

浮选溶液化学

王淀佐 胡岳华著

SOLUTION CHEMISTRY OF
FLOTATION

湖南科学技术出版社

浮选溶液化学

SOLUTION CHEMISTRY OF
FLOTATION

王淀佐 胡岳华著

湖南科学技术出版社

前　　言

浮选的基本行为——物料疏水化及粘附于气泡，是基于表面化学原理。因此，过去几十年关于浮选化学的研究，重点都在表面和胶体化学方面。这些研究促进了对浮选的深入理解，启发推进了浮选工艺的发展。

然而，当把实验室或理论研究结果用于生产实践时，常常发现严重脱节，许多（如果不是全部）很好的实验室结果在工业生产中行不通。这使浮选研究，尤其是利用纯矿物所作的研究的可信性和实用性大为降低。

这种脱节的原因很多，重要的一条是：浮选并非一个单纯科学现象，而是复杂的工艺过程。浮选生产上的问题，不属于一个纯科学领域，而是属于工程性质的问题。这要求研究工作不只观察基本行为，必须对过程作整体分析，因为对于一个工程，常常不是基本行为，而是整体条件中的某个条件对结果发生决定性影响。工业浮选作为一项化学工程，除了要研究基本行为的表面化学原理，还需对过程的整体化学环境给以分析研究，这就显示出浮选溶液化学的重要性。近年来，许多研究应用的经验证明了这一点，我们不妨举几个人所共知的实例。

浮选硫化矿时黄药的用量，按照表面化学吸附理论，有用矿物表面低于全部单层（甚至只需百分之几单层）就能疏水上浮，据此，只需每吨矿石数克黄药。但实际生产中，黄药需用上百克、数百克甚至上千克。矿浆溶液化学研究表明，黄药主要消耗在矿泥的无选择性吸附，矿浆难免离子沉淀以及黄药自身的分解氧化等。此外，浮选介质的基本溶液化学条件也往往不当（pH过高、过低）。

因此，与其说黄药用量取决于表面化学行为，还不如说溶液化学的影响更为重要。

许多矿物分选，若按其单矿物浮选行为，都不难实现，然而在实际矿浆中，由于溶液化学条件改变，问题变得复杂。多硫化矿浮选中，铜、铅离子对闪锌矿的活化作用人所共知，近年来，盐类矿物之间的相互影响以致表面转换引起重视。由于盐类矿物溶解度较大，致使溶液化学行为常常主宰矿物分选。磷灰石与方解石分离的溶液化学研究是最典型的实例。

更为简单的实例是浮选药剂解离平衡对浮选的影响。捕收剂双电层吸附是氧化物和硅酸盐浮选的主要机理。按照表面化学吸附理论，当矿浆pH值低于矿物PZC时，矿物表面带正电，用阴离子捕收剂可以浮选。然而如果此捕收剂的pKa值大于矿浆pH，浮选又是难于发生的，因为药剂不呈离子态。这里恰恰不是表面化学，而是溶液化学行为决定浮选。

遗憾的是，迄今尚无一本系统的浮选溶液化学专著，尽管已有不少论文发表。选矿研究人员和研究生、大学生以往都是研读化学专业的有关课本，然而把通用的溶液化学熟练用于浮选研究，还需要一定的过程。有鉴于此，我们根据多年研究成果和心得，综合已有报道，写出这本浮选溶液化学。每个章节都首先介绍与浮选有关的溶液化学的理论及计算、图解方法，然后讨论浮选应用。与常见浮选化学专著的不同点在于本书是按照溶液化学的体系，这可以更系统、更全面地掌握这一课题。我们希望本书能对进一步全面分析浮选过程的化学行为有所帮助。

