

氧化矿石浮选法

M. G. 傅勒銘等著

地质出版社

74.422

692

62

氧化矿石浮选法

英国 M. G. 傅勒铭等 著

王曾 薛泉 译

31512/08

地质出版社

1958年11月北京

本書系根据“选矿技术的新發展”(Recent Developments in Mineral Dressing, 1953)和美国矿冶研究所所报(Transactions AIME)第199和202卷中有关氧化矿浮选法方面的文章翻譯而成。

本書可供冶金人員和选矿人員参考。由王曾、薛泉同志翻譯。

氧化矿石浮选法

著者 M. G. 傅 勒 銘 等
譯者 王 曾、薛 泉
出版者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号
北京市書刊出版業營業登記證出字第050号

發行者 新 華 書 店
印刷者 北 京 市 印 刷 一 厂

北京西便門南大道乙1号

裝訂者 龍 門 裝 訂 厂

印數(京)1—2,650册 1958年8月北京第1版

開本31''×43'' $\frac{1}{32}$ 1958年8月第1次印刷

字數90,000 印張4 $\frac{1}{2}$ 插頁

定價(10)0.55元

目 录

在次生鉛矿的浮选中可溶硫化物的影响	M.G. 傅勒銘(4)
氧化矿物浮选的几个方面	E.J. 普路尔(36)
氧化鋅矿的浮选	M. 蕾 P. 拉菲諾特(52)
氧化鋅矿石的浮选	M. 蕾 G. 西蒂亞 P. 拉菲諾特 V. 弗尔曼尼克(60)
东南密苏里氧化鉛矿的實驗室回收	M.M. 范E.J. 浩格(73)
祖梅布选矿方法的發展	J.P. 拉特雷支 J.N. 昂 J.H. 保爱斯(79)

74.422

692

62

氧化矿石浮选法

英国 M. G. 傅勒铭等 著

王曾 薛泉 译

316512/08

地质出版社

1958年11月

本書系根据“选矿技术的新發展”(Recent Developments in Mineral Dressing, 1953)和美国矿冶研究所所报(Transactions AIME)第199和202卷中有关氧化矿浮选法方面的文章翻譯而成。

本書可供冶金人員和选矿人員参考。由王曾、薛泉同志翻譯。

氧化矿石浮选法

著者 M. G. 傅 勒 銘 等
譯者 王 曾、薛 泉
出版者 地 質 出 版 社

北京宣武門外永光寺西街3号
北京市書刊出版業營業許可証出字第050号

發行者 新 華 書 店
印刷者 北 京 市 印 刷 一 厂

北京西便門南大道乙1号

裝訂者 龍 門 裝 訂 厂

印數(京)1—2,650册 1958年8月北京第1版

開本31''×43'' $\frac{1}{32}$ 1958年8月第1次印刷

字數90,000 印張4 $\frac{1}{2}$ 插頁

定價(10)0.55元

目 录

在次生鉛矿的浮选中可溶硫化物的影响	M.G. 傅勒銘(4)
氧化矿物浮选的几个方面	E.J. 普路尔(36)
氧化鋅矿的浮选	M. 蕾 P. 拉菲諾特(52)
氧化鋅矿石的浮选	M. 蕾 G. 西蒂亞 P. 拉菲諾特 V. 弗尔曼尼克(60)
东南密苏里氧化鉛矿的實驗室回收	M.M. 范E.J. 浩格(73)
祖梅布选矿方法的發展	J.P. 拉特雷支 J.N. 昂 J.H. 保爱斯(79)

在次生鉛矿的浮选中可溶硫化物的影响^①

M. G. 傅勒銘^②

导 言

早在 1905 年，氧化矿石在浮选以前，曾因用可溶硫化物预先处理而获得专利权[1]。现在几乎有 90% 的工厂，在用浮选富集氧化铅矿时，是先用硫化物活化，然后再由黄药捕收；这个方法的正常操作，曾为塔格特[2]、高登[3]、瓦尔克[4]以及拉邦尼[5]所描述。硫化钠是常用的硫化剂，虽然硫化氢、硫氢化钠、碱土族的多硫化物[7]和硫碳酸钠[8]也都使用过。

