

第四届选矿年评报告会 文集

中国选矿科技情报网

中国金属学会选矿学会

中国有色金属学会选矿学术委员会

中国有色金属工业总公司选矿情报网

北京金属学会

北京矿冶研究总院

1987年3月

编 者 按

中国选矿科技情报网、中国金属学会选矿学会、中国有色金属学会选矿学术委员会、中国有色金属工业总公司选矿情报网、北京金属学会和北京矿冶研究总院将于1987年4月在北京联合召开第四届选矿年评报告会，现将报告会文章汇编成册，以供参考。

1987年3月

目 录

(一) 选矿年评	中南工业大学 矿物工程系 (1)
(二) 矿种年评	
1. 铜 选 矿 年 评	西北矿冶研究院 李金荣 (51)
2. 铅 锌 选 矿 年 评	东北工学院 薛问亚 (61)
3. 钨 选 矿 年 评	赣州有色冶金研究所 邓芳超 (69)
4. 锡 选 矿 年 评	昆明工学院 杨德森 (79)
5. 铝 选 矿 年 评	北京有色冶金设计研究总院情报室 (86)
6. 镍 选 矿 年 评	北京矿冶研究总院 刘振中 (125)
7. 黄金 选矿年评	长春黄金研究所 王 岚 (143)
8. 锰 矿 选 矿 年 评	长沙黑色冶金矿山设计研究院 余逊贤 (156)
9. 稀 土 选 矿 年 评	包头稀土研究院 曾兴兰 (179)
10. 铁矿石选矿年评	马鞍山矿山研究院 孙时元 (194)
11. 铀矿加工年评	核工业部北京第五研究所 王梦剑 孙 宇等 (220)
12. 非金属矿选矿年评	咸阳非金属矿研究所 朱瀛波 葛文辉等 (233)
13. 我国磷、硫和可溶性钾盐矿选矿年评	化工矿山设计研究院 王仁章 徐灿校 (252)
(三) 专题年评	
1. 破 碎、磨 矿 年 评	东北工学院 陈炳辰 王大民 (262)
2. 选 矿 设 备 年 评	长沙有色冶金设计研究院 曹永稀 (286)
3. 选 矿 药 剂 述 评	长沙矿冶研究院 见百熙 (298)
4. 选 矿 数 模 年 评	北京矿冶研究总院 陈子鸣 (319)
5. 选 矿 厂 自 动 化 年 评	北京矿冶研究总院 陈鼎玖 (335)
6. 辐 射 分 选 年 评	核工业部北京第五研究所 张登福 (345)
7. 选 矿 能 耗 与 钢 耗 年 评	北京钢铁学院 杨忠高 (353)
8. 能 源 经 济 与 矿 物 工 程 年 评	核工业部北京第五研究所 孙 宇 (366)
9. 选 矿 厂 耐 磨 材 料 现 状 及 发 展 动 向	北京矿冶研究总院 王宏勋 (381)
10. 国外超导强磁选机的研制与应用	长沙矿冶研究院 柳衡琪 张宏福 (392)
11. 矿山酸性废水处理评述	中南工业大学 薛玉兰 (425)
12. 再生资源的开发	广东工学院 宫中桂 罗建中 (440)

选矿年评

中南工业大学矿物工程系*

一、破碎、筛分和磨矿、分级

近两年来,碎磨过程在前几年普遍重视的节约能源、降低钢耗、提高筛分分级效率,以期达到提高选矿经济效益的探索基础上,逐步形成和完善了一套为国内外所普遍采用的有效措施及深入研究的方向。从而,使粉碎工程在理论和实践上进入了一个新的水平。要说七十年代是以设备的大型化为中心的话,那么八十年代的前五年,是以节约能源、提高经济效益为中心。

自从进入八十年代以来,世界各国的选矿工作者十分注重选矿厂内部能耗分布状况的调查和分析这一有利于提高选矿经济效益的重要基础工作。继美国磨矿能源研究委员会、中国黑色金属矿山情报网进行大规模粉碎能耗、钢耗普查和分析研究之后^[1, 2],许多国家和个人都陆续地在继续深入地进行这一工作。据报导,联邦德国用于破碎作业的能耗占全国总电能的4%^[3],其中煤占0.489%,水泥0.95%,石灰石0.103%,矿石0.102%,盐类0.025%,颜料0.281%,其他(包括木材、纤维材料、粮食)占0.729%。在民主德国,粉碎作业在某工业城市中消耗了所生产电能的1.5~4%,其中水泥工业是最主要的消费者^[4]。捷克有色金属选矿费用占采选总费用的30~50%,其中35~50%耗费于碎矿和磨矿^[5]。据计算,捷克有色金属碎矿平均耗电3.48千瓦·时/吨,磨矿平均耗电26.06千瓦·时/吨,高于世界水平。日本釜石选矿厂各工序用电的比率为破碎4.4%,磨矿32.8%,磁选6.3%,浮选28.8%,精矿处理10.2%,尾矿处理11.6%,用水3.1%,其他2.8%^[6]。我国大姚铜矿装机容量破碎筛分占17.64%,磨矿占48%,浮选占30.22%,其他占4.14%^[7]。

“多碎少磨”在节能中的重要意义,已为世界各国所接受。当前,在完善和强化破碎过程方面,主要采取的措施有:调节每段破碎的破碎比;采用预先筛分作业;提高筛分效率;推广应用闭路破碎;提高圆锥破碎机的转速和调小偏心距;完善破碎机工作区的设计等^[8]。

J. Broman在研究颚式破碎机与旋回破碎机的处理能力和经济效果的最佳化设计时指出^[9]:评价破碎能力必须注意啮角、冲程、速度等因素的影响和注意磨损部件材质的问题。他在分析了这两种破碎机的破碎比后,提出颚式破碎机最大啮角可在 $18^{\circ}\sim 26^{\circ}$ 之间变化,旋回破碎机最大啮角可在 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 之间变化。由此,以排矿口 S 和啮角 α 作为基值,利用所提出的公式一步一步向上计算截面形状。从破碎能力和磨损的观点来看,排矿部位是最敏感的区域,首先应考虑这些部位的截面形状。对于破碎部件的工作面形式,经实验室证明,当不使用平面破碎部件而采用锯齿形破碎部件时,处理能力下降50%。锯齿形槽磨损很快,从而改变破碎腔形,所以这种设计形式被认为是不实用的。在一些设备中采用了一种轻微波形衬

* 陈厚, 朱建光, 刘永之, 黄恒, 陈万雄, 刘树貽, 苏震, 徐秉权, 李柏淡及陈大皋。

板,经运行表明很成功,磨损小,处理能力高。在一台大型颚式破碎机固定颚上安装不变形的硬衬,在排矿口缩小16%的情况下,处理能力仍可提高9%,而电机负荷减少8%。

人们十分关心在“多碎少磨”中破碎产品最适宜的最终粒度,以指导现厂的改造和革新。李启衡从经典计算出发,并结合生产实践进行了分析论证^[10, 11],建议先绘制破碎与磨碎生产率曲线,求出破碎与磨矿粒度的交点,确定适宜的破碎产品粒度,以维持两项作业之间的和谐而均衡的运转。他强调指出,简单地调小排矿口,向碎矿方面压任务,是达不到目的的。应根据原矿中合格粒级含量的多少,增减给矿量,以免碎矿机过负荷,为调小排矿口创造条件;合理分配各段碎矿机的破碎比,使各段负荷都满足定额;加强预先筛分,使下一段碎矿机的潜力得以发挥,有利于调小它的排矿口;经常注意伞板的加工质量及衬板的磨损情况,及时进行修理,使碎矿产物能符合要求。

