

文章编号: 1004- 0609(1999) 03- 0601- 05

一种低品位镍矿石的浮选工艺^①

黄开国¹ 陈万雄¹ 彭先淦¹ 曾晓晰²

(1. 中南工业大学矿物工程系, 长沙 410083; 2. 金川有色金属公司, 金昌 737104)

摘 要: 由原矿品位为 Ni 0. 66%, Cu 0. 35%, MgO 28. 60% 的低品位镍矿石, 采用一种简单的浮选工艺流程以及有效的浮选剂, 包括乙黄药(EX) 与丁铵黑药(ABD) 的组合捕收剂和脉石矿物抑制剂 ACMC(一种改性的羧基甲基纤维素), 获得含 Ni 6. 70%, Cu 3. 59%, MgO 5. 24% 的高品质精矿, 镍、铜回收率分别为 75. 4%, 77. 5%。浮选试验显示, EX 与 ABD 组合捕收剂优于丁黄药(BX) 与 ABD 的组合。其原因可能是 EX 与 ABD 合理搭配使用能发生“共吸附”, 产生“协同效应”; BX 与 ABD 组合使用, 发生了“竞争吸附”。ACMC 在蛇纹石表面的吸附, 大大增强了它的亲水性。在精选中添加 ACMC 40 g/t, 能使精矿中 MgO 含量从 8. 74% 降到 3. 69%。通过对 ACMC 作用前后的蛇纹石和镍黄铁矿表面 Zeta 电位的测定, 得到一些关于 ACMC 作用机理的证据。

关键词: 镍矿石; 浮选; 捕收剂; 改性抑制剂

中图分类号: TD923 **文献标识码:** A

迄今世界上金属镍仍主要由硫化镍矿石提取^[1], 在硫化镍矿石选矿中, 贫矿由于镍品位低, 而含 MgO 高(达 27%~ 28%), 故选别困难。使用现有的工艺、药方^[2~ 6]得不到符合闪速熔炼要求的镍精矿。针对低品位硫化镍矿石的工艺矿物学特征, 本研究提出的浮选工艺的优点是: 利用组合捕收剂强化镍矿物的捕收和利用改性抑制剂强化对含 MgO 脉石矿物的抑制; 浮选结果获得了 MgO 含量很低的合格镍精矿。

1 试样及试验方法

1. 1 试样

矿石试样取自中国金川有色金属公司, 原矿主要元素分析结果见表 1。原矿由 50 多种矿物组成, 金属矿物占 11. 3%, 主要有磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿、方黄铜矿、磁铁矿、铬

铁矿, 其次是紫硫镍铁矿、铜兰、孔雀石、墨铜矿等。脉石矿物占 88. 7%, 主要有橄榄石、辉石、蛇纹石、透闪石、滑石及云母、碳酸盐等。原矿中 Ni 和 Cu 含量低, 分别为 0. 66% 和 0. 35%, 硫化镍占 86. 07%, 氧化镍为 13. 11%, 水溶镍 0. 82%, 属硫化镍和氧化镍的混合型镍矿石。镍、铜矿物的嵌布粒度较细, 且不均匀, 常相互穿插、紧密共生或包裹在脉石矿物之中。含镁脉石矿物含量高, MgO 含量达 28. 6%, 属难选的贫矿石。

单矿物样: 镍黄铁矿由金川有色金属公司特富矿块(含 Ni 6. 0%) 提纯而来, 先将特富矿

表 1 原矿主要元素化学分析结果(%)

Table 1 Chemical analysis of ore(%)

Ni	Cu	Co	MgO	CaO
0. 66	0. 35	0. 023	28. 55	2. 54
SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	S	
35. 3	3. 48	12. 03	2. 54	

① 国家“九五”科技攻关项目 96- 117- 01- 02 收稿日期: 1998- 09- 25; 修回日期: 1998- 12- 22
黄开国(1940-), 男, 教授

块破碎至 $< 1.5\text{ mm}$ ，进行弱磁场磁选丢弃强磁性磁黄铁矿，余下部分用瓷球磨机磨至 $< 0.106\text{ mm}$ ，然后用 JZCF 型交直流变频磁选仪进行不同磁场强度的磁析，最后用强磁场磁选，分离出非磁性矿物黄铜矿、弱磁性矿物镍黄铁矿，获得的镍黄铁矿试样含 Ni 29.75%，矿物纯度 86.7%。蛇纹石为叶蛇纹石矿物标本，破碎后进行拣选，然后用瓷球磨机细磨至 $< 0.075\text{ mm}$ ，获得的蛇纹石试样含 MgO 34.61%，矿物纯度 83.20%。

