及影响浮选的因素 田树国 崔立凤 王军荣 (78)

利废工艺

- 加水一体化合成钨尾矿基地聚合物 李涛 罗仙平 钱有军 (83)
不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的对比研究 魏雅娟 王群英 李小江 陈仕国 张军 (88)
提高某铅锌矿尾砂旋流器分级沉砂产率的试验研究 李茂林 李云 邓小龙 姜兴科 (92)
磷尾矿保温试块制备与性能研究 丁云飞 王剑平 刘龙斌 邓燕 (96)
废旧线路板非金属组分中玻璃纤维的脱除研究 冯驿 何亚群 王海锋 张涛 张光文 (102)
聚乙烯醇缩醛二醛对高炉渣纤维板容重的影响 杨广庆 吴庆瑜 康月 杨文康 韩宝臣 (106)
锌冶金副产铁酸锌颜料制备防腐涂料及其性能研究 杨金林 刘继光 肖汉新 马少健 (110)
某铜冶炼企业冶炼炉渣配矿浮选试验研究 吕旭龙 袁水平 印万忠 迟晓鹏 朱茂兰 (114)
滇西某尾矿回收硫铁矿物的试验研究 冉银华 张志明 李强 (119)

生产实践

- 某铅锌矿选矿生产指标的考察与分析研究 唐谦 黄建平 鱼高学 戴子林 杨建军 李桂英 朱东坡 (123)
铜冶炼急冷转炉渣与缓冷电炉渣混合浮选生产实践 余彬 张鑫 王礼珊 (127)

问题讨论

- 甲烷在高岭石狭缝中吸附的分子模拟 张雅怡 房晓红 曾凡桂 (130)
喷吹煤气高炉冶炼的极限焦比研究 兰臣臣 吕庆 刘小杰 张淑会 鄢亚娜 康志强 王胜春 (135)
磨矿环境对方铅矿浮选行为的影响研究 江宏强 李茂林 崔瑞 邓小龙 卢义飞 (141)
硫酸铵焙烧粉煤灰的熟料溶出动力学研究 隋丽丽 付云鹏 王莹 翟玉春 (147)
采用响应曲面法优化蓝晶石浮选试验 张晋霞 邹玄 牛福生 (152)

Multipurpose Utilization of Mineral Resources (Bimonthly 2019 No.1 Sum215)

CONTENTS

※Reviews※

- Research progress of copper-zinc sulfide ore separation technology·····Zhang Lei et al.(1)
Present situation and prospect of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag·····Gao Yang al. (6)
Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste·····Wang Zhen et al.(11)
Research progress of extracting alumina in alkali method from high- alumina coal fly ash·····Wang Tenfei et al.(16)
Research status of the influence of blast furnace slag chemical composition on its microstructure···Yan Zhaozhao et al.(22)
Research progress of recovery of gold complex by activated carbon from leaching liquid·····Yu Hong et al.(28)

※Scientific Research※

- Study on beneficiation of a spilite type copper ore in Sichuan·····Shi Guiming et al.(34)
Microwave-assisted grinding of a molybdenum ore·····NieQi et al.(39)
Effect of collector on flotation desulphurization of iron concentrate·····Zhang Chao et al.(44)
Study on new flowsheet of part of the fast flotation for some sulfide copper ore·····Shen Jicai (48)
Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain arsenic-bearing copper ore in Xinjiang
·····Chen Jingyu et al.(51)
Experimental research on beneficiation of a low-grade and large flake graphite ore in inner mongolia·····Zhang Tao et al.(57)
Exporing of improving the grinading effects of hematite·····Li Lian et al.(61)

※Analysis & Identification※

- Research on process mineralogy and beneficiation of a graphite ore in Shanxi province·····Chen Zhijie et al.(66)
Determination of tellurium, bismuth, copper, cobalt, nickel, antimony and selenium in low-grade tellurium ore from
Shimian county of Sichuan province by ICP-MS·····Yang Huilan et al.(70)
Mineralogical properties of electrolytic manganese slag from Guizhou·····Cai Qiguo et al.(74)
Process mineralogy and factors affecting mineral processing for a foreign copper-lead-zinc polymetallic ore·····
·····Tian Shuguo et al.(78)

※Waste Recycling Process※

- Investigation on synthesis of tungsten tailings base geopolymer by water integration·····Li Tao et al.(83)
Study on performance of styrene butadiene rubber reinforced by different type fly ash·····Wei Yajuan et al.(88)
Experimental study on increasing sediment yield of classified tailings in a lead - zinc mine·····Li Maolin et al.(92)
Study on the preparation and performance of self-insulation blocks with phosphate tailings·····Ding Yunfei et al.(96)
Research on removal of glass fibers from nonmetallic fractions of waste printed circuit boards·····Feng Yi et al.(102)
Influence on density with polyvinyl glutaraldehyde as binder in blast furnace slag wool fiberboard···Yang Guangqing (106)
Study on preparation of anticorrosive coating used zinc ferrite pigment as by-product in zinc metallurgy···Yang Jinlin et al.(110)
Experimental study on flotation of different proportion smelter slag in a copper smelting enterprise···Lv Xulong et al.(114)
Experimental study on the recovery of pyrite from tailings in western Yunnan·····Ran Yinhua et al.(119)

※Practice※

- Study on investigation and analysis of lead and zinc ore production indexes·····Tang Qian et al.(123)
Production practice of the mixed flotation of the copper smelting quench slag and the slow-cooling electric slag
·····Yu Bin et al.(127)

※Discussion※

- Molecular simulation of methane adsorption in kaolinite slit·····Zhang Yayi et al.(130)
Study on the limit of coke rate in gas-injection blast furnace·····Lan Chenchen et al.(135)
Study on the influence of grinding environment on flotation behavior of galena·····Jiang Hongqiang et al.(141)
Dissolving kinetics of the clinker from fly ash roasted by ammonium sulfate·····Sui Lili et al.(147)
Optimization of flotation technology of kyanite by response surface methodology ······Zhang Jinxia et al.(152)



铜锌硫化矿分离工艺现状

张磊, 戴惠新, 杜五星

(省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 昆明理工大学国土资源工程学院,
云南 昆明 650093)

摘要: 铜、锌是工业生产中必不可少的金属, 具有很高的工业应用价值。但是由于被活化的闪锌矿与铜矿物可浮性相似等原因, 铜锌硫化矿分离一直是选矿界的一大难题。铜锌硫化矿分离工艺最常用的是优先浮选, 其次是混合浮选、部分优先-混合浮选等; 对于单一浮选无法处理的矿石, 可用选冶联合工艺、生物浸出法等; 电位调控浮选、加温浮选、等可浮也是铜锌硫化矿分离的有效途径。

关键词: 铜锌硫化矿; 浮选; 分离; 工艺

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.001

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2010) 01-0001-05

铜锌硫化矿主要以黄铜矿与闪锌矿为主, 二者常共生于同一矿体。在不同类型的铜锌矿石中, 铜锌往往相互紧密共生, 结晶粒度非常细小, 同时常与黄铁矿和磁黄铁矿等矿物共生, 浮选时受活化的闪锌矿的可浮性与铜矿物可浮性相似, 这些因素都会影响铜锌分离过程, 使得铜锌浮选时难以分离^[1]。铜锌分离最常用的是优先浮选法, 其次是混合浮选、部分优先-混合浮选、等可浮、加温浮选等。对于单一浮选法无法处理的复杂矿石可以采用选冶联合工艺。与此同时, 随着科学技术的发展, 生物浸出、电化学处理等技术, 都得到了越来越好的利用。以下, 从铜锌分离工艺方面进行概述。

1 浮选法

1.1 优先浮选

优先浮选是铜锌分离中应用最广也是应用最成熟的方法。该方法按有用矿物可浮性的差异, 根据先易后难的顺序逐个将它们浮出。

伏牛山铜业公司处理的是高硫铜锌矿石, 铜锌矿物共生密切, 嵌布粒度粗细不均, 赵红芬等^[2]对该矿石采用优先选铜, 锌硫混合浮选再分离流程得到了含铜 27.17%, 铜回收率 86.27% 的铜精矿, 含锌 50.53%, 锌回收率 88.11% 的锌精矿, 含硫 42.34%, 硫回收率 78.23% 的硫精矿。

巴彦淖尔紫金有色金属有限公司进口的含铜锌精矿, 含铜 3.06%, 锌 50.06%, 孙明生^[3]采用抑锌浮铜的优先浮选工艺, 获得了铜品位 26.18%, 回收率为 77.50% 的铜精矿以及锌品位为 53.38%, 回收率为 98.46% 的锌精矿, 实现了铜锌有效分离, 并获得了较好的经济效益。

广西某低品位复杂铜锌多金属矿, 铜、锌品位低 (铜 0.12%、锌 1.26%), 氧化率较高, 且铜锌矿物嵌布粒度细, 阙绍娟^[4]对该对矿采用优先浮选工艺, 得到铜精矿铜品位 16.29%、铜回收率 51.48%, 锌精矿锌品位 45.61%、锌回收率 72.15% 的分选指标。同时, 硫精矿品位 36.35%, 硫回收率 46.09%, 砷精矿品位 31.54%, 砷回收率 75.10%, 实现了矿石中有价元素的综合回收。

收稿日期: 2017-10-09; 改回日期: 2017-10-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51264020), 云南省选冶新技术重点实验室开放课题基金 (xy2015kf01), 云南省应用基础研究计划项目 (2014FA027)

作者简介: 张磊 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事资源综合利用方面的研究。

通讯作者: 戴惠新 (1966-), 男, 博士, 教授, 主要从事磁电选矿理论与工艺及资源综合利用等方面的研究。

E-mail:dhx6688@sina.com

河南某矿石含铜为 0.52%、锌 1.01%、硫 21.51%，属于典型的高硫多金属硫化矿，余新阳等^[5]采用优先浮选工艺，获得了铜品位 22.07%，铜回收率 86.28% 的铜精矿，锌品位 44.98%、锌回收率 70.15% 的锌精矿以及硫品位 41.76%、硫回收率 84.77% 的硫精矿，实现了铜锌分离。

当铜锌矿物呈粗粒嵌布，且较富（脉石含量少），铜锌矿物的可浮性差异较大，但含量彼此相近时，宜用优先浮选流程分选。该流程的工艺条件容易控制，一般选矿生产指标较高且稳定。因而在生产实践中应用颇多。但是，优先浮选的浮选时间较长、所需浮选机多、磨矿费用较高以及消耗大量抑制剂和活化剂，因而生产成本较高。而且随着富矿的不断减少，矿石性质更加复杂，优先浮选的应用将会越来越受到限制。

1.2 混合浮选

混合浮选也叫全浮选流程，即先将物料中所有要回收的组分一起浮出得到混合精矿，然后再对其进行浮选分离，得出各种富含一种欲回收组分的产物的工艺流程。

湖南某地的铜锌优先浮选的尾矿，铜、锌品位较低，铜锌氧化程度高，铜锌矿物嵌布粒度细且矿石间镶嵌关系复杂，曹登国等^[6]采用铜锌混合浮选、铜锌分离的工艺流程，获得了铜品位 17.94%、铜回收率 61.47% 的铜精矿，锌品位 45.43%、锌回收率 59.73% 的锌精矿，实现了铜锌矿物的有效分离，以及资源的最大化利用，该工艺为合理开发此类铜锌矿提供了技术支持。

某复杂高硫铜锌多金属矿，铜、锌矿物以细粒嵌布为主，矿物间嵌布关系复杂，张文翰等^[7]采用粗磨铜锌混合浮选抛尾 - 粗精矿再磨铜锌分离选矿工艺，获得了铜品位 22.56%、铜回收率 87.55% 的铜精矿，锌品位 42.86%、锌回收率 75.64% 的锌精矿，实现了铜锌的有效分离。

国内某铜锌多金属硫化矿，次生硫化铜含量较高，铜锌矿物粒度细，嵌布关系复杂，属典型的难分离铜锌硫化矿。匡敬忠等^[8]采用磨矿 - 铜锌混合浮选 - 混合粗精矿再磨 - 铜锌分离的工艺，获得了铜品位为 22.72%、回收率为 82.26% 的铜精矿，锌品位为 57.63%、回收率为 62.92% 的锌精矿。

对于铜锌矿物致密共生，嵌布粒度细，铜锌

矿物可浮性差异较小，且原矿品位较低的铜锌硫化矿采用混合浮选流程。该工艺流程浮选机用量较少，同时减少了药剂消耗。但是该工艺流程控制比较困难，且混合精矿有时需要再磨，增加了磨矿成本。

1.3 部分优先 - 混合浮选

部分优先 - 混合浮选就是将有用矿物中可浮性较好的部分先浮出来，再将其它可浮性较差的作为尾矿再选。

新疆某铜矿是一个大型的黄铁矿型铜锌多金属矿床，铜锌矿物与黄铁矿之间的嵌布关系复杂，主要金属矿物粒度细小，且不均匀。王世辉^[9]采用铜部分优先、铜锌混浮、再磨再分离的新工艺，获得了铜精矿 1 含铜 27.81%，含锌 2.37%，铜回收率为 41.19%，锌损失率为 5.89%；铜精矿 2 含铜 17.68%，含锌 2.51%，铜回收率为 47.68%，锌损失率为 11.27%；锌精矿含锌 47.26%，含铜 1.03%，锌回收率为 67.72%。

浙江平水铜矿是铜锌多金属共生硫化矿床，铜锌矿物嵌布粒度细微，矿石间共生关系复杂，斯崇达^[10]对该矿山的工艺流程进行了多次改造，最终确定了粗磨 - 部分优先浮铜 - 铜锌混合浮选，混合精矿再磨，实现了铜锌分离。获得了含铜 18.02%、铜回收率 80.26% 的铜精矿，含锌 49.88%、锌回收率 68.36% 的锌精矿。

某矽卡岩型复杂铜锌硫化矿石，铜锌矿物嵌布关系复杂，密切浸染共生，嵌布粒度细，且铜、锌矿物均有一定程度的氧化，于雪等^[11]采用部分优先 - 混合浮选工艺流程，成功解决了铜锌分离问题，获得了铜精矿 1 含铜 25.48%，铜回收率 61.25%；铜精矿 2 含铜 22.86%，铜回收率 10.62%；锌精矿含锌 50.42%，锌回收率 52.42%。

当矿石中有几种有用矿物可浮性相近，而有的矿物可浮性又不同时，可采用部分优先混合浮选。该流程的主要优点是铜锌矿物的产率比较稳定，便于提高精矿品位和现场操作，同时减少了药剂消耗。其主要缺点就是混合精矿的再磨增加了磨矿成本。

1.4 等可浮

等可浮也叫分别混合浮选流程。它是将要回收的有用矿物按可浮性不同分成易浮和难浮两部

分,按先易后难的顺序分别浮选。根据可浮性相等的原则,在浮选一种有用矿物的同时,将另一种矿物中可浮性相同的部分一并浮出,形成混合精矿,而后再分离。

内蒙古某铜锌硫化矿,铜锌矿物之间嵌布粒度细微,粒度不均匀,铜锌共生关系密切,次生铜矿物含量高,朱一民等^[12]采用铜锌等可浮、混合精矿再磨后铜锌浮选分离、锌浮选的工艺流程。获得了铜品位25.28%,铜回收率81.50%的铜精矿,锌精矿平均含锌44.38%,锌总回收率82.57%,实现了铜锌的有效分离。

云南某铜锌硫化矿,矿物嵌布粒度复杂,与脉石紧密共生,张周位等^[13]采用等可浮工艺,获得了铜精矿含铜21.12%,回收率65.38%,锌精矿含锌43.16%,回收率63.45%,达到了工业生产要求。

对于同一种矿物中包括易浮与难浮两部分的复杂多金属矿石,宜采用等可浮流程。该流程的主要优点是降低药剂消耗,消除过剩药剂对分离浮选的影响,有利于提高浮选指标。其主要缺点是设备用量要多,增加了设备成本。

1.5 加温浮选

对铜矿石、含铜矿物浮选的中间产品或铜锌混合精矿进行加温处理,矿浆温度升高可使锌受到抑制,增大铜锌的可浮性差异,实现铜锌分离。

铜都公司的铜锌多金属硫化矿,铜锌矿物嵌布不均匀,俞炎良^[14]采用了先选出铜锌混合精矿,混精再磨,最后使用蒸汽加温,使矿浆温度上升8~10℃,温度升高使得锌受到抑制,增大了铜与锌的可浮性差异,从而实现了铜锌的有效分离。获得了铜品位18.62%,铜回收率86.81%的铜精矿,锌品位50.73%,锌回收率83.08%的锌精矿,硫品位36.76%,硫回收率81.31%的硫精矿。

加温浮选可以促进化学药剂的溶解和分解,增强药剂的抑制作用,增大了铜锌矿物的可浮性差异,同时降低了药剂损耗。但是加温浮选在生产中也存在许多缺点,比如,加温浮选常常造成大量中矿循环,不利于浮选指标的的稳定,同时,由于加温,浮选机受热,轴承润滑油会溶化流出,润滑油流入矿浆,损坏浮选机部件和破坏浮选过程的稳定。

2 其他方法

2.1 选冶联合工艺

有些复杂的多金属硫化矿,用单一的浮选法较难分离,选冶联合工艺就是先通过浮选选出混合精矿,再利用冶金的方法进行分离。常用的方法有:焙烧脱硫-酸浸工艺、加压浸出工艺、氯化焙烧水浸工艺等。

某铜铅锌多金属硫化矿,先通过浮选选出混合精矿,铜品位2.18%,锌品位20.99%,铅品位25.48%,银品位184.6 g/t,谢克强等^[15]采用直接加压浸出处理混合精矿。在适宜的条件下,加压浸出可同时浸出铜与锌,铜的回收率可达90%以上,锌的回收率可达99%以上,98%以上的铅得到回收,98%以上的银可以提取回收,元素硫产出率约为70%。

岬村铜铅锌多金属硫化矿富含黝铜矿,该矿石中各目的矿物呈微细粒状相互紧密镶嵌,导致其矿物单体解离较困难,且含铁杂质的黝铜矿与方铅矿之间很难浮选分离,常规的浮选方法很难取得很好的分离效果。徐斌^[16]先通过等可浮得到铜品位13.51%,锌品位13.23%的混合精矿,再对该混合精矿进行两段逆流氧压酸浸,该工艺的铜、锌浸出率分别高达96.30%、97.37%,有效实现了铜锌的分离。

马德纽里斯克矿床的铜锌矿石成分复杂,次生铜含量高,且铜的氧化率偏高为24.60%,铜锌分离比较困难。格维列夏尼等^[17]先用浮选法得到铜品位14.5%,锌品位5.8%的混合精矿,然后在450~600℃下进行硫酸化焙烧,再进行中性浸出和酸浸出,得到五水硫酸铜结晶,再用置换和熔炼法得到铜锌合金。整个流程铜和锌的总回收率为85%~95%,综合处理该矿石的效果显著。

对于一些特别复杂难选的铜锌矿石,采用普通物理选矿难以获得理想的选别指标,且易造成资源浪费,影响企业的经济效益,因此采用选冶联合工艺流程。该工艺主要的优点是可以简化选矿工艺流程,同时可以综合回收有价金属,提高了矿产资源利用水平。当然,选冶联合工艺也存在一些缺点,比如酸浸、碱浸等需要消耗大量药剂,增加了成本,同时过程中化学反应复杂,难以控制。

2.2 生物浸出法

随着科学技术的发展,生物堆浸、细菌氧化等新技术被开发出来,不断得到推广,并取得了良好的发展。

邹平^[18]等针对云南某温泉区采集的高温水样,经富集培养后分离纯化得到的专性无机化能自养嗜热嗜酸菌株对云南某大型铜矿床的低品位硫化铜矿进行了浸出试验。氧化浸出的最适温度65℃,最适PH2.0。对-90 μm低品位硫化铜矿粉矿浆浓度10%,搅拌浸出12 d,嗜热嗜酸菌对总铜的浸出率为97.00%,而中温氧化亚铁硫杆菌为32.43%。浸渣的物相分析表明,嗜热嗜酸菌对原生铜矿的浸出率高达97.05%。

美国肯尼科特铜矿^[19]采用生物冶金方法从硫化铜矿中提取铜。该矿床的矿石品位都较低,主要为黄铜矿,平均铜品位只有0.28%。该铜矿采用的生物冶金主要流程:先将矿石破碎,然后筑堆,再使用嗜热菌株进行微生物堆浸,矿堆浸出时间为18个月,铜回收率达到了27%,最后通过溶剂萃取-电积的方法,94%~95%的铜能被萃取出来,可以用来生产高质量的阴极铜。

刘晰等^[20]通过富集技术获得一种50℃条件下的中等高温混合菌,并在摇瓶中研究了该混合菌浸出黄铜矿的影响因素。研究表明,该混合菌群落主要组成为喜温嗜酸硫杆菌和铁原体属古菌。混合高温菌在45℃和50℃浸矿效果较好,在2%的矿浆浓度下,经过10 d的浸出,浸出率分别达到75.4%和78.6%;在初始pH值为1.25~2.0,混合高温菌对黄铜矿的浸出可以获得较高的浸出率,8 d浸出率均大于70%。混合高温菌对低矿浆浓度(2%~3%)的黄铜矿的浸出效果较好,随着矿浆浓度的升高,对黄铜矿的浸出能力也逐渐降低。

哈迪阿卜杜拉赫等^[21]使用生物浸出的方法处理斑铜络合物,效果显著,经过4周的浸出后,在普通嗜温菌下,铜浸出率可达47%;中等嗜温菌下,浸出率可达59%;极端嗜温菌下,铜浸出率可达90%。

微生物浸出可以很大程度上提高铜矿物的回收率,同时生产过程比较简单,降低了前期投入和运营费用,缩短了建设时间,设备维修简单方便,而且该方法污染小,菌种可重复利用。但是,微

生物浸出的时间一般比较长,生产能力也比较低,而且对于碱性矿床和碳酸盐型矿床处理起来比较困难。虽然微生物浸出存在一些缺点,但是随着科学技术的发展,微生物浸出必将成为未来选矿的方向之一。

2.3 电化学处理技术

电位调控浮选是将矿浆电位作为一个参数,和矿浆浓度、pH值一起控制硫化矿的浮选过程。

覃文庆等^[22]研究了黄铜矿在有/无捕收剂两种情况下的浮选行为,考察浮选与矿浆电位之间的关系。当pH值小于4.0时,黄铜矿无捕收剂浮选的电位区间为0~0.9V;当pH值为4.0或11.0时,矿浆电位大于0.85V以后,黄铁矿的浮选回收率低于20%;当pH值为11.0时,黄铜矿无捕收剂浮选的矿浆电位区间为0.35~0.85V。黄铜矿在0.45~0.80V的电位区间具有良好的浮选性能。浮选体系中,黄铜矿表面氧化会产生元素S₀,当矿浆电位从-0.2V增大至0.6V,黄铜矿表面氧化产生的元素S的数量逐渐增大,黄铜矿的无捕收剂浮选性能越来越好。从实际应用情况看,采用电位调控浮选技术可以大幅度缩短矿石的浮选时间,减少浮选机数量。

与常规浮选相比,电位调控浮选具有节省药剂、选择性好、便于操作等优点。但由于矿浆环境的复杂性,电位调控浮选还存在一些问题,比如,还没有完美的控制电位的方法。但是电位调控浮选作为一种正在发展的新技术,随着研究工作的不断扩大和深入,电控浮选技术必将成为未来选矿方法的主流之一。

3 结语

铜锌硫化矿分离一直是选矿界的一大难题,随着矿产资源的不断开采,越来越多复杂的铜锌硫化矿物需要处理,与此同时,绿色、环保、节约的要求也是对选矿工作者的一大考验。随着对铜锌硫化矿的进一步研究,常规的选矿方法已经不能满足需求,因此积极开发选冶联合、微生物浸出、电位调控浮选等新技术是未来铜锌硫化矿选矿工艺的发展方向。

参考文献:

- [1] 叶雪均,刘子帅,胡城,等.铜锌硫化矿分离技术研究及进展[J].有色金属科学与工程,2012(12): 44-50
- [2] 赵红芬,彭时忠,王周和,等.伏牛山高硫铜锌矿选矿工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2015(3): 9-14.
- [3] 孙明生.高铜锌精矿抑锌浮铜浮选分离铜的技术研究[J].中国资源综合利用,2014(5): 23-25.
- [4] 阙绍娟.广西某低品位复杂铜锌多金属矿选矿试验[J].矿冶工程,2016(8): 45-48.
- [5] 余新阳,王强强,刘诚,林等.河南某高硫难选铜锌矿选矿试验研究[J].有色金属工程,2016(8): 53-57.
- [6] 曹登国,吴明海.某低品位铜锌矿浮选分离试验研究[J].矿产保护与利用,2014(10): 30-33.
- [7] 张文翰,李志春.某高硫铜锌多金属矿综合回收试验研究[J].矿冶工程,2015(2): 64-67.
- [8] 匡敬忠,贾帅,李成.某铜锌矿石铜锌分离浮选工艺研究[J].金属矿山,2013(1): 76-79.
- [9] 王世辉.某铜矿铜锌分离新工艺和新药剂的研究[J].有色金属,2011(5): 214-224.
- [10] 斯崇达.铜锌多金属硫化矿分离浮选流程改进[J].云南冶金,1990(1): 19-21.
- [11] 于雪.矽卡岩型复杂铜锌硫化矿分离的浮选研究[J].有色金属:选矿部分,2003(6): 10-13.
- [12] 朱一民,周菁,张晓峰,等.内蒙古某难选铜锌硫化矿浮选分离试验研究[J].有色金属:选矿部分,2014(4): 9-12.
- [13] 张周位,孙伟,孙磊.云南某难选铜锌硫化矿浮选试验研究[J].矿业研究与开发,2013(05): 29-32.
- [14] 俞炎良.铜锌硫多金属矿石选矿生产实践[J].矿业快报,2005(4): 21-22.
- [15] 谢克强,杨显万,舒毓璋,等.铜铅锌多金属复杂硫化矿综合回收工艺研究[J].中国有色冶金,2006(2): 19-22.
- [16] 徐斌.黟铜矿型铜铅锌硫化矿浮选新药剂及其综合回收新工艺研究[D].长沙:中南大学,2013.
- [17] 格维列夏尼,汪镜亮,雨田.综合处理马德纽里斯克矿床的铜锌矿石[J].国外金属矿选矿,2007,44(1): 38-41.
- [18] 邹平,杨家明,赵有才.嗜热嗜酸菌生物浸出低品位原生硫化铜矿[J].云南冶金,2003(10): 66-68.
- [19] Brierley J A, Brierley C L. Present and future commercial applications of bio-hydrometallurgy[J].Hydrometallurgy, 2001,59: 233 - 239 .
- [20] 刘晰,邬长斌,曾伟民,等.一种中等高温富集混合菌对黄铜矿的浸出[J].稀有金属,2009(6): 396-399.
- [21] Hadi Abdollahi, Sied Ziaedin Shafaei, et al. Mesophilic and thermophilic bioleaching of copper from a chalcopyrite-containing molybdenite concentrate[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 128: 25 - 32.
- [22] 覃文庆,姚国成,顾幅华,等.硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J].中国有色金属学报,2011(10): 2670-2677.

Research Progress of Copper-zinc Sulfide Ore Separation Technology

Zhang Lei, Dai Huixin, Du Wuxin

(National Key Laboratory for Clean Application of Complex Non-ferrous Metal Resources, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Copper and zinc are indispensable metals in industrial production and they have high industrial application value. However, the separation of copper-zinc sulfide ore has been a major problem in mineral processing due to the reason of similar flotation of activated sphalerite and copper minerals and so on. Preferential flotation is the most common separation process for copper zinc sulfide ores, followed by bulk flotation, partial priority-mixed flotation and so on. Beneficiation-metallurgy process and biological leaching can be selected when the single flotation can not handle the ores. potential controlled flotation, heated flotation and iso flotation are also effective ways to separate copper-zinc sulfide ores.

Keywords: Copper-zinc sulfide ; Flotation ; Separation ; Technology

高钛高炉渣综合利用现状及展望

高洋, 贵永亮, 宋春燕, 胡宾生

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063000)

摘要: 我国存在极为丰富的钒钛磁铁矿资源, 主要集中在攀西地区和河北承德地区。而高钛渣正是钒钛磁铁矿经过冶炼以后产生的废弃物, 随着高炉渣的逐渐增多, 环境的问题也越来越严重。本文简介了几种从高钛渣中提取钛资源技术, 高炉渣水淬之后制备混凝土材料、矿棉、矿渣砖等建筑材料。阐述了高钛高炉渣综合利用的经济效益和环保效益, 最后展望了未来高钛高炉渣开发利用的方向。

关键词: 钒钛磁铁矿; 高钛高炉渣; 提钛; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.002

中图分类号: TD989; X753 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0006-05

截止到 2012 年底, 攀西地区钒钛磁铁矿已经探明储量超过 100 亿 t, 其中铁矿石储备约达到 60 多亿 t, 大约占国内铁矿总储量的 10%; 其中 TiO₂ 的存储总量达 13 × 10⁵ 万 t, 占国内已探明储量的 90% 以上。随着矿产资源不断地开发利用, 目前该地区已累积堆存 6000 多万 t 高炉渣, 并且每年还以 360 万 t 的速度递增^[1]。大量的炉渣堆积如山, 不仅对环境造成了污染, 而且对钛资源造成了严重地浪费。因此研究含钛高炉渣的回收利用问题, 对于企业可持续发展的延续, 以及政府倡导“资源节约型, 环境友好型”的理念, 具有相当重要的经济意义和社会效益。

1 含钛高炉渣的特点和矿物组成

普通的高炉渣主要含化学成分有四个主要成分分为 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 以及微量的化学元素 MnO、FeO、S 等。另外矿渣种类不同, 含原料化学成分见表 1, 除了含有 CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO 四种主要成分之外, 还有大量的 TiO₂, 是宝贵战略资源和二次资源。

表 1 原料化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of the material

TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
22 ~ 25	22 ~ 26	16 ~ 19	22 ~ 29	7 ~ 9	0.2 ~ 0.44

高炉渣中的氧化物以各种硅酸盐矿物的形式存在, 其中黄长石、橄榄石、硅酸二钙、硅钙石、硅灰石和尖晶石这几种矿物是碱性高炉渣最常见的, 而酸性高炉渣根据不同的冷却速率形成不同的矿物^[2]。当快速冷却结成玻璃体, 往往出现结晶的矿物相, 如黄长石, 假硅灰石, 斜长石等。而对于钒钛磁铁矿, 由于在冶炼过程中, 一部分的 TiO₂ 因铁和钛紧密共生连在一起, 进入铁精矿中, 冶炼后的炉渣的 TiO₂ 在 20% 以上, 形成的高炉渣的矿物组成见表 2, 主要有钙钛矿、攀钛透辉石、富钛结晶矿、尖晶石和碳化钛等。

表 2 原料矿物组成
Table 2 Mineral composition of the material

名称	钙钛矿	攀钛透辉石	富钛透辉石	尖晶石	重钛酸镁	碳氮化钛
含量 / %	48 ~ 50	36 ~ 38	4 ~ 5	约为 1	3 ~ 4	约为 4

收稿日期: 2017-07-08; 改回日期: 2018-08-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51404087); 河北省留学回国人员科技活动项目 (CL201616)

作者简介: 高洋 (1993-), 男, 硕士, 主要从事高炉渣制作微晶玻璃工作。

通讯作者: 贵永亮 (1979-), 男, 教授。Email: gyl@ncst.edu.cn

2 高钛型高炉渣回收利用现状及意义

由于 TiO₂ 含量在高钛高炉渣中很高，导致攀枝花的高钛高炉渣中钛资源已占该地区钛资源总量的一半左右。近半个世纪以来，我国的研究人员对高钛高炉渣的综合利用问题做了大量的研究工作，但目前对于高炉渣的利用只局限于少量用作建筑材料，或做铺路材料，其余部分高钛高炉渣，要么堆放储存在渣场、要么是随意丢弃。导致严重的土地资源浪费、生态环境污染问题。特别是造成宝贵战略资源钛白白地流失，以后无法富集再生。相反，如果能够有效的从高炉渣当中提取钛，便可以“变废为宝”，获得一笔相当可观的矿产资源，具有十分重要的环保效益和经济效益。

3 高钛型高炉渣综合利用的新途径

研究学者主要对该问题形成两种观点。其中的一种是提钛的方法，但是提钛的工艺局限于两个方面，一是攀西地区高炉渣的钛的分布过于分散，钛元素普遍存在于钙钛矿、攀钛透辉石、富钛透辉石、尖晶石和碳氮化钛等多种矿物，且矿石矿物和脉石矿物结合方式错综复杂；二是分布在高炉渣中的含钛矿物晶粒尺寸特别小，平均只有 10~15 μm，因此想要通过直接选矿技术分离回收钛十分困难^[3]。而且直接提钛的工艺成本高，投资大，收益比较小。

从上世纪七十年代开始，围绕两种路线先后开展了大量的研究和实践探索，取得了许多成果，部分已实现产业化。其中提钛法主要进行了三大方面的研究：

一是传统的酸浸过程^[4]；二是高温碳化，低温氯化的工艺；三是高炉渣“再冶再选”工艺。

随着时间的发展，攀西地区钒钛磁铁矿已经形成了固定的流程：钒钛磁铁矿的选矿产品主要是钒钛磁铁精矿和钛铁矿精矿（简称铁精矿和钛精矿）；铁精矿经过烧结、高炉冶炼，得到含钒铁水；铁精矿中的 TiO₂ 进入高炉渣，经过电炉还原以及硫酸法或氯化法处理，先是转化成高品位

钛渣再变成高品位的钛制品。该过程将 TiO₂ 分为两部分，其中约一半的 TiO₂ 被加工成铁精矿，最后约 0.19% TiO₂ 进入生铁，22%的 TiO₂ 进入高炉渣，为下一步从高炉渣中提钛作准备。其余部分的钛通过选铁尾矿进入到悬浮液，经分离选钛后进入到钛精矿中，用作生产钛白粉和海绵钛的原料。工艺流程见图 1。

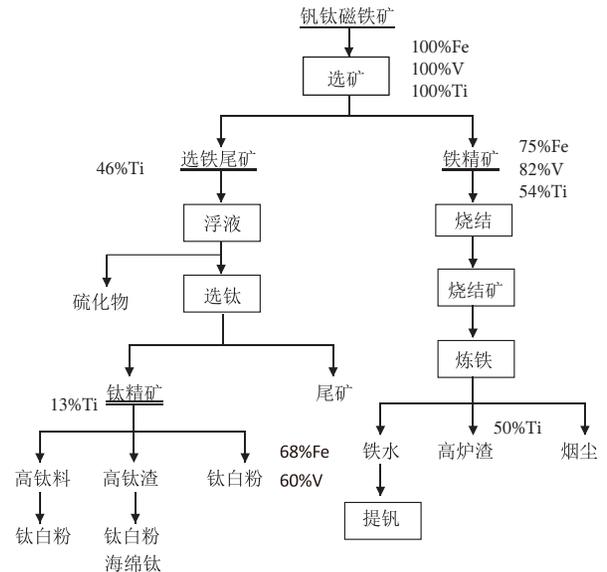


图 1 高钛渣高炉 - 转炉冶炼法提钛流程

Fig.1 Flow chart of high titanium slag blast furnace - converter smelting titanium method for titanium extraction

3.1 硫酸法提取钛白

钛白粉生产方法主要有硫酸法和氯化法。

硫酸法是一种古老生产钛白粉的方法。用硫酸分解含钛高炉渣，在酸溶液中加入硫酸酸解钛渣，得到硫酸氧钛溶液，经水解、过滤和洗涤，得到偏钛酸沉淀；再进入转窑煅烧产出钛白粉颜料产品见图 2。硫酸法的特点是非连续生产工艺，工艺流程长且复杂，需要 20 道左右的工艺步骤，产生大量的废水，废酸，绿矾等无法回收，会造成对环境的污染。

从高钛型高炉渣中提钛，钛资源得到了很好的回收和利用。但是残留下来的提钛渣该如何处理，是企业中不得不面对的一个难题。

张巨松等^[5]在硫酸法钛白的生产过程中，提出了将提钛后的尾矿、低品位铝矾土、含钛石膏制备高硅贝利特硫铝酸盐水泥的观点，由于其较

低的烧结温度，凝结时间与强度介于硅酸盐水泥和快硬硫铝酸盐水泥之间，含钛尾矿和石膏并没有对高硅贝利特硫铝酸盐水泥性能产生明显的负面影响。李胜等^[6]以攀钢提钛渣和工业氧化铝为原料，制备出了六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料，通过对烧成温度以及提矿渣加入量的研究，可以得到六铝酸钙-镁铝尖晶石对物相组成、物理性能和显微结构的影响。还有其他研究学者以提钛渣和一定含量的水泥、石灰、米石及黄砂为原料，制备了强度等级 M15 的免烧砖、强度等级 M10 的蒸养砖^[7]。另外，利用活性 CaO 显著地提高提钛渣的硫容量、光学碱度值，以及改善其熔化性能。可以研制出良好脱硫性能的超低硫钢精炼脱硫剂，从而为提钛渣新的应用途径打开了一扇门^[8]。

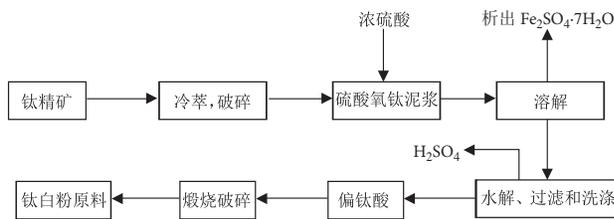


图 2 硫酸法提取钛流程

Fig. 2 Flow chart of titanium extraction by sulfuric acid process

王文秀等^[9]通过“磁选-硫酸法”对高炉渣进行处理，得到了含磁性铁 80% 产品，铁回收率为 77%，用于炼钢。然后经过高炉渣磁选和硫酸钛浸出后，超过 85% 的钛浸出，小于在 TiO₂ 3% 残留在酸液中。东北大学刘晓华、隋智通^[10]通过对 20%~60% 的稀硫酸酸解含钛高炉渣的动力学模型的研究，可以得到大于 90%TiO₂ 的产品。中国动力研究设计院王道奎等^[11]对用稀盐酸酸解含钛高炉渣的技术进行了研究，获得了国家发明专利。

3.2 高温碳化低温氯化法提钛

氯化法的工艺技术是将高钛的高炉渣为原料进行高温熔融处理，然后选择性碳化，生成 TiC。冷却粉碎之后，通过磁选分离得到较高纯度的 TiC。然后再将其进行低温选择氯化，在经过分离之后粗 TiCl₄，粗 TiCl₄ 经过过滤除杂后得到精 TiCl₄^[12]。TiC 精矿也用作耐火材料和磨料，TiCl₄ 是制取海绵钛和氯化法钛白的主要原料，其余的

氯化残渣可以用于生产水泥和复合肥料^[13]，不存在其中的二次污染。

氯化法生产技术与硫酸法生产技术相比，工

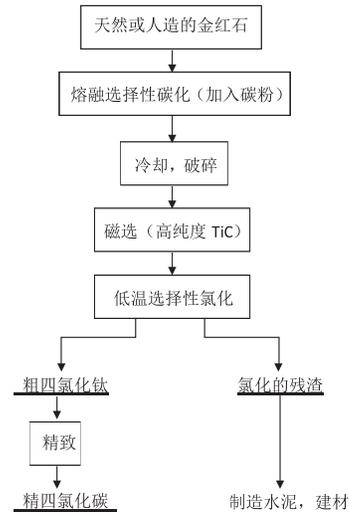


图 3 高温碳化低温氯化法提钛

Fig. 3 High temperature carbonization and low temperature chloride method for titanium extraction

艺流程短，过程相对简单，工艺控制环节少，连续自动化程度高，可以达到优质产品，控制了废弃物的产生^[14]，所以在产品精制的过程较硫酸法更有优势。目前，全球钛白粉大约 60% 采用氯化法。但是该方法也存在以下的问题：投资大，需要的设备结构相对复杂，要求装置有耐高温、耐腐蚀的特点，同时却难以维修，研发难度大。

3.3 高炉渣“再冶再选”工艺

针对中含钛物相多且分散、粒度细小的特点，近些年来，东北大学二次资源开发与利用^[15-18]，研究了含钛析出物的高炉渣，该理论的基本思想是：创造条件使分散在钛的各种矿物相尽可能富集在一种矿物相，并使之生长和粗化，然后用将其分离出来。基于这一思想，以钙钛矿为富钛相，确立了含钛组分富集、生长、分离的技术路线，并取得了重要进展^[19]。这里将研究成果概述如下：

添加适量的 CaO，使绝大部分的钛富集到钙钛矿中，增加钙钛矿的结晶量，促使钙钛矿规则地析出；将适量的 CaF₂ 和 MnO 加入到熔渣中，能使熔渣粘度降低，提高组元的扩散速率，从而增加了钙钛矿的数量和尺寸；控制熔渣的熔化温

度来改变钙钛矿的析出形态。

采取以上做法，可以有效地使钙钛矿晶粒的平均尺寸增加到40~50 μm，TiO₂的含量占到熔渣的40%~45%，并且85%以上的TiO₂都分布在钙钛矿中。最后依照矿石的性质确定分选流程，实现钙钛矿与炉渣的分离^[20]。钙钛矿是用作生产钛白粉的原料，尾矿可用作生产水泥和复合肥料^[13]。

3.4 等离子提钛工艺

另外以武汉科技大学等^[12]单位开发等离子提钛工艺，该工艺包括以下步骤：先将高钛高炉渣与还原剂混合均匀后，放到等离子炉内熔炼，获得硅钛铁合金，残渣用于制备水泥或炼钢精炼脱硫剂。最终得到钛含量达到43%以上的还原合金，其中残渣中TiO₂含量小于2%。这是一条绿色高钛渣高效利用的重要途径，但需要研究关于硅钛合金应用的相关问题。

4 高钛渣在其他方面的应用

4.1 高钛渣在混凝土方面的应用

在高钛高炉渣未经提钛之前，其TiO₂含量一般较高，一般在达到20%以上。由于TiO₂与CaO生成钙钛矿^[21]，钙钛矿作为一种晶体，大大减小了高炉渣制作水泥的水硬性。因此不能直接用作水泥的活性材料，需要通过某些手段进行预处理。

在承德钢铁公司等一些企业中，将TiO₂10%的高炉渣作水泥添加剂，由于高炉渣中TiO₂含量过高、结晶性能强、活性低，不能大量添加到水泥中，因此没有得到大范围的应用。攀枝花环业公司利用高钛高炉渣、钢渣和粉煤灰，经研磨、均质等工艺使S75标准的高性能混凝土与水泥添加剂。现已广泛使用，产品经久耐用^[22]。

王怀斌等^[23]将20%~30%的高钛高炉渣微粉掺入到混凝土中，发现其早期强度相比基准混凝土要低，后期强度的增长率特别高，要高于或大致等于基准混凝土强度，结果表明利用高钛高炉渣微粉作混凝土掺合材料是可行的。

4.2 高钛渣用做渣棉

攀枝花环业利用高钛高炉渣中可提高熔体的

表面张力和黏度，增强纤维的化学稳定性的性质，从而开展了使用高钛高炉渣生产的新型矿棉技术，TiO₂含量超过15%的高炉渣作为主要原料生产新的渣棉，改善了传统渣棉短纤维，脆性耐潮，耐高温的缺点，扩大渣棉产品的应用范围^[1]。

4.3 高钛渣制造烧结矿渣砖

高钛渣成分除TiO₂含量偏高外，其他成分与黏土的成分基本一致，本质是硅酸盐材料。以高钛高炉渣为主要原料，以煤矸石或煤渣为内燃剂，通过控制原料配比和工艺流程，可生产出40%高钛渣含量的板烧砖^[24]。与传统烧结砖相比，适量的TiO₂能够有效地提高烧结砖的抗压强度，烧结砖的强度可以达到MU15。

孙希文等^[25]以其骨料，粉煤灰、石灰为胶凝材料，经过实验室制研及工业试验，生产出强度达到MU10的钛渣砖，并确定生产配方及工艺流程。此外，还开发出等级在MU15以上的钛渣实心砖制品，最终的砖制品成本低、强度高，满足国家标准建筑，有广泛的市场应用前景^[26]。

5 结 语

近些年来国内外研究学者对于高钛高炉渣综合利用的研究，主要存在这两种方法：一种是提钛法，另一种是直接利用。直接利用路线主要是将高钛高炉渣直接应用于混凝土、渣棉和混凝土砌块等材料，但是该方法利用途径单一，产品的附加值也低，更严重的是造成了钛资源白白的流失。这种方法违背了我国“可持续发展”的生态理念。而提钛法对高钛型高炉渣钛资源的进行了回收利用，但是由于提钛技术存在较大的难度，往往存在高成本、高污染、高能耗、低效益等问题。尽管这两种方法或多或少都存在一些弊端，但是我们仍然要把提钛作为工作的“重中之重”，最大限度地做到对高钛渣的高效利用。此外，高炉渣提钛是一项复杂的，多元化的问题，我们寄希望于一种工业技术路线的产业化来实现对所有高钛型高炉渣的高收益、无污染的回收利用是不切实际的，高钛渣综合利用的理想模式应该是工

艺流程的多元化,同时产品的多样化。

参考文献:

- [1] 李兴华,蒲江涛.攀枝花高钛型高炉渣综合利用研究最新进展[J].钢铁钒钛,2011,32(2):10-14.
- [2] 王筱留.钢铁冶金学:炼铁部分[M].北京:冶金工业出版社,2000.
- [3] 翁庆强.高钛型高炉渣综合利用概述与展望[J].四川冶金,2009,31(6):40-43.
- [4] 许俊,韩志伟.蒙特卡洛优化法在炼焦配煤中的应用[J].燃料与化工,2001,32(1):13-15.
- [5] 张巨松,隋智通,申延明,等.含钛尾矿制备高硅贝利特硫酸盐水泥的研究[J].钢铁钒钛,2004,25(3):41-47.
- [6] 李胜,李友胜,李鑫,等.利用提钛尾渣制备六铝酸钙-镁铝尖晶石多孔材料[J].耐火材料,2010,44(2):100-103.
- [7] 朱洪波,王培铭,张继东,等.利用攀钢提钛高炉矿渣制砖[J].新型建筑材料,2010,37(6):31-33.
- [8] 李有奇,柯昌明,甘霖,等.基于攀钢含钛高炉渣提钛尾渣的精炼脱硫剂研究[J].钢铁钒钛,2008,29(4):26-31.
- [9] 王秀文,杨智芳.从攀钢高炉渣中回收铁钛钪的工艺研究及酸浸规律的探讨[J].矿产保护与利用,1991(6):47-52.
- [10] 刘晓华,隋智通.含Ti高炉渣酸解动力学[J].金属学报,2003,39(3):293-296.
- [11] 王道奎,雷茂林,李本恩,等.用盐酸处理高炉渣方法[P]:中国,CN1099424.1995-03-01.
- [12] 丁满堂.高钛高炉渣利用研究现状[J].四川冶金,2016(3):1-5.
- [13] 李有奇,柯昌明,侯世喜,等.碳热法还原攀钢高钛高炉渣工艺研究[J].硅酸盐通报,2007,26(3):447-451.
- [14] 邓捷.钛白粉硫酸法与氯化法清洁生产比较[J].中国涂料,2011(12):14-16+54.
- [15] 李玉海,娄太平,隋智通,等.含钛高炉渣中钛组分选择性富集及钙钛矿结晶行为[J].中国有色金属学报,2000,10(5):719-722.
- [16] 娄太平,李玉海.等温过程含Ti炉渣中钙钛矿相弥散颗粒长大研究[J].金属学报,1999,35(8):834-836.
- [17] 李晨曦,隋智通,李玉海,等.高Ti炉渣中Ca-Ti矿相析出过程的计算机模拟[J].金属学报,2001,37(7):763-766.
- [18] 夏玉虎,娄太平,隋智通,等.钙钛矿结晶形貌的研究[J].东北大学学报:自然科学版,2001,22(3):307-310.
- [19] 李晨希,王宏,李润霞,等.含钛高炉渣综合利用研究的进展[J].沈阳工业大学学报,2004,26(5):495-498.
- [20] 吴胜利.高钛高炉渣综合利用的研究进展[J].中国资源综合利用,2013,31(2):39-43.
- [21] Gázquez M J, Bolívar J P, García-Tenorio R, et al. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2-3):1429.
- [22] 李兴华,王雪松,刘知路,等.高钛高炉渣综合利用新方向[J].钢铁钒钛,2009,30(3):10-16.
- [23] 王怀斌,范付忠,郝建璋,等.高钛高炉渣在混凝土中的作用机理[J].钢铁钒钛,2004,25(3):48-53.
- [24] 王怀斌,程相利,孙小跃,等.含钛高炉渣用于烧结矿渣砖的研究[J].矿产综合利用,2009(1):36-39.
- [25] 孙希文,张建涛,杨志远,等.高钛型建筑矿渣砖的研制[J].新型建筑材料,2003(3):5-7.
- [26] 戴亚堂,谭克锋,周芝林,等.钛矿渣微观结构及其实心砖的开发[J].西南科技大学学报,2003,18(3):39-42.

Present Situation and Prospect of Comprehensive Utilization of High Titanium Blast Furnace Slag

Gao Yang, Gui Yongliang, Song Chunyang, Hu Binsheng

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: China is rich in vanadium and titanium magnetite resources, mainly concentrated in Panxi region and Chengde, Hebei. But it is the waste of high titanium vanadium titanium magnetite after smelting. With the gradual increase of blast furnace slag, environmental problems are becoming more and more serious. This paper introduces several kinds of extraction technology of titanium resources from high titanium slag, the preparation of such building materials as concrete materials, mineral wool, slag brick after blast furnace slag water quenching a. The economic and environmental benefits of comprehensive utilization of high titanium blast furnace slag are expounded. Finally, the future development and utilization of high titanium blast furnace slag are prospected.

Keywords: Vanadium titanium magnetite Ore; High titanium blast furnace slag; Titanium extraction; Comprehensive utilization

贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议

王圳, 张均, 陈芳, 李辉, 周亚洲

(中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北 武汉 430074)

摘要: 文章介绍了贵州省磷矿固体废弃物的产出现状和生态危害, 探讨了贵州省在生态文明建设中解决磷矿固体废弃物问题的必要性和有效手段。通过对贵州省磷矿固体废弃物资源化利用现状的分析, 指出其中存在的三大问题: 磷矿固体废弃物利用率极低; 磷矿固体废弃物再生产品难以走向市场; 惩罚制度和奖励政策有待完善。根据存在的各项问题, 从磷矿固体废弃物利用途径推广、矿山企业的产业转型、对市场的合理引导、磷矿固体废弃物排放监管、资源化利用奖励机制等方面提出相关建议。为贵州省建设生态文明示范省, 彻底解决磷矿固体废弃物问题提供参考意见。

关键词: 磷矿; 固体废弃物; 资源化利用;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.003

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0011-05

贵州省是我国磷矿最多的省份, 巨大的磷矿储量促使磷及磷化工企业快速发展。而日益扩大的磷矿开采规模产生了大量的固体废弃物, 使得生态破坏、环境污染、土地荒废。彻底解决磷矿固体废弃物的生态危害, 是建设生态文明的必经之路。生态矿业和绿色矿山是生态省建设的主要内容, 也是矿业发展的必然趋势。贵州省政府需要聚焦磷矿固体废弃物中的重难点问题, 改革创新体制机制, 完善生态文明制度体系。通过彻底解决磷矿固体废弃物问题, 迈出生态文明示范省建设的扎实一步。

1 贵州省磷矿固体废弃物产出现状

1.1 主要产出区域

贵州省磷矿资源被大概划分成四个矿集区: 开阳-息烽矿集区、瓮安-福泉矿集区、织金-清镇矿集区、铜仁-松桃矿集区。磷矿固体废弃物主要产生于三个过程, 即采矿、选矿、磷化工。采矿过程产生废石, 即围岩和夹石。选矿过程产生尾矿, 是矿石中选取有用成分后剩余的的固体废料。磷化工则根据工艺不同分为两种废弃物: 一

是湿法磷酸, 产生的固体废弃物主要是磷石膏, 其次还含有磷酸盐、游离磷酸、氟化合物、镁、铁、硅、铝和有机物等杂质; 二是热法磷酸, 产生的固体废弃物主要是磷渣、磷泥、磷铁。不同的集矿区由于矿山类型、矿石品位等方面的不同, 采用了不同的开采方式和化工流程, 使得各个集矿区面对的固体废弃物问题也不尽相同。贵州省磷矿固体废弃物主要集中在这四个矿集区所在的区域内, 下文重点探讨开阳-息烽矿集区和瓮安-福泉矿集区。

1.2 堆积现状与趋势

开阳-息烽矿集区内矿石平均品位较高, 矿区内的矿业公司仅开采品位为 34% 的矿石用于销售。由于暂不需要选矿工艺, 其矿山固体废弃物主要为磷化工产生的磷石膏。各企业的磷石膏堆场多建于两山鞍部。据相关企业透露, 该区域磷石膏堆场存有磷石膏 2000 万 m^3 , 每年有约 250 万 m^3 增长。瓮安-福泉矿集区以露天开采为主, 矿石平均品位为 22%, 需要采用选矿工艺富集。所以该地区磷矿生产过程中产生的固体废弃物除了大量的磷石膏之外, 还有大量剥离产生的废石

收稿日期: 2017-09-06

作者简介: 王圳 (1995-), 男, 学生。

和选矿产生的尾矿。据瓮安-福泉相关企业透露,该地区各大矿山共计建有废石堆场7座,累计堆放53928.66万t。尾矿库累计排放尾矿1870.59万t,选矿厂每年产生尾矿约290万t。磷石膏堆场存有磷石膏约3000万 m^3 ,年增长量为200万 m^3 。

保守估计,贵州省四个矿集区仅磷石膏储量就达9000万 m^3 ,且以年800万 m^3 的速度累积。贵州省磷矿业部分先进企业已掌握新型充填采矿技术,磷矿石年产量大大增加,随之而来的固体废弃物产量激增。部分企业通过采矿技术升级,使得固体废弃物产量从年产80万t增长至年产200万t。

1.3 生态危害与安全隐患

工业磷石膏不同于天然磷石膏,其为硫化工产物,主要成分为 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$,此外还含有氟等多种其他杂质。刚产出的磷石膏含水量达25%,在渣场长时间堆积后含水量会降为14%。工业磷石膏呈酸性,也会对生态会造成极大破坏。贵州省多为喀斯特地貌,极易造成磷石膏的渗漏,特殊的地貌使得贵州省的磷石膏危害范围更广,更加难以控制。无论是磷石膏还是尾矿,遇雨水极易造成大量垮塌,危险性极大。大型企业还能勉强维护,小型企业只能随意堆置,安全问题后患无穷。贵州省要建设发展生态文明,就必须解决磷矿固体废弃物污染和堆积的问题。

2 贵州省磷矿固体废弃物的利用现状

2.1 用于充填作业

充填采矿法属人工支护采矿法。在矿石开采过程中向采空区充填材料,以此保证整个矿山的稳定,是深部开采时控制地压的有效措施。其优点在于矿石回采率高,作业安全,合理利用工业废料,以及不破坏地形等。开阳-息烽矿集区的部分矿山即采用了充填采矿的方法,其充填物为一种磷石膏混合砂浆。将磷化工产生的磷石膏运至中转站,通过自制新型砂浆和磷石膏1:4的比例混合,使磷石膏的酸性中和,最终混合砂浆的pH值

提升至8以上。这样的混合砂浆存放于大型储存罐中,通过砂浆泵运至井下完成充填作业。该集矿区每年有48%的磷石膏用于充填作业。瓮安-福泉矿集区大部分为露天采场,近年逐步转入坑采。由于瓮安-福泉矿集区的矿山经过选矿产生了大量的尾矿,故逐步利用尾矿对地下开采矿井进行充填。目前该集矿区建有自己的充填站,年充填能力达到90万 m^3 ,年利用尾矿量近60万t。瓮安-福泉矿集区在产的部分地下开采矿山均实现了胶结充填采矿法,且正在开展尾矿充填治理露天采空区的研究工作,拟将尾矿充填入露天采空区进行回填治理,同时复垦再造土地,植树还林。

将矿山固体废弃物作为充填物进行充填采矿,既使得地下采空区得到了有效治理,大大减少了矿山安全隐患,减少了矿山开采对生态环境的破坏,也使得矿山开采回采率得到较大提高。

2.2 用于矿石再选与回收

瓮安-福泉矿集区的矿石品位不及开阳-息烽矿集区的矿石品位高,需经过选矿,但仍有部分低品位的磷矿未利用。选矿厂年产生尾矿约290万t,新式尾矿再选装置每年可多回收磷精矿10余万t。回收率提高了三个百分点,减少尾矿量约8万吨。

除了磷矿以外,瓮安-福泉矿集区矿山企业还对磷矿石中伴生的碘、氟资源进行回收利用。已建成从磷矿中提取碘的生产装置,生产规模为年产400t,同时建成以湿法磷酸副产物氟硅酸为原料生产无水氟化氢装置,并开发高档氟化工产品。目前瓮福的无水氟化氢装置规模为10万t/a,氟资源综合利用率达到20%左右。开阳-息烽矿集区部分矿山企业在此方面也有自己的加工技术,通过自主研发的湿法磷酸两步中和法生产工业级磷酸二氢铵,并综合利用磷矿伴生的氟、硅资源。

2.3 用于生产建筑材料

磷石膏作为新型建筑材料的原料可用于生产建筑用胶凝材料。磷石膏经适当净化处理后,脱水成半水硫酸钙,可制墙板、石膏粉、石膏板、

加压石膏纤维板、建筑标准砖、陶瓷装饰材料、石膏灰泥和水泥添加剂等。也可制作石膏基导电材料、石膏基磁性材料、新型隔热材料、高水速凝固材料等。

开阳-息烽矿集区的某大型集团已建有自己的磷石膏建材公司，以磷石膏为原材料生产建筑建材。目前可生产的产品包括装饰家居建材、建筑材料、矿山井下填充材料、改性磷石膏公路路基材料等。公司每年可消耗约30万t磷石膏废渣用于制造建材，部分建材产品外销于市场，部分产品用于内部基建使用。瓮安-福泉矿集区的某大型集团则通过与其他建材公司合作，将磷石膏制成吊顶及隔墙系统，用于家居装修。矿山企业提供磷石膏作为原材料，而建材公司负责加工成建材，并统一对外销售。每年可消耗约30万t磷石膏用于建材工业制造，创造收益1700万元。

磷石膏建材是对于磷石膏的一种经济性极高的处理方式，不同于堆积或用于回填，而是直接将化工流程上的废弃物再一次转化成了产品。磷石膏建材产品防火耐湿、无毒害物质，若大量用于基础建设，既可以缓解磷矿企业治理磷石膏的难题，又可以产生经济效益。这种做法无论是对于企业还是政府都是双赢的局面。

3 贵州省磷矿固体废弃物利用中存在的问题

(1) 磷矿固体废弃物利用率极低。对于磷化工的主要固体废弃物-磷石膏，虽然有多种处理途径，但是处理量却并不理想，其中生产建材10%，再选回收2%，充填企业9%，自然堆积79%。即使部分规模大、技术新的磷矿企业，磷石膏平均利用率不足50%左右。每年仍有大量磷石膏送入堆场，等待填埋。堆砌的磷石膏要花费高昂的维护成本，每立方磷石膏一个月的维护成本为3元，大型矿山企业每年需要支付近10亿的费用来维护磷石膏渣场产出大大多余消耗，有生产能力却没有治理能力。大企业尚且如此，其他的

小型矿山企业，没有多样的处理途径，磷石膏问题会显得更为突出。如若再有监管不力，大量的磷石膏未经处理就随意堆积会对生态造成巨大破坏。

(2) 磷矿固体废弃物再生产品难以走向市场。磷石膏虽然可以制成建材，但是市场的接受程度并不高。据开磷磷石膏综合利用有限公司人员表示，磷石膏建材虽然经过各项检测均达标，但市场对于磷石膏建材依然有很大的偏见，使得磷石膏建材在传统建材行业没有一席之地。市场公认度不高，使得这些环保建材企业没有创造可观的经济收益。据某磷石膏建材公司透露，公司销售毛利为50%，但由于销售数量有限，大部分产品仅用于为自身企业建筑服务。银行贷款利息加上难以销售的建材折旧每年有将近4000万元的成本费用，公司基本无收益。部分企业只能通过合作，让产品去掉磷石膏的“帽子”，才能求得生存。磷石膏建材整体来说缺乏政府对于市场的指导和支持，打开市场是一个亟需解决的重大难题。

(3) 惩罚制度和奖励政策有待完善。贵州省缺乏一套对于磷矿固体废弃物完备的奖惩政策。对于磷矿产业链上各个环节产出的固体废弃物还没有量化的标准，使得企业规模扩张的速度远远超过了政府规划的速度。部分企业的污染、占地等问题依然严重，使得固体废弃物问题难以根治。也没有很好的激励政策来鼓励企业研发新技术，拓宽经营渠道。

4 贵州省磷矿固体废弃物治理的建议

(1) 严格处罚制度。对于乱排乱放的企业应当有严格的处罚制度，对于造成极大生态破坏的企业应当坚决取缔。对于磷及磷化工产业链上各个环节可能产生的固体废弃物都进行严格把关，以固体废弃物治理能力定企业的产能。对于固体废弃物处理能力与产能不匹配的企业应当责令其关停整改。

(2) 鼓励企业研发新技术。要解决固体废弃

物堆积问题，就要从根本上解决固体废弃物难以利用的问题。政府部门应当鼓励磷及磷化工企业积极研发新技术，从开采、选矿、磷化工各个阶段减少固体废弃物的排放量，加大对固体废弃物的回收利用。对于研发出固体废弃物处理新方法、好方法的企业，可是适当给予政策上的奖励制度，如更低廉的赋税或者用于科研的低息贷款。让企业把更多的经费投入到固体废弃物的利用，而不是堆积与维护上。

(3) 对固体废弃物堆放施行阶梯式收费。实施阶梯价格，是要让堆积量大的企业付出更高的成本，而堆积量小的企业可以适当降低成本。这样的收费方式可以大大迫使高排放量企业重视固体废弃物堆积问题，从侧面控制企业的固体废弃物排放量，对降低全省固体废弃物总体排放量会有可观的效果。

(4) 推广新型磷石膏建材。对于企业研发的优质磷石膏建材产品，在检测达标的情况下，政府部门应当主动助其推广，企业也应当积极打通销售渠道，必要时还可以通过免费向政府提供磷石膏建材投入基础建设的方式来积极争取市场的接纳。如将磷石膏制水泥用于路基建设，贵州省雨季易发生山体滑坡，山区路面的修复以及山体的加固均可使用优质的磷石膏水泥、砖等制品。政府在建设基础设施时，也应当优先考虑这些绿色环保建材，扶持绿色矿山企业的发展。。

(5) 改善企业经营结构。在建设生态文明示范省的新旗帜下，贵州省的各大矿业集团均面临着改革与转型。传统的运营模式势必被淘汰，我们的矿山企业需要更多的先进技术、先进理念和先进文化。为此，磷矿企业应当积极转型，从原来粗犷地发展变为更加合理、经济的发展。对于每年开采多少矿石，多少提炼成产品，产生多少固体废弃物，多少固体废弃物可以回收，多少需要处理，企业都应该作出精密的计划。政府部门更应当实时掌握各大矿山企业的运营计划，让每一笔账既符合经济发展，又符合生态文明。矿山

企业要从以前的单一生产，转变为多产品输出的经营模式。把矿石生产主线上的固体废弃物转化为其他生产流水线上的原材料，使我们的矿山企业发展为以矿石经营为主体，多种产品同时经营的综合型企业。这样的矿山企业才能真正变废为宝，将每个环节上的废弃物都利用起来，提高自然资源的利用率，更能使矿山企业拥有更大的风险承担能力。

(6) 加强磷矿企业与其他行业的合作。矿山企业转型需要大量的外力帮助，矿山企业应当积极谋求与建材行业、制造行业、科研机构等等方面的合作。只有主动与这些行业进行合作，才能使自身的业务趋于专业化、广泛化。磷矿石的应用不再是单一作为磷肥用于农业生产，更先进的提炼技术可以让磷产品用于医药、食品、电子等等高精密行业。这一切的转变需要技术和科技，我们的磷矿企业就应该积极与这些行业合作，让我们的磷化工产品高端化、多元化。磷矿企业更可以通过与其他环保企业的合作，通过为环保企业提供如用地、厂房等方面的优惠政策，换来环保企业为自己解决更多的固体废弃物问题，减轻企业自己治理的沉重包袱。用更多的优惠政策，让更多的回收利用型企业入驻贵州省，以此缓解贵州省磷矿大量的固体废弃物产出。

(7) 促进矿山旅游业发展。大量的尾矿和磷石膏废弃物堆积如山，等待着最后覆土填埋。其实也可以转换思路，利用现有的磷石膏建材以及大量的混合充填物建设花园式矿山。花园式矿山是矿山建设的理想模式，例如加拿大的布查特花园、英国的伊甸园等等都是由废矿山建设而成的世界著名矿山。花园建设本就需要大量的建材，而且磷石膏和尾矿充填物又可以将花园内的地形堆积成各种需要的形状。矿山企业完全可以利用已有的大量固体废弃物进行花园式矿山的建设。这样的建设可以为磷矿固体废弃物提供大量的去向，大大减少对于自然填埋造成的资源浪费。贵州省的气候与生态环境本就得天独厚，在建设生

态文明示范省的过程中，发展旅游业也是一个重要的方向。矿山企业应该未雨绸缪，在矿山资源枯竭之前加紧建设，有朝一日资源耗竭，还能靠旅游业支撑起周边城市的经济发展。

参考文献：

- [1] 刘虹利,张均,王永卿,等.磷矿固体废弃物资源化利用问题及建议[J].矿产综合利用,2017(1):6-11.
- [2] 王永卿,张均,王来峰.我国矿山固体废弃物资源化利用的重要问题及对策[J].中国矿业,2016(9):69-73+91.
- [3] 杨从明,任晓冬.生态文明视野下矿产资源开发模式探讨[J].资源与产业,2013(6):103-108.
- [4] 陈从喜.构建基于生态文明建设下的矿产资源管理新机制[J].矿产保护与利用,2012(6):1-5.
- [5] 谷树忠,胡咏君,周洪.生态文明建设的科学内涵与基本路径[J].资源科学,2013(1):2-13.
- [6] 汪民.以矿产资源可持续利用促进生态文明建设[J].中国科学院院刊,2013(2):226-231.
- [7] 孙铁刚,邓君萍.矿山固体废弃物处理与再利用[J].价值工程,2010(12):233.
- [8] 李福来,胡克,冯军,等.我国矿山固体废弃物现状与对策分析[J].国土资源科技管理,2005(3):66-70.

Present Situation and Suggestion of Management of Phosphate Rock Solid Waste

Wang Zhen, Zhang Jun, Chen Fang, Li Hui, Zhou Yazhou

(Resources College, China University of Geosciences(Wuhan), Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The article introduced the production status of phosphate rock solid waste in Guizhou and ecological damage, and the necessity and effective means to solve the problem of phosphate rock solid waste were discussed in the construction of ecological civilization in Guizhou. Through analyzing the current situation of phosphate rock solid waste resource utilization in Guizhou, three major problems are pointed: phosphate rock solid waste utilization rate is extremely low, phosphate rock solid waste recycled product to the market and punishment and reward policy remain to be perfect. According to the present problems, related suggestions are put forward from phosphate rock solid waste utilization way promotion, industrial transformation of mining enterprises, a reasonable guide of the market, phosphate rock solid waste emission regulation, resource-oriented utilization reward mechanism and so on, which provides reference for the construction of ecological civilization in Guizhou province, and to thoroughly solve the problem of phosphate rock solid waste.

Keywords: Phosphate ore; Solid waste; Resource utilization

碱法提取高铝粉煤灰中氧化铝的研究进展

王腾飞, 张金山, 李侠, 李彦鑫, 薛泽民

(内蒙古科技大学矿业研究院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 利用高铝粉煤灰提取氧化铝既可以缓解我国铝资源短缺问题, 又可以有效减少粉煤灰对环境的污染。文章综述了我国最为典型的几种高铝粉煤灰碱法提取氧化铝技术及研究进展, 分别对这几种工艺的制备流程和优缺点进行详细剖析, 发现碱熔法提取氧化铝工艺极具发展前景, 但由于技术难题的制约仍难以实现产业化发展, 最后对未来粉煤灰提取氧化铝新工艺的发展方向做出展望。

关键词: 高铝粉煤灰; 氧化铝; 碱溶法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.004

中图分类号: TD989; TQ133.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0016-06

随着我国电力工业发展对火电能源的长期依赖, 粉煤灰已成为了我国排放量最大的工业固废之一。粉煤灰是经电厂锅炉对煤粉燃烧后所产生的固体颗粒, 是一种有着潜在价值的人工火山灰^[1], 它的长期堆放不仅占用土地资源, 而且还会破坏土壤酸碱平衡, 污染水源, 对环境造成严重的污染。由于其本身具有火山灰特性且能够促进水泥制品的水硬胶凝活性和改善制品性能^[2], 因此被广泛的应用于水泥、砂浆、填充材料、混凝土以及绿色建材等领域^[3-5]。粉煤灰中富集着铝、铁、镁、钙等重要的金属资源, 而高铝粉煤灰中氧化铝的含量可高达 50%, 在品质上相当于中低品位的铝土矿^[6-9], 所以可以把高铝粉煤灰当做我国的一种非传统后备氧化铝资源。

中国是世界第一铝生产与消费大国, 目前氧化铝和电解铝的产量均超过世界的 50%, 但是我国铝土资源匮乏, 铝土矿总体品质较差^[10], 每年都需向国外大量进口铝土矿, 铝资源枯竭问题日益严峻。近几年随着国外对我国铝土资源出口的限制、国家对产铝企业规范化整顿以及铝业在生

活领域的不断扩大, 致使铝价一路飙升, 氧化铝市场出现供不应求的局面。与此同时, 位于我国内蒙古中西部以及山西北部地区富含着高铝煤炭共生矿产资源, 预计高铝粉煤灰中铝的蕴藏量高达 90 多亿 t, 可使我国铝资源保障年限延长 50 年至 60 年, 因此开发并改进高铝粉煤灰提取氧化铝技术既能降低我国对铝土矿进口的依赖度, 又能解决粉煤灰带来的环境污染问题, 从而丰富了我国粉煤灰高附加值利用的途径, 是保障我国氧化铝工业持续发展的重大课题。

1 高铝粉煤灰碱法提取氧化铝进展

高铝粉煤灰是一种氧化铝含量高于 38% 的粉煤灰, 其主要由莫来石、石英以及少数的磁铁矿等的结晶态矿物和无定型玻璃体、未燃尽的碳粒等非晶相矿物组成。而玻璃体的含量以及解聚能力对高粉煤灰的活性具有很大的影响, 因此如何破坏玻璃体结构使活性硅尽可能多的释放来增加铝的溶出率是粉煤灰提铝技术的关键点。由于粉煤灰在酸、碱介质中均能发生反应, 因此高铝粉

收稿日期: 2017-09-11; 改回日期: 2017-10-30

基金项目: 内蒙古自然科学基金(2017MS(LH)0521); 内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY17174); 内蒙古科技大学创新基金(2016XYPYL01)

作者简介: 王腾飞(1992-), 男, 硕士研究生, 从事矿产资源综合利用研究方向。

通讯作者: 张金山(1959-), 男, 教授, 从事固体废弃物综合利用研究方向

煤灰的提铝工艺大致分为碱法、酸法和酸碱联合法。酸法提铝工艺主要包括硫酸浸取法、氟铵助溶法和硫酸铝铵法。此种工艺最大的好处在于粉煤灰中的 SiO_2 不进入酸液里，高硅渣可做新型填充材料，但是这种工艺耗酸量大、设备投入高、铝的溶出率差且在加热浓盐酸或浓硫酸过程会有腐蚀性气体逸出，给环境和试验人员的健康造成威胁。神华集团郭昭华等^[11]在酸碱联合法的基础上研发了“一步酸溶法”提取氧化铝技术，且在2017年1月神华集团氧化铝中试装置第七次试验运行取得圆满成功^[12]，因此，这种酸法提铝工艺有望实现工业化应用。酸碱混合法制得的氧化铝纯度较高，且粉煤灰中铝和硅的提取率很高；但酸碱混合法的强酸、纯碱（或者苛性碱）消耗量过大，且氯化铝（或硫酸铝）溶液中 Fe、Ti 等杂质的净化比较困难。文章着重对我国高铝粉煤灰的碱法提铝工艺进行综述。

1.1 拜耳法提取氧化铝工艺

拜耳法是碱法工艺中最为经典的一种，通过苛性钠母液高压溶出循环处理→结晶种分→氢氧化铝煅烧等工序制来备氧化铝，但此法成渣量大，产生的赤泥会造成大量的铝、钠资源流失；且工艺要求原料中氧化铝含量大于 50%，铝硅质量比 (A/S) 大于 9^[13]，而我国高铝粉煤灰的 A/S 仅在 1 左右，因此在我国此法主要适用于高品位铝土矿的提铝工艺中，对于我国品位较差的铝土矿则采用拜耳烧联合法来提取氧化铝。

1.2 烧结法提取氧化铝工艺

(1) 石灰石烧结法

利用石灰石和氧化铝含量大于 30% 的高铝粉煤灰或高铝煤矸石在高温条件下烧结提取氧化铝的方法最早是由波兰科学院士 Crzymk 提出，该工艺产生的硅钙残渣还可用来生产水泥，石灰石烧结法是一种相对最为成熟的提铝技术。该工艺利用石灰或石灰石与高铝粉煤灰在 1300 ~ 1400℃ 的高温范围内烧结将粉煤灰中稳定相（如莫来石）内的铝和硅分别转变成可溶于碳酸钠溶液的铝酸

钙 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) 和不溶的硅酸二钙 ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)，而焙烧熟料中 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的晶型在 650℃ 时由介态向稳态转化，致使烧结熟料的体积膨胀而自粉化^[14]。将粉状熟料在碳酸钠溶液中浸出从而实现粉煤灰中铝、硅的分离，脱硅浸出液再经碳分、高温煅烧等工序便可制得氧化铝工业产品。

石灰石烧结法的工艺流程简单，对设备要求不高，但是对能源和一次性资源的消耗巨大，且氧化铝浸出率仅约 75% 左右^[15]，而产生的大量提铝残渣受水泥销售半径影响，再次堆放会对环境造成二次污染。内蒙古蒙西集团在石灰石烧结法的基础上进行改进，运用石灰石烧结新法（又称石灰石烧结-低温拜耳法）于 2006 年建设年产 40 万 t 粉煤灰提铝并联产水泥的项目并于 2014 年建成投入试生产。

(2) 碱石灰烧结法

碱石灰烧结法是利用高铝粉煤灰、石灰石（石灰）与碳酸钠按比例混合在 1200℃ 左右进行煅烧，生成不溶性的钙硅酸盐和可溶性的铝酸盐，烧结熟料再经稀碱浸出、两段脱硅、碳分、高温煅烧等工艺后制得氧化铝产品。唐云等人^[16]通过研究烧结剂种类和用量、烧结剂协同作用以及烧结温度等因素对粉煤灰焙烧熟料浸出氧化铝的影响，发现在较低煅烧温度时以氢氧化钠为烧结剂效果最佳，在 750℃ 时 Al_2O_3 的溶出率达 81.84%；以氢氧化钠和氧化钙协同作用与粉煤灰在 700℃ 低温煅烧下，氧化铝的溶出率为 76.2%，这种提铝方法大大的降低了石灰的用量和烧结过程中的能耗。为了提高烧结熟料中氧化铝的溶出率，赵建宇等人^[17]提出微波助溶的新工艺，该工艺利用微波辐射，将电磁能转变为分子热能来提高反应体系活性，从而促使硅铝键的断裂增加氧化铝的溶出率，试验结果表明焙烧熟料经过两次不同频率的微波辐射后高纯氧化铝的提取率高达 95% 以上，而且氧化铝溶出速率得到大幅提升并缩短了溶出反应进程，但是微波辐射技术造价高且难以普及，因此限制了其工业化生产。

碱石灰烧结法与石灰石烧结法相比，降低

了烧结时的活化温度，有效地减少了烧结过程中的能耗和石灰的配入量，但是该法制得的氧化铝品质不稳定且仍会产生大量的提铝残渣。提铝残渣主要是源自粉煤灰中的氧化硅，为了进一步减少成渣量，大唐国际与清华同方共合作研发了预脱硅 - 碱石灰烧结法的提取氧化铝工艺，并于 2012 年建成并投产世界首条粉煤灰年产 20 万 t 氧化铝多联产示范生产线。由于粉煤灰非晶态玻璃体中的二氧化硅的含量占硅总量的一半以上且在碱环境下氧化硅从玻璃相中的溶出速率大于氧化铝，因此用一定浓度的苛性钠来解聚玻璃相，使其内的非晶态二氧化硅尽可能多的以硅酸钠的形式溶出从而达到预脱硅的目的。预脱硅后的粉煤灰 A/S 最高可提升至约 2.0，将脱硅后的粉煤灰与石灰和纯碱按比例配制成生料再经碱石灰烧结法便可制得氧化铝产品。工艺流程见图 1^[16]。

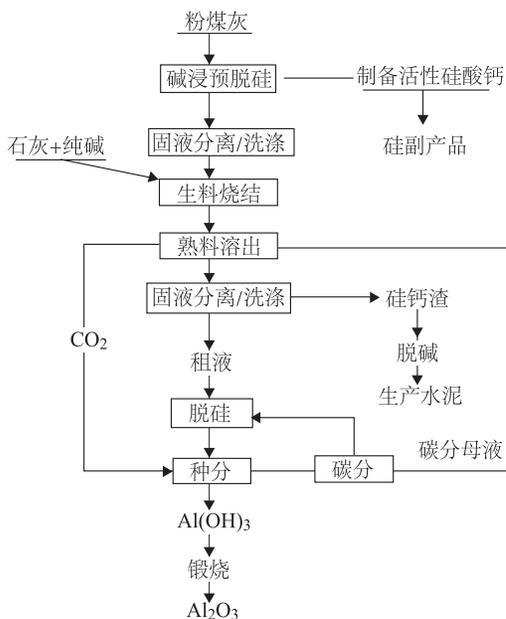
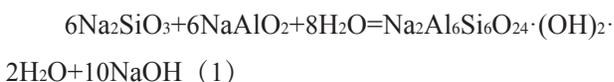


图 1 预脱硅 - 烧结法提取氧化铝工艺流程

Fig. 1 Pre-desilicization and alkali lime sintering process for alumina extraction

值得注意的是，在粉煤灰预脱硅过程中由玻璃相解聚释放出的硅铝物质以硅酸钠和铝酸钠的形式溶于溶液，随着反应时间的延长和温度的升高，溶液体系中发生如下反应：



当反应达到平衡后 $\text{Na}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24} \cdot (\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (羟基方钠石) 反会抑制玻璃相中硅的继续溶出，因此在预脱硅反应中硅的溶出率仅在 35%-40% 之间^[18-21]。在烧结熟料浸出过程中，熟料中的部分 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 会与溶液中的 NaAlO_2 、 Na_2CO_3 、 NaOH 再次反应生成钠硅渣和水化石榴石等物质，致使溶液中的氧化铝和氧化钠一并析出，造成铝、钠资源的流失且提铝残渣碱性偏高难以被利用^[22]。预脱硅 - 碱石灰烧结法通过预脱硅处理提高了粉煤灰的铝硅比从而在烧结过程降低了能耗和物耗以及最终的成渣量。1 t 的粉煤灰约产生 4 t 硅钙渣，与碱石灰烧结法相比渣量减少约 40%，但硅钙渣的产量仍然巨大且呈高碱性，如果废渣处理不当就会给企业 and 环境带来严重负担。

杨静等^[23]研发了预脱硅 - 低钙烧结法，该工艺通过碱溶预脱硅处理粉煤灰 → 脱硅滤饼采用低钙烧结 → 水溶粗液 → 两段脱硅 → 碳分煅烧等工序制得了冶金级别氧化铝，氧化铝的提出率高达 90%，预脱硅浸出液中的硅酸钠可用来联产针状硅灰石、白炭黑和多孔氧化硅等多种工业副产品^[24-25]，而 1t 粉煤灰仅产约 0.72 t 硅钙渣，因此低钙烧结法提取氧化铝工艺具有广阔的应用前景。

1.3 碱溶法提取氧化铝工艺

由于拜耳法提取氧化铝工艺对提铝原料的 A/S 要求过于严苛，为了提取我国低品位的铝土矿和低 A/S 铝硅酸盐渣体内潜在的氧化铝资源，国内外的大量研究者对拜耳法进行改进并开发了碱溶法提取氧化铝工艺，碱溶法提取氧化铝工艺在我国的研究取得了较大进展，其中水热法和亚熔盐法最为常见。

具有低铝硅比的铝硅酸盐矿物在碱溶浸出硅的过程中（如粉煤灰预脱硅过程），溶液中存在着 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 平衡相区体系，该体系内的稳定矿相为羟基方钠石（或钙霞石），当向体系中引入氧化钙时溶液中的平衡体系就会发生移动，最终稳定矿相转化成水化钙石榴石（ $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ ）。

$x(\text{O}_4\text{H}_4)_x$ 。这种以溶液中大量存在的 Fe 来替换水化钙石榴石中的 Al 为主要的提铝手段，为了增加 Al_2O_3 的溶出率而提高体系的碱浓度、苛性比 (Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比) 和溶出温度等因素的方法称作水热法^[26]。Zhong 等^[27]认为采用水热法提取氧化铝时，需要提铝原料中 Fe 的含量达到 20% 以上才能满足最佳提铝效果，否则需要外加铁源，因此高铝粉煤灰和贫铁铝土矿均不适合此法提铝。在水热法的基础上进一步提高碱液的浓度，当液相苛性比大于 12 时引入氢氧化钙，溶液 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ 体系会成为新的平衡相区，矿物材料中的硅经过反应生成不溶的硅酸钠钙 (NaCaHSiO_4) 并成为该体系最终的稳定矿相^[28]，而矿物材料中的铝则会以铝酸钠的形式溶于溶液，以这种实现铝、硅的分离的提铝方法称为亚熔盐法或高压水化学法。提铝残渣 NaCaHSiO_4 在高碱环境中能够稳定存在，但在稀碱环境下会分解为水化硅酸钙 (CSH) 和 NaOH ^[29]，这一分解过程称为脱碱 (钠的回收)，脱碱残渣又可用在水泥和硅酸钙制品的生产中，因此亚熔盐法具有提取铝、回收钠的双重功效，可被广泛的应用于我国低品位铝土矿以及低铝硅比的铝硅酸盐渣体的氧化铝提取中。

亚钟莉^[30]以钠系亚熔盐为介质，在溶出温度为 210°C 、反应时间 4 h 的条件下提取拜耳法赤泥中的氧化铝，最终提取率高达 88% 且残渣中 A/S 仅为 0.16。苏双青^[31]利用两步碱溶法提取高铝粉煤灰中的氧化铝，氧化铝的溶出率为 88.5% 且产品品质符合国家一级标准，但是两步碱溶工艺的溶出液苛性比过高而无法直接使用碳分法制备氢氧化铝，必须要经降苛处理后才能进行后的续流程，因此该工艺由于流程过于复杂且降苛过程增加了成渣量而限制了其工业化应用。针对氧化铝提取液苛性比过高的问题，中国科学院过程工程研究所对氧化铝碱溶法提取工艺进行大量研究并提出两步碱水热法提铝工艺^[28, 32-34]，流程见图 2。

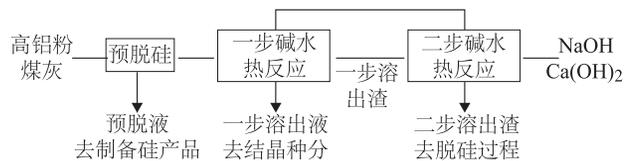


图 2 两步碱溶法提取氧化铝工艺^[32]

Fig. 2 Two-step alkaline dissolution process for alumina extraction

先通过稀碱对粉煤灰进行预脱硅处理使其 A/S 升到 1.82，再用第二步的碱水热反应液在 220°C ，反应时间 1 h 的条件下与预脱硅残渣发生第一步碱水热反应，最后利用第一步溶出渣配以一定比例的 NaOH 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在溶出温度为 260°C 、液固比 1、反应时间 0.75 h 的条件下发生第二步碱水热法，将两步碱溶水热法耦合，得到 Al_2O_3 的最终总溶出率高达 95%，溶出液的苛性比至由原来的 11.5 降低至 7.2，实现了氧化铝的高效率提取。但该工艺仍需要进一步对耐腐蚀性设备的研发和全流程稳定运行时的物流平衡和水平衡等问题进行研究，因此两步碱水热法提铝工艺经完善和推广后将在氧化铝工业中具有极好的发展前景。

高铝粉煤灰的碱法提取氧化铝技术在我国的发展已经较为成熟，其中的碱溶法具有反应条件温和，能耗和一次性资源耗损低、氧化铝提取率高等优势，但同时存在着碱液在高温高压下对设备腐蚀性强、工艺流程不稳定和提铝碱液苛性比高等缺点，正是由于这些难题难以解决而限制了其大规模的产业化发展。

1.4 其他碱法提取工艺

(1) C-JSTK 技术

该技术的流程为：将粉煤灰与碳酸钠按比例配制成生料在 1300°C 的温度下烧结发生碱熔转化反应，后用冷水萃取烧结熟料制成粒径为 1~5 mm 的颗粒状粉体，再将萃取粉体经湿磨、制浆、过滤制成滤饼，在 50% 的烧碱溶液中往返进行三次的溶解、过滤、烘干操作，最后将所有的滤液混合稀释水解并通入碱融过程产生的 CO_2 ，经对提取液碳分处理后氧化铝和氧化硅的提取率分别高达 95% 和 90% 以上^[35]。该提铝技术在提取 Al_2O_3

过程中实现了清洁生产且联产 SO_2 、 CaCO_3 和 Na_2CO_3 等多种工业副产品,但是由于生产流程过于冗长繁杂而不适合产业化发展。

(2) 石灰石低温蒸压烧结法

赵鹏等^[36]先将粉煤灰与石灰按配比在反应釜中发生水热反应生成水合硅铝酸钙,再将反应渣体高温煅烧分解为硅酸二钙和七铝酸十二钙,最后将煅烧熟料在碳酸钠溶液中经过浸出、碳分、过滤等程序制得氧化铝产品。由于该工艺在整个生产过程中对能源的损耗和物料的消耗较大且氧化铝提取率不高而未能实现工业化生产。

2 结 论

(1) 利用高铝粉煤灰提取氧化铝技术是解决我国铝土资源紧缺、缓解铝业市场压力的有效途径,针对不同品质的高铝粉煤灰,可以采用多种碱法工艺相结合的方式来提高氧化铝的回收率。

(2) 以攻克碱溶法提铝工艺中存在的难题为基础,加大科研力度研发一套设备投入小、氧化铝回收率高、粉煤灰适用范围广、工艺稳定性高、流程可控性强且废渣、废液环保易处理的新工艺是今后氧化铝提取技术发展的总方向。

(3) 国家应鼓励并扶持各大企业积极与广大科研院所合作共同研发低损耗低排放和高回收多联产的清洁生产工艺,并统筹兼顾煤碳企业、电力行业与产铝、建筑业的联动生产,从而形成一个资源和能源高效清洁、可循环利用的产业链。

参考文献:

- [1] Lindon K. A. Sear. Properties and Use of Fly Ash - A Valuable Industrial By - Product, United Kingdom Quality Ash Association, 2001: 64- 65
- [2] 孙超. 矿渣 - 粉煤灰混合胶凝体系研究 [D]. 大庆: 大庆石油学院, 2006.
- [3] 要秉文, 梅世刚, 高振国, 等. 利用粉煤灰研制高贝利特硫铝酸盐水泥 [J]. 水泥工程, 2006(1): 13-14.
- [4] 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景 [J]. 地学前缘, 2002, 9(3): 394-407.
- [5] Canpolat F, Yilmaz K, Kose M M, et al. Use of zeolite, coal bottom ash and fly ash as replacement materials in cement production [J]. Cement and Concrete Research, 2004, 34(5): 731-735.
- [6] 洪景南, 张战军, 豆卫博, 等. 冷却速度对粉煤灰生产氧化铝熟料溶出性能的影响 [J]. 轻金属, 2013(1): 31- 35
- [7] 张战军. 从高铝粉煤灰中提取氧化铝等有用资源的研究 [D]. 西安: 西北大学, 2007.
- [8] Dai S, Zhao L, Peng S, Chou C, Wang X, Zhang Y, Li D, Sun Y. Abundances and distribution of minerals and elements in high - alumina coal fly ash from the Jungar Power Plant, Inner Mongolia, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 81(4): 320 -332.
- [9] Xu D, Li H, Bao W, Wang C. A new process of extracting alumina from high - alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution [J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 336 - 344.
- [10] 李春风, 柳振江, 王建平, 等. 我国铝矿资源现状分析及可持续发展建议 [J]. 中国矿业, 2014, 23(8): 5-10.
- [11] 郭昭华. 粉煤灰“一步酸溶法”提取氧化铝工艺技术及工业化发展研究 [J]. 煤炭工程, 2015, 47(7): 5-8.
- [12] 李世春, 王永旺, 陈东, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术及其工业化进展 [J]. 化工管理, 2017(16): 18-20.
- [13] 毕诗文, 于海燕, 杨毅宏, 等. 拜耳法生产氧化铝 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007, 12-15.
- [14] 蒋训雄. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术现状与发展趋势 [J]. 有色金属工程, 2017, 7(1): 30-35.
- [15] 赵喆, 孙培梅, 薛冰, 等. 石灰石烧结法从粉煤灰提取氧化铝的研究 [J]. 金属材料与冶金工程, 2008, 36(2): 16-18.
- [16] 唐云, 陈福林, 刘安荣, 等. 燃煤电厂粉煤灰提取氧化铝研究 [J]. 煤炭学报, 2009, 34(1): 105-110.
- [17] 赵剑宇, 田凯. 微波助溶法从粉煤灰中提取氧化铝新工艺研究 [J]. 无机盐工业, 2005, 37(2): 47-49.
- [18] 薄春丽, 郑诗礼, 马淑花, 等. 高铝粉煤灰铝硅化合物在稀碱溶液中的浸出行为 [J]. 过程工程学报, 2012, 12(4): 613-617.
- [19] 贺实月, 李会泉, 李少鹏, 等. 煤粉炉高铝粉煤灰碱溶脱硅反应动力学 [J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1888-1894.
- [20] 董菲, 许文强. 采用粉煤灰为原料生产氧化铝脱硅工艺及装备 [J]. 有色矿冶, 2013, 29(3): 29-31
- [21] 公彦兵, 孙俊民, 张生, 等. 高铝粉煤灰预脱硅同步降低碱含量 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2014(5): 21-25
- [22] 李小斌, 徐华军, 刘桂华, 等. 氧化铝熟料溶出过程中 SiO_2 的行为 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 431-434.
- [23] 杨静, 蒋周青, 马鸿文, 等. 中国铝资源与高铝粉煤灰提取氧化铝研究进展 [J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 313-323.

