

几种捕收剂对低品位硫化镍矿浮选的作用

张旭¹, 冯雅丽¹, 李浩然², 张士元¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院 过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 研究了丁基黄药、丁胺黑药和硫胺酯单独使用与组合使用对低品位硫化镍矿浮选的影响。实验结果表明,单独使用丁基黄药和硫胺酯浮选硫化镍矿时,一次粗选镍精矿品位可达3%以上,但回收率较低;单独使用丁胺黑药时,一次粗选镍精矿品位可达2%以上,回收率最高可达57%。组合用药时,丁胺黑药与硫胺酯组合使用可以有效提高低品位硫化镍矿的浮选回收率。针对丁基黄药、丁胺黑药和硫胺酯单独使用与组合使用进行了红外光谱分析,阐述了组合药剂对硫化镍矿浮选的作用机理。

关 键 词: 硫化镍矿; 浮选; 捕收剂; 红外分析

中图分类号: TD 95 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2016)02-0263-05

Effect of Several Collectors on Flotation of Low-Grade Nickel Sulphide Ore

ZHANG Xu¹, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², ZHANG Shi-yuan¹

(1. Civil and Environmental Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. National Key State Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China. Corresponding author: FENG Ya-li, E-mail: ylfeng126@126.com)

Abstract: Effect of butyl xanthate, butylamine aerofloat and thiamine esters used alone and in combination on flotation of low-grade nickel sulphide ore were studied. The results showed that the nickel grade of rougher concentrate was up to 3% when butyl xanthate or thiamine esters was used alone for flotation of nickel sulphide ore, but recovery was low; when butylamine aerofloat was used alone, the nickel grade of rougher concentrate was up to 2% and recovery was up to 57%. When the combination collector of butylamine aerofloat and thiamine esters was used, the flotation recovery of low-grade nickel sulphide ore could be improved effectively. Infrared spectroscopic analysis of butyl xanthate, butylamine aerofloat and thiamine esters used alone and in combination was conducted, and functional mechanism of combination collectors on flotation of nickel sulphide ore was explained.

Key words: nickel sulfide ore; flotation; collector; infrared analysis

镍是一种重要的战略金属,并广泛用于不锈钢、高温合金、催化、二次电池、燃料电池等高新技术领域^[1]。目前,镍冶金的主要原料来自硫化镍矿石,随着优质硫化镍矿石的急剧消耗,低品位硫化镍矿石的开发受到国内外企业与研究单位的重视^[2-5]。金川镍矿是以硫化镍为主的世界范围内的特大型矿床,其低品位硫化镍矿石占到整个矿

区镍资源的67%,且矿石性质复杂,含MgO量高,选别性差,是典型的高镁型低品位硫化镍矿。

硫化镍矿石通常采用浮选方法进行选矿富集,矿石含镁硅酸盐脉石矿物,对硫化镍矿的浮选具有很大的负面影响^[6-8]。目前国内外硫化镍矿常用的捕收剂以黄药为主,如国内金川选厂以丁基黄药作为主要捕收剂,国外多以捕收能力更强

收稿日期: 2014-07-09

基金项目: 中国大洋矿产资源研究开发计划项目(DY125-15-T-08); 国家自然科学基金资助项目(21176242, 21176026); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(FRT-TP-09-002B); 国家科技支撑计划项目(2012BAB14B05, 2012AA062401)。

作者简介: 张旭(1982-),男,河北衡水人,北京科技大学博士研究生; 冯雅丽(1967-),女,北京人,北京科技大学教授,博士生导师。

的戊基黄药或异丙基黄药为主要捕收剂. 对于硫化镍捕收剂, 尤其是镍矿捕收机理的研究并不多见, 本文针对三种药剂进行浮选实验及红外光谱分析, 阐述了药剂对硫化镍矿浮选的作用机理.

金川高镁型低品位硫化镍矿浮选品位难以提高, 镍的回收率低, 不利于资源的回收利用. 因此, 研究金川低品位硫化镍矿的浮选药剂作用与各组合捕收剂对镍矿物的捕收, 对提高低品位硫化镍矿的浮选精矿品位和回收率, 以及提高镍资源的

利用率具有重要意义.

