

黄铁矿超细粉磨过程的氧化

张清岑, 刘建平, 肖 奇

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 利用间歇式搅拌磨生产黄铁矿超细粉体的生产工艺, 制备了平均粒径小于 $3.5 \mu\text{m}$ 的 FeS_2 超细粉体; 针对选矿行业长期以来难以解决的黄铁矿氧化问题进行了研究, 以矿浆中的 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 为参数研究了研磨过程中诸多因素对黄铁矿浸出率的影响, 并用动力学方法研究了氧化的速率问题, 推导了黄铁矿颗粒完全氧化所需要时间的计算公式. 介绍了 PZ 系列抑制剂对氧化过程的抑制效果. 研究表明: 磨矿时间、磨矿浓度和磨矿球料比的提高均加剧了黄铁矿氧化的程度; 常规条件下黄铁矿被氧化; 试剂 PZ3 的最佳抑制效果药剂量为 13%.

关键词: 黄铁矿; 超细粉磨; 氧化动力学; 钝化

中图分类号: TQ13; TF114.11

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2003)03-0235-03

高纯超细黄铁矿粉体作为催化材料、能源材料具有广泛的应用前景^[1,2]. 但黄铁矿在超细粉磨过程中极易发生氧化^[3], 因此应进行特殊机械加工^[4]. 在此, 作者针对广东云浮硫铁矿产出的黄铁矿进行了超细粉磨研究.

1 试验原料及研究方法

1.1 试验原料

试验原料为广东云浮硫铁矿产出的粒度为 $0.20 \sim 0.44 \text{ mm}$ 的黄铁矿. 该黄铁矿含铁 48.12%, 含硫 48.32%, 所用的助磨钝化剂为 PZ1, PZ2, PZ3 和 PZ4.

1.2 研究方法

确立超细粉磨的最佳工艺条件, 以矿浆中黄铁矿 Fe^{3+} 溶出浓度为标准分析粉磨过程中的机械氧化, 在该条件下对超细粉磨过程的钝化进行研究.

2 FeS_2 超细粉磨过程的氧化及其分析

2.1 黄铁矿超细粉磨过程中的氧化

经研究发现, 粉磨过程中被氧化的黄铁矿中铁元素以 Fe^{3+} 存在于矿浆中, 因此, 可以利用矿浆中的 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 作为衡量黄铁矿氧化程度的依据. 图 1 ~ 3 分别显示了磨矿浓度、磨矿球料比和磨矿时间 3

个因素对粉末后 Fe^{3+} 质量浓度的影响: Fe^{3+} 质量浓度随着磨矿浓度、磨矿球料比和磨矿时间的增加而增大, 即氧化程度愈严重, 这是由于磨矿过程中大的磨矿浓度和球料比均增加了矿粒表面质点晶格的畸变程度, 降低了氧化壁垒的高度, 矿粒氧化的困难程度也随之降低, 氧化速率和程度也随之提高; 前 2 个因素的时间累积效应则使氧化程度随磨矿时间增加而加剧.

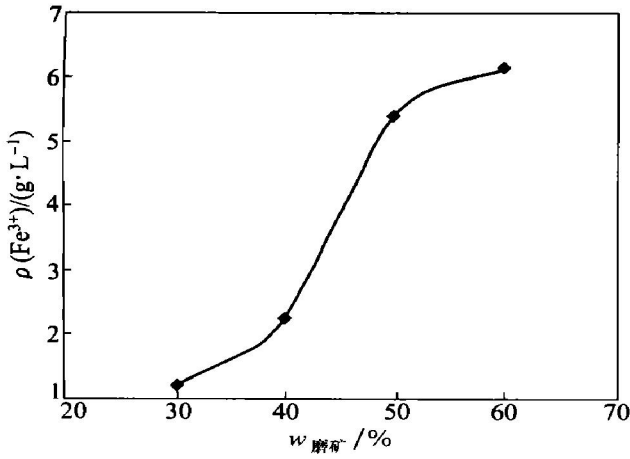
2.2 黄铁矿超细粉磨时氧化过程分析

2.2.1 黄铁矿超细粉磨过程中氧化动力学分析

黄铁矿在 pH 呈中性体系的粉磨过程中发生氧化后即刻水解, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀, 以黄铁矿矿粒为结晶核结晶生长, 在矿粒表面形成输送覆盖壳层. 其化学反应式为 $11\text{O}_2 + 4\text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{SO}_2$, 将该式加以抽象得: $bA_g + B_s = G_s + H_g$. 该化学反应的速率远比反应过程中传质过程扩散速率慢, 黄铁矿的氧化过程为一化学反应阻力控制过程^[5,6]. 可用如图 4 所示的模型对这一过程进行分析.

