

蛇纹石与滑石的同步抑制原理

卢毅屏, 张明洋, 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: 通过浮选试验、沉降实验、Zeta 电位测试和吸附量测试, 研究以六偏磷酸钠和古尔胶为调整剂时, 蛇纹石和滑石的同步抑制及其机理。结果表明: 在较宽 pH 范围内, 蛇纹石与滑石颗粒表面电性相反, 易发生异相凝聚, 使得硫化矿浮选的降镁难度增大; 六偏磷酸钠和古尔胶的组合使用能较好地同步抑制蛇纹石和滑石, 实现与黄铁矿的人工混合矿分离; 六偏磷酸钠使得蛇纹石颗粒表面动电位由正变负, 蛇纹石与滑石颗粒间分散, 从而提高古尔胶在滑石表面的吸附量。研究并提出对蛇纹石和滑石的混合镁硅酸盐矿物应是首先消除颗粒间的异相凝聚, 再抑制易浮矿物的同步抑制原理。

关键词: 蛇纹石; 滑石; 分散; 抑制

中图分类号: TD91

文献标志码: A

Sync-suppression principle of serpentine and talc

LU Yi-ping, ZHANG Ming-yang, FENG Qi-ming, OU Le-ming, ZHANG Guo-fan

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

Abstract: Using sodium hexametaphosphate and guar gum as regulators, the sync suppression and mechanism of serpentine and talc were studied by flotation tests, sedimentation tests, Zeta potential measurements and adsorption measurements. The results show that the surface potential of serpentine and talc particles is contrast in a wide pH range, leading to heteroaggregation between the serpentine and talc particles, which makes lowing magnesium in sulfide ore flotation process difficult. The serpentine and talc is sync suppressed and separated from the artificial mixed mineral of pyrite with sodium hexametaphosphate and guar gum. Sodium hexametaphosphate makes the surface potential of serpentine particles from the positive into negative, which results in serpentine and talc particles dispersing and the adsorption of guar gum on talc surface increasing. The sync suppression principle is that heteroaggregation between the serpentine and talc particles should be eliminated firstly, then depress the easy floating minerals.

Key words: serpentine; talc; dispersion; suppression

在金川硫化铜镍矿浮选中, 降低精矿中氧化镁的含量始终是选矿的技术目标和难题。随着难处理、低品位矿石的逐渐开发利用, 铜镍硫化矿与含镁硅酸盐的分离问题更加突出^[1-4]。由于金川硫化铜镍矿含矿岩体为铁质超基性岩, 在不同程度的蚀变作用下, 含矿岩体蛇纹石化、绿泥石化或滑石-碳酸盐化, 使得脉石矿物以蛇纹石为主, 有蛇纹石、滑石、绿泥石、橄

榄石、辉石等多种存在形式。对于难选贫矿, 其中镁硅酸盐的组成复杂, 往往是蛇纹石、绿泥石、滑石等多种矿物共存^[5-6], 更使得降镁难度增大。

蛇纹石和滑石是两种表面性质和浮选行为差异很大的镁硅酸盐矿物, 因此, 其与硫化矿物分离的方案大不相同。大量研究表明, 对蛇纹石型硫化镍矿石, 主要是通过分散蛇纹石, 减少泡沫夹杂并防止其在有

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: 2011-01-14; 修订日期: 2011-03-20

通信作者: 卢毅屏, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830913; E-mail: iup309@sohu.com

用矿物表面形成矿泥罩盖而降低精矿中的氧化镁含量, 六偏磷酸钠是最常用的调整剂^[7~10]。而对于滑石型硫化镍矿石, 由于滑石的天然可浮性好, 容易上浮进入精矿^[11], 主要有3种途径分离滑石与硫化矿: 1) 预先脱泥除去微细粒滑石; 2) 预先浮选滑石再浮选硫化矿; 3) 添加抑制剂使滑石表面由疏水转为亲水, 然后浮选硫化矿物。目前, 国内外以滑石为主要脉石的硫化矿浮选过程中, 通常是预先脱除部分滑石, 再添加有机抑制剂抑制滑石浮选硫化矿, 实现硫化矿和滑石的有效分离, 古尔胶是滑石的有效抑制剂^[12~14]。到目前为止, 尽管围绕硫化铜镍矿浮选精矿的降镁问题进行了大量研究, 但是对于蛇纹石和滑石等多种镁硅酸盐矿物共存时的同步抑制还鲜见报道。

