

高等学校教学用书
浮
选

高等学校教学用书

浮 选

郭梦熊 编

中国矿业大学出版社

高等学校教学用书

浮 选

郭 梦 熊 编

中国矿业大学出版社

714895

内 容 提 要

浮选是一门应用科学，目前已扩展到许多工业领域之中。尽管在各种应用和实践中，浮选工艺技术之间较多的差别，但是其理论基础却是共同的，许多实际经验也可以互相借鉴。本书主要适应能源矿物——煤加工工业发展的需要，在内容选择上，既照顾到基础理论的普遍性和系统性，又在具体工艺实例上多侧重于煤和某些非极性矿物的浮选。

本书是高等学校教学用书，供选矿工程专业本科学生使用，也可供研究生、工程技术人员和研究人员参考。

责任编辑：黄 维
技术设计：周立钢
责任校对：马景山

高等学校教学用书

浮 选

郭梦熊 编

中国矿业大学出版社 出版

(江苏省徐州市中国矿业大学内)

江苏省新华书店 发行 中国科学院开封印刷厂

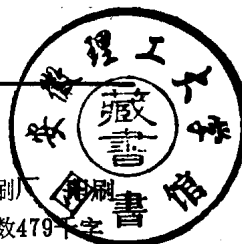
开本787×1092毫米1/16 印张19.75 字数479千字

1989年5月第一版 1989年5月第一次印刷

印数：1—5000册

ISBN 7—81021—142—0

TD·48 (课) 定价：3.90元



序 言

泡沫浮选法作为一种专门技术，虽然较其它物理选矿方法的成本高，但是，随着矿产资源广泛开发，分选难度和精度要求的提高，应用该技术处理的矿石（特别是细粒煤和非金属矿物）的分选吨数却在逐年增长。为了适应形势发展，要求编写侧重于非极性矿物浮选的教科书或教学参考书的呼声很高。虽然各种金属矿物，非金属矿物和煤这类非极性矿物浮选具有共同的理论基础，但是，在具体工艺技术上也确实存在着差异。作者认为编写教材既应当照顾到大学生的基础理论学习，也应当满足实际工作者渴求提高和做为参考书的要求。因此，在写作中，力求遵循下列几个原则：一、在基本理论，基本概念、基本知识和基本技能方面，保持一定广度和深度，一方面体现教科书要求，另一方面又保证了科学基础的普遍规律性；二、在应用技术方面，侧重于细粒煤浮选工艺，引入新技术和新的理论研究成果，以适应能源发展形势；三、为了使此书在实用上具有参考价值，引入实例和工程数据，以利查阅。当然，限于篇幅和认识水平，是否处理得恰当，尚望读者指正。

最后，应当感谢于沙宁博士为第八章的编写提供了他的研究成果和手稿，邵绪新同志为编写磷矿石的浮选提供了资料。也感谢责任编辑黄维同志为本书文字所做出的贡献。

作 者

1988年6月于北京

1988/5/2

目 录

前言	
绪 言	(1)
第一章 润湿现象	(4)
第二章 煤的可浮性	(11)
第一节 煤的基本组成	(11)
第二节 煤的理论可浮性	(16)
第三节 煤的实际可浮性	(20)
第三章 固-液界面性质	(30)
第一节 水化作用及水化层	(30)
第二节 溶解现象	(36)
第三节 固-液界面的电学性质	(40)
第四节 ζ -电位及PZC的变化	(51)
第五节 测量方法简述	(57)
第四章 DLVO理论及应用	(59)
第五章 界面吸附现象	(64)
第一节 吸附的热力学基础	(64)
第二节 气-液界面的吸附现象	(66)
第三节 液-液界面的吸附现象	(68)
第四节 固-液界面的吸附现象	(71)
第六章 浮选剂	(88)
第一节 烃类油捕收剂及其作用机理	(88)
第二节 烃基酸盐及胺盐——氧化矿物捕收剂	(101)
第三节 硫代化合物类——硫化矿物捕收剂	(115)
第四节 用作捕收剂的螯合剂	(123)
第五节 起泡剂及其作用机理	(123)
第六节 调整剂及其作用机理	(144)
第七章 气泡矿化机理	(156)
第一节 气泡矿化形式	(156)
第二节 碰撞附着	(157)
第三节 气体析出附着	(170)
第四节 气体兼并附着	(173)
第八章 浮选动力学及数学模型	(176)

第九章 浮选机	(195)
第一节 机械搅拌式浮选机.....	(195)
第二节 充气式浮选机.....	(246)
第三节 诱导空气式浮选机.....	(255)
第四节 空气析出式浮选装置.....	(259)
第十章 矿浆准备	(263)
第十一章 浮选工艺实例	(268)
第一节 煤的浮选.....	(268)
第二节 石墨浮选.....	(284)
第三节 辉钼矿浮选.....	(289)
第四节 滑石浮选.....	(293)
第五节 磷矿石浮选.....	(296)