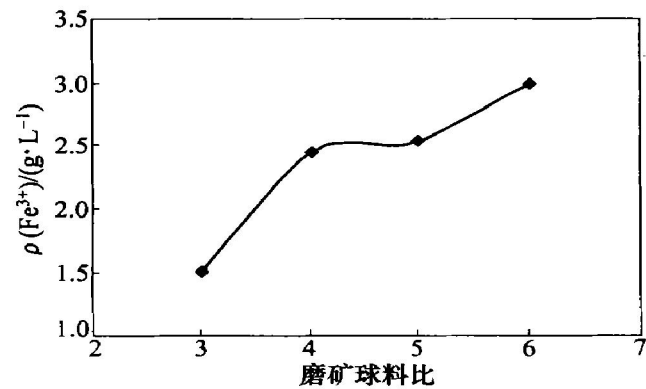
该反应的特征是: 气体反应物 A 在气流主体颗粒的外表面以及未反应核界面上的浓度都相等, 即 $c_{AQ} = c_{AS} = c_{AC}$. 其浓度分布如图 4 所示. 可见反应过程的速度与固体产物的存在无关. 对于不可逆一级反应, 化学反应的速度为:

$$-\frac{dG_A}{dt} = k \cdot 4\pi r c c_{AQ},$$



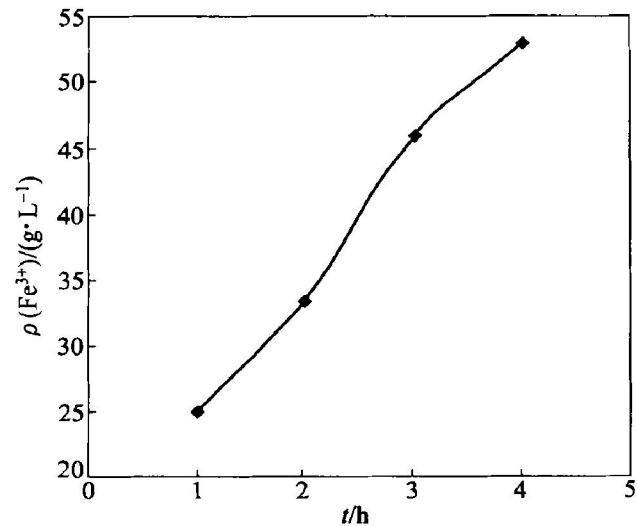
球料比为 5:1; 介质为氧化铝球; 磨矿时间为 3 h

图 1 磨矿浓度 $w_{磨矿}$ 对 Fe^{3+} 质量浓度 $\rho(Fe^{3+})$ 的影响



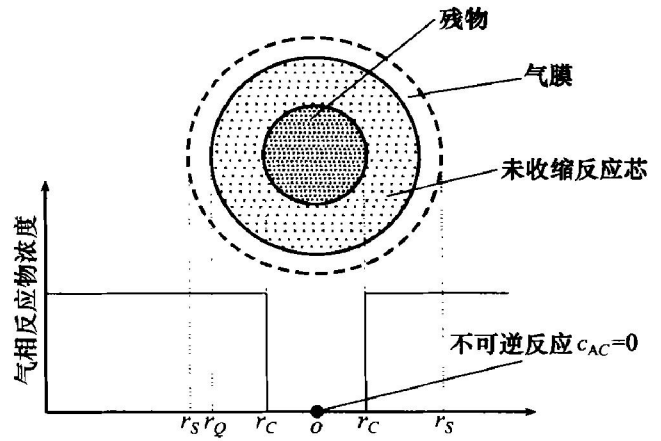
磨矿浓度为 50%; 介质为氧化铝球; 磨矿时间为 3 h

图 2 磨矿球料比对 Fe^{3+} 质量浓度 $\rho(Fe^{3+})$ 的影响



球料比为 5:1; 介质为氧化铝球; 磨矿浓度为 50%

图 3 磨矿时间 t 对 Fe^{3+} 质量浓度 $\rho(Fe^{3+})$ 的影响



r_C, r_Q, r_S 为点 C, Q, S 距离矿粒中心的距离

图 4 化学反应阻力控制时, 反应物 A 的浓度分布

$$\text{得} \quad - \int_{r_0}^{r_C} dr_C = \int_0^t \frac{bM_B k c_{AQ}}{\rho_B} dt$$

