

金属类



普通高等教育“十三五”规划教材

# 浮选

赵通林 编著

北京

冶金工业出版社

2018

# 前 言

随着社会的发展和科学技术的不断进步，矿物加工技术也在突飞猛进地发展，浮选工艺技术理论和实践上都有了长足的进步。浮选为矿物加工工程专业核心能力培养课程，符合国家专业目录指导书中矿物加工工程的课程体系要求，是矿物加工专业培养方案中的专业成组课。为了满足教学需要，在总结科研和教学成果的基础上，编写了本书。

本书系统地反映了浮选的基本理论和基本知识，融入了作者多年来教学中积累的新资料，跟踪技术前沿，反映了当代浮选技术发展的最新成果。

作为矿物加工工程专业的专业课教材，由于其他课程中没有对矿物加工工程整体的描述，故本书介绍了矿物加工的几个常用基本概念。由于行业名称及大量工具书仍沿用“选矿”一词，故本教材延续使用此概念。

本书的编写工作得到了现场技术人员的大力支持，提供了大量现场资料；本书的出版得到了辽宁科技大学的资助，在此表示感谢。

由于编者水平所限，书中难免有不当之处，诚望读者批评指正。

作 者

2018年4月

# 目 录

1 绪论 .....	1
1.1 选矿及其目的、意义 .....	1
1.1.1 什么是选矿 .....	1
1.1.2 选矿的目的意义 .....	2
1.1.3 选矿常用的工艺指标 .....	2
1.2 浮选及其历史沿革 .....	3
1.2.1 浮选概念 .....	3
1.2.2 浮选历史沿革 .....	3
1.2.3 浮选的应用 .....	6
1.2.4 浮选的分类 .....	6
1.2.5 浮选的基本过程 .....	8
1.2.6 浮选研究的内容 .....	8
思考题 .....	9
2 浮选基本原理 .....	10
2.1 矿物表面的润湿性与可浮性 .....	10
2.1.1 润湿现象 .....	10
2.1.2 接触角与矿物表面润湿性的度量 .....	12
2.1.3 水化膜 .....	17
2.2 矿物晶体结构与可浮性 .....	21
2.2.1 矿物晶体结构与键能 .....	21
2.2.2 矿物的表面键能与天然可浮性 .....	24
2.2.3 矿物表面的不均匀性与可浮性 .....	25
2.2.4 矿物的氧化溶解与可浮性 .....	30
2.3 矿物表面电性与可浮性 .....	33
2.3.1 表面电性的起源 .....	33
2.3.2 双电层结构及电位 .....	35
2.4 浮选体系相界面的吸附现象 .....	42
2.4.1 吸附的基本知识 .....	43
2.4.2 浮选药剂在气泡、固-液界面的吸附 .....	45
2.4.3 吸附对浮选的作用与影响 .....	49
2.5 分散与聚集 .....	50

2.5.1	矿物颗粒的分散	50
2.5.2	矿物颗粒的聚集	50
2.5.3	浮选中常用的选择性絮凝形式	55
2.5.4	团聚	56
2.6	浮选动力学	56
2.6.1	浮选速率	56
2.6.2	影响浮选速率的因素	56
2.6.3	浮选速率方程	57
	思考题	60
3	浮选药剂	61
3.1	浮选药剂分类及发展简史	61
3.1.1	按在浮选过程中的用途分类	61
3.1.2	按药剂分子化学结构及性质分类	64
3.1.3	浮选药剂发展史简介	64
3.2	捕收剂综述	65
3.2.1	捕收剂的作用	65
3.2.2	捕收剂应具备的基本条件	66
3.2.3	捕收剂分子的结构特点及其对捕收性能的影响	66
3.2.4	捕收剂分类	67
3.2.5	捕收剂在矿物表面的吸附形式	68
3.3	硫化矿捕收剂	70
3.3.1	黄药类捕收剂	70
3.3.2	黑药类捕收剂	75
3.3.3	其他硫化矿捕收剂	77
3.4	非硫化矿捕收剂	78
3.4.1	非硫化矿捕收剂分类	78
3.4.2	阴离子捕收剂	79
3.4.3	羧酸类捕收剂的性质	79
3.4.4	羧酸类捕收剂的应用	80
3.4.5	羧酸类捕收剂捕收机理	81
3.4.6	常用羧酸类捕收剂品种	82
3.4.7	烃基磺酸类和烷基硫酸类	83
3.4.8	其他非硫化矿捕收剂	85
3.4.9	阳离子捕收剂(胺类捕收剂)	86
3.5	烃油类捕收剂(中性油)	89
3.5.1	烃油的来源	90
3.5.2	烃油的性质	90
3.5.3	烃油类捕收剂的应用和作用机理	90

