

中等专业学校规划教材

# 浮 选

舒为清 编

煤炭工业出版社



# 前 言

煤炭是我国主要能源，随着采煤机械化程度的提高，原煤中煤泥的含量不断增加，因此，在煤炭的洗选加工过程中，分选的难度越来越大，对分选精度的要求也越来越高。为了有效地分选细粒级煤泥，充分利用煤炭资源，浮游选煤在国内外得到迅速发展，并在我国得到广泛应用。实践证明，浮游选煤是目前处理细粒级煤泥的最有效的分选方法。

本书根据《浮选教学大纲》的要求而编写。力求避免高深理论，简要、通俗并系统地介绍了浮选的基本理论和基本原理，浮选药剂的种类、性能、作用机理及国内外选煤厂常用的浮选药剂；简述了浮选机的种类、结构、原理、工艺性能及国内外选煤厂常用的浮选机。在浮选工艺一章中，介绍了各种因素对浮选的影响、不同颗粒的浮选工艺和操作。由于考虑到煤炭中等专业学校是培养具有一定操作技能的技术人员这一要求，书中还编入了“煤泥浮选生产实践”一节，介绍生产中浮选入料浓度的调节和控制、给矿量和刮泡量大小的控制、浮选入料性质变化及浮选效果的肉眼观察、浮选药剂用量不当时所出现的现象以及浮选机安装、检修、调试等内容。

本书总结多年来的教学及实践经验，加强基本理论和实践的内容。采取深入浅出，通俗易懂，理论与实践并重，并注意了前后呼应，具有较强的整体性，适应煤炭中专教学需要。

在编写过程中，得到各方面的支持和协作，在此表示衷心的感谢。

由于时间短促，加上本人水平有限，书中难免存在缺点和错误，真诚欢迎读者批评指正。

舒为清

1993年7月

# 目 录

绪论 .....	1
<b>第一章 浮选的基本原理 .....</b>	<b>3</b>
第一节 矿物表面的润湿性与可浮性 .....	3
第二节 矿物的结构与可浮性 .....	8
第三节 界面现象 .....	18
第四节 气泡的矿化 .....	28
<b>第二章 浮选药剂 .....</b>	<b>37</b>
第一节 概述 .....	37
第二节 起泡剂 .....	38
第三节 捕收剂 .....	48
第四节 调整剂 .....	56
第五节 絮凝剂与助滤剂 .....	59
<b>第三章 浮选机 .....</b>	<b>66</b>
第一节 浮选机的基本要求及分类 .....	66
第二节 充气搅拌原理 .....	68
第三节 机械搅拌式浮选机 .....	76
第四节 非机械搅拌式浮选机 .....	115
第五节 浮选工艺过程的辅助设备 .....	128
<b>第四章 煤泥浮选工艺 .....</b>	<b>134</b>
第一节 概述 .....	134
第二节 入选原料特征对浮选的影响 .....	135
第三节 不同颗粒的浮选工艺 .....	141
第四节 矿浆特征对浮选的影响 .....	149
第五节 药剂制度 .....	155
第六节 浮选工艺流程 .....	159
第七节 煤泥浮选生产实践 .....	161
第八节 浮选效果的检查和评定 .....	172
参考文献 .....	177

## 绪 论

浮游选矿是目前处理细粒级物料最有效的分选方法，在国内外得到广泛的应用。据资料报导，世界各国每年经浮选方法处理的矿石约10亿 t 以上。

浮游选矿简称浮选。煤是矿物中的一种特定的能源矿物，在选煤工业中，浮选指的是浮游选煤。我国有80~90多个选煤厂设有浮选，年处理煤泥为3000万 t 以上，英国使用浮选处理煤泥量约占原煤总量的4.7%，美国占7.7%左右，德国占8%，法国占9.3%，苏联浮选精煤是总精煤的1/5，由此可见浮选在选煤工业中的作用。

浮选是近几十年内得到了迅速发展，但追溯其历史，可以发现，在很早以前，人们就利用矿物表面的疏水性和亲水性的差异，将不同矿物分开。例如，古老的金银淘洗加工过程中，人们用鹅毛粘上油刮取浮在水面上的金粉，使其与尘土和亲水性杂物分离。15世纪，东方人使用浮选方法富集碳酸铜。我国明崇祯丁丑年即1673年出版的《天工开物》一书中，曾讲述了朱砂的分选加工过程：“取来时，八巨铁碾槽中，轧碎如微尘，然后入缸，注清水澄清，过三日夜，跌取其上浮者，倾于别缸，名曰二朱。其下沉结者，晒干即为头朱也”。该书中还描述了从矿物中选金的方法：“刮削火化，其金乃藏于灰内。滴数滴清油，伴落聚底，淘洗入炉，毫厘无恙”。

虽然如此，但浮选一直没有得到推广和运用，直到19世纪末，随着市场对矿物原料需求量的急剧增加，大规模的工业化浮选才逐步发展起来。

1860年布勒弗德 (Bradford) 发现，硫化铝锌矿同大量的油 (矿物重的30%~40%) 和水一起搅拌，硫化铝锌矿能优先被油润湿，而一般的脉石矿物，如氧化物、硅酸盐和碳酸盐等，则被水润湿，从而实现硫化矿物与脉石的分离，这就是最初的“全油浮选”。如果向矿浆中加少量的油 (约矿石重量的5%左右)，则被油润湿的矿粒形成密集的团聚体，再用淘洗方法或表面涂油皮带可从矿浆中分离出来作为精矿，这后来被称之为“球团浮选”。