1.2 试验方法

矿石浮选试验，根据低品位硫化镍矿石的工艺矿物学特性，采用浮选法确定各最佳工艺条件，每个试验试样量为 500 g。

捕收剂吸附量测定采用 UV-3000 型岛津分光光度计，是通过测定剩余溶液中黄药浓度来分别测定浮选条件下镍黄铁矿表面对乙黄药 (EX) 或丁黄药 (BX) 的吸附量，采用亚铁灵比色法^[7]测定丁铵黑药 (ABD) 的吸附量。

矿物表面 Zeta 电位的测定使用 Zeta 电位分析仪。

2 试验结果及机理探讨

2.1 试验结果

对浮选各工艺因素的条件试验以及综合最佳工艺条件的闭路试验，其流程是：一次磨至 80% 的粉末粒径 $< 0.075\text{ mm}$ ，一次粗选、一次扫选、三次精选，中矿顺序返回。新药方以 EX 与 ABD 为组合捕收剂分批添加， Na_2CO_3 为调整剂， CuSO_4 为活化剂，水玻璃为分散剂，ACMC 为抑制剂分别在适当的地点添加。闭路试验流程及药剂条件见图 1，试验指标见表 2。本工艺流程药方简单，各项指标较好，尤其是精矿中 MgO 含量低，铜的回收率高。新药方最显著的特点是采用 EX 与 ABD 组合捕收剂和改性抑制剂 ACMC。

2.2 机理探讨

组合药剂的研究和应用是当今浮选药剂进展的趋势^[8~10]。本研究利用组合捕收剂强化

对镍矿物的捕收，利用改性抑制剂强化对含 MgO 矿物的抑制取得了明显效果。下面将给出试验结果，并对其浮选剂与矿物的作用机理进行初步探讨。

表 2 闭路试验结果

Table 2 Flotation results of the locked test						
Product	Mass/ %	Assay/ %			Recovery/ %	
		Ni	Cu	MgO	Ni	Cu
Concentrate	7.46	6.70	3.59	5.24	75.42	77.51
Tailing	92.54	0.176	0.084	30.48	24.58	22.49
Feed	100.00	0.66	0.35	28.60	100.00	100.00

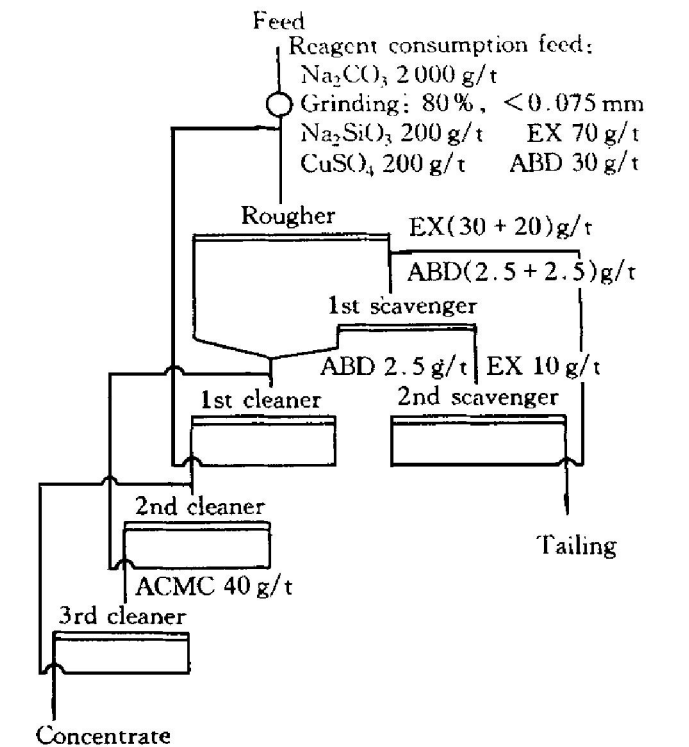


图 1 闭路试验工艺流程

Fig. 1 Technological flowsheet of locked test

2.2.1 组合捕收剂 EX 与 ABD

捕收剂对比试验结果(表 3)和吸附量测定(表 4)证实，EX 与 ABD 组合使用优于 BX 与 ABD 组合使用。

表 4 显示，(1) 单独使用 EX 时，EX 用量增大，EX 的吸附量也增加(见 ②，③)，当 EX 与 ABD 组合使用时，各自的吸附量比单独使用同一用量药剂时的吸附量都高(见 ④)，它们在镍黄铁矿表面的总吸附量大大增加；

