

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.02.013

金川铜镍硫化矿选矿降镁药剂研究进展

郑润浩¹, 郑向党¹, 丁良忠¹, 贺志青¹, 高利强¹, 边道超¹, 方建军²

(1. 金川集团股份有限公司, 甘肃 金昌 737100;

2. 昆明理工大学, 昆明 650032)

摘 要: 金川铜镍硫化矿作为超大型铜镍矿床, 资源丰富, 除主要元素镍外, 还有铜、钴及铂族金属元素伴生。随着常年开采, 金川铜镍硫化矿矿石贫、细、杂的情况也愈发明显。由于采用选冶联合的铜镍分离方式, 在以易浮的蛇纹石为主要含硅酸盐脉石情况下, 随着原矿的不断贫化, 仍需要保证 MgO 的合格, 这为选矿工作带来非常大的难度和挑战。金川铜镍硫化矿浮选降镁问题作为世界性难题, 由此得到广泛关注, 针对其降镁问题的选矿药剂也在不断开发中。但在实际生产过程中, 往往需要结合现场生产情况和实际生产成本, 有些药剂对企业效益提升往往不大。总结阐述了金川公司往年针对铜镍硫化矿降镁药剂的研究进展, 以及其他含氧化镁矿物降镁的选矿药剂的发展情况, 希望能给广大选矿工作者在铜镍硫化矿降镁方面提供技术参考。

关键词: 金川铜镍硫化矿降镁; 其他含氧化镁矿物降镁; 选矿药剂; 蛇纹石

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1671-9492(2024)02-0090-08

Research Progress of Magnesium-Lowering Reagent for Beneficiation of Copper-Nickel Sulfide Ore in Jinchuan

ZHENG Runhao¹, ZHENG Xiangdang¹, DING Liangzhong¹, HE Zhiqing¹, GAO Liqiang¹,
BIAN Daochao¹, FANG Jianjun²

(1. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737100, Gansu, China;

2. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650032, China)

Abstract: As a super-large copper-nickel deposit, Jinchuan copper-nickel sulfide ore is rich in resources. In addition to nickel as the main element, the accompanying valuable metals include copper, cobalt and platinum group elements. With perennial mining, the situation of ore dilution, sliming and complexity in composition is becoming more and more obvious. Due to the use of copper-nickel separation method combined with metallurgy, and serpentine as the main silicate-containing gangue being easy to float, with the continuous depletion of raw ore, the growing needs to meet the qualification requirement for MgO-content have brought great difficulty and challenge to the beneficiation work. As a worldwide problem, the problem of flotation magnesium reduction by flotation of Jinchuan copper-nickel sulfide ore has received widespread attention, and the beneficiation agent for its magnesium reduction problem is also constantly being developed. But in the actual production, often combined with the on-site production and actual cost, some agents to the enterprise efficiency improvement is often not large. This paper summarizes and expounds the technical situation of Jinchuan company in previous years in developing magnesium-lowering agent for the copper-nickel sulfide ore flotation, and the development of such agent for other magnesium-oxide containing ores providing technical reference for the majority of mineral processing workers in copper-nickel sulfide ore magnesium reduction.

Key words: Jinchuan copper-nickel sulfide ore magnesium reduction; other magnesium oxide-containing minerals descending magnesium; mineral processing agents; serpentine

收稿日期: 2023-03-02

基金项目: 云南省科技计划项目(202202AG050015)

作者简介: 郑润浩(1993—), 男, 甘肃金昌人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为浮选药剂与工艺。

1 金川铜镍硫化矿中氧化镁问题概述

金川铜镍硫化矿中氧化镁主要赋存于蛇纹石、透闪石、绿泥石等蚀变矿物中,氧化镁难以抑制的原因正是由于这些蚀变的脉石矿物对浮选的干扰。矿物浮游性质的好坏与矿物颗粒表面的化学键有关,当矿物表面的化学键为离子键或共价键时,易亲水;当矿物表面化学键为分子键或弱氢键时,疏水。这些蚀变脉石矿物沿着矿物晶体化学键最弱的化学键面发生破碎时,暴露在表面的化学键为氢键(蛇纹石)和分子键(绿泥石)。另外,在中细粒结构贫矿中受蚀变的橄榄石发生蛇纹石化,形成蛇纹石。这种普遍包含有密集磁铁矿的颗粒的蛇纹石具有很强的磁性,在细泥中会出现蛇纹石微粒凝聚现象,和与磁铁矿连生的硫化镍矿物发生团聚,影响硫化镍矿物的浮选^[1]。

