

羧化壳聚糖对镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系的作用机理^{*}

王洪岭^{1,2}

(1. 广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650; 2. 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650)

摘 要:通过矿物浮选试验、沉降试验、动电位和 DLVO 理论计算, 考察了羧化壳聚糖在蛇纹石/镍黄铁矿浮选体系中的聚集/分散作用, 研究了羧化壳聚糖对颗粒间的分散作用机理。研究结果表明: 蛇纹石颗粒通过异相凝聚罩盖于镍黄铁矿表面上, 降低镍黄铁矿表面疏水性能, 影响其可浮性; 羧化壳聚糖消除了镍黄铁矿与蛇纹石颗粒间异相凝聚, 提高镍黄铁矿/蛇纹石体系中镍黄铁矿的浮选回收率。在 pH 为 8.5 时, 羧化壳聚糖对镍黄铁矿/蛇纹石颗粒间的分散作用显著, 并且强于羧甲基纤维素; 荷正电的蛇纹石通过静电作用吸附在荷负电镍黄铁矿表面影响其浮选, 羧化壳聚糖加入显著改变蛇纹石表面电性, 使镍黄铁矿与蛇纹石颗粒间由静电吸引变为静电排斥, 表现为异相分散, 从而提高镍黄铁矿的浮选回收率。

关键词:蛇纹石; 镍黄铁矿; 羧化壳聚糖; 分散; 作用机理

中图分类号:TD91 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)03-0112-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.020

Dispersion Mechanism on Flotation System of Pentlandite and Serpentine in the Presence of Carboxylation Chitosan

WANG Hongling^{1,2}

(1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China; 2. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China)

Abstract: The aggregation/dispersion effect of carboxylation chitosan on flotation system of serpentine and pentlandite and its mechanism were studied by flotation experiments, sedimentation tests, zeta potential, and calculations of DLVO theory. The results show that the serpentine particles coat on the pentlandite surface by hetero-aggregation. 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 carboxylation chitosan, which increases the pentlandite recovery in pentlandite/serpentine system. The results show that the effect of carboxylation chitosan on the particles mixture dispersion will be stronger than that of carboxymethyl cellulose at pH 8.5. The positively charged serpentine is absorbed on the negatively charged pentlandite surface by electrostatic interaction, and influences on flotation of pentlandite. The addition of carboxylation chitosan 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; carboxylation chitosan; dispersion; mechanism

^{*} 收稿日期: 2018-04-12

基金项目: 广东省科技厅科技项目(2017B030314046、2017A070710200); 广东省科学院专项(2016GDASPT-0307)

作者简介: 王洪岭(1985-), 男, 硕士, 工程师, E-mail: 286890070@qq.com。

前言

金属镍作为一种重要的战略金属被广泛用于各行业中^[1],目前世界上镍的最主要来源于硫化铜镍矿。硫化铜镍矿常用浮选法富集,这类矿石中黄铜矿、镍黄铁矿、磁黄铁矿和黄铁矿等是主要的目的矿物,矿石中脉石主要是蛇纹石、滑石和绿泥石等含镁硅酸盐矿物^[2-6]。在硫化镍矿浮选前的磨矿过程中蛇纹石易泥化,并通过静电吸附罩盖在硫化镍矿物表面,使硫化镍矿物表面的疏水性降低,影响硫化镍矿的回收率,因此,在浮选过程中脱附罩盖在硫化镍矿物表面上的蛇纹石矿泥,增加硫化镍矿物表面疏水性,对高效利用硫化镍资源具有重要意义^[6-8]。

目前,关于消除蛇纹石在硫化矿物表面罩盖有诸多研究,主要是调整剂方面的研究,如磷酸盐、羧甲基纤维素(CMC)和水玻璃等^[7-9],这些调整剂对矿物表面进行电性调控来消除或减弱浮选体系中硫化镍矿物与蛇纹石之间的异相凝聚效应^[10-14],降低蛇纹石在硫化镍矿物表面上的罩盖^[15]。

羧化壳聚糖(CMCh)是一种化学合成的物质,是将壳聚糖-NH₂-中的H用-CH₃COOH-取代,与羧甲基纤维素一样都含有羧基,目前,将羧化壳聚糖应用于镍黄铁矿/蛇纹石浮选体系未见报导。因此,本文作者考察新型抑制剂羧化壳聚糖对蛇纹石/黄铁矿的聚集/分散作用,并与常用的有机抑制剂CMC对镍黄铁矿/蛇纹石体系分散作用进行对比,应用动电位、DLVO 计算及沉降测定研究羧化壳聚糖对黄铁矿与蛇纹石颗粒间作用机理,为进一步研究消除镍黄铁矿浮选过程中蛇纹石带来不利影响提供技术参考与理论依据。

