

金精矿中性焙烧过程中的物相转变及其磁性特征研究^{*}

赵留成¹, 李绍英¹, 孙春宝², 白丽梅¹, 龚道振², 王培龙²

(1. 华北理工大学矿业工程学院, 河北唐山 063009; 2. 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要:针对载金硫化矿物黄铁矿在中性焙烧过程中反应行为研究较少的问题, 分别采用热重-差示扫描量热分析、X射线衍射分析、扫描电镜、电子能谱分析和比磁化率仪等分析测试方法, 研究了载金硫化矿物黄铁矿在不同焙烧温度和不同焙烧时间下的物相转变及其磁性特征。结果表明: 在氮气环境下, 随着焙烧温度的升高, 金精矿中的黄铁矿热分解生成单质硫和磁黄铁矿, 并伴随磁黄铁矿的进一步脱硫反应生成氧化亚铁, 原本致密的黄铁矿颗粒变得疏松多孔, 此结构有利于磨矿和金的高效浸出, 焙烧产物的比磁化系数呈先增大后减小的趋势; 随着焙烧时间的增加, 黄铁矿逐渐消失, 磁黄铁矿不断增多, 焙烧产物的比磁化系数受焙烧程度影响明显, 其随磁黄铁矿生成量的增大而升高, 反之则降低。在焙烧温度为 750 °C、焙烧时间为 45 min 的条件下, 焙烧产物的比磁化系数达到最大值 $1.94 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, 呈一定的弱磁性, 为金精矿的磁选富集提供了可能。

关键词: 金精矿; 中性焙烧; 物相转变; 磁性特征; 热分解

中图分类号: TF831 文献标志码: B 文章编号: 1001-0076(2017)02-0069-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.02.013

Study on Phase Transformation and Magnetic Properties of Gold Concentrate in Neutral Roasting Process

ZHAO Liucheng¹, LI Shaoying¹, SUN Chunbao², BAI Limei¹, GONG Daozhen², WANG Peilong²

(1. North China University of Science and Technology, College of Mining Engineering, Tangshan 063009, China; 2. Key Laboratory of the Ministry of Education of China for High-efficient Mining and Safety of Metal Mines, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Few research has been carried out on roasting reaction behavior of gold-bearing sulfide mineral pyrite under neutral atmosphere. Several analysis methods, such as thermogravimetric-differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectrum and specific susceptibility instrument were adopted in this paper. The phase transformation and magnetic properties of gold-bearing sulfide mineral pyrite were investigated under different roasting temperature and roasting time. The results showed that under a nitrogen atmosphere, along with the increase of roasting temperature, pyrite in gold concentrate was decomposed into sulfur and pyrrhotite. Then pyrrhotite was further transformed into ferrous oxide by desulfurization reaction. Dense pyrite particles became porous, which was very favorable for grinding and efficient extraction of gold. Specific susceptibility firstly increased and then decreased. With the increase of roasting time, pyrite gradually disappeared while pyrrhotite increased. Specific susceptibility was

* 收稿日期: 2016-12-17

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2016209345); 河北省高等学校青年人才拔尖计划(BJ2016042)

作者简介: 赵留成(1986-), 男, 讲师, 主要从事有色金属矿及贵金属矿选冶理论研究。

通信作者: 李绍英(1981-), 男, 讲师, 主要从事有色金属矿及贵金属矿选冶理论研究。

influenced obviously by roasting degree, and it was changed with the same trend of pyrrhotite amount. Specific susceptibility reached to the maximum of $1.94 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ when roasting temperature was $750 \text{ }^\circ\text{C}$ and roasting time was 45 min. Under this conditions, the roasting product has weak magnetism, which provides a possible way to enrich the gold concentrate with magnetic separation.

