

钼的材料科学与工程

MU DE CAILIAO KEXUE YU GONGCHENG

徐克玷 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

钼的材料科学与工程

徐克玷 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2014

内 容 简 介

本书主要内容包括:钼矿石生产金属钼,钼的粉末冶金理论基础和实践,真空冶金和钼的熔炼铸造,钼的热加工变形,钼的物理性能,钼的化学性质及氧化和防氧化,钼的塑脆转变,钼的强化机理和钼合金系列,钼和钼合金应用的基础原理等。

本书可作为从事难熔金属钼及钼合金研究开发和工程设计的技术人员以及相关专业的教师、学生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

钼的材料科学与工程/徐克玷编著. —北京:冶金工业出版社, 2014. 7

ISBN 978-7-5024-6595-7

I. ①钼… II. ①徐… III. ①钼—金属材料 ②钼—有色金属冶金 IV. ①TG146.4 ②TF841.52

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第119461号



出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号, 邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 俞跃春 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6595-7

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2014年7月第1版, 2014年7月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; 53.5印张; 1298千字; 842页

268.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

徐克站教授简介

徐克站，男，教授，1936年7月生于江苏省六合县（现南京市六合区），1955年夏考入清华大学特种冶金系（材料系），研习金属学及金属材料专业6年，于1961年秋毕业；国家统一分配进入冶金工业部钢铁研究总院，从事难熔金属钼及钼合金的开发研究工作，至今已有52年。曾获得过冶金工业部科学技术奖，全国科学技术大会奖，首批国家发明三等奖，荣获从事国防科研30年荣誉奖章，两项国家发明专利。发表论文十余篇；翻译出版了《钼合金》（冶金工业出版社），《工程材料及加工选择》（机械工业出版社）。中国硅酸盐学会玻璃熔炉专业委员会专家组成员，常务理事，享受国务院政府特殊津贴的有突出贡献专家。

作者回首52年往事，虽有岁月蹉跎的迷茫，也有拼搏收获的喜悦。人生风华正茂的时光已经逝去，自我总体感觉未虚度年华，在所从事的研究领域内为社会做出了一点点有益的贡献，真是不幸中之万幸，非常欣慰。现在想做的，应当能做的事情就是出版本书，把一生工作的心得体会，经验教训留下来，做最后一次人梯。

20世纪60年代初我国难熔金属的开发研究刚刚起步，当时是一无所有，一穷二白。当年的老领导、老同事组成的研究团队，坚持独立自主，自力更生的精神，奋力拼搏，先后开发制造了多种生产难熔金属必需的尖端设备，为开展熔炼钼合金和粉末钼合金的研究创造了基础条件，在较短时间内生产出了多种有国际水平的钼合金，满足了国防建设和工业发展的迫切需要，功德无量。现如今，我国难熔金属在世界上占有一席之地，能和国外老资格的难熔金属材料公司平起平坐，在国际市场上能和国外公司平分秋色，这些成绩是三代“难熔人”共同努力奋斗的结果，当然，拓荒牛的早期贡献不应该忘记。

前 言

我国钼的资源非常丰富，也是钼的生产和应用大国，目前钼及钼合金的研究和生产已经取得了很大的进展。但尚没有一本系统论述钼的材料科学方面的专著，本书的出版可以填补国内这方面的空白。

本书的选材原则是理论结合实际，国际和国内兼容。内容包括国内 40 余年，国外 60 余年的有关钼和钼合金的一些重要研究成果，国内研究成果占有相当大的比例，首次系统总结了国内的研究成果。全书以制备、性能、变性处理和工程应用为重点进行了总结论述。第 1~4 章制备技术方面，介绍了从矿石开采、选矿，经火法、湿法提纯，最终制成高纯钼粉，详细叙述了粉末冶金和真空冶金的科学理论基础、装备及实践，用这两种工艺制备出合格的粉末钼制品以及钼和钼合金的坯锭；论述了热挤压，各种锻造、轧制和旋压加工的理论基础和实践，用这些加工工艺制造出质量非常好的钼和钼合金棒材、板材、管材和特种异形材。第 5~7 章性能技术方面，论述了钼的物理性能，化学性能及钼的脆性；扼要叙述了断裂韧性的基础知识，钼和钼合金断裂韧性的研究成果；系统讲述了钼-硅-硼系抗氧化钼合金的制备，组织和性能，这些命题是当前钼合金研究的热点。第 8 章变性处理技术，介绍了各种钼合金系列，合金化及加工热处理改善钼的强韧性的基础理论和实践，提高钼和钼合金强度和塑性综合性能的工艺手段及技术措施。第 9 章工程应用技术，专门论述钼及钼合金的工程应用方面三个关键问题，即工程上为什么要用钼及钼合金，为什么能用钼和钼合金，怎样科学用好钼和钼合金。最后简单讨论了钼的循环经济，为了节约钼资源，必须大力开展废钼的综合利用。

