

矿泥对氧化锌矿物浮选行为的影响

朱从杰

(云南冶金集团技术中心, 云南 昆明 650031)

摘要:详细研究了石英、方解石和褐铁矿三种人工单矿物矿泥对菱锌矿浮选行为的影响,结果表明同种矿物组成的矿泥,以 $-5\mu\text{m}$ 矿泥的影响最大;而当矿泥的粒度组成相近时,褐铁矿矿泥的影响大于其他两种单矿物矿泥。探讨了降低矿泥有害影响的措施,并分析了矿泥及调整剂的作用机理。

关键词:氧化锌矿;菱锌矿;浮选;矿泥

中图分类号:TD923 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2005)01-0007-05

1 前言

回收氧化锌矿目前最有效的办法是硫化胺盐浮选法,但该法的选别指标仍不大理想。其原因是浮选前的脱泥作业,导致大量锌金属损失于矿泥中,从而造成氧化锌矿的选别指标不高。针对矿泥对氧化锌矿浮选的影响,前人的研究焦点是浮选氧化锌矿前不脱泥或少脱泥。这些研究大多笼统地将矿浆中的矿泥作为一个整体,从宏观上研究降低或消除矿泥对氧化锌矿浮选的影响,而忽略了对矿泥本身特性的研究。而研究矿泥本身的特性,弄清矿泥中不同组分对氧化锌矿物浮选行为的影响规律,将有助于有针对性地采取措施降低矿泥对氧化锌矿浮选的有害影响,从而提高浮选指标。

本研究详细考查了石英、方解石和褐铁矿三种人工单矿物矿泥对菱锌矿浮选行为的影响规律,探讨了降低矿泥有害影响的措施,提出了氧化锌矿浮选研究的新思路。

2 研究方案与实验准备

本研究选取氧化锌矿中最常见的矿物菱

锌矿作为目的矿物,选取氧化锌矿的主要脉石矿物石英、方解石及褐铁矿加工成人工矿泥,考查人工矿泥对菱锌矿可浮性影响的规律,并探讨矿泥对菱锌矿可浮性影响的机理及降低矿泥有害影响的途径。

2.1 试料

菱锌矿取自云南兰坪铅锌矿北厂矿区,石英取自昆明平板玻璃厂,方解石取自某建筑工地,褐铁矿取自昆明钢铁公司料堆。所有试料均先经手工拣选,然后加工至一定粒度储存。浮选试验用菱锌矿的粒度为120~200目。

试样主要元素化学分析结果见表1。

2.2 药剂

本研究使用的药剂见表2。

2.3 仪器设备

表1 单矿物试料主要元素化学分析结果/%

项目	Zn	SiO ₂	CaO	MgO	Fe
菱锌矿	49.98	0.095	0.94	0.005	0.23
褐铁矿	0.028	6.38	0.11	0.18	55.72
方解石	0.015	0.072	54.62	1.03	0.05
石英	0.049	98.09	0.24	0.012	0.02

表 2 试验使用的药剂

药剂名称	分子式	试剂级别
十八胺	$C_{18}H_{37}NH_2$	工业品
硫化钠	$Na_2S \cdot 9H_2O$	分析纯
六偏磷酸钠	$(NaPO_3)_6$	分析纯
水玻璃	$Na_2O \cdot (SiO_2)_m$	工业品($m \approx 3$)
三氯化铁	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	分析纯
氯化钙	$CaCl_2$	分析纯

试验使用的主要仪器设备为自制哈里蒙德单泡浮选装置,PHS-3B 数字式酸度计,QM-4H 超级行星球磨机,JB-90-2 磁力搅拌器,JA2003 精密电子天平,超声波发生器(频率 47kHz,功率 80W)。

