

# 浮选理论与实践学术会议

## 论文集

614

中国有色金属学会选矿学术委员会

中国有色金属学会冶金设备学术委员会

中国选矿科技情报

中国有色金属工业总公司选矿情报

1988年



# 目 录

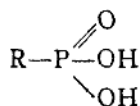
|                                        |                                 |
|----------------------------------------|---------------------------------|
| 新型浮选剂结构一性能的研究I: 二烷基次膦酸的结构与捕收锡石方解石活性的关系 | 中南工业大学 林强 王淀佐 (1)               |
| 硅化物在硅铁分离中的应用及作用机理研究                    | 长沙矿冶研究院 陈泉源 余永富 (6)             |
| 锑—汞复杂硫化矿的无铬浮选分离                        | 中南工业大学 徐晓军 刘金华 胡熙庚 (11)         |
| 4. 铜离子对硫化矿浮选的活化作用机理                    | 中南工业大学 唐林生 黄开国 王淀佐 (21)         |
| 5. 分支浮选的进展及应用                          | 中南工业大学 黄开国 (27)                 |
| 氧化和混合铅锌矿石优先浮选工艺流程的研究                   | 东川矿务局科研所 寇廷宝 (34)               |
| 7. 石油磺酸盐浮选铁矿物的理论研究现状                   | 吴晓清 王文新 (39)                    |
| 3. 可溶盐浮选的特点                            | 长沙有色金属专科学校 黄尔君 (43)             |
| 某地萤石矿的弱酸性浮选研究                          | 郑州轻金属研究所 周 强 (48)               |
| 锡石矿泥的浮选                                | 北京矿冶研究总院 黄利明 (51)               |
| 1. 工艺条件与浮选速度关系的探讨                      | 江西冶金学院 施辉亮 (56)                 |
| 2. 细粒锡石浮选的新药剂                          | 广州有色金属研究院 刘慧芳 (61)              |
| 3. 关于难浮氧化铜矿硫化浮选法的探讨                    | 东川矿务局科研所 张如仙 金继祥 (66)           |
| 14. 兰州咸水沟天然石英砂无氟浮选研究实践                 | 西北矿冶研究院 肖 琦 张忠汉 (71)            |
| 15. 离析—浮选原理的探讨                         | 江苏省冶金研究所 周海清 (75)               |
| 6. 阶段磨选应用于选磷试验研究                       | 武汉化工学院 孙家寿 (81)                 |
| 7. 新型硫化矿捕收剂—粗粒级黑药                      | 南宁有色金属学校 郑彭林 (85)               |
| 18. 浮选是适应能力最强的选矿方法                     | 杨家杖子矿冶研究所 孙延芬 (90)              |
| 19. 粗粒浮选理论及其应用                         | 西北矿冶研究院 孙 学 (92)                |
| 20. 毒砂与硫化矿的分离                          | 中南工业大学 曾美云 金 爱 (96)             |
| 21. 白锡矿与方解石和萤石等含钙矿物浮选分离的研究             | 广东工学院 宫中桂 长沙矿冶研究院 陈正哲 沈慧庭 (101) |
| 22. 论浮选过程中的疏水作用                        | 武汉钢铁厂 戴宗耀 尹寿慈 (116)             |
| 23. 试论我国铅锌矿选别流程及工艺制度                   | 北京矿冶研究总院 李凤楼 (121)              |
| 24. 无机组合试剂分选铜矿物与毒砂的研究                  | 中南工业大学 陶红春 孟书青 (125)            |
| 国内外铜矿选矿技术经济指标比较与分析                     | 中南工业大学 陶红春 (132)                |
| 26. 铅锌矿石中低铜的综合回收                       | 西北矿冶研究院 彭宗凯 (137)               |
| 27. 大姚铜矿硫化矿选矿厂提高精矿品位的关键——粗精矿再磨作业       | 大姚铜矿 欧阳振翠 (140)                 |
| 国内外铜矿等硫化矿分离的现状                         | 中南工业大学 曾美云 金 爱 (142)            |
| 八个有色铜铅矿小选矿厂尾矿设施的生产实践考察与评述              | 水平铜矿选矿厂 曾友生 (147)               |
| 抓管理、依靠技术进步提高选矿经济效益                     | 大姚铜矿 李学清 (153)                  |
| 提高月山铜矿铜半选矿生产能力的途径                      | 月山铜矿 李明鑫 (155)                  |

32. 提高粉砂质细砂岩难选氧化铜矿技术经济指标的有效方法.....  
东川矿务局科研所 张如仙 金继祥(158)
33. 低硫铜尾矿中选硫的试验与生产.....狮子山矿选厂 朱 徽(160)
34. 处理低品位氧化铜矿几种方法的研究.....广州有色金属研究院 徐桂来(162)
35. 降低德兴铜矿铜精矿品位满足贵冶投产方案的可行性研究.....永平铜矿 曾友生(167)
36. 加强伴生金银回收增加矿山经济效益.....  
北京有色金属研究总院 杨奉兰 路文金 高洪山(173)
37. 卡房地区氧化铜矿回收铜的试验.....云锡公司研究所 刘思国(178)
38. 提高篦子沟矿伴生金回收率的研究.....  
北京有色金属研究总院 董雍庚 田玉清 车小奎(180)
39. 磷酸异辛脂与二辛基磷酸对锡石、方解石等浮选性能的试验研究.....  
昆明工学院 杨磊南 彭昌玉(186)
40. 两区综合模型的理论分析及实验研究—胶磷矿浮选动力学研究.....  
武汉化工学院 李成或 吴元欣 丁一刚(192)
41. 微细粒氧化铜矿的乳化团聚浮选.....中南工业大学 刘建军 吉千芳 王淀佐(199)
42. 硫化矿—抑制剂体系的电化学.....  
中南工业大学 孙永裕 胡庆春 王淀佐 李柏淡(205)
43. 无捕收剂浮选现状及展望.....中南工业大学 邹晓平 黄开国 王淀佐(205)
44. 亚硝基苯胺浮选车河选厂锡石细泥及其作用机理的研究.....  
中南工业大学 朱建光(206)

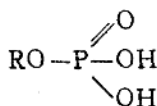
# 新型浮选剂结构—性能的研究I. 二烷基次磷 酸的结构与其捕收锡石方解石活性的关系

