

低品位硫化铜镍矿的特性与浮选工艺研究

魏金明^{1,2}, 罗立群^{1,2}, 王 召^{1,2}, 刘 斌^{1,2}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘 要: 新疆哈密某低品位硫化铜镍矿石中含镍 0.332%、含铜 0.208%, 目的矿物共生关系复杂、嵌布粒度细, 矿石中含镁脉石矿物含量高、可浮性好。为了充分回收矿石中铜镍矿物并降低精矿中的 MgO 含量, 以六偏磷酸钠和 CMC 作脉石矿物抑制剂, 硫酸铜为活化剂, 戊黄药、Y-89、丁胺黑药混合为捕收剂, 采用“两粗三扫三精”的原则工艺流程, 闭路试验获得铜镍混合精矿中镍品位为 5.123%, 镍回收率为 77.80%; 精矿中 MgO 含量为 6.11%, 达到了冶炼的要求。尾矿中的镍矿物多为不可浮的氧化镍和硅酸镍, 工艺流程能较好地适合该矿石性质。

关键词: 硫化铜镍矿; 含镁脉石; 浮选工艺; 浮选药剂

中图分类号: TD923; TD952 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4051(2017)08-0120-06

Characteristics and flotation separation of low grade sulfide nickel-copper ore

WEI Jinming^{1,2}, LUO Liqun^{1,2}, WANG Zhao^{1,2}, LIU Bin^{1,2}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment of Hubei, Wuhan 430070, China)

Abstract: A low grade refractory sulfide nickel-copper ore from Hami district of Xinjiang Uygur Autonomous region contained nickel 0.332% and copper 0.208%. The relationships between minerals and gangues were complex and particle sizes of valuable minerals were fine, and the gangues in the ore are high in magnesium content and good in floatability. Flotation reagents have settled by six sodium hexametaphosphate and CMC as gangues' depressors, sulfate copper is used as activator, and amyl xanthate, Y-89 and butylamine aerofloat as mixed collectors in order to make full recovery of the valuable nickel and copper minerals and decrease the content of MgO in the concentrate. After the closed-circuit flotation process of two roughing-three scavenging-three cleaning, the final concentrate with nickel grade of 5.123%, nickel recovery of 77.80%. The content of MgO in the concentrate is only 6.11%, according with the requirement of smelting. Most of the nickel minerals in the tailings are non-floating oxide nickel and silicate nickel. This indicates that the flotation process can be well suited to the nature of the ore.

Keywords: sulfide nickel-copper ore; magnesium-content gangue; flotation process; flotation reagent

镍作为一种战略资源,在军工制造、机械制造、航空航天等领域应用广泛。目前全球 60% 的镍产自硫化镍矿,随着高品位、易处理的镍矿资源逐渐减少,必须转向低品位、难处理矿石的开发与利

用^[1-2]。硫化铜镍矿物中目的矿物嵌布粒度不均,部分目的矿物嵌布粒度级细,难于单体解离,易随脉石矿物损失在尾矿中,降低镍矿物的回收率^[3]。矿石中含镁脉石矿物含量高,脉石矿物容易吸附在泡沫表面,不易脱落,增加精矿中脉石矿物含量,影响精矿质量^[4]。在磨矿过程中,硫化矿物与钢质磨矿介质发生电偶作用增加矿浆中铁的含量,降低矿浆中溶解氧的浓度,导致铁的氢氧化物形成而降低矿浆电位,同时亲水性的含铁氢氧化物覆盖在硫化矿物表面,降低了硫化矿的可浮性^[5-7]。

新疆哈密地区硫化铜镍矿资源丰富,但铜、镍

收稿日期: 2017-04-13 责任编辑: 赵奎涛

第一作者简介: 魏金明(1993-),男,硕士研究生,研究方向为难选复杂多金属矿分选与提取。

通信作者简介: 罗立群(1968-),男,博士,高级工程师,主要从事矿物资源的高效利用与清洁生产研究, E-mail: lqluollq@hotmail.com。

