

## 目 录

第一章 浮选历史概述.....	1
早期的方法.....	1
第一个成功的浮选方法.....	2
表层浮选法.....	3
泡沫浮选法的发展.....	3
优先浮选法.....	4
现代捕收剂.....	6
抑制剂.....	7
浮选理论的发展.....	7
早期的理论.....	9
起泡剂的理论.....	9
捕收剂的理论.....	9
活化剂和抑制剂的理论.....	11
未来的展望.....	11
第二章 浮选的因素.....	13
矿物的共生.....	13
浮选药剂作用的速度.....	16
矿石和天然水的特性.....	17
浮选中的精选作业.....	18
矿浆的密度.....	19
回收率和品位.....	19
结果的解释.....	20
浮选因素一览表.....	20
第三章 浮选的物理基础.....	22
多油浮选法.....	22

## IV

表层浮选法	23
泡沫浮选法	23
空气与矿物間的附着強度	25
接触角的測量	27
潤湿过程	31
附着潤湿	32
延展潤湿	33
沉沒潤湿	33
毛細管潤湿	34
潤湿压力	35
第四章 吸附	36
水表面上的吸附作用	36
固体表面上的吸附	39
物理吸附	39
化学吸附	39
化学反应	40
对溶液中电离的溶质的吸附	40
电离的溶质的吸附理論	44
第五章 实验方法	47
直接浮选試驗	47
矿物表面的研究	49
洁淨的矿物表面的制备	50
接触角的測量	53
哈里孟德管和类似的小型設備	54
吸附作用的測定	56
物料的純度	57
pH 值的測定	58
酸和硷的离解	59
第六章 浮选葯剂的分类	61
捕收剂	64

油类捕收剂	65
含有羟基的酸类和它们的钠及钾盐	65
含有羟基的砷及其盐类	71
起泡剂	71
常用的起泡剂	72
活化剂	74
抑制剂	74
第七章 某些一般性的实验结果与原则	77
选择捕收剂的一般规则	80
选择抑制剂与活化剂的一般规则	84
第八章 黄药型捕收剂对硫化矿物的浮选	86
实验结果	86
总说	86
接触角的测量	90
黄酸盐的作用速度	93
附加反应	94
黄酸盐捕收剂作用的理论	95
研究纯硫化铅表面的一些试验	98
黄酸盐与其他矿物之间的反应	99
浮选的溶解度学说	100
黄酸盐的吸附理论	102
其他的假说	103
第九章 抑制剂	105
概述	105
砷类抑制剂	107
黄药浮选中的砷类	108
其他黄药型捕收剂浮选中的砷类	109
氰化物抑制剂	112
氰化物与黄药型捕收剂	115
氰化物作用的理论	121

硫化鈉作抑制劑·····	126
其他陰離子的抑制作用·····	130
陽離子的抑制作用·····	133
非硫化礦物的抑制·····	137
第十章 活化作用·····	142
閃鋅礦的活化·····	142
閃鋅礦的去活·····	148
其他硫化礦物的活化·····	148
非硫化礦物的活化——黃藥作捕收劑·····	151
金屬陽離子對非硫化礦物的活化作用——非黃藥作捕 收劑·····	153
第十一章 抑制劑與活化劑的聯合作用·····	164
浮選硫化礦物對硫酸銅和氰化鈉的聯合作用·····	164
閃鋅礦與乙基黃藥·····	167
黃銅礦與乙基黃藥·····	169
黃鐵礦與乙基黃藥·····	170
溫度的影響·····	170
乙基黃藥以外的捕收劑·····	171
陰離子的影響·····	176
醋酸銅溶液·····	182
其他銅鹽溶液·····	183
以氫氧化物形式加入的銅·····	185
這些系統的理論·····	185
銀鹽·····	189
其他的硫化物系統·····	189
第十二章 表面氧化的硫化礦物的浮選·····	190
硫化礦物的氧化產物·····	190
氧化生成物對空氣與礦物附著的影響·····	195
陽離子的影響·····	195
陰離子的影響·····	196

