

硫化—胺法浮选菱锌矿体系中两相和三相泡沫的性能研究

李超¹, 罗溪梅^{1,2}, 齐琳萍¹, 宋振国³, 王云帆^{2,4}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
3. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100160;
4. 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD952.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)03-0074-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.006

摘要 硫化—胺法是氧化锌的主要选别方法之一, 在工业生产中的指标较好, 但存在浮选泡沫发黏、难消泡的问题。研究了硫化—胺法浮选菱锌矿体系中两相泡沫和三相泡沫的性能, 考察了硫化钠用量、十二胺用量、矿物含量、矿物粒度、矿物种类等对泡沫稳定性的影响, 并测试了不同矿物含量的矿浆黏度。结果表明, 在采用硫化—胺法浮选菱锌矿时, 加入硫化钠能够提高两相和三相泡沫的稳定性。不同粒度的矿物颗粒对泡沫稳定性影响不同, 加入-74+37 μm 粒级的菱锌矿和石英颗粒均能够降低泡沫稳定性, 而加入-37 μm 粒级的菱锌矿和石英颗粒均能够提高泡沫稳定性, -18 μm 的石英颗粒影响尤为明显。当十二胺与微细粒级石英共同存在时, 浮选泡沫尤为稳定。加入石英颗粒后的三相泡沫半衰期均高于菱锌矿, 这是由于石英矿浆的黏度高于菱锌矿, 因而泡沫液膜的 Marangoni 效应增强, 导致排液速率变慢, 泡沫液膜变薄速率下降, 泡沫稳定性更强。

关键词 硫化—胺法浮选; 十二胺; 菱锌矿; 硫化钠; 石英; 泡沫半衰期

0 引言

锌是一种化学性质活泼的银白色或略带浅蓝色的金属, 具有优于其他金属的压延性和耐磨性, 抗腐蚀能力也较强, 主要用于镀锌、锌合金、电池, 在橡胶、涂料、搪瓷、医药等工业也得到了广泛应用^[1]。据全球锌矿储量统计数据可知^[2], 澳大利亚锌矿储量居全球第一位, 约占全球总储量的 31%, 我国锌矿储量居全球第二位, 约占全球总储量的 20%, 其次是秘鲁、哈萨克斯坦和美国。我国氧化锌矿资源主要分布于内蒙古、云南、广西、广东、甘肃、四川和新疆等地^[3], 虽然我国锌矿资源储量较为丰富, 但同时也存在氧化程度高、锌品位低、组成复杂、共伴生组分多、泥化严重等问题, 导致氧化锌的回收难度大大增加^[4-7]。

氧化锌矿浮选常采用硫化—胺法、硫化—黄药法、含氧酸类捕收剂直接浮选法、絮凝法和螯合浮选法,

其中硫化—胺法和硫化—黄药法应用最多^[8-9]。硫化—胺法浮选是将氧化锌矿物经硫化钠硫化后, 再采用脂肪胺类捕收剂进行浮选^[10-11]。硫化—胺浮选法具有如下优点: (1)可以在常温下进行硫化浮选, 不需要加温硫化; (2)过量的硫化钠对氧化锌没有明显的抑制作用; (3)胺类捕收剂的选择性好, 可以较好地回收氧化锌矿物。其具有比硫化—黄药浮选法更好的选别指标, 是目前氧化锌矿浮选中最常用的方法。然而采用硫化—胺浮选法选别氧化锌矿时, 存在胺类药剂浮选泡沫量大、泡沫发黏、对矿泥敏感、泡沫层较厚的弊端, 选别过程控制困难^[11]。

为了解决硫化—胺法浮选氧化锌矿存在的问题, 国内外学者进行了大量研究, 如预先脱泥、添加分散剂、阴阳离子捕收剂组合使用等。王宏菊等人^[12]在处理某高泥氧化铅锌矿时, 通过预先脱泥, 再浮选最终得到了锌品位为 25.8%、氧化锌回收率为 83.56% 的锌

收稿日期: 2024-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52364029; 52264030); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金资助项目 (BGRIMM-KJSKL-2023-10); 云南省科技厅研究项目 (202401AT070317; 202201BE070001-048)

作者简介: 李超 (1998—), 男, 山东淄博人, 硕士研究生, 从事选矿理论与技术研究, Email: 1660902122@qq.com。

通信作者: 罗溪梅 (1986—), 女, 四川绵阳人, 教授, 从事选矿理论与技术研究, Email: 85128225@163.com; 王云帆 (1985—), 男, 山东威海人, 讲师, 从事选矿理论与技术研究, Email: asc_cloud@aliyun.com。

精矿。靳晨曦等人^[13]采用预先脱泥方式,较好地对新疆某铅锌选矿厂尾矿中的氧化锌矿进行了回收,得到了锌精矿品位为28.64%、锌回收率为52.24%的浮选指标。李明晓等人^[14]对某低品位、高氧化率、高泥化的氧化锌矿进行了工艺矿物学和泥砂分选实验研究。结果表明,适当的脱泥量是保证锌精矿浮选指标的重要因素。杨俊龙等人^[15]在处理高氧化率氧化锌矿时,使用六偏磷酸钠作为分散剂,获得精矿锌品位32.65%、氧化锌回收率80.11%的良好指标。郭姚和付智楷等人^[16-17]研究表明,当采用十八胺作捕收剂回收细粒黏土的菱锌矿时,添加十六烷基吡啶作为分散剂,可大幅提高菱锌矿的浮选产率。张祥峰等人^[18]采用十二胺和异戊基黄原酸钾的阳阴离子混合药剂作为捕收剂,对异极矿进行了浮选实验。结果表明,采用十二胺和异戊基黄原酸钾的摩尔比为1:3的混合捕收剂浮选异极矿,比单独使用十二胺或异戊基黄原酸钾对异极矿的浮选效果要好,且在pH值为10左右时浮选效果最佳,回收率达86%。综上所述,学者们针对如何改善硫化一胺法浮选氧化锌矿做了大量的工作,然而硫化一胺法浮选氧化锌矿易产生泡沫问题的原因还鲜见报道,浮选体系中各种因素对泡沫性能的影响还较少涉及。

