

高等学校教学用书

浮游选煤与选矿

蔡 璋 编

煤炭工业出版社

7000000

内 容 提 要

浮游选矿是最重要的选矿方法之一。本书系统叙述了浮选的基本原理和理论，各种药剂的作用机理，浮选工艺和设备以及影响浮选的因素和操作等。还用专门篇章对煤泥的浮选作了详尽的阐述。

本书是大专院校选矿工程专业本科生通用教材。亦可供研究生、专科生参考。对选矿（煤）研究人员、现场工程技术人员有一定的参考价值和实用性。

责任编辑：黄 维

高等学校教学用书
浮游选煤与选矿

蔡 璋 编

煤炭工业出版社 出版

（北京安定门外和平里北街21号）

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

开本787×1092mm^{1/16} 印张17^{1/4}

字数411千字 印数1—3,915

1991年8月第1版 1991年8月第1次印刷

ISBN 7-5020-0553-6/TD·508

书号 3328 定价 4.50元

前 言

浮游选矿是一种十分重要而应用广泛的选矿方法。它可以有效地应用于金属矿、细粒煤炭、非金属矿和脉石以及与其共生矿物的分离，可得到各种高品位精矿。

本书系统阐明了浮选的基本原理和理论。对浮选药剂的作用机理、各种浮选药剂的特性进行了详细论述，对浮选工艺、设备和调节操作因素也作了叙述和探讨。同时阐述了金属矿、非金属矿的浮选条件和方法，并对煤泥浮选的原理和实践做了详尽的介绍，包括煤的伴生矿物，如高岭土的浮选分离和煤的浮选脱硫等内容。

本书理论和实践并重，深入浅出。编写中力争反映本学科前沿，除考虑到教学需要外，还考虑到实用性，所以对选煤研究人员、选煤工程技术人员都具有一定的参考价值。

限于本人水平，书中不当之处在所难免，欢迎读者批评指正。

在写作中得到黄维同志及其它有关人员的大力帮助，在此表示衷心的感谢。

编 者

1990年6月3日

目 录

绪 论	1
第一章 浮选各相及性质	3
第一节 固相的结构和性质	3
第二节 液相及其性质	9
第三节 气相及其性质	11
复习思考题	13
第二章 浮选原理	14
第一节 矿物的润湿性	14
第二节 界面现象	20
第三节 矿物半导体性质与浮选的关系	39
第四节 分散与絮凝	44
复习思考题	50
第三章 浮选药剂及其作用机理	51
第一节 浮选药剂的分类与作用	51
第二节 捕收剂 <i>为浮选剂</i>	52
第三节 起泡剂 <i>为浮选剂</i>	77
第四节 调整剂	89
第五节 接触曲线	100
复习思考题	101
第四章 气泡矿化及浮选动力学	103
第一节 气泡矿化	103
第二节 浮选动力学	115
复习思考题 <i>为浮选剂</i>	122
第五章 浮选机与辅助设备	123
第一节 浮选机的基本要求	123
第二节 浮选矿浆的充气	125
第三节 浮选机的分类	130
第四节 机械搅拌式浮选机	132
第五节 无机机械搅拌式浮选机	162
第六节 浮选机发展趋势	173
第七节 浮选工艺过程中的辅助设备	175
第八节 浮选机操作的调节因素	181
复习思考题	182
第六章 浮选工艺	183
第一节 粒度	183
第二节 药剂制度	187
第三节 浮选矿浆的调节	193
第四节 泡沫	198

第五节 浮选流程.....	200
复习思考题.....	205
第七章 浮选实践	206
第一节 矿物的可浮性分类.....	206
第二节 非极性非金属矿物的浮选.....	207
第三节 硫化矿浮选.....	213
第四节 有色金属氧化矿的浮选.....	223
第五节 极性盐类矿物的浮选.....	227
复习思考题.....	231
第八章 煤泥浮选工艺及实践	232
第一节 煤泥浮选的工艺因素.....	232
第二节 煤泥浮选流程.....	247
第三节 浮选脱泥.....	252
第四节 浮选效果的检查.....	255
复习思考题.....	257
第九章 煤泥可浮性及浮选效果	258
第一节 煤泥的可浮性.....	258
第二节 煤泥浮选效果.....	266
复习思考题.....	268
参考文献.....	269

2月9日

绪论

胡力松《1982》

70923

浮游选矿，简称浮选，煤是其中的一种特定矿物。浮选包括泡沫浮选、油团浮选、表层浮选和沉淀浮选等。由于实际上常使用泡沫浮选分选细粒物料，所以通常所说的浮选，主要指泡沫浮选。

浮选是细粒和极细粒物料分选中应用最广泛的方法。由于粒度较细，密度和粒度的作用极小，不可能利用它们之间的差异进行分选。浮选是依据矿物表面物理化学性质的差异进行分选的方法。随着矿物原料的需求量日益增长，矿石资源越来越贫，有用矿物在矿石中的浸染粒度越来越细，以及矿床向繁杂发展，浮选的应用将会不断扩大，并已从矿业系统扩展到其他工业领域。

虽然，工业上大规模的浮选法在19世纪末叶才逐步发展起来，但在很早以前就已经知道利用矿物表面的疏水性和亲油性的差异，将矿物分离。例如，利用鹅毛粘上油去刮取浮在水面的金粉，使它与尘土等亲水性杂质分离。实际上即为近代的表层浮选。又如一些矿物浮在液面上，而另一些进入水中，实现分离等等。

