

浮选动力学模型研究进展及展望

朱志波,朱书全,陈慧昀,张珂

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院,北京 100083)

摘要:为实现浮选自动控制,提高浮选效率,介绍了浮选动力学模型的发展历程,论述了浮选动力学模型实例,分析了浮选动力学理论在金属矿物和煤泥浮选中的应用,并对浮选动力学模型发展趋势进行展望。由于浮选过程极其复杂,影响浮选分离的因素很多,现有的浮选动力学模型只是对某些重要影响因素进行模拟,无法将各种不均一性在同一模型中得到体现,对于许多复杂难选矿也不太适用。以浮选速率常数为基础,从浮选过程的微观机理出发,运用计算机模拟仿真技术,结合浮选动力学模型中参数的变化规律,是准确描述实际浮选过程的前提,也是未来浮选动力学研究发展的趋势。

关键词:浮选动力学模型;浮选速率常数;回收率;影响因素

中图分类号:TD94

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2017)02-0020-05

Research progress and prospect of flotation kinetic model

Zhu Zhibo, Zhu Shuquan, Chen Huiyun, Zhang Ke

(School of Chemical & Environmental Engineering, China University of Mining and Technology(Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: To realize the automatic control and improve the efficiency of flotation, this paper summarized the development progress of flotation kinetic model, and introduced some practical flotation kinetic models. The current application of kinetic theory on flotation of metal minerals and coal slime was referred, thus the prospect of flotation kinetic models was systematically reviewed. Due to the extremely complex of flotation process, the flotation separation is impacted by many factors. as a result, the existing flotation kinetic models are only used to simulate some specific objectives, thus are limited to present various heterogeneities in one model, so as to be invalid for many refractory minerals. Elucidating the microscopic mechanism of the flotation process on the basis of flotation rate constant and law of parameters in flotation kinetic models by using the computer simulation technology is the premise of describing the actual flotation process accurately. It is also the development trend of flotation kinetic in the future.

Key words: flotation kinetic model; flotation rate constant; recovery rate; influence factor

0 引 言

浮选作为处理细粒级矿物的有效方法,是一个极其复杂的物理化学过程,受到各种因素影响^[1]。浮选过程涉及的是气泡与矿粒的相互作用,浮选过程的速率可由气泡浓度和待浮物料浓度控制^[2-3]。浮选进程的快慢可由单位时间内浮选矿浆中被浮选矿物的浓度或回收率表示,称之为浮选速率,与矿物的种类和成分、粒度分布、单体解离度、矿物表面性质、浮选机特性等有关^[4]。浮选动力学正是研究浮

选速率的规律以及分析各种因素对浮选速率影响的方法,借助浮选速率方程可以表示这种规律变化^[5]。浮选速率常数是浮选速率方程中的主要参数,受矿物性质、矿物粒度、浮选化学药剂、浮选设备等因素影响^[6],故而可以根据浮选速率模型中参数大小和变化规律解释矿物的实际浮选过程以及表征矿物的浮选特征。探索浮选过程中目的矿物可浮性的变化,建立目的矿物的浮选速率方程可以为提高浮选效率,改善浮选工艺和流程,完善浮选试验研究方法,优化浮选设备和实现浮选过

收稿日期:2016-11-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2017.02.004

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)资助项目(2012CB214901)

作者简介:朱志波(1994—),男,安徽六安人,硕士研究生,从事洁净煤技术方面的研究工作。E-mail:zzb3241@126.com

引用格式:朱志波,朱书全,陈慧昀,等.浮选动力学模型研究进展及展望[J].洁净煤技术,2017,23(2):20-24.

Zhu Zhibo, Zhu Shuquan, Chen Huiyun, et al. Research progress and prospect of flotation kinetic model[J]. Clean Coal Technology, 2017, 23(2): 20-24.