1 实验样品

实验所采用的样品来自金川低品位硫化镍矿, 对原矿破碎筛分得到 -2 mm 的矿物样品, 原矿中主要元素的质量分数为 Ni 0.77%, Cu 0.72%, S 4.32%, SiO_2 33.85%, MgO 20.75%, CaO 9.4% 等. XRD 分析见图 1. 原矿中的主要矿

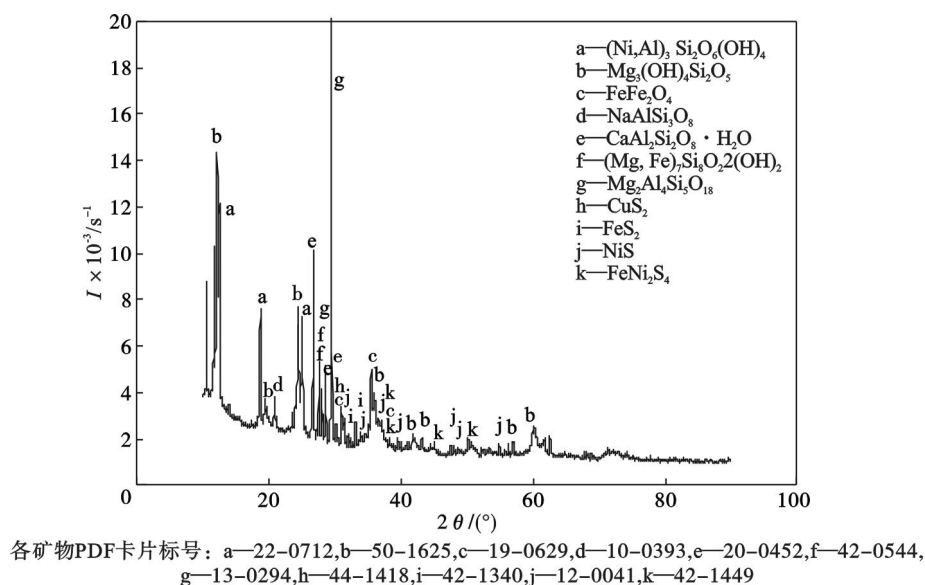


图 1 金川低品位硫化镍矿 X 衍射结果

Fig. 1 XRD pattern of Jinchuan low grade nickel sulfide ore

物有黄铁矿、针镍矿、紫硫镍矿、磁铁矿、镍绿泥石、利蛇纹石、少量磁黄铁矿和黄铜矿等; 铁主要存在于磁黄铁矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化物和蛇纹石当中; 镍主要存在于含镍硫化矿、黄铁矿和黄铜矿之中.

2 实验步骤及方法

实验研究了丁基黄药、丁胺黑药、硫胺酯单独使用和组合使用对金川低品位硫化镍矿浮选的影响. 每次实验取破碎后金川原矿矿样 150 g 进行磨矿, 使矿浆细度 ($-0.074\text{ }\mu\text{m}$) 达到 85%, 置于浮选槽内, 将 pH 值调整到 9 左右后, 加入一定浓度的浮选药剂并搅拌 4 min, 再加入 40 g/t 的 2[#]油并搅拌 2 min, 浮选采用机械刮泡. 将所得泡沫产品与槽内产品烘干、称量后, 计算产率, 各产品经化学分析后, 计算镍的浮选回收率.

实验过程采用 XMB-70 型棒磨机磨矿和

0.5 L 的 XFD 单槽浮选机进行浮选. 实验用的分析纯碳酸钠溶解后调整 pH 值. 浮选药剂丁基黄药、丁胺黑药、硫胺酯与 2[#]油均取自矿山. 实验中采用丁二酮肟分光光度法测定镍的品位, 采用 ALPHA 红外光谱仪进行红外光谱测试. 取少量镍浮选精矿, 按照实验条件调整 pH 值, 加入不同捕收剂, 充分搅拌后静置, 待矿样沉降后, 吸出上层清液, 矿样真空晾干, 然后进行红外分析.

3 结果与讨论

3.1 丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯对矿石的浮选

丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯是硫化矿浮选中常用的捕收剂. 针对这三种药剂对金川硫化镍矿进行浮选实验. 不同捕收剂用量条件下, 捕收剂对镍精矿品位与回收率的影响见图 2.

