



# 细粒选矿进展

ADVANCE OF FINE PARTICLE PROCESSING

中国选矿科技情报网细粒分选网编

1987

300  
47  
1

# 细粒选矿进展

Advance of Fine Particles Processing

中国选矿科技情报网细粒分选网编

一九八七年十月二十日

# 前 言

微细粒矿物分选及处理是我国矿产资源进一步开发和合理利用的关键。据统计，现场对-20微米物料的回收率竟低到5~25%，诸如微细物料的制备、分级、浓缩、过滤、收尘等作业，在工业应用中均存在一定程度的问题。因此，微细粒物料的分选和处理已成为国内外选矿工作者注意之焦点和重点研究对象。

为了介绍、推广国内外在该项领域中的最新理论、工艺及设备，深入探讨我国微细粒嵌布矿产资源的有效选别途径和处理方法，并注重我国微细粒选矿的研究和生产实际，中国选矿科技情报网细粒分选网特邀请国内外部分知名学者、教授、专家撰写了《细粒选矿进展》专题论著，以供给选矿工作者参考和借鉴。其目的在于使选矿科技人员能较全面地掌握国内外微细粒选矿之最新理论、工艺技术、方法与设备，为提高我国选矿科学技术水平，提高选矿产品的数量、质量指标，提高选矿经济效益作出新贡献。

由于编排时间仓促，加之印刷条件所限，书中缺点和错误在所难免，恳切希望读者批评与指正。

编 者

1987年10月20日

# 目 录

界面分选 .....	卢寿慈 (1)
红铁矿浮选 .....	张洪恩 (16)
硫化矿浮选电化学和无捕收剂浮选 .....	陈万雄 (27)
固液分离技术发展现状 .....	黄 枢 (42)
细粒重选设备的发展 .....	范象波 (51)
微细粒矿物的磁选 .....	蒋朝澜 (80)
高梯度磁选的基本理论和应用 .....	孙仲元 (97)
磨矿的模拟计算 .....	陈炳辰 (120)
细粒矿物的电选 .....	刘永之 (165)
借变更物料的性质来改善磨碎效果 —— 讨论用辊压机预处理的粉磨新技术 .....	任德树 (180)
关于纪氏取样模型 .....	许 时 (191)
粒度测试 .....	祁明镒 (198)
超细粉碎及其在非金属矿深加工中的应用 .....	郑犹龙 肖至培 (209)
絮凝法回收微细粒锡石的理论基础及工业试验结果 .....	田忠诚 (223)
细粒重选理论的发展 .....	黄 枢 (230)
细粒金选矿及提金技术 .....	田忠诚 (248)
造纸工业中石灰石的细磨与分级 .....	E. Forsberg M. Tossavainen (259)

责任编辑: 祁明镒

## CONTENTS

Interfacial Separation.....	<i>Lu Shouci</i> ( 1 )
Hematite Flotation .....	<i>Zhang Hongen</i> (16)
Electrochemistry in Sulfide Flotation and Collectorless Flotation .....	<i>Chen Wanxiang</i> (27)
A Review of the Developments in Solid-liquid Separation .....	<i>Huang Shu</i> (42)
On the Developments in Gravity Separators of Fine Particles .....	<i>Fan Xiangbo</i> (51)
Magnetic Separation of Ultra-fine Mineral Particles .....	<i>Jiang Chaolan</i> (80)
The Basic Theory and Application of High-gradient Magnetic Separation .....	<i>Sun Zhongyuan</i> (97)
Simulation of Grinding .....	<i>Chen Bingchen</i> (120)
Electrostatic Separation of Fine Mineral Particles .....	<i>Liu Yongzhi</i> (165)
On Improving Grinding by Modifying Material Properties —— A Discussion on the New Technique of Pretreatment with Roller Mill in Grinding .....	<i>Ren Deshu</i> (180)
On Gy's Sampling Model .....	<i>Xu Shi</i> (191)
Particles Size Measurements.....	<i>Qi Mingyi</i> (198)
On the Application of Ultra-fine Smashing to the deep treatment of Non-metallic Materials.....	<i>Zheng Youlong Xiao Zhipei</i> (209)
Theoretical Basic and Industrial Test Results of Recovering Ultra-fine Cassiterite by Flocculation Methods .....	<i>Tian Zhongcheng</i> (223)
On the Developments in theory of Fine Particles Gravity Separation .....	<i>Huang Shu</i> (230)
On Fine Gold Minerals Beneficiation and Extraction Techniques .....	<i>Tian Zhongcheng</i> (248)
Fine grinding and Classification of Limestone in Paper industry .....	<i>E. Forsberg M. Tossavainen</i> (259)

# 面 界 分 选

卢 寿 慈

(武 汉 钢 铁 学 院)

## 一、引 言

浮选的发展已有近百年的历史。至今浮选仍然是硫化矿、一些非金属矿和部分氧化矿选矿的主要手段。

但是常规泡沫浮选有其局限性。它的有效分选粒度上限虽因矿粒的比重大小而异，基本上在 $0.1\sim 0.3\text{mm}$ 范围内；有效分选粒度下限为 $5\sim 10\mu\text{m}$ ，小于此限，泡沫浮选的效果很差。

对于粒度大于 $0.1\sim 0.3\text{mm}$ 的矿粒，物理选矿有较好的适用性，粒浮作为表膜分选的古老而典型的工艺也有应用，近来发展较快的泡沫分选法也具有较好的应用前景。

