

# 硅酸盐浮选手册

[英]R·M·曼塞 著

刘国民 译

-62

中国建筑工业出版社

# 硅酸盐浮选手册

[英] R·M·曼塞 著

刘国民 译

中国建筑工业出版社

书中介绍了各种结构的硅酸盐矿物的浮选基础资料，内容包括与浮选有关的物理、化学性质；瓦伦·斯普林研究室测定的阴、阳离子捕收剂的浮选区及氟化物调节剂对其影响的资料；各种矿物的浮选特性和实际浮选技术。

R·M·Manser

**HANDBOOK OF SILICATE FLOTATION**

Warren Spring Laboratory 1975

\* \* \*

**硅酸盐浮选手册**

刘国民译

\*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

\*

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5<sup>5</sup>/<sub>8</sub> 字数：127千字

1980年9月第一版 1980年9月第一次印刷

印数：1—2,400册 定价：0.60元

统一书号：15040·3781

## 序

最近十年来，人们对非硫化矿物的浮选特性越来越感兴趣，这一方面是由于所谓“空间时代”金属——铍、锂、钛、锆应用的增加，另一方面也由于从分布较广的低品位矿石中回收有价矿物的必要性日益增加而引起的。在矿石中，这些矿物呈复杂的硅酸盐存在，或与硅酸盐共生，因而过去那些用以处理高品位的、矿物形态比较简单的浮选方法，一般说来对于这些矿石已不适用。

自从1959年瓦伦·斯普林研究室选矿部门成立以来，发展从矿石中选择性的回收硅酸盐矿物的方法一直是该部门重要活动。近六年来，该室物理化学部的R·M·曼塞先生一直进行硅酸盐矿物的泡沫浮选基本特性的研究，他的工作为实用方面的研究打下了比较牢固的基础，并有助于其它有关研究的进展。本研究成果已在许多实验报告和科学文献中发表了。在该课题的研究过程中，曾与其它国家的有关人员进行了广泛的接触，并查找了世界上的有关硅酸盐浮选基础研究和实际应用方面的资料。

在这本书中，不仅包括了瓦伦·斯普林研究室的研究成果和情况，还援引了大量的来自世界各方面的有关资料。编写本书的目的是为向选矿工作者提供各种矿物的有用资料摘要，以使他们能更系统的进行实验，并协助进行浮选厂的控制。

我相信，这本书将对该行业的研究人员提供大量的基础

资料，其中包括对世界上硅酸盐浮选文献的评论和对硅酸盐浮选的广泛考察的资料。

这本书的主要章节分别描述按结构类型分的各种硅酸盐矿物，给出本研究室以阴、阳离子作捕收剂时测定的各种矿物的浮选区，并附有氟化物调节剂影响的有关资料。各种形式的氟化物（氟化钠、氟氢酸、氟硅酸钠）都是硅酸盐浮选中最广泛使用的调节剂之一，当然，它们也是多功能的。

书中给出矿物的基本物理性质（比重、硬度、零电荷点、溶解度等），还介绍了那些可能了解到的每种矿物基本浮选特性和实际浮选过程的资料。

根据以往经验，对我这样一个和各种硅酸盐矿物分选有密切关系的工程师来说，这本书将省掉我许多不知所措的焦虑，还将省去我由于知识、物力和时间缺乏所造成的无效实验工作。

毫无疑问，我相信和我情况相同的一些人也会感谢这位 R·M·曼塞先生！感谢他为编写这本书所做的贡献！

瓦伦·斯普林研究室主任 A.J. Robison

1973.11 Stevenage Herts

# 目 录

第一章 绪 论 .....	1
1-1 引言 .....	1
1-2 硅酸盐结构 .....	2
1-3 浮选药剂 .....	9
1-4 $\xi$ 电位 .....	15
1-5 结构与浮选的关系 .....	17
1-6 浮选图的说明 .....	24
参考文献 .....	26
第二章 试验方法 .....	28
2-1 矿物准备 .....	28
2-2 真空浮选 .....	31
参考文献 .....	33
第三章 正硅酸盐类 .....	34
3-1 红柱石 .....	34
3-2 斧石 .....	36
3-3 绿柱石 .....	37
3-4 绿帘石 .....	42
3-5 蓝晶石 .....	43
3-6 橄榄石 .....	47
3-7 黄玉 .....	50
3-8 电气石 .....	53
3-9 锆英石 .....	58
参考文献——一般 .....	62
参考文献——绿柱石浮选的基础资料 .....	71
第四章 辉石类 .....	76
4-1 霓石—辉石 .....	76