中南工业大学 林 强 王淀佐

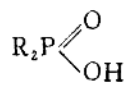
由于锡石较高的经济价值和锡石选别过程中存在的较大困难,人们对浮选锡石捕收剂的研究一直保持着极大兴趣。先后得到研究并在工业上应用的捕收剂有:脂肪酸类如油酸和硬脂酸、烷基硫酸盐及磺酸盐类如十六烷基硫酸钠、烷基磺化琥珀酸盐类如Aerosol—22、羟肟酸类如NM—50、烃基肟酸类如甲苯肟酸和苄基肟酸、烃基膦酸类如庚基膦酸苯乙烯膦酸等。工业应用最早的锡石捕收剂是脂肪酸类药剂、脂肪酸、烷基硫酸盐及磺酸盐等虽然易于获得、价格便宜,但选择性差,对矿浆中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子敏感,不够理想。烷基磺化琥珀酸盐分子中起作用的极性基是羧基和磺酸基,对锡石的作用有与脂肪酸、烃基磺酸盐类似的行为,但由于协同作用而比脂肪酸、烃基磺酸盐的性能更好。羟肟酸用作锡石捕收剂始于苏联,但由于工业产品纯度不很高,选择性仍不够理想,应用并不十分广泛。烃基肟酸选择性和捕收能力都较好,但由于具有较大的毒性而使应用受到限制。代替肟酸最有效的一类药剂是磷(膦)酸类化合物,在如下六类主要(膦)酸化化合物中,目前烃基膦酸(I)、单烷基亚膦酸酯(IV),两个类型化合物已有用作锡石捕收剂的研究报导,其中对(I)的研究最为仔细,已经筛选出庚基膦酸、苯乙烯膦酸、浮锡类、 $\alpha$ -羟基双膦酸、 $\alpha$ -氨基双膦酸等多种有前途的锡石捕收剂。



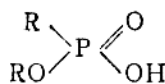
(I)



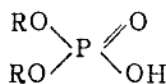
(II)



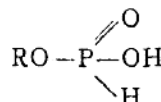
(III)



(IV)



(V)



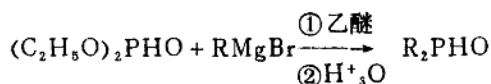
(VI)

本研究推出了一类新的膦酸类药剂——二烷基次膦酸 $\text{R}_2\text{P}\begin{matrix} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$  (III),测试了它们对锡石方解石的捕收行为,结合药剂的分子结构对这些行为进行了研究。

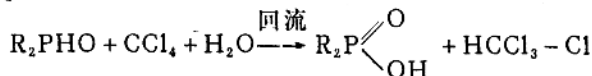
## 一、二烷基次膦酸的合成

二烷基次膦酸的合成有简便的工业方法。为了得到用于理论研究的高纯度二烷基次膦酸,我们在实验室采用将氧化膦 $\text{R}_2\text{P}\text{HO}$ 氧化膦酰化制备次膦酸的方法。

首先, 参照Williams的方法合成了二烷基氧化磷, 反应式:



由氧化磷进一步合成次磷酸, 可以用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化, 可以通氯气 $\text{Cl}_2$ 使之生成酰氯再水解, 或在强碱存在下进行氧化磷酰化反应。但这些方法操作过程麻烦, 产率不十分理想, 我们根据氧化磷具有较高氧化磷酰化活性的特点, 设计出用 $\text{CCl}_4$ 对其进行酰氯化, 直接与水反应的新方法, 一步完成, 实验操作简便, 产率定量, 反应式:



所得的三种产物, 经重结晶纯化后, 分别在乙醇中, 用 $\text{NaOH}$ 标准溶液滴定含量。化合物的含量滴定和 $\text{pK}_a$ 值测定均在瑞士制造的 636 型自动程序滴定仪上完成, 并测定了这些化合物的熔点温度, 结果列入表1。

表1

| 化 合 物                                                                                                     | 含量%   | $\text{PK}_a$ | 熔点 $^{\circ}\text{C}$ |         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|---------------|-----------------------|---------|
|                                                                                                           |       |               | 实 测                   | 文献值     |
| $(n - \text{C}_6\text{H}_{13})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ | 100.0 | 4.99          | 76—78                 | 78—79   |
| $(n - \text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ | 99.3  | 5.24          | 86—88                 | 86—87   |
| $(\text{Cyclo})_2\text{P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$                | 99.7  | 5.63          | 142—144               | 142—143 |

## 二、浮选实验

矿样: 锡石矿样取自广西珊瑚锡矿, 制成粒度为-76微米级矿样, 含 $\text{SnO}_2$ 98.3%; 方解石取自长沙矿石粉厂, 制成-76微米粒级矿样, 含 $\text{CaCO}_3$ 95.10%。

试剂: 准确称取一定量上述合成的二烷基次磷酸, 用 $\text{NaOH}$ 中和, 配制成1000毫克/升浓度的水溶液待用。

浮选实验在XFG型挂槽式浮选机上进行, 转速1700转/分。每次实验取蒸馏水28毫升, 加2克矿样后, 调浆一分钟, 加入捕收剂溶液并搅拌二分钟, 刮泡二分钟(用苯乙烯膦酸时, 刮泡十分钟), 由于二烷基次磷酸具有起泡能力, 因此不加任何起泡剂(用苯乙烯膦酸时, 用带4号针头注射器滴加4滴配制成1%的正戊醇水溶液起泡剂)。

实验结果见图1—4。图1、图2、图3分别是浓度为35毫克/升的二正己基次磷酸、二正辛基次磷酸、二环己基次磷酸浮选锡石、方解石的 $\text{pH}$ 值与回收率的关系。三种药剂中, 二环己基次磷酸的捕收能力最弱, 所有 $\text{pH}$ 范围, 回收率都不超过25%; 二正己基次磷酸浮选

锡石的pH范围较二正辛基次磷酸宽，浮选方解石时pH值范围却相对较窄。通过对比可看出，前者对锡石捕收能力大于对方解石的捕收能力，后者则相反，对方解石捕收能力更强。图4是各种药剂浓度的对数与回收率关系，可以看出几种药剂的相对捕收能力，显然，二烷基次磷酸的捕收能力比常用的锡石捕收剂苯乙烯膦酸强得多。