在这篇文章里面所展开的讨论，是由西南非公司西阿本纳矿矿石的专题研究而引起的。这种矿石含有三种氧化铅矿——白铅矿 PbCO_3 ，钒铅矿 $3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2\text{PbCl}_2$ ，以及水钒铅矿 $(\text{Pb}, \text{Zn})_3(\text{VO}_4)_2\text{PbZn}(\text{OH})_2$ 。白铅矿经过硫化用黄药浮选，成为惯例，最少已有三十年之久，然而，关于比较稀少的钒矿物浮选很少发表，对于含有钒矿物的矿石的试验工作，美国采矿局曾经发表过[9, 10, 11, 12, 13, 14]。塔格特简要地指出“一般的浮选条件和适用于白铅矿的条件相同，但硫化过程要慢得多。”西阿本纳应用这些原理作了一组的浮选试验，但结果表明，硫化钠虽有效地增进了白铅矿的回收，却造成钒铅矿的大量损失。不仅仅精矿中的 V_2O_5 随硫化物的增加而减少，而且钒矿物的回收，会因硫化钠少量的增加急骤降低。

为了确定这些发现，曾做过一个硫化钠对于纯钒铅矿和纯水钒铅

① 本文的很多数据，系从作者在 1951 年 6 月所提出的，为伦敦大学授予哲学博士学位的论文引用而来的。

② 傅勒铭：伦敦皇家矿业学院的选矿学讲师。

矿浮选影响的研究，至于純白鉛矿的硫化的研究，則是在严格控制条件下进行的。

第一部分：硫化物对钨铅矿和水钨铅矿的抑制作用

仪 器

哈里蒙德管是由英国地质调查所 A.F. 哈里蒙德博士设计的[16, 17], 最初是为了矿物的研究。墨尔本澳洲联邦科学与工业研究机关的实验室, 为了研究纯矿物的浮选又加以改进[18]。在本研究中所应用的改良式的管子和主要操作装置在图 1 中说明。

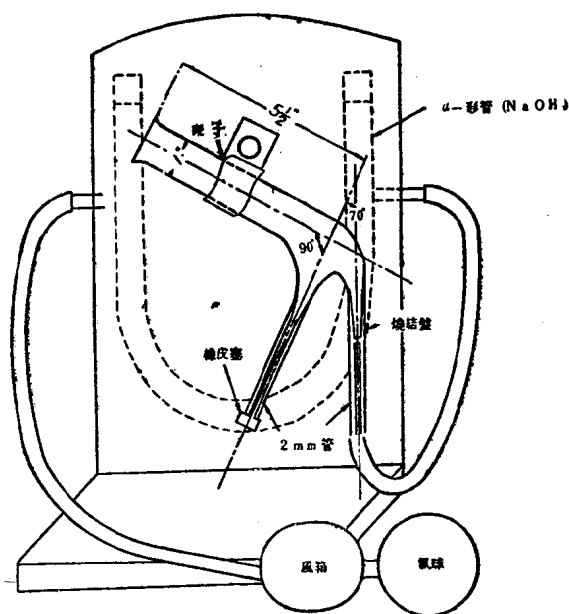


圖 1. 經過改造的哈里蒙德管

哈里蒙德管杜絕了被沾污的根源，全用玻璃制成。不用時充滿以鉻酸清潔液，將它架在支架上。使用以前，用蒸餾水徹底洗滌，至于燒結盤則由其下面 2mm 的管子，用降低水泵的壓力而沖洗。