对于小于 $10\mu\text{m}$ 的微细粒矿物的选矿，迄今已获得实验室试验、半工业试验、工业试验的成功。现已在工业上应用的分选工艺方法种类繁多，特点各异，但是深入分析便可发现，这些分选工艺方法基本上遵循下列三条技术路线：

1. 使矿物微粒选择性聚团，以增大分选矿物的粒径，实现矿物微粒的有效分选。
2. 改变运载介质的品种及分散程度，以显著提高疏水矿粒的运载效率。
3. 充分利用包括表面润湿性在内的各种矿粒表面性质的差异，例如表面电性、表面吸附性及表面吸附层的物理化学性质等，达到分选的目的。

近年来，利用相界面实现分选的工艺已经发展到离子、分子及胶粒等更微小的粒子领域，例如离子浮选、胶粒浮选等。而在水处理中应用较广的电渗析法，则依靠电子或聚电解质的动电性质差异，通过隔膜而实现。

包括常规泡沫浮选在内的所有上述分选方法具有明显的共同基础：因颗粒界面性质的差异而产生不同的分选行为，并且分选过程大都在相界面实现。因此，它们可统称为“界面分选法”。界面分选法具有明确的科学含义，比“浮选”一词具有更高的概括性及更广的覆盖面。

## 二、界面分选的定义及范围

### 1. 界面分选的定义

一切基于颗粒界面性质的天然差异或人工差异，直接或间接利用相界面实现分选的过程均属于界面分选。

界面分选包括下列单元作业：

①颗粒界面性质的调节，例如润湿性、表面电性、吸附特性的调节；

②藉粒间作用的变化，控制颗粒体系的分散及聚团状态；

②在相界面（例如气/液界面，液（油相）/液（水）界面）通过其它物理场的作用实现分选。

## 2. 界面分选的主要范围

图1中列出迄今为止见诸文献的界面分选工艺及其分类。

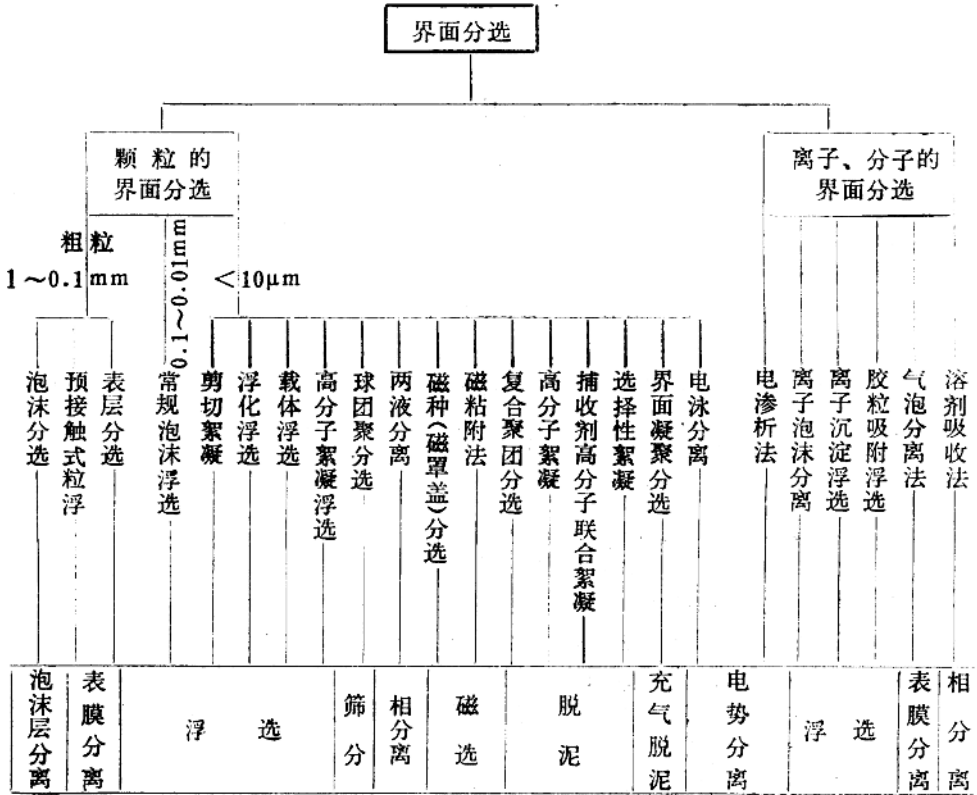


图1 界面分选方法的分类

首先按分选颗粒的大小粗分为两大类：颗粒分选及离子（分子）分选；然后由粗到细，按类列举各种分选工艺的名称。在图的最下面注明了各种工艺采用的分离方法。

## 三、界面分选的理论基础

界面分选的理论基础由两个部分构成：一是颗粒界面性质的调节原理，二是颗粒间的作用机制，或者广义地说，是分选体系在相界面的作用原理。

颗粒界面润湿性的调节是浮选教科书的中心话题，而颗粒表面电性质、颗粒表面吸附饱和度的调节则讨论较少。相界面的相互作用既包含固相颗粒之间的相互作用，也包含固相颗粒与液珠（油相）之间的作用以及固相颗粒与气/液界面的作用。颗粒间的作用机理及能量变化是本文要讨论的重点。