程的自动化提供依据。

笔者阐述了动力学理论在金属矿浮选和煤泥浮选中的应用现状,分析了影响浮选效果和矿物浮选速率的主要因素,并对浮选动力学今后的研究方向进行展望,以期促进浮选动力学模型的发展。

1 浮选动力学模型发展历程

20世纪20年代就有学者开始研究浮选动力学,但是直至20世纪60年代,浮选动力学模型基本是在化学反应过程动力学基础上建立的,属于多维单相浮选模型。Zunigah 和 Белоглазов 从化学反应速率方程类推得到了一级浮选速率模型,其表达式^[7]为

$$\frac{dc}{dt} = -kc \quad (1)$$

式中, c 为 t 时刻的待浮选矿物的浓度; k 为浮选速率常数。

方程(1)若以回收率 ε 表示,则有如下形式:

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = k[1 - \varepsilon(t)] \quad (2)$$

之后针对不同矿物做了大量浮选试验,结果表明一级浮选速率并不符合所有浮选过程,Plaksin 及 Krasin 提出符合实际浮选过程的 n 级浮选速率模型,其基本形式为

$$\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (3)$$

式中, n 为反应级数, $0 \leq n \leq 6$ ^[8]。

由于这些浮选动力学模型不能对浮选过程的线性与非线性的由来作出实质性解释,因此这些模型只能作为经验模型。20世纪60年代,有学者依据浮选过程中待浮物料的不均匀性提出了不可浮组分和品级的概念,认为同一物料的浮选速率常数是变化的,因此研究浮选速率常数的变化规律和分布模型成为重点。卢寿慈等^[8]认为浮选速率常数 k 就是单位时间内矿粒的浮选概率,由于实际浮选过程的复杂多样性,浮选速率常数受到众多因素的影响,故而研究浮选速率常数必须从分析浮选微过程出发。Imaizumi 和 Inoue 发现同一浮选入料的 k 值分布变化表示浮选过程的瞬时变化^[9];此后 Woodburn 和 Loveday 提出同一种矿物的 k 值分布规律与 r 密度函数相符合^[10];陈子鸣^[11]通过对不同选矿厂的浮选数据应用积分复原 k 值分布的方法,得出了 k 值的变化规律近似于 β 函数分布的结论。对于浮选速

率常数分布模型,比较有代表性的主要有经典一级模型^[12]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty}(1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

一级矩形分布模型^[12]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{1}{kt}(1 - e^{-kt}) \right] \quad (5)$$

二级动力学模型^[12]:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{\infty}^2 kt}{1 + \varepsilon_{\infty} kt} \quad (6)$$

二级矩形分布模型^[12]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{kt} [\ln(1 + kt)] \right\} \quad (7)$$

哥利科夫模型^[13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - e^{-\frac{t}{a+bt}}) \quad (8)$$

刘逸超模型^[13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [1 - e^{-\frac{k}{c}(1-e^{-Gt})}] \quad (9)$$

许长连模型^[13]:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 [1 - (1 + ct)^{-\frac{k_m}{c}}] \quad (10)$$

吴亦瑞三重逼近模型^[14]

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{01}e^{-k_1t} - \varepsilon_{02}e^{-k_2t} - \varepsilon_{03}e^{-k_3t} \quad (11)$$

式中, ε_{∞} 为最大可燃体回收率; ε_0 为物料所能达到的最大回收率; a 、 b 、 G 均为试验常数; k_m 为 k 最大值; ε_{0i} 为第 i 品级物料所能达到的最大回收率; k_i 为第 i 品级物料的浮选速率常数($i=1,2,3$)。

浮选过程中,矿浆和泡沫本质上为2个各不相同的相。为了更好地描述两相之间的差异,1966年,Hamans 和 Remann 把浮选槽分为泡沫相和矿浆相两部分,单独分析不同相中的浮选过程,加以合并后得到了两相浮选动力学模型^[7]。1978年,Harris 在两相模型的基础上,进一步细分浮选槽内的各种状态,将泡沫层或矿浆层分为多相,提出了三相模型或多相模型^[8]。Huber 在概率理论的基础上,假设分析了浮选过程的参数变化,提出了概率模型^[15]。

