

新型抑制剂用于铜镍矿选矿的工业实践

邓伟^{1,2}, 王昌良², 韩跃新¹, 饶系英²

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110000; 2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041)

摘要:四川某铜镍矿含铜0.35%、含镍0.78%,脉石以滑石、蛇纹石类易浮、易泥化的富镁硅酸盐矿物为主,生产现场由于不能对脉石进行有效抑制,只能采用预先脱泥工艺,不仅造成铜镍损失严重,且流程复杂。采用新型有机抑制剂WY-03后,获得了镍精矿镍品位6.36%、镍回收率82.02%,铜精矿铜品位23.97%、铜回收率72.96%的优异指标。

关键词:铜镍矿;新型抑制剂;全泥浮选;工业试验

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.04.007

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)04-0033-05

镍是一种重要的战略有色金属资源,世界上金属镍的提取59%以上来源于硫化铜镍矿石^[1],我国硫化铜镍矿资源丰富,但单一组分的铜镍矿床较少,95%以上是有用矿物品位低、嵌布粒度细,脉石组成复杂、氧化镁含量高的多元素复合矿床^[2]。由于采取“采富留贫”的原则,开采矿石品位逐年降低,矿石性质复杂,蚀变镁硅酸盐脉石含量升高,浮选分离困难,采用传统的浮选分离技术已不能满足当前选矿工艺要求^[3]。

四川某铜镍矿床矿石资源量较大,其中镍金属资源量64万吨、铜20万吨,并富含金银铂钯等有价值元素,具有十分可观的开发利用前景。开采10余年来,指标一直不理想,精矿镍回收率仅60%左右,期间和多家科研院所合作开展过大量的研究,大部分

研究均只能获得铜镍混合精矿,铜镍未能分离,且回收率偏低;少部分研究可进行铜镍分离,但工艺流程复杂。其根本原因在于没能消除滑石、蛇纹石类富镁硅酸盐矿物对铜镍浮选的影响。

为充分利用矿区内的铜镍矿资源,作者首先对该矿进行了详细的实验室试验研究,成功研制出脉石矿物的高效有机抑制剂WY-03,并通过选矿扩大连续试验进行验证,在此基础上,开展了生产现场350吨/日的工业试验调试,取得了优异的技术指标,彻底解决了该矿的应用难题。

1 原矿性质

1.1 原矿多元素分析

原矿多元素分析见表1。

表1 原矿多元素分析结果/%

Table 1 Multi-element analysis results of the run-of-mine ore

Cu	Ni	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	CaO	MnO	K ₂ O	Ba	Au*	Ag*	Pt*	Pd*
0.35	0.78	38.539	25.834	4.982	18.256	0.078	4.684	0.157	0.082	0.024	0.27	5.30	0.18	0.55

*单位为g/t。

1.2 矿石的矿物组成及主要矿物的工艺特征

矿石中共发现了27种矿物,其中主要有用矿物为镍黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿;主要脉石矿物为滑石、蛇纹石、闪石、绿泥石等。矿石中铜矿物以黄铜

矿为主,其它铜矿物只是偶见;镍的工业矿物有镍黄铁矿和紫硫镍矿,以镍黄铁矿为主,偶见紫硫镍矿,此外,磁黄铁中还含有1%~2%的镍。脉石矿物中,滑石矿物量占29.28%,说明该矿是典型的滑石

收稿日期:2017-01-08;改回日期:2017-02-27

基金项目:地质大调查项目“低品位铜镍矿及铅锌铁铜共生矿产资源综合利用研究”(12120113087200)资助

作者简介:邓伟(1983-),男,工程师,博士研究生,主要从事选矿工艺技术及综合利用研究。

型铜镍矿。矿物的工艺粒度见表 2。

表 2 主要有用矿物工艺粒度

Table 2 Process size of valuable minerals

粒级/mm	粒级含量/%		
	镍黄铁矿	黄铜矿	磁黄铁矿
+0.1	3.41	2.20	10.70
-0.1+0.074	2.21	5.34	24.29
-0.074+0.044	7.55	18.45	15.63
-0.044+0.02	28.69	34.21	18.94
-0.02+0.01	40.56	22.03	25.66
-0.01	17.58	17.77	4.78
合计	100.00	100.00	100.00