1 试验

1.1 试验样品与试剂

本次研究的镍黄铁矿与蛇纹石取自甘肃金川,试验用单矿物制备方法为:人工选取结晶度较好块状矿物,采用手锤砸碎手选后用瓷球磨、气流磨细。经筛分得到-74~+37 μm粒级的镍黄铁矿及水析得到-10 μm的蛇纹石颗粒用于试验试样。对矿物样品进行XRD检测分析,分析结果见图1。由图1可知,两种矿物的纯度均在95%以上,符合单矿物试验的要求。用羧化壳聚糖(CMCh)或羧甲基纤维素(CMC)做抑制剂,丁基钠黄药(SBX)做捕收剂,

甲基异丁基甲醇(MIBC)做起泡剂,盐酸(HCl)和氢氧化钠(NaOH)做pH调整剂,以上药剂中除了黄药为工业品之外,其他均为分析纯,试验用水为蒸馏水。

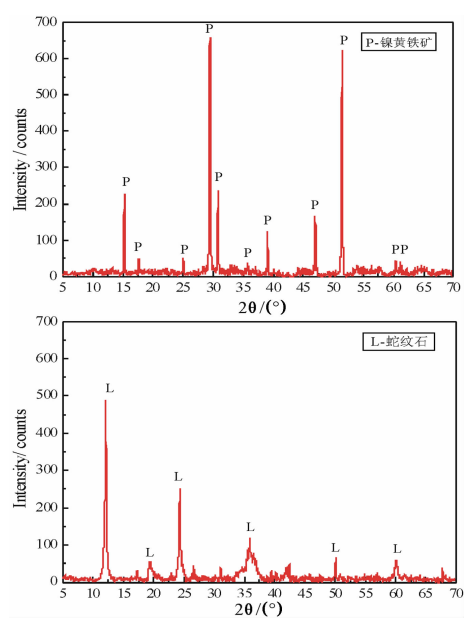


图 1 试验样品 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of experimental samples

1.2 研究方法

1.2.1 纯矿物浮选试验

浮选试验在 40 mL XFG 型挂槽式浮选机中进行。每次试验称取 2 g 经超声波作用后表面清洁的镍黄铁矿,如有必要时,加 0.1 g 蛇纹石至浮选槽中,加 40 mL 蒸馏水调浆 1 min,加调整剂调浆 3 min,加捕收剂调浆 3 min,加 MIBC 调浆拌 1 min,测定 pH 值后,浮选过程采取手工刮泡 5 min。将浮选泡沫产品与槽内产品分别过滤、烘干、称量,经化学分析后计算镍黄铁矿的浮选回收率。

1.2.2 Zeta 电位测试

Zeta 电位测试在 Coulter Delsa440sx Zeta 电位分析仪中进行。将蛇纹石和镍黄铁矿单矿物细磨至-2 μm 粒度,用高精度天平称取 30 mg 试验样品,放入烧杯中并加入 50 mL 蒸馏水,采用 NaOH 和 H₂SO₄ 调节悬浮溶液 pH 值,并添加相关浮选药剂后调浆 3 min,静置 10 min 后取上层悬浮液,然后放入样品池中进行 Zeta 电位测定,每个试验条件测量 3 次后取平均值。试验所用电解质为 1 × 10⁻³ mol/L 的 KNO₃ 溶液。

1.2.3 沉降试验

本次研究采用矿浆的浊度表征颗粒间的分散性,浊度越大,其分散性越好。沉降试验在 100 mL 比色管中进行,蛇纹石质量浓度为 0.5 g/L,镍黄铁矿质量浓度 10 g/L,按浮选试验条件调浆后,倒入比色管沉降 3 min,抽取上部 25 mL 悬浮液装入测试容器中,采用 WGZ-3 型浊度仪对抽取的悬浮液浊度进行测定。

2 结果与讨论

2.1 镍黄铁矿与蛇纹石浮选分离

图 2 为不同条件下镍黄铁矿浮选回收率随 pH 值的变化曲线。

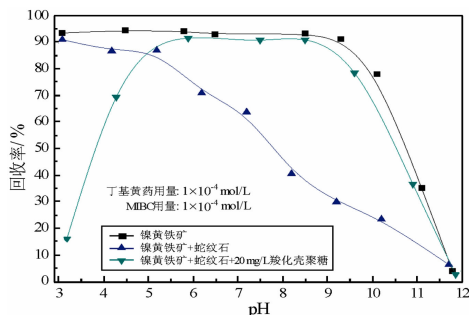


图2 pH值对镍黄铁矿回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH on pentlandite recovery