Key words: gold concentrate; neutral roasting; phase transformation; magnetic property; thermal decomposition

当金精矿中含碳、砷、锑及铜等元素时,其氰化浸出效果较差,常用焙烧氧化法^[1]、加压氧化法^[2]、化学氧化法和微生物氧化法^[3,4]等方法进行预处理,其中焙烧氧化法应用较广。

黄铁矿是金精矿中最常见的载金硫化矿物,为了更好地研究金精矿焙烧产物对金浸出率的影响,广大研究者对黄铁矿在不同气氛下焙烧产物的物相转变^[5-9]及其焙烧反应的动力学进行了大量的研究^[10,11]。在空气气氛下,黄铁矿被氧化成赤铁矿、磁铁矿、硫酸盐和二氧化硫。在氮气气氛下,黄铁矿的物相转变途径为黄铁矿 \rightarrow 磁黄铁矿 \rightarrow 硫化亚铁 \rightarrow 铁^[5]。作者求解出黄铁矿热分解反应的活化能 E 和指前因子 A 分别为 259.23 kJ/mol 和 $10^{14.67}$ ^[12]。在二氧化碳气氛下,黄铁矿分解生成磁黄铁矿、S、 SO_2 、CO 和 COS^[13,14]。

由于黄铁矿焙烧过程中发生了物相转变,其产物的磁性特征也将发生改变^[15]。范博文在空气气氛下对黄铁矿加热产物的磁化率规律进行了研究,认为黄铁矿在小于 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时没有磁性变化, $550 \sim 700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时由于生成磁黄铁矿,磁化率迅速增大, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时磁黄铁矿含量最大,磁化率达到相对最大值, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时生成磁铁矿,磁化率达到最大值,继续升高温度,由于生成赤铁矿,其磁化率迅速降低^[16]。王磊认为黄铁矿在空气中受热分解转化的最终产物为赤铁矿,FORC 图显示其矫顽力高达 1400 mT ^[17]。李海燕认为在空气或氩气气氛下黄铁矿加热过程中发生磁性变化是由于生成了磁黄铁矿^[18]。K. E. Waters 研究了微波辐射对黄铁矿磁性的影响^[19]。上述研究多数集中于载金硫化矿物黄铁矿的氧化焙烧行为,而对中性焙烧过程中(N_2 环境)黄铁矿的物相转变及其磁性特征的研究较少。

本文以浮选金精矿为研究对象,通过热重-差示扫描量热(TG-DSC)分析,研究了载金硫化矿物黄铁矿的热分解过程,采用X射线衍射(XRD)分析、扫描电镜(SEM)分析和能谱分析(EDS)等分析

方法,揭示了金精矿中性焙烧过程中的物相转变、微观结构及磁性变化规律,阐明了金精矿中性焙烧反应行为,为金精矿的中性焙烧预处理和磁选富集提供理论基础。

1 原料与试验方法

1.1 原料

试验所用的黄铁矿购于中国地质博物馆,人工挑选后用玛瑙研钵研磨至过 200 目标标准筛 ($< 0.074 \text{ mm}$),将其在 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干 2 h 后作为热重分析试样。试样含 Fe 47.78%,含 S 51.12%,纯度为 98.9%。

试样为福建省双旗山金矿的浮选金精矿,其化学多元素分析结果见表 1。该试样 Au 品位为 62.68 g/t ,含 Fe 31.75%,含 S 30.52%,有害元素 Zn、Pb 和 Cu 等含量很低。X 射线衍射分析结果如图 1 所示,试样中金属矿物主要为黄铁矿,脉石矿物主要为石英和少量的白云母。

表 1 化学多元素分析结果

成分	Au*	Ag*	Fe	Cu	Zn	Pb
含量	62.68	98.35	31.75	0.24	0.05	0.05
成分	S	CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	
含量	30.52	2.71	3.02	8.34	23.32	

* 单位为 g/t。

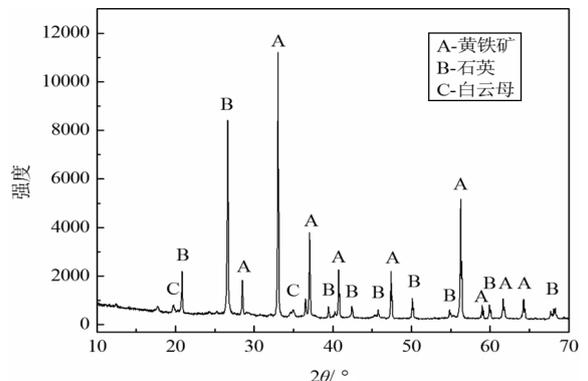


图 1 试样的 X 射线衍射图谱

1.2 试验方法

(1) 金精矿化学分析方法

试样中的金元素采用活性炭吸附-碘量法测定,硫元素采用燃烧-中和滴定法测定,银、铜、铅、锌等元素采用原子吸收光谱法测定,铁元素采用重铬酸钾滴定法测定,二氧化硅的含量采用重量法测定,氧化钙、氧化镁、三氧化二铝的含量采用 EDTA 滴定法测定。