混合精矿中氧化镁含量高对铜镍分离也有影响。铜镍分离的主要方法有两种:一是原矿直接浮选得到铜精矿和镍精矿分别进入冶炼;二是原矿浮选得到铜镍混合精矿在冶炼中先形成高冰镍,再实现铜镍分离^[2]。在确定工艺流程时期,早期选矿工作者发现,在粗选过程中,有效地分散、抑制易泥化的蛇纹石,便可得出质量较好、回收率高的浮选粗精矿。但是在精选过程中,金川矿石的铜镍混合精矿分离效果并不理想,因此采用把铜镍混合精矿送电炉、转炉,利用转炉熔炼过程中某一温度下 Ni_3S_2 从互熔的 CuS_2 中析出,并且当降温时使 Ni_3S_2 晶型发生转变这一原理,并再次降低溶解度的方法粗炼制取高冰镍。控制高冰镍冷却温度和速度铸锭,然后通过高硫磨浮得到人造硫化镍、铜精矿。同时在磨矿回路中采用磁选分离出合金。混合精矿中氧化镁的含量对熔炼过程影响很大,氧化镁含量偏高会影响炉渣的流动性,增大能耗,并使渣含镍升高。如果氧化镁持续偏高,使渣熔点升高加剧,炉渣在沉淀池与上烟道交接处堆积成“坝”,把熔池“一分为二”,最终导致反应塔的炉渣从油枪口溢出发生事故^[3-5]。

可见,无论从提高精矿产品质量的角度,还是从生产安全的角度来讲,对于金川混合精矿中降低氧化镁的问题都至关重要。而在铜镍浮选中选矿药剂的运用对于降镁问题起着至关重要的作用。近年来,选矿研究人员在金川铜镍硫化矿浮选降镁药剂的开发与运用做了许多工作。

2 金川选矿降镁药剂的研究与应用

选矿药剂在以浮选工艺为主的金川铜镍硫化矿

选矿过程中起着至关重要的作用,无论是捕收能力强、选择性好的捕收剂,还是含镁脉石的有效抑制剂,都能直接或间接提高精矿品位,降低精矿中氧化镁的含量。硫化铜镍矿以传统的“硫酸铜+碳酸钠/硫酸铵+丁铵黑药+乙基黄药、丁基黄药、戊基黄药”为基本的药剂制度,根据矿石性质、不同的技术指标体系以及产品质量要求,制定出不同的药剂组合并研发出大量的新型药剂。

2.1 捕收剂

目前常用的铜镍硫化矿捕收剂有乙基黄药、丁基黄药、丁基铵黑药等。在实际生产中,考虑丁基铵黑药兼具良好的起泡性,往往采用黄药+黑药的添加模式。目前金川选矿厂选镍的主要捕收剂便是乙基黄药/丁基黄药+丁铵黑药。随着选矿技术的不断发展,针对金川铜镍硫化矿新型高效捕收剂的研发也被广泛报道。

西北矿冶院^[6]针对金川二矿区富矿石二段磨矿,两段浮选工艺流程研发了以酯类捕收剂为主,整合捕收剂、起泡剂为辅的复合药剂J622,药剂制度以硫酸铵、硫酸铜为调整剂,丁基黄药+J622为捕收剂。最终的到铜镍精矿镍品位6.72%、铜品位3.25%、精矿中镍回收率90.05%、铜回收率79.31%、氧化镁含量5.95%的优良指标。相比原来丁基黄药+松醇油方案相比,镍回收率提高1.16个百分点,铜回收率提高0.97个百分点,氧化镁含量降低0.25个百分点。师伟红等^[7]为进一步提高金川二矿富矿铜镍浮选指标,研发了一种高效硫化铜镍浮选捕收剂(起泡剂)BQ622,这种药剂具有选择性好、捕收能力强、浮选泡沫稳定、矿物浮游速度快的特点。工业试验结果表明,最终得到混合精矿镍精矿品位7.73%、镍回收率87.62%、铜品位4.65%、铜回收率75.81%。与原药剂制度相比,在品位保证基本持平的情况下,镍回收率提高了0.82个百分点。王彦明^[8]针对金川富矿发现“HHN-1+NS-2”组合药剂,该药剂有较强的捕收作用,并具有稳定良好的起泡作用。试验表明,在新型捕收剂的作用下对镍、铜回收率分别提高了1.34和0.62个百分点,精矿氧化镁含量升高0.032个百分点,基本可忽略不计。另外陈国举^[9]也通过试验表明用兼具捕收性和和起泡性的“HHN-1+X624”,使精矿镍品位提高了0.34个百分点,铜品位提高0.21个百分点,镍回收率提高2.64个百分点,铜回收率提高1.69个百分点。BF系列捕收剂是白银公司药剂厂研制开发的硫化矿类新型捕收剂,张文翰^[10]通过对

金川二矿区富矿进行条件对比试验发现,BF-4的各项选别指标均优于丁基黄药。镍、铜回收率分别提高了0.59和1.80个百分点,精矿中氧化镁含量降低了0.86个百分点。矿冶科技集团研制了一种新型捕收(起泡)剂BK-206,该药剂是以石油化工产品为原料经过化学加工而成的,具有起泡速度快、起泡能力强的特点,周高云等^[11]通过对松醇油、BK-206、J622进行工业对比实验发现,使用BK-206时镍精矿回收率略有提高,且精矿中氧化镁含量还稍有下降,用量也比J622大约少70%。PN405是株洲选矿药剂厂研制成的一种高效硫化矿捕收(起泡)剂,该药剂对铜矿物选择捕收能力较强,具有起泡性。向平等^[12]针对二矿区富矿石开展了“PN405+Y89-2”为捕收剂进行铜镍浮选试验研究,结果获得Ni精矿品位为7.25%、铜精矿品位为3.79%、MgO品位为6.345%的优良指标。宁致强等^[13]用铁岭药剂厂研制的选镍新药剂针对金川铜镍矿进行对比试验,和“Y89+PN405”相比,镍、铜回收率提高了0.82和0.63个百分点,精矿中氧化镁含量降低0.18个百分点。方启学等^[14]使用自主研发的AS-4为捕收起泡剂对金川二矿区含镁高达29%贫矿进行了试验研究,获得良好的镍铜浮选结果,精矿氧化镁含量降低至6%。

