

利用气体浮选非硫化矿物

〔苏联〕H. B. 普拉克辛 E. M. 察波雷金娜 合著

胡 力 行 译

中国工业出版社

74.422
5/5

利用气体浮选非硫化矿物

〔苏联〕И.И.普拉克辛 E.M.察波雷金娜 合著

胡 力 行 译



本书是有关溶解气体对羟基捕收剂浮选某些非硫化矿物的影响的综合研究成果的初次总结。书中以应用多种方法所作各种试验结果，阐明了一系列因素和规律性，用以确定溶解气体在浮选非硫化矿物时显现出的极其特殊的作用。

本书所介绍的研究成果，大大地扩充着日前有关浮选时溶解气体作用的概念。书中并提供出一些新的资料；从现代的观点看来，这些资料有助于研究各种气体对矿粒表面以及对羟基捕收剂作用而产生的一些现象。

本书适用于从事选矿工作的科学研究人员、工程技术人员以及高等工业院校选矿专业师生。

И.Н.Плаксин, Е.М.Чаллыгина
ФЛОТАЦИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ПЕСУЛЬФИДНЫХ
МИНЕРАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1962

利用气体浮选非硫化矿物

胡力行 译

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京德胜门内10号）

北京市书刊出版业营业登记证出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{2}$ ，·印张 $4 \frac{1}{4}$ ·字数 93,000

1966年4月北京第一版·1966年4月北京第一次印刷

印数 0001—1,220·定价（科五）0.55元

统一书号：15165·4447（冶金 671）

序

当前浮选理論发展阶段的特征是，力求应用浮选理論尽量解决迫切的实践問題。只有最充分地权衡在浮选过程中起着基本作用的一些因素，才能做到这一点。

在作为浮选过程特征的錯綜复杂的現象之中，基本因素是与葯剂同矿粒表面的相互作用、矿粒向气泡的附着以及矿化气泡在矿浆中的运动有关。

因此，正如斯柯琴斯基 (А.А.Скочинский) 矿业研究所的研究表明，溶解于矿浆中的气体的作用日益明显地被揭示出来。

这些研究导致一个結論，即溶解于矿浆中的气体对硫化矿物的浮选有着重大影响。不考虑这一因素，就不能充分地解释矿物同葯剂相互作用的过程^[38,41]。

所有基础研究都是针对硫化矿物的，而硫化矿物的浮选已特別广泛地得到推广^[37]。

然而，稀有金属冶金、化工、农业、建筑材料工业以及国民經济其他部門在利用非硫化矿物原料方面的需求量不断增长，要求广泛地发展非硫化矿物的选矿。

鉴于非硫化矿浮选的作用日益增大，完全有必要确定溶解的气体在浮选过程中的作用。

应当着重指出，在这方面所做的研究工作极为不足，而且这些研究并未得到一致的結論。

文献中已介紹阿丹姆斯 (A.S.Adams)^①的研究^[46]，其

① 为便于讀者檢索原著，凡在本书譯文中首次出現某一文献著作的作者时，均以原著发表的外文在括号內加注該作者的姓名。——譯者注

实质在于在不同气体作用下試驗硫的浮游能力。阿丹姆斯根据試驗結果得出了关于各种气体的不同影响的結論，即空气、氧气和二氧化碳起着最显著的浮选作用。

由于进行試驗的方法不完善，阿丹姆斯未能指明某些气体在浮选过程中的地位和作用，以及每一种气体的独特作用。也应提一提裘列尔 (C.T.Durcell) 的著作^[48]，他用脂肪酸研究了非硫化矿物顆粒的浮选。裘列尔发现，当矿浆中没有溶解的空气或能固着在矿物上的其他气体时，用脂肪酸类型的捕收剂不能使矿物浮游。

作者总的指出，吸附气体的存在对矿物的浮选是必要的，但并未解释現象的实质。我們的研究表明，裘列尔的一些結論不仅是太籠統，而且也不正确，因为在原則上某些非硫化矿物可以在沒有溶解气体的条件下浮游。

萊尔斯頓 (Ralston)^[55] 也談出了一些最一般的推論，他认为吸附气体或空气的《表面膜》是存在着的，而且很重要；但却又得出結論說，《在脉石顆粒和已浮矿物上的气体量并无多大差別》，尽管随后又指出：《吸附气体或空气的表面膜在浮选机理上起着重要作用》。可見，萊尔斯頓并未闡明气膜的概念及其在浮选过程中的作用。

