目　录

第一篇　总　论

第一章　矿物加工学概述…… 3
第一节　矿物加工学概述…… 3
第二节　矿物加工学在国民经济及社会发展中的地位和作用…… 7
第三节　矿物加工工程学科体系 …… 10

第二章　我国主要选矿、选煤厂工艺流程…… 16

第二篇　矿物加工学的理论基础和单元技术

第三章　加工物料的表征、解离粉碎和筛分分级…… 45
第一节　矿物加工对象的鉴别与表征 …… 45
第二节　解离与粉碎 …… 71
第三节　筛分与分级 …… 93

第四章　物料分选富集…… 151
第一节　物理分选…… 151
第二节　界面分选理论及应用…… 183
第三节　泡沫浮选及选择性高分子絮凝…… 198

第五章 物料的表面改性、化学加工与成型 …… 218
第一节 矿物的表面改性…… 218
第二节 矿物原料的化学加工处理…… 244
第三节 造粒成型…… 272
第四节 煤的造粒与成型…… 284

第六章 过程的数学模型…… 301
第一节 矿石颗粒粒度分布的数学模型…… 301
第二节 筛分与分级的数学模型…… 304
第三节 破碎与磨矿的数学模型…… 306
第四节 重力分选过程的数学模型…… 311
第五节 浮选过程的数学模型…… 314

第三编 进展和展望

第七章 我国矿物加工学某些研究应用进展…… 325
第一节 复合物理场中颗粒运动与分选…… 325
第二节 微细颗粒的分选理论及应用…… 342
第三节 复杂多金属硫化矿电化学调控浮选…… 358
第四节 药剂分子设计和特效药剂的开发…… 382
第五节 电化学催化与矿物浮选、矿物溶解提取 …… 399
第六节 流化床理论与煤的干法分选…… 407
第七节 水煤浆燃料制备技术…… 418
第八节 疏水聚团分选…… 439
第九节 微细颗粒在静电场中的行为与分离技术…… 459

参考文献…… 476

第一篇 总论

第一章　矿物加工学概述

第一节　矿物加工学概述

随着“矿物加工学”的科学技术内容、处理对象和产品品种的不断发展深化，这个专业领域的名称也几经改变。在我国目前工业界沿袭历史习惯，通常称为“选矿”。在国内外学术界及在有关科技著作和文献中，则由早期“选矿”(Ore Dressing) 逐步发展为“矿石加工”(Ore Processing)，后又定名为“矿物加工”(Mineral Processing)。大英百科全书中，载有对这三个不同词汇的阐述界定，但在实际使用当中，常常不容易也无必要作出严格的划分。当今出版的专业刊物，召开的专业学术会议和发表的论文报告，比较正式的都是用“矿物加工”作为这一专业领域的名称。国家学位委员会制定的专业目录中，专业名称已经定名为“矿物加工工程”。

本书名称采用“矿物加工学”，试图尽可能比较全面系统地介绍这一学科的产生及发展过程，反映出这个学科的科学基础和主要单元技术，介绍近年来国际上尤其是我国取得的研究开发应用成果和成就。由此我们还可以通过与以往的“选矿学”著作的内容和体系相比较，研究它们之间的异同，使“矿物加工学”的内容范围和体系更加符合当今研究开发、工业生产以及专业学校培养人才的需要，有助于事业的发展。

为方便非选矿专业的读者阅读本书，下面对“矿物加工学概述”这一学科进行简要概述。

地壳由岩石构成，岩石是矿物的集合体。岩石中有价矿物成分

的含量在当前技术经济条件下，可以提取利用者称为“矿石”。矿石中除含有一定量的有价成分外，还含有大量暂时“无用或无价”的其他矿物，通称为“脉石”。矿山采出的原始产品称“原矿”，其中含有大量的脉石。

把矿石加以破碎，使有价矿物与脉石矿物彼此解离开，然后，将有价矿物富集起来，供冶金、化工、建材工业用作原料、材料及燃料，并抛弃其中绝大部分脉石和有害杂质的工艺过程，称“选矿”、“矿物加工”或“矿物处理”。选出、富集了有价矿物的产品供作冶金、化工原料时称“精矿”，分出的可暂时抛弃的无价部分称“尾矿”或“矸石”。若原矿中含有多种有价矿物，则通过矿物加工可将它们分别选出、富集起来，成为相应的多种产品。虽然有价目的矿物已富集在精矿中，但由于选矿过程不可能将有价目的矿物与脉石完全绝对分开，所以精矿产品中也混有脉石，而尾矿中也必然会含有少量的有价矿物。原矿与产品中有价目的矿物的含量称矿石的“品位”，选矿过程中还会产生一部分品位介于精矿与尾矿之间的中矿。此外，选矿过程还包括按粒度的分选作业，称“筛分”与“分级”。在选矿过程中按粒度分级是为了适应不同分选作业的需要，同时粒度规格也是产品质量的一个指标。由于尾矿中仍含有少部分有价矿物，所以它只是暂时被搁置，随着技术的进步，还可以再加工，从中回收有价矿物，或改作其他用途。事实上目前世界上就有许多选矿厂在处理过去老厂留下的尾矿，例如美国的克来马克斯钼矿选矿厂与加拿大的萨利文矿铅锌和铜铅锌选矿厂等。

最早，矿物加工所处理的对象是金属矿石。随着处理对象扩展到非金属矿物原料和煤炭，处理方法也随之扩展至各种化学提取分离技术。在 20 世纪初期，按照 A. F. Taggart 的分类，矿物加工包括三个分支，即：物理选矿、矿物的化学提取处理及化石燃料加工。化石燃料加工并不包括石油、天然气、油母页岩加工，只涉及煤炭的物理与化学加工。当今，矿物加工的内容又扩展到包括金属与

非金属矿石的物理选矿、冶炼前的团矿与烧结、矿物的化学加工处理、矿粒的化学加工改性、选煤与煤炭的物理加工。这些过程一般是采用物理或物理化学方法，传统的技术是在不改变这些矿物本身的基本化学组成情况下，从原矿中分离富集和提取有价矿物，或者将它们进一步加工成高附加值的产品，例如加工成各类结构材料，直至加工成具有独特性能或优异性能的功能材料和复合材料。

近年来，适应传统工艺处理的富原矿资源日益减少。贫矿、“表外矿”（未圈入可采范围的贫矿）和组分复杂、加工处理困难的矿产资源的利用越来越迫切。一些新的技术被开发应用，在金属矿领域，各种“堆浸”和“生物浸出”技术已有显著发展。这一由传统的采矿、冶金、选矿和生物工程学科交叉组成的新工艺，未来将有更大的发展。浸出工艺的产品不是矿物，而是纯金属材料。

煤炭业通称矿业，但煤炭并非典型矿物，而是由三亿多年前古生植物残骸累积，经页岩、泥浆和淤泥覆盖，在地壳变质作用下形成的层状岩石。煤中的有价部分为其中的有机质。成煤植物中自身含有的矿物质、煤炭沉积过程中从外部带入的矿物质，以及开采过程中混入的煤层顶、底板及夹层岩石，都属于不可燃的杂质。由矿井开采出的煤炭产品称“原煤”。煤炭的质量习惯上不是以其中有机质的含量（品位），而是按它的发热量或燃烧后的剩余残渣——“灰分”的含量来评价的。灰分愈低，质量越好。因此，选煤过程的产品，包括精煤、中煤及矸石，是按照它们灰分的高低来划分的。不同用户对煤炭不但有灰分的要求，而且对粒度规格也有限制，将原煤按粒度分级成为粒度规格不同的产品简称“筛选”。煤炭的物理加工除选煤（习惯上也称洗煤）外，还包括将粉煤成型，加工成便于应用的型煤，以及将煤炭加工成一种高浓度水煤浆燃料，使传统的固体煤炭转化为一种流体燃料。

下面首先介绍传统的（经典的）物理选矿的基本内容。原矿中

的有价矿物是呈各种形态以不同大小嵌布在矿石中的，要从中选出高品位的精矿，通常先将原矿进行破碎，甚至要进一步磨矿，使它成为更细的颗粒。破碎后的细颗粒所含的有用矿物的品位必然会有高有低，这样才有可能将它们分离成品位不同的产品。所以，选矿过程分为使有价矿物与脉石杂质相互解离和将其中品位高的颗粒富集成为精矿产品的分选两个基本环节。破碎、磨矿的细度不够，不足以得到品位合格的精矿与可以抛弃的尾矿；但是过细，不但没有必要，还会增加能耗和下一步分选作业的困难。因此，掌握适当的解离度是十分重要的。

品位不同的颗粒，由于其物质组成不同，必然会使它们的物理性质或表面物理化学性质间出现差异。选矿(煤)过程的分选作业，正是依据它们性质上的这些差异将它们分离的。例如，人工拣选时，就是依据颗粒的颜色与光泽不同，从原矿中挑选出脉石或精矿。绝大多数的机械选矿方法，都是在流动介质中进行的，性质不同的颗粒，在外力场的作用下，在流场中的运动状态各不相同。依据这一点，就可以将它们分开。选矿过程中所用的分选介质有空气和水、水溶液、悬浮液或磁流体等。如果所用的分选介质不是空气，选矿产品还必须先经过脱水，脱水实质上也是一种分离作业，即固、液分离。所以矿物加工中的分选作业可通称为分离。物理选矿可利用的矿物性质及常用选矿方法见表 1-1。

表 1-1　　可利用的矿物性质及常用选矿方法

所依据矿物性质	选矿方法	工艺名称举例
密度	重力选矿	洗矿、分级、重介质选矿、跳汰、摇床、溜槽分选、螺旋选矿、气力分选等
磁性(导磁性)	磁力选矿	弱磁场力分选、强磁场力分选、高梯度磁场力分选、超导磁选机分选等
导电性	电选	高压静电选、摩擦电选

续表 1-1

所依据矿物性质	选矿方法	工艺名称举例
颗粒表面物理化学性质(润湿性)	浮选、絮凝	泡沫浮选、表层浮选、油浮选、油团浮选、液　液分离、离子浮选、界面选矿、选择性絮凝
颜色、光泽、放射性、导电性、磁性等等	拣选	手选、X 射线拣选、放射性拣选、磁性拣选、导电性拣选、光中子检测拣选等等
粒度	按粒度分选	筛分、分级
形状	按形状分选	按形状筛分
摩擦系数	摩擦与弹跳	摩擦与弹跳分选
溶解度	化学选矿	浸出、沉淀分离、溶剂萃取或吸附或电解

从表 1-1 中可以看出，矿物加工涉及的学科领域很广，包括物理、化学、物理化学、力学、矿物学及化工、材料、电气与电子技术等许多方面。

随着世界经济的发展，地球上可供人类使用的资源也日趋贫乏，为使国民经济可持续发展，将对环境带来污染的工业与生活废弃物加工成可用产品，已是当务之急。这些物料虽然不是矿物，但却是重要的资源。采用矿物加工技术，可从中提取有价部分，同时净化了环境，减少了污染。所以，近年来，矿物加工的范围已扩展到这些领域。

第二节　矿物加工学在国民经济及社会发展中的地位和作用

人类在漫长的生存与发展过程中所需要的金属、非金属矿物以及一次能源，大部分是从地下资源中获取的。各种金属在地壳中储量的估计值见表 1-2。

表 1-2 各种金属在地壳中的蕴藏量

元素	蕴藏量/%	3.5 km 内蕴藏量/t	元素	蕴藏量/%	3.5 km 内蕴藏量/t
(氧)	46.4		钒	0.014	$10^{14}\sim10^{15}$
硅	28.2	$10^{16}\sim10^{18}$	铬	0.010	$10^{13}\sim10^{14}$
铝	8.2		镍	0.0075	
铁	5.6		锌	0.0070	
钙	4.1		铜	0.0055	
钠	2.4		钴	0.0025	
镁	2.3	$10^{16}\sim10^{18}$	铅	0.0013	
钾	2.1		铀	0.00027	$10^{11}\sim10^{13}$
钛	0.057	$10^{15}\sim10^{16}$	锡	0.00020	
锰	0.095		钨	0.00015	
钡	0.043		汞	8×10^{-6}	
锶	0.038		银	7×10^{-6}	
稀土	0.023		金	$<5\times10^{-6}$	$<10^{11}$
锆	0.017	$10^{14}\sim10^{16}$	铂族金属	$<5\times10^{-6}$	

从表 1-2 中可以看出，前 8 种金属在地壳中的蕴藏量达到 99%以上，其中硅和氧占 74.6%，而工业上重要的金属含量却很少。如果含重要金属的矿物在整个地球上呈均匀分布的话，就会因极其分散而不可能经济地开采利用。由于各种地质作用与自然现象的作用，使其中一些金属矿物富集成为可供开采利用的矿床。但是，只有少数富含有价矿物的原矿，即“富矿”可直接冶炼、燃用或处理；大部分由于矿山采出的原矿品位太低，满足不了冶炼技术的需要，或者从技术角度虽可行，但是这将使矿石的运输费用和冶炼、处理设备的负荷大大增加，在经济上显然是不合理的。而且有许多矿物是共生在一起的，只有将它们分别选出才能加以利用。所

以矿物加工对资源的综合有效利用十分重要。以几种常用金属矿物为例，在现有技术经济条件下，可开采的矿石品位与冶炼或加工前所需的矿石品位列于表 1-3 中。

表 1-3　几种常用金属矿物可开采的矿石品位与冶炼或加工前所需品位

矿　种	工业品位/%	冶炼品位/%	矿　种	工业品位/%	冶炼品位/%
磁铁矿	20～25	60～67	钨矿	0.12～0.3	65～70
赤铁矿	30	55～65	锡矿	0.2	30～65
硫化铜矿	0.4～0.5	12～30	镍矿	0.5～1.0	3～8
氧化铜矿	0.7	12～30	硫化钼矿	0.06	45～51
硫化铅矿	0.7～1.0	40～70	硫化钴矿	0.06～0.08	0.2～0.5
硫化锌矿	1.0～2.0	40～70	脉金矿	4～5 g/t	30～160 g/t
			化工用磷矿	12～15	加工前 28～35

从表 1-3 中可以看出，除极少数的富矿外，绝大多数的金属矿与非金属矿只有先进行加工、富集后，才能经济、合理地作为工业原料有效利用。特别是由于世界矿物资源随着矿石被大量开采利用而日益贫乏，必须越来越多地利用贫矿和复杂矿，因此需要通过矿物加工处理的矿石量会越来越大。

煤炭与其他矿物的情况有些不同，人们往往错误地认为，从矿井开采出来的原煤不经加工也能使用，现实生活中也确是如此。但这是很不合理的，因为大部分原煤的质量满足不了用户的需求，据 1997 年统计，全国原煤灰分 25.61%，硫分 1.02%，含矸率 2.54%，有的煤矿原煤灰分竟高达 40%，硫分超过 3%的也屡见不鲜。原煤不经加工直接进入市场使用带来的后果是：

(1) 降低了煤炭利用的热效率。据统计，目前我国煤炭利用的热效率较低，只有 35%～45%。

(2) 造成运输力的极大浪费。煤炭是我国运量最大、平均运距最长的大宗商品。据 1991 年统计,约占铁路运量的 40%,公路货运量的 25%及水运的 20%。每年铁路运煤约 5.6 亿 t,其中约有 4 亿 t未经过洗选加工,约有 6000 万 t 的矸石从煤矿运至用户,平均运距约 500 km。

(3) 燃煤对大气带来了严重的污染。燃煤污染有烟尘(TSP)、二氧化硫(SO_2)、氮氧化物(NO_x)及二氧化碳(CO_2)等。我国的大气环境中的 TSP 和 SO_2 浓度普遍超过国家规定的标准。据统计,1995 年我国烟尘排放量达 1414 万 t/年,其中 50%来自燃煤;二氧化硫排放量在 1850 万 t/年以上,其中 80%来自燃煤。1995 年煤炭在中国的一次能源结构中占 76.9%,中国的一次能源以煤为主的状况在相当长的时期内是不会改变的。据预测,到 2020 年仍将占 65%以上。所以,为了合理、有效利用煤炭资源,减少燃煤对环境的污染,保持国民经济的可持续发展,煤炭的加工在国民经济中是十分重要的。中国政府十分重视洁净煤技术,煤炭的加工是洁净煤技术中的重要组成部分。

由此可知,矿物加工是矿物资源利用的一个重要的工业生产过程。无论是金属、非金属矿产资源与煤炭资源,在地球上都是有限的,而且是不可再生的。必须依靠矿物加工技术,使其得到合理、有效的利用。随着矿物加工技术的发展,在现有技术经济条件下认为没有开采利用价值的矿物资源,也将变为可用的资源。现有工业与生活废弃物,采用矿物加工技术也可以回收再生。所以,矿物加工科学在为人类开发利用自然矿物资源、减少环境污染、保持国民经济的可持续发展方面作出了重要的贡献,今后将日益得到发展。

第三节 矿物加工工程学科体系

在 19 世纪,矿物加工本不是一门独立的学科,而是采矿大学

科体系中的组成部分，因为有用矿物都是在矿山附近或直接在矿山被开采回收的。1900 年前后，冶金才从大矿业中分离出来，发展成为独立的学科。此后，传统的矿物加工（选矿）或者成为冶金学科的组成部分，例如在以金属矿产及金属材料为主要经济支柱的地区；或者仍然是采矿学科的有机组成部分，例如在以煤炭及非金属矿产为主要经济支柱的地区。只是在 20 世纪 30 年代以后，选矿才开始逐步发展成为相对独立的一门工程学科。

早期的矿物加工（选矿）学科体系是建立在选矿厂的工艺过程基础之上的。它本质上是选矿过程的反映，由三大板块构成：选矿方法（主要是浮选、重选及磁选）、辅助过程（例如粉碎和脱水干燥等）和选矿过程检测及控制。因此，具有很强的实用特征。

20 世纪后半叶，随着世界经济的迅猛发展及科学技术的飞速进步，加之高品位、易选矿产资源的逐步枯竭，资源及材料工程领域的各种学科均发生了明显的调整及变化。例如，冶金学科逐步向材料学科靠拢并转化。矿物加工也不例外，经历了一系列变化和调整，面临着重大的挑战。

开采矿石的品位越来越低。以铜矿资源为例，美国的入选铜矿石的平均品位在 20 世纪 30～40 年代是 1.5%，现在仅为 0.6%，个别选矿厂处理的铜矿石，其品位低至 0.35%。据估计，品位由 1.5%下降到 0.5%，选矿能耗将增大 1 倍，品位的进一步降低，选矿能耗的增长幅度将会更大。问题不仅在于此，随着入选矿石品位的降低，环境问题变得日益突出。因为炼出 1 t 金属铜，大约需要处理品位为 0.5%的铜矿石 200 t，而每生产 1 t 铜矿石，约产出 3 t 废石。随着入选矿石的贫化，尾矿及废渣的处理将成为制约选矿发展的一个重要因素。使用的各种化学药剂也对环境产生影响。可以说，目前的矿物加工是处在“经济—能耗—环境”三角的严酷扼制之中。

难选矿的比例越来越大。随着富矿、易选矿资源的耗尽，一系

列共生关系复杂、嵌布粒度细微的矿产资源的开发利用提到了议事日程。这一问题在我国表现得尤为突出，我国的大量弱磁性铁矿因为铁矿物及伴生矿物嵌布粒度太细(小于 10 至 20 μm)而无法有效分选。岂止铁矿，诸如锰矿、磷矿、铝土矿等等均有相同的问题。分选技术固然是个尚未解决的问题，细磨、脱水等作业也远未达到成熟的地步。

面对严酷现实的挑战，矿物加工学科已经发生并还在发生巨大的调整及变化。一些适合于处理贫矿、复杂矿的技术和直接提取有用成分的技术正在发展应用。

矿物加工的对象已从天然矿产资源扩展到二次资源的回收及利用。各种固体废弃物，例如尾矿、炉渣、粉煤灰、金属废料、电器废料、塑料垃圾、生活垃圾乃至土壤都成了加工对象，经过加工又转化为有用的资源。

由于现代科技的发展及人类社会的进步，需要开发超纯、超细及具有特殊功能的矿物原料及矿物材料。以高纯磁铁矿为例，其品位及用途见表 1-4。

表 1-4　　高纯磁铁矿的品位及用途

市场	含量/%				用途
	Fe	SiO_2	S	P	
美国	71.5	<2	0.01～0.04	0.01	直接还原制铁
		71.5	0.15		陶瓷铁氧体磁铁
瑞典	71.9	0.20			Hoganas 铁粉
	71.9	<0.10			复制工业磁粉
	71.9	0.20			0.02 Ni—Fe 电池或直接轧制钢材

再如特殊功能的石墨、云母、石棉等非金属矿物材料，超细金属氧化物粉体等均需要特殊的、与传统方法迥异的加工方法，即所

谓深加工工艺。

事实上，20 世纪后半叶，矿物加工工艺已逐步突破了传统的机械加工的框架。化学提取以及生物工程与机械加工的结合在金属矿及非金属矿的加工中早已屡见不鲜。非金属矿的深加工进一步扩展并丰富了这种结合，例如高岭土的超声剥片，石墨及各种层状矿物的有机及无机嵌层等。

传统的机械加工工艺也发生了巨大的变化。超细粉碎及分级获得越来越多的应用；界面分选方法成为微细颗粒分选的主要手段；压滤及离心力场在超细颗粒的固液分离中发挥着重要的作用；而各种成型、包装工艺也变得越来越重要。

矿物加工的任务也发生了变化。矿物加工已不仅是为各种工业提供合格的矿物原料，例如精矿粉或中间产品，而是扩展成了可以生产超纯、超细及具有特殊功能的矿物材料以及矿物制品的工业。矿物材料工程主要是以非金属矿石或矿物为原料（或基料），通过一定的深加工工艺制取具有确定物化性能的无机非金属材料及器件的技术。矿物材料有着巨大的应用前景，例如，沸石太阳能板，蒙脱石干燥剂，叶腊石高温绝缘体及导弹密封材料，钠云母密封材料，羟磷灰石骨骼材料，硅藻土牙模材料，火山岩防火材料等。

进一步分析现代矿物加工工程所包括的单元作业，它们大体包括：粉碎、分级、超细颗粒制备、物理分选（重选、磁电选、光电选、放射选等）、浮选及其他界面分选、化学处理及生物提取、固液分离（沉降、过滤、干燥）、成型及造粒、气固分离—收尘、物料贮运，等等。将这些单元作业同冶金工程、化学工程、环境工程、无机材料工程及颗粒技术五大类学科进行比较，如表 1-5(a)，(b) 所示。

分析表 1-5(a)便可发现，表中列出的单元作业在六种不同工程领域中有很强的通用性，许多单元作业是相同的。由此可以看出这六种不同工程领域之间的有机联系及交叉关系。因此，可以说无论从矿物加工工程的历史发展角度或从上述各学科之间的共同

表 1-5(a)　六种工程技术学科包括的单元作业比较

单元作业 / 学科	粉碎	混和		贮运	聚团		固液分离			气固分离	分级
		搅拌	混匀		球团	造粒成型	沉降	过滤	干燥	收尘	
矿物加工	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
冶金工程	A	A	A	A	A		A	A	A	A	A
化学工程	A	A	A	A		A	A	A	A	A	A
无机材料工程	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
环境工程	A	A	A	A	A		A	A		A	A
颗粒技术	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

注：A 表示在该工程领域有此单元作业。

表 1-5(b)　六种工程技术学科包括的单元作业比较

单元作业 / 学科	颗粒分选过程		离子(分子)分离过程							化学处理		生化过程
	物理分选	界面分选(含浮选)	吸附	萃取	吸收	沉淀	蒸馏	结晶	膜分离	熔烧	浸出	
矿物加工	A	A	A	A		A				A	A	A
冶金工程			A	A		A		A	A	A	A	
化学工程		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
无机材料工程						A				A		
环境工程			A	A	A	A			A			A
颗粒技术	A	A				A		A				

注：A 表示在该工程领域有此单元作业。

点看，矿物加工与冶金、化工、无机材料、环境工程及颗粒技术这些工程学科领域都有着密不可分的共生关系。特别是颗粒的各种机

械加工及处理单元作业，几乎成为沟通这些工程技术学科领域的共同组成要素。这些工程技术领域的主要不同之处仅在于处理的对象有别。无怪乎在欧洲往往把这些通用的物理加工单元作业统称为机械加工技术或过程加工技术。在化学工程中机械加工技术与分离技术并列几乎包括了除化学反应工程外的全部化工单元作业。在矿物加工工程中矿粒的机械加工技术与矿粒的分选技术并列则覆盖了几乎全部单元作业。因此，从现代学科体系看，可以认为矿物加工工程是由分选富集技术、机械加工技术、过程模拟控制等三大板块所构成的。

回顾历史不难看到，矿物加工原本不过是矿业或冶金工程的一个分支，后来由于矿产资源开发及利用的规模迅速扩大才从矿业或冶金工程中分离出来，发展成为独立的学科。现在人们又观察到学科之间的回归及交融。随着矿产资源的贫化及其共生关系的微细粒化，化学处理变得日益重要，而化学处理本是提取冶金的主要工艺过程。现在，提取冶金与化学工程也正在相互交融。现代矿物加工中包括的矿物材料工程或技术，与无机材料工程也十分接近。矿物加工过程产生的废渣、尾矿、废水的治理本身就是环境工程的主要内容，更何况矿物加工技术（包括分选技术）已在环境治理工程中找到了用武之地。

科学技术发展到今天，学科之间的界限趋于交叉融通，而市场经济的发展则要求科技界具有更大的适应性及应变能力。在这种形势下，只要不受研究对象的局限，矿物加工技术完全可以在上述多种工程技术领域得到有效的利用，反过来，吸收和利用其他工程技术领域的实际经验及研究成果又可以促进矿物加工的进一步发展。可以说，矿物加工技术的跨学科研究及应用是摆在我们面前的最大挑战和机遇。

（撰稿人：王淀佐　张荣曾　卢寿慈）

第二章 我国主要选矿、选煤厂工艺流程

如前所述，矿物加工学的典型和主要的工业应用目前仍为选矿过程。粗略估计，我国目前约有上千座各类规模不等的大小选矿、选煤厂。本章介绍一些有代表性的选矿厂、选煤厂的工艺流程，一方面使读者了解选矿、选煤过程所包括的一系列单元技术和设备，以及它们怎样组合集成；另一方面可以了解矿物加工过程所涉及的一系列工程科学基础。

一、金属矿加工工艺举例

（一）大石河铁矿选矿厂

大石河铁矿石属鞍山式贫磁铁矿，构成各矿体的岩层系属前震旦纪片麻岩并呈条带状和片麻状构造。在矿体之间和矿体内部广泛发育着各种类型的夹石，开采过程中混入15%左右的废石，矿石贫化严重，地质品位30.18%，入选矿石品位只有25%～26%。

矿石中金属矿物主要为磁铁矿，其次有少量假象赤铁矿和赤铁矿；脉石矿物以石英为主，其次为辉石、角闪石等，有害杂质较少。磁铁矿与脉石矿物共生形态简单，容易解离。磁铁矿嵌布粒度较粗且均匀，结晶粒度为0.5～0.062 mm的晶粒占60%～70%，0.5～2.0 mm占10%～20%，0.062 mm以下含量占10%左右。赤铁矿粒度较细。脉石矿物结晶粒度亦较粗，在0.18～0.35 mm之间。矿石磨至－200网目占75%～80%时，有用矿物与脉石基本达到单体解离。

大石河铁矿石可碎性好。破碎筛分系统由1台粗碎机、2台中

碎机、4 台细碎机和 8 台自定中心振动筛组成三段一闭路的破碎筛分流程。粗碎产品中－12 mm 粒级的产率为 20%左右，个别矿样高达 50%，因此在中碎或细碎前设预先筛分作业。

原设计磨选工艺流程为阶段磨矿—弱磁选流程，如图 2-1 所示。

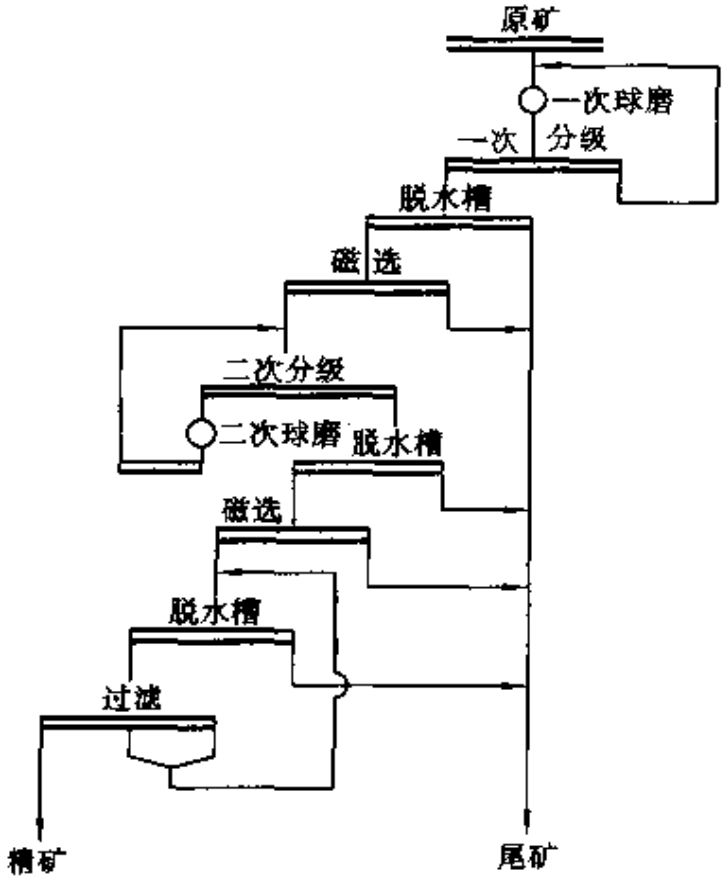


图 2-1　大石河铁矿选矿厂磨选工艺流程

设计指标：原矿品位 26.67%，精矿品位 63.00%，尾矿品位 7.53%，回收率 81.5%。

投产后，生产指标达到了设计要求。该厂在磨矿分选工艺及设备方面进行了一系列技术改造，进一步提高了技术经济指标。

（二）凡口铅锌矿选矿厂

凡口铅锌矿是一大型、细粒、难选多金属矿山，绝大部分为致密块状原生硫化矿石。矿物组分分布比较均匀，垂直分带规律是上部铅锌较富，向下含硫增高并出现单一黄铁矿。主要金属矿物有方铅矿、闪锌矿、黄铁矿，并伴生有银、镉、锗等多种金属。脉石矿物主要是石英、方解石、白云石等。原矿平均含铅 4.6%、锌10.5%、铁19.5%、硫 28%、银 100 g/t、镉 0.022%、锗 0.0023%。银主要赋存于方铅矿中，其次是在闪锌矿中。主要含银矿物为银黝铜矿、深红银矿。

凡口铅锌矿选矿厂的破碎流程为三段一闭路。粗碎设在坑内，用两台 600 mm×900 mm 颚式破碎机将采出的－500 mm 矿石破碎至－180 mm，再提升至地面，由架空索道运至选矿厂破碎车间。中碎用 ϕ1650 mm 标准型圆锥破碎机，细碎用 ϕ2200 mm 短头型圆锥破碎机与筛分机组成闭路破碎。破碎的最终产品粒度为－15 mm，送往粉矿仓贮存。

磨矿分为两段，第一段是格子型球磨机与螺旋分级机组成闭路磨矿，分级机溢流浓度为 38%，细度为 67.8%－0.074 mm。分级机溢流用泵送到水力旋流器中进行第二段分级；该水力旋流器与溢流型球磨机组成第二段磨矿回路。水力旋流器溢流浓度为 44%左右，粒度为 85%－0.074 mm。该溢流经搅拌槽调浆后进入铅粗选。铅粗选后得出的铅粗精矿进入以水力旋流器与溢流型球磨机组成闭路的再磨回路进行再磨，旋流器溢流细度为－38 μm85%～90%，该溢流进入铅精选作业，采用石灰（矿浆 pH 值小于 12）、丁基黄药（或丁基黄药与少量乙硫氮混合使用）、硫酸锌、组合抑制剂 DS 等，经一次粗选、一次扫选、四次精选得最终铅精矿。铅粗选尾矿经一次扫选，扫选尾矿选锌。用 $CuSO_4$ 作活化剂，丁基黄药作捕收剂。选锌流程是两次粗选、三次精选得最终锌精矿，三次扫选得选锌尾矿送去选硫，用 H_2SO_4 作 pH 值调整剂，在弱酸性介质中（pH＝6 左右）用乙基黄药作捕收剂选硫。选硫经

一次粗选、一次精选得最终硫精矿，一次扫选得最终尾矿。磨矿、浮选工艺流程图见图 2-2 所示。

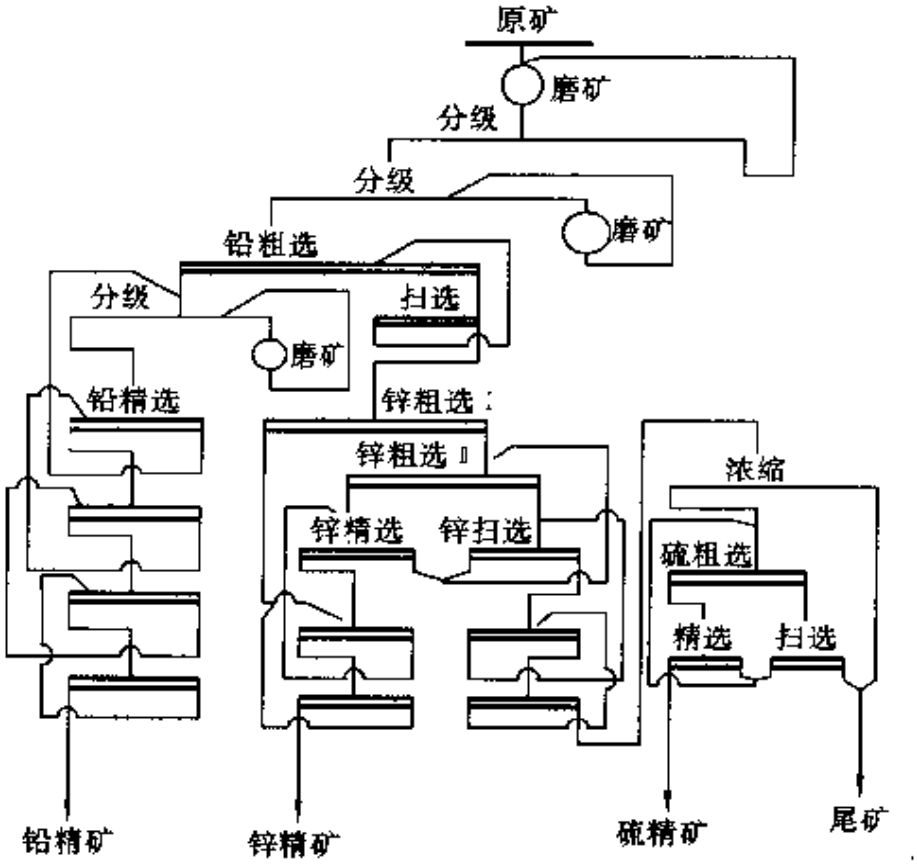


图 2-2　凡口选矿厂磨矿、浮选工艺流程

1965 年冶金工业部批准凡口矿按 3000 t/d 规模建设，第一期按 1000 t/d 于 1968 年建成投产，第二期按 2000 t/d，由于种种原因，直至 1984 年才正式投产。选矿厂自投产至今，随着产品种类的变化，先后经历了 8 次大的流程变革。1974～1975 年将铅锌混合浮选后再分离的工艺流程改为优先浮选、铅精矿再磨的无氰浮选工艺流程。与原工艺流程相比，铅精矿品位提高了 3.09%，铅精矿中含锌降低 1.86%，铅回收率提高 2.34%；锌精矿品位提高 4.84%，锌精矿中含铅降低 0.17%，锌回收率提高 2.88%。

1978～1979 年改用三段磨矿，铅锌优先浮选，中矿铅锌混合浮选产出部分铅锌混合精矿的分选工艺流程，铅、锌分选的总指标又有所提高。

1980～1985 年改进为高碱度、丁基黄药优先浮选流程，1985 年 1～10 月的选矿生产指标见表 2-1 所示。

表 2-1　　1985 年 1～10 月的选矿生产指标

	品位/%			回收率/%		
	Pb	Zn	S	Pb	Zn	S
原　矿	5.12	11.89	28.25	100.00	100.00	100.00
铅精矿	50.20	4.58		78.83		
锌精矿	1.75	51.36			91.38	
硫精矿	1.16	0.75	46.62			46.85

1987 年，凡口铅锌矿选矿厂应用异步混合浮选新工艺，在第一阶段实现以铅为主的铅锌一步混合浮选，此时与方铅矿可浮性相近的少部分闪锌矿大都在第一阶段上浮，第二阶段加入较多量的石灰造成高 pH、高钙的介质，再加入 $CuSO_4$，在闪锌矿用 $CuSO_4$ 滞后活化状态下，可使剩余的少量方铅矿随着大量的闪锌矿充分上浮，并使黄铁矿受到很好的抑制，这就实现了以锌为主的第二步铅锌混合浮选。采用新工艺后，凡口选矿厂的生产指标大幅度上升，铅锌混合精矿品位(Pb＋Zn)达 54.44%，混合精矿中铅回收率达 89.25%，锌回收率达97.49%，银回收率达 88.25%。1995～1996 年的选矿生产指标及药剂消耗分别见表 2-2 及表2-3所示。

表 2-2　　1995～1996 年的选矿生产指标

时间	原矿品位/%		铅精矿		锌精矿	
	Pb	Zn	品位/%	回收率/%	品位/%	回收率/%
1995～1996	4.25	9.43	58.02	82.40	53.03	92.27

表 2-3　　1995～1996 年的选矿药剂消耗

药剂名称	丁基黄药	乙基黄药	乙硫氮	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	DS	石灰
药耗/g·t^{-1}	419	102	62	610	350	79	8800

（三）大厂矿务局长坡锡矿选矿厂

广西大厂是我国脉锡矿的重要产地，处理的矿石产自高、中温热液充填交代多金属硫化矿床。按矿物组成矿石属锡—铅—锌型锡石硫化矿。金属矿物主要有锡石、黄铁矿、铁闪锌矿、脆硫锑铅矿以及毒砂等；脉石矿物以石英、方解石为主；围岩为灰岩、硅化灰岩等。金属矿物嵌布粒度不均匀，大部分金属矿物呈集合体嵌布在脉石矿物或围岩中。集合体粒度较粗，破碎到 20 mm 时即有部分集合体和单体脉石解离出来。锡石呈不均匀条带状分布在硫化矿物中，磨至 0.2 mm 可基本单体解离。而各种硫化矿物的解离则需磨至0.1 mm。入厂原矿含泥（－0.075 mm）在 6%～8%之间。

该厂采用重介质旋流器预选，重产品以重－浮　重联合流程处理。除回收主元素锡外，还综合回收铅、锌及硫等元素。原矿破碎到 20 mm 后，筛出 20～4 mm 粒级，送至重介质旋流器预选。分选介质密度为 2300～2600 kg/m^3，丢废率为25%～40%，锡、铅、锌的金属回收率（包括－4 mm 原矿）均在 93%以上。重产品经第一段磨矿后与－4 mm 筛下产品合并，然后送跳汰、摇床分选，获得混合粗精矿和贫中矿并丢弃部分最终尾矿。混合粗精矿经第二段磨矿后，进行硫化矿的混合浮选，浮选尾矿送摇床回收锡石。贫中矿进行混合浮选与重选。混合浮选的精矿合并后经第三段磨矿再作分离浮选。长坡选矿厂的工艺流程见图 2-3 所示，全流程的技术指标见表 2-4 所示。

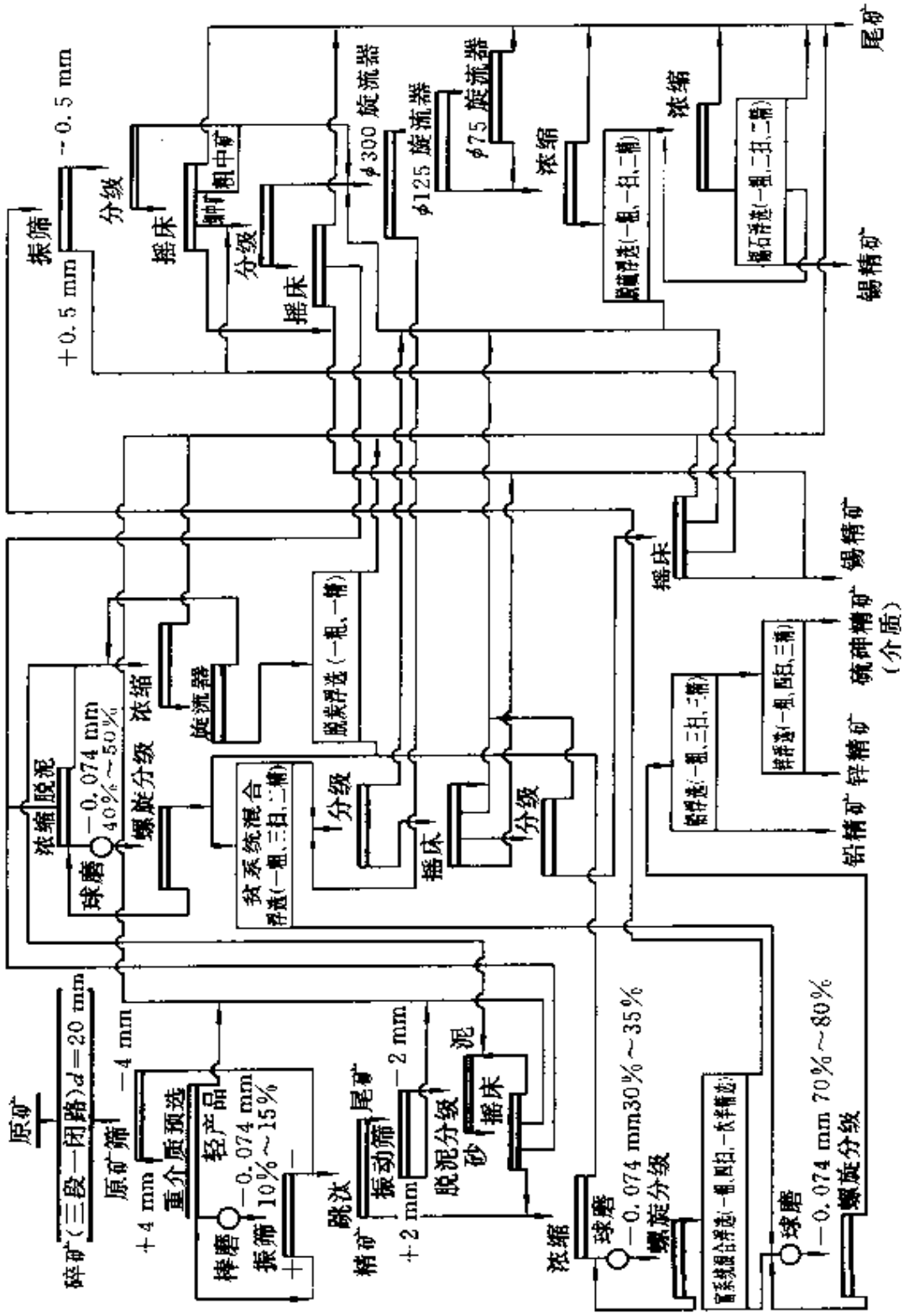


图 2-3 长坡选矿厂的工艺流程

表 2-4　　长坡选矿厂的技术指标

产品	原矿品位/%			精矿品位/%			金属回收率/%		
	Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn	Sn	Pb	Zn
指标	0.68	0.31	2.65	52.62	24.79	48.0	67.91	47.03	55.65

二、非金属矿加工工艺举例

（一）高岭土加工工艺概述

高岭土矿主要由高岭石、埃洛石组成，二者含量可达 90%以上，其次还有水云母，常混有黄铁矿、褐铁矿、锐钛矿、石英、玉髓、明矾石等，有时还有少量的有机质。

高岭土原矿的加工工艺，取决于原矿的质量和产品的最终用途。在工业生产中应用的工艺有两种：干法工艺和湿法工艺。

干法工艺是一种简单经济的加工工艺，采出的原矿经过破碎机碎至 25 mm 左右后，给入笼式破碎机中，碎至 6 mm 左右，吹入到笼式破碎机内的热空气将高岭土的水分由采出时的 20%降至 10%左右。碎后的矿石经配有离心分离机和旋风除尘器的吹气式雷蒙磨进一步磨细。该工艺可将大部分砂石除去。干法加工的高岭土产品的性质往往反映天然高岭土的原有性质，因此干法生产适用于白度高、砂含量低、粒度分布适宜的矿石。干法生产的成本低，产品通常用于橡胶、塑料及造纸工业的低价填料。

湿法工艺包括矿石准备、矿石分选和产品处理三个阶段，其原则流程如图 2-4 所示。

准备阶段包括配料、破碎和搅浆等作业。搅浆是将高岭土与水、分散剂混合在搅浆机内制浆，搅浆的目的是使高岭土原矿碎散，为矿石分选作业制备成适当细度的高岭土矿浆作准备，并同时去掉大粒的砂石。

矿石分选阶段包括水力分级、浮选、选择性絮凝、磁选、化学处

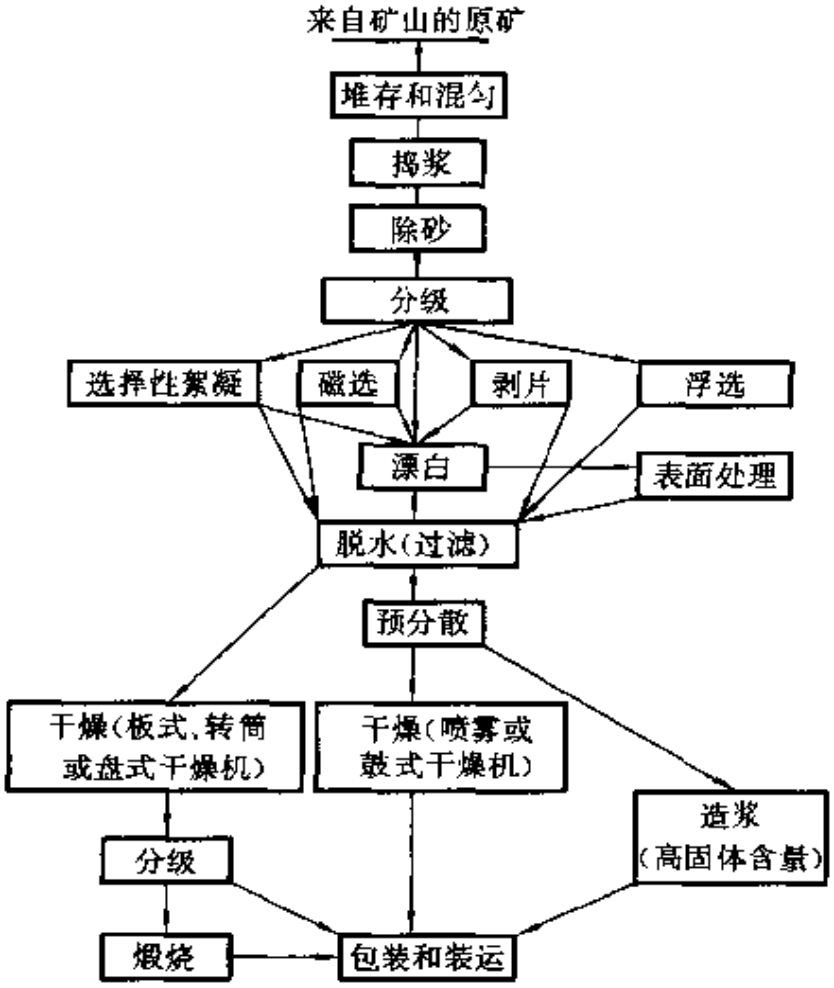


图 2-4 高岭土湿法加工原则流程

理(漂白)等作业,以除去不同的杂质。准备好的矿浆先经耙式分级机、浮槽分级机或水力旋流器除砂,然后再用连续式离心机、水力旋流器、水力分选器或振动细筛(325 网目)将其分为粗细两个粒级。如果此种产品已能满足某种工业的要求,可加入絮凝剂(例如明矾)使高岭土凝沉以便于脱水。如需得到高质量的高岭土(如白度大于 85%的高岭土),在绝大多数情况下还需要进行脱杂提纯作业,可采用磁选、漂白、浮选或选择性絮凝等手段。

高岭土的染色杂质如锐钛矿、金红石、赤铁矿、黑云母和黄铁矿等均具有弱磁性,因而可以利用高梯度磁选将其除去,例如国外

使用的 PEM -84 型高梯度湿式磁选机，可使高岭土原矿中的 Fe_2O_3 由 0.9%降至 0.6%，TiO_2 由1.8%～2.0%降至 0.8%。近年来超导磁选机已用于高岭土脱杂提纯，可得出质量更高的高岭土精矿。

高岭土的化学漂白工艺是将高岭土矿浆输入洗涤槽内，用硫酸调整 pH 值至 4.5～5.0，然后注入漂白反应罐内，加入还原剂（Na_2SO_4 或 $ZnSO_4$），使染色杂质矿物中的三价铁还原为二价铁并溶于矿浆内，再用水洗涤使之与高岭土分离。为了除去深色的有机质可以用强氧化剂（过氧化氢、次氯酸钠等）进行漂白。漂白工艺虽然能明显地提高高岭土的白度，但此工艺成本较高，且要求环保措施严格。

浮选作业的目的是从高岭土中浮选出锐钛矿。由于锐钛矿极细，可用载体浮选工艺浮出。载体矿物主要用粒度在 325 网目左右的石灰石或方解石，载体矿物的用量一般为高岭土重量的 10%～20%。浮选所用的药剂包括以下几种：分散剂硅酸钠，pH 值调整剂氢氧化铵和苛性钠，捕收剂塔尔油、脂肪酸或石油磺酸钠。英国粘土公司（ECC）自 1961 年以来利用载体浮选工艺已生产出白度大于 90%的造纸用涂料级高岭土。该工艺的缺点是药剂消耗量较大，残留在高岭土精矿中的药剂和载体矿物存在有害影响。

近年来，有人研究直接从高岭土中浮出锐钛矿的工艺，其特点是在有分散剂（如硅酸钠）和 pH 值调整剂（常用氢氧化铵）存在的条件下进行高矿浆浓度（固体含量 40%～60%）擦洗，清除表面的污染矿物，同时擦洗也使锐钛矿和赤铁矿从高岭土矿物中解离出来。然后将少量的活化剂及脂肪酸类捕收剂一同加入矿浆，被捕收剂覆盖的锐钛矿在高剪切搅拌条件下形成选择性团聚，从而使颗粒尺寸增大以适于常规浮选。高剪切搅拌调浆后的矿浆稀释至 15%～20%（固体含量）进行浮选。高岭土中的明矾石也可用浮选法脱除。

选择性絮凝是在 pH 值为 8～11 时，向高岭土矿浆中加入 Ca^{2+}、Mg^{2-}离子，然后用弱阴离子聚合电解质作絮凝剂，以选择性絮凝钛、铁杂质。选择性絮凝适于处理含极细杂质颗粒的高岭土，但该工艺要求矿浆浓度小于 20%，因此有大量的水分要在后续作业中脱去，同时残留的絮凝剂对最终产品的质量有影响。

高岭土产品的脱水一般用高速离心机、真空过滤机或压滤机，过滤后干燥成粉状或块状的产品，也可以固体含量 70%左右的浆状产品出售。

（二）苏州观山高岭土选矿厂

苏州观山高岭土矿床类型为热液蚀变型，成矿母岩为石英正长斑岩。矿石中有用矿物主要为高岭石，以及少量的埃洛石；主要杂质为石英、玉髓、黄铁矿、明矾石等，以及少量的有机质。该厂选矿工艺流程如图 2-5 所示。

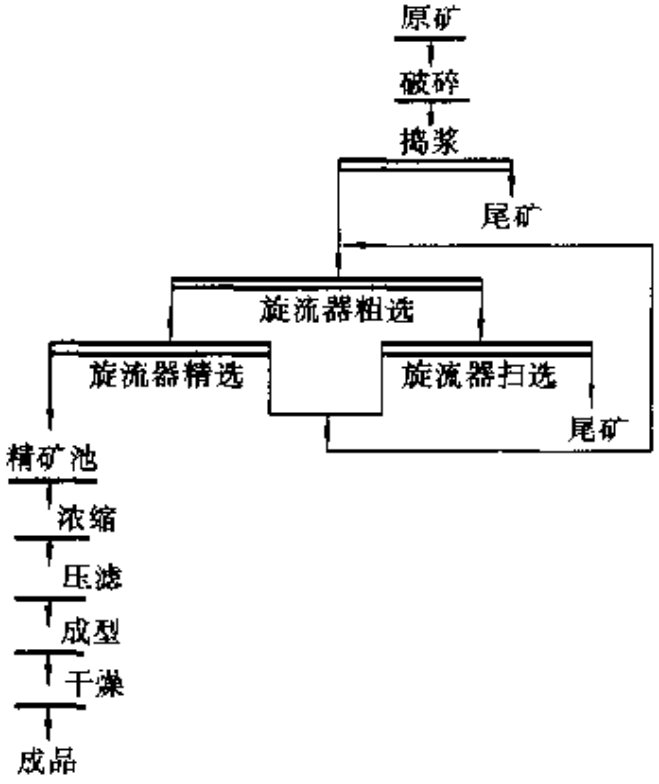


图 2-5 苏州观山高岭土选矿厂工艺流程

原矿含水15%～20%，粒度在370 mm以下，用自卸汽车由采矿场运至选矿厂，经破碎后用双轴搅浆机进行搅浆，搅浆机的溢流粒度为小于200网目占78.8%。该溢流给入水力旋流器，以除去密度较大的石英颗粒和黄铁矿等杂质。粗选用6台ϕ250 mm旋流器，精选用16台ϕ150 mm 606型旋流器，扫选用8台ϕ150 mm 606型旋流器。

精矿产率为40%～60%，产品质量可以满足不同工业用途的要求。

三、煤炭加工工艺举例

煤炭加工(即选煤)是世界各国为提高煤质普遍采用的技术，发展至今已有100多年的历史了。原煤入选比例是衡量一个国家煤炭工业技术水平的重要标志。发达国家的原煤入选比例都在50%以上，有些国家如英国、日本等高达95%以上，而我国的原煤入选比例却只有25.73%(1997年统计)，绝大部分煤炭仍被直接燃烧，能源效率低、燃煤污染严重。我国燃煤造成的二氧化硫等有害气体的大量排放已引起周边国家的关注。燃煤环境问题已成为制约我国经济发展的因素之一。

我国的选煤技术通过自行研究开发和引进消化吸收已有长足的进步。国际上所采用的各种选煤工艺我国均已具有；自行研制的设备已能满足年处理能力400万t以下的不同厂型、不同煤质、不同分选工艺的新厂建设和老厂改造的需要；自行研制的检测仪表、传感器、计算机软件及自控装置已能实现主要生产环节自动测控和全厂集控的需要。在洁净煤技术研究开发方面，先后开展的一些试验研究，也取得了不少成果，有的还应用在工业生产上。但是，与国际水平和国内生产建设需要相比，特别是与洁净煤技术的要求相比，我国选煤技术还存在着较大的差距。

根据煤炭工业中长期发展规划，在选煤技术方面，将重点发展

高灰、高硫及难选煤的先进选煤技术；干法或低水耗的选煤技术；细粒煤分选技术；煤泥脱水技术；大型选煤设备运行可靠性和自动测控技术。

（一）选煤方法

国内外目前广泛应用的选煤方法主要有跳汰选、重介选和浮选等三种，它们仍将是21世纪世界各国的主要选煤方法。

我国目前所采用的选煤方法和工艺与世界主要产煤国家大致相同（见表2-5）。跳汰选煤在我国应用最广，历史悠久，有成熟的经验，基建投资和生产成本较低，在处理易选和中等可选性的煤炭时常优先采用。重介选在我国20世纪80年代以来发展较快，由于我国原煤难选，随着机采比例的增加和工业用户对煤质要求的提高，重介选在我国有很大的发展前景。

表2-5 主要产煤国家的选煤方法构成（%）

选煤方法	中国	美国	俄罗斯	德国	英国	澳大利亚	波兰
跳汰选煤	60	46.3	48.8	69.9	60	16	50.7
重介选煤	23	32	23.6	22.9	31	57	38.4
浮选	14	4.4	9.9	7.2	9	15	5.7
其他	3	17.3	17.7	—	—	12	5.2
合计	100	100	100	100	100	100	100

（二）煤炭可选性

在确定选煤方法（如跳汰法、重介法等）之前需对入选原煤进行筛分浮沉试验，并以其试验结果绘制煤的可选性曲线，从中获得煤的可选性，它表示按要求的质量指标从原煤中分选出精煤产品的难易程度。

煤的可选性可分为狭义的可选性和广义的可选性两类：狭义

的可选性是指原煤的密度组成对重力分选难易程度的影响；广义的可选性还包括粒度组成对重力分选过程的影响。在我国通常所说的原煤可选性是指狭义可选性。对煤的可选性进行客观的、定性的乃至定量的评定，并制订统一的方法和标准，从而为选煤厂设计及生产调试提供可靠的依据。

原煤可选性是原煤的固有性质，它主要取决于原煤中各密度级占有的重量百分数，即密度组成。评定原煤可选性的方法有两种，一种是中间煤含量法（以中间煤含量为指标评定煤炭可选性的方法），另一种是分选密度±0.1含量法。前者按规定的中间密度的界限进行评定，在应用中由于选定的分选密度不同，其评定结果常与实际情况不符。这种评定方法适用于对各煤炭产地的原煤的可选性进行宏观评价。后者随选定的分选密度改变取值界限，便于针对具体条件评价分选结果。

原中国煤炭工业部于1994年制订的《煤炭工业选煤厂设计规范》（MT 5007－94）中，依据中国原煤的实际条件，根据中间煤（1.4～1.8 g/cm³密度级）的含量规定了可选性的4个等级：小于10%为易选；10%～20%为中等可选；20%～30%为难选；大于30%为极难选。

分选密度±0.1含量法规定按邻近分选密度±0.1区间密度物的百分含量评定原煤可选生。例如当分选密度取1.4 g/cm³时，则采用1.3～1.5 g/cm³密度级含量评定。中国的煤炭可选性评定标准是原煤炭工业部于1981年颁布的“中国煤炭可选性评定标准”（MT 56—81）。该标准采用分选密度±0.1含量法将煤炭可选性划分为5个等级。规定使用设定精煤灰分后的理论分选密度计算。当理论分选密度小于1.7 g/cm³时，则以扣除沉矸后为100%计算分选密度－0.1百分含量。可选性等级的划分标准见表2-6。

表 2-6 可选性等级的划分标准

±0.1 含量/%	可选性等级
≤10.0	极易选
10.1～20.0	易选
20.1～30.0	中等可选
30.1～40.0	难选
>40.0	极难选

（三）选煤工艺流程

选煤工艺流程通常包括受煤、原料煤准备（筛分、拣矸、破碎）、分选、产品脱水与分级、煤泥水处理（澄清与浓缩）、煤泥浮选、浮选精煤过滤、浮选尾煤处理、热力干燥、产品贮存与装车以及矸石处理等。选煤工艺流程的繁简视原煤可选性、选煤方法和产品结构而定。

炼焦煤选煤厂要求生产高质量的精煤，除排出原煤中的矸石外，常生产中间灰分的副产品。为尽可能减少炼焦煤资源损失，要求工艺有高的分选效率。小于 0.5 mm 级的煤泥需设置浮选环节。在高寒地区或用户对产品有特殊要求时，除离心机脱水之外，还要设热力干燥，进一步降低精煤水分。炼焦煤选煤厂选煤工艺原则方案如图 2-6 所示。

动力煤选煤厂一般以排出矸石为主，但也根据市场对精煤发热量的需求生产优质动力煤，同时也可将选后产品筛分成若干级别，实现品种的多样化。为了节约煤炭资源，在加工过程中的损失要降至最小。原煤常按 13(6) mm 分级，筛上块煤经选后分级销售或与筛下末（粉）煤混合后作混煤销售。动力煤选煤厂选煤工艺原则方案如图 2-7 所示。当末（粉）煤灰分高或深度分级困难时，可改为 50～0 mm 级全部入选，用螺旋分选机、摇床或水介质旋流器分选煤泥。简易选煤厂可用斜槽分选机或螺旋滚筒分选机排矸。我

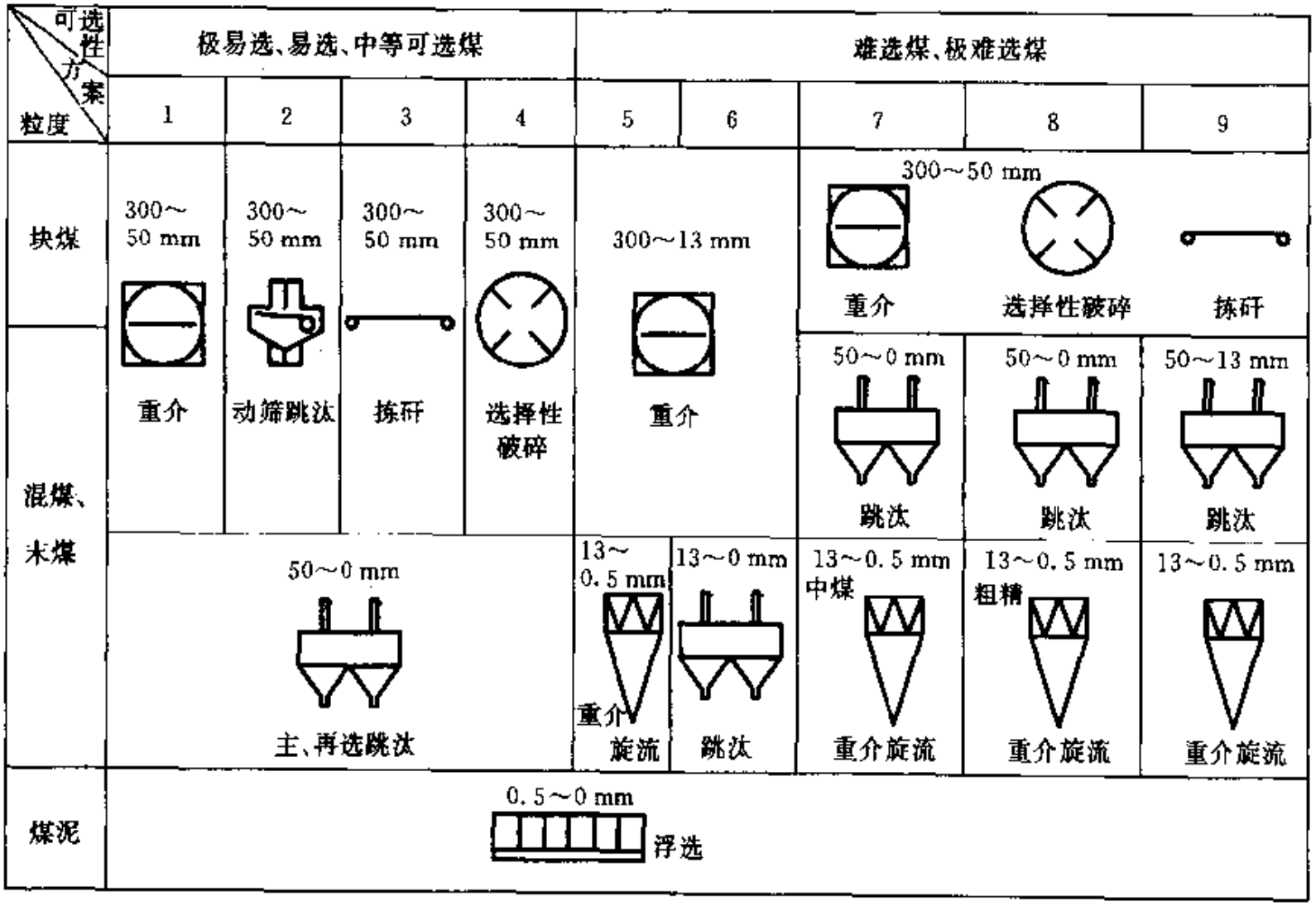


图 2-6　炼焦煤选煤厂工艺原则方案

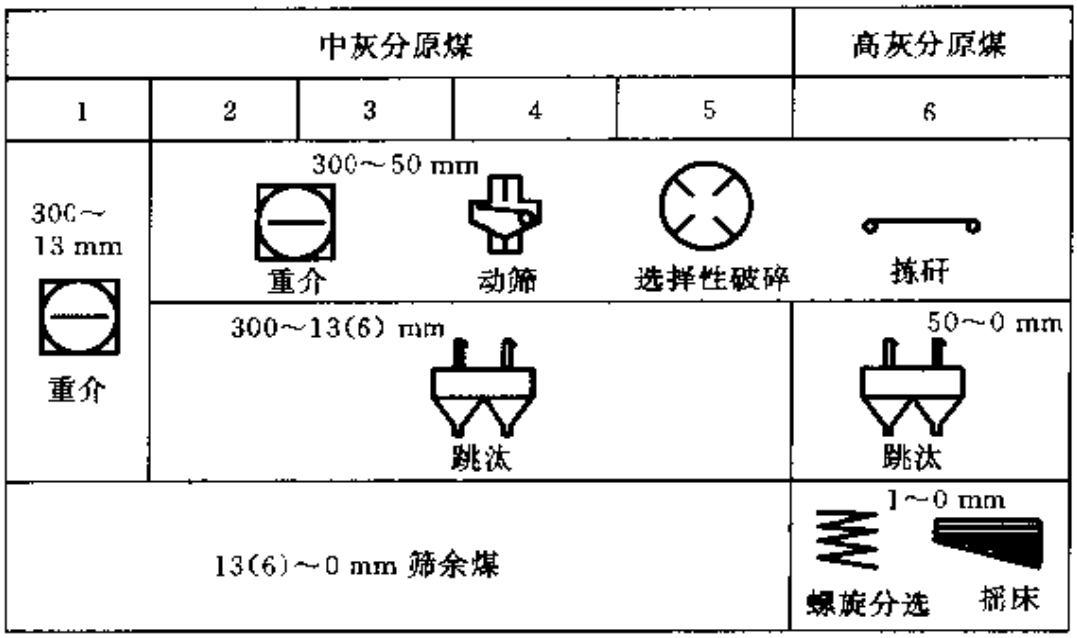


图 2-7 动力煤选煤厂选煤工艺原则方案

国气煤既作炼焦配煤用也作动力煤用，该选煤工艺可在选出低灰分精煤的同时生产动力用的品种煤。为适应煤炭市场变化和用户需求，宜采用完善、简易、灵活的选煤工艺。

下面介绍几家具有代表性的选煤厂工艺实例。

1. 大屯选煤厂

大屯选煤厂属大屯煤电(集团)有限责任公司，设计入选能力为 1.8 Mt/a，是一座矿区型选煤厂。该厂位于江苏省徐州市西北 75 km 的沛县境内，入选大屯、姚桥等矿井的原煤(气煤)，灰分 15.74%～20.87%，硫分小于 1%，可选性为易选。设计精煤灰分为 9.44%，目前产品有 6 级精煤、9 级精煤和混煤等。

大屯选煤厂现行工艺流程见图 2-8 所示。该厂工艺流程有如下特点：

(1) 原煤受煤采用准轨翻车机；

(2) 采用选碎机对大于 50 mm 级原煤进行破碎、筛分、选矸，

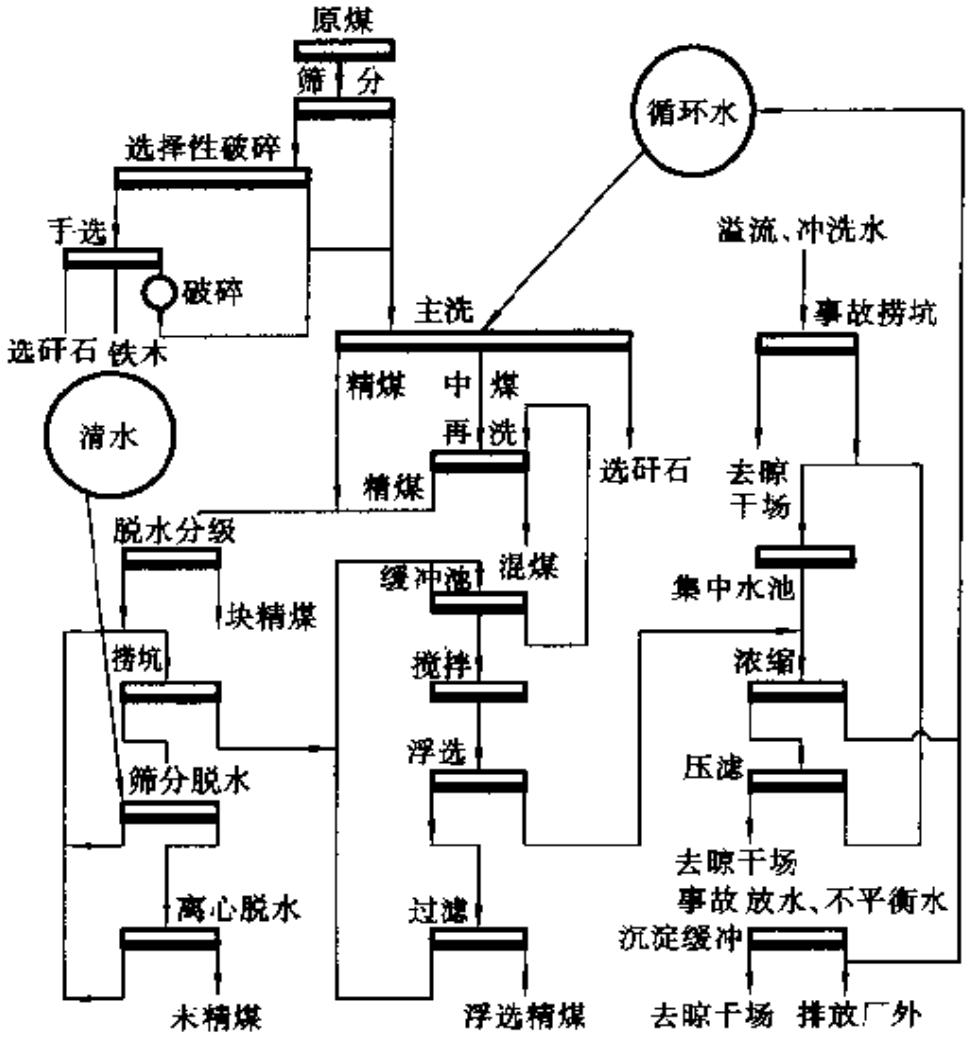


图 2-8　大屯选煤厂工艺流程图

使工艺系统简化；同时，为尽量回收选碎机筛上物中的大块煤，在筛上物排出端设有手选带；

（3）跳汰机可并行生产不同质量的产品，调节灵活，操作方便；

（4）煤泥浆直接浮选，开创了大型选煤厂采用直接浮选流程的先例。

（5）调度集控系统采用了工业控制用微机，并配有动态流程图显示及启动故障检测功能；跳汰机采用能自动检测床层状态、有

数字显示、自动调节排料量的排料装置；浮选系统使用自动测量原矿浆浓度、流量和尾矿流量的装置，并实现药剂自动跟踪添加；全厂的水位、料位都实现了自动检测。管理方面实现了计算机联网。

大屯选煤厂 1995 年主要技术经济指标见表 2-7 所示。

表 2-7 大屯选煤厂 1995 年主要技术经济指标

项 目	单 位	指 标	项 目	单 位	指 标
入选原煤	Mt/a	1.44	全员劳动生产率	t/工	10.97
精煤产量	Mt/a	1.08	选煤利润	万元	2930.75
精煤灰分	%	8.51	吨煤利润	元/t	20.91
精煤合格率	%	100.00	税金	万元	
精煤水分	%	10.90	成本	元/t	192.18
离心机产品水分	%	10.20	加工费	元/t	20.85
过滤机产品水分	%	35.20	工业总产值	万元	12756.08
精煤产率	%	75.45	清水消耗	m^3/t	0.09
精煤理论产率	%	79.82	电耗	kW·h/t	7.74
数量效率	%	94.52	药耗	kg/t	1.86
选矸中精煤	%	9.50	其中捕收剂	kg/t	1.60
浮选效率	%	77.33	损失率	%	0.30
设备完好率	%	92.26			

2. 范各庄矿选煤厂

范各庄矿选煤厂是一座设计入选能力为 4 Mt/a 的矿井型选煤厂，位于河北省唐山市境内，属开滦矿务局。由平顶山选煤设计研究院和德国洪堡特维达克公司联合设计。选煤车间和浓缩车间设备由德国 KHD 公司提供，干燥车间设备由美国麦克纳利公司提供。

范各庄矿选煤厂入选原煤为肥煤，灰分 33%、硫分

1.0%～1.3%、水分 7%，可选性为难选。采用块煤重介、末煤跳汰、跳汰中煤重介旋流器再选和煤泥浮选联合流程。该厂于 1984 年 9 月 12 日投产，精煤灰分 11.5%～12.0%，作炼焦用煤。

范各庄矿原煤各煤层可选性差异较大。1.4～1.8 g/cm^3 密度级含量在 5.08%～41.24%之间波动。大于 13 mm 级属难选煤，13～0.5 mm级属中等可选煤。因此，工艺流程采用 120～13 mm 级立轮重介、13～0.5 mm 级跳汰、跳汰中煤重介旋流器再选、煤泥二次浮选联合流程。工艺流程见图 2-9 所示。

该厂工艺流程有以下特点：

(1) 120～13 mm 级中矸石量占 40%～60%，故在块煤重介系统采用第一段先排矸，第二段精选的工艺流程；

(2) 小于 0.5 mm 级采用直接浮选与浓缩浮选相结合的流程，可灵活地调节；

(3) 浮选出三种产品，精、中煤用圆盘过滤机脱水，尾煤采用沉降离心机厂内回收，洗水闭路循环；

(4) 跳汰系统粗煤泥采用旋流器浓缩后，用煤泥筛回收；

(5) 块煤重介精煤脱水后，用除木器(清水立轮)除去木片等杂物；

(6) 工艺流程自动控制水平较高，采用 10 台 Simatic S_5～150A可编程序控制器对全厂的 600 余台设备实行程序控制。采用油调节器构成的控制闭环，对一些工艺参数，如原煤流量、介质悬浮液密度、过滤机的转速、液位和浓缩机悬浮液浊度等实行闭环控制；采用从德国 Pfister 公司引进的以 MC6800 处理机为中央单元的控制系统，可控制车站连续或断续自动装车和自动称重；采用 85 台料位计对煤仓、介质仓、水仓和水池的料位、液位进行监视、报警和控制；使用 3 台放射性同位素镅$_{241}$(Am^{241})测灰仪测量块精煤、末精煤以及装仓精煤的灰分；用 14 台放射性同位素铯$_{137}$(Cs^{137})密度计分别测定重介悬浮液的密度和浮选矿浆的浓度。

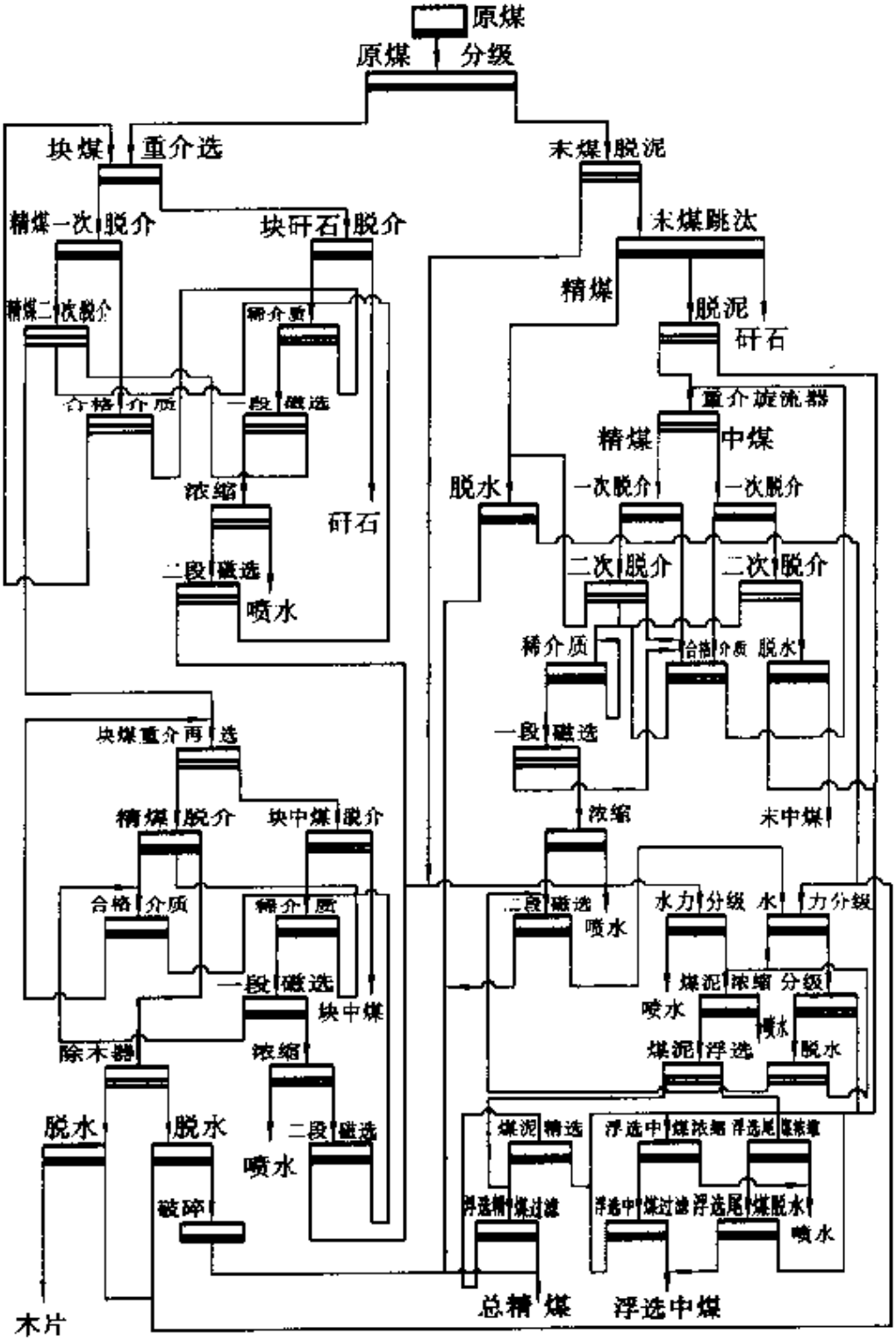


图 2-9 范各庄矿选煤厂工艺流程图

范各庄矿选煤厂1995年主要技术经济指标见表2-8。

表2-8　范各庄矿选煤厂1995年主要技术经济指标

项　目	单　位	指　标	项　目	单　位	指　标
入选原煤	Mt/a	2.35	全员劳动生产率	t/工	23.59
精煤产量	Mt/a	1.07	选煤利润	万元	7836.94
精煤灰分	%	10.78	吨煤利润	元/t	33.32
精煤合格率	%	97.39	税金	万元	1264.26
精煤水分	%	12.86	成本	元/t	228.15
离心机产品水分	%	8.03	加工费	元/t	15.85
过滤机产品水分	%	19.21	工业总产值	万元	39562.38
精煤产率	%	45.53	清水消耗	m^3/t	0.26
精煤理论产率	%	53.94	电耗	kW·h/t	10.62
数量效率	%	84.41	药耗	kg/t	1.33
选矸中精煤	%	2.09	其中捕收剂	kg/t	0.94
浮选产率	%	85.97	介耗	kg/t	7.55
设备完好率	%	97.63			

3. 兴隆庄矿选煤厂

兴隆庄矿选煤厂是一座设计能力为3 Mt/a的矿井型选煤厂，坐落在山东兖州南6 km，属兖州矿业(集团)公司。由山东煤矿设计院与美国罗伯茨—谢菲尔公司(ROBERTS & SHAEFER Co.)联合设计，是上海宝山钢铁公司定点供煤的配套工程。

该厂采用混合跳汰初选、重介旋流器精选与煤泥浮选联合流程。入选原煤灰分22%左右，硫分0.5%，煤种为气煤。原设计产品有：一号精煤灰分6.51%～7.00%(4级冶炼精煤)；二号精煤灰分8.51%～9.00%(8级冶炼精煤)，两种产品分别供应上海宝山钢铁总厂和济南、莱芜钢铁厂，二号精煤还出口日本和韩国。副产品选混煤供邹县电厂，压滤机滤饼供兴隆庄矿煤泥电厂。

该厂于1982年开始兴建，1985年7月正式投产。

兴隆庄矿选煤厂工艺流程见图 2-10 所示。该工艺流程有以下特点：

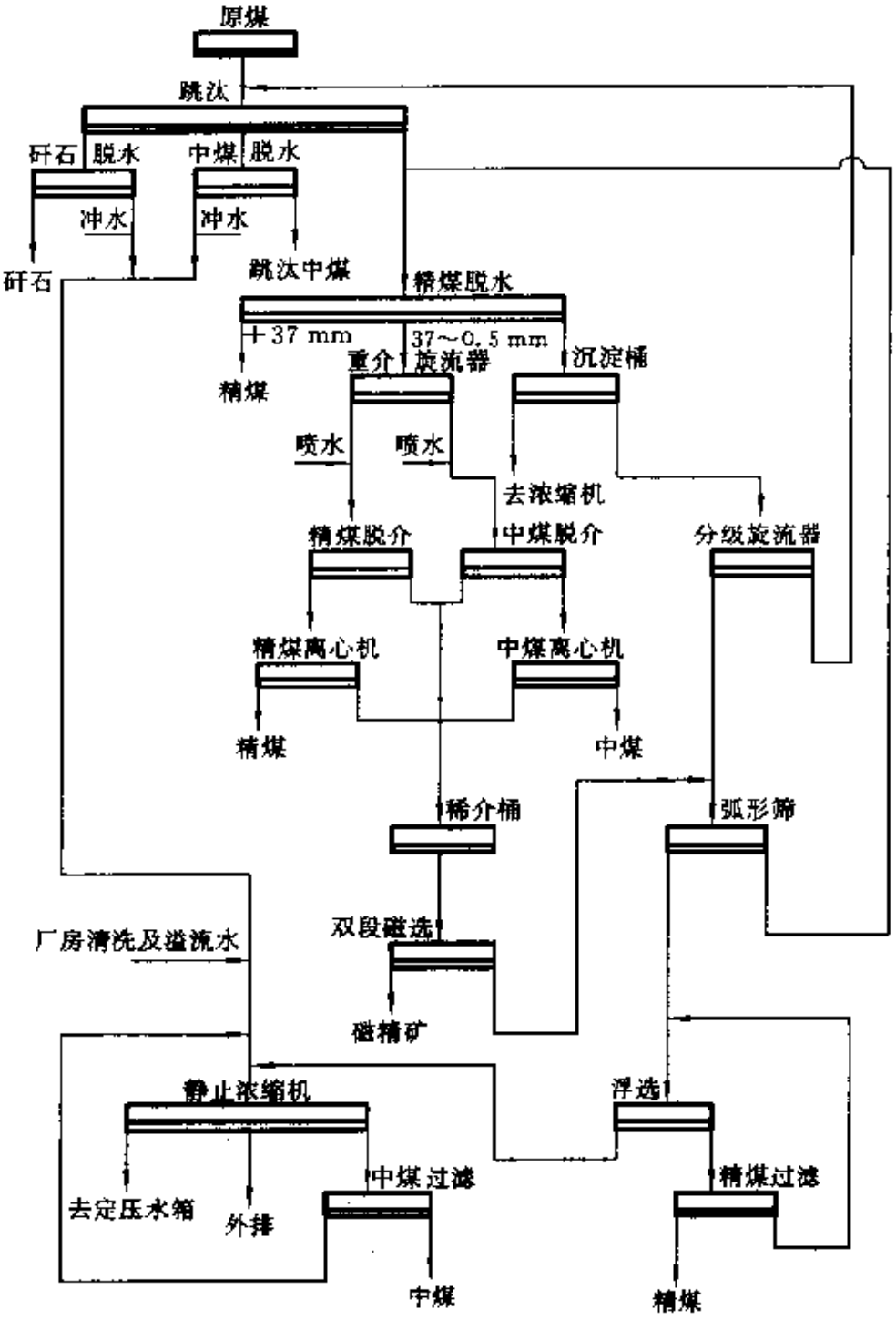


图 2-10 兴隆庄矿选煤厂工艺流程

(1) 原煤由矿井箕斗提升，经输送胶带运入准备车间。大于 50 mm 级用选择性破碎机破碎、分级、去矸。破碎机筛上物经过手选，拣出大块煤；

(2) 重力分选采用跳汰粗选，粗选精煤再经重介旋流器精选。可以实现跳汰高密度分选(1.5～1.6 g/cm³)，重介低密度分选(1.35～1.38 g/cm³)，从而获得较高的数量效率。当原煤质量波动较大时，能保证得出高灰分的废弃矸石和低灰分的优质精煤，生产上易于控制；

(3) 精煤筛下水经水力分级旋流器分级，溢流大部分返回作为跳汰用水，其余部分可调量并入浮选入料，这样可使跳汰洗水中细泥积聚，又可调节浮选浓度，洗水处理简单，设备小，布置紧凑；

(4) 浮选入料粒度控制设备采用弧形筛。所有入浮选机的物料，包括分级旋流器底流、磁选尾矿均先经过弧形筛。弧形筛筛下水直接去浮选，分级旋流器的部分溢流也直接进入浮选；

(5) 介质净化回收系统采用带中间分级旋流器的两段磁选；

(6) 全厂集控采用可编程序控制器，可集中启动、停车和事故报警。各种仓、桶都设有料位、液位计和自动液位控制。跳汰机排矸和重介系统的密度都设自动检测和控制装置，使生产过程准确、稳定。

兴隆庄矿选煤厂 1995 年技术经济指标见表 2-9。

表 2-9　　兴隆庄矿选煤厂 1995 年技术经济指标

项　目	单　位	指　标	项　目	单　位	指　标
入选原煤	Mt/a	2.69	全员劳动生产率	t/工	30.90
精煤产量	Mt/a	1.52	选煤利润	万元	6966.71
精煤灰分	%	7.67	吨煤利润	元/t	25.89
精煤合格率	%	99.42	税金	万元	5023.03
精煤水分	%	9.96	成本	元/t	251.57

续表 2-9

项 目	单 位	指 标	项 目	单 位	指 标
离心机产品水分	%	6.02	加工费	元/t	18.27
过滤机产品水分	%	29.78	工业总产值	万元	52533.00
精煤产率	%	74.03	清水消耗	m^3/t	0.16
精煤理论产率	%	79.95	电耗	kW·h/t	7.08
数量效率	%	92.60	药耗	kg/t	1.40
选矸中精煤	%	1.66	其中捕收剂	kg/t	1.32
浮选产率	%	88.04	介耗	kg/t	1.86
设备完好率	%	94.03			

4. 田庄选煤厂

田庄选煤厂是一座设计能力为 3.5 Mt/a 的矿区型选煤厂，属平顶山煤业(集团)公司。由平顶山选煤设计研究院设计，全部采用国产设备，是我国自行设计、建设的第一座大型全重介选煤厂。

选煤工艺为：300～13 mm 级重介斜轮主、再选；13～0.5 mm 级重介旋流器选；小于 0.5 mm 级浮选。原设计入选原煤为平顶山煤业(集团)公司各矿己组煤和戊组煤，煤种为 1/3 焦煤和肥煤。戊组煤极难选、己组煤中等可选。由于戊组煤选后利润很低，目前只入选己组煤，原煤灰分为 25%左右，硫分小于 1%。产品有精煤、混煤和煤泥。精煤供武汉钢铁公司、安阳钢铁公司等，混煤供当地电厂，煤泥供民用。

原煤分成大于 13 mm、13～3 mm 和 3～0 mm 三个级别，前两个级别分别进入重介斜轮分选机和重介旋流器，3～0 mm 级经角堆沉淀池分级成 3～0.5 mm 和小于 0.5 mm 两个级别，分别去重介旋流器和浮选。

工艺流程见图 2-11 所示。

田庄选煤厂工艺流程具有以下特点：

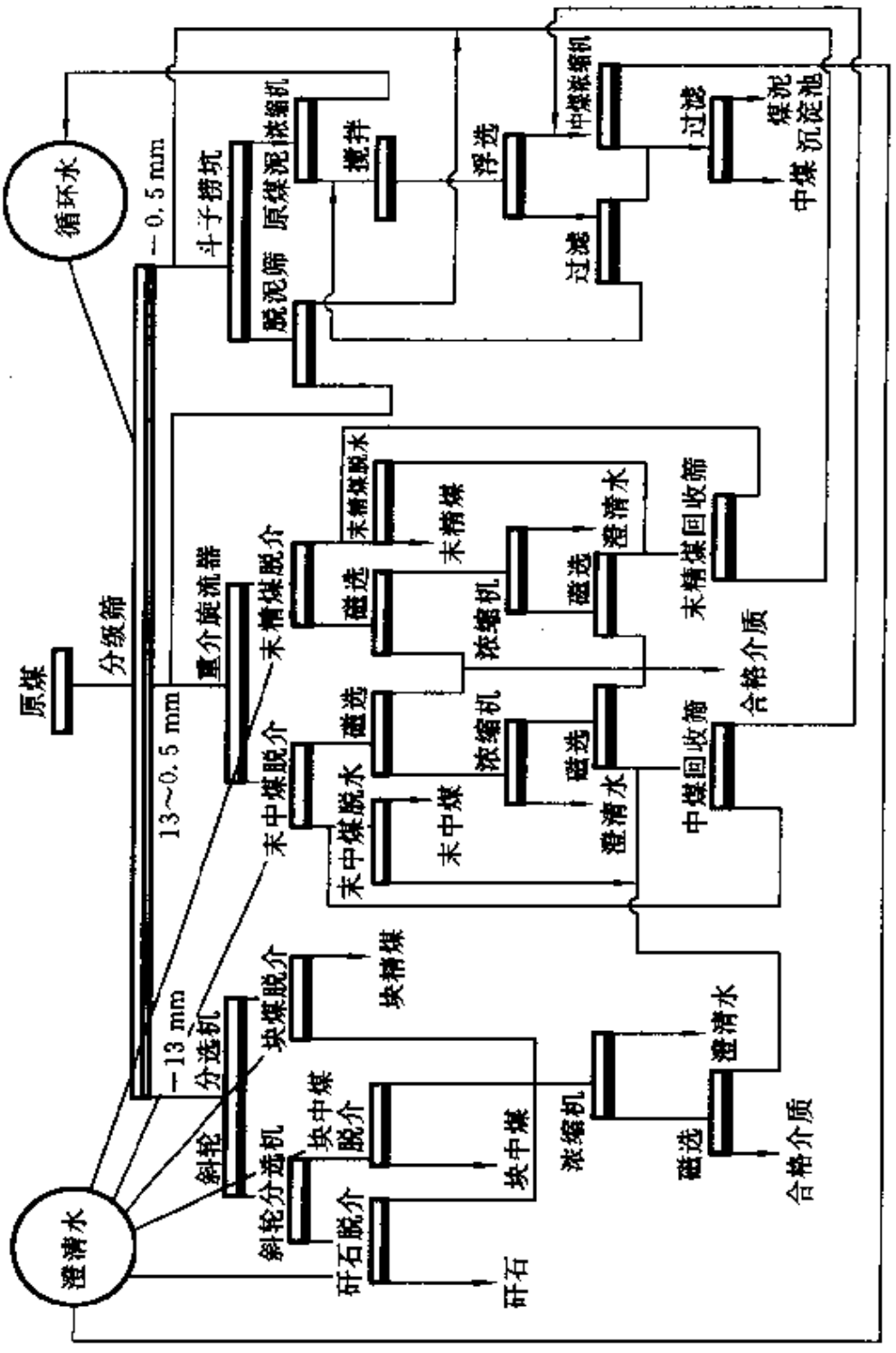


图 2-11　田庄选煤厂工艺流程图

（1）采用双系统，在原煤仓上可以互换；

（2）采用分级筛和角堆池配套进行原煤脱泥，脱泥效果好；

（3）采用分级旋流器和振动筛配合，分别回收末精煤和末中煤以及磁选尾矿中的粗精煤和中煤；

（4）稀介质在脱介筛下直接磁选，一段磁选尾矿经旋流器浓缩后进行二段磁选，可减轻稀介质泵的磨损。

（5）自动化方面具有：FMC—I 型重介质密度测控装置，HCS—I 型多功能微机核子秤，ZZ-89 型 γ 射线灰分在线测量装置，用于煤流计量、密度控制和煤灰分在线监测，煤浆在线测灰仪用于浮选作业的控制系统。加压过滤机用于降低浮选精煤水分。在生产管理上实现了计算机网络管理。