20 世纪 60 年代初，我国难熔金属的开发研究刚刚起步，当时是一无所有，一穷二白。钢铁研究总院三室（安泰难熔公司的前身）的同事、领导坚持独立

自主，自力更生的精神，带领研究团队奋力拼搏，先后研究开发制造了多种生产难熔金属必需的尖端设备，为开展熔炼钼合金和粉末钼合金的研究创造了基础条件，在很短时间内生产出了当时国际上已有的多种钼合金，满足了国防建设和工业发展的迫切需要，功德无量。现如今，我国难熔金属在世界上占有一席之地，能和国外老资格的难熔金属材料公司平起平坐，在国际市场上能和国外公司平分秋色，这些成绩是三代“难熔人”共同努力奋斗的结果，当然，拓荒牛的早期贡献不应该忘记。

在编写本书过程中，经常会想起曾经一起工作的老领导、老同事，像教授李献璐主任，教授刘志超主任，教授李世魁主任，胡廷显教授，吕忠教授等，这些良师益友在他们所从事的研究领域中都做出了重大贡献，本书有些资料选自他们的研究成果，由于各种历史条件、原因，当时公开发表的文章都没有个人署名，在此一并表示感谢。

本书的写作出版得到了安泰科技股份有限公司难熔材料分公司总经理王铁军先生和领导班子全体成员的鼎力支持，在此对他们深表感谢。

由于编者知识所限，书中不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编 者
2014年2月

目 录

1 钼矿石生产金属钼	1
1.1 钼的资源	1
1.2 钼矿石的处理	1
1.2.1 矿石破碎	2
1.2.2 磨矿	2
1.2.3 浮选	3
1.3 分离钼矿石制取钼精矿	6
1.3.1 辉钼矿的可浮选分离性	6
1.3.2 原生单一钼矿的分离	7
1.3.3 非单一原生钼矿的分离	8
1.4 辉钼矿的净化	8
1.4.1 氰化物浸出法	9
1.4.2 氯化物浸出法	10
1.4.3 氯化物混合焙烧浸出	11
1.4.4 乙二胺四醋酸盐除铅	11
1.5 辉钼矿的加工与工业三氧化钼的生产	12
1.5.1 钼精矿焙烧的基本理论	12
1.5.2 钼精矿焙烧的实践和操作	16
1.5.3 苏打烧结法	21
1.5.4 石灰氧化烧结	22
1.5.5 氯化分解	22
1.6 钼精矿的湿法冶金	23
1.6.1 硝酸浸出	23
1.6.2 高压碱浸	26
1.6.3 次氯酸钠分解	27
1.6.4 电氧化法	28
1.7 高纯三氧化钼的制取	28
1.7.1 升华法	28
1.7.2 湿法冶金制取高纯三氧化钼	30
1.8 钼粉的生产	36
1.8.1 钼酸铵及其焙烧	36