本文作者以金川硫化铜镍矿难处理贫矿的浮选降镁问题为背景, 研究蛇纹石与滑石颗粒间的异相凝聚/分散对含镁矿物浮选行为的影响, 提出多矿相含镁硅酸盐矿物同步抑制的基本思路与方法, 并探讨其机理, 以期为硫化铜镍矿浮选中多矿相含镁硅酸盐矿物与硫化矿物浮选分离提供有益借鉴。

1 实验

1.1 试样与药剂

蛇纹石取自江苏东海, 块矿经锤碎手选后用瓷球磨、搅拌磨磨细, 得到90%粉末粒径小于10 μm蛇纹石矿样。滑石取自广西桂林, 用同样方法得到90%粉末粒径小于30 μm滑石矿样。黄铁矿取自广东云浮, 经锤碎后手选除杂, 经瓷球磨磨矿、干式筛分、得到粒径37~150 μm的黄铁矿矿样。

所用试剂中HCl、NaOH、六偏磷酸钠、古尔胶均为分析纯试剂, 甲基异丁基甲醇(MIBC)为工业品, 戊基钾黄药(PAX)为90%工业纯度样品经过提纯, 纯度达到97.5%, 试验用水为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

每次试验称取矿样2.0 g, 加水35 mL, 置于浮选槽容积为40 mL的XFG型挂槽式浮选机中, 调节pH, 然后根据试验要求加入相应调整剂, 采用戊基钾黄药(PAX)作为捕收剂, MIBC作为起泡剂, 调浆时间为5 min, 刮泡3 min, 浮选温度为常温25 °C。人工混合矿浮选试验时, 先用JCX-50W型超声波清洗机清洗黄铁矿表面。

1.2.2 沉降试验

在150 mL烧杯中加入80 mL蒸馏水, 称取蛇纹石和滑石各0.1 g置于其中搅拌, 使矿物颗粒在机械力的作用下均匀分散, 再加药调浆, 共机械搅拌5 min; 将浆体倒入100 mL的沉降量筒里, 定容至100 mL, 混匀后测量矿浆pH值, 然后上下均匀摇动20次, 静置3 min, 抽取上部25 mL悬浊液, 用散射光浊度仪WGZ-3测定浊度。悬浊液体系浊度越大, 矿物颗粒间分散性越好。

1.2.3 Zeta电位测试

将矿样研磨至粒径小于3 μm, 每次称取0.03 g矿样放入烧杯, 再加蒸馏水50 mL, 调整pH值。然后进行10 s超声波分散, 再添加药剂磁力搅拌5 min。之后抽取悬浮液注入样品槽中, 用Coulter delsa 440sx型动电位分析仪中测动电位, 并记录pH值。

1.2.4 吸附量测试

采用残余浓度法测定古尔胶在蛇纹石和滑石表面上的吸附量。本研究中采用苯酚-硫酸法测定溶液中古尔胶的含量, 使用TU1810紫外可见光分光光度计测定溶液的吸光值, 其特征吸收峰在波长为487.5 nm处。首先绘制古尔胶浓度与吸光度关系的工作曲线, 然后通过工作曲线将待测溶液测得的吸光值转化为浓度值, 最后计算出古尔胶在蛇纹石和滑石表面上的吸附密度。

2 结果与讨论

2.1 蛇纹石与滑石的同步抑制

2.1.1 蛇纹石与滑石混合矿的浮选行为

图1所示为蛇纹石和滑石回收率与pH的关系。由图1可知, 在pH值为2~12范围内, 蛇纹石的可浮性差, 回收率最高在20%左右, 滑石的可浮性很好, 回收率始终在90%左右; 蛇纹石和滑石按1:1(质量比)混合时, 实际回收率低于平均回收率(蛇纹石单矿物回收率加上滑石单矿物回收率的代数平均值), 说明在有蛇纹石存在时, 滑石更难浮出。