品位均不高,硫化铜镍矿具有矿石结构和组成复杂,金属矿物嵌布粒度细,伴生矿物多,含镁硅酸盐脉石矿物易泥化、可浮性好等特点^[8]。本文通过对矿石进行工艺矿物学研究,筛选适合该矿石的浮选工艺,优化药剂制度和操作条件,以提高镍矿物的回收率并降低精矿中的 MgO 含量。

1 实验

1.1 试样性质

试样多元素分析结果如表 1 所示,铜镍物相分析结果如表 2、表 3 所示。原矿中含镍 0.332%,含铜 0.208%,其中硫化镍占 78.31%,主要为镍黄铁矿,少量或微量紫硫镍矿、方硫铁镍矿、针镍矿;硫化铜为 91.35%,主要为黄铜矿,少

量墨铜矿,方黄铜矿、辉铜矿、斑铜矿含量甚低。试样 XRD 分析图谱如图 1 所示,脉石矿物主要有绿泥石、滑石、阳起石、钠长石、石英、伊利石等,为达到富集镍矿物和铜矿物的目的,需要选矿排除或降低的脉石组分主要是 SiO₂ 和 MgO,分别高达 42.49%和 23.37%。

工艺矿物学表明,试样中矿石结构与构造复杂,镍黄铁矿与黄铜矿呈致密共生,常以不规则粒状与磁黄铁矿伴生,或以矿物集合体的形式充填于脉石矿物间隙,如图 2(a)中镍黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿紧密共生,如图 2(b)中磁黄铁矿包含黄铜矿、镍黄铁矿、磁铁矿。矿物集合体嵌布粒度不均,需要经过细磨才能单体解离。

表 1 多元素分析结果

组分	Ni	Cu	TFe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
含量(%)	0.332	0.208	10.15	1.44	40.26	7.19	4.32	23.08
组分	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	Au(g/t)	Ag(g/t)	
含量(%)	0.165	0.393	0.109	0.192	0.805	0.72	2.1	

表 2 镍物相分析结果

镍相	硫化镍	硫酸镍	硅酸镍	氧化镍	合计
含量(%)	0.260	0.004 4	0.063	0.005	0.332
分布率(%)	78.31	1.20	18.98	1.51	100.00

表 3 铜物相分析结果

铜相	原生硫化铜	次生硫化铜	游离氧化铜	结合氧化铜	合计
含量(%)	0.150	0.040	0.008	0.010	0.208
分布率(%)	72.12	19.23	3.84	4.81	100.00

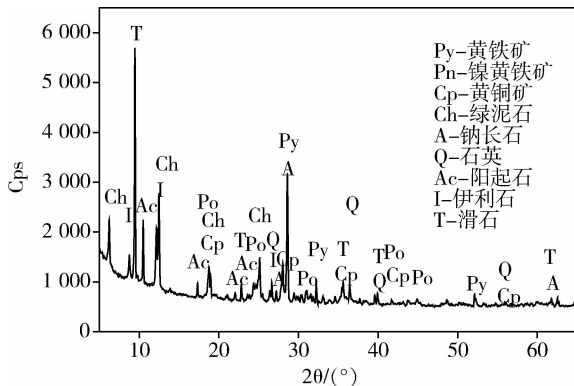
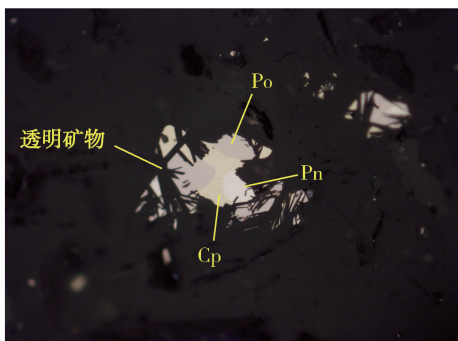
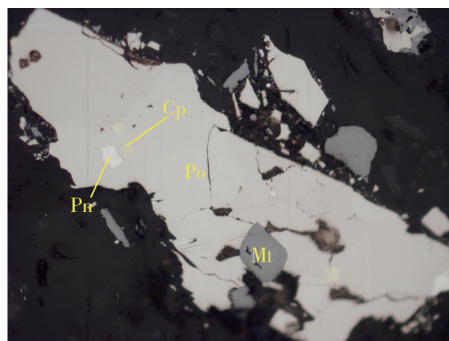


