

Blashale promoter 捕收剂浮选黑色岩系 镍钼矿的试验研究^{*}

刘建东 孙 伟 苏建芳 孙 磊 张 刚 胡岳华
(中南大学)

摘 要 黑色岩系镍钼矿为非常难以利用的矿产资源,为了开发利用此资源,采用 Blashale promoter 新型捕收剂对某黑色岩系镍钼矿进行了浮选试验研究。通过条件浮选试验和探索试验,确定了最佳药剂制度和开路浮选流程,并在最佳条件下做了闭路试验,获得了钼品位 9.58%,回收率达 82.63% 的浮选指标,为下一步利用此资源创造了条件。

关键词 镍钼矿 捕收剂 浮选

Flotation Performance of New Type Collector Blashale Promoter in NiMo Black Shale Ore

Liu Jiandong Sun Wei Su Jianfang Sun Lei Zhang Gang Hu Yuehua
(Central South University)

Abstract It is quite difficult to make use of NiMo Black Shale Ore as mineral resources. In order to develop this resource, the new type of flotation reagent Blashale promoter was adopted to do flotation tests on NiMo black shale ores. Through flotation condition tests and exploratory experiments, the best reagent system and open circuit flotation process were determined. And a closed circuit test was also carried out under optimum conditions. Then a concentrate containing 9.58% of Mo with molybdenum recovery of 82.63% was obtained, providing a reference for utilization of this resource in future.

Keywords NiMo ores; Collector reagent; Flotation

黑色岩系镍钼矿含有多种金属元素,具有很高的经济价值,但由于其成分复杂,因而采用传统的物理及化学选矿技术较难将其中的有用组分有效富集,且暂无适用的现成工业生产技术。目前关于镍钼矿的处理基本处于研究阶段,多采用选冶联合工艺流程综合回收镍钼,选矿将镍钼矿富集在 6% 以上,回收率大于 80%,抛掉大部分尾矿后,再用冶金方法综合回收镍钼和其他有价伴生元素。

浮选在黑色岩系镍钼矿的处理中占有重要的作用,陈代雄^[1]等人采用先进行脱碳,得到一部分含钼较高的精矿,然后进行镍钼矿混合浮选,获得镍钼混合精矿。著名的阿麦克斯钼公司的研究人员提出,对难选钼矿石先浮选出低品位钼精矿,而后高压反应釜氧化浸出,再浮选未氧化的辉钼矿得出纯三氧化钼和少量辉钼矿精矿,钼精矿返回高压反应釜氧化浸出,这即是浮选—浸出—浮选工艺^[2,3]。浮选尾矿为最终尾矿。因此,对于这些难选钼矿的浮选研究,重点在于优先浮选阶段。

黑色岩系镍钼矿中的钼主要存在于辉钼矿中,辉钼矿可浮性好,可用无捕收剂浮选或用适量的炔油便可以将辉钼矿上浮。早在 1906 年艾莫尔 (Emor) 首次采用燃料油做辉钼矿的捕收剂,并于 1918 年首先在克莱麦克斯公司生产应用,至今炔油仍然作为辉钼矿典型的捕收剂而得到广泛使用^[4]。在炔油中,最常用的是煤油、柴油和芳炔。通常,炔油与其他捕收剂混合使用,更有利于提高钼矿的品位或回收率。

通过黑色岩系镍钼矿清洁浮选的基础研究,确定黑色页岩镍钼矿浮选的最佳药剂组合、工艺条件以及最佳选矿工艺流程,以便为黑色岩系镍钼矿清洁浮选新技术的推广应用奠定良好的基础,同时,也将全面提高黑色岩系镍钼矿资源的综合利用率,实

^{*} 国家高技术研究发展计划(“863 计划”)项目(编号:2007AA06Z129)。

刘建东(1983—),男,中南大学资源加工与生物工程学院硕士研究生,410083 湖南省长沙市岳麓山。

现新的、绿色环保的镍钼矿提取利用。

1 矿石物质组成

试样中主要的金属矿物是黄铁矿、菱铁矿、磁铁矿、镍黄铁矿、辉砷镍矿、辉钼矿、闪锌矿、黄铜矿、方铅矿、毒砂等;脉石矿物主要是石英、白云石、方解石、碳质物、黑云母、磷灰石等。原矿多元素化学分析结果列于表 1。

表 1 镍钼矿原矿多元素化学分析结果 %

元 素	TFe	Ni	Mo	C	S	P
含 量	10.70	4.13	3.47	10.65	16.85	1.25
元 素	As	Cu	Pb	Zn	V ₂ O ₅	K ₂ O
含 量	1.35	0.12	0.054	0.37	0.36	0.90
元 素	Na ₂ O	SO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	其它
含 量	0.046	17.12	2.84	17.27	1.82	10.7