3.5.4 常用烃油类捕收剂 .....	91
3.6 浮选泡沫及起泡剂 .....	92
3.6.1 浮选中对气泡及泡沫的要求 .....	92
3.6.2 泡沫破灭机理 .....	93
3.6.3 起泡剂 .....	94
3.7 调整剂 .....	98
3.7.1 抑制剂 .....	98
3.7.2 活化剂 .....	106
3.7.3 介质 pH 值调整剂 .....	107
3.7.4 分散剂、凝聚剂和絮凝剂 .....	108
3.7.5 消泡剂 .....	109
思考题 .....	110
<b>4 浮选设备 .....</b>	<b>111</b>
4.1 浮选机的功能分区、基本要求及评价 .....	111
4.1.1 浮选机的功能分区 .....	111
4.1.2 浮选机的要求 .....	112
4.1.3 浮选机评价的判据 .....	112
4.2 浮选机充气及搅拌原理 .....	113
4.2.1 浮选机内气泡的形成方式 .....	113
4.2.2 浮选机内矿浆的充气程度 .....	115
4.2.3 浮选机的充气量 .....	116
4.3 浮选机的分类 .....	116
4.3.1 机械搅拌式浮选机 .....	117
4.3.2 充气(压气)搅拌式浮选机 .....	117
4.3.3 充气式浮选机 .....	117
4.3.4 气体析出式浮选机 .....	118
4.4 机械搅拌式浮选机 .....	118
4.4.1 XJ 型浮选机 .....	118
4.4.2 棒形浮选机 .....	121
4.4.3 维姆科(Wemco)浮选机 .....	122
4.5 充气机械搅拌式浮选机 .....	124
4.5.1 CHF-X 型充气机械搅拌浮选机 .....	124
4.5.2 阿基太尔型浮选机 .....	125
4.5.3 BFP 型浮选机 .....	126
4.6 充气式(压气式)浮选机 .....	127
4.7 气体析出式浮选机 .....	128
4.7.1 XPM 喷射流式浮选机 .....	129
4.7.2 达夫克拉(Davcra)喷射流式浮选机 .....	130

4.8	现代浮选机的发展趋势 .....	131
4.9	浮选机操作 .....	131
4.9.1	浮选机的基本操作因素 .....	132
4.9.2	浮选机的保养 .....	132
	思考题 .....	132
5	浮选工艺 .....	133
5.1	浮选因素的控制 .....	133
5.1.1	浮选粒度 .....	133
5.1.2	浮选浓度 .....	137
5.1.3	浓度与粒度测定法 .....	139
5.1.4	矿浆温度 .....	140
5.1.5	浮选时间 .....	142
5.1.6	矿浆 pH 值 .....	143
5.1.7	水质 .....	143
5.2	浮选药剂制度 .....	144
5.2.1	药剂种类与用量的确定 .....	144
5.2.2	常用配伍 .....	145
5.2.3	药剂的合理添加 .....	146
5.2.4	药剂的配制方法 .....	146
5.3	浮选流程 .....	148
5.3.1	浮选原则流程 (也叫骨干流程) .....	148
5.3.2	流程的内部结构 .....	152
5.3.3	流程的表示方法 .....	155
5.4	其他浮选工艺及特种浮选技术 .....	156
5.4.1	分支浮选工艺 .....	156
5.4.2	闪速浮选工艺 .....	157
	思考题 .....	158
6	浮选实践 .....	159
6.1	重金属硫化矿浮选 .....	159
6.1.1	硫化铜矿物的浮选 .....	160
6.1.2	硫化铅锌矿物的浮选 .....	162
6.1.3	铁硫化矿物的可浮性 .....	163
6.1.4	铜、铅、锌、硫的分离 .....	166
6.1.5	铜镍矿浮选 .....	175
6.1.6	辉钼矿浮选 .....	177
6.1.7	硫化锑、砷、铋、汞矿的浮选 .....	180
6.2	重金属氧化矿的浮选 .....	183

6.2.1 氧化铜矿的浮选 .....	184
6.2.2 氧化铅矿浮选 .....	185
6.2.3 氧化锌矿浮选 .....	186
6.2.4 铅锌混合矿石的分选 .....	187
6.3 铁矿石与石英的浮选 .....	187
6.3.1 铁矿石的浮选 .....	187
6.3.2 石英的浮选 .....	189
6.4 非极性非金属矿浮选 .....	190
6.4.1 煤的浮选 .....	191
6.4.2 石墨的浮选 .....	192
6.4.3 滑石的浮选 .....	194
6.5 盐类矿物的浮选 .....	195
6.5.1 磷矿的浮选 .....	195
6.5.2 钨矿的浮选 .....	196
6.5.3 菱镁矿浮选 .....	198
6.5.4 萤石的浮选 .....	199
思考题 .....	200
附录 部分浮选术语中英文对照 .....	201
参考文献 .....	203

## 1.1 选矿及其目的、意义

### 1.1.1 什么是选矿

选矿，是选矿工程的简称。通过研究矿物的性质，利用矿物间各种物理、化学等性质的差异进行加工处理，将有用矿物与无用矿物（脉石矿物）分离、富集，抛弃脉石矿物的工艺过程称为选矿。选矿属于矿物分离技术领域，现专业名称为“矿物加工工程”。就其本质而言是分离、富集、回收矿石中及二次资源中有用矿物的工艺过程。这里的矿物特指天然地质条件下形成的单质或化合物，区别于人工合成矿物。

自然界蕴藏着极为丰富的矿产资源。矿物就是在地壳中由于自然的物理化学作用或生物作用所生成的具有固定化学成分和物理性质的天然化合物或自然元素。矿物的种类繁多，在当前的技术经济条件下，能为人类利用的称为有用矿物，岩石和矿石都是由矿物构成，矿石是指含有某种或几种有用矿物的多种矿物集合体。