巴布亚新几内亚布干维尔选矿厂是七十年代建成的,为了使日处理能力由原来的8万吨提高到11.5万吨,碎矿产品粒度由原来的9毫米降至6毫米,对破碎车间进行了改进。除适当增加破碎机台数,进行扩建外,主要依靠升高破碎机的破碎锥和调节环,并同时使用最佳的结构材料,把塞蒙斯HⅡ型圆锥破碎机改型为SXHⅡ型,中碎破碎机的安装功率可从225瓩提高到375瓩,细碎机可提高300瓩。这样,在所需功率相等的情况下改进型破碎机的产品粒度比较细,且处理能力有较大幅度的提高,当筛分机筛孔尺寸为9毫米时, SXHⅡ型比HⅡ型的处理能力提高16.9%,为10毫米时提高28.7%,为11毫米时提高22%。这样,依靠破碎机在提高功率时的作业,处理能力总共提高了87%,而增加设置的破碎机只提高了30%的处理能力^[12]。

这两年来,一些国家继续在改进传统使用的破碎机的设计工作。如日本一种油压式破碎机是由计算机解析方法设计的,具有独特的破碎腔,动锥衬板几乎是平板状,破碎腔倾斜角比安息角小,而偏心轴套的偏心距比历来的破碎机大好几倍,因而产能力大,且操作简单,能获得良好的产品粒度、低噪音、低振动,具有自动控制等优点^[13]。芬兰最近研制了一种直径为2100毫米的新型圆锥破碎机,这种Lokomo S21型圆锥破碎机的处理能力为150~500米³/时,该机由液压作用进行调节与控制,除破碎腔调节范围宽以外,破碎机的防尘重型轴承及循环润滑系统提高了设备的可靠性和生产能力^[14]。苏联人在研究圆锥破碎腔的形貌和磨剥阻力与破碎产物质量的关系^[15],设计出一种新型衬板用于KMDT2000毫米的圆锥破碎机,使处理量提高15%,降低了粉矿的含量,衬板寿命也提高3倍。国外还设计了具有多性能的第二段新型轻便破碎机^[16]。为了与900×750毫米颚式破碎机配套,瑞典Svedala Arbrd公司生产了一种小型旋回二次破碎机,该机的磨损费用很低,处理能力可达160吨/时^[17]。美国宾夕法尼亚破碎公司最近设计了一种新颖的颚式破碎机,其结构是按照高架偏心设计的,该机具有特别长的破碎室和更加有效的啮角,动颚在高速运转下产生的压缩作用,使整个破碎室的全部区域内能破碎矿石,与同样尺寸给料口的普通颚式破碎机相比,处理能力更大^[18]。日本Kobe Seiko Giho公司研制一种新型液压颚式破碎机,破碎腔成圆形,破碎产品排出快,破碎比与传统的相比大3倍,可以使1000毫米大块一次破碎至50—60毫米,达到减少破碎段数从而降低设备投资费及生产费用^[19]。

两年来,继美国之后又有一些国家矿山采用了移动式破碎机。如日本藤原采石场移动式破碎厂建成投产^[20];阿曼将移动式破碎机用于石灰石矿^[21];在法国的Ciments Vicat石灰岩采石场装有一台O & K—Mammut MB70/90单锤式破碎机,处理能力为850吨/时,汉诺

威的Nordcement AG公司将安装有履带的O & K—Titan 56D75双锤碎机,处理能力为500吨/时,目前西欧最大的移动式破碎设备在英国Foster Yeoman的石灰岩采石场处于投产阶段[22]。实践证明,在露天矿采用连续皮带运输机作业的移动式破碎机的优点是:与固定式破碎机的卡车作业相比,基建和生产成本较低。因此,采用移动式破碎机的趋势方兴未艾。

对于磨矿技术的进一步发展,看来主要集中于三个方面:一是磨碎设备结构上的改进和发展;二是磨矿系统的改进;三是改善待粉碎物料的粉碎行为。

实践表明,通过改善磨腔内元件可在降低单位磨损的同时,降低单位能耗10~20%[4]。磨腔内的元件主要是介质尺寸大小的选择,衬板形状及断面形状的改进,及其它的材质问题。介质直径的大小对粉碎效率和产物的粒度组成影响非常大。Starke的研究认为球的尺寸与有效的粉碎之间有个特定的粒度尺寸关系;Starke认为:在水泥球磨机内,与水泥溶渣相比,球径小时粉碎效率低;磨机内球的表面积增大则物料通过时间就慢,磨机效率则高,对于水泥工业,耐磨、小直径的介质是有效的[23]。大孤山选矿厂用 $\phi 2.7 \times 2.1$ 米格子型磨机、东鞍山烧结厂用 $\phi 3.2 \times 3.1$ 米球磨机的工业生产实践证明,使用 $\phi 150$ 和 $\phi 120$ 毫米的球其球径偏大,以采用 $\phi 100$ 毫米的球径为宜,这样可提高产品细度降低循环负荷,提高磨矿效率[24]。大姚铜矿用 $\phi 2.7 \times 3.6$ 米球磨机,对二段磨矿进行的工业试验表明,原补加 $\phi 80$ 和 $\phi 60$ 毫米的球各占一半,磨机排矿产品粒度为38.7%—200目,试验补球为 $\phi 60$ 毫米球占13%, $\phi 50$ 毫米球占44%, $\phi 40$ 毫米球占43%,一星期后测定,球磨排矿产品粒度—200目含量提高7.16%,磨矿效率提高15%,按一个系统计算,每天节电4112度,降低电能15%[7]。尽量提高钢球的平均体积硬度,通常可最大限度地降低钢球消耗。但据Helipebs有限公司报导,某矿山湿磨石英—长石矿石,将75毫米钢球由650布氏硬度改为380布氏硬度,结果磨矿处理量提高了6%。在一定条件下,高硬度的球滑动太快,因而降低了磨矿的处理量。为了获得最大磨矿效率,要求适当的球硬度及均匀的球径和横截面的硬度。通过滚压法就能获得上述要求硬度的球。普通锻造的球具有不均匀的显微结构,而使球易于断裂,降低磨矿效率[25]。从电化学观点出发,有人考查了钢球—磁铁矿之间相互作用的电化学情况,发现钢球在与磁铁矿接触时,低碳钢和高碳低合金钢的磨蚀损耗是低的,但是,在磁黄铁矿和氧共同存在下,加速了磨矿介质的磨蚀。奥氏体不锈钢在上述所有情况下均显示出钝态行为。低碳钢与磁铁矿或磁黄铁矿构成电池电流,导致形成表面反应,在矿物表面上产生含氢氧化铁的物质[26]。Hoenig S.A.利用外激电子技术监测球磨过程,研究了矿—球—水混合物产生的电流,并测定了磨矿介质的磨损速度[27]。他认为电流产生的原因一直未完全弄明白,与岩石钻探有关的电效应的研究表明,产生电流的主要原因是 ξ —电位,新鲜断面的氧化作用提供了残余的电流。

磨腔内元件的另一重要问题是衬板问题,球磨机橡胶衬板是六十年代初瑞典最先研制成功的,目前国外已有五十多个国家在三千多台各类湿式磨机上使用。我国的研制工作是从1965年开始的,现已有452家用户使用,其中冶金系统占68家,沈阳市工业橡胶制品厂是当前国内最大的制造厂家,已生产出 $\phi 1.2 \sim \phi 3.6$ 米标准磨机的成套衬板。其使用效果:如金川 $\phi 2.7 \times 3.6$ 米磨机使用寿命比钢衬板增长2~3倍,节电率为11.88%,噪音下降3分贝;白银 $\phi 2.7 \times 3.6$ 米磨机寿命延长2~3倍,噪音下降16分贝;包头 $\phi 3.6 \times 4.0$ 米磨机寿命增长1.5~2倍,节电率为9~11%,噪音下降10分贝。[28]瑞典Trellborg公司研制的“矿垫”磁性衬板在工业上开始试用,加拿大诺兰德公司的两座选矿厂对磁选衬板进行了工业试验。两厂在磨机的排矿耳轴上也安装了磁性衬板,以利于控制排矿。试验是成功的。但是,半自磨机中安

