



酸性体系中蛇纹石矿泥的抑制及其对硫化铜镍矿浮选的影响

胡 聪¹, 陈 伟^{2,3}, 许鹏云^{2,4}

- (1. 西北有色地质矿业集团有限公司, 西安 710054;
2. 北京矿冶研究总院 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;
3. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 西安 710054;
4. 格林美股份有限公司, 深圳 518101)

摘 要: 为了消除硫化铜镍矿物表面的氧化膜, 抑制蛇纹石等含镁脉石矿泥对浮选影响, 在硫化铜镍矿的酸性浮选工艺的基础上研究了羧甲基纤维素(CMC)对硫化铜镍矿浮选过程的优化效果, 并探讨了 CMC 的作用机理。结果表明: 1×10^{-3} mol/L 盐酸溶液及 20 min 超声预处理可以显著强化硫化铜镍矿的可浮性, 酸性浮选体系可以在更宽的 pH 范围内取得较好的回收率; 在 pH=3 的酸性体系中添加 20 mg/L CMC, 硫化铜镍矿浮选精矿镍品位提高至 19.42%, 回收率提高至 60.05%; 分别比同等条件下不添加 CMC 的浮选指标分别提高了 1.78%和 22.79%; CMC 对蛇纹石矿泥选择性抑制是其优化硫化铜镍矿浮选过程的主要原因; 浊度及表面动电位测试表明 CMC 加入量必须控制于 20 mg/L 以内, 过量的 CMC 产生有团聚作用, 不利于矿泥颗粒间的分散。

关键词: 蛇纹石; 铜镍硫化矿; 矿泥; 浮选; 羧甲基纤维素

文章编号: 1004-0609(2021)-01-0211-11

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 胡 聪, 陈 伟, 许鹏云. 酸性体系中蛇纹石矿泥的抑制及其对硫化铜镍矿浮选的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 211–221. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36505

HU Cong, CHEN Wei, XU Peng-yun. Suppression of serpentine slime in acid flotation and its effect on flotation of copper-nickel sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 211–221. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36505

镍是一种重要的战略有色金属, 广泛应用于不锈钢、电池材料、电镀、颜料、陶瓷、催化剂和磁敏材料等诸多领域^[1], 在金属材料化学中享有“工业维生素”的美誉^[2]。目前, 以中国、印度、巴西为代表的新兴经济体对不锈钢材料需求的扩大以及高镍正极材料在三元锂离子动力电池中的应用^[3], 使得全球镍金属市场价格走势强劲。从全球资源来看, 含镍的矿物资源并不少见, 但其自然富集程度远低于铝、铁、铜等矿物资源。因此, 镍的人工富集对于镍矿资源开发利用具有十分重要的意义。而

当前技术经济条件下能够用于提取镍金属的矿石资源主要有两大类: 硫化铜镍矿和氧化型红土镍矿^[4]。其中, 硫化铜镍矿能够通过浮选进行富集, 提高入炉金属品位进而降低冶炼成本^[5]。目前, 人类社会 59%的镍金属及镍化学品均来源于硫化铜镍矿资源, 然而, 硫化铜镍矿资源仅占全球镍矿资源的 28%。因此, 对硫化铜镍矿进行更加深入的选矿技术研究对保证镍工业可持续发展无疑是必要的。

文献[6–9]表明硫化铜镍矿石主要特点: 1) 共

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2019M653082); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2020-02, BGRIMM-KJSKL-2020-05)

收稿日期: 2019-11-04; 修订日期: 2020-05-18

通信作者: 许鹏云, 高级工程师, 博士; 电话: 19971561626; E-mail: xupengyun01@163.com

伴生复杂,含镍矿物往往和磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等矿物致密共生,并且矿石中常伴有金、银、钴、铂等贵金属;2)原生矿物受蚀变、风化作用影响较大,部分镍黄铁矿、紫硫镍矿等矿物表面易被氧化,导致其可浮性降低;3)脉石矿物多为蛇纹石、滑石、绿泥石类的镁硅酸盐矿物,例如蛇纹石、滑石、绿泥石等矿物,此类脉石矿物硬度低,在磨矿中易泥化,细泥在镍矿物表面形成罩盖,影响浮选指标,增加浮选的难度。

针对硫化铜镍矿石的特点,国内外专家学者做了大量的研究工作并提出了多种新工艺以消除矿泥带来的不利影响,所提出的新型浮选工艺主要有4种:1)脱泥-浮选工艺,该工艺针对脉石矿物易泥化的特点,在浮选前进行脱泥作业,能够有效提高矿物的浮选指标,还能降低浮选药剂的用量^[10-11];2)酸法浮选工艺,该工艺在酸性pH条件下不仅能够防止硫化铜镍矿物表面氧化膜的形成,而且使得蛇纹石与硫化铜镍矿物颗粒均荷正电,减少矿泥在有用矿物表面罩盖的现象,从而提高浮选指标^[12-13];3)阶段磨矿-阶段选别工艺,硫化铜镍矿嵌布特征复杂,粒度分布不均匀,选前通常需要磨矿以提高单体解离度,而磨矿又不可避免地会产生次生矿泥,从而恶化浮选过程,据此提出阶段磨矿-阶段选别的工艺,在获得合理的单体解离度前提下有效降低矿泥的产生,提高浮选指标^[14];4)闪速浮选工艺,由于硫化铜镍矿石的细磨会形成大量的矿泥,为了避免细磨作业,对粗粒级的矿物以及磨矿返砂进行闪速浮选,尽早获得精矿产品,实现“多收早收”,降低磨矿细度,抑制矿泥生成从而降低药剂用量并提高浮选指标^[15]。此外,从溶液化学出发,采用化学试剂消除矿泥不利影响的研究也得到了较多的关注。已有相关文献报道了水玻璃^[9]、六偏磷酸钠^[16]、碳酸钠^[17]、羧甲基纤维素^[18-19]以及古尔胶^[20]等化学试剂用于消除矿泥不利影响的研究。采用化学试剂来消除矿泥不利影响的溶液化学原理是:化学试剂选择性吸附于矿泥或者目的矿物表面,改变颗粒间的表面电位或电性,破坏矿泥在目的矿物表面的罩盖现象,以达到提高浮选指标的目的。

