

中華人民共和國高等教育部

中南礦冶學院

浮選理論若干問題及浮選實踐

B.M. 阿拉什凱維奇 編

羅榮昌 譯 潘梓良 校

433



1958年1月 長沙

目 錄

浮選理論若干問題

緒論	(1)
第一章 浮選的物理化學基礎	(3)
1. 浮選的相	(3)
2. 潤濕	(11)
3. 吸附	(13)
4. 表面活性	(16)
5. 化學反應	(19)
第二章 礦粒固着于相界面的机理	(20)
1. 礦粒固着于相界面的靜力學	(20)
2. 礦粒由于相界面吸附分子而固着于氣泡	(27)
3. 可浮礦粒固着于氣泡(液——固界面)過程的動力學	(29)
第三章 藥劑與礦物的互相作用	(37)
1. 緒論	(37)
2. 乙基、丙基、丁基、及戊基黃藥與重金屬硫化礦的相互作用	(37)
3. 鹼對硫化礦的抑制作用	(43)
4. 氰化物——硫化礦的抑制劑	(45)

浮選實踐

緒論	(49)
礦物的解離	(50)
浮選時粒子的粒度	(50)
細磨及分級	(61)
礦漿及浮選產品的濃度	(71)
水的質量	(73)
浮選時礦漿的溫度	(74)
浮選前礦漿的充氣	(75)
浮選時間	(83)
藥劑的應用及添加	(85)
浮選流程	(93)
在某些中國選礦廠中有色金屬礦石的浮選	(101)

緒 論

浮選，作為有用礦物的選礦方法還是比較年青的過程，並且浮選在工業上的利用還僅從20世紀才開始；在本世紀的20年來，浮選得到特別廣泛的應用。

在物理學、化學、物理化學、結晶學及礦物學方面所取得的成就，不僅使我們明白了浮選這一形式很多而且複雜的過程的實質，並且大大地加深了浮選的理論基礎。

在幾種主要金屬礦石的浮選方面所取得的成就及在其他新的方面（非金屬礦產，溶于水的鹽類，化學工藝等）利用浮選的迅速發展，都使這一種選礦方法的實際利用超過浮選理論的發展。

按我的意見，下面幾點是浮選理論落後于它的實際利用的主要原因：

1. 浮選的理論研究大部分限制于定性的結論，而不能得到數量上的結果。
2. 浮選基本過程的研究程度不一致。
3. 研究浮選過程的現有方法不夠精確，這就常常產生錯誤的結論和錯誤的理論。
4. 討論有關浮選的理論工作時，辯論和批判展開得很差。

固然，在近6—8年來這種缺點逐漸地在消除，但還是很慢的。

因此，根據蘇聯科學院礦業研究院選礦部的倡議，在1948—52年間召開了三次關於浮選的理論和實踐方面的全蘇工作會議，1951年列寧格勒選礦研究設計院在其他企業和院的工作人員的參加下召開了第二次科學技術會議。最後，是從1950年至1953年蘇聯“有色金屬”雜誌的編輯在雜誌中倡議了論題為“先進的蘇聯浮選理論的狀況及其發展”的辯論。

在1952年末，英國的礦冶學會對浮選理論和實踐的一系列問題進行了討論。美國礦冶工程學會對浮選理論和實踐的個別問題進行過有系統地討論。

估計到在物理學、普通化學和物理化學、結晶學和礦物學等方面的巨大成就，以及從事浮選理論和實踐工作的蘇聯和國外的學者及工程師所進行的大量的工作，可以說是有了足夠的資料來編制現代的浮選理論。

但對現有的浮選材料必須進行分析，並且把所有爭論和懷疑地方進行廣泛的討論和試驗。

雖然，現在還沒有如П. А. 列賓捷爾(Ребиндер)[1]所正確地指出那樣的浮選過程的理論，那就是浮選理論應該是關於浮選過程基本行為(浮選過程的基本作用)的分子机理，用數量表示的。且與整個過程連繫起來的，系統的說明。但至少也早已開始創造了一些假說，雖然是一些個別工作者的假說。

關於這一點，Ф. 恩格斯[2]有過關於假說在發展科學中的作用的恰當的指示：

“只要自然科學在思維着，它的發展形式就是假說。(註1)一件新的事實被觀察到了，它就使得過去用來說明和它同類的事實的方式不中用了。從這一瞬間起，就需要那種最初僅僅以有限數量的事實和觀察為基礎的新的說明方式了。更進一步的實驗材料便會洗清這些假說，取消一些修正另一些，直到最後建立起一個純粹化的定律。如果我們要等待建立定律的材料純粹化起來，那末這就等於說在此以前要停止思想的研究工作，而定律也就永遠不會出現”。

現在關於浮選是在相界面及其內部所進行的一系列基本的物理的、化學的、和物理化學的過程的複雜整體，已不再發生爭論了。

浮選前，如所有的選礦方法一樣，首先是礦粒的單體分離過程，其目的首先在於把一種礦粒從另外一種礦物或幾種礦物中分離出來。

浮選本身由下列的階段所組成，這些階段可以一個跟隨着一個，或同時進行。

(註1) 此處及以下的重點是B. M. 阿拉什凱維奇加的。

1. 創造有利于浮选的介質（稀釋礦漿，PH和其他）和使被浮的礦粒表面疏水而使不被浮的礦粒表面親水；

2. 在礦漿中創造其他的相：氣相（空氣）或液相（油）；

3. 使浮選礦粒與氣相（空氣）或液體，（油）接觸，並把這些礦粒固着在相界面上，水——空氣或水——油。如果浮選礦粒固着在空氣泡上，則與泡沫浮選有關。若浮選礦粒固着在水和空氣相接觸的自由面上，則與表層浮選有關，當浮選礦粒固着在油滴上時，便和全油浮選有關。

4. 在泡沫浮選時——使氣泡礦化，使其上昇至礦漿的表面上，形成泡沫並把泡沫括出，在表層浮選時，——由浮選礦粒中形成“薄膜”並把這種薄膜排出，在全油浮選時——與浮選礦粒形成油層，並排出油層。

從浮選過程中所發生的所有現象來看，下面應該特別注意礦物固着在相界面的机理，和說明某些藥劑與礦物間互相作用的本性。僅就現代採用最普遍並且廣泛運用的泡沫浮選過程來研究這些現象。

第一章 浮选的物理化学基础

1. 浮选的相

气 相

在浮选过程中,参加有三相;气相(Г)液相(Ж)和固相(Т)。

作为气相应用的是空气,空气中含有氧气(约佔体积的21%),氮气(约佔体积的78%)和惰性气体(氦、氖、氩、等等,约佔体积的1%)。在空气中除上述气体外尚含有数量不定的碳酸气(由万分之几至千分之一)和水蒸气(由千分之几至百分之几)以及含量由地区条件决定的意外气体(含硫气体等等)。

空气中的气体分子佔有一定的体积,在标准条件下气体分子约佔全部体积的 $\frac{1}{2000}$ 。各气体

分子間具有数值極小的吸引力,气体分子間吸引力的大小可用内压力表示,力图减小气体体积。当外压力为一大气压时,气体的内压力约为0.01大气压。

应该指出,在空气中含有在物理和化学性质上活泼的气体如氧气、碳酸气和水蒸气。

不同气体在水中的溶解度是極不一致的(表1)並与温度、气体的分压、溶剂的性质和在溶液中有否其他物质的存在有关。

在18°C和1大气压时气体在水中的溶解度 表1(3)

气 体	气 体 的 溶 解 度	
	标准状态下,一單位体积水中溶解的气体体积数	100克水中溶解气体的克数
1	2	3
氮 气	0.01698	0.002083
氦 气	0.01863	0.0001644
氧 气	0.03220	0.004510
氩 气	0.036	0.0063
二氧化碳	0.928	0.1787
氯 气	2.399	0.760
二氧化硫	42.36	12.13
氯化氢	427.9	73.41
氢	748.8	55.7

必須注意到，在水中富集着化学性質活潑的溶于水的气体——氧气和碳酸气。（表2）

在溶解时和空气从溶液中逸出时空气成分的变化

表2

气 体	含 量 %			
	大 气 中	空气初次溶解时	第一次溶解 逸出气体时	第二次溶解 逸出气体时
N ₂	78.1	62.82	40.10	4.51
O ₂	20.96	35.20	46.83	11.50
CO ₂	0.04	0.23	10.46	83.28

在各种有机液体中气体溶解得較在水中为好。例如在苯中，氫气的溶解度較在水中大16倍，氮气——32倍，氧气——47倍，碳酸气——12倍。（5）

液 相

浮选过程的第二个相是水。水，一方面是礦物在其中進行分选的介質，另一方面在水中發生着各种各樣的決定一种礦物与其他礦物分离的物理过程、化学过程及物理化学过程。

在水分子中（圖1），二个氫原子各位在氧原子的一端，原子核間的HOH角为104.5°，O—H間的距離为0.96 Å。（註1）〔3〕

水分子的这种結構和O—H鍵的很大的極性，决定了它有很大的極性。水分子是具有偶極矩为0.39 Å的偶極子。

液态的水中，除簡單分子外，尚具有聚合分子（H₂O）_x和H⁺及OH⁻离子，精確的講，是銜离子H₃O⁺和銜离子OH⁻。H₃O⁺和OH⁻离子活动性很强。聚合分子不断的產生着且又重新分解着。

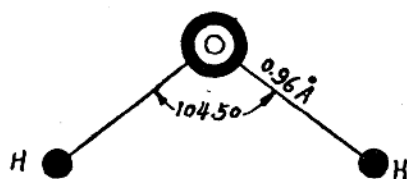
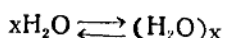


圖1 水分子中H和O原子分布的簡圖



水分子發生聚合的原因不僅僅是因為它們偶極鍵的作用，而是所謂的“氫鍵”起着主要作用。後者的本性尚未完全揭露，而一般認為氫鍵是當氫原子和帶有負電的其他元素的原子接近並和他們互相發生作用時產生的。當水分子聚合時，由於某水分子的氫和其他水分子的氧連結而產生，氫鍵的強度稍大於范德瓦耳鍵的強度，但遠小於有價鍵的強度，其值約為5—7 仟卡/克分子。

水溶液中溶解物質的粒子（分子、原子、离子）总是与水分子在不同程度上牢固地相連合，形成所謂水化物。水偶極子和溶解物質粒子連結的強度有時很大，因此當它從溶液中析出時，在這個物質的結晶體中包含着水分子，形成了含水的結晶體，當水化能可以克服礦物格子的能量時，格子中的原子或离子進入溶液中。

固體的粒子易於被水化。礦粒藉自由原子力及分子力，將水偶極子吸引到自由的表面上，形成各種不同強度的水化層。在礦粒上吸附了已被水化的离子，可以增強它們表面的水化作用。

（註1） Å—埃 1 Å=0.1微米=10⁻⁸ 厘米

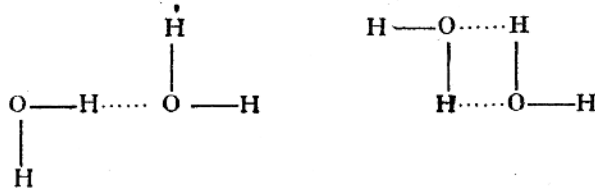


圖 2 水分子結合時氫鍵的形成簡圖

与溶解粒子或固体表面靠近的水偶極子有規則的、以一定方向排列在它們的周圍。随着水偶極子离粒子或固体距离的增加，偶極子定向的規律性逐步減少，而水化殼的外層已与周圍的介質沒有区别。

水化層中的水偶極子，由于以一定次序排列，故在性質上已不同于環繞着它們的水的性質。这些層中的水已失去了固有的溶解性能。离子在其中擴散的条件亦变坏，在这些層中水具有形狀彈性(此形狀彈性可用一定的切变係数表示)，因此水化層中的水已具有某些固体的性質。按 Б. В. 捷略金 (Дерягин) [6, 4] 的意見，水化層的厚度可达 0.1 微米。

水分子間的吸引力远大于气体分子間的吸引力，如以上所述，气体的內压力在外压力为 1 大气压时約为 0.01 大气压，則液体的內压力为 [7]：

水在 0°C 时 12000 大气压
 醚在 0°C 时 2200 大气压
 汞在室温时 38000 大气压

由于存在着內压力，液体就不像气体那样是分散的，而保持着与外压力关系極少的一定的体积。

液体內部的液体分子 (圖 3A) 同时在各方面均給以相同的作用。並且同样亦被周圍的分子均匀的吸引，因此各作用力互相平衡着。

液体外層分子 (圖 3B) 被第二層分子吸引着，在其上面沒有液体亦即就是說沒有力作用

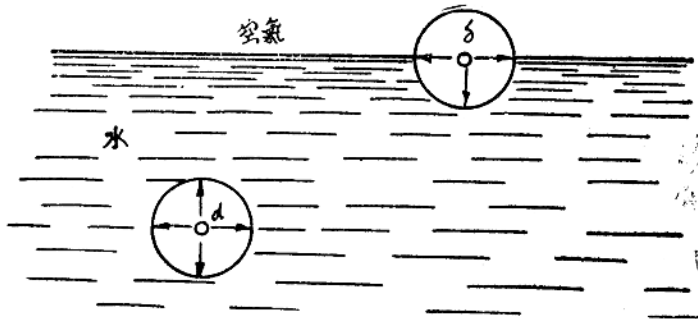


圖 3 表面張力的解釋

在分子的外層上。

因此在液体的表面層中即在二相 (例如水和空气) 的界面上，分子是不平衡的，受着極大的向下的吸引力。

設 ψ 吸引表面層每一分子向下的力

n 1 立方厘米中分子的数目

d 層的厚度，其值等于液体中各相隣分子中心間的平均距离，各种不同液体分子間的距离介于 $3 \times 10^{-8} \sim 8 \times 10^{-8}$ 厘米 [8]。可將 d 作为分子作用半徑，分子作用半徑等于 10^{-7} ，如分子間的距离大于此数值时分子对另一分子的作用，就变得不能察觉了。

表面为一平方厘米厚度为 d 厘米的液体層中具有 $n \cdot d$ 个分子，故作用在液体分子表面層上

的, 方向向着物体内部的压力为; $n \cdot d \cdot \psi$

这个压力亦就是液体的内压力 P_{BH} 即 $P_{BH} = n \cdot d \cdot \psi$

液体分子的热运动, 平衡着液体的内压力, 並阻止它將所有液体分子压缩到使它們完全接触。

任何表面的增加均涉及到表面层中分子数量的增加, 亦就是說涉及到液体的分子从内部轉到表面上去。为了將内部液体的分子轉到表面上, 要消耗功。因此增加液体的表面須要消耗功。

为造成一平方厘米自由表面所需消耗的功称謂表面張力 (σ)。

假設須要將底面積为1平方厘米的液柱(圖4)沿截面 a-a 分开成二部分。

为了分开每一部分由力 $n \cdot \psi \cdot d$ 吸引着的液柱, 如以上所述須將它們分开距离 d 。为此須消耗功 $n \cdot \psi \cdot d$ 。此时引成了面積为 2 平方厘米的二个自由表面。

因此, 为形成一平方米厘米表面所需消耗的功, 或表面張力 σ 等于

$$\sigma = \frac{1}{2} n \cdot \psi \cdot d^2$$

圖4 液体自由表面的形成

确定表面張力 (σ) 的数量可用:

a) 測定为分开液体薄膜成二部分所需的力, 此力与液体表面相切並永远与我們想分开液面的方向相垂直, 此时將每單位分界綫上的力作为表面張力, 用 $\frac{\text{达因}}{\text{厘米}}$ 表示它。

6) 測定表面层分子轉入液体内部时所放出, 並在縮小表面时可轉成机械功的自由能, 此时將一平方厘米表面层上的自由能作为表面張力, 用 $\frac{\text{尔格}}{\text{厘米}^2}$ 表示它。

二种測量的方法得出相同的結果: 每一厘米長分界綫的力在数值上等于一平方厘米表面层的自由能。

$$\frac{\text{尔格}}{\text{厘米}^2} = \frac{\text{达因} \cdot \text{厘米}}{\text{厘米}^3} = \frac{\text{达因}}{\text{厘米}}$$

于表3中列举出某些物質的表面張力值,

某些物質的表面張力 [7, 8, 9]

表3

物 質	溫 度 °C	σ 达因/厘米	物 質	溫 度 °C	σ 达因/厘米
水	18°	73.0	水—苯	20°	33.6
乙醇	18°	22.5	水—橄欖油	20°	20.6
苯	18°	29.0	水—醚	20°	12.2
醚	18°	16.5	水—松節油	15°	13.0
甘油	18°	65.0	汞—油	18°	427

橄欖油	18°	34.0	汞—酒精	20°	399
蓖麻油	18°	37.0	辛烷	0°C	21.3
松節油	18°	26.0	正辛烷	0°	23.4
汞	18°	490	酚	0°	42.3
鉛	335°	473	異戊醇	20°	22.3
銀	961°	≅800			
鉑	2000°	1720			
鐵	2880°	>1000			

在等溫條件下增加液體表面時，不僅須用外力做功，同時亦消耗了周圍空間中的熱。在等溫下減小表面時，放出熱並進入周圍空間中。

在絕熱條件下增加液體表面時，表面液體冷卻了，而在絕熱條件下減小表面時，其液體溫度升高了。

因此，液體薄膜可發生類似於賈諾循環的循環過程，在可逆過程時

$$Q = -T \cdot \frac{d\sigma}{dT}$$

式中：Q —— 形成一平方厘米液體表面時吸收的熱能，爾格；

σ —— 形成一平方厘米表面須消耗的功；

T —— 絕對溫度。

因此，為了造成一平方厘米液體須消耗移動分子的功的熱量，故總表面能(U)為

$$U = \sigma + Q \quad \text{或}$$

$$U = \sigma - T \cdot \frac{d\sigma}{dT}$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = \beta \quad \text{溫度係數，對於純液體它總是負的。}$$

例：試求一平方厘米在 0°C 時的總表面能。

在該情況時 $\sigma_0 = 75.87 \frac{\text{爾格}}{\text{厘米}^2}$

$$\beta = -0.1511 \frac{\text{爾格}}{\text{厘米}^2 \cdot \text{度}}$$

$$U = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} = 75.87 - (-273 \cdot 0.1511)$$

$$= 75.87 + (273 \cdot 0.1511) \cong 117 \frac{\text{爾格}}{\text{厘米}^2}$$

表面張力在各種液面上、平的、凸的或凹的均有，並且其值與表面的形狀無關。但面的曲率決定了由該液體表面層產生的分子壓力的大小。

不难証明，凸表面层的压力较平表面层大，而凹的則較小（圖5）。凸表面較平表面多一个向着液面內部的額外压力（增加了压力）而凹表面較平表面而多一个向外的压力（減少了压力）。



圖5 額外分子压力与表面曲率的关系

以下我們要确定在曲表面上較平表面所多出来的額外分子压力值 P_{uz} 。假設弯曲的表面係半徑为 R 的球形，球表面上任何一根長为 ℓ 的直線上作用着力 $\sigma \cdot \ell$ 。

通过球心的平面將球分成二半，圓周的長度为 $\ell = 2\pi R$ 。作用在这个圓周上的表面張力以力 $\cdot \sigma 2\pi R$ 拉緊着二个半球，二半球接触面積为 πR^2 ，故由表面曲率所决定的压力为

$$P_{uz} = \frac{\sigma \cdot 2\pi R}{\pi R^2} = \frac{2\sigma}{R}$$

或通式为

$$P_{uz} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

式中 R_1 或 R_2 曲面主要截面的曲率半徑或主要的曲率半徑。

平面上的正压力等于內压力 P_{BH} 。

凸表面的正压力为

$$P_{BH} + P_{uz} = P_{BH} + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

凹表面的正压力为

$$P_{BH} - P_{uz} = P_{BH} - \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

例：試求液体中气泡內部的压力（圖6）。

設 R ——气泡半徑；

P_{BH} ——內压力；

P ——大气压力；

H ——气泡浸入的深度；

δ ——液体的密度；

y ——重力加速度；

P_{uz} ——額外压力；

σ ——表面張力；

X ——气泡內部压力。

液体內部的气泡在正压力 $P_{BH} - P_{uz}$ 及气泡內部空气压力 X 即 $P_{BH} - P_{uz} + X$ 的作用下擴張着

压缩气泡的力：平面上的內压力 P_{BH} ，大气压力 $-P$ ，液柱压力 $-\delta \cdot g \cdot H$ 。

全部計算物以每1平方厘米進行。

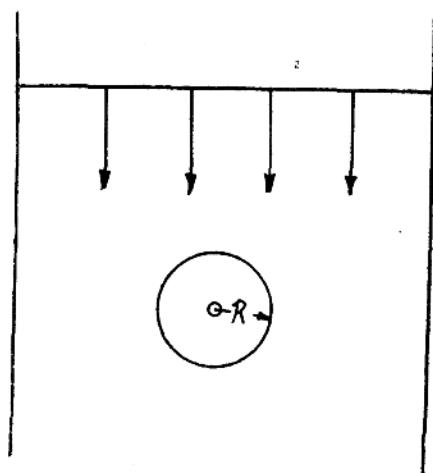


圖6 液体中气泡內部压力的測定

当气泡平衡时

$$X + P_{BH} - P_{UZ} = P_{BH} + P + \delta \cdot g \cdot H$$

故

$$X = P_{UZ} + P + \delta \cdot g \cdot H$$

或

$$X = \frac{2\sigma}{R} + P + \delta \cdot g \cdot H$$

当气泡的直径

$$R = 2 \text{ 微米} = 2 \times 10^{-4} \text{ 厘米时, } \sigma = 72.8 \frac{\text{达因}}{\text{厘米}}$$

$$P_{UZ} = \frac{2 \times 72.8}{2 \times 10^{-4}} \cong 7.3 \times 10^{-8} \text{ 达因} \cong 0.7 \text{ 大气压}$$

$$\text{总压力 } X = 0.7 \text{ 大气压} + \delta \cdot g \cdot H + P.$$

固 相

最后,参与浮选的第三相是固相。固相是浮选矿产中的不同形状和颗粒尺寸的各种矿物的总和,矿粒的尺寸极为不一致,大比重矿产(矿石)由最小至0.3—0.5毫米,小比重的矿产(煤、硫)最大达0.5~1毫米。

固体中的微粒与液体分子不同,不能在较大的距离中移动,而只能作不大的振盪运动,其振幅首先决定于周围介质的温度。

结晶物质的化学组成对固体的晶格构造有着巨大的影响。

各种各样化合物的形成是由于存在着原子力和分子力或原子键和分子键。

共有下列各种原子键和分子键。

1. 离子键(电子键,极性键),由于具有相反电荷的离子的静电吸引而产生。
2. 共价键(原子键)无极性键,由以同等程度同属于二个互相连合原子的公用电子对,或者由互相连合原子中之一偏面吸住的电子对所形成,在后一情况下,电子的轨道还保持着与二个原子核相连系。

离子键和共价键是决定原子在分子中结合的原子间的键,这种键称为化学键。

3. 范德瓦尔键或残余化学亲和键,由于转动作用,感应作用及分散作用而产生。

转动作用是由于具有偶极矩(坚固的偶极子)的分子互相静电吸引而产生,而感应作用是在被感应的偶极子分子互相吸引时产生的,亦可以发生某些永久偶极子分子和其他被感应偶极子分子相互作用。

分散作用是由于分子的内部组成部分——原子核和电子不断运动所产生,电子的不断转动和原子核的振动可使一部份的电子轨道对原子核发生暂时的移动,因而暂时产生极性,不同电极的原子相互接近时,他们之间就作用有吸引力,此吸引力称为分散力。

每一种分子间作用力的相对值,主要决定于互相作用分子的极性和形变性。转动作用力的作用随着分子极性的增加而增大(表4),而分散作用力则随分子的形变性增大而增大,感应力既与分子的极性有关,亦与分子的形变性有关,其本身只起着小的作用。

为完全破坏键所需消耗的功称为键的强度或键的能量,这个能量在形成该键时释放出来。每一克分子键的能量用仟卡来表示或用电子伏特(eV)来度量它。

化学键的强度为20—200仟卡/克分子或1—10电子伏特,而范德瓦尔键的强度为0.02—2仟卡/克分子或0.001—0.1电子伏特[3]。

范德瓦耳鍵（殘余化學親和鍵）各組成部份的相對值〔5〕

表 4

化 合 物	偶 極 矩 Å	分子的相對形變性 ($H_2O=1$)	范德瓦耳鍵的組成部份%		
			轉 動 力	分 散 力	感 應 力
H_2O	0.89	1.00	76.9	19.0	4.1
NH_3	0.32	1.49	45.0	49.7	5.3
HCl	0.22	1.78	14.4	81.4	4.2
HBr	0.16	2.42	3.3	94.5	2.2
HI	0.08	3.65	0.1	99.5	0.4

無論相本身的性質或它們界表面的性質，以至於浮選的机理均由原子鍵和分子鍵的性質來決定。

存在着下列各種固體結構的基本類型，這些基本類型可以判斷微粒的本質和相互的空間位置。

1. 分子結構：此時在空間格子的節點上，具有彼此被范德瓦耳力連系起來的極性的或非極性的分子。分子結構的特点是硬度小，熔點低。

2. 原子結構：在其中空間格子的節點上具有彼此被非極性或極性小的普通價鍵力連系起來的單獨的原子，原子結構的固體物質其特點是硬度大，熔點高。

3. 離子結構：此時空間格子由彼此被庫倫力連系起來的離子所組成，離子化合物的特點是硬度大和熔點高。

4. 金屬結構：乃是金屬的特徵，它是由中性原子和離子化原子所組成的。在金屬結構中，原子間不斷存在着電子的交換，且一部份電子一直是自由的，即就是說，在任一瞬時不為規定的原子所固定。電子，由於其本身尺寸極小，故可以自由地在任何金屬結晶體中移動，因此金屬可視為被浸在“電子氣”的大氣中的由中性原子和帶正電原子所組成的空間格子。

上述金屬結構的特點，即具有自由電子，決定了金屬的普通的和特殊的性質：不透明，金屬光澤，導電率大，較容易機械變形。

固體表面上的微粒沒有活動性，這一點決定了表面上粗糙度大，固體表面上有着各種大小和形狀的起伏和溝縫。

由於固體的表面不均勻，就使表面上結晶格子中的某些微粒具有特殊的張力，和周圍介質發生各種相互的作用。

固體中微粒的固定性不是絕對的，很多結晶物質能慢慢的移動，我們都很清楚的知道一些金屬擴散到其他金屬的現象，亦觀察到固體表面本性和粗糙的形狀的改變。所有這一切都可證明固體是具有表面張力的。

很遺憾，目前還沒有有一些直接測量固體表面張力的科學方法。

目前，還沒有一致公認的礦物可浮性的分類，從已有的礦物可浮性的分類中 M. A. 愛格利斯 (эйгелес) 所提出的分類是值得注意的。他的分類經某些小的改變後列於下表 5

礦物可浮性分类

表 5

名 称	礦 物 組					
	重金屬硫化物及自然金屬	非極性, 非金屬礦物	有色金屬氧化礦	極性的成鹽礦物 (Ca, Mg, Ba, Sr)	氧化物, 矽酸鹽, 鋁矽酸鹽	可溶性鹼金屬和鹼土金屬鹽類
1	2	3	4	5	6	7
主要代表礦物	Cu, Pb, Zn, Fe, Hg 等等的硫化礦物 自然 Cu, Au, Ag, Pt	石墨 硫 煤 滑石	Cu, Pb, Zn 的碳酸鹽和硫酸鹽和其他含酸根的氧化礦物。	白鎢礦, 鉬鎢鈣礦, 磷灰石, 磷鈣土, 螢石, 方解石, 重晶石等等。	石英, 剛玉, 鉛石, 金紅石, 赤鐵礦, 磁鐵礦, 錫石, 錳輝石, 雲母, 石棉, 鉻鐵礦, 綠柱石等等。	石鹽, 鉀鹽, 鉀鹽鐵礬, 無水鉀鎂鹽等等。
浮选时礦物的行为和它們浮选的特点	自然新鮮表面不能被水潤湿, 礦石容易浮游, 最有效的捕集剂是黃酸鹽。	自然状态时不易被水潤湿, 浮选时, 用弱的捕集剂 (非極性的), 有时只用一些起泡剂。	礦物經硫化后用黃藥浮选, 在某些情况下用脂肪酸与硫化, 亦用油酸及其鹽类 (皂类) 浮选。	礦物可用油酸或其鹽类 (皂类) 和不用活化剂即能很好的浮选, 須要小心的調節 PH 選擇專門的抑制剂。	用陰离子捕集剂及陽离子捕集剂浮选, 其中多数用陰离子捕集剂浮选, 須要事先活化, 須要調節 PH 和应用抑制剂, 可浮性与成礦的条件有关。	礦物在自己的饱和溶液中浮游, 浮选时既可用陰离子捕集剂也可用陽离子捕集剂。

2. 潤 濕

由于表面自由能的存在及其变化引起一系列的表面現象, 其中之一的潤湿在浮选中起着非常大的作用。

在固体或液体与气体或另一种液体相接触时, 相接触的物体 (液体, 固体, 气体) 的表面自由能趋向于減小的方面变化, 在外面就表现出潤湿現象。

如在潔淨的玻璃板上放一滴水和汞, 水則在玻璃上鋪开而汞則不鋪开。(圖 7. a 和 6) 一般來說, 水潤湿玻璃, 而汞不潤湿玻璃。

用同样的方法来試驗, 即放一滴水在硫、石墨、黃鐵礦、方鉛礦、石英、方解石和錫石的潔淨的表面上, 可以看到, 水在一部份礦物 (头四种礦物) 表面上或者完全不展开, 或者展开得不好及在另一部份礦物 (后三种礦物) 的表面上展开得很好。头四种礦物被水潤湿得不好, 而后三种礦物能为水很好地潤湿。如果放一滴水在潔淨的石臘的表面上, 則水也不能潤湿它。(圖 7. b)

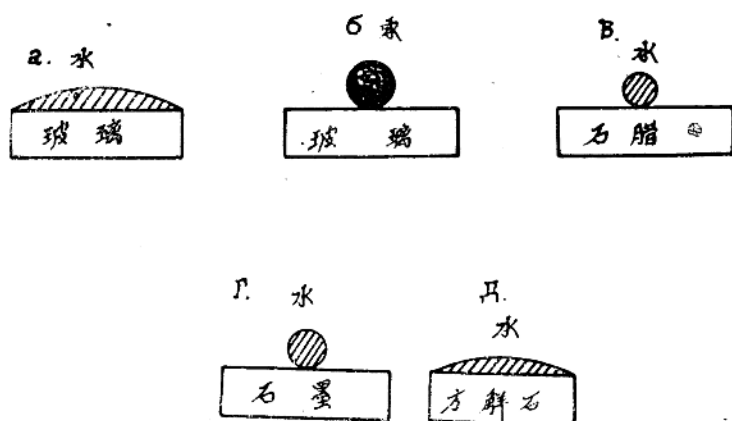


圖7 濕潤現象

我們觀察潤濕過程的一切階段就可以發現，易為水潤濕的表面上的空氣，容易地且很快地被水排擠出。而當表面不為水所潤濕時，則空氣容易地把水排擠掉（圖7和8）

如果氣泡的尺寸與礦粒，如方鉛礦粒，相比較有相當大的尺寸。（圖8.a）則可能成為這種情況，固体及粘在它上面的氣泡的總重較其所排開水容積的重量為輕，在這種情況下，固体及氣泡像氣球一樣上升到表面（圖8.a用箭頭表示）即氣泡與礦粒浮起，浮游。

潤濕過程的性質只與相界面的特性有關。如在玻璃板表面上鋪上一層雖然是很薄的油脂，則它不能再被水潤濕，而具有與石臘，方鉛礦、石墨等表面同樣的性質。

表面能被水潤濕的物體稱為親水的物體而表面不能為水潤濕的物體稱為疏水的物體。

從物理方面來講，液体潤濕固体及液滴在固体表面上展開僅是在這一種情況，即在固與液体分子之間的吸引力大於液体分子之間的吸引力時，

如果固体分子之間的吸引力極小，則液体不潤濕固体。

三相：固相（ τ ），液相（ κ ），及氣相（ γ ）或液相—I（ κ_1 ），液相II（ κ_2 ），固相（ τ ）或氣相（ γ ）接觸時呈現出潤濕現象，並引起接觸相的表面張力相互作用。（圖9）

在下列條件下進入平衡狀態。

$$\sigma_{\tau\gamma} = \sigma_{\kappa\gamma} \cdot \cos \theta + \sigma_{\tau\kappa}$$

三相的接觸綫 $AB A_1 B_1$ （圖9），稱為潤濕周沿。通過三相接觸點 A 的 $\kappa-\gamma$ 界面的切綫與固相表面所成的角（包含液相在內的夾角）稱為接觸角，用希臘字 θ 表示。

接觸角，正確的說是 $\cos \theta$ ，根據上面所寫的公式可得：

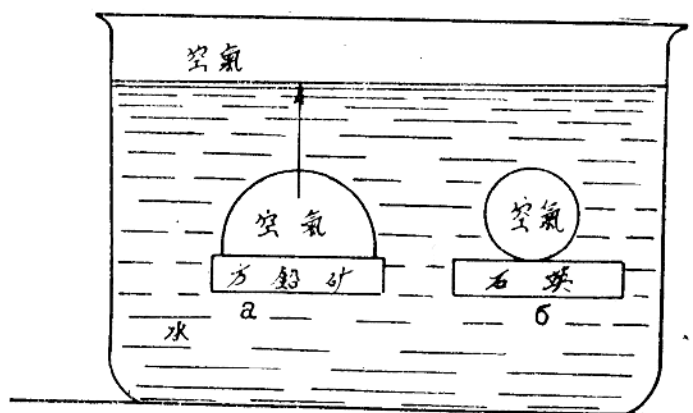


圖8 氣泡向礦物表面的“粘着”

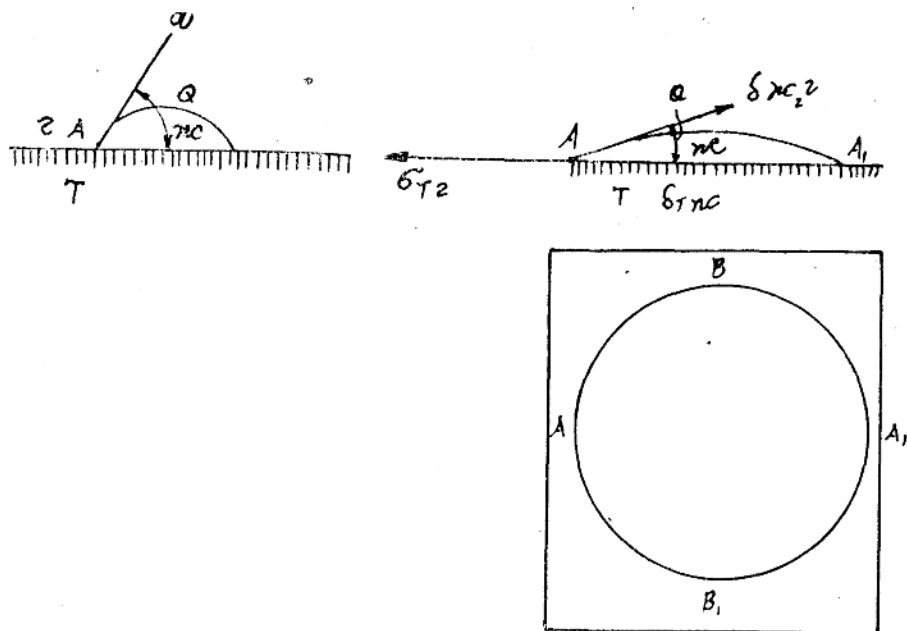


圖 9 液滴在固体表面的鋪开及其平衡

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{固T}} - \sigma_{\text{液T}}}{\sigma_{\text{液T}}}$$

我們把 $\cos \theta$ 值作为潤湿度 (B) 所以潤湿度:

$$B = \cos \theta$$

3. 吸 附

与表面变化密切有关的有称为吸附的现象。吸附可以理解为任何一种物質的濃度在兩相 (例如固相——液相, 液相——气相) 界面上的变化。

固相或液相的表面附着任一物質也称为吸附。另一种过程, 即任一物質溶解在附着剂的内部称为吸收。

不論吸附或吸收都是經常同时發生的, 时常很难把它們划分。此二过程的总称为吸着。

不难猜想, 对于浮选有主要意义的是吸附过程, 它改变相界面的性質, 因而可以控制浮选过程。

气体及蒸汽的吸附, 如果没有其他的过程混雜, 实际在瞬时就能進行。在常温时, 吸附气体的量在一定限度內, 随压力之增加而增加。(圖10)

在压力及吸附的量不大时, 由混合物中吸附气体, 是按照它們单独时的吸附性的比例而吸附的。

当將表面上饱和着不易吸附气体的吸附剂, 放入另一种較易被吸附的气体中时, 后者就会排挤前者, 直到建立了吸附平衡的时候为止, 吸附平衡由这些气体的吸附性的比例所决定。这种过程, 称为交换吸附。它進行得較第一种吸附为慢。

在压力减小时吸附剂放出一部份被吸附的气体, 直到建立相应于新压力的平衡为止。这种过

程称为解吸。

如在压力变化时吸附与解吸相等，則吸附称为可逆的。

簡單的物理吸附总是可逆的
礦物極快地吸附气体，使其表面的物理特性及化学特性都受到变化。

И. Н 普拉克辛 (Плаксин) 及其同事的工作〔11〕証明了硫化礦及天然礦物非常迅速的吸附氧。氧的吸附使礦物表面多少总是疏水的，因此硫化礦甚至可以不用捕集剂進行浮选。而在另一种情况却只降低親水性。

吸附后發生氧与硫化礦表面的化学作用，使礦物表面氧化。

水蒸气几乎是瞬間就吸附在石英上，形成厚度为 $45\text{\AA}$ 的水膜〔4〕。在岩鹽上吸附水蒸气时其吸附層可达几百个埃($\text{\AA}$)。气体在岩鹽上的吸附性按以下次序减小： CO_2 ， N_2 ， O_2 ， H_2 ，〔4〕。

甚至在磷鈣土及某些其他的非金屬礦物上吸附了氧气，亦非常剧烈的影响其可浮性〔11〕。

在固体表面上在溶液中吸附时，一面吸附着溶質同时也吸附着溶剂。因此溶液中的吸附較气体吸附为少，如果在第一种情况下吸附很少达到每一克为 10 毫克分子，則对于气体它可能达到每一克为 100 毫克分子〔3〕。

溶液的等温吸附綫(圖11)与气体的等温吸附綫(圖10)相似；在这种情况下，压力换成濃度。

吸附随温度的增加而减少。在温度增高时由于發生化学作用使吸附增加。

从液相中吸附的速度較在空气中低。自不同溶剂中吸附同一物質于固体表面上的速度是随着物質在这些溶剂中溶解度的减少而增加。

在絕大多數的情况下，液体的吸附性随着它和吸附剂所成界面上的表面張力的减小而增加，即液体潤溼吸附剂愈好，則吸附液体愈多。所以液

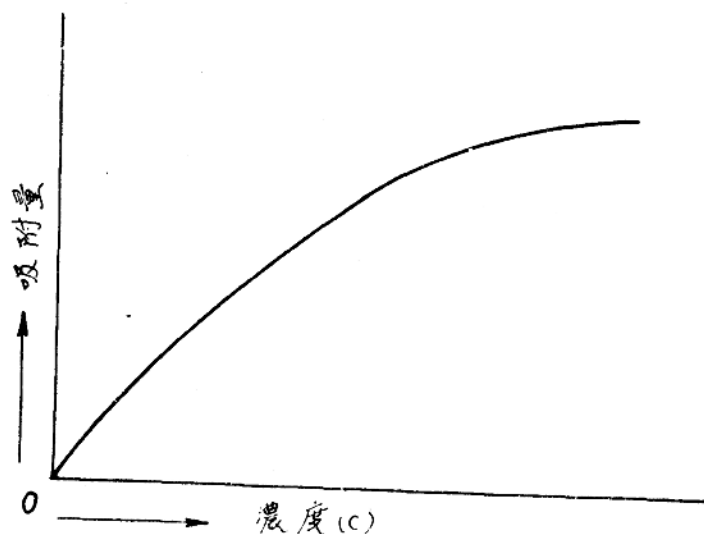


圖11 溶液的吸附等溫綫

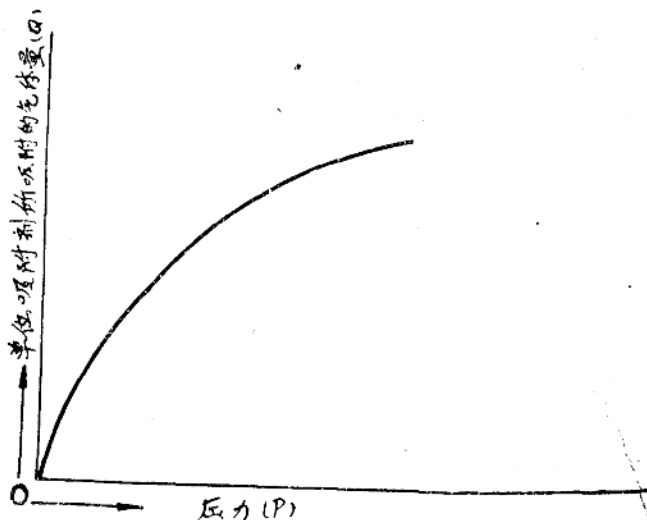


圖10 气体及蒸气的吸附等溫綫

体对固体的吸附可归結于潤湿。

有机物的本性，对它們从溶液中的吸附有很大影响。同系列物質的吸附，随碳鏈長度的增加

而增加，並且每增加一節 CH_2 ，增加相同的倍数。(特罗貝定則)。

从溶液中的吸附，除了吸收中性的分子外，还时常伴随着吸附溶液中的离子。与吸附离子相联系的过程称为**极性吸附**。它們一般的特点是出现在固体物質(吸附剂)与溶液間發生离子交换的现象称为**交换吸附**。

应该注意，在这种情况下看不到吸附剂的电荷平衡受到破坏，因为如果不是这样，就需要消耗很大的功去克服电力。因此在吸附相同电荷的离子时，电中和性的破坏可用以下任一种方法来补救：解吸当量的其他离子；在表面与溶液相互作用时形成当量的其他离子等等。

吸附剂中能發生交换吸附的是人造沸石和天然沸石(含水的矽鋁酸鹽)它們自水中吸收 Ca^{2+} 及 Mg^{2+} 离子，並放出相当量的 Na^+ 离子到水中。

近年來發現了离子交换的藥剂——**离子交换剂**，其中之一部份，例如磺化炭和某些可塑物，称为**陽离子交换剂**，因為它們能使溶液中的陽离子与氫离子交换。另一部份称为**陰离子交换剂**。(苯二胺和甲醛的縮合產物等)可以使溶液中的陰离子与氫氧离子交换。

应用这些离子交换剂可以不用蒸餾的方法而除去水中的礦物質，也可以用来分离性質相近的离子，以及由溶液中回收金屬等。在浮选中已开始採用离子交换剂來除去破坏过程選擇性的，或引起浮选藥剂大量消耗的离子等。

用酸的溶液洗滌陽离子交换剂，或用鹼或苏打溶液洗滌陰离子交换剂，很容易使离子交换剂再生。

从溶液中吸附离子时在固体表面上根据离子本性的不同，產生正的(+)或負的(-)电荷。使表面產生电位的离子称为**定位离子**。

从溶液中最好吸附这种离子，就是这种离子与电荷相反的固体晶格的組成部份生成难溶的化合物，但並不引起晶格的破坏。(同晶的取代离子)。

吸附是由作用在吸附剂表面上的力所引起的。在表面上的这些残余的力將吸附物質的微粒連系起来。吸附可以由化学鍵的力，也可以由范得瓦耳力所引起。

固体的表面不是平滑的，而有很多極小的突起和低窪，固体晶格上的微粒(离子、原子、分子)，由于它們在表面上位置的不同，具有不同的價鍵力的饱和度，因此也就具有与周圍介質的原子、分子及离子不同的相互作用的能力。例如，在离子晶格的情况下，由于静电力的影响，在結晶隙縫中吸附量最小，在稜边及頂角上最大，在界面上則为中等。

吸附时亦时常發生物質在礦粒表面的微隙中的聚結。残余化学親和力也可作为吸附物質聚結的原因。

除去吸附物質的压力(对气体而言)被吸附物質的濃度，加入較前者更易于吸附的物質及温度外，已經建立了的吸附平衡，由于表面上發生第二个过程，可能發生变化。

属于这一些过程的有：被吸附物質在吸收剂中的溶解，即使其从表面轉入吸收剂里面(吸收)。此时表面自由了，並可以重新吸附新的物質。

改变吸附平衡的另一些过程是表面的化学反应(化学吸附，化学吸着)。

表面化学反应既可以在各种同时吸附的物質之間進行，也可以在吸附物質与吸附剂本身之間進行。后一类型的表面化学反应，促使吸附剂有選擇性的吸附、能与其發生化学反应的一些物質，最終使其本身的表面性質变化。

与上述过程有密切联系的是固体表面，而在浮选时即为礦物表面的电性状态。(8, 4, 12)

水分子与固体表面上各种离子的相互作用是不一致的，由于这个緣故，使某部份离子較其他部份离子易于轉入液相，使固体表面具有与易轉入溶液的离子电荷相反的电荷符号，在表面吸引电荷的作用下，一部份轉入溶液的离子靠近固体表面，並平衡其电荷。最后形成了双电層，(圖12)其內層是負有电荷的固体表面，而外層是离子。

在擴散的双电層中一部份电荷平滑地、緊貼着固体的表面，牢固地与它連系着，而不为热运