图 1 原矿 XRD 图谱



(a) 镍黄铁矿(Pn)与黄铜矿(Cp)、磁黄铁矿(Po)连生反光(对角线d=0.31 mm)



(b) 磁黄铁矿(Po)包含黄铜矿(Cp)、镍黄铁矿(Pn)、磁铁矿(Mi) 反光(对角线d=0.31 mm)

图 2 原矿显微镜照片图

1.2 实验设备及药剂

试验矿样为 1.0 kg/次,磨矿选用 XMQ-240×

90 锥形球磨机,浮选使用 XFD 系列单槽和 XFG 系列挂槽浮选机。浮选药剂中碳酸钠、六偏磷酸钠、

羧甲基纤维素钠(CMC)、硫酸铜、甲基异丁基丙醇(MIBC)均为分析纯,异戊基黄药、Y-89、丁基黄药、丁胺黑药、乙基黄药、BK-201 均为工业品,所有药剂均配成溶液添加,试验用水为自来水。

1.3 实验方案

1.3.1 不脱泥浮选试验

试验用碳酸钠调节矿浆 pH 值至 9,用六偏磷酸钠和 CMC 抑制脉石矿物,硫酸铜活化镍黄铁矿,捕收剂用戊黄药,起泡剂使用 MIBC,进行两次粗选,浮选时间分别为 4 min 和 5 min,浮选流程如图 3 所示。

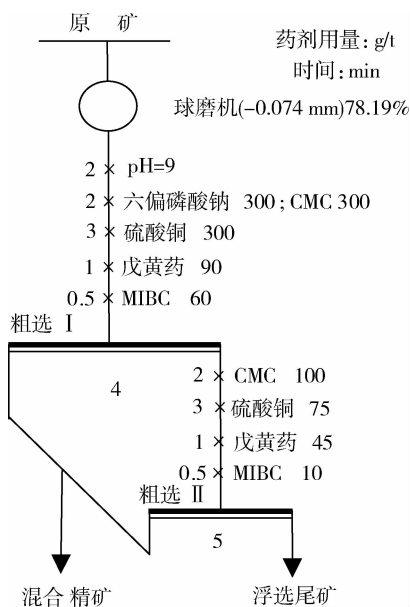


图 3 不脱泥浮选试验流程

1.3.2 浮选脱泥-粗选试验

为了降低精矿中的 MgO 含量,提高精矿品位,探讨了浮选脱泥-粗选试验^[9]。试验中脱泥捕收剂为 BK-201,进行两次脱泥,浮选时间分别为 4 min;用碳酸钠调节矿浆 pH 值至 9,用六偏磷酸钠和 CMC 抑制脉石矿物,硫酸铜活化镍黄铁矿,捕收剂用戊黄药,起泡剂使用 MIBC,进行两次粗选,浮选时间分别为 4 min 和 5 min,浮选流程如图 4 所示。

由图 5 可知,采用预先脱泥再浮选工艺,经过两段粗选,精矿镍品位较不脱泥浮选精矿品位高,但镍回收率普遍较低。原因是预先脱泥工艺去除了大量泥化脉石矿物,使后续浮选过程中获得的精矿中泥含量较低,精矿品位提高;少量目的矿物在脱泥时因夹杂混入细泥中,造成镍矿物的损失,使镍回收率降低,综合考虑选取不脱泥直接浮选的方法。

