

微细粒蛇纹石的可浮性及其机理

卢毅屏, 龙涛, 冯其明, 欧乐明, 张国范

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过浮选实验、润湿接触角测定、Zeta 电位测试和泡沫水回收率测定, 考察 pH 值、样品粒度、矿浆浓度和起泡剂种类与用量等因素对金川硫化铜镍矿中的主要脉石矿如微细粒蛇纹石可浮性的影响, 并对其机理进行分析。结果表明: 蛇纹石的润湿接触角为 37.6°, 属于亲水性矿物, 天然可浮性差; 随着蛇纹颗粒粒度的减小以及矿浆浓度的增大, 其浮选回收率升高; 起泡剂对蛇纹石的表面电性和润湿性影响不大, 而在微细粒蛇纹石的浮选中, 不同起泡剂种类和用量下的泡沫水回收率与矿物浮选回收率具有良好的对应关系, 可以推测泡沫夹带是蛇纹石浮选进入精矿的重要原因。

关键词: 蛇纹石; 泡沫水; 浮选; 夹带

中图分类号: TD 923 **文献标识码:** A

Flotation and its mechanism of fine serpentine

LU Yi-ping, LONG Tao, FENG Qi-ming, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of pH value, particle size, pulp concentration, variety and dosage of frother on the floatability of fine serpentine in Jinchuan copper-nickel sulphide were investigated by flotation tests and measurement of contact angle, zeta-potential and foam water recovery rate, the flotation mechanism of the fine serpentine was analyzed. The results show that the serpentine is a kind of natural hydrophilic mineral with contact angle of 37.6°, which results in poor inherent floatability. The flotation recovery rate of the serpentine is improved with decreasing particle size and increasing pulp density. The effects of frother variety and dosage on the surface potential and wettability of serpentine are not obvious, but the flotation recovery rate of the serpentine corresponds well with the foam water recovery rate at different frother variety and dosage. It can be concluded that foam entrainment is the main reason for serpentine entering into flotation concentrate.

Key words: serpentine; foam water; floatation; entrainment

金川硫化铜镍矿储量丰富, 但其中有用硫化矿物与镁硅酸盐脉石矿物的浮选分离比较困难, 而后续冶炼工艺要求精矿中MgO的质量含量低于6.8%^[1], 因此, 在浮选过程中, 对以蛇纹石为主的镁硅酸盐矿物的抑制显得十分重要。蛇纹石属层状硅酸盐矿物, 其硬度较小^[2], 且硫化矿物在蛇纹石脉石中呈微细粒嵌布^[3], 造成选别过程中蛇纹石严重泥化, 这部分泥化的蛇纹

石不但容易随泡沫进入精矿, 而且对硫化铜镍矿的可浮性也有一定影响。

多年来, 许多研究者致力于蛇纹石等脉石矿物对硫化铜镍矿浮选影响的研究。马建青和刘星^[4]研究认为, 蛇纹石天然可浮性好是造成其上浮进入精矿的主要原因。FORNASIERO和RALSTON^[5]认为, 在pH为7~10的范围内, 铜和镍二价离子可以活化黄药对蛇纹

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613602)

收稿日期: 2008-09-24; **修订日期:** 2008-12-25

通讯作者: 卢毅屏, 副教授, 博士; 电话: 0731-8830913; E-mail: luy309@sohu.com

石矿物的浮选,使其上浮进入精矿。也有研究者^[6-7]认为,有用矿物与蛇纹石脉石矿物之间的表面电性差异将会使矿物颗粒之间产生“异相凝聚”作用,蛇纹石吸附在有用矿物表面,恶化分选过程,并随有用矿物一同进入浮选精矿。而另外一些研究者则认为机械夹带是脉石矿物进入精矿的一个重要原因,如KIRJAVAINEN^[8]认为,细粒夹带是亲水性脉石矿物上浮进入精矿的主要原因,夹带程度与颗粒大小、矿浆浓度和泡沫水回收率等诸多因素有关。NEETHLING和CILLIERS^[9]研究了脉石矿物夹带进入浮选泡沫的过程,认为浮选泡沫的结构和运动决定着被脉石夹带的程度。MELO和LASKOWSKI^[10]研究了浮选起泡剂的基本性质及其对浮选的影响,认为脉石矿物的无选择性机械夹带与精矿中水的回收率密切相关。

尽管关于硫化铜镍矿中蛇纹石的浮选分离已经进行了大量研究,但对蛇纹石的浮选机理的深入探讨很少。本文作者通过单矿物浮选实验、润湿接触角测定、Zeta电位测试和泡沫水回收率测定,对微细粒蛇纹石脉石矿物的自身浮选行为及机理进行了研究,为微细粒蛇纹石与硫化铜镍矿物的浮选分离提供技术基础。