可以看出,磁黄铁矿的粒度范围在 0.074 mm 以上的分布率为 34.99%,而镍黄铁矿和黄铜矿同样级别的分布率分别为 5.62% 和 7.54%,但总的来说,本矿石主要有用矿物的工艺粒度都比较细,而且这三种硫化物又常共生在一起,被纤维状、鳞片状的脉石矿物交代,形成硫化矿集合体(团粒或斑块),其团粒或斑块的工艺粒度较粗,见表 3。

表 3 硫化矿集合体工艺粒度

Table 3 Process size of sulfide mineral aggregate

粒级/mm	+0.5	-0.5+0.2	-0.2+0.074	-0.074+0.044	-0.044+0.02	-0.02	合计
含量/%	22.09	37.52	27.85	9.35	2.56	0.63	100.00

可以看出,团粒 +0.074 mm 粒级含量高达 87.46%, -0.02 mm 的团粒仅为 0.63%,因此,在选矿过程中,硫化矿集合体可在较粗的磨矿细度下实现回收,而铜镍矿物的充分解离则需要细磨。

2 原生产现场情况

原生产现场流程见图 1,生产指标见表 4。

表 4 原生产现场指标

Table 4 Technical indicator of production site

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ni	Cu	Ni
矿泥	12.45	0.66	0.61	22.53	9.92
综合精矿	8.16	2.49	6.02	55.70	64.15
尾矿	79.39	0.10	0.25	21.77	25.93
原矿	100.00	0.36	0.77	100.00	100.00

从图 1 及表 2 可以看出,原生产现场不仅需要预先脱泥,而且需要两段磨矿-两段浮选,工艺流程复杂;其次,由于预先脱出的矿泥量较大,且 2#油对矿泥的分选效果较差,导致矿泥中铜镍损失严重,尤其是铜的损失率高达 20% 以上;此外,生产现场铜