維尔什 (O.D.Welsch)^[59] 也談出了类似的見解，他根据自己研究的結果得出結論說，矿浆中应存在着不同于天然溶解于水中的一定量气体，以保証浮选。維尔什提出添加石灰的实际建議，以保証气体对浮选的作用。

因此，对非硫化矿物浮选过程中气体作用的研究，仅限于在自溶液中析出气体和生成气泡-矿物結合体方面所做的一般性工作。

克拉辛 (В.И.Класен) 用单泡管比較精确地(就試驗

方法而言)研究了溶解气体对非硫化矿物浮选的影响。这些研究指明了气体对螢石浮选的特殊影响。研究了氢气和二氧化碳这两种純气体和空气(混合气体)。随着采用氢气到采用空气的过渡,螢石的活化显著起来。

然而,作者虽指出了气体吸附时矿物浮选活化这一事实,但并未作出有关氧气的特殊影响的結論,虽然在試驗結果中可間接地看到这种影响。

沃克(J.W.Wark)^[60]指出,石英在氮气氛中不能浮游,而在氧气流中則順利地浮选;据作者意見,其原因是由于矿浆中存在的已溶解的鉄和其他硫化物因氧气而氧化,結果在矿浆中产生离子过程所致。

根据上面对文献資料的分析可以认为,这些研究工作均未足够充分地探明溶解气体对非硫化矿物浮游性质的影响^①。

鉴于有必要尽可能更透澈地探明非硫化矿物与葯剂和气体相互作用时所产生的一些现象,我們在工作中研究了气体对某些非硫化矿物浮选的影响,目的在于发展这一过程的理論和工艺。

研究工作是根據苏联科学院通訊院士普拉克辛(И.Н.Плаксин)的倡議,并在他的领导下进行的。本书第二篇所述的試驗是由多罗希娜(С.Н.Дорохина)完成的、試驗工作的矿物結晶学部分由巴卡金(В.В.Бакакин)完成。工业試驗是与烏拉尔选矿研究設計院人員、技术科学副博士塞索里亚琴(С.А.Сысолятин)共同进行的。

① 本书作者于1948年,經試驗首次确定磷酸盐矿石用羟基捕收剂浮选时氧气的活化作用和氮气的抑制作用[26]。

目 录

序

第一篇 气体对某些非硫化矿物可浮性影响的研究

第一章 試驗研究方法	1
第二章 气体在石英、方解石、螢石、磷酸盐和重晶石諸非硫化矿物和矿石浮选时的作用	12
先經气体处理过的石英、方解石、螢石和磷酸盐潤湿性的研究	12
用測量潤湿接触角的方法研究潤湿性	12
用矿粒向气泡附着的方法研究潤湿性	15
由于气体(氧气、空气和氮气)影响結果矿物浮游性的可逆性	17
矿物(螢石、方解石和重晶石)对氧气吸附容量的研究	18
气泡矿化动力学与溶解于矿浆中氧量的关系	24
磷酸盐、螢石、石英、方解石和重晶石諸矿物在被研究气体介质中的浮选	28
气体对磷酸盐矿石浮选的影响	28
螢石和方解石在不同气体气氛中用油酸和經气体处理的油酸乳浊液进行的浮选	30
气体和葯剂存在时螢石和石英合成混合矿以及螢石矿的浮选	37
气体的吸着作用对螢石和重晶石可浮性的影响	41
第三章 气体对矿物固着油酸鈉的影响及气体和葯剂的可逆作用	45

气体在固相表面上的吸附	45
氧对被吸附于矿物表面的油酸铅层厚度的影响	47
示踪十三烷酸在螢石表面上的吸附及其分布性质	51
气体和药剂的可逆作用	57
气体同固体表面結合的形态	57
对被吸附于矿物表面的气体和捕收剂可逆作用的試驗研究	58

第二篇 气体对鈦-鉛矿物可浮性以及在不同矿床砂矿浮选影响的研究

第一章 鈦-鉛矿物和砂矿最佳浮选制度的探寻	67
鈦、鉛矿物浮选条件的研究	67
鈦、鉛矿物在浮选过程中同气体和药剂相互作用的 研究	67
鈦矿物和鉛英石合成的混合矿在低溶解氧浓度矿浆 中的浮选	69
矿床A鈦-鉛砂矿利用氮气优先浮选条件的研究	70
重选混合精矿在氮介质中的优先浮选	71
鉛-鈦产品（非磁性部分）在氮介质中的分离	72
鈦-鉛砂矿浮选流程的制定	74
矿床B鈦-鉛砂矿浮选流程的探索	80
鈦-鉛混合精矿先經气体处理后的优先浮选	80
原鈦-鉛砂矿浮选时药剂和气体制度的制定	81
第二章 矿床B鈦-鉛砂矿浮选工业試驗	92
第三章 气体对不同矿床鈦鉄矿可浮性的影响	109

