

第四章

論浮选时調节剂的作用机理

1. 概 論

在研究浮游分选矿物集合体的条件时，主要的困难通常是保証选矿过程达到相当高的选择性。现代浮选技术中所采用的捕收剂的选择性都不强，为了达到高的浮选选择性的主要方法，便是用抑制剂来抑制不欲浮起的矿物。如果捕收剂不能充分地或完全不与待浮矿物起作用，則应采用活化剂。

浮选非硫化矿物时，由于从矿石中待分离出来的矿物彼此性质相近，从而抑制作用更加显得重要了。当研究浮选非硫化矿物的方法时，寻求具有选择作用的浮选調节剂具有特殊意义。

藥剂的抑制作用和活化作用的机理还不很清楚。例如，瓦尔克〔158〕就曾指出，調节剂在任何一种情况下的作用还不能予以全面的解释。

关于浮选調节作用的机理流行得最广的观念是：抑制剂或活化剂的浮选作用，只借改变固着在矿物面上捕收剂的数量来实现的。这一假說統一了很多在浮选当中既定的事实。但是，必須假定未被捕收剂所复盖的那部分矿物表面，对矿粒附着于气泡上的过程不发生影响。矿物可浮性与矿物表面上捕收剂层的密度之間是否有等值关系，这在試驗中几乎沒有証实。此外，列宾捷尔曾作这样一个假定：在矿物表面上有足够数量的捕收剂时，停止浮游的原因是由于捕收剂的胶体化或者由于在捕收剂膜上生成了亲

水层（过量的捕收剂或有机胶体）所造成的。

此后塔加尔特〔243〕指出，把矿物从有抑制剂的溶液中移入水中时（没用捕收剂再处理），矿物上原有的大的接触角仍有可能恢复。因此，他作出这样一个结论：在酸或碱的介质中当用脂肪酸浮选时所发生的抑制作用，并不是由于矿物表面上捕收剂数量的减少，而是由于在矿物表面上的游离酸或碱性皂会使捕收剂的碳氢基定向发生了改变。在下面将研究到广泛应用的抑制作用理论的新假说，在某些方面能与驳倒它的事实相适应。

根据综合研究结果，我们归纳了关于非硫化矿物抑制作用与活化作用的其他机理的观念〔197, 199, 203〕。

说明调节剂在浮选悬浮液中与矿物表面的作用力的本质，所谓“化学理论”假说应用得最广泛，认为调节剂（氰化物、硫酸铜和六正磷酸钠）与矿物表面的作用是化学反应〔4, 35, 153, 235〕。但是，塔加尔特〔245〕不得不指出，从量上来证明无机试剂与矿物间的化学反应的详尽程度与确切性远较酸类捕收剂作用的资料为差。

至于非硫化矿物浮选方面的调节作用的理论那就更感不足。为了说明非硫化矿物浮选时调节剂的作用，往往也采用化学理论的假说〔37〕。按此假说，认为矿物的抑制作用，是在矿物表面上生成了新的薄膜状的化合物，而这新的化合物较之捕收剂与晶格阳离子生成的化合物难于溶解。另一种抑制作用机理〔37〕，认为在溶液中加入的盐类和脂肪酸捕收剂发生了化合作用，而所生成的不溶性皂类，又不再与矿物表面阳离子起化学反应。但是这一见解只在浮选观察中间接地得到证实。

在许多其他著作中，解释调节剂对捕收剂固着于矿物表面上的作用，是从吸附现象的见解出发的。泰尔伍德、鲁布曼和哥利德〔32〕等人〔219〕的结论就是这样。据列宾捷尔的意见，抑制剂的作用机理就是改变吸附条件或是去掉已形成的吸附层。因此，抑制剂的物理化学作用是与减低润湿阻滞的作用相联系着的。

根据上述資料指明，調剂对浮选过程最重要的作用机理，了解得还不够。

在下面我們將叙述到对純矿物—螢石、重晶石、方解石和一部分刚玉所做的試驗研究。对矿物对象的选择，可以省去研究氧化还原过程的影响，这种影响对研究硫化矿浮选有很大意义，但对我們所选择的矿物却没有什么作用。为了对浮选調剂的作用做更广泛的研究，我們采用了各种研究方法來闡明調剂对整个浮选的影响；和对浮选矿浆中各个基本现象的影响。首先，研究变更調剂的用量对用油酸或油酸鈉浮选純矿物的影响。然后，在只加調剂以及加調剂和捕收剂的条件下，用上述所制定的方法进行研究矿粒附着于气泡上的动力学所发生的影响。这种方法的特点就是具有可能研究一类調剂（无捕收剂）对矿粒附着于气泡上的作用，这种可能将对进一步深入研究調剂的抑制与活化作用的机理具有重大意义。

用化学方法从量上研究了，几种最重要的調剂对捕收剂固着于各种矿物表面上的影响。同样也用化学方法研究了調剂在矿物表面上和溶液中的分布情况。有时候还研究了調剂，对由松树油或松树油和油酸的混合物所形成的泡沫的稳定性所发生的影响。

必須指出，从比較简单的体系（矿物—捕收剂溶液—空气）轉換成比較复杂的体系（矿物—調剂和捕收剂的溶液—空气），在研究上所增加的很大困难，直到现在为止还不能認為已經克服了。所以从量上来发展和研究調剂与浮选悬浮液成份的作用的新方法，还必须进行长期的工作。

溶液中捕收剂浓度变化的測定，是用我們所研究出来的碘量法进行的，並且已考虑了与調剂化合那一部分捕收剂的数量。如果电解质能减少溶液中捕收剂的数量，則捕收剂的浓度的測定可依下述方法进行。先在不加調剂的条件下測定加入矿物滤液中的捕收剂和全部还原离子的碘当量为 A_0 ，再測定溶液中油酸鈉以外的全部还原离子的碘当量为 B_0 。然后在加調剂①的条件下

測定矿物滤液中游离油酸鈉和其他还原离子的碘当量 A ，再測定將矿物攪拌后的該溶液中的油酸鈉的碘当量 C 。后者要进行两次相同的測定，通常都能得到很相近的結果。油酸鈉在矿物上的固着量可按下式計算：

$$q = \frac{A - C}{A_0 - B_0} \cdot Q, \quad (40)$$

式中 q ——固着在矿物上的捕收剂的数量，克/吨；

Q ——所添加的油酸鈉的数量，克/吨；

A, A_0, B_0, C ——上述溶液的各个碘当量。

分析一下試驗結果，就可以得出許多关于調剂剂对非硫化矿物浮选作用机理的結論。我們发展的各个浮选調剂剂的抑制作用及活化作用机理的概念，其基础已被如下所述的試驗資料及理論共同充分証实了的。

1. 一般浮选尺寸的矿粒，当它表面上的捕收剂尚未完全形成单一分子层时即可浮游。

2. 矿物顆粒的大部分表面上有离子存在，但这些並非是捕收剂离子，而是从水介質中吸附的离子或胶态离子。它們是在水介質中生成的“不可避免的离子”或是特为加入的調剂剂。由于矿物表面的不均一性，促成捕收剂和介質中的离子或浮选調剂剂的固着过程，具有不同的定位。当这些葯剂的浓度很小时，在一定范围内可以见到这些过程同时而独立地进行。实际上，在許多情况下矿物表面上的調剂剂和捕收剂的数量之間並沒有直接的（反比的）关系。

3. 矿粒表面为捕收剂和調剂剂或介質中的离子（胶态离子）所占据的微小表面，对矿粒附着于气泡上的过程起作用，从而也对整个浮选过程起作用（见第二章），在这种情况下，不仅是疏水性与亲水性的微小表面的数量之間的对比关系有了改变，而

① 把調剂剂加入矿物悬浮液中，攪拌 3 分鐘，然后过滤以除去矿物並將滤液分为两部分。往第一部分加油酸鈉並測定的碘当量为 A ；在另一半滤液中測定油酸鈉除外的所有还原离子的碘当量为 B 。

且亲水性微小表面的組成也发生了改变，近而对矿粒附着于气泡的作用有所影响。由于改变了亲水性微小表面的組成，便能引起这一部分介面层稳定性发生变化。因此，矿粒的可浮性不单决定于其表面上捕收剂层的密度。

4. 在我們用来抑制或活化矿物的調剂剂的作用下，矿物可浮性总的变化亦与調剂剂对气泡的大小、运动速度、表面組成和稳定性的影响有关。

由浮选矿浆中水介质的起泡能力所决定的、液气界面上不平衡的吸附层，它的性质与該介质中离子的性质和浓度有很大关系 [58]。这种作用机理是复杂的，它与离子的水化程度有关，而当起泡剂与离子作用生成微粒沉淀时，該机理与对薄的水层起「强化」作用的沉淀有关。調剂剂对捕收剂的絮凝影响所发生的反作用，同样对极細矿粒的浮选有影响。所以当研究調剂剂对浮选过程影响的机理时，調剂剂在这些方面的作用也应当加以考虑。

在这些观点中新的见解，否認矿物表面上仅为捕收剂或抑制剂所复盖的概念。而認為在矿物表面上同时存在有吸附的捕收剂的微小表面，和带有离子水化的微小表面，这样才能够正确地考虑这些反作用因素的影响。

另外在这方面的新见解，認為不仅亲水性的微小表面和疏水性的微小表面之間的数量对比，对浮选过程有重大的作用。而且亲水性的微小表面的性质即亲水程度，对浮选过程也有重大作用。只改变亲水表面本身的性质，而不改变疏水那一表面的质量和数量，便能影响矿物表面的总的性质，从而也会影响矿粒的可浮性。

調剂剂的作用机理，正如上面所叙述的那样是十分复杂而又多种多样的。矿物的抑制作用或活化作用是根据这种或那种过程的优势作用所决定的。抑制作用或活化作用机理的一般形式可分为如下各点。

I 矿物抑制作用的原因：1) 矿物表面上捕收剂数量的减少，

同时为调节剂所占据的那一表面产生了亲水化，从而导致减缓矿粒向气泡上附着作用；2）当矿物表面上捕收剂层的密度有少许改变或保持不变时，为调节剂所占据的那一表面的亲水化，也能导致矿粒附着作用的减缓；3）使生成空气乳浊液的条件变坏。

Ⅱ、矿物活化作用的原因：1）由于矿物表面上其余微小表面没有显著地亲水化，表面上的捕收剂的数量增多了；2）改善了矿浆中空气乳浊液的生成条件和泡沫层的保持条件。

当矿物表面与调节剂相作用时，可以呈现出不同的力。按现代的概念这些力由分子中的价键力（电价键力、共价键力），为共振现象加强了力，分散力等等。在每一具体情况下，相互作用力的性质只能在经过专门的研究后方可确定。

上述浮选抑制过程的概念是与大量试验资料相适应的，但与瓦尔克和塔加尔特的假说有很大的分歧。他们的假说把抑制过程简单地解释为仅与矿物面上的捕收剂数量有关。实际上，未被捕收剂复盖的那部分矿物表面和空气-水介质的表面，对附着过程的作用以及对浮选的作用极为重要。

2. 改变氢离子和氢氧离子的浓度

对表面层的组成和性质的影响以及

对非硫化矿物可浮性的影响

调节矿浆中的氢离子浓度是控制浮选过程应用得最广的一种方法。无论是对硫化矿或是非硫化矿石的浮选研究，几乎每一次研究都要确定矿浆 pH 值的改变对矿物浮选的影响程度如何。

若想有选择地选为有用矿物精矿并使其采收率达到高的浮选指标，大多数矿石必须使过程的矿浆 pH 值一定，或者往往在相当狭窄的矿浆 pH 值范围内进行。

虽然改变氢离子与氢氧离子的浓度对矿物浮选有很大意义，但是到现在为止对它们的作用机理却研究得很不够。

在许多研究工作中指出，用来调节矿浆 pH 值的硷可以起几

方面的作用：沉淀活化的阳离子〔1, 14, 37, 158〕；調節弱酸（HCN, H_2S 等）的水解，从而調節这些酸的阴离子在溶液中的存在数量〔158, 199〕。若是阳离子达到某一「临界 pH 值」之后，其作用和「真正的抑制剂」的作用相同，即能减少或防止捕收剂在矿物表面上的吸附作用。据瓦尔克的意见，酸类因为分解黄原酸盐，因而抑制了硫化矿的浮选。

泰尔木德和鲁布曼认为：矿物的浮选和捕收剂在矿物表面上的吸附作用一样，在表面上呈电中性时（在等电点时）进行得正常。所以改变矿浆 pH 值便可以改变固着在矿物表面上的捕收剂的数量。

所有这些结论可以用一个总的概念来解释，那就是矿物的抑制作用，仅是由矿物表面上捕收剂数量的减少才开始。

我们在1935~1937年最初的研究工作中得出一项结论：硷介质的浮选作用，是 OH^- 离子的活化影响（增加起泡等作用）和它的抑制影响（表面的水化作用）的共同作用的结果。因而「矿物浮选时各种作用强度的对比决定着硷介质的总效果」〔192, 第41頁〕。

在1943年，塔加尔特〔243〕提出了一项关于用脂肪酸浮选时抑制作用机理的假说，他认为在这种情况下当改变矿浆 pH 值时，抑制作用是与脂肪酸或其硷性皂的碳氢基的定向发生了改变有关。塔加尔特企图用这一假说来解释某些矿物，当由酸性或硷性矿浆中移至纯水中时，其浮游能力恢复原状的现象。

硷很能影响溶解于浮选矿浆中离子组成的作用这一观念，是有相当根据的。实际上，矿浆 pH 值系由水解程度以及由弱酸和硷水解时所生成的离子的对比所决定。

但是关于 OH^- 和 H^+ 离子对矿粒表面性质的作用的机理这一主要问题仍然是很模糊的。瓦尔克所提出的假说，即黄原酸盐离子在矿物表面上的吸附作用随矿浆中 OH^- 离子浓度的增加而停止，尚需试验加以证实，这种假说没有考虑到在酸性和中性矿浆中弱黄原酸阴离子的浓度很低，它的浓度是随矿浆硷度的增高才有很

大的提高。这些假說很难解释用羧酸进行浮选这一問題。我們的研究証明,很多矿物如螢石、重晶石和方解石,在有起泡剂(松树油)存在不用油酸来浮选时,甚至就是 OH^- 浓度很高 (pH 等于12或更高) 也不被抑制。

同样,也不能認為塔加尔特关于改变矿浆 pH 值时矿物具有不同可浮性的原因的假說是有根据的。塔加尔特臆断地肯定了矿物面上有羧酸的完全单一层。他也沒有說明最初他所提出的原理,即酸和硷的存在並不改变矿物表面所吸附的捕收剂的数量。相反,有許多数据都証明介质的 pH 值对固体表面吸附极性—非极性分子的数量有影响 [32]。

因此,关于 H^+ 和 OH^- 离子同捕收剂在矿物表面的相互作用和它对矿物整个浮选的影响的机理問題,仍然不够清楚。当改变浮选悬浮液中 H^+ 和 OH^- 浓度时,在相界面上发生相互作用的现象是相当复杂的。这就决定着只有根据全面的研究,才有可能发现它的机理。下述关于 H^+ 和 OH^- 离子的浮选作用的机理的概念,是以我們在1940~1941年間所做的試驗研究为基础的 [197, 203]。

选做研究的对象是螢石、重晶石、方解石、刚玉和石英,对它們的可浮性和同捕收剂的相互作用曾做过詳細地研究。

矿浆 pH 值对用油酸浮选非硫化矿物的影响

矿浆 pH 值的改变,可使非硫化矿物可浮性强烈地改变。图39中載有矿浆 pH 值(当加入苛性鈉和盐酸时)对粒度为 $-0.15 + 0.06$ 毫米的螢石和重晶石的浮选(用油酸作为捕收剂)的影响数据。从图中可以看出,对螢石和重晶石而言,临界 pH 值是不存在的。当捕收剂的用量相同时,矿物的采收率随 pH 值的增加而增加。当 pH 值由5~6改变到7~8时,矿物的采收率增加好几倍。而在酸性介质中对浮选开始产生显著的抑制作用。当 pH 值等于3.7~4.0时,螢石的采收率几乎减少为 $\frac{1}{2}$, 而重晶石的采收率与 pH 值等于6.0~6.2时的采收率相比較,减少为 $\frac{1}{10}$ 以下。

硷和酸对螢石和重晶石的可浮性的作用，还是可以看出有某些不同之处。譬如，在酸性介质中螢石比起重晶石先被抑制，即螢石被抑制的 pH 值較重晶石为高，而螢石全被抑制所要的矿浆 pH 值为 3 ~ 3.5。重晶石在高 pH 值的强硷性介质中浮选得較稳定。

石英和錫石的浮选，在介质 pH 值为中等时最为合适(图 39)。抑制这些矿物不仅在酸性介质中（像螢石和重晶石）而且在弱硷性介质中也能被抑制。在这一系列試驗中証明了，石英的抑制条件是在比一般更强的硷性矿浆中进行才合适。这显然与活化阳离子的性质有关。

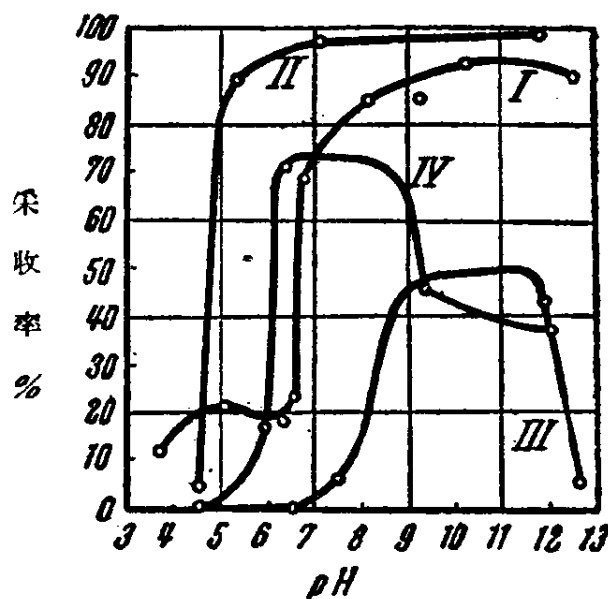


图 39 在不同的 pH 值时用油酸 (50 克/吨) 浮选某些矿物的情况

I—螢石；II—重晶石；III—石英（粒度为 $-0.15+0.06$ 毫米）；

VI—錫石（粒度为 $-0.2+0.06$ 毫米）。

表 50 中載有我們所做的关于苛性鈉和盐酸对刚玉浮选的影响的試驗研究結果。

刚玉的浮选在弱硷性矿浆中被活化。随矿浆硷度的增高而被抑制，这一点刚玉和其他氧化矿例如石英用羧酸浮选时，或硫化矿用黃原酸盐浮选时所表现的一样。

刚玉在酸性介质中也同样能被抑制。

表 50

苛性钠和盐酸对 $-0.15+0.06$ 毫米純刚玉浮选的影响结果

NaOH或HCl 的用量, 克/吨	当加入 NaOH 时刚玉的采 收率 (200克/吨的油酸) %	当加入HCl时刚玉的采收 率 (300克/吨的油酸) %
0	84.5	91.3
50	94.0	59.2
250	96.5	9.1
1000	38.4	0

苛性钠对用油酸钠浮选刚玉的影响和它对用油酸浮选刚玉的影响, 二者性质相同。

图40载有苛性钠对油酸钠浮选螢石、重晶石和方解石的影响数据。

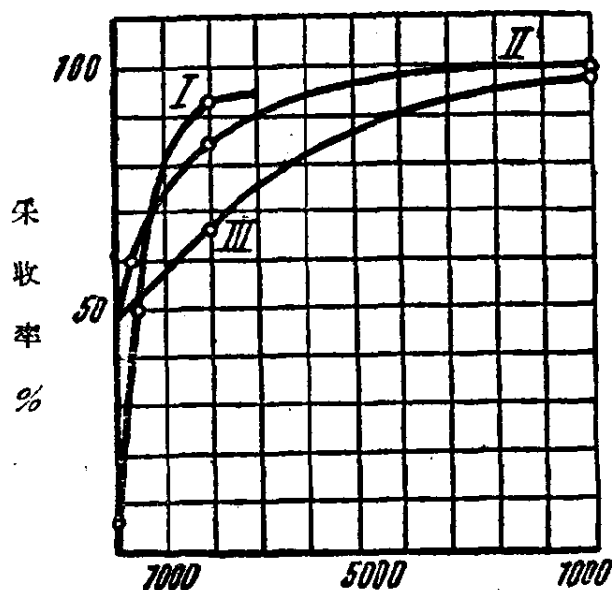


图 40 苛性钠对用油酸钠浮选粒度为 $-0.15+0.06$ 毫米的矿物的影响

I—螢石, 油酸钠的用量为30克/吨; II—重晶石, 油酸钠的用量为60克/吨; III—方解石, 油酸钠的用量为35克/吨

可见, 酸和硷对所研究的矿物的浮选影响是很显著的。

对矿物的可浮性与介质 pH 值之间关系所确定下来的性质, 与其他研究者們对許多非硫化矿物研究上所得的数据 [37, 179] 相一致。

为了研究酸和硷对浮选的作用机理，我們首先从量的方面研究了它們对捕收剂在溶液中和矿物表面之間分布的情况。低浓度油酸的測定是按上述碘量法来做的。

在改变介質 pH 值的条件下，分散矿物 的表面油酸鈉的吸附作用

某些研究者指出，無論介質的 pH 值是向增加或是減少的方向改变，矿物表面所吸附的捕收剂的数量都要有所改变 [32, 219]。列宾捷尔 [217] 曾指出过苛性鈉和盐酸，对改变矿物表面潤湿性所需捕收剂的浓度所发生的影响。塔加尔特的见解与这些結論不同，他沒有做过直接的試驗加以証实而就認為：在矿物表面上，在不同的介質 pH 值之下都生成密度相同的羧酸的单一分子层，所不同的只是捕收剂的碳氢基发生不同的定向。

我們研究过苛性鈉和盐酸对用螢石、重晶石和石英吸附油酸鈉的影响（表51）。研究过的油酸鈉在方解石和刚玉上的吸附作用是在硷性矿浆中进行的。所研究的矿物粒度級別，是由15~20到60微米，据分散分析的資料（见第三章第二节），測得的矿物比面：螢石为 1.614×10^8 厘米²；重晶石为 1.64×10^8 厘米²；方解石为 1.94×10^8 厘米²。

固液比在所研究的悬浮液中为 1:16，油酸鈉的用量为 250克/吨，此时油酸鈉的浓度为 16毫克/升。

从表51所載的数据中可知：重晶石、方解石和刚玉从溶液中吸附的油酸鈉随矿浆硷度的增高而显著地增加。螢石在中性介質（往蒸餾水中添加少量苛性鈉所制成的矿浆）中，所吸附的油酸鈉的数量显著地减少。在硷性矿浆中螢石吸附油酸鈉的作用开始增加，但是部分油酸鈉易于被洗掉。而石英吸附油酸鈉的数量随介質硷度的增加愈来愈少。

在酸性介質中重晶石吸附油酸鈉的作用显著地下降。只有在强酸性介質中重晶石吸附油酸鈉的数量开始增高。但在同样酸的浓度下，螢石从溶液中吸取油酸鈉的数量变化不大。

表 51

矿浆不同 pH 值（添加苛性钠和盐酸使之改变）时油
酸钠在矿物上的吸附作用结果

添 加 量, 克/吨				在介質的不同的 PH 值时, 固着油酸钠 (添加量为 250 克/吨) 的数量							
HCl		NaOH		螢 石		重 晶 石		未淨化的石英		方解石	刚 玉
克 吨	毫克 升	克 吨	毫克 升	介質的 pH 值	固着的 油酸盐 克/吨	介質的 pH 值	固着的 油酸盐 克/吨	介質的 pH 值	固着的 油酸盐 克/吨	固着的 油酸盐 克/吨	固着的 油酸盐 克/吨
5000	304	—	—	2.29	175②	0.3	219①	—	—	—	—
3000	180	—	—	2.64	145①	1.28	151①	—	—	—	—
1000	60	—	—	3.22	150①	2.05	75①	—	—	—	—
250	15	—	—	5.06	188①	4.23	80①	—	—	—	—
50	3	—	—	6.40	185①	6.12	125①	—	—	—	—
—	—	—	—	6.85	185①	5.26	134①	7.07	113②	111	199
		50	3	6.80	175①	7.04	162②	—	—	141	234
		250	15	7.0	135①	7.18	181②	9.0	33②	148	250
		1000	60	7.2	152②	7.49	169②	10.5	16	162	250
		3000	180	—	172②	—	239②	—	—	194	—
		5000	304	—	191②	—	250	—	—	—	—