然而,以上报道往往是针对硫化铜镍矿石部分氧化或矿泥罩盖单一问题的研究,缺乏同时针对硫化铜镍矿石部分氧化问题及矿泥罩盖问题的研究

工作和解决方案。本研究从硫化铜镍矿石的特点出发,试图在硫化铜镍矿酸性浮选体系中采用化学试剂改变颗粒间的表面电位或电性的方法,达到防止硫化铜镍矿物表面氧化膜的形成,消除蛇纹石等含镁脉石矿物矿泥对浮选影响的双重效果,寻求酸性体系下改善或提高硫化铜镍矿浮选的可能性。

1 实验

1.1 试验样品

本试验所用蛇纹石纯矿物来自江苏东海。蛇纹石经干式陶瓷磨机细磨制备出微细颗粒,用于模拟实际矿物中的矿泥部分。蛇纹石纯矿物颗粒粒度分布如图1所示,样品X射线衍射分析结果如图2所示,化学组成见表1。

由图1可知,干式陶瓷磨机细磨后蛇纹石样品的平均粒径为14.033 μm, d_{90} 、 d_{50} 、 d_{10} 分别为

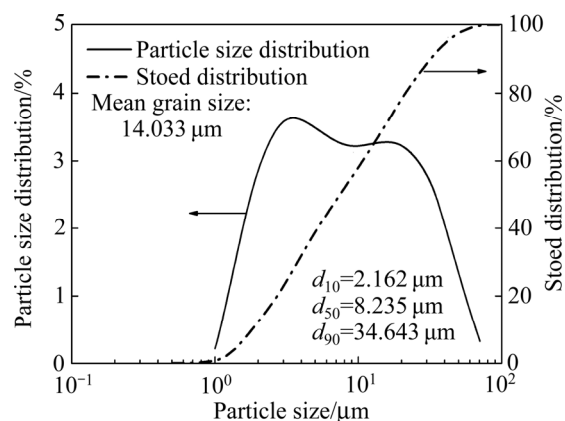


图1 球磨制备的蛇纹石矿样粒度分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curves of serpentine sample prepared by ball grinding

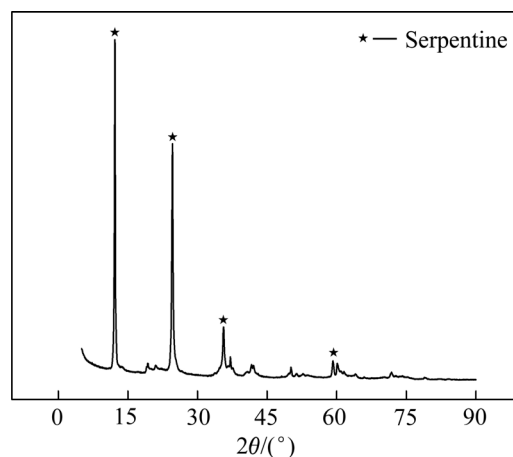


图2 蛇纹石纯矿物 XRD 谱

Fig. 2 XRD pattern of serpentine sample

表 1 两种试验矿样主要化学成分

Table 1 Chemical composition of two test samples

Chemical composition	Mass fraction/%	
	Serpentine	Copper-nickel sulfide ore
MgO	35.51	0.53
SiO ₂	43.02	3.23
Al ₂ O ₃	0.92	—
Fe _T	5.40	34.61
Ni	—	11.59
Cu	—	3.94
S	—	30.15

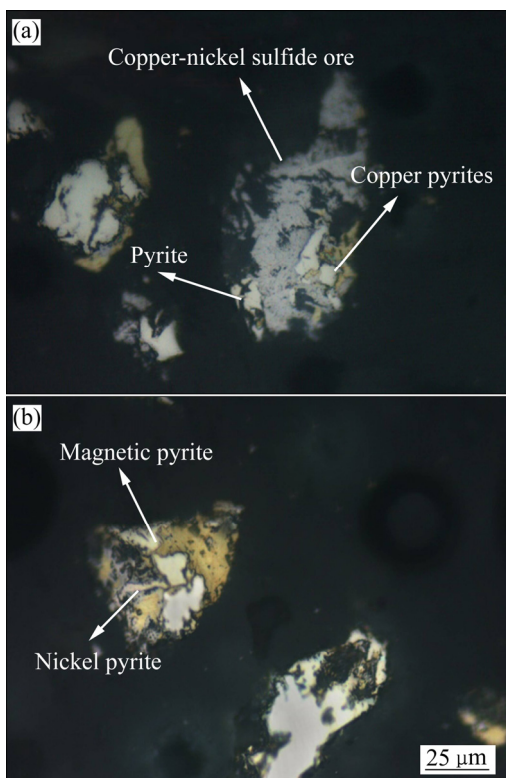


图 3 硫化铜镍矿微观结构

Fig. 3 Microstructures of copper-nickel sulfide ore sample

34.643、8.235、2.162 μm, 与一般意义上的矿泥粒径^[21]相近, 用于后续试验研究。由图 2 可知, 该样品主要成分是蛇纹石。由表 1 的化学成分分析结果计算出蛇纹石纯矿物的纯度为 81.44%, 纯度基本能够满足试验要求。同时, 考虑到实际选矿中硫化铜镍矿的成分复杂且容易存在复杂连生颗粒, 故本论文中所选用的矿样并非单一金属纯矿物样品, 而是同样也含有较多铁、铜、镍的连生颗粒, 用其与蛇

纹石混合后的矿样也能较真实地模拟实际矿的组成。此外, 还对含镍矿物的产出形态进行了显微镜下观察, 结果如图 3 所示。由表 1 及图 3 可知, 该硫化铜镍矿样品含镍、铜、铁等金属元素, 其嵌布共生情况较复杂, 存在大量的含镍黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿紧密共生的矿物颗粒, 其间还夹杂了少许磁黄铁矿以及微量的脉石细颗粒。

1.2 试验试剂

本试验研究所采用的试剂及其品级为: 氢氧化钠(NaOH)(分析纯)(天津市光复科技发展有限公司)、盐酸(HCl)(分析纯)(株洲市星空化玻有限责任公司)、硫酸(H₂SO₄)(分析纯)(株洲市星空化玻有限责任公司)、正丁基黄原酸钾(C₄H₉OCSSK)(纯度>90%)(北京百灵威科技有限公司)、羧甲基纤维素((C₈H₁₂O₇)_n)(分析纯)(阿拉丁)、MIBC(C₆H₁₃OH)(工业纯)(吉安天卓)。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

为了模拟实际蛇纹石矿泥对硫化铜镍矿浮选的影响, 进入浮选的试验样品均为人工混合样品, 硫化铜镍矿及蛇纹石人工配矿制样过程如图 4 所示, 硫化铜镍矿的磨矿细度定为粒径<74 μm 的占比 75%。