- [24] 昊青新材(北京)技术有限公司. 利用脱硅碱液合成针状硅灰石粉体工艺 [P]. 中国, 201010254879.4, 2010-12-15.
- [25] 李贺香, 马鸿文, 王芳, 等. 利用粉煤灰制备多孔氧化硅的试验 [J]. 现代地质, 2006, 20(3): 399-404.
- [26] 张然, 马淑花, 崔龙鹏, 等. 碱法回收铝硅酸盐废渣中氧化铝的研究进展 [J]. 过程工程学报, 2014, 14(3): 516-523.
- [27] Zhang R, Zheng S, Ma S, et al. Recovery of alumina and Alkali in Bayer Red Mud by the Formation of Andradite-grossular Hydrogarnet in Hydrothermal Process [J]. J. Hazard. Mater, 2011, 189(3): 827-835.
- [28] 回俊博. 高铝粉煤灰水热法提取氧化铝工艺的基础研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2016.
- [29] Zhang R, Ma S, Yang Q, et al. Research on NaCaHSiO₄ Decomposition in Sodium Hydroxide Solution [J]. Hydrometallurgy, 2011, 108(3): 205-213.
- [30] 钟莉, 张亦飞. 亚熔盐法回收赤泥 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): S70-S73.
- [31] 苏双青, 马鸿文, 邹丹, 等. 高铝粉煤灰碱溶法制备氢氧化铝的研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(6): 981-986.
- [32] Li H, Hui J, Wang C, Bao W, Sun Z. Removal of sodium (Na₂O) from alumina extracted coal fly ash by a mild hydrothermal process [J]. Hydrometallurgy, 2015, 153: 1-5.
- [33] 李会泉, 孙振华, 包炜军, 等. 一种利用高铝粉煤灰制备氢氧化铝的方法 [P]. 中国 CN103663516A, 2014-03-26.
- [34] 李会泉, 徐德华, 王晨焯, 等. 高铝粉煤灰两步碱水热法浸出氧化铝工艺研究 [J]. 轻金属, 2016(12): 5-10.
- [35] 刘成长. 粉煤灰提取氧化铝和二氧化硅的新工艺 [J]. 粉煤灰综合利用, 2008(4): 32-35.
- [36] 赵鹏, 姚彩珍. 蒸压反应 - 低温煅烧提取粉煤灰中氧化铝的反应机理 [J]. 煤炭工程, 2009(5): 82-84.

Research progress of Eextracting Alumina in Alkali Method from High- alumina Coal Fly Ash

Wang Tengfei, Zhang Jinshan, Li Xia, Li Yanxin, Xue Zemin

(Mining Engineering Institute of Inner Mongolia Science and Technology University, Baotou, Inner Mongolia, China)

Abstract: Extracting alumina from high- alumina coal fly ash not only relieves the resources shortage of alumina in China, but also effectively solves the environment pollution of fly ash. The paper summarizes several typical ways and research progress of alumina extraction from high-alumina coal fly ash in alkali method, and evaluates the merits and defects of these process flows in detail, which finds that process of alkali fusion method is very promising, however, it is still difficult to achieve Industrialization due to the technical bottlenecks. In the end, the future development trend of new process of extracting alumina from fly ash was put forward.

Keywords: High- alumina coal fly ash; Alumina; Alkali fusion method

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

高炉渣的化学成分对其微观结构影响的研究现状

严照照, 张淑会, 董晓旭, 吕庆, 刘小杰, 郟亚娜

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009)

摘要: 高炉渣的化学成分对其微观结构具有重要影响, 改变高炉渣的化学成分, 高炉渣的微观结构也发生改变。本文综述了碱度、 MgO/Al_2O_3 比值及 MgO 、 Al_2O_3 化学成分对高炉渣微观结构的影响, 高炉渣主要为硅氧四面体相互连接成的网络结构, Ca^{2+} 和 Na^+ 等离子进入到炉渣网络结构中破坏了硅酸盐网络结构, 促使硅酸盐中简单结构单元增多; Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 B^{3+} 等离子在不同环境中对高炉渣微观结构起到不同作用, 既可以使炉渣网络结构复杂化, 也可以使炉渣网络结构转变为较小的结构单元。并指出了关于化学成分对中钛渣微观结构影响是中钛渣的研究重点。

关键词: 高炉渣; 微观结构; 硅酸盐; 中钛渣

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.005

中图分类号: TD988;TF524

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0022-06

钢铁工业在我国工业中占有重要地位, 特别是近几年来, 我国钢铁工业迅猛发展, 设备大型化、智能化炼钢厂, 成为世界上粗钢产量最大的国家。在迅速发展的同时, 钢铁工业产生的二次固体废弃物资源越来越多, 特别是高炉渣和转炉渣。与国外相比, 我国炉渣的利用率比较低^[1]。高炉渣主要成分为 $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$ (普通高炉渣) 和 $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-TiO_2$ (含钛高炉渣), 转炉渣主要成分为 $CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3-FeO$ 。国内普通高炉渣主要用水泥掺和料, 以及水泥、矿渣棉、陶瓷、玻璃制造中^[2-3], 而含钛高炉渣和转炉渣因其细磨处理困难等原因目前难以实现大规模利用^[4]。炉渣属于多组元硅酸盐混合物, 其微观结构决定了炉渣的活性、可磨性等物理化学性质。研究炉渣的微观结构, 不仅可以了解其在熔融状态下的性能, 实现冶炼操作, 亦可以对其进行高温改质等处理手段来改善炉渣的微观结构, 从而对其宏观性质加以调控, 便于实现炉渣资源的高附加值资源化利用。

1 高炉渣微观结构的主要研究方法 及高炉渣的结构组成

研究高炉渣微观结构是了解其冶金性能的重要部分, 也是改善高炉渣冶金性能的主要手段。目前, 研究高炉渣微观结构的方法主要有拉曼光谱 (Raman) 分析、红外光谱分析 (FTIR)、核磁共振分析 (NMR) 等测试分析技术, 同时与炉渣样品的扫描电镜分析 (SED 和 EDS) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 等技术相结合还可以得到炉渣的矿物组成和微观形貌, 从而对炉渣微观结构更好的认识。

高炉渣属于硅酸盐体系, 在硅酸盐熔体中, 模式理论^[5]认为硅酸盐体系主要以硅氧四面体 $[SiO_4]$ 通过聚合作用相互连接成网络结构。硅酸盐网络结构中的氧根据其在网络结构中不同的位置可以分成三种, 分别为桥氧、非桥氧和自由氧^[6-7], 其中桥氧对硅酸盐网络结构的连接起到了决定性作

收稿日期: 2017-07-18; 改回日期: 2017-08-14

基金项目: 河北省钢铁联合基金资助项目 (E2015209073); 华北理工大学杰出青年基金资助项目 (JP201508)

作者简介: 严照照 (1991-), 男, 硕士生, 从事炼铁理论与工艺研究。

通讯作者: 张淑会 (1976-), 女, 博士, 教授, 从事炼铁及资源综合利用的研究。

用, 桥氧将网络结构中的四面体结构单元相互连接起来^[8], 根据结构单元连接中桥氧数不同, 可将结构单元划分为单体 $\text{SiO}_4^{4-}(\text{Q}_0)$ 、二聚体 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}(\text{Q}_1)$ 、链状 $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}(\text{Q}_2)$ 、层状 $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}(\text{Q}_3)$ 和网络状 $\text{SiO}_2(\text{Q}_4)$ ^[9]。同时可用每个单位非桥氧数表示硅酸盐网络结构的聚合度, 用 NBO/T 表示^[6-10]。通过高炉渣的化学成分变化, 高炉渣的网络结构也会发生改变。

2 高炉渣的化学成分对其微观结构的影响

2.1 碱度对高炉渣微观结构的影响

适宜的碱度对高炉冶炼过程起到了至关重要的作用。碱度过高, 导致渣中的高熔点化合物增多, 高炉渣的流动性变差, 渣铁不易分离; 碱度过低, 使高炉渣脱硫能力降低, 同时高炉渣易于侵蚀炉衬。因此有必要研究碱度对高炉渣结构的影响以确定适当的碱度。郝金龙^[11]用红外光谱研究了碱度对高炉渣微观结构的影响, 研究发现随着渣的碱度增大, 炉渣中桥氧的总数量减少, Si-O 中 Q_0 、 Q_1 含量增多, Q_2 、 Q_3 含量减少, 但是在炉渣中占据主导地位的还是 Si-O-Si 与 Al-O-Si 结构, 表明渣中 CaO 含量增加, 使炉渣中自由氧离子增多, 自由氧离子与炉渣中的桥氧相互作用, 使硅酸盐网络结构逐渐解聚。

Lingtao Bian^[6]在高温状态下应用高温黏度计研究了碱度对高炉渣黏度的影响, 发现高炉渣黏度随着碱度的提高而降低, 主要由于网络结构发生了改变, 高炉渣网络结构中的 $\text{Si}_2\text{O}_6^{4-}$ 解聚转变为 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, 即渣中的 Q_2 减少, Q_1 增多, 导致网络结构聚合度降低。诸建阳^[12]采用红外光谱研究不同碱度对含铬高钛高炉渣结构的影响。研究发现碱度在 0.9 ~ 1.1 时, Q_n 值变化不明显, 当碱度增加到 1.2 和 1.3 时, Q_3 深度略变浅, 随着炉渣碱度增大, 渣中的 O^{2-} 浓度增大, O^{2-} 破坏了复杂硅酸根离子团, 炉渣结构由复杂变得简单。储满生^[13]采用熔体物性综合测定仪来研究不同碱度对钒钛

磁铁矿高炉渣黏度的影响。研究发现, 随着碱度提高, 炉渣中的碱性氧化物向高温熔体中提供了大量的自由 O^{2-} , 使高炉渣中的复合阴离子 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ 逐渐解聚成简单结构单元, 使炉渣黏度降低。

2.2 MgO 对高炉渣微观结构的影响

随着炉渣中的 Al_2O_3 、 TiO_2 等含量增加, 炉料结构发生改变, 高炉渣冶金性能也发生改变, 特别是炉渣流动性。目前在高炉冶炼过程中, 高炉渣中含有一定量的 MgO 可以改善其流动性, 不同 MgO 含量炉渣的微观结构差异很大, 对冶金性能的影响亦不相同。企业通过各种方式往高炉中加含镁添加剂, 同时也有学者对其机理进行了深入研究。李洪玮^[14]用拉曼光谱分析了硅酸盐熔体的微观结构变化。在改变炉渣中 MgO 和 CaO 的含量时发现, 在硅酸盐渣中 Ca^{2+} 的结合能力和稳定性与 Mg^{2+} 并不相同, Ca^{2+} 只能存在于 2 个四面体之间电荷补偿, 而 Mg^{2+} 既可以在一个四面体上进行电荷补偿, 也可以在 2 个四面体之间进行电荷补偿, 对体系的聚合度产生了影响, 导致 Q_n 发生改变。刘超^[15]采用 Factsage 热力学软件研究了 MgO 对四元炉渣黏度影响。研究发现, 在高温状态下增加渣中 MgO 含量, 可使渣中的 O^{2-} 增多, O^{2-} 进入到渣中破坏了硅酸盐网络结构, 降低了离子团的聚合度, 使炉渣黏度降低, 改善了炉渣的流动性。彭波^[16]研究了 MgO 含量对含钛炉渣黏度与熔化性温度的影响。研究发现, 随着 MgO 含量的增加, 炉渣中 O^{2-} 离子浓度增多, 降低了炉渣中阴离子团的聚合度, 同时减少了 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 生成, 因此炉渣黏度和熔化性温度都降低。孙长余^[17]研究了 MgO 含量对高铝高炉渣脱硫能力的影响, 研究发现, 随着炉渣中 MgO 含量的增加, 增加了高炉渣中 O^{2-} 离子, 使渣中的复杂网络离子团解体为结构简单的离子, 如 $\text{Al}_x\text{O}_y^{z-}$ 和 $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$, 改善了炉渣脱硫动力学。

2.3 Al_2O_3 对高炉渣微观结构的影响

随着钢铁冶金行业冶炼技术的进步, 多数企业的原燃料条件亦发生了较大的变化。为了降低

生产成本,在经济配矿的原则下,高炉开始使用高 Al_2O_3 等复杂铁矿石作为入炉原料。在上述冶炼条件下,炉渣中 Al_2O_3 含量较高,使炉渣的黏度增大,流动性变差,炉渣的冶金性能亦变差。为了对高 Al_2O_3 炉渣冶金性能进行更好的调控,冶金工作者对其微观结构进行了深入研究。许仁泽^[18]采用旋转柱体法研究了 Al_2O_3 含量对五元高炉渣黏度的影响。研究发现,随着渣中 Al_2O_3 含量增加,炉渣黏度也增大,即在渣中 Al_2O_3 是两性氧化物,在该试验范围内 Al_2O_3 呈现酸性,为网络形成子,在炉渣中以 $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 形式存在,使炉渣的聚合度增加,网络结构更加复杂,因此炉渣黏度也随之增大。张杰^[19]采用拉曼光谱研究 Al_2O_3 对高铝高炉渣结构的影响。研究发现,渣中Si-O和Al-O聚合结构单元数量随着渣中 Al_2O_3 含量的变化而变化,随着渣中 Al_2O_3 含量的增加, $\text{Si}((\text{Q}_2+\text{Q}_3)/(\text{Q}_0+\text{Q}_1))$ 聚合单元的百分含量比值先增加后降低,其临界值为 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=24\%$, $\text{Al}(\text{Q}_2/(\text{Q}_0+\text{Q}_1))$ 聚合单元的百分含量比值逐渐增加。龙防^[20]研究了不同 Al_2O_3 含量对高炉渣脱硫能力的影响,研究发现,高炉渣的脱硫能力随着 Al_2O_3 含量增加而降低,在保持碱度不变时, Al^{3+} 和 O^{2-} 相结合生成了铝氧以及硅铝氧复合阴离子团,使渣中的 O^{2-} 含量降低,当 Al_2O_3 含量过多时,炉渣中将生成高熔点尖晶石等矿物。邹祥宇^[21]等人研究了不同 Al_2O_3 含量对炉渣冶金性能的影响。研究发现,高炉渣中复杂离子团数量随着 Al_2O_3 含量的增加而增加,即 Al_2O_3 与 O^{2-} 相结合生成 $(\text{AlO}_4)^{5-}$,炉渣网络结构更加复杂,使炉渣中的尖晶石、铝酸一钙等高熔点化合物含量增加。

2.4 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对高炉渣微观结构的影响

高炉渣中 Al_2O_3 的存在往往导致炉渣网络结构更加复杂,而 MgO 可以破坏炉渣的桥氧,使炉渣结构更加简单。研究者认为适宜的 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值更能反映二者对炉渣微观结构的影响。前人对此也做了很多研究。龙明华等^[22]采用红外光谱与黏度测试试验研究不同 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对炉渣

结构的影响,研究发现,随着 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值增大,炉渣的熔化性温度降低,并且呈线性关系,炉渣的黏度减小,黏度减小的趋势随着测试温度的降低变化更加突出。主要是由于 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值增大,渣中的自由氧离子增多,自由氧离子破坏了硅酸盐中的桥氧,使硅酸盐复杂的网状结构解聚,炉渣黏度减小。郝金龙^[11]采用红外光谱、分子动力学和Wayman-Frankel公式研究了 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对炉渣结构的影响,研究发现,随着 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的增大,炉渣中桥氧数量减少, Q_1 增多, Q_0 、 Q_4 基本保持不变,即渣中自由氧离子与渣中的桥氧(O_0)相互作用,使得复杂的Al-O和Si-O结构逐渐解聚,使炉渣复杂的结构解聚成简单的结构单元。

李湘凡^[23]采用旋转黏度计研究不同的 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对高炉渣流动性的影响,研究发现,在渣中 MgO 为碱性氧化物,随着 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值的逐渐增大,渣中的 O^{2-} 浓度增多,破坏了硅酸盐网络结构,使炉渣结构分解为更小结构单元,因此炉渣流动性得到改善。袁骧^[24]采用双层坩埚研究不同镁铝比对炉渣脱硫能力的影响,在渣中 Al_2O_3 属于弱酸性氧化物,在炉渣中作为网络形成子,参与到网络结构中易于与渣中 TiO_2 、 MgO 、 SiO_2 等物质生成高熔点复杂化合物,导致炉渣脱硫能力下降;同时 MgO 在渣中为网络修饰子,随着渣中镁铝比的提高,渣中 O^{2-} 含量增加,破坏了炉渣网络结构,改善了炉渣流动性,有利于脱硫反应。根据相图可知,渣相由高熔点尖晶石和方镁石向低熔点黄长石区域偏移,提高了炉渣流动性。张旭升^[25]通过改变 $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 五元渣中的 MgO 和 TiO_2 含量研究不同 MgO 和 TiO_2 含量对高炉渣脱硫能力的影响。结果表明,当渣中的 MgO 比较低时随着渣中 MgO 含量的增加,渣中的 O^{2-} 浓度增加,使硅酸盐网络结构分解为结构更小的单元,炉渣黏度降低,脱硫能力增强,当炉渣中的 MgO 含量较高时,渣中容易生成高熔点物质,炉渣黏度增大。增加渣中的 TiO_2 含量,

导致炉渣流动性变差，即 TiO_2 与渣中其他组分生成了高熔点物质，炉渣流动性变差，炉渣脱硫能力降低。

2.5 TiO_2 对高炉渣微观结构的影响

我国钛资源丰富，主要分布在攀枝花、承德等地区^[26]。近年来，面对高炉炉料紧张，高炉炉料结构也发生了改变，加入高炉中炉料中的 TiO_2 含量逐渐增加，导致高炉渣中的 TiO_2 含量呈现上升的趋势^[27]。钒钛磁铁矿经高炉冶炼后，大多数钛以 TiO_2 的形式进入高炉渣中，对炉渣的物理化学性能产生重要影响。赵满祥^[28]等采用傅里叶变换红外光谱仪分析炉渣结构来研究 TiO_2 对高炉渣黏度的影响，研究发现，当渣中 TiO_2 含量增加到一定程度，1773K 时炉渣的黏度随着渣中 TiO_2 的增加而逐渐减小，主要是由于炉渣中的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体离子结构逐渐解聚成更小的结构单元，O 与渣中 Si、Al 间的距离逐渐增大，吸引力减弱，表明 TiO_2 可提供促使解聚的氧离子。王龙^[29]采用红外光谱和拉曼光谱测定了含有不同 TiO_2 含量的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元炉渣，发现 TiO_2 含量在 0%~10% 范围内，炉渣中 Q_1 和 Q_0 的含量随着 TiO_2 含量的增加而增加， Q_2 和 Q_3 的含量逐渐减少，即 Ti 可以使炉渣的结构解聚，Ti 是网络修饰子主要是以六配位的形式存在；当炉渣中 TiO_2 含量从 10% 增加到 15% 时，四种四面体所占比例几乎不再发生变化。董相娟^[30]采用旋转柱体法研究 TiO_2 对 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 四元低碱度高钛渣黏度的影响。研究发现，炉渣黏度随着渣中 TiO_2 含量增加而降低，即渣中 Si^{4+} 离子半径比 Ti^{4+} 离子半径小， Si^{4+} 离子的静电势比 Ti^{4+} 离子的静电势大，Ti-O 键强度比 Si-O 键弱，随着炉渣中 Ti^{4+} 增多，阳离子对部分氧离子的束缚力减弱，部分氧离子具有分离的趋势， Ti^{4+} 不会形成结构特别复杂阴离子团，使炉渣结构更加简单。沈龙龙^[31]探究了 TiO_2 对高炉渣流动性的影响。研究发现，当炉渣中 TiO_2 含量维持在 2% 左右时，炉渣流动性得到了改善，随着 TiO_2 含量的继续增加，炉渣的熔化性温度先增

加后降低。渣系微观结构研究表明，在高炉渣中 TiO_2 为酸性氧化物，主要以 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 的形式存在， TiO_2 对高炉渣微观结构的影响分为两方面：一方面 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 进入高炉渣中破坏炉渣网络结构，导致炉渣黏度降低，改善了炉渣流动性；另一方面在炉渣中 TiO_2 与 O^{2-} 相结合，使 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 O^{2-} 减少，炉渣聚合度增加，黏度增大。当炉渣黏度比较低时，随着渣中 TiO_2 含量的增加，炉渣黏度逐渐增加，当黏度升高到一定值时，黏度随着 TiO_2 含量的增加而降低，继续增加炉渣中 TiO_2 含量时容易生成熔点高的物质（如钙钛矿、TiC、TiN 等），导致炉渣流动性变差。

2.6 B_2O_3 对高炉渣微观结构的影响

我国硼资源丰富，大多为伴生、品位低等特点^[32]，含硼矿物加入到高炉中将对高炉冶炼过程产生重要影响，前人也研究了 B 对高炉渣微观结构的影响。高艳宏^[33]研究 B_2O_3 对高炉渣黏度的影响。研究发现：高炉渣黏度随着 B_2O_3 含量的增加而降低， B^+ 和 O^{2-} 之间的键较强，使 B^+ 夺取了硅酸盐网络结构中 O^{2-} 形成硼离子团，使硅酸盐网络结构分解为结构单元更小的单元，简化了聚合阴离子团结构。REN Shan^[34]等研究 B_2O_3 对高钛渣流动性的影响。结果发现，随着渣中 B_2O_3 含量的增加，高钛渣黏度逐渐降低， B_2O_3 可与炉渣中物质结合为低熔点化合物，同时炉渣在高温状态下 B 以 $[\text{BO}_4]^{5-}$ 转变为 $[\text{BO}_3]^{3-}$ ，所以炉渣黏度降低。祁成林^[35]采用扭矩法测量含硼高铝高炉渣黏度变化来研究硼对高炉渣微观结构的影响。研究发现，硼可降低高铝渣的熔化性温度，即 B 可以使高炉渣中的 Si-O 键断裂，同时 B、Al 可将硅酸盐网络结构中的 Si 原子替换，使硅酸盐网络结构骨架局部不对称。

3 结 论

本文讨论了碱度及 MgO 和 Al_2O_3 等化学成分对高炉渣微观结构的影响，结果表明，高炉渣属于硅酸盐体系，其主要结构单元是硅氧四面体，

Ca^{2+} 和 Na^+ 等属于网络修饰子, 网络修饰子进入到炉渣中破坏了硅酸盐网络结构, 使离子团变小; 而 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 B^{3+} 等离子在不同的炉渣中充当不同的角色, 既可以充当网络形成子, 使炉渣的网络结构更加复杂, 也可以充当网络修饰子, 使炉渣的网络结构转变为结构简单的单元体。目前, 有关炉渣化学成分对中钛渣微观结构影响的研究较少, 中钛渣主要以堆放的形式处理, 不能够充分利用, 若能对中钛渣微观结构进行深入研究, 并进行改性处理, 降低难磨相含量, 对其利用将有重大作用。

参考文献:

- [1] 杨淑敏, 张伟. 利用高炉渣和粉煤灰制备微晶玻璃热处理制度的优化 [J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(3):776-781.
- [2] 成海芳, 文书明, 殷志勇. 高炉渣综合利用的研究进展 [J]. 现代矿业, 2006, 25(9):21-23.
- [3] 张朝晖, 莫涛. 高炉渣综合利用技术的发展 [J]. 中国资源综合利用, 2006, 24(5):12-15.
- [4] 王爱平, 赵磊, 汪胜东, 等. 含钛炉渣综合利用技术研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2014, 32(10):32-34.
- [5] 莫宣学. 岩浆熔体结构 [J]. 地质科技情报, 1985, (2):21-31
- [6] Lingtao Bian, Yanhong Gao. Influence of B_2O_3 and Basicity on Viscosity and Structure of Medium Titanium Bearing Blast Furnace Slag [J]. 2016:1-8
- [7] Fincham C J B, Richardson F D. The Behaviour of Sulphur in Silicate and Aluminate Melts [J]. Mathematical and Physical Sciences, 1954, 223(1152):40-62
- [8] Mysen BO. Structure and properties of silicate melts [J]. 1988.
- [9] Mysen BO, Virgo D, CM Scarfe. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts-A Raman spectroscopic study [J]. Brazilian Journal of Biology, 2014, 74(7):290-310
- [10] Mills KC. Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags [J]. ISIJ Int, 1993, 33(1):148-155
- [11] 郝金龙. $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对南钢高炉渣性能的影响 [D]. 重庆: 重庆大学硕士论文, 2014.
- [12] 诸建阳. 含铬高钛高炉渣流动性性质及物相转变规律研究 [D]. 重庆: 重庆大学硕士学位论文, 2014.
- [13] 储满生, 冯聪, 唐珏, 等. 碱度对钒钛磁铁矿高炉渣冶金性能的影响 [C]. 第十届中国钢铁年会暨第六届宝钢学术年会论文集, 2015, 1-6.
- [14] 李洪玮, 张建良, 刘峰. 拉曼光谱分析 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 渣结构中 Mg 和 Ca 的影响 [J]. 中国冶金, 2014, 24:180-183.
- [15] 刘超, 张玉柱, 康月. Factsage 计算 MgO 含量对高炉渣粘度的影响 [J]. 河北联合大学学报: 自然科学版, 2014, 36(4): 25-29.
- [16] 彭波, 吴光亮, 代宾, 等. 含钛高炉渣熔化性温度的试验研究 [J]. 金属材料与冶金工程, 2012, 40(1):18-21.
- [17] 孙长余, 陈亚春, 李静, 等. MgO 对高铝高炉渣脱硫的影响及其动力学分析 [J]. 重庆大学学报, 2016, 39(4):82-87.
- [18] 许仁泽, 张贺顺, 张建良, 等. 京唐高炉渣性能评价及低镁渣性能分析 [J]. 中国冶金, 2016, 26(11):16-20.
- [19] 张杰. 高铝高炉渣流动性及结构研究 [J]. 重庆: 重庆大学硕士毕业论文, 2016.
- [20] 龙防, 徐方, 赵颖. 高炉高 Al_2O_3 炉渣冶炼综合分析 [J]. 冶金能源, 2009, 28(2):21-23.
- [21] 邹祥宇, 张伟, 王再义, 等. 碱度和 Al_2O_3 含量对高炉渣性能的影响 [J]. 鞍钢技术, 2008(4):20-22.
- [22] 龙明华, 张东升, 肖扬武. $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比值对高炉渣流动性和结构的影响 [J]. 重庆理工大学学报: 自然科学, 2015, 29(7): 49-54.
- [23] 李湘凡, 吕学伟. $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对高炉渣流动性能的影响研究 [J]. 南钢科技与管理, 2014, (3): 5-10.
- [24] 袁骧, 张建良, 毛瑞等. 镁铝比对高炉渣脱硫能力的影响 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2015, 36(11):1609-1613.
- [25] 张旭升, 吕庆, 刘小杰, 等. 钒对高炉渣性能的影响 [J]. 钢铁钒钛, 2014, 35(6):71-74.
- [26] 陈艳, 白晨光, 吉川昇, 等. 微波场中加热高钛高炉渣的数值模拟 [J]. 钢铁研究学报, 2016, 28(2):14-18.
- [27] 董晓旭, 张淑会, 兰臣臣. 低钛高炉渣排碱能力研究 [J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(6):99-102.
- [28] 赵满祥, 李明, 马金芳. TiO_2 对高炉渣黏度的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2015, 43(1):1-4.
- [29] 王龙, 温良英, 涂家佳, 等. TiO_2 对 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 三元炉渣结构的影响 [J]. 第十七届(2013年)全国冶金反应工程学学术会议论文, 2013:179-184
- [30] 董娟娟, 孙昊延, 余雪峰. $\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 低碱度高钛渣熔体黏度特性 [J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(10):1297-1303.
- [31] 沈龙龙, 孙向伟, 刘彪, 等. 高炉低 $w(\text{TiO}_2)$ 炉渣流动性的研究 [J]. 钢铁研究, 2013, 41(3):19-21.
- [32] 张立涛, 王超, 杨合, 等. 利用含硼废渣制备泡沫玻璃 [C]. 2013 中国环境科学学会学术年会论文集 (第五卷). 2013.

[33] 高艳宏. 含硼高炉钛渣粘性特征与结构的研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2012.

[34] Shan REN, Jianliang Zhang, Liushun Wu, et al. Influence of B₂O₃ on viscosity of high Ti-bearing blast furnace slag[J].

ISIJ International. 2012, 52(6): 984-991.

[35] 祁成林, 柴铁凡, 张建良, 等. 红外吸收光谱对 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-B₂O₃ 五元系渣结构的研究 [C]. 全国冶金物理化学学术会议, 2014.

Research Status of the Influence of Blast Furnace Slag Chemical Composition on its Microstructure

Yan Zhaozhao, Zhang Shuhui, Dong Xiaoxu, Lv Qing, Liu Xiaojie, Qie Yana

(Panzhuhua University Panxi Science and Technology Innovation Center, Panzhihua, Sichuan, China)

Abstract: The chemical composition of blast furnace slag has important effects on the microstructure. The changes of the chemical composition of blast furnace slag influences its microstructure change. The effects of alkalinity, Al₂O₃ and MgO were reviewed to explore the impact of the chemical composition of blast furnace slag on the microstructure. The reticular structure blast of furnace slag are formed through the silicon oxygen tetrahedron connects; Ca²⁺, Na⁺ ions into the network structure of slag destroye the silicate network structure. Simple silicate structure increase; Al³⁺, Ti⁴⁺ and B³⁺ ions in different environments will exert different effects on blast furnace slag microstructure, which can complicate the slag network structure, and also make slag network structure into smaller structural unit. And the research points out that the chemical composition in the impact on the microstructure of titanium slag is the research emphasis of titanium slag.

Keywords: Blast furnace slag; Microscopic structure; Silicate; Medium titaniferous slag.

////////////////////////////////////
(上接 43 页)

Microwave-assisted Grinding of a Molybdenum Ore

Nie Qi¹, Ge BaoLiang², Zhang JinLu², Jiao Xin²

(1. Mining Institute, Kunming Metallurgy College, Kunming, Yunnan, China; 2. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: With the low-grade copper-molybdenum ore from Jinduicheng as the research object, conventional heating and microwave heating were employed to previously deal with the crushed ore with a grain size of -2 mm, and followed by water quenching. The different pretreatment methods on the sample grinding were investigated under the same grinding conditions. Though mechanical analysis, variation of rock strength after conventional heating pretreatment and microwave heating pretreatment, respectively, was identified. The effect of microwave heating on the cracks in the ore was studied using scanning electron microscope coupled with energy dispersive spectroscopy. The results show that with the microwave heating pretreatment the test sample is easier to milling under the same heating temperature condition. With the increasing of heating temperature, after pretreatment, the rock strength is decreased to varying degrees. However with microwave heating pretreatment, the weakening extent of rock strength is bigger than that with conventional heating pretreatment. With microwave heating pretreatment, when the temperature reaches 350 °C and followed by water quenching, the intergranular cracks appear on the boundaries between molybdenite, chalcopyrite and silicate minerals by using scanning electron microscope.

Keywords: Copper-molybdenum ore; Microwave heating; Milling test

活性炭吸附回收浸出液中金络合物的研究进展

余洪, 谢蕾, 蔡祥, 胡超杰, 张汉泉

(武汉工程大学兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073)

摘要: 矿石中的金常用氰化物和非氰化物作为浸出剂, 形成金络合物浸出到浸出液中。由于活性炭具有耐腐蚀、较强的吸附能力、可循环利用等优点, 常用来吸附回收浸出液中金络合物。本文在前人研究的基础上, 重点分析了氰化炭浆法中活性炭吸附 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的机理和研究进展, 概述了非氰浸出液(硫代硫酸盐浸出液、硫脲浸出液、卤素浸出液、硫氰酸盐浸出液)中活性炭吸附回收金络合物的机理及研究进展。为活性炭在提金工业中的更好应用提供参考。

关键词: 活性炭; 吸附; 金络合物

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.006

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0028-06

根据国际理论化学与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)对活性炭(Activated Carbon 或 Active Carbon; AC)的定义, 活性炭是炭在碳化前、碳化中、碳化后经与气体或化学品(氯化锌)作用以增加吸附性能的多孔碳^[1-2]。近年来, 活性炭具有表面积大、成本低、吸附性强等优点广泛应用于各行各业, 也常用于矿山冶金行业, 如颗粒活性炭吸附回收化学浸出液中的金络合物。活性炭回收浸出液中的金相较于其他回收方法(置换法, 树脂吸附法, 溶剂萃取, 电积冶金法等)具有如下优点: 首先, 活性炭是具有一定机械强度的耐酸耐碱耐腐蚀材料, 吸附过程中不易发生破损、中毒等现象; 其次, 颗粒活性炭加入到矿浆中可以直接吸附金, 省去了矿浆过滤步骤, 节约了生产成本; 第三, 载金碳解吸后通过相应的活化再生方法恢复吸附能力, 可循环利用。

目前, 浸出金的试剂较多, 不同浸出剂与金反应生成的金络合物不同, 金与浸出剂形成的常见金络合物见表 1。各种金络合物在活性炭表面的

吸附机理得到了广泛研究。本文通过对大量文献的分析总结, 概述了活性炭吸附浸出液中金络合物的研究进展。

表 1 金 (Au(I)) 与常见配体的络合常数^[3-5]
Table 1 Stability constant of Au(I) and common ligand

配体	配位数	络合常数 (logk)	配体	配位数	络合常数 (logk)
CN^-	2	38.3	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	2	28.0
SCN^-	2	17.0	Cl	4	25.6
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	2	23.3	Br	4	32
NH_3	2	26	I	4	47.6

1 活性炭的结构和性质

活性炭具有较高的吸附性能, 与其结构和性质密切相关。其中, 活性炭的孔结构和表面性质对其吸附性能起着决定性的作用。

(1) 活性炭的孔结构

活性炭孔径大小可分为大孔(大于 50 nm), 中孔(介于 2~50 nm)和微孔(小于 2 nm), 微孔还可以分为亚微孔(小于 0.7 nm)和微孔(介于 0.7~2 nm)。活性炭的碳原子之间通过 sp^2 杂化, 以及炭微晶间的强烈交联形成了孔隙结构高度

收稿日期: 2017-11-23

基金项目: 湖北省教育厅科学技术研究项目资助(B2017055); 武汉工程大学科学研究基金项目资助, (K201735)

作者简介: 余洪(1986-), 男, 博士。

通讯作者: 张汉泉(1971-), 男, 博士, 教授。

发达的微孔结构。活性炭的孔结构在很大程度上决定其吸附能力，又主要体现在比表面积和孔容积对物质吸附的影响。活性炭微孔容积一般约为 $1.5 \times 10^{-4} \sim 9.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ ，每千克活性炭含有的孔隙数量约为 1023 个，全部微孔表面积约为 $500 \sim 5000 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时，活性炭的孔径大小影响了被吸附物质的尺寸，多微孔结构较易吸附小分子，孔容积大的则更多的吸附大分子。

(2) 活性炭的表面性质

活性炭表面含有诸如氧、氮、硫、磷等杂原子，构成酸性、碱性、中性的官能团，使得活性炭表面带有极性，对活性炭表面疏水性、表面电子密度等都有影响^[6-7]。活性炭表面的官能团可以彼此作用，形成新的官能团来增强表面的吸附性。因此，活性炭表面官能团的性质和数量对于活性炭的表面活性有很大影响。

2 活性炭吸附 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$

自从 MacArthur 和 Forrest 兄弟采用木炭回收氰化法浸金液中的金以来^[8]，氰化炭浆法已经成为炼金企业最广泛采用的提金方法。按照不同的吸附方式从浸金矿浆中提取金的方法有炭柱法 (CLC)、炭浆法 (CIP)、炭浸法 (CIL)，而炭浆法也成为氰化提金工业中最常用的方法，常见的氰化炭浆法 (CIL) 流程有活性炭吸附和活性炭逆流吸附。

(1) 活性炭吸附 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 机理

氰化炭浆法 (CIP) 常见的吸附机理有以下三种^[9-10]：一是 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 通过静电作用力吸附在活性炭表面，不发生任何变化；二是 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 以离子对的形式吸附在活性炭表面，形成离子对 $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ ，式中 M^{n+} 指代 Na^+ 、 K^+ 或 Ca^{2+} 等碱金属离子；三是吸附在活性炭表面的离子对化合物 $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ 发生分解生成难溶的 $\text{Au}(\text{CN})_x$ 。也有研究表明当活性炭与贵液接触时，贵液中的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 会与活性炭微孔表面的氧化活性中心上的阴离子发生置换反应，从而将贵液中的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 吸附于活性炭的微孔表面^[11]。

在活性炭吸附金的研究中，它的理论方面的研究的确远远落后于工业实践，M.A. 米列图科夫^[12]总结了实践经验基础上的研究结果，也归纳了活

性炭的吸附机理：(1) 在氰化溶液中金以离子对偶或中性分子形式被吸附在活性炭的内表面上，或是络合离子与金属离子结合沉积在活性炭的孔隙里，其中金属离子来自溶液或是活性炭的灰分（这些金属离子可能有 Ca、K、Na 等）；(2) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 阴离子发生化学分解，生成不溶解的 AuCN ，并留在炭的孔隙里；(3) 部分金氰络合物被还原成某些含有氧化态为 0 和 1 价的金原子化合物；(4) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 离子或 AuCN 被还原成金属 Au。

N. 楚奇达 (TSuchida) 研究表明， $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 通过 OH^- 进行离子交换，随后氧化降解为 AuCN ，吸附在活性炭上。菲尔德曼 (Feldtman) 提出 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的氧化降解过程为：



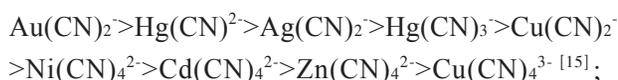
不少研究者认为，在活性炭吸附金氰化络合物的过程中伴随着一些化学变化，这些化学反应都是有条件的，例如：活性炭催化 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ （由阴离子组成的混合物）的氧化反应为：



$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 完全分解成 AuCN 和 CNO^- ，促使反应向右移动；除此之外，还可能形成沉积物，活性炭表面氧化官能团之间的作用也会导致在活性炭相里出现 AuCN 。由此可以得出：氰化溶液中的金是以离子对、阴离子和普通氰根离子的形式被吸附；在活性炭相里金的这些存在形式之间处在平衡状态^[13]。

(2) 影响活性炭吸附 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的因素

在活性炭吸附氰化络合物中会有很多反应机理存在，这与吸附条件的变化有关^[13]。除了活性炭孔结构、比表面积、表面性质，改变活性炭表面性质和活性炭的大小可以影响对金的吸附容量外，还有试剂种类、试剂浓度、吸附物的性质、溶液酸碱度和其他杂质离子也能影响活性炭的作用，例如含铜的载金液，铜会被活性炭吸附于微孔表面，使活性炭上吸附金的晶格数量减少，从而使金在活性炭上的吸附容量也随之减少，活性炭对金的吸附效率降低^[14]，这时候需要选择适当的方法脱铜，消除铜离子对吸附金的影响。活性炭对不同含氰络合物的吸附顺序为：



当溶液中有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等离子存在时, 促进活性炭对 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 的吸附顺序为: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ [16]。

(3) 载金碳的解吸

载金碳解吸法的原理是由于 CN^- 与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 在活性炭表面发生竞争吸附, 使金的吸附降低, 从而达到解吸的目的。但是这种方法成本高, 含有剧毒的氰化物, 因此人们常用无氰解吸法。解吸工艺有 $\text{NaOH} +$ 有机物, ESPIELL [17] 采用 NaOH 与丙酮的混合液可以较好的解吸金, NaOH 与一部分醇也可以达到解吸的作用, 经研究 [18] $\text{NaOH} +$ 乙二醇的方法较好。

(4) 活性炭再生

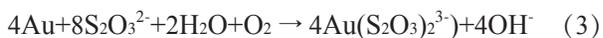
活性炭在氰化解吸提金后, 表面会有一些杂质离子影响其吸附活性, 通常采用热再生法对有机物进行氧化分解, 或者碳化难分解的杂质, 使得活性炭重新具有吸附能力。

3 活性炭对其他金络合物的吸附研究

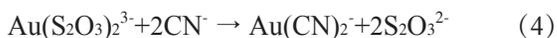
近年来, 由于氰化物为剧毒物质, 处理含铜、含碳等金矿石具有一定的局限性, 许多研究者致力于研究能取代氰化物的无毒提金技术。采用活性炭吸附回收无毒浸出剂中金络合物也得到了相应研究。

(1) 活性炭吸附回收 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的研究

硫代硫酸盐是最有希望取代氰化法提金的无毒浸金试剂, 浸金原理如式 (3) :



研究发现, 没有经过任何处理的活性炭对浸出液中 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 几乎没有吸附作用, 这是由于 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 分子体积、静电力较大致使金离子与活性炭表面距离增大, 吸附难度增加。Young [19-20] 采用氰化亚铜浸渍改性活性炭, 改性活性炭能很好的吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 吸附机理为式 (4)。但吸附过程有剧毒的氰化物参与, 具有一定的危险性。



余洪 [21] 详细研究了改性活性炭吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 发现采用麻栗树、株列树、西南桦和椰壳四种不同基质活性炭对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的吸附能力为西南桦 > 椰壳 > 麻栗树 > 株列树, 但最大吸附率仅为 12.93%, 由此表明未改性活性炭对

$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 几乎没有吸附能力。

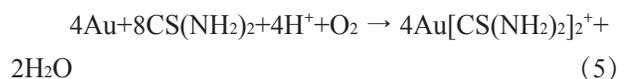
采用类普鲁士蓝化合物 [22-24] 改性活性炭吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 发现, 以氯化铜或硝酸银制备的类普鲁士蓝化合物改性活性炭对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 有很强的吸附能力。活性炭采用“过渡金属盐溶液浸渍 - 焙烧 - 亚铁氰化钾溶液浸渍”改性工艺流程, 制备出的亚铁氰化铜 [25-26] 改性活性炭 (AC-CuFC) 和亚铁氰化银改性活性炭 (AC-AgFC) 对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 最大负载量分别为 2.81 kg/tAC 和 3.35 kg/tAC。采用红外、XPS 研究 AC-CuFC 和 AC-AgFC 吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的机理表明, 吸附过程中 Au^+ 与改性活性炭上的 H^+ 、 Cu^{2+} 或 Ag^+ 发生离子交换吸附, 最终部分金被还原成单质金。

浸出液的 pH 值、溶解氧、吸附温度和吸附液中 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的浓度对改性活性炭吸附金均有影响。吸附液 pH 值为 5 ~ 7.2 时, 适量的溶解氧、较高的吸附温度有利于 AC-CuFC 和 AC-AgFC 对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的吸附 [27-28]。常见杂质金属离子 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 对 AC-CuFC 吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的影响试验研究发现, 溶液中含有少量 (5 mg/L) 的 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Co^{2+} 时, 首先与 OH^- 或 NH_3 发生反应, 促进了吸附的进行, 提高了改性活性炭对金的吸附率。但溶液中 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 与 Co^{2+} 浓度过高时, 可生成金属氢氧化物沉淀 $\text{Me}(\text{OH})_x$ 覆盖在改性活性炭的表面, 阻碍了改性活性炭对金的吸附。其影响顺序为: $\text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+} > \text{Ag}^+$ 。

载金碳的解吸试验研究 [29] 表明, Na_2S 发生水解生成相应的 SH^- 和 OH^- , 与活性炭上的单质金在强碱条件下发生反应, 生成相应的 $\text{Au}(\text{SH})(\text{OH})^-$ 和少量的 $\text{Au}(\text{SH})_2^-$, 从而促进金的解吸 [30]。该解析法具有解吸时间短、解吸速率快等优点。再生试验研究表明, 0.1 mol/L 的双氧水对活性炭有很好的再生效果。

(2) 活性炭吸附回收 $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$

硫脲作为浸出剂浸金时, 常在酸性有氧环境下进行, 浸出原理如式 (5) :



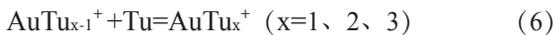
相关研究表明, 活性炭在酸性硫脲浸出液中吸附 $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ 具有较高的吸附速度、吸附效率和吸附容量, 且回收率高、解吸快速、矿石适应性强。在活性炭浓度为 2 g/L、金浓度 30 mg/L

的条件下,最大吸附容量为 26.5 kg/t, 金吸附速度快,回收率高,用 4 g/L 的活性炭经两段两小时的吸附,回收率可达 99% 以上,并且用乙醇和氢氧化钠做解吸剂取得很好的解吸效果^[31]。

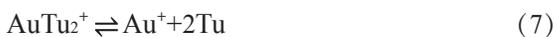
有研究表明^[32],硫脲浓度增加,活性炭对金的吸附率下降,但不管硫脲浓度多高,活性炭吸金率都随活性炭添加量的增大而增加。当溶液中的硫脲、硫酸和 Fe³⁺ 的浓度分别为 5 g/L、0.4 mol/L 和 0.5 g/L,并在活性炭浓度为 7.5 g/L、温度为 35℃ 和吸附时间为 75 min 的较佳条件下,金可被完全吸附在活性炭上,活性炭是吸附回收酸性硫脲浸出液中金的良好吸附剂。

活性炭吸附 Au[CS(NH₂)₂]₂⁺ 的影响因素研究表明,高浓度的银离子会大大降低活性炭在硫脲浸出液中吸附金的速率和容量,主要是因为大量银离子阻碍了金在溶液中的扩散以及金在活性炭上吸附的顺利进行,同时,少量银离子以大分子络合物的形式占据了较大的活性炭表面^[33],使得活性炭对金的吸附下降。

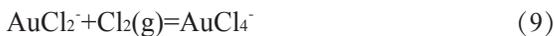
Au[CS(NH₂)₂]₂⁺ 在活性炭表面的吸附形态:有研究者^[34]试验得出: AuTu₂Cl (Tu 系硫脲 CS(NH₂)₂ 的简写)晶体溶于蒸馏水后,形成 AuTu⁺、AuTu₂⁺、AuTu₃⁺ 三种形态络离子,三种物质存在如下平衡:



活性炭将 AuTu_{x-1}⁺ 还原为 Au(0) 而吸附在外表面上:

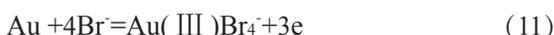


(3) 活性炭吸附回收卤素浸出液中的金
卤素浸出金有氯化浸金、碘化浸金和溴化浸金。氯化浸金主要有以下反应^[35]



因为在氯化浸金体系下浸出液为酸性,在该环境下活性炭表面带正电,从而吸附带有负电荷的 AuCl₄⁻,所以活性炭在浸出液中是有选择的靠分子间力将 AuCl₄⁻ 吸附在其表面。

溴化浸金见式 (10)、(11)^[36]:



溴化浸金液中活性炭的吸附原理为:在酸性条件下,带正电荷的活性炭吸附带负电的 AuBr₄⁻。

碘液^[37]也可以提取金,在浸出过程中形成稳定的 AuI₂⁻ 络合物,反应如 (12)~(14):



反应的原理是碘和碘盐反应生成三碘阴离子,在碘盐的存在下,阴离子与金生成可以被活性炭吸附的络合物,以此来吸附回收金。

(4) 活性炭吸附回收硫氰酸盐浸出液中的金
硫氰酸盐提金法是在酸性介质中以软锰矿(含二氧化锰 30%~50%)为氧化剂,硫氰酸钠为络合剂,使金矿中的金以络离子 Au(SCN)₂⁻ 溶解下来,该方法不污染环境,提金效率高且反应快。

根据苏联学者 N.H·马斯列尼茨基等^[38]发展的现代概念,他们认为活性炭吸附电解质的反应是一种离子交换的过程,活化后的活性炭与空气中的氧作用,在炭上生成碱性的氧化物。当活性炭与溶液作用时,活性炭上的氧就以氢氧根离子的形式进入溶液,形成双电子层。活性炭作为一种阴离子交换剂,在浸金时,浸金液中的 Au(SCN)₂⁻ 与活性炭表面的 OH⁻ 发生交换反应,金被活性炭吸收。

有试验表明,对硫氰酸盐法浸取金,活性炭吸附金时,应控制 pH 值在 1~2。NaSCN 浓度对活性炭吸附金的影响很大,当 NaSCN 浓度从 0 增加到 5% 时,活性炭载金量 18.71 mg/g 降到 4.71 mg/g,金吸附率从 88.17% 降到 22.49%。硫氰酸盐浸取金时,矿石中的铁会部分溶解,主要以 Fe³⁺ 的形式存在,少量以 Fe²⁺ 存在,对活性炭吸附金影响较小。

活性炭的碘值和比表面积对活性炭吸附金有较大影响,碘值高,比表面积大,活性炭的载金量就大,反之则小。硫氰酸盐法浸取金时,加入 H₂SO₄ 调 pH 值,由于 MnO₂ 的氧化作用,会生成 Fe(III) 和 Fe(II) 硫酸盐及游离态硫酸,它们均以 SO₄²⁻ 离子存在于浸取液中,但是对活性炭影响也很小。

庞捷^[39]证实,活性炭质量、浸取液 pH 值、硫氰酸盐浓度、吸附温度对活性炭吸附金影响较大,而活性的颗粒大小和 Fe²⁺、Fe³⁺、SO₄²⁻ 等离子浓度的影响较小。为了提高活性炭载金量和对金的吸附率,应选用碘值高、比表面积大、硫氰酸

盐浓度小、浸取液 pH 值低和较低温度下吸附。

4 结 论

(1) 活性炭具有一定机械强度,耐酸耐碱耐腐蚀性能,吸附过程中不易发生破损、中毒等现象,颗粒活性炭吸附金可省去矿浆过滤从而节约了生产成本,载金碳解吸后通过活化再生可循环利用等优点。

(2) 相关研究表明, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 以离子对偶或中性分子形式被吸附在活性炭的内表面上,或是络合离子与金属离子结合沉积在活性炭的孔隙里;或者生成不溶解的 AuCN , 或 AuCN 被还原成单质 Au 。

(3) 非氰提金工艺中,综述了活性炭吸附 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的研究进展,类普鲁士蓝改性活性炭可提高其对 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的吸附能力。 $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 在类普鲁士蓝改性活性炭表面主要以单质 Au 的形式吸附存在。

(4) 活性炭吸附硫脲浸出液、卤素浸出液以及硫氰酸盐浸出液中的金,主要吸附机理为静电吸附和分子间作用力发生吸附。

(5) $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 在活性炭表面的吸附机理比较复杂,还未形成统一的认识,需进一步深入研究,得出广泛的吸附机理,从而为实际生产提供指导。

参考文献:

- [1] 郑其庚. 活性炭的应用 [M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002.
- [2] 王爱平. 活性炭对溶液中重金属的吸附研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2003.
- [3] 段玲玲, 胡显智. 从硫代硫酸盐浸金液中回收金的研究进展 [J]. 矿冶, 2007, 16(4): 40-4.
- [4] NAVARRO P, VARGAS C, VILLARROEL A, et al. On the use of ammoniacal/ammonium thiosulphate for gold extraction from a concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(1): 37-42.
- [5] Aylmore M G, Muir D M. Thiosulfate leaching of gold—a review [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(2): 135-74.
- [6] 范延臻, 王宝贞. 改性活性炭的表面特性及其对金属离子的吸附性能 [J]. 环境化学, 2001, 20(5): 437-443.
- [7] 白树林. 改性活性炭对 $\text{Cr}(\text{III})$ 吸附研究 [J]. 化学研究应用, 2001, 13(6): 670-672.
- [8] McDougall G J, Hancock R D. Gold complexes and activated carbon [J]. Gold Bulletin, 1981, 14(4): 138-53.
- [9] Adams M, Fleming C. The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon [J]. Metallurgical Transactions B, 1989, 20(3): 315-25.
- [10] 周崇松. 金在活性炭上的吸附和解吸行为研究 [D]; 成都: 成都理工大学, 2005.
- [11] 甘胤, 吴建存. 高铜载金炭脱铜技术研究进展 [J]; 黄金, 2015, 11(36): 57-22
- [12] M.A. 米列图科夫. 活性炭吸附金氰络合物机理 (待续) [J]. 黄金, 2005, 9(26): 57.
- [13] M.A. 米列图科夫. 活性炭吸附金氰络合物机理 (续完) [J]. 黄金, 2005, 10(26): 48.
- [14] 黄志华. 含铜金矿氰化浸金回收过程中铜的行为 [J]. 矿产综合利用, 2015(1): 35 -39.
- [15] 周崇松. 金在活性炭上的吸附和解吸行为研究 [D]; 成都: 成都理工大学, 2005.
- [16] 陈淑萍. 从氧化贵液 (矿浆) 中回收金技术进展 [J]. 黄金, 2012, (2): 43-8.
- [17] Espiell F, Roca A, Cruells M, et al. Gold desorption from activated carbon with dilute NaOH /organic solvent mixtures [J]. Hydrometallurgy, 1988, 19(3): 321-33.
- [18] Ubaldini S, Massidda R, Abbruzzese C, et al. A Cheap Process For Gold Recovery From Leached Solutions, 2003.
- [19] Young C A, Gow R N, Twidwell L G, et al. Cuprous cyanide adsorption on activated carbon: pre-treatment for gold take-up from thiosulfate solutions, F, 2008 [C].
- [20] Young C, Gow N, Melashvili M, et al. Impregnated Activated Carbon for Gold Extraction from Thiosulfate Solutions [J]. Separation Technologies for Minerals, Coal, and Earth Resources, 2012, 391.
- [21] 余洪. 活性炭改性及其对金硫代硫酸根络离子吸附特性研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [22] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(6): 1817-28.
- [23] Ayrault S, Jimenez B, Garnier E, et al. Sorption mechanisms of cesium on $\text{CuII} 2 \text{Fe II} (\text{CN})_6$ and $\text{Cu II} 3 [\text{Fe III} (\text{CN})_6]_2$ hexacyanoferrates and their relation to the crystalline structure [J]. Journal of solid state chemistry, 1998, 141(2): 475-85.
- [24] Ayrault S, Loos-Neskovic C, Fedoroff M, et al. Compositions and structures of copper hexacyanoferrates (II) and (III): experimental results [J]. Talanta, 1995, 42(11): 1581-

- 93.
- [25] Bellomo A. Formation of copper (II), zinc (II), silver (I) and lead (II) ferrocyanides[J]. *Talanta*, 1970, 17(11): 1109-14.
- [26] Loos-Neskovic C, Ayrault S, Badillo V, et al. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2004, 177(6): 1817-28.
- [27] Harish S, Joseph J, Phani K L N. Interaction between gold (III) chloride and potassium hexacyanoferrate (II/III)-Does it lead to gold analogue of Prussian blue [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(16): 5717-21.
- [28] Burdinski D, Bles M H. Thiosulfate- and thiosulfonate-based etchants for the patterning of gold using microcontact printing [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(16):3933-44.
- [29] Jeffrey M I, Hewitt D M, Dai X, et al. Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3-4): 136-43.
- [30] Tossell J. The speciation of gold in aqueous solution: A theoretical study [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, 60(1): 17-29.
- [31] 张云, 杨建元, 胡承祥. 活性炭从硫脲浸出液中回收金的工艺研究 [J]. *矿物岩石*, 1999, 19(2):98-100.
- [32] 利用活性炭从硫酸酸性硫脲金浸出液中回收金的研究 [J], *国家铀金地质*, 1995, 12(2): 185-192.
- [33] 张云, 杨建元, 胡承祥. 高含量银对活性炭从硫脲溶液中吸附金的影响 [J]. *黄金*, 21(3): 30-33.
- [34] 白光辉. 活性炭自硫脲溶液吸附金的氧化还原机理探讨 [J]. *西安冶金建筑学院学报*, 1993, 25(4): 467-473.
- [35] 钟平, 胡跃华, 黄桂萍, 等. 氯化提金研究和工艺应用现状 [J]. *赣南师范学院学报*, 1997, (6): 61-66.
- [36] 王京芳. 热力学分析溴化浸金体系 [J]. *南阳师范学院学报*, 2008, 7(9): 47-48.
- [37] 史娟华. 氯化钠一次氯酸钠法提取低品位矿渣中的金 [D]. 山东, 山东理工大学, 2014:1-63.
- [38] N.H. 马斯列尼茨基著, 田玉芝译, 贵金属冶金学, 原子能出版社, 1992.213.
- [39] 庞捷. 硫氰酸盐提金法活性炭吸附金的研究 [J]. *河南冶金*, 1995(4): 45-51.

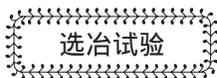
Research Progress of Recovery of Gold Complex by Activated Carbon from Leaching Liquid

Yu Hong, Xie Lei, Cai Xiang, Hu Chaojie, Zhang Hanquan

(School of Resources and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Gold and cyanide in ores are used as leaching agents, and gold complexes are leached into leaching fluids. As the active carbon has the advantages of corrosion resistance, strong adsorption ability, recycle and so on, it is commonly used to adsorb the gold complexes. On the basis of previous studies, the mechanism and progress of the adsorption of $Au(CN)_2^-$ by activated carbon in cyanide-carbon slurry method are emphatically analyzed. The mechanism and research progress of non-cyanide leaching solution (thiosulfate leaching solution, Thiourea leaching solution, halogen leaching solution and thiocyanate leaching solution) were summarized. It provides reference for better application of activated carbon in gold extraction industry.

Keywords: Activated carbon; Adsorption; Gold complex



四川某细碧岩型铜矿选矿试验研究

石贵明^{1,2}, 周意超¹

(1. 玉溪师范学院 资源环境学院, 云南 玉溪 653100;
2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000)

摘要: 针对某细碧岩型铜矿进行了工艺矿物学和选别研究。该铜矿主要为硫化铜矿, 少量氧化铜矿, 含铜 1.20%, 其中硫化铜占 80%, 其他形式铜占 20%。其矿物组分及结构构造不算复杂, 铜矿物主要为黄铜矿、斑铜矿, 脉石矿物有斜长石、绿帘石、绿泥石及石英等。通过采用一次粗选、一次精选和一次扫选的开路试验流程, 可获得试验指标为铜精矿产率 3.80%, 铜品位 23.40%, 铜回收率 75.40%; 尾矿中铜含量很低, 仅为 0.055%, 损失率为 4.07% 的较好指标, 闭路试验指标会更好。研究结果可为类似硫化铜矿的开发利用提供一定参考。

关键词: 细碧岩型; 丁基黄药; 硫化铜; 氧化铜

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.007

中图分类号: TD923.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0034-05

我国所有有色金属矿产中, 铜矿石是一类具有很高价值的资源^[1]。我国的铜矿资源类型较多, 其中主要以硫化铜矿最多^[2]。余新阳等^[3]以黑龙江某铜矿石为研究对象, 在对原矿进行化学成分分析、物相分析和工艺矿物学研究的基础上, 进行了浮选试验研究, 确定了最佳浮选试验流程。在原矿铜品位为 0.95%, 银品位 11 g/t 时, 闭路试验获得铜精矿品位为 18.79%, 回收率为 96.53%, 银品位为 175 g/t, 回收率为 78.27% 的选别指标。何云广^[4]以湖南某铜矿为研究对象, 针对该矿矿石性质, 采用单一浮选的工艺流程选别该矿石。在条件试验的基础上进行了小型闭路试验, 获得了铜品位为 26.15% 的合格铜精矿, 铜的回收率为 99.75%, 铜精矿含银 89.68 g/t, 达到综合回收的目的, 获得了比较好的选矿指标。付强^[5]针对江西铜业公司某铜矿次生铜和氧化铜含量较高、铜矿物嵌布粒度较细且与硫矿物共生密切等性质特点, 采用半优先半混合-混合精矿再磨-铜硫分离的工艺流程, 在球磨机中加入适量的硫化钠活化氧化铜矿及消除可溶性铜对浮选的影响, 铜硫再磨后

分离过程中以 DT-4 取代石灰, 实现了低碱度铜硫分离。最终闭路试验获得了良好的选别指标, 同时伴生元素金、银等贵金属得到了有效回收。李光耀^[6]针对某硫化铜矿的矿石特点, 含硫高、含铜低, 且铜矿物嵌布极细, 开展系统的试验研究, 采用粗磨抛尾-粗精矿再磨再选的阶段磨矿阶段选别工艺, 经优先浮选铜一粗一扫-粗精矿再磨一粗一扫二精闭路流程, 可获得铜品位 18.26%、铜回收率 86.34% 铜精矿, 取得了较好的选矿效果, 实现难选低品位铜资源的高效回收。张玲^[7]针对甘肃祁连山脉黑沟矿某蚀变千枚岩型硫化铜矿石, 进行了合理的选别工艺和药剂制度研究。结果表明, 采用酯 105 作捕收剂, 石灰作抑制剂, 水玻璃作分散剂, 在 -0.074 mm 80% 的磨矿细度下, 经一次粗选、三次精选和两次扫选闭路试验, 取得了精矿铜品位 23.36%、回收率 93.22% 的良好指标。该浮选流程药剂制度简单, 易于工业应用。

本文针对某细碧岩型铜矿进行了研究, 在分析工艺矿物学的基础上通过试验可获得较好结果, 为类似矿石选别提供一定指导。

收稿日期: 2017-09-29

基金项目: 江西省重点研发计划 (20171BBG70045); 江西省教育厅课题 (GJJ150651)

作者简介: 石贵明 (1982-), 男, 博士, 副教授, 主要从事固废处理、矿物分选与碎磨等研究方向。

1 矿石性质

1.1 原矿化学多项分析

原矿化学元素多项分析及铜物相分析结果分别见表1、2。

表1 原矿化学多项分析 /%

Table 1 Chemical analysis of multi-elements of the raw ore

Cu	CaO	MgO	TS	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO
1.20	4.44	5.51	1.22	12.86	12.41	49.81	0.08

表2 铜物相分析

Table 2 Analysis of copper phase

相别	氧化铜中的铜	硫化铜中的铜	结合铜	总铜
含量 /%	0.14	0.96	0.10	1.20
分布率 /%	11.67	80.00	8.33	100.00

由表1、2可知，该铜矿主要为单一金属硫化铜矿，含有少量氧化铜矿，脉石矿物主要为硅酸盐矿物。

1.2 岩矿鉴定

本铜矿样岩石类型主要为细碧岩，颜色主要为浅绿黑色、浅绿色，块状结构、浸染状构造、具杏仁状构造。镜下观察呈现具间片结构。其中非金属矿物大约占87%~90%，金属矿物大约占10%~13%。

金属矿物主要有斑铜矿、黄铜矿、黄铁矿、针铁矿。黄铜矿呈它形粒状集合体，集合体大小不一，多为0.04~3mm，最大可达6mm。黄铜矿分布不均匀，局部较集中，有的分布于非金属矿物之间，部分黄铜矿与石英等非金属矿物一起分布于杏仁体中。黄铜矿多独立存在，有少量黄铜矿与斑铜矿连生，黄铜矿约占2%~3%。斑铜矿呈它形粒状集合体，集合体大小不一，多为0.04~1mm，最大可达3mm，粒度多数较黄铜矿小。斑铜矿分布较广泛，多分布于非金属矿物之间，多独立存在，斑铜矿约占3%~4%。针铁矿呈它形粒状集合体，集合体大小不一，多为0.02~0.1mm，分布广泛，多分布于非金属矿物之间，针铁矿约占5%~6%。黄铁矿少量，呈它形粒状，粒度多为0.02~0.05mm，

分布不均匀。

非金属矿物主要矿物为斜长石、绿泥石，另有部分石英、绿帘石，偶见榍石。斜长石呈自形、半自形细长柱状、板状。粒度大小较均匀，多为0.1~0.2mm，少量小于0.1mm或大于0.2mm，斜长石双晶较显著。斜长石分布广泛而均匀，斜长石之间多充填有其它金属或非金属矿物，约占岩石总量的40%~45%。绿泥石为绿色、呈鳞片状、纤维状集合体。绿泥石分布较广泛，均匀，多分布于斜长石之间，有部分绿泥石与黄铜矿等金属矿物一起充填于杏仁体中，绿泥石约占10%~40%。石英多呈它形粒状，粒度多<0.4mm，个别可达1mm，分布不均匀，部分细粒石英集合体呈细长脉状分布于空洞中，部分充填于杏仁体中，有的细粒石英集合体包裹有黄铁矿一起充填于杏仁体中，石英约占4%~6%。绿帘石呈它形粒状集合体，粒度较细小，分布不均匀，绿帘石约占3%~4%。榍石偶见，半自形粒状，粒度约0.5mm，被金属矿物包裹。

2 试验过程

该铜矿样主要为硫化铜矿，含少量氧化铜矿，总体的可浮性较好，采用常规的药剂就可获得较好浮选指标。试验主要内容包括：探索试验、磨矿细度、捕收剂用量、开路 and 闭路试验等。捕收剂一般采用乙基黄药、丁基黄药、异戊基黄药和丁铵黑药等，氧化铜捕收剂采用Z-200和W-602，脉石矿物主要为硅酸盐矿物，用水玻璃做抑制剂，2#油为起泡剂。

2.1 探索试验

选别流程依据先选硫化矿再选氧化矿的原则制定。根据前面岩矿鉴定结果可知有部分硫化铜矿粒度嵌布粒度较细（为0.04mm），因此较细的磨矿细度有利于选别，降低尾矿中铜的含量。试验初步采用水玻璃为抑制剂，Z-200、丁铵黑药和异戊基黄药组合为捕收剂，2#油为起泡剂，试验流程见图1，试验结果见表3。

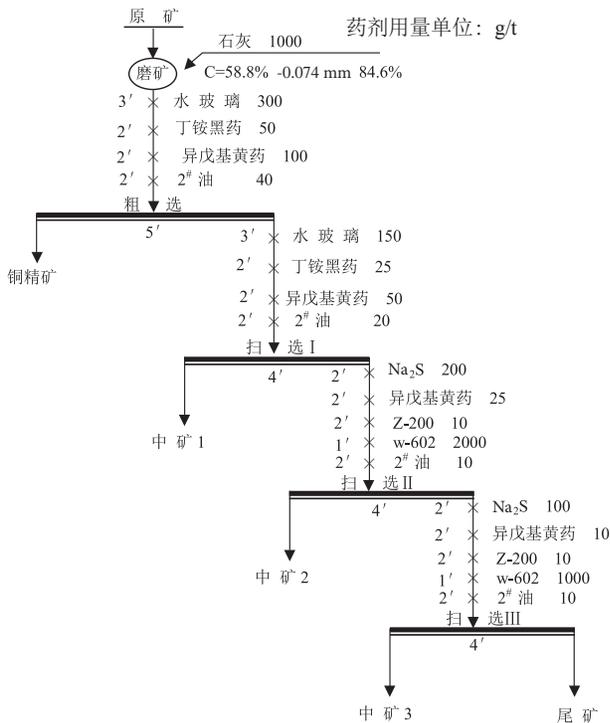


图 1 探索试验流程

Fig. 1 Exploratory test flowsheet

表 3 探索试验结果

Table 3 Exploratory test results

产品名称	产率 / %	Cu 品位 / %	回收率 / %
铜精矿	8.04	12.76	88.98
中矿 1	6.03	0.88	4.60
中矿 2	3.09	0.43	1.23
中矿 3	2.20	0.55	1.04
尾矿	80.64	0.061	4.25
原矿	100.00	1.15	100.00

由表 3 结果可知，该铜矿较易浮选，铜精矿品位为 12.76%，铜回收率为 88.98%；尾矿中铜品位 0.061%，尾矿铜的损失率为 4.25%。中矿 2 和中矿 3 的品位很低，其回收率也很低，说明铜的损失率极低，再后续选氧化铜没有意义，进而确定后续试验中不再单独选氧化铜。

2.2 磨矿细度试验

为了更好更充分的铜矿物单体解离，同时又不过磨，进行了磨矿细度试验，试验流程见图 2，试验结果见图 3。

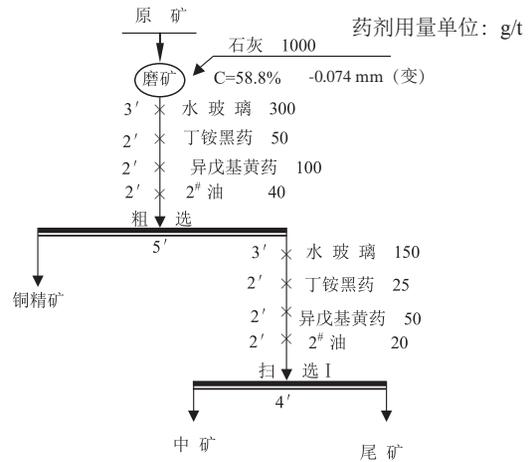


图 2 磨矿细度试验流程

Fig. 2 Test flowsheet of grinding fineness

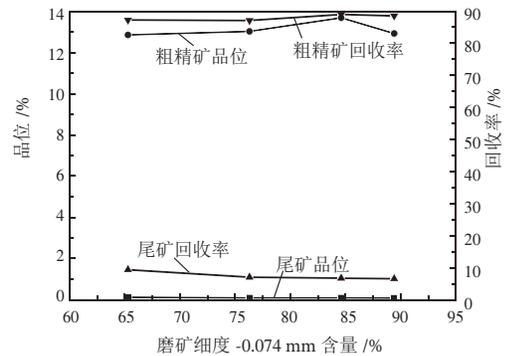


图 3 磨矿细度试验结果

Fig. 3 Test results of grinding fineness

由图 3 可知：随着磨矿细度的增加，铜的品位有所增加；当磨矿细度为 -0.074 mm 65.30% 时，铜精矿的品位为 12.85%；磨矿细度增加至 -0.074 mm 84.60% 时，铜精矿品位为 13.68%，其回收率为 89.0%。当磨矿细度增大为 -0.074 mm 89.40% 时，铜的品位和回收率都有所下降，所以选取 -0.074 mm 84.60% 的磨矿细度比较适宜。

2.3 捕收剂用量试验

虽然丁铵黑药的捕收能力强选别效果好，但其成本比较高。由于该硫化铜可浮性较好，不需要捕收能力太强的药剂，所以选用丁基黄药与异戊基黄药的组合捕收剂进行试验，试验流程见图 4，试验结果见表 4。

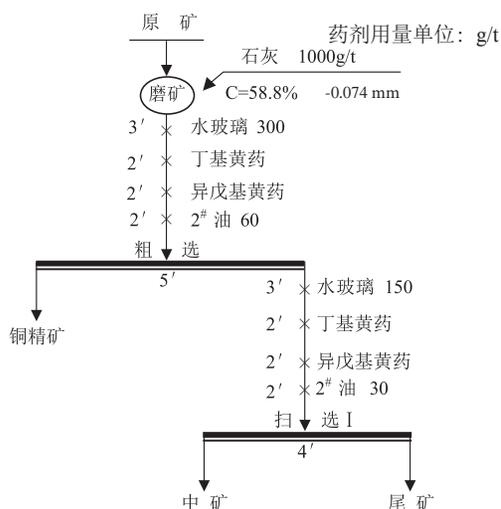


图 4 捕收剂用量试验流程
Fig. 4 Test flowsheet of collector dosage

表 4 捕收剂用量试验结果
Table 4 Test results of collector dosage

捕收剂用量 / (g·t ⁻¹)	产品名称	产率 / %	Cu 品位 %	回收率 / %
丁基黄药: 150 异戊基黄药: 75	铜精矿	7.06	14.50	88.51
	中矿	6.52	1.28	7.17
	尾矿	86.42	0.058	4.32
丁基黄药: 200 异戊基黄药: 100	原矿	100.00	1.16	100.00
	铜精矿	7.86	13.65	91.01
	中矿	5.23	1.10	4.52
丁基黄药: 250 异戊基黄药: 125	尾矿	86.91	0.055	4.07
	原矿	100.00	1.18	100.00
	铜精矿	9.59	12.00	93.58
	中矿	4.76	0.67	2.60
	尾矿	85.65	0.055	3.82
		100.00	1.23	100.00

从表 4 结果可以看出: 随着捕收剂用量增加, 铜精矿的产率也不断增加, 同时铜回收率也有所增加, 但铜精矿品位不断下降, 尾矿中铜含量均较低。从减少药剂成本及环保的角度考虑, 选用丁基黄药用量 200 g/t, 异戊基黄药用量 100 g/t 的比较合适。

2.4 开路流程试验

为了进一步提高铜精矿的品位, 对粗选的粗精矿进行一次精选, 开路试验流程见图 5, 开路试验结果见表 5。

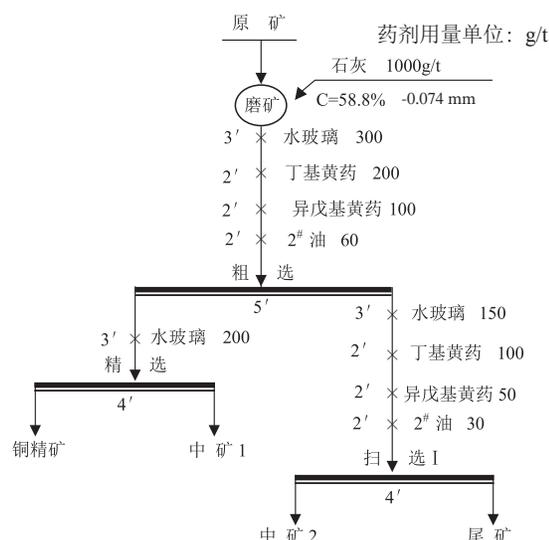


图 5 开路试验流程
Fig. 5 Open-circuit test flowsheet

表 5 开路试验结果
Table 5 Open-circuit test results

产品名称	产率 / %	Cu 品位 / %	回收率 / %
铜精矿	3.80	23.40	75.40
中矿 1	4.06	4.53	15.61
中矿 2	5.23	1.10	4.52
尾矿	86.91	0.055	4.07
原矿	100.00	1.18	100.00

表 5 的试验结果表明: 该矿样经一次精选, 铜精矿铜品位可达 23.40%, 尾矿中铜的含量仅有 0.055%, 损失率为 4.07%。

3 结 语

(1) 该铜矿主要为硫化铜矿, 少量氧化铜矿, 含铜 1.20%, 其中硫化铜占 80%, 其他形式铜占 20%。其矿物组分及结构构造不算复杂, 铜矿物主要为黄铜矿、斑铜矿; 脉石矿物有斜长石、绿帘石、绿泥石及石英等。

(2) 对该铜矿采用一次粗选、一次精选和一次扫选的开路试验流程, 可获得试验指标为铜精矿产率 3.80%, 铜品位 23.40%, 铜回收率 75.40%; 尾矿中铜含量很低, 仅为 0.055%, 损失率为 4.07%, 闭路试验指标会更好。

(3) 试验结果表明该硫化铜矿可选性较好, 试验流程简单, 研究结果可为该硫化铜矿的开发利用提供一定参考。

参考文献：

[1] 彭俊波. 城门山铜矿低碱度硫分离试验研究 [D]. 赣州: 江西理工大学, 2009.

[2] 张应, 代献仁. 安徽某铜矿矿石混合浮选分离试验 [J]. 现代矿业, 2017(3): 145-148, 152.

[3] 余新阳, 王浩林, 王强强. 黑龙江某含银铜矿石工艺矿物学及浮选性能研究 [J]. 矿物学报, 2017, 37(1): 18-22.

[4] 何云广. 湖南某铜矿可选性试验研究 [J]. 矿产综合利用, 2016(3): 22-25.

[5] 付强. 某铜矿低碱度铜硫分离试验 [J]. 现代矿业, 2016(1): 74-77.

[6] 李光耀. 某微细粒难选硫化铜矿选矿试验研究 [J]. 新疆有色金属, 2016(1): 75-77.

[7] 张玲. 某千枚岩型硫化铜矿选矿试验研究 [J]. 矿冶, 2016, 25(2): 15-18.

