

高等学校教学用书

# 浮 选

冶金工业出版社

选

评

高等学校教学用书

# 浮 选

中南矿冶学院 胡为柏 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书

**浮 选**

中南矿冶学院 胡为柏 主编

\*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

\*

850×1168 1/32 印张 10 7/8 字数 288 千字

1983年4月第一版 1983年4月第一次印刷

印数 00,001~4,700 册

统一书号: 15062·3976 定价**1.35**元

# 前 言

本书是根据1977年冶金工业部教材工作会议所制订的选矿专业教学计划和《浮选》教学大纲编写的。

近年来，浮选理论和实践都有较大的发展。本书力求反映这些发展所取得的成就，书中对浮选原理和浮选剂作用机理的新观点作了较系统的介绍；浮选剂、浮选机、浮选工艺及实践各章适当选择了较新的材料；叙述各类矿石浮选时，着重讨论了矿物分离的方法及其规律；考虑到“分散”和“絮凝”与浮选有较密切的联系，将此内容放在浮选基本原理一章内叙述。

参加本书编写的有中南矿冶学院胡为柏（绪言、第一章、第二章浮选剂作用机理部分）、李隆峰（第四章、第五章第一节至第五节），东北工学院魏克武（第二章浮选剂部分），北京钢铁学院黄和慰（第三章），昆明工学院杨敖（第六章、第五章第六节）。本书由胡为柏主编，李隆峰协助修改定稿。另外，中南矿冶学院李柏淡、吉干方、陈万雄和王淀佐亦参加了部分书稿的修改、整理工作。

本书为大学选矿专业教学用书，亦可供有关专业师生和从事科研、设计及生产的选矿工程技术人员参考。

书中肯定会有缺点，恳请读者批评指正。

编 者

1982.7.

## 绪 论

浮选是在气-液-固三相界面分选矿物的科学技术。目前每年经浮选处理的矿石已超过十亿吨。随着工业矿床向贫细杂的趋向转移，浮选工业日益发展。浮选领域已从矿业扩展到其他一些部门。

大规模工业化的浮选法在十九世纪末叶才逐步发展起来。但是，在古老的金银淘洗加工过程中，就已知道利用金粉的天然疏水性及亲油性，将鹅毛粘上油去刮取浮在水面的金粉，使其与尘土等亲水性杂质分离。在滑石、朱砂、雄黄等的加工作坊，很早就知道“澄、淘、飞、跌”选矿工序。其中的“飞”，就是利用矿物的天然疏水性，使其飘浮在水面，从而与亲水性下沉的脉石分离。这就是近代的所谓“表层浮选法”。

我国1673年（明崇祯丁丑年）出版的《天工开物》（江西分宜宋应星撰写）一书中，曾描述朱砂的分选加工过程：“取来时，入巨铁碾槽中，轧碎如微尘。然后入缸，注清水澄浸过三日夜，跌取其上浮者，倾入别缸，名曰二朱。其下沉结者，晒干即为头朱也。”这就是“表层浮选法”。该书又描述从废旧物中的选金方法：“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。”这与近代的“全油浮选法”相似。

十九世纪，由于工业发展需要大量矿物原料，要处理当时大量堆积的铅锌重力选矿的尾矿，而开始在澳大利亚铅锌矿山试用原始的浮选方法。

1860年首倡用大量油类与水及尾矿一起搅拌，使疏水亲油的硫化铅锌矿与油一起上浮，从而与脉石分离。1898年，这种“全油浮选法”开始用于工业生产。

1902年有人建议在矿浆中加入皂类配合少量油搅拌，使硫化矿与皂液及油聚集成团，再用水冲走分散的亲水性脉石，这就是近代“团粒浮选法”的开始。

1907年，“表层浮选法”在工业上得到应用。该法是将铜矿石研成细粉，轻轻撒到移动的水流表面，疏水的硫化铜矿物浮在水面，收集后成为精矿；亲水下沉的脉石作为尾矿废弃。