在矿石中，除有用矿物外，还含有目前无法富集或尚不能利用的一些矿物，称为脉石矿物，脉石矿物集合体称为脉石。有用矿物和脉石矿物通常在矿石中是共生在一起的，选矿时需通过破碎与磨矿作用使他们解离开。

与选矿有关的矿物性质主要有密度、磁性、导电性、润湿性等。除此之外，矿物的形状、粒度、硬度、颜色、光泽、氧化程度及酸碱度等也往往是某些特殊选矿方法的依据。

选矿实践中，往往采取人为的方法来扩大矿物物理化学性质的差异，以提高分选效率。如用磁化焙烧的方法改变矿物磁性；浮选是利用表面化学手段改变矿物的表面天然润湿性。

根据不同的矿石类型和对选矿产品的要求，在实践中可采用不同的选矿方法。常用的选矿方法有重选法、磁选法、电选法和浮选法。浮选法应用范围最广；重选法广泛地应用于黑色、有色、稀有金属和煤的分选；磁选法多用于黑色金属和稀有金属的磁性矿物分选，也可用于从非金属矿物原料中除去含铁杂质；电选法用于有色金属矿石和稀有金属矿石、黑色金属矿石的分选，还用于非金属矿石（如煤粉、金刚石、石墨、石棉、高岭土和滑石等）的分选。

另外，还有化学选矿法、电选、光电选矿法及其他特殊的选矿法，依据矿物化学性质不同进行分离为化学选矿法；依据电性差异分离为电选；依据色泽、颜色等差别进行分离为光电选矿法（拣选）；依据摩擦系数不同进行分离为摩擦选矿等。各种选矿方法有时单独使用，有时联合使用。

在选矿过程中入选的物料称为原矿；选出的有用矿物称为精矿；抛弃的脉石称为尾



矿。精矿与尾矿统称为选矿产品。

工业上,矿石的分选在选矿厂中完成,一般包含三个工艺过程:

(1) 准备工艺。为选别过程提供合适的入选条件,使入选物料的粒度、解离度符合要求,主要工艺过程有破碎、磨矿、粒度分级、调浆、配料等。

(2) 选别工艺。实现有用矿物与脉石矿物分离的工艺过程,主要有浮选、重选、磁选、电选、化学选矿、拣选等。

(3) 产品处理。指精矿与尾矿的浓缩、过滤、烘干、烧结、处置等工艺过程。

### 1.1.2 选矿的目的意义

金属矿物,一般通过冶金工艺获得金属,选矿过程可以去除杂质和有害成分,提高冶炼效率、降低冶炼成本和保证产品质量。选矿作为冶炼的前期工序,为冶炼提供原料,选矿的精矿往往需要再加工才能冶炼,如铁精矿还需进行球团与烧结工艺处理。

也可以通过选矿直接得到最终产品。如某些化工原料,通过选矿富集、提纯获得可以直接利用的工业原料(如煤、石墨、石英砂、萤石、金刚石等)。宝石等行业利用选矿来获得原石。

### 1.1.3 选矿常用的工艺指标

(1) 品位。指矿石及选矿产品中有用成分的含量,一般用有用成分质量与该产品质量之比表示,对于一般金属或化合物通常用百分含量表示;含量稀少的,如贵金属等用每吨含有的克数表示。也是评价选矿产品好坏的指标。通常用 $\alpha$ 表示原矿品位, $\beta$ 表示精矿品位, $\theta$ 表示尾矿品位。

(2) 产率。产品质量与原矿质量之比叫该产品的产率,通常以 $\gamma$ 表示,用来反映投入产出关系。

品位与产率的乘积,即 $\beta \cdot \gamma$ ,称为金属率,单位为%。

(3) 回收率。产品中有用成分的质量与原矿中该有用成分质量之比或产品金属率与原矿金属率之比,称为回收率。常用 $\varepsilon$ 表示。回收率可用式(1-1)计算:

$$\varepsilon = \frac{\beta\gamma}{100\alpha} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中  $\varepsilon$ ——回收率,%;

$\alpha$ ——原矿品位,%;

$\beta$ ——精矿品位,%;

$\gamma$ ——精矿产率,%。

有用成分回收率是评定分选过程(或作业)效率的一个重要指标。回收率越高,表示选矿过程(或作业)回收的有用成分越多,对原矿的资源利用率越好。所以,选矿过程中应在保证精矿质量的前提下,提高有用成分回收率。

(4) 选矿比。原矿质量与精矿质量的比值。反映获得1吨精矿所需处理原矿石的吨数。常以 $K$ 表示;也反映投入产出关系,是精矿产率的倒数, $1/\gamma$ 。

(5) 富集比(也叫富矿比)。精矿品位与原矿品位的比值,常用 $E$ 表示, $E = \beta/\alpha$ 。表示精矿中有用成分的含量比原矿中该有用成分含量增加的倍数,反映选矿过程中有用成分

的富集程度。

(6) 道格拉斯选矿效率。评价选别作业或试验效果的常用指标之一, 计算见式 (1-2)。

$$E = \frac{(\varepsilon - \gamma)(\beta - \alpha)}{(1 - \gamma)(\beta_{\max} - \alpha)} \quad (1-2)$$

式中  $E$ ——道格拉斯选矿效率, %;

$\varepsilon$ ——回收率, %;

$\beta$ ——精矿品位, %;

$\beta_{\max}$ ——精矿理论最高品位, %;

