

浮选理论与工艺研究的新进展

钟 宏

(中南工业大学, 长沙 410083)

摘 要 对近两年来浮选技术的发展进行了系统的回顾和评述, 认为硫化矿浮选电化学、氧化矿与盐类矿物浮选溶液化学、细粒浮选、新型浮选剂和浮选设备的研究是近代浮选理论与工艺发展的五个重要方向。

关键词 硫化矿浮选, 浮选溶液化学, 细粒浮选, 浮选药剂, 浮选设备

矿物资源日趋严重的贫细杂化促使浮选技术迅速发展, 复杂多金属矿的分离和细粒物料的选收仍然是浮选领域的主要研究课题。近两年来浮选技术的发展主要体现在如下五个方面: a. 硫化矿浮选电化学理论与工艺继续深入发展与完善; b. 氧化矿和盐类矿物浮选溶液化学的研究受到重视并发展迅速; c. 细粒浮选的研究继续发展; d. 螯合浮选剂和聚合物浮选剂的研究和应用受到重视; e. 浮选设备向大型化发展以及浮选柱的再度兴起。下面分四个方面进行回顾和评述。

1 硫化矿浮选电化学

许多作者发现, 硫化矿矿物之间和矿物与磨矿介质之间的电化学作用会显著降低矿物的可浮性。Yelloji等指出, 方铅矿和闪锌矿与黄铜矿混合后产生的电化学作用显著降低黄铜矿的可浮性, 并且在钢球介质或氧的存在下这种抑制作用尤为强烈。王香槐等认为, 通过选择合适的磨矿介质和条件可以显著改善硫化矿物分离效果。Pozzo等研究了黄铁矿-磁黄铁矿-磨矿介质之间的接触对矿物浮选行为的影响, 指出在磨矿介质没有磨损时, 伽伐尼作用使矿物表面生成氢氧化

铁覆盖层而受到抑制; 当磨矿介质磨损并产生铁屑时, 矿物与铁屑之间的电化学作用对浮选的影响甚至比氢氧化铁薄膜形成的影响更大。因此, 球磨矿物的浮选行为取决于磨矿介质的硬度和电化学活性以及球磨机中氧的分压大小。Yelloji等和Vathsala等发现, 闪锌矿与磨矿介质之间的电化学作用抑制闪锌矿浮选。在无活化剂(或捕收剂)和有氧条件下这种抑制作用更为显著, 认为其机理是由于磨矿介质铁的阳极溶解并在矿物表面形成铁的羟基铁氧化物所致。

硫化矿物表面物质的种类和性质决定其表面性质和浮选行为。研究硫化矿物自身的氧化产物和硫化矿物与捕收剂作用的反应产物是硫化矿浮选电化学研究的重要内容。Pang等指出, 黄铜矿的表面性质和状态取决于氧化条件和溶液组成。Roos等发现, 在pH9.2, 金属铜和黄铜矿与黄药作用的疏水产物是黄原酸铜和双黄药两种, 并且浮选最大回收率是在矿物表面同时存在这两种产物时获得的。Witika等讨论了硫铜钴矿在不同pH缓冲溶液中的电化学行为。Kelbek认为单体硫是硫化物自诱导浮选的原因, Lekki讨论了黄铜矿和黄铁矿的无捕收剂浮选行为的差异。