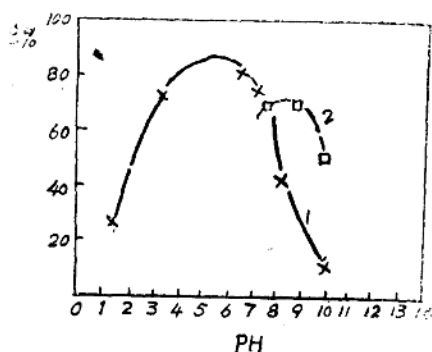


图1 二正己基次磷酸浮选锡石、方解石pH值与回收率的关系  
药剂用量35毫克/升。1—锡石。2—方解石

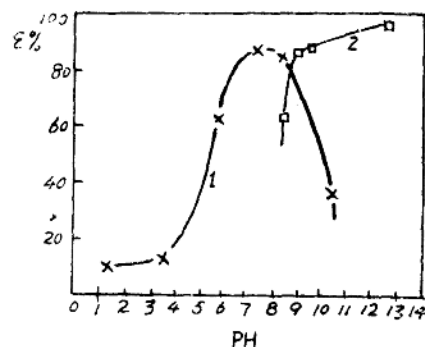


图2 二正辛基次磷酸浮选锡石、方解石pH值与回收率关系  
药剂用量35毫克/升。1—锡石。2—方解石

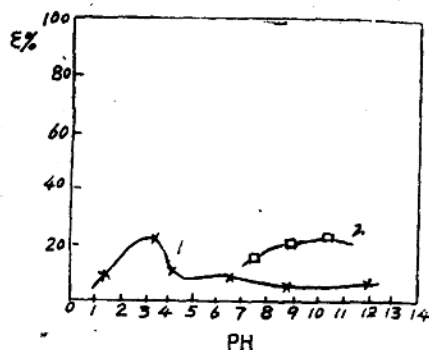


图3 二环己基次磷酸浮选锡石、方解石pH值与回收率关系  
药剂用量为35毫克/升。1—锡石。3—方解石

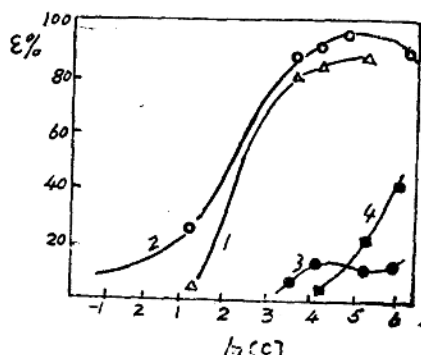


图4 捕收剂浓度对数与锡石回收率关系  
1—二正己基次磷酸；2—二正辛基次磷酸；  
3—二环己基次磷酸；4—苯乙烯膦酸。

### 三、结果及讨论

1. 极性基结构与捕收能力。二烷基次磷酸的捕收能力极强，如图4所示，二正辛基次磷酸在浓度为0.35毫克/升时浮选锡石二分钟，回收率便有10%，当浓度为70毫克/升时，浮选锡石二分钟，回收率达92%；而苯乙烯膦酸在相同浓度下，浮选十分钟，回收率只有6%。二烷基次磷酸的这种强捕收能力，可以通过分析极性基键合原子的特性得到说明。

在次膦酸极性基  $\text{>P}(=\text{O})(\text{OH})$  中，考虑羟基氧键合原子，按王淀佐提出的浮选剂基团电负

性值计算公式:

$$x_g = 0.31 \left( \frac{n^* + 1}{r} \right) + 0.5 \quad (1)$$

其中 $r$ 是共价半径值, $n^*$ 为原子有效价电子数。据此可算得二烷基次磷酸的基团电负性 $x_g$

为4.3,而磷酰 $\text{RP} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$ 的 $x_g = 4.6$ ,单烷基亚磷酸酯的 $x_g = 4.5$ ;对于同类化合物,一般

$x_g$ 越小,对软酸型金属矿物捕收能力越强,次磷酰较小的 $x_g$ 值说明了它应具有较强的捕收能力。

另一方面,尽管存在着磷酰与锡石表面作用是通过氢键还是药剂直接与 $\text{Sn}^{4+}$ 或锡石晶格中杂阳离子作用的争论,但磷(膦)酸极性基中的酰氧原子也参与了与锡石的作用则不存在异议。磷酰氧键并不象书写的那样是双键,而是一个重键。磷原子的 $3P_x$ 轨道与氧原子的 $2P_x$ 轨道形成一个 $\sigma$ 键,由于氧的带孤电子对的 $2P_y$ 轨道与磷的 $3d_{xy}$ 空轨道具有相同对称性,相互作用形成一个反馈 $\pi$ 键,即 $dp-\pi$ 键,使氧上电荷得以分散,部分离域化,如图5所示。

在次磷酰中,两个烷基推电子作用将削弱磷与氧 $dp-\pi$ 键,即抵消氧对磷的电子反馈,与只有一个推电子烷基但却有两个拉电子 $-\text{OH}$ 的烃基磷酰(如苯乙烯磷酰)相比,次磷酰酰氧原子上的电荷密度要高得多,与矿物表面的作用能力更强,这是二烷基次磷酰具有较强捕收能力的另一原因。

$pK_a$ 值表征一个药剂键合原子的反应性(亲质子能力),碱性越强的药剂一般成共价键合能力也越强,表2列出了一些常用锡石捕收剂的 $pK_a$ 值,较表比1和表2,次磷酰较大的 $pK_a$ 值正是它们作用能力强的反映。

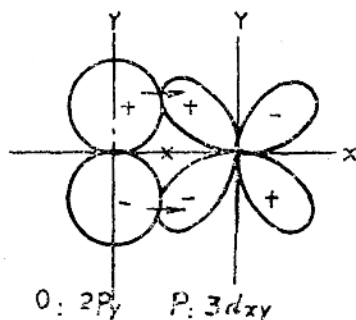


图5 磷与氧形成的 $dp-\pi$ 键

表2

| 化 合 物             | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | $pK_{a3}$ | $pK_{a4}$ |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 苯乙烯磷酰             | 2.00      | 7.10      | —         | —         |
| 庚基磷酰              | 2.90      | 8.35      | —         | —         |
| 对甲苯磷酰             | 3.59      | 8.66      | —         | —         |
| $\alpha$ -羟基辛叉双磷酰 | 1.56      | 3.00      | 70.3      | 11.01     |
| $\alpha$ -氨基己叉双磷酰 | 1.87      | 5.37      | 9.41      | 11.40     |

## 2. 极性基非极性基配置与锡石方解石可浮性。

按照王淀佐公式:

$$n\phi = \Delta x_R^2 + \Delta x_M^2 \quad (2)$$

其中, $n$ 为 $-\text{CH}_2-$ 数, $\phi$ 为每个 $-\text{CH}_2-$ 流水缔合能量的相关值, $\Delta x = x_g - x_M$ 为药剂基团电负性与金属元素电负性之差, $\Delta x_M = x - x_M$ 为组成矿物的元素电负性差。

曾准确地设计了锡石捕收剂单烷基亚磷酸酯的烃基链长。

对于本文研究的两种矿物,锡石和方解石,可作如下运算求取各自所需的次磷酰烃基链

长 $n$ 。取 $\phi = 1$ ，按前面计算 $x_g = 4.3$ 。

锡石： $x_{Sn} = 1.8$   $x_0 = 3.5$

$$\Delta x_R = x_g - x_{Sn} = 4.3 - 1.8 = 2.5$$

$$\Delta x_M = x_0 - x_{Sn} = 3.5 - 1.8 = 1.7$$

$$n = \Delta x_R^2 + \Delta x_M^2 = 2.5^2 + 1.7^2 = 9.14$$

方解石： $x_{Ca} = 1.0$

$$\Delta x_R = x_g - x_{Ca} = 4.3 - 1.0 = 3.3$$

$$\Delta x_M = x_0 - x_{Ca} = 3.5 - 1.0 = 2.5$$

$$n = \Delta x_R^2 + \Delta x_M^2 = 3.3^2 + 2.5^2 = 17.14$$

即用二烷基次磷酸浮选锡石和方解石最适的烃基长度分别为九个碳和十七个碳。

如图1、图2所示，二正辛基次磷酸（相当于具有十六个碳链长度）接近于方解石所要求的烃基链长的药剂，在图2中确实表示出对方解石很好的捕收性能，pH范围宽，回收率也高于锡石。二正己基次磷酸（相当于十二个碳的烃基链长与二正辛基次磷酸相比，更接近于锡石所要求的最适烃基长度（九或十个碳），与之对应，图1二正己基次磷酸浮锡的指标显然优于图2，而浮方解石的效果变差。这再次证明式（2）用于浮选剂分子定量设计的价值。