设的磁性衬板则因130毫米钢球的冲击而受到破坏。据英科公司的报导,某厂一台30000吨/日的球磨机内所设磁性衬板的橡胶复盖层,被外来碎铁块扎穿而破裂,致使衬板寿命缩短。公司人员建议对不易扎破的“钢包磁铁”进行试验^[29]。继角螺旋衬板(ASL衬板)之后,在苏联开始了另一种新型的非圆横截面球磨机的研究,苏联黑色金属米哈诺巴设计院与南方采选公司一起,进行了MIIII3.6×5.0米非圆横截面球磨机的工业试验,与圆截面球磨机相比,按原矿计的生产率圆形为181吨/时,非圆为180吨/时; ϕ 710毫米水力旋流器溢流中-0.074毫米粒级含量圆形为97.5%,非圆为96.6%;单位电耗(瓩·时/吨)按原矿计圆形为6.06,非圆为5.20,单位钢球消耗(公斤/吨原矿)圆形为0.357,非圆为0.346,从电耗和钢耗看,比一般圆形球磨机低10~14%^[30]。易门铜矿木奔选矿厂进行 ϕ 3.2×3.1米格子型球磨机,以自制的长块波纹衬板取代原有的筒体衬板,运转率提高,消耗减少,成本降低。譬如一段球磨机衬板单耗由84克/吨减少到53克/吨,费用由0.144元/吨降低0.092元/吨。^[31]首钢大石所选矿厂2.7×3.6米球磨机,自1984年起用自制的高波形代替原有的方形衬板,使衬板寿命延长二个月,磨机处理能力提高2.16吨/时。最近Fuerstenau, D.W.等研究了提升板的高度对磨矿效应的影响,试验结果表明当高度由25.4毫米降低至3.2毫米时,磨矿机的产率提高37%,当磨矿机在无提升板下运转时,磨矿介质的利用率很低,电耗增大,因在平滑衬板上球滑动之故^[32]。

对于磨机结构参数的改进和发展方面,另一个引起人们关注的问题是磨机的转速问题。日本金石选矿厂为了降低选矿工程中磨矿电耗,将第二段磨矿作业减速获得了综合作业成本降低的成果,也包含选矿指标的提高^[6, 33]。该矿将生产中使用的8'×4'三锥球磨机的190瓩绕组电机的转速20.4转/分(临界速度的73.1%)用无极变速减速,减至14.5转/分(临界速度的52%)的低速操作,第二段磨矿的耗电量由4.5度/吨降至3度/吨,水力旋流器溢流中-200目含量由51.7%增加到52.5%,铜回收率也提高了。

无齿轮传动型磨机的出现虽还只有几年,但推广使用发展速度很快,据报导,在国外到1984年大约已有40台无齿轮传动型磨机在运转中,主要用于水泥溶渣矿,布干维尔铜矿是世界上第二家将无齿轮传动型磨机用于湿磨,在铜矿是第一家^[34]。

很多作者均提出,所有在磨碎技术领域内获得的改进,大都与磨矿回路的发展相联系。特别是自磨技术、超细粉碎技术在矿山工业、化工工业、高温耐火材料及第三材料研制的过程中推动着磨矿设备向大型化、多样化方向发展,出现了一些常规磨矿与自磨技术、超细粉碎技术联合的磨矿回路,提高了磨矿产品的细度,改善了磨矿过程的技术经济指标和操作环境。

目前已广泛使用的磨矿回路,除常规的球磨磨矿回路、棒磨——球磨磨矿回路外,在自磨磨矿回路方面有:^[35, 36]

1. 一段全自磨磨矿回路;
2. 自磨——砾磨磨矿回路;
3. 块磨磨矿回路;
4. 自磨——球磨磨矿回路;
5. 自磨——细破碎——球磨磨矿回路;
6. 自磨——细破碎——砾磨磨矿回路。

在半自磨磨矿回路方面有:

1. 单段半自磨磨矿回路；
2. 半自磨——球磨磨矿回路；
3. 半自磨——塔磨磨矿回路；
4. 棒磨——砾磨磨矿回路；
5. 球磨——砾磨磨矿回路。

罗兰 (Roland) 比较了所有各种方案的优缺点后指出，没有一个通用的最佳方案，最佳磨矿回路的选择是经济性、能效、劳务费用、钢耗、可行性和各个情况下的特殊因素的折衷。罗兰介绍了较简单的试验和方法，此法能用以对回路作一初步评价。此法的试验包括两类：第一类试验包括介质能力试验和冲击破碎、可磨性和磨擦试验，接着用大批量试样进行半工业试验，即有关粗磨、自磨和半自磨的试验工作；第二类试验包括小型可碎性、可磨性和磨擦试验，用少量试样，如岩心试样进行试验，认为这些试验将提供碎磨回路状况的报告，经工程和经济分析研究之后，选出一个符合特定要求的最佳磨碎回路。在磨碎试验中如何用较少的试样得出可靠的数据供工业设计，一直没有很好解决。最近美国 Barra D.J. 等提出^[37]用直径1,800毫米的磨机进行自磨或半自磨流程方案试验，小型试验只需试样两吨，连续试验也只需30吨，试验结果即可提供工业设计，是值得注意的。

改善待粉碎物料的粉碎行为，已是人们十分关注的问题。在这两年中，助磨剂在碎磨工业中的应用达到了较好的水平，已经成为提高磨矿效率的重要方向之一。苏联学者 Морозв Ю.П.; Семидолов С.Ю. 等人^[38]，在实验室、半工业和工业条件下研究了磨碎硫化矿时氯化物的作用，在磨碎 Дегтяского 矿床矿石时，添加助磨剂的半工业试验结果为：当生产率保持不变时，分级机溢流中-0.075毫米粒级的含量从86.6%增加到93.2%。工业试验，在 бурибаевского 选矿厂一段磨矿中，分级机溢流中-0.075毫米粒级的含量可增加5%；在针对 Октябрьского 矿床磨矿的工业试验中，一段磨矿分级机溢流中-0.075毫米粒级含量由48.5%增加到59.9%，二段磨矿中由63%增加到68%。中南工业大学徐秉权在进行化学添加剂对锰矿湿磨影响的研究表明^[39]，当加入硅酸钠时，磨矿产品中-0.031毫米粒级的产率，由不加入化学添加剂时的22.62%可提高到27.51%；当磨矿细度相同时，磨矿时间可减少24%；加入十二胺时可提高到25.69%，减少磨矿时间17%；加入氧化石腊皂时可提高到25.24%，减少磨矿时间15%。国外，一些研究工作者，诸如美国的 Somasundaran, P., Fuerstenau, D.W. 等，考查了不同类型的磨矿设备助磨剂的作用^[40]，对于筒磨机，对石英的添加剂是油酸钠；对方解石的添加剂是聚羧酸盐；而对于硅灰石的添加剂是偏磷酸钠。添加剂改善了磨机中-10~-15微米粒级的磨矿，但是对于较粗粒级是有害的。用低分子聚合物（美国道尔化学公司商品牌号 DOWXFS 4272）作助磨剂，研究石英、白云石及铜矿石的磨矿行为，最近也继续有报导^[41]。在振动磨矿机和摩擦磨矿机中，剪切力程度高，而表面活性剂的作用是复杂的。干磨是不能令人满意的，但是在湿磨过程中，表面活性剂能提高矿浆分散性、能防止团聚。抗磨蚀剂的研究是新的课题、美国 Iwasaki, I. 教授正在进行开拓性的研究^[42]