2.2 单一抑制剂

以蛇纹石为主的脉石矿物进入精矿是导致金川铜镍硫化矿浮选精矿含镍高的主要原因,硫化铜镍矿中的蛇纹石难以抑制的原因有以下几点:1)蛇纹石本身具有一定的可浮性,在不加药剂的情况下仍有蛇纹石可以上浮;2)溶解在矿浆中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等金属离子对蛇纹石具有活化作用;3)以蛇纹石为主要脉石矿物的铜镍硫化矿,嵌布粒度细、单体解离难、镍精矿中存在蛇纹石的连生体;4)浮选中易泥化的蛇纹石细颗粒会因异相凝聚覆盖在目的矿物表面进入精矿,另外会产生机械夹带进入精矿使精矿氧化镁升高^[15-17]。因此,选择合适的降镁浮选抑制剂,成为金川铜镍硫化矿浮选中药剂制度选择的重中之重,也是提高镍精矿品位、降低精矿氧化镁含量的有效直接手段。近年来,针对金川铜镍硫化铜矿浮选抑制剂的研究也在不断进行中。

目前硫化铜镍矿中氧化镁最常见的有效抑制剂为六偏磷酸钠,六偏磷酸钠在矿浆中溶解产生的 $\text{Na}_4\text{P}_6\text{O}_{18}^{2-}$ 会以亲水络合物的方式吸附在蛇纹石矿物表面,从而改变蛇纹石表面的亲水性和表面电性,

同时六偏磷酸钠的分散作用会减少矿泥的覆盖,有利于蛇纹石的抑制。络合钙镁离子会减弱蛇纹石表面的正电性,同时削弱钙镁离子对蛇纹石的活化。这也是现阶段金川公司选厂使用的主要抑制剂之一。其次,水玻璃也较为常见,一般认为水玻璃水解产生的 HSiO_3^- 和 SiO_3^{2-} 均能吸附在蛇纹石表面增强其表面亲水性从而增强抑制效果^[18]。CMC作为常见的有机抑制剂,分子中的 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 可以通过物理吸附的方式吸附在蛇纹石表面。 $-\text{COOH}$ 会在水中解离使蛇纹石表面电性改变,而 $-\text{OH}$ 会在水中与水分子发生缔合生成水化膜增强蛇纹石表面亲水性,但是随着CMC用量增加,由于其大分子疏松多孔结构,微细粒的蛇纹石汇集在分子孔隙中,会被浮选带入精矿,反而会增加氧化镁的含量^[19]。PIETROBON等^[20]也认为CMC化合物是高分子量阴离子聚合物,有大量羟基和羧基作侧链。这些基团的存在确保了聚合物通过氢键牢固地附着在MgO矿物上。CMC作为一种位阻稳定剂,阻止了颗粒之间的范德华力作用,CMC高分子中的羧基与矿物表面阳离子之间也存在化学作用,CMC的吸附增加了矿物表面的负电荷,随着取代程度的升高以及分子量增加,CMC的抑制效果减弱。

ACMC是使用氨水对CMC进行改性得到的改性抑制剂。黄开国等^[21]等对金川矿石和叶蛇纹石矿物标本进行加工提纯分别获得纯度为86.7%的镍黄铁矿和纯度为83.20%的蛇纹石,之后进行了单矿物试验和机理分析。结果显示,在精选中添加ACMC 40 g/t,能使精矿中MgO的含量从8.74%降到3.69%。通过对比CMC与ACMC对蛇纹石、镍黄铁矿表面Zeta电位改变发现,引入两种抑制剂后,两种矿物表面的Zeta电位在全pH段均为负值。且ACMC比CMC使镍黄铁矿表面Zeta电位变负得要少,在蛇纹石表面Zeta电位变得更负,这使得两种矿物表面的Zeta电位更相近,不易发生异相凝聚。

2.3 组合抑制剂

在实际浮选中,随着金川矿山逐年开采,矿石贫、细、杂的问题也日趋严重,单一抑制剂的使用往往很难保证稳定且有效地对氧化镁进行抑制。有效的组合抑制剂之间可以产生协同作用,增强抑制效果,这种组合模式也日渐成为开发新药剂的主流。