4-2	透辉石 .....	80
4-3	钙铁辉石 .....	82
4-4	硬玉(翡翠) .....	83
4-5	锂辉石 .....	84
4-6	硅灰石 .....	93
	参考文献 .....	99
第五章 闪石类 .....		104
5-1	阳起石 .....	104
5-2	角闪石 .....	105
5-3	钠闪石 .....	108
5-4	透闪石 .....	109
	参考文献 .....	111
第六章 片状结构硅酸盐类 .....		112
6-1	绿泥石 .....	112
6-2	云母矿物 .....	115
6-2-1	黑云母 .....	117
6-2-2	磷云母 .....	118
6-2-3	白云母 .....	122
6-2-4	其他云母矿物 .....	127
6-3	蛇纹石 .....	127
6-4	滑石 .....	130
	参考文献 .....	136
第七章 架状结构硅酸盐类 .....		144
7-1	长石 .....	144
7-2	霞石 .....	150
7-3	透铝长石 .....	153
7-4	石英 .....	155
	参考文献——一般 .....	161
	参考文献——石英浮选中的离子活化作用 .....	169
附件 苏联的浮选药剂		

# 第一章 绪 论

## 1-1 引 言

地壳的百分之二十五以上是由硅组成，硅的数量仅次于氧，它主要的产状是二氧化硅和广泛分散于自然界中的硅酸盐。一般说来，硅酸盐采用重力分选效果差，而采用浮选，也出现某些选择性的问题。研究影响硅酸盐浮选效果的基本物理化学性质，似乎能为获得有用的技术资料提供美好的前景，因为在目前广泛开发的低品位矿石的浮选中，硅酸盐矿物数量和品种日益增多。

通常研究浮选的物理化学方法，是采用一种或两种矿物组成的简单浮选系统，并对该系统的表面化学进行详细的讨论。尽管这种方法对某些矿物提供了大量的资料，但只得到硅酸盐浮选的很少的概括的事实。

本书的目的是介绍瓦伦·斯普林研究室(Warren Spring Laboratory)所进行的有关硅酸盐浮选的工作，并对另一些人在这领域中所进行的研究加以讨论。作者的主要意图是满足选矿工作者的某些实际要求，但也为基础研究指出方向。因此，从广义来说，希望这些资料对涉及到硅酸盐浮选的人们有益。

本书在对该研究室所采用的一些实际技术进行描述之后，主要部分就用以介绍各种硅酸盐矿物。每一章论述一个结晶结构相似的矿物群，各章再分节，结构群内的已研究了矿物分别在各节中介绍。



每节中先给出矿物的组成和物理性质，然后讨论影响它和与之共生的其他矿物浮选特性的化学性质方面的资料。阳离子和阴离子捕收剂（有氟化物和没有氟化物作调节剂时）的浮选特性都是由瓦伦·斯普林研究室采用真空浮选确定的。然后，对每一种矿物所进行的基础研究进行简要地讨论，最后，对实际的浮选系统加以说明。这些实际浮选系统包括研究室间断试验，中间试验和连续性大型生产的结果。如果所讨论的硅酸盐矿物在分选上存在着比较突出的问题，那么就分别重点叙述。有些矿物的章节比较短，仅仅列出瓦伦·斯普林研究室所确定的浮选特性。这说明作者不了解这些矿种的其他试验工作，相反，对本书中所包括的一些矿物的浮选进行了相当可观的研究工作，最突出的是对钡和石英的研究，如要详细讨论，每个矿物都可单独写一本书。作者的另一意图就是扼要地讨论研究工作的某些主要方面，特别是那些与具体浮选有直接关系的方面。因此，建议读者能充分利用书中有关方面的参考文献。