2 动力学理论在矿物浮选中的应用

2.1 动力学理论在金属矿物浮选中的应用

岳涛^[16]研究了细粒级黑钨矿与各种脉石矿物的浮选分离过程,分析了黑钨矿与萤石、方解石及石英的浮选行为特征,考察了矿浆 pH 值、药剂用量、浮选矿浆浓度及浮选机叶轮转速对4种单矿物的浮选动力学行为的影响。通过对试验数据的拟合分析,得到黑钨矿、萤石及方解石单矿物的浮

选动力学模型。

$$\varepsilon_{w1} = 0.3578 \left[1 - \frac{1}{0.0303t} (1 - e^{-0.0303t}) \right] \quad (12)$$

$$\varepsilon_{w2} = 0.9294 \left[1 - \frac{1}{0.065t} (1 - e^{-0.065t}) \right] \quad (13)$$

$$\varepsilon_p = 1.0057 \left[1 - \frac{1}{0.0888t} (1 - e^{-0.0888t}) \right] \quad (14)$$

$$\varepsilon_q = 0.5637 \left[1 - \frac{1}{0.0221t} (1 - e^{-0.0221t}) \right] \quad (15)$$

式中, ε_{w1} 为无硝酸铅及水玻璃条件下的黑钨矿回收率; ε_{w2} 为硝酸铅活化条件下的黑钨矿回收率; ε_p 为萤石的回收率; ε_q 为方解石的回收率。

吕沛超等^[17]以金川镍矿二矿区富矿矿石为研究对象,通过浮选速度试验,考察超声波作用对硫化镍矿物浮选行为的影响,得到镍矿回收率随浮选时间的变化规律,推导出符合该浮选过程的二级矩形分布浮选速率方程模型,表达式为

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left\{ 1 - \frac{1}{kt} [\ln(1 + kt)] \right\} \quad (16)$$

王虎^[18]针对铅、锌、银多金属硫化矿综合回收率低的难题,以南京栖霞山高硫低铅锌银矿为试验对象,研究铅、锌及伴生银的高效回收工艺。开发了低碱介质中高浓细度浮选新工艺,采用分批刮泡的试验方法,对单矿物浮选数据分析的基础上,得到铅、锌精矿的累积回收率,与经典浮选动力学模型进行拟合,得出与之最匹配的浮选动力学模型。

$$\varepsilon_x = 75.5426 \left[1 - \frac{1}{6.5294t} (1 - e^{-6.5294t}) \right] \quad (17)$$

$$\varepsilon_y = 66.8803 \left[1 - \frac{1}{7.4867t} (1 - e^{-7.4867t}) \right] \quad (18)$$

式中, ε_x 为铅精矿的回收率; ε_y 为锌精矿的回收率。

邱廷省等^[19]通过纯矿物浮选动力学试验,研究了黄铜矿与闪锌矿在捕收剂 QP-02 体系中的浮选动力学行为。结果表明,黄铜矿、闪锌矿在合适的矿浆体系中,浮选速度差异较明显,可以利用其浮选速度的差异结合流程结构优化实现铜锌高效分离。应用 MATLAB 拟合试验数据,得到黄铜矿、闪锌矿的浮选动力学方程:

$$\varepsilon_M = 99.9827 \left[1 - \frac{1}{0.1114t} (1 - e^{-0.1114t}) \right] \quad (19)$$

$$\varepsilon_N = 98.6748 (1 - e^{-0.0115t}) \quad (20)$$

式中, ε_M 为黄铜矿的回收率; ε_N 为闪锌矿的回收率。

官长平等^[20]以铅锌硫化矿为对象进行了分批刮泡浮选试验,考察了矿浆 pH 值、浮选矿浆浓度、浮选入料粒度、浮选机叶轮转速及浮选药剂对铅精矿、锌精矿回收率的影响。通过 MATLAB 对试验数据进行非线性拟合,得到浮选动力学参数与浮选因素之间的关系,确定了金属硫化矿的最佳浮选动力学模型。