1.3.2 浮选试验

采用 40 mL XFG 型浮选机进行矿物浮选试验。

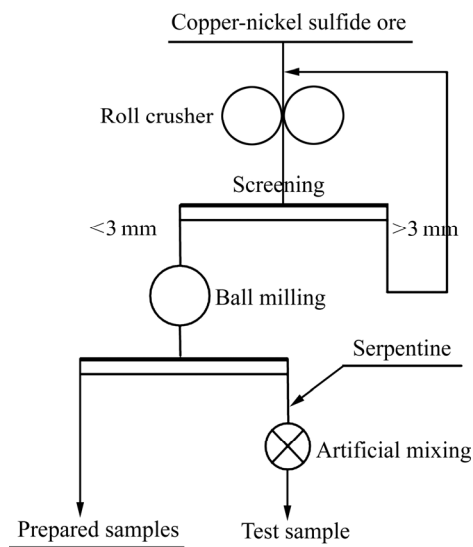


图 4 人工配矿制样过程

Fig. 4 Preparation process of artificial mixed sample

每次试验时称取一定量的矿样(单一矿物试验时 2 g, 混合矿试验时为 4 g), 加入 40 mL 蒸馏水, 按试验条件依次加入一定量的 pH 调整剂、捕收剂和起泡剂并搅拌调浆作用一定时间, 然后充气并手工刮泡, 分别收集泡沫产品与槽底产品, 最后将两者烘干、称量、化验并计算产率、回收率。其中, pH 调整剂使用配置好的稀硫酸和氢氧化钠溶液; 硫化铜镍矿样品浮选前, 需添加一定浓度的盐酸溶液并在 20 kHz 超声波震洗一定时间后, 静置约 10 min 后再用去离子水清洗, 重复清洗 3 次; 单矿物试验取浮选回收率等于产率, 人工混合矿浮选试验中, 各产品经化学分析品位后, 计算浮选回收率。

1.3.3 浊度测试

采用上层矿浆的浊度来表征矿物颗粒间的分散情况。浊度较大时, 表示沉降后的上层悬浊液中含有较多的矿物颗粒, 即矿物颗粒较分散; 反之, 则矿物颗粒处于聚集状态^[22]。称取矿物样品蛇纹石或硫化铜镍矿 0.1 g, 加入浮选药剂并搅拌调浆后, 再放入 100 mL 沉降量筒中静置沉降 3 min, 用移液管抽取上层悬浊液约 20~25 mL, 放入试样瓶中, 采用 WGZ-3(3A)型散射光浊度仪测量浊度。

1.3.4 Zeta 电位测试

采用显微电泳法(Counter Delsa440SX Zeta 电位分析仪)测量悬浮液中矿物表面动电位。将样品于玛瑙研钵中细磨至粒径小于 2 μm , 用分析天平称取样品 30 mg, 放入烧杯中加入去离子水搅拌, 然后根据浮选试验药剂用量添加相应量的浮选药剂并测定 pH 值, 静置 3 min, 取上层清液放入样品池中测定电位, 测量 3 次后取平均值。试验所用电解质为 1 mmol/L 的 KNO_3 溶液。

1.3.5 矿浆中离子浓度测定(ICP-AES)

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定矿浆离子浓度。测量前需建立或调用相应的分析方法; 准备不同浓度的标准溶液, 一般选取适宜的 4 个点, 建立标准工作曲线; 制备澄清的待测样品(必要时进行稀释), 每次分析样品的离子浓度时, 测 3 次取平均值。

1.3.6 浮选药剂吸附量的测定

根据矿物对浮选药剂吸附前后在溶液中的浓度差异(残余浓度法)测定捕收剂正丁基黄原酸钾(简称: 丁黄药)在矿物表面的吸附量。试验中使用 TU1810 紫外可见分光光度计测量浮选剂作用前

后溶液的吸光度, 并在特征吸收峰在波长为 300 nm 处绘制药剂浓度与吸光度的标准工作曲线, 如图 5 所示。然后测量浮选剂在矿物表面吸附前后溶液中的吸光度, 并通过标准工作曲线将吸光度转化为待测溶液中药剂的残余浓度, 从而计算正丁基黄原酸钾在矿物表面的吸附量。

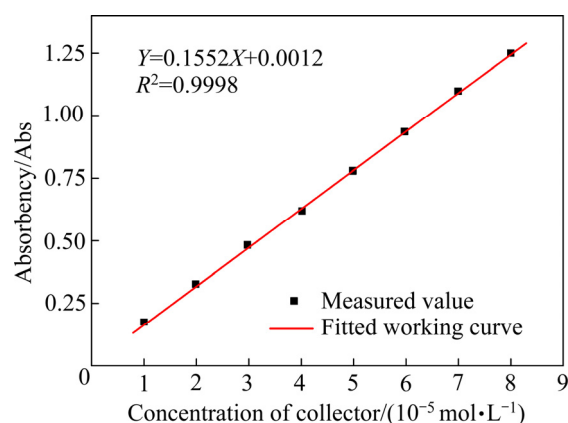


图5 丁黄药吸附量的标准工作线

Fig. 5 Standard working curve of butyl-xanthate adsorption

2 结果与讨论

2.1 蛇纹石及硫化铜镍矿的可浮性

为确定本论文所用蛇纹石及硫化铜镍矿基本可浮性, 对蛇纹石和硫化铜镍矿进行不同 pH 值条件下的浮选试验研究, 其结果如图 6(a)和(b)所示。

由图 6(a)可知, 蛇纹石在丁黄药浮选体系中的天然可浮性较差, 所用蛇纹石矿样在整个 pH 区间内其浮选泡沫产出率在 20%~30%左右, 且碱性条件下产率略高于酸性条件时产率。由图 6(b)可知, 硫化铜镍矿的表面容易被氧化, 不作预处理时, 其整体可浮性水平较低, 回收率不超过 50%。在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 稀酸溶液及超声 20 min 清洗预处理之后, 其可浮性有明显的改善, 硫化铜镍矿在 $\text{pH} < 4$ 和 pH 在 9~10 区间均有较好可浮性, 碱性浮选体系的回收率稍高于酸性浮选体系的回收率; $\text{pH}=9.5$ 时, 回收率最高达到 85.96%; $\text{pH}=3$ 时, 回收率达到 85.38%。进一步地, 在 pH 值为 2~4 的酸性体系下, 硫化铜镍矿回收率处于相对较高的水平; 而在碱性体系下, 硫化铜镍矿仅在 $\text{pH}=9$ 的狭窄范围内取得较好的浮选指标, 酸性体系对溶液 pH 的调控操作要求更低。在由此可知, 单纯采用碱性工艺并