1.8.2 氢还原制造钼粉	42
1.8.3 氧化钼氢还原的机理	46
1.9 钼的熔盐电冶金	49
1.9.1 熔盐电解的基础知识	49
1.9.2 钼的电化学	56
1.9.3 钼的电解沉积	59
1.9.4 钼的电解精炼	62
1.9.5 钼的电解萃取	67
参考文献	69
2 钼的粉末冶金理论基础和实践	71
2.1 钼粉原料	71
2.2 压形	73
2.2.1 压制的一般概念	73
2.2.2 粉末压制过程中的力与变形	75
2.2.3 压坯在压制过程中的受力分析	82
2.2.4 弹性后效	85
2.3 钼的压制成形	86
2.3.1 冷等静压成形 (CIP)	86
2.3.2 热压成形	88
2.4 钼的压制实践	96
2.5 粉末冶金烧结	99
2.5.1 热力学和动力学的基本原理	99
2.5.2 烧结的能量及原动力	105
2.5.3 烧结过程中的物质迁移及致密化	108
2.5.4 混合粉末的固相烧结和液相烧结	111
2.5.5 钼和钼合金的烧结及烧结坯的特性	113
2.6 指导烧结曲线	132
2.6.1 综合单一烧结模型	132
2.6.2 指导烧结曲线理论	135
2.6.3 指导烧结曲线的建立	138
2.6.4 指导烧结曲线的一些假设和限制	140
2.6.5 指导烧结曲线的实例	140
2.6.6 指导烧结曲线的应用	149
参考文献	151
3 真空冶金和钼的熔炼铸造	152
3.1 概论	152
3.2 真空冶金的基本原理	152

3.2.1 拉乌尔定律、亨利定律和朗格缪尔方程	153
3.2.2 金属的蒸发	155
3.2.3 除气净化	160
3.2.4 脱氧反应	164
3.3 真空冶金实践中的真空技术基础	166
3.3.1 分子的基本性质	166
3.3.2 抽真空过程及真空泵	169
3.3.3 真空测量及测量仪表	184
3.3.4 真空检漏	190
3.4 钼的真空电弧熔炼	192
3.4.1 电弧的本质和特性	192
3.4.2 钼的真空电弧熔炼原理	201
3.4.3 真空电弧炉	205
3.4.4 钼的真空自耗电极电弧熔炼	212
3.4.5 真空自耗电极电弧熔炼钼的净化	225
3.5 钼的真空电子束熔炼	234
3.5.1 真空电子束熔炼的基本原理	234
3.5.2 电子束熔炼炉	235
3.5.3 钼的电子束熔炼及净化反应	239
3.5.4 钼的电子束熔炼的实践	244
3.6 钼的壳式熔炼	248
3.7 钼的区域熔炼	250
3.8 钼的电渣熔炼	254
参考文献	258
4 钼的热加工变形	259
4.1 加热炉	259
4.1.1 煤炉	259
4.1.2 马弗套加热炉	259
4.1.3 燃油炉和燃气炉	260
4.1.4 浴池炉及玻璃炉	262
4.1.5 保护气氛电阻加热炉	263
4.1.6 感应加热炉	264
4.2 热挤压	267
4.2.1 热挤压过程的特点	267
4.2.2 钼的挤压	272
4.2.3 挤压钼和钼合金的组织结构和性能	286
4.3 钼和钼合金的锻造	291
4.3.1 铸锭的锻造	291

4.3.2 粉末烧结钼坯的锻造	294
4.3.3 钼坯锤锻时受力、金属流动特点及锻坯缺陷分析	297
4.4 钼的旋转锻造和精锻	302
4.4.1 旋转锻造	302
4.4.2 钼的精密锻造	304
4.5 钼的轧制	311
4.5.1 轧制过程的一般概念	311
4.5.2 钼棒的轧制	316
4.5.3 钼板轧制	320
4.6 钼管的生产	349
4.6.1 钼管的挤压	349
4.6.2 钼管的轧制	351
4.6.3 钼管的旋压加工	357
参考文献	368
5 钼的物理性质	370
5.1 原子和原子核	370
5.2 晶体结构	371
5.3 密度	373
5.4 钼的热、光、电和磁特性	375
5.4.1 熔点	375
5.4.2 热膨胀	376
5.4.3 沸点	378
5.4.4 蒸发热和熔化热	378
5.4.5 升华热	378
5.4.6 蒸气压和蒸发速度	378
5.4.7 热容和热力学参数	379
5.4.8 钼的导热系数	381
5.4.9 钼的电阻	383
5.4.10 钼的光辐射特性	385
5.4.11 钼的磁性和霍尔系数	386
5.5 钼的弹性	386
5.6 摩擦系数	389
参考文献	389
6 钼的化学性质及氧化和防氧化	390
6.1 钼的氧化和防氧化保护	390
6.1.1 钼-氧系统与氧化钼性质	390
6.1.2 金属和钼的氧化动力学	392

