

矿浆表面张力对载金硫化矿的浮选影响研究

黄恩铭,宋宝旭,南楠*,马芳源,王帅,施雨航

(辽宁科技大学矿业工程学院)

摘要:硫化矿是有色金属浮选的关键目标矿物,其浮选效果备受关注。以载金矿物黄铁矿和磁黄铁矿为对象,通过表面张力检测,探讨了矿浆浓度、粒度、伴生矿物、捕收剂及起泡剂等因素对矿浆表面张力的影响。纯矿物浮选试验探究了矿浆表面张力对两种矿物浮选回收率的影响。试验结果表明:矿浆浓度增加时,表面张力先下降后升高,二者最佳矿浆浓度均为30%;粒度减小,黄铁矿表面张力明显下降,磁黄铁矿矿浆表面张力变化不大;方铅矿是常见伴生矿物中矿浆表面张力最低的矿物;MA-1是提升黄铁矿回收率及降低其表面张力的优选捕收剂,丁基黄药对磁黄铁矿表面张力降低效果最明显,也是其优良捕收剂;HX-609和2号油分别为黄铁矿和磁黄铁矿的起泡剂,低用量下即可达最佳回收率和最低矿浆表面张力。分析显示,矿浆表面张力降低,黄铁矿与磁黄铁矿的回收率均显著增加。因此,硫化矿浮选中可通过降低矿浆表面张力来改善回收效果。

关键词:硫化矿;磁黄铁矿;黄铁矿;矿浆表面张力;浮选;机理研究

中图分类号:TD923

文献标志码:A

文章编号:1001-1277(2025)04-0059-06

doi:10.11792/hj20250412

引言

黄铁矿与磁黄铁矿作为自然界中普遍存在的硫化矿物,亦是辽东半岛及胶东半岛地区金矿床中金元素的主要赋存矿物。黄铁矿具有天然的疏水性,因此浮选成为回收该矿物的主要技术手段。然而,磁黄铁矿的化学式为 Fe_{1-x}S ($x=0\sim 0.223$),其具有同质多象变体及多种超结构类型,化学组成的不稳定性导致其矿物性质呈现多样性。因此,不同类型的磁黄铁矿在可浮性方面存在显著差异,甚至在某些情况下,其可浮性表现可能完全相反^[1-6]。

矿浆表面张力是评价浮选过程中表面活性剂活性的关键指标。在任何相界面,由于粒度、组成等的差异,会在相界面间产生非均匀力场。表面张力即用于表征该界面上不对称吸引力的强度,它能够增强矿粒的疏水性及在气泡上的附着能力,从而促进目标矿物的高效浮选^[5-9]。因此,通过考察矿浆表面张力,可以研究浮选药剂与浮选矿物颗粒在三相界面的作用。将矿浆表面张力的变化规律同浮选效果相联系,对于浮选药剂制度的制定与优化具有重要指导意义。

在浮选药剂方面,硫化矿适宜的捕收剂包括黄药类、黑药类、酯类及其衍生物^[10]。黄药类是目前应用最广的硫化矿捕收剂,主要包括丁基黄药、MA系列、

Y89等^[11-13]。由于黄药类捕收剂通常不具有起泡性,因此需要与起泡剂配合使用。对于黄铁矿,起泡剂以烃油类为主,包括松油、煤油、松醇油(又名2号油)等,此外,以HX-609为代表的改性起泡剂由于兼具捕收性能,也是硫化矿适宜的起泡剂^[14-17]。黑药类和酯类捕收剂因其对共伴生游离金矿物具有较好的选择性,是黄铁矿较适宜的捕收剂,代表性药剂包括丁铵黑药和Z200^[18-20]。由于这些捕收剂自身具有起泡性能,因此在使用时无须额外添加起泡剂,不仅简化了药剂制度,也降低了药剂用量。因此,本研究选取了丁基黄药、丁铵黑药和MA-1 3种捕收剂,2号油、HX-609、丁铵黑药3种起泡剂^[21-22]。

本文以某黄金矿山硫化矿为研究对象,通过考察矿浆浓度、粒度、伴生矿物、捕收剂和起泡剂等不同因素下,黄铁矿与磁黄铁矿的矿浆表面张力,深入探讨了硫化矿在不同浮选药剂体系下的浮选特性。该研究对于改良并研发效果优良的浮选药剂体系、简化药剂制度并优化浮选工艺指标具有重要的指导意义。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用矿石为某黄金矿山硫化矿,其化学成分分析结果见表1,其他纯矿物为网上采购。