由图 2 可知,镍黄铁矿单矿物在 pH 小于 10 时都表现出良好的可浮性,回收率在 85% 以上,当 pH 值大于 10 时,镍黄铁矿表面发生氧化,在表面形成羟基铁络合物,抑制其可浮性。当加入 0.1 g 蛇纹石时,镍黄铁矿的回收率随 pH 值升高呈明显下降趋势。pH 小于 5.5 时,CMCh 的加入会抑制镍黄铁矿的浮选,回收率显著低于只有蛇纹石加入的条件; pH 大于 5.5 时,加入 CMCh 改善了蛇纹石对镍黄铁矿的抑制作用,此时镍黄铁矿的回收率显著高于只有蛇纹石加入的条件,基本与镍黄铁矿单矿物浮选回收率趋同。

图 3 为镍黄铁矿/蛇纹石混合矿浆体系中,羧化壳聚糖和羧甲基纤维素用量对镍黄铁矿浮选回收率的影响。

由图 3 可知,在硫化镍矿浮选常见的 pH = 8.5 时,镍黄铁矿回收率随羧化壳聚糖和羧甲基纤维素的用量增加而提高,当羧化壳聚糖用量为 20 mg/L 时,镍黄铁矿的回收率达到最大值,继续增加羧

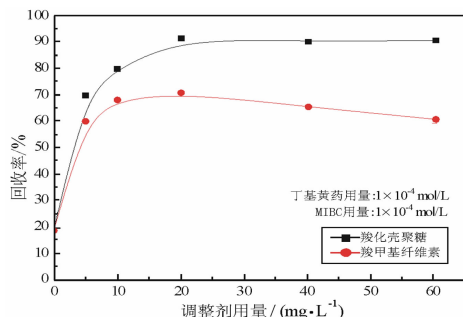


图3 调整剂用量对蛇纹石存在时镍黄铁矿回收率的影响

Fig. 3 Effect of regulator dosage on flotation of pentlandite in the presence of lizardite

化壳聚糖用量,镍黄铁矿回收率基本保持不变,而羧甲基纤维素用量为 10 mg/L 时,镍黄铁矿回收率达到最大,当用量大于 20 mg/L,镍黄铁矿回收率降低,表明羧甲基纤维素增加会抑制镍黄铁矿的回收,与有关文献报导一致。图 3 结果表明,羧化壳聚糖消除蛇纹石对镍黄铁矿产生的抑制作用效果优于羧甲基纤维素。

2.2 矿物表面电性及相互作用分析

图 4 为蛇纹石与镍黄铁矿经羧甲基纤维素或羧化壳聚糖作用前后表面 Zeta 电位的变化。

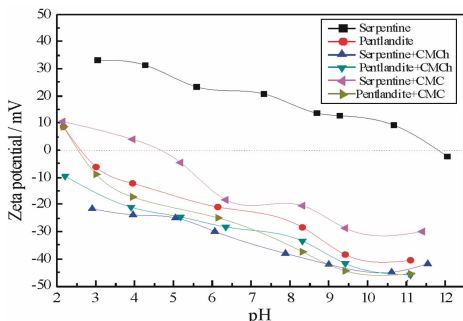


图4 药剂对镍黄铁矿和蛇纹石表面电性的影响

Fig. 4 Effect of reagents on the zeta potentials of pentlandite and serpentine at pH 8.5

由图 4 可知, $3 < \text{pH} < 11.6$ 时,蛇纹石表现出强烈的荷正电,镍黄铁矿表现出强烈的荷负电,而在硫化镍浮选常用的 pH = 8.5 时,两者电性相反,通过静电吸引作用发生异相凝聚,使镍黄铁矿表面被蛇纹石罩盖,影响镍黄铁矿的浮选^[16,17]。羧化壳聚糖的加入能显著降低蛇纹石表面 Zeta 电位,在所研究的 pH 区间表现为负值,而对镍黄铁矿表面 Zeta 电位基本不影响,此时,镍黄铁矿和蛇纹石表面均荷负电,二者存在较强的静电斥力。反观羧甲基纤维素