2.1.2 蛇纹石与滑石的同步抑制

以前的研究表明, 六偏磷酸钠是蛇纹石的有效分散剂, 古尔胶是滑石的有效抑制剂^[9, 12]。因此, 本研究选择这两种调整剂, 进行蛇纹石与滑石的同步抑制研究。图2所示为在pH=9的浮选条件下六偏磷酸钠(6P)和古尔胶(Guar gum)单独作为抑制剂时对蛇纹石、滑石浮选的影响。由图2可知, 六偏磷酸钠和古尔胶均对蛇纹石无抑制作用; 六偏磷酸钠对滑石无抑制作

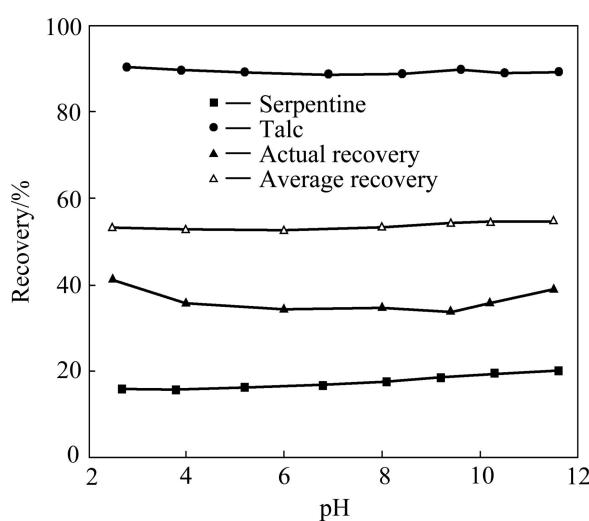


图1 矿物可浮性与pH的关系

Fig. 1 Relationship between mineral floatability and pH value
($c(\text{PAX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{MIBC})=18.5 \text{ mg/L}$)

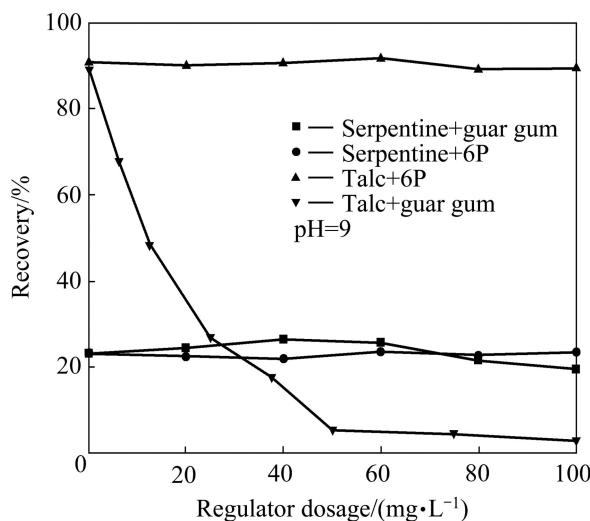


图2 调整剂用量对矿物可浮性的影响

Fig. 2 Relationship between mineral floatability and regulators dosage ($c(\text{PAX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{MIBC})=18.5 \text{ mg/L}$)

用, 古尔胶对滑石有很强的抑制作用。

图3所示为在pH=9的浮选条件下蛇纹石和滑石按1:1(质量比)混合时六偏磷酸钠(6P)和古尔胶(Guar gum)对镁硅酸盐混合矿浮选的影响。由图3可知, 单独使用六偏磷酸钠作为抑制剂时, 不仅对蛇纹石和滑石的混合矿无抑制作用, 反而随着六偏磷酸钠用量的增加, 混合矿产率增加。单独使用古尔胶作为抑制剂时, 混合矿产率基本稳定在30%左右, 这说明单独使用古尔胶也难以抑制镁硅酸盐混合矿。但是, 当六偏磷酸钠和古尔胶组合使用后, 蛇纹石与滑石混合矿得到了同步抑制。