随着被粉碎物料范围的扩大，超细粉碎和特殊物料的粉碎问题，已经提到议事日程，从而大大地扩大了粉碎工程的研究领域。

把物料碎至数微米者叫超细粉碎。选择超细粉碎机应考虑如下几个方面^[43]：即被粉碎物料的硬度、粘性、有害性质的危害程度、可燃性、微热性，如粉碎能的99%变成热，在粉碎

室较小的高速粉碎机中，可局部产生高热，因而对处理微热物料时，粉碎机内要有冷气流过或在粉碎机外面通冷水。生产中需要制造超细粒子可分气相、液相、固相三种方法〔44〕。在大量生产时容易控制颗粒直径，成本也比较低的办法是以固相粉碎法为有利。目前使用较广的设备主要有、球磨、辊磨、振动磨、高速冲击磨、塔磨机、喷射磨机、搅拌型磨机和流通管型磨机等。日本大阪安装的一种新型立式磨机作处理水泥用，处理量达200吨/时，也可用于煤渣的超细粉碎（10000~20000厘米²/克）〔45〕。日本提出了一种新的超细碎方法〔46〕，过去使用旋转式冲击破碎机、喷射磨矿机、湿式球磨机其产品只能达到2~3微米，而使用UMF法可得到0.4~1微米的超细颗粒，且粉碎能力比从前的粉碎机都大。瑞典的Eorssberg等，对矿物超细磨的一些因素进行了研究〔47〕后指出：不同的磨矿方法具有较陡的或平缓的粒度分布曲线。对于白云石和石灰石，磨碎机产品的粒度分布曲线最平缓，而振动磨矿机产品的粒度范围最窄。环式球磨机产品的粒度分布状态居中。磨矿介质的选择性影响着产品粒度范围的宽窄，总的来说，磨矿介质的表面积越大，细粒级的比例就越大。日本最近研制了超音速喷射磨〔48〕，可将物料从几微米粉碎到1微米。

特殊物料的碎磨，是近年来的新问题。为了解决聚合物废料的磨碎问题，N.Nara-saki, T.Wakamatsu进行了刀式破碎机内聚合物的磨碎研究，取得了较好的进展〔49〕。具有纤维状和板状的特殊方向的粒子作为充填材料用于新材料中具有独特的性质。如云母最近作为高机能的高分子复合材料的充填料而引人注目。但云母的超细粉碎性能特殊，据报导，对轴流式超细粉碎机、喷射磨、球磨、分散磨等多种设备的对比试验表明〔50〕，用机械法可以得到细的产品，并给出了破碎物的纵横尺寸比。处理云母应有层间剥离效果的粉碎机为好。云母在微粉碎情况下，比表面积增大，纵横比降低，形状不同程度地减少，流动性反而恶化。

在粉碎理论的研究方面，两年来各国学者又取得了一些新的进展。中南工业大学叶红齐等

人提出了一个新的粉碎公式——能耗——产率等方程式〔51〕：
$$E = A \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{x_i^{n-1}} - \frac{1}{x_{i+1}^{n-1}} \right)$$

〔 $R_i(o) - R_i(t)$ 〕，他克服了三大破碎理论用平均粒度来描述物料的粒度分布不合理的作法，也克服了Charles和宫胁猪之介等人利用粒度特性方程式来描述粒度分布的局限性。该方程式具有两个显著的特点：第一，粉碎物料的粒度特性，直接用各粒级的重量产率来表示，克服了前人所提出的公式中用平均直径或粒度分布方程式近似地描述粒度特性的缺陷，从而使能量——产率方程式不受粒度分布特性方程式的限制，具有普遍意义；第二，它考虑了物料各粒级的粉碎能耗，提出了能量因子 e_i 这样一个新概念，表述了物料从第 i 个粒级粉碎到第 $i+1$ 个粒级所需的能量，从而为深入分析和研究粉碎过程，提供了一个新的理论基础。并用该方程式对磨矿影响因素进行了计算机仿真研究〔52〕，从理论上论证了按单位时间单位磨机有效容积计具有最大生产率的最适宜转速为76~88%，而按单位能耗计算具有最大生产率的最适宜转速为70%左右，这为工业生产中增产节约，调整磨机转速提供了理论依据。苏联学者Гапонов, Г.В等人从矿物的原子结构出发研究了磨矿过程最佳化的问题〔53〕。他们认为：形成新的表面的功 A_n 是克服每组 m 原子与每组 n 原子相互作用力的功，因此功耗最重要的是取决于物料的原子结构。在断裂无穷个离子链上消耗的能量应该比断裂偶极子少些，那么在计算链上的一个原子的比断裂功要比偶极子少些。在磨碎过程最佳时最重要的

原则是减少内摩擦。显然,在粉碎时应该附加的仅仅是必须的力,物料承受的占优势的力不是压力,而是拉伸、弯曲、剪切和扭曲。这时承受的载荷具有高梯度的张力。

为了改善碎矿磨矿回路工作,提高碎磨效率,两年来,普遍关注着筛分、分级过程的改进。

齐大山选矿厂用直线振动筛代替螺旋分级机,随着分级效率的提高,磨矿效率提高22.3%,单位电耗降低了1.59度,磨机台时增加了6.4吨^[54]。在齐大山之后两年,美国才有在磨矿过程中采用振动筛的报导^[55]。北京矿冶研究总院进行的旋流细筛的研究,使分级效率达到了70~80%,体积处理量15—42米³/台时^[56]。浙江东风萤石矿选矿厂对第一段磨矿产品用400×1200毫米平面细筛作为控制分级对提高浮选最佳粒度是较为有效的手段之一^[57]。细筛的使用,使进入粗选作业的可浮粒级含量增加,在起到隔粗作用的同时,也防止了过磨,对防细也起到了一定的作用。在无细筛工作的情况下,尽管加大捕收剂用量,减少抑制剂用量,而粗选回收率仍比在有细筛工作的情况下低5.12%。

英国Redreath选矿厂安装了72台新型C124型2英寸水力旋流器^[58],增加进入浮选的场量达25~35%,并提高选矿厂所产金属吨量20~30%。

日本生产了一种以莫根逊筛(即概率筛)为基础的竖琴式筛分机,上、下共五层筛网,处理量大,工作成本低,耗电少^[59]。美国宾夕法尼亚破碎工程公司新设计了一种大型振动筛^[60],最大尺寸为5.5×11米,这种筛分机的性能高,生产能力为同样规格的普通筛的两倍。

目前,合成筛网的主要材料已不仅是尼龙布,已有200多种^[61],聚酯筛网是当前有前途的一种,特别是镍涂层的聚酯筛网。此外,还有聚丙烯筛网,聚四氟乙烯筛网等。

二、浮 选

(一) 浮选工艺

近两年来有关浮选工艺方面的研究受到重视并取得了某些进展。

1. 粗粒浮选工艺及设备的研究和应用^[62—66]

众所周知,对不均匀嵌布矿石粗磨即可获得部分单体解离,及时将其浮出可避免有用矿物过磨。同时,对大型浮选厂普遍有保证粗选回收率前提下放粗磨矿粒度的趋势。苏联曾召开《关于从粗粒矿浆中回收矿物方法和设备》学术讨论会,指出要加强建立浮选回收粗粒工艺和设备方面的理论研究和探索工作。近年来有关粗粒浮选的强化方向更为明确,为了防止矿物过磨变革粗粒浮选,许多国家进行了粗粒浮选工艺及设备的研制工作,取得了明显成果,出现了浮选跳汰、流态化浮选,浅槽浮选机以及粗粒浮选设备等等。