Study on Beneficiation of a Spilite Type Copper Ore in Sichuan

Shi Guiming^{1,2}, Zhou Yichao¹

(1 College of Resources and Environment, Yuxi Normal University, Yuxi, Yunnan, China)

(2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: This paper studied the mineralogy and selection of a spilite type copper ore. The copper ore is mainly sulfide copper, a small amount of oxide copper which contained 1.20% of copper, among them 80% copper sulfide and 20% other types copper. Its mineral composition and structure are not complicated that copper deposits are mainly chalcopyrite and bornite and gangue minerals are plagioclase, epidote, chlorite, quartz, etc. By adopting one roughing, one cleaning and one scavenging, copper concentrate with yield of 3.80%, grade of 23.40%, and recovery of 75.40%, copper tailings with grade of 0.055%, and the loss rate of 4.07% were obtained. The results can provide a reference for the development and utilization of similar copper sulfide.

Keywords: Spilite type; Butyl xanthate; Copper sulfide; Copper oxide



(上接 50 页)

Study on New Flowsheet of Part of the Fast Flotation for Some Sulfide Copper Ore

Shen Jicai

(Jiangsu Province Metallurgical Design Institute Co. Ltd., Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: There are many types of copper minerals in some sulfide copper ore, among which useful minerals, floatability are quite different in the ore. since it was put into production, the mine has been using conventional flotation process, resulting in poor flotation indexes of copper, gold, silver. On this basis, from the nature of the ore, part of the fast flotation of new technology takes full advantage of useful minerals' dissociation characteristics and differences, optimizes the process, and forms a fine beneficiation new technology appropriate to the ore. At the same time, high selectivity collector Z-200 was adopted, realizing rapid and early collection of the copper ore with good degree of monomer dissociation and fast floating rate, reducing unnecessary circulation and significantly improving the flotation indexes of copper, gold and silver.

Keywords: Sulfide copper ore; Floatability; Part of the fast flotation; Selection collector Z-200

微波助磨技术处理某钼矿

聂琪¹, 戈保梁², 张晋禄², 焦鑫²

- (1. 昆明冶金高等专科学校矿业学院, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学国土与资源工程学, 云南 昆明 650093)

摘要: 以金堆城低品位铜钼矿为研究对象, 取破碎后粒度为 -2 mm 的矿石, 分别经常规加热及微波加热预处理, 然后水淬骤冷, 考察相同磨矿条件不同预处理方式对试验样磨细的影响, 通过力学分析经常规加热和微波加热预处理后试验样岩石强度的变化情况, 并借助 SEM-EDS 研究了微波加热对矿石内部产生裂纹的影响。结果表明, 对该试验样加热到相同温度时, 采用微波加热的预处理方式, 更易使试验样磨细。常规加热预处理和微波加热预处理后试验样岩石强度随加热温度的升高都有不同程度的减弱, 但采用常规加热预处理方式较微波加热预处理方式岩石强度的减弱程度更大。采用微波加热的预处理方式, 当温度达到 350℃ 时, 然后进行水淬处理, 通过 SEM 可检测出辉钼矿和黄铜矿与硅酸盐矿物边缘处出现了裂缝。

关键词: 铜钼矿; 微波加热; 磨细试验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.008

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0039-05

磨矿作业是选矿过程中耗能最高的环节, 占整个矿物加工过程中总能耗的 65% ~ 75%。然而在磨矿过程中, 其能量利用率极低, 真正作用于促进矿物颗粒间结合键的断裂以及产生新表面的能量仅占全部能耗的 1% ~ 5%。若采取一些办法对入磨前的矿石进行预处理, 则可通过改变矿石的机械力学性能来提高矿物解离能力, 进而达到提高磨矿效率和降低能耗的目的^[1-5]。

微波是一种频率介于 300MHz ~ 300GHz 的电磁波。Clark 根据材料与微波间的相互作用情况, 将材料分为微波透过体、吸收体、反射体和两种以上介电性质不同材料组成的混合体四大类^[6]。郭胜惠等^[7]研究了微波加热对攀枝花钛铁矿磨矿性能的影响, 结果表明经微波辐射预处理后, 在其有用矿物和脉石矿物之间出现了裂纹, 进而有效地促进有用矿物与脉石矿物的解离。G·斯科特等^[8]根据矿物学定量分析结果, 论述了矿石经微波预处理后, 可使其中的那些对微波敏感的矿物

在较粗级别中就可达到解离。对赤铁矿、磁铁矿、铁燧岩采用 3KW 功率的微波不连续加热, 由于微波预处理在矿石内部可产生微裂缝, 从而可以提高邦德功粉碎指数^[9]。Jones 等^[10]证明了矿物在吸收微波能量和能量投射阶段, 由于热应力的作用, 晶界周围会产生裂缝。刘全军^[11]证明了微波具有选择性加热的作用, 可促进磁铁矿的磨矿, 而对石英的磨矿没有影响, 从而强化了对铁矿石的选择性磨细。采用微波预处理技术, 选择合适的工艺参数, 可有效降低矿石的强度并改善矿物间的解离, 对降低磨矿作业中的能耗具有极其重要的指导作用。

1 试验

1.1 原料

试验所用原料为陕西省金堆城钼业集团百花岭选矿厂铜钼矿, 矿石多元素分析结果见表 1。

收稿日期: 2017-10-14; 改回日期: 2017-12-08

基金项目: 复杂难选铜铅锌矿综合回收利用试验研究 (2017xjzk02)

作者简介: 聂琪 (1984-), 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为选矿理论与工艺。

表 1 多元素分析结果 /%
Table 1 Multi-element analysis results

Mo	Cu	S	Fe	TiO ₂	Zn	Pb	Mn	CaO	MgO	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
0.10	0.02	2.12	8.03	0.430	0.034	0.06	0.18	1.14	3.06	0.259	35.55	11.03	0.030

由表 1 可见，矿石中主要有价元素是 Mo、Cu，其含量分别为 0.10%、0.02%，需要选矿排除或降低的组分主要有 SiO₂、Al₂O₃、Fe、S、CaO 等。原料的 X 射线衍射分析表明，金属矿物主要为辉钼矿、黄铁矿、黄铜矿、磁铁矿，非金属矿物主要有石英、长石、云母等。

1.2 设备

试验用主要设备为球磨机、三头研磨机、马弗炉、工业微波炉、电子分析天平、多用真空过滤机、电热鼓风干燥箱、点荷载仪、国产标准套筛、扫描电子显微镜。

1.3 试验方法

对原料及不同加热方式预处理后的试验样进行磨矿试验，以产品中 -0.074 mm 粒级的产率作为衡量磨矿效率的指标。试验选取粒度为 -2 mm 且充分干燥的试验样，每次称取 200 g，量取 133 mL 水，加入 XMQ-240×90 型号的球磨机中进行磨矿，将不同时间磨出的矿浆用 0.074 mm 的标准筛筛分，筛上产品烘干后再用 0.074 mm 的标准筛干筛，根据公式 (1) 计算出磨矿细度，并绘制出磨矿时间与磨矿细度的关系曲线。常规加热以及微波加热预处理试验中，每次称取 200g 试验样，分别置于马弗炉、微波炉中升温至某一温度，然后立刻水淬，对水淬完磨矿后的试样进行磨矿细度的测定。

$$\text{磨矿细度}(\%) = (200 - \text{筛上物的重量}) / 200\text{g} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 未处理试样磨矿时间与磨矿细度关系试验

对未处理的试验样进行磨矿时间与磨矿细度的关系试验，其关系曲线见图 1。试验结果表明，随着磨矿时间的延长，磨矿细度随之增加。当磨矿时间从 2 min 延长至 4 min 时，磨矿细度提高了 28.87%，继续增加磨矿时间，-0.074 mm 颗粒的含量上升幅度逐渐变小。同时考虑到后续作业中浮选的粗精矿还需再磨，因此确定磨矿时间为 4 min。

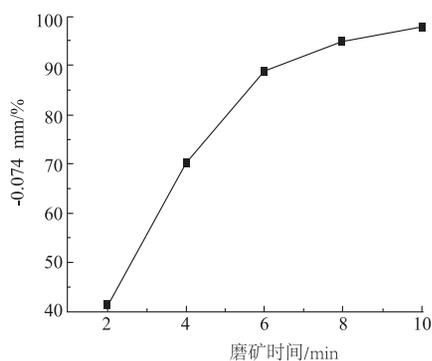


图 1 未处理的试验样磨矿时间与磨矿细度的关系曲线
Fig. 1 The relation curve between grinding time and grinding fineness of the untreated samples

2.2 微波加热预处理后的试验样磨矿时间与磨矿细度的关系试验

采用工业微波炉对试验样分别加热至 250℃、350℃ 和 450℃，进行相同磨矿条件的磨矿细度对比试验，其试验结果见图 2。从试验结果可以看出，在相同的磨矿时间内，随着微波加热温度的升高，相同磨矿时间内产品的细度都有较大程度的提高。这表明，微波加热预处理确实可使试验样变得更易磨细，更多细粒嵌布的矿物能被解离出来，同时提高微波预处理的温度对助磨效果更显著。对于选厂而言，在不改变当前磨矿设备及工艺的条件下，经过微波预处理后的矿石有着更好的磨矿效果。

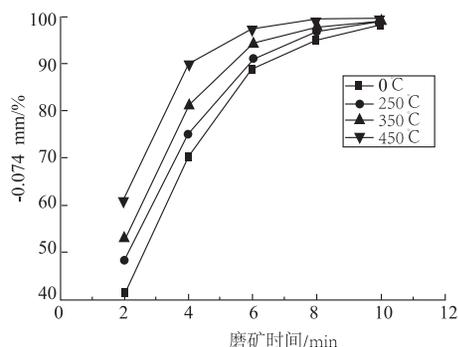


图 2 微波加热预处理后的试验样磨矿时间与磨矿细度的关系曲线
Fig. 2 The relation curve between grinding time and grinding fineness of microwave heating pretreatment samples

2.3 常规加热预处理后的原矿磨矿时间与磨矿细度的关系试验

采用马弗炉对试验样分别加热至 250℃、350℃ 和 450℃，进行相同磨矿条件的磨矿细度对比试验，其试验结果见图 3。

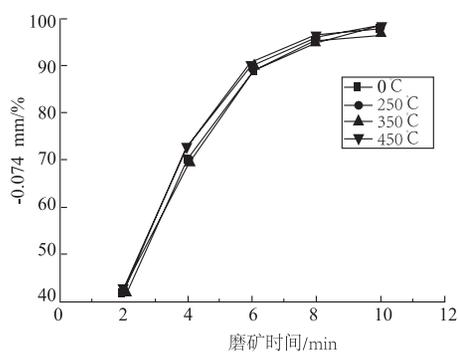


图 3 常规加热预处理后的原矿磨矿时间与磨矿细度的关系曲线

Fig.3 The relation curve between grinding time and grinding fineness of conventional heating pretreatment samples

由图 3 可知，经马弗炉加热后的试验样，其磨矿效果整体上随着加热温度的升高而变好。与

图 2 的试验结果相比，常规加热的磨矿效果远不及微波加热的磨矿效果，可能是由于二者的加热方式不同。常规加热是通过由表及里的热传导加热的，而微波加热具有选择性加热、加热速度快且热损失小的特点，其在物料内部的能量耗散来直接加热物料^[12]。

2.4 常规加热与微波加热预处理后试验样的力学分析

为了进一步研究常规加热和微波加热预处理后试验样的岩石强度变化情况，对其进行了岩石点荷载强度试验。岩石点荷载试验是一种间接测定岩石强度的方法，该方法具有对试件要求低、简单易操作以及试验成本低等特点，可用于不规则岩块的强度测试，也可测定难以按规程要求加工成标准试件的软弱岩石或严重风化岩石的强度。本研究亦采用该方法对经常规加热和微波加热预处理后的岩石强度进行了测试。其试验结果分别见表 2、3。

表 2 常规加热预处理后的岩石力学参数

Table 2 Rock mechanics parameter of conventional heating pretreatment samples

		原始状态 0 min		1 min		3 min		5 min	
		单轴抗压强度 /MPa	单轴抗拉强度 /MPa						
含钼安山玢岩	250℃			58.4	8.9	54.5	8.3	51.8	7.7
	350℃	62.4	9.3	55.6	8.2	52.8	7.8	51.0	7.4
	450℃			52.2	7.5	50.6	7.3	49.3	7.1
安山玢岩	250℃			36.2	4.3	33.9	4.0	31.8	3.7
	350℃	37.6	4.5	34.5	4.0	32.2	3.7	30.4	3.5
	450℃			32.5	3.7	30.8	3.5	28.7	3.4

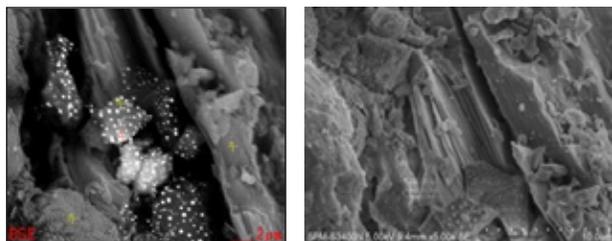
表 3 微波加热预处理后的岩石力学参数

Table 3 Rock mechanics parameter of microwave heating pretreatment samples

		原始状态 (0min)		1 min		3 min		5 min	
		单轴抗压强度 /MPa	单轴抗拉强度 /MPa						
含钼安山玢岩	250℃			55.3	8.4	49.8	7.5	46.8	6.6
	350℃	62.4	9.3	52.4	7.7	48.1	7.0	46.0	6.2
	450℃			49.1	7.0	45.9	6.5	44.3	6.0
安山玢岩	250℃			34.3	4.0	31.1	3.6	28.8	3.1
	350℃	37.6	4.5	32.7	3.8	29.4	3.3	27.3	3.0
	450℃			30.6	3.5	28.0	3.1	25.7	2.8

由表 2 和表 3 可知，常规加热和微波加热预处理后的试验样，其岩石强度随着加热温度的升高均有不同程度的减弱，即加热预处理温度越高，岩石强度的减弱程度越大。然而采用微波加热较常规加热的岩石强度减弱程度更大，经分析可能存在以下几点原因：①由于组成岩石的矿物具有多样性和差异性，而且各种矿物的导热率不同，当岩石经微波加热后温度会急剧升高，温度梯度产生的热应力就会很大，进而对包裹矿物的结构造成热冲击破坏，最终影响整体强度。②矿石经微波加热后，岩石中的矿物在温度的作用下会不断发生物理化学变化，在发生变化的过程中会涉及体积的变化和矿物的分解，矿物的转化和分解会影响岩石的强度。③岩石材料内部都含有一定的水分，经微波加热作用后，岩石内部的水分会被汽化，就产生与其温度相应的压力。当气体压力增大至一定程度，岩石原有的裂隙就会继续扩展或形成新的裂隙，以致影响岩石的强度。④岩石中存在许多介电晶体颗粒，晶体颗粒经微波加热预处理后，可吸收微波然后将微波电磁能转化为热能，其升温膨胀对周围岩石结构会产生一定压力，当压力增大至一定程度，可破坏岩石结构，从而产生裂缝^[13-16]。

2.5 SEM 微观结构分析



a 原矿样 b 微波加热预处理后试验样的微观结构
图 4 试样微观结构

Fig.4 Microstructure of the material

图 (a, b) 分别为原矿样、微波加热预处理到 350℃，经水淬处理后矿样的 SEM 图像。由图 4 (b) 可以看出，脉石矿物与有用矿物之间的晶粒边界上出现了裂纹。微波具有极强的渗透能力，可渗入物质内部，使物质分子取向极化和变形极化，使物体产生自加热效应，温度随之升高。该

矿物中的 Mo、Cu 元素主要以辉钼矿和黄铜矿的形式存在，硅、铝、镁等杂质元素形成了以硅酸盐矿物为主的脉石成分。由于有用矿物与脉石矿物的介电常数不同，辉钼矿和黄铜矿的介电常数较大，在微波场中能显著吸收微波能量而被迅速加热，而脉石成分中的硅酸盐矿物的介电常数较小，难以被有效加热。经微波辐射后不同组分间产生的温度梯度导致晶粒间产生热应力，随着热应力的增大，超过了晶粒间极限抗拉强度和抗压强度，就会产生微裂纹。由于裂纹的产生可有效增加有用矿物的有效反应面积，从而促进有用矿物的解离，使得矿石更容易磨细^[17-19]。

2.6 磨矿能耗及成本分析

计算微波处理前后矿石的磨矿能耗。通过未经处理的矿石的磨矿能耗曲线与经微波预处理至 350℃ 矿石的磨矿总体能耗曲线的对比，可以明显看出，经微波预处理后的矿石，其加热与磨矿的总体能耗较未经预处理的矿石磨矿总体能耗有一定程度的降低。其中在 70%~95% (-0.074mm) 的磨矿细度段，磨矿总体能耗的降低有较为明显的下降，而随着磨矿细度的提高，之后磨矿总体能耗的降低程度越来越小。考虑到相同磨矿细度，经微波预处理，矿石的磨矿时间也有较大的缩短，因而耗材方面的成本也有降低。

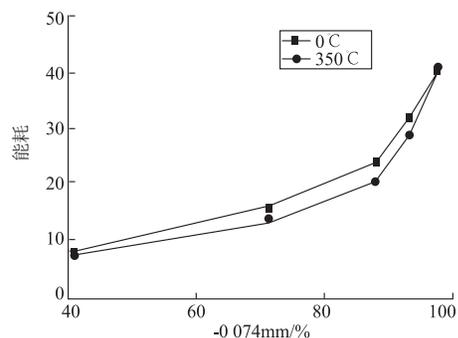


图 5 微波加热预处理总体磨矿能耗对比曲线
Fig.5 The comparison curve of overall grinding energy consumption by microwave heating pretreatment

3 结 论

(1) 采用微波加热的预处理方式，在相同的磨矿时间内，随着微波加热温度的升高，磨细产

品中 -0.074 mm 颗粒的含量逐渐升高，表明微波加热预处理确实起到一定的助磨作用。

(2) 采用常规加热和微波加热的预处理方式，试验样的岩石强度随着加热时间的延长都有不同程度的减弱，即温度越高，岩石强度的减弱程度越大，但微波加热预处理后试验样岩石强度的减弱程度较常规加热的更大。

(3) 借助 SEM-EDS 对微波加热预处理（加热温度至 350℃）试验样进行分析，结果发现辉钼矿、黄铜矿等有用矿物与铝、镁等硅酸盐矿物的边界上确实出现了裂纹。

(4) 微波预处理（加热温度至 350℃）矿石，磨矿能耗及成本相对有所下降。表明微波预处理矿石的确可以起到节能降耗，降低磨矿成本的效果，但是目前微波预处理矿石在实际应用中还存在着预处理作业连续性以及由于工业生产规模的需求，腔体尺寸远远大于微波波长而导致微波工业应用安全性的问题，这些也是微波在工业应用中需解决的问题。

参考文献：

[1] D.W.Fuerstenau, A.-Z.M.Abouzeid. The Energy Efficiency of Ball Milling in Comminution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1-4): 161-185.
[2] S.W.Kingman, K.Jackson, A.Cumbane, et al. Recent Developments in Microwave-assisted Comminution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2004,74(1):71-83.
[3] S.W.Kingman, W.Vorster, N.A.Rowson. The Influence of Mineralogy on Microwave Assisted Grinding[J]. Minerals Engineering, 2000,13(3):313-327.
[4] S.W.Kingman, N.A.Rowson. The Effect of Microwave Radiation on the Magnetic Properties of Minerals[J]. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 2000, 35(3):144-150.
[5] A.Y.Ali, S.M.Bradshaw. Quantifying Damage Around

Grain Boundaries in Microwave Treated Ores[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2009,48(11):1566-1573.

[6] David E Clark, Diane C Folz, Jon K West. Processing Materials with Microwave Energy[J]. Materials Science and Engineering : A, 2000, 287(2):153-158.

[7] Sheng-hui GUO, Guo CHEN, Jin-hui PENG, et al. Microwave Assisted Grinding of ilmenite Ore[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(9):2122-2126.

[8] G·斯科特, 张兴仁, 肖力子. 微波预处理对某碳酸盐铜矿石在磨矿后单体解离的影响[J]. 国外金属矿选矿, 2008,45(4):19-23.

[9] J.W.Walkiewicz, A.E.Clark, S.L.McGill. Microwave-assisted Grinding[J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 1991, 27(2):239-243.

[10] D.A.Jones, S.W.Kingman, D.N.Whittles, et al. The Influence of Microwave Energy Delivery Method on Strength Reduction in Ore Samples[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2007, 46 (4): 291-299.

[11] 刘全军, 熊燕琴. 微波在铁矿石选择性磨细中的应用机理研究[J]. 云南冶金, 1997(3): 25-28.

[12] 刘全军, 王文潜. 微波助磨的研究现状及进展[J]. 中国粉体技术, 1998(3):31-36.

[13] 蔡卫权, 李会泉, 张懿. 微波技术在冶金中的应用[J]. 过程工程学报, 2005,5(2):228-232.

[14] 陈鹏飞, 王海川, 廖直友, 等. 微波处理助磨铁矿石试验研究[J]. 现代冶金, 2014,42(2):9-13.

[15] 谷晋升, 刘亚川, 谢扩军, 等. 难选冶金矿微波预处理研究[J]. 有色金属工程, 2003,55(2): 55-57.

[16] 彭金辉, 杨显万. 微波能技术新应用[M]. 昆明: 云南科技出版社, 1997.

[17] B.Nanthakumar, C.A.Pickles, S.Kelebek. Microwave Pretreatment of a Double Refractory Gold Ore[J]. Minerals Engineering, 2007,20(11):1109-1119.

[18] 郭胜惠, 成方, 彭金辉, 等. 仲钨酸铵在微波场中的吸波特性和升温特性研究[J]. 矿产保护与利用, 2015(1):41-45.

[19] 雷鹰, 李雨, 彭金辉, 等. 微波选择性加热在矿冶过程中的应用进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2011,25(8):119-122.

(下转 27 页)

捕收剂对铁精矿浮选脱硫的影响

张超, 李解, 李保卫, 刘荣祥, 孟留洋, 张屹欧

(内蒙古科技大学 白云鄂博矿多金属资源综合利用国家重点实验室,
内蒙古 包头 014000)

摘要: 本文以高硫蒙古铁精矿(硫含量 2.56%)为研究对象, 分别选用四种不同的捕收剂(丁基黄药, 己基黄药, 异戊基黄药, 丁基铵黑药)和 TS 复合活化剂, 进行反浮选脱硫, 探究捕收剂对高硫铁精矿浮选脱硫效果的影响规律。确定最佳的捕收剂后进行浮选脱硫的开路和闭路试验。试验结果表明: 选用丁基铵黑药作捕收剂与 TS 活化剂配合, 脱硫效果最佳。粗选时, 在丁基铵黑药用量为 0.4 kg/t、TS 活化剂用量为 0.7 kg/t 的条件下, 铁精矿中硫降到了 1.18%, 铁品位 67.98%、铁回收率 99.02%; 通过一粗一扫开路试验, 获得了含硫 0.62%、铁品位 68.25%、铁回收率 89.27% 的铁精矿; 最终采用一粗一扫一精闭路浮选流程, 获得了含硫 0.71%、铁品位 68.40% 和铁回收率 92.70% 的铁精矿。对比浮选前后的矿物, 铁精矿较原矿硫含量大幅度降低, 且大部分含硫矿物都进入到浮选尾矿中。本工艺为铁精矿浮选脱硫提供有效的解决办法。

关键词: 蒙古铁精矿; 浮选; 脱硫; 捕收剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.009

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0044-04

铁精矿中的含硫矿物主要以黄铁矿和磁黄铁矿的形式存在。大部分黄铁矿通过磁选可以去除, 而磁黄铁矿与磁铁矿均属强磁性矿物, 比重又相近, 因此采用磁选、重选工艺无法去除^[1], 在磁选过程中有相当一部分磁黄铁矿易夹杂在磁选铁精矿中^[2], 而且磁黄铁矿是较难浮、容易被抑制的硫化铁矿物^[3], 其氧化速度比黄铁矿快 20~100 倍, 很容易泥化, 恶化浮选条件, 与气泡碰撞概率变小, 因此难于浮选^[4-5]。计少石等针对乌拉特后旗铁精矿采用阶段磨矿-阶段磁选-二磁精浮选脱硫工艺流程, 可得到铁精矿品位 63.50%、回收率 58.79%、含硫 0.21% 的合格铁精矿^[6]。孟宪瑜等研究了活化剂、捕收剂用量对磁黄铁矿可浮性的影响, 得到铁精矿硫含量降低到 0.2% 以下^[7-8]; 于慧梅对含硫 1.19% 的包钢弱磁选铁精矿进行反浮选脱硫试

验, 采用一粗二精三扫反浮选工艺获得硫含量为 0.48%、铁回收率为 97.05% 的铁精矿^[9]; 苏建芳等人使用异戊基黄药和丁基铵黑药混合药剂作为捕收剂, 经过一粗三扫四精的浮选闭路试验, 获得了铁品位 67.51%、铁回收率 92.69%、硫含量 0.16% 的铁精矿^[10]。以上研究表明, 浮选脱硫要选择合理的药剂制度和工艺制度, 才能获得良好的脱硫指标, 而活化剂与捕收剂的配合以及短流程工艺对于低成本高效脱硫尤为重要。本文研究了浮选 TS 活化剂与不同捕收剂配合对浮选指标的影响, 确定了合理的药剂制度和工艺制度, 为浮选脱硫工业化提供理论指导。

1 试验

1.1 试验原料及设备

收稿日期: 2017-11-08; 改回日期: 2018-01-28

基金项目: 内蒙古自然科学基金项目(2015MS0559, 2014MS0521); 包钢重大横向课题(降低蒙古矿硫含量的工业分流试验研究, 2015069); 内蒙古自治区科技创新引导项目(40510406051701)

作者简介: 张超(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物分选。

通讯作者: 李解(1972-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为矿物高效分离及资源综合利用。

试验所用铁精矿来自包钢选矿厂，试样细度为 -0.074 mm 88.35%，化学成分见表1。从矿样性

质分析可知，该铁精矿磁化率为2.25，S含量2.56%，属高硫磁铁精矿。

表1 原矿化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of the ore

TFe	FeO	SFe	SiO ₂	P	S	F	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	BaO
67.62	30.00	65.40	1.20	0.04	2.56	0.18	0.03	0.15	0.98	1.00	0.01	0.07	0.26

浮选药剂：活化剂为TS活化剂（自制）和CuSO₄（分析纯），pH值调整剂为浓H₂SO₄，捕收剂包括丁基黄药、己基黄药、异戊基黄药、丁基铵黑药。

试验设备：0.5 L、0.75 L单槽浮选机、电热板、多用真空过滤机、BSAI124S型电子天平等。

1.2 试验流程

粗选流程见图1。

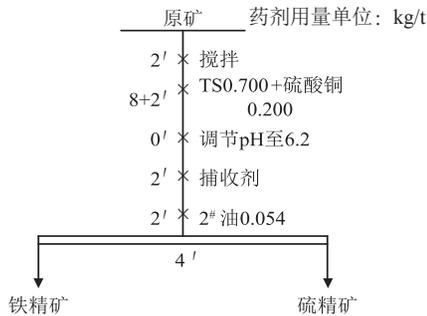


图1 粗选流程

Fig. 1 The roughing flotation process

2 结果与讨论

2.1 TS活化剂用量对浮选指标的影响

选取矿样0.200 kg，使用0.5 L浮选槽，浮选转速1992 g/t、充气量0.4 m³/h；pH=6.2，辅助活化剂CuSO₄用量0.200 kg/t，捕收剂丁基黄药用量0.600 kg/t，起泡剂2#油用量0.054 kg/t，不同TS活化剂用量条件下铁精矿S含量的变化见图2。

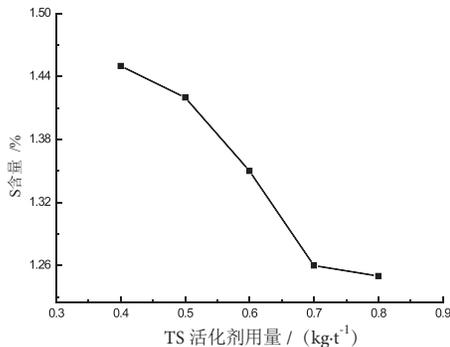


图2 不同TS活化剂用量下浮选铁精矿中的S含量
Fig. 2 Sulfur content of iron concentrate by flotation in different TS activator dosage

由图2分析可知，随着TS活化剂用量的增加，精矿中S含量逐渐降低。是因为TS活化剂呈酸性，矿浆pH值随着TS活化剂的加入逐渐降至6附近，具有较好的浮选效果。因为铁在酸性条件下，氧化速度慢，并且由于H⁺含量较高时，矿物表面很难形成氢氧化亚铁等亲水物质；同时H⁺还可以清洗矿物表面，使矿物露出新鲜的表面，再加上Cu²⁺，使磁黄铁矿表面活化，有利于捕收剂的吸附。当TS活化剂用量大于0.700 kg/t时，浮选铁精矿中硫含量有所下降但变化很小且趋于稳定，综合考虑，确定合适的TS用量为0.700 kg/t，此条件下铁精矿中S含量为1.26%。

2.2 不同捕收剂对浮选指标的影响

确定TS活化剂用量0.700 kg/t，选取四种捕收剂（丁基黄药、己基黄药、异戊基黄药、丁基铵黑药），其它条件不变，改变捕收剂用量，不同捕收剂用量条件下浮选脱硫指标分别见图3~5。

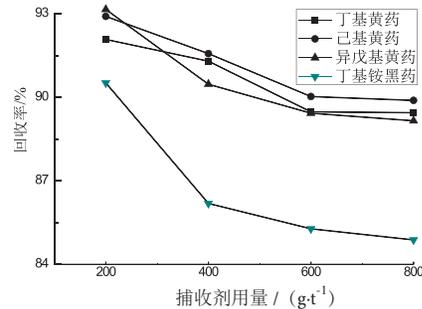


图3 不同捕收剂下浮选铁精矿的铁回收率
Fig. 3 Recovery of iron concentrate by flotation under different collectors

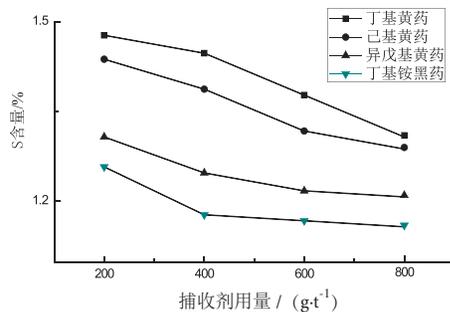


图4 不同捕收剂下浮选铁精矿的硫含量
Fig. 4 Sulfur content of iron concentrate by flotation under different collectors

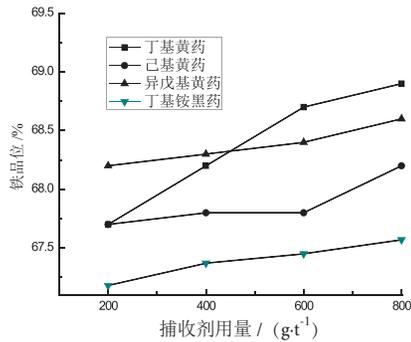


图 5 不同捕收剂下浮选铁精矿的品位

Fig. 5 Grade of iron concentrate by flotation under different collectors

从试验结果分析可知,随着捕收剂用量的增加,铁精矿的回收率和 S 含量逐渐降低。是因为加入捕收剂后,其电离出含有硫原子的阴离子,这种阴离子对硫化矿物有捕收作用,在矿物表面的吸附之后形成疏水膜,使水分子与矿物表面之间的距离增加,大大削弱了水分子与矿物表面之间的作用,因而增强了磁黄铁矿表面的疏水性。从图 3 可以看出,采用丁基铵黑药作为捕收剂时,脱硫效果最好,当丁基铵黑药用量为 0.400 kg/t 时,铁精矿中 S 含量降到了 1.18%,而随着其用量的增加,降硫效果变化不太明显,因此选用丁基铵黑药作为合适的捕收剂,最佳用量为 0.400 kg/t。

2.3 浮选脱硫工艺

2.3.1 开路稳定试验

采用“一粗一扫”开路流程,进行浮选脱硫试验,浮选流程及药剂制度见图 5。称取 0.300 kg 矿样,在 0.75 L 浮选槽进行搅拌,矿浆浓度为 40%。粗选条件: TS 活化剂 0.700 kg/t,硫酸铜活化剂 0.200 kg/t,捕收剂丁基铵黑药 0.400 kg/t,起泡剂 0.054 kg/t;扫选药剂加入量减半。试验结果见表 2。

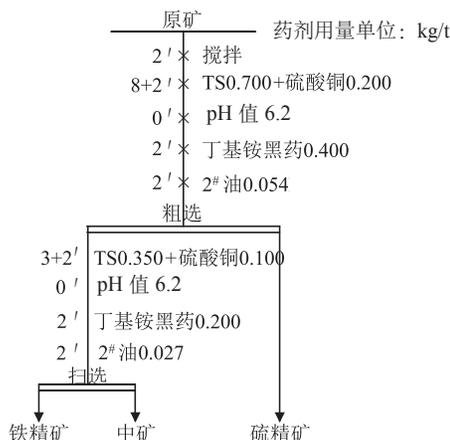


图 6 浮选开路试验流程

Fig6 The open circuit flotation flowsheet

表 2 开路试验结果

Table 2 Open-circuit stability test results

产品名称	产率 / %	品位 / %		回收率 / %	
		Fe	S	Fe	S
精矿	88.17	68.25	0.62	89.27	21.35
中矿	3.32	63.6	14.35	3.12	18.61
尾矿	8.51	60.25	18.06	7.61	60.04
原矿	100.00	67.62	2.56	100.00	100.00

开路试验结果显示,与原矿相比,铁精矿品位有所提高,为 68.25%, S 含量为 0.62%, 产率和回收率分别为 88.17%、89.27%。为提高铁回收率,采用闭路流程进行浮选。

2.3.2 闭路浮选试验

基于开路试验,确定相同的药剂制度,进行“一粗一扫一精”闭路试验,数质量流程见图 7。

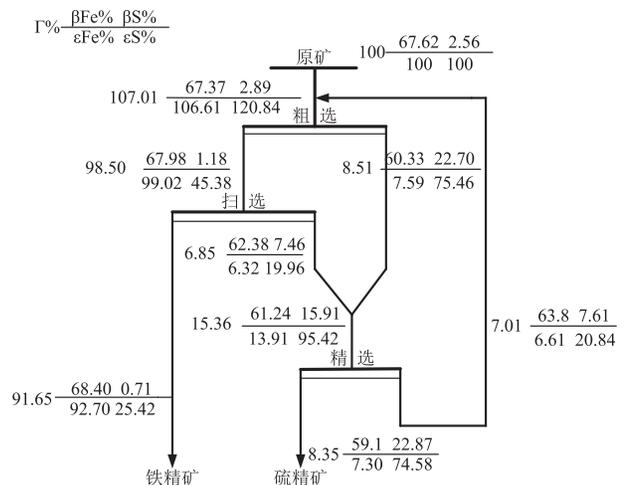


图 7 闭路数质量流程

Fig. 7 The quantity and quality closed-circuit flotation flowsheet

由图 7 可知,经过平衡计算,铁精矿和硫精矿的产率是平衡的。通过闭路浮选,最终获得铁精矿品位为 68.40%,硫含量为 0.71%。而铁精矿回收率为 92.70%,较开路浮选结果有所提高。硫含量降为 0.71%,符合工业脱硫指标(硫含量小于 0.8%,回收率大于 90%),硫含量可以继续降低,但当降到 0.35% 时,铁精矿的回收率也相应降低,为 88.5%,从工业生产上讲,回收率指标有些低。

2.4 浮选铁精矿脱硫前后对比

闭路试验获得的铁精矿中,由图 8、图 9 可知,铁矿物主要以磁铁矿为主,还有少量赤铁矿,含硫矿物主要以磁黄铁矿为主,有少量黄铁矿。由铁矿物浮选前后的 XRD 分析可知,原矿经浮选脱硫工艺后,大部分的磁黄铁矿、黄铁矿和赤铁矿

进入浮选尾矿(硫精矿)中,但尾矿中的铁矿物仍以磁铁矿为主,化学检测其铁品位为59.10%,硫含量为22.87%;而铁精矿中主要是磁铁矿,其主衍射峰相对原矿衍射强度增强,说明铁含量相对原矿提高,化学检测其铁品位较原矿提高了0.78%,而硫含量降低了1.85%。

3 结论

(1) 粗选试验可知,选用丁基铵黑药作为捕收剂,与TS活化剂配合脱硫指标最佳。当丁基铵黑药用量为0.4 kg/t、TS活化剂用量为0.7 kg/t时,铁精矿中硫降到了1.18%,铁品位67.98%、铁回收率99.02%。

(2) 经过一粗一扫的开路试验,获得了含硫0.62%、铁品位68.25%、回收率89.27%的铁精矿。

(3) 采用一粗一精一扫的闭路浮选流程,最终获得含硫0.71%、铁品位68.40%、铁回收率92.70%的精矿。

(4) 对比浮选前后的矿物,铁精矿较原矿硫含量大幅度降低,且大部分含硫矿物都进入到浮选尾矿(硫精矿)中。

参考文献:

- [1] 李祎,魏昌国,冯婕,等.山东某铁精矿脱硫试验研究[J].山东冶金,2015,37(6):35-36.
- [2] 周瑜林,李文凤,王祥,等.新药剂在富含磁黄铁矿的磁铁矿浮选脱硫中的应用研究[J].矿冶工程,2016,36(8):39-42.
- [3] 赵志强,戴惠新.云南某高硫铁矿石深度降硫试验研究[J].金属矿山,2007,5(8):31-33.
- [4] H.Moslemi, P. Shamsi, F. Habashi. Pyrite and pyrrhotite open circuit potentials study: Effects on flotation[J].Minerals Engineering,2011,24(10):1038-1045.
- [5] Goncalves K.L.C, Andrade V.I.L, Peres A.E.C. The effect of grinding conditions on the flotation of sulphide copper ore[J]. Minerals Engineering,2013,16(12):1213-1216.
- [6] 计少石,麦笑宇,余永富.磁黄铁矿与磁铁矿分离研究[J].矿冶工程,2011,31(6):43-46,50.
- [7] 孟宪瑜.磁铁矿与磁黄铁矿的浮选分离的试验研究[J].有色金属,2011,27(5):16-17,40.
- [8] 李慧,谢建宏,张崇辉.陕西某磁铁矿选铁脱硫试验研究[J].中国矿业,2011,20(8):103-105.
- [9] 于慧梅,王化军.包钢选厂高硫磁选铁精矿反浮选脱硫试验研究[J].金属矿山,2012,427(1):63-66.
- [10] 苏建芳,王中明,刘书杰,等.加拿大某磁铁矿脱除磁黄铁矿浮选试验研究[J].矿产综合利用,2017(4):43-45.

Effect of Collector on Flotation Desulphurization of Iron Concentrate

Zhang Chao, Li Jie, Liu Rongxiang, Meng Liuyang, Zhang Yiou

(Key Laboratory of Integrated Exploitation of Bayan Obo Multi-Metal Resources, Inner Mongolia University of Science and Technology, Inner Mongolia, China)

Abstract: In this paper, the desulfurization technology by reverse flotation was separately applied for weak magnetite iron concentrate of Mongolia (the sulfur content 2.56%). The collector contains four different types of reagent, such as sodium butyl xanthate, sodium hexyl xanthate, sodium isoamyl xanthate and ammonium-butyl aerofloat), and the activator was TS complex reagent. The influences of reagent system on the effect of desulfurization of high desulfurization iron concentrate by flotation were researched, the best collector was determined, and the open circuit and closed circuit experiment of flotation desulfurization were finished. The results showed that the desulfurization effect was best, with TS as activator and ammonium-butyl aerofloat as collector, the sulfur content in iron concentrate decreased to 1.18% by one roughing, under the ammonium di-n-butyl dithiophosphate dosage of 0.4 kg/t and TS activator of 0.7 kg/t, the grade was 67.98% and the recovery was 99.02%. The iron concentrate with sulfur content of 0.62% was obtained by the “one roughing-one scavenging” open circuit test, the grade was 68.25% and the recovery was 89.27%. The iron concentrate with sulfur content of 0.71%, grade of 68.25% and recovery of 89.27% was finally obtained by the closed circuit flotation process of “one roughing-one scavenging- one cleaning”, the grade was 68.25% and the recovery was 89.27%. Compared with the mineral before and after flotation, the sulfur content of iron concentrate is greatly reduced, and most of the magnetite was entered into the flotation tailings. This provided an effective method for the desulphurization of iron concentrate.

Keywords: Mongolia iron concentrate; Flotation; Collectors; Desulphurization

部分快速浮选新工艺在某硫化铜矿中的应用研究

沈继财

(江苏省冶金设计院有限公司, 江苏 南京 210000)

摘要: 某硫化铜矿石中铜矿物种类多, 矿石中铜矿物浮游性能差异较大。自投产以来, 该矿一直采用常规浮选工艺, 致使矿石中的有价金属铜及伴生贵金属金、银的浮选指标不佳; 在此基础上, 从矿石性质角度出发, 本研究采用的部分快速浮选新工艺充分利用了该铜矿石中铜矿物的解离特性和部分铜矿物浮游速率差异, 优化了选矿工艺流程, 形成了适宜该矿石的精细选矿新工艺, 同时采用高效选择性捕收剂 Z-200, 实现了对部分单体解离程度较好、浮游速率快的铜矿物的快收早收, 减少了不必要的循环, 显著提高了铜、金、银的浮选指标。

关键词: 铜矿; 浮选速率; 部分快速浮选; 选择性捕收剂 Z-200

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.010

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0048-04

某硫化铜矿矿石中主要金属矿物为黄铜矿、黄铁矿, 其次为白铁矿、闪锌矿、磁黄铁矿、辉铜矿、孔雀石等, 脉石矿物主要为石榴子石、透辉石、绢云母等, 主要金属矿物呈块状、浸染状、角砾状等结构产出。矿石中可供综合回收的伴生元素主要为贵金属金、银, 矿山潜在的经济价值巨大。自投产以来, 该矿一直采用常规浮选工艺, 铜回收率徘徊在 88% 左右, 金回收率约为 50%, 银回收率约为 60%^[1]。因此, 如何通过采用新工

艺、新技术及新药剂, 高效综合利用我国有限的矿产资源, 提高矿产资源综合利用率, 节能降耗、保护生态环境的同时, 在一定程度上提高了铜矿石的选矿指标, 为硫化铜矿选矿工艺指出了新的发展方向。

1 矿石性质

1.1 原矿化学多元素分析

原矿化学多元素分析结果见表 1。

表 1 原矿化学多元素分析 /%

Table 1 Chemical analysis results of multi-elements of the runofmine ore

Cu	Pb	Zn	TFe	S	As	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Au*	Ag*
0.83	0.010	0.032	10.75	1.49	< 0.05	14.60	3.50	11.90	49.30	0.28	10.50

* 单位为 g/t。

1.2 原矿铜物相分析

原矿中铜物相分析结果见表 2。

表 2 原矿铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase of the run of mine ore

相 别	原生硫化铜	次生硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	总铜
含量 /%	0.65	0.13	0.03	0.02	0.83
占有率 /%	78.32	15.66	3.61	2.41	100.00

2 部分快速浮选新工艺的技术依据

硫化铜矿石都具有较好的天然可浮性。但通常情况下硫化铜矿石中常有几种含铜矿物, 这些铜矿物在含铜量, 过粉碎现象, 与氧、浮选药剂的相互作用以及浮选最佳 pH 值的要求等对浮选指标均有一定的影响。即使是同一种铜矿物, 在不同

收稿日期: 2017-11-10

作者简介: 沈继财 (1981-), 男, 工程师, 主要从事有色金属资源综合利用技术及工程设计工作。

的介质环境条件下其可浮性也存在差异。此外，磨矿过程中矿石单体解离状况也对铜矿物的可浮性产生影响^[2-4]。基于上述理论及本矿石中铜矿物呈粗细不均匀嵌布的实际情况，提出了部分快速浮选新工艺，即将单体解离程度较好、浮选速率快的部分硫化铜矿物在弱捕收条件下优先浮选，实现部分铜矿物的快浮早收。

3 部分快速浮选捕收剂探索性试验

首先对部分快速浮选捕收剂进行了探索试验，试验流程见图 1，试验结果见表 3。

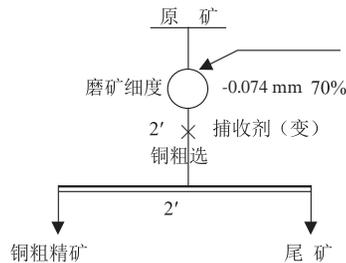


图 1 部分快速浮选捕收剂探索试验工艺流程及条件
Fig. 1 The test flowsheet of collector explore part of the fast flotation

表 3 部分快速浮选捕收剂探索试验结果
Table 3 The test results of collector exploration for part of the fast flotation

捕收剂 用量 / (g·t ⁻¹)	产品 名称	产率 /%	Cu 品位 /%	Cu 回收率 /%
丁基黄药, 30 2# 油, 20	铜粗精矿	4.60	11.11	62.36
	尾矿	95.40	0.32	37.64
	原矿	100.00	0.82	100.00
丁铵黑药, 20 2# 油, 10	铜粗精矿	2.86	16.92	58.25
	尾矿	97.14	0.36	41.75
	原矿	100.00	0.83	100.00
Z-200, 20 2# 油, 10	铜粗精矿	2.45	19.55	57.62
	尾矿	97.55	0.36	42.38
	原矿	100.00	0.83	100.00
酯-105, 20 2# 油, 10	铜粗精矿	3.14	15.83	59.17
	尾矿	96.86	0.35	40.83
	原矿	100.00	0.84	100.00

试验结果表明：采用选择性能较强的捕收剂 Z-200 作为部分铜矿物快速浮选的捕收剂，对已单体解离的易浮含铜矿物的选择捕收性能较好。故试验采用捕收剂 Z-200 作为部分快速浮选的捕收剂。

4 结果及讨论

4.1 小型试验对比

在较佳的试验条件下，进行了该硫化铜矿的常规浮选工艺与部分快速浮选新工艺分选效果对比，闭路试验流程图见 2、3，试验结果见表 4。

试验结果表明：常规浮选工艺与部分快速浮选新工艺相比，后者充分考虑了矿石中各种铜矿物之间的可浮性差异以及铜矿物解离状况对浮选效果的影响，并应用对铜矿物选择性较好的捕收

表 4 两种工艺流程闭路对比试验结果

Table 4 The test results of closed-circuit contrast for two kinds of process

工艺 流程	产品 名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
			Cu	Au*	Ag*	Cu	Au	Ag
常规浮 选工艺	铜精矿	3.33	22.50	4.20	176.90	90.25	55.94	63.00
	尾矿	96.67	0.084	0.11	3.58	9.75	44.06	37.00
	原矿	100.00	0.83	0.25	9.35	100.00	100.00	100.00
部分快 速浮选 新工艺	铜精矿	3.52	21.25	4.20	173.05	91.20	56.86	66.21
	尾矿	96.48	0.075	0.11	3.22	8.80	43.14	33.79
	原矿	100.00	0.82	0.26	9.20	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

剂，强化了有用矿物间的可浮性差异，使已经单体解离且浮游速度快的铜矿物快速浮选，产出部分铜精矿，减少了部分铜矿物在选别作业阶段的循环，实现能收早收，从而优化了工艺流程，提高了铜、金、银的浮选指标。

4.2 工业试验

根据试验室小型闭路试验结果，制定了该铜矿部分快速浮选新工艺的工业试验方案。该矿选厂设计规模为 2000 t/d，分两个系列，2012 年 8 月初，结合该矿选厂工艺和设备配置特点，在不改变原有二系列选别工艺流程的情况下，对该矿选厂一系列进行了快速浮选新工艺的改造，2012 年 8 月下旬工业试验开始之初，针对工业试验前期暴露的问题，选厂开展了新工艺的完善工作，调整了新工艺的部分操作条件以及将磨矿细度在 63%~65% -0.074 mm 的基础上再提高至 70% -0.074 mm 左右。并于 2012 年 9 初月~10 月中旬，进行了为期近一个半月的工业对比试验，统计出的常规浮选工艺（二系列工艺）和部分快速浮选新工艺（一系列工艺）工业指标对比试验结果见表 5。

表 5 试验系列和对比系列工业试验指标

Table 5 Commercial test results of test system and comparison system

工艺流程	产品名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
			Cu	Au*	Ag*	Cu	Au	Ag
常规浮选工艺	铜精矿	3.23	21.30	3.50	163.50	88.20	51.39	60.70
	尾矿	96.77	0.095	0.11	3.53	11.80	48.61	39.30
	原矿	100.00	0.78	0.22	8.70	100.00	100.00	100.00
部分快速浮选新工艺	铜精矿	3.50	20.10	3.20	160.20	89.10	53.33	63.71
	尾矿	96.50	0.089	0.10	3.31	10.90	46.67	36.29
	原矿	100.00	0.79	0.21	8.80	100.00	100.00	100.00

* 单位为 g/t。

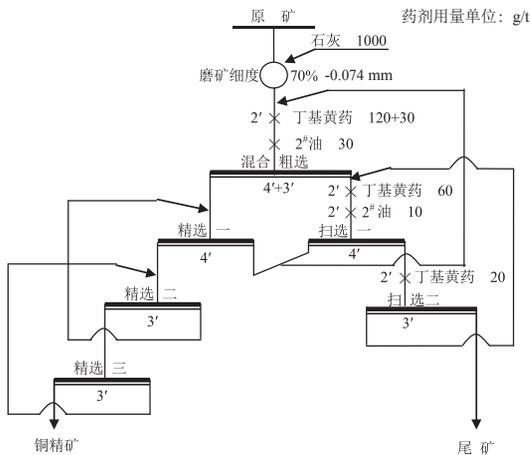


图 2 常规浮选工艺流程及条件

Fig. 2 The test flowsheet of conventional flotation process

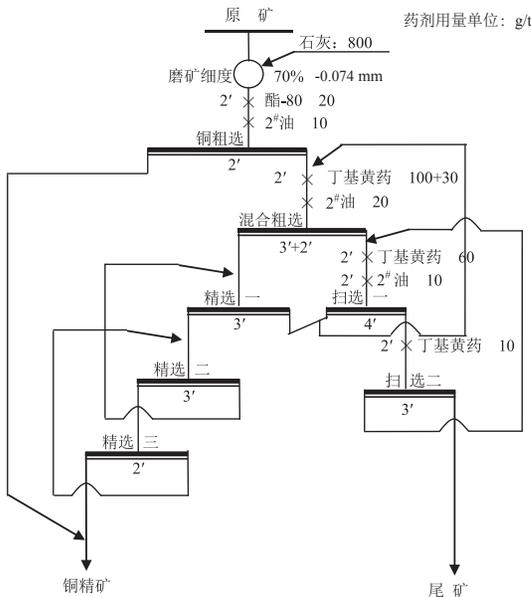


图 3 部分快速浮选工艺流程及条件

Fig. 3 The test flowsheet of part of the fast flotation process

5 结 语

(1) 根据某硫化铜矿石中含铜矿物种类多，有用铜矿物呈粗细不均匀嵌布的实际情况，试验探索了采用部分快速浮选新工艺的可能性，最终研究出了与该铜矿石性质相和谐的部分快速浮选新工艺，显著提高了分选效果。

(2) 部分快速浮选新工艺充分利用了各种矿物之间解离特性和浮游性能的差异，通过采用选择性较好的捕收剂 Z-200，实现了对部分已单体解离的铜矿物的快速浮选，减少了部分铜矿物在选别作业阶段的循环损失，实现了部分铜矿物的快浮早收。

(3) 闭路试验进行了常规浮选工艺、部分快速浮选新工艺对比。试验结果表明：部分快速浮选新工艺优化了工艺流程，显著提高了铜、金、银的浮选指标。

(4) 现场经过小范围改造，并进行了为期一个半月的常规工艺与新工艺工业对比试验，工业指标对比结果表明，一系列新工艺实施后，除铜精矿铜、金、银品位略有降低外，铜、金、银回收率相比二系列常规工艺分别提高了 0.90%、1.94%、3.01%，企业经济效益显著提升。

参考文献：

- [1] 李剑. 我国矿产资源勘查工作“十五”期间进展综述与“十一五”期间部署思路[J]. 国土资源情报, 2006(1): 1-5.
- [2] 胡熙庚主编. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.
- [3] 钱鑫, 张文彬, 邓彤, 等. 铜的选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.
- [4] 胡为柏主编. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.

(下转 38 页)

新疆某伴生铜钴矿降砷回收工艺研究

陈京玉, 陈志国, 康维刚
(天津华北地质勘查局, 天津 300171)

摘要: 对新疆某含砷低品位铜钴矿进行了降砷选矿工艺试验研究, 并对伴生钴进行了富集回收探索研究。通过流程及浮选药剂条件试验, 确定在 -74 μm 80% 的磨矿细度条件下, 采用优先浮选铜、抑制剂抑砷、尾矿回收伴生钴工艺, 得到了铜品位 24.29%、铜回收率 83.16%、As 品位低于 3‰ 的铜精矿产品, 得到钴品位 4.72‰、回收率 58.04% 的钴硫精矿产品。

关键词: 含砷铜钴矿; 优先浮选; 砷抑制剂; 伴生钴

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.011

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0051-06

新疆某铜钴矿为新疆西天山那拉提成矿带新近发现的中小型铜矿床, 属次火山热液型矿床, 矿床中主要有用元素为铜, 伴生有价元素为钴、金、银, 杂质砷元素含量较高达 0.2%^[1], 在前期研究工作基础上, 对该铜矿进行了系统的降砷、回收伴生钴试验研究, 在得到合格铜精矿前提下, 最大程度的回收伴生钴矿物, 为矿山的资源开发利用提供有利依据。

1 矿石性质

1.1 矿石组成及主要矿物嵌布特征

矿石中 useful 矿物主要为黄铁矿、黄铜矿、菱铁矿、毒砂、赤铁矿、褐铁矿、微量的辉铜矿、铜蓝、方铅矿, 脉石矿物以硅酸盐和铝硅酸盐矿物为主, 含石英、电气石、石榴石、钾长石、白云母、少量方解石、铁白云石等, 各主要矿物的相对含量见表 1。

表 1 主要矿物的相对含量
Table 1 The relative content of main minerals

矿物名称	黄铜矿	黄铁矿	毒砂	铜蓝 + 辉铜矿	菱铁矿	石榴石	方解石	铁白云石	白钛矿
含量 / %	2.42	4.75	0.58	0.01	5.29	4.13	0.51	0.17	0.08
矿物名称	金属铁	白云母	电气石	电气石 + 碳酸盐	钾长石	石英	石英 + 长石 + 云母	其它	合计
含量 / %	0.03	2.51	14.29	0.52	10.99	46.44	7.01	0.27	100.00

该矿中的铜主要以硫化物的矿物形式存在, 以黄铜矿最多, 黄铜矿为它形晶体, 多呈不规则的集合体存在, 大多黄铜矿呈细粒浸染状分布。

钴毒砂的化学式为 (Co, Fe) AsS, 是毒砂中的 Fe 被 Co 类质同相取代后形成的, 是矿石检测过程中发现的唯一一种呈类质同相存在的钴矿物。

钴毒砂多为自形粒状结晶体, 与黄铜矿、黄铁矿共生, 具有局部接触边, 或呈相对细小的粒状包裹于铁氧化物集合体中。

1.2 矿石的主要化学成分及物相

矿石多元素分析化学结果见表 2, 铜、钴物相分析结果分别见表 3、表 4。

收稿日期: 2017-07-10; 改回日期: 2017-12-11

作者简介: 陈京玉 (1985-), 男, 工程师, 主要从事有色金属及贵金属选矿工作。

表 2 矿石多元素化学分析结果
Table 2 Chemical analysis results of multi-elements

Cu	P	Fe	S	Pb	Zn	As	Ba	Sr	Au*	Ag*	Co	Ti	Ni	Bi	Sb
0.88	0.1	8.2	3.39	0.016	<0.01	0.2	0.05	0.011	0.11	6.21	0.04	0.24	<0.01	0.015	0.0073

注：* 单位为 g/t。

表 3 矿石中铜的物相分析 /%
Table 3 Analysis results of Cu phase

相别	硫酸铜相铜量	自由氧化铜	结合氧化铜	次生硫化物铜	原生硫化物铜	合计
含量 /%	0.004	0.018	0.02	0.16	0.68	0.882
占有率 /%	0.45	2.04	2.27	18.14	77.10	100.00

表 4 矿石中钴的物相分析
Table 4 Analysis results of Co phase

相别	氧化物相钴	硫化物相钴	脉石钴	合计
含量 /%	0.005	0.02	0.007	0.032
占有率 /%	15.63	62.50	21.88	100.00

由表 3、4 可知，硫酸铜中的铜主要是指水溶性的，包括胆矾和水胆矾，结合氧化铜是指无论是用机械方法还是化学方法都不能使之分离出来的铜矿物，这两部分铜都是选矿方法无法回收的，因此该矿样可回收铜约为总铜的 97.28%，其中硫化铜占 95.24%，氧化铜仅有 4.31%，故该矿石是低品位硫化铜矿石。钴的氧化矿物包括含氧酸盐（菱钴矿、钴华等）、氢氧化物（水钴矿等），和脉石中的钴通过浮选法均无法回收，该部分钴约占 37%；钴的硫化物包括硫钴矿、砷钴矿、辉钴矿等含钴的硫化矿物和砷化矿物，约占 62%，为可回收的主要钴矿物。

2 选矿工艺流程考查

根据本试验样品的原矿物质组成，本研究主要考虑铜优先浮选、铜钴混合浮选两种工艺方案开展研究，在浮选过程中选用适宜的抑制剂抑砷。

铜优先浮选试验工艺流程见图 1，试验结果见表 5。铜钴混合浮选试验工艺流程见图 2，试验结果见表 6。

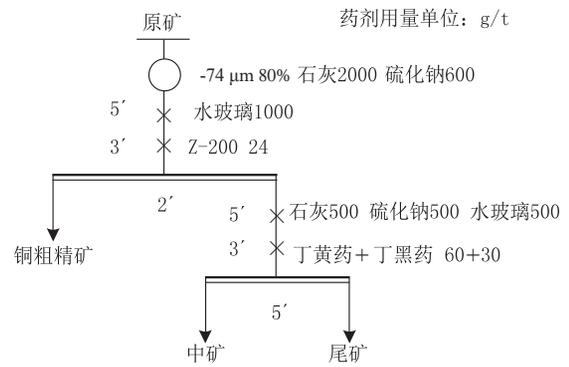


图 1 铜优先浮选开路试验流程

Fig. 1 Open-circuit test flowsheet of Cu selective flotation

表 5 铜优先开路试验结果

Table 5 The open-circuit test results of Cu selective flotation

产品名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
		Cu	Co*	As*	Cu	Co	As
铜粗精矿	4.94	13.8	0.65	4.9	80.64	9.04	9.63
中矿	3.52	0.75	0.86	4.7	3.12	8.52	6.58
尾矿	91.54	0.15	0.32	2.3	16.24	82.44	83.78
原矿	100	0.86	0.36	2.51	100	100	100

注：* 单位为 %。

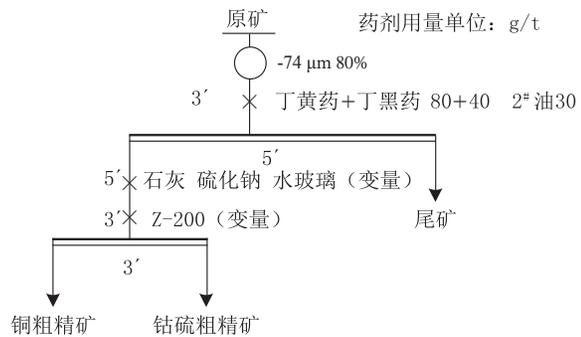


图 2 铜钴混合浮选开路试验流程

Fig. 2 The open-circuit test flowsheet of Cu-Co collective flotation

表 6 铜钴混合浮选开路试验结果

Table 6 The open-circuit test results of Cu-Co collective flotation

产品名称	产率 /%	品位 /%			回收率 /%		
		Cu	Co*	As*	Cu	Co	As
铜粗精矿	4.1	12.7	0.165	11.2	62.12	21.82	19.54
钴硫粗精矿	7.36	3.16	0.197	14.5	27.74	46.77	45.42
尾矿	88.54	0.1	0.011	0.93	10.14	31.41	35.04
原矿	100.00	0.86	0.36	2.51	100.00	100.00	100.00

注：* 单位为 g/t。

对比表 5、6 可知，采用铜优先浮选工艺在保证铜回收率的前提下，更易得到含砷较低的铜粗精矿，后续可通过添加砷抑制剂降低铜粗精矿中的砷品位。同时发现，伴生钴基本上与砷同步富集，也进一步验证了工艺矿物学中砷钴共生密切的结论。

3 选矿试验

3.1 铜粗选条件试验

3.1.1 磨矿细度试验

矿物单体解离是矿物分选的必要条件，磨矿细度是影响选矿指标的关键，采用图 3 流程进行粗选磨矿细度试验，试验结果见图 4。

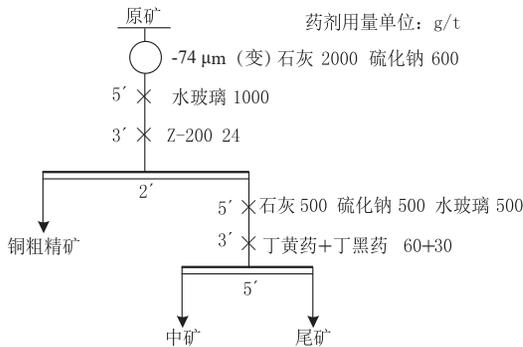


图 3 条件试验流程

Fig. 3 The flowsheet of condition test

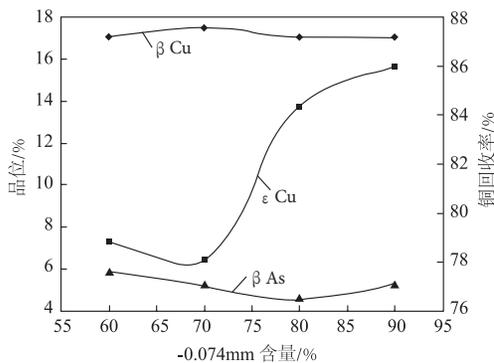


图 4 磨矿细度对浮选的影响

Fig. 4 The influence of grinding on flotation

由图 4 可以看出，随着磨矿细度的增加，铜粗精矿中铜的回收率逐渐上升，铜品位和变化不大，当 -74 μm 80% 时，铜粗精矿中铜的回收率最高为 84.36%，铜精矿中含砷最低，继而再增加磨矿细度，铜精矿中砷含量增加。综合考虑铜粗精矿品位、回收率及有害杂质砷含量情况下，选择 -74 μm 80% 为最佳磨矿细度。

3.1.2 抑制剂试验

为保障铜精矿质量，采用了具有抑砷效果的常用有机、无机抑制剂剂种类及用量试验。在 -74 μm 80% 的条件下，采用石灰和硫化钠作为调整剂，Z-200 为捕收剂进行不同抑制剂试验研究，试验结果见图 5。

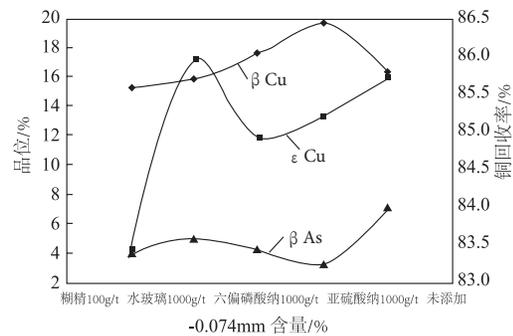


图 5 不同抑制剂对浮选的影响

Fig. 5 The influence of different inhibitors on flotation

由图 5 可以看出，加入抑制剂可有效的抑制铜粗精矿中的砷。在不影响铜回收率前提下，亚硫酸钠的抑砷效果最明显，可将铜粗精矿中砷的品位将至 4‰ 以下。确定采用亚硫酸钠作为抑制剂，用量为 2000 g/t。

3.1.3 调整剂用量及添加点试验

为进一步降低铜精矿中砷含量，考查了组合调整剂(石灰和硫化钠)^[2]对流程抑砷的影响。在 -74 μm 80%，抑制剂亚硫酸钠 2000 g/t，捕收剂 Z-200 用量 24 g/t 条件下，分别对组合调整剂石灰及硫化钠的用量、添加地点进行考查，试验结果见图 6。

由图 6 可以看出，当石灰 3000 g/t、硫化钠 900 g/t 用量时，铜精矿中的砷含量最低。加入石灰，通过调节矿浆 pH 值有利于铜的上浮，提高铜的回收率，又可在一定程度上将砷与金属硫化矿物分离^[3]，同时石灰亦用作含钴矿物的抑制剂。随着硫化钠用量的增加，砷在铜精矿中的上浮率减少，间接起到了抑制砷的作用。

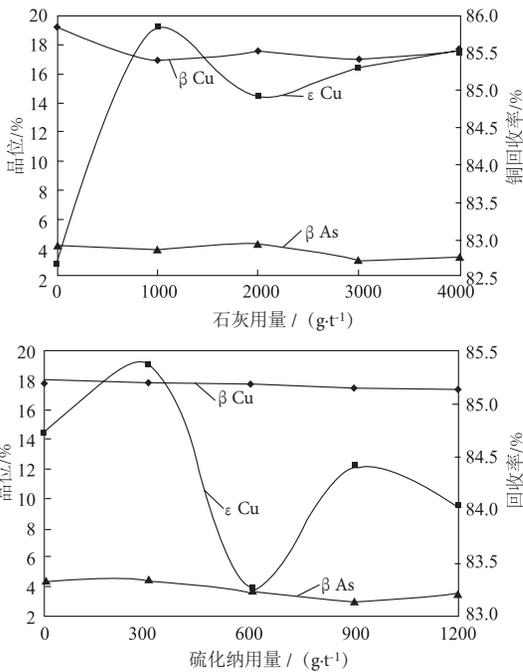


图 6 调整剂用量对浮选的影响

Fig. 6 The influence of regulator dosage on flotation

为充分发挥药效，考查了药剂添加至磨矿、浮选的作业效果。通过试验研究，药剂全部添加在搅拌槽中，从铜粗精矿的回收率来看，药剂的作用效果极差，药剂全部添加在磨机中，虽然铜粗精矿中铜的回收率最高，但是砷的品位和回收率也较高；当只有石灰添加在磨机中时，铜粗精矿中铜的回收率，综合考虑铜粗精矿中铜的回收率和砷的回收率，药剂添加地点选择：磨机添加石灰和硫化钠，浮选槽添加亚硫酸钠。

3.1.4 捕收剂 Z-200 用量试验

由前面探索试验及相关文献得知，优先浮选铜抑砷阶段使用高效选铜捕收剂 Z-200^[4] 效果较好，所以采用 Z-200 作为捕收剂。考查了不同捕收剂用量对浮选行为的影响，试验结果见图 7。

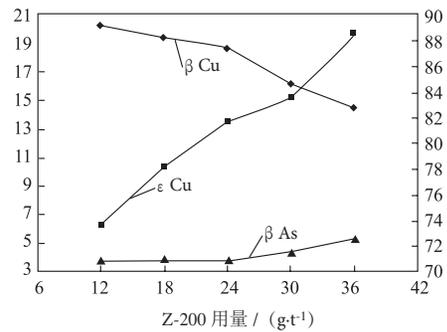


图 7 捕收剂用量对浮选的影响

Fig. 7 The influence of collector dosage on flotation

由图 7 可知，随着捕收剂 Z-200 用量的增加，铜粗精矿中铜和砷回收率也逐渐上升，综合考虑铜粗精矿中铜和砷的回收率及品位，捕收剂 Z-200 的用量选择 24 g/t。

3.2 铜尾矿中钴回收探索试验

经过一次粗选，一次精选，一次扫选铜优先浮选流程，可回收的伴生钴矿物在铜尾矿中，为进一步回收有益组分伴生钴，开展了铜尾矿伴生钴的回收试验研究。

3.2.1 活化剂用量试验

采用硫酸铜作为矿浆活化剂，试验流程见图 8，试验结果见图 9。

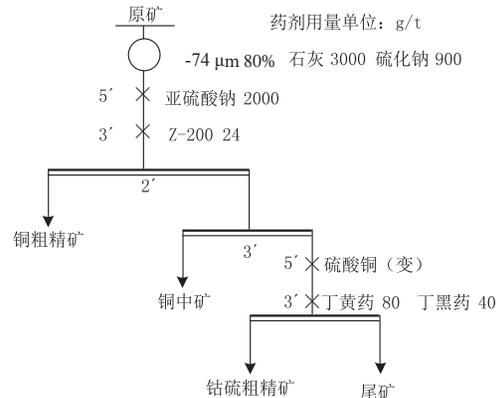


图 8 活化剂用量条件试验

Fig. 8 Condition test of activator dosage

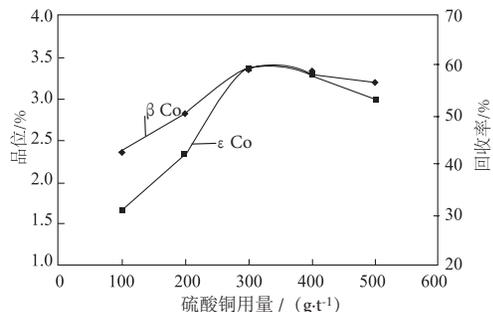


图 9 活化剂用量试验结果

Fig. 9 Test results of activator dosage

由图 9 可知，添加适量的硫酸铜活化剂对伴生钴浮选过程具有促进作用^[5]，综合考虑，确定 300 g/t 为硫酸铜最佳用量。

3.2.2 捕收剂试验

考虑到药剂之间、药剂与矿物之间的彼此交互作用，为达到产生“协同效应”的目的，试验考查了混合捕收剂，即考查搭配一种捕收能力强的主捕收剂和另一种选择性较好、有利于提高精矿品位的辅助捕收剂。

当活化剂为 300 g/t 用量时，进行了钴捕收剂种类和用量试验，丁基黄药与丁基胺黑药用量试验结果见图 10。

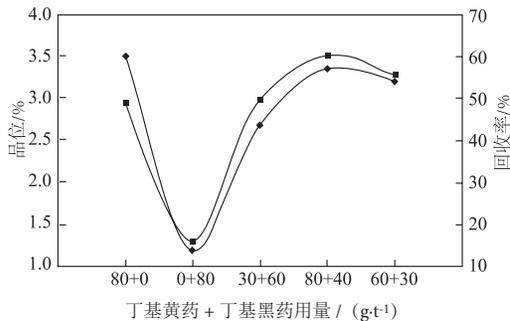


图 10 混合捕收剂用量试验结果

Fig. 10 Test results of mixed collector dosage

由图 10 可知，丁基黄药对硫化物捕收性强，作为主要捕收剂，丁基胺黑药作为辅助捕收剂，兼具起泡性能，与丁基黄药的配合使用，可提高伴生钴矿物的回收率。综合考虑，选用 (80+40) g/t 作为组合捕收剂丁基黄药与丁基胺黑药的最佳用量。

3.3 闭路试验

在条件试验数据的基础上优化后，进行了闭路试验，试验流程，试验指标见表 7。

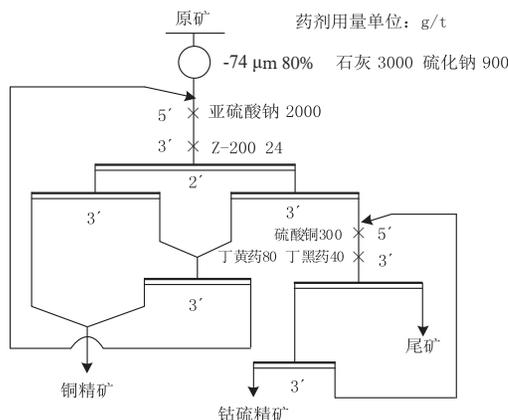


图 11 闭路流程试验

Fig. 11 the flowsheet chart of closed-circuit test

表 7 闭路试验结果
Table 7 The results of closed-circuit test

产品名称	产率 / %	品位 / %			回收率 / %		
		Cu	Co*	As	Cu	Co	As
铜精矿	2.91	24.29	0.56	0.24	83.16	4.43	2.79
钴硫精矿	4.55	1.38	4.72	3.71	7.39	58.04	67.52
尾矿	92.54	0.087	0.15	0.08	9.45	37.53	29.69
原矿	100	0.85	0.37	0.25	100	100	100

* 单位为‰。

闭路试验结果表明，可得到品位 24.29%，回收率为 83.16% 的铜精矿，通过抑砷铜精矿中砷含量可降至 0.24%，符合铜精矿要求。损失在尾矿中的铜以硫酸铜、结合氧化铜及氧化铜为主，从而验证了工艺矿物学结论；另外，由于伴生钴主要以砷钴矿形式存在，砷与钴共生密切，通过浮选可实现伴生钴的回收富集，但同时砷含量超标。

4 结论

(1) 该矿样的铜主要以硫化铜的形式存在，占了 95.24%，氧化铜仅有 4.31%。该矿样中约 4~7% 的硫化矿物分布在 0.02 mm 以下，是难以解离富集的。选矿试验最终铜精矿中铜回收率 83.35%，钴硫精矿中铜回收率 7%，合计铜回收率 90.35%，与工艺矿物学结论基本一致。

(2) 通过考查铜优先浮选与混合浮选两种工艺流程，在保证铜回收率的前提下确定采用铜优先浮选工艺更易得到含砷较低的铜粗精矿。

(3) 通过对铜粗选条件试验，确定在 -74 μm 80% 细度下，采用 Z-200 捕收剂 24 g/t、亚硫酸钠作为抑砷抑制剂 2000 g/t、石灰 3000 g/t+硫化钠 900 g/t 药剂组合，可得到相对理想的铜粗精矿。

(4) 对尾矿中含钴矿物进行回收研究，采用硫酸铜作为活化剂、丁基黄药与丁基胺黑药为组合捕收剂，可实现钴矿物的有效富集，但由于砷钴伴生密切，仍需加强抑砷药剂的研究，以期取得钴矿物的有效开发利用。

参考文献:

- [1] 郭鹏志, 沈利霞, 葛文胜, 等. 新疆昭苏卡拉盖雷铜钴金矿区岩石地球化学特征 [J]. 地质找矿论丛, 2012, 27(03): 291-299.
- [2] 周兵仔, 王荣生, 王福亮, 等. 小茅山铜铅锌多金属硫化矿混选分离选矿试验研究及工业实践 [J]. 矿冶, 2011, 20(2): 26-29.
- [3] 李成秀, 王昌良. 铜砷浮选分离的进展 [J]. 国外金属矿选矿, 2005(9): 9-11.
- [4] 彭会清, 熊晨曦, 文勤. 安徽某难选硫化铜矿石浮选试验研究 [J]. 金属矿山, 2006(12): 26-29.
- [5] 陈代雄, 徐艳. 铜钴多金属硫化矿浮选试验研究 [J]. 湖南有色金属, 2005, 21(2): 7-10.

Research on Reducing Arsenic and Recovering Mineral Processing Technology of Certain Arsenic-bearing Copper Ore in Xinjiang

Chen Jingyu, Chen Zhiguo, Kang Weigang

(Tianjin North China Geological Exploration Bureau, Tianjin, China)

Abstract: Research on reducing arsenic and recovering mineral processing technology of certain arsenic-bearing copper ore in Xinjiang was carried out, and the recovery exploration study on associated cobalt was also conducted. Based on condition experiments of flow sheet and flotation reagents, the flow sheet of Cu-selective flotation with reducing arsenic, recovering associated cobalt from tailings was adopted on this condition that grinding fineness is -74 μm 80%. The better results of the copper concentrate grade of 24.29% and copper recovery of 83.16% with the arsenic grade less than 3‰ were obtained. Meanwhile the Co-S concentrate grade of 4.72‰ with recovery of 58.04% was obtained.

Keywords: Arsenic-bearing copper ore; Selective flotation; Arsenic inhibitor; Associated cobalt



(上接 60 页)

Experimental Research on Beneficiation of a Low-grade and Large Flake Graphite Ore in Inner Mongolia

Zhang Tao, Cheng Feifei, Yu Yanghui, Cen Duidui

(Suzhou SINOMA Design & Research Institute of Non-metallic Minerals Industry co., Ltd., National Non-metallic Mineral Processing Engineering Technology Research Center, Suzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The study on beneficiation of a graphite ore in Inner Mongolia to exploit and utilize the fine scales and large flake graphite ore was carried on. In the roughing condition of grinding medium for the steel bar, grinding concentration of 60%, -0.15 mm content of 59.43%, flotation concentration of 23%, kerosene dosage 105 g/t, 2# oil dosage 55 g/t, flotation time of 3 min, the +0.3 mm concentrate with fixed carbon content of 90.37% and -0.3+0.15mm concentrate with fixed carbon content of 90.21% were obtained by the closed-circuit flowsheet of two-stage roughing grinding and flotation, one-stage scavenging, six-stage regrinding and seven cleaning, qualified large flake graphite pre-classification, middles returning. The comprehensive protection rate of the large scale of the product was 74.36%.