两相泡沫是指不溶或微溶性气相分散于液相中所形成的分散体系,是由液、气两相构成的泡沫。在浮选过程中,由于矿粒向气泡附着,使气泡形成矿化泡沫。两相泡沫经矿化后形成的三相泡沫则更加稳定。用于表征泡沫性质的评价方法有很多^[19-21],较常用的传统方法有^[22-24]倾泻法(Ross-Miles法)、气流法(改进的Bikerman法)、振荡法、搅动法和气流-搅拌联合气流法。随着设备的发展,出现了一些先进的检测手段,如电导率法^[25](检测泡沫电导率的变化)、光学法^[26-27](检测泡沫直径或Plateau边界变化)和声速法^[28](检测泡沫含液量变化)。在浮选研究中,气流法是进行泡沫性能评价的常用方法之一^[19]。该方法是将气体以恒定速度注入溶液而测定泡沫高度(或泡沫体积)及泡沫持续时间。本文采用气流法研究了硫化一胺法浮选菱锌矿体系中两相泡沫和三相泡沫的性能,考察了硫化钠用量、十二胺用量、矿物含量、矿物粒度、矿物种类等对泡沫稳定性的影响,并测试了不同矿物含量的矿浆黏度,以期为解决硫化一胺法浮选菱锌矿时存在的泡沫问题提供参考。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

三相泡沫性能实验所用到的矿物为菱锌矿和石英,其中菱锌矿产地为云南,其纯矿物的制备方法为:首先人工选取高纯度菱锌矿块矿,使用超声波清洗机

干后,经铁锤砸碎、镊子人工分拣、三头玛瑙研磨机研磨后,用不同孔径的泰勒标准筛筛分,得到不同粒级的菱锌矿纯矿物粉末样品,将样品做好标记后妥善留存备用。石英产地为广西,其纯矿物的制备方法:首先人工挑选高纯度石英块矿,超声波清洗,去离子水冲洗,待其晾干,经过铁锤细碎,使用盐酸对其进行酸浸,进一步去除其表面杂质,去离子水反复洗涤石英直至上清液pH值与去离子水一致,过滤晾干,经三头玛瑙研磨机研磨后,用不同孔径泰勒标准筛筛分,得到不同粒级的石英纯矿物粉末样品,将样品做好标记后妥善留存备用。

实验所使用的十二胺($C_{12}H_{27}N$, DDA),购买于麦克林药剂公司,为分析纯。因DDA难溶于水,因此采用DDA与冰醋酸以摩尔比1:1酸化促溶后加入去离子水制得所需浓度备用。硫化钠购买于天津市富宇精细化工有限公司,为分析纯。实验用水均为去离子水。

1.2 泡沫性能研究方法

1.2.1 两相泡沫性能实验

利用气流法来衡量泡沫性能。采用由带刻度的内径5.5 cm与高60 cm的有机玻璃管、玻璃砂芯、流量计、气泵、止逆阀等组成的充气装置,研究不同硫化钠用量、DDA用量条件下的两相泡沫稳定性。配制药剂体积为200 mL,设定充气流量为300 L/min,充气时间为25 s。充气结束后等待5 s记录最大起泡高度,观察静置不同时间后的泡沫层厚度并记录好泡沫半衰期。泡沫半衰期是指固定充气流量和充气时间,形成的泡沫层高度衰减到一半所需要的时间,用来表征泡沫稳定性。泡沫性能实验装置如图1所示。

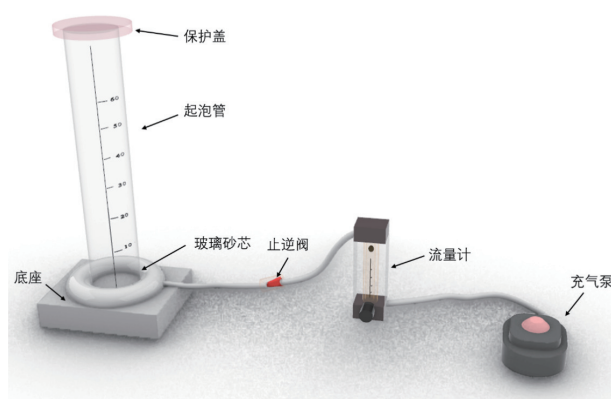


图1 泡沫性能实验装置

Fig. 1 Foam performance test device

1.2.2 三相泡沫性能实验

在两相泡沫性能实验的基础上,研究了加入菱锌矿或石英颗粒后,硫化钠用量、DDA用量、矿物含量、矿物粒度、矿物种类对三相泡沫稳定性的影响。由于加入微细颗粒后的三相泡沫相对两相泡沫的起泡性

更好, 泡沫量更大。为了防止相同充气时间后泡沫溢出有机玻璃管, 三相泡沫性能实验的配制药剂体积改为 100 mL, 设定充气流量为 300 L/min, 充气时间为 25 s, 充气结束后等待 5 s 记录不同实验条件下的最大起泡沫高度和泡沫半衰期。