上述各种方法都比较简单，效率也较低。二十世纪初，提出利用气泡增加液-气界面，提高分离效率。这种“泡沫浮选法”首先在澳大利亚用来处理含锌20%的重选尾矿。当时是将干的尾矿加入稀硫酸溶液中，因该尾矿含有碳酸盐类脉石，则碳酸钙与硫酸反应放出二氧化碳气泡，闪锌矿就附着于气泡表面上浮，刮出上浮泡沫，所得的精矿含锌42%。

1909年发现可以用松油、醇类等作为起泡剂；1925年发现用黄药作硫化矿的捕收剂，浮选效果显著提高。这些新发现引起了矿冶、化工、物理、化学等各方面人员的重视，使浮选成为一个重要的矿物工业部门。浮选工艺不但适用于硫化矿，而且也适用于非硫化矿。许多过去认为难浮的矿物，经过研究及生产实践，都可变成可浮或易浮的矿物。由于浮选特效药剂的不断出现和浮选机的类型增多与大型化，因而使浮选厂规模愈来愈大。随着浮选工艺的不断发展，对浮选理论的研究也随之深化和发展。

浮选是一种效率高的“分离过程”。近二十年来，向矿物浮选以外的领域发展，大致可分为下列方面：

(1) 冶金工业产品浮选，如铜镍钨、炼铜炉渣、阳极泥等的浮选；

(2) 在化学工业中应用，如回收肥皂厂的油脂，浮选染料等；

(3) 在造纸工业中应用，如用于从纸浆废液中回收纤维素、废纸再生中脱油墨等；

(4) 在农产品及食品工业中应用，如从黑麦中分出角麦，牛奶中分出乳酪等；

(5) 在医药微生物方面的应用，如从水中脱除寄生虫卵，分选结核杆菌和大肠杆菌等；

(6) 在工业废物及废水处理方面应用，如核燃料再处理废水的沉淀浮选，用凝聚溶气浮选法和电解浮选法处理废水等。

# 目 录

前言	
绪论	V
第一章 浮选基本原理	1
第一节 矿物表面的润湿性与可浮性	1
第二节 矿物的结构、氧化及溶解与可浮性	9
第三节 矿物表面电性与可浮性	30
第四节 浮选中的吸附现象	39
第五节 分散与絮凝	57
第六节 浮选速率	68
第二章 浮选剂	81
第一节 浮选剂分类	81
第二节 捕收剂	82
第三节 起泡剂	119
第四节 调整剂	132
第三章 浮选机	155
第一节 对浮选机的基本要求	155
第二节 浮选机的充气及搅拌原理	156
第三节 浮选机的动力消耗	165
第四节 浮选机的分类	167
第五节 机械搅拌式浮选机	169
第六节 充气搅拌式浮选机	184
第七节 充(压)气式浮选机	195
第八节 气体析出式浮选机	198
第四章 浮选工艺	207
第一节 粒度	207
第二节 调浆	212
第三节 调药	215
第四节 调泡	222



第五节	调温 .....	226
第六节	水质 .....	230
第七节	浮选流程 .....	232
第五章	硫化矿浮选 .....	241
第一节	硫化铜矿浮选 .....	241
第二节	硫化铅锌矿浮选 .....	266
第三节	复杂硫化矿浮选 .....	271
第四节	硫化锑、砷、铋、汞矿的浮选特点 .....	286
第五节	含金硫化矿浮选 .....	289
第六节	铜铅锌氧化矿浮选 .....	294
第六章	非硫化矿浮选 .....	303
第一节	铁锰矿浮选 .....	303
第二节	钨锡矿浮选 .....	314
第三节	钽铌锂铍矿浮选 .....	323
第四节	磷矿和萤石矿浮选 .....	331
第五节	石英和长石浮选 .....	334
参考文献	.....	339

# 第一章 浮选基本原理

## 第一节 矿物表面的润湿性与可浮性

### 一、润湿现象

矿物可浮性好坏的最直观的标志，就是被水润湿的程度不同，例如石英、云母等很易被水润湿，而石墨、辉钼矿等不易被水润湿。易被水润湿的矿物叫做亲水性矿物，不易被水润湿的矿物叫做疏水性矿物。

