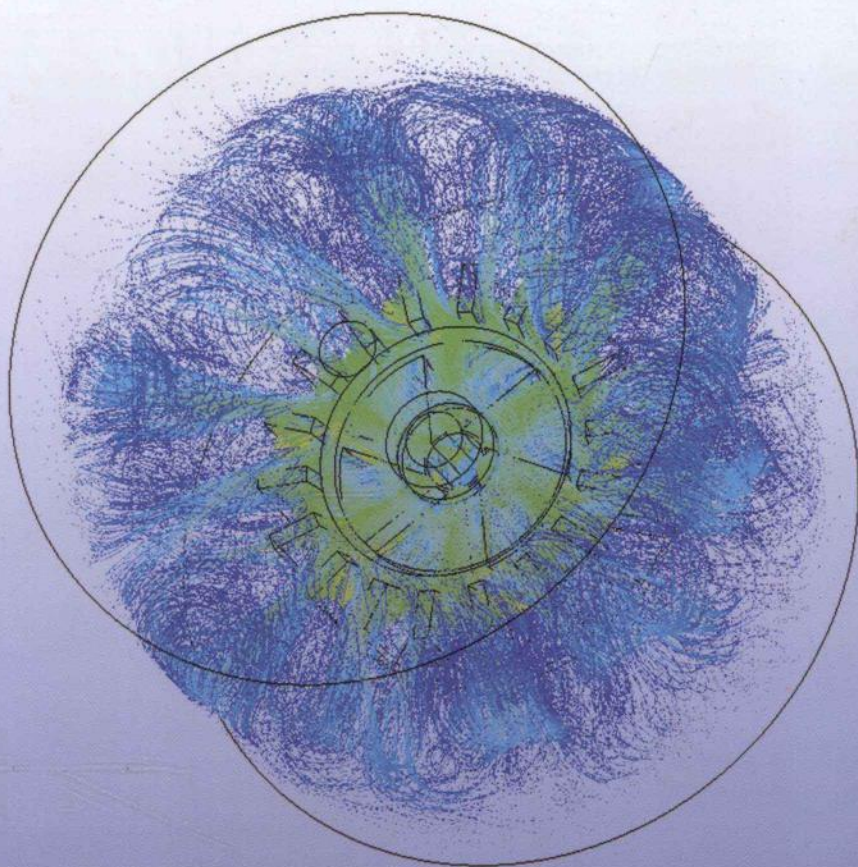


浮选机理论与技术

Principle and Technology of Flotation Machine

沈政昌 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

浮选机理论与技术

沈政昌 著

北 京

冶金工业出版社

2012

内 容 提 要

浮选机是矿物加工过程的核心装备之一,世界上90%的有色金属、50%以上的黑色金属矿物采用浮选法处理,国内外对浮选机的研究、设计、制造和应用一直非常重视。本书对北京矿冶研究总院近三十年来在浮选机领域的理论研究、技术开发、工业实践等方面的工作进行了总结,同时介绍了国内外浮选机技术方面的研究与进展。本书主要内容包括:浮选理论基础及浮选机发展历史与趋势、浮选机的工艺性能、浮选机内动力学分析、浮选机大型化技术、浮选机流场模拟与测量、自吸气机械搅拌式浮选机、充气机械搅拌式浮选机、浮选机过程控制系统、浮选机的选型设计和浮选机应用实例。

本书可作为高等院校矿物加工专业、化学工程和矿山机械专业本科生和研究生的学习参考书,也可供研究院所、矿山企业等相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

浮选机理论与技术/沈政昌著. —北京:冶金工业出版社, 2012.10
ISBN 978-7-5024-6107-2

I. ①浮… II. ①沈… III. ①浮选机—研究 IV. ①TD456

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 284794 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcbbs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨秋奎 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 王贺兰 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6107-2

冶金工业出版社出版发行; 各地新华书店经销; 北京百善印刷厂印刷

2012 年 10 月第 1 版, 2012 年 10 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 16.25 印张; 4 彩页; 405 千字; 249 页

66.00 元

冶金工业出版社投稿电话: (010)64027932 投稿信箱: tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100010) 电话: (010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

浮选机是矿物加工过程的核心装备之一，世界上 90% 的有色金属、50% 以上的黑色金属矿物采用浮选法处理。国内外对浮选机的研究、设计、制造和应用一直非常重视。浮选设备一般根据有无搅拌机构分为浮选柱和浮选机，两者工作原理差别较大，本书仅以浮选机为研究对象，向读者展现世界尤其是我国在浮选机技术方面的研究与进展。我国自 1960 年以来在浮选机理论和技术方面进行了深入的研究，特别是近 30 年来，研究的总体思路立足于国内实际，充分调研和分析现有浮选机存在的问题，通过研制新型浮选机叶轮-定子系统，简化浮选机结构，建立适合矿物选别要求的矿浆运动路线；改进浮选机槽体结构及矿浆循环方式，提高浮选机对不同矿物、不同粒级矿物的适用性；同时在浮选机大型化方面进行了大量的研究工作，分别确定了最佳放大技术参数和流体动力学技术路线，并取得了巨大成功，形成了具有鲜明特点的中国浮选机体系，其中主要包括了自吸气机械搅拌式浮选机、充气机械搅拌式浮选机、充气自吸浆式浮选机、粗颗粒矿物浮选机、选磷浮选机、闪速浮选机、浮选机联合机组以及浮选机大型化、系列化等方面的内容。最近十几年，经过进一步的理论探索与试验研究，成功解决了浮选机大型化过程中遇到的粗粒矿物回收率低、细粒回收效果差、短路概率高与泡沫输送慢等世界性难题，研制成功了容积为 40m^3 、 50m^3 、 70m^3 、 100m^3 、 130m^3 、 160m^3 、 200m^3 和 320m^3 浮选机，并实现了大规模工业化应用，设备综合性能及技术经济指标达到国际领先，使我国成为世界上掌握大型浮选机关键技术的三个国家之一。