1 实验

1.1 矿样与试剂

蛇纹石取自江苏东海蛇纹石矿。块矿经锤碎手选后用瓷球磨、搅拌磨磨细,筛分后,得到全粒级(90%粉末粒径小于193 μm),细粒级(90%粉末粒径小于57 μm),微细粒级(90%粉末粒径小于14 μm)3种粒级的矿样。样品经X射线衍射分析和化学分析,其纯度达90%,符合单矿物浮选的要求。表1所列为蛇纹石纯矿物试样主要元素的化学分析结果。

表1 蛇纹石纯矿物试样化学分析结果

Table 2 Chemical analysis results of serpentine samples (mass fraction, %)

MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O
32.92	37.11	7.39	0.37	0.80	0.21	0.06

实验用盐酸、氢氧化钠、松醇油、二乙二醇丁醚均为分析纯,MIBC(甲基异丁基甲醇)为化学纯。实验用水为一次蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 单矿物浮选实验

浮选实验采用30 mL的XFG型挂槽式浮选机,浮选温度为25 ℃。每次实验称取蛇纹石单矿物矿样2 g与蒸馏水混合置于浮选槽内,并加入pH调整剂,搅拌调浆5 min,经PHS-3C型精密pH计测定pH值后,加入起泡剂搅拌1 min,浮选5 min。浮选过程采取手工刮泡,浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称量,计算产率,设回收率等于产率。

1.2.2 润湿接触角测定

使用切割机将蛇纹石纯矿物切割成1 cm×2 cm×1 cm大小方块,先用铸铁打磨,再用Al₂O₃磨料粗磨,Cr₂O₃磨料细磨。测试前先用金相砂纸精磨表面,再用超声波清洗5 min,按照与浮选实验相同的调浆条件加药剂,把矿样放入药剂溶液中浸泡,并搅拌与浮选相应的时间,采用气泡法测量接触角θ(见图1)。测量时,气泡直径约2~3 mm,每个样品测试9个点,去掉两个异常点后取平均值。测量仪器为JJC-1型润湿接触角测定仪。

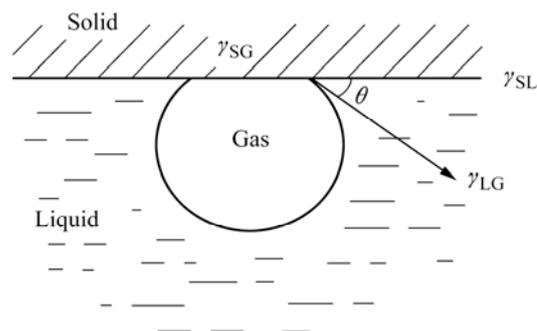


图1 润湿接触角测定示意图

Fig.1 Schematic diagram of measurement of contact angle

1.2.3 Zeta 电位测试

将蛇纹石纯矿物细磨至粒径小于2 μm,用高精度天平称取30 mg矿物,把矿样放入100 mL的烧杯中,加入50 mL蒸馏水,加入实验药剂并调节pH值。采用磁力搅拌器搅拌10 min,然后采用Coulter Delsa440sx Zeta电位分析仪进行Zeta电位测量,每个点均测3次后取平均值。

1.2.4 泡沫水回收率的测定^[10]

实验是在浮选槽容积为0.5 L的XFD型单槽浮选机中进行,实验温度为25 ℃。准确加入400 g蒸馏水于槽中,调节pH值至9.2,不加矿样只加入一定浓度的起泡剂并搅拌1 min,刮泡沫水3 min。泡沫水回收率可计算为

$$\varepsilon = \frac{m}{400} \times 100\% \quad (1)$$

式中:ε为泡沫水回收率;m为刮出泡沫水的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 单矿物的浮选实验

图2所示为pH值对蛇纹石单矿物浮选行为的影响。由图2可知,碱性条件下蛇纹石的可浮性比酸性条件下稍好,浮选最佳pH区间为10~11,但总体来看,蛇纹石浮选回收率均低于30%,属难浮矿物;但不同粒度矿物体现出一定的可浮性差异,矿物越细,浮选回收率越高;而对于相同粒度矿物,使用MIBC作为起泡剂所得回收率高于以松醇油为起泡剂。