熊学广^[22]使用六偏磷酸钠+柠檬酸为抑制剂,对金川二矿矿样进行浮选闭路试验,在保证精矿品位和回收率上升的同时,精矿氧化镁含量降到

6.33%。李玄武等^[23]针对金川镍矿氧化镁高的问题提出采用“柠檬酸-改性淀粉”为抑制剂模拟现场工艺进行浮选试验,精矿 Ni、Cu 品位分别提高了 0.28 和 0.07 个百分点,回收率分别提高 3.41 和 1.04 个百分点,氧化镁含量下降了 0.58 个百分点。高德玉等^[24]使用调整剂 CA_2 与无机抑制剂 PN_3 及 CMC 联合使用,对金川二矿镍矿模拟现场工艺进行全流程浮选试验,结果发现,在自然 pH 介质中保证镍回收率不受影响的情况下,能有效抑制含镁脉石,且铜回收率有所升高。张剑锋^[25]合成了苯氧乙酸类抑制剂 ZJS 和 ZMS,采用 ZJS 和 ZMS 作为抑制剂时,金川铜镍矿精矿中铜镍品位和回收率与常规浮选一致,但精矿中氧化镁含量却相较很低。黄俊玮^[26]提出使用 EDTA 二钠-六偏磷酸钠浮选体系、草酸-六偏磷酸钠浮选体系,对金川二矿区镍矿进行浮选降镁试验研究。结果表明,两种体系均能有效降低 MgO 含量 0.4~0.6 个百分点,控制精矿 MgO 在 6.5% 以下。另外,通过纯矿物红外光谱和捕收剂吸附量测定发现,蛇纹石能够被硫酸铜活化使丁基黄药吸附在其表面,而 EDTA 二钠和草酸能消除硫酸铜对蛇纹石的活化,且不影响丁基黄药在镍黄铁矿表面的吸附。张国范等^[27]对金川镍矿二矿区富矿使用 EP 作抑制剂,EP 是一种含大量羟基和羧基的组合抑制剂,将 MgO 从原矿的 27.43% 降低至精矿中的 5.95%,研究表明,EP 使蛇纹石表面电性在 pH=8~10 时从正变负,使镍黄铁矿表面电性变得更负,从而阻止由于静电作用产生蛇纹石在镍黄铁矿表面的罩盖。

3 国内外其他硫化矿降镁药剂的研究与应用

在我国铜镍硫化矿含镁的主要硅酸盐矿物大致分为三种:滑石、蛇纹石、绿泥石。这类矿物因其自身具有独特组分、层状结构和表面性质,在选矿过程中难以被抑制和分离,造成精矿中 MgO 含量超标^[28]。使用有效的选矿药剂是实现硫化铜镍矿降镁技术的关键,对于硫化铜镍矿的降镁技术问题,研发选择性好的捕收剂虽然重要,但针对含镁脉石矿物抑制剂的研发与应用却更为有效、直接,具有广泛指导意义。

3.1 国内其他硫化矿降镁药剂的研究与应用

目前比较常见的氧化镁脉石的有机或无机抑制剂有:六偏磷酸钠、水玻璃、CMC、硅氟酸钠、糊精、淀粉、半乳甘聚糖、木质素类等,这些常见药剂上文中有所涉及故不作赘述,在此介绍一些近年来新药剂在

浮选中对含氧化镁脉石矿物的影响。

聚丙烯酸钠是一种水溶性直链的高分子聚合物,简称 PAAS,常在食品工业中用作增黏剂、乳化分散剂。陈志强等^[29]对蛇纹石纯矿物进行浮选试验、Zeta 电位测试、红外光谱分析和 SEM-EDS 分析等,系统研究了 PASS 对蛇纹石浮选行为及其表面性质的影响。结果表明,加入一定量的聚丙烯酸钠能有效抑制蛇纹石的浮选行为,浮选回收率由 36% 下降至 10%。PASS 明显降低了蛇纹石表面的 Zeta 电位,出现明显负移。在 PASS 与蛇纹石作用前后的红外光谱中发现新的吸收峰,并向低频端移动。这说明 PASS 与蛇纹石的吸附为化学吸附,推测可能是 PASS 上的羧基与蛇纹石表面的镁生成了螯合物吸附在矿物表面。SEM-EDS 分析结果也表明溶于水带负电的 PASS 与 Mg^{2+} 生成的螯合物加速了蛇纹石表面 Mg^{2+} 的溶解速度,使蛇纹石表面电位更负。

邓禾森^[30]对冬瓜山难选铜矿石中滑石、蛇纹石等易浮的含氧化镁硅酸盐脉石矿物进行了浮选试验,发现该难选铜矿石以常规抑制剂水玻璃、六偏磷酸钠、CMC 及其他纤维素、木质素等均不能有效抑制矿石中的硅酸盐脉石,而选用自己研制的改性 LC 为抑制剂可获得较高的铜粗精矿品位。随后以石灰为粗选抑制剂、改性 LC 为精选抑制剂,经一粗三精三扫浮选流程,获得精矿铜品位为 22.34%、回收率为 87.83%。王晓等^[31]针对新疆亚克斯铜矿研发了一种新型滑石抑制剂 YK,配合适量的水玻璃进行闭路实验。结果表明 Cu 品位由原矿的 0.107% 提升到精矿的 15.16%、回收率为 60.92%。ZHONG 等^[32]运用黄蓍树胶(TG)这种工业上的增稠乳化剂实现了辉钼矿与滑石的浮选分离。杨慧等^[33]为解决钛铁矿浮选中绿泥石对浮选的干扰,研究了新型抑制剂聚苯乙烯磺酸钠(PSSNa)对绿泥石的抑制作用和机理。结果表明,PSSNa 能选择性抑制绿泥石的浮选,聚苯乙烯磺酸钠可通过其磺基与绿泥石表面的 Mg 原子发生化学吸附,阻止了油酸钠捕收剂在绿泥石表面的吸附行为,达到了选择性抑制绿泥石的效果。DG11 为广东省资源综合利用研究所研发的一种含氟镁脉石矿物的抑制剂,李汉文等^[34]针对安徽某硫化铜矿精矿中混入细粒级滑石、蛇纹石、绿泥石,铜精矿品位低等特点,使用 DG11 为抑制剂,显著降低了精矿中 MgO 的含量,提高了精矿品位,但结果也表明该药剂对铜也有一定的抑制效果,需要用强捕收剂进行捕收。ZHAO 等^[35]对延边铜镍