我国浮选机理论与技术的研究所取得的成就是几十年来几代科研人员共同奋斗和拼搏的结果，特别是第一代科研人员——刘振春、谢百之、邱广泰、张鸿甲、韩寿林等做出了卓越的贡献，他们不仅开启了中国浮选机理论与技术研究的时代，而且形成一个浮选机理论技术研究的团队，最终确定了中国在这一领域的国际领先地位。通过对浮选机理论与技术方面的研究成果综合整理，写出一本专著，让对关心这一领域的人士更好地了解这些成果。此外，本书也致力于加速中国浮选机先进技术的推广应用并使其走向世界，实现几代浮选机科研人员的心愿。

本书共分 10 章，对浮选技术与理论的发展做了详细的论述，特别是对以北京矿冶研究总院所设计制作的具有代表性的浮选机为例，向读者展示了当今浮

选技术及设备的研究发展状况。第 1 章绪论,叙述了浮选理论基础以及浮选设备的发展历史与趋势;第 2 章浮选机工艺性能,对浮选机应用与浮选工艺所涉及的重要参数进行了论述和评价,并介绍了如何评价生产过程中浮选机的性能;第 3 章浮选机内动力学分析,对浮选过程中的矿粒-气泡的碰撞、附着和脱落进行了分析研究,并着重对粗、细粒矿物的浮选动力学进行了详细分析,同时介绍了浮选机槽内动力学分区;第 4 章浮选机大型化技术,简要介绍了国外主要生产商的浮选设备放大技术,并对我国浮选机大型化的技术进行了详细论述;第 5 章浮选机流场模拟与测量,介绍了计算流体力学模拟(CFD)对浮选机研究的意义、研究理论以及实例应用,同时对浮选机内流场测量的方法和原理做了介绍;第 6 章自吸气机械搅拌式浮选机,介绍了国内外主要自吸气机械搅拌式浮选机的发展概况,并以国内使用较为广泛的 JJF、GF 和 BF 等浮选机为典型进行了更为详尽的说明;第 7 章充气机械搅拌式浮选机,介绍了国内外主要充气机械搅拌式浮选机的发展概况,并以国内使用较为广泛的 KYF、XCF 和 CLF 等浮选机为典型进行了详细介绍和说明;第 8 章浮选机过程控制系统,在介绍浮选机过程控制的同时,详细论述了浮选机液位、充气量控制和泡沫图像分析技术,并提出了浮选过程控制所面临的一些问题和发展趋势;第 9 章浮选机的选型设计,介绍了浮选机选型、规格型号和选择、配置方式选择和评判方法等;第 10 章浮选机应用实例,从有色金属矿、黑色金属矿、稀贵金属矿和非金属矿四大矿种领域介绍了浮选机的应用实践。

感谢“十一五”国家科技支撑计划课题“大型高效浮选设备研制(2006BAB11B08)”、“十五”国家科技支撑计划课题“大型高效节能选矿设备研制(2004BA615A-08)”、国家自然科学基金项目“充气式浮选机关键参数对气-液-固三相流态的影响研究(51074027)”对本书的支持。

感谢孙传尧院士在书的完成过程中提出的宝贵意见和建议。此外,感谢许多朋友和同事的帮助,特别是:卢世杰、杨丽君、陈东、史帅星、张跃军、韩登峰、张明、杨文旺,他们的工作使得本书能够顺利完稿。

由于作者水平所限,书中不妥之处,恳请广大读者及同行不吝指教。

沈政昌

2012 年 8 月

目 录

1 绪论	1
1.1 浮选理论基础	1
1.1.1 浮选	1
1.1.2 浮选工艺	8
1.1.3 浮选药剂	12
1.2 浮选机的发展历史与趋势	13
1.2.1 浮选机的发展历史	13
1.2.2 浮选机的发展趋势	15
1.3 浮选机的分类	15
参考文献	16
2 浮选机工艺性能	17
2.1 浮选机重要参数及评价	17
2.1.1 充(吸)气量	17
2.1.2 空气分散度	19
2.1.3 气泡直径及其分布	20
2.1.4 气泡表面积通量	21
2.1.5 气体保有量	22
2.1.6 泡沫负载率	22
2.1.7 矿浆停留时间分布	24
2.1.8 短路	25
2.1.9 容积利用系数	26
2.1.10 矿浆悬浮	26
2.1.11 叶轮临界转速	28
2.1.12 主轴功耗	29
2.2 浮选机性能评价	31
参考文献	31
3 浮选机内动力学分析	32
3.1 矿粒与气泡的碰撞	32
3.1.1 粗颗粒矿物碰撞过程机理	33
3.1.2 细颗粒矿物碰撞过程机理	34
3.2 矿粒与气泡的附着	34
3.2.1 粗颗粒矿物附着	35
3.2.2 细颗粒矿物附着	36
3.3 矿粒-气泡的脱落	36
3.4 粒级对浮选动力学的影响	38