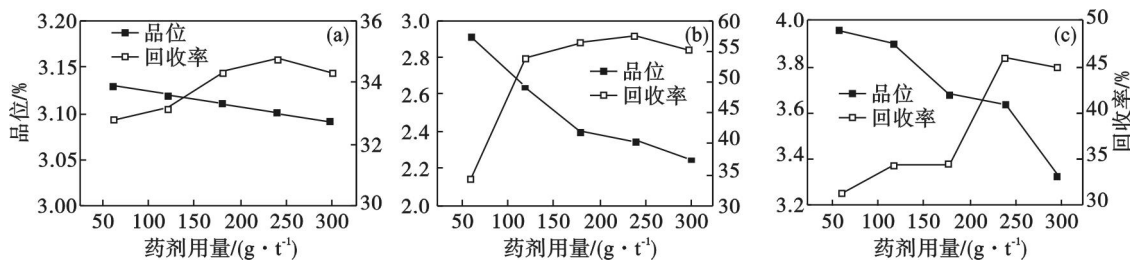


图2 捕收剂对镍精矿品位与回收率的影响

Fig. 2 Effect of collectors on grade and recovery of nickel concentrate

(a)—丁基黄药; (b)—丁胺黑药; (c)—硫胺酯。

可以看出丁基黄药与硫胺酯对硫化镍矿具有较好的选择性,一次浮选镍精矿品位可以达到3%以上. 丁胺黑药浮选得到精矿品位略低于丁基黄药与硫胺酯,但捕收性能更好,在合适的药剂用量条件下,一次浮选镍精矿回收率可以达到57%. 丁基黄药捕收性能最差,在药剂用量实验范围内,最佳镍精矿仅能回收不到35%;硫胺酯的捕收性能居中,在药剂用量240 g/t时,镍精矿回收率可以达到46%左右. 矿石中的镍绿泥石和蛇纹石容易因静电作用吸附在硫化矿表面,降低硫

化镍矿的回收率,其中丁胺黑药具有一定的起泡性能,强化了被镍绿泥石和蛇纹石覆盖的硫化镍矿的回收,但降低了镍精矿的品位.

3.2 组合用药对矿石的浮选

药剂组合使用是几种表面活性剂之间作用和多种表面活性剂与矿物表面作用的复杂过程,对矿石浮选有重要影响,因此根据单独使用丁基黄药、丁胺黑药和硫胺酯对矿石的浮选结果,实验研究了药剂组合使用对硫化镍矿浮选的影响,见图3.