3. 非极性基对药剂捕收能力的影响。非极性基主要从三个方面影响药剂的效能，即溶解度、电子效应和空间效应。本文研究的三种药剂均能很好地溶解在水中，因此，我们着重考查非极性基的电子效应和空间效应。

有人根据Hanson基团连通性（Group Connectivity）概念，提出有机磷化合物长链烃基的极性参数 $\sigma$ 可用下式算得：[17]

$$\sigma = -2.40 \sum \frac{n_i}{4i^2 - 1} \quad (3)$$

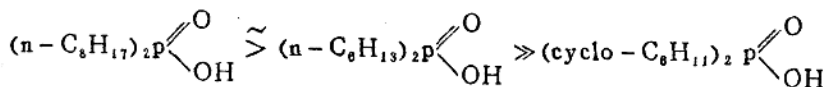
其 $n_i$ 为序号是 $i$ 的碳原子数目， $\sigma$ 负值越大，推电子能力则越强。

根据此式我们计算了正己基、正辛基、环己基的极性参数 $\sigma$ ，分别为-1.11、-1.13、-1.24，三个烃基的Charton立体效应参数 $v$ 分别为0.73、0.68、0.87。

可以看出，电子效应：环己基 > 辛基 > 己基

空间效应：环己基 > 己基 > 辛基

我们知道，电子效应越大或空间效应越小，通常，药剂的捕收能力越强。由图4，三种药剂捕收能力顺序为：



符合非极性基立体效应大小的顺序，而与电子效应顺序相异。二环己基次磷酸虽然有较大电子效应，利于增强极性基键合能力，但较大的空间位阻却使它的捕收能力大大下降，这说明，在二烷基次磷酸中烃基的电子效应不是抵偿空间效应造成的药剂作用能力降低，这里，非极性基的立体效应对药剂的捕收能力的影响居于主要地位。

#### 四、结 语

1. 本工作研制的二烷基次磷酸是一类锡石新型捕收剂，捕收能力强且自身兼有起泡能力，是一类有前途的药剂。



2. 二烷基次磷酸极性基团的化学结构与其捕收行为之间存在着有规律的关系, 它们的基团电负性值、磷酸氧 $\sigma$ - $\text{dp}\pi$ 重键特性、较大的 $\text{pK}_a$ 值决定了这类药剂的强捕收能力。

3. 根据公式 $n\phi = \Delta x_R^2 + \Delta x_M^2$ 分别对锡石和方解石求得的非极性基最适配置, 与实验结果是吻合的。

4. 在二烷基次磷酸非极性基电子效应和空间效应两者中, 在半研究条件下, 空间效应对药剂的性能影响占主导地位。

致谢: 作者对吉干芳副教授在实验过程中给予的热情帮助表示衷心的感谢。

## 硅化物在硅铁分离中的应用及作用机理研究

长沙矿冶研究院 陈泉源 余永富

### 一、引言

白云鄂博矿床中, 铁的储量约为8.5亿吨。为了解决该矿床铁的选矿问题, 国内外进行了三十多年的研究工作, 但由于矿物间的物理化学性质十分接近, 迄今仍无理想的分离方案, 致使铁精矿品位低(55—58%), 回收率低(65%), 有害杂质含量高( $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 为0.5—0.6%)。究其原因, 主要是锥辉石(Acmite,  $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$ )等含铁硅酸盐与赤铁矿浮选分离困难。因而, 必须寻找特效浮选调整剂扩大赤铁矿和含铁硅酸盐矿物的浮游性差异。一些常用调整剂如水玻璃、六偏磷酸、淀粉、丹宁、纤维素、木质素以及一些有机短碳链酸, 选择性均不高。本研究采用氟化物( $\text{NaF}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ )作调整剂, 进行了纯矿物浮选试验、1:1人工混合矿物及实际矿石浮选试验。在此基础上, 结合吸附量测定结果, 采用离子探针、红外光谱等现代分析测试手段, 探讨了氟化物与矿物表面作用机理。

### 二、试样及研究方法

试样取自白云鄂博东矿, 经过三段破碎、陶瓷球磨机磨矿, 反复摇床重选、弱磁选及强磁选, 并用蒸馏水反复洗涤, 得到原生赤铁矿及锥辉石纯矿物。赤铁矿、锥辉石纯度分别为97%、95%, 比表面(BET— $\text{N}_2$ 法)分别为 $0.19\text{米}^2$ 和 $0.61\text{米}^2/\text{克}$ 。

矿石浮选矿样取自包头白云鄂博主东矿氧化铁矿石强磁选粗精矿, 多元素分析如表1, 铁矿物主要是赤铁矿, 脉石矿物主要是含铁硅酸盐、萤石及稀土矿物。矿样粒度为-200目占95%, 铁矿物单体解离度为83—85%。

表1

矿样多元素分析(%)

| 成分 | $\text{T}_{Fe}$ | $\text{SFe}$ | $\text{CaO}$ | $\text{F}$ | $\text{TR}_x\text{O}_y$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}$ |
|----|-----------------|--------------|--------------|------------|-------------------------|----------------|-----------------------|
| 含量 | 47.08           | 45.02        | 8.67         | 5.99       | 3.75                    | 10.70          | 0.55                  |

纯矿物及1:1人工混合矿物浮选试验采用XFG—36型挂槽浮选机(槽容积50毫升, 矿样2.00克), 在蒸馏水中进行; 浮选温度 $20^\circ\text{C}$ , 步骤同Fuerstenau等人一致。

矿石浮选采用XFG—76型挂槽浮选机在自来水中进行, 浮选浓度35%。长沙自来水中含CaO52.65毫克/升, MgO7.63毫克/升 $T_{Fe} < 0.1$ 毫克/升。

离子探针分析采用SMA—300离子探针显微分析仪, 具体方法是: 矿样与氟化物溶液( $1 \times 10^{-2}$ M)作用15分钟后, 过滤并用少量蒸馏水洗涤两次, 真空干燥, 与少量分析纯石墨混合压制成块,  $O_2^+$ 作离子源, 束斑直径200 $\mu$ , 进行变速扫描分析。

红外光谱采用东德蔡司IR—71型红外光谱仪, 1 $\mu$ 左右的矿样与2%的氟化物溶液作用15分钟, 取1.5mg样品与200mgKBr均匀混合压片, 在波数4000 $cm^{-1}$ 到700 $cm^{-1}$ 范围内扫描分析。

### 三、试验结果及讨论

油酸钠在pH6.9时浮选赤铁矿、锺辉石, 油酸钠浓度 $1 \times 10^{-7}$ M, 赤铁矿基本不浮, 浓度为 $8 \times 10^{-6}$ M时, 赤铁矿浮选回收率达到100%, 油酸钠对锺辉石也有很强的捕收作用, 当其浓度为 $8 \times 10^{-6}$ M, 锺辉石回收率达到60%。赤铁矿、锺辉石经过稀盐酸处理后, 可浮性稍有降低, 表明稀盐酸溶去部分表面活性点(结构或污染的金属离子), 不利捕收剂吸附。

赤铁矿、锺辉石浮选与矿浆pH及捕收剂油酸钠浓度的关系如图1所示。两者浮选pH范围相差只有1个单位或更小。所以, 仅调整矿浆pH值或捕收剂浓度, 不能实现有效分离。