收稿日期: 1992-01-23

控制矿浆电位实现矿物浮选分离是硫化矿浮选电化工艺研究的主要内容, Hayes等采用电位控制使硫化矿物无捕收剂浮选和分离, 指出硫化矿物的无捕收剂浮选取决于其氧化的难易和疏水表面状态的稳定性。方铅矿和黄铜矿混合物控制在还原电位下磨矿容易实现分离, 而在氧化条件下, 磨矿会降低矿物的可浮性和选择性。Leroux等讨论了复杂硫化矿物的无捕收剂浮选, 认为矿浆电位和粒度是两个重要的参数。Labonate和Finch讨论了电化测量在选矿厂的应用。王沛皇等指出, 在自然pH条件下, 通过提高矿浆电位有利于强化 Cu_2S 和 Ni_2S_3 矿物分离, 从而可以大幅度减少碱的用量。加拿大Brunswick采冶联合有限公司已在锌反浮选中采用了Eh-pH测量法, 研究了浮选过程矿浆化学性质变化对Eh-pH数据相关关系影响。无捕收剂浮选在我国已有工业试验和生产应用的成功实例。孙水裕等采用石灰调节矿浆电位, 成功地进行了铜录山硫化铜矿物的无捕收剂浮选和低量捕收剂浮选的工业试验。小寺沟铜矿在铜铅混合浮选的工业生产中实现了黄铜矿的无捕收剂浮选。中南工业大学发展了一种电场电化浮选新工艺, 成功地进行了高砷硫精矿硫砷分离的扩大试验。

氧化剂对硫化矿物浮选具有两种作用形式。一是在加入捕收剂之前使矿物氧化。二是先使黄药氧化后再作为捕收剂使用。使用 ClO^- 作氧化剂, 闪锌矿可以不用 Cu^{2+} 离子活化而浮选。漂白粉与碳酸钠的联合使用能够强化对毒砂的抑制, 从而实现黄铁矿与毒砂的分离。氧在硫化矿浮选中具有重要作用。Berglund等研究了硫化矿浮选中气体的影响, 认为调节浮选过程中氧的含量有可能是控制硫化矿浮选的一种可行的方法。王香槐等发现在酸性介质中氧对 Cu^{2+} 离子在闪锌矿表面的吸附有抑制作用, 而在碱性介

质中氧的影响可以忽略。Boris指出, 由于磨矿-分级过程中的矿浆会发生自然氧化, 因此在充气阶段控制氧化是没有必要的, 但在实验室控制氧化可以模拟工业回路的条件, 从而预测其行为。

此外, 一些文献报道, 通电处理是提高硫化矿物分离效果的一种有效的电化手段。

近年来, 以硫化矿浮选电化为主题发表了多篇博士学位论文, 冯其明提出了“硫化矿浮选矿浆电化”的观点, 并从热力学、动力学和表面产物三个方面进行了系统的基础理论研究; 孙水裕从诱导浮选的观点出发, 系统地研究和阐述了硫化矿物的自诱导、硫诱导和捕收剂诱导浮选行为和机理。此外, 冯其明等还以讲座的形式系统地介绍了硫化矿浮选电化的理论与工艺。

总而言之, 硫化矿浮选电化是近代浮选理论及工艺研究的重要方向。硫化矿浮选电化研究的深入发展和完善, 必将产生硫化矿浮选及分离工艺的重大变革。

2 氧化矿物和盐类矿物浮选溶液化学

浮选溶液化学的研究近年来发展迅速, 在非硫化矿物, 特别是盐类矿物浮选方面显示出越来越重要的作用。

矿物表面组分相互转化是影响盐类矿物浮选分离的重要原因。Somasundaran曾指出, 磷灰石和方解石在溶液中表面组分的转化及表面沉淀的形成造成了浮选的非选择性。恒川昌美等发现, 萤石和方解石混合后的浮选行为与单矿物的浮选行为不同, 认为这是由于两种矿物水溶液中的几种离子的影响所致。胡岳华和王淀佐根据溶液化学原理研究了盐类矿物混合体系中的各种相互作用, 提出了从理论上确定表面化学组成转化的临界条件及其控制方法, 从而预测矿物浮

