

·学科进展·

现代浮选化学研究进展与展望

胡岳华^{*} 王淀佐[†]

(^{*} 中南大学矿物工程系,长沙 410083; [†] 北京有色金属研究总院,北京 100083)

[摘要] 简要介绍了浮选化学研究的历史,国内外研究进展,归纳了现代浮选化学的主要内容,最近获得的一些重要成果与发展趋势。

[关键词] 浮选溶液化学,浮选电化学,浮选界面力,浮选剂分子设计

浮选是在固-液-气三相界面分离矿物的科学技术。虽然远在中国古代中药材(如朱砂、雄黄、滑石)的加工过程中,工序“飞”类似于近代“表层浮选”现象,但直到19世纪末,全油浮选才开始工业应用于从硫化矿铅锌矿石中回收铅锌矿物。1902年,泡沫浮选首次在澳大利亚应用。20世纪20年代,随着水溶性捕收剂、调整剂的广泛使用,浮选开始成为大规模工业生产从各种矿物中分离富集各种金属与非金属矿物的最重要的矿物加工方法,随之,浮选基础研究围绕浮选化学展开^[1]。经过半个多世纪的发展,特别是近20年,由于量子化学、表面及胶体化学、配合物化学、有机结构理论、生命科学、固体物理及计算机科学等学科的发展,浮选理论研究已深入到矿物表面及浮选剂分子的微观层次进行研究,浮选化学已成为浮选最重要的理论基础,形成了4个系统的理论体系:非硫化矿浮选溶液化学、硫化矿浮选电化学、细粒浮选界面力理论与浮选剂分子设计理论。

1 非硫化矿浮选溶液化学

1986年,国际选矿界著名学者,美国Columbia大学Somasundaran教授发表了第一篇浮选溶液化学(Solution chemistry of flotation)的论文^[2]。1988年,第一本《浮选溶液化学》专著出版^[3]。

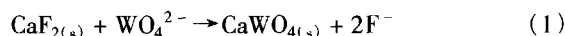
浮选溶液化学是研究矿物-溶液平衡、浮选剂-溶液平衡、浮选剂/矿物相互作用平衡对浮选过程的影响规律,以确定浮选剂对矿物起浮选活性的有效

组份及浮选剂与矿物相互作用的最佳条件。

1.1 矿物-溶液平衡^[4]

(1)矿物溶解与表面电性:通过矿物溶解组分分布图、溶解度对数图,计算矿物表面理论等电点(IEP)及表面 ζ 电位的变化规律,预测矿物浮选行为。

(2)矿物溶解与表面转化:矿浆中,一种矿物的溶解组分可与其他矿物表面发生化学反应,如萤石、白钨矿体系:



这种反应导致矿物表面相互转化,使其表面电性与浮选行为发生显著改变,影响浮选分离过程,“表面转化”临界pH值是其判据。

(3)矿物溶解组份与浮选过程:不同的矿物溶解组份,具有不同的溶液化学性质,如矿浆pH缓冲性,对矿物的活化,与浮选剂的竞争吸附等,对浮选过程产生重要影响。

1.2 浮选剂-溶液平衡

(1)浮选剂溶液pH值:根据浮选剂溶液平衡质子等衡式,可计算各种浮选剂溶液浓度-pH值关系,对于浮选矿浆pH值调节有重要意义。

(2)浮选剂溶解与解离平衡:浮选剂溶解与解离出各种组份,溶液平衡计算可确定这些组份起浮选活性的条件:如确定烷基胺、烷基脂肪酸盐等浮选矿物的pH值上、下限。

(3)浮选剂解离组分分布与浮选活性:通过溶液平衡计算,确定浮选剂解离组分分布,讨论其浮选活

^{*} 1999年国家杰出青年科学基金获得者。

本文于2000年4月13日收到。

性。例如 β -辛基氨基乙基膦酸(ONP)是二元酸,其解离组分分布 Φ 见图 1(a),图 1(b)是用这种药剂浮选盐类矿物的结果,可见,当组分 ONP^{2-} 占优势时,矿物具有较好的可浮性, ONP^{2-} 离子是这种药剂的浮选活性组分。次要的活性组分 ONP^{-} 只对表面带正电的萤石起捕收作用。