镍未分离,产品单一,其镍精矿外销时,由于含铜量达不到 3% 的计价标准,铜的价值被严重削弱。

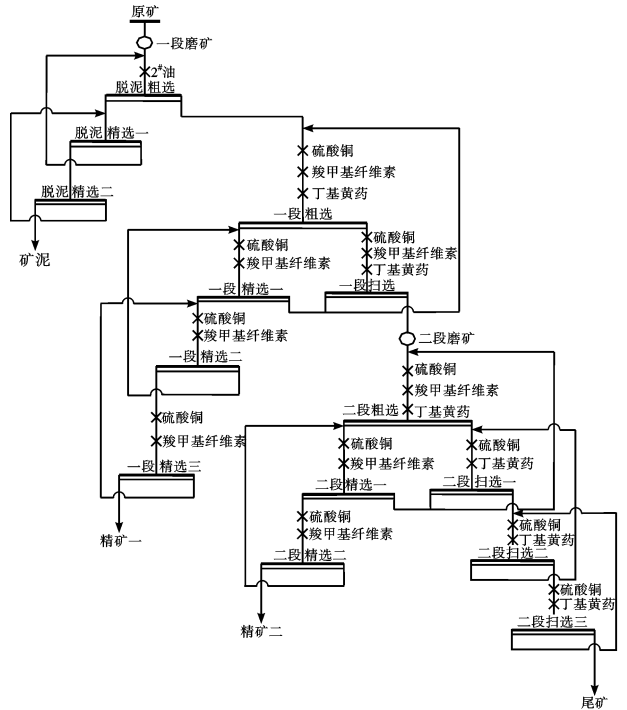


图 1 原生产现场流程

Fig. 1 Process of production site

3 富镁硅酸盐矿物抑制剂的研发

滑石、蛇纹石类富镁硅酸盐脉石矿物的存在,是造成生产现场流程结构复杂及选别指标不佳的根本原因,研发出脉石矿物的高效抑制剂,是解决上述难题的关键所在。

目前,常用的富镁硅酸盐矿物抑制剂主要有六偏磷酸钠、羧甲基纤维素、古尔胶和水玻璃等^[4]。

六偏磷酸钠是一种分子量较大的链状磷酸盐,能够较好地分散和抑制硅酸盐脉石矿物,在浮选中广泛用作矿泥分散剂和抑制剂。六偏磷酸钠能与蛇纹石表面的镁离子发生络合反应,生成稳定的亲水络合物,从而抑制蛇纹石的上浮。吸附在蛇纹石矿泥表面的六偏磷酸钠还能改变蛇纹石表面电位,使蛇纹石表面电性由正变负,阻止蛇纹石与镍黄铁矿的异相凝聚。张英等^[5]在某硫化铜镍矿浮选中采用六偏磷酸钠作为调整剂,在原矿镍品位 0.16%、铜品位 0.09% 的条件下,获得镍品位 4.87%、铜品位 4.31% 的铜镍混合精矿,镍回收率 60.60%,铜回收率 90.38%。

羧甲基纤维素(CMC)是一种具有较长烃链和许多羟基、羧基基团的高分子聚合物。羧甲基纤维素是常用的疏水脉石的抑制剂,同时对脉石矿泥具有分散作用^[6]。李治华^[7]研究发现,CMC能够降低镍黄铁矿表面蛇纹石矿泥覆盖层的密度,说明CMC能够解析已吸附的矿泥,而经过CMC处理的蛇纹石矿泥不会吸附在镍黄铁矿表面。Cawood等^[8]研究了CMC在滑石表面的吸附,认为CMC在滑石上吸附强度较弱,在吸附过程中,钙离子具有重要作用,它能改变溶液中聚合物的构型,并起到连接剂作用。

古尔胶是一种具有大量羟基基团和较长烃链的高分子有机化合物,水溶性较好。其可在滑石表面形成较厚的吸附层,从而可使颗粒之间产生较强的位阻排斥力^[9]。罗彤彤等^[10]在硫化铜镍矿的浮选中,在黄药作捕收剂,六偏磷酸钠作分散剂的条件下,添加90 g/t的古尔胶作脉石的抑制剂,得到Ni、Cu品位分别为10.37%和4.06%的浮选精矿。Shortridge等^[11]认为古尔胶以三维结构吸附在滑石表面,带有延伸的尾和环结构,延伸的吸附层能够屏蔽滑石向气泡附着。

水玻璃在浮选中不仅能作为分散剂,还能作为脉石矿物的抑制剂。唐敏等^[12]研究了水玻璃分散蛇纹石矿泥的作用机理,主要是水玻璃解离出的胶态硅胶、 HSiO_3^- 以及 SiO_3^{2-} 离子在矿浆表面吸附后,形成了一层强亲水性且带负电荷的“抗凝聚”覆盖物,它一方面增强了矿泥表面水化层的强度和亲水性,使相互凝聚受到空间阻碍;更重要的另一方面是,大大提高了矿泥表面负电位的绝对值,增强微细颗粒间同性电荷的静电排斥力,使它们难于相互接近和靠拢。

作者在前人研究的基础上,针对该铜镍矿脉石矿物滑石-碳酸盐化严重的实际情况,以某来源广泛的廉价天然化合物为原料,通过官能团设计、分子结构改造及表面改性,获得了新型的富镁硅酸盐矿物抑制剂WY-03,并与常规抑制剂进行了对比,对比试验流程见图2,抑制剂较佳用量对比试验结果见表5。

从表中结果可知,CMC、水玻璃及六偏磷酸钠对该矿脉石的抑制效果不佳,且会影响镍矿物的选别;古尔胶和WY-03均可取得理想的选别指标(WY-03指标更佳),但古尔胶主要产自印度、巴基斯坦等干旱和半干旱地区,由于受到进出口环境的影响,该药