(2) 热重分析

采用 TA Q600 热重分析仪对黄铁矿纯矿物进行 TG-DSC 分析。称取样品质量约为 20 mg,在氮气流量为 40 mL/min,升温速率为 15 °C/min 的条件下,将试样从 25 °C 加热至 1 000 °C,使热分析曲线达到稳定状态,获得 TG-DSC 曲线。

(3) 中性焙烧试验方法

采用 XD-1200NT 真空管式炉对试样进行中性焙烧试验。首先按一定的加热速率升温至设定温度,然后打开氮气通气阀门,以 1.0 L/min 的流量通气 5 min,将 50 g 试样快速放于管式炉的中间位置;焙烧一定时间后,关闭管式炉,打开炉门进行降温,当温度降至 200 °C 时取出物料,准备下一组试验;物料的焙烧和降温过程均在氮气气氛下进行。

(4) 分析方法

使用 XRD、SEM 和 EDS 等方法分析不同焙烧条件下试样的矿物组成和表面形貌特征,XRD 采用日本理学 Rigaku-RA 高功率旋转阳极 X 射线衍射仪,测试条件为辐射源 Cu K α ($\lambda = 0.154\ 18\ \text{nm}$),步宽为 0.02°,扫描范围 10°~100°,扫描速度 5°/min,电压 40 kV,电流 150 mA;SEM 和 EDS 分析采用德国卡尔蔡司 EVO18 扫描电子显微镜及 Bruke XFlash Detector 5010 能谱分析仪。

采用便携式比磁化率仪 MS2 测定焙烧产物中的比磁化系数,SI 单位制下比磁化系数 $X > 3.8 \times 10^{-5}\ \text{m}^3/\text{kg}$ 时为强磁性矿物,比磁化系数 $X = 7.5 \times 10^{-6} \sim 1.26 \times 10^{-7}\ \text{m}^3/\text{kg}$ 时为弱磁性矿物。

2 结果与讨论

2.1 黄铁矿的热分解行为

由于试样中主要载金硫化矿物为黄铁矿,因此,研究该试样的中性焙烧行为,首先应该了解黄铁矿的热分解行为。黄铁矿在氮气气氛下的 TG-DSC

曲线如图 2 所示。

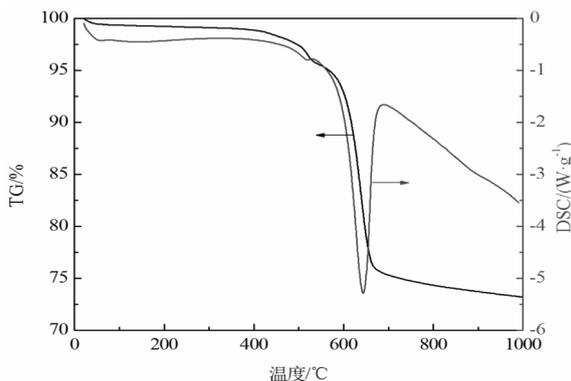


图 2 氮气气氛下黄铁矿的 TG-DSC 曲线

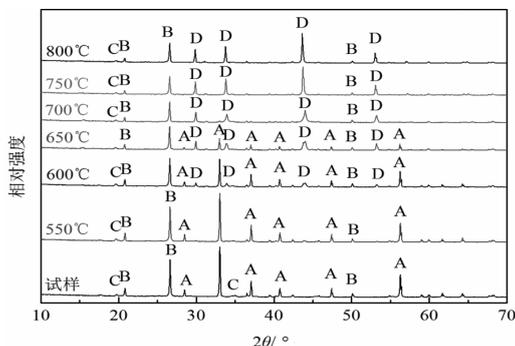
由图 2 中的 TG 曲线可知,黄铁矿在温度为 400~500 °C 范围内出现第一个失重平台,失重率很小,这是黄铁矿与其表面吸附的氧气发生氧化反应所致;在 500~700 °C 范围内出现第二个失重平台,黄铁矿热分解生成单质硫和磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S , $x = 0 \sim 0.223$),单质硫的大量逸出,造成了较大的失重率^[20];当温度大于 700 °C 时,TG 曲线略有下降并逐渐趋于平缓,这是磁黄铁矿进一步脱硫所致。632 °C 时 DSC 曲线上出现向下的峰,此时热分解速率最大。