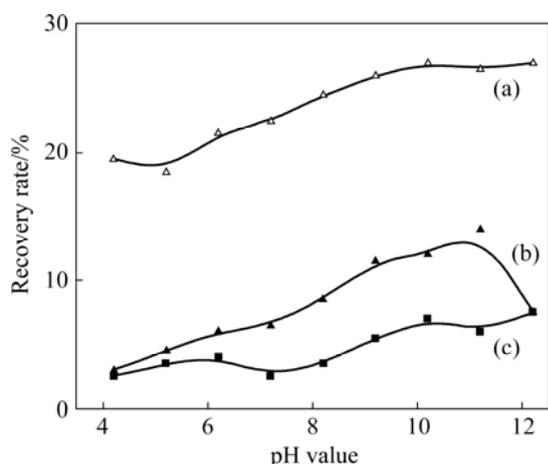


图 2 矿浆 pH 值对蛇纹石浮选回收率的影响
Fig.2 Effect of pH value of pulp on flotation recovery rate of serpentine: (a) 90% serpentine with size of less than 14 μm; $c(\text{MIBC})=7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; (b) 90% serpentine with size of less than 57 μm; $c(\text{Terpineol})=7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; (c) 90% serpentine with size of less than 193 μm; $c(\text{Terpineol})=7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

pH 值为 9.2 时,矿浆浓度对不同粒径蛇纹石浮选的影响如图 3 所示。由图 3 可看出,在只添加起泡剂松醇油的条件下,矿物颗粒粒度越细,浮选回收率越高,随蛇纹石粒度的减小,更多的矿物随泡沫进入精矿。对于 90%粒径小于 14 μm 的微细粒级和 90%粒径小于 57 μm 的细粒级试样,随着矿浆浓度的上升,回收率也随之上升,而且上升的幅度很大;但对于 90%粒径小于 193 μm 的全粒级试样,矿浆浓度的上升对回收率的影响不大。总体而言,粒度越细,浮选回收率对矿浆浓度的变化越敏感。

当矿浆 pH 为 9.2 时,起泡剂种类对微细粒蛇纹石浮选的影响如图 4 所示。从图 4 可以看出,起泡剂种类对浮选回收率的影响很大;用二乙二醇丁醚作起泡剂时,回收率可达到近 60%,但用松醇油时,回收率

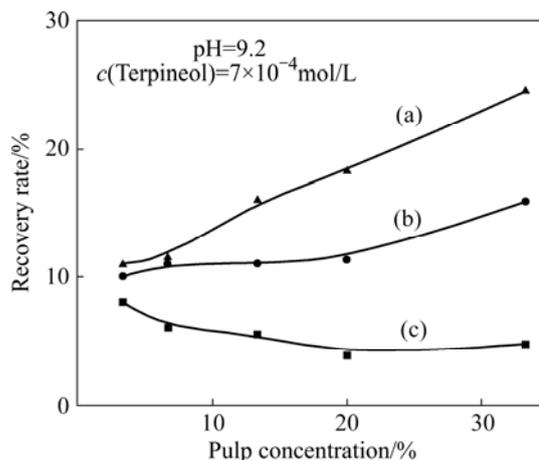


图 3 矿浆浓度对蛇纹石浮选回收率的影响
Fig.3 Effect of pulp concentration on flotation recovery rate of serpentine: (a) 90% serpentine with size of less than 14 μm; (b) 90% serpentine with size of less than 57 μm; (c) 90% serpentine with size of less than 193 μm

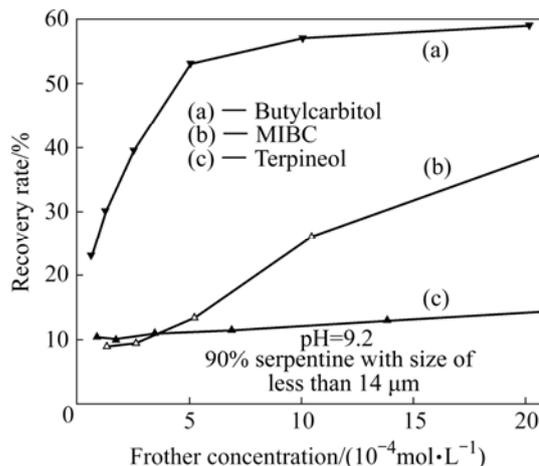


图 4 起泡剂对微细粒蛇纹石浮选回收率的影响
Fig.4 Effect of frothers on flotation recovery rate of fine serpentine