Keywords: Low -grade; Large flake Graphite; Beneficiation; Protection rate

内蒙古某低品位大鳞片石墨矿选矿试验研究

张韬, 程飞飞, 于阳辉, 岑对对

(苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司, 国家非金属矿深加工工程技术研究中心,
江苏 苏州 215000)

摘要: 为更好开发利用低品位大鳞片石墨, 针对内蒙古某低品位大鳞片石墨矿进行了选矿试验研究。在磨矿介质为棒磨、磨矿浓度 60%、-0.15 mm 59.43%、浮选浓度 23%、煤油 105 g/t、2[#]油 55 g/t、浮选时间 3 min 的粗选条件下, 采用 2 段粗磨粗选、1 段扫选、6 段再磨 7 次精选、合格大鳞片石墨预先分级、中矿返回的闭路流程, 获得固定碳为 90.37% 的 +0.3 mm 产品, 固定碳含量为 90.21% 的 -0.3+0.15 mm 产品, +0.15 mm 产品大鳞片综合保护率为 74.36%。

关键词: 低品位; 大鳞片石墨; 选矿; 保护率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.012

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0057-05

石墨性能优异、结构特殊, 是当今高新技术发展的重要材料^[1-3]。而大鳞片石墨储量少、性能更优、应用更广、且不可合成, 应用价值更高^[4-5]。而随着优质大鳞片资源的消耗, 低品位大鳞片石墨的高效开发利用日益重要。某石墨原矿固定碳含量为 6.82%, 劳德平^[6]采用粗精矿多段磨浮、大鳞片预先分目的方式, 获得固定碳含量 95.16%、保护率 62% 的 +0.15 mm 产品。何培勇^[7]针对固定碳含量为 14.57% 的某大鳞片石墨矿, 采用多段磨浮、大鳞片预先分离的工艺获得固定碳含量为 96.28%、回收率为 90.69% 的石墨精矿。

试验以内蒙古某低品位大鳞片石墨矿为对象, 探索磨矿、浮选工艺等对提高大鳞片保护率的影响, 对低品位大鳞片石墨高效开发利用具有一定的指导意义。

1 矿石性质

1.1 化学成分分析

原矿的主要化学成分为 SiO₂ 54.28%、Al₂O₃ 9.10%、Fe₂O₃ 8.10%、CaO 8.10%、MgO 7.11%, 另含有 2.50% K₂O、1.69% Na₂O 和 0.53% TiO₂; 烧失量为 8.12%, 固定碳含量为 3.55%。

1.2 矿物组成及特征分析

显微镜下特征发现, 原矿中大鳞片石墨含量较多, 大部分和石英、云母、长石等相嵌分布, 少量片层间夹有“黄铁矿”等包裹体。原矿 XRD 图谱、化学成分和镜下特征分析可知, 原矿矿物组成为: 石墨 4%, 石英 32%, 长石类 23%, 云母类 12%, 透闪石 10%, 方解石 7%, 透辉石 6%, 黄铁矿 2%, 赤褐铁矿 2%, 绿泥石 1%, 高岭石 1%。

1.3 石墨粒度组成分析

原矿中鳞片石墨的粒度组成见表 1。由表 1 可知, 原矿中鳞片石墨在 +0.3 mm 粒级分布率为 16.93%, +0.15 mm 粒级分布率为 51.28%, 大鳞片石墨含量较高, 具有较高的开发利用价值。

表 1 原矿石墨粒度组成分析结果

Table 1 Analysis results of graphite particle size of the raw ore

粒度/mm	分布率/%	累计分布率/%
+0.5	1.51	1.51
-0.5+0.3	15.42	16.93
-0.3+0.15	34.35	51.28
-0.15+0.075	31.42	82.70
-0.075+0.037	11.01	93.71
-0.037+0.020	4.23	97.94
-0.020	2.06	100.00

收稿日期: 2017-11-16

作者简介: 张韬 (1979-), 男, 高级工程师, 主要从事非金属选矿、深加工及市场营销等。

2 大鳞片石墨保护选矿试验

2.1 粗选条件试验

经粗选条件试验探索，适宜的粗选条件试验流程见图1。

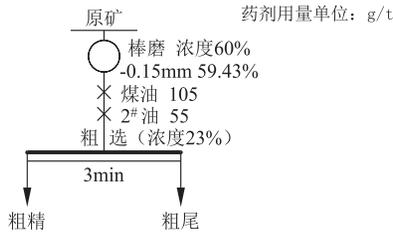


图1 粗选试验流程

Fig.1 Roughing test flowsheet

2.2 粗选磨浮段数试验

粗磨时，由于脉石矿物含量高，脉石矿物和磨矿介质对大鳞片石墨的磨剥、粉碎作用强烈。当粗磨时间过长时，率先解离的大鳞片石墨由于未被及时分离而容易遭到严重破坏。因此，试验将一段粗磨粗选改为阶段粗磨粗选，减少每次磨矿时间，增加磨矿段数，将已经解离的大鳞片石墨及时通过浮选回收出来。试验保持总磨矿时间（细度）、药剂用量不变，增加磨浮段数，以粗精中+0.15mm粒级的回收率评价大鳞片石墨保护的结果，试验流程见图2，试验结果见表2。

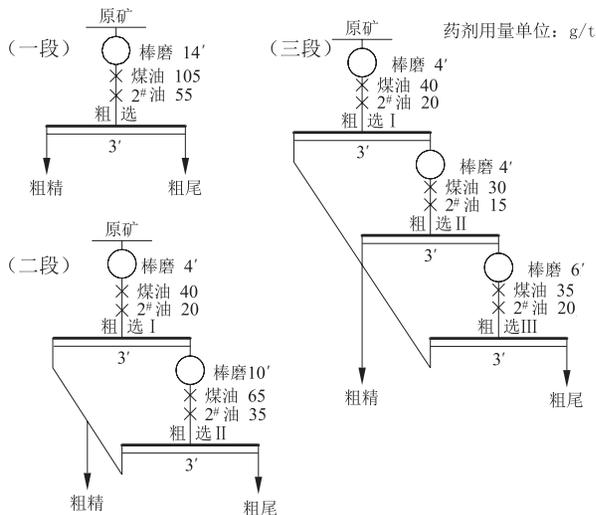


图2 粗选磨浮段数试验流程

Fig.2 Test flowsheet of roughing grinding flotation stage

表2 粗选磨浮段数试验结果 %

Table 2 Test results of roughing grinding flotation stage

磨浮段数	磨矿时间 /min	产品名称	固定碳 /%	回收率 /%
一段	14	精 +0.15 mm	18.25	32.11
		粗尾	0.36	8.82
两段	4/10	精 +0.15 mm	15.65	40.57
		粗尾	0.32	7.65
三段	4/4/6	精 +0.15 mm	14.83	41.05
		粗尾	0.30	7.39

由表2可知，当磨浮段数从一段增加到两段时，不仅精+0.15mm的回收率明显提高，而且尾矿回收率也明显降低。这是因为短时间粗磨后，率先解离的大鳞片石墨已经被浮选回收，再进一步磨矿就可以避免对大鳞片石墨的破坏。当磨浮段数继续增加到三段时，精+0.15mm和尾矿的回收率均变化不明显。这是因为大部分大鳞片石墨在第一阶段磨矿时已单体解离，继续增加段数效果不明显。因此，两段磨浮的粗选方式更有利于大鳞片保护，见图3。

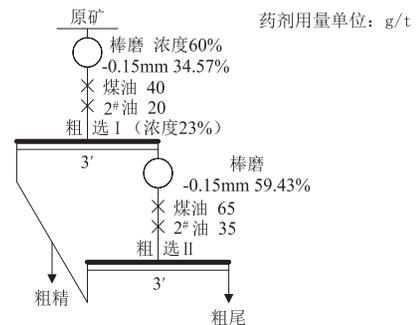


图3 两段磨浮的粗选试验流程

Fig.3 Roughing test flowsheet of two-stage grinding flotation

2.3 扫选试验

经扫选试验探索，适宜的扫选条件为：煤油40g/t，2#油20g/t，浮选时间2min，见图4。

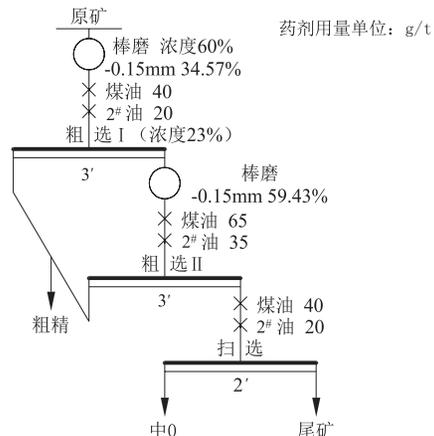


图4 扫选试验流程

Fig.4 Scavenging test flowsheet

2.4 +0.15 mm 产品精选试验

经精选试验探索，适宜的+0.15 mm 产品精选条件见图5。+0.15 mm 产品固定碳含量为91.90%，筛分后+0.3 mm 和 -0.3+0.15 mm 粒级固定碳含量分别94.37%和91.34%，+0.3 mm 远高于-0.3+0.15 mm 粒级，这可能是由于+0.3 mm 粒级鳞片较大，易单体解离，适合于+0.15 mm 粒级的再磨时间导致+0.3 mm 粒级“过磨”，固定碳含量过高，同时鳞片也破坏率越高。

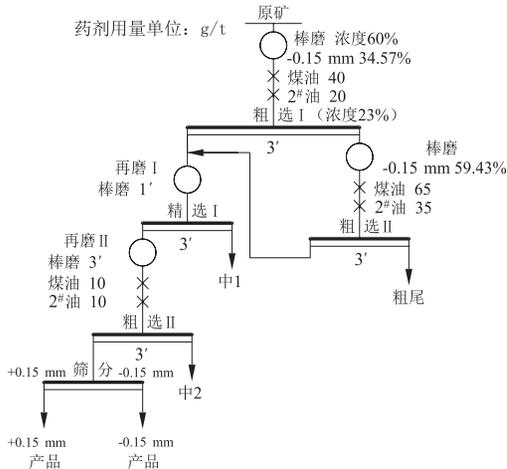


图5 +0.15 mm 产品精选试验流程（一）

Fig.5 Cleaning test flowsheet one of +0.15 mm products

将+0.3 mm 产品预先分离，以提高其保护率。试验流程图见图6，结果见表3。由表3可知，+0.3 mm 和 -0.3+0.15 mm 产品固定碳含量分别为91.75%和90.27%，均较为合适。

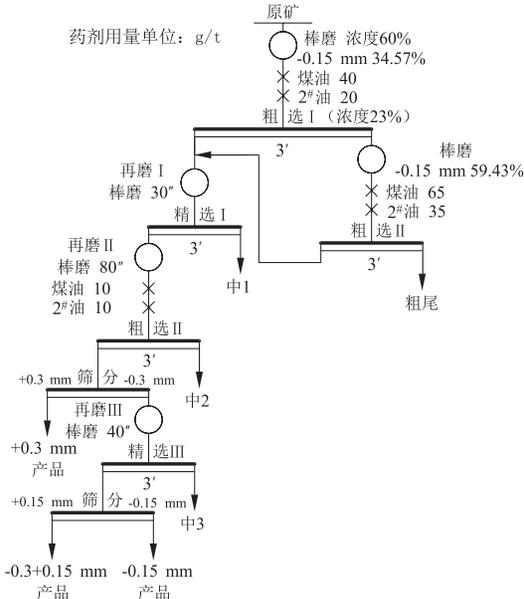


图6 +0.15 mm 产品精选试验流程（二）

Fig.6 Cleaning test flowsheet (two) of +0.15 mm products

表3 +0.15 mm 产品精选试验结果

Table 3 Cleaning test results of flowsheet of +0.15 mm products

产品	产率 /%	固定碳 /%	回收率 /%
+0.3 mm	0.37	91.75	9.55
-0.3+0.15 mm	1.07	90.27	27.16
-0.15 mm	2.71	59.59	44.53

2.5 -0.15 mm 产品精选试验

经精选试验探索，适宜的-0.15 mm 产品精选条件见图9，试验结果见表4。由表4可知，-0.15 mm 产品固定碳含量为95.92%，回收率为39.18%。

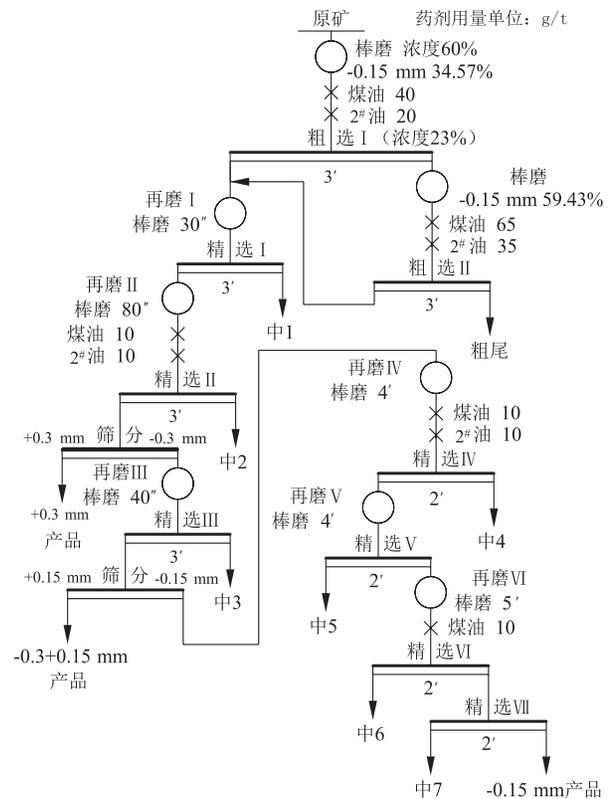


图7 -0.15 mm 产品精选试验流程

Fig.7 Cleaning test flowsheet one of -0.15 mm products

表4 -0.15 mm 产品精选试验结果

Table 4 Cleaning test results of flowsheet of -0.15 mm

产品	固定碳 /%	回收率 /%	回收率 /%
+0.3 mm	91.69	9.30	9.55
-0.3+0.15 mm	90.29	27.72	27.16
-0.15 mm	95.92	39.18	44.53

2.6 开路与闭路流程试验

根据上述结果进行开路与闭路流程试验，试验流程见图8，试验结果见表5。

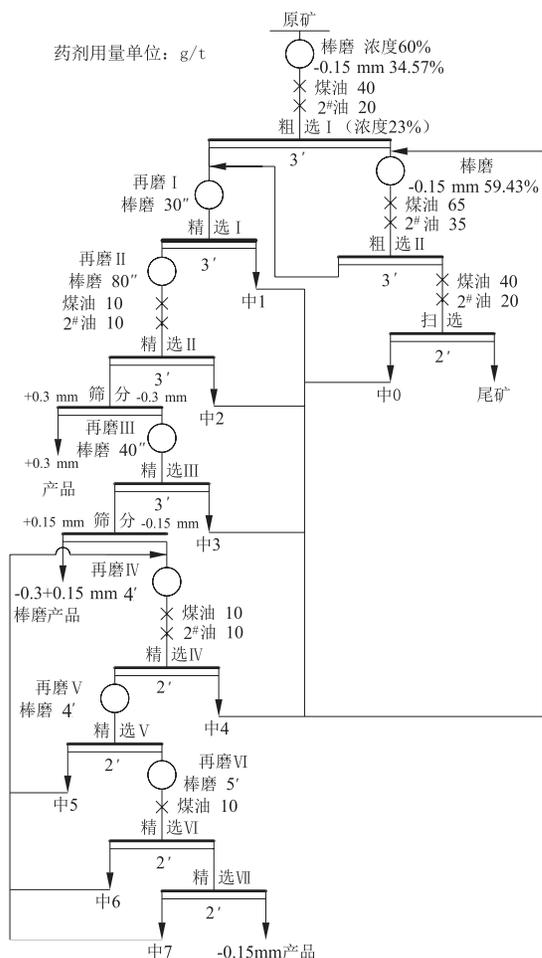


图 8 闭路试验流程

Fig. 8 Closed - circuit test flowsheet

表 5 闭路试验结果

Table 5 Closed - circuit test results

产品名称	固定碳 /%	回收率 /%	保护率 /%
+0.3mm	90.37	9.94	58.71
-0.3+0.15mm	90.21	28.19	82.07
-0.15mm	95.44	52.35	/
尾矿	0.35	9.52	/

由表 5 可知，原矿经过 2 段粗磨粗选、1 段扫选、6 段再磨 7 段精选、合格大鳞片预先分级、中矿返回的闭路试验流程，可以获得固定碳含量为 90.37%、回收率为 9.94%、大鳞片保护率为 58.71% 的 +0.3 mm 产品，固定碳含量为 90.21%、

回收率为 28.19%、大鳞片保护率为 82.07% 的 -0.3+0.15 mm 产品，固定碳含量为 95.44%、回收率为 52.35% 的 -0.15 mm 产品，精矿总回收率为 90.48%，+0.15 mm 产品大鳞片综合保护率为 74.36%。

3. 结 论

(1) 原矿固定碳含量为 3.55%；主要化学成分为 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO；主要矿物组成为石英、长石类、云母类、透闪石、方解石、透辉石、石墨等；+0.15 mm 石墨含量为 51.28%。

(2) 原矿经过 2 段粗磨粗选、1 段扫选、6 段再磨 7 段精选、合格大鳞片预先分级、中矿返回的闭路试验流程，可以获得固定碳含量为 90.37%、回收率为 9.94% 的 +0.3 mm 产品，固定碳含量为 90.21%、回收率为 28.19% 的 -0.3+0.15 mm 产品，固定碳含量为 95.44%、回收率为 52.35% 的 -0.15 mm 产品，精矿总回收率为 90.48%，+0.15 mm 产品大鳞片综合保护率为 74.36%。

参考文献：

- [1] 张凌燕, 邱杨率, 黄雯, 等. 鞍山地区某石墨矿选矿试验研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34(5): 21-23.
- [2] 白丽丽, 张凌燕, 彭伟军, 等. 某难选石墨矿选矿试验研究 [J]. 非金属矿, 2014, 37(3): 54-56.
- [3] 陆康. 低品位难选细鳞片石墨选矿工艺研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [4] 龙渊, 张国旺, 李自强, 等. 保护石墨大鳞片的工艺研究进展 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(2): 44-47.
- [5] 岳成林. 提高鳞片石墨大片产率的浮选试验研究 [J]. 中国矿业, 2015, 24(3): 128-130.
- [6] 劳德平. 鳞片石墨矿磨浮工艺试验研究 [D]. 哈尔滨: 黑龙江科技大学, 2015.
- [7] 何培勇, 张凌燕, 邓成才. 非洲某大鳞片石墨矿选择性磨浮试验研究 [J]. 硅酸盐通报, 2016, 35(9): 2826-2831.

(下转 56 页)

改善赤铁矿磨矿效果的试验研究

李炼¹, 戴思行², 王飞洋¹, 刘佳文¹, 张芹¹, 郭贞强¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081; 2. 广东省生物工程研究所(广州甘蔗糖业研究所), 广东 广州 5103161)

摘要: 为改善赤铁矿磨矿效果, 以鄂西某赤铁矿为研究对象, 结合赤铁矿浮选所用常规调整剂, 选取碳酸钠、石灰、六偏磷酸钠三种药剂, 研究它们在不同磨矿浓度及不同用量条件下对赤铁矿磨矿作用的影响。试验结果表明: 三种药剂对赤铁矿磨矿效果的影响由强到弱依次为六偏磷酸钠、碳酸钠、石灰, 且石灰过量反而会恶化磨矿指标。六偏磷酸钠或碳酸钠在磨矿浓度为60%时, 磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率最高; 石灰在磨矿浓度为50%时, 磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率最高。在高磨矿浓度下, 药剂对赤铁矿磨矿作用的促进效果更为明显, 在试验最高磨矿浓度(70%)时, 磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率提高的幅度较磨矿浓度为60%和50%都要高。

关键词: 赤铁矿; 磨矿浓度; 磨矿细度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.013

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0061-05

赤铁矿是我国重要铁矿资源之一, 但对于难选赤铁矿而言, 其原矿铁品位低, 嵌布粒度细^[1-2], 要想实现其有效的分离, 通常需要将其细磨至30 μm以下或细磨至几个微米, 才能有更好的单体解离度^[3]。然而在实际生产中通过增加磨矿时间来获得细粒级产品的方式所获得的经济效益并不是很理想^[4], 并且随着磨矿时间的增加, 矿石的泥化程度会更加严重, 直接影响后续浮选作业的进行^[5]。

在选矿过程中, 磨矿作业的能耗约占整个选矿厂总能耗的60%以上, 磨矿费用占到了整个生产成本的20%~30%, 因此降低磨矿能耗、降低生产成本是选矿厂亟待解决的问题^[6]。而在磨矿过程中添加助磨剂是相对经济的一种方式, 添加助磨剂可以在不改变现有生产工艺流程, 不增加额外生产设备的条件下, 显著提高磨矿效率, 进而降低磨矿能耗^[7-8]。助磨剂的作用在于其能降低入磨颗粒的可磨性, 增加矿浆的流动性或

降低颗粒表面硬度, 从而快速高效的提高磨矿效率^[9-11]。

大量生产实践证明, 石灰作为硫化矿浮选药剂中较为常用的调整剂之一, 若将石灰的添加位置前移至磨机内, 使其和矿物解离产生的新鲜表面充分接触, 延长其作用的时间, 既可以改善磨矿指标, 又能降低后续浮选作业中药剂的用量, 同时也能获得更佳的浮选指标^[12-15]。故此结合赤铁矿浮选所用常规调整剂, 本文选取了对赤铁矿后续浮选作业无恶化影响的常规调整剂碳酸钠、石灰、六偏磷酸钠^[15]三种药剂来探索它们对赤铁矿磨矿效果的影响。

1 试验物料

1.1 试验原料

本次试验原料取自鄂西某赤铁矿, 取代表性试样100 g进行湿筛, 其筛析结果见表1。

收稿日期: 2018-01-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50974099)

作者简介: 李炼(1993-), 男, 硕士研究生。

基金项目: 张芹(1966-), 女, 教授, 主要从事矿物加工理论和工艺研究。

表 1 试样粒度筛析结果

Table 1 Screening analysis results of particle size of the samples

粒级/mm	+0.074	-0.074+0.045	-0.045+0.038	-0.038
产率/%	75.9	5.5	1.4	17.2

1.2 试验药剂

试验所用药剂为碳酸钠、石灰、六偏磷酸钠,均为分析纯,试验药剂均是按所需用量直接称取加入。

2 试验设备及试验方法

2.1 试验设备

磨矿试验所用设备为 XMQ-240x90 锥形球磨机,转速为 96 r/min,介质充填率为 45%。磨矿产品采用孔边长为 0.074 mm 和 0.038 mm 的泰勒标准筛进行筛析。

2.2 试验方法

原矿经自然风干后,由颚式破碎机破碎至约 7 mm,然后经过对辊破碎机和振动筛闭路破碎至满足进入球磨机的粒度要求(-2 mm)。破碎后的试样经移锥法混匀,然后经四分法缩分制取试验样,每份 300g 装袋备用。

每次取一份试验样进行批次磨矿试验。磨矿试验过程中,按不同磨矿浓度(50%、60%、70%)、不同药剂及不同药剂用量进行一系列的试验,并将最后所得的磨机排矿产品采用标准泰勒筛进行湿筛,获得的筛析产品经烘干、称重后,进行数据记录分析。

3 结果及讨论

3.1 磨矿时间的确定

取试验样在磨矿浓度为 60% 的条件下,磨矿时间试验结果见图 1。

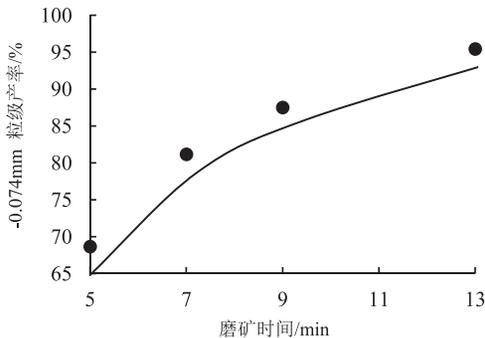


图 1 磨矿细度曲线

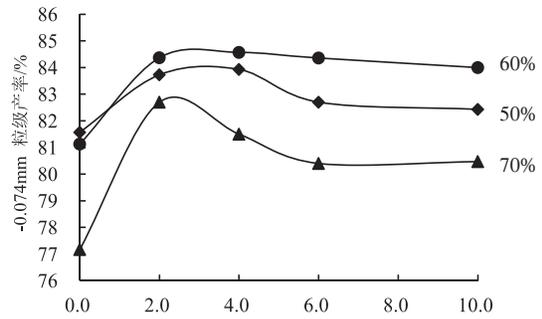
Fig.1 Curve of grinding fineness

对于实际生产而言,采取一段磨矿,磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级含量很难达到 80% 以上^[16],而采取两段磨矿,会增加设备的投入,增加生产成本。由图 1 可知:当磨矿时间为 7 min 时,磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级含量可达到 81.13%,故固定磨矿时间 7 min 进行后续试验研究。

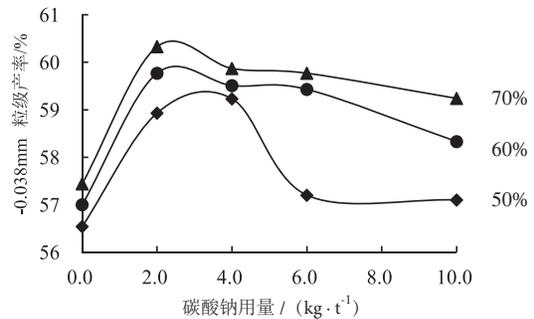
3.2 助磨剂试验

3.2.1 碳酸钠用量试验

在磨矿浓度分别为 50%、60%、70% 时,进行碳酸钠用量试验,试验结果见图 2。



(a) -0.074 mm 粒级



(b) -0.038 mm 粒级

图 2 碳酸钠用量对磨机排矿产品的影响(-0.038mm 粒级)
Fig.2 Effect of sodium carbonate dosage on the removal of mineral products by grinding machine

由图 2 (a) 可知:随着碳酸钠用量的增加,磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级产率先增加后下降至基本保持不变,但在用量为 10 kg/t 范围内仍具有一定的助磨效果,由此可见,添加适量的碳酸钠有助于提高 -0.074 mm 粒级产率,但过量的碳酸钠会减弱这种作用效果。碳酸钠用量相同的情况下:三种磨矿浓度条件下磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级产率表现为磨矿浓度为 60% 时最高,其次是磨矿浓度为 50%,磨矿浓度为 70% 时最低,且当磨矿浓度为 60% 时,碳酸钠可以在

较大用量范围内使得 -0.074 mm 粒级产率有一定程度的提高；然而高磨矿浓度下碳酸钠对 -0.074 mm 粒级产率提高的幅度更为明显，磨矿浓度为 50%、60%、70%，且碳酸钠用量处于最佳时，-0.074 mm 粒级产率可分别提高 2.56%、3.40%、5.53%。当磨矿浓度较大时，矿浆流动性差，对于矿粒打击作用效果较差，降低了磨碎概率，低磨矿浓度下恰恰相反^[17]。

由图 2 (b) 可知，在高磨矿浓度下，矿浆中矿粒与钢球接触的机会多^[17]，因此在磨矿浓度为 70% 的条件下，磨机排矿产品中 -0.038 mm 粒级产率最高。且在相对较高磨矿浓度条件下，在较大药剂用量范围内，都可保证 -0.038 mm 粒级产率提升相对较高的幅度。综上所述，碳酸钠在高磨矿浓度下对赤铁矿磨矿作用效果更为明显。

3.2.2 石灰用量试验

在磨矿浓度分别为 50%、60%、70%，进行石灰用量试验，试验结果见图 3。

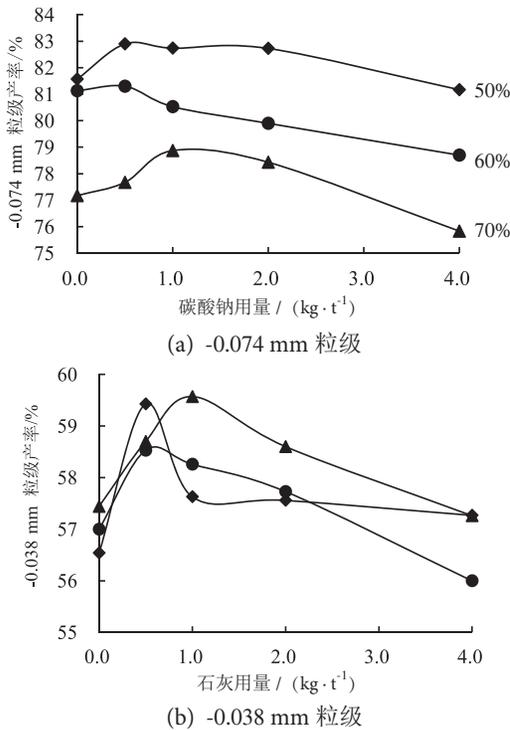


图 3 石灰用量对磨机排矿产品的影响 (-0.038 mm 粒级)
Fig. 3 Effect of lime dosage on the removal of mineral products by grinding machine

由图 3 可知：在低用量条件下，石灰对赤铁矿磨矿略有促进作用；但随着用量的增加，磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级产率先升后降，在高用量条件下，石灰的加入在一定程度上恶化了赤铁矿的磨

矿指标。磨矿浓度为 60% 时，石灰对赤铁矿磨矿指标的恶化效果最强，在最高用量 (4.0kg/t) 条件下，当磨矿浓度分别为 50%、60%、70% 时，与未添加石灰时相比，-0.074 mm 粒级产率分别降低了 0.4%、2.43%、1.34%；对于 -0.038 mm 粒级产率而言，在磨矿浓度为 60% 时，其产率可减少 1%，然而磨矿浓度为 50% 和 70% 时，-0.038 mm 粒级产率相比未添加石灰时仍较高或基本持平。在石灰用量相同的条件下，磨矿浓度为 50% 时，磨机排矿产品中 -0.074 mm 粒级含量最多，且可在较大药剂用量范围内保证其一定的产率；但对于 -0.038 mm 粒级产率，则在最高磨矿浓度 (70%) 下更高，即高磨矿浓度下可获得粒度更细的产品。

石灰本身是一种凝结剂，当其过量时，其更趋向于使得微细矿粒重新发生凝结^[18]，由此分析可知，石灰对于赤铁矿的作用表现为：在适宜磨矿浓度下，石灰的加入更易于趋向使磨机中 -0.074 +0.038 mm 粒级的矿粒重新发生凝结而形成大颗粒，恶化了磨矿指标。

3.2.3 六偏磷酸钠用量试验

在磨矿浓度分别为 50%、60%、70%，进行六偏磷酸钠用量试验，试验结果见图 4。

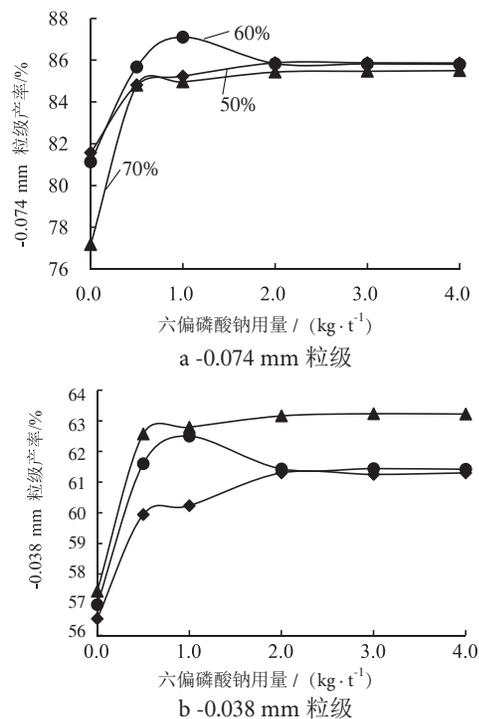


图 4 六偏磷酸钠用量对磨机排矿产品的影响 (-0.038 mm 粒级)
Fig. 4 Effect of sodium hexametaphosphate dosage on the removal of mineral products by grinding machine

由图4可知:当磨矿浓度为70%时,随着六偏磷酸钠用量的增加,磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率和-0.038 mm粒级产率先急剧增加后略有升高至基本保持不变,当六偏磷酸钠用量为0.5 kg/t时,与不加六偏磷酸钠相比,-0.074 mm粒级产率可提高7.63%,-0.038 mm粒级产率可提高5.13%。当磨矿浓度为60%时,随药剂用量的增加,磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率和-0.038 mm粒级产率都是先上升后下降再基本保持不变,且在六偏磷酸钠用量为1.0 kg/t时达到最佳作用效果,此时-0.074 mm粒级产率可提高5.97%,-0.038 mm粒级产率可提高5.5%,此浓度条件下磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率最高。当磨矿浓度为50%时,随药剂用量的增加,磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率和-0.038 mm粒级产率先逐渐增加后基本保持不变,当六偏磷酸钠用量为2.0 kg/t时,达到最佳作用效果,此时-0.074 mm粒级产率可提高4.3%,-0.038 mm粒级产率可提高5.72%。虽然药剂在不同磨矿浓度下对-0.038 mm粒级产率提高的幅度相当,但是在最高磨矿浓度(70%)下,产生相近作用效果的药剂用量范围更大。

三种磨矿浓度条件下,当六偏磷酸钠用量超过2.0 kg/t时,磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率基本无明显差别,但对于-0.038 mm粒级产率而言,磨矿浓度为70%时最高,磨矿浓度为50%和60%基本无明显差别。六偏磷酸钠作为赤铁矿的一种分散剂,其可以吸附在矿粒表面,减弱微细颗粒粘附作用^[19],同时六偏磷酸钠可与水分子形成氢键进入矿粒内部,进而使矿粒产生更多的裂缝或缺陷,使其更容易被磨碎,从而优化磨矿指标;但当药剂过量时,矿粒表面吸附已达到饱和,因而磨矿效果基本保持不变^[20]。

4 结 论

(1)在一定磨矿条件下,六偏磷酸钠对赤铁矿磨矿有较为显著的助磨效果;碳酸钠对赤铁矿磨矿有一定的助磨作用;少量石灰对赤铁矿磨矿略

有促进作用,过量后反而会恶化磨矿指标。即三种药剂对赤铁矿磨矿作用效果影响强弱表现为:六偏磷酸钠>碳酸钠>石灰。

(2)碳酸钠、六偏磷酸钠在高磨矿浓度下对赤铁矿磨矿作用的促进效果更为明显。即均在所用药剂最佳用量条件下,与未添加药剂相比,磨矿浓度为70%时,碳酸钠、六偏磷酸钠加入可分别使得磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率提高5.53%、7.36%;磨矿浓度为60%时,碳酸钠、六偏磷酸钠的加入可分别使得磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率提高3.24%、5.97%;磨矿浓度为50%时,碳酸钠、六偏磷酸钠的加入可分别使得磨机排矿产品中-0.074 mm粒级产率提高2.16%、4.74%。

(3)与磨矿浓度为50%和70%相比,石灰在磨矿浓度为60%时对赤铁矿磨矿指标的恶化效果更为明显。

(4)不同磨矿浓度下,药剂对-0.038 mm粒级产率与-0.074 mm粒级产率影响的变化规律基本相同,但不同磨矿浓度对产品产率的影响不同,即在较高磨矿浓度下,更有利于细粒级的产生,磨机排矿产品中-0.038 mm粒级产率更高。

参考文献:

- [1]唐雪峰.难处理赤铁矿选矿技术研究现状及发展趋势[J].现代矿业,2014(3):14-19.
- [2]高太,郭小飞,袁致涛,等.我国赤铁矿选矿技术现状与发展趋势[J].金属矿山,2010(8):97-101.
- [3]张锦瑞,胡力可,梁银莹,等.难选鲕状赤铁矿的研究利用现状及展望[J].中国矿业,2007,7(16):74-76.
- [4]李茂林,汪彬,朱晔,等.助磨剂对鄂西高磷鲕状赤铁矿磨矿的影响[J].武汉科技大学学报,2011,34(2):93-95.
- [5]梁冰.微细粒赤铁矿磨矿工艺优化研究[D].唐山:河北联合大学,2013.
- [6]孙春宝,卢寿慈,唐海.大冶铁矿铜铁矿石助磨剂的研究[J].金属矿山,2000(5):27-29.
- [7]王泽红,邓善芝,于福家,等.DA分散剂对铝土矿粉磨效率的影响及其作用机理[J].中国矿业,2012,21(2):96-98,107.
- [8]Zhu Xi, Hou Haobo, Huang Xuquan, et al. Enhance hydration properties of steel slag using grinding aids by

mechanochemical effect[J]. Construction and Building Materials, 2012, 29, 476-481.

[9] 韩跃新, 田祎兰, 王泽红, 等. 助磨剂的作用及作用机理研究[J]. 有色矿冶, 2004, 20(1): 11-13.

[10] 梁冰, 张锦瑞, 赵礼兵, 等. 助磨剂在微细粒贫赤铁矿磨矿作业中的影响及其作用机理[J]. 有色矿冶, 2015 (2): 26-29.

[11] 何向文, 谢国先, 杜灵奕. 药剂不同添加方式对胶磷矿浮选的影响研究[J]. 化工矿物与加工, 2012 (3): 4-5, 18.

[12] 谢志鹏, 程海洋, 马猛, 等. 湖北某磁铁矿助磨剂试验研究[J]. 现代矿业, 2012 (8): 21-23.

[13] 万玲. 阿舍勒铜矿铜锌硫化矿工艺矿物学与可浮性特征[J]. 矿冶, 2003, 12(1): 30-33.

[14] 戴子林, 江庆梅, 陈志强, 等. 复杂铜铅锌硫化矿浮选

的研究[J]. 材料研究与应用, 2008, 2(3): 234-237.

[15] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 303-311.

[16] 王爱明. 磨矿新技术在一段中细粒磨矿流程设计和生产中的应用[J]. 云南冶金, 2009, 38(5): 18-21.

[17] 曾春水. 浅谈磨矿浓度对磨矿效果的影响[J]. 中国钨业, 1998 (2): 25-27.

[18] 杨子轩, 谢贤, 童雄, 等. 石灰在浮选过程中的作用[J]. 矿产综合利用, 2015 (2): 17-21.

[19] 刘亚川, 龚焕高, 张克仁. 六偏磷酸钠作用机理研究[J]. 东北工学院学报, 1993, 3(14): 231-235.

[20] 王泽红, 徐昌, 李国峰. 六偏磷酸钠提高鄂西鲷状赤铁矿石磨矿效率研究[J]. 金属矿山, 2013 (5): 71-74.

Exploring of Improving the Grinding Effects of Hematite

Li Lian¹, Dai Sixing², Wang Feiyang¹, Liu Jiawen¹, Zhang Qin¹, Guo Zhenqiang¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan, Hubei, China; 2. Guangdong Provincial Bioengineering Institute (Guangzhou Sugarcane Industry Research Institute), Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: In order to improve the grinding effects of hematite, using the hematite from western Hubei province and combining with the conventional regulators of hematite, the three kinds of reagents of sodium hydroxide, lime and sodium hexametaphosphate were selected. Different grinding concentrations and different dosage of reagents were considered. The experimental results indicated that the effect of three kinds of agents are from strength to weakness on hematite grinding as follows: sodium hexametaphosphate, sodium carbonate, lime, and too much lime could make the grinding indicators worse. The content of -0.074 mm size fraction is the highest when the grinding concentration is 60% by adding sodium hexametaphosphate or sodium carbonate, but the 50% of grinding concentration leads to higher yield of -0.074 mm size when lime was added. There was more significant influence on grinding of hematite when the grinding concentrating was higher. Compared with the grinding concentration of 60% and 50%, the content of -0.074 mm size fraction was improved higher when the grinding concentration is 70% in this test.

Keywords: Hematite; Grinding concentration; Grinding fineness



陕西某石墨矿工艺矿物学与选矿研究

陈智杰¹, 喻福涛², 高惠民^{1,3}, 管俊芳^{1,3}, 任子杰^{1,3}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点试验室, 四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610084; 3. 矿物资源加工与环境湖北省重点试验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 通过 X-射线荧光分析、X-射线粉晶衍射分析、扫描电镜和偏光显微镜等分析手段对陕西某石墨矿进行了系统的工艺矿物学研究。结果表明: 该石墨矿主要矿物是晶质鳞片石墨, 主要脉石矿物有方解石, 石英, 黑云母, 白云母, 长石类(钾长石和钠长石), 透辉石, 透闪石及少量的帘石类, 铁矿物, 其中长石类、云母类蚀变较强烈。在工艺矿物学研究的基础上, 对该石墨矿采用一次粗磨一次粗选, 粗精矿五次再磨六次精选的工艺流程, 获得石墨精矿固定碳含量 95.92%, 回收率 90.35%, 混合尾矿固定碳含量 1.37% 的良好选别指标。

关键词: 石墨; 工艺矿物学; 选矿

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.014

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0066-04

自然界的石墨通常是以石墨片岩或片麻岩、含石墨的砂卡岩和变质页岩等矿物的形态产出^[1], 针对不同的石墨矿需要采用不同的选矿提纯工艺, 而详细的工艺矿物学研究是对矿产资源综合利用的基础^[2]。目前有关石墨的绝大部分工艺矿物学研究显示与石墨共生的主要脉石矿物有石英及硅酸盐矿物(长石、云母类和黏土矿物)^[3-7], 而对碳酸盐含量高的石墨矿相关的工艺矿物学及选矿研究较少。

陕西某鳞片晶质石墨矿固定碳含量为 8% ~ 15%, 含有较高的碳酸盐。为有效合理的提纯该类石墨矿, 本研究先进行了系统的工艺矿物学研究, 分析了其有害组分的赋存状态, 并在此基础上开展选矿工艺试验, 获得了良好的选别指标, 为该地区石墨矿资源的高效利用提供参考。

1 试验原料和试验方法

试验采用的矿石是陕西某石墨矿区不同采矿点的混合样。测试仪器: Axios-advanced 型 X 射线荧光光谱仪; D/MAX-R8 型转靶 X 射线衍射仪;

DM-LP 型透/反两用偏光显微镜; JSM-5610LV 型扫描电子显微镜。选矿设备: RK/FD 挂槽浮选机, XMQ-67Φ240 mm × 90 mm 型锥形球磨机, XMQ-67Φ150 mm × 50 mm 型锥形球磨机。

石墨固定碳含量根据国标 GB/T3521-2008 分析测定, 由于原矿中方解石含量较高, 碳酸盐的存在严重干扰挥发分的测定^[8], 本次研究采用盐酸酸溶处理, 多次洗涤去除碳酸根和氯化钙后测试, 计算固定碳含量^[9]。

2 矿石工艺矿物学研究

2.1 矿石化学成分

矿石的化学多元素分析结果见表 1。

表 1 矿石的化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical analysis results of the raw ore

SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	V ₂ O ₅
34.81	18.89	8.75	2.91	2.31	0.44	0.39	0.30	0.18	0.18	0.049
MnO	SrO	PbO	ZrO ₂	Rb ₂ O	BaO	As ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	LOIa	FCb	
0.031	0.021	0.016	0.012	0.012	0.004	0.004	0.003	28.65	13.70	

a: 烧失量, b: 固定碳含量

由表 1 可知, 矿石的化学成分主要含有 SiO₂、CaO、Al₂O₃、Fe₂O₃、K₂O。矿石的固定碳

收稿日期: 2017-09-19; 改回日期: 2017-11-09

作者简介: 陈智杰 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事非金属矿提纯及矿物材料相关研究。

含量为13.70%，而烧失量为28.65%，烧失量与固定碳含量相差约15%，结合矿石中含有较高的CaO，推测矿石中含有较高方解石。

2.2 矿石的矿物组成及含量

根据XRF分析、XRD物相分析、结合镜下的系统鉴定，矿石的矿物组成及大致含量见表2。

表2 矿物组成及含量
Table 2 Minerid compositon and Content

名称	石墨	方解石	石英	正长石	钠长石	白云母
含量/%	13	30	25	7	3	7
名称	黑云母	透辉石	透闪石	黄铁矿	赤(褐铁矿)	其他
含量/%	7	2	2	1	2	1

2.3 矿石矿物组成特征

2.3.1 石墨

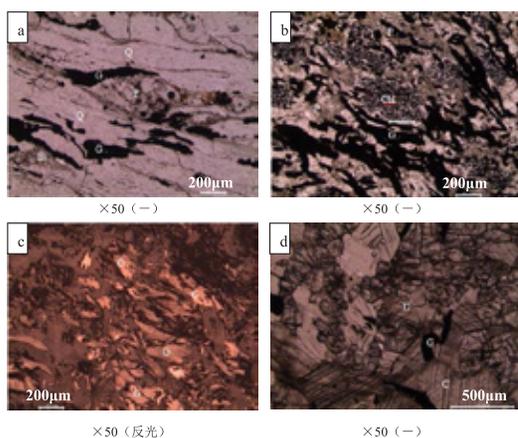
石墨在单偏光下呈黑色，反光下呈无色。根据石墨分布的不同岩石类型，可将矿石分为四类：

(1) 含石墨云母石英片麻岩，如图2a。鳞片变晶结构，片麻状构造。其中黑云母已部分水化为浅褐色。

(2) 含石墨二长片麻岩，见图1(b)。石墨呈条带状分布，长石内含石墨包裹体，绿泥石和石墨平行嵌布。

(3) 含石墨和方解石的片岩，见图1(c)。鳞片状石墨嵌布粒度细，但固定碳含量高。这类矿石中石墨解离困难，需通过磨矿使石墨单体解离。

(4) 含石墨的透辉石大理岩，见图1(d)。该类矿石石墨含量低，一般<3%，但是石墨片径大。石墨和方解石、透辉石嵌布共生，并且周围嵌布有白云母等脉石矿物。这一类石墨由于粒度较大，呈集合体形态分布，易于选别。



(G- 石墨, Q- 石英, P- 长石, Bi- 黑云母, Chl- 绿泥石, C- 方解石, D- 透辉石)

图1 矿石中石墨与脉石的嵌布关系

Fig.1 Occurrence state of graphite mineral in the raw ore

石墨为鳞片状，最小片径0.0008 mm，最大片径0.8141 mm，一般片径为0.045~0.106 mm。含石墨和方解石的片岩中石墨粒度细，含量高，在20%左右。混合样中石墨的含量为13%左右。

2.3.2 脉石矿物

方解石：在单偏光下呈无色~浅褐色，呈半自形~他形的粒状。方解石单体颗粒最大1.5 mm，最小0.050 mm，一般为0.1~0.4 mm，混合样中方解石含量为30%左右。

石英：在单偏光显微镜下呈无色，不规则粒状，无解理，石英单体颗粒，最小0.002 mm，一般为0.07~0.2 mm。混合样中石英含量为25%左右。

长石类：在单偏光下呈无色，他形粒状，表面已高岭石化。钾长石主要是微斜长石和正长石。长石类矿物单体粒度最大0.30 mm，最小0.040 mm，一般为0.1~0.2 mm，混合样中长石类含量为10%左右。

黑云母：在单偏光下呈黑绿色，多色性明显，呈片状，大部分绿泥石化或水化，片径最大0.4 mm，最小0.010 mm，一般为0.074~0.15mm。试样中黑云母含量为7%左右。

白云母：在单偏光下呈无色、透明的片状。白云母片径最大0.4 mm，最小0.012 mm，一般为0.07~0.17 mm，大多定向排列。混合样中白云母含量为7%左右。

透辉石：在单偏光下呈无色，柱状-短柱状。最大柱长2 mm，一般为0.1~0.5 mm，内含少量的石英和白云母矿物包裹体(大小0.053~0.134 mm)，部分透辉石沿颗粒边缘角闪石化。混合样中含量为2%左右。

透闪石：在单偏光下呈无色，长柱状。单体颗粒一般为0.099~0.401 mm，少部分交代透辉石。混合样中含量为2%左右。

铁矿物：主要为赤褐铁矿，黄铁矿和磁铁矿。赤褐铁矿在反光镜下呈灰白色不规则形状，条带状分布，多与石墨相互嵌布；黄铁矿在反光下为亮黄色，磁铁矿在反光下呈亮白色的星矢状，混合样中含量都小于3%。

其他：其他的脉石矿物一般含量小于3%，高岭石主要是长石类风化的产物，和长石矿物密切共生。绿泥石和黑云母密切共生。矿石中可见少量的金红石，帘石类主要包括绿帘石和黝帘石，其中黝帘石在单偏光下呈黑色，内含白云母矿物包体。

2.4 矿石中石墨的嵌布粒度特征

矿石中石墨多为微细粒级的颗粒，与石英、方解石、云母类、长石类等脉石矿物共生关系密切。依照线测法，在显微镜下对四类矿石等比例混合统计石墨鳞片的片径，得到石墨的嵌布粒度特征见表3。

表3 矿石中石墨矿物的嵌布特征

Table 3 Dissemination characteristics of graphite

粒级/mm	颗粒分布率		嵌布特征	
	颗粒数占比/%	累积颗粒比/%	分布率/%	累积分布率/%
+0.425	0.33	0.33	9.62	9.62
-0.425+0.250	1.73	2.06	25.66	35.28
-0.250+0.180	2.81	4.87	20.78	56.06
-0.180+0.150	2.34	7.22	8.68	64.73
-0.150+0.106	6.60	13.82	12.21	76.94
-0.106+0.074	10.43	24.25	9.65	86.59
-0.074+0.045	17.71	41.96	8.19	94.79
-0.045+0.037	8.64	50.60	2.00	96.78
-0.037+0.025	17.73	68.33	2.05	98.83
-0.025+0.018	12.93	81.26	0.75	99.58
-0.018+0.013	9.92	91.18	0.29	99.87
-0.013	8.83	100.00	0.13	100.00

由表3可知，石墨鳞片主要分布在+0.045 mm粒级，达到94.79%。其中+0.150 mm粒级的石墨颗粒数达到7.22%，表明该石墨矿中含有一定量的大鳞片石墨。从表中线测颗粒数可知，原矿中石墨-0.074 mm的颗粒数比例约76%，这表明该石墨矿的部分鳞片比较细，若要提高固定碳含量的同时保证较高的回收率，必须增加磨矿细度使石墨鳞片充分解离。

3 选矿工艺

3.1 闭路流程试验

通过对石墨原矿系统的工艺矿物学研究，了

解原矿中的主要矿物组成及各种矿物间的嵌布特征，在此基础上开展系统选矿试验。在粗选、精选等一系列的条件试验基础上，采用一次粗磨一次粗选，粗精矿五次再磨六次精选，精选I尾矿(尾矿2)直接抛尾，精选II尾矿(中矿1)返回粗选，其余中矿采用隔段顺序返回方式的工艺流程(图2)，闭路试验结果见表4。

表4 闭路试验结果

Table 4 Results of closed-circuit test

产品	产率/%	固定碳含量/%	回收率/%
精矿	11.78	95.92	90.35
尾矿1	70.14	0.48	2.69
尾矿2	18.08	4.81	6.96
总计	100.00	12.51	100.00

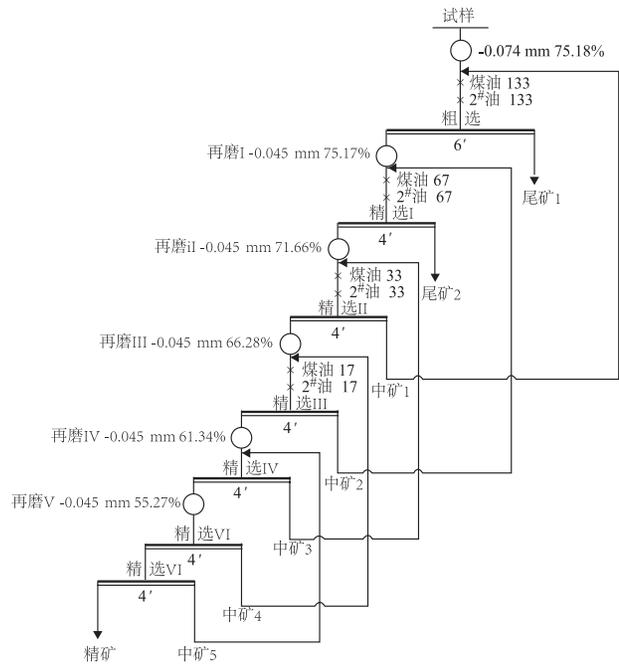


图3 闭路试验流程

Fig. 3 flowsheet of closed-circuit test

3.2 精矿分析

对浮选闭路精矿进行筛分，各粒级的产率和固定碳含量见表5。

表5 精矿筛分分析结果

Table 5 Screening results of concentrate

粒级/mm	产率/%	FC/%
+0.15	1.46	88.88
-0.15+0.074	10.16	97.83
-0.074+0.045	19.32	97.02
-0.045	69.06	96.22
总计	100.00	96.43

由表5可知,石墨精矿中+0.15 mm粒级固定碳为88.88%,产率相对较少,为1.46%;-0.15+0.074 mm粒级固定碳最高为97.83%,产率为10.16%;-0.074+0.045 mm粒级固定碳较高为97.02%,产率为19.32%;-0.045 mm粒级固定碳为96.22%,产率高达为69.06%。可推测石墨精矿各个粒级中石墨鳞片分布较为均匀,并无明显富集;脉石矿物主要集中在粗粒级和细粒级,粗粒级中主要为石墨鳞片和脉石共生,可能由于部分石墨鳞片没有单体解离;细粒级中主要为矿泥夹杂在石墨表面或者鳞片之间。

精矿XRD分析图谱表明,精矿中的脉石矿物为白云母,绿泥石,长石,但含量均较少,衍射峰不显著。

参考文献:

- [1].Chehreh Chelgani, S., et al., A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016. 37(1): 58-68.
- [2].周满赓,工艺矿物学在矿产资源找矿和综合利用中的应用,矿产综合利用,2012(3): 7-9.
- [3].欧阳志军,管俊芳,张凌燕,等,河南浙川石墨矿工艺矿物学研究.中国矿业,2016(4): 137-140.
- [4].李健,黄鹏,白丁,等,湖北某低品位细鳞片石墨选矿试验,金属矿山,2016(11): 89-93.
- [5].温志坚,汤集刚,陕西省潼关县碾头岔含金石墨矿工艺矿物学研究,铀矿地质,1999(1): 28-35.
- [6].张凌燕,王浩,管俊芳,等,四川南江石墨工艺矿物学研究.矿冶,2013(1): 95-100+110.
- [7].王金玲,方明山,劳德平,等,黑龙江某石墨矿工艺矿物学研究.中国矿业,2015(S2): 186-188.
- [8].邹芳,高频红外法测定碳酸盐型石墨矿中固定碳的研究.矿物岩石,2014(3): 14-18.
- [9].陈建帮,含碳酸盐石墨矿中固定碳含量测定方法的改进.中国非金属矿工业导刊,2013(6): 30-31.

Research on Process Mineralogy and Beneficiation of a Graphite Ore in Shanxi Province

Chen Zhijie¹, Yu Futao², Gao Huimin^{1,3}, Guan Junfang^{1,3}, Ren Zijie^{1,3}

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei, China; 2.Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Earth Resource Key Laboratory of Sichuan Province, Sichuan Province Bureau of Geology and Mineral Resources Exploration and Development Chengdu Integrated Testing Center of Rocks and Ores, Chengdu, Sichuan, China; 3.Key Laboratory of Hubei Province for Mineral Resource Processing & Environment, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: By the methods of X-ray fluorescence analysis, X-ray powder diffraction analysis, scanning electron microscopy and electron polarizing microscope, a systematic study on process mineralogy of graphite ore in Shanxi Province was conducted. The results showed that this graphite ore is mainly composed of graphite, calcite, quartz, biotite, muscovite, feldspar classes (potassium feldspar and albite), diopside, tremolite and a small amount of epidote class, iron minerals and so on, while feldspar and mica altered intensely. On the basis of process mineralogy studies, the beneficiation tests were carried out with a process of a coarse grinding and a rougher flotation, followed by five regrinding and six cleaner flotation. The fixed carbon content of the concentrate is 95.92%, and the recovery of concentrate is 90.35%, while the fixed carbon content of the mixed tailings is 1.37%.

Keywords: Graphite; Process mineralogy; Beneficiation

ICP-MS 测定四川石棉低品位碲矿中碲铋铜钴镍锑硒元素含量

杨惠兰, 易馨, 陈茂, 吴李川, 谢鸿观

(成都理工大学环境学院, 四川 成都 610059)

摘要: 本文采用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定四川石棉低品位碲矿中碲以及铋铜钴镍锑硒的含量, 探究了高压罐消解法-ICP-MS 测定低品位碲矿中 Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb 和 Se 七种元素的检出限、定量限、精密度和回收率高低。结果表明, 该方法在测定七种元素时, 检出限为 0.008~0.437 $\mu\text{g/L}$, 定量限为 0.027~1.450 $\mu\text{g/L}$; 相对标准偏差均低于 7%, 具有良好的精密度; 两种样品加标回收率均在 89.7%~106% 之间, 具有较高的重复性, 分析结果准确可靠。同时该方法操作简便、可用于大批样品的处理, 是一种高效、准确的测定低品位碲矿中各元素含量的方法。

关键词: 碲矿; 碲; ICP-MS; 测定

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.015

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0070-04

碲 (Te) 是有色稀散金属之一, 在地壳中的含量极低且难以形成独立矿床^[1]。四川省石棉县大水沟碲矿床是迄今国内外发现的世界首例独立碲矿床^[2]。随着工业技术的发展, 碲及其化合物在冶金、化工、电子、医药等行业广泛应用, 被誉为“现代工业、国防与尖端技术的维生素”, “当代高技术新材料的支撑材料”^[3-6]。

电感耦合等离子体质谱 (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) 技术作为一种先进的检测手段, 凭借其前处理简单、灵敏度高、干扰少、重复性高、能够同时测定多种元素的优势, 成为了元素分析的一种重要技术^[7-12]。同时 ICP-MS 也是目前最常用的测定分散碲元素的方法。地壳中碲的含量常常处于痕量或者超痕量的水平^[13], 测定低品位碲矿中碲元素含量时, 其对方法的定量限、检出限和精密度要求较高。

本文采用高压罐消解-ICP-MS 法对四川石棉原矿经浮选获得的两种低品位碲矿低品位碲矿

1(J4-1, 约含 1.2 % 的碲)、低品位碲矿 2(W4-1, 约含 0.3 % 的碲) 中 Te 以及 Bi、Cu、Co、Ni、Sb、Se 的含量进行测定, 从检出限、精密度、加标回收率及操作简单等方面, 综合分析高压罐消解-ICP-MS 法测定低品位碲矿的可行性, 以建立简单、高效、经济的碲矿检测方法, 应用于低品位碲矿的进一步研究。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

材料: 试验所用的矿样为四川石棉原矿经浮选获得的低品位碲精矿, 是以辉碲铋矿为主的混合硫化矿。低品位碲矿 1(J4-1, 约含 1.2 % 的碲), 低品位碲矿 2(W4-1, 约含 0.3 % 的碲), 仪器: 25ml 高压消解罐; 数控电热板 LabTech EG20B; Elan 9000 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。

试剂: 盐酸 (HCl)、硝酸 (HNO₃)、高氯酸 (HClO₄) 和氢氟酸 (HF) 均为优级纯 (AR); 1000 $\mu\text{g/mL}$ 的碲、

收稿日期: 2017-09-30; 改回日期: 2017-12-04

基金项目: 四川省重点研发项目 (2017GZ0387); 四川省创新创业训练计划项目 (2016106106); 四川省卓越工程师教育培育计划 (13z002-14)

作者简介: 杨惠兰 (1995-), 女, 主要从事微生物冶金研究。

通讯作者: 谢鸿观 (1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事矿产资源综合利用研究。

砷、铋、钴、锑标准溶液(国家标准物质研究中心); 1000 μg/L 的铜、镍、锑、铟、镓标准溶液(国家标准物质研究中心)。试验用水为 18.2MΩ·cm 的超纯水。

1.2 仪器工作条件

1.2.1 优化仪器工作条件

使用 Elan 9000 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS) 测定样品, 仪器的较佳工作条件见表 1。

表 1 ICP-MS 较佳工作条件

参数	数值	参数	数值
ICP 功率 RF	1150W	进样冲洗时间	15 s
等离子气流量	15 L/min	分析泵速	18 r/min
辅助器流量	0.8 L/min	延迟时间	35 s
雾化器流量	0.9 L/min	积分时间	1000 ms
取样锥孔径	1.2 mm	测定次数	3
截取锥孔径	1.0 mm	测量时间	10 s

在 ICP-MS 测定中, 对于分析元素同位素的选择, 一般以同位素的最大丰度值为原则^[14], 本文测定元素同位素见表 2。

表 2 待测元素同位素选择

名称	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
同位素质量	130	209	63	59	60	121	82

1.2.2 干扰和机体效应的校正

ICP-MS 进行砷矿多元素同时测定时, 非质谱干扰主要来自于, 样品溶液中元素含量差异引起的基体效应, 通过引入内标校正漂移, 对补偿基体效应很有成效^[8]。遵循内标元素选择原则, 本试验选择与待测元素自量数相接近、待测样品中不含有, 且不会对待测元素测定产生干扰的元素作为内标元素^[15], 本研究选用 72Ga、115In、73Ge 混合溶液作为内标, 浓度均 10.0 μg/L。

1.3 样品前处理

称取低品位砷矿粉样品(各 3 个平行) 0.1 g(精确至 0.0001 g) 于 25 mL 聚四氟乙烯高压消解罐中, 用少量超纯水润湿, 依次加入 2.0 mL HNO₃, 4.0 mL HF, 轻摇匀。盖上内盖, 放置 3 h 以上。将高压消解罐密封, 放入烘箱中, 温度缓慢加热至 180 °C 后恒温 2 h, 取出。冷却后, 在 150 °C 的电热板上赶酸至全干。冷却后, 加入 2.0 mL 浓 HNO₃ 继续赶酸至近干, 重复此步骤三次。最后加入 5.0

mL 5 % HNO₃, 加热至溶液澄清。待冷却后转移至 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯) 瓶中, 用超纯水定容至 50 mL, 摇匀后静置 2~3 h, 待测。随同做空白试验^[16]。

1.4 标准溶液的配制

1.4.1 混合标准贮备液

配制砷、铋、铜、钴、镍、锑、硒等多元素混合标准溶液, 各元素浓度均为 10.0 mg/L。置于暗处冷藏。

1.4.2 混合标准工作液

移取混合标准贮备液, 用超纯水定容至 1000 μg/L 混合工作液, 临用前配制。

1.4.3 内标溶液

移取镓、铟、锑标准溶液, 用超纯水定容, 溶液中各元素浓度分别为 1.00 mg/L。临用前, 将其稀释为 10.0 μg/L 混合内标溶液使用。

1.4.4 标准曲线

移取混合标准工作液(1.4.2), 逐级稀释到各元素浓度分别为 0.00、5.00、10.0、30.0、50.0、70.0、90.0、100 μg/L。在仪器最佳工作条件下绘制工作曲线。

1.5 样品的测定

按照表 1 中仪器工作条件和测定模式, 调试仪器进行优化, 保证仪器的灵敏度、强度值及稳定性最佳。按照样品前处理方法对矿样进行处理并制成溶液, 上机进行被测元素的测定。

内标溶液由专用的蠕动泵管泵入, 而样品溶液则由蠕动泵带入, 在一个三通管阀中内标溶液和样品溶液合并, 混合均匀后一起被泵入雾化系统, 从而进入等离子体炬焰中被电离, 再依次通过采样锥和截断锥, 以及离子光学透镜和质谱仪, 最后被检测器转换成电信号, 经过放大处理, 获得分析结果。

2 结果与讨论

2.1 方法定量限及检出限

与样品溶液一同制备空白溶液, 在选定的测定条件下, 取上述混合标准溶液平行测定试剂空白溶液 11 次, 测定值的 3 倍标准偏差(SD) 所相当的分析物质量浓度(μg/L) 作为检出限浓度, 即 3 倍 SD 除以标准工作曲线的斜率得到的方法的检出

限($\mu\text{g/L}$), 10倍标准偏差(SD)确定方法定量限, 即10倍SD除以标准工作曲线的斜率得到方法的定量限。计算测定方法标准偏差、定量限及检出限, 其结果见表3。

表3 ICP-MS测定的方法定量限、检出限
Table 3 The detection limit and the quantification limit of ICP-MS

元素	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
标准偏差 SD	3.6	4.5	2.6	1.3	5.4	1.9	1.9
定量限 (LOQ) /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.240	0.313	1.450	0.027	0.287	0.143	0.187
检出限 (LOD) /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.072	0.094	0.437	0.008	0.086	0.043	0.056

注: SD为平行测定试剂空白溶液11次的标准偏差; 定量限 $\text{LOQ}=10\text{SD}/K$, 检出限 $\text{LOD}=3\text{SD}/K$ (K 为标线斜率)。

ICP-MS在相同条件下平行测定试剂空白11次的测定结果计算其标准偏差。Ni的标准偏差最大为5.4, 其元素SD余均小于4.5。方法检出限为0.008~0.437 $\mu\text{g/L}$, 方法定量限为0.027~1.450 $\mu\text{g/L}$ 。方法得到的检出限都能达到 $\mu\text{g/L}$ 或以下。

2.2 方法的精密度

在选定的最佳测定条件下, 用ICP-MS对两种低品位碲矿, 碲矿1(J4-1)、碲矿2(W4-1)进行试验, 每个样品进行多次重复测定, 计算两种低品位碲矿中Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb和Se 7种元素的平均值, 计算测定结果的相对标准偏差RSD, 其结果见表4。

表4 方法的精密度 (n=3)
Table 4 The precision of methods (n=3)

元素	Te	Bi	Cu	Co	Ni	Sb	Se
碲矿1 (J4-1)	测定平均值 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	12.2	35.7	1.19	0.162	0.421	0.506
	RSD%	3.6	1.4	1.7	3.9	3.9	0.67
碲矿2 (W4-1)	测定平均值 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.19	6.90	0.245	0.307	0.294	0.345
	RSD%	5.9	6.8	3.2	2.4	1.4	1.7

根据表4可以看出, ICP-MS测定低品位碲矿1(J4-1)中Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb和Se, 7种元素含量时的相对标准偏差为0.67%~5.9%, 碲矿2(W4-1)中各元素相对标准偏差为1.4%~6.8%, 测得的两种样品相对标准偏差均低于10%, 说明该方法具有良好的精密度。

2.3 方法加标回收率

为考察数据的可靠性, 对各元素进行加标回

收, 在碲矿消解前加上一定量的标准溶液, 然后进行样品前处理, 最后测出加标后碲矿中Te等七种元素含量, 并减去Te等七种元素加标量, 所得值与加标准溶液的比值为测定方法的样品回收率, 结果见表5。由结果可知, ICP-MS测定低品位碲矿1(J4-1), Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb和Se 7种元素加标回收率为89.7%~106%, 碲矿2(W4-1)中各元素加标回收率为90.3%~103%, 两种样品各元素加标回收率均较高, 说明此方法具有较高的加标回收率。能够满足衡量元素检测要求。

表5 方法加标回收率 (n=3)
Table 5 The spiked recovery for determining the ore (n=3)

元素	不加 标样 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	碲矿1 (J4-1)			碲矿2 (W4-1)			
		加标量 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标样 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 /%	不加 标样 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标量 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	加标样 /($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	回收率 /%
Te	48.33	10.0	57.69	93.6	12.82	10.0	22.47	96.3
		20.0	66.79	92.3		20.0	32.06	96.2
Bi	36.51	10.0	46.08	95.7	27.64	10.0	37.13	94.9
		20.0	55.27	93.8		20.0	45.76	90.6
Cu	4.84	10.0	10.12	101	25.02	10.0	35.39	103.0
		20.0	24.42	97.9		20.0	44.98	99.8
Co	16.01	10.0	25.83	91.3	31.20	10.0	41.25	100.0
		20.0	35.31	96.5		20.0	51.40	101.0
Ni	42.81	10.0	53.38	106	29.20	10.0	38.59	93.9
		20.0	63.21	102		20.0	48.12	94.6
Sb	51.44	10.0	61.72	103	35.02	10.0	44.84	90.2
		20.0	71.36	99.6		20.0	53.64	93.0
Se	21.42	10.0	30.39	89.7	46.50	10.0	55.53	90.3
			39.72	91.5			65.24	93.7

3 结论

本试验前处理采用高压罐消解法, 消解能力强, 可用于难消解样品及易挥发元素; 密封消解, 试剂无挥发损失, 测定Se等易挥发性元素损失少、回收率高; 该方法同时具有绿色节能、对空气污染少等优点。在使用ICP-MS测定低品位碲矿样品过程中, 运用内标法消除样品基质效应, 通过测定并计算得出两种低品位碲矿各元素相对标准偏差均小于7%, 同时通过加标回收验证了方法的准确性, 研究结果表明, 该方法具有较低的检出限和限量、较好的精密度、较高的重复性以及操作简单等优点。能够同时测定低品位碲矿中的Te、Bi、Cu、Co、Ni、Sb和Se其中元素, 为碲矿中各元素的测定提供了科学的方法和参考依据。

参考文献:

- [1] 银剑钊, 杨百川. 全球碲矿资源若干问题综述 [J]. 河北地质学院学报, 1995 (4):348-354.
- [2] Chen Yu-chuan, Yin Jian-zhao, Zhou Jian-xiong. The first and independent tellurium ore deposit in Dashuigou, Shimian County, Sichuan Province, China[J]. Scientia Geologica Sinica, 1994, 3(1):109-113.
- [3] 方锦, 王少龙, 付世继. 从碲渣中回收碲的工艺研究 [J]. 材料研究与应用, 2009, 3(3): 204-206.
- [4] 谢明辉, 王兴明, 陈后兴, 等. 碲的资源用途与提取分离技术研究现状 [J]. 四川有色金属, 2005 (1): 5-8.
- [5] Huang Zhi-gang. Biological function of tellurium[J]. Trace Elem Electrolytes, 1995 (1): 26-31.
- [6] 胡莉萍, 吕京, 彭开良, 等. 碲及其化合物的毒性研究进展 [J]. 卫生毒理学杂志, 2002, 16(2): 120-123.
- [7] 刘长江, 韩梅, 贾娜. 电感耦合等离子体-ICP-MS 技术及其应用 [J]. 广东化工, 2015,11(42):1-5.
- [8] 吴明明, 鲁燕妮, 曾德斌, 等. 香烟中重金属的污染及其检测技术的研究进展 [J]. 中国热带医学, 2014,14(10):1276-1280.
- [9] 王俊, 谢尉, 谭洪兴, 等. 糖尿病患者尿液中 13 种微量元素含量及其与血糖的相关性 [J]. 中国热带医学, 2015,15(2):193-195.
- [10] 蒋立新, 杨梅, 李玥, 等. 深圳市市售食品中镉污染状况分析 [J]. 中国热带医学, 2015,15(10):1194-1197.
- [11] 杜任生, 庾永基, 黄均鹏, 等. 高危糖尿病人群血清微量元素和脂肪因子的异常变化与血糖水平的相关性 [J]. 热带医学杂志, 2017,17(2):183-186.
- [12] 胡小玲, 陈剑刚, 张艳, 等. ICP-OES 测定大米中镉的方法研究 [J]. 实用预防医学, 2015, 22(8):930-932.
- [13] Patai S. Biological and biochemical aspects of tellurium derivatives[M]. Organic Selenium and Tellurium Compounds: Volume 2 (1987). John Wiley & Sons, Inc: 367-376.
- [14] 廖文榕. 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 法测定化妆品中的总硒量 [J]. 海峡药学, 2017 (4):56-59.
- [15] 陈国娟. ICP-MS 等离子体质谱法测定稀散元素矿石中重金属元素含量 [J]. 当代化工, 2017,46(3):563-565.
- [16] 何红蓼, 冰, 韩丽荣, 等. 封闭压力酸溶-ICP-MS 法分析地质样品中 47 个元素的评价 [J]. 分析试验室, 2002, 21(5): 8-12.

Determination of Tellurium, Bismuth, Copper, Cobalt, Nickel, Antimony and Selenium in Low-grade Tellurium Ore from Shimian County of Sichuan Province by ICP-MS

Yang Huilan, Yi Xin, Chen Mao, Wu Lichuan, Xie Hongguan

(College of Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) method used to determine the concentration of tellurium, bismuth, copper, cobalt, nickel, antimony and selenium in tellurium ore. The detection limit, limit of quantification, precision and recoveries of Te, Bi, Cu, Co, Ni, Sb and Se in low-grade tellurium ore were explored by high-pressure tank digestion-ICP-MS. The results indicated that the detection limits were 0.008~0.437 $\mu\text{g/L}$ and quantitation limits were 0.027~1.450 $\mu\text{g/L}$. A good precision was obtained with no exceeding 7% of relative standard deviation. The recoveries of two sample between 89.7~106% showed high repeatability, accurate and reliable analysis results. At the same time, this method is easy to operate and can be used for treating large quantities of samples. It is an efficient and precise method for determination of various elements in low-grade tellurium ores.

Keywords: Tellurium ore; Tellurium; ICP-MS; Determination

电解锰阳极渣矿物学特征分析与研究

蔡启果¹, 王海峰^{1,2}, 王家伟^{1,2}, 赵平源¹, 张田¹

(1. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 2. 电池用锰材料工程技术研究中心, 贵州 铜仁 554300)

摘要: 电解锰阳极渣是电解锰生产时阳极产生的黑褐色物质, 其中含有大量的金属锰以及难溶杂质 Pb, 是一种具有回收价值的危险废弃物。论文通过化学分析、XRD 分析以及 SEM 分析对贵州遵义某电解锰阳极渣的化学成分、形成机理和微观结构进行综合性分析, 为电解锰回收利用以及废渣环保处理提供理论基础和建议。

关键词: 电解锰渣; 矿物学分析; 回收利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.016

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0074-04

金属锰是重要的冶金、化工原料, 是我国重要的战略金属之一^[1-2]。目前, 高品质锰金属主要通过电解硫酸锰溶液制备, 在电解过程中阳极将产生大量黑褐色的副产物, 即为阳极渣。渣中含有大量 Se 和 Pb 等重金属物质, 使得电解锰渣成为危险废弃物^[3-5]。按照电解生产 1 吨金属锰产生 80 ~ 120 kg 阳极渣计算, 仅 2013 年就有约 8.8 ~ 13.2 万 t 的锰阳极渣产生^[6-8]。虽然人们对阳极渣回收和资源化利用进行大量研究, 但是因为其难溶铅和重金属的存在, 阳极渣回收效果不理想, 大量阳极渣被堆存, 或是以低廉的价格出售给铁合金

厂用于锰铁、硅锰合金冶炼^[9-12]。因此, 研究阳极渣理化性质以及矿物学特征, 分析矿物中金属元素的分布和结构, 为后续除杂工艺研究以及实践中回收利用方案设计提供参考。同时, 电解锰阳极渣的高效回收, 可以保护环境, 节约资源, 实现锰资源的优化配置和可持续发展。

1 锰阳极渣的理化性质

1.1 化学分析

试验原料为贵州某电解锰厂电解锰阳极渣, 其化学成分见表 1。

表 1 锰阳极渣的化学成分 /%

Table 1 The chemical composition of manganese anode slag

Mn	MnO ₂	水分	Pb	As	Ba	Cr	Cu	Fe	Mg	Sb	Sr	Ti	Tl	Zn
46.43	72.34	21.92	5.18	0.036	0.008	0.015	0.016	0.698	0.152	0.008	0.057	0.011	0.029	0.030

由上表可知, 锰阳极渣中锰含量将近一半, 且锰大多以 MnO₂ 形式存在。此外, 阳极渣中含有大量金属杂质, 其中铅含量最高。

1.2 浸出毒性

按照《固体废物 浸出毒性浸出方法》标准, 分别采用水平振荡法、硫酸硝酸法和醋酸缓冲溶液法对电解锰阳极渣中 Pb、Cr、Se 的浸出毒性分析, 结果见表 2。

收稿日期: 2017-10-10; 改回日期: 2017-11-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51764006), 贵州省科技厅社发攻关项目 (黔科合 SY 字 [2011]3120), 贵阳市科技局工业类项目 (筑科合同 [2011205]5-11)

作者简介: 蔡启果 (1992-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 王海峰 (1980-), 男, 副教授, 从事冶金新工艺及资源综合利用方面的研究。邮箱: 380889450@qq.com

表 2 电解锰阳极渣浸出毒性分析结果 / (mg·L⁻¹)
Table 2 The leaching toxicity analysis of electrolytic manganese anode slag

危害成分	浸出液危害成分浓度			标准值
	水平振荡法 (HJ/T299-2007)	硫酸硝酸法 (HJ/T299-2007)	醋酸缓冲溶液法(HJ/T300-2007)	
Pb	0.7	0.5	11.6	5.0
总Cr	2.7	3.6	9.6	15.0
Se	3.4	4.5	6.2	1.0

从表 2 可以看出, 3 种浸出毒性分析方法均显示阳极渣中 Cr 含量不超标, Se 含量超标, 醋酸缓冲溶液法显示 Pb 含量超标。因此, 电解锰阳极渣是具有一定毒性的危险性废弃物, 堆放或回收利用需满足环保要求。

2 锰阳极渣 XRD 图谱分析

对 3 个试样进行 X 射线衍射技术分析, 分析结果见图 1。

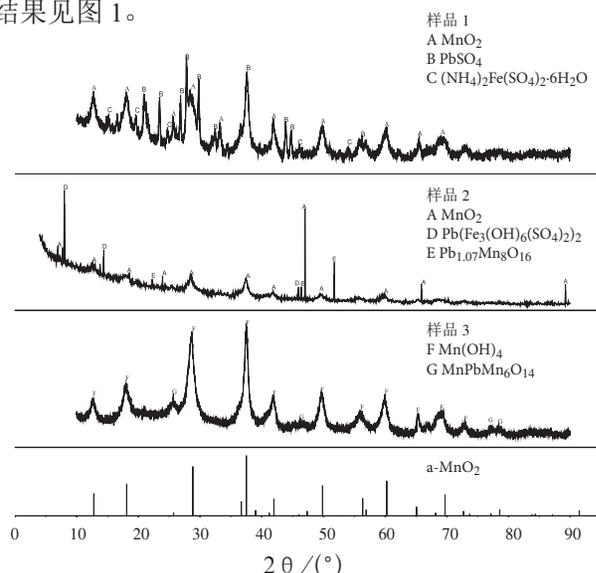


图 1 锰阳极渣 X 射线衍射分析

Fig .1 The XRD analysis of manganese anode slag

图 1 可以看出, 阳极渣物质组分成分较为复杂, 其中锰大多以 MnO₂ 和 Mn(OH)₄ 两种形态存在, 化合价均为 4 价。对照 α-MnO₂ 标准谱(JCPDS No.44-0141), 3 个样品的图谱在 2θ=12.7°、18.1°、28.8°、37.5°、42.0°、49.9°、60.3°、69.7° 附近均出现 α-MnO₂ 的衍射峰, 但峰型整体较弥散, 说明晶体结构较差。除 α-MnO₂ 衍射峰外, 图中还存在 Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnO 等锰化合物的衍射峰。说明锰是以多种化合物形态存在于阳极渣中。

阳极渣中除锰外铅含量最多, 从 3 个样品的 X 衍射图谱可以看出, 杂质铅主要以 PbSO₄、Pb(Fe₃(OH)₆(SO₄)₂)₂、Pb_{1.07}Mn₈O₁₆ 和 MnPbMn₆O₁₄ 等形式存, 杂质铅的衍射峰与硫酸铅形态的峰型切合度非常突出, 硫酸铅型衍射峰分布占绝对优势, 特征峰较明显。其中, Pb(Fe₃(OH)₆(SO₄)₂)₂ 可表示为 PbSO₄·4Fe(OH)₃·Fe₂(SO₄)₃, 是硫酸铅与铁盐复合成的一种复合盐, 本质上没改变硫酸铅的结构。Pb_{1.07}Mn₈O₁₆ 和 MnPbMn₆O₁₄ 是锰铅化合物, 由于铅离子与锰离子结构或者化合价相近, 会出现铅占据了 MnO₂ 的 [MnO₆] 八面体结构所形成的隧道, 或直接替换 MnO₂ 晶体中锰的位置, 导致铅与锰之间结合牢固, 不易分离。因此, 实现锰铅分离是阳极渣回收利用核心问题所在。

3 锰阳极渣 SEM 分析

图 2 为电解锰阳极渣试样扫描电镜(二次电子)不同倍数放大图, 对颗粒物灰度深浅的局部进行点位能谱分析, 分析部位见图 3, 分析结果见表 3。

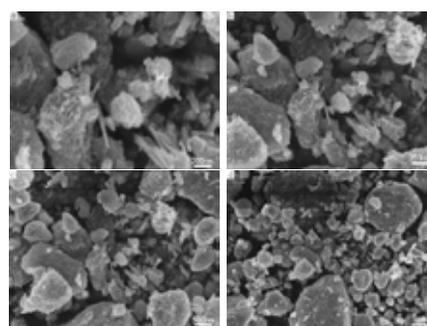


图 2 锰阳极渣扫描电镜

Fig .2 The SEM of manganese anode slag

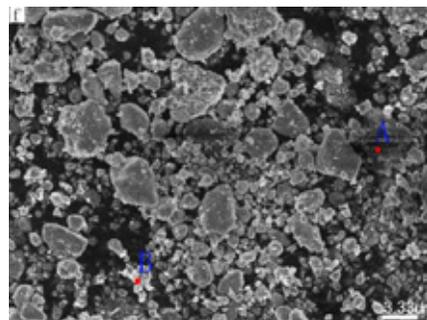


图 3 渣能谱分析点位置

Fig .3 The point location map of Slag energy spectrum analysis

表3 锰阳极渣能谱成分分析

Table 3 The EDS composition analysis of manganese anode slag

名称	O	S	N	Mg	Ca	Mn	Fe	Pb
A点	28.01	0.96	0.74	0.41	0.35	52.13	3.69	3.68
B点	26.58	0.47	1.05	0.47	0.22	49.72	3.15	5.39

图3可以看出: 锰阳极渣颗粒灰度深浅不一, 粒度形状大小各异, 多数颗粒为疏松多孔状且含有少部分须晶。这是因为: 电解锰生产过程中阳极板的电流密度过大, 阳极板上 Mn^{2+} 放电沉积生成 MnO_2 的速度大于 MnO_2 结晶晶粒长大速度, 使得 MnO_2 结晶不整齐, 从而形成疏松多孔的沉积物; 在 MnO_2 结晶过程中, 由于 pH 值和多种杂质的影响, 使得晶体在各个方向上的生长速度不一, 由结晶学知, 生长速度较快的晶面会逐渐缩小最后消失, 速度较慢最终会成长为实际晶面, 从而晶粒某个方向上易出现须晶。

由图3和表3可以看出: 灰度较深的A部位锰含量相对较高, 杂质含量较低; 灰度浅的B部位杂质含量较高, 锰含量较低。这是因为: 阳极渣中的杂质主要以结晶物、硫酸铅、以及游离态的化合物等形式存在, 它们的导电性比二氧化锰优异, 在扫描电镜的高电场的作用下, 电阻较小, 电流较大, 因而亮度较高。

虽然灰度较浅部分杂质组分含量相对较高, 但是灰度较深部分杂质也广泛分布, 表明: 锰阳极渣形成涉及阳极区氧化反应、金属极板溶解沉积、电解液溶质结晶3个变化过程, 反应过程各类产物之间相互包裹、覆盖、依附并且为其它产物的结晶提供了便利, 同时, 阳极液的部分离子缓慢扩散到二氧化锰沉积物的内部空隙中, 使得阳极渣矿物组成结构复杂, 杂质种类多样化, 杂质较难剥离去除。

4 结论

(1) 化学分析表明锰阳极渣含锰量为46.43%, 含铅量为5.18%, 含水量为21.92%, 其

余元素含量较少, 其溶液毒性分析显示 Pb、Se 含量均超标, 因此, 电解锰阳极渣是一种危险废弃物。

(2) XRD 分析表明阳极渣中锰大多以 MnO_2 和 $Mn(OH)_4$ 两种形态存在, 主要晶型为 α - MnO_2 , 少部分以 Mn_2O_3 、 MnO 、 Mn_3O_4 等固相形式存在。杂质铅的物相形态以 $PbSO_4$ 为主, 少量形成铅锰化合物。铅锰化合物结合牢固稳定, 不易去除。

(3) SEM 分析表明, 阳极渣形成过程中各类产物间存在相互包裹、覆盖、依附和离子渗透等现象, 使得阳极渣结构复杂, 杂质去除困难。

参考文献:

- [1] 吴建锋, 宋谋胜, 徐晓虹, 等. 电解锰渣的综合利用进展与研究展望 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(7): 2645-2652.
- [2] 王积伟, 周长波, 杜兵, 等. 电解锰渣无害化处理技术 [J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 329-333.
- [3] 陈红亮, 刘仁龙, 李文生, 等. 电解锰渣的理化特性分析研究 [J]. 金属材料与冶金工程, 2014, 42(1): 3-5+17.
- [4] 李佳, 焦向科, 杜冬云, 等. 广西某电解锰渣的矿物学性质研究 [J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(3): 947-952.
- [5] Extraction of manganese from electrolytic manganese residue by bioleaching [J]. Baoping Xin, Bing Chen, Ning Duan, Changbo Zhou. Bioresource Technology. 2010 (2)
- [6] Bioleaching of heavy metals contaminated sediment by pure and mixed cultures of *A. cidithiobacillus* spp. [J]. Gorkem Akinci, Duyusen E. Guven. Desalination. 2010 (1)
- [7] 王勇. 电解锰渣作为水泥矿化剂的研究 [J]. 混凝土, 2010 (8): 90-93.
- [8] 李坦平, 周学忠, 曾利群, 等. 电解锰渣的理化特征及其开发应用的研究 [J]. 中国锰业, 2006 (2): 13-16.
- [9] 朱亚红. 电解锰渣肥料资源化利用研究 [D]. 银川: 宁夏大学, 2015.
- [10] 钱觉时, 侯鹏坤, 王智, 等. 可用于建筑材料的电解锰渣性能试验研究 [J]. 材料导报, 2009, 23 (10): 59-61+74.
- [11] 侯鹏坤. 电解锰渣制备类硫酸盐水泥初步研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2009.
- [12] 雷杰, 彭兵, 柴立元, 等. 用电解锰渣制备高铁硫酸盐水泥熟料 [J]. 材料与冶金学报, 2014, 13(4): 257-261.

Mineralogical Properties of Electrolytic Manganese Slag from Guizhou

Cai Qiguo¹, Wang Haifeng^{1,2}, Wang Jiawei^{1,2}, Zhao Pingyuan¹, Zhang Tian²

(1.College of Materials and Metallurgy, Guizhou University,

.Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Energy Saving, Guiyang, Guizhou, China 2.Engineering Technology and Research Center of Manganese Material for Battery, Tongren, Guizhou,China)

Abstract: Electrolytic manganese anode slag is the anode generated waste in electrolytic manganese production process. Because electrolytic manganese slags have a lot of manganese metal and Pb, It is a certain recovery of high value of dangerous waste. This study comprehensively analyses the chemical composition, formation mechanism and micro structure from Zunyi, Guizhou by MLA, SRD and SEM. The theoretical basis and suggestions were put forward for the recycling of electrolytic manganese and the environmental treatment of waste residue .

Keywords: Electrolytic manganese slag; Mineralogical analysis; Recycle and re-use

////////////////////////////////////
(上接91页)

Study on Performance of Styrene Butadiene Rubber Reinforced by Different Type Fly Ash

Wei Yajuan^{1,2}, Wang Qunying¹, Li Xiaojiang¹, Chen Shiguo¹, Zhang Jun³

(1. Resource Utilization Institution, Advanced Technology R&D Center, Huadian Electric Power Research Institute, Hangzhou, Zhejiang,China; 2. College of energy engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang,China; 3. College of Materials Science And Engineering, Nanjing TECH University, Nanjing, Jiangsu, China)

Abstract: Two typical samples, normal fly ash (PC ash) and circulating fluid bed ash (CFB ash) respectively, with different chemical compositions, mineral components and micro-structures, were used to filled Styrene Butadiene Rubber (SBR) , and properties of SBR composites were investigated. The results showed that: CFB ash has a better reinforcing effect than that of PC ash. There are many porous in the surface of CFB ash, hence it has more cross-linking points with SBR compare to that of PC ash. It is beneficial to improve the properties, such as 100% modulus, tensile strength, elongation at break and tearing strength of CFB/SBR composites. Hardness reinforced of SBR composites were increased with fly ash addition. Silane coupling agent modified fly ash has better reinforcement effect than original ash.