剂在国内市场的价格普遍较高,且经常大幅度波动,一般仅作为食品及其他相关行业的添加剂,不适合于选厂的生产实际,而WY-03不仅无毒无害,且价格低廉,应用成本仅为古尔胶的1/5,同时,WY-03运输及配制、使用均简单方便,因此,确定WY-03作为该矿滑石、蛇纹石类富镁硅酸盐脉石矿物的抑制剂。

表5 抑制剂对比试验结果

Table 5 Result of depressing agent test

抑制剂种类 及用量/(g·t ⁻¹)	产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
			Cu	Ni	Cu	Ni
CMC 300	粗精矿	25.46	0.69	1.29	83.08	72.15
	尾矿	74.54	0.048	0.17	16.92	27.85
	原矿	100.00	0.21	0.46	100.00	100.00
水玻璃 3000	粗精矿	29.90	0.62	1.06	83.04	69.33
	尾矿	70.10	0.054	0.20	16.96	30.67
	原矿	100.00	0.22	0.46	100.00	100.00
六偏磷酸钠 3000	粗精矿	29.22	0.60	1.10	83.49	71.61
	尾矿	70.78	0.049	0.18	16.51	28.39
	原矿	100.00	0.21	0.45	100.00	100.00
古尔胶 500	粗精矿	24.63	0.68	1.39	82.24	76.44
	尾矿	75.37	0.048	0.14	17.76	23.56
	原矿	100.00	0.20	0.45	100.00	100.00
WY-03 300	粗精矿	27.58	0.70	1.29	84.21	77.82
	尾矿	72.42	0.050	0.14	15.79	22.18
	原矿	100.00	0.23	0.46	100.00	100.00

注:试验样品(原矿)为取自该铜镍矿床的低品位矿石。

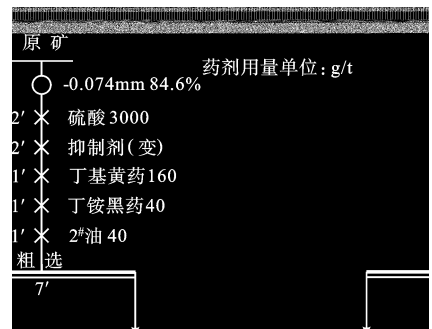


图2 抑制剂对比试验流程

Fig. 2 Flowsheet of depressing agent test

4 WY-03 的应用实践

4.1 全泥强化浮选新工艺的研发

前已述及,生产现场采用的“脱泥-浮选”工艺不仅流程结构复杂,且铜镍损失严重,作者通过新型抑制剂WY-03的研发,不仅可实现该矿的不脱泥浮选,即全泥浮选,同时可将因担心矿泥影响而采取的

“阶段磨矿-阶段选别”工艺,变更为“一段磨矿-浮选”工艺,从而明显简化铜镍混合浮选的流程结构。在此基础上,依据矿石性质研究结果,针对铜镍混合精矿进行浓缩脱药及再磨后,采用石灰及亚硫酸作为镍矿物组合抑制剂,Z-200 做铜矿物选择性捕收剂,可获得单一合格的铜精矿、镍精矿,综上所述,针对该滑石型铜镍矿,通过脉石矿物新型抑制剂及镍矿物组合抑制剂的研发,最终开发出“铜镍混浮-再磨-铜镍分离”的全泥强化浮选新工艺。具体工艺流程见图 3。

4.2 选矿实验室试验

依托全泥强化浮选新工艺,针对该矿区低品位矿石,首先开展选矿实验室试验研究,以用 WY-03 为抑制剂,试验结果见表 6。

表 6 实验室闭路试验结果

Table 6 The result of closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ni	Cu	Ni
铜精矿	0.50	20.11	0.67	54.49	0.77
镍精矿	5.71	0.60	5.57	18.57	73.29
尾矿	93.79	0.053	0.12	26.94	25.94
原矿	100.00	0.18	0.43	100.00	100.00