却只有 10%,且随着起泡剂浓度上升,回收率呈上升趋势。

2.2 蛇纹石的上浮机理

2.2.1 起泡剂对蛇纹石润湿接触角和Zeta电位的影响

为了考查起泡剂对蛇纹石表面疏水性的影响,对其润湿接触角进行了测定。结果表明,蛇纹石的天然接触角为 37.6°。蛇纹石与松醇油、MIBC和二乙二醇丁醚作用后的润湿接触角分别为 37.4°、37.7°和 37.9°。从接触角的测定结果可看出,蛇纹石是一种亲水性脉石矿物,自身可浮性差,这与浮选实验结果相吻合。

加入起泡剂后,蛇纹石表面的润湿性并没有发生明显变化,可见,在无捕收剂体系,蛇纹石随泡沫进入精矿的原因并不是起泡剂与其作用使之疏水上浮。

图5所示为蛇纹石的Zeta电位测定结果。从图5可看出,随着pH值增加,Zeta电位降低并由正变为负,当pH=10.5时, $\zeta=0$,故蛇纹石的零电点为10.5,这与其他研究者得到的9.6或11.3基本吻合^[11-12]。起泡剂的加入对蛇纹石表面Zeta电位影响不大。

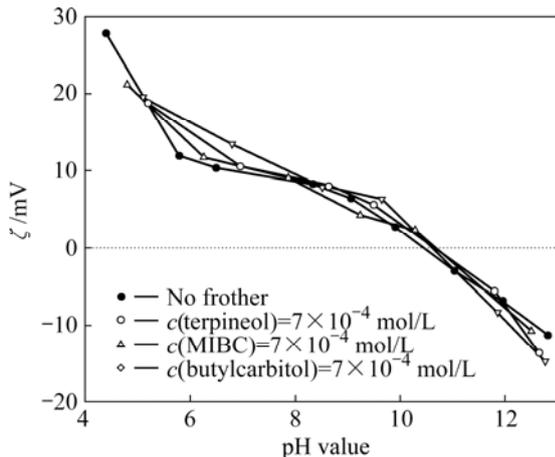


图5 不同pH值时起泡剂对蛇纹石Zeta电位的影响
Fig.5 Effect of frothers on Zeta-potential of serpentine at different pH values

综合润湿接触角与Zeta电位的测定结果,起泡剂的加入没有显著改变蛇纹石表面的润湿特性和Zeta电位,故可推断起泡剂在蛇纹石表面无明显的吸附行为。而蛇纹石是一种亲水性脉石,自身的天然可浮性较差,可以推断蛇纹石是通过泡沫水的机械夹带而上浮进入精矿的。

2.2.2 泡沫水回收率与夹带的关系

影响亲水性脉石夹带的主要因素是矿物粒度大小、矿浆浓度以及上浮的泡沫水量^[13-17]。粒度越细,矿浆浓度越大,泡沫水量越多,脉石的夹带越严重。图6所示为pH=9.2时不同起泡剂浓度时的泡沫水回收率。从图6可以看出,随着起泡剂浓度的增加,泡沫水回收率也升高,不同起泡剂的水回收率的差别很大,泡沫水回收率的大小顺序为二乙二醇丁醚, MIBC, 松醇油。泡沫水回收率与微细粒蛇纹石浮选回收率的结果(见图3)基本吻合,随着水回收率的上升,微细粒蛇纹石浮选回收率也随之上升,泡沫夹带也更为严重。在实际浮选过程中,要减轻蛇纹石的泡沫夹带,可以通过增大颗粒粒度,如使用具有絮凝作用的聚合物抑制剂,使脉石矿物形成亲水性聚团,或选择一种合适的起泡剂等。

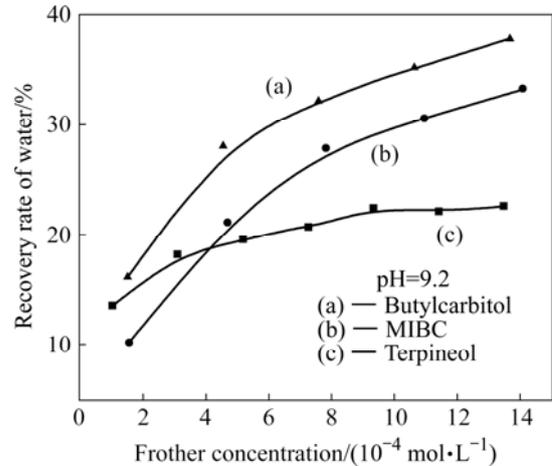


图6 起泡剂用量对泡沫水回收率的影响
Fig.6 Effect of frother concentration on foam water recovery rate