选厂以蛇纹石为主要脉石的铜镍硫化矿使用植酸钠为分散剂,有效地控制了精矿中 MgO 的含量,植酸钠分子中大量的 P-O 官能团和 Mg^{2+} 在蛇纹石表面发生化学吸附,能有效分离镍黄铁矿和蛇纹石。LIU 等^[36]通过流变学研究了蛇纹石对硫化铜镍矿浮选的不利影响,蛇纹石的存在增加了矿浆的黏度,黏度的增加导致了具有层状硅酸盐结构的蛇纹石与硫化铜镍矿发生异质凝结,从而影响了浮选指标。研究发现,石榴石作为控制矿浆流变学的功能材料,添加 $-106+74\ \mu\text{m}$ 的石榴石在白钨矿矿浆中可显著改变矿浆的流变特性,从而提高浮选性能,因此对石榴石可能打破硫化物矿物和蛇纹石之间的异质凝结作出了假设。

壳聚糖作为天然多糖甲壳素脱乙酰基产物,被广泛应用于食品添加剂、抗菌剂、医用纤维等领域。其本身良好的化学活性可作为矿物在浮选中良好的抑制剂使用。在试验生产实践中,由于本身溶解度差,对环境要求高,因此通常对壳聚糖进行官能团改造,转化为各种壳聚糖类衍生物来使用,其中就包括 N-羧甲基壳聚糖 和 O-羧甲基壳聚糖 ^[37]。ZHANG 等^[38]利用 N-羧甲基壳聚糖 抑制蛇纹石分离黄铁矿。试验发现在 pH 值为 8.5 的情况下, N-羧甲基壳聚糖 与表面显正电的蛇纹石表面发生静电相互作用,由蛇纹石与黄铁矿之间的电位引力转化为电位斥力,从而有效降低了蛇纹石对黄铁矿的浮选干扰。另外,王洪岭^[39]对比了 CMC 和羧化壳聚糖在蛇纹石-镍黄铁矿浮选体系下对蛇纹石的抑制效果,结果表明羧化壳聚糖比 CMC 能明显消除蛇纹石和镍黄铁矿之间的异相凝聚,从而抑制蛇纹石上浮。GUO 等^[40]添加 N-羧甲基壳聚糖 作抑制剂,在 $\text{pH}=7\sim 9$ 的情况下对干扰黄铜矿浮选中的滑石有明显抑制效果,且不会抑制黄铜矿。FENG 等^[41]进一步研究了壳聚糖对滑石的抑制机理,通过 XPS 和 Zeta 电位测量结果表明,在低 pH 值时,壳聚糖通过氢键物理吸附在滑石表面,阻碍捕收剂的吸附,从而降低蛇纹石对捕收黄铜矿的干扰。在高 pH 值时,蛇纹石表面大量附着壳聚糖,若此时加酸降低 pH 值,壳聚糖会重新溶解。这说明壳聚糖对蛇纹石的抑制作用是可逆的。此外,YE 等^[42]针对黄铜矿-滑石浮选体系分别使用 N-亚甲基磷化壳聚糖 、羧化壳聚糖作抑制剂,都证明了其对滑石的良好抑制效果。此外,朱贤文^[43]在对比多种抑制剂对滑石抑制效果的实验中发现刺槐豆胶对滑石的抑制效果也很有效。

3.2 国外降镁药剂的研究与应用

国外近几年针对降镁浮选抑制剂的方面罕有报

道,根据有关文献显示^[44],在 $80\sim 100\ ^\circ\text{C}$ 的温度下从冰岛地衣苔藓中提取出苔聚糖,用该聚合物抑制具有一定活性的蛇纹石,发现该方法是有效可行的。在浮选多金属矿石时,可以使用多羟基胺作为蛇纹石等脉石的抑制剂,其化学式为具有以下两种分子结构式:



使用聚酚亚硫酸钠作硅酸盐脉石抑制剂能得到不错的抑制效果。也有研究者发现柠檬酸钠能够恢复镍黄铁矿的表面电性和疏水性,逆转蛇纹石的表面电荷,从矿物表面吸解二价阳离子,防止 MgO 进入到泡沫中。