油酸钠浓度为 $4 \times 10^{-5}$ M, 氢氟酸、氟化钠、氟硅酸钠等典型氟化物对赤铁矿、锺辉石抑制作用强弱顺序为 $Na_2SiF_6 > HF > NaF$ , 抑制能力依次相差20%左右。氟化物对锺辉石的抑制作用大大超过了对赤铁矿的抑制作用, 扩大了其间浮游性差异, 即表现出分选选择性。 $NaF$ 、 $Na_2SiF_6$ 的选择性较好, 浮选回收率最大差值分别达到95%、75%。氟化钠用量较大, 耐硬水能力较弱。

氟化钠和氟硅酸钠浓度分别为 $1 \times 10^{-3}$ M和 $1 \times 10^{-4}$ M时, 不同pH介质中浮选结果如图2所示, 可以看出, 弱酸性介质中, 选择性最高, 氟硅酸钠在pH6.0以下, 能完全抑制锺辉石, 使得浮选回收率差值达到90%以上。

赤铁矿、锺辉石1:1人工混合矿物, 油酸钠作捕收剂, 氟化钠、氟硅酸钠浓度分别为 $9.5 \times 10^{-3}$ M和 $5 \times 10^{-4}$ M条件下, 不同pH介质中分离指标如图3所示。在酸性介质中分离中性、碱性为好, 这同前述结果一致。氟化钠在pH5.5时, 得到品位61.95%, 回收率81.83%的铁精矿, 氟硅酸钠的分离效果较好, 在其自然pH条件下(pH4), 得到品位为64.02%, 回收率84.74%的铁精矿。

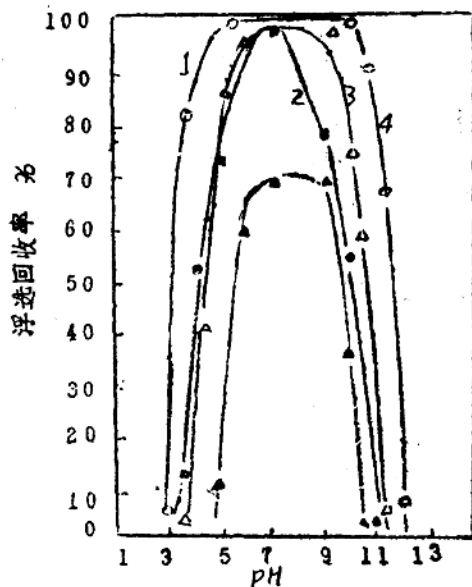


图1 油酸钠作捕收剂, 浮选回收率与pH关系

赤铁矿

1— $NaCl 4 \times 10^{-5}$  2— $NaCl 1 \times 10^{-6}$

锺辉石

3— $NaCl 4 \times 10^{-5}$  4— $NaCl 1 \times 10^{-6}$

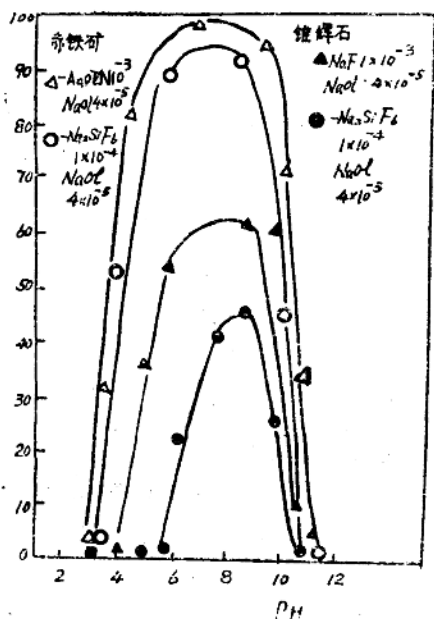


图2 氰化物存在条件下, 矿物回收率与pH关系

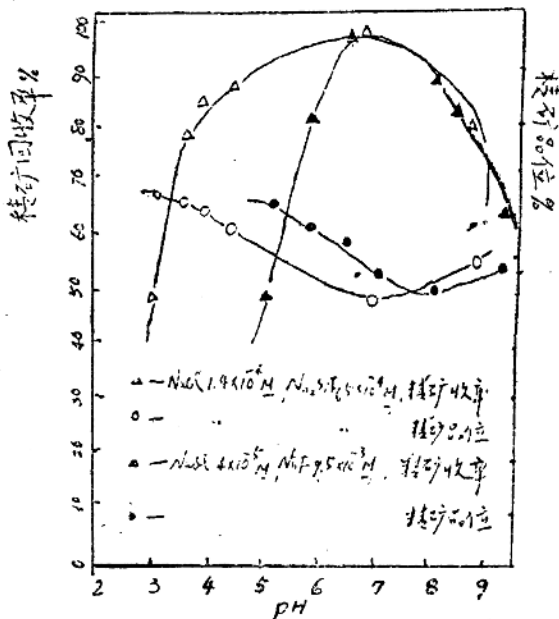


图3 氰化物调整剂分离人工混合矿物结果

实际矿石采用油酸钠作捕收剂, 氟硅酸钠作抑制剂, 在不预先浮选萤石、稀土矿物的条件下, 直接浮选赤铁矿, 如图4, 得到精矿品位 $S_{\text{Fe}} 60.96\%$  ( $T_{\text{Fe}} 62.5\%$ ), 回收率84.52%的较好指标, 精矿中杂质 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量降至0.085%, 远远低于冶炼最大允许指标(0.2%)。精矿中含铁硅酸盐矿物含量不足1%, 实现了赤铁矿与含铁硅酸盐矿物的浮选分离。

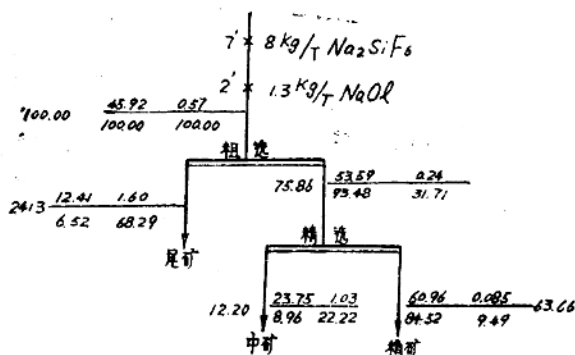


图4 矿石浮选流程

#### 四、氟化物与矿物表面作用机理研究

以前,许多学者对氟化物与铝硅酸盐如长石、绿柱石等矿物表面作用机理进行了大量的研究,提出了很多假说,如(1)Bucken Kam等人 $\text{HF}_2^-$ 吸附;(2)Warren等人 $\text{F}^-$ 吸附;

(3)下饭坂等人,Smith等人认为是氟硅酸的无机盐或有机盐沉积或吸附,(4)Suski-ov等人则认为氟化物水解并浸蚀矿物表面硅形成自由硅胶,吸附到矿物表面后形成比疏水碳链长的亲水胶束而抑制浮选,另外,还有一些作者也认为氟化物不在表面吸附。很明显,上述假说间存在矛盾。至于氟化物与含铁硅酸盐矿物间的作用机理,到目前为止,尚未见有报道。