Keywords: Fly ash; CFB; Styrene Butadiene Rubber (SBR); Reinforcing performance

国外某铜铅锌多金属矿工艺矿物学特性及影响浮选的因素

田树国, 崔立凤, 王军荣

(紫金矿业集团股份有限公司, 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 厦门 361100)

摘要: 国外某铜、铅、锌多金属硫化矿, 矿石性质复杂, 采用化学分析、MLA 矿物自动检测系统及光学显微镜等测试手段, 进行详细工艺矿物学研究。结果表明: 该矿石中铜锌硫化物嵌布关系密切而复杂, 闪锌矿中镶嵌微细粒黄铜矿, 对铜锌分选产生不利影响。方铅矿主要充填在闪锌矿颗粒间, 少部分方铅矿与黄铁矿、黄铜矿、脉石矿物构成连晶或包裹。矿石中含有大量的白云石、绿泥石, 磨矿过程中易泥化, 恶化浮选矿浆环境, 对铜铅锌浮选分离造成不利影响。因此, 选择磨矿细度应适宜。

关键词: 黄铜矿; 方铅矿; 闪锌矿; 共生关系; 复杂多金属;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.017

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0078-05

国外某多金属矿是以锌为主, 共生有铜、铅、硫铁矿等矿产的多金属硫铁矿矿床, 并伴生有金、银、镉、硒等有价值元素。为确定合理的选矿工艺流程和药剂制度提供矿物学技术支持, 为生产提供可靠的依据。作为含金银的铜铅锌多金属矿产资源, 综合回收矿石中的铜、铅、锌、金、银等有价值元素, 对于提高矿产资源的综合利用水平和企业经济效益均有重要的现实意义。为充分查明与掌握该矿区入选矿石的可选性, 本文作者通过多种检测手段系统地研究该多金属矿的化学组成、矿物组成和嵌布特征, 研究了浮选尾矿中铜、铅、锌的损失形式, 分

析了影响该矿石选矿指标的工艺矿物学因素, 掌握了矿石的工艺矿物学特征和浮选性质。

1 矿石性质

1.1 化学多元素分析

对该铜铅锌多金属矿原矿进行了光谱分析, 分析结果见表 1。矿石中主要有价元素锌铅铜; 可回收的伴生元素有金银镉; 有害元素为砷和镁。经鉴定, 含镁矿物主要是白云石与绿泥石, 磨矿过程中易泥化, 在选别过程中可以考虑加入分散剂降低其影响。

表 1 铜铅锌多金属矿化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical analysis results of multi-elements of the copper, lead and zinc poly-metallic ore

Au*	Ag*	S	Cu	Pb	Zn	Cd	Si	S	TFe	Ca	Mg	Ba	As
1.94	74.68	16.8	0.74	1.55	11.57	0.042	15.96	15.42	8.95	4.26	4.81	5.32	0.022

* 单位为 g/t。

1.2 化学物相分析

根据化学多元素分析结果, 对铜、铅、锌进行了化学物相分析, 结果见表 2。物相分析结果

表明, 铜主要以硫化物形式存在, 硫化铜占总铜 97.26%, 氧化率较低, 仅 2.74%; 锌氧化率较铜高, 约 11.82%; 铅氧化率相对较高, 约 30.72%。

收稿日期: 2017-10-16

作者简介: 田树国 (1980-), 男, 高级工程师和, 硕士, 主要从事多金属矿选矿及工艺矿物学研究工作。

表 2 铜铅锌化学物相分析结果 /%

Table 2 Phase analysis results of copper, lead and zinc					
相别	硫化铜	自由氧化铜	结合氧化铜	总铜	
含量 /%	0.71	0.01	0.01	0.73	
占有率 /%	97.26	1.37	1.37	100.00	
相别	硫化铅	氧化铅	铅矾	其他形式铅	总铅
含量 /%	1.06	0.34	0.07	0.06	1.53
占有率 /%	69.28	22.22	4.58	3.92	100.00
相别	硫化锌	氧化锌	硫酸锌	其他形式锌	总锌
含量 /%	10.30	0.56	0.07	0.75	11.68
占有率 /%	88.18	4.79	0.61	6.42	100.00

2 试验方法

将岩矿鉴定样品经切割、磨片、抛光后制成光片和薄片，采用光学显微镜进行镜下观察、显微图片采集以及嵌布粒度和单体解离度统计。采用 XRD、FTIR、MLA 等手段对矿区矿石及浮选产品中主要元素铜、铅、锌矿物组成及其赋存状态和矿物解离度进行研究，应用 Origin 等软件绘制曲线，进行数据处理和结果分析。

表 3 主要矿物种类及含量 /%

Table 3 Main mineral types and content

闪锌矿	黄铁矿	黄铜矿	方铅矿	铅矾	白铅矿	菱锌矿	白云石	石英	重晶石	绿泥石	方镁石
17.22	18.91	1.68	2.19	0.001	0.001	0.979	24.98	20.29	9.99	2.05	0.0109

3.3 主要矿物产出形式与特征

3.3.1 闪锌矿

闪锌矿是主要的含锌矿物，占矿石中矿物总量的 17.22%。闪锌矿主要与黄铜矿嵌布关系复杂，约 70% 以上的闪锌矿中稀疏或稠密分散着极细的黄铜矿，黄铜矿粒度在 0.001 ~ 0.05 mm 之间，呈乳滴状、页片状、规则粒状等形态（图 1）；不含分散黄铜矿的闪锌矿与含分散黄铜矿的闪锌矿相间分布，这两部分闪锌矿呈规则粒状或团块状（图 2）；闪锌矿与方铅矿、闪锌矿与黄铁矿之间的嵌布关系简单，方铅矿沿闪锌矿粒间分布，二者边界线平滑，形成简单易分离的嵌布关系（图 3）；闪锌矿沿黄铁矿粒间分布，二者接触的边缘线较为平直或平滑，属简单嵌布关系（图 4）。矿石中

3 试验结果与讨论

3.1 矿区地质及矿床特征

该矿床为一大型铜铅锌多金属矿床，矿量大部分位于上部地表及勘探区中部，控制程度较高，当时投入了大量勘探工程和研究手段，其中水平探矿坑道达六千多米，钻探三万多米；矿床有大小矿体 47 个，其中多金属矿体 29 个，铜矿体 9 个，硫黄铁矿体 1 个，按矿床矿物组划分 3 种工业类型矿石：含锌黄铁矿、铜矿、多金属矿，所有矿石中均含硫元素，黄铁矿型矿石中硫含量高达 39.98%。生产规模 100 万吨 / 年，先露天开采，露天生产第三年后开始井下开采，总服务年限 15 年。

3.2 矿石矿物组成

矿石工业类型为碳酸盐型铜铅锌多金属硫化矿。矿石主要金属矿物有闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿、菱锌矿等，脉石矿物有碳酸盐、石英、重晶石等。主要矿物种类及含量见表 3。

主要脉石矿物是碳酸盐矿物、石英及重晶石，闪锌矿与它们之间嵌布关系总体简单，易于单体解离；但存在少量粒度较细的闪锌矿嵌布在脉石矿物中，不易完全单体解离；碳酸盐矿物沿闪锌矿边缘交代生成菱锌矿（图 5）。

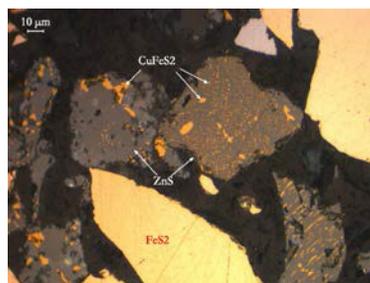


图 1 闪锌矿中分散的微细粒黄铜矿

Fig. 1 Micrograined chalcopyrite dispersed in sphalerite

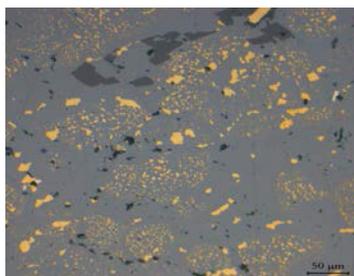


图 2 含铜闪锌矿与不含铜闪锌矿团块状相间分布
Fig.2 Interaction distribution of copper-containing sphalerite and copper-free sphalerite



图 3 不含铜闪锌矿与黄铜矿方铅矿简单嵌布关系
Fig.3 Simple embedded relation between copper-containing sphalerite and chalcopyrite galena

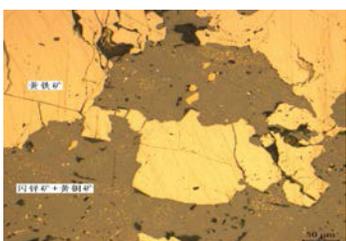


图 4 含铜闪锌矿与黄铁矿简单嵌布关系
Fig.4 Simple embedded relationship between copper-bearing sphalerite and pyrite

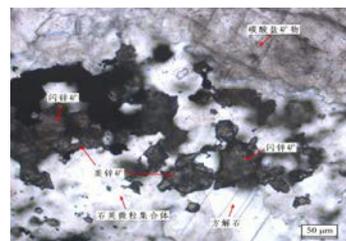


图 5 菱锌矿与闪锌矿共生关系
Fig.5 Symbiotic relationship between sphalerite and sphalerite



图 6 黄铜矿其它矿物的简单嵌布关系
Fig.6 Simple embedded relationship between other chalcopyrite minerals

3.3.2 黄铜矿

黄铜矿呈他形粒状、规则粒状、页片状、雾迷状等形态，解理不发育。与闪锌矿、黄铁矿、方铅矿、脉石矿物等矿物均存在直接接触的颗粒。颗粒大于 0.05 mm 的黄铜矿嵌布关系简单，小于 0.05 mm 且分散闪锌矿中的黄铜矿嵌布关系复杂。部分黄铜矿与闪锌矿、黄铁矿、方铅矿及脉石矿物形成粒间充填的简单嵌布关系，它们之间接触界面平直或平滑（图 6）。大部分黄铜矿呈乳滴状、微粒状、页片状、雾迷状等形态稠密不等分散闪锌矿中，黄铜矿粒度一般在 0.03 mm 以下，大部分粒度小于 0.01 mm（图 1）。其中复杂嵌布关系以闪锌矿与部分黄铜矿的固溶体嵌布关系为代表，这部分闪锌矿中固溶体黄铜矿基本无法彻底分离。

3.3.3 方铅矿

方铅矿呈他形粒状，粒度范围 0.01 ~ 0.15 mm，解理发育。方铅矿分布黄铁矿、闪锌矿及黄铜矿粒间，嵌布关系简单。方铅矿有氧化现象，在方铅矿边缘形成氧化壳。氧化壳成分为残余方铅矿及其氧化物白铅矿、铅钒等混合物（图 7）。

3.3.4 黄铁矿

黄铁矿的单晶体自形程度较高，与相邻铜铅锌矿物以及脉石矿物之间接触线平直或平滑状。当黄铁矿粒间空隙大时，充填其中的矿物颗粒粗大，当空隙小时充填其中的矿物颗粒细小，细小颗粒较难与黄铁矿彻底分离，如呈细网脉状的充填物，往往与黄铁矿较难彻底分离。

黄铁矿总体嵌布关系以简单为主，次为复杂。复杂的嵌布关系主要是，黄铁矿粒间微网脉状充填物，因脉细小，分离难度增大。

3.3.5 碳酸盐矿物

碳酸盐矿物以白云石为主，方解石量极少。单晶体主要粒度范围 0.5 ~ 0.01 mm，常聚集成粗大团块。大部分碳酸盐矿物，受构造应力作用发生扭曲变形，与脉石矿物石英密切共生；部分碳酸盐矿物单晶体内包裹粒度大小不等的金属硫化物颗粒（图 8）。≤ 0.02 mm 的金属硫化物解离因

难，易损失于尾矿。

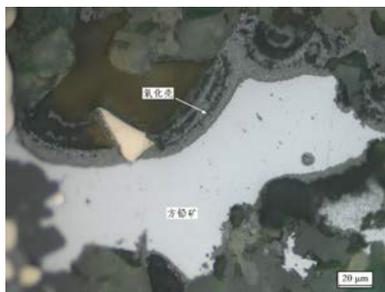


图7 覆盖氧化壳的方铅矿
Fig.7 Galena covered with oxidized crust

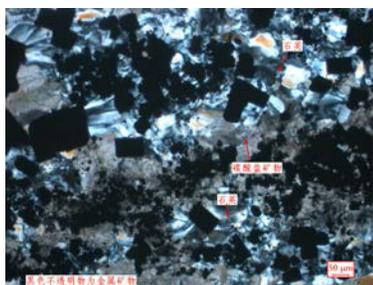


图8 碳酸盐矿物单晶体中包裹大小不等金属硫化物
Fig.8 Carbonate mineral crystals contain metallic sulphides of varying sizes

3.3.6 石英

石英呈他形粒状、隐晶质集合体状、碎裂状、拉长扭曲状等形态。粒度0.4 ~ 0.02 mm，无解理。石英单晶体或隐晶质集合体与金属硫化物之间以粒间镶嵌形式存在，或有部分金属硫化物微粒包裹在石英隐晶质集合体中（图8）。

3.3.7 重晶石

重晶石含量10%左右，呈柱状自形半自形晶结构、不规则粒状、碎裂状等形态，颗粒粗细不等，粒度范围0.01 ~ 2.0 mm，与金属矿物嵌布关系简单。仅在矿物边缘及微裂隙中分布少量金属硫化物。

3.3.8 伴生元素

金以自然金、银金矿形式存在，主要与黄铁矿密切相关，其中多数以极细的微粒（< 0.01 mm）包裹在黄铁矿粒内，少量分布黄铁矿粒间或闪锌矿与方铅矿粒间。银主要是银金矿；其次以银的硫化物及银的硫盐类矿物，如辉银矿、砷硫铜银矿、硫锑银矿等矿物形式存在。镉与锌密切相关，主要以类质同象形式分散闪锌矿中。

3.4 不同磨矿细度矿石中主要目的矿物的解离度

矿石中目的矿物的充分解离，是获得理想选别指标的前提条件。采用MLA矿物自动检测系统测定不同磨矿细度条件下，矿石中黄铜矿、方铅矿及闪锌矿的解离度，结果列于表4。由表4可知，随着粒径小于0.074 mm磨矿细度含量由85%提高到95%，单体黄铜矿所占比例由48%提高至58%，方铅矿由59%提高至68%，闪锌矿则由71%上升至81%。粒径小于0.074 mm 95%左右的磨矿细度目的矿物解离度亦相对较低，尤其是黄铜矿解离度低于60%，这与矿石中铜铅锌呈微细粒嵌布有关。

表4 不同磨矿细度矿物的解离度

Table 4 The degree of dissociation of minerals with different grinding fineness

-74 μm 含量/%	黄铜矿/%		方铅矿/%			闪锌矿/%			
	解离	连晶	包裹	解离	连晶	包裹	解离	连晶	包裹
85	48	42.5	9.5	59	29	12	71	24	5
90	53	38	9	65	28	7	78	19	3
95	58	33	8	68	24	8	81	14.5	4.5

3.5 影响选别指标的矿物学因素

(1) 矿物种类多，需要回收的元素多，黄铜矿的粒度粗细不均匀，大部分黄铜矿属微细粒嵌布，尤其是以乳滴状、微粒状、页片状、雾迷状等形态稠密不等分散于闪锌矿中的黄铜矿比例较大，因此，即使细磨也将呈连生体产出，如将其回收到铜精矿中，势必影响精矿的质量，如将其抑制到后续选锌作业，将导致铜的回收率降低。浮选生产时，需重点把握铜精矿中铜、锌品位与铜回收率的关系。

(2) 白云石、绿泥石等硬度低易泥化的脉石含量相对其它脉石较高，虽然有利于目的矿物的解离，但在磨矿、搅拌过程中它们均极易泥化，产生絮凝现象而恶化目的矿物分选环境，因此宜采用原矿先粗磨混浮抛尾-精矿再磨浮选分离的阶段磨矿方案，提高矿物单体解离度降低磨矿成本。

(3) 矿石中黄铁矿含量较高，闪锌矿、黄铜矿、放铅矿均与黄铁矿密切镶嵌，因此使闪锌矿、黄铜矿、方铅矿与黄铁矿充分解离是获得较高品位锌精矿、铜精矿、铅精矿的先提条件。

4 结 论

(1) 试样为铜铅锌工业矿物单一的铜铅锌多金属硫化矿石, 含锌 11.57%, 铅 1.6%, 铜 0.75%, 铜主要是黄铜矿, 其它铜矿物含量低, 浮选铜矿物的理论回收率为 97.26%; 铅主要是方铅矿和白铅矿, 铅的理论回收率为 69.28%; 锌主要是闪锌矿和菱锌矿, 锌的理论回收率为 88.18%。

(2) 黄铜矿多以乳滴状、页片状、规则粒状等形态稀疏或稠密分散在闪锌矿颗粒中; 含铜闪锌矿颗粒约占 70% 以上; 方铅矿有轻微氧化现象, 在方铅矿边缘形成氧化壳。氧化壳成分为残余方铅矿及其氧化物白铅矿、铅矾等混合物。

(3) 矿石中含有大量的绿泥石、白云石, 磨矿过程中易于泥化, 恶化浮选矿浆环境, 影响铜铅锌矿物浮选分离回收, 降低产品指标。因此选

择合理的磨矿分级工艺以及在浮选过程中选择添加适当的分散剂分散矿泥, 有利于减轻泥化影响因素。

参考文献:

- [1] 王伟之. 辽宁某铜铅锌多金属硫化矿工艺矿物学研究 [J]. 金属矿山, 2014(1): 83-86.
- [2] 吴健辉. 铜冶炼闪速炉渣工艺矿物学研究 [J]. 有色冶金设计与研究, 2014(5): 5-8.
- [3] 王越. 新疆某铁铅锌多金属矿工艺矿物学研究 [J]. 矿产综合利用, 2013(3): 64-66.
- [4] 方明山. 云南某铅锌矿矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿冶, 2011(1): 15-18.
- [5] 叶小璐. 广东某地铁铜锌多金属矿石工艺矿物学研究 [J]. 矿冶工程, 2011(2): 54-56.
- [6] 王俊萍, 武慧敏, 王玲. MLA 在银的赋存状态研究中的应用 [J]. 矿冶, 2015(1): 77-80.

Process Mineralogy and Factors Affecting Mineral Processing for a Foreign Copper-lead-zinc Polymetallic Ore

Tian Shuguo, Cui Lifeng, Wan Junrong

(Zijin Mining Group Co. Ltd., State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-grade Refractory Gold Ores, Shanghang, Fujian, China)

Abstract: The property of foreign copper-lead-zinc polymetallic sulfide ore is complex. The study process mineralogy on copper-lead-zinc polymetallic ore sample is investigated by chemical analysis, mineral liberation analyser (MLA) and microscopic observation. The results show that the inlay relation of copper and zinc sulfide in ore is close and complex with fine grained mosaic of chalcopyrite in sphalerite. This relation has adverse effect on the separation of copper and zinc. Galena fills mainly in sphalerite inter particles. A small part of galena composes crystal or package with pyrite chalcopyrite and gangue mineral. The ore contains a large amount of dolomite and chlorite, which mud easily in grinding process and deteriorate flotation pulp environment. It has a negative effect on the separation of copper and zinc. Therefore, the choice of grinding fineness should be appropriate.

Keywords: Chalcopyrite; Galena; Sphalerite; Symbiosis; Complex Polymetallic Ore



加水一体化合成钨尾矿基地聚合物研究

李涛¹, 罗仙平², 钱有军¹

(1. 中钢集团安徽天源科技股份有限公司, 安徽 马鞍山 243000; 2. 江西理工大学
工程研究院, 江西 赣州 341000)

摘要: 以低活性钨尾矿为主要原料制备高活性的地聚合物反应前驱物, 在直接加水条件下合成地聚合物试样。结果表明, 助剂种类对加水一体化合成的地聚合物的抗压强度影响显著, 地聚合物反应前驱物制备的最佳试验条件为: 助剂种类为氢氧化钾, 煅烧时间 1 h, 粉末硅酸钠掺量 15%, 在此条件下加水一体化合成的地聚合物 7 d 抗压强度达 18.78 MPa。此外, 研究认为高温湿气养护不利于该条件下所制成的地聚合物强度发展。

关键词: 地聚合物; 反应前驱物; 加水一体化; 抗压强度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.018

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2019)01-0083-05

地聚合物是近年来热门的非金属材料, 其具有诸多优良的性能, 在国内被广泛研究^[1-3]。尽管取得了一些研究成果, 然而基本停留在试验室阶段, 对实际生产的规模化利用缺乏指导意义。当前, 地聚合物的制备大多数是富含硅铝质的原料与碱激发剂溶液混合、成型。如若应用于生产实践将造成诸多不便: 制备地聚合物多需要现场配置碱激发剂溶液, 这势必影响生产效率; 此外, 碱激发剂溶液为黏稠状的强碱物质, 具有很强的腐蚀性, 严重危害操作工人的身体健康; 更为重要的是, 随硅铝质原料的不同, 需要配置不同的碱激发剂, 无法做到一种配方在多种环境下使用, 以上种种不便直接限制了地聚合物的大规模推广^[4]。

由于地聚合物主要是作为水泥替代物的新型建筑材料, 因此可以从水泥的生产使用上得出启发: 是否可以像水泥一样将地聚合物原料制备成具有高活性的反应前驱物, 在直接加水的条件下制备地聚合。

1 试验部分

1.1 原材料

钨尾矿: 某白钨矿选矿厂排放的尾矿; 偏高岭土: 经 750℃ 煅烧 1 h 所得; 氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾: 分析纯; 可溶性硅酸钠: 工业纯; 骨料: -0.25 mm 以下建筑用石英细砂。其中钨尾矿的化学组成见表 1。

表 1 钨尾矿的主要化学成分 /%

Table 1 Main chemical composition of tungsten tailings

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	WO ₃	SO ₃	P ₂ O ₅
59.61	8.39	11.12	4.89	7.78	3.66	0.23	0.57	0.09	2.91	0.08

由表 1 可知, 钨尾矿中硅铝总含量较高, 具有理论上制备地聚合物的可行性。然而, 硅含量过高而铝含量过低, 造成 Si/Al 比例严重偏高, Si/Al 比例过高会提高反应能量势垒、不利于地聚合

反应的进行, 对地聚合物的性能有负面影响, 故需加入铝校正料偏高岭土来调整 Si/Al 比例。因偏高岭土中具有较高的铝含量, 故可作为铝质校正料。

收稿日期: 2017-09-22

作者简介: 李涛 (1991-), 男, 硕士, 研究方向为矿物分选理论与工艺。

钨尾矿结晶程度较好,主要物相为石英,其次含有少量的方解石、钙铝榴石、石膏和半水石膏,可以预见,直接利用尾矿制备地聚合物效果欠佳。为此,需对尾矿进行一定预处理。

1.2 试验方法

(1) 固体反应前驱物的制备

加水一体化合成地聚合物性能普遍不理想,是因为在没有液体碱激发剂作用下,原料中的硅铝活性组分难以溶出,从而限制了地聚合反应的进行。因此,问题的关键在于固体反应前驱物的制备。本研究将钨尾矿分别与氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾四种助剂按照 $m(\text{钨尾矿}) : m(\text{助剂}) = 5:1$ 混合均匀,分别在 400、600、800 和 1000℃ 下煅烧 1 h,待物料冷却后细磨 3 min,最后加入一定量的可溶性硅酸钠粉末(掺量分别为 5%、10%、15% 和 20%),至此,固体反应前驱物制备完成。

(2) 地聚合物试样的制备

在上述固体反应前驱物中加入同等质量的石英细砂,按照液固比 0.12 加入蒸馏水,搅拌均匀。将混料倒入 $\Phi 50 \times 50$ 的圆柱形钢模中,在压力 20 MPa 下恒压 10 s 压制成型,分别在常温下、干燥箱和养护箱中养护,测试 7 d 抗压强度,每个试样制备 3 个,取平均值为测量值。

2 结果与讨论

2.1 助剂种类对地聚合物试样抗压强度的影响

助剂种类对试样抗压强度具有重要影响,助剂对试样的影响主要有两个方面:其一,助剂本身为碱激发剂,助剂的加入起到碱激发效果,促进地聚合反应的进行;其二,助剂在高温下可与硅铝原料发生反应,生成可溶性的硅酸盐,进一步加速地聚合反应进行^[5]。本试验固定煅烧温度为 600℃,粉末硅酸钠掺量为 10%,分别考察氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾四种助剂对试样抗压强度的影响,结果见图 1。

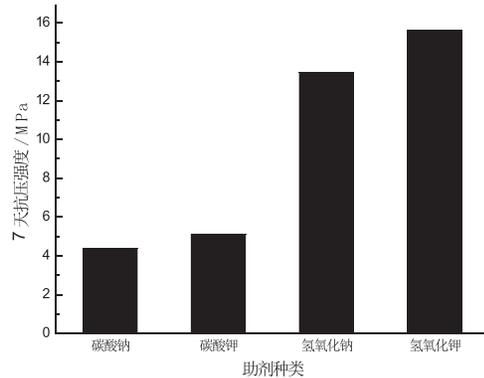


图 1 助剂种类对地聚合物试样抗压强度的影响

Fig. 1 Effect of auxiliaries on compressive strength of geopolymers

由图 1 可知,以碳酸钠、碳酸钾为助剂合成的地聚合物试样抗压强度较低,而以氢氧化钠、氢氧化钾为助剂合成的地聚合物试样具有较为理想的抗压强度。其中氢氧化钾对试样抗压强度影响更为显著。研究认为,碳酸钠、碳酸钾的加入所提供的碱性环境仅起到微弱的碱激发作用,试样进行地聚合反应程度受限,因此抗压强度较低。而氢氧化钠、氢氧化钾作为强碱,不仅可起到较大的碱激发作用,同时高温下与钨尾矿中的石英相反应,生成高活性的硅酸盐单体,硅酸盐单体迅速参与反应,从而使得试样具有较高的强度。此外,由于离子半径更大的钾离子更易与低聚合反应生成高聚物^[6-7]。因此,以氢氧化钾为助剂的试样具有更高的抗压强度。

2.2 煅烧温度对地聚合物试样抗压强度的影响

在高温下,助剂与硅铝原料可发生不同程度反应。本研究固定氢氧化钾为助剂,粉末硅酸钠掺量为 10%,分别考察温度为 400、600、800 和 1000℃ 对地聚合物抗压强度的影响,试验结果见图 2。

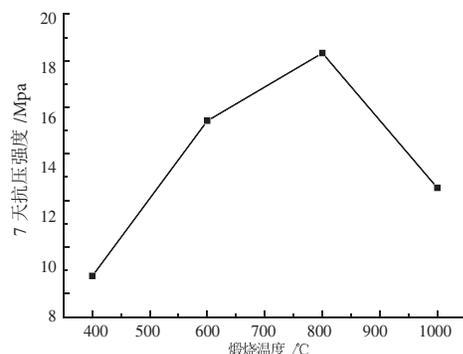


图 2 助剂种类对地聚合物试样抗压强度的影响

Fig. 2 Effect of auxiliaries on compressive strength of geopolymers

由图2可知,随煅烧温度的升高,地聚合物试样抗压强度逐渐增加至800℃达到最大,随后出现剧烈下降。这是因为氢氧化钾在500℃以上才可与石英相参与反应生成活性硅酸盐单体。在400℃时,由于没有活性硅酸盐单体的生成,原料组分活性较低,氢氧化钾仅起到碱激发作用,地聚合反应效果欠佳。随温度升高,原料组分中各物相结构逐步破坏,活性逐步提高,氢氧化钾与原料反应剧烈,大量活性硅酸盐单体溶出,由此,地聚合反应更为彻底。继续升高温度至1000℃,此时的物料已经陶瓷化,物料紧密结合在一起,部分物料作为细集料填充于试样中,参与地聚合反应的原料减少,地聚合反应受阻。

2.3 硅酸钠粉末掺量对地聚合物试样抗压强度的影响

原料中未加入水玻璃,直接利用处理过的钨尾矿制备地聚合物强度往往不理想。大量研究表明,水玻璃促进地聚合反应主要为两方面:一方面,水玻璃本身为碱激发剂,可提供反应所需要的碱环境;另一方面,水玻璃中的硅酸盐单体参与地聚合反应^[8]。因此,考虑加入硅酸钠粉末替代水玻璃。本研究固定助剂氢氧化钾为助剂,煅烧温度为800℃,考察硅酸钠粉末掺量对试样抗压强度的影响,结果见图3。

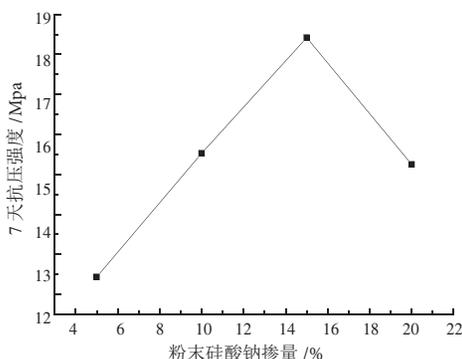


图3 硅酸钠粉末掺入量对地聚合物试样抗压强度的影响
Fig. 3 Effect of sodium silicate powder addition on compressive strength of geopolymers

由图3可知,地聚合物试样的抗压强度随硅酸钠掺入量增加逐渐增大,当添加量为20%时开始下降。研究认为,当硅酸钠粉末用量较低时,

引入的硅酸盐单体快速参与反应,促进了地聚合反应的进行。随硅酸钠粉末掺入量达到20%,物料中的Al含量相对较少,地聚合物逐渐向高硅铝比结构转变,致使试样抗压强度下降。

2.4 养护制度对地聚合物试样抗压强度的影响

一般来说,高温湿气养护条件有利于用常规方式合成的地聚合物强度的提高^[9-10]。那么,加水一体化合成的地聚合物是否也适合此种养护方式为确定较优的养护制度,本试验分别就常温养护、70℃高温湿养及70℃高温干养进行研究,结果见图4。

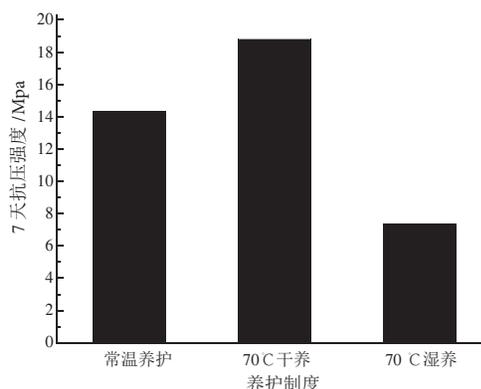


图4 养护制度对地聚合物试样抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of curing system on compressive strength of ground polymer

由图4可知,三种养护方式中,采用高温干养的地聚合物试样具有最优的抗压强度,7d抗压强度达到18.78 MPa。而高温湿养的试样强度仅7.35 MPa。说明养护温度和湿度对试样地聚合反应具有较大影响。由于加水一体化合成的地聚合物反应较慢,高温干养促进试样早期聚合反应速率加速,使得Si-O-Al反应产物数量增加,因此适当的提高高温干养温度有利于试样早期抗压强度的形成。尽管高温湿养同样可加速地聚合反应的进行,但在水蒸气的作用下,原本相对松散的试样进一步松散,原料中未来得及反应的硅铝活性组分及碱激发剂随试样孔隙逸出,致使参与地聚合反应的组分减少,试样抗压强度由此下降。此外,有学者认为,过度的饱和湿气养护,地聚合物中的Si-O键和Al-O键易形成内四面体,其中的化学键较弱,试样结构不稳定。因此,一体化合成

的地聚合物试样以 70℃ 干养为宜。

直观观察养护制度对试样影响,经高温湿养后,试样表面覆盖一层白色物质,对其化学成分分析得知为 K_2CO_3 ,这可能是未参与反应的 KOH 透过试样孔隙渗透到试样表面,与空气中 CO_2 反应所得。而高温干养的试样表面干净平整,未见白色物质。这也解释了经高温养护,试样抗压强度反而下降了。

2.5 XRD 分析

助剂种类对地聚合物试样抗压强度影响较大,分别对四种不同助剂下制备的地聚合物进行 XRD 分析(X 衍射分析),结果见图 5。

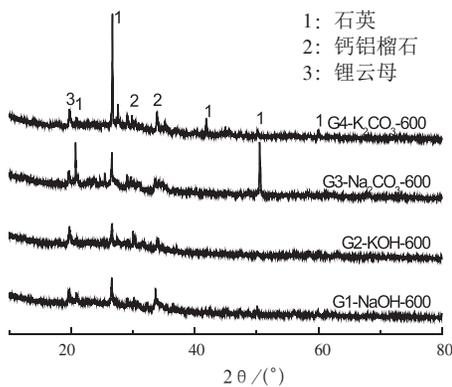


图 5 地聚合物试样的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD patterns of geopolymer samples

由图 7 可知,地聚合物试样中主要物相为石英,其次含有少量的钙铝榴石和锂云母,这些是钨尾矿中未反应的原料组分。对比四个试样可知, G1 和 G2 试样石英结晶相对应的衍射峰明显低于 G3 和 G4 试样,说明 NaOH 和 KOH 与石英相反应程度更好,生成较多的活性硅酸盐组分,参与了地聚合反应。由此,试样的地聚合成程度更好。此外, G2 较 G1 试样的石英相结晶程度略低,说明 G2 试样中更多石英参与反应生产地聚合物。

2.6 FTIR 分析

分别就以四种助剂制备的地聚合物进行 FTIR 分析(富里叶变换红外光谱分析),结果见图 6。

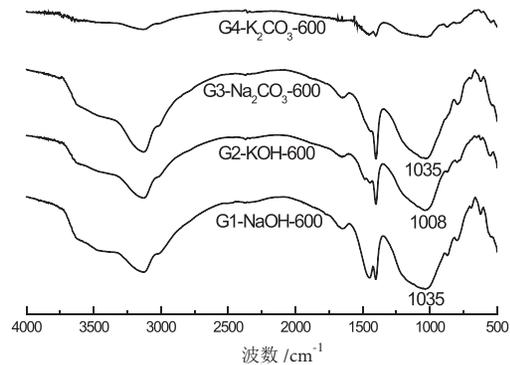


图 6 地聚合物试样的 FTIR 图谱
Fig. 6 FTIR patterns of geopolymeric samples

由图 6 可知, $3130cm^{-1}$ 附近的吸收带归属于 O-H 的伸缩振动峰, $1000-1040cm^{-1}$ 处的吸收带归属于 Si-O-T (T=Si 或 Al) 伸缩振动峰。在 $1400cm^{-1}$ 附近的吸收带归属于 O-C-O 的伸缩振动峰,这是 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的加入或 KOH 和 NaOH 与空气中 CO_2 反应所产生的。对比四个图谱可知, G3 和 G4 试样的 Si-O-T 伸缩振动峰出现一定程度的宽化,说明 G3 和 G4 试样的地聚合程度较差。G2 试样的 Si-O-T 伸缩振动峰较 G1 试样波数更低,说明更多的 Al 进入到 Si-O-Si 网络结构中,由此, G3 试样地聚合成程度更好,抗压强度也更高。

2.7 SEM 分析

分别以碳酸钠 (G3) 和氢氧化钾 (G2) 为助剂下制备地聚合物及高温湿养下 (G2-湿养) 的试样进行 SEM 分析(扫描电镜分析),结果见图 7。

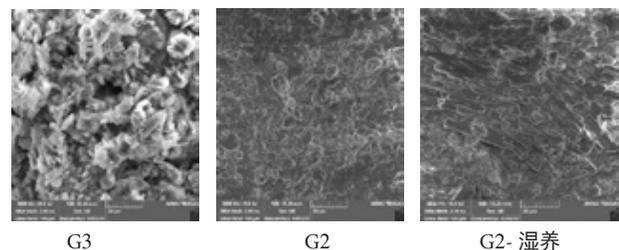


图 7 地聚合物试样的 SEM
Fig. 7 SEM images of geopolymer samples

三组试样中，G3 试样以未反应的片状或絮状的偏高岭土为主，其次含有少量的凝胶相填充于孔隙中。而 G2 试样凝胶相层层相互包裹，大片大片的凝胶紧密结合在一起，试样的密实化程度高，说明采用 KOH 为助剂有利于地聚合反应的进行。此外，经过高温湿养后，G2- 湿养试样只有少量的凝胶相生成，大部分是未反应的石英颗粒，颗粒间结构松散，由此造成试样较低的抗压强度。

3 结 论

(1) 采用加水一体化合成地聚合物的关键是固体反应前驱物的制备。以氢氧化钾为助剂在 800℃ 下煅烧并加入 15% 的硅酸钠粉末为固体反应前驱物，其合成的地聚合物试样抗压强度高。

(2) 高温养护有利于加水一体化合成的地聚合物早期强度的提高，但高温湿养会阻碍地聚合反应的进行。

(3) 加水一体化合成的地聚合物石英衍射峰明显降低，大量石英相参与了地聚合反应，试样结构均匀密实。

参考文献：

[1] Van Jaarsveld J GS, Van Deventer JSJ. Lukey GC. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(7): 1272-1280.
[2] Temuujin J, Van R A, Williams R. Influence of

calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(I-3): 82-88.

[3] 郭小璐, 施惠生. 热活化污泥 - 高钙粉煤灰地聚合物的性能和机理 [J]. *同济大学学报: 自然科学版*, 2012, 40(8): 1229-1233.

[4] Hajimohammadi A, Provis JL, Van Deventer JSJ. One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 9396-9405.

[5] Yang KH, Song JK, Ashour AF, et al. Properties of cementless mortars activated by sodium silicate[J]. *Construction and Building Materials*, 2008, 22: 1981-1989.

[6] McCormick AV, Bell AT, Radke CJ. Evidence from alkali-metal NMR spectroscopy for ion pairing in alkaline silicate solutions[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93: 1733-1737.

[7] Swaddle TW, Salemo J, Tregloan PA. Aqueous aluminates, silicates, and aluminosilicates[J]. *Chemical Society Reviews*, 1994, 23: 319-325.

[8] 黄政宇, 区杨荫, 李操旺. 蒸压养护下掺石英粉地聚合物的力学性能及微观结构 [J]. *硅酸盐通报*, 2015, 34 (10): 2925-2929.

[9] 王晴, 赵新宇, 李琳, 等. 无机矿物聚合物混凝土早期养护制度的研究 [J]. *武汉理工大学学报*, 2009 (7): 27-30.

[10] Kovalchuk G, Fernandez-Jimenez A, Palomo A. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development-Part 11[J]. *Fuel*, 2007 (86): 315-322.

Investigation on Synthesis of Tungsten Tailings Base Geopolymer by Water Integration

Li Tao¹, Luo Xianping², Qian Youjun¹

(1. Sinosteel Anhui Tianyuan Technology Co.Ltd. Maanshan, Anhui, China; 2. Jiangxi University of Science and Technology Engineering Research Institute, Ganzhou, Jiangxi, China)

Abstract: Preparation of highly active geopolymer reaction precursors with low active tungsten tailings as raw materials and synthesis of geopolymer samples under direct water addition. The results showed that The type of additives has a significant effect on geopolymer by water integration, the optimum conditions for the preparation of geopolymer reaction precursor were as follows: the catalyst was potassium hydroxide, the calcination time was 1h, the content of the powder sodium silicate was 15%. Under this condition, geopolymer has a 7 day compressive strength of 18.78 MPa. In addition, it is concluded that high temperature and moisture conservation is not conducive to the development of polymer strength

Keywords: Geopolymer; Reaction precursor; Water integration; Compressive strength

不同种类粉煤灰对丁苯橡胶补强性能的对比研究

魏雅娟^{1,2}, 王群英¹, 李小江¹, 陈仕国¹, 张军³

- (1. 华电电力科学研究院新技术研发中心资源利用研究所, 浙江 杭州 310030;
2. 浙江大学能源工程学院, 浙江 杭州 310027;
3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210000)

摘要: 采用两种化学组成相对含量不同, 矿物组成和微观形貌差异明显的粉煤灰: 即普通粉煤灰(PC灰)和固硫灰(CFB灰)补强丁苯橡胶, 并对复合材料的各项性能进行了研究。试验结果表明: CFB灰补强丁苯橡胶复合材料的100%定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度性能优于PC灰。由于絮状CFB灰表面疏松多孔, 相较光滑密实的球形PC灰, 其与丁苯橡胶存在更多交联点, 有利于提升复合材料性能。复合材料硬度随粉煤灰添加量的增加而提高。经硅烷偶联剂活化后粉煤灰具有更好的补强效果。

关键词: 粉煤灰; 固硫灰; 丁苯橡胶; 补强性能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.019

中图分类号: TD989; TQ332 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2019)01-0088-05

粉煤灰是燃煤发电企业排放的主要固体废弃物之一, 主要成分为硅铝酸盐矿物^[1-2], 长期以来主要用作建材制品、道路工程、大坝工程等^[3]。近年来由于建材市场萎缩, 粉煤灰的综合利用率也明显下降。堆场的粉煤灰不仅占用土地资源, 而且污染环境^[4], 开发大量消纳粉煤灰的资源化利用新途径显得尤为重要。

由于发电厂燃煤煤质各异以及机组的工况不同, 所产粉煤灰也有差异。煤粉炉机组采用炉外石灰石-石膏湿法脱硫, 产生的粉煤灰(PC灰)烧失量低、钙含量低; 循环流化床机组采取炉内添加石灰石粉方法脱硫, 产生的粉煤灰烧失量高、钙含量高、硫含量高, 此类粉煤灰特称为固硫灰(CFB灰)^[5]。粉煤灰具有密度小、力学强度高等特点, 为了开发粉煤灰综合利用新途径, 近年来研究工作者对粉煤灰于填充橡胶材料的性能进行了大量研究^[6-10], 结果表明: 粉煤灰中的SiO₂在橡胶中起增量补强作用, 可替代黏土、白炭黑; Al₂O₃和CaO在橡胶中起增量作用, 可替代特种碳

酸钙; SO₃起加硫作用等, 在应用中具有明显的技术优势和经济优势。目前, 不同种类粉煤灰对填充效果的影响对比鲜见报道。本文探讨不同种类的粉煤灰, 即PC灰及CFB灰补强丁苯橡胶的性能影响, 为工业上粉煤灰在橡胶补强方面应用及产业化提供理论依据。

1 试验

1.1 主要原料及试剂

选取西北地区煤粉炉机组排放的PC灰和循环流化床机组排放的CFB灰为原料, 两者的粒度为II级灰(粉煤灰中粒径以下45 μm颗粒含量高于75%)。丁苯橡胶、硬脂酸、硅烷偶联剂、氧化锌、硫磺、促进剂CZ、防老剂4010NA均为市售品。

1.2 仪器及设备

采用日本理学Smart lab 3 X射线衍射仪测试粉煤灰样品的矿物组成; 采用日本理学RIX 2100X-射线荧光光谱仪测试化学组成; 采用日本电子JEOL-6510扫描电镜观察微观形貌。其他主

收稿日期: 2017-09-29; 改回日期: 2017-12-29

基金项目: 浙江省“钱江人才计划”项目(QJD1602034)

作者简介: 魏雅娟(1984-), 女, 工程师、博士, 研究方向为煤炭高效燃烧及燃煤电站固废综合利用。

要设备：开放式炼胶机；平板硫化机；电子万能试验机；硫化仪。

1.3 丁苯橡胶复合材料的制备工艺

首选考察 PC 灰和 CFB 灰原灰补强丁苯橡胶性能的影响，粉煤灰的填充量分别为 20、40、50、60、80 phr；然后分别采用粉煤灰质量 1% 的硬脂酸 (SA)、硅烷偶联剂 (KH550) 活化粉煤灰，并测试活化后的粉煤灰对丁苯橡胶性能影响。

复合材料的制备：(1) 将 PC 灰 (CFB 灰) 及丁苯橡胶生胶、添加剂等原料按比例称量；(2) 将生胶塑炼后与硫磺在开炼机上混合均匀，并加入氧化锌、硬脂酸、促进剂和防老剂混合开炼，得到丁苯橡胶母炼胶；(3) 加入粉煤灰，使其在母炼胶中初步分散后，进行 2~3 次薄通打包，确保粉煤灰与母炼胶均匀混合后从开炼机上取出在室温下冷却待用；(4) 复合材料经平板硫化机于 150 °C 下硫化 10 min，然后进行各项性能测试。

活化粉煤灰丁苯橡胶复合材料的制备：分别(1)以硬脂酸 (SA) 为活化剂，将其与粉煤灰一起放入高速混合机中进行充分的混合；或者(2)以硅烷偶联剂 KH550，作为活性剂，先将 KH550 与无水乙醇按 1:1 (质量比) 制成混合液，再多次逐滴加入粉煤灰中高速混合。混合均匀后，倒出活化粉煤灰重复上述复合材料制备过程，并进行性能测试。

1.4 性能测试方法

通过硫化曲线分析丁苯橡胶硫化胶的硫化特点。拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度按照 GB/T 528-2009 标准进行测试，拉伸速度为 500 mm/min。硬度采用邵氏 A 硬度计，按 GB/T 6031-1998 标准进行测试。各项测试都是进行三次，取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 粉煤灰的理化性质差异

2.1.1 粉煤灰的化学组成

表 1 粉煤灰样品的化学组成 /%

Table 1 Chemical composition of fly ash samples

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SO ₃	MnO	TiO ₂
PC 灰	43.84	28.78	6.74	5.35	1.28	1.48	0.81	0.61	0.08	1.12
CFB 灰	33.37	29.17	3.16	16.66	0.793	0.76	0.36	7.69	-	-

从表 1 可以看出，两种粉煤灰中的化学组成相同，但是含量有明显的区别：PC 灰以 SiO₂ 和 Al₂O₃ 为主，总量高达 72.5 %；CFB 灰中的 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量为 62.5 %，较前者低 10 %。而 CFB 灰中 CaO 含量高达 16.66 %，远超过前者，属于碱性灰。经检测，PC 灰的烧失量为 2.58，CFB 灰的烧失量为 6.37。

2.1.2 粉煤灰样品的矿物组成及微观形貌

采用 XRD 对粉煤灰样品矿物组成进行检测，测试条件为：Cu 靶，管压 40 kV、管电流 40 mA，扫描范围 2θ=5~90°，扫描步长为 0.02 S。结果见图 1。

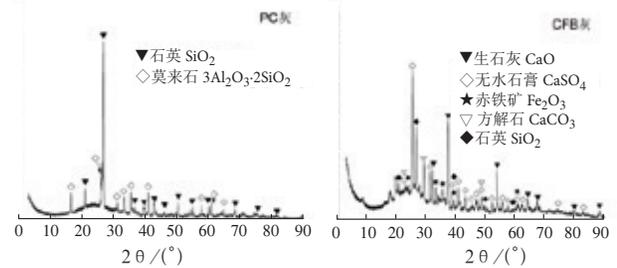


图 1 PC 灰和 CFB 灰的 XRD

Fig. 1 XRD of PC ash and CFB ash

图 1 显示，PC 灰和 CFB 灰的 XRD 谱图在 2θ=20~30°都出现了“馒头峰”，表面其中都有部分非晶态玻璃体的存在；谱图中的其他峰表明两者结晶矿物组成有明显差别：PC 灰中晶体矿物主要有石英和莫来石；CFB 灰中的主要晶体矿物

种类相对较多，有石英、赤铁矿和含钙化合物，包括生石灰、无水石膏、方解石。这是由于 PC 灰是经过 1400℃ 左右的高温燃烧产生的，大部分矿物已经熔融呈非晶态；而循环流化床的温度一般在 900℃，CFB 灰中大部分矿物还未开始熔融 [5]。

两种粉煤灰的微观形貌见图 2。从图中可以，PC 灰、CFB 灰的表观形貌存在明显的差异。PC 灰呈熔融态圆球颗粒状，表面光滑或颗粒表面粘附有细小的晶体；CFB 灰呈不规则、疏松絮状，表面具有较多孔隙。

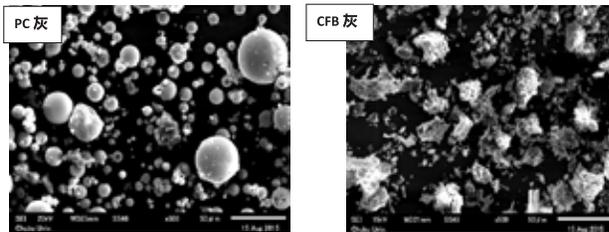


图 2 PC 灰和 CFB 灰的 SEM 图片

Fig.2 SEM of of PC ash and CFB ash

2.2.1 未处理粉煤灰对丁苯橡胶复合材料性能的影响

(1) 未处理粉煤灰对丁苯橡胶硫化特性的影响

未处理 PC 灰 /CFB 灰填充丁苯橡胶复合材料

在 150℃ 的硫化特性分别见表 2 和表 3。

表 2 PC 灰填充丁苯橡胶复合材料的硫化特性

Table 2 Cure characteristics of SBR composites filled with PC ash

PC 灰填充量 /phr	最大扭矩 Mm/N·m	最小转矩 Mn/N·m	Mm-Mn	焦烧时间 T10/s	正硫化时 T90/s
0	0.85	0.08	0.77	646	1307
20	1.06	0.08	0.98	414	1038
40	1.58	0.13	1.45	351	811
50	2.15	0.14	2.01	358	876
60	2.69	0.19	2.50	286	859
80	5.08	0.50	4.58	229	915

表 3 CFB 灰填充丁苯橡胶复合材料的硫化特性

Table 3 Cure characteristics of SBR composites filled with CFB ash

CFB 灰填充量 /phr	最大扭矩 Mm/N·m	最小转矩 Mn/N·m	Mm-Mn	焦烧时间 T10/s	正硫化时 T90/s
0	0.85	0.08	0.77	646	1307
20	1.30	0.13	1.17	352	695
40	1.58	0.17	1.41	403	963
50	2.51	0.19	2.32	347	1027
60	2.88	0.27	2.61	255	926
80	5.42	0.83	4.59	237	850

Mm-Mn 反映丁苯橡胶复合材料的交联密度。

从表 2、3 中可以看出，相同添加量情况下，CFB

灰填充丁苯橡胶复合材料的交联密度高于 PC 灰填充的，这是由于 CFB 灰的表面疏松多孔，其与天然橡胶的交联点明显多于密实球形的 PC 灰。Mm 随着 PC 灰 /CFB 灰填充量的增加而增大，即弹性模量增大 [6]。而且与纯丁苯橡胶相比，添加 PC 灰或者 CFB 灰的丁苯橡胶硫化胶焦烧时间和正硫化时间都缩短，表明添加粉煤灰促进丁苯橡胶的硫化。

(2) 未处理粉煤灰对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

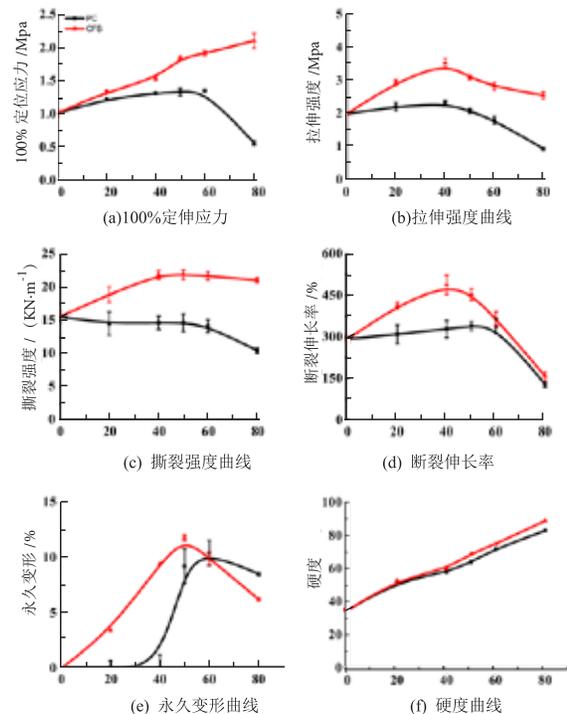


图 3 PC 灰 /CFB 灰对丁苯橡胶复合材料的物理机械性能影响曲线

Fig.3 Physical and mechanical properties of SBR composites filled with PC ash and CFB ash

由图 3 可知，PC 灰与 CFB 灰填充的丁苯橡胶硫化胶力学性能差异比较明显，从整体上看，CFB 灰补强丁苯橡胶硫化胶效果优于 PC 灰补强的。图 (a) ~ (e) 可以看出：CFB 灰补强的硫化胶 100% 定伸应力随着填充量增加而上升；拉升强度、撕裂强度、断裂伸长率都随填充量增加而上升后下降。PC 灰补强的硫化胶 100% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度都随填充量增加而略有上升后下降。图 3(e) 显示加 PC 灰和 CFB 灰的橡胶，永久变形在

12.5% 之内，永久形变越低，产品在外力作用后，就容易恢复到初始状态。添加 PC 灰的丁苯橡胶硫化胶弹性优于添加 CFB 灰的。图 3 (f) 硫化胶硬度随 PC 灰 /CFB 灰添加量的增加而提高。

2.2.2 活化粉煤灰对丁苯橡胶复合材料力学性能的影响

粉煤灰属于无机惰性填料，为了改善其与丁苯橡胶之间的相容性和浸润性，促进粉煤灰与橡胶基体的联系，使用偶联剂活化粉煤灰，考察表面活化对复合材料性能的影响。

表 4 活化 PC 灰补强丁苯橡胶复合材料性能 (填充量 50phr)
Table 4 Performance of SBR composites filled with modified PC ash (in 50 phr)

	未处理	硅烷偶联剂活化	硬脂酸活化
100% 定伸应力 /MPa	1.34 ± 0.02	1.56 ± 0.02	1.38 ± 0.03
拉伸强度 /MPa	2.10 ± 0.06	2.30 ± 0.16	2.16 ± 0.11
撕裂强度 /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	14.67 ± 0.73	16.63 ± 1.11	15.96 ± 0.63
硬度 (Shore A)	64	66	65

表 5 活化 CFB 灰补充丁苯橡胶复合材料性能 (填充量 50phr)
Table 5 Performance of SBR composites filled with modified CFB ash (in 50 phr)

	未处理	硅烷偶联剂活化	硬脂酸活化
100% 定伸应力 /MPa	1.85 ± 0.06	2.16 ± 0.02	1.64 ± 0.04
拉伸强度 /MPa	3.01 ± 0.24	3.27 ± 0.21	2.57 ± 0.01
撕裂强度 /($\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$)	19.75 ± 1.34	24.14 ± 2.34	21.63 ± 0.92
硬度 (Shore A)	69	69	69

从表 4、5 中可以看出，硅烷偶联剂活化的 PC 灰及 CFB 灰补强效果优于硬脂酸活化的。这是由于两种活化剂的作用机理不同，硬脂酸涂覆 PC 灰 /CFB 灰表层，使粉煤灰粒子能较好且稳定地分散于橡胶中。而经过硅烷偶联剂处理的 PC 灰 /CFB 灰，表面形成了一层聚硅氧烷膜，使得 PC 灰 /CFB 灰与丁苯橡胶间形成了化学偶联层，增强了两者界面的粘结作用力，使得复合材料的力学性能略有提升。

3 结 论

(1) 不同种类的粉煤灰：普通粉煤灰 (PC) 灰与循环流化床固硫灰 (CFB) 灰，在化学组成相对含量、矿物组成和微观形貌有明显的差别。

(2) CFB 灰补强丁苯橡胶复合材料的 100% 定伸应力、拉伸强度、断裂伸长率、撕裂强度性能优于 PC 灰。由于絮状 CFB 灰表面疏松多孔，相较光滑密实的球形 PC 灰，其与丁苯橡胶存在更多交联点，有利于提升复合材料性能。

(3) 经硅烷偶联剂活化的粉煤灰补强丁苯橡胶时，复合材料的 100% 定伸应力、拉伸强度、撕裂强度、硬度都明显优于硬脂酸活化粉煤灰的补强效果。补强丁苯橡胶，可以作为粉煤灰，尤其是 CFB 灰的综合利用新途径。

参考文献：

- [1] 韩怀强, 蒋挺大. 粉煤灰利用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 30-35.
- [2] Wei Yajuan, Wang Qunying, Ninomiya Yoshihoko. et al. Effect of magnesium additives on PM2.5 reduction during pulverized coal combustion[J]. Fuel Processing Technology. 2013(105):188-94.
- [3] 杨红彩, 郑水林. 粉煤灰的性质及综合利用现状与展望 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003 (4): 38-40.42.
- [4] 尹连庆, 宏哲. 燃煤电厂粉煤灰放射性污染影响及其控制管理技术研究 [J]. 电力环境保护, 2007,23(1): 55-57.
- [5] 黄叶, 钱觉时, 王智, 等. 循环流化床锅炉固硫灰与煤粉锅炉粉煤灰的比较研究 [J]. 粉煤灰综合利用, 2009(3): 7-9,13.
- [6] 张顺成, 王胜春, 曾武. 我国粉煤灰高值应用及研究进展 [J]. 化工技术与开发, 2010,39 (9): 26-28,15.
- [7] 许逯, 陈静, 潘荣楷, 等. 三种煤系粉体对天然橡胶补强性能的对比研究 [J]. 弹性体, 2013,23(4): 20-22.
- [8] 任瑞晨, 庞鹤, 李彩霞, 等. 粉煤灰作橡胶补强填料研究 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(5), 17-20.
- [9] 钱运华, 金叶玲. 改性粉煤灰填充橡胶的研究 [J]. 矿产综合利用, 2014 (6): 44-47.
- [10] 王继虎, 徐善中, 唐志君, 等. 粉煤灰 / 硅橡胶复合材料的性能研究 [J]. 高分子通报, 2013 (3): 78-82.

(下转 77 页)

提高某铅锌矿尾砂分级沉砂产率的试验研究

李茂林^{1,2}, 李云¹, 邓小龙¹, 姜兴科¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081;

2. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012)

摘要: 通过对旋流器结构参数的分析研究, 探讨了旋流器锥角、给矿段材质、溢流管和沉砂嘴直径、溢流管长度对铅锌矿尾砂分级沉砂产率的影响, 试验给出了不同旋流器锥角、给矿段材质和溢流管长度下的沉砂产率的变化情况。结果表明: 在本试验范围内, 给矿浓度为 21% 的条件下, 10° 单锥旋流器对尾砂分级沉砂产率的影响最大, 且 SiC 材质给矿段较不容易被磨损并对旋流器的沉砂产率有较为明显的影响, 当溢流管直径 20 mm, 沉砂嘴直径 48 mm, 溢流管长度为 285 mm 时, 旋流器分级沉砂产率最高值可达 49.37%。本试验对提高旋流器分级沉砂产率、改善矿山采充失调等具有一定的参考价值。

关键词: 钒钛磁铁矿; 高钛高炉渣; 提钛; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.020

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0092-04

我国尾矿排放量巨大, 如有色金属矿山每选 1 t 矿石平均约产出 0.92 t 尾砂, 尾砂年产生量达 7780 万 t, 累计量约 11 亿 t。除了少部分得到应用外, 相当数量的尾砂都堆存在尾矿库, 给环境造成了严重的危害^[1]。利用尾矿回填地下采空区是处理尾矿的方法之一, 但是在实际生产充填过程中, 沉砂产率偏低造成井下采充失调, 是制约充填采矿的瓶颈^[2]。分级尾砂制备所用设备一般为旋流器, 旋流器是一种优于螺旋分级机的设备^[3], 但旋流器底流嘴和底流锥段内衬磨损是影响其分级效果的重要原因^[4]。分级产物矿浆浓度分布法计算表明沉砂口与溢流口直径决定了分级作业的产率^[5]。刘洁等^[6]进行对比试验研究, 考察分级溢流粒级含量、分级效率等指标, 确定了与实际生产过程相匹配的最佳工艺操作参数。林卫星^[7]根据充填需求的分级尾砂最低产率, 确定出旋流器工作压力及沉砂嘴管径。易峦等^[8]考察了旋流器沉砂口直径、溢流管直径和溢流管长度等结构参数对沉砂浓度的影响。为提高沉砂产率、增加用于充填

的粗颗粒产量, 曾凡霞等^[9]设计了多锥角旋流器。

综上所述, 大多数学者通过数值模拟、试验研究等分析了给矿浓度、溢流管直径和沉砂嘴直径等因素对尾矿分级沉砂产率的影响, 然而给矿段对分级沉砂产率的影响研究较少^[10]。基于此, 笔者在对旋流器结构参数对比分析的基础上, 开展了锥角、给矿段材质、溢流管和沉砂嘴直径、溢流管长度等因素对提高某铅锌矿尾砂分级沉砂产率的试验研究, 为矿山进行相关技术改革提供了依据。

1 试验方法

某矿山铅锌矿目前的尾砂分级试验工艺流程及取样点见图 1, 选厂尾矿进入 $\Phi 24$ m 浓密机脱水, 浓密机底流经高频振动筛隔渣, 筛下产物经渣浆泵给入到水力旋流器进行分级, 溢流部分送入 $\Phi 30$ m 浓密机, 旋流器的沉砂经陶瓷过滤机过滤, 溢流返回至 $\Phi 24$ m 浓密机进行再次沉降, $\Phi 24$ m 浓密机的溢流流入 $\Phi 30$ m 浓密机沉降, 底

收稿日期: 2017-10-14; 改回日期: 2017-10-24

作者简介: 李茂林 (1963-), 男, 教授, 主要从事选矿技术理论与研究工作。

流送入圆盘过滤机过滤，滤液送入 $\Phi 24\text{ m}$ 浓密机溢流中。试验过程中，分别在隔渣筛筛下、旋流器溢流管及沉砂口处取样，研究旋流器锥角、给矿段材质、溢流管与沉砂嘴直径、溢流管长度对铅锌矿尾砂分级沉砂产率的影响，并确定提高铅锌矿尾砂分级沉砂产率的最佳优化参数。

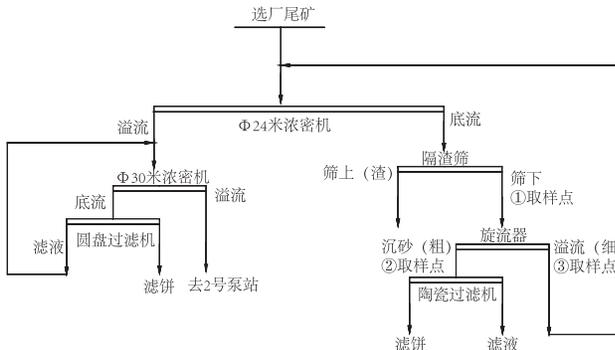


图 1 旋流器尾砂分级流程图及取样点

Fig. 1 Flow chart and sampling point of cyclone tailings

2 结果与分析

2.1 旋流器结构参数测量

目前生产用的旋流器具有两种结构的溢流管，一种给矿段是橡胶材质，一种是碳化硅材质，锥角分别为 $9.1 \sim 6.8^\circ$ 复锥和 10° 单锥。对已经解体的两台新旧旋流器进行测量，结果见表 1。

表 1 新旧旋流器结构参数对比表

Table 1 Comparison of structural parameters of new and old cyclone

结构	旧旋流器	新旋流器
溢流管直径	34	40
给矿段材质	橡胶	碳化硅
柱体高度	225	225
大锥体角度	18.5°	19.3°
小锥体角度	$6.8 \sim 9.1^\circ$ 复锥	10.0° 单锥

从表 1 可以看出，已解体的新旧旋流器大锥体角度相差不到 1° ，对旋流器尾砂分级沉砂产率的影响几乎可忽略不计，其最主要的区别是小锥体锥角、给矿段材质、溢流管直径的差异，一种锥角为复锥（锥体外壳为上下两段式），一种是单锥（锥体外壳为一体式），测量结果表明：旧旋流器给矿段为橡胶材质，其装配的锥角为 $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$

复锥，溢流管直径为 34 mm；新旋流器给矿段为碳化硅材质，其装配的锥角为 10° 单锥，溢流管直径为 40 mm。

2.2 旋流器锥角试验

根据表 1 新旧旋流器结构参数对比表可知，其旋流器锥角分别为 10° 单锥和 $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ 复锥，在保证给矿浓度 21%，给矿段选用 SiC 材质，溢流管长度 285 mm，溢流管直径 20 mm，沉砂嘴直径 48 mm 的条件下，考察旋流器 $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ 复锥和 10° 单锥对旋流器铅锌矿尾砂分级沉砂产率的影响，试验结果见表 2。

表 2 $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ 复锥和 10° 单锥旋流器对比试验

Table 2 Comparison test of $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ compound and 10° single cone cyclone

旋流器种类	产品名称	浓度 /%	产率 /%
$9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ 复锥	沉砂	70.27	43.56
	溢流	14.59	56.44
	给矿	21.00	100.00
10° 单锥	沉砂	62.08	49.37
	溢流	13.61	50.63
		21.00	100.00

从查定数据可以发现， 10° 单锥旋流器试验沉砂产率为 49.37%，相较于复锥，作业产率提高了 5.81%，这可能是由于锥角会影响物料在旋流器内的停留时间， 10° 单锥角度较大，离心强度高，能使更多的矿物进入沉砂，因此 10° 单锥沉砂产率比 $9.1^\circ \sim 6.8^\circ$ 复锥沉砂产率高，相应的回收率也较高。从而进一步证明 10° 单锥对提高旋流器分级沉砂产率的可靠性。

2.3 旋流器给矿段材质对比试验

取现场 $\Phi 24\text{ m}$ 浓密机底流经隔渣筛取筛下部分作为旋流器给矿，保持给矿浓度为 21%，溢流管长度 285 mm，旋流器锥体结构选择 10° 单锥，溢流管直径 20 mm，沉砂嘴直径 48 mm，考察 SiC 和橡胶两种给矿段材质对铅锌矿尾砂分级沉砂产率的影响。表 3 为不同工作时间不同给矿材质旋流器对 $\Phi 24\text{ m}$ 浓密机底流分级试验结果。

表3 不同工作时间内不同给矿材质旋流器尾砂分级试验
Table 3 Test results of tailings for different types of cyclones in different working hours

给矿段材质	工作时间/h	沉砂浓度/%	沉砂产率/%	给矿浓度/%
SiC	0	57.00	49.35	21.00
	12	72.00	49.80	21.00
	24	62.40	49.60	21.00
	36	63.67	48.00	21.00
	48	57.61	50.67	21.00
橡胶	0	75.00	45.65	21.00
	12	73.20	42.58	21.00
	24	75.88	40.98	21.00
	36	47.63	36.10	21.00
		54.17	28.42	21.00

由表3可以看出,随着工作时间的延长,SiC给矿段材质旋流器尾砂分级沉砂产率稳定在49,48%左右,而橡胶材质旋流器在工作时间为36小时后,沉砂产率为36.10%,直降9.55%,到48小时后,沉砂产率为28.42%,且SiC材质一直高于橡胶材质旋流器尾砂分级沉砂产率,经拆卸后发现,橡胶材质的旋流器给矿段磨损较为严重,这有可能是由于SiC作为给矿段材质具有硬度大、耐磨、耐热等优点,而橡胶显微硬度低,较易被磨损,磨损环境对于旋流器分级有较明显的影响。因此,根据试验要求,要保证较高的沉砂产率,旋流器宜采用SiC给矿段材质。

2.4 溢流管和沉砂嘴直径试验

在保证给矿浓度21%,旋流器锥角选用10°单锥,给矿段选用SiC材质,溢流管长度285mm的条件下,考察旋流器溢流管和沉砂嘴直径同比扩大1.4倍对铅锌矿尾砂分级沉砂产率的影响,其中Du表示溢流管直径,Do表示沉砂嘴直径。得到的试验结果见表4。

表4 溢流管和沉砂嘴直径试验
Table 4 The diameter of overflow pipe and grift mouth test

旋流器种类	产品名称	浓度/%	产率/%
旧旋流器试验 (Du=14 mm, Do=34 mm)	沉砂	71.27	42.78
	溢流	14.59	57.22
	给矿	21.00	100.00
同比放大溢流管 和沉砂嘴直径试 验(Du=20 mm, Do=48 mm)	沉砂	65.59	48.19
	溢流	13.86	51.81
	给矿	21.00	100.00

从表4可以看出,当Du=14 mm, Do=34 mm

时,旋流器角锥比为0.4,旋流器分级沉砂产率为42.78%,据查,当角锥比为0.4时,会有最大的分级效率值^[11],本试验在保持角锥比为0.4不变的基础上,按照1.4倍的系数同比放大溢流管和沉砂嘴直径(Du=20 mm, Do=48 mm)后,沉砂产率提高了5.41%,溢流管及沉砂嘴直径对旋流器分级轴向速度产生一定的影响,进而影响空气柱在旋流器内的稳定性,由此可见旋流器的分级效率、生产能力、沉砂产率、产物浓度与溢流管及沉砂嘴直径的大小有密切的关系,试验反映当Du=20 mm, Do=48 mm时,能有效提高旋流器尾砂分级沉砂产率。

2.5 溢流管长度试验

在保证给矿浓度为21%,旋流器锥体结构为10°单锥,给矿段选用SiC材质,溢流管直径20 mm,沉砂嘴直径48 mm下,不同溢流管长度对旋流器分级沉砂产率的影响,试验结果见表5。

表5 不同溢流管长度下旋流器的沉砂产率
Table 5 Sediment yield of cyclone under different length of overflow pipe

溢流管长度/mm	产品名称	浓度/%	产率/%
210	沉砂	89.53	30.30
	溢流	18.70	69.70
	给矿	21.00	100.00
265	沉砂	66.03	42.16
	溢流	13.25	57.84
	给矿	21.00	100.00
285	沉砂	69.08	47.92
	溢流	10.62	52.08
	给矿	21.00	100.00
305	沉砂	61.09	44.23
	溢流	12.86	55.77
	给矿	21.00	100.00

由表5中可见,在其他结构参数保持不变的情况下,随着溢流管长度的增加,沉砂产率随溢流管插入长度的增加也呈现先升后降的趋势,由30.30%增加至47.92%再减小至44.23%,溢流管长度为210 mm时的沉砂产率为30.30%,长度为285 mm时,旋流器尾砂分级沉砂产率最高,为47.92%,而当溢流管长度再增加时,沉砂产率并没有增大,反而降低,插入深度为305 mm时的沉砂产率为44.23%,这可能是由于将溢流管插入旋流器柱段可以避免短路路的形成或发展,有利于提高沉砂产率。因此确定溢流管在本试验中最佳长度为285 mm。

3 结 论

(1) 新旧旋流器最主要的区别是小锥体锥角、给矿段材质、溢流管直径的差异，测量结果表明：旧旋流器给矿段为橡胶材质，其装配的锥角为 9.1° - 6.8° 复锥，溢流管直径为 34 mm；新旋流器给矿段为碳化硅材质，其装配的锥角为 10° 单锥，溢流管直径为 40 mm。

(2) 通过试验研究， 10° 单锥旋流器尾砂分级沉砂产率可达 49.37%，与 9.1° ~ 6.8° 复锥相比，提高了 5.81% 是较理想的旋流器锥体结构，表明 10° 单锥能有效提高旋流器铅锌矿尾砂分级沉砂产率。

(3) 由于 SiC 作为给矿段材质具有硬度大、耐磨等优点，在试验研究 48 h 内，尾砂分级沉砂产率稳定在 49.48% 左右，而橡胶材质沉砂产率从 45.65% 降低为 28.42%，拆卸后发现，橡胶材质的旋流器给矿段磨损较为严重。因此，要保证较高的铅锌矿尾砂沉砂产率，旋流器宜采用 SiC 给矿段材质。

(4) 原有溢流管直径 14 mm 和沉砂嘴直径 34 mm，在保持角锥比为 0.4 不变的基础上，按 1.4 倍的系数同比放大，沉砂产率提高了 5.41%，试验表明同比放大溢流管和沉砂嘴直径（ $D_u=20$ mm， $D_o=48$ mm）后有利于提高旋流器铅锌矿尾砂分级沉砂产率。

(5) 在其他结构参数保持不变的情况下，溢流管长度由 210 mm 增加至 305 mm 时，旋流器铅锌矿尾砂分级沉砂产率先升后降，当溢流管长度

为 285 mm 时，沉砂产率最高。因此确定本试验溢流管最佳长度为 285 mm。

参考文献：

- [1] 王俊, 张金桃, 杨涛涛, 等. 凡口铅锌矿尾矿库废弃地生态恢复实践 [J]. 韶关学院学报, 自然科学版, 2016, 37(8): 44-49.
- [2] 李茂林, 王帆, 孙肇淑, 等. 凡口铅锌矿充填用细粒级尾砂脱泥与过滤试验 [J]. 金属矿山, 武汉科技大学, 2012, 43(12): 144-148.
- [3] 朱圣林. 旋流器结构参数优化实践 [J]. 现代矿业, 2011 (507): 95-97.
- [4] 刘常春, 王小斌, 赵建群. 提高水力旋流器分级效果的应用研究 [J]. 煤炭加工与综合利用, 2014 (9): 19-21.
- [5] 黄伟生, 谢加文, 邓海波. 旋流器结构参数对白钨浮选给矿分级的影响 [J]. 中国钨业, 2013, 28(6): 17-20.
- [6] 刘洁. 旋流器在一段磨矿分级中工作参数的试验研究 [J]. 科学与财富, 2015 (11): 148-149.
- [7] 林卫星. 全尾砂旋流器分级试验研究 [J]. 黄金, 2016, 37(7): 44-46.
- [8] 易峦, 孙伟. 水力旋流器的结构参数对某矿山铅锌矿分级性能的影响 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(2): 39-43.
- [9] 曾凡霞, 李茂林, 张磊. HHZ 新型旋流器提高粗颗粒充填尾砂产率的试验研究 [J]. 金属矿山, 2009 (12): 53-55.
- [10] 王帆. 某矿山铅锌矿微细粒级尾砂分级过滤试验研究 [M]. 湖北: 武汉科技大学, 2014.
- [11] 陈海军. 分选黄铁矿用旋流器结构研究 [M]. 湖北: 武汉科技大学, 2015.

Experimental Study on Increasing Sediment Yield of Classified Tailings in a Lead - zinc Mine

Li Maolin^{1,2}, Li Yun¹, Deng Xiaolong¹, Jiang Xingke¹

(1, School of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan Hubei China; 2, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Changsha, Hunan, China)

Abstract: Through the analysis of the optimal structural parameters of the hydrocyclone, the effects of the cone angle, the feed section material, the diameters of the overflow pipe and grit mouth, and the length of the overflow pipe on the graded yield of the tailings of the lead and zinc ore are discussed. The results show the change of the grit rate under different cone angle, feed section material, and length of overflow pipe. The results show that the 10 degrees single cone hydrocyclone has the greatest influence on the graded yield of tailings, and the SiC material is less likely to be worn out under the condition of 21% feed concentration. And the graded sedimentation rate of the cyclone is more obviously affected. When the diameter of the overflow pipe is 20 mm and the diameter of the grit mouth is 48mm, the length of the overflow pipe is 285mm, the highest rate of cyclone grading is up to 49.37%. This test has some reference value for improving the hydrocyclone grading and the mining efficiency of mine.

