

• 高等学校教学用书 •

矿物浮选原理

GAODENG XUOXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

23

TD923
18
3

高等学校教学用书

矿物浮选原理

武汉钢铁学院 卢寿慈 编

101/14



冶金工业出版社

B

491385

高等学校教学用书

矿物浮选原理

武汉钢铁学院 卢寿慈 编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

河北省阜城县印刷厂印刷



850×1168 1/32 印张8 7/8 字数234千字

1988年5月第一版 1988年5月第一次印刷

印数00,001~3,000册

ISBN 7-5024-0173-3

TD·28(课) 定价1.80元

前 言

本书试图比较全面地综合反映近年来浮选原理的发展及成就。在系统地归纳整理大量文献资料的同时，作者引入了自己的一些研究结果及观点。在编写过程中尽可能对庞杂的、分散的、常常是互相矛盾的资料理出一些较清晰的概念。

本书始终努力把理论阐述与浮选工艺结合起来，试图找到更多的沟通理论与实践的脉络。当然，鉴于目前浮选及整个选矿工程的发展水平，要把这件事做得满意是极其困难的。

本书可作为高等学校选矿工程专业选修课“浮选理论”教材或必修课“浮选”的教学参考书，也可以作为研究生的“浮选原理”课的主要参考教材。作者期望本书对选矿工程技术人员及教学人员深入了解浮选过程及工艺实质也能有所裨益。

本书引用了大量参考文献，这将有助于读者对自己感兴趣的课题进一步去追根溯源。

在成书过程中得到了武汉钢铁学院涂忠祥、宋少先、丁育青、朱立谷及周建平等同志的大力帮助，谨表示衷心的感谢。

作者欢迎对本书的任何建议及批评。

卢寿慈

1987.10.1

引 言

浮选是细颗粒矿物分选的重要方法。浮选的特点是,矿粒的分选和富集是在复杂的三相运动过程中实现的。分选对象(矿粒)及疏水矿粒的运载工具(气泡)在水(连续相)中悬浮、弥散并相互作用,最终形成泡沫层而排出浮选精矿。

泡沫浮选过程的结构框图如下:

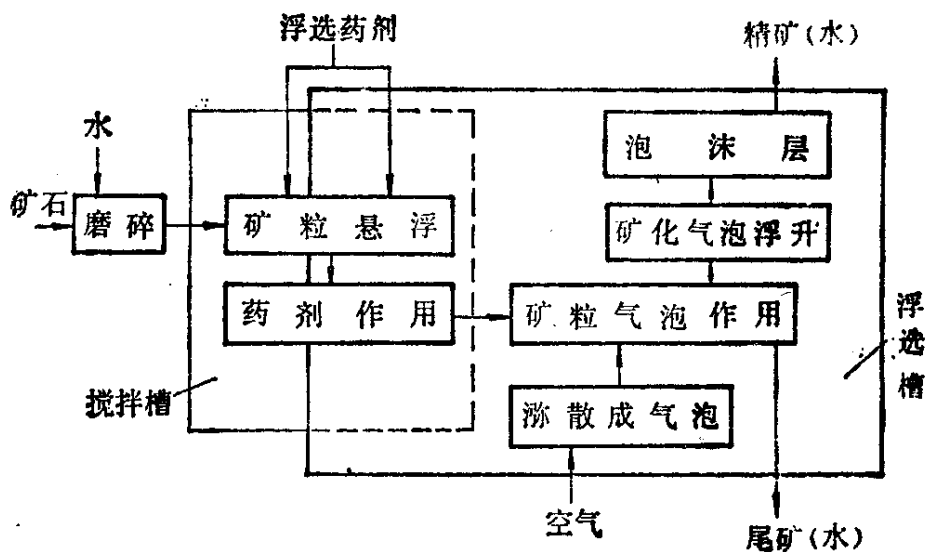


图 0-1 泡沫浮选过程结构框图

上图清楚地展示了泡沫浮选可能包含的主要单元过程:

