

六偏磷酸钠在镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用研究

李小黎¹, 张其东^{2,3,4}, 王雷³, 罗庆教⁵

1. 中国黄金集团(上海)贸易有限公司, 上海 200120;
2. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;
3. 有研资源环境技术研究院(北京)有限公司 生物冶金国家工程实验室, 北京 101407;
4. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101407;
5. 南丹县南方有色金属有限公司, 广西 河池 547204

中图分类号: TD923⁺.14 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0052-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.008

摘要 通过矿物浮选试验、动电位测试及 Zeta 电位分布、扫描电镜观测等研究手段, 考察了六偏磷酸钠在蛇纹石/镍黄铁矿浮选分离体系中的作用, 分析了六偏磷酸钠对矿物颗粒间的分散作用机理。结果表明, 在镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系中, 蛇纹石的存在降低了镍黄铁矿的回收率, 而加入六偏磷酸钠使镍黄铁矿的浮选环境得到改善, 回收率上升。机理研究表明: 在一定 pH 值范围内, 蛇纹石与镍矿铁矿表面荷电相反, 蛇纹石可通过静电作用与镍矿铁矿发生“异相凝聚”而罩盖在其表面, 从而降低镍矿铁矿表面的疏水性能, 导致其可浮性下降; 六偏磷酸钠可以使蛇纹石的表面电位由正变负。此时, 蛇纹石和镍矿铁矿之间的电性相同, 两者之间由静电吸引变为静电排斥, 从而减弱蛇纹石在镍矿铁矿表面的附着, 消除蛇纹石对镍黄铁矿的抑制作用, 提高镍黄铁矿的浮选回收率。

关键词 蛇纹石; 镍黄铁矿; 异相凝聚; 六偏磷酸钠

引言

金属镍是一种重要的有色金属战略资源, 因其具有良好的铁磁性、延展性、耐腐蚀性、抗氧化性及较好的机械强度被广泛应用于航天、国防、军工、能源、化工、电池等各个行业^[1-2]。镍在自然界中主要以硫化镍矿、红土镍矿以及海底结核三种形式存在^[3], 其中硫化镍矿是目前提取镍的主要原料之一, 世界上近 60% 的镍产自硫化镍矿^[4]。我国的镍资源主要是硫化镍矿为主, 且相对集中, 主要分布在甘肃、吉林、新疆等地, 其中以甘肃金川最为丰富^[5-6]。通常采用浮选法对硫化镍矿进行分选, 但在浮选过程中, 矿石中含镁矿物如蛇纹石易与硫化镍矿物-镍黄铁矿黏附在一起进入镍精矿而影响精矿的质量^[7], 为后续镍精矿的闪速焙烧提镍工艺带来炉体结瘤等问题, 因此镍矿降镁一直以来都是研究的重点和难点。

关于蛇纹石对硫化镍矿浮选的影响, 有研究^[8-9]认为蛇纹石与镍黄铁矿之间的表面电性差异使得矿物

颗粒之间产生“异相凝聚”, 导致难以分离, 恶化浮选指标; 也有学者^[10-11]认为蛇纹石良好的可浮性是导致其进入精矿难分离的主要原因。六偏磷酸钠是常用的分散剂和降镁抑制剂, 能够选择性地与矿物表面作用, 使目的矿物与脉石矿物有效分散, 从而实现矿物的浮选分离。夏启斌^[12]等研究发现六偏磷酸钠能够与蛇纹石发生吸附作用, 提高颗粒之间的位阻排斥和静电排斥能, 分散蛇纹石; 王德燕^[13]认为六偏磷酸钠能够提高铜镍浮选体系中蛇纹石的亲水性, 使其得到抑制; 陈伟^[14]研究发现六偏磷酸钠能促进蛇纹石表面的镁迁移到液相, 降低蛇纹石的表面电位, 同时还可与液相中的 Mg^{2+} 作用, 阻止 Mg^{2+} 向蛇纹石表面反吸附, 保持蛇纹石表面的负电性, 降低铜镍矿中蛇纹石的含量。本文作者以蛇纹石和镍黄铁矿为研究对象, 通过浮选试验、动电位测试及 Zeta 电位分布测量、SEM 电镜扫描等手段对蛇纹石影响镍黄铁矿浮选的机理进行研究, 并通过添加六偏磷酸钠研究其对于两者浮选分离的影响机制, 为含镁镍矿的浮选分离提供技术基础。