收稿日期:2024-10-10;修回日期:2024-12-01

基金项目:辽宁省教育厅面上项目(LJKMZ20220650);辽宁省教育厅青年项目(LJKQZ20222340);辽宁科技大学博士启动项目

作者简介:黄恩铭(1998—),男,硕士研究生,研究方向为有色金属综合利用;E-mail:1975964985@qq.com

*通信作者:南楠(1986—),女,讲师,博士,研究方向为矿产资源综合利用、浮选理论与药剂研发;E-mail:nannan_neu@163.com

表1 化学成分分析结果

Table 1 Chemical composition analysis results

成分	Au ¹⁾	Ag ²⁾	S	Cu	Pb	Zn
w/%	1.60	1.35	1.86	0.08	0.07	0.02
成分	As	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe
w/%	0.01	12.74	7.51	31.25	10.26	5.03

注:1) $w(\text{Au})/(\text{g}\cdot\text{t}^{-1})$;2) $w(\text{Ag})/(\text{g}\cdot\text{t}^{-1})$ 。

由表1可知:试验所用矿石金品位为1.60 g/t,硫

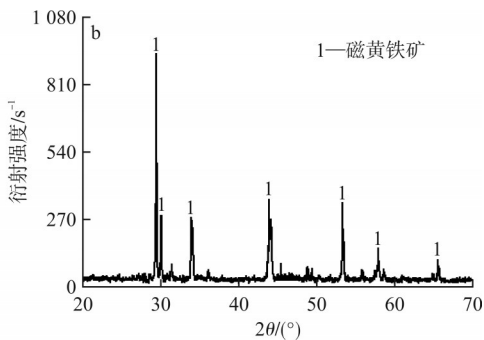
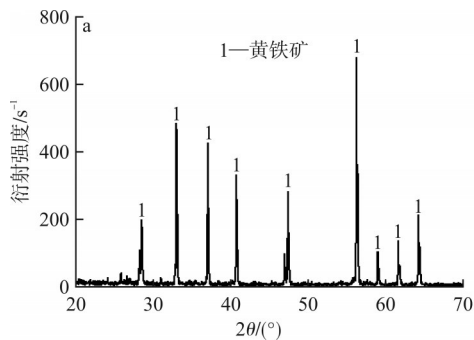


图1 黄铁矿与磁黄铁矿 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of pyrite and pyrrhotite

1.3 矿石嵌布特征

通过反光显微镜对纯度符合要求的矿石嵌布特征进行了测定,测定结果见图2、图3。

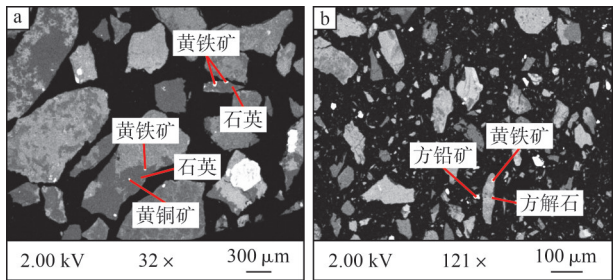


图2 黄铁矿嵌布特征

Fig. 2 Distribution characteristics of pyrite

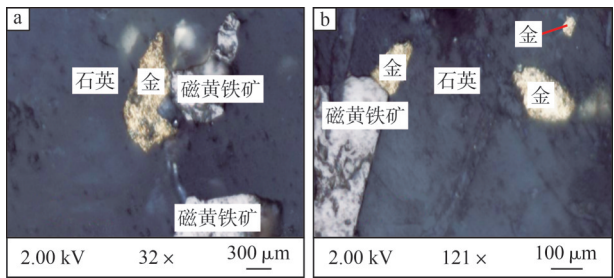


图3 磁黄铁矿嵌布特征

Fig. 3 Distribution characteristics of pyrrhotite

由图2可知:黄铁矿主要以中、晚期结晶形式存在,其特征表现为粒径较小、抛光度优良及自形性较差。该矿物主要分布在脉石矿物的裂隙或颗粒间隙中。

由图3可知:磁黄铁矿在矿石中主要以嵌布形式存在,主要嵌布于脉石矿物粒间,少量嵌布在脉石矿物裂隙中。嵌布于脉石矿物粒间的磁黄铁矿粒度以

品位为1.86 %,为含金硫铁矿。

1.2 XRD分析

取适量待测粉末状样品,压片制备厚度为1.5~2 mm的平整试片。将试片置于X射线衍射(XRD)仪中进行检测,通过设定仪器参数,获得矿样XRD谱图。黄铁矿与磁黄铁矿XRD谱图见图1。