3.4.1 粗颗粒对浮选动力学的影响	38
3.4.2 细颗粒对浮选动力学的影响	39
3.5 浮选机动力学分区	41
3.5.1 搅拌混合区	41
3.5.2 运输区	41
3.5.3 分离区	41
3.5.4 泡沫区	42
参考文献	43
4 浮选机大型化技术	45
4.1 浮选机大型化进程	45
4.2 国外浮选机大型化技术	46
4.2.1 TankCell 浮选机	46
4.2.2 Wemco 浮选机	48
4.3 国内浮选机大型化技术	49
4.3.1 浮选机大型化技术难点	50
4.3.2 BGRIMM 浮选机大型化技术	50
4.3.3 BGRIMM 大型浮选机关键结构设计	58
参考文献	61
5 浮选机流场模拟与测量	62
5.1 浮选机流场模拟的意义和研究目的	62
5.1.1 浮选设备 CFD 模拟的意义	62
5.1.2 浮选机 CFD 模拟的研究目的	62
5.2 浮选机流场模拟的基础	65
5.2.1 浮选机数值模拟的常用湍流模型	65
5.2.2 浮选机关键结构模拟简化的基础理论	67
5.2.3 浮选机多相流的基础理论	68
5.3 浮选机流场模拟的现状	72
5.3.1 浮选机 CFD 模拟前处理	72
5.3.2 各相体系下浮选机 CFD 模拟	76
5.3.3 湍流模型对浮选机流场的影响	83
5.3.4 浮选机内短路及矿浆停留时间的 CFD 模拟	88
5.4 浮选机流场仿真存在的问题及展望	91
5.4.1 浮选机 CFD 模拟存在的问题	91
5.4.2 浮选机 CFD 模拟展望	92
5.5 浮选机内常见流场测量方法及原理	92
5.5.1 接触式测试技术	93
5.5.2 非接触式测试技术	93
参考文献	101
6 自吸气机械搅拌式浮选机	103
6.1 自吸气机械搅拌式浮选机的发展	103

6.1.1 早期自吸气机械搅拌式浮选机	103
6.1.2 XJ 型机械搅拌式浮选	105
6.1.3 Wemco 浮选机	106
6.1.4 SF 型浮选机	106
6.1.5 XJM 型浮选机	107
6.1.6 XJX 型浮选机	108
6.1.7 XJB 棒型浮选机	109
6.1.8 沸腾层浮选机	109
6.1.9 V-Flow 型浮选机	109
6.2 典型自吸气机械搅拌式浮选机	110
6.2.1 JJF 型浮选机	111
6.2.2 GF 型浮选机	119
6.2.3 BF 型浮选机	124
6.2.4 CGF 型粗重颗粒浮选机	129
6.2.5 ZLF 轴流式浮选机技术	136
参考文献	138
7 充气机械搅拌式浮选机	140
7.1 充气机械搅拌式浮选机的发展	140
7.1.1 早期自吸气机械搅拌式浮选机	140
7.1.2 Denver DR 浮选机	141
7.1.3 CHF-X 型浮选机	142
7.1.4 LCH-X 型浮选机	143
7.1.5 HCC 型浮选机	143
7.1.6 Ekoflot-V 型浮选机	143
7.1.7 Φ II 型浮选机	144
7.1.8 TankCell 型浮选机	144
7.1.9 Dorr-Oliver 浮选机	145
7.1.10 ReactorCell System 浮选机	145
7.1.11 浅槽充气粗粒浮选机	146
7.1.12 Bateman 浮选机	147
7.2 典型充气机械搅拌式浮选机	147
7.2.1 KYF 型浮选机	147
7.2.2 XCF 型浮选机	162
7.2.3 CLF 型粗重颗粒浮选机	168
7.2.4 YX 型闪速浮选机	176
参考文献	178
8 浮选机过程控制系统	180
8.1 浮选机过程控制系统发展与现状	180
8.1.1 国内外浮选机过程控制技术的早期发展	180
8.1.2 国内外浮选机过程控制的现状	181

8.2 浮选机液位控制	182
8.2.1 液位检测装置	183
8.2.2 执行机构	184
8.2.3 液位控制策略	186
8.2.4 BFLC 型浮选机液位控制系统工业应用	189
8.3 浮选机充气量控制	193
8.3.1 充气量检测装置与控制装置	193
8.3.2 充气量自动控制策略	195
8.3.3 BFLC 型浮选机充气量控制系统工业应用	195
8.4 浮选机泡沫图像分析	197
8.4.1 浮选泡沫图像相关设备及实现方法	197
8.4.2 浮选机泡沫图像分析在浮选过程控制系统中的应用	198
8.5 浮选机过程控制存在的问题和发展趋势	199
8.5.1 浮选机过程控制存在的问题	199
8.5.2 浮选机过程控制的发展趋势	200
参考文献	201
 9 浮选机的选型设计	203
9.1 常用几种浮选机的比较	203
9.2 浮选机型号的选择	204
9.3 浮选机规格的选择	204
9.3.1 浮选矿浆体积的计算	204
9.3.2 作业浮选时间的确定	205
9.3.3 作业矿浆驻留时间的计算	205
9.3.4 浮选机槽数的计算和确定	205
9.4 浮选机的配置	206
9.4.1 水平配置	207
9.4.2 阶梯配置	210
9.4.3 两种配置方式的特点	211
9.4.4 配置方式的选择	212
9.5 配套设备的选择	212
9.5.1 浮选过程控制系统	212
9.5.2 工艺配套设备	213
9.6 浮选机选型的模糊综合评判	214
9.6.1 模糊综合评价过程	214
9.6.2 因素集和因素	215
9.6.3 权重系数的确定	215
9.6.4 模糊结论集	215
9.7 基于实例推理浮选机选型	217
9.7.1 基于实例推理的设计和选型	217
9.7.2 实例表达和实例检索	218
参考文献	220