4 结语与展望

浮选作为低成本的选矿方式一直受到广大选矿工作者的青睐,长久开采以来金川铜镍硫化矿越来越贫的现状已经成为事实,近年来红土镍矿的开发与利用也对传统硫化铜镍矿产业带了不少的冲击。目前针对国内硫化铜镍矿降镁在药剂方面的运用,主要有几方面:1)针对铜镍硫化矿目的矿物的高效选择性捕收;2)针对该矿物含 MgO 脉石矿物的有效抑制。国内铜镍硫化矿中硅酸盐脉石大多以蛇纹石、滑石、绿泥石为主,其自身容易上浮的性质对铜镍硫化矿浮选造成不小的干扰,那么针对这三种含 MgO 脉石矿物抑制剂和铜镍硫化矿高效捕收剂的研发就尤为关键;3)目前针对微细粒的难选硫化铜镍矿硫化矿也有人通过用化学浸出、微生物浸出或其他新工艺的方法进行选别,在药剂方面的研究不甚理想,新工艺由于自身的局限性、投入成本大无法大规模应用。

加强新型选矿药剂的研发,尤其针对其他化工、医疗、环境等行业中具有分散剂性质和与传统药剂六偏磷酸钠、CMC 等有相似官能团的药剂可以用来改性或尝试与传统药剂进行多种组合,以降低精矿中 MgO 脉石含量,另外探索适宜的选择性强、具有起泡性的高效捕收剂也成为了铜镍硫化矿降镁药剂的重要发展趋势。另外,引入流变学流变测量参数(黏度/剪切应力),研发新药剂或引入新的介质改变矿浆中颗粒之间的相互作用和聚集水平,改变浮选矿浆的流动性实现矿物之间的分离,这也成为了硫化铜镍矿降镁的研究新思路。

参考文献

[1] 马建青,刘星.甘肃金川铜镍矿石中 MgO 对浮选的影响

- 响[J]. 云南地质, 2005, 24(4): 402-406.
- MA Jianqing, LIU Xing. Influence of MgO in ore of Jinchuan Cu-Ni deposit on flotation [J]. Yunnan Geology, 2005, 24(4): 402-406.
- [2] 谢杰, 胡春梅. 国内外硫化铜镍矿选矿现状及未来发展方向[J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(5): 143-150.
- XIE Jie, HU Chunmei. Current status and future development of dressing technology on the sulfide nickel-copper ore at home and abroad[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(5): 143-150.
- [3] 邱廷省, 黄开国. 降低高冰镍浮选精矿中铜镍互含的试验研究[J]. 南方冶金学院学报, 1996, 17(1): 16-20.
- QIU Tingsheng, HUNG Kaiguo, et al. A study on decreasing Cu-Ni content in flotation concentrates of high nickel matte[J]. Journal of Southern Institute of Metallurgy, 1996, 17(1): 16-20.
- [4] 孙籍, 田玉清. 金川多金属共生硫化铜镍矿的提取冶金工艺流程[J]. 矿产综合利用, 1987(3): 36-39, 27.
- SUN Ji, TIAN Yuqing. Extraction and metallurgical process of Jinchuan polymetallic symbiotic copper-nickel sulfide[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1987(3): 36-39, 27.
- [5] 何焕华, 王安铨, 周民. 高镁镍精矿的闪速熔炼实践[J]. 有色冶炼, 1996(增刊 1): 1-5.
- HE Huanhua, WANG Anquan, ZHOU Min. Flash melting practice of high magnesium-nickel concentrate [J]. Non-ferrous Smelting, 1996(Suppl. 1): 1-5.
- [6] 孙科峰, 黄建芬. 铜镍硫化矿捕收剂的研究与应用[J]. 甘肃冶金, 2013, 35(5): 4. DOI: 10. 3969/j. issn. 1672-4461. 2013. 05. 004.
- SUN Kefeng, HUANG Jianfen. Study and application of flotation agent for copper and nickel sulfide ores[J]. Gansu Metallurgy, 2013, 35(5): 4. DOI: 10. 3969/j. issn. 1672-4461. 2013. 05. 004.
- [7] 师伟红, 周涛, 刘守信, 等. 提高金川二矿区富矿石选矿指标的研究与应用[J]. 矿产综合利用, 2015(1): 22-26.
- SHI Weihong, ZHOU Tao, LIU Shouxin, et al. Experimental study on improving the floatation efficiency of jinchuan high-grade ore in mining area No. 2[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1): 22-26.
- [8] 王彦明. 新型铜镍矿浮选剂的开发及应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- WANG Yaming. The application and studies on new flotation reagent for copper-nickel ores[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2018.
- [9] 陈国举. 新型硫化矿组合捕收兼起泡剂的制备及在金川镍铜矿中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
- CHEN Guojun. The preparation of new collect-frother and application in Jinchuan nickel-copper ores [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2011.
- [10] 张文翰. BF 系列捕收剂在金川公司选矿厂的应用[J]. 甘肃冶金, 2003, 25(增刊 1): 57-59.
- ZHANG Wenhan. Application of BF series collector in Jinchuan company's mineral processing plant[J]. Gansu Metallurgy, 2003, 25(Suppl. 1): 57-59.
- [11] 周高云, 曾新民, 刘元科, 等. 新起泡剂 BK-206 在金川镍矿的应用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2000(6): 32-35.
- ZHOU Gaoyun, ZENG Xinmin, LIU Yuanke, et al. Application research of new foaming agent BK-206 in Jinchuan nickel mine [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2000(6): 32-35.
- [12] 向平, 李永战. 高效硫化矿捕收起泡剂 PN405[J]. 国外金属矿选矿, 2002(5): 24-26.
- XIANG Ping, LI Yongzhan. High-efficiency sulfide ore harvesting foaming agent PN405 [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2002(5): 24-26.
- [13] 宁致强, 宋国顺, 王伟, 等. 选镍新药剂的研制[J]. 有色矿冶, 2003, 19(5): 21-23.
- NING Zhiqiang, SONG Guoshun, WANG Wei, et al. The development of new agents for the flotation of nickel[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2003, 19(5): 21-23.
- [14] 方启学, 胡永平. 硫化镍铜贫矿石分选工艺研究[J]. 化工矿山技术, 1996(1): 21-25.
- FANG Qixue, HU Yongping. Investigation on separation technology of poor nickel-copper sulfide ore [J]. Industrial Minerals & Processing, 1996(1): 21-25.
- [15] 来庆腾, 廖寅飞, 赵一帆, 等. 铜镍硫化矿浮选精矿降镁研究进展[J]. 矿产综合利用, 2017(5): 7-12.
- LAI Qingteng, LIAO Yinfei, ZHAO Yifan, et al. Review of reducing MgO in the flotation concentrate of copper-nickel sulfides[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(5): 7-12.
- [16] 贾俊俊. 组合调整剂和起泡剂对硫化铜镍矿精矿降镁的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2019.
- JIA Junjun. Research on the effect of combination adjustment agent and foaming agent for reducing magnesium in copper-nickel sulfide concentrate [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2019.
- [17] 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(4): 19-23, 27.
- WANG Hong, DENG Haibo. Effects and researching developments of serpentine on the flotation processing of Cu-Ni sulphide deposit[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2008(4): 19-23, 27.