收稿日期: 2021-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51704028); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金项目(BGRIMM-KJSKL-2020-07)

作者简介: 李小黎(1987-), 女, 工程师, 主要从事矿物加工研究工作。

通信作者: 张其东(1986-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事有色金属选冶工作, Email: zhangqidong01@126.com。

1 试验方法和材料

1.1 试验样品

本试验所用镍黄铁矿和蛇纹石样品均取自甘肃金川。蛇纹石块矿经破碎手选后用瓷球磨、搅拌磨磨细,得到蛇纹石单矿物样品;金川特富矿经破碎手选后用瓷球磨磨细,经磁选后筛分得到镍黄铁矿单矿物样品。图 1 为单矿物镍黄铁矿和蛇纹石的 XRD 图,表 1 为单矿物化学多元素分析结果,表 2 所列为两种单矿物样品粒度组成。试验所用药剂均为分析纯,试验用水为一次蒸馏水。

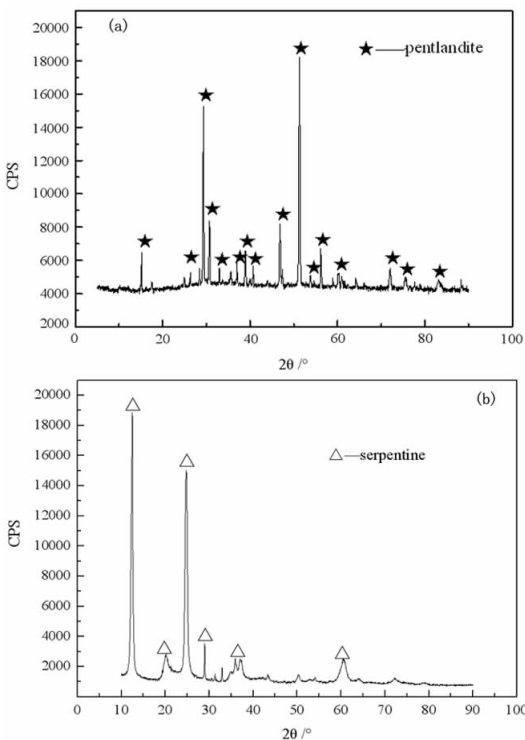


图 1 镍黄铁矿(左)和蛇纹石(右)X 射线衍射结果

Fig. 1 X-ray diffraction analysis of pentlandite and serpentine mineral

表 1 单矿物化学多元素分析结果

Table 1 Results of single mineral chemical multielement analysis

矿物	元素质量分数/%							
	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe	Ni	Cu	S
镍黄铁矿	0.21	1.19	-	0.21	35.36	28.29	0.86	33.21
蛇纹石	38.79	39.27	0.32	0.71	3.86	-	-	-

表 2 单矿物样品的粒度组成

Table 2 Particle size composition of mineral samples

矿样	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	平均粒径/ μm
镍黄铁矿	3.87	30.8	116.8	51.49
蛇纹石	1.89	12.67	48.12	20.89

经 X 射线衍射分析和化学多元素分析结果可知,单矿物镍黄铁矿和蛇纹石的纯度均在 90% 以上,由表 2 可知,镍黄铁矿的平均粒径为 51.49 μm ,蛇纹石的平均粒径为 20.89 μm 。

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选温度为室温,每次试验称取 2.0 g 矿样,放入 40 ml 的浮选槽中,加入 30 mL 蒸馏水,搅拌,用 HCl 或 NaOH 调节到要求的 pH 值,加入捕收剂,调浆 3 min,加入起泡剂 MIBC,搅拌 2 min 后充气浮选,空气流量为 0.3 L/min,浮选刮泡 5 min,分别将泡沫产品和槽内产品在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时烘干称量,单矿物试验产率为回收率,人工混合矿浮选产品经化验后计算回收率。

1.2.2 动电位测试

动电位测定是用美国 Brookhaven 公司 ZetaPALS/90 plus 型电位分析仪完成的。将矿样在玛瑙研钵中磨细至 $-20 \mu\text{m}$,每次称取 20 mg 放入烧杯中,加入 30 mL 浓度为 10^{-3} mol/L 的 KNO_3 溶液,用 NaOH 或 HCl 调节矿浆 pH 值。加入药剂后,用玻璃棒搅拌 1 min,使矿样均匀分散,然后用注射器抽取少量矿浆悬浮液,注入测试电泳管,进行电位测试,测量三次取平均值

