

羧甲基纤维素对层状镁硅酸盐矿物浮选的抑制与分散作用

龙 涛, 冯其明, 卢毅屏, 张国范, 欧乐明, 潘高产

(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、润湿接触角测量和 Zeta 电位测试, 考察滑石、绿泥石和蛇纹石 3 种层状镁硅酸盐矿物的可浮性及其对金川镍矿中的硫化矿物 - 黄铁矿浮选的影响, 并研究羧甲基纤维素(CMC)对 3 种层状镁硅酸盐矿物浮选的抑制与分散作用。结果表明: 3 种镁硅酸盐矿物表面性质与可浮性不同, 对硫化矿浮选的影响方式与机理也存在区别: 蛇纹石天然可浮性较差, 但由于静电作用易与黄铁矿发生异相凝聚, 降低黄铁矿的可浮性进而影响其回收率, CMC 可通过调整矿物表面电性而起到分散作用; 滑石与绿泥石并不影响黄铁矿的可浮性, 但由于其天然可浮性相对较好, 易进入精矿增加 MgO 杂质含量, CMC 能调整矿物表面润湿性而抑制其浮选。

关键词: 羧甲基纤维素; 镁硅酸盐矿物; 浮选; 抑制; 分散

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Depression and dispersion effect of carboxy methyl cellulose on flotation of layered magnesium-silicates

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

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

Abstract: The floatability of three types of layered magnesium-silicates (talc, chlorite and serpentine), the negative effect of magnesium-silicates on the flotation of pyrite (one sulfide mineral of Jinchuan nickel mine) and the depression and dispersion effect of carboxy methyl cellulose (CMC) on the flotation of magnesium-silicates were investigated through flotation tests, contact angle measurements and zeta potential measurements. The results show that the surface properties and floatability of these magnesium-silicates different, and the way how the magnesium-silicates affecting the flotation of sulfides are also different: the natural floatability of serpentine is poor, but electrostatic aggregation occurred between serpentine and pyrite, thus reducing the floatability of pyrite. CMC can disperse serpentine and pyrite by changing the surface electrical property of minerals. Although talc and chlorite cannot affect the recovery of pyrite, they mix in concentrate and then increase the impurity contents of MgO due to their good floatability. CMC depresses their flotation by changing the surface wettability.

Key words: carboxy methyl cellulose; magnesium-silicate; flotation; depression; dispersion

金川硫化铜镍矿床是我国最大的镍金属基地, 产出我国 80%以上的镍金属^[1]。目前, 对于金川铜镍资源采用硫化矿混合浮选工艺, 镍黄铁矿、黄铜矿及黄铁矿等硫化矿物一同进入浮选泡沫产品中形成混合精矿, 进而经冶炼实现金属之间的分离^[2]。由于金川采用闪速炉熔炼技术, 对浮选镍精矿中 MgO 杂质含量

有严格限制^[3], 蛇纹石、滑石、绿泥石等含镁硅酸盐脉石进入浮选精矿将增加精矿中 MgO 含量, 影响后续冶炼的进行^[4]。因此, 在金川硫化铜镍矿的浮选过程中, 优化硫化矿物与镁硅酸盐脉石矿物的分离, 消除镁硅酸盐对硫化矿浮选的影响具有十分重要的意义, 也是目前关于金川镍矿浮选研究中的难点。

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: 2010-06-11; 修订日期: 2010-12-29

通信作者: 冯其明, 教授, 博士; 电话: 0731-88836817; E-mail: qmfeng@mail.csu.edu.cn

滑石、绿泥石和蛇纹石同为层状镁硅酸盐矿物,其晶体结构中主要包含两类结构单元,分别是硅氧四面体和氢氧镁石八面体^[5],这类脉石矿物在破碎磨矿时易泥化,产生大量的微细矿物颗粒,对浮选带来较大的负面影响^[6]。目前,针对硅酸盐的抑制有大量研究报道,如 WIESE 等^[7]认为 CMC 对硅酸盐矿物浮选抑制的选择性较好。古尔胶在低用量下就能很好的抑制硅酸盐脉石的浮选,但对硫化矿物也有一定的抑制作用^[8-9]。对古尔胶进行改性可以提高浮选抑制的选择性^[10]。王德燕和戈保梁^[11]认为水玻璃能吸附在硅酸盐脉石矿物表面,使其亲水性增强从而得到抑制。

