

中等专业学校
教学用书

ZHONGDENG

ZHUANYE

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

浮游选矿

(修订版)

冶金工业出版社

中等专业学校教学用书

浮游选矿

(修订版)

长沙工业高等专科学校 龚明光 主编

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

浮游选矿/龚明光主编. - 2版 (修订版). - 北京: 冶金工业出版社, 1988.11 (1995重印)

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5024-0301-9

I. 浮… II. 龚… III. 浮游选矿-专业学校-教材参考资料 IV. TD923

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第10066号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷39号, 邮编100009)

怀柔东茶坞印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1981年6月第1版, 1988年11月第2版, 1995年11月第6次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9.125印张, 240千字, 284页; 19501~21000册

8.70元

再 版 前 言

本书是根据冶金部1988~1990年度中等专业学校的教材出版规划、按中专选矿专业教学大纲的要求，在冶金工业出版社1979年出版的《浮游选矿》的基础上修订而成的。

本书系统地阐述了浮选的三相及其界面、矿物的电现象和可浮性、气泡矿化与浮选动力学等基本理论；介绍了常用的浮选药剂，浮选机械，主要有色金属、黑色金属、贵金属及萤石、磷灰石等矿物的浮选方法与实例。书后列有矿物可浮性分类及典型矿物浮选条件的附录。

根据近年来国内外浮选的发展，修订中力求反映出新成就，并使理论部分更加便于教学，如浮选动力学部分，更新了部分实例与浮选机。每章都有思考题（含作业及讨论题）。

经原编者同意，参加本书修订工作的有长沙工业高等专科学校龚明光（第一、二、三、四、六章，第九章一至九节，第十一章及附录）、黄尔君（第七、八章和第九章十至十二节）和昆明冶金高等专科学校谢彪（第十章和第十二章）等，龚明光任主编。

参加审稿的还有广西河池民族工业中等专业学校罗真华和南昌有色金属工业学校吴昭洪等。

由于编者水平有限，错漏之处，欢迎批评指正。

编 者

1988年1月

前 言

《浮游选矿》是根据1978年冶金部中等专业学校教材会议制订的选矿专业教学计划及浮游选矿课程教学大纲编写的。

书中系统地阐述了浮选三相及其界面的基本理论，加强了界面电现象及其在选择絮凝、剪切絮凝和捕收剂选择方面的应用内容，讲解了浮选速度与数学模型的基础知识，介绍了当前国内外较重要的几种新浮选机的结构特点和设计者对浮选机构件和工作参数的评价，详细讨论了多金属矿石和铁矿石的浮选方法以及浮选金、铜、铅、锌、硫、钼、镍、钴、铁和磷灰石的典型实例。

书后附录列举了矿物按可浮性分类，主要金属矿物和矿石的浮选方法，可作教学资料亦可供选矿工程技术人员参考。

浮选速度和数学模型、矿石浮选实例以及操作因素等内容，教师可以酌情选讲。

1974年以来，吉林冶金工业学校、昆明冶金工业学校、沈阳有色金属学校（即沈阳黄金专科学校）和长沙冶金工业学校等，曾经两次合编《浮游选矿》教材，为本书编写奠定了一定的基础。

本书由长沙冶金工业学校龚明光（第一章、第二章、第三章第一至第五节、第四章、第七章第一至第九节、第八章第六至第八节、第九章第一节、第五节及附录）、黄尔君（第三章第六至第十三节、第六章第一至第四节、第七章第十至第十二节）、沈阳黄金专科学校金镜潭（第五章、第六章第五至第七节、第八章第三节、第九章第二至第四节）和昆明冶金工业学校谢彪（第八章第一、二、四、五、六节和第十章）等同志编写，由龚明光同志修改定稿。由于编者理论和实践知识有限，书中错漏之处在所难免，欢迎批评指正。

编 者

1979年5月

第二节	活化剂	88
第三节	pH调整剂	92
第六章	起泡剂	100
第一节	起泡机理	100
第二节	起泡剂	104
第七章	浮选流程	109
第一节	浮选流程的基本概念	109
第二节	原则流程	109
第三节	流程的详细结构	115
第八章	有色金属硫化矿的浮选	120
第一节	钼矿石的浮选	120
第二节	硫化铜矿浮选	122
第三节	硫化铅锌矿浮选	136
第四节	硫化铜锌矿浮选	142
第五节	硫化铜铅锌矿浮选	145
第六节	镍矿浮选	153
第七节	锑矿浮选	157
第八节	含金矿石的浮选	160
第九章	氧化矿浮选常用的几种药剂	166
第一节	羧酸综述	166
第二节	常用的羧酸类捕收剂	171
第三节	羟肟酸类捕收剂	173
第四节	肟酸与膦酸	174
第五节	胺和酰胺	175
第六节	烃类捕收剂	179
第七节	淀粉	181
第八节	纤维素	184
第九节	3 [#] 凝聚剂	185
第十节	硅酸钠	186
第十一节	氟硅酸钠	189
第十二节	偏磷酸钠	190
第十章	氧化矿的浮选	193

矿。

1918年，布雷福德发现硫酸铜可以活化闪锌矿。

1921年，珀肯斯 (Perkins) 和塞里 (Sayre) 发现特效的捕收剂。

1921年，珀肯斯和塞里建议用碱性回路。

1922年，瑟里丹 (Seridan) 和格里斯沃德 (Grisworld) 建议用氰化物抑制闪锌矿和黄铁矿。

1924年，苏曼等建议用皂类浮选氧化矿。

1925年，基勒 (Keller) 建议用黄药作捕收剂。

美国第一座浮选厂，是1911年建于蒙旦纳 (Montana) 贝辛 (Basin) 的闪锌矿浮选厂。

今天浮选已用于处理一百种以上不同的矿物。浮选厂的最大日处理量约十万吨，成为三大主要选矿方法中用途最广的一种。浮选的理论尽管仍然很不完善，但是它正在蓬勃的发展中。

思 考 题

1. 浮选的基本概念及其优缺点。
2. 浮选可以划分为哪几种？它们各有什么特点？
3. 根据《天工开物》的记载，你认为我国古代的浮选是什么浮选？为什么？

第一章 浮选的三相及其界面

从绪论中已经知道：泡沫浮选，是利用分散在水中的气泡来浮游水中的矿粒。由于气泡、水溶液和矿粒三者之间有明显的边界，所以通常把它们叫做气相、液相和固相；把气泡和水的界面叫做气-液界面，水和矿粒的界面叫做固-液界面，气泡和矿粒的界面叫做气-固界面。浮选的结果与气、液、固三相的组成和性质关系密切。浮选过程中的许多反应是发生在三相的界面上。下面分别就有关问题作些介绍。

第一节 浮选的气相

浮选的气相一般是指空气。空气的重量约为同体积水的八分之一，空气泡在水中有良好的浮力，所以气泡可以将附着的矿粒从矿浆深处运到矿浆表面。只从浮力着眼，用空气、氮气或其它气体作气泡的充填介质，对浮选的影响都不大。然而各种气体对浮选液相和固相发生物理-化学作用却是不容忽视的，它们能从多方面影响浮选过程。

空气中除了含有78%的氮和21%的氧以外，还含有少量的二氧化碳、二氧化硫及其它稀有气体。空气中的氧，化学性质活泼，能够使硫化矿物和药剂受到氧化。许多实验表明：新鲜的硫化矿物表面亲水，适当地吸附氧以后，表面由亲水变为疏水。然而硫化矿物被氧严重氧化以后，又会变得亲水而易溶解。空气中的二氧化碳和二氧化硫在水中溶解后生成碳酸和亚硫酸，能够改变水溶液的酸碱度。碳酸对于碱性矿浆中黄铁矿、毒砂等矿物的浮游有活化作用。亚硫酸则对黄铁矿等矿物的浮游有抑制作用。

空气中的氮气，由于化学性质不活泼，故在浮选理论研究中，为了避免氧气、二氧化碳等气体对浮选的影响，常常用高纯氮代替空气。近年来，一些选厂为了减少铜-钼混合精矿分离过程中硫化钠的消耗，已经在工业中使用氮气代替空气，浮选机也

相应地改成了封闭式的。有人试验过用氮气进行铜-铅浮选（抑锌），可以节约硫酸锌和硫化钠。此外，氮气对矿物的可浮性也有影响，例如用氮调整含有钛、锆矿物的矿浆，钛的矿物会受到抑制，而锆的矿物却仍能保持其可浮性。