选分离条件。并对脂肪酸和烷基胺两类捕收剂浮选盐类矿物的溶液化学及浮选行为进行了系统研究,认为脂肪酸与盐类矿物的作用机理是表面化学反应生成金属脂肪酸盐沉淀,而烷基胺与盐类矿物的作用则主要归因于胺与相应矿物的阴离子基团反应生成胺盐。Rao研究了在不同pH条件下油酸钠在磷灰石表面的吸附行为。Somasundaran等研究了细晶磷灰石-白云石浮选体系中溶解的矿物组分与捕收剂的相互作用,认为溶解的矿物组分与捕收剂油酸钾相互作用产生的表面和体相沉淀是选择性浮选困难的原因。Andrews研究了氯、硫酸根、磷酸根、草酸以及柠檬酸等阴离子对十二胺盐酸盐浮选黄玉和电气石的活化作用,认为通过控制pH值,使用 F^- 或 PO_4^{3-} 为活化剂,有可能实现黄玉和电气石的浮选分离。

王淀佐等指出,通过溶液化学计算可以预示离子浮选的最佳工艺条件和寻找有效的捕收剂,捕收剂只需按化学式当量加入就可以使目的离子浮选完全。Lopez报道了水溶液中吸附现象、表面反应和溶液化学对矿物界面性质和可浮性的作用。Markin研究了十八胺及其盐酸盐的胶体化学性质与钾盐浮选的关系,发现两者比例为1:1时浮选效果最好。葛英勇讨论了水玻璃溶液化学及萤石和赤铁矿浮选分离机理。

近年来的研究表明,浮选溶液化学的研究在揭示矿物浮选规律和浮选剂作用机理等方面卓有成效。在金属离子作用机理方面的研究中溶液化学计算方法已被广泛采用。根据浮选溶液化学研究,通过调节和控制矿浆溶液化学条件,是实现或提高非硫化矿物,特别是盐类矿物浮选分离的重要途径。由王淀佐和胡岳华著的《浮选溶液化学》一书已于1988年出版,该书中对浮选剂的溶液平衡,矿物溶解-电荷平衡和浮选剂与矿物相互作用等方面进行了系统的介绍和阐述。

3 细粒浮选

近两年来在细粒浮选方面国内外继续有大量的研究报道。

在分子絮凝方面, Moudgil等研究了聚丙烯酰胺和聚氧乙烯絮凝产生的高岭土絮团的性质。美国矿山局进行了以聚氧乙烯和一些以丙烯酰胺为基础的聚合物为絮凝剂的实用研究。Brown等认为高岭土的絮凝可以用Lewis酸碱理论来解释。Scheiner报道应用流态学数据可以解释钙蒙脱石的絮凝行为和机理。Yi-Bi Huang等认为聚合物吸附形态是影响絮凝过程的一个重要因素。Somasundaran等应用光谱技术研究了聚丙烯酸在刚玉表面的吸附特性。丁忠浩等发现菱锰矿在其等电处(pH7.3)的自由沉降和高分子絮凝效果最好。

混合物料的絮凝行为往往与单矿物的絮凝行为截然不同。Moudgil等认为异相凝聚是其原因。并提出了“活性区”概念来解释白云石与磷灰石等矿物体系的选择性絮凝行为。Acar等认为硫化矿溶解的矿物组分与矿物相互作用造成矿物表面化学组成的变化是絮凝无选择性的原因,使用络合剂二苯胍可以消除溶解组分影响。钟宏等用磺化聚丙烯酰胺进行锡石与石英的选择性絮凝获得良好效果,并研究了捕收剂与聚合物联合絮凝锡石的行为和机理。认为捕收剂强化高分子絮凝选择性的主要机理是由于在矿物表面吸附的捕收剂对高分子具有盐析效应。此外,朱益友和杨井刚等分别进行了细粒菱锰矿和黑钨矿的选择性絮凝-浮选的研究。

在疏水性团聚方面, Fuerstenau等研究了细粒赤铁矿的剪切絮凝和载体浮选。王淀佐等研究了螯合捕收剂、中性油和载体在细粒白钨矿浮选中的作用。Sivamoha报道在萤石-白钨矿-油酸钠体系中,剪切絮凝随表面覆盖程度的提高和 ζ 电位的降低而增