1860年，首次在英国使用全油浮选，使硫化矿和脉石分开。该法用大量的油类和水及硫化矿物一起搅拌，疏水亲油的硫化矿物与油一起上浮，从而与脉石分开。该法耗油量很大，大约为入选矿物重量的30~40%。选煤也曾使用此法。不少人致力于减少用油量的研究，将油量降低到大约为矿物重量的5%左右，使亲油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，将这些团聚体从矿浆中分出来作精矿。这种方法称为油团聚或油团浮选。

1902年凯特莫尔 (Cattermole) 发现，在矿浆中加入溶解的皂类，再添加无机酸，使之产生游离的脂肪酸，微细粒硫化矿物吸附了脂肪酸后，形成絮团。这就是最早的选择性絮凝。

20世纪初期，开始有了泡沫浮选，提出利用气泡增加液-气界面，提高分离效率。首先在澳大利亚用来处理含锌20%的重选尾矿。将干的尾矿加入到稀硫酸溶液中，尾矿中的碳酸盐脉石和硫酸反应，产生二氧化碳气泡，闪锌矿附着在气泡的表面上而上浮，实现了分离。进而发展为直接向搅拌着的矿粒-油-水混合物引入空气或二氧化碳气体，使之生成气泡，改善分选效果。若增加注入的气体数量，可以减少油量，提高浮选效率。

1905年有了溶气浮选法，苏曼 (Sulman) 等人宣布在几个大气压下，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中，使溶于矿浆或水中的空气在常温条件下释放出来，并产生气泡，用于分选。该项技术已在废水净化中获得推广和应用。

1908年亥京斯 (Higgins) 为了提高浮选过程的起泡能力，向矿浆中添加小量酚类、醇类或松油，起到了显著作用。

1910年发明了浮选机，很快就取得了很大的发展。1911年美国蒙大拿州建成了第一座浮选厂 (Basin Mill)，用来处理小于150目的闪锌矿。1912年泡沫浮选法在美国和澳大利亚获得推广。1910~1915年是浮选的全盛时期。到1925年，一般的浮选机和浮选药剂均已

问世，例如以黄药作为硫化矿的捕收剂。并开始从理论上对浮选进行研究。浮选在选矿领域很快就压倒了其他的选矿方法，成为该领域最重要的分选方法，并引起矿冶、化工、物理、化学各方面人员的关注，使之成为一个重要的矿物工业部门。过去认为难浮的矿物，经过研究和生产实践，都可变成可浮或易浮的矿物。

浮选工艺不但适用于硫化矿，而且也适用于非硫化矿。对选煤，也是一种应用相当广泛的方法，其应用比重仅仅低于重力选矿。随着采煤机械化的发展，水力采煤的推广，煤泥量还会不断增加，浮选在选煤中的应用也会变得更加重要。

浮选能处理粒度很细的物料，其理论分选下限为零，还可以处理品位很低的贫矿石。品位仅0.1~0.2%的钼矿石，可采用浮选法进行分离。对于复杂矿石，其分离过程甚至比重选简单。

为了解决极细粒物料的分选问题和提高浮选过程的分选效率，发展了喷射浮选、微泡浮选等，其中一些已应用于生产实践，另一些还处于研究阶段。

浮选机械也进行了多方研究和改进，已发展了多种形式的充气搅拌机构，设备向大型化发展。目前，最大的浮选机单槽容积已达71m³。因而使浮选厂的规模也越来越大。

解放前，我国只有少数几座有色金属和石墨浮选厂，大部分分布在东北和安徽。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。对细粒炼焦煤，现在全部通过浮选处理；细粒炼焦配煤，例如气煤，也有不少通过浮选处理。

近20年来，浮选向矿物以外的领域发展，大致有以下几方面：

- (1) 冶金工业产品浮选，如铜镍硫、炼铜炉渣、阳极泥等的浮选；
- (2) 化学工业中的应用，如回收肥皂厂的油脂，浮选染料等；
- (3) 造纸工业中的应用，如从纸浆废液中回收纤维素，废纸再生中脱除油墨等；
- (4) 医药微生物方面的应用，如废水中脱除寄生虫卵，分选结核杆菌和大肠杆菌；
- (5) 工业废物、废水的处理。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；
- (6) 食品工业中的应用，如从牛奶中分出奶酪等。

随着浮选工艺的不断进步，浮选理论的研究也逐渐深化和发展。

米里



第一章 浮选各相及性质

浮选是一个包括气、固、液三相的系统，浮游选矿是在该体系中完成的复杂的物理化学过程。其中：固相是被分选的矿物；液相为分选介质，主要是水；气相是为了形成气泡，携带矿粒，主要是空气。在浮选过程中，一部分矿物粘附到气泡上，进入泡沫层；而另一部分矿物或脉石留在矿浆中，实现分离。

在浮选中，矿物的表面性质起着非常重要的作用，它还与水的性质及气相的性质有着密切关系。不同的矿物有不同的表面性质，与水及气相的作用和效果是不同的。

第一节 固相的结构和性质

浮选矿浆中的固相是由有用矿物和被废弃的脉石矿物组成的。自然界矿物按工业用途分为两大类，一类是工业矿物，另一类是能源矿物。前者绝大多数是晶体矿物，后者则为非晶体矿物。