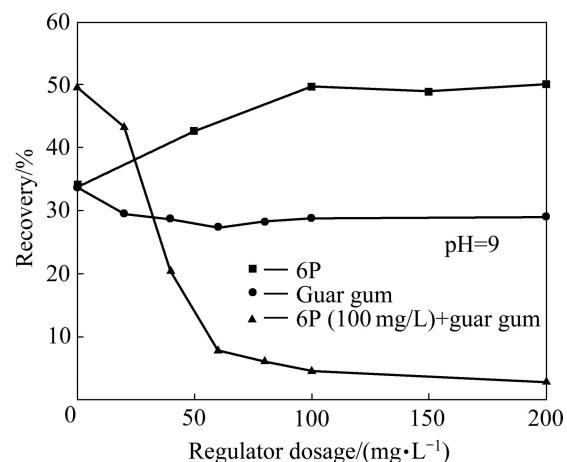


图3 调整剂用量对混合矿浮选的影响

Fig. 3 Relationship between the flotation of mixed ore and regulators dosage ($c(\text{PAX})=1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{MIBC})=18.5 \text{ mg/L}$)

2.1.3 镁硅酸盐混合矿与黄铁矿的人工混合矿分离

为了进一步确认上述结果, 进行了蛇纹石、滑石、黄铁矿人工混合矿浮选试验。试验条件为: 蛇纹石、滑石、黄铁矿按质量比0.5:0.5:1混合, pH=9, PAX用量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, MIBC用量为18.5 mg/L。试验结果如表1所列, 结果表明: 单独使用六偏磷酸钠或古尔胶不能使硫化矿与镁硅酸盐混合矿有效分离, 六

表1 不同抑制剂组合对人工混合矿浮选分离的影响

Table 1 Effect combination of different depressants on separation flotation of artificial mixed ore

Regulator	Depressant dosage/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	Product	Sulfide ore recovery/%	S grade, w/%	MgO recovery/%	MgO grade, w/%
6P	200	Concentrate	47.19	30.64	14.23	6.95
Guar gum	20	Concentrate	35.96	29.97	11.56	7.23
6P+Guar gum	100+10	Concentrate	94.11	50.67	0.72	0.55

$c(\text{PAX})=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\rho(\text{MIBC})=18.5 \text{ mg/L}$.

偏磷酸钠和古尔胶组合使用, 可以同步抑制蛇纹石和滑石, 使硫化矿与之有效分离。

2.2 蛇纹石与滑石的同步抑制原理

2.2.1 蛇纹石和滑石矿物表面电性与颗粒间相互作用

图 4 所示为蛇纹石和滑石的动电位与 pH 值的关系。由图 4 可知, 蛇纹石的零电点 pH 为 10.2, 滑石的零电点 pH<2, 在 pH 值为 2~10 范围内, 蛇纹石与滑石颗粒表面电性相反, 蛇纹石易与滑石发生异相凝聚; 而六偏磷酸钠的加入可以显著改变蛇纹石的表面电性, 使蛇纹石表面动电位由正变负, 导致蛇纹石与滑石颗粒表面电性相同, 颗粒间静电作用力表现为斥力, 起到了分散作用。

图 5 所示为蛇纹石和滑石按质量比 1:1 混合得到

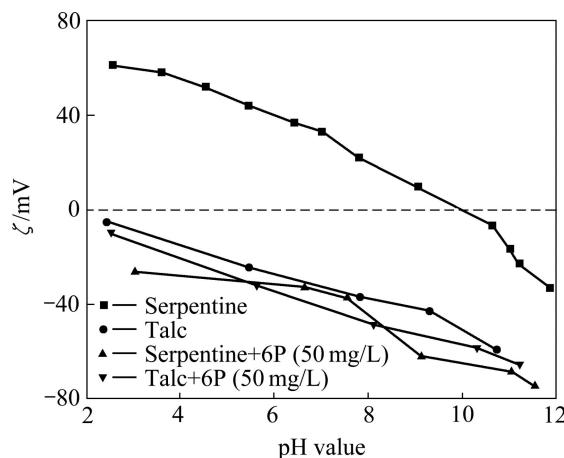


图 4 六偏磷酸钠对蛇纹石和滑石动电位的影响与 pH 值的关系

Fig. 4 Relationship between effect of sodium hexametaphosphate on serpentine and talc zeta potential and pH value