2 结果与讨论

2.1 磨矿细度对铜镍混合浮选的影响

磨矿细度决定了试样的单体解离度和各矿物

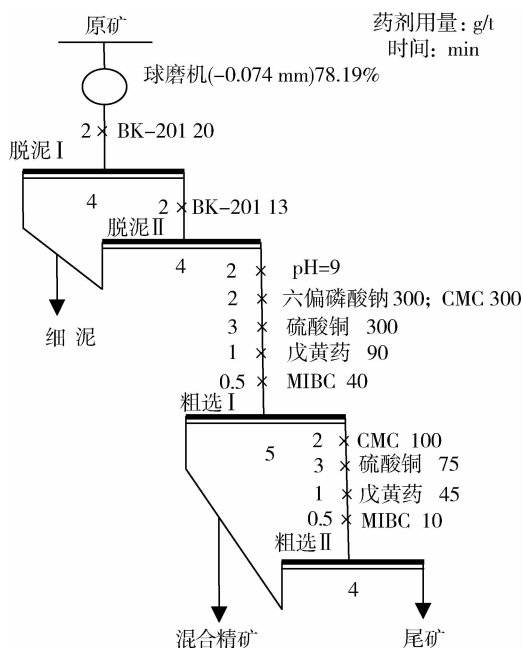


图 4 脱泥浮选-粗选试验流程图

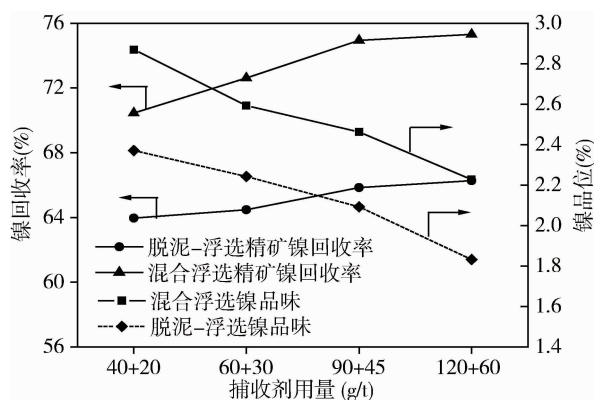


图 5 脱泥-浮选和混合浮选对比结果

泥化的程度,浮选时磨矿细度大小影响选矿指标。试验选取戊黄药为捕收剂,用量为(90+45) g/t,调整剂为碳酸钠、六偏磷酸钠和 CMC,入选细度分别为-0.074 mm 占 67.57%、71.16%、75.28%、78.19%、83.56%,考察磨矿细度对浮选指标的影响,试验结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着磨矿细度的增加,混合精矿中镍回收率不断上升,当磨矿细度从-0.074 mm 占 75.28% 增加至 78.19% 时,镍的回收率和精矿镍品位增幅较大,继续增加磨矿细度至-0.074 mm 占 83.56%,回收率涨幅较小,由于脉石矿物细磨后泥化进入精矿,使精矿品位降低。综合考虑回收率和药剂用量,选择磨矿细度为-0.074 mm 占 78.19%。