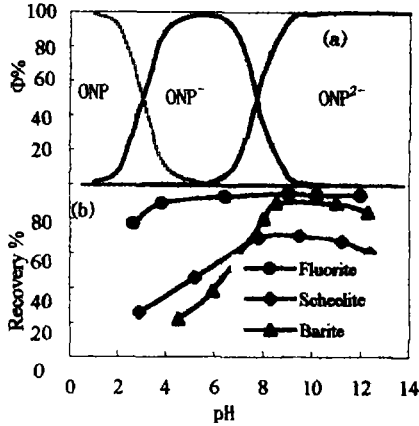


图 1 β -辛基氨基乙基膦酸(ONP)解离组分分布(a)及其浮选萤石、白钨矿、重晶石回收率,(b)与 pH 值的关系^[5]

1.3 浮选剂/矿物相互作用溶液平衡

一些浮选剂可与矿物表面金属离子发生特殊的化学反应而具有专属作用。考虑矿物表面金属离子的水解反应,浮选剂离子的加质子反应,计算这种反应产物的条件溶度积,预测浮选剂与矿物表面相互作用最佳条件,从而确定矿物捕收与抑制的条件。

整合剂辛基羟肟酸 OHA 可与 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等过渡金属离子生成难溶盐。

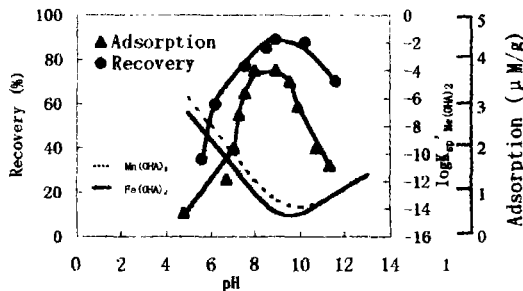
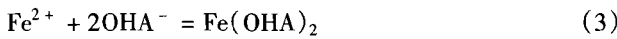
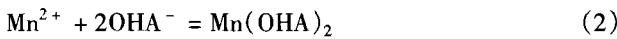


图 2 辛基羟肟酸与 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 生成化合物的条件溶度积及其在黑钨矿上的吸附量和矿物的浮选回收率与 pH 值的关系^[6]

辛基羟肟酸锰、铁的条件溶度积与 pH 值的关系见图 2,可见,在 pH 为 7—10 的区域,辛基羟肟酸锰、铁的条件溶度积最小,在该 pH 值范围,辛基羟

肟酸将与含锰、铁矿物表面作用最强。图 2 还列出了黑钨矿(Mn, Fe) WO_4 浮选回收率及辛基羟肟酸吸附量与 pH 值的关系,吸附量及浮选回收率均在 pH = 7—10 范围出现峰值。

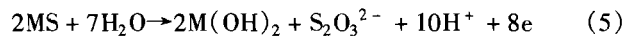
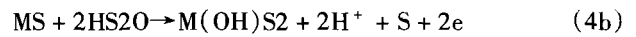
2 硫化矿浮选电化学

1953 年 Salamy 和 Nixon 提出硫化矿表面的化学作用可根据电化学机理解释,开创了浮选化学研究领域的一个新的方向——硫化矿浮选电化学。进入 20 世纪 70 年代后,浮选电化学更是受到了矿物加工科技工作者的关注,历届国际矿物加工大会均有这一主题,并举行过 5 届大规模的国际学术研讨会。长期以来,硫化矿浮选电化学研究主题是:(1)硫化矿的无捕收剂可浮性;(2)氧在硫化矿浮选中的作用;(3)浮选剂与硫化矿的作用机理^[1,5,7]。