值得指出的是磨矿机排矿直接进行浮选往往可以提高金属回收率、并为粗粒浮选工艺提供可能性。实践表明,有色金属常规浮选流程通常包括破碎、磨矿、水力旋流器分级后浮选。旋流器沉砂返回再磨溢流进入浮选,会降低选矿效果,而旋流器分级前对磨矿机排矿进行浮选或像芬兰推荐的旋流器沉砂进行粗粒浮选,其尾矿再返回磨矿,溢流进入常规浮选。

最近芬兰奥托昆普公司研究出一种新型的粗粒浮选方法—闪速浮选法(Flash flotation),目的是快速回收粗磨后已单体解离的粗粒有用矿物,使之免于再磨。为此设计出一种产品名为“SKim-air”粗粒机械搅拌式充气浮选机,槽体呈圆柱形,槽底呈锥形,环绕

浮选槽有一环状粗粒精矿泡沫槽。此种浮选机可选棒磨或球磨机的排矿，也可选旋流器分级的沉砂，后一种情况特别以芬兰居多，粗粒浮选尾矿返回磨矿机再磨，因此过磨显著减轻，有用矿物在细粒中损失量下降、同时最终精矿平均粒度增大，水份降低。最大的经济效益得自贵金属回收率提高，因减轻了金银的过磨。普遍认为粗粒浮选法促进选别工艺指标提高又降低选矿成本，获得显著经济效益。

例如：加拿大Dutault湖铜选厂，在磨矿回路增加粗粒浮选工序，用两台粗粒浮选槽分别处理棒磨机 and 球磨机的排矿，棒磨机排矿粒度为36.6%—200目，浓度57.6%固重，作业回收率占原矿中总铜量30%±，铜精矿品位24%Cu；处理球磨机排矿，粒度为60.9%—200目，浓度54.5%固重，作业回收率占原矿中总铜量30%，铜精矿品位22%Cu。又例如，在靠近北极加拿大的Polaris选厂，处理球磨机排矿，在芬兰奥托昆普公司8.5立方米SKim—air浮选槽内进行浮选，粗粒浮选机产出占总量约7.5%的最终精矿，回收率提高3—4%。由于铅泥化减少，最终锌精矿质量明显改善。

据报导最近两年芬兰有五个浮选厂采用粗粒浮选工艺，例如，哈马马塔克蒂铜选厂，年处理原矿量40万吨，铜回收率提高3%；当处理富矿时，粗粒浮选回收率占总回收率40~50%，单位耗电量降低2千瓦·时/吨，总精矿水份下降1%，经济效益较好。

可见粗粒浮选工艺和设备的应用，使有色金属浮选流程更趋于完善。

2. 粗细分选工艺

基于粗粒与细粒浮选速率不一样、浮选行为也不同，这方面芬兰作了大量的工作，近年来国外有粗细分选的强烈倾向，甚至主张不同粒级采用不同结构的浮选机。泥砂分选又重新受到重视^[67]，如美国的特温比特铜选厂、澳大利亚的摩山铜选厂，苏联哲兹卡兹和巴尔哈什选厂以及日本松峰选厂采用泥砂浮选工艺后选别指标普遍提高，譬如松峰选厂铜精矿品位由8%提高到22%，铅精矿品位由48.5%提高到58.3%，回收率也有较大提高。

美国矿业局最近报导一种用于细粒嵌布黄铜矿石浮选新工艺^[68]。该矿业局经过差不多一年时间的浮选试验研究，一直没有什么进展。后来对浮选行为进行了深入的研究，才发现矿石磨至 -74μ 后， -37μ 与 $-74+37\mu$ 粒级浮选特性截然不同。 $-74+37\mu$ 用一般泡沫浮选即可获得较好的指标，而 -37μ 需高浓度搅拌、低浓度浮选、浮选虽在稳态下进行，搅拌槽结构调浆工艺至为重要。最后用水力旋流器进行分级，溢流沉砂分别浮选、从含铜0.83%的原矿获得品位为38.3%Cu回收率90%的最终铜精矿。

3. 硫化矿浮选工艺的新进展

浮选是处理铜铅锌复杂硫化矿的唯一方法，由于某些矿物极细浸染和交代嵌布，故需要细磨，由此产生的矿粒表面积增大等问题。近年来在分离流程、新药剂及电化学调节等工艺研究和应用均受到重视并取得进展。

分支串流浮选新工艺的创立和推广在国内引起极大的注意。此工艺能获得比常规浮选先进的技术经济指标。例如，首先在含砷的锑矿石浮选生产中获得成功^[69]，比常规浮选药耗减少38~42%，锑精矿品位提高8.15%，回收率提高2.48%，锑精矿含砷量从2.74%降到0.35%，从而改善了锑冶炼状况、经济效益显著。而后在德兴铜矿工业试验获得成功^[70]，铜粗精矿品位提高2.74%，回收率提高0.7%，药耗减少29.2%，同时减少了一个精选作业，降低了分离阶段的加工费用，取得了比较满意的结果。而后相继在铅锌矿浮选生产中推广应用^[71]，铅精矿品位提高1.65%，回收率提高3.86%，药耗减少20%，同时减少了一个

精选作业和中矿再磨作业, 电耗节省24.2万度/年, 操作上出现了前所未有的稳定现象。在铜钼矿浮选生产中推广应用^[72], 铜粗精矿品位提高2.0%, 回收率提高5.75%; 钼精矿品位提高0.3%, 回收率提高8.70%, 药剂费用降低29.9%, 同时取消了集中精选作业和部分精选作业。每年节省电耗约86万度。还对黑钨矿泥和铝土矿进行过不同形式的分支浮选试验也显示比较好的效果。

实践表明, 分支串流浮选工艺具有节省药耗、减少工序和提高指标的功能, 以及施工简单, 操作容易, 稳定、适用于多种矿物分选, 能取得较好的经济效益等特点。

最近又有新的进展, 出现了一种分支串流载体浮选新工艺^[73], 对某矿山难选氧化铜矿进行了研究, 试验结果表明可以提高铜回收率8~9%, 降低药耗30%。

铜钼矿物的浮选分离过去主要沿用一种是用氰化物抑制黄铜矿, 另一种是用SO₂的热水浮选或重铬酸盐抑制方铅矿, 无论采用何种方法, 从环境保护角度来看都存在问题较多。近年来日本对硫酸化浮选进行了研究, 中广吉孝等在铅锌浮选分离方面首先获得突破^[74]。松原宽等又往铜铅浮选分离扩展^[75], 从热力学判断分离的可能性。发现在25℃时方铅矿表面硫酸化反应 ($\text{Pbs} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$) 的标准自由能为较大负值(-1.9千卡/摩尔) 并且随温度的升高自由能负值增大, 这就表明在方铅矿表面生成亲水性的PbSO₄薄膜的过程能顺利地自动进行, 易使方铅矿失去浮游性。相反, 黄铜矿的酸化反应 ($\text{CuFeS} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$) 的标准自由能为较大正值, 并随温度的升高加正值减小, 但始终为正值(如200℃时为25.29千卡/摩尔), 所以硫酸化处理只能使黄铜矿表面微溶, 仍然保持其可浮性。因面从热力学判断, 用硫酸化法处理铜铅混合精矿, 浮选分离方铅矿和黄铜矿是完全可能的。系统试验结果表明, 用浓度17%的硫酸, 在30℃下进行酸化处理5分钟之后浮选, 方铅矿完全失去可浮性而被抑制。在同条件下黄铜矿的可浮性看不出有什么变化, 而显示出良好的浮游性。苏联也进行了铜铅分离硫化酸浮选研究^[76], 也得出类似结论, 可是没有进行热力学分析。另外, 日本人发现二氧化碳对方铅矿有选择性抑制效果, 制定出用ZnSO₄, Na₂S和CO₂的方案, 简称ZNC方案^[77], 大大缓和废水处理的问题。光电子能谱分析揭示其抑制机理。铜钼矿物的分选除充氮浮选工艺的普及和完善外, 近两年来人们对新型高效无毒抑制剂及电化学调浆工艺有较大的兴趣和重视。发现一类短碳氢键的有机药剂如巯基乙酸或巯基乙酸钠对黄铜矿有很高的选择性抑制作用, 有可能完全取代无机抑制剂Na₂S。美国Chander, S. 和D.W. Fuerstenau等人在外控电位下成功地作了辉钼矿——黄铜矿电化学分离试验, 结果表明, 当外控电位为-1.2伏时, 辉钼矿可浮, 而黄铜矿完全不浮。而当电位升至+0.3伏时, 辉钼矿难浮, 但黄铜矿可浮。这一研究结果表明, 利用电化学方法分离铜钼在生产上应用前景是乐观的。用高锰酸钾抑铅浮锌在苏联已见经济效益, 克服了环境污染, 如今又在铜钼分离推广, 已进入半工业试验阶段^[79]。与硫化钠法相比指标接近, 但高锰酸钾用量低4倍多, 分离浮选过程稳定, 环境污染也得到缓和。