- (1) 矿浆处于湍流运动状态以保证矿粒悬浮并以一定动能运动;
- (2) 悬浮矿粒与浮选药剂作用,目的矿物颗粒表面的选择性疏水化;
- (3) 矿浆中气泡的发生及弥散;
- (4) 矿粒与气泡的接触;
- (5) 疏水矿粒在气泡上的粘着,矿化气泡的形成;
- (6) 矿化气泡的浮升,精矿泡沫层的形成;

(7) 精矿泡沫的排出。

为了深入了解并掌握矿物浮选，应从研究和分析浮选的各个单元过程入手。

本书试图在综合、分析浮选研究最新成果的基础上，运用矿物学、物理化学、胶体及界面化学、有机化学、流体力学（包括湍流理论）及固体物理等学科的原理，较系统地论述、阐明各浮选单元过程的基本规律及宏观浮选过程的实质。

目 录

前 言	I
引 言	V
1. 矿物表面润湿性	1
1.1 矿物晶体及晶体表面	1
1.2 矿物表面与水的作用	8
1.3 润湿性的度量	15
2. 矿物表面电性质	23
2.1 矿物表面电荷的起源	23
2.2 界面双电层	24
2.3 界面动电现象和矿物的动电位	34
2.4 离子在双电层中的吸附	36
3. 半导体矿物的界面性质及可浮性	42
3.1 固体半导体的基本概念	42
3.2 矿物半导体	43
3.3 半导体矿物—水溶液的界面状态	52
4. 矿物表面润湿性的调节——浮选药剂与矿物表面的作用	59
4.1 吸附过程的能量变化	59
4.2 浮选药剂在矿物表面上的吸附形式	61
4.3 捕收剂的吸附及矿物表面的疏水化	68
4.4 调整剂的作用方式	78
5. 硫化矿物的浮选化学	87
5.1 硫化矿物的表面氧化	87
5.2 捕收剂与硫化矿物表面的作用机理	95
5.3 捕收剂在硫化矿表面的吸附层成分	106
5.4 调整剂与硫化矿物表面的作用机理	108
6. 氧化矿物的浮选化学	112
6.1 氧化矿物的表面性质	112

6.2	氧化矿物捕收剂溶液化学	117
6.3	氧化矿物与捕收剂的作用机理	122
6.4	氧化矿物表面与调整剂之间的作用	134
7.	矿物颗粒在水中的聚团及分散行为	138
7.1	矿粒在水中的聚团	138
7.2	矿粒在水中的分散	159
8.	疏水矿粒与气泡的作用	163
8.1	矿浆中的气泡分散体	163
8.2	矿粒与气泡的接触	166
8.3	矿粒在气泡上的粘着	172
8.4	矿粒与气泡的粘着牢固度	179
8.5	气泡在矿粒表面上的析出	186
8.6	矿化气泡的形成	188
8.7	泡沫层	189
9.	浮选粒度	196
9.1	粒度对浮选的影响	196
9.2	浮选的粒度上限	198
9.3	浮选的粒度下限及微粒浮选	206
10.	机械搅拌式浮选机	223
10.1	浮选机的分类	223
10.2	机械搅拌式浮选机的结构特点	225
10.3	机械搅拌式浮选机的工作原理	237
10.4	工艺性能	243
10.5	影响浮选机性能的因素	253
10.6	浮选机的比拟放大	258
	参 考 文 献	266

1. 矿物表面润湿性

1.1 矿物晶体及晶体表面

1.1.1 晶体类型

根据矿物晶体中质点间的键型，主要存在四种晶体类型：离子型晶体、原子型晶体、金属型晶体及分子型晶体。

离子型晶体是由阳离子及阴离子组成，有时其中有络合阴离子。阴阳离子之间以静电引力相结合，这种键合方式称为离子键或电价键。离子键无方向性且无饱和性，故离子型晶体一般配位数较大，离子堆积紧密。具有典型离子键的晶体的矿物有：岩盐（ NaCl ）、萤石（ CaF_2 ）、闪锌矿（ ZnS ）、金红石（ TiO_2 ）、方解石（ CaCO_3 ）等。