$\alpha$ ——原矿品位, %;

$\gamma$ ——精矿产率, %。

## 1.2 浮选及其历史沿革

### 1.2.1 浮选概念

浮选又称浮游选矿, 是利用矿石中不同矿物表面性质的差异将有用矿物与脉石矿物在气-液-固相界面分离的选矿技术。也叫做“界面分选”, 一切基于不同矿物颗粒界面性质的差异, 直接或间接利用相界面实现颗粒分选的工艺过程均称为浮选。

矿物表面性质指矿物颗粒表面的物理、化学等性质, 如表面润湿性、表面电性, 表面原子的化学键种类、饱和性、活性等。不同矿物颗粒表面性质有一定的差异, 利用这些颗粒表面性质差异, 借助于相界面可实现矿物分离富集, 所以浮选过程涉及气-液-固三相界面。

矿物表面性质可以通过人工干预而变化, 目的是加大有用矿物与脉石矿物颗粒表面差异, 以利于其分离。浮选中, 通常使用浮选药剂人工改变矿物表面性质, 扩大矿物间表面性质差异, 增大或减小矿物表面的疏水性, 来调整、控制矿物的浮选行为, 以获得更好的选别结果。因此浮选工艺的应用和发展同浮选药剂密切相关。

由于矿物颗粒表面性质不同于密度、磁化率等较难改变的矿物物理参数, 矿物颗粒的表面性质基本上都可以进行人为干预, 使之具有符合分选要求的矿物间表面性质差异, 所以浮选在矿物分选中的应用非常广泛, 有万能选矿法之称。尤其在细粒和极细粒物料分选中是应用最广、效果最好的一种选矿方法。

### 1.2.2 浮选历史沿革

回顾历史上人们曾经用过并且有些还在沿用的各种矿物分离方法, 就会发现人类利用浮选技术源远流长。早期应用的浮选工艺过程比较简单, 多为利用矿物天然疏水性 (或称天然可浮性)。

如古老的金银淘洗加工。人们利用金银粉末的天然疏水性与亲油性, 将鹅毛粘上油去刮取浮在水面上的金银粉末, 使之与尘土等亲水性杂质分离。

再如滑石、朱砂、雄黄等加工工序中, 人们利用一种叫做“飞”的工序来提高其纯

度，或分成各种品级，类似近代“表层浮选法”。

1673年出版的《天工开物》（明朝，宋应星撰写）中描写的有关朱砂的分选过程“取来时，入巨铁碾槽中，轧碎如微尘，然后入缸，注入清水澄浸过三日夜，跌取其上浮者，倾入别缸，名曰二朱。其下沉者，晒干即为头朱也”，也属于“表层浮选法”。该书还描写了从废旧物中选金的方法：“刮削火化，其金仍藏灰内。滴清油数滴，伴落聚底，淘洗入炉，毫厘无恙。”类似于近代“全油浮选法”。

浮选工业始于19世纪中叶，20世纪初进行的大规模理论探索，使近现代大规模工业化浮选法逐渐发展起来。

1860年英国人布勒弗德（Bradford）发布了最早的用油类浮选硫化矿的专利，他发现将硫化矿物同油和水一起搅拌时，硫化矿物优先被油润湿；与此相反，一般脉石矿物，如氧化物、硅酸盐和碳酸盐等则是亲水的，并由此提出“全油浮选”和“油团聚工艺”。1885年布勒弗德发现，把某些硫化矿物（如细粒辉锑矿）轻轻撒在水面上，他们会漂浮在水面，而大多数杂质矿物则被水润湿沉入水中。这个过程被称为“表层浮选法”。1898年“全油浮选法”开始工业生产。1904年，苏格兰的Macquisten利用表层浮选法制作了表层浮选的试验浮选机，在美国的爱荷达州建立了第一个表层浮选的选矿厂。

20世纪初，提出利用增加液-气界面的方法来提高分离效率，出现了“泡沫浮选法”。自此浮选应用出现飞跃发展，现代浮选理论开始繁荣。

1900年，澳大利亚的Charles Vincent Potter和荷兰的Guillaume Daniel Delprat同时发明了泡沫浮选，从矿石中分离和富集有价硫化矿物。此后，泡沫浮选技术逐渐从硫化矿物分选发展到金属氧化物和某些非金属矿物及煤炭、石墨等的分选，成为现在应用最为广泛的一种浮选方法。

1902年凯特莫尔（Cattermole）发现，将溶解的皂类加入矿浆，再添加无机酸使之产生游离的脂肪酸，吸附了脂肪酸的微细粒硫化矿物会形成絮团，然后用水冲走不能形成团粒的呈分散状态的脉石，现在称为“团粒浮选法”。同时凯特莫尔提出，向矿浆中加入已被油作用过的粗颗粒，可使凝聚的细泥更容易回收，后来发展为“超浮选或载体浮选”。同年福门特（Froment）向搅拌着的矿粒-油-水构成的矿浆引入空气或 $\text{CO}_2$ 气（早期用化学方法起泡，如稀硫酸与矿物中 $\text{CaCO}_3$ 脉石反应生成 $\text{CO}_2$ 起泡），产生的气泡有助于浮起和捕集亲油颗粒。可以认为这是近代浮选法中“泡沫浮选”的开端。