镍钼矿原矿的 XRD 图谱如图 1 所示。结果表明,镍钼矿原矿主要矿物成分是 SO_2 、 CaCO_3 、 FeS_2 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 云母、 NiAs 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ 、 FeCaS 等。

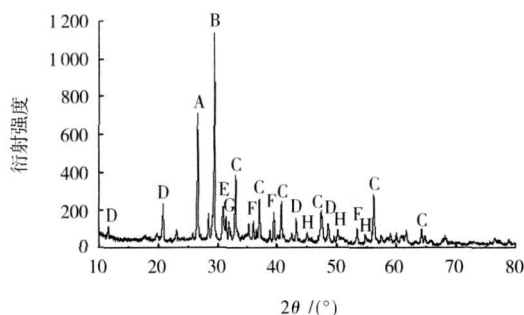


图 1 镍钼矿原矿 XRD 图谱

A- SO_2 ; B- CaCO_3 ; C- FeS_2 ; D- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
E- 云母; F- NiAs ; G- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$; H- FeCaS

2 研究方法

2.1 试验试剂及设备

试验试剂包括 Blashale disperse 分散剂, Blashale clean 抑制剂, Blashale promoter 捕收剂, Blashale froth 起泡剂等, Blashale 系列药剂为本单位最新研发的浮选黑色岩系镍钼矿的专用药剂。所用设备有 XFD 型浮选机、XMQ 型球磨机、真空过滤机及 MBF 电热恒温鼓风干燥箱等。

2.2 试验方法

试验采用图 2 流程确定磨矿细度及粗选过程中的药剂制度,再进行优化浮选试验及闭路试验,确定最终的流程,使浮选流程和药剂制度达到工业化应用的目的。

3 试验结果与分析

3.1 条件浮选试验

(1)磨矿时间试验。取 500 g 矿样,加入到

XMQ 型球磨机中,矿浆浓度 66.7%,磨矿时间分别为 3 4 5 6 7 min,浮选采用图 2 流程。选定 Blashale disperse 分散剂用量 20 g/t, Blashale clean 抑制剂用量 1 kg/t, Blashale promoter 捕收剂用量 1 kg/t, Blashale froth 起泡剂用量 20 g/ 进行浮选试验,结果见图 3。

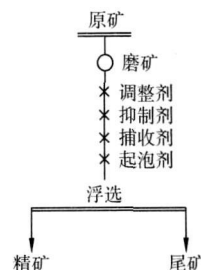


图 2 条件浮选试验流程

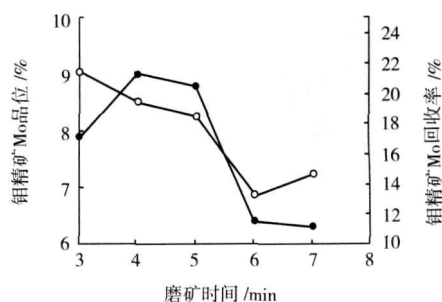


图 3 磨矿时间试验

○—品位;●—回收率

从图 3 可看出,磨矿时间 4 min 时,浮选结果比较好,所以选定磨矿时间 4 min。此时的磨矿细度—0.074 mm 占 87%。

(2)分散剂用量试验。在上述试验条件下,浮选采用图 2 流程,磨矿时间 4 min, Blashale disperse 分散剂用量分别为 0 20 40 60 g/t,进行浮选试验,其结果见图 4。

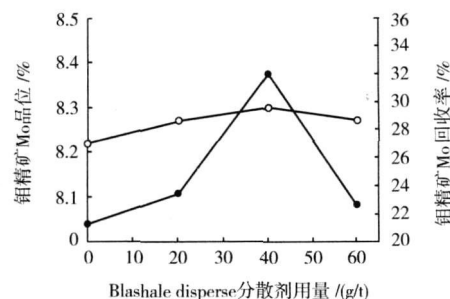


图 4 Blashale disperse 分散剂用量试验

○—品位;●—回收率

从图 4 可看出, Blashale disperse 分散剂用量 40 g/ 时,浮选结果比较好,所以选定 Blashale disperse 分散剂用量 40 g/t,此时钼精矿中钼的品位和回收

率均较高。

(3) 抑制剂用量试验。在上述条件下, 浮选采用图 2 流程, Blashale disperse 分散剂用量 40 g/t, Blashale clean 抑制剂用量分别为 0 1 3 5 7 kg/t, 进行浮选试验, 其结果见图 5。