图 1-1 是水滴和气泡在不同矿物表面的铺展情况。图中矿物的上方是空气中水滴在矿物表面的铺展形式，从左至右，随着矿物亲水程度的减弱，水滴越来越难于铺开而成为球形；图中矿物下方是水中气泡在矿物表面附着的形式，气泡的形状正好与水滴的形状相反，则从右至左，随着矿物表面亲水性的增强，气泡变为球形。

矿物表面的亲水或疏水程度，常用接触角  $\theta$  来度量。在液体所接触的固体（矿物）表面与气相（气泡、空气）的分界点处，沿液滴或气泡表面作切线，则此切线在液体一方的，与固体表面的夹角称为“接触角”。

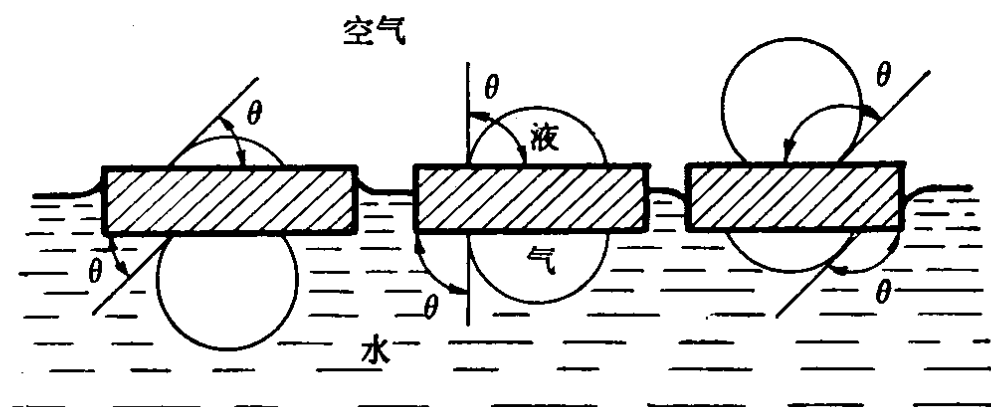


图 1-1 矿物表面的润湿现象

亲水性矿物接触角小，比较难浮；疏水性矿物接触角大，比较易浮。前人已对许多不同类型的矿物进行过接触角的测定，现选择若干个测定值列于表1-1。

表 1-1 接触角测定值举例

矿物名称	接触角, 度	矿物名称	接触角, 度
硫	78	黄铁矿	30
滑石	64	重晶石	30
辉钼矿	60	方解石	20
方铅矿	47	石灰石	0~10
闪锌矿	46	石英	0~4
萤石	41	云母	~0

## 二、接触角与矿物润湿性的度量

当气泡在矿物表面附着时，如图1-2所示，一般认为气泡与矿物表面接触处是三相接触，并将这条接触线称为“润湿周边”。

气泡附着于矿物表面（或水滴附着于矿物表面）的过程中，润湿周边是可以移动的，或者变大，或者缩小。当润湿周边不变化时，表明该周边上的三相界面的自由能（以表面张力表示）已达到平衡，此时的接触角名为“平衡接触角”（简称接触角）。以后的讨论中提到的接触角，除注明者外，均指平衡接触角。

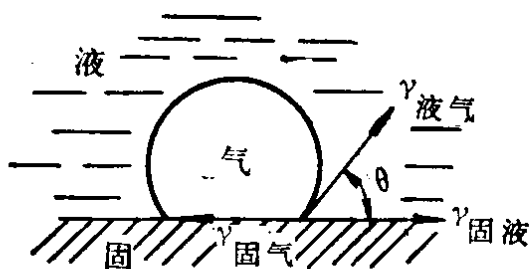


图 1-2 矿粒与气泡接触平衡示意图

图1-2 中气-液-固三相平衡时，其平衡状态方程（Young方程）为：

$$\gamma_{固气} = \gamma_{固液} + \gamma_{液气} \cos \theta \quad (1-1)$$

式中  $\gamma_{固气}$ 、 $\gamma_{固液}$  和  $\gamma_{液气}$  —— 固-气、固-液和液-气界面的自由能

(或表面张力);