## 1-2 硅酸盐结构

所有硅酸盐结构中的基本单位是正硅酸盐离子 $[\text{SiO}_4]^{-4}$ 。在这种单位中，四个氧原子中的四个电子被吸引到硅( $\text{Si}^{+4}$ )离子上，中心的硅原子为中性，而每一个氧原子呈现单位负电荷，成四面体状处于中心硅原子的四周，如图1-2-1所示。

这种四面体的排列以氧原子来表示，氧原子处于用以显示几何形状的四面体的尖点上，但氧与氧之间没有链存在。

### 正硅酸盐类

最简单的硅酸盐称为正硅酸盐，在这里， $[\text{SiO}_4]^{-4}$ 离

子都是独立的，它们的负电荷被硅离子间晶格中的多价阳离子的正电荷所平衡。例如，在镁橄榄石  $Mg_2[SiO_4]$  中， $[SiO_4]^{-4}$ 四面体与掺入的  $Mg^{+2}$ 离子平行排列，如图1-2-2所示。

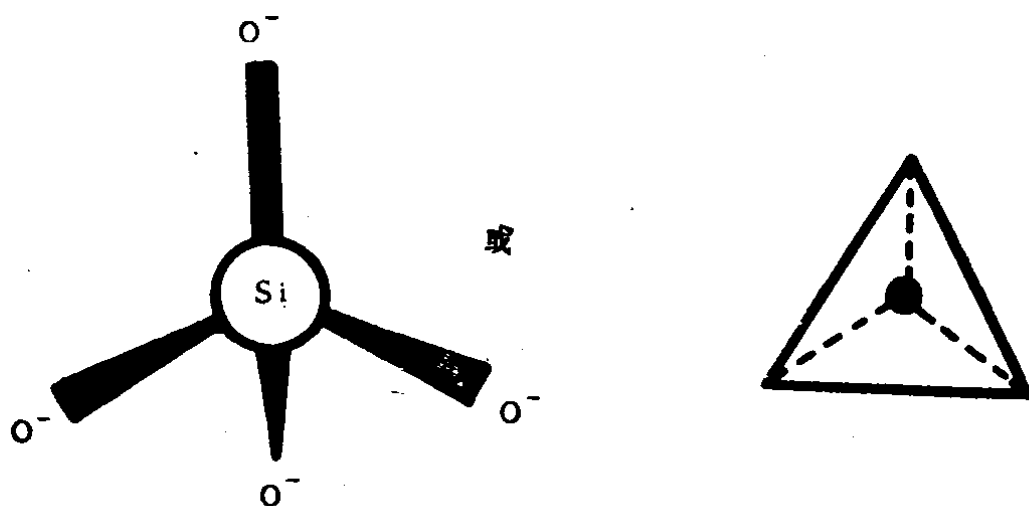


图 1-2-1 正硅酸盐离子