矿物的制备

在本文研究中，所使用的钒铅矿矿样，系来自西南非洲和罗德西亚，为六方柱体或簇状柱体。由于表面不纯，曾经加以切磨，这个工作对于大的单一的晶体，并不困难。应用的晶体，其直径没有小于 $1\frac{1}{2}$ cm 的，有的直径为 6 或 7 cm。化学分析指出，这个矿物含有 V_2O_5 17.8%，铅 71.3% 和少量的锌；理论上的含量应为 V_2O_5 19.4%、Pb 73.1%。一些样品含铅和钒的比例稍有不同，但经 X 光分析，肯定这个矿物为钒铅矿。

水钒铅矿矿样系来自西南非洲四个不同的地方。所用晶体直径为 1 到 4 cm，晶形几乎是完整的。经过一些样品的化学分析指出，成分稍有变化，对于复杂的金属氧化矿物，这是通常的情况。一个平均品位的晶体，含有 V_2O_5 22.1%、Pb 50.3% 和 Zn 12.1%。

总重约 20 g 的矿物细粒，用刀刃把可见的不纯物刮净，并用流水彻底冲刷。然后在蒸馏水中用玻璃研钵研磨。从这时起，矿物一直保持在蒸馏水中，而仅和用铬酸洗净的派勒克斯玻璃管接触。研磨以后，矿物用布拉士水力分粒器分粒[19]，其 -74 网目 +44 网目的产品重 6 到 10 g，贮存于水中。哈里蒙德管试验所用之矿物，在研磨和分粒以后，不得超过一日。

调节和浮选

应用的药剂都是“分析纯”的，或者是用标准的方法使之更纯化。黄药是用二硫化碳和氢氧化钾以及适量的酒精配制的，在重结晶和用乙醚洗涤之后，到使用的时间，不能超过两星期。

硫化物的溶液有两种不稳定的原因：第一、出现在溶液中的硫化氢，将会蒸发或为溶液中的空气所置换。第二、硫化物的离子很快地被氧化形成亚磺。因此，必须极小心地避免和空气接触。装有硫化物溶液的长颈瓶要紧密封住，取出或挪动部分的溶液则用吸量管。温度是控制在 23°C 。

每次试验的水，装在两个 250 毫升有刻度的长颈瓶中，用硫化钠和

黃藥調和其濃度，并用 $N/100$ 的鹽酸調節到 $6.5-7.0$ 的 pH 值。將約 $0.5g$ 經過分粒的礦物用有刻度的吸量管，加入一個長頸瓶中。這個長頸瓶隨即緊塞，並在把它們置放到恆溫槽上之前，反復顛倒幾次。卅分鐘之後，把溶液倒出來，然後用第二個長頸瓶的溶液，將礦物沖入哈里蒙德管。這個方法，不管硫化物被礦物消耗多少，在一個礦樣所調和好的同一濃液中，一直將浮選進行到底。如果需要，可取出試樣作 pH 值和硫化物或黃藥的測定。

把管子夾在它的支架上，通過礦層以等速率通入不含 CO_2 的空氣，鼓動氣泡，整整需四分鐘時間。然後拆開試管，移去試樣的溶液，而將沉降和浮選起的产品取出，貯存在玻璃皿中，以備烘乾。

每一組的全部浮選試驗要一次做完，而且同一批研磨和分粒的礦物，要在一天內完成。進行一個“空白”試驗，是在不加任何藥劑的蒸溜水中浮選 $0.5g$ 的礦物。如果在這個試驗中，浮起的礦物大於全部礦物的 2% ，這個礦物就認為是被沾污了，這一組試驗就不再繼續進行，所有可能沾污的來源（礦物、研鉢、重蒸溜水等）被校正後，新的一批礦物再進行研磨和分粒。“空白”試驗所浮起的礦物，通常小於加入全部礦物的 1% ，而它的重量則作為這一組試驗浮游性指標的零點。

另外作兩個控制條件試驗，作為浮游性指標的上限。——一個在每組試驗的開端，另一個在末尾。在這些試驗中，礦物是在中性 pH 值的條件下，不加任何其他藥劑，僅用標準黃藥來進行浮選的。如果不十分符合要求，這一組試驗的數據就被認為不可靠。或者採取兩次試驗的平均回收率，作為一個百分之百的數值。