2.2 物相转变

2.2.1 焙烧温度对物相转变的影响

(1) 不同焙烧温度下焙烧产物的 XRD 分析

根据黄铁矿的热重分析结果,在 550~850 °C 范围内考察焙烧温度对金精矿中性焙烧过程中物相转变的影响。不同焙烧温度下焙烧 60 min 后焙烧产物的 XRD 分析结果如图 3 所示。



A - 黄铁矿; B - 石英; C - 白云母; D - 磁黄铁矿

图 3 不同焙烧温度条件下焙烧产物的 XRD 图谱

由图 3 可知,550 °C 时焙烧产物的 X 射线衍射

谱与试样基本上一样,没有明显变化。从 600 °C 开始,焙烧产物的 X 射线衍射谱中黄铁矿的衍射峰强度减弱,并逐渐显示出微弱的磁黄铁矿的特征峰。当温度升高至 650 °C,黄铁矿的衍射峰进一步减弱,磁黄铁矿的衍射峰增强。700 °C 时,黄铁矿的衍射峰完全消失,磁黄铁矿的衍射峰进一步增强。焙烧温度继续升高至 750 °C 和 800 °C 时,焙烧产物的 X 射线衍射谱无明显变化,不再有新的物相生成,只有磁黄铁矿的特征峰强度增加,此结果与黄铁矿的热重分析结果一致。可见,金精矿中的黄铁矿在焙烧过程中热解生成单质硫和磁黄铁矿,并将伴随磁性的变化。

(2) 不同焙烧温度下焙烧产物的形貌特征

不同焙烧温度下焙烧产物的形貌特征如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出,该金精矿中金属矿物主要为黄铁矿,黄铁矿颗粒表面平滑,棱角分明,结构致密。焙烧后试样的微观结构发生明显变化(图 4(b)~(d)),600 °C 时大部分黄铁矿颗粒表面没有变化,只有极少数黄铁矿颗粒或部分黄铁矿的局部区域出现孔洞。这是由于较低温度时存在晶格缺陷、错位或含杂质的少数黄铁矿首先发生热分解反应,生成单质硫和磁黄铁矿(式 1),随着焙烧温度的升高,黄铁矿热分解反应加剧,使原本致密的矿物颗粒变得疏松多孔,比表面积增大^[5],此结构有利于磨矿和金的高效浸出。焙烧前后试样的能谱分析结果表明(图 4(e)~(g),表 2),中性焙烧过程中黄铁矿中的硫含量降低,随焙烧温度的升高,除黄铁矿热分解反应外,还伴随着磁黄铁矿的脱硫反应,生成铁硫摩尔比趋于 1:1 的硫化亚铁(式 2)。因此,焙烧产物的 SEM 和 EDS 分析进一步证实了焙烧过程中的相变转化,试样中黄铁矿的物相转变过程为黄铁矿→磁黄铁矿→硫化亚铁。