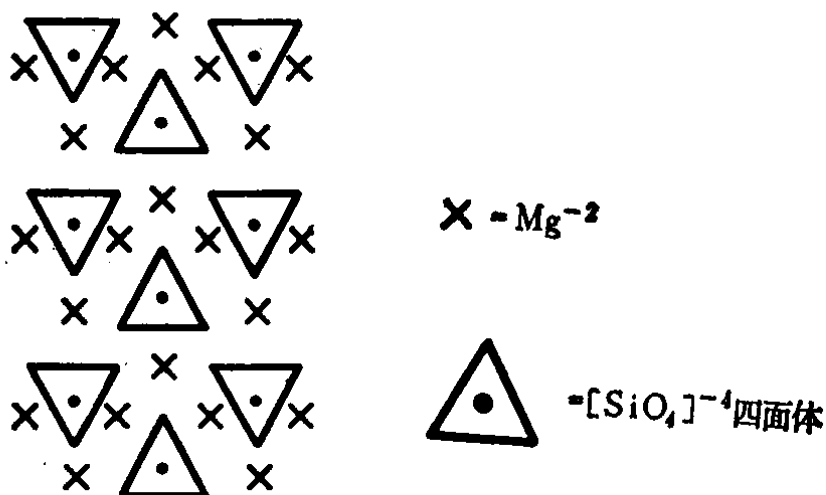


图 1-2-2 正硅酸盐结构

### 焦硅酸盐类和环状结构

较复杂的硅酸盐是通过硅—氧—硅（硅氧烷）的结合而由基本的正硅酸盐  $[SiO_4]^{-4}$ 离子生成的，在络离子上留下净负电荷。根据离子的复杂性，这个负电荷由简单的阳离子或

者在某些情况下由带有净正电荷的络离子所中和。

图1-2-3所表示的结构具有一定数量的硅酸盐四面体，并生成介于正硅酸盐与大分子硅酸盐之间的产物，大分子硅酸盐具有一维、二维或三维空间无限延伸的硅氧烷键。

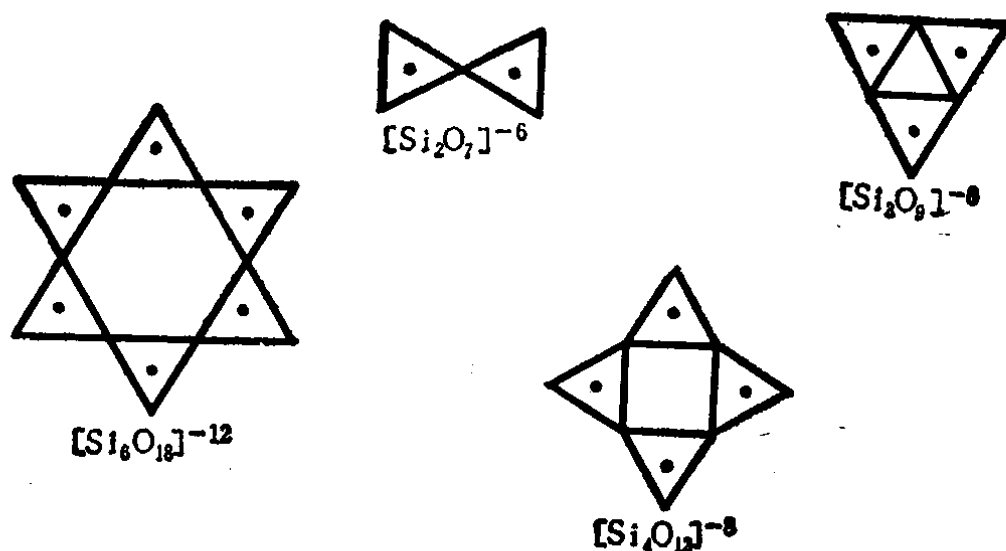


图 1-2-3 焦硅酸盐和环状结构

#### 偏硅酸盐类或辉石类

偏硅酸盐类或辉石类带有无限长的硅酸盐四面体的单链，图1-2-4所给出的型式为理想化的简单结构，据知还存在一些更复杂的例子。但这些都不在本书有关硅酸盐结构的一般论述的范围之内。