田庄选煤厂 1995 年主要技术经济指标见表 2-10。

表 2-10　　田庄选煤厂 1995 年主要技术经济指标

项　目	单　位	指　标	项　目	单　位	指　标
入选原煤	Mt/a	3.22	全员劳动生产率	t/工	12.32
精煤产量	Mt/a	2.30	选煤利润	万元	7702.74
精煤灰分	%	9.78	吨煤利润	元/t	23.90
精煤合格率	%	100.00	税金	万元	137.12
精煤水分	%	11.98	成本	元/t	186.50
离心机产品水分	%	9.30	加工费	元/t	24.97
过滤机产品水分	%	26.40	工业总产值	万元	24433.63
精煤产率	%	71.46	清水消耗	m^3/t	0.28
精煤理论产率	%	75.76	电耗	kW·h/t	10.78
数量效率	%	94.32	药耗	kg/t	1.40
选矸中精煤	%	1.57	其中捕收剂	kg/t	1.40
浮选产率	%	89.53	介耗	kg/t	2.45
煤泥出厂率	%	2.04	损失率	%	0.30
设备完好率	%	92.43			

（撰稿人：陈清如　卢寿慈）

第 二 篇

矿物加工学的理论基础和单元技术

第三章　加工物料的表征、解离粉碎和筛分分级

第一节　矿物加工对象的鉴别与表征

矿粒的大小、形状对矿物加工有决定性的影响，它影响颗粒在介质中的运动速度、界面化学行为、流变性质、渣的孔隙和滤饼的比阻力大小等。颗粒的粒度和形状还决定了解离的程度，因而是选择矿物加工方法的重要参数。

描述矿粒大小、形状的数学方法很多，本文将从定性和定量两个方面讨论这些方法。

一、矿粒粒度及其表征方法

颗粒的大小用其在空间范围所占据的线形尺寸表示。粒度或粒径都是表征颗粒占据空间范围的代表性尺度。对单个颗粒而言，常用粒径来表示几何尺度的大小；对颗粒群，则用平均粒度来表示。任何一个颗粒群不可能是由同一粒径的颗粒组成的单分散体系，因此，对粒群来说，最重要的粒度特征是平均粒度和粒度分布。

（一）单个颗粒的粒径

粒径是反映颗粒所占据空间范围的特征尺寸。对规则颗粒，可以用它的某个特征尺寸来表示。如球形颗粒，其粒径就是球的直径；立方体颗粒的粒径可用其边长来表示。总之，只要该尺寸能与颗粒的空间范围成一一对应的关系，就可用它来表示粒径。然而，形状不规则的颗粒，其粒径的表征就比较困难，为此，引入“演算直径”表示颗粒的大小。

所谓“演算直径”，就是测定某些与颗粒大小有关的性质（如质量、体积、表面积、阻力），通过一定的公式推导出具有线性量纲的虚拟直径，该直径即为演算直径。常用的演算直径有：三轴径、球当量直径、圆当量直径和统计直径，详见表 3-1～表 3-4。

表 3-1　　三　轴　径

名　称	符号	计算式	物理意义或定义	公式编号
二轴平均径	d_b	$(L+b)/2$	平面图形的算术平均	(3-1)
三轴平均径	d_c	$(L+b+t)/3$	立体图形的算术平均	(3-2)
三轴调和平均径	d_x	$3/(1/L+1/b+1/t)$	同外接长方体有相同比表面积的球的直径或立方体的一边长	(3-3)
二轴几何平均径	d_y	$(Lb)^{1/2}$	平面图形的几何平均	(3-4)
三轴几何平均径	d_z	$(Lbt)^{1/3}$	同外接长方体有相同体积的一边长	(3-5)

表 3-2　　球当量直径

名　称	符号	计算式	物理意义或定义	公式编号
体积直径	d_v	$(3V/\pi)^{1/3}$	与颗粒具有相同体积的球的直径	(3-6)
面积直径	d_s	$(S/\pi)^{1/2}$	与颗粒具有相同面积的球的直径	(3-7)
面积体积直径	d_{sv}	d_s^2/d_v^2	与颗粒具有相同表面积和体积之比的球的直径	(3-8)
阻力直径	d_d	$F_R=\Psi v^2 d_d^2 \rho$	在粘度相同的流体中，与颗粒同速度、等阻力球的直径（当 Re 很小时 $d_d \approx d_s$）	(3-9)
自由沉降直径	d_f	$v_0^2=\pi d_f(\rho_s-\rho_l)g/(6\Psi\rho_l)$	在相同流体中，与颗粒相比具有等密度、等沉降速度的球的直径（称该球为标准粒子）	(3-10)
Stokes 直径	d_{st}	$d_{st}^2=18v\eta/g(\rho_s-\rho_l)$	层流区（$Re<0.5$）颗粒的自由沉降直径	(3-11)

表 3-3　　圆当量直径

名　称	符号	计算式	物理意义	公式编号
投影面积直径	d_s	$(4A/\pi)^{1/2}$	与颗粒在稳定位置投影面积相等的圆直径	(3-12)
随机定向投影面积直径	d_1	$(4A_1/\pi)^{1/2}$	与任意位置颗粒投影面积相等的圆直径	(3-13)
周长直径	d_c	$L/(4A/\pi)^{1/2}$	与颗粒投影外形周长相等的圆直径	(3-14)

表 3-4　　统 计 直 径

名　称	符号	物理意义
筛分直径	d_A	颗粒可通过的最小筛孔的宽度
Feret 直径	d_F	与颗粒投影外形相切的一对平行线之间的距离
Martin 直径	d_M	沿一定方向把投影面积二等分线的长度
展开直径	d_r	通过颗粒重心的平均弦长
剪切直径	d_{sh}	用图像剪切圆镜测得的颗粒宽度
最大弦直径	d_{ch}	由颗粒轮廓所限定的一直线最大长度

（二）粒群的粒度

1. 平均粒度及计算

设颗粒群由粒径为 $d_1, d_2, d_3, \cdots$ 颗粒组成的集合体，其物理性质 $f(d)$ 可用各粒径函数的加成表示：

$$f(d) = f(d_1) + f(d_2) + f(d_3) + \cdots + f(d_n) \quad (3\text{-}15)$$

式中 $f(d)$ 称为定义函数。若将粒径不等的颗粒群想像成直径 D 的均一球形粒群，那么其物理特性可表示为：

$$f(d) = f(D) \quad (3\text{-}16)$$

式(3-16)为平均粒径的基本式，D 表示平均粒径。

常用的平均粒度表达式如下：

(1) 颗粒群的总长 $\sum(n_i d_i)$ (3-17)

(2) 颗粒群的总表面积 $\sum(6n_i d_i^2)$ (3-18)

(3) 颗粒群的总体积(重量) $\sum(n_i d_i^3)$，$\rho_p \sum(n_i d_i^3)$ (3-19)

(4) 颗粒群的比表面积 $\sum(6n_i d_i^2)/\sum(n_i d_i^3)$ (3-20)

(5) 平均比表面积 $\sum(6n_i/d_i)\sum n_i$ (3-21)

以上各式中 n_i 表示粒径为 d_i 的颗粒数量，且颗粒均为边长 d_i 的立方体，ρ_p 是密度。

下面用实例说明平均粒度的求解。

[实例 1] 设颗粒群由粒径为 d_1，d_2，d_3，…，d_i 的颗粒组成，每种颗粒的个数分别为 n_1，n_2，n_3，…，n_i，试由颗粒总长这一特性推导其平均粒径。

[解] 颗粒群的总长可表示成

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 + n_3 d_3 + \cdots + n_i d_i = \sum(n_i d_i) = f(d)$$

将全部颗粒视为粒径 D 的均一颗粒，上式中的 d 由 D 取代

$$n_1 D + n_2 D + n_3 D + \cdots + n_i D = D\sum n_i = f(D)$$

解得

$$D = \sum(n_i d_i)/\sum n_i$$

此粒径称为个数平均径。

设颗粒为边长 d 的立方体，若测量颗粒群的总长度 l、总面积 S 和总质量 M，由下式可计算其个数：

$$n = l/d; n = S/(6d^2); n = M/(\rho_p d^3)$$

[实例 2] 设颗粒群的总质量为 m，试由比表面积的定义函数求平均粒径。

[解] 比表面积的定义函数为：

$$f(d) = \frac{6(n_1 d_1^2 + n_2 d_2^2 + \cdots + n_i d_i^2)}{n_1 \rho_p d_1^3 + n_2 \rho_p d_2^3 + \cdots + n_i \rho_p d_i^3}$$

将上式的 d 用 D 取代：$f(D)=6/(\rho_p D)$

因此平均粒径：

$$D=\frac{6}{\rho_p f(d)}=\frac{m}{\sum\frac{m_i}{d_i}}$$

由式(3-21)可以求得不同测定量和定义函数相对应的平均粒径，计算结果列于表 3-5。

表 3-5　　测定量和定义函数相对应的平均粒径

测定量	定义函数		平均粒径 D	符号	公式编号
颗粒数 $\sum n_i$	个长	$\sum nd$	$(\sum nd)/\sum n$	D_1	(3-22)
	全表面积	$\sum 6nd^2$	$[\sum(nd^2)/\sum n]^{1/2}$	D_s	(3-23)
	全体积（质量）	$\sum(nd^3)$ $\rho_p\sum(nd^3)$	$[\sum(nd^2)/\sum n]^{1/3}$	D_v	(3-24)
	比表面积	$\sum(6nd^2)/\sum(nd^3)$	$\sum(nd^3)/\sum(nd^2)$	D_3	(3-25)
	平均比表面积	$\sum(6n/d)/\sum n$	$\sum n/\sum(n/d)$	D_h	(3-26)
长度 $\sum l$	全表面积	$6\sum(ld)$	$\sum(ld)/\sum l$	D_2	(3-27)
	全体积(质量)	$\sum(ld^2)$	$[\sum(ld^2)/\sum l]^{1/2}$	D_{wl}	(3-28)
	比表面积	$6\sum(ld)/\sum(ld^2)$	$\sum(ld^2)/\sum(ld)$	D_3	(3-29)
	平均比表面积	$\sum(l/d^2)/\sum(l/d)$	$\sum(l/d)/\sum(l/d^2)$	D_h	(3-30)
面积 $\sum S$	全体积(质量)	$\sum(Sd)$	$\sum(Sd)/\sum S$	D_3	(3-31)
	比表面积	$6\sum S/\sum(Sd)$	$\sum(Sd)/\sum S$	D_3	(3-32)
	平均比表面积	$6\sum(S/d^3)/\sum(S/d^2)$	$\sum(S/d^2)/\sum(S/d^3)$	D_h	(3-33)
体积质量 $\sum m$	比表面积	$6\sum(m/d)\sum m$	$\sum m\sum(m/d)$	D_3	(3-34)
	平均比表面积	$6\sum(m/d^4)/\sum(m/d^3)$	$\sum(m/d^3)/\sum(m/d^4)$	D_h	(3-35)

一般，个数基准和质量基准的平均粒径可由下式换算：

$$\left[\frac{\sum(nd^p)}{\sum d^q}\right]^{\frac{1}{p-q}}=\left[\frac{\sum(md^{p-3})}{\sum d^{q-3}}\right]^{\frac{1}{p-q}} \tag{3-36}$$

等式的左边是个数基准时的平均粒径通式，等式右边是质量基准时的相应换算式。表 3-6 列出了个数基准和质量基准的平均粒径公式。

表 3-6　　个数基准和质量基准的平均粒径公式

平均粒径名称	个数基准	质量基准	公式编号
个数平均粒径	$\sum(nd)/\sum n$	$\sum(m/d^2)/\sum(m/d^3)$	(3-37)
长度平均粒径	$\sum(nd^2)/\sum(nd)$	$\sum(m/d)/\sum(m/d^2)$	(3-38)
面积平均粒径	$\sum(nd^3)/\sum(nd^2)$	$\sum m/\sum(m/d)$	(3-39)
体积平均粒径	$\sum(nd^4)/\sum(nd^3)$	$\sum(md)/\sum(m/d)$	(3-40)

2. 矿物加工中常用的平均粒径

矿物加工中常用的平均粒径有：算术平均粒径、几何平均粒径、调和平均粒径。此外，在粒度分布曲线上峰值直径、中位直径也是某种意义上的平均粒径。

设粒群中某一微分区间的粒径为 d_i，其相应的颗粒数（或产率——相对数量%）为 n_i，则有：

(1) 算术平均粒径 D_a

$$D_a=\sum n_i d_i/\sum n_i \tag{3-41}$$

若 n_i 表示产率，则

$$D_a=\sum n_i d_i/100 \tag{3-42}$$

(2) 几何平均粒径 D_g

$$D_g=(\prod d_i^{n_i})^{1/\sum n_i} \tag{3-43}$$

（3）调和平均粒径 D_h

$$D_h = \sum n_i / \sum (n_i/d_i) \tag{3-44}$$

对于同一粒群有：$D_a > D_g > D_h$。

（4）峰值平均径

对应于粒度分布函数曲线上最高频率处的直径。

（5）中位平均径

对应于粒度分布函数曲线上累积产率为50%处颗粒的直径。

3. 计算平均粒径方法的选择

同一粒群，采用不同方法计算平均粒径有很大的差异。表3-7列出了某一粒群的各平均粒径的计算结果，显然它的差异很大。因此，在实际应用时应根据对象作合理的选择。

表 3-7　　某粒群各种平均粒径计算结果

平均方法	算术平均	几何平均	调和平均	长度平均	面积平均	体积平均	平均面积	平均体积
符号	D_a	D_g	D_h	D_{lm}	D_{sm}	D_{vm}	D_s	D_v
平均粒度/μm	13.6	11.73	10.5	18.58	26.09	36.57	15.98	18.74

选择平均粒径的方法如下：

第一步：确定研究对象关于平均粒径 D 的数学函数 $f(D)$；

第二步：引入具有加权性质的定义函数 $f(d)$，该函数表征研究对象的某一物理性质；

第三步：当 $f(D)=f(d)$时，导出 D 的表达式，即具有某一物理意义的平均粒径。

下面以 Rittinger 破碎功耗理论中平均粒径的确定为例加以说明。

（1）确定函数 $f(D)$：根据 Rittinger 破碎功耗学说，有下式：

$$E = K\{1/D_p - 1/D_0\}\sum W_i$$

式中，E 为破碎质量为 $\sum W_i$ 的粒群所需的能耗；D_0、D_p 为破碎前后粒群的平均粒径；W_i 为各个级别的质量产率；K 为能耗系数。

(2) 引入各粒级功耗函数式：

$$E_i = K\{1/D_{pi} - 1/D_{0i}\}W_i$$

则总能耗可以用下式表达：

$$f(d) = \sum K\{1/D_{pi} - 1/D_{0i}\}W_i$$

(3) 令 $f(d)=f(D)$ 且用 D_p、D_0 分别取代 D_{pi}、D_{0i}，则有

$$\sum K\{1/D_{pi} - 1/D_{Gi}\}W_i = K\{1/D_p - 1/D_G\}\sum W_i$$

化简得出：

$$D_p = \frac{\sum W_i}{\sum W_i/D_{pi}} \tag{3-45}$$

$$D_0 = \frac{\sum W_i}{\sum W_i/D_{0i}} \tag{3-46}$$

所得平均粒径为调和平均粒径。因此，用 Rittinger 学说研究磨矿问题时应采用调和平均粒径。此外，用 Kick (基克)功耗学说研究粉碎能耗应选用几何平均粒径；研究跳汰理论时应选用体积平均粒径。

(三) 粒度分布

粒群的平均粒度是表征颗粒体系的重要几何参数，但所能提供的粒度特性信息非常有限。两个平均粒度相同的粒群，完全可能具有不同的粒度组成。因此，比较不同粒群的最佳方法是各自的粒度分布曲线，它详细地反映了粒径和数量(产率)的对应关系。

1. 频率分布和累积分布

颗粒粒径分布常表示成频率分布和累积分布的形式，频率分布表示与各个粒径相对应的颗粒百分含量(微分型)；累积分布表

示小于(或大于)某粒径的颗粒占全部颗粒的百分含量与该粒径的关系(积分型)。百分含量的基准可用个数、体积、质量,也可用长度和面积。

表 3-8 列出了用表格形式表示的颗粒频率分布和累积分布,每种分布都采用了两种基准:个数基准和质量基准。

表 3-8　　颗粒的频率分布和累积分布

粒径/μm	频率分布/%		累积分布/%			
			质量分数		个数百分数	
	质量分数	个数百分数	大于该粒径范围	小于该粒径范围	大于该粒径范围	小于该粒径范围
<20	6.5	19.5	100	6.5	100.0	19.5
20~25	15.8	25.6	93.5	22.3	80.5	45.1
25~30	23.2	24.1	77.7	45.5	54.9	69.2
30~35	23.9	17.2	54.5	69.4	30.8	86.4
35~40	14.3	7.6	30.6	83.7	13.6	94.0
40~45	8.8	3.6	16.3	92.5	6.0	97.6
>45	7.5	2.4	7.5	100.0	2.4	100.0

颗粒粒径的频率分布和累积分布也常用图形表示,如图 3-1(a)、(b)分别为个数频率分布和累积质量分布。用图形形式表

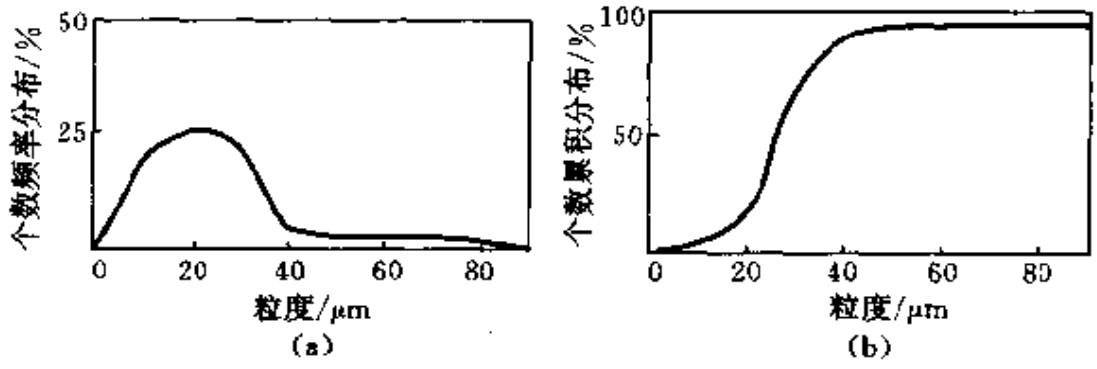


图 3-1

(a) 个数频率分布图;(b) 个数累积质量分布图

示粒径分布比较直观，是常用的方法。

2. 粒径分布的函数表示

(1) 密度分布函数

颗粒数、重量或其他参数对粒径 x 的函数 $f(x)$ 称为粒群的密度分布函数。从密度函数曲线能方便地读出频率密度最大值及其对应的峰值直径。

有两种密度函数可用于描述粉体粒群的分布密度：正态分布和对数正态分布。

① 正态分布——对于以个数为基准的粒径分布，个数频率分布由下式表示：

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}D}=\frac{100}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(D-D_{50})^2}{2\sigma^2}\right] \tag{3-47}$$

式中

$$\sigma=\sqrt{\frac{\sum\{n(D-D_{50})^2\}}{\sum n}}$$

上式中 D 是粒径，D_{50} 称为中位径，n 表示个数百分数。

② 对数正态分布——将正态分布中的 D 和 σ 分别换为 $\ln D$ 和 $\ln\sigma_g$，便得到对数正态分布

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}(\ln D)}=\frac{100}{\ln\sigma_g\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{(\ln D-\ln D_{50})^2}{2\ln^2\sigma_g}\right] \tag{3-48}$$

这对于表征呈非对称分布的粉体较为方便，其中

$$\ln\sigma_g=\sqrt{\frac{\sum\{n(\ln D-\ln D_{50})^2\}}{\sum n}}$$

(2) 累积分布函数

对密度函数积分即可得到累积分布函数。但是，矿物加工中常用的是经验方程，下面介绍几种常用的粒度特性方程。

① GGS(Gates-Gaudin-Shuzman)粒度特性方程

$$f(D) = 100\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^m \tag{3 49}$$

式中　$f(D)$——筛下负累积产率，%；

D_{max}——物料最大粒度；

D——粒度；

m——分布模数，与物料性质、设备性能有关。

将上式两边取对数得：

$$\lg\left[\frac{f(D)}{100}\right] = m\lg D - m\lg D_{max} \tag{3-50}$$

此式在对数坐标上是一条直线，其斜率是 m，表征粒群粒度分布的均匀性。颚式破碎机、辊式破碎机及棒磨机细粒产品的粒度分布符合该方程。

② RRSB(Rosion-Rammler)方程

该方程由 Rosion、Rammler 等人在磨矿实验的基础上建立的，适合于大多数破碎、磨碎产品。

$$R(D) = 100\exp\left[-\left(\frac{D}{D_e}\right)^n\right] \tag{3-51}$$

或

$$f(D) = 100 - 100\exp\left[-\left(\frac{D}{D_e}\right)^n\right] \tag{3-52}$$

式中　$R(D)$——正累积产率，%；

$f(D)$——负累积产率，%；

D——粒度；

D_e——临界粒度，即 $R(D)=36.8\%$ 或 $f(D)=63.2\%$ 时对应的粒度；

n——方程模数，也称均匀系数，表示粒度范围的宽窄。

若对式(3-51)进行数学处理，可以得到：

$$\lg\lg\frac{100}{R(D)} = n\lg D - n\lg D_e + \lg\lg e = n\lg D + K \tag{3-53}$$

上式表示以 lglg[100/$R(D)$]为纵坐标，以 lg$D$ 为横坐标，斜率为 n 的直线，其截距为 K。由 $R(D)=36.8\%$ 处可以得到 D_e。

实际应用时有专用坐标纸，即 R—R 纸，其纵坐标是双重对数，横坐标是对数。使用十分方便。

（四）粒度及比表面积的测量

颗粒的测量在表示颗粒的特性方面十分重要，在矿物加工、粉末冶金、催化剂、食品、油漆、颜料和精细化工等工业中，颗粒测量是过程控制、描述产品特性方面应用最广的手段之一。颗粒特性的测量包括对粒度、比表面积、孔径和图像特征的测定，其中粒度和比表面积是颗粒测量中最基本的测试参数。

1. 粒度测量方法的分类

粒度测量的方法很多，按工作原理可以分为：① 筛分法；② 沉降法；③ 显微镜法；④ 光学法。它们的测量范围及基准列于表 3-9。

筛分法测定粒度分布已有很长的历史，筛网的制造技术亦在不断提高，最小筛孔可以小到 5 μm，筛分机有电磁振动、音波振动两种。电磁振动用于粗粒级的筛析，音波振动用于更细粒级的筛析。筛分可以得到粒度分布的直方图，但筛数有限，粒级较宽，且细粒级筛分误差较大。不过在矿物加工中，由于筛分法简单、费用低，依然广泛采用。

沉降法中沉降天平等单一重力场和离心力场的粒度分析方法已经极少采用，而广泛采用的是光透过原理与沉降原理相结合的粒度测定仪。按力场的不同分为重力场和离心力场两类，按光源的不同又可分为 X 光、可见光。光束透过悬浮液，一部分被反射、吸收，一部分到达对面的光电传感器，光电传感器将光强转变成电信号。根据 Lamber-Beer 公式，透过光强与悬浮液的浓度或颗粒的投影面积有关。另一方面，颗粒在力场中沉降应符合斯托克斯定律，从而得到粒度的累积分布。

表 3-9　　粒度测量方法分类

测量方法类型	序号	测量方法	测量范围/μm	测量基准
筛分法	1	筛分(金属筛网)	37～4000	重量分布
	2	筛分(光刻筛网)	5～120	重量分布
	3	安德逊管法	2～200	重量分布
	4	沉积天平 Long Fall	20～5000	重量分布
	5	沉积天平 Short Fall	2～100	重量分布
	6	重力淘洗法	5～100	重量分布
	7	光吸收和重力沉降法	3～100	重量分布
沉降法	8	X 射线吸收和重力沉降	2～100	重量分布
	9	光吸收和离心沉降	0.01～10	重量分布
	10	X 射线吸收和离心沉降	0.01～5	重量分布
	11	离心管	0.01～5	重量分布
	12	离心淘洗法	2～50	重量分布
	13	水力旋流器	9～45	重量分布
	14	气力旋流器	5～50	重量分布
显微镜法	15	光学显微镜	0.8～150	个数分布
	16	电子显微镜	0.01～5	个数分布
	17	Fraunhofer 激光衍射	1～2000	体积分布
	18	Mie 光散射	0.1～40	体积分布
	19	红外扫描激光法	3～1000	个数分布
	20	光散射计数器	0.3～100	个数分布
其他方法	21	光子相关光谱仪	0.003～3	个数分布
	22	遮光计数法	1～9000	个数分布
	23	库尔特计数法	0.3～1000	个数分布
	24	气动筛分法	0.5～30	个数分布
	25	水力色谱法	0.1～5	取决于检测仪
	26	流动区分级	0.001～100	取决于检测仪

重力场光透过沉降法用于较粗颗粒的测量，密度小、粒度细的颗粒应用离心力场光透过法测量。原子序数小于 12 的物料，由于它们不吸收 X 射线，只能采用可见光。

显微镜与图像分析技术结合是粒度测定的新方法，随着计算机技术的发展，它可以在很短的时间内提供粒度分布和形状资料。

激光粒度分析仪是 20 世纪 70 年代发展起来的粒度测定设备，它的理论依据是夫朗合费衍射原理。后来为了解决小粒径(数微米)夫朗合费衍射原理引起的较大误差，提出了米氏散射和夫朗合费衍射结合的理论模型，即大粒径范围采用夫朗合费衍射原理，小粒径范围采用米氏散射理论。激光粒度分析的优点是适合在线测量。它的特点是快速、重复性好。但是激光法的分辨率不如沉降法。

2. 粒度测定方法的选择

颗粒粒度测定方法的选择十分重要，在选择测定方法时应考虑如下几个原则：

(1) 确定待测物料的大致粒度范围。各种粒度测量仪都有一定的测量范围，若样品粒度超出仪器的测量范围当然得不到正确的结果。

(2) 筛分是最经济、最简单的测定粒度的方法，对于粗颗粒的粒度测定有很高的准确性。但是，筛分法对 $-40\ \mu m$ 很少采用，尽管有用于微细粒的光刻筛，但它极易堵塞且价格昂贵。

(3) 了解粒度分析的目的，使检测方法与检测目的尽量一致。如粒度用于研究破碎、磨矿过程，一般采用筛分检测粒度；若粒度用于研究颗粒在流场中的运动规律，如重选、水力分级等领域，最好采用沉降法测定粒度。

(4) 对于分散性能较差且粒度很细的物料，可采用显微镜分析方法。

(5) 各种检测方法的基准不一，应仔细了解所用的基准，方能

正确了解测试结果反映的信息。如激光粒度分析仪测定粒度的基准是体积，对单矿物而言，它等同于重量基准。如果被测试颗粒为多密度体系，体积基准与重量基准会有一定的差距。

(6) 采用不同的测试方法测试同一粒群，所得的结果不同。原理相似，测试结果相近。

(7) 尽管有些粒度测试的范围很宽，但只在有效范围内的重复性(精度)较高。如常用的激光粒度分析仪，它在 2～70 μm 范围重复性较好。

3. 颗粒比表面积的测量

比表面积是指单位体积或单位质量颗粒的表面积。对多孔颗粒而言比表面积包括内孔及裂纹的内表面积。

直径为 d 的均匀颗粒，其体积比表面积 S_v 为：

$$S_v = \frac{K_s d^2}{K_v d^3} = \frac{K_m}{d} \tag{3-54}$$

由于比表面积与粒度有一定的数学关系，因此比表面积实际上也表示颗粒尺寸的大小。显然比表面积越大，颗粒的粒度越细。

研究粉状物料的特性，比表面积比粒度更加有用，例如催化剂，它的催化性能直接与比表面积相关，希望有大的比表面积和适当的空隙度。

测量比表面积的方法有渗透法、吸附法和压汞法等。

气体吸附是测量和研究粉体表面结构的重要方法之一。氮吸附 BET 法一般被认为是测量颗粒比表面积的标准方法。气体透过法是另一种测量比表面积的重要方法。气体透过多孔介质或粉末堆积成的床层的流动具有一定的规律。据此可以求出多孔介质或粉末的比表面积。利用气体透过法测量颗粒比表面积的仪器有 Lea-Narse 透过仪、Fisher 透过仪、Blaine 透过仪以及我国生产的 WLP 型平均粒度测定仪、新 T-3 透气式比表面积仪等。

二、矿粒的形貌

（一）矿粒形貌的定性分析

矿粒的形貌是指一个颗粒的轮廓边界或表面上各个点的图像。矿粒的形貌的定性分析，是指用某些几何术语对颗粒进行大致的描述。常见的术语如下：

针　　状	针形体
多 角 状	边缘清晰的多面体
结 晶 状	在流动介质中自由发展的几何形体
枝　　状	树枝状结晶
纤 维 状	规则的或不规则的线体
片　　状	板状体
粒　　状	具有大致相同量纲的不规则体
球　　状	圆球形体

以上术语只能对颗粒的形状进行大致的描述，但往往是不准确的，无法满足矿物加工工艺的要求。

（二）矿粒形貌的定量分析

评价颗粒形状有两种观点：一是颗粒的实际形状并不重要，而需要的是用于比较为目的的数字；二是应从测定数据中恢复原来的颗粒形状。

对矿物颗粒几何形状进行定量描述通常有下列方法：

1. 形状系数

形状系数是根据颗粒的两个特征（面积和体积）导出的。设单个颗粒的直径为 d，表面积为 S，体积为 V。则表面积形状系数、体积形状系数、比表面形状系数分别为：

$$\Phi_s = S/d^2 \tag{3-55}$$

$$\Phi_v = V/d^3 \tag{3-56}$$

$$\Phi_{sv} = \Phi_s/\Phi_v \tag{3-57}$$

因为单位体积颗粒的比表面积 $S_v=S/V=\Phi_s d^2/\Phi_v d^3$，故有

$$\Phi_{sv}=S_v d \tag{3-58}$$

对于球体，$\Phi_s=\pi$，$\Phi_v=\pi/6$，$\Phi_{sv}=6$；对于边长为 d 的立方体，$\Phi_s=6$，$\Phi_v=1$，$\Phi_{sv}=6$；对于不规则颗粒，以上各值随 d 的确定方法不同而异。

当研究的对象为颗粒群，求其形状系数时表面积、体积和颗粒直径均须采用平均值。形状系数实际上是表示颗粒与球形颗粒不一致的程度。几种不同几何形状的形状系数见表 3-10。

表 3-10　　颗粒的形状系数

颗粒形状		Φ_s	Φ_v	Φ_{sv}
球形	$l=b=t=d$	π	$\pi/6$	6
圆锥形	$l=b=t=d$	$0.8/\pi$	$\pi/12$	0.97
圆板形	$l=b,t=d$	$3\pi/2$	$\pi/4$	6
	$l=b,t=0.5d$	π	$\pi/8$	8
	$l=b,t=0.2d$	$7\pi/10$	$\pi/20$	14
	$l=b,t=0.1d$	$3\pi/5$	$\pi/40$	24
立方体	$l=b=t$	6	1	6
方柱及方板形 $l=b$	$t=b$	6	1	6
	$t=0.5b$	4	0.5	8
	$t=0.2b$	2.8	0.2	14
	$t=0.1b$	2.4	0.1	24

注：表中 l、b、t 和 d 分别表示长、宽、厚三轴径和直径

2. 形状指数

形状指数与形状系数不同，它和具体的物理现象无关。它对颗粒外形本身用各种数学语言进行表述。根据使用的目的，先作出理想的图像，然后将理想形状和实际形状的关系指数化。常用的形状指数见表 3-11。

表 3-11 常用形状指数

指数名称	符号	计算式	符号意义	公式编号
Zinger 指数	F_z	$F_z=l/b^2$	l：长径，b：短径，t：厚度	(3-59)
体积充满度	f_v	$f_v=lbt/V$		(3-60)
面积充满度	f_s	$f_s=S/l'b'$	l'、b' 矩形的长边和短边	(3-61)
Schulz 指数	K	$K=Z_s l^2 b-100$	$Z_s=100/V$	(3-62)
真球形度	Ψ	$\Psi=S_{球}/S_{粒}$	$S_{球}$：与颗粒等体积的球体表面积 $S_{粒}$：颗粒表面积	(3-63)
实用球形度	Ψ_w	$\Psi_w=d_s/d_w$	d_s：面积等于颗粒投影面积的圆的直径 d_w：颗粒投影图最小外接圆的直径	(3-64)
圆形度	X	$X=L_s/L_n$	L_s：与颗粒投影有等面积的圆的周长 L_n：颗粒投影轮廓的长度	(3-65)
圆角度	M	$M=\sum r_i/RN$	r_i：曲率半径，R：最大内接圆半径，N：测定角的总数	(3-66)
表面指数	z	$z=C^2/12.6S$	S、C 投影面积及周长	(3-67)

值得注意的是，在矿物加工中，颗粒的真球形度 Ψ 又称为形状修正系数。Ψ 值越小，表示颗粒越不规则，它经常用于沉降速度的计算。几种不同形状的颗粒的真球形度见表 3-12 和表 3-13。

表 3-12 有规则形状的真球形度

形状	立方体	三角锥体	圆柱 A $d=h$	圆柱 B $d=0.1h$	圆板 $d=10h$	圆环	椭球体
Ψ	0.806	0.671	0.877	0.580	0.472	0.454	0.880

表 3-13 颗粒的真球形度

形状	球形	类球形	多角形	长条形	扁平形
Ψ	1.0	1.0～0.8	0.8～0.65	0.65～0.5	<0.5

3. 形状因数

Hausner 建议用最小面积的封闭矩形与颗粒实际形状比较的方法来评价颗粒的形状，设矩形的长度为 a，宽度为 b，面积为 S，则可以计算出三种形状特性，即形状因数：

伸长比　　$x=a/b$　　(3-68)

庞大率　　$y=S/ab$　　(3-69)

表面率或表面指数　　$z=C^2/12.6S$　　(3-70)

一般长形颗粒的伸长比 x 大于 1.5，大多数颗粒的庞大率 y 在 0.7～0.8 之间，若小于 0.6，则表明颗粒有较深的凹形沟或多为豁口状。

4. 粗糙度系数

粗糙度系数用来表征颗粒表面的微观特性，如表面的平整程度、裂纹和孔洞的大小和多少。定义如下：

$$\text{粗糙度系数}=S_s/S_g \qquad (3\text{-}71)$$

式中　S_s——颗粒微观的实际表面积；

S_g——外观看成光滑颗粒的宏观表面积。

颗粒表面实际的粗糙程度直接关系到颗粒间的摩擦、粘附、吸水性及空隙率等物理化学现象，因此，是一个不容忽视的参数。

（三）矿粒形状的分维法描述

前面对矿粒的描述均采用欧氏空间的数学语言，对形态规则的颗粒是有效的，但是，在微观条件下，即使标准形态的颗粒（如方铅矿，黄铁矿）也是不规则的。矿粒结构的复杂性使得欧氏空间的数学语言无法准确描述其形态。

分形学是近几十年发展起来的一种研究物体形态的数学方法，它的研究对象主要是结构复杂的物体。在这一方法中，维数不是整数。英国一位数学家在其专著《分形几何——数学基础与应用》中用了五条分形集特征来归纳性地定义分形：

（1）有精细结构，即在任意小的比例尺度，内容包含整体；

(2) 无论从局部和整体上看,分形集是如此的不规则,以至于不能用传统的几何语言来描述;

(3) 具有某些自相似性,或许是近相似性的或是统计意义下的;

(4) 一般分维数比拓扑维数要大;

(5) 在许多情况下,分形集可以由非常简单的逆归产生。

1. 分形理论的基本概念

(1) 拓扑维数(整维数)与分维数

欧氏空间的拓扑维数的意义是:集合是全不连通时,维数为0,当集合的任意小的邻域都具有维数为0的边界时,其维数为1,当集合的任意小的邻域都具有维数为1的边界时,其维数为2,依此类推。即点是0维,线是1维,面是3维,维数都是整数。在物理学中维数又可以看成独立变量,同样也是整数,只不过维数可以是大于3的正数。

(2) 分形维数

在分形几何中,整维数的概念得到了扩展,维数可以是分数或小数。下面从相似维来介绍分维数。

如图3-2所示,用直径为δ的小珠来覆盖线、面或体,但其线

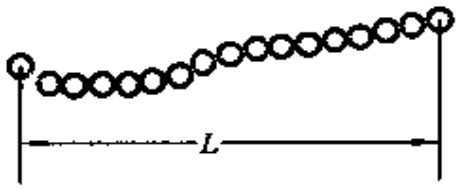


图3-2 用直径为δ的小珠覆盖一条线

性尺度L一定时,所需珠子的最少数目N_D取决于珠子的直径和对象的维数,对于:

$$线:N_1 = (L/\delta)^1 \tag{3-72}$$

$$面:N_2 = (L/\delta)^2 \tag{3-73}$$

$$体：N_3 = (L/\delta)^3 \tag{3-74}$$

$$普通式：N_D = (L/\delta)^D \tag{3-75}$$

式中，D 是被覆盖的对象所具有的维数，利用这一性质做逆运算求 D，即：

$$D = \lg N_D / \lg(L/\delta) \tag{3-76}$$

当 $D=1$ 时，$L/\delta=N_1$，故有：

$$D = \lg N_D / \lg N_1 \tag{3-77}$$

由此可见，维数 D 为用小珠覆盖对象时所需最小数目与覆盖一维线条时所需最小数目的对数比。线是一维的，其对数被认为是维数的基准。和其他数学的逆运算一样，维数的逆运算扩展了维数的概念，可以得到分数维数。下面用 Koch 岛来说明分数维数的计算和意义。

如图 3-3 所示，一段直线去掉中间的 1/3，换上交角为 60°的



图 3-3　Koch 曲线的生成

两根线段，每次构成时，母线繁衍成 4 段折线，每一段的长度为原来的 1/3，即 $N_D=4$，$L/\delta=3$，因此它的维数是：

$$D=\lg 4/\lg 3=1.262$$

如果用 3 条线段组成一个等边三角形，它依然是一条线，在三角形的每一线段上采用上述方法构成图形，当次数增加时，就形成了图 3-4，该图案称为 Koch 岛。尽管它依然是一条线构成的图形，但它的维数为 1.262，因此，分数维数是对复杂几何图形一种更精确的描述。

B. H. Kaye 首先采用分形的方法来表征颗粒的不规则程度，实际上，不规则颗粒的结构可以近似看成 Koch 岛的结构。

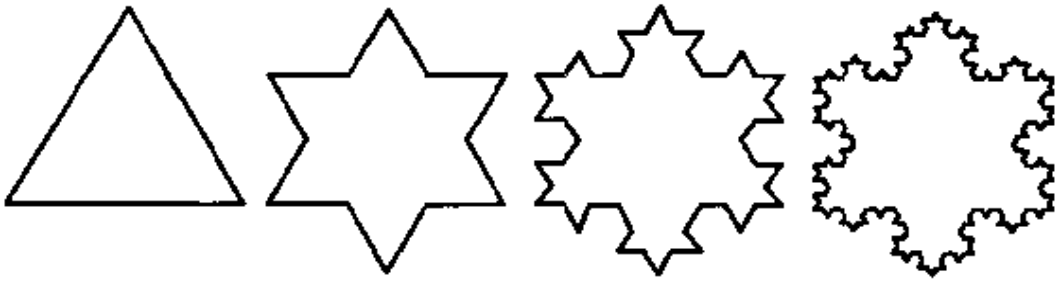


图 3-4 Koch 岛的构造过程

2. 矿石表面的分维数描述

颗粒形状的分形描述最早可以追溯到 B. B. Mandelbrot 对海岸线长度的测量。他得出的结论是：当所用的测量尺度 $\lambda \to 0$ 时，海岸线的长度 $L \to \infty$。因此，海岸线的长度 L 与尺度 λ 的关系可用下式来表达：

$$L = k\lambda^{1-D} \tag{3-78}$$

式中，k 为常数，D 为分形维数。

对矿粒而言，可以从它的剖面来定义类似海岸线的分维数。图 3-5 所示为矿粒的一个剖面，实验证明，矿粒周边具有统计自相似

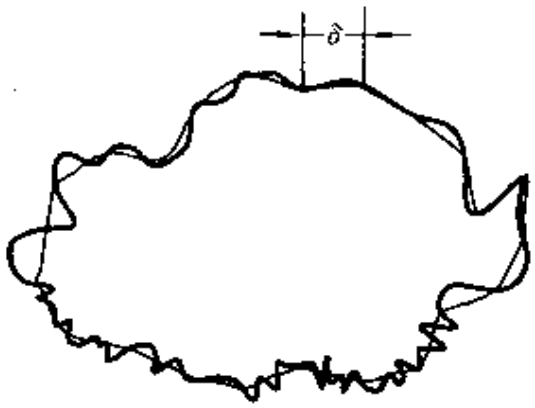


图 3-5 矿粒剖面示意图

性，即分形结构，且实测周长固定码尺有如下关系：

$$P \propto \delta^{1-D_P} \tag{3-79}$$

式中，D_P 为周边分维数，它与颗粒表面分维数 D_S 的关系如下：

$$D_S = 1 + D_P \tag{3-80}$$

图 3-5 所示用 δ 标尺测定矿粒的剖面周边。

表 3-14 列出了某些矿石颗粒的周边分维数 D_P。

表 3-14　　15 种矿石颗粒剖面周边分维数平均值

序号	矿石名称	分维数 D_P	序号	矿石名称	分维数 D_P
1	金刚砂	1.070	9	深色石灰岩	1.087
2	歪头山铁矿石	1.074	10	方铅矿	1.088
3	辉绿岩	1.079	11	重晶石	1.091
4	石膏	1.081	12	方解石	1.093
5	石英	1.081	13	肉红色石灰岩	1.094
6	南芬铁矿	1.083	14	花岗岩	1.098
7	煤	1.083	15	闪长石	1.100
8	钾微正长石	1.085			

3. 颗粒表面分维数的测定

矿石颗粒表面分维数的测定是建立在体视学的基本观点上的，即：一个颗粒按各个方面测定的几何参数和有众多次种粒子（形状、尺寸相同）在取向上随机分布的系统中任一方向上投影的几何参数的平均值。

应用于测定矿石颗粒表面分维数的方法通常有三种：① 周长—面积法；② 计盒法；③ 原规法。

三、连生体及矿物单体解离

（一）基本定义

连生体：是指两种（两相）或两种以上的矿物所组成的集合体（包体）矿石，如图 3-6 中的 1，2，3，4 所示。

单体：是指单种(单相)矿物，如图 3-6 中的 0,5 所示。



图 3-6 矿石颗粒截面

连生度：是指有用矿物在连生体中的百分含量。如连生度 30%是指连生体中有 30%(体积)是有用矿物。连生度高的颗粒称为富连生体，反之为贫连生体。

解离度：是指矿石中呈单体的矿物占该矿物总量的百分数。有用矿物与脉石间界面的结合力越弱，解离越容易，解离度可能较高。

(二) 单体解离理论

矿物分离的一个必要条件是有用矿物和脉石矿物的解离。那么矿石在粉碎过程中遵循什么数学规律？这些规律对破碎、磨矿有什么指导意义？

原理一：界面面积守衡。即任何一个连生体都存在两相之间的原始界面面积，当粉碎一个多相易碎物料时，不管如何磨细，界面面积不变。

原理二：两相连生体的表面积不变。本原理同样适合于多相连生体含量极少的两相连生体。

原理三：同一矿石，连生体的质量或体积与颗粒的粒度成正比。对多相连生体含量极少的两相连生体而言，如果颗粒的形状不随粒度变化，则连生体的总质量与粒群的平均粒度成正比。

例如，当平均粒度为 0.1 mm 时，某一矿石的解离度为 70%(连生体的质量占该矿物的 30%)，当平均粒度为 0.05 mm 时，可以预测其解离度为 85%。该原理可以用于各种解离度下的磨矿粒度，进而计算相关磨矿费用。

原理四：如果细磨物料的粒度分布遵循 Gaudin-Schuhmann 对数分布规律，且斜率为 m，那么，连生体的对数粒度分布曲线的斜率为 $m+1$。

该原理可由原理三及 Gaudin-Schuhmann 对数分布式推导得出。

曲线的斜率为 $m+1$，表示大部分连生体分布于粗粒级，对磨矿流程的选择有一定的指导意义。如边磨边选、中矿再磨流程就是利用了这一原理。

原理五：对于一给定筛级粒度，在筛级里连生体物料的数量与颗粒粒度的 $m+1$ 次方成正比。

上述单体解离原理对磨矿分选流程的制订具有重要的实际意义。选矿过程中，磨矿的能耗在生产成本中占很大比例，要达到良好的技术经济指标，应该仔细考虑磨矿的粒度、磨矿与分选工序的位置关系。

（三）矿物嵌布特性与分选工艺的关系

嵌布特性与矿石的磨矿分选流程有密切的关系，不同的嵌布特性应采用不同的流程处理。表 3-15 列出了几种嵌布类型及相应的流程确定原则。

表 3-15　　矿物嵌布分类

嵌布类型	特性	选矿工艺原则
粗粒嵌布	有用矿物单体的粒度较粗，可以在较粗的粒度下实现解离	一段磨矿、一段分选
集合体嵌布	有用矿物以集合体的形式包含在极大的集合块中，集合体是细粒有用矿物和脉石的共生体	粗磨产出低品位精矿，低品位精矿再磨再选产出最终精矿
不均匀嵌布	有用矿物的粒度粗细不一，在脉石中的空间位置规律性差	阶段磨选。粗磨产出部分合格精矿，尾矿磨至较高的解离度，经分选产出粒度较细的精矿

续表 3-15

嵌布类型	特性	选矿工艺原则
细粒均匀嵌布	有用矿物的单体粒度很细且均匀分布在矿石中	采用闭路磨矿方式，将矿石直接解离至经济解离度，视粒度分布的宽窄确定一段或两段分选
复杂嵌布	一部分有用矿物呈独立而微细的矿粒，其余部分呈复杂的集合体	视具体的嵌布特性而定

图 3-7 所示是一种典型的磁铁矿磨矿、分选流程。

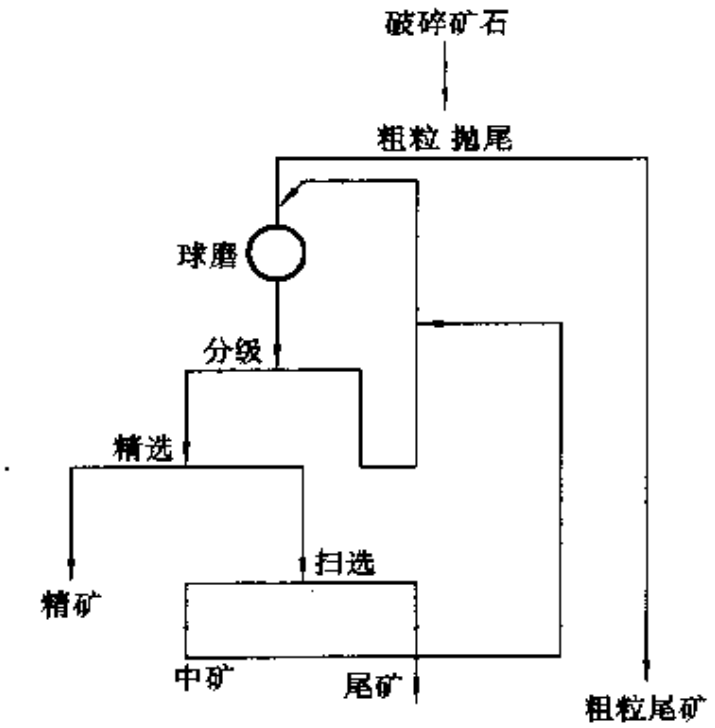


图 3-7 磁铁矿典型磨矿、分选流程图

上述流程中，破碎后的矿石经磁滑轮等设备将块状脉石抛弃，由于粒度较大，连生体较多，故只能抛弃原矿的 10%左右；由磨机和分级机组成的回路将矿石进一步解离。分级机控制细度，经磁选后，单体矿物成为合格精矿。尾矿中由于含有富连生体需二次磁

选，扫选精矿为品位较高的富连生体，需要进一步解离，故返回到磨机（或分级机），扫选的尾矿大多为已解离的脉石单体。与一次性磨到最终解离度的磨矿流程相比，上述流程的优点在于磨矿负荷较轻，粒度较粗，因而节省了磨矿费用。

（撰稿人：李茂林　卢寿慈）

第二节　解离与粉碎

一、定义

解离：借粉碎（指破碎或磨碎）作用，使共生的成分单体解离。

粉碎：是指破碎或磨碎，也可以是它们的总称。

破碎：借外力的作用，使物料碎裂。

磨碎：以研磨作用为主，使物料粒度减小。

二、解离

矿石被分选为有用矿物和无用脉石或是数种有用矿物，首要的前提是将它们解离。解离度系指呈游离颗粒（即仅含一种矿物的颗粒）形态存在的此种矿物的百分率。两种或两种以上的矿物（含脉石）所组成的集合体称为连生体或中矿。所谓单体，系指单种矿物。

粉碎（破碎和磨碎）作业用来使矿物连生体破裂（断裂），从而引起或增加解离；破裂结果可产生两种形式的解离。

第一种形式是粒间解离。当晶面之间的界面脆弱时，形成晶粒间碎裂。粒间解离这一概念系指在晶粒边界上而非横穿晶粒破裂。因此，解离大致发生在矿物晶粒周围，但因任一矿物都有一个晶粒范围，需将矿石粉碎至平均晶粒粒度以下才能出现粒间解离。粒间解离的出现可由粉碎产品的频率筛析推断出来，在筛析曲线上有

两个峰值，其中一个峰值表示晶粒边界上的优先碎裂（如图 3-8 所示）。

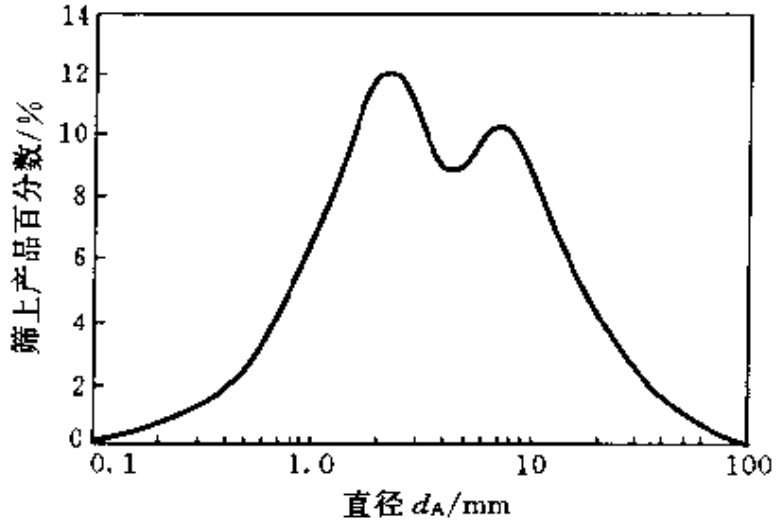


图 3-8 粒度分布数据频率曲线
（图中示出特征晶粒边界碎裂的第二峰值）

第二种形式是穿粒解离，这一现象比较常见。即断裂横穿晶粒施加足够的破碎力，按此机理可取得高解离度，但完全解离是不可能的。图 3-9 表示穿粒解离这一概念，图中表示一个粒度均匀、数量相等的两种矿物所组成的矿物连生体。如果连生体破碎成为晶粒粒度一半的方形碎粒，则每种矿粒的解离度仍只有3/24，即12.5%。A. M. Gaudin、R. L. Weigel 都给出一定假设将解离这种表示方法扩展到三维体。

因此，解离度$\mathfrak{L}$可以用晶粒粒度与颗粒粒度之比 $R_L(=\frac{d_G}{d})$以及每种组分在连生体中的体积分数 J_V 来表示，对于每种组分，当 $R_L>1.0$ 时，

$$\mathfrak{L}=\frac{(R_L-1)^3J_V+3(R_L-1)^3J_V^2+3(R_L-1)J_V^4+J_V^3}{R_L^3} \tag{3-81}$$

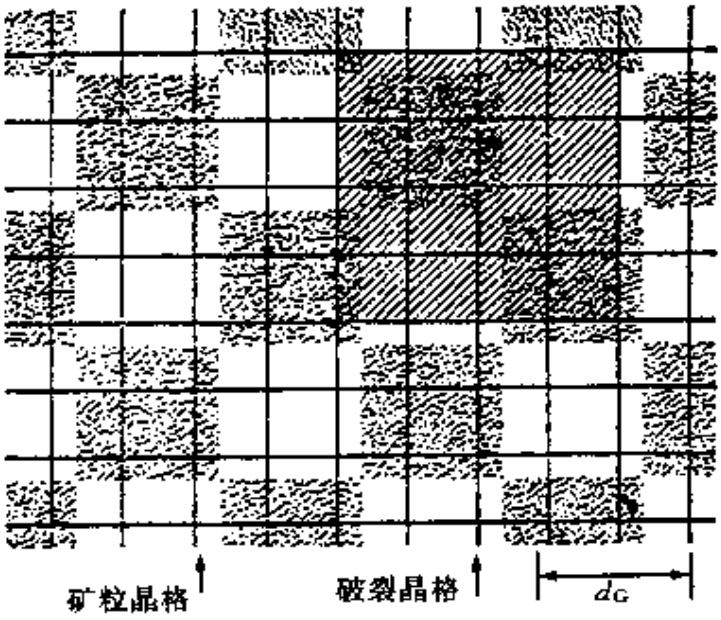


图 3-9　碎裂晶格叠合于晶粒晶格上以示解离

大阴影方格表示碎粒为晶粒粒度之半时，解离度为 2/16，即 12.5%

但当 $R_L<1.0$ 时

$$\lg \mathfrak{L} = (\frac{1}{R_L} + 1)^3 \lg J_V \tag{3-82}$$

仍然呈 AB 矿物连生体的颗粒分数为下列之差：

$$\mathfrak{L}_{AB} = 1 - \mathfrak{L}_A - \mathfrak{L}_B \tag{3-83}$$

图 3-10 和图 3-11 表示方程式(3-81)和(3-82)的特性，其特性说明：低含量矿物的解离度基本上与矿石晶位无关，高含量矿物比低含量矿物易于解离，低含量矿物在颗粒粒度小于晶粒粒度时得到解离。

连生体不充分解离的结果将是造成选矿过程精矿品位和回收率的降低，其后果是十分严重的。解离对精矿品位的影响在图3-11中表示，该图由方程式(3-81)导出。从图3-11中可以看出，当对磁铁矿(Fe_3O_4，$\rho=5.09$ kg/cm^3)和脉石($\rho=2.95$ kg/cm^3)进行磁选时，磁铁矿回收率为 100%品位的变化情况。

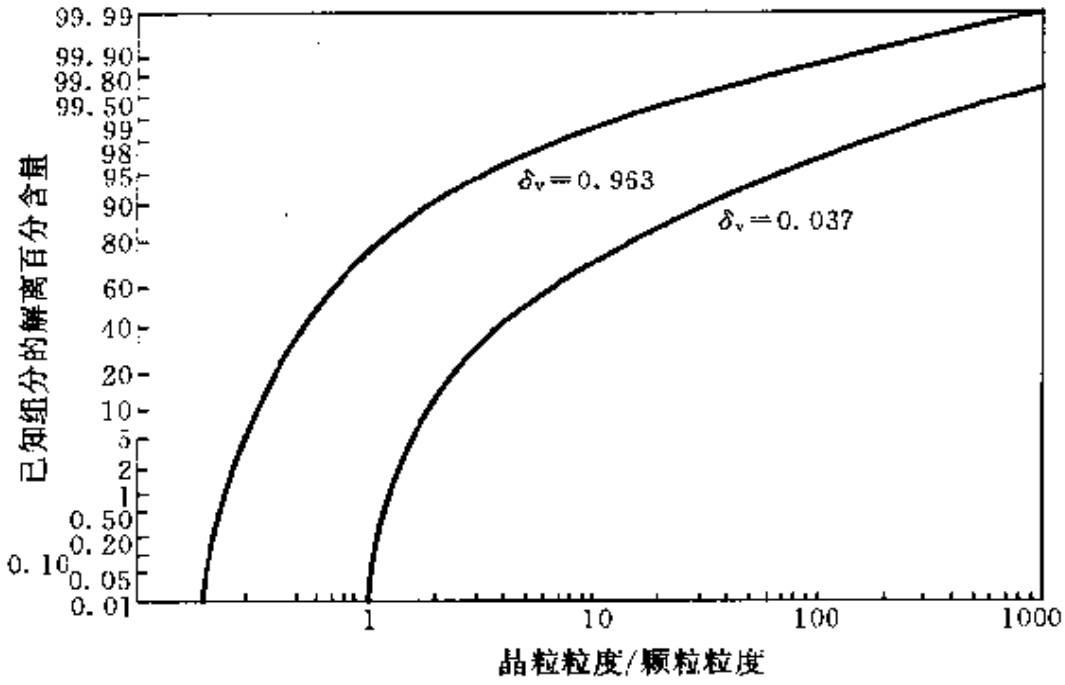


图 3-10 R_c 与 ξ 的关系曲线

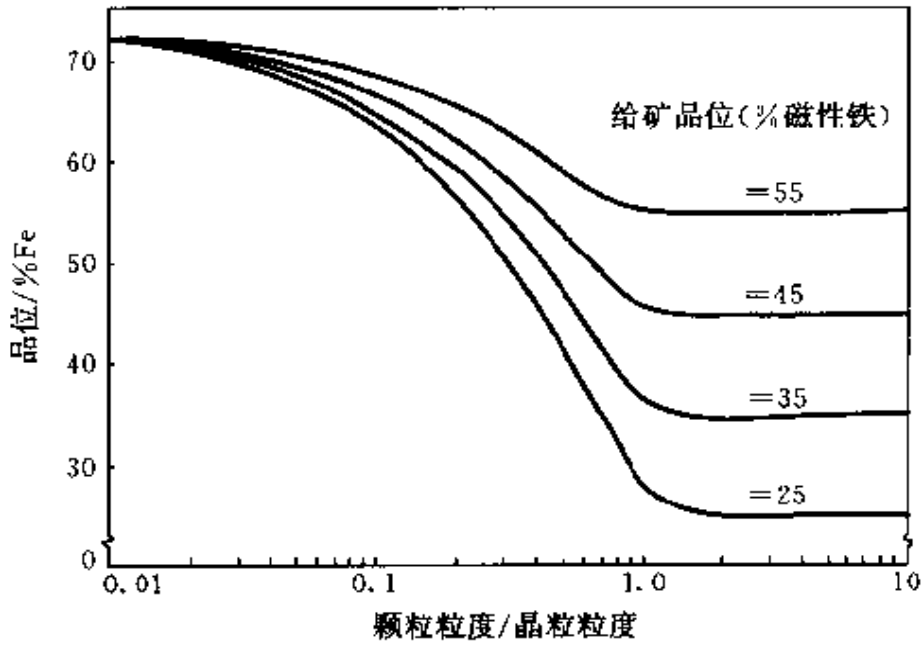


图 3-11 磁铁矿—脉石体系的理论解离曲线

R. L. Weigel 对各种磁铁矿矿石做了分选试验，图 3-12 表示给矿品位 25%磁铁矿、有效晶粒粒度 460 μm 的试验结果，从图 3-12中可以看出，试验数据和理论值之间的拟合很好。

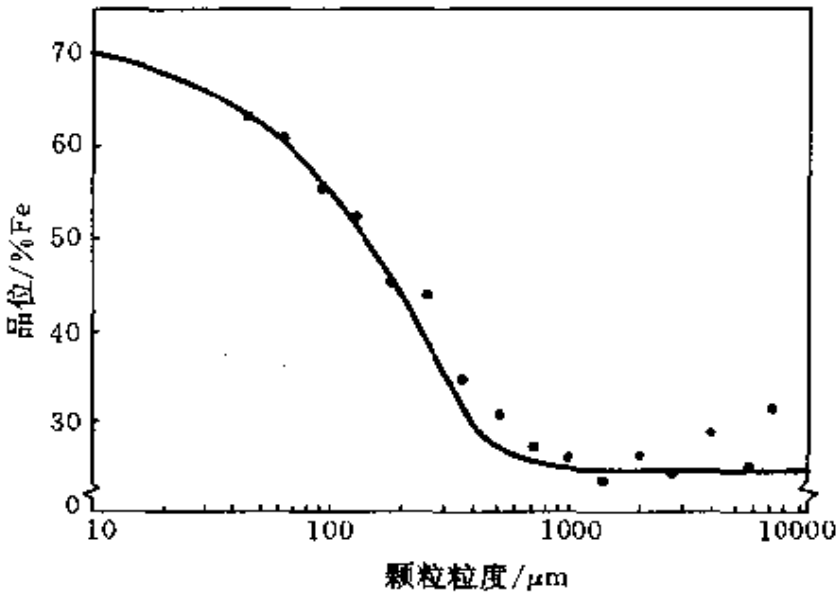


图 3-12　磁铁矿石的戴维斯管实际解离数据

在工业生产中，很可能出现目的矿物回收不完全的情况，可应用效率系数(该系数是粒度的函数)来推测这一情况。图 3-13 表示

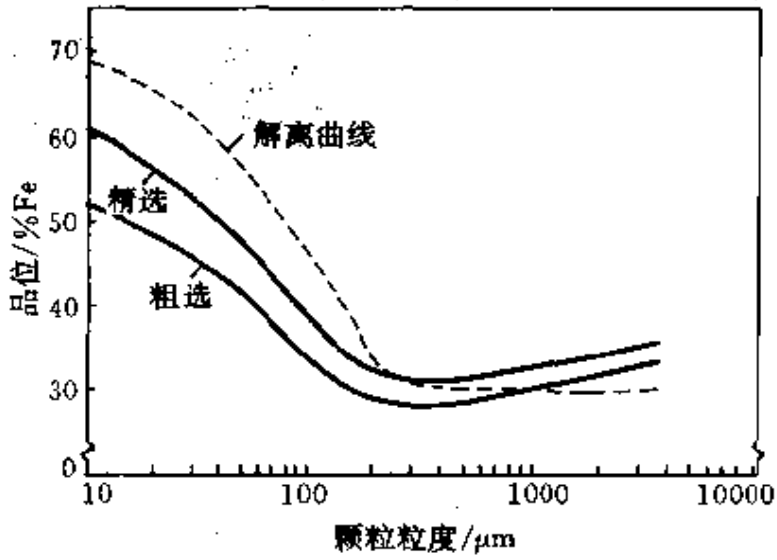


图 3-13　工业磁选机分选效率曲线

以完善的试验分选来比较粗选和精选的数据。

另一种解离度分析由 R. P. King 作了描述。该方法是对矿样的磨光片作了线性扫描。一定矿物的截距可用统计法转化解离数据，不用形状系数一类的经验系数。解离数据可用表观平均晶粒粒度的形式得出。这一粒度参数可供研究不同量的碎磨效果，因此，这种参数如同品位和硬度一样，是矿石的一种重要特性。

中矿颗粒的性质和行为：中矿颗粒的性质，即矿物在中矿颗粒中的存在状况，是决定中矿在分选机中行为的重要因素。中矿颗粒的性质原则上可分为下列四种类型(图3-14)。Ⅰ类颗粒中的两种矿物沿直线或平缓曲线边界相接触，这表明晶粒粒度明显大于颗粒粒度，进一步粉碎就可得到高解离度。Ⅱ类颗粒的特点是一种矿物呈脉状结合于另一种矿物之中，因而难以解离。Ⅲ类颗粒由一种矿物的薄壳附于另一种矿物上而组成，进一步粉碎使薄壳碎裂，尽管解离度有所提高，但还有一部分难处理颗粒保存下来。Ⅳ类颗粒是一种矿物包裹于另一种矿物之中。上述分类很大程度上决定于颗粒和矿物晶粒的相对粒度，在此粒度下实现分选。例如粉碎之前，Ⅰ类颗粒可能和Ⅲ类颗粒有着相同的外观。



图 3-14 中矿连生体的四种基本类型

(Ⅰ直线边界接触型；Ⅱ脉状；Ⅲ壳状；Ⅳ包裹型)

考察中矿颗粒在选矿机中的行为，任何一种选矿机都是利用颗粒的某种特性，如浮选是依据矿物裸露的表面和部位，磁选则依赖于颗粒含有的导磁矿物(甚至矿物完全被包裹，也不会影响回

收），重选则依靠其颗粒的密度，从而使颗粒的行为特性相差甚大。

三、粉碎

粉碎是破碎和磨碎的总称，是矿物加工过程的重要工序，它的应用范围是十分广泛的，例如，粉碎物料成一定的粒度或形状，使有价矿物和脉石粉碎解离，以便进一步分选；粉碎矿物增大表面积，以便化学反应处理。根据用途的不同，粉碎设备各异（图3-15）。

由图 3-15 可知，在选矿厂中，要求矿石达到一定的解离粒度，而这一解离粒度往往是由有用矿物嵌布粒度和分选方法所决定的。因此，解离粒度是对某种矿石的可选性研究过程中用试验方法来决定的。就粉碎过程而言，有用矿物颗粒解离得越完全，有用矿物的分选效果就越好。

矿石中的矿物有时有不同的物理机械性质（如硬度、脆度等），这种矿石在一定的条件下经过破碎和磨碎后，一部分坚硬的矿物粒度较大，而另一部分较软或较脆的矿物粒度较小。所以，如把破碎产物进行筛分，就可将矿物按粒度分开的同时也按易碎的程度分离，这样的破碎筛分作业也可相当于分选作业，称之“选择性破碎”，如对某些煤炭与矸石在其硬度或脆度上差异较大时，即可采用这种选择性破碎方法，一般以 50 mm 筛分粒度为界。大于 50 mm 级的原煤进行选择性破碎，破碎产物中仍大于 50 mm 级的物料即为矸石。如大于 50 mm 级的物料中混有大块煤块，可采用手选作业，将煤块拣出。产品中小于 50 mm 物料即进入下一段的分选作业。

（一）破碎和磨碎的阶段及流程

粉碎有多种分类，并分阶段进行。破碎是指用于粒度减至 5 mm 左右的粉碎作业，再细的粉碎称为磨碎。破碎和磨碎又可分为一段、二段、三段，有时甚至四段。

在粉碎过程中，给矿粒度与产品粒度的比值，称为破碎比。实

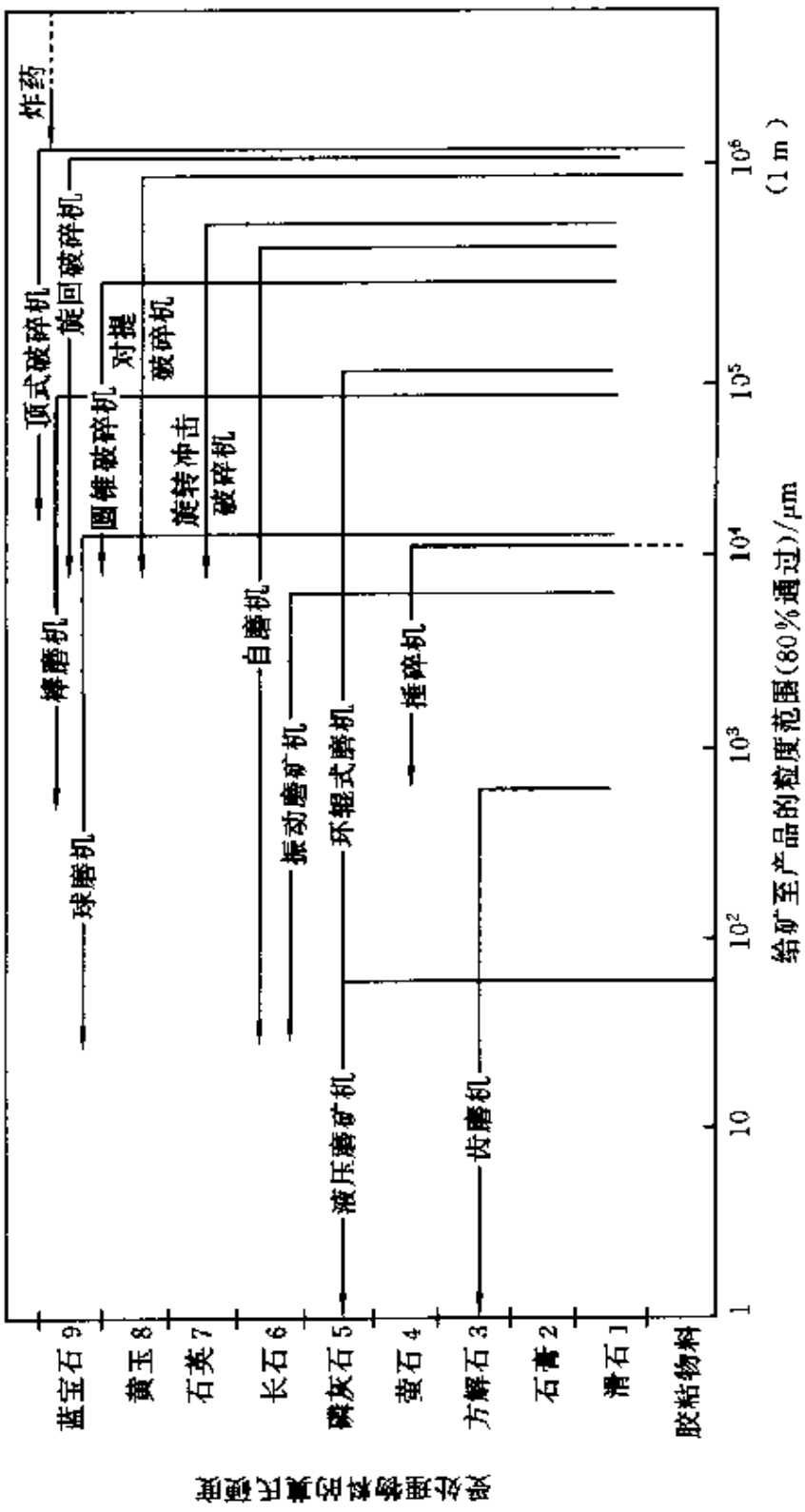


图 3-15 粉碎设备的应用范围

际上，粒度这个专用词应给以一个标准，应用最广泛的是累计粒度分布中80%的物料通过的粒度。

每阶段所达到的破碎比称为部分破碎比，而所有各阶段所达到的破碎比称为总破碎比，总破碎比等于各部分破碎比的乘积。

图3-16表示破碎和磨碎既可以在开路循环中工作，也可以在闭路循环中工作。

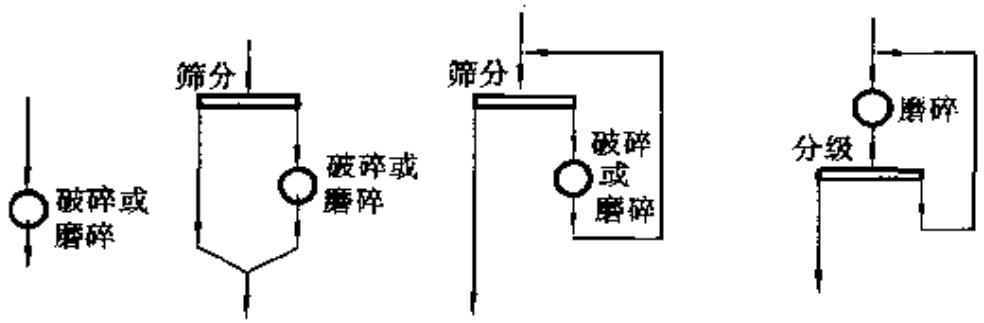


图3-16　破碎和磨碎的开路循环和闭路循环

破碎产物通常用筛分进行分级，磨碎产物则用机械分级机或水力旋流器进行分级。

在多段破碎中，作业联接的顺序称为流程。图3-17所示是一段、二段和三段破碎流程。

（二）粉碎理论

为人们所接受的能量—粉碎关系式是：

$$\mathrm{d}E_0 = -K\mathrm{d}\frac{d}{d^{f_n(d)}} \tag{3-84}$$

式中　E_0——新生表面积提供的表面能所必需的比能量；

d——粒度。

也可以下式表示：

$$\mathrm{d}E_0 = -K\mathrm{d}\frac{d}{d^n} \tag{3-85}$$

图3-18说明能量—粉碎关系。很明显在整个粒度范围内，n

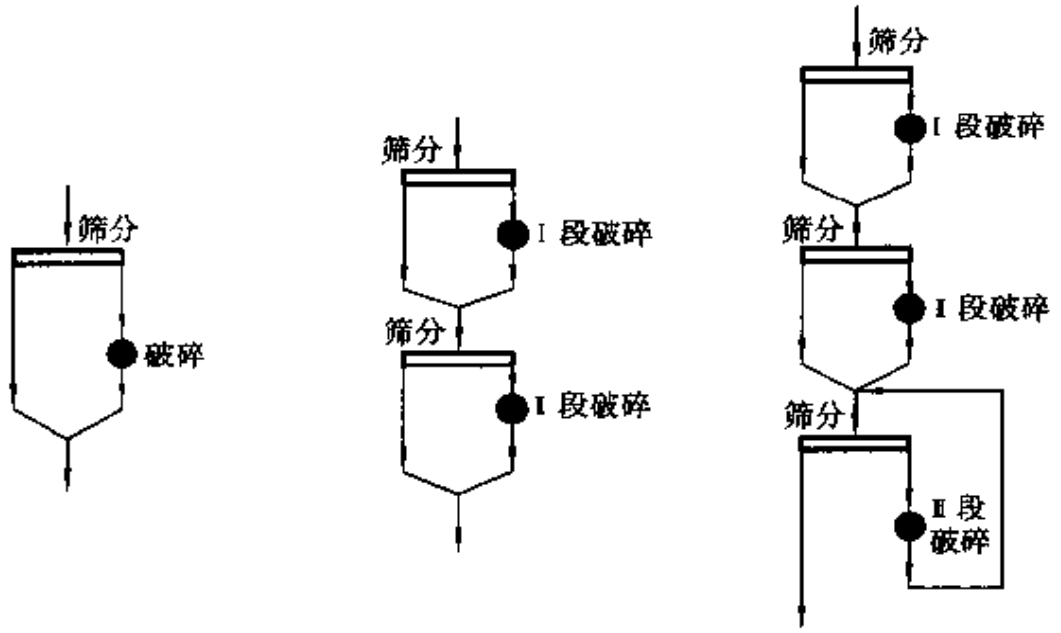


图 3-17 破碎流程

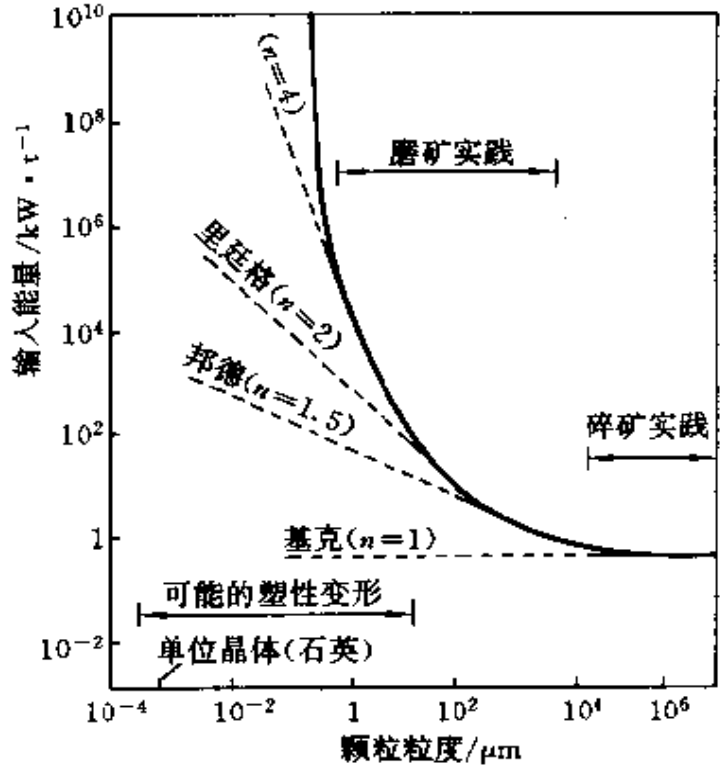


图 3-18 能量—粉碎关系

并不是常数。然而，在一定的粒度范围内 n 可看成是常数。

P. R. Rittinger 指出，粉碎能耗与粉碎过程中新生成的表面积成正比，也即：

$$E_0 = K_1(S_1 - S_0) \tag{3-86}$$

式中，S_1、S_0 分别为粉碎前后的比表面积。若 $n=2$，并假设 $S_0 \propto \frac{1}{d}$，将式(3-85)作积分运算，即可得式(3-87)

$$E_0 = K_2(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_0}) \tag{3-87}$$

式中，d_0、d_1 分别为粉碎前后的颗粒粒度(若粒度为宽级别的分布，则应取代表性的平均粒度)。

F. Kick 提出，粉碎能耗与被粉碎物料的体积或重量成正比，也即：

$$E_0 = K_3\ln(\frac{d_0}{d_1}) \tag{3-88}$$

由式(3-88)可知，颗粒尺寸发生等比变化时所需的能量是一样的。

P. R. Rittinger 定律和 F. Kick 定律只反映了粉碎过程的某些物理现象。F. C. Bond 在大量的系统实验的基础上提出了适用较广的方程式：

$$E_0 = K_4(\frac{1}{d_0^{0.5}} - \frac{1}{d_1^{0.5}}) \tag{3-89}$$

式中，d_0 和 d_1 是破碎前后颗粒的平均粒度。若 $n=1.5$，由式(3-85)求出得式(3-89)。

在能量—粉碎方程式中应用粒度分布所提出的方程式可归纳为：

$$E_0 = K_5(d^*)^{1-x} \tag{3-90}$$

式中，d^* 是粒度模数；n 为常数。

上述三个能耗学说中，Rittinger 和 Kick 公式中的 K_2 和 K_3 分

别代表产生单位面积或单位体积形变功和分离功。这是目前无法确定的，只能从矿石性质相同的条件下消除比例系数而作一些相对计算分析，定性地说明一些问题。而裂缝学说具有较大的实际意义。实践表明，体积学说适用于粗碎、中碎，面积学说适用于细磨，裂缝学说适用于前两种学说之间的粉碎粒度，也即细碎和粗磨。

裂缝学说还阐明了下列问题：

(1) 粉碎发生前，外力对颗粒所做的变形功聚集在颗粒内部的裂纹附近产生应力集中，使裂纹扩展形成裂缝，当裂缝发展到一定程度时即粉碎。因此，粉碎能耗与裂缝长度成正比。

(2) 功指数 W_i，是指从粒度很大($D_{80}\to\infty$)粉碎到粒度 $d_{80}=100\ \mu m$ 时，每单位重量物料所消耗的能，即

$$A = 10W_i\left(\frac{1}{\sqrt{100}}\right) \qquad \frac{1}{\sqrt{\infty}} = W_i$$

功指数 W_i 在一定程度上表示物料粉碎的难易程度(通称为可碎性或可磨性)。表3-16列出各种物料的 W_i 值。

表 3-16 各种物料的功指数 W_i 值

物料	密度/g·cm^{-3}	功指数 W_i	物料	密度/g·cm^{-3}	功指数 W_i
长石	2.59	11.67	铅锌矿石	3.37	11.35
铬铁	6.75	8.87	石灰石	2.69	11.61
锰铁	5.91	7.77	锰矿	3.74	12.46
硅铁	4.91	12.83	云母	2.89	134.50
燧石	2.65	56.16	钼	2.70	12.97
锌矿	3.68	12.42	页岩	2.58	16.40
镍矿石	3.32	11.88	硅石	2.71	13.53
油母页岩	1.76	18.10	石英砂	2.65	16.46
磷肥	2.65	13.03	碳化硅	2.73	26.17
磷酸盐矿石	2.66	10.13	烧结矿	3.00	8.77
钾碱矿石	2.37	8.88	高炉渣	2.39	12.16

续表 3-16

物料	密度/g·cm^{-3}	功指数 W_i	物料	密度/g·cm^{-3}	功指数 W_i
浮石	1.96	11.93	板石	2.48	13.83
黄铁矿	3.48	8.90	硅酸钠	2.10	13.00
磁黄铁矿	4.04	9.57	正长岩	2.73	14.90
石英岩	2.71	12.18	锡岩	3.94	10.81
石英	2.64	12.77	钛矿	4.23	11.88
金红石矿	2.84	12.12	暗色岩	2.86	21.10
砂岩	2.68	11.53	铀矿	2.70	17.93
安山岩	2.84	22.13	萤石	2.98	9.76
重晶石	4.28	6.24	辉长岩	2.83	18.45
玄武岩	2.89	20.41	方铅矿	5.39	10.19
铝矾土	2.38	9.45	石榴石	3.30	12.37
水泥熟料	3.09	13.49	玻璃	2.58	3.08
水泥生料	2.67	10.57	片麻岩	2.71	20.13
铬矿石	4.06	9.60	金矿	2.86	14.83
粘土	2.23	7.10	花岗岩	2.68	14.39
煅烧粘土	2.32	1.43	石墨	1.75	45.03
煤	1.63	11.37	砾石	2.70	25.17
焦炭	1.51	20.70	石膏岩	2.69	8.16
石油焦	1.78	73.80	钛铁矿	4.27	13.11
铜矿石	3.02	13.13	赤铁矿	3.76	12.68
珊瑚	2.70	10.16	磁铁矿	3.88	10.21
闪长岩	2.78	19.40	铁燧岩	3.52	14.87
白云石	2.82	11.31	蓝晶石	3.23	18.87
刚玉	3.48	58.18	铅矿石	3.44	11.40

(3) 对于同一物料，裂缝公式只适用于一定的粒度范围。当粒度变化时，功指数 W_i 也产生波动。随着物料粒度的减小，颗粒内部的缺陷和裂纹数也将减少，物料呈现出更高的浓度，使粉碎更为困难。此外，当物料粒度减小时，从沿物料的晶体的界面发生粉碎转变成从晶体内部发生粉碎，粉碎阻力将增加，W_i 也相应增加。

(4) 对于单位重量物料，从假想粒度为无限大粉碎至粒度 d_{80} 的能耗为 $\frac{100W_i}{\sqrt{d_{80}}}$，粉碎至粒度为 D_{80} 的能耗为 $\frac{100W_i}{\sqrt{D_{80}}}$，两者之差为单位重量物料从粒度 D_{80} 粉碎至 d_{80} 所需的功耗。

裂缝学说可应用于下列几个方面：① 在测出功指数 W_i 的情况下，可以计算各种粒度范围内的破碎、磨碎能耗；② 测出矿石的功指数 W_i，可以计算设计条件下的需用功率，根据需用功率的容量选择粉碎机械；③ 可以对比各种粉碎机械的工作效率，如两台磨机消耗的功率相同，但产品粒度不同，可分别算出两台磨机的操作功指数，以确定哪台磨机效率高。

应该指出，在使用粉碎能耗公式时，必须考虑到物料性质、粒度、粉碎设备、粉碎过程等的具体情况，特别要参考实际生产数据以及物料的可碎性或可磨性试验资料以对公式中的系数和计算结果加以修正。只有经过修正的数据，才能用于评价、对比和估算粉碎过程或粉碎设备的能耗。

F. Bond 学说在实际应用中的关键是要测出功指数 W_i，功指数是在选矿中表示物料粉碎难易程度的一种指标。

Bond 计算方法虽然是经验性的，但仍然是当前设计粉碎回路时应用最广泛的一种方法。而且，Bond 计算方法还可望会应用一个时期，原因有三，第一，有关工业设备的公开资料很充分，而且还在继续增加；第二，Bond 计算方法相当适合初始计算，因为即使在设计一个回路时，也很少能够非常可靠地取得有关给矿和产品的特性资料；第三，Bond 计算方法与其匹配的其他方法可提供测定磨矿机械效率的一些简单方法。

(三) 粉碎设备

本节对粉碎设备仅提出粉碎设备的作用原理，而对粉碎设备的构造、设计参数、操作方法等不作介绍。

选矿厂使用的粉碎设备是按粉碎粒度的要求而设计的。从开

采矿石的最大粒度来看，露天开采可达 1000～1500 mm，井下开采可达 350～600 mm。而一般粉碎产品的粒度可达－200 网目占 70%～80%，甚至更细。表 3-17 给出粉碎作业的分类，这是一种近似的分类方法，表中列出的超细粉碎在大多数情况下属于粒度细化的深加工范畴，并不属于入选物料的准备作业阶段。

表 3-17　　粉碎作业的分类

作　业	段　数	给料粒度/mm	产品粒度/mm
破　碎	粗碎(第一段破碎)	露天矿 1000～1500	125～250
		井下开采 350～600	20～125
	中碎(第二段破碎)	125～250	25～50
	细碎(第三段破碎)	25～50	2.5～10
磨　碎	粗磨	2.5～10	0.5～2
	中磨	0.5～2	－200 网目占 70%～80%
	细磨	中磨产品	－(200～325)网目占 90%～95%
超细粉碎	微粉碎	细磨产品	＞5 μm
	超微粉碎	微粉碎产品	＜5 μm：超细＜0.02～0.1 μm；超微细＜0.02 μm；微细＜0.1～1 μm

粉碎机分破碎机、磨碎机和超细粉碎机。

1. 破碎机

破碎机类型较多，需按物料性质、粒度、生产量、用途等进行选择。常用破碎机有：

(1) 破碎坚硬、脆性物料的破碎机——颚式破碎机、旋回破碎机、圆锥破碎机、光面和槽形齿面的辊式破碎机等。

(2) 破碎软质或中硬物料的破碎机——锤式破碎机、冲击式破碎机、齿面辊式破碎机等。

对于坚硬物料可以按给料或产品粒度来选择破碎机：粗碎机（给料粒度≤1500 mm，产品粒度 100～350 mm）选用颚式和旋回破碎机；中碎机（给料粒度 150～350 mm，产品粒度 19～150 mm）和细碎机（给料粒度 19～150 mm，产品粒度 4.8～30 mm）选用颚式、圆锥式或辊式破碎机；对于产品粒度小于 5 mm 的细碎机，选用摆盘式或光面辊式破碎机。

对于中硬和软质物料，可选用锤式、冲击式、带齿辊式破碎机等。锤式或冲击式破碎机的粉碎比和生产量都很大，例如将粒度为 −1300 mm 和 −300 mm 的给料分别破碎到 −70 mm 和 −10 mm，从而兼有粗碎或中碎和细碎的作用。

2. 磨碎机

应用最广泛的磨碎机是球磨机和棒磨机，其类型可参考表 3-18。该类磨碎机是采用磨矿介质（钢球、钢棒等）粉碎物料的，主要作用是履碎碾磨破裂。另一种是自磨机，自磨机曾在 20 世纪五、六十年代盛行一时，它的磨矿介质是碎石本身，是利用矿石之间的相互粉碎来达到破碎目的的，即大块矿石对小块矿石进行冲击和研磨，同时大块矿石本身也遭到粉碎变成中块或小块。

表 3-18　　球磨机和棒磨机的类型

类　型	球　磨　机				棒　磨　机
磨　介	钢　　球				钢　　棒
筒体形状	短　筒	长　筒	管　形	锥　形	筒　形
筒体长度 L 与直径 ϕ 的关系	$L\leqslant 1.5\phi$	$L=(1.5\sim 3)\phi$	$L=(3\sim 6)\phi$	$L=(0.25\sim 1)\phi$	$L\leqslant 2\phi$
排料方式	① 溢流排料 ② 格子排料	① 溢流排料 ② 格子排料	① 溢流排料 ② 格子排料	① 溢流排料	①溢流排料 ②周边排料 ③ 筒体中部周边排料

自磨机由于不用钢球或钢棒，钢耗费用减少。自磨机中的一段自磨机和半自磨机能使粉碎流程简化。但是，适合全自磨作业碎裂特性的矿石相当少，替代的一种办法是采用经选择的矿石在砾磨机里进行最终磨矿。自磨机的另一种改型就是半自磨，利用少量较大的钢球来粉碎一些中等粒度的矿石，不然，这一些矿石将在磨机内聚集，或是将这一类颗粒送入小破碎机处理，可省去添加钢球。但是，与常规的碎磨作业比较，自磨作业有两个严重缺点：① 比能耗约高 20%～30%，在能耗费用日增的今天，自磨的生产费用高于常规碎磨。② 产量波动大，使后续工序要选用较大规格的设备，从而投资和生产费用增加。自磨机按给料粒度可分为一段自磨机（简称自磨机）和砾磨机（细粒自磨机）两种，按磨机筒体内是否添加少量钢球（占筒体容积1.5%～2.5%）可分为全自磨或半自磨。自磨机可以干法或湿法操作。

3. 超细粉碎机

超细粉碎机可以按表 3-19 分类。

随着现代工业工程技术的发展，要求以粉末状态存在的固体物料应具有较细的颗粒、严格的粒度分布、规整的颗粒外形和极低的污染程度。平均粉碎粒径仅数微米，甚至在 1 μm 以下，有的要求粒度分布狭窄，产品中的粗大颗粒和过细颗粒含量极少，甚至完全没有，有的要求颗粒表面光滑，没有棱角、凸起或凹陷，颗粒形状应接近于球形、圆形、方锤形、针形或其他规整形状，有的要求有极高的产品纯度，杂质允许含量以百万分计，许多白色粉体，尤其不能为带色的金属（铁、钢、锰、钒等）氧化物杂质所污染。

为满足这些要求，适应国防尖端、高技术、新材料的发展，特别是为开发非金属矿的深加工和制品，近年来世界上许多国家都在致力于研究微粉碎和超微粉碎技术，相应地产生了很多微粉碎及超微粉碎设备，主要有机械式和气流冲击式粉碎机。机械式粉碎机有振动磨机、悬辊式粉碎机（雷蒙磨机）、搅拌磨机、塔式粉碎机（塔

表 3-19　　超细粉碎机的分类

超细粉碎机	辊式转动磨机(雷蒙磨)		
	高速旋转式(冲击、剪切)粉碎机	盘式磨、锤式磨	
		筛分磨机	
		离心分级磨机(胶体磨机)	
	球磨机	转动球磨机	管磨机
			圆锥型磨机
			多室式磨机(超临界磨)
		振动球磨机	圆振动磨机
			旋转振动磨机
			离心式磨机
		行星式磨机	垂直轴型磨机
			水平轴型磨机
	介质搅拌磨机	塔式粉碎机(塔式磨机)	干式磨机
			湿式磨机
		搅拌槽型磨机	搅拌棒型磨机
			高速圆盘型磨机
		流动管型磨机	垂直搅拌轴型磨机
			水平搅拌轴型磨机
		环型磨机	
	气流粉碎机—喷嘴吸入型		气流吸入型
			喷射磨机
			冲击体冲击型
			气流冲击型
			复合型
	其他	乳钵、槽解机	
		石臼等	

式磨机)、胶体磨机、离心磨机、挤压磨机、高速粉碎机等。一般来说,它们属于微粉碎设备,但是在某些场合下,对于硬度较低的脆性物料,也能起到某种程度的超微解磨作用。但是这些微粉碎设备

在产品的细度、粒度分布、产品的纯度上，是难以达到要求的。因此，超微粉碎设备应运而生，主要是超微粉气流粉碎机。

气流粉碎机的机型很多，1882 年 Goessling 提出了单喷式气流粉碎机，即喷气流使物料颗粒加速并喷向一个固定的冲击板，借助于物料颗粒与冲击板之间的碰撞而达到粉碎的目的。1917 年 Willoughby提出了对喷式气流粉碎机，他用另一喷嘴取代上述的冲击板，使物料颗粒在双向对喷气流中加速冲击而粉碎，使这种机型的实用化向前迈进了一大步。1936 年 Andrew 提出了不仅能进行粉碎，而且能将已粉碎的颗粒按大小自行分级的扁平式气流粉碎机（商品名称“Micronizer”），成为第一代气流粉碎机，它是至今应用最广的机型之一。1940 年 Kidwell 和 Stephanoff 提出了等圆截面的循环管式气流粉碎机（商品名称“Reductionizer”），1946 年 Stephanoff又提出了结构更新颖的变截面的循环管式气流粉碎机，是在美国制造的，世人称为第二代气流粉碎机（商品名称“Jeto-Mizer”），这是目前应用最广泛的机型。1956 年特罗斯特气流粉碎机公司（Trost Jet Mill Co.）开发了一种新型的特罗斯特型气流粉碎机。这种粉碎机的粉碎部分采用对喷式气流粉碎原理，而颗粒分级部分则采用扁平式气流粉碎机的自行分级原理。

除上述一些定型的气流粉碎机外，国外还有为某些专门用户设计的特殊结构的气流粉碎机，如直管式及沸腾式（流态化床式）气流粉碎机。20 世纪 60 年代到 70 年代为气流粉碎技术迅猛发展的阶段，20 世纪 80 年代为稳定成熟期。若干发展中国家也开始重视气流粉碎技术的开发。我国曾于 20 世纪 60 年代开始研制小型扁平式气流粉碎机和小型等截面循环管式气流粉碎机，在染料、颜料、涂料等行业上应用，效果较好。近些年来又引进及消化、研制新机型，并在石墨、滑石、高岭土、硅灰石、硅藻土、云母、重晶石、膨润土等非金属矿产品的深加工中得到应用，取得了一定成绩。但是我国的气流粉碎机的设计和制造水平与国外差距较大，也与国内的

实际需要不相称，许多应当使用气流粉碎机粉碎的物料，目前仍然采用机械式粉碎机粉碎，致使许多产品在细度、粒度分布、纯度等各项指标方面不合要求。因此，加快我国气流粉碎技术的开发步伐是当务之急。