上述报道多为针对硅酸盐脉石抑制效果的研究,而对不同结构的镁硅酸盐矿物的可浮性及其影响硫化矿浮选的机制认识得并不清楚。事实上,由于不同镁硅酸盐矿物具体构造不同,矿物颗粒表面剩余价键、表面电性及润湿性存在差异,从而导致各镁硅酸盐脉石矿物的可浮性不同,进而其影响硫化矿浮选的机制也存在差异。本文作者通过单矿物与人工混合矿浮选实验、润湿接触角测量和 Zeta 电位测试,在考察滑石、绿泥石与蛇纹石 3 种层状镁硅酸盐矿物的可浮性的基础上,了解这 3 种硅酸盐矿物影响硫化矿物浮选的不同机制,并系统考察该体系有效调整剂 CMC^[12-14]在镁硅酸盐矿物与硫化矿物浮选分离中的抑制与分散作用,为金川硫化镍矿的浮选提供技术参考。

1 实验

1.1 矿物样品与试剂

由于金川采用全硫化矿物混合浮选工艺^[2],相对硅酸盐矿物,主要硫化矿物之间可浮性与表面性质相近^[15],且纯净的镍黄铁矿难以制取,因此本文作者选用黄铁矿作为硫化矿物的代表。实验所用滑石、绿泥石取自辽宁海城,蛇纹石取自江苏东海,黄铁矿取自广东云浮。滑石、绿泥石和蛇纹石块矿经破碎手选后用瓷球磨、搅拌磨磨细后,得到 3 种单矿物样品;黄铁矿块矿经破碎手选后用瓷球磨磨细,经筛分得到黄铁矿样品。各样品经 X 射线衍射分析和化学分析,其纯度(质量分数)均达 90%以上。表 1 所列为各单矿物样品的粒度组成。

实验用盐酸和氢氧化钠为分析纯,羧甲基纤维素钠(CMC)为化学纯。实验中黄铁矿的捕收剂为戊基黄原酸钾(PAX)、起泡剂为甲基异丁基甲醇(MIBC),均为化学纯。实验用水为蒸馏水。

表 1 矿物样品的粒度组成

Table 1 Size composition of samples

Sample	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$
Talc	3.80	10.25	18.40
Chlorite	3.36	8.30	19.75
Serpentine	1.65	3.94	13.62
Pyrite	4.57	37.08	115.48

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

浮选实验采用 40 mL 的 XFG 型挂槽式浮选机,浮选温度为 25℃。每次实验称取矿物样品 2 g(人工混合矿样品按照实验条件以一定比例配成,总质量为 2 g),与蒸馏水混合置于浮选槽内,加入浮选药剂并搅拌 5 min,经 PHS-3C 型精密 pH 计测定 pH 值后,浮选刮泡 5 min,浮选过程采取手工刮泡。将所得的泡沫产品与槽内产品烘干、称量,计算产率。单矿物实验取回收率等于产率;人工混合矿实验经化学分析后计算黄铁矿的浮选回收率。

1.2.2 润湿接触角测定^[16]

分别将滑石、绿泥石与蛇纹石单矿物样品切割打磨成 1 cm×2 cm×1 cm 大小的方形光片。测试前先用金相砂纸精磨表面,再用超声波清洗 5 min,添加相应浮选药剂并搅拌 5 min。采用气泡法测量接触角 θ ,每个样品测试 7 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。

1.2.3 Zeta 电位测试

采用 Coulter Delsa440sx Zeta 电位分析仪进行 Zeta 电位测试。将各单矿物样品细磨至粒径小于 2 μm 后,用高精度天平称取 30 mg 样品,放入烧杯中并加入 50 mL 水,添加相应浮选药剂并搅拌 5 min,然后放入样品池中进行 Zeta 电位测定,每个点测 3 次后取平均值。实验所用电解质为 1 mmol/L 的 KNO_3 溶液。