$\theta$  ——接触角。

上式表明, 接触角  $\theta$  是三个相界面自由能的函数, 它既与矿物表面性质有关, 也与液相、气相的界面的性质有关。凡是能引起任何三相界面自由能改变的因素, 都可以影响矿物表面的润湿性。

同时还可以看到接触角  $\theta$  值愈大,  $\cos\theta$  值愈小, 这说明矿物润湿性愈小, 其可浮性愈好。并且  $\cos\theta$  值介于 0~1 之间。于是对矿物的润湿性与可浮性的度量可定义为:

$$\text{润湿性} = \cos\theta$$

$$\text{可浮性} = 1 - \cos\theta$$

由此可见, 通过测定矿物的接触角, 可以对矿物的润湿性和可浮性作出大致的评价。

上面讨论的是平衡接触角, 但从实验过程中发现, 接触角并不立刻达到平衡, 并且也不是在任何情况下都会平衡。当液滴在固体表面展开时, 总会遇到一些阻碍, 这一种阻碍或润湿周边在固体表面移动的滞缓现象, 称为“润湿阻滞”。这种阻滞现象主要是由界面间的摩擦力引起的, 在有润湿阻滞时, 阻滞接触角  $\theta'$  大于平衡接触角。通常润湿阻滞很难避免, 故平衡接触角很难测准。

根据气泡、矿物表面和水之间的三相平衡, 可用各自的表面张力按杨氏 (Young) 方程及杜甫莱 (Dupre) 方程来描述。矿物润湿性的标志主要有如下几种表示法<sup>[1]</sup>:

(1) 直接以平衡接触角  $\theta$  表示;

(2) 以接触角的余弦  $\cos\theta$  表示;

(3) 以  $\gamma_{\text{液气}}(\cos\theta - 1)$  表示;

(4) 以  $\gamma_{\text{液气}}(1 + \cos\theta)$  表示。

由于液-气界面张力对接触角有一定影响, 则在表示矿物的润湿性时, 应该同时考虑矿物表面的接触角和液-气界面的表面张力, 因此有人提出“捕收系数”的概念, 并用其来表征在有表

面活性浮选剂存在的情况下对润湿性的影响。捕收系数( $K_c$ )的表达式为〔2〕:

$$K_c = \frac{\gamma_0 \cos \theta_0 - \gamma \cos \theta}{\gamma_0} \quad (1-2)$$

式中  $\gamma_0$ ——纯水的表面张力;

$\theta_0$ ——矿物在纯水中的接触角;

$\gamma$ ——有表面活性浮选剂时的液体表面张力;

$\theta$ ——有表面活性浮选剂时矿物的接触角。

### 三、矿粒与气泡附着前后自由能的变化与接触角的关系

通常测定的接触角, 是用小水滴或小气泡在大块纯矿物表面测到的。实际浮选时, 是磨细的矿粒向大气泡附着, 这时要直接测定其接触角是困难的, 因此需要用物理化学的方法进行分析。

矿粒向气泡附着前后的情况如图1-3所示。

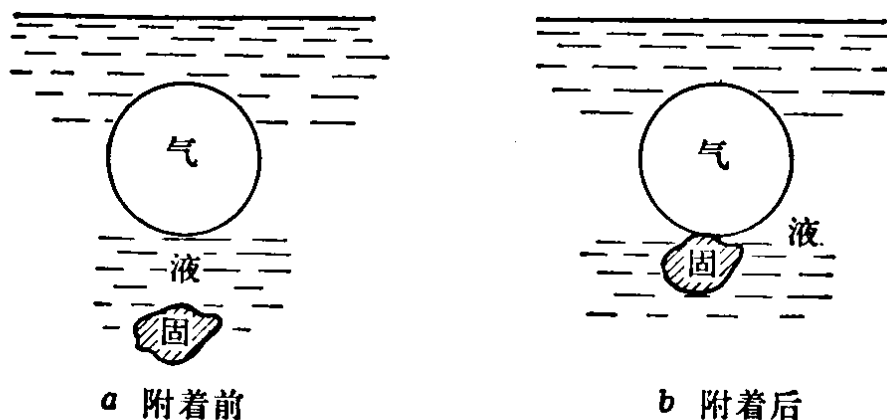


图 1-3 矿粒向气泡附着前后情况

命  $\gamma_{液气}$ 、 $\gamma_{固气}$ 、 $\gamma_{固液}$  分别表示相界面的自由能 (尔格/厘米<sup>2</sup>);