1.2.3 矿浆黏度分析

矿浆黏度分析采用上海力辰邦西仪器科技有限公司生产的 NDJ-9S 型数显粘度计。调试好设备, 配制待测矿浆, 每次量取 25 mL 待测矿浆于专用测量容器中, 参照量程表选择合适转子及转速, 本实验选择 0# 转子, 转速为 60 r/min, 组装转子和测量容器, 操作数显界面进行测量。每次测量后, 用去离子水、无水乙醇分别进行冲洗, 以保证转子及容器无任何药剂残留。保证室温维持在 25 °C 条件下, 每组药剂测 3 次取平均值。测量结束后, 使用去离子水、无水乙醇等重复开始步骤清洗后再进行下一组测试。

2 实验结果与讨论

2.1 两相泡沫性能实验

采用硫化一胺法浮选氧化锌矿时, 存在泡沫发黏、流动性差的问题。而浮选体系中除了矿物颗粒有可能对浮选泡沫有影响以外, 药剂本身对泡沫性能也有着重要的影响。因此, 为了考察浮选体系中的各种影响因素, 首先排除了矿物颗粒的干扰, 研究了纯药剂体系中两相泡沫的性能。由于采用硫化一胺法浮选氧化锌矿时, 需要将氧化锌矿物经硫化钠硫化后, 再采用脂肪胺类捕收剂进行浮选。硫化钠的加入会使体系显碱性, Na_2S 易水解生成 S^{2-} 、 HS^- , 不仅会影响体系 pH 值, 也会与 DDA 之间存在某种作用, 从而影响泡沫性能。因此, 在两相泡沫性能实验中, 考察了硫化钠用量和 DDA 用量对两相泡沫稳定性的影响。

2.1.1 硫化钠用量对两相泡沫稳定性的影响

硫化钠用量对十二胺溶液的两相泡沫半衰期的影响结果如图 2 所示。由图 2 可知, 随着硫化钠用量的增大, 两相泡沫的泡沫半衰期呈现大幅度增加后稍降低的趋势。当硫化钠用量从 0 mg/L 增大至 150 mg/L 时, 泡沫半衰期由 5 s 增加至 565 s。说明在十二胺体系中加入硫化钠, 能够增加泡沫的稳定性。这可能是由于硫化钠水解生成的 S^{2-} 、 HS^- , 会产生反离子效应, 减小了静电斥力, 降低了体系的能量, 增加了表面活性, 从而提高了泡沫稳定性。

2.1.2 DDA 用量对两相泡沫稳定性的影响

DDA 用量对两相泡沫半衰期的影响结果如图 3 所示。由图 3 可知, 随着 DDA 用量的增大, 两相泡沫半衰期呈现大幅度增加后略降低的趋势。当 DDA 用

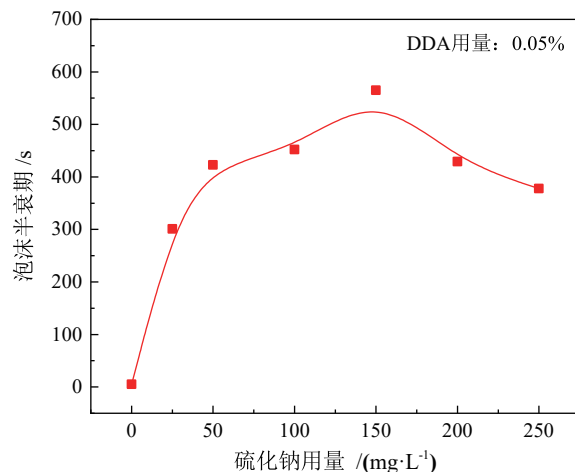


图 2 硫化钠用量对十二胺体系中两相泡沫半衰期的影响
Fig. 2 Effect of sodium sulfide dosage on half-life of two-phase foam in dodecylamine system

量由 0.05% 增大至 0.1% 时, 两相泡沫半衰期由 565 s 增加至 1 429 s。当十二胺用量达到 0.2% 时, 其泡沫稳定性开始出现下降趋势, 可能是由于随着泡沫量的增加, 泡沫层所受到的重力作用增强, 当溶液用量增加到一定程度(超过 CMC)时, 重力排水效应增强, 液膜排水速率加快^[29]。此外, 高药剂用量下形成的泡沫含液量减少, 泡沫表面变得干脆, 液膜弹性降低, 泡沫也会变得不稳定。与图 2 对比可知, 相对于硫化钠, DDA 浓度的影响更为明显, 泡沫半衰期基本维持在上千秒的范围。

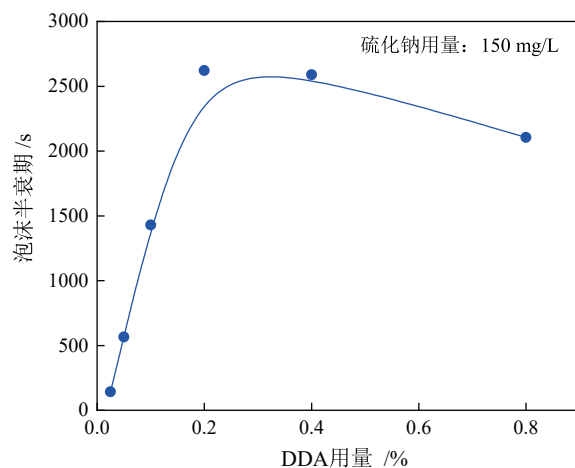


图 3 DDA 用量对两相泡沫稳定性的影响
Fig. 3 Effect of DDA dosage on the stability of two-phase foam