第二节 浮选的液相

浮选的液相，一般是稀的水溶液，其主要成分是水，还含有少量的矿物成分和浮选药剂。

一、水的组成

水（ H_2O ）是由二氢一氧组成，氢和氧的结合方式如图1-1所示。三个原子核靠电子对在H-O间运动，将它们连接在一起，就形成了 H_2O 分子。其作用半径为0.138nm，分子直径为0.276nm。O在一端，两个氢H在另一端，二个H核又因电荷相同而互相排斥彼此相距0.15nm。结果三者之间构成 $104^{\circ}30'$ 的角（图1-1a）。在水分子中，由于H、O各位于分子的一端，所以可把水分子看成一个偶极子（图1-1b）。

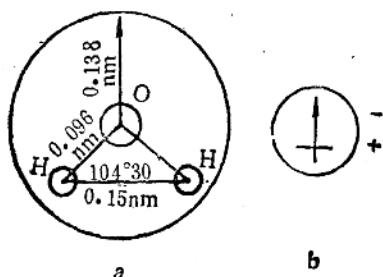


图 1-1 水分子示意图

a—水分子中H、O的相对位置，b—水偶极示意

正因为水是偶极子，当一个分子靠近另一个分子而不符合异极相吸的方位时，它们将稍稍转动（图1-2a），使彼此的定向合乎异极相吸的要求（图1-2b和图1-2c）。水分子间由于异极的相

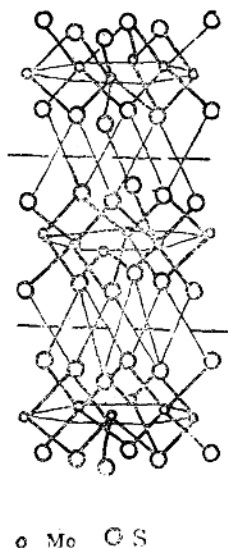


图 1-5 辉钼矿的晶格

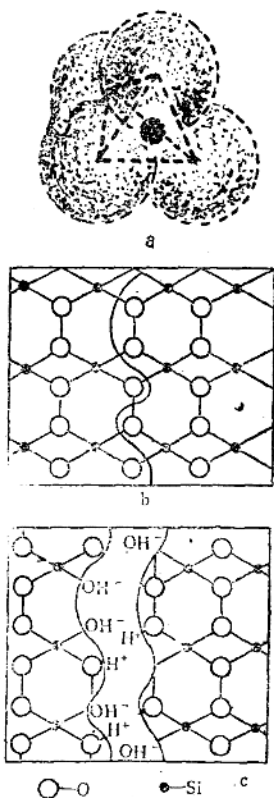


图 1-6 石英的结晶构造

a—单个四面体立体图；b—破裂前的石英晶格平面图；c—破裂后的石英晶格平面图

白云母的分子式为 $K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH, F)_4$ 。它们的结晶构造如图1-7，两种矿物都由硅氧四面体堆砌而成。图中画出了它们晶格中的两个大层，每个大层又包括三个小层。叶蜡石三个小层的成分是Si-O/Al-OH/Si-O。白云母三个小层的成分是Si(Al)-O/Al-OH(F)/Si(Al)-O。即白云母上下两小层中的硅氧四面体中，有些 Si^{4+} 被 Al^{3+} 代替，中间小层中有些 OH^- 被 F^- 所代

替。从电性的角度看，叶蜡石三个小层中物质的正负电性刚刚中和，使整个大层呈电中性。大层以弱的分子键互相连结，破裂后层面上只有残留分子键，有很好的疏水性，而白云母硅氧四面体

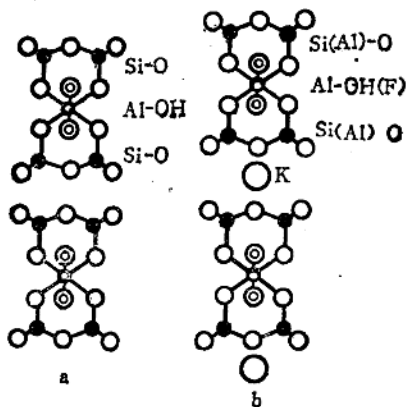


图 1-7 叶蜡石与白云母的结晶构造
a—叶蜡石；b—白云母

中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代以后，使大层缺少一个正电荷，必须在大层面上配上一个正电荷 K^+ ，才能使整体变为电中性。因而白云母具有离子晶格的性质，和水接触时，钾离子受水偶极电场的吸引溶入水中，层面出现负电荷。这种层面的负电场，又使水偶极在它的周围发生定向排列，使白云母的层面和层端都亲水，没有天然可浮性。但浮选实践证明，白云母和石英相比，可浮性还是好一些。

从上面的叙述可以看出几种矿物晶格与可浮性的关系大致如下：

分子晶格 > 金属晶格 > 共价晶格 > 离子晶格

在自然界三千多种矿物中，天然疏水的矿物只有几种，如石蜡、石墨、硫磺、辉钼矿、辉锑矿、滑石和叶蜡石。一般自然金属和重金属硫化矿物疏水性中等。各种金属氧化物、非金属氧化物、硅酸盐和可溶盐类矿物，亲水性都很强。

后，所成溶液的表面张力比纯水高，则溶质在界面上的浓度将比其在溶液内部的平均浓度低。溶质浓度在界面上与其在溶液内部不同的这种变化叫做吸附作用。溶质在溶液表面和内部的浓度与表面张力三者的关系可以用吉布斯方程式表示。

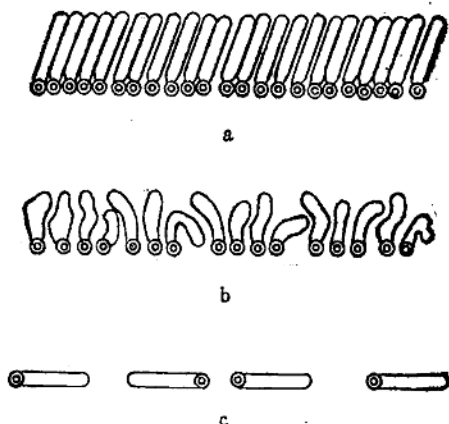


图 1-9 异极性物质在水溶液表面的排列
 a—溶质在水表面的浓度高时；b—溶质在水表面的浓度低时；
 c—溶质在水表面的浓度最低时

三、吉布斯方程式

吉布斯用热力学的方法推导出了下面的公式：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)$$

式中 C ——溶质在溶液中的浓度，mol/l；

Γ ——溶质在界面的浓度与其在溶液内部浓度 C 的差，
mol/cm²；

R ——气体常数， $R=8.315\text{J/K}\cdot\text{mol}$ ；

T ——绝对温度，K；

$\frac{d\sigma}{dC}$ ——表示表面张力 σ 随浓度 C 变化的关系。

通常把 $\frac{d\sigma}{dC}$ 称为表面活度。由于等式的右边配有负号，当溶

浮选药剂在矿粒表面的作用形式

表 1-2

作用类型	吸附类型	特 征	划分的角度
吸 附	物理吸附	分子间力, 作用力弱, 无选择性, 吸附时放出的热小, 吸附速度快, 有可逆性, 常呈多层吸附	吸附过程的物理化学特征不同
	化学吸附	非分子间力, 为化学键, 有电子转换, 有选择性, 吸附只在活性中心发生, 吸附时放出的热量大, 吸附速度慢, 不可逆, 单层吸附	
	非特殊吸附	异号离子单纯靠静电引力吸附在界面上	在界面吸附的作用力不同
	特殊吸附	被吸附的物质, 靠化学键或其他键吸附在界面上, 其电性可以和表面的定位离子相同	
	离子吸附	被吸附的是离子 (参考图1-10c)	被吸附物的形态不同
	分子吸附	被吸附的是分子	
	半胶束吸附	被吸附在固相表面的大部分是经羟基缩合的离子和分子胶束, 也有单独被吸附的离子 (图1-10, a, b)	
	单层吸附	被吸附物只有一层	被吸附物的层数不同
	多层吸附	被吸附物排成多层	
	内层吸附	溶质被吸附于双电层的内层	按溶质在双电层中所吸附的位置分 (参阅图2-1)
外层(密集层)吸附	溶质被吸附于双电层的外层		
化学反应		由化学键将反应物键合, 有电子转换, 具有化学吸附的各种特征, 可视为化学吸附的后续过程	

矿表面的吸附, 也是靠分子键发生的物理吸附。据研究烷基磺酸盐 (RSO_3Me) 等药剂在刚玉等氧化物表面的吸附, 一般不是化学键。开始吸附时, 是单个的离子依靠静电力 (异性电荷相吸的力) 吸附于矿物的表面上。当溶液中烷基磺酸盐的浓度较高 (如大于 $5 \times 10^{-5} \text{mol}$), 烷基磺酸盐在矿物表面吸附到一定的数

量以后，烷基磺酸盐的离子还能依靠烃基和烃基间的色散力互相缔合，加快吸附速度。同时，单个离子吸附就转变成半胶束吸附（见图1-10b）。不管是靠静电力，还是烃基间的色散力，其强度都比较小，而且它们间的吸附开始是正负电相吸，后来是烃基互相缔合，没有多大的选择性，所以应属于物理吸附。

捕收剂在矿物表面的吸附力量，除了静电引力、非极性基缔合和化学键以外，还有所谓排挤作用。即当捕收剂为非极性烃类时，固相表面对它缺乏静电引力，又不发生化学键，但水偶极对非极性烃类分子能发生排挤作用，有力图把它从水的内部挤到固-液（或固-气）界面上去的趋势，有助于捕收剂在固相表面的吸附。如果捕收剂不是非极性的而是复极性的，这种排挤作用也或多或少地存在。

如果矿物和药剂之间具有发生氢键的条件，即H在第一个化合物中和F、O、N等元素形成化合价以后，还有机会和另一个F、O、N接近，就能借氢键的作用在矿物表面吸附，因为氢键的强度一般在 $3 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 以下，低于化学键的最低强度 $4 \times 10^4 \text{ J/mol}$ ，且选择性较差，故这种吸附也属于物理吸附。

二、化学吸附

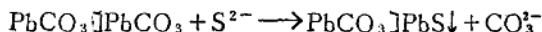
它是由浮选药剂与矿物间的化学键引起，吸附强度大而且具有选择性。如黄药阴离子 ROCSS^- 在方铅矿（ PbS ）表面发生化学吸附时，是由于 ROCSS^- 中的一 S^- 与方铅矿表面的 Pb^{2+} 之间发生的化学键引起。黄药阴离子只与铜、铅、锌等金属硫化矿物的阳离子间存在这种化学键，能在它们的表面发生化学吸附，却不能在方解石（ CaCO_3 ）、石英（ SiO_2 ）等矿物的表面发生化学吸附。因为 $-\text{S}^-$ 与 Ca^{2+} 、 SiO_2 不能发生化学键。所以化学吸附是有选择性的。此外，油酸及其皂类的阴离子 RCOO^- 与 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子可以发生化学键，所以萤石（ CaF_2 ）、方解石（ CaCO_3 ）、赤铁矿（ Fe_2O_3 ）等矿物对羧酸阴离子的吸附也是化学吸附。

必须指出，物理吸附和化学吸附之间，也有一定的联系。例如，油酸虽然可以在 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 的矿物表面发生化学吸附，但当

pH使大部分油酸呈分子状态存在和油酸的用量很大时，油酸就可以在萤石和赤铁矿表面发生物理吸附，即在化学吸附的单分子层外面发生多分子层的物理吸附。又如在常温时，木炭表面可以通过物理吸附来吸附氧气，这与碳吸附惰性气体氩并无区别，在温度升高时(有足够的活化能)，碳和氧原子间的电子发生重排，氧和碳间产生共价键，形成碳氧原子对，这就是化学吸附。

三、化学反应

化学反应一般是化学吸附的继续，而化学吸附是化学反应的前奏。化学吸附可以在药剂浓度较低时发生，而且药剂在固相表面发生吸附以后不产生新的化合物，不破坏固相原来的晶格。一般化学反应必须在药剂浓度较高时才能发生。而且往往使原有的固相晶格被破坏，产生晶格质点重排的现象。比如要加入 S^{2-} 使白铅矿表面发生下列的化学反应：



界面		界面	
白铅矿 内部	白铅矿 表面	白铅矿 内部	反应后 的表面

S^{2-} 浓度和 Pb^{2+} 浓度的乘积，必须大于 PbS 在水中的溶度积（即 $[Pb^{2+}][S^{2-}] > 1.1 \times 10^{-29}$ ），才能在碳酸铅的表面生成 PbS 的薄膜。开始生成的 PbS 的表面化合物极薄，后来白铅矿表面附近晶格中的 CO_3^{2-} 相继被 S^{2-} 置换，形成有一定厚度的 PbS 外壳，此时白铅矿的晶格被破坏，产生了硫化铅的新晶格(新相)。这是因为 S^{2-} 和 CO_3^{2-} 的作用半径不同，它们和 Pb^{2+} 的中心距离前后不同的缘故。

药剂在矿物表面的作用，种类繁多，名称不一。一方面是因为二者作用的pH值、温度、浓度、空间、时间、压力等不同，可以发生实质不同的过程，形成不同的产物。另一方面也是因为讨论问题的需要不同，可以从不同的角度冠以不同的名称。前一方面的例子如油酸与钙、铁矿物的作用，如果药剂浓度低、pH值有利于药剂解离成离子时，发生单个的离子吸附（图1-10c），否

则发生分子吸附；浓度高时发生半胶束吸附（图1-10b）。由于矿粒表面存在着角、棱、平面、低凹、缝隙等几何形态，残留键力各不相同，角、棱地区常常残留键力多而强，形成化学性质较活泼的所谓活性中心，可以发生化学吸附；而在光滑的晶面上仅能产生物理吸附。后一方面的例子如黄药阴离子在方铅矿表面的吸附。根据讨论场合和需要的不同，可以把它称为化学吸附、离子吸附或单层吸附等，有时也称它为化学反应。又如在 $\text{pH} > 9$ 胺的用量较大的条件下，胺类在石英表面的吸附，可以同时称为物理吸附、半胶束吸附、非特殊吸附等。

此外，醇类分子和捕收剂离子，可以在矿粒的表面产生离子和分子的共吸附（图1-10a）。

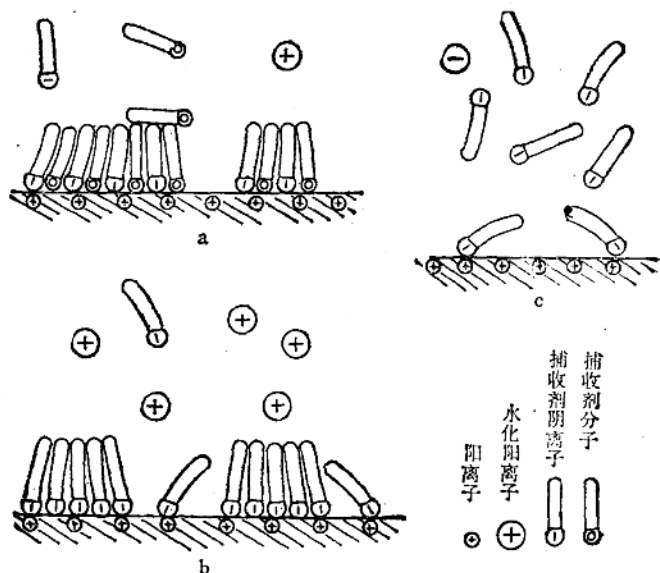


图 1-10 表面活性物质在矿粒表面吸附示意图

a—离子和分子共吸附；b—半胶束吸附；c—单个离子吸附

思考题

1. 浮选的气相用空气或氮气，有何异同？

第二章 矿物的电现象与可浮性

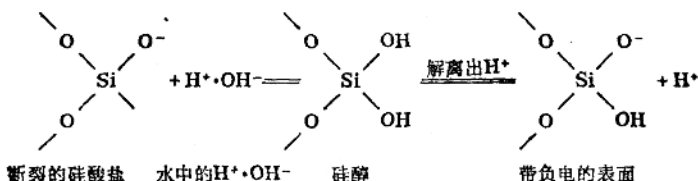
第一节 矿物表面的双电层

一、固-液界面双电层的起因

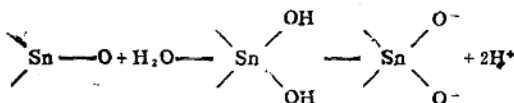
浸在水中的矿粒，受水及溶质作用以后，界面会产生与溶液相不同的电荷分布，正负离子各偏于固-液两相的一侧，这种双层电荷称为双电层（图2-1）。浮选体系中固相表面与液相出现电位差的原因可分三类：

1) 优先解离 在水中的矿物，其正、负离子受水偶极的引力不同，受水偶极引力大的离子，解离后进入溶液的数量较多，而受引力较小的离子，余留在固相表面的数量较多。比如方解石（ CaCO_3 ）和萤石（ CaF_2 ）在中性溶液中带正电荷，即是从它们的表面进入溶液的 CO_3^{2-} 和 F^- 数量比 Ca^{2+} 多。而白钨矿在中性溶液中带负电荷，即是从它的表面进入溶液中的 WO_4^{2-} 比 Ca^{2+} 少。

2) 优先吸附 硅酸盐和氧化物表面通常先形成相应的酸或醇，然后解离。如硅酸盐的硅氧键断裂后，先吸附 H^+ 和 OH^- ，生成硅醇，再解离放出 H^+ ，使表面带负电荷：



再如锡石 SnO_2 可以产生类似的反应：



在这两个例子中，实质上是矿物优先吸附了 OH^- 。