原子型晶体也叫共价型晶体。原子型晶体是由原子组成的，原子间以共价键联结，即以电子对所产生的力相结合。由于共价键具有方向性和饱和性，因此原子型晶体的主要特征是配位数很小，晶体结构的紧密程度远比离子晶体低。

单纯以共价键联结的晶体在矿物中很少见。金刚石是典型的共价键晶体。但有共价键成份的晶体却很多，如 SiC 、 SiO_2 、某些盐类矿物的络离子以及自然硫的环状分子等。

金属晶体中自由电子运动于金属阳离子之间，阳离子与公有电子相互作用结合成金属键，组成金属晶体。由于金属键无方向性和饱和性，金属晶体具有最大的配位数及最紧密的堆积。自然金、自然铜就是此类型晶体。

分子型晶体中分子是结构的基本单元，分子间由极弱的范德华力即分子间力相联结组成分子型晶体。具有典型分子晶体的矿物是斜方硫。

在这里应该指出，矿物晶体结构中仅有单一的一种键的情况

是少数，有的晶体结构中存在过渡性键，如金红石：Ti-O间的键性就是一种以离子键为主向共价键过渡的过渡键，但由于离子键占主导地位，故划归离子晶体。许多金属氧化物矿物（如刚玉 Al_2O_3 、石英 SiO_2 、锡石 SnO_2 等）均有离子键—共价键的过渡性质，而磁铁矿、软锰矿等具有向金属键过渡的特性。许多矿物具有多键型晶体结构，如方解石的晶体结构中C-O间主要为共价键，Ca-O间则以离子键为主。由于矿物的性质主要由 O^{2-} 与络合阴离子之外的金属阳离子间的键性所决定，故划归离子晶体。

根据矿物晶体的空间结构，又可以分为四种类型：紧密堆积结构、骨架结构、层状结构及链状结构。

紧密堆积结构：除互相接触的原子或离子的堆积空隙外，晶格中别无空间存在。金属、卤化物、磁黄铁矿为此种结构。

骨架结构：晶体质点间形成强烈键合，但晶格内存在较大的空隙，如金刚石、石英、长石、闪锌矿等。

层状结构：晶格结构仅沿二维空间（平面）发展，层内质点间键合紧密，层间质点连接较弱，距离较大，如石墨、云母等。

链状结构：晶格中质点形成链状连结，晶体结构仅沿一维空间发展，链与链之间的键合力较弱，距离较大，如辉锑矿、角闪石等。

1.1.2 晶体表面

矿物晶体受外力作用破碎时，将沿着晶体构造中键合力最弱的地方断裂。严格沿着一定结晶方向裂成光滑面叫解理；不按一定方向裂成不规则的各种凹凸不平的表面叫断口。

解理通常发生在晶格中面网密度最大的面网之间、阴阳离子电性中和的面网（原子面）、两层同号离子相邻的面网以及键合力最弱的面网之间。

不管晶体的破裂面沿什么方向发生，在断裂面上均产生得不到补偿的断键，即不饱和键。

根据断裂键能的性质，表面不饱和键有强弱之分，大体规律是：

(1) 断裂面以离子键为主，表面不饱和键具有较强的静电吸引力，为强不饱和键。

(2) 断裂面以共价键为主，表面不饱和键多为原子键，此类表面有较强的静电力或偶极作用，为强不饱和键。

(3) 断裂面以分子键为主者，表面不饱和键为弱键。

(4) 分子键包括三部分：定向力、诱导力、色散力。如矿物破裂面以定向力、诱导力为主，对偶极分子（例如水分子）的吸引较以色散力为主的矿物表面强，因此弱不饱和键亦有强弱之分。