韩伟^[21]研究了镍矿在 JFC-150 型浮选机内的浮选动力学,考察了浮选充气压力和浮选机叶轮转速对浮选机内部多相流动特性的影响。在对浮选机动力学试验结果计算分析的基础上,得到优化浮选机浮选动力学内外环境的模型参数以及各参数之间的规律关系,为浮选机的设计提供了参考依据。

2.2 动力学理论在煤泥浮选中的应用

陶有俊等^[22]选取淮北选煤厂原煤为研究对象,考察了浮选药剂用量和密度对煤泥浮选速率的影响。发现一级动力学模型对窄级别煤泥浮选速率方程的拟合度最高,导出了煤泥浮选速率常数 k 与捕收剂用量及起泡剂用量之间的方程:

$$k = g_0 + g_1 d + g_2 h + g_3 f + m_1 d^2 + m_2 h^2 + m_3 f^2 + l_1 h f \quad (21)$$

式中, d 为煤泥密度; h 为捕收剂用量; f 为起泡剂用量; $g_0, g_1, g_2, g_3, m_1, m_2, m_3, l_1$ 均为常数。

在此基础上,陶有俊等^[23]对大量试验数据进行拟合,得出的浮选速率常数模型为

$$k = 7.3054 - 7.2236d + 2.6283h - 13.5525f + 1.8337d^2 + 0.0154h^2 + 116.2f^2 - 1.4645hf \quad (22)$$

罗成等^[24]通过煤泥窄粒级浮选速率试验,以煤泥浮选一级动力学为基础,研究了煤泥浮选动力学的关键参数: ε_{∞} 、 n 、 k 。结果表明:浮选动力学模型中 ε_{∞} 的经验解与模型解相比更符合实际浮选过程;一级动力学模型对窄粒级煤泥的浮选速率方程的拟合误差最小;窄粒级煤泥的浮选速率常数 k 是时间的函数,可用幂函数或经验公式表达,先求出 ε_{∞} 的经验解,再求解 $k(t)$ 函数,所得模型与实际煤泥浮选过程特征相符。

桂夏辉等^[4]针对主导粒级为细粒级的难浮煤泥,进行了全粒度级的浮选速度试验。结果发现,全粒级浮选中,低灰物料优先浮出,随着浮选时间的增加,粗粒级和细粒级部分精煤逐步浮出,粗粒级质量大,气泡与煤粒的脱附概率高,连生体部分亲水性强,浮选速度较慢;而细粒级的比表面积大,吸附的浮选药剂多且含有大量异质细泥,因此需要在能量输入条件下,通过较长时间的矿化作用才能浮出高灰物料。通过计算得到该煤泥全粒级浮选试验的最大回收率和浮选速率常数,并与试验值进行比较,认为一级矩形模型是全粒级浮选速率的最合适模型。

王永田等^[25]针对可浮性差的低阶煤,通过浮选试验研究了新型复配药剂 FO3 和柴油在不同浮选机转速下对煤泥浮选速率的影响,在经典一级动力学的基础上,计算出了各浮选时间段的浮选速率常数,利用 MATLAB 软件得出了 4 种传统动力学模型对试验数据的拟合参数,并提出了在 FO3 作用下适用于低阶煤浮选的新动力学模型。

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left\{ 1 - \exp \left[-t \left(\frac{1}{4} r t^3 + \frac{1}{3} s t^2 + \frac{1}{2} z t + j \right) \right] \right\} \quad (23)$$