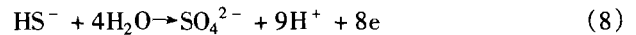
2.1 混合电位模型与电化学浮选

由于硫化矿的半导体性质,在硫化矿/溶液界面可发生电子得失的各种电化学反应,阳极过程主要包括:

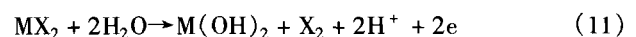
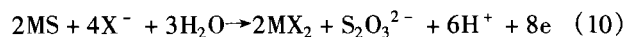
矿物表面的氧化反应



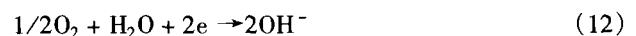
浮选剂在矿物表面的氧化



浮选剂与矿物表面的电化学反应



阴极过程主要是氧的还原



在不同矿浆氧化还原气氛下,硫化矿溶液界面发生不同的电化学反应,表现不同的浮选行为。

(1)自诱导浮选:不加捕收剂,在适当的矿浆氧化还原气氛与不同 pH 值条件下,硫化矿表面通过反应(4)发生氧化反应,生成疏水物质元素硫,导致无捕收剂浮选,以 n 型半导体硫化矿,方铅矿 PbS , 黄铜矿 $CuFeS_2$ 为代表。

(2)硫诱导浮选:在 Na_2S 存在下,硫化矿表面通过反应(7)生成疏水物质元素硫,导致另一类无捕收剂浮选。以 p 型半导体硫化矿黄铁矿(FeS_2)、毒砂($FeAsS$)为代表。

(3)捕收剂诱导浮选:捕收剂在硫化矿表面作用产生疏水物质,导致浮选,在p型半导体硫化矿(如黄铁矿、毒砂)表面,主要发生式(6)的反应,生成疏水物质双硫化物。在n型半导体硫化矿(如方铅矿)表面,主要发生式(9)、(10)的反应,生成疏水物质金属——捕收剂盐。

(4)电化学抑制:硫化矿表面过度氧化(如发生式(5)、(8)、(11)的反应)生成氢氧化物或氧硫组份等亲水物质,导致表面亲水,而被抑制。

2.2 “混合电位”模型的分子轨道理论

采用分子轨道理论中的CND02方法计算出n型方铅矿、p型黄铁矿及HS⁻离子、捕收剂黄药离子X⁻与氧分子O₂的分子轨道能级,根据这些结果,可将硫化矿各种诱导浮选机理的“混合电位”模型统一用分子轨道理论分析^[5]。

(1)n-型方铅矿

n-型方铅矿诱导浮选分子轨道模型见图3。可以看出

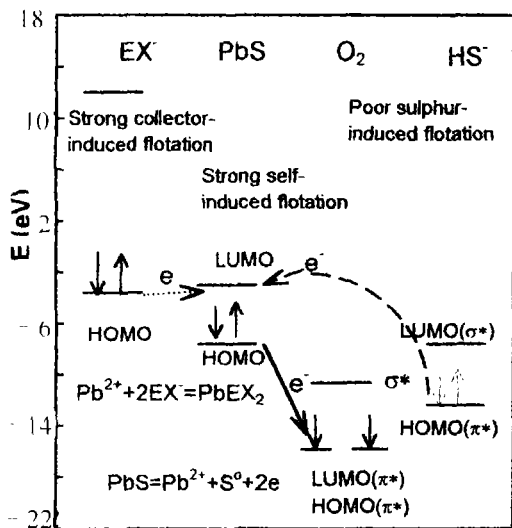


图3 方铅矿诱导浮选机理的分子轨道模型

(i)当氧分子与方铅矿表面作用时,活性氧分子(O₂)的轨道与方铅矿的HOMO轨道对称性匹配,且后者能量高于前者。电子易从能量高的方铅矿表面的HOMO轨道转移到能量较低的活性氧分子的轨道π*轨道上,使PbS表面氧化产生S⁰,方铅矿具有良好的自诱导无捕收剂可浮性。