王淀佐

1987年6月于

中南工业大学

目 录

前言	(1)
第一章 绪论	(3)
§ 1—1 浮选溶液化学研究进展	(3)
§ 1—2 浮选溶液化学研究的主要内容	(7)
第二章 浮选剂的溶液平衡	(9)
§ 2—1 酸和碱的概念及其理论	(9)
§ 2—2 溶液平衡等衡式	(11)
§ 2—3 浮选剂酸碱平衡计算	(12)
§ 2—4 一元弱酸(碱)型浮选剂解离平衡及其浮选 意义	(18)
§ 2—5 浮选剂溶液平衡图解法	(20)
§ 2—6 长链表面活性浮选剂的解离平衡与低度缔合 平衡	(32)
第三章 表面活性浮选剂在溶液中的缔合平衡	(43)
§ 3—1 常用浮选剂按表面活性分类	(43)
§ 3—2 高表面活性浮选剂分子的胶团化作用	(46)
§ 3—3 临界胶团浓度及其浮选意义	(50)
§ 3—4 高表面活性浮选剂在矿物表面的吸附	(59)
§ 3—5 疏水缔合能 ϕ 值的计算及其浮选意义	(64)
第四章 大分子浮选剂溶液平衡	(74)
§ 4—1 大分子浮选剂的分类	(74)
§ 4—2 大分子化合物的物化性质及其浮选意义	(74)
§ 4—3 大分子浮选剂在矿物/溶液界面的吸附	(83)

§ 4—4 大分子一小分子复聚物浮选剂	(90)
§ 4—5 大分子电解质在溶液中的解离平衡	(95)
第五章 界面张力与浮选	(102)
§ 5—1 Gibbs 吸附方程与浮选剂在液 / 气界面的吸附	(102)
§ 5—2 矿物表面润湿性的平衡判据	(110)
§ 5—3 捕收剂在不同界面吸附与浮选行为	(112)
§ 5—4 液/气界面张力控制的浮选—— γ -浮选	(115)
§ 5—5 泡沫	(120)
§ 5—6 乳化浮选	(124)
第六章 无机离子的水解平衡及在矿物 / 溶液界面的吸附	(132)
§ 6—1 水合金属离子溶液的 $\log C$ -pH 图及其浮选意义	(132)
§ 6—2 金属氢氧化物表面沉淀的生成与其在氧化矿 / 溶液界面的吸附及对浮选的活化作用	(138)
§ 6—3 无机阴离子在氧化矿 / 水界面的吸附	(148)
§ 6—4 无机离子在氧化矿 / 水界面吸附的 Stern-Graham 方程	(154)
§ 6—5 沉淀平衡与沉淀浮选	(157)
第七章 矿物溶解平衡	(180)
§ 7—1 矿物在纯水中的溶解度	(180)
§ 7—2 矿物溶解对浮选过程的影响	(188)
§ 7—3 矿物溶解离子在矿物表面的化学反应及表面相互转化	(196)
§ 7—4 矿物溶解组分的浓度对数图及其浮选意义	(198)
第八章 矿物表面电荷平衡	(209)
§ 8—1 矿物表面荷电机理	(209)
§ 8—2 固 / 液界面双电层的结构	(214)

§ 8—3	矿物表面零电点计算的图解法	(219)
§ 8—4	氧化物矿物LSD的绘制及PZC的确定	(221)
§ 8—5	盐类矿物P ZC计算及定位离子确定的图解法	(224)
§ 8—6	矿物表面零电点计算的静电模型方法	(235)
§ 8—7	矿物表面电荷区域分布图与其可浮性的关系	(244)
第九章 浮选剂-矿物体系中的化学反应		(252)
§ 9—1	浮选剂在矿物表面的吸附	(252)
§ 9—2	浮选剂与矿物作用的“化学反应假说”	(254)
§ 9—3	浮选剂与矿物相互作用的化学吸附双对数图	(258)
§ 9—4	ΔG -pH图	(265)
§ 9—5	$\log \beta_n'$ -pH图	(281)
§ 9—6	组分分布图	(286)
§ 9—7	优势组分图	(289)
§ 9—8	三维变量图	(292)
第十章 硫化矿浮选电化学平衡		(297)
§ 10—1	硫化矿浮选剂的电化学溶液平衡	(297)
§ 10—2	硫化矿的Eh-pH图及其天然可浮性	(305)
§ 10—3	硫化矿与浮选剂相互作用的电化学平衡	(315)
§ 10—4	捕收剂与硫化矿作用的Eh-pH图	(324)
附表1	常见浮选剂的解离常数	(334)
附表2	常见浮选剂及其相应酸的加质子常数	(335)
附表3	金属离子羟基络合物稳定常数(25℃)	(336)
附表4	矿物及化合物的溶度积	(336)
附表5	金属-无机、有机配位体络合物稳定常数	(337)
附表6	浮选剂-金属盐难溶物的溶度积	(340)
附表7	离子及化合物的自由能数据 ΔG_f° , 298	(342)