2.2 三相泡沫性能实验

2.2.1 硫化钠用量对三相泡沫稳定性的影响

浮选是发生在气-固-液三相界面的复杂物理化学过程。因此要研究硫化一胺法浮选氧化锌矿的泡沫问题, 在研究两相泡沫性能的基础上, 考察加入矿物颗粒后的三相泡沫的稳定性尤为重要。图 4 为分别加入菱锌矿和石英颗粒后, DDA 体系中硫化钠用量

对三相泡沫半衰期的影响。由图4可知,随着硫化钠用量的增大,三相泡沫半衰期呈现逐渐升高后降低的趋势。这与两相泡沫体系中硫化钠的影响规律类似。添加硫化钠后的泡沫半衰期均高于不加硫化钠的泡沫半衰期。说明,在采用硫化—胺法浮选菱锌矿时,硫化钠是提高泡沫稳定性的因素之一。同时还可以看出,不同硫化钠用量条件下,加入石英颗粒后的泡沫半衰期均高于加入菱锌矿颗粒后的泡沫半衰期,说明石英更易提高DDA浮选体系中的泡沫稳定性。

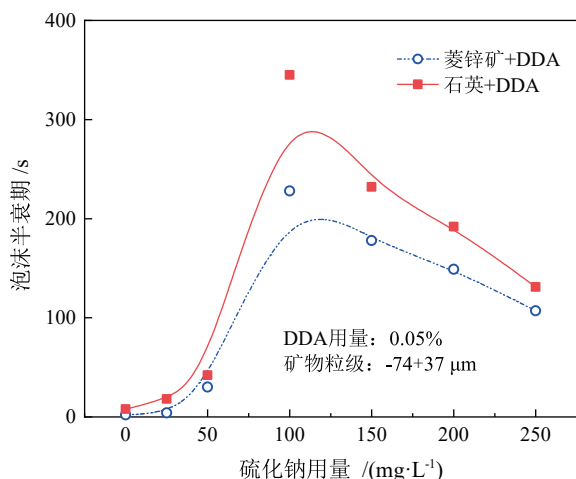


图4 加入矿物颗粒后硫化钠用量对三相泡沫半衰期的影响
Fig. 4 Effect of sodium sulfide dosage on half-life of three-phase foam after adding mineral particles

2.2.2 DDA用量对三相泡沫稳定性的影响

加入矿物颗粒后,DDA用量对三相泡沫半衰期的影响结果如图5所示。由图5可以看出,随着DDA用量的增大,加入菱锌矿或石英颗粒后的三相泡沫半衰期均呈现先上升后降低的趋势。其中,当DDA用量从0.025%增加到0.4%的过程中,石英颗粒存在时的三相泡沫半衰期从12 s增加到3 917 s,继续增加DDA用量至1.0%,泡沫半衰期下降至2 829 s; DDA用量从0.025%增加到0.4%的过程中,菱锌矿颗粒存在时的三相泡沫半衰期从3 s增加到532 s,继续增加DDA用量至1.0%时,三相泡沫半衰期下降至298 s。同时可以看出,在DDA用量相同的条件下,石英颗粒存在时的泡沫半衰期均高于菱锌矿颗粒存在时的泡沫半衰期。尤其是当石英颗粒存在时,随着DDA用量的增大,三相泡沫的半衰期的提高尤为明显,泡沫半衰期由几十秒提高至五千多秒。当石英颗粒存在时,DDA体系中的浮选泡沫稳定性更高。这可能是由于石英颗粒的零电点较低,在碱性条件下其表面带有大量的负电荷,更易于吸附荷正电的DDA。随着DDA用量的增加,DDA在石英表面的吸附量大幅度提高,具有更好的疏水性,并且增加了界面层反离子的分布,因而加强了液膜表面之间的相互排斥力,阻止了液膜的进一步变薄,最终大幅度提高泡沫稳定性^[30]。

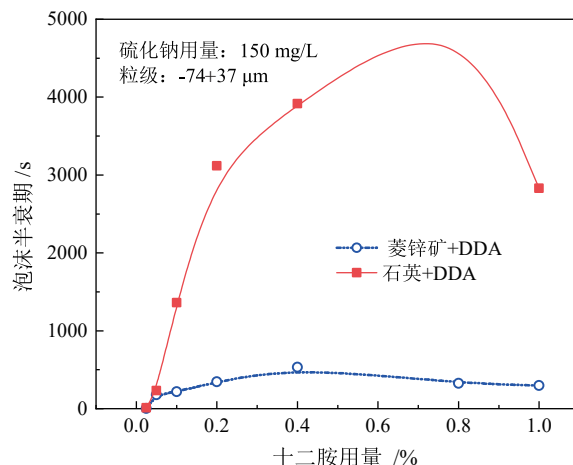


图5 加入矿物颗粒后十二胺用量对三相泡沫半衰期的影响
Fig. 5 Effect of the dosage of dodecylamine on the half-life of three-phase foam after adding mineral particles