6.1.3 钼的防氧化保护涂层	398
6.2 钼和其他非氧气体的作用	411
6.2.1 氢和氮	411
6.2.2 卤素气体及氧化性介质	414
6.3 钼和酸、碱、盐的作用	414
6.3.1 钼和酸作用	414
6.3.2 钼和盐、碱的作用	416
6.4 钼和熔融体的作用	417
6.5 钼和液体金属及金属蒸气的反应	418
6.6 钼和固态物质的高温反应	419
6.7 具有自愈防氧化能力的钼合金	420
6.8 Mo-Si-B 抗氧化复相钼合金	422
6.8.1 原理概述	422
6.8.2 Mo-Si-B 复相合金的制备	424
6.8.3 复相 Mo-Si-B 合金的机械性质	429
6.8.4 Mo-Si-B 合金的氧化及抗氧化	452
参考文献	471
7 钼的塑脆性转变	474
7.1 一般描述	474
7.2 理论强度和断裂	475
7.3 影响钼和钼合金的塑脆性转变的因素	479
7.3.1 塑脆性的判别式	479
7.3.2 塑脆性转变的实验方法	480
7.3.3 组织结构的作用	485
7.3.4 热处理的作用	489
7.3.5 化学成分的影响	492
7.3.6 铈对钼合金的塑脆性转变的影响	498
7.3.7 铁族元素的作用	502
7.4 钼的热脆性	503
7.5 辐照对钼的脆性的影响	504
7.6 钼的断裂韧性	511
7.6.1 Griffith 模型	511
7.6.2 应力强度因子和断裂韧性 K_{IC}	512
7.6.3 金属材料断裂韧性 K_{IC} 的测定	516
7.7 有代表性的钼和钼合金的断裂韧性分析	521
7.7.1 有代表性的钼合金的状态	521
7.7.2 疲劳预制裂纹的方法	523
7.7.3 断裂韧性及塑脆性转变温度	526

7.7.4 破断机理分析	533
7.7.5 断裂韧性的分散性分析	539
参考文献	540
8 钼的强韧化原理及钼合金系列	542
8.1 引言	542
8.2 钼的固溶强化	545
8.2.1 基本概念	545
8.2.2 间隙元素硼对钼的作用	550
8.2.3 间隙元素碳在钼中的作用	553
8.2.4 钼-铌合金系	558
8.2.5 钼-钨合金	582
8.3 粒子强化的复相钼合金	591
8.3.1 基本概念	591
8.3.2 钼-钛-锆-碳系合金	594
8.3.3 钼-铪-碳系合金	613
8.3.4 钼-碳化钛 (Mo-TiC) 合金	631
8.3.5 钼-碳化锆 (Mo-ZrC) 合金	644
8.3.6 掺杂硅-铝-钾的钼合金 (Mo-Si-Al-K)	649
8.3.7 钼-氧化锆 (Mo-ZrO ₂) 合金	656
8.3.8 钼-稀土元素合金	659
8.4 冷加工强化和再结晶	677
8.4.1 加工强化的基本原理	677
8.4.2 晶体塑性变形过程	679
8.4.3 恢复和原始再结晶软化	681
8.4.4 再结晶晶粒长大	686
8.4.5 轧制方式及 CaO 和 MgO 对晶粒长大的影响	689
8.4.6 用二次再结晶方法制造大规格钼单晶	693
参考文献	696
9 钼和钼合金应用的基本原理	700
9.1 国防领域中的典型应用	700
9.1.1 固体燃料火箭发动机	700
9.1.2 钼药型罩内衬	704
9.1.3 核聚变反应堆	714
9.2 钼和钼合金在冶金和机械工业中的应用	732
9.2.1 合金添加剂	732
9.2.2 钼合金顶头	739
9.2.3 锌冶炼加工工业	750