我们采用灵敏度十分高的离子探针测定浮选浓度的氟化物溶液与矿物作用后,表面是否存在氟,结果表明,自然表面状态锥辉石,没有发现氟,经过氟化钠、氟硅酸钠作用后,在磁阻电压 $3093 \times 10^{-4}$ 伏处,均发现氟离子峰,证明氟化物确有吸附。氟化钠在锥辉石表面吸附后氟的相对峰值为 $2.6/53 = 0.0470$ ,而氟硅酸钠在锥辉石表面吸附后的氟的相对峰值为 $0.8/9.8 = 0.0816$ 表明氟化物阴离子的吸附量,后者将近为前者的两倍。这就是氟硅酸钠的抑制作用较氟化钠强一些的原因。

锥辉石与氟化钠、氟硅酸钠作用前后红外光谱表明,在 $1060\text{cm}^{-1}$ — $855\text{cm}^{-1}$ 之间的吸收峰,由组成矿物的原子间化学键及基团振动引起,波数 $730\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归因于晶格的骨架振动。氟化物作用后, $730\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰大大加强, $855\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰减弱。这说明,不管是氟硅酸钠,还是氟化钠,均是氟硅酸根( $\text{SiF}_6^{2-}$ )离子与表面铁离子键合而吸附,因为 $\text{Si}-\text{F}$ 键吸附峰为 $730\text{cm}^{-1}$ 。具有给电子倾向性的负离子 $\text{SiF}_6^{2-}$ 吸附使铁周围的电子云对称性增加, $\text{Fe}-\text{O}$ 键振动,偶极矩变化减小,使得 $855\text{cm}^{-1}$ 吸收峰减弱。

我们知道,氟化物硅酸盐矿物体系中,氟硅酸根离子数量是氟硅酸钠体系多于氢氟酸硅酸盐矿物体系多于氟化钠硅酸盐矿物体系,这与氟化物抑制作用顺序正好一致,而氟化物硅酸盐矿物体系中其它诸组分如 $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{F}_2^-$ 、 $\text{SiF}_6^{2-}$ 、 $\text{SiF}_5^{2-}$ 、 $\text{SiF}_4$ 、 $\text{SiF}_3^-$ 、 $\text{SiF}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{SiF}_4$ 及 $\text{SiO}_2$ 胶粒均与此顺序不合,或数量极其有限,不足以产生可观影响,文献对此进行了较充分的讨论。这些与仪器分析结果完全一致。赤铁矿与氟硅酸钠作用后的红外光谱分析表明,也是 $\text{SiF}_6^{2-}$ 与其表面铁离子键合而吸附。

氟硅酸离子吸附后,破坏了阴离子捕收剂的物理静电吸附,同时掩蔽了捕收剂化学吸附的活性点,使捕收剂的吸附量减小,如图5所示,氟化物阻碍捕收剂在矿物表面吸附能力,以氟硅酸钠最大,氢氟酸次之,氟化钠最弱,同浮选抑制作用强弱顺序是吻合

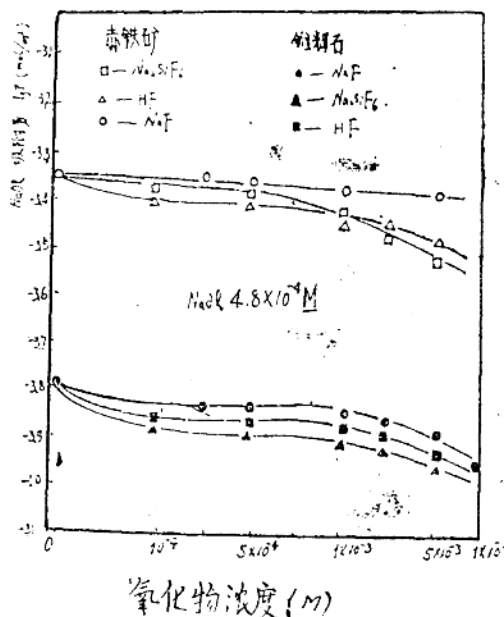


图5 氟化物对油酸钠在矿物表面吸附量的影响



的。

## 五、氟硅酸根离子优先在硅酸盐矿物表面吸附的分析

氟硅酸根离子对赤铁矿和锆辉石的抑制是有差别的, 这应与两矿物表面铁离子上电子结构有关。

众所周知, 赤铁矿和锆辉石中, 铁(Ⅲ)均处于八面体配位中心, 但赤铁矿中铁的配位是氧原子, 锆辉石中铁的配位体则视为硅氧四面体, 根据晶体的配位场理论, 中心离子与配位体之间轨道发生重叠, 价电子应有所转移。现采用电负性判据, 估计一下两矿物中铁电子云密度大小。

按Pauling电负性标度, 氧的电负性为3.5, 硅的电负性为1.8, 硅氧基团的电负性采用文献〔10〕中计算方法, 即

$$x_o = 0.31 \left( \frac{n^* + 1}{r} \right) + 0.5$$

$$\text{其中 } n^* = (N - P) + \sum 2m_o e_o + \sum S^o \delta_o + \sum \frac{2m_i + S_i}{\alpha^i} \delta_i$$

隔离系数取2.7, 共价半径取0.807Å°, 代入相应数据, 得

$$n^* = (6 - 1) + 2 \times \frac{3.5}{3.5 + 1.8} + \frac{2 + 4}{2.7} \times \frac{3.5 - 1.8}{3.5 + 1.8} \times 3$$

$$n^* = 8.46$$

$$x_o = 0.31 \times \frac{8.46 + 1}{0.807} + 0.5$$

$$= 4.13$$

显然  $x_o > x_o$ , 表明硅氧基团吸引电子的能力较氧吸引电子能力为大, 因而锆辉石铁(Ⅲ)上电子云密度较赤铁矿中铁(Ⅲ)的电子云密度小, 具有给电子性的氟硅酸根离子 ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) 在锆辉石表面吸附, 受到铁(Ⅲ)  $t_{2g}$  轨道电子的排斥力就小, 使得吸附容易进行, 而且牢固, 故其对锆辉石的抑制作用大大超过对赤铁矿的抑制作用, 在硅铁分离中表现出良好的选择性。

## 六、结 语

1. 氟化物, 特别是氟硅酸钠, 是赤铁矿与含铁硅酸盐锆辉石分离的有效抑制剂。抑制作用强弱顺序为  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 > \text{HF} > \text{NaF}$ , 选择性顺序为  $\text{Na}_2\text{SiF}_6 > \text{NaF} > \text{HF}$ ;

2. 采用氟化物作调整剂, 人工混合矿物及实际矿石浮选试验, 取得较好指标, 实现了赤铁矿与含铁硅酸盐矿物锆辉石的分离;

3. 氟化物的抑制作用是氟硅酸根离子 ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) 与矿物表面铁离子化学键合吸附, 阻止捕收剂吸附所致;