在矿物表面上和在浮选中氧化作用的影响.....	198
应用羟基和氰化物作抑制剂时氧化对黄药作用的影响 .....	200
铜盐作活化剂, 砷类和氰化物作抑制剂时氧化对黄药 作用的影响.....	202
亚铁盐及砷类存在时以氰化物作抑制剂, 氧化对黄药 作用的影响.....	206
铁盐作活化剂, 砷和氰化物作抑制剂时, 氧化对黄药 作用的影响.....	207
铜盐、亚铁离子作活化剂, 砷和氰化物作抑制剂时, 氧化对黄药作用的影响.....	207
氧化生成物对氧化矿物浮选的影响.....	208
消除氧化和未氧化矿石间差异的可能方法.....	208
氧化作用的制止 .....	208
氧化作用的完成 .....	209
从矿物表面上除去氧化表膜 .....	209
<b>第十三章 长烃鏈盐类捕收剂</b> .....	213
长烃鏈盐类的化学.....	213
来源 .....	214
提純 .....	214
分析 .....	215
溶液的性质 .....	216
pH值的測定 .....	223
潤湿性质.....	223
不溶解的盐类 .....	225
长烃鏈盐类浮选剂——一般特性.....	226
长烃鏈盐类浮选剂——特殊反应.....	228
矿物吸附捕收剂的条件的解释——結果的理論說明.....	240
<b>第十四章 长烃鏈盐捕收剂与各种矿物作用的詳細报导</b> .....	247
元素.....	247

硫化矿物	249
皂类	249
烷基硫酸盐	252
胺类	252
卤化物	258
螢石	258
氧化物	266
石英	266
赤铁矿, 刚玉, 钛铁矿	270
磁铁矿, 铬铁矿	273
金红石, 锡石, 软锰矿	275
含水氧化物	281
碳酸盐	281
重金属碳酸盐	281
硷土金属碳酸盐	284
硅酸盐	290
磷酸盐	301
硫酸盐, 硼酸盐	302
钨酸盐	307
第十五章 浮选过程的动力学	312
概說	312
反应速度	313
浮选速度	317
浮选机 (真空浮选机除外) 中气泡与矿物附着过程的	
理論	322
感应期	334
薄膜的崩潰	338
真空浮选机	342
浮选机的效率	342
第十六章 浮选中的胶体与矿泥	345

概述	345
胶体溶液的性质	346
亲水胶体对浮选的影响	347
細矿粒对粗粒矿石浮选的影响	350
第十七章 表面电性与浮选的关系	354
概說	354
固液界面静电力的研究方法	356
浮选的电理論	358
浮选过程中不同阶段上的电力作用	359
浮选与等电点	363
电荷对表面张力及接触角的影响	364
泥化和感应期	364
第十八章 泡沫的产生	365
产生泡沫的方法	367
产生泡沫的压气設備	367
攪拌起泡法	371
泡沫形成的理論	373
泡沫的排水	379
泡沫系統中其他的重要因素	380
三相泡沫系統	381
选择起泡剂的方法	382
参考文献	387

## 第一章 浮选历史概述

本书没有对近代浮选厂、浮选机械以及浮选实践的发展进行全面的評述。本章将在較广的范围内叙述早期浮选方法的原理，以及浮选方法的发展情况。

关于浮选机械发展情况的叙述讀者可参閱澳大利亚矿冶学会布罗肯山(Broken Hill)分会的学报<sup>[59]</sup>(1930)，以及胡佛(Hoover)<sup>[256]</sup>(1916)，里卡尔德(Rickard)<sup>[432]</sup>(1921)，布鲁奇霍德(Bruchhold)<sup>[61]</sup>(1927)，迈耶(Mayer)和施伦兹(Schranz)<sup>[350]</sup>(1931)，路肯(Luyken)和拜尔布劳厄(Bierbrauer)<sup>[324]</sup>(1931)，高登(Gandin)<sup>[91]</sup>(1932)，腊邦(Rabone)<sup>[410]</sup>(1932)，皮特森(Petersen)<sup>[392]</sup>(1936)，或塔加尔特(Taggart)<sup>[490]</sup>(1944)等所著书。里卡尔德在1921年所著的书是具有重要意义的。該书指出了三十多年来在浮选理論与浮选实践方面的巨大发展情况。