可以看出,在 WY-03 的作用下,采用全泥浮选工艺,可获得铜品位 20.11%、含镍 0.67%、铜回收率 54.49% 的铜精矿以及镍品位 5.57%、含铜 0.60%、镍回收率 73.29% 的镍精矿,技术指标良好。

4.3 选矿扩大连续试验

为了模拟实际工业生产中的连续运转状态,并考查中矿返回对选别效果的影响,在中国地质科学院矿产综合利用研究所峨眉中试基地开展了规模为 1.728t/d 的选矿扩大连续试验,试验结果见表 7。

表 7 扩大连续试验结果

Table 7 The result of pilot test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ni	Cu	Ni
铜精矿	0.35	28.41	0.62	45.42	0.50
镍精矿	5.42	1.19	5.82	29.31	71.66
尾矿	94.23	0.059	0.13	25.27	27.84
原矿	100.00	0.22	0.44	100.00	100.00

结果表明,在连续运转及中矿返回所带来的药剂、矿泥的影响下,仍可获得单一合格的铜镍精矿产品,且指标良好,从而进一步验证了 WY-03 的选择

性抑制能力。

4.4 工业试验

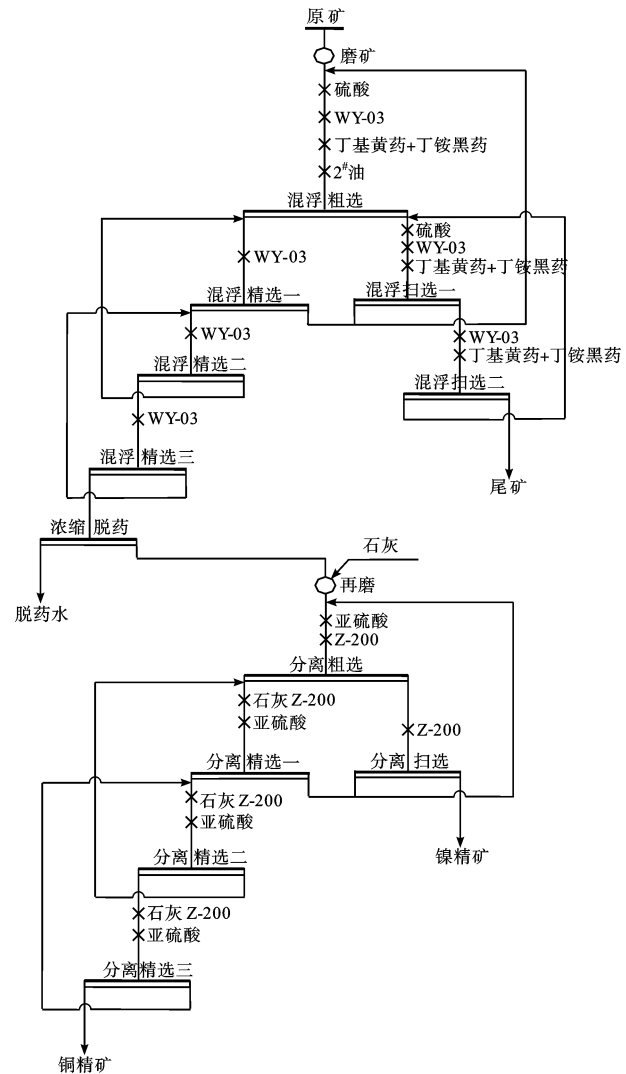


图 3 全泥强化浮选新工艺

Fig. 3 Process of all-mud flotation

为了将科学技术转化为生产力,中国地质科学院矿产综合利用研究所与该矿生产企业合作,将原生产现场“脱泥-浮选”工艺按研发出的全泥强化浮选新工艺改造后进行工业试验,试验结果见表 8。

表 8 工业试验结果

Table 8 The result of industrial test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Cu	Ni	Cu	Ni
铜精矿	1.07	24.60	0.83	72.96	1.36
镍精矿	10.32	0.60	6.36	17.20	82.02
尾矿	88.61	0.040	0.15	9.84	16.62
原矿	100.00	0.36	0.80	100.00	100.00