2.2 调整剂对铜镍混合浮选的影响

碳酸钠作为 pH 值调整剂,还可以分散矿泥。

试验用戊黄药、Y-89、丁胺黑药作为捕收剂,用碳酸钠分别调节矿浆 pH 值为 8、9、10、11,探索不同矿浆 pH 值对浮选指标的影响,试验结果见图 7。

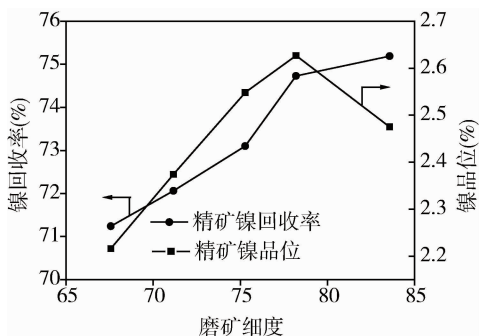


图 6 磨矿细度试验结果

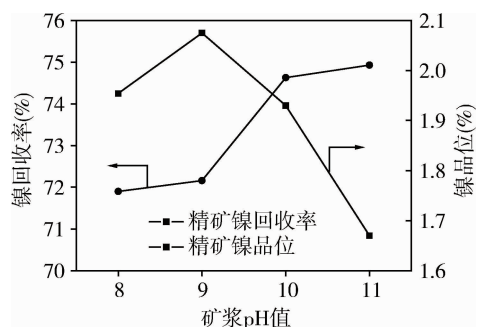


图 7 矿浆 pH 值条件试验结果

由图 7 可知,矿浆 pH 值从 8 增至 11 时,镍矿物的回收率逐步增加,当 pH 值从 9 增至 10,镍的回收率增幅较大,继续增大 pH 值至 11,镍的回收率涨幅较小,精矿镍品位降幅较大,综合考虑,用碳酸钠将矿浆 pH 值调至 10。

工艺矿物学表明,矿石中含镁硅酸盐脉石矿物含量较高,可浮性好,易于混杂到精矿中造成氧化镁含量过高。在冶炼的过程中,精矿中 MgO 含量过高会导致炉渣相黏度过大、炉堂结瘤而影响正常生产^[10]。试验用六偏磷酸钠和 CMC 为组合抑制剂,其中六偏磷酸钠主要用于分散矿泥^[11],CMC 抑制脉石矿物^[12]。试验六偏磷酸钠和 CMC 按 1:1 混合使用,考察药剂用量对浮选指标的影响,试验结果见图 8。

由图 8 可知,随着抑制剂用量不断增加,精矿镍品位不断增加,精矿中氧化镁的含量不断减少,但是镍回收率也不断减少。当抑制剂用量从(400+400) g/t 增加至(500+500) g/t 时,镍回收率降幅增大,精矿镍品位涨幅较小,因此选取六偏磷酸钠和 CMC 的用量为 400 g/t。

2.3 捕收剂对铜镍混合浮选的影响

在浮选过程中高选择性和捕收性能的捕收剂有利于提高精矿品位和回收率,试验探索了异戊基黄药、Y-89、丁基黄药、丁胺黑药、乙基黄药对浮选的影响,试验结果表明:异戊基黄药和 Y-89 的选择性较强,精矿镍品位高;丁胺黑药的捕收能力较强,选择性较弱,精矿产率大,品位低。综合考虑使用异戊基黄药、Y-89、丁胺黑药按 1:1:1 配比使用。

在入选细度为-0.074 mm 占 78.19%,用碳酸钠调节矿浆 pH 值至 10,探索戊黄药、Y-89、丁胺黑药用量对浮选指标的影响,试验结果如图 9 所示。