第三篇 某些非硫化矿物的晶体结构在利用气体的浮选过程中的作用及其表面性质

第一章 螢石和重晶石浮选行为及其晶体結構的特点	117
-------------------------------	-----

第二章 鈦、鋁礦物的可浮性與其表面性質差異的

关系	125
总结论	137
参考文献	138

第一篇 气体对某些非硫化矿物 可浮性影响的研究

第一章 試驗研究方法

极为重大的一个问题是关于各种矿物的浮游性质，由于气体和药剂共同作用于矿物颗粒表面上而改变的物理-化学实质。

我們試驗的目的在于，以非硫化矿物和矿石为例，确定矿物可浮性的变化与药剂和气体的影响以及气体的特殊作用的一定关系。为此，我們采用了下列方法：

1. 測量矿物表面潤湿接触角。
2. 用格列姆博茨基 (В.А.Глембоцкий) 設計的接触仪来測定矿粒向气泡附着的时间。
3. 測量非硫化矿物对气体的吸附容量。
4. 在既定的試驗气体条件下进行浮选。
5. 使稀薄空气渗过矿物粉来測量矿物的比表面。
6. 用分析方法測定矿物表面上捕收剂吸附层的厚度。
7. 用快速摄影法研究氧气的吸附对螢石浮选的影响。
8. 采用带有放射性同位素 C^{14} 的十三烷酸鈉来研究氧气对捕收剂在矿物上吸附的影响。
9. 在浮选螢石的条件下，在氧气浓度不同的矿浆中，用放射性測定方法研究捕收剂吸附层厚度的变化和用显微射线照相法研究捕收剂的分布性质。
10. 用分析矿物晶体結構的方法研究矿物表面的分子-物理性质。

决定浮游活性的基本因素之一是用矿物潤湿性高低和附着动力学为其特征的矿物表面状态。

对于沒有捕收剂和有捕收剂参与下，在因气体作用而形成的吸着层影响下，某些非硫化矿物潤湿性的变化进行研究是我們在試驗初期的任务。

在斯柯琴斯基矿业学院的試驗室內，进行了旨在探明气体对螢石、方解石和石英潤湿性影响的試驗。矿物經受了空气、氧气和氮气的作用。矿物表面在特制的器皿中經氧气和氮气处理。矿物表面的准备方法有下列两种：

a) 在毛玻璃上用刚玉粉在水中研磨矿物的表面（螢石、石英和方解石）；

6) 沿解理面劈碎矿物（方解石、螢石）。

新研磨的矿物用蒸馏水洗去矿泥，然后在真空中干燥。

为了测量依赖于气体作用时间的潤湿接触角，采用了列宾捷尔（П.А.Ревиндер）所推荐的方法。粘在固体表面上的水滴或气泡，借助于来自光源的平行光束投影下来。水滴外形的扩大影象展示于毛玻璃屏上；接触角 θ_{12} 直接測量。

对非硫化矿物表面潤湿的研究分两个方面：1) 研究气体对矿物干表面的影响；2) 研究浮选药剂溶液中的同样現象。

为进行旨在測定矿粒附着于气泡的时间的試驗，使用了格列姆博茨基接触仪，其构造图及工作原理詳見参考文献[14]。

在研究各种浮选粒度的螢石、方解石和重晶石矿物时，試驗了氧气、空气和氮气。

在全部試驗中下列条件保持一定：矿浆准备条件（用以測定矿粒附着于气泡的时间），捕收剂在溶液中的浓度，标

准水，調節（攪拌）時間，氣泡和礦層之間的距離，氣泡尺寸。

為了確定附着時間的一個方案，在器皿的整個面積上對礦粉表面的十個不同點進行了測量。

接觸儀試驗的礦物試料重 1 克，固：液 = 1：15；用於測定礦物吸收氧氣量的試料重 20 和 10 克，固液比為 1：6.5 和 1：13。

用作捕收劑的是油酸鈉溶液；溶液必須是新制的，否則皂有可能水解。

用新磨過的礦物表面試驗了氣體的影響，試驗目的還在於用《置放過的》浮選粒度礦粉來研究礦物的《老化》問題。這種礦粉在玻璃下、空氣中置放了頗長時間（30 到 60 天）。