3 结论

- 1) 蛇纹石的自然接触角为 37.6° ,属于亲水性脉石,其天然可浮性差。
- 2) 微细粒蛇纹石脉石是通过泡沫水的机械夹带而上浮进入精矿的。蛇纹石粒度越细,矿浆浓度越大,泡沫水回收率越高,泡沫夹带越严重,蛇纹石脉石的上浮量越大。
- 3) 不同起泡剂的泡沫水回收率差别很大,其大小顺序为二乙二醇丁醚, MIBC, 松醇油。不同起泡剂的浮选回收率差别也很大,其大小顺序与泡沫水回收率的一致。
- 4) 在实际硫化铜镍矿浮选中,可通过增大颗粒粒度或寻找合适的起泡剂来减少蛇纹石脉石的机械夹带。

REFERENCES

- [1] 张秀品,戴惠新.某镍矿选矿降镁研究探讨[J].云南冶金,2006,35(03):12-17.
ZHANG Xiu-pin, DAI Hui-xin. Research on magnesium reduction of a nickel ore beneficiation[J]. Yunnan Metallurgy, 2006, 35(3): 12-17.
- [2] 孙传尧,印万忠.硅酸盐矿物浮选原理[M].北京:科学出版社,2001:75-81.
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Floatation mechanism of silicate mineral[M]. Beijing: Science Press, 2001: 75-81.
- [3] 李艳峰,费涌初.金川二矿区富矿石选矿的工艺矿物学研究

- [J]. 矿冶, 2006, 15(3): 99-101.
LI Yan-feng, FEI Yong-chu. Study on mineralogy of mineral processing of the rich ore in Jinchuan No.2 mine area[J]. *Mining and Metallurgy*, 2006, 15(3): 99-101.
- [4] 马建青, 刘 星. 甘肃金川铜镍矿石中MgO对浮选的影响[J]. 云南地质, 2005, 24(4): 402-406.
MA Jian-qing, LIU Xing. Influence of MgO in ore of Jinchuan Cu-Ni deposit on floatation[J]. *Yunnan Geology*, 2005, 24(4): 402-406.
- [5] FORNASIERO D, RALSTON J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, serpentine and chlorite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 76(1/2): 75-81.
- [6] 王德燕, 戈保梁. 硫化铜镍矿浮选中蛇纹石脉石矿物的行为研究[J]. 有色矿冶, 2003, 19(4): 15-17.
WANG De-yan, GE Bao-liang. A study on behavior of serpentine in processing of copper-nickel sulphide[J]. *Non-ferrous Mining and Metallurgy*, 2003, 19(4): 15-17.
- [7] 胡显智, 张文彬. 铜镍矿浮选精矿降镁研究与实践进展[J]. 有色矿冶, 2003, 19(1): 21-25.
HU Xian-zhi, ZHANG Wen-bin. Research progresses on removal of MgO in the flotation concentrate of copper-nickel sulfides[J]. *Non-Ferrous Mining and Metallurgy*, 2003, 19(1): 21-25.
- [8] KIRJAVAINEN V M. Review and analysis of factors controlling the mechanical flotation of gangue minerals[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 46(1/2): 21-34.
- [9] NEETHLING S J, CILLIERS J J. The entrainment of gangue into a flotation froth[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 64(2/3): 123-134.
- [10] MELO F, LASKOWSKI J S. Fundamental properties of flotation frothers and their effect on flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(6/8): 766-773.
- [11] 关 杰, 东乃良. 镁(II)存在的浮选体系中镍黄铁矿的浮选行为[J]. 有色金属, 1985, 37(4): 29-37.
GUAN Jie, DONG Nai-liang. Flotation behavior of pentlandite in presence of magnesium ion[J]. *Nonferrous Metals*, 1985, 37(4): 29-37.
- [12] EDWARDS C R, KIPKIE W B, AGAR G E. The effect of slime coatings of the serpentine minerals, chrysotile and serpentine on pentlandite flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1980, 7(1): 33-42.
- [13] BOYLU F, LASKOWSKI J S. Rate of water transfer to flotation froth in the flotation of low-rank coal that also requires the use of oily collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(3/4): 125-131.
- [14] ZHENG X, JOHNSON N W, FRANZIDIS J P. Modelling of entrainment in industrial flotation cells: Water recovery and degree of entrainment[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(11): 1191-1203.
- [15] ZHENG X, FRANZIDIS J P, JOHNSON N W. An evaluation of different models of water recovery in flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(9): 871-882.
- [16] ATA S, AHMED N, JAMESON G J. The effect of hydrophobicity on the drainage of gangue minerals in flotation froths[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(7/8): 897-901.
- [17] KIRJAVAINEN V M. Mathematical model for the entrainment of hydrophilic particles in froth flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1992, 35(1/2): 1-11.

(编辑 龙怀中)