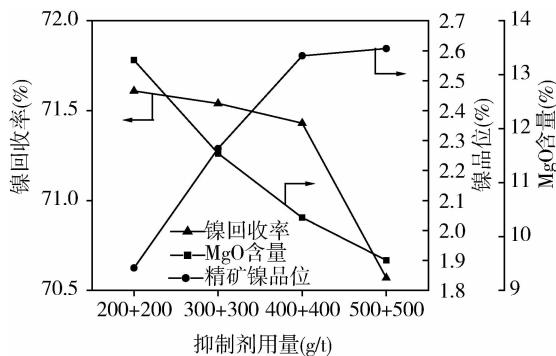


图 8 抑制剂用量试验结果

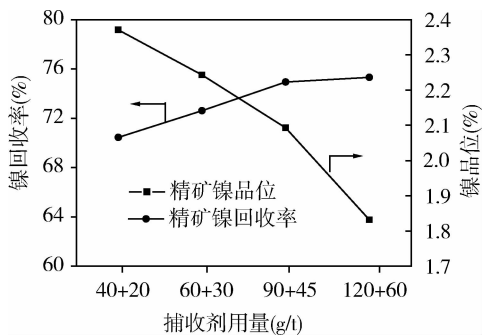


图 9 捕收剂用量试验结果

由图 9 可知,随着捕收剂用量不断增加,镍的回收率逐渐增加,而精矿镍品位不断下降。当捕收剂用量从(90+45) g/t 增加至(120+60) g/t 时,镍回收率涨幅较小,而精矿镍品位降幅较大,综合考虑,粗选 1 捕收剂用量为 90 g/t,粗选 2 捕收剂用量为 45 g/t。

2.4 硫酸铜用量对铜镍混合浮选的影响

硫酸铜能活化镍黄铁矿,浮选时添加硫酸铜能提高镍矿物的回收率。本次试验的入选细度为-0.074 mm 占 78.19%,捕收剂用戊黄药、丁胺黑药、Y-89 混合使用,用碳酸钠调节矿浆 pH 值至 10 左右,考察硫酸铜用量对铜镍矿物浮选指标的影响,试验结果见图 10。

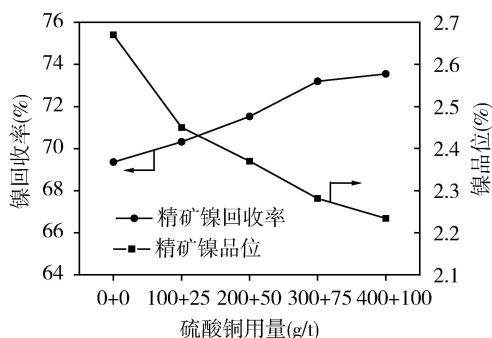


图10 硫酸铜用量试验结果

由图10可知,随着硫酸铜用量增加,镍的回收率不断增加,精矿镍品位不断降低,可能是 Cu^{2+} 将脉石矿物活化,使脉石矿物活化进入精矿^[13]。当

硫酸铜的用量从 $(300+75)$ g/t增加至 $(400+100)$ g/t时,镍的回收率从73.20%增加至73.55%,涨幅很小,综合考虑,选择硫酸铜用量为 $(300+75)$ g/t。

2.5 闭路流程试验

铜镍混合浮选闭路试验工艺流程图如图11所示,试验结果如表4所示。

由表4可知,在磨矿细度为 -0.074 mm占78.19%,用戊黄药、Y-89、丁胺黑药作为联合捕收剂,经过两粗三扫三精和粗精矿再磨的工艺流程得到的混合精矿中镍品位为5.123%,镍回收率为77.20%,粗精矿中MgO含量为6.11%,选矿指标较为良好。