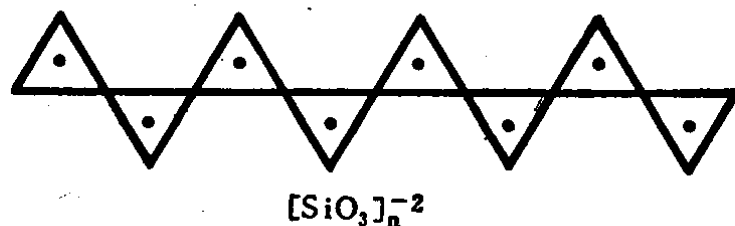


图 1-2-4 偏硅酸盐或辉石结构

### 闪石类

两个辉石链结合成为链状结构，通称为角闪石或偏四硅酸盐，如图1-2-5所示。

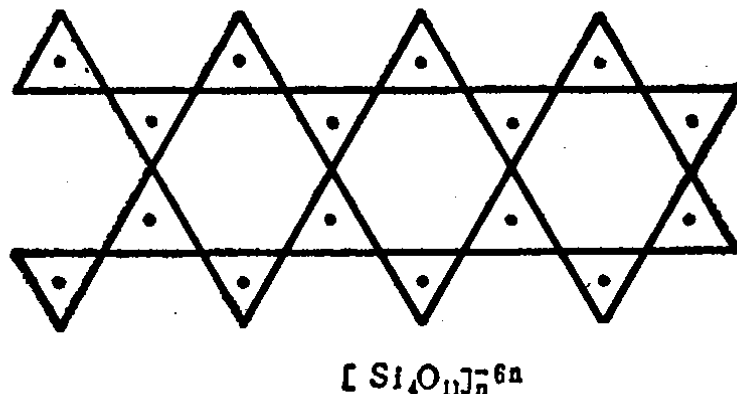


图 1-2-5 闪石或偏四硅酸盐结构

### 片状结构硅酸盐类

沿二维空间无限延伸的片状体可以看成是多个角闪石链联结而成的。理想化的结构如图1-2-6所示。图1-2-6中虚线所划出的基本单位中，有两个硅原子是与三个氧原子相结合的，这两个硅原子还与相邻单元中的另外四个氧原子共价。总共有  $3 + 4 \times \frac{1}{2} = 5$  个氧原子，其中三个氧原子是桥键氧原子，故净电荷为  $-2$ 。这种单元可以写成  $[Si_2O_5]^{-2}$ 。

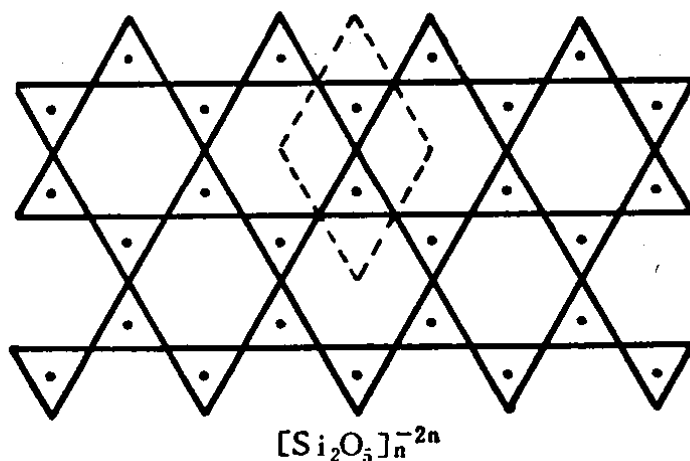


图 1-2-6 片状结构硅酸盐

虽然，根据定义，所有的片状结构硅酸盐都具有无限的两维六方体的网状结构，但是，根据被铝取代而使薄片产生额外负电荷的硅的比例不同，所生成的矿物有很大差别。将四面体连结在一起的 Si—O—Si（硅氧烷）键是特别强的，因此，本组所有的矿物都趋于沿薄片解理，而不沿薄片相交方向解理。故本组矿物的特征是破碎后呈片状。

这组矿物中硅原子没有被铝取代的最简单例子为蛇纹岩  $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$ 。这种结构的每一薄片都是由一层硅酸盐四面体组成，而每层四面体都带有一个被水镁石 (brucite) 层中和的过剩的负电荷。如图 1-2-7 所示。