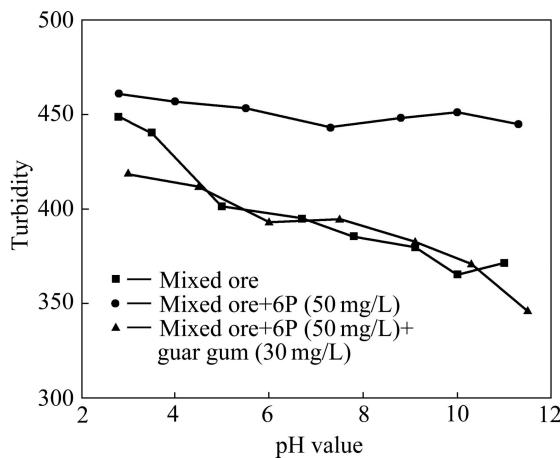


图 5 调整剂对混合矿的分散作用与 pH 的关系

Fig. 5 Relationship between dispersion of regulators on mixed ore and pH value

的镁硅酸盐混合矿的分散性与 pH 的关系。由图 5 可见, 在 pH 值为 3~11 的区间, 随着 pH 升高, 矿浆浊度降低, 说明蛇纹石和滑石颗粒间发生异相凝聚; 六偏磷酸钠(用量为 50 mg/L)的加入, 使矿浆浊度显著提高, 起到了明显的分散作用; 在六偏磷酸钠用量为 50 mg/L 的条件下, 古尔胶(用量为 30 mg/L)的加入对六偏磷酸钠作用后的混合矿有明显的絮凝作用。结合图 4 结果可知, 矿物表面电性是影响蛇纹石与滑石颗粒间异相凝聚/分散的主要因素。

2.2.2 古尔胶在蛇纹石和滑石矿物表面的吸附

图 6 所示为 pH=9 古尔胶用量与其分别在蛇纹石、滑石矿物表面上的吸附密度的关系。由图 6 可见, 古尔胶的吸附具有明显的选择性, 其更容易在滑石表面吸附, 其在滑石表面的吸附密度是蛇纹石的近 10 倍。图 7 所示为 pH=9 时蛇纹石和滑石按 1:1(质量比)混合的镁硅酸盐混合矿对古尔胶的吸附量。结果表明, 在六偏磷酸钠(100 mg/L)存在下, 镁硅酸盐混合矿对古尔胶的实际吸附量高于平均吸附量(在 100 mg/L 六偏磷酸钠存在下, 蛇纹石单矿物对古尔胶的吸附量与滑石单矿物吸附量的代数平均值), 说明六偏磷酸钠减弱了蛇纹石与滑石的异相凝聚后, 促进了古尔胶在滑石表面的吸附, 从而能更好地抑制镁硅酸盐矿物。

2.2.3 蛇纹石和滑石同步抑制原理讨论

由于蛇纹石和滑石矿物晶体结构不同, 导致表面润湿性差异很大, 滑石天然可浮性很好, 蛇纹石天然可浮性差, 因此抑制两者的机理不同, 单一药剂往往难以实现蛇纹石与滑石混合矿的同步抑制。

在较宽 pH 范围内, 蛇纹石和滑石颗粒表面电性相反, 易发生异相凝聚。异相凝聚发生后, 滑石的部

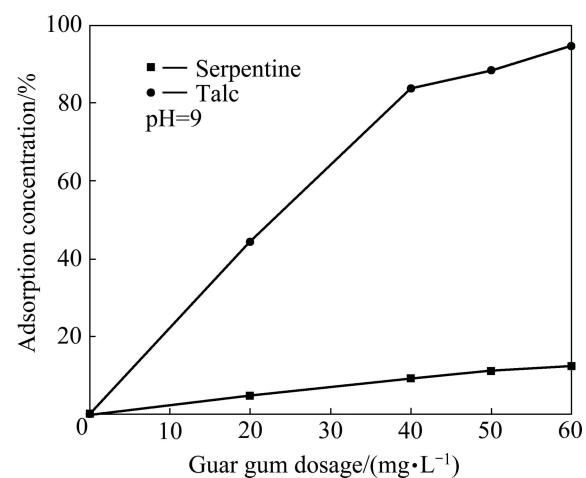


图 6 古尔胶用量与其在矿物表面上的吸附密度的关系

Fig. 6 Relationship between guar gum adsorption density of mineral surface and guar gum dosage