$S_{液气}$ 、 $S_{固气}$ 、 $S_{固液}$  分别表示相应界面的表面积 (厘米<sup>2</sup>)。

矿粒与气泡接触前, 系统的自由能为:

$$G_{前} = S_{液气} \gamma_{液气} + S_{固液} \gamma_{固液}$$

矿粒与气泡接触附着后的系统自由能 (假定附着面积为单位面积):

$$G_{后} = (S_{液气} - 1) \gamma_{液气} + (S_{固液} - 1) \gamma_{固液} + (1 \times \gamma_{固气})$$

据此则接触附着前后的系统自由能变化为:

$$\Delta G = \frac{G_{前} - G_{后}}{1} = \gamma_{液气} + \gamma_{固液} - \gamma_{固气} \quad (1-3)$$

由(1-1)式知 $\gamma_{固液} - \gamma_{固气} = -\gamma_{液气} \cos\theta$ , 代入(1-3)式得:

$$\Delta G = \gamma_{液气}(1 - \cos\theta) \quad (1-4)$$

式(1-4)就是浮选基本行为——矿粒向气泡附着前后的热力学方程式。它表明了自由能变化与平衡接触角的关系, 式中 $\gamma_{液气}$ 就是液-气界面自由能, 其数值与液体的表面张力相同(例如水的表面张力为72达因/厘米), 这是可以由实验测定的。于是 $\Delta G$ 可以算出。

当矿物完全亲水时,  $\theta = 0^\circ$ , 润湿性 $\cos\theta = 1$ , 可浮性 $1 - \cos\theta = 0$ 。此时矿粒不会附着气泡上浮, 因为自由能变化 $\Delta G = \gamma_{液气}(1 - \cos\theta) = 0$ 。

当矿物疏水性增加时, 接触角 $\theta$ 增大, 润湿性 $\cos\theta$ 减小, 则可浮性 $1 - \cos\theta$ 增大。此时 $\Delta G$ 也增大, 按照热力学第二定律, 如过程变化前的自由能, 比变化后的自由能大, 则该过程就有自发进行的趋势。因此愈是疏水的矿物, 自发附着于气泡上浮的趋势就愈大。

同时必须指出, (1-4)式是在一些假定条件下得出的简化近似式。实际上, 当气泡与矿粒接触时, 界面面积的变化及气泡的变形, 情况是相当复杂的, 曾经有些学者进行过较复杂的推算。但是, 由于固-液及固-气界面能难于直接测定, 平衡接触角不易测准, 特别是在矿粒与气泡间的水化膜的性质变化等, 所以这方面的工作尚有待继续研究。

#### 四、水化膜

1. 水化膜的形成及其性质 从宏观的接触角深入到矿物与水溶液界面的微观润湿性可以推知, 润湿是水分子(偶极)对矿物表面的吸附形成的水化作用。水分子是极性分子, 矿物表面的不饱和键能也具有不同程度的极性。因此极性的水分子会在有极性的矿物表面的吸附, 并在矿物表面形成水化膜。水化膜中的水

分子是定向密集排列的，它们与普通水分子的随机稀疏排列不同。最靠近矿物表面的第一层水分子，受表面键能吸引最强，排列最为整齐严密。随着键能影响的减弱，离表面较远的各层水分子的排列秩序逐渐混乱。表面键能作用不能达到的距离处，水分子已呈普通水那样的无秩序状态。所以水化膜实际是介于固体矿物表面与普通水之间的过渡间界，故又称为“界间层”。图1-4是水化膜的示意图。