9.2.4 热加工模具	753
9.2.5 高温加热炉构件	768
9.2.6 纤维复合材料的增强筋	775
9.2.7 喷涂钼涂层	778
9.3 钼在玻璃熔炉中的应用	783
9.3.1 引言	783
9.3.2 钼在熔融玻璃中的热力学稳定性	783
9.3.3 玻璃电熔炉的钼电极	787
9.3.4 用钼做玻璃熔炉的内衬材料	814
9.3.5 钼及钼合金搅拌桨	816
9.3.6 玻璃-金属钼合金真空密封材料	819
9.4 钼靶材	824
9.4.1 X射线管的旋转阳极靶	824
9.4.2 钼溅射靶	833
9.5 钼的循环经济	834
9.5.1 正确认识钼的循环经济	834
9.5.2 钼电极的回收	835
9.5.3 钼合金废料回收	836
9.5.4 钼屑的回收	836
9.5.5 废催化剂的回收利用	837
参考文献	841

1.1 钼的资源

钼是一种稀有金属，它在地球中的含量按照不同的资料来源大约是 $(1.5 \sim 3) \times 10^{-6}$ ^[1,2]。钼矿石分为铜钼矿石、钨钼矿石、钨钼锡铋矿石等。杨家杖子、大黑山矿属于以辉钼矿为主的钼矿石。金堆城矿、宝山矿属于以硫化铜为主的钼矿石，次要矿是辉钼矿的铜钼矿石，而栾川的矿含有钨，是钨钼矿石。在矿石中总共含有 24 种钼矿物，它可以分成硫化物矿石和氧化物矿石两大类。硫化钼矿包括有辉钼矿 (MoS_2) 和胶硫钼矿 (非晶型的 MoS_2)。氧化钼矿石包括有钼铅矿、钼钨钙矿、水钼铁矿、钼华和蓝钼矿等。在已知的矿物中具有工业开采价值的矿石有辉钼矿、钼钨钙矿、钼铁矿和钼铅矿等。

辉钼矿是自然界中唯一独立存在的钼矿物，分子式是 MoS_2 ，理论上钼含量为 60%，硫含量为 40%，密度为 $4.7 \sim 4.9 \text{ g/cm}^3$ 。它有铅灰色的金属光泽，有挠性。 MoS_2 的晶体结构是六方晶体。每层有钼和硫两种原子，每个硫原子旁等距离的排布有 3 个钼原子，每个钼原子周围的三棱锥顶点有 6 个硫原子。在每一原子层面上 S—Mo—S 原子之间是共价键结合。各层之间的硫原子结合力是范德华键。在 MoS_2 晶体成矿过程中，那些与硫和钼离子半径相当，电负性又接近的离子可能发生置换反应。如 Ti^{4+} 、 Cr^{4+} 、 Nb^{4+} 、 Ta^{4+} 、 Sn^{4+} 、 V^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Fe^{4+} 、 W^{4+} 和 Re^{4+} 等原则上都可以置换 Mo^{4+} 。但是 MoS_2 的晶格为三角晶系，配位数是 6。只有钨和铼能满足置换条件，然而，由于钨和氧的亲合力有助于排除硫化钼中的钨，这样在辉钼矿中唯一的外来元素是 Re。钼和铼的原子半径分别为 $1.39 \times 10^{-10} \text{ m}$ 和 $1.37 \times 10^{-10} \text{ m}$ ，它们两个的离子半径相等，都是 $0.68 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。此外辉钼矿的 S^{2-} 可能被 Se^{2-} 和 Te^{2-} 置换。

钼铅矿的化学分子式为 PbMoO_4 ，钼含量为 26.1%，属正方晶系，密度为 $6.5 \sim 7.0 \text{ g/cm}^3$ ，颜色从灰色到黄色，再过渡到橘黄色或橘红色。通常存在于铅锌矿床的氧化带。

钼钨钙矿，化学式为 $\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$ ，钼含量为 39% ~ 48%，密度是 4.3 g/cm^3 ，有近似金刚石的光泽，常同白钨矿伴生。

水钼铁矿，分子式是 $\text{Fe}(\text{MoO}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，含钼是 39%，常称为钼华，是含结晶水的钼酸铁。往往与褐铁矿伴生，通常生长在辉钼矿床的氧化带。

世界各国的钼储量估计为 7.85 亿千克，美国、智利、加拿大，分别占有 3.4 亿千克、2.45 亿千克和 0.59 亿千克，俄罗斯估计占有 0.68 亿千克。中国钼储量十分丰富，老矿山有杨家杖子、大黑山。新矿有金堆城、栾川矿，这两个新的大钼矿在世界上也是声名显赫。

1.2 钼矿石的处理^[2,3]

图 1-1 是钼矿石的典型处理流程图，包括破碎、磨细和浮选几道主要工序。

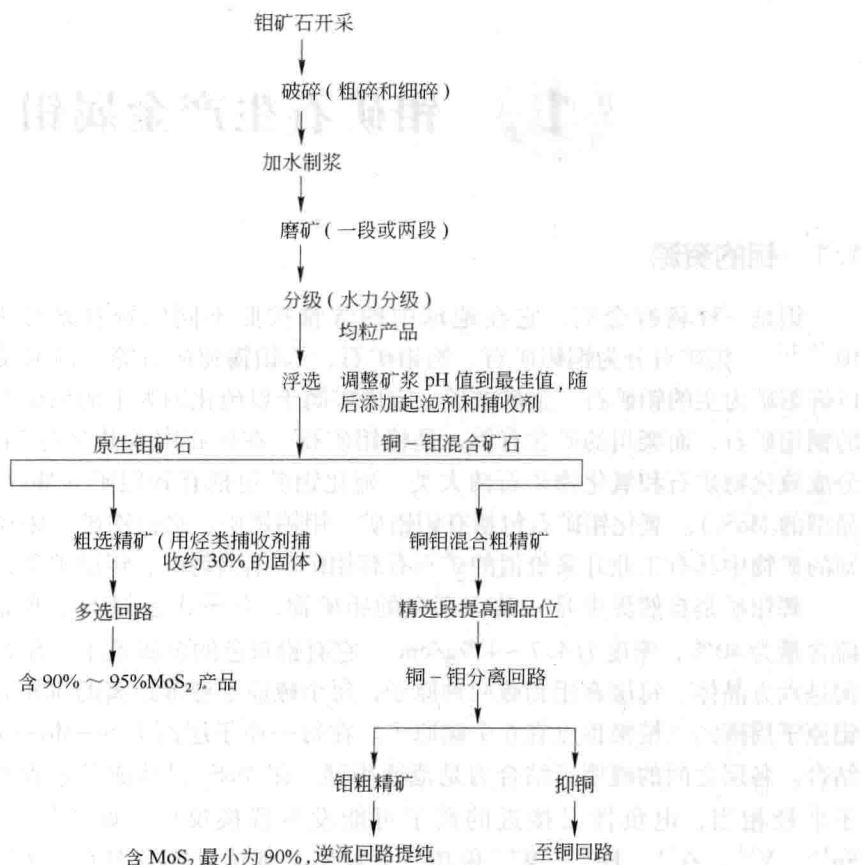


图 1-1 钼矿石处理流程图

1.2.1 矿石破碎

矿山开出的矿石的原始粒度大小约为 100cm，首先用颚式破碎机和旋回破碎机把大块矿石破碎到 10 ~ 20cm 的块度，随后再中破到 2 ~ 3cm，再细破到小于 1cm，中破常用圆锥式破碎机，或者用对辊破碎机。在中破和磨细前用磁力吸铁器清除混在矿石中的铁物质。

1.2.2 磨矿

磨矿是用球磨机、棒磨机及水力旋流器组成的封闭生产线，把细碎的矿料磨到可以浮选的粒度，采用水力旋流器可以节省能源，清除减少磨矿中产生的矿泥，有利于随后的浮选。除球磨机以外，还有自磨或半自磨流程，自磨机是靠磨筒内矿物之间的互相碰撞及相互之间的挤压达到磨矿的效果。

衡量破碎和磨矿效果有两个指标：一个指标是破碎比，即所供原料的平均粒度和磨后产品的平均粒度的比，此比值代表破碎以后原料的粒度减少的倍数；另一个指标是功耗指标，即把一个理论上无限大的粒度破碎到 -100 目（-0.147mm）占 80% 时所需要的功。用这两个指标可以衡量矿石破碎到一定粒度所需要的能量。

磨碎钼矿石的目的就是要将钼与脉石充分分离,以提高钼的回收率与钼精矿的品位。辉钼矿硬度低,有塑性,可浮选性强,因而破碎容易,磨矿难。辉钼矿硬度低,黏度大,在浮选时容易夹带其他矿物,特别是石英。另外,硬度低,在磨矿时容易夹带产生大量矿泥,对选矿不利。因此,辉钼矿要防止过磨,严格控制在选矿要求的粒度范围内,粗选原料-200目(-0.075mm)的粒度应占30%。

1.2.3 浮选

1.2.3.1 浮选概论

浮选法是湿法选矿最重要的和最广泛应用的物理方法之一。图1-2是正浮选法的原理图,向调整好的矿浆中充入空气,某些矿物颗粒将被气泡吸附,而另外一些矿物颗粒则下沉留在矿浆中。吸附有矿物颗粒的气泡上浮到矿浆表面,它们依靠重力溢出浮选槽,或者用刮板刮出浮选槽。通常所说的正浮选就是指有用的矿物气泡上升浮到矿浆表面,而脉石矿物下沉。而反浮选是正浮选的逆向过程。在浮选过程中矿物颗粒的密度没有实际作用,而矿物颗粒的表面特性是浮选的控制因素。气泡吸附的矿物必然会夹带有一些脉石矿物,需要用高压水冲破气泡,使有用矿物和脉石分离。有两个因素决定浮选过程能不能达到最好的效果,即气泡对疏水矿物颗粒的吸附能力和泡沫有效聚集上浮的情况。在多数选矿场合选矿时的矿浆质量分数为25%~40%,最高55%,最低8%。浓度高,选矿槽的容积小,浮选药剂的用量少,对经济效益有利。

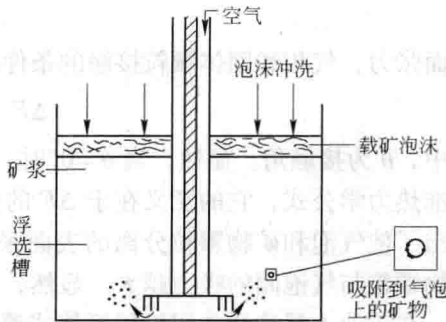


图 1-2 正浮选法的原理图

根据不同的选矿要求,浮选可以划分为批量浮选、选择浮选和优先浮选。要求把多种矿石与脉石分离,则用批量浮选,若要求从多种矿石中分离出一种有用的矿物,则采用选择浮选。如果要求从一种原矿中依次分离出两种或多种矿物成分时用优先浮选。

在浮选过程中影响浮选效果的因素很多,如原矿粒度,若粒度细,则单位重量浆料的颗粒多,影响气泡与颗粒间的接触的不利因素减少,颗粒表面氧化的机会增加,矿物浮选活性恶化速度很缓慢。超过最佳颗粒度,矿物离解度不够,气泡带动颗粒上浮能力下降。超过浮选要求的最大粒度,大多数矿物就不能被浮选。

通常用浮选比和回收率两个指标估算浮选效率。浮选比表示浮选时获得一吨精矿所需原矿的吨数。回收率是指有用成分所占的质量分数。若用 T_h 和 T_c 分别代表原矿的单位重量和精矿量, T_t 表示尾矿量。 h 、 c 和 t 代表三者各自的品位,则浮选比为 T_h/T_c ,而回收率为 $T_c c/T_h h$ 。用两个基本方程式表示物料之间的平衡, $T_h = T_t + T_c$, $T_h h = T_c c + T_t t$,对于任意的闭路选矿作业来说,这两个平衡方程式皆适用。前式 T_h 代表总矿物量的平衡关系,后式 $T_h h$ 表示一种特定的金属或非金属的成分间的平衡关系。