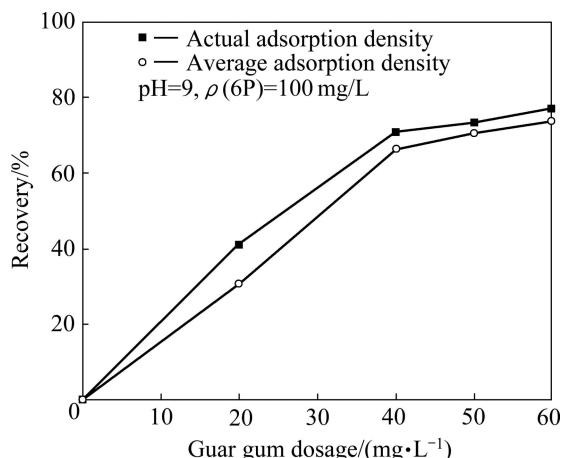


图7 古尔胶用量与其在混合矿表面上吸附密度的关系

Fig. 7 Relationship between guar gum adsorption density of mixed ore surface and guar gum dosage

分表面被蛇纹石罩盖，使得二者混合矿的可浮性下降。而蛇纹石的罩盖也不利于抑制剂在滑石表面的吸附，因此，滑石与蛇纹石的混合矿比单一滑石更难抑制。

六偏磷酸钠实际上是多聚磷酸盐(NaPO_3)_n，六偏磷酸钠分子中带有大量的 PO_3^{2-} 基团^[7]。在矿浆中，六偏磷酸钠能与蛇纹石表面的 Mg^{2+} 发生络合作用，生成可溶性络合物，且其阴离子也会在蛇纹石表面吸附，从而使蛇纹石表面动电位由正变负，导致蛇纹石与滑石颗粒间因静电斥力而分散。但是六偏磷酸钠难以增强滑石表面的亲水性，因此，对蛇纹石和滑石混合矿，六偏磷酸钠主要起分散作用。当只用六偏磷酸钠作调整剂时，随着其用量的增加，蛇纹石与滑石的异相凝聚逐渐消除，滑石的可浮性得到了恢复，所以混合矿产率增加。

古尔胶是一种分枝多糖，半乳甘露聚糖是其基本单元^[15]，每个基本单元中含有9个—OH，大量的—OH有利于古尔胶与滑石形成氢键，通过氢键作用，古尔胶吸附在滑石表面，使滑石表面的亲水性增强，可浮性下降，起到对滑石的抑制效果^[16]。古尔胶在滑石表面的吸附量是蛇纹石表面的近十倍，因此蛇纹石对滑石表面的罩盖会阻碍古尔胶在滑石表面的吸附，所以难以单用古尔胶同步抑制蛇纹石和滑石。

综上所述，对于蛇纹石和滑石共存的多矿相镁硅酸盐矿物，其同步抑制的原理应是首先消除颗粒间的异相凝聚，再增强滑石的亲水性。六偏磷酸钠能很好地分散镁硅酸盐矿物，古尔胶能很好地抑制滑石，因此，两者的组合可同时对蛇纹石有一定的聚集作用，很好地实现蛇纹石与滑石的同步抑制。

3 结论

1) 在较宽 pH 范围内，蛇纹石与滑石颗粒表面电性相反，易发生异相凝聚。这种异相凝聚既不利于它们的上浮又不利于它们的同步抑制。

2) 蛇纹石和滑石的混合镁硅酸盐矿物的同步抑制应是首先消除颗粒间的异相凝聚，再抑制易浮矿物。

3) 六偏磷酸钠和古尔胶的组合，能较好地同步抑制蛇纹石和滑石。六偏磷酸钠使蛇纹石颗粒表面动电位由正变负，减弱了蛇纹石与滑石间的异相凝聚，有利于古尔胶在滑石表面的吸附。