一、矿物的结构和性质

1. 矿物的晶格结构

所有矿物都是由离子、原子、分子等质点组成的。这些质点在矿物内部可以呈有规则排列，也可以呈不规则排列。当质点在矿物内部呈有规则排列时，这些矿物称为晶体，质点呈不规则排列的矿物，称为非晶体。不同晶形结构的矿物，其可浮性是不同的。

在晶体结构中，各质点以最高程度对称形式，按最紧密方式排列。质点之间存在着相互作用力，称为键力。键力使质点互相靠近，到一定距离由于电子云穿插又产生斥力。达到平衡后，质点间的距离一般不再变化。组成晶格的化学质点类型不同，其键力不同，晶体结构类型也不同。按其键型，可将组成矿物的晶体结构分为：离子晶体、原子晶体、金属晶体和分子晶体四种类型。

1) 离子晶体

离子晶体由阴离子和阳离子组成，阴阳离子交替排列分布在晶格结点上。它们之间以静电引力相结合，所形成的键称离子键。矿物断裂时，沿离子界面断开，断裂后表面露出的是不饱和的离子键。由于阴、阳离子的电子云可以近似地看成球形对称，故离子键没有方向性和饱和性，一般配位数较高、硬度较大、极性较强。具有典型离子键的晶体矿物如：岩盐 NaCl 、萤石 CaF_2 、闪锌矿 ZnS 、金红石 TiO_2 、方解石 CaCO_3 等。

2) 原子晶体

原子型晶体由原子组成，晶格结点上排列的是中性原子。它们靠共用电子对结合在一起，这种键叫原子键或共价键。共价键具有方向性和饱和性，一般配位数很小，因此，晶体结构的紧密程度远比离子晶格低。原子晶体中没有自由电子，故晶体是不良导体，矿物晶格断裂时，必须破坏共价键，其极性较强，共价键的键合强度比离子键的高，因此，晶体的硬度比离子晶体高。

自然界单纯以共价键联结的晶体在矿物中较为少见。该类结构的典型矿物为金刚石。

多数晶体为离子键和共价键的混合键型，如：石英 SiO_2 、锡石 SnO_2 等。

3) 金属晶体

金属晶格的结点上为金属阳离子，阳离子的周围有自由运动的电子。阳离子与公有电子相互作用，结合成金属键。金属键无方向性和饱和性，因此具有最大的配位数和最紧密的堆积。由于自由电子可以在整个晶体中自由运动，故这种晶格的导电性、导热性均较好。晶格断裂后，其断裂面上为强不饱和键。自然金属，如自然金、自然铜属于该类结构。

4) 分子晶体

分子晶体的晶格中，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联结。晶格破裂时，暴露出来的是分子键，为弱键。分子间的引力与分子间距离的7次方成反比。分子晶体的特点是：分子间无自由电子运动，故分子晶体为不良导体；组成晶体的分子键很弱，因此分子晶体硬度小，对水的亲合力弱。多数层状构造矿物，层与层之间常以弱分子键相连。例如石墨、辉钼矿等。

以上是4种典型晶体构造。实际上，自然界矿物不是由单一的一种键组成，常见的矿物都是混合键型晶体或过渡键型晶体。例如，硫化矿物和氧化矿物大多数为离子-共价键，或离子-共价-金属键；氢氧化物和含氧盐类矿物则多数为离子键-分子键和离子-共价键。又如金红石：Ti-O之间是以离子键为主向共价键过渡的过渡键型，但离子键占主导地位，故划为离子晶格。多种元素所构成的晶体，常同时存在几种不同性质的键。同一元素组成的晶体，有时也有不同性质的键。因此，对具体矿物，其内部成键性质应作具体研究。

图1-1列出了6种典型矿物晶体的晶格结构。图中虚线表示可能裂开的断裂面。萤石 Ca^{2+} 与 F^- 之间有较强的作用力， F^- 与 F^- 之间作用力较弱，故易于沿此界面断裂。重晶石与方解石各含有基团 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} ，基团内部是共价键，金属离子与基团之间是离子键，

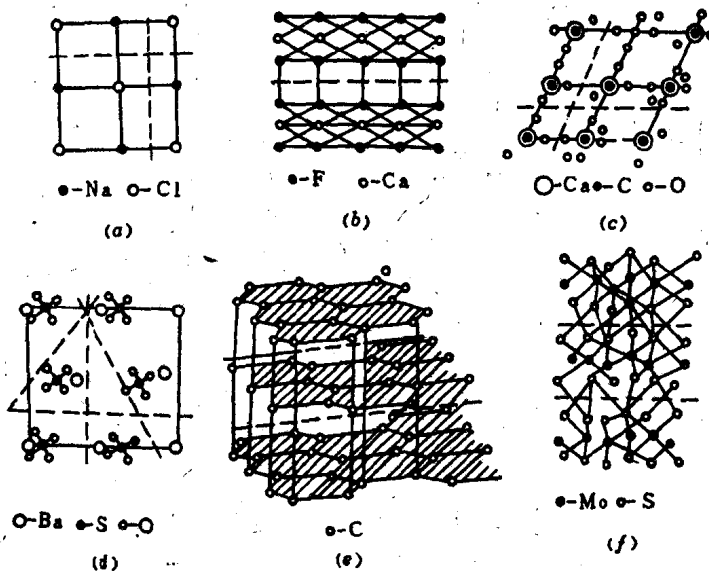


图 1-1 典型矿物晶格及可能的断裂面

a—岩盐 NaCl ，b—萤石 CaF_2 ，c—方解石 CaCO_3 ，d—重晶石 BaSO_4 ，e—石墨 C ，
f—辉钼矿 MoS_2

晶格往往沿离子交界面断裂。石墨与辉钼矿具有典型的层状结构。石墨中的碳原子，在同一层内相距 1.42Å ，层与层之间距离为 3.39Å ，所以，易于沿层片间断裂（注： $1\text{Å} = 10^{-10}\text{m}$ ）。