CONTENTS

Backgrounds	(1)
Chapter 1 Introduction	(3)
Chapter 2 The Equilibria of Flotation	
Agent in Solution	(9)
2.1 Acid-Alkaline Theories.....	(9)
2.2 Balance Equations for Solution	
Equilibria.....	(11)
2.3 pH Value of Solution of Flotation	
Agent.....	(12)
2.4 Dissociation Equilibria of Mono	
-Weak Acidic and Alkaline Flotation Agent and its Implication to Flotation.....	(18)
2.5 The Diagram Method of Solution Equilibria	
of Flotation Agent.....	(20)
2.6 The Dissociation and Association of Long	
Chain Flotation Agent	(32)
Chapter 3 Micellization of Surfactant Flotation	
Agents	(43)
3.1 Classification of Flotation Agents Based	
on Surface Activity.....	(43)
3.2 Micellization.....	(46)
3.3 Critical Micell Concentration and its	
Implication to Flotation.....	(50)

3.4 Adsorption of the Surfactant on Mineral Surface.....	(59)
3.5 The Hydrophobic Association Energy of Hydrocarbon Chain and its Meaning to Flotation.....	(64)
Chapter 4 Solution Equilibria for Polymer Flotation Agent	(74)
4.1 Classification of Polymer Flotation Agent	(74)
4.2 Relationship between Physico-chemical Properties and Flotation Function of Polymer	(74)
4.3 Adsorption of Polymer Agent on Mineral/Solution Interface	(83)
4.4 Polymer-complex Flotatin Agents	(90)
4.5 Dissociation Equilibria of Polymer-Electrolyte in Solution.....	(95)
Chapter 5 Interfacial Tension and Flotation.....	(102)
5.1 Gibbs' Equation and the Adsorption of Flotation Agent at Liquid/Gas Interface.....	(102)
5.2 Criterions for Mineral wettability.....	(110)
5.3 Adsorption of Collector at Various Interface Related to Flotation.....	(112)
5.4 The Flotation Controlled by Surface Tension..... "γ" Flotation.....	(115)
5.5 Frothing.....	(120)
5.6 Emulsion Flotation	(124)
Chapter 6 Hydrolysis Equilibria and Adsorption at Mineral/Solution Interface of Inorganic Ions.....	(132)

6.1	$\log C - pH$ Diagrams of Hydroxo Metallic Ions and its Implicate to Flotation.....	(132)
6.2	Adsorption at Oxide Mineral and Activation to Flotation of Surface Precipitate of Metall Hydroxides.....	(138)
6.3	Adsorption of Inorganic Anion at Oxide Mineral Interface.....	(148)
6.4	Stern-Graham Equation for Adsorption of Inorganic Ions at Oxide Mineral.....	(154)
6.5	Solution Equilibria for Precipitation Flotation	(157)
Chapter 7	Equilibria of Mineral Dissolution.....	(180)
7.1	Solubility of Mineral	(180)
7.2	Effect of Mineral Dissolution on Flotation Process.....	(188)
7.3	Chemical Reaction of Dissolved Species on Mineral Surface and the Surface Conversation Phenomena	(196)
7.4	Logarithmic Concentration Diagram of Dissolved Mineral Species and its Implicate to Flotation	(198)
Chapter 8	Charged Equilibria of Mineral Surface	(209)
8.1	Charged Mechanism of Mineral Surface.....	(209)
8.2	Structure of Electrical Double Layer at Mineral-Liquid Interface.....	(214)
8.3	Construction of Logarithmic Solubility Diagram and the Determination of PZC for Mineral Surface.....	(219)
8.4	The Determination of PZC for Oxide.....	(221)