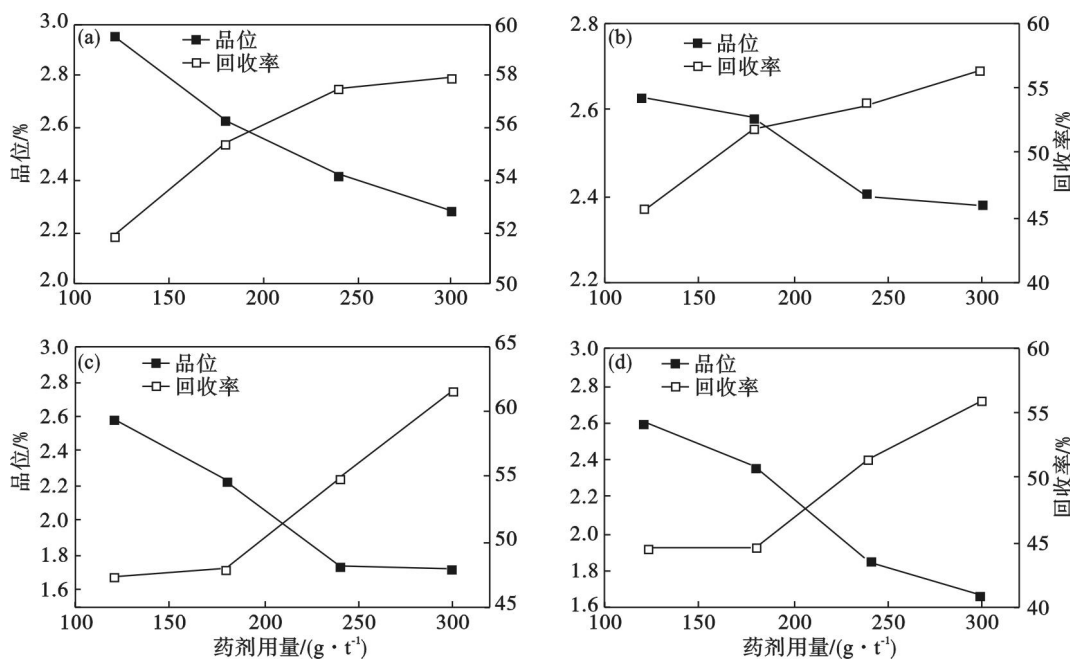


图3 组合用药对镍精矿品位与回收率的影响

Fig. 3 Effect of combination collector on grade and recovery of nickel concentrate

(a)—丁基黄药与丁胺黑药质量比1:2; (b)—丁基黄药与丁胺黑药质量比1:3;

(c)—硫胺酯与丁胺黑药质量比1:2; (d)—硫胺酯与丁胺黑药质量比1:3.

可以看出,随着药剂使用量的增加,镍精矿品位逐渐下降,回收率逐渐上升,其中丁基黄药与丁胺黑药组合使用可以保证镍精矿含镍品位在2.2%以上,但镍的回收率没有明显变化,丁基黄药与丁胺黑药组合使用效果不显著;而丁胺黑药

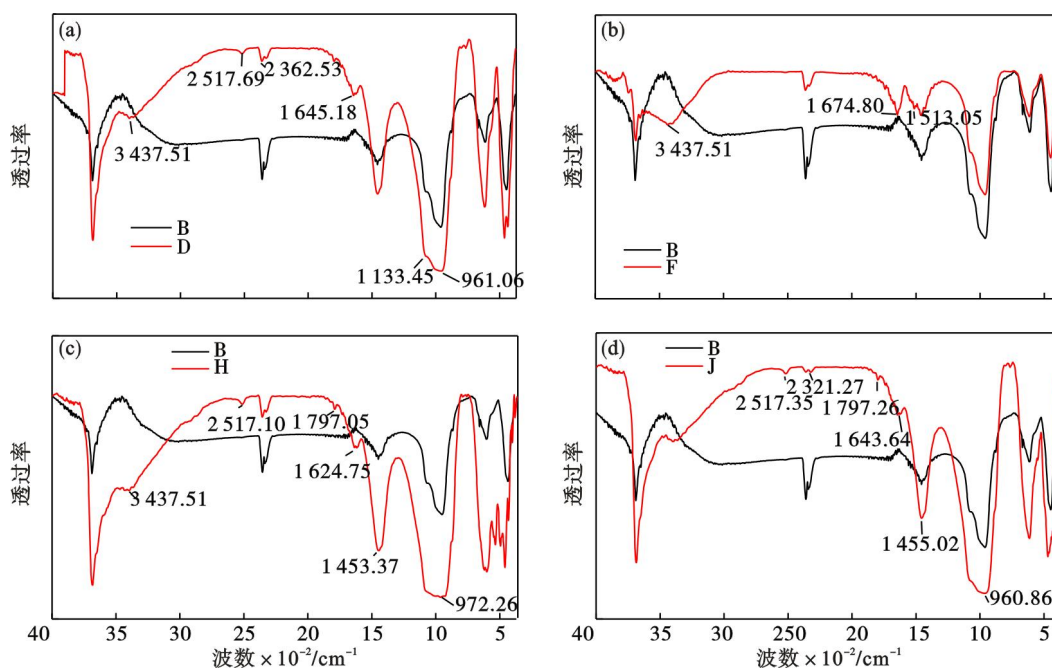
与硫胺酯组合使用,随着药剂用量的增加,回收率上升迅速,最高可达到61%,但镍精矿含镍品位下降很快,当其组合用量在300 g/t时,其品位只有1.7%左右. 对于低品位镍矿粗选来说,提高镍精矿的回收率是浮选的一个重要指标,采用丁胺