经过将近20年的研究和实践，布勒弗德又发现，将某些硫化矿物碾碎，轻轻地撒在流动的水面上，疏水的硫化矿浮在水面，收集后成为精矿，这种方法称为“表层浮选”。到了1907年“表层浮选”在工业上得到应用。

在硫化矿物的浮选过程中，人们不断总结经验，研究新的方法。如1902年凯特莫尔发现，在矿浆中加入少量的油和皂类物质，使硫化矿粒与皂类和油一起聚结成絮团，从而实现与亲水性脉石的分离，这是“球团浮选”的继续和发展。同时期，澳大利亚人在处理大量堆积的铝锌重力选矿的尾矿 (含锌20%) 时发现，在干的尾矿中加入稀硫酸溶液，使之与尾矿中的碳酸钙发生反应，放出 $\text{CO}_2$  气体，于是闪锌矿吸附在气泡上而浮起和捕收，所得精矿含锌在42%以上，这就是最初的“泡沫浮选”。

1911年美国的蒙大拿州建成了第一座浮选厂，处理-150目的闪锌矿。1912年“泡沫浮选”在澳大利亚和美国得到推广。

为了提高浮选的处理量，增强浮选过程的起泡能力，有人发现向矿浆中加入少量酚



类、醇类或松油，可使浮选效果明显提高。到1925年，人们发现黄油可作为硫化矿物的捕收剂，使浮选精矿质量有明显的提高。这些发现，便产生了浮选药剂，使浮选药剂得到发展以及被广泛使用，同时，浮选也引起矿冶、物理和化学各方面人员的关注，成为一种重要的选矿方法。

在浮选工业发展的同时，各种浮选机相继问世，可分为机械搅拌式浮选机和无机械搅拌式浮选机。其中机械搅拌式包括机械搅拌自吸式、机械搅拌充气式；无机械搅拌式浮选机中包括喷射式、旋流式、充气式和浮选柱等。根据槽的深度分深槽和浅槽两种，单槽容积最大已发展到 $71\text{m}^3$ ，并且不断向大型化发展。

追溯浮选的发展历史，可以发现在一个多世纪浮选经历了“全油浮选”、“球团浮选”、“表层浮选”和“泡沫浮选”的发展过程。现在，泡沫浮选广泛运用于 $-0.3\text{mm}$ 的矿石和 $-0.5\text{mm}$ 煤泥的浮选；人们简称的浮选，指的是“泡沫浮选”。它不仅适应于硫化矿物的浮选，也适应于非硫化矿物；不仅广泛应用于分选金属矿物、非金属矿物，还广泛应用于废水净化工程、造纸工业、化学工业、医药、农产品及食品工业，近些年来，浮选还应用于分离微观尺寸的粒子。

# 第一章 浮选的基本原理

任何一个选矿厂的生产，都是依靠不同的设备，按一定的工艺流程进行的。对于炼焦煤选煤厂，整个选煤过程一般包含两种或两种以上的分选方法，即重力分选法和浮选法。重力分选法是利用矿物在密度上的不同而将不同矿物分开的选矿方法，它适应于分选粒度大于0.5mm的物料；对于粒度小于0.5mm的物料，由于密度上的差别已不足以将不同矿物分开，因此，重力选已无能为力，而这些细颗粒物料的表面性质差异却较明显，最适应采用浮选法来处理。浮选就是利用矿物表面物理化学性质上的差异，并借助于浮选药剂的作用而将不同矿物分开的一种选矿方法，它是目前处理-0.5mm细颗粒的最有效的分选方法。

## 第一节 矿物表面的润湿性与可浮性

浮选是一个复杂的物理化学过程，它是在固体、液体和气体三相界面上进行的。为使不同矿物在浮选过程中得到彻底的分离，首先必须使它们充分体现其表面性质的差异，其差异越大，分选越容易，也越彻底。

### 一、浮游选煤的基本过程

浮游选煤的基本过程见图1-1。

细粒级物料经配制成适当浓度的矿浆与浮选药剂混合后，送入浮选机，在电动机的带动下，浮选机的叶轮旋转，对矿浆进行搅拌，同时，通入适量的空气使之弥散成气泡；矿浆、药剂和气泡在叶轮的不断搅拌下充分混合，矿粒与气泡发生相对运动和碰撞；矿浆中的煤粒与气泡碰撞后附着在气泡的表面，随气泡上升到液面，大量气泡不断地将煤粒带至液面形成泡沫层，由刮泡机构刮出成为泡沫精煤，不能与气泡粘附的矽石和杂物则留在浮选机槽内，成为尾矿被排出机外，实现了煤与矽石的分离。

从以上煤泥浮选的基本过程中可以看出：浮选是在煤粒、液体（水）和气泡三相中进行的。浮选的全过程实际上煤粒与气泡相对运动、碰撞、附着、上升的过程。细粒煤之所以能与矽石和杂物分离，关键在于煤粒有选择性地与气泡粘附，并随气泡上升，而矽石和杂物却不能。

