

冶金专业学校教学用书

浮游选矿

冶金工业出版社

12925
3

中等专业学校教学用书

浮游选矿

长沙冶金工业学校 龚明光 主编

冶金工业出版社



A 806912

中等专业学校教学用书
浮游选矿
长沙冶金工业学校 龚明光 主编

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 8 7/8 字数 233 千字
1981年 6 月第一版 1981年 6 月第一次印刷
印数00,001~4,500 册
统一书号:15062·3673 定价**0.83**元

前 言

《浮游选矿》是根据1978年冶金部中等专业学校教材会议制订的选矿专业教学计划及浮游选矿课程教学大纲编写的。

书中系统地阐述了浮选三相及其界面的基本理论，加强了界面电现象及其在选择絮凝、剪切絮凝和捕收剂选择方面的应用内容，讲解了浮选速度与数学模型的基础知识，介绍了当前国内外较重要的几种新浮选机的结构特点和设计者对浮选机构件和工作参数的评价，详细讨论了多金属矿石和铁矿石的浮选方法以及浮选金、铜、铅、锌、硫、钨、镍、钴、铁和磷灰石的典型实例。

书后附录列举了矿物按可浮性分类，主要金属矿物和矿石的浮选方法，可作教学资料亦可供选矿工程技术人员参考。

浮选速度和数学模型、矿石浮选实例以及操作因素等内容，教师可以酌情选讲。

1974年以来，吉林冶金工业学校、昆明冶金工业学校、沈阳有色金属学校（即沈阳黄金专科学校）和长沙冶金工业学校等，曾经两次合编《浮游选矿》教材，为本书编写奠定了一定的基础。

本书由长沙冶金工业学校龚明光（第一章、第二章、第三章第一至第五节、第四章、第七章第一至第九节、第八章第六至第八节、第九章第一节、第五节及附录）、黄尔君（第三章第六至第十三节、第六章第一至第四节、第七章第十至第十二节）、沈阳黄金专科学校金镜潭（第五章、第六章第五至第七节、第八章第三节、第九章第二至第四节）和昆明冶金工业学校谢彪（第八章第一、二、四、五、六节和第十章）等同志编写，由龚明光同志修改定稿。由于编者理论和实践知识有限，书中错漏之处在所难免，欢迎批评指正。

编 者

1979年5月

目 录

前言

第一章 浮选的三相及其界面	1
第一节 浮选的概念	1
第二节 浮选的气相	2
第三节 浮选的液相	2
第四节 浮选的固相	6
第五节 气-液界面	13
第六节 固相界面的吸附作用	17
第七节 浮选相界面的电现象	22
第二章 浮选时气泡的矿化	31
第一节 接触角与可浮性指标	31
第二节 气泡矿化的过程	35
第三节 矿粒与气泡接触时体系自由能的变化	37
第四节 浮选速度与数学模型基础	40
第三章 浮选硫化矿常用的捕收剂和调整剂	44
第一节 浮选药剂的分类	44
第二节 捕收剂	44
第三节 黄药	50
第四节 黑药	59
第五节 硫氮(类)(烷基二硫代氨基甲酸盐)	62
第六节 硫氮酯	64
第七节 氰化物	65
第八节 硫酸锌	68
第九节 氰化物的代用品	70
第十节 重铬酸盐和铬酸盐	72
第十一节 硫化钠	74
第十二节 硫酸铜	77
第十三节 pH调整剂概述	78

第十四节 常用的pH调整剂	81
第四章 起泡剂	84
第一节 起泡机理	84
第二节 起泡剂	88
第五章 浮选流程	92
第一节 浮选流程的基本概念	92
第二节 原则流程	92
第三节 流程的内部结构	98
第六章 有色金属硫化矿的浮选	100
第一节 硫化铜矿及钴矿的浮选	100
第二节 铅锌硫化矿的浮选	109
第三节 铜锌硫化矿的浮选	113
第四节 铜铅锌硫化矿的浮选	116
第五节 钼矿石的浮选	124
第六节 镍矿石的浮选	127
第七节 含金矿石的浮选	130
第七章 氧化矿浮选常用的几种药剂	134
第一节 羧酸综述	134
第二节 常用的羧酸类捕收剂	139
第三节 胺和醚胺	142
第四节 甲苯胂酸	147
第五节 苯乙烯膦酸	148
第六节 中性油类捕收剂	150
第七节 淀粉	152
第八节 纤维素	154
第九节 3#凝聚剂	156
第十节 硅酸钠	157
第十一节 氟硅酸钠	160
第十二节 偏磷酸钠	161
第八章 氧化矿浮选	163
第一节 氧化铜矿的浮选	163
第二节 氧化铅锌矿的浮选	168