黑药与硫胺酯组合可以有效提高金川低品位硫化镍矿粗选的回收率,同时精矿中铜品位达到 2.04%,回收率 72.37%,使矿石中的铜矿得到了较好的回收。

3.3 药剂对硫化镍矿浮选的红外光谱分析

红外光谱分析是浮选药剂在矿物表面作用和吸附机理分析的重要手段之一。为研究丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯对低品位硫化镍矿浮选的影响,进行了红外光谱分析,结果见图 4。图 4a 为丁基黄药与矿物吸附后与矿物粉末的红外分析对比。可以看出,经丁基黄药处理后,2 517.69 cm^{-1} 与 1 645.18 cm^{-1} 处是丁基黄药由 S—H 与 C=S 官能团伸缩振动的吸收峰,同时,与矿物表面离子形成 S—Me 和 C=S,与矿物表面的结合使得 2 362.53 cm^{-1} 处的吸收峰变小;而丁基黄药在溶液中的化学作用产生 S=C—S—S—C=S(双黄药)官能团,使得 1 133.45 cm^{-1} 处的吸收峰变

强并与 961.06 cm^{-1} 处的矿物特征峰重合;3 437.51 cm^{-1} 处为药剂与矿物作用后出现 R—OH 的伸缩振动吸收峰。图 4b 为丁胺黑药与矿物作用后的红外分析,可以发现经药剂处理后,在 1 674.80 cm^{-1} 处出现明显的吸收峰,该峰是丁胺黑药 S—H 与 P—S 官能团伸缩振动吸收峰,同时由于药剂处理,在 1 513.05 cm^{-1} 处出现微弱吸收峰,可能是丁胺黑药在矿浆中氧化后在矿物表面的吸附峰。从图 4c 硫胺酯与矿物作用红外谱图可以看出,在 972.26 cm^{-1} 处峰明显变宽,这是硫胺酯药剂中存在的 S=C—S—S—C=S 官能团的吸收峰与 961.06 cm^{-1} 处矿物特征峰相重合的作用,1 624.75 cm^{-1} 与 2 517.10 cm^{-1} 处是硫胺酯中 S—H(由药剂氧化产生的官能团)与 C=S 官能团伸缩振动吸收峰;1 797.05 cm^{-1} 处是药剂中 C—N—H 与矿物作用产生的振动吸收峰。



B 为药剂处理前原样的红外光谱;D,F,H,J 为药剂处理后样品的红外光谱

图 4 捕收剂与金川镍矿作用后红外分析结果

Fig. 4 Infrared spectroscopic analysis results of collector acted on nickel sulfide ore

(a) —丁基黄药; (b) —丁胺黑药; (c) —硫胺酯; (d) —硫胺酯与丁胺黑药。

对比图 4c 与图 4d 发现,使用混合药剂与单独使用硫胺酯药剂对矿物处理后红外谱图十分相近,同时药剂组合实验中提高混合药剂中硫胺酯的比例有利于镍精矿的回收,这说明硫胺酯在混合药剂中起着重要的捕收作用,而丁胺黑药起到一个辅助捕收与辅助浮选的作用。由图 5 可以看出,三种精矿中都存在大量含 Mg 硅酸盐矿物,但使用硫胺酯时精矿中硫化矿组分明显较多,而使用丁胺黑药与药剂组合使用时硫化矿峰面积相差

不多,药剂组合使用时硅酸盐矿物峰面积明显增大,说明组合使用时药剂回收了部分含镍的硅酸盐矿物。混合药剂的组合作用模型见图 6。含镍矿物表面不同位置存在不同的活性区域,不同活性的捕收剂吸附于矿物表面不同的活性区域,当药剂组合使用时,活性小的药剂有利于吸附在矿物表面活性强的区域,活性大的药剂可以吸附于矿物表面活性弱的区域,所以合适的药剂组合使用可以有效提高浮选效果。在硫胺酯与丁胺黑药组

合使用时(见图6),硫胺酯可以有效吸附在矿物表面活性弱的区域,改变了活性较差的含镍矿物的疏水性质,同时丁胺黑药具有一定的起泡性,与硫胺酯协同作用可以实现活性较弱的含镍矿物和微细含镍矿物的浮选回收,从而提高了镍精矿浮选的回收率。