矿物晶体也可以根据其空间结构进行分类，分为紧密堆积结构、骨架结构、层状结构和链状结构4种类型。

1) 紧密堆积结构

除互相接触的原子或离子的堆积空隙外，晶体中别无空间存在。例如，金属、卤化物、磁黄铁矿等属于此种结构。

2) 骨架结构

晶体质点间形成强烈键合，但晶格内有较大的空隙。例如，金刚石、石英、闪锌矿等为骨架结构。

3) 层状结构

晶格结构沿二维空间发展，形成平面层，层内质点键合紧密，层间质点连接较弱，间距大。例如，石墨、云母等。

4) 链状结构

晶格中质点形成链状连接，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。例如，辉锑矿、角闪石等属于链状结构。

2. 矿物表面的极性

矿物晶体破裂时，不管沿什么方向发生，在断裂面上均产生得不到补偿的断键，即不饱和键。

矿物破裂后，由于暴露在表面的键型不同，使矿物表面具有不同的性质。矿物表面键能不饱和程度的强弱，大体有以下规律：

(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，表面的不饱和键多为原子键。该类表面有较强的静电力或偶极作用，亦为强不饱和键；

(3) 断裂面以分子键为主者，其表面不饱和键多为弱键。如果矿物表面以定向力、诱导力为主，此种弱键又要强于以色散力为主的弱键。

矿物表面键能的差异，对矿物的可浮性有极大的影响。当矿物表面具有较强的离子键、共价键时，其不饱和程度较高。因此，矿物表面有较强的极性和化学活性，对极性水分子有较大的吸引力，矿物表面表现出亲水性，称之为亲水性表面。当矿物表面暴露出来的是极弱的分子键时，需要补偿的不饱和程度较低。因此，矿物表面的极性和化学活性均较弱，对水分子的吸引力小，水分子在矿物表面的定向排列较差，个数少。这种矿物表面具有疏水性，称为疏水性表面。

自然界的矿物，天然可浮性好的较少。通常，具有分子键的晶体，例如，石蜡、硫黄，具有良好的天然可浮性；片状或层状结构的晶体，例如石墨、滑石，则具有中等天然可浮性；其他多数矿物，都具有强的亲水性，其天然可浮性较差。大多数硫化矿、氧化矿、硅酸盐等都具有强的亲水性，未经捕收剂作用，不能实现浮选。

二、煤的结构与性质

煤是最主要的能源矿物之一，从矿物加工利用角度看，把煤当作一种非晶质矿物

对待。

1. 煤的基本组成

煤的组成有明显的均匀性，是由有机质和无机矿物组成的复合体。其成分随煤化程度的变化而有大幅度的变化。因此，不同的煤有不同的可浮性。

宏观煤岩成分包括镜煤、亮煤、暗煤、丝炭。其中，镜煤和丝炭是简单的煤岩成分，亮煤和暗煤较为复杂。

1) 镜煤

镜煤结构均匀、质地纯净，常具有贝壳状或眼球状断口，性脆，内生裂隙发育，易破碎成棱角状小块，在煤中常呈透镜状或条带状，有明显的光泽，与其他三种成分有很大差别。

2) 丝炭

丝炭外观像木炭，颜色灰黑，具有明显的纤维状结构和丝绸光泽，疏松多孔，性脆易碎染指，其空腔常被矿物质充填，称为矿化丝炭，质地坚硬、密度大。丝炭在煤层中一般含量不多，丝炭含量高的煤可浮性差。还由于空隙度大，吸氧性强，所以容易发生氧化和自燃。

3) 暗煤

暗煤颜色灰黑，致密状，密度大，具有不太明显的层理，内生裂隙不发育，断口呈不规则状或平坦状。在煤中可以形成较厚的分层，还可以出现粒状结构，硬度和韧性均较大。

暗煤组成比较复杂，矿物质含量较高。由于组分的复杂性，各种暗煤的物理、化学和工艺性质均不相同。

4) 亮煤

亮煤是煤中最常见的宏观煤岩成分，居于镜煤与暗煤之间。其光泽次于镜煤，性较脆，内生裂隙发育，密度较小，有时有贝壳状断口。其均一程度不如镜煤，常见微细纹理，在煤层中常呈较厚的分层或呈透镜状出现。

亮煤的组分也比较复杂，在显微镜下观察很象暗煤，有大量无结构基质。

煤中这些组分在互相不断的转化过程中，使其成分更加复杂，更不均匀。我国一些煤田的宏观煤岩成分，镜煤和亮煤含量很高，丝炭和暗煤含量较少，见表1-1。

表 1-1 我国一些煤田各种宏观煤岩成分的含量 (%)