(2) BX 单独使用时，在镍黄铁矿表面的吸附(见 ⑤ ⑥)，均高于单独使用相同用量的

表 3 捕收剂对比试验结果

Table 3 Experimental results for different collectors

Collector	Dosage / (g•t ⁻¹)	Mass conc. / %	Assay / %	Recovery / %	Other conditions of both collectors
BX	140+ 60	15. 08	2. 96	68. 65	ABD(45+ 15) g/ t
EX	140+ 60	16. 07	2. 84	70. 28	Flotation time (6+ 6) min

表 4 镍黄铁矿对捕收剂吸附量测定结果

Table 4 Adsorption of collectors on pentlandite surface

No.	Original concentration/ (mg•L ⁻¹)			Adsorbed amount on pentlandite/ (mg•g ⁻¹)		
	EX	BX	ABD	EX	BX	ABD
①			40			0. 449
②	120			1. 206		
③	160			1. 225		
④	120		40	1. 438		0. 469
⑤		120			1. 312	
⑥		160			1. 400	
⑦		120	40		1. 331	0. 433

EX(见②③),但当BX与ABD组合使用时,两者的总吸附量(见⑦)却比EX与ABD组合时低(见④)。此时ABD的吸附量甚至比单用ABD时(见①)还低。

上述结果的可能解释是EX与ABD组合产生了“协同效应”,发生了“共吸附”,而BX与ABD组合似乎是发生了“竞争吸附”。协同效应最显著的特征是一种捕收剂的吸附促进另一种捕收剂的共吸附,从而提高矿物表面的总吸附量,提高其药剂的作用效果。还有研究认为,阴离子与阴离子捕收剂配合使用时,这两种不同捕收剂在矿物表面的吸附可以是共吸附,也可以是竞争吸附。竞争吸附的结果是强捕收剂成分优先吸附于矿物表面,阻碍弱捕收剂的再吸附。

以上吸附量测定结果证明,在浮选试验中显示出EX与ABD组合效果优于BX与ABD组合是可靠的,本研究以EX与ABD为组合捕收剂是正确的。

2.2.2 改性抑制剂ACMC

本研究所用抑制剂ACMC是在31种不同抑制剂及其组合剂对蛇纹石的抑制对比试验中

筛选出来的。用于低品位硫化镍矿石浮选降低镍精矿中MgO含量时,分别考查了不同聚合度和不同取代度的CMC及ACMC对精选精矿MgO含量的影响,试验结果见表5。

表 5 ACMC 与 CMC 在精选中的对比试验结果

Table 5 Comparison between CMC and ACMC in cleaners

Depressant	Dosage / (g•t ⁻¹)	Mass / %	Ni assay / %	MgO assay / %	Ni recovery / %
No	0	78. 40	6. 19	8. 74	92. 39
ACMC ₁	40	49. 50	8. 59	3. 69	77. 82
ACMC ₂	40	48. 09	8. 47	3. 51	73. 56
CMC ₁	40	47. 49	8. 23	4. 94	73. 10
CMC ₂	40	47. 81	8. 17	4. 45	72. 71

Note: CMC₁ and ACMC₁ —Low polymerization degree;
CMC₂ and ACMC₂ —High polymerization degree.
The mass and recovery are referred to cleaning operation

由表 5 可见:

(1) 不加CMC和ACMC时,尽管精选作业镍回收率高,但其精矿镍品位低,MgO含量高,达不到要求,而无论用CMC或ACMC都能降低精矿中MgO的含量;

(2) 聚合度高的CMC₂比聚合度低的CMC₁抑制作用强,而改性的ACMC₂比CMC₂更强。在保证镍精矿MgO含量达到要求的情况下,本研究选用聚合度低的ACMC₁作为抑制剂效果好。