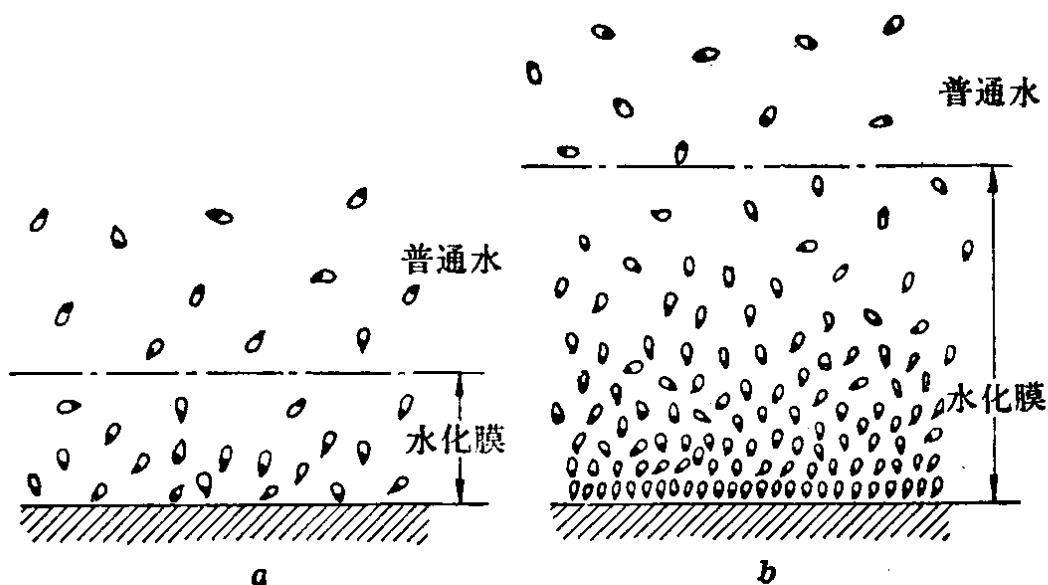


图 1-4 水化膜示意图

- a—疏水性矿物（如辉钼矿），表面呈弱键，水化膜薄；
- b—亲水性矿物（如石英），表面呈强键，水化膜厚

通过表面化学的研究得知，水化膜的厚度与矿物的润湿性成正比。例如，亲水性矿物（如石英、云母）的表面水化膜可以厚达 $10^{-3}$ 厘米，疏水性矿物表面水化膜则仅为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ 厘米。这层水化膜受矿物表面键能作用，它的粘度比普通水大，并且具有同固体相似的弹性，所以水化膜虽然外观是液相，但其性质却近似固相。

2. 水化膜的薄化 在浮选过程中，矿粒与气泡互相接近，先排除隔于两者夹缝间的普通水。由于普通水的分子是无序而自由的，所以易被挤走。当矿粒向气泡进一步接近时，矿粒表面的

水化膜受气泡的排挤而变薄。水化膜变薄过程的自由能变化，与矿物表面的水化性有关：

(1) 矿物表面水化性强（亲水性表面），则随着气泡向矿粒逼近，水化膜表面自由能增加，如图1-5曲线1所示。曲线1表明，当矿粒与气泡愈来愈接近时，其表面能不断升高。所以，除非有外加的大能量，否则水化膜不会自发薄化。水化膜的厚度与自由能的变化表明，表面亲水性的矿物不易与气泡接触附着。

(2) 中等水化性表面，如曲线2所示，这是浮选常遇到的情况。

(3) 弱水化性表面，就是疏水性表面，如图1-5中的曲线3所示。疏水性表面的水化膜比较脆弱，有一部分自发破裂，此时自由能减低。但到很近表面的一层水化膜，仍是很难排除，曲线3在左侧急剧上升说明此点。