式中, r, s, z, j 均为常数。

李少章^[26]研究了高硫煤泥的脱硫过程,通过浮选试验考察了浮选药剂用量、种类、浮选机充气率、搅拌强度对煤和黄铁矿浮选速率的影响,利用一级浮选速率方程计算得到了煤和黄铁矿的浮选速率常数,分析了药剂制度、工艺条件和抑制剂对脱硫过程的影响。

王泓皓等^[27]针对屯兰选煤厂粒级小于 1 mm 的煤泥,利用自行设计的宽粒级煤泥浮选机,研究了浮选机叶轮转速、充气量和矿浆浓度对宽粒级煤泥浮选速率的影响,拟合试验数据得到了操作变量与浮选动力学模型参数的关系。结果表明,针对小于 1 mm 的宽粒级煤泥,在合适的参数条件下,该宽粒级浮选机可以实现有效分选。

3 结论与展望

1) 浮选动力学模型的发展经历了由单相、线性经验模型向多相、非线性试验模型完善的过程。浮选动力学最初研究的是纯经验性质的多维单相浮选模型,随着不可浮组分和品级概念的提出,有学者基于实际浮选过程中欲浮组分的不均匀性将矿浆层和泡沫层分为多相,建立了多相模型和非线性浮选速

率常数分布模型,使模型与试验结果间有了更好的一致性。

2) 动力学理论在金属矿物浮选和煤泥浮选中应用广泛。众多学者通过浮选试验研究某一类型矿物的浮选动力学,建立相关的浮选数学模型,通过模型能较准确地描述浮选过程、反映浮选特征以及优化浮选工艺。但是由于影响浮选过程的因素太多,很难精确判断与评价各种因素的影响程度,目前的各种理论模型只是重点突出浮选过程的一个方面或几个方面,不能将浮选过程中各种不均一性在同一种模型中阐述。

3) 以浮选速率常数分布为基础,从浮选过程的微观机理出发,通过浮选试验综合衡量各种影响因素,应用计算机软件拟合分析试验数据,确立浮选动力学模型中参数的变化规律,是准确描述实际浮选过程的前提,也是未来浮选动力学研究发展的趋势。

参考文献 (References):

- [1] Zhang Zhijun, Liu Jiongtian. Effects of clay and calcium ions on coal flotation [J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2013, 23(5): 689-692.
- [2] Akdemir U, Sonmez I. Investigation of coal and ash recovery and entrainment in flotation [J]. Fuel Processing Technology, 2003, 82(1): 1-9.
- [3] 蔡璋. 浮游选煤与选矿 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1990: 116-119.
- [4] 桂夏辉, 刘炯天, 陶秀祥, 等. 难浮煤泥浮选速率试验研究 [J]. 煤炭学报, 2011, 36(11): 1895-1900.
Gui Xiahui, Liu Jiongtian, Tao Xiuxiang, et al. Studies on flotation rate of a hard-to-float fine coal [J]. Journal of China Coal Society, 2011, 36(11): 1895-1900.
- [5] 夏青, 岳涛. 浮选动力学研究进展 [J]. 有色金属科学与工程, 2012, 3(2): 46-51.
Xia Qing, Yue Tao. The research progress of flotation kinetics [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2012, 3(2): 46-51.
- [6] 罗仙平, 何丽萍, 周晓文, 等. 浮选动力学研究进展 [J]. 金属矿山, 2008(4): 71-74.
Luo Xianping, He Liping, Zhou Xiaowen, et al. Progress in flotation kinetics research [J]. Metal Mine, 2008(4): 71-74.
- [7] 任天忠. 选矿数学模型及模拟 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1990: 24-30.
- [8] 卢寿慈, 梁幼鸣. 浮选过程动力学模型的发展 [J]. 国外金属矿选矿, 1983(9): 1-6.
- [9] 许长连. 浮选速度方程 [J]. 有色金属 (选矿部分), 1981(5): 32-37.
- [10] 陈子鸣, 吴多才. 浮选动力学研究之一矿物浮选速度模型

- [J]. 有色金属(冶炼部分),1978(10):28-33.
- [11] 陈子鸣. 浮选动力学研究之二浮选速度常数分布密度函数的复原[J]. 有色金属(冶炼部分),1978(11):27-33.
- [12] Bayat O, Ucurum M, Poole C. Effect of size distribution on flotation kinetics of Turkish sphalerite[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2013, 113(1):53-59.
- [13] 丁浩. 江西金溪石墨矿浮选动力学模型的研究[J]. 矿产综合利用, 1991(2):43-47.
- [14] 孙德四, 施爱加. 灰色预测模型与浮选动力学多重模型[J]. 金属矿山, 2002(8):37-39.
Sun Desi, Shi Aijia. A comparison between grey prediction model and flotation dynamic multimode[J]. Metal Mine, 2002(8):37-39.
- [15] 尹蒂. 浮选速率常数分布模型平均K值随时间的变化规律[J]. 有色金属, 1986(1):49-56.
- [16] 岳涛. 微细粒级黑钨矿浮选动力学研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2013:15-55.
- [17] 吕沛超, 卢毅屏, 冯博, 等. 超声波作用下金川硫化镍矿浮选动力学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2014(3):58-61.
Lyu Peichao, Lu Yiping, Feng Bo, et al. Flotation kinetics study of Jinchuan nickel sulfide ores under ultrasonication[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(3):58-61.
- [18] 王虎. 南京栖霞山高硫低铅锌银矿高效回收工艺及浮选动力学研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2015:53-68.
- [19] 邱廷省, 邱仙辉, 尹艳芬, 等. 铜锌硫化矿浮选分离过程及动力学分析[J]. 矿冶工程, 2013, 33(2):44-47.
Qiu Tingsheng, Qiu Xianhui, Yin Yanfen, et al. Process study and kinetics analysis for flotation separation of chalcopyrite and sphalerite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(2):44-47.
- [20] 官长平, 吴翠平, 周天明, 等. MATLAB在浮选动力学建模中的应用[J]. 现代矿业, 2009, 25(6):30-33.
Guan Zhangping, Wu Cuiping, Zhou Tianming, et al. Application of MATLAB in flotation kinetics modeling[J]. Modern Mining, 2009, 25(6):30-33.
- [21] 韩伟. 浮选机内多相流动特性及浮选动力学性能的数值研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2009:30-94.
- [22] 陶有俊, 路迈西, 蔡璋. 煤泥浮选动力学模型的研究[J]. 选煤技术, 1994(3):22-26.
- [23] 陶有俊, 路迈西, 蔡璋. 细粒煤浮选动力学特性研究[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(6):694-697.
Tao Youjun, Lu Maixi, Cai Zhang. Study of the dynamics characteristics for fine coal flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(6):694-697.
- [24] 罗成, 何亚群. 窄粒级煤泥浮选经典动力学模型的改进[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(3):477-482.
Luo Cheng, He Yaqun. An improved classic flotation kinetic model of narrow size slime[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(3):477-482.
- [25] 王永田, 田全志, 张义, 等. 低阶煤浮选动力学过程研究[J]. 中国矿业大学学报, 2016, 45(2):398-404.
Wang Yongtian, Tian Quanzhi, Zhang Yi, et al. Kinetic process of low-rank coal flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(2):398-404.
- [26] 李少章, 刘传巨, 张运鑫. 抑制剂在浮选脱硫中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2001, 29(5):29-31.
- [27] 王泓皓, 杨润全, 王怀法. 宽粒级煤泥浮选机浮选试验研究[J]. 煤炭工程, 2013, 45(9):112-115.
Wang Honghao, Yang Runquan, Wang Huaifa. Study on floatation experiment of wide-range particle size slime floatator[J]. Coal Engineering, 2013, 45(9):112-115.