8.5	The Determination of PZC for Salt Type Mineral.....	(224)
8.6	Electrostatic Modes of PZC Calculation for Oxide Mineral.....	(235)
8.7	Flotability Dependence on the Charge Distribution on Mineral Surface.....	(244)
Chapter 9	Diagram Methods of Chemical Reaction in Flotation Reagent-Mineral Systems.....	(252)
9.1	Chemisorption of Flotation Agent on Mineral Surface.....	(252)
9.2	"Chemical Reaction Hypothesis" in Flotation Study.....	(254)
9.3	pC-pH Diagram of Agent-Mineral System.....	(258)
9.4	ΔG -pH Diagram.....	(265)
9.5	$\log \beta'$ -pH Diagram	(281)
9.6	Distribution Diagrams of Complexation Species of Reagent-Mineral System.....	(286)
9.7	Domainant Species Diagram.....	(289)
9.8	Three Dimensional Diagram.....	(292)
Chapter 10	Electrochemical Equilibria in Sulphide Flotation.....	(297)
10.1	Electrochemical Equilibria of Flotation Agent in Solution.....	(297)
10.2	Eh-pH Graph and Natural Flotability of Sulphide Minerals.....	(305)
10.3	Electrochemical Equilibria Calculation of Mineral-Agent System.....	(315)
10.4	The Eh-pH Graph of Sulphide-Agent System.....	(324)

前　　言

浮选的基本行为——物料疏水化及粘附于气泡，是基于表面化学原理。因此，过去几十年关于浮选化学的研究，重点都在表面和胶体化学方面。这些研究促进了对浮选的深入理解，启发推进了浮选工艺的发展。

然而，当把实验室或理论研究结果用于生产实践时，常常发现严重脱节，许多（如果不是全部）很好的实验室结果在工业生产中行不通。这使浮选研究，尤其是利用纯矿物所作的研究的可信性和实用性大为降低。

这种脱节的原因很多，重要的一条是：浮选并非一个单纯科学现象，而是复杂的工艺过程。浮选生产上的问题，不属于一个纯科学领域，而是属于工程性质的问题。这要求研究工作不只观察基本行为，必须对过程作整体分析，因为对于一个工程，常常不是基本行为，而是整体条件中的某个条件对结果发生决定性影响。工业浮选作为一项化学工程，除了要研究基本行为的表面化学原理，还需对过程的整体化学环境给以分析研究，这就显示出浮选溶液化学的重要性。近年来，许多研究应用的经验证明了这一点，我们不妨举几个人所共知的实例。

浮选硫化矿时黄药的用量，按照表面化学吸附理论，有用矿物表面低于全部单层（甚至只需百分之几单层）就能疏水上浮，据此，只需每吨矿石数克黄药。但实际生产中，黄药需用上百克、数百克甚至上千克。矿浆溶液化学研究表明，黄药主要消耗在矿泥的无选择性吸附，矿浆难免离子沉淀以及黄药自身的分解氧化等。此外，浮选介质的基本溶液化学条件也往往不当（pH过高、过低）。

因此，与其说黄药用量取决于表面化学行为，还不如说溶液化学的影响更为重要。

许多矿物分选，若按其单矿物浮选行为，都不难实现，然而在实际矿浆中，由于溶液化学条件改变，问题变得复杂。多硫化矿浮选中，铜、铅离子对闪锌矿的活化作用人所共知，近年来，盐类矿物之间的相互影响以致表面转换引起重视。由于盐类矿物溶解度较大，致使溶液化学行为常常主宰矿物分选。磷灰石与方解石分离的溶液化学研究是最典型的实例。

更为简单的实例是浮选药剂解离平衡对浮选的影响。捕收剂双电层吸附是氧化物和硅酸盐浮选的主要机理。按照表面化学吸附理论，当矿浆pH值低于矿物PZC时，矿物表面带正电，用阴离子捕收剂可以浮选。然而如果此捕收剂的pKa值大于矿浆pH，浮选又是难于发生的，因为药剂不呈离子态。这里恰恰不是表面化学，而是溶液化学行为决定浮选。

遗憾的是，迄今尚无一本系统的浮选溶液化学专著，尽管已有不少论文发表。选矿研究人员和研究生、大学生以往都是研读化学专业的有关课本，然而把通用的溶液化学熟练用于浮选研究，还需要一定的过程。有鉴于此，我们根据多年研究成果和心得，综合已有报道，写出这本浮选溶液化学。每个章节都首先介绍与浮选有关的溶液化学的理论及计算、图解方法，然后讨论浮选应用。与常见浮选化学专著的不同点在于本书是按照溶液化学的体系，这可以更系统、更全面地掌握这一课题。我们希望本书能对进一步全面分析浮选过程的化学行为有所帮助。