也能降低蛇纹石表面 Zeta 电位,但负移程度低于羧化壳聚糖,二者之间的静电斥力小于羧化壳聚糖作用时^[18]。这可能是羧化壳聚糖中的乙酰胺基与羧基都参与了与蛇纹石表面 Mg^{2+} 的络合^[19],使蛇纹石表面 Zeta 电位发生变化。

根据经典 DLVO 理论^[20-22],颗粒的聚集/分散主要由矿物颗粒之间范德华力和静电作用力所决定。矿物颗粒之间的静电作用会受矿物表面 Zeta 电位变化的影响,从而影响颗粒之间的聚集/分散状态。异相矿物颗粒间相互作用总势能 V_T 可以用以下公式表征:

$$V_T = V_W + V_E \tag{1}$$

式中: V_W 为范德华作用能; V_E 为静电作用能。

$$V_W = -\frac{A}{6HR_1 + R_2} \tag{2}$$

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \tag{3}$$

$$V_E = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R_1 R_2}{(R_1 + R_2)} (\Psi_1^2 + \Psi_2^2) \cdot \left\{ \frac{2\Psi_1 \Psi_2}{(\Psi_1^2 + \Psi_2^2)} \cdot \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right] + \ln[1 - \exp(-2\kappa H)] \right\} \tag{4}$$

式中: H 为两颗粒间距离,单位为 nm; A 为 Hamaker 常数;颗粒 1 和颗粒 2 在介质 3 中相互作用的 Hamaker 常数由式(3)给出; A_{11} 为颗粒在真空中的 Hamaker 常数, A_{33} 为介质在真空中的 Hamaker 常数; R 为颗粒半径,这里分别取 R_1 为 5 μm , R_2 为 40 μm ;公式(4)中 ϵ_a 是水的介电常数,为 $6.95 \times 10^{-10} C^2/(J \cdot m)$; T 为绝对温度,单位为 K; Ψ 为矿物的表面电位,单位为 V; K^{-1} 为 Debye 长度,代表双电层厚度,单位为 nm。

根据式(1),可以得到 $pH = 8.5$ 时矿物颗粒间相互作用总势能与颗粒间距的关系,如图 5 所示。

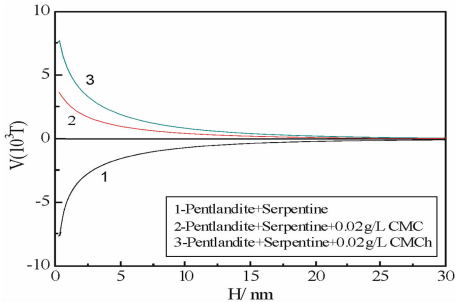


图 5 镍黄铁矿与蛇纹石颗粒间相互作用总势能与颗粒间距 H 之间的关系

Fig. 5 Relationship between interaction energy of pentlandite - serpentine particles and particles distance

由图 5 可知,镍黄铁矿与蛇纹石颗粒间的相互作用能为负值,存在强烈吸引作用,容易发生异相凝聚。加入 CMCh 或 CMC 后,蛇纹石和镍黄铁矿颗粒间的相互作用能均变为正值,但 CMCh 作用时,两者之间表现出更强相互排斥作用。

为验证 CMCh 对蛇纹石与镍黄铁矿凝聚分散行为优于 CMC,进行蛇纹石/镍黄铁矿人工混合矿浊度测定,浊度越大表明颗粒间分散性越好,反之,浊度降低表明颗粒间发生了聚集。在本次试验所研究的 pH 值区间,镍黄铁矿极易发生沉降,浊度很低。因此,用蛇纹石单矿物的浊度来表征混合矿的理论浊度,可以反映蛇纹石与镍黄铁矿间的异相凝聚/分散状态。CMCh 和 CMC 对蛇纹石/镍黄铁矿人工混合矿聚集/分散行为如图 6 所示,由图 6 结果可知,在常用的浮选 $pH = 8.5$ 左右时,蛇纹石/镍黄铁矿混合矿的浊度小于蛇纹石单矿物浊度,表明二者之间发生了异相凝聚,加入 CMCh 或者 CMC 后,人工混合矿浊度升高,矿浆分散性变好,但 CMCh 对混合矿分散效果显著高于 CMC,表明 CMCh 更利于蛇纹石/镍黄铁矿浮选体系中镍黄铁矿的回收。