由图1可知:试验所用黄铁矿与磁黄铁矿纯度较高,均达到90 %以上,杂峰很少,符合试验要求,可以用作后续试验研究。

大于0.037 mm为主,而嵌布在脉石矿物裂隙中的磁黄铁矿多呈细脉状构造产出。常见金矿物与磁黄铁矿连晶嵌布于脉石矿物粒间,这表明磁黄铁矿与金矿物之间存在密切的关系,磁黄铁矿同样是主要载金矿物。

1.4 试验药剂

试验过程中所采用的捕收剂包括丁基黄药、丁铵黑药及以异戊基黄药为主要成分的MA-1,而起泡剂则选用了2号油、丁铵黑药和进口的HX-609。丁基黄药和丁铵黑药为分析纯试剂,MA-1和HX-609则为选矿厂的工业原料。试验用水为去离子水。

1.5 试验仪器及研究方法

表面张力的测定采用瑞典百欧林公司生产的Sigma701型全自动表面张力仪,依据板法测试原理进行。将特定浓度的溶液置于平底玻璃皿中,将铂金板安装于升降装置上,启动测定程序进行矿浆表面张力的测定。每组试验条件重复进行3次测定,测定误差控制在0.05 mN/m内,最终取3次测定的平均值作为试验结果。

浮选试验采用单矿物挂槽浮选机,在室温条件下进行。试验过程中添加捕收剂和起泡剂进行浮选操作,对泡沫产品和槽内产品分别进行过滤、烘干、称量,并据此计算回收率。

2 试验结果与分析

2.1 矿浆浓度对矿浆表面张力的影响

将粒度-0.074 mm的黄铁矿与磁黄铁矿配制成为不同浓度的矿浆,考察矿浆浓度对矿浆表面张力的影

响,试验结果见图4。由图4可知:矿浆浓度从10%增加至30%,黄铁矿矿浆表面张力从71.15 mN/m降低至69.15 mN/m;矿浆浓度继续增加,矿浆表面张力反而升高,直至69.63 mN/m。随着矿浆浓度持续增加至30%,磁黄铁矿矿浆表面张力从71.14 mN/m降低至70.72 mN/m;当矿浆浓度超过30%,矿浆表面张力有所增加,矿浆浓度增加至40%,矿浆表面张力达到70.90 mN/m。

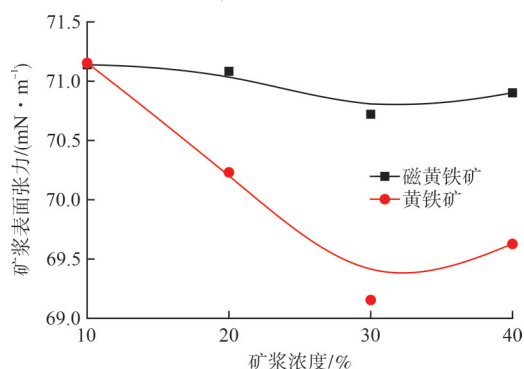


图4 黄铁矿与磁黄铁矿矿浆浓度对矿浆表面张力的影响

Fig. 4 Effect of pyrite and pyrrhotite slurry concentration on surface tension

2.2 粒度对矿浆表面张力的影响

粒度影响颗粒比表面积,也会直接影响矿浆中难离子的浓度,可能间接影响矿浆表面张力。在矿浆浓度30%、pH=7、搅拌时间3 min条件下,考察粒度分别为+0.15 mm、-0.15~+0.074 mm、-0.074~+0.043 mm、-0.043~+0.02 mm的黄铁矿与磁黄铁矿矿浆表面张力,试验结果见图5。

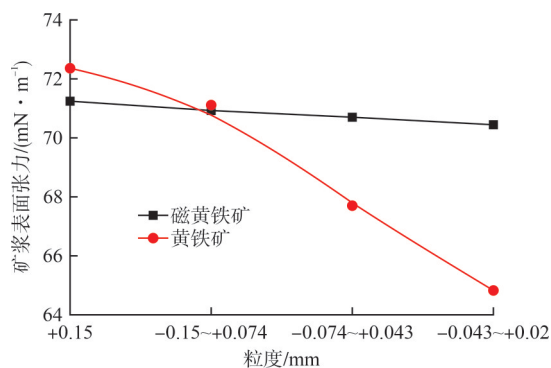


图5 黄铁矿与磁黄铁矿粒度对矿浆表面张力的影响

Fig. 5 Effect of particle size of pyrite and pyrrhotite on slurry surface tension