1903年苏曼和皮卡德（Sulman和Picard）提出，注入大量空气泡可以减少油的消耗量。1904年爱尔摩（Elmore）用电解法和空气析出产生气泡，即“电浮选”和“真空浮选法”。1905年苏曼、皮卡德和白劳特（Sulman, Picard和Ballot）在英国发布第一个具有现代泡沫浮选特征的专利——向激烈搅拌的矿浆中通入空气，同时加入很少量的油（大约为矿石重量的千分之几），只需1~10min就可分出硫化矿物。与此同时，侯佛（T. J. Hoover）研制出机械搅拌充气浮选机（现代浮选机的雏形）使泡沫浮选工业化。1905年苏曼等，及1907年努里斯（H. Norris）发明了“溶气浮选法”。1908年亥京斯（Higgins）发现起泡剂（松油和醇等）可形成更适宜浮选的气泡。1911年美国蒙大拿州建成了第一座浮选厂（Basin Mill）处理-150目的闪锌矿。1912年泡沫浮选在澳大利亚和美国得到推广。

1815年瑞斯（Zeise）合成“黄药”，1924年被科勒尔（Keller）用作捕收剂，标志着

浮选进入了“现代工业应用阶段”。随后，浮选理论、工艺、设备不断快速发展，经历了从硫化矿发展到非硫化矿，从颗粒浮选发展到离子浮选，从易浮矿物到难浮矿物，从小规模到大规模，从简单工艺到复杂工艺的历史过程。

1937年兰米尔 (I. Langmuir) 指出，溶液表面上的硬脂酸能吸附溶液中的金属离子，20世纪50年代南非塞巴 (F. Sebba) 发展了离子浮选，并从20世纪70年代初开始逐步走上工业化。目前已成功地将离子浮选用于冶炼厂和选矿厂废水净化，提取铜、镉等有价值元素，并净化印染厂的污水；从冶炼厂废水中提取钨、钼，如当废液中回收  $0.1 \sim 1.0 \text{g/L}$  浓度的二价钼离子 ( $\text{Mo}^{2+}$ )，可得品位为  $42\% \sim 65\%$  的钼产品，钼的回收率达  $90\% \sim 95\%$ 。此外，在处理原子能工业废水以及从海水中回收铀、锶等方面，也取得了进展。

从浮选发展过程中可以看到，浮选药剂的进步大大推动了现代浮选的发展，可以说浮选药剂的发展史就是现代浮选的发展史。浮选药剂的应用和研究，随着浮选工艺的发展而不断取得进展，可以分成几个阶段。

第一阶段是使用油类浮选剂时期，在浮选法工业应用开始时，主要使用各种矿物油（如煤焦油等）和植物油类，基本成分各种烃油、脂肪油及各种对矿物作用有一定活性的有机物。他们一般是不溶于水的，浮选时用量比较大，且选择性较差。

第二阶段是以使用水溶性人工合成浮选剂为主的时期。1902年试验皂类加上油做为浮选剂；1909年开始使用可溶性的起泡剂；1924年脂肪酸用于浮选氧化矿，同年黄药类捕收剂获得应用，这两种药剂的发现标识浮选药剂进入快速、大范围筛选应用阶段；1922—1929年陆续使用氰化物及酸、碱做为调整剂。这些药剂大都是人工合成或天然产物经过加工制成的，药剂中有效成分含量高，大多是水溶性（或有一定的水溶性）的。这些药剂的采用，使浮选变成一种耗药少、成本低、效率高、应用广的工艺。

第三阶段是进一步扩大药剂品种和原料来源时期。由于矿山工业的进一步发展和现代化科学技术对矿产原料的需要，对浮选药剂的数量和特殊品种提出了新的要求；同时石油工业的发展又为选矿药剂提供了结构多样、来源广泛、价格较便宜的原料，引起药剂品种的改变和多样化。为适应各种稀有矿、多金属共生矿的综合利用和贫矿、细粒矿、难选矿的处理，浮选范围拓展到氧化矿浮选，许多有专门用途的高效浮选药剂相继被研究采用。

特别值得提出的是，近年来除继续使用水溶性的药剂外，还研制了一系列不溶或微溶于水的对矿物作用活性高的油类捕收剂，他们的特点是用量少、选择性高，且许多络合物捕收剂甚至成为某种矿物专属药剂、特效药剂。

浮选和浮选药剂的理论在此时期取得了更大的进展。如1932年美国高登著《浮选》，1933年苏联列宾捷尔著《浮选过程的物理化学》，1938年澳大利亚瓦克著《浮选原理》等。

由于现代基础学科的发展和各种测试手段的应用，如物理化学、表面化学、电化学的新成就，结构化学理论、配合物化学和量子化学理论、半导体物理和导体物理等基础理论的发展，以及示踪原子、吸收光谱、电子显微镜和电子衍射、核磁共振、各种电化学和表面化学等新实验技术的应用，解决了许多理论问题。