不能提高该硫化铜镍矿的浮选指标, 酸性条件下的预处理过程可以提高硫化铜镍矿浮选指标且操作要求更低, 因此, 酸法浮选过程是本研究关注的重点。此外, 用于预处理酸的浓度也对浮选效果有影响, 由图 6(b)可知, 预处理所用的盐酸浓度为 1×10^{-3} mol/L 的效果比 1×10^{-4} mol/L 时的稍好, 特别是在酸性 pH 区间效果明显。但是, 与黄铁矿、黄铜矿、磁黄铁矿等单一金属硫化矿的浮选特点不同的是, 在 pH 为 6~8 区间内, 预处理后的铜镍硫化矿回收率依旧较低, 而这一浮选特点正好与实际硫化铜镍矿浮选的效果很相近。试验所用硫化铜镍矿与实际矿石浮选指标变化情况相吻合表明采用的矿样能够反映实际矿石浮选的情况。

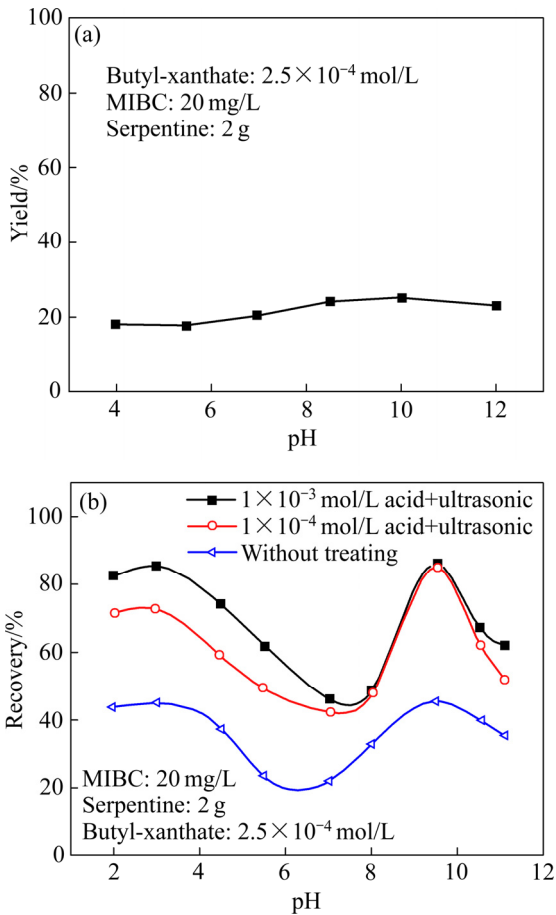


图 6 蛇纹石及硫化铜镍矿的可浮性
Fig. 6 Floatability of serpentine (a) and copper-nickel sulfide ore (b)

超声清洗对矿物表面的罩盖、吸附等理化现象有一定的影响^[21], 为了确定超声清洗对硫化铜镍矿可浮性的影响, 对硫化铜镍矿进行不同超声清洗时间下的浮选试验研究, 其结果如图 7 所示。

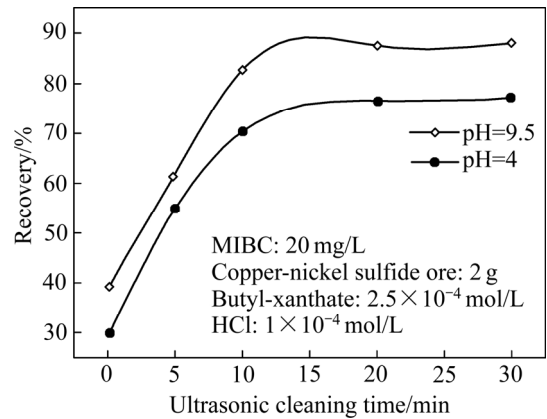


图 7 超声清洗时间对硫化铜镍矿浮选的影响
Fig. 7 Effect of ultrasonic cleaning time on flotation of copper-nickel sulfide ore

从图 7 可知, 无论是酸性还是碱性浮选体系, 超声清洗时间对硫化铜镍矿浮选都有较为明显的影响, 超声清洗时间越长浮选效果越好, 但超过 20 min 后, 浮选效果无显著增长。因此, 后续涉及硫化铜镍矿的浮选试验均采用浓度为 1×10^{-3} mol/L 的盐酸溶液进行预处理, 超声清洗时间为 20 min。

2.2 蛇纹石矿泥量对硫化铜镍矿的影响

为了考察在酸性浮选体系下蛇纹石参入量对硫化铜镍矿浮选性能的影响, 在 pH=3 时, 进行不同蛇纹石比例的人工混合矿(蛇纹石+硫化铜镍矿)浮选试验, 试验结果如图 8 所示。

由图 8 可知, 随着蛇纹石矿泥的含量升高, 硫化铜镍矿的浮选回收率和镍品位有不同程度的降低。具体地, 当蛇纹石矿泥在人工混合矿所占比例

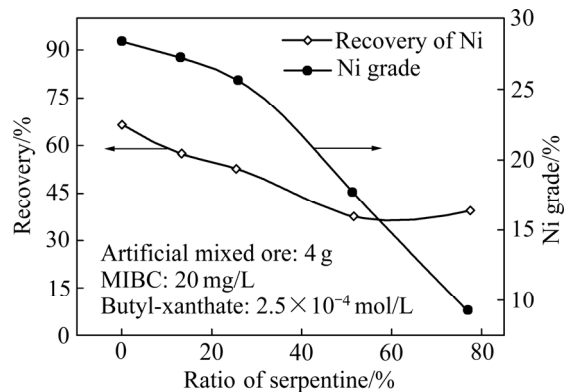


图 8 不同蛇纹石比例的人工混合矿浮选试验
Fig. 8 Artificial mixed ore flotation test of different serpentine ratios

小于 50% 时, 硫化铜镍矿回收率下降较为明显; 当蛇纹石矿泥在人工混合矿所占比例大于 50% 时, 回收率变化趋于稳定。蛇纹石矿泥在人工混合矿所占比例小于 30%, 精矿镍品位下降较为缓慢, 随后进一步增加蛇纹石矿泥在人工混合矿所占比例, 精矿的镍品位快速降低至 9.29%。由此可见, 在蛇纹石矿泥含量增加的情况下, 不仅会使回收率有一定程度的下降, 而且会使精矿产品混入更多的蛇纹石, 导致精矿品位大幅度下降, 严重恶化硫化铜镍矿的浮选指标。显然, 酸性体系下蛇纹石矿泥对硫化铜镍矿浮选指标的恶化需要针对性的解决方案。