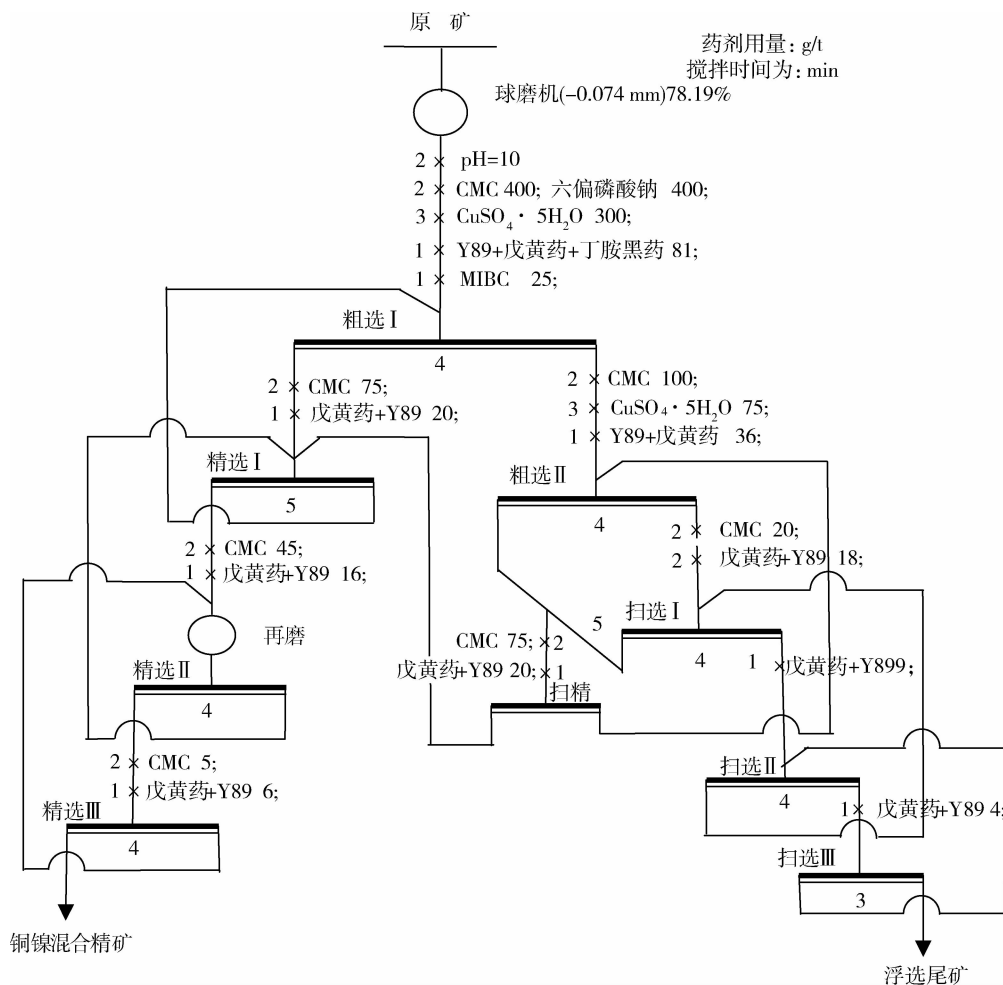


图11 铜镍矿混合浮选闭路试验流程图

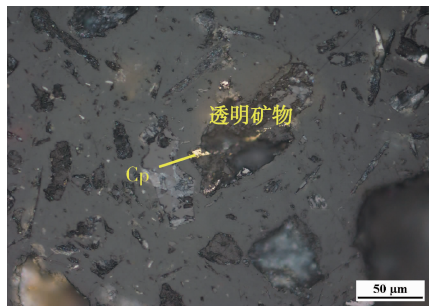
表4 硫化铜镍矿混合浮选闭路试验结果

产品名称	产率(%)	镍品位(%)	镍回收率(%)	MgO(%)
混合精矿	5.20	5.123	77.20	6.11
尾矿	94.80	0.083	22.80	
原矿	100.00	0.345	100.00	

2.6 尾矿中镍损失

闭路浮选尾矿镍物相分析结果如表5所示,镜下观察结果如图12所示。由表5可知,尾矿中镍含量为0.080%,其中硫化镍含量为0.037%,其余均为不可浮的硅酸镍和氧化镍等含镍矿物;镜下观察结果显示尾矿中金属矿物含量较少,约为2%,仅有

极微量的黄铜矿(图 12(a))和镍黄铁矿(图 12(b)),粒径在 0.002~0.03 mm 和 0.002~0.02 mm 之间,呈不规则粒状与脉石矿物连生。表明镍黄铁矿和黄铜矿均被有效回收,只有极微量的细粒级目的矿物因未单体解离,与脉石矿物连生一同进入尾矿,尾矿中的多数镍矿物为氧化镍和硅酸镍,这部