铜锌分离一直比较困难, 已有十几种方案, 有的甚至在热水浮选加SO₂。最近苏联用羧基甲基纤维素抑锌浮铜效果不错。当pH=9~10, 用量不过400克/吨, 经试验室连续试验能从含铜10~13%锌4~12%给矿中选出品位为40~42% Cu含3~4% Zn的铜精矿、回收率高达93.2~94.7%, 锌精矿品位40~43%含铜2~3%, 回收率为57.1~67.9%^[80], 至于抑制机理有待进一步研究。日本京都大学在铜锌分离方面有新的突破^[81], 用三价铁离子和硫酸的混合液注入氧气作为去活剂, 使经铜离子活化的闪锌矿表面的活化膜(CuS)

解吸下来,发现去活处理的闪锌矿和未活化的闪锌矿浮选行为极为相似,而去活处理对黄铜矿浮选又无影响,最后成功地实现了铜锌分离。

铜镍分离也是难题,加拿大Agar, G.E.等^[82]研制了一种新工艺:黄药(戊基)高碱(石灰)充气氧化:使吸附在镍黄铁矿表面上的黄药脱附,失去浮游性,黄铜矿却顺利地浮出,实现浮铜抑镍,得到高品位镍精矿。浮出的铜精矿中有含低镍的磁黄铁矿,加NaCN再度充气调浆以抑制磁黄铁矿,经三次精选得到最终铜精矿,槽内产品为次镍精矿(含低镍的磁黄铁矿)。最后从含11.7%Cu, 11.4%Ni及36.5%Fe的混合精矿中选出铜精矿含铜30.4%镍0.67%回收率96.2%,高品位镍精矿含镍30.5%铜0.91%及铁29.6%,回收率86.4%,低品位精矿品位为4.28%Ni含13.6%Cu,几乎85%的含镍磁黄铁矿得到选收。

辉铋矿浮选有重大突破,用一种新型捕收剂不加活化剂能直接浮选。苏联研制成的新型浮铋捕收剂代号为TMTД(可能是四甲硫化二烃氨硫羰)不用预先加硝酸铅活化,直接浮出辉铋矿^[83]。扩大试验(规模60公斤/时)对比表明,用这种新药剂直接浮选与用硝酸铅(200克/吨)活化后浮选相比,回收率相近。铋精矿品位却提高了12.89%。省去了毒性药剂硝酸铅,避免环境污染,同时给冶炼生产无铅特级铋产品创造了条件。

4. 有色金属氧化矿浮选工艺的新进展

近两年来我国对氧化铅锌矿浮选做了大量研究工作,在昆明会议和成都会议有十几篇有关氧化铅锌矿浮选论文^[84]。特别值得注意的是氧化锌的浮选有了突破。过去国内外一直认为必需预先脱泥的雷伊(Rey)法是权威性的。可是采用Na₂S加胺乳化工艺实现了直接浮选,如中南工业大学矿物工程系研制的工艺处理含锌13%的以异极矿为主的氧化锌矿石,不脱泥直接浮选获得了优良的工艺指标,精矿品位44.0%Zn回收率89%^[85]。

氧化矿浮选中含钙矿物的分离特别是萤石和方解石的分离是人所关注的难题。最近在苏联获得初步突破^[86]。协同使用酸化水玻璃和氟化铵作为方解石的抑制剂,在萤石精选(二次)搅拌加温至40℃加入。经历了半工业试验,当原矿含CaF₂36.0%CaCO₃15%时得到含CaF₂93.37%CaCO₃1.88%SiO₂2.09%的萤石精矿,回收率为86.5%。含碳酸钙这样低的萤石精矿已满足了国内市场需求。

浮选机大型化近两年来没有更显著的势头,与矿业不景气有关,也可能是如Barbery, G所称每个系列磨矿能力及一排浮选槽要求最小长度^[87]限制的关系。几种重要浮选机的最大容积迄今为:O—R36.1米³, Agitair 40.5米³, Mexweu56.6米³, Dorr—Oliver 70.8米³以及Wemoco85米³。值得注意的是如EbertsD.H.指出的在设计浮选机时尚缺乏产生弥散微泡的理论依据^[88]。

浮选柱的发展却相当迅速,在加拿大和美国研究应用方兴未艾。几乎一致认为浮选柱空气弥散适于细粒浮选。美国弗吉尼亚工学院YoonR.H.最近根据浮选柱中水动力学的研究,找到了浮选速率常数K与气泡直径大小(D_b)矿粒大小(D_p)的复杂数学关系式^[89]:

$$K = \frac{90}{\pi D_b^3} \left(\frac{D_p}{D_c} \right)^2 \left[1 - \frac{1}{C_1/D_b^{2.14} + C_2/D_b^{0.94}} \right]$$

式中, D_c——浮选柱直径, C₁及C₂是与试验变量成函数的常数,此二常数分别如下:

$$C_1 = \frac{34.85\mu^{1.48}}{[g\rho_1(\rho_1 - \rho_2)]^{0.71}}$$

$$C_2 = \frac{3.03\mu^{0.01}}{[g\rho_1(\rho_1 - \rho_g)]^{0.81}}$$

式中, g ——重力加速度, μ ——矿浆粘度,
 ρ_1 ——液体比重, ρ_g ——气体密度。

可以看出浮选速率常数 K 与矿粒直径 D_p^2 与气泡直径 D_b^2 成反比, 细粒浮选速率很低, 必需降低气泡大小。在机械搅拌式浮选机中产生的气泡太大, 捕收剂捕收细粒效率低, 浮选速率低远不如浮选柱。此外, 在浮选柱中环境平稳, 逆流循环作用、使细粒与气泡粘附几率增大, 从顶部补加的水流冲刷混杂在精矿粒群中的脉石矿粒, 从而富集比大, 一次选别指标就很高了。浮选柱能耗低, 与机械搅拌式浮选机相比约低50%。

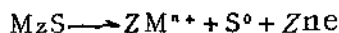
浮选柱的结构也有较大的进展。美国Diester公司生产的工业型浮选柱, 不用多孔型的空气分配器(或称空气扩散器), 不用压缩空气为气源。而用高压水(600公斤/厘米²)含有起泡剂经吸气罩引入空气, 形成细泡。工业上首次用浮选柱是加拿大Gaspe铜钼浮选厂, 用于铜钼分离。常规浮选机需要六次精选作业, 浮选时间长, 中矿量大、形成恶性循环, 回收率低, 耗药量大。后改用两台浮选柱($\phi 900$ 及 $\phi 400$ mm), 浮选指标特别是钼浮选回收率提高40%。后来两台 $\phi 1830$ mm浮选柱又成功地代替了混合浮选作业的浮选机。据加拿大浮选柱公司的高级工程师Wheeler, O.A.^[90]报导: 浮选柱在加拿大又推广运用了, 一台粗选与一台精选浮选柱可以顶替传统浮选机一次粗选两次扫选及四次精选, 即两段顶七段, 精矿品位和回收率还高得多, 因此浮选柱特别引人注目, 逐渐从铜钼浮选往其它有色金属硫化矿浮选推广。煤泥浮选硫磺灰份生产超纯粉煤作为水煤浆之用以代替石油, 有战略意义。