REFERENCES

- [1] 邱显扬, 俞继华, 戴子林. 镍黄铁矿浮选中抑制剂的作用[J]. 广东有色金属学报, 1999, 11(2): 86–89.
QIU Xian-yang, YU Ji-hua, DAI Zi-lin. Action of depressants in pentlandite flotation[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 1999, 11(2): 86–89.
- [2] 王伟, 李光. 金川镍闪速熔炼炉现状及前景展望[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2003(1): 2–5.
WANG Wei, LI Guang. The status and foreground prospect of Jinchuan nickel flash furnace[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2003(1): 2–5.
- [3] 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, 2(1): 34–35.
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, 2(1): 34–35.
- [4] 曾新民. 金川硫化铜镍矿矿石特性与可浮性关系[J]. 矿治, 2005, 14(2): 16–19.
ZENG Xin-min. Correlation between the characteristics of Jinchuan copper-nickel sulphide and its floatability[J]. Mining & Metallurgy, 2005, 14(2): 16–19.
- [5] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 45–46.
HU Geng-xi. Non-ferrous metal sulphide ore dressing[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1987: 45–46.
- [6] 金川镍钴研究所, 峨眉郑州矿产综合利用研究所. 金川镍矿工艺矿物与工艺关系[M]. 金川: 金川镍钴研究所, 1987: 3–7, 69–148.
Nickel-Cobalt Institute of Jinchuan, Mineral Resources Institute of E'mei Zhengzhou. Relation between mineral technology and technology of Jinchuan Nickel ore[M]. Jinchuan: Nickel-Cobalt Institute of Jinchuan, 1987: 3–7, 69–148.

- [7] 冯其明, 张国范, 卢毅屏. 蛇纹石对镍黄铁矿浮选的影响及其抑制剂研究现状[J]. 矿产保护与利用, 1997, 10(5): 19–22.
FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping. Effects and researching status of serpentine on the flotation processing of pentlandite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1997, 10(5): 19–22.
- [8] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 戴子林. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿业工程, 2002, 6(2): 52–54.
XIA Qi-bin, LI Zhong, QIU Xian-yang, DAI Zi-lin. Investigation of action mechanism between sodium hexametaphosphate and serpentine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 6(2): 52–54.
- [9] 李治华. 含镁脉石矿物对镍黄铁矿浮选的影响[J]. 中南矿冶学院学报, 1993, 24(1): 37–43.
LI Zhi-hua. The effect of gangue minerals containing magnesium on pentlandite flotation[J]. Journal of Central South Mining and Metallurgy University, 1993, 24(1): 37–43.
- [10] 王虹, 邓海波. 蛇纹石对硫化铜镍矿浮选过程影响及其分离研究进展[J]. 有色矿冶, 2008, 8(4): 19–22.
WANG Hong, DENG Hai-bo. Effects and researching developments of serpentine on the flotation processing of Cu-Ni sulphide deposit[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2008, 8(4): 19–22.
- [11] 刘谷山, 冯其明, 张国范, 卢毅屏, 欧乐明. 某铜镍硫化矿浮选脱除滑石的研究[J]. 金属矿山, 2005(9): 35–37.
- LIU Gu-shan, FENG Qi-ming, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, OU Le-ming. Research on talc removal from a copper-nickel sulfide ore by flotation[J]. Metal Mine, 2005(9): 35–37.
- [12] HICYILMAZ C, ULUSOY U, YEKELER M. Effects of the shape properties of talc and quartz particles on the wettability based separation processes[J]. Applied Surface Science, 2004, 233(6): 204–212.
- [13] 张心平, 罗琳, 王淑秋, 刘文华. 冬瓜山铜矿石浮选新工艺流程研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 1999(2): 1–2.
ZHANG Xin-ping, LUO Lin, WANG Shu-qiu, LIU Wen-hua. Research on new flotation process of Dongguashan copper ore[J]. Nonferrous Metals: Beneficiation, 1999(2): 1–2.
- [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: 986–995.
- [15] LASKOWSKI J S, LIU O, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. Int J Miner Process, 2007, 84: 59–68.
- [16] WANG J, SOMASUNDARAN P, NAGARAJ D R. Adsorption mechanism of guar gum at solid-liquid interfaces[J]. Minerals Engineering, 2005, 18: 77–81.

(编辑 李艳红)