用於接觸儀試驗的物料的粘度為： $-0.15+0.074$ ； $-0.074+0.043$ ； -0.043 及 $-0.10+0.074$ 毫米。

用於研究礦物吸附容量的物料的粒度為： $-0.15+0.074$ ； $-0.074+0.043$ 及 -0.043 毫米，也用分級寬的物料（ $-0.15+0.043$ 毫米）作了研究。

用於這些試驗的全部磨碎物料均已脫去礦泥。

在試驗前的物料準備過程中，全部作業均在最大限度地保持礦物表面純淨的條件下進行的，避免了礦物同金屬、人手和污染空氣接觸。

試驗前，大塊的礦物在木板上用木錘錘碎，然後在瓷磨機中用瓷球進行了干磨。

所用的二次蒸餾水煮沸後置放了幾個晝夜，以便使溶於水中的氧氣濃度保持一定。

氣體耗量介於 0.3 至 1.5 升/分之間。

气体与矿粒接触的时间由 0 至 60 分钟不等。

在試驗气体条件下的矿物浮选，首先是在为此特制的試驗室小型浮选机中进行的，其浮选槽为封闭式，側边有导入气体的装置。其后，又在精密装置中进行了試驗〔31〕；試驗时，預先在电炉（其中装满为氢气还原的氧化銅）中清除氮气中的氧气痕迹。

至于談到选择測量矿粉表面的正确方法，則对现行許多方法的研究分析表明，其中大多数均不大适用于所研究的矿物粉，因为吸附和能量性质不均匀，加之矿粒呈几何形状。此外，对于跟矿物表面上气体吸附的性质以及气体对捕收剂的影响有关系的一些过程而言，必须使用具有高灵敏度的仪器和方法，以使測量进行得又快、又准、又可靠。

下列的一些方法，例如：只适用于金属的电解法，可供測量同形晶体表面的放射性指示剂法，能用于測量外表面光滑无孔的矿粉的肉眼觀測和矿粉尺寸測定法，均不适用于我們的研究工作。

足够准确地測量矿物表面的方法是低压惰气吸附法。按照氮气的吸附，可以測定吸附容量高的細分散物质的絕對表面。对于低孔隙度和粗粒分散結晶物质（大于 20 微米的矿粒），这一方法就不准确，所得結果与矿粉比表面实际誤差达 20%。

用氮換氮，使这一方法更为准确，測量技术簡化，并显著地扩大其应用范围。借助于氮，可以測量孔隙度較低，但粒度較粗的矿粒（上限为 35—48 网目）的比表面。

然而，这两个方法均不能有效地用于我們的工作中，原因是，为了浮选所制备的試驗矿粉，因其粒度和孔隙度的关系，不适于用氮气吸附法測量比表面。氮吸着法也不适用，

因为获得計算該比表面的足够点数的測量時間，随各种粒度的試料而异，需 6—12 小时之久，完全不适于測量表面上吸附有气体的矿粒。

某些試驗〔16〕表明，在測量吸附剂的表面值时，可用甲醇作为被吸附的物质。这只有当吸附剂的化学性质对甲醇单层分子的排列，不产生多大影响时，才成为可能。而我們的矿粉在化学性质上多种多样，因此用甲醇蒸汽測量表面的方法也不适于这一情况。

还有基于空气渗过矿粉这一原理的两个方法。第一个方法是，空气在大气压下渗过矿粉；这只能測量外部表面，因而也只可測量諸如水泥、石膏等之类无内部孔隙的低孔隙度矿粉〔42〕。这一方法只可用来作相对性測量。

上述方法的第二个方案〔15〕的原理是，測定稀薄空气渗入多孔隔壁的系数。气体相当稀薄，致使气体分子自由行程的长度变得比最大孔隙的間隙还大得多，这样一来，孔隙中气体分子同孔壁碰撞的次数就比相互之間碰撞多許多倍。

因此，单个分子的运动可視作彼此不相关的（克努得謝洛夫状态〈кнудсеновский режим〉），这就使气体渗过多孔隔壁这一现象，同稀釋溶液中的扩散現象和布朗运动相似起来。

这一方法不仅可以測量外表面，而且也可測量穿透孔隙和裂縫的内表面，从而使比表面值的測量結果接近于粉状物料的实际比表面。

这一方法的准确度較高，已被用吸着法、杰利雅金（Б.В.Дерягин）法和計算法〔21〕測量比表面所得数据証实。用于測量的是分級窄的、业已通过乳液聚合变为小球的聚苯乙烯粉。表 1 列出測量数据。

表 1

小球粒的半径, 微米	比 表 面, 厘米 ² /克		
	通用方法 (气体吸附)	杰利雅金方法	按 分 散 分 析 結 果 計 算 所 得
10—15	1610	2690	2590
15—20	820	1890	1780
20—25	580	1160	1180
40—60	270	480	510