（四）超细粉碎过程的物理化学

在超细粉碎（微粉碎和超微粉碎）过程中，物料不仅粒度发生变化，而且在物理化学性质方面也发生变化，如表面能增加，吸附与反应活性增加，溶解速度提高等。在粉碎物料产生的新生成表面上还引起物质结构的变化，此外，还伴随有电的、化学的和热的效应。这种现象称为粉碎过程的物理化学现象。

1. 矿物化学结构与粉碎性能的关系

矿物的化学结构主要包括化合物类型、空间构型（几何形状、键型作用力）等。矿物的单性、单性的各向异性、硬度、解离、脆性破裂、裂纹及其扩散等依赖于其化学结构，因此，矿物的化学结构决定了其粉碎性能。在选择粉碎施力方式、设备类型、工艺流程结构时，应首先考虑被粉碎物料的化学结构。

2. 粉碎过程的机械化学反应

被粉碎物料受机械力的作用，引起物料自身结构发生变化，即引起物料的物理性质和化学性质的变化，称为机械化学反应。机械化学反应包括固相反应——由一种物质转变为另一种物质；气相反应——释放出气体。此外，还有因外来离子进入晶体结构中引起矿物化学组成的变化。

矿石在超细粉碎过程中，由于受机械力的作用发生一系列变化，如颗粒的微细化引起表面能增加，机械力与周围环境对表面性质变化的影响，粉碎引起的矿物构造结晶形的变化和其他结晶形结构的变化，等等。

3. 物理化学环境对粉碎过程的影响

（1）水介质的作用

水对岩石强度的影响，在很大程度上决定于岩石的孔隙和裂缝。水浸入岩石后，不仅影响岩石的强度，而且还降低杨氏模数，所以常规的湿式磨矿比干式磨矿更有效。

(2) 吸附效应的作用

有人认为，由于固体和周围介质间分界面上发生物理化学变化，即产生润湿现象和吸附现象。只有在对固体具有很大润湿能的介质中，或者在含有易吸附于固体表面的物质的介质中，固体的机械性质才会发生变化。有人通过研究还发现，被吸附的物质(表面活性剂)有降低固体强度的效应。在这个效应中，表面活性剂分子在微细裂缝中有二维移动的动力，降低了固体的自由能。

$$\Delta\sigma_n = \sigma_{n(0)} - \sigma_{n(1)} \tag{3-91}$$

式中　$\sigma_{n(0)}$——在真空中固体的表面能；

$\sigma_{n(1)}$——表面活性剂分子达到饱和程度时的固体表面能。

式(3-92)也能表示出单位长度的吸附层边界上的二维压力 p 的大小，即

$$p = A\sigma \tag{3-92}$$

在有表面活性物质存在的情况下发生破碎时，表面活性物质的作用只有在粉碎过程中不断形成碎裂带才能表现出来。因此，粉碎过程必须是多次的、周边性的，这样，残余缝隙区才能周期性地转变为粉碎区。

所以，在粉碎过程中助磨剂的作用不仅是纯粹化学作用，而且还与吸附过程有关。这种过程在被吸附层中造成附加的应力，随着显微缝数目以及显微缝隙渗入岩石深度的增加，被粉碎层变得疏松了。

总之，大量研究表明，吸附效应的作用取决于温度的高低、应力的大小、应力状态的特点、应力状态的持续时间以及多晶体的化学组成与其分散的结构等因素。

(3) 环境的物理化学性质对矿浆流变特性的作用

R. Kleimple 和 H. Elshall 提出，在湿法磨矿中，矿浆性质是一个关键因素。他们认为，矿浆中固体含量、粒度分布特性、化学环境和矿浆温度等因素决定了矿浆的流变性。

由流变学可知，由细粒分散固体组成的矿浆，其流动性可分为：塑生流体、假塑性流体和膨胀性流体。R. Kleimple 等经过长期研究矿石和煤在磨矿循环中的流变特性和磨矿效果的关系，总结出矿浆浓度和磨矿速度的一般规律。他们提出：当矿浆中固体体积浓度低于 40%～50%，或少数粘性很高的矿料的体积浓度不超过30%时，矿浆的粘度较小，流变特性属于膨胀性，磨机的处理能力随矿浆浓度的变化不显著。当矿浆浓度超过 55%时，由于细粒含量过高，提高了矿浆粘度，屈服应力也急剧增高，其流变特性属于有高屈服应力的塑性体，则磨矿速度较低，磨机处理能力将大幅度降低。只有当矿浆浓度较高时，固体体积浓度约 45%～55%时，因其粘度较高，矿浆的流变特性表现为假塑性，磨矿速度较快，使磨机的生产能力提高的幅度增大，磨机效率高。生产实践证明，从提高磨矿效率出发，磨矿浓度必须保持在假塑性区域内。但当磨机中添加某些具有分散作用的水溶性化学药剂时，能大幅度降低矿浆粘度，在一定程度上可以改变假塑性区的位置，以提高磨矿速度。

（4）粉碎助剂的作用

粉碎助剂又称助磨剂，是微粉碎和超细粉碎作业的一种辅助材料，由于大都是一些有机或无机化学药品，也称化学粉碎助剂，它的添加量甚微，但收益颇大，可提高粉碎产品的细度，或在一定的动力消耗下提高磨机的生产能力（幅度可达 20%～40%），或改善粉体物料的性能，如流动性、填充性、分散性、贮存稳定性等，或防止物料凝聚和粘壁等。

（撰稿人：陈清如）

第三节　筛分与分级

从广义上讲，分级指筛分与分级。从所用设备的不同，筛分指在筛面上将物料分为各种粒度的产品，而分级专门指风力分级或水力分级。一般常规是按物料粒度和分离的方法区别筛分和分级的，筛分是指粗物料按粒度分离，分级是指细物料按粒度分离。它们之间的粒度界线，按工业生产上说是 $d=0.2$ mm。

一、筛分

（一）概述

使松散物料通过一层或数层筛面，按筛孔大小分成不同粒度级别产品的过程。在筛分过程中物料通过筛面按粒度分层和分离，小于筛孔尺寸的颗粒通过筛孔成为筛下产品；大于筛孔尺寸的颗粒留在筛面上成为筛上产品。在工业生产上，筛上产品中往往混有小于筛孔尺寸的细颗粒，筛下产品中也有时会混有大于筛孔尺寸的粗颗粒，这就有一个筛分效率的评定问题。影响筛分效率的主要因素有：物料性质（包括物料的粒度、粘度和形状等）、设备结构和操作条件等。筛分广泛用于矿业、建筑、冶金、化工、水泥等工业部门。按用途分为筛分分析用的试验室套筛筛分和工业筛分。

筛分分析用的试验室套筛筛分方法有国家和行业技术标准可供参考。套筛筛孔的尺寸从大到小依次排列的序列称筛序。相邻两筛面筛孔尺寸之比称筛比。目前国际上常用的套筛筛制有：泰勒标准筛制、德国筛制和国际筛制。泰勒（Tyler）标准筛制是以筛面上 1 英寸（25.4 mm）长度所有的正方形筛孔数目（网目）来标定的，以筛孔尺寸为 0.074 mm 的筛网（称 200 网目）为基准筛序，以 $\sqrt{2}=1.414$ 为筛比，套筛的筛孔尺寸范围为0.038～7.925 mm。国际筛制是以 0.075 mm 筛孔为基准筛，以 $\sqrt[10]{10}=1.259$ 为基本

筛比。常见标准筛制如表3-20所示。

表 3-20 常见标准筛制

泰勒筛		国际筛	上海筛		苏联筛		英国筛(B·S)		德国筛	
网目/孔·in^{-1}	孔/mm	孔/mm	网目/孔·in^{-1}	孔/mm	筛孔尺寸/mm	筛丝直径/mm	网目/孔·in^{-1}	孔/mm	网目/孔·cm^{-1}	孔/mm
2.5	7.925	8								
3	6.680	6.3								
3.5	5.961									
4	4.699	5	4	5						
5	3.962	4	5	4			5	3.34		
6	3.327	3.35	6	3.52			6	2.81		
7	2.794	2.8					7	2.41		
8	2.262	2.36	8	2.616	2.5	0.5	8	2.05		
9	1.981	2		1	2.0	0.5				
10	1.651	1.6	10	1.98	1.6	0.45	10	1.67	4	1.5
12	1.397	1.4	12	1.66	1.25	0.40	12	1.40	5	1.2
14	1.168	1.18	14	1.43	1.00	0.35	14	1.20	6	1.02
16	0.991	1	16	1.27	0.900	0.35	16	1.00		
20	0.833	0.8	20	0.995	0.800	0.30	18	0.85		
24	0.701	0.71	24	0.823	0.700	0.30	22	0.70	8	0.75
28	0.589	0.6	28	0.674	0.630	0.25	25	0.60	10	0.6
32	0.495	0.5	32	0.56	0.560	0.23	30	0.50	11	0.54
35	0.417	0.4	34	0.533	0.500	0.22	36	0.42	12	0.49
42	0.351	0.355	42	0.452	0.450	0.18	44	0.35	14	0.43
48	0.295	0.30	48	0.376	0.355	0.15	52	0.30	16	0.385
60	0.246	0.25	60	0.295	0.250	0.13	60	0.252	20	0.30
65	0.208	0.20	70	0.251	0.200	0.13	72	0.211	24	0.25
80	0.175	0.18	80	0.20	0.180	0.13	85	0.177	30	0.20
100	0.147	0.15	110	0.139	0.140	0.09	100	0.152	40	0.15
115	0.124	0.125	120	0.13	0.125	0.09	120	0.125	50	0.12

续表 3-20

泰勒筛		国际筛	上海筛		苏联筛		英国筛(B·S)		德国筛	
网目/孔·in^{-1}	孔/mm	孔/mm	网目/孔·in^{-1}	孔/mm	筛孔尺寸/mm	筛丝直径/mm	网目/孔·in^{-1}	孔/mm	网目/孔·cm^{-1}	孔/mm
150	0.104	0.1	160	0.097	0.100	0.07	150	0.105	60	0.10
170	0.088	0.09	180	0.09	0.090	0.07	170	0.088	70	0.088
200	0.074	0.075	200	0.077	0.071	0.055	200	0.073	80	0.075
230	0.062	0.063	230	0.065	0.063	0.045	240	0.065	100	0.06
270	0.053	0.05	280	0.056	0.056	0.04				
325	0.043	0.04	320	0.05	0.04	0.03	300	0.053		
400	0.038									

1. 物料的粒度和粒度分布

物料的粒度和粒度分布是粉碎物料的一个很重要的指标，由于物料的形状不规则，测定颗粒粒度的方法以及表达的方式也不同，比较复杂。大致上可分单个颗粒粒度表示方法和颗粒群的粒度表示方法两种。

(1) 单个颗粒的粒度表示方法

① 颗粒的三维尺寸

把颗粒放稳(重心最低)，设想一个外切于颗粒的长方体，则长方体的长度×宽度×高度即表示颗粒的三维尺寸。这种方法适用于＞200 mm 大块颗粒。

② 用筛孔尺寸表示

设颗粒能通过筛孔尺寸为 a_{n+1} 的筛孔，但被尺寸为 a_n 的筛孔所阻留($a_{n+1} > a_n$)，则颗粒的粒度为 $a_n \sim a_{n+1}$。

③ 颗粒的名义粒度

设颗粒的三维尺寸分别为 l、b、h($l>b>h$)，可以把中间尺寸 b 当做颗粒的名义粒度，也可以求出这三个尺寸的算术平均值

($\frac{l+b+h}{3}$)，或几何平均值($\sqrt[3]{lbh}$)当做颗粒的名义粒度。颗粒的各种名义粒度的表示方法如表 3-21 所示。

表 3-21　　颗粒的名义粒度

名　称	定　义	名　称	定　义	名　称	定　义
中间值名义粒度	当 $l>b>h$ 时的 b 值(设 $l\leqslant 2b$，则 b 值也是颗粒通过的方形筛孔的边长)	长方形名义粒度	$(lbh)^{1/3}$	立方体名义粒度	$V^{1/3}$
		二维平均粒度	$(l+b)^{1/2}$		
		外接矩形名义粒度	$(lb)^{1/2}$	球名义粒度	$(6V/\pi)^{1/3}$
				定方向粒度	d_g
		正方形名义粒度	$F^{1/2}$	定方向面积等分粒度	d_m
三维平均粒度	$(l+b+h)/3$	圆名义粒度	$(4F/\pi)^{1/2}$		

(2) 颗粒群的粒度表示方法

① 粒度表格表示方法如表 3-22 所示。

表 3-22　　粒度表格

粒级/mm	质量/g	粒级含量 β_i/%	粗粒累积含量 β_+/%
12～16	225	15	15
8～12	300	20	35
4～8	450	30	65
2～4	225	15	80
0～2	300	20	100
共计	1500	100	

② 粒度曲线表示方法。

a. 用累积含量表示的粒度曲线

图 3-19 所示是横坐标为对数坐标的粒度曲线。图 3-20 所示

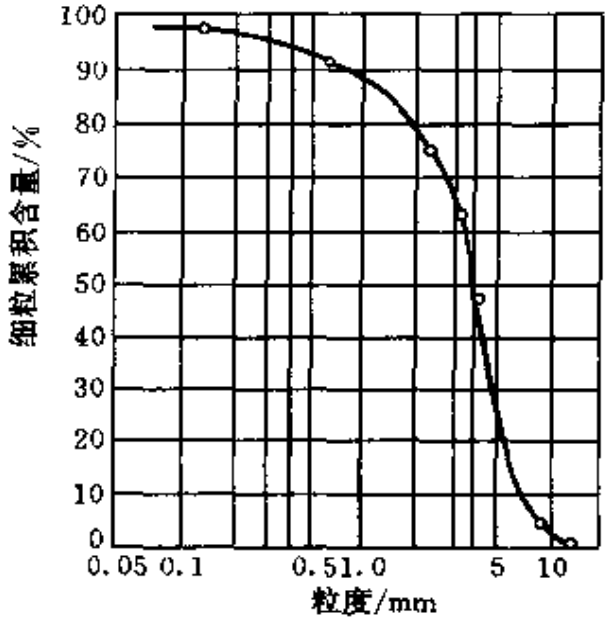


图 3-19　横坐标为对数坐标的粒度曲线

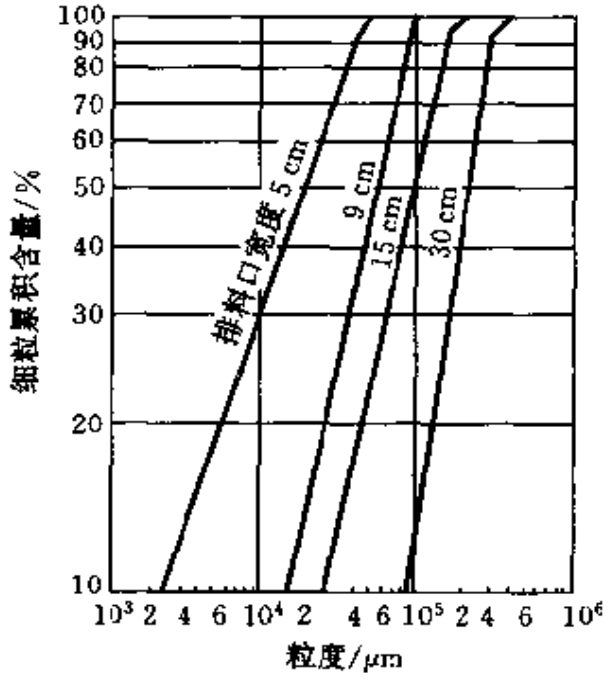


图 3-20　全对数坐标的粒度曲线

是全对数坐标的粒度曲线，图 3-21 所示是 Rosin-Rammler 粒度曲线，其纵坐标为对数坐标，横坐标为一般对数坐标。

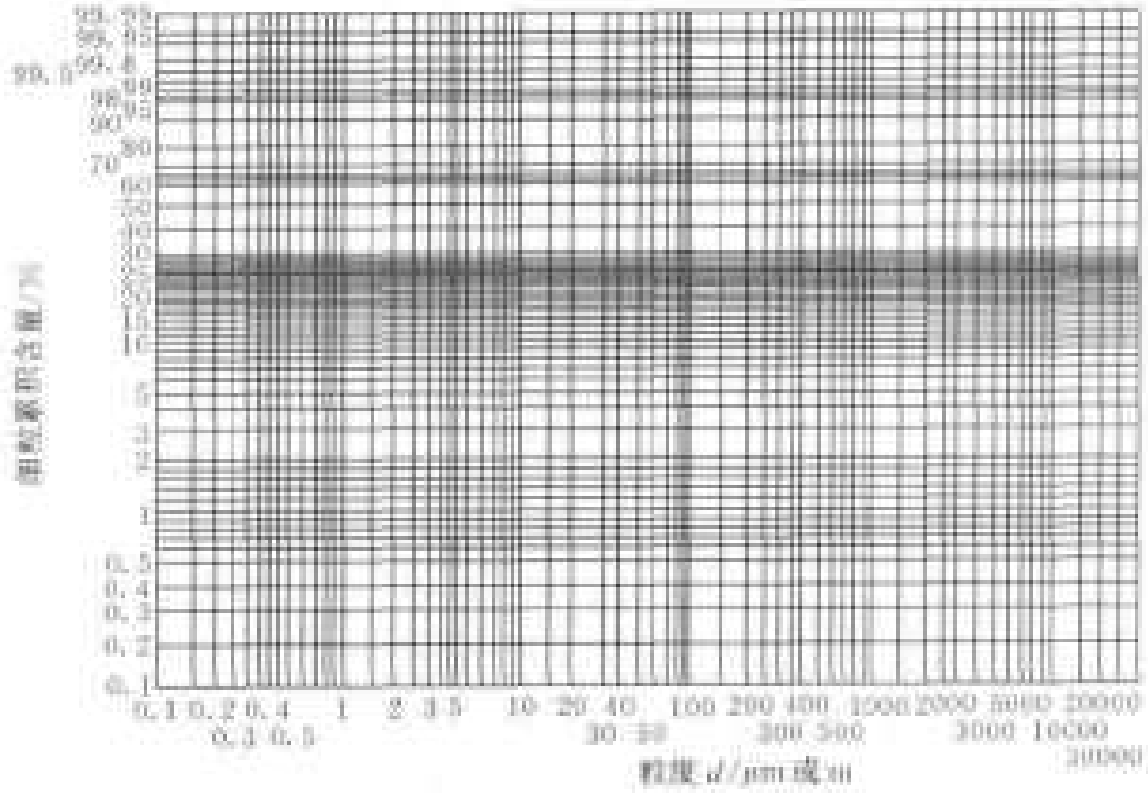


图 3-21 Rosin-Rammler 粒度曲线

b. 粒度分布标准图和单位粒级分布曲线如图 3-22 和图 3-23 所示，比较直观。单位粒度分布曲线（也称粒级频度曲线）的纵坐标是单位粒级含量，横坐标仍是粒度坐标。单位粒级含量是在某一粒度下粒级含量的变化率：

$$F = \frac{\mathrm{d}\beta_+}{\mathrm{d}(d)} \text{ 或 } F = \frac{\mathrm{d}\beta_-}{\mathrm{d}(d)}$$

式中 F——单位粒级含量，%；

β_+或 β_-——粗粒或细粒累积含量，%；

d——粒度。

c. 粒度公式

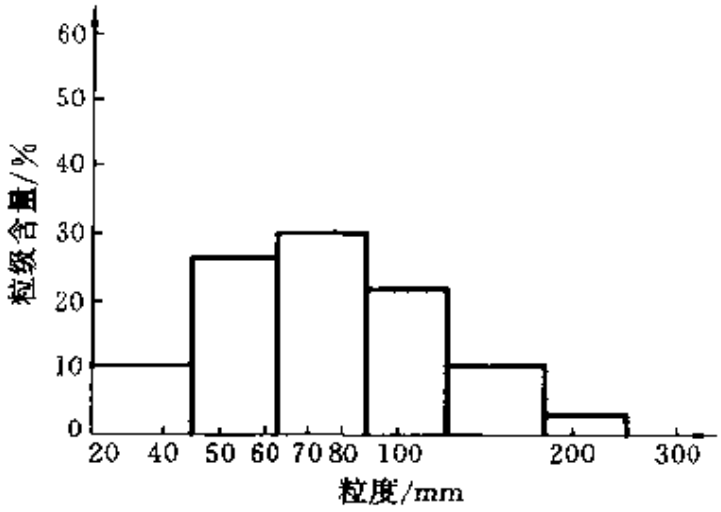


图 3-22　粒度分布曲线

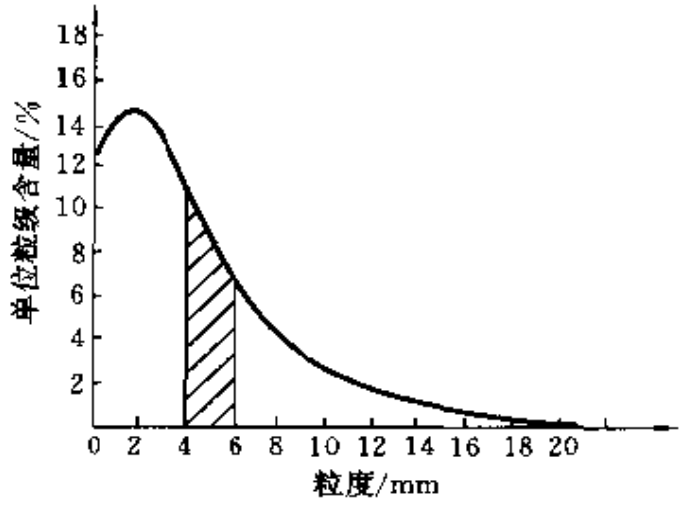


图 3-23　单位粒级分布曲线

粒度公式是表明颗粒群中累积含量同粒度之间关系的表达式。由于物料性质、粉碎机理、机械、操作等因素的变化很复杂，粉碎产品的粒度特性往往又难以用一个公式来概括，而仅能近似地或在一定粒度范围内用公式来表示，常用粒度公式有二：

指数公式——A. M. Gandin，R. Schumann 等人提出下列粒

度公式，即

$$\beta_- = 100\left(\frac{d}{d_{max}}\right)^n$$

式中 β——相当于粒度 d 的细粒累积含量，%；

d——粒度；

d_{max}——颗粒最大粒度。

实践表明，对于多数物料在中间粒度区间公式是适用的，而在粒度较小或接近 d_{max} 的区间这个公式的误差较大。在全对数坐标上，按这个粒度公式绘制成的粒度曲线是一条直线。

Rosin-Rammler 公式——由 Rosin 和 Rammler 于 1934 年用统计方法研究粉碎产品的粒度特性而导出，即

$$\beta_+ = 100e^{-bd^n} = 100e^{-\left(\frac{d}{d'}\right)^n} \tag{3-93}$$

式中 β_+——相当于粒度 d 的粗粒累积含量，%；

d——粒度；

n、b——常数；

d'——颗粒群的名义粒度（此粒度相当于 $\beta_+ = 36.82\%$ 的粒度）。

对式(3 93)两次取对数，可得

$$\ln\left(\ln\frac{100}{\beta_+}\right) = \ln b + n\ln d = n\ln d + K \tag{3-94}$$

式中 K——常数。

在$\left[\ln\left(\ln\frac{100}{\beta_+}\right), \ln d\right]$坐标系统中，Rosin-Rammler 方程式是一条斜率为 n 的直线。实际上，多数粉碎产品在 Rosin-Rammler 坐标（图 3-21）上绘制成的粒度曲线，仅在中间一段近似于直线。

Rosin-Rammler 方程式适用于经破碎的煤、细碎的矿石、磨细的矿料以及水泥等。通过实践可知：锤碎机、球磨机及分级机产物的粒度特性常符合该方程式概括的规律。

d. 颗粒群的名义粒度

颗粒群的名义粒度用磨矿细度或<200网目的累积含量来表示。

一般，磨矿细度是指磨矿产品中相当于细粒累积含量为95%～98%时的粒度，磨碎产品中<200网目的累积含量，也反映产品的粒度。磨矿细度同磨碎产品中<200网目的累积含量间通常存在表3-23所示的关系。

表3-23　磨矿细度与磨碎产品中<200网目的颗粒含量的关系

磨矿细度/mm	0.4	0.3	0.2	0.15	0.1	0.074
磨矿产品中<200网目的累积含量/%	35～45	45～55	55～65	70～80	80～90	95

颗粒群的名义粒度，视其用途及粒度要求也可以用<170网目或小于任意筛孔尺寸的累积含量来表示。

颗粒群的名义粒度，还可以用相当于细粒累积含量为80%或95%的粒度来表示。

若破碎机或磨碎机的给料粒度为D，则相当于细粒累积含量为80%或95%的粒度D_{80}或D_{95}，可表示给料的名义粒度。同样，d_{80}或d_{95}可表示破碎或磨碎产品的名义粒度。这是在选矿中常用的一种表示名义粒度的方法。

在破碎作业中物料的粒度较大，以采用D_{80}或d_{80}为宜，在磨碎作业中物料粒度较细，以采用D_{95}或d_{95}为宜。

颗粒群的名义粒度有多种计算方法。设颗粒群中各颗粒的粒度分别为d_1、d_2…d_n，其重量分别为W_1、W_2…W_n，各粒度含量分别为β_1、β_2…β_n，表3-24表示颗粒群的名义粒度，表中W_x是d_x粒度的粒度重量。计算时，粒度d_1、d_2…d_n是筛析时相邻筛孔尺寸的平均值，最好用几何平均值，以更多地考虑细粒影响。表3-24中计算比表面平均直径d_s的S_s是颗粒群的平均比表面积(cm^2/g)，δ为

物料密度(g/cm³),中径 d_{50} 为颗粒群中相当于细粒或粗粒累积含量为 50%时的粒度。

表 3-24 颗粒群的名义粒度

算术平均直径	$\overline{d_1} = \sum W_x d_x / \sum W_x = \sum \beta_x d_x / 100$
几何平均直径	$\overline{d_2} = (d^{W_1} \cdot d_2^{W_2} \cdots d_n^{W_n})^{1/\sum W_x}$ 或 $\lg \overline{d_2} = \frac{W_1 \lg d_1 + W_2 \lg d_2 + \cdots + W_n \lg d_n}{\sum W_x}$ $= \frac{\beta_1 \lg d_1 + \beta_2 \lg d_2 + \cdots + \beta_n \lg d_n}{100}$
调和平均直径	$\overline{d_3} = \frac{\sum W_x}{\sum \frac{W_x}{d_x}} = \frac{100}{\sum \frac{\beta_x}{d_x}}$
面积长度平均直径	$\overline{d_4} = \sum W_x d_x^2 / \sum W_x d_x$
体积面积平均直径	$\overline{d_5} = \sum W_x d_x^3 / \sum W_x d_x^2$
表面积平均直径	$\overline{d_6} = [\sum W_x d_x^2 / \sum W_x]^{1/2}$
体积平均直径	$\overline{d_7} = [\sum W_x d_x^3 / \sum W_x]^{1/3}$
比表面平均直径	$\overline{d_8} = 6/\delta \overline{S_B}$
中径	d_{50}

2. 物料的水分和外部水分(表面水分)的分布

在干法筛分过程中物料的水分及外在水分的分布是不可忽视的影响筛分效率的重要因素。

在矿石开采过程中由于防尘和安全的原因,必须在开采工作面上喷洒足够的水量。这样,必然造成矿石中带有一定的外在水分(简称外水)。例如,在开采出的原煤中,外水含量一般在 7%以上。在各个粒级中的外水含量也不一样,如在细粒中,由于比表面积大

故其外水含量高，而粗粒的外水含量偏低。物料中的结构水分（化合水分）称内在水分，结构水分与孔隙和裂缝水分对筛分过程没有影响。

颗粒的表面水分和颗粒间的水分含量对颗粒的透筛概率的影响是很大的，特别是当筛孔尺寸较小、物料中含泥质较多时，对筛分效率具有严重影响。图 3-24 表示物料的水分分布状态，图中 a 是吸附水分，由于极性价的关系，这种水较牢固地附着在颗粒表面上；b 是薄膜水分，又称粘附水分，粘附在颗粒表面，强度较吸附水分为弱；c 是空隙水分；d 是毛细水分，又称楔形水分，在颗粒之间的接触点附近构成环形水柱；e 是粗毛细水分；f 是内在水分。吸附水分和薄膜水分对筛分的影响较小，当物料水分增加时，将出现毛细水分。毛细水分使颗粒之间或颗粒与筛面之间产生内聚力。颗粒的粒度越小，颗粒间的接触点数目越多，颗粒间的内聚力的影响就越大，甚至形成颗粒聚集体并堵塞筛孔，影响颗粒的透筛。当水分继续增加，全部毛细管与粗毛细管均已充满，多余的水将以空隙水分的形式存在，颗粒之间的内聚力减小，颗粒聚集体分散开成为单体颗粒，可以自由活动，筛分又可正常进行。

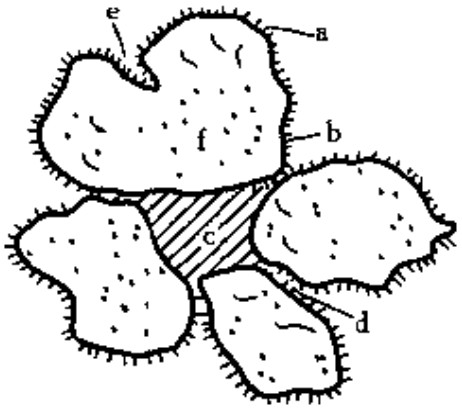


图 3-24　物料的水分

因此，当物料水分，特别是外在水分较低时，筛分效率较高，当

水分含量增加到5%～8%时，筛分效率大大降低；当水分含量增加至10%～14%以上时，出现了空隙筛分，筛分效率又将提高，其变化大致如图3-25所示。

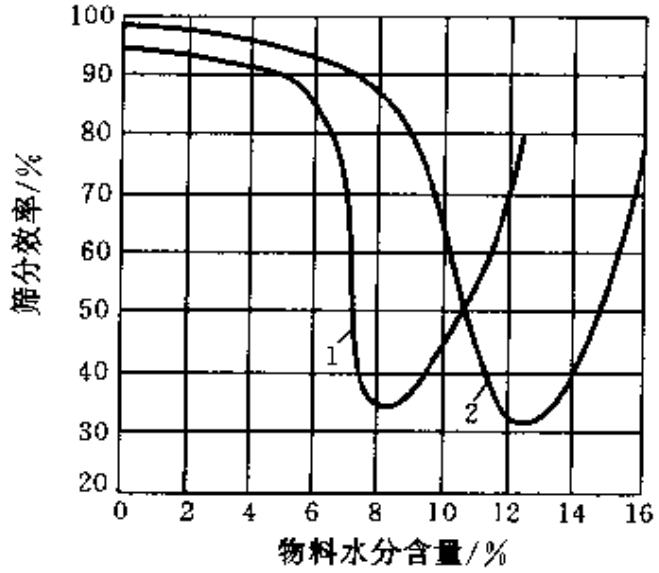


图3-25 物料的水分含量与筛分效率的关系

1——吸湿性弱的物料；2——吸湿性强的物料

3. 筛孔的尺寸和形状

筛孔尺寸较大时，筛面的有效面积较大，筛分效率较高，水分对筛分效率的影响很小，一般情况下可使用方形或圆形冲孔钢板。当筛孔较小且给料的水分含量较高时，可以采用长方形筛孔的编织金属筛网。这时，长孔方向与物料在筛面上的运动方向一致；当长方形筛孔用于脱水等作业时，可使长孔方向垂直于物料在筛面上的运动方向，以利于水、细泥、细粒级颗粒等经筛孔排出。如果给料中片状、条状颗粒较多的情况下，则应采用方形筛孔的编织金属筛网，以避免片状物料卡在长方形筛孔内。在处理细粒潮湿物料筛分时，应使筛丝产生二次振动，使其具有自清洗能力，以脱除粘在筛丝的粘性细泥，避免筛孔的堵塞。如目前所采用的琴弦筛丝。

4. 筛分设备的工作参数

工作参数对筛分效率影响较大，包括筛孔尺寸、筛面的倾角、振幅和振次、长度和宽度以及筛分设备的处理能力等。筛面宽度越大，筛分设备的处理能力越大；而筛面长度越大，筛分效率越高。通常长度与宽度的比值是2.5～3。筛分设备的单位面积生产量不能过大，否则筛分效率将降低。

颗粒粒度(d)与筛孔尺寸(a)的比例称为相对粒度(x)即$x=d/a$，筛分一般分准确筛分(即$x=1$)和近似筛分($x<1$)。要达到筛分效率高、限下率和限上率低时，就要在筛分机械结构设计和参数选择方面下工夫。特别是在潮湿细粒煤炭筛分时，由于煤泥(<0.5 mm)的粘性影响，往往造成筛孔的堵塞，严重时筛分机不能工作。实践表明，由于筛分过程物料透筛概率的影响，筛孔尺寸可以选择得比要求的筛分粒度大一些，对于方形和圆形筛孔，可以分别大10%和12.5%左右，橡胶筛面的筛孔尺寸比相应的筛板或筛网的筛孔尺寸大20%左右。

筛面的倾角要选择合适，倾角过大，物料在筛面上的运动速度过快，通过筛孔困难，筛分效率降低；倾角过小，生产量随之减小。筛面倾角的大小与筛分机的类型和用途有关。例如，用于干法筛分粒级产品的倾角一般在15°左右，如采用概率分级筛，则各层筛面倾角由上而下，$\alpha=15°\sim45°$，而相应的筛面筛孔尺寸也较筛分粒度增大。在上层筛面，筛分粒度约等于筛孔尺寸a的一半；在下层筛面，约等于$(0.25\sim0.5)a$。用于湿法筛分及分选产品的脱水筛、脱泥筛和脱介筛，其倾角一般是$\alpha=0°$。

振动筛的频率和振幅，必须使筛面产生足够的加速度，使卡在筛孔中的颗粒可以跳出，防止筛孔堵塞，保证筛分效率。

筛孔的给料量需要稳定，而且沿筛面宽度物料的分布要均匀。

(二) 工业用筛分设备

工业应用的筛分设备种类很多，过去所应用的圆筒筛和振动筛已不大应用了。目前应用广泛的是物料运动方向与筛面垂直的

振动筛。振动筛的主导产品是圆振动筛和直线振动筛，由此而派生的电磁振动筛、高频振动筛、共振筛、琴弦筛、等厚筛、弛张筛、概率筛等。根据筛分机的用途和原理，应用较广的有固定筛（棒条筛、条缝筛、弧形筛、旋流筛和细筛）。中国生产多种针对潮湿细粒煤筛分的煤用振动筛分机。20 世纪 70 年代以来，中国相继研制了概率分级筛、旋转概率筛、等厚筛、螺旋筛、弛张筛和强化筛等。

1. 固定筛

筛面不运动的筛分机械。根据其结构、形状和用途的不同又分为棒条筛、条缝筛、弧形筛和旋流筛。

(1) 棒条筛

筛面是由平行排列的钢棒（如圆钢、方钢、钢轨或梯形断面的型钢）用横杆穿在一起组成的一种固定筛，筛缝（间隙）一般不小于 50 mm。筛面按一定的倾角安装，固定不动，如图3-26所示。物料由筛面的上方给入，靠自重和给料的初速度由上而下沿筛面滑落，同时进行筛分。安装时，需根据实际情况确定筛面倾角。如输送机直接给料，倾角可取 25°～35°；如给料速度不大，可采用 35°～40°。棒条筛有全固定和悬臂式（即概率棒条筛）两种形式。后一种形式当给料时悬臂部分产生振动，以减少筛缝堵塞的可能性，并提高处理能力，这种筛子一般只用在选煤厂煤仓上，分出 250～300 mm 以上的大块，有时也用于大块煤（50～100 mm 以上）的选前分级。

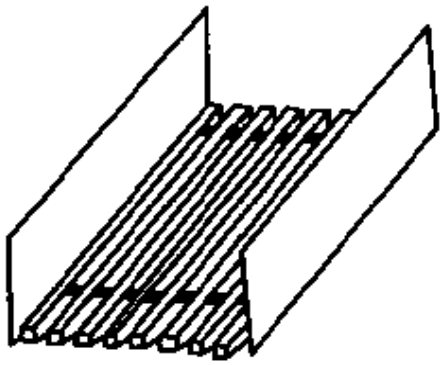


图 3-26 棒条筛

(2) 条缝筛

筛面是用梯形断面的黄铜或不锈钢的楔形筛条绕在铁棒上制成的一种固定筛，筛缝（间隙）一般为 0.25～1 mm，如图 3-27 所

示。还有一种焊接条缝筛面，是将筛条直接焊在棒条上。固定条缝筛常用于脱泥筛或脱介筛前的辅助脱水。

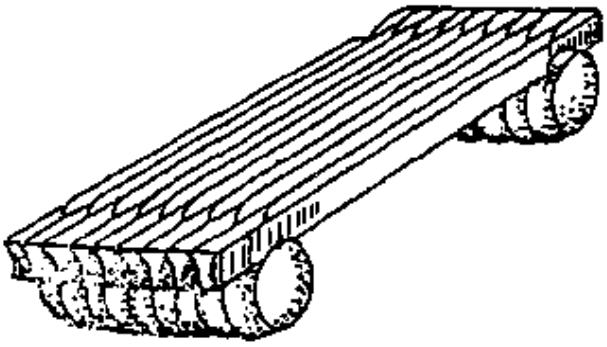


图 3-27　条缝筛板

(3) 弧形筛

筛面用楔形断面的不锈钢或黄铜筛条横向排列、纵向(物料运动方向)呈圆弧形的一种固定筛。筛缝(间隙)一般为 0.5～1 mm，如图 3-28 所示。

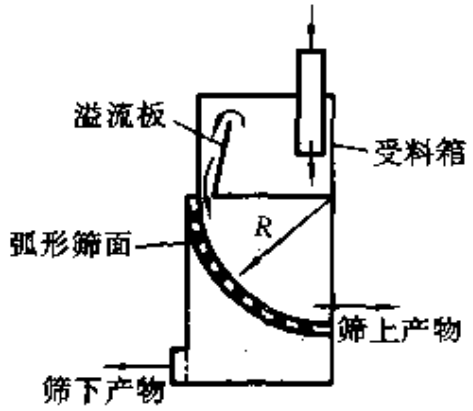


图 3-28　弧形筛

煤浆通常自流进入受料箱，受料箱里装有一块倾斜的溢流板，形成一个上宽下窄逐渐收缩的隔槽，煤浆由隔槽的下部出口按切线方向均匀地给入弧形筛面，在重力和离心力的作用下，大部分水和煤泥从筛缝排出成为筛下产物，粗粒的筛上产物则从筛面另一

端排出。弧形筛主要用于选后精煤和煤泥的预先脱水、脱泥或脱介。

(4) 旋流筛

筛面由圆筒或倒置的截头圆锥构成，利用离心力实现分级脱水的一种条缝筛。国内外主要使用的是波兰奥索(OSO)型旋流筛，结构如图 3-29 所示。圆形导向槽由条缝筛面制成，呈倒置的锥形圆台，筛面与设备的垂直中心线呈 20°角，筛条竖向排列。锥形条缝筛面也是倒置的锥形圆台，筛面与设备垂直中心线呈 45°角，上部锥形条缝筛面的筛条竖向排列，下部筛面的筛条呈圆环状水平排列。煤水在流体静压头(约 5 m)作用下，由入料口给入，并沿切线方向流入导向槽。在导向槽内，煤水由直线运动变成螺旋运动。在重力、离心力和摩擦力的作用下，水和细粒煤通过筛缝进入筛下水收集箱并排出。粗粒煤以螺旋运动沿锥面从下部排料口排出。中国已生产 ϕ1600 mm 固定旋流筛和电磁振动旋流筛。选煤厂常用旋流筛作为 20～0.5 mm 粒级精煤的初步脱水、末煤跳汰机入料的脱泥及细粒煤的分级。

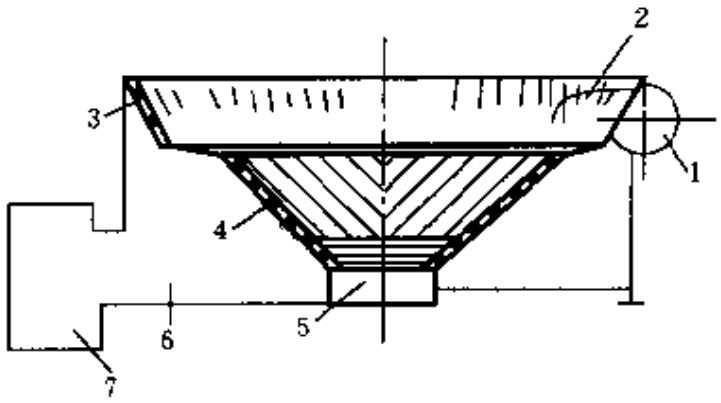


图 3-29 旋流筛

1——入料口；2——圆形导向槽；3——导向条缝筛面；4——锥形条缝筛面；5——固体物料出口；6 筛下水收集箱；7——筛下水出口

(5) 细筛

广义的细筛是指筛孔较小的各种筛分机械，包括振动筛、弧形筛等。但本书讨论的细筛，专门是指击振细筛、湿法立式筒筛、双频振动筛和 Hum-mer 型筛面振动筛。

① 击振细筛——击振细筛的结构如图 3-30 所示，由给料器、筛面、筛箱、机体和敲打装置等组成。筛面由一系列筛条组成，筛条的方向垂直于料浆在筛面上运动的方向，全部筛条布置在一个平面上，而不是在一个圆弧上，这一点则与弧形筛不同。筛面的倾角一般为 55°～60°。筛面装在箱上，筛箱利用弹簧悬挂在机体上。在筛箱背面有一个敲打装置，以周期性地打击锤敲打筛箱，使筛箱产生瞬时振动，防止筛孔堵塞。敲打装置除机械击振装置外，也有利用气动活塞装置或装在机体上带偏心重的电动机的惯性力，使筛

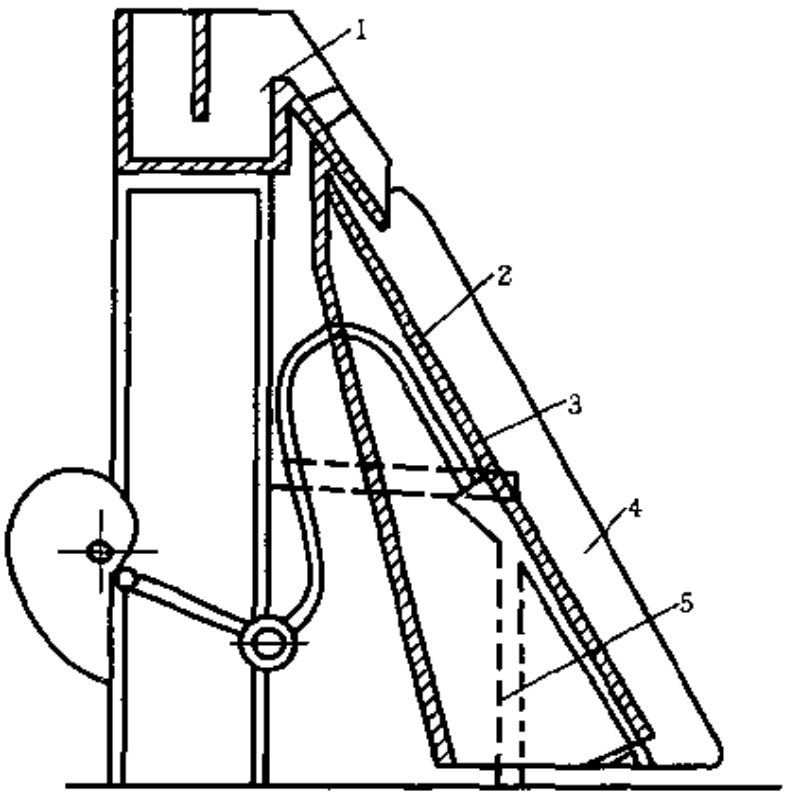


图 3-30　击振细筛的示意图

1——给料器；2——筛面；3——敲打装置；4——筛箱；5——机体

面产生高频振动。

击振细筛采用湿法工作，料浆以平行于筛面的方向给到筛面上，在筛面上运动的过程中，由于重力作用，料浆每经过一根筛条，即被筛条的棱刮去一层料浆，这时细颗粒随料浆通过筛孔排出，粗颗粒在筛条上继续运动，成为筛上产品。分级粒度与筛孔尺寸、料浆速度、筛条的棱的锋利程度等有关。

在弧形筛中，料浆流动的方向沿圆弧形筛面变化，倾斜角越来越小，加上筛面对料浆的摩擦力，使料浆的速度越接近排料端越小。料浆除受到重力作用外，还受到离心力的作用。而在击振细筛中，料浆运动的方向及料浆在筛面上的运动速度基本保持不变。

击振细筛的分级粒度很细，可小于 200 网目或 325 网目。在铁矿选矿厂常用击振细筛来提高选矿指标。例如在闭路磨碎时，如使用水力旋流器或机械分级机作检查分级，细粒精矿由于其密度大易于杂入返砂并返回磨碎机细磨，使细粒精矿受到过粉碎。而使用细筛时，细粒精矿由于其密度大将更易于通过筛孔成为合格的细粒级产品排出（颗粒密度起正富集的作用），对于减少精矿过粉碎及改善磨碎和精矿过滤作业的操作有利。又如在闭路磨碎硅含量较高的粗粒中矿时，如使用水力旋流器或机械分级机，由于中矿的密度较低，溢流（细粒级合格产品）中掺杂有粗粒中矿，使中矿不能充分解离而降低选矿指标。而使用细筛时，由于颗粒密度的正富集作用，粗粒中矿趋向于随筛上产品（返砂）排出并返回磨碎机再度细磨而解离，细筛的筛下产品的品位高于给矿的品位，筛上产品的品位低于给矿的品位，这有助于中矿解离，改善磨碎的操作，并提高选矿指标。我国已有 20 多家铁矿选矿厂推广使用了 1000 余台尼龙击振细筛。击振细筛的主要缺点是筛面有效面积（开孔率）低，使筛分效率和产量降低。筛孔为 0.1 mm 的细筛，有效面积仅 4%～8%。

细筛的材质有尼龙、不锈钢、特殊钢、聚氨酯和橡胶等。在多段

磨碎时，细筛可以用作第二段磨碎（细磨段）的检查筛分，筛上产品返回磨机再度磨碎（称做细筛自循环）。首钢大石河铁矿选矿厂采用这种流程，细筛规格为 400 mm×1200 mm，筛孔尺寸 0.2 mm，筛分粒度为 0.1～0.15 mm；细筛也可以在第三段磨碎（粗精矿或中矿再磨段）用作预先筛分和检查筛分。图 3-31 所示是某铁矿选矿厂采用的这种流程（又称细筛再磨流程）。细筛 1、2 用作闭路磨碎的检查筛分，细筛 3、4 用于从粗精矿中分出细粒合格精矿（预先筛分），细筛 5 是粗精矿再磨（第三段磨碎）的检查筛分。击振细筛的筛分粒度与筛孔尺寸的关系列于表 3-25。为了提高细筛的筛分

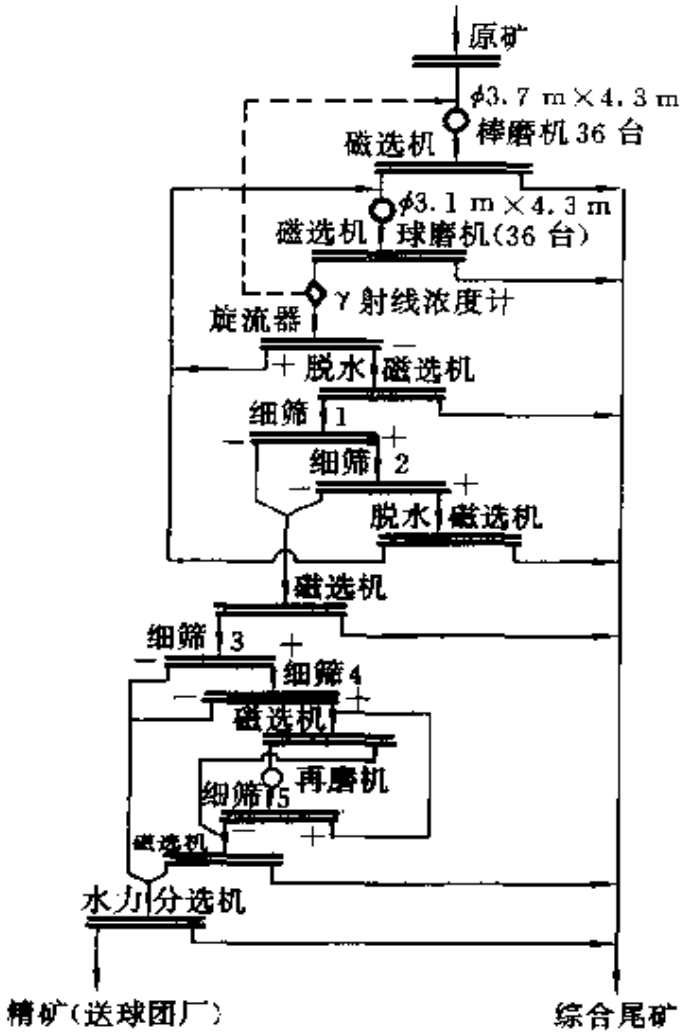


图 3-31　采用击振细筛的选矿流程

效率，减少返砂量(作为检查筛分的细筛，筛上产品中含有较多的合格细粒级，使返砂量增加)，广泛采用多段细筛的方法，如大孤山铁矿选矿厂使用两段细筛(第一段细筛的筛上产品送第二段细筛)的流程。

表 3-25　　击振细筛的筛分粒度与筛孔尺寸的关系

筛孔尺寸/mm	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
筛分粒度/mm	0.044	0.063	0.074	0.1	0.15

② 湿法立式筒筛(湿法筛与分级锥联合装置)——湿法立式筒筛的结构如图 3-32 所示。圆筒筛置于圆锥体上部，筛面由合金筛条或塑料筛条制成。给料由顶部中央给入。一个装有径向叶片的低速旋转圆盘使料浆以环形轨迹向圆筒筛运动。细粒级通过圆筒筛的筛孔排至筛面外侧的环形槽内，粗粒级被筛面阻留，沿圆锥体向下运动。在圆锥体下部给入冲洗水，某些夹杂在粗粒级中的细粒级，在冲洗水产生的上升水流的作用下向上运动，通过低速旋转的给料圆盘，送至筛面再度进行筛分。这种湿法立式筒筛用于从水

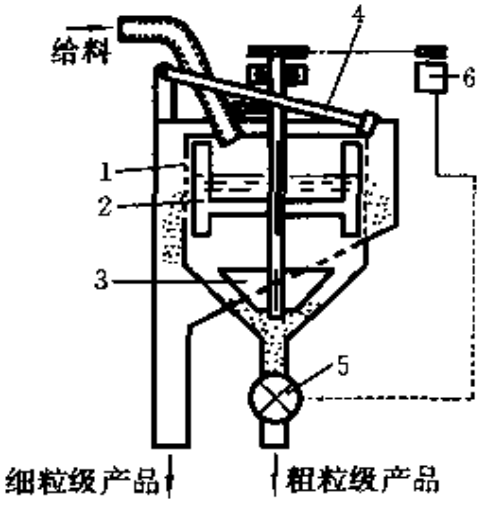


图 3-32　湿法立式筒筛

1—— 筛面；2—— 转子；3—— 搅拌器；4—— 敲打装置；5—— 阀门；6—— 电动机

力旋流器的底流中分出细粒级。某现场使用筛面面积为0.24 m^2、筛孔尺寸为 0.5 mm 的小型湿法立式筒筛，每小时可处理水力旋流器的底流 13.2 t，细粒级回收率为 87%。

③ 双频率振动筛——这种振动筛(图 3-33)的筛面倾角约为30°，装有两台由电动机分别驱动的激振器，激振器 1 装在给料端，其频率低，但产生大的振幅；激振器 2 装在排料端，其频率高，但产生的振幅小。图 3-34 示出这两台激振器产生的振幅 S_E 和 S_A。在

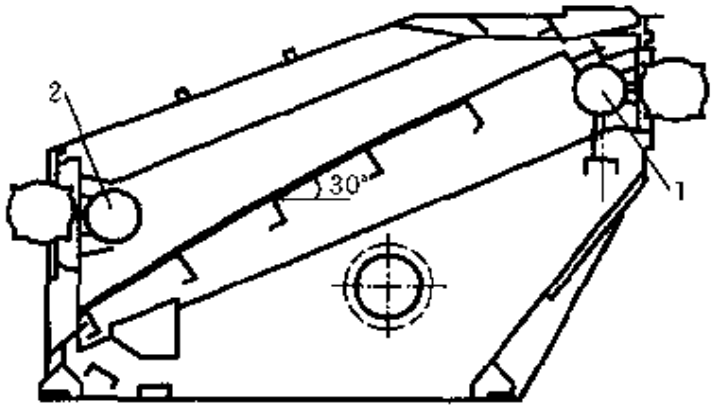


图 3-33　Rhewum 双频率振动筛

1——给料端的激振器，2——排料端的激振器

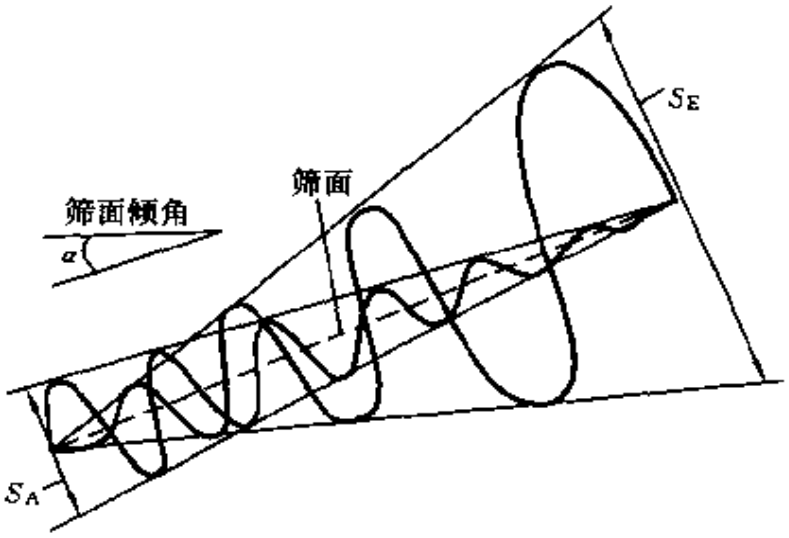


图 3-34　Rhewum 双频率振动筛的振幅

给料端的大振幅 S_B、低频率的振动，有助于物料迅速分层、筛分，料层的运动速度较高；在排料端的小振幅 S_A、高频率的振动，可防止潮湿颗粒粘连，从而提高筛分效率。

这种振动细筛适于筛分水分含量较高的细粒物料，筛面的层数由一层至三层，筛面尺寸由 900 mm×1450 mm 至 1750 mm×2250 mm，单个筛面面积由 1.38 m^2 至 3.94 m^2。

③ 筛面振动的振动细筛——这种筛子的筛箱是固定的，筛网通过弹性连接张紧于筛箱上(图 3-35)。在筛网中部有一个纵向钢条，钢条在一个垂直安置的击振棒的作用下产生上下振动，并带动筛网随之振动。击振棒的振动是由电激振器的交变磁场产生的。电激振器和击振棒的结构如图 3-36 所示。手轮 1 是调整振动强度用的，线圈及磁铁 2 使衔铁 4 上下振动，并将振动传给击振棒 5。击振棒同筛网 6 上的纵向钢条连接，通过钢条使筛网振动。电激振器直接安装在固定筛箱的横梁上，沿筛面长度每隔 1.5 m 设置一个电激振器。振幅可以按筛分物料性质来调节。

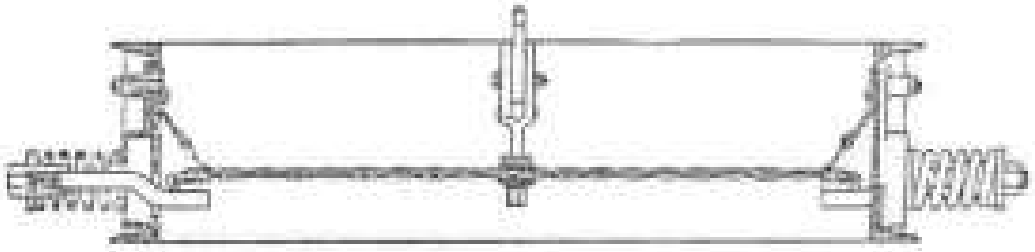


图 3-35 Hum-mer 型筛面振动细筛(Combustion Engineering, Inc.)

筛面振动筛由于仅仅筛面振动，筛箱固定不动，故机器的可靠性高，维修简单。电源用 220 V、50 Hz 单相交流电，通过固体组件的变流器，产生每分钟 1500 次的直流脉冲向电激振器供电。一个固体组件变流器可供应 4～8 台激振器，并配有开关及振动强度调节器，共同装在一个电气柜内。

这种筛子可装上筛孔很小的筛网进行细粒筛分。细筛网下面

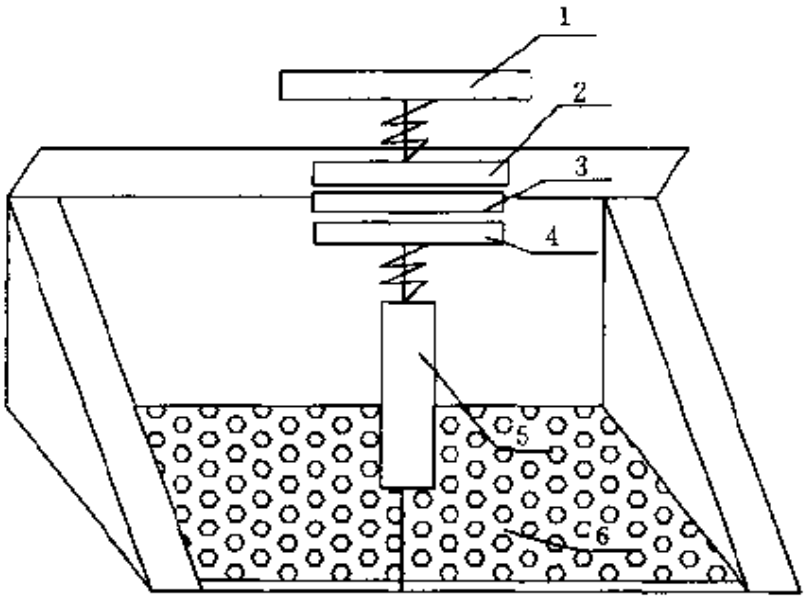


图 3-36　Hum-mer 型筛面振动筛的激振装置

1——手轮；2——磁铁；3——冲击块；4——衔铁；5——击振棒；6——筛网

有一较大筛孔的粗筛网，共同张紧于筛箱上。筛面宽度有 0.9 m 和 1.2 m 两种规格，长度有 1.5 m、2.4 m、3 m、4.5 m 等规格。

2. 振动筛

用机械或电磁的方法使筛箱振动，依振动原理进行工作的筛分机械称为振动筛。按振动类型分为强迫振动筛（通称振动筛）和共振振动筛（通称共振筛）两大类。强迫振动筛是在超共振点工作，共振筛是在近共振点工作。

振动筛在通用机械、煤炭、冶金、化工建材等行业都有应用。通常按入料密度分为轻、中、重型 3 种。重型适用于金属矿山和露天煤矿，中型适用于煤炭，轻型适用于化肥及粮食等行业。多年来，包括中国在内的一些产煤大国已形成了以煤为主的振动筛系列产品。

振动筛由振动器、筛箱、弹性体等部件组成。筛箱固定有筛面，是筛子的主要工作部件；振动器是筛箱振动的振源；在共振筛上，弹性体包括主振弹性体和筛子与建筑物之间的隔振弹性体，近代

煤矿用的自由振动筛二者是合一的。

振动筛靠筛面振动抛掷物料，使物料在筛面上作跳跃式向前移动。抛起的颗粒产生相对运动并借重力透隙作用形成按粒度分层和透筛；与筛面相遇的惯性碰撞可强化筛分和脱水过程并提高作业效率。

近代粗粒分级筛（筛孔 80～100 mm）单机处理能力已达 2000 t/h，中等粒度分级筛（筛孔 13～25 mm）单机处理能力达 1000 t/h，脱水筛处理能力达 200 t/h，高频煤泥筛处理能力（干煤量）达 40 t/h。

振动筛的性能参数主要指抛掷强度、大修期和噪声。抛掷强度（K_v 值）是振动筛工况综合指标，20 世纪 60 年代以前该指标建立在单颗粒物料运动分析基础上，K_v 值不大于 3.3；70 年代引入物料群分析概念后，该指标逐渐强化，近代振动筛 K_v 值一般在 4～6。振动筛大修期主要指筛框服务年限，近代产品要求该指标达到 5～8 a。振动筛噪声较高，60 年代产品噪声 100 dB(A)上下，近代中小型产品噪声已降到 80 dB(A)左右，但大型产品噪声仍很难控制在 90 dB(A)以内。

20 世纪 60 年代以前的振动筛多为筛宽小于 2.0 m 的中小型产品，70 年代起出现了筛宽 3.6 m、4.0 m 以至于 5.5 m 的产品，以适应大型选煤厂建设的需要。

振动筛的发展趋势是：常规振动筛向应用新技术、提高可靠性、降低成本和噪声的方向发展；开发适应不同作业要求的新型筛面，特别是耐磨、低噪声的分级筛面以及具有防堵效果的细粒分级筛面；研制应用新型筛分原理的振动筛产品；在基础研究方面，完善物料群运动理论以及应用现代结构分析技术提高振动筛动态性能。

（1）圆振动筛

振动轨迹为圆形的振动筛，具有单或双层倾斜筛面，通常由单

偏心振动器激振。近代产品振动频率 20 Hz，振幅 2～5 mm，筛面倾角 15°～30°。圆振动筛安装方式为吊式或座式，近代产品以座式为主，工作面积 2～20 m^2。圆振动筛结构简单，维修量少，广泛用于煤炭行业 25 mm 及以上粒度的干式分级，包括原煤的准备筛分以及筛选厂、选煤厂的最终筛分。圆振动筛可单机工作，亦可按筛序串联组合，生产多级产品。

圆振动筛包括筛箱、激振器及弹性体等主要部件(图 3-37)。筛箱由筛框、筛面及其紧固装置组成，筛框由侧壁及横梁组成的框架型金属结构；筛面按不同用途具有多种型式，包括篦条、冲孔、金属编织的筛面以及橡胶、聚氨酯等材料制成的非金属筛面。激振器为单偏心式，某些特大型产品受轴承负荷限制，采用并联两组单偏心振动器激振。常用单偏心型式有轴、块两种。弹性体有金属螺旋弹簧、橡胶弹簧、复合弹簧以及空气弹簧等多种，其中前两种应用最为广泛。

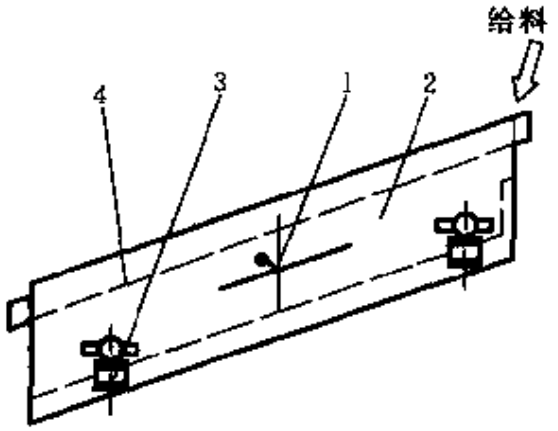


图 3-37　圆振动筛

1——振动器；2——筛箱；3——弹性体；4——筛面

(2) 直线振动筛

振动轨迹为直线的振动筛，具有单、双层水平或缓倾斜筛面，由双偏心激振器激振，振动频率 16～20 Hz，振幅 4～6 mm。直线

振动筛可吊式或座式安装，工作面积 2～30 m^2，大型产品筛箱宽度已达 5.5 m，广泛用于煤炭的选前脱泥与选后产品脱水、脱介以及湿式分级作业。通常为单机工作。亦可与圆振动筛串联组成等厚筛分机组，用于煤炭的 25～6 mm 干式或湿式分级。

双偏心振动器的一对偏心质量 m_1 和 m_2，作同步异向旋转时，在各瞬时位置，离心力沿振动方向的分力总是互相叠加，而在其法线方向的离心力的分力总是互相抵消，形成了单一的沿振动方向的激振力，因而使筛箱产生直线振动。近代双偏心振动器有强迫联系（齿轮传动）与无强迫联系（自同步）两种型式。

直线振动筛包括筛箱、振动器及弹性体等主要部件（图 3-38）。筛箱由筛框、筛面及其固定装置组成。筛框是由侧壁和横梁组成的框架型金属结构件。筛面按其用途有多种型式，如冲孔、编织、楔形条缝等金属筛面，以及橡胶、聚氨酯等非金属筛面。振动器有箱式、筒式及单元组合式，偏心件有块、轴两种型式。弹性体有金属螺旋弹簧、橡胶弹簧、复合弹簧以及空气弹簧等多种型式，其中前两种应用最为广泛。

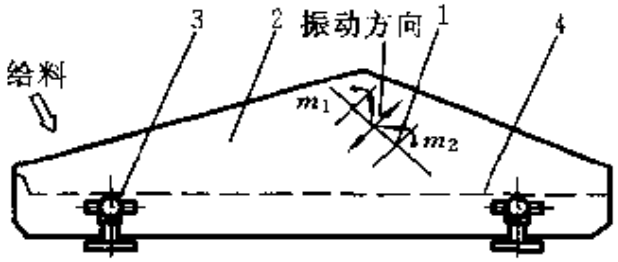


图 3-38 直线振动筛

1—振动器；2—筛箱；3—弹性体；4—筛面

（3）高频振动筛

振动频率在 25 Hz 以上的圆振动筛或直线振动筛。高频振动筛主要用于细粒物料的分级与脱水，在石油、化工、建材等行业也有广泛的应用。

高频振动筛的振幅小，一般为 0.5～2 mm，振动强度大，可达 5～10 g，工作面积多在 6 m^2 以下。

高频振动筛可分为筛箱振动式和筛网振动式两类。前者与一般振动筛结构相似，其振动装置采用偏心块振动器或振动电机固定在筛箱上使筛箱振动。后者的特点是激振机构直接激振筛网，而筛箱不动。激振器多为电磁铁或振动电机。筛网振动式的功耗小于筛箱振动式，但对筛网的强度要求较高。图 3-39 是一种电磁激振的筛网振动式高频振动筛示意图。

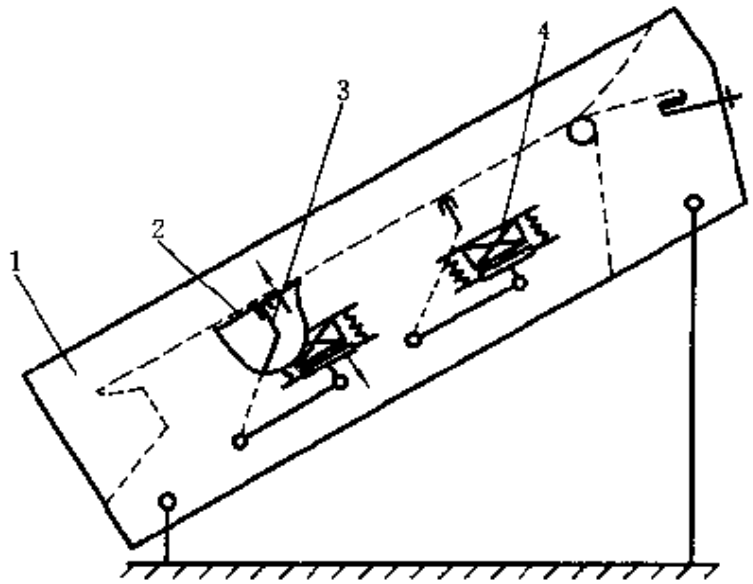


图 3-39　筛网振动式高频振动筛

1——筛箱；2——筛网；3——振动臂；4——电磁激振器

高频振动筛是为满足微细物料严格分级和脱水回收的需要于 20 世纪 70 年代发展起来的。在国外磨料行业中常用作碳化硅和刚玉的筛分，在玻璃行业中用于石英砂的筛分，在选矿工业中用于磨矿分级作业，在选煤工业中主要用于煤泥的分级与回收。

(4) 电磁振动筛

用电磁振动器激振，在近共振点工作的共振振动筛。工作频率取决于电源周波数，一般为 25 Hz 或 50 Hz。电磁筛属于双质量振

动系统，由电磁铁组成质量 m_1，衔铁和筛箱组成质量 m_2，当主振弹簧为板簧时，m_1/m_2 为 1.0～2.0，当主振弹簧为螺旋弹簧时，m_1/m_2 为 0.6～1.0。

电磁振动筛适用于选煤厂粗煤泥回收或尾矿脱水等作业。电磁振动筛只有小规格产品，一般为吊式安装，由于笨重，需经常调整，近代已被高频振动筛取代。

电磁振动筛由振动器、筛箱和弹性体等部件组成(图 3-40)。振动器(m_1)包括铁心、线圈和配重。筛箱(m_2)包括衔铁、筛框、筛面及其紧固装置。电磁筛通常使用楔形条缝筛面。弹性体包括主振弹性体和隔振弹性体，主振弹性体通常为金属板簧或螺旋弹簧，隔振弹性体使用金属螺旋弹簧或橡胶弹簧。

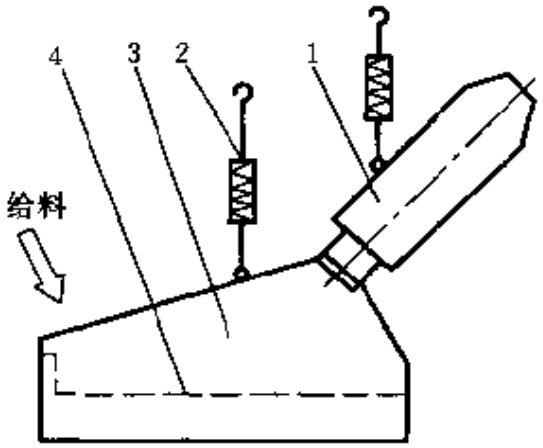


图 3-40 电磁振动筛

1——振动器；2——筛箱；3——弹性体；4—— 筛面

3. 其他筛分设备

(1) 离心筛

具有立置圆柱形筛篮，依靠离心力、振动力和重力进行工作的筛分机。离心筛转子属于强迫振动系统，由单偏心振动器激振，筛篮同时绕轴旋转。

离心筛于 20 世纪 70 年代后期出现在日本，有筛篮直径为

ϕ620 mm、ϕ1180 mm 与 ϕ2000 mm 的产品。

离心筛适用于小于 25 mm 级焦炭、煤、矿渣等物料作 4 mm 至 2 mm 以下粒级干式或湿式筛分，由于其振动强度高于通常振动筛，筛面具有防堵效果，故处理能力及筛分效率都较通常振动筛高。离心筛的分离精度同样受入料水分影响。目前该产品尚未得到广泛应用。

离心筛工作时，物料由上部料斗给入位于筛篮上部并与之同步旋转的给料盘，给料盘使物料产生离心力掷向筛篮表面。由于筛面的振动与旋转，使物料在离心力与重力作用下于筛面上完成多次抛掷运动，筛下级在与筛孔相遇时透筛，实现与筛上级的分离。

物料给入筛篮时离心力的作用大于重力，它们在筛篮中下落速度较慢，筛下级的透筛概率大。随着振动力使离心力逐渐被抵消，物料中尚未透筛的筛下级由于下落速度不断增加，透筛概率变小。因此，离心筛参数应确保在筛篮长度相对较短的条件下得到需要的分离精度。

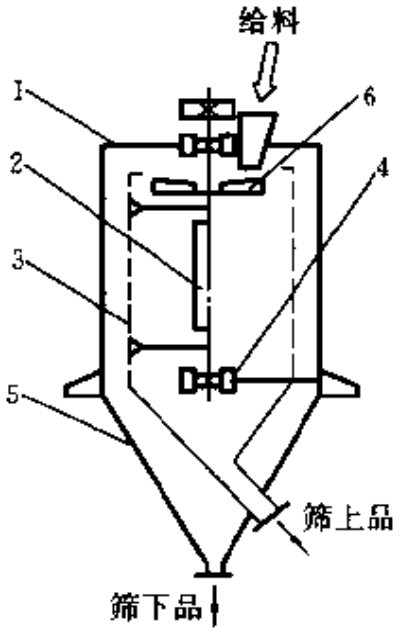


图 3-41　离心筛

1——机体；2——转子；3——筛篮；4——弹性性；5——漏斗；6——给料盘

离心筛由机体 1、转子 2、筛篮 3、弹性体 4、排料漏斗 5、给料盘 6 等主要部件组成(如图 3-41 所示)。转子是离心筛的关键部件，它由振动器、给料盘和筛篮等组成。振动器与通常圆振动筛的相近，中心轴上部固定有给料盘，并通过框架和筛篮联为一体。转子通过弹性体固定在机体内部的支承架上，机体由转子支承架与密封外罩等组成，上部有中心轴传动装

置及给料斗。排料漏斗固定在机体下部，由内外两漏斗组成，分别汇集筛上与筛下产品。

(2) 等厚筛

实现等厚筛分的直线振动筛。筛面为变角度的折线型倾斜面，通常由双偏心振动器激振。工作频率为16.6～9.5 Hz，振幅 4～5.5 mm。折线型筛面可由两段或三段组成，倾角分别为 30°/15°或 30°/20°/10°，总长度 5～10 m。等厚筛可有单层或双层筛面，均为座式安装。大型产品筛箱宽度已达 4 m。

等厚筛是应用等厚筛分原理工作的振动筛，由于它改善了被筛物料在筛面上料层的分布状态，使筛孔的透筛能力得到充分利用，加之高速料流有冲刷净化筛面的作用，因而煤炭干式筛分分级下限可降低到 6 mm。等厚筛分原理是以精确筛分为基础的，因此等厚筛的分级精度较高。

等厚筛适用于煤炭的中、细粒级干式或湿式筛分，包括矿井筛选厂和选煤厂作 50 mm、25 mm、13 mm、6 mm 最终筛分或准备筛分。等厚筛的应用已扩展到煤炭选前脱泥作业，以及选后产品的脱水、脱介，用于取代弧形筛—直线振动筛机组。

等厚筛由筛箱、振动器、弹性体等主要部件组成(图 3-42)。按筛子的不同用途，筛面分别采用冲孔板、编制或焊接网、琴弦筛面

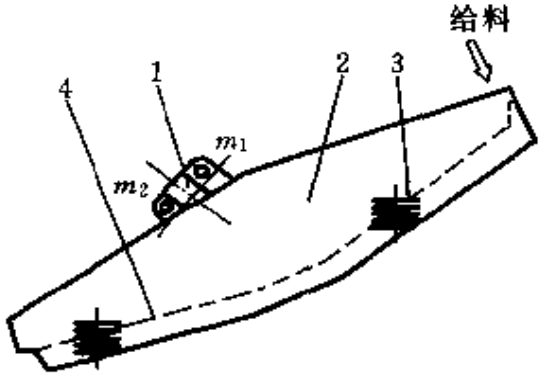


图 3-42 等厚筛

1—振动器；2—筛箱；3—弹性体；4—筛面

以及楔形条缝筛面等多种型式；双偏心振动器及弹性体的结构型式与通常直线振动筛相同。

(3) 琴弦筛

采用筛面钢丝的颤动以提高筛分效率的振动筛，具有圆或直线振动轨迹，适用于细粒潮湿煤炭的分级。

筛上安装若干块由框架和网弦组成的筛网(图 3-43)。框架由边框、中间框、斜撑角钢组成。边框两端按筛缝要求加工出锯齿形槽。网弦为直径 2.5 mm 的钢丝绳或单根钢丝，两端压在钢制卡头内。网弦在张紧状态下装入边框的锯齿形槽内，张紧力要求均匀，中间由中间梁上的弹性件定位支承。网弦沿筛宽横向或纵向布置。

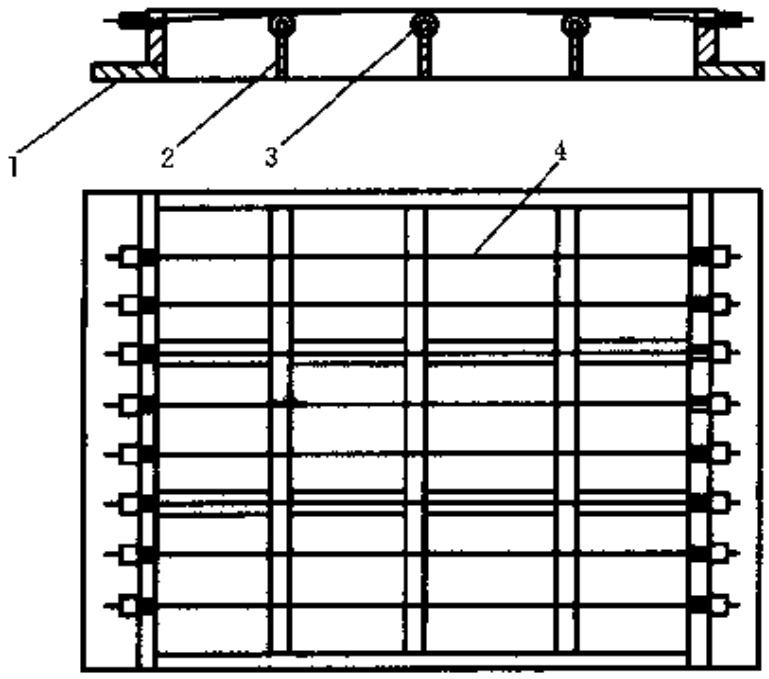


图 3-43　琴弦筛筛网示意图

1——边框；2——中间梁；3——弹性件；4——网弦

琴弦筛面积一般在 2～3 m^2，频率 25 Hz，振幅 4 mm。

弦索式筛网开孔率大，筛缝为 3～13 mm，开孔率可达

60%～80%。由于弦索的二次振动，筛面具有自清扫能力，筛孔不易堵塞。在筛面倾角20°～50°的情况下，对水分小于8%～10%的原煤以 4～13 mm 分级，单位面积处理能力达 10～50 t/h。近期设计的琴弦筛在处理外在水分达 11.5%、小于 6 mm 级煤占 61%的粘湿原煤以 6 mm 分级时，单位面积处理能力达 50 t/h，筛分效率达 76%。

琴弦筛一般为双层，下层为弦索式筛网，上层为大筛孔的冲孔筛板或编织、焊接筛网，上层筛面筛出大块物料，以保证下层的入料粒度不致过大。上层筛面的筛孔一般小于 50 mm。

目前弦索式筛网的使用寿命在 2000 h 左右，提高网弦的强度和耐磨性是发展方向。

(4) 螺旋筛

螺旋筛也称螺旋辊轴筛，用于筛分湿粘原煤和易粘附筛面的物料。

螺旋筛由两段和三段结构相同的筛分机串联组成。如图3-44所示。筛分机呈阶梯状，每段筛分机由一排带右旋双头螺纹和左旋双头螺纹的螺旋辊轴组成。辊轴用球面调心滚动轴承安装在前支座和后支座中，两支座固定在框架上。筛分机框架上装有电动机，通过三角胶带使螺纹辊轴旋转。在每一根螺旋辊轴的尾端装有齿轮，前一辊轴的转动通过用滚动轴承支撑的中间齿轮传递给下一螺旋辊轴。进入筛子的物料靠螺旋辊轴的筋条转动而移动，移动速度为 1 m/s，并从上一段筛面移到下一段筛面。物料沿筛面移动时筛下物被筛出。筛上物料贴着螺旋筋条和螺旋轴移动，可把粘附在螺旋辊轴上的细颗粒清刷掉。这种筛分机适用于 13 mm 粒级以上粘湿物料的分级。国产的 SL－18B 型螺旋筛入料粒度上限可达 300 mm，入料水分不限，筛缝宽度 18 mm，筛面倾角为 0°，筛面有效宽度 2000 mm，有效面积 9 m^2，处理能力达 880 t/h，筛分效率大于 90%，电机功率为 11×6 kW，机身质量为 12000 kg。目前已形

成 13～25 mm 筛缝的系列产品。

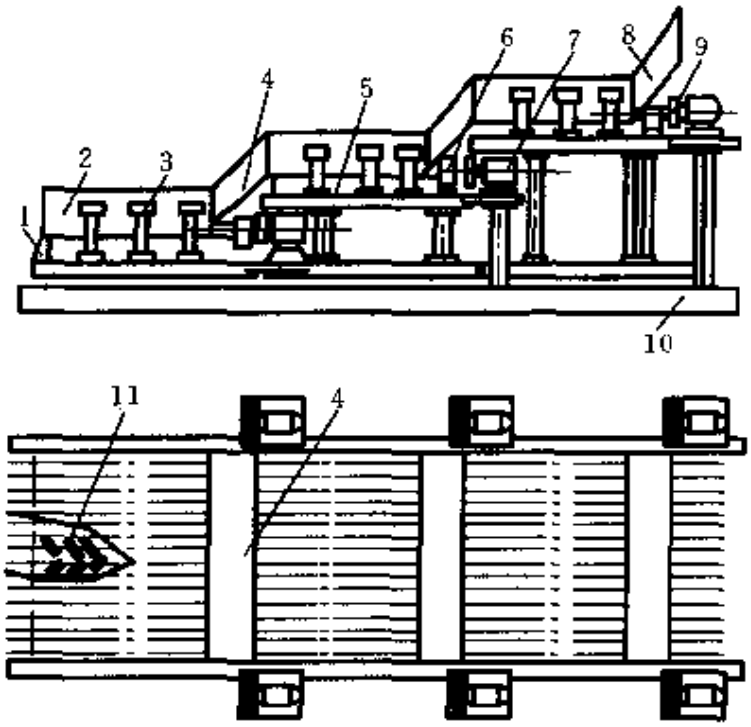


图 3-44　螺旋筛分机示意图

1——轴承座；2——栏板；3——栏板支架；4——过渡板；5——机架；6——减速器；7——电动机；8——入料溜槽；9——胶带轮；10——底座；11——螺旋筛面

(5) 概率筛

又称振动概率筛，是应用颗粒通过筛孔概率原理的一种筛分设备，这种筛分机筛孔尺寸大于要求的分级粒度，如图 3-45 所示。其结构特点是筛面的筛孔长、倾角大、筛面短和层数多。概率筛的筛箱由箱框和 3～6 层筛面组成，各层筛面的倾角，自上而下递增，最上层筛面倾角 15°～35°，以下各层筛面按 4°～6°递增；最上层筛面的筛孔最大，下面各层筛面的筛孔尺寸逐层递减，一般最上层筛面的筛孔要比分级粒度大 10～50 倍，最下层筛面的筛孔是分级粒度的 1.5～2 倍。因为，只有在大倾角筛面的条件下才有可能采用大于分级粒度的大筛孔。筛面倾角和筛孔大小有相关性，它们之间

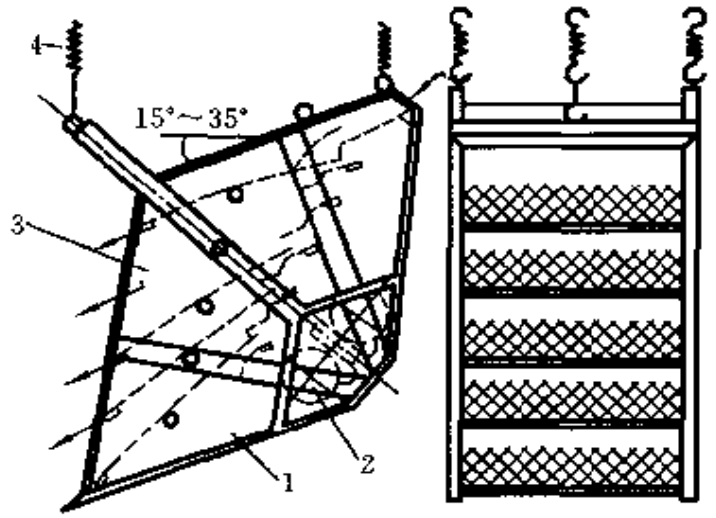


图 3-45 概率筛的结构

1——筛箱；2——激振器；3——筛面；4——吊挂装置(弹簧)

的关系式是

$$\alpha_{临}=\arccos\left[\frac{d+(1-\Psi)b}{a+b}\right]-\delta$$

式中，d 为颗粒直径；a 为筛孔尺寸；b 为筛丝直径；Ψ 为物料弹跳后落入筛孔的系数，$\Psi=e^{-2.84\left(\frac{d}{a}+0.255\right)}$；$\delta$ 为物料投落方向与垂线的夹角。

建材和冶金部门所采用的概率筛是多层、大倾角和大筛孔。筛分原料(如石灰石、水泥、沙子、碎石等细粒建筑材料和烧结矿、焦炭等高炉入料)是干的，最下层可筛分出 0.1 mm 粒级产品。一般是上面数层筛面的筛上产品合并为一种粒级产品，最下层的筛下产品为一种粒级产品，即用多层筛面只出两个粒级产品，这样可有效地筛分细粒级物料。概率筛具有体积小、处理量大、功耗小等特点。缺点是分级不准确，筛下产品中常含有较多的限上物。

用于煤炭的概率分级筛也采用大倾角、大筛孔的筛面，可以有效地把外在水分较大、粒级为 0～50 mm 的原煤筛分成大于 25 mm、13～25 mm、6～13 mm 和小于 6 mm 的粒级煤产品，筛分效

率60%左右。近年来研制成GS—Ⅱ型概率分级筛(又称琴弦概率分级筛)，是琴弦筛与概率筛的结合，由于筛丝的二次振动而有自清理筛面的作用，在润湿细粒煤炭6 mm或3 mm的筛分中取得了好的筛分效果(图3-46)。

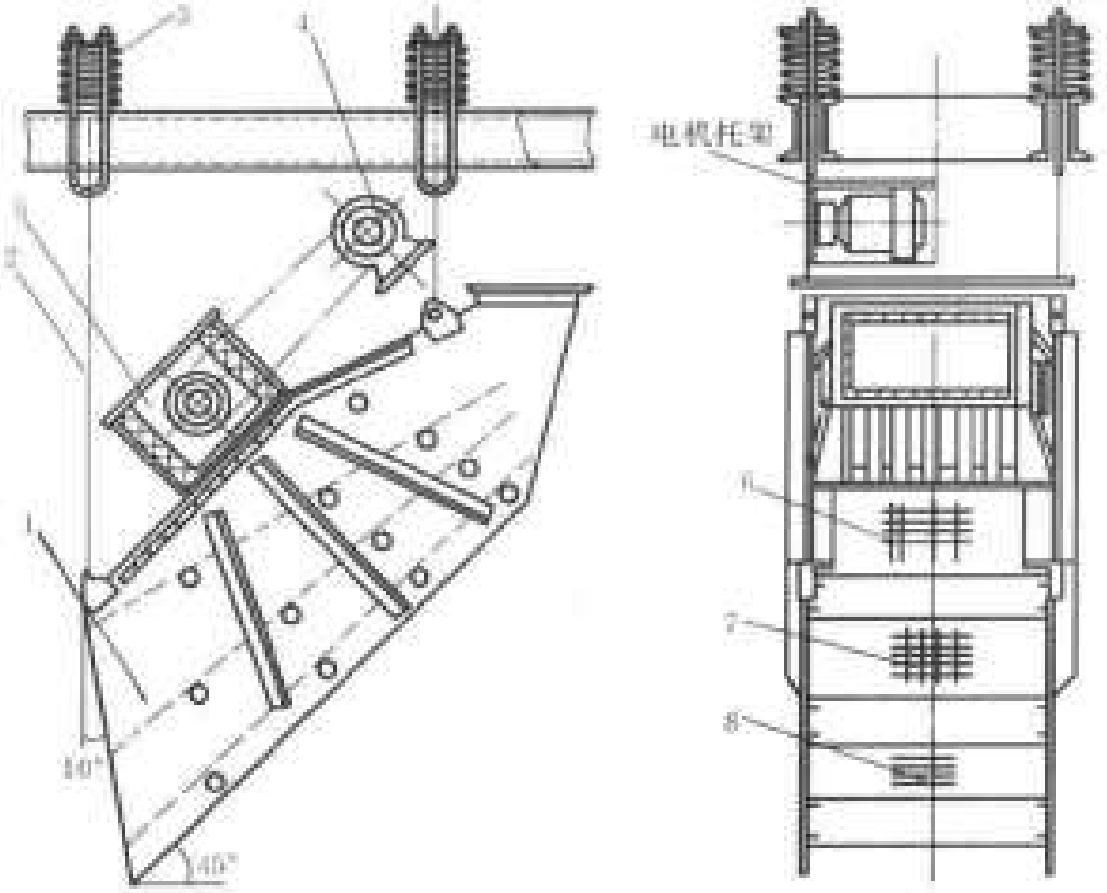


图3-46　GS1000×2000—Ⅱ型煤用概率分级筛

1——筛箱；2——吊挂钢绳；3——弹簧；4——电动机；5——激振器；6——上层筛面；7——中层筛面；8——下层筛面

(6) 旋转概率筛

物料通过辐射状排条制成的旋转筛面，靠离心力和重力实现概率筛分的筛分机。适用于粘湿物料的分级。结构如图3-47所示。

物料由给料溜槽给入，通过螺旋刮料器和旋转给料盘撒落到

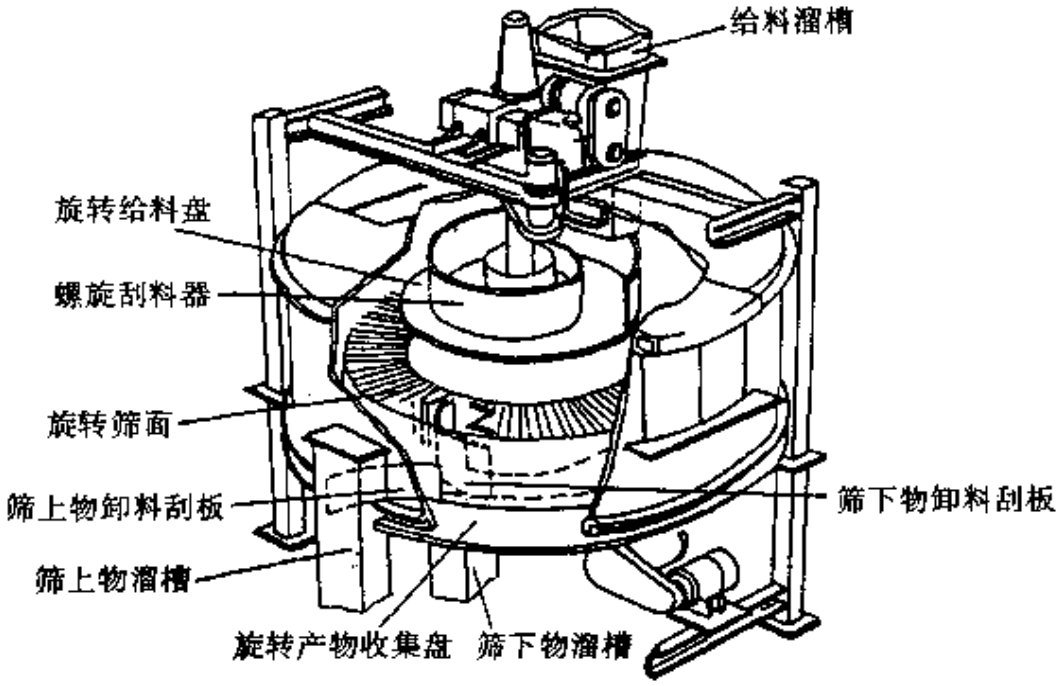


图 3-47 旋转概率筛

旋转筛面上，细物料通过筛缝落入筛下，大颗粒物料在离心力作用下，沿筛条边缘移动，实现筛分过程。

旋转概率筛的分级粒度取决于物料下落速度、筛条数量(筛缝宽度)和筛面转速。筛面转速在 40～100 r/min 之间。改变筛面旋转速度，可调节分级粒度，因而可将筛缝设计得比实际分级粒度大很多，借以减轻筛缝堵塞。

旋转概率筛的规格以筛面直径表示。中国生产的旋转概率筛有直径 2 m、2.4 m、3 m 等 3 种规格，处理外在水分 10%～14%的细粘难筛原煤时，分级粒度下限可达 6 mm，处理能力 100～200 t/h，筛分效率 50%～60%。

(7) 弛张筛

通过倾斜筛箱上安装的弹性筛面的弛、张运动抛掷物料的筛分机械。其倾斜的筛面，张紧成类似一张“薄膜”，以强化筛分过程，并达到防粘附、防堵孔的效果。

弛张筛适用于中、细粒级煤炭的干式筛分，如矿井筛选厂的最终筛分以及选煤厂的准备筛分。当入料上限大于 50 mm 时，需使用具有保护上层筛面的弛张筛。这种弛张筛的上层筛面不作弛张运动，相当于倾斜振动筛。基于弛张筛的特殊工作原理，它主要用于水分较高的难筛的煤炭，作 13 mm 或 6 mm 干式筛分。

弛张筛有摇动型和振动型两种，目前广泛使用的为摇动型。它的上层保护筛面与下层弛张筛面分别装在两个机体上，机体间作共振振动。摇动型弛张筛均为直式，其技术参数：频率12～13 Hz，筛面长度 8～11 m，倾角 20°～23°。