Keywords: Hydrocyclone; Sediment yield; Structural parameter; Tailings

磷尾矿保温试块制备与性能研究

丁云飞, 王剑平, 刘龙斌, 邓燕

(广州大学土木工程学院, 广州大学广东省建筑节能与应用技术重点实验室,
广东 广州 510006)

摘要: 将磷尾矿制备成绿色建材可以保护生态环境, 实现建筑节能。以磷尾矿为原料, 采用物理发泡方式制备了一种保温试块, 并对该试块的物理性能进行了研究。结果表明, 制备的密度等级为 B06 ~ B10 级的保温试块其抗压强度等级分别达到了 A2.5、A3.5、A5.0 三个等级, 导热系数在 0.12~0.26 W/(m·K)。将密度等级为 B07 的试块应用在夏热冬冷地区某办公建筑外围护结构中, 其保温隔热性能要优于加气混凝土砌块, 全年耗冷量降低了 1.4%, 耗热量降低了 2.3%, 能较好地满足建筑节能要求。

关键词: 磷尾矿; 保温; 保温隔热; 节能

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.021

中图分类号: TD98; TU55 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0096-06

我国磷矿资源丰富, 截止到 2016 底, 已查明储量达到了 244.1 亿 t^[1]。但随着磷矿开采量的持续增加, 尾矿的数量也在以惊人的速度上升, 据统计, 每 100 万 t 磷矿入选后会产生 30 万 t ~ 40 万 t 尾矿, 由此推算, 我国每年产出的磷尾矿近 700 万 t^[2]。对磷尾矿的二次开发利用十分重要, 其中利用磷尾矿制备建材, 特别是生产墙材具有较好的前景。茹晓红^[3]将磷尾矿砂与胶凝材料按 7:3 的比例制备了建筑用砖, 抗压强度可以达到 20 MPa 以上。尚宝亮^[4]利用磷尾矿砂制备了表观密度为 900~1300 kg/m³ 的多孔混凝土砖。李杰^[5]利用磷尾矿作为硅质材料, 通过对配合比的设计与优化, 在水料比为 0.64, 水泥、磷尾矿、生石灰、石膏掺量依次为 6%、65%、26.4%、2.6% 情况下, 掺入 0.14% 的铝粉 (按胶凝材料的量) 制成了 B06 级加气混凝土砌块。向兴等^[6]以磷渣和磷尾矿为主要原料, 通过试配确定了保温板的最佳配合比, 得到了表观密度为 1490 kg/m³ 的保温板, 该保温板的导热系数为 0.143 W/(m·K), 抗

折强度和抗压强度分别为 3.56 MPa 和 12.5 MPa。

目前在我国大力发展循环经济, 全面促进资源节约利用的背景下, 利用磷尾矿生产保温、防火、环保的多功能复合新型墙材极具应用前景。本文以磷尾矿作为主要原材料, 采用物理发泡制备建筑自保温砌块, 对其热工性能与力学性能进行测试分析, 并对其节能效果进行评价。

1 试验部分

1.1 试验材料

(1) 水泥: 采用安徽海螺水泥有限公司 pc42.5 水泥, 堆积密度为 3100 kg/m³。

(2) 磷尾矿: 湖北洋丰磷矿厂的磷尾矿粉, 含水率为 15%, 堆积密度为 2780 kg/m³, 比表面积为 1.015 m²/g, 粒度小于 0.15 mm。主要化学成分见表 1, 主要矿物为白云石 (CaMg(CO₃)₂)、少量方解石 (CaCO₃)、微量石英 (SiO₂) 和微量青磷镁石 (CaMg₅(CO₃)(PO₄)(OH))。

收稿日期: 2017-11-02

基金项目: 广东省重大科技专项资金项目 (2013A011404005)

作者简介: 丁云飞 (1967-), 男, 博士, 教授, 主要从事建筑节能及暖通空调技术研究。

表1 磷尾矿的主要化学成分 /%

CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	MnO	F	Fe ₂ O ₃
33.0	17.0	3.44	1.40	1.09	0.81	0.56	0.44
Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	TiO ₂	SrO	ZnO	烧失量
0.33	0.13	0.06	0.03	0.02	0.02	<0.01	41.7

(3) 发泡剂：广州永昊建设有限公司生产的YH-1型复合发泡剂，发泡倍数40，pH值为8.5±0.5。

(4) 硅酸钠：无锡亚泰联合化工有限公司生产的液体硅酸钠，模数为2.31，波美度为50，氧化钠(Na₂O)含量≥12.80%，二氧化硅(SiO₂)含量≥29.20。

(5) 速凝剂：山东省莱阳市宏祥建筑外加剂厂生产的灰霸混凝土速凝剂，其主要成分为铝氧熟料经磨细而制成。

(6) 聚羧酸高性能减水剂：陕西中易化工有限公司生产的聚羧酸高性能减水剂。

1.2 试验配比设计

根据《气泡混合轻质土填筑工程技术规程》(CJJ/T 177-2012)^[7]，砌块配合比中各种材料的用量计算应符合下列公式的规定：

$$m_c / \rho_c + m_w / \rho_w + m_f / \rho_f + m_s / \rho_s + m_m / \rho_m = 1 \quad (1)$$

式中： m_c -单位立方米磷尾矿自保温砌块的水泥用量(kg)； ρ_c -水泥密度(kg/m³)，取3100 kg/m³； m_w -单位立方米磷尾矿自保温砌块的用水量(kg)； ρ_w -水的密度(kg/m³)，取1000 kg/m³； m_f -单位立方米磷尾矿自保温砌块的气泡群用量(kg)； ρ_f -泡沫的密度(kg/m³)，取50 kg/m³； m_s -单位立方米磷尾矿自保温砌块的细集料用量(kg)； ρ_s -细集料密度(kg/m³)，取细砂作为细集料，密度为2600 kg/m³； m_m -单位立方米磷尾矿自保温砌块的掺合料用量(kg)； ρ_m -掺合料密度(kg/m³)。

磷尾矿自保温砌块配比依据公式(1)进行设计，成份主要包括水泥、磷尾矿、水和泡沫等。表2中泡沫用量为浇筑三个100 mm×100 mm×100 mm标准试块所需的量。

1.3 试块制备

将发泡剂与水按1:40的比例配制，搅拌均匀。

将定压阀设定为0.4 MPa，开启空气压缩机，待压力稳定，将进液管放入装稀释液的容器中，开启泡沫发生器，调节进液口和出泡口流速，待出泡速度稳定，泡沫均匀，用1 L的量杯取样，测量泡沫密度，以连续取样三次泡沫密度为50 kg/m³为准。将水泥、磷尾矿、外加剂按比例倒入搅拌机中，搅拌60 s，按比例加入水，搅拌60 s。根据配合比，将泡沫与水泥浆体混合，开启搅拌机，慢速搅拌60 s，以泡沫混合均匀为标准。将搅拌好的浆体倒入试模中，轻微振荡，覆盖塑料薄膜，24 h后拆模，用刮刀刮平砌块表面。采用蒸汽养护，将试块放在水温为80℃的蒸汽养护箱中养护48 h，再放入标准养护室中养护到规定时间。

表2 试验配比

Table 2 The test mixed ratio

泡沫/g	10.0	12.5	15.0	17.5	20.0	22.5	25.0	27.5	30.0
------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

注：水泥、磷尾矿各均为50%；聚羧酸减水剂、速凝剂(占水泥重量)各均为1.2%和2%；水玻璃(占总重)各为1%；水胶比各为0.35。

1.4 性能测试

(1) 干表观密度：按JC/T1062-2007《泡沫混凝土砌块》^[8]的规定进行。

(2) 导热系数：黄犊子等^[9]使用Hot Disk导热系数仪对不同材料进行了导热系数测量的试验研究，结论表明Hot Disk能够克服接触热阻的干扰，测定多孔材料的有效导热系数，并且测试时间短，操作过程简单，测试结果准确。本文采用HotDisk公司的TPS1500S热常数分析仪测试样品的导热系数。

(3) 抗压强度：磷尾矿自保温砌块的抗压强度采用广州市博迅试验仪器有限公司生产的WD-100KE型电子式万能试验机按《泡沫混凝土砌块》(JC/T1062-2007)的规定进行。

2 结果与讨论

2.1 导热系数

导热系数是评价材料保温隔热性能的重要参数，通常情况下，材料的导热系数与其干密度成一定的关系，干密度的大小会直接影响材料导热

系数的大小。试验制备了干密度为 600~1200 kg/m³ 不同密度等级的砌块，制备的砌块都达到了规范对不同密度等级泡沫混凝土砌块的导热系数要求，并且导热系数低于规定值。从图 1 中可以看出，随着干密度降低，砌块的导热系数逐渐减小。对于磷尾矿自保温砌块，砌块密度越大，则骨架所占比重越大，多孔材料的导热主要发生在骨架之间，因此骨架材料越密实，导热系数越大，反之骨架材料越稀疏，导热系数越小。

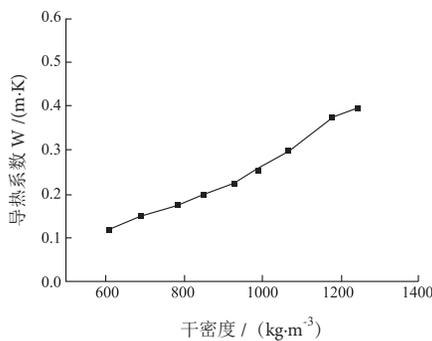


图 1 砌块干密度与导热系数的关系

Fig. 1 The relationship between dry density and thermal conductivity of block

采用纯水泥制作砌块，测得导热系数为 0.9583 W/(m·K)，依次掺入 30%、40%、50% 的磷尾矿，制备的砌块导热系数分别为 0.7556、0.6921、0.6672 W/(m·K)，见图 3。磷尾矿粉末的密度为 2780 kg/m³ 小于水泥密度 3100 kg/m³，可见，试块的导热系数随着磷尾矿掺入比例的增加而减小。

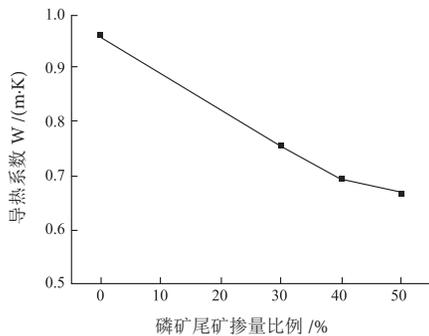


图 2 磷尾矿掺量对导热系数的影响

Fig. 2 The effect of tailings content on thermal conductivity

图 2 反映了泡沫掺量对导热系数的影响，从图中可见，随着泡沫掺量的增加，砌块中气孔的体积比例增大，材料的表观导热系数减小。

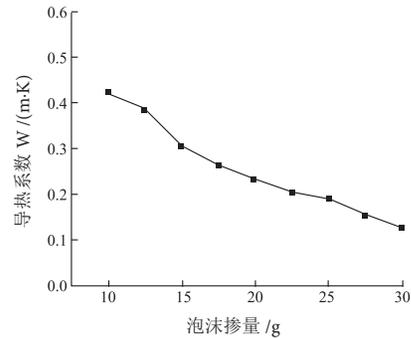


图 3 泡沫掺量对导热系数的影响

Fig. 3 The effect of foam content on thermal conductivity

2.2 抗压强度

制备了密度为 600 ~ 1200 kg/m³ 的磷尾矿保温砌块，砌块的强度在很大程度上依赖于其干密度。从图 4 可以看出，砌块的抗压强度与其干密度成正比，干密度越大，其抗压强度也越大。分析可知，随着砌块密度增加，砌块内部的密实度也越大，其力学性能就会增强，因此，砌块的强度可以通过增加其干密度实现。

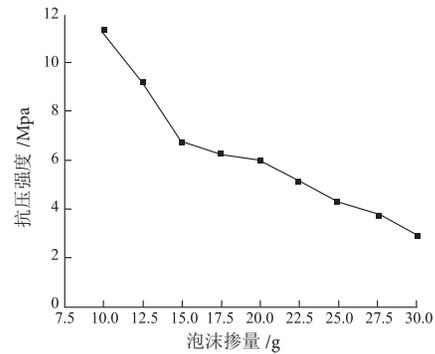


图 4 泡沫掺量对抗压强度的影响

Fig. 4 The effect of foam content on compressive strength

图 4 反映了泡沫的掺量对砌块的抗压强度的影响。随着泡沫掺入量的增加，砌块的气孔率增大，砌块内部固体骨架由于大量气孔的存在，也越分散，使得砌块的力学性能降低，因此，砌块的抗压强度与泡沫掺量成反比，泡沫掺入量越多，砌块的抗压强度越小。

3 磷尾矿自保温砌块应用效果分析

3.1 保温隔热效果分析

根据规范要求，磷尾矿自保温砌块作为承重墙时，其强度等级不应低于 A3.5^[10]。因此，选用密度等级为 B07 的砌块作为研究对象，抗压强度

为 3.72MPa，导热系数为 0.15W/m·K，蓄热系数为 2.83W/m²·K。

以夏热冬冷地区（南昌市）某项目加气混凝

土砌块墙体（墙体 I）为例，墙体 I 的热物性参数见表 3。

表 3 墙体 I 传热阻值

Table 3 The heat transfer resistance of wall I

材料名称 (由外到内)	厚度 δ /mm	导热系数 λ W/(m·K)	蓄热系数 S W/(m ² ·K)	修正系数 α	热阻 R (m ² ·K)/W	热惰性指标 D=R·S
柔性耐水腻子基层处理 + 耐碱性底漆	3	0.930	11.369	1.00	0.003	0.037
聚合物水泥抗裂砂浆	5	0.930	11.370	1.00	0.005	0.061
聚合物防水砂浆	15	0.930	11.306	1.00	0.016	0.182
加气混凝土砌体	200	0.220	3.590	1.25	0.727	3.264
1: 2.5 水泥砂浆	20	0.930	11.370	1.00	0.022	0.245
膨胀聚苯板 (18-20)	15	0.042	0.360	1.20	0.298	0.129
防潮石膏板	12	0.330	5.144	1.00	0.036	0.187
各层之和 Σ	270	—	—	—	1.107	4.104
外表面太阳辐射吸收系数			0.75 [默认]			
传热系数 $K=1/(0.16+ \Sigma R)$			0.80			

根据《民用建筑热工设计规范》，计算得夏季西向外墙内表面最高温度为 37.03℃，冬季热桥部位内表面温度为 16.24℃。

将墙体 I 中的第四层：加气混凝土砌体（ $\rho=700 \text{ kg/m}^3$ ）替换为磷尾矿自保温砌块（ $\rho=700 \text{ kg/m}^3$ ）墙体 II，重新计算，墙体 II 的热物性参数如表 4 所示。

表 4 墙体 II 传热阻值

Table 4 The heat transfer resistance of wall II

材料名称 (由外到内)	厚度 δ /mm	导热系数 λ W/(m·K)	蓄热系数 S W/(m ² ·K)	修正系数 α	热阻 R (m ² ·K)/W	热惰性指标 D=R·S
柔性耐水腻子基层处理 + 耐碱性底漆	3	0.930	11.369	1.00	0.003	0.037
聚合物水泥抗裂砂浆	5	0.930	11.370	1.00	0.005	0.061
聚合物防水砂浆	15	0.930	11.306	1.00	0.016	0.182
磷尾矿自保温砌块	200	0.150	2.830	1.25	1.070	3.780
1: 2.5 水泥砂浆	20	0.930	11.370	1.00	0.022	0.245
膨胀聚苯板 (18-20)	15	0.042	0.360	1.20	0.298	0.129
防潮石膏板	12	0.330	5.144	1.00	0.036	0.187
各层之和 Σ	270	—	—	—	1.450	4.621
外表面太阳辐射吸收系数			0.75 [默认]			
传热系数 $K=1/(0.16+ \Sigma R)$			0.625			

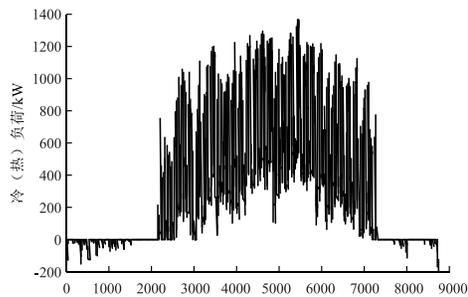
根据《民用建筑热工设计规范》，计算得夏季西向外墙内表面最高温度为 36.75℃，冬季热桥部位内表面温度为 16.62℃。

南昌市夏季室外计算温度最高值为 37.8℃，冬季室内露点温度为 10.13℃。对比可知墙体 I 和墙体 II 在保温隔热方面都满足规范要求，同时墙体 II 的保温隔热性能要优于墙体 I。

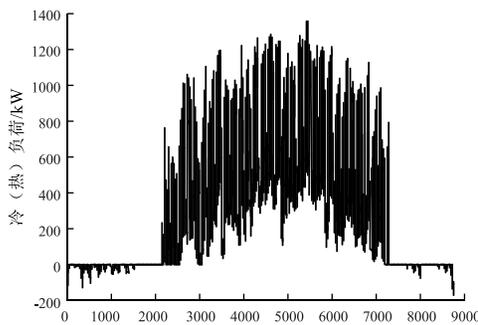
3.2 节能效果分析

以南昌市某办公大楼为计算对象，建筑占地面积 2786 m²，首层 4.5 m，其余层高 3.4 m，地上共有十五层，建筑面积为 17344 m²，空调面积为 16126 m²。利用 Energyplus 模拟软件计算该建筑空调区域全年动态负荷。其中墙体 I 为加气混凝土墙，墙体 II 为磷尾矿自保温砌块墙体，其余边界条件都一样，计算结果见图 5、6。

从图5可以看出,采用墙体I时,该建筑最大时刻热负荷为196.36 kW,最大时刻冷负荷为1366.88 kW;采用墙体II时,该建筑最大瞬时热负荷为170.64 kW,最大瞬时冷负荷为1357.73 kW。从图7可以看出,建筑外墙采用墙体I时计算得供暖期总供热量为 1.123×10^8 kWh,供冷期总供冷量为 8.649×10^9 kWh;采用墙体II时供暖期总耗热量为 1.097×10^8 kWh,供冷期总耗冷量为 8.527×10^9 kWh。采用磷尾矿自保温砌块作为主墙体,对比墙体I,耗热量降低了2.3%,耗冷量降低1.4%。说明在夏热冬冷地区,采用磷尾矿自保温砌块作为墙材可以有效地降低建筑能耗。



(a)墙体I全年冷(热)负荷



(b)墙体II全年冷(热)负荷

图6 全年冷(热)负荷

Fig.6 The annual cooling (heat) load

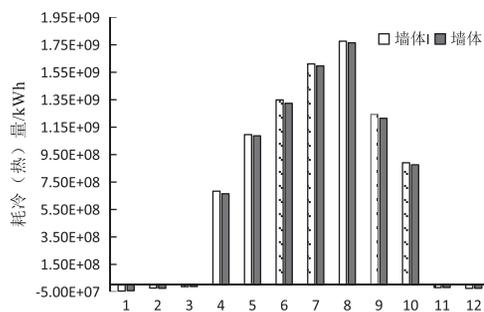


图7 全年耗冷(热)量

Fig.7 The annual cold (hot) consumption

4 结 论

制备了密度等级为B06~B10的磷尾矿自保温砌块,磷尾矿的利用率达到了50%,热工性能满足标准要求,其抗压强度等级也分别达到了A2.5、A3.5、A5.0三个等级。以夏热冬冷地区的南昌为例,在夏季,磷尾矿自保温砌块墙体内表面最高温度为36.79℃,低于加气混凝土墙内表面最高温度37.03℃;在冬季,磷尾矿自保温砌块墙体热桥内表面温度为16.625℃,大于加气混凝土墙热桥内表面温度16.24℃;磷尾矿自保温砌块的保温隔热性能要优于加气混凝土墙体。同时,针对某办公建筑,与常规加气混凝土砌块相比,采用磷尾矿自保温砌块墙体全年耗冷量降低了1.4%,全年耗热量降低了2.3%。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国土资源部. 2017中国矿产资源报告[M]. 北京:地质出版社,2017.

[2] 黎继永,童雄,韩彬,等. 磷尾矿综合利用研究进展[J]. 矿产保护与利用,2015(05):57-62.

[3] 茹晓红. 矿渣磷尾矿免烧砖的开发研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.

[4] 尚保亮. 利用磷尾矿砂生产混凝土砖的探讨[J]. 墙体革新与建筑节能,2004(10):20-21.

[5] 李杰. 磷尾矿加气混凝土的制备及其性能分析[D]. 武汉:武汉理工大学,2011.

[6] 向兴,薛俊,曾维,等. 以磷渣-磷尾矿为主要原料的保温板研制[J]. 中国非金属矿工业导刊,2013(03):9-11+23.

[7] 中华人民共和国住房和城乡建设部,CJJ/T 177-2012. 气泡混合轻质土填筑工程技术规程[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2012.

[8] 中华人民共和国国家发展和改革委员会,JC/T 1062-2007. 泡沫混凝土砌块[S]. 北京:中国建材工业出版社,2008.

[9] 黄犊子,樊栓狮. 采用HOTDISK测量材料热导率的试验研究[J]. 化工学报,2003,54(z1):67-70.

[10] 中华人民共和国住房和城乡建设部组织,GB50574-2010. 墙体材料应用统一技术规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社,2010.

Study on the Preparation and Performance of Self-insulation Blocks with Phosphate Tailings

Ding Yunfei, Wang Jianping, Liu Longbin, Deng Yan

(Civil Engineering College, Guangzhou University Guangdong Provincial Key Laboratory of Building Energy Efficiency and Application Technologies, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: The green building materials using phosphate tailings can protect the ecological environment and realize energy conservation of buildings. A kind of self-insulation blocks was prepared using phosphate tailings as the main raw material by physical foaming, and its physics properties were studied. The results show that the compressive strength grade of the self-insulation block with density grade varying from B06 to B10 was A2.5, A3.5 and A5.0, respectively, and the thermal conductivity varied from 0.12 W/(m · K) to 0.26 W/(m · K). The self-insulation block with density grade B07 was applied to the envelope in an office building located in the climatic region of hot summer and cold winter, and its insulation performance was better than that of aerated concrete block, and the annual cold consumption and the annual heat consumption of this office building using the self-insulation block were reduced by 1.4% and 2.3% respectively, compared with the aerated concrete block, and can effectively suiting need of the energy conservation of buildings.

Keywords: Phosphate tailings; Self-insulation; Thermal insulation; Energy conservation

////////////////////////////////////
(上接 109 页)

Influence on Density with Polyvinyl Glutaraldehyde as Binder in Blast Furnace Slag Wool Fiberboard

Yang Guangqing¹, Wu Qingyu², Kang Yue¹, Yang wenkang¹, Han Baochen¹

(1. Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgical Technique, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Department of Skill Authentication, Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: In this study, lab-made blast furnace slag wool fiber was used as base material, polyvinylglutaraldehyde (PVA-GA) and phenolic resin were respectively used as binders to prepare blast furnace slag cotton fiber board, the bulk densities of the insulation boards prepared by these two binders were investigated and compared, the binders were modified with silane water repellent and its influences on fiber board densities were investigated, finally the combustion performances of the fiber boards were tested. The results showed that: the density of blast furnace slag cotton insulation board was 128.38 kg/m³ with the binder of Polyvinyl glutaraldehyde, approaching the density of phenolic resin insulation board with 123.47 kg/m³, which showed that the insulation board prepared by polyvinyl glutaraldehyde as a binder performed well in terms of density, but these boards are not suitable for insulation of equipment with outer surface temperature of 300 °C or above.

Keywords: Blast furnace slag wool fiber; Polyvinyl glutaraldehyde; Phenolic resin; Bulk density; Silane hydrophobic agent

废旧线路板非金属组分中玻璃纤维的脱除研究

冯骅¹, 何亚群^{1,2,3}, 王海锋¹, 张涛³, 张光文¹

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 上海第二工业大学上海电子废弃物资源化产学研合作开发中心, 上海 201209; 3. 中国矿业大学现代分析与计算中心, 江苏 徐州 221116)

摘要: 废弃线路板非金属组分中的玻璃纤维会影响其回收再利用效率。为改善此现状, 本研究利用实验室摩擦静电分选系统探究从非金属组分中脱除玻璃纤维的可行性。用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对非金属组分原料及其分选产品进行分析。结果表明: 废弃线路板非金属组分中含有大量的玻璃纤维, 且其主要元素为铝、硅、钙。无机组分与有机组分具有明显的荷电差异, 这为摩擦电选分离出玻璃纤维提供了理论基础。在摩擦电选试验中玻璃纤维荷正电, 富集在负极产品中, 而塑料颗粒荷负电, 富集在正极产品中。XRF 和 SEM 结果表明摩擦电选可以有效地从废弃电路板非金属组分中脱除玻璃纤维。

关键词: 废弃线路板; 非金属组分; 摩擦电选; 玻璃纤维; 资源化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.022

中图分类号: TD985 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0102-04

随着电子设备更新换代速度的加快和自身寿命的限制, 大量的废弃电子产品出现在人们的日常生活中。作为电子设备不可缺少的组成部件, 废弃线路板的数量也呈现出飞速增长的趋势。2020 年我国电子电器废弃物 (Waste Electrical and Electronic Equipment, WEEEs) 产生量将达到 963×10^4 t, 而废弃印刷电路板约占 WEEEs 的 3.1%^[1]。废弃线路板通常由 30% 的金属组分及 70% 的非金属组分构成^[2]。金属组分包含铁、铜、铝、镍、铅等, 非金属组分则由环氧树脂、玻璃纤维、塑料等组成^[3]。从保护环境和二次资源有效利用的角度出发, 废弃电路板的回收迫在眉睫。目前, 国内外学者针对废弃线路板中金属组分的回收已做了大量研究, 且均取得了较高的金属回收率^[4-7]。而对于非金属组分, 目前研究较多的主要有热解法及将其作为复合材料的填料进行回收。Guan 等利用热解技术将废弃线路板中有机成分分解成低分子产品用作燃料或化工

原料^[8]。Panyakapo 等将非金属组分作为一种掺和剂应用在轻质混凝土中^[9]。牟鹏等研究了非金属组分在复合板制作中的应用^[10]。在目前应用较多的低温热解技术回收非金属组分的过程中, 玻璃纤维不仅影响了热解效率, 而且容易对热解产品造成污染, 并且热解后残留玻璃纤维需要用水冲洗数次以收集低分子有机产品, 容易产生二次污染^[11]。另一方面, 在作为填料用来制备建筑材料和复合材料的过程中, 玻璃纤维严重影响了新材料的机械性能, 降低了其利用率^[12-13]。虽然玻璃纤维会影响废弃线路板非金属组分的利用效率, 但目前对其脱除的研究鲜有报道。

脱除玻璃纤维是提高废弃线路板非金属组分综合利用效率的关键。前期研究表明, 作为无机物的玻璃纤维与非金属组分中其他有机成分在与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 摩擦时荷电性质相反, 荷电比差异较大^[14], 这为摩擦电选脱除非金属组分中的

收稿日期: 2017-11-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51574234, 51674257); 国家青年基金项目 (51404267); 江苏省自然科学基金青年基金项目 (BK20160267); 上海电子废弃物资源化协同创新中心 (ZF1224) 资助

作者简介: 冯骅 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事二次资源回收利用研究。

通讯作者: 何亚群 (1963-), 男, 教授、博士生导师, 主要从事二次资源回收利用及电厂磨煤研究, 邮箱: yqhe@cumt.edu.cn。

玻璃纤维提供了可能性。本研究利用实验室摩擦电选系统对废弃线路板非金属组分进行摩擦静电分选研究，并利用 X 射线荧光光谱仪和电子显微镜对分选结果进行分析讨论。

1 试验

1.1 试验材料

试验用的非金属组分从废弃线路板回收线上收集得到。在该废弃线路板回收线上，带有电子元件的废弃线路板被破碎至 1 mm 以下后利用静电分离技术回收金属组分。在回收线的末端，分别获得金属组分和非金属组分，非金属组分即为本试验所用原物料。

1.2 试验方法

本试验采用自主设计制造的摩擦电选系统进行，包括送风系统、给料设备、摩擦荷电设备、旋风分离系统及静电分离器。非金属组分通过螺旋给料机给入到管道后被气流送入摩擦荷电装置中。物料在旋风分离器内发生气固分离的同时摩擦荷电被进一步强化。荷电后的非金属粉末落入静电分离器内，玻璃纤维与其他颗粒由于荷电特性的差异，在电场力作用下沿着不同的轨迹下落，从而达到分离的效果。分离器的宽度为 30 cm，高度为 100 cm，底部设计有七个尺寸一致的产品收集槽，从负极板至正极板分别编号为 1 ~ 7。为了方便地对结果进行分析，1 ~ 2 槽收集的产品被标记为负极产品 (NP)，3 ~ 5 槽收集的产品被标记为中间产品 (MP)，6 ~ 7 槽收集的产品被标记为正极产品 (PP)。

1.3 测试方法

试验中，利用扫描电子显微镜 (SEM, FEI quanta 250, America) 对原物料及分选产品的形貌及组分特征进行分析；利用等离子灰化器 (K1050X Plasma Asher, UK) 焙烧原物料及分选产品，计算其烧减量，进而得到各物料中有机物的含量；利用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, Bruker S8 Tiger, Germany) 对焙烧后原物料及分选产品的主要组分进行分析。

2 结果与讨论

2.1 原物料的矿物学分析

利用扫描电子显微镜对原物料的形貌及组分特征进行分析，见图 1。图中棒状结构的组分为玻璃纤维，颗粒状结构为其他有机类物质。可以发现非金属组分中有大量的玻璃纤维，且绝大部分已与环氧树脂解离。玻璃纤维的主要元素为硅、钙、铝等无机元素，其他颗粒的主要成分为碳基体。

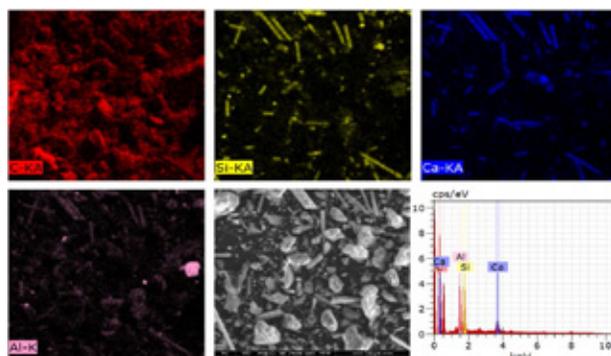


图 1 非金属组分的形貌及组分特征

Fig. 1 SEM image and EDS analysis of nonmetallic fractions

将非金属组分用等离子灰化器在 200 °C 的条件下焙烧，然后用 X 射线荧光光谱仪分析剩余物的化学成分。其中有机物的含量通过烧减量得到，结果如表 1 所示。可以看出，非金属组分的主要成分为有机物质，含量达到了 60.57%，而硅、铝和钙作为玻璃纤维的主要元素，含量分别达到了 11.72%、5.53% 和 3.23%。

表 1 非金属组分的主要组分的含量分布 /%

Table 1 The content distribution of main nonmetallic fractions

OM	Si	Al	Ca
60.57	11.72	5.53	3.23

2.2 分选产品分析

在前期探索性试验的基础上，本文选取的摩擦电选试验条件为：给料速度 300 g/min，电压 30 kV，风速 50 m³/h。三种分选产品的产率和有机物含量在图 3 中给出。可以看出，NP 和 PP 产率要高于中间产品产量。从 NP 到 PP，有机物的含量由 49.29% 逐步升高到 74.19%，而无机物质含量逐渐降低。表明了摩擦电选可以有效地脱除废弃线路板非金属组分中的无机物质，玻璃纤维主要富集

在 NP 中。MP 的有机物含量为 60.99%，与原物料的有机物含量（60.57%）接近，MP 应进行再次分选。图中显示正极产品中的有机物质含量最高，但是也仅达到了 74.19%，这与线路板基板的塑料颗粒中仍含有大量未解离的无机增强体材料有关。

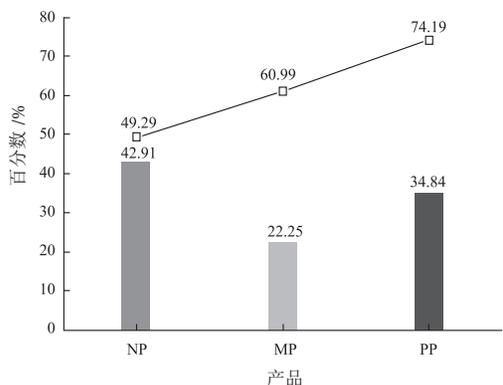


图 2 每种分选产品的产率和有机物的含量

Fig. 2 The yield and OM concentration of each product

利用扫描电子显微镜对三种分选产品中玻璃纤维的分布规律进行观察，结果见图 3。可以看出，NP 中棒状结构的玻璃纤维含量较高，在 MP 中明显减少，而在 PP 中绝大部分为颗粒状有机物，棒状结构基本去除。

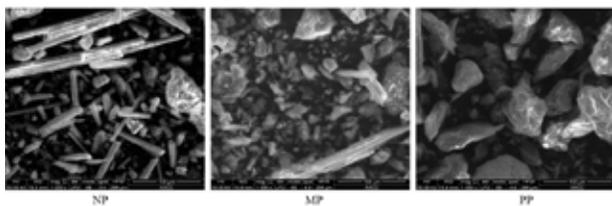


图 3 三种分选产品的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of each product

利用 X 射线荧光仪对三种分选产品中硅、铝、钙三种元素的含量进行分析，结果见图 4。结果显示，主要存在于玻璃纤维中的三种无机元素大多富集在 NP 中，从 NP 到 PP 呈现下降趋势。PP 中残留的无机元素主要来自于塑料颗粒中的无机增强体材料。结合有机物质含量、X 射线荧光光谱仪分析结果和扫描电镜图像，表明摩擦电选可以有效地去除非金属组分中的玻璃纤维。

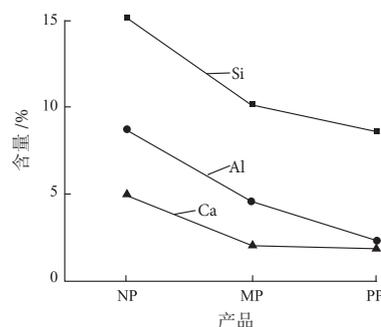


图 4 每种分选产品中硅、铝、钙的分布规律

Fig. 4 The distribution of Si, Al and Ca elements in each product

3 结 论

本文在利用扫描电子显微镜和 X 射线荧光光谱仪分析废弃线路板非金属组分的矿物学性质基础上，探讨了采用摩擦静电分选法脱除废弃线路板非金属组分中玻璃纤维的可行性。结果表明，从 NP 到 PP，有机物的含量从 49.29% 增加到 74.19%；玻璃纤维中的三种主要无机元素，铝、硅和钙的含量逐渐减少；扫描电子显微镜图像也证明了从 NP 到 PP，棒条状玻璃纤维的含量逐步递减。因此，本研究证明了摩擦静电分选技术脱除废弃电路板非金属组分中玻璃纤维的可行性，为提高废弃线路板非金属组分的利用率提供了一种新的方法。

参考文献：

[1] 王芳芳, 赵跃民, 张涛, 等. 废弃线路板中金属资源的物理回收 [J]. 矿产综合利用, 2017 (1) :1-7.

[2] 韩洁, 聂永丰, 王晖. 废印刷电路板的回收利用 [J]. 城市环境与城市生态, 2001:11-13.

[3] Ladou J. Printed circuit board industry[J]. International Journal of Hygiene & Environmental Health, 2006, 209:211-219.

[4] 谭之海. 废弃电路板的资源化及浮选动力学模型研究 [D]. 中国矿业大学, 2011. 123-125.

[5] 温雪峰, 范英宏, 赵跃民, 等. 用静电选的方法从废弃电路板中回收金属富集体的研究 [J]. 环境工程, 2004, 22:78-80.

- [6] Duan C, Wen X, Shi C, et al. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166:478-482.
- [7] Zhang G, He Y, Wang H, et al. New technology for recovering residual metals from nonmetallic fractions of waste printed circuit boards [J]. *Waste Management*, 2017, 64:228.
- [8] Guan J, Li Y S, Lu M X. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2008, 83:185-189.
- [9] Panyakapo P, Panyakapo M. Reuse of thermosetting plastic waste for lightweight concrete.[J]. *Waste Management*, 2008, 28:1581-1588.
- [10] Mou P, Xiang D, Duan G. Products made from nonmetallic materials reclaimed from waste printed circuit boards[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2007, 12:276-283.
- [11] Quan C, Li A, Gao N, et al. Characterization of products recycling from PCB waste pyrolysis[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2010, 89:102-106.
- [12] Zhang G, He Y, Wang H, et al. Application of triboelectric separation to improve the usability of nonmetallic fractions of waste printed circuit boards: Removing inorganics[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 142:1911-1917
- [13] Zheng Y, Shen Z, Cai C, et al. The reuse of nonmetals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163:600-606.
- [14] Zhang G, Wang H, Tao Z, et al. Removing inorganics from nonmetal fraction of waste printed circuit boards by triboelectric separation[J]. *Waste Management*, 2016, 49:230-237.

Research on Removal of Glass Fibers from Nonmetallic Fractions of Waste Printed Circuit Boards

Feng Yi¹, He Yaqun^{1,2,3}, Wang Haifeng¹, Zhang Tao³, Zhang Guangwen¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China; 2. Shanghai Cooperative Centre for WEEE Recycling, Shanghai Second Polytechnic University, Shanghai, China; 3. Advanced Analysis & Computation Center, China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: The recycling efficiency of nonmetallic fraction from waste printed circuit boards was affected by the presence of glass fibers. In order to improve the status quo, the feasibility of removing glass fibers from non-metallic fractions was investigated using a laboratory triboelectric separation system. Mineralogical characteristics of nonmetallic fractions and the separation products were analyzed by X-ray fluorescence (XRF) and scanning electron microscope (SEM). Results demonstrate that large amounts of glass fibers remain in nonmetallic fractions, and their main elements are Al, Si and Ca. There are obvious differences in tribocharge characteristics between inorganic fractions and organic fractions, which provides a theoretical basis for the removal of glass fibers by triboelectric separation. In the experiments, glass fibers tribocharge positively and are concentrated in negative product, while plastic particles tribocharge negatively and are concentrated in positive product. The XRF and SEM results demonstrate that triboelectric separation can remove glass fibers from nonmetallic fractions efficiently.

Keywords: Waste printed circuit boards; Nonmetallic fractions; Triboelectric separation; Glass fibers; Recycling

聚乙烯醇缩戊二醛对高炉渣纤维板容重的影响

杨广庆¹, 吴庆瑜², 康月¹, 杨文康¹, 韩宝臣¹

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北省现代冶金技术重点实验室, 河北唐山 063009; 2. 唐山科技职业技术学院技能鉴定部, 河北唐山 063009)

摘要: 本研究以实验室自制不同酸度系数的高炉渣棉纤维为基材, 分别采用聚乙烯醇缩戊二醛 (PVA-GA) 和酚醛树脂为粘结剂制备高炉渣棉纤维板, 找到最适宜制备纤维板的高炉渣纤维的酸度系数, 以最适宜酸度系数高炉渣纤维制备纤维板, 考察两种粘结剂制备的保温板容重, 并进行对比研究, 用硅烷憎水剂对粘结剂改性后考察其对纤维板容重的影响, 最后对其燃烧性能进行了测试。结果表明: 酸度系数 1.20 的高炉渣纤维制备纤维保温板更为理想, 聚乙烯醇缩戊二醛作粘结剂的高炉渣棉保温板容重为 128.38 kg/m³, 改性后粘结剂制作的纤维板容重可达 126.60 kg/m³, 与酚醛树脂保温板容重 123.47 kg/m³ 比较接近, 说明聚乙烯醇缩戊二醛作粘结剂制备保温板在容重方面较为理想, 但该保温板不适用于外表面温度 300℃ 及以上设备的保温。

关键词: 高炉渣棉纤维; 聚乙烯醇缩戊二醛; 酚醛树脂; 容重; 硅烷憎水剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.023

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0106-05

在现代钢铁工业中, 高炉炼铁厂的能源消耗占到整个行业领域总能源消耗量的大半 (约 60%)^[1], 因此, 炼铁工序的节能减排便显得尤为关键。如今, 高炉渣的利用非常普遍, 但是大多为水淬之后用于生产水泥和陶瓷等^[2-4], 由于高炉熔渣中含有大量熔渣显热没有加以回收再利用, 显而易见高炉渣的附加值尚未得到有效开发, 由此可见, 高炉渣的余热回收和综合利用将是实现节能减排和改善环境的有效途径和关键所在^[5]。它可以作为制作矿棉建筑外墙保温板的原料, 广泛应用于建筑领域^[6], 在防火、绝热、隔声等性能方面有极大的开发价值^[7-8], 同时这也增加了高炉废渣的产品附加值。

粘结剂作为矿物棉纤维板的主要成分^[9], 其主要的功能是粘结起杂乱交错的纤维的各个节点, 形成的完整板材具有多孔隙并且有一定强度。酚醛树脂是矿物棉保温制品中最常用的粘结剂^[10-11],

这种粘结剂的粘结强度好, 其制品的保温和憎水性能优良, 但是在加热制作过程中会释放大量的甲醛、游离酚等有毒气体^[12], 在造成环境污染的同时会对施工人员身体健康造成损害。

为了制备出综合性能优良的高炉渣棉纤维制品, 本试验采用一种复合粘结剂 - 聚乙烯醇缩戊二醛 (PVA-GA) 制板与酚醛树脂板进行对比研究, 从而为推动粘结剂的更新换代提供数据支撑。

1 试验

1.1 原材料及主要仪器设备

高炉渣纤维: 中试试验平台自制, 利用高速旋转的四辊离心机对液态高炉渣进行离心甩丝成纤, 选取纤维的酸度系数分别为 1.10、1.15、1.20。聚乙烯醇、戊二醛 (GA)、水溶性酚醛树脂 (WP), 甲基三甲氧基硅烷 (纯度 99.9%)。

试验中使用的主要仪器为电热鼓风干燥箱和

收稿日期: 2017-08-14; 改回日期: 2018-06-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51604120) 河北省自然科学基金资助项目 (E2015209132)

作者简介: 杨广庆 (1983-), 男, 主要从事高炉炼铁新技术研究工作。

通讯作者: 吴庆瑜 (1982-), 男, 主要从事高炉炼铁新技术的研究, 邮箱: 249146355@qq.com

S-4800 场发射扫描电子显微镜。

1.2 试验方法

1.2.1 高炉渣棉纤维板的制备

采用“半干法”制备高炉渣纤维保温板^[13-14]，将经过超声波清洗机清洗干净的渣棉烘干后以层铺施胶的方式注入模具（100 mm×100 mm×50 mm）中，施加成型压力 5000N。脱模后的湿坯放入电热鼓风干燥箱内（120℃）烘干 6 h，即得成品。

1.2.2 高炉渣棉纤维板的性能检测

高炉渣棉纤维制品的容重根据式 (1) 来计算：

$$\rho = m \times 10^2 / h \quad (1)$$

式中： ρ 为试样的容重， kg/m^3 ； m 为试样质量， g ； h 为试样厚度， mm 。

2 结果与讨论

2.1 高炉渣棉纤维保温板的容重

2.1.1 不同酸度系数渣棉对保温板容重的影响

朱华跃等^[15-16] 试验将质量分数为 3% 的聚乙烯醇溶液与该浓度下聚乙烯醇溶液固含量（溶液非挥发分）5% 戊二醛混合，得到交联后的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂。分别选取酸度系数为 1.10、1.15、1.20 的渣棉各 60 g、待用粘结剂 120 g 各 3 组，采用半干法均匀喷施于渣棉上，脱模湿坯于 120℃ 鼓风干燥箱恒温干燥，烘干 6 h，考察保温板容重变化，得到各酸度系数下保温板容重平均值，结果见图 1，扫描电镜照片见图 2。

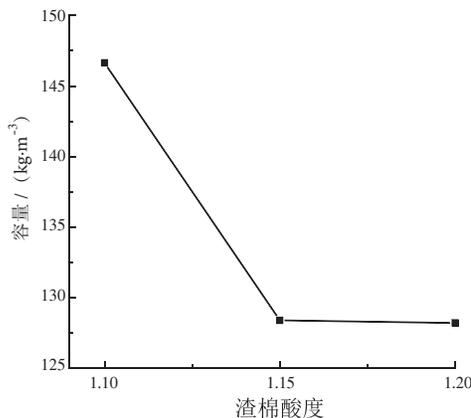
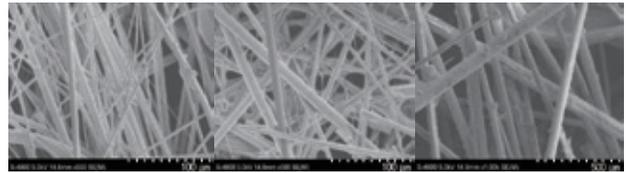


图 1 不同酸度系数渣棉对纤维制品容重的影响

Fig.1 Influence of different acidity slag wool on the bulk density of fiber products



(a)1.10 (b)1.15 (c)1.20

图 2 不同酸度系数时渣棉的扫描电镜照片

Fig.2 SEM of different acidity slag wool

图 1 表明，纤维制品的容重随着渣棉酸度系数的增加逐渐减小。从图 2 可以看出：酸度系数 1.10 的渣棉粘结较为紧密；1.15 的渣棉出现了较多三维网络结构，粘结相对松散；酸度系数 1.20 的渣棉较 1.15 的渣棉粘结更为稀疏，所以纤维制品相对容重也偏小。酸度系数是表征熔体高温粘度、成纤性能、易熔性等的综合参数，若酸度系数太小会导致纤维强度及耐久性差，可见酸度系数 1.20 时的渣棉与所配新型粘结剂及生产工艺搭配所得制品容重较为理想。

2.1.2 聚乙烯醇缩戊二醛与酚醛树脂保温板的容重对比研究

试验选取工厂用酚醛树脂粘结剂与新型粘结剂制备的纤维制品进行容重的对比试验研究，图 3 为酚醛树脂粘结剂保温板的容重平均值。从图 3 可以看出，2 种粘结剂的容重相差不大，而且数值均偏小，属于较轻质的纤维制品，渣棉酸度系数为 1.20 时，聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂纤维制品容重最小，纤维与复合粘结剂搭配最好，甚至优于酚醛树脂制品。

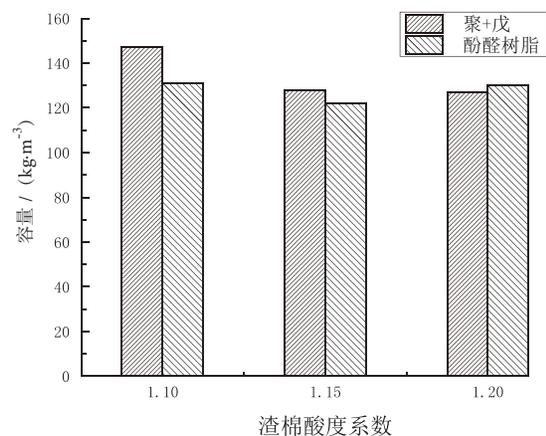


图 3 聚乙烯醇缩戊二醛与酚醛树脂粘结剂保温板容重的对比

Fig.3 Comparison of the bulk density of the insulation boards prepared by polyvinyl glutaraldehyde (PVA - GA) and phenolic resin

2.1.3 不同戊二醛浓度对保温板容重的影响

分别选取 15 组清洗并干燥好的纤维共 900 g，称取质量分数为 3% 的聚乙烯醇溶液共 1800 g，然后将此溶液平均分成 15 组，将此聚乙烯醇溶液与该浓度聚乙烯醇固含量的质量分数分别为 1%、2%、3%、4%、5% 的戊二醛溶液制成待用溶液，均匀喷涂在纤维上制备保温板，每组戊二醛浓度制备 3 块保温板。然后将制备好的保温板放入鼓风干燥箱中加热，先恒温 80℃ 让 2 种粘结剂反应 1 h，再升温至 120℃ 干燥至恒重，称其质量。不同浓度的戊二醛对纤维制品容重影响见图 4。

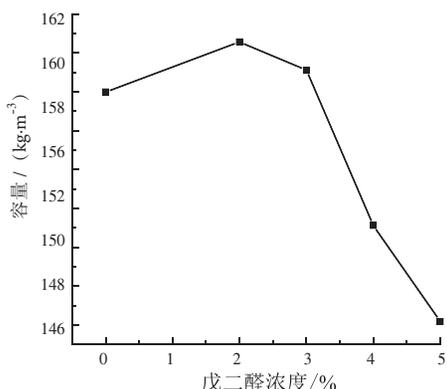


图 4 戊二醛浓度对纤维制品容重影响

Fig.4 Effect of glutaraldehyde concentration on bulk density of fiber products

由图 4 可知，当戊二醛浓度由 0 增大到 2% 的过程中，纤维板烘干后实际质量增大，虽聚乙烯醇与戊二醛分子同样发生交联反应，但由于反应不完全，造成纤维板容重微上升的过程；随着戊二醛浓度的继续增大，聚乙烯醇与戊二醛分子的交联反应更彻底，形成稳定的三维体型聚合物，相对于烘干后质量的增加，其容重仍然呈现下降的趋势。

2.1.4 改性剂对高炉渣纤维保温板容重的影响

试验同样选取性能较好的酸度系数 1.15 渣棉进行试验。将制备好的纤维制品放入鼓风干燥箱中在 120℃ 下烘干至恒重后，称量，求容重的平均值，主要探究不同粘结剂和粘结剂加憎水剂对纤维板容重的影响，结果见图 5。

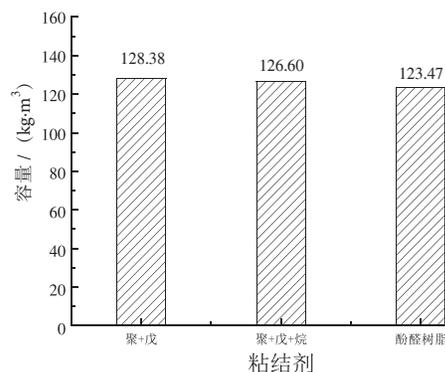


图 5 不同粘结剂体系对纤维板容重的影响

Fig.5 Effect of different binder systems on bulk densities of fiber boards

从图 5 可以看出，将质量分数 3% 聚乙烯醇溶液与聚乙烯醇固含量的质量分数 5% 的戊二醛混合，得到交联的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂，在此基础上再加入质量比（聚：烷）1:6 的硅烷憎水剂，得到改性后的粘结剂。通过比较不同粘结剂纤维板的容重，酚醛树脂制品的容重为 123.47 kg/m³，PVA-GA-烷粘结剂体系纤维板容重为 126.60 kg/m³，与目前实际生产用酚醛树脂制品的容重最为接近，所以憎水剂得加入是有利于控制产品容重的。

2.2 纤维制品燃烧性能

2.2.1 计算结果分析

试验利用戊二醛与聚乙烯醇发生交联反应的特点，使醇羟基生成缩醛基，形成三维网状聚合物，制备后的纤维保温制品的耐水性，机械强度和稳定性更好，通过观察烘烤前后制品质量并求质量损失平均值和表观形貌变化评价其燃烧性能。纤维制品在不同温度下得到的质量损失见表 1。

表 1 纤维制品在不同温度下的质量损失
Table1 Mass loss of fiber product in different temperature

纤维酸度系数	300 C 时质量损失	500 C 时质量损失
	/%	/%
1.10	3.06	6.45
1.15	3.50	6.51
1.20	3.89	6.73

由表 1 可知，随烘烤温度的增加，各酸度系数下的纤维制品质量损失增大，并且有趋于翻倍的增大趋势。聚乙烯醇戊二醛粘结剂体为有机粘

结剂，在高温下会发生氧化，随温度的升高，氧化也就越完全，质量损失也就越大。

2.2.2 烘烤前后分析

试验选用交联的聚乙烯醇缩戊二醛粘结剂制作纤维保温板，烘干后放入温度分别为300和500℃的马弗炉中进行烘烤，各自烘烤2h，抗压强度的变化见图6。

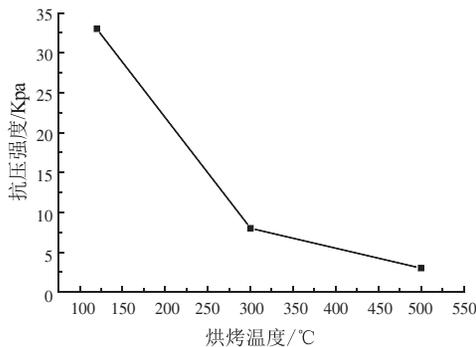


图6 烘烤温度对纤维板抗压强度的影响

Fig. 6 Effect of baking temperature on the compressive strength of fiber board

结合图6及观察到的现象，烘烤之前保温板表面呈黄白色，经过300℃高温烘烤后，表层已经被氧化成为了碳黑色，而且其抗压强度急剧下降，制品边缘部分粘结剂粘结力也开始丧失，纤维变得松散、容易断裂；500℃烘烤后，制品呈乳白色，抗压强度仅为3kPa且大部分已经变得松散，这说明粘结剂已基本被完全氧化，丧失了对保温制品的粘结作用。所以显而易见该保温材料在300℃及以上温度基本丧失作用。

3 结论

(1) 浓度为3%的聚乙烯醇溶液与该浓度聚乙烯醇固含量5%的戊二醛混合，由新型粘结剂制备的高炉渣棉纤维保温板的容重与工厂生产线的酚醛树脂保温制品非常接近，并且在制作过程中新型粘结剂几乎没有毒气产生，绿色环保型更好。

(2) 300℃时保温板中的新型粘结剂会发生氧化，随温度的升高，氧化也就越完全，边缘部分粘结剂粘结力也开始丧失纤维变得松散，抗压强度急剧降低，所以该保温材料不可用于300℃及

以上温度的保温。

(3) 戊二醛与聚乙烯醇交联之后形成三维粘结剂网络，在很大程度上改善了纤维保温板的综合性能，但是还有待于进一步优化。

参考文献：

- [1] 杨光义, 孙庆亮, 李志锋. 高炉渣处理技术进展 [J]. 莱钢科技, 2009, 3(02): 5-8.
- [2] 王蓓. 全球钢铁格局变化前瞻 [J]. 世界金属导报, 2013年12月3日(第A06版).
- [3] 王维兴. 2013年重点统计钢铁企业能源消耗述评 [J]. 世界金属导报, 2014-3-11.
- [4] 那宝魁. “绿色钢铁”和环境管理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009. 10-11.
- [5] 黄文. 《钢铁工业“十二五”发展规划》中期评估 [J]. 冶金管理, 2013, 26(12): 4-11.
- [6] 周君, 邢宏伟, 吴志杰. 高炉渣棉纤维在管道保温中的应用 [J]. 河北联合大学学报: 自然科学版, 2015(1): 57-60.
- [7] 刘保瑶, 张小兵. 熔融高炉渣制造玄武岩棉的可行性分析 [J]. 矿产综合利用, 2006(1): 44-47.
- [8] 张遵乾, 张玉柱, 邢宏伟, 等. 高炉渣棉保温板的制备及性能研究 [J]. 功能材料, 2014(4): 4149-4152.
- [9] 张欢. 矿物棉纤维的改性及应用研究 [D]. 上海: 华东理工大学硕士学位论文, 2013. 16-18.
- [10] 刁桂芝, 刘光华, 王志新. 几种新型外墙外保温材料介绍及应用 [J]. 能源与节能, 2014(11): 76-78.
- [11] 张友寿, 黄晋, 夏露, 等. 新型改性磷酸盐无机铸造粘结剂的优越性 [J]. 铸造技术, 2009(12): 1504-1506.
- [12] Honga us cho k.h, cho m h, et al. Wear Mechanism of Multiphase Friction Materials with Different Phenolic Resin Matrices [J]. wear, 2009, 266(7-8): 739-744.
- [13] 康月, 李跃华, 张玉柱, 等. 粘结剂种类和用量对高炉渣棉纤维板性能的影响 [J]. 新型建筑材料, 2016, 01: 63-67.
- [14] 韩宝臣, 张玉柱, 杨广庆, 等. 聚乙烯醇缩戊二醛对高炉渣棉保温板吸湿率的影响研究 [J]. 铸造技术, 2016, 12: 2618-2620+2628.
- [15] 朱华跃, 肖玲. 戊二醛交联对壳聚糖/PVA共混膜结构和性能的影响 [J]. 浙江海洋大学学报: 自然科学版, 2005(2): 126-129.
- [16] 李英民, 刘洪俊, 刘伟华, 等. CO₂气硬改性PVA粘结剂的制备与工艺性能研究 [J]. 铸造技术, 2012(1): 63-65.

(下转 101 页)

锌冶金副产铁酸锌颜料制备防腐涂料研究

杨金林, 刘继光, 肖汉新, 马少健

(广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 针对工业副产铁酸锌资源高效利用问题, 利用锌冶金副产铁酸锌为颜料制备一种防腐涂料。采用 XRD、SEM 等方法对颜料进行表征, 研究不同颜基比条件下制备的涂料涂层的硬度、附着力等物理性质, 及其耐酸性、耐碱性以及耐盐水性等。结果表明, 采用锌冶金副产铁酸锌产品作为防腐颜料是可行的。使用该铁酸锌颜料能明显增加涂料涂层的硬度和附着力, 及其涂层的耐酸性、耐碱性和耐盐水性。

关键词: 锌冶金; 铁酸锌; 颜料; 防腐涂料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.024

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0110-04

在防腐涂料中, 颜料是继树脂之后又一重要的影响因素, 与树脂共同决定着涂层的物理机械性能、稳定性以及涂层的耐腐蚀性等^[1-2]。涂料的防腐作用主要有两种: 物理防腐和化学防腐。其中, 起物理防腐作用的主要是一些惰性颜料, 其主要是增强涂层的屏蔽作用; 起化学防腐作用的是牺牲型颜料和活性颜料, 它们在基材上通过阴极保护来发挥作用, 或者是通过中间体与基材发生交互作用来减缓腐蚀^[3-4]。此外, 由于许多无机颜料具有毒性这一缺点, 人们重点研究开发新的无毒的无机颜料来代替传统的有毒颜料^[5], 铁酸锌颜料就是研究热点之一。铁酸锌属于 AB_2O_4 型化合物, 具有尖晶石型晶体结构, 其性能优良, 用途广泛。例如, 铁酸锌具有烯类有机化合物氧化脱氢的催化性能, 可用于高温煤气脱硫和丁烯氧化脱氢^[6]; 具有吸波特性, 可作为隐形材料^[7]等。在铁酸锌的各种材料特性中, 实用化程度最高的就是制备成防腐颜料。这是因为铁酸锌不含铅、铬等重金属, 符合环保要求; 且相对于锌铬黄、磷酸锌、三聚磷酸铝等质量类似的产品成本低。研究表明, 经过对铁酸锌粉体杂化处理和表

面处理, 其与有机溶剂的结合性及分散性极大提高, 能有效防止所处环境中的各种侵蚀^[8-12]。美国 Bayer 公司曾开发了一款名为 Anticor-70 的铁酸锌颜料^[2], 以代替有毒颜料。不过, 自然界天然铁酸锌矿物极少见, 目前所使用的铁酸锌都是采用人工合成方法生产。显然, 人工合成法生产铁酸锌存在原料成本高、生产工艺复杂、产量小、价格高等问题。这在很大程度上限制了铁酸锌的产量与广泛应用。事实上, 锌冶金过程中会副产大量铁酸锌, 在前期研究中, 作者所在项目组基于锌铁金属矿产资源高效绿色利用和循环经济角度, 提出在不破坏铁酸锌晶体结构前提下, 将铁酸锌从锌冶炼浸出渣中作为产品独立分离出来, 已开辟出工业副反应产物铁酸锌新的利用模式。因此, 本文拟以锌冶金副产铁酸锌替代人工合成铁酸锌, 作为颜料制备防腐涂料, 并研究其相关性能, 为工业副产铁酸锌的广泛应用积累基础数据。

1 试验

1.1 铁酸锌颜料的制取

试验原料取自广西某冶炼厂含锌 54.58%、铁

收稿日期: 2017-10-24; 改回日期: 2017-09-01

基金项目: 国家自然科学基金 (51364003, 51774099); 广西大学广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金 (GXKFJ16-01); 广西生态型铝产业协同创新中心资助项目

作者简介: 杨金林 (1975-): 男, 主要从事矿物材料, 复杂难选矿产资源高效处理及冶金渣资源化利用研究。

通讯作者: 马少健 (1969-): 男, 教授, 博士生导师, E-mail: 492300968@qq.com。

14.56%的锌焙砂。以硫酸为浸出剂，将锌焙砂样品置于500 mL容积的烧杯中，按液固比6:1加入始酸浓度120 g/L的硫酸溶液，将烧杯置于保持水温85℃的HH-S 6型数显恒温水浴锅中，用TP 6C-T 9型变频调速器以400 r/min转速搅拌120 min。对浸出矿浆用LD 5-10型离心机在3000 r/min条件下离心3 min，再用SHZ-CB型环式多用真空泵抽滤机抽滤；反复洗涤后对滤渣用101A型数显电热鼓风箱热风烘干后称重、制样，最后经过粉体化处理，即得到试验用铁酸锌颜料。

1.2 防腐涂料的制备与涂抹

称取一定质量的环氧树脂(E44)置于烧杯中，加入25%的稀释剂二甲苯搅拌均匀，然后分别加入颜基比(颜料与树脂的质量比:P/B)为0、3%、6%、9%、12%的铁酸锌颜料进行充分分散均匀，最后加入50%的650低分子聚酰胺固化剂搅拌均匀。将所制得的每种颜基比的防腐涂料均匀涂抹在5片马口铁上，待涂膜完全固化后，分别进行相关性能测试。

1.3 性能测试与表征

采用Rigaku D/max 2550型X射线粉末衍射仪对铁酸锌颜料进行XRD分析，采用JSM-7500F场发射扫描电镜进行SEM分析。硬度与附着力是涂料涂层的物理机械性能的重要指标，根据GB/T6739-2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》利用6B-6H不同硬度的铅笔对涂层硬度进行测试，铅笔的硬度从6B-1B、HB、1H-6H；其中6B表明漆膜的硬度最软，6H表明漆膜的硬度最硬。根据GB/T 9286-1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对涂层的附着力进行测试，级别为0~5级；其中0级表明漆膜的附着力最差，5级说明漆膜附着力最好。根据GB9274-88《色漆和清漆耐液体介质的测定》将马口铁约2/3处分别浸泡在质量分数为10% H₂SO₄溶液、10% NaOH溶液和10% NaCl溶液中进行测试，一段时间后，观察涂层表面有无出现起泡、起皮或脱落等变化。

2 结果与分析

2.1 铁酸锌颜料的XRD和SEM分析

所制得的铁酸锌颜料呈棕黄色，颜色鲜艳，光泽明亮。其XRD分析结果见表1和图1，图2是该颜料的SEM图。

表1 铁酸锌颜料的XRD分析结果

成分	铁酸锌	铅矾	赤铁矿
含量/%	96	3	1

从图1和表1可以看出，铁酸锌含量达96%，此外还有3%的铅矾和1%的赤铁矿，铁酸锌纯度较高。从图2可以看出，颜料产品粒径尺寸较均匀，其基本形状为球形或椭球形，直径在小于1 μm，其粉体性较好。

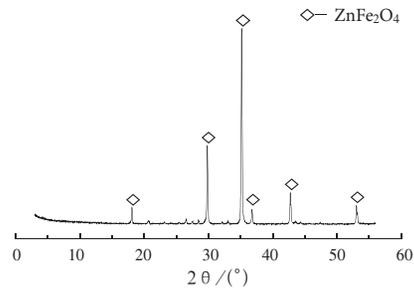


图1 颜料XRD图谱

Fig.1 The XRD pattens of zinc ferrite pigment

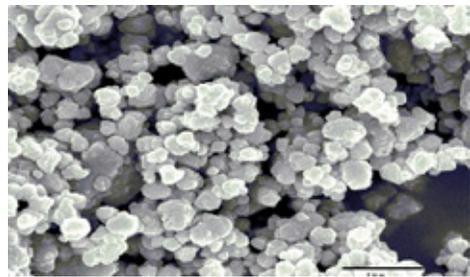


图2 颜料SEM照片

Fig.2 SEM photos of zinc ferrite pigment

2.2 涂层的物理性质

涂层的物理性质主要考察硬度与附着力，在不同颜基比下，测试涂层的硬度与附着力，结果见表2。

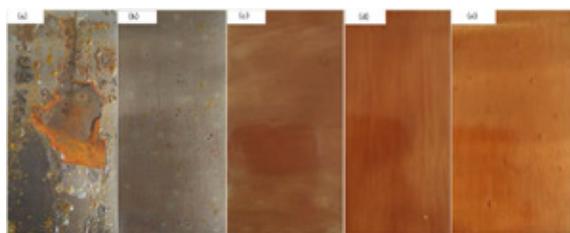
表2 涂层的硬度与附着力分析结果

颜基比/%	0	3	6	9	12
硬度	H	2H	2H	4H	4H
附着力	3.3	3.6	4.3	4.5	4.2

由表2可知,当涂料中未添加颜料即颜基比为0时,涂层的硬度为H;颜基比为3%~6%时,涂层的硬度为2H;颜基比为9%~12%时,涂层的硬度为4H。在添加该铁酸锌颜料后,涂层的硬度由H增加到4H,这说明添加该颜料可以增加涂层的硬度。当未使用该铁酸锌颜料时,涂层的附着力为3.3;颜基比由3%增加到9%时,涂层的附着力也由3.6增加到4.5;当颜基比为12%,涂层的附着力为4.2。显然,添加该铁酸锌颜料后,涂层的附着力有了明显的增加,且颜基比为9%时涂层的附着力最好。

2.3 涂层的耐腐蚀性

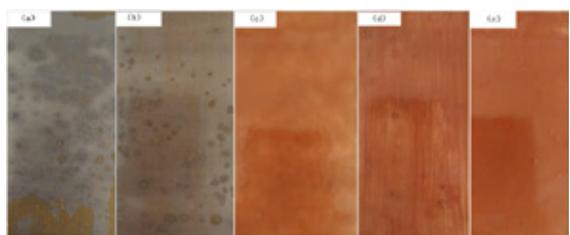
图3~5为不同颜基比下的涂料涂层分别在10% H₂SO₄溶液、10% NaOH溶液和10% NaCl溶液中浸泡10d后的结果。



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图3 样品耐酸性试验结果

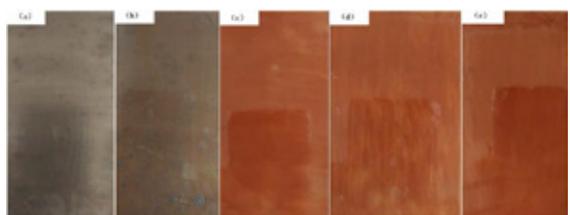
Fig. 3 The acid resistance test results of samples



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图4 样品耐碱性试验结果

Fig. 4 The alkali resistance test results of samples



(a) 颜基比 0, (b) 颜基比 3%, (c) 颜基比 6%, (d) 颜基比 9%, (e) 颜基比 12%

图5 样品耐盐水性试验结果

Fig. 5 The salt resistance test results of samples

由图3~图5可以看出,当涂料中未使用铁酸锌颜料时,酸碱溶液浸泡后的涂层出现了明显

的起泡、脱落的现象;盐溶液浸泡后的涂层也有大量的区域性腐蚀现象。颜基比为3%时,酸碱溶液浸泡后的涂层也出现了明显的区域腐蚀;盐溶液浸泡后的涂层也有少量的区域腐蚀,但其腐蚀的程度明显较低。此后,随着涂料中的颜基比由6%增加到12%,涂层经过三种溶液浸泡后,其表面无明显腐蚀、脱落现象,呈现出良好的表面光泽,表现出良好的防腐蚀能力。

2.4 防腐蚀原理

铁酸锌是一种尖晶石结构的化合物,其防腐原理主要是由两方面组成。一方面是屏蔽作用,细密的颗粒去填充漆膜结构,提高其致密性,降低腐蚀液体的渗透性。所以,当涂层中的颜料较少时,会有点蚀现象。另一方面是化学缓蚀作用,颜料与金属表面生成一种钝化膜,阻止渗透进涂层的腐蚀介质与金属反应,从而达到保护金属腐蚀的目的。

3 结论

采用锌冶金副产铁酸锌产品作为防腐颜料是可行的。使用该铁酸锌颜料能明显增加涂料涂层的硬度和附着力,其中,当颜基比由0增加到9%时,涂层的硬度由H增加到4H;涂层的附着力由3.6增加到4.5。同时,其涂层的耐酸性、耐碱性和耐盐水性也随着颜基比由0增加到9%而明显增强。该铁酸锌颜料防腐蚀原理可能是通过屏蔽作用和化学缓释作用,以增加涂层的防腐能力。

参考文献:

- [1] Diniz FB, Andrade GFD, Martins CR, et al. A comparative study of epoxy and polyurethane based coatings containing polyaniline-DBSA pigments for corrosion protection on mild steel[J]. Prog Org Coat, 2013, 912-916.
- [2] 方健君,马胜军.环境友好型防锈颜料的研究进展及发展展望[J].涂料技术与文摘,2011(11):18-23.
- [3] Thuy DN, Xuan HTT, Nicolay A, et al. Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors[J]. Prog Org Coat, 2016, 331-341.
- [4] 张超智,蒋威,李世娟,等.海洋防腐涂层的最新研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2016,28(3):269-275.
- [5] Luz VDL, Prades M, Beltra'n H, et al. Environmentally friendly yellow pigment based on Tb and M (M = Ca or Ba) co-doped Y₂O₃[J]. J. Eur. Ceram. Soc, 2013, 3359-3368.

[6] 许鸿雁, 李春虎, 梁美生, 等. 铁酸锌高温煤气脱硫剂的制备及助剂的影响 [J]. 太原理工大学学报, 2002, 357-360.
[7] Gupta N, Verma A, Kashyap SC, et al. Microstructural, dielectric and magnetic behavior of spin-deposited nanocrystalline nickel-zinc ferrite thin films for microwave applications[J]. J Magn Mater, 2007, 137-142.
[8] 徐明, 杨金林, 马少健, 等. 铁酸锌在特性材料方面的研究与展望 [J]. 材料导报, 2016: 79-83.
[9] KalendováA, Ryšánek P, NechvilováK. Investigation of the anticorrosion efficiency of ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, with different particle morphology and chemical composition in epoxy-ester

resin-based coatings[J]. Prog Org Coat, 2015, 147-163.
[10] Deraz NM, Abd-Elkader OH. Fabrication and Characterization of $ZnFe_2O_4/ZnO$ Based Anticorrosion Pigments[J]. Int J Electrochem Sci, 2015, 7103-7110.
[11] Liu L, Han A, Ye M, et al. The evaluation of thermal performance of cool coatings colored with high near-infrared reflective nano-brown inorganic pigments: Magnesium doped $ZnFe_2O_4$ compounds[J]. Sol Energy, 2015: 48-56.
[12] Suresh S, Rangarajan S, Bera S, et al. Electrochemical characterization of nano zinc ferrite coating on carbon steel by pulsed laser deposition[J]. Thin Solid Films, 2016, 250-258.

Study on Preparation of Anticorrosive Coating Used Zinc Ferrite Pigment as by-product in Zinc Metallurgy

Yang Jinlin, Liu Jiguang, Xiao Hanxin, Ma Shaojian

(1. Hebei Key Laboratory of Modern Metallurgical Technique, College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Department of Skill Authentication, Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Aimed at the problem of efficient utilization of zinc ferrite as by-product in industry, a kind of anticorrosive coating was prepared with the by-product zinc ferrite as pigment. The pigment was characterized by the method of XRD and SEM. The physical properties such as hardness and adhesion, and the acid resistance, alkali resistance and salt resistance of the coatings, were investigated in the different P/B ratios. The results showed that zinc ferrite as anticorrosive pigment was feasible. With the zinc ferrite pigment, the hardness and adhesion, and the acid resistance, alkali resistance and salt resistance of the coating could be obviously increased.

Keywords: Zinc metallurgy; Zinc ferrite; Pigment; Anticorrosive coating

////////////////////////////////////
(上接 134 页)

Molecular Simulation of Methane Adsorption in Kaolinite Slit

Zhang Yayi¹, Fang Xiaohong^{1,2}, Zeng Fangui^{1,3}

(1. Department of Earth Science & Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2. Key Laboratory of Interface Science & Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 3. Key Laboratory of Coal Science & Technology, Ministry of Education & Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China)

Abstract: In order to explore the adsorption mechanism of methane in clay minerals under shale reservoirs, the grand canonical Monte Carlo and molecular dynamics simulation method was used to calculate the adsorption of methane in kaolinite slit with 2, 5, 8 nm slit width under the shale reservoirs whose buried depth was 1, 2, 3, 4, 5 km by using Materials Studio simulation software. The results indicate that as the slit width increases, the absolute adsorption quantity of methane increases and isosteric adsorption heat decreases; As the buried depth increases, both absolute adsorption quantity and isosteric adsorption heat of methane increase at first, then decrease, and they reach the maximum value when the buried depth is 4 km. Isosteric adsorption heat of methane is between 7 ~ 12 kJ/mol, which is less than 42 kJ/mol indicating that the adsorption is physical adsorption. Along the direction perpendicular to kaolinite wall, the adsorbed methane is layered. The layer that is adjacent to kaolinite wall is the main adsorption layer, the next is the secondary adsorption layer and then is the free layer. The order of self-diffusion coefficient of three adsorption layers is: main adsorption layer < secondary adsorption layer < free layer.

Keywords: Methane; Kaolinite Slit; Adsorption; Slit width; Buried depth

某铜冶炼企业冶炼炉渣配矿浮选试验研究

吕旭龙¹, 衷水平², 印万忠¹, 迟晓鹏¹, 朱茂兰³

(1. 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350108; 2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200; 3. 龙岩学院, 福建 龙岩 364000)

摘要: 采用某铜冶炼企业的选矿现场浮选工艺流程, 开展对铜冶炼产生的闪速炉渣和转炉渣性质研究, 并对不同配比条件下混合炉渣进行浮选试验, 研究两种炉渣不同配比对铜浮选回收率的影响。结果表明: 闪速炉渣铜品位为 1.51%, 转炉渣中铜品位为 5.92%。闪速炉渣中铜主要存在形式为硫化铜, 占总铜量的 82.12%, 金属铜和氧化铜以及其他含量相对较少; 转炉渣中铜主要存在形式为硫化铜和金属铜, 硫化铜含量占总铜量的 54.73%, 金属铜含量占总铜量的 34.80%, 氧化铜以及其他铜含量相对较少。闪速炉渣与转炉渣的配比为 1:4 时获得较好的浮选指标, 混合炉渣浮选铜回收率为 94.78%, 尾矿品位为 0.34%。

关键词: 炉渣; 配比; 浮选; 回收率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.025

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2019)01-0114-05

铜生产以火法冶炼为主, 该铜冶炼炉渣是一种“人造矿石”^[1]。目前原生矿 95% 都是用火法进行提铜。火法炼铜工艺大致为铜精矿→熔炼→铜毓→吹炼→粗铜→火法精炼→阳极铜→电解精炼→阴极铜。在熔炼、吹炼以及精炼中都会产生炉渣^[2]。根据工艺的不同, 将炉渣划分为转炉渣、电炉渣、反射炉渣、闪速炉渣等等^[3]。目前, 铜渣处理方法主要有浮选、火法贫化、湿法浸出三大类^[4]。汪永红^[5]对不同冷却方式的熔炼渣进行了浮选对比试验, 得出自然冷却效果最差, 铸渣机冷却稍好, 渣包不保温冷却较好, 渣包保温冷却选别效果最好。杨银辉^[6]等论述了渣包缓冷中渣包与渣包车的配套问题, 以及进口渣包的优势。陈名洁^[7]对炉渣的破碎进行了分析“粗碎+半自磨+一段球磨”和“三段(两段)破碎+两段闭路磨矿”工艺均能满足炉渣选矿破碎和磨矿的要求。

1 试样矿样

1.1 炉渣的采集

某铜冶炼厂产生闪速炉渣和转炉渣两种类型炉渣, 并都采用渣包缓冷, 闪速炉渣控制渣包自然缓冷时间为 10 h, 外加水冷时间 50 h; 转炉渣控制渣包自然缓冷时间为 28 h, 外加水冷时间 50 h。

1.2 矿样的制备

闪速炉渣和转炉渣通过粗碎、细碎以及双辊破碎, 筛分后得到 2 mm 以下的试验矿样, 将得到的试验样装袋密封。制备炉渣试样的流程见图 1。

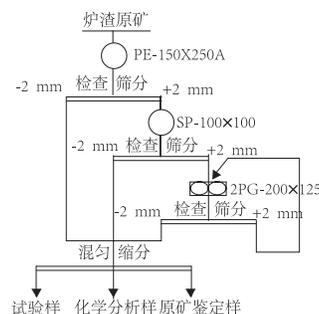


图 1 炉渣矿样制备流程

Fig. 1 Preparation process of slag samples

收稿日期: 2017-09-13; 改回日期: 2018-03-11

基金项目: 福建省高校产学合作项目(2017H6010); 福建省自然科学基金项目“铜冶炼渣相定向重构与铜、铁还原控制强化机理研究”(2016J01252); 国家自然科学基金项目“铜渣还原活化回收铁及制备高性能凝胶材料基础研究”(51704153); 福建教育厅项目(JA14042)

作者简介: 吕旭龙(1992-)男, 硕士研究生, 主要从事有色金属选矿研究。

2 原矿性质

铜炉渣中金属矿物较复杂, 吴健辉^[8]研究表明铜渣中以磁铁矿、含铁铜硫化物、斑铜矿以及辉铜矿为主, 其次为金属铜、黄铜矿、闪锌矿、磁黄铁矿、方铅矿、金属银等。

表1 闪速炉渣化学多元素分析结果 /%

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of flash furnace slag

名称	Cu	Au*	Ag*	Pb	Zn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
闪速炉渣	1.51	0.25	28.22	0.38	2.73	38.10	27.90	2.94	1.41	0.55
转炉渣	5.92	0.23	30.28	0.31	2.33	37.80	29.77	2.15	0.91	0.33

* 单位为 g/t。

表2 铜物相分析结果

Table 2 Analysis results of copper phase

物相名称	硫化铜	金属铜	氧化铜	其他	总铜
闪速炉渣 含量	1.24	0.10	0.04	0.13	1.51
闪速炉渣 占有率/%	82.12	6.62	2.65	8.61	100.00
转炉渣 含量	1.24	0.10	0.04	0.13	1.51
转炉渣 占有率/%	82.12	6.62	2.65	8.61	100.00

闪速炉渣试样铜矿主要由硫化铜矿为主, 占总铜的 82.12%, 其中金属铜占总铜 6.62%, 氧化铜含量较少, 为 2.65%。转炉渣试样铜矿主要由硫化铜矿和金属铜为主, 二者占总铜的 89.53%, 其中氧化铜占总铜 3.38%, 其他铜含量较少, 为 7.09%。

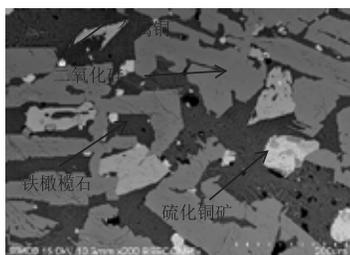


图2 闪速炉渣

Fig. 2 Flash furnace slag

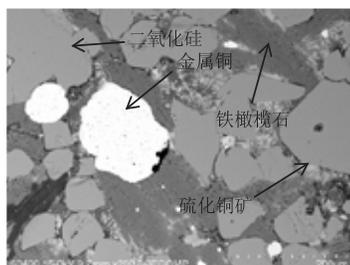


图3 转炉渣

Fig. 3 Converter slag

2.1 铜渣试样性质分析

闪速炉渣和转炉渣试样的多元素分析, 结果见表 1, 铜物相分析结果分别见表 2, SEM 显微照片见图 2、3。

从图 2 和图 3 中可以看出, 闪速炉渣和转炉渣主要组成为铁橄榄石、二氧化硅、硫化铜矿以及铜金属, 其中两种炉渣含硫铜矿均较细, 闪速炉渣中铜金属较少且细, 转炉渣中铜金属多且粒度较大。

2.3 炉渣试样筛析试验

表 3 为闪速炉渣和转炉渣原矿 (-2 mm) 筛选试验结果和铜金属分布情况结果。

表4 闪速炉渣和转炉渣筛析试验结果

Table 4 Screening test results of flash furnace slag and rotary slag

名称	粒级 /mm	产率 /%	铜品位 /%	分布率 /%
闪速炉渣	+0.3	60.18	3.96	55.04
	-0.3+0.15	13.80	3.77	12.03
	-0.15+0.1	3.21	3.77	2.80
	-0.1+0.074	5.49	4.08	5.18
	-0.074+0.045	4.89	4.94	5.59
	-0.045+0.03	1.60	5.47	2.02
	-0.03	10.83	6.92	17.33
	合计	100.00	4.32	100
	+0.3	54.24	5.68	51.95
	-0.3+0.15	14.32	5.36	12.94
转炉渣	-0.15+0.1	4.61	5.46	4.24
	-0.1+0.074	7.08	5.64	6.73
	-0.074+0.045	5.93	5.98	5.98
	-0.045+0.03	2.17	7.01	2.57
	-0.03	11.65	7.93	15.58
	合计	100.00	5.93	100.00

从表 3 可以看出, 闪速炉渣和转炉渣中铜金属分布主要集中在 +0.3 mm 粒级部分, 在 -0.3+0.15 mm 粒级及 -0.03 mm 粒级分布也较多。在 +0.3 mm 粗粒级产品和 -0.03 mm 细粒级产品中, 闪速炉渣中

铜金属分布高于转炉渣。在其他的粒级中，转炉渣的金属分布均高于闪速炉渣。在 $-0.15+0.1\text{ mm}$ 和 $-0.045+0.03\text{ mm}$ 粒级中，铜金属相对于其他粒级分布最少。在 -0.03 mm 粒级中，闪速炉渣铜金属分布率为 17.33%，转炉渣的铜金属分布率为 15.58%。

2.4 不同配比炉渣可磨度分析

按照闪速炉渣和转炉渣质量比 4:1、3:2、2:3、1:4 进行配矿，取闪速炉渣和转炉渣共重 500 g 进行磨矿试验。磨矿浓度选择为 66.67%，不同配矿条件下的磨矿细度曲线见图 4。

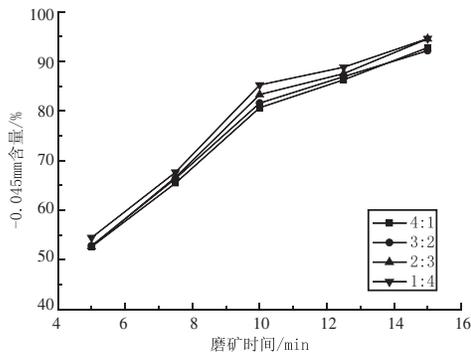


图 4 不同配矿比例炉渣可磨度曲线

Fig. 4 Grindability curve of slag with different proportioning ratio

从图 4 可以看出，随着配矿比例的不同，炉渣的可磨度存在一定差异。转炉渣的含量越多，炉渣越好磨。由此可见转炉渣较闪速炉渣更好磨，其原因有待进一步探究。

3 浮选试验

通过对闪速炉渣和转炉渣的分析，结合紫金铜业现场浮选工艺，对不同配比的闪速炉渣和转炉渣混合试验进行了浮选试验。目的是研究在相同的浮选工艺下，找出最佳浮选配矿比例。

3.1 一段粗选试验

混合炉渣质量为 500 g，磨矿浓度为 66.67%，磨矿细度为 -0.045 mm 70%，浮选浓度为 30%，氧化钙用量为 100 g/t，捕收剂 Z-200 用量为 45 g/t，起泡剂 2# 油用量为 25 g/t，粗选试验流程见图 5，结果见图 6。

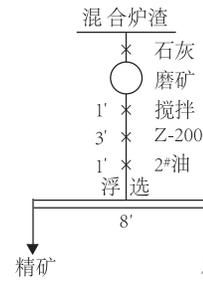


图 5 一段粗选试验流程

Fig. 5 Test process of one-stage roughing flotation

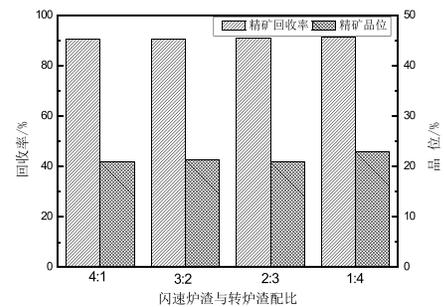


图 6 不同配比混合炉渣粗选试验结果

Fig. 6 Test results of coarse slag mixing with different proportion

从图 6 可以看出，当闪速炉渣与转炉渣配分别为 4:1、3:2、2:3、1:4 时，混合炉渣浮选精矿品位分别为 20.32%、21.34%、20.91%、22.93%，铜金属的回收率分别为 90.50%、90.64%、90.90%、91.37%，精矿品位维持在 20%~23% 之间，铜的回收率呈现一个递减的规律，但增长幅度较小。

3.2 开路试验

按照图 7 的开路试验流程，分别取四种不同配比的混合炉试样 500 g，在 1.5 L 的单一型单槽浮选机中进行浮选开路试验，得到精矿、中矿、尾矿称重并化验。结果见表 4。

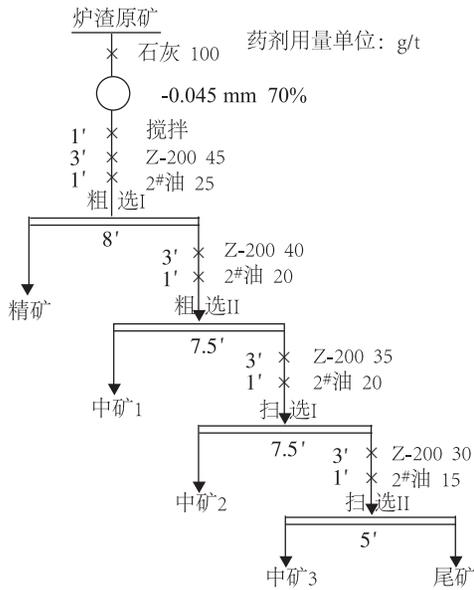


图 7 开路浮选试验流程

Fig. 7 Test process of open-circuit flotation

表 4 开路试验结果 /%

Table 4 Open-circuit test results

闪速炉渣： 转炉渣	产品名称	产率 /%	铜品位 /%	铜回收率 /%
4 : 1	精矿	11.53	21.07	90.31
	中矿 1	4.72	1.19	2.09
	中矿 2	3.21	0.84	1.00
	中矿 3	2.26	0.58	0.49
	尾矿	78.28	0.21	6.11
3 : 2	原矿	100.00	2.69	100.00
	精矿	14.08	20.47	90.77
	中矿 1	4.16	1.58	2.07
	中矿 2	3.58	0.89	1.00
	中矿 3	2.65	0.53	0.44
2 : 3	尾矿	75.53	0.24	5.71
	原矿	100.00	3.18	100.00
	精矿	17.43	21.01	90.82
	中矿 1	5.51	2.02	2.76
	中矿 2	4.35	1.02	1.10
1 : 4	中矿 3	2.04	0.81	0.41
	尾矿	70.67	0.28	4.91
	原矿	100.00	4.03	100.00
	精矿	20.81	22.55	91.05
	中矿 1	4.33	3.32	2.79
	中矿 2	3.92	2.11	1.60
	中矿 3	2.44	1.21	0.57
	尾矿	68.50	0.30	3.99
	原矿	100.00	5.15	100.00

由表 4 可以看出，在开路浮选试验中，闪速炉渣与转炉渣配比分别为 4:1、3:2、2:3、1:4 时，所对应铜浮选回收率分别为 90.31%、90.77%、90.82%、91.05%；对应尾矿铜品位分别为 0.21%、0.24%、0.28%、0.30%。由此可得，随着转炉渣配比的增加，铜浮选回收率也增加，对应的尾矿品位也增加，但二者增长幅度较小。

3.3 闭路试验

参照图 8 的闭路试验流程，对不同配比的混合炉渣试样进行浮选闭路试验，试验结果如见表 5。

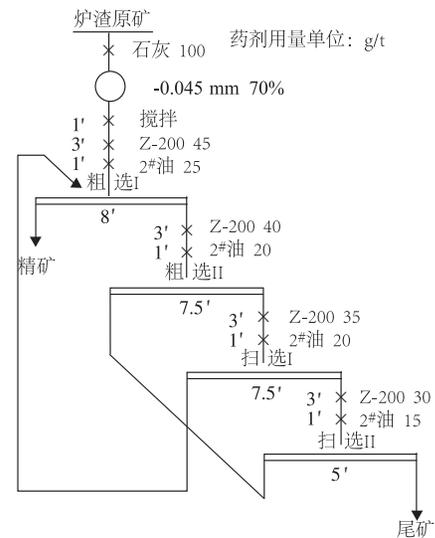


图 8 闭路浮选试验流程

Fig. 8 Flow chart of closed-circuit flotation test

表 5 闭路试验结果 /%

Table 5 Closed-circuit test results

闪速炉渣： 转炉渣	产品名称	产率 /%	铜品位 /%	铜回收率 /%
4 : 1	精矿	13.31	18.07	92.34
	尾矿	86.69	0.23	7.66
	合计	100.00	2.60	100.00
3 : 4	精矿	16.38	18.51	93.55
	尾矿	83.62	0.25	6.45
	合计	100.00	3.24	100.00
2 : 3	精矿	20.05	19.05	94.28
	尾矿	79.95	0.29	5.72
	合计	100.00	4.05	100.00
1 : 4	精矿	23.15	20.51	94.78
	尾矿	76.85	0.34	5.22
	合计	100.00	5.01	100.00

由表5可知,在相同浮选流程和药剂制度下,闪速炉渣和转炉渣在配比为4:1、3:2、2:3、1:4时,所对应铜浮选回收率分别为92.34%、93.55%、94.28%、94.78%;对应尾矿铜品位分别为0.23%、0.25%、0.29%、0.34%。闪速炉渣与转炉渣配比1:4时,此时的铜回收率最高。

4 结 论

(1) 某铜冶炼炉渣两种渣中,闪速炉渣铜品位为1.51%,转炉渣中铜品位为5.92%,转炉渣的含铜量高于闪速炉渣。闪速炉渣中铜主要存在形式为硫化铜,其含量占总铜量的82.12%,金属铜和氧化铜以及其他含量相对较少,它们之和仅为17.88%;转炉渣中铜主要存在形式为硫化铜和金属铜,二者之和的含量占总铜量的89.53%,氧化铜以及其他铜含量相对较少。闪速炉渣和转炉渣含硫铜矿均较细,闪速炉渣中铜金属较少且细,转炉渣中铜金属多且粒度较大。

(2) 在-0.03 mm粒级中,闪速炉渣铜金属分布率为17.33%,转炉渣的铜金属分布率为15.58%。闪速炉渣与转炉渣的配矿比例不同,炉渣的可磨度存在一定差异。转炉渣的含量越高,炉

渣越好磨。

(3) 闪速炉渣与转炉渣配比不同,混合炉渣浮选指标不同,转炉渣在配矿中占有比例越大,金属铜的回收率越高。在闭路试验中闪速炉渣与转炉渣配比为1:4时,铜精矿的回收率为94.78%,好于其他三个配矿比的回收率。

参考文献:

- [1] 郑锡联,林鸿汉.某铜冶炼渣选铜尾矿的综合利用研究[J].矿业研究与开发,2015(6):27-29.
- [2] 陈淑萍,伍赠玲,蓝碧波,等.火法炼铜技术综述[J].铜业工程,2010(4):44-49.
- [3] 李博,王华,胡建杭,等.从铜渣中回收有价金属技术的研究进展[J].矿冶,2009,18(1):44-48.
- [4] 王鹏,高利坤,董方,等.铜冶炼渣浮选回收铜的研究现状[J].矿产综合利用,2017(1):16-20.
- [5] 汪永红.铜炉造冷却工艺的研究与应用[J].有色冶金节能,2016,6(1):14-16.
- [6] 杨银辉,冯国刚.国内大型渣选矿缓冷场设备配置及选型探讨[J].有色设备,2012(3):9-13.
- [7] 陈名洁.国内铜炉渣选矿现状及工艺流程设计探讨[J].有色冶金节能,2013,29(2):46-49.
- [8] 吴健辉.某铜冶炼高品位混合铜渣选矿工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2015(1):67-71.