静态浮选管(static cell)是美国密执安工业大学选矿研究所美籍华人杨锦隆博士研制成功的、现正在申请专利中。实际上是一种浮选柱的变种。这种浮选管配有一种特殊的微泡发生器, 磨细的矿浆加特殊分散剂使矿浆呈高度分散状态之后给入管中, 其分选效果十分显著。不脱泥一次选别蒂尔登矿石(磨矿细度为80%—25 μ)其铁精矿品位相近(65%Fe)回收率比现厂絮凝脱泥反浮选流程(一次粗选, 一次扫选, 四次精选)高5%以上, 大大简化流程, 节约电耗, 大幅度节约厂房面积, 设备趋于管道化, 有利于仪表化及计算机化。第三个蒂尔登选矿厂就准备采用杨博士的方案, 已完成专利及技术转让第一轮谈判。^[91]

(二) 浮选理论

从《硫化矿物浮选》(Flotation of sulphide Mineral)、《矿物浮选原理》(principle of Mineral Flotation)及《矿物与金属加工电化学》(Electrochemistry in Mineral and Metal Processing)等专著以及最近期刊报导来看^[92-94]硫化矿浮选又再度兴起。浮选电化学是硫化矿浮选研究的重要趋向。无捕收剂浮选又是当今十分关注的问题, 目前仍然是处于众说纷云状态。美国M.C.Fuerstenau^[95]在几乎无氧的体系中对硫化矿物进行了无捕收剂浮选(pH=6.8), 试验表明, 黄铜矿、辉铜矿、方铅矿和闪锌矿(经铜离子活化)是天然可浮的, 也就是说这些硫化矿物在还原气氛中可以无捕收剂浮出。美国Yoon, R.H.^[96]通过加硫化钠在铜球磨矿机中湿磨, 对实际矿石作试验也实现了黄铜矿与闪锌矿的无捕收剂浮选, 并认为硫化钠起清洗作用, 除去矿物表面亲水性氧化物。硫化钠是一种强还原剂, 矿石在球磨机中湿磨是处于还原状态, 从而支持了M.C.Fuerstenau的

观点。澳大利亚Trahar, W.J. (97)不同意上述观点,他做了大量试验证实:不管是否有硫化钠存在,在还原气氛下黄铜矿总是不浮,但在有氧存在时黄铜矿就变得可浮了。他认为在适当氧化气氛下硫化矿才有天然可浮性、无捕收剂浮出。Trahar认为无捕收剂浮选的疏水性物质是元素硫。后来Yoon又进行了试验,肯定了Trahar的观点(98),只有在适当氧化时才能实现无捕收剂浮选,但却认为疏水性的氧化产物是多硫化物而不是元素硫。据称加拿大学者对镍黄铁矿和磁黄铁矿进行浮选研究也有类似提法。Trahar最近又以大量试验数据进一步证实(92),硫化矿只有在适当氧化环境即起始氧化条件下,才能无捕收剂浮出,并作出了天然可浮性与矿浆电位的关系图,他认为硫化矿物起始氧化在酸性介质中的电化学反应式为:



在中性及碱性介质中反应式为:



都有元素硫形成。若超过起始氧化,会导致氧—硫物质的生成,而失去无捕收剂浮选。Woods, R.等(92)用电位扫描及光电子能谱详细地研究了儿种硫化矿物(方铅矿、黄铜矿、斑铜矿以及磁黄铁矿)的表面氧化情形,认为硫化矿物的初始氧化是金属原子从表面层的迁移,而硫原子却留在硫化物的晶格中,表面缺少金属的硫化物可能是无捕收剂浮选的原因(100)。我国也在无捕收剂方面开始进行研究,但由于起步晚,工作只能算是初步的。中南工业大学对方铅矿与黄铜矿的无捕收浮选及分离行为进行了研究(101)(102),在无氧体系中的试验结果表明方铅矿或黄铜矿都没有天然可浮性,在适当氧化电位下,方铅矿或黄铜矿都可以无捕收剂浮出。在酸性($pH=4$)在整个氧化电位下二者均能浮出,而在中性或碱性方铅矿有一个无捕收剂浮选区间氧化电位。在强氧化时方铅矿不浮,而黄铜矿在 $pH=9$, $E_h=200\sim700\text{mV}$ 内都能浮出。根据方铅矿与黄铜矿在碱性介质中无捕收剂浮选行为的差异首次成功地进行了方铅矿—黄铜矿—石英混合料的无捕收剂的浮选分离。用光电子能谱在方铅矿无捕收剂浮选精矿表面上检测到了元素硫的存在并能用特殊气相色谱定量元素硫含量。热力学计算说明了在无捕收剂浮选条件下元素硫生成的可能性。因此认为方铅矿或黄铜矿无捕收剂浮选的机理是适当氧化生成元素硫而使表面疏水。光电子能谱和气相色谱检测以及浮选试验表明,方铅矿或黄铜矿表面元素硫量的大小决定它们的浮游率,同时其表面的元素硫可以被氧化或还原。中南工业大学也有人对实际硫化铜矿石进行了无捕收剂浮选研究(103)、试验结果表明,硫化铜矿石完全可以用无捕收剂浮出,达到与有捕收剂浮选相同的指标。无论在酸性或碱性矿浆中无捕收剂浮选都能获得较好的指标、此外,还发现黄铜矿与黄铁矿的无捕收剂浮选速率差别较大,有利于铜硫的优先分离。最近又有新进展(104)、无捕收剂浮选铜矿石的闭路试验已告结束,从含1.88% Cu的原矿中成功地选出品位为26.15%回收率95.3%的铜精矿。这在国际上属首创。不久即将进行工业试验、有望用于工业生产。

硫化矿浮选电化学研究方面报导较多。美国D.W. Fuerstenau在浮选化学评论性论文中以较大的篇幅介绍了浮选电化学的研究成果(105),看来比较集中于金属硫化物的浮选及浮选分离方面。认识到矿浆电位(E_h)在硫化矿浮选中起着重要的作用,这是极为重要的发现之一。澳大利亚Woods和Trahar近期开始注意研究在有捕收剂存在下矿浆电位对可浮性的影响(106),从Woods在 pH 为8和11,黄药初始浓度 $4 \times 10^{-6}\text{m/l}$ 时所获得辉铜矿浮选回收率与矿浆电位关系图(107)可以看出在较强的还原电位下(辉铜矿小于-0.2伏,即使有

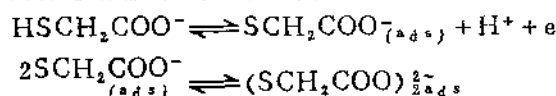
捕收剂黄药存在,辉铜矿都不会与黄药作用而疏水可浮。这一现象与电化学研究吻合,辉铜矿电极阳极电位扫描,出现阳极电流的电位为 -0.2 伏^[108]。因此在这一电位区间硫化矿不浮的实质是在较低的电位下,硫化矿与黄药的作用不能发生,也就是还原电位阻止硫化矿与捕收剂作用。但是当矿浆电位大于 -0.2 伏以后,辉铜矿出现很高的可浮性,而可浮性上限与pH有关,pH=11时为 0.3 伏,pH=8时,矿浆电位大于 0.6 伏。在此电位区间,认为辉铜矿疏水可浮的原因是由于生成了乙基黄原酸亚铜。如果将矿浆电位进一步增大,辉铜矿又不浮出,上限在pH 8和pH11时分别为 0.6 伏和 0.3 伏。认为其原因是强氧化使疏水性产物发生了分解。Trahar对方铅矿的研究也有类似规律。