弛张筛由筛箱、驱动装置、弹性体等主要部件组成（图 3-48）。弛张筛筛箱包括内外套叠的两个筛框，相邻横梁交错固定在两个筛框的侧壁上。筛面由聚氨酯材料制成，相邻横梁间固定一张筛面。驱动装置由相位 180°的两对曲柄连杆分别与内外筛框相联，使相邻横梁交替地作面向和背向往复运动，造成筛面反复出现张紧和松弛状态。弹性体主要指支承弹性体，起隔振作用，使用橡胶弹簧。

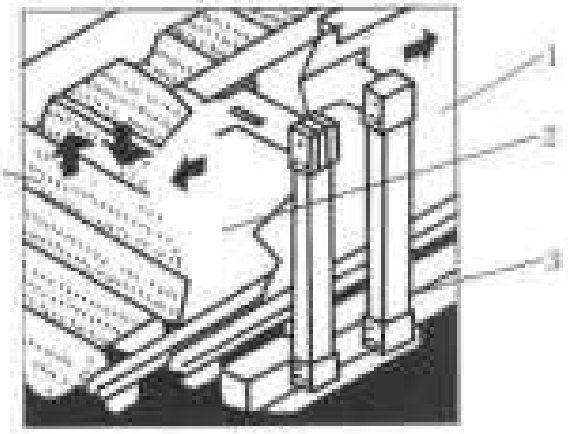


图 3-48　弛张筛

1——外筛框；2——内筛框；3——板弹簧；4——筛面

二、分级

分级泛指将物料分成若干粒级的作业。专指在介质（水或空气）中，根据物料沉降速度的差别分成若干粒级的作业。按所用介质划分，有水力分级和风力分级两种。分级的目的与筛分相似，但主要是用于处理 0～2 mm 细粒级物料，因为细粒级物料的筛分效率低。

（一）分级的应用

分级作业主要用于闭路磨碎作业，将磨碎产品分为细粒级（合格产品）和粗粒级（不合格产品）两部分：细粒级是最终产品，可以直接应用或送到下一步工序进行处理。粗粒级则送回磨碎机再度进行磨碎，称为返砂或循环负荷。在闭路磨碎时，返砂的量很大，可以是磨碎作业生产量的 1～8 倍。返砂量与生产量的比值，称为循环负荷系数，以百分率表示。闭路磨碎的循环负荷系数为 100%～800%，通常在 100%～300%之间。与闭路磨碎盘磨机配套的分级机，有时装在磨机的机体内，与磨机构成一体，返砂直接返回磨碎区，与球磨机配套的分级机则是单独安置的。

在细粒物料湿法选矿时，有时将给料分为粗粒级（矿砂）和细粒级（矿泥）两部分，单独进行处理，可改善选矿效果。在干法选矿时，有时先把原料中的粉末分出，称为除尘，它同湿法选矿时的脱泥相似。除尘和脱泥可分别使用干法或湿法分级机。

分级时使用的流体介质可以是水（湿法或水力分级），也可以是空气（干法或风力分级）；分级可以在重力场中进行，也可以在离心场中进行，前者如机械分级机、沉降槽、沉淀室等，后者如水力旋流器、叶轮式分级机等。

一般说来，当分级的粒度较大（>0.5 mm）时，使用筛子；当分级的粒度较小（<0.15 mm）时，使用分级机。但在实际应用中变化也较多，例如一些新型筛子（弧形筛、击振细筛等）的筛分粒度，可以小至 0.1 mm 以下。

（二）颗粒在流体介质中的运动规律

1. 球状颗粒自由沉降的沉降末速

当料浆的固体含量较低，即在一定容积的流体介质中的颗粒数目较少，颗粒之间的相互作用对颗粒的运动影响可忽略时，颗粒的沉降称为自由沉降。假设颗粒形状为球形，当颗粒在重力作用下在流体介质中自由下沉时，将受到介质的阻力作用，阻力的大小与

颗粒和介质之间的相对速度有关。当相对速度较小时，处于所谓层流状态，受到的阻力主要是粘性阻力；相对速度较大时，处于所谓紊流状态，受到的阻力主要是惯性阻力；相对速度在两者之间时，粘性阻力和惯性阻力都起重要的作用。

颗粒下沉的速度逐渐增加时，受到介质的阻力也增加：当介质的阻力等于颗粒的重力减去介质对颗粒的浮力时，颗粒的下沉速度恒定，达到最大值，即达到所谓沉降末速。流体介质对颗粒的阻力为：

$$W = cF\frac{v^2}{2}\rho \tag{3-95}$$

式中　W——介质对颗粒的阻力；

F——颗粒垂直于运动方向的横截面积；

ρ——介质的密度；

c——阻力系数，取决于雷诺数；

v——颗粒运动速度。

图 3-49 是球状颗粒的阻力系数与雷诺数的关系。当 $Re\approx 0\sim 0.6$ 时阻力是粘性阻力，阻力系数 $c\approx 24/Re$，代入式(3-95)，得出颗粒运动的 Stoke 公式：

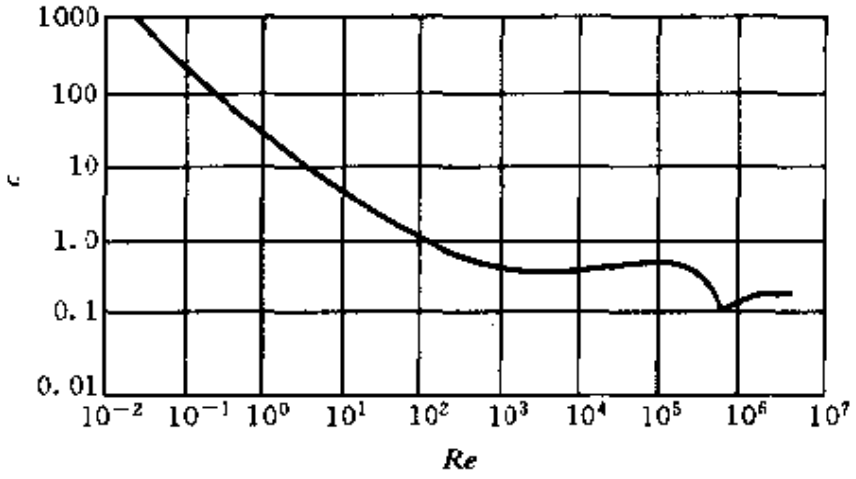


图 3-49　阻力系数与雷诺数的关系

$$W = 3\pi\eta dv \tag{3-96}$$

当 $Re=0.6\sim4$ 时，式(3-96)应乘以修正系数$(1+\frac{3}{16}Re)$，即

$$W = 3\pi\eta dv(1+\frac{3}{16}Re) \tag{3-97}$$

当 $Re=30\sim300$ 时，阻力系数导出的颗粒运动公式称为Allen公式；$Re=1000\sim150000$ 时，阻力是惯性阻力，阻力系数$c=0.4$，导出的颗粒运动公式称为牛顿公式。

一个质量为 m 的颗粒在流体介质中的沉降公式为

$$m\frac{dv}{dt}=(m-m')g-W$$

式中 m、m'——分别为颗粒质量与颗粒同体积的介质的质量；

g——重力加速度，mg 是颗粒所受重力，$m'g$ 是颗粒受到的浮力；

W——介质对颗粒的阻力。

对于直径为 d、密度为 δ 的球状颗粒，设介质的密度为 ρ，代入上式并化简：

$$\frac{dv}{dt}=\frac{\delta-\rho}{\delta}g-\frac{3c\rho v^2}{4\delta d}$$

当颗粒的加速度 $dv/dt=0$ 时，颗粒达到最大沉降速度，即沉降末速：

$$v_m=\sqrt{\frac{4gd(\delta-\rho)}{3c\rho}} \tag{3-98}$$

式中 v_m、d、δ——分别是颗粒的沉降末速、颗粒直径、颗粒密度；

ρ——介质密度；

c——阻力系数；

g——重力加速度。

按图 3-49 的阻力系数与雷诺数的关系，求出在不同 Re 值时的沉降末速：

(1) $Re=0\sim0.6$，为 Stoke 公式适用的范围。

在水中沉降　$v_m=K'_{st}d^2(\delta-1)$　(3-99)

在空气中沉降　$v_m=K''_{st}d^2\delta$　(3-100)

式中 v_m、d、δ 的单位分别是 cm/s、cm、g/cm^3；K'_{st}和 K''_{st}的数值见表3-26。

表 3-26　　K'_{st}和 K''_{st}

介质的温度/℃	10	15	20	25	30
K'_{st}	4175	4775	5425	6100	—
K''_{st}	3.1×10^5	…	3×10^5	…	2.9×10^5

对于不同物料，Stoke 公式适用的颗粒最大直径如表 3-27 所示。

表 3-27　Stoke 公式适用的颗粒最大直径及其沉降末速

物料	密度 /g·cm^{-3}	在水中沉降		在空气中沉降	
		最大颗粒直径 /mm	沉降末速 /cm·s^{-1}	最大颗粒直径 /mm	沉降末速 /cm·s^{-1}
煤	1.30	0.155	0.39	0.061	14.5
石英	2.65	0.088	0.69	0.048	18.7
磁铁矿	5.10	0.065	0.93	0.0389	23.3

(2) $Re=30\sim300$，为 Allen 公式适用的范围。

在水中沉降　$v_m=K'_Ad\ (\delta-1)2/3$　(3-101)

在空气中沉降　$v_m=K''_Ad\delta^{2/3}$　(3-102)

式中 v_m、d、δ 的单位分别是 cm/s、cm、g/cm^3；K'_A 和 K''_A 的数值见表 3-28。

表 3-28 K'_A 和 K''_A

介质的温度/℃	K'_A	K''_A
10	110	4100
20	120	4200

(3) Re=1000～150000，为牛顿公式适用的范围。

在水中沉降 $$v_m = 55\sqrt{d(\delta-1)} \quad (3\text{-}103)$$

在空气中沉降 $$v_m = 1600\sqrt{d\delta} \quad (3\text{-}104)$$

式中 v_m、d、δ 的单位分别是 cm/s、cm、g/cm³。对于不同物料，牛顿公式适用的颗粒最小直径见表 3-29。

表 3-29 牛顿公式适用的颗粒最小直径及其沉降末速

物料	密度 /g·cm⁻³	在水中沉降		在空气中沉降	
		最小颗粒直径 /mm	沉降末速 /cm·s⁻¹	最小颗粒直径 /mm	沉降末速 /cm·s⁻¹
煤	1.30	4.7	21	1.8	770
石英	2.65	2.7	37	2.1.5	1000
磁铁矿	5.10	2.0	50	3.1.2	1240

2. 球状颗粒干涉沉降的沉降末速

当料浆的固体含量较高时，在一定容积内的颗粒数目很多，颗粒间互相影响，使沉降末速降低。

对于层流情况，沉降末速为

$$v'_m \approx (1 - S_V^{2/3})(1 - S_V)(1 - 2.5S_V)v_m \quad (3\text{-}105)$$

式中 v'_m——干涉沉降条件下的沉降末速，cm/s；

v_m——自由沉降条件下的沉降末速，cm/s；

S_V——料浆中固体的体积含量，以分数表示。

第一个括弧考虑了由于颗粒数目较多使沉降断面积减少的影

响；第二个括弧考虑了料浆的容重大于介质的容重的影响；第三个括弧考虑了颗粒对介质的粘度的影响。

对于紊流情况，沉降末速为：

$$v'_m = K_N \sqrt{\frac{\delta - \delta_p}{\delta_p} d} \tag{3-106}$$

式中　v'_m——干涉沉降条件下的沉降末速，cm/s；

δ、δ_p——分别为颗粒和料浆的容重，g/cm³；

d——球状颗粒的直径，mm；

K_N——系数，在水中 $K_N=55$；在空气中 $K_N=1600$。

3. 颗粒的形状系数

公式(3-99)至(3-106)是假定颗粒为球状而导出来的，颗粒的实际形状仅仅是近似于球状，有的颗粒甚至呈片状、条状，它们对颗粒的沉降末速也产生影响。对于这种影响，用颗粒的形状系数进行修正。形状系数的定义是

$$\Psi_m = \frac{S_{sb}}{S_s}$$

式中　S_s——颗粒的实际比表面；

S_{sb}——同体积的球状颗粒的比表面。

对于一般物料，系数 Ψ_m 的值在 0.5～0.7 之间，粒度越细，形状系数对阻力系数和沉降末速的影响越小。图 3-50 是在各种 Ψ_m 下雷诺数 Re 同阻力系数 c 的关系。

（三）分级粒度与分级效率

分级作业虽然将物料按粒度的大小分为具有不同粒度的粒级，但如果物料由具有不同密度的颗粒组成，则物料的密度对颗粒的沉降末速会产生影响，从而对分级作业也产生影响：在同一级中，密度大的颗粒具有较小的粒度，密度小的具有较大的粒度。这一点与筛分不同，筛分主要靠筛孔按粒度将物料分为若干粒级，物料密度的影响较小。

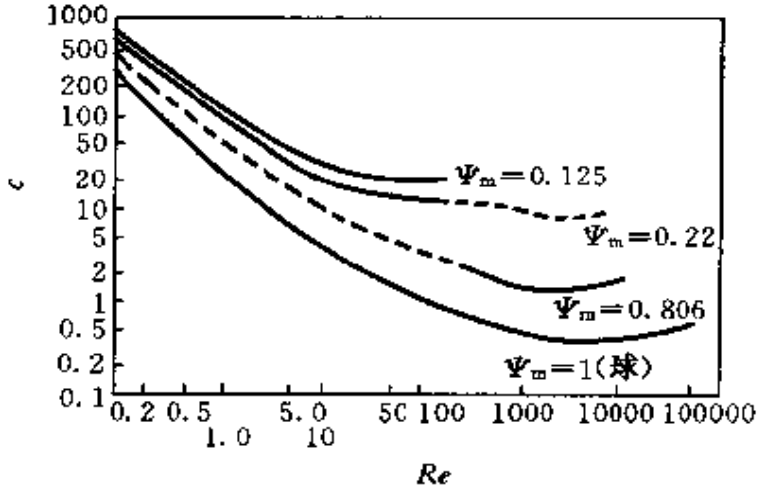


图 3-50 在各种 Ψ_m 下 Re 同 c 的关系

分级作业的粗产品中，夹杂一些细粒级；细粒级产品中，夹杂一些粗粒级。这些夹杂的粒级越多，分级的效率越低。为了确定分级粒度和表示分级效率，常用以下三种方法：

1. 按误差粒级来确定分级粒度和分级效率

图 3-51 的纵坐标为累积含量，横坐标为粒度。图中曲线 1 是分级的细产品中的粗粒累积曲线，曲线 2 是粗产品中的细粒累积曲线。两条曲线相交于点 C。

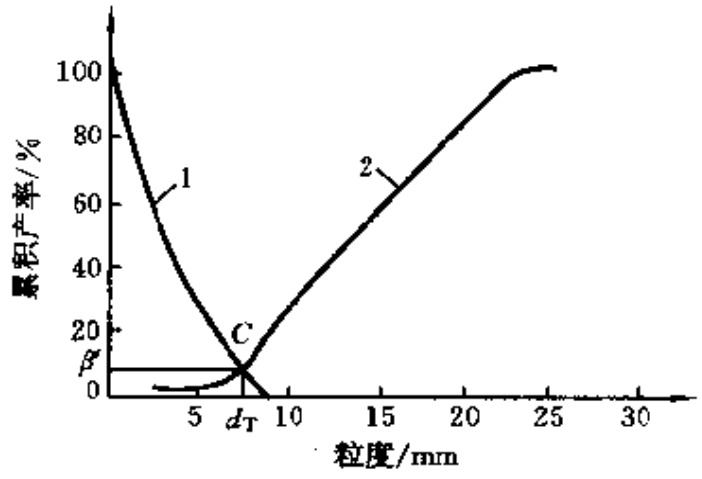


图 3-51 按误差粒级的含量来表示分级效率

1——细产品中的粗粒累积曲线；2——粗产品中的细粒累积曲线

按这种表示分级效率的方法，点 C 的横坐标，规定为分级粒度 d_T，纵坐标为错误粒级的含量。这个含量的大小，用来表示分级效率的高低。

错误粒级的含量用 β' 表示：它意味着粗产品中含有 β' 的细粒级，或细产品中含有 β' 的粗粒级。β' 的值越低，分级越完善；当 β' 趋近于零时，分级接近理想状态，即粗产品和细产品截然分开，粗产品中不含任何粒度小于 d_T 的细粒级，细产品中不含任何粒度大于 d_T 的粗粒级。故错误粒级 β' 的值，可定量地表示分级效率。

2. 用分配曲线来确定分级粒度和分级效率

设给料由＜0.1、0.1～0.25、0.25～0.63、0.63～0.8、0.8～1.0、1.0～1.25、1.25～1.6、1.6～2.0、2.0～2.5、＞2.5 mm 等 10 个粒级组成，其分级结果得出粗粒级（产率为 64.7%）和细粒级（产率为 35.3%）两种产品。

由于分级效率的关系，粗产品中夹杂有一些细粒级，细产品中夹杂有一些粗粒级。但对于各粒级而言，较粗的粒级主要集中于粗产品中，较细的粒级主要集中于细产品中。粒级分配于粗或细产品中的百分率，分别称为在粗产品或细产品中的分配率。表 3-30 中列出各粒级在粗产品和细产品中的分配率。以粒度为横坐标、粒级在粗（或细）产品中的分配率为纵坐标，画成曲线，称为分配曲线，如图 3-52 中的曲线 1 所示。

对应于分配率为 50%的粒度，称为分级粒度 d_T。在图 3-52 中的分配曲线 1 上，d_T 为 0.84 mm。粒度大于 d_T 的各粒级，在粗产品中的分配率大于 50%，即该粒级主要集中于粗产品中；反之，粒度小于 d_T 的各粒级，在粗产品中的分配率小于 50%，即该粒级主要集中于细产品中。粒度在 d_T 附近的各粒级，则进入粗或细产品的分配率各占一半，故 d_T 称为分级粒度。

分级效率可用对应于分配率为 75%或 25%的粒度 $d_{(75)}$ 或 $d_{(25)}$ 来表示。一种方法是用分配误差 E_T 表示。

表 3-30 给料和分级产品的粒度组成及粒级的分配率

1	2	3	4	5	6
粒级/mm	粒级含量/%	在粗产品中的分配率/%	在细产品中的分配率/%	粗产品的粒级含量①/%	细产品的粒级含量②/%
<0.1	13.1	0	100	—	20.3
0.1～0.25	18.2	0.4	99.06	0.2	27.9
0.25～0.63	23.8	0.8	99.2	0.45	36.5
0.63～0.8	10.1	7.4	92.6	2.1	14.5
0.8～1.0	3.8	86.1	13.9	9.4	0.8
1.0～1.25	5.0	100.0	0	14.1	—
1.25～1.6	6.8	100.0	0	19.2	—
1.6～2.0	8.1	100.0	0	23.1	—
2.0～2.5	5.5	100.0	0	15.6	—
>2.5	100.0			100.0	
					100.0

① 粒级含量 $\beta_d = \{(2) \times (3)/\sum[(2) \times (3)]\} \times 100$

② 粒级含量 $\beta_d = \{(2) \times (4)/\sum[(2) \times (4)]\} \times 100$

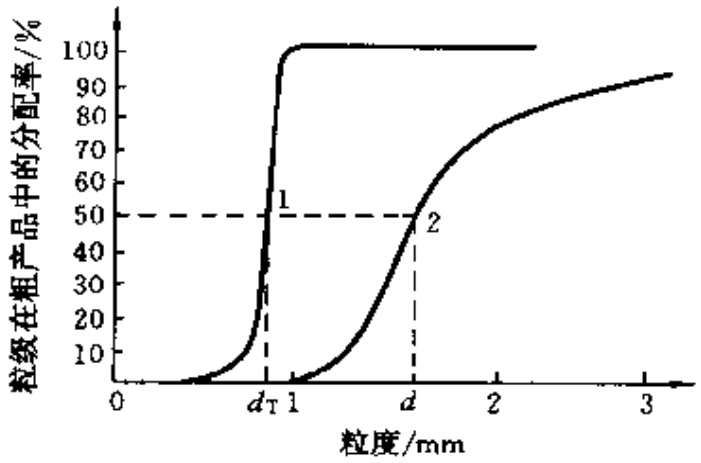


图 3-52 分配曲线和分级粒度

$$E_T = \frac{d_{(75)} - d_{(25)}}{2}$$

按粒级分配率的定义，分配率在25%～75%之间的各粒级，其分级的精确度较低，因为这些粒级进入粗产品或细产品的分配率都较高。如果$d_{(75)}-d_{(25)}$的数值大，即有较多的粒级未能有效地分开；反之，如果数值较小，只有少量的粒级未能有效地分开。从而$d_{(25)}-d_{(25)}$可用来作为分级是否有效(即分级效率)的一个标志。用分配误差来表示分级效率，必须注明单位(mm或μm)。另一种方法是用$d_{(75)}$和$d_{(25)}$的比值E'_T来表示分级效率。

$$E'_T = d_{(75)}/d_{(25)}$$

3. 用细产品的粒度表示分级粒度

在这种方法中，用细产品中相当于细粒级累积含量为95%或(96～99)%的粒度来表示分级粒度。

由上可见，到目前为止尚没有统一的表示分级效率和分级粒度的方法。在使用时，分级效率应注明是分配误差E_T、E'_T或错误粒级含量β'。分级粒度应注明是分配曲线上对应于分配率为50%的粒度，或是对应于错误粒级含量β'的粒度，还是细产品中对应于细粒级累积含量为95%或(96～99)%的粒度。

图3-52的曲线2是另一个分级作业的粗产品分配率曲线。按上述定义，其分级效率显然低于曲线1的分级效率。换言之，在分配曲线中间的曲线斜度即表示分级效率，斜度越大，分级效率越高。

(四) 分级设备

分级可分为干法与湿法两种。干法分级用空气作介质，称为风力分级。风力分级有沉淀式、离心式、叶轮式、轮途式和甩盘式风力分级机。湿法分级用水作介质，有水力分级机(沉淀槽)、机械分级机和水力旋流器等。

过去，工业中分级粒度较粗时使用筛子，较细时使用水力或风

力分级机，其分界限大致在 0.5 mm 左右（实验室情况与此不同，试验室用的标准筛筛孔可小至 0.037 mm，即 400 网目；微目筛的筛孔可小至 2～5 μm）。现在由于出现了细筛，情况发生了变化，工业中使用筛子的筛孔尺寸（筛分粒度）可以从＞100 mm 至＜0.1 mm，而分级机的分级粒度通常在 0.3 mm 以下。

1. 干法分级机（选粉机）

（1）折流式分级机（又称锥式分级机）

粉尘与空气混合物以 18～20 m/s 的速度进入锥体。这种分级机可用于闭路磨碎系统，将粗砂分出并返回磨机，分级粒度可调，细粒产品粒度在－200 网目（95%）至－60 网目（85%）之间。筒体最大直径 500～4000 mm，处理量视分级粒度和筒体直径可达 7～8 t/h 以上。

（2）叶轮式分级机（又称机械式风力分级机）

这种分级机可以单独使用，也可与盘磨机设在一起，其分级粒度为0.04～0.7 mm。当分级煤时，分级粒度为 0.5 mm，产量为 14～150 t/h，所需功率为 6～30 kW。

（3）循环气流及旋风器式分级机

分级粒度可通过气流量与旋风叶轮的转速调节，分级粒度可在相当于比表面在2500～7000 cm^2/g之间调节。分级效果较好，处理能力大，可进行冷却和干燥。当水泥生料＞0.09 mm 粗粒级产率为 1%～15%，循环负荷系数为200%～300%时，其细粒级的产量可达230～510 t/h。

（4）轮筐式分级机

其分级粒度的范围为 0.005～0.14 mm，可以与闭路磨碎配套作检查分级用，生产量为 10～5000 kg/h 时，功率为 0.37～7.35 kW，空气耗量为 2～300 m^3/h。

2. 湿法分级机

（1）机械分级机

常用的是螺旋分级机。浮槽分级机由于沉积面积大，适用于分级粒度很小的场合。螺旋分级机按螺旋头数可分为单螺旋和双螺旋两种；按溢流堰的高度可分为低堰式、高堰式和沉没式三种。

螺旋分级机的倾角一般在 12°～18°30′之间；要求分级的粒度较小时，取下限，反之取上限。

高堰式和沉没式螺旋分级机的溢流堰高度 h（图 3-53）分别为 $h=(1/4\sim3/8)\phi$ 和 $(3/4\sim1)\phi$，式中 ϕ 为螺旋叶片直径。已知溢流堰高度和倾角 α，可求出槽子长度。槽子长度还要加上一定的返砂脱水区的长度 l，l 值一般在 1.5～2.5 m 之间。

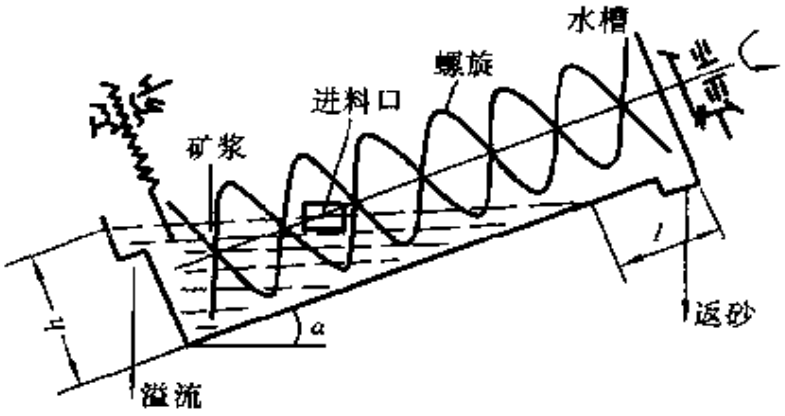


图 3-53　机械分级机

螺旋叶片的直径按溢流量和选定的螺旋头数（单或双）用经验公式计算。对于高堰式螺旋分级机

$$\phi = 0.103\sqrt{\frac{24Q_2}{mk_1k_2}} - 0.08 \qquad (3\ 107)$$

式中　ϕ——螺旋叶片直径，m；

Q_2——溢流量，t/h；

m——螺旋头数；

k_1——物料密度修正系数（表 3-31）；

k_2——溢流粒度修正系数（表 3-32）。

表 3-31 物料密度修正系数

物料密度	2.70	2.85	3.00	3.20	3.30	3.50	3.80	4.00	4.20	4.50
系数 k_1	1.00	1.08	1.15	1.25	1.30	1.40	1.55	1.65	1.75	1.90

表 3-32 溢流粒度修正系数

溢流粒度系数	1.17	0.83	0.59	0.42	0.30	0.20	0.15	0.10	0.074	0.061	0.053	0.044
高堰式	2.5	2.37	2.09	1.96	1.7	1.41	1.00	0.67	0.46	—	—	—
沉没式	—	—				3.00	2.30	1.61	1.00	0.72	0.55	0.36

对于沉没式螺旋分级机

$$\phi = 0.115\sqrt{\frac{24Q_2}{mk_1k_2}} - 0.07 \tag{3-108}$$

螺旋叶片的转速按经验在 3～12 r/min 之间选取，螺旋叶片直径较大时取下限，反之取上限。螺旋分级机的生产量应分别对溢流和返砂中的固体生产量进行计算。返砂生产量的经验公式是

$$Q_1 = 5.625mk_1\phi^3n \tag{3-109}$$

式中 Q_1——返砂中的固体产量，t/h；

m、ϕ、n——分别是螺旋叶片的螺旋头数、直径(m)、转速(r/min)；

k_1——物料密度修正系数(表 3-31)；

溢流生产量对于高堰式和沉没式螺旋分级机应分别计算。对于高堰式螺旋分级机

$\phi<1$ m 时 $Q_2=\frac{1}{24}mk_1k_2(94\phi^2+16\phi)$ (3-110)

$\phi>1$ m 时 $Q_2=\frac{1}{24}mk_1k_2(65\phi^2+74\phi-27.5)$ (3-111)

对于沉没式螺旋分级机

$$\phi<1\ \text{m 时}\ Q_2=\frac{1}{24}mk_1k_2(75\phi^2+10\phi) \tag{3-112}$$

$$\phi>1\ \text{m 时}\ Q_2=\frac{1}{24}mk_1k_2(50\phi^2+50\phi-18) \tag{3-113}$$

式中　Q_2——溢流中的固体生产量，t/h；

螺旋分级机由于机器重量大、分级效率低(25%～45%)，在闭路磨矿特别是在细磨段已被水力旋流器和细筛所取代，其溢流的固体含量在10%～45%、分级粒度在0.074～0.6 mm之间。

(2) 水力旋流器

利用离心力进行湿法分级的设备，该设备用途很广泛，例如用于脱泥、除砂、回收溶剂、浓缩以及闭路磨碎的检查分级(分级粒度<0.1 mm)等。

水力旋流器(图3-54)由圆柱形筒体2、圆锥形筒体4、给料口1、底流口5、溢流口3、溢流管6等部分组成。压力为5～25 Pa(0.5～2.5 kgf/cm²)的料浆以切线方向给入水力旋流器的圆柱形筒体，在旋流器内旋转并产生较大的离心力。料浆中的粗粒级向水力旋流器的筒壁运动，并沿筒壁旋转向下运动，最后以较高浓度的料浆形式由底流口排出；细粒级则在中心附近旋转向上运动，以较低浓度的料浆形式由溢流口经溢流管排出。

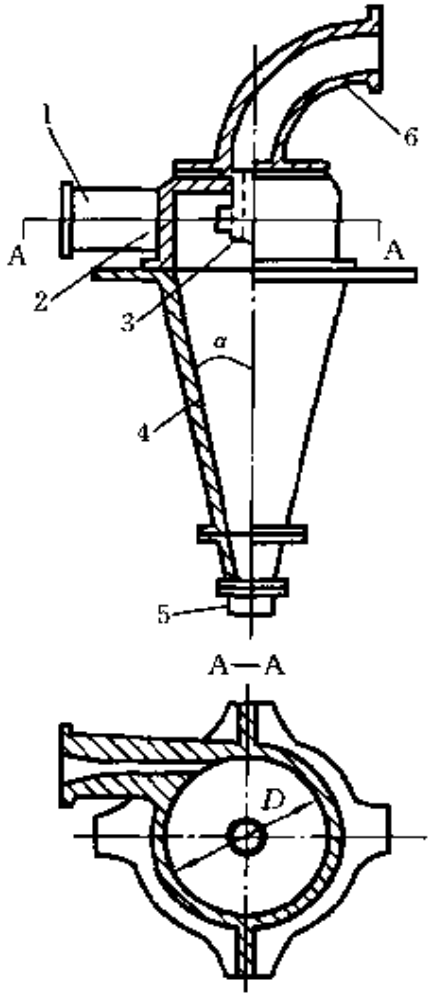


图3-54　水力旋流器

1——给料口；2——圆柱形筒体；3——溢流口；4——圆锥形筒体；5——底流口；6——溢流管

① 水力旋流器中料浆的运动

规律

水力旋流器的结构虽然简单，但筒体内料浆产生三维运动，情况较复杂。筒体内的液流速度可分为三个分量：(a) 切向速度 v_t。颗粒受到的离心力的大小取决于这个速度分量；(b) 径向速度 v_r。这个速度分量对颗粒产生朝水力旋流器中心的径向作用力；(c) 垂直速度 v_v。这个速度分量使粗、细颗粒分别朝底流口或朝溢流口运动。

按流体力学推导的关系：

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{\rho v^2}{r} \tag{3-114}$$

$$v = \sqrt{v_t^2 + v_r^2}$$

式中 v——切向速度 v_t 和径向速度 v_r 的合成速度；

r——半径；

ρ——流体密度。

由于 $v_t \gg v_r$，可忽略 v_r，即

$$\frac{dp}{dr} = -\frac{\rho v_t^2}{r} \tag{3-115}$$

从而，当 v_t 为常数时，对于一定的半径 r，$\frac{dp}{dr}$ = 常数，p 也等于常数。

对于分级而言，$v_v = 0$ 的面（图 3-55(e)中的虚线）表示在该面内侧，液流的垂直分量 v_v 朝上，在外侧朝下。在内侧的颗粒将随液流自溢流口排出，成为细粒级（溢流）产品；在外侧的颗粒将随液流自底流口排出，成为粗粒级（底流）产品。

② 水力旋流器的参数选择与计算

a. 分级粒度

颗粒在水力旋流器中受到离心力与液流向心的径向速度的作用力。按颗粒在水力旋流器中的受力作用，其分级粒度 d_1(μm)可

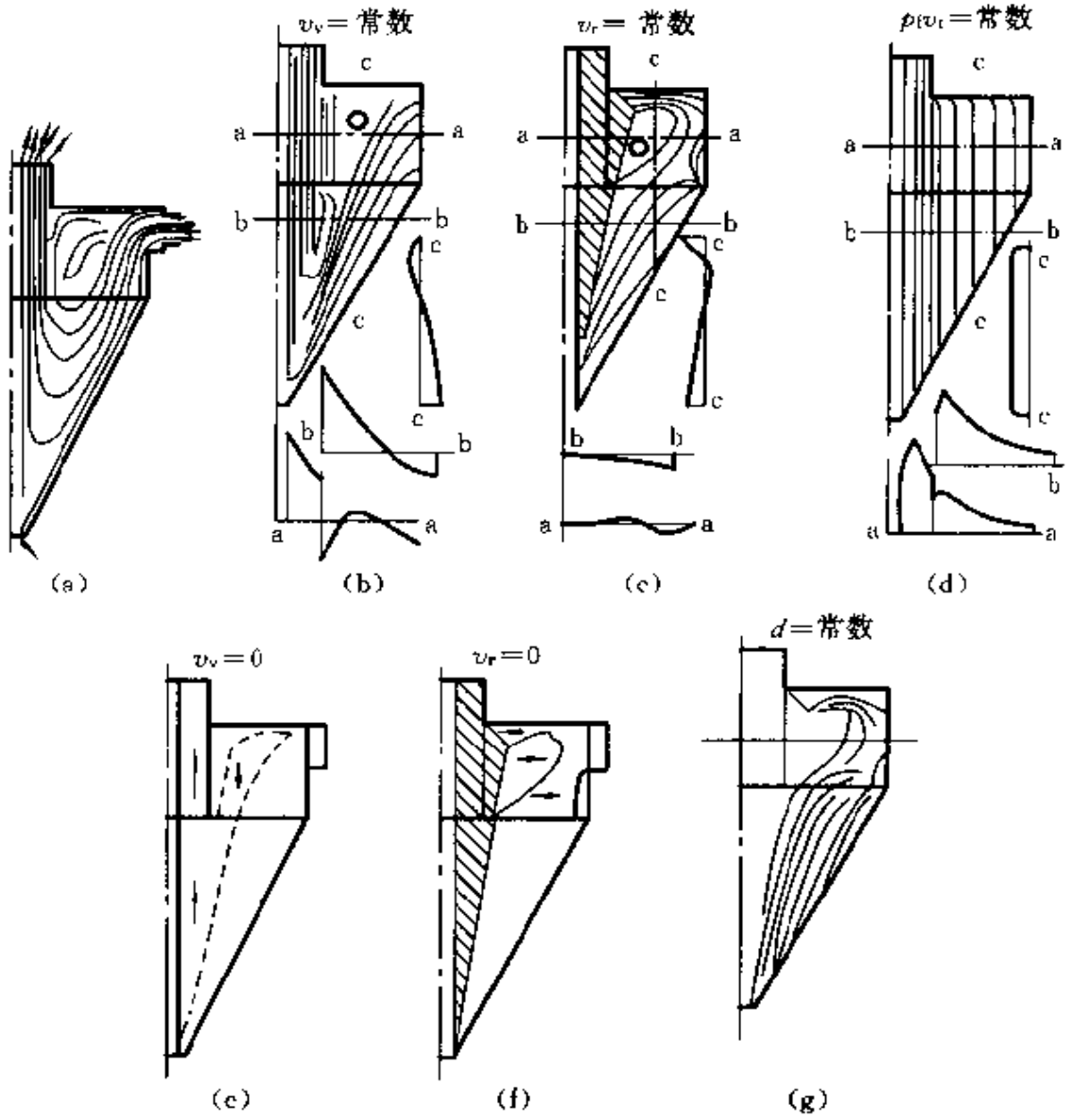


图 3-55　水力旋流器的流速分布

按下式求得：

$$d_T = \frac{68c\rho D_o \tan^2 \frac{\beta}{2}}{\pi^2(\delta - \rho)\beta^{0.6}} \tag{3-116}$$

式中　c——阻力系数；

δ、ρ——分别为颗粒和液流的密度；

D_o——溢流口直径；

β——圆锥筒体的锥角，rad。

由于 c 值未知，计算时可先假定一个 d_T，求出雷诺数 Re，按图 3-50 由 Re 值查出 c 值。如果与假定不符，可反复计算几次。

b. 料浆生产量

水力旋流器给料量 Q_v 和溢流料浆的生产量 Q_o 可按以下经验公式计算：

(a) Dahlstrom 公式

$$Q_v = k(D_i D_o)^{0.9}\sqrt{\frac{p_i}{\rho}} \tag{3-117}$$

式中 Q_v—— 给料量，L/min；

D_i、D_o——给料口和溢流口直径，cm；

p_i ——给料压力，Pa；

ρ——料浆密度，g/cm³；

k——系数，取决于水力旋流器的形状及 D_o/D_i 的比值，平均为 12.2。

(b) Chaston 公式

$$Q_v = 23.6F_i\sqrt{p_i} \tag{3-118}$$

式中 F_i——进料口面积，cm²。

(c) 溢流料浆的生产量

$$Q_o = Q_v \cdot \frac{1}{1+1.1(\frac{D_a}{D_o})^3} \tag{3-119}$$

式中 D_a——底流口直径；

c. 水力旋流器的几何尺寸

溢流口直径 D_o 通常在(0.1～0.4)D 之间，D 为筒体直径。当给料压力恒定时，生产量与 D_o 成正比。当生产量恒定时，压力 p_i

同 D_o 的平方成反比。分级粒度 d_T 大致同$\sqrt{D_o}$成正比，从而改变 D_o 即可调节 d_T。

溢流管下部的位置应该伸到给料口的下部以下。如溢流管过短，则夹杂入溢流的粗粒增加；如溢流管过长，分级粒度增加。

给料口直径 D_i 应该在(0.08～0.25)D 之间，以保证料浆平稳地射入水力旋流器中。D_i 与溢流口直径 D_o 的关系是 $D_i=(0.4\sim1)D_o$。

当旋流器用于分级时，锥角 β 大约为 20°。如 β 过大，分级效率降低。当用于浓缩和废水澄清时，$\beta\approx10°$。

底流口直径 D_u 通常在(0.4～0.8) D_o之间。如 D_u 过小，筒体内空气柱消失，排料呈绳索状向外排卸，排料中的固体含量增加，分级效率降低。这时，应增加 D_u，使排料呈雨伞状向外排卸，空气柱在水力旋流器的中央又出现。反之，如排料过稀，D_u 应适当减小。

空气柱通常处于负压(真空)状态，有时取空气柱的真空度的信号，来调节底流口直径 D_u。例如，当给料浓度增加或给料量增加时，底流口排出的固体颗粒增加，从而空气柱的断面减小，真空度增加，这时，调节装置使底流口直径 D_u 增加，使工作恢复正常。

d. 水力旋流器的工作压力

水力旋流器的给料压力通常在 0.3～2.5 MPa 之间。分级粒度较细时，压力应较大。在湿法闭路磨碎中，当分级粒度小于 0.1 mm时，工作压力可低于 101325 Pa(1 个大气压)，以减少磨损。在这种应用中，底流口的直径较大，以满足返砂量较大的要求。

③ 水力旋流器的构造及规格

水力旋流器的各部分用法兰及螺栓连接，如图 3-56 所示，溢流口可以直接与溢流管连接[图 3-56(a)]，这时，溢流管的直径应大于溢流口的直径；溢流口也可以与溢流室连接[图 3-56(b)]。由

图可见，磨损较严重的底流口是可换的。图 3-57 是断面可调的橡胶底流口。压缩空气从图中箭头处引入，当调节装置使压缩空气的压力增加时，底流口直径将减小。

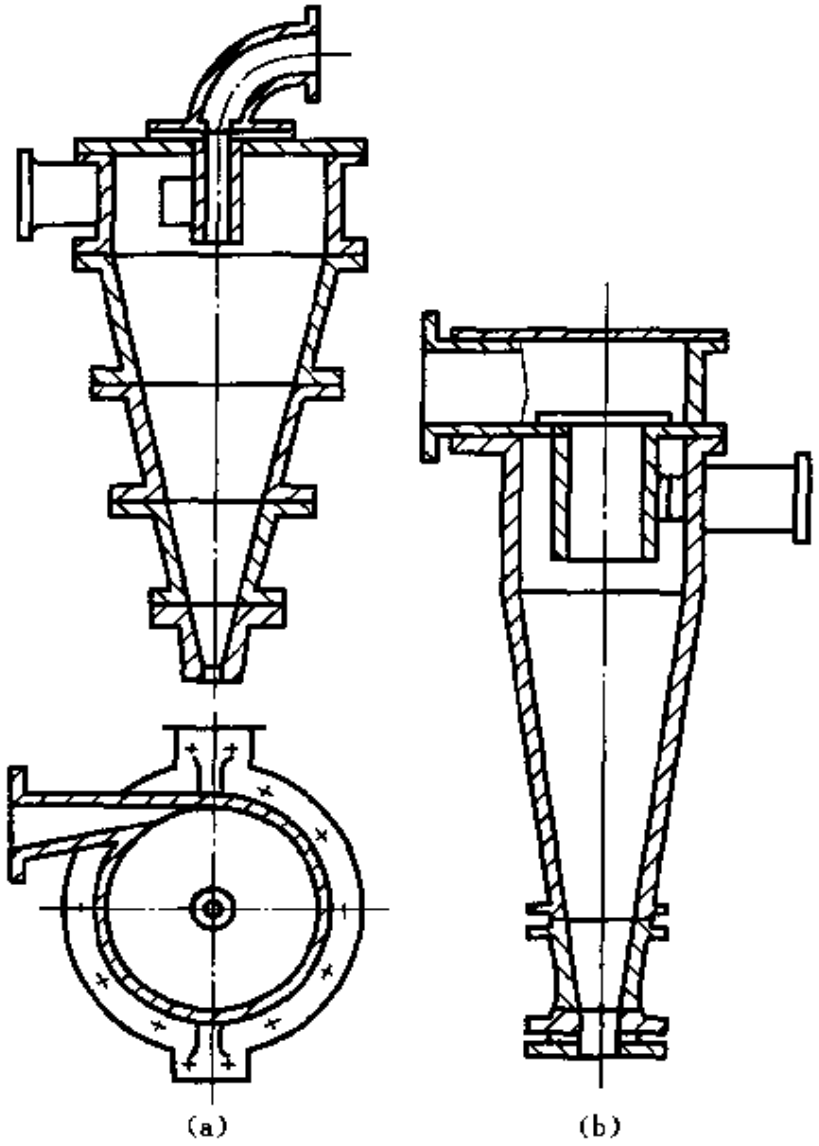


图 3-56 水力旋流器的构造

国外广泛使用的 Krebs 水力旋流器具有渐开线形给料口，以减少给料处的涡流和磨损。

水力旋流器由聚氨酯、压铸或浇铸的人造橡胶、硬镍铸铁、合

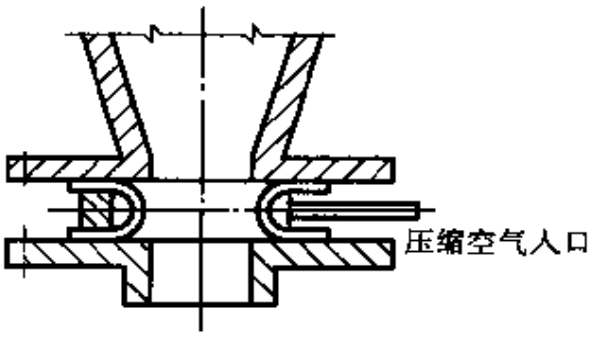


图 3-57　底流口断面可调的装置

金钢、玻璃纤维以及配有橡胶、聚氨酯、陶瓷、辉绿岩等衬里的钢制或铝制筒体等材料制成。图 3-58 是配有橡胶衬里的水力旋流器。

与其他水力分级机相比，水力旋流器的优点是：(a) 构造简单、价廉、无运动

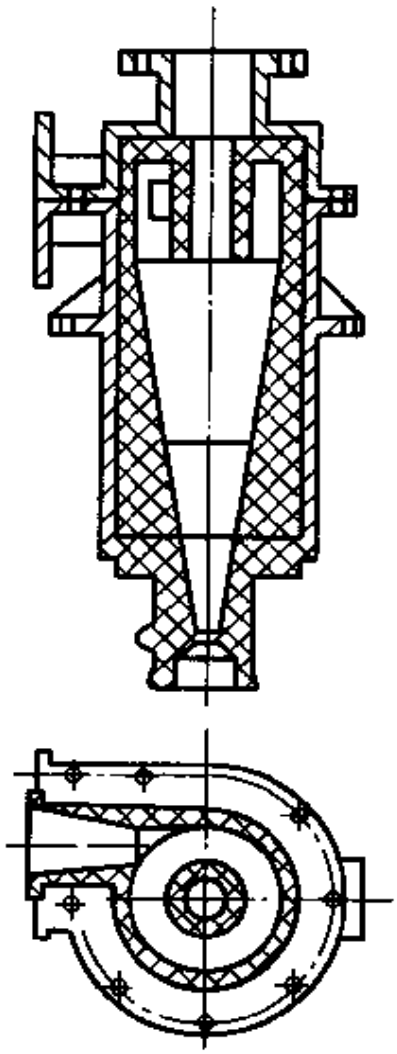


图 3-58　橡胶衬里的水力旋流器

部件；(b) 生产量大、占地面积小；(c) 在筒体内的料浆量少、料浆停留的时间短，工作很快达到稳定状态；(d) 分级效率较高(35%～50%)。其缺点是：(a) 磨损较严重、砂泵的功耗较大(用于闭路磨碎时，水力旋流器的安装高度以溢流刚好能自流至浮选机为宜，不应过高，以减少砂泵的费用及其磨损)；(b) 给料的浓度、粒度、压力要求稳定，否则对工作指标的影响较大。

水力旋流器广泛用于分级粒度为 0.003～0.25 mm 的分级作业或分级粒度＜15 μm 的浓缩或澄清作业，其直径在 10～1400 mm 之间，常用的有 ϕ125 mm、ϕ152 mm、ϕ250 mm、ϕ350 mm、ϕ500 mm、ϕ750 mm 等规格。

(撰稿人：陈清如)

第四章　物料分选富集

第一节　物 理 分 选

本书第一章已经阐明，选矿过程分选作业的依据是不同矿粒的物理或表面物理化学性质间的差异。这些性质不同的矿粒，在外力场的作用下，在流场中的运动状态各不相同。利用这一点，可将它们分离为不同的产品。本章讨论的是第一章表 1-1 中所列依据物理性质差异进行分选的选矿方法。主要有依据密度差异的“重力选矿”，依据导磁性差异的“磁力选矿”，依据导电性差异的“电选”。此外，还有现代工业中很少采用的“摩擦与弹跳选”及“拣选”。

除了单一地利用某种物理性质的选矿方法外，也可以同时利用多种物理性质间的差异，在多种力场的联合作用下进行选矿。例如，磁铁矿与脉石、煤炭与黄铁矿间，不但在密度上有差异，而且在导磁性上也有明显的差异，密度大者又是导磁性良好的组分，因此可以在重力（或离心力）与磁力的联合力场中进行分选。

一、重力选矿

重力选矿的依据是矿粒的密度差异。表 4-1 中列出了部分矿物的密度，从中可以看出，大部分有价金属矿物的密度均显著高于脉石矿物，而煤炭的密度又低于矸石。所以重力选矿方法的适应面很广。重力选矿主要是在重力场中进行，也可以在离心力场或其他质量力场中进行，它们均属于重力选矿范畴。

表 4-1 部分常见矿物的密度

矿物名称	化学组成	密度/g·cm^{-3}	矿物名称	化学组成	密度/g·cm^{-3}
自然铂	Pt(Fe)	14～19	辉钼矿	MoS_2	4.7～4.8
自然金	Au(偶有 Ag,Fe,Cu)	15.6～19.3	辉镍矿	NiS	5.3～5.65
自然铜	Cu	8.8～8.9	硫钴矿	Co_3S_4	5.5
辉银矿	Ag_2S	7.4～7.8	雄　黄	As_2S_3	5.9～6.1
方铅矿	PbS	7.4～7.6	白钨矿	$CaWO_4$	5.9～6.1
锡　石	SnO_2	6.8～7.1	锆　石	$ZrSiO_4$	4.7
辰　砂	HgS	8～8.2	萤　石	CaF_2	3～3.3
钛铁矿	$FeTiO_3$	4.5～6	磷灰石	$(Cl,F)Ca_5(PO_4)_3$	3.17～3.23
磁铁矿	Fe_3O_4	4.9～5.2	高岭土	$H_4Al_2Si_2O_9$	2.6
白铁矿	FeS_2	4.6～4.9	铝矾土	$Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	
菱铁矿	$FeCO_3$	3.8～3.9	刚　玉	Al_2O_3	3.95～4.1
赤铁矿	Fe_2O_3	4.9～5.3	锆英石	ZrO_2	6.6
黄铁矿	FeS_2	4.95～5.1	金钢石	C	3.5
铬铁矿	$FeOCr_2O_3$	4.3～4.6	重晶石	$BaSO_4$	4.3～4.6
褐铁矿	$Fe_3(OH)_6FeO_3$	3.6～4	白云石	$Ca \cdot Mg(CO_3)_2$	2.8～2.9
黄铜矿	$CuFeS_2$	4.1～4.3	白云母	$(H,K)AlSiO_4$	2.8～3
辉铜矿	Cu_2SP	5.5～5.8	正长石	$KAlSi_2O_8$	2.5～2.6
赤铜矿	Cu_2O_3	5.58～6.15	石　膏	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2.31～2.33
斑铜矿	$Cu_2S \cdot CuSFeS$	4.5～5.4	石　英	SiO_2	2.6
闪锌矿	ZnS	3.9～4.2	方解石	$CaCO_3$	2.7
菱锌矿	$ZnCO_3$	4.3～4.65	石　墨	C	2.1～2.2
菱锰矿	$MnCO_3$	3.3～3.5	煤　炭	C、H、O、N 等	＜1.4
软锰矿	MnO_2	4.7～4.8	煤矸石	SiO_2、Al_2O_3 等	＞2.0
辉锑矿	Sb_2S_3	4.5			

（一）重力选矿原理

重力选矿是利用矿粒间密度差异进行分选的方法。与其他选矿方法一样，重力选矿过程中矿粒的分离是在运动过程中逐步完成的。也就是说，在质量力作用下，应使性质不同的矿粒在流场中具有不同的运动状况——运动方向、速度、加速度及运动轨迹等。由物理学中可知，在真空中，即使是性质（密度、粒度、形状）不同的物体，例如铁球与羽毛，在重力作用下，它们的运动方向、速度及加速度都会完全相同。因此，在真空中是不可能依靠重力作用将它们分离的。然而在空气或其他介质中则完全不同，密度大的球体较密度小的球体下沉得快，粒度大的球体比粒度小者下沉快，球形物体比扁平形物体下沉快。因此重力选矿必需在某种介质中进行。重力选矿过程中所用的分选介质有空气、水、重溶液或重悬浮液——高密度固体微粒与水的混合体。

在重力选矿过程中，物体运动主要受重力与介质对运动物体的作用力两者的支配。介质中物体所受的重力，包括直接作用于物体的地心引力与介质作用于物体上的浮力。对于直径为 d，密度为 ρ_T 的球体，若介质的密度为 ρ，则物体在介质中所受的重力 G_0 为：

$$G_0 = \frac{\pi d^3}{6}(\rho_T - \rho)g \tag{4-1}$$

介质对运动物体的作用力 R 与物体的粒度 d 和形状以及介质性质（密度 ρ 及粘度 μ）有关，由于该作用力属于表面力，所以与物体的密度 ρ_T 无关。只有当物体与流体介质间存在相对运动速度 v 时，该作用力才会产生。R 与 v 的关系在雷诺数 Re 小时，适用线性定律；雷诺数大时，适用平方定律。雷诺数 Re 计算公式如下：

$$Re = \frac{dv\rho}{\mu} \tag{4-2}$$

在 $Re<2$ 范围内，适用斯托克斯线性阻力公式，对球体，有：

$$R = 3\pi d\mu v \tag{4-3}$$

在 $Re>500$ 区段内，适用牛顿阻力平方定律，对球体，有：

$$R = \frac{\pi}{18}d^2v^2\rho \tag{4-4}$$

由此可以看出，矿粒的运动状况不但与物体的密度及介质的性质（密度与粘度）有关，而且与物体的粒度、形状及物体与介质间相对运动的速度有关。因此，重力分选的结果并非完全取决于矿粒的密度，还取决于它的粒度与形状。如果矿粒间密度的差异不如粒度间差异显著，利用重力选矿方法甚至可以得到按粒度分选的结果，选矿过程的分级作业就是属于这一类的重力选矿过程。对于希望按密度分选的作业，就要尽量克服矿粒粒度与形状对按密度分选的干扰。矿粒的粒度和形状主要是影响介质作用在矿粒上的阻力，从而影响到矿粒的运动状态和按密度分选的精确性。介质的阻力只是在矿粒与介质间存在有相对运动时才会表现出来，因此，相对运动的速度愈大，矿粒粒度与形状间差异对按密度分选的干扰程度也越大。

在重力选矿过程中，矿粒按密度分选的难易程度，取决于两种密度不同的矿粒在介质中重量的差异，可以用两者的比 E 来衡量。若以 ρ_2 表示高密度颗粒的密度，ρ_1 表示低密度颗粒的密度，ρ 表示介质的密度，则有：

$$E = \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1 - \rho} \tag{4-5}$$

将 E 对介质的密度 ρ 微分，有：

$$\frac{dE}{d\rho} = \frac{\rho_2 - \rho_1}{(\rho_1 - \rho)^2} \tag{4-6}$$

通常按比值 E 可将矿粒重选的可选性划分为五个等级，如表 4-2 所示。

表 4-2　　矿物按密度分选的难易程度

E	>2.5	2.5～1.75	1.75～1.5	1.5～1.25	<1.25
分选难易程度	极容易	容　易	中　等	困　难	极困难

从式(4-5)、式(4-6)中可以看出：两种颗粒的密度差愈大，比值 E 愈大，越易于分离；在相同密度差情况下，两者的密度愈高，选用密度较高的分选介质，均可以提高分选效果。最简单的情况是，选择一种分选介质，使其密度介于被分选的两种颗粒的密度之间，按照阿基米得原理，不管颗粒形状如何，也不管粒度是大、是小，密度低于分选介质密度者总归是要上浮的，高于分选介质密度者总归是要下沉的，分别排出后，就可将它们彼此分开，这就可以在一定程度上克服粒度与形状对按密度分选的干扰。重介分选机就是利用这种原理，所以它是分选效率最高的一种重力分选方法。但是，即使在这种分选设备中，矿粒的粒度与形状也有影响，粒度大小与形状不同的矿粒，在分选设备中浮、沉的速度不同，速度太慢的颗粒有可能相互混杂而降低分选效率。

因为粒度与形状对按密度分选的影响是由介质作用力体现出来的，所以为了减少粒度与形状对按密度分选的影响，应尽可能使分选作用在相对速度较小的范围内进行。如果只存在重力的作用，从下式中可以看出，物体获得的运动加速度 g_0 只与物体的密度有关而与物体的粒度、形状无关。

$$g_0 = \frac{G_0}{V\rho_T} = \frac{\rho_T - \rho}{\rho_T} \times g \tag{4-7}$$

对给料进行筛分，减少入选物料中的粒度差异，可以提高按密度分选的结果。所以通常重选前给料都进行过筛分。最早认为应按入选物料中轻、重两种矿粒在介质中具有相同沉降速度的粒度比，即所谓自由沉降等沉比 e_0(式 4-8)控制给料的粒度范围。

$$e_0 = \frac{\rho_1 - \rho}{\rho_2 - \rho} \tag{4-8}$$

实际上，重力选矿并非是单个矿粒在介质中运动的自由沉降，也不仅仅是依靠沉降速度差进行分选的，还有其他许多作用干扰颗粒沉降。因此，严格按 e_0 进行窄级筛分是没有必要的。

前面只是按两种矿粒的密度差讨论了重选的可选性，实际上物料中不可能只含有质量已达到精矿品位与质量符合可废弃尾矿标准的两种矿粒，其中还有密度介于两者之间的中矿。中矿含量愈大，分选的难度也越大。所以中矿含量的大小是衡量物料可选性难易的指标。我国选煤中规定中间密度级为 1.4(1.5)～1.8 g/cm³，并将煤炭的可选性划分为 4 级，如表 4-3 所示。

表 4-3　　煤炭可选性分类

中间密度级含量/%	<10	10～20	20～30	>30
可选性等级	易　选	中　等	难　选	极难选

（二）重力选矿方法与设备

根据被选物料的性质与粒度不同，工业中应用的重力选矿方法与设备有多种。依所用分选介质不同，有用空气的干法分选和用水或悬浮液的湿法分选。

为了使密度不同的矿粒在流动介质中分离，可以使用连续上升流。轻矿粒被水流带上，重矿粒下沉。也可以用上、下脉动水流作用于物料层，在脉动水流的反复作用下，高密度矿粒逐渐向下层集中，低密度矿粒则进入上分层，分别排出就可得到两种产品。在水平流及斜面上的薄层流的作用下，密度与粒度不同的矿粒运动的轨迹不同，它们将从设备的不同部位分别排出。此外，摇动或振动物料层时，由于重力的作用，细粒（特别是高密度的细粒）将钻过周围粒群的缝隙进入到底层，这种现象称“析离分层”或“吸溜分

选”或“钻缝分选”。常用的重力选矿方法如表 4-4 所示。

表 4-4　　常用的重力选矿方法

方法名称	力　场	所用介质	主导介质流	主要分选作用	主导因素
分级	重力、离心力	空气或水	水平、上升	沉降速度	粒度
重介	重力、离心力	空气、重液、悬浮液	水平	浮沉原理	密度
跳汰	重力	空气或水	上、下脉动	分层、析离	密度
摇床	重力、离心力	水	斜面流	轨迹、析离	密度
溜槽	重力、离心力	水	斜面流	轨迹、析离	密度

历史上曾用过重液作分选介质，现在工业上已不再使用，故不作介绍。

1. 重介分选机

重介分选所用介质的密度略低于所需分选密度，工业上多用固体微粒（称加重剂）在水中的悬浮液作为重介分选机介质。因为只有当加重剂的体积大大地小于被选物料的体积时，它才能参与浮力的作用，所以加重剂的粒度很细，小于 325 网目的在 80%左右。将它配制成符合分选密度要求的悬浮液，并要求有良好的流动性与稳定性，其中的固体容积浓度一般为 30%左右，所以加重剂的密度适中。加重剂还要易于回收、净化与再生，以便循环使用。选矿最常用的加重剂有密度 6.9 g/cm^3 的硅铁、密度 5 g/cm^3 左右的磁铁矿，需要分选密度更高时，也有用密度 7.5 g/cm^3 的方铅矿。选煤时最常用的加重剂是磁铁矿。磁性加重剂的优点是可方便地用磁选方法净化与回收。

图 4-1 为常用的两种重介分选机，图(a)为适用于分选粗矿粒的斜轮分选机，图(b)为适用于分选细矿粒的重介旋流器。

图 4-1(a)为斜轮分选机的横断面，它有一个矩形分选槽，上部设有转轮，用于将浮起的轻产物刮出，侧部装有斜轮，用以将底

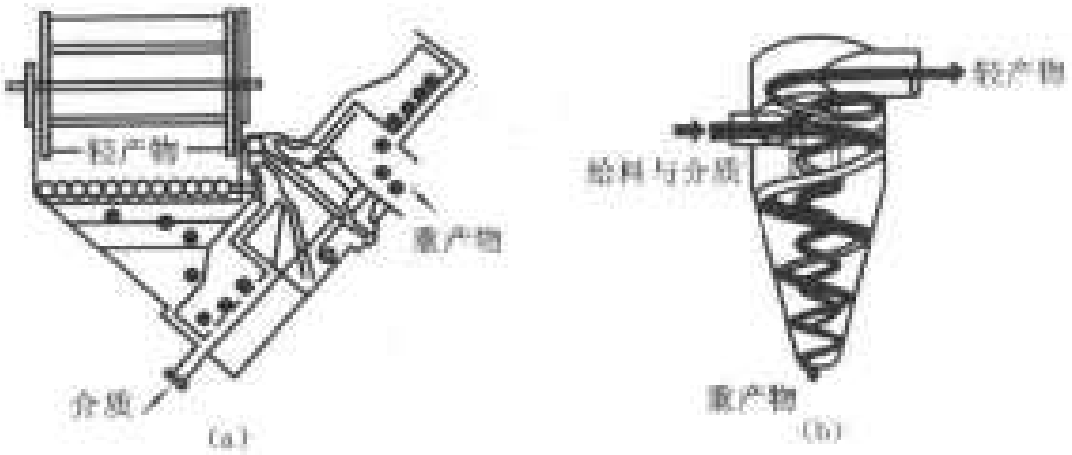


图 4-1 重介分选机

部沉下的重产物提升后排出。补充的介质自下部给入。斜轮分选机用于分选粒度大于 3—6 mm 的物料，最大可达 450 mm。

重介旋流器是一个筒体，筒内上部中央有一段圆管，称溢流管。物料与介质由上部切线方向进入，依靠它在筒内旋转产生的离心力使矿粒按密度分离，重产物被甩向筒壁，并随介质从底部排出。轻产物向中央集中，随介质自溢流排出。溢流中的介质密度比给料低，可将溢流直接导入下一个旋流器再分选一次，得到轻、中、重三种产品。由于离心力场中的分选强度较大，所以它的分选粒度下限可降低至0.5 mm。给料粒度上限随旋流器的直径而定，通常为 13 mm，直径在 600 mm 以上的大直径旋流器，给料粒度可达 50 mm。

重介分选机排出的产物要用筛分的方法将其中随带的介质脱除。脱除的介质中也混有矿粒及泥质，需要进行回收、净化与再生。重介分选机设备简单，分选精度高，但介质的回收再生系统较复杂，设备(特别是介质泵)的磨损较快，又有介质损耗。因此，在选煤中多用于处理难选煤。选矿中主要用于矿石细磨前选出可丢弃的废石，减少后续磨矿、分选作业的负担。

2. 跳汰机

跳汰机中设有筛面，物料置于筛面上，在上、下脉动水流的作用下发生分层，如图4-2所示。图中(a)为初始状态；(b)为受上冲水作用后的状态，此时低密度物逐渐向上集中，高密度物向下集中，但也有一部分细粒高密度物污染到上层；(c)在后续下降水流作用下，细粒比粗粒下降快，向下运动进入粗粒低密度层；(d)在下降末期，依靠钻缝分选作用，细粒高密度物进一步下降进入底部高密度层。经多次反复作用，按密度分层逐步趋于完善。实践证明，跳汰可以有效地按密度分选宽粒级物料，粒度的干扰比预期小得多。但因跳汰过程中床层颗粒性质的多样性，以及脉动水流变化复杂，从流体动力学角度至今还未能对分层机理给予圆满的解释，只提出过若干假说。关于跳汰分层机理，目前国际上最流行的是 F. W. Mayer1964 年提出的位能假说，他把整个床层看成是一个体系，在重力场中，体系的重心有自发下移的趋势，重心下移的结果就是按密度分层，所以他认为只要床层处于松散状态，使颗粒能相互转移，分层就可自发地进行。但这种观点是不完全符合实际的，因为跳汰过程不只是受重力场的作用，床层的松散还要依靠水流，只要颗粒与介质间存在相对运动，就必然同时要受到流体动力场的支配。在这种情况下，所谓重心下移的自发趋势是不可能实现的。对跳汰分层的认识，仍应回到流体动力学方面来研究。研究中应充分考虑周围其他颗粒的影响，并综合考虑分层全过程各个阶段和各种作用的效果。按照这些认识来调控跳汰机的操作制度，改善按密度的分选效果。



图 4-2　跳汰分层过程示意图

跳汰机最早是利用活塞或隔膜往复运动的推动产生脉动水流的，称这种跳汰机为活塞跳汰机，如图4-3(a)所示。跳汰室是一个矩形槽，槽内装有筛板，用以承托被选物料形成床层。跳汰室侧边是活塞室，两室在下部连通。脉动水流穿过床层向上运动时，床层逐渐松散，上冲的阻力较小，流量也较大；下降时，床层逐渐紧密，阻力大，回落到筛板下部的水也少，所以应从筛板下部引入补充水，俗称顶水。这类跳汰机因受活塞结构的限制，不便大型化，而且受活塞运动方式的限制，脉动水流为接近正弦波的波形，分层效果欠佳。为了改善脉动水流的波形，特别是为了适应设备大型化的需要，100 多年前出现了脉动水流用低压(0.2～0.3大气压)压缩空气推动的无活塞跳汰机，即鲍姆跳汰机，如图 4-3(b)所示。水流的脉动是靠风阀启闭进排气开孔来实现的。调整风阀的启闭制度，可以产生波形不同的脉动水流。最初使用的是启闭近乎对称的滑块形风阀，后来改用启闭制度可调的旋转风阀，现在广泛采用的是可随意调节风阀制度的数控电磁风阀。这种空气室设在跳汰室侧部的跳汰机，跳汰室的宽度受到一定限制，宽度大时，离空气室远近不同筛面处的脉动水速分布不均的现象比较明显，影响分层效果。20 世纪 60 年代初出现了将空气室置于筛下的筛下气室跳汰机，以适应跳汰机大型化的需要。筛下气室的布置有多种方案，如图 4-4 所示。我国已有筛面为 35 m^2、选煤处理能力 350 t/h 的大型筛下气室跳汰机。

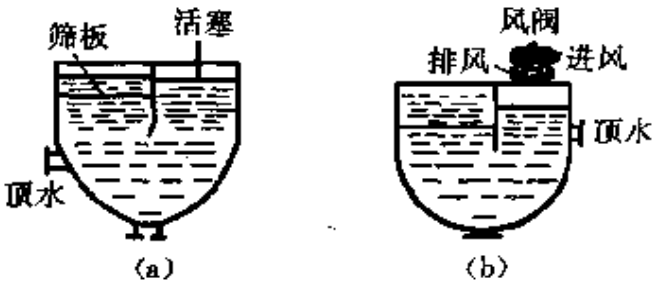


图 4-3 活塞与无活塞跳汰机

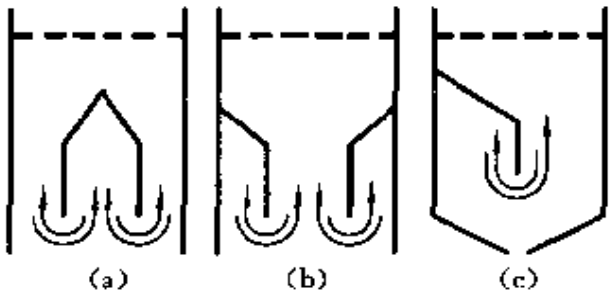


图 4-4　筛下气室布置

图 4-5 是跳汰机的纵断面简图。整机沿纵断面分成两段，第二段排出的是中矿，第一段排出的是重产物。每段又分成若干格室，每个格室的脉动水流由独立的风阀控制，以便适应不同部位分层的需要。物料给入跳汰机后，在上、下脉动水流及较弱水平流的作用下，逐渐分层，并沿筛板向前移动。达到筛板末端后，底部重产物由排料装置经排矸道排至筛板下方，轻产物则越过溢流堰排出。分入底层的高密度细矿粒可经筛孔排至筛下，称透筛排料，并与重产物一起经提升斗排出机外。处理细物料时，为了托住床层，又避免因筛孔太小增加筛板对脉动水流的阻力，往往在筛板上人为地铺

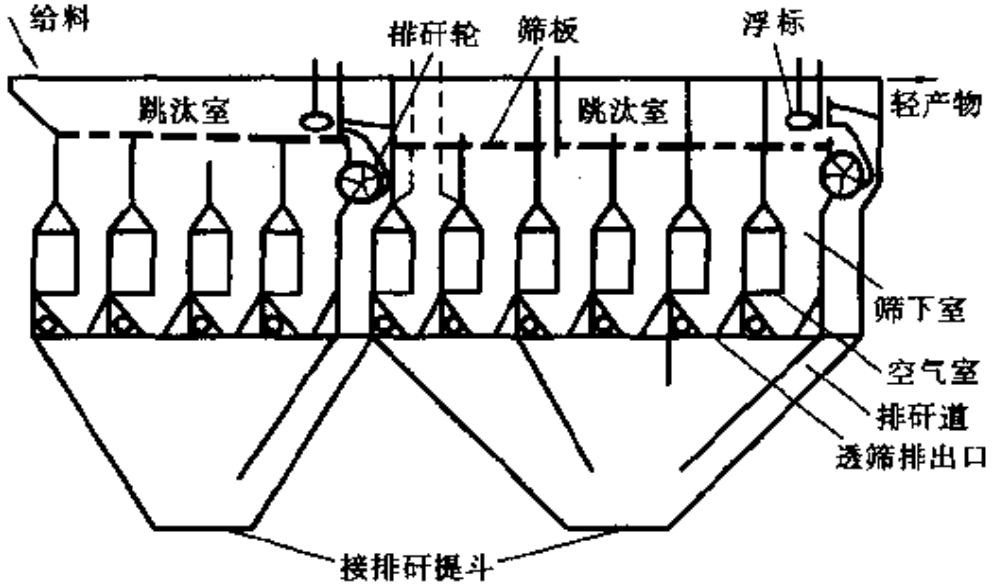


图 4-5　筛下气室跳汰机纵断面简图

设一层高密度矿粒，称"人工床层"，利用透筛排料方式排出重产物。跳汰分选效果首先取决于床层在脉动水流作用下的分层效果，但重产物的排放是否适时也很重要，所以跳汰机大都设有自动排矸装置，根据设在排料口附近的浮标检测出底部重产物层的高度，相应调节排料速度。至于对分层效果至关重要的风、水制度还缺乏自动控制装置，仍停留在人工操作阶段。

跳汰机分选精度不如重介方法，但它的工艺简单，投资与生产费用较低，是应用很广的重选设备，特别在选煤中经跳汰机处理的煤炭占入洗煤的70%左右，常用于分选50～0.5 mm的煤炭。选矿中用于粒度小于20 mm矿石的粗选与精选作业，分选粒度下限可达0.074 mm。

3. 摇床分选机

摇床是分选细粒物料的有效设备，它的结构如图4-6所示。矩形床面A安装在活动支架上，由急回差动机构B带动做往复差动摇动。床面略向外倾斜，沿摇动方向布有许多格条，格条的长度自给料边向下渐增，格条的高度自给料端向精矿端逐渐减薄。冲洗水自给矿侧给入，呈薄层沿斜面下流，越过格条时将产生涡流。

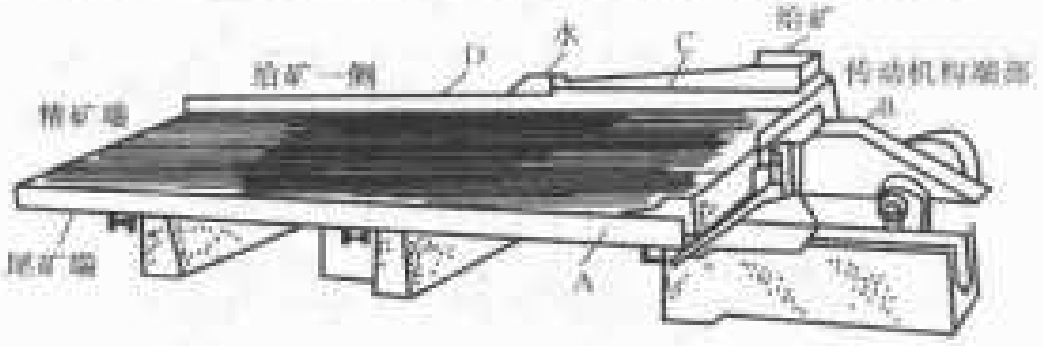


图4-6 摇床结构示意图

物料给入后，矿粒在床面与相邻格条间形成床层。在涡流的作用下，床层得以松散、分层，如图4-7所示。涡流的分层作用使密度低、粒度细的矿粒进入上层，最细的矿泥被格条顶部的冲水带走，

首先从排料侧排出。难免有部分高密度细矿粒污染至上层，但床面的摇动有很好的析离分选作用，这种作用使这些高密度细矿粒回到下层，从而改善按密度分层效果。即使是在未设格条的光面区，按照 R. A. Bagnold 的研究，薄层矿浆流上、下层间速度梯度引起的剪切作用也会产生分散和分层作用。

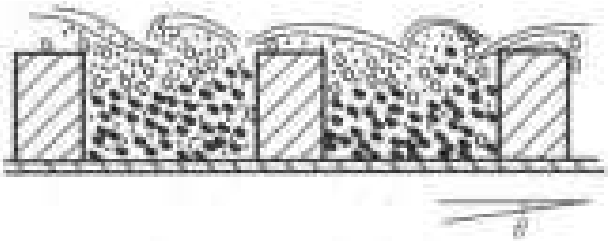


图 4-7　格条间的分层示意图

给矿不断地给入摇床中，前一个格条分层后的上部轻产物，被冲水带入下一个格条再次进行分层，底部的重产物在床面往复差动摇动作用下，不断地向精矿端移动，接近床面的底层高密度矿粒随床面移动的速度比上层快，所以轻、重产物在床面上的运动轨迹是不同的，再加上格条的高度是自给矿端向精矿端变薄，格条的长度又是逐渐加长的，所以密度不同的产物可自床面的不同部位排出，如图 4-8 所示。

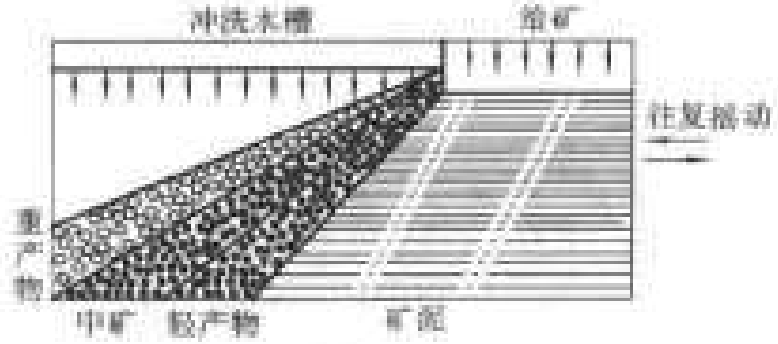


图 4-8　摇床分层结果示意图

由于摇床兼有多种分选作用，而且密度不同的产物运动轨迹

差异明显，一次可分出多种产品，所以是细粒物料重选的有效设备。选矿中多用于细矿石的精选，给料最大粒度为 3 mm，分选粒度下限可达 0.02 mm。但其单台处理量小，为了克服这一缺点，往往做成多层摇床使用。选煤时给料粒度可扩大至 13 mm，但目前选煤中用得很少。

离心力场强比重力场强大得多。20 世纪 70 年代初我国研制成离心摇床，它是由两块弧形床面对称地围成的旋转筒体。在传动机构带动下，筒体一边旋转，一边沿旋转轴线作急回摇动。它的分选原理与普通摇床相同，只是以离心力取代了重力的作用，所以能分选更细的物料，可取代浮选用于高硫煤煤泥的分选。

4. 溜槽分选机

溜槽分选机是利用斜面上水流分选矿石的分选设备，广泛用于处理钨、锡、金、铂、铁及某些稀有金属矿石。槽底铺有横向格条或粗糙的软覆面，如各种织物等，格条与粗糙的覆面是为了增大沉降于槽底重矿粒运动的阻力。溜槽分选机有粗粒溜槽与矿泥溜槽之分。粗粒溜槽的结构示意图如图 4-9 所示，槽底铺的是档板或格条，给矿与冲水自高端给入，沿槽向下流动。重矿粒先沉底，在格条中受到涡流引起的上升水流松散与分层，进一步将污染其中的低密度矿粒分出。该粗粒溜槽格条数目多，物料可得到反复分选，从槽的末端排出的为低密度产物。高密度产物滞留于槽中，累积了一

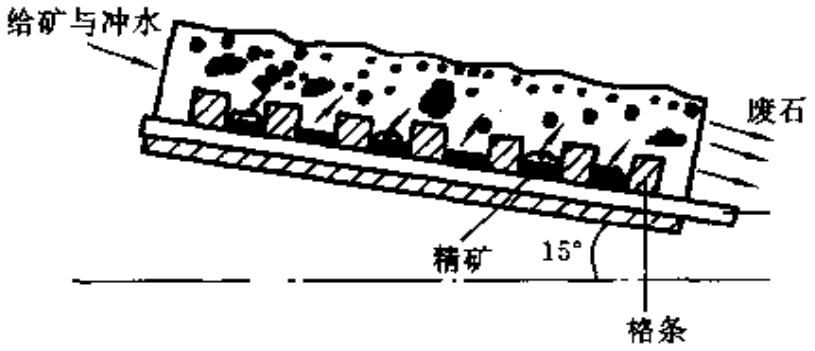


图 4-9 粗粒溜槽

段时间后，停止给料，排出为重产物。由于它是间歇工作，为连续生产，溜槽总是成对安装。粗粒溜槽常用于砂矿选矿，给矿粒度不超过 2 mm，分选粒度下限为 0.074 mm。

矿泥溜槽用于处理细物料，所以槽中矿浆层厚度只有1.0～0.5 mm，槽底铺面因给料粒度不同可以是较粗糙的长绒织物、细纹织物，也可以制做为光面。矿泥溜槽的形式很多，图 4-10 为其中的一种。

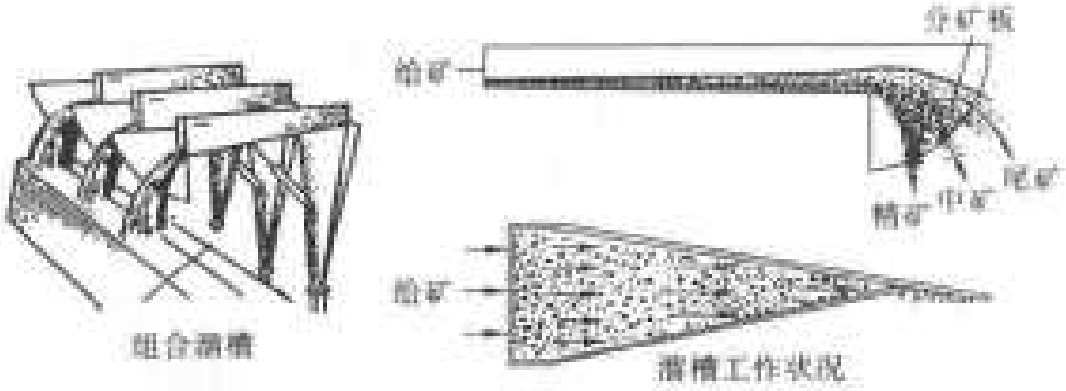


图 4-10　扇形矿泥溜槽

矿泥溜槽的底部没有因设置格条与挡板所产生的涡流，而是依靠剪切分散作用进行松散与分层的。图 4-10 所示的这种溜槽底部为光滑斜面，分层后重矿粒并不滞留于槽底，而是以较慢的速度沿槽底向前运动，其上各分层的流速逐渐加快，到达排料端时，速度较快的轻产物冲出的距离最远，中矿次之，落在最近处者为重产物，按此用分矿板将它们分别排出。矿泥溜槽处理的矿粒很细，矿浆层很薄，为了排矿时拉大上、下分层的速度差异，以及便于分割较厚水层，槽宽自给矿端向排矿端直线收缩，形如扇，故称扇形溜槽，又称夹缩溜槽。

矿泥溜槽处理的粒度范围为 2～0.038 mm，很难捕收粒度小于 0.026 mm 的重矿粒。

螺旋选矿机按其分选原理也属于溜槽范畴，相当于将绕垂轴扭成螺旋状的溜槽，如图 4-11(a)所示。所不同的是，由于矿浆流沿溜槽作螺旋运动，所以矿浆及其中的矿粒增加一个离心力作用。螺旋槽的断面是向内倾斜的斜面，离心力力图使矿浆与矿粒甩向外侧，重力沿斜面的分力则力图使它们向内侧运动。离心力的作用与流速的平方成正比，上分层矿浆流速最大，流速逐渐向下减弱，所以分层后上层的轻产物不断地被甩向外侧；底层的流速较低，分入底层的重产物所受的离心力较小，不足以克服重力的分力，因此，不断自外侧向内侧运动，这样就使密度不同的矿粒沿径向实现了分离，形成不同的带区，如图 4-11(b)所示。重产物由设在内侧的排料管排出，轻产物自下部末端排出，由于大部分的水会甩向外

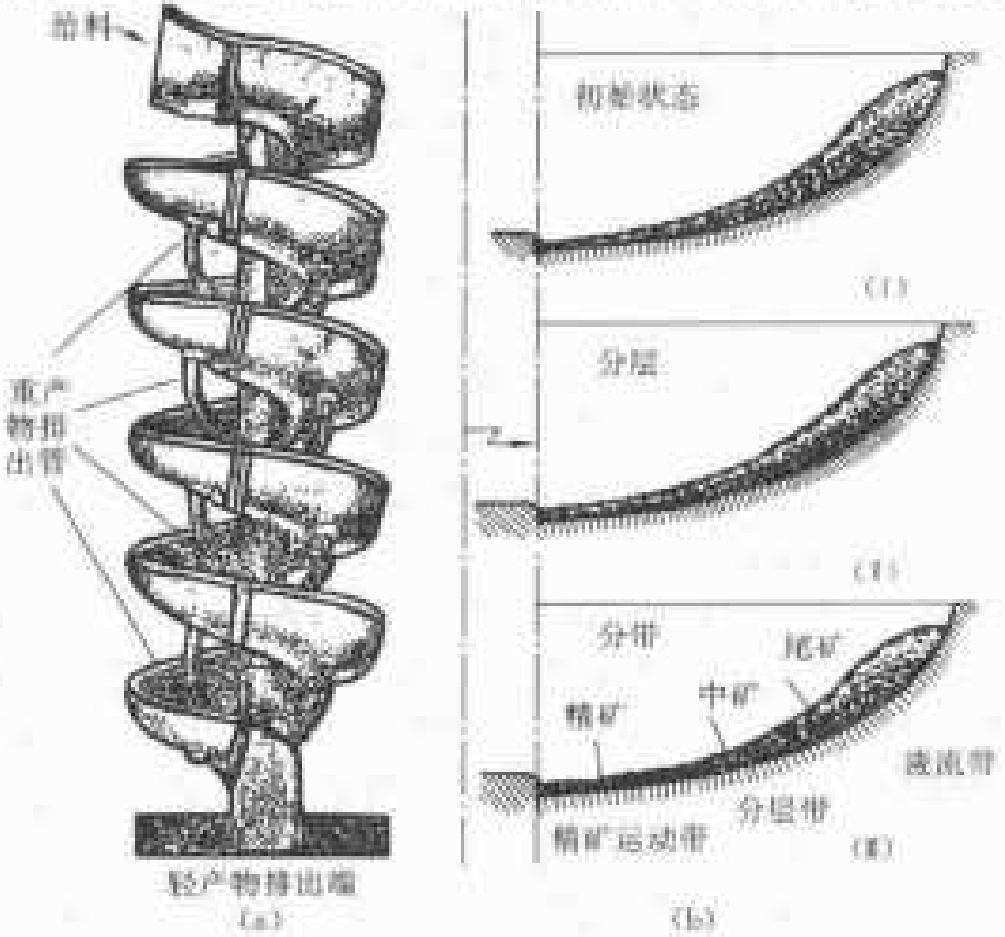


图 4-11 螺旋选矿机

侧，停留在内侧的矿浆浓度太高，不利于将混入其中的低密度矿粒进一步分出，所以需要不断地从内侧引入适量的补充水。

螺旋选矿机结构简单，占地少，处理能力比摇床大，但分选精度较低，特别是重产物中污染的低密度矿粒较多。选矿中多用于砂矿的粗选，给矿粒度最大为3～6 mm，粒度下限为 0.1 mm。选煤中多用于分选粗煤泥，以及从矸石中回收黄铁矿。

与螺旋选矿机类似的还有螺旋溜槽。两者的差别是螺旋溜槽的槽底较宽，坡度也较平缓，适于处理更细的物料。此外，重产物不分段排出，而是到了末端再分割为轻、中、重三种产品。

我国 20 世纪 60 年代中期研制的离心选矿机也属于溜槽分选机范畴。它的结构简图如图4-12所示。主体是一个旋转的空心锥体（转鼓），矿浆给入转鼓后形成流膜，随转鼓旋转的同时，沿坡度平缓的鼓壁斜面流动。矿粒在流动过程中分层，底层的重矿粒移动较少，上层的轻矿粒随矿浆自转鼓排出。当鼓内重矿粒沉积到一定厚度时，停止给矿，用高压冲水排出。整个工序都是自动进行的。

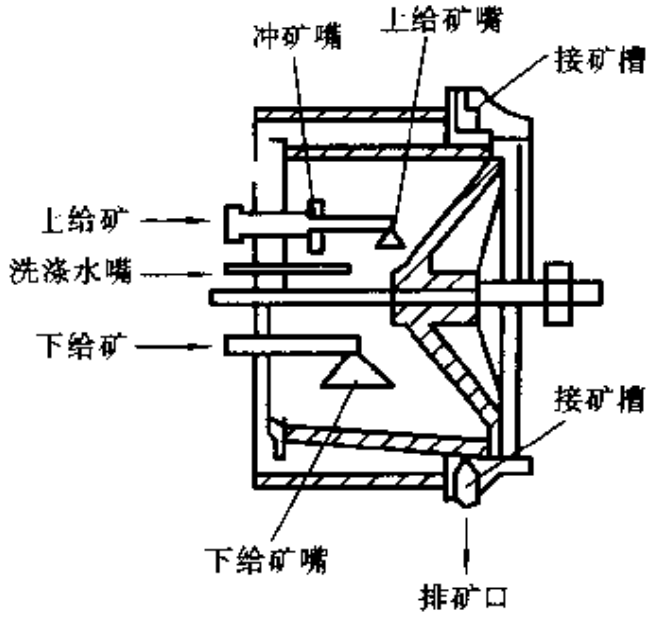


图 4-12　离心选矿机原理图

离心选矿机多用于细矿泥的粗选作业，适于处理粒度小于0.074 mm的物料，有效回收的粒度下限可达10 μm。优点是处理量大，对微细矿粒的回收效率高。缺点是水耗大、工作不连续、重产物中污染的低密度矿粒较多。

二、磁选

磁选是利用矿物之间磁性的差异，按磁性强弱区分为不同的产品。物质磁性的强弱，依它们在磁场中对磁场反应的性质而定。被磁场吸引的物质称顺磁性物质，被磁场排斥的物质称抗磁性物质。通常还将磁性特别强的物质单列为一类，称铁磁性物质。按照矿物可被磁场吸引程度的大小，又可分为强磁性、弱磁性与非磁性矿物。现以软纯铁的磁吸力为100.00作为标准，将若干矿物磁吸力的相对值列于表4-5中。

表4-5 若干矿物磁性间差异

矿物	相对磁吸力	矿物	相对磁吸力
强磁性矿物		非磁性矿物	
软纯铁	100.00	石英	0.37
磁铁矿	40.18	金红石	0.37
锌铁尖晶石	35.38	辉银矿	0.27
钛铁矿	2..70	黄铁矿	0.23
磁黄铁矿	6.69	闪锌矿	0.23
黑云母	3.21	辉钼矿	0.23
弱磁性矿物		白云石	0.22
菱铁矿	1.82	斑铜矿	0.22
赤铁矿	1.32	磷灰石	0.21
褐铁矿	0.84	滑石	0.15
刚玉	0.83	毒砂	0.15
软锰矿	0.71	黄铜矿	0.14
铬铁矿	0.70	石膏	0.12
钨锰铁矿	0.60	萤石	0.11
水锰矿	0.51	正长石	0.05
石榴石	0.40	方铅矿	0.04

从表 4-5 中可以看出，有许多矿物在磁性间的差异是明显的。如果使磁性不同的混合矿粒通过磁场，则强磁性矿粒被磁化，为磁铁所吸引，运动轨迹将发生偏转；非磁性矿粒则不改变它原定的运动轨迹通过磁场，从而可将它们分离。

分选强磁性矿物所需要的磁场强度较低，用弱磁场磁选机，磁极表面的磁场强度大致为(720～2000)×10^2 A/m (900～2500奥)；分选弱磁性矿物所需要的磁场强度较高，用强磁场磁选机，磁极表面的磁场强度大致为(4800～14400)×10^2 A/m (6000～18000奥)。磁场强度在(1600～4800)×10^2 A/m(2000～6000奥)之间者，为中等磁场磁选机，用于分选局部氧化了的强磁性矿石。

按磁选机中磁场空间的介质不同，可分为在空气中进行的干式磁选机与在水中进行的湿式磁选机。湿式磁选机主要用于分选细粒强磁性矿粒；干式磁选机主要用于分选大块、粗粒强磁性矿粒和细粒弱磁性矿粒，在高寒和缺水地区，也用于分选细粒强磁性矿粒。按磁选机中使用磁铁的类型，可分电磁与永磁两种。磁选机中的磁场，有恒定者，也有用交变磁场、旋转磁场及脉动磁场者。

图 4-13 为一种干式交变电磁感应弱磁场磁选机，有两个空心辊筒，表面用非磁性材料制成。空心辊筒内设有固定的放射状电磁铁，磁铁的极性交替相间排列，磁极的这种排列使被吸着在辊体外表的磁性矿粒在运动中作多次翻转，以除去粘附于其中的非磁性物。筒体以顺时针旋转，第一个筒体的旋转速度小于第二个筒体。物料给入后，成为均匀的一层在转动的辊筒表面上滑下，磁性物可克服重力与离心力被磁力吸着在筒体上，非磁性物则落入尾矿斗中。由第一个辊筒吸着的矿粒随辊筒转出磁场后可自辊筒脱落，在自身旋转的离心力作用下抛向第二个辊筒的表面，进行下一次分选。由于第二个辊筒的转速较第一个快，而磁场强度又较第一个低，所以脱落下来的是中矿，最后排出的是精矿。这种磁选机适用

于粗块弱磁性矿石的干选，也可用于处理粒度为 2～3 mm 的砂矿。

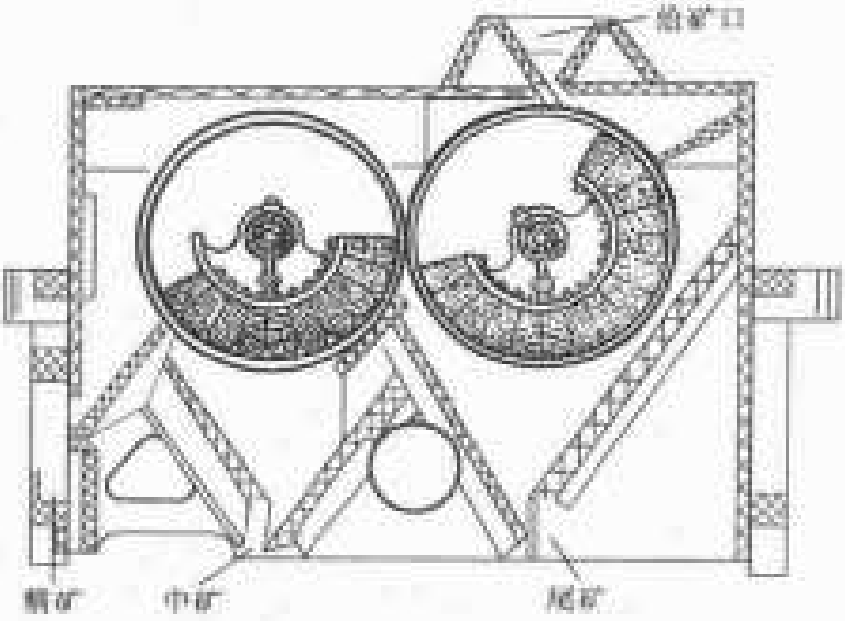


图 4-13 干式交变电磁感应弱磁场磁选机

图 4-14 为一种三段强磁场电磁感应辊式磁选机，齿铁心、磁极感应辊、分矿斗及机架等部件组成。线圈通电后，感应辊与磁极间产生磁场，物料依次通过磁场空间，感应辊顺时针旋转，磁性物受磁场作用向左偏移排出，非磁性或磁性弱者依转辊转动方向落入右斗中，并进行下次分选，依次可得品位不同的多个产品。这类磁选机主要适用于弱磁性矿石的干选，抛弃弱磁性铁矿石中的脉石，如处理海滨砂矿，黑钨矿，锡矿等。由于它可以同时得到多种产品，故可用来分选含有多种矿物的矿石。

图 4-15 为辊式弱磁场永磁磁选机，只有一个辊筒，辊筒内设有磁极极性交替相间排列的永磁铁。被辊筒吸着的磁性物在转出磁场区后，用水冲洗使其脱落为精矿，依给入矿浆的流向是否与辊筒转向相同，可分为顺流、逆流与半逆流三种。