10 浮选机应用实例	221
10.1 浮选机在有色金属矿的应用	221
10.1.1 浮选机在铝土矿的应用	221
10.1.2 浮选机在铜矿的应用	224
10.1.3 浮选机在铅锌矿的应用	227
10.1.4 浮选机在镍矿的应用	232
10.1.5 浮选机在钼矿的应用	234
10.2 浮选机在黑色金属矿的应用	238
10.2.1 浮选机在酒泉钢铁公司选矿厂的应用	239
10.2.2 浮选机在大冶铁矿选矿厂的应用	239
10.2.3 浮选机在包头钢铁公司选矿厂的应用	239
10.2.4 浮选机在太原钢铁(集团)有限公司尖山铁矿的应用	240
10.2.5 浮选机在鞍山钢铁集团的应用	240
10.2.6 浮选机在承德双滦建龙矿业有限公司的应用	241
10.2.7 浮选机在首钢秘鲁铁矿的应用	241
10.3 浮选机在稀贵金属矿的应用	242
10.4 浮选机在非金属矿的应用	244
10.4.1 浮选机在钾盐矿的应用	244
10.4.2 浮选机在磷矿的应用	245
10.4.3 浮选机在石英砂矿的应用	247
参考文献	249

1 绪 论

自然界蕴藏着极为丰富的矿产资源,选矿就是利用矿物的物理或物理化学性质的差异,借助各种选矿设备将矿石中的有用矿物和无用脉石矿物分离,并达到有用矿物相对富集的过程。选矿学是研究矿物分选的学问,是一门分离、富集、综合利用矿产资源的技术科学。

有用矿物和无用脉石矿物通常是共生在一起的,把矿石加以破碎,使之能彼此分离,然后,将有用矿物加以富集,无用的脉石抛弃,这样的工艺过程称为选矿。在选矿过程中选出的有用矿物称为精矿,抛弃的无用矿物称为尾矿。

根据不同的矿石类型和对选矿产品的要求,在实践中可使用不同的选矿方法,常用的选矿方法有浮选法、重选法、磁选法、电选法,其中浮选法应用最广,绝大多数有色金属和大多数的黑色金属、非金属矿石均采用浮选法;重选法广泛地应用于黑色、有色、稀有金属和煤的分选;磁选法多用于黑色金属和稀有金属矿石的分选,也可用于从非金属矿物原料中除去含铁杂质,还可用于净化生产、生活用水以及重介质选煤中磁铁矿的回收;电选法用于有色金属矿石和稀有金属矿石、黑色金属矿石的分选,还用于非金属矿石的分选。除上述常用的四种选矿方法外还有光电选矿法、化学选矿法及其他特殊选矿法。选矿方法有时是单独使用,有时是几种方法联合使用。

选矿过程离不开设备和检测技术,选矿技术水平和生产实践的发展促进了选矿设备和仪表工业的发展,形成了一个选矿设备及仪表制造分支,这些先进的设备、仪表促进了选矿工艺和科研活动的发展,特别是进入 21 世纪,浮选设备大型化、高效化、自动化水平迅速提高,大大促进了选矿技术的进步。

本章简要介绍浮选技术的发展历史和发展趋势、浮选工艺、浮选药剂、浮选机的发展历史以及浮选机的分类。

1.1 浮选理论基础

1.1.1 浮选

浮选是依据矿物表面物理化学性质的不同,在气-液-固三相界面上分选矿物的科学技术。伴随浮选工业的日益发展,浮选领域已从矿业领域扩展到其他领域。在古老的金银淘洗加工过程中,人们就已知道利用金粉的天然疏水性及亲油性,将鹅毛蘸上油去刮取浮在水面的金粉,使其与尘土等亲水性的杂质分离。大规模工业化的浮选法是从 19 世纪末期才发展起来的。

湿润现象是自然界中一个常见的现象。在干净的玻璃上滴一滴水,这滴水会很快沿玻璃表面展开,成为平面凸镜的形状。若在石蜡上滴一滴水,这滴水则力图保持球形,但因重力的影响,使水滴在石蜡上形成一椭圆形水滴而不展开。这两种不同现象表明:玻璃能被水润湿,是亲水物质;石蜡不能被水润湿,是疏水物质。