煤 田	镜 煤	亮 煤	暗 煤	丝 炭	煤 页 岩	矿 物 质
本 溪	70~80	2~0	5~15	1~5	2~11	1~10
峰 峰	70~84	6~15	3~15	2~7	0~25	2~7
抚 顺	65~75	22~35	0~1	0~1	3~8	1~2
鹤 岗	45~55	15~25	5~9	6~15	6~15	1~5
淮 南	17~30	27~40	34~44	2~5	1~5	0~1
贾 汪	30~40	33~46	5~30	2~7	0~3	0~5
北 票	6~13	37~45	8~18	5~15	2~30	1~4

分选过程中，不能按煤岩组分进行分选，但其组分对可浮性的影响却很大，更增加了煤泥分选的错综复杂性。

煤中常含有一些煤页岩和矿物质，并与各组分之间致密共生，增加了分选的困难程度，也影响到精煤质量。

2. 煤炭结构模型

煤属于非晶形结构，其结构不均一。煤是以有机体为主，并具有不同分子量、不同化学结构的一组“相似化合物”的混合物。

煤炭结构模型，以万-克列维廉提出的结构较全面，它同时考虑了煤的物理性质、物理化学性质和化学性质，指出煤是一种多环芳香族高分子化合物。由大量苯核结合而成的芳香族化合物，由多层平面碳网组成，并存在有侧链，如图1-2所示。其中，苯核、脂环、氢化芳香环及杂环为规则部分；苯核周围连接的各种含氧基团和烷基侧链为不规则部分。在煤的变质过程中，不规则部分容易分解。

随着变质程度加深，碳网层间距离缩小，组成芳香族的碳原子数则随之增加，不规则的侧链部分逐渐减少。

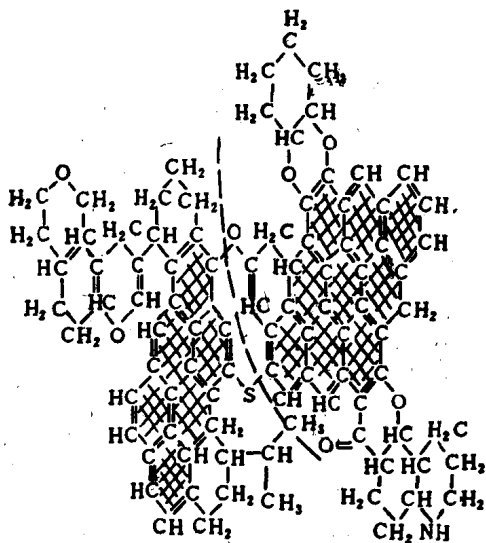


图 1-2 煤的结构模型

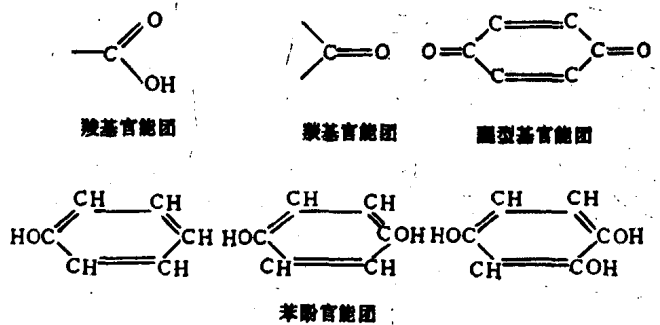


图 1-3 煤中有机体的多种含氧官能团

煤中的含氧官能团包括羟基、羧基、羰基、甲氧基、醚基、苯酚官能团等，如图1-3所示。随变质程度加深，煤中含氧官能团减少。其中甲氧基消失最早，在年老褐煤中已基本不存在；其次是羧基，羧基是褐煤的特征，到烟煤阶段，羧基的数量大为减少，到中变质烟煤（碳含量85%），羧基已基本消失；羟基和羰基在整个烟煤阶段都存在，甚至无烟煤阶段还有。羰基在煤中含量虽少，但随煤化程度加深，减少幅度不大，因此，在高煤化程度的煤中仍存在，但可以认为在煤化程度较高的煤中，羰基大部分以醌的形式存在。这些含氧官能团的吸附活性很强，且都具有亲水性，对煤和水、煤和药剂的相互作用必然会产生很大的影响，甚至起决定性的作用。

煤的苯核或侧链经氧化生成酚基、羧基、醌基等官能团，从而增加了煤的含氧官能团的数量，并增加其亲水性。

3. 煤的性质

煤是多环芳香族化合物，各基本单元之间常以—O—键、—CH₂—键相连，还有由环烷烃和脂肪链所形成氧化物中的氢键连接在一起。周围侧链及官能团随变质程度有很大变化，因此，煤具有如下性质：

(1) 组成不均一，各种组分实际无法完全分离，分选好坏与各组分含量和性质有很大的关系；

(2) 煤的主体是多苯芳香核，在分选中起主要作用的是芳香核的性质。芳香核的化学性质不活泼，具有疏水性。因此，煤的主要表面是疏水的；

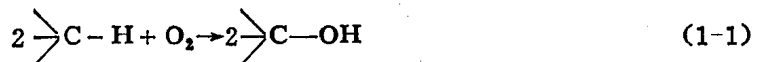
(3) 在芳香核的碳网上，有数量不等的侧链，在变质和氧化过程中很容易生成含氧官能团。如酚基、羰基、醌基等。这些基团具有一定极性，即具有亲水性，使煤的某些部位具有亲水性；