3 试验方法

3.1 矿泥的制备

试样 100g,加 100mL 一次蒸馏水,用超级行星球磨机(玛瑙罐、玛瑙球)磨细,用蒸馏水淘析出不同粒级的产品。

石英和方解石分别淘析出 $-5\mu m$ 、 $+5-10\mu m$ 及 $+10-15\mu m$ 三种粒度的人工矿泥。

褐铁矿磨细后在蒸馏水中存在严重的互凝现象,经多次尝试,始终无法用淘析法分离出不同粒度的人工矿泥。本研究中的褐铁矿矿泥是通过一次性磨矿(磨矿时间约 4h)得到的,经激光粒度分析仪测定,其 $-5\mu m$ 粒级含量大于 80%,本研究称为“ $-5\mu m$ 褐铁矿矿泥”。

3.2 浮选

浮选试验利用自制的单泡浮选装置进行,单泡浮选管为改进的哈里蒙德管。

试验时,先称取一定量菱锌矿于烧杯中,加入矿泥及适量蒸馏水,搅拌 2min,再依次加入调整剂、硫化钠和十八胺,分别调浆 1min,最后转移入单泡浮选管进行浮选。

浮选完毕,用蒸馏水从单泡管中冲洗出上浮物,静置片刻,采用倾析法脱水,烘干后称重,计算结果。

万方数据

倾析脱水后,由于上浮物中混入的矿泥量很少,因而忽略不计。

4 试验结果

4.1 菱锌矿浮选基本条件试验

在不加入矿泥的情况下,首先对菱锌矿浮选的各项基本条件进行了试验,得出菱锌矿浮选的最佳基本条件如下:硫化钠 300mg/L(pH 约 10.6)、十八胺 2mg/L、充气量 20mL/min、浮选时间 2min。该条件下,菱锌矿的最大上浮率为 96%。非特别指明,以后的浮选试验均采用上述基本条件。

4.2 矿泥含量对菱锌矿上浮率的影响

矿泥含量以矿泥与菱锌矿的重量百分比表示(下同)。 $-5\mu m$ 褐铁矿矿泥和三种粒度的方解石矿泥以及三种粒度的石英矿泥对菱锌矿上浮率的影响分别如图 1、图 2 和图 3 所示。

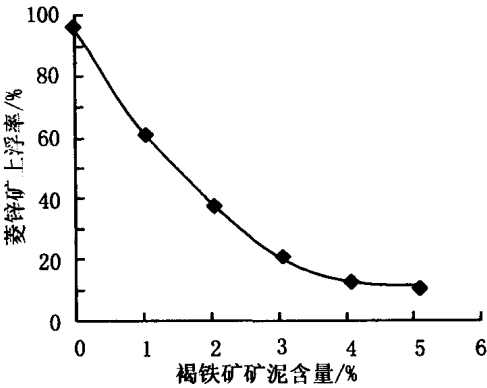


图 1 $-5\mu m$ 褐铁矿矿泥对菱锌矿上浮率的影响

从图 1~3 可看出,矿泥对菱锌矿浮选的影响十分明显,矿泥愈细,对菱锌矿上浮率的影响愈大。 $+10\mu m$ 的矿泥对菱锌矿上浮率的影响则较小。并且矿泥的矿物组成不同,对菱锌矿浮选的影响亦不同。当石英、方解石和褐铁矿三种矿泥($-5\mu m$ 粒级)的含量分别增加到 4.68%、5.25% 和 5.1% 时,菱锌矿上浮率分别下降到 20.5%、11% 和 10%。