同样, 将一水滴滴于干燥的矿物表面上, 或者将一气泡给于浸在水中的矿物表面上, 就会发现不同矿物的表面被水润湿的情况是不同的。在一些矿物 (如石英、长石、方解石等) 表面上水滴很易铺开, 或者气泡较难以在其表面上扩展; 而在一些矿物 (如石墨、辉钼矿) 表面上则相反, 表明这些矿物表面的亲水性逐渐减弱, 而疏水性逐渐增强。

矿物表面所谓“亲水”、“疏水”之分是相对比较而言的。矿物表面的润湿性的大小常用接触角 θ 这个物理量来度量。在一浸于水中的矿物表面上附着一个气泡, 当附着达到平衡时, 气泡在矿物表面形成一定的接触周边, 称为三相润湿周边。在任何两相界面都存在界面自由能, 以 $\sigma_{\text{固水}}$ 、 $\sigma_{\text{水气}}$ 、 $\sigma_{\text{固气}}$ 分别表示固水、水气、固气三个界面上的界面自由能。并以固水与水气两个界面自由能所包之角 (包括水相) 称为接触角。由图 1.1 可以看到, 在不同矿物表面上接触角是不同的, 所以接触角大小可以标志矿物表面的润湿性。如果矿物表面所形成的 θ 角很小或接近于零, 则称其表面具有亲水性; 反之, 如果形成的 θ 角较大, 则称其表面具有疏水性。亲水性和疏水性的明确界限是不存在的, 只是一个定性的相对的概念。 θ 角越大说明矿物表面的疏水性越强; 反之, θ 角越小说明矿物表面的亲水性越强。

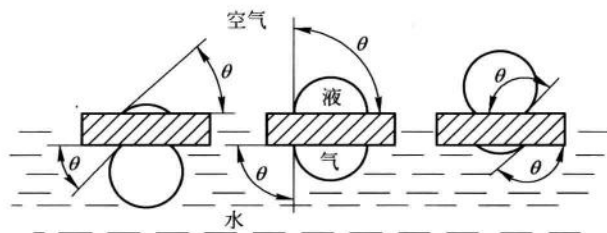


图 1.1 不同矿物表面的润湿现象

矿物表面接触角大小是三相界面性质的一个综合效应^[1]。在一个光滑的矿物表面上滴上一个水滴, 当达到平衡时润湿周边不动。作用于润湿周边上的三个表面张力在水平方向的分力必为零, 即:

$$\sigma_{\text{固气}} = \sigma_{\text{固水}} + \sigma_{\text{水气}} \cos \theta$$

或

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固水}}}{\sigma_{\text{水气}}} \quad (1.1)$$

式 1.1 表明, 平衡接触角 θ 是三相界面自由能的函数, 它不仅与矿物表面性质有关, 而且与水相、气相的界面性质也有关。

Young 在 1805 年曾以定型的形式表达了式 1.1, 因此式 1.1 通常称为杨氏 (Young) 公式。

1.1.1.1 矿物可浮性

浮选过程从宏观看是一个物理过程, 其实质是有用矿物与脉石矿物的分离。从微观看, 浮选过程发生的是一系列物理的、化学的以及物理化学的过程。研究这样一个复杂的体系是一个非常困难的任务。浮选过程最基本的行为是浮选气泡的矿化, 即矿粒在气泡上的附着。这一基本行为的理论分析已有不少专著进行了讨论。运用热力学分析的方法, 可以将

这一体系简化为如图 1.2 所示状态。将体系看作是一个等温等压体系，那么矿粒与气泡的附着前体系的自由能 W_1 为：

$$W_1 = S_{\text{水气}}\sigma_{\text{水气}} + S_{\text{固水}}\sigma_{\text{固水}} \quad (1.2)$$

式中 $S_{\text{水气}}, S_{\text{固水}}$ ——分别为矿粒、气泡在水中的表面积；
 $\sigma_{\text{水气}}, \sigma_{\text{固水}}$ ——分别为水气、固水界面表面自由能。

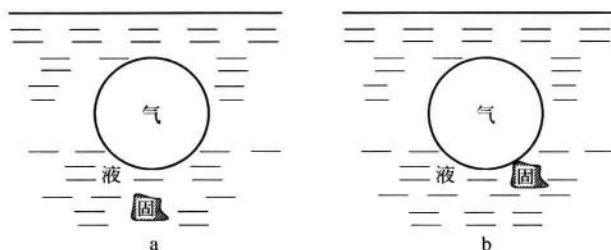


图 1.2 矿粒与气泡固着前后状态
a—附着前；b—附着后

假定我们只讨论附着一个单位面积，即 $S_{\text{固气}} = 1$ ；且附着后气泡仍保持球形不变，则矿粒与气泡附着后的体系自由能 W_2 为：

$$W_2 = (S_{\text{水气}} - 1)\sigma_{\text{水气}} + (S_{\text{固水}} - 1)\sigma_{\text{固水}} + \sigma_{\text{固气}} \quad (1.3)$$

附着前后体系自由能的变化为：

$$\Delta W = W_1 - W_2 = \sigma_{\text{水气}} + \sigma_{\text{固水}} - \sigma_{\text{固气}}$$