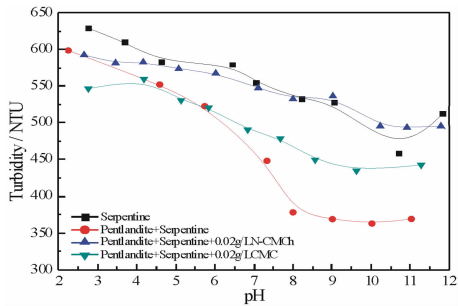


图 6 CMCh 和 CMC 对镍黄铁矿/蛇纹石人工混合矿分散性的影响

Fig. 6 Effect of N - CMCh or CMC on the dispersibility of artificial mixture of pentlandite and serpentine

3 结论

- (1) 含镍硫化矿常在弱碱性下浮选,此 pH 区间,荷正电的蛇纹石矿泥易罩盖在荷负电的镍黄铁矿表面上,影响了镍黄铁矿的浮选;CMCh 的添加能消除蛇纹石与镍黄铁矿之间的异相凝聚,提高镍黄铁矿的浮选回收率,效果优于 CMC。
- (2) CMCh 改变了蛇纹石矿物表面 Zeta 电位,而对镍黄铁矿表面 Zeta 电位影响较小,使蛇纹石与镍黄铁矿表面都荷负电,增加二者之间的静电斥力。
- (3) 加入 CMCh,蛇纹石与镍黄铁矿颗粒之间

由静电吸引转化为静电排斥,颗粒间分散行为显著,消除了蛇纹石矿泥对镍黄铁矿浮选造成的不利影响。

参考文献:

- [1] Lu J, Yuan Z, Liu J, et al. Effects of magnetite on magnetic coating behavior in pentlandite and serpentine system [J]. *Minerals Engineering*, 2015, (72):115 – 120.
- [2] 卢毅屏,龙涛,冯其明,等. 微细粒蛇纹石的可浮性及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2009, 19(8):1493 – 1497.
- [3] Malysiakalsiak V, OConnor C T, Ralston J, et al. Pentlandite – feldspar interaction and its effect on separation by flotation[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 66(1 – 4):89 – 106.
- [4] Fornasio 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.
- [5] Cheng G, Grano S, Sobieraj S, et al. The effect of high intensity conditioning on the flotation of a nickel, part 2: mechanisms[J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(11):1359 – 1373.
- [6] 卢毅屏,张明洋,冯其明,等. 蛇纹石与滑石的同步抑制原理[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(2):560 – 565.
- [7] 卢毅屏,丁鹏,冯其明,等. 不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(12):3599 – 3604.
- [8] 冯博,冯其明,卢毅屏. 羧甲基纤维素在蛇纹石/黄铁矿浮选体系中的分散机理[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(7):1933 – 1939.
- [9] Bremmel L K E, Fornasiero D, Ralston J. Pentlandite – lizardite interactions and implications for their separation by flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 252:207 – 212.
- [10] 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.
- [11] 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, 10(8):775 – 786.
- [12] Basile A, Hughes J, McFarlane A J, et al. Development of a model for serpentine quantification in nickel laterite minerals by infrared spectroscopy[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(5):407 – 412.
- [13] Kirjavainen V, Heiskanen K. Some factors that affect beneficiation of sulphide nickel – copper ores[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(7):629 – 633.
- [14] Senior G D, Thomas S A. Development and implementation of a new flowsheet for the flotation of a low grade nickel ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 78(1):49 – 61.
- [15] Cao J, Luo Y, Qi L, et al. Utilization of starch graft copolymers as selective depressants for lizardite in the flotation of pentlandite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 337(8):58 – 64.
- [16] 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.
- [17] Bremmel K E, Fornasiero D, Ralston J. Pentlandite – lizardite interactions and implications for their separation by flotation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 252:207 – 212.
- [18] Bicak O, Ekmekci Z, Bradshaw D J, et al. Adsorption of guar gum and CMC on pyrite[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(10):996 – 1002.
- [19] 丁德润. N – 羧甲基壳聚糖对 Ca^{2+} , Fe^{2+} 的络合(吸附)及光谱分析[J]. *上海工程技术大学学报*, 2004, 18(4):298 – 301.
- [20] Lu Y P, Zhang M Q, Feng Q M, 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.
- [21] Adamczyk P, Weronki P. Application of the DLVO theory for particle deposition problems [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 83(1 – 3):137 – 226.
- [22] Missnan T, Adell A. On the applicability of DLVO theory to the prediction of clay colloids stability[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 230(1):150 – 156.

引用格式: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(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(3):112 – 116.