Experimental Study on Flotation of Different Proportion Smelter Slag in a Copper Smelting Enterprise

Lv Xulong¹, Zhong Shuiping², Yin Wanzhong¹, Chi Xiaopeng¹, Zhu Maolan³

(1.College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian,China; 2.Zijin Mining Group Co.,Ltd., Shanghang, Fujian, China; 3.Longyan University, Longyan, Fujian,China)

Abstract: The characteristics of flash furnace slag and converter slag produced by copper smelting were studied using the flotation process in the field of a copper smelting enterprise, and the flotation test of mixed furnace slag was carried out under different mixing ratio. The results show that the copper grade of the slag of the flash furnace is 1.51% and that of the converter slag is 5.92%. The main form of copper in flash furnace slag is copper sulfide, accounting for 82.12% of total copper content. The main forms of copper in converter slag are copper sulphide and copper metal. The main forms of copper in converter slag are copper sulphide and copper metal. The copper sulphide content accounts for 54.73%, and the metal copper content accounts for 34.80% of the total copper content. The copper oxide content and other copper content are relatively small. Good flotation indexes were obtained when the ratio of the flash slag to the converter slag was 1:4, the recovery of copper flotation from the mixed slag was 94.78%, and the tailing grade was 0.34%.

Keywords: Slag; Mixture ratio; Flotation; Rate of recovery

滇西某尾矿回收硫铁矿物的试验研究

冉银华, 张志明, 李强

(云南科力新材料股份有限公司, 云南 昆明 650031)

摘要: 试验针对以磁黄铁矿为主的硫铁尾矿进行了选矿研究, 根据试验结果推荐合理的工艺流程为浮-磁-再磨-浮选联合流程。通过该流程可以获得两个不同级别的硫精矿(含硫38.21%与29.35%), 硫总回收率为93.74%; 铁精矿含铁63.88%, 含硫1.66%, 铁回收率为23.29%。硫含量超标的铁精矿可以降价出售, 作为低硫铁矿的配矿使用, 也可以作为加重剂单独使用。

关键词: 硫铁尾矿; 浮-磁-再磨-浮选联合流程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.026

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0119-04

铁矿石是钢铁生产最主要的原料。近年来, 随着我国钢铁产量的大幅度增长, 铁矿石需求量迅猛增加, 充分有效地开发利用铁矿石资源, 是我国钢铁工业持续发展的重要保障^[1]。

目前我国许多矿山排放的铁尾矿品位已经高于某些已经在开采利用的超贫铁矿石品位。另外铁尾矿堆存量的逐年增加需要大量建设与运营的尾矿库, 不仅需要大量的人力、物力和财力, 尾矿库本身也是一个巨大的环境污染源, 不但占用大量的土地资源、而且形成巨大的安全隐患, 严重威胁人民群众的生命财产安全。铁尾矿的综合回收利用, 不仅可以增加我国企业的经济效益, 还能减少尾矿的排放量, 进而减少对土地资源的占用和对环境的危害, 延长铁尾矿库的服务年限, 降低安全隐患, 因此尾矿的综合利用是一项很有意义的工作^[2]。

1 原矿性质

该尾矿细度-0.074 mm 42.80%, 根据对矿物进行的XRD分析, 矿物含铁、硫矿物以磁黄铁矿(23.45%)为主, 约占硫化铁矿的87.47%, 其次是黄铁矿(3.36%)、磁铁矿(2.73%), 脉石矿物以钙铁榴石(43.02%)、石英(7.19%)、钙长石(6.42%)为主。磁黄铁矿在矿样中呈他形粒状, 常与黄铜矿、黄铁矿、磁铁矿、毒砂等共生。磁黄

铁矿的粒度变化较大, 一般在0.003~1 mm之间, 多产于硅质岩石与钙泥质岩石中, 在地表很容易氧化成褐铁矿。磁黄铁矿呈花斑状, 有的分布面积可达数平方厘米。黄铁矿为等轴晶系立方体结晶, 呈自形、半自形、他形, 但晶形不完整, 晶面有纵裂纹。大多数细小颗粒晶形完整, 晶面平滑。周围常见有闪锌矿、方铅矿、石英、黄铜矿一起共生。原矿多元素分析与铁物相分析结果见表1、2。

2 选矿试验

表1 原矿多元素分析结果/%

Table 1 Results of multi-element analysis of the primary ore

Fe	S	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Sn	Cu	Mn	Zn	Pb
33.85	13.69	<0.5	24.47	15.42	2.60	<0.05	0.13	0.20	0.081	0.059

表2 原矿铁物相分析结果

Table 2 Analysis results of iron phase

名称	磁性铁	碳酸盐铁	硅酸盐铁	硫化物铁	赤褐铁及其他铁	总铁
含量/%	1.96	1.52	1.26	26.81	2.37	33.92
分布率/%	5.78	4.48	3.71	79.04	6.99	100.00

2.1 选矿探索试验

2.1.1 磁场强度试验

由于该矿石以强磁性的磁黄铁矿为主, 因此试验采用XCRS(Φ400 mm×240 mm)湿式顺流型弱磁选机进行选别^[3-4]。磁选试验流程见图1, 结果见图2、3。

收稿日期: 2017-09-15; 改回日期: 2017-11-25

作者简介: 冉银华(1972-), 选矿高级工程师, 主要从事选矿工艺与设备研究。

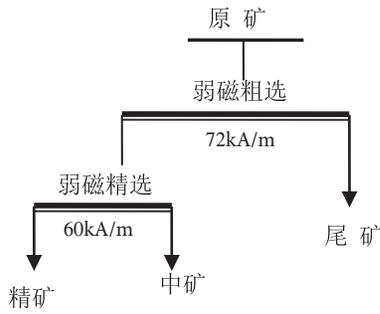


图1 磁选试验流程及条件

Fig.1 Exploration test procedure and condition of magnetic separation

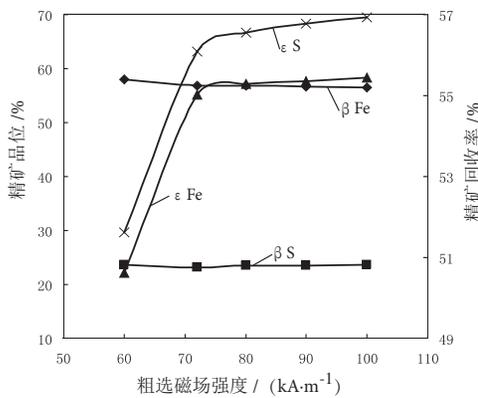


图2 粗选磁场强度与精矿品位、回收率关系曲线

Fig. 2 The relationship curve between magnetic field strength and grade and recovery of concentrate

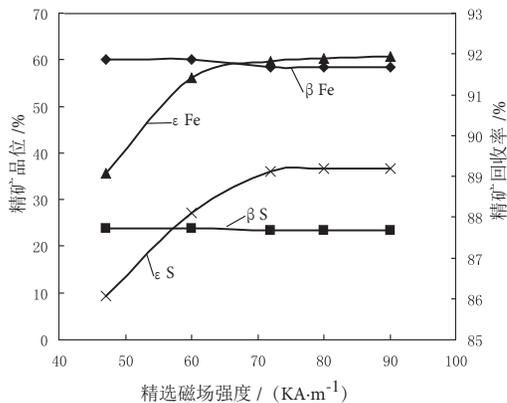


图3 精选磁场强度与精矿品位、回收率关系曲线

Fig. 3 The relationship curve between magnetic field strength and grade and recovery of concentrate in cleaning separation

图2、3结果表明，粗选磁场强度的变化对铁精矿品位的影响不大，回收率随着磁场强度的增大呈上升趋势，但当磁场强度大于72 kA/m时，铁精矿中硫、铁回收率变化不明显，因此粗选磁场强度选择72 kA/m。

精选磁场强度在一定范围内变化对铁精矿的铁品位及含硫量影响不大，当磁场强度达到60 kA/m后，铁回收率有所提高，但影响不大。综合考虑

各项指标，精选磁场强度选择60 KA/m。

2.1.2 浮选药剂试验

用硫酸作为硫的活化剂，丁黄药为捕收剂，730 A做起泡剂^[4-5]，试验流程见图4药剂用量试验，结果见图5、6。

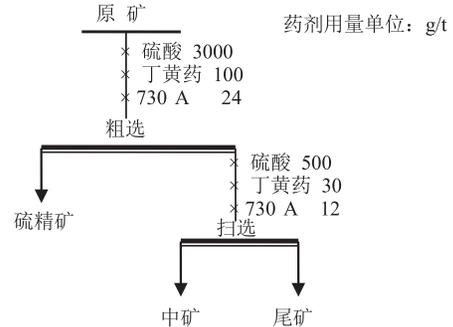


图4 浮选药剂试验流程及条件

Fig. 4 Test process and condition of flotation reagents

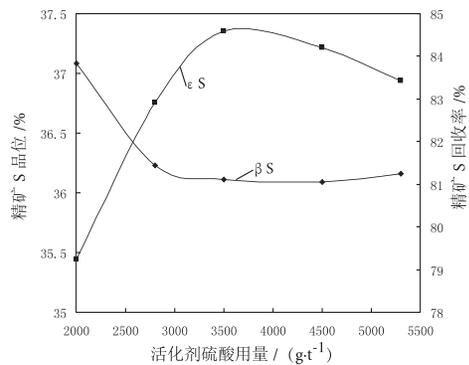


图5 硫酸用量与精矿品位、回收率关系曲线

Fig. 5 The relationship curve between sulfuric acid dosage and grade and recovery rate of concentrate

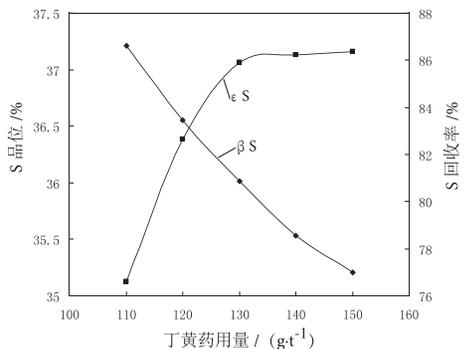


图6 丁黄药用量与精矿品位、回收率关系曲线

Fig. 6 The relationship curve between butyl xanthate dosage and grade and recovery rate of concentrate

图5试验结果表明，当硫酸用量在一定范围内变化时对硫精矿的品位影响不是很大，但当硫酸用量为3500 g/t时硫精矿的回收率最高。因此试验选择硫酸用量为3500 g/t（粗选3000 + 扫选

500)。图 6 试验结果表明，硫精矿的品位随丁黄药用量增加呈下降趋势，回收率呈上升趋势，当丁黄药用量大于 130 g/t 时，回收率变化不大。综合考虑各项指标，选择丁黄药用量为 130 g/t（粗选 100+扫选为 30）。

3.2 流程试验

根据试验要求和原矿性质，分别对原矿进行了不磨矿与磨矿的磁-浮、浮-磁和磁-重流程试验，磁选经一粗一精，浮选经二粗一扫选别，试验结果见表 3。

表 3 流程试验结果
Table 3 Process test results

原矿条件	流程条件	铁精矿 /%			硫精矿 /%		
		Fe 品位	S 品位	回收率	Fe 品位	S 品位	回收率
原矿不磨	磁-浮	59.88	23.85	48.73	36.52	38.68	
	浮-磁	63.39	7.29	18.53	34.58	88.16	
	磁-重	60.05	23.86	49.53	38.36	16.06	
磨矿 (-200 目 90%)	磁-浮	61.29	23.35	49.39	39.66	41.16	
	浮-磁	68.99	1.31	14.76	33.27	95.26	
	磁-重	61.29	23.35	49.39	34.34	17.04	

表 3 结果表明：无论原矿磨矿还是不磨矿，先磁选有利于提高铁的回收率，但铁精矿含硫量高；而先浮选有利于提高硫的回收率，降低铁精矿的含硫量，这主要是由于该矿石铁硫矿物以强磁性的磁黄铁矿 (23.45%) 为主，约占硫化铁矿的 87.47%，若先磁选使其进入铁精矿，使铁精矿含硫高。若先浮选则进入硫精矿中，从而降低了铁精矿的含硫量。但铁精矿含硫量均超标，要通过物理方法获得含硫量合格的铁精矿比较困难，综合考虑各项技术经济指标，因此推荐采用浮-磁选别流程。

2.3 铁精矿再磨脱硫试验

为了降低铁精矿中硫的含量，同时考虑磨矿成本，试验对铁精矿进行了再磨浮选脱硫试验，试验流程见图 7，结果见表 4。

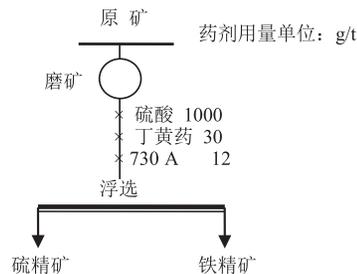


图 7 再磨浮选脱硫试验流程

Fig. 7 Process of regrinding flotation desulfurization

表 4 铁精矿再磨脱硫试验结果

Table 4 Results of the desulfurization test of iron concentrate

再磨细度	名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
			Fe	S	Fe	S
40.15	铁精矿	40.15	58.09	7.93	39.07	13.48
	硫精矿	59.85	60.78	34.15	60.93	86.52
	给矿	100.00	59.70	23.62	100.00	100.00
78.27	铁精矿	78.27	63.88	1.66	78.88	17.83
	硫精矿	21.73	61.61	27.54	21.12	82.17
	给矿	100	63.39	7.29	100	100

表 4 结果表明：由于该矿石以强磁性的磁黄铁矿为主，磁黄铁矿含硫量在 40% 左右，部分磁黄铁矿通过磁选作业在铁精矿中富集，从而导致精矿硫含量超标。虽然再磨浮选能够降低铁精矿中硫的含量，但脱硫率有限，也难以使铁精矿中的硫含量达到产品质量要求。

2.4 推荐选别流程

选矿试验结果表明，无论磨矿还是不磨矿，先磁选都有利于提高铁的回收率，但铁精矿含硫量高；而先浮选有利于提高硫的回收率，降低铁精矿的含硫量。无论何种方法与流程都难以使铁精矿中的硫含量达到铁产品的质量要求。综合考虑各项成本与技术指标，推荐采用不磨矿的浮-磁-再磨-浮选联合流程，在不磨矿的条件下浮选出合格的硫精矿，浮选尾矿通过磁选获得数量较少的铁粗精矿，铁粗精矿再磨 (-0.045 mm 80%) 后浮选脱硫，再次降低铁精矿中的硫含量。试验流程见图 8，结果见表 5。

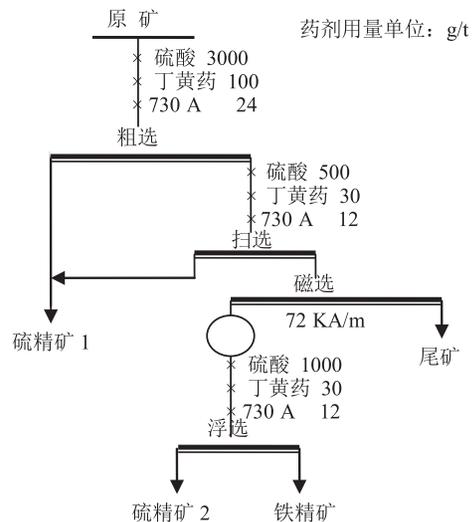


图 8 推荐流程及条件 (浮-磁-再磨-浮)

Fig. 8 Recommended procedures and conditions (flotation-magnetic separation-regrinding - flotation)

表5 推荐流程试验结果
Table 5 Recommended process test results

名称	产率 /%	品位 /%		回收率 /%	
		Fe	S	Fe	S
硫精矿 1	30.20	48.54	38.21	43.14	86.18
硫精矿 2	3.44	61.61	29.35	6.24	7.56
铁精矿	12.39	63.88	1.66	23.29	1.54
尾矿	53.97	17.21	1.17	27.33	4.72
给矿	100.00	33.98	13.39	100.00	100.00

根据选矿试验结果,采用浮-磁-再磨-浮选联合流程,在不磨矿的条件下可以浮选出合格的硫精矿 1(硫品位为 38.21%,硫回收率为 86.18%),浮选尾矿通过磁选获得数量较少的铁粗精矿,粗精矿再磨(-0.045 mm 80%)后浮选脱硫,得到铁品位为 63.88%(含硫 1.66%),回收率为 23.29%的铁精矿和品位为 29.35%,回收率为 7.56%的硫精矿 2,硫总回收率为 93.74%。

3 结 语

(1) 试料中含铁矿物多以硫化铁形态存在,占全铁的 79.04%,其中磁黄铁矿占硫化铁的 87.47%,黄铁矿占硫化铁的 12.53%。因此要通过物理方法获得硫含量合格的铁精矿比较困难,综合考虑各项技术经济指标,本试料应立足于加工合格硫精矿,附带加工含硫 1%~2%的铁精矿。

(2) 从技术经济角度选择,推荐采用不预

先磨矿的浮-磁-再磨-浮选联合流程比较合理,在不磨矿的条件下浮选出合格的硫精矿 1(硫品位 38.21%,硫回收率 86.18%),浮选尾矿通过磁选获得数量较少的铁粗精矿,铁粗精矿再磨(-0.045 mm 80%)后浮选脱硫,得到铁品位为 63.88%(含硫 1.66%)的铁精矿和品位为 29.35%的硫精矿 2,硫总回收率为 93.74%。

(3) 由于该矿石以强磁性的磁黄铁矿为主,磁黄铁矿含硫量在 40%左右,部分磁黄铁矿在铁精矿中富集从而导致精矿硫含量超标;该产品可以降价出售,与含硫量低的铁矿混合使用,也可以作为加重剂等单独使用,从而达到矿产资源综合利用的目的。

参考文献:

- [1] 张泾生.我国铁矿资源开发利用现状及发展趋势[J].中国冶金,2007(1): 1-6.
- [2] 邓文等.我国铁尾矿综合利用现状和存在的问题[J].现代矿业,2012(9): 1-3.
- [3] 王常任.磁电选矿[M].北京:冶金工业出版社,1985.
- [4] 选矿设计手册编委会.选矿设计手册[M].北京:冶金工业出版社,1987.
- [5] 许时.矿石可选性研究[M].北京:冶金工业出版社,1987.

Experimental Study on the Recovery of Pyrite from Tailings in Western Yunnan

Ran Yinhua, Zhang Zhiming, Li Qiang

(College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Beneficiation research was carried on the pyrite ore mainly including pyrrhotite. The reasonable combined technological process of flotation-magnetic separation-regrinding-flotation is recommended. Through this process two different grades of sulfur concentrate (38.21% and 29.35%) can be obtained. The total recovery rate of sulfur is 93.74%. Iron concentrate contains 63.88% of iron and 1.66% of sulfur, and the recovery rate is 23.29%. Iron concentrate with excessive sulfur content can be sold at a lower price and used as a pyrite blending or as an additive alone.

Keywords: Western yunnan pyrite tailings; Floating-magnetic separation- regrinding-flotation combined process



某铅锌矿选矿生产指标考察与分析研究

唐谦¹, 黄建平², 鱼高学¹, 戴子林², 杨建军¹, 李桂英², 朱东坡¹

(1. 陕西银矿, 陕西 商洛 711400; 2. 广东省稀有金属研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 为了提高选矿厂的浮选效率, 获得较好的铅锌浮选指标, 对选矿工艺流程进行考察, 分别研究了矿浆 pH、回水、原矿品位对铅锌浮选指标的影响。结果表明, 矿浆 pH 值对铅浮选指标影响较小, 矿浆 pH 过高抑制锌的浮选, 铅锌粗选矿浆 pH 值为 11 左右时, 铅锌浮选品位与回收率均最高; 原矿铅锌品位增大铅锌精矿品位与回收率均显著增大, 尾矿铅锌品位基本不变; 在磨矿全采用回水时造成铅浮选泡沫发粘, 分选效果差, 铅浮选回收率下降, 铅锌浮选中矿量大, 使得浮选操作难控制; 经分析铅锌浮选尾矿中多为连生体, 需细磨铅锌才充分单体解离。

关键词: 铅锌矿; 流程考察; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.027

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 0123-04

我国铅锌矿产资源分布广泛, 储量丰富, 总体特征是富矿少、低品位矿多, 大型矿少, 中小型矿多, 伴生元素多, 矿石性质复杂^[1-2]。在铅锌分离过程中, 闪锌矿常受矿石中共生铜矿物中铜离子的活化使得铅锌难以分离, 部分闪锌矿随铅浮选作业进入铅精矿影响铅精矿品质降低锌精矿回收率^[3-4]。大量实践表明, 浮选工艺的优化与药剂制度改进相结合, 是实现铅锌矿物有效分离、获得优异浮选指标、提高矿山经济效益的保障^[5-8]。

该矿石共生关系复杂, 磁黄铁矿含量高, 原矿性质变化较大, 现场清水缺乏, 铅浮选作业使用大量回水, 对铅浮选指标影响较大; 工艺矿物学研究表明, 铁闪锌矿与磁黄铁矿致密共生, 嵌布粒度极细, 石灰用量对锌浮选指标影响显著。该铅锌选厂经几个月调试指标波动较大, 与往年相比, 铅锌浮选回收率明显下降, 在公司领导和技术人员的指导下, 通过调整药剂制度、强化铅锌的浮选回收, 考察了矿浆 pH 值、回水、原矿品位对铅锌浮选指标的影响, 为该选厂改进与调试提供技术依据, 为同类铅锌矿的开发利用提供理论指导。

1 铅浮选流程考察及结果

1.1 矿浆 pH 值对铅浮选指标的影响

选厂采用乙硫氮为铅浮选捕收剂, 用石灰调节矿浆 pH 值, 考察了矿浆 pH 值对铅浮选指标的影响, 试验结果见表 1。

表 1 矿浆 pH 值对铅浮选品位与回收率的影响
Table 1 Effect of slurry pH value on grade and recovery of lead flotation

pH 值	铅精矿品位 /%	铅尾矿品位 /%	铅回收率 /%
10.29	47.15	0.39	62.35
11.38	47.32	0.37	63.18
11.67	47.89	0.40	62.84

试验结果表明, 粗选矿浆 pH 值对铅浮选指标影响较小, 矿浆 pH 值在 10.29~11.67 范围内变化, 铅精矿的品位与回收率变化较小, 铅精矿品位均在 47%、回收率在 62%~63% 左右, 铅尾矿中铅的品位变化较小, 生产实践可知, 铅粗选 pH 值太小时铅浮选操作不稳易跑槽, 矿浆 pH 值过高铅浮选指标略有下降且对后续锌浮选不利。

1.2 原矿品位对铅浮选指标的影响

收稿日期: 2017-10-13; 改回日期: 2017-11-30

基金项目: 稀有金属冶金及功能材料开发 (2017GDASCX-0110); 铁钒渣酸浸液磷源除铁关键过程控制及其副产磷酸铁性能研究 (2016A030313801)

作者简介: 唐谦 (1974-), 选矿工程师, 主要从事选矿厂现场技术管理及选矿工艺的研究。

该铅锌矿石组成复杂，矿石性质变化大，尤其原矿品位变化较大，对铅浮选的品位与回收率影响较大，分别考察了原矿品位对铅浮选指标的影响，考察结果汇总表 2。

表 2 原矿品位对铅浮选品位与回收率的影响

Table 2 Effect of grade of the raw ore on grade and recovery of lead flotation

平均原矿品位 / %	铅精矿品位 %	尾矿铅品位 %	回收率 / %
1.12	46.81	0.39	57.91
1.30	47.12	0.39	63.14
1.51	48.30	0.40	66.77

由表 2 可知，原矿铅品位对铅浮选指标影响很大，随原矿铅品位的增加，铅精矿品位与回收率均显著增大，且对铅尾矿的品位影响不大。

1.3 回水对铅浮选指标的影响

现场生产清水缺乏，在磨矿全采用回水，只保留铅粗选和精选用清水，对比了回水与清水对铅浮选指标的影响，结果见表 3。

表 3 回水对铅浮选品位与回收率的影响

Table 3 Effect of recycling water on grade and recovery of lead flotation

水源	原矿品位 / %	精矿品位 / %	尾矿品位 / %	回收率 / %
清水	1.53	48.85	0.43	68.02
回水	1.42	45.21	0.39	63.53

由表 3 可知，在磨矿全采用回水时，铅精矿品位与回收率均显著下降，可能是回水中含有的残余药剂和有害离子，使得铅浮选作业泡沫发粘，分选效果差的缘故。

考察了矿浆 pH=11.38、原矿铅品位 1.30%、磨矿、铅扫选采用回水，只保留铅粗选及精选用清水下的浮选指标，其数质量流程见图 1。

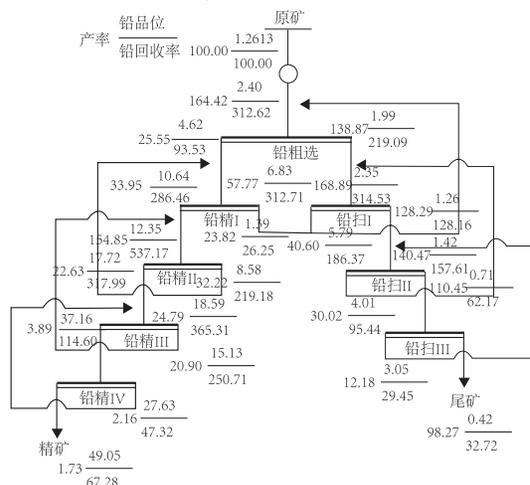


图 1 铅浮选数质量流程

Fig. 1 Quality and quantity flowsheet of lead flotation

由图 1 可知，铅精选作业中矿返回量较大，可能是方铅矿未充分单体解离，与铁闪锌矿、磁黄铁矿等脉石夹带等造成的，是造成铅精矿浮选指标不稳定、浮选作业较难控制的主要原因。因此，需要考虑铅粗精矿再磨使方铅矿充分单体解离，同时调整药剂制度，考察中矿返回地点等对铅浮选指标的影响。

2 锌浮选流程考察及结果

2.1 矿浆 pH 值对锌浮选指标的影响

该矿石含磁黄铁矿较高且与铁闪锌矿致密共生，矿浆 pH 值对锌浮选作业影响极大，矿浆 pH 值过高抑制磁黄铁矿的同时抑制未解离的闪锌矿，因此，考察矿浆 pH 值对锌浮选具有重要的意义，矿浆 pH 值对锌浮选品位与回收率影响结果见表 4。

表 4 矿浆 pH 值对浮选品位与回收率的影响

Table 4 Effect of slurry pH value on grade and recovery of zinc flotation

pH 值	精矿品位 / %	尾矿品位 / %	回收率 / %
10.80	42.36	0.22	88.38
11.33	40.04	0.23	86.75
11.59	41.53	0.22	87.53

从表 4 可知，锌浮选矿浆 pH 值在 10.6 - 11.8 之间对锌浮选品位影响较大，尾矿中锌品位变化较小，但从生产实际来看，锌浮选矿浆 pH 值不宜太高，锌很容易被石灰抑制的，可能是部分闪锌矿未充分解离的缘故。

2.2 原矿品位对锌浮选指标的影响

现场铅锌矿性质变化很大，原矿锌品位变化较大，对锌浮选指标产生很大波动，为了根据矿石性质变化现场调整生产制度，对流程考察中的锌品位变化范围对锌浮选指标的影响汇总见表 5。

表 5 原矿品位对锌浮选品位与回收率的影响

Table 5 Effect of grade of the raw ore on grade and recovery of zinc flotation

原矿品位 / %	精矿品位 / %	尾矿品位 / %	回收率 / %
1.803	38.760	0.218	86.107
2.066	40.902	0.216	87.421
2.373	42.003	0.232	88.219

原矿锌品位的变化对锌指标影响较大，随着原矿品位的增加铅锌浮选品位与回收率均显著增大，尾矿品位变化较小。

根据矿浆 pH 值、原矿锌品位对锌浮选指标的影响，考察了矿浆 pH 值为 11.33、原矿锌品位 1.803% 时锌浮选数质量流程，结果见图 2。

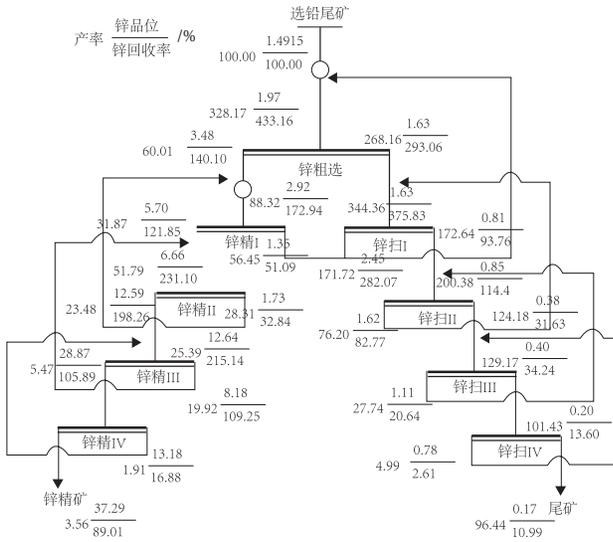


图 2 锌浮选数质量流程图

Fig.2 Quality and quantity flowsheet of zinc flotation

由图 2 可知，锌精选作业中矿返回量较大，导致浮选指标波动较大。因此，后续锌浮选应调整浮选药剂制度、中矿返回顺序等对生产工艺的稳定及获得较好的锌浮选指标的影响。

3 铅锌浮选尾矿的考察及结果

为了研究铅锌浮选回收率低的原因，分析了铅锌尾矿的金属分布情况，结果见表 6、表 7。

表 6 铅尾矿的金属分布情况
Table 6 Metallic distribution of lead tailings

粒级 /mm	产率 /%	品位 /%		金属量 /%		分布率	
		Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
+96	4.00	0.4	0.42	1.60	1.68	3.45	0.71
-96+75	8.00	0.58	0.74	4.64	5.92	10.00	2.51
-76+53	16.00	0.62	1.86	9.92	29.76	21.38	12.68
-53+45	18.00	0.45	2.37	8.10	42.66	17.46	18.11
-45	54.00	0.41	2.88	22.14	155.52	47.72	66.03
合计	100.00	0.464	2.3554	46.4	235.54	100.00	100.00

表 7 铅尾矿的金属分布情况
Table 7 Metallic distribution of lead tailings

粒级	产率 /%	品位 /%		金属量 /%		分布率	
		Pb	Zn	Pb	Zn	Pb	Zn
+96	5.00	0.40	0.26	2.00	1.30	5.15	5.03
-96+75	7.00	0.50	0.30	3.50	2.10	9.02	8.13
-76+53	16.00	0.45	0.22	7.20	3.52	18.55	13.62
-53+45	31.00	0.34	0.24	10.54	7.44	27.15	28.79
-45	41.00	0.38	0.28	15.58	11.48	40.13	44.43
合计	100.00	0.3882	0.2584	38.82	25.84	100.00	100.00

表 6、7 结果表明，导致铅锌浮选指标差的因素有：①铅尾矿中 45 μm 粒级中含有部分的铅且品位较高，通过扫描电镜研究表明铅尾中方铅矿基本为连生体，主要与闪锌矿连生，②尾矿中损失的锌粒度分布较广，且 45 μm 中含量高，通过扫描电镜发现尾矿中的闪锌矿基本与磁黄铁矿的连生体，少量闪锌矿与脉石、方铅矿连生。

4 结论

(1) 在现有流程下，矿浆 pH 值对铅浮选指标影响较小，矿浆 pH 值过高抑制锌的浮选，铅锌粗选矿浆 pH 值为 11 左右时，铅锌浮选品位与回收率均最高；原矿铅锌品位增大铅锌精矿品位与回收率均显著增大，尾矿铅锌品位基本不变；在磨矿全采用回水时造成铅浮选泡沫发粘，分选效果差；铅锌浮选中矿返回量大，操作难控制。

(2) 铅浮选尾矿中方铅矿主要与闪锌矿连生；锌浮选尾矿中的闪锌矿主要与磁黄铁矿连生，极少量闪锌矿与方铅矿连生，为获得铅锌较好的浮选指标，需细磨使铅锌充分单体解离。

参考文献：

[1] 雷力, 周兴龙, 文书明. 我国铅锌矿资源特点及开发利用现状 [J]. 矿业快报, 2007(9):8-12.
 [2] 魏宗武, 陈建华, 艾光华. 硫化铅锌矿无氰浮选工艺流程及技术进展 [J]. 矿产保护与应用, 2007(4):39-44.
 [3] 浦家杨. 浮选过程中闪锌矿的机理研究 [J]. 国外金属矿选矿, 1995(5):33-35.

[4] 顾帼华, 钟素姣. 方铅矿磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响 [J]. 中南大学学报, 2008, 39(1):54-58.
 [5] 罗仙平, 王淀佐, 孙体昌, 等. 难选铅锌矿石清洁选矿新工艺小型试验研究 [J]. 江西理工大学学报, 2006, 27(4):4-7.
 [6] 王林祥, 孙敬锋, 陆海涛, 等. 内蒙古某地铅锌矿选矿试验研究 [J]. 矿产保护与利用, 2006(5):27-30.

[7] 黄建平, 卢毅屏, 刘广义, 等. 某复杂铜铅锌银多金属硫化矿的综合回收试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2013(4):13-17.
 [8] 王毓华. 提高某铜铅锌硫化矿选矿指标的研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 1990(3):10-17.

Study on Investigation and Analysis of Lead and Zinc Ore Production Indexes

Tang Qian¹, Huang Jianping², Yu Gaoxue¹, Dai Zilin², Yang Jianjun¹, Li Guiying², Zhu Dongpo¹

(1. Shanxi Silver Mine, Shangluo, Shanxi, China; 2. Guangdong Research Institute of Rare Metals, Guangzhou, Guangdong, China)

Abstract: In order to improve flotation efficiency of concentrator, a better flotation index of lead-zinc ore was obtained, and the technological process of mineral processing was investigated. The influence of pH, return water and raw ore grade on the flotation index of lead-zinc ore was studied respectively. The results show that the pH has little effect on the Pb flotation index, high flotation pulp pH inhibition of zinc, lead and zinc roughing pulp pH is about 11, the lead-zinc flotation grade and recovery rate were the highest; the higher ore grade lead-zinc flotation concentrate grade and recovery rate were significantly increased, and the tailings grade basically unchanged. When the feed water is damming used, the viscosity of lead flotation froth and the separation effect is poor, the operation of lead flotation is difficult to control, and the recovery rate of lead flotation is decreased. By analysis, it was found that lead-zinc flotation tailings are most coenobium, needing to fine grinding of Pb and Zn for monomer dissociation.

Keywords: Lead-zinc ore; Process survey; Flotation

////////////////////////////////////
 (上接 129 页)

Production Practice of the Mixed Flotation of the Copper Smelting Quench Slag and the Slow-cooling Electric Slag

Yu Bin, Zhang Xin, Wang LiShan

(Chuxiong Dianzhong non-ferrous metal co.Ltd., Chuxiong, Yunnan, China)

Abstract: This paper aims at the production practice of the mixed flotation of the quench slag and the slow cooling furnace slag produced in the production process of Yunnan Chuxiong Dianzhong-power nonferrous Metals Limited Liability company, adopting the "two-stage one-closed-circuit" crushing, two-stage continuous grinding, two roughing, two scavenging and three cleaning. By taking control of the selected grade and reforming the slag flotation system, changing the adding position and proportion of the medicament and optimizing the flotation process, the copper concentrate grade is 20.6%, the tailings grade is 0.43%, the copper recovery rate is more than 87%, and a better flotation process index is obtained.

Keywords: Copper smelting; Converter slag; Electric furnace slag; Flotation

铜冶炼急冷转炉渣与缓冷电炉渣混合浮选生产实践

余彬, 张鑫, 王礼珊

(楚雄滇中有色金属有限责任公司, 云南 楚雄 675000)

摘要: 本文针对云南楚雄滇中有色金属有限责任公司生产过程中产生的急冷转炉渣、缓冷电炉渣混合浮选进行生产实践, 采用二段一闭路破碎, 两段连续磨矿, 两粗选, 两扫选和三次精选工艺。通过采取控制入选品位, 改造渣浮选碎矿系统, 改变药剂添加位置及添加比例, 优化浮选流程等措施, 急冷转炉渣与缓冷电炉渣混合浮选后获得铜精矿品位为 20.6%, 尾矿品位 0.43%, 铜回收率达 87% 以上, 取得了较好的浮选工艺指标。

关键词: 铜冶炼; 转炉渣; 电炉渣; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.028

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0127-04

在传统的火法炼铜工艺中, 含铜品位极低的熔炼炉渣历来是废弃的。随着冶炼技术的不断发展, 绝大多数冶炼厂都使用了富氧空气熔炼, 使一次熔炼的冰铜品位升高, 导致了熔炼炉渣中铜损失也增加。这样, 大量废弃的熔炼炉渣严重影响了冶炼厂的铜回收率。由于楚雄滇中有色金属有限责任公司前期生产工艺没有配置铜渣浮选回收系统, 转炉产出的转炉渣倒入铸渣模内用水急速冷却后存放, 转炉渣不返入电炉, 转炉渣分解破碎后少部分进入艾萨熔炼系统, 使得生产成本急剧增加, 同时也会造成电炉渣含铜增加, 每年损失大量铜金属。目前公司库存急冷转炉渣达到 30000 t 左右, 金属含量约 1400 t, 已堆存多年, 回收率偏低, 造成大量资金占用。

2014 年公司引进缓冷选矿法 (浮选法), 此法具有回收率高, 电耗少, 技术经济指标好等优点^[1]。铜浮选回收率一般在 90%, 铜精矿含铜在 20% 以上, 尾渣含铜在 0.3%-0.5%^[2]。因浮选法选铜主要借助硫化铜微细晶粒和铜颗粒两物相与渣中其他物相表面物理化学性质的差异来实现渣中铜的回收。浮选效果与渣中铜物相的晶粒有密切关系, 在相变温度范围内的缓慢冷却能够促进铜矿物晶粒的缓慢长大, 有利于提升浮选效果。而

库存的急冷转炉渣是在高温熔融状态用水急速冷却至室温与缓冷电炉渣按照一定比例混合进行浮选。转炉渣急速冷却会使炉渣形成非晶质构造, 这种非晶质构造会阻止微晶粒析出和迁移聚集^[3], 进而阻止析出铜粒子的长大, 使炉渣中的铜粒子晶粒细而分散, 混合后的炉渣容易破碎, 但是比较难磨细, 即使细磨也很难使其达到单体解离, 浮选难度较大, 导致炉渣中的铜难浮选回收。严重影响浮选铜精矿的回收率和品位。为了最大限度的回收炉渣中的有价金属, 必须对不同的冶炼炉渣进行充分、细致的研究, 以实现冶炼炉渣的高效综合利用^[4-5]。

1 缓冷选矿法工艺流程

1.1 炉渣缓冷

电炉渣通过渣溜槽放入渣包内, 转炉渣直接倒入渣包内, 再用专用渣包车运至渣缓冷场冷却, 炉渣经过自然冷却 24 h-喷淋冷却 24 h-自然冷却 8 h 后, 再由渣包车运至翻包平台翻倒至渣堆场准备破碎。

1.2 破碎流程

炉渣由移动式的液压碎石机在渣堆场将大块物料破碎到 350 mm 以下的粒度。渣堆场内 ≤ 350 mm 的冷却渣用装载机运至原矿仓, 破碎采用“二段一

收稿日期: 2017-09-20

作者简介: 余彬 (1986-), 男, 工程师, 主要从事铜冶炼生产工艺技术。

闭路”的破碎流程，破碎产品粒度为 ≤ 2 mm。

1.3 磨矿选别流程

磨矿采用两段连续磨矿流程，第一段、第二段球磨分别与螺旋分级机、旋流器组合，进行闭路磨矿，磨至细度为 -0.05 mm 85%后进入浮选作业，浮选采用两粗两扫三精流程，得到合格铜精矿。

1.4 精矿脱水流程

铜精矿的脱水采用浓缩过滤二段脱水流程精矿含水 $\leq 12\%$ ，精矿成品返回熔炼厂。

1.5 尾矿脱水流程

尾矿的脱水采用浓缩过滤二段脱水流程，尾矿含水 $\leq 12\%$ ，尾矿成品外卖。

2 急冷转炉渣与缓冷电炉渣混合浮选工艺

针对使用缓冷选矿法对急冷转炉渣和缓冷电炉渣进行混合浮选存在炉渣较难磨细，浮选难度较大，影响炉渣中的铜难浮选回收等问题。根据转炉渣急速冷却时晶体形成原理和特性，我们在现有工艺基础上作如下改变，进行浮选生产试验。

2.1 分拣

急冷转炉渣与缓冷电炉渣必须分开堆放。配比前将渣中的杂铜、白冰铜分拣出来，防止入选品位波动大，浮选指标难以控制等情况的发生，保证浮选出来铜精矿指标的准确性及选矿回收率的稳定。分拣出来的杂铜和白冰铜返回转炉生产系统。

2.2 混料

将分拣好的急冷转炉渣与缓冷电炉渣严格按照1:1 ~ 1:1.5的比例范围经过配料后进入粗碎处理，并根据浮选情况调整急冷转炉渣与缓冷电炉渣配比。

2.3 粗碎筛分

急冷转炉渣与缓冷电炉渣进行粗碎后筛分。在破碎系统中，矿石粒度以及处理量直接影响破碎系统的效率和质量，由于原设计高分子振动筛筛孔大，筛下矿石粒度大。进入I段磨（1#球磨机）的矿石粒度较粗，难以磨至炉渣单体解离。为提高磨矿效果，就必须控制碎矿最终产品粒度。所以将筛孔尺寸改为 12 mm \times 12 mm，振动筛通过

压条固定在振动架上确保进入I段磨（1#球磨机）矿石粒度达到标准，粒度合格的矿石进入粉矿仓存放，对于不合格的大块矿石重新返回细碎。

2.4 I段磨矿分级

由于急冷转炉渣硬度高，比较难磨细，在确保入磨粒度的前提下，对入选矿浆细度难控制，所以改变钢球的添加型号来改变入选矿浆细度，确保入选细度达到要求。I段磨（1#球磨机）全部添加型号为 $\Phi 100$ mm的钢球，I段磨（1#球磨机）出来的矿浆经双螺旋分级机分级处理后，粒度合格的矿液流入沙泵池，粒度较大的矿砂重新进入I段磨形成闭路磨矿处理。

2.5 改变药剂添加比例

在前期的生产实践中，我公司已初步掌握急冷转炉渣与缓冷电炉渣浮选药剂配比要求，硫化钠用量 $350 \sim 400$ g/t，丁基黄药用量 $300 \sim 400$ g/t，丁铵黑药用量 $70 \sim 150$ g/t，2#油用量 $500 \sim 700$ g/t。生产过程中要依据混合急冷转炉渣与缓冷电炉渣的实际检测结果及浮选情况按相应比例进行调整，从而提高炉渣铜回收率。

2.6 改变药剂添加位置

药剂在浮选作业中有着巨大的影响力，如果药剂不充分与矿浆融合，将直接影响到浮选作业指标，包括回收率、精矿品位、尾渣含铜。现添加药剂是将药剂添加进搅拌桶内，而搅拌桶体太深，矿物比重大，整个搅拌桶振动大，在生产过程中搅拌桶电机多次发热自停，大部分药剂从粗一第1台浮选机被带出，使后面的流程药剂与矿物作用减弱。所以改变药剂添加点的位置，使药剂直接加入沙泵池。药剂进入沙泵池后，通过泵的作用及直径 250 mm旋流器、球磨机的作用，再进入浮选。药剂与沙泵池内的矿液提前混合，延长药剂与矿液的反应时间，使药剂与矿物充分反应后进入浮选，保证浮选时得到平衡厚实的泡沫层，提高金属回收率。降低尾渣含铜。

2.7 分级、II段磨矿

沙泵池内的矿液进入到 250 mm旋流器分级处理后，粒度合格的溢流矿浆进入粗I，粒度不合格的沉砂矿浆进入II段磨（2#球磨机）再磨处理，为保证磨矿效果II段磨内全部添加型号为 $\Phi 60$ mm的钢球。

2.8 粗选、扫选

在生产过程中,进入粗 I 前两槽所选泡沫指标已达到生产要求,使粗 I 的 1#、2# 浮选机刮出的泡沫直接作为精矿产品进入精矿浓缩池,底部渣浆进入粗 I 的 3#、4# 浮选机浮选,如果刮出的泡沫品位达到冶炼要求,可以直接排入精矿浓缩池内,不达标则进入精 I 继续浮选;粗 I 的 3#、4# 浮选机渣浆溢流到粗 II 内,粗 II 刮出的泡沫流入精 I 内;渣浆溢流进入扫选 I 处理后,上层泡沫返回粗 II,渣浆溢流进入扫选 II 继续浮选;扫选 II 刮出的泡沫返回扫选 I,渣浆直接排入尾矿浓缩池内。

2.9 精选

精选 I 上层泡沫进入精 II 浮选,由于精 II 所刮出的泡沫品位已能够达到冶炼要求(铜精矿 ≥ 20%),精选 II 刮出泡沫直接进入精矿浓缩池。根据精矿品位的波动情况,适时开启精 III,以保障精矿品位达到冶炼要求。

3 生产结果

原计划急冷转炉渣、缓冷电炉渣按 1:1 比例进行混选,本次实际共破碎原矿 5470 t,其中急冷转炉渣 2945.27 t,缓冷电炉渣 2524.73 t,实际混选比例 1:1.17。混合渣浮选生产情况见表 1。

表 1 混合渣浮选生产情况

Table 1 Flotation production of mixed slags

系统	指标名称	计划	单位	实际	运行时间
碎矿	破碎量	5000	t	5470	72.5 h
	电炉渣	2500	t	2524.73	
	急冷转炉渣	2500	t	2945.27	
	磨浮处理量	5000	t	4628.78	73 h
	电炉渣	2500	t	236.46	
	急冷转炉渣	2500	t	2492.32	
	原矿金属量		t	35.88	
磨浮	原矿品位		%	2.94	
	精矿产量		t	574.4	
	精矿金属量		t	8.36	
	精矿品位	20	%	20.6	
	尾渣产量		t	3846.25	
	尾矿品位	0.97	%	0.43	
	回收率	73.63	%	87.00	

本次试验计划急冷转炉渣:缓冷电炉渣=1:1,实际为 1:1.17。实际碎矿量为 5470 t,磨浮处理量为 4628.78 t,有近 840 t 非缓冷混合渣在粉矿仓内参与后期缓冷转炉渣浮选。

(1) 计划精矿品位 20.00%, 实际为 20.6%,

提高了 0.6%。

(2) 计划尾渣品位 ≤ 0.97%, 实际为 0.43%, 降低了 0.54%。

(3) 计划回收率 73.63%, 实际为 87%, 提高了 13.37%。

4 结 语

(1) 从碎矿系统生产情况可以看出,该混合渣进入破碎流程的炉渣粒度较细,容易破碎,碎矿台效可达到 75 t/h 以上,碎矿台效较缓冷混合渣有较大的提高。

(2) 从磨浮系统看,在确保选矿技术指标的前提下,该混合渣硬度较大,难磨。若要取得较好的选矿技术指标,必须强化磨矿,控制好进入磨机的碎矿粒度,尽量多碎少磨,让有用矿物充分单体解离。

(3) 从浮选药剂使用量看,该混合渣比重较大,有用矿物沉降速度快,难以上浮。由于急冷转炉渣露天摆放时间较长,粒度小,氧化严重,故硫化钠用量较大。由于急冷转炉渣在当时生产铸渣时,结晶长大时间很短,导致 Cu、Au、Ag 等金属结晶颗粒较小,浮选捕收困难,黑药、黄药等捕收剂用量增加。

(4) 本次急冷转炉渣和缓冷电炉渣混合浮选指标较好,为公司解决了“非缓冷渣堆存多年,一直采用艾萨炉处理,处理量较小,且成本高,回收率偏低,造成大量资金占用”一大难题。该急冷转炉渣与急冷电炉渣采用渣浮选处理结束后,可为公司产生经济效益。

参考文献:

[1] 杨峰. 转炉渣选矿工艺的研究与设计 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2000(3): 6-10.

[2] 徐明, 刘炯天. 铜渣浮选回收铜的研究进展 [J]. 金属矿山, 2010(增刊): 805-808.

[3] 王珩. 炼铜转炉渣中铜铁的选矿研究 [J]. 有色矿山, 2003, 32(4): 19-23.

[4] 邱定幕, 吴义千, 符斌. 我国有色金属资源循环利用 [J]. 有色冶金节能, 2005(4): 6-13.

[5] 胡起生, 朱曾汉, 高又成. 关于湖北省铜. 铁矿山上尾矿资源的利用问题 [J]. 资源环境与工程, 2007, 21(4): 1-3.

(下转 126)



甲烷在高岭石狭缝中吸附的分子模拟

张雅怡¹, 房晓红^{1,2}, 曾凡桂^{1,3}

(1. 太原理工大学 地球科学与工程系, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 为了探究页岩储层中粘土矿物对甲烷的吸附机理, 通过巨正则蒙特卡洛及分子动力学模拟方法, 采用 Materials Studio 软件计算了缝宽为 2、5、8 nm 的高岭石狭缝在埋深为 1、2、3、4、5 km 的储层环境中对甲烷的吸附作用。结果表明: 随着缝宽的增大, 甲烷的绝对吸附量增大, 等量吸附热减小; 随着埋深的增大, 甲烷的绝对吸附量和等量吸附热均先增大后减小, 4 km 时最大。且等量吸附热介于 7~12 kJ/mol 之间, 小于 42 kJ/mol, 表明是物理吸附。甲烷沿垂直于高岭石壁面的方向出现吸附分层的现象, 靠近壁面的为主要吸附层, 然后依次是次要吸附层和游离层, 三个吸附层的自扩散系数依次增大。

关键词: 甲烷; 高岭石狭缝; 吸附; 缝宽; 埋深

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.029

中图分类号: TD989; P573 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0130-06

北美地区页岩气的快速发展引起了全球学者对页岩气的研究兴趣。页岩气的存在形式主要为吸附气和游离气, 还有少量的溶解气, 其中吸附气占到页岩气总量的 20%~85%^[1-2]。页岩气的主要成分是甲烷, 甲烷主要吸附在储层中的有机质及粘土矿物表面。粘土矿物由于具有较大的内外比表面积和较发育的孔隙结构而对甲烷有很强的吸附作用。目前, 研究粘土矿物对甲烷吸附特性的主要方法是等温吸附试验法, 通过对比在平衡压力下甲烷吸附量的多少来评价粘土矿物的吸附能力, 但该方法很难反映出微观吸附机理。而分子模拟技术可以从分子水平上研究微观吸附机理, 因此该技术在国内外深受人们的青睐。孙仁远等^[3]采用巨正则蒙特卡洛的方法研究了 CH₄ 在蒙脱石、伊利石及高岭石表面的吸附行为, 并指出三种粘土矿物的吸附均为物理吸附; Sui 等^[4]采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学的方法研究了 CH₄ 分别在

经过和未经过阳离子交换的蒙脱石纳米孔隙中的吸附和扩散行为; Ahmad Kadoura 等^[5]采用蒙特卡洛的方法分别研究了在温度为 298.15 K, 压力为 0、1、2、3、4、5 MPa 下 CH₄、CO₂ 以及 CH₄/CO₂ 在含水蒙脱石上的吸附行为。但是目前利用分子模拟方法研究甲烷在粘土矿物中的吸附特性时, 多数仍通过计算等温吸附曲线来研究温度、压力对吸附量的影响, 这些并不能够代表页岩的实际储层环境, 且研究所选择的粘土矿物多是吸附性较强的蒙脱石等, 对高岭石的研究较少。

因此, 笔者利用 Materials Studio 软件, 以高岭石作为吸附剂构建狭缝模型, 并对其进行几何优化, 再通过巨正则蒙特卡洛 (GCMC) 和正则系综 (NVT) 分子动力学的方法模拟不同缝宽的高岭石狭缝在不同埋深下对甲烷的吸附, 从分子水平上研究实际储层温度压力条件下甲烷在高岭石狭缝中的吸附行为。

收稿日期: 2017-09-15; 改回日期: 2017-010-11

作者简介: 张雅怡 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事粘土矿物结构与性能方面的研究。

1 模型构建及优化

1.1 初始模型的构建及优化

高岭石初始模型采用 Bish^[6] 的试验数据，初始晶胞参数（即试验值）如下： $a = 5.15 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.94 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.39 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 91.93^\circ$ 、 $\beta = 105.05^\circ$ 、 $\gamma = 89.80^\circ$ 。空间群为 P1，属于低级晶族中的三斜晶系，为 TO 型二八面体的层状矿物，层间不含阳离子和水分子，单胞只有一层结构单元层，其分子式为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ，共 34 个原子。

初始模型的优化采用 CASTEP 模块，参数的选取采用周俊杰等^[7] 的参数设置，选择密度泛函理论（DFT）的 GGA-PW91 交换关联函数，平面波的截断能 E_{cut} 设置为 500 eV，核与电子间相互作用设置为超软赝势（Ultrasoft potential），自洽场 SCF 收敛精度设置为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ ，K 点取 $4 \times 2 \times 3$ 。高岭石优化后的晶胞参数（即模拟值）及其与优化前的相对误差见表 1，可以看到相对误差在 0 ~ 2% 之间，表明优化后的模型合理。

1.2 狭缝模型的构建及优化

表 1 高岭石优化后的晶胞参数及相对误差

Table 1 Cell parameters of kaolinite after optimization and relative error

高岭石	a / Å	b / Å	c / Å	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
优化前	5.15	8.94	7.39	91.93	105.05	89.80
优化后	5.21	9.04	7.46	91.87	104.54	89.79
相对误差	1.17%	1.12%	0.95%	0.07%	0.49%	0.01%

注：相对误差 = |模拟值 - 试验值| / 试验值 × 100%

页岩储层中的粘土矿物多为高岭石、蒙脱石等层状粘土矿物，其晶层间的孔隙多为狭缝状孔隙，且高岭石的晶层之间存在小于 10 nm 的缝隙^[8-9]，因此对高岭石构建（2、5、8）nm 的狭缝模型。以上述优化后的模型为基础，狭缝模型的构建方法如下：首先，构建高岭石的（001）表面；其次，通过添加真空层使其具有三维周期性边界条件，为了研究甲烷在高岭石层间域及狭缝中的分布位置，建立 $4 \times 2 \times 2$ 的超胞来扩大表面，此时（001）表面在 xy 平面上： $a = 20.84 \text{ \AA}$ ， $b = 18.08 \text{ \AA}$ ；最后，利用 build layers 命令来构建狭缝，并依次设置 2、5、8 nm 真空层厚度，至此狭缝模型构建完成。图

1 (a) 所示为高岭石 2 nm 的初始狭缝模型。

高岭石狭缝模型的优化采用 Forcite 模块，由于狭缝尺寸已确定，故优化时晶胞参数全部固定。优化时先使用最陡下降法（Steepest descent），再使用拟牛顿法（Quasi-Newton）来优化^[3]，最大迭代次数为 1×10^6 ，力场选择 dreiding 力场^[10]，电荷的计算选择电荷平衡法（Qeq），静电作用选择 Ewald 加和法，范德华作用选择 Atom Based 法，非键截断半径为 9.5 Å。图 1 (b) 为优化后的 2 nm 狭缝模型，和优化前即图 1 (a) 相比，铝氧八面体中内表面羟基方向由近垂直于（001）面变为近平行于（001）面，而内羟基方向仍是近平行于（001）面；此外硅氧四面体也发生了大幅度扭曲，将狭缝模型单元结构框住的部分放大如下图，可以看到与 Si 原子连接的三个底氧 O_1 、 O_2 、 O_3 不再位于同一平面， O_1 上翘，使得 O_1 与 Si 原子和 O_2 、 O_3 形成的键角 O-Si-O 分别由 107.47° 和 105.75° 变为 119.46° 和 107.80° ，同时 $\text{H}_1\text{-O}_1$ 距离由 2.90 \AA 变为 2.29 \AA ， $\text{H}_2\text{-O}_1$ 的距离由 2.19 \AA 变为 2.70 \AA ，且 $\text{H}_3\text{-O}_2$ 、 $\text{H}_4\text{-O}_3$ 的距离也较优化前变大，即连接结构单元层之间的氢键变弱。综上所述，优化后狭缝模型的结构单元层横向拉长变紧凑，层间域相对增大，且由于内表面羟基方向及硅氧四面体底氧的变化，使得狭缝变宽。其他缝宽的狭缝也有同样变化规律。

1.3 甲烷分子的构建及优化

吸附质甲烷分子是正四面体结构，C-H 键

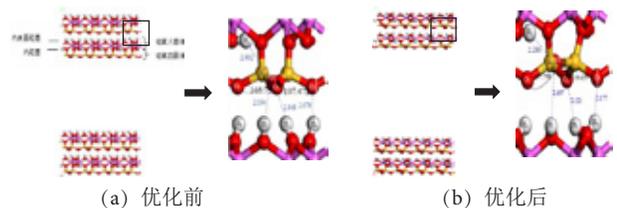


图 1 高岭石 2 nm 狭缝优化前后的构型变化

Fig.1 Configuration variations during optimization of 2 nm slit of kaolinite buried depth

长为 1.09 \AA ，H-C-H 键角为 $109^\circ 28'$ 。其模型在 Visualizer 窗口下手动绘制，并在 Forcite 模块下优化，得到稳定的构型。

2 计算方法

不同地质条件下页岩气埋深不同,美国页岩气埋深多为1~3.5 km,而我国页岩气埋藏较深,四川盆地页岩气埋深多为3~4 km^[11]。因此本模拟以1、2、3、4、5 km埋深为研究对象,不同埋深下对应的温度和压力见表2。

表2 不同埋深下的温度和压力

Table 2 Temperature and pressure of different buried depth

埋深 /km	温度 /K	压力 /MPa
1	310	15
2	340	30
3	370	45
4	400	60
5	430	75

注:设定地表(0 km)温度为280 K,压力为0.1 MPa,温度梯度和压力梯度分别为30 K/km、15 MPa/km。

2.1 巨正则蒙特卡洛模拟

甲烷在高岭石狭缝中的吸附在 Sorption 模块下计算,假设狭缝为刚体,即将吸附剂的所有原子固定,而甲烷分子可以自由运动。选择固定压力(Fixed pressure)任务,Metropolis方法,温度和压力的设置对应表2中不同埋深下的温度和压力。模拟平衡步数和过程步数均为 1.5×10^6 步,力场、电荷的计算、静电作用、范德华作用、非键截断半径的设置同上面狭缝模型的优化,并选择返回最低能量结构供分子动力学模拟使用。

2.2 分子动力学模拟

在 Forcite 模块下对返回的最低能量结构进行分子动力学计算。模拟采用正则系综(NVT),温度依次设置为表2中不同埋深下对应的温度,采用 Nose 控温方法,时间步长为1 fs,总模拟时间为1000 ps,前500 ps用来平衡体系,后500 ps用来统计分析,力场、电荷的计算、静电作用、范德华作用、非键截断半径同上。

3 结果与讨论

3.1 吸附量

甲烷的临界温度是191 K,因此甲烷在该储层环境下处于超临界状态,此时绝对吸附量不再等于过剩吸附量。绝对吸附量包括吸附在狭缝壁面

上以吸附相存在的甲烷及在狭缝中央以气相存在的甲烷,而过剩吸附量只包括前者,故绝对吸附量更能反映超临界条件下甲烷在狭缝中的实际吸附情况。软件计算出的吸附量就是狭缝内甲烷的总量,即绝对吸附量,见表3,而等温吸附试验测出来的吸附量是过剩吸附量^[12-13]。可以看到甲烷在狭缝中的绝对吸附量随缝宽的增大而增大;随埋深的增大先增大后减小,4 km时达到最大,符合何映颀等^[14]的页岩气最佳埋深为4 km的结论。另外王晋^[15]计算了2~4 km埋深下甲烷在伊利石中的绝对吸附量为0.80~1.60 mmol/g之间,表明本模拟结果符合吉利明等^[16]的高岭石对甲烷的吸附量大于伊利石的结论。

表3 不同埋深不同缝宽下甲烷的绝对吸附量

Table 3 Absolute adsorption quantity of methane under different buried depth and slit width

mmol·g ⁻¹	1 km	2 km	3 km	4 km	5 km
2 nm	3.04	3.63	3.94	4.18	3.95
5 nm	5.00	6.57	7.56	8.20	7.77
8 nm	6.97	9.53	11.18	12.32	11.61

3.2 等量吸附热

等量吸附热可以反映吸附剂和吸附质之间吸附能力的强弱,该值越大表明吸附能力越强,反之越弱。由表4可以看到甲烷在狭缝中的等量吸附热随缝宽增大而减小,与熊健等^[17]的结果一致;随埋深的变化与绝对吸附量一致,均在4 km时达到最大,除了2 nm的狭缝在3 km埋深时较2 km降低了0.1 kJ/mol。说明尽管缝宽越大甲烷的绝对吸附量越大,但甲烷和狭缝的相互作用力却越弱,吸附量的增大主要是在缝中央以气相存在的甲烷增多;而在埋深小于4 km时,埋深越大甲烷和狭缝的相互作用力越强,主要是由于埋深越大,压力越大。熊健等^[17]计算出甲烷在高岭石2~8 nm狭缝中的等量吸附热为9.66~6.81 kJ/mol,主要是因为其计算温度小于本温度且参数的设置略有差异。另外表4可以看到所有的等量吸附热均小于42 kJ/mol,表明甲烷在狭缝中的吸附是物理吸附。

3.3 甲烷的分布

表 4 不同埋深不同缝宽下甲烷的等量吸附热

Table 4 Isosteric adsorption heat of methane under different buried depth and slit width

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1 km	2 km	3 km	4 km	5 km
2 nm	11.48	11.54	11.44	11.53	11.41
5 nm	8.72	8.86	9.05	9.31	9.20
8 nm	7.68	7.87	8.22	8.61	8.49

在 Sorption 模块下进行吸附计算后, 再对其在上述温度下进行分子动力学优化, 优化后吸附构型见图 2。图 2 给出了高岭石 2 nm 狭缝的吸附构型, 其他缝宽只是在吸附量上依次增多。可以看到甲烷在靠近壁面的地方聚集形成平行于壁面的吸附层, 而在远离壁面的地方则零散的分布于狭缝中央。为了更具体的描述甲烷在狭缝内的分布情况, 在垂直于狭缝壁面的方向 (即 z 轴方向) 对甲烷的浓度进行分析, 其浓度分布如图 3 所示, (a) 为不同埋深下甲烷在 2 nm 狭缝中的浓度分布, (b) 为 3 km 埋深下甲烷在不同缝宽狭缝中的浓度分布。可以看到按照甲烷聚集程度不同, 将狭缝内的甲烷分为三个层: (1) 由于甲烷与壁面之间的相互作用而在靠近壁面处聚集形成的主要吸附层; (2) 甲烷与壁面之间的相互作用减弱, 主要靠甲烷分子间的范德华力在靠近主要吸附层的位置聚集形成的次要吸附层; (3) 零散分布于狭缝中央, 没有明显的聚集层, 称之为游离层。图 2 和图 3 都可以看到甲烷只存在于狭缝内, 在两层结构单元层之间没有分布, 是因为甲烷分子的动力学直径约 $0.38 \text{ nm}^{[18]}$, 尽管优化后狭缝模型的层间域有所扩大, 但依旧远小于 0.38 nm , 故甲烷分子无法进入。

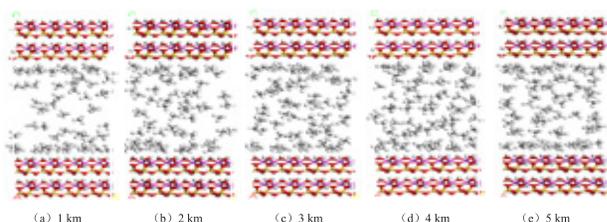


图 2 高岭石 2 nm 狭缝的吸附构型

Fig.2 Adsorption configurations of 2 nm slit of kaolinite

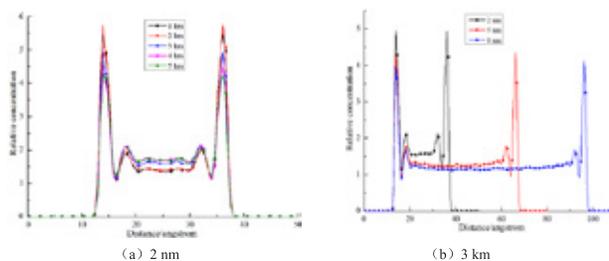


图 3 甲烷在不同埋深、不同缝宽的狭缝中的浓度分布
Fig.3 Concentration profile of methane in slit with different slit width under different buried depth

图 3 (a) 中可以看到主要吸附层的峰值在 2 km 时最高, 其他埋深下则随埋深增加而降低; 次要吸附层和游离层的峰值则随埋深增加呈现升高的趋势。主要原因是埋深增加则温度升高, 在本模拟中温度升高可以使甲烷的运动加剧, 因此甲烷碰撞在狭缝壁面的数量增多, 故主要吸附层峰值在 2 km 时比 1 km 高, 但壁面上吸附位置有限, 且随着温度进一步升高, 甲烷获得了更大的动能, 使得主要吸附层中部分甲烷能够突破壁面的吸附能垒而从壁面处脱落下来进入次要吸附层或游离层, 故之后主要吸附层峰值降低。次要吸附层和游离层峰值的升高一方面是从主要吸附层上脱落下来的, 而更多的是因为在埋深为 4 km 前, 甲烷的绝对吸附量随埋深增加而增加, 但由于壁面上吸附位置有限, 且甲烷与壁面之间相互作用随二者距离的增加而逐渐降低直至消失, 因此随埋深增加绝对吸附量增加的部分主要是分布于狭缝中央以气相形式存在的次要吸附层或游离层中, 而在埋深为 5 km 时, 甲烷绝对吸附量降低, 次要吸附层和游离层峰值之所以与 4 km 时几乎相等, 是由于此埋深下主要吸附层峰值低于埋深为 4 km 的峰值。其他缝宽下也有同样的规律。

(b) 中可以看到随着缝宽的增加, 主要吸附层、次要吸附层和游离层峰值均减小, 是因为尽管甲烷的绝对吸附量随缝宽增加而增加, 但甲烷分布在狭缝中, 即单位体积狭缝中甲烷的数量随缝宽增大而减小。此外, 甲烷在不同缝宽狭缝中的扩散程度不同, 可以通过自扩散系数来表征。自扩散系数是动力学中一个重要的指标, 可通过 Einstein 扩散定律求得:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

式中, $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ 为粒子的均方位移 (MSD), 可在 Forcite 模块下分析得到, 而均方位移斜率的 1/6 即自扩散系数。表 5 为 3 km 埋深下不同吸附层中的甲烷在不同缝宽狭缝中的自扩散系数, 可以看到缝宽越大, 甲烷的自扩散系数越大, 其中主要吸附层、次要吸附层、游离层中甲烷自扩散系数依次增大, 说明主要吸附层中甲烷由于受到壁面更强的作用力而相对不易扩散。其他埋深下也有同样的规律。

表 5 甲烷的自扩散系数

Table 5 Self-diffusion coefficient of methane

$10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2 nm	5 nm
主要吸附层	3.00	4.81
次要吸附层	3.96	6.62
游离层	4.17	6.85

4 结 论

(1) 狭缝中的甲烷按其聚集程度可分为主要吸附层、次要吸附层和游离层, 三个吸附层中甲烷的自扩散系数依次增大。

(2) 随着缝宽的增大, 甲烷的绝对吸附量增大, 等量吸附热减小。但由于甲烷分布在整个狭缝中, 单位体积狭缝内甲烷的数量随缝宽增大而减小, 故三个吸附层的峰值随之降低。

(3) 随着埋深的增大, 甲烷的绝对吸附量和等量吸附热均先增大后减小, 4 km 时达到最大。主要吸附层的峰值随埋深增大先升高后降低, 2 km 时最高, 次要吸附层和游离层则主要由于绝对吸附量的变化而呈升高的趋势。

(4) 不同缝宽和埋深下, 甲烷的等量吸附热介于 7 ~ 12 kJ/mol 之间, 小于 42 kJ/mol, 表明该吸附是物理吸附。

参考文献:

[1] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义 [J]. 地球科学进展, 2010, 25(6):597-604.
 [2] Curtis J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.

[3] 孙仁远, 张云飞, 范坤坤, 等. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟 [J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2118-2122.
 [4] Sui H, Yao J, Zhang L. Molecular Simulation of Shale Gas Adsorption and Diffusion in Clay Nanopores[J]. Computation, 2015, 3(4): 687-700.
 [5] Kadoura A, Nair A K N, Sun S. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225:331-341.
 [6] Bish D L. Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K[J]. Clays and Clay Minerals, 1993, 41(6):738-744.
 [7] 周俊杰, 李文静. 高岭石电子结构的量化计算 [J]. 工业技术创新, 2014(3):258-262.
 [8] 李靖, 李相方, 王香增, 等. 页岩黏土孔隙含水饱和度和分布及其对甲烷吸附的影响 [J]. 力学学报, 2016, 48(5): 1217-1228.
 [9] 王茂桢, 柳少波, 任拥军, 等. 页岩气储层粘土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用 [J]. 地质论评, 2015, 61(1):207-216.
 [10] Stephen L M, Barry D O, William A G. DREIDING: a generic force field for molecular simulations[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(26): 8897-8909.
 [11] 刘玉婷. 中外页岩气评价标准之比较研究 [D]. 荆州: 长江大学, 2012.
 [12] 王斌, 马正飞. 烷烃在金属有机骨架 MOF-5 和 Cu-BTC 中吸附的蒙特卡罗模拟 [J]. 南京工业大学学报: 自科版, 2008, 30(3): 38-42.
 [13] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法 [J]. 天然气工业, 2016, 36(11): 12-20.
 [14] 何映颖, 杨洋, 张廷山, 等. 石墨狭缝吸附页岩气的分子模拟 [J]. 岩性油气藏, 2016, 28(6): 88-94.
 [15] 王晋. 1M 伊利石对甲烷吸附的分子模拟 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
 [16] 吉利明, 马向贤, 夏燕青, 等. 黏土矿物甲烷吸附性能与微孔隙体积关系 [J]. 天然气地球科学, 2014, 25 (2) :141-152.
 [17] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在黏土矿物狭缝孔中吸附的分子模拟研究 [J]. 煤炭学报, 2017, 42(4): 959-968.
 [18] 刘春, 张荣虎, 张惠良, 等. 致密砂岩储层微孔隙成因类型及地质意义 -- 以库车前陆冲断带超深层储层为例 [J]. 石油学报, 2017, 38(2): 150-159.

(下转 113 页)

喷吹煤气高炉冶炼的极限焦比研究

兰臣臣¹, 吕庆¹, 刘小杰², 张淑会², 郅亚娜², 康志强², 王胜春²

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819;
2. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063009;)

摘要: 本文提出用煤气代替煤粉进行喷吹, 简化了高炉冶炼过程, 使得喷吹煤气的高炉冶炼达到焦比极限成为可能。应用焦比与直接还原度的联合计算方法, 研究了喷吹煤气新工艺下的极限焦比值。结果指出: 煤气仅进行间接还原时, 高炉冶炼 1000 kg 生铁的总耗热为 1506849.53 kJ/tFe, 焦比为 238.88 kg/tFe, 直接还原度为 0.20。而煤气在风口区燃烧提供热量时, 高炉冶炼 1000 kg 生铁的总耗热为 1873112.57 kJ/tFe, 焦比为 258.89 kg/tFe, 直接还原度为 0.34。当喷入的煤气一部分在风口区燃烧供热和一部分在间接还原区进行间接还原时, 喷吹煤气高炉才能达到极限焦比值。直接还原度和极限焦比都随着喷入的煤气量的增加而先减小后增大。计算得到喷吹煤气高炉的极限焦比值为 124.76 kg/tFe, 喷入的煤气量为 1127.97 m³/tFe, 直接还原度可降到 0.044, 新工艺冶炼需要的单位生铁总热量为 1074599.9 kJ/tFe。

关键词: 喷吹煤气; 高炉; 极限焦比; 煤气量; 直接还原度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.030

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-135-06

随着世界能源日趋紧缺, 降低高炉焦比是高炉节能的关键^[1-2]。目前喷煤是降低焦比的最有效措施, 但大量喷煤给高炉冶炼带来了许多问题^[3-4], 例如喷入的煤粉在高炉内部进行加热、分解、燃烧、造渣等一系列物理化学变化, 使回旋区内反应复杂、操作困难; 随着喷煤量的增加, 软熔带扩大, 焦炭破损严重, 导致喷煤受到焦炭质量的制约; 喷煤量增大势必导致未燃烧煤粉量增加, 使软熔带、成渣带区域工作状态进一步恶化; 焦炭和煤粉在高炉风口区燃烧, 产生大量的灰分在炉缸区域参加造渣, 致使初渣碱度高, 终渣、初渣成分波动大; 富氧大喷煤造成高炉热量“下热上冷”现象, 使高炉不得不采取其他措施满足上部热量需求。因此利用喷煤进一步降低焦比也出现困难。为了进一步降低焦比, 出现了许多新工艺^[5-6]。在 1970 年, 德国的 Wenzel 教授和 Gudenau 教授首次提出氧气高炉炼铁工艺概念, 近几年研究取得

了较大进步^[7-12], 但仍然存在“上冷下热”问题。高炉喷吹焦炉煤气也取得了较大发展^[13-17], 但是气源不稳定使该技术不能单独大量使用。为此, 提出高炉富氧喷吹煤气 (OGBF) 新工艺^[18], 这一工艺的最大特点是把高炉风口区域煤粉的燃烧改为炉外燃烧造气, 同时引入部分炉顶煤气进入造气炉, 产生的煤气喷入高炉。

本文通过理论计算和分析, 研究新工艺条件下高炉冶炼需求的最低焦比值, 分析了喷吹煤气量与直接还原度和极限焦比的关系, 将为高炉富氧喷吹新工艺的实施与研究提供理论基础。

1 计算原始数据

计算采用某钢厂高炉生产数据, 原料、焦炭成分见表 1、2, 元素分配率见表 3, 高炉生产工艺参数与炉顶煤气成分分别见表 4、5。

收稿日期: 2017-10-08

基金项目: 国家自然科学基金重点支持钢铁联合基金资助项目 (U1360205)

作者简介: 兰臣臣 (1989-), 男, 博士研究生。

通讯简介: 吕庆 (1954-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: lq@ncst.edu.cn。

表1 原料成分 /%
Table 1 Components of raw materials

原料	TFe	MnO	P	S	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
烧结矿	56.49	0.299	0.019	0.032	74.59	5.50	9.70	2.890	4.82	2.15
球团矿	59.62	0.175	0.013	0.027	80.70	4.03	0.84	0.175	12.17	1.87
炉料	57.43	0.262	0.017	0.031	76.42	5.06	7.04	2.076	7.03	2.07

注：炉料组成为烧结矿：球团矿=7:3。

表2 焦炭成分 /%
Table 2 Component of coke

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	FeS	P ₂ O ₅	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂	N ₂	H	N	S	C _{固定}	S _全	游离水
6.36	5.42	0.87	0.12	0.85	0.03	0.01	0.10	0.65	0.10	0.10	0.04	0.70	0.27	0.55	83.83	0.561	3.24

表3 元素分配率 /%
Table 3 Distribution rates of elements

项目	Fe	P	S
生铁	0.997	1.0	
炉渣	0.003	0	
煤气	0	0	0.05

表4 工艺参数
Table 4 Process parameters

项目	鼓风湿度 /%	鼓风温度 /°C	富氧率 /%	炉顶煤气温度 /°C
数量	1.5	1200	1.23	200

表5 高炉炉顶煤气成分分析 /%
Table5 BF top gas share analysis

项目	CO ₂	CO	N ₂	H ₂	CH ₄	O ₂	η CO
成分	17.3	24.5	56.6	0.60	0.60	0.40	41.39

生铁成分：[Si]=0.5%，[S]=0.02%，生铁渗碳 C_C = 4.3×10 = 43 kg/tFe，[P]=0.017%；炉渣碱度 R=1.03；喷入的煤气中 H₂ 和 CO 的比例为 3:7。

2 结果与分析

2.1 理论焦比计算

2.1.1 渣量系数 U_i 及已知项渣量 U_i 的计算

每千克某种物料（矿石、焦炭、石灰石等）带入炉内成渣物质的数量定义为物料的渣量系数 U_i，单位 kg/kg，其表达式为：

$$U_A = (CaO + MgO + SiO_2 + Al_2O_3)_A \quad (1)$$

这里仅考虑矿石所含的 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃ 部分，其他成渣组分（如 MnO 等）被忽略。

烧结矿 U_{A烧} = 0.097 + 0.0289 + 0.0482 + 0.0215 = 0.1956 kg/kg

球团矿 U_{A球} = 0.0084 + 0.00175 + 0.1217 + 0.0187 = 0.1506 kg/kg

混合矿 U_A = 70% U_{A烧} + 30% U_{A球} = 0.1817 kg/kg

焦炭的渣量系数表达式为：

$$U_K = A_K \quad (2)$$

式中，A_K 为焦炭的灰分含量。故焦炭

$$U_K = 0.1366 \text{ kg/kg}$$

每吨生铁的渗碳量 C_C = 43 kg/tFe

$$\begin{aligned} \text{合金元素还原耗碳 } C_{da} &= 10 \times (0.5 \times 24/28 + 0.017 \\ &\times 60/62) = 4.45 \text{ kg/tFe} \end{aligned}$$

已知渣量的计算

$$\begin{aligned} U_1 &= A \times U_A + (C_C + C_{da}) \times U_K / C_K - 21.4 [Si] \\ &= 1749.96 \times 0.1817 + (43 + 4.45) \times 0.1366 / 0.838 \\ &3 - 21.4 \times 0.5 = 312 \text{ kg/tFe} \end{aligned} \quad (3)$$

2.1.2 高温区已知项的耗热

高温区已知热量消耗 Q_{h21} 是下列四项耗热之和：(1) 生铁带走的热量 1000 × q_{ph}，式中 q_{ph} 为生铁在高温区的比焓；(2) 炉渣已知部分带走的热量 U₁ × q_{sh}，q_{sh} 为炉渣高温区的比焓；(3) 合金元素还原耗热 53600[Si] + 62750[P]；(4) 高温区热损失（包括冷却水带走的热量）Q_{h失}，可按经验公式估算。

$$\begin{aligned} Q_{h失} &= Z_0 \times C_K \times 1000 \times 0.8 / \eta_V \\ &= 200 \times 0.8383 \times 1000 \times 0.8 / 2.5 = 53651.2 \text{ kcal/tFe} \\ &= 224262 \text{ kJ/tFe} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Q_{h21} &= 1000 \times q_{ph} + U_1 \times q_{sh} + (53600[Si] + 62750[P]) + Z_0 \\ &\times C_K \times 1000 \times 0.8 / \eta_V \\ &= 1000 \times (290 - 150) + 312 \times (430 - 220) + (53600 \times 0.5 + \\ &62750 \times 0.017) + 53651.2 \\ &= 228037.95 \text{ kcal/tFe} = 953198.63 \text{ kJ/tFe} \end{aligned} \quad (5)$$

2.1.3 高温区热量消耗项 Q_{h22} 的计算

高温区热量消耗的另一大项 Q_{h22} 是由高温区内未知量所确定的，它包括：(1) 铁的直接还原耗热

$C_{dFe} \times 12722.5 \text{ kJ}$; (2) 风口前燃烧碳 C_b 及直接还原耗碳 C_{dFe} 之焦炭带入成渣物质作为炉渣带走的热量 $(C_b + C_{dFe}) \times U_K \times q_{sh} \times C_K$;

经整理上列耗热可表示成

$$Q_{hz2} = C_b \times (U_K \times q_{sh} / C_K) + C_{dFe} \times \{12722.5 + U_K \times q_{sh} / C_K\} \quad (6)$$

$$\text{令 } q_K = U_K \times q_{sh} / C_K$$

它表示每千克碳素的焦炭的自身耗热，就是焦炭带入的成渣物质作为炉渣带走的热量。因此

$$Q_{hz2} = C_b \times q_K + C_{dFe} \times (12722.5 + q_K) \quad (7)$$

$$Q_{hz} = Q_{hz1} + C_b \times q_K + C_{dFe} \times (12722.5 + q_K) \quad (8)$$

3) 高温区热平衡方程

按高炉高温区的热平衡可以列出：

$$Q_{hs} = Q_{hz} \quad (9)$$

新工艺中提供的总热量 Q_{hs} ，它可以表示为：

$$Q_{hs} = Q_C + Q_r + Q_{hs2} + Q_{hs3} \quad (10)$$

上式中， Q_C 表示焦炭在风口前燃烧提供的热量，其表达式为： $Q_C = C_b \times q_C$ ，式中 q_C 为燃烧1kg焦炭碳素所能提供给高温区的有效综合热量；式中 Q_r 表示间接还原提供的热量。

2.1.4 列解联立方程

(1) 第一种情况

列出热平衡方程，并代入数据

$$953198.63 + 143 \times C_b + (12722.5 + 143) \times C_{dFe} = 9828 \times C_b + 4793.15 \times C_b + 370.72 \times V_{CO+H_2} + 57830.75 - 96545.79 \times r_{dFe} \quad (11)$$

$$953198.63 + 143 \times C_b + 12865.5 \times C_{dFe} = 9828 \times C_b + 4793.15 \times C_b + 370.72 \times (1111.25 - 5.445) \times C_{dFe} + 57830.75 - 473.07 \times C_{dFe} \quad (12)$$

整理后得到：

$$483405.28 + 15357.14 \times C_{dFe} = 10164.15 \times C_b \quad (13)$$

列出碳氧平衡方程，并代入数据：

设冶炼1t生铁的矿石铁氧化物带进的总氧量为 O_{A1} kg，矿石经浮士体阶段所含有的氧量为 O_{A2} kg。矿石带入氧量：

$$O_{A1} = 1749.96 \times (0.7642 \times 48/160 + 0.0506 \times 16/72) = 420.87 \text{ kg/tFe} \quad (14)$$

$$O_{A2} = 1749.96 \times (0.7642 \times 32/160 + 0.0506 \times 16/72) = 287.175 \text{ kg/tFe} \quad (15)$$

将 O_{A2} 、还原剂过量系数n及有关数据代入方程(12)得到：

$$\frac{287.175}{16} - \frac{1}{12 \times 3.237} \times (C_b + C_{dFe} + 4.45) - \frac{871.5 \times 0.7 - 3.6 \times 0.7 \times C_{dFe}}{22.4 \times 3.237} - \frac{871.5 \times 0.3 - 3.6 \times 0.3 \times C_{dFe}}{22.4 \times 2.786} = \frac{C_{dFe}}{12} \quad (16)$$

整理后得：

$$12680.4 - 62.41 \times C_b = 138.21 \times C_{dFe} \quad (17)$$

联立方程(17)和(13)，求解得：

$$C_b = 111 \text{ kg/tFe} \quad (18)$$

$$C_{dFe} = 41.8 \text{ kg/tFe} \quad (19)$$

故此时的焦比为：

$$K = (C_b + C_{dFe} + C_{da} + C_C) / C_K = (111 + 41.8 + 43 + 4.45) / 0.8383 = 200.25 / 0.8383 = 238.88 \text{ kg/tFe} \quad (20)$$

这时的直接还原度 r_d 为：

$$r_d = 0.0049 \times C_{dFe} = 0.0049 \times 41.8 = 0.20 \quad (21)$$

喷入的煤气量 V_{CO+H_2} 为：

$$V_{CO+H_2} = 1111.25 - 5.445 \times C_{dFe} = 1111.25 - 5.445 \times 41.8 = 883.65 \text{ m}^3/\text{tFe} \quad (22)$$