(ii)当氧分子和黄药与方铅矿物表面作用时,PbS氧化产生的Pb²⁺与X⁻反应生成PbX₂,导致方铅矿表面疏水。

(iii)当HS⁻与PbS表面作用时,PbS的LUMO比HS⁻离子HOMO能量高很多,HS⁻离子HOMO上

的电子向PbS表面的LUMO的传递受到阻碍,因此,方铅矿的硫诱导无捕收剂可浮性差。

(2)p-型黄铁矿

p-型黄铁矿诱导浮选机理的分子轨道模型见图4。

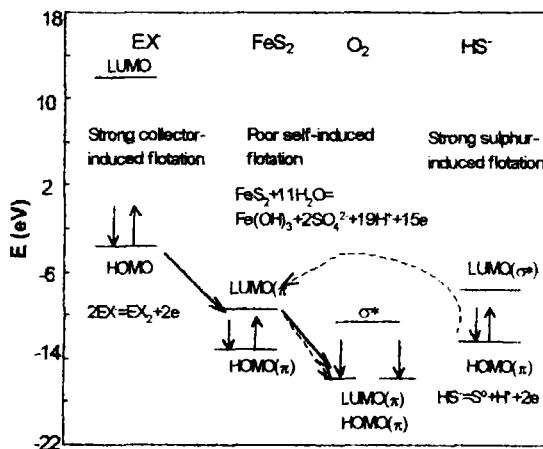


图4 黄铁矿诱导浮选机理的分子轨道模型

(i)当氧分子与黄铁矿表面作用时,氧分子O₂的π*轨道可接受黄铁矿表面HOMO最高被占轨道上的电子,发生式(5)的反应,表面生成氢氧化物和氧硫组份,黄铁矿自诱导无捕收剂可浮性较差。

(ii)当氧分子和HS⁻(加入Na₂S)与黄铁矿表面作用时,HS⁻离子的HOMO轨道与黄铁矿LUMO最低空轨道能量相近且对称性匹配,电子易从HS⁻离子的HOMO转移到FeS₂的LUMO上,再转移到O₂的π*轨道上,导致HS⁻在黄铁矿表面的吸附及S⁰的生成,使黄铁矿有良好的硫诱导无捕收剂可浮性。

(iii)当氧分子与黄药和黄铁矿表面相互作用时,X⁻离子HOMO上的电子通过FeS₂的LUMO转移到O₂的π*轨道,被氧化成双黄药X₂,导致黄铁矿表面疏水。

3 浮选界面力理论

20世纪60年代以来,随着开采的矿物资源愈来愈复杂贫细,细粒矿物浮选成为矿物加工研究的主要方向之一,随之出现了载体浮选、絮凝、油团聚、乳化浮选等细粒浮选新技术,细粒矿物选择性凝聚与分散问题,主要取决于颗粒间,界面相互作用力与流体动力学力。

胶体化学中关于颗粒凝聚与分散行为的经典的DLVO理论成为细粒浮选的理论基础。在DLVO理论中,颗粒间界面相互作用力包括静电力V_E和范德华力V_w,它们的和即颗粒间相互作用的DLVO力决

定了颗粒间的凝聚或分散行为。进入20世纪80年代后,许多研究发现,除了静电力与范德华力外,颗粒间还存在某种特殊的相互作用力,其值为静电力或范氏力的10—100倍,称为非“DLVO”或“结构力”。在亲水体系中,主要表现为水化排斥力,在疏水体系中则为疏水引力,磁引力及空间排斥力存在于磁性粒子或吸附大分子药剂的颗粒之间的相互作用中,从而提出了扩展的DLVO理论(EDLVO)^[8,9]。