① 没有从矿物表面上洗下油酸钠。

② 油酸钠洗下来的很多。

因此可以肯定：酸和硷对各个矿物吸附捕收剂的作用不仅有影响，而且在数量上也有所不同，当油酸钠的用量为 250 克/吨（浮选实践一般所使的数量）並且所使用的酸和硷的数量又在浮选技术的一般范围内，对于重晶石、方解石和刚玉可以归纳为：在硷性介质中固着在矿物上的捕收剂数量增加，在弱酸性介质中固着的捕收剂数量则减少（图 41）。表现在螢石矿物上的另一类作用，即在对于浮选实践为一般浓度的硷存在时，油酸钠在矿物上的吸附量则减少。

油酸钠在石英上的吸附作用在硷性介质中特别急剧地降低。

根据一些研究者曾提出的假说，即认为表面上的电荷（特别是与矿物同名的离子）对有机分子的吸附起不良影响 [32, 144]，根据这一假说进行过在有氟化钠存在下，用油酸钠处理螢石的

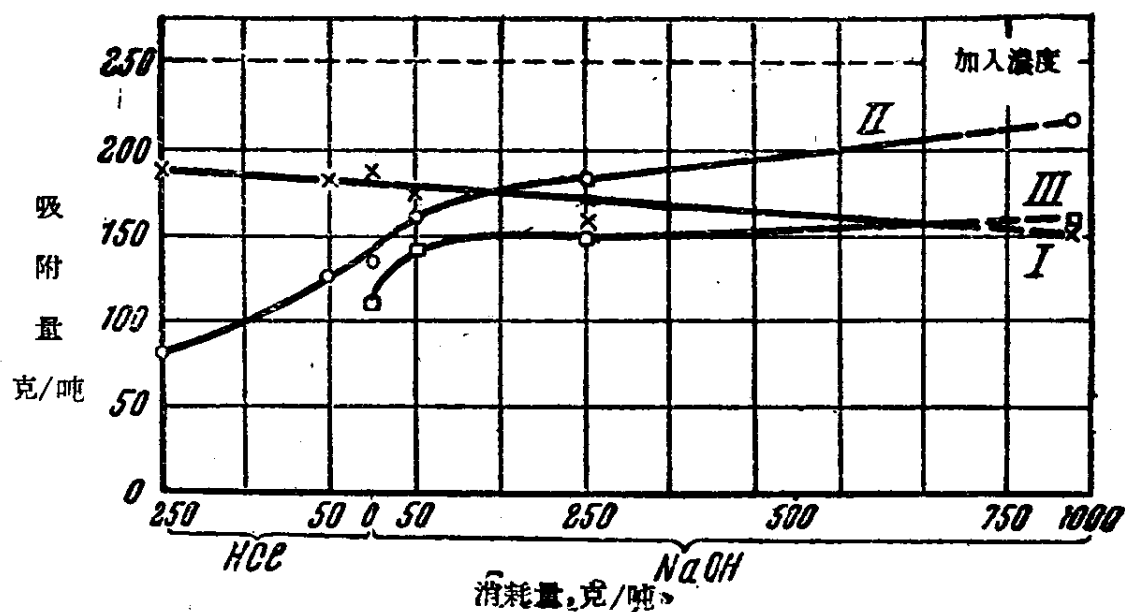


图 41 粒度为 $-0.06+0.02$ 毫米的螢石、重晶石和方解石在酸性和硷性介質中吸附油酸鈉的作用

I—螢石；II—重晶石；III—方解石

一系列試驗。这些試驗是在酸性和硷性介質中进行的（添加500克/吨盐酸和500克/吨苛性鈉，或許两者都不加）。

試驗数据載于表52。

表 52

含有氟化鈉时油酸鈉在螢石表面上的吸附

加入矿浆中的数量, 克/吨			在螢石上固着的油酸鈉数量 (从所添加的275克/吨中吸附的数量)
氟化鈉	盐 酸	苛 性 鈉	
—	—	—	185
1000	—	—	156
1000	500	—	173
—	500	—	173
1000	—	500	181

果然，氟化鈉在酸性介質中与多数的分子形式的油酸鈉相作用是最为显著的。在这些条件下如果不加氟化鈉，螢石上所吸附油酸鈉为63%，而有1000克/吨的氟化鈉存在时則吸附64.6%。此时就是洗滌也不能显著地从矿物表面上除去油酸盐。