以强不饱和键为主的晶体表面，如（1）、（2）两种情况，叫极性表面；以分子键为主的表面，如（3）、（4）两种情况，叫非极性表面。

矿物晶体结构与表面不饱和键特性之间的关系，可在许多浮选专著中找到，这里仅以层状硅酸盐断裂面为例，作简单说明。

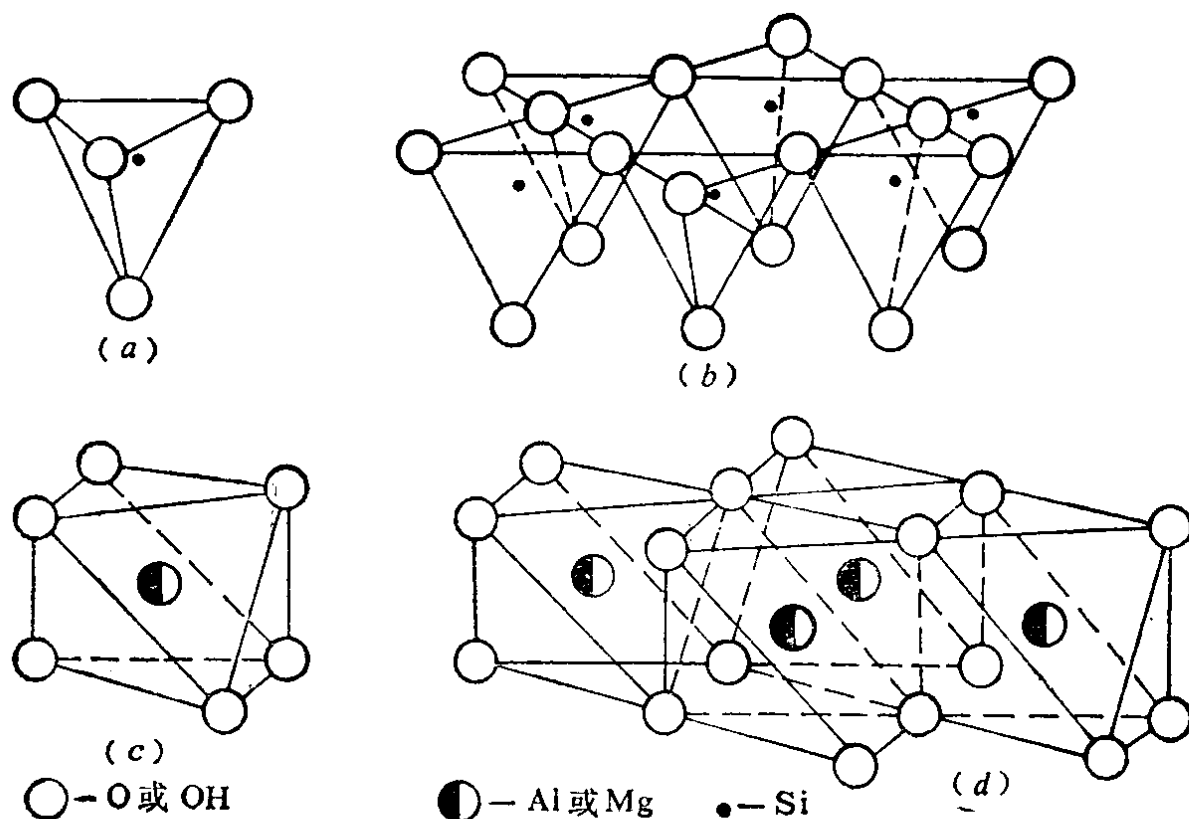


图 1-1 硅氧四面体及铝氧（或氢氧）八面体
 (a) 四面体；(b) 四面体层状结构；(c) 八面体；(d) 八面体层状结构

层状硅酸盐晶体的基本结构由两种结构单位组成：硅氧四面体共用三个氧而形成的连续层 $(Si_2O_5)^{2-}$ ，以 T 表示；及氧（或氢氧）铝（或镁）八面体连续层，以 O 表示，见图1-1及图1-2。