扩展的DLVO理论中,颗粒之间界面相互作用能 V_{ED} 由下式决定

$$V_{ED} = V_E + V_W + V_{AB} \quad (13)$$

图5表明了油酸钠存在下微细粒赤铁矿,界面相互作用总的DLVO能和扩展的DLVO能量曲线。可见,赤铁矿吸附油酸钠,表面疏水,疏水的赤铁矿颗粒间,疏水力为主导作用。只根据DLVO曲线,赤铁矿颗粒间是排斥力作用,而根据扩展的DLVO理论,得到的EDLVO能为吸引,说明了微细颗粒赤铁矿疏水凝聚行为。疏水力远大于范德华力。

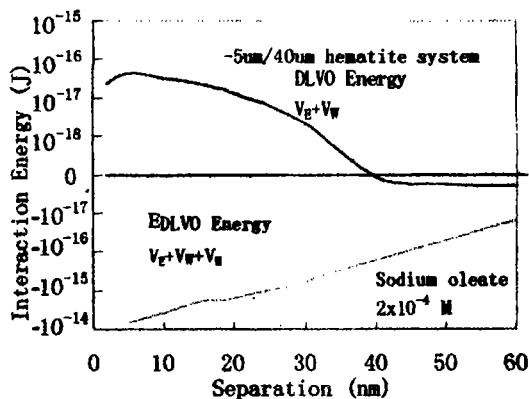


图5 赤铁矿油酸钠体系中DLVO和扩展的DLVO势能曲线

4 浮选剂分子设计理论

浮选剂是浮选成功的关键之一,浮选剂作用机理及新型高效浮选剂的研究与开发一直是矿物加工科技工作者研究的重点,构成了现代浮选化学的又一重要组成部分。尽管溶度积假说、吸附理论、电化学反应在不同程度上解释了浮选剂作用机理,但直到1981年,《浮选剂作用原理与应用》一书的出版才开始了原子-电子层次的浮选剂结构性能理论研究。1992年《矿冶药剂分子设计》^[10]一书的出版,使浮选剂结构性能理论研究更加完善,形成了系统的浮选剂分子设计理论。针对待处理的矿石特点,定量设计选择性浮选药剂。

浮选药剂分子由亲矿基X、亲水基Y及烃基R组成,根据这三种基团的不同组合形成各种类型的

浮选剂,如捕收剂、抑制剂、起泡剂、分散剂、絮凝剂等。影响浮选剂与矿物表面相互作用的能力大小与选择性的结构因素为价键因素、亲水-疏水因素及几何因素。根据有机结构理论及量子化学计算,可确定一系列描述这些结构因素与药剂性能的定量判据:

(1)价键因素:通过计算浮选剂极性基的基团电负性、各原子的电子密度、形式电荷、前线电子密度、超离域性,可确定极性基键合原子位置,形成正常配键或反馈配键的能力。

(2)亲水疏水平衡因素:通过浮选剂特性指数计算、亲水疏水平衡与碎片法计算,可确定浮选剂作为捕收剂、抑制剂、分散剂、起泡剂的烃链结构与大小,链长等。

(3)几何因素:通过药剂基团直径、范氏体积的计算可确定浮选剂作用选择性。因此,针对特定矿石,根据这些结构-性能因素,可定量设计新型浮选剂分子并预测其浮选性能。

5 浮选化学研究发展展望

随着有用矿物资源的不断开发利用,易选富矿石愈来愈少,复杂贫细多金属矿物将形成主要的待处理矿物资源,在我国更是如此。针对矿物资源变化的这些特点,浮选化学的研究应为开发处理这些矿物质资源的技术提供理论基础。

在浮选溶液化学方面,重点研究多种矿物组分、多种浮选剂在矿物/溶液界面的各种化学反应,计算预测各种相互作用的条件,为解决铜铅锌氧化矿、铝土矿、复杂盐类矿物的浮选分离提供理论指导。

在浮选电化学方面,重点研究磨矿-浮选回路中的机械-电化学行为,磨矿体系原生电位的形成机制与合理控制,进一步降低选矿生产成本。优化电位调控浮选技术,发展低品位矿石和难处理金矿石生物浸出技术。