因此，有同名阴离子存在並不降低油酸的吸附作用。在这方面的数据与由矿物同名的阳离子和阴离子所造成的不同介質 pH

值（在矿浆中加了氟化鈣或氯化鈣），所得的浮选結果很相符合。試驗証明，在蒸餾水中加入氯化鈣用量为5000克/吨以下时，它对螢石的浮选不起作用。氟化鈉的作用在低浓度下也並不显著，而在較高的用量下它可以少許活化螢石。

矿浆 pH 值的变化使之在 3.0 到 12.5 的范围内，同时矿浆中存在着1000克/吨的氯化鈣或 500克/吨 的氟化鈉的条件下，用油酸浮选螢石的作用和沒有这些盐的浮选結果一样，选为精矿的采收率随 pH 值的增高而提高。这些数据与我們的結論很相符合，結論是：油酸在螢石上的吸附作用，是由于在足够强度的酸性或是硷性介質中有同名离子的存在而实现的。

上述的硷和酸，对于矿物表面与油酸鈉的相互作用的影响的数据，确定出許多新的值得詳細研究的事实。

在溶液中所研究的浓度（1升中少于0.0001克分子）的油酸鈉，主要是以脂肪酸离子和鈉离子的形态存在；这种油酸鈉大部分是皂的分子，还有一小部分是酸性皂的分子。

可溶性皂的离子組成也随溶液 pH 值的改变而改变。油酸属于弱酸类，其离解作用只可能在硷性介質中进行。油酸鈉在酸性介質中成为酸性皂，或是成为来解离的油酸。在酸性和硷性介質中，油酸鈉与矿物的相互作用过程要看油酸的不同状态而定。应当認為，油酸在酸性介質中主要是以分子状态发生作用，而在硷性介質中則以离子状态发生作用。

上述数据指明，带有离子格子的晶体，無論从硷性溶液中或是从中性以及酸性溶液中都能吸附油酸鈉。矿浆 pH 值改变时，矿物吸附的捕收剂無論数量是或是它的分子性質都有所改变。

矿粒表面上捕收剂的数量及其可浮性

把捕收剂在非硫化矿物表面上固着的数据，与这些矿物在不同浓度的硷和酸存在时的可浮性加以比較，就可以得出以下的結論。

对于重晶石、方解石和石英而言，可以确定硷（酸对于重晶石也同样）对捕收剂吸附的作用，和对选为精砂的矿物浮选采收

率的作用具有相适应的关系。这完全符合现有的关于电解质的调节作用机理的观念，这种观念认为调节作用的机理就是矿物表面上固着的捕收剂数量的增减。

对于螢石和刚玉而言，确定了硷和酸对矿物浮选采收率的作用和对矿物表面上捕收剂的吸附作用之间的关系具有另一种性质。在浮选螢石或刚玉时，不能认为矿物的抑运作用就是因为矿物表面上固着的捕收剂数量的减少，而活化作用就是由于此数量的增多。

被吸附的捕收剂数量和矿物可浮性之间的那种非一致关系，许多研究者都指出过 [126, 32, 243]。

以上所提出的抑制作用机理，没有一个可以用来解释被我們所确定的非硫化矿物，在矿浆 pH 值改变的条件下，抑制和活化作用所出现的特殊问题。

在我們研究工作中証明出：第二次反定向层的形成 [32] 是不可能发生的。所研究的各种矿物的矿粉的表面积，每吨在 1.61×10^8 到 1.94×10^8 厘米² 之间。当捕收剂为单一分子层复盖时，可能被所添加的捕收剂（250克/吨）所占据的最大面积等于：

$$S = \frac{20 \times 10^{-16} \times 6.06 \times 10^{23} \times 250}{304} = 0.98 \times 10^8 \text{ 厘米}^2。$$

可以看出，往浮选悬浮液中添加的捕收剂数量不仅不足以生成多分子层，而且連生成单一分子厚度的薄层都不够，此时胶体 [126] 或是活化阳离子 [158] 都未加到矿浆中去。

塔加尔特的假說 [243] 亦不能解释已出现的事实。首先必須指出塔加尔特的主要原理，即在矿物面上生成的金屬皂的薄膜的密度与浮选浓度的酸与硷的存在无关，是没有根据的。与他的见解恰好相反，矿浆 pH 值的改变会大大改变矿物表面上捕收剂层的密度。根据我們的試驗，当矿浆 pH 值改变时重晶石表面上捕收剂层的密度肯定有所增减，例如增加两倍或减少三分之二（表51）。

因此，与塔加尔特的见解相反，抑制作用的机理不能推到捕

收剂碳氢基具有不同定向的原因上。相反，当矿浆 pH 值相同且捕收剂在矿物表面上固着得相当结实时，重晶石和刚玉在硷性范围内的浮选行为完全不同，前者浮游得很好，而后者在这种条件下却被抑制。同样在酸性介质中螢石和重晶石的可浮性也多少有些不同。再者，塔加尔特假说也不能解释，当添加能降低螢石表面上捕收剂数量的 NaOH (250克/吨) (见图 40) 时，螢石浮选的活化作用 (表51)。