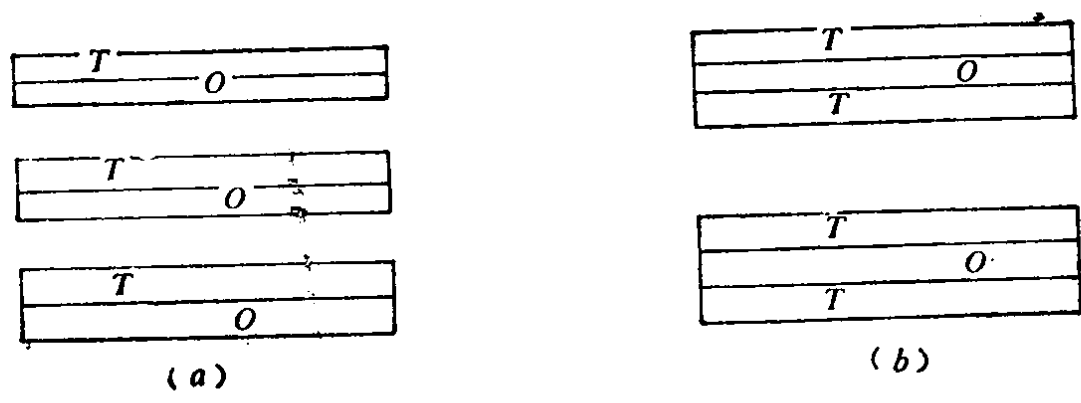


图 1-2 层状硅酸盐矿物的典型结构
(a) 高岭石结构；(b) 蒙脱石结构

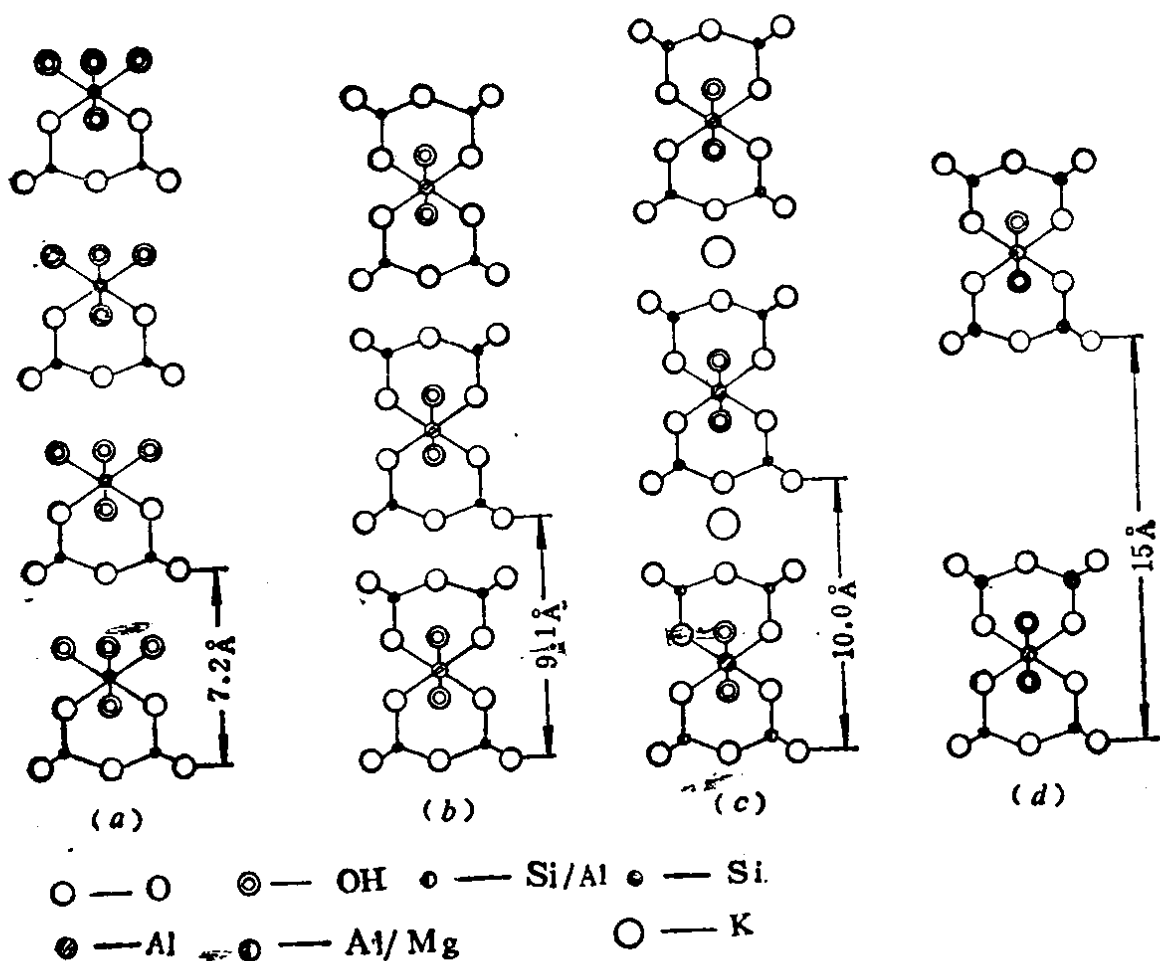


图 1-3 各种层状硅酸盐矿物的晶体结构图^[45]
(a) 高岭石；(b) 叶腊石；(c) 白云母；(d) 蒙脱石

双层型硅酸盐矿物如高岭石 $Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$ ，由硅氧四面体与氢氧化铝八面体的交替层组成，一个双层中的一个氢氧根离子与下一双层的四面体中的氧形成氢键合，破碎时沿双层面断裂氢键。(图1-3a)。

三层型硅酸盐矿物：如叶腊石 $[Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})]$ 、滑石 $[Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})]$ 、白云母 $[KAl_2(OH,F)_2(AlSi_3O_{10})]$ 、蒙脱石 $[(Al,Mg)_2(OH)_2^nH_2O(Si_4O_{10})]$ 。三层型的基本结构是“夹心饼”结构，如叶腊石：第一层和第三层是硅氧四面体，中间由氢氧化铝八面体构成，每个Si-O/Al-OH/Si-O三层是电中性的，夹心层与夹心层之间由分子键连结。因此叶腊石沿层面断裂时暴露弱键。它与类似结构的滑石均属自然疏水性矿物。

如果叶腊石Si-O四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替换，为了保持晶格的电中性，由 K^+ 进入夹心层之间平衡电价，构成白云母晶体结构。白云母沿解理断裂时，层面带负电荷，负电荷的多少决定于Al/Si的取代程度，故白云母暴露强不饱和键。

蒙脱石是叶腊石中Al-OH之 Al^{3+} 部分被 Mg^{2+} 取代所致，使夹心层带负电荷，由可交换阳离子(K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+)加上水分子在夹心层之间中和，为离子键连接。

1.1.3 矿物晶体的表面能^[46]

矿物晶体破裂时沿着破裂面断键并产生新鲜表面。在恒温恒压下，产生新表面所做的可逆功就是固体的表面自由能 A_s 。在不考虑破裂引起的固体表面的拉伸张力时，固体的表面张力 γ 与表面自由能 A_s 可以等同看待，于是