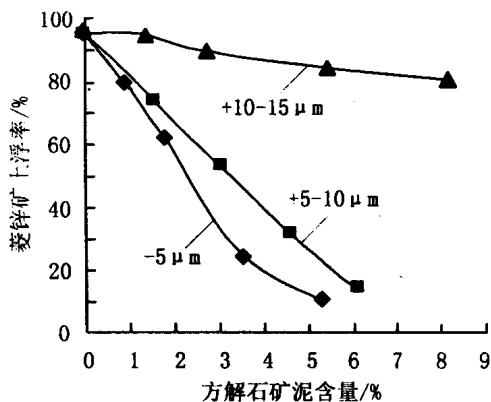


图2 方解石矿泥对菱锌矿上浮率的影响

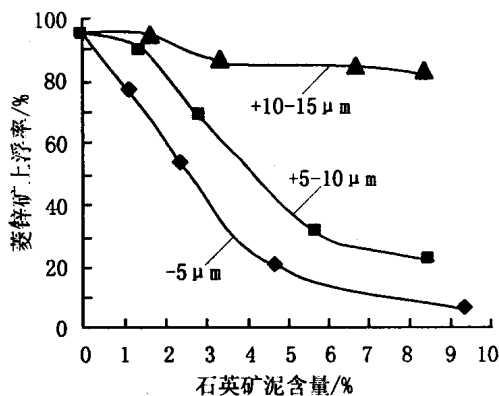


图3 石英矿泥对菱锌矿上浮率的影响

三种矿泥对菱锌矿上浮的影响顺序为:褐铁矿矿泥影响最大,方解石矿泥次之,石英矿泥的影响最小。

4.3 矿泥存在时提高菱锌矿上浮率的措施

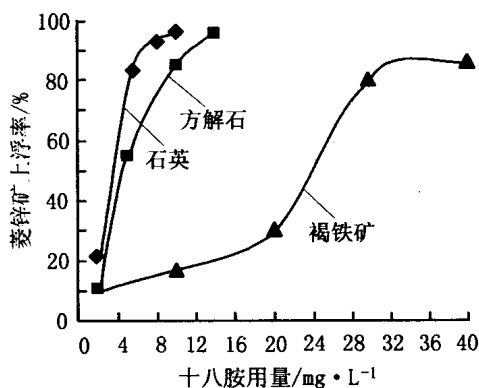
选取对菱锌矿上浮率影响最大的 $-5\mu\text{m}$ 矿泥进行试验。试验时,石英、方解石及褐铁矿矿泥的含量固定不变,分别为4.86%、5.25%和5.1%。

4.3.1 增加捕收剂用量

三种 $-5\mu\text{m}$ 单矿物矿泥单独存在时,十八胺用量试验结果如图4所示。从图4可以看出,增加十八胺用量基本上可以消除石英矿泥和方解石矿泥对菱锌矿上浮率的影响。当十八胺用量分别增加到 10mg/L 和 14mg/L 时,菱锌矿上浮率分别达到最大值(约96%)。然而,对褐铁矿矿泥来讲,单纯增加

万方数据

十八胺用量,并不能使菱锌矿上浮率达到最大值。即使十八胺用量增加到基本条件试验的20倍,菱锌矿的上浮率仍只达到85.9%。说明褐铁矿矿泥对菱锌矿的抑制作用很强。

图4 $-5\mu\text{m}$ 矿泥存在时十八胺用量试验结果

4.3.2 添加调整剂

试验主要考查了常用药剂六偏磷酸钠和水玻璃的作用。考虑到矿泥对捕收剂的消耗,十八胺的用量作了相应增加。

试验结果表明,矿泥存在时,添加少量六偏磷酸钠或水玻璃有助于提高菱锌矿的上浮率。但过多的六偏磷酸钠和水玻璃对菱锌矿起抑制作用,水玻璃的抑制作用较六偏磷酸钠弱。

4.3.3 超声波处理

试验时先在烧杯中加入菱锌矿、矿泥和蒸馏水搅拌2min,将烧杯移入超声波发生器中处理1min,再依次加入硫化钠和十八胺,分别处理1min。移出烧杯,搅拌1min后将矿浆移入单泡管浮选。

三种单矿物矿泥的超声波处理试验结果见表3。表中亦列出了不进行超声波处理的对比试验结果。对比试验时,将超声波处理改为常规搅拌处理。

从表3可以看出,超声波处理能提高菱锌矿上浮率。对褐铁矿矿泥来讲,超声波处理的效果最好。

表 3 -5 μm 矿泥存在时超声波处理试验结果

试验条件		菱锌矿上浮率/%
石英矿泥含量 4.68%, 硫化钠 300mg/L, 十八胺 6mg/L	超声波	84.1
	常规搅拌	81.8
方解石矿泥含量 5.25%, 硫化钠 300mg/L, 十八胺 10mg/L	超声波	89.0
	常规搅拌	84.9
褐铁矿矿泥含量 5.1%, 硫化钠 300mg/L, 十八胺 30mg/L	超声波	87.5
	常规搅拌	80.2