### 1. 界面性质的调节

界面性质的调节分为物理方法和化学方法两大类。物理调节法包括诸如加热、辐射、磁场、电场作用等手段。化学调节法主要是通过选择、运用化学药剂在颗粒界面的吸附以达到改变界面性质的目的，其调节范围局限于表面，调节方法简便易行，获得广泛应用。

化学调节法所使用的药剂种类繁多，按药剂本身的性质及结构大体上可分为：无机电解质、表面活性剂及有机高分子三大类。无机电解质的主要作用是调节颗粒表面的电性质，对表面润湿性无大的、直接的影响；表面活性剂是同时具有极性基和非极性端的杂极性药剂，它在相界面的吸附通常会影响到表面润湿性；有机高分子的吸附力是颗粒间实现高分子桥连的决定性因素。

药剂在矿粒表面的吸附形式简要归纳于表1。

### 2. 粒间作用

当矿粒接近到一定距离时（约100nm以内），矿粒与矿粒间的表面力开始作用。如前所述，对于微细矿粒体系，表面力的作用甚至可成为支配整个体系的主导因素。

矿粒间的表面力主要有以下几种：矿粒双电层交叠而产生的静电排斥力；颗粒间范德华力；溶剂化膜作用力或疏水矿粒间的疏水作用力；高分子吸附层的位阻作用力等。现分述如下：

#### 1) 静电排斥作用

众所周知，颗粒大都带电。在水或其它液相中，带电颗粒周围形成反号荷电离子的扩散分布，通常称为双电层。扩散层的最大扩散距离可达100nm。当两个同质颗粒的扩散层互相接近时，扩散层中的同号离子因浓集而产生一定的静电排斥作用，以抵抗颗粒的进一步靠拢。

对球形颗粒，静电排斥能 $U_R$ 的近似表达式为：

①当 $Xa \gg 1$ 时

$$X = \left( \frac{8\pi e^2 \cdot n \cdot z^2}{\epsilon K T} \right)^{1/2}$$

$$U_R = \frac{\epsilon \psi_0^2 a}{2} \ln [1 + \exp(-Xh)]$$

②当 $Xa \ll 1$ 时

$$U_R = \frac{\epsilon \psi_0^2 a}{H} \exp(-Xh)$$

式中： $\epsilon$ —介质的电介常数； $\psi_0$ —颗粒的表面电位（距离表面 $\delta$ 处的电位）； $n$ —离子浓度（单位体积的离子数）； $K$ —Boltzmann常数； $z$ —离子电荷数； $a$ —颗粒半径； $h$ —粒间最短距离； $H$ —颗粒中心间距离。

#### 2) Van der Waals (分子) 作用



表1 药剂在颗粒表面的吸附

吸附性质	吸附部位	吸附形式	吸附特点	实 例
表面化学反应*	固相表面	在表面生成独立新相	多 层	硫化钠对重金属氧化矿的作用
化学吸附	双电层内层	非类质同象离子或分子的化学吸附	生成表面化合物 (单分子层)	黄药对硫化矿物的吸附
		类质同象离子交换吸附	可深入固相晶格内部	Cu <sup>2+</sup> 对闪锌矿的吸附
		定位离子吸附	非等电量的吸附, 改变表面电位	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> 对金属氧化物的吸附
物理吸附向化学吸附的	过渡	离子的特性吸附	可引起动电位变号	高价阳离子对石英的吸附 羧酸阴离子对氧化物的吸附
物理吸附	双电层外层	离子的扩散层吸附	压缩双电层, 静电物理吸附性质	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , 胺离子对氧化物的吸附
		分子的氢键吸附	强分子吸附, 向化学吸附的过渡性质	中性聚丙烯酰胺对颗粒的吸附
	相界面	偶极分子吸附	较强分子吸附	水及醇类分子在极性表面的吸附
		饱和碳氢化合物分子的色散吸附	弱分子吸附	烃类分子在非极性表面的吸附
粘 附*	相-相作用		机械粘附性质	中性油液珠与疏水颗粒的作用

\*并非吸附现象, 而是体相间的作用。

原子或分子间的分子吸引力与颗粒间距的7次方成反比, 衰减很快, 作用距离是非常短的。但分子作用力具有加和性, 含有大量原子(或分子)的颗粒与颗粒之间的总作用力是这一颗粒中的各个原子与另一颗粒中的各个原子间的所有作用力的总和, 故颗粒间的分子作用力不仅比较可观, 而且作用距离较大。

对于球形颗粒, 分子作用能 $U_A$ 的表达式为:

$$U_A = - \frac{A \cdot a}{12h}$$

式中, A—Hamaker常数(物质在真空中的A值通常在 $10^{-14} \sim 10^{-12}$ erg范围内波动, 可以查表求得)。

对于位于水中的颗粒, 其哈马克常数可由下式计算:

$$\Lambda_{131} = \Lambda_{11} + \Lambda_{33} - 2\Lambda_{13} = (\sqrt{\Lambda_{11}} - \sqrt{\Lambda_{33}})^2$$

式中： $A_{131}$ —颗粒在水中的哈马克常数； $A_{111}$ 、 $A_{333}$ —颗粒（1）及水（3）在真空中的哈马克常数； $A_{133}$ —颗粒与水在真空中的哈马克常数。