顺流式的特点是矿浆的流向和辊筒的旋转方向，即磁性产物

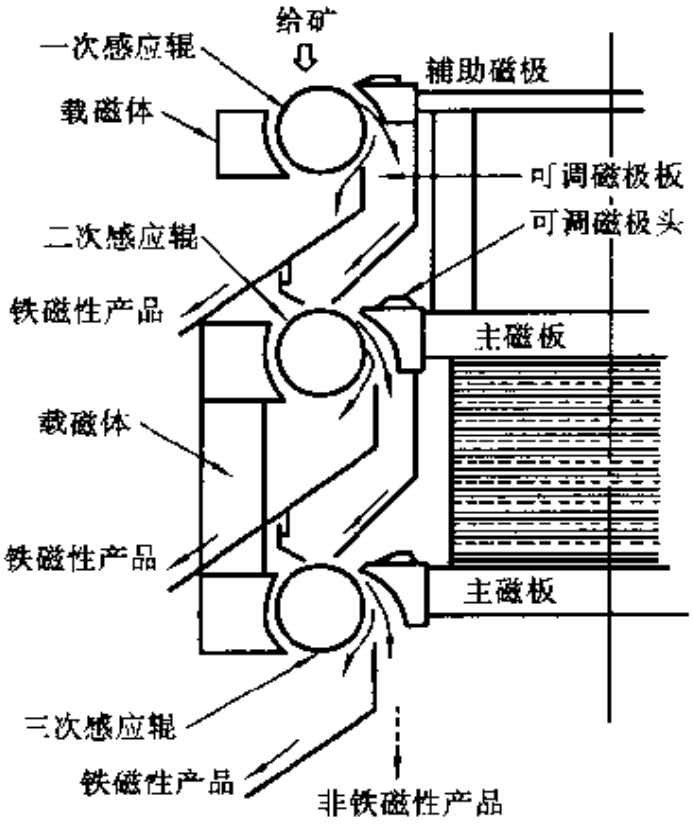


图 4-14　干式三段强磁场电磁感应辊式磁选机

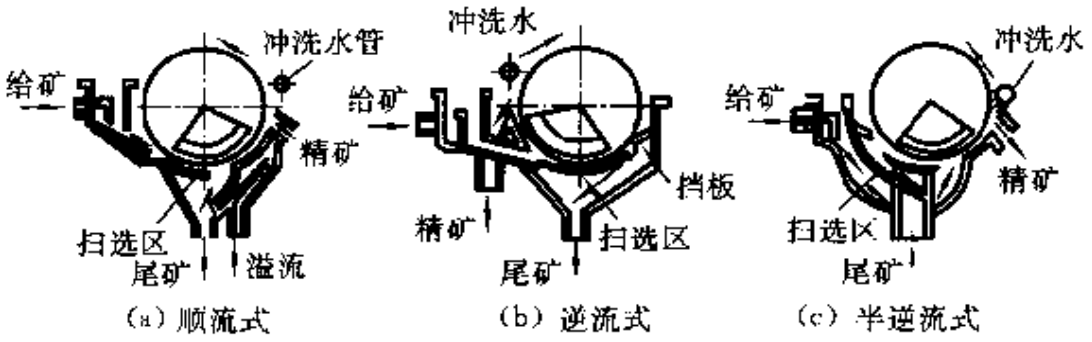


图 4-15　湿式永磁磁选机

的移动方向一致，磁性物有较多的机会在辊筒上经受磁翻转，故精矿品位较高，在扫选区附近辊筒表面已被精矿覆盖，所以尾矿中磁性物流失较多，它适用于粗粒强磁性矿石的粗选与精选作业。

逆流式则恰恰相反，矿浆的流向和辊筒的旋转方向或磁性产物的移动方向相反，故精矿排出端距给矿端近，精矿经受磁翻转作用少，所以精矿品位不够高，但扫选距给矿端远，而且此处辊筒表面是没有覆盖物的新表面，所以尾矿中磁性物流失较少，磁性物回收率较高。该磁选机适用于小于 0.6 mm 细粒强磁性矿石的粗选与扫选作业。

半逆流式的矿浆是从底部向上进入分选区的，非磁性产品移动方向与辊筒的旋转方向相反，磁性产品移动方向与辊筒的旋转方向相同，矿粒可以直接到达磁力很高的辊筒表面，精矿经受磁翻转作用也较长，扫选区接触的是没有覆盖物的新表面，所以可以得到较高的磁性物回收率与较高的精矿品位。该磁选机适用于分选粒度小于 0.5 mm 细粒强磁性矿石的粗选和精选，尤其是小于 0.15 mm细粒强磁性矿石的精选。

图 4-16 为转盘型湿式连续高梯度磁选机。转盘上有若干分选槽，分选槽中装有铁磁性钢绒毛介质。转盘旋转时，分选槽依次进出由上、下两个马鞍形电磁铁构成的磁场空间，先进入给矿区，磁性物被铁磁性钢绒毛介质吸住，随后用冲水冲刷掉粘附其中的非磁性物，离开磁场区后，再用冲水将磁性物冲出进入精矿槽。这种磁选机的特点在于磁场中装有铁磁性钢绒毛介质，介质占均匀磁场磁化空间的5%～10%，因此可产生强度不均匀磁场，磁场的梯度可高达 0.1～1 T/μm。磁性物所受磁力与磁场强度和磁场梯度的乘积成正比，所以借助这种高梯度不均匀磁场，可以分选一般磁选机难以分选的磁性极弱的微细物料，分选的粒度下限可达 1 μm。高梯度磁选机适于处理细粒赤铁矿和锰矿泥等弱磁性矿石，精选高岭土与脱除细粒煤中的黄铁矿。

随着超导技术的发展，可产生磁感应强度高达 15 T、磁场梯度高达 0.7 T/cm 的磁场。但未来的超导磁选机低电耗的优点是否可补偿基建投资与补充液氮(氦、氢)冷却剂所需费用尚未分晓。

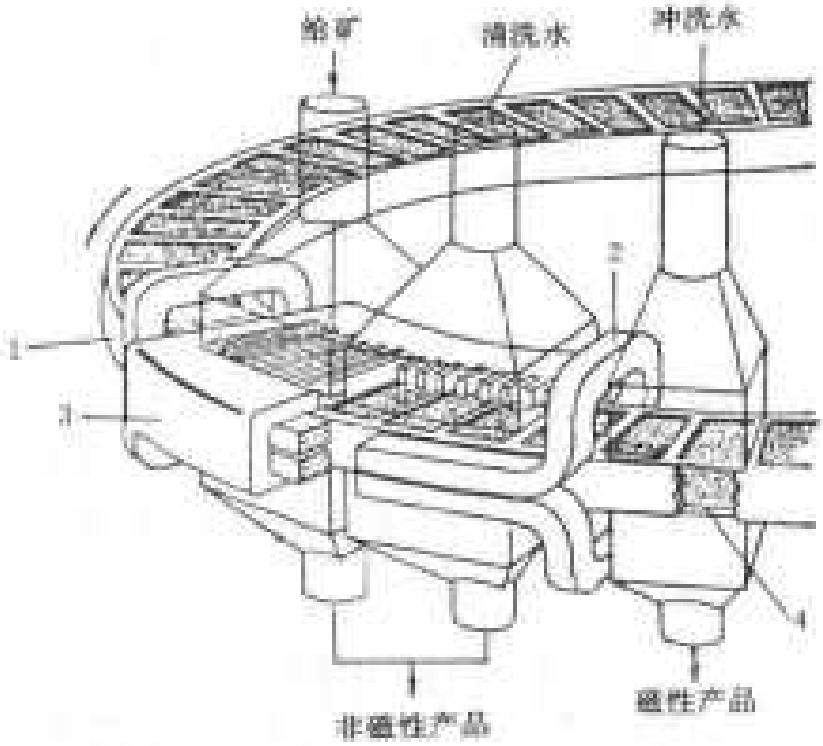


图 4-16　转盘型湿式高梯度磁选机

1——旋转分选环；2——马鞍形螺线管线圈；3——短装螺线管铁壳；4——分选室

三、电选

电选是利用矿石在高压电场内运动状况不同分选矿石的方法。它的依据是矿物在导电性间的差异。按矿物的导电性，可分为三类：

(1) 导体。电导率为 $10^{4}\sim10^{2}$ S/cm，只有少数矿物(如自然铜)属于这一类；

(2) 半导体。电导率为 $10^{2}\sim10^{-10}$ S/cm，这类矿物很多，如硫化矿物和金属氧化矿物；

(3) 非导体。电导率小于 10^{-12} S/cm，硅酸盐与碳酸盐矿物属于此类。

表 4-6 中列出了部分矿物的电导率。可以看出，几乎一切矿物之间的电导率均显示出某种差异，但因为电选要求给矿必须完全干燥，处理粒度范围受严格限制，一般为 8～150 网目，处理量较小，而且矿粒的导电性在很大程度上受表面状态及周围空气的温度与湿度影响，所以应用受到一定的限制。不过有些矿物，例如金红石，其密度及表面性质与矿床中共生的其他矿物差异并不大，用重选及浮选方法都难以将它们分离，而金红石的导电性却比这些矿物高得多，采用电选方法可将它们有效地分离。当今，电选在有色和稀有金属、黑色金属、非金属及铀矿石的分选中都得到应用。特别是在白钨矿、锡石、锆英石、金红石、独居石、钛铁矿、钽铌铁矿等砂矿及金刚石等选矿方面应用更广。

表 4-6　　部分矿物的电导率

矿　物	电导率/S·cm^{-1}	矿　物	电导率/S·cm^{-1}
金刚石	10^{-6}～10^{-14}	白钨矿	10^{-13}～10^{-15}
钠长石	10^{-8}～10^{-14}	石　英	10^{-13}～10^{-16}
辉锑矿	10^{-7}～10^{-14}	金红石	10^{4}～10^{1}
辉银矿	1～10^{-5}	钛铁矿	10^{4}～10^{2}
磷灰石	10^{-12}～10^{-14}	黄铁矿	10^{4}～10^{-1}
毒　砂	10～1	闪锌矿	10^{2}～10^{-8}
黑云母	10^{-10}～10^{-11}	辉钼矿	10^{-1}～10^{-5}
磁黄铁矿	10^{2}～10^{6}	白云石	10^{-5}～10^{-10}
菱铁矿	10^{1}～10^{-5}	斑铜矿	10^{3}～1
赤铁矿	10^{-1}～10^{-7}	独居石	10^{-11}～10^{-14}
锡　石	10^{2}～10^{-8}	锆　石	10^{-10}～10^{-18}
刚　玉	10^{-4}～10^{-9}	磁铁矿	10^{6}～10^{-5}
软锰矿	10^{4}～10^{-2}	黄铜矿	10^{2}～10^{-3}
铬铁矿	10^{-14}～10^{-16}	石　墨	10^{6}～10^{-3}
黑钨矿	10^{-2}	萤　石	10^{-13}～10^{-17}
石榴石	10^{-11}～10^{-13}	方铅矿	10^{6}～1

图 4-17 为电选基本原理示意图。矿石给入表面为良导体并接地的辊筒表面，离辊筒一定距离处装有电极。本图设有两种电极，即高压电离（电晕）电极与高压静电电极，电极的极性一般为负电性。这两种电极的分选作用各不相同，也可以只用其中之一。

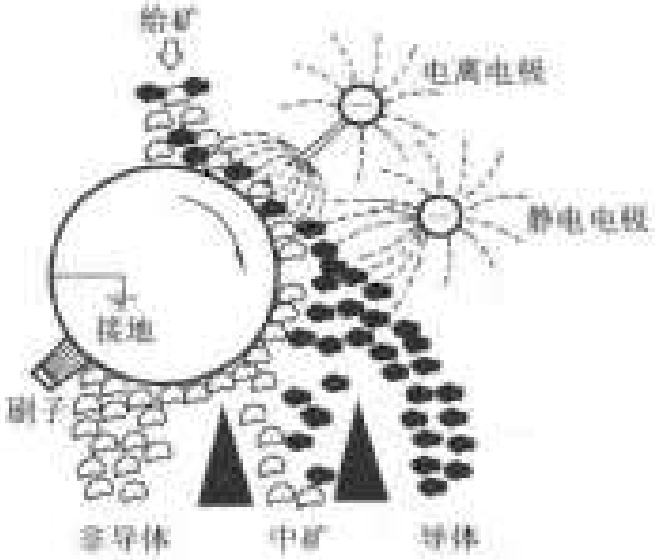


图 4-17　电选基本原理示意图

电离电极的作用是：在高压（5×10^4 V 左右）下，电离电极周围空气电离，产生大量的带电离子，轰击对面的矿粒，使矿粒带电。导电性差的矿粒带电后容易保持电荷，为辊筒所吸引，并随辊筒转向左侧，落入左侧的接矿斗中。导电性好的矿粒很快地通过辊筒良导体接地的表面放电，因而不被辊筒吸引，并在离心力作用下从辊筒表面抛出。中矿放电速度较慢，落入中部料斗中。

静电电极的作用是：在静电场的作用下，矿粒因静电感应在靠近电极一端产生和电极极性相反的电荷，另一端产生与电极极性相同的电荷。导电性良好的矿粒通过与辊筒表面接触，将靠近辊筒表面一端极性与电极相同的电荷移走，剩下的是与电极极性相反的电荷，在静电场的吸引下，偏向静电电极一侧运动。导电性差的矿粒只是被电场所极化，两端分别带有不同电性的电荷，不能被吸

向电极一边，因而可将它们分离。单纯利用这种作用的静电选矿机的效率较低。

图 4-17 中的电选装置同时设有两种电极，兼有两种作用。导电性良好的矿粒先从辊筒表面被抛出，继而受静电电极的分选作用，向右方抛去，落入右侧接矿斗中。所以此静电电极亦称偏向电极。

将多个电选辊筒串、并联起来，可以实现反复精选与扫选，提高分选精度并得出品位不同的多个产品，如图 4-18 所示。

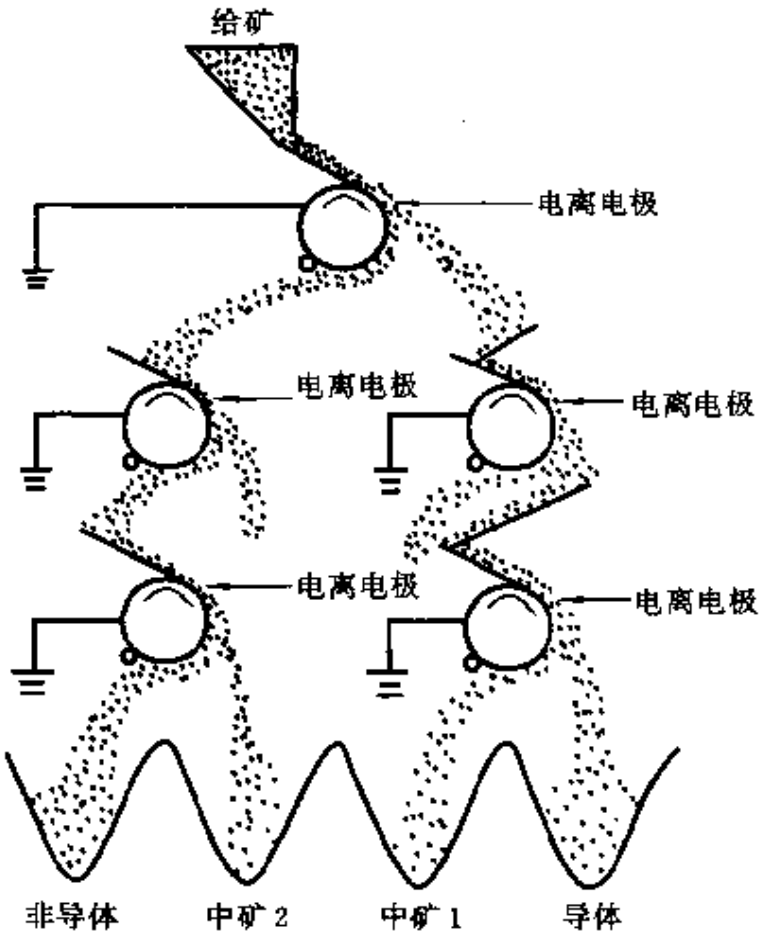


图 4-18 多产品电选机

在静电场中，电荷极性不同的矿粒将偏向与自身电荷极性不同的电极；同样，即使是电荷极性相同，但荷电量不同的两种矿粒，

由于受同一电极的吸引力不同，在静电场中也能将它们分开。在自然界中，通常很难找到在这方面差异足够显著、能直接利用这种方法进行分选的矿物。但是，利用物体相互接触或摩擦可使物体带电的原理，可以实现这个目的。两种不同性质的颗粒的表面接触后再分开时，其中一种往往带正电，另一种则带负电。这种接触带电的机理是很复杂的，有人认为是离子传递，有人认为是电子传递。一般的规律是，介电常数较高的物体带正电。由于颗粒间的接触面积相当小，需要反复接触或摩擦才能积聚到足够的电荷。对于导电性差的颗粒，积聚的电荷可以达到很高的表面电荷密度。图4-19就是利用这种原理设计的一种摩擦电选机原理图。电荷极性不同的矿石分别落入底部两个接矿槽中。

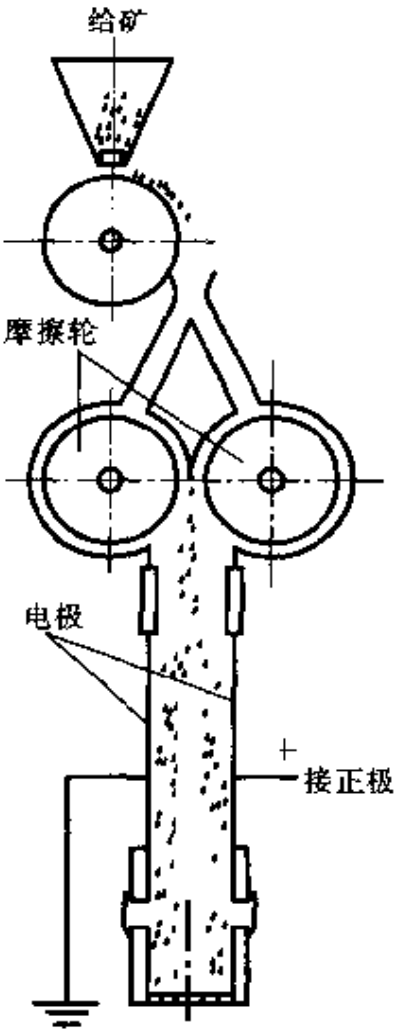


图 4-19　摩擦电选机

摩擦电选目前仅处于实验室研究阶段，用于分选矿物的报道不多。中国矿业大学陈清如院士领导的研究小组对于微粉煤（<400网目）的摩擦电选进行了卓有成效的研究工作。他们对煤阶不同的煤及煤中矿物在不同温度与相对湿度条件下自然荷电的情况进行了精确的测试如表 4-7 所示。结果证明，这些矿物的原始电荷几乎为零。他们认为，这是由于这些物质一般是由电中性的原子组成的，即便有个别离子参与物质构成，由于空气中带电粒子在矿

物表面带电点处的平衡吸附，结果电荷也趋向为零。

表 4-7 煤的矿物组成在不同温度与湿度条件下的原始带电量(μC)

温度/℃	8.5	26.5	26.5	27	28	29
相对湿度/%	43.2	58	53.2	54	55	58.5
石　英	−1	0	2	0	0	−1
菱铁矿	0	1	0	1	0	0
石　膏	1	2	−1	0	0	−1
方解石	1	2	−1	−1	0	−1
高岭土	−2	0	−1	1	1	1
黄铁矿	1	0	−1	0	1	1
长焰煤	2	1	0	1	0	2
贫瘦煤	−2	1	−1	0	0	1
无烟煤	0	2	1	−1	0	1

将这些煤的矿物组分与不锈钢进行摩擦带电的研究结果表明，随环境相对湿度的增加，带电荷的性质不变，但电量减少。这是由于空气中的水分使颗粒表面导电性增强，电荷易于流失之故。但是石英在相对湿度大于 55%时，电荷极性由负变正，且随后电量逐渐增高，摩擦时间超过 15 s 后就没有显著的变化。表 4-8 为环境温度在 20.5℃，摩擦时间 15 s，不同煤阶的煤及煤中矿物在不同相对湿度条件下摩擦的带电量。

表 4-8 煤的矿物组分在不同相对湿度条件下摩擦的带电量(μC)

相对湿度/%	39	41	44.5	51.5	55	57	58
石　英	−367	321	−177	−57	−5	4	20
菱铁矿	−357	337	−263	−174	−145	−105	−86
石　膏	−1207	863	−626	−225	−143	−56	−40
方解石	−822	−687	−664	−519	−353	−284	−207

续表 4-8

相对湿度/%	39	41	44.5	51.5	55	57	58
高岭土	−103	−85	−58	−39	−35	−27	−22
黄铁矿	−30	−24	−22	−15	−13	−14	−10
长焰煤	−5260	−4600	−4970	−4520	−3340	−2995	−2250
贫瘦煤	574	533	488	390	327	302	226
无烟煤	−2200	−1934	−1557	−1210	−877	−800	−780

从表 4-8 中可以看出，煤与其中的矿物质经摩擦带电后，在荷电量或电荷的极性间出现了明显的差异，这就为利用摩擦电选将煤与其中矿物质分离提供了依据。在实验室用处理能力为 50 kg/h 的试验装置分选不同煤种的煤，结果如表 4-9 所示。对于这种微细粒度粉煤，能取得这种分选效果是比较满意的。

表 4-9　不同煤种的煤摩擦电选的结果

煤　种	原煤灰分/%	精煤		尾煤	
		产率/%	灰分/%	产率/%	灰分/%
长焰煤	4.08	66.04	1.98	33.96	8.16
1/3 焦煤	9.84	58.64	3.78	41.36	18.43
气　煤	3.22	42.15	1.85	57.85	4.22
贫　煤	12.5	56.26	4.98	43.74	22.17
无烟煤	14.05	60.31	6.85	39.69	25.02

煤炭的深度脱灰、脱硫是 21 世纪选煤的发展方向，为此必须先将煤炭磨得很细，使其中的矿物质与煤解离。分选这么微细的煤炭，分选与产品脱水的难度都很大。干法分选可免去脱水的难关。就目前情况看，摩擦电选是发展的方向。但这种摩擦电选设备的处理能力有限，可用于常规选煤后的精煤再精选。

四、拣选

拣选是从大块原矿中挑选出有价值的矿块，废弃不值得进一步加工的脉石。人工手选是原始的选矿方法，早在采矿、冶金作业中就有使用，直到20世纪初，一直是主要的选矿方法。现在已发展了各种各样的检测装置代替人工识别，并用机械方法代替人工拣选。

当矿石在相当粗的粒度(通常大于20 mm)下可经济地解离时，拣选就可行。拣选作业包括排队、检测与排除三个阶段。排队是为了控制给矿流，使每个颗粒单独出现在检测器前，供仪器检测。检测是测定颗粒中有无有价值的矿物的信号，并对信号的强弱作出评价、判断。排除是将检测出来的颗粒，用机械的方法从矿流中拣出。各种拣选机最大不同处是根据目的矿物特征所选择的检测系统。检测系统包括传感器和配套的控制器。表4-10中列出了矿石拣选用的各种传感系统。

表4-10　　矿石拣选用的各种传感系统

矿物特征	检测系统	矿物特征	检测系统
光学特征		X光	
反射率	光电倍增管	透明度	闪烁计数器和脉冲幅度分析仪
一般反射	光电倍增管	荧光(可见光)	光电倍增管
特性反射	光电倍增管	荧光(X光)	闪烁计数器和脉冲幅度分析仪
极性反射	光电倍增管	导电性	
光电性	光电倍增管	低压	电阻
透明度	光电倍增管	高压	电感应或涡流型探测器
荧光	光电倍增管	磁性	涡流型探测器
天然荧光	光电倍增管	辐射	
化学感应荧光	光电倍增管	天然辐射	闪烁计数器和脉冲幅度分析仪
红外光	红外扫描器	感应辐射	闪烁计数器和脉冲幅度分析仪

利用光学特征的拣选机应用最早，它和人工手选相似，根据矿石表面的反射率、颜色、透明度和荧光来判断一块矿石是否应拣出。反射有漫反射与镜面反射，有一种拣煤机就是根据这两种反射率的比值研制出来的。依据颜色拣选，是从来自目的矿物的反射光中截取一个狭窄的光谱范围，然后利用这一范围内反射的强度拣出目的矿物。通过紫外线光源照射矿石，可使天然荧光矿物感应荧光而被拣出。具有热传导差异的矿物，可通过加热并继而进行红外扫描，可拣选各种石棉矿物。

利用光学特征的拣选机，只能检测矿物的表面特征，所以表面必须洁净，但有时往往不易办到。而利用目的矿物的总体性质或内部性质的拣选方法则不受此限制。利用导电性、磁性和天然或感应辐射的拣选机就属于此列。利用矿物对 X(与 γ)射线的穿透性差异，可鉴别矿物的密度，实现按密度拣选。采用光电倍增管可以检测出金刚石受 X 光辐射发出的可见光，从而将它拣出。一些天然放射性矿物，如铀矿石，可用闪烁计数器和脉冲幅度分析仪检测它放射出的 γ 射线。

排除是机械拣选机中最后、也是最简单的工序，可以有许多方式，如电磁滑阀，电磁翻板等。但是，现在应用最多的是用由电控气阀操作的压缩空气。

各种拣选机的给料应预先按粒度分级，当要求入选粒度大于 50 mm 时，最大与最小的粒度比在 2∶1 之内，处理粒度小于 50 mm 时，这个比例可扩大至 4∶1，超出此范围，分选效果将变差。

图 4-20 是一种光电拣选机，它可处理粒度为30～65 mm 的矿石。光电拣选机多用于处理非金属矿物，如菱镁矿、重晶石、滑石、石灰石、大理石、石膏、燧石等。还可以从石英脉石中回收黑钨矿与白钨矿，我国矿山就采用了光电拣选机处理钨矿。

图 4-21 是一种导电拣选机，它可处理粒度为50～150 mm 的矿石。可用来处理导电性良好的铁矿。

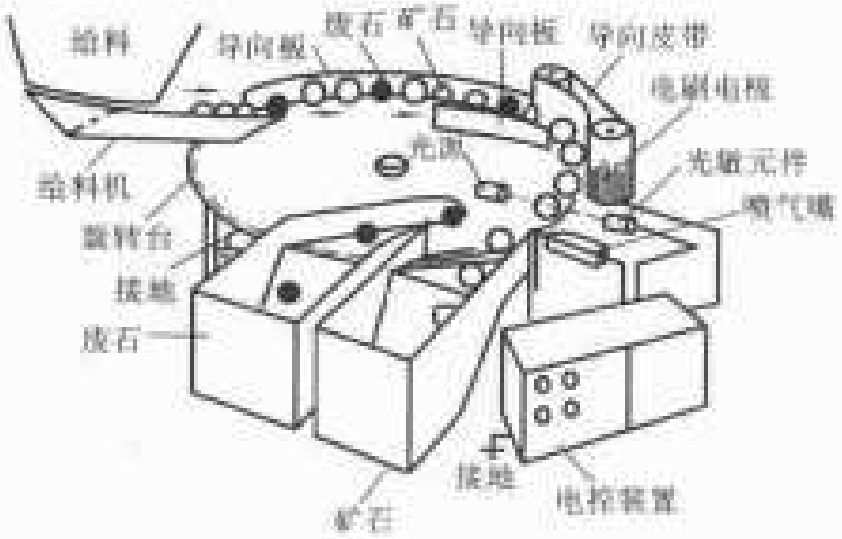


图 4-20 光电拣选机

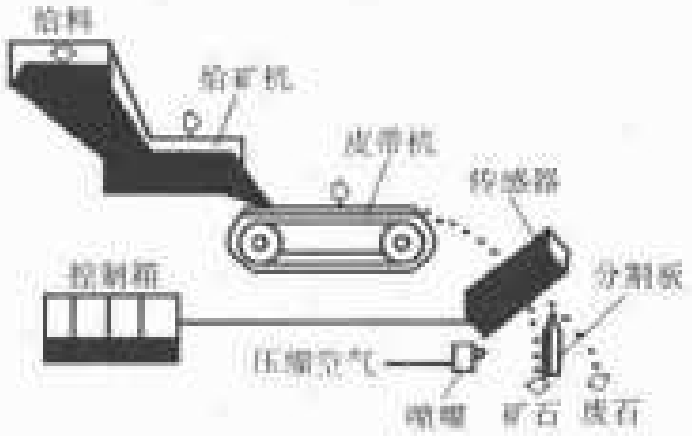


图 4-21 导电拣选机

图 4-22 是一种放射矿物拣选机，它可处理粒度为50～150 mm与25～50 mm的铀矿石。可将凡是低于边界品位的岩块拣出。

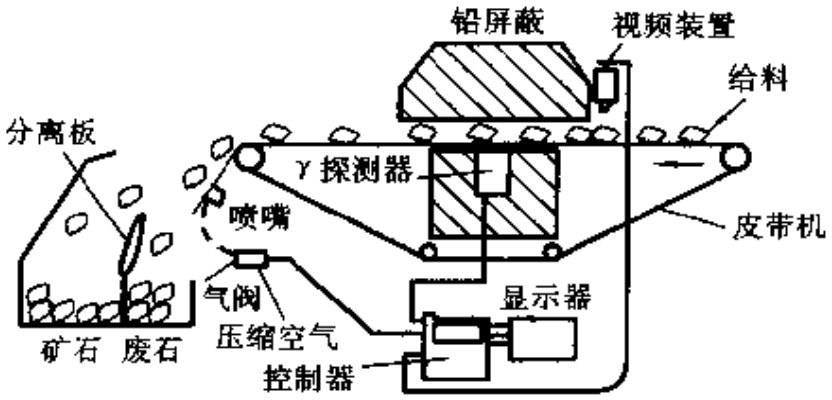


图 4-22　放射矿物拣选机

（撰稿人：张荣曾）

第二节　界面分选理论及应用

尽管近年来出现了一系列新的微细颗粒分选工艺及分选方法，如离子浮选、泡沫分选、选择性高分子絮凝、疏水聚团分选等，种类繁多，特点各异。通过深入分析不难发现，大多数分选工艺均遵循如下三条原则：

（1）充分利用包括表面润湿性在内的各种颗粒表面性质，例如：表面电性、吸附性及表面吸附层的物理化学性质等的差异，达到分选的目的。

（2）使微细粒选择性聚团，以增大分选颗粒的粒径，从而使颗粒的有效分选得以实现。

（3）改变运载介质的品种（如空气泡，非极性油等）及分散度，以显著提高疏水颗粒的运载效率。

从现象学角度看，这些工艺及方法与传统概念上的泡沫浮选并不尽相同，因而很难用泡沫浮选的概念加以统筹概括；从支配过程的物理—化学实质看，所有上述分选工艺及方法具有明显的共同特征，这就是：利用颗粒界面性质的差异而产生颗粒间的不同分

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。

（一）界面分选的基本概念

一切基于颗粒体系界面性质的天然或人工差异，直接或间接利用界面实现颗粒分选的工艺过程统称为界面分选。

界面分选主要包括下列单元作业：

——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。

——利用颗粒的粒间相互作用的变化，调节和控制颗粒体系的分散和团聚状态。

——通过适当的物理场作用在界面（如气/液界面，液（油相）/液（水）界面），实现颗粒的分选。

1. 界面分选的分类及应用

图 4-23 中列出了界面分选工艺的分类及迄今为止见诸文献的各种界面分选方法。

由图 4-23 可见，界面分选不仅可以处理小于 1 mm 的各种粒状物料，也可用于离子、分子等的分离。界面分选可用于处理包括细粒嵌布、微细粒嵌布乃至胶态分散的各种矿产资源、二次资源及其他微细粒固体物料，也适用于各种水处理过程，在材料工业及化学工业中也可以找到其恰当的应用领域。

2. 界面分选的理论基础

界面分选的理论基础主要包括两大部分：一是颗粒界面性质的调节，二是固相颗粒间的相互作用机制，或者广义上说，是指分选体系在相界面的作用原理。

颗粒表面润湿性、颗粒表面电性质、颗粒表面吸附性质的调节已有许多文献进行了讨论。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相（油相）之间的作用以及固相颗粒与气/液界面的作用。以下重点讨论颗粒间的相互作用机理

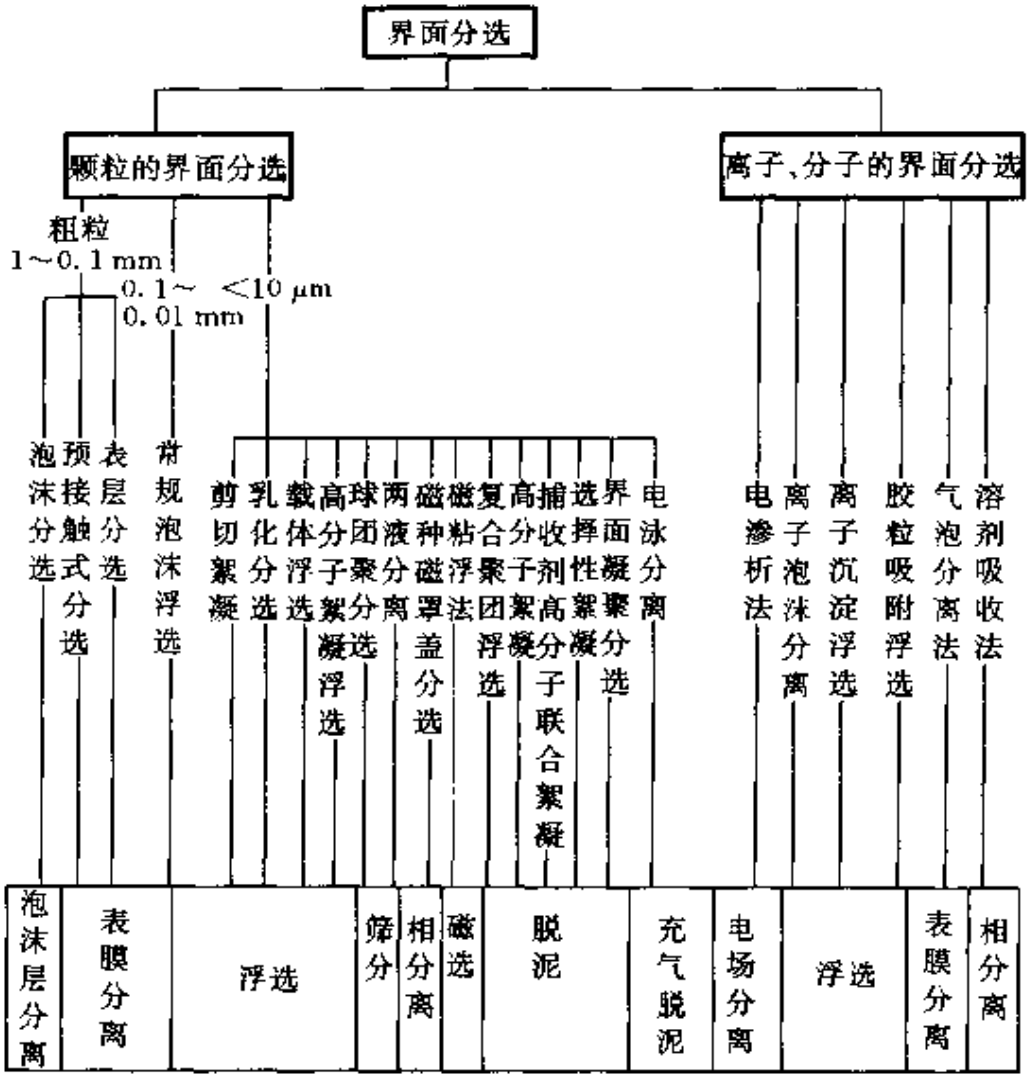


图 4-23　界面分选方法的分类

及能量变化。

当矿粒接近到一定距离时(约 100 nm 以内),矿粒与矿粒间的表面力开始作用。对于微细矿粒体系,表面力的作用成为支配整个体系行为的主导因素。

(1) 粒间作用——表面力

表面力主要有下列几种:颗粒因双电层交迭而产生的静电排斥(或吸引)作用力,源于分子力的颗粒间的范德华力,溶剂化膜作

用力及疏水矿粒间的疏水作用力，由高分子吸附层引起的位阻作用力等。现分述如下：

① 静电排斥(或吸引)作用

众所周知，颗粒表面大都带电。在水中或其他液相中，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 100 nm。当两个同质颗粒的扩散层互相靠拢并接触时，扩散层中的同号离子因浓集而产生静电排斥作用，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：

当 $\chi_a \gg 1$ 时，

$$U_R = \frac{\varepsilon \Psi_\delta^2 a}{2} \ln[1 + \exp(-\chi h)]$$

$$\chi = \left(\frac{8\pi e^2 n z^2}{\varepsilon k T} \right)^{1/2} \tag{4-9}$$

当 $\chi_a \ll 1$ 时，

$$U_R = \frac{\varepsilon \Psi_\delta^2 a}{H} \exp(-\chi h) \tag{4-10}$$

式中 ε——介质的介电常数；

Ψ_δ——颗粒的表面电位(距离表面 δ 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。

② Van der Waals(分子)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颗粒中的各个原子(或分子)与另一颗粒中的各个原子(或分子)间的所有作用力的总和,故颗粒间的分子作用力不仅可观,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:

$$U_A = -\frac{A \cdot a}{12h} \tag{4-11}$$

式中,A 为 Hamaker 常数(物质在真空中的 A 值通常在 $10^{-14}\sim10^{-12}$ erg 范围内波动,可查表求得)。

对于位于水中的颗粒,其 Hamaker 常数可由下式计算:

$$A_{131} = A_{11} + A_{33} - 2A_{13} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \tag{4-12}$$

式中　A_{131}——颗粒在水中的 Hamaker 常数;

A_{11},A_{33}——颗粒及水在真空中的 Hamaker 常数;

A_{13}——颗粒与水在真空中的 Hamaker 常数。

③ 颗粒表面吸附层的相互作用

当颗粒表面有吸附层时,两颗粒靠近到吸附层互相接触时,便产生穿插效应或位阻效应。

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。吸附物在层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,熵值减小(ΔS 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,

则体系自由能 $\Delta G=-T\Delta S$ 增大，这就是排斥作用产生的热力学原因。

位阻效应的作用能 U_{st}：Bagchi-Voldi 指出，当分子长度为 L 的大分子吸附于矿粒表面时，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：

$$U_{st}=\left[\frac{4\pi a^2(L-h/2)}{z(a+L)}\right]\left[\ln\left(\frac{2L}{h}\right)kT\right] \tag{4-13}$$

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

④ 溶剂化膜(水化膜)作用

颗粒表面总有溶剂化膜存在，在水中颗粒表面的水化膜的结构因表面的润湿性不同而异。当两颗粒靠近到水化膜互相接触时，便产生溶剂化膜(水化膜)作用。

溶剂化膜(水化膜)作用能可用如下的通式表示：

$$U_{solv}=Kl\exp\left[-\frac{h}{l}\right] \tag{4-14}$$

式中，l 为与溶剂化膜(水化膜)厚度的衰减程度有关的特征长度，K 为与溶剂化膜(水化膜)中液体分子的有序程度及性质有关的系数。对于亲水表面 $K>0$，U_{solv}为正，表示互相排斥；对于疏水表面 $K<0$，U_{solv}为负，表示互相吸引。

⑤ 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(分子或粗分散体)进入水中时，发生如下分过程：

——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

面的水键合能得到一点补偿，此时释放能量，$\Delta H_2<0$；

——颗粒周围的水分子因失掉在一定方向上与其他水分子进行氢键键合的可能，而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，使界面水结构发生扭曲变形。氢键缔合度增大是负焓变过程，即 $\Delta H_3<0$；

—— 水结构变化明显提高周围水的有序性。这是一个负熵过程，即 $\Delta S<0$。

一般认为，ΔH_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 ΔS。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转移到空气/水、油/水相界面上。可见，疏水作用表现为颗粒间吸引聚团，实质上是介质对颗粒的排斥。

疏水作用的作用距离可达 25～40 nm，是典型的长程力。疏水作用力的经验表达式为：

$$F_{\text{H}} = -Ca\exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \tag{4-15}$$

于是，疏水作用势能 U_H 可用下式表示：

$$U_{\text{H}}{}^1 = -2.51\times10^{-3}aK_1h_0\exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \tag{4-16}$$

式中，a 为球形颗粒的半径；h 为粒间最短距离；h_0 为衰减长度，衰减长度与疏水性有一定关系；h_0 的大小决定着疏水作用力的作用距离的远近；C 及 K_1 为疏水作用常数，其大小决定着疏水作用力的强弱。

当颗粒表面吸附有表面活性剂，而吸附层开始接触时，需要考虑因外伸的碳氢链的穿插缔合效应而引起的势能变化。此种缔合作用极大地强化了颗粒间的吸引，但作用距离有限，仅存在于 $L\leqslant h\leqslant 2L$ 范围内，L 为表面活性剂分子长度。这是因为颗粒间距

$h>2l$时，烃链尚未接触，当 $h<L$ 时，交叉烃链将产生很强的位阻推斥作用，颗粒难以进一步互相靠拢。穿插效应引起的疏水作用能 U_{H}^{2}，可以通过分别计算ⓐ 每对—CH_2—的缔合能 u，一般 $u=-1.39\ KT$，ⓑ 不同 h 时($L\leqslant h\leqslant 2L$)的碳氢键交叠体积 V；ⓒ 吸附层中—CH_2—的平均体积密度(即单位体积中的—CH_2—的个数)Δ，而求得：

$$U_{H}^{2}=\Delta V u$$

穿插效应引起的疏水作用能 U_{H}^{2} 的最终表达式为：

$$U_{H}^{2}=-6.97\times10^{-21}\frac{a^{2}\sigma n_{c}}{(a+\delta)^{3}-a^{3}}(\delta-\frac{h}{2})^{2}(6a+4\delta+h)$$
$$(\delta\leqslant h\leqslant 2\delta) \qquad (4\text{-}17)$$

式中 δ——吸附层厚度；

σ——表面活性剂吸附层的面密度；

n_c——表面活性剂的烃链中的—CH_2—数；

a——矿粒半径。

⑥ 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，其作用特点是：

ⓐ 高分子是一种长度极大的弹性链状分子，例如分子量为 1×10^{6} 的聚丙烯酰胺，其分子的伸直长度可达 3.3 μm；

ⓑ 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个颗粒作用，故高分子整体吸附强度可能很大；

ⓒ 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。

通常，颗粒的总作用势能 U_T 可通过下式计算：

$$U_{T}=U_{R}+U_{A}+U_{solv}+U_{st} \qquad (4\text{-}18)$$

(2) 粒间作用是矿粒分散聚团状态的支配性因素

颗粒悬浮液的稳定分散状态主要取决于各种颗粒间作用的相互关系。在下列条件下矿粒将处于稳定分散状态：表面电荷的绝对值增加足够大，例如，超过 30 mV；无机高分子电解质，例如水玻璃、六偏磷酸钠等的吸附，既引起表面电荷绝对值的增加，又产生位阻效应；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条件是：电解质压缩双电层，引起矿粒负电荷的减小；荷负电矿粒与荷正电矿粒相遇；磁性颗粒在一定场强的外磁场作用下形成磁聚团；有机高分子聚合物的不饱和吸附(根据 La Mer，以 50%单分子层左右为最佳)引起的高分子絮凝；由于表面活性剂吸附，使表面疏水而引起的疏水聚团。

(3) 相界面作用是实现分选的重要手段

以疏水聚团分选为例，对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。于是，颗粒聚团可以减少固/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，主要是氮、氧非极性分子，与固相、液相比较，极其稀薄，可近似地看做空洞。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以减少固/水及气/水相界面，这就是疏水颗粒与气泡粘着的热力学根据。

疏水矿粒与非极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，实现分选的重要基础是疏水表面/水界面、水/气界面以及油/水界面的相互作用。

(二) 界面分选方法概述

1. 泡沫分选法

经过药剂处理的原矿水平给入厚度约 500 mm 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。

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

泡沫分选法已获工业应用。

2. 表层分选

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为1～2 mm。

3. 预接触式粒浮

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，在料层的区段鼓气或抽气，使疏水矿粒预先与空气接触，然后再平稳地进入分选槽液面。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，亲水矿粒沉入槽底。

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 10～100 μm。第三节将专门阐述泡沫浮选。

5. 剪切絮凝—浮选

1975 年，Warren 通过对微细粒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悬浮的微细矿粒絮凝的现象。采用剪切絮凝—浮选工艺处理微细粒白钨矿，获得了比常规浮选好得多的指标。

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 4-11 所示。

表 4-11　白钨矿石的浮选速率常数(min^{-1})

		分散状	絮团状	
			慢浮成分	快浮成分
矿	白钨矿	0.05	0.04	1.15
石	方解石	0.04	0.03	1.00
中	石榴石	0.07	0.007	—
纯白钨矿矿物		0.08	0.12	1.25

6. 乳化浮选

乳化浮选的研究始于 1954 年，主要针对锰矿泥的富集。乳化浮选的技术要点是：非极性油预先乳化；需要很强的搅拌能量输入。对于乳化浮选，非极性油珠与疏水矿粒间的疏水作用及非极性油的桥连作用均非常重要。

7. 球团聚分选

球团聚分选的早期发展始于 20 世纪 20 年代，用于煤的精选，随后，在煤的精选、铁矿降磷、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分选方法。例如，加拿大魁北克地区的金矿含金量为 0.17 英两/t，自然金与黄铁矿结合，共生粒度为 2～20 μm，磨矿至－200 网目占 85%，加双黄药及非极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/t，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 3.0%，磷灰石嵌布粒度为 4 μm，赤铁矿平均粒度约为 30 μm，原矿细磨后，加药剂 NaOH (pH = 9.5)，$CaCl_2$，Na_2SiO_3，捕收剂 Pamak-4 及非极性油入球磨机内，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_2SiO_3，H_2SO_4 及捕收剂、非极性油等入矿浆中，在混合器中调浆 15 min，使铁矿物形成球聚团而除硅。

球团聚分选的技术关键是非极性油对疏水矿粒的选择性润湿

并使其在水中聚团成球。

8. 两液分离

1965 年，Fayed 进行了油浮选处理 −10 μm 钛铁矿和 −1 μm 赤铁矿的研究，用 Hostapon-18、Hostapon-21 及 Medialan-16 作捕收剂，燃料油为载体，可使目的矿物在油相中的回收率高达 90%，且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性试验中已成功地用来富集 −10 μm 锡石和高岭土的提纯(脱色)，以及废弃物中细粉末贵金属的回收。

两液分离的理论依据是颗粒在油/水两相中的分配遵循如下规律：

若 $\gamma_{so}>\gamma_{sw}+\gamma_{ow}$，则颗粒分布在水中；

若 $\gamma_{sw}>\gamma_{so}+\gamma_{ow}$，则颗粒分布在油相中；

若 $\gamma_{ow}>\gamma_{so}+\gamma_{sw}$，或三者中无一个大于其他两者之和，则颗粒位于油/水界面。

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，此时，便有三相界面存在，可引用下式：

$$\gamma_{so}=\gamma_{sw}+\gamma_{ow}\cos\theta$$

当 $\theta<90°$时，$\gamma_{so}>\gamma_{sw}$，固相的大部分浸在水中；$\theta>90°$时，$\gamma_{so}<\gamma_{sw}$，固相的大部分浸在油中，如图 4-24 所示。

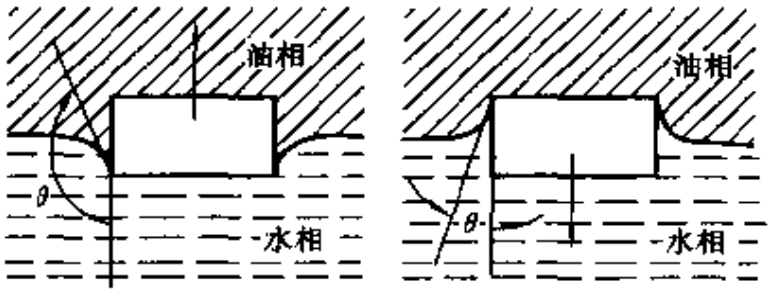


图 4-24

9. 载体浮选

载体浮选首先由美国 Philips 矿物和化学公司 McIntyre 选矿厂于 20 世纪 60 年代初用于高岭土脱钛。给料为<2 μm(92%)的高岭土，用 60 μm 左右的石灰岩作载体，用量为 100～200 kg/t(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。

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聚团作用，形成约 100～200 μm 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三：一是通过疏水聚团方式；二是通过互凝方式；三是通过高分子絮凝方式。研究表明，通过加入表面活性剂产生疏水聚团的途径，分选效果最佳，磁种的用量亦可大大降低。

磁种分选法应用于赤铁矿—石英的分选，在实验室规模已获成功，用油酸－煤油混合乳液作疏水剂，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，一次分选铁精矿品位为 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。

11. 磁粘附法

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作用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实验研究中。事实上，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。

13. 高分子絮凝

关于高分子絮凝，将在本章第三节阐述。

14. 高分子絮凝—浮选

添加高分子絮凝剂，使矿粒形成絮团，然后再加捕收剂，按浮选工艺浮出絮团。这种工艺要求高分子在颗粒表面的覆盖度低于50%，为捕收剂的吸附留出空档，以实现颗粒表面的选择性疏水化。

15. 捕收剂高分子联合絮凝

1977 年，Rubio 和 Kitchener 在研究高分子絮凝的基础上，提出了利用捕收剂加高分子絮凝剂联合作用以分选孔雀石的方法。这种方法的实质是先加黄药，使孔雀石表面疏水化，再加聚氧化乙烯($-CH_2-CH_2-O-)_n$，进行选择性絮凝。

此后，捕收剂高分子联合絮凝的研究有很大的发展，但尚未见有工业应用的报道。这种工艺与高分子絮凝浮选的主要差别在于捕收剂及高分子絮凝剂的添加顺序以及分选方法不同。

据认为，捕收剂高分子联合絮凝是使矿粒首先形成致密的较小的疏水聚团，再通过高分子桥连作用而进一步长大的过程。其基础是疏水聚团加高分子絮凝。但是如何解释两种聚团现象的协调作用，尚不太清楚。

16. 选择性聚沉

早在 20 世纪初，有人曾试图用选择性聚沉法从粘土中分离铁及重金属矿物。此后陆续有人进行这方面的研究，但均未获实质性的成功。选择性聚沉的基础是矿粒表面电性的差异，是靠双电层静电作用强度不同而实现的分选方法。但是，如前所述，矿粒表面电

性差别将导致矿粒互凝，这对分选极为不利。选择性聚沉法确有实验室成功的例证，但其适用范围很小，分选条件苛刻，过程缺乏必要的稳定性。

20 世纪 60 年代后期，开始出现报道利用聚沉速度差进行高岭土脱色的研究。例如，在固相浓度为 30%的高岭土矿浆中加入过量的六偏磷酸钠(大于最佳分散程度的用量)，搅拌后使矿浆缓慢沉降，14 h 后在容器底部沉降出黄色的钛、铁杂质，高岭土白度可提高2%～5%。1975 年土耳其义报道了高岭石、明矾石选择性聚沉分选结果。分选条件是 pH＝11，沉降时间为0.5～1 h，由于明矾土的凝聚速度大于高岭石，可获有效分离。

运用聚沉速度不同进行分选，由于分选时间太长，缺乏实际意义。

17. 界面聚沉分选

这是利用气/液界面实现矿粒选择性聚沉的方法。据报道，在 TiO_2及 CuO 微细粒悬浮液中通入氮气泡 3 h 后，90%的TiO_2在气/液界面聚沉后成为聚团下沉，而 85%CuO 仍然分散在悬浮液中。

18. 电泳分离

这是一种直接利用表面电性，靠外加电场的作用实现分离的方法。电泳分离在生物化学、高分子化学领域已获应用，但是尚未见有应用于矿物分选的报道。原因之一可能是成本过高，之二是互凝的干扰问题。

19. 离子浮选(分子浮选)

这是一种通过离子(分子)与等当量或过当量的表面活性剂反应生成表面活性沉淀，再用泡沫浮选法回收的分选方法。

20. 沉淀浮选

这是一种在不溶性沉淀物中加入一定量的捕收剂的泡沫浮选法。与离子浮选相比，沉淀浮选所用捕收剂的量较小。

21. 胶粒吸附浮选

这是用某种胶粒或絮团吸附(或者共沉淀)欲回收的溶质,然后进行浮选的分选方法。

22. 离子泡沫分离法

用大量泡沫将溶解的物质离子或分子代出液相,富集于泡沫层中而后排出的分选方法。

23. 气泡分离法

这是另一种均相分离方法,是将溶于液相的特定物质吸附在上升的气泡界面,被转移到液柱顶部后,随着气泡破灭而富集的过程。

24. 溶剂吸收法

这也是一种均相分离方法,其实质与气泡分离法相同,不过在水相上部用油相取代空气。吸附于气泡表面的可溶性物质由气泡携带而进入油/水界面,即被油相(溶剂)萃取。这种方法可避免被富集物质在相界面上下的弥散。

(撰稿人:卢寿慈)

第三节 泡沫浮选及选择性高分子絮凝

一、泡沫浮选

在气—液界面分选工艺中,泡沫浮选是发展历史悠久、分选效率高、应用范围最广的重要方法。泡沫浮选不仅被广泛地用于各种矿物的分选,而且其应用范围仍在不断扩展,如已成功地用于工业废渣、废料的综合治理和利用,水的净化及工业废水的处理和回收,以及农业上的选种和生物工程中的细菌分离等。目前无论在理论上和实践上,泡沫浮选都积累了丰富的成果和经验,并在不断地提高和发展。有关泡沫浮选的原理、工艺及实践,已有大量专著可供参考。概括而言,矿物颗粒润湿性的差异是泡沫浮选分离的前提

和基础，而分离过程的实现则靠疏水矿粒在空气—水界面的有效富集。

图 4-25 是泡沫浮选过程的框图，由图可见，泡沫浮选主要包括以下单元过程：

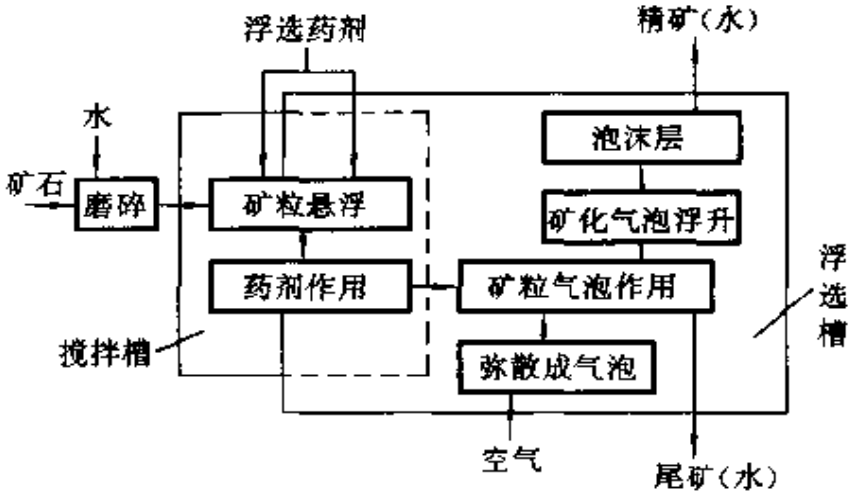


图 4-25　泡沫浮选过程框图

（1）充分搅拌使矿浆处于湍流状态，以保证矿粒悬浮并以一定动能运动；

（2）悬浮矿粒与浮选药剂作用，目的矿物颗粒表面的选择性疏水化；

（3）矿浆中气泡的发生及弥散；

（4）矿粒与气泡的接触；

（5）疏水矿粒在气泡上的粘附，矿化气泡的形成；

（6）矿化气泡的浮升，精矿泡沫层的形成及排出；

（一）矿物颗粒表面润湿性

矿物颗粒表面润湿性与其自身的晶格结构密切相关。表 4-12 列举了矿物润湿性及可浮性分类，同时也列举出不同类别矿物表面不饱和键的类型。

表 4-12 矿物润湿性及可浮性分类

类型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
不饱和键特性	强键(离子键、金属键及未补偿的共价键)	在矿物表面的共价键部分互相补偿	分子键(少量端面强键)	分子键(完全)
在矿物表面的共价键部分相互的补偿	多种形式晶体结构,晶格质点间靠离子键和共价键及金属键连结	由强的离子—共价键连结的原子组成的配位晶体(PbS,ZnS 类型),由于断裂面上相邻原子间互相作用使断键得到部分补偿而闭合	晶格系层状结构,层内离子或原子由强键连结,层间为分子键连结,破碎时主要断开弱键,沿垂直于层面方向,也有少量强键断开	晶格由分子组成,全由弱键连结
矿物—水之间的作用能 E 的数值(1×10^{-3} J/m^2)	≥300～400	<70	→0	→0
E 与 E_w 的关系	$E\gg E_w$	$E\ll E_w$	$E<E_w$	$E\ll E_w$
润湿性	亲水性	弱亲水性—弱疏水性	疏水性	疏水性
矿物举例	石英、长石、白云母、金红石、锡石、刚玉、黑钨矿、白铅矿等	方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等	滑石、叶蜡石、辉铜矿、石墨等	自然硫、石蜡等
典型捕收剂	脂肪酸、脂肪胺等	黄药、黑药等	非极性油	不用或用非极性油

E_w 为水分子之间的作用能,$E_w=145\times10^{-3}$ J/m^2。

（二）浮选药剂

亲水性矿物表面暴露强不饱和键，例如离子键、共价键等；疏水性矿物表面暴露弱不饱和键，例如分子键。自然界中，天然疏水性矿物为数甚少，既使是天然疏水性矿物，为了有效浮选，也要适当添加非极性油类捕收剂，以提高其可浮性。绝大多数亲水性矿物，只有与捕收剂作用，增大其表面的疏水性，才具有一定的可浮性。常用的捕收剂除各种中性油（如煤油、中油、重油、变压器油等）外，绝大多数都是异极性的表面活性物质（如黄药、黑药、脂肪酸及其皂类、胺类等）。这些药剂与矿物表面作用的特点是以其分子（或离子）中的极性基同矿物表面作用，疏水的非极性基朝向水，从而使矿物表面疏水化。图 4-26 列出常用捕收剂的分类。

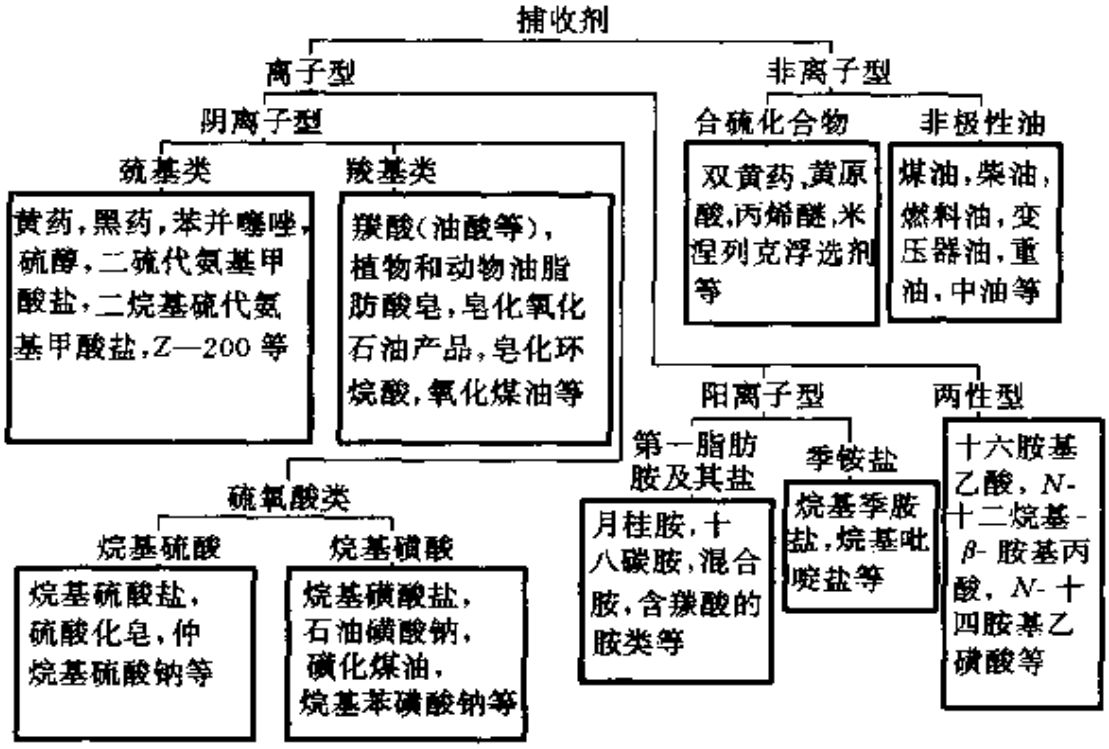


图 4-26　常用捕收剂分类

为了促进矿物与捕收剂的作用，或使被抑制的矿物恢复可浮

性，泡沫浮选中常用活化剂，如硫酸铜活化闪锌矿，硫酸活化被石灰抑制的黄铁矿等。而抑制剂的作用在于消除矿物表面同捕收剂作用的活化因素，或在矿物表面形成亲水性的抑制膜，如氰化物抑制闪锌矿，水玻璃抑制石英等。此外，各类矿物浮选几乎都有各自适宜的矿浆 pH 值，各种浮选药剂的作用也常和矿浆 pH 值有关，其他如矿浆的离子组成、矿粒的分散与絮凝，也对浮选过程有影响，故泡沫浮选中，还要添加介质调整剂、分散剂与絮凝剂，起调节矿浆 pH 值和分散或絮凝矿浆的作用。图 4-27 列出浮选调整剂的分类。

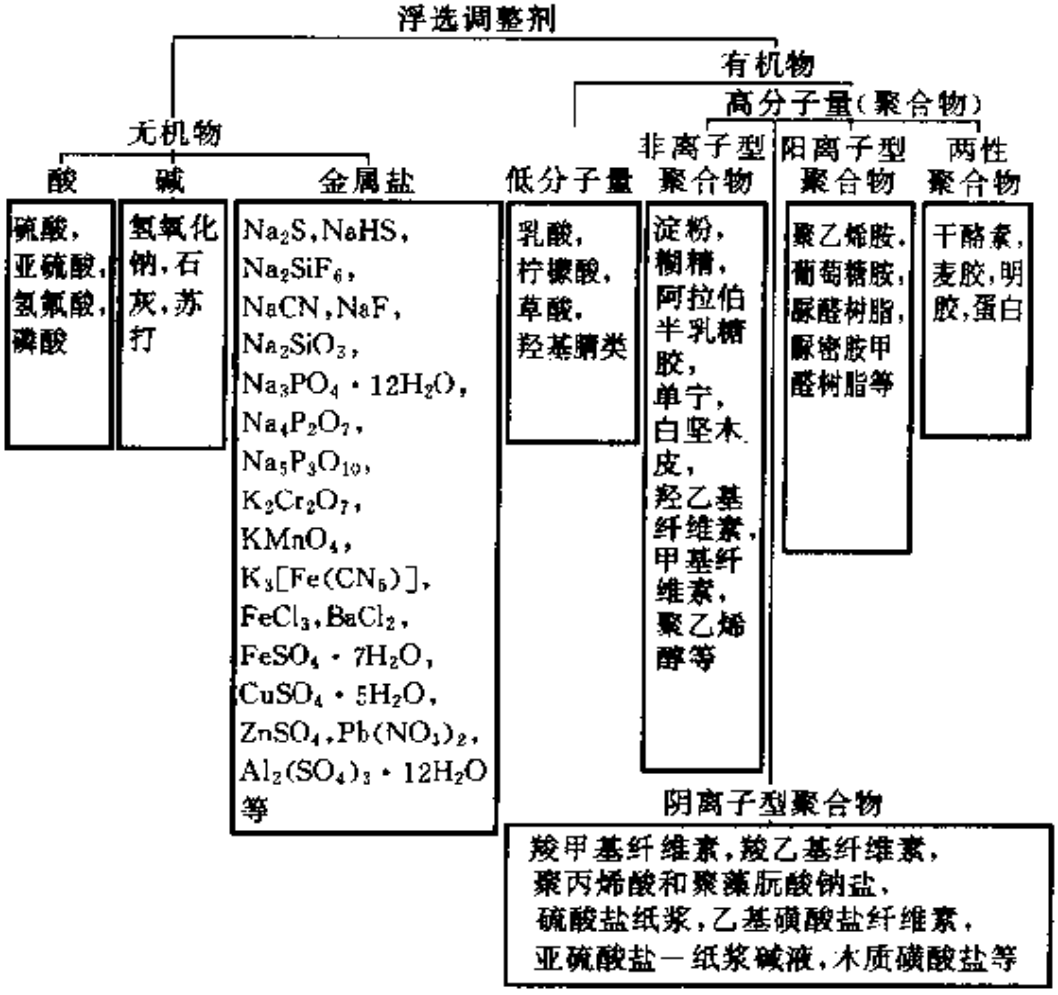


图 4-27 浮选调整剂分类

浮选前通过添加各种浮选药剂，调整矿物表面性质和矿浆中的离子组成，增大矿物之间的可浮性差异，以提高过程的选择性，这是浮选过程的中心任务及重要环节。调整后的矿浆进行矿物分离时，通过适当手段产生大量高度分散的气泡，疏水矿粒粘着于气泡，被带入泡沫层，亲水矿粒则留于矿浆中，随矿浆排出，从而达到两者分离之目的。如前所述，浮选矿浆中气泡的发生，主要依赖于浮选设备中各种类型的充气搅拌装置，以及向矿浆中添加适量的起泡剂，如松油和各种醇类等。

（三）颗粒与气泡的相互作用

如前所述，润湿性的差异是矿物浮选分离的前提和基础，而分选过程的实现则靠矿粒在气/水或油/水界面的有效富集。泡沫浮选过程由互相衔接的四个分过程组成：

（1）在湍流运动的矿浆中，矿粒与气泡以一定速度互相接触；

（2）疏水矿粒在气泡上的粘着，形成气泡—矿粒联合体，又叫矿化气泡；

（3）矿化气泡的浮升，并进入泡沫层；

（4）精矿泡沫层的排出。

1. 颗粒与气泡粘着过程的一般分析

矿粒与气泡的粘着被看做是浮选过程的基本行为，对浮选过程的实现有决定性意义。然而，矿粒与气泡的作用迄今并未被充分了解。通常都用润湿热力学来分析矿粒与气泡的粘着过程，矿粒与气泡粘着前后体系的自由能变化为$\Delta G=\gamma_{lg}\cos(\theta-1)$。显然，只有当$\theta>0$时，矿粒与气泡的粘着才有可能。

事实上，在碰撞过程中，矿粒与气泡的间距逐渐减小，当间距达到 100 nm 左右时，各种表面力开始发生作用。在浮选过程中，主要的表面力是分子力、双电层作用力、疏水作用力及溶剂化膜作用力。一些科学工作者认为，矿粒与气泡间的两个主要的表面力是分子吸引力（即 London-Van der Waals 力）及双电层静电排斥力，

这两种力的加和决定了矿粒与气泡的粘着与否。矿粒与气泡的作用可以用异凝聚理论加以解释。但是，许多实验事实同上述论断相矛盾。亲水矿粒与气泡作用，起作用的是分子力、双电层作用力及溶剂化膜作用力，且在大多数情况下，三者均表现为排斥力。对于疏水矿粒与气泡作用，除了分子力及双电层静电作用力外还存在着疏水作用力。气泡对矿粒的捕获主要源于它们之间存在着疏水作用力，这种观点是对矿粒—气泡粘着的一种新的解释，有助于揭示浮选过程的实质。

气体中主要是非极性分子如氮、氧等，且分子密度极低。有理由把气泡看做水中的空洞，而把气—水界面看做是理想的非极性物质与水的界面。因此，疏水矿粒—气泡的疏水作用势能第一组分 U_{H1}^1 可按疏水颗粒—疏水颗粒体系的相同方式进行处理。

在矿粒—气泡体系中表示烃链缔合作用的疏水作用势能第二组分 U_{H1}^2 略有不同。吸附在矿粒表面的表面活性剂烃链有插入气泡中的强烈趋向(如图 4-28)，已知，一个—CH_2—单元由水中转移到空气中所释放的能量 $u=3/N_A$ (kJ)，N_A 为阿伏加德罗常数。

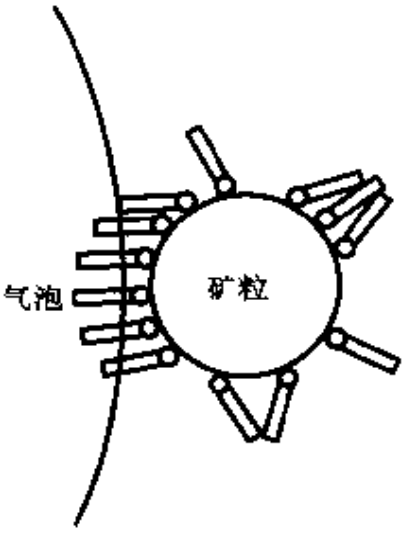


图 4-28 吸附在矿粒表面的表面活性剂烃链插入气泡中的状况

U_{H1}^2 的计算式为：

$$U_{H1}^2=uV\Delta \qquad (4\text{-}19)$$

式中 Δ——矿粒表面吸附层中—CH_2—单元的分布密度；

V——气泡中烃链插入区的体积。

最终，可以获得疏水矿粒与气泡作用的总势能 U_T 的表达式：

$$U_T=U_R+U_A+U_{H1}^1+U_{H1}^2 \qquad (4\text{-}20)$$

按上述公式对菱锰矿粒与气泡体系的各种作用势能及总作用势能进行计算。菱锰矿粒经浓度为 1×10^{-4} mol/L 的油酸水溶液处理，使其表面疏水化，pH 为 6.8。计算结果列于表 4-13。

表 4-13　疏水菱锰矿粒与气泡的作用势能计算结果($\times10^{-17}$J)

h/nm	U_R	U_A	U_{HI}^1	U_{HI}^2	U_T
−1.23			−558	−116.7	−674.7
−10			−558	−77.0	−635
−5			−558	−19.3	−577.3
−3			−558	−6.9	−564.9
0			−588		−558
1	9.86	4.44	−205		−190.7
2	9.73	2.22	−75.3		−63.35
5	9.30	0.89	−3.74		6.45
10	8.83	0.41	−0.036		6.78
20	6.52	0.22			6.74
50	2.79	0.089			2.88
100	0.58	0.044			0.62

由表 4-13 可见，疏水矿粒与气泡作用，起作用的是分子力、双电层作用力及疏水作用力，前二者表现为斥力，后者则为很强的吸引力，其数值往往比前二者大 1～2 个数量级。

表 4-14 综合了在不同的矿粒—气泡作用体系中，四种表面力的状况及作用。

表 4-14　　浮选过程中主要的表面力的状况及作用

作用力	疏水矿粒与气泡	亲水矿粒与气泡
分子力	+	+
双电层作用力	+(偶尔为−)	+,−
结构力		++
疏水作用力	−−	

可见，对于疏水矿粒与气泡作用，两者的表面电荷状况如何已不起决定性作用，起决定性作用的是疏水作用力。只要疏水矿粒与气泡接近到间距为 5～10 nm 的范围时，二者将迅速靠拢，互相接触，直到矿粒表面上吸附层的外伸烃链插入气泡内。

2. 浮选过程中矿粒与气泡作用的动力学分析

大多数分选过程是在湍流或局部湍流中进行的。充分利用湍流特性的分选过程便是浮选。在工业机械搅拌浮选机中，矿浆运动的雷诺数 $Re=10^6\sim10^7$，处于发育的湍流状态。湍流的主要作用为：

(1) 实现矿粒在矿浆中的悬浮；

(2) 实现充气并使空气均匀弥散为小于 2 mm 的气泡；

(3) 搅拌充气矿浆，以保证药剂的分散和混和及矿粒与气泡的碰撞。

另一方面，湍流又是破坏矿粒—气泡联合体的主要因素。

在浮选中，颗粒附着在气泡上的现象称之为气泡矿化。矿化过程包括三个阶段：颗粒和气泡的碰撞、颗粒与气泡粘附和非稳固附着颗粒的脱附。颗粒和气泡发生碰撞后，只有那些表面疏水的颗粒才能粘附到气泡上，并且其粘附强度应足以阻止浮选槽内流体动力学的破坏作用。浮选过程的速率常数，即颗粒被气泡捕集的概率 P 由颗粒与气泡的碰撞、粘附及脱附概率决定，浮选过程的速率常数可表示为：

$$P=P_cP_a(1-P_d) \tag{4-21}$$

式中 P_c——气泡与矿粒的碰撞概率；

P_a——气泡与矿粒的粘附概率；

P_d——气泡与矿粒的脱附概率。

颗粒与气泡的碰撞是形成颗粒—气泡集合体的前提，但碰撞并非一定导致粘着。在二者的距离达到表面力的作用范围时，进一步的靠拢以及粘着与否取决于总作用势能的走向。

图 4-29(a)表示疏水矿粒—气泡作用势能的可能区域。曲线 1 表示双电层静电作用具有较大正值的情况，此时在一定间距处出现一能垒；曲线 2 表示双电层静电作用变为负值时的情况。曲线 1 及 2 包络的区域表示疏水矿粒—气泡粘着的全部可能范围。

至于亲水矿粒—气泡间的作用，情况完全不同。一般认为，在亲水矿粒周围有厚度达 10 nm 的结构化水膜，此种水膜的强度很高，足以抵抗任何的粒间吸引作用。在矿粒与气泡的静电作用为负时，可以在间距大于水膜厚度处出现能谷，亲水矿粒与气泡可在此处形成聚集体，但不可能再进一步靠拢。图 4-29(b)表示亲水矿粒—气泡的可能作用范围。曲线 1 代表所有作用力均为排斥力时的情况，此时矿粒与气泡不发生粘着；曲线 2 代表双电层静电作用力为负时的情况，此时可能在能谷处发生粘着，但此种粘着并不导致矿粒—气泡的直接接触，换言之，这是一种无接触粘着。

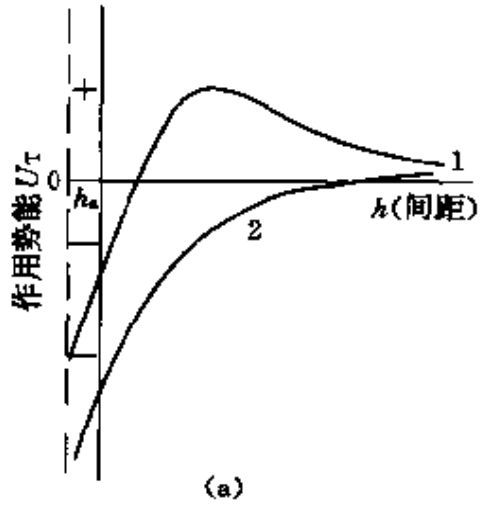


图 4-29(a)　疏水矿粒　气泡作用势能的可能区域

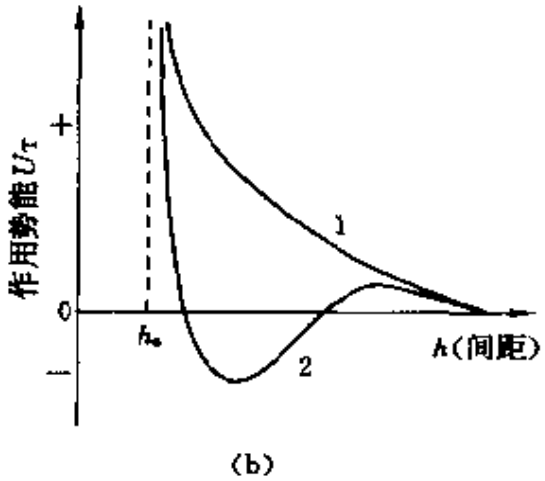


图 4-29(b)　亲水矿粒—气泡作用势能的可能区域

由图 4-29(a)可知，最为有利的情形是疏水颗粒—气泡相互作用完全无能垒，即 $U_m=0$；而非常不利的情形是亲水颗粒—气泡相互作用总势能急剧上升，以致可认为能垒 U_m 是无穷大。泡沫浮

选中的颗粒—气泡体系一般介于两种极端情况之间，即存在着一个有限的能垒。为了使颗粒和气泡直接接触并附着在一起，必须借助流体运动赋予颗粒的动能，以克服存在的能垒。也就是说，只有那些运动动能足以克服能垒 U_m 的颗粒才能实现与气泡的接触。

在湍流状态下，浮选过程中颗粒与气泡的粘着概率 $Z_{p,b}$ 可表示为：

$$Z_{p,b} = P_c \cdot P_a = (\frac{8}{9}\pi)^{1/2} f(\alpha)(R_p + R_b)^3 \left[\frac{\varepsilon}{\nu}\right]^{1/2} n_p n_b \tag{4-22}$$

式中 R_p 和 R_b——颗粒和气泡的半径；

ε——表征湍流强度的能量耗散率；

n_p 和 n_b——颗粒和气泡的浓度；

$f(\alpha)$——捕获效率；

ν——流体的运动粘度。

$f(\alpha)$反映能垒对颗粒和气泡附着的影响。$U_{max}=0$，$f(\alpha)$为 1，意味着所有颗粒与气泡的接触均导致粘着。对于亲水颗粒，$U_{max}\to\infty$，$f(\alpha)$趋近于 0。U_{max}与 $f(\alpha)$的关系示于下式：

$$f(\alpha) = \frac{3U_{max}}{\overline{w^2}}\exp\left[-\frac{3U_{max}}{\overline{w^2}m_p}\right] + \exp\left[-\frac{3U_{max}}{\overline{w^2}m_p}\right] \tag{4-23}$$

$$\overline{w^2} = \frac{1}{3}(R_p + R_b)^2(\frac{\varepsilon}{\nu})$$

式中 m_p——颗粒的密度；

$\overline{w^2}$——颗粒与气泡的相对速度的均方根。

分析式(4-23)可知，碰撞频率与颗粒和气泡的浓度、粒度、密度及湍流强度有关。

颗粒—气泡集合体形成后，在向上浮升的过程中受到流体运动的破坏作用。特别在强湍流场中，只要作用于集合体的剪切及拉伸应力超过颗粒—气泡的粘着强度时，集合体将破裂。计算表明，

在叶轮周速为 6～8 m/s 的机械搅拌式浮选机中，这种破裂只发生在叶轮区内。一旦颗粒--气泡集合体离开叶轮区进入浮选区，它们就可以稳定上浮，直到进入泡沫层。对于层流流态的浮选柱，集合体一旦形成，脱落的概率是很小的，即 $P_d=0$。

颗粒—气泡的惯性碰撞时间极短。例如，一个0.5～0.8 mm的颗粒与 2 mm 气泡的惯性碰撞时间为5～15 ms，在这样短的时间内，固体颗粒—气泡间的水化膜要完成薄化和破裂，进而出现气液固三相接触线并扩展至形成稳定的润湿周边。三相接触周边的扩展和界面液膜的薄化破裂都是成功浮选所必需的。从颗粒—气泡最初接触到完成粘附所经历的时间称为诱导时间或附着时间。

作为颗粒--气泡附着的预测，诱导时间应小于接触时间，其值通常在几毫秒内。仅滑石这样的天然疏水性矿物在纯水中的诱导时间小于 0.001 s，满足这个要求。然而，对于大多数亲水的天然矿物颗粒，仅需添加少量捕收剂已足以使诱导时间减少到 0.001 s 或更小。

矿粒从气/液界面脱落的主要原因是矿浆湍流赋予矿粒的惯性脱落力。粘着在气/液界面的矿粒受重力、浮力、毛细压力、粘着力及惯性脱落力等五种作用力的作用。因此，疏水矿粒—气泡联合体的稳定性取决于矿浆的湍流强度、矿粒的疏水性、粒度及密度。

表 4-15 列出在密度一定时，矿浆的湍流强度 ε、矿粒的疏水性 θ 及粒度 d 关系的计算结果。

表 4-15　矿浆的湍流强度 ε，矿粒的疏水性 θ 及矿粒粒度 d 之间的关系

$\varepsilon/m^2 \cdot s^{-3}$	d/mm	θ/(°)
1000	0.01	0.7
	0.05	5.5
	0.1	16
	0.15	34
	0.2	68
	0.209	90

续表 4-15

$\varepsilon/m^2 \cdot s^{-3}$	d/mm	θ/(°)
100	0.1	8
	0.2	21
	0.3	41
	0.39	90
1	0.3	19
	0.4	26
	0.56	46

3. 泡沫浮选的工艺因素及流程

泡沫浮选的分选效果受矿粒的粒度影响很大。泡沫浮选是处理细粒物料的有效方法，其粒度下限可小至5 μm左右，粒度上限约在0.1 mm左右，最佳粒度范围介于5～74 μm。超出最佳粒度范围的矿粒，可浮性变坏，选择性降低。粗粒由于质量大、比表面积小、与气泡接触粘着的概率减小，即使发生粘着，因惯性力过大，也极易从气泡上脱落，或使过载的气泡浮升困难。通常，为了强化粗粒浮选，常采用增加捕收剂用量或与油类捕收剂一起混用，来提高粗粒表面的疏水性和与气泡粘着的牢固度。也可采用适于粗粒浮选的专用设备和方法，如曾在我国用过的团粒浮选(粒浮)，和国外已有应用的泡沫分选等。矿粒过细，由于质量小，比表面大，会给浮选过程带来一系列困难。突出的如与气泡的碰撞及粘着效率减小，可浮性降低，微粒间的互凝，以及矿泥无选择性地在粗粒表面罩盖和在气泡表面的“装甲”等，都会影响过程的选择性和回收率。为了排除微粒矿泥对浮选的有害影响，实践中常采用浮选前预先脱泥和泥砂分选的方法。为了强化微细粒浮选，采用如前所述的剪切絮凝浮选、载体浮选、乳化浮选等适于微粒浮选的新工艺。

泡沫浮选的工艺流程和药剂制度，根据矿石类型、矿物种类、以及对工艺指标的要求不同而多种多样，各有差别，通过流程的变化和药剂制度的调整，可从矿石中分别回收各有用的组分。以多金

属硫化矿为例，有如图4-30所示的三种基本原则流程，即优先浮选流程[图 4-30(a)]、混合浮选流程[图 4-30(b)]和混合—优先浮选流程[图 4-30(c)]。

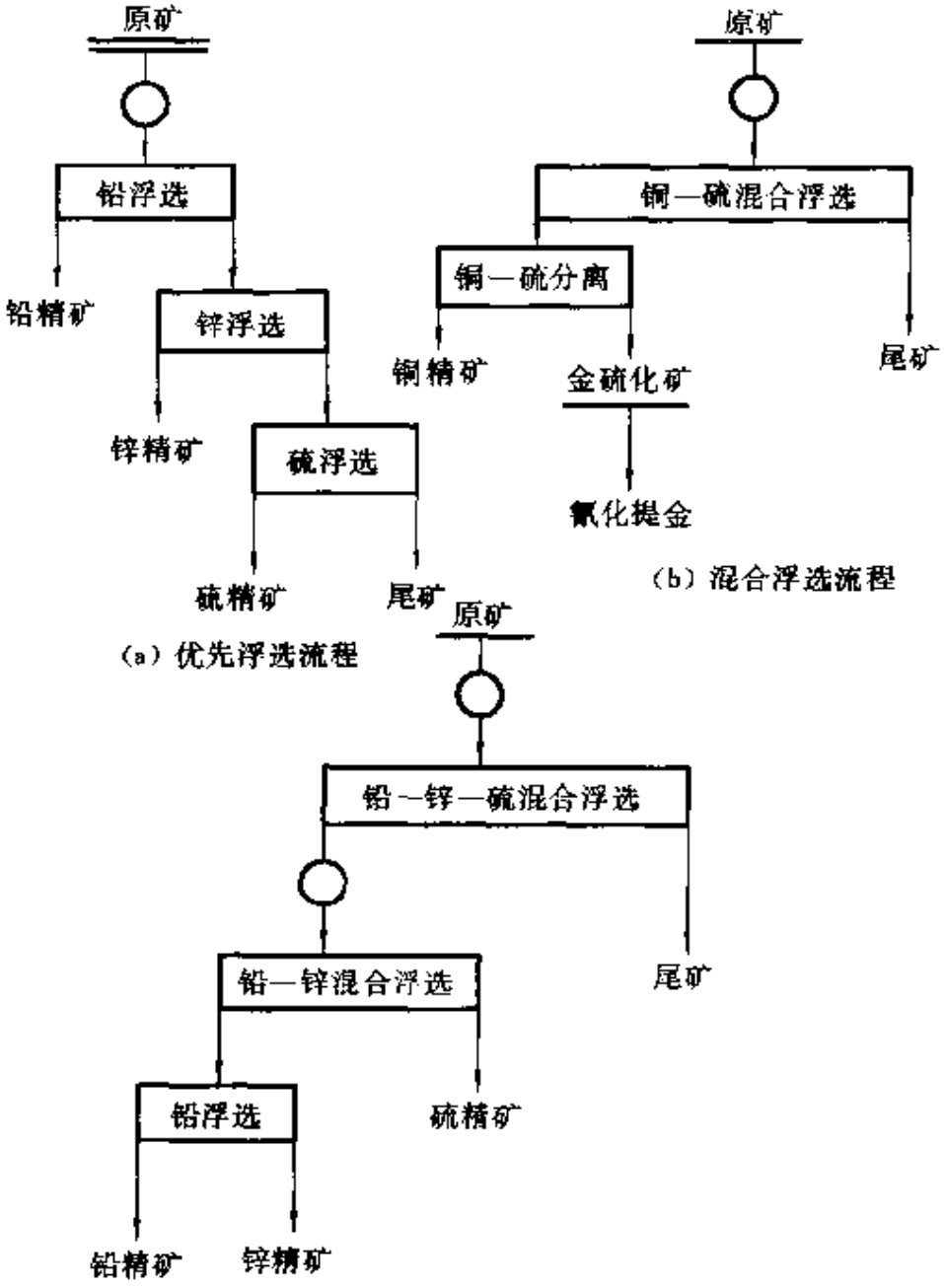


图 4-30　泡沫浮选的三种基本流程

二、选择性高分子絮凝分选

（一）概述

高分子絮凝在固液分离和水处理技术方面已有广泛的应用。在矿物分选中，随着资源的日益贫细杂化，高分子絮凝分选成为处理微细粒矿的重要手段之一。高分子选择性絮凝分选目前已有很多实验室和半工业性实验成果，也有工业应用，其应用范围包括铁矿、铜矿、钾盐、锡矿、钾盐矿、硅铝酸盐、磷酸盐、锰矿、粘土矿、铝土矿和煤等。

选择性高分子絮凝分选是从稳定分散的悬浮液中选择性絮凝其中某一组分，使之与其他仍处于分散状态的组分分离，从而达到分选的目的。选择性高分子絮凝分选成功的关键在于选择合适的絮凝剂和调节矿浆的物理化学性质，以使药剂与矿物表面的作用具有一定的专属性。选择性絮凝过程可分为几个阶段，首先使悬浮液中的固体颗粒充分而稳定的分散，加入絮凝剂后，絮凝剂选择性吸附在一部分颗粒表面，使其形成絮团，最终与另一部分仍处于稳定分散的颗粒分离。

一般认为高分子絮凝的作用机理是架桥机理，如图 4-31 所示。

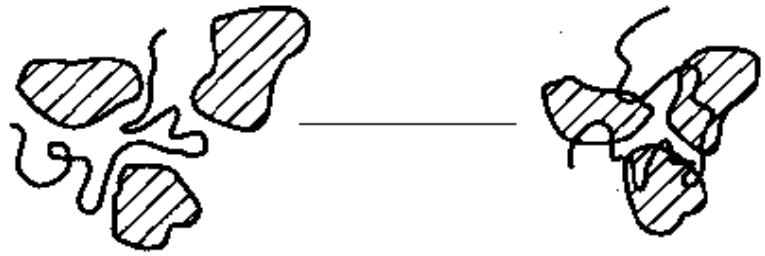


图 4-31 高分子絮凝模式

高分子絮凝剂分子含有能与矿物颗粒表面相互作用的化学基团。高分子链上的某些基团吸附在颗粒表面上，而链的其余部分则

朝外伸向溶液中。当另一个具有吸附空位的颗粒接触到聚合物分子的外伸部分，就会发生同样的吸着。这样，两个颗粒借助于聚合物分子连接形成聚集体，聚合物分子起桥连作用。桥连作用的必要条件是：① 高分子在表面的吸附不紧密，有足够数量的链环、链尾向颗粒周围自由伸出；② 高分子在表面的吸附比较稀疏，颗粒表面有足够的可供进一步吸附的空位。

（二）高分子絮凝剂

常用的高分子絮凝剂有天然高分子聚合物（如淀粉、单宁、糊精、明胶、羧甲基纤维素、腐殖酸钠等）和合成高分子聚合物（如聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯亚胺、二甲胺乙酯等）两大类。天然高分子聚合物作絮凝剂已获实际应用（如淀粉等）。以来源广的石油化工产品为原料，通过人工合成的方法，使分子链上接枝一个官能团，该官能团能与目的矿物发生吸附，这是高分子选择性絮凝分选的发展方向。

（三）选择性絮凝工艺

矿物选择性絮凝分选工艺大体包括如下环节：① 矿浆分散；② 絮凝剂选择性吸附及形成絮团；③ 絮团的调整，以形成符合后续分离过程所要求的絮团，并使絮团中夹杂物减至最小；④ 从悬浮液中分离絮团。

选择性絮凝的关键是吸附过程的选择性，为此可采用以下措施：① 调整悬浮介质的 pH 值及离子组成，调节矿粒界面性质（如表面电性等），以利于絮凝剂的选择性吸附；② 选用具有高吸附活性官能团的高分子絮凝剂；③ 与其他选择性高的药剂联合使用。阴离子型高分子絮凝剂具有较强的絮凝能力，但选择性往往不足，为提高其选择性也可联合使用表面活性剂。例如，水解聚丙烯酰胺（HPAM）与油酸钠联合使用，可强化对赤铁矿的选择性絮凝作用。

抑制剂的添加也很重要，它可以阻止聚合物在非目的矿物表面上的吸附。常用的分散剂，如水玻璃、六偏磷酸钠等，在分散脉石

矿物的同时，也有抑制作用。用六偏磷酸钠与氟化钠作分散剂和抑制剂，阴离子聚丙烯酰胺为选择性絮凝剂，能有效地分离赤铁矿与石英的混合物。同样，用适当的活化剂可导致聚合物在目的矿物上的吸附，从而提高其选择性。例如，用阴离子聚合物作絮凝剂时，多价金属阳离子往往可以起到活化作用。

合理添加絮凝剂也是提高絮凝效果及其选择性的重要因素。高分子絮凝剂的絮凝效果与絮凝剂的浓度有关。一般在较低用量下即能保证有效的絮凝，过量絮凝剂反而导致微粒分散。通常认为，絮凝剂在矿粒表面吸附量达到50%单分子覆盖时，絮凝效果最佳。因此，对选择性絮凝而言，高聚物用量比固液分离中的絮凝要少许多，适宜用量应视具体情况通过实验确定。

添加高分子絮凝剂时必须控制搅拌强度，因为絮凝剂分子链较长，经受强烈的剪切作用时易造成分子断链，引起絮凝剂的降解，使悬浮液重新分散。为解决夹杂问题，一般应保持适度的搅拌和较低的矿浆浓度。选择性分选的矿浆浓度一般在10%左右，过高的固体含量可能导致严重的机械夹带。

絮团与悬浮液的分离可用典型的物理方法，如沉降脱泥，磁选，甚至筛分法，有时也可用絮团分选法。沉降脱泥常用浓缩机或其他浓缩设备，把絮团从悬浮液中分离出来。该方法在铁矿物的选择性絮凝方面已有工业应用。除浓缩机外尚可采用洗涤柱、淘洗溜槽等分离设备。

（四）选择性絮凝的应用研究和工业实例

自20世纪中叶以来便已开展包括黑色、有色和非金属多种矿石的选择性絮凝分选研究，其中比较成熟的有铁矿、铜矿、锡矿、钾盐矿、磷酸盐矿、粘土矿、铝土矿和煤等。表4-16列举各种矿物混合物的实验室或半工业性试验规模的选择性絮凝分离方案。