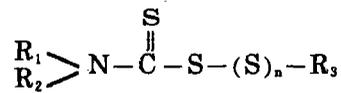
强。刘建军等进行了细粒氧化铜矿石的疏水性团聚浮选研究。宋少先等指出中性油能显著增强菱锰矿悬浮体的聚团。梁瑞录等研究了微细粒锡石载体浮选。Charan等发现,白钨矿的 ζ 电位即使高达 -60mV 仍能实现油团聚。Hazra等认为停滞时间、油用量和固体浓度是影响油团聚经济效益的三个重要参数。Uwadiale用油团聚选别尼日利亚鲕状铁矿石获得良好指标。Allen等报道了细粒锡石油团聚的研究结果。韦大为等讨论了黑钨矿油团聚过程机理。朱德庆等研究了钛铁矿由团聚动力学,认为聚团生长速率符合一级反应速率方程。

从总体来看,近年来细粒浮选理论和工艺方面的研究已取得较大进展,但由于细粒矿泥的复杂性,细粒浮选工艺在生产实践中的应用方面尚无重大突破,瑞典的Sivamohan在综合近200篇文献的基础上对选矿中细粒问题进行了较全面的评述。并认为今后细粒浮选研究的主要领域是疏水性团聚、柱浮选以及细粒表面化学组成和不均匀性的物理、化学特性的研究。笔者认为,深入研究细粒的表面物理化学和矿浆溶液化学特性及其调节、控制方法,设计和研制适合细粒浮选的新型高效捕收剂和浮选设备,对于细粒浮选工艺的发展具有重要作用。

4 浮选药剂与浮选设备

在浮选药剂方面,近两年来,多功能团整合浮选剂和大分子的聚合物浮选剂的研究和应用受到重视。Padip系统地介绍和评述了螯合剂在选矿中的应用,指出研究的主要任务是建立一个可以预测螯合剂体系选择性的适当的理论基础,研究出具有选择性的高效螯合剂,此外还必须降低药耗以降低成本。Marabini等报道了无需预先硫化浮选白铅矿和菱锌矿的螯合捕收剂的应用,讨论

了巯基苯并噻唑和氨基苯硫酚两类药剂的合成及结构与性能的关系。Klimpel等认为如下结构的化合物是硫化矿新型捕收剂的最有效成分: $R_1-X-(CH_2)_n-N\begin{matrix} R_2 \\ \diagdown \\ R_3 \end{matrix}$,式中 $X=S$ 、 R_4-N 或 O 。Nagaraj等研究了四类新型的硫化矿捕收剂。Coetzer讨论了不同结构的二硫代碳酸盐衍生物和三硫代碳酸盐衍生物对Cu、Pb、Zn、Fe硫化矿浮选的影响。美国专利报道如下结构的二硫代氨基甲酸酯多硫化物浮选Pb-Zn-Fe硫化矿效果良好:



双茂与 H_2S 的催化反应产物(硫醇类)可作为硫化矿和含Au、Ag矿石的浮选捕收剂。Songupta等发现许多染料适用于方铅矿和闪锌矿浮选。

在聚合物浮选剂方面,Pugh对硫化矿浮选中的大分子抑制剂进行了评述,讨论了淀粉、多酚、木质素硫酸盐、纤维素、染料等的应用情况及其作用过程。Hanson等研究了甘氨酸和以甘氨酸为主要成分的聚合物对黄铜矿、方铅矿和黄铁矿浮选的影响,将淀粉用氢氧化钠进行苛性处理,再与聚丙烯酸以及木质素磺酸钠交联制得聚合淀粉可作为铁硫化矿浮选的抑制。Subramanian对氧化淀粉在氧化铁表面的吸附机理进行了研究。美国专利报道采用聚合物抑制可提高铜钼混合精矿的分选指标。

在浮选设备方面,近两年来浮选设备继续向大型化、多品种、低能耗方向发展。此外,浮选柱的再度兴起也是近年来浮选设备研究的另一个显著特点,据报道,应用浮选柱代替浮选机可以降低能耗及生产成本,并提高浮选指标。

参考文献 略