### 3) 颗粒表面吸附层的相互作用

当表面有吸附层两颗粒靠近到吸附层互相接触时，可能产生穿插效应或位阻效应（见图2）。

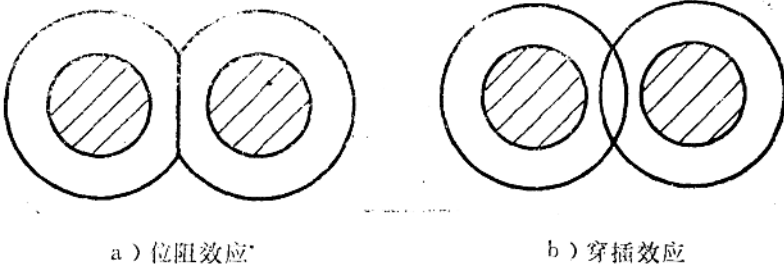


图2 颗粒吸附层的互相作用

穿插效应：如吸附层结构疏松或未达到一个单分子层的饱和吸附量时，吸附层接触可能导致吸附物的互相穿插，使穿插部分吸附物的浓度大增。当介质与吸附物的作用强于吸附物之间的作用时，为了排除穿插区的介质，必然引起体系自由能的增加，颗粒间出现排斥作用；反之，当介质与吸附物的作用弱于吸附物之间的作用时，穿插导致体系自由能的减少，颗粒间出现吸引作用，疏水作用就属于这种情况。

位阻效应：当吸附达到饱和或者吸附层相当致密时，吸附层的接触引起吸附物之间的相互挤压、变形。吸附物在空间的自由排列及运动受到进一步限制，换言之，排列混乱度降低，或者熵值减小（ $\Delta S$ 为负值）。如果忽略吸附物与分散介质之间的作用，可不考虑焓变，则 $\Delta G = -T\Delta S$ ，体系自由能增大，产生排斥作用。

位阻效应的作用能 $U_{st}$ 。

Bagchi-Vold<sup>[1]</sup>指出，当分子长度为 $L$ 的大分子吸附于颗粒表面时，由于位阻效应而产生的粒间作用势能的变化可用下式表示：

$$U_{st} = \left[ \frac{4\pi a^2(L-h/2)}{z(a+L)} \right] \left[ \ln\left(\frac{2L}{h}\right) K T \right]$$

式中： $z$ 为一个高分子在颗粒表面所占的面积。若吸附量为已知，则 $z$ 可通过计算求得。

### 4) 疏水作用

天然疏水性或因吸附捕收剂而疏水化的颗粒在水中可产生一种强烈的吸引作用。

根据疏水作用理论，当疏水颗粒（分子、离子或粗分散体）进入水时，伴随着如下几个过程：

- 颗粒排开水分子而占据一定的空间，断开水分子之间的键合，需要付出一定的能量，即 $\Delta H_1 > 0$ ；
- 颗粒表面通过色散效应，与周围的水分子作用，从而使表面的水键合能得到部份补偿，此时释放能量，即 $\Delta H_2 < 0$ ；
- 颗粒周围的水分子因失掉在一定方向上与其它水分子进行氢键键合甚至偶极作用的

可能，与疏水表面的色散效应的补偿过小，因此能级反而提高，迫使界面水分子增大彼此间的氢键缔合度，使界面水的结构发生明显的歪曲、变形。氢键缔合度增大是负焓变过程，即  $\Delta H_3 < 0$ ；

——水结构变化引起周围水的有序性明显提高，混乱度进一步降低。这反而是一个负熵过程，即  $\Delta S < 0$ 。

一般认为， $\Delta H_1$ 与 $\Delta H_2 + \Delta H_3$ 在数值上接近，但是符号相反，基本上互相抵消。因此决定性因素是 $\Delta S$ 。

因为 $\Delta G = -T\Delta S$ ，显然，疏水颗粒进入水中将引起体系的自由能增大。

为了使体系的自由能降低，水对于“异己”的疏水颗粒产生排斥作用，迫使它们互相聚团或者稳定在空气/水、油/水相界面上。因此，疏水作用表面上是颗粒间吸引团聚，实质上是介质对颗粒的排斥。

根据规定<sup>[2][3]</sup>，疏水作用的作用距离可达25nm，是典型的长程力。在10nm范围内，疏水作用能 $U_{H1}^1$ 的表达式为：

$$U_{H1}^1 = -84 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} e^{-h/h_0}$$

式中： $a_1, a_2$ 分别为作用颗粒(1)与(2)的半径； $h_0 = 1.0 \pm 0.1 \text{ nm}$ 。

对于同径颗粒，其表达式为：

$$U_{H1}^1 = -42ae^{-h/h_0}$$

当颗粒表面吸附捕收剂时，由于碳氢链的外伸，此时需要考虑因碳氢链的穿插效应而引起的疏水作用。一旦当吸附层开始接触，碳氢链之间的强缩合作用极大地强化颗粒间吸引，直至颗粒间距减小到单个捕收剂分子长度，此时进一步靠拢，将引起吸附分子的变形，位阻效应增大很快，排除了进一步缩小间距的可能性。由穿插效应引起的疏水作用能 $U_{H1}^2$ ，可以通过分别计算：①每对 $-\text{CH}_3-$ 的缔合能 $u$ ；②不同 $H$ 时( $L \leq H \leq 2L$ )的碳氢链交叠体积 $V$ ；③吸附层中 $-\text{CH}_3-$ 的平均体积密度(即单位体积的 $-\text{CH}_2-$ 的个数) $\Delta$ ，而求得：

$$U_{H1}^2 = \Delta \cdot V \cdot u$$

推导过程见文献〔4〕。 $U_{H1}^2$ 的最终表达式为：

$$U_{H1}^2 = \frac{128\pi K S \varphi}{3} \frac{a^2 \cdot \sigma}{(a + \delta)^3 - a^3} \left( \delta - \frac{h}{2} \right)^2 \left( 3a + 2\delta + \frac{h}{2} \right)$$