4. 氟硅酸根离子优先在锆辉石表面吸附, 扩大了赤铁矿和锆辉石浮游性差异。

# 锑-汞复杂硫化矿的无铬浮选分离

中南工业大学 徐晓军 刘金华 胡熙庚

锑-汞复杂硫化矿主要分布在苏联、阿尔及利亚、墨西哥等国家,在我国主要分布在陕南、甘肃、青海、河南等地。锑-汞复杂硫化矿的选矿分离,从六十年代初就有人开始进行了研究,但由于辉锑矿易受汞离子等重金属离子的强烈活化,使其分离同多金属硫化矿的分离一样困难,迄今还尚未有较为满意的分离方法。锑-汞复杂硫化矿虽可用选-冶联合法处理,但存在成本高、能耗大和环境污染严重等缺点,目前只有苏联在生产上采用火冶处理锑-汞混合精矿。可见,锑-汞复杂硫化矿开采利用的关键是浮选分离。

锑-汞复杂硫化矿的浮选分离,研究最多的是氧化法、重铬酸钾法和硫化钠法,这几种方法能较有效地降低汞精矿中的锑含量,但除中国有人在试验室用重铬酸钾法成功地分离了锑-汞混合精矿外,其它方法均难以使锑-汞混合精矿有效地分离。由于重铬酸钾法存在环境污染严重等问题,未能在生产上使用。因此目前还未有浮选分离锑-汞复杂硫化矿的生产实践报道,故本研究对在生产实践中实现锑-汞无铬浮选分离具有一定的现实意义,同时为其它复杂硫化矿的非氟和无铬浮选提供了一些新的信息。

## 一、试样、药剂和设备

1. 试样 辉锑矿和辰砂分别取自湖南省锡矿山南选厂和贵州省贵州汞矿,浮选粒度前者为-100+150目,后者为-200+300目,其纯度大于98%,试样的化学分析见表1。

表1 试样的化学分析结果 (%)

| 元素<br>含量<br>试样 | Sb    | Hg    | S     | Cu     | Pb    | Zn | Fe    | Ca    | Mg     | Si   | As     |
|----------------|-------|-------|-------|--------|-------|----|-------|-------|--------|------|--------|
| 辉锑矿            | 70.48 | 0.005 | 27.09 | 0.001  | 0.001 | /  | 0.001 | 0.004 | 0.005  | 0.31 | 0.0014 |
| 辰砂             | 0.18  | 84.48 | 13.14 | 0.0021 | 0.01  | /  | 0.07  | 0.059 | 0.0083 | 0.21 | 0.0014 |

2. 药剂 丁黄药作捕收剂,含量为98%。ACMC(CMC+氨水)和水玻璃作抑制剂,无沫浮选与测试和泡沫浮选所用的ACMC分别用 $IH_2$ 和 $IH_4$ 的CMC制备,水玻璃为工业品,模数为2.6。其它药剂均为分析纯,全部用水为二次蒸馏水。

3. 浮选试验 采用无沫浮选和泡沫浮选法。无沫浮选在45毫升的单泡管内进行,每次试样一克,人工混合矿分离试验,辉锑矿和辰砂各为0.5克。无沫浮选矿浆在烧杯中调浆,并用PHS-3型酸度计控制整个调浆过程的pH,调好的矿浆移入单泡管充氮浮选,充气量控制在16.5毫升/分,浮选时间为3分钟。泡沫浮选在25毫升挂槽式浮选机内进行,每次试样3克,辉锑矿和辰砂各为1.5克,浮选时间为3分钟。

4. 测试方法 用小天平称取试样(0.1-0.3)克,用小天平称分义,样品采用溴化

钾压片法和薄膜法进行测试, 试验样品粒度为 $\sim 2$ 微米。X-光电子能谱表面分析采用英国KRATOS公司生产的XSAM-800多动能表面分析仪。试验x射线源采用 $AlK_{\alpha,1,2}$  (1486, 6eV) 作特征x-射线, 真空条件 $10^{-8}$ Torr, 恒温 $25^{\circ}C$ , 试验样品粒度为 $\sim 200$ 目。 $\zeta$ -电位测定用日本产的MRK显微电泳仪, 电导测定用DDS-11型电导仪。

## 二、试验结果和讨论

### 1. 矿物可浮性的研究

(1) pH和丁黄药用量对矿物可浮性的影响: pH对矿物可浮性的影响见图1。由图可知, 辰砂具有广泛的浮选pH值范围, 在酸性至碱性介质中可浮性较好, 但在强碱性pH的介质, 可浮性迅速下降。辉锑矿在酸性pH介质中可浮性好, 在中性和碱性介质中可浮性差, pH $>5$ 时, 随pH值的增加回收率迅速下降。因此, 这两种矿物的分离应在中性或碱性介质中进行。

丁黄药用量对矿物可浮性的影响见图2, 当丁黄药用量为 $5 \times 10^{-5}$ 摩尔/升时, 辰砂浮选回收率高达97%, 而辉锑矿浮选回收率小于15%。

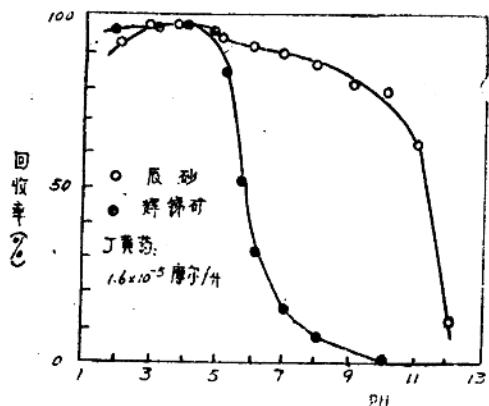


图1 pH对辉锑矿和辰砂可浮性的影响

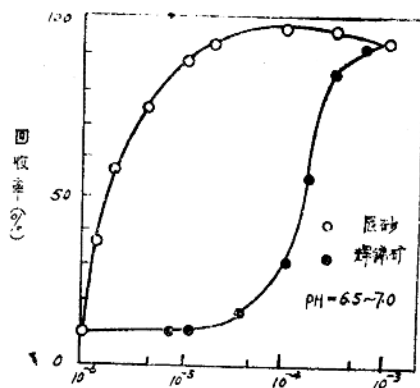


图2 丁黄药浓度对辉锑矿和辰砂可浮性的影响

(2)  $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 对辉锑矿的活化作用: 从图1和图2试验结果表明, 只添加捕收剂, 在中性介质中就可以有效地分离辰砂和辉锑矿。但在实际生产中往往由于 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 等重金属离子自然地或偶然地活化了辉锑矿, 使辉锑矿具有很好的可浮性。为此考察了 $Hg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 对辉锑矿的活化作用, 结果见图3。从图3可知,  $Mg^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 和 $Cu^{2+}$ 能强烈地活化辉锑矿, 在适当的金属离子浓度下, 辉锑矿的浮选回收率均达98%。

### 2. ACMC 对矿物浮选性质质的影响

(1) pH和ACMC用量对辰砂可浮性的影响: pH对ACMC抑制 $Cu^{2+}$ 活化的辰砂可浮性影响见图4曲线1。结果表明, 当pH $>8.5$ 时, 辰砂的可浮性不受ACMC的影响, 回收率在95%以上, 当pH $<8.5$ 时, 辰砂的可浮性受到ACMC的抑制, 浮选回收率随pH值的减小迅速降低, pH $<7$ 时, 辰砂已基本不浮。