$$A_s = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1-1)$$

式中 G ——Gibbs自由能，J；
 A ——固体的表面积， m^2 ；
 T ——绝对温度，K；
 P ——压力，Pa；
 A_s 、 γ 单位均为 J/m^2 。

根据表面热力学可知单位面积的表面焓 H_s 为:

$$H_s = E_s + (PV) = A_s + TS_s \quad (1-2)$$

式中 T 是温度, E_s 是总表面能, S_s 是单位面积的表面熵, P 为压力, V 为体积。对于表面而言, PV 项忽略不计, 可以认为表面能 E_s 相当于表面焓 H_s , 于是有

$$\begin{aligned} A_s &= H_s - TS_s \\ \text{或 } A_s &= E_s - TS_s \end{aligned} \quad (1-3)$$

已知, 在恒定压力下, 表面熵 S_s 为

$$S_s = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{d\gamma}{dT}\right) \quad (1-4)$$

可求得总表面能 E_s 和表面张力 γ 的关系式

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT} \quad (1-5)$$

对于许多液体, 表面张力随着温度升高而呈线性减少, 例如 20°C 的水的表面张力 $\gamma = 72.75 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$, $\frac{d\gamma}{dT} = -0.16$, 按式(1-5), 则水的总表面能 E_s 是 $120 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$; 正辛烷的 $\gamma = 21.80 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ (20°C), $\frac{d\gamma}{dT} = -0.10$, 其总表面能 E_s 应为 $51.1 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$ 。