2 结果与分析

2.1 CMC 对层状镁硅酸盐矿物可浮性的影响

图 1 所示为不同 pH 值条件下 3 种层状镁硅酸盐矿物的浮选回收率。由图 1(a)可知,pH 值对矿物可浮性的影响不大。3 种镁硅酸盐中滑石的可浮性最好,上浮率能达到 80%以上;其次为绿泥石,上浮率在 40%左右;蛇纹石的可浮性最差。加入 CMC 之后,滑石与绿泥石的浮选均受到强烈的抑制,蛇纹石因为天然

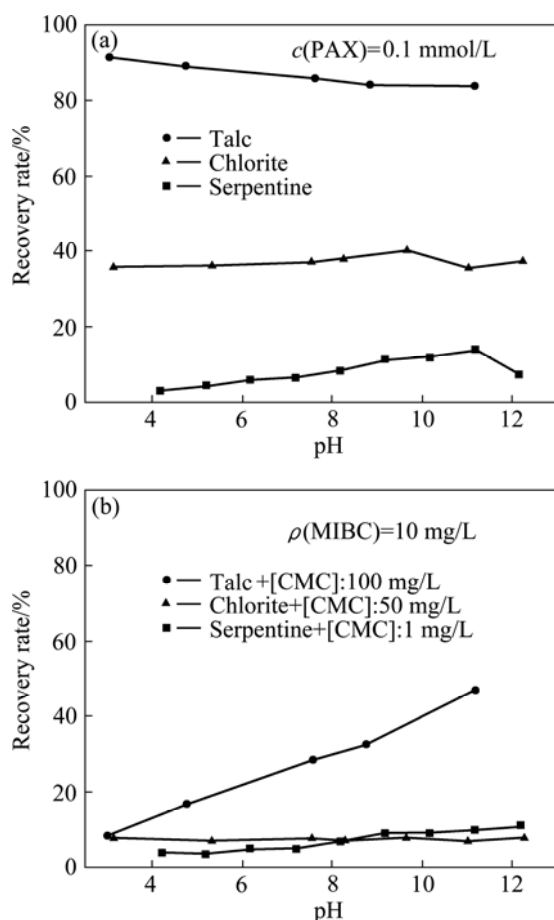


图 1 不同 pH 值下 CMC 对镁硅酸盐矿物可浮性的影响

Fig.1 Effect of CMC on flotation recovery rate of magnesium-silicates at different pH values: (a) Single mineral; (b) Single mineral and CMC

可浮性差,受到的影响不明显。从图 1(b)还可以看出,随着 pH 的升高,CMC 对滑石的抑制作用有所减弱。

2.2 CMC 在黄铁矿与镁硅酸盐矿物浮选分离中的抑制与分散作用

通过人工混合矿浮选实验考查了 3 种层状镁硅酸盐矿物对黄铁矿浮选的影响。图 2 所示为人工混合矿中镁硅酸盐矿物含量对浮选泡沫产品中 MgO 含量的影响。随着人工混合矿中滑石与绿泥石的含量增加,泡沫产品中 MgO 含量迅速上升。CMC 能抑制滑石与绿泥石的上浮,降低泡沫产品中 MgO 含量,提高精矿质量。由于天然可浮性差,人工混合矿中蛇纹石含量对浮选泡沫产品中 MgO 含量影响不大。

图 3 所示为人工混合矿中镁硅酸盐矿物含量对黄铁矿浮选回收率的影响。随着人工混合矿中蛇纹石含量增加,黄铁矿的浮选回收率迅速下降。加入 CMC 后,黄铁矿的浮选回收率明显回升,在一定程度上减