### 早期的方法

在1860年，英国人威廉姆黑奈斯(William Haynes)<sup>[244]</sup>获得了一种矿物分离法的专利权，該法是根据硫化矿和脉石在与油接触时所产生的差別而进行的。经过細磨的矿物与适量的油混合后，硫化矿物顆粒就与油滴形成大的聚合体，脉石矿粒可用水流从其中分离出去。这种方法虽不能认作是真正的浮选方法，但可算是早期浮选方法的先驅者，其全部过程都是建基在硫化矿物与脉石矿物和油的不同作用上。

1886年美国入凱理埃佛桑(Carrie Everson)取得了一种方法的专利权<sup>[152]</sup>，这种方法是黑奈斯方法的发展，不同之处在于埃佛桑在过程中加入了硫酸以强化有用矿物与脉石矿物的差异。罗布桑(Robson)和克劳德(Crowder)<sup>[434]</sup>(1894)也提出与黑奈



斯法稍有不同的方法。1904年布罗肯山中央采矿場曾采用卡特莫耳 (Cattermole) 法<sup>[76]</sup>，該法又有了进一步的改进，过程中加入皂类、酸和碱以改善选矿的结果。

德累斯顿 (Dresden) 的貝賽耳 (Bessel)<sup>[42]</sup> 兄弟在 1877 年曾获得一种选别石墨矿的真正浮选方法<sup>①</sup>。矿石经过粉碎后与 1~10% 的有机物 (如石蜡油) 混合，加入水并煮沸。石墨与油的聚合体浮在表面上，脉石与水则留在下面。在 1896 年他们提出了第二种方法，即在系统中用酸与碳酸盐或金属作用以产生气体，这种方法说明他们已认识到气体对选别的作用，由于气体的浮力把油与石墨的聚合体带到液体表面上。可以看出，貝賽耳兄弟的方法与近代的泡沫浮选法在原理上差别不大，只是近代泡沫浮选法的用油量较少，或用其他的物质代替油，并用其他的方法产生气体。但是貝賽耳兄弟采用的方法被人们遗忘了，近代浮选方法所以发展起来是由于后来的许多研究者工作的结果。

根据路肯和拜尔布劳厄<sup>[324]</sup> (1931) 所述，埃耳莫尔 (Elmore) 的方法<sup>[138]</sup> (1898) 曾在威尔士用以处理 50 吨/日的铜矿石，此法与貝賽耳的方法相似，浮选过程中油与矿物的聚合体被浮出，但油的用量甚大。此法的意义是很大的，曾引起冶金家们注意应用浮选法富集有用矿物的可能性。

## 第一个成功的浮选方法

1901年波特 (Potter)<sup>[402]</sup> 发现了第一个用于大规模生产的浮选方法，应用此法曾生产出六百万吨以上的含锌达 42% 的锌精矿。矿石是来自废石堆中，含 Zn 约 20%，以干的状态加于热硫酸溶液中。酸与矿石作用后即逸出气泡，气泡与閃锌矿粒接触就把它們带至表面上，因而将閃锌矿回收。迪耳普腊特 (Delprat) 用硫酸氢盐 ( $\text{NaHSO}_4$ ) 代替了硫酸，因此，这种方法又称为迪

---

① 迈耶和施伦兹<sup>[350]</sup> (1931) 所著书的前面曾对这种专利方法作了真实的描述。

耳普腊特一波特法。但迪耳普腊特自己的公司是应用波特的硫酸法。

大約在同时期，弗罗門特 (Froment) 在意大利<sup>[181]</sup> (1920) 获得了一种方法的专利权，但此法仅是选別硫化矿物的貝賽耳法的发展。过程中用了1~1.5%的油，并在系統中加入石灰石和硫酸以产生气体。虽然貝賽耳的专利已被人們遺忘了，但由于选矿公司 (Minerals Separation Company) 采納了弗罗門特的意見，因而貝賽耳的专利对浮选的发展有很大的貢獻。

## 表 层 浮 选 法

在尼比利厄斯 (Nibelius)<sup>[368]</sup> 1892年获得专利权之后，許多其他的发明者曾探索了在水面表层浮起有价矿物的方法。应用迪巴維 (De Bavay) 法<sup>[107]</sup> (1904) 曾生产出三十万吨以上的鋅精矿；这种方法是把磨細的矿石用  $\frac{1}{5000}$  的油处理后使其流到水的表面上。馬克魁斯通 (Macquiston)<sup>[340]</sup> (1907)，伍德 (Wood)<sup>[350]</sup> (1904) 和其他人也曾获得表层浮选法的专利权，其中有些曾应用于大規模生产。随着泡沫浮选法的发明，表层浮选法就被淘汰了，因为表层浮选机械的生产能力远小于泡沫浮选机械的生产能力。