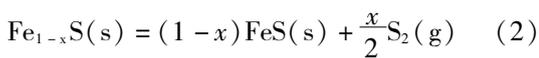
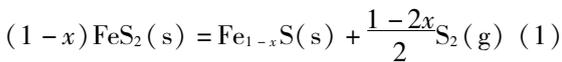
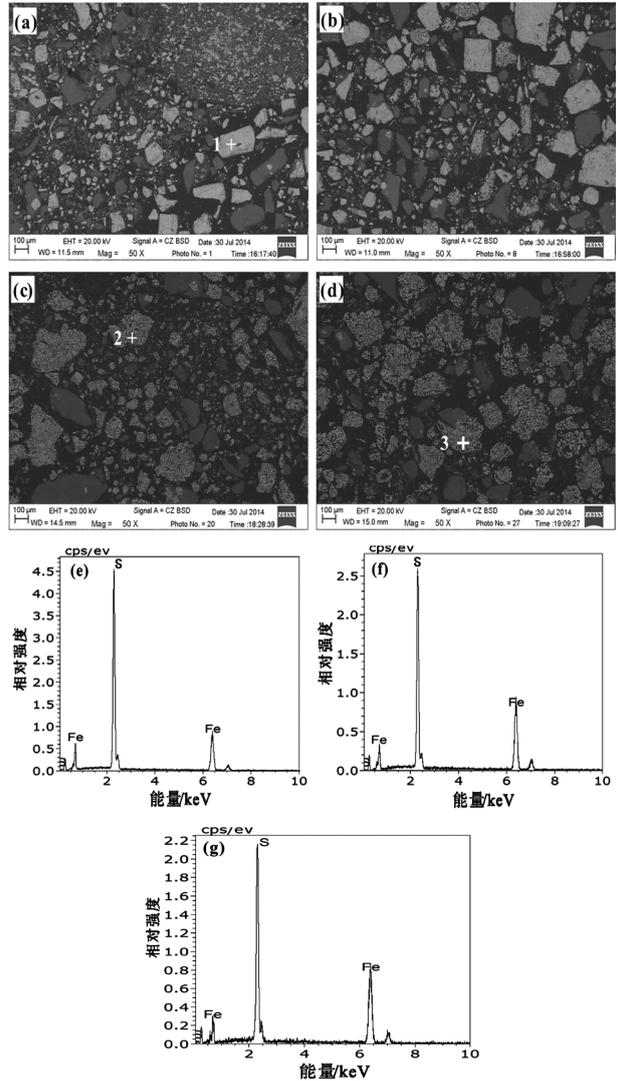


表 2 EDS 分析结果 /%

位置	S 含量	Fe 含量
1	50.82	49.18
2	38.39	61.61
3	37.27	62.73

万方数据

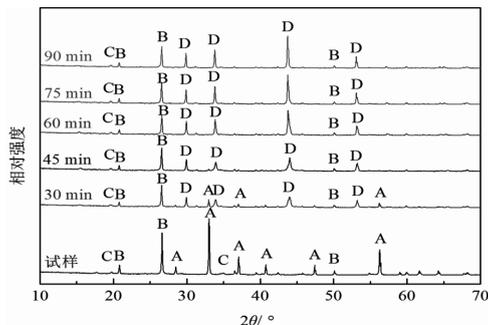


(a) 试样; (b) 600 °C; (c) 700 °C; (d) 800 °C; (e) 点 1 的 EDS; (f) 点 2 的 EDS; (g) 点 3 的 EDS

图 4 不同焙烧温度条件下焙烧产物的 SEM 照片和 EDS 能谱

2.2.2 焙烧时间对物相转变的影响

800 °C 不同焙烧时间的焙烧产物的 X 射线衍射图谱如图 5 所示。由图 5 可知,相比原试样,焙烧 30 min 后焙烧产物中黄铁矿的衍射峰强度降低,出现了磁黄铁矿的特征衍射峰;焙烧时间延长至 45 min 时焙烧产物中黄铁矿的衍射峰消失,磁黄铁矿的衍射峰增强;当焙烧时间为 60 min 时,焙烧产物中不再有新相生成,只有磁黄铁矿的衍射峰增强;继续延长焙烧时间,焙烧产物的 X 射线衍射谱基本保持不变,可能是随焙烧时间的延长,试样中的黄铁矿热分解反应完全,焙烧产物性质趋于稳定。