(4) 煤的结构中还含有一定数量的矿物质，多数矿物质具有一定极性。因而，使煤部分表面具有亲水性；

(5) 煤表面上的含氧官能团和无机矿物质，虽使煤具有了一定亲水性，但这些部位也有较高的化学活性，捕收剂中的少量杂极性分子可以吸附在这些活性部位，从而改变其亲水性质。由于杂极性药剂的吸附，提高了整个煤粒的疏水性；

(6) 煤的变质程度对煤的可浮性有很大的影响。通常，中等变质程度的煤具有最好的可浮性。变质程度高的煤和变质程度低的煤，其可浮性均有下降。变质程度低时，含氧官能团数量大，孔隙度达10%以上；变质程度高时，亲水的含氧官能团数量虽有所降低，但侧链含量也减少，而且侧链变短，使疏水程度降低，空隙度也比中等变质程度时，有所增加，因此，在这两种情况下，可浮性均较差；

(7) 煤易氧化。煤的氧化对其浮选性质有重要的影响，经研究后认为，煤的芳香烃侧链的氧化按以下方式进行：



上述氧化反应过程表明，不论CH₃基、CH₂基还是COOH基都可以氧化。首先氧化的是甲基、亚甲基，最难氧化的是失去侧链的芳香核。芳香烃上含氧、氮和硫的官能团可以促进煤表面氧化，因此，如果官能团的数量在氧化过程中不断增加，氧化过程就进行得非常快。煤表面有没有官能团是决定煤是否能氧化的主要因素。

通常，煤表面经氧化后其浮选性质变坏，增加了煤表面的极性区。目前，对煤中各种基团氧化还缺少热力学常数的测定，但可以知道煤的牌号、氧化还原电位和溶液的pH值均影响这些基团的氧化程度。

煤在水中的氧化要比在空气中剧烈，水和含氧官能团产生氢键结合，使煤的氧化加剧，煤粒在水中浸泡时间越长，对浮选性质的影响越大。所以，分选过程中应尽量缩短煤粒在水中的浸泡时间。

第二节 液相及其性质

浮选是一种湿法分选过程,在分选过程中离不了水,浮选进行中所发生的物理化学过程都与水的性质密切相关,水对矿物的表面性质、浮选药剂的物理化学性质都有极大的影响。

一、水分子的结构

水分子由两个氢原子和一个氧原子组成,三个原子核构成以两个质子为底的等腰三角形,见图1-4。其中氧的两个独对电子不成键,形成两个负电中心,两个杂化轨道与氢成键,形成水分子的两个正极,成为有两个正极和两个负极的四极结构,其电荷集中在四面体的顶部。

由水分子的结构可以看出,水分子的正负电荷中心距离较远,因此为强偶极子,其偶极长度为 $0.386 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

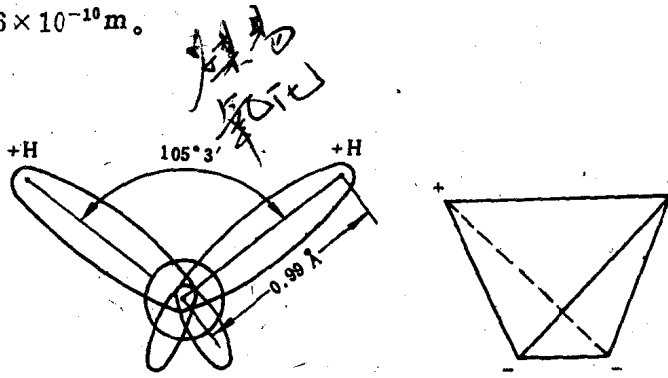


图 1-4 水分子结构示意图

二、水的性质

由于水的结构,使它具有如下性质:

- (1) 4℃时水的密度最大;
- (2) 具有很高的介电常数;
- (3) 具有很高的溶解能力;
- (4) 导电率低,但对其他化合物具有较大的电解能力;
- (5) 水分子之间的缔合作用很强。其中,与分选关系比较大的有水分子的缔合作用及溶解能力。

1. 水分子之间的缔合作用

水分子之间的缔合有氢键缔合和偶极缔合两类。

1) 氢键缔合

水分子的结构决定了水分子有两个正极和两个负极,而且相距较远。水分子的两个正电性的氢原子,可以同相邻水分子中的氧原子的独对电子相互吸引,形成氢键。由于水分子的四极结构,每个分子都可能和邻近的四个水分子通过氢键缔合形成四面体笼架结构,见图1-5。固体水-冰的结构即属于此种笼架结构的三维空间的发展。

对液体水的结构曾提出过许多模型。1957年弗兰克(Frank)和温(Wen)提出“闪动簇团”模型。该模型认为液体水是由自由水分子及由氢键缔合所形成的水分子四面体笼架结构构成的“簇团”组成。簇团本身不断形成又不断溶解,具有闪动性。自由水分子,其