煤粒为什么能够有选择性地与气泡粘附？这实质上是煤粒和矽石分离的根本问题，也是

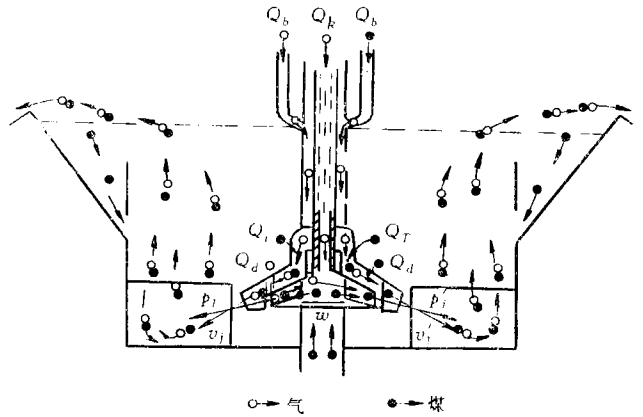


图 1-1 浮游选煤的基本过程

Q<sub>k</sub>—空心轴进气；Q<sub>b</sub>—套筒进气

浮选要研究的中心问题和基本原理。

为了解决这一问题，必须首先分析矿粒与水作用时其表面所表现的一些现象和性质。

## 二、矿物表面的润湿现象

众所周知，在石蜡表面滴一滴水，水呈珠状，而在玻璃表面滴一滴水，水则迅速散开。同样，如果在较光滑的煤表面滴一滴水，水也会呈珠状，而在石灰石及其他研石表面滴一滴水，水很快展开。人们将这种水在矿物表面展开和不展开的现象称润湿和不润湿现象。因而，能被水润湿的表面称为亲水表面，该种矿物称亲水矿物。不能被水润湿的表面称为疏水表面，这种矿物称疏水矿物。

不同的矿物，其表面的疏水和亲水程度不同，即润湿程度不同，如图1-2所示。

从图中可知：从左到右，水在矿物表面越来越难以展开而逐渐呈珠状，说明从左到右，矿物表面的疏水性逐渐增强，亲水性逐渐减弱。图中矿物的下表面是水中的气泡，从气泡在矿物表面的附着情况看，从左到右，气泡逐渐在矿物表面展开而成为扁平状，正好与矿物表面水滴的形状相反。这说明气泡在矿物表面展开并与矿物表面结合得越来越牢固，附着强度也越来越强。

水和气泡在矿物表面表现的不同现象，简单地概述为：亲水矿物“疏气”，而疏水矿物则“亲气”。

### 1. 接触角 $\theta$

不同矿物表面的润湿程度各不相同，为了准确地度量矿物表面润湿程度的高低，须引入接触角概念，以 $\theta$ 表示。

设：浸在水中的固体表面上附着着一个气泡，在某一瞬时，固、液、气三相达到平衡，气泡具有一定的形状，并在矿物表面形成一定的接触周边，如图1-3所示。

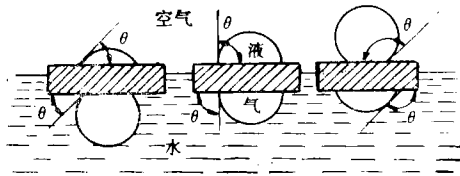


图 1-2 不同矿物表面的润湿程度

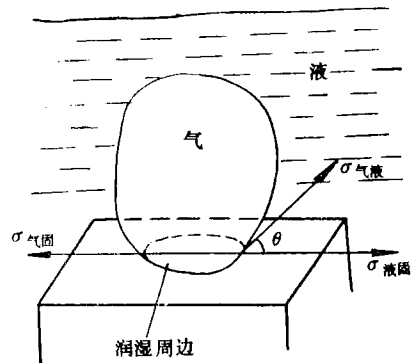


图 1-3 润湿周边与接触角

在接触的周边上任意一点，均与三相有关，都是固、液、气三相的会聚点，这样的周边称为三相周边。

过三相周边上的任意一点，作液-气界面切线，切线与固-液界面所夹并包含液相部分的夹角，称为接触角，以 $\theta$ 表示。

### 2. 接触角 $\theta$ 的计算



任何物体的表面都存在着表面张力，表面张力的方向总是垂直于物体表面指向物体内部，其作用结果是收缩物体表面面积，使物体表面自由能为最低，状态为最稳定。如杯中的酒，可以超出酒杯边缘呈拱形状，不至于马上溢出，这就是酒的表面张力的作用。任何两相物体相接触时，接触面的表面张力就表现为界面张力，用 $\sigma$ 表示。

当气泡在水中的固体表面附着并达到平衡时，任意两相之间的界面张力如图1-4所示。如果图中的三个力在 $M0$ 直线上的合力指向 $0M$ 方向，则 $0$ 点上的水分子被拉向左方使液滴展开。合力指向 $0N$ 方向，则 $0$ 点上的水分子被拉向右方，液滴收缩呈珠状。若其合力为零，即三个力达到平衡，液滴保持一定的形状，见图1-4。

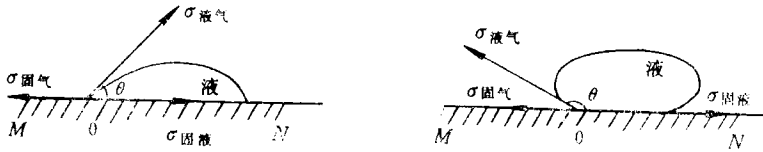


图 1-4 接触角与界面张力间的关系

从图中可以看出，当三力达到平衡时，有如下的平衡方程式，即

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{固气}} &= \sigma_{\text{固液}} + \sigma_{\text{液气}} \cdot \cos\theta \\ \cos\theta &= \frac{\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}}{\sigma_{\text{液气}}}\end{aligned}\quad (1-1)$$

这一平衡方程是杨氏在1805年确定的，称为杨氏公式（方程）。

### 3. 接触角度量润湿程度

根据杨氏公式，由 $\theta$ 角的大小，可以度量不同矿物润湿程度的高低。

(1) 当 $\theta < 90^\circ$ 时： $\sigma_{\text{固气}} > \sigma_{\text{固液}}$ ，液滴被拉开，沿矿物表面展开；矿物表面被润湿，表现为亲水。

(2) 当 $\theta > 90^\circ$ 时： $\sigma_{\text{固气}} < \sigma_{\text{固液}}$ ，液滴收缩，沿矿物表面聚结成珠状，矿物表面不易被润湿，表现为疏水。