A - 黄铁矿; B - 石英; C - 白云母; D - 磁黄铁矿

图5 不同焙烧时间条件下焙烧产物的XRD图谱

2.3 焙烧产物的磁性特征

2.3.1 焙烧温度对焙烧产物磁性特征的影响

在氮气流量 1.0 L/min、试样量 50 g、焙烧时间 60 min 的条件下,焙烧温度对焙烧产物比磁化系数的影响如图 6 所示。

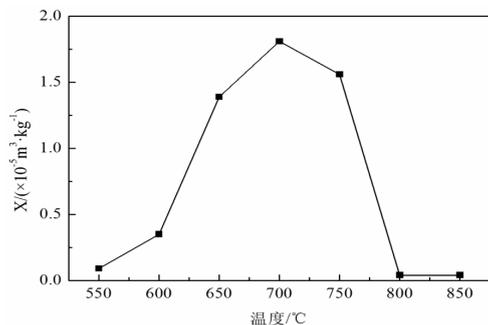


图6 焙烧温度对焙烧产物比磁化系数的影响

由图 6 可知,焙烧产物的比磁化系数随着焙烧温度的升高呈先增加后降低的趋势。当焙烧温度由 550 °C 升高至 700 °C 时,比磁化系数由 $0.09 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ 增加到 $1.81 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$,继续升高焙烧温度至 800 °C,比磁化系数则下降至 $0.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$,并保持稳定。中性焙烧过程中温度升高至 700 °C 时,金精矿中的黄铁矿消失(见图 3),生成大量的磁黄铁矿,磁黄铁矿为磁性矿物,致使焙烧产物的比磁化系数增大并达到最大;随焙烧温度的升高,磁黄铁矿将进一步发生脱硫反应,生成铁硫摩尔比趋于 1:1 的硫化亚铁,硫化亚铁为非磁性矿物,此时焙烧产物的磁性又随磁黄铁矿的进一步脱硫而逐渐降低。

2.3.2 焙烧时间对焙烧产物磁性特征的影响

由于焙烧温度对焙烧产物的比磁化系数影响较

大,因此分别在焙烧温度为 700 °C、750 °C 和 800 °C 条件下考察焙烧时间对焙烧产物比磁化系数的影响,其他条件同上,试验结果如图 7 所示。

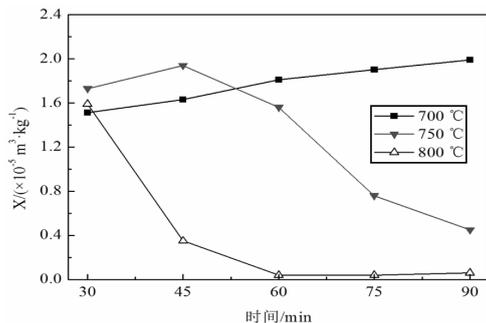


图7 焙烧时间对焙烧产物比磁化系数的影响

由图 7 可知,在 700 °C 时,焙烧产物的比磁化系数随着焙烧时间的增加逐渐增大并趋于稳定;在 750 °C 时,焙烧产物的比磁化系数随着焙烧时间的增加先增大后减小,45 min 时达到最大值 $1.94 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$;在 800 °C 时,随着焙烧时间的增加焙烧产物的比磁化系数逐渐减小,60 min 时只有 $0.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$,呈现很弱的弱磁性。可见,焙烧产物的磁性与金精矿焙烧程度密切相关。

3 结论

(1) 中性焙烧过程中,随着焙烧温度的升高,金精矿中的黄铁矿热分解生成单质硫和磁黄铁矿,并伴随磁黄铁矿的进一步脱硫反应生成氧化亚铁,表面平滑、棱角分明的致密状黄铁矿颗粒变得疏松多孔,焙烧产物的比磁化系数呈先增大后减小的趋势。

(2) 随着焙烧时间的增加,黄铁矿逐渐消失,磁黄铁矿不断增多,焙烧产物的比磁化系数随磁黄铁矿生成量的增大而升高,反之则降低。

(3) 在焙烧温度为 750 °C、焙烧时间为 45 min 的条件下,焙烧产物的比磁化系数达到最大值 $1.94 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$,呈一定的弱磁性,为金精矿的磁选富集提供了可能。

参考文献:

- [1] 马玉天,陈大林,陈治毓,等. 高硫高硫难处理金精矿预处理工艺研究[J]. 黄金科技技术, 2014, 22(4): 103 - 107.
- [2] 杨永斌,曾冠武,李骞,等. 高硫砷金矿焙砂的硫酸熟化法预处理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2380 -

- 2386.
- [3] 杨玮,覃文庆,刘瑞强,等.高砷难处理金精矿细菌氧化-氰化提金[J].中国有色金属学报,2011,21(5):1151-1158.
- [4] YANG Hongying, LIU Qian, SONG Xiangling, et al. Research status of carbonaceous matter in carbonaceous gold ores and bio-oxidation pretreatment[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(11): 3405-3411.
- [5] HU Guilin, Johansen D K, Wedel S, et al. Decomposition and oxidation of pyrite[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2006, 32(3): 295-314.
- [6] ZHAO Huiling, BAI Zongqing, BAI Jin, et al. Effect of coal particle size on distribution and thermal behavior of pyrite during pyrolysis[J]. Fuel, 2015, 148: 145-151.
- [7] Boyabata N, Ozer A K, Bayrakceken S, et al. Thermal decomposition of pyrite in the nitrogen atmosphere[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(2-3): 179-188.
- [8] 何玉婷.基于黄铁矿加热变化过程中新生磁黄铁矿特征及其生成途径[D].成都:成都理工大学,2013.
- [9] 李平,陈天虎,杨燕,等.氮气保护下热处理胶状黄铁矿的矿物特性演化[J].硅酸盐学报,2013(11):1564-1570.
- [10] 胡慧萍,陈启元,尹周澜,等.机械活化黄铁矿的热分解动力学[J].中国有色金属学报,2002,12(3):611-614.
- [11] Lambert J M, Simkovich G, Walker P L. The kinetics and mechanism of the pyrite-to-pyrrhotite transformation[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1998, 29(2): 385-396.
- [12] 赵留成,孙春宝,张舒婷,等.主要载金硫化物黄铁矿的热分解动力学特性[J].中国有色金属学报,2015,25(8):2212-2217.
- [13] LV Weizhi, YU Dunxi, WU Jianqun, et al. The chemical role of CO₂ in pyrite thermal decomposition[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, 35(3): 3637-3644.
- [14] Bhargava S K, Garg A, Subasinghe N D. In situ high-temperature phase transformation studies on pyrite[J]. Fuel, 2009, 88(6): 988-993.
- [15] Waters K E, Rowson N A, Greenwood R W, et al. The effect of heat treatment on the magnetic properties of pyrite[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(9): 679-682.
- [16] 范博文.黄铁矿加热物相及其磁性特征与机理研究[D].成都:成都理工大学,2011.
- [17] 王磊,潘永信,李金华,等.黄铁矿热转化矿物相变过程的岩石磁学研究[J].中国科学(D辑:地球科学),2008,38(9):1068-1077.
- [18] 李海燕,张世红.黄铁矿加热过程中的矿相变化研究——基于磁化率随温度变化特征分析[J].地球物理学报,2005,48(6):1384-1391.
- [19] Waters K E, Rowson N A, Greenwood R W, et al. Characterising the effect of microwave radiation on the magnetic properties of pyrite[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 56(1):9-17.
- [20] HU Huiping, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulun, et al. Study on the kinetics of thermal decomposition of mechanically activated pyrites[J]. Thermochimica Acta, 2002, 389(1-2):79-83.

(上接第68页)

物颗粒在下循环区的充分搅拌混合,有效防止了矿物颗粒在槽体底部沉积。

(4)随着转子转速的增高,浮选槽体内部矿浆流动速度增大,叶轮转速每增加100 r/min,槽内矿浆流体运动速度大约增加0.3 m/s,定子迎风面高压分布点受压大约增加300 Pa。

参考文献:

- [1] 韩伟.浮选机内多相流动特性及浮选动力学性能的数值研究[D].兰州:兰州理工大学,2009.
- [2] 沈政昌,陈建华.浮选机流场模拟及其应用[M].北京:科学出版社,2012.
- [3] 沈政昌,王方敬,史帅星,等.基于CFD的KYF浮选机气-液两相流分析与探讨[J].有色金属,2013(4):59-62.
- [4] LELINSKI D, ALLEN J, REDEDN L, et al. Analysis of residence time distribution in large flotation machines[J]. Mineral Engineering, 2000(15):499-505.
- [5] 魏昌杰,程宏志,石焕,等.XJM-S型浮选机流场的试验研究[J].选煤技术,2010(2):11-14.
- [6] 杨应江,陈建华,沈政昌,等.充气搅拌式浮选机流场特性模拟研究[J].矿产保护与利用,2015(2):22-26.
- [7] 胡明振,陈锦全,吴伯增,等.大型贫锡硫化矿浮选机内流场特性的数值模拟[J].矿业研究与开发,2014,34(7):71-74.