2.2.3 矿物粒度和矿物含量对三相泡沫稳定性的影响

DDA体系中不同粒度、不同含量的菱锌矿和石英颗粒的泡沫半衰期如图6所示。由图6可知,随着

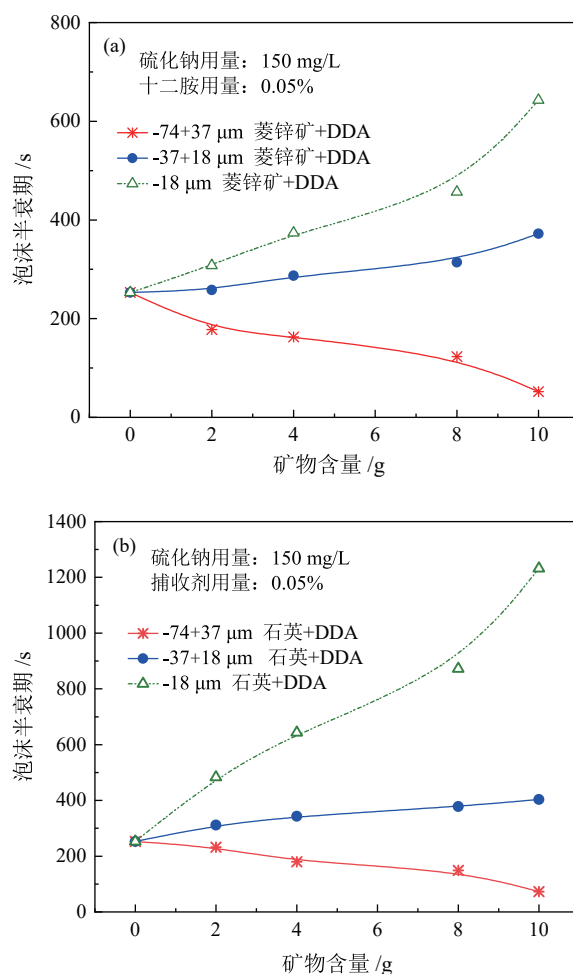


图6 菱锌矿(a)和石英(b)的矿物含量和矿物粒度对三相泡沫半衰期的影响
Fig. 6 Effect of mineral content and particle size of smithsonite (a) and quartz (b) on the half-life of three-phase foam

37~74 μm 菱锌矿和石英颗粒含量的增加,三相泡沫稳定性呈现逐渐降低的趋势。说明-74+37 μm 粒级的菱锌矿和石英颗粒不利于稳泡,这与浮选过程中,颗粒粒级越细浮选泡沫越难破碎的现象一致。而随着-37 μm 菱锌矿和石英颗粒含量的增加,三相泡沫半衰期呈现相反的趋势,稳定性逐渐增加,尤其是加入-18 μm 粒级颗粒后,上升趋势更加明显。当加入 10 g 石英颗粒时,-74+37 μm 和-37+18 μm 粒级石英颗粒的三相泡沫半衰期分别为 73 s 和 403 s,而-18 μm 粒级的石英颗粒的三相泡沫半衰期达到了 1 232 s。这种现象与矿物颗粒在泡沫表面形成“砖墙效应”有关^[31],细粒级的矿物颗粒拥有更大的比表面积和表面能,在泡沫表面吸附得更加坚固,降低了液膜排液速率,延长了泡沫兼并时间,泡沫稳定性增强。

2.2.4 矿物种类对三相泡沫稳定性的影响

在相同的药剂制度条件下,当矿物粒度相同时,研究了分别加入菱锌矿和石英后的三相泡沫半衰期,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,无论是加入粗粒(-74+37 μm)的菱锌矿还是石英颗粒,随着矿物含量的增大,三相泡沫的半衰期均呈现逐渐降低的趋势,说明粗粒的菱锌矿和石英均不利于稳泡,不会造成泡沫难消泡的现象。而对于细粒级的颗粒,无论是菱锌矿还是石英,随着矿物含量的增大,三相泡沫半衰期均逐渐增加。同时可以看出,加入石英颗粒后的三相泡沫半衰期均高于菱锌矿,尤其是加入-18 μm 的石英颗粒,随着矿物含量的增大,泡沫半衰期大幅度提高,说明石英颗粒,尤其是-18 μm 粒级的石英颗粒,更是提高泡沫稳定性的关键因素之一。

在上述起泡性能实验的条件下,测试了不同含量的-18 μm 粒级菱锌矿和石英颗粒的矿浆黏度,结果如图 8 所示。结果表明,随着菱锌矿和石英的矿物含量的增加,矿浆黏度均逐渐上升。石英矿浆的黏度总是高于菱锌矿矿浆的黏度,且随着矿物含量的增大,提高幅度增大。矿浆黏度呈现的规律与三相泡沫稳定性的实验结果一致,因此矿浆黏度是影响菱锌矿和石英三相泡沫稳定性的主要因素之一。

由黏度与液膜排液速率之间的计算公式(1)可知,矿浆黏度增大,浮选泡沫液膜的 Marangoni 效应增强^[32],通过 plateau 通道进行排液的速率变慢,泡沫液膜变薄速率下降,因此泡沫稳定性增强。

$$\frac{d\delta}{dt} = -\frac{F\delta^3}{3R^2} \left(\frac{1}{3\pi R\mu} + \frac{1}{8\pi\delta\eta} \right) \quad (1)$$

其中, δ 为泡沫液膜厚度; t 为时间; F 为液膜所受的力; R 为液膜半径; η 为表面黏度; μ 为体相黏度。

3 结论

(1) 在 DDA 捕收剂体系中,加入硫化钠能够提高两相和三相泡沫的稳定性。当石英颗粒存在时,随

着 DDA 用量的增大,三相泡沫半衰期的提高尤为明显。

(2) 不同粒度矿物颗粒对泡沫稳定性的影响不同,加入-74+37 μm 粒级的菱锌矿和石英颗粒均能够降低泡沫稳定性,而加入-37 μm 粒级的菱锌矿和石英颗粒均能够提高泡沫稳定性,尤其是-18 μm 的石英颗粒。石英颗粒相对于菱锌矿能够明显提高泡沫稳定性,这是由于石英矿浆的黏度高于菱锌矿,因而泡沫液膜的