式中： $\varphi$ —碳氢链中一个 $-\text{CH}_2-$ 从水中转入饱和碳氢化合物中的自由能变化，一般 $\varphi = -1.39KT$ ； $S$ —缔合度( $0 < S < 1$ )； $K$ —预先缔合系数； $\delta$ —吸附层厚； $\sigma$ —捕收剂吸附层的面密度。

综上所述，对于表面有疏水吸附层的颗粒，其疏水作用能 $U_{H1}$ 为：

$$U_{H1} = U_{H1}^1 + U_{H1}^2$$

### 5) 颗粒间的高分子桥连作用

高分子桥连是一种不同于上述各种粒间作用的颗粒连结方式，其作用特点在于：

①高分子是一种长度极大的弹性链状分子，例如分子量为 $1 \times 10^6$ 的聚丙烯酰胺，其分子的伸直长度为 $3.3 \mu\text{m}$ 。

②高分子的单个官能团与颗粒作用虽较弱，但由于往往是多个官能团同时与一颗粒作用，故整体吸附强度可能很大。

③由于高分子长度远大于一般长程力的作用范围，它可以在粒间距离较大、能垒较高时同时在多个颗粒上吸附，从而实现颗粒间的连结。即所谓跨越桥连作用。

### 3. 粒间作用势能计算实例

我们曾通过实验研究及计算，求出了某些矿粒的静电排斥势能、分子作用势能、位阻效应势能及疏水作用势能。下面以菱锰矿的计算数据为例，说明各种势能的变化趋向及数值大小（见表2）。

表2 菱锰矿颗粒间作用势能的计算值( $\times 10^{-12}$  erg)

粒间距离 h (Å)	$U_R$	$U_A$	$U_S$	$U_{WI}$
10	1.96	-3.22	15.8	-230.5
13	1.94	-2.48	14.3	-774.5
20	1.90	-1.61	11.7	-224.1
26	1.86	-1.24	10.1	-46.5
30	1.84	-1.07	9.23	-31.2
40	1.79	-0.81	7.5	-11.5
60	1.68	-0.54	5.1	-1.55
80	1.58	-0.40	3.45	-0.21
100	1.49	-0.32	2.31	-0.03
200	1.11	-0.16	0.05	—
500	0.45	-0.06	0	—
1000	0.10	-0.03	0	—

计算的基本条件是：

pH=7.6,  $a=0.899\mu\text{m}$ , 比表面积为 $1.037\text{m}^2/\text{g}$ , 温度  $T=303\text{K}$ , Hamaker 常数为  $0.43 \times 10^{-20}\text{J}$ , 电动电位  $\xi = -34.5\text{mV}$ ;

六偏磷酸钠浓度为 $10\text{mg/L}$ , 吸附量为  $3 \times 10^{-9}\text{mol/L}$ , 酸分子实际长度为  $110\text{Å}$ ;

油酸钠浓度为  $5 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ , 吸附量为  $3.51 \times 10^{-6}\text{mol/L}$ , 面密度  $\sigma = 1.02 \times 10^{-9}/\text{Å}^2$ , 油酸分子长度为  $13\text{Å}$ , 假定吸附层厚度与分子长度一致即  $\delta = 13\text{Å}$ , 缩合度  $S=0.5$ , 预缩合系数  $K=1$ 。

图3表示菱锰矿粒的总作用势能：

曲线1:  $U_T(h) = U_R(h) + U_A(h)$

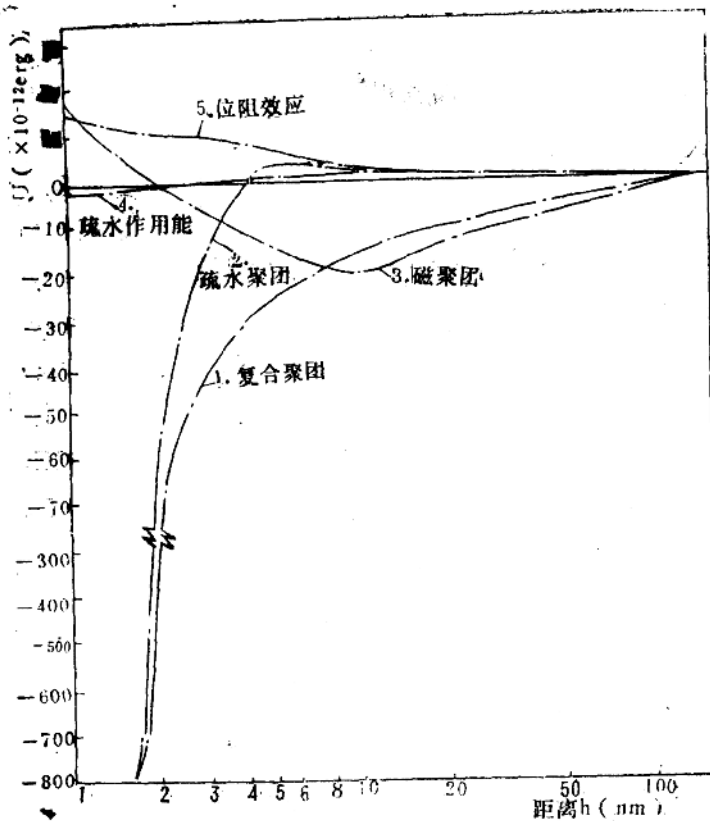
曲线2:  $U_T(h) = U_R(h) + U_A(h) + U_{WI}(h)$