设定以下初始条件: $r_C = 0, t = t_f$. 对上式移项积分得完全反应需要的时间为:

$$t_f = \frac{r_0 \rho_B}{bM_B k c_{AQ}} \quad (1)$$

式中: r_0 为初始颗粒粒径; ρ_B 为固体反应物 B 的密度; M_B 为固体反应物 B 的相对分子质量; b 为化学计量系数; c_{AQ} 为气相反应物在 Q 处的浓度^[6].

同时, 根据阿伦尼乌斯公式^[7]:

$$k = A \exp[-E/(RT)] \quad (2)$$

可以推出: 当反应温度 T 升高时, k 将随之变大, 从而导致反应时间 t_f 减小. 式(2)中: A 为常数; E 为活化能; R 为常数; T 为反应温度.

因此, 从动力学分析可知, 在球磨过程中, 由于机械作用使温度升高, 从而将加剧黄铁矿的氧化. 由式(1)还可以看出: 粉体粒度减小, 将导致反应时间缩短. 可见, 在粉磨过程中, 随着磨矿时间延长, 粒度减小, 黄铁矿的氧化过程将加剧.

2.2.2 球磨过程的键能分析

文献[8]表明, 当颗粒受到机械力作用而粉碎时, 粒径减小, 比表面积增大. 对于单位质量的分散体, 晶体的键能 E_k 可表示为:

$$E_k = N_i \cdot E_i - N_s(E_i - E_s) \quad (3)$$

式中: $N_i \cdot E_i = E_u$, 为颗粒粉碎前晶体的键能; $N_s(E_i - E_s) = E_a F$, 为表面能; E_a 为比表面能; F 为比表面积; $N = N_i + N_s$, 为系统的原子总数; i 表示颗粒的内部原子; s 表示颗粒表面原子. 这样, 式(3)可以写为:

$$E_k = E_u - E_a F; \quad (4)$$

$$\Delta E_k = \Delta E_u - \Delta E_a F. \quad (5)$$

黄铁矿细磨过程中, 比表面积 F 不断增大, 如从 F_1 增大到 F_2 , 比表面能从 E_{a1} 增大到 E_{a2} , 则有:

$$E_{k1} = E_u - E_{a1} F_1; E_{k2} = E_u - E_{a2} F_2. \quad (6)$$

$$\Delta E = E_{k2} - E_{k1} = E_{a1} F_1 - E_{a2} F_2 < 0. \quad (7)$$

$$-\frac{dG_A}{dt} = -\frac{dG_B}{bdt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{4\pi r_C^2 \rho_B}{M_B} \cdot \frac{dr_C}{dt}$$

由

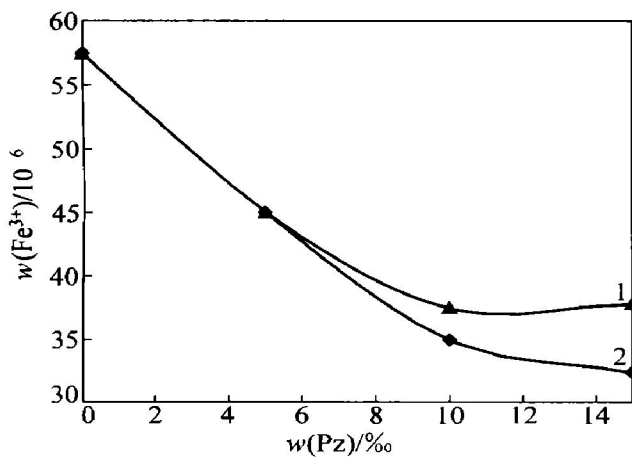
$$-\frac{1}{b} \cdot \frac{4\pi r_C^2 \rho_B}{M_B} \cdot \frac{dr_C}{dt} = k 4\pi r_C^2 c_{AQ}$$

所以,随着超细粉磨过程的不断进行,晶体键能越来越小,导致产生键的断裂.破碎过程中由于受氧气等氧化性气氛的影响,黄铁矿的氧化作为副反应不可避免地产生,这就是黄铁矿磨矿过程中存在严重氧化现象的微观原因;同时可以得出:粉磨过程越长,粉磨粒度越小,键能越小,氧化越容易产生,氧化的严重程度也将相应加剧^[2].