1.2.3 Zeta 电位分布测定

Zeta 电位分布的测定是使用 Zetaphoremeter III 仪器完成的,使用镍黄铁矿和蛇纹石两种纯矿物分别配置浓度为 0.2 g/L 的悬浮液 1 L,分别按 1:1 的比例取两者的悬浮液混合在一起,并添加一定量的高浓度盐溶液,用注射器把混合均匀的悬浮液注入电泳槽中,通过激光照明和 CCD 成像系统,观察和记录 20 ~ 100 个颗粒的运动轨迹,仪器的软件系统利用 Smoluchowski 方程把颗粒的运动距离转换为 Zeta 电位值,测量在室温下进行($23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。

2 试验结果和讨论

2.1 浮选试验

图 2 所示为 pH 值对单矿物镍黄铁矿、蛇纹石质量比 1:1 人工混合矿浮选行为的影响结果。由图 2 可知,蛇纹石的回收率基本不受矿浆 pH 的影响,且总体来看,蛇纹石的回收率均低于 25%,可浮性差,属于难浮矿物;而镍黄铁矿在 pH 3 ~ 9 区间内有较好的回收率,当 pH > 9 时,回收率有下降趋势;混合矿结果显示

蛇纹石的存在对镍黄铁矿的浮选产生不利的影响,尤其是 pH 4~9 区间内,镍黄铁矿回收率下降幅度明显。

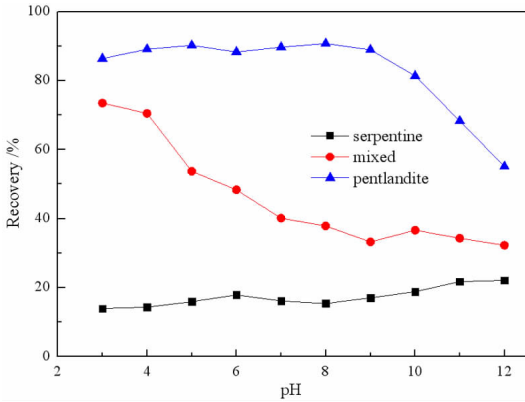


图2 矿浆 pH 值对单矿物和混合矿浮选回收率的影响
Fig. 2 Effect of pH value of pulp on flotation recovery of single and mixed mineral samples

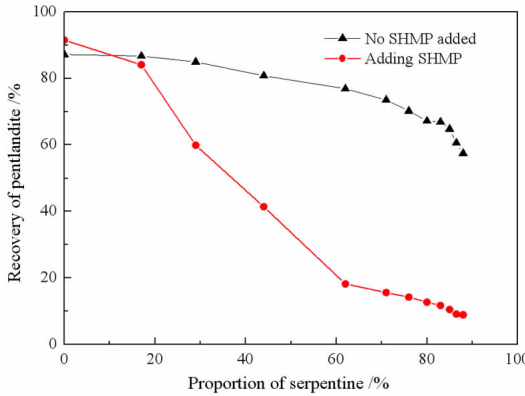


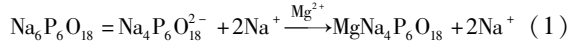
图3 蛇纹石占比和六偏磷酸钠对浮选结果的影响
Fig. 3 Effect of serpentine ratio and SHMP on pentlandite flotation results

图3为不同蛇纹石添加量和有无添加六偏磷酸钠对混合矿中镍黄铁矿浮选的影响结果,此时矿浆 pH 8.5,镍黄铁矿浓度为 25 g/L。由图3可知,镍黄铁矿浮选过程中蛇纹石的添加会导致镍黄铁矿浮选回收率的下降,而且蛇纹石添加量越大,对镍黄铁矿浮选回收率降低越明显,当蛇纹石的添加量大于 60% 时,镍黄铁矿的回收率小于 20%;而加入六偏磷酸钠之后,镍黄铁矿的浮选指标明显提高,说明六偏磷酸钠的添加有利于两者的浮选分离。