表 4-16　各种矿物混合物的选择性絮凝分离

矿物混合物		絮凝剂	辅助剂	分离方法
被絮凝	被分散			
赤铁矿	石英	淀粉，石膏粉，腐殖酸钠	NaOH，Na_2SiO_3，$(NaPO_3)_6$	(1)
赤铁矿	硅酸盐，铝酸盐	强水解聚丙烯酰胺	NaF 或 NaCl $(NaPO_3)_6$	(1)
硅酸盐	赤铁矿	弱水解聚丙烯酰胺	NaF 或 NaCl $(NaPO_3)_6$	(1)
TiO_2 杂质	高岭土	聚丙烯酰胺	Na_2SiO_3，NaCl $(NaPO_3)_6$	(1)
磷酸盐矿物	石英，粘土	阴离子淀粉	NaOH	(1)
黄铁矿	石英	聚丙烯酰胺（聚丙烯腈）		(1)
闪锌矿	石英	聚丙烯酰胺（聚丙烯腈）		(1)
菱锌矿	石英	聚丙烯酰胺（聚丙烯腈）		(1)
氧化镁，碳酸盐	脉石	聚丙烯酰胺（聚丙烯腈）	硫酸铝	(1)
滑石，褐铁矿	细粒黄铁矿	聚乙烯氧化物	起泡剂	(2)
脉石	铬铁矿	羧甲基纤维素	NaOH，Na_2SiO_3	(3)
方铅矿	石英	水解聚丙烯酰胺		(4)
方铅矿	方解石	弱水解聚丙烯酰胺	Na_2S，Na_2SiO_3	(4)
方解石	石英	水解聚丙烯酰胺		(4)
方解石	金红石	强水解聚丙烯酰胺	$(NaPO_3)_6$	(4)
铝土矿	石英	强水解聚丙烯酰胺	$(NaPO_3)_6$	(4)
煤	页岩	聚丙烯酰胺	$(NaPO_3)_6+Ca^{2+}$	(4)
重晶石	萤石，石英	玉米淀粉	Na_2SiO_3	(4)

续表 4-16

矿物混合物		絮凝剂	辅助剂	分离方法
被絮凝	被分散			
硅孔雀石	石英	纤维素黄药	NaOH，Na_2S NaCl	(4)
硅孔雀石	石英	非离子型聚丙烯酰胺	$(NaPO_3)_6$，NaCl	(4)
氧化铜	白云石	聚丙烯酰胺—双乙羟基乙二醛	$(NaPO_3)_6$	(4)
硫化铜矿物	石英，方解石		NaCl	
钛铁矿	长石	水解聚丙烯酰胺	NaF	(4)
褐铁矿	石英，粘土	水解聚丙烯酰胺	NaOH，$(NaPO_3)_6$	(4)
锡石	石英	水解聚丙烯酰胺	$CuSO_4$，$Pb(NO_3)_2$	(4)

注：(1) 絮凝脱泥浮选：用 NaOH、Na_2SiO_3 分散，赤铁矿絮凝下沉，脱出脉石，阳离子捕收剂浮选夹杂脉石；

(2) 选择性絮凝后，用浮选法除去被絮凝的脉石矿物，然后再用浮选分离呈分散状态的有用矿物，如絮凝粘土，用浮选将粘土絮团浮去，然后进行钾盐浮选；

(3) 絮凝脉石，然后浮选有用矿物，如铬铁矿在pH＝11.5，用羧甲基纤维素絮凝脉石，油酸浮选铬铁矿；

(4) 在浮选前进行粗细粒分级，粗粒浮选，细粒选择性絮凝。

美国矿山局和克利夫兰克利夫斯(Cleveland CliffsInc)钢铁公司合作，早在 20 世纪 60 年代就开始了马凯特细粒非磁性氧化铁燧岩的研究工作，经十多年的努力，终于在 1974 年建成世界上第一个应用选择性絮凝—脱泥—浮选工艺的蒂尔登(Tilden)选矿厂。该厂处理难选细粒嵌布的非磁性铁燧岩，其主要铁矿物为赤铁矿和假象赤铁矿，脉石矿物主要是石英、燧石和其他硅酸盐矿物。铁矿物平均嵌布粒度为10～25 μm，原矿磨至－25 μm(500 网目)85%，才能达到充分解离。原矿铁品位平均 36.6%，$SiO_2$46.6% ，

可获铁品位为65%～66%，铁回收率 70%～75%的铁精矿。图4-32为蒂尔登选矿厂流程图。

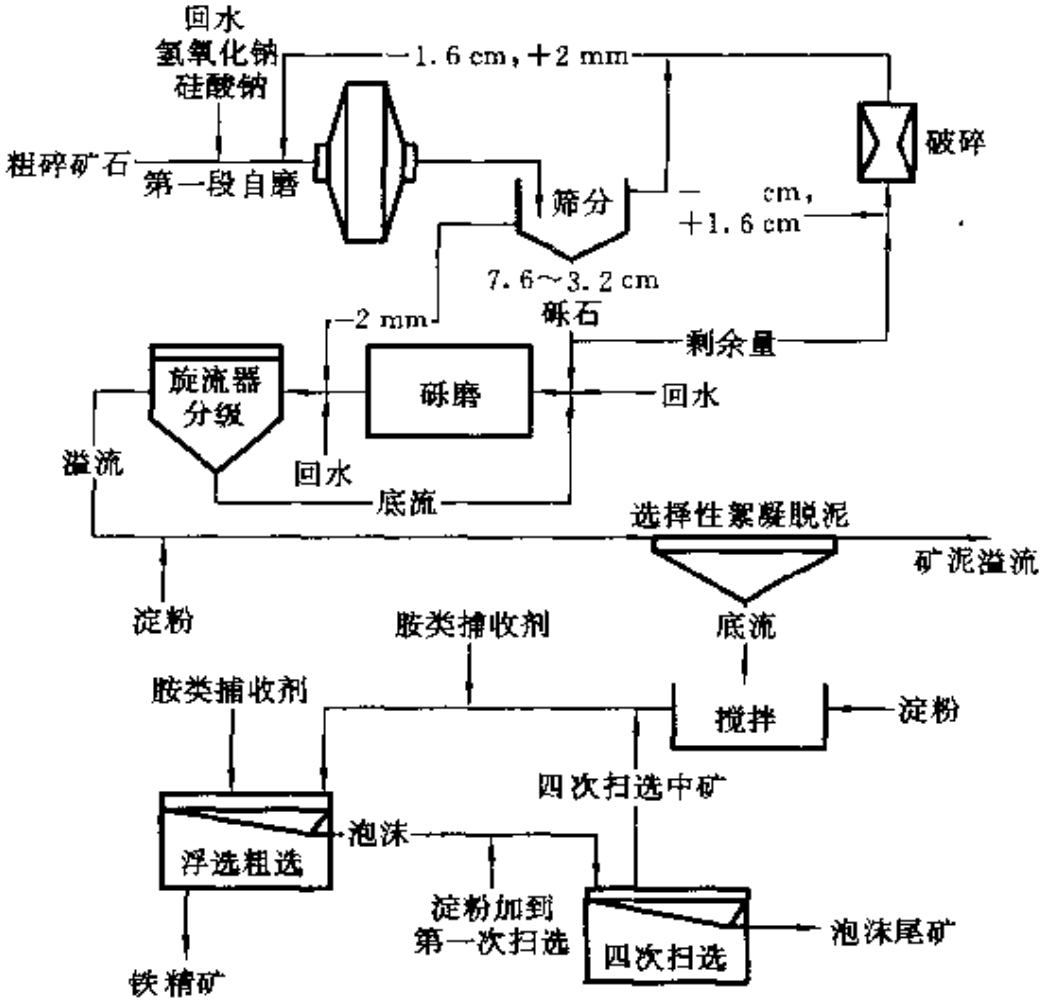


图 4-32　蒂尔登选矿厂流程图

该工艺过程选用玉米淀粉为絮凝剂，用氢氧化钠、聚磷酸钠作为调整分散剂，加在磨矿机中，矿浆 pH 值为 11。苛性淀粉能有效地同时对氧化铁起选择性絮凝作用及抑制作用。

（撰稿人：卢寿慈　王怀法）

第五章 物料的表面改性、化学加工与成型

第一节 矿物的表面改性

表面改性是指采用一定的方法对矿物进行表面处理，有目的地改变矿物表面的物理、化学性质，以满足矿物加工或应用需要的一种工艺。表面改性在矿物加工应用领域中具有十分重要的意义。

表面改性的作用主要表现在以下几个方面：

(1) 改善填料性能。矿物粉体特别是非金属填料矿物粉体的表面改性可改善填料与基体的相容性和润湿性，提高它在基体中的分散性，增强与基体的界面结合力，从而提高材料的机械强度和综合性能，使复合材料具有特殊的性能，扩大其应用范围和应用领域。表面改性是矿物超细粉体获得有效应用和功能化的前提。经过改性等深加工的矿物材料在工业部门中已得到广泛应用，越来越多的行业开始大量使用表面改性矿物。目前改性矿物最大的用户是塑料工业，占总用量的70%，其次是橡胶工业占15%，其余占15%。改性矿物在塑料工业中的用量每年以15%的速度增长，比普通填料高6%。总之，表面改性是作为工业制品填料的非金属矿物从一般性填料转变为功能性填料的重要途径。

(2) 改善或提高矿物的应用性能和价值。例如：珠光颜料是用金属氧化物颜料涂敷在云母表面形成珠光云母粉，可广泛用于化妆品、油墨、塑料、油漆等方面，大大提高了云母粉的价值。一些矿物颜料经过改性后，可生产出高档的化工产品。

(3) 对某些有害健康的矿物进行表面处理后，可满足环保和

健康法规的要求。

(4) 矿物表面改性是复杂矿物原料获得有效分离并提纯的前提。对目的矿物进行表面改性是浮选的技术基础。在其他分选技术中也有应用。

(5) 在超细粉体的制备和储运过程中，分散是一个重要环节，而表面改性是粉体分散的一个重要方法。此外表面改性还可起到助磨和助滤的作用。

矿物表面改性按原理可分为化学法、物理法和物理化学法等，下面将逐一进行讨论。

一、矿物表面的化学改性

利用各种化学药剂对矿物进行表面改性的方法，统称为化学法。化学改性是应用最广泛的矿物表面改性方法。

(一) 化学法的分类

化学法可包括沉淀反应改性、包敷处理改性、外膜层改性(胶囊法)及表面化学改性等。

1. 沉淀反应改性

沉淀反应改性是利用化学沉淀反应将生成物沉积在矿粒表面形成一层或多层改性层的方法。通过这种方法可改善矿物粉体某些性质，如光泽、着色力、耐候性、耐热性等。沉淀反应改性是无机矿物颜料表面改性最常用的方法之一。

沉淀反应改性基本的反应是金属离子的水解，水解反应可发生在溶液中或直接在矿物的表面上。在矿物颗粒表面上可能发生的反应如下：

$$SOH + 2Me^{2+} + 2H_2O \longrightarrow SOMe_2(OH)_2^{+} + 3H^{+}$$

$$SOH + 4Me^{2+} + 5H_2O \longrightarrow SOMe_4(OH)_5^{2+} + 6H^{+}$$

$$SOH + Me^{2+} \longrightarrow SOMe^{+} + H^{+}$$

$$SOH + Me^{2+} + 2H_2O \longrightarrow SOH\cdots Me(OH)_2(s) + 2H^{+}$$

$$SOH+Me^{2+}+H_2O \rightleftharpoons SOMe(OH)+2H^+$$

$$2SOH+Me^{2-} \rightleftharpoons (SO)_2Me+2H^+$$

$$SOH+4Me^{2-}+3H_2O \rightleftharpoons SOMe_4(OH)_3^{4-}+4H^-$$

SOH 代表表面的羟基基团。

2. 包敷处理改性

包敷处理改性是利用无机物或有机物对矿粒表面进行包敷以达到改性的方法。包敷法已广泛用于铸造石英砂、油井过滤石英砂等的改性。再如，用荧光涂料涂覆的石英砂作示踪矿物，可代替放射性同位素示踪粒子，且对生物机体无损害。包敷处理的基本过程是将矿物颗粒和改性物质按一定比例混合后搅拌或捏合，在机械力及表面力的作用下，改性剂附着在矿物的表面上，形成有序的混合体，然后在机械或其他方式作用下，改性剂固定或成膜包敷在矿粒表面，近而形成多层包敷。

3. 外膜层改性(胶囊化)

外膜层改性是在矿粒表面包上一层其他物质的薄膜，使矿粒表面性质发生变化的方法。与包敷处理改性不同之处在于所包上的外膜层是均匀的，形如胶囊。所包上的外膜层具有保护核内物质，调节、放出核内物质的机能。胶囊化改变了物质的外表形态和性质。

胶囊化主要有喷涂包覆、喷雾干燥、界面聚合、相分离和溶解分散冷却法等工艺。

作为胶囊壁的材料可以是有机聚合物，也可以是无机物质如 TiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、ZnO 和硅酸盐类。胶芯物质有碳酸镁、硅酸铝、保险粉或其他气态、液态物质。

胶囊化一般用于粉状药物、肥料，使其效能逐步释放。由于药品药效的缓释性需求而出现的固体药粉的胶囊化是胶囊化改性的最初发展起因，微小胶囊化改性的另一个特点是能够将液滴固体化。其应用现已扩大到食品添加剂、化妆品领域。如具有遮盖功能

的高岭土粉、钛白粉；具有防紫外线的微粒钛白粉等。

4. 表面化学改性

表面化学改性是利用化学药剂与矿物表面进行化学反应或在表面吸附以达到矿物改性的方法。这是目前应用最广泛的方法。表面化学改性主要用于矿物浮选及矿物填料的生产，也用于其他行业，如用羧甲基田菁胶对高岭土、蒙脱石进行改性后，使陶坯瓷料可塑性提高 56%，干燥强度提高 61%。

（二）化学改性剂

1. 概述

矿物的化学改性，主要是依靠化学改性剂在矿物表面的吸附、反应、包敷、成膜等来实现的。因此化学改性剂对于矿物粉体的表面改性具有决定性的作用。根据处理对象及用途的不同，化学改性剂主要有浮选药剂（主要为捕收剂、调整剂）、颜填料表面改性剂（主要为偶联剂、表面活性剂、有机低聚物等）、助剂（助磨剂、助滤剂）等。

2. 浮选药剂

为了达到多种矿物浮选分离的目的，单纯利用矿物的自然润湿性是不够的，必须对矿物的润湿性进行调节，扩大被分离矿物间的润湿性差别，使某些矿物表面疏水化，而另一些矿物表面进一步亲水化。浮选过程主要用化学方法调节矿物表面的润湿性，这也是浮选药剂的主要功能。药剂，特别是捕收剂和调整剂可作用于固液界面实现矿物润湿性的改变，或者在液相中间接地控制润湿性的调节过程。

绝大多数捕收剂为杂极性的表面活性剂，根据其结构特点，分类见图 4-31。

捕收剂借极性基与矿物表面结合，使矿物表面的不饱和键得到补偿，非极性基——碳氢链朝外伸出，隔断或减弱表面与水分子的作用，使矿物表面疏水。大量研究表明，矿物表面吸附层有以下

特点：

为了使矿物浮选，并不需要在矿物表面形成完整的单分子覆盖。

捕收剂在矿物表面的分布是不均一的，主要吸附在棱、角、裂隙等能量不平衡的活性区域。

捕收剂吸附层的组分是复杂的，既可能有化学吸附成分，又可能同时存在分子吸附，甚至还可能粘附有捕收剂在水溶液中形成的某些胶态物质。

调整剂可以直接改变矿物的润湿性，也可以通过增强或减弱捕收剂的作用间接地调节矿物的润湿性；调整剂还对矿浆的离子、分子组成及气液相界面性质起调节作用。调整剂的分类见图4-32。

3. 助剂

目前常用的助剂有助磨剂和助滤剂两种。

凡是在粉碎过程中能够显著提高粉碎效率或降低能耗的化学物质（包括固态、液态、气态）称为助磨剂。根据物理化学性质，助磨剂可分为有机助磨剂和无机助磨剂；按照添加时的物质形态，助磨剂可分为固体、液体和气体助磨剂。固体助磨剂主要有：硬脂酸盐类、胶体二氧化硅、碳黑、氧化镁粉和胶体石墨等。液体助磨剂包括某些表面活性剂、分散剂等，如三乙醇胺、烷基油酸钠、十二胺、聚羧酸盐、六偏磷酸钠等。气体助磨剂主要有：丙酮、硝基甲烷、甲醇、四氯化碳等。研究表明：凡是能够降低固体表面能和弹性变形能的化学物质就能降低被磨物料的强度，从而都可作为助磨剂使用。

所谓助滤剂就是能够提高过滤效率，降低滤饼水分的药剂。助滤剂主要有两种类型，一种是表面活性剂型助滤剂，包括阴离子型表面活性剂，如琥珀磺酸盐及其衍生物、烷基和烷芳基磺酸盐及硫酸盐、环烷酸皂、氧化石蜡皂等；阳离子表面活性剂多为脂肪胺类化合物；非离子表面活性剂如聚氧乙烯醚及其衍生物等；两性表面

活性剂如甜菜碱及其有机硅表面活性剂。另一种是高分子絮凝剂型助滤剂，用于固液分离的絮凝剂并不多，主要是人工合成的多种分子量的不同极性的聚丙烯酰胺。

4. 矿物颜填料表面改性剂

矿物颜填料表面改性剂主要使用偶联剂，偶联剂是两性结构物质，分子的一部分基团可与矿物表面的各种官能团反应，形成强有力的化学键合，分子的另一部分则与有机高分子发生化学反应或物理缠绕，从而将矿物与有机基体两种性质差异很大的材料牢固地结合在一起。在复合材料中使用偶联剂还可提高填料的填加量，改善体系的流变性能。偶联剂常见类型主要为有机硅、钛酸酯、铝酸酯和有机铬化合物。其中钛酸酯偶联剂是美国 Kenrich 石油化学公司于 20 世纪 70 年代开发的一类新型偶联剂，至今已有几十种品种，改性效果好，价格低廉，是无机填料和颜料等广泛使用的表面改性剂。其次为有机硅偶联剂。钛酸酯偶联剂又分单烷氧基型、螯合型、配位型以及季胺盐水溶型等几种。有机硅品种很多，按大类分为有机硅单体、硅烷偶联剂、有机硅高聚物等。有机硅高聚物又分为硅油、硅橡胶、硅树脂等三类。除硅橡胶和硅树脂外，其他几类中的很多品种都可用于对矿物材料改性，其中最常用的是硅烷偶联剂。除上述偶联剂外，有机膦、硼化合物也获得较好应用。

聚合物改性剂是新发展起来的一类改性剂，低分子量的聚合物改性剂主要有分子量为 1500～5000 的聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯，经部分氧化变成分子链上含羧基和烃基的化合物，但更多的是它们与马来酸酐的接枝共聚产物。这种改性剂的基体结构与聚烯烃相近，相容性好，官能团化后和矿物表面可与强键发生作用，因此得到广泛应用。表5-1为常用的矿物颜填料表面改性剂分类表。

属于表面活性剂类改性剂包括脂肪酸、树脂酸及其盐类、氨基酸、其他阴阳离子表面活性剂和木质素等。高级脂肪酸分子一端为 C_{16}～C_{18}的烷基和聚合物的结构相近，彼此相容性好，分子另一端

表 5-1 常用的矿物颜填料表面改性剂分类表

名称	分类	特性	应用
偶联剂	有机硅、钛酸酯、锆类和有机铬化合物	两性结构，分子中的一部分可与颜填料表面官能团反应，另一部分基团与有机高分子可发生物理缠绕或化学反应	应用最广泛的一种改性剂，广泛用于颜填料的表面改性，可提高颜填料的加填量，改善体系的流变性能
表面活性剂	高级脂肪酸类、脂肪胺类、非离子表面活性剂、磷酸盐	分子一端为烷基与聚合物结构相近，彼此相容性好，另一端与颜填料表面发生作用。其价格比偶联剂便宜，但效果往往稍差	应用于蒙脱石、膨润土、海泡石、碳酸钙、硅灰石、氢氧化铝等填料及其一些颜料
聚合物	低分子量聚合物和可在颜填料表面（或层间）进行聚合反应的单体等	低分子量聚合物改性剂主要是分子量为 1500～5000 的聚合物、共聚物以及经过氧化改性的产物。此外还有用于有机颜料改性的颜料衍生物等。这种改性剂由于和基体结构相似，相容性好，改性效果好	聚合物包敷改性已用于工业，单体接枝改性仍处于实验室阶段，主要用于碳酸钙、高岭土等填料以及无机、有机颜料
	聚合物型非水体系分散剂也可作为颜料的改性剂，包括聚酯类分散剂、分散颜料的接枝共聚物分散剂等	分子量在 1000～10000 之间，分子结构包括聚合物链和锚固基团两部分，具有许多独特的分散效果，因此称为超分散剂	常用于颜料、填料等在非水介质中的分散及其改性，可极大地改善这些产品的加工工艺和应用性

为羧基及其盐类可与无机矿物表面发生作用。常用的高级脂肪酸类改性剂有油酸及其钠盐、硬脂酸及其钠、胺、钙、锌盐等。此外还

有非离子表面活性剂和磷酸脂等。表面活性剂与偶联剂相比具有价格便宜、生产量大等优点，但有时改性效果不如偶联剂，有些还有毒。

以上介绍的主要是矿物颜填料的有机改性剂，有时矿物颜填料为了提高其利用价值，要进行无机改性。例如氧化钛、氧化铬、氧化铁、氧化锆等金属氧化物及其盐（如硫酸氧钛、四氯化钛）可用于云母的表面改性以制备珠光云母。Al_2O_3、SiO_2等可用于颜料，如二氧化钛等的表面处理，以提高颜料的保光和耐候性，改善着色力和遮盖力等性能。这类改性剂主要是胶粒金属氧化物及其盐。

（三）表面化学改性机理

化学改性剂之所以能够改变矿物表面的特性，主要是通过吸附作用来实现的。用于泡沫浮选的浮选药剂和用于颜填料表面改性的改性剂以及助磨剂、助滤剂等基本上都是以吸附的方式作用在固体表面上的。化学吸附及特性吸附是单分子层吸附，而物理吸附往往是多层的，能达到几百 nm 的厚度；沉淀反应及包敷处理可在矿物颗粒表面形成几十甚至几百 nm 厚度的包敷层。原则上讲，要达到表面改性的目的，单分子层的厚度已足够，这就是化学改性被广泛应用的原因之一。

特定的化学药剂吸附在固体颗粒上，能够改变颗粒的表面性质，如捕收剂、偶联剂。然而一些在溶液中的化学药剂能够通过影响另一些化学药剂的吸附而达到改性的目的，如调整剂等。

按照矿物与药剂之间作用力的本质，吸附可分为物理吸附和化学吸附两大类，颗粒与药剂之间的吸附力可包括化学力（共价键或者配位键）、氢键力、静电力、疏水作用力等，吸附的本质取决于哪种力起支配作用。按照吸附发生的固液界面的位置可分为双电层内层吸附、特性吸附、扩散层吸附等；按照吸附剂的种类，可分为分子吸附和离子吸附。化学改性剂与矿物表面的吸附形式及特征见表 5-2。

表 5-2 吸附剂在矿物表面吸附形式及特征分类

吸附性质	吸附部位	吸附形式	吸附特点
表面化学反应	固相反应	在表面生成独立新相	多层
化学吸附	双电层内层	非类质同像离子或分子的化学吸附	生成表面化合物(单分子层)
		类质同像离子的交换吸附	可深入固相晶格内部
		定位离子吸附	非等当量吸附,改变表面电位
物理吸附向化学吸附过渡	双电层外层	离子的特性吸附	可引起动电位变号
		离子的扩散层吸附	压缩双电层,静电物理吸附性质
物理吸附	相界面	分子的氢键吸附	强分子吸附,具有向化学吸附的过渡性质
		偶极分子吸附	较强分子吸附
		饱和碳氧化合物分子的色散吸附	弱分子吸附
粘附	相一相作用		机械粘附性质

以硅烷偶联剂与矿物间作用为例。按共价键理论,硅烷偶联剂与矿物间的作用可表述为下列过程:① 硅烷分子吸收水分,发生水解反应;② 硅烷分子间缩聚成低聚物;③ 硅烷水解物与矿物表面羟基缩合、脱水,低聚物和矿物表面羟基形成氢键;④ 脱水反应发生,氢键转化为共价键。经上述反应过程,矿物表面最终被药剂覆盖,形成界面区域。

(四) 表面改性剂与改性矿物之间的适应性

矿物表面改性效果的好坏,除与改性剂的性能有关外,还与被改性矿物的本身特性有很大关系,化学改性剂与矿物之间达到一定的匹配,才能达到好的改性效果。

1. 矿物结构与浮选药剂之间的关系

矿物表面的不饱和键性质、矿物表面的化学结构特性在很大程度上决定着矿物与浮选药剂的作用特性及浮选药剂的选择。如萤石、白钨矿等盐类矿物，以离子键为主，刚玉、锡石等矿物，以离子键—共价键为主，适用脂肪酸浮选，吸附特性为物理、化学吸附；而重有色金属硫化矿如方铅矿有明显的金属键，闪锌矿有50%的离子键，它们有解理面，弱极性，有一定的天然可浮性，用硫氢捕收剂浮选，以化学吸附为主。表5-3显示了矿物结构与浮选行为的密切关系。

表5-3　　矿物结构和浮选行为

结晶特征	价键	典型矿物	与药剂作用及可浮性
针片状	共价键	元素硒、石墨、辉钼矿	沿范氏键方向解理，解理面非极性，有天然可浮性，可用烃油浮选，同药剂作用为物理吸附
金刚石型	共价键	金刚石	无良好解理面，可能无天然可浮性，可用油类浮选，物理吸附
金属结晶	金属键	自然金、银、铜	可用硫氢捕收剂浮选，化学吸附
半金属结晶	共价键 金属键	重有色金属硫化矿	如方铅矿、闪锌矿、黄铁矿有解理面，弱极性，有一定天然可浮性，用硫氢捕收剂浮选，化学吸附为主
硅酸盐类	共价键 离子键	以硅氧四面体为基本构造，硅氧离子性40%。如橄榄石、镁黄长石、绿柱石、透辉石、滑石、石英等	有些有解理面，有些无解理面，有些解理不良，大部分有极性，无天然可浮性，只有极少数为滑石是非极性，有天然可浮性。用脂肪酸、胺浮选，有时需活化，物理吸附为主，部分化学吸附
金属氧化物	离子键	刚玉、金红石、赤铁矿等	有解理面，极性，用脂肪酸浮选，以化学吸附
复离子晶体	离子键	CO_3^{2-}、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}等含氧酸盐，复离子内部为共价键，阴阳离子间为离子键	有解理面，极性，用脂肪酸浮选，以化学吸附为主
简单离子晶体	离子键	卤化物盐类，晶素是离子	有解理面，极性，用胺、脂肪酸浮选，物理吸附

捕收剂与硫化矿物表面的作用机理是浮选理论中研究最早最多的领域，有许多流行的观点，下面介绍其中的两种。

(1) 有机硫代化合物与矿物表面作用的化学吸附观点

所有的化学吸附的基本根据是 Fajans-Paneth 法则，表5-4列出了一些有机硫代酸重金属盐的溶度积数据。

表 5-4 乙黄药、乙黑药金属盐的溶度积

化合物	L(乙黄药金属盐)	L(乙黑药金属盐)
AuA*	6.0×10^{-30}	6.0×10^{-27}
CuA	5.2×10^{-20}	1.0×10^{-16}
HgA_2	1.5×10^{-38}	1.0×10^{-32}
AgA	8.5×10^{-19}	1.2×10^{-16}
BiA_3	1.2×10^{-31}	7.5×10^{-12}
PbA_2	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-12}
SbA_3	$\sim10^{-24}$	—
SnA_2	$\sim10^{-15}$	—
CdA_2	2.6×10^{-14}	7.6×10^{-9}
CoA_2	5.6×10^{-13}	—
ZnA_2	4.9×10^{-9}	1.2×10^{-5}
FeA_2	8×10^{-8}	—
MnA_2	$>10^{-2}$	—
NiA_2	1.4×10^{-12}	1.7×10^{-4}

注：表中 A 代表捕收剂阴离子

按金属黄原酸盐的溶解难易度将金属分为三类：

第一类：易溶——Ca，Mg，Ba

第二类：溶度积小于 10^{-2}——Zn，Fe，Mn

第三类：溶度积小于 10^{-10}——Hg，Au，Bi，Sb，Cu，Pb，Co，Ni

这基本与硫化矿物可浮性的大小相符。

(2) 有机硫代化合物与矿物表面作用的电化学观点

近十年来，应用电化学手段研究硫化矿与捕收剂的作用，取得了许多引人注目的结果。

比照电化学腐蚀原理，可以认为硫化矿物表面在捕收剂溶液中进行着互相独立的又互相依存的两个电极过程。

① 氧的阴极还原过程

$$O_2+2H_2O+4e \longrightarrow 4OH^-$$

② 捕收剂阴离子(例如黄药阴离子 X^-)的阳极氧化反应。代表性的氧化反应如下：

$$MS+2X^- \longrightarrow MX_2+S^0+2e$$

$$2MS+4X^-+3H_2O \longrightarrow 2MX_2+S_2O_3^{2-}+6H^++8e$$

$$2X^- \longrightarrow X_2+2e$$

式中 MX 为硫化矿物。

上述氧化还原反应的方向及相对速率是由矿物表面和溶液之间的电位差决定的。硫化矿物—巯基捕收剂溶液的界面电位称之为残余电位(rest potential)。各种硫化矿的残余电位和表面产物列于表 5-5。由表看出，一般来说，捕收剂只在矿物的残余电位大于相应的二硫化物生成的可逆电位时，才能氧化成二硫化物。对于那些残余电位低于可逆电位的硫化物，便生成金属捕收剂盐。至于是否生成二硫化物，或者是生成金属化合物，不仅与矿物种类有关，而且也与所用的捕收剂种类有关。

如不加以专门的调整，浮选时矿浆的残余电位依矿物种类和药剂条件不同而处于一定范围之内，因而矿浆电位值可以决定捕收剂在矿物表面吸附的形式(金属捕收剂盐或二硫化物)。研究表明，硫化矿物按捕收剂吸附产物不同，可分为两类：一类是两种吸附形式都可发生，另一类只能形成二硫化物，不能形成盐，因此后者只能在较高电位下才能疏水化。利用这一点，通过调节电位，可以改善硫化矿物之间的分离，这就是“电位调控浮选”技术。

表 5-5 巯基捕收剂与硫化矿物作用，表面残余电位和反应产物

	乙基黄原酸钾(6.25×10^{-4}mol/L，pH 值为 7)氧化成双黄药的可逆电位为 0.13 V		二乙基二硫代胺基甲酸钠(100×10^{-6}，pH 值为 8)氧化成二硫化物的可逆电位为 0.176 V	
矿物	残余电位/V	反应产物	残余电位/V	反应产物
黄铁矿	0.22	双黄药	0.475	二硫化物
砷黄铁矿	0.22	双黄药		
磁黄铁矿	0.21	双黄药		
黄铜矿	0.14	双黄药	0.095	金属二硫代氨基甲酸盐
铜蓝	0.05	双黄药	0.115	金属二硫代氨基甲酸盐
斑铜矿	0.06	黄原酸盐	−0.045	金属二硫代氨基甲酸盐
辉铜矿	0.06	黄原酸盐	−0.155	金属二硫代氨基甲酸盐
方铅矿	0.06	黄原酸盐	−0.035	金属二硫代氨基甲酸盐

2. 化学改性剂与矿物颜填料表面的作用

矿物颜填料改性剂的种类很多，详见表 5-1，钛酸酯偶联剂是其中最重要的一种。这里以钛酸酯偶联剂为例，说明改性剂与矿物颜填料之间的作用。

钛酸酯的通式和六个功能区如下：

$$\underset{1}{\underline{\text{偶联无机相}}}\cdot\underset{2\ 3\ 4\ 5\ 6}{\underline{\text{亲有机相}}}$$

$$(RO)_M-Ti-(OX-R'-Y)_N$$

其中　$1 \leqslant M \leqslant 4, M+N \leqslant 6$

R——短碳链烷烃基；

R'——长碳链烷烃基；

X——C、N、S、P 等元素；

Y——羟基、氨基、环氧基、双键等基团。

功能区 1　$(RO)_M$——与无机颜填料偶联作用的基团。通过烷氧基与固体表面羟基或质子发生化学反应，在表面形成单分子层，同时释放出异丙醇。由功能区 1 发展成偶联剂的 3 种类型，即单烷氧基型、螯合型和配位型。每种类型对颜填料的表面状况特别是表面含水量具有选择性，例如单烷氧基三(磷酸酯)钛特别适用于溶剂涂料用钛白粉的表面处理。

功能区 2　Ti—O……——酯基转移和交联功能。某些钛酸酯偶联剂能够和有机高分子中的酯基、羧基等进行酯基转移和交联，造成钛酸酯、填料及有机高分子之间的交联。

功能区 3　X——联结钛中心带有功能性的基团。钛酸酯分子中连接钛中心的基团如长链烷氧基、酚基、羧基、磺酸基、磷酸基以及焦磷酸基等，这些基团决定偶联剂的特性和功能。通过这些基团的选择，可以使偶联剂兼有多种功效。

功能区 4　R'——长链的纠缠基团，适用于热塑性树脂。长的脂肪族碳链比较柔软，能和有机基料进行弯曲缠绕，增强和基料的结合力，提高它们的相容性，引起无机颜填料界面上表面能的变化，导致粘度大幅度下降，改善无机颜填料和基料体系的熔融流动性和加工工艺，缩短混练时间，增加无机物的填充量，并赋予柔韧性及应力转移功能，从而提高延伸、撕裂和抗冲击强度。还赋予颜填料和基料体系的润滑性，改善分散性和电性能等。

功能区 5　Y——固化反应基团，适用于热固性树脂。当活性基团连接在钛的有机骨架上，就能使偶联剂和有机聚合物进行化学反应而交联。

功能区 6 N——非水解基团数。钛酸酯偶联剂分子中非水解基团的数目至少具有两个以上。由于分子中的三个立体支撑点的作用，可以加强链纠缠，并且带有大量碳原子数，急剧改变表面能，导致粘度大幅度下降。三个非水基团可以任意改变。

了解了钛酸酯偶联剂各部分的作用及机理就可以根据待处理物料的特性和应用，灵活选择和设计能满足各种性能要求的钛酸酯偶联剂。

3. 应用

化学改性剂与矿物表面作用时总是通过一定的吸附作用来完成的，而吸附的发生需要特定条件。和任何矿物都可发生作用的药剂是没有的。吸附是有选择性及竞争性的。一般来说，能够发生化学吸附的药剂总是优于只能发生物理吸附的药剂。因此在选择改性剂时要综合考虑改性剂及矿物的性能，同时又要考虑改性的成本及改性矿物的应用环境。

化学改性的应用范围很广，就对矿物的化学改性而言，主要应用有以下三个方面：① 浮选；② 矿物粉体的超细磨和过滤；③ 矿物颜填料的改性。浮选是一种高效率的分离过程，大多数矿物都可用浮选进行分离提纯。除了在矿物加工领域应用外，近年来也向其他领域发展，如：冶金产品阳极泥等的浮选；化学工业中回收肥皂厂的油脂、浮选燃料等；造纸工业中废纸脱墨等；农产品及食品加工工业从黑麦中分出角麦等；在医药微生物方面从水中脱除寄生虫卵等；在工业废物及废水处理方面用凝聚溶气浮选法和电解浮选法处理废水等。

助磨技术现已用于水泥工业及部分工业矿物如云母、滑石、硅灰石、高岭土、碳酸钙和石墨等的超细粉碎上。在颜料矿物、燃料以及在金属粉末的细磨和超细磨中也有应用。

化学改性在矿物颜填料改性方面有广泛的应用，是一种常用的改性方法，表 5-6 列出几种改性剂的实用范围及特点，表 5-7 列

出了几种主要填料矿物的化学改性实践。

表 5-6　　几种改性剂的实用范围和主要特点

表面改性剂	改性矿物	适用的复合材料基体	主要特点
硅烷偶联剂	对玻璃纤维、二氧化硅、三氧化二铝、白碳黑、高岭土、硅酸盐、云母、碳化硅等效果显著，对滑石粉、膨胀性粘土、铁粉、氢氧化铝、硅灰石等效果欠佳	聚酯、DAP、环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂；尼龙、PBT、PET、PE、PP、PVC、聚氨酯、聚苯乙烯、ABS等热塑性树脂；丁基橡胶、EPR、EPDM、环氧氯丙橡胶、氯丁橡胶等	改善复合材料强度、耐热性和电性能
钛酸酯偶联剂	碳酸钙、硅灰石、硫酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁、铁氧体等碱土金属；二氧化硅、陶土、滑石粉、玻璃纤维、钛白粉、碳黑、石墨等	PP、PS、HPVC、酚醛树脂、环氧树脂、PE、PC、PA、聚酯等	改善冲击性能，提高低温耐老化性，改善低温柔性，但损失了抗弯强度和模量，抗张强度也下降
铝酸酯偶联剂	碳酸钙等各种极性填料	PVC、PP、PE、聚氨酯、聚苯乙烯、NR、PS、PA、ABS、PU、等	特别适用于色制品，便于储存和运输，加工流动性好，综合改性效果好
脂肪酸(盐)	碳酸钙、硅灰石、氢氧化铝等	聚烯烃、聚乙烯、聚丙烯等	节省能耗，增加熔体流动速率和填料量

表 5-7 几种主要填料矿物的化学改性实践

矿物	表面改性剂	改性目的	改性方法
高岭土	硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、有机硅、硬脂酸、二氧化钛等	改善其在塑料、橡胶及有机聚合物中的应用性能；提高白度，用于造纸行业	表面化学改性法
碳酸钙	聚合物、钛酸酯、铝酸酯、磷酸酯、硅烷偶联剂、表面活性剂、聚磷酸等	改善塑料、橡胶、胶粘剂、密封剂的加工和力学性能	表面化学改性法
云母	二氧化钛、氧化锆、铁红、氧化锡、硅烷偶联剂、有机硅、锆铝酸盐等	改善颜料的颜色、耐光性、耐候性、吸油性等，改善聚乙烯、聚丙烯等塑料和橡胶的力学性能和其他性能	沉淀反应法、包敷改性法、表面化学法
硅灰石	硅烷、钛酸酯、锆铝酸盐、硬酯酸、胺类改性剂等	作为聚丙烯塑料 PVC、人造革、尼龙和其他工程塑料的填料，可提高拉伸强度等力学性能	表面化学法、包敷法

二、机械力化学表面改性

（一）概述

机械力化学是研究通过对物质施加机械力而引起物质的物理、化学性质变化及一系列化学反应的学科。由于机械作用方式很多，由此引发的机械力化学效应也不尽相同。粉磨过程中的机械力化学效应研究最多。机械力化学改性在矿物表面改性、合成新材料、建材、医药、环境保护、磁性材料的研制、冶金等领域都有应用。

粉磨过程中的机械力化学效应主要表现在以下几个方面：

（1）引起晶体物质产生晶格畸变、晶格缺陷和无定形化，表面自由能增大，外激电子发射，生成游离基及出现等离子区等。

(2) 引起化学键的折断和重组，可使新鲜的断裂表面上出现不饱和价键和带正电或负电的结构单元等。

(3) 引起非晶体物质的无序或有序化。

(4) 在宏观上表现为一系列物理化学性质变化如热稳定性降低，耐酸碱性降低，溶解性、活性、反应速度等提高，吸附性、粘结性、水化性、流变性、亲和性、离子交换和置换能力、密度、分散性等发生变化，引起粉体均化及化学反应等。

机械力化学效应在矿物表面改性中的应用主要有以下两个方面：

(1) 促进矿物表面化学改性反应。将矿物粉磨过程中产生的机械化学作用与矿物表面化学改性结合起来，充分利用粉磨过程中产生的机械力化学效应来强化矿物的表面改性，而表面改性剂又能兼起助磨剂的作用，有利于物料的粉碎，使超细粉碎与表面改性相得益彰，有较好的协同效应。使二者合二为一，简化生产工艺，降低生产成本。

(2) 利用机械力化学作用在矿物表面直接实施改性。如矿物表面聚合物接枝改性、改善吸附性、机械合金化等。

此外它还是微胶囊化改性的一种手段。

(二) 粉磨机械力化学作用机理

粉磨过程包含一系列的作用，如断裂、破碎、高弹性形变等。在粉磨过程中颗粒吸收机械能后，比表面积首先发生变化，随着比表面积和比表面能的增大，晶体的晶格能减小，在损失晶格能的位置将产生晶格缺陷，并出现机械化学激活作用。在粉碎后形成的新表面上键合力很自然地被激活。粉磨之初，新表面倾向于沿颗粒内部原生微细裂缝或强度减弱的部位生成，因此新表面的键力较弱，随着粉磨时间的延长及粒度的减小新表面的键力也将增大。

粉磨过程中的机械化学作用可分成两个阶段，第一阶段是指系统能量增加，被磨物料反应性和活性增强，导致系统的物化参数

发生显著变化，这一过程被称为机械活化，它包括颗粒的形变和错位以及由此引起的热振加剧等。第二阶段机械化学作用发生在粉磨之中或粉磨之后，包括以下几个方面：

（1）颗粒的聚结和结块；

（2）表面层的重排；

（3）颗粒表面与外来分子之间的作用；

（4）被磨物料之间的化学反应；

（5）被活化颗粒原子结构的重组和重结晶。

通过对重质碳酸钙在搅拌磨中超细粉碎的机械力化学效应进行研究后表明：重质碳酸钙在湿法超细磨中发生了矿物晶体结构及物理化学性质的变化；矿物晶体结构的整体变形、晶格畸变和非晶化作用，导致表面形成活性点，矿物晶面上断键的不饱和程度大大高于常规解理面上的不饱和键，有很强的补偿趋势，这为相间化学反应提供了热力学的可能；矿物表面储存能量的实质是颗粒发生塑性变形而对输入能量的消耗，颗粒表面的活性程度与粉磨的状态、持续的时间及阶段有关；引起的物化性质变化主要有：颗粒分散度变化、密度减小、吸附能力增强。超细磨导致重钙分解反应与其他相间反应的活化能降低，并由此增大反应速度，这为化学反应增强提供了动力学保障。

（三）矿物的机械力化学复合改性

1. 矿物颜填料的机械力化学表面接枝改性

高分子聚合物受到机械力作用时可以引起裂解、结构化、环化、离子化和异构化等化学变化，而且还伴随有一系列物理现象，如发光、电子发射等。假如我们把颜填料和高聚物一起研磨，聚合物链键断裂产生的游离基或者正负离子遇到颜填料经机械力活化产生新鲜活性表面，就可能形成接枝聚合物。

当不饱和单体发生聚合时，应存在引发剂和终止剂，引发剂可以是热、光、化学物质，单体可以是固体、液体和气体。当不饱和单

体与颜填料一起研磨时，在颜填料表面产生的活性体，可以起到引发剂和终止剂的作用。单体在固体表面上发生聚合是通过电子从固体表面转移到单体上形成游离基完成的。

颜填料表面机械力化学接枝改性大多采用干式研磨，工艺比较简单，即将颜填料与聚合物或单体一起超细研磨。聚合物和单体有时要经过预处理，用单体接枝时有时加少量引发剂，基本属固相接枝共聚法。在溶液中机械力化学法接枝也有报道。但由于机械能转化游离基的效率很低，且只有当聚合物或单体都能溶解时才有意义。

Cl. Vasiliu Oprea 等人在实验室内用振动磨成功地实现了以云母、高岭土、火山凝灰岩作为基体，以丙烯腈(AN)、甲基丙烯酸甲酯(MeM)、氯乙烯(VCL)作为单体的聚合物接枝。实验条件为：温度(18＋2)℃，基体：单体＝1：1，转化率和接枝程度主要决定于时间和基体的本身性质。接枝产品作为 PVC 填充材料，可使其机械性能改善。表 5-8 是他们的一些实验结果。

表 5-8　Cl. Vasiliu Oprea 等人的部分实验结果(充填率为 10%)

样品	拉伸强度 /kgf·cm^{-3}	冲击强度 /kgf·cm^{-3}	断裂长度 /%
标准样品	62.4	5.39	13.5
PVC＋高岭土	531	5.21	10.0
PVC＋PAN 接枝的高岭土(磨 72h)	587	9.69	10.4
PVC＋PMeM 接枝的高岭土(磨 72h)	610	6.04	8.5
PVC＋PVC 接枝的高岭土(磨 72h)	566	8.74	10.4
PVC＋火山凝灰岩	552	2.48	11.0
PVC＋PAN 接枝的火山凝灰岩(磨 72h)	570	9.72	12.0
PVC＋PMeM 接枝的火山凝灰岩(磨 72h)	605	5.6	10.5

可用作改性剂的聚合物和单体种类如下：

(1) 与树脂本体一致的聚合物、聚合物单体或者低分子量聚合物。如：聚乙烯、聚苯乙烯、丙烯酸、苯乙烯等。

(2) 树脂接枝改性的产品或者含树脂单体的共聚物或者改性单体。如：聚乙烯接枝马来酸酐的产品、苯乙烯—丙烯酸共聚物、苯乙烯—马来酸共聚物、丙烯酸—(甲基)丙烯酸酯共聚物、芳香族衍生物的聚氧乙烯醚、聚乙烯醇、硬脂酸聚氧乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、硬脂酸乙烯酯、A-151、A-172、A-174 硅烷等。

(3) 能与树脂反应生成交联聚合物的聚合物或者单体。如：丙烯腈、丙烯酰胺、羧丙基(甲基)纤维素等。

影响干式研磨这一工艺的主要因素有温度、湿度、颜填料以及改性剂比例、研磨机械种类、研磨时间等。目前影响工业应用的主要问题是研磨时间过长，大都在数十小时。造成时间过长的主要原因是研磨机械问题，因为高聚物和单体等有机物质是很难用常规磨机磨细的。已报道使用的研磨机械主要是振动磨或改进的振动磨。再者由于有些不饱和单体在常温下为气体，也造成工艺过程及设备复杂。从这个意义上讲聚合物作为改性剂更适用。因此设计新的研磨机械、提高机械力化学效应、缩短研磨时间是这一工艺推向工业化的关键。

这一方法的改性产品在塑料涂料用色母粒、填料母粒、颜料浓缩浆的制备上有很好的应用前景。

2. 矿物的机械力化学表面改性

由于机械力的作用引起了矿物表面的微观结构发生变化，矿物的吸附能力和可浮性也随之发生变化。图5-1表示高能球磨对两种粘土矿物 ζ 电位的影响。这两种矿物未研磨时在pH＝2～11的广泛范围内都带负电，经 6 分钟粉磨后两种矿物的 ζ 电位由负变为正。

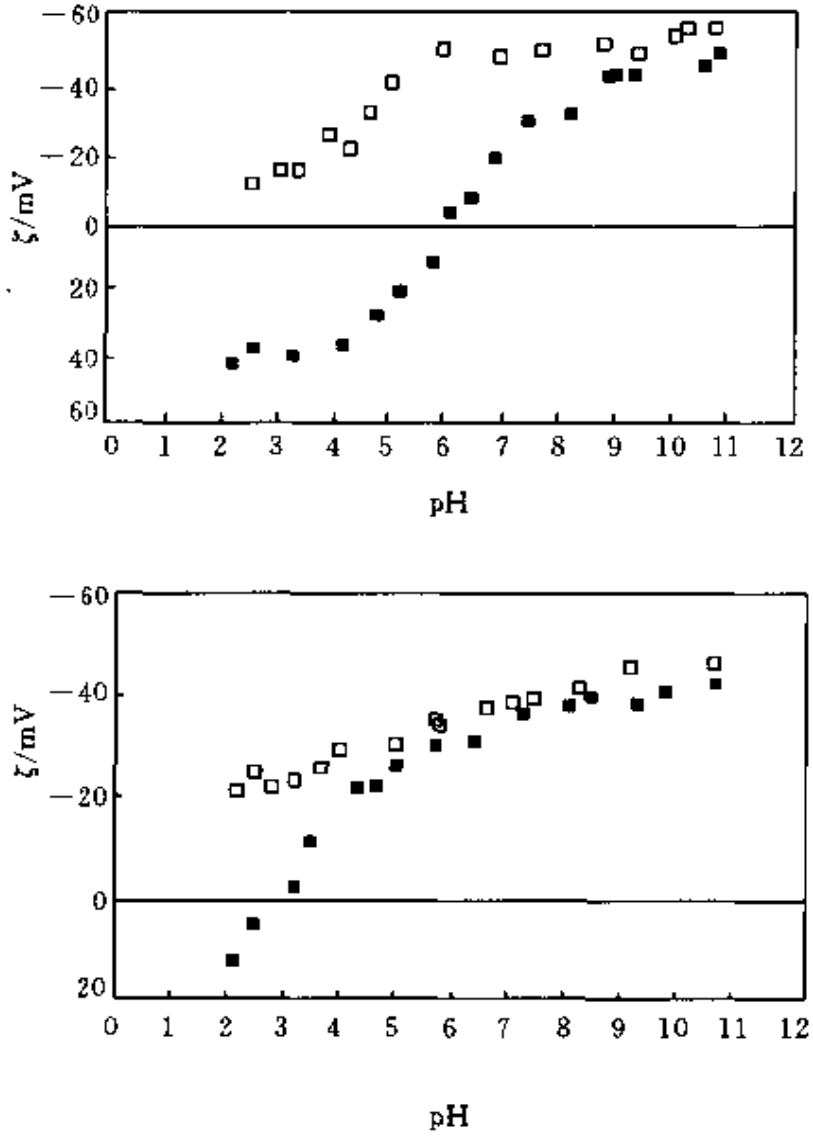


图 5-1　高能球磨对粘土矿物 ζ 电位的影响

■——研磨 6 分钟后的试样；□——未研磨的试样

振动磨后对黄铜矿的磁性也会产生显著影响，图 5-2 显示了粉磨的比能耗 E_s 对黄铜矿的比表面积 S_A、无定性化 A 及比磁化系数 χ 的影响，当粉磨强度达到一定程度时，黄铜矿的结构由有序变成无序，成为顺磁性。

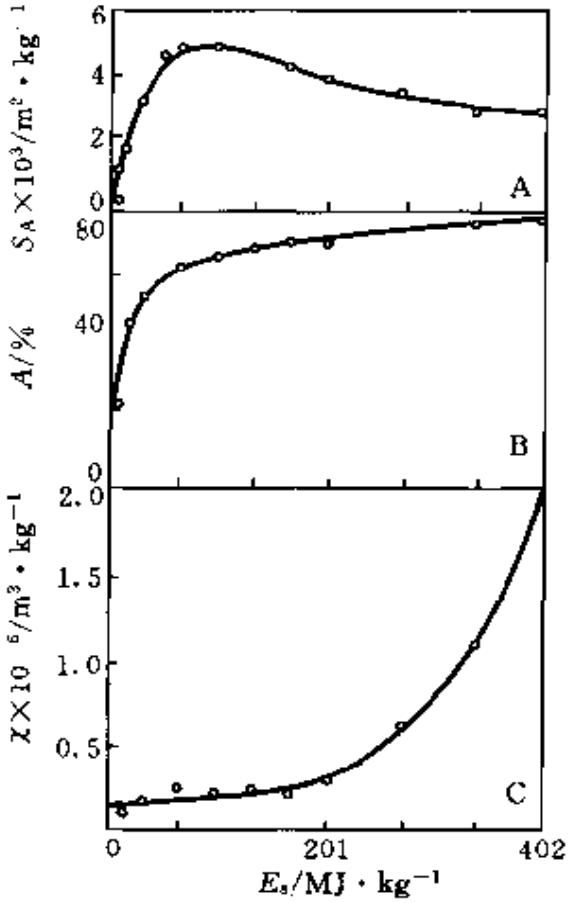


图 5-2 机械力化学作用对黄铜矿性质的影响

3. 机械活化与化学改性的联合作用

机械活化能够促进表面反应或者表面的吸附，因此将机械活化与化学改性结合起来，在矿物超细磨的同时实现表面改性是合理的也是可能的，这就是机械力化学表面改性。目前机械力化学表面改性的工艺主要有湿式和干式两种。这种工艺可增强改性剂和物料的混合，使反应机会增多，从而强化了改性效果，改善了颗粒的分散性，使颗粒团聚现象大大降低，药剂在矿粒表面附着均匀，改性产品质量稳定，改性产品粒度变细，扩大了应用范围。不足之处是需要的搅拌作用强，消耗能量大。

4. 矿物的电化学法表面改性

电化学理论的发展，促进了电化学技术向更广阔的工程技术领域扩散和渗透。近年来，国内外很多学者对矿物的电化学法改性进行了大量的研究工作，取得了许多成果。如前苏联曾经对5个不同的矿种在电化学处理时氧化还原电位变化动力学、pH值以及溶解氧气含量等进行了研究。研究表明，电化学处理可以强化铁矿物浮选，认为其浮选活性增加的原因是矿物表面吸附能力增强所致。电化学处理能促使铁矿物表面 $Fe(OH)_3$ 的溶解，并向 $Fe(OH)_2$ 转化。在强还原性介质中保证氢和氧的放出。溶解氧气浓度的变化和矿浆氧化—还原电位值的变化，可以防止铁矿物表面 $Fe(OH)_3$ 的形成。

电化学处理还可以增加矿物的磁化强度。研究表明，经电化学处理后，赤铁矿的磁化率增加2.7倍。穆斯堡尔谱、X射线检测表明：在赤铁矿表面观察到典型的丝状包裹体，矿物晶格中出现了一定变形；矿物表面形成了超细铁磁性的磁赤铁矿层，在过渡层中由亚铁磁性自旋变成了铁磁性自旋。

对菱铁矿，先用NaOH(化学计量50%)浸出，同时进行阴极极化5～10 min，在最优条件下菱铁矿的磁性提高了9倍。

煤系黄铁矿的浮选能通过电化学表面改性得到抑制，可以采用还原剂法、电解还原法以及金属腐蚀电偶法不同程度地抑制黄铁矿的浮选。抑制黄铁矿的适应电位范围为：<-200 mV 或 >400 mV。当 $E_h<-200$ mV时为还原状态，抑制黄铁矿的氧化，疏水的单质S及 FeS_x 被还原，降低了表面的疏水性。当 $E_h>400$ mV时为氧化状态，黄铁矿表面被氧化为 FeS_xO_y，也降低了黄铁矿表面的疏水性。

三、物理改性

物理改性一般是通过物理手段对矿物实施改性的方法，包括紫外线、红外线、激光等的辐照改性、超声改性、热处理、电处理以

及物理沉积、包敷等。物理改性通常引起矿物容积性质的改变，因此，严格地说不属于表面改性范畴。但表面性质也必然随容积性质的改变而改变。故在此作简单讨论。

（一）超声改性

超声波的频率变化范围在 20～5000 kHz 之间，并且有以下特性：(1) 波长很短，直线传输，传输特性与介质形式密切相关。(2) 具有高辐射强度，容易集中能量。超声波可产生强烈的振动及对介质的空化，并由此诱导热、光、电、化学和生物现象，甚至使材料的特性和状态发生变化。超声空化是指液体中的微小泡核在超声波作用下，被激活的过程。这一过程包括泡核的震荡、生长、收缩及崩溃等一系列动力学行为。研究表明：瞬态空化泡崩溃时，形成局部热点(hot spot)，其温度 T_{max} 可达 5000 K 以上(相当于太阳表面温度)，温度变化率达 109 K/s，压力可高达数百乃至上千个大气压(相当于大洋深海沟处的压力)。伴随瞬态空化泡发生的高温可导致自由基(free radical)的形成及声致发光(sonoluminescence)的发射；而高压的释放，将在液体中形成强大的冲击波(均相)或高速(>110 m/s)射流(非均相)。瞬态空化正是以这种特殊的能量形式来加速化学反应，启迪新的反应通道的。

研究表明，超声处理后矿物可浮性增加。体积浓度比为 1∶1 的黄铜矿和方铅矿矿浆经 20 kHz、2 W/cm^2 超声波处理后，黄铜矿可在只有起泡剂存在下有效浮选。超声处理在锡石、锰矿及稀有金属矿的浮选上都有应用。低频率的超声波主要用于药剂分散、降低表面张力以及矿物表面清洗等；高频率的超声波可用于提高药剂的吸附能力和气泡在浮选中的分散。

超声处理在浮选中的主要作用概括为以下几点：(1) 清洗矿物颗粒表面的污染物和粘附在矿粒上的细泥层。(2) 改变晶体结构、顺磁中心的数目和晶体中活性阳离子的价键，从而改变半导体和顺磁颗粒的电物理特性、导电性和润湿性。(3) 分解表面的药剂

吸附层。(4) 通过释放微泡，有助于细粒与气泡的粘附。(5) 超声聚团与分散。

(二) 辐照改性

按波长大小，电磁波可分成γ射线、X射线、紫外线、可见光、远红外、微波以及电波等。电磁波、中子流、α、β粒子在矿物表面改性领域都有应用。辐照能够改变药剂的性质以及硫化矿、非硫化矿的润湿性和可浮性。表5-9列出了辐照前后几种矿物浮选回收率的变化。

表5-9　辐照前后几种矿物浮选回收率的变化

矿物	辐照前	X射线	γ射线	α射线	离子轰击
重晶石	53.2	62.0	65.0	60.0	68.0
萤石	46.4	61.0	58.6	54.4	62.8
方解石	37.4	48.6	45.0	44.5	47.4

辐照能够改变矿物半导体的载流子浓度、费米能级及它们的导电形式。

最近几年，由于电子加速器设备的发展，使电子束用于矿物的辐照改性。据报道：在电子束能量为260 keV，电流密度为2 A/cm^2的条件下辐照矿物，可以改变矿物结构、电极电位、吸附性、润湿性和磁性。电子束辐照可改变弱磁性矿物表面相及其比磁化系数。如，锡矿石中常含有砷黄铁矿，用常规磁选方法脱除时，脱除率仅为2.83%；但用电子束辐照处理后，由于辐射效应和热效应联合作用，砷黄铁矿表面相应改变，磁性大大增强，可用弱磁选法脱除，其脱除率达84.82%。

高能电子束辐照也用于矿物颜填料的表面改性。有报道称，通过高能辐照，使乙烯基单体在碳酸钙表面接枝，形成一层有机膜，该有机膜改善了HDPE与碳酸钙之间的相容性，改性后体系的拉

伸强度和冲击韧性有明显提高，加工流变性能也有所改善，其熔体粘度低，温敏性好。

（撰稿人：毋伟　卢寿兹）

第二节　矿物原料的化学加工处理

用化学法处理矿物原料或中间产品（或废渣），改变其有用组分的存在形态，从中制取化学精矿或单独产品以及用各种新技术制备新型复合材料来满足现代科技的需要，是近年来矿物加工领域内的研究和实践的热点之一。

一、选择性浸出

（一）概述

浸出是利用溶剂选择性地溶解矿物原料中某组分的性质，而将各组分分离的工艺过程。矿物原料或物料浸出的任务是选择适当的溶剂使矿物原料中的目的组分选择性地溶解于溶液中，达到有用组分与杂质组分或脉石组分相分离的目的。因此，浸出过程是目的组分被提取和分离的过程。依据矿物原料特性的不同，矿物原料可率先焙烧而后浸出或直接进行浸出。

通常用有用组分或杂质组分的浸出率、浸出过程的选择性、试剂耗量等指标来衡量浸出过程。某组分的浸出率，是指该组分转入溶液中的量与其在原料中的总量之比：

$$\eta=(Vc/Q\alpha)\times 100\%=(Q\alpha-m\delta)/Q\alpha\times 100\% \qquad (5\text{-}1)$$

式中　Q——原料质量（干计），kg；

α——某组分的品位，%；

V——浸出液体积，m^3；

c——该组分在浸出液中的浓度，kg/m^3；

m——浸渣质量，kg；

δ——渣种该组分品位，%。

浸出过程中，组分 1 和组分 2 的浸出选择性 β 为：

$$\beta=\eta_1/\eta_2 \tag{5-2}$$

β 愈接近于 1，则浸出过程的选择性愈差。

浸出有各种不同的分类方法。依据浸出过程物料的运动方式，可分为渗滤浸出和搅拌浸出；依据浸出的温度和压力条件，可分为高温高压浸出和常温常压浸出；依据浸出场地和设备，可分为槽浸、堆浸、就地浸出和矿井下浸出，等等；依据浸出试剂的不同浸出方法可分类如下：

浸出方法	常用的浸出试剂
酸法	硫酸，盐酸，硝酸，亚硫酸等
碱法	碳酸钠，苛性钠，氨水，硫化钠等
盐浸	氯化钠，氯化铁，氯化铜，硫酸铁，次氯酸钠等
微生物浸出	硫酸铁＋细菌＋硫酸
水浸	水

为了使原料中某些难溶矿物（如硫化物、硅酸盐等）转变为易于浸出的化合物，为了除去有机物质或使某些杂质转变为难浸出的形态，以及为了改善矿物原料的结构等，浸出前可预先对原料进行焙烧，然后浸出焙砂或焙烧烟尘。

浸出方法和浸出试剂的选择，主要依据物料的组成与矿石结构以及浸出试剂的价格、对矿物组分的分解能力及对设备材料的腐蚀性能等因素。常用的浸出剂及其应用范围见表 5-10。

表 5-10　　常用浸出剂及其应用范围

试剂名称	矿物原料	应用范围
硫酸	铀、钴、镍、锌、磷等氧化矿	含酸性脉石的矿石
盐酸	磷、铋氧化矿、钨精矿脱铜、磷、铋等	含酸性脉石的矿石
高铁盐	铜、铅、铋等硫化矿	含硫化矿少的矿石

续表 5-10

试剂名称	矿物原料	应用范围
碳酸钠	次生铀矿等	含碱性脉石的矿石
氨水	铜、钴、镍等矿	
硫化钠	砷、锑、汞等硫化矿	
次氯酸钠	硫化铜矿等	
氰化物	金、银等贵金属	
细菌浸出	铜、铀、钴、锰、砷等矿	
水浸	硫酸铜及焙砂等	

（二）氰化物浸出

氰化物浸出是处理金银矿物原料的常规方法，该工艺成熟，技术经济指标良好。金银的标准电极电位分别为 1.68 V 和 0.81 V，故要使金银呈简单离子状态转入溶液中是相当困难的。但它们能与浸出剂中的 CN^- 离子形成稳定的可溶性络阴离子，使络阴离子与金属组成的电对的标准电位分别为 −0.64 V 和 −0.31 V，从而使金、银易溶于氰化液中。浸出的主要反应为：

$$Au(CN)_2^- + e = Au + 2CN^- \tag{5-3}$$

$$E = -0.64 + 0.0591\lg a_{Au(CN)_2^-} + 0.118pCN$$

$$Ag(CN)_2 + e = Ag + 2CN^-$$

$$E = -0.31 + 0.0591\lg a_{Ag(CN)_2^-} + 0.118pCN$$

从金银的浸出方程可知，当 pCN 相同时，金的平衡电位较银的平衡电位低，金更易被浸出。而且，金、银的平衡电位皆随 CN^- 离子浓度的增大而降低，即溶液中游离的 CN^- 离子浓度愈大，金、银愈易被浸出。

实际生产中，氰化物的浓度一般为 0.03%～0.25%，此时游离氰根离子浓度为 10^{-2} mol/L。

氰化物选择性溶解金、银的基本原理有几种观点。根据

Boonstra的腐蚀论，认为金在氰化物溶液中的溶解与金属的腐蚀过程相似（图 5-3），阳极反应为 $Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-$，阴极反应为 $1/2O_2 + H^+ + e \rightleftharpoons 1/2H_2O_2$。

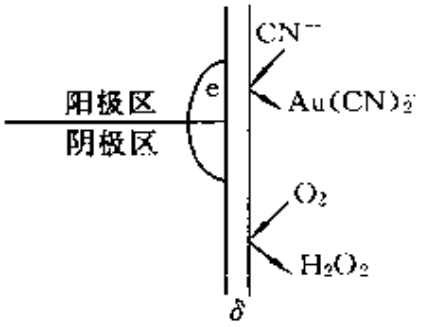


图 5-3　金氰化溶解过程示意图
（δ——扩散层厚度）

氰化过程的速度取决于溶液中的氧和氰根的扩散速度。理论推导指出溶液中氰根浓度与溶解氧浓度之比为 6 时，金的溶解速度达到极大值；实验表明：$[CN^-]/[O_2]$ 在 4.69～7.4 时浸出效果最佳。

浸出剂氰化物可分为无机和有机两大类。无机氰化物有氰化钾（KCN）、氰化钠（NaCN）、氰化钙（$Ca(CN)_2$）、氰化胺（NH_4CN）等，其中氰化钠应用较广。粗乳腈、纯乳腈、扁桃乳腈等为有机氰化物，其分子式可写为 R　CN。有机氰化物尚未得到广泛应用。

常用的氧化剂是空气中的氧（O_2），它通过鼓入空气供给。氧在水中的饱和含量为 8 mg/L。此外，H_2O_2、过氧化钙等也可以作氧化剂使用。

实践表明：氰化浸金过程必须保持矿浆 pH 值在10.5～11.0之间。碱量过大，当 pH 值超 12 时，浸出率会降低；碱量太少，当 pH 值小于 9 时，浸出率也会明显下降。因此常用石灰（CaO）作保护碱，以避免氰化物的化学损失。

氰化物浸出金银的工艺，可用渗滤浸出或搅拌浸出，而前者又分为槽浸、堆浸和其他浸出。搅拌浸出是使氰化物溶液与细磨后的矿物原料在浸出槽中进行剧烈搅拌完成的浸出过程。可在常温下浸出，也可在高温高压下浸出；可间断作业，也可连续作业。搅拌氰化浸出法既适合于微细粒嵌布的金矿石及选矿产出的精、尾矿的浸出，也适合于泥质氧化矿的全泥搅拌浸出。搅拌氰化法与其他方

法相比，有厂房占地小、浸出时间短、机械化程度高和金的浸出率高等优点。

目前在国内黄金矿山广泛采用的搅拌氰化浸出工艺有：常规氰化浸出工艺法（简称 CCD 法），包括浸出、洗涤和锌置换三个工序；炭浆法（简称 CIP 法）和炭浸法（简称 CIL 法）。利用活性炭的吸附性从氰化浸出含金矿浆的溶液中吸附金的方法叫炭浆法，而氰化浸出过程与活性炭吸附过程同时进行的方法叫炭浸法。载金炭的解吸方法很多，生产中常用下列四种方法：常压解吸法——用 85～95 ℃的热碱氰化液（氰化钠和氢氧化钠的浓度范围为 1%～4%）将载金炭在常压下解吸12～24 h；加压解吸法——在 130～150 ℃、36 kgf/cm² 压力下，用 0.4%的苛性钠溶液解吸 2～8 h；酒精解吸法——在 85 ℃条件下，用 1% NaOH 和 0.1% NaCN 及 20%酒精的混合液进行解吸，解吸时间5～6 h；高浓度苛性钠法——用 5%的 NaOH 和 2%的 NaCN 溶液，在 90 ℃条件下解吸 2～6 h，然后再用热水洗涤5～7 h。对含金解吸液中的金可以采用金置换法，也可以采用电解沉积法回收。目前广泛采用的是电解沉积法。

对难浸金矿石的预处理技术的研究，以及为提高氰化浸出效率而出现的富氧浸出及对各种助进剂（氧化剂）的开发与应用研究，是当前该领域的科研热点。

氧化物浸出金的堆浸工艺，也已有相当广泛的工业应用。

二、溶剂萃取

（一）概述

溶剂萃取是指金属从一个液相转入与该液相互不相溶的另一个液相的物质转相过程。其中一相为含有价组分的水溶液，另一相为有机溶剂。通过萃取循环，可使有价组分得到富集与提纯。

溶剂萃取全过程或萃取循环，至少包括两个相反的步骤。首先

将萃取原液与有机相充分混合，使有价组分选择性地萃入有机相称之为正萃取。两相分离之后进入第二步，即将负载有机相与反萃剂充分混合，使目的组分定量地转入反萃液，这一步称之为反萃取。两相分离之后，水相送续后处理，有机相返回萃取作业。在稀有或稀土金属的分离萃取中，为了提高分离效果而又不降低回收率，常在正、反萃取之间引进溶液对负载有机相进行洗涤。其全过程如图 5-4 所示。

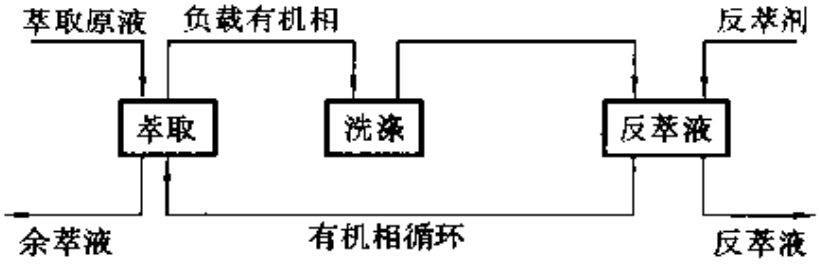


图 5-4　正、反萃取流程

有机相通常由萃取剂、稀释剂与添加剂组成。稀释剂一般是三者之中数量最多的组分。添加剂有时可以不要，特殊情况下稀释剂也可以不要，萃取剂本身就是溶剂如 CCl_4 等。

萃取剂是在萃取过程中能同水相中目的组分形成化学结合的有机物质，但它不溶于水而溶于稀释剂。萃取剂分为三类：酸性萃取剂（如酸性磷型萃取剂）、羧酸类萃取剂（如脂肪酸、环烷酸等）及酸性螯合萃取剂（如 LIX63、N510 等）；碱性萃取剂（如各种有机胺等）；中性萃取剂包括中性磷型萃取剂和中性含氧萃取剂（如酮、醚、醇、醛和酯等）。

稀释剂则是能溶解萃取剂、添加剂及萃合物的有机试剂，如煤油、三氯甲烷、四氯化碳、苯、甲苯等。它难溶于水，通常无萃取能力。

溶剂萃取中，有时在水相与有机相之间会出现第三相，干扰萃取过程。加入添加剂，如高碳醇或 TBP，不仅可以提高对萃取物的

溶解度，还可以抑制稳定乳化物的生成。

一般地说，若目的组分以水合阳离子存在，可选择酸性萃取剂；若以络阴离子存在，则选择碱性萃取剂。

溶剂萃取过程包括物质在界面的化学反应和在两相间的分配。当转移过程达到动态平衡时，物质在两相间的浓度将不再随时间而变化，此即称为萃取平衡。在给定的温度下，当萃取达到平衡时，被萃组分在有机相中的浓度与在水相中总浓度之比定义为分配系数 D，即

$$D = c_o/c_a \tag{5-4}$$

式中 c_o——被萃组分在有机相的平衡总浓度；

c_a——被萃组分在水相的平衡总浓度。

D 越大表示被萃组分越容易被萃取。D 一般由实验测定。

为了表征萃取过程的分离效果，引入分离系数的概念。

$$\beta = D_1/D_2 \tag{5-5}$$

式中，β 为分离系数，D_1、D_2 分别表示两种金属在同一萃取过程中的分配系数。若以两种金属中 D 值大者作分子，则 D 值越大越易分离。接近于 1 表示很难分离。

萃取率的定义为：

$$\eta_{萃} = \frac{\text{被萃物在有机相的量(g)}}{\text{被萃物在萃取原液中的总量(g)}} \times 100\% \tag{5-6}$$

具体地说，对单级萃取和串级萃取，萃取率可表示为：

$$\eta_{萃} = \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_a V_a} \times 100\%$$

$$= \frac{D}{D + \frac{V_a}{V_o}} \times 100\%$$

$$= \frac{mD}{mD + 1} \times 100\%$$

式中，V_o、V_a 分别表示有机相和水相体积，$m = \frac{V_o}{V_a}$ 叫相比，c_o、c_a 分

别表示负载有机相和萃于水相的浓度。关于相比的含义，对串级萃取为两相统量比，对单级萃取为两相接触比。即 $E=\frac{c_0V_0}{c_aV_a}=Dm_0$。

（二）萃取机理

萃取机理主要研究萃取剂与被萃物如何相互作用，生成的萃合物具有什么样的结构等问题。根据萃取机理的不同，通常将萃取体系分为四类。

（1）酸性络合萃取体系

被萃物为水合阳离子或其他形式络阳离子，萃取剂是弱酸性有机酸，萃取机理为阳离子交换，反应通式为：

$$m\,\overline{HA}+M^{m+}\Leftrightarrow\overline{MA_m}+mH^+ \qquad (5\text{-}7)$$

式中，HA 代表酸性萃取剂，物种上带横线者为有机物，不带横线者为在水相。酸性络合萃取又可分为酸性螯合萃取、酸性磷型萃取、羧酸萃取三种情况。

（2）中性络合萃取体系

萃取剂是中性有机物，被萃物是无机盐，萃合物是在有机相也不电离的中性络合物。其萃取机理是，中性无机盐中的金属离子，氧化数虽已满足，但配位数并未满足，而磷酰基上的氧离子可与金属离子直接配位，形成溶剂化物，使被萃物疏水亲油进入有机相。

（3）离子缔合萃取体系

离子缔合萃取的实质是金属离子—有机碱—电负性配位体形成的混配性络合物。它可分为两种情况：一是金属络阴离子与有机络阳离子缔合，叫做金属络阴离子萃取；主要指胺盐萃取及烨盐萃取。二是有机金属络阳离子与水相中较大的酸根络阴离子靠静电引力形成电中性的缔合性络合物，叫做金属络阳离子萃取，例如杂环碱与冠醚萃取。

（4）协同萃取体系

当萃取体系中含有两种或两种以上萃取剂时，称为二元或多

元体系。在该体系中，若被萃组分的分配系数显著地大于在相同条件下单个萃取剂分别使用时的分配系数之和，则称为协萃体系，或有协同效应；反之，则叫反协同效应。在理想情况下，分配系数符合叠加原理。

寻找有效的动力学协萃剂是萃取动力学研究中一个重大课题，协同萃取可大大提高分配系数，缩短平衡时间，在生产中意义重大。

（三）溶剂萃取的应用

1. 有色金属的萃取

萃取技术应用于处理低品位难选氧化铜矿的堆浸液和混合矿的微生物浸液。世界铜产量的1/3以上都采取萃取工艺处理。用萃取法净化酸浸液、反萃液直接电解产生阴极铜的工艺已得到工业应用，其流程如图5-5所示。关于铜的萃取剂，有羟肟酮和8-羟基喹啉衍生物。LIX64属于芳香族羟肟，对铜有良好的选择性，可在较低pH值下萃取。在pH＝2时，LIX64对金属的萃取顺序为：

$$Pd^{2+}>Cu^{2+}>Fe^{3+}>Ni^{2+}>Pb^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}>Cd^{2+}$$
$$>Fe^{2-}>Mn^{2+}>Mg^{2+}$$

Co—Ni分离萃取：钴、镍在自然界常常共生，二者的化学性质相近。含钴镍的矿石、焙砂或残渣，用硫酸或硫硝酸混合浸出，用化学法除去浸出液中的Fe、As等杂质，然后用20%的P_{204}钠盐或胺盐、5%的TBP煤油液萃取Co。在酸性介质中，P_{204}对金属的萃取顺序是：

$$Fe^{3+}>Zn^{2+}>Cu^{2+}>Mn^{2+}>Co^{2+}>Ni^{2+}>Mg^{2+}>Ca^{2+}$$

而镍只有少量共萃，大部分残留在水相中。负载有机相水洗(pH＝5)后，用HNO_3(H_2SO_4、盐酸)溶液萃取，即得含钴反萃液。

对钴镍的氨浸液，在pH＝11时，通入空气使Co^{2+}氧化为Co^{3+}，镍仍为二价离子。Co^{3+}以钴氨络阳离子存在，可被P_{204}萃取，

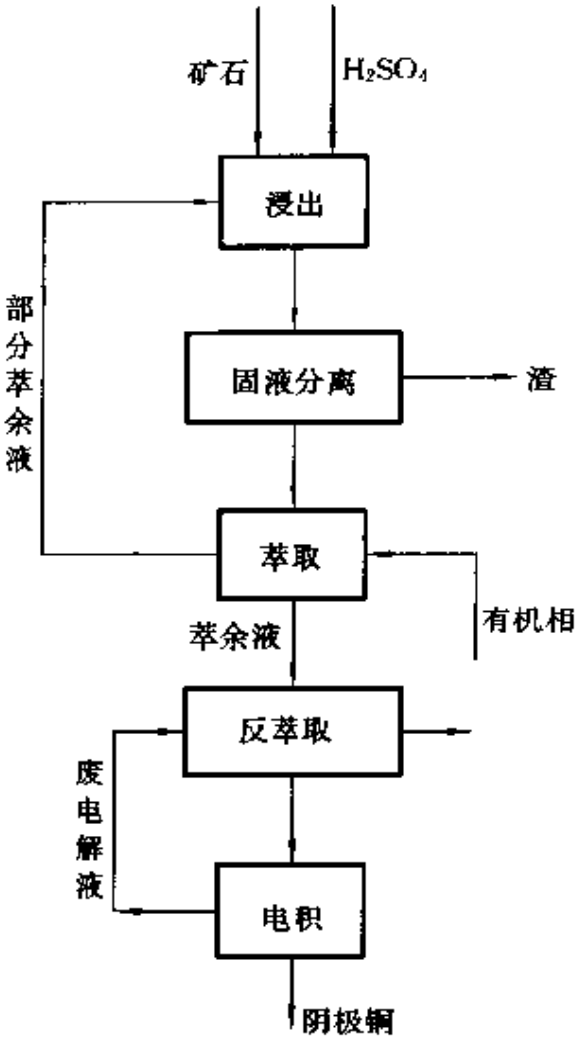


图 5-5　铜的提取流程

而 Ni 则不被萃取。

其他许多有色金属在一定的萃取体系中均可被萃取。

2. 铀、钍与稀土的萃取

铀是率先使用萃取法富集和提纯的元素。

大多数铀矿石均用硫酸浸出，浸出液中铀以 UO_2^{2+}、UO_2SO_4、$UO_2(SO_4)_2^{2-}$等形态存在，可用碱性或酸性萃取剂进行萃取。生产上常用胺类萃取剂及 P_{204}与中性硫酸酯组成的协萃体系。典型流程如图 5-6 所示。在胺类萃取中，胺浓度 0.1 mol/L，辛醇 6%，用

煤油稀释，4～5 级萃取，饱和有机相用 1 mol/L NaCl＋0.05 mol/L H_2SO_4 或 1 mol/L $NaNO_3$＋0.1 mol/L HNO_3 或 $NaCO_3$ 溶液进行反萃。

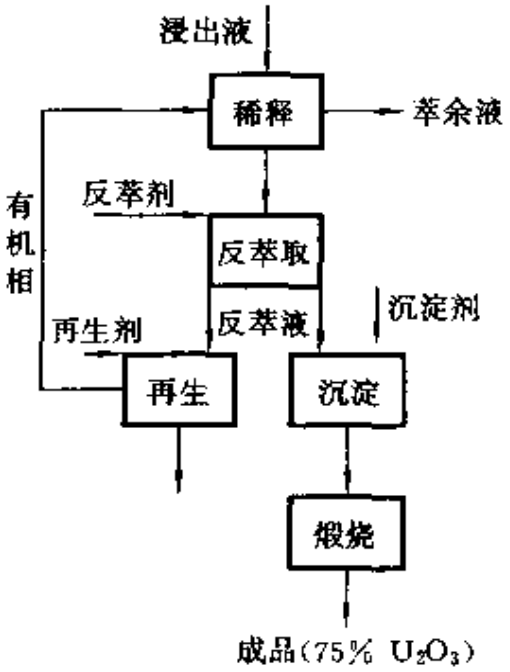


图 5-6 铀萃取流程

在钍的提取中，视水相介质的不同而采用不同的萃取剂。在铀钍分离萃取中，可先用 5%的 TBP 萃取铀，再用 40%的 TBP 萃取钍。在钍与稀土分离中，用 40% TBP 萃取钍，稀土则不被萃取。稀土的溶剂萃取愈来愈受到人们的重视。因为应用该法不仅可以直接获得高纯单一稀土，而且可以用全萃取流程将所有稀土元素分离出来。用膦酸脂类化合物作为萃取剂萃取稀土元素的方法已得到应用，生产流程也较为成熟。这类萃取剂具有较高的燃点和闪点以及较大的萃取容量和分离系数，适合于萃取和分离稀土。

（四）超临界流体萃取

近年来超临界流体萃取(extraction with supercritical fluid)技术已发展成为一项新的化工分离技术，用于石油、医药、食品、香

料中许多特定组分的分离。

超临界流体萃取是利用超临界条件下的流体作为萃取剂，从液体或固体中萃取出特定成分，以达到分离目的的一种萃取方法。也有称之为气体萃取(gas extraction)或者稠密气体萃取(dense-gas extraction)。所谓超临界流体(SCF)是指处于临界温度及临界压力以上的流体。超临界流体具有溶解许多物质的能力。目前，从油砂中提取汽油，从石油中分离特定成分，从啤酒花中提取有效成分，从咖啡豆中脱除咖啡因等超临界流体萃取已得到工业应用。当用 CO_2 作为超临界流体萃取的气体溶剂时，由于溶剂为无毒的气体，避免了通常采用有机溶剂所带来的污染问题，因而更受到医药工业和食品工业的关注。

1. 超临界流体的性质及选择原则

在比临界点温度稍高的区域内压力稍有变化，就会引起超临界流体密度的很大变化。当压力增加时，超临界流体的密度就会接近液体的密度，因而超临界液体对固体、液体的溶解能力与液体相近。超临界流体的密度接近液体，但粘度却接近于普通气体；而扩散能力又比液体大 100 倍，这些性质是超临界流体萃取比溶液萃取效果好的主要原因。

对临界流体选择的原则是：① 化学性质稳定，对设备无腐蚀性；② 临界温度应接近室温或操作温度，不要太高也不要太低；③ 操作温度应低于萃取组分的分解、变质温度；④ 临界压力应该低些(降低压缩动力)；⑤ 选择性应该高(容易得到高纯制品)；⑥ 对萃取质的溶解度高(可减少溶剂循环量)；⑦ 货源充足，价格便宜。当在医药、食品工业上应用时对人体无毒性，这一点至关重要。

迄今为止，已研究过的作为萃取剂使用的气体主要有乙烷、乙烯、丙烷、丙烯等。一般选取与被萃取溶质性质相近的气体(也可以是混合气体)作为萃取气体

2. 超临界流体萃取的典型流程及应用

超临界流体萃取过程基本上由萃取阶段和分离阶段组成，如图5-7所示。按所采用的分离方法不同，可以有三种基本流程，如图5-8所示。

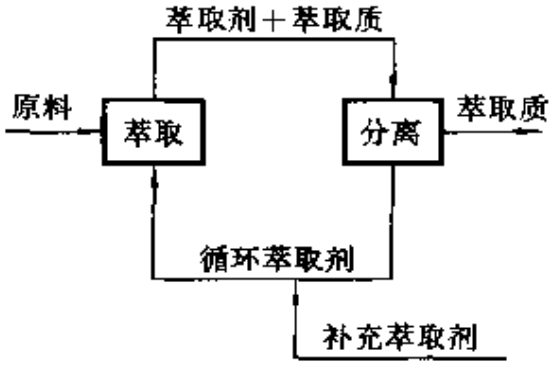


图 5-7 超临界流体萃取的基本过程

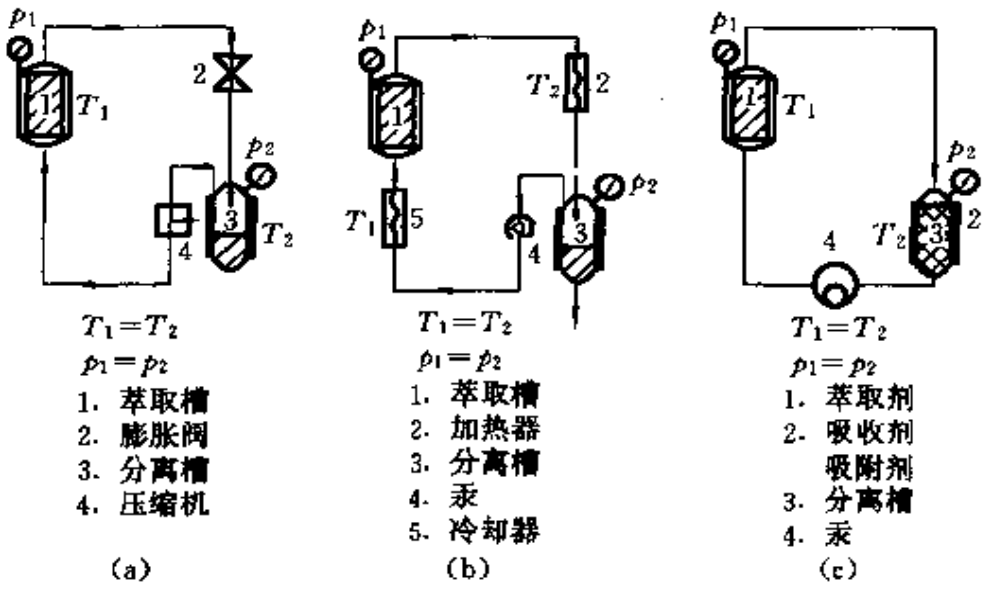


图 5-8 超临界流体萃取的三种基本流程

(a) 等温法；(b) 等压法；(c) 吸附法

图 5-8(a)是变压萃取分离法(等温法)。萃取了溶质的超临界流体(萃取相)从萃取槽中抽出，经膨胀阀后由于压力下降、溶解度降低而析出萃取质，经分离后萃取质从分离槽下部取出，气体萃取

剂由压缩机送回萃取槽循环使用。图5-8(b)是变温萃取分离法(等压法)。采用加热升温的方法使气体和萃取质分离，萃取物从分离槽下方取出，气体经冷却压缩后返回萃取槽循环使用。图 5-8(c)是在分离槽中使用吸附剂的萃取分离法(吸附法)。

超临界流体萃取在各领域中的应用研究情况列于表 5-11 中。

表 5-11　　超临界流体萃取的应用

医药工业	酶、维生素等的精制，动植物体内药物成分的萃取(如生物碱、生育酚、挥发性芳香植物油)，医药品原料的浓缩、精制、脱溶剂，脂肪类混合物的分离精制(如磷脂、脂肪酸、甘油酯等)，酵母、菌体生成物的萃取	食品工业	植物油脂的萃取(大豆、棕榈、可可豆、咖啡等)，动物油的萃取(鱼油、肝油等)，食品的脱脂，茶脱咖啡因，酒花的萃取，植物色素的萃取，酒精饮料的软化脱色、脱臭
化妆品香料工业	天然香料的萃取，合成香料的分离、精制，烟叶的脱尼古丁，化妆品原料的萃取、精制	化学工业	烃类的分离，链烷烃与芳香烃、环烷烃的分离，α-稀烃的分离，正烷烃和异烷烃的分离，有机合成原料的分离(羧酸、脂等)，有机溶剂水溶剂的脱水(醇酮)，恒沸混合物的分离，作为反应的稀释剂(如自聚合反应链烷烃异构化)高分子物质的分离
其他	煤中石蜡、杂酚油、焦油的萃取，煤液化油的萃取和脱尘，石油残渣油的脱沥青、脱重金属原油或重质油的软化，用于分析的超临界色谱		

三、焙烧

焙烧是一种加温过程，其实质是在某种气氛中，将矿物原料加热至低于其熔点的温度，使目的组分与炉气发生化学反应，转变成适于后续处理作业所要求的成分和形态。经过焙烧的矿物原料叫做焙砂。

按焙烧过程中化学反应特性的差别，将与矿物加工过程相关的焙烧分为氯化焙烧、还原焙烧、磁化焙烧和钠化焙烧。

（一）氯化焙烧

1. 氯化焙烧的实质

矿物原料与氯化剂（气体或固体）在氧化或还原性气氛中加热并发生化学反应，生成可溶性或气态金属氯化物的过程，称为氯化焙烧。

氯化焙烧的实质是利用氯的高化学活性。氯在一定温度一定气氛下能与难以分选的金属氧化物和硫化物作用，生成易处理的金属氯化物。金属氯化物熔点低，易挥发；常温下易溶于水，高温下能挥发。

根据焙烧生成物——金属氯化物的处理方法不同，氯化焙烧可分为氯化焙烧—浸出法和氯化挥发法。氯化焙烧—浸出法是中温氯化焙烧时，用水浸出焙砂中的金属氯化物，金属从浸出液中提取。氯化挥发法是高温氯化焙烧时，将气态金属氯化物收集在冷凝器中，金属从烟尘中用化学方法提取。

若在焙烧过程中加入还原剂，则称还原氯化焙烧。使用固体碳粉作为还原剂时，金属氯化物在碳粒表面还原以金属状态析出，称为氯化离析，简称离析法。

2. 氯化焙烧的基本原理

氯化焙烧的基本原理可用化学反应式来表示。

金属氧化物的氯化反应通式为：

$$MO+Cl_2 \longrightarrow MCl_2+1/2(O_2) \quad (5\text{-}8)$$

Cu、Pb、Zn、Ag、Hg、Cd 等金属的氧化物与氯反应，在标准状态下的自由焓变量的负值大，容易氯化；而 Sn、Co、Ni 等金属氧化物难以氯化。

在氧和氯同时存在时，金属氧化物的氯化反应是可逆的。氯氧比，即反应体系中氯与氧的分压(或浓度)的比值，决定氯化或氧化哪个起决定作用。

金属硫化物氯化的通式为：

$$MS+Cl_2 \longrightarrow MCl_2+1/2(S_2) \quad (5\text{-}9)$$

金属硫化物和氧化物相比，容易氯化。因为氧和金属亲和力比硫和金属亲和力大，故取代硫比取代氧容易。

氯化焙烧时常使用廉价的固体氯化剂，如 NaCl、$CaCl_2$ 等，这些氯化剂在体系中可与其他组分作用分解出产物 Cl_2 和 HCl 来进行氯化。

实际焙烧过程中，还有 O_2 和 SO_2 等活泼成分存在，它们促使固体氯化剂发生分解反应：

$$CaCl_2+SO_2+O_2 \longrightarrow CaSO_4+Cl_2 \quad (5\text{-}10)$$

$$2NaCl_2+SO_2+O_2 \longrightarrow Na_2SO_4+2Cl_2 \quad (5\text{-}11)$$

难选氧化铜(如结合铜)的氯化离析可用下列化学反应表示。

首先，食盐与矿石中结晶水、SiO_2 成分作用：

$$2NaCl+H_2O+SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3+2HCl \quad (5\text{-}12)$$

$$4NaCl+Al_2O_3 \cdot 2H_2O+2SiO_2 \longrightarrow Na_4Al_2O_3 \cdot 2SiO_3+4HCl \quad (5\text{-}13)$$

分解产物 HCl 对氧化铜的氯化：

$$2CuO+2HCl \longrightarrow 2/3(Cu_3Cl_3)+H_2O+1/2(O_2) \quad (5\text{-}14)$$

$$Cu_2O+2HCl \longrightarrow 2/3(Cu_3Cl_3)+H_2O \quad (5\text{-}15)$$

氯化亚铜的还原：

碳质还原剂与物料中水分或反应生成的水反应：

$$C+H_2O \xlongequal{} CO+H_2 \tag{5-16}$$

氯化亚铜蒸气被碳粒表面吸附的 H_2 还原：

$$Cu_3Cl_3+3/2(H_2) \xlongequal{} 3Cu+3HCl \tag{5-17}$$

3. 氯化焙烧的应用实例

氯化挥发法在重金属、轻金属和稀有金属工业中得到广泛应用，主要用来处理钛铁矿、贫锡矿、菱镁矿及钽、铌氧化物等难以直接氯化的原料。氯化挥发法要求焙烧温度较高(1000～1200 ℃)，我国某些地区的难选锡中矿含 Sn 1.5%左右，加入还原剂(碳粉)、氯化剂(氯化钙)和粘合剂制团，高温氯化挥发，物料中的锡、铅、锌、铟、铋、镉成气体挥发，砷、铜部分挥发，铁不挥发。挥发的氯化烟尘通过收尘、浓密和过滤后得到溶液和沉淀，锡、铅进入沉渣，铟、铋、锌、镉进入溶液。锡、铅挥发率可达 95%以上，成品回收率相应为 85%和 90%。氯化离析法用于处理难选铜矿，用浮选从离析产品中富集铜，铜回收率可达 75%～95%，铜品位达 30%～50%。

(二) 还原焙烧

在还原性气氛中使金属氧化物还原成金属，或使高价金属氧化物还原成低价氧化物的过程，称还原焙烧。含镍红土矿是一种储量最多、最难处理的镍矿石。还原焙烧可将红土矿中的 Ni、Co 氧化物还原成金属 Ni、Co，而与其他成分分离。

褐铁矿型红土矿中的镍是以氧化镍与氧化铁的固熔体[(Fe、Ni)O(OH)·nH_2O]状态赋存的，硅酸盐型氧化镍矿中的镍、铁和钴以不同比例取代部分氧化镁。

还原焙烧时主要化学反应(焙烧温度 780℃)为：

$$C_oO+CO \xlongequal{} C_o+CO_2 \tag{5-18}$$

$$C_oO+H_2 \xlongequal{} C_o+H_2O \tag{5-19}$$

$$NiO+CO \xlongequal{} Ni+CO_2 \tag{5-20}$$

$$NiO+H_2 \xlongequal{} Ni+H_2O \qquad (5\text{-}21)$$

焙烧产品中的金属 Ni、Co 用氨浸出。镍、钴浸出率分别为 75%～80%和 40%～60%。

（三）磁化焙烧

磁化焙烧的实质是选择性还原焙烧，即在一定条件下，将高价弱磁性氧化铁矿物（如 Fe_2O_3）还原成低价的强磁性的磁铁矿（Fe_3O_4），或具有 Fe_3O_4 结晶状态的 γ-Fe_2O_3。赤铁矿、褐铁矿（$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$）和针铁矿（$Fe_2O_3 \cdot H_2O$）等氧化铁矿物磁化率低，用强磁选机处理效率较低，经磁化焙烧后变成强磁性焙砂，可用处理量大、分选效率高的弱磁选机分选。