绪 言

一、 浮选法概述

浮选法包括泡沫浮选、油团浮选、表层浮选和沉淀浮选等。由于泡沫浮选已被广泛用于分选各种细粒矿物和细粒煤，所以通常所说的浮选法即指泡沫浮选。

浮选法的发展史几乎不可能进行确切的追述。(据说早在15世纪东方人已经使用浮选法富集碳酸铜，但是并未确立为一种工业方法。至19世纪末，随着市场对矿物原料需求量的急剧增长，浮选法作为加工处理低品位矿石的一种有效新方法而获得蓬勃发展。)下面就其发展过程做些简介：

1860年布勒弗德 (Bradford) 发现将硫化矿物同油和水一齐搅拌时，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。如果把矿浆酸化，就能改善硫化矿物亲油的选择性。这是首次使用化学药剂改善物理化学方法，用于分离矿物颗粒。如果加入大量油，大约为矿物重量的30~40%，则硫化矿物颗粒上浮至液面，刮出后即得到富集的硫化矿物，这就是油浮选；如果向矿浆中添加少量油，大约为矿物重量的5%左右，使被油润湿的矿粒形成密实的团聚体，用淘洗的方法或用表面涂油的皮带，可将这些团聚体从矿浆中分出来作为精矿。60年之后，这种方法被称为球团浮选或油团聚工艺。

1885年布勒弗德发现，把某些硫化矿物(例如细粒辉锑矿)轻轻撒在水面上，它们会漂浮在水面，而大多数矿物则被水润湿沉入水中。这个过程被称为表层浮选。

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。这是选择性絮凝的第一个专利。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。胶体化学家把这个基本原理称为同向絮凝。60年后的专利，把使用疏水性矿物载体捕集细泥矿物的方法称为超浮选或载体浮选，实质上是同一概念的继续和发展。

1902年福门特 (Froment) 向搅拌着的矿粒-油-水构成的矿浆引入空气或CO₂气，它们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的开端。

1903年苏曼和皮卡德 (Sulman and 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) 曾用电解法产生气泡并进行浮选，这是最早的电浮选。他还采用减压方法使溶解于矿浆中的空气析出产生气核，并在经油作用过的矿物颗粒表面上生成气泡。这种真空浮选法曾经应用了数年之久。

1905年苏曼、皮卡德和白劳特 (Sulman, Picard and Ballot) 在英国专利7803号中提出，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。因此，被认为是最简单和最经济的硫化矿

物分选方法。与此同时，候佛 (T.J.Hoover) 为选矿有限公司研制的机械搅拌充气浮选机，就是现代浮选机的雏形。

1905年苏曼等人也宣布了几个大气压下，将空气加压使之溶于矿浆中或将含有过饱和空气的水通过喷嘴喷入矿浆槽，使溶于矿浆中的或水中的空气在常压条件下释放出来并产生气泡。1907年努里斯(H. Norris)认为极少量的新生的小气泡，是细泥浮选的理想条件。这项发明称为溶气浮选法。该项技术已在工厂废水净化中获得推广和应用。

1908年亥京斯 (Higgins) 为了在不降低浮选选择性的条件下，提高起泡能力，添加少量酚类、水溶性的醇类、或松油，使浮选效率有了明显提高。

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。1910~1915年是浮选发明的全盛时期。

今天，泡沫浮选法已经广泛用于分选粒度小于0.3mm的矿石和粒度小于0.5mm的煤，而且随着矿石品位的贫化、嵌布粒度的变细，结构复杂程度的增加和对资源综合利用要求的日益提高，应用浮选法处理的矿石吨位也在与日俱增。据估计每年通过浮选加工的矿石吨位的数量级为 10^9 。

浮选法除广泛用于分选金属矿物、非金属矿物和能源矿物之外，还大量应用于工厂废水净化和造纸工业中，尤其是近年来采用浮选法分离微观尺寸的粒子，如各种微观有机体、蛋白质的分离；将洗涤剂分子从水溶液中分离出来的胶体浮选和分子浮选；将 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 及氰化物等从溶液中分离出来的离子浮选和吸附胶体浮选；分离氢氧化铁的沉淀浮选等等都在研究中，并且其中某些浮选法已经获得工业应用。

解放前，我国只有为数不多的几座有色金属和石墨浮选厂，并且大多分布在东北和安徽。中华人民共和国成立后，随着矿业工程的发展，浮选法被广泛用来处理有色金属矿石、稀有金属矿石、黑色金属矿石和非金属矿石。还有细粒炼焦煤全部通过浮选进行处理。