2.3 羧甲基纤维素对硫化铜镍矿浮选过程的优化

为了解决酸性体系下蛇纹石矿泥对硫化铜镍矿浮选指标的恶化问题, 考察了在酸性浮选体系下调整剂对硫化铜镍矿浮选的影响及其改善效果。目前, 文献[9, 16–20]报道了多种调整剂用于硫化矿浮选过程的优化, 其中羧甲基纤维素(CMC)具有良好的耐酸性, 因此, 本研究选用取代度为 1.2, 相对分子质量 25 万型的 CMC 的钠盐作为浮选前矿浆的调整剂以优化硫化铜镍矿浮选过程, 其分子结构如图 9 所示。CMC 的钠盐为白色或淡黄色粉末状固体, 水解后可形成 CMC 阴离子及 Na^+ , 溶于水可形成透明度较高的黏稠液体。羧甲基对羟基的取代度对羧甲基纤维素流变性、稳定性、溶解度等化学性能有着直接的影响, 其中取代度越大则其溶解性能越好。常见 CMC 的取代度有 0.4、0.7、0.9 及 1.2, 本文选用取代度为 1.2 的羧甲基纤维素, 有利于增强其水溶性。

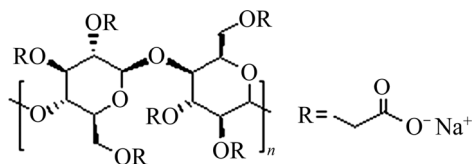


图 9 羧甲基纤维素钠盐的化学结构式

Fig. 9 Chemical formula of sodium carboxymethyl cellulose

2.3.1 羧甲基纤维素对蛇纹石及硫化铜镍矿单一矿物可浮性的影响

图 10 所示为 pH=3 时不同 CMC 用量对蛇纹石及硫化铜镍矿单一矿物可浮性的影响。由图 10 可知, 随着添加 CMC 用量的增加, 蛇纹石的浮选产

率和硫化铜镍矿浮选镍回收率均出现不同程度的降低。对于硫化铜镍矿, CMC 用量大于 20 mg/L 时, 浮选的抑制作用明显加强, 在用量超过 60 ml/L 时, 继续增加 CMC 用量其抑制作用趋于稳定, 镍的回收率稳定于 30.36%; 而对于蛇纹石, CMC 用量超过 30 mg/L 会有明显抑制作用, 酸性体系下蛇纹石产率从最高 20.34% 降低至 3.42%。CMC 对蛇纹石及硫化铜镍矿的抑制作用存在不同步的现象为优化含蛇纹石矿泥的硫化铜镍矿浮选过程带来可能。

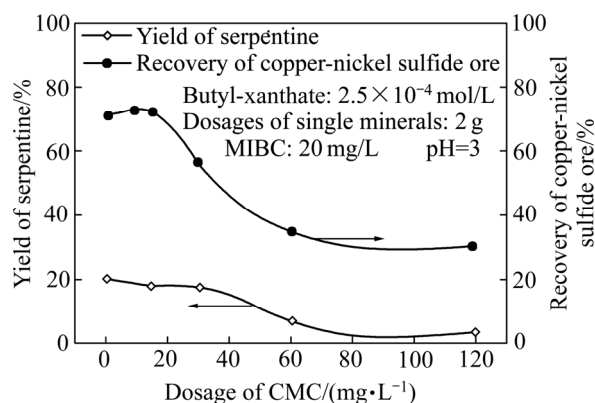


图 10 羧甲基纤维素对蛇纹石及硫化铜镍矿可浮性的影响

Fig. 10 Effect of dosage of carboxymethyl cellulose on floatability of flamboyant and copper-nickel sulfide ore

2.3.2 羧甲基纤维素对蛇纹石及硫化铜镍矿人工混合矿浮选的影响

图 11 所示为 pH=3 时不同 CMC 用量对蛇纹石及硫化铜镍矿人工混合矿浮选影响的试验结果。由图 11 可知, 一定量的 CMC 矿浆调整剂可以有效改善人工混合矿的浮选指标。精矿镍品位随 CM 用量增加有增大可提高至 24.47%, 但回收率随着 CMC 添加量的增大, 先增加后减小, 在 CMC 用量为 20 mg/L 时达到最大值 60.05%, 综合考虑回收率和精矿品位, 将 CMC 的用量定为 20 mg/L。

2.3.3 蛇纹石矿泥量对羧甲基纤维素优化硫化铜镍矿浮选效果的影响

图 12 所示为 pH=3 时蛇纹石矿泥含量占比对羧甲基纤维素优化硫化铜镍矿浮选效果影响的试验结果。由图 12(a)可知, 随着蛇纹石矿泥含量的增加, 精矿的镍品位呈现下降的趋势。不加 CMC 直接浮选时, 精矿品位在蛇纹石矿泥含量为 20% 时由缓慢

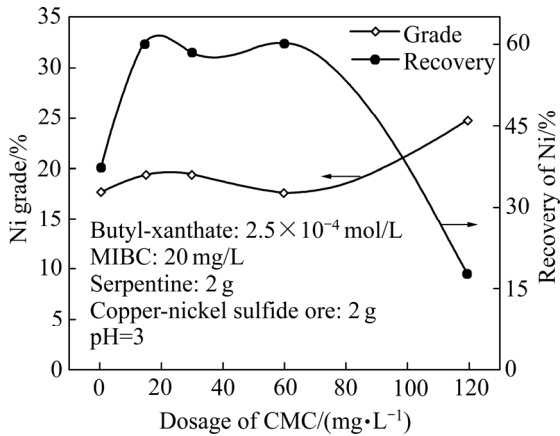


图 11 羧甲基纤维素对蛇纹石及硫化铜镍矿人工混合矿浮选的影响

Fig. 11 Effect of dosage of carboxymethyl cellulose on flotation of artificial mixed ore in serpentine and copper-nickel sulfide ore