2.2 作用机理研究

对有无添加六偏磷酸钠的蛇纹石和镍黄铁矿的 Zeta 电位进行测定,结果如图4所示,由图可知,未添加六偏磷酸钠时,蛇纹石零电点 pH = 9.7,镍黄铁矿零电点 pH = 3.4,因此在 pH 3.4~9.7 范围内,蛇纹石荷正电,镍黄铁矿荷负电,两者电位相反,产生异相凝聚

作用,蛇纹石会覆盖镍黄铁矿表面,影响其浮选。而加入六偏磷酸钠之后镍黄铁矿的 Zeta 电位无明显变化,而蛇纹石的 Zeta 电位发生显著变化,在整个 pH 范围内变成负值,这可能是由于六偏磷酸钠在水中电离,并与矿物表面溶出的金属 Mg^{2+} 发生反应,生成络合物^[12-13],反应如下:



从而改变了蛇纹石的表面性质,使其 Zeta 电位发生变化。

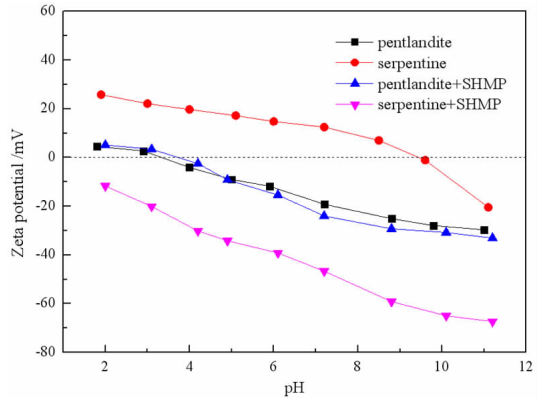


图4 六偏磷酸钠对蛇纹石和镍黄铁矿电位的影响
Fig. 4 Effect of SHMP on Zeta - potential of serpentine and pentlandite at different pH values

为了进一步验证上述结论,对单矿物和混合矿的 Zeta 电位分布的变化进行研究,来判断两种矿物颗粒的状态,如图5所示,5-1为两种矿物单独测试的 Zeta 电位分布情况,当两种矿物不发生凝聚时,其 Zeta 电位分布表现如图5-2所示,当矿物B完全罩盖A时,其

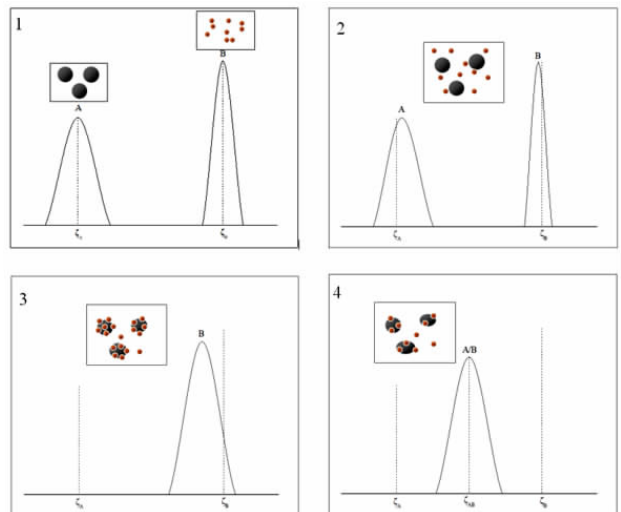


图5 样品颗粒间作用行为的 Zeta 电位分布原理图
Fig. 5 Schematic Zeta potential distributions for studying particles interaction behavior

Zeta 电位分布表现如图 5-3 所示,当矿物 B 与矿物 A 发生凝聚作用时,其 Zeta 电位分布表现如图 5-4 所示^[14-17]。

图 6 为 pH 8.5 时蛇纹石、镍黄铁矿及混合矿的 Zeta 电位分布测试结果,由图可知,未加入六偏磷酸钠时,蛇纹石和镍黄铁矿样品测试结果都是单峰,而混合

矿物的 Zeta 电位也是单峰,且分布的峰值介于镍黄铁矿和蛇纹石之间,偏蛇纹石峰方向,说明两者之间发生了“异相凝聚”且镍黄铁矿被蛇纹石包裹;而加入六偏磷酸钠之后,蛇纹石和镍黄铁矿样品测试结果均是单峰,而两者的混合矿电位分布是双峰,说明混合矿物没有发生明显的异相凝聚,和上述结论一致。