由图5可知:粒度越细,矿浆表面张力越小。随着粒度从+0.15 mm降低至-0.043~+0.02 mm,黄铁矿矿浆表面张力下降较为明显,从72.35 mN/m降低至64.83 mN/m;磁黄铁矿矿浆表面张力下降幅度较小,矿浆表面张力从71.24 mN/m降低至70.46 mN/m。

2.3 伴生矿物对矿浆表面张力的影响

对矿浆浓度为30%的黄铜矿、方铅矿、滑石、闪锌矿及石英的矿浆表面张力进行了测定。在pH=7、

粒度-0.074 mm占比80%的条件下,考察了黄铁矿与磁黄铁矿及伴生矿物质量比为7:3时,不同伴生矿物对矿浆表面张力的影响,结果见图6。由图6可知:不同矿物的矿浆表面张力存在差异,具体为石英72.17 mN/m、磁黄铁矿70.72 mN/m、滑石69.31 mN/m、闪锌矿68.88 mN/m、黄铁矿65.89 mN/m、黄铜矿65.72 mN/m、方铅矿59.14 mN/m。分析结果表明,方铅矿的矿浆表面张力最低,而石英的矿浆表面张力与水的表面张力(72.80 mN/m)最为接近。

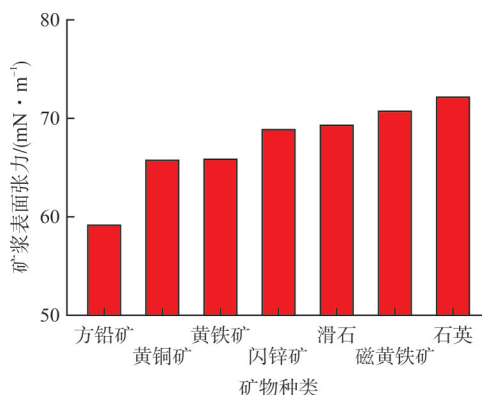


图6 伴生矿物对矿浆表面张力的影响

Fig. 6 Effect of associated minerals on slurry surface tension

2.4 浮选药剂对矿浆表面张力的影响

2.4.1 捕收剂种类及用量

为研究捕收剂种类及用量对矿浆表面张力的影响,将黄铁矿与磁黄铁矿配成30%浓度的矿浆,起泡剂2号油用量 3×10^{-5} mol/L,粒度-0.074 mm占比80%、pH=7,改变捕收剂种类及用量以测定矿浆表面张力,结果见如图7。

由图7可知:随着捕收剂用量的增加,矿浆表面张力均呈先下降后缓慢趋于平稳的趋势。对于黄铁矿矿浆表面张力的影响,丁基黄药>MA-1>丁胺黑药;但使用MA-1的矿浆表面张力仅略微高于丁胺黑药。而对于磁黄铁矿矿浆表面张力的影响,丁胺黑药>MA-1>丁基黄药,且三者差值较大。

2.4.2 起泡剂种类及用量

起泡剂种类及用量也会影响矿浆表面张力。因此,在粒度-0.074 mm占比80%、pH=7、矿浆浓度30%、丁基黄药用量 9×10^{-3} mol/L的条件下,考察起泡剂种类及用量对矿浆表面张力的影响。因丁胺黑药本身兼具起泡剂和捕收剂的作用,故测试丁胺黑药对矿浆表面张力的影响时,无需加入丁基黄药,试验结果见图8。

由图8可知:随着起泡剂用量的增加,黄铁矿与磁黄铁矿的表面张力均整体呈下降趋势。对于黄铁矿矿浆表面张力的影响,2号油>HX-609>丁胺黑药, HX-609的表面张力虽然不是最低,但HX-609达到

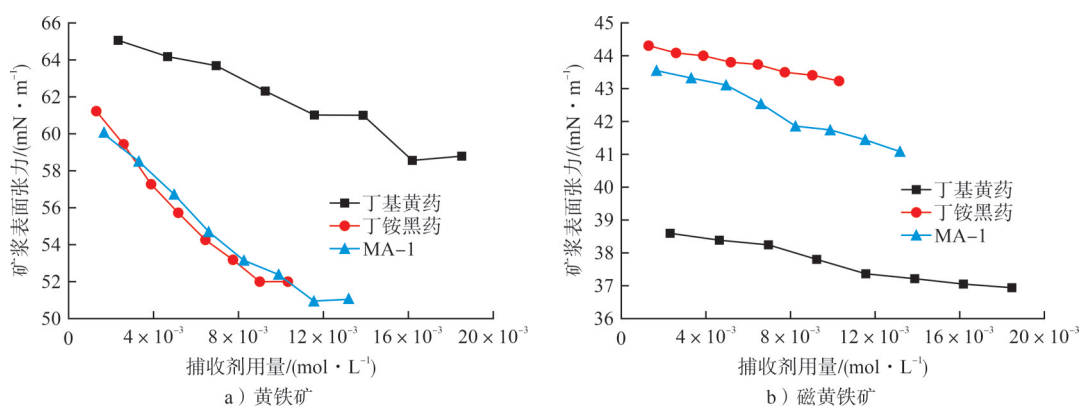


图7 捕收剂种类及用量对矿浆表面张力的影响

Fig. 7 Effect of collector type and dosage on slurry surface tension

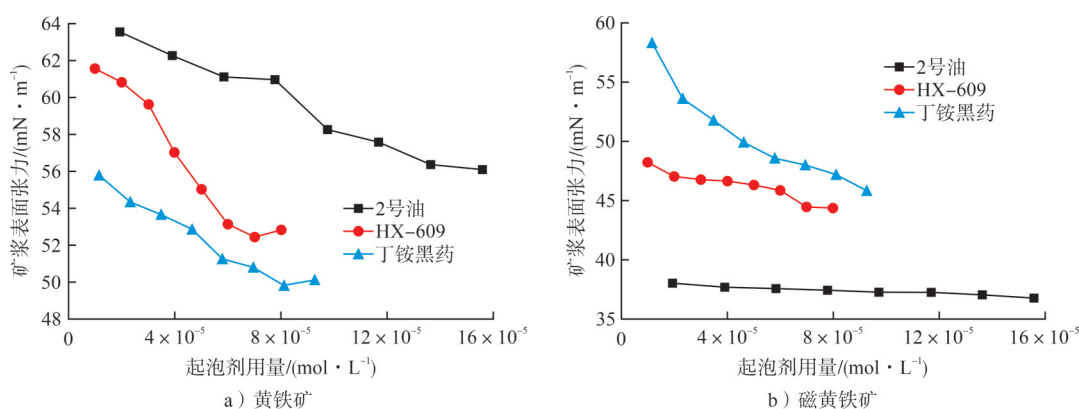


图8 起泡剂种类及用量对矿浆表面张力的影响

Fig. 8 Effect of frother type and dosage on slurry surface tension

最低矿浆表面张力所用药剂用量最少,可以明显降低药剂使用成本。对于磁黄铁矿矿浆表面张力的影响,丁胺黑药>HX-609>2号油,且三者差值较大,2号油用量为 3×10^{-5} mol/L时可显著降低矿浆表面张力。

2.5 浮选药剂对硫化矿浮选行为的影响

为考察浮选药剂对黄铁矿与磁黄铁矿浮选行为的影响,选择丁基黄药、丁胺黑药和MA-1 3种捕收

剂,2号油、HX-609和丁胺黑药3种起泡剂,在粒度 -0.074 mm占比80%、矿浆浓度30%、pH=7条件下进行试验。捕收剂种类与用量试验中,起泡剂为2号油,用量 3×10^{-5} mol/L。起泡剂种类与用量试验中,捕收剂为丁基黄药,用量 9×10^{-3} mol/L。试验结果见图9、图10。

由图9可知:黄铁矿与磁黄铁矿的回收率整体均随着捕收剂用量的增加而逐渐提升;当回收率达到峰

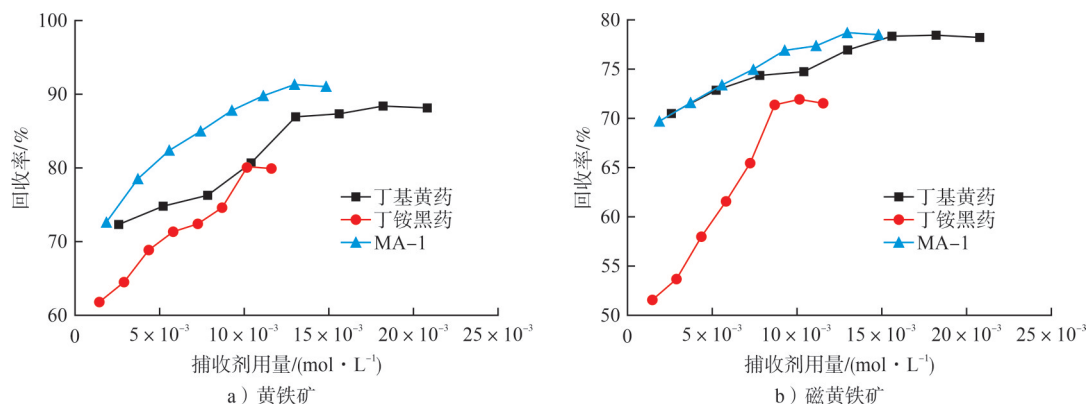


图9 捕收剂对回收率的影响

Fig. 9 Effect of collector on recovery rate

值后,继续增加捕收剂用量,回收率趋于稳定状态。相较于丁胺黑药和丁基黄药,MA-1作为黄铁矿的捕收剂性能更佳。在磁黄铁矿的浮选过程中,使用丁基

黄药和MA-1作为捕收剂时,回收率差异不显著。鉴于实际生产过程中简化药剂制度和降低药剂成本的考量,丁基黄药更适宜作为磁黄铁矿捕收剂。

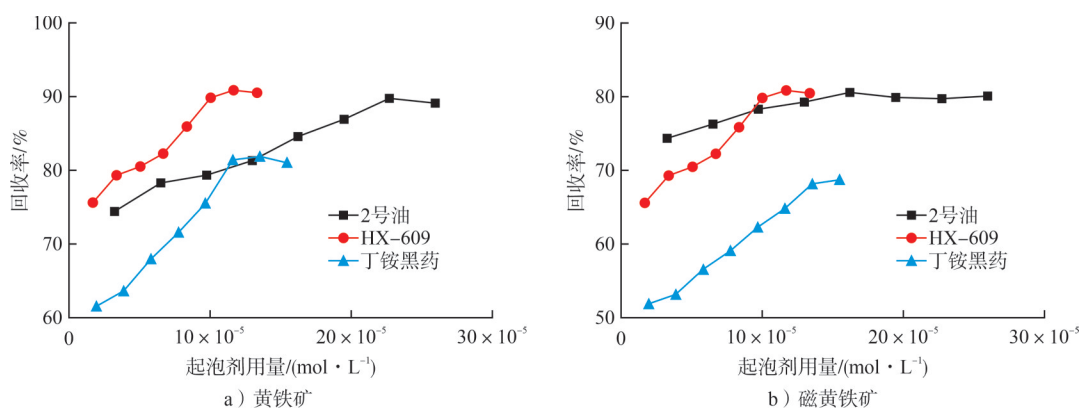


图 10 起泡剂对回收率的影响

Fig. 10 Effect of frother on recovery rate

由图 10 可知:在起泡剂用量相同条件下,HX-609 在提升黄铁矿回收率方面的效果显著优于另外两种起泡剂。对于磁黄铁矿而言,2 号油与 HX-609 的浮选效果相当。然而,从药剂成本角度考量,2 号油更具有优势。

2.6 矿浆表面张力对硫化矿回收率的影响

在矿浆浓度 30 %、pH=7、粒度 -0.074 mm 占比

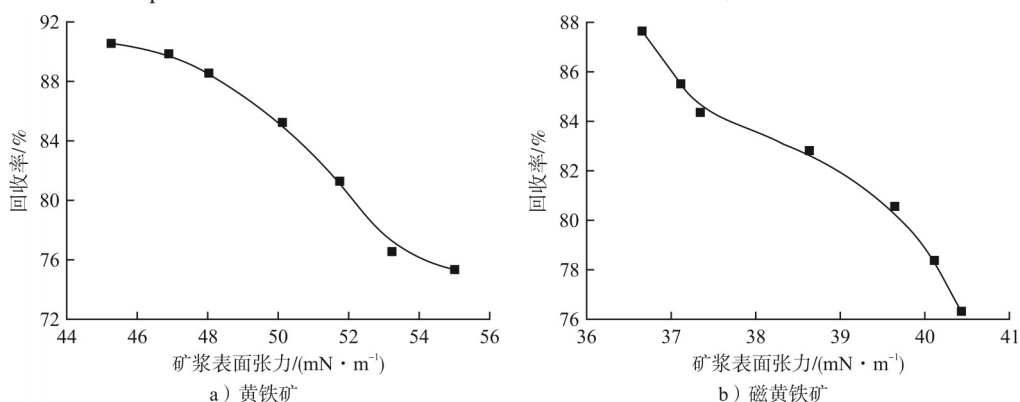


图 11 矿浆表面张力对回收率的影响

Fig. 11 Effect of slurry surface tension on recovery rate

于矿浆表面张力在浮选过程中对泡沫形成及其稳定性的影响。具体而言,降低矿浆表面张力可减少泡沫生成过程中的能量消耗,从而促进泡沫的形成。同时,矿浆表面张力的降低亦可减小 Plateau 边界与其他泡沫边界间的压力差,降低液膜厚度,减小破裂速率,增强泡沫稳定性。因此,矿浆表面张力的降低对于提升黄铁矿和磁黄铁矿的回收率具有积极影响^[5, 13-15]。

3 结 论

1) 矿石性质研究结果揭示,矿石金品位为 1.60 g/t,硫品位为 1.86 %,为含金硫铁矿。黄铁矿粒度较细,是主要载金矿物;磁黄铁矿主要嵌布于脉石矿物粒间,少量嵌布在脉石矿物裂隙中,而嵌布于脉石矿物粒间的粒度多大于 0.037 mm,磁黄铁矿与金矿物的关

80 %条件下,考察不同起泡剂用量下,矿浆表面张力与回收率之间的关系。其中,黄铁矿的浮选药剂为 MA-1+HX-609,磁黄铁矿的浮选药剂为丁基黄药+2 号油。试验结果见图 11。

由图 11 可知:矿浆表面张力与回收率之间存在显著的负相关性,即矿浆表面张力的降低与黄铁矿和磁黄铁矿回收率的提高呈正相关。这一现象可归因

系较为密切,也是主要载金矿物。

2) 矿浆浓度试验揭示,随着矿浆浓度的增加,矿浆表面张力先降低后上升,黄铁矿与磁黄铁矿的最佳矿浆浓度均为 30 %。从粒度来看,随着粒度的减小,黄铁矿矿浆表面张力呈现出明显的下降趋势,磁黄铁矿矿浆表面张力变化不大。伴生矿物试验揭示,石英、磁黄铁矿、滑石、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿、方铅矿的矿浆表面张力中,方铅矿的矿浆表面张力最低。

3) 从捕收剂对矿浆表面张力和回收率的影响来看,丁铵黑药和 MA-1 是降低黄铁矿矿浆表面张力的良好捕收剂,同时,浮选试验表明 MA-1 为黄铁矿的最优捕收剂。丁基黄药对磁黄铁矿矿浆表面张力的降低效果最为明显,并且它也是磁黄铁矿的优良捕收剂。从起泡剂对矿浆表面张力和浮选回收率的影响来看,丁铵黑药为起泡剂时黄铁矿矿浆表面张力最

低,然而HX-609降低矿浆表面张力至最低点时药剂用量最少。浮选试验表明,HX-609在较少用量下即可使黄铁矿的回收率达到最大值。2号油为起泡剂时磁黄铁矿的矿浆表面张力显著低于其他两种起泡剂,并且2号油可在较少用量下使得磁黄铁矿的回收率达到峰值。在实际生产中,可以根据矿石性质的不同来科学地调整浮选药剂制度,在回收率不受影响的情况下,尽可能获得最大经济效益。

4)通过考察矿浆表面张力对浮选回收率的影响可知,矿浆表面张力与浮选回收率成反比关系,随着矿浆表面张力的降低,黄铁矿与磁黄铁矿的回收率均显著增加。这一规律可以用于指导生产实践,即在硫化矿浮选中,可以尝试通过降低矿浆表面张力来改善硫化矿的回收效果。

[参 考 文 献]

- [1] 陈建华,钟建莲,李玉琼,等.黄铁矿、白铁矿和磁黄铁矿的电子结构及可浮性[J].中国有色金属学报,2011,21(7):1 719-1 727.
- [2] 崔毅琦,童雄,周庆华,等.国内外磁黄铁矿浮选的研究概况[J].金属矿山,2005(5):24-26,63.
- [3] 冷成彪.滇西北红山铜多金属矿床的成因类型:黄铁矿和磁黄铁矿LA-ICPMS微量元素制约[J].地学前缘,2017,24(6):162-175.
- [4] 马东梅,王艳,高歌,等.某石英脉型含金矿石工艺矿物学研究[J].黄金,2024,45(2):37-40.
- [5] 于凯.某金矿石可选性试验研究[J].黄金,2023,44(8):63-65.
- [6] 朱一民.2023年浮选药剂研究进展[J].有色金属(选矿部分),2024(3):1-22.
- [7] 王纪镇,荆茂晨,刘睿华,等.浮选药剂性能理论分析[J].矿产保护与利用,2023,43(3):10-16.
- [8] 孙晓妍,周永星,宋宝旭,等.山东某含金硫铁矿强化浮选回收试验研究[J].贵金属,2022,43(3):50-55.
- [9] 李诗浩,马强,王龙,等.黄铁矿浮选活化机理研究进展[J].矿产综合利用,2023(2):124-130,140.
- [10] 吴为荣,华芳,周健,等.某金矿石浮选试验研究[J].黄金,2021,42(9):76-80.
- [11] 齐晓东,岳辉,孙洪丽,等.新疆某金矿石浮选试验研究[J].黄金,2016,37(8):61-64.
- [12] 洪欣,罗溪梅,蒋旺强,等.浮选起泡剂研究进展[J].矿产保护与利用,2023,43(3):22-33.
- [13] HUNTER T N, PUGH R J, FRANKS G V, et al. The role of particles in stabilising foams and emulsions[J]. Advances in Colloid & Interface Science, 2008, 137(2): 57-81.
- [14] PLETNEV M Y. I. Chemistry of surfactants[J]. Studies in Interface Science, 1996, 13: 1-97.
- [15] WANG Y, BOUILLON C, COX A, et al. Interfacial study of class II hydrophobin and its mixtures with milk proteins: Relationship to bubble stability[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(7): 1 554-1 562.
- [16] 卢龙,王汝成,薛纪越,等.硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用[J].岩石矿物学杂志,2001,20(4):387-394.
- [17] SKUSE D R. Speciality chemicals in mineral processing [M]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.
- [18] 冯宇庭,成丽,王可媚,等.金属矿物对丁胺黑药在饱和多孔介质中迁移特性的影响[J].东北大学学报(自然科学版),2024,45(3):401-406.
- [19] 韩嘉琦,尉江,刘广义.组合捕收剂协同增效机制及其在浮选中的应用进展[J].有色金属(选矿部分),2024(7):1-21.
- [20] 张海洋,王旭,陆博,等.浮选生产过程泡沫状态与药剂控制关系研究[J].黄金,2024,45(3):32-36.
- [21] 吴凯,宣学博,邢丹.新疆某金矿浮选药剂优化试验研究[J].贵金属,2023,44(1):34-38.
- [22] 赵新苗,孔德浩,李悦鹏,等.矿浆浓度对金矿浮选速率影响的动力学研究[J].贵金属,2022,43(2):51-57,62.

Study on the effect of pulp surface tension on flotation of gold-bearing sulfide minerals

Huang Enming, Song Baoxu, Nan Nan, Ma Fangyuan, Wang Shuai, Shi Yuhang

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology Liaoning)

Abstract: Sulfide minerals are critical targets in non-ferrous metal flotation, and their flotation efficiency is of significant interest. This study investigates the effects of pulp concentration, fineness, associated minerals, collectors, and frothers on the surface tension of the pulp through surface tension measurements, with pyrite and pyrrhotite as the research objects. Pure mineral flotation tests further explore how pulp surface tension influences the flotation recovery rates of these two minerals. The test shows that surface tension initially decreases and then increases with rising pulp concentration, with an optimal pulp concentration of 30 % for both minerals; decreasing particle size significantly reduces pyrite's surface tension, while pyrrhotite remains relatively unaffected; galena exhibited the lowest surface tension among common associated minerals; MA-1, the prioritized collector, optimizes pyrite recovery while lowering pulp surface tension; while butyl xanthate most effectively reduces pyrrhotite's surface tension and enhances its recovery; the frothers, HX-609 (for pyrite) and No. 2 oil (for pyrrhotite), achieve maximum recovery and minimal pulp surface tension at low dosages. Analysis confirms that reduced pulp surface tension correlates with markedly improved recovery rates for pyrite and pyrrhotite. Thus, lowering pulp surface tension presents a viable strategy to enhance sulfide mineral flotation efficiency.

Keywords: sulfide mineral; pyrrhotite; pyrite; pulp surface tension; flotation; mechanism research