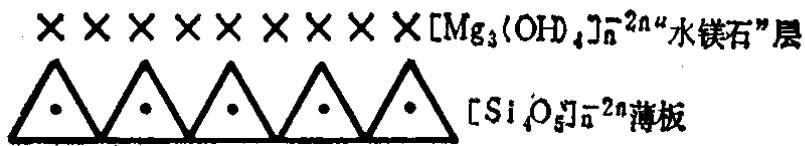


图 1-2-7 蛇纹岩结构

两相邻薄片之间没有价键。由于只靠范德瓦尔斯力连接，所以这种矿物很软，当碎裂时，就产生不带表面电荷的小片。

图 1-2-8 所表示的滑石矿物的结构略比蛇纹岩的复杂些，由于每三个镁离子缺少了两个羟离子，所以水镁石层得到额

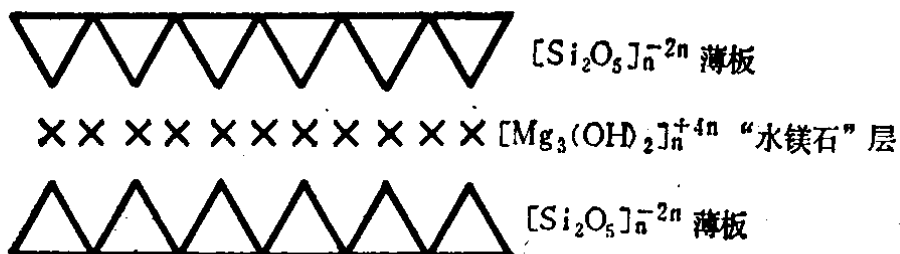


图 1-2-8 滑石结构

外的正电荷，结果另一个硅四面体的六方体网状结构就加到蛇纹岩型结构中，生成了如图 1-2-8 所示的夹层结构。同样在片体上没有净电荷存在，所以薄片仅靠范德瓦尔斯力集结一起，结果层状就很容易滑动，这就产生了滑石所特有的软的性质。

倘若硅六方体网状结构中的八个硅离子 $[\text{Si}]^{-4}$  中的一个被铝离子 $[\text{Al}]^{+3}$  所取代，则在该薄片产生一个额外的单位电荷。这就是在片状硅酸盐矿物云母组中所见到的情况。在这组中，四方体的基是相互对称但方向相反地排列，结果两个反向六方体环形成一个大空穴。其中有一个钾（或钠）原子以十二重配位的方式处于空穴之中。这样，就可把云母看成由碱金属离子连结的一系列带电滑石状的夹层，如图 1-2-9 所示。云母的解离在一个双层薄片与另一双层薄片之间，是由于薄片内钾（或钠）离子与氧原子之间的弱键被破坏所致。碱金属离子一旦被暴露出来，就变得极不稳定，因此，暴露出来的云母表面，实际上是带负电荷的。

在硅酸盐薄片，铝硅比例进一步增大会产生足够的电荷密度，容纳的配位型键比云母片体间的要多得多。在氯化物的那组矿物中，薄片之间的键是另一水镁石层，在这一层内有三分之一的镁离子被铝离子取代，而生成 $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ 的带正电的一层，如图 1-2-10 所示。这种矿物的解理是云母型层与水镁石层之间的键破坏，而在生成的表面留下交替充电的位置。

#### 架状结构硅酸盐类

$[\text{SiO}_4]^{-4}$  四面体沿三维空间延伸就成为二氧化硅的多分子，这是最简单的架状硅酸盐。从图 1-2-11 看出，每一个硅原子被四个氧原子包围，每一氧原子又与另一硅原子连结。