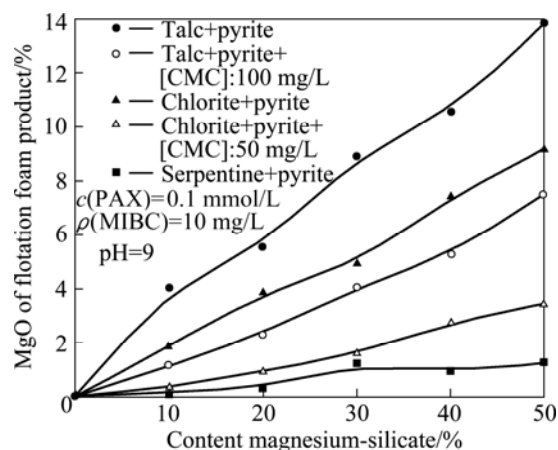


图 2 人工混合矿中镁硅酸盐矿物含量对浮选泡沫产品中 MgO 含量的影响

Fig.2 Effect of magnesium-silicates on MgO content in flotation foam products

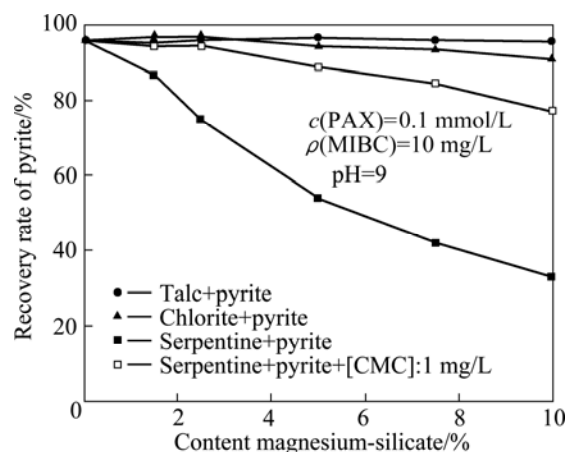


图 3 人工混合矿中镁硅酸盐矿物含量对黄铁矿浮选回收率的影响

Fig.3 Effect of magnesium-silicates on flotation recovery rate of pyrite

弱了蛇纹石对黄铁矿浮选的负面影响。滑石和绿泥石的加入对黄铁矿浮选回收率的影响不明显。

3 讨论

3.1 层状镁硅酸盐矿物的晶体结构

滑石、绿泥石和蛇纹石均为层状镁硅酸盐矿物,但 3 种矿物的组成与晶体结构有所差异。3 种层状镁硅酸盐矿物的晶体结构如图 4 所示^[17]。滑石为 TOT 型层状硅酸盐矿物,其结构为“夹心层”状结构,夹心层为镁氧八面体层,外层为硅氧四面体层,层间则由

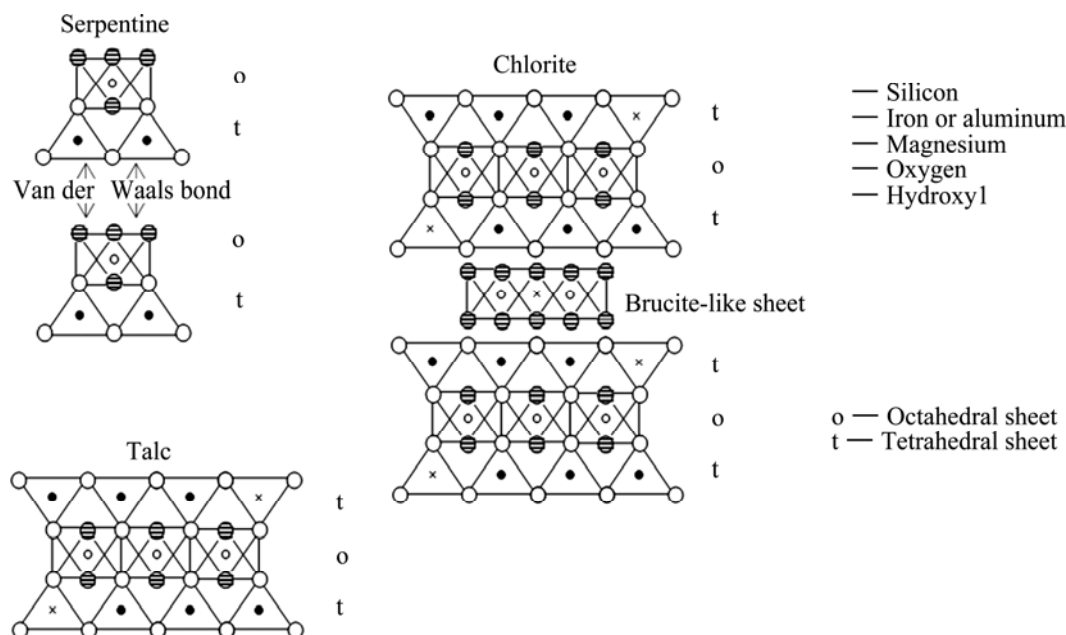


图 4 层状镁硅酸盐矿物的晶体结构示意图

Fig.4 Schematic diagram of magnesium-silicates crystal structures

范德华力结合在一起。矿物解离时容易沿层间断裂^[18]，解离面多呈现非极性，故疏水性较强，天然可浮性好。绿泥石结构与滑石相似，但晶格中 Si 被 Al 大量取代，因此其离子电荷充足，金属离子在层间以键合配位方式形成“水镁石层”^[19]。矿物解离时沿水镁石层断裂，使矿物表面具有交错带电的碎面，表现出一定的可浮性。滑石与绿泥石均有较好的天然可浮性，浮选过程中随泡沫进入精矿，增加精矿中 MgO 含量，影响金川硫化矿浮选精矿的质量。

蛇纹石为 TO 型层状镁硅酸盐矿物，由硅氧四面体层与镁氧八面体层以 1:1 的形式连接成构造单元层，层间由范德华力结合在一起。矿物解离时镁氧八面体层发生断裂^[20]，新鲜表面上存在大量镁和氢氧质点，使矿物表面带上一定的正电荷，故零电点较高，且表面水化作用较强，亲水性好，可浮性差。

3.2 CMC 对镁硅酸盐矿物表面润湿性的影响

本研究考察了 CMC 作用前后滑石、绿泥石和蛇纹石的润湿接触角变化。图 5(a)所示为镁硅酸盐矿物在蒸馏水中的润湿接触角。由图 5(a)可知，滑石的润湿接触角最大，绿泥石次之，蛇纹石的接触角最小。这与 3 种矿物的天然可浮性一致，说明天然疏水性好是滑石与绿泥石上浮进入精矿的主要原因。图 5(b)所示为加入 CMC 后镁硅酸盐矿物的润湿接触角。由图 5(b)可知，CMC 对滑石的接触角影响最大，在 pH=9

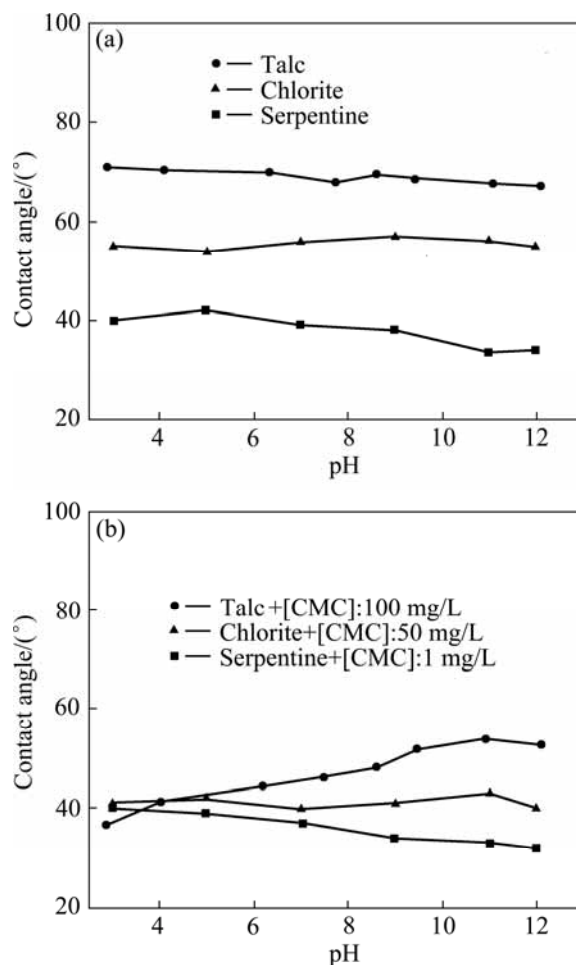


图 5 CMC 对镁硅酸盐矿物润湿接触角的影响

Fig.5 Effect of CMC on contact angle of magnesium-silicates

时,能使滑石表面接触角从 70° 降到 50° 左右。且随着 pH 升高,CMC 对滑石表面润湿性的影响减弱,这与浮选实验结果相符。CMC 能降低绿泥石的接触角,使其表面亲水性变好,进而降低绿泥石的可浮性。与前两种矿物相比,蛇纹石的接触角较小,亲水性较强,CMC 对蛇纹石接触角的影响不明显。因此,滑石与绿泥石由于自身天然可浮性好而进入浮选精矿,增加精矿中有害成分 MgO 含量;CMC 能通过改变矿物表面润湿性,抑制滑石与绿泥石的浮选。