王淀佐

1987年6月于

中南工业大学

第一章 緒論

§ 1—1 浮选溶液化学研究进展

浮选溶液化学根据溶液化学的基础知识，研究浮选剂在溶液中的溶解、解离与缔合平衡，矿物溶解、解离与表面电荷平衡及浮选剂与矿物相互作用的各种平衡关系，以确定浮选剂对矿物起浮选活性的有效组分及浮选剂与矿物相互作用的最佳条件，进而确定矿物浮选或抑制的最佳条件。浮选溶液化学为合理选择药方及药剂用量提供理论依据。

自从本世纪二十年代以来，一系列水溶性人工合成的浮选剂在工业上投入使用，如1924年脂肪酸皂用于浮选氧化矿，1925年使用黄药类捕收剂，1926年用黑药捕收剂，在1922—1929年间陆续采用氰化物及酸、碱为调整剂等，使得浮选变成一种耗药少、成本低、效率高、应用广的工艺。随之浮选理论也有了较大发展。

虽然“浮选溶液化学”这一名词只是近几年才出现，但有关这方面的研究却早有报道，早年的研究常常使用的名词是“浮选化学”，“浮选中的化学反应”等。浮选发生在固—液—气三相界面，而首先是浮选剂与矿物在矿浆中（含固体颗粒的水溶液）的相互作用。因此，浮选体系的行为就以无机化学、有机化学、分析化学、物理及表面化学等为基础，早年的浮选研究者自然地利用这些化学基础知识来讨论浮选药剂与矿物的相互作用及其行为。

1930年，Taggart提出的“化学反应假说”（有的文献上又叫溶度积假说）是这方面研究的开端，也是早年浮选理论中影响最

大的假说之一，直到今天仍为分析浮选现象和寻找新药剂的依据之一。该假说的大意是：捕收剂与矿物表面的化学反应，决定矿粒的浮选行为，药剂与矿物金属离子化学反应产物的溶度积越小，作用能力越强。（当然，该假说不只局限于捕收剂的作用，对调整剂也一样。）

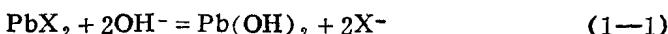
“化学反应假说”一经提出，就能解释许多浮选现象。最典型的例子是乙黄药对方铅矿有很强的捕收能力，而对闪锌矿的浮选效果很差。比较二者的溶度积数据 $L_{\text{ZnEX}_1}/L_{\text{PbEX}_1} = 4.9 \times 10^{-9}/1.7 \times 10^{-17} = 2.8 \times 10^8$ ，可知，乙基黄原酸锌的溶度积较大，乙基黄原酸铅的溶度积很小，因而乙黄药对方铅矿作用强，对闪锌矿作用弱。

Каковский 曾测定各种重金属乙基黄原盐的溶度积大小并与它们相应硫化矿的可浮性作比较，证明溶度积递减的顺序正是它们可浮性增大的顺序。

著名的 Barsky 关系 $\frac{[X^-]}{[OH^-]} = K$ 最初是根据 Wark 和 Cox 的

临界 pH 曲线获得的经验关系，但根据化学反应假说可以得到同样的关系，使其更具有指导意义。

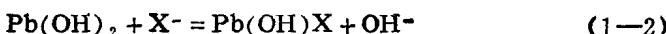
若反应属如下交换反应



$$K' = \frac{[X^-]^2}{[OH^-]^2} = \frac{L_{\text{PbX}_2}}{L_{\text{Pb(OH)}_2}} = \text{常数}$$

$$\text{所以 } \frac{[X^-]}{[OH^-]} = \sqrt{K'} = K$$

以及按 Каковский 提出的反应



$$K = \frac{[OH^-]}{[X^-]} = \text{常数}$$

均能得到 Barsky 关系。它表明了羟基离子与捕收剂阴离子的竞争吸附，随着 pH 提高， OH^- 浓度增大，所需捕收剂浓度增大，因

而在一定捕收剂浓度下，对某一矿物就有一浮选临界 pH 值。
Каковский 求得在 10^{-4} mole/l 乙基黄原盐存在时，各矿物浮选的临界 pH 值为：磁黄铁矿 8，闪锌矿 8.1，镍硫化物 8.95，硫化钴 9.55，铋硫化物 9.95，黄铁矿 10.35，方铅矿 11.0，黄铜矿 12.4，辉铜矿 13.8，汞硫化物 16.3，银硫化物 16 以上。Gaudin, Abramov, Bushell 等人都求得过一些硫化矿浮选的临界 pH 值。