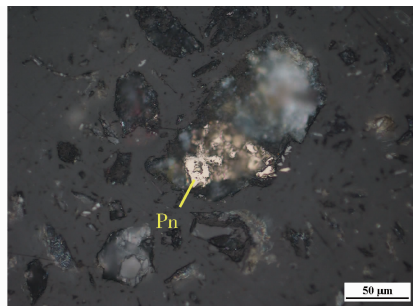


(a) 黄铜矿(Cp)呈不规则粒状与透明矿物伴生(反光)

分含镍矿物难于用浮选方法回收^[14]。

表 5 浮选尾矿镍物相分析

镍相	硫化镍	硫酸镍	硅酸镍	氧化镍	合计
含量(%)	0.037	0.009 8	0.020	0.013	0.080
分布率(%)	43.37	12.28	25.06	16.29	100.00



(b) 镍黄铁矿(Pn)呈不规则粒状与透明矿物伴生(反光)

图 12 浮选尾矿镜下观察结果

3 结论

1)原矿试样中含镍 0.332%,含铜 0.208%,其中硫化镍占 78.31%,硫化铜占 91.35%;脉石矿物组分主要是 SiO₂ 和 MgO,含量分别为 42.49%和 23.37%。有用矿物伴生关系复杂,矿石中目的矿物嵌布粒度不均,部分金属矿物嵌布粒度极细,单体解离困难。

2)在磨矿细度为-0.074 mm 占 78.19%,用碳酸钠调节矿浆 pH 值至 10,使用戊黄药、Y-89、丁胺黑药作为捕收剂,用硫酸铜作为活化剂,六偏磷酸钠和 CMC 作为抑制剂,经过两粗三扫三精和粗精矿再磨的原则流程,闭路试验获得的铜镍混精矿中镍品位为 5.123%,镍回收率为 77.20%,有效提高了镍的回收率;精矿中 MgO 含量为 6.11%,达到冶炼要求。

3)观察与测试表明:闭路浮选尾矿中金属矿物约为 2%,只有极微量的镍黄铁矿和黄铜矿,且矿物的粒度细小,多未单体解离。尾矿中硫化镍含量为 0.037%,其余均为不可浮的硅酸镍和氧化镍。表明该工艺流程和药剂制度能有效的将铜镍矿物回收。

参考文献

[1] 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,2013,22(6):6-10.
[2] 刘明宝,段理祯,高莹,等.我国镍矿资源现状及利用技术研究

究[J].中国矿业,2011,20(11):98-102.

- [3] 刘豹,印万忠,孙洪硕,等.某低品位铜镍硫化矿浮选工艺流程试验研究[J].有色金属:选矿部分,2014(4):17-19,31.
[4] 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.
[5] Kirjavainen V, Heiskanen K. Some factors that affect beneficiation of sulphide nickel-copper ores [J]. Minerals Engineering,2007,20(7):629-633.
[6] Bruckard W J, Sparrow G J, Woodcock J T. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011,100(1-2):1-13.
[7] Manono M S, Corin K C, Wiese J G. The influence of electrolytes present in process water on the flotation behaviour of a Cu-Ni containing ore[J]. Minerals Engineering,2016,96-97:99-107.
[8] 罗立群,李金良,曹佳宏.哈密铜镍矿工艺矿物学特性与影响选矿的因素[J].中国有色金属学报,2014,24(7):1846-1855.
[9] 李傲文,侯英,印万忠,等.赞比亚低品位硫化镍矿浮选脱泥试验研究[J].有色金属:选矿部分,2012(3):20-24.
[10] 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(7):64-68.
[11] 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.
[12] 罗立群,李金良,黄红.哈密铜镍矿选矿工艺优化与生产实践[J].中国矿业,2014,23(8):127-132.
[13] 曹钊,张亚辉,孙传尧,等.铜镍硫化矿浮选中 Cu(II)和 Ni(II)离子对蛇纹石的活化机理[J].中国有色金属学报,2014,24(2):506-510.
[14] Farrokhpay S, Filippov L. Challenges in processing nickel laterite ores by flotation[J]. International Journal of Mineral Processing,2016,151:59-67.