3.3 CMC 对镁硅酸盐矿物表面电性的影响

图 6(a)所示为黄铁矿和 3 种镁硅酸盐矿物的 Zeta 电位—pH 图。由图 6(a)可见,黄铁矿的 Zeta 电位在可测的 pH 值范围内均为负值,且随 pH 值升高不断降低。随着 pH 值升高,镁硅酸盐矿物的 Zeta 电位逐渐下降并由正变为负;其中滑石的零电点最低, $\text{pH}_{\text{PZC}} = 3$, 绿泥石次之, $\text{pH}_{\text{PZC}} = 4.4$, 蛇纹石的零电点最高, $\text{pH}_{\text{PZC}} = 10$ 。当 $\text{pH} < 10$ 时,蛇纹石表面带正电,黄铁矿表面带负电,两种矿物可通过静电吸引发

生异相凝聚,使蛇纹石罩盖在黄铁矿表面,影响黄铁矿的可浮性;而滑石、绿泥石与黄铁矿在 $\text{pH} > 5$ 的广泛区间内均带负电荷,彼此间较难通过静电作用产生凝聚现象,故滑石与绿泥石的存在对黄铁矿的可浮性没有明显影响。

图 6(b)所示为不同 pH 值条件下,加入 CMC 后黄铁矿和镁硅酸盐矿物的 Zeta 电位。由图 6(b)可见,CMC 均能在一定程度上降低矿物表面电位,其中对蛇纹石的 Zeta 电位影响最大,等电点 pH 从 10 降低到 5 左右。在浮选 pH 值为 9 时,CMC 使黄铁矿与蛇纹石矿物表面均带上负电,能减少矿物颗粒间的同相与异相凝聚。因此,结合浮选实验可以看出,蛇纹石通过静电吸引罩盖在黄铁矿表面,影响黄铁矿的可浮性;CMC 能通过改变矿物表面电性,分散蛇纹石与黄铁矿,进而减小蛇纹石对黄铁矿可浮性的影响。

4 结论

1) 3 种层状镁硅酸盐脉石矿物的天然可浮性大小依次为滑石、绿泥石、蛇纹石。

2) 滑石与绿泥石的可浮性较好,浮选中易上浮进入精矿,增加 MgO 杂质含量;CMC 能降低矿物表面疏水性,使滑石与绿泥石得到抑制,从而降低浮选精矿中 MgO 含量。

3) 蛇纹石由于静电作用与黄铁矿发生异相凝聚,影响黄铁矿的可浮性;CMC 能调整矿物表面电性,使蛇纹石与黄铁矿分散,进而减小蛇纹石对黄铁矿可浮性的影响。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 张秀品, 戴惠新. 某镍矿选矿降镁研究探讨[J]. 云南冶金, 2006, 35(3): 12–17.
ZHANG Xiu-ping, DAI Hui-xin. Research on magnesium reduction of a nickel ore beneficiation[J]. Yunnan Metallurgy,