近年来，材料科学的进步、分子设计方面的新成就，更为今后有目的地寻找新型浮选药剂开辟了广阔的前景。

### 1.2.3 浮选的应用

选矿是为金属冶炼、化学工业准备原料的生产作业,泡沫浮选已成为最重要的一种选矿方法。几乎所有的矿产资源都可用浮选法进行分选。浮选目前广泛应用于以选铁、锰为主的黑色金属矿,如赤铁矿、菱锌矿、钛铁矿等矿物;以选金、银等为主的贵金属矿;铜、铅、锌、钴、镍、钼、锑等有色金属矿,如方铅矿、闪锌矿、黄铜矿、辉铜矿、辉钼矿、镍黄铁矿等硫化矿物,孔雀石、白铅矿、异极矿和锡石、黑钨矿等氧化矿物;萤石、磷灰石、重晶石等非金属盐类矿物和钾盐、岩盐等可溶性盐类矿物的选别;以及煤炭、石墨、硫黄、金刚石、石英、云母、长石、绿柱石、锂辉石等非金属矿物和硅酸盐矿物的选别。

浮选在选矿领域积累了丰富的经验,技术不断进步,对于以前认为没有工业利用价值的低品位的及结构复杂的矿物,通过浮选,目前也得到了回收利用(二次资源)。

随着矿产资源越来越贫,有用矿物在矿石中分布越来越细、杂,分选难度加大;为了降低生产成本,冶金材料和化工等行业对加工原料,即分选产品的质量标准要求和精度越来越高。一方面要提高品质,另一方面对矿物因粒级细而难选的问题,浮选法越来越显示出优越于其他方法的特点,成为目前应用最广且最有前途的选矿方法。浮选方法从最初用于硫化矿物,逐渐发展到用于氧化矿物和非金属矿物等,现在全世界每年用浮选处理的矿物总量多达数十亿吨。

浮选分离过程除需要分选颗粒单体解离外,受颗粒与气泡间的有效黏附限制,都有最大粒度的限制,一般最大不超过0.3mm。常规泡沫浮选的有效分选粒度基本上在0.01~0.3mm(对煤炭0.03~0.5mm),超出此粒度范围泡沫浮选的效果很差,通常的共识是磨矿作业使矿物粒度小至0.01mm(10 $\mu$ m,泥化)时浮选失效。大于0.3~0.5mm的颗粒,其他物理分选法有较好的适应性。这种粒度范围也随着浮选技术的发展而不断扩大,近年发展起来的超细浮选对0.01~0.03mm的颗粒具有良好的应用前景,小于0.01mm的微细颗粒迄今也已有一系列成功的分选工艺,近年来利用相界面实现分选的工艺过程更是发展到可以分离胶粒、分子、离子等更微小的颗粒领域,如电泳分离、离子浮选等。

近几十年来,浮选技术的应用不再局限于矿物加工工程领域,已经扩展到环保、冶金、造纸、农业、化工、食品、材料、医药、生物等领域。如火法冶金的中间产品,挥发物及炉渣中的有用成分浮选回收;湿法冶金浸出渣和置换的沉淀产物浮选回收;化学工业中浮选进行再生纸的脱墨、纸浆废液的纤维回收;河床矿砂中重原油的提取、污水中分离出小颗粒固体污染物、胶体、细菌、痕量金属杂质的排除等是在环境工程中的典型应用。

随着浮选工艺和方法的改进,新型、高效浮选药剂和设备的出现,浮选法将会在更多的行业和领域得到更广泛的应用。使用浮选工艺需注意的是,药剂会使加工成本偏高(较磁选、重选);入选粒度要求较严格;浮选过程影响因素多,工艺要求高;残留药剂的废水对环境有危害。

### 1.2.4 浮选的分类

#### 1.2.4.1 按浮选方式分类

浮选按浮选方式可分为全油浮选法、团粒浮选法、表层浮选法、泡沫浮选法、凝聚絮

团浮选法等。

(1) 全油浮选法，是利用矿物油或植物油做为浮选剂，近代浮选工业早期应用过。将大量矿物油或植物油与矿浆混合搅拌，然后将黏附于油层中的亲油矿物（如硫化矿）刮出，使亲水性脉石矿物留在底流矿浆中，实现分选目的。后来用碳酸盐矿物和硫酸加入矿浆中产生气泡（也是现代泡沫浮选的萌芽）、吸附、强化油滴上浮。这种工艺技术简单、效率低、耗油量高，逐渐被现在泡沫浮选法取代。

(2) 团粒浮选法，实际上是全油浮选法的发展，是利用皂类加上油作为浮选剂，使疏水矿粒与之团聚成大颗粒的一种浮选方法，是浮选发展过程中出现的一种浮选方式。利用少量的油并配合皂类，使硫化矿选择性地絮凝成较大团粒，这样没有絮凝的亲水性颗粒被矿浆带走，得以和絮团分离。此工艺较全油浮选法有一定的进步，但效率依然很低，而后逐渐被淘汰。

(3) 表层浮选法，是将矿物细粉散在水流表面，疏水性颗粒能够在水的表面张力作用下漂浮在水面上，亲水颗粒则沉入水中，是早期浮选方式之一。1885年有记录将磨细的硫化矿矿粉小心地撒布在流动的水面上，利用表面张力原理，不易被水润湿的疏水性硫化矿颗粒就会靠水的表面张力支持而浮在水面上，聚集成硫化矿薄层，收集后成为精矿；亲水性矿物则迅速被水浸润而下沉成为尾矿。

后来，为使这种方法效率提高，又向水中添加少量烃油作为捕收剂，1940年使用该方法曾产出30多万吨的锌精矿。表层浮选法耗油量低、技术工艺简单，但分选界面仅限于水面，所以效率低，也逐渐被现代泡沫浮选取代。