## 泡沫浮选法的发展

澳大利亚矿冶学会布罗肯山分会的学报<sup>[59]</sup> (1930) 指出了布罗肯山在当时的重要地位，在1910年它成为一个选矿研究的中心地。几乎每个公司都进行着不同方法的試驗，对每个有希望的研究工作都进行了大規模的試驗。漸漸地一种更正規的生产程序从波特、迪耳普腊特、迪巴維、埃耳莫尔和变相的卡特莫耳选矿法中产生出来，而且被采用了。在布罗肯山有几个选矿厂用埃耳莫尔的真空浮选法<sup>[139]</sup> (1904) 进行生产。在这种方法中，采用降压方法使气泡从水溶液中析出，气泡与用油处理过的矿物接触后

就将其带至液体表面。就像这个时期大多数的方法一样，这种方法能将脉石除去，但不能使硫化矿物之間彼此分离。

在这个时期，除了波特法不需加入油外，大多数的方法都需要很多的油。早期的卡特莫耳法在降低了加油量后，发现硫化矿物也能浮起，脉石矿物则保留在矿浆中。苏耳曼 (Sulman)，皮卡尔德 (Picard) 及巴洛特 (Ballot)<sup>[477]</sup> 1906 和恰普曼 (Chapman)<sup>[77]</sup> (1906) 相继在过程中使用激烈搅拌的方法使矿浆充气。这种方式已发展为今天的泡沫浮选法了。

为了从矿浆中游离出气体，曾使用过好几种方法。如前所述，最初是貝賽耳兄弟用煮沸溶液的方法使其中溶解的气体游离出来，继之是在酸性矿浆中借化学反应产生出大量的气体。波特根据矿石的性质，用加酸及加热的办法游离出气体，而弗罗門特和貝賽耳兄弟则在过程中加入碳酸盐以保证足够的充气。埃耳莫尔使系统处于低压来代替用煮沸溶液的方法游离出溶解的气体。他想用电解法产生气体，但没有得到应用。瀑落式浮选机是靠矿浆流以相当高差落入浮选机矿浆中以产生足够的充气作用，这个原理于1938年在布罗肯山仍有少量的应用。今天，经过周密设计的、轉速很快的叶輪，能从适当地方的进口处吸入空气到系统中，并将其瀾散成很多的小气泡。压气式浮选机直接經由毯布鼓入空气造成气泡，气升式浮选机則用一系列管子引入低压空气。关于这些类型浮选机的叙述，讀者可以参閱塔加爾特的选矿手册<sup>[489]</sup> (1944)，或其他的浮选书籍。

## 优先浮选法

在1913年以前，全世界都采用重力选矿法，但重力选矿法不能将鉛鋅矿石中的方鉛矿完全回收。因此在采矿場的富渣堆中积存了大量的方鉛矿。这时的浮选法对于回收閃鋅矿虽已相当成功，但大部分的方鉛矿与閃鋅矿一起同时被回收了，因而增加了冶炼的困难。在布罗肯山，曾經有一年以上的时间使用霍尔伍德 (Horwood)<sup>[258]</sup> (1908) 法，以防止方鉛矿与閃鋅矿一起浮起。給

矿用低温焙烧的方法使方铅矿表面氧化，此时闪锌矿的表面尚未发生变化，这样，闪锌矿就能与方铅矿物分离开来。

首先引用真正的硫化矿优先浮选法的是莱斯特 (Lyster)<sup>[325]</sup> (1912)。他发现在硷性溶液（不在酸性溶液）中，方铅矿将比闪锌矿优先浮起。过程中用了小量的桉树油，方铅矿在低温时就能浮起。这种方法分选很不完善，但它指出了更有效分选的途径<sup>①</sup>（在浮选闪锌矿时，格林威 (Greenway) 和拉佛斯 (Lavers)<sup>[223]</sup> 在 1909 年曾使用了桉树油，每吨矿石只需 0.25 公斤）。