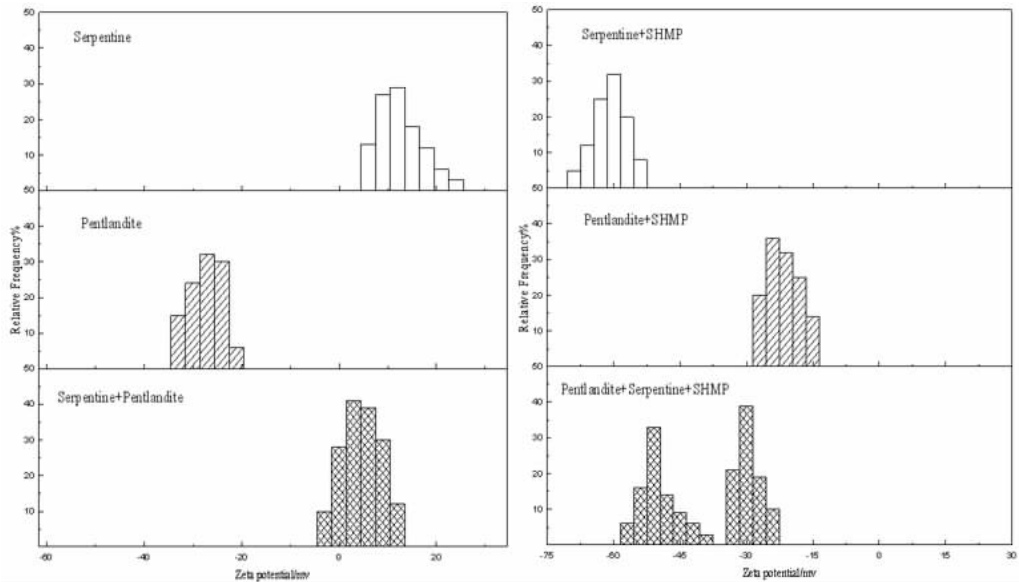


图 6 六偏磷酸钠 (SHMP) 对蛇纹石、镍黄铁矿及其混合物的 Zeta 电位分布的影响

Fig. 6 Effect of SHMP on Zeta potential distributions of serpentine, pentlandite and mixed serpentine - pentlandite

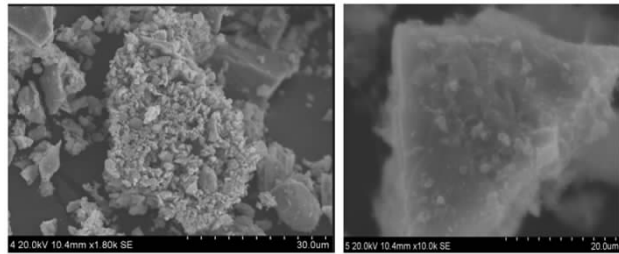


图 7 未添加(左)和添加(右)六偏磷酸钠时人工混合矿浮选精矿 SEM 图

Fig. 7 The SEM on flotation concentrate of artificial mixed ore

对人工混合矿的精矿产品进行镜下观察,由图 7 可知,未添加六偏磷酸钠时,镍黄铁矿与蛇纹石凝聚现象显著,而六偏磷酸钠的加入,明显降低了蛇纹石和镍黄铁矿的凝聚,减少了蛇纹石对镍黄铁矿浮选的不利影响。

3 结论

(1) 硫化镍矿浮选体系中,脉石矿物蛇纹石易与镍黄铁矿发生异相凝聚,影响镍黄铁矿的浮选,主要因为在较大 pH 范围内两者电性相反,存在较强的静电吸引作用。

(2) 六偏磷酸钠可吸附在蛇纹石表面,这可能是与蛇纹石表面的镁离子生成了络合物,从而改变其表面 Zeta 电位,实现蛇纹石与镍黄铁矿的分散,减弱了蛇纹石对镍黄铁矿浮选的不利影响。

参考文献:

- [1] 何浩,邵延海,吴海祥,等. 我国硫化铜镍矿浮选工艺及药剂研究现状[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):100-104.
- [2] 娄德波,孙艳,山成栋,等. 中国镍矿床地质特征与矿产预测[J]. 地学前缘,2018(3):67-81.
- [3] 余良晖. 国内外镍资源供需格局分析[J]. 矿产保护与利用,2019(1):155-162.
- [4] KUCK P. H. Nickel. U.S. geological survey[M]. Washington, 2009.
- [5] 宓奎峰,王建平,柳振江,等. 我国镍矿资源形势与对策[J]. 中国矿业,2013(6):6-10.
- [6] 程少逸,赵礼兵,袁致涛,等. 金川三矿区低品位铜镍矿石工艺矿物学研究[J]. 金属矿山,2011(2):85-89.
- [7] DAVID A. BEATTIE, LE HUYNH, GILLIAN B. N. KAGGWA, JOHN RALSTON. The effect of polysaccharides and polyacrylamides on the depression of talc and the flotation of sulphide minerals[J]. Minerals Engineering, 2005, 19(6):598-608
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. *矿冶工程*, 2002, 22(2): 51 – 54.
- [13] 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(4): 17 – 19.
- [14] 陈伟, 吴越. 六偏磷酸钠对低品位硫化铜镍矿浮选降镁的影响[J]. *矿冶*, 2020(2): 34 – 37.
- [15] 张汉泉, 许鑫, 陈官华, 周峰. 六偏磷酸钠在磷矿浮选中的应用及作用机理[J]. *矿产保护与利用*, 2019(1): 155 – 162.
- [16] YI PING LU, MING QIANG ZHANG, QI MING FENG, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on separation of serpentine from pyrite [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2011, 21(1): 208 – 213.
- [17] LIU J, ZHOU Z, XU Z, et al. Bitumen – clay interactions in aqueous media studied by zeta potential distribution measurement[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 252(2): 409 – 418.
- [18] ZHAO H, LONG J, MASLIYAH J, et al. Effect of divalent cations and surfactants on silica – bitumen interactions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(22): 7482 – 7490.
- [19] LIU J, XU Z, MASLIYAH J. Studies on bitumen – silica interaction in aqueous solutions by atomic force microscopy[J]. *Langmuir*, 2003, 19(9): 3911 – 3920.
- [20] LONG J, LI H, XU Z, et al. Role of colloidal interactions in oils and tailings treatment[J]. *AIChE Journal*, 2006, 52(1): 371 – 383.

Effect Mechanism of SHMP on Flotation System of Pentlandite and Serpentine

LI Xiaoli¹, ZHANG Qidong^{2,3,4}, WANG Lei³, LUO Qingjiao⁵

1. China National Gold Group Trading Co., Ltd (Shanghai), Shanghai 200120, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China;

3. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy, GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China;

4. GRIMAT Engineering Institute Co., Ltd., Beijing 101407, China;

5. Nandan Nanfang Nonferrous Metals Co., Ltd., Hechi 547204, China

Abstract: The dispersion effect of sodium hexametaphosphate (SHMP) on flotation system of serpentine – pentlandite was investigated and the mechanism was studied by flotation experiments, Zeta potential, and SEM measurement. The results showed that the hetero – aggregation between serpentine and pentlandite results in the attachment of serpentine slimes on pentlandite surface and changed the surface characteristics of pentlandite, thus decreased the pentlandite flotation recovery. However, the pentlandite flotation recovery was increased by adding SHMP. The mechanism studies demonstrate that the serpentine particles coat on the pentlandite surface by hetero – aggregation because the surface electrical properties of serpentine and pentlandite are same in a certain pH range. It reduces the hydrophobicity of pentlandite surface and decreases the flotation recovery of pentlandite. The hetero – aggregation between pentlandite and the particles of serpentine can be eliminated by adding SHMP. Because the addition of SHMP significantly changes the surface electrical properties of serpentine, and makes electrostatic attraction convert into electrostatic repulsion between pentlandite and the particles of serpentine, thereby improving the flotation recovery of pentlandite.

Key words: serpentine; pentlandite; hetero – coagulation; sodium hexametaphosphate

引用格式:李小黎,张其东,王雷,罗庆教.六偏磷酸钠在镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用研究[J].矿产保护与利用,2021,41(2):52 – 57.

Li XL, Zhang QD, Wang L, and Luo QJ. Effect mechanism of SHMP on flotation system of pentlandite and serpentine[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 52 – 57.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn