

文章编号:1674-2869(2012)12-0016-05

矿石中硫赋存状态分析方法

苏秀珠, 许 涛, 廖占丕, 黄丽娟, 苏妤芸

(低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200)

摘 要:采用传统法对贵州回龙矿石进行试验,测得矿石中硫磺、硫酸盐及硫化物的质量分数分别为 0.42%、0.13%、3.10%,而采用 MLA 仪器该矿石进行分析,结果显示矿石中硫化物占 95%,几乎没有硫磺,这表明传统的硫赋存状态分析方法无法准确测定该矿石中的硫磺、硫化物的含量.针对传统检测方法对硫磺、硫化物的分析误差较大的问题,提出了先用四氯乙烯来萃取矿石中的硫磺,然后用碳酸钠溶液浸出硫酸盐,最后分两步浸出硫化物的分相流程的新方法.改进的新方法测得矿石中硫磺、硫酸盐及硫化物的质量分数分别为 0.04%、0.13%、3.48%,该结果跟仪器测试结果非常吻合,表明该新方法准确度高,也适用于含有重晶石的矿石中硫赋存状态的分析.

关键词:硫磺;硫化物;硫酸盐;化学溶解

中图分类号:TF1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.12.005

0 引 言

硫在自然界中分布较广,其存在状态有自然硫、硫化物及硫酸盐三类,但以硫化物及硫酸盐占多数.在硫化物中,主要矿物有黄铁矿(FeS_2)、闪锌矿(ZnS)、方铅矿(PbS)、辉铜矿(Cu_2S)等.在硫酸盐中,主要矿物有芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、重晶石(BaSO_4)、明矾石($\text{KAl}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$)、天青石(SrSO_4)及苦土石($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等.随着矿石种类越来越复杂,选冶中间产品的出现,现有方法的分离效果不佳,无法查明尾矿中损失的有用元素的状态及其含量,影响了选冶工艺的评价和工艺流程的改进,准确的硫赋存状态分析方法对高效合理地拟定某些含硫矿石的选冶工艺方案是十分有意义的.

一般矿石中硫赋存状态分析采用的是传统的间接法^[1-4],间接测定即通过多次称样,分别测定硫磺、总硫质量分数和硫酸盐中硫质量分数,通过差减法来确定硫化物中的硫质量分数,差减法得出的数据误差较大.该方法分解为三步骤,可同时进行,在一定程度上提高分析效率,缺点是准确度

不高,更是无法应用于冶金过程产品尤其是含硫磺高的样品,采用该法得出的数据难以满足生产实践需要.针对传统间接法存在的问题,选取贵州回龙的矿石开展试验,从而建立一个更加准确的硫赋存状态分析的方法.

1 试验部分

1.1 试验材料及仪器

亚硫酸钠、硫磺、四氯乙烯、氯化钡、碳酸钠、液溴、乙酸、氯化钾、双氧水均是分析纯.

Mineral Liberation Analyzer (MLA-650) (澳大利亚 FEI 公司),高频红外碳硫分析仪(四川旌科仪器制造有限公司),箱式电阻炉(上海松平电炉有限公司),电热板(天津拓至明实验仪器技术开发有限公司),天平(梅特勒托利多).

1.2 矿石性质

将回龙矿石烘干后磨细至 0.074 mm 粒度,经充分混匀后存储在密封袋中备用.为了明确矿石中各元素组成,首先对该矿石进行多元素 X-荧光光谱定量分析和多元素分析得出数据如表 1 所示和表 2 所示.

表 1 回龙矿石多元素 X-荧光光谱定量分析数据

Table 1 The chemical composition of huilong ore by XRF

%

	元素																		
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	As	Sr	Ba	Zr	Cr	Zn	Rb	Y
质量分数	42.88	1.11	11.53	10.08	0.30	4.28	13.44	0.063	1.54	0.34	4.15	1.26	0.050	0.044	0.017	0.012	0.011	0.005 7	0.003 5

收稿日期:2012-11-18

作者简介:苏秀珠(1983-),女,福建南平人,工程师,硕士.研究方向:矿物分离.