5 讨 论

5.1 矿泥影响菱锌矿浮选的机理

矿泥的粒度细、比表面积大,因而具有很强的吸附性。矿泥在矿浆中会消耗部分药剂,降低药剂的有效浓度。浮选试验的结果说明了这一点,因为当矿泥存在时,需要增加捕收剂的用量。因此,吸附浮选药剂,降低药剂在矿浆中的有效浓度是矿泥影响菱锌矿上浮的作用机理之一。

矿泥还易吸附于矿物表面的某些区域(甚至全部)。矿泥在矿物表面的吸附不一定是单层的,还可能通过矿泥之间的团聚形成多层吸附,矿泥的这种作用称为矿泥罩盖。当褐铁矿矿泥存在时,由图 4 所示的试验结果可知,单纯增加药剂用量不能消除矿泥的影响。这说明褐铁矿矿泥的作用不仅仅是消耗药剂,还存在其他作用,矿泥罩盖是其一,这可通过普通显微镜观察到。矿泥罩盖的后果有两个:一个是封闭菱锌矿表面的部分活性区域。这可能会降低捕收剂在菱锌矿表面的吸附量,影响的大小与罩盖在菱锌矿表面矿泥的矿物种类有关,若组成矿泥的矿物本身易浮,则影响会小些。另一个是使菱锌矿表面或多或少具有其他矿物的特性,就褐铁矿矿泥来讲,也就是使菱锌矿表面部分地具有褐铁矿的性质。为了说明这个问题,我们作了石英、方解石和褐铁矿的可浮性试验。试验结果表明,在菱锌矿浮选的基本条件下,褐铁矿基本不浮,其上浮率仅在 3% 左右;方解石的上浮率达 30.5%;而石英的上浮率很

万方数据

高,接近菱锌矿的上浮率。由此可以推断,石英矿泥在菱锌矿表面的罩盖,对菱锌矿上浮率的影响较小,而方解石尤其是褐铁矿矿泥的影响较大。

值得注意的是,石英极易被胺捕收这一特性,可能使得石英类矿泥在实际矿石浮选过程中的表现较为复杂。因为石英类矿泥在脉石矿物表面的罩盖将会提高脉石矿物的上浮率,导致浮选过程的选择性降低。因此,在实际氧化锌矿石的浮选中,石英类矿泥的影响不容忽视,其影响甚至可能超过铁质矿泥。

矿泥微量溶解产生的金属离子会降低菱锌矿表面的负电性,影响阳离子胺的吸附量。由于矿泥的粒度细,因而其溶解度比相应粗粒矿物的溶解度要大。添加钙离子及铁离子的浮选试验结果表明, Fe^{3+} 对菱锌矿的上浮率有较大影响, Ca^{2+} 的影响很小。

5.2 六偏磷酸钠的作用机理

六偏磷酸钠被广泛用作浮选过程的抑制剂和矿泥的分散剂。它既不是环状磷酸钠,也不是纯聚合物,它是一种平均链长相当于 14 个磷原子,由各种不同长短链组成的化合物^[1]。六偏磷酸钠阴离子有很强的吸附活性,易吸附于多种矿物表面,与金属离子能形成可溶性络合物,可溶解多价金属盐,如油酸钙等^[2]。

在菱锌矿浮选时,六偏磷酸钠的作用机理可概括为以下几种:(1)六偏磷酸钠对矿泥有很强的分散作用,这将降低矿泥在菱锌矿表面的吸附。(2)六偏磷酸钠与矿浆中的金属离子络合,可降低金属离子的有害影响,它甚至可以从菱锌矿表面将金属离子溶解下来,增强菱锌矿表面的负电性,从而促进阳离子胺在菱锌矿表面的吸附。(3)长链状六偏磷酸钠阴离子的一端吸附在菱锌矿表面的矿泥上,而另一端滞留在水中,在机械搅拌力的作用下,可使矿泥从菱锌矿表面脱落。(4)六偏磷酸钠用量较大时,菱锌矿表面将吸附大量六偏磷酸钠阴离子,阻止浮选药剂的吸