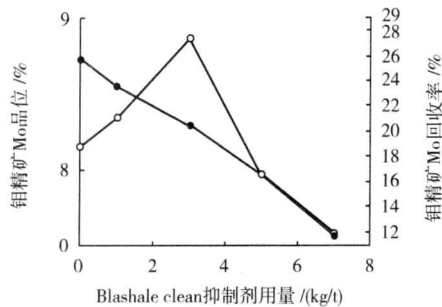


图 5 Blashale clean 抑制剂用量试验

○—品位;●—回收率

从图 5 可看出, Blashale clean 抑制剂用量 3 kg/t 时, 浮选结果比较好, 所以选定 Blashale clean 抑制剂用量 3 kg/t, 此时钼精矿中钼的品位较高, 钼回收率也合理。

(4) 捕收剂用量试验。在上述试验条件下, 每次取 500 g 矿样, 加入到 XMQ 型球磨机中, 矿浆浓度 66.7%, 磨矿时间为 4 min, 浮选采用图 2 流程, Blashale clean 抑制剂用量 3 kg/t, Blashale promoter 捕收剂用量分别为 0.5 1 1.5 2 kg/t, 进行浮选试验, 其结果见图 6。

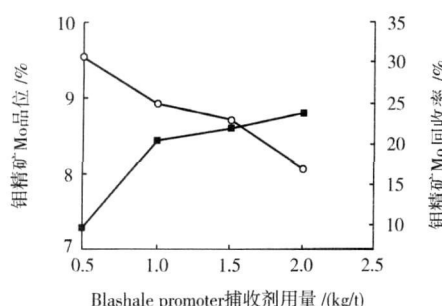


图 6 Blashale promoter 捕收剂用量试验

○—品位;●—回收率

从图 6 可看出, Blashale promoter 捕收剂用量为 1 kg/t 时, 浮选结果比较好, 考虑到浮选药剂的成本, 选定 Blashale promoter 捕收剂用量为 1 kg/t, 此时钼精矿中钼的品位和回收率较为理想。

(5) 起泡剂用量试验。在上述试验条件下, 浮选采用图 2 流程, Blashale disperse 分散剂用量为 40 g/t, Blashale clean 抑制剂用量为 3 kg/t, Blashale promoter 捕收剂用量为 1 kg/t, Blashale froth 起泡剂用量分别为 10 20 30 40 g/t 的药剂制度, 进行浮选

试验, 其结果见图 7。

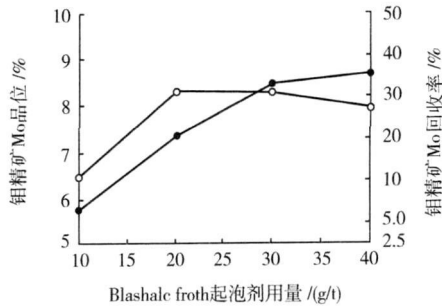


图 7 Blashale froth 起泡剂用量试验

○—品位;●—回收率

从图 7 可看出, Blashale froth 起泡剂用量为 25 g/t 时, 浮选结果比较好, 选定 Blashale froth 起泡剂用量为 25 g/t, 此时钼精矿中钼的品位和回收率较为理想。

3.2 开路试验结果

根据所做的条件试验, 确定了最佳磨矿时间为 4 min, 最佳药剂制度: Blashale disperse 分散剂用量 40 g/t, Blashale clean 抑制剂用量 3 kg/t, Blashale promoter 捕收剂用量 1 kg/t, Blashale froth 起泡剂用量 25 g/t。在最佳磨矿时间, 最佳药剂制度下, 对矿样进行开路浮选试验, 通过优化试验流程, 确定了最终的开路流程如图 8 所示。此流程的浮选结果列于表 2。

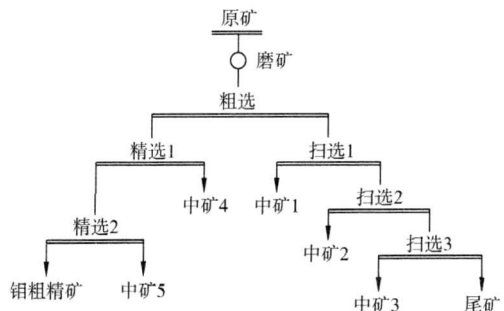


图 8 开路试验流程

表 2 开路浮选试验数据 %

产品名称	产 率	Mo品位	Mo回收率
钼精矿	18.71	11.17	59.50
中矿 1	14.20	4.19	16.94
中矿 2	5.13	3.01	4.40
中矿 3	3.42	2.73	2.66
中矿 4	2.54	3.23	2.34
中矿 5	2.58	3.97	2.92
尾 矿	53.42	0.74	11.25
原 矿	100.00	3.64	100.00

从表 2 可看出, 此开路流程可使钼精矿中钼的品位达 11.17%, 回收率达 59.50%。

(下转第 98 页)

源广泛。因此,本研究中推荐 $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 作为碱性激活剂。

(5) 粉煤灰在强碱性环境中的反应活性不如偏高岭土,因此,在制备人造矿物聚合物时,为了获取最大的抗压强度,则需采用偏高岭土作为反应原料,而粉煤灰作为填充料。

(6) 通过扫描电镜、X-射线粉末衍射、红外检测分析可以得出,人造矿物聚合物形成了大量的海绵状凝胶体,且产物为复杂的多晶、多相的聚集体,经过聚合反应,偏高岭土中 SiO_2 对应的 $1\,089\text{ cm}^{-1}$ 红外振动峰向低波数偏移。

参 考 文 献

[1] 袁鸿昌,江尧忠.地聚合物材料的发展及其在我国的应用前景 [J].硅酸盐通报,1998(2): 46-50.