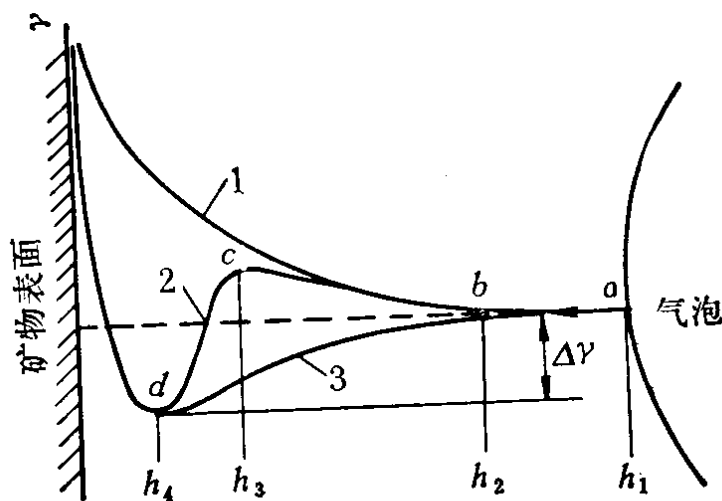


图 1-5 水化膜的厚度与自由能变化

1—强水化性表面；2—中等水化性表面；3—弱水化性表面

浮选常遇的矿物既非完全亲水，也非绝对疏水，往往是中间状态，即图1-5中曲线2的情况。矿粒向气泡附着的过程，详细可分为a、b、c和d四个阶段，如图1-6所示。

第一阶段 a 为矿粒与气泡的互相接近。这是由浮选机的充气搅拌、矿浆运动、表面间引力等因素综合造成的。矿粒与气泡互相接触的机会，是与搅拌强度，矿粒气泡的大小尺寸等相关的。



此时矿粒与气泡的相对位置如图1-6中的a所示,自由能变化不多,相应图1-5的曲线2的a至b段。

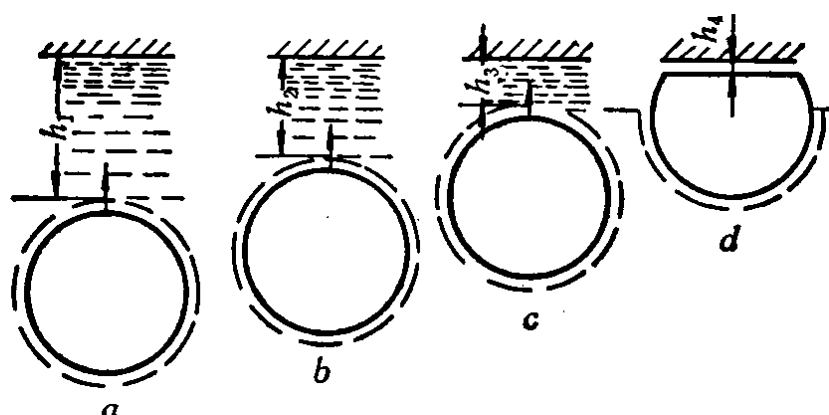


图 1-6 矿粒与气泡接触的四个阶段

第二阶段  $b$  是矿粒与气泡的水化层接触。此时矿粒与气泡间的距离变化为  $h_2$ 。原来矿粒与气泡间的普通水层,由于矿粒与气泡的逼近,逐步从夹缝中被挤走,直至矿粒表面的水化层与气泡表面的水化层相互接触。由于水化层的水分子是在表面键能的作用力场范围内,故水分子偶极是定向排列的,这与普通水分子的无序排列不同。因此,要挤走水化层中的水分子,如图1-5曲线2由  $b$  向  $c$  处推进时,就要外界向体系做功,才能克服  $b$  到  $c$  的能峰。

第三阶段  $c$  是水化膜的变薄或破裂。水化层受外加能的作用变薄到一定程度,成为水化膜。如图1-6中的位置  $c$ , 间隔距离为  $h_3$ 。相应图1-5曲线2由  $c$  到  $d$ 。此时水化膜表现出不稳定性,即已越过能峰  $c$ , 再逼近,距离  $h_3$  缩为  $h_4$ , 自由能减低,水化膜厚度会自发变薄。据测定,大致间隔为100毫微米至1毫微米。此时矿粒与气泡自发靠近。

最后阶段  $d$  是矿粒与气泡接触。从情况  $c$  自发进行到  $d$ , 此时矿粒与气泡开始接触。接触发生后,如为疏水矿物表面,接触周边可能继续扩展。

根据一些研究,在矿粒与气泡接触面积上,可能有“残余水化膜”,就此膜特性而论,已近于半固态,要除去此膜,需要很大的外加能。如果存在残余水化膜,则矿粒与气泡只是两相接触,