ACMC用量对辰砂可浮性的影响见图5曲线1, 当ACMC用量较低时, 辰砂可浮性受ACMC的影响小, 浮选回收率高, 但ACMC用量超过50毫克/升时, 辰砂的可浮性受到一定

的抑制，回收率下降较大。

(2) pH和ACMC用量对辉锑矿可浮性的影响图4曲线2表示pH值对ACMC抑制 $\text{Cu}^{2+}$ 活

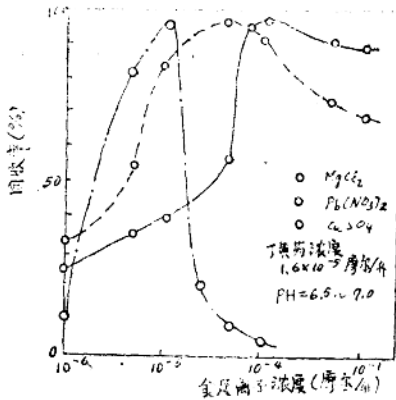


图3 重金属离子对辉锑矿的活化作用

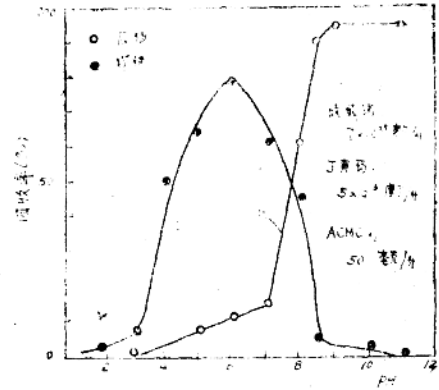


图4 在不同pH介质中，ACMC对矿物可浮性的影响

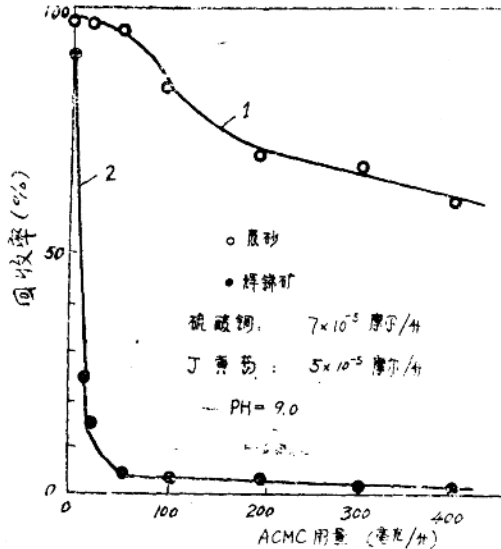


图5 ACMC用量对矿物可浮性的影响

化的辉锑矿可浮性的影响。由曲线2可知，辉锑矿在 $\text{pH} > 8.5$ 和 $\text{pH} < 3$ 时，其可浮性完全受到ACMC的抑制，浮选回收率小于5%，但在 $\text{pH} 6$ 时，辉锑矿有一最大浮选回收率，回收率达到80%。

ACMC用量对 $\text{Cu}^{2+}$ 活化的辉锑矿可浮性的影响见图5曲线2，结果表明，ACMC对辉锑矿的抑制作用随ACMC用量的增加而迅速增加，ACMC用量为50毫克/升时，辉锑矿强烈地受抑。

根据图4的试验结果和辉锑矿表面溶解特性，用ACMC分离硫酸铜活化的锑-汞复杂硫化矿应在 $\text{pH} 9$ 时最为有利。比较图5曲线1和2可知，在 $\text{pH} 9$ ，ACMC用量为50~100毫克/升

时，辰砂和辉锑矿回收率之差达85%。因此，有可能用ACMC分离硫酸铜活化的锑-汞复杂硫化矿。

3. 人工混合矿分离浮选

(1) ACMC分离硫酸铜活化的辉锑矿-辰砂混合矿。图6表示了辉锑矿-辰砂混合矿分离指标和ACMC用量之间的关系，结果表明，随着ACMC用量的增加，辉锑矿迅速受到抑制；当ACMC用量为100毫克/升时，辉锑矿回收率只有9%，而辰砂仍具有较好的可浮性，回收率大于90%。当ACMC用量超过100毫克/升时，辉锑矿和辰砂的分离指标随ACMC用量的增加明显地降低。但在ACMC用量为50~100毫克/升时，辰砂和辉锑矿的浮选回收率差值在80%以上。可见用ACMC能有效地分离硫酸铜活化的辉锑矿-辰砂人工混合矿。

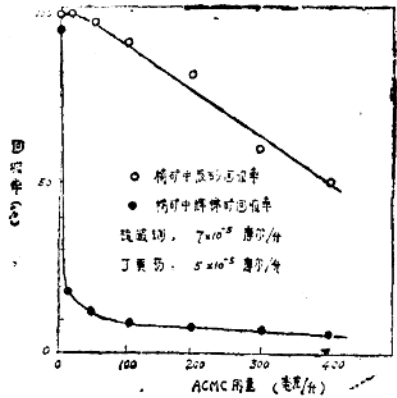


图6 辉锑矿-辰砂分离指标和ACMC用量之间的关系

(2) 混合使用ACMC和水玻璃分离硫酸铜活化的辉锑矿-辰砂混合矿。由于水玻璃具有分散作用，和高分子有机抑制剂混合使用能提高高分子有机抑制剂对矿物的分离效果。因此，混合使用ACMC和水玻璃无疑会提高辉锑矿和辰砂的浮选分离指标。

试验采用三因素二水平试验考察ACMC和水玻璃用量及pH值和分离指标的关系，试验条件和试验结果见表2和表3。

根据表3中试验和计算结果，用F检验法检验各因素的显著性。查F分布表得临界值 $F_{0.05}(1,2) = 18.5$ ，现各列F值均大于 $F_{0.05}$ ，这说明在显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时，各因素的主效应和交互效应都很显著。因为A、B和C的主效应都为正，故A、B和C均取高水平时试验效果好，可见点(8)的试验条件最好，所得E值最大。根据试验结果，在点(8)的试验条件下已获得最佳指标，各因素的最佳条件和最佳分离指标见表4。

表2 试验因素、水平和其它条件

| 因素<br>用量(毫克/升) | ACMC  | 水玻璃  | pH  | 其它试验条件                               |
|----------------|-------|------|-----|--------------------------------------|
|                | A     | B    | C   |                                      |
| 水平             |       |      |     |                                      |
| +1             | 160.0 | 8.0  | 7.0 | 硫酸铜12.0毫克/升<br>丁黄药8.0毫克/升<br>松油4毫克/升 |
| 0              | 240.0 | 24.0 | 8.0 |                                      |
| +2             | 320.0 | 40.0 | 9.0 |                                      |

(3) 重铬酸钾分离硝酸铅活化的辉锑矿-辰砂混合矿。前人研究表明，重铬酸钾能有效地分离硝酸铅活化的辉锑矿-辰砂混合精矿，分离最佳pH为7.1。故在pH=7.0用重铬酸钾分离辉锑矿-辰砂混合矿，分离结果见图7。