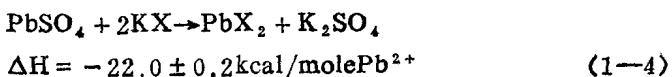
然而精确的实验表明，在浮选临界条件下 $[X^-]/[OH^-]$ 并非常数，Gaudin 指出，在临界条件下 $[X^-]$ 与 $[OH^-]$ 的关系应为：

$$[X^-] = m[OH^-]^y \quad (1-3)$$

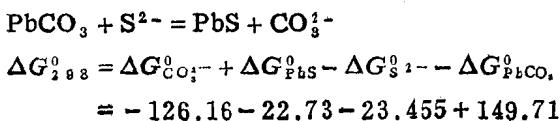
Gaudin 及向井滋等人求出了不同药剂及矿物体系的 m, y 值。

由于一个化学反应的方向及完成程度可用该反应的自由能及标准自由能变化判断，所以根据浮选剂与矿物金属离子反应的自由能变化的大小和符号，来确定浮选条件及讨论浮选行为是很方便的。

硫化矿浮选时需要氧的必要性早在 50 年代就用热力学方法得到证实。Каковский 的计算表明，不氧化的重金属硫化物与乙基黄药反应的自由能变化为正，平衡常数仅约为 10^{-15} 大小，因而无氧存在时，硫化矿不与黄药反应。在有氧存在时，硫化矿先氧化成氧化物，极易与黄药作用。Mellgren 提出氧化的方铅矿表面与乙黄药的作用在能量上类似于与 $PbSO_4$ 的交换反应，形成乙基黄原酸铅。两个反应为：



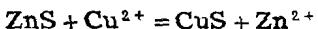
用自由能变化讨论调整剂与矿物的相互作用，如 Na_2S 活化白铅矿的反应：



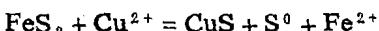
$$= -22.635 \text{ kcal/mole} \ll 0$$

故认为反应将自发进行并趋于完全。

铜离子活化闪锌矿及黄铁矿的反应为：



$$\Delta G^{\circ} = -35.184 - 11.7 + 47.4 - 15.53 = -15.01 \text{ kcal/mole}$$



$$\Delta G_2^{\circ} = -11.7 - 20.30 - 15.53 + 36.00$$

$$= -11.53 \text{ kcal/mole}$$

可见 $\Delta G_1^{\circ} < \Delta G_2^{\circ}$, Cu^{2+} 离子优先活化闪锌矿。

50年代以来，特别是进入70年代以后，越来越多的浮选工作者认识到只用某一化学反应平衡式讨论浮选现象不能很圆满地解决浮选剂与矿物相互作用的机理、最佳条件的确定等问题，开始采用图解方法，并考虑多种平衡关系，如阳离子的水解、阴离子的加质子、药剂与矿物离子的络合及沉淀反应等。这些图解法包括 $\text{pM}^{\circ\circ+}$ —pH图, ΔG —pH图, ΔG° —pH图, $\log \beta'$ —pH图等，能够解决许多问题。这方面研究的代表人物有瑞典的du Rietz, 日本的向井滋、若松贵英等, 意大利的Marabini等。

在浮选剂的解离缔合平衡方面，过去的研究人员大多注意到了捕收剂的 K_a 值与其浮选性能有密切关系，如Steininger研究各种含-SH基团的捕收剂对闪锌矿的捕收作用，发现浮选pH上限与 pK_a 值有一致关系，从而证实了分子吸附假说（Cook和Nixon率先提出）。Raghavan等人也发现辛基羟肟酸在 $\text{pH} < pK_a$ 时浮选硅孔雀石，是分子吸附。

自从六十年代发现长链浮选捕收剂在矿物表面可发生半胶团吸附并对浮选及吸附产生很大影响以来，浮选剂在溶液中的解离与缔合平衡的研究受到重视。近年来以 Somasundaran 为代表在这方面做了大量工作，对长链捕收剂的作用机理有了更清楚的认识，他们提出“离子-分子复合物”的作用机理已为许多实验所证实。

在矿物溶解平衡及其对浮选的影响方面，研究报导不多，近