曲线3:  $U_T(h) = U_R(h) + U_A(h) + U_{HI}(h)$

曲线4:  $U_T(h) = U_R(h) + U_A(h) + U_M(h)$

曲线5:  $U_T(h) = U_R(h) + U_A(h) + U_M(h) + U_{HI}(h)$

对比图中各条曲线，可以看出：按DLVO理论，由于双电层排斥势能较大，菱锰矿颗粒接近时有较大势垒，凝聚不可能发生(曲线1)；当添加一定浓度的六偏磷酸钠后，由于位阻



1. 复合聚团 2. 疏水聚团 3. 磁聚团 4. 疏水作用能 5. 位阻效应

图3 菱锰矿聚团过程的作用势能曲线

效应的强大影响，随着颗粒间距缩小，总作用能向正值剧烈增大（曲线2），矿浆稳定分散；当外加0.9Tesla的磁场后，菱锰矿形成磁聚团，势能在很大的颗粒间距范围内保持负值（曲线3）；疏水作用是一种非常强烈的颗粒吸引作用，它可以使双电层排斥势能变得次要，势能曲线在7nm处出现势垒后急剧下落，负值迅猛增大（曲线4）；最强的颗粒吸引作用是磁聚团作用与疏水作用叠加，由曲线5可见，势垒消失，势能始终保持负值，且间距越小，势能负值增长越迅速，由此可知，复合聚团是一种最强的聚团作用。

#### 4. 粒间作用是矿粒的分散聚团状态的支配性因素

图4表示一荷负电的矿粒悬浮体系的分散—聚团状态。悬浮体呈稳定分散的原因有三个：①矿粒表面负电荷的进一步增大，譬如超过-30mV；②无机高分子电解质的吸附，既引起表面电荷的增加，又产生位阻效应，例如水玻璃、六偏磷酸钠等；③有机高分子聚合物的饱和吸附，主要通过位阻效应阻碍矿粒的接近。

悬浮体呈聚团状态的主要原因是：①电解质压缩双电层，引起矿粒负电荷的减小；②荷

负电矿粒与荷正电矿粒相遇；③磁性颗粒在一定场强的外磁场作用下形成磁聚团；④有机高分子聚合物的不饱和和吸附（根据LaMer，以50%单分子层为最佳）引起的高分子絮凝；⑤由于表面活性剂吸附，即表面疏水而引起的疏水聚团。

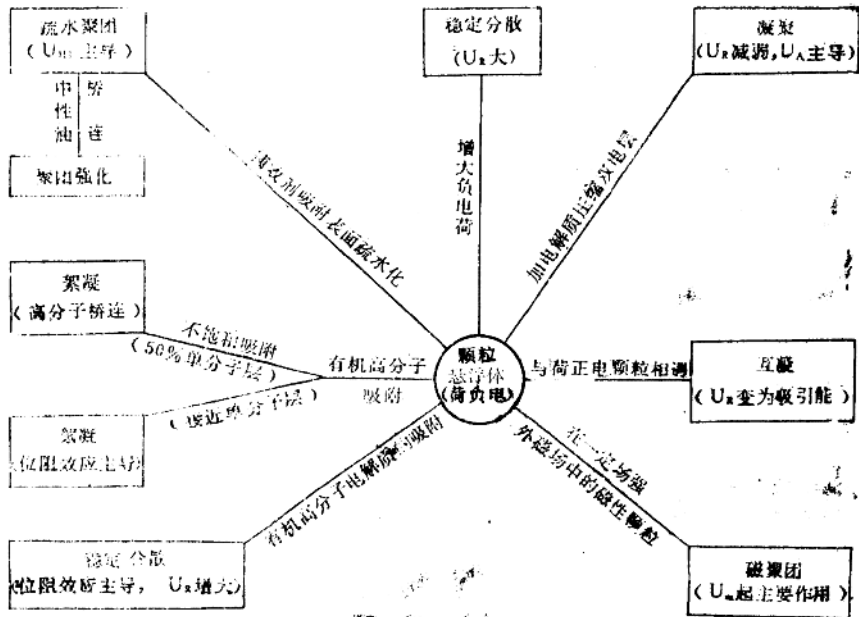


图4 颗粒悬浮体系的分散与聚团现象及其起因

### 5. 相界面作用是实现分选的重要手段

疏水颗粒的粒间作用分析表明，疏水表面引起界面水的结构畸变，使体系自由能升高。作为对抗，水分子对疏水颗粒表现出明显的排斥作用，使颗粒聚团以减少固/水界面，降低体系自由能。

减少固/水界面的第二种途径是疏水颗粒在气/水界面的富集。在水中的气泡里，分子稀薄，与固相、液相比较，可近似地看作空洞。空洞周围的界面水的结构畸变应比疏水矿粒更强，为了降低体系自由能，气泡兼并以减少气/水界面。气泡与疏水矿粒聚团，减小固/水及气/水相界面，是疏水颗粒与气泡粘着的热力学根源。