(3)  $\theta = 90^\circ$ 时，规定为疏水表面与亲水表面的分界线。

(4)  $\theta = 0^\circ$ ，固体被液体完全润湿。

(5)  $\theta = 180^\circ$ ，液体对固体完全不润湿。

(6) 接触角 $\theta$ 逐渐减小，液滴沿矿物表面逐渐展开，润湿程度逐渐增高，矿物表面的亲水性逐渐增强。

(7) 接触角 $\theta$ 逐渐增大，液滴沿矿物表面聚结成珠状，润湿程度降低，矿物表面的疏水性增强。

### 4. 接触角的测量

由杨氏公式可计算出接触角 $\theta$ 的大小，但是，通常并不是利用杨氏公式来求 $\theta$ ，因为杨氏公式中的 $\sigma_{\text{固气}}$ 和 $\sigma_{\text{固液}}$ 不易测定。通常接触角 $\theta$ 是利用一定的仪器，并通过一定的方法进行测定的，主要测定方法有：角度测量法、长度测量法和浸透速度测定法。其中角度测量法又可根据观测手法的不同，分为斜板法、观察测量法和光反射法。

接触角的测定方法很多，但由于矿物表面不均匀，接触角难以达到平衡和稳定，要准

确测量则较困难,一般多采用测量接触前角、后角,取其平均值作为矿物的接触角。通过测定,得到各种矿物的接触角,见表1-1和表1-2。

表 1-1 不同矿物的接触角

矿物名称	接触角, (°)	矿物名称	接触角, (°)
硫	78	黄铁矿	30
滑石	64	重晶石	30
辉钼矿	60	方解石	20
方铅矿	47	石灰石	0~10
闪锌矿	46	石英	0~4
萤石	41	云母	≈0

表 1-2 煤炭表面接触角

煤种	接触角, (°)	煤种	接触角, (°)
长焰煤	60~63	瘦煤	79~82
气煤	65~72	贫煤	71~75
肥煤	83~85	无烟煤	≈73
焦煤	86~90	页岩	0~10

从表中得知:自然界中,接触角大于或等于90°的矿物极少,主要是由于氧化,风化等因素的影响,因此,矿物表面性质差异被削弱,使浮选过程更加困难。

### 三、润湿阻滞

空气中的液体沿固体表面展开与不展开的现象,称润湿与不润湿现象。事实上,任意两种流体与固体接触后所发生的展开附着的现象,都称为广义上的润湿现象。发生润湿现象的结果是一种流体被另一种流体从被润湿的固体表面部分或全部被挤掉。

#### 1. 润湿阻滞现象

固体表面的液滴移动时,润湿周边受到阻碍,使开始时的平衡接触角发生变化,这种润湿周边的移动受到阻碍的现象称为润湿阻滞现象。

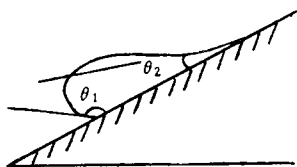


图 1-5 润湿阻滞现象

在空气状态下的液滴和矿物表面接触并达到平衡时,其接触角大小一定。若矿物表面倾斜一个 $\alpha$ 角,且 $\alpha$ 很小时,矿物表面上的液滴可改变形状,接触角也发生变化,但此时润湿周边则不发生移动,如图1-5所示。

液滴前移方向所形成的接触角 $\theta_1$ 称为前角,或称阻滞前角、接触前角。液滴后方形成的接触角 $\theta_2$ 称为后角,或叫阻滞后角、接触后角。

当液滴向前倾斜,前角 $\theta_1$ 大于平衡时的接触角 $\theta$ ,而后角 $\theta_2$ 则小于 $\theta$ 。

润湿阻滞受到多种因素的影响,如矿物表面组成、化学成分、表面粗糙度和不均匀性等等。

#### 2. 润湿阻滞对浮选的影响

发生润湿阻滞现象时，总存在一个阻滞前角和后角。实质上，这两个不同的角分别代表两种不同的阻滞现象，前角代表阻滞过程中的“水排气”的阻滞效应；后角则代表“气排水”的阻滞效应。

在浮选过程中，矿浆中的煤粒向气泡附着的过程，就是气排水过程。在这一过程中，接触角相当于阻滞后角，小于平衡接触角，因此，煤粒与气泡附着过程难以进行。润湿阻滞不利于矿粒与气泡的粘附，对浮选过程起阻碍作用。

但是，一旦煤粒与气泡附着成功，便形成了较为牢固的三相润湿周边。当矿粒受到其它因素的影响，欲从气泡上脱落下来时，该过程属于水排气的过程。此时，接触角相当于前角，大于平衡接触角，因而使得矿粒的脱落难于进行。因此，这时的润湿阻滞对欲浮矿物的上浮是有利的。

#### 四、接触角与可浮性的关系

接触角可用来度量矿物表面的润湿程度，而润湿程度又直接反映矿物表面疏水性和亲水性的强弱。矿物表面疏水性和亲水性的强弱与矿物的可浮性有着直接而密切的关系，为了寻找矿物的接触角与可浮性之间的定量关系，首先必须对气泡的矿化及矿化过程中能量的变化作些详细的分析。

##### 1. 气泡的矿化

所谓气泡的矿化是指在浮选过程中，气泡与矿粒发生相互粘附的现象或过程。它是浮选过程中的最基本行为，没有这一过程，矿粒不可能被气泡带至液面，实现不同矿物的分离。发生这一过程的根本原因在于矿物表面不同的物理化学性质，即不同的润湿程度。