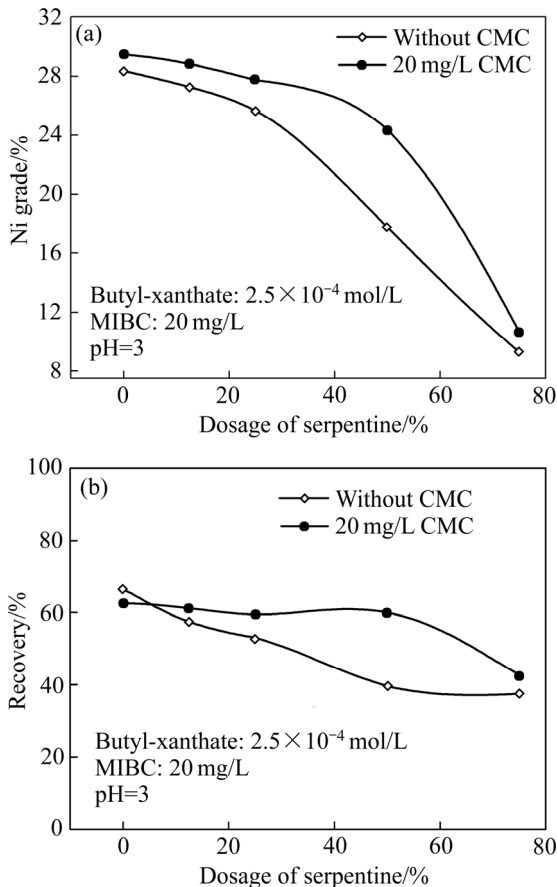


图 12 蛇纹石矿泥量对羧甲基纤维素优化硫化铜镍矿浮选效果的影响

Fig. 12 Effect of dosage of serpentine on flotation of copper-nickel sulfide ore optimized by carboxymethyl cellulose: (a) Grade of nickel in concentrate; (b) Recovery of nickel in concentrate

下降转变为快速下降,而在浮选前加入 CMC 作为调整剂时,精矿品位在蛇纹石矿泥含量为 50%时发生转变。显然,CMC 作为调整剂可以提高硫化铜镍矿浮选精矿品位对蛇纹石的耐受性。由图 12(b)可知,当无 CMC 存在时,金属回收率随蛇纹石矿泥含量的升高而持续下降,从 66.54%降至约 37.51%;在添加 20 mg/L 的 CMC 时,蛇纹石矿泥含量增加后回收率稳定于 60%左右,直到蛇纹石矿泥含量超过 50%时,金属回收率才出现明显的下降。以上结果表明,在硫化铜镍矿酸性浮选体系下,添加 20 mg/L 的 CMC 的情况下,可以将改善浮选指标,增强浮选对蛇纹石矿泥的耐受性,其对蛇纹石矿泥的耐受性由 20%提高到 50%。

3 机理探讨

3.1 吸附量

前文 2.2 与 2.3 小节的试验结果表明蛇纹石矿泥的增加对硫化铜镍矿浮选形成了不同程度的恶化,而调整剂 CMC 的加入可以改善矿泥对硫化铜镍矿浮选的恶化,进而优化硫化铜镍矿的浮选过程。为了解释以上试验现象的机理,考察捕收剂在 pH=3 时蛇纹石矿泥、硫化铜镍矿以及人工混合矿(蛇纹石矿泥量占比为 50%)表面的吸附情况,结果如图 13 所示。

由图 13 可知,调整剂 CMC 的加入使得丁黄药在蛇纹石矿泥、硫化铜镍矿以及人工混合矿(蛇纹石矿泥量占比为 50%)表面的吸附量均有不同程度的降低。进一步从丁黄药在蛇纹石矿泥、硫化铜镍矿

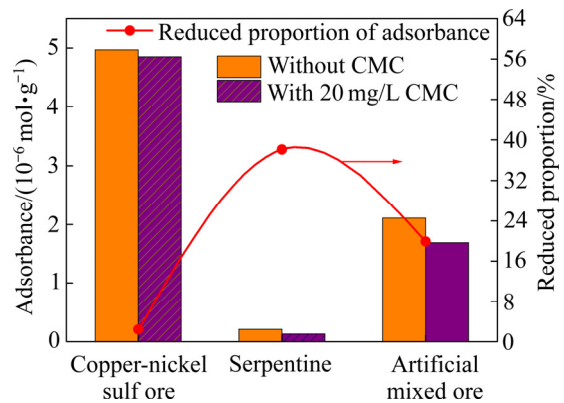


图 13 调整剂 CMC 对丁黄药吸附量的影响

Fig. 13 Effect of adjuster CMC on adsorption of butyl-xanthate

以及人工混合矿(蛇纹石矿泥量占比为 50%)表面吸附量的降低程度来看,调整剂 CMC 的加入后,丁黄药在蛇纹石矿泥表面的吸附量下降幅度最大为 38.09%,远高于丁黄药在硫化铜镍矿表面吸附量的下降幅度。由此可以推断,调整剂 CMC 在酸性浮选体系下所起的作用是抑制捕收剂丁黄药在矿物表面的吸附,但其对蛇纹石的抑制作用要强于硫化铜镍矿,CMC 抑制剂的选择性抑制作用导致在蛇纹石矿泥及硫化铜镍矿人工混合矿浮选过程中加入 CMC 抑制剂后,精矿的品位会上升,低 CMC 用量(不影响丁黄药的捕收作用前提下)镍金属回收率也会有所上升。同时,CMC 对蛇纹石矿泥的选择性抑制也可以增强浮选对蛇纹石矿泥的耐受性。

3.2 浊度

由于蛇纹石矿泥的存在,矿泥的罩盖会严重恶化浮选指标,因此对矿浆进行分散是调整剂优化硫化铜镍矿浮选过程的原因之一。为了评价 CMC 加入对矿浆分散性能的影响,采用浊度测试试验来进行。根据浊度的概念可知,浊度较大时,矿物颗粒处于分散状态;反之,则矿物颗粒处于聚集状态。图 14 所示为添加了不同用量 CMC 后人工混合矿的浊度,根据浊度反映分散性。

由图 14 可知,刚加入 CMC 后的人工混合矿浊度有升高,加入量增大后浊度又降低。因此,根据浊度测试结果来看, pH=3 时添加少量(少于 20 mg/L)调整剂 CMC 会提高人工混合矿分散性能,加入过量的调整剂 CMC 则会降低人工混合矿的分散性能。