所說的浮游性指標，並不因試驗應用的礦粒的大小稍微不同，或哈里蒙德管燒結盤氣孔的變化而受影響。對於任何一個礦物全部試驗做完以後，是可以進行合理比較的。除去特別控制的試驗以外，由一個礦物得到的指標圖，均和任何其他試驗的礦物無關，而且不能進行比較。選擇黃藥濃度的標準是簡單的，它只要求在中性 pH 值的溶液中，得到一個礦物浮選的適當速度。

在分別或同一的溶液中，測定硫化物和黃藥的分析方法，是用毫

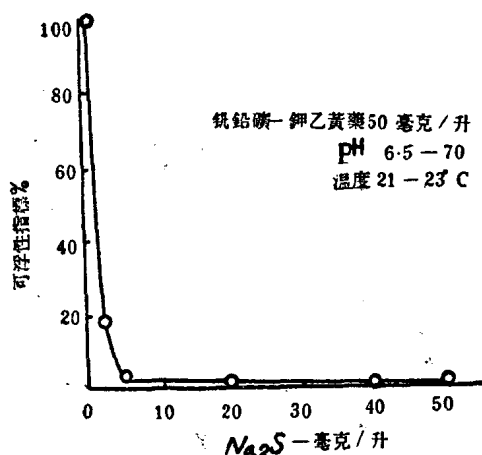


圖 2. 在哈里蒙德管中，硫化鈉對鈹鉛礦浮選的影響

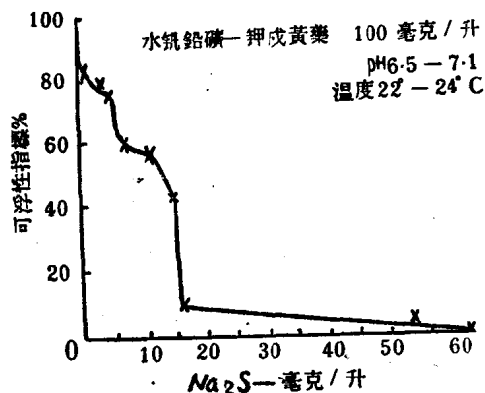


圖 3. 在哈里蒙德管中，硫化鈉對水鈹鉛礦浮選的影響

再另取一個試樣，放在一個含有 20 毫克/升硫化鈉的溶液中置放三十分鐘。將溶液傾出，用水洗淨礦物，然後把它放在一個不含硫化物而含 50 毫克/升乙黃藥的溶液中，置放三十分鐘。經過這個第二次調節以後，礦物在黃藥溶液中浮起，其浮游性指標為 11.5。

圖 3 指出在哈里蒙德管中，採用 100 毫克/升戊黃藥時，硫化鈉的濃度與水鈹鉛礦的可浮性之間的關係。在硫化鈉最低濃度（0.7 毫

克當量碘滴定法，這是由考克斯所創始的[20]。

試驗結果

圖 2 所示，為不同的硫化鈉濃度，在哈里蒙德管中，用 50 毫克/升的乙鉀黃藥，浮選鈹鉛礦的影響。硫化鈉的濃度大於 1 毫克/升時，對於礦物立刻發生強有力的抑制作用。在硫化鈉為 5 毫克/升時，則幾乎完全抑制。

為了測定發生的抑制作用的情況，取一個試樣，加 20 毫克/升的硫化鈉和 50 毫克/升的乙黃藥，同前置放三十分鐘。在調節以後，將溶液傾出，用蒸餾水洗滌礦物，然後在哈里蒙德管中，只用蒸餾水進行浮選。其浮游性指標為 0.5——仍然幾乎完全抑制。

克/升)的試驗中,有一定的抑制作用,超过了 15 毫克/升就几乎完全抑制。圖 3 和圖 2 中鈳鉛矿曲綫之間主要不同之点,在硫化鈉的濃度較低时,水鈳鉛矿比鈳鉛矿对于硫化鈉有較大的耐藥力。直到 66 毫克/升的濃度时才和 25 毫克/升的濃度对于鈳鉛矿一样达到完全的抑制。