- [18] D 福马西罗,王兢,张覃,等. Cu(Ⅱ)和 Ni(Ⅱ)在石英、蛇纹石和绿泥石浮选中的活化作用[J]. 国外金属矿选矿, 2006(10):16-20.
FORMACILLO D, WANG Jing, ZHANG Qin, et al. Activation of Cu(Ⅱ) and Ni(Ⅱ) in flotation of quartz serpentine and chlorite [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2006(10):16-20.
- [19] 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, 17(5):21-24.
FENG Qiming, ZHANG Guofan, LU Yiping. The effects of serpentine on blucite flotation and present status or studies of its depressant[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1997, 17(5):21-24.
- [20] PIETROBON M C, GRANO S R, SOBIERAJ S, et al. Recovery mechanisms for pentlandite and MgO-bearing gangue minerals in nickel ores from Western Australia[J]. *Minerals Engineering*, 1997. DOI: 10. 1016/S0892-6875 (97) 00056-3.
- [21] 黄开国,陈万雄,彭先淦,等. 一种低品位镍矿石的浮选工艺[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3):601-605.
HUANG Kaiguo, CHEN Wanxiong, PENG Xiangnan, et al. A flotation technique for low grade nickel ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(3):601-605.
- [22] 熊学广. 利用络合剂—抑制剂组合降低金川镍矿精矿中氧化镁含量研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2013.
XIONG Xueguang. Application of complexing agent-inhibitor reagent combination to decrease MgO content in concentrate obtained from nickel ore of Jinchuan[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [23] 李玄武,张亚辉,雷治武,等. 基于柠檬酸-改性淀粉的金川铜镍精矿降镁提质[J]. 金属矿山, 2015, 44(7):64-68.
LI Xuanwu, ZHANG Yahui, LEI Zhiwu, et al. Magnesium decrease and quality improvement of nickel-copper mixed concentrate in Jinchuan based on citric acid-modified starch combination[J]. *Metal Mine*, 2015, 44(7):64-68.
- [24] 高玉德,胡春晖,邓丽红,等. 降低金川镍精矿氧化镁含量的研究[J]. 广东有色金属学报, 2000(2):96-99.
GAO Yude, HU Chunhui, DENG Lihong, et al. Study on the reduction of MgO content in nickel concentrate in Jinchuan [J]. *Journal of Guangdong Non-ferrous Metals*, 2000(2):96-99.
- [25] 张剑锋. 新型有机抑制剂的合成及结构与性能关系研究[D]. 长沙:中南大学, 2002.
ZHANG Jianfeng. Studies on preparation of new flotation reagents and structure-activity relationship [D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [26] 黄俊玮. 铜镍硫化矿浮选中含镁脉石矿物的抑制剂研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.
HUANG Junwei. Research on inhibitors of Mg-containing gangue minerals in copper-nickel sulfide ore floatation[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [27] 张国范,卢毅屏,冯其明. 抑制剂 EP 降低镍精矿中氧化镁含量研究[J]. 矿产保护与利用, 1999, 19(3):30-33.
ZHANG Guofan, LU Yiping, FENG Qiming. A study on reducing the content of MgO in nickel concentrate with depressant EP[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1999, 19(3):30-33.
- [28] 柳彦昊,谢海云,晋艳玲,等. 含镁脉石矿物的选矿降镁研究现状及进展[J]. 矿冶, 2021, 30(2):70-76.
LIU Yanhao, XIE Haiyun, JIN Yanling, et al. Research status and development of magnesium reduction by mineral processing of magnesium-containing gangue [J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(2):70-76.
- [29] 陈志强,郑明宇,彭铁锋. 聚丙烯酸钠对蛇纹石浮选的影响及其机理[J]. 矿产综合利用, 2022(2):100-104.
CHEN Zhiqiang, ZHENG Mingyu, PENG Tiefeng. Effect and mechanism of sodium polyacrylate on flotation of serpentine[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022(2):100-104.
- [30] 邓禾森. 冬瓜山铜矿石浮选抑制剂优化试验[J]. 现代矿业, 2016, 32(5):75-77, 175.
DENG Hemiao. Optimization test of copper ore flotation inhibitor in Dongguashan Mountain[J]. *Modern Mining*, 2016, 32(5):75-77, 175.
- [31] 王晓,祁忠旭,买灵. 新型抑制剂在铜与微细粒滑石分离中的应用研究[J]. 矿业研究与开发, 2021, 41(11):134-137.
WANG Xiao, QI Zhongxu, MAI Ling, et al. Study on the application of a new inhibitor on the separation of copper and fine talc [J]. *Mining Research and Development*, 2021, 41(11):134-137.
- [32] ZHONG Chunhui, FENG Bo, CHEN Yuangan, et al. Lotation separation of molybdenite and talc using tragacanth gum as depressant and potassium butyl xanthate as collector [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(12):3879-3890.
- [33] 杨慧,王振, Safarov Sayfidin, 等. 绿泥石新型抑制剂 PSSNa 在钛铁矿浮选中的作用机理研究[J]. 现代矿业, 2022, 38(7):110-114.
YANG Hui, WANG Zhen, SAFAROV S, et al. Mechanism and study of new chlorite inhibitor PSSNa in ilmenite flotation[J]. *Modern Mining*, 2022, 38(7):110-114.
- [34] 李汉文,王晨亮,胡真,等. 用抑制剂 DG11 降低安徽某