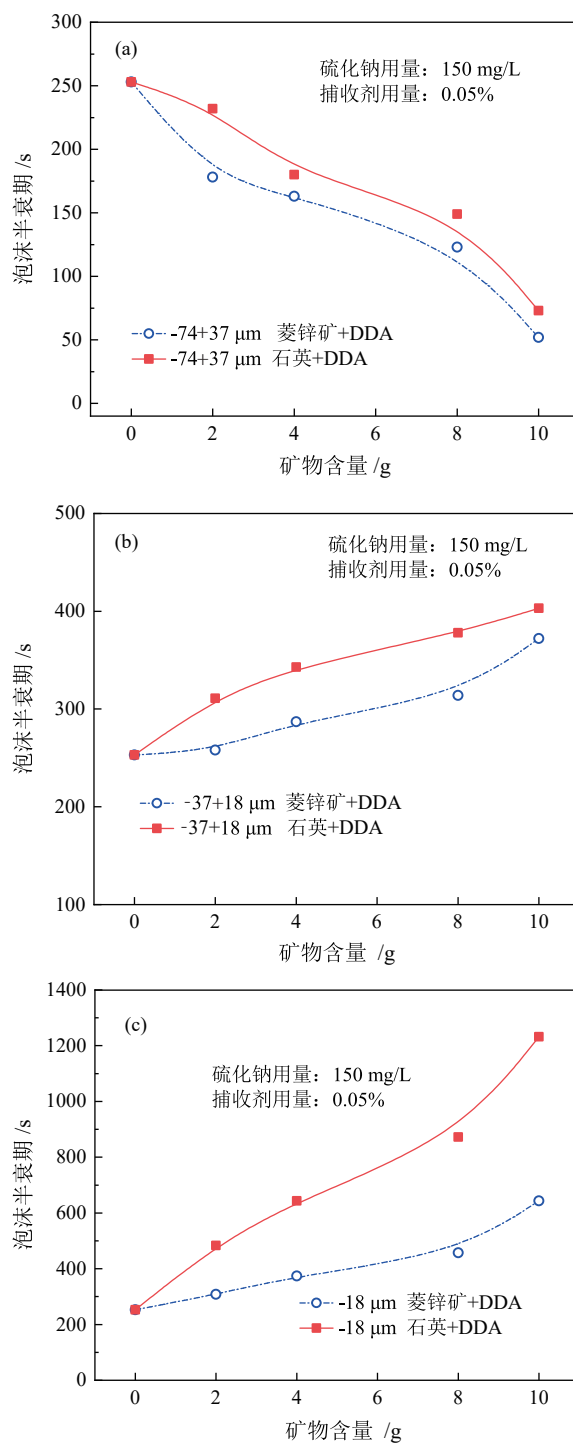


图 7 -74+37 μm (a)、-37+18 μm (b) 和-18 μm (c) 粒级矿物种类对泡沫半衰期的影响

Fig. 7 Effect of mineral types of -74+37 μm (a), -37+18 μm (b), and -18 μm (c) on foam half-life

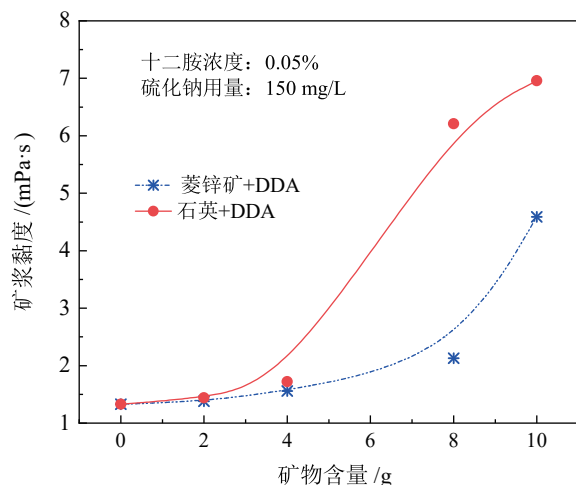


图8 不同含量的-18 μm 粒级菱锌矿和石英颗粒的矿浆黏度
Fig. 8 Viscosity of pulp with different content of -18 μm sized smithsonite and quartz particles

Marangoni 效应增强, 导致排液速率变慢, 泡沫液膜变薄速率下降, 因而泡沫稳定性更强。

(3) 采用硫化—胺法浮选菱锌矿存在难消泡的问题, 其原因主要与十二胺、硫化钠以及微细粒的石英颗粒息息相关。当十二胺与微细粒级石英共同存在时, 浮选泡沫尤为稳定。

参考文献:

- [1] 田允, 刘廷, 曾祥婷, 等. 我国锌资源产业形势及对策建议[J]. 现代矿业, 2015, 31(4): 5-9.
TIAN Y, LIU T, ZENG X T, et al. Situation and suggestion of China's zinc resources industry[J]. Modern Mining, 2015, 31(4): 5-9.
- [2] 江少卿, 徐毅, 孙尚信, 等. 全球铅锌矿资源分布[J]. 地质与资源, 2020, 29(3): 224-232.
JIANG S Q, XU Y, SUN S X, et al. Global distribution of lead-zinc resources[J]. Geology and Resources, 2020, 29(3): 224-232.
- [3] 陈琳璋. 石英与长石的浮选分离研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.
CHEN L Z. Research on flotation separation of quartz and feldspar[D]. Zhuzhou: Hu'nan University of Technology, 2014.
- [4] 李想, 林诗鸿, 陈佳, 等. 氧化锌矿石浮选研究进展[J]. 金属矿山, 2018(10): 98-103.
LI X, LIN S H, CHEN J, et al. Research status of zinc oxide ore flotation[J]. Metal Mine, 2018(10): 98-103.
- [5] 宋龔. 氧化锌矿浮选药剂的研究进展[J]. 湖南有色金属, 2020, 36(2): 29-32+47.
SONG Y. The research progress of flotation reagents for zinc oxide ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2020, 36(2): 29-32+47.
- [6] 李智伟, 廖润鹏, 张谦, 等. 云南兰坪氧化铅锌矿工艺矿物学研究[J]. 有色金属工程, 2023(12): 65-77+162.
LI Z W, LIAO R P, ZHANG Q, et al. Process Mineralogical research on the oxide-lead-zinc ore in Lanping Yunnan province[J]. Nonferrous Metals, 2023(12): 65-77+162.
- [7] 何翔. 四川某高氧化率锌矿石选矿实验研究[J]. 现代矿业, 2023(10): 251-253.
HE X. Experimental study on beneficiation of a high oxidation rate zinc ore in Sichuan[J]. Modern Mining, 2023(10): 251-253.
- [8] 冯程, 祁忠旭, 孙大勇, 等. 氧化锌矿选矿技术现状与进展[J]. 矿业研究与开发, 2019(9): 105-109.
FENG C, QI Z X, SUN D Y, et al. Current status and overview of zinc oxide ore beneficiation technology[J]. Mining Research and Development, 2019(9): 105-109.
- [9] 曾鹏, 谢海云, 晋艳玲, 等. 典型铜铅锌氧化矿的强化硫化浮选研

究进展[J]. 矿冶, 2022, 31(2): 22-28.

ZENG P, XIE H Y, JIN Y L, et al. Research progress of enhanced sulfide flotation for typical copper-lead-zinc oxide ores[J]. Mining and Metallurgy, 2022, 31(2): 22-28.

- [10] IRANNAJAD M, EJTEMAEI M, GHARABAGHI M. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite-calcite-quartz[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(9/10): 766-771.
- [11] 李来顺. 硫化—胺法浮选菱锌矿的理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LI L S. Research on theory and technology of sulfide-amine flotation of smithsonite[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [12] 王宏菊, 刘全军, 皇甫明柱, 等. 难选氧化锌矿浮选过程中脱泥作业的生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2009(5): 11-13.
WANG H J, LIU Q J, HUANG P M Z, et al. Producted practice of desliming in the flotation of refractory oxidized zinc ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2009(5): 11-13.
- [13] 靳晨曦, 马子龙, 曹亦俊, 等. 极低品位泥质难选氧化锌矿浮选实验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(1): 70-75.
JIN C X, MA Z L, CAO Y J, et al. Flotation study on separating the extremely low-grade and argillaceous refractory oxide zinc[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(1): 70-75.
- [14] 李明晓, 刘殿文, 张文彬. 矿泥对某氧化锌矿石浮选指标的影响[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2010(5): 7-9.
LI M X, LIU D W, ZHANG W B. Effect of slime on oxidized zinc ore flotation[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology (Science and Technology), 2010(5): 7-9.
- [15] 杨俊龙. 兰坪低品位高氧化率氧化铅锌矿的综合回收利用[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
YANG J L. Comprehensive recovery and utilization of lead-zinc oxide with low grade and high oxidation rate in Lanping[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [16] 郭姚. 新型分散剂强化含泥菱锌矿浮选行为的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2022.
GUO Y. Research on flotation behavior of mud-bearing smithsonite enhanced by new dispersant[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2022.
- [17] 付智楷, 郭姚, 任嗣利. 分散剂增强菱锌矿与细粒绿泥石混合矿浮选分离的作用及机理[J]. 有色金属科学与工程, 2023, 14(4): 553-560.
FU Z K, GUO Y, REN S L. Effect and mechanism of dispersant-enhanced flotation separation of smithsonite and fine chlorite mixtures[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2023, 14(4): 553-560.
- [18] 张祥峰, 孙伟. 阴阳离子混合捕收剂对异极矿的浮选作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 499-505.
ZHANG X F, SUN W. Flotation behaviour and mechanism of hemimorphite in presence of mixed(cationic/anionic) collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(2): 499-505.
- [19] 宋水祥, 罗溪梅, 马鸣泽, 等. 泡沫稳定性研究进展[J]. 矿冶, 2019, 28(1): 30-34.
SONG S X, LUO X M, MA M Z, et al. Research progress on foam stability[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(1): 30-34.
- [20] 王琦, 习海玲, 左言军. 泡沫性能评价方法及稳定性影响因素综述[J]. 化学工业与工程技术, 2007, 28(2): 25-30.
WANG Q, XI H L, ZUO Y J. Review on measurement techniques of performance and influence factors of stability for foam[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2007, 28(2): 25-30.
- [21] 徐振洪, 朱建华, 张荣曾. 浮选起泡剂泡沫稳定性的评价方法研究[J]. 化工学报, 1999, 50(3): 399-403.
XU Z H, ZHU J H, ZHANG R Z. Study on evaluation method of flotation frother's froth stability[J]. CIESC Journal, 1999, 50(3): 399-403.
- [22] HASHEN M M, SCHCHTER R S. Foaming agent [P]: US, 4524002.1985-07-18.
- [23] 赵国玺. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
ZHAO G X. Action principle of surfactant[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003.
- [24] LOSCH D. Evaluation of a steady-state test of foam stability[J].