1912 年罗赖 (Lowry) 和格林威<sup>[323]</sup> 对方铅矿物的浮选曾使用一种现在称为“抑制剂”的药剂。将给矿用含 1% 的重铬酸钠热液处理后，闪锌矿即浮起成为精矿，铅矿物则留在尾矿中。

次年，沃温 (Owen)<sup>[383]</sup> (1913) 获得与莱斯特法原理相似的方法，此法引用了下部通气的原理，即在浮选机接近底部的地方导入空气。莱斯特认为，采用某些盐类可以达到要求的结果，而沃温则认为，主要靠控制给入的空气量来达到。

1913 年布腊德福德 (Bradford)<sup>[49]</sup> 提出了另一种浮选的程序，在过程中应用了二氧化硫作为闪锌矿的抑制剂，使铅矿物浮起。他对浮选法的最大贡献<sup>[48]</sup> (1913) 是发现微量的硫酸铜能大大地增强闪锌矿的可浮性。现在浮选闪锌矿时都利用这个发现。这种用硫酸铜把闪锌矿改变成更易与捕收剂（油）起作用的过程就是“活化作用”。

浮选方法从布罗肯山迅速地传播到世界各地，对铜的冶炼产生了很大的影响，因为采用这种方法，使从前不利于处理的贫矿石获得了开采，此外，世界上有经济价值的矿石的储量由于这些矿石得到成功地处理而大大地增加了。

今天，这种方法实际上已用于选别开采出来的各种矿石。上万吨的复杂含金矿石用它处理以除去其中不利于氰化法处理的矿

① 在莱斯特的碱性溶液操作法中，可能妨碍或阻止闪锌矿被来自矿石中的硫酸铜所“活化”。

物，或者减小氰化法处理前必须焙烧处理的矿石量。氧化矿石也能用浮选法处理，远在1905年施瓦尔兹（Schwarz）曾应用硫化钠来改善它们的可浮性。

用浮选法回收硫、石墨和滑石已有长久的历史。然而从1935年起非金属浮选的应用才发展起来。1937年腊耳斯通（Rals-ton）<sup>[414]</sup>对非硫化矿物的浮选首先进行了有成效的考查。对磷酸钙、石灰石、萤石、菱镁矿和白云石曾大规模地采用了浮选法。也有许多矿物如锆石、钛铁矿、金红石、重晶石、蓝晶石、铬铁矿、锡石、绿柱石、锂辉石、霞石、石英、云母、絹云母、铝土矿、粘土、白钨矿、黑钨矿、锰矿石、磁铁矿和明矾石在适当的条件下用浮选法也能分离。

在化学工业方面，在饱和溶液中浮选盐类有极大的发展。大多数的硷金属卤化物、硫酸盐和硝酸盐现在用浮选法均能将其彼此分选开来。对选矿工作者来说，含有少量纸浆的水或污水的净化，植物产品中有机树脂的回收虽然知道得不多，但是对这些方面的专家们意义就很大了。

三十多年的时间，浮选法已成为一种主要的选矿方法。仅在美国一年内就有上亿吨的矿石用浮选法处理。应用浮选法的机会是无穷无尽的。

## 现代捕收剂

1921年，珀金斯（Perkins）<sup>[391]</sup>对含三价氮或二价硫的可溶性有机化合物能代替油作为捕收剂的发现，大大加速了优先浮选的发展。然而它为凯勒（Keller）和路易斯（Lewis）<sup>[278]</sup>（1925）在选矿公司获得黄药专利权的所压倒。黄药的发明带来了选矿工业上的革命，其地位只有怀特沃斯（Whitworth）<sup>[544]</sup>在1926年发明的“黑药”能与之抗衡。显然，许多类似的有机化合物可能具有相同的捕收效能，但从制造简单及价格便宜上来看，它们将难于取代黄药。

对非硫化矿石而言，某些可溶性化合物如皂类、脂肪醇及胺

的衍生物类都是很早以前就知道的良好浮选药剂，但是在发现适当的抑制剂之前，它们并没有得到有成效的应用（参看九、十三及十四章）。

## 抑 制 剂

早期的发展在于寻求有价硫化矿物从脉石矿物中浮选的条件。在此时期中，油类捕收剂或其代用品的研究占据了中心地位。稍后，已进步到使硫化矿物彼此分离的研究，这时与油类捕收剂一起同时应用了无机药剂。在可溶性含硫捕收剂发明后，新捕收剂的研究已转入另一方面，主要研究用于优先浮选中的药剂（大部分是无机盐类药剂）。浮选时把所有的硫化矿物从矿石中浮起是容易办到的，但要使一种硫化矿物与另一种硫化矿物分离现在仍然是困难的。