赤铁矿（α-Fe_2O_3）还原得 Fe_3O_4，若 Fe_3O_4 低温氧化则生成强磁性的 γ-Fe_2O_3。所以，又把获得 Fe_3O_4 产品的过程叫还原磁化焙烧，把获得 γ-Fe_2O_3 的过程叫还原—氧化磁化焙烧。后者能缩短焙烧过程的时间，增大处理能力，故在生产实践上得到应用。前者是可逆过程，后者则是不可逆的。

在焙烧温度 570℃左右，用含有 CO、H_2、C 和 CH_4 还原成分的物质还原弱磁性氧化铁矿物。天然气含 CH_4 93%，在 300℃时部分氧化，得到含 $CO+H_2$ 的裂化气，作为还原剂。

焙烧产品加磁选的工艺已有数十年历史，我国、前苏联、意大利、美国等国家都有铁矿石磁化焙烧的实例，我国多分布在鞍钢、酒钢和重钢的一些矿山和选矿厂，主要采用竖炉，前苏联、意大利等多采用转炉。但由于基建投资和生产费用高，对环境污染严重，磁化焙烧已逐步被其他方法所取代。

（四）钠化焙烧

在含钒、钨、铬等有用成分的原料中，加入氯化钠、硫酸钠或碳酸钠等添加剂，经焙烧生成可溶性的钒、钨或铬酸的钠盐的过程，称钠化焙烧。其实质是将钠盐（NaCl、Na_2CO_3、Na_2SO_3）与含钒、钨、铬等有价成分的难处理氧化矿，在一定氧化条件下焙烧，使有

价成分形成可溶性钠盐，以便下一步化学提取。

含钒原料的钠化焙烧在实践中应用较广。下面介绍钒矿石的钠化焙烧。

自然界中钒多以三价状态存在。三价钒离子半径(0.065 nm)与三价铁离子(0.087 nm)相近，故三价钒本身很少生成独立矿物，而多作为类质同像杂质存在于铁及部分铝矿物中，这是钒在自然界中非常分散的原因。通常，钒以同晶杂质存在于钒钛磁铁矿内，也广泛分散在硅酸盐及硫化矿物中。钒的重要矿物有绿硫钒矿(VS_2 或 V_2S_5)、铅钒矿($Pb_5(VO_4)_3Cl$)、钒云母($KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$)、铀云母(钾钒铀矿或钙钒铀矿)、钒钛磁铁矿等。钒还常和一些煤、沥青、石油在一起，五价钒与铀和磷在一起形成独立的矿物。

含钒原料在 750～900 ℃的氧化气氛中钠化焙烧可：① 破坏钒矿物的组织结构；② 把低价钒(V^{3+}或 V^{4+})氧化成五价钒氧化物，五价钒钠盐能溶于水；③ 使 V_2O_5 与从钠盐分解出来的 Na_2O 相结合，生成水溶性的矾酸钠 $xNa_2O \cdot yV_2O_5$，通过浸出得到含钒水溶液。

常用的钠化焙烧添加剂有 NaCl、Na_2CO_3、Na_2SO_4，还有 $NaNO_3$、Na_2O 和 $NaClO_3$ 等。工业上常用的添加剂为食盐、纯碱和芒硝。

焙烧过程必须保证低价钒的氧化和添加剂分解的氧化条件，可用下列化学反应式表示。

钠盐添加剂的分解反应：

$$2NaCl+1/2(O_2)=\!=\!=Na_2O+Cl_2\uparrow \tag{5-22}$$

$$Na_2CO_3=\!=\!=Na_2O+CO_2\uparrow \tag{5-23}$$

$$Na_2SO_4=\!=\!=Na_2O+SO_2+1/2(O_2)\uparrow \tag{5-24}$$

原料中低价钒的氧化反应：

$$3V_2O_3+9Cl_2=\!=\!=6VOCl_3\uparrow+3/2(O_2)\uparrow \tag{5-25}$$

$$2VOCl_3+3/2(O_2)\longrightarrow V_2O_5+3Cl_2 \qquad (5\text{-}26)$$

五价钒的钠化反应：

$$Na_2O+V_2O_5\longrightarrow 2NaVO_3$$

根据焙烧条件不同，可生成 Na_2O 与 V_2O_5 比例不同的钒酸盐：正钒酸钠 $3Na_2O\cdot V_2O_5$、焦钒酸钠 $2Na_2O\cdot V_2O_5$、偏钒酸钠 $Na_2O\cdot V_2O_5$。

上述钠化焙烧基本上属于碱法处理。

四、非金属矿物的化学调制

（一）概述

迄今为止，世界上实现工业利用的矿物达 300 多种，其中 250 多种是非金属矿物。非金属矿产品的价值、地位与作用，已超过金属矿产品而渗透到人类生活的各个方面。非金属材料比金属材料更适应高强、高温、轻质、绝缘、耐腐蚀等方面的特殊要求，在工业应用中已部分代替了金属材料。为满足国民经济发展对新材料的需要，应选择适当的处理方法，有目的地改善矿物或其表面的理化性能，以提高其使用价值和开拓新的应用领域。由于非金属矿物的性质和工业技术性能的多种多样，因此，对其进行调制的方法也很多。主要有如下三种方式：① 表面改性。即通过矿物与有机偶联剂等改性剂的作用，改善其表面化学性能，或与其他涂敷材料作用，改善表面物理或机械性能。表面改性已在前面专门阐述。② 化学处理改性。即通过矿物与碱、酸、盐等化合作用，改变或改善矿物的理化性能。③ 热处理和高温处理改性。即通过加热的方法或高温煅烧的方法，使矿物的物理或化学性能得到改善或改变。下面主要讨论化学处理改性及热处理和高温处理改性。

（二）化学处理改性

通过化学处理，可以改变矿物结构内部的可交换阳离子种类，从而改变矿物的物理和化学性能。如膨润土用酸处理，使 H^+ 取代

其中的 Al^{3+}、Mg^{2+}离子，可改型为活性膨润土；钙基膨润土用钠盐处理，可交换的 Ca^{2+}被 Na^{+}取代，可改型为吸附性能更好的钠基膨润土。又如，沸石经过酸或盐处理，内部结构得到改善，载气量得到提高。化学处理是非金属矿物改性中应用最广的方法。

1. 膨润土的化学处理

膨润土是指主要由蒙脱石矿物组成的一种粘性土。我国自然产出的膨润土以钙基膨润土为主，其性能和使用价值远不如钠基膨润土。

(1) 钙基膨润土的钠化：向钙基膨润土中加入一些钠盐(Na_2CO_3 等)，用 Na^{+}置换蒙脱石层间的 Ca^{2+}、Mg^{2+}，使其转化为钠基膨润土。钠化后的膨润土，其物理性能优于钙基和镁基膨润土，吸水率和膨胀系数大，阳离子交换容量高，在水介质中分散性好，其胶体悬浮液触变性、粘性、润滑性好，热稳定性能好，并具有较强的可塑性和粘结性。

膨润土钠化改型工艺可分为湿法和干法两种。湿法又称悬浮液法，即将膨润土与水配成液固比为 1∶1 的矿浆，向其中加入过量的 Na_2CO_3 改性剂，经强烈搅拌一定时间后，即可得到改型后的人工钠基膨润土。干法工艺是将钙基膨润土经破碎后，加入 Na_2CO_3 溶液(3%～8%)，加入一定量的水，经过混合挤压工序(改型的关键过程)，再经干燥、粉碎即得人工钠化产品。

(2) 膨润土的酸化：对膨润土进行酸处理活化，可得到活性的膨润土。在强酸性溶液中，蒙脱石层间阳离子 Al^{3+}、Mg^{2+}可被 H^{+}部分或全部置换，所得的活性土比钠基膨润土的比表面积更大，吸附能力更强。其酸处理工艺也包括干法和湿法两种，流程如图 5-9 所示。

酸化可用硫酸或盐酸。由于各种膨润土的杂质含量不同，耗酸量也不同，一般为 500 kg/t 左右，如采用加压反应，可降低酸耗量。活化反应可在反应釜中进行，活化反应的平均温度一般为

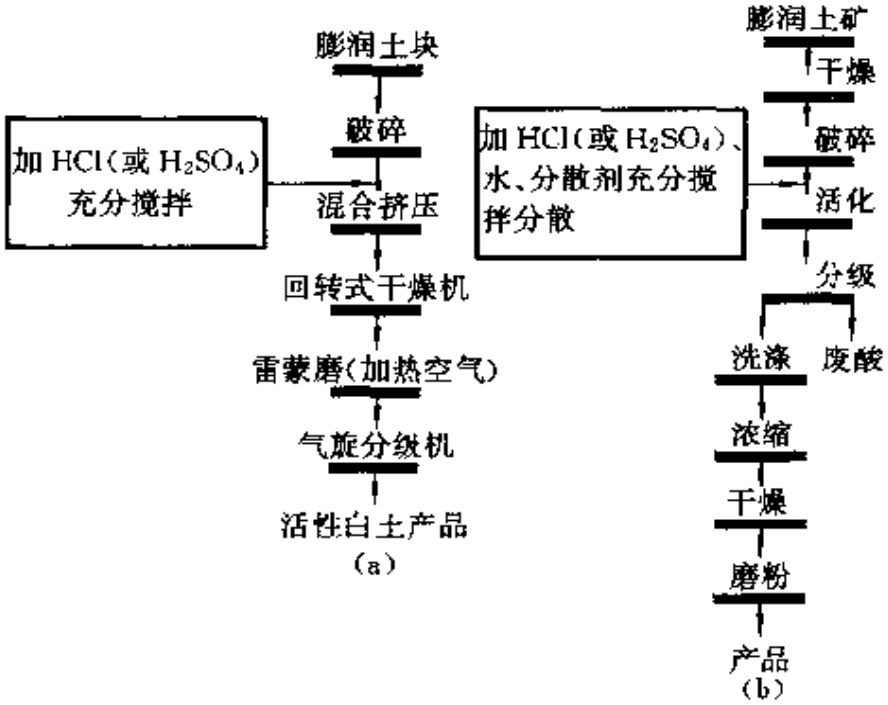


图 5·9　膨润土的酸化流程

(a) 干法；(b) 湿法

85～92 ℃，反应需进行2～8 h。

2. 沸石的化学处理

自然界已发现的天然沸石达 40 余种，但目前只有斜发沸石、丝光沸石等六种沸石的工业应用意义较大。沸石是呈架状结构的硅酸盐矿物。其硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 置换，为了平衡晶格的多余阴电荷，引入金属阳离子 K^+、Na^+ 等。由于沸石中硅氧四面体的连接方式不同，在其结构中形成很多孔穴和孔道，孔穴和孔道体积占晶体总体积的 50%以上。沸石的结构像是疏松多孔的海绵体，具有很强的吸附性。孔道、孔穴大小均匀、固定，直径约在 0.3～1 nm 之间。小于该直径的分子能被吸附，而大于该直径的物质则被排出不被吸附，可对分子起筛分作用。沸石的选择性吸附、分子筛性能，取决于沸石的孔径和被吸附分子的大小、结构、极性和化学键等。沸石还具有离子交换性能，利用这一性能，可作为控

制环境污染、处理三废、吸附除去某些重金属离子、改良土壤等既经济又高效的离子交换剂。沸石还是有效的催化剂和催化剂载体。

天然沸石经过盐酸或硫酸溶液浸渍处理一定时间，再把中和后的矿样在水中煮沸一定时间，然后干燥、焙烧，可大大提高其吸附性能。用 NaOH 溶液处理天然沸石，在 95℃下加热 70 h，可获得吸附能力大大增强的 P 型沸石。将天然丝光沸石用稀酸(HCl、H_2SO_4、HNO_3、$HClO_4$ 等)处理，使 H^+交换率至少在 20% 以上，成型后再在 90～110 ℃干燥，最后在 350～600℃温度下加热火化，所得 H 型沸石具有很高的吸附速度和阳离子交换容量。

3. 海泡石和凹凸棒石的化学处理改性

海泡石是一种富镁纤维状硅酸盐粘土矿物。由链层状结构的硅氧四面体或八面体组成，且同一层四面体氧不是指向一个方向，而是交互地指向相反方向，从而形成较大的空间(即具有很大的内表面积)。这些空间容纳着大量的水分子和可进行交换的阳离子。海泡石单元层空洞约为 0.38 nm×0.98 nm，最大可达 0.56 nm×1.1 nm，故有极大的比表面积(可达 150 m^2/g)，因而海泡石具有极强的吸附性、脱色性和分散性。海泡石用酸进行处理时，溶液中的 H^+交换层相的阳离子，并溶出八面体中的 Al^{3+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}等，增大晶层间距，疏通孔道，使层内孔隙增大，内表面积增加。经过酸处理后的海泡石可作为水、油等各类物质的吸附剂，也可作为精炼石油等油脂工业的吸附剂、脱色剂、净化剂或过滤剂。

凹凸棒石的结构与海泡石大体相同。采用盐酸或硫酸进行活化处理，可增加其比表面积和脱色性能。

(三) 热处理和高温煅烧改性

1. 概述

非金属矿物的热处理和高温处理又称为火法加工，它是非金属矿工业中非常重要的处理方法。通过热处理，许多矿物可以改变其化学组成、晶体结构、物理性质，从而改善其在工业应用中的技

术性能。

按照矿物在热处理后在形态、组成、结构等方面的变化，可将矿物热处理分为改性热处理、高温膨胀煅烧、高温分解煅烧、高温熔融四种。若经热处理后，矿物内部晶体结构或物理构造方面有所变化，但此种变化除了表面自由水、内部吸附水或结晶水发生分解及脱除外，其他化学成分变化不大，这类处理方法可归结为改性热处理。若经过热处理后，矿物在结构上急剧膨胀，物理性质（主要是密度）发生巨大变化，这类处理方法为高温膨胀煅烧，例如膨胀珍珠岩、膨胀石墨的加工等。若矿物经过热处理后，在主要化学成分（除水分外）上发生重大变化，这类处理为高温分解煅烧。如碳酸盐矿物中的石灰石、菱镁矿，煅烧后分解出 CO_2，生成氧化钙、氧化镁等。高温熔融是固体矿物或岩石在达到熔点的温度下转变为液相高温流体的工艺过程，包括单一成分的熔融及复合成分的熔融。如石英玻璃、熔融氧化铝、熔融 TiO_2 单晶及氧化物耐火材料等。复合成分的熔融如铸石、硅酸铝耐火纤维、岩棉、矿渣棉等。

矿物的热处理改性和高温煅烧加工，一般是在各种工业窑炉或其他加热装置中进行的。

2. 矿物的热处理改性

（1）高岭土热处理改性

煅烧是生产特殊高岭土产品的一种广泛应用的工艺技术。高岭土的理论化学成分为：SiO_2 46.54%，Al_2O_3 39.50%，H_2O 13.96%。煅烧的目的就是除去约占总量 14%的结构水，同时也排除掉一部分挥发性物质。当煅烧温度接近 500 ℃时，高岭土中的羟基以蒸气状态逸出，同时晶体开始破坏。温度升至 650 ℃左右完成脱羟，这时水合铝硅酸盐变成了偏高岭石，其化学反应如下：

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{550\sim700\ ℃} \underset{\text{（偏高岭石）}}{Al_2O_3 \cdot 2SiO_2} + 2H_2O$$

煅烧高岭土较普通高岭土白度高、密度小、比表面积大，吸油

性、遮盖性和耐磨性、绝缘性和热稳定性高。

随煅烧温度的不同，可以获得不同的煅烧产品。如经1000 ℃煅烧的高岭土，比脱羟高岭土更白更亮，具有良好的光学性能，可用作纸张填料。经1300～1525 ℃煅烧的高岭土已经莫来石化，是耐火熟料，耐火度达1770 ℃，可用作耐火制品填料。

(2) 石膏热处理改性

自然界中有两种形态的石膏，即二水石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)和无水石膏($CaSO_4$即硬石膏)。二水石膏经煅烧后失水，在不同煅烧温度下获得具有不同特性的产物。在65～70 ℃煅烧，二水石膏开始脱水变为半水石膏，再加热到200 ℃时，则变为无水石膏，此时若与水接触则又凝结为二水石膏。温度如超过450 ℃，在450～700 ℃之间时，其产物的化学成分虽未变，但它极难溶于水，遇水也不凝结，称之为烧死石膏。

半水石膏又称熟石膏或建筑石膏。它与水按一定比例混合，成为塑性体，经过一段时间变成固体。半水石膏又分为α、β型两种，都由二水石膏煅烧而成，但因煅烧条件不同，二者的水化硬体在物化性质及力学性能上有很大不同。

其他矿物如沸石、凹凸棒石和海泡石，也可以采用煅烧热处理进行改性调制。

3. 矿物的煅烧膨胀

某些非金属矿物，如蛭石、珍珠岩、酸化石墨等，在遇到高温煅烧时，体积迅速膨胀，可达原来的几倍、几十倍甚至上百倍。这一特殊的性能，使得它们在保温材料、过滤材料、化工材料、密封材料领域得到广泛应用。

(1) 蛭石的煅烧膨胀

蛭石是金云母或黑云母经热水变质作用、交代作用和水化作用等而形成的变质云母。蛭石的膨胀受其水化程度的影响。当蛭石片急剧受热时，其解理面四周边缘要比中间部分先被加热，层间

的水分从边缘部分排除比从中间部分排除更快。水分沿蛭石片周围封闭了层间空间，在其中造成了能有效地使之膨胀的高蒸气压力。加热速度越快，蛭石片边缘和中心的温度梯度就越大，水分封闭周边越早，层间水分参与膨胀的过程越有效，因而膨胀程度越高。蛭石的膨胀是沿着与层片垂直的方向进行的，就好像拉开手风琴一样。

蛭石的层间结晶水脱出后，其厚度可增大15～20倍，体积增大8～15倍，最大可达40倍，成为带有银色或金色光泽的质地疏松的物质。它具有隔热、保温、耐冻、抗菌、防火、吸水、吸音等优异性能，但它不耐酸，介电性能较差。

(2) 可膨胀石墨的煅烧膨胀

酸化石墨是石墨经过化学处理而生成的石墨层间化合物，又称为可膨胀石墨。它是由氧原子等进入石墨晶格层间，夺取了层间可自由活动的π电子，与碳形成共价键，这些层间化合物受到高温加热时，由于高速脱氧作用，吸附物被迅速分解汽化而产生具有一定能量的推力，这种推力足以破坏层间范德华氏结合力，并使石墨内的金属键(π键)断裂，石墨晶格层沿垂直于层面方向迅速膨胀，酸化石墨晶体被破坏，这时原来鳞片状酸化石墨变成具有一定卷曲形状的"蠕虫"状或柳叶状膨胀石墨。

膨胀石墨除保留了天然石墨的耐高温、耐腐蚀、各向异性等特性外，还增加了柔韧性、回弹性、可塑性、低密度及良好的密封性等独特性能，不需加任何粘结剂，经不同压缩比的机械加工，即可碾展成箔或模压成型，成为广泛应用于各工业部门的高级密封材料。

4. 矿物的煅烧分解

矿物的煅烧分解，主要是指碳酸盐矿物如石灰石、白云石、菱镁矿等在高温下，分解成氧化物和二氧化碳。这些氧化物再与煅烧时产生的二氧化碳进行炭化反应，可制得各种性能优异的深加工产品。

(1) 石灰石的煅烧分解

石灰石在 900 ℃以上(一般 1000～1300 ℃)温度条件下煅烧分解可制得生石灰,即

$$CaCO_3 \xrightarrow{1000\sim1300\ ℃} CaO+CO_2\uparrow \qquad (5\text{-}27)$$

石灰广泛应用于冶金、化工、建材、建筑、轻工、农业等各个部门。

轻质碳酸钙的加工:石灰石煅烧时,分解出大量的 CO_2,可将其回收利用。生石灰(CaO)加水后生成 $Ca(OH)_2$ 粉(称为消化),用它吸收 CO_2(称为碳化)即可生产出轻质碳酸钙,再经沉淀、脱水、干燥等工艺即可得最终产品。

在碳化过程中通过加入不同种类、用量的助剂和控制反应条件,可使生成的轻质碳酸钙呈现不同的晶型,如椭球形、纺锤形等特殊晶型。

(2) 白云石的煅烧分解

白云石的化学成分为 $MgCO_3 \cdot CaCO_3$,它像石灰石一样,在高温下煅烧时会分解出 CO_2:

$$MgCO_3 \cdot CaCO_3 \xrightarrow{500\sim900\ ℃} MgO \cdot CaO+2CO_2\uparrow \qquad (5\text{-}28)$$

轻质碳酸镁的碳化加工:轻质碳酸镁简称轻镁,其加工方法有卤盐纯碱法、镁泥碳化法及白云石碳化法三种。白云石碳化法是以白云石为原料,回收利用石灰窑中 CO_2 以生产轻质碳酸镁。

(3) 菱镁矿的煅烧及镁制品的加工

菱镁矿($MgCO_3$)经煅烧后成为熟料产品,根据其煅烧温度不同而分为轻烧镁和重烧镁。菱镁矿经 700～1000 ℃低温煅烧,菱镁矿中 CO_2 尚未完全析出,所得产品为轻烧镁或称活性氧化镁。轻烧镁具有很高的活性和粘结性,是生产高体密镁砂的理想原料。

菱镁矿加热到 1400～1800 ℃时,CO_2 完全失去,氧化镁形成方镁石,即成为重烧镁。它具有很高的耐火度,其熔点可达 2800

℃。通常所说镁砂是指具有一定颗粒组成的重烧镁，是由重烧镁破碎而成的。

5. 锐钛型钛白粉的煅烧改型

常规的硫酸法制取钛白粉工艺，其产品通常为锐钛型晶粒。它与金红石型晶型的钛白粉在性能及应用方面有较大差异。为此，有人研究采用煅烧法将锐钛型转变为金红石型。从热力学分析，锐钛型二氧化钛(TiO_2)在任何温度下向金红石转型的过程是自发进行的，但事实上由于两者在结构上有显著的差异，导致成核非常困难，只有加热到一定温度相变才可能发生。研究表明：攀枝花钛白粉厂的产品需加热至 1165 ℃煅烧 4 min 或加热至 1200 ℃煅烧 2 min，才完全转变为金红石型晶体；而天津钛白粉厂的产品需加热至 1165 ℃煅烧 2 min 或加热 1100 ℃煅烧 10 min 才能完全转变成金红石型晶体；而以上两种样品如加入适量的晶型转化助剂，加热至 900 ℃煅烧 60 min，即可完全转化为金红石型晶体结构，且晶体粒度不会生长过大。

6. 煅烧法生产微晶玻璃花岗岩

微晶玻璃花岗岩是微晶玻璃的一种。它是将特定的玻璃经热处理晶化制得的多晶陶瓷，是结晶相和玻璃相的复合相。其工艺流程为：配料—熔化(1450～1500 ℃，2～5 h)—水淬—升温晶化(自 700 ℃至 1100～1200 ℃)—切磨抛光—成品。近年来，有人利用矿山采场废石(或尾矿)磨细后，经合理配方，即可利用上述工艺过程制得尾矿微玻岩，它是一种新型人造石材，在玻璃质内含少量硅灰石或透辉石等钙、镁硅酸盐微晶，其抗压强度、抗折强度、光泽度、耐酸碱性等性能均达到或超过高档天然花岗石材，成为当今建筑市场上颇为走俏的装饰面料。

(撰稿人：胡永平　卢奉慈)

第三节 造粒成型

造块是将粉状物料制成在物理性能和化学组成上能满足下一步加工要求的人造块状物料的过程。所得产品不仅发生物理性质(包括密度、孔隙率、形状、粒度组成等)的变化,也发生化学成分和物理化学性质(矿物组成、软熔性能、膨胀特性等)的变化,有利于提高后续加工工序的生产能力及节省能耗、改善环境。一般将造块法(Agglomeration Process)分为烧结法、球团法和压团法。

烧结法(Sintering)是将粉状物料(如粉矿或精矿)进行高温加热,在不完全熔化的条件下粘结成块的方法。所得产品称为烧结矿,其外形为不规则多孔状,主要靠液相粘结(又称熔化烧结),扩散粘结仅起次要作用。烧结所需热量由配入烧结料内的焦粉或煤粉与通入过剩的空气经燃烧而提供。

球团法(Pelletization)是将细粒物料(尤其是细粒精矿)经加水润湿,在专门的造球机上经滚动而制成生球,生球再经干燥及高温焙烧固结的方法。所得产品称为球团矿,其外形呈球形,粒度均匀,具有高机械强度和高还原性。球团矿中固相粘结起主要作用,液相粘结很少。高温焙烧时的主要热源由外部气体燃烧提供。

造块工艺已在国民经济中的有关领域获得广泛应用,尤其烧结法和球团法两大造块方法,对促进国内外钢铁工业的发展起到了举足轻重的作用。国内铁矿烧结矿产量达 1.5 亿 t,球团矿产量达 1200 万 t,为高炉增产节焦提供了优质精料。此外,造块方法还广泛应用于有色冶金、化工建材、医药食品及环境保护等行业。

一、烧结法

(一) 烧结法的一般原理

烧结是目前国内外钢铁企业及采用 ISP 法的铅锌企业最广泛

采用的造块方法。铁锰矿石的烧结采用抽风烧结，而铅锌精矿的烧结则采用鼓风烧结。

铁矿烧结工艺过程基础理论如下：

1. 烧结过程燃料燃烧与传热规律

在烧结过程中，混合料中固体燃料（焦粉或无烟煤粉）燃烧提供的热量占烧结总需热量的90%左右。固体燃料燃烧效率及燃烧速度对烧结矿产质量和能耗有着显著影响。

烧结料中固体炭在温度达700 ℃以上即着火燃烧，燃烧反应以完全燃烧为主，燃烧反应速度处于扩散燃烧区。

在烧结过程中，必须保证传热前沿速度和燃烧前沿速度相匹配。在配炭正常或稍高的情况下，燃烧前沿速度往往落后于传热前沿速度。炭的燃烧处于扩散燃烧区，因此一切能加快扩散速度的因素，如减小燃料粒度、降低燃料配比、增加气流速度（改善料层透气性、增大风机风量等）和气流中的含氧量、添加氧化剂以提供活性氧等，都能提高燃烧反应速度。倘若配炭较低，剩余氧浓度很大，燃烧前沿速度高于传热前沿速度，烧结总速度受传热前沿速度控制。例如含硫矿石烧结即属此例，可通过提高气体热容量、改善料层透气性等措施加快传热前沿速度，从而提高烧结速度。

烧结料层具有自动蓄热的作用，故料层从上到下各点最高温度逐渐升高。据此可采用高料层烧结技术，减少料层下部的配炭量，从而改善烧结矿质量和节省能耗。

2. 烧结过程的物理化学原理

烧结料中含有一定量的水分是烧结顺利进行的前提条件之一。但水分在烧结过程中可反复产生蒸发和冷凝，使料层下部产生“过湿现象”，降低料层透气性。为此，可通过提高混合料原始温度（热返矿、蒸汽预热或生石灰预热）和湿容量、降低废气中的含水量等措施减轻或防止过湿。

结晶水、碳酸盐必须在干燥预热带分解完全，否则，导致烧结

矿强度下降。含铁原料中的硫在烧结过程中可脱除 80%～90%。

3. 烧结料层的气体力学

气体在烧结料层内的流动状态及变化规律，关系到烧结过程的燃料燃烧、传质、传热和物理化学变化。气体进入料层的多少及难易程度用透气性来描述。烧结矿产量正比于烧结料层透气性。E. W. Voice 等人提出用下式来描述料层透气性：

$$P = \frac{Q}{F}[h/\Delta p]^n \tag{5-29}$$

式中，P 为料层透气性指数，JPU；Q 为通过料层的风量，m^3/min；F 为抽风面积，m^2；h 为料层高度，m；Δp 为抽风负压，Pa。

E. W. Voice 公式基本上反映出烧结过程主要参数间的关系，已广泛应用于烧结机的设计及烧结生产过程的分析。

烧结料层的透气性包括原始料层透气性和点火后烧结料层的透气性两方面。

料层原始透气性受原料粒度和粒度组成的影响。它取决于原料化学成分、水分含量、混合制粒效果和布料方法。

烧结点火后料层透气性取决于料层各带阻力变化。料层各带单位高度的阻力损失由大到小的顺序为：燃烧带＞干燥预热带＞过湿带＞原始料带。因此，控制燃烧带宽度及消除过湿带可提高烧结过程的透气性。

4. 烧结过程的成矿机理

烧结矿机械强度和冶金性能由烧结矿矿物组成和显微结构所决定，而后者受烧结过程中固相反应、液相形成及其结晶过程的影响。

烧结矿虽然主要靠液相粘结，但烧结过程中固相反应也具有重要的作用，能形成原始烧结料中所没有的低熔点物质，在温度升高时成为液相形成的先导，使液相生成温度降低，促进液相形成。

烧结料层中液相的形成具有如下作用：粘结作用、化学成分均

匀化、促进固体燃料充分燃烧、冷凝结晶后析出新的矿物及矿相结构。

液相量一般以 30%～50%为宜，液相量过少，烧结矿强度差，过多则透气性差，产量低。并且要求液相具有粘度低、对铁矿颗粒有良好润湿性等特性。

液相形成的数量及液相性质主要由烧结温度、配合料碱度、烧结气氛及混合料中化学成分(SiO_2、CaO、MgO、Al_2O_3)所决定。

在生产高碱度烧结矿时，磁铁矿与铁酸钙形成熔融共晶结构，烧结矿机械强度高，还原性好。

(二) 烧结生产工艺

烧结生产工艺流程见图 5-10。

由图 5-10 可见，烧结生产工艺由下列几部分组成：

1. 烧结原料准备

烧结原料数量大、品种繁多，粒度及化学成分差别极大。为保证获得高产、优质烧结矿，精心准备烧结原料是一个十分重要的环节。

大中型烧结厂原料接受、贮存及中和混匀作业包括：一次性堆料场、中和料槽及混匀料场三个环节。

烧结生产对熔剂和燃料粒度均有严格要求，一般要求 0～3 mm 含量大于 85%，而入厂的粒度上限大于 40 mm，所以均需在烧结厂内进行破碎筛分。

烧结厂常用熔剂为白云石、石灰石及蛇纹石，常用工艺流程为一段破碎与筛分构成闭路流程。破碎机常采用锤式破碎机和反击式破碎机，筛分采用自定中心振动筛。

燃料的破碎常用二段开路破碎，粗碎用对辊或反击式破碎机、细碎选用四辊破碎机。由于焦粉含水量高，筛孔易堵塞，故一般不设筛分作业。宝钢烧结厂利用干熄焦粉，含水低，采用二段破碎，第一段为反击式破碎机与自定中心振动筛构成闭路，第二段为棒磨

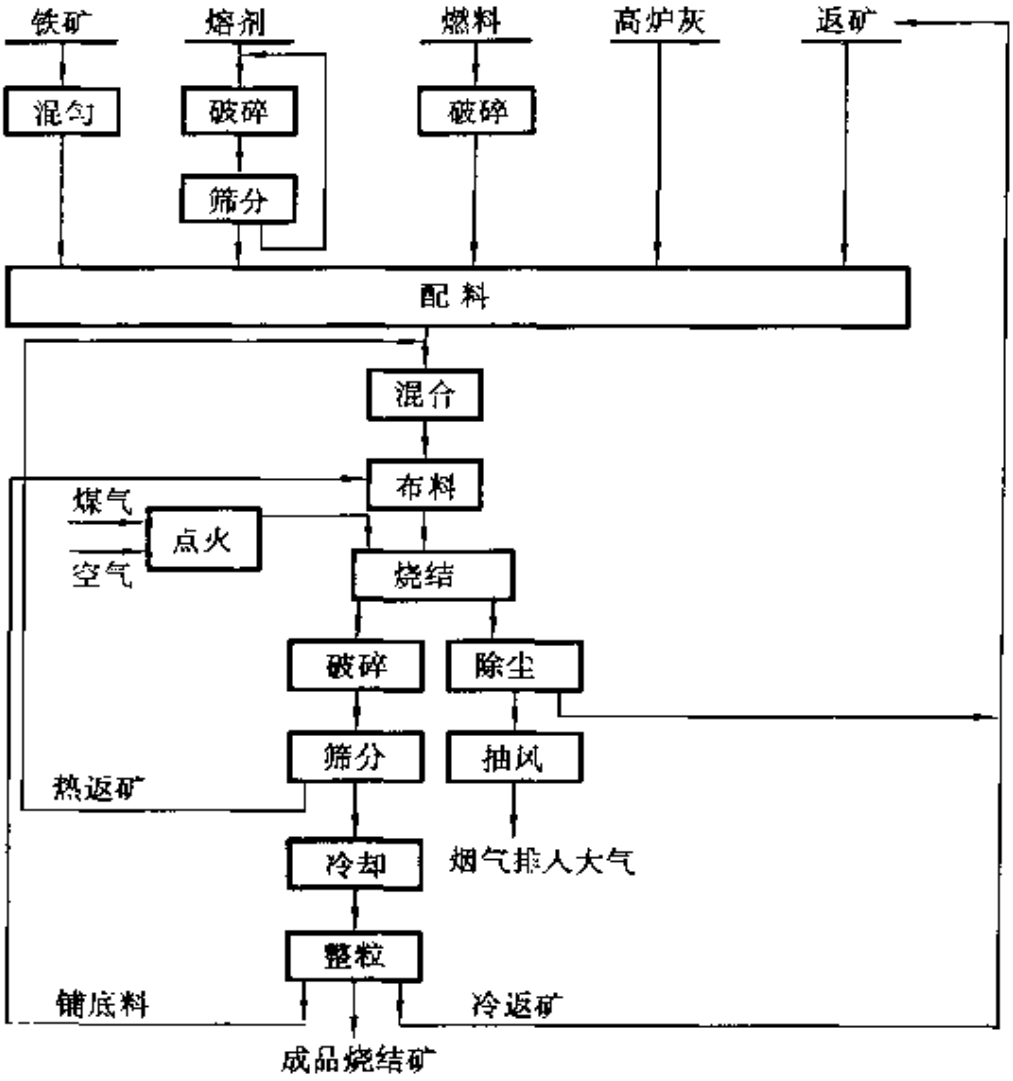


图 5-10 烧结生产工艺流程

机开路，可减少过于粉碎。

2. 配料

为使烧结矿的物理性能和化学成分稳定，符合冶炼要求，同时使烧结料层具有良好透气性，以获得较高的生产率，必须把不同成分的含铁原料、熔剂和燃料等，根据烧结生产过程的要求及高炉对烧结矿质量的要求进行精确配料。

配料方法有重量配料法和容积配料法。重量配料法是按各种

原料的重量，借助于电子皮带秤和调速圆盘，通过自动调节系统实现，我国近期新建的烧结厂多采用重量配料法。国外也有化学成分配料法，即用X射线荧光分析仪进行在线检测各种原料的化学成分，根据其成分确定各物料的最佳配比。

3. 混合制粒

目前常采用二段混合，在第一段圆筒混合机内混匀，在第二段混合机内进行制粒。日本一些烧结厂，甚至增加了第三段圆筒混合机。为了强化制粒效果，国内有些生产厂家将混合料分出一部分进入圆盘制粒机制粒，然后返回第二段混合机，以改善制粒效果。影响混合制粒效率的主要因素有制粒水分、圆筒混合机长度、倾角、转速及充填率等。

4. 混合料烧结

烧结作业是烧结生产工艺的中心环节，包括以下主要步骤：

铺底料：首先往烧结机台车的篦条上铺上一层10～25 mm的烧结矿作铺底料，其厚度约30 mm，以保护篦条、延长风机转子寿命及保持有效抽风面积。

布料：由圆辊给料机和反射板构成，也有采用多辊布料器、ISF格筛式布料器、磁力布料器及风力布料器等多种形式，保证烧结料在料层高度方向产生合理偏析。此外，为保证料面平整，常安装刮料板；为保证良好原始透气性，采用料面耙沟或安装松料棒等措施。

点火：点着料面表层中的固体燃料，使表层产生烧结，在向下抽风作用下，燃烧带自上而下移动。点火效果好坏直接影响烧结矿产质量。

烧结点火应满足如下要求：有足够高的点火温度和时间、适宜的点火负压、点火烟气中含氧量充足及沿台车宽度方向点火均匀。

近年来国内外烧结点火技术进步的关键是采用新型点火器烧嘴，包括川崎线型多孔式烧嘴、住友多缝式烧嘴、新日铁面燃烧式

烧嘴、国内多缝式混合型烧嘴、幕帘式烧嘴及双斜带式点火器等。

烧结：目前大多采用低水低炭高料层高碱度烧结工艺，强化制粒，改善料层透气性，降低漏风率，增加有效风量。料层高度达600～650 mm。所用设备几乎均为带式烧结机。

5. 烧结矿的处理

从烧结机上卸下的烧结矿首先在机尾经单辊破碎机破碎，但块度大、温度高(600～1000 ℃)，必须进一步冷却，破碎筛分，分出铺底料、成品矿及返矿，为高炉提供粒度均匀、含粉量少的冷烧结矿，有利于强化高炉冶炼。

烧结矿的冷却有鼓风冷却、抽风冷却及机上冷却三种方式，鼓风冷却优于抽风冷却，在新建的烧结厂中，抽风冷却已逐渐被取代。冷却机包括带式冷却机和环式冷却机。

烧结厂的整粒流程各异，大型烧结厂多采用固定筛和多层振动筛构成一破四筛流程(见图5-11)，冷破碎为开路流程；小型烧结厂多采用单层或双层振动筛作三段筛分(见图5-12)。

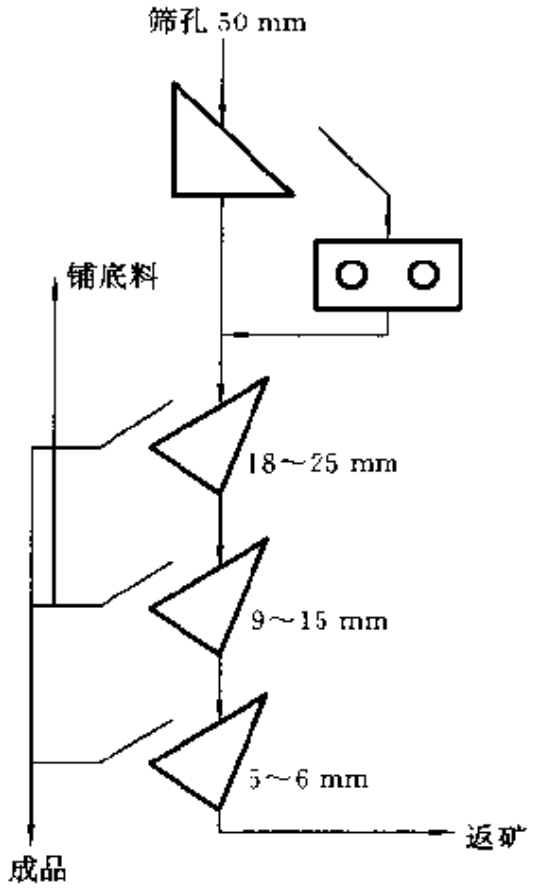


图 5-11 大型厂的四段筛分整粒流程

6. 烧结矿质量评价

评价烧结矿的质量指标主要有：化学成分及其稳定性、粒度组成与筛分指数、转鼓强度、还原性、低温还原粉化性及软熔性等。分别按 GB 3209—87、GB 13241—91、GB 13242—91 等标准进行检测。

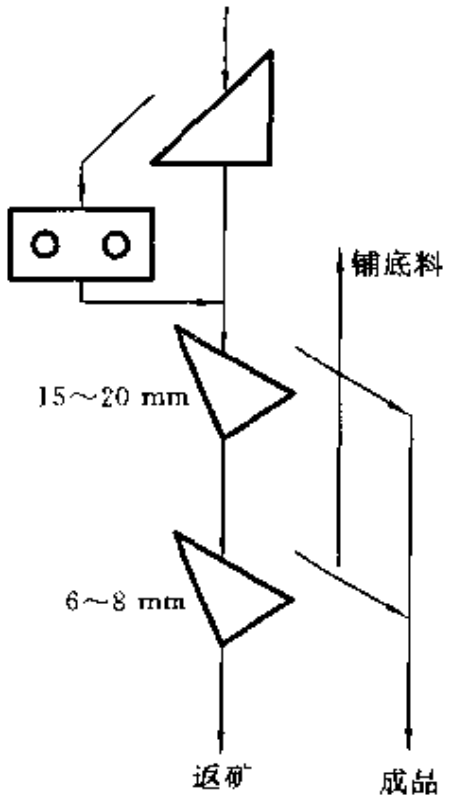


图 5-12　小型厂的三段筛分整粒流程

7. 烧结新工艺

低温烧结法、小球团烧结法及酸性球团矿烧结机焙烧新工艺最为人们所关注，它们均具有对原料适应性强、产品质量好、能耗低等特点。

低温烧结法：其实质是一种在较低温度（1250～1300 ℃）下，生产以强度好、还原性高的针状铁酸钙为主要粘结相，同时使烧结矿中含有较高比例的还原性好的残留原生赤铁矿的方法。实现低温烧结法的基本工艺要求为：其一，理想的准颗粒，以 1～3 mm 多孔的赤铁矿、褐铁矿或高碱度返矿作为成核粒子，以－0.2 mm 含石英脉石的密实矿石及能形成高 CaO/SiO_2 比例的熔体成分作粘附粒子，核粒子与粘附粒子的比例为 50∶50。其二，理想的烧结矿结构：在碱度 1.8～2.0、Al_2O_3∶SiO_2＝0.1～0.37、最高烧结温度 1200～1300 ℃及高温保持时间不低于 5 min 的条件下，形成针状复合铁酸钙（SFCA）粘结相占 30%～40%以上，高比例残余赤铁矿的非均质结构。

小球团烧结法：与普通烧结法相比，该工艺具有如下特点：采用圆盘造球机将全部混合料制成小球团（5～12 mm），显著改善料层透气性，易于采用高料层低负压生产；所造小球团在圆筒混合机中外滚煤粉（内外分配比例为 2∶8～3∶7），外滚煤粉粒度为－1 mm，可显著改善固体燃料的燃烧效率；采用类似于带式机球团焙烧的布料装置，保证大粒径生球布于下部，小球及脱落煤粉分布在

上层，产生合理偏析，烧结点火前设置干燥段，以防生球点火时爆裂，适宜干燥温度<250 ℃，风速 0.8 m/s，干燥时间 3 min，产品为外形不规则的小球集合体，固结方式包括固相扩散和液相粘结。小球团烧结矿与普通烧结矿相比，还原性和低温还原粉化性得到了改善，烧结矿产量得到了提高。

酸性球团矿烧结机焙烧：由中南工业大学开发的该工艺利用烧结机焙烧酸性球团矿，与带式机焙烧氧化球团矿相比，用固体燃料替代气体或液体燃料，取消预热段，因而投资可节省 80%左右。因其固体机理以固相扩散为主，故与小球团烧结有本质上的差别。

二、球团法

根据固结机理上的差异，球团法可细分为氧化球团法、金属化球团法、冷固球团法等。在此着重介绍前两种工艺及原理。

（一）氧化球团法

氧化球团法主要由细磨精矿成球及球团氧化焙烧固结两个环节组成。

1. 精矿成球理论

细磨精矿靠滚动成球，成球过程可分为成核、长大及密实三个阶段。首先要求物料粒度细，－0.076 mm 占 80%以上，即比表面积达 1500～1900 cm^2/g。具有很大比表面积的细粒精矿被水润湿，表面吸附分子水，颗粒间因在造球机内滚动、碰撞及水分超过最大分子水后，产生毛细水，细颗粒在毛细引力、分子引力及摩擦力等作用下，聚结成核（母球），母球在滚动中碰撞、挤压，内部水分迁移至小球表面，使加入的矿粒粘附在小球表面，然后向小球表面洒水，又可粘附矿粉，使母球长大（称之为成层长大），也可由几个母球聚结长大。生球长大到一定尺寸后，因在球盘内相互碰撞、挤压，使其内部颗粒进一步紧密排列，挤出多余的水分，颗粒间距进一步

缩小，因颗粒间的毛细引力、分子间力及摩擦力等的作用，使生球获得一定的机械强度。

2. 生球干燥

生球含水量在8%～10%左右，在高温焙烧前，必须先经干燥，防止生球突过高温会产生爆裂，同时提高成品球团矿产量，改善质量。

生球的干燥过程由表面汽化和内部水分子扩散两部分构成。干燥速度由较慢的环节控制。

生球在干燥时，若干燥制度不合理，易产生裂纹或爆裂。主要原因在于生球的外层干燥较快，温度较高，收缩率大，而中心则相反，所以外层受拉应力，内部受压应力，从而使生球产生裂纹。已产生裂纹的干球虽经下一步高温焙烧固结，但裂纹不可能消除，致使成品球团矿强度下降。若干燥温度过高，生球内部水分激烈蒸发，来不及向外扩散，使生球内部蒸汽压力超过球团抗拉强度，便发生爆裂。爆裂不仅使球团矿遭到破坏，而且使料层透气性下降，影响下一步焙烧工序。使生球结构遭到破坏时所对应的干燥温度称为爆裂温度。提高爆裂温度的措施有添加膨润土或有机粘结剂、选择合理的干燥制度（干燥介质流速、风温及抽风、鼓风相结合等）。

3. 球团矿的焙烧固结机理

磁铁矿精矿制成的氧化球团矿主要有三种固结形式：磁铁矿氧化形成的赤铁矿微晶键及微晶长大和再结晶；磁铁矿再结晶；液相粘结。

赤铁精矿球团固结主要靠在高温下Fe_2O_3晶粒的长大和再结晶过程。但当生产自熔性球团矿时，因生成铁酸钙和硅酸钙系化合物等粘结相，促进Fe_2O_3的再结晶。

球团矿主要以铁氧化物再结晶的扩散固结方式为主。

4. 球团矿生产工艺

氧化球团矿的焙烧设备主要有三种：带式焙烧机、竖炉及链篦

机—回转窑。无论采用哪一种设备，球团矿生产工艺应包括原料准备、造球、干燥、预热、焙烧、均热和冷却七大环节。其工艺流程见图5-13所示。

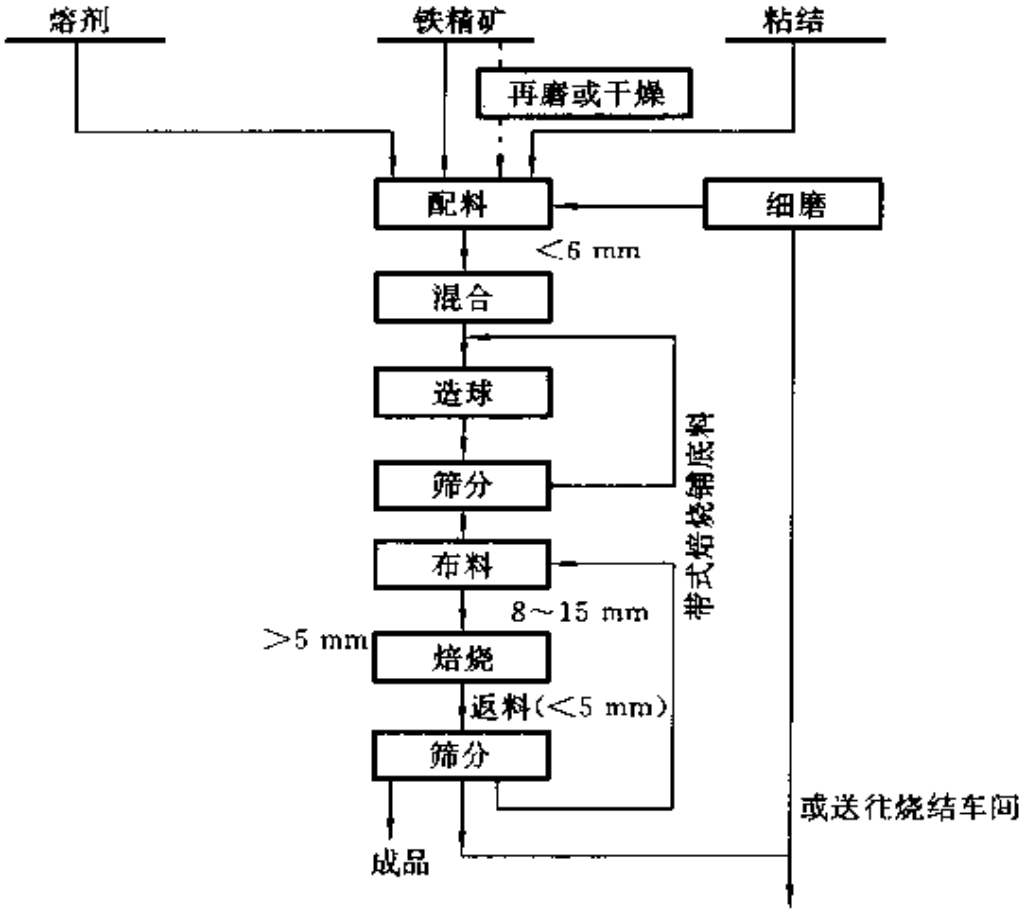


图5-13 氧化球团矿生产工艺流程

竖炉球团法设备简单，对材质无特殊要求，操作维护方便，热效率高，但单机生产能力小，最大年产量50万t，加热不均匀，一般只适应于焙烧磁铁矿球团。带式焙烧机法全部工艺过程在一台设备上进行，设备简单、可靠，操作维护方便，单机生产能力达500万t/a，适应焙烧各种原料，但需较多耐热合金钢，设备投资大。链篦机—回转窑法焙烧均匀，单机生产能力大，适应各种原料的球团焙烧，但干燥预热、焙烧和冷却需分别在三台设备上进行，设备环节

多、投资大、回转窑易结圈。

（二）金属化球团矿

金属化球团矿又称直接还原铁或海绵铁，其生产过程为铁氧化物球团矿用还原剂在低于产生液态铁的温度下还原为高品位金属铁的过程。

通常用于高炉炼铁的金属化球团矿又称为“预还原球团矿”，其金属化率较低。冶炼生产实践证明：当炉料中金属化率每增加10%时，焦比可降低5%～6%，生产率可提高5%～9%；而用于电炉炼钢的多为高品位（T_{Fe}=80%～85%）、高金属化率（≥92%）、脉石含量低（SiO_2<5%）的金属化球团矿。国内外认为采用金属化球团矿入电炉炼钢时，钢材质量明显改善，一般冶炼特殊钢时，电炉炉料中金属化球团配比必须占30%～50%；此外，冶炼周期能缩短一半，产量可提高45%，而耐火材料、电极和氧气消耗都能相应降低。

用于生产海绵铁的球团矿，目前世界上流行三种：高温氧化焙烧固结的氧化球团矿，其还原工艺称为“二步法”，该法投资高、能耗大，还原时产生相变，导致强度降低甚至粉化；预热球团矿，在900～1000 ℃温度下初步发生赤铁矿微晶固结且多发生在球团矿表层；冷固球团矿，采用加入粘结剂，使生球在200～300 ℃温度下干燥固结。后两种球团矿的还原称之为“一步法”。但由中南工业大学开发的专利技术——靠粘结剂低温干燥固结的冷固球团直接还原法能耗最低，投资最省，1998年被国家教育部评为全国高校十大科技新进展。

金属化球团矿生产工艺包括：气基竖炉法（Midrex Process）、气基反应罐法（HLY Process）及煤基回转窑法（Coal-based Rotary Kiln—SL/RN Process）。气基竖炉法以天然气为原料，经催化重整后作还原剂，在竖炉内还原球团矿，还原速度快，单炉生产能力高，利用该法生产的直接还原铁占直接还原铁总产量的90%左右。煤

基回转窑法以非炼焦煤为还原剂，在回转窑内还原块矿或球团矿，非常适合天然富块矿和天然气缺乏的国家和地区。

对于远销海外的金属化球团或直接还原铁，通常热压成块，其产品称为HBI，一方面可有效防止再氧化，另外，产品堆密度增大，有利于强化电炉炼钢。

（撰稿人：朱德庆　审稿：王淀佐）

第四节　煤的造粒与成型

型煤是指粉煤以适当的工艺加工而成的，具有一定形状、大小和特定理化性能的块状燃料或原料。型煤按用途可分为民用型煤和工业型煤。民用型煤分为蜂窝煤和煤球；工业型煤分为原料型煤和燃料型煤。

1. 粉煤成型工艺

目前，世界各地使用的成型工艺近40种，概括起来主要分为冷压成型和热压成型两大类。冷压成型工艺又分为有粘结剂和无粘结剂两种，冷压成型的主要特点是成型可在较低温度或常温下进行。热压成型是将煤快速加热到软化温度范围内成型，一般在400～500 ℃。

有粘结剂的冷压成型工艺是将煤粉与粘结剂混合均匀后，在一定的压力下借助于粘结剂在煤粒或焦粒表面作为颗粒间“桥梁”的作用使颗粒成型的工艺。这一工艺简单，易于控制，是我国普遍采用的工艺。这一工艺常用煤种为变质程度较高的烟煤和无烟煤。粘结剂是这一工艺的关键。

无粘结剂的冷压成型工艺适用于泥炭、褐煤等低变质程度的煤种，成型通常需较高的压力（>70～500 MPa），愈是年老褐煤，其结构致密，可塑性差，所需成型压力就越高。

热压成型工艺按原料煤组分可分为单组分和双组分两类。单

组分也称无粘结剂成型法，这种方法以热废气作载体，用于高挥发分的弱粘结煤。双组分热压成型是以高挥发分不粘煤低温干馏后的半焦粉或无烟煤粉为主要原料，加热后作载体，与预热的粘结性煤混合，然后在煤的软化温度下成型。典型的热工艺有英国 NCB 法、德国 BFL 法和日本的 NIPR 法。

2. 影响型煤质量的因素

煤质的影响：成型工艺条件一定时，不同煤种制成的型煤强度差别很大，这是煤本身具有的物理化学性质不同所致。成型工艺不同，型煤质量影响趋势不同。有粘结剂成型时，煤的变质程度、润湿性和表面结构特性与型煤强度密切相关。

工艺条件的影响：成型的工艺条件包括粘结剂种类和添加量、原料煤粒度、成型水分、成型压力和固结条件。对一定的煤，在一定的成型工艺下，成型的工艺条件都会影响型煤质量。

3. 粉煤成型机理

粘结剂作用机理：J. W. Taylor 认为粉煤成型过程分为原料的挤压阶段和卸压后型块的松弛阶段。在挤压阶段，粘结剂在煤粒表面分布并进入颗粒之间狭窄的空隙，当空隙充满粘结剂时，形成连接许多周围粒子表面的粘结剂桥。在松弛阶段，颗粒与粘结剂之间的距离扩大，粘结剂退回到以前的位置，导致只有少量的粘结剂连接，生型块就是由粘结剂桥连接的受压颗粒组成的。

粘结剂完全浸润煤粒表面是产生良好粘结力的必要条件。前苏联研究人员研究了粘结剂薄膜在煤粒表面的分布。利用示踪原子法，可以定量测量和确定粘结剂浸润煤粒表面的能力。有研究者用红外光谱研究了煤与粘结剂的相间层，认为沥青、石油粘结剂与煤粒表面的作用主要是由于范德华力形成了各种络合物，从而产生了氢键可能还有化学键。

成型假说：前苏联学者在对褐煤无粘结剂成型的理论基础描述时，提出了四种假说，即沥青假说、腐植酸假说、毛细孔假说和分

子粘合假说。分子粘合假说认为在压力作用下，粒子间由于接触紧密而出现分子粘合现象。这一假说较好地解释了褐煤成型机理，使型煤生产中的许多现象和规律得到解释，并已为实验研究和实践所证实。

一、型煤在中国的发展

无烟煤生产民用蜂窝煤已是很成熟的工艺，其生产工艺比较简单，通常包括筛分、破碎和成型三个环节，煤粉与粘结剂(一般为粘土)的混合可在破碎阶段进行。近年来的发展趋势是利用煤矸石、炉渣、电厂灰、煤泥等有一定含炭量的物质部分代替煤粉以降低成本。煤球主要是普通煤球和易燃煤球，二者的生产规模都不大，上点火蜂窝煤是利用不同物质的燃点不同，采用逐层引燃的原理设计生产的，其需要解决的问题是点火层的久置防潮问题。产品主要出口国外。

原料型煤中化肥造气用型煤国内研究的较多，燃料型煤中的锅炉用型煤和发生炉造气用型煤也都有较多研究。无烟煤成型生产化肥造气型煤比较成熟的工艺有20世纪60年代开发的石灰碳酸化煤球成型工艺，粘土(包括白泥、陶土、膨润土)煤球成型工艺及清水煤棒成型工艺。其中石灰碳酸化型煤装置仍有600多套在运行。腐植酸盐型煤、纸浆废液—粘土型煤也有推广，但其主要的问题是易潮解，不防水，不能存放，与粘土煤球比，粘结剂价格高。石灰碳酸化煤球成型工艺包括下列几个工序：煤粉的破碎、生石灰的消化、煤粉与消石灰的混合、粉碎与筛分、成型、炭化。工艺流程图见图5-14。

粘土(包括白泥、陶土、膨润土)煤球成型工艺包括煤粉的破碎、煤粉与粘结剂一次混和、二次混合、粉碎、堆沤、成型、烘干等工序，工艺流程图见图5-15。

清水煤棒的主要生产厂在湖南省，利用当地无烟煤，采用螺旋

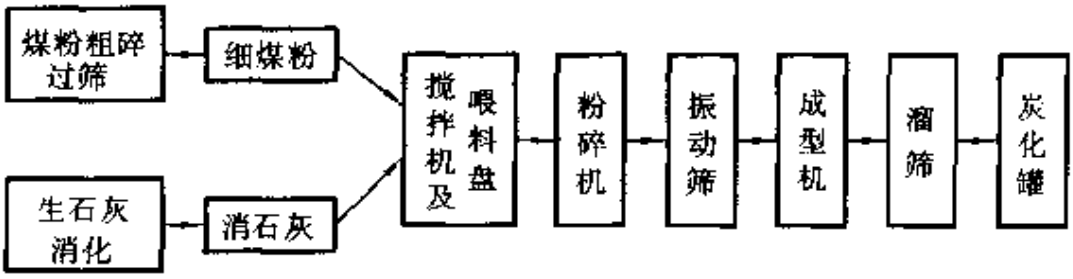


图 5-14　石灰碳酸化煤球成型工艺流程图

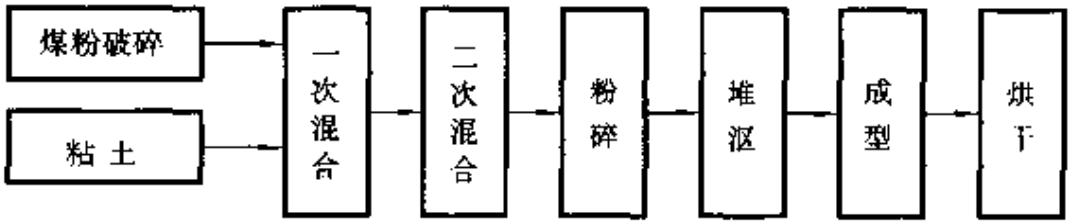


图 5-15　粘土(包括白泥、陶土、膨润土)煤球成型工艺流程图

挤压方式生产，清水煤棒虽然没有添加粘结剂，但由于当地煤本身灰分高，自身含有粘结性较强的陶土物质，故可认为清水煤棒的粘结机理同粘土煤球。清水煤棒成型工艺与粘土煤球相似。

20 世纪 80 年代以来，型煤技术研究与开发的目标是新型、优质气化型煤。粘结剂冷压成型工艺有中国科学院山西煤化学研究所开发的 FS—3 粘结剂成型技术，煤炭科学研究总院北京煤化学研究所开发的 MJ 系列型煤技术，煤炭科学研究总院合肥煤化学研究所研制的 HM—3 型粘结剂成型技术以及河南焦作工学院开发的免烘干 MS—1 型无机粘结剂气化型煤技术。这些技术都完成了工业试烧，但由于各种各样的原因都没有走向工业化。太原理工大学与山西化工设计院以无烟煤为原料，配部分烟煤煤泥，以风化煤中腐植酸为粘结剂经冷压成型，利用其所设计的年产 1 万 t 立式连续焦结炉快速焦结(40 min)生产造气型煤，试生产一年，型煤质量稳定，但也没有工业化。烟煤造气型煤冷压成型工艺中有煤炭

科学研究总院北京煤化学研究所开发的 MJ 粘结剂型煤技术，中国矿业大学北京校区开发的工业废液加改性粘土复合粘结剂型煤技术，二者都在两段造气炉上取得了工业性试验成功。鞍山热能研究院研制的冷压成型氧热处理工艺，其工艺流程图见图 5-16。对生球进行加热氧化处理，即在一定的温度、时间和氧化介质条件下，使焦油或沥青中复杂的沥青质高分子产生氧化、缩聚反应，使煤球的表壳氧化变硬，进而提高型煤的冷、热强度。褐煤型煤加入腐植酸钠和黄泥制成的型煤用于造气的研究也有报道。

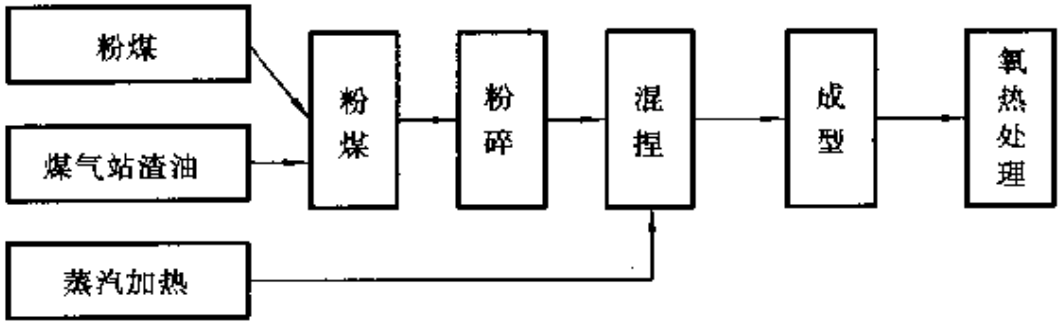


图 5-16 冷压成型氧热处理工艺流程图

机车和工业锅炉用烟煤型煤在 20 世纪 70 年代的研究中主要是用煤焦油沥青、纸浆废液为粘结剂。煤焦油沥青短缺，生产及使用过程中造成二次污染使得原有型煤厂无法继续生产。国家“七五”攻关课题系统地对烟煤、无烟煤、褐煤生产工业型煤的全套工艺进行了研究，还完成了疏水性型煤粘结剂中试生产，用所生产的粘结剂制造的型煤进行工业锅炉试烧，型煤的降烟除尘节能效果是明显的，但存在点火延迟、炉膛截面积利用不佳的问题。针对我国的实际情况，烟煤成型还开发了“集中配料，分散成型”的炉前成型工艺，这一工艺可免去型煤储运过程中的防水及高强度要求，不仅可降低粘结剂成本，而且炉前成型工艺中煤球直径小，型煤强度低，有利于型煤的起火。

从型煤的工艺流程图可看出，型煤的生产过程可分为三大部

分，即备料工序、成型工序和后处理工序。下面结合不同的成型工艺及工艺条件简要介绍各工序的发展情况。

(1) 成型前的备料工序

根据"七五"课题研究结果，烟煤和无烟煤成型，原煤粒度对型煤特性的影响不明显，但在变质程度较浅的褐煤中，原煤的粒度及粒度分布对型煤的特性有举足轻重的影响。细碎的煤粉易于成型，但煤的深度细粉碎，使设备复杂，操作费用高，而且带来粉尘处理的困难。目前国内成型用原料煤多为 3 mm 以下，但不同的煤粒度分布有所差别。化肥厂造气用粘土煤球的粒度通常要求煤粉 26 网目以上的部分小于 24%；膨润土煤球要求无烟煤粉大于 2 mm 的颗粒不大于 10%，而膨润土的细度则要求达 150～200 网目；石灰碳酸化煤球对经粉碎的无烟煤粒度各厂要求不同，大于 2.5 mm 的粒度占 6%～14.5%，小于 0.2 mm 的粒度占 30%～65%。有学者认为，结构强度高的原料，如焦末应有 3%～4%大于 10 mm 的粗颗粒，这样有利于提高型煤强度并减少粘结剂用量。国家"七五"课题攻关结果认为，成型煤粒径宜选取小于 3 mm，其中大于 20 网目的质量占 40%～60%，不需过细。

(2) 成型原料水分对型煤强度影响较大

水分过大，不仅粘结剂被挤出，也使脱模困难；水分过少，使煤和粘结剂的作用效果差。无烟煤的最佳成型水分为 10%，烟煤则为大于 15%。

成型过程中使用的粉碎机多为鼠笼式粉碎机，这种粉碎机不仅使物料破碎，而且还使其中的各成分很好地被混匀，特别是破碎干燥的软物料时出料细，破碎比较大(可高达 40，一般为 10 左右)；但其转子的钢棒易磨损，扬尘严重，污染环境。近年来工作者针对煤破碎过程中的除尘、控制粉尘污染方面做了许多工作。为提高鼠笼式粉碎机的击笼使用寿命，采用表面堆焊耐磨合金的方法，既可提高击棍表面的耐磨性，又可保持芯部的韧性。

煤和粘结剂充分混合使粘结剂能均匀分散到煤粒中是获得质量可靠型煤的保证。常用的混捏设备有：双轴搅拌机、立式调和机、轮碾机等。20世纪80年代中国矿业大学型煤研究中心与徐州建材设备厂联合研制的正反断开螺旋搅拌机混合效果好并已推广。鞍山热能研究院研制的高级双轴混料机是借助双轴的桨叶配置位置形式的变化，使机内物料运动呈"进二退一"的峰谷形，从而延长物料在机内的停留时间，增加物料相互接触的几率，提高混合效果。

(3) 成型工序

成型机的成型压力是保证型煤质量的很重要的外部条件，无粘结剂的高压成型中，成型压力对型煤强度起决定性作用。粉煤在有粘结剂存在的条件下，使物料具有了可塑性，降低了煤粒的弹性，改善了成型性，故可大幅度地降低成型压力，一般在2000～3000 Pa(200～300 kgf/cm^2)下成型即可获得满意的抗压强度，继续增加至成型压力为5000 Pa(500 kgf/cm^2)，型煤的抗压强度基本不再变化。若成型压力高于粉煤的压溃力，反而不利于型煤质量的提高。

成型机现在开发使用最多的是低压成型机，成型压力在5000 Pa(500 kgf/cm^2)以下，品种有冲压、挤压、对辊和螺旋挤压机，生产厂家、规格、型号多种多样。工业型煤常用的是对辊成型机，螺旋挤压机有选用的但不多。这一现状与我国对粘结剂低压成型工艺研究较多的情况是一致的。现生产的成型机存在的问题是成型压力和生产能力达不到额定值，压力不可调，因而成型参数不易掌握，缺少强制给料装置，物料充不满型腔等。与成型工艺相呼应，型煤的炉前成型机研究的也较多，浙江大学研制的炉前成型机轧辊直径为218 mm，球窝规格为8 mm×18 mm×3.5 mm。高压成型机正在研制，有中国矿业大学型煤研究中心与北京机械厂研制的GXM600—45型高压对辊成型机，压力27.8～31.1 kN/cm^2，采用

液压控制、强制给料、多级保护、压力调节装置等先进技术，设备体积小；鞍山焦化耐火材料设计研究院与辽宁镁矿耐火材料公司联合设计的 LC750—330 型高压对辊成型机是在引进德国设备的基础上改进的，辊子直径 750 mm，总压力 323.4 kN，该机结构简单，适合各种矿粉压制成型。

(4) 后处理工序

不同用途的型煤对粘结剂的要求不同；不同的粘结剂生产的型煤对工艺要求也不一样。为充分发挥粘结剂的作用，生产出满足用户要求的高质量型煤，生型煤的后处理工序就显得尤为重要。

在石灰碳酸化煤球的生产工艺中，其后处理工序为碳酸化过程。氧化钙消化成氢氧化钙后，同粉煤混合制成生型煤，生型煤在干燥的同时，与 CO_2 气体发生化学反应，使氢氧化钙转化成碳酸钙，成为型煤骨架，保证型煤的机械强度。为保证碳酸化过程的顺利进行，必须选择良好的炭化工艺条件，如炭化料层的高度、炭化气量、温度、时间等。炭化煤球生产用的炭化罐料层都较高，存在分层干燥、分层炭化的现象，如何同时保证上部料层的干燥与下部料层的炭化就成为炭化过程的关键，采用“先低后高”的变温操作方法可在较短的炭化时间内，使各层煤球质量都均匀良好。利用焦油、沥青作粘结剂生产气化型煤或燃烧型煤，其后处理工序为热处理过程。焦油、沥青在蒸汽加热至软化点后，同煤粉加压成型，湿煤球在吹冷风条件下完成干燥成为生型煤，生型煤直接用于气化或燃烧，容易变形、粉化，影响使用。因此，生型煤必须进行热氧化处理，急剧加热或者在粘结剂软化温度范围内使型煤保持稳定。

冷压型煤的快速焦结生产工艺的后处理工序是使压制出的生型煤再进行炭化后处理，得到型煤半焦。这是一种有发展前途的型煤生产方法，关键是开发炭化炉装置。

普通的型煤后处理工序是加热干燥。新研制的一些粘结剂生产的型煤不需要烘干工艺，但压制出的生型煤仍需要简单的固结

处理，即采用喷水、保湿或浸水等不同的方式。这一机理类似于水泥的蒸汽养护。

除工艺要求外，干燥固化的温度制度也很重要。干燥介质将热量由湿煤球表面传至它的内部，水从湿煤球内部扩散到表面，然后水汽通过表面的气膜扩散到干燥介质气流中，这一过程是传热与传质同时进行的过程。在干燥的初始阶段应控制一定的温度与速度，以防止水分的大量析出使型煤开裂，降低强度。

从工业型煤的发展状况来看，寻找合适的粘结剂是促进型煤工业发展的技术关键之一。粘结剂在粘结剂冷压成型工艺中占很重要的位置。型煤粘结剂包括有机粘结剂、无机粘结剂、型煤防水剂。

(1) 有机粘结剂

有机粘结剂有疏水性油类粘结剂(如焦油沥青、石油沥青)和亲水性粘结剂(如淀粉、亚硫酸盐废液)两种。这类粘结剂的共同特点是粘结性好，干燥固化后型煤有较高的机械强度；但有机物在高温时易分解燃烧，失去粘结性，因而型煤的热稳定性和热态机械强度较差。

煤焦油沥青：煤焦油沥青是欧洲最早用作型煤粘结剂的，也是至今用得最多的粘结剂。煤焦油沥青具有与煤组成相似的性质，故粘结性好，生产的型煤机械强度高，防水性能好。同时，煤焦油沥青的发热量高，灰分低，能提高燃料的热值、改变燃料性能。但由于产量有限及污染问题，限制了煤焦油沥青的广泛应用。我国上海宝山钢铁公司从日本新日铁引进的配型煤炼焦工艺采用了软沥青作粘结剂，鞍山热能研究院研制成的气化型煤就是利用发生炉焦油及焦油渣作粘结剂的。

淀粉：淀粉是葡萄糖单元组成的天然高分子化合物，其分子式为$(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$。来源不同，其组成和聚合度也不同。对于淀粉粘结剂来说，糊化是其必不可少的一步。淀粉的糊化是指破坏团粒

结构，导致团粒润胀，与淀粉分子水合和溶解的过程。淀粉的糊化状态能提高粘结剂的粘结能力。淀粉有较大的粘结性，用烧碱处理淀粉制成苛化淀粉，成型时粘结剂用量只需加 2%，型煤就有很高的强度。近年来，有关淀粉用于造气型煤的研究较多。

腐植酸：腐植酸是由具有芳香结构、性质相似的酸性物质组成的化合物。它广泛存在于泥炭、褐煤和风化煤中。大部分腐植酸以游离的形式存在，少数与钙、镁结合成盐，所以可用强碱抽提。由不同原料制得的腐植酸，其分子量差别范围可达 1000 倍，其中，风化煤所含腐植酸为再生腐植酸，分子量大；褐煤和泥炭中的腐植酸为原生腐植酸，分子量小。用腐植酸盐作粘结剂，型煤的热强度高，但防水性差。20 世纪 70 年代，我国采用了腐植酸盐或腐植酸盐 -粘土作型煤粘结剂，取得了良好的造气效果，国家“七五”攻关项目中用植物纤维和腐植酸钠渣作型煤粘结剂。也有报道利用风化煤或褐煤中的腐植酸和纸浆废液中的碱作用，生成的腐植酸钠和纸浆废液一起作型煤粘结剂。

生物质：用生物质作粘结剂主要是利用其纤维素、半纤维素和木质素等成分在加热或水解后具有粘结作用。根据对生物质的不同处理条件分为三大类：① 生物质制浆后的黑液——制浆废液粘结剂；② 生物质水解产物——水解木质素、纤维素、半纤维素及碳氢化合物作粘结剂；③ 生物质直接与煤粉混合，利用受热后纤维素、木质素都有粘结作用而生产型煤。有学者利用植物纤维和碱法草浆原生废液、腐植酸钠渣等作复合粘结剂；有专利报道，麦根经处理后可作型煤粘结剂；启东化肥厂曾用糖醛渣作粘结剂生产糖醛渣煤球用来造气。

纸浆废液：纸浆废液作为粘结剂，来源广泛，可以以废治废，具有较好的环境效益。国内在这方面的研究十分活跃。纸浆废液根据蒸煮药液的不同，分为烧碱法或硫酸盐法废液、亚硫酸盐法废液。亚硫酸盐法废液的主要成分是木质素磺酸盐，还有少量的醋

酸、蚁酸、果酸、单糖和多糖等碳水化合物以及游离硫酸盐和硫化钠等成分。主要起作用的是木质素磺酸盐和碳水化合物。烧碱法或硫酸盐法生产化学浆时，大约有50%左右的纤维原料和绝大部分碱类溶解于蒸煮药液中，形成废液。废液固形物中有机物包括木质素、半纤维素和纤维素的降解产物以及有机酸等，这些生成的碳水化合物起粘结作用。纸浆废液作粘结剂在工业上使用的不足之处是防水性差，成焦组分少，容易使成型设备发生故障。

中国科学院山西煤化学研究所研制的由不溶于水的碳水化合物的工业废渣与纸浆废液配制成的防潮型煤粘结剂FS系列已完成了烟煤型煤和无烟煤型煤的造气试验。专利CN 1036982A用浓缩纸浆废液20%～50%、水解皮胶液30%～60%、磷酸盐0.5%～3%等混合而制成型煤粘结剂，用来成型后，型煤的冷强度大于70 kg/个，水浸2 h烘干后，型煤仍可恢复原来的强度。浓缩纸浆废液与腐植酸中和，再与一定量的苯酚渣和糠醛泥或甲醛经缩合制成的型煤粘结剂可防水。

合成有机聚合物：中国科学院合肥煤化学研究所研制的HM工业型煤粘结剂主要成分为聚醋酸乙烯酯，是由醋酸乙烯单体和乳化剂、引发剂等反应制成，该粘结剂具有一定的防水性。

(2) 无机粘结剂

用作型煤粘结剂的无机物质主要有石灰类、粘土类、水泥、水玻璃和NaCl等。无机粘结剂大部分不能燃烧，不放热，故降低型煤的发热量，增加型煤灰分，为此使用受到一定的限制，但无机粘结剂来源广、价格低、热强度好，特别是石灰类物质还具有固硫效果，有很强的优势，在我国化肥用型煤和民用型煤中占有很大比例。

粘土：我国民用型煤多采用粘土作粘结剂。粘土作粘结剂生产粘土煤球比石灰碳酸化煤球的造气效果和效益都有提高。用膨润土作粘结剂，再添加木钙减水剂，型煤的机械强度可大幅度提高。

石灰：石灰作为粘结剂主要是利用其中的氧化钙。CaO 经过消化制成 $Ca(OH)_2$ 后和煤粉混合制成生型煤，生型煤经碳酸化后，$Ca(OH)_2$ 转化成坚硬的 $CaCO_3$，成为型煤的骨架。石灰的加入会降低型煤的灰熔点。

水泥：水泥是优质胶凝材料，作型煤粘结剂时需控制好用量、水分、成型压力及生球的养护方式，否则得不到高强度的型煤。普通水泥一般不具有耐高温性。高温下，固结的水泥石结构会因脱水而降低强度。有学者用水泥、水玻璃作复合型煤粘结剂，型煤的冷热强度高，灰熔点较低。近年来，有些粘结剂应用水泥生成原理，利用煤中矿物质，而不是直接使用水泥。

水玻璃：一种有效的水溶性无机粘结剂，有较好的耐热性。用密度 1.24 g/cm^3 的水玻璃 7%～12%与煤粉混合，制得的型煤具有一定的强度。

有机—无机复合粘结剂：目前，对于型煤粘结剂的研究多集中在这一类，它集中了有机粘结剂和无机粘结剂的优点，弥补了各自的不足，发挥了综合效果，从而使粘结剂具有多效性。前面介绍的粘结剂多属这一类。

（3）型煤防水剂

解决型煤的防水通常有两个办法：① 型煤原料中加入防水剂，然后压制成型。② 在型煤表面浸涂或喷涂一层能形成防水膜的物质，这种方法突出的优点是所需防水剂数量少，可降低成本。型煤防水剂多是有机高分子物质，是提高型煤性能和影响型煤价格的关键因素。

二、型煤在国外的发展

世界上许多国家如德、英、美、法、捷克、匈牙利、日本、荷兰、波兰、罗马尼亚、韩国都经历过不同程度、不同规模的粉煤成型的研究与发展阶段。根据国外煤炭资源的特点，成型用煤种多为烟煤和

褐煤，主要品种为锅炉型煤、机车型煤和家庭燃料等。

国外的型煤技术已很成熟。烟煤型煤在1963年的产量最高，褐煤型煤在1963～1964年达到高峰。型煤生产厂已合并成少数几个大厂且使生产工序自动化，同时改进了型煤的性能，这样就降低了型煤的成本。20世纪70年代世界范围的石油危机，使许多国家又加大了开发成型煤技术的力度，并取得许多新成果。1979年前东德开发了单机生产能力高达150 t/h的对辊成型机；日本开发了生物质型煤，并在世界范围内得到了推广；美国的烧烤型煤和日本的速燃型煤都为民用带来极大的方便；美、日、英、德等国的高效成型机在世界各国得到推广使用。

国外型煤成型工艺有冷压成型法：DKS法、美国采用多段流化床加热的FMC法、英国的Phurnacite及Balfour法等；热压成型法：德国BFL法、荷兰的Ancit法、美国的Consol-VNR法、前苏联的萨波日尼科夫法、日本的NIPR法、美国煤炭总局的Homefire及Roomheat法。美国学者M. A. 埃利奥特对国外的型煤技术从烟煤和无烟煤的有粘结剂成型、褐煤和烟煤的无粘结剂成型、型煤的炭化和热处理、热成型及制球几个方面进行了详细介绍。

型煤粘结剂包括有机粘结剂、无机粘结剂、型煤防水剂等。

(1) 有机粘结剂

煤焦油沥青：国外广泛应用在炼焦方面，日本、法国、前苏联都有报道。采取一些措施可减少型煤中粘结剂的用量，降低型煤成本。例如，加入少量的粗焦油、蒽油、煤焦油沥青或石油沥青热解中的烃馏分作软化剂，可提供不同加工条件下得到的煤焦油沥青的柔软度，以利于型煤燃料的捏合；在水中加入环烷酸、磺酸或其他碱式盐作为乳化剂，可使水更均匀地进入沥青中，这样，可节省2%～3.5%的沥青；使用较好的成型工艺，如把炙热的液态沥青撒布到煤表面，或把水通入温度为100 ℃的沥青中，而使沥青发泡，这样可使粘结剂均匀分布在煤粉中，减少煤焦油沥青的用量。煤焦

油沥青还和其他物质，如造纸废液、石油沥青、废糖浆等作复合粘结剂。同时，人们也在积极寻求作为粘结剂的煤焦油的新来源。波兰使用煤快速热解得到的焦油作为型煤燃料的粘结剂。

石油沥青：石油沥青是作为煤焦油沥青的代用品出现的。石油沥青比煤焦油沥青的塑性好，燃烧时发烟少。但与煤焦油沥青比，具有三个缺点：① 含硫量较高，燃烧时产生的二氧化硫较高；② 石油沥青的粘度、温度曲线垂度平缓，对温度变化不太敏感，成型后型煤达到一定的冷态抗压强度所需的时间长；③ 石油沥青缺乏成焦组分，热强度比煤焦油沥青型煤低，燃烧时易破碎，对稳定有效的燃烧产生不良影响。近年来，人们致力于改进石油沥青与煤焦油沥青相比不足的地方，用作型煤防水剂，与生物质、石灰等作复合粘结剂。日本有专利报道，用褐煤粉和石油真空干燥的重残渣、亚硫酸盐废液混合，在约 40 MPa 的压力下成球，1000 ℃下焦化，形成的燃料型煤强度可达 48 MPa。

腐植酸：近年来，国外在这方面的报道较少，前苏联用腐植酸铵对烟煤成型，在 800 ℃下干燥 20～30 min，制得的型煤具有防水性。

淀粉：德国用淀粉作褐煤、泥炭炼焦型煤的粘结剂，得到的焦炭强度好。泰国科学技术研究院实验室研究中对褐煤进行干馏，干馏后的固体为粉末状，加入淀粉类物质作为粘结剂成型，型煤作民用或小型工业燃料。

生物质：前苏联用水解纤维素作型煤粘结剂，Kokin A. M 认为水解木质素具有和褐煤、泥煤中的有机物相似的结构；美国用水解纤维物质作粘结剂，把粘结剂和高硫煤、木材碎片及锯末、石灰混合，生成型球，作为蒸汽锅炉用燃料，粘结剂用量为混合物质量的2.8%。英国用纤维素酶降解纤维素得到含糖 5.20%的液体，加热稳定后，与含碳物质混合干燥，形成固体燃料；匈牙利用生物水解残余物生产高热值、抗碎性好的型煤。日本生产的生物—煤成型

固体燃料在 200 ℃、3000 Pa(300 kgf/cm²)的条件下压制而成，并与许多国家进行技术合作；瑞士用脱水泥炭和磨细的生物质混合、挤压、切割成球。

纸浆废液：国外专家认为纸浆废液作为粘结剂使用时，要将固形物含量达 46%～54%。土耳其研究者用褐煤与亚硫酸钙纸浆废液和亚硫酸铵纸浆废液成型，纸浆废液粘结剂浓度为 8%～10%，生产的型煤抗压强度比较满意。这两种型煤分别加热到 320 ℃和 240 ℃，型煤的抗水性显著增加。德国研究者用亚硫酸盐纸浆废液(固形物含量 42.3%)和软、硬褐煤、焦炭泥炭等混合成型，慢慢焦化，可制得抗压强度满意的焦炭。美国研究者以城市垃圾、少量粘结剂和纸浆废液作粘结剂，产品作为生产合成气和燃料气的原料。

合成有机聚合物：在烟煤型煤的工业生产中，尚未使用过塑性物料。Essen 矿山研究公司对塑性物料生产烟煤型煤的可能性进行了广泛的研究。对聚合物制备以及树脂乳胶、热塑性塑料、合成树脂和聚氨酯类作为粘结剂都进行过实验，实验结果表明，这些物质作为粘结剂用量大，干燥时间长，燃烧性能差，结果不令人满意。仍有研究者用聚乙烯醇、酚醛树脂、橡胶废料等高分子聚合物作低热值粉煤型煤的粘结剂。

(2) 无机粘结剂

无机粘结剂主要有石灰和水泥。

石灰：石灰作为城市废弃物的粘结剂，利用其固硫能力，用量最高达 10%；废糖蜜作型煤粘结剂时加入石灰作硬化剂。它还作为褐煤、石油焦和废木柴等的成型粘结剂。日本用煤—石灰与膨润土或磺酸混合制备型煤燃料。

水泥：日本研究者用褐煤与 7%水泥混合，70 ℃时加热两小时，室温放置两天，型煤的强度可达 65 kg；把煤粉、焦粉和≤3%的水泥混合，成球在热空气干燥下可生产燃料型煤；焦碳与煤粉的混合物与 10%的石灰、0.6%的水泥混合制燃料型煤。

NaCl作耐寒煤球的粘结剂。美国能源部研究结果表明，用NaCl作粘结剂时成本低，制得的煤球物理性能类似于自然煤球。Delta煤炭销售公司也得到同样的结果。

(3) 型煤防水剂

国外用聚乙烯醇、酚醛树脂等高分子化合物及含上述高分子化合物的废液作型煤粘结剂以提高型煤的防水性。美、德研究者用添加CMC、树脂类化合物来增加淀粉的防水性。德国采用热处理提高纸浆废液型煤的防水性能。前苏联用腐植酸钠和皂化粘土将煤在350 ℃的高温下混合以提高型煤的防水性。前苏联将型煤放入含Al、Fe、Ca、Mg金属盐的溶液中浸泡，再放入腐植酸盐溶液中浸透，随后干燥的方法来提高型煤的防水性。

三、最新发展动态

国外型煤技术将向无粘结剂高压成型和无烟燃料型煤、烧烤型煤、野炊型煤方向发展。美国野炊型煤有着广阔的应用前景，东北亚地区将更重视无粘结剂高压成型技术的发展。

我国需型煤技术的用户主要有两类：一类是煤炭生产厂，其需要解决大量粉煤的积压和块煤的紧缺；另一类是煤炭的长期用户，造气厂是受经济规律支配的，为块煤和粉煤的差价所吸引，锅炉厂则是受国家政策所限制的，可持续发展所需。因此，型煤的发展主要有以下两个方向：

(1) 开发通用型复合型煤粘结剂及其型煤生产技术。现有的型煤粘结剂受资源、价格和地域的限制，不利于推广。所以研制低无机粘结剂加入量、高活性的通用、价廉易得的新型型煤粘结剂是一个主导方向，这类粘结剂应使所生产的型煤能抗雨淋、水浸，并能经得起长途运输的考验。

(2) 完善地域性型煤技术。目前和将来一段时间内，就地取材，生产优质高效型煤是一个重要方向。由于用户直接生产型煤，

所以粘结剂的要求可适当降低。

从型煤的发展来看，我国的国情决定了粉煤成型要走一条与国外不同的工艺路线。型煤的研究目前急需加强基础领域的研究，包括研究不同的成型工艺，煤的基本性质和工艺条件对型煤质量的影响，粘结剂的作用机理，制定统一的型煤产品质量指标、参数的测试方法标准以及与工艺配套的设备的开发研究，这是使型煤技术取得突破性进展的关键所在。

（撰稿人：张香兰　审稿：陈清如）

第六章　过程的数学模型

“数学模型”是过程或设备的简化描述与数学抽象，设备的数学模型依设备不同而各异，本章只介绍矿物加工过程的数学模型。很早以前人们在科学与技术领域就采用了数学表达式来描述输入和输出变量间的定量关系。20 世纪 40 年代电子计算机问世后，数学模型得到了急速的发展，是当今生产过程设计计算、管理、预测、优化与控制的基础。按照建模方法的不同，数学模型可分为理论模型、经验模型和综合模型。理论模型是根据过程的物理和化学规律推导出来的，对于机理清楚、因果关系明确的过程才有可能采用这种方法建模。对于作用机理不清楚、因果关系不明确的过程，可以建立经验模型，它是以大量实际观测值为依据，用数理统计方法从中找出过程的输入、输出变量之间的关系建立的数学模型。综合模型则介乎前两者之间，通过理论分析可以为过程选配一种或多种模型的结构形式，但其中的某些模型参数则需要依据大量实际观测值，用数理统计的方法进行优化拟合，并选用其中一组拟合误差最小的模型与模型参数。在矿物加工过程中，完全的理论模型是不多的，综合模型应用最广。

第一节　矿石颗粒粒度分布的数学模型

迄今为止，已经提出了多种描述颗粒粒度分布的模型结构，但没有一种能通用于不同行业的各类颗粒，与在广泛的粒级范围内都能拟合得很好。在矿物加工过程中，较常用的粒度分布模型有以下几种。

一、Rosin-Rammler 模型

$$R = \exp(-\frac{D}{D_M})^n \tag{6-1}$$

式中 D——任意给定的颗粒粒度；

R——粒度为 D 的筛上余量，即大于粒度 D 的粒级含量，分数；

D_M——与 $R=0.368$ 相对应的粒度，反映该颗粒体系粗细的指标；

n——反映颗粒分布离散性有关的特征参数。

二、对数正态分布(Log-normal distribution)模型

它是借用自然界常遇到的一种随机变量分布，即正态分布来描述颗粒的粒度分布的。但将变量改为粒度的对数拟合效果更好，所以称为对数正态分布模型。

$$R = \frac{1}{\ln\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{D_{min}}^{D}\exp[-\frac{(\ln D - \ln D_{50})^2}{2\ln^2\sigma}]\mathrm{d}(\ln D) \tag{6-2}$$

式中 D——任意给定的颗粒粒度；

D_{min}——该颗粒体系中最小颗粒粒度；

R——粒度为 D 的筛上余量，即大于粒度 D 的粒级含量，分数；

D_{50}——该颗粒体系分布的分布中心，即平均粒径；

$$\ln D_{50} = \frac{\sum\gamma_i D_i}{\sum\gamma_i} \tag{6-3}$$

其中 γ_i——各粒级的含量，可以是重量分数，也可以是颗粒计数值；

σ——该颗粒体系分布的标准差，它反映颗粒分布离散性。

$$\ln\sigma = \sqrt{\sum \lambda_i (\ln D - \ln D_{50})^2 / \sum \gamma_i} \tag{6-4}$$

当分布为正态时，标准差等于分布中心 D_{50}（$R=0.5$）与 $R=0.1587$处变量间距值，或$R=0.1587$与$R=0.1587$处变量间距的一半。故有：

$$\ln\sigma = \ln D_{50} - \ln D_{15.87} = (\ln D_{84.13} - \ln D_{15.87})/2$$

或

$$\sigma = \frac{D_{50}}{D_{15.87}} = \sqrt{\frac{D_{84.13}}{D_{15.87}}} \tag{6-5}$$

三、Gaudin-Schuhmann 模型

$$y = \left(\frac{D}{D_L}\right)^n \tag{6-6}$$

式中　D——任意给定的颗粒粒度；

y——粒度为 D 的筛下余量，即小于粒度 D 的粒级含量，与前式中 R 的关系为：$y+R=1$；

D_L——颗粒体系中的最大颗粒粒度；

n——反映颗粒分布离散性的特征参数。

四、Alfred 模型

Alfred 粒度分布模型是在 Gaudin-Schuhmann 模型基础上改进而来的，因为在式(6-6)中，当 $D=0$ 时无定义。故改为下式，称为 Alfred 粒度分布模型：

$$y = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n} \tag{6-7}$$

式中，D_L 为颗粒体系中的最大粒度，D_s 为颗粒体系中的最小粒度，其他符号与前式相同。在这些模型中，Rosin-Rammler 模型在矿物加工中应用最广，特别是对于煤炭、石灰石、水泥等脆性物料的破碎与磨矿产品，模型有很好的适应性。对数正态分布应用也较多，对于细磨物料也有很好的适应性，此外，此种分布在对数正态

概率坐标纸上是一条直线，因此可以很容易地在图上查到 D_{50}、$D_{84.13}$及 $D_{15.87}$，并按式(6-5)求得模型参数。对多数物料，Gaudin-Schuhmann 模型仅在中间粒级部分拟合较好，而两头偏离较大。至于 Afred 模型虽然是对 Gaudin-Schuhmann 模型的一种改进，但并没有广泛地被采用，只是在讨论高浓度水煤浆时才会遇到。

第二节 筛分与分级的数学模型

筛分与分级是按粒度的分离过程，每一次筛分(分级，以下同)将原料分为粗、细两种产物。筛分过程不可能十分精确，也就是说不可能使所有大于筛分粒度的颗粒都进入粗粒级，所有小于筛分粒度的颗粒都进入细粒级，每个粒级进入产物中是一个概率事件。通常将某个粒级进入细产物中的概率称为该粒级的部分筛分效率，用各粒级进入粗产物(或细产物，因为进入粗细两种产物中概率之和恒等于 1)中的概率与粒度间的函数关系来建立筛分过程的数学模型，这种函数的曲线称为分级的效率曲线，亦称按粒度分离的分配曲线，此时将这种概率称为分配率。