不能认为塔加尔特的结论是有相当根据的，还因为它所采用的方法 [243] 中，在介质不同的 pH 值之下矿物表面与脂肪酸相互作用的条件下，不仅与浮选的条件不相符合而且还有很大出入，他是在磨片上测量的而且还将磨片从一种溶液移入另一种溶液中等等。实际上，在塔加尔特的方法中由于磨片的比面小，可以指望在其上生成多分子的捕收剂层。在这种情况下，由于上层的捕收剂与矿物表面的离子連結得较弱，脂肪酸碳氢基的定向可能改变。同时把磨片由一种溶液移入另一种溶液，磨片便与空气 (特别是与二氧化碳气) 相接触，从而就会促进定向的改变。但是，列宾捷尔和我们已肯定：不充分的分子层上的捕收剂，是与非硫化矿物表面具有坚固的联系，期望捕收剂碳氢基定向改变的设想是没有根据的。

苛性钠和油酸对螢石和重晶石的表面的作用

表53中载出了蒸馏水、清洁的水和往水中添加少量 (对浮选为普通数量) 的苛性钠和盐酸，在其中搅拌螢石和重晶石粉末之后，pH 值改变的结果。在酸性介质中，螢石和重晶石矿物粉末經搅拌之后矿浆 pH 值增加了。那么这种 H^+ 数量的减少应当认为是关系着 H^+ 具有渗入矿物表面的双重电层的大量的能。在弱硷性介质中搅拌螢石粉末之后，pH 值减少，即 OH^- 离子浓度减少。显然，这一现象的机理也是与上述见解相同的。而在硷的同一用量 (250克/吨) 之下，重晶石却仍然使溶液的 pH 值增加。

应当提到：同一浓度的苛性钠对螢石和重晶石悬浮液稳定性

的影响与这些数据是很相符合的。同时用改变悬浮液稳定性的方法也证明了 H^+ 和 OH^- 与矿物表面的作用是存在的(图42)。

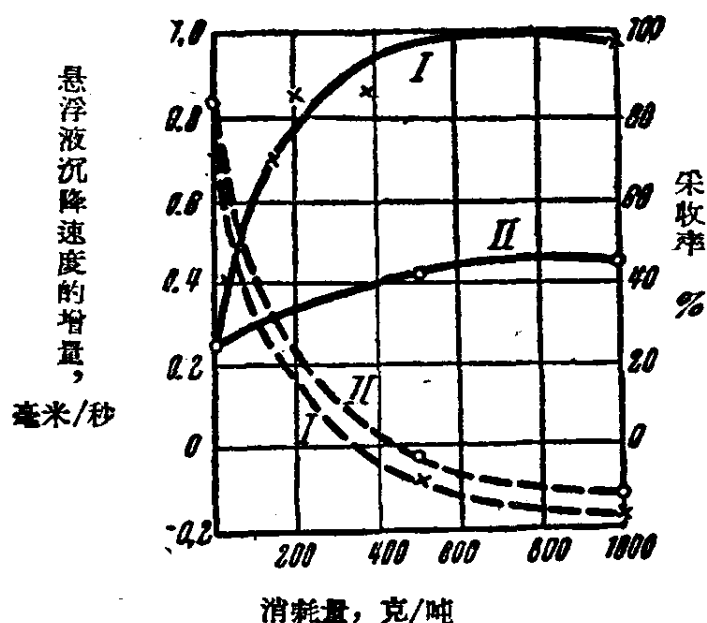


图 42 苛性钠对浮选和悬浮液稳定性的影响

I—萤石；II—重晶石（实线—浮选结果；虚线—悬浮液沉降速度的加快情况）

重晶石和萤石在酸硷溶液中不同的行为，和在这些条件下它们对油酸钠的不同吸附作用之间的某些关系是可以肯定的。往矿浆中添加250克/吨盐酸时重晶石比萤石吸附更多的 H^+ （表53）。在酸性介质中重晶石上油酸吸附作用的大量减弱也与这一点相符

表 53

在萤石和重晶石的作用下溶液pH值的改变结果

矿物名称	介质 pH 值	未添加 碱或酸	HCl的用量 克/吨		NaOH的用量, 克/吨		
			250	1000	50	250	1000
萤石	原始溶液	5.86	3.80	3.09	6.54	7.29	7.75
	用萤石处理后的溶液	6.36	4.03	3.72	6.89	7.22	7.72
	原始溶液	5.86	3.62	2.86	6.82	7.19	—
重晶石	用重晶石处理后的溶液	6.52	4.72	3.16	7.06	7.31	—
方解石	原始溶液	—	—	—	7.07	7.63	—
	用方解石处理后的溶液	7.22	—	—	7.44	7.52	—