固体的表面能 E_s 与表面自由能 A_s 很难通过实验或理论计算进行直接估计。表1-1列举某些固体的表面自由能 γ 及表面能 E_s 的典型数据

分析表1-1中的数据, 可以看出, γ 与 E_s 比较接近。岩盐的表面自由能 γ 约为其表面能 E_s 的82%, 氧化镁则为92%, 而金刚石两者几乎相等。

固体的表面能与断键的性质有密切关系, 这一点在前面已经讨论过, 不仅如此, 还与破裂面上键的密度及键原子间距离有关。分析金刚石晶体的解理面, 便可表明此点。

图1-4所示为金刚石晶体的单位晶胞。假如解理面平行于(111)面, 将破坏三个键。(111)面间距离为 2.32\AA , 金刚石的

表 1-1 某些固体的表面自由能及表面能的数据(室温下)

名 称	$\gamma (\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$	$E_s (\times 10^{-3} \text{J/m}^2)$
石 蜡	25	
石 墨	110	
岩 盐 (NaCl)	230	280
萤 石 (CaF ₂)	450	
氧 化 镁 (MgO)	1000	1090
金	1800	
氧 化 铝 (Al ₂ O ₃)	1900	
金 刚 石	5600	5600

密度为 3.51g/cm^3 , 计算得每平方厘米上有 1.83×10^{15} 个键。取键能为 378kJ/mol (0K), 计算得(111)面的表面能为 5.65J/m^2 ; 对于(100)解理面, 其值则为 9.82J/m^2 [1]。

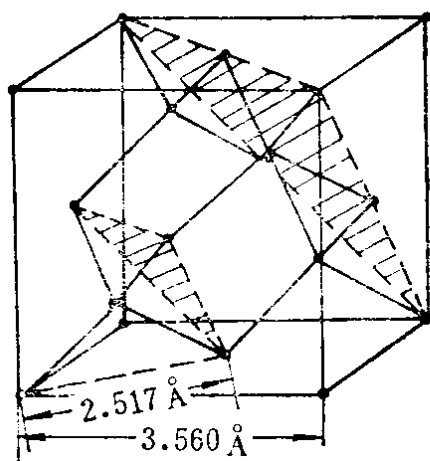


图 1-4 金刚石晶体的单位晶胞

业已证明, 位于固体破裂面上的原子(离子)往往在其晶格位置上做平行或垂直于表面的微小位移。表面原子做垂直于表面的移动称之“弛豫”, 表面原子平行于表面的移动称为“重建”。表面层的重建可以使表面上的不饱和键发生某种程度上的重叠而降低体系能量。表面上2~5个原子层深度均可发生这种表面原子位移。

从理论上讲, 固体的表面自由能数据可以定量地提供固体表面性质的大量信息(包括键合强度以及与周围介质的反应能力等)。然而, 迄今为止, 无论是理论计算或实验测定, 已知表面

能的晶体很少，且准确程度往往受人怀疑。因此直接利用矿物表面能的数据对矿物表面性质作出定量判断极其困难。除了表面能数据缺乏外，还有如下原因：(1)实际矿物晶体存在着各种缺陷；

(2)不同的解理面的表面能不同，且目前缺乏矿物粉碎过程不同解理面（或断裂面）的分布及比例的数据；(3)矿物破裂面通过原子的弛豫或重建，可以引起表面能的明显变化；(4)矿物破裂面上相邻原子间互相作用可使不饱和键部分或全部得到补偿，硫化矿物表面往往可观察到这种情况。

1.2 矿物表面与水的作用

1.2.1 液相水的结构

水分子由两个氢原子及一个氧原子组成，三个原子核构成以两个质子为底的等腰三角形。水分子的电荷集中于四面体的顶部，形成具有两个正极、两个负极的四极结构，如图1-5所示。