细粒浮选方面,颗粒间界面相互作用力的理论研究仍是重点,要查清疏水矿粒间疏水力的起因及其对矿粒-气泡粘附的贡献,发展矿泥浮选新技术。

在多金属共生矿中,具有较高浮选活性又易泥化的脉石矿物如黄铁矿、毒砂、蛇纹石、方解石、绿泥石、白云石等的选择性抑制是浮选剂研究开发的重点,根据浮选剂分子设计理论,开发这些矿物的新型高效低浮选剂,研究其结构-性能关系。

参 考 文 献

- [1] Fuerstenau M C, Flotation A M. Gaudin Memorial, 1976, 1:1—597.

- [2] Somasundaran P. Advances in Mineral Processing Proceedings of a Symp. Honoring N. Arbiter on his 75th birthday, 1986, New Orleans, USA, 137—153.
- [3] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988, 11: 1—342.
- [4] 胡岳华等. 白钨矿/萤石浮选行为的溶液化学研究. 矿冶, 1996, 5(7).
- [5] 王淀佐. 浮选理论新进展. 北京: 科学出版社, 1992, 1—259.
- [6] Hu Y et al. A study of interactions and flotation of wolframite with octyl hydroxamate. Mineral Engineering, 1997, (6): 623—633.
- [7] Forsberg K S E. Flotation of sulphide Minerals. Int. J. Miner. Process, 1991, 33: 1—383.
- [8] 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 细粒浮选体系中扩展的 DLVO 理论及应用. 中南矿冶学院学报, 1994, 25(3): 310—314.
- [9] Veeramanni S, Hu Yuehua, Yalaman chili M R et al. Interaction forces at higher ionic strengths. J. Coll. Inter. Sci., 1997, 188: 473—480.
- [10] 王淀佐, 林强, 蒋玉仁. 矿冶药剂分子设计. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996, 1—271.

DEVELOPMENT AND PROSPECT OF MODERN FLOTATION CHEMISTRY

Hu Yuehua * Wang Dianzuo[†]

(* Department of Mineral Engineering, Central South University of Technology, Changsha 410083;

[†]Beijing General research Institute of Nonferrous Metals, Beijing 100083)

Abstract This paper briefly introduces the history, recent development of flotation chemistry. Main results and development trend of modern flotation chemistry have been discussed.

Key words flotation chemistry, development trend

·资料·信息·

国家自然科学基金委员会与法国海洋开发研究院签订 海洋科学和海洋资源领域的科学合作协议

以副主任马福臣教授为团长的国家自然科学基金委员会海洋科学代表团于2000年6月18—30日应邀赴法国进行学术访问。6月21日在巴黎,马福臣副主任代表国家自然科学基金委员会同法国海洋开发研究院(IFREMER)新任院长让-弗朗索瓦·明斯特先生正式签订了《国家自然科学基金委员会与法国海洋开发研究院海洋科学和海洋资源领域的科学合作协议》。

协议文本内容还包括:协议宗旨、合作方式、接待科学家的条件、保密和出版物、知识产权、责任与保险方面等一系列详细条款。协议条款中规定:每个合作研究项目由法国海洋开发研究院和中方(NSFC资助项目)的各一位科学家负责协调和实施。合作研究项目的期限一般不超过3年。选定的合作研究项目采取以下合作方式(协议双方要注意这些交流应平衡对等):

(1)高级科学家互访和讲学或举办双边研讨会;

(2)交换科研人员进行学术访问,特别是高水平的青年科学家(35岁以下);

(3)科学合作和共同研究计划。

每项协作结束时,双方将共同编写1份报告。

最后,协议附件列出了2000—2001年优先研究领域是:

- 近海生态系统模拟
- 近海海洋观测与调查
- 捕捞资源持续性管理
- 海洋水产优化与开发
- 海产品深加工、价值化及其质量
- 海岸的有效应用
- 深海研究
- 海洋仪器研究
- 海洋环流研究

(国际合作局 吕蓓蕾 供稿)