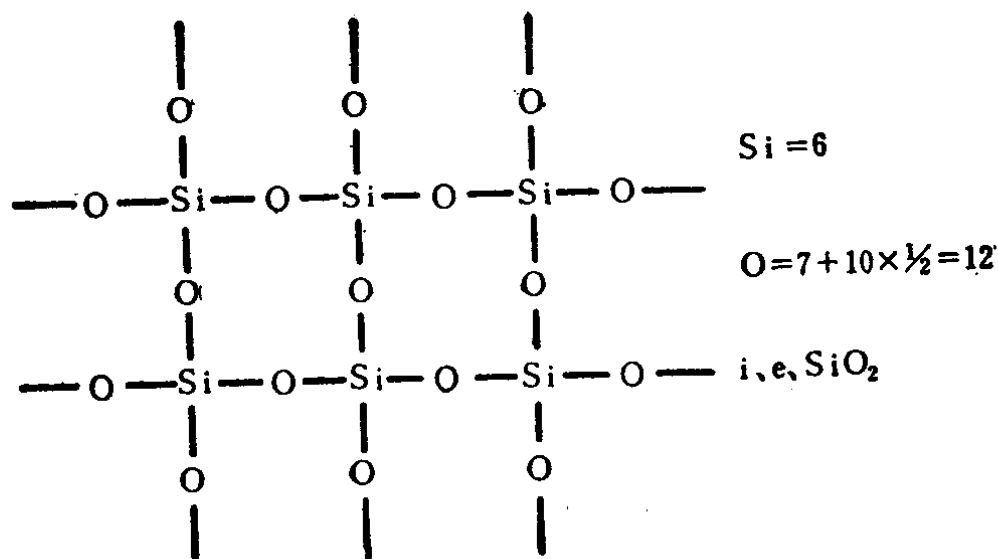


图 1-2-11 架状结构硅酸盐

如同片状结构硅酸盐一样，一些硅原子有可能被铝原子取代而产生净负电荷。百分之二十五的硅原子被铝原子取代，并且在晶格中引入碱金属离子就生长石矿物。如有百分之五十的硅被铝取代，就得到似长石矿物。

### 1-3 浮 选 药 剂

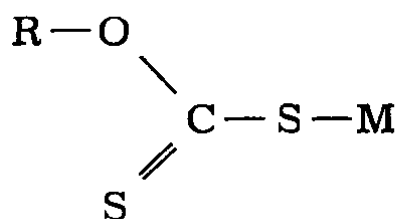
本节仅简单地介绍硅酸盐浮选的主要捕收剂和调节剂应用的一般概念。更详细地了解，读者可参阅有关这一专题的许多好的标准课本。

除了某些矿物如滑石、硫和石墨外，矿物都易于被水润湿，称为亲水。泡沫浮选采用捕收剂的目的是改变矿物与水界面的状态，使之变得不易被水润湿，这样，复罩有捕收剂的矿物就亲气而疏水。

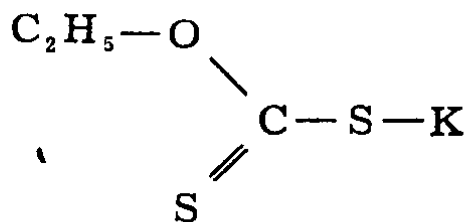
捕收剂分子的一部分应是疏水的，而另一部分应是能选择性地与矿物表面起反应，这种反应可以是物理吸附，也可以是表面化学反应，但通常是两种过程兼具。浮选硫化矿



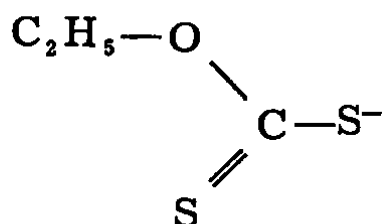
时，采用的捕收剂为黄原酸盐类的药剂，它的通式为：



式中M为碱金属离子，通常为钾或钠，R为非极性基，通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ， $n$ 的数值为2到7之间。譬如，当 $n=2$ ，M为钾时，所得到的黄原酸盐为乙基黄酸钾。



这种黄原酸盐在溶液中解离，得到带负电荷的黄原酸盐基：



它与金属硫化物表面很容易发生反应而生成疏水层。

氧化矿物和硅酸盐矿物的天然亲水性通常比硫化矿物强得多。因此，这些矿物要求强疏水性的捕收剂。采用分子中烃链较长的捕收剂就可实现这一点。这类矿物的多数捕收剂可分为两类：第一类在溶液中解离而产生带负电的基，第二类解离后产生带正电的基。前者称为阴离子捕收剂，后者称为阳离子捕收剂。

阴离子捕收剂

阴离子捕收剂的一般结构式：