式 1.3 中 $\sigma_{\text{固水}}、\sigma_{\text{固气}}$ 目前尚不能直接测定，用杨氏公式代入，得到：

$$\Delta W = \sigma_{\text{水气}}(1 - \cos\theta) \quad (1.4)$$

ΔW 为附着单位面积附着前后体系自由能的变化，浮选上称为可浮性指标或黏附功。如果 $W_1 > W_2$ ，则 $\Delta W > 0$ ，则说明黏着过程体系自由能是降低的，按热力学第二定律此过程可以自发进行。从式 1.4 可以看到，可浮性指标是水气界面表面自由能和矿物表面润湿接触角 θ 的函数。对绝对亲水的矿物， $\theta = 0^\circ$ ， $\Delta W = 0$ ，矿物不能自发固着于气泡；当 $\theta > 0^\circ$ 时，则 $\Delta W > 0$ ， θ 越大 ΔW 也越大，故越是疏水的矿粒固着于气泡的自发趋势越显著。疏水性矿粒能固着于气泡而亲水性矿粒不能固着于气泡，这里得到了初步的解释。

1869 年 Dupre 曾以黏附功的定义以代数的形式陈述了式 1.4，将实际上有联系的式 1.1 和式 1.4 称为 Young 和 Dupre 公式。

A 矿物内部结构及自然可浮性

自然界中的矿物绝大多数都是晶体，组成矿物的原子、分子或离子以一定的几何晶格在空间排列，原子、分子或离子之间以一定的键联系起来。矿物晶格结构的差别，主要与其结晶键能有关。键能不仅影响矿物内部性质，也影响矿物表面性质。矿物表面的物理化学性质对可浮性起主导作用。理想矿物的结晶构造及键能比较有规律，但实际矿物则有晶

格缺陷等物理的不均匀性，也有如类质同象等化学不均匀性的存在。其次矿物的氧化及溶解也影响其可浮性。

B 矿物的晶体结构及键能

经破碎解离出来的矿物表面，由于晶格受到破坏，表面有剩余的不饱和键能，因此具有一定的“表面能”。这种表面能对矿物与水、溶液中的离子和分子、浮选药剂及气体等的作用起决定性的影响。处在矿物表面的原子、分子或离子的吸引力和表面键能的特性，取决于矿物内部结构及断裂面的结构特点^[2]。

晶体化学上根据晶体内部键的性质将矿物晶体分为四类：离子晶体、共价晶体、分子晶体和金属晶体。

天然矿物的晶体，除了上述四种典型晶体外，常碰到以下两种情况：

(1) 在天然矿物晶体中，除了四种典型的键外，还有一些过渡形式的键。实际上过渡形式的键不仅在矿物晶体中常遇到，在一般分子结构中也常遇到。极性键就是过渡形式的键，这种键在晶体内是常见的。

(2) 由三种或三种以上的元素构成的晶体常遇到同时存在几种不同性质的键。

图 1.3 所示为四种典型的矿物晶体晶格结构。岩盐 (NaCl) 是一种离子晶体，图 1.3a 中的虚线表示可能裂开的断裂面。萤石 (CaF₂) 也是离子晶体，Ca²⁺ 和 F⁻ 之间有较强的作用力，F⁻ 和 F⁻ 之间作用力较弱，从而易于沿此界面断裂。重晶石 (BaSO₄) 有一个基团，基团内部是共价键，金属离子与基团之间是离子键，晶格往往沿离子交界面断裂。石墨具有典型的层状结构。石墨中碳原子在同一层内相距 0.142nm，层与层之间的距离为 0.339nm，所以易于沿此层片间裂开。

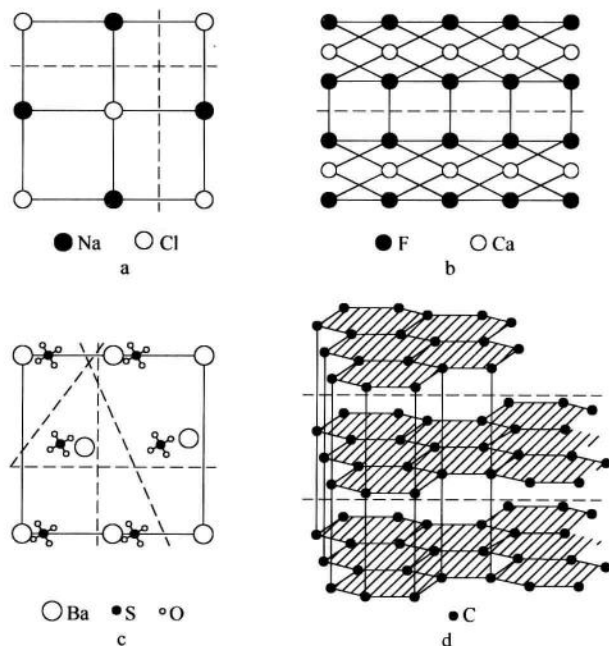


图 1.3 典型矿物晶格及可能断裂面

a—岩盐 (NaCl); b—萤石 (CaF₂); c—重晶石 (BaSO₄); d—石墨 (C)

实际上许多矿物的结构并不是典型的,例如,最常见的石英就是介于离子晶格、共价晶格及架状结构等过渡形式。图 1.4 所示为硅氧四面体的基本结构,图 1.4 中黑小球代表硅,周围有四个白的大球代表氧。Si—O 键中,40%是离子键,60%是共价键。硅氧四面体以共有角顶氧的方式,聚合组成各种硅酸盐络阴离子,名为硅氧骨干,硅氧骨干与不同阳离子化合,可以生成各种各样的硅酸盐矿物。