氢键已断裂，水分子之间仅有分子缔合作用，作用较弱。图1-6是水的闪动簇团模型示意图。该簇团如果在矿物表面吸附，则比自由水分子更牢固，水化层更厚；其作用也更强。

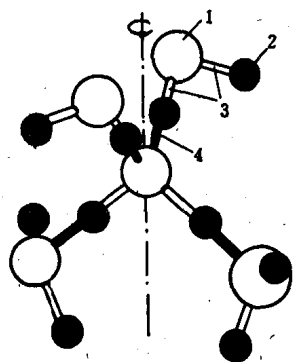


图 1-5 水分子通过氢键结合形成的四面体结构

1—氧原子；2—氢原子；3—O-H共价键；4—氢键

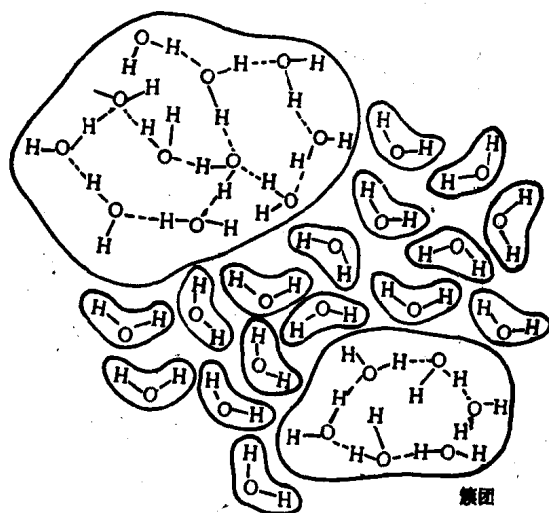
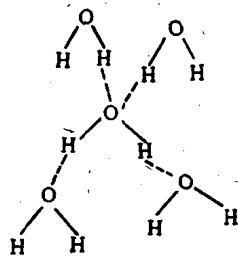


图 1-6 液相水的闪动簇团模型

—O-H共价键；-----氢键

2) 偶极缔合作用

水分子是强偶极子，分子之间具有分子作用能。在水的分子作用能中，定向效应占主要地位，色散效应与诱导效应仅占15%左右。由于偶极缔合作用，当水分子在矿物表面形成水化层时，可以增厚其水化层。

水分子的氢键缔合能约为18.9kJ/mol，而其分子缔合能仅4~8.5kJ/mol，可见后者远较氢键缔合能弱，即氢键缔合能是水分子中的主要缔合能。

2. 水分子与矿物表面的作用

矿物破裂后，其断裂面上具有不饱和键。将断裂面置于真空中，则得不到任何补偿；如置于空气中，虽可得到部分补偿，由于氧、氮分子密度很低，不具有极性，所得到的补偿极小；如果将断裂面置于水中，则矿物表面的不饱和键与水偶极子发生作用，而得到部分补偿。

矿物由于构成其晶格结构的不同，当矿物表面破裂后，其断裂面上希望得到补偿的不饱和键不同，因而使矿物表面的极性也有差别。水分子则会根据矿物表面的极性在其表面进行定向排列，形成水化层或水化膜，而使矿物表面的自由能发生变化。

矿物表面能否发生水化作用，要看矿物水化前和水化后自由能的变化。矿物水化前，其表面与空气接触，其自由能以 E_{SA} 表示；水化后，矿物表面与水分子接触，其自由能以 E_{SW} 表示。根据热力学第二定律，只有在系统自由能减少的条件下，过程才能自发进行，即只有当 $E_{SW} - E_{SA} < 0$ 时，水分子才能在矿物表面进行定向排列。因此， $E_{SW} - E_{SA}$ 数值的大小，可以用来衡量水分子与矿物表面作用的强弱。 $E_{SW} - E_{SA}$ 负值越大，水分子就越容易与该矿物表面进行作用，矿物的水化作用就越强。所以，可以近似地把 $E_{SW} - E_{SA}$ 看作矿物表面的水化自由能 ΔG_{*e} 。

矿物表面断裂后, 不饱和程度高的表面, 水分子易于与其作用, $E_{SW}-E_{SA}<0$; 而其不饱和程度低的表面, 水分子不易于与其作用, 通常, $E_{SW}-E_{SA}>0$ 。水分子与矿物表面的作用, 严重地影响到矿物与气泡的接触过程。

3. 水的溶解能力

水的溶解能力在浮选过程中具有相当重要的作用。由于水对矿物表面的一些离子会进行溶解, 从而改变矿物表面的化学组成、界面电性及液相的化学组成, 结果, 也改变了矿物在浮选过程中的行为。

对一般矿物, 当水化能高于其晶格能时, 矿物即发生溶解, 一直进行到被溶解的离子在固、液两相的化学位相等时为止。除盐类和氧化程度较高的矿物外, 多数矿物的溶解度均不高。矿物的溶解度除上述晶格能、水化能的影响之外, 还受固体颗粒和水中含有的其他化学元素, 即通常称之为杂质的影响。当水中含有矿物组成的同名离子时, 水对矿物的溶解能力降低; 而含有其他离子时, 可以提高水对矿物的溶解能力。例如, 在溶液中含有 Ca^{2+} 和 F^- 时, 水对萤石 CaF_2 的溶解能力降低, 含有其他离子时, 水对萤石的溶解能力提高, 其结果见图1-7。