当气泡与矿粒发生矿化后，气泡与矿粒的结合物称为矿化气泡。

##### 2. 气泡矿化过程中能量的变化

任何一个过程的发生和变化，都伴随着能量的变化，气泡的矿化过程也不例外。在恒温恒压下，如果变化过程中体系的自由能降低，变化过程可自发进行；反之，则不能自发进行。过程进行中体系的自由能降低得越多，过程变化越彻底。这是热力学第二定律揭示的规律。

图1-6为矿粒与气泡附着前后的状态图。为了分析一个矿粒向气泡附着前后自由能的变化，假设矿粒与气泡附着后气泡仍保持球形，而且矿粒与气泡只附着单位面积，即  $A_{SA} = 1$ 。

浮选过程一般是在恒温恒压下进行。设矿粒与气泡附着前体系自由能为  $E_1$ ，则有

$$E_1 = A_{AW} \cdot E_{AW} + A_{SW} \cdot E_{SW} \quad (1-2)$$

式中  $E_1$ ——矿粒与气泡附着前体系自由能，J；

$A_{AW}$ ——气泡在水中的表面积， $m^2$ ；

$A_{SW}$ ——矿粒在水中的表面积， $m^2$ ；

$E_{AW}$ ——气液界面的比表面自由能，J；

$E_{SW}$ ——固液界面的比表面自由能，J。

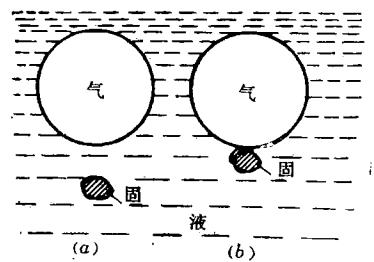


图 1-6 矿粒与气泡附着前后状态

a—附着前；b—附着后

设矿粒与气泡附着后体系自由能为 $E_2$ , 则有

$$E_2 = (A_{AW} - 1) \cdot E_{AW} + (A_{SW} - 1) \cdot E_{SW} + 1 \cdot E_{SA} \quad (1-3)$$

式中  $E_2$ ——矿粒与气泡附着后体系自由能, J;

$E_{SA}$ ——固气界面的比表面自由能, J。

设附着前后体系自由能的变化为 $\Delta E$ , 则

$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_{AW} + E_{SW} - E_{SA}$$

由于 $E_{SW}$ 和 $E_{SA}$ 目前尚不能直接测定, 故用杨氏公式代入, 又因为界面比表面自由能在数值上等于界面张力, 即 $E_{AW} = \sigma_{AW}$ , 则

$$\Delta E = \sigma_{AW}(1 - \cos\theta) \quad (1-4)$$

当 $\Delta E > 0$ 时, 体系自由能降低, 矿粒自发地与气泡粘附。气泡的矿化过程自发进行。

### 3. 接触角与可浮性的关系

在物理化学理论中, 将过程变化前后体系自由能的变化量称为粘附功。浮选理论中, 矿粒与气泡附着只有单位面积时, 附着前后体系自由能的变化 $\Delta E$ 叫可浮性指标, 用 $\phi$ 表示。

$$\phi = \sigma_{AW}(1 - \cos\theta) \quad (1-5)$$

(1) 当 $\theta = 0$ ,  $\phi = 0$ , 矿粒完全被水润湿, 不可浮。

(2) 当 $\theta = 180^\circ$ ,  $\phi = 2\sigma_{AW}$ , 为最大值, 矿粒完全不被水润湿, 可浮性最好。

(3)  $\theta$ 角由0增加到 $180^\circ$ ,  $\phi$ 值逐渐增大。矿物亲水性减弱, 疏水性增强, 可浮性逐渐增大。

## 第二节 矿物的结构与可浮性

矿物表面物理化学性质的差异, 是浮选法分选的依据; 而决定矿物表面性质的主要因素则是矿物本身物理结构和化学组成。自然界的矿物, 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。工业矿物大多数是晶体矿物, 能源矿物则为非晶体矿物。

### 一、矿物的晶体结构

任何矿物都具有一定的结构。矿物内部的结构有的是规则的, 有的是不规则的。决定这些结构的是离子、原子、分子等质点以及这些质点在矿物内部的排列。人们将质点呈有规则排列的矿物称为晶体矿物, 质点呈不规则排列的矿物称非晶体矿物。

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。质点间存在相互作用力, 这种作用力称为键。由于组成矿物质点的不同, 键就不同, 因而矿物具有不同的结构。根据键的不同, 可以将矿物晶体结构分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体。

#### 1. 离子晶体

阴离子和阳离子间通过静电引力结合成的化学键, 称为离子键。离子键没有方向性和饱和性。由离子键结合而形成的晶体, 称离子晶体。在离子晶体中, 阴离子和阳离子交替排列在晶格的结点上。如方解石 $\text{CaCO}_3$ 等。图1-7表示氯化钠的晶体结构。

离子晶体解离时, 遵循以下原则: 第一, 解离时断裂的是离子键, 断裂面露出不饱和的离子键, 且极性较强。第二, 解离面是距阴离子最近的邻近面。第三, 解离面不破坏原子团。