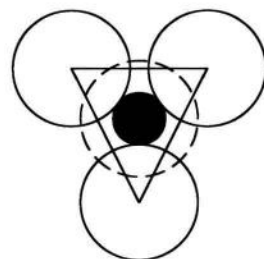


图 1.4 硅氧四面体
基本结构

C 矿物的自然可浮性

矿物断裂以后,有的矿物表面呈亲水性,有的矿物呈现一定的疏水性,主要决定于矿物表面键的性质。表面是强的离子键或共价键,表面具有强的亲水性;表面是弱的分子键,表面具有强的疏水性。亲水性矿物表面易被水润湿,自然可浮性差;疏水性矿物表面难被水润湿,自然可浮性好。

自然界常见的矿物,自然可浮性好的矿物较少。具有分子键的晶体,例如石蜡、硫黄,有良好的自然可浮性;具有片状或层状结构的晶体,例如石墨、滑石,具有中等的自然可浮性;浮选上常见的多数矿物,具有强的亲水性,自然可浮性差。大多数硫化矿物、氧化矿物、硅酸盐等都有强的亲水性,未经捕收剂作用都不能实现浮选。自然可浮性好的矿物,为了提高它的回收率,一般也要加适量的捕收剂。自然可浮性好的一些脉石矿物,为了抑制它的浮选,经常要用有选择性的抑制剂。实践上对易浮脉石的抑制常是一个困难的问题。

D 矿物溶解和氧化与可浮性

水和矿物之间的作用不仅会使矿物被水润湿并在矿物表面形成水化层,而且还会引起矿物在水中的溶解。由于矿物的溶解使水中含有某些与矿物组成有关的分子或离子。矿物置于水中,它的表面将吸引极性水分子。以一离子晶体为例,晶格表面正负离子外围吸引了一些水分子,这一作用结果使离子晶体内部的键能削弱,最终有可能使离子脱离晶格溶解于水中。离子溶于水后形成水化离子。矿物的溶解一方面吸收能量破坏晶格键,这一能量等于矿物的晶格能,矿物将溶解;另一方面离子水化将放出能量,这一能量等于离子水化能。如果水化能大于晶格能,矿物将溶解,这两个能量的差值即为矿物的溶解热。

离子水化能随着离子价数的增加和离子半径的减小而增大,晶格能也如此,然而随着离子价数的增加,水化能增加的速度较晶格能慢,所以增大离子价数将降低溶解度。这就解释了为什么二价金属的硫化物和氧化物的溶解度大大地低于相应金属一价的化合物。

水中的气体与矿物的作用对矿物的溶解有显著的影响,特别是氧的作用,据测定,1L 雨水中含 25~30cm³ 的气体,其中 30%为 O₂、10%为 CO₂、60%为 N₂。这一含量比例和大气中气体的组成比较,显然 O₂ 和 CO₂ 富集了。

氧对硫化物的作用使矿物发生氧化,生成含氧的化合物。例如,黄铁矿氧化结果生成硫氧化物 H₂SO₄、FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃ 等。方铅矿和闪锌矿氧化的结果生成相应金属的硫氧化物。硫氧化物氧化的结果大大地增加了矿物的溶解度,使矿浆中的重金属离子和硫酸根离子的浓度大大地增加。

氧与硫化物相互作用过程分阶段进行。第一阶段:氧的适量物理吸附,硫化物表面保持疏水;第二阶段:氧再吸收硫化物,晶格的电子之间发生离子化;第三阶段:离子化的

氧化化学吸附并进而使硫化物发生氧化生成各种硫酸基。

研究表明,各种硫化矿的可浮性深受氧化的影响,在一定限度内,矿物的可浮性随氧化而变好。但过分氧化,则起抑制作用。例如方铅矿在纯水中,与黄药的作用不强,故其可浮性不好。微量氧的作用,加强了黄药的吸附,提高了可浮性。可能的解释是,氧与矿物表面硫离子的作用,形成半氧化状态,生成一部分易于解离的 SO_4^{2-} 进入溶液,于是表面附近的 Pb^{2+} 有不满足的键能,与溶液中的黄原酸离子 (X^-) 起作用,使表面变成疏水上浮。方铅矿的氧化会引起表面电子状态的变化,在中性及弱碱性矿浆中,方铅矿表面可能析出部分元素硫,有利于形成疏水性表面。过分氧化时,方铅矿的可浮性又变坏,这是因为方铅矿表面大部分被氧化成 PbSO_4 , 而 PbSO_4 不稳定易溶解,捕收剂离子不能牢固吸附,所以可浮性下降。

上述内容说明氧化作用的多样性。浮选体系中氧化还原的控制有很大的实践意义,浮选过程中充气搅拌的强弱与时间长短是浮选操作控制的重要因素之一,例如,短期适量充气,对一般硫化矿浮选有利,但长期过分充气,磁黄铁矿、黄铁矿可浮性会下降。这可能是过分充气生成 FeSO_4 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 所致。

调节矿物的氧化还原过程,可以调节可浮性,目前采取措施有:

- (1) 调节搅拌调浆及浮选时间;
- (2) 调节浮选机的充气量;
- (3) 调节搅拌强度;
- (4) 调节矿浆 pH 值;
- (5) 加入氧化剂或还原剂。