为查明其原因,本研究分别测定有无CMC₁和ACMC₁存在时,不同pH下镍黄铁矿和蛇纹石表面Zeta电位的变化,测定结果见图2。

由图 2 可见:

(1) 无抑制剂时,镍黄铁矿表面Zeta电位在pH4处变号,pH>4,Zeta电位为负,pH<4,Zeta电位为正;蛇纹石表面Zeta电位在pH11处变号,pH>11,Zeta电位

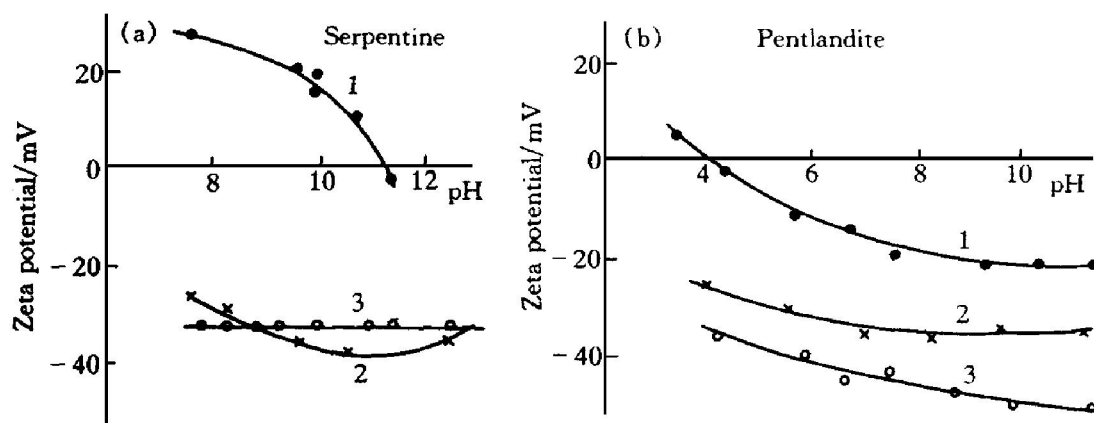


图2 矿物表面 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 2 Zeta potential of minerals surface as a function of pH

1—No depressant; 2—ACMC 50 mg/L; 3—CMC 50 mg/L

为负, $\text{pH} < 11$, Zeta 电位为正。硫化镍矿浮选通常在 $\text{pH} 8 \sim 9$ 的矿浆中进行, 这时镍黄铁矿表面 Zeta 电位为负, 蛇纹石表面的 Zeta 电位为正, 两者易发生异凝聚, 导致镍精矿含 MgO 高, 镍品位低。

(2) 加入抑制剂 CMC_1 或 ACMC_1 后, 两矿物表面 Zeta 电位均变负, ACMC_1 比 CMC_1 使蛇纹石表面 Zeta 电位变得更负, 而 ACMC_1 比 CMC_1 使镍黄铁矿表面 Zeta 电位变负得少些, 即 ACMC_1 对蛇纹石的抑制比 CMC_1 更强, 而 ACMC_1 对镍黄铁矿的抑制比 CMC_1 弱些, 即 ACMC_1 使两矿物表面的 Zeta 电位更相近, 不易产生异凝聚。这就是本研究选用 ACMC 作为抑制剂的原因。

3 结论

通过对低品位硫化镍矿的浮选试验研究, 以及对组合捕收剂乙黄药与丁铵黑药、改性抑制剂 ACMC 作用机理探讨得到如下结论:

(1) 以乙黄药与丁铵黑药为组合捕收剂, 分批添加; Na_2CO_3 为调整剂, 水玻璃为分散剂, 硫酸铜为活化剂, ACMC 为抑制剂, 分别在适当地点添加; 在适当细磨的条件下, 可以很好地浮选低品位硫化镍矿石, 当原矿品位为 $\text{Ni } 0.66\%$, $\text{Cu } 0.35\%$ 和 $\text{MgO } 28.60\%$ 时, 可获得含 $\text{Ni } 6.70\%$, $\text{Cu } 3.59\%$ 和 $\text{MgO } 5.24\%$