(4) 泡沫浮选法，是现代浮选方式，采用泡沫载体，利用起泡剂产生合适的气泡，在浮选药剂作用下疏水矿物与气泡结合，进而浮出水面形成泡沫得以与亲水性矿物分离，是气-液-固三相界面的选择性分离过程。利用气泡大大增加了分选所需的气-液界面，使浮选效率大幅度提升，由此形成了多种现代浮选工艺，如气体浮选法、电解浮选法、真空浮选法、溶气浮选法等。

(5) 凝聚絮团浮选法，是通过控制矿物颗粒聚集状态，处理细粒矿物的一种泡沫浮选方法，大类也应属于泡沫浮选法。

#### 1.2.4.2 按有用矿物排出方式分类

浮选按有用矿物排出方式分为正浮选、反浮选两种方式。

(1) 正浮选是将有用矿物作为浮起目标矿物，其泡沫产品为有用矿物，底流产品为脉石矿物。一般用于浮选原矿中有用矿物易浮且含量较低的矿石。正浮选是最常用的浮选方法，大部分硫化矿的浮选工艺均采用正浮选，原因是硫化矿相对易浮，含量较低。正浮选在氧化矿及盐类矿物浮选中也有应用，如常见的铁矿石正浮选、铝土矿正浮选和磷矿正浮选等。

(2) 反浮选是将底流产品作为有用矿物，泡沫产品为脉石矿物。一般用于原矿中有用矿物较多，而脉石矿物较少的情况，或其他选矿工艺产出的粗精矿再提纯的过程。

反浮选在氧化矿及盐类矿物的浮选中有着广泛的应用，如铁矿石粗精矿的反浮选，为再提高精矿质量，将石英等其他脉石矿物作为泡沫产品浮出；铝土矿反浮选，将硅酸盐脉石矿物作为泡沫产品浮出；磷矿反浮选，将方解石、白云石等碳酸盐脉石矿物或硅酸盐脉石矿物作为泡沫产品浮出。

采用正浮选还是反浮选,应根据矿石性质、矿物组成及经济效益评价而定,一般是考虑将含量少的作为泡沫产品。如黄金选矿、有色金属选矿等,因有用矿物含量低,常采用正浮选;有用矿物含量高,则用反浮选(铁矿浮选等),这样有利于节约药剂而且分选效率高。

#### 1.2.4.3 按分选颗粒大小分类

浮选按分选颗粒大小可分为颗粒界面分选、离子界面分选。

(1) 颗粒界面分选包括常规泡沫浮选、乳化浮选、载体浮选、絮凝浮选等方式。一般为肉眼可见的颗粒矿物为浮选对象,如冶炼用的精矿分选都是属于这一类。

(2) 离子界面分选有离子泡沫分离、离子沉淀浮选、颗粒吸附浮选等方式。以溶解的分子、离子为浮选对象,常用于食品、化工、医药等领域。离子界面分选是表面活性物质与溶液中的离子形成可溶性络合物或难溶沉淀物,附于气泡上浮,使离子分离的过程。这是从稀溶液中提取有价元素或消除废水中有害组分的一种有效方法,选择性好、选矿效率和富集比高。

#### 1.2.4.4 其他方式分类

浮选中还有多种其他方式分类,如气泡产生方式、矿物类别、浮选工艺等多种分类方法。

如按气泡产生方式浮选可分为充气浮选、电解浮选、真空浮选、溶气浮选等;按矿物类别可分为硫化矿浮选、氧化矿浮选、硅酸盐类矿物浮选、可溶性盐类矿物浮选等;按浮选工艺可分为分支浮选、闪速浮选等;按矿物浮出顺序可分为优先浮选、混合浮选、部分混合浮选、等可浮浮选等。以后各章节中有说明,此处不详述。

### 1.2.5 浮选的基本过程

矿石经过磨矿分级后,得到入选粒度和浓度均适合的矿浆,送入搅拌槽中并添加浮选药剂,通过搅拌作用矿物颗粒与浮选药剂充分混合并发生相互作用,使目标矿物与其他矿物的疏水性差异更为明显;再将矿浆送入浮选机中(见图1-1),同时引入空气介质,形成适当的气泡,在搅拌过程中矿物颗粒与气泡发生碰撞,疏水矿物颗粒附着于气泡上,并随气泡升至液面上,形成泡沫层,通过刮板刮取等方式形成泡沫产品;而亲水性矿物随底流流走,实现泡沫产品和底流产品的分离,浮选过程如图1-2所示。

### 1.2.6 浮选研究的内容

浮选过程涉及固体矿物与分选介质(水、气)。研究的主要内容有浮选基本原理、浮选药剂、浮选机械、浮选工艺等。

浮选基本理论包括矿物的可浮性、分选界面性质等,研究相界面性质、相间的相互作用、气泡的矿化机理等。浮选药剂研究包括药剂种类、结构、性质、作用机理、制备与使用方法;浮选机械研究包括浮选机结构、工作原理、应用场合;浮选工艺研究是指流程结构、工艺因素的影响及控制、药剂制度;另外还有各类矿石的实践应用研究。浮选研究理论体系涉及工艺矿物学、有机化学、无机化学、物理化学(界面化学、胶体化学)、流体力学、机械工程、自动检测及技术经济分析等学科。