附,从而抑制菱锌矿的浮选。

5.3 水玻璃的作用机理

与六偏磷酸钠一样,水玻璃亦被广泛用作浮选过程的抑制剂和矿泥分散剂,水玻璃在溶液中的组分有 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ 、 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_4]^{4-}$ 以及二聚物 $[\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_4]^{4-}$ 和四聚物 $[\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4]^{4-}$,可能还存在其他聚合体^[3]。水玻璃可与金属阳离子反应减少其对浮选的干扰^[4]。由于水玻璃在溶液中的组分复杂,因而其与金属离子的作用形式是多样的,有吸附、形成水合化合物、生成组成不定而粒度不断增大的胶体颗粒等。少量水玻璃能活化萤石、磷灰石及其他一些矿物的浮选^[2]。

本研究中,水玻璃的作用机理主要有三种:(1)分散矿泥,减少矿泥在菱锌矿表面的吸附。(2)与矿浆中的金属离子反应,从而降低金属离子对菱锌矿浮选的有害影响。(3)当用量增大时,水玻璃在菱锌矿表面的吸附会使菱锌矿表面亲水并阻碍浮选药剂的吸附,从而抑制菱锌矿上浮。

5.4 超声波处理的作用机理

超声波具有高频特性。超声波作用下的物体会产生高频振荡。因此超声波常被用来清洗各种物体表面的污渍顽垢。本研究中,超声波的作用主要有两种:(1)使矿浆中的浮选药剂充分分散,提高药剂的作用效果。(2)使菱锌矿表面吸附的矿泥脱落。这两种作用促进了菱锌矿上浮率的提高。

6 结 语

1. 矿泥的粒度愈细,对菱锌矿上浮率的影响愈大, $+10\mu\text{m}$ 的矿泥对菱锌矿上浮率的影响较小。

2. 矿泥的矿物组成不同,对菱锌矿浮选的影响亦不同。粒度组成相同时,褐铁矿矿泥对菱锌矿上浮率的影响最大,其次为方解石矿泥,石英矿泥的影响最小。

3. 矿泥通过吸附浮选药剂,在菱锌矿表面的罩盖以及微量溶解影响菱锌矿的上浮。

4. 矿泥存在时,有必要增加浮选药剂的用量。添加少量六偏磷酸钠和水玻璃以及使用超声波处理可降低矿泥的影响。

5. 六偏磷酸钠和水玻璃的主要作用机理是分散矿泥,减少矿泥在菱锌矿表面的吸附,并与金属离子作用,降低金属离子对菱锌矿浮选的影响。

6. 超声波处理能使浮选药剂在矿浆中充分弥散,增强药剂的作用效果,并能使菱锌矿表面的矿泥脱落,从而提高菱锌矿的上浮率。

参考文献:

- [1]林尚安,等. 高分子化学[M]. 北京:科学出版社,1982.
- [2]M. A. 爱格列斯. 浮选调整剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1982.
- [3]J. 赖亚. 泡沫浮选表面化学[M]. 北京:冶金工业出版社,1987.
- [4]M. C. 富尔斯特瑞. 浮选(上卷)[M]. 北京:冶金工业出版社,1981.

Study on the Effect of Slimes on Flotation of Zinc Oxide Mineral

ZHU Cong-jie

(Tech-center of Yunnan Metallurgy Group Company, Kunming, Yunnan, China)

Abstract : The effect of three man-made single mineral slimes of quartz, calcite and limonite on flotation of smithsonite are studied in detail. Test results show that the effect of limonite slime is stronger than the other two when the particle size distribution of slimes is similar, and the effect of $-5\mu\text{m}$ slime is the strongest when the slime is of single mineral. Some measures taken to diminish the effect and the mechanism of slime and some modifiers are also discussed.

Key words: Zinc oxide mineral; Smithsonite; Flotation; Slime