的优质精矿, 铜、镍回收率分别为 77.5% 和 75.4% 。

(2) 在低品位硫化镍矿石浮选中, 浮选试验及吸附量测定都证实乙黄药与丁铵黑药组合使用优于丁黄药与丁铵黑药组合使用。乙黄药与丁铵黑药合理搭配使用, 能发生“共吸附”, 产生“协同效应”、使吸附量增加。丁黄药与丁铵黑药组合, 似乎是发生“竞争吸附”。可见, 组合用药需要根据矿石性质、药剂性能等因素, 合理搭配和配比, 按适当的顺序添加。

(3) 改性抑制剂 ACMC 抑制含镁脉石矿物效果显著, 在镍矿石浮选的精选作业添加 40 g/t ACMC , 就可以使开路浮选精矿中 MgO 含量从 8.74% 降到 3.7% 以下, 在闭路试验中精矿 MgO 含量也只有 5.24% , 其效果优于相应的 CMC 。 ACMC 是在 CMC 的基团上引入小分子物质, 加强了 CMC 对含镁脉石矿物的吸附和亲水性。通过对 ACMC 作用前后的蛇纹石和镍黄铁矿表面 Zeta 电位测定, 得到了一些关于 ACMC 抑制作用机理的证据。

REFERENCES

- 1 Welss N L. SME Mineral Processing Handbook. New York: Society of Mining Engineers, 1985.
- 2 Zhang Maojun (张卯钧) *et al.* Mineral Processing Handbook(选矿手册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1989: 345~403.

- 3 Zeng Xinmin(曾新民). Nonferrous Metals, Mineral Processing(有色金属, 选矿部分), 1996, (1): 1.
- 4 Meng Yueli(孟悦礼). Nonferrous Metals, Mineral Processing(有色金属, 选矿部分). 1996, (4): 1.
- 5 Peng Xiangnan(彭先淦) *et al.* Metallic Ore Dressing Abroad(国外金属矿选矿), 1998, (4): 30.
- 6 Kirjavainen V *et al.* Metallic Ore Dressing Abroad(国外金属矿选矿), 1998, (1): 3.
- 7 Xue Yulan(薛玉兰) *et al.* Journal of Central South University of Technology(中南工业大学学报), 1995, 26(5): 595.
- 8 Zhu Jianguang(朱建光). Metallic Ore Dressing Abroad(国外金属矿选矿), 1996, (3): 46.
- 9 Jian Baixi(见百熙). Flotation Reagents(浮选药剂). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 353 ~ 358.
- 10 Zhang Kai(张凯). The Combined Use of Flotation Reagents(浮选药剂的组和使用). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 1 ~ 28, 98 ~ 173.

A flotation technique for low-grade nickel ore

Huang Kaiguo¹, Chen Wanxiong¹, Peng Xiangnan¹, Zeng Xiaoxi²

1. Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

2. Jinchuan Nonferrous Metals Company, Jinchang 737104, P. R. China

Abstract: For low-grade nickel ore composed of nickel sulphide and oxide minerals, the head grades are Ni 0.66%, Cu 0.35% and MgO 28.60% respectively, by using a simple flotation flowsheet including three cleaners and some effective reagents such as the collector-coordinative reagents of ethyl xanthate(EX) with ammonium butyl dithiophosphate(ABD) and the depressant for serpentine gangue-ACMC, a high quality concentrate with grade of 6.70% Ni, 3.59% Cu, 5.24% MgO and recoveries of 75.4% Ni, 77.5% Cu are obtained. The flotation tests show that the coordinative use of EX with ABD in proper ratio is better in raising recovery of nickel than coordinative use of butyl xanthate (BX) with ABD. The likely reason of the fact found out in the test is that when EX is combined with ABD, the adsorption on the pentlandite surface is co-operative, thus producing the synergistic effect, whereas when BX is combined with ABD, their adsorption will be competitive. ACMC—a modified carboxy methyl cellulose(CMC) is an effective serpentine gangue depressant. Adsorption of ACMC on serpentine surface enhance greatly its hydrophilicity, thus the content of MgO in concentrate can be depressed from 8.74% to 3.69% when 40 g/t of ACMC is added into third cleaner of flotation. Some findings have been made about the action mechanism of ACMC by measuring the Zeta potential of pentlandite and serpentine.

Key words: nickel ores; flotation; collectors; modifying depressants

(编辑 何学锋)