1.2.3.2 选矿的物理化学原理

在浮选过程中矿物颗粒被气泡吸附的过程必然伴随有体系的能量变化。从图1-3可以

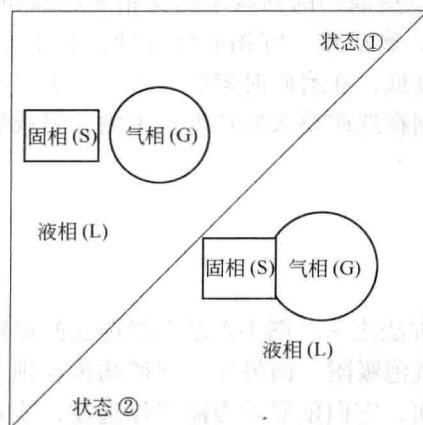


图 1-3 矿物颗粒被气泡吸附

看出, 在状态①, 固态颗粒与气相气泡独立存在, 状态能量为 F_1 , 由状态①变成了状态②, 固相颗粒被气相气泡吸附, 系统的能量变成了 F_2 , 那么能量变化 $\Delta F = F_2 - F_1$, F_1 和 F_2 为吸附前后的吉布斯自由能, ΔF 是吸附前后系统的自由能变化。固体颗粒被气泡吸附的能量条件是在吸附过程中自由能降低, 变化值为负值, 即 $\Delta F < 0$, 负值越大则吸附的可能性越大。事实上在吸附过程中只有表面自由能发生了变化, 用 F_1^s 和 F_2^s 代表表面自由能, 那么 $\Delta F = F_2^s - F_1^s$, 此式可改写成

$$\Delta F = F_2^s - F_1^s = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$$

式中, γ_{sg} 为固相和气相之间的表面张力; γ_{lg} 为液相和气相之间的表面张力; γ_{sl} 为固相和液相之间的

表面张力, 气相和固体颗粒接触的条件用杨氏方程式表达, 即

$$\Delta F = (\cos\theta - 1)\gamma_{lg}$$

式中, θ 为接触角。显然, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, $\Delta F = 0$, 当 $\theta > 0^\circ$ 时, $\Delta F < 0$ 。这个关系式是浮选标准热力学公式, 它的意义在于 ΔF 的负值越大, 矿物颗粒被润湿的可能性越小。图 1-4 绘出了使气泡和矿物颗粒分离的表面张力图, 若只考虑接触角一个参数, 接触角 θ 越大, 矿物颗粒与气泡间的吸力越大。显然, 只有当 $\theta > 0^\circ$ 时, $\Delta F < 0$, 才有可能进行浮选。

在工业上浮选通常用机械搅拌式浮选机或者用充气式浮选机。近来浮选柱的应用逐渐增多, 在 Mo-Cu 浮选分离时大有代替浮选机的趋势。浮选柱的尺寸有 $\phi 2 \times (10 \sim 13) \text{ m}$, 供料高出柱 3m, 矿浆自上往下运动, 气泡自下而上运动, 逆向运动相遇, 可达到理想的浮选效果。

1.2.3.3 浮选药剂

在工业浮选过程中, 必须要向矿浆中添加浮选药剂, 这些药剂包括有: 捕收剂, 起泡剂, 调整剂, 活化剂和抑制剂。添加各种药剂的目的在于改善浮选性能, 提高浮选效率, 分述如下:

(1) 捕收剂。它是表面活性剂, 需要回收的矿物颗粒表面吸附了捕收剂的分子或离子, 降低了水化层的稳定性, 使之亲水疏水。捕收剂一般分为阳离子和阴离子两大类, 为了能有效地发挥捕收作用, 它必须由极性基和非极性基 (烃类) 两部分组成, 极性基与矿物颗粒表面发生反应并吸附在它的表面上, 而非极性基朝向矿浆, 使矿粒疏水而浮游。

阴离子捕收剂用得最多的有黄药和黑药。黄药在酸性介质中不稳定, 常用在碱性矿浆中。黄药有乙基钾黄药、异丙基钠黄药等。另外有煤油、蒸汽油、燃料油、变压器油及其他烃类物质也常用做捕收剂。

阳离子类捕收剂用于硅化及硅酸盐类矿物, 它的疏水基是五价氮极性基产生的, 最常

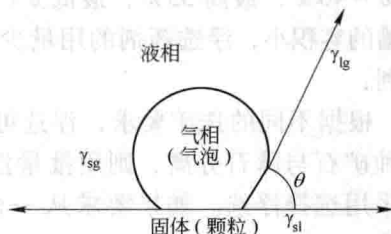


图 1-4 在液相中使气泡与矿物颗粒分离的力