疏水矿粒与中性油液珠的作用也可以用同样的原理解释。

由此可见，凡是基于表面疏水化及疏水颗粒在相界面富集的工艺，实现分选的重要理论基础是疏水表面/水界面与水/气界面、油/水界面的相互作用，即疏水作用。

## 四、界面分选方法及应用

### 1. 泡沫分选法 [5][6]

经过药剂处理的原矿水平给入厚度约500mm的泡沫层之上，分选作用在泡沫层中实现，

疏水性矿粒受泡沫层的支持而保持在层面上，亲水性矿粒透过泡沫层落入尾矿排出口。

泡沫分选法处理的最大粒度上限为：硫化矿物及自然金0.5mm；磷酸盐矿物2mm；煤3mm。

泡沫分选法已获工业应用。

## 2. 表层分选<sup>[7]</sup>

表层分选是在气—液界面上实现的粗粒矿物分选方法。经过药剂预处理的原矿水平给入液面，疏水矿粒在液面上漂浮，亲水性矿粒则下沉。粒浮是表层分选的代表性工艺，在生产中已应用多年。粒浮的分选粒度上限约在1~2mm。

## 3. 预接触式粒浮<sup>[8]</sup>

矿浆经调浆后以薄层（数毫米厚）给在覆盖多孔材料的转鼓上，有料层的区段鼓气或抽气，使疏水矿粒预先与空气接触，然后再平缓地进入分选槽液面。此时表面附着空气的疏水矿粒在液面漂浮而作为精矿排出，亲水矿粒落入槽底。

## 4. 泡沫浮选

这是一种最重要的，也是人们最熟悉的界面分选法。如前所述，常规泡沫浮选的最佳粒度范围为100~10 $\mu$ m。鉴于泡沫浮选有一系列专著，这里不再赘述。

## 5. 剪切絮凝—浮选

1975年，Warren L.J.<sup>[9]</sup>通过对超细白钨矿在油酸钠溶液中絮凝现象的研究，提出“剪切絮凝”的概念；认为这是一种通过施加足够大的剪切力场，使在表面活性剂溶液中稳定悬浮的微细矿粒（0.5~10 $\mu$ ）絮凝的现象。

形成上述絮团的根本原因是矿粒表面的疏水化，以及由此引起的矿粒间的疏水缔合作用。

在白钨矿矿石的剪切絮凝实验中，采用了Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>—1kg/t；Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>—0~5kg/t；NaOH—0.5~1.5kg/t，pH=10.4；搅拌强度—700~1200转/分，搅拌时间60'等实验条件，获得了比常规浮选好得多的指标。

1977年底改建成功的Yxsjoberg白钨选厂，利用剪切絮凝加浮选工艺直接优先浮选白钨矿，获得了很大的成功<sup>[10]</sup>。

剪切絮凝的技术关键是白钨矿微粒在选择性疏水化之后形成疏水聚团，从而大大地增加了浮选速度。如表3所示<sup>[11]</sup>。

表3 白钨矿石的浮选速率常数（分<sup>-1</sup>）

		分散状	絮团状	
			慢浮成分	快浮成分
矿 石 中	白钨矿	0.05	0.04	1.15
	方解石	0.04	0.03	1.00
	石榴子石	0.07	0.007	/
纯白钨石		0.08	0.12	1.25

## 6. 乳化浮选

乳化浮选的研究始于1954年<sup>[12]</sup>，先后发表的几篇论文均是针对锰矿泥的。Fahrenwald A.W.<sup>[13]</sup>详细地研究了强烈搅拌的能量消耗与浮选指标的关系。Gate<sup>[14]</sup>证明锰矿泥用塔尔油、石油及石油磺酸盐在水中形成的乳状液在强烈搅拌后浮选，可获得比常规浮选优越的指标。

由此可见，乳化浮选的技术要点是：①中性油预先乳化；②需要很强的搅拌能量输入。显然，对于乳化浮选而言，中性油液珠与疏水矿粒间的疏水作用及中性油的桥连作用均已变得突出。

## 7. 球团聚分选<sup>[15][16]</sup>

球团聚分选的早期发展始于20年代，用于煤的精选。随后，在煤的精选、铁矿脱磷、选金、锡石精选等领域均有应用，发展成为一种有活力的微细矿粒的选别方法。例如，加拿大魁北克地区的金矿含金量为0.17英两/吨（6 ppm金），自然金与黄铁矿结合，共生粒度为2~20 $\mu\text{m}$ ，磨矿至-200目占85%，加双黄药及中性油强烈搅拌后在混合成球分选机中分选，球团精矿含金9.45英两/吨，回收率为96%，精矿产率不大于2%。再如加拿大斯内克(Snake)地区赤铁矿矿床含磷量为3.0%，磷灰石嵌布粒度为4 $\mu\text{m}$ ，赤铁矿平均粒度约为30 $\mu\text{m}$ ，原矿磨至-200目，加药剂：NaOH(pH9.5)，CaCl<sub>2</sub>，Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>，捕收剂Pamak-4及中性油入球磨机内，再磨一定时间，然后稀释矿浆，磷矿物形成球聚团被排出，之后再加Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>及捕收剂、中性油等入矿浆中，在混合器中调浆15分钟，可使铁矿物形成球聚团而除硅。

球团聚分选的技术关键是中性油对疏水矿粒的选择性润湿及在水中连结成球。

研究表明，当中性油用量和搅拌强度适当时，矿粒表面疏水性强，油/水界面张力不太低，对于球团的生长有利。

## 8. 两液分离

1965年，Fayed<sup>[17]</sup>发表了油浮选处理-10 $\mu\text{m}$ 钛铁矿和-1 $\mu\text{m}$ 赤铁矿的文章，用Hostapon-18，Hostapon-21及Medialan-16作捕收剂，燃料油为载体，目的矿物在油相中的回收率高达90%，回收率随搅拌转速的增大而增大。

两液分离在实验室及半工业试验规模已成功地用来富集-10 $\mu\text{m}$ 锡石<sup>[18]</sup>，以及高岭土的提纯(脱色)<sup>[19]</sup>。

两液分离的理论依据是颗粒在油/水两相中的分配规律：

- ①若 $r_{s,o} > r_{s,w} + r_{o,w}$ ，则颗粒分布在水中；
- ②若 $r_{s,w} > r_{s,o} + r_{o,w}$ ，则颗粒分布在油相中；
- ③若 $r_{o,w} > r_{s,o} + r_{s,w}$ 或三者中无一个大于其它两者之和，则固相位于油/水相界面。

若符合第三种情况时，便有三相界面存在，此时可引用下式：

$$r_{s,o} = r_{s,w} + r_{o,w} \cos \theta$$

当 $\theta < 90^\circ$ 时， $r_{s,w} < r_{s,o}$ ，固相的大部分浸在水中； $\theta > 90^\circ$ 时， $r_{s,o} < r_{s,w}$ ，固相的大部分浸在油中，如图5所示。

根据以上分析可以得出结论：第一种情况对应于矿粒完全被油润湿；第二种情况对应于矿粒完全被水润湿；第三种情况对应于矿粒的不完全润湿。



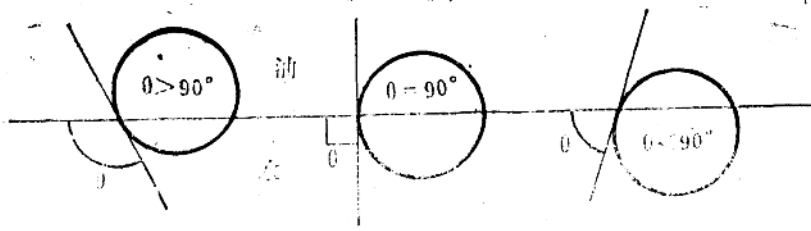


图5 不同疏水程度的颗粒在油/水相界面的状况

### 9. 载体浮选

载体浮选首先由美国Philips矿物和化学公司Mc Intyre Geogia选矿厂于60年代初用于高岭土脱铁<sup>[20]</sup>。给料为92% - 2 $\mu$ 高岭土,用60 $\mu$ 左右的石灰岩作载体,用量为100~200公斤/吨(高岭土),用塔尔油及柴油作捕收剂,浮出锐铁矿—石灰石载体。

用粗粒自身矿物作为载体的浮选工艺近来有很大的发展,例如分支浮选就是一例<sup>[21]</sup>。

需要指出,矿泥覆盖与载体浮选虽然有相同的表现形式,但是机理却完全不同。矿泥覆盖的作用实质是矿粒间的互凝,而载体效应的作用实质却是疏水聚团。

### 10. 磁种分选及选择性磁罩盖法

磁种分选是利用人工合成或磨细至微米或亚微米级的铁磁性颗粒与目的矿物的疏水聚团作用,形成约一,二百微米大小的磁性聚团,再用磁选机分选。

选择性磁罩盖法形成磁罩盖的机制可能有两个:一是通过疏水聚团方式;二是通过互凝方式,相当于矿泥覆盖作用。

磁种分选法在选矿中应用于赤铁矿—石英的分选,在实验室规模已成功<sup>[22]</sup>。用油酸—煤油混合乳液(1:15)作疏水剂,微米级人造磁种或细磨磁铁矿为磁种,经过强烈搅拌,稀释后磁选。当原矿铁品位为34.15%时,一次选别铁精矿品位为53.1%,回收率为95.3%。

磁罩盖法曾用于磷灰石—方解石,石英—萤石,金属铅—铜的分选<sup>[23]</sup>。研究表明,通过调整介质pH值(产生互凝),以加入油酸钠或月桂胺(产生疏水聚团),均可实现分选。但通过疏水聚团途径,分选效果更可靠,磁铁矿的用量亦可大大降低。

### 11. 磁吸附法

这是一种同时对磁性矿粒及磁性介质进行疏水化处理,使磁性矿粒在磁选过程中除了磁力外还附加疏水作用力,以增强磁选效果的方法。这种工艺曾用于高岭土脱杂质的研究中<sup>[24]</sup>。

显然,这是一种磁聚团作用与疏水作用联合的分选工艺。

### 12. 复合絮凝分选法

弱磁性矿粒经过疏水化处理的同时或之后,置于一定的磁场作用下,此时磁性矿粒由于磁聚团及疏水聚团的联合作用,生成较大而致密的絮团沉降,脉石矿物可通过脱泥而排出。复合絮凝分选法首次用于菱锰矿或菱铁矿与石英的分选,并获得良好的分选效果<sup>[25]</sup>。