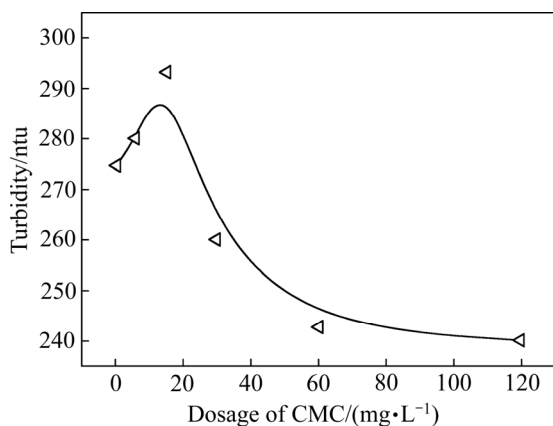


图 14 调整剂 CMC 用量对矿浆浊度的影响

Fig. 14 Effect of dosage of CMC on turbidity of mineral slurry

3.3 表面动电位

颗粒的表面动电性及电位值对蛇纹石矿泥在硫化铜镍矿表面的罩盖现象有显著的影响^[23-24]。根据颗粒间的引力及斥力的概念,当两者表面带异种电荷,颗粒相互间表现为引力,反正则表现为斥力。为了确定蛇纹石矿泥和硫化铜镍矿在调整剂 CMC 加入前后颗粒间的作用力变化情况,对两种颗粒在 CMC 作用前后的表面动电位进行了测试,其结果如图 15 所示。

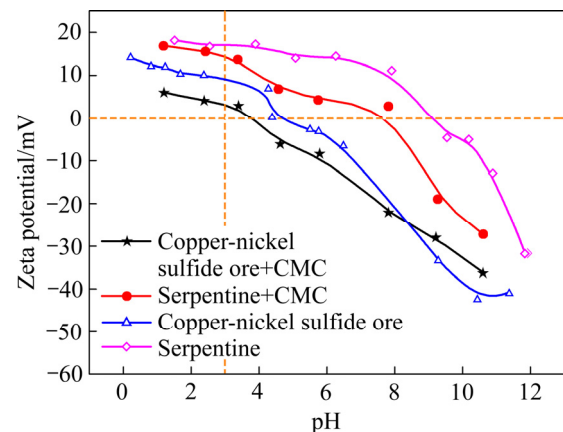


图 15 调整剂 CMC 加入前后蛇纹石矿泥和硫化铜镍矿颗粒电位

Fig. 15 Electric potential of serpentine-stone mud and copper-nickel sulfide ore particle before and after addition of CMC

由图 15 可知,调整剂 CMC 的加入,使得蛇纹石矿泥颗粒及硫化铜镍矿颗粒表面动电位均发生了左移。在 pH=3 的条件下,未加入调整剂 CMC 时,蛇纹石矿泥颗粒的表面动电位为+16.66 mV,硫化铜镍矿的表面动电位为+9.01 mV;加入调整剂 CMC 后,蛇纹石矿泥颗粒的表面动电位为+14.21 mV,硫化铜镍矿为+2.64 mV。由此可见,在加入调整剂 CMC 后蛇纹石矿泥和硫化铜镍矿颗粒之间的静电斥力被弱化,这与前文浊度测试结果是相吻合的,过量的调整剂 CMC 加入到硫化铜镍矿酸性浮选体系中,不利于矿泥颗粒的分散。因此,要实现调整剂 CMC 对硫化铜镍矿浮选过程的优化,其加入量必须严格控制于 20 mg/L 以内。

4 结论

1) 硫化铜镍矿的表面容易被氧化,不作预处理

时其整体可浮性水平较低, 无论是酸碱体系其回收率不超过 50%; 经 1×10^{-3} mol/L 稀酸溶液及超声 20 min 清洗预处理之后, 其可浮性会得到显著强化, 尤其是在 pH=3 附近的酸性浮选体系及 pH=9.5 附近的碱性浮选体系下, 回收率分别增加到 85.38% 和 85.96%。从回收率上看, pH=9.5 的碱性浮选体系要优于 pH=3 的酸性浮选体系, 但酸性浮选体系可以在更宽的 pH 范围内取得较好的回收率, 其对溶液 pH 的调控操作要求更低, 而不做酸洗及超声清洗预处理的单一碱性工艺并不能提高硫化铜镍矿的浮选指标, 因此, 硫化铜镍矿的酸法浮选工艺值得引起重视。

2) 在酸性浮选体系下, 随蛇纹石矿泥含量的升高, 硫化铜镍矿的浮选回收率和镍品位有不同程度的降低, 特别是当蛇纹石矿泥含量超过 30% 时, 浮选指标迅速恶化, 而调整剂 CMC 对蛇纹石及硫化铜镍矿的抑制作用存在不同步的现象, 是解决蛇纹石矿泥恶化硫化铜镍矿浮选指标的有效方法。

3) 在 pH=3 的酸性浮选体系下, 添加 20 mg/L 的调整剂 CMC, 硫化铜镍矿浮选精矿镍品位可提高至 19.42%, 金属回收率可提高至 60.05%, 比同等条件下不添加调整剂 CMC 浮选指标分别提高 1.78% 和 22.79%。同时, 在保证浮选指标基本不变的情况下, 调整剂 CMC 的添加可以增强浮选对蛇纹石矿泥的耐受性, 其对蛇纹石矿泥的耐受性由 20% 提高到 50%。

4) 调整剂 CMC 在酸性浮选体系下所起的作用是抑制捕收剂丁黄药在矿物表面的吸附, 但其对蛇纹石的抑制作用要强于硫化铜镍矿的, 调整剂 CMC 的选择性抑制作用对硫化铜镍矿浮选过程的优化的主要原因。要实现调整剂 CMC 对硫化铜镍矿浮选过程的优化其加入量必须严格控制于 20 mg/L 以内, 过量的 CMC 会形成一定的团聚作用, 不利于矿物颗粒间的分散。

REFERENCES

[1] 康喜范. 镍及其耐蚀合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2016: 2-14.
KANG Xi-fan. Nickel and corrosion resistant alloy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2016: 2-14.

[2] 曾祥婷, 许虹, 田尤, 等. 中国镍资源产业现状及可持续发展策略[J]. 资源与产业, 2015, 17(4): 94-99.
ZENG Xiang-ting, XU Hong, TIAN You, et al. Situation and sustainable development strategy of China's Nickel resources industry[J]. Resources & Industries, 2015, 17(4): 94-99.

[3] 吴哲, 胡淑婉, 曹峰, 等. 镍钴锰酸锂三元正极材料的研究进展[J]. 电源技术, 2018, 42(7): 1079-1081.
WU Zhe, HU Shu-wan, CAO Feng, et al. Research progress in cathode material of Li-Ni-Co-Mn-O for lithium ion batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(7): 1079-1081.