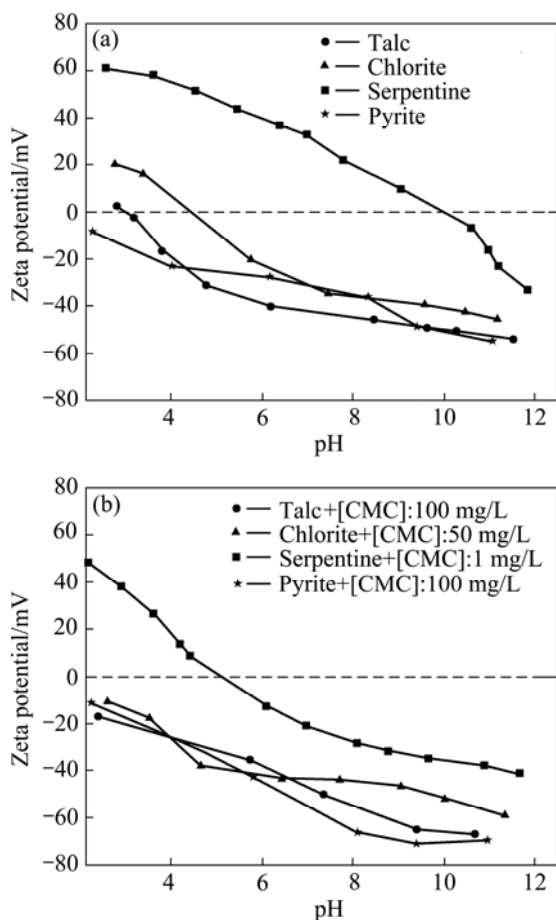


图 6 CMC 对黄铁矿和镁硅酸盐矿物 Zeta 电位的影响

Fig.6 Effect of CMC on Zeta-potential of pyrite and magnesium-silicates

- 2006, 35(3): 12–17.
- [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] 潘兆鲁. 结晶学及矿物学(下册)[M]. 北京:地质出版社, 1994: 164–190.
- PAN Zhao-lu. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1994: 164–190.
- [6] 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): 47–58.
- TANG Min, ZHANG Wen-bin. A study on flotability of serpentine in ultra-fine copper-nickel sulfide[J]. China Mining Magazine, 2008, 17(2): 47–58.
- [7] WIESE J G, HARRIS P J, BRADSHAW D J. The use of very low molecular weight polysaccharides as depressants in PGM flotation[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(6): 471–482.
- [8] LIU Gu-shan, FENG Qi-ming, OU Le-ming, LU Yi-ping, ZHANG Guo-fan. Adsorption of polysaccharide onto talc[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(2): 147–153.
- [9] RATH R K, SUBRAMANIAN S. Studies on adsorption of guar gum onto biotite mica[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(12): 1405–1420.
- [10] SHORTRIDGE P G, HARRIS P J, BRADSHAW D J, KOOPAL L K. The effect of chemical composition and molecular weight of polysaccharide depressants on the flotation of talc[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 59(3): 215–224.
- [11] 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.
- [12] PIETROBON M C, GRANO S R, SOBIERAJ S, RALSTON J. Recovery mechanisms for pentlandite and MgO-bearing gangue minerals in nickel ores from western australia[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(8): 775–786.
- [13] MIERCZYNSKA-VASILEV A, BEATTIE D A. Adsorption of tailored carboxymethyl cellulose polymers on talc and chalcopyrite: Correlation between coverage, wettability and flotation [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(11/13): 985–993.
- [14] WIESE J, HARRIS P, BRADSHAW D. The response of sulphide and gangue minerals in selected Merensky ores to increased depressant dosages[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 986–995.
- [15] 尹冰一. 低品位硫化镍矿中主要硫化矿的浮选行为及电化学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009: 18–29.
- Yin Bing-yi. Study on flotation behavior and electrochemistry of major sulfide minerals in nickel sulfide ore with low-grade[D]. Changsha: Central South University, 2009: 18–29.
- [16] 卢毅屏, 龙 涛, 冯其明, 欧乐明, 张国范. 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, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan. Flotation and its mechanism of fine serpentine[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1493–1497.
- [17] ALVAREZ-SILVA M, URIBE-SALAS A, MIRNEZAMI M, FINCH J A. The point of zero charge of phyllosilicate minerals using the mular-roberts titration technique[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 383–389.
- [18] FUERSTENAU D W, PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 114/115: 9–26.
- [19] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 10–26.
- SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Flotation mechanism of silicate mineral[M]. Beijing: Science Press, 2001: 10–26.
- [20] 孙传尧, 印万忠. 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究[J]. 矿冶, 1998, 7(3): 22–37.
- SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Research on relation between flotability of silicate minerals with their crystal structure and surface characteristics[J]. Mining and Metallurgy, 1998, 7(3): 22–37.

(编辑 何学锋)