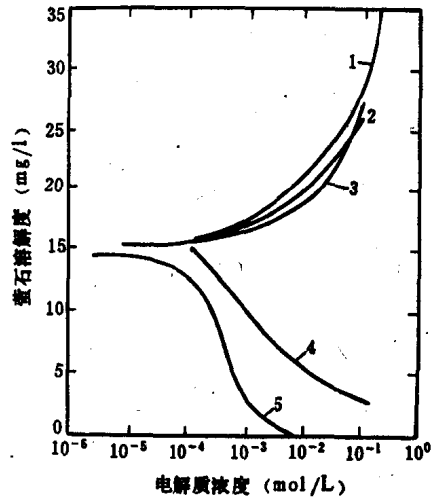
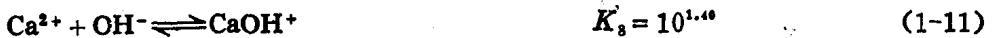


图 1-7 水中离子(无机电解质)对萤石溶解的影响(20℃)

1— Na_2SO_4 ; 2— $NaCl$; 3— NH_4Cl ;
4— $CaCl_2$; 5— NaF

水对大多数盐类矿物的溶解比较复杂。例如方解石、磷灰石, 从这些矿物上溶解下来的离子还要发生一系列水解和形成络合物等反应。如方解石溶于水后, 产生下列反应:



因而在水中出现 Ca^{2+} 、 $CaHCO_3^+$ 、 $CaOH^+$ 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 H_2CO_3 及液体的 $Ca(OH)_2$ 等离子和分子, 大大改变了分选过程的液相组成。某些矿物的反应还可能更复杂。所以, 在浮选过程中应非常注意水对这些矿物的作用, 及其所产生离子对浮选的影响。

物料粒度的大小, 也影响水对矿物的溶解能力。粒度减小, 水与矿物接触的面积增大, 可以增加水对矿物的溶解作用。

第三节 气相及其性质

浮选过程中, 空气起着重要的作用。浮选中要分离的矿粒, 一部分由于能粘附到气泡

上而上浮，其余则不能粘附到气泡上而留在矿浆中，从而将它们分离。矿粒表面粘附了气泡以后，其可浮性改变。气泡还可以由于压力降低从溶液中析出，并优先地吸附到矿物的疏水表面上，促进矿粒与大气泡的粘附。

气相在溶液中必须形成足够数量的气泡，保证上浮的矿物有足够的气泡面积供其粘附；气泡的粒径应与浮选矿物的粒度相适应，并有一定数量空气溶解后从溶液中析出的微泡，才能保证浮选效果最好。

浮选中所用的气相主要是空气，空气是混合物。空气中不同成分在水中的溶解度不同，因而与矿物和水的作用也不同。

一、空气的性质及对分选的影响

空气是一种典型的非极性物质，具有对称的结构。易和非极性表面结合，分选时可优先与非极性的疏水表面附着。

空气主要由氧、氮、二氧化碳等组成，不同成分对分选有不同的影响。

空气中的氧对硫化矿的浮选，可以看作是一种浮选促进剂。试验证明，不含杂质的、未经氧化作用的硫化矿表面具有亲水性，不能直接进行浮选。氧在硫化矿表面吸附后，可使矿物表面水化作用减弱，使黄药类阴离子捕收剂容易在矿物表面吸附和固着。矿浆中同时存在黄药阴离子和氧时，试验证明，硫化矿物的表面首先吸附氧，然后才吸附黄药阴离子。

氧气对浮选的活化作用，早在 50 年代就已经开始研究，同时还研究了空气中其他成分，如氮、二氧化碳等气体对硫化矿和非硫化矿表面水化性的影响。在密封的浮选机中，通入欲研究的气体进行试验，并用蒸馏水作为浮选用水，消除微量杂质对浮选的影响，同时测定在各种气体作用下，硫化矿和非硫化矿接触角的变化。

接触角测定表明，氧气能增加矿物表面的接触角，而氮气和二氧化碳没有这种作用。对硫化矿、非硫化矿和煤炭的接触角，在同样条件下进行测定表明具有相同结果。说明氧的存在对浮选有利，特别对用黄药类捕收剂浮选硫化矿时更是如此。

用放射性同位素测定表明，当水中含有氧气时，黄铜矿可以用黄药进行回收，用量一般为 50~100g/t 原矿。如缺氧时，黄药的用量即使增加到 1 kg/t 原矿，也不能牢固地固着到黄铜矿的表面上。

在研究各种气体的作用后指出，分离许多非硫化矿时，可以利用氧作为活化剂、氮作为抑制剂，利用改变矿浆中氧与氮的比例促进矿物分离。但应注意：

1. 在分选时不同矿物所需氧气含量不同

不同矿物所需要的最适宜于浮选的氧的浓度不同，若氧气浓度超过最适宜的值后，就会起抑制作用。同时，含氧量过高，可促使矿物表面氧化，降低矿物表面的疏水性，对浮选不利。

2. 分选过程中的氧与运输存放过程中的氧作用不同

氧的作用是指分选过程中溶解到矿浆中的含氧量，可以活化某些矿物的浮选。运输存放过程中的氧，只对矿物起氧化作用，使硫化矿变成氧化矿、煤变成氧化煤，增加矿物表面的亲水性，使浮选过程变得难于进行。因此，应严格区分这两个过程中氧的作用。

一些研究说明氧气对浮选的影响与上述观点不同。例如，对方铅矿进行的试验表明，当矿浆中不存在氧气时，黄药仍能与方铅矿很好地作用。虽如此，这些研究对药剂与矿物