总热量为：

$$Q = 1506849.53 \text{ kJ/tFe} \quad (23)$$

(2) 第二种情况

列出热平衡方程，并代入数据

$$953198.63 + \frac{12 \times 0.35}{22.4} \times V_{CO+H_2} \times 143 + C_{dFe} \times (12722.5 + 143) = \frac{12 \times 0.35}{22.4} \times \{V_{CO+H_2} \times 0.7 \times (23688 - 13794 \times 0.5) + V_{CO+H_2} \times 0.3 \times (20229.3 - 10353.86 \times 0.5)\} + 90.65 \times V_{CO+H_2} + 370.72 \times V_{CO+H_2} + 57830.75 - 473.07 \times C_{dFe} \quad (24)$$

$$953198.63 + 26.8125 \times V_{CO+H_2} + 12865.5 \times C_{dFe} = 3050.5 \times V_{CO+H_2} + 90.65 \times V_{CO+H_2} + 370.72 \times V_{CO+H_2} + 57830.75 - 473.07 \times C_{dFe} \quad (25)$$

整理后得到：

$$895367.88 + 13338.57 \times C_{dFe} = 3485.06 \times V_{CO+H_2} \quad (26)$$

列出碳氧平衡方程，并代入数据得：

$$\frac{287.175}{16} - \frac{1}{12 \times 3.237} \times \left(\frac{12 \times 0.35}{22.4} \times V_{CO+H_2} + C_{dFe} + 4.45 \right) - \frac{0.7 \times V_{CO+H_2}}{22.4 \times 3.237} - \frac{0.3 \times V_{CO+H_2}}{22.4 \times 2.786} = \frac{C_{dFe}}{12} \quad (27)$$

整理后得:

$$43790.56 - 46.75 \times V_{\text{CO+H}_2} = 264.41 \times C_{\text{dFe}} \quad (28)$$

联立方程式 (26) 和 (28), 求解得:

$$V_{\text{CO+H}_2} = 528.98 \text{ m}^3/\text{tFe} \quad (29)$$

$$C_{\text{dFe}} = 70.4 \text{ kg/tFe} \quad (30)$$

风口前燃烧碳量 C'_b :

$$C'_b = \frac{12 \times 0.35}{22.4} \times V_{\text{CO+H}_2} = 12 \times 0.35 \times 528.98 / 22.4 = 99.18 \text{ kg/tFe} \quad (31)$$

故此时的焦比为:

$$K = (C_b + C_{\text{dFe}} + C_{\text{da}} + C_c) / C_K \\ = (99.18 + 70.4 + 43 + 4.45) / 0.8383 = 217.03 / 0.8383 = 258.89 \text{ kg/tFe} \quad (32)$$

这时的直接还原度 r_d 为:

$$r_d = 0.0049 \times C_{\text{dFe}} = 0.0049 \times 70.4 = 0.34 \quad (33)$$

$$\text{总热量为: } Q = 1873112.57 \text{ kJ/tFe} \quad (34)$$

比较上面两种情况的计算结果可知, 第一种情况计算出的焦比小于第二种情况的焦比, 而且直接还原度也低。但这两种情况算出的焦比都不是新工艺下的极限焦比, 只是两种情况下的理论焦比。真正的新工艺焦比极限值是这两种情况的最佳结合, 也就是说, 喷入的煤气要最大限度的在风口提供热量, 还要在间接还原区把间接还原发展到极限。这才是本文最终讨论的极限焦比。下面对两种情况进一步分析, 找到这两种情况的最佳结合点, 即极限焦比。

2.2 极限焦比的讨论

2.2.1 极限焦比的计算

第一种情况代入数据化简整理后得方程组为:

$$\begin{cases} 31.48 + C_{\text{dFe}} = 0.66 \times C_b \\ 91.75 - C_{\text{dFe}} = 0.45 \times C_b \end{cases} \quad (35)$$

第二种情况代入数据化简整理后得方程组为:

$$\begin{cases} 67.13 + C_{\text{dFe}} = 0.26 \times V_{\text{CO+H}_2} \\ 165.62 - C_{\text{dFe}} = 0.18 \times V_{\text{CO+H}_2} \end{cases} \quad (36)$$

从上面的方程组可以看出, 当第一种情况 C_{dFe} 等于零时, 可以得到这种情况 C_b 的极限值, 最小值为 47.7 kg/tFe, 最大值为 203.9 kg/tFe。当第二种情况 C_{dFe} 等于零时, $V_{\text{CO+H}_2}$ 的极限值分别为, 最小值为 258.19 m³/tFe, 最大值为 920.11 m³/tFe。

通过对极限值的分析可知, 第一种情况 C_b 的最小值 47.7 kg/tFe, 表示风口区除了鼓风和喷入的煤气带入的有效物理热外, 还需要燃烧 47.7 kg/tFe 焦炭来满足风口需要的最低热量; C_b 的最大值 203.9 kg/tFe, 表示满足碳氧平衡方程需要的风口燃烧碳量。

可以通过第一种情况算出风口需要的最小热量, 其值代入第二种情况的风口热量方程, 就可求出极限焦比值时的最小风口燃烧碳量和风口需要的煤气量。计算步骤如下:

1) 焦比极限值时的风口热量 $Q_{b\text{min}}$

$$Q_{b\text{min}} = C_b \times q_c + Q_{hs2} + Q_{hs3} \quad (37)$$

式中 Q_{hs2} 和 Q_{hs3} 均分别为鼓风带入的有效物理热和喷入的煤气带入的有效物理热, 其均为第一种情况下的。 q_c 为风口前燃烧 1kg 碳素的综合热量。由于 C_b 取最小值, 所以 C_{dFe} 等于零, 这时 $V_{\text{CO+H}_2}$ 就为 1111.25 m³/tFe (根据公式 $V_{\text{CO+H}_2} = 1111.25 - 5.445 \times C_{\text{dFe}}$)。这样代入数据计算得:

$$Q_{b\text{min}} = 47.7 \times 9828 + 47.7 \times 479.15 + 1111.25 \times 370.72 = 903613.66 \text{ kJ/tFe} \quad (38)$$

2) 焦比极限值时的风口燃烧碳量 $C_{b\text{min}}$ 和风口燃烧煤气量 $V_{\text{CO+H}_2\text{min},b}$

将上面的 $Q_{b\text{min}}$ 值代入到第二种情况, 作为风口提供热量项, 由前面计算可列出方程为:

$$Q_{b\text{min}} = 3050.5 \times V_{\text{CO+H}_2\text{min},b} + 90.65 \times V_{\text{CO+H}_2\text{min},b} + 370.72 \times V_{\text{CO+H}_2\text{min},b} \quad (39)$$

这样代入数据计算得:

$$V_{\text{CO+H}_2\text{min},b} = 903613.66 / 3511.87 = 257.30 \text{ m}^3/\text{tFe} \quad (40)$$

根据前面得公式 $C_{b\text{min}} = 0.1875 \times V_{\text{CO+H}_2\text{min},b}$, 则计算得:

$$C_{b\text{min}} = 0.1875 \times 257.30 = 48.24 \text{ kg/tFe} \quad (41)$$

所以, 极限焦比下的风口需要碳量为 48.24 kg/tFe, 煤气量为 257.30 m³/tFe。

根据第一种情况中 C_b 的最大值 203.9 kg/tFe, 代入第二种情况的碳氧平衡方程中, 就可以算出满足间接还原需要的煤气量 $V_{\text{CO+H}_2\text{min},d}$, 计算步骤

如下：

1) 焦比极限值时的间接还原煤气量

$$\frac{O_{A2}}{16} - \frac{C_{bmax} + C_{da}}{12 \times 3.237} - \frac{V_{CO+H_2, min, d} \times 0.7}{22.4 \times 3.237} - \frac{V_{CO+H_2, min, d} \times 0.3}{22.4 \times 2.786} = 0 \quad (42)$$

式中 O_{A2} 和 C_{da} 均已知，代入数据计算得：

$$V_{CO+H_2, min, d} = 870.67 \text{ m}^3/\text{tFe} \quad (43)$$

2) 焦比极限值时的直接还原耗碳 $C_{dFe min}$ 和直接还原度 $r_{d min}$

将上面的值代入到第二种情况碳氧平衡的化简方程：

$$165.62 - C_{dFe min} = 0.18 \times V_{CO+H_2, min, d} \quad (44)$$

可以解得 $C_{dFe min} = 8.90 \text{ kg/tFe}$ ，再根据公式 $r_{d min} = 0.0049 \times C_{dFe min}$ ，可得到极限焦比下的直接还原度 $r_{d min} = 0.0049 \times 8.90 = 0.044$

所以新工艺的极限焦比为：

$$K_{min} = (C_{b min} + C_{dFe min} + C_{da} + C_C) / C_K = 104.59 / 0.8383 = 124.76 \text{ kg/tFe} \quad (45)$$

$$V_{CO+H_2, min} = V_{CO+H_2, min, b} + V_{CO+H_2, min, d} = 257.30 + 870.67 = 1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe} \quad (46)$$

这时新工艺冶炼需要的总热量为： $Q = 1074599.9 \text{ kJ/tFe}$ 。

2.2.2 喷入的煤气量与直接还原度的关系

根据 3.2.1 节的计算，可得到喷入的煤气量与

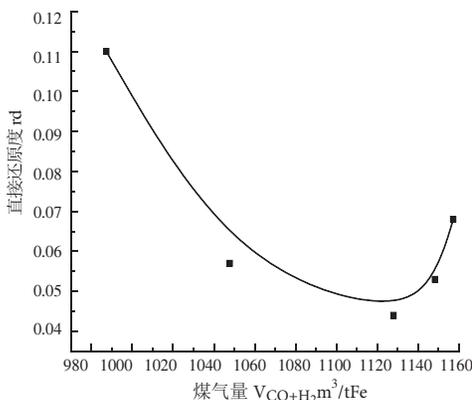


图 1 喷入的煤气量与直接还原度的关系

Fig. 1 Relation between volume of gas and direct reductive ratio
直接还原度的关系见图 1。

从图 1 可以看出，直接还原度随着煤气量的增加，先减小后增大，在煤气量为 $1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ 这一点达到最小值 0.044。当喷入的煤气量小于

$1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ 时，煤气在风口提供热量是限制性环节，即煤气在满足风口区所需热量的前提下进行间接还原，所以随着煤气量的增大直接还原度减小；而当喷入的煤气量大于 $1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ 时，这时的限制性环节为上部间接还原，因为这时风口区的热量超过了所需热量，所以不用考虑热量因素。间接还原度随着喷入的煤气量增加而增加，是因为随着煤气量的增加煤气利用率降低，使间接还原反应发展不充分。最低点就是煤气既满足风口区的热量需要，又满足间接还原区的间接还原需要的最佳结合点。

2.2.3 喷入的煤气量与焦比的关系

根据 2.2.1 节的计算，可以得到喷入的煤气量与焦比的关系，见图 2。

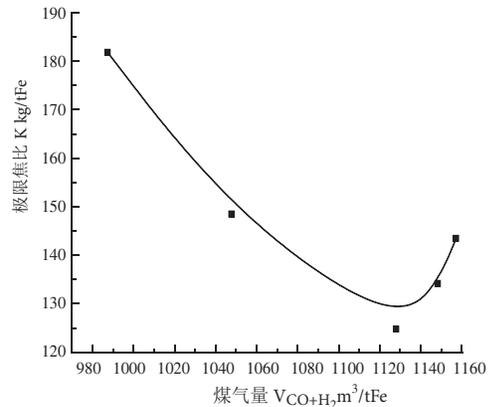


图 2 喷入的煤气量与焦比的关系

Fig. 2 Relation between volume of gas and coke ratio

从图 2 可以看出，焦比随着喷入的煤气量的增加，也是先减小后增大，图中最小点为：喷入的煤气量 $1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ ，焦比为 124.76 kg/tFe 。其趋势与图 2 基本相同，焦比与直接还原度是线性关系，从图 2、3 可得到证明。当喷入的煤气量小于 $1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ 时，喷入的煤气在风口区燃烧供热为限制性环节，这时直接还原消耗的焦炭多，所以焦比高，随着喷入的煤气增加，间接还原进一步发展，则直接还原消耗的焦炭就随之减少，焦比降低；而当喷入的煤气量大于 $1127.97 \text{ m}^3/\text{tFe}$ 时，这时风口区消耗的焦炭随着煤气量的增加而增加，所以焦比反而增加。

3 结论

(1) 本论文分两种情况来讨论焦比值，一是煤气只在间接还原区起还原作用，在风口不参与燃烧供热，煤气量为 $883.65 \text{ m}^3/\text{tFe}$ ，这时的焦比为 238.88 kg/tFe ，直接还原度为 0.20，总热量

为 1506849.53 kJ/tFe; 另一种情况是在风口燃烧供热, 煤气量为 528.98 m³/tFe, 此时的焦比为 258.89 kg/tFe, 而直接还原度为 0.34, 则总热量为 1873112.57 kJ/tFe。

(2) 采用焦比与直接还原度的联合计算方法, 得出新工艺下的极限焦比值为 124.76 kg/tFe, 直接还原度降低到 0.044, 喷入的煤气量为 1127.97 m³/tFe, 高炉冶炼需要的总热量降到 1074599.9 kJ/tFe。

(3) 直接还原度和极限焦比都随着喷入的煤气量的增加而先减小后增大。当喷入的煤气量小于 1127.97 m³/tFe 时, 喷入的煤气在风口区燃烧供热为限制性环节, 这时直接还原消耗的焦炭多, 所以焦比高, 随着喷入的煤气增加, 间接还原进一步发展, 则直接还原消耗的焦炭就随之减少, 焦比降低; 而当喷入的煤气量大于 1127.97 m³/tFe 时, 这时风口区消耗的焦炭随着煤气量的增加而增加, 所以焦比反而增加。

参考文献:

- [1] 李维国. 炼铁技术的发展和当前值得探讨的技术问题[J]. 宝钢技术, 2014 (2):1-17.
- [2] 杨天钧, 张建良. 我国炼铁生产的方向: 高效节能环保低成本[J]. 炼铁, 2014, 33(3):1-11.
- [3] 曹枫, 龙世刚. 高炉喷吹废塑料技术及应用前景[J]. 冶金能源, 2001 (9):26-29.
- [4] 李博知, 尹国才, 秦学武. 中国高炉喷吹塑料的可行性分析[J]. 中国冶金, 2006, 16(6):47-53.
- [5] Gielen D, Moriguchi Y. CO₂ in the iron and steel industry: an analysis of Japanese emission reduction potentials[J].

Energy Policy, 2002, 30(10): 849-863.

[6] Price L, Sinton J, Worrell E, et al. Energy use and carbon dioxide emissions from steel production in China[J]. Energy, 2002, 27(5): 429-446.

[7] Fink F. Suspension smelting reduction-a new method of hot iron production[J]. Steel Times(UK), 1996, 224(11):398-399.

[8] K L W. Use of Sponge Iron in Ironmaking[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1993, 22(3): 6.

[9] Ma J E J O. The Balanced Oxygen Blast Furnace (BOBF) Ironmaking Process[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1992, 21(3): 8.

[10] 王成善, 时艳文, 李丹丹, 等. 全氧高炉炼铁工艺模拟分析[J]. 重庆大学学报, 2014, 37(9):47-58.

[11] 邵久刚, 张建良, 王广伟, 等. 高炉全氧炼铁工艺理论分析[J]. 冶金能源. 2013, 32(4):22-28.

[12] 董择上, 薛庆国, 左海滨, 等. 氧气高炉喷吹焦炉煤气数学模型[J]. 钢铁, 2017, 52(4):18-24.

[13] 郭同来, 储满生, 柳政根, 等. 高炉喷吹焦炉煤气操作的焓分析[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(8):3108-3114.

[14] 周亮, 刘克明, 沙永志. 高炉喷吹焦炉煤气置换比的计算[J]. 钢铁研究学报, 2013, 25(5):19-23.

[15] 陈永星, 王广伟, 张建良, 等. 高炉富氧喷吹焦炉煤气理论研究[J]. 钢铁, 2012, 47(2):13-16.

[16] 李昊望, 刘克明, 沙永志. 高炉喷吹焦炉煤气工艺分析[J]. 炼铁, 2011, 30(2):59-62.

[17] Kenichi H, Shinroku M, Akihiko S, 等. 高炉喷吹改质焦炉煤气减少 CO₂ 排放的技术发展[J]. 世界钢铁, 2013, (4):5-9.

[18] 李福民. 喷吹煤气高炉的炉料同化过程研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

Study on the Limit of Coke Rate in Gas-injection Blast Furnace

Lan Chenchen¹, Lv Qing¹, Liu Xiaojie¹, Zhang Shuhui², Qie Yana², Kang Zhiqiang², Wang Shengchun²
(1.School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China; 2.School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebe,China)

Abstract: This paper presents using the gas-injection to instead of coal. It simplifies the smelting process, and provides possibilities for reaching the limit of coke rate. The limit of the new technology of the gas-injection BF was studied with the method of joint computing using the coke rate and direct reduction degree. The results show that when the gas only carries out the indirect reduction, the total thermal consumption of smelting 1000 kg iron is 1506849.53 kJ/tFe, the coke rate is 238.88 kg/tFe, and the direct reduction degree is 0.20. When the gas burns in the tuyere area to provide heat, the total thermal consumption of smelting 1000 kg iron is 1873112.57 kJ/tFe, the coke rate is 258.89 kg/tFe, and the direct reduction degree is 0.34. When a part of gas in tuyere area combust and provide heat and a part of gas carry out the indirect reduction, the gas-injection blast furnace smelting can reach the limit value. The direct reduction degree and limit coke rate both decrease firstly and then increase with the amount of gas-injection increase. The coke rate limit value in the gas-injection blast furnace is 124.76 kg/t. The amount of gas-injection is 1127.97 m³/tFe, and the direct reduction degree can be reduced to 0.044, the total thermal consumption of smelting 1000kg iron is 1074599.9kJ/tFe under the new process conditions.

Keywords: Gas-injection; Blast furnace; Limit of coke rate; Gas volume; Direct reduction degree

磨矿环境对方铅矿浮选行为的影响研究

江宏强¹，李茂林^{1,2}，崔瑞¹，邓小龙¹，卢义飞¹

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院，湖北 武汉 430081；

2. 长沙矿冶研究院有限责任公司，湖南 长沙 410012)

摘要：针对方铅矿单矿物，分别使用瓷罐瓷球与瓷罐铁球磨矿并进行浮选，考察磨矿时间、矿浆溶液的酸碱度、捕收剂的用量与方铅矿浮选效果的关系。结果表明，瓷介质磨矿比铁介质磨矿更有利于方铅矿的浮选；高碱环境有利于方铅矿的浮选；捕收剂用量越高越有利于方铅矿的浮选；采用铁介质磨矿时，磨矿时间延长，方铅矿浮选回收率降低，而采用瓷介质磨矿，磨矿时间对其影响不大；采用铁介质磨矿，铁介质氧化生成羟基氧化铁覆盖在方铅矿表面，改变了方铅矿表面组成，增加了方铅矿亲水性，对方铅矿的浮选产生负面影响。

关键词：方铅矿；磨矿环境；浮选；回收率

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.031

中图分类号：TD952 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2019) 01-0141-06

磨矿是矿物浮选前的一道重要工序，在磨矿过程中，介质和矿物之间还会发生一系列复杂的氧化还原反应以及电化学腐蚀作用^[1]。磨矿后，矿物的表面性质会发生改变，改变的程度以及磨矿后矿浆的性质与磨矿环境有紧密的联系。而矿浆溶液的化学性质（比如酸碱度等）和矿物的表面性质（疏水性、反应活性等）决定了矿物的浮选效果。^[2]因此，研究磨矿环境对方铅矿浮选的机理影响具有十分重要的意义。

本研究主要是采用方铅矿单矿物探究各个影响因素如磨矿时间、pH值、捕收剂用量等在各个磨矿体系（瓷罐铁球体系和瓷罐瓷球体系）中对其浮选行为的影响。单独研究各种条件下对方铅矿浮选的影响，避免其他因素的干扰。^[3]并通过SEM和XPS检测两种不同介质磨矿后的矿物表面特征，对其影响机理进行深入分析。

1 试验材料及仪器设备

1.1 试验试样

试验采用方铅矿单矿物，通过检测，测得所

用方铅矿的品位为82.28%。

矿样经过对辊破碎机破碎到全部小于2 mm，每份200 g，再用行星式瓷磨机干磨，对磨矿产品进行筛分后，取-0.212 mm矿样造堆混匀后，称取100g每份装入试样袋备用，采用真空低温的环境保存，防止氧化。试验用水全都采用QYSW-05A型超纯水机制备。

1.2 试验仪器设备

研究使用的试验设备为：QYSW-05A型超纯水机、PHSJ-4F型精密pH计、电子天平、电热鼓风干燥箱、ND7-4L行星式球磨机、球磨机、多功能真空过滤机、XFD-0.5L挂槽式浮选机、量筒、烧杯、容量瓶、针管、酸式滴定管、磁力加热搅拌器、锥形瓶等。

1.3 试验药剂

试验中所使用的药剂均为现用现配，丁基黄药及松醇油取自广东省某选矿厂。研究使用的全部药剂为：氢氧化钠、盐酸、丁基黄药、松醇油、钨酸钠、三氯化钛、重铬酸钾、二苯胺磺酸钠、硫酸、磷酸等，均为分析纯。

2 试验方法

2.1 磨矿试验

采用 WZM- 试验球磨机，磨矿前将铁球或者瓷球加入到瓷罐中，若加入铁球的话，须在磨矿前向罐中加水空转 2 min，然后将罐中的水和球倒出，并将罐和球清洗干净，目的是将铁球上的铁锈除去。然后取矿样 100 g 加入磨罐中，再向罐中倒入 100 mL 事先调配好酸碱度的溶液，将罐口封好后开始磨矿，根据试验需要确定磨矿时间，磨矿后将矿浆倒出，并用对应酸碱度的溶液将磨罐和球冲洗干净，然后将所得矿浆加入浮选槽中进行浮选试验。

磨矿均在瓷罐中进行，铁介质磨矿采用普通铁铸球，其中大球（直径 15 mm）有 117 个，小球（直径 10 mm）243 个。

瓷介质磨矿采用刚玉球，其中大球（直径 15 mm）有 117 个，小球（直径 10 mm）243 个。

2.2 浮选试验

磨矿后将矿浆转入有效容积为 500 mL 的 XFD 型变频单槽浮选机中，搅拌调浆，加入丁基黄药后搅拌 2 min，再加入松醇油搅拌 1 min，打开充气阀门和刮泡板开关，开始浮选。根据试验需要控制刮泡时间。试验流程见图 1。

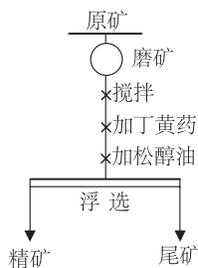


图 1 试验流程
Fig. 1 Test process

3 结果与讨论

3.1 矿浆 pH 值对方铅矿浮选的影响

在捕收剂丁基黄药的用量为 0.07 g/L，起泡剂松醇油用量为 0.0058 g/L，磨矿时间 4 min 的条件下，

分别考察磨矿矿浆不同 pH 值对方铅矿在两种介质中磨矿后浮选回收率的变化，结果见图 2。并根据浮选动力学公式^[4]计算，拟合公式得到两种介质浮选前 1 min 浮选动力学常数，结果见图 3。

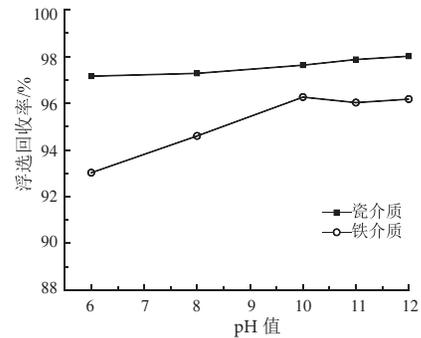


图 2 不同 pH 值下的浮选回收率
Fig. 2 Recovery rate of flotation at different pH values

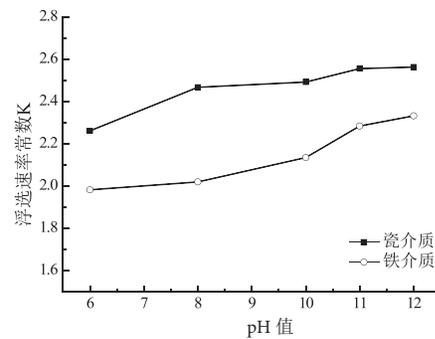


图 3 不同 pH 值下的浮选动力学常数
Fig. 3 Flotation kinetic constants at different pH values

通过对比发现，在不同的 pH 值条件下，采用瓷球磨矿，不管是方铅矿的浮选回收率还是浮选动力学常数均高于采用铁球磨矿。说明铁介质磨矿不利于方铅矿的浮选。且浮选回收率和浮选动力学常数随着 pH 值上升呈增大趋势，说明高碱环境有利于方铅矿浮选。

3.2 捕收剂用量对方铅矿浮选行为的影响

在 pH 值为 12，磨矿时间为 4 min，起泡剂松醇油用量为 0.0058 g/L 的条件下。考察采用不同磨矿介质所得矿浆，在捕收剂丁基黄药不同用量时浮选回收率的变化，结果见图 4。

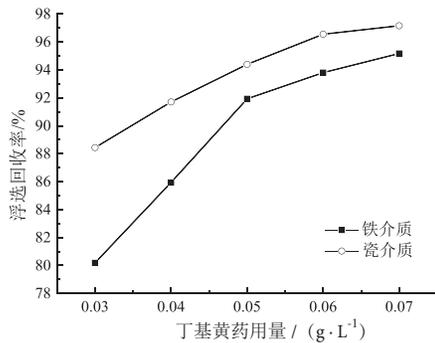


图4 捕收剂用量对方铅矿浮选回收率的影响
Fig. 4 Effect of collector dosage on flotation recovery of galena

将采用两种不同磨矿介质所得结果相比较, 可以发现当捕收剂丁基黄药用量一致时, 采用瓷球磨矿时方铅矿的浮选回收率均高于采用铁球磨矿, 这说明铁介质磨矿不利于方铅矿的浮选, 且捕收剂用量越多, 浮选效果越好。

3.3 磨矿时间对方铅矿浮选行为的影响

分别采用瓷介质磨矿和铁介质磨矿时, 对磨矿产品进行筛分, 得到磨矿时间对粒度的影响见图5。采用瓷介质与铁介质磨矿, 磨矿时间对方铅矿浮选回收率的影响见图6~8。

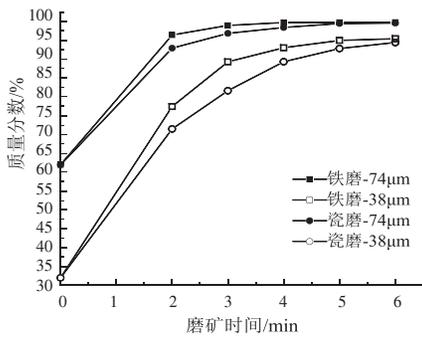


图5 不同介质, 磨矿时间对粒度的影响
Fig. 5 Effect of grinding time on particle size in different medium

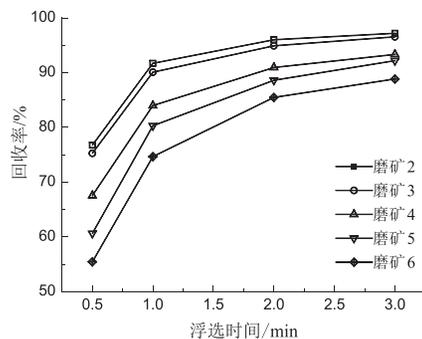


图6 采用铁球, 磨矿时间对浮选回收率的影响
Fig. 6 The iron ball grinding time on recovery of flotation

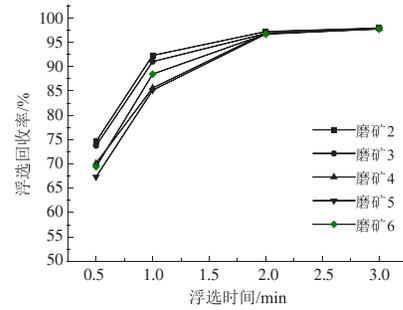


图7 采用瓷球, 磨矿时间对浮选回收率的影响
Fig. 7 The effect of grinding time on flotation recovery by using porcelain balls

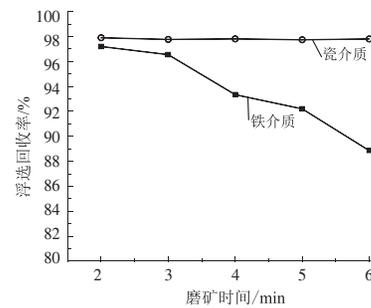


图8 对于不同磨矿介质, 磨矿时间对浮选回收率的影响
Fig. 8 Influence of grinding time on flotation recovery rate under different milling medium

从以上图中可以看出, 当两种介质磨矿时间一样时, 瓷球磨矿后方铅矿的浮选回收率均高于铁球。并且, 采用铁球介质磨矿时, 随着磨矿时间延长, 浮选回收率降低; 采用瓷球介质磨矿时, 磨矿时间对浮选回收率的影响不大。

3.4 各粒级回收率的对比

分别采用瓷介质和铁介质磨矿 2 min (4 min), 在捕收剂丁基黄药用量为 0.005 g/L (0.02 g/L), 起泡剂松醇油用量为 0.0058 g/L 条件下浮选 70 s (40s)。将精矿与尾矿过滤烘干, 称重后筛分分级, 算出采用铁球和瓷球磨矿之后各粒级的浮选回收率, 见图9~10。

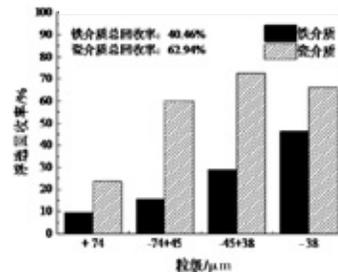


图9 不同磨矿介质磨矿 2 min 各粒级回收率
Fig. 9 Grain recovery rate of 2 min for grinding in different milling medium

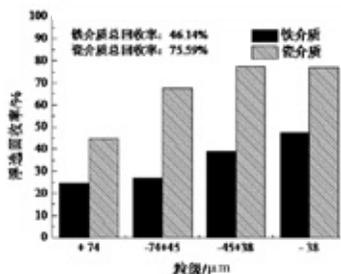


图 10 不同磨矿介质磨矿 4 min 各粒级回收率
Fig.10 Grain recovery rate of 4 min for grinding in different milling medium

从图中可以看出采用瓷介质磨矿，各个粒级回收率均高于采用铁介质磨矿。说明铁介质磨矿不利于方铅矿浮选。

4 影响机理研究

4.1 扫描电镜 (SEM) 分析

图 11、12 分别为用铁球和瓷球将方铅矿磨矿 6 min 后用扫描电镜 (SEM) 看到的方铅矿的表面，放大倍数为三万五千倍。

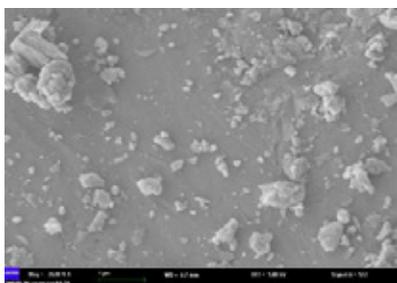


图 11 铁介质磨矿后方铅矿的扫描电镜
Fig.11 SEM of iron ball grinding galena

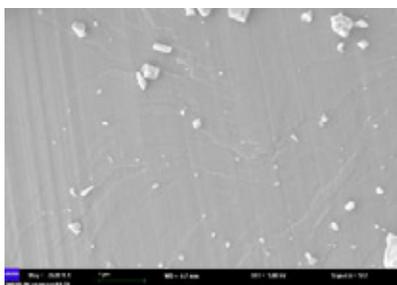


图 12 瓷介质磨矿后方铅矿的扫描电镜
Fig.12 SEM of porcelain ball grinding galena

从图中可以看出，采用铁球磨矿之后，方铅矿表面很粗糙，存在着很多大小不一的絮状物。而采用瓷球磨矿之后，方铅矿表面光滑平整，只有少量杂质。说明采用铁球磨矿，方铅矿表面反

应活性高于采用瓷球磨矿，有更多的新物质生成，并附着在矿物表面。

4.2 光电子能谱 (XPS) 分析

对采用铁球和瓷球磨矿 6 min 后的方铅矿进行 XPS 分析，对铁元素分析结果见图 13、14。图 13 中结合能为 711.5eV 的峰对应于 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 中的铁 (Fe^{3+})，说明在方铅矿表面生成了 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 。图 14 中没有明显的铁元素信号。

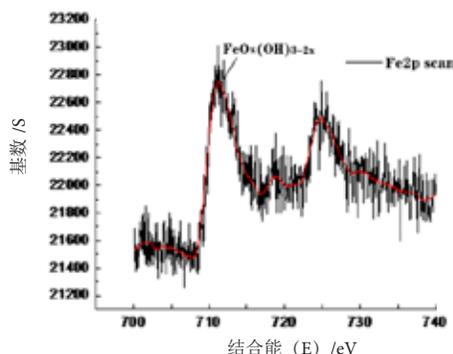


图 13 铁介质磨矿后方铅矿的 XPS-Fe2p 谱
Fig13 XPS -Fe2P spectrum of iron ball grinding galena

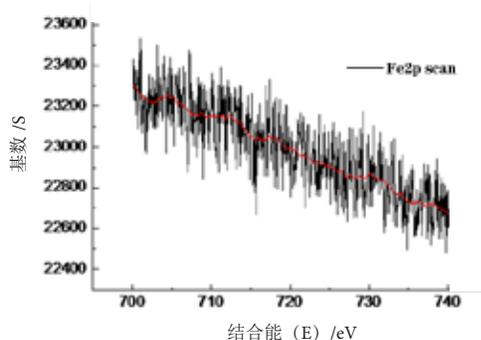


图 14 瓷介质磨矿后方铅矿的 XPS-Fe2p 谱
Fig 14 XPS -Fe2P spectrum of porcelain ball grinding galena

用 X 光电子能谱分别对瓷罐瓷球和瓷罐铁球磨矿后的方铅矿进行表面元素分析，对比分析结果见表 1。从表 1 可以看出，铁介质磨矿之后方铅矿表面的铁含量增多。

表 1 磨矿后方铅矿表面元素的 XPS 分析
Table1 XPS analysis of surface elements of galena after grinding with porcelain ball

名称	Pb4f	S2p	C1s	O1s	Fe2p
瓷介质磨矿	10.78	12.9	58.61	17.07	0.64
铁介质磨矿	9.4	11.46	58.34	19.02	1.78

4.3 磨矿环境中的局部电池及伽伐尼电偶作用

4.3.1 瓷磨环境中的局部电池作用

自然 pH 值条件下，瓷罐瓷球磨磨矿体系中只存在方铅矿自身的局部电池作用。局部电池作用如图 15，主要反应如式 (1)、(2)。

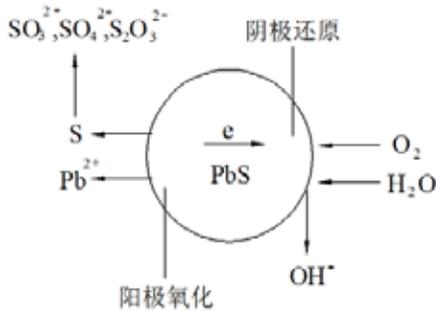
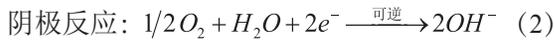
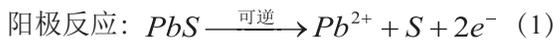


图 15 方铅矿自身局部电池作用模型
Fig. 15 Model of self battery action of galena



4.3.2 铁磨环境中的局部电池和伽伐尼电偶作用

自然 pH 条件下，瓷罐铁球磨磨矿体系中除了存在方铅矿自身的局部电池作用外，还存在铁介质自身的局部电池及铁介质与方铅矿之间的伽伐尼电偶作用，反应模型见图 16、17。铁介质自身局部电池见式 (3)、(4)。

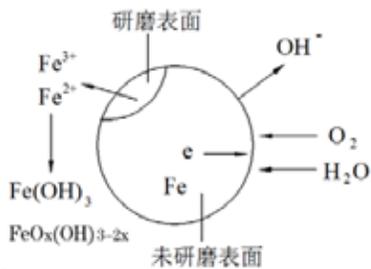


图 16 铁介质自身局部作用模型
Fig. 16 Self acting model of iron medium

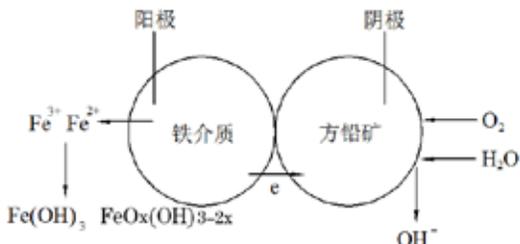
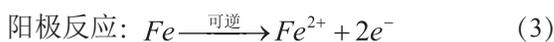


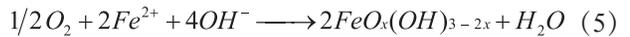
图 17 铁介质与方铅矿之间的伽伐尼电偶作用模型
Fig17 The galvanic coupling interaction between iron medium and galena



在瓷罐铁球体系中，铁介质的静电位 ($E^0=-$

0.255V) 比方铅矿的静电位 ($E^0=0.172V$) 低，所以当铁介质与方铅矿产生伽伐尼电偶作用时，铁介质作为阳极，在其表面发生式 (3) 的氧化反应，而方铅矿作为阴极，在其表面发生式 (2) 的还原反应 [5-8]。

铁介质氧化生成的 Fe^{2+} 将进一步被氧化为 Fe^{3+} 并生成 $Fe(OH)_3$ ，最终亚稳态的 $Fe(OH)_3$ 将被转变为稳态的 $FeOx(OH)_{3-2x}$ ，其反应如式 (5)。



X 射线光电子能谱的检测结果表明采用铁介质磨矿之后，方铅矿的表面生成了铁的羟基络合物，而电化学分析也说明，采用铁介质磨矿时，由于存在铁介质自身的局部电池以及铁介质与方铅矿之间的伽伐尼电偶作用，使铁介质被氧化形成了稳定的羟基络合物。两者研究结果是一致的。说明采用瓷球磨矿时，机械力在方铅矿表面作用较弱，对方铅矿晶型破坏较小，整个过程中也只存在方铅矿自身的局部电池作用，电化学作用弱，方铅矿表面发生的化学反应不够强烈，新生成产物不多，只有少量与其表面成分相同的絮状物分布在方铅矿表面，方铅矿表面光滑，杂质少，亲水性差，^[9] 所以其浮选效果较好。而采用铁球磨矿之后，磨矿体系中除了存在方铅矿自身的局部电池作用还存在铁的局部电池作用以及铁与方铅矿之间的伽伐尼电偶作用外，电化学反应比较强烈，使方铅矿表面腐蚀较严重，生成了铁的羟基氧化物，并覆盖在矿物表面，让其表面变得粗糙，疏水性变差，从而导致浮选效果变差。

5 结 论

(1) 瓷介质磨矿比铁介质磨矿更有利于方铅矿的浮选。

(2) 高碱环境有利于方铅矿的浮选。

(3) 在所考察的捕收剂用量范围内，捕收剂用量越高越有利于方铅矿的浮选。

(4) 采用铁介质磨矿时，磨矿时间延长，方铅矿浮选回收率降低，采用瓷介质磨矿时，磨矿时间对方铅矿浮选回收率的影响不大。

(5) 采用铁介质磨矿, 铁介质氧化生成羟基氧化铁覆盖在方铅矿表面, 改变了方铅矿表面组成, 增加了方铅矿亲水性, 对方铅矿的浮选产生负面影响。

参考文献:

- [1] 胡岳华, 孙伟, 覃文庆. 方铅矿浮选的机械电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 1060-1064.
- [2] 何发钰, 孙传尧, 宋磊, 等. 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响[J]. 中国工程科学, 2006, 8(8): 92-102.
- [3] 钟素姣. 磨矿对方铅矿和闪锌矿浮选行为的影响研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.
- [4] 张丹丹, 何发钰. 应用 JKSimFloat 进行矿物可浮性的模拟研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2014(1): 52-55.
- [5] 顾幅华. 硫化矿磨矿 - 浮选体系中的氧化 - 还原反应与原生电位浮选[D]. 长沙: 中南工业大学, 1998.
- [6] 顾幅华, 王淀佐, 刘如意, 等. 硫化矿原生电位浮选体系中的迦伐尼电偶及其浮选意义[J]. 中国矿业, 2000, 9(3): 48-52.
- [7] 冯其明. 硫化矿矿浆体系中的电偶腐蚀及对浮选的影响 (I): 电偶腐蚀原理及硫化矿矿浆体系中的电偶腐蚀模型[J]. 国外金属矿选矿, 1999(9): 2-4.
- [8] 覃文庆, 邱冠周, 徐竞, 等. 磨矿过程硫化矿物表面电化学性质及其对浮选的影响[J]. 矿产综合利用, 1999(3): 6-10.
- [9] Greet C, Smart R S C. Diagnostic leaching of galena and its oxidation products with EDTA[J]. Minerals Engineering, 2002, 15(7): 515-522.

Study on the Influence of Grinding Environment on Flotation Behavior of Galena

Jiang Hongqiang¹, Li Maolin^{1,2}, Cui Rui¹

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, Hubei, China; 2. Changsha Research Institute Of Mining And Metallurgy Limited Liability Company, Changsha, Hunan, China)

Abstract: For galena mineral, after grinding in porcelain jar using porcelain ball and iron ball, the effects of grinding time, slurry pH and collector dosage on galena flotation recovery were investigated. The results show that the ceramic grinding medium is more conducive to galena flotation than iron grinding medium; high alkali environment is conducive to galena flotation; collector dosage is higher for flotation of galena; using iron medium grinding, grinding time, galena flotation recovery rate decreased, and grinding with ceramic media. With the ceramic grinding medium, grinding time has little influence on galena flotation recovery; the iron, iron oxidation of ferric hydroxide medium covered on galena surface, change the galena surface, galena increased hydrophilicity, have a negative impact on the flotation of galena.

Keywords: Galena; Grinding environment; Flotation; Recovery

硫酸铵焙烧粉煤灰的熟料溶出动力学研究

隋丽丽¹, 付云鹏², 王莹¹, 翟玉春³

(1. 沈阳医学院, 辽宁 沈阳 110034; 2. 辽宁大学 辽宁 沈阳 110000; 3. 东北大学, 辽宁 沈阳 110819;)

摘要: 对硫酸铵焙烧粉煤灰的熟料溶出过程进行了动力学研究, 根据不同温度、不同搅拌强度、不同液固比中 Al₂O₃ 的溶出率和反应时间的关系, 计算该反应的表现活化能为 19.93 kJ/mol, 熟料的溶出过程受通过固体产物层的内扩散控制, 动力学方程为: $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.52\exp\{-19929/RT\}\cdot t$ 。在液固比 8:1, 溶出温度为 90℃, 搅拌强度为 300 r/min, 溶出时间 70 min 的条件下, Al₂O₃ 的溶出率可达 84%。

关键词: 粉煤灰; 硫酸铵; 氧化铝; 熟料溶出; 动力学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.032

中图分类号: TD134 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0147-05

我国电力供应 75% 以上是由燃煤电厂供应, 每年燃煤约 4 亿 t, 得到的固体废物就是粉煤灰^[1-3], 年产量亿吨以上, 因为利用率不足, 导致粉煤灰占用大面积耕地, 成为我国最大的污染源之一, 严重危害了生态环境和人体健康^[4-6], 所以粉煤灰的充分利用具有重要的现实意义。粉煤灰的主要成分是 Al₂O₃ 和 SiO₂^[7-9], 从粉煤灰中提取有价化合物对实现资源综合利用和经济可持续发展也具有重大的战略意义和生态效益^[10-12]。目前, 利用粉煤灰中提取氧化铝的技术主要包括: 碱法烧结法、直接酸浸法(加压酸浸法)、酸碱联合法和硫酸铵(硫酸氢铵)焙烧法^[13-15]。

近年来, 孙培梅等对粉煤灰焙烧熟料的溶出过程进行了系统的动力学分析, 证明熟料的溶出过程是提取氧化铝的一个重要工序^[16-19], 直接影响氧化铝的提取率和其生产技术经济指标, 因此, 研究熟料溶出过程动力学, 探索溶出过程的速度控制步骤, 在粉煤灰提铝中起着举足轻重的作用。本文作者采用硫酸铵焙烧法从粉煤灰中提取氧化铝, 在焙烧工艺研究的基础上, 对焙烧熟料的溶

出过程进行了的动力学规律研究。

1 试验

1.1 试验原料和仪器设备

粉煤灰来自黑龙江某电厂, 主要物相为莫来石和石英, 见图 1, 其化学组成见表 1^[20]。

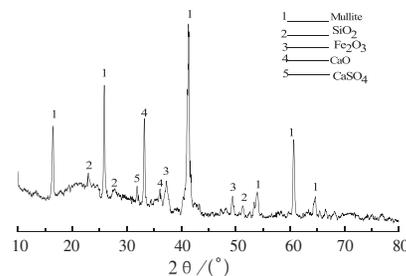


图 1 粉煤灰的 XRD 图

Fig.1 XRD pattern of the raw fly ash

表 1 原料化学组成 /%
Table 1 Composition of the material

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	其他
50.35	39.47	3.53	2.85	3.80

主要试剂: 硫酸铵为工业级; 重铬酸钾、硫酸锌、EDTA 等均为分析纯; 去离子水。

收稿日期: 2017-10-23; 改回日期: 2018-06-25

基金项目: 沈阳医学院科技发展基金(20186055); 国家自然科学基金(61372195); 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2012374)

作者简介: 隋丽丽(1980-)女, 博士研究生, 主要从事资源综合利用的研究。

主要仪器设备：电阻丝加热炉、FP93 控温仪、DK-S24 型水浴锅、W-02 型搅拌器、D/max-2500PC 型 X 射线衍射仪、XEPOSX 荧光分析仪。

1.2 试验过程

将一定比例的硫酸铵和粉煤灰混合均匀，置于坩埚中，采用电阻丝加热炉焙烧，硫酸铵与粉煤灰质量比 9 : 1、反应温度 550 ℃，恒温时间 60 min，反应完毕后取出坩埚，自然冷却至室温作溶出用料，即焙烧熟料；将焙烧熟料按照一定的液固比放入烧杯中，待恒温水浴加热到反应温度后，开始搅拌，间隔 10 min 取样，过滤，进行检测分析溶液中氧化铝的含量。

2 结果和讨论

2.1 熟料溶出单因素试验

2.1.1 液固比对 Al₂O₃ 溶出率影响

搅拌强度设定为 200 r/min，反应温度设定为 80℃，反应时间控制在 90 min，考察液固比为 6:1，7:1，8:1，9:1，10:1 时 Al₂O₃ 溶出率，见图 2，当液固比为 8:1 时，Al₂O₃ 溶出率最高，综合考虑液固比控制在 8:1。

2.1.2 反应温度对 Al₂O₃ 溶出率影响

搅拌强度设定为 200 r/min，反应时间控制在 90 min，在液固比 8:1 的试验条件下，考察反应温度对 Al₂O₃ 溶出率的影响，结果见图 3，反应温度对 Al₂O₃ 溶出率影响显著，温度达到 90℃时 Al₂O₃ 溶出率可达到 84.7%，溶出率最高。

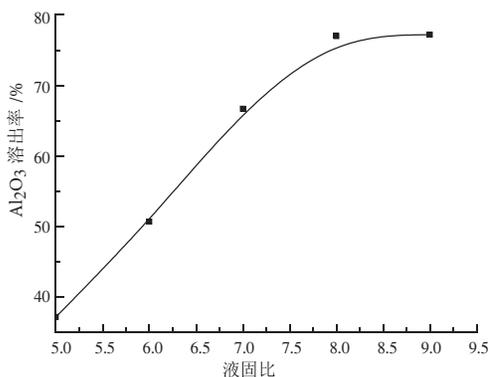


图 2 液固比对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig. 2 Effect of ration of water-to-ore on dissolving ratio of Al₂O₃

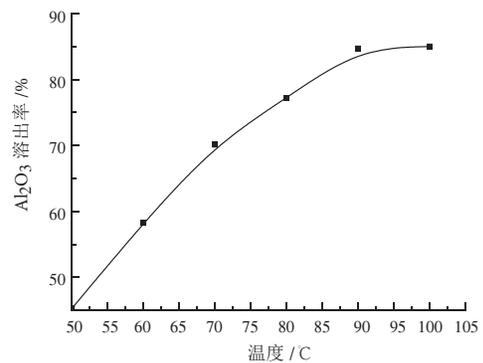


图 3 反应温度对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on dissolving ratio of Al₂O₃

2.1.3 搅拌强度对 Al₂O₃ 溶出率的影响

液固比为 8:1，反应温度设定为 90℃，反应时间控制在 90 min，考察搅拌强度为 200，300，400，500 r/min 时 Al₂O₃ 的溶出率，结果如图 4 所示。当搅拌强度大于 300 r/min 时，搅拌强度对 Al₂O₃ 的溶出率影响已不明显，搅拌强度控制在 300 r/min，可以消除外扩散对溶出过程的限制作用。

2.1.4 反应时间对 Al₂O₃ 溶出率的影响

反应温度 90℃、液固比 8:1、搅拌强度 300r/min，考察反应时间对 Al₂O₃ 溶出率的影响，结果见图 5 所示。随着反应的进行，Al₂O₃ 溶出率逐渐提高，当时间达到 70 min 时，氧化铝的溶出率曲线趋于平稳考虑到能耗，反应时间控制在 70 min。

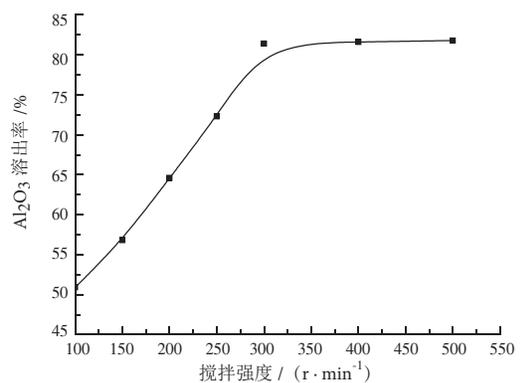


图 4 搅拌强度对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig. 4 Effect of different stirring speed on dissolving rate of Al₂O₃

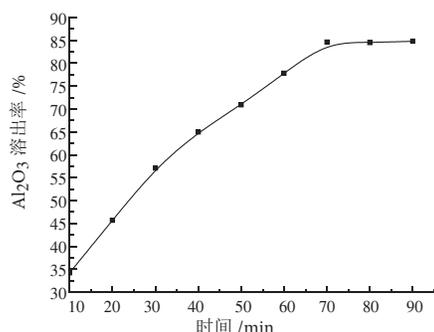


图5 反应时间对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig.5 Effect of reaction time on dissolving rate of Al₂O₃

2.2 溶出反应动力学规律分析

2.2.1 温度的影响

在液固比 8:1, 搅拌转速 300 r/min 的条件下, 考察了不同反应温度对 Al₂O₃ 溶出率的影响, 结果见图 6。

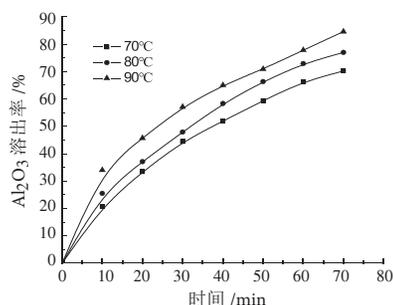


图6 不同温度时 Al₂O₃ 溶出率与时间 t 的关系

Fig.6 Relationship between dissolving ratio of Al₂O₃ and t at different temperatures

从图 6 中可知反应温度对 Al₂O₃ 溶出率影响很大, 温度升高, 加快了分子运动的速度, 促进了氧化铝的溶解。选择收缩未反应核模型来描述其动力学过程^[21-22], 将试验数据代入不同控制步骤的表达式作动力学关系图, 结果见图 7, $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 在各个温度下呈现良好的线性关系, 表明该过程受通过固体产物层的内扩散控制。

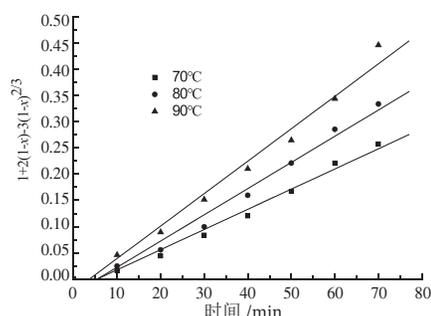


图7 不同温度时 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 的关系

Fig.7 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t at different temperatures

根据阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程将不同温度下 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与反应时间之间的关系进行线性回归, 将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 见图 8, 可得 $E=19.93$ kJ/mol。内扩散控制的另一个特征是反应活化能在 10 ~ 20 kJ/mol, 根据试验的反应活化能值进一步证明在试验温度范围内, 溶出反应受通过固体产物层的内扩散控制。溶出反应的动力学方程为:

$$1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.52\exp\{-19929/RT\}\cdot t \quad (1)$$

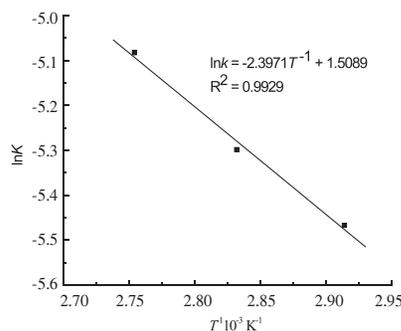


图8 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系

Fig.8 Relationship between $\ln k$ and T^{-1}

2.2.2 搅拌强度的影响

考察反应温度 90°C, 液固比 8:1 时, 不同搅拌强度对氧化铝溶出率的影响, 结果见图 9。将试验数据利用 (1) 式进行处理, 结果见图 10, $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 呈线性关系, 再次表明溶出过程受通过固体产物层的内扩散控制。

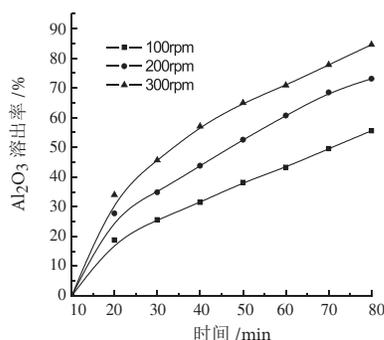


图9 不同搅拌强度 Al₂O₃ 溶出率与时间 t 的关系

Fig.9 Relationship between dissolving ratio of Al₂O₃ and t at different stirring speed

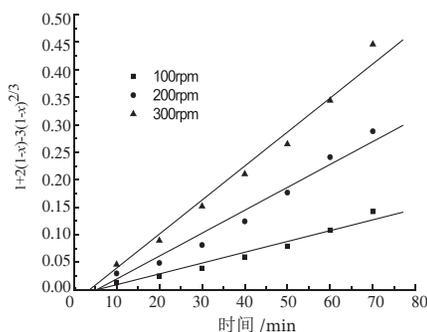


图 10 不同搅拌强度 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.10 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t at different stirring speed

2.2.3 液固比的影响

在溶出温度 90°C ，搅拌强度 300 r/min 时，考察了不同液固比对 Al_2O_3 溶出率的影响，结果见图 11。液固比低时，体系的黏度大， Al_2O_3 溶出率低；液固比提高后，物质的接触面积增大，体系黏度也随之降低， Al_2O_3 溶出率逐渐增大。将试验数据用 (1) 式进行处理，结果见图 12， $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 呈现良好的线性关系，表明溶出过程受通过固体产物层的内扩散控制。

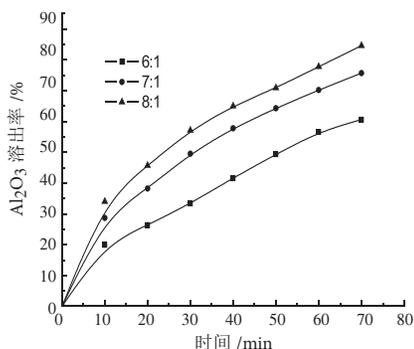


图 11 不同液固比时的 Al_2O_3 溶出率与时间 t 的关系
Fig.11 Relationship between dissolving ratio of Al_2O_3 and t under different mass ratios of water-to-ore

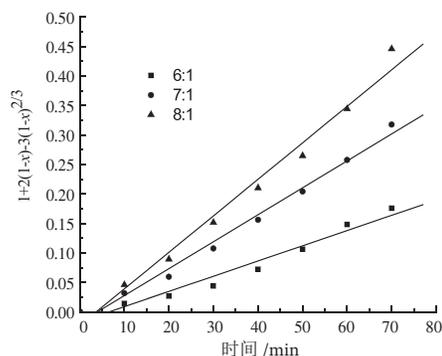


图 12 不同液固比时 $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ 与时间 t 的关系
Fig.12 Relationship between $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}$ and t under different mass ratios of water-to-ore

3 结 论

(1) 硫酸铵焙烧粉煤灰提取 Al_2O_3 熟料溶出反应的优化试验条件：液固比 $8:1$ ，溶出温度 90°C ，搅拌强度 300 r/min ，溶出时间 70min 。在此试验条件下， Al_2O_3 溶出率可达 84% 。

(2) 分析了硫酸铵焙烧粉煤灰熟料溶出过程的动力学规律，溶出过程受通过固体产物层的内扩散控制，活化能为 19.93 kJ/mol ，溶出反应的动力学方程： $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.52\exp\{-19929/RT\}\cdot t$ 。

参考文献：

- [1] Matjie R H, Bunt J R, Van Heerden J H P. Extraction of alumina from coal fly ash generated from a selected low rank bituminous South African coal[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(3): 299-310.
- [2] Sen SK, Das M M, Bandyopadhyay P, et al. Green process using hot spring bacterium to concentrate alumina in coal fly ash[J]. Ecological Engineering, 2016, 88: 10-19.
- [3] 周金华. 粉煤灰制备氧化铝的研究进展 [J]. 辽宁化工, 2009, 38(2): 116-118.
- [4] 李来时, 翟玉春, 吴艳, 等. 硫酸浸取法提取粉煤灰中氧化铝 [J]. 轻金属, 2006(12): 9-12.
- [5] 唐云, 陈福林. 碱石灰烧结法提取粉煤灰中的氧化铝 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(6): 73-75.
- [6] Yao ZT, Xia MS, Sarker PK, et al. A review of the alumina recovery from coal fly ash with a focus in China[J]. Fuel, 2014, 120(3): 74-85.
- [7] 杨敬杰, 林艳, 孙红娟, 等. 粉煤灰提取氧化铝技术的研究进展. 硅酸盐通报, 2017, 36(2): 485-490.
- [8] 杨权成, 马淑花, 谢华, 等. 高铝粉煤灰提取氧化铝的研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2012 (3): 3-6.
- [9] 蒋训雄. 高铝粉煤灰提取氧化铝技术现状与发展趋势 [J]. 有色金属工程, 2017, 7(2): 30-35.
- [10] Li H, Hui J, Wang C, et al. Extraction of alumina from coal fly ash by mixed-alkaline hydrothermal method[J]. Hydrometallurgy, 2014, (147-148): 183-187.
- [11] 郭强. 粉煤灰酸法提取氧化铝的工艺研究进展 [J]. 洁净煤技术, 2015, 21(5): 115-118, 122.
- [12] Yang QC, Ma SH, Zheng SL, et al. Recovery of alumina from circulating fluidized bed combustion Al rich fly ash using mild hydrometallurgical process[J]. Transactions of Nonferrous

Metals Society of China,2014,24(4):1187-1195.

[13] 万亚萌, 王宝庆, 王丹, 任保增. 粉煤灰回收氧化铝工艺研究进展 [J]. 无机盐工业, 2016, 48(11): 7-11.

[14] Liu X, Wang BD, Yu GZ, et al. Kinetics study of pre-desilication reaction for alumina recovery from alumina rich fly ash [J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(82): 541-546.

[15] Xu DH, Li HQ, Bao WJ, et al. A new process of extracting alumina from high-alumina coal fly ash in $\text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ mixed solution [J]. Hydrometallurgy, 2015, 165: 336-344.

[16] 孙培梅, 童军武, 薛冰, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝熟料的溶出过程动力学 [J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2013, 44(9): 3599-3603.

[17] 王若超, 翟玉春. 硫酸氢铵焙烧粉煤灰提取氧化铝熟料溶出动力学 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2013(9): 22-25+30.

[18] 隋丽丽, 翟玉春. 硫酸氢铵焙烧高钛渣的溶出动力学研究 [J]. 材料导报, 2013, 27(18): 137-140.

[19] 曹明, 郭兴忠, 杨辉. 麦饭石中微量元素的溶出及其动力学特征 [J]. 广东微量元素科学, 2004(06): 45-49.

[20] 隋丽丽, 翟玉春, 孙莹莹. 粉煤灰硫酸氢铵焙烧法提取氧化铝的研究 [J]. 有色金属: 冶炼部分, 2017(4): 20-24.

[21] 华一新. 冶金过程动力学导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社; 2004: 180-225.

[22] 李洪桂. 湿法冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 68-110.

Dissolving Kinetics of the Clinker from Fly Ash Roasted by Ammonium Sulfate

Sui Lili¹, Fu Yunpeng², Wang Ying¹, Zhai Yuchun³

(1. Shenyang Medical College, Shenyang, Liaoning, China; 2. Liaoning University, Shenyang, Liaoning, China; 3. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: The dissolving kinetics of the clinker obtained from roasting process of fly ash and ammonium sulfate is studied. According to the changes of Al_2O_3 dissolving ratio with the changes of time at different dissolving temperature, stirring speed and water-to-ore, the apparent activation energy for the dissolving reaction is 19.93 kJ/mol. The clinker dissolving process is controlled by the internal diffusion on the solid product layer and the kinetics equation of the dissolving process was obtained as: $1+2(1-x)-3(1-x)^{2/3}=4.52\exp\{-19929/RT\} \cdot t$. The dissolving ratio of Al_2O_3 reaches 84% under the optimum conditions including mass ratio of water-to-ore of 8:1, temperature of 90 °C, stirring speed of 300r/min and stirring time of 70 min.

Keywords: Fly ash; Ammonium sulfate; Aluminum oxide; Clinker dissolving process; Kinetic

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

采用响应曲面法优化蓝晶石浮选试验

张晋霞^{1,2}, 邹玄¹, 牛福生^{1,2}(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北 唐山 063009;
2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 本文针对河北邢台卫鲁地区蓝晶石选矿流程中强磁选后的非磁性产品进行粗选试验研究。在单因素条件试验的基础上, 根据 Box-Behnken 原理, 建立了响应值精矿品位及精矿回收率与三个主要影响因素之间的回归方程, 探索了最佳的药剂用量。在最佳浮选工艺条件下, 即矿浆浓度 25%, 十二胺盐酸盐用量 45 g/t, 抑制剂淀粉用量 380 g/t 的条件下, 预测精矿品位为 39.46%, 精矿回收率为 66.53%。验证试验与预测值的相对误差均为 0.02%, 与模型预测值吻合度较高。证明了二者之间的高度相关性, 说明该预测模型在本试验的研究范围内是有效、合理的。

关键词: 蓝晶石; 响应曲面法; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.033

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0152-05

浮选作为蓝晶石分选的主要选矿工艺, 在国内外得到广泛应用^[1-2]。浮选蓝晶石过程是一个多因素共同作用的过程, 单因素试验研究并不能揭示各因素之间的相互影响关系和工艺参数的最佳组合, 也不能判定各因素对蓝晶石浮选的影响显著性水平。目前判断因素间交互作用的主要方法有正交试验、响应曲面法 (Response surface methodology, RSM), 其中应用最广的是响应曲面法^[3-4]。响应面分析主要是将体系的响应作为一个或多个因素的函数, 运用图形技术将这种函数关系显示出来, 以供我们凭借直觉的观察来选择试验设计中的最优化条件。正交试验并不能在给出的整个区域上找到因素和响应值之间的一个明确的函数表达式, 从而无法找到整个区域上因素的最佳组合和响应值的最优值。因此, 人们期望找到一种试验次数少、周期短, 求得的同归方程精度高、能研究几种因素间交互作用的回归分析方

法, 响应面分析方法的很大程度上满足了这些要求。本文在单条件试验基础上, 利用响应曲面法优化蓝晶石浮选试验研究, 为今后蓝晶石浮选工业化提供技术依据。

1 矿石性质研究

1.1 化学多元素分析

试验用的蓝晶石矿来自河北邢台卫鲁地区蓝晶石选矿流程中强磁选后的非磁性产品, 矿石试样化学成分分析见表 1。

表 1 蓝晶石试样化学成分分析 /%

Table 1 Chemical analysis of kyanite samples							
Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂
18.50	57.81	8.30	1.78	2.21	3.87	0.23	0.39

1.2 XRD 分析

矿样 XRD 分析见图 1。从图 1 可知, 矿石中目的矿物为蓝晶石, 脉石矿物主要是石英、黑云母及钠长石等。

收稿日期: 2016-09-05; 改回日期: 2017-12-16

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2015209117); 河北省科技厅项目 (15213812); 河北省教育厅重点项目 (ZD2016058)

作者简介: 张晋霞 (1979-), 女, 副教授。

通讯作者: 邹玄 (1992-), 女, 硕士研究生, 1434623531@qq.com

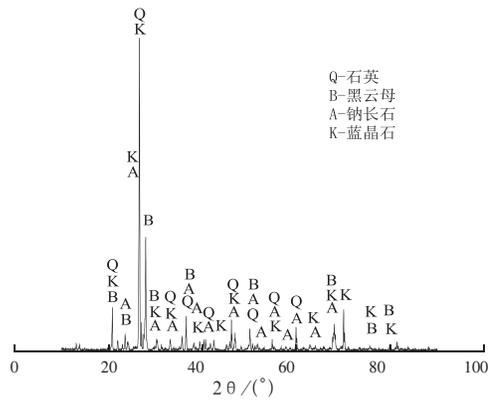


图 1 原矿 XRD 分析

Fig.1 XRD analysis of the raw ore

1.3 试验方法

浮选在 0.5 LXFD 型单槽浮选机中进行，每次试验称取矿样重量为 150 g。在蓝晶石矿反浮选体系中，十二胺作为捕收剂具有良好的捕收能力，抑制剂淀粉的添加对提高浮选分离效果有很好的效果，在后续试验研究中大部分都是以 Al₂O₃ 的品位来对精矿质量进行表征。

2 结果与讨论

2.1 模型建立及方差分析

由单因素试验结果可知，在矿浆浓度为 30%，淀粉用量为 360 g/t，捕收剂十二胺盐酸盐用量为 40 g/t 时，此时精矿 Al₂O₃ 的品位为 38.64%，回收率为 66.59%。影响蓝晶石浮选效果的三个主要因素为：矿浆浓度、十二胺盐酸盐用量以及淀粉用量，且考虑到这三个因素对产品的综合影响以及实际工业应用，选定每一个因素的最佳添加范围的三个水平。利用 Design-expert 8.0 软件建立回归方程。以精矿产品品位为响应值，以矿浆浓度 (X₁)、十二胺盐酸盐用量 (X₂)、抑制剂淀粉用量 (X₃) 为自变量，设计响应面试验，试验安排见表 2。

通过 Design Expert8.0 软件对试验结果进行回归分析，以矿浆浓度 X₁、十二胺盐酸盐用量 X₂、抑制剂淀粉用量 X₃ 为自变量，精矿品位为响应值 Y₁，精矿回收率为响应值 Y₂，拟合得到的响应曲面的二次回归方程为：

$$Y_1=39.35-0.18X_1-0.16X_2+0.17X_3+0.11X_1X_2-$$

$$0.02X_1X_3+0.03X_2X_3-0.024X_1^2+0.021X_2^2-0.012X_3^2 \quad (1)$$

$$Y_2=66.59+0.20X_1+0.17X_2-0.18X_3-0.19X_1X_2+0.035X_1X_3+1.000E-002X_2X_3+0.015X_1^2-0.055X_2^2+0.032X_3^2 \quad (2)$$

表 2 试验因素水平编码
Table 2 Test factor level encoding

因素	编码	编码水平	
		0	1
矿浆浓度 /%	X1	25	30
十二胺盐酸盐用量 / (g·t ⁻¹)	X2	35	40
抑制剂淀粉用量 / (g·t ⁻¹)	X3	340	360
		380	380

通过采用中心组合 BBD 进行响应曲面设计，设计参数及试验结果见表 3。

表 3 试验设计及结果

Table 3 Test design and results				
矿浆浓度 /%	十二胺盐酸盐用量 / (g·t ⁻¹)	抑制剂淀粉用量 / (g·t ⁻¹)	Al ₂ O ₃ 品位 /%	Al ₂ O ₃ 回收率 /%
1	-1	0	39.26	66.71
0	0	0	39.33	66.58
1	0	1	39.28	66.69
-1	1	0	39.20	66.76
0	1	-1	39.02	66.86
0	0	0	39.34	66.59
1	1	0	39.11	66.75
0	0	0	39.35	66.60
1	0	-1	38.95	67.02
-1	0	-1	39.30	66.65
-1	-1	0	39.80	65.97
0	1	1	39.41	66.55
0	-1	-1	39.36	66.60
0	-1	1	39.63	66.25
0	0	0	39.35	66.58
0	0	0	39.36	66.59
-1	0	1	39.71	66.18

表 4 精矿品位的模型方差分析

Table 4 Variance analysis of model of concentrate grade					
方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.77	9	0.085	69.14	<0.0001
X ₁	0.25	1	0.25	201.22	<0.0001
X ₂	0.21	1	0.21	173.69	<0.0001
X ₃	0.24	1	0.24	198.38	<0.0001
X ₁ X ₂	0.051	1	0.051	40.99	0.0004
X ₁ X ₃	1.600E-003	1	1.600E-003	1.30	0.2925
X ₂ X ₃	3.600E-003	1	3.600E-003	2.91	0.1315
X ₁₂	2.476E-003	1	2.476E-003	2.00	0.1997
X ₂₂	1.813E-003	1	1.813E-003	1.47	0.2650
X ₃₂	5.813E-004	1	5.813E-004	0.47	0.5147
残差	8.645E-003	7	1.235E-003		
失拟项	8.125E-003	3	2.708E-003	20.83	0.0066
纯误差	5.200E-004	4	1.300E-004		
总离差	0.78	16			

$$R^2_{adj}=0.9746$$

表 5 精矿回收率的模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	1.00	9	0.11	52.82	<0.0001
X1	0.32	1	0.32	154.77	<0.0001
X2	0.24	1	0.24	115.36	<0.0001
X3	0.27	1	0.27	127.27	<0.0001
X1X2	0.14	1	0.14	67.17	<0.0001
X1X3	4.900E-003	1	4.900E-003	2.34	0.1699
X2X3	4.000E-004	1	4.000E-004	0.19	0.6752
X12	9.161E-004	1	9.161E-004	0.44	0.5295
X22	0.013	1	0.013	6.14	0.0423
X32	4.379E-003	1	4.379E-003	2.09	0.1913
残差	0.015	7	2.094E-003		
失拟项	0.014	3	4.792E-003	68.45	0.0007
纯误差	2.800E-004	4	7.000E-005		
总离差	1.01	16			

$R^2_{adj} = 0.9668$

相关系数的显著性可以用 P 值表示，由表 4 及表 5 可看出此回归模型很显著，该模型的 $P < 0.05$ ，对数据拟合程度较好，说明用方程拟合 3 个因素与精矿品位、精矿回收率之间的关系式是可行的，其中，修正复相关系数分别为 $R^2_{adj} = 0.9746$ ， $R^2_{adj} = 0.9668$ ，从统计学意义上讲，该模型可作为分析的依据 [5-6]。

由方差分析结果可知，方程一次项矿浆浓度 (X_1)、十二胺盐酸盐用量 (X_2)、抑制剂淀粉用 (X_3) 对精矿品位的影响高度显著，交互项矿浆浓度与十二胺盐酸盐用量 (X_1X_2) 对精矿品位影响显著，F 值是方差分析里面对模型和模型的系数进行显著性检验得到的结果，表明模型的显著性，若显著，则说明该模型是有效的。一般 F 值越大，模型越显著，由 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_1X_2 的 F 值分别为 201.22、173.69、198.38、40.99 可知，对精矿品位影响显著性大小依次为 $X_1 > X_3 > X_2 > X_1X_2$ ，方程一次项矿浆浓度 (X_1)、十二胺盐酸盐用量 (X_2)、抑制剂淀粉用 (X_3) 以及矿浆浓度与十二胺盐酸盐用量之间的交互作用、二次项十二胺盐酸盐用量对精矿回收率的影响高度显著，根据 F 值大小，可知对精矿回收率影响显著性大小依次为 $X_1 > X_3 > X_2 > X_1X_2 > X_{22}$ ，说明响应曲面法对改善蓝晶石矿浮选效率有一定的指导意义，可用于浮选试验药剂用量的优化。

2.2 模型可信度分析

图 2、3 分别为精矿品位及精矿回收率二次回归方程的可信度分析图，斜线代表试验值与预期值完全吻合的特殊情况。真实值与预测值越靠近，说明预期模型与试验拟合度越好。

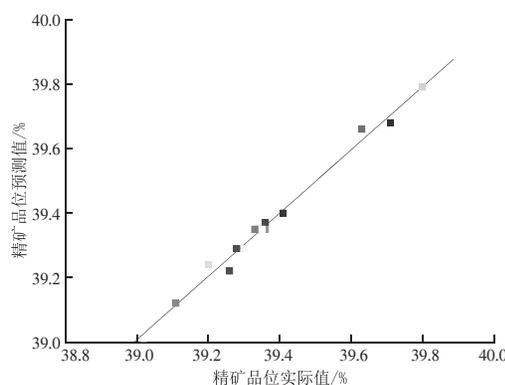


图 2 精矿品位试验值和预测值的对比

Fig. 2 Comparison of predictive and test concentrate grade

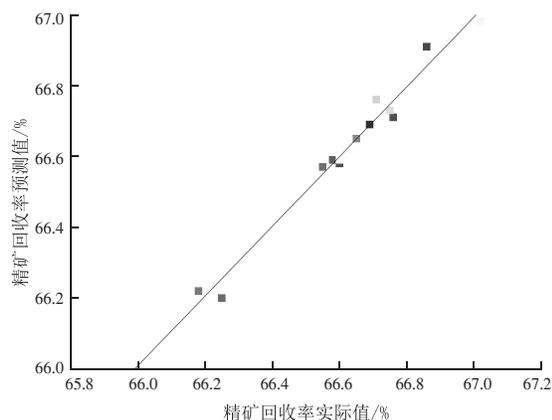


图 3 精矿回收率试验值和预测值的对比

Fig. 3 Comparison of predictive and test concentrate recovery

从精矿品位及精矿回收率的模型预测值和试验值对比分析图中可以看出（见图 2、3），大部分点落在直线上或靠近直线，离散性较小。试验值和模型预测值吻合度较高，两因子交互效应模型适合描述试验因素对精矿品位及回收率的相关性。

2.3 因素间交互作用分析

矿浆浓度、十二胺盐酸盐用量、抑制剂淀粉用量对浮选试验的 3D 响应曲面见图 4-6。(a) 代表三因素对精矿品位的响应曲面图，(b) 代表精矿回收率的响应曲面图。

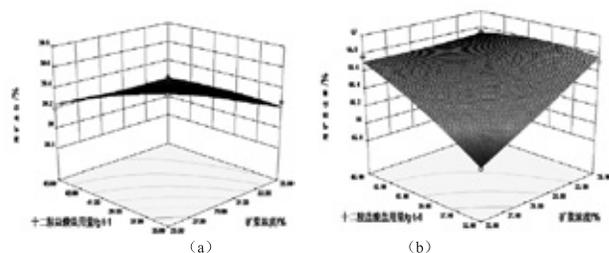


图4 矿浆浓度和十二胺盐酸盐用量交互作用的响应面
(淀粉用量为 360 g/t)

Fig. 4 Effect of interaction of the pulps inhibitor density and the dosage of 12 amine hydrochloride (the dosage of starch was 360g/t)

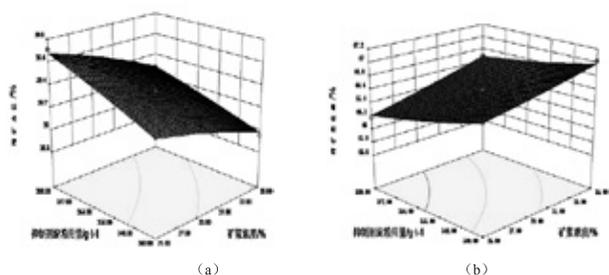


图5 矿浆浓度和抑制剂淀粉用量交互作用的响应面
(十二胺盐酸盐用量为 40 g/t)

Fig. 5 Effect of interaction of the pulps inhibitor density and the dosage of starch (the dosage of 12 amine hydrochloride was 40 g/t)

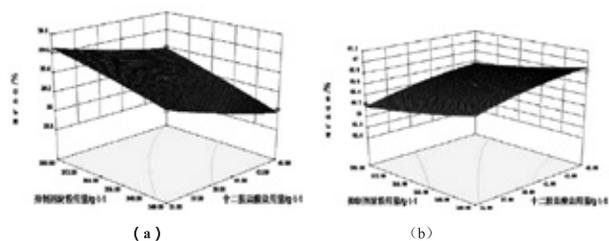


图6 十二胺盐酸盐用量和抑制剂淀粉用量交互作用的
响应面 (矿浆浓度为 30%)

Fig. 6 Effect of interaction of the dosage of 12 amine hydrochloride and the dosage of starch (the pulps inhibitor density was 30%)

由图4可知，矿浆浓度和十二胺盐酸盐用量交互作用显著，2个因素与精矿品位及精矿回收率呈抛物线关系^[7]，有极值存在于所选范围的响应曲面的最高点，也是等值线最小椭圆的中心点。随着矿浆浓度和十二胺盐酸盐用量的增加，精矿品位呈现不同程度的下降趋势。而精矿回收率随之逐渐增加，分析原因主要是因为较稀的矿浆浓度进行浮选时，可以使气泡充分弥散，获得的精矿品位较高，但回收率较低；当矿浆浓度增加时，

回收率开始增加，精矿品位开始下降，当回收率增加到某一值时，继续增加矿浆浓度，回收率又开始下降。这是因为矿浆浓度过高使目的矿物和脉石矿物之间的分散性变差，浮选时泡沫中夹杂脉石矿物，造成精矿品位降低，同时高浓度的矿浆中目的矿物的可浮性降低，回收率降低。从图5、6可以看出，矿浆浓度与抑制剂淀粉用量以及十二胺盐酸盐用量和抑制剂淀粉用量都对精矿品位及回收率交互效应不显著，且响应曲面比较平缓，该响应分析与表4、5中分析结果一致。

2.4 参数优化及验证

采用 Design Expert 软件优化蓝晶石浮选的最佳工艺参数：矿浆浓度 25%，十二胺盐酸盐用量 45 g/t，抑制剂淀粉用量 380 g/t，在此条件下优化的粗选精矿品位为 39.46%，精矿回收率为 66.53%，此时精矿品位与回收率均达到了最优值，基于模型方程，在最优条件下进行 3 组平行试验验证，结果见表 6，精矿品位平均值为 39.44%，精矿回收率平均值为 66.52%。试验值与模型预测值非常接近，证明了二者之间的高度相关性，说明该预测模型在本试验的研究范围内是有效、合理的。

表6 浮选最优条件下的验证试验结果

Table 6 Verification test results under optimal flotation conditions

矿浆 浓度 /%	试验条件		精矿 品位 /%	精矿 回收率 /%
	十二胺盐酸 盐用量/(g·t ⁻¹)	抑制剂淀粉 用量/(g·t ⁻¹)		
25	45	380		
25	45	380	36.45	66.52
25	45	380	36.42	66.55

3 结 论

(1) 通过响应曲面法设计蓝晶石浮选试验，并利用 Design Expert 软件中的 BBD 模型对试验结果进行多元回归拟合，该模型能分别解释 97.46%、96.68% 的响应值，精确度较高。多模型系数进行显著性检验，得到各因素对浮选精矿品位及回收率影响的主效应关系：矿浆浓度 > 抑制剂淀粉用量 > 十二胺盐酸盐用量 > 矿浆浓度与十二胺盐酸盐用量的交互作用。

(2) 利用模型响应曲面及其等高线对影响浮选精矿品位的因素及其交互作用进行分析, 得到最佳工艺条件: 矿浆浓度 25%, 十二胺盐酸盐用量 45 g/t, 抑制剂淀粉用量 380 g/t, 在此条件下预测精矿品位为 39.46%, 精矿回收率为 66.53%。

(3) 在最佳浮选工艺条件下, 通过试验验证, 精矿品位最高可达 39.46%, 精矿回收率最高可达 66.55%, 与模型预测值吻合度较高。

参考文献:

- [1] Liu Xia, He Qiang, Wang He-jing, et al. Thermal expansion of kyanite at ambient pressure: An X-ray powder diffraction study up to 1000 °C [J]. *Geoscience Frontiers*, 2010(1):91-97.
- [2] G. Bulut, C. Yurtsever. Flotation behaviour of Bitlis kyanite ore[J]. *International Journal of Mineral*

Processing, 2004(73):29-36.

[3] Halil İbrahim Odabaş, Ilkay Koca, Application of response surface methodology for optimizing the recovery of phenolic compounds from hazelnut skin using different extraction methods[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016 (91):114-124.

[4] Ga-Hee Kim, Seong-Jik Park, Byung-Hwan Um, Response surface methodology for optimization of solvent extraction to recovery of acetic acid from black liquor derived from *Typha latifolia* pulping process[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016 (89): 34-44.

[5] 杨铭铎, 张璇. 响应曲面与正交试验法改善杂粮肉肠感官性能的研究 [J]. *四川旅游学院学报*, 2016(1):13-16.

[6] 刘淑娟, 尚晓涵, 薛建良, 等. 响应曲面法优化制备氧化亚铜的产率研究 [J]. *当代化工*, 2016, 45(3):473-475, 478.

[7] 朱志根. 响应曲面法优化产氨细菌浸矿试验研究 [J]. *黄金*, 2013, 34(7):48-52.

Optimization of Flotation Technology of Kyanite by Response Surface Methodology

Zhang Jinxia^{1,2}, Zou Xuan¹, Niu Fusheng^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China
2. Hebei Province mining industry develops with safe technology priority laboratory, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Through the flotation experimental study of kyanite ore which is from Hebei xingtai WeiLu region, the kyanite ore comes from magnetic products of magnetic separation in the beneficiation process. Based on the condition of a series of single factor experiment. According to the principle of Box - Behnken, it established the regression equation between the response value on concentrate grade and three main influencing factors, by using the response surface methodology to further optimization of test conditions, to explore the best dosage of reagents, and select the optimal dosage of reagents for validation test. When the pulps inhibitor density was 25%, and the dosage of 12 amine hydrochloride was 45 g/t and the dosage of starch was 380 g/t, under the optimum leaching process conditions, through the test, the relative error of the test and prediction is 0.02%, it achieved good technical index, which was high degree agreement with model prediction (39.46%, 66.53%), and proved the high correlation between them, showed that the forecasting model within the scope of this experimental research was effective and reasonable.

Keywords: Kyanite; Response surface methodology; Flotation