二、浮选过程的基本概念

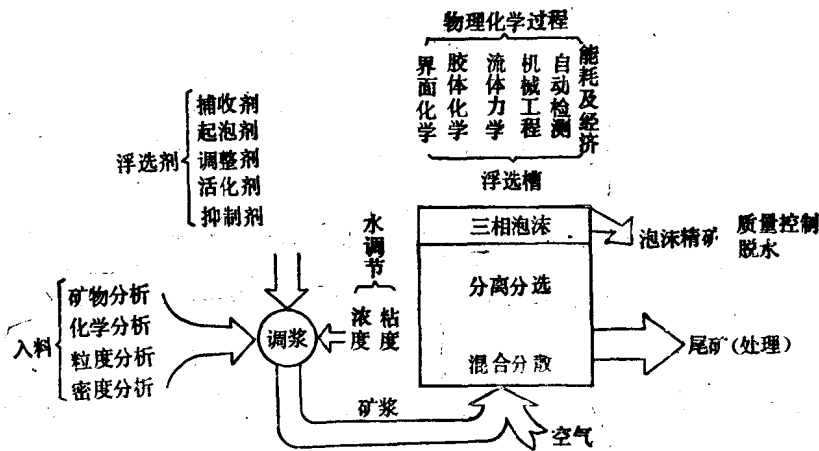


图 0-1 浮选过程基本概念

图 0-1 为由固体颗粒和水构成的矿浆 (一般在选矿厂，矿浆来自分级或浓缩作

业)，首先在搅拌槽内用适当的浮选剂进行调和，必要时(在选煤厂)还要补充加入一些清水或返回的水(过滤机的滤液)调配矿浆浓度，使之适合浮选要求。用浮选剂调和矿浆的主要目的是使欲浮矿物表面增高疏水性，或者使非目的矿物表面变得更加亲水，即抑制它们上浮。调制好的矿浆被送往浮选槽，矿浆和空气被旋转的叶轮同时吸入浮选槽内。空气被矿浆的湍流运动粉碎为许多气泡。起泡剂促进了微小气泡的形成和分散。在矿浆中气泡与矿粒发生碰撞或接触，并按表面疏水性的差异决定矿粒是否在气泡表面上发生附着。结果，表面疏水性程度高的矿粒附着到气泡表面上，并被气泡携带升浮至矿浆液面形成三相泡沫层。后者被刮板刮出成为泡沫精矿；而表面亲水性强的颗粒不和气泡发生粘附，仍然留在矿浆中。最后随流排出槽外成为尾矿。

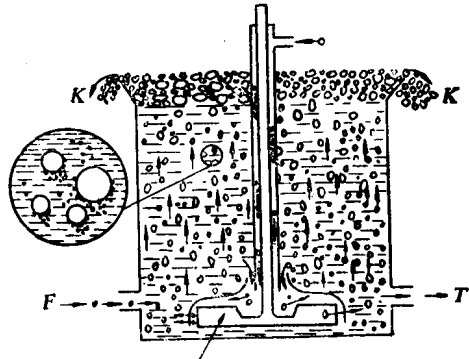


图 0-2 浮选槽内的浮选过程

F—入料； K—泡沫精矿；
T—尾矿； ○ → 空气；
• → 矿粒；

图 0-2 详细地描述了浮选槽内所发生的三相混合、气泡分散和矿化，并完成了浮选过程。

从上述简短的叙述中，不难意识到颗粒表面润湿性差异的重要性。并且也是浮选法的基本依据之一。

第一章 润湿现象

浮选是在气-液-固三相体系中进行的一种物理化学过程。因此，研究浮选过程，除了要了解各个相的容积内部性质和由外来物质引起的变化之外，更重要地是必须着重研究发生在相界面上的变化。因此，应当对界面性质或表面性质以及在界面上所发生的变化进行详细讨论。而润湿就是浮选过程中最普遍和最基本的一种现象。

一、润湿

润湿是发生在界面上的一种自然现象。通常人们把水在固体表面上展开的现象称为润湿。此时，水(1)将固体(3)表面上的空气(2)局部地或全部地排除掉并取而代之(图1-1a)。水滴在固体表面上逐渐展开，达到平衡后形成气-液-固三相接触线。图1-1b说明气泡或油滴在固体表面上不能展开，或者只能在固体表面的某些部位上形成很短的三相接触线。上述润湿现象说明这类固体大部分表面具有亲水性。

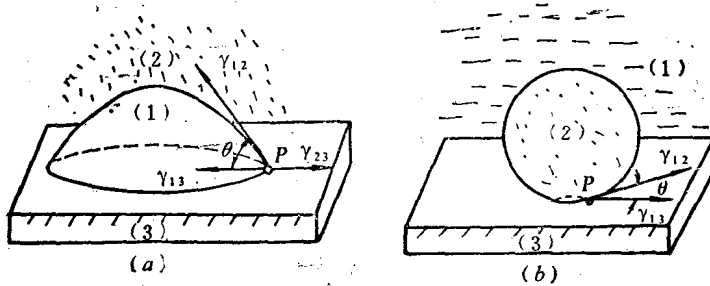


图 1-1 润湿现象

1—水； 2—气(油)； 3—固体；

1. 哈京 (Harkins) 表达式

液体和固体接触能否发生润湿，反应于界面层中液体分子的状态，而液体分子的状态又为液体和固体的表面性质所决定。

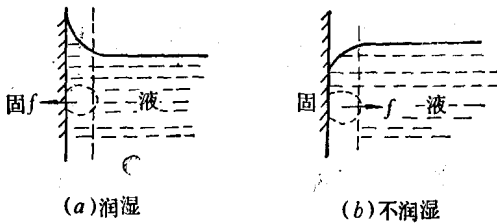


图 1-2 界面层内分子受力状况与润湿示意图

a—润湿； b—不润湿

图 1-2a、图 1-2b 分别说明了润湿和不润湿时，界面层内液体分子的受力情况。从界面层内分子的作用力来看，如果液-固间的附着力大于液体分子本身的内聚力，则界面层内的液体分子与固体表面的作用力将胜过液体分子间的内聚力，其合力指向固体。于是界面层内液体分子的势能比液体容积内部低，

所以液相容积内部的分子被挤入界面层，结果界面层呈伸展趋势，发生润湿；反之，如果液-固间的附着力小于液体分子自身的内聚力，则界面层内液体分子所受的合力将指向液体，从而液体分子向液相容积内部挤入，界面层有收缩倾向，不能发生润湿。

Harkins将上述机理写成数学表达式为

$$F = W_A - W_o \quad (1-1)$$

式中 W_A ——附着功；
 W_o ——内聚功；
 F ——展开系数。

2. 附着功 W_A

相当于将两个接触相分开时所消耗的功，等于新生的二个表面能与原来界面能之差，即

$$W_A = \gamma_{23} + \gamma_{12} - \gamma_{13} \quad (1-2)$$

式中 γ_{13} ——两个接触相原来的界面能；
 γ_{12} 和 γ_{23} ——两个新生界面的表面能。

3. 内聚功 W_o

相当于将截面积为 1 cm^2 的液柱拉开，产生二个截面积相同的新表面所需之功。

$$W_o = 2 \gamma_{12} \quad (1-3)$$

4. 都布雷 (Dupre) 方程

如将式 (1-2) 和或 (1-3) 代入式 (1-1)，则得到Dupre方程式

$$F = \gamma_{23} - \gamma_{12} - \gamma_{13} \quad (1-4)$$

该式说明了润湿展开系数与界面能或界面张力之间的关系。界面能与界面张力，在恒温恒压条件下数值相等，但其单位不同，分别为 J/cm^2 和 N/cm 。这个关系式的重要性在于它描述了固体矿物可浮性的热力学条件。

如 $F > 0$ ，液体在固体表面上展开，发生润湿；或者说，当 $\gamma_{23} - \gamma_{13} > \gamma_{12}$ 时，固体表面完全被液体润湿。从浮选角度上说，此式表达了被抑制剂作用过的矿物表面状态。

如 $F < 0$ ，液体不能展开，固体表面不发生润湿；或者说，当 $\gamma_{23} - \gamma_{13} \leq \gamma_{12}$ 时，可以建立稳定的三相接触。

以上的讨论均以液-固界面系统为例，但是从广义的润湿概念来看，润湿定义为：在固体或液体表面上的某种流动相被另一种流动相部分地或全部地取代的过程。当然，在润湿展开过程中或达到平衡时三相是共存的。

为了具体说明润湿的广义概念，例如液-液系统——油-水界面和互不相溶的油-油界面。图 1-3

说明油在水表面上不展开，形成棱镜体和接触角。而且也说明了达到平衡时，界面张力

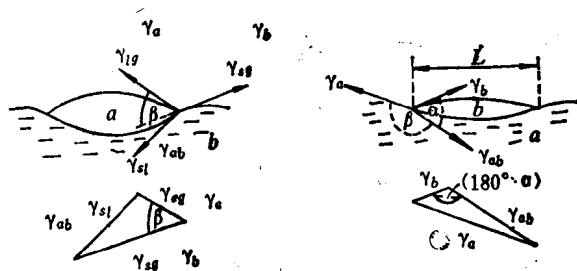


图 1-3 一种液体在另一种液体表面上不展开时形成的接触角——努曼 (Naumann's) 三角形

之间的向量关系。了解这种现象，对以非极性烃类油为捕收剂的非极性矿物浮选是有实际意义的。

二、润湿接触角

润湿接触角 θ 是判定润湿程度的一个相对数量指标，如图1-1所示。假设在固体表面(3)上的水不能完全展开和取代空气的话，则润湿可达到(1)与(2)同时和固体(3)保持接触面，并形成三相接触线的平衡状态，此接触线称为三相润湿周边。润湿周边上的任一点 p 都是三相的会聚点。如果忽略其它物理力和化学力的影响，则可以认为润湿和三相周边的形成仅仅取决于界面力。以 p 点为切点，沿气-液界面(1)-(2)作切线与固-液界面(3)-(1)之间构成包含液相的夹角，即为平衡接触角。通常以 θ 表示之，简称接触角。

θ 角的数值大小表达了液体对固体(或另一液体)的相对润湿程度。为便于数学处理，常把表面张力作为平行于各个界面的力，并按图1-1的关系以向量表示，而得杨氏(Young's)方程

$$\gamma_{23} = \gamma_{13} + \gamma_{12} \cos \theta \quad (1-5)$$

或改写为

$$\theta = \arccos \frac{\gamma_{23} - \gamma_{13}}{\gamma_{12}} \quad (1-6)$$

式中 γ_{12} ——气水界面张力；

γ_{13} ——固水界面张力；

γ_{23} ——固气界面张力。

杨氏(Young's)方程表述了润湿接触角 θ 与三相界面力之间的定量关系。因此，凡是能对界面张力产生影响的因素，都能对固体表面的润湿性显示作用。例如，各种有机的和无机的浮选剂，以及水溶液中的各种活性离子都能对界面张力产生影响。

润湿接触角 θ 还可以作为表述固体表面润湿性的相对数量指标。现将式(1-5)代入式(1-4)，故得

$$F = \gamma_{12} (\cos \theta - 1) \quad (1-7)$$

式(1-7)说明润湿接触角 θ 与展开系数 F 之间的关系。 θ 值愈大， F 负值愈大，即固体表面被水润湿的程度愈低。也可以说这种固体的表面疏水性愈强；反之，润湿接触角 θ 值愈小， F 负值愈小。固体表面被水润湿的程度愈高，即这种固体表面的亲水性愈强。

矿物表面的疏水性愈强，则该矿物颗粒的可浮性愈好；反之，矿物表面的亲水性越强，该矿物颗粒的可浮性越差。因此， F 称为可浮性指标。它意味着，只要测得液体的表面张力 γ_{12} 和接触角 θ 值，就可以判定矿物的可浮性高低。事实上，这只是在静态理想条件下的数学推论。

迄今为止，只能在静态条件下测量出接触角的数值，尚不能利用式(1-6)中的界面张力关系算出 θ 值，因为固体的界面张力不能直接测量。目前只知道少数固体的界面能，如，石蜡的表面能为 $2.5 \times 10^{-6} \text{J/cm}^2$ ，石墨为 $1.1 \times 10^{-6} \text{J/cm}^2$ ，黄金为 $1.8 \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ ，金钢石为 $5.6 \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ ，这些数值说明固体之间的表面张力差异十分悬殊。另外，严格的说，固体的界面张力和界面能并不相等。一般矿物在水中的界面张力数值要比界面能低得多。所以，通常以静态条件下测量的接触角值作为评价矿物表面润

湿性的指标。

应用浮选剂改变矿物之间的润湿性差异的目的，是因为自然界绝大多数矿物的表面，都是能够被水润湿的，具有较小的接触角，显示亲水性。自然界可浮性好的矿物为数并不多，现已知的有石墨、辉锑矿、辉钼矿、硫以及中等挥发分含量的纯煤等等，它们都具有较大的接触角值。因此，为了扩大浮选法分选矿物的种类和分离精度，采用浮选药剂调节矿物表面润湿性，已取得了较好效果。捕收剂可以选择性地增高某些矿物表面的疏水性，使 $\gamma_{23} - \gamma_{13}$ 的差值变小，从而使这类矿物表面的接触角增大；抑制剂能够选择性地增加某些矿物表面的亲水性，使 $\gamma_{23} - \gamma_{13}$ 的差值增大，从而使该矿物表面的接触角值减小。图1-4的曲线1和2分别说明了方铅矿表面接触角数值随捕收剂（戊基黄药）和抑制剂（氧化钙）浓度的变化规律。图1-5说明四种矿物的接触角数值与浮选剂浓度的变化关系，也说明了捕收剂对不同矿物的选择性作用。

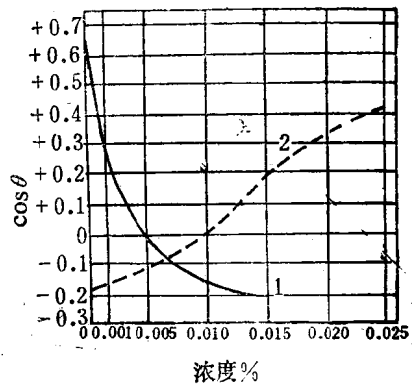


图1-4 捕收剂和抑制剂对方铅矿润湿接触角的影响
1—戊基黄药；
2—氧化钙

三、影响接触角测量值的因素

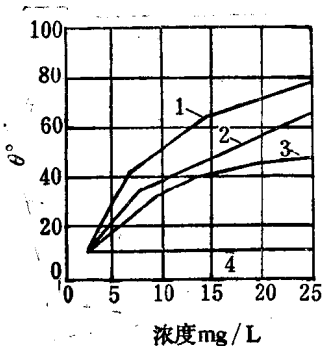


图1-5 氯化十二胺盐对矿物接触角的影响
1—CaCO₃，2—SiO₂，3—PbS，
4—ZnS

测量接触角的方法有多种，最简单的方法是用显微镜和量角器的装置，直接观察固着在表面上的液滴或气泡。这种测量方法相当精确。接触角还可以用小水滴或小气泡的外形尺寸进行计算采用水滴法时，需设小水滴具有球体形状，然后利用小水滴的高度和半径进行计算。捕获气泡的方法，是用注射器针尖上产生的气泡与浸在液体中的固体表面接触。这种方法可以测出润湿阻滞的前角 θ_1 和后角 θ_2 。

但是，大量的测量数值说明接触角是测不准的。如果不采取特殊的措施，即使在同一条润湿周边上的不同交点，测得的接触角值也不会完全一致，甚至有时差别还相当大。

影响接触角测不准的因素有很多。可分为微观的和宏观的两类因素。矿物表面的化学组成和矿物组成的不均匀性；晶体缺陷和破裂面的性质差异；表面孔隙度和粗糙度；以及润湿顺序等等。这里就宏观因素的影响予以说明，其余留待下章讨论。

1. 润湿阻滞

广义而言，任意两种流体与固体（或液体）接触后，所发生的附着、展开或浸没现象皆可称为润湿过程。润湿的结果是一个流体被另一个流体从被润湿物质的表面上部分地或全部地被排挤或被取代。因此，润湿现象是一种可逆的物理过程。例如，将图1-1中的固体倾斜 α 角，则水滴将在重力作用下呈图1-6状态。令水滴移向的前角为 θ_1 ，

后角为 θ_2 显然 $\theta_1 > \theta_2$ ，如图1-6所示。并且发现接触角 θ 值愈大，阻滞也愈大，即 θ_1 与 θ_2 差愈显著。因此，有人认为阻滞与矿物可浮性之间存在着非线性相关。

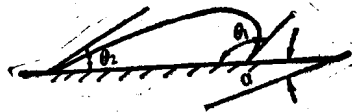


图1-6 润湿阻滞现象

为了说明阻滞现象和捕收剂分子在固体表面上形成疏水性覆盖膜，其平衡接触角 θ 、阻滞前角 θ_1 与后角 θ_2 的数值变化情况，列出了瓦凯麦茨和富斯坦瑙 (Wakamatsu & Fuerstenau) 的研究资料，如图1-7所示。该图说明：(1) 接触角随捕收剂分子在固体表面覆盖密度增大而增大，直到饱和；(2) θ_1 与 θ_2 值不相同，说明存在着阻滞现象，即该系统尚未达到平衡。此时，杨氏方程不能成立。

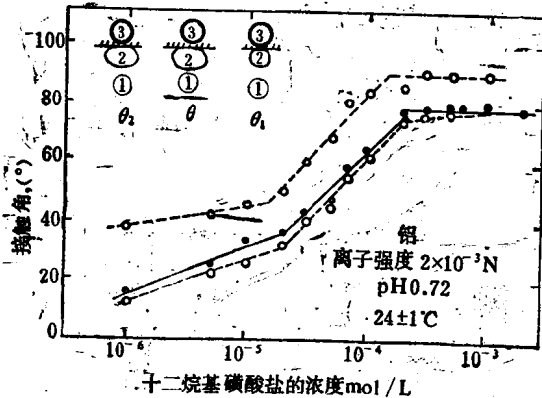


图1-7 在十二烷基硫酸盐水溶液中，铝表面上的平衡接触角 θ 、前角 θ_1 和后角 θ_2 在pH=7.2时随捕收剂浓度的变化

曲线(1) — 前角；
曲线(2) — 平衡接触角；
曲线(3) — 后角。

2. 表面粗糙度

表面粗糙度对接触角数值的影响，见图1-8。如果矿物表面凹凸不平，则接触角的表观值与真实的平衡接触角值有明显的差异。设图1-8a中的 θ 为平衡接触角， $\theta = 45^\circ$ 。而当气泡受到来自左侧的流体冲击时，气泡有向右侧位移的倾向，此时，右侧的表观接触角最大值为 75° ，而左侧接触角的最小值为 15° ，它们的差值为 60° ，如图1-8b所示。说明表面粗糙度是产生阻滞的重要因素之一。

3. 表面孔隙度

在图1-6的情况下， θ_1 表现为水排气时的阻滞效应， θ_2 标志着气排水时的阻滞效应。与此类似的现象，如果用固体表面上的油滴或气泡代替水滴，并将此体系浸在水中，可想像此时出现的将是油排水或气排水，或相反的现象。对于阻滞效应，将会从分散的气泡和颗粒发生附着时看到其实际意义。

关于润湿顺序对接触角 θ 值的影响。如 θ_1 和 θ_2 就是润湿顺序对接触角值的影响。

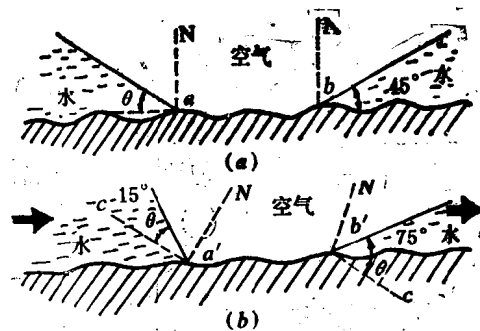


图1-8 当气泡沿表面位移时，表面粗糙度对接触角值的影响

美国已故学者高登 (Gaudin) 曾从理想条件出发, 对表面孔隙度的效应进行比较详细的讨论。他用类比法推论, 即当接触角 $\theta < 90^\circ$ 的多孔矿物在浸水后, 其孔隙将会被水占据。而如果多孔矿物的接触角 $\theta > 90^\circ$, 则浸水后矿物孔隙内的空间, 仍因其具有疏水性的表面而不被水润湿。由此他估算了接触角皆为 30° 的晶体颗粒和多孔颗粒在气泡表面上发生附着时的界面自由能的变化, 并得出结论: 前者的界面自由能较后者高出10000倍之多。因此, 表面呈亲水性的多孔颗粒更难浮选。但是, 如果将这种多孔颗粒用非极性烃类油处理, 情况就会发生显著的变化, 这时它们在水中的接触角可高达 90° 以上。这是由于呈滴状的油不仅覆盖了矿物表面, 也直接渗透到孔隙中去了。此时, 气泡所接触的表面已不再是多孔矿物的原来表面, 而是无孔隙的油膜表面, 见图1-9 a和b。由图可以看出在气泡与多孔固体表面接触中油膜所起的作用。油-水-空气接触周边的接触角大于矿物-水-空气周边的接触角, 所以提高了多孔颗粒的浮选效果。在浮选磷灰石矿时, 高登 (Gaudin) 曾用这个概念解释了油所起的作用。

4. 浮选剂或杂质污染的影响

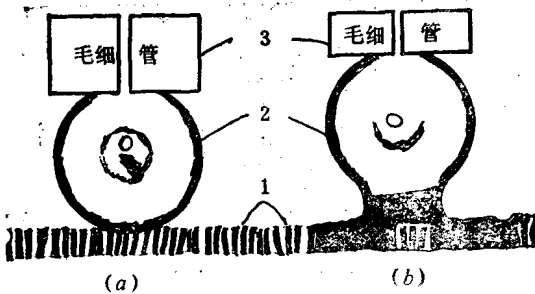


图1-9 气泡与多孔固体表面间的作用情况

a—孔隙未被油充填; b—孔隙被油充填后
1—固体表面; 2—气泡; 3—产生气泡的毛细管

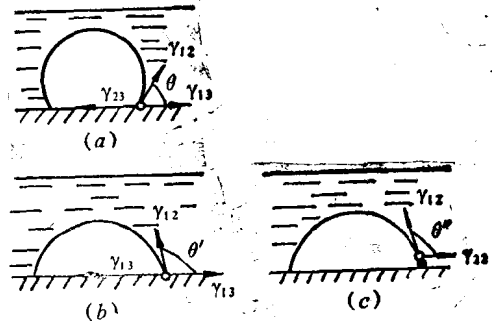


图1-10 浮选剂对矿物表面接触角测量值的影响

a—矿物的自然表面; b—复极性捕收剂吸附后的矿物表面; c—非极性油作用后矿物表面

浮选剂在矿物表面吸附虽然能够改变矿物表面的润湿性, 但是也影响接触角的测量值。例如, 具有表面活性的浮选剂吸附在气泡表面后会降低 γ_{12} 和气泡的尺寸。接触角的大小与 γ_{12} 呈正比, 与气泡尺寸成反比。事实证明, 非极性烃类油确实沿颗粒-气泡的接触周边分布着, 形成一个封闭的环形镶边。表面活性分子和非极性烃类油促进气泡沿着固体表面扩展, 但是, 这时所观察到的已不再是气-水-固-周边的接触角 θ 和 θ' , 而是气-油-固周边的 θ'' , 见图1-10c。所以 θ'' 并不能代表表面润湿性的真实情况。列宾捷尔曾建议, 在这种情况下应当采用油滴代替气泡进行测量。另外, 非极性烃类油提高气泡-颗粒接触周边的移动性和强化浮选过程的明显事实, 说明在这种情况下润湿阻滞失去意义。

四、浮选行为的热力学基础

通常将目的矿物颗粒与气泡发生附着的过程称为浮选行为。该过程能否自发地进行, 应服从热力学第二定律的原则。其判据是在恒温恒压条件下, 行为发生后如果系统的自由能降低, 则过程可以自发地进行。

一般的浮选过程是在恒温恒压条件下进行的。因此，以吉布斯表面自由能的概念对此过程进行论证。按定义表面自由能或表面张力应为

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, p, n_i, E} \quad (1-8)$$

式中 F ——系统的吉布斯表面自由能；

A ——表面面积；

T ——温度；

p ——压力；

n_i ——化学组分；

E ——电势。

其偏微分表示在 T, p, n_i 和 E 恒定条件下进行的过程。

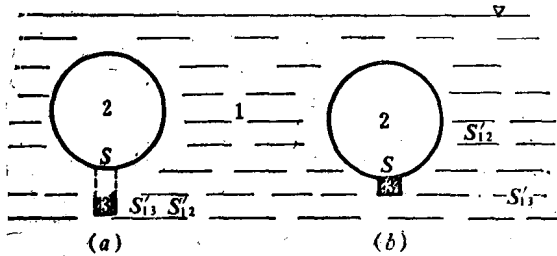


图 1-11 矿粒向气泡附着时的过程

a—附着前； b—附着后；

1—水， 2—气泡， 3—矿粒

杨氏方程表述了一般三相接触角系统的热力学条件。现在讨论一个相当简化的浮选行为的模拟系统，规定直径为 2 mm 的气泡，粒度为 5 μm 的小矿粒和水，如图 1-11 所示。其目的是为了使得下述假设更加合理：(i) 矿粒与气泡发生附着后，假设气泡不会变形；(ii) 假设矿粒与气泡接触处为平面，以 S 表示之，并令 S 以外的界面面积为 S' 。

矿粒与气泡附着前，系统的界面自由能

$$F_1 = \gamma_{12}(S'_{12} + S_{12}) + \gamma_{13}(S' + S_{13}) \quad (1-9)$$

矿粒与气泡附着后，系统的界面自由能

$$F_2 = \gamma_{12}S_{12}' + \gamma_{13}S_{13}' + \gamma_{23}S_{23} \quad (1-10)$$

因为 S_{12} 、 S_{13} 与 S_{23} 在数值上皆等于 S ，并代入下式可得出式 (1-11)。

附着后自由能的变化为

$$\Delta F = F_1 - F_2 = S(\gamma_{12} + \gamma_{13} - \gamma_{23}) \quad (1-11)$$

设 $S = 1 \text{ cm}^2$ ，并与杨氏方程结合，而得

$$\Delta F = \gamma_{12}(1 - \cos\theta) \quad (1-12)$$

式 (1-12) 也叫都布雷 (Dupre) 方程，与式 (1-7) 具有相同的意义，不过符号相反。此处， $\Delta F > 0$ ，颗粒能够与气泡发生附着过程；反之，附着过程不能进行。

上述讨论只能说明过程能否进行的方向，而不能回答过程中的具体问题。因为浮选现象是一个复杂的物理化学-流体动力学性质的过程，本章只在理想的静态条件下，讨论的问题皆属于基础性质的。尽管所测的润湿接触角符合热力学平衡条件，并能表明所测表面的润湿性，但是今天对接触角的应用已不像过去那样广泛了。由于在浮选过程中，实际计算证明保证浮选过程的接触角，只需几度就足够了。

第二章 煤的可浮性

地质学家把煤作为一种岩石进行研究，并把煤划归为可燃有机岩石类。从矿物加工利用角度来看，则把煤当做一种非晶质矿物对待，称之为能源矿物。

煤的岩石组成具有明显的不均匀性。一方面，煤是有机质和无机矿物的复合体；另一方面，还在于组成煤主体的部分——植物有机残体所具有的复杂性和多样性。而且这些组成又随煤化程度(或煤阶)的不同而变化极大。因此，在不同生成环境下的煤，常具有不同的可浮性。这是煤的可浮性区别于晶体矿物的原因。

本章首先根据煤的基本组成，重点讨论煤的可浮性。然后，从浮选实践角度上讨论影响煤可浮性的各种因素。

第一节 煤的基本组成

一、烟煤的显微组分

腐植煤可分为镜质类、丝质类、稳定类和矿物类。前三类为有机质，后一类为无机质。腐泥煤除上述四类基本组分之外，还有腐泥类。每一类又细分为组、组分和亚组分等细目，见表2-1。

1. 镜质组分

镜质组分是煤中最常见、最重要的组分。与其它两个有机组分比较，它的含氧量较高，碳和氢的含量居中。镜质组分按形态和结构不同又分为结构镜质体、无结构镜质体和碎屑镜质体。

结构镜质体是以植物细胞形态保留在煤中的凝胶化组分。在细胞腔内常充填着无结构镜质体、树脂体或粘土矿物质。很少有纯净的凝胶体。

无结构镜质体是不显示植物细胞结构的镜质组分。

碎屑镜质体是镜质组分的碎屑颗粒。

2. 丝质组分

丝质组分也是煤中最常见的显微组分，在煤中的含量介于10~20%之间。丝质组分保留着明显的植物细胞结构，一般胞腔宽大而胞壁较薄。细胞腔内常被黄铁矿和粘土等矿物质充填。

与其它两类组分相比，丝质组分含碳量最高，氢的含量最低，挥发分含量也最少。

3. 稳定组分

稳定组分是成煤植物中化学稳定性最强的部分，如树脂、孢子、花粉、角质膜、木栓、蜡和脂肪等。与其它两类显微组分相比，氢和挥发分的含量均较高。