为了使黄铁矿在粉磨时不发生氧化或者氧化程度降低,应加入添加剂抑制这2个方面的效应.PZ系列钝化剂能满足这种需要,可以采用.

本研究中共加入4种钝化剂.考虑到黄铁矿超细粉体成品的成本问题,选择其中2种(PZ1和PZ3)作为助磨剂、钝化剂对 Fe^{3+} 溶出率的影响如图5所示.

从图5可以看出,2种钝化剂在粉磨过程中都



球料比为 5:1; 矿浆浓度为 40%;
磨矿时间为 3 h; 介质为氧化铝球
1—PZ3; 2—PZ1

图5 PZ药剂量 $w(\text{PZ})$ 对 Fe^{3+} 溶出率 $w(\text{Fe}^{3+})$ 的影响

能有效降低 Fe^{3+} 的溶出率,其中PZ3对 Fe^{3+} 溶出率的影响存在一个最佳药剂量,这对黄铁矿粉磨过程中的钝化研究具有参考价值.

3 结 论

a. 在添加助磨剂、钝化剂的条件下,对黄铁矿(FeS_2)进行超细粉磨,可得到粒度小于 $3.5\ \mu\text{m}$ 的超细粉体.

b. 可采用粉磨过程中溶出的 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 为依据对黄铁矿超细粉磨过程中的氧化进行研究.

c. 对黄铁矿在超细粉磨过程中的氧化进行了动力学和键能分析,指出在常规条件下黄铁矿超细粉磨过程中的氧化不可避免.

d. 钝化剂PZ1和PZ3可以用于抑制氧化.

参考文献:

- [1] 邱威扬. 非金属矿产资源的综合利用[J]. 现代化, 1992, 14(2): 51-51.
- [2] 陈 苗. 超细黄铁矿(FeS_2)表面钝化研究[D]. 长沙: 中南大学矿物工程系, 2000.
- [3] 刘宝俊. 材料的腐蚀及其控制[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1989: 33-36.
- [4] 孙宝歧. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995: 5-6.
- [5] 罗仙平, 邱廷省, 方夕辉, 等. 黄铁矿低碱介质高效有机抑制剂的选择及其机理研究[J]. 江西科学, 2001, 19(2): 79-83.
- [6] 罗仙平, 邱廷省, 方夕辉. 黄铁矿氧化抑制行为及机理研究[J]. 矿产综合利用, 2001, 10(5): 17-19.
- [7] 兰叶青, 周钢, 刘正华, 等. 不同条件下黄铁矿氧化行为的研究[J]. 南京农业大学学报, 2001, 23(1): 81-84.
- [8] 杨华明. 搅拌磨超细粉碎及机械化学的研究[D]. 长沙: 中南工业大学矿物工程系, 1998.

Oxidation of FeS_2 in the course of ultra-fine grind

ZHANG Qing-cen, LIU Jian-ping, XIAO Qi

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

Abstract: Based on the study of ultra-fine grinding for FeS_2 with the equipment intermittence blending-grinder, the ultra-fine powder of FeS_2 with its average diameter below 3.5 microns was prepared. According to the long-time scabrous problem of the oxidation of FeS_2 during the course of grinding, the influence of some factors in grinding process on the leaching-rate of FeS_2 with parameter $[\text{Fe}^{3+}]$ was studied. It is found that grinding time, concentration of the mineral slurry and the ratio of weight between the grinding-used ball and the mineral all contribute to the oxidation of FeS_2 . The study results show that FeS_2 is oxidated under common conditions; the problem of the speed of the oxidation is solved by dynamics method; the formula for the time of the thorough oxidation of the material particulate is deduced. Finally, the depressor of PZ and the restraining effect of them are introduced, and the best dosage of the depressor is 13‰.

Key words: FeS_2 ; ultra-fine grinding; oxidation dynamics; passivation