因此，在工业上重要要求之一就是研究更具有选择性的抑制剂。最初硷类用得很广泛，特别是在闪锌矿回收过程中抑制黄铁矿。但最有价值的抑制剂仍属于氰化钠的发现，它与硫酸锌联合应用，或者不联合使用分别为谢里丹（Sheridan）和格利斯沃尔德（Griswold）<sup>[459]</sup>（1922）获得专利权。在硷性溶液中，氰化物是闪锌矿和黄铁矿的抑制剂，但它不能抑制方铅矿；因此，应用氰化物就能获得较纯净的铅精矿。同样，由于它能抑制黄铁矿就有利于从铜-铁矿石中回收铜矿物。更好的是氰化物对它所抑制的矿物无持续的影响，如在布腊德福德法中，浮选方铅矿之后加入硫酸铜，闪锌矿就能回收成为一种单独的精矿。同样，将硷性中和，或者加入更多的原来捕收剂，或采用更有效的捕收剂，黄铁矿即作为第三种精矿选出。

## 浮选理论的发展

在浮选方法的早期，理论家们以浮选作为争鸣的园地，几乎浮选方面的作者皆有其“浮选理论”。这些理论多系设想，很少提供有试验的根据。然而，苏耳曼<sup>[476]</sup>（1919—20）、埃德塞（Ed-

ser)<sup>[129]</sup> (1922) 和巴尔奇 (Bartsch)<sup>[32,33]</sup> (1922) 等曾作出了出色的贡献。当时由于表面物理及化学的研究进展不够, 尚不能提出完善的理论。即使在今天, 我们对固体表面吸附作用的知识也远未完善, 而优先浮选又是依赖于使一种矿物表面能吸附捕收剂, 其他的矿物表面则不能吸附, 因此可以看出, 浮选过程的任何理论在某种程度上只具有暂时的性质。在某些方面, 研究者曾经在浮选的领域内揭露了一些邻近表面化学领域内的东西。浮选实践家依靠经验的发现亦给予化学家以工具, 使化学家能较快地加以应用。

正常情况下, 浮选是依赖于可溶性捕收剂的定向吸附作用。被吸附的捕收剂分子不能将其看作为一整体, 而是分子的一部分附着在矿物的表面上, 另一部分则向着 (或定向) 吸附表面的外方。就是这种吸附分子的外层部分决定了被捕收剂覆盖着的矿物的浮选性质。这种分子定向吸附的原理是哈代 (Hardy)<sup>[235]</sup> 在 1912 年首先提出的。蓝格米尔 (Langmuir)<sup>[310]</sup> (1917), 马尔塞林 (Marcelin)<sup>[347]</sup> (1931) 和阿达姆 (Adam)<sup>[3]</sup> (1944) 对这种定向表膜曾作出杰出的研究, 特别是在水的表面上。迪博厄 (De Boer) 和克斯特斯 (Custers)<sup>[108]</sup> 在 1934 年首次作出重大的尝试, 用分子力在量上阐述了吸附作用。熟读他们的论文之后, 将使读者相信要驳倒这种解释的方法是困难的。许多其他的学者对表面物理化学反应的发展曾作出贡献, 帮助奠定了必须建立于其上的浮选理论基础。对他们工作的评价将在后面几章内叙述。

关于浮选的物理和化学基础原理的研究在黄药发明后变得更切合实际了, 而且开始有可能以纯化合物来进行研究工作。高登及其同事在尤塔 (Utah)<sup>[189,196,192,194,199,203,211]</sup> (1928, 1930) 继盖茨 (Gates) 和贾科布森 (Jacobsen)<sup>[188]</sup> (1925) 之后, 对纯矿物的可浮性质展开了广泛的研究, 这种研究有助于更好地了解浮选过程的原理。塔加尔特及其合作者在纽约也进行了这方面的研究。后来, 苏联、澳大利亚等国的研究者又从事了基础方面的研究, 在这些年代之后, 世界上出版了相当数量的有关研究