1.1.1.2 浮选技术的发展历史及发展趋势

A 发展历史

中国古代曾利用矿物表面的天然疏水性来净化朱砂、滑石等矿质类药物,使矿物细粉漂浮在水面上,而无用的废石颗粒沉下去。在淘洗砂金时,用羽毛蘸油粘捕亲油疏水的金、银细粒,当时称为鹅毛刮金。明宋应星《天工开物》记载,金银作坊回收废弃器皿上和尘土中的金、银粉末时“滴清油数点,伴落聚底”。这就是浮选法选金的最初应用。

今天所应用的泡沫浮选起源于 20 世纪初的澳大利亚。

1903 年,埃尔默提出的混合油浮选法,该法被认为是浮选领域的希望。1903 年 11 月出版的学院杂志《加利福尼亚技术杂志》上有一篇由三个加利福尼亚大学优秀学生发表的文章,题目为《埃尔默油富集法的试验研究》。在文中他们描述道:“该法是基于在矿浆润湿处理过程中具有金属光泽的矿物黏附在油滴上,而土质矿物不会黏附。”

1904 年,埃尔默的真空-油浮选专利是现代泡沫浮选的起点。使用 2kg/t 的油,利用溶解在水中的空气浮起黏附在油滴上的硫化物颗粒,也可用矿浆酸化释放出的二氧化碳气体作为上浮的一部分气体。

众所周知,浮选实际上是开始于 1905 年苏尔曼、皮卡德和巴劳特的矿物分离专利,他们用油性起泡剂,并通过搅拌,使气泡弥散在矿浆中。

1906 年,基尔比获得了一项专利,通过特别轻度的搅拌和明确使用空气,因而可以用

较稀的油代替埃尔默专利中所要求的黏稠的油。

第一个不用酸或油，而明确提出用空气作为唯一浮选药剂的发明者是诺里斯，为此他于1907年申请了专利。

1909年，格林韦、萨尔曼和希金斯发现了能溶的起泡剂（如酮和酒精），改进了浮选法，进一步降低浮选所需要的油用量。

1911年，在美国蒙大拿州的 Basin 建立了第一座浮选厂——Timber Butte 选矿厂。

从1913年到1922年，可以说浮选首次成功用于商业，特别在美国。第一个重要的工业浮选厂由 Butte & Superior 公司于1913年投产。

1916年，气泡被认为是浮选学科的关键，理查德认为浮选取得了很大进步：“我们知道浮选法的关键不是油、酸或设备，而是气泡。了解肥皂泡物理现象的人抓住了浮选的主要神秘之处。”

1920年，朗格缪尔首次提出浮选理论，即药剂在矿物表面上的吸附现象和矿物在气泡上的附着。

1921年，珀金斯发现了化学成分确定的 α -萘胺和均二苯硫脲在促进硫化矿物浮选中的重要作用后，浮选进入了一个新的时代。

1924年，凯勒发现，可溶于水的黄药是高效浮选捕收剂。自那以后，其他一些研究者还发现，在碱性溶液中可用氰化物抑制黄铁矿和闪锌矿浮选。

1930年美国氰胺公司的克里斯曼进一步详细阐述了浮选理论。此时浮选开始用于非硫化矿石处理中。在处理磷酸盐矿石、石灰石、钾盐矿石、萤石矿石和重晶石矿石中获得了满意的结果。浮选的应用领域进一步扩大，如从低品位铁矿石中获得高品位铁精矿和精选煤。

1934年，高登评论道：“浮选发展如此迅速，但起作用的一个重要因素即溶解气体的化学作用几乎没有得到注意。最新理论表明，在许多情况下气体是很重要的，极有可能通过控制气体就可以控制浮选。”

1958年，富尔斯特瑙和魏曼发表的有关化学药剂对水中气泡运动影响的研究结果，清楚地表明有机表面活性剂（起泡剂）的吸附延迟了气泡的运动速度。

为了浮选硫化矿物，将各种油（如木材加工得到的油和煤焦油）作为捕收剂与起泡剂（松枝油和松脂油）联合使用。需要指出的是，这些捕收剂的化学成分都是不确定的。当时只能回收混合硫化矿精矿，而不能用当时已知的浮选药剂分离不同种类的硫化矿物。

20世纪60年代以来，随着世界经济的快速发展，一方面人类对矿产资源的需求不断增加；另一方面，矿产资源中的富矿减少、贫细矿资源增加，而且矿山、冶炼厂排出的废水、固体废弃物等对环境的污染与治理问题日益受到重视，传统的选矿技术与理论已不能完全适应并解决这些问题。

为了从贫细矿物资源中有效地分离、富集矿物，充分合理地利用资源，并解决环境问题，选矿科技工作者开始认识到，不仅存在传统的选矿技术不能有效地解决贫细矿物资源的分离问题，而且更重要的问题是资源的综合利用。这就需要综合利用多学科的知识与新成就，寻找新的学科起点，开发新的科学技术，以实现矿产资源综合利用，包括分离、富集贫细矿物资源的新技术、工艺和设备，矿物的提纯与精加工，环境的综合治理，矿物新用途的开发等。为此，近几年来选矿及相邻学科的科技工作者在选矿学及交叉领域，进