工业试验结果表明,与原“脱泥-浮选”工艺相比,镍回收率提高了 17.87%,铜回收率提高了 17.26%,且产出了单一合格的铜精矿,同时赋存在铜、镍精矿中的铂钯金银等贵金属的回收率也明显增加,技术指标优异。按原矿处理量 350 t/d,每年生产 250 d 计算,新药剂、新工艺投产后,每年可多回收镍金属 125.09 t、铜金属 54.37 t,新增产值 1338.16 万元。

4 结 语

(1)四川某铜镍矿床矿石资源量较大,除铜镍外还富含铂钯金银等有价元素,经济价值较高,具有十分可观的开发利用前景,由于没能消除滑石、蛇纹石类富镁硅酸盐矿物对铜镍浮选的影响,开采 10 余年来,生产现场技术指标一直不理想,精矿镍回收率仅 60% 左右。

(2)作者在前人研究的基础上,针对该铜镍矿脉石矿物滑石-碳酸盐化严重的实际情况,以产地遍布我国南方各地的某廉价天然化合物为原料,通过官能团设计、分子结构改造及表面改性,获得了新型的富镁硅酸盐矿物抑制剂 WY-03,并在此基础上,开发出了“铜镍混浮-再磨-铜镍分离”的全泥强化浮选新工艺。

(3)工业试验数据表明,WY-03 的应用,不仅可以明显简化铜镍混合浮选的流程结构,而且使镍和铜的回收率比原“脱泥-浮选”工艺分别提高了 17.87 和 17.26 个百分点,并产出了单一合格的铜精矿,同时赋存在铜、镍精矿中的铂钯金银等贵金属的回收率也明显增加,技术指标优异。

参考文献:

- [1] Kuck P H. Nickel. U. S. Geological Survey. Washington, 2009.
- [2] 景沫. 金川二矿区贫矿选矿工艺流程研究[P]. 昆明:昆明理工大学,2006.
- [3] 程少逸. 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.
- [4] Pearse M J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing[J]. Minerals Engineering,2005,18(2):139-149.
- [5] 张英,王毓华,汤玉和. 某低品位铜镍硫化矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程,2009,29(3):40-47.
- [6] Wellham E J, Elber L, Yan D S. The role of carboxy methyl cellulose in the flotation of a nickel sulphide transition ore [J]. Minerals Engineering,1992,5(3-5):381-395.
- [7] 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):36-44.
- [8] Cawood S R, Harris P J, Bradshaw D J. A simple method for establishing whether the adsorption of polysaccharides on talc is a reversible process[J]. Minerals Engineering,2005,18(10):1060-1063.
- [9] M. J. 皮尔斯. 化学药剂在矿物加工中的应用概况[J]. 国外金属矿选矿,2005(5):5-9.
- [10] 罗彤彤. 半乳甘露聚糖植物胶在选矿上的应用[J]. 铜业工程,2011(1):12-15.
- [11] Shortridge P G, Harris P J, Bradshaw D J, et al. 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.
- [12] 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.

Industrial Practice of Copper-nickel Ore Flotation by New Depressant

Deng Wei^{1,2}, Wang Changliang², Han Yuexin¹, Rao Xiying²

(1. Northeastern University, School of Resources and Civil Engineering, Shenyang, Liaoning, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Metal Mineral Resources Multipurpose Utilization, China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A copper nickel ore in Sichuan contains 0.35% copper and 0.78% nickel. The main gangues are talc, serpentine these magnesium rich silicate minerals, which are easy flotation and sludge. In the field of production, because the gangue cannot be effectively inhibited, only the pre-desliming process was adopted, that not only caused serious loss of copper and nickel but also was complex process. After the new organic inhibitor WY-03 was used, the result was ideal and the nickel concentrate and the copper concentrate were obtained, the nickel concentrate whose grade is 6.36% and recovery rate is 82.02%, the copper concentrate whose grade is 23.97% and recovery rate is 72.96%.

Keywords: Copper-nickel ore; New depressant; All-mud flotation; Industrial test