#### 2. 原子晶体

原子间通过共用电子对结合形成的化学键称为共价键, 共价键具有方向性和饱和性。

由共价键结合形成的晶体称原子晶体。在原子晶体的晶格结点上排列的是中性原子，晶体中不存在自由电子，因此晶体是不良导体，且结构的紧密程度远比离子晶体低。

原子晶体解离时，遵循以下原则：第一断裂的是共价键，其极性较强。第二解离面只分裂了分子，没有分裂原子。

矿物中以单纯的共价键联结的晶体极少。这类结构的典型矿物是金刚石，见图1-8。

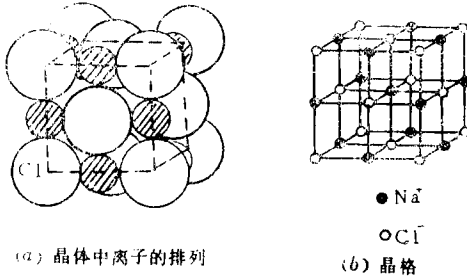


图 1-7 岩盐NaCl的晶体结构

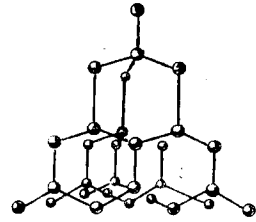


图 1-8 金刚石的晶体结构

### 3. 分子晶体

由极性分子和非极性分子之间通过范德华力结合形成的共价键称为分子键。分子键为弱键。由分子键结合形成的晶体称分子晶体。在分子晶体的晶格结点上排列的是分子，晶体中无自由运动的电子，是不良导体，又因为是弱键，对水的亲和力小。常见的分子晶体有石墨、辉钼矿等，这些矿物多数呈层状构造，层与层之间常以弱分子键相连。图1-9a表示分子晶体二氧化碳的晶体结构。图1-9b为石墨的层状结构。

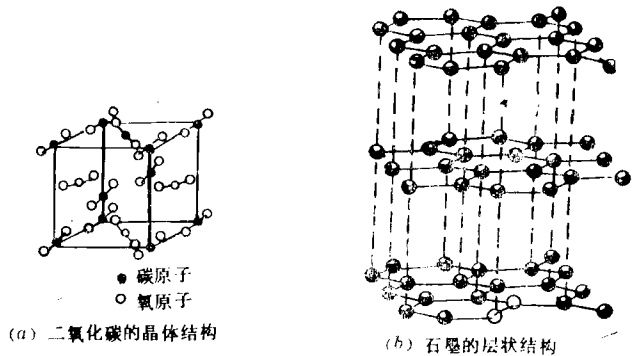


图 1-9 分子晶体结构示意图

### 4. 金属晶体

由原子或金属阳离子与自由电子所形成的化学键，称为金属键，金属键可以看成是多个原子共用一些自由电子所形成的，有人也称其为改性的共价键。由金属键结合所形成的晶体，称金属晶体。金属晶体的晶格结点上分布的是金属阳离子。金属晶体结构如图1-10所示。

自然界中许多实际的矿物结构都不是由单一的典型的键所组成。例如最常见的石英，就是介于离子晶体、共价晶体、网状结构等过渡型式。硫化矿物和氧化矿物大多数为离子键-共价键或离子键-共价键-金属键；氢氧化物和含氧盐类矿物则多数为离子键-分子键或离子键-共价键。多种元素所构成的晶体，常常同时存在几种不同性质的键。同一元素组成的晶体，有时也有不同的键。因此，对于不同的矿物，其内部成键性质及空间结构，应作具体的分析。图1-11列出了6种典型矿物晶体的晶格结构。

根据矿物晶体的空间结构，自然界的矿物又可分为紧密堆积结构、骨架结构、层状结构和链状结构 4 种类型。

(1) 紧密堆积结构。在这种结构中，除相互接触的原子或离子的堆积空隙外，晶体中无空间存在。如金属、卤化物、磁黄铁矿等。

(2) 骨架结构。晶体质点间形成强烈的键合，但晶格内有较大的空隙。如金刚石、石英等属于此种骨架结构。

(3) 层状结构。这种结构的晶格沿二维空间发展，形成平面层，层内质点键合紧密，但层与层之间的质点联结较弱，属于弱分子键，层间距离较大。如石墨、云母等。

(4) 链状结构。晶格中的质点形成链状连接，晶体结构只沿一维空间发展，链与链之间的键合力较弱，距离较大。如辉锑矿、闪角石等。

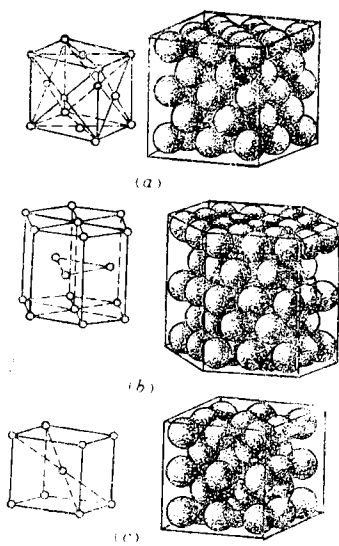


图 1-10 金属晶体结构示意图

a—面心立方晶格；b—密集六方晶格；c—体心立方晶格

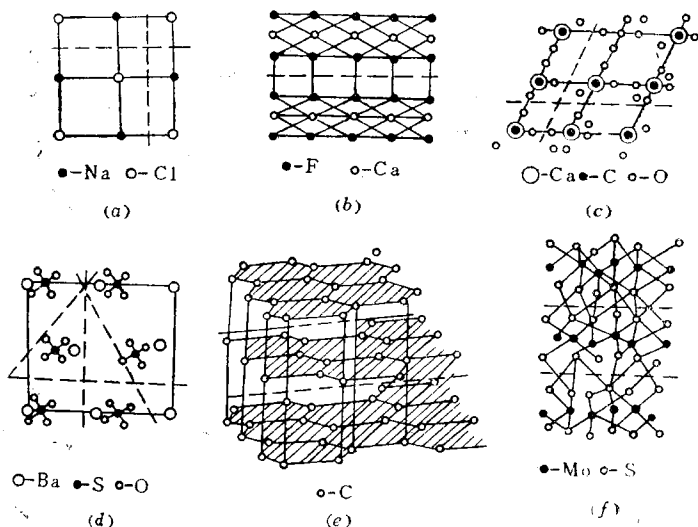


图 1-11 典型矿物晶格及可能的断裂面

a—岩盐NaCl；b—萤石CaF<sub>2</sub>；c—方解石CaCO<sub>3</sub>；d—重晶石BaSO<sub>4</sub>；e—石墨C；f—辉钼矿MoS<sub>2</sub>

## 二、矿物的表面键能与天然可浮性

矿物破碎时，断裂的是键。由于矿物内部离子、原子或分子仍相互接合，键得到平衡；而矿物表面层的离子、原子或分子朝向内部的一面，虽然与内层有平衡饱和键能，但朝向外面的一端却是空间，这方面的键能却没有得到饱和，因此矿物表面存在不饱和键能。矿物表面键能的不饱和程度，直接决定了表面的极性和矿物的天然可浮性。



(1) 断裂面以离子键或共价键为主，表面键能的不饱和程度高，为强不饱和键。具有这种键能的矿物表面极性较强，对极性水分子具有较大的吸引力或偶极作用，因此矿物表面表现为亲水性，其天然可浮性不好。如硫化矿、氧化矿、硅酸盐等。

(2) 断裂面以分子键为主，表面键能的不饱和程度较低，为弱不饱和键。具有这种键能的矿物表面极性和化学活性均较弱，对水分子的吸引力和偶极作用较小，不易被水润湿，因此矿物表面表现为疏水性，天然可浮性较好。如石蜡、硫磺等。

通常将具有离子键或极性共价键、金属键的矿物称为极性矿物；具有弱分子键的矿物称为非极性矿物。

自然界中，接触角大于 $90^\circ$ 的矿物极少，因此天然可浮性较好的矿物也很少。要通过浮选的方法将不同矿物分开，必须添加捕收剂，以提高目的矿物表面的疏水性和可浮性。

### 三、矿物表面的不均匀性与可浮性

浮选理论工作者研究发现，同一种矿物可浮性相差很大。主要是由于自然界中的实际矿物很少为理想的典型晶格结构，它们存在着许多物理不均匀性、化学不均匀性及物理化学不均匀性，这些均造成了矿物表面的不均匀性，因而使其可浮性相差较大。

#### 1. 矿物的物理不均匀性

矿物在生成及地质矿床变化过程中，矿物表面呈现宏观不均匀性和晶体产生的各种缺陷、空位、夹杂、错位或镶嵌等现象，统称为物理不均匀性。

##### 1) 矿物表面宏观不均匀性

这种不均匀性指的是矿物表面形状不均匀以及表面存在的孔隙和裂缝。当晶体沿不同方向断裂时，显示出能量性质的各向异性。在边角上和凸部能量状态都有显著的不同。这些位置上的原子与晶体中其他原子相比，吸附活性也不相同。图1-12表示岩盐晶体的碎裂图。

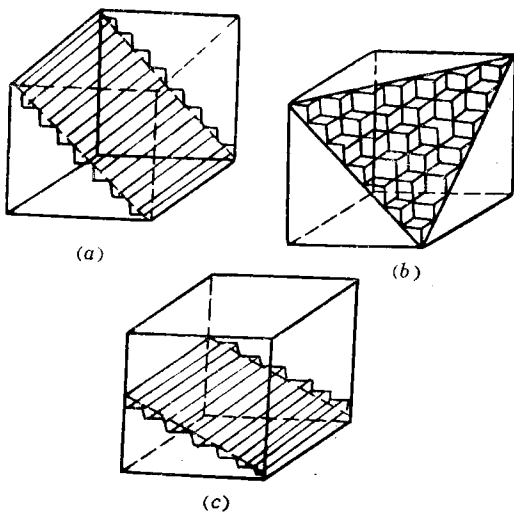


图 1-12 岩盐晶体裂解图

a—岩盐晶体沿十二面体晶面破碎的表面；b—岩盐晶体沿八面体晶面破碎的表面；c—岩盐晶体对立方体晶面成任意破裂的表面

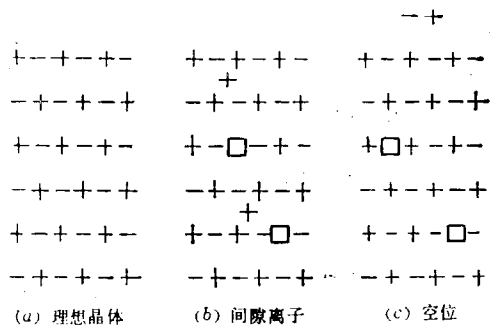


图 1-13 离子晶格的典型缺陷

在矿物破碎时，由于打击体打击的方向是紊乱的，因此破碎后的矿物表面不均匀性更高。

## 2) 缺陷

矿物晶体缺陷类型较多，但最典型的是间隙离子和空位两种。

间隙离子缺陷指的是某些离子进入了晶格的间隙，而正常的完整的位置却空缺着，如图1-13 b 所示。空位缺陷也是正常的完整的位置空缺，但该离子转移到表面引起的，并且阳离子空位与阴离子空位相等，如图1-13 c 所示。

在离子晶体中，以上两种缺陷可能同时出现，但由于阴离子与阳离子数量、尺寸大小和键能的不同，因此可能是其中一种类型占优势。当阴离子与阳离子尺寸大小相近时（如氯化钾），由于堆垒得很紧凑，没有足够的间隙，不易形成间隙离子缺陷，而以空位缺陷为主。当一种离子比另一种离子大许多，如溴化银，较小的银离子容易进入间隙，形成间隙缺陷。