表 2 回龙矿石矿多元素化学分析数据
Table 2 The chemical analysis of huilong ore

	元素									
	Au	有机炭	TSO ₂	As	TCO ₂	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
质量分数	4.8×10^{-6}	0.86	7.28	1.12	24.13	6.88	40.84	6.15	11.92	5.38

结合表 1 和表 2 得知矿石中以 Si、O、Ca、Al、Fe、S、Mg、C 等元素为主, 锌、铅、铜等元素含量很低, As 质量分数约 1.12%, 有机炭(包括难清除的超细石墨炭)质量分数为 0.86%。

为了查清楚矿石中主要含硫矿物组成, 将样品原矿送去做 MLA 仪分析. 通过光片分析得到矿石的矿物组成及其质量分数如表 3 所示.

表 3 回龙矿石的主要矿物组成及含量

Table 3 The content of major mineral in HuiLong ore

矿物	质量分数/%
黄铁矿	4.490 6
毒砂	1.036 3
磁黄铁矿	0.166 9
黄铜矿	0.009 9
方铅矿	0.018 2
脉石矿物(主要为石英、水云母、白云石、木炭碎屑)	94.154 2
合计	100

从表 3 中可知, 贵州回龙矿石中硫的分布情况, 硫主要赋存在黄铁矿中; 其次赋存在毒砂和磁黄铁矿矿物中; 极少量赋存在黄铜矿和雄黄等硫化砷矿物中.

2 结果与讨论

硫赋存状态分析首先是把矿石中硫磺分离出来, 硫磺分析化学反应法和溶剂萃取法. 化学法分相过程存在很多影响因素, 故而准确度不高; 溶剂萃取法影响的因素较少准确度较高, 缺点是使用的溶剂是易挥发有毒的四氯化碳或者二氯乙烯. 其次通过一定浓度的氯化钠或者碳酸钠溶液将矿石中的硫酸盐分出来; 最后硫化物则采用氧化性溶剂将负二价硫氧化为硫酸根进入溶液中, 然后测定硫化物含量^[5-7].

2.1 亚硫酸钠法测定硫磺与四氯乙烯萃取法误差分析

为了确定化学法测定硫磺与四氯乙烯萃取法两种方法误差, 分别开展了亚硫酸钠来浸出硫磺^[8-9], 及四氯乙烯萃取硫磺试验.

亚硫酸钠法试验条件为: 称取一定量的固体硫, 加入过量的亚硫酸钠, 在沸水浴中煮沸 0.5 h, 待所有的固体硫完全反应后, 采用碘标准溶液来测定, 测定结果如表 4 所示.

四氯乙烯法试验条件为: 称取约 0.05 g 的固体硫, 加入足量的四氯乙烯, 在沸水浴中不到 15 min 所有的固体硫完全被萃取, 可见萃取效果极佳. 萃取液中的硫磺在四氯乙烯挥发后, 采用重量法测定其中硫磺的含量, 具体数据如表 5 所示.

表 4 亚硫酸钠法测定硫磺

Table 4 Sulfur determined by using sodium sulfite

编号	硫磺称样量 m/g	硫磺测定结果 m/g	绝对误差	相对误差/%
1	0.053 3	0.046 9	0.006 4	12.01
2	0.052 5	0.048 7	0.003 8	7.24
3	0.051 8	0.044 8	0.007	13.51

表 5 四氯乙烯法测定硫磺

Table 5 Sulfur determined by using chloroethylene

编号	硫磺称样量 m/g	硫磺测定结果 m/g	绝对误差	相对误差/%
1	0.053 3	0.052 7	0.000 6	1.13
2	0.052 5	0.051 9	0.000 6	1.14
3	0.051 8	0.051 1	0.000 7	1.35

从表 4、5 的数据可知, 四氯乙烯法测定值的绝对误差和相对误差都比亚硫酸钠法测定的数据小近 10 倍, 表明四氯乙烯法测定时准确度更高. 此外, 在相同的方法对同一个试样平行测定三次, 亚硫酸钠法的三个结果偏差较大, 四氯乙烯法的偏差极小, 进而表明四氯乙烯法的结果精密度很好. 通过以上两组试验, 可以确认四氯乙烯萃取硫磺的方法与亚硫酸钠法相比具有更高的精密度和准确度.

2.2 硫赋存状态分析

2.2.1 传统间接法 选取贵州回龙矿石开展传统间接法试验, 该法分为三步^[10]: 分别测定硫磺、硫酸盐中硫的质量分数及总硫的质量分数, 通过差减法来确定硫化物中的硫的质量分数. 该法最大的优点即快速, 操作较简单. 具体的分相流程如图 1 所示, 测定的数据如表 6 所示.

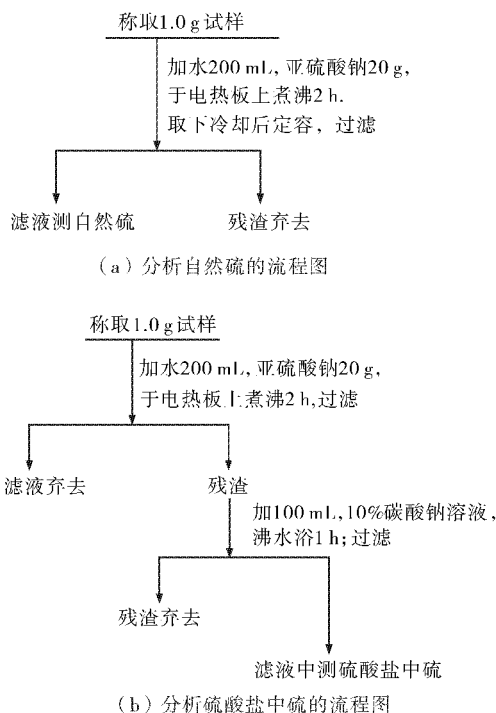


图 1 传统间接的硫赋存状态分析流程

Fig. 1 traditional indirect sulfur chemistry

phase-analysis

表 6 传统间接的硫赋存状态分析方法分析测定结果

Table 6 The results of analysis by traditional indirect sulfur chemistry phase-analysis %

试验 编号	矿石中各元素的质量分数				
	(S ⁰)	(S ⁶⁺)	(S ²⁻)	(S ⁰ +S ⁶⁺ +S ²⁻)	(TS)
1	0.37	0.13	3.14	无	3.64
2	0.47	0.12	3.05	无	3.64

从表 6 可见,矿石中以硫化物为主,含有少量的硫酸盐和硫磺,但是在岩矿鉴定分析中,几乎没有发现硫磺,故而传统间接法得出硫磺的质量分数为 0.37%~0.47%,属于可疑值.而差减法得到的硫化物含量由于前面各相的分析误差,引进多项的系统误差,该数据也不是准确值,但是选冶过程中需要了解的最重要的数据是硫化物的准确的质量分数.

2.2.2 改进的连续法 根据传统间接法的不足,通过资料调研^[11-12],提出直接分相方案,该法最大的特点是一次称样,测出矿石中不同状态的硫含量,其工艺流程图如图 2 所示,数据如表 7 所示.

表 7 数据表明,矿石中硫磺的质量分数很低约为 0.07%,硫化物中硫的质量分数为 3.48%占了硫总量的 95.6%.岩矿鉴定结果为贵州回龙矿

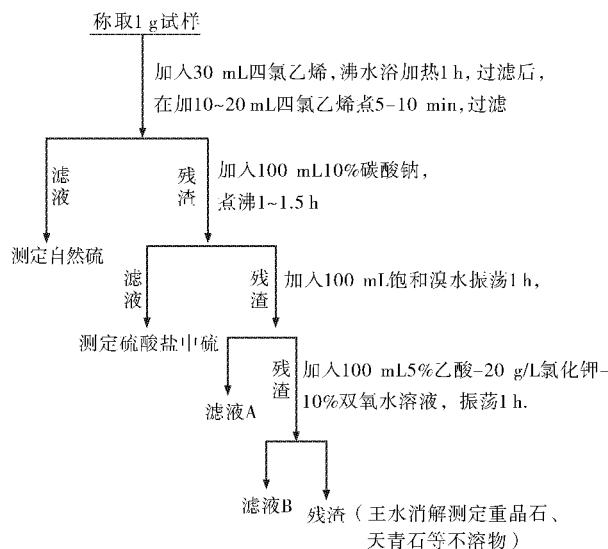


图 2 硫赋存状态分析流程图

Fig. 2 Flow chart of improved sulfur chemical phase-analysis

表 7 改进的连续法测试结果

Table 7 Results of improved sulfur chemical phase-analysis %

试验 编号	矿石中各元素的质量分数				
	(S ⁰)	(S ⁶⁺)	(S ²⁻)	(S ⁰ +S ⁶⁺ +S ²⁻)	(TS)
1	0.04	0.13	3.48	3.65	3.64
2	0.07	0.12	3.47	3.66	3.64

石中硫主要赋存在黄铁矿中;其次赋存在毒砂和磁黄铁矿矿物中;极少量赋存在黄铜矿和雄黄等硫化砷矿物中,几乎没有发现硫磺,改进法测定的数据与跟鉴定结果相一致.

改进的连续法测得数据避免差减引进的误差,并适用各种复杂的矿样,包括冶金中间产品,分析所得数据更加准确可靠.同时,结果分析时还可以通过各相和与总硫含量的对比来保证分相的准确性;其缺点是流程比较繁琐,耗时比较长.

3 实际应用

改进的连续法已经投入生产应用,使用该法完成了 37 批次累计 229 个样品,包括冶金酸氧化渣、细菌氧化渣、氰化渣、选矿的中间产品等,所测定的数据与工业试验结果相符,得到送检科研人员的一致认可,从而进一步验证改进的连续法的稳定性、准确性及广泛的适用性.现将部分不同类型的样品分析数据列于表 8.

表 8 四氯乙烯法测试不同样品所得数据
Table 8 Test of different samples by using chloroethylene

%

编号	样品名称	矿石中各元素的质量分数					备注
		(S ⁰)	(S ⁶⁺)	(S ²⁻)	(S ⁰ + S ⁶⁺ + S ²⁻)	(TS)	
1	者桑氧化渣-1	0.36	5.73	1.13	7.22	7.24	冶金渣
2	者桑氧化渣-1	0.37	5.73	1.13	7.23	7.24	冶金渣
3	者桑氧化渣-2	0.33	0.19	1.28	1.80	1.81	冶金渣
4	者桑氧化渣-2	0.35	0.18	1.28	1.81	1.81	冶金渣
5	贵州氟化渣-1	0.18	1.88	14.63	16.69	16.73	冶金渣
6	贵州氟化渣-1	0.16	1.88	14.61	16.65	16.73	冶金渣
7	贵州氟化渣-2	0.21	2.13	19.03	21.37	21.36	冶金渣
8	贵州氟化渣-2	0.20	2.14	19.1	21.44	21.36	冶金渣
9	黄铁矿氧化渣-1	39.90	0.27	25.09	65.26	65.31	冶金渣
10	黄铁矿氧化渣-1	39.93	0.27	25.00	65.20	65.31	冶金渣
11	细菌氧化渣-1	0.68	3.69	33.91	38.28	38.31	冶金渣
12	细菌氧化渣-1	0.69	3.66	33.92	38.27	38.31	冶金渣
13	紫金山-1	0.59	0.89	0.74	2.22	2.23	选矿样
14	紫金山-1	0.59	0.89	0.74	2.22	2.23	选矿样
15	紫金山-2	0.05	0.68	0.45	1.18	1.18	选矿样
16	紫金山-2	0.05	0.68	0.45	1.18	1.18	选矿样

注:测试结果显示有些数据的重复性较好,有些较差,由于实际样品较复杂,大多数是选矿、冶金中间过程样品,样品被药剂处理后,对分析过程中有一定影响。其次送检的样品粒度有关,太粗样品代表性差,重复性也差。

4 结 语

对比传统的硫赋存状态分析与改进的连续法,改进的方法采用四氯乙烯萃取硫磺,克服了亚硫酸钠法分析误差大的缺点,分析过程一次称样连续分析,避免传统间接法中差减引进的系统误差。工业实验结果表明,改进的连续法适用于原矿石及含有重晶石的矿石,还适用于选矿、冶金的中间产品,测试数据重复性好、准确可靠。

参考文献:

- [1] 有色金属工业分析丛书编辑委员会. 矿石和工业产品化学物相分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1992.
- [2] 陈国树,甘金花. 化学物相分析概况[J]. 江西师范学院学报, 1982(1): 32-40.
- [3] 张琦. 硫物相分析测定方法的应用[J]. 黄金, 2006, 27(11): 52-54.
- [4] Steger H F. Chemical phase-analysis of ores and rocks. A review of methods[J]. Talanta, 1976(23): 81-87.
- [5] Steger & Dssrennrxx L E. Oxidation of sulphide minerals. III. Determination of sulphate and thiosulphate in oxidised sulphide minerals[J]. Talanta, 1977 (24): 675-679.

- [6] 赵雷,杨绍斌,肖喆,等. 沙特阿拉伯 ALANJEL 公司磷矿工艺矿物学研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011,33(3): 96-99.
- [7] Stegbr H F eup, Desjardins L E. Oxidation of sulphide minerals v galena, sphalerite and chalcogit[J]. Canadian Mineralogist, 1980(18): 365-372.
- [8] Moses C O, Nordstrom D K, Herman J S, et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. Geochi-mica et Cosmochimica Acta, 1987(51): 1561-1571.
- [9] 周玉翔. 火焰原子吸收光谱法测定磷矿中氧化镁不确定度[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(2): 61-64.
- [10] 北京矿冶研究院. 化学物相分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1979, 216-219.
- [11] Dutrizac J E, Jambor J L. Jarosites and their application in hydrometallurgy. In Sulfate Minerals: Crys-tallography, Mineralogy and Envir-onmental Signicance[J]. Rev Mineral Geochem, 2000(40): 405-452.
- [12] Giere R, Sidenko N V, Lazareva E V. The role of secondary minerals in controlling the migration of arsenic and metals from high-sulphr wastes[J]. Appl Geochem, 2003(18): 1347-1359.

New method of sulfur chemical phase-analysis

SU Xiu-zhu, XU Tao, LIAO Zhan-pi, HUANG Li-juan, SU Yu-yun

(State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low Grade Refractory Gold Ores,
Zijin Mining Group Co., Ltd, Shanghang 364200, China)

Abstract: The traditional sulfur chemical phase-analysis (TSCP) was carried out in GuiZhou HuiLong ore. The results show that contents of sulfur, sulfate and sulfide are 0.42%, 0.13%, 3.10%, respectively. 95% of sulfide was determined by mineral liberation analyzer with almost no sulfur. It means that accurate contents of sulfur and sulfide cannot be obtained with the method of TSCP. Due to larger error of TSCP method, a new method was proposed. First, sulfur was extracted by chloroethylene, then sulfate was leached with sodium carbonate solution, last sulfide was leached by two steps from ore. The new method was applied to experiments of Guizhou HuiLong ores, the results are as follow: Contents of sulfur, sulfate and sulfide are 0.04%, 0.13%, 3.48%, respectively, which are very consistent with results of mineral liberation analyzer. The new method has more accurate result and can be applied to analyzing the ore containing barite.

Key words: sulfur; sulfide; sulfate; chemistry dissolve

本文编辑:陈小平



(上接第 15 页)

Optimization of microwave-assisted extraction of flavonoids from seeds of *Hovenia acerba Lindl.*

LI Li, LV Meng, FANG Ji-de, JU Xiu-lian

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, The Experiment Teaching Center of the Cleaning Production in Environment and Chemical Industry (national level), Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To optimize the conditions for microwave-assisted (MAE) of total flavonoids from seeds of *Hovenia acerba Lindl.*, $L_9(3^4)$ orthogonal experiments were applied to optimize extraction process. With the extraction content of total flavonoids as evaluation index, influences of soaking time, microwave power, microwave extraction time, ethanol concentration on the extraction were investigated. The efficiency and extraction parameters of conventional heat-reflux extraction, microwave-assisted extraction were comparatively determined. The results indicate that the order of the influences effecting the microwave extraction was the ethanol concentration > the microwave power > the microwave extraction time > the soaking time. The optimum extraction parameters of microwave-assisted extraction of flavonoids from seeds of *Hovenia acerba Lindl.* are described as follows: soaking time is 30 min, microwave power is 400 W, microwave extraction time is 15 min and ethanol concentration is 50%. Under the above conditions, the yield of flavonoids from seeds of *Hovenia acerba Lindl.* could reach to 2.18%. Compared with the conventional heat-reflux extraction, the microwave-assisted extraction exhibits similar efficiency, fewer reagent and shorter extraction time. The procedure of the extraction is a rapid, efficient and green extraction technique and it can be helpful to further development of seeds of *Hovenia acerba Lindl. dulcis* Thunb.

Key words: microwave-assisted extraction; total flavonoid; *Hovenia acerba Lindl.*

本文编辑:张 瑞