除上述試驗之外,再作一組七个試驗,去研究硫化物作用的性質。这个試驗的条件和获得的結果見表 1 中。在这些和其他哈里蒙德管的試驗中,所使用的實驗室的方法,全部所做的測定都包括在表內。

黃藥的消耗量很少,每克矿物黃藥的消耗量少于 0.5 毫克,因此,不用分析方法來測定。

在另一方面,对于鈳鉛矿和水鈳鉛矿,硫化物的消耗量都是可以估計而且是可以測定的。在和不同濃度的溶液接触 30 分鐘之后,每种矿物作三个試驗,以測定硫化物的消耗量。由于两个矿物的硫化物的消耗量相等,而且

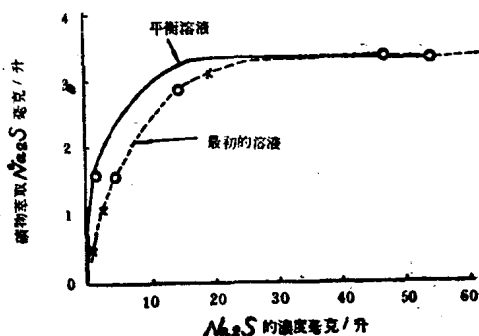


圖 4. 硫化物为矿物所萃取

在溶液中的消耗量和硫化鈉的濃度之間的相互关系一致,兩組試驗的結果都表現在圖 4 中,在圖 4 里面硫化物的消耗量与开始时的和平衡时的濃度都有关系。

后面要討論的,更小心控制的白鉛矿試驗的結果与此不同,这些結果沒有考虑在 30 分鐘的試驗期間硫化物的分解現象。如前指出的,硫化鈉溶液是不稳定的,但是,在低于 100 毫克/升的濃度时,在下一步試驗里面使用了所說的預防办法,由这个原因所造成的損失是非常小的。因而,圖 4 曲綫的形狀不至于受到影响,虽然試驗的次數較少,但是,他們一般的關係还是能相当好的表示出来。

在水钒鉛矿浮选中硫化物抑制的性質

表 1

温度 20°—22°C
 調节時間, 每次 30 分鐘
 浮选時間 4 分鐘

条 件	試 驗 編 号						
	1	2	3	4	5	6	7
条件溶液(1)	水						
Na ₂ S, 毫克/升	—	—	50	50	50	—	—
N/100 HCl, 毫克/升	—	—	22	22	22	—	—
pH	6.21	6.56	6.90	7.01	6.41	6.97	6.7
戊鉀黃藥, 毫克/升	—	100	100	100	100	100	100
在(1)之后冲洗	無	無	無	水	水	溶液(2)	溶液(2)
条件溶液(2)	無	無	無	無			
Na ₂ S, 毫克/升					—	50	50
N/100 HCl, 毫克/升					—	24	24
pH					6.8	6.56	6.6
戊鉀黃藥					100	—	—
在(2)之后冲洗	無	無	無	無	無	無	水
浮选溶液	(1)	(1)	(1)	水	(2)	(2)	水
Na ₂ S, 毫克/升	—	—	50	—	—	50	—
N/100 HCl, 毫克/升	—	—	22	—	—	22	—
开始时的 pH	6.22	6.84	7.14	6.10	6.72	6.70	6.31
浮选后的 pH	6.20	6.70	7.02	6.10	7.02	6.63	6.30
戊鉀黃藥, 毫克/升	—	100	100	—	100	—	—
沉砂	0.471	0.115	0.481	0.490	0.066	0.463	0.457
全部浮起矿物, 毫克	0.004	0.359	0.002	0.004	0.376	0.005	0.011
原矿	0.475	0.474	0.483	0.494	0.442	0.473	0.468
比空白試驗减少的量		0.355	0	0	0.372	0.001	0.007
浮起物的校正百分比		75			85	0.2	1.5
浮游性指标	0	100	0	0	113	0	2