[4] 张亮, 杨卉芑, 冯安生, 等. 全球镍矿资源开发利用现状及供需分析[J]. 矿产保护与利用, 2016(1): 64-69.
ZHANG Liang, YANG Hui-peng, FENG An-sheng, et al. Study on current situation and analysis of supply and demand of global nickel resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(1): 64-69.

[5] MUDD G M. Global trends and environmental issues in nickel mining: Sulfides versus laterites[J]. Ore Geology Reviews, 2010, 38(1/2): 9-26.

[6] KIRJAVAINEN V, HEISKANEN K. Some factors that affect beneficiation of sulphide nickel-copper ores[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(7): 629-633.

[7] NALDRETT A J, DUKE J M. Platinum metals magmatic sulfide ores[J]. Science, 1980, 4451: 1417-1424.

[8] 黄俊玮, 张亚辉. 铜镍硫化矿浮选技术难点研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(4): 75-79.
HUANG Jun-wei, ZHANG Ya-hui. Research progress on floatation technological difficulties of copper-nickel sulfide ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(4): 75-79.

[9] 唐敏, 张文彬. 在微细粒铜镍硫化矿浮选中蛇纹石类脉石矿物浮选行为研究[J]. 中国矿业, 2008, 17(2): 47-50.
TANG Min, ZHANG Wen-bin. A study on flotability of serpentine in ultra-fine copper-nickel sulfide[J]. China Mining Magazine, 2008, 17(2): 47-50.

[10] 卢毅屏, 龙涛, 冯其明, 等. 微细粒蛇纹石的可浮性及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1493-1497.
LU Yi-ping, LONG Tao, FENG Qi-ming, et al. Flotation and its mechanism of fine serpentine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1493-1497.

[11] 梁冬梅. 云南金平硫化铜镍矿石选矿试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2009.

- LIANG Dong-mei. The research of ore dressing on Jinping copper-nickel sulfide in Kunming[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2009.
- [12] FENG Bo, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. The effect of lizardite surface characteristics on pyrite flotation[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259(16): 153–158.
- [13] 胡显智, 张文彬. 金川镍铜矿精矿降镁研究与实践进展[J]. *矿产保护与利用*, 2003(1): 34–37.
- HU Xian-zhi, ZHANG Wen-bin. Research progresses on removal of MgO from the flotation concentrate of Jinchuan Copper-Nickel sulfide[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2003(1): 34–37.
- [14] SENIOR G D, THOMAS S A. Development and implementation of a new flow sheet for the flotation of a low grade nickel ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 78(1): 49–61.
- [15] NEWCOMBE B. A phenomenological model for an industrial flash flotation cell[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 60: 51–62.
- [16] 王毓华, 陈兴华, 胡业民, 等. 磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2007, 38(2): 238–244.
- WANG Yu-hua, CHEN Xing-hua, HU Ye-ming, et al. Influences of phosphates on dispersion of fine aluminosilicate minerals[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2007, 38(2): 238–244.
- [17] 冯 博, 卢毅屏, 翁存建. 碳酸根对蛇纹石/黄铁矿浮选体系的分散作用机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(4): 1085–1091.
- FENG Bo, LU Yi-ping, WENG Cun-jian. Dispersion mechanism of carbonate on flotation system of serpentine and pyrite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2016, 47(4): 1085–1091.
- [18] BACCHIN P, BONINO J P, MARTIN F, et al. Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate[J]. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 272(3): 211–219.
- [19] SONG S, LOPEZ VALDIVIESA A, MARTINEZ-MARTINEZ C, et al. Improving fluorite flotation from ores by dispersion processing[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(9): 912–917.
- [20] 罗彤彤. 半乳甘露聚糖植物胶在选矿上的应用[J]. *铜业工程*, 2011(1): 12–15.
- LUO Tong-tong. Application of galactomannan plant gum in mineral processing[J]. *Copper Engineering*, 2011(1): 12–15.
- [21] CHEN Y R, TRUONG V N T, BU X N, et al. A review of effects and applications of ultrasound in mineral flotation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 60: 104739–104751.
- [22] SPONTON O E, PEREZ A A, SANTIAGO L G. Protein-polysaccharide associative phase separation applied to obtain a linoleic acid dried ingredient[J]. *Food Hydrocolloids*, 2017, 71: 158–167.
- [23] CHEN Y F, ZHANG G F, SHI Q, et al. Effect of chlorite on the flotation of pyrrhotite and its implications for elimination by different methods[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(8): 1411–1419.
- [24] LIU C, ZHU G L, SONG S X, et al. Interaction of gangue minerals with malachite and implications for the sulfidization flotation of malachite[J]. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 679–684.

Suppression of serpentine slime in acid flotation and its effect on flotation of copper-nickel sulfide ore

HU Cong¹, CHEN Wei^{2,3}, XU Peng-yun^{2,4}

- (1. Northwest Mining and Geology Group Co., Ltd., for Nonferrous Metals, Xi'an 710054, China;
2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China;
3. School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710054, China;
4. GEM Co., Ltd., Shenzhen 518101, China)

Abstract: The optimization effect of carboxymethyl cellulose(CMC) in the acid flotation of vulcanized copper-nickel was studied in order to eliminate the oxide film on the surface of Copper-Nickel sulfide ore and inhibit the influence of magnesium-containing mineral, such as serpentine. And the mechanism of CMC's action was discussed. The results show that the floatability of copper-nickel sulfide ore can be significantly enhanced by the pretreatment of 1×10^{-3} mol/L hydrogen chloride solution and 20 min ultrasonic. And there can obtain a better recovery rate in the wider pH range of acid flotation. After adding 20 mg/L CMC to the ore slurry with pH of 3, the nickel grade of concentrate and the recovery rate increase to 19.42% and 60.05%, respectively, which are 1.78% and 22.79% higher than those without CMC. It is the main reason for optimizing the flotation that the CMC has selective suppression of serpentine slime. The turbidity and surface dynamic potential test show that the dosage of CMC must be controlled within 20 mg/L. The excess CMC has a cohesion effect, which is not conducive to dispersion between the mud particles.

Key words: serpentine; copper-nickel sulfide ore; slime; flotation; carboxymethyl cellulose

Foundation item: Project(2019M653082) supported by the China Postdoctoral Foundation; Projects(BGRIMM-KJSKL-2020-02, BGRIMM-KJSKL-2020-05) supported by the Open Fund of the State Key Laboratory of Mineral Processing, China

Received date: 2019-11-04; **Accepted date:** 2020-05-18

Corresponding author: XU Peng-yun; Tel: +86-19971561626; E-mail: xupengyun01@163.com

(编辑 李艳红)