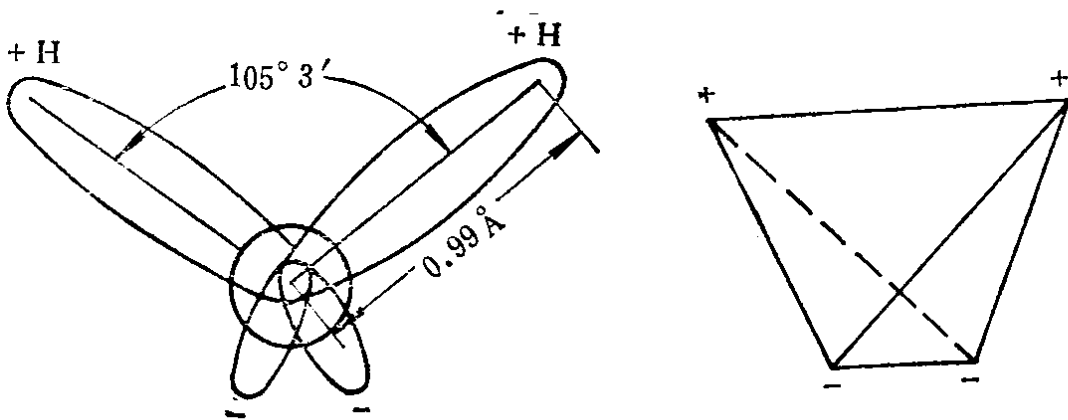


图 1-5 水分子结构示意图

由水分子结构可以看出，水分子的正负电荷中心距离较远，因此为强偶极分子，偶极长度为 $0.386 \times 10^{-10} \text{m}$ ，偶极距为 $5.69 \sim 6.56 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。

水分子有两个正电性的氢原子，故可以同相邻水分子中的氧原子的独对电子相互吸引，这就是水分子间的氢键缔合。在液相水中水分子间的距离最小为 $2.9 \times 10^{-10} \text{m}$ ，氢键能约为 18.9kJ/mol ，

这是水分子间的主要缔合能。

作为强偶极分子，水分子间同时还具有分子作用能。水的分子缔合能约为4~8.5kJ/mol，远较氢键缔合能为弱。在水的分子作用能中，定向效应(永久偶极-永久偶极)占84.8%；诱导效应(永久偶极-诱导偶极)占4.5%；色散效应(瞬间偶极-瞬间偶极)占10.5%〔74〕。可见，对于水分子而言，色散效应和诱导效应不占主要地位。分子作用的主要成分是定向效应。

由上面分析可见，水分子间的主要作用是氢键键合，其次是偶极分子键合。液态水分子间的缔合势能 E_w 由氢键作用能 E_{h_0} 及分子作用能 E_{v_0} 组成：

$$E_w = E_{h_0} + E_{v_0} \quad (1-6)$$

式中 E_w 、 E_{h_0} 、 E_{v_0} 的单位均为J/mol。

由于水分子具有四极结构(图1-5)，每个分子都有可能与邻近的四个水分子通过氢键键合形成四面体笼架结构，如图1-6所示。固相水-冰的结构就是此种四面体笼架在三维空间的充分发展。

液相水的结构迄今尚未研究清楚。曾提出过许多模型。Frank和Wen〔41〕1957年提出“闪动簇团”模型及Némethy和Scherraga〔101〕1962年提出的模型用于解释矿物润湿性的本质较为成功。

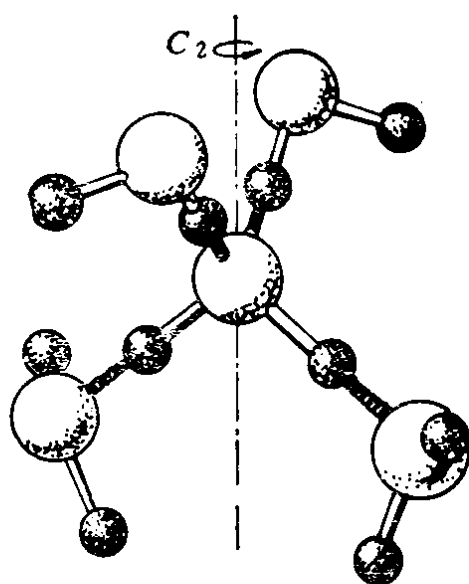


图 1-6 水分子通过氢键结合形成的四面体结构〔29〕