[2] Hua Xu Van Deventer The Geopolymerisation of aluminosilicate minerals [J]. Mineral Processing 2005 59: 247-266.

[3] Bankowski P, Zou L, Hodges R Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash [J]. Minerals Engineering 2004 17(2): 159-166.

neering 2004 17(2): 159-166.

[4] 那 琼,顾春雷,李有群.地质聚合物的发展及在尾矿上的应用前景 [J] //金属矿山杂志社. 1999 年尾矿综合利用学术研讨与经验交流会论文集. 马鞍山: 金属矿山杂志社, 1999 143-146.

[5] Van Jaarsveld J G S Van Deventer J S J Schwartzman A The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic materials Part. Materials and leaching characteristics [J]. Minerals Engineering 1999 12(1): 75-91.

[6] 丁 铸,张德成,王向东.偏高岭土火山灰活性的研究与利用 [J]. 硅酸盐通报, 1997(4): 57-62.

[7] Van Jaarsveld J G S Van Deventer J S J Effect of the alkaline metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research 1999 38 (11): 3932-3941.

[8] Davidovits J Environmentally Driven Geopolymer Cement Applications [J]. Geopolymer 2002 Conference 2002(10): 1-9.

[9] Bankowski P, Zou L, Hodges R Using inorganic polymer to reduce leach rates of metals from brown coal fly ash [J]. Minerals Engineering 2004 17(2): 159-166.

(收稿日期 2009-11-04)

(上接第 92页)

3.3 闭路试验结果

采用 Blashale disperse分散剂, Blashale clean抑制剂, Blashale Promoter捕收剂, Blashale froth起泡剂,进行了闭路试验。闭路试验流程见图 9 试验结果见表 3。

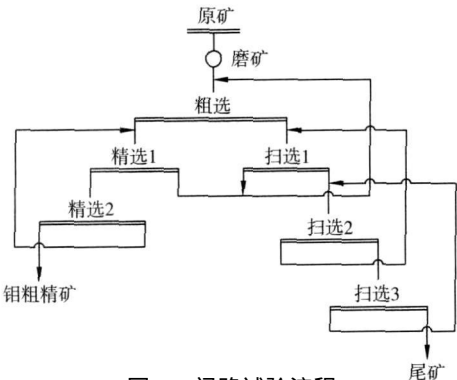


图 9 闭路试验流程

表 3 闭路浮选试验结果 %

产品名称	产 率	M ₀ 品位	M ₀ 回收率
钼精矿	30.01	9.58	82.63
尾 矿	69.99	0.86	17.37
原 矿	100.00	3.48	100.00

从图 9 可见,在此药剂制度下,可获得钼粗精矿 M₀品位 9.58%,回收率 82.63%的浮选结果。

4 结 论

(1) 矿石物质分析表明,原矿中的钼主要存在于辉钼矿中,在磨矿细度 -0.074 mm 占 87% 时,钼矿物基本达到解离,所以此磨矿细度钼的浮选效果较好。

(2) Blashale Promote 新型捕收剂可使钼的浮选达到良好的效果,闭路试验可得到钼粗精矿 M₀品位 9.58%,回收率 82.63% 的浮选指标,为下一步利用此资源创造了条件。

(3) 原矿石中回收的主要有用矿物为钼,但其中镍的品位 4.13%,存在一定的经济价值,为达到资源的综合利用,应加以回收利用;此外,闭路浮选尾矿中钼的品位为 0.86%,直接抛尾,资源浪费,应进一步研究加以回收。

参 考 文 献

[1] 陈代雄,唐美莲,薛 伟,等.高碳钼镍矿可选性试验研究 [J]. 湖南有色金属, 2006 22(6): 9-11.

[2] Leonard N, William H H Process for autoclaving molybdenum disulfide USA 5804151 [P]. 1998-09-08

[3] Robert W. Production of pure molybdenum oxide from low grade molybdenite concentrates USA 6730279 [P]. 2004-05-04.

[4] 刘浩元,王安民.钼矿床工业分类实例 [J]. 中国钼业, 1999 23 (3): 14-16.

(收稿日期 2009-10-27)