最近Pritzker等详细地研究了方铅矿,辉铜矿及黄铁矿在有或无乙基黄原酸钾存在下的热力学,根据测定的结果绘制了若干 E_h —pH图^[109],并确定金属黄原酸钾或双黄药的稳定条件,对预测硫化矿物选择性分离浮选有重要的指导作用,譬如在 $E_h=0$,乙基黄原酸钾为 10^{-5} M/l时,pH=11时可使辉铜矿浮出与方铅矿分离。

含砷硫化矿物的浮选分离是人们所关注的问题,而关键在于毒砂。加拿大有人用循环伏安法研究了毒砂的氧化行为^[110],发现毒砂氧化时当pH>7,在矿物表面上有三价氢氧化铁膜沉积,砷就地氧化成臭葱石,硫氧化为硫酸盐往液相中扩散,光电子能谱揭示了臭葱石与氢氧化铁结合紧密,氢氧化铁膜阻止黄药氧化为双黄药。与黄铁矿相比毒砂在较低的氧化电位下就氧化了,用氧化抑制毒砂可以顺利地实现黄铁矿与毒砂的浮选分离。

日本松岗功^[11]用电化学方法研究了黄药对方铅矿的捕收作用,发现氧的存在提高了方铅矿的表面电位,将溶液中的黄原酸离子催化氧化为双黄药,在此条件下在方铅矿表面上形成黄原酸铅和双黄药的混合膜后与气泡粘附。以及方铅矿预先受氧化后产生电子转移,在用不起催化作用的硫代硫酸铅或硫酸铅复盖的表面,尽管能够生成黄原酸铅但也不与气泡发生粘着。

在国内也有人研究了巯基乙酸—乙黄药—黄铜矿体系的电化学行为^[112]。作者采用小幅度三角波电位法,探讨了双黄药在黄铜矿电极上的脱附行为,以及巯基乙酸(TGA)对表面覆盖有双黄药的黄铜矿的抑制作用机理。提出了TGA在黄铜矿表面上氧化成DTGA产物吸附在矿物表面,其氧化反应历程可以表示为:



TGA的抑制作用在于它具有强还原性,能显著地降低矿物表面电位,从而使双黄药脱附,并且其氧化产物的吸附仍可导致矿物表面亲水。这一研究成果对铜铅分离沿用已久而问题较多的无机抑制剂的取代有指导意义

闪锌矿有机抑制剂的研究也取得新的进展。美国亚利桑纳大学Raghavan等通过润湿性动电位及吸附研究^[113]发现 β -巯乙醇($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)简称BME能有效地抑制闪锌矿。化学吸附在闪锌矿的表而生成亲水性的络合物 $\text{Zn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$,并且非常稳定、其络合物稳定常数为 2.15×10^{17} ,导致闪锌矿的等电点(pH=6.8)往低pH方向位移。BME不能使预先被铜离子(硫酸铜)活化,在闪锌矿表面上交换吸附形成的 CuS 脱附,但被BME抑制过的闪锌矿却比较容易为铜离子活化,然后用黄药进行浮选。BME对黄铜矿的抑制作用非常弱。这就意味着有可能利用BME来实现铜锌矿石的优先浮选。

闪锌矿不用金属离子活化而能直接浮选已在法国获得突破性进展。一般认为闪锌矿不同

于黄铜矿或方铅矿，是一种禁带宽的半导体硫化矿物，在表面不能催化形成疏水性的黄原酸锌，所以长期以来一直用铜离子活化后进行浮选。根据法国Marouf, B.等最近的研究结果证实^[114]闪锌矿预先不经铜离子活化而能在酸性介质（ $\text{pH} < 4$ ）用戊基黄药直接浮出。经微观测试证实闪锌矿表面有疏水性物质戊基黄原酸锌的存在。更为重要的是，用强氧化剂（次氯酸盐或高锰酸钾）预先氧化会使闪锌矿的浮选 pH 范围加宽至1—9，同时证实在此 pH 区间 ZnX_2 疏水性物质均稳定存在。在高的氧化电位下闪锌矿可浮性提高，而一般硫化矿物却在适当氧化电位下才浮游，有可能实现闪锌矿与其它硫化矿物无氰浮选分离，这就有工业实践意义了。此外，表面氧化反应很迅速、当闪锌矿与黄铜矿及黄铁矿共存于一个浮选体系时，闪锌矿会选择性氧化浮出，这已为极谱所获谱峰所证实。看来这会引起闪锌矿浮选的根本变革，有可能用经济可行措施在工业上实现铜锌分离以及锌硫分离。所以引起了各方面的注意。而最近D. W. Fuerstenau却还在研究闪锌矿的活化化学^[115]。

最近在难选氧化矿浮选研究方面也有较多报导，其中比较更引人注意的是美国Aplan, F. F.与Fuerstenau, D. W.的工作^[116]，他们成功地用硫醇浮选硅孔雀石，并提出药剂作用机理，认为硫醇分子同硅孔雀石晶格中的氢氧化铜反应，生成硫醇铜而起捕收作用，同时挤出一个分子的水，其反应如下：



捕收剂与抑制剂相互作用在含钙矿物分离中导致选择性吸附为Biswas, A. K等完成^[117]。通过系统的等温吸附及红外线光谱研究，发现萤石表面上吸附的抑制剂（丹宁酸）很容易被捕收剂（十四烷基酸）所取代，因为萤石表面呈均质的吸附区（钙离子），钙离子与十四烷基酸钠亲和力强，而且萤石表面上钙离子密度远比方解石的大。在方解石表面上十四烷基酸钠是通过其活性基（羧基）吸附在钙离子。丹宁却是其羟基吸附于钙离子/碳酸根离子，形成异质吸附区、碳酸根是很强的质子受主，从而加强了丹宁向方解石表面的吸附。最终的结局是产生带净的亲水性的混合膜，从而导致方解石受到抑制而萤石选择性浮出。

近年来在浮选剂性能找药及药剂在矿物表面上吸附的机理方面用量子化学理论研究，比较活跃，并继续取得进展。国外如苏联Како́нский, И. А.和日本的高桥克布等都有论文发表^[118, 119]。然而主要只涉及药剂按矿物的分类和药剂与矿物作用机理的分子轨道理论剖析。在国内已有量子理论在矿冶研究中的应用论文集出版^[120]其中在矿物工程中应用量子化学研究浮选药剂结构—活性关系和浮选过程作用力的成果，提出了浮选药剂分子设计的定量判据及高效药剂的结构概念。总之作者应用量子化学原理及其计算，研究浮选药剂结构理论，进行找药分子设计，为新药剂研制开辟了广阔前景。从而使我国在药剂理论研究处于领先地位。此外，黑钨矿浮选时整合剂的结构与性能、铜离子活化细粒氧化锑以及磺化聚丙烯酰胺吸附机理研究中分子轨道理论的应用等论文，共同反映了量子化学原理的应用，促进了新工艺的出现。

（三）细粒浮选和絮凝

近年来在细粒浮选和絮凝方面的基础研究和应用取得了一些成就，但没有突破性进展。各国预见到在今后50年内大部分粗粒易选矿物资源将枯竭，细粒矿石将成为主要分选对象，现在已面临着改进和改变常规浮选技术问题。故一直都在努力探讨细粒浮选及絮凝问题。

这几年细粒浮选和絮凝研究工作的特点可以概括为，对以往研究工作进行了认真的回顾