- 硫化铜精矿氟镁含量[J]. 金属矿山, 2016, 45(7): 121-124.
- LI Hanwen, WANG Chenliang, HU Zhen, et al. Reducing the content of fluorine and magnesium in a copper sulfide concentrate in Anhui province using the inhibitor DG11[J]. Metal Mine, 2016, 45(7): 121-124.
- [35] ZHAO K L, YAN W, WANG X H, et al. Effect of a novel phosphate on the flotation of serpentine-containing copper-nickel sulfide ore[J]. Minerals Engineering, 2020, 150: 106276. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2020. 106276.
- [36] LIU D, ZHANG G, GAO Y. New perceptions into the detrimental influences of serpentine on Cu-Ni sulfide flotation through rheology studies and improved the separation by applying garnet[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107110. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2021. 107110.
- [37] 张鹏鹏, 杨诚, 龙红明, 等. 浮选过程中壳聚糖及其衍生物的抑制机理研究进展[J]. 过程工程学报, 2023, 23(8): 1150-1160.
- ZHANG Pengpeng, YANG Cheng, LONG Hongming, et al. Research progress on depression mechanism of chitosan and its derivatives during flotation[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2023, 23(8): 1150-1160.
- [38] ZHANG C, LIU C, FENG Q M, et al. Utilization of N-carboxymethyl chitosan as selective depressants for serpentine on the flotation of pyrite[J]. Carbohydrate Polymers, 2017, 163: 45-47.
- [39] 王洪岭. 羧化壳聚糖对镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(3): 112-116.
- WANG Hongling. Dispersion mechanism on flotation system of pentlandite and serpentine in the presence of carboxylation chitosan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018, 38(3): 112-116.
- [40] GUO Q, FENG B, ZHANG D P, et al. Flotation separation of chalcopyrite from talc using carboxymethyl chitosan as depressant[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2017, 53(2): 1255-1263.
- [41] FENG B, PENG J, GUO W, et al. The effect of changes in pH on the depression of talc by chitosan and the associated mechanisms[J]. Powder Technology, 2018, 325: 58-63.
- [42] YE W L, ZHANG X G, PAN C L, et al. Selective flotation separation of chalcopyrite from talc by a novel depressant: N-methylene phosphonic chitosan [J]. Minerals Engineering, 2022, 177: 107367. DOI: 10. 1016/j. mineng. 2021. 107367.
- [43] 朱贤文. 高分子抑制剂在黄铜矿和滑石浮选分离中的应用与机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2023.
- ZHU Xianwen. Application and mechanism study of polymer inhibitor in flotation separation of chalcopyrite and talc[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2023.
- [44] 旃习涵. 国外蛇纹石抑制剂的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1984(7): 28-33.
- ZHAN Xihan. Investigation into the depressants for serpentine abroad[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1984(7): 28-33.

(本文编辑 汪东芳)