## 3) 位错和镶嵌

图1-14、图1-15分别表示晶体的位错和镶嵌，这两种缺陷也是产生矿物晶体物理不均匀性的常见现象。

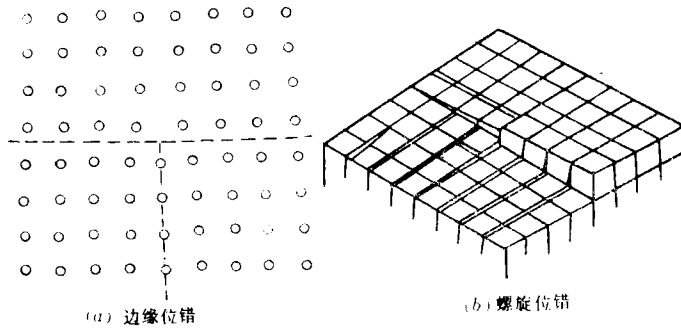


图 1-14 位错示意图

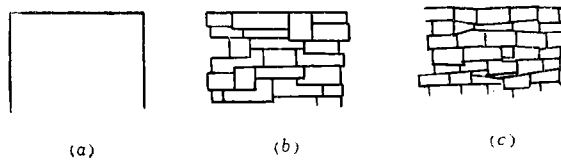


图 1-15 晶体的镶嵌现象

a—完整晶体；b—微晶的平行镶嵌；c—微晶的无定向镶嵌

矿物的各种物理不均匀性，对浮选产生直接的影响。实验证明晶格缺陷、杂质、位错及镶嵌均影响矿物的可浮性；有人还研究过加入杂质或浸除矿物表面杂质、用放射能照射、加热和加压等方法来改变晶格缺陷及位错，从而人为地改善矿物的可浮性。

## 2. 矿物的化学不均匀性

化学不均匀性指的是实际矿物中的各种元素的键合，不象矿物的化学分子式那样单纯，常夹杂许多非化学分子式的非计量组成物。目前对闪锌矿（ZnS）的化学不均匀性现

象研究比较充分，较有代表性。

闪锌矿中常出现金属 (M) 或非金属 (X) 的化学计量过量，这种过量主要有4种类型，如图1-16所示。

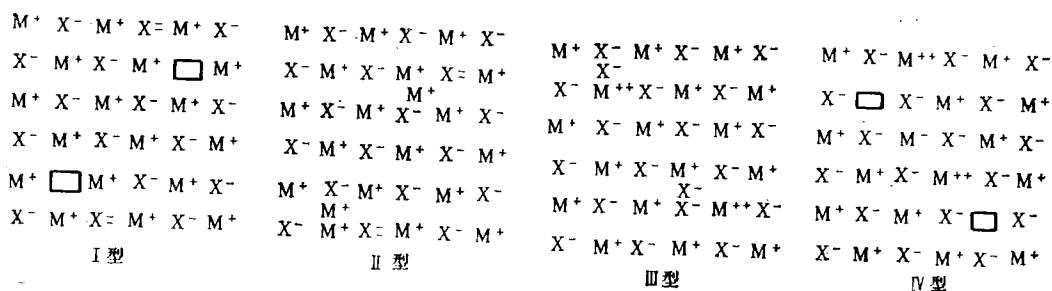


图 1-16 非化学计量及缺陷的4种类型

M—金属；X—非金属

I 型：金属过量、带阴离子空位。

II 型：金属过量、带间隙阳离子。

III 型：非金属过量、带间隙阴离子。

IV 型：非金属过量、带阳离子空位。

对于 I 型和 II 型，金属过量，电正性缺陷居多。对于 III 型和 IV 型，非金属过量，电负性缺陷居多。电正性缺陷是电子引力的中心，而电负性缺陷，则是电子斥力的中心。这些差别都影响矿物的表面性质。

杂质在矿物中主要呈现三种类型：第一情况是杂质元素单一同晶形置换矿物晶格上的质点元素。第二种情况为杂质在矿物中形成机械夹杂。第三种情况为上述两种情况的复合形式，即不仅在矿物晶格上出现同晶形置换，而且还有一些其他矿物机械夹杂。

矿物的化学不均匀性，使同一种矿物的可浮性变化较大。

### 3. 矿物表面不均匀性与可浮性

矿物表面不均匀性直接影响矿物和水及水中各种组分的作用，因而引起可浮性的变化。如方铅矿 PbS 的晶格缺陷影响到矿物与捕收剂的作用。化学不均匀性使得同一种矿物（闪锌矿）出现各种不同的颜色，而且各种颜色的闪锌矿可浮性的异常极为明显。

#### 1) 晶体缺陷与捕收剂吸附

图1-17为方铅矿 (PbS) 缺陷 (阳离子空位) 与黄药离子反应的示意图。由于阳离子空位，使化合价及电荷状态失去平衡，造成电负性缺陷，在空位附近的电荷状态使硫离子对电子有较强的吸引力，而阳离子则形成较高的荷电状态及较多的自由外层轨道，缺陷使晶体半导体成为 P 型，因而形成对黄原酸阴离子较强的吸附中心。相反，若缺陷使半导体成为 N 型 (阴离子空位或带间隙阳离子) 则不利于黄原酸阴离子吸附。

#### 2) 化学不均匀性与可浮性

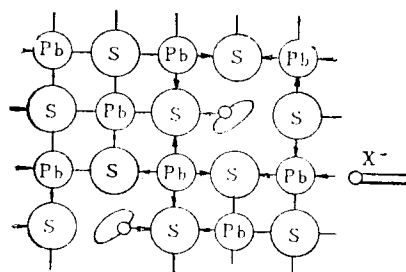


图 1-17 方铅矿 (PbS) 缺陷与黄药离子反应示意图