- Philosophical Magazine, 2011, 91(4): 537–552.
- [25] 陈贻建, 张志庆, 苑世领, 等. 电导率法研究煤油/水乳液的稳定性[J]. 山东大学学报(理学版), 2003, 38(4): 88–91.
CHEN Y J, ZHANG Z Q, YUAN S L, et al. Study on the stability of kerosene–water emulsions with electrical conductance[J]. Journal of Shandong University (Natural Science), 2003, 38(4): 88–91.
- [26] 唐金库. 泡沫稳定性影响因素及性能评价技术综述[J]. 舰船防化, 2008(4): 1–8.
TANG J K. Review on influence factors and measurement techniques of foam stability[J]. Chemical Defence on Ships, 2008(4): 1–8.
- [27] 蓝强, 张妍, 冯希忠, 等. 用显微观测法评价泡沫钻井液的稳定性[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(4): 1–3.
LAN Q, ZHANG Y, FENG X Z, et al. Stability evaluation on foam drilling fluid with micrographic methods[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2010, 27(4): 1–3.
- [28] BEHERA M R, VARADE S R, GHOSH P, et al. Foaming in micellar solutions: Effects of surfactant, salt, and oil concentrations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(48): 18497–18507.
- [29] BAZ–RODRIGUEZ S A, BOTELLO–ALVAREZ J E, ESTRADA–BALTAZAR A, et al. Effect of electrolytes in aqueous solutions on oxygen transfer in gas–liquid bubble columns[J]. Chem Eng Res Des, 2014, 92(11): 2352–2360.
- [30] LI R J, LUO X M, WEN S M, et al. Three–phase froth stability in hematite flotation using DDA as a collector[J]. Minerals Engineering, 2023, 195: 108023.
- [31] 宋水祥. 胺类捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为及其泡沫稳定性的影响[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.
SONG S X. Effects of amine collectors on flotation behavior and foam stability of hematite and quartz[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [32] 曲彦平, 杜鹤桂, 葛利俊. 表面黏度对泡沫稳定性的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2002(4): 283–286.
QU Y P, DU H G, GE L J. Effects of surface viscosity on foam stability[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2002(4): 283–286.

Two–phase and Three–phase Froth Performance in Sphalerite Flotation Using Sulphidizing–amination Method

LI Chao¹, LUO Ximei^{1,2}, QI Linping¹, SONG Zhenguo³, WANG Yunfan^{2,4}

1. Kunming University of Science and Technology, College of Land and Resources Engineering, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Non-ferrous Metal Resources, Kunming 650093, China;

3. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 100160, China;

4. Kunming University of Science and Technology, College of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming 650093, China

Abstract: The sulphidizing–amination method is one of the main beneficiation methods for sphalerite ore, which has good indexes in industrial production, but there is a problem that the flotation foam is sticky and difficult to defoam. The performance of two–phase and three–phase foams in sphalerite flotation using sulphidizing–amination method, and the effects of sodium sulfide dosage, dodecylamine dosage, mineral content, mineral particle size, mineral type, etc. on foam stability were studied. The pulp viscosity of different mineral contents was investigated at last. The results show that in the sulphidizing–amination flotation of sphalerite, sodium sulfide can improve the stability of two–phase and three–phase foam. Mineral particles of different sizes have different effects on foam stability. Adding sphalerite and quartz particles with a particle size of $-74+37\ \mu\text{m}$ can reduce foam stability, while adding sphalerite and quartz particles with a particle size of $-37\ \mu\text{m}$ can improve foam stability. The $-18\ \mu\text{m}$ quartz particles have a particularly significant effect. When dodecylamine co–existed with micro–fine quartz, the flotation foam was particularly stable. The half–life of the three–phase foam after the addition of quartz particles is higher than that of sphalerite, because the viscosity of quartz pulp is higher than that of sphalerite, so the Marangoni effect of the foam film is enhanced, resulting in a slower drainage rate, a slower thinning rate of the foam film, and stronger foam stability.

Keywords: sulphidizing–amination flotation; DDA; sphalerite; sodium sulfide; quartz; half–life of froth

引用格式: 李超, 罗溪梅, 齐琳萍, 宋振国, 王云帆. 硫化–胺法浮选菱锌矿体系中两相和三相泡沫的性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(3): 74–80.

LI Chao, LUO Ximei, QI Linping, SONG Zhenguo, WANG Yunfan. Two–phase and three–phase froth performance in sphalerite flotation using sulphidizing–amination method[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(3): 74–80.

投稿网址: <http://kcbhy.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn



通信作者简介:

罗溪梅, 女, 1986 年生, 四川绵阳人, 昆明理工大学教授, 云南省首批“兴滇英才支持计划”青年拔尖人才, 红云园丁优秀教师。研究方向为选矿理论与工艺、资源综合利用。已在 Langmuir、Minerals Engineering、Journal of Environmental Chemical Engineering 等国内外期刊发表学术论文 50 余篇, SCI 收录 20 篇, EI 收录 9 篇, 参编学术书籍 2 部, 获授权国家发明专利 9 项。主持国家自然科学基金项目 3 项、省部级项目 8 项、横向项目 3 项。荣获中国有色金属工业科学技术奖一等奖、红云园丁奖、优秀审稿人、教学比赛二等奖、优秀学术论文奖等。作为核心成员入选云南省创新团队、云南省博士研究生导师团队, 兼任国家自然科学基金项目评议人以及多个期刊青年编委和评审专家。