由表 1 可見, 用杰利雅金法所測得的比表面值接近于計算值。

考察了上述各种方法之后, 我們认为, 在我們的試驗中采用杰利雅金及其同事所制訂的方法和仪器是合适的。

比表面按下列公式求得:

$$S = 0.18 \frac{d S' p^2 h_p \sqrt{T}}{b_0 h_g P \Delta_x \varphi 10^4} \text{ 厘米}^2 / \text{克},$$

式中 d ——压力表上液体的比重;

S' ——渗透面积;

p ——矿粉的孔隙度;

h_p ——試料的压降;

P ——大气压力;

$T = 273 + t$ ——按绝对溫度計的試驗溫度;

Δ_x ——圆柱体中矿粉柱的高度;

φ ——試驗矿粉或孔状固体的視比重;

h_g ——流量計的讀数。

不論是对評定比表面, 或者是对測定矿物表面上的捕收剂—油酸鈉或油酸的吸附层厚度而言, 尽可能較正确地选定一种方法, 具有头等重要的意义。

許多研究人員研究了測定低濃度脂肪酸這一問題，但過去所制訂的方法沒有一種是足夠準確的，也不易用於成批試驗。尤其是在研究接近於單分子層的薄膜時測定礦物表面上脂肪酸的濃度，有很大困難。

因為我們在浮選時所用油酸鈉的濃度相當低，因此可推斷，捕收劑在礦物上的吸附量接近於單分子層或略超過單分子層。此時，對於油酸鈉在礦物上的吸附量，可借分析測定礦漿中捕收劑的剩餘濃度，而後計算既定濃度與剩餘濃度之差這一方法予以控制。

在測定微量油酸及其皂的各種化學方法中，目前最為著名的有兩種，即碘量滴定法和高錳酸鹽滴定法。兩種方法都是基於氧化不飽和酸，即沿雙鍵處氧化油酸這一原理。

用碘量滴定法測定不飽和酸，若採用高濃度（0.1*N* 和更高）碘溶液，且氧化時間長（3—4小時），則結果良好。低濃度碘溶液不能提供穩定的結果，因為碘同油酸鈉的反應極其緩慢，因而這一方法不可能用於成批分析。

高錳酸鹽滴定法的優點在於，氧化位、顯然還有高錳酸鹽同油酸鈉的反應速度大大地高於碘的氧化位和反應速度。當高錳酸鹽有剩餘，而溶液煮沸10分鐘，氧化劑和油酸鈉的反應就充分地完成。

根據我們的觀察，高錳酸鹽滴定法的誤差在4—6%之間，而碘量滴定法的誤差則可能超過15%。

波立金（С.И.Полькин）針對方解石、赤鐵礦和錫石諸礦物上油酸層厚度的研究，制訂了捕收劑直接自礦粉表面解吸的若干方法，以及用稱量法作定量測定的方法〔39〕。這些方法用於油酸濃度高，即大大地超過我們所加藥量的條件下，是合適的。

我們在采用高錳酸盐滴定法来测定低浓度油酸鈉时，根据我們所用矿粉的分散性及其物理-化学特性，作了若干变更。

对该方法所作的变更是，在测定溶液中油酸鈉的浓度之前，矿浆未予以过滤，而是在密闭玻璃器具中进行了澄清。考虑到油酸鈉在水中局部水解而生成难溶的沉渣，以及油酸鈉溶液以其細分散状为特征的某些特性，因而设想，过滤时并不能排除皂自溶液中机械地被带到过滤器上的可能性。

在分析过程本身还进一步确定了加入溶液中的酸、碱和高錳酸钾量的变化以及溶液的加热和沸腾时间的变化；这些因素有賴于矿浆中捕收剂的浓度、矿粉的分散性及其物理-化学性质。

用于测定吸附于矿粉表面上的油酸盐量計算基础的有下列各值：

X ——固体表面积，厘米²/克；

Y ——被吸附的油酸鈉量，毫克/克固体；

$$\frac{N_A}{M} = \frac{.023 \times 10^{23}}{304} = 1.99 \times 10^{21} \text{——1 克 油酸鈉中的分子数；}$$

式中 N_A ——阿佛伽德罗数^①；

M ——油酸的分子量。

吸附于1平方厘米固体上的油酸鈉量为

$$\frac{Y}{X} \times 10^{-5} \text{克/厘米}^2；$$

固着于1平方厘米固体上的油酸鈉分子数为

① Число Авогадро, 系指1克分子气体中的分子数。——譯者注