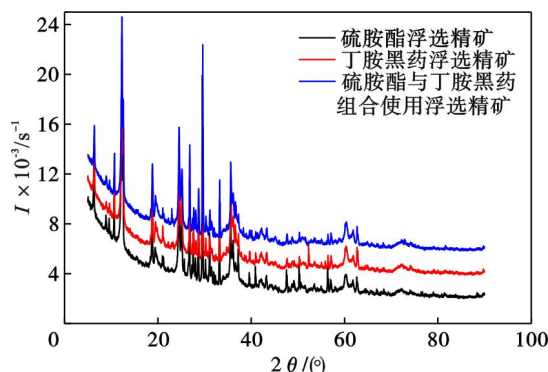


图5 浮选精矿 XRD 分析

Fig. 5 XRD pattern of flotation concentrates

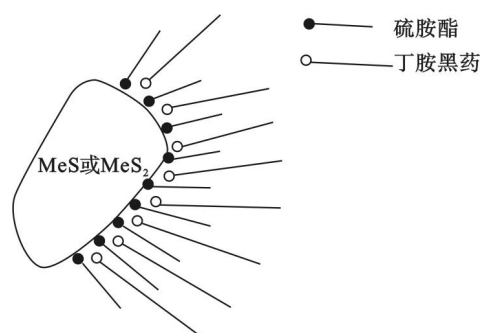


图6 硫胺酯与丁胺黑药组合使用浮选镍矿模型

Fig. 6 Flotation model of nickel sulphide ore using thiamine esters combined with butylamine aerofloat

4 结 论

1) 对金川低品位镍矿分析表明,矿石中矿物主要有黄铁矿、针镍矿、紫硫镍矿等含镍矿物,少量磁黄铁矿和黄铜矿等,镍主要存在于含镍硫化矿、黄铁矿和黄铜矿中。矿石中脉石矿物主要有堇青石、利蛇纹石和绿泥石,绿泥石和蛇纹石的存在与镍矿浮选有密切关系。

2) 对比丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯对矿石的浮选结果可以看出,单独使用药剂时,丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯对矿石都有较好的选择性,但镍精矿回收率低,其中以丁胺黑药浮选回收率最高,一次浮选镍精矿回收率可达57%。

3) 根据丁基黄药、丁胺黑药与硫胺酯组合使用对矿石的浮选结果可以看出,丁基黄药与丁胺

黑药组合使用对镍的回收率没有明显影响;而丁胺黑药与硫胺酯组合使用,随着药剂用量的增加,回收率可达61%,但镍精矿含镍品位有所下降。

4) 通过药剂红外分析,采用丁胺黑药与硫胺酯组合使用时,硫胺酯可以改变活性较差的含镍矿物的表面性质,丁胺黑药与硫胺酯协同作用可以实现活性较弱的含镍矿物和微细含镍矿物的浮选回收,从而提高了镍精矿浮选的回收率。

参考文献:

- [1] 都兴红,刘慧,景涵,等. 黄铁矿在氧化镍矿焙烧氨浸过程中的作用[J]. 东北大学学报(自然科学版),2012,33(12):1750-1753.
(Du Xing-hong, Liu Hui, Jing Han, et al. Effect of pyrite in roasting-ammonium leaching of nickel oxide ore[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2012, 33(12): 1750-1753.)
- [2] 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.)
- [3] Huang K, Li Q W, Chen J. Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates [J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(7): 722-728.
- [4] Harris C T, Peacey J G, Pickles C A. Selective sulphidation and flotation of nickel from a nickeliferous laterite ore[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 54: 21-31.
- [5] Dalvi A D, Bacon W G, Osborne R C. The past and future of nickel laterites[C/OL]. [2014-05-20] <http://www.pdac.ca/docs/default-source/publications-papers-presentations-conventions/techprgm-dalvi-bacon.pdf?sfvrsn=4>.
- [6] Pietrobon M C, Grano S R, Sobieraj S. Recovery mechanisms for pentlandite and MgO-bearing gangue minerals in nickel ores from western Australia[J]. *Minerals Engineering*, 1997, 10(8): 775-786.
- [7] 龙涛,冯其明,卢毅屏. 六偏磷酸钠在硫化铜镍矿浮选中的分散机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(6): 1763-1769.
(Long Tao, Feng Qi-ming, Lu Yi-ping. Dispersive mechanism of sodium hexametaphosphate on flotation of copper-nickel sulphide [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(6): 1763-1769.)
- [8] Mani H, Xu M, Quinn P, et al. The effect of ultramafic mineralogy on pentlandite flotation [C]//Processing of Complex Ores, Conference of Metallurgists. Sudbury, Ontario, 1997: 63-76.