討 論

含硫化物的溶液对于钒鉛矿抑制的程度, 和同样的溶液对于水钒鉛矿抑制的程度之間的差別, 几乎可以肯定是由于这样的事实, 即钒

鉛矿用的是 5) 毫克/升的乙黄药，而水钒鉛矿則是用 100 毫克/升的戊黄药所引起的。不管用什么設備測定抑制作用，都有理由認為，較高的同系捕集剂的較大濃度，可以減少由抑制剂較小濃度所引起的影響。瓦尔克和科克斯[21]曾發現，在碱性和中性的溶液中硫化物和黄药同时存在，鉛矿与白鉛矿消耗硫化物要多于黄药。两个钒矿物的試驗也曾指出这是确实的。在这样的溶液中钒鉛矿和水钒鉛矿浮选的失敗，可用下面的事实来解釋，即在硫化物存在时，矿物的表面上，并没有形成捕集剂复盖物。在把矿物移到蒸馏水中，观测浮选仍然無效时，就証实了这个認識。因此，浮选的失敗，不仅是由于在捕集剂复盖面上，而且也由于硫化物离子的抑制作用。

到現在为止。这两种矿物的性質是相同的，但在硫化以后，把它們放在不含硫化物的黄药溶液中，钒鉛矿仍然抑制，而水钒鉛矿却被活化，比沒有經過硫化处理时，浮起得要快得多。在这两个情况中，其矿物表面都因硫化而發生变化，但变化的性質是截然不同，对这一种有利而对另一种有害，

在硫化鈉对于七种不同硫化矿物抑制作用的研究中，瓦尔克和科克斯[22]指出，这里有一个硫氢化物离子临界濃度，低于它，黄药的吸附就有可能，高于它就不能吸附，而且，其抑制作用仅只是由于这种离子而引起，并和其他出現在同一溶液中的含硫离子或分子没有关系，以鉛矾和白鉛矿为例，学者們發現，达到一个一定的最大濃度时，硫化鈉活化这些矿物，但稍微超过这个濃度时就被抑制。这个抑制作用，被当作是由硫化矿而得到的硫氢离子的作用而造成的。