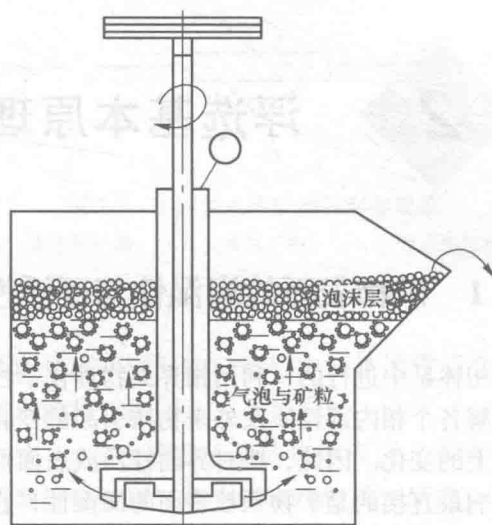


图 1-1 浮选机示意图

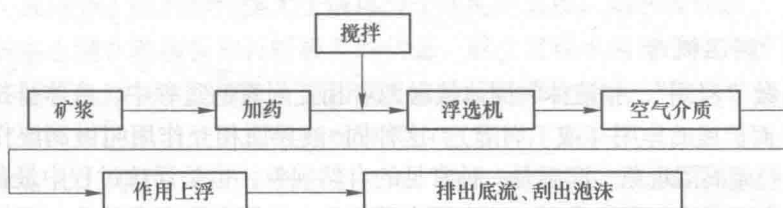
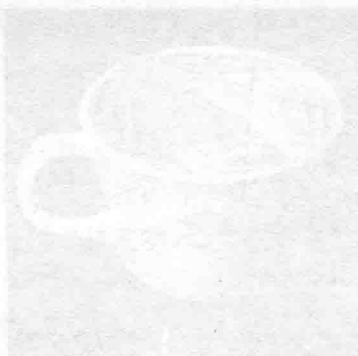


图 1-2 浮选过程

思考题

- 1-1 什么是浮选，矿物表面性质包括哪些内容？
- 1-2 浮选有哪些优点和缺点？
- 1-3 谈谈浮选在矿物分选中的作用。
- 1-4 浮选在历史发展过程中有哪些阶段？
- 1-5 浮选的基本过程是什么？
- 1-6 浮选如何分类？
- 1-7 观察生活中固-液界面现象，如石蜡、玻璃、布料与水的相互作用，水银与固体表面的相互作用。





## 2

# 浮选基本原理

## 2.1 矿物表面的润湿性与可浮性

浮选是在气-液-固三相体系中的，利用相界面物理化学性质差异进行矿物分选的技术。研究浮选过程要了解各个相内部性质及外来物质引起的变化，除此之外，更重要的是着重研究发生在相界面上的变化。因此，要对界面性质或表面性质以及界面上发生的变化进行研究讨论。其中影响最直接的是矿物颗粒表面的润湿性，它是矿物浮选的基础，由表面自由能、表面电性、氧化与溶解等矿物表面性质决定。

### 2.1.1 润湿现象

#### 2.1.1.1 润湿概念

润湿也叫做“浸润”，指液体与固体接触两者相互附着的过程中，液体排挤固体表面空气（或相反）而扩展的作用（或不润湿）。这种固-液界面相互作用叫做润湿作用，发生润湿作用的现象叫做润湿现象。润湿是一种常见的自然现象，也是浮选过程中最普遍和最基本的一种现象。春雨润物，梨花带雨，叶尖露水晶莹是自然界中最直观的水与固体表面发生作用的现象。图 2-1 所示的生活中的两种润湿现象，均为固体不易被水润湿的情形。

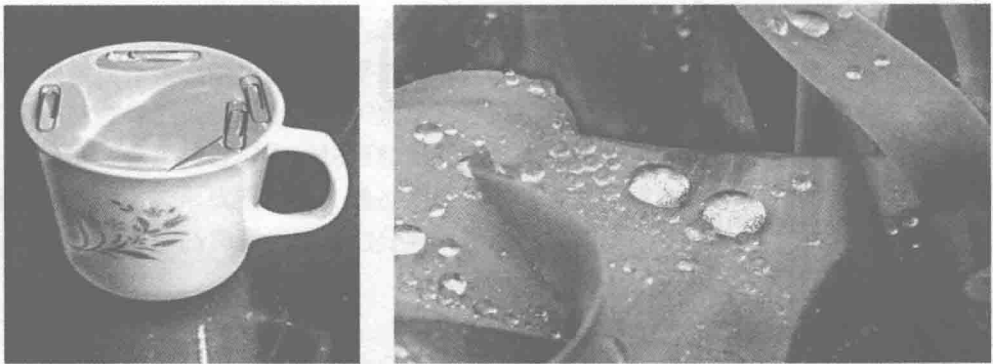


图 2-1 生活中的润湿现象

矿物表面与水的作用也表现各异，如在辉钼矿表面滴一滴水，水呈椭球状，覆盖面积很小，且附着力很弱，易于移动；而在石英表面滴一滴水，水滴则易于展开，覆盖较大的面积，且附着力较大，不易移动。

实现矿物的浮选分离过程要求目标矿物表面能够与气泡亲合并上浮，其他矿物则与水作用强烈留在水中，如图 2-2 所示。因此矿物是否能够上浮的最直观标志就是其表面被水润湿的程度。