第三节	铁矿石浮选	174
第四节	钨矿石浮选	178
第五节	锡石浮选	181
第六节	钛矿石浮选	185
第七节	绿柱石浮选	189
第八节	磷矿石浮选	191
第九章	浮选机	193
第一节	概述	193
第二节	机械搅拌式浮选机	196
第三节	气搅式 (BFP) 浮选机	205
第四节	其他浮选机的结构特点	207
第五节	浮选机的结构与工作参数	211
第十章	影响浮选过程的因素	216
第一节	磨矿细度	216
第二节	矿浆浓度	223
第三节	药剂制度	225
第四节	搅拌	228
第五节	矿浆温度	229
第六节	浮选时间	230
第七节	浮选过程的鉴别与判断	230
附录一	矿物按可浮性分类	235
附录二	主要金属矿物及其典型伴生矿物的浮选条件	237
附录三	金属矿石浮选药剂配伍实例	249

第一章 浮选的三相及其界面

第一节 浮选的概念

在有色金属硫化矿浮选厂，可以看到下列浮选过程：

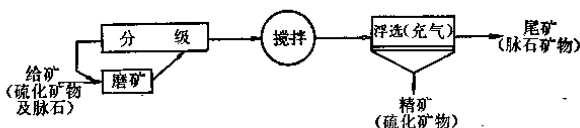


图 1-1 有色金属硫化矿浮选过程

各种浮游的金属硫化矿物，比重常在4~7.5之间，而不浮的脉石矿物，比重常在3以下。说明浮选过程中矿物的浮沉，与它们的比重关系不大。经过仔细的观察研究，发现矿物对水和空气亲力的大小对它们的浮沉起着决定作用。凡是和水亲力大，容易被水润湿的矿物就难以附着在气泡上。故可以说浮选是利用矿物被水润湿性不同的选矿方法。由于人们常把矿物易浮或难浮的性质，叫做矿物的可浮性，因而又可以说：浮选是利用矿物可浮性差异进行选矿的方法。

通常把那些和水亲力大，容易被水润湿的矿物，叫做亲水性矿物，而把那些和水亲力小，不易被水润湿的矿物，叫做疏水性矿物。但是必须注意，矿物的亲水性或疏水性大小，不是绝对的，而是相对的。而且亲(疏)水性的大小，可随所用浮选剂的种类和浮选条件而变化。

为什么有的矿物容易被水润湿，不易附着在气泡上？而有的则相反？为什么有的矿物在用甲种药剂时易浮，而用乙种药剂时却变得难浮？这是一个很复杂的问题，必须对水溶液和空气的组

成，矿物的组成和构造以及它们间的各种关系，进行深入的探讨才会明了。浮选时，空气常成气泡分散于水中，矿物常成大小不同的颗粒悬浮于水中，空气泡、水溶液和矿粒三者之间有着明显的边界，而分别称为气相、液相和固相。把气泡和水的交界面叫做气-液界面，把气泡和矿粒的交界面叫做气-固界面，把矿粒和水的交界面叫做固-液界面。气、液、固三相及三相界面发生的各种现象关系到浮选的效果。

第二节 浮选的气相

浮选中的气相一般是指空气。空气的重量约为同体积水的八百分之一，所以浮选时可以利用气泡作运载工具，将浮游矿粒从矿浆深处运到矿浆表面。空气作为浮选气泡的充填物，其成份对浮选的结果影响不大。用其他气体或空气作为充气介质进行浮选，可以得到类似的结果。然而，空气中除了含78%的氮和少量的氢以外，还含有化学性质十分活泼的氧（占21%）、二氧化碳和二氧化硫等，这些气体可以和水、浮选剂以及矿物发生反应，从而对矿物的可浮性带来很大的影响。

空气中的氧对于矿物和浮选药剂都是重要的氧化剂，试验表明新鲜的硫化矿物亲水性很大。表面吸附氧气以后，亲水性减小，疏水性增大。但是硫化矿物在自然界长期与氧接触变成硫酸盐或氧化物以后，亲水性又增大。空气中的二氧化碳、二氧化硫、硫化氢等溶于水中，可以产生碳酸、亚硫酸、氢硫酸等，使矿浆的酸碱度（pH值）下降，对于许多矿物的浮选，产生积极或消极的作用。例如，二氧化碳可使弱碱性矿浆中的黄铁矿浮得更好，亚硫酸可以使弱酸性矿浆中的闪锌矿浮得更坏。所以在浮选理论研究中，为了避免空气中的各种成份对考察的问题产生干扰，常常用纯氮气做气相。

第三节 浮选的液相

浮选的液相，通常是稀的水溶液，其主要成分是水，还含有

少量的矿物盐类和浮选药剂。

一、水的组成

水 (H_2O) 是由二氢一氧组成，氢和氧的结合方式如图1-2所示。三个原子核靠电子对在H—O间运动将它们连接在一起形成 H_2O 分子，其作用半径1.38埃，分子直径2.76埃。O在一端，二个H在另一端，二个H核又因电荷相同互相排斥彼此相距1.5埃。结果三者之间构成 $104^\circ 30'$ 的角 (图1-2a)。水分子中由于H、O各位于分子的一端，负电荷的重心在O的一端，正电荷的重心在H的一端，所以可把水分子看成一个偶极子 (图1-2b)。

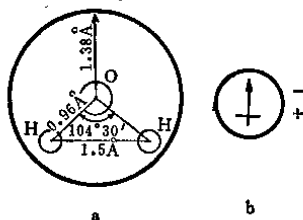


图 1-2 水分子示意图

a—水分子中H、O的相对位置；b—水偶极示意

正因为水是偶极子，当一个分子靠近另一个分子而不符合异极相吸的方位时，它们将稍稍转动 (图1-3a) 使彼此的定向合乎异极相吸的要求 (图1-3b和图1-3c)。水分子间由于异极的相互吸引，再加上氢键^①的作用，经常产生缔合作用，结果液态水中除了有最简单的 H_2O 分子以外，还存在双分子水 (H_2O)₂、三分子水 (H_2O)₃，甚至有四分子水 (H_2O)₄。水分子具有偶极性是它对许多盐类和浮选剂具有很强的溶解能力的原因，也是它对绝大部分矿物具有润湿能力的原因，它是现代用电和磁场处理选矿用水的物质基础。

① 所谓氢键是指氢原子除了和本分子内的氧产生氢-氧间的极性键组成水分子以外，还能受另一分子中的氧 (或氟、氯、氮等) 原子的电子云的吸引，使分子间产生微弱的键力 (约 5 千卡/克原子)，把两个以上的分子连接在一起。

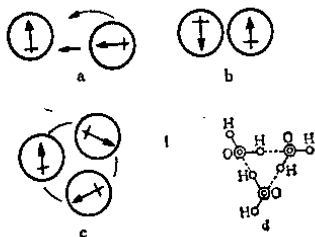


图 1-3 水偶极缔合图

a—水分子发生取向； b—双分子水； c—三分子水； d—氢键的作用位置（虚线）

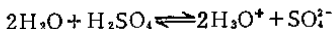
二、水中的离子

液体水中的水分子发生定向重排，造成分子缔合时，也有一些分子发生破裂，结果生成 H^+ 和 OH^- 。25°C的纯水呈中性，其氢、氧离子的浓度相等即 $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ 。因为化学中将pH值定义为氢离子浓度的负对数，所以纯水的pH=7。

水分子缔合体破裂产生的 H^+ 和 OH^- 实际上不是孤立地存在，而是成为 $(aH_2O \cdot H)^+$ 和 $(bH_2O \cdot OH)^-$ 的形式存在的，即 H^+ 、 OH^- 被水化，以水化离子的形式出现。

六十年代用电子光谱和电子顺磁共振研究证实，在水溶液中存在着水化电子(e_{aq}^-)，它对于揭示许多化学过程的性质具有重要的作用。在溶液中和一般条件下都存在水化电子。水化电子的电荷等于1，作用半径2.5~3.0埃，标准电位为-2.77伏，是最简单且最有力的还原剂。除了 H^+ 和 OH^- 以外，水化电子是水溶液中一种主要的活性质点。

任何酸在水中受水偶极的吸引发生解离，放出的氢离子 H^+ 也立即与水结合成为水合氢离子 H_3O^+ 。例如硫酸在水中按下式解离



浸在水中的某些盐类，如氯化钠，它本身是由荷电的质点

Na^+ 和 Cl^- 组成，必然引起水分子在它周围按异极相吸的原则发生定向排列（图1-4），由于水偶极对晶格离子的强烈吸引，再加上水分子的介电常数很大（ $D=81$ ），阻挡着 Na^+ 和 Cl^- 间的部分静电引力，结果使 NaCl 晶体溶解。而且溶解后的离子被水化。

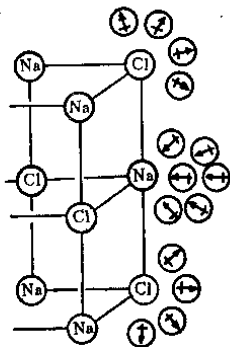


图 1-4 水偶极在岩盐晶格附近的定向排列



各种多价阳离子水化时，每个阳离子周围水化层中水分子的数目较多，而阴离子周围水化层中水分子的数目很少，甚至没有。如五水硫酸铜溶解后，阳离子结合着四个水分子成为 $(\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O})^{2+}$ ，而阴离子只结合一个水分子成为 $(\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O})^{2-}$ 。

由于水偶极在矿物表面的阴阳离子附近发生定向排列，所以使矿物的外表经常包着若干层水，这就是矿物被水润湿的根本原因。

自然界中的水，经常从和它接触的空气、岩石、矿床与植物机体中溶解大量的物质，如钠离子 Na^+ 、钙离子 Ca^{2+} 、镁离子 Mg^{2+} 、硫酸根 SO_4^{2-} 、碳酸根 CO_3^{2-} 和腐植酸等，矿井水中还含有许多的重金属离子如 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Pb^{2+} 等。选矿厂用的回水（即用过的水）中还包含黄药、松油、氰化物等浮选药剂。水

中的溶质对浮选经常造成一些难以避免的影响，影响严重时经常需要鉴定并用一定的过程处理。

第四节 浮选的固相

浮选中的固相是浮选所要分离的矿物。矿物的亲水性和其它浮选性质主要由它们的表面性质所决定。而矿物的表面性质是由其内部结构和化学组成所决定。矿物的种类繁多，化学成分复杂，结构千差万别，这里只介绍一些基本知识。

一、键的类型

矿物都是有一定化学组成的单质或化合物，其绝大多数是结晶质的。晶格中的质点都以一定的作用力互相联系着，这些作用力就是化学中所谓的键。矿物晶格中存在着离子键、共价键、金属键、分子键。在个别情况下还存在着氢键。各种键的特征如表1-1所示。

二、矿物的晶格与其亲水性

自然界的矿物多达3300余种，实际矿物的晶格更是千差万别，常因结晶生成时的物质组成、温度、压力等等条件而异。

自然界的矿物虽然有3300多种，但是具有天然可浮性的矿物只有很少几种，如石蜡、石墨、滑石、叶蜡石、辉钼矿等。脉石矿物中，常见的云母、石英……等都是没有天然可浮性的。

石蜡是天然有机碳氢化合物，分子式为 C_nH_{2n+2} ，石蜡晶体基本的单元是分子，每个分子由锯齿状衔接的碳原子组成，碳原子间距1.54埃，每个碳上连着两个氢，C—H间距1.09埃（图1-5b，但未表示出氢），分子式为 $C_{20}H_{42}$ 的石蜡结晶，分子轴向投影如图1-5a粗实线所示。相邻分子间碳原子中心的间距大于3.6~3.9埃，上下层相邻分子末端碳原子中心的间距约4埃。

由于石蜡烃的整个分子都是碳氢键，而且氢在碳链上的分布均匀，从整个分子看不存在正、负电偏于那端或那侧的问题，即它们的正负电，上下左右对称，中心重合，没有水分子那种永久偶极。但是，在石蜡的分子里由于电子在原子中不停地运动，某一瞬

各种键的特征

表 1-1

键的类型	键合方式	基本特征	实例
离子键	电子转移(阳离子失去电子, 阴离子获得电子)	作用力强, 无饱和性, 无定向性	如岩盐 Na^+Cl^-
共价键	电子共享	作用力很强, 有饱和性, 有定向性。(这里饱和性是指共享电子对的对数受外层电子构型的影响, 不能多也不能少。如 $\beta\text{-ZnS}$, 只能有一对共享电子, 因为 S: 的左方缺一对电子形成八偶体, 而 Zn: 的右方多一对电子刚能形成一个配价键。定向性是说当几个原子组成分子或晶体时, 共用的电子对只能在一定的方位上把它们连接起来。如水分子中的 O—H 是极性共价键, 又互成 $104^\circ 30'$ 的夹角)	共价键分三种: 1. 非极性共价键。形成共价键的电子云正好位于键合的两个原子正中间, 如金刚石的 C—C 键; 2. 极性共价键。形成共价键的电子云偏于对电子引力较大的一个原子, 如 Pb—S 键, 电子偏于 S 一侧, 可表示为 $\text{Pb} \rightarrow \text{S}$; 3. 配价键。共享的电子对只由一个原子单独提供。如 Zn—S 键, 共享的电子对由锌提供 $\text{Zn} : + \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}} : = \text{Zn} \rightarrow \text{S}$
金属键	电子自由浮动(金属质点可以瞬间丧失或获得电子)	键合力强, 无饱和性, 无定向性	如自然铜的 Cu—Cu 键
分子键(范德华键)	微小的电子位移(由于永久偶极或瞬间偶极性分子间的互相吸引引起)	键合力很弱, 无饱和性, 无定向性	如碳氢化合物和惰性气体的分子间键及石墨和辉钼矿层间的键
氢键	质子共振	键合力不强, 有饱和性, 有定向性	水(冰)、醇、有机酸、胺的分子间常常有, 高岭石等矿物中也局部存在

间分子的某一局部可能出现正负电各偏一侧的现象, 所以每一局部可以出现瞬间偶极。这些石蜡分子结成晶体时, 把分子连接在一起的作用力, 是微弱的分子键, 它是由两个分子瞬间偶极中的正负

电互相吸引引起的。强度很小，特别是与水分子的永久偶极的作用很小。所以石蜡晶体不论完整或破裂，水分子都很少在它的附近发生定向排列，这就是石蜡亲水性小、疏水性大、具有良好的天然可浮性的原因，也是许多带烃基的浮选药剂具有疏水性的原因。

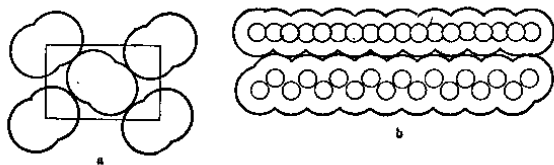


图 1-5 石蜡结晶构造

a—端部投影；b—纵向，烷烃中碳原子的相对位置

石墨的成分是碳。有一种石墨的结晶构造如图1-6所示。石墨晶体中的碳原子按六方形环状成层排列，层中相邻的两个碳原子间距都是1.42埃（参考图1-7b），原子间以共价键相结合，作用力很强。两层间的碳原子间距3.42埃（是1.42的2.4倍），由分子键连接，作用力很弱。所以石墨晶体受力后沿层面破裂，形成小片。石墨碎片的两端共价键断裂以后，是断裂的共价键，对于水分子有很大的引力，使相当数量的水分子定向排列在它们的周围（图1-7a），所以碎片的两端有一定的亲水性。而碎片的平面部分只

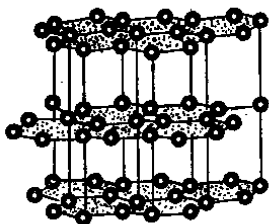


图 1-6 石墨结晶构造

有微弱的分子键,对水分子的引力很小,定向排列的水分子十分稀薄或没有,说明该层面上是疏水的。就整个碎片而言,疏水的表面占优势,所以结晶石墨的疏水性很好,有优良的天然可浮性。

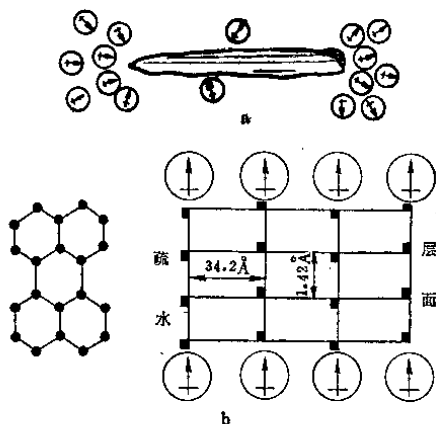


图 1-7 石墨结晶破裂后的水化情况

a—宏观示意图; b—微观示意图

硫化矿物中辉钼矿 (MoS_2) 和硅酸盐中的叶蜡石, 都有与石墨晶体相似的特性, 所以它们都有一定的天然可浮性。

但是并非一切层状的矿物都有天然可浮性。如云母具有光滑的片状解理面, 却没有天然的可浮性。下面将云母和叶蜡石作一对比。白云母的化学式为 $\text{K}_2\text{Al}_4(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH}, \text{F})_4$ 。叶蜡石的化学式为 $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。它们在成分上稍有差异, 在结晶上非常相似, 从图1-8可以看出, 两种矿物都由硅氧四面体 (见图1-9a) 做基础堆砌而成。图中表示的是它们晶格中两个大层, 每个大层上又包括三个小层。叶蜡石三个小层 (图1-8a) 的成分是 $\text{Si}-\text{O}/\text{Al}-\text{OH}/\text{Si}-\text{O}$, 云母三个小层 (图1-8b) 的成分是 $\text{Si}(\text{Al})-\text{O}/\text{Al}-\text{OH}(\text{F})/\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$ 。即云母的硅氧四面体

中有一些 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所代替，有些 OH^- 被 F^- 所代替，从电性的角度看，叶蜡石的三个小层正负电性刚刚中和，使大层呈电中性，层间是以弱的分子键相联结，破裂后层面上是疏水的。而在云母的三个小层中，以 F^- 取代 OH^- ，对于大层总的电性不发生影响。但用一个 Al^{3+} 代替 Si^{4+} ，必然引起大层缺少一个+1价或者说多出一个-1价，因而要在每一大层上再配一个 K^+ 才能使整个矿物变为电中性。当云母接触水时， K^+ 受水偶极的吸引，很快地溶入水中，层面仍然显负价，就成为残留的离子键。云母表面这种负的电场，使水偶极在它的周围发生定向排列，所以云母片的两端亲水，层面上也亲水，这就是云母没有天然可浮性的原因。

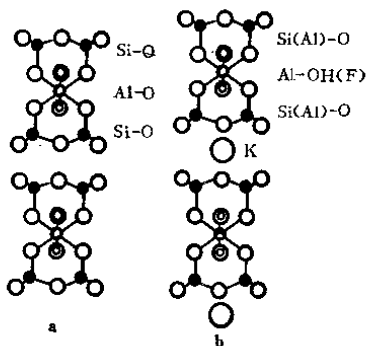


图 1-8 云母与叶蜡石的结晶构造

a—叶蜡石；b—云母

选矿过程中最常见的石英 SiO_2 ，是由许多硅氧四面体彼此以顶角相连，组成向三维空间延伸的架状结构（如图1-9）。晶格中没有分子键，破裂时都是折断 $\text{Si}-\text{O}$ 间的共价键。断面上有很强的亲水性，没有天然可浮性，断裂后的 Si —常吸附 OH^- ，断裂后的 O —常吸附 H^+ 。

铜、铅、锌、铁的硫化矿物，晶格种类较多，其中较有代表