为了研究硫化鈉对于钒鉛矿和水钒鉛矿浮选的影响，所做的每个溶液的試驗，硫化物离子，硫氢化物离子以及硫化氢的濃度，是用硫化氢的两个解离常数来計算[23]的。

$$K_1 = \frac{(H^+)(HS^-)}{(H_2S)} = 10^{-7} \dots \dots \dots (1)$$

$$K_2 = \frac{(H^+)(HS^-)}{(S^{2-})} = 2 \times 10^{-15} \dots \dots \dots (2)$$

这些計算的結果見表 2，在这个表里，钒鉛矿和水钒鉛矿所使用

的溶液中，硫化物成分的濃度，以及在每个試驗的条件下，硫化鈉的消耗量，都和浮游指标对照。

Na₂S 对于鈳鉛矿和水鈳鉛矿可浮性的影响

表 2

用 HCl 調节 pH

温度 21°—24°C

鈳鉛矿和水鈳鉛矿的可浮性指数由于应用不同的捕集剂而不能直接比較

試 驗	pH	濃 度				每克矿物消耗 Na ₂ S 的毫克数*	可浮性指标
		Na ₂ S	S ⁻	HS ⁻	H ₂ S		
帆 鉛 矿							
1	6.52	0	0	0	0	0	100.0
2	6.68	1.2	1.5×10 ⁻⁹	0.17	0.35	0.49	100.0
3	6.52	2.5	1.7×10 ⁻⁹	0.27	0.80	1.08	16.7
4	6.98	5	18.9×10 ⁻⁹	1.07	1.01	(1.65)	2.4
5	6.95	10	34.6×10 ⁻⁹	2.04	2.28	(2.36)	0.6
6	6.98	20	75.6×10 ⁻⁹	4.26	4.38	3.17	0.2
水帆鉛矿							
1	6.63	0	0	0	0	0	100.0
2	6.66	0.7	0.8×10 ⁻⁹	0.10	0.21	(0.4)	81.4
3	6.60	1.5	2.3×10 ⁻⁹	0.30	0.75	(0.7)	80.9
4	6.48	3.0	1.7×10 ⁻⁹	0.31	0.99	(1.2)	78.4
5	6.98	4.2	1.6×10 ⁻⁹	0.88	0.92	1.6	79.4
6	6.46	6.5	3.6×10 ⁻⁹	0.64	2.16	(2.0)	59.0
7	6.52	11.0	7.6×10 ⁻⁹	1.19	3.52	(2.5)	56.7
8	6.61	14.2	13.2×10 ⁻⁹	1.75	4.28	28	43.2
9	6.45	16.0	8.4×10 ⁻⁹	1.53	5.32	(3.0)	9.4
10	6.84	50.0	116.8×10 ⁻⁹	8.93	12.62	(3.4)	2.0
11	6.70	54.0	72.4×10 ⁻⁹	7.81	15.44	3.4	3.3
12	7.07	66.0	345.0×10 ⁻⁹	15.24	13.20	(3.4)	0

* 括号中的数字得自圖 4，其他是測定的。

表 2 沒有指出硫氢化物离子对于鈳鉛矿或水鈳鉛矿的可选性存在有一种临界性的影响。但是，这里表現出来，在硫化物的消耗量和浮游性指标之間，有一个固定的关系。这好像是，萃取到矿物表而上去的硫化物之量是抑制作用的控制因素，而且如圖 4 所指出的，硫化物的萃取变成了加入溶液中的硫化鈉之量的一个函数。

第二部分 白鉛矿的硫化

用沾着气泡的試驗方法，瓦尔克和科克斯[24]研究了 pH 值和硫化鈉的濃度，对于和空气接触的白鉛矿和鉛矾的表面影响。它們的發現可以簡述如下：

(1) 硫化鈉的濃度調整后，所活化的鉛矾和白鉛矿，能适应于較低濃度的黃藥，但过量的硫化物妨碍这个适应。

(2) 在最初用硫化鈉处理以后，由于硫化鉛表面薄膜的形成，白鉛矿就很快适应于黃藥。

(3) 鉛矾和白鉛矿对于戊黃藥的效应，受硫化鈉的影响較小。

(4) 鉛矾和白鉛矿可以消耗少量的硫化物和黃藥，或仅消耗二者之一。硫化物要比黃藥更易消耗。

(5) 经过活化的白鉛矿对于較高濃度的硫化鈉，比方鉛矿有較大的耐藥力。

虽然还没有被認識到，純白鉛矿的沾着气泡或哈里蒙德管試驗，將对瓦尔克和科克斯的观测，增加很多重要的东西，它是希望測定純白鉛矿所萃取硫化物之量，帮助說明硫化过程，以便改进这个頗难預測的操作方法。因此，就做了三种試驗；在这些試驗中，硫化物为白鉛矿萃取是和(a)接触的时间，(b)白鉛矿的量，以及(c)硫化鈉的濃度有关的。

实验方法及其結果

(a) 接触的时间

这个試驗所应用的白鉛矿是从一塊具有明显地純晶体的大聚成岩上破碎而来的。在一个玻璃研钵中干研，用泰勒篩篩分，把 -200 網目 +325 網目的矿样保存在二氧化碳气中，一直到准备应用。用大量的重蒸溜水和分析純的硫化鈉，使成約 10 毫克/升的濃度，把八个 2.50 毫升有容积刻度的長頸瓶裝滿，在使用之前置放四小时。采用这个預防手段，是为了消除因硫化物溶液分解速度的不平衡所造成的矛盾，因为曾經發現所配制的或剛稀釋过的溶液，开始时分解的速度