式(6-8)是 A. J. Lynch 提出的描述水力旋流器分级的数学模型。图 6-1 是不同矿物在水力旋流器中的分级效率曲线。图中横坐标为相对粒度，即某粒级粒度 d 与分级粒度 d_{50}的比值 d/d_{50}。d_{50}为效率为 50%的粒度，该粒度在分级过程中进入两种产品的机会均等。

$$y = \frac{e^{\alpha x} - 1}{e^{\alpha x} + e^{\alpha} - 2} \tag{6-8}$$

式中 x——各粒级的相对粒度；

y——对应粒级进入粗产物中的概率，或分配率；

α——反映分级精确性的模型参数，α 愈大则分级愈精确，曲线的形状也愈陡。

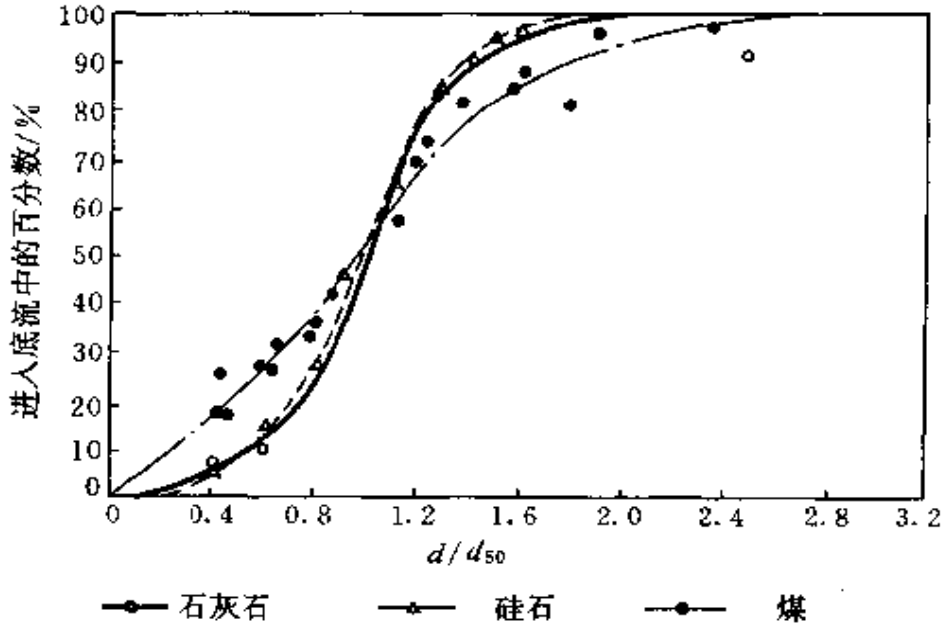


图 6-1　水力旋流器分级的折合效率曲线

分级设备不同和操作条件不同时，其分级粒度与模型参数也将随之而变。A. J. Lynch 认为该模型也适用于楔型金属网筛。

式(6-9)是美国矿业局提出的煤用筛分模型。它是一个指数模型，其中 S_0 为筛孔尺寸；$C(S)$ 为某个平均粒度为 S 的粒级在筛上产物中的分配率；A 为模型参数，韦兰特称之为筛子的分离强度常数，与筛子的型式、筛孔大小、给料量和筛分工作条件有关，但与给料的粒度分布无关。表 6-1 是煤用振动筛模型参数 A 的经验值。

$$C(S) = e^{-A(1-\frac{S}{S_0})} \tag{6-9}$$

表 6-1　　煤用振动筛模型参数 A 的经验值

筛孔尺寸/mm		457.2	152.4	38.1	9.5	6.3	2.36	0.56	0.42	0.27
干筛	上层	60	20	8	8	5	3	0.7	0.6	0.5
	下层	60	20	8	6	4	2	0.7	0.6	0.5
湿筛	上层	60	20	9	8.6	5.5	3.5	0.8	0.7	0.55
	下层	60	20	9	6.6	4.5	2.3	0.8	0.7	0.55

分级是按粒度的分离过程，重力分选则是按颗粒密度的分离过程，所以也可以仿效第四节中重力分选过程采用正态或对数正态累积概率曲线的形式来描述筛分与分级模型。此时只要将模型中的密度变为粒度即可。

第三节 破碎与磨矿的数学模型

破碎与磨矿都是粒度减小的过程，它们的给料与产品都是由大小不同颗粒所组成的物群。矩阵模型是描述物料经过破碎或磨矿后粒度组成变化规律的最简洁方式。所以在此只介绍矩阵模型。

矩阵模型是1956年由S. R. Broadbenf与T. G. Callcatt首先提出的，以 F 和 P 分别代表给料与产品粒度分布的列向量，即：

$$F = (f_1, f_2, \cdots\cdots, f_m)^{\mathrm{T}} \tag{6-10}$$

$$P = (p_1, p_2, \cdots\cdots, p_m)^{\mathrm{T}} \tag{6-11}$$

其中，$f_1, \cdots\cdots f_m$ 及 $p_1, \cdots\cdots p_m$ 代表给料与产品中各粒级的含量，若一共分成 m 个粒级，则上述 F 与 P 为 m 维列向量。在磨机中，各粒级遭受的破碎概率是不同的。设在一次破碎中各粒级的破碎概率分别为 $S_1, S_2, \cdots, S_m$。以各个 S 值为对角元素可构造一个 $m \times m$ 维对称的对角矩阵 $\boldsymbol{S}$，称为“破碎概率矩阵”。

任何一个粒级遭受破碎后，都将进入小于这个粒级的以下各个粒级中去。若以 b_{ij} 代表第 j 级物料破碎后分配到第 i 级（比第 j 级小的各粒级）中的概率，就可以构造一个 $m \times m$ 维的下三角矩阵 $\boldsymbol{B}$，称为“分配矩阵”。

$$\boldsymbol{S} = \begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & S_2 & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & S_3 & \cdots & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_m \end{bmatrix}_{m \times m} \tag{6-12}$$

$$\boldsymbol{B}=\begin{bmatrix} \ddots & & & & & \\ B_{2,1} & \ddots & & & 0 & \\ B_{3,1} & B_{3,2} & \ddots & & & \\ B_{4,1} & B_{4,2} & B_{4,3} & \ddots & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \\ B_{m,1} & B_{m,1} & \cdots & \cdots & B_{m,m-1} & \ddots \end{bmatrix}_{m\times m} \tag{6-13}$$

经过一次破碎后，产品的粒度分布列向量 P 可由下式求得：

$$P=[(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{S})+\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{S}]\times F \tag{6-14}$$

取

$$T=(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{S})+\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{S} \tag{6-15}$$

则连续经过 N 次破碎后的产品粒度分布列向量 P_N 为：

$$P_N=T^N\times F \tag{6-16}$$

式中 $\boldsymbol{I}$ 为 $m\times m$ 维单位矩阵。

这个模型的物理与数学概念是清楚而严密的，但是要利用它来建立模型和实际应用却有很大困难。因为其中未知的模型参数太多，而且很难预先测定。

美国矿业局采用矩阵模型模拟四种煤用破碎机，其中的分配函数矩阵 $\boldsymbol{B}$ 是基于假定破碎产品的粒度分布函数服从 $n=1$ 的 Rosin-Rammler 粒度分布公式(6-1)，将被破碎的颗粒粒度 D 取代公式中的 D_M。式(6-1)表示的是筛上余量，即正累积含量，在此分配函数中各元素是负累积含量 Y，$Y=1-R$。故：

$$y=1-\mathrm{e}^{-\left(\frac{d}{D}\right)}$$

粒度为 D 的颗粒破碎后理应全部都变成小于 D 的物料，也就是说当取 d 为 D 时，y 应该等于 1。但是按上式计算，$y=0.63$，不符合这种临界条件。所以改成下式：

$$B_{(d,D)}=\frac{1-\mathrm{e}^{-\left(\frac{d}{D}\right)^n}}{1-\mathrm{e}^{-1}}(n=1) \tag{6-17}$$

上式适用于粒度等于和小于破碎机排料口 1.7 倍的给料。对

于大于破碎机排料口 1.7 倍的给料，可采用表 6-2 中的数据，表中未列出部分，可用插值法求得。

表 6-2　　煤用破碎机的分配函数 B 经验值

d/D	1.0	0.8308	0.5882	0.4176	0.2065
破碎设备			$B_{(d,D)}$值		
对　辊	1.0	0.95	0.85	0.65	0.35
颚式与回旋	1.0	0.95	0.85	0.70	0.35
单　辊	1.0	0.96	0.79	0.45	0.20
鼠　笼	1.0	0.84	0.50	0.32	0.15
d/D	0.1041	0.0522	0.0369	0.026	0.0131
破碎设备			$B_{(d,D)}$值		
对　辊	0.22	0.14	0.11	0.09	0.03
颚式与回旋	0.20	0.19	0.17	0.12	0.08
单　辊	0.10	0.05	0.03	0.02	0.007
鼠　笼	0.052	0.019	0.011	0.0066	0.002

破碎概率矩阵 **S** 中的对角元素 S 值与原料的粒度有关，对于原料中粒度大于 $1.70S_0$（S_0 为破碎机排料口尺寸）的粒级，$S=1$，粒度在 $1.70S_0 \sim S_0$ 之间的粒级，$S=0.85$，可从表 6-3 中选取。

表 6-3　　小于 S_0 的粒级破碎概率 S 值

平均粒度与 S_0 的比值	0.95	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
粗　碎	0.67	0.449	0.202	0.091	0.041	0.018	0.008
细　碎	0.905	0.819	0.670	0.549	0.449	0.368	0.301
平均粒度与 S_0 的比值	0.3	0.2	0.1	0.05	0.001	0.0001	
粗　碎	0.004	0.002	0.001	0.0005	0.0003	0.0003	
细　碎	0.247	0.202	0.165	0.149	0.136	0.135	

矩阵模型的物理与数学概念是清楚和严密的，但实际运用会遇到很多困难，因为它涉及的模型参数太多，而且很难预先确(测)定。对于分成 m 个粒级的原料，就有 m 个 S_i，$m\times(m-1)/2$ 个 b_{ij} 及一个破碎次数 n 值。一共有 $(m^2+m+2)/2$ 个未知参数。当 $m=6$ 时，未知参数就多达 22 个。采用矩阵模型用于磨矿时的另一个困难是很难定义和确定磨机中的破碎次数 n。

我国张荣曾在研究水煤浆磨矿过程时，针对这些问题，提出了只有五个模型参数的矩阵模型。而且，这五个模型参数不需要预先设定，而是根据实际的磨矿数据，采用非线性拟合与多维优化方法来确定。这五个参数分别是：

N_1——破碎概率最大的粒度；

N_2——大于粒度 N_1 的颗粒破碎概率衰减指数，$N_2>0$；

N_3——小于粒度 N_1 的颗粒破碎概率衰减指数，$N_3>0$；

N_4——破碎产物按 Rosin-Rammler 分布中的分布参数 n；

N_5——使粒度为 N_1 的颗粒全部破碎，磨机所需输入的功率，kW·h/t。

在假定各粒级破碎产品均符合同一分布参数 n 的 Rosin-Rammler 分布时，可以很容易由式(6 17)求得矩阵 $\boldsymbol{B}$ 中各元素值。

这里定义的一次破碎作用，实际上是指使粒度为 N_1 的颗粒全部破碎所经过的历程。在已知给矿量 Q(t 干煤/h)与输入功率 N_0(kW)条件下，由参数 N_5 按式(6-18)，很容易确定物料在磨机中所遭受的破碎次数 N。

$$N=\frac{N_0}{QN_5} \tag{6-18}$$

各粒级的破碎概率 S_i 可由下式求得：

当 $d_i>N_5$ 时　　$$S_i=\left(\frac{N_1}{d_i}\right)^{N_2} \tag{6-19}$$

当 $d_i<N_5$ 时　　$$S_i=\left(\frac{N_1}{d_i}\right)^{N_3} \tag{6-20}$$

张荣曾将这个磨矿模型用于水煤浆厂磨机设计、磨矿能力与产品粒度分布预测与磨矿流程优化，取得了满意的结果。

表 6-4(a)、(b)是根据大同水煤浆制浆厂 1.83 m×8 m 格子型球磨机高浓度制浆的生产数据，用带约束的非线性多维优化软件对模型参数的拟合结果。

表 6-4(a) 1.83 m×8 m 格子型球磨机高浓度制浆模型参数拟合

球磨机生产条件
实际转速＝23.9(r/min)，转速率＝72.136(%)
实际装球＝21.0(t)，计算的轴功率＝187.33(kW)
计算电机功率＝241.34(kW)，实际电机功率＝250(kW)
HGI＝51.5，功指数＝12.04328(kW·h/t)
煤炭密度＝1.43 g/cm³，磨矿浓度＝67.24(%)
处理量＝5.737(t/h)，磨矿功耗系数 K＝1.065
拟合模型参数
优化次数 79，拟合标准差 0.826128(%)
N_1＝3504.289，N_2＝0.32871，N_3＝1.33402，N_4＝0.89465
N_5＝1.20205

表 6-4(b) 各粒级粒度分布拟合的结果

粒级/μm		给料	产品	计算	累积	误差
上限	下限	/%	/%	/%	/%	/%
13000	6000	13.05	0.00	0.00	100.00	0.00
6000	3000	15.65	0.00	0.00	100.00	0.00
3000	1000	27.58	0.00	0.00	100.00	0.00
1000	500	14.02	0.00	0.09	100.00	0.09
500	300	7.91	0.00	1.82	99.91	1.82
300	150	7.80	10.40	8.93	98.09	−1.47
150	53	7.01	24.60	25.30	89.16	0.70
53	38	1.42	8.20	8.86	63.86	0.66
38	27	1.16	9.30	8.59	55.00	−0.71
27	19	0.95	7.50	8.06	46.42	0.56
19	9.4	1.34	13.50	13.33	38.35	0.17
9.4	6.6	0.46	6.60	5.21	25.02	−1.39
6.6	4.7	0.35	4.60	4.12	19.81	−0.48
4.7	0.0	1.30	15.30	15.68	15.68	0.38

第四节　重力分选过程的数学模型

重力分选是按颗粒密度的分离过程，每次将原料分成轻、重两种产物。原料中每种密度级进入轻(重)产物中是一个概率事件。通常将某个密度级进入轻(重)产物中的概率称为该密度级在轻(重)产物中的分配率。由于某个密度级进入轻、重两种产物中分配率之和恒等于100%，所以可以用其中任何一个来描述重力分选过程中各密度级的分配规律和建立重选过程的数学模型。各密度级进入轻(重)产物中的分配率与密度间的关系曲线称为分配曲线。最早(1937年)提出分配曲线的是荷兰工程师 K. F. Tromp，如图 6-2 所示。分配曲线的横坐标为矿粒的密度 δ，纵坐标为各密度物在产物中的分配率。图中以符号 ε% 表示在轻产物中的分配率，ε_T% 表示在重产物中的分配率。

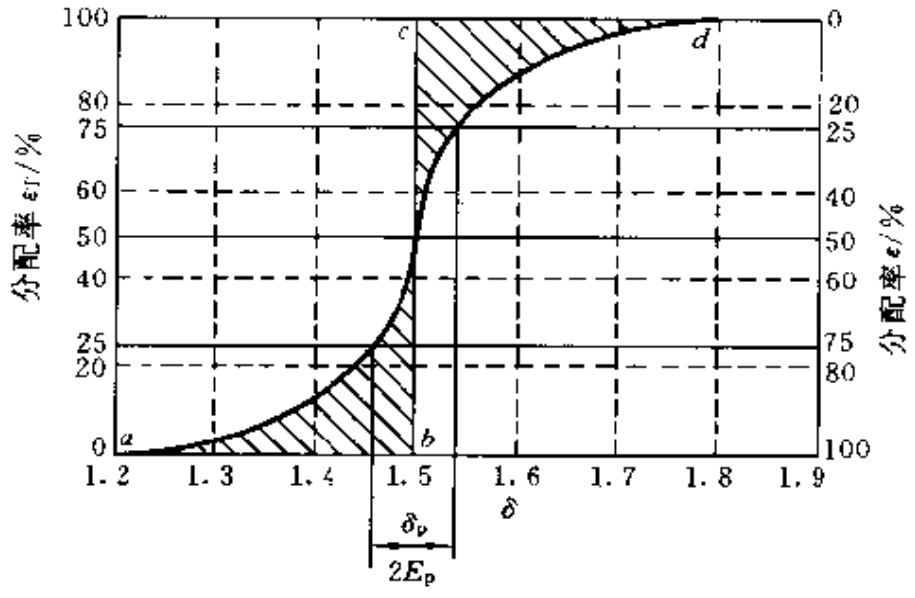


图 6-2　重选过程产物的分配曲线

密度不同的矿粒在产物中的分配率是不相同的，密度越高者，

进入到重产物中去的分配率 ε_T% 也越大。所以分配曲线表现为一条上升的曲线。分配曲线对应分配率为 50% 处的密度，通常称为分配曲线的分离密度 δ_p，因为这个密度物在分选过程中进入到两种产物中去的机会均等。

在理想的分选过程中，一切密度大于分离密度 δ_p 的矿粒，都将 100% 地进入到重产物中去；一切密度小于分离密度 δ_p 的矿粒，都将 100% 地进入到轻产物中去，此时的分配曲线在图上表现为一条折线"*abcd*"。实际生产过程中不可能达到如此完善的程度，因此实际的分配曲线将偏离这条折线，偏离的程度越大，亦即曲线越平坦，表明分选效率越差。

A. Terra 等人提出分配曲线符合于正态分布累积概率曲线形式的观点，并采用统计学中的或然误差概念来表示分选效率的高低，习惯上将它称为可能误差 E_p。

$$E_p = \frac{\delta_{75} - \delta_{25}}{2} \tag{6-21}$$

式中 δ_{75}——对应分配率为 75% 处的密度；

δ_{25}——对应分配率为 25% 处的密度。

正态分布时，E_p 与标准误差 σ 之间存在下列关系：

$$E_p \approx 0.6745\sigma$$

按正态分布，分配率与矿粒的密度间存在着下列关系：

$$\varepsilon = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\delta} e^{-\frac{(\delta-\delta_p)^2}{2\sigma^2}} d\delta \tag{6-22}$$

如果按下式进行变换，则正态分布可写成如式(6-23)所示的标准正态分布形式。

$$t = \frac{\delta - \delta_p}{\sigma}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\infty}^{t} e^{\frac{t^2}{2}} dt \tag{6-23}$$

不同 t 值所对应的 $\varepsilon\%$ 值在数理统计书有表可查，只要知道分布参数 δ_p 及 σ，先求出与各密度 δ 所对应的 t 值，就可以查得对应的分配率。

大量的实验证明，分配曲线的可能偏差 E_p 只与原料的粒度组成、设备的性能及操作制度有关，而与原料的密度组成，即原矿的可选性及分选密度无关，因而可能偏差是一种评定分选效率中最可靠的方法。在 1950 年第一次国际选煤会议上，曾把它确认为评定分选效率的统一概念。尽管当时还存在某些争论，但是自此以后在各国都得到了普遍采用。在选煤厂设计工作中也广泛地用以计算和预测分选结果。我国自 1955 年以后，在选煤工作中也开始大量地应用分配曲线。

P. Belugou 等人注意到实际跳汰分选的分配曲线往往在高密度端出现向下弯曲，明显偏离正态分布的现象，进而提出了跳汰产物的分配曲线符合对数正态分布的累积曲线的观点。他们将横坐标改为 $\lg(\delta-\rho)$，其中的 ρ 为分选介质的密度。采用了这种变换后，可以在一定程度上改善分配曲线在右上端发生向下弯曲的现象。但是也并非完全符合正态分布。按照可能误差的概念，在这种坐标系统上它应该是 $\frac{1}{2}[\lg(\delta_{75}-1)-\lg(\delta_{25}-1)]$，所以可以取下式定义的一个不完善度指标 I 来替代，我国称为机械误差。

$$I=\frac{E_p}{\delta_p-1} \tag{6-24}$$

选煤主洗跳汰机 $I=0.18\sim0.22$，再洗 $I=0.22\sim0.25$。重介选煤仍然用可能偏差 E_p 值，块煤重介 $E_p=0.03\sim0.05$，末煤重介 $E_p=0.05\sim0.07$。

虽然分配曲线已经在国内外得到了普遍的承认，但是对于它的理论形式曾有过长期的争论。虽然 Terra 提出了分配曲线为正态分布的理论形式，P. Belugou 等人又提出了为对数正态分布的理论形式，但无法解释为什么可以把物料的密度或 $\lg(\delta-\rho)$ 看成

是一个随机变量，为什么将分配率等同于累积概率，而且也无法解释为什么分配曲线会偏离正态分布，为什么可以选用 I 值来度量分选效果的好坏。只是到了 20 世纪 60 年代初，张荣曾才对这些问题进行了理论阐述。国内外的实践证明很难用某种理论形式来描述分配曲线，所以后来许多学者都转向寻找一些经验模式。表 6-5 中列出了常见的重选分配曲线经验模型，其中 x 代表密度，y 为进入重产物中的分配率，各 b 值为模型参数。

表 6-5　　常见的分配曲线经验模型

编号	模型名称	模型函数
1	改进的 LOGISTIC 模型	$y=100/(1+\exp(-b_1(x-b_2)))+b_3$
2	2^{α} 函数模型	$y=100\times 2^{\left(-\frac{b_1}{x}\right)^{b_2}}$
3	改进 2^{α} 函数模型	$y=100b_1\times 2^{\left(-\frac{b_2}{x}\right)^{b_3}}+b_4$
4	反正切模型	$y=100(b_1-\arctan(b_2(x-b_3)))/(b_1-b_4)$
5	正态积分模型	$y=100(b_1+b_2\int_2^x \exp(-b_3(t-b_4)^2)\mathrm{d}t)$
6	复合正态积分模型	$y=100(b_1+b_2(x-1.2)+b_3\int_2^x \exp(-b_4(t-b_5)^2)\mathrm{d}t)$
7	双曲正切模型	$y=100(b_1+b_2\frac{(1-\exp(-b_3(x-b_4)))}{(1+\exp(-b_3(x-b_4)))})$
8	复合双曲正切模型	$y=100(b_1+b_2\frac{(1-\exp(-b_3(x-b_4)))}{(1+\exp(-b_3(x-b_4)))}+b_5x)$
9	复合指数模型	$y=100(\exp(b_1(\frac{x}{b_2})-1)/(\exp(b_1(\frac{x}{b_2})-\exp(b_1)-2)+b_3)$
10	简单指数模型	$y=100(\exp(b_1(\frac{x}{b_2})-1)/(\exp(b_1(\frac{x}{b_2})+\exp(b_1)-2))$

第五节　浮选过程的数学模型

浮选是一个复杂的物理化学过程，影响浮选效果的因素是多方面的，诸如原料的矿物组成、化学组成、粒度组成、药剂制度、浮

选机的工作特性、浮选过程的操作因素，等等。因此模拟一个浮选过程比模拟一个重选过程更为复杂。所以，虽然浮选模型的研究开展的时间较长，但到目前为止，尚没有一个能较好地概括浮选的影响因素，在实际应用上比较满意的浮选数学模型。本节介绍最基本的两个模型，即：概率模型与动力学模型。

概率模型是把浮选中的主要影响因素用事件出现的概率形式来表示。在这方面，比较有代表性的是凯索尔公式。他提出的概率模型是：

$$\lg \frac{W}{W_0} = N\lg(1 - P) \tag{6-25}$$

式中　W_0——浮选第一槽中的有用矿物质量；

W——N 槽后在矿浆中剩余的有用矿物质量；

P——有用矿物的浮选概率；

N——浮选的槽数。

将式(6-25)变换一下，可得：

$$\frac{W}{W_0} = (1 - P)^N \tag{6-26}$$

$$W = W_0(1 - P)^N \tag{6-27}$$

上式可用在连续的浮选槽中，如果具备有浮选机逐槽分选结果，就可以利用式(6-27)来估计浮选的结果。

动力学模型是根据浮选动力学的理论建立的浮选模型。浮选动力学是研究泡沫产品随时间变化的规律，表示这种变化的量主要是有用矿物的质量、回收率和产率。浮选动力学模型是目前浮选模型研究的重点，有些研究者认为，尽管目前浮选数学模型研究的方向很多，但是浮选过程的模拟和控制最终将会建立在浮选动力学的基础上。

在 20 世纪 60 年代以前，浮选动力学模型主要是研究单相模型，这种模型把浮选槽内的物料看做一个整体，用类似化学动力学

的方法推导出它的关系式，但忽略其中矿浆与泡沫层之间的差异。60年代以后，出现了两相模型和多相模型。两相模型是将浮选槽划分为矿浆与泡沫两个不同的相，有用矿物在不同的相中，由于浓度的不同，其作用规律也不同，相与相之间存在着物质的交换与分配，因此，要在不同的相中分别建立独立的模型，然后再综合为两相模型。多相模型则把浮选槽分为更多的相，然后从理论上建立各相的模型。例如米卡和富尔斯坦诺(1969年)曾提出微观浮选模型，他们把实际的浮选过程按照浮选作用机理分解为四个子过程，即：① 矿粒与气泡碰撞和附着；② 泡沫与矿浆之间进行物质交换和分配；③ 矿粒从气泡上脱落；④ 精矿泡沫排出槽外等子过程。由于目前对上述四个子过程还缺乏精确的定量研究，模型中涉及的参数尚无精确的定量关系，所以这种模型只能起到解释现象的作用。

目前，具有实用价值的还是单相模型，利用单相模型可以模拟单槽浮选或多槽连续浮选，从而建立复杂浮选系统的数学模型。

单相浮选动力学模型是根据浮选速度的理论建立的，所以研究浮选动力学模型，应该从浮选速度公式开始。在单槽分批浮选中，可以认为：浮选速度与浮选槽内欲浮矿物的浓度成正比，即：

$$-\frac{dc}{dt}=Kc \tag{6-28}$$

式中 c——槽内欲浮矿物的浓度；

K——浮选速度常数；

t——浮选时间。

这是一级浮选速度公式，它的物理意义是，在浮选槽内的矿浆中，欲浮矿物的浓度下降速度与同一时间内该矿物在矿浆中的浓度成正比。一级浮选速度公式实际上是从一级化学反应动力学中移植过来的，它把浮选机理中的矿粒与气泡碰撞附着比拟为化学反应中分子的碰撞。但实际上，浮选与化学反应是不同的，在浮选

中，矿粒附着后可能还会脱落，它的作用机理比化学反应复杂，所以，浮选速度比一级反应要小，因此，有些研究工作者认为，浮选速度与矿物浓度的 n 次方成正比。

$$-\frac{dc}{dt}=Kc^n \quad \text{为 } n \text{ 级反应} \tag{6-29}$$

多年来对 n 的取值，进行了大量的研究。结果发现，n 既可为整数，也可为非整数，n 的大致范围是 $0\leqslant n\leqslant 6$。根据 Bushell 的试验，对于179～2540 μm 的矿粒，$n=3.2$。随着粒度的减小，n 值逐渐减小，当粒度小于 65 μm 时，$n=1$。所以，从给料粒度来看，粗粒矿物的 n 值较大，细粒矿物的 n 值较小。国内试验结果 $n=1\sim2$，并且认为，当浮选物料中各矿种的一级速度常数的极差小于 0.5 时，这种物料的浮选可用一级浮选速度模型描述；当极差大于 1.5 时，则可用二级浮选速度模型描述；当极差介于0.5～1.5之间时，则浮选速度模型的级数为1～2之间的非整数。至于 $n=0$ 是指某种极端情况，此时欲浮矿物在矿浆中浓度过高，气泡不足，出现矿粒争夺气液界面的局面，此时浮选速度不再与欲浮组分的浓度有关。在建立实用的浮选动力学模型中，往往仍采用一级反应，从式(6-28)有：

$$\frac{dc}{c}=-Kdt$$

积分后，得：

$$\ln c=-Kt+c_1 \tag{6-30}$$

设 c_0 为浮选开始时欲浮矿物的浓度，即当 $t=0$ 时，$c=c_0$，根据式(6-30)，

$$c_1=\ln c_0$$

故

$$\frac{c}{c_\infty}=e^{-Kt} \tag{6-31}$$

实际上，欲浮矿物的回收率很少能达到 100%，如果在长时间浮选后，留在浮选槽内的欲浮矿物浓度为 c_∞，则式(6-31)可以更准确的表示成：

$$\frac{c-c_\infty}{c_0-c_\infty}=e^{-Kt} \tag{6-32}$$

因为最大回收率 $R_\infty=c_0-c_\infty$，而 $c-c_\infty=-c_0+c+c_0-c_\infty=R_\infty-R$。故式(6-32)可写成：

$$\frac{R_\infty-R}{R_\infty}=e^{-Kt} \tag{6-33}$$

即：

$$R=R_\infty(1-e^{-Kt}) \tag{6-34}$$

上式是以欲浮矿物回收率表示的浮选速度公式。其中 K 为浮选速度常数，它是欲浮矿物进入精矿中概率的尺度。K 的大小与下面三方面的因素有关：① 矿物的可浮性、粒度和密度等物料性质；② 浮选的物理化学环境，如药剂浓度、矿浆酸碱度等；③ 浮选机的机械因素，如槽子形状、叶轮转速、充气速度、矿浆液面高度等。

如果物理化学环境和机械因素保持一定，则 K 的大小在很大程度上取决于物料的性质。所以，原料中不同性质的物料都有自己的 K 值，可浮性好的物料，浮选速度较快，K 值较大；可浮性差的物料，浮选速度较慢，K 值较小。准确地确定 K 值成为浮选动力学模型的一个关键问题。

在分批浮选中，浮选速度常数 K 可以用图解法或解析法求得。

在图解法中，可以利用下式的关系。由式(6-33)可以得到：

$$\ln\frac{R_\infty}{R_\infty-R}=Kt \tag{6-35}$$

如果在分批浮选试验中，每隔一定时间收集一份精矿，得知其质量和成分，就可以计算在不同浮选时间下的回收率。根据式(6-35)，以 t 为横坐标，以 $\ln\frac{R_\infty}{R_\infty-R}$ 为纵坐标，就应该绘出一条直线，直线的斜率就是 K 值。但是实际上往往并不是一条直线，这就很难找到它的斜率。换句话说，它并不遵循一级浮选速度公式，例

如根据一次试验数据求出拟合误差最小时的 K 值为0.76，但标准差竟高达 15.65。这些情况说明，用一个数值来表示宽级别物料的浮选速度常数 K，是不够准确的。

对于粒度和成分比较单一的浮选原料，浮选速度常数 K 近似一个数学常数，此时，用上述方法求出的 K 值是可行的。但是，对于宽级别的混合原料，由于各种不同颗粒的浮选行为不同，K 值的变化是较大的。在宽级别物料浮选时，可浮性好的物料则优先浮出，可浮性差的部分浮出较慢。因而，浮选速度常数实际上并不是真正的数学常数。

在任意给的化学和物理操作条件下，每种类型矿物的每一粒级都可能有不同数值的速度常数。虽然已发现方程式(6-34)不能代表多数试验数据，但可以对此加以修正，即假定每种矿物(全部粒级或单粒级)是由两种组分所组成的，一种是"快浮的"，另一种是"慢浮的"，则：

$$R = R_\infty[\xi_s\exp(-K_s t) + (1-\xi_s)\exp(-K_f t)] \quad (6\text{-}36)$$

$$R = R_\infty[\xi_s\exp(1-P_s)^n + (1-\xi_s)(1-P_f)^n] \quad (6\text{-}37)$$

式中，ξ_s 为慢浮部分含量，K_f、K_s 分别为快浮及慢浮部分的速度常数，P_f、P_s 分别为快浮及慢浮部分的浮选概率。如果将试验数据绘成图如图 6-3 所示，则 ξ_s 和 K_s 及 K_f 或 P_s 及 P_f 都能够被求出。对于单粒级所代表的数据，结果列于表 6-6 中。

下面是利用式(6-27)浮选模型进行单排多槽浮选机预测的一个示例。进一步还可以用于分析更复杂的浮选回路，国外选矿厂已有很多成功的范例。

本例是在一排浮选槽中处理 PbS 矿石，求各槽的精矿累积品位及累积回收率。该矿石中已解离的 PbS 占原料中的6.414%，连生体占3.586%，容易被水夹带而"浮起"的已解离的细(小于 38 μm)颗粒脉石占29.05%，连生体的品位为64.7%。浮选给料量为 100 t/h。

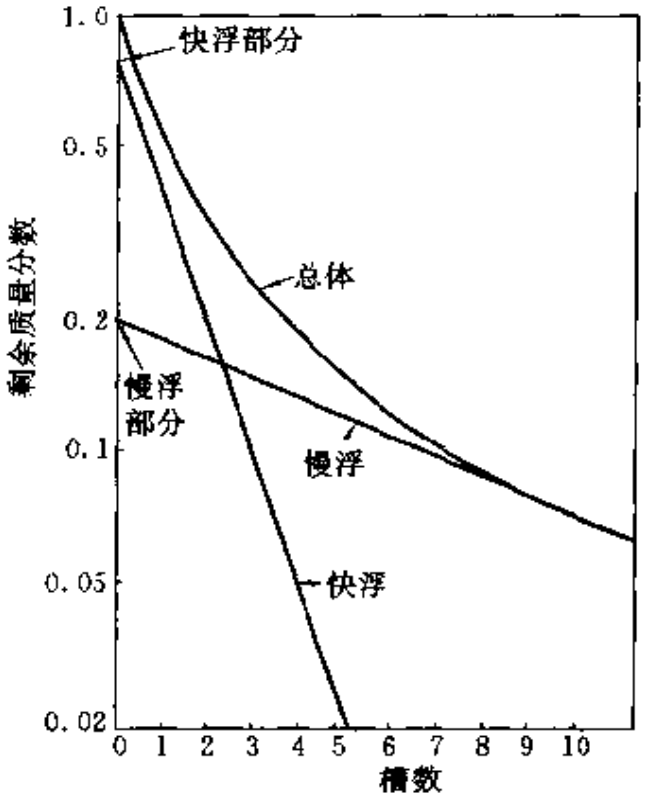


图 6-3 典型浮选厂数据显示的快浮和慢浮部分一级动力学

表 6-6 快浮和慢浮部分的浮选概率值

粒度/μm	慢浮部分/%	P_s	P_f
+147	50	0.04	0.72
147～104	19	0.04	0.73
104～74	8	0.04	0.73
74～53	4	0.04	0.74
53～43	3	0.04	0.73
43～19	3	0.04	0.74
19～14.3	3	0.04	0.68
14.3～10.1	3	0.04	0.63
10.1～68	3	0.04	0.59
68～4.7	3	0.04	0.50
−4.7	13	0.04	0.38

为了简化，本例中给定了浮选概率，更严格的分析应该是对每一个粒度和中矿品位的变化均采用不同的概率值。本例中给定的浮选概率，对已解离的 PbS 为 0.5，对连生体为 0.1，对小于 38 μm 脉石为 0.03。

按浮选模型式(6-27)可以逐槽计算浮选结果。

第 1 槽：　浮起的已解离的 PbS 量为

$$[1-(1-0.5)^1]\times 6.414=3.207\ \text{t};$$

浮起的连生体中的 PbS 量为

$$[1-(1-0.1)^1]\times 3.586=0.359\ \text{t};$$

PbS 的采收率为

$$[(3.21+0.36)/10]\times 100\%=35.7\%;$$

浮起的连生体量为

$$0.36\times(1-0.647)/0.647=0.196\ \text{t};$$

已解离的脉石浮起量为

$$[1-(1-0.03)^1]\times 29.05=0.872\ \text{t};$$

故　　浮起脉石的总量为

$$0.196+0.872=1.07\ \text{t};$$

浮起物的品位为

$$[3.57/(3.57+1.07)]\times 100\%=77.0(\%\text{PbS})。$$

至第 2 槽：浮起的已解离的 PbS 量为

$$[1-(1-0.5)^2]\times 6.414=4.811\ \text{t};$$

浮起的连生体中的 PbS 量为

$$[1-(1-0.1)^2]\times 3.586=0.681\ \text{t};$$

PbS 的采收率为

$$[(4.81+0.681)/10]\times 100\%=54.9\%;$$

浮起的连生体量为

$$0.681\times(1-0.647)/0.647=0.372\ \text{t};$$

已解离的脉石浮起量为

$$[1-(1-0.03)^2]\times 29.05=1.717\ \text{t};$$

故　浮起脉石的总量为

$$1.717+0.372=2.089\ \text{t};$$

浮起物的品位为

$$[5.49/(5.49+2.089)]\times 100\%=72.4(\%\text{PbS})$$

至第 n 槽：浮起的已解离的 PbS 量为

$$[1-(1-0.5)^n]\times 6.414;$$

浮起的连生体中的 PbS 量为

$$[1-(1-0.1)^n]\times 3.586;$$

已解离的脉石浮起量为

$$[1-(1-0.03)^n]\times 29.05$$

全部计算结果列于表 6-7 中。

表 6-7　　浮选模型应用示例计算结果汇总

槽　数	1	2	4	8	12	16	20	30
已解离 PbS 浮起量	3.207	4.811	6.013	6.389	6.412	6.414	6.414	6.414
连生体中 PbS 浮起量	0.359	0.681	1.233	2.042	2.573	2.932	3.150	3.434
连生体中脉石浮起量	0.196	0.372	0.673	1.114	1.404	1.594	1.719	1.874
已解离脉石浮起量	0.872	1.717	3.332	6.282	6.894	11.206	13.253	17.401
采收率/%	35.7	54.9	72.5	84.3	89.9	93.4	95.6	98.5
品　位	77.0	72.4	64.4	53.3	46.6	42.2	39.0	33.8

（撰稿人：张荣曾）

第三篇

进展与展望

第七章　我国矿物加工学某些研究应用进展

第一节　复合物理场中颗粒运动与分选

矿粒与脉石可依据其物理性质的差异进行分离，特定的作用力是保证分选得以实现的必要条件。为了强化分选过程，提高分选效率，大多数分选方法均采用复合力场。例如，磁选就是在磁场、重力场、有时还加上离心力场中进行的。

一、常见复合物理场中力的计算

为叙述方便，假设矿粒为球形且全部采用国际单位制(SI)。

（一）重力

$$F_g = \frac{\pi}{6} d^3 \rho g \tag{7-1}$$

式中　F_g——矿粒所受重力；

d——矿粒直径；

ρ——矿粒密度；

g——重力加速度。

（二）离心力

$$F_c = \frac{\pi}{6} d^3 \rho \omega^2 r \tag{7-2}$$

式中　F_c——颗粒所受离心力；

r——颗粒回转半径；

ω——颗粒回转角速度。

（三）浮力

重力场中矿粒在流体介质中受到的浮力为：

$$F_b = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_f g \tag{7-3}$$

式中 F_b——矿粒所受浮力；

ρ_f——流体介质密度。

离心力场中，若矿粒与介质流作同步旋转运动，矿粒所受浮力按式(7-4)计算，即以离心力场中的向心加速度替代重力场中的重力加速度。

$$F_b = \frac{\pi}{6} d^3 \rho_f \omega^2 r \tag{7-4}$$

（四）介质阻力

当矿粒与流体介质以稳定速度相对运动时，介质阻力一般式为阻力系数×迎流面积×动力压力，即：

$$F_d = C_D \cdot \pi (\frac{d}{2})^2 \cdot \rho_f v_r^2 / 2 \tag{7-5}$$

式中 F_d——颗粒受到的流体介质阻力；

v_r——颗粒与流体介质的相对运动速度；

C_D——阻力系数。

对于牛顿流体，阻力系数是雷诺数的函数，

$$C_D = f(Re), \qquad Re = \frac{\rho_f v_r d}{\mu} \tag{7-6}$$

式中 Re——雷诺数；

μ——流体介质动力粘度。

在 $Re<0.5$ 的粘性阻力区，斯托克斯给出

$$C_D = \frac{24}{Re} \tag{7-7}$$

在 $Re=10^3 \sim 10^5$ 的惯性阻力区，按牛顿—雷廷格公式有：

$$C_D = 0.4 \sim 0.5 \tag{7-8}$$

在 $Re=0.5\sim10^3$ 的过渡区中，有阿连阻力公式：

$$C_D=\frac{10}{\sqrt{Re}} \tag{7-9}$$

重介质选矿通常采用悬浮体作为分选介质，在湿法重介质选矿中，以砂子或磁铁矿粉作加重质配制成密度较低且没有泥质粘土污染的悬浮液在切变率较大时才呈现牛顿流体的流变特性。对空气重介质干法分选研究发现，作为分选介质的气固悬浮体可近似看做宾汉粘塑性流体，选矿用的重悬浮液也多可看做宾汉流体。在宾汉流体介质的阻力系数计算公式中，应以修正的雷诺数 Re_m 替代 Re。

$$Re_m=\frac{\rho_f v_r d}{\eta+k\tau_0 d/v_r} \tag{7-10}$$

式中　Re_m——修正雷诺数；

η——塑性粘度；

k——无因次系数，$k=1/3$；

τ_0——屈服应力。

（五）磁力

空气或水中的磁性颗粒在非均匀磁场中所受磁力为：

$$F_m=\frac{\pi}{6}d^3\rho\mu_0\chi_0 H\mathrm{grad}H \tag{7-11}$$

式中　F_m——矿粒受到的磁力；

μ_0——空气磁导率；

χ_0——矿粒的比磁化率；

H——磁场强度；

$\mathrm{grad}H$——磁场强度梯度。

（六）电动力

矿粒受到的电动力有库仑力、镜像力及介电力，其中介电力由电场强度梯度引起的，计算和实际测量均表明，即使在极不均匀的

电场中，介电力作用也可忽略。

库仑力用下式表示：

$$F_c = qE \tag{7-12}$$

式中 F_c——矿粒所受库仑力；

q——矿粒带电量；

E——电场强度。

镜像力是由矿粒上的电荷及其在圆筒上感应出的像电荷引起的，计算公式为：

$$F_i = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 d^2} \tag{7-13}$$

式中 F_i——矿粒受的镜像力；

ε_0——空气的介电常数。

在分析实际的选矿过程时，除上述几种力外，有时还应考虑矿粒之间及矿粒和器壁之间的相互作用，同时还应考虑矿粒不规则形状的影响等。

二、复合物理场中颗粒运动理论

选矿过程的研究对象多属复杂系统，具有大量彼此相互作用的自由度，宏观参数又都存在幅度不同的大小。研究复合物理场颗粒运动规律的关键在于建立能够可靠而又精确地描述实际选矿过程的数学模型，根据建立模型的过程，可将选矿数学模型分为以下三类：根据已知理论导出的“理论模型”；利用实验数据得到关联式而建立的“经验模型”；介于理论和经验之间，通过实验、理论分析、数理统计等归纳出的综合模型，称做“统计模型”。

从研究对象上划分，现有复合物理场中颗粒运动理论又可分为单粒运动理论和群粒运动理论。

（一）单粒运动理论

单粒运动理论采用经典的物理方法，通过建立单个颗粒的运

动微分方程并对方程求解而得出颗粒的运动规律。研究内容包括：各物理场的分布特性和求解方法，单粒运动微分方程式及求解方法，不同物性颗粒的运动趋势、运动轨迹和分离特性等。单粒运动理论以经典物理为依据，在研究物理分析过程中应用广泛。实际的分离过程大都涉及到群粒运动，单粒运动理论没有考虑颗粒间的相互作用，只适用于稀相情形，当颗粒浓度较大时，必须对单粒理论进行修正，否则只能得出一些定性结论。建立单粒运动理论的最大困难在于各种物理场及运动微分方程的求解，求解方法有理论解析法和数值计算法。理论解析法，通过分析所观察到的现象，在了解其物理本质的基础上作合理简化，导出数学方程，运用已有的数学工具求得问题的准确解或近似解。由于实际问题通常比较复杂，单纯应用理论解析法困难较大，因为多数微分方程属非线性，且难以确立适当的边界条件。

最典型的数值解法是有限差分法、有限元法和有限基本解法等，它们是许多领域通用的方法，但只适用于有界场；离散化需要的节点数与场域的体积成正比，即与场域线性尺度的立方成正比（对三维场）；对于无界场，只有通过某种假定把无界场转变为有界场后，才能使用这两种方法。与有限元法相比，有限差分法的计算程序相对简单一些；但有限差分法的网格划分比较单一，对复杂几何形状边界的适应性差，有限元法的单元划分不像有限差分法的网格划分那样单一，还可以采用曲线或曲面的单元，更容易适应复杂的几何形状边界。

在流场的数值求解中可采用有限差分法和有限元法。在磁场和电场的数值求解中，除了可采用有限差分法和有限元法外，还有一些特殊的数值解法，如磁场的数值求解可用边界元法，电场的数值求解可用边界元法、模拟电荷法和蒙特卡洛法等。有时对同一物理场的不同场域可以采用不同的数值解法，甚至解析解法与数值解法混合使用，更容易求解。采用多种解法时称为复合法，借助于

差分格式的蒙特卡洛法与有限差分法有相同的适用范围和节点数。

与有限差分法、有限元法和蒙特卡洛法相比，边界元法和模拟电荷法优点是：除可用于有界场外，还可用于无界场；场分布由各边界元或模拟电荷产生的场叠加得出，场强的计算精度高，需要的边界元或模拟电荷数正比于边界的表面积，即正比于场域线性尺度的平方（对三维场），需要的边界元或模拟电荷数少，可以节省计算机内存，对复杂几何形状边界的适应性强（对模拟电荷法要求边界是光滑的）。其缺点是：当场域中有多种介质时，所有分界面都要布置边界元或模拟电荷，增加了方程的种类和边界元或模拟电荷的数量，计算变得复杂；当介质具有非线性特性时，由于叠加原理失效而不能使用。

随着国内计算机的普及，用数值解法进行矿物加工设备中的流场、磁场和电场的研究越来越多，对矿物加工学的发展将有重大的推进作用。

（二）粒群运动理论

建立粒群运动理论模型要比单粒运动时困难得多，一方面因为对实际问题的简化、边界条件的确定、微分方程的求解等更加困难；另一方面，尽管宏观系统仅由充分多的微观系统集合而成，却存在着一些很难从微观运动规律出发而理解的宏观运动规律，因此，在研究宏观参数变化规律与相应微观系统运动规律的联系时，还需要发展新的理论和方法，从目前学科的发展水平看，主要是建立半经验的综合模型。

对于尚无成熟科学理论的研究领域，或者问题过于复杂无法开展理论研究，可通过实验、半理论分析、数理统计方法和科学模型来研究对象的因果关系是基本的科学研究手段，粒群运动统计规律的研究就是利用这种基本的研究手段进行的，我们把这种研究归类于统计模型理论。各个科学领域都有大量涉及统计模型理

论的研究，下面以矿物加工中的几个例子作简要的介绍。

一个简单的例子就是均匀粒群的干涉沉降速度的研究，通过测定不同容积浓度下粒群的干涉沉降速度，找出了描述粒群干涉沉降速度的数学模型为：

$$v = v_0(1 - \lambda)^n \tag{7-14}$$

其中，v_0 是颗粒的自由沉降末速，v 是在容积浓度为 λ 时粒群的干涉沉降速度，n 是模型参数。类似的例子不胜枚举，都可归类于统计模型理论的范畴。

在矿物加工过程中，可以通过某种理想的分离过程获得矿石的可选性曲线，它仅与矿石性质有关。这些可选性曲线有 Henry-Reinhard 可选性曲线，又称 H-R 曲线，以及迈尔(Mayer)可选性曲线，又称 M 曲线。H-R 曲线主要由三条曲线组成，即单元品位(对选煤为灰分)λ 曲线、浮物累计品位 β 曲线和沉物累计品位 θ 曲线。在粒群统计模型理论研究中，回收率 ε 曲线也是同等重要的，用 α 表示原矿品位(或灰分)和 ε 表示浮物回收率，以浮物产率 γ 作自变量时，ε 和 λ 有如下关系：

$$\varepsilon = \frac{1}{\alpha}\int_0^{\gamma}\lambda(\gamma)\mathrm{d}\gamma \tag{7-15}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\mathrm{d}\gamma} = \frac{\lambda(\gamma)}{\alpha} \tag{7-16}$$

只要有了 ε、λ、β 和 θ 曲线中任何一条曲线，就能求出另外三条曲线。

在重选中可用重液分离法来获得可选性曲线，在其他选矿方法中，由于理想的分离过程很难实现，故难以作出可选性曲线。实际的分离过程往往是不完全的，若把精矿比作浮物，尾矿比作沉物，对任何不完全的分离过程都可以作出 ε、λ、β 和 θ 对 γ 的曲线，这时不能把这些曲线称为矿石可选性曲线，但因为它与分离设备

或工艺流程的特性有关，故可称为分离质量曲线。当分离接近于理想分离时，分离质量曲线趋近于矿石可选性曲线。

可以把矿物加工过程的某个单元作业、某段流程组合、甚至整个矿物加工工厂看做一个黑箱，黑箱的输入是原矿性质及各种操作变量。在给定的输入下，经过黑箱内部的各种分离作用，不同性质的粒群向不同的位置移动，有的向精矿侧移动，有的向尾矿侧移动；到达黑箱的出口时不同性质的粒群实现了重新分布，达到了一定程度的分离，把这个重新分布看做黑箱的输出。如果我们能够通过实验建立黑箱的输入与输出的数学模型，就得到了描述不同性质粒群的统计运动规律，这个"运动"是抽象的运动。

研究黑箱的产品质量时，在精矿产率可调、给定原矿性质和其他操作条件下，通过实验获得不同精矿产率下精矿的品位或回收率曲线，就能作出分离质量曲线。实验数据通常包含随机误差和系统误差，应用数理统计的回归分析方法可以进一步降低随机误差的影响，可得出分离质量数学模型。有了数学模型，就可以计算出要获得指定的产品质量或回收率应该控制多大的精矿接取量，可用于分离过程的质量控制和评价。

研究黑箱的分离特性时，在给定的操作条件下，通过实验考查原矿中不同性质的粒群在各产品中的分配率，得出分配曲线，如分级中的粒度分配曲线和重选中的密度分配曲线，分配曲线反映了黑箱的分离特性和不同性质粒群在黑箱中的统计运动规律。建立分配曲线的数学模型后，就可计算给料性质变化时产品质量的变化。当改变操作条件时，将得到不同的分配曲线，建立操作变量对分配曲线影响的数学模型后，就可以方便地计算不同给料性质以及不同操作条件下的产品特性，并可推算出分离质量曲线。确定不同性质粒群在各产品中的分配率需要理想的分离手段，对分级产品可用筛分，对重选产品可用重液分离，其他选矿方法很难获得理想的分离过程，难以作出分配曲线。

无论能否通过实验作出矿石可选性曲线，它们都是客观存在的；既然能从它们计算出实际分离过程产品的特性，就有可能从产品特性把它们反算出来，不一定需要拥有理想的分离手段，这将极大地扩展它们在各种分离过程中的应用。对任何分离过程若能给出矿石可选性曲线、分离质量曲线和分配曲线的数学模型，就能从数学上研究任何分离过程组合成的大系统的分离特性，寻找出使整个大系统达到最佳工况的工艺条件。

如果把矿物加工的研究划分为对单元过程的研究和对各种单元组合成的大系统的研究，前者可称为矿物加工单元工艺学，后者可称为矿物加工系统工程学。单元工艺学研究单个分离过程的特性，在各种单元组合成的大系统中，为了使某些单元达到最佳工况而往往造成另一些单元处于低效工况，使整个大系统不能达到最佳工况。系统工程学研究各种单元过程如何合理组合和如何控制各单元的工况条件，使整个大系统达到最佳工况，而不是追求个别单元的最佳工况。目前，矿物加工领域的研究大都是单元工艺学研究，大部分基本理论和技术手段都是从其他不同学科领域移植过来的，没有自己独有的基础理论体系，故存在矿物加工不是一门科学的偏见。目前已经开始应用统计模型理论，进行矿物加工系统工程学的研究，有可能形成独有的矿物加工系统工程学体系，使之成为一门独立的科学。

（三）颗粒运动与分选

限于篇幅，讨论重点放在重力场分离上。矿粒在外力作用下以密度差别为主要依据的分选方法称为重力选矿。根据介质类型、介质运动形式和设备结构特点，重力选矿可分为跳汰选矿、重介质选矿、摇床选矿、螺旋选矿机选矿、离心机选矿以及溜槽选矿等。

跳汰过程中，矿粒按密度分层的内在推动力可用颗粒运动方程式加以说明。

$$\frac{\pi}{6}d^3\rho\frac{dv}{dt}=\frac{\pi}{6}d^3\rho g-\frac{\pi}{6}d^3\rho_f g-\frac{\pi}{8}C_D d^2\rho_f v_r^2\mathrm{sgn}v_r-$$

$$j\frac{\pi}{6}d^3\rho_f\frac{dv_r}{dt}+\frac{\pi}{6}d^3\rho_f\frac{dv_f}{dt}-R\mathrm{sgn}v \qquad (7\text{-}17)$$

式中 v——矿粒运动速度；

j——附加质量系数，与矿粒形状有关，球形时，$j=0.5$；

v_f——流体介质速度；

R——矿粒之间碰撞和摩擦产生的粒间力；

sgn——符号函数。

式(7-17)右侧的前3项分别为上面讨论过的重力、浮力和流体介质阻力；第4项和第5项为矿粒或介质的加速度运动所产生的附加阻力；第6项 R 又称为机械阻力，无法用理论公式计算，仅有一些假设性的公式，R 的大小与床层松散度关系最大，还与矿粒自身及周围颗粒的粒度和形状有关。

式(7-17)可改写为：

$$\frac{dv}{dt}=\frac{\rho-\rho_f}{\rho}g-\frac{3C_D\rho_f v_r^2\mathrm{sgn}v_{tr}}{4d\rho}-\frac{j\rho_f}{\rho}\frac{dv_r}{dt}+\frac{\rho_f}{\rho}\frac{dv_f}{dt}-R\mathrm{sgn}v$$

(7-18)

对式(7-18)右侧各项重要性的认识不同，历史上产生了不同的跳汰理论。右侧第1项 $\frac{\rho-\rho_f}{\rho}g$ 是矿粒在介质沉降的初加速度，只与介质和矿粒的密度有关，高登的初加速度学说认为，水流速度的每次转变可为矿粒造成一次初加速度运动机会，这一阶段内轻、重产物的运动距离差异导致了矿物按密度分层。侧重式(7-18)右边前2项的作用，雷廷格提出了自由沉降末速分层的假说，认为床层分层是轻、重颗粒自由沉降末速差造成的。在惯性阻力区，颗粒的沉降末速 v_t 为：

$$v_t=1.74\sqrt{\frac{d(\rho-\rho_f)}{\rho_f}g} \qquad (7\text{-}19)$$

上式表明，颗粒粒度和密度对沉降速度有同样重要的影响，要使矿粒按密度分选，入料矿粒的最大粒度与最小粒度比要小于自由沉降的等沉比。雷廷格学说解释了跳汰中的分级现象，但无法解释实际选煤对宽粒级物料的有效分选。蒙罗提出了干扰沉降末速假说，与雷廷格相比，他实际上还考虑了粒间力 R 的作用，矿粒的干扰沉降末速可用下式表达

$$v_{hs} = v_t\theta^n \tag{7-20}$$

式中　v_{hs}——矿粒的干扰沉降末速；

θ——床层松散度；

n——反映矿粒群粒度和形状影响的指数。

干扰沉降等沉比要比自由沉降等沉比大 6～8 倍，从而说明了跳汰机可分选宽粒级物料的事实。里恰兹(R. H. Richards，1939)更加强调粒间力 R 的作用，提出了吸入作用学说，他认为在上升流期间，床层是按干扰沉降规律分层的，在床层下降收缩期间，随着床层松散度的减小，首先失去活动性的是那些粗粒，而细粒则可穿过粗粒间隙继续向下运动，床层借这种吸入作用完善了按密度分层。式(7-18)右侧第 3 项和第 4 项的数值与流体介质阻力的最大值相比要低一个数量级以上，但对床层分层仍有一定影响。例如，当介质加速度 $\frac{dv_f}{dt}>0$ 时，式(7-18)右侧第 4 项将使低密度的矿粒比高密度矿粒下降得更快，故应尽量减小下降流的正加速度和上升介质流的负加速度。

在重力场中，矿粒分选常伴有分级现象，为尽量使矿粒按密度分层，按式(7-18)，应使粒度影响的介质阻力项 $F_d\to 0$，即 $v_r\to 0$，跳汰过程利用一定频率的脉动水就是为了反复创造初速度为零的条件。另外，选择适当的介质，使其密度 ρ_f 恰好介于待分离的轻、重矿粒密度之间，则可使轻、重矿粒在介质中反向运动。因此，从理论上讲，重介质分选是最佳的重力分选方法。重悬浮液的粘度较大，

细粒在重力场中的沉降速度太低且易受介质紊流扰动，因而常引入离心力场以提高分离速度和精度。在用空气重介质进行细粒分选时，为消除气泡引起的介质紊流，引入了振动力场。振动力场的引入不仅强化了分离推动力，更重要的是改善了介质的分选特性。

三、复合物理场矿物加工分选设备在中国的开发应用

矿物颗料的分选是研究物质分离的科学。矿物加工中的分离技术，是将经预先破碎磨矿至基本单体分离的矿物颗粒与脉石颗粒，以水或空气作为分选介质，借助于各种物理或物理化学的方法，使不同性质颗粒在分选设备的分选区域内运动轨迹产生差异，从而实现矿物颗粒与脉石颗粒间的分离。

常规的物理分离过程可利用各种物理场，如重力场、惯性力场、离心力场、流场、磁场、电场等。利用单一物理场进行分选的过程比较少见，绝大部分矿物加工过程及设备都是以应用某一种物理场为主涉及多种物理场。我国已成功开发应用了多种物理分选设备，如主要利用重力场、惯性力场和流场的摇床（如图 7-1 所

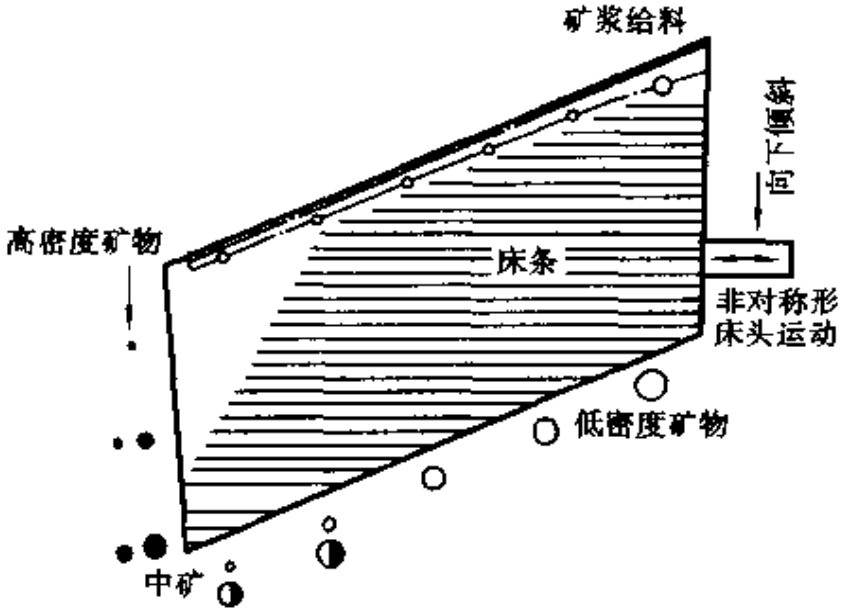


图 7-1 摇床结构示意图

示)、跳汰、溜槽、圆锥选矿机(如图 7-2 所示)等;主要利用离心力场和流场的离心选矿机、螺旋溜槽、水力旋流器和 ZXF 选矿机(如图 7-3 所示)等;主要利用磁场和重力场的各种干、湿式磁选机;主要利用电场和重力场的各种高压静电、电晕式电选机等。有关常规的物理分选设备的详细介绍,请参阅《重力选矿》、《磁电选矿》等相关教科书。

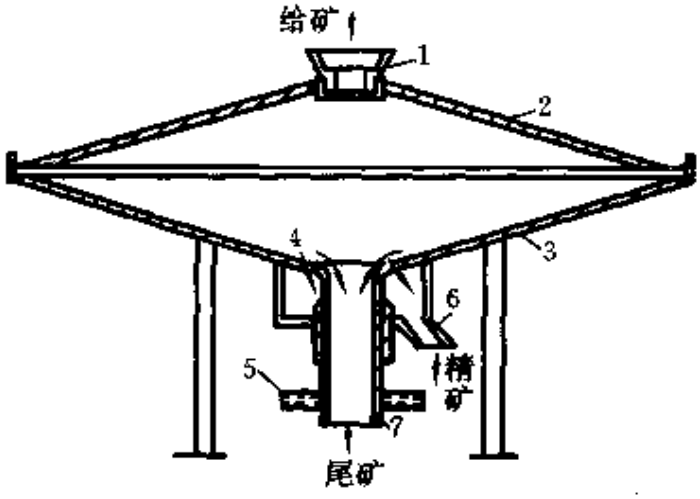


图 7-2　圆锥选矿机

1——给料斗;2——分配锥;3——分选锥;4——截料喇叭口;5——转动手柄;6——精矿管;7——尾矿管

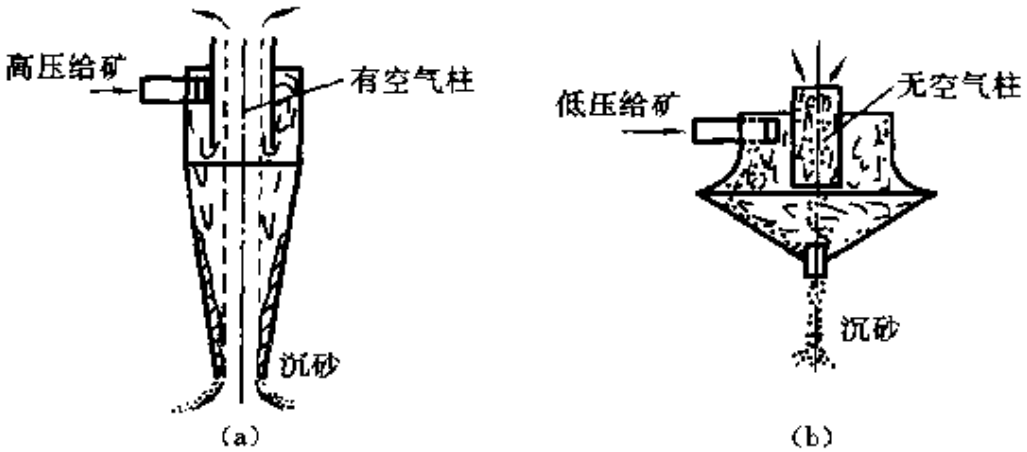


图 7-3　水力旋流器和 ZXF 选矿机

(a) 水力旋流器;(b) ZXF 选矿机

近年来，如何充分应用复合物理场的强化作用，以有效实现矿粒的分选，引起了矿物加工科技人员的广泛重视，并产生了一系列新的复合力场分选方法及设备，其中比较突出的是引入离心力场使矿粒的表观重力成数十倍的提高，以此强化重选过程；以及引入惯性振动力场强化高梯度磁选过程等。

我国北京矿冶研究总院古物研制的 SL 型射流离心选矿机（如图 7-4 所示），是一种利用离心力场强化流膜重选的设备，它还采用了一种独特的高压水射流冲击机构来完成对纵向流膜的强力逆流瞬时冲击，借以强化粒群的松散、悬浮和分层富集过程。实际应用表明，其对微细钨、锡矿泥的分选粒度下限可降到 1～3 μm。

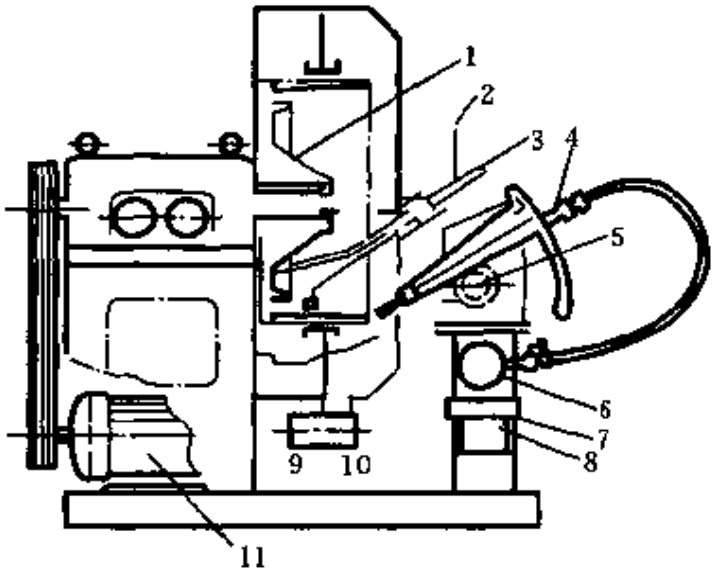


图 7-4 SL 型射流离心选矿机

1——转鼓；2——低压水；3——给矿；4——射流喷管；
5——低速电机轴心；6——稳压包；7——高压水；8——二次净化器；
9——精矿；10——尾矿；11——主电动机

长春黄金研究所研制的水套式离心选矿机（如图 7-5 所示），是利用了离心力场、重力场和流场的分选设备，特别适用于分选细粒脉金矿。

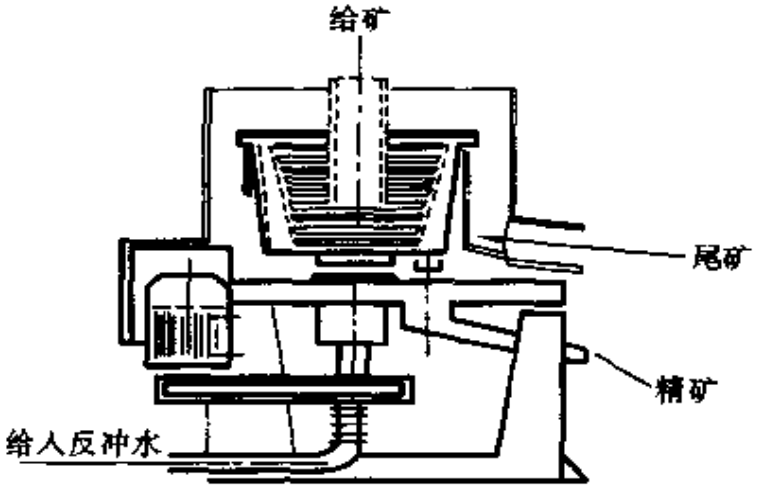


图 7-5　水套式离心选矿机

赣州有色金属研究所与中南工业大学合作研制的 SLON 立环脉动高梯度磁选机(如图 7-6 所示),是一种利用了磁力、脉动流体力和重力的新型复合物理场分选设备,适应于分选－0.074 mm 占 50%～100%的细粒弱磁性物料,其特点是转环立式旋转,反冲

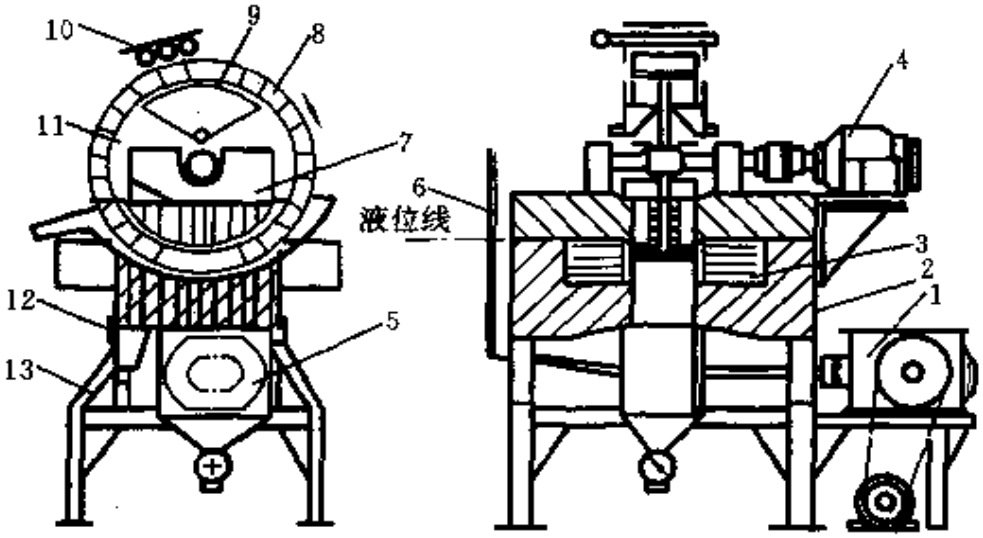


图 7-6　SLON 立环脉动高梯度磁选机

1——脉动机构;2——铁轭;3——激线圈;4——转环驱动机构;5——尾矿斗;6——液位显示管;7——给矿;8——转环;9——精矿斗;10——精矿冲洗装置;11——漂洗水斗;12——排水斗;13——机架

精矿，配有脉动机构。该机富集比大，回收率高，不易堵塞，分选粒度宽，已在我国多家铁矿推广应用。

长沙矿冶研究院研制的 SHP3200 湿式强磁选机，是一种利用了磁力、流体冲击力和重力的复合力场的大型分选设备，其特点是转环水平旋转，适用于红铁矿的分选。该机已在包头钢铁公司等地推广应用。该院还研制有 PMHIS 永磁中强磁场磁选机，系用我国新开发的钕铁硼稀土永磁材料制成，其分选磁场强度可达 0.8 T，用于分选钛铁矿、锰矿可获良好指标。此外该院还研制有 60 kV 高压电选机。

新疆冶金研究所开发的 ϕ940 旋转螺旋溜槽(图 7-7)，是一种综合利用了重力场、离心力场和流场的高效分选设备，其处理量大，选矿富集比高，已在我国的袒锡矿和锡矿的分选中推广应用。

云锡公司研制的云锡式离心跳汰机(图 7-8)，综合利用了离心力、重力、水流惯性力等，可用于锡石分选。

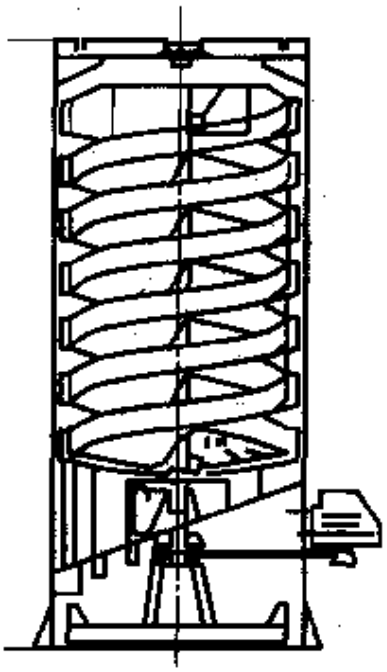


图 7-7 ϕ940 旋转螺旋溜槽

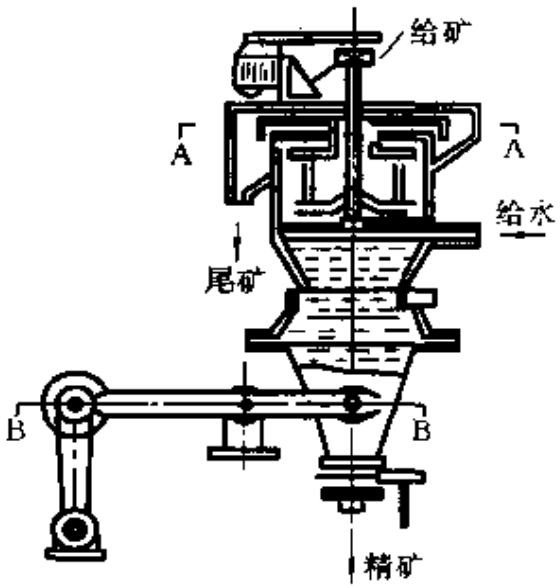


图 7-8 云锡式离心跳汰机

广西冶金研究所研制的 YX831 型湿式圆盘分选机组，可用于砂金矿的分选。该机系利用刻有阿基米得螺旋槽的倾斜面圆盘对矿浆进行淘洗分选。

中国矿业大学、煤炭科学研究总院唐山分院分别成功研制了无压给料重介质旋流器(图 7-9)，它是利用离心力可以产生比重力场高几十倍甚至几百倍的离心力场，加速细粒级物料的分选过程，提高分选精度，已有 8 省、区的 24 座选煤厂采用了该项选煤新技术。

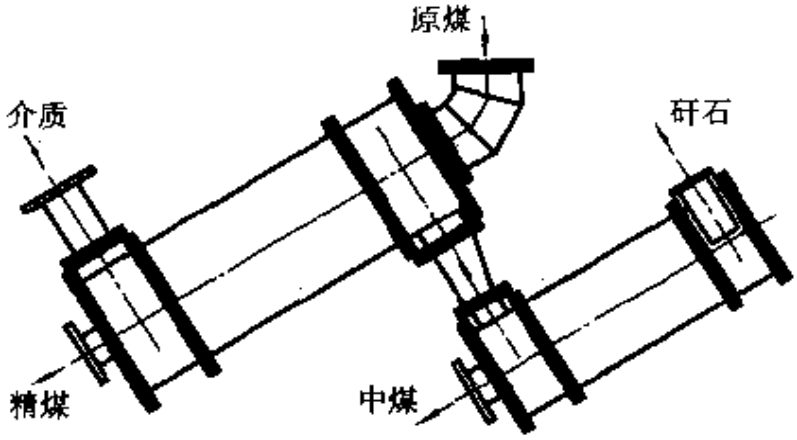


图 7-9　无压给料重介质旋流器结构示意图

南方冶金学院研制的 ZXF 选矿机(图 7-3)，综合利用了离心力场、重力场和流场，其与水力旋流器类似，但中心无空心柱，可用于分选细粒硫铁矿。

类似复合力场型水力旋流器还有叠加磁力的磁力水力旋流器、把离心分离原理同磁流体静力悬浮原理结合起来的磁流体水力旋流器和充气水力旋流器等。如东北大学对充气水力旋流器进行改进后，使其同时具有分级与浮选过程，可借助其离心浮选作用，使表面疏水性强的细粒级大密度有用矿粒与气泡快速形成矿化气泡，达到有效控制细粒级大密度有用矿粒过磨的目的。

中南工业大学研制的曲面涡流淘金机，综合利用了离心力场、

重力场和流场，已在我国砂金采金船上推广应用。

内蒙古冶金研究所研制了槽面作往复运动的振动溜槽，其复合叠加的振动力可使物料松散，加速不同密度物料颗粒的分离。长春黄金研究所研制了融跳汰与溜槽于一体的鼓动溜槽，溜槽中有鼓动室，用机械方式鼓动隔膜使室中矿石松散，加速按密度分层。此外我国研制应用了带格条的皮带溜槽，其结构与胶带运输机相似，槽机倾角 9°，给矿由顶端给入下流自尾端排出，精矿沉积于格条间连续排出，以上溜槽均可用于黄金、钨锡矿石的分选。

（撰稿人：韦鲁滨　杨英杰　审稿：王淀佐　陈清如）

第二节　微细颗粒的分选理论及应用

一、分选方法及设备的有效分选粒度范围

任何分选方法及设备只适用于一定的分选粒度范围。选择选矿设备及选矿工艺流程时，必须充分考虑设备的有效分选粒度范围，即分选粒度的上限及下限，注意接连设备的有效粒度衔接关系。

在综合已有的各种分类方法的基础上，将矿物加工的矿粒粒级分类法列表如表 7-1 所示，表中同时列出不同粒度矿粒的观察手段。

表 7-1　矿物加工的粒级分类法及不同粒度矿粒的观察手段

粒　级	粗粒	中粒	细粒	微粒	胶粒
观察手段	肉眼	放大镜	显微镜	电子显微镜	
粒限/μm	2000	150	1～2		

图 7-10 列示了各种分选方法及设备的分选粒度界限。

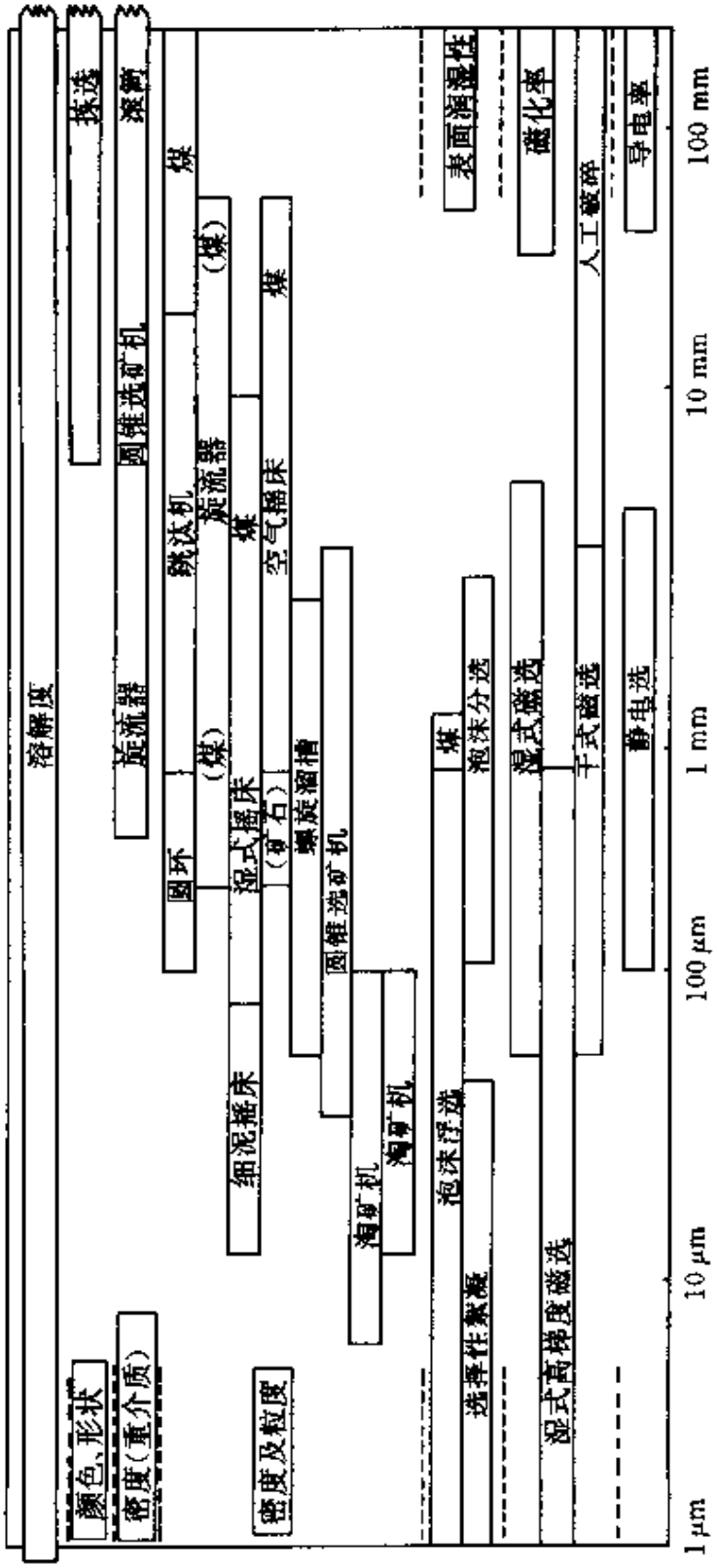


图 7-10　各种分选方法及设备分选粒度界限及在微细粒级范围的适应范围

决定分选设备的有效粒度范围的主要因素是：① 矿粒的受力状况及捕获系数(分选力与耗散力之比)；② 矿粒与分选区的几何关系。前者是决定分选粒度下限的首要因素；后者往往是决定分选粒度上限的关键。

对于以各种质量力(如重力、磁力、静电力等)为主要分选力的分选方法，分选力与矿粒粒度的立方成正比，因此，随着粒度的减小，分选力的衰减极为剧烈。但是，介质对矿粒的阻力(作用于微、细粒级的粘滞阻力)与粒度的一次方成正比，随着粒度的减小，粘性阻力的衰减则较为缓慢。因此，小于某一确定粒度，粘滞阻力将超越分选力而占上风。从理论上讲，当分选力等于介质对矿粒的阻力时的矿粒粒度即为分选粒度下限。

分选粒度较粗时，例如几十微米以上，应主要考虑粒度分布可能给分选带来的影响及其克服办法；当入选物料较细，例如 20 μm 以下，这时主要考虑的应当是颗粒之间相互作用，颗粒与流体，颗粒与设备表面的相互作用，以及如何控制调整这些作用以利于物料的分选。

二、排除粒度对分选影响的途径

(一) 自由沉降中的颗粒粒度及密度的作用

重力场中矿粒运动的最简单情况是自由沉降。已知矿粒的自由沉降运动方程式为：

$$\rho V \frac{\mathrm{d}v_r}{\mathrm{d}t} = (\rho - \rho_0)Vg - \psi\rho_0 d^2 v_r^2 \qquad (7\text{-}21)$$

在真空中，等式右端的阻力项及浮力项均为零(因为介质密度 $\rho_0=0$)，矿粒的加速度为重力加速度，不同矿粒无路程差，故在真空中不能实现按密度分选。

在流体介质中，矿粒运动时浮力项及阻力项不能忽视。假设阻力项为零，矿粒的运动仅受重力及浮力的制约，此时矿粒的加速度

为$[(\rho-\rho_0)/\rho]g$，矿粒加速度的差异完全由矿粒密度ρ所决定。但是，当阻力项不能忽视时，由于阻力与矿粒直径及相对速度v_r有关，矿粒运动的加速度中导入了矿粒粒度d。矿粒的自由沉降分离既与ρ有关，亦与d有关，此种关系式清楚地反映在等落比公式中：

$$\frac{d_1}{d_2}=\left[\frac{\rho_2-\rho_0}{\rho_1-\rho_0}\right]^n \tag{7-22}$$

式中，d_1，d_2及ρ_1，ρ_2分别为颗粒1及2的粒度及密度，n介于0.5～1，当$d<50\ \mu m$时，$n=0.5$；$d>5$ mm时，$n=1$。式(7-22)表明，当分选矿粒粒级超过等落比范围时，两矿粒主要不按密度而按粒度进行沉降分离。

（二）分选过程中的分级现象及其排除

分选过程是实现不同种类矿物按种类分离的过程，分级过程是实现不同粒度矿粒按粒度分离的过程。通过对矿粒自由沉降规律的讨论，可以看出，在重力场中，矿粒在介质中的沉降运动具有分选和分级密度效果。分级和分选过程的并存，使分选过程受到严重干扰，有时甚至被完全破坏。然而，任何分选过程都在重力场中进行，矿粒受重力作用而沉降（自由沉降或干涉沉降）几乎不可避免。因此，如何克服分级的干扰是提高分选过程效率的关键之一。

为了实现矿粒按密度分选，如前所述，按式(7-21)可知，当$v_r\to 0$时，阻力项$\psi\rho_0 d^2 v_r^2\to 0$，矿粒加速度仅与矿粒的密度有关，从而排除了粒度的影响。因此，创造初速度为零的条件，可限制分级的干扰。跳汰过程利用一定频率的脉动水就是反复利用此条件。

但单纯应用重力为分选力，由于作用力同向，分级作用难以排除。如果使作用于矿粒1、2上的分选力方向偏转或反向（如图7-11所示），则可以排除粒度对分选的影响。这仅靠重力作用是难以达到的。

实现作用力方向偏转或反向的途径有：① 采用复合力场。②

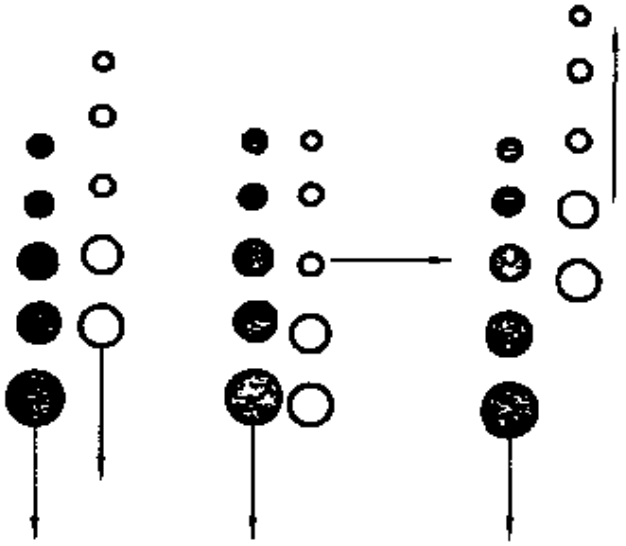


图 7-11 三种不同导向的分选作用力

调节分选介质。③ 调节矿粒的表面性质(如润湿性)。

1. 复合力场的采用

事实上,大多数分选方法均采用复合力场。图 7-12 表示磁选及电选中主要分选力的方向。磁选是磁场、重力场,有时还加上离心力场的复合分选过程(如图 7-12 所示),磁力方向和重力方向垂

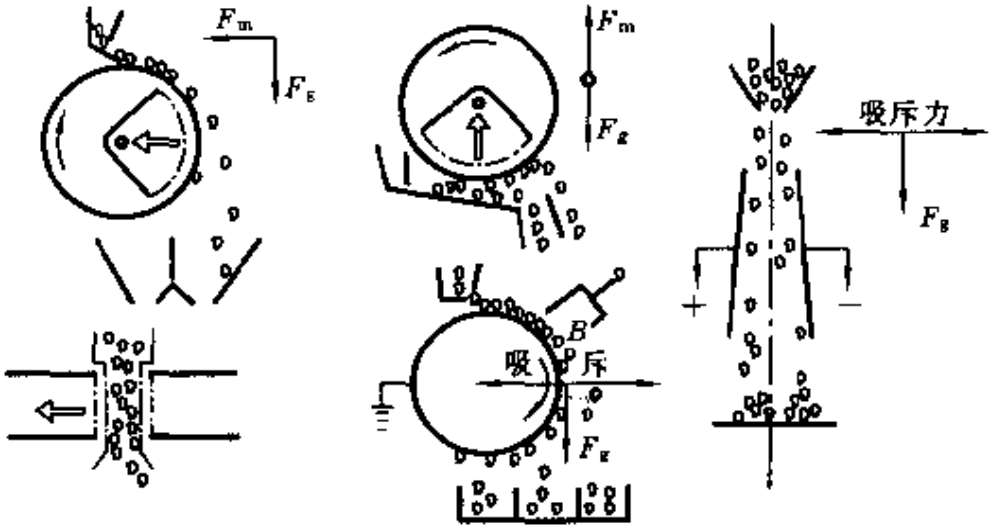


图 7-12 磁选及电选中复合力场的运用

直，或与重力方向相反；电选是静电场、重力场，有时还有离心力场的复合力场分选过程，电力往往与重力方向垂直。

即使是重力选矿，情况也不例外。古老的摇床对矿粒的分选作用是在大约垂直于重力场的床面上实现的，它综合利用了重力、介质阻力、摩擦力及惯性力的作用，使矿粒在床面上的流膜中按粒度及密度分带。从对 Bartles-Mozley 摇动翻床及 Bartles 横流皮带溜槽的分析研究表明，除重力、介质阻力作用外，此种设备还利用了流体对悬浮矿粒的向上压力(Bagnold 力)，它与粒径的平方及剪切速度成正比，故可使粒度较大、密度较轻的矿粒向上运动而进入流膜的流动层中，实现分选。

近年来，应用复合力场实现矿粒分选引起了更广泛的重视，产生了一系列新的复合力场分选方法。例如将在下面讨论的磁流体分选法，它采用了磁场、电场及重力场的复合作用场。再如见诸报道的电场浮选、磁场絮凝、浮游跳汰等。

2. 调节分选介质

根据阿基米得原理推断，只要满足条件$(\rho_2-\rho_0)/(\rho_1-\rho_0)<0$，便可达到使分选矿粒在介质中反向运动的目的。问题的关键是选择恰当的介质，使其密度满足上述要求。调节浮力的常用方法是重介质分选法。从理论上讲，重介质分选法有不受粒度效应干扰、分选准确的优点。但是，实际上却有很大的局限性。首先重介质的密度可调范围有限(除个别例外)，无论是重液还是重悬浮液，其密度均无法超过 4.3 g/cm^3；其次，重液，特别是重介质悬浮液的粘度极大。粘度过大直接导致粘滞静阻力升高，因而不适于处理微细矿粒。

磁流体分选法是利用复合力场调节分选介质并使之加重的新分选工艺。它可分为磁流体静力分选和磁流体动力分选两种方法。磁流体静力分选的原理是，当介质为磁流体时，在不均匀磁场中，介质将受磁力作用。如磁场梯度方向与重力场方向一致，则单位体

积介质同时受重力及磁力作用，相当于介质加重。当分选矿粒为非铁磁性物质时，与磁流体相比，它所受的磁力作用很小，可忽略不计，矿粒完全按密度分选。当分选矿粒之一为铁磁性物质时，同时按密度及磁性分选。

磁流体动力学分选的原理是，对磁场中强电解质溶液外加电场，使溶液通电，即有洛仑兹力作用于介质。同样，对流体单元的作用力等于重力与洛仑兹力的矢量和。据测定，当磁隙为 10 cm，磁感应强度为 0.2～0.5 T，电流密度的变化范围为 0.02～0.2 A/cm^2，采用 NaOH 溶液为导电介质时，洛仑兹力对该介质的"加重"相当于增大密度 9～36 g/cm^3。

由此可见，磁流体分选法可将介质的密度调节至所需要的数值，且不至于大幅度提高粘度。

介电分选法是通过调节或选择适当介电常数的流体介质而实现分选的。当分选介质的介电常数 ε 满足条件 $\varepsilon_2>\varepsilon>\varepsilon_1$ 时，在不均匀静电场中，矿粒 1 和矿粒 2 的受力方向相反，从而可实现分选。

3. 调节矿粒表面的性质

矿粒的容积性质（如密度、比磁化率、导电率、介电常数等）较难改变。然而其表面性质则可以通过选矿药剂的吸附或某些物理处理方法加以控制和调节。因此，利用矿粒表面性质（主要是润湿性）的差异实现作用力反向的分选工艺获得长足的发展，如泡沫浮选、表膜浮选等均属这一类。

使疏水性矿粒克服重力作用在气液相界面上漂浮而实现疏水性矿粒与亲水性矿粒分离，这是表膜浮选及泡沫浮选的实质所在。矿粒漂浮的必要条件是作用于三相润湿周边的粘着力等于或大于矿粒所受的有效重力。

通过计算可求得矿粒之最大漂浮粒度 d_{max} 与矿粒密度 ρ、润湿性（润湿接触角 θ）之间的关系，计算结果示于表 7-2。当矿粒粒度

小于 d_{max} 时，如两种矿粒的润湿性差异极大时，疏水矿粒漂浮于液面，亲水矿粒受重力作用沉没于水中。

表 7-2　矿粒之最大漂浮粒度 d_{max} 与矿粒密度 ρ、润湿性(润湿接触角 θ)之间的关系

d_{max}/mm　θ / ρ/g·cm^{-3}	30°	60°	75°	90°
2.5	1.4	2.6	3.2	4.4
5.0	0.8	1.6	1.95	2.28
7.5	0.6	1.2	1.52	1.8

泡沫浮选是利用反向力分选不同润湿性的细粒矿物的成熟工艺。如前所述，浮选的物理实质是在湍流场中通过弥散气泡与疏水矿粒的结合而实现疏水矿粒的减重(矿粒气泡集合体的总密度小于矿浆密度)，从而将其运载向上进入泡沫层。另一方面，湍流场中矿粒的惯性脱落力极大，泡沫浮选的粒度上限取决于矿粒气泡间的结合牢固度。例如在 6A 浮选机的叶轮区，矿粒可获得相当于重力加速度 26～34 倍的惯性加速度，故泡沫浮选粒度上限约在 0.1～0.3 mm 左右。

三、分选粒度下限

(一) 分选粒度下限的确定

任何分选方法均有其相应的粒度下限，掌握各种分选方法及设备的有效分选粒度范围，特别是粒度下限，对于分选手段的选择及提高分选过程的效率有重要意义。

仍从矿粒的自由沉降进行讨论。设矿粒粒度范围极窄，或令 $d_2=d_1=d$，在 Stokes 阻力范围内，矿粒极快地达到沉降末速 v_0：

$$v_0 = \frac{1}{18\mu}(\rho - \rho_0)gd^2 \tag{7-23}$$

在分选时间 t 内，两矿粒的路程差 Δs 为：

$$\Delta s = s_2 - s_1 = \frac{t}{18\mu}(\rho_2 - \rho_1)gd^2 \tag{7-24}$$

由此可见，Δs 与 d 的平方成正比，随着矿粒粒度的减小，在自由沉降中，矿粒间的距离差以更快的速率减小。以赤铁矿（$\rho_2 = 5.25$ g/cm^3）和石英（$\rho_1 = 2.7$ g/cm^3）为例，当 $d = 0.1$ mm 及 $d = 0.01$ mm 时，两者的距离差分别为 $1.39\times10^{-2}t$ 及 $1.39\times10^{-4}t$。可见，当 t 一定时，矿粒粒度减小 10 倍，两者位置差可缩小 100 倍。

由式(7-24)可见，为了扩大细粒矿物在分选过程中的位置差，可增大重力方向上的加速度或减小介质粘度。

进一步考察强磁场磁选的粒度下限问题。磁性矿粒在磁场中除受重力、介质粘滞阻力作用外，还受磁力作用。实现分选的条件是：磁性矿粒 2 克服介质阻力及重力（如重力与水流方向同向），受磁力作用而停留在导磁介质处；而非磁性矿粒 1 仅受阻力和重力作用，随水流运动而被冲走。

在场强为 1600 kA/m、导磁铁球半径为 1 cm、水流速度为 10 cm/s 的磁选机内，不同粒度赤铁矿（$\chi_2 = 1.08\times10^{-4}$ cm^3/g）所受磁力、粘滞阻力及重力的变化示于图 7-13。由图 7-13 可见，当粒度小于 25 μm 时，矿粒所受的磁力已不足以对抗介质的粘滞阻力，赤铁矿将被水流冲走，这就是球形导磁介质强磁选机的分选粒度下限。

（二）降低分选粒度下限的途径

为了降低分选粒度下限，可能采取的方法是：① 使分选力随粒度减小而衰减的程度变缓。例如，改变分选力 F_s 的性质，使 $F_s \propto d^3$ 的质量力转换为 $F_s \propto d^y$（$y<3$）；② 在不改变 $F_s(d)$ 线的斜率的前提下，增大 F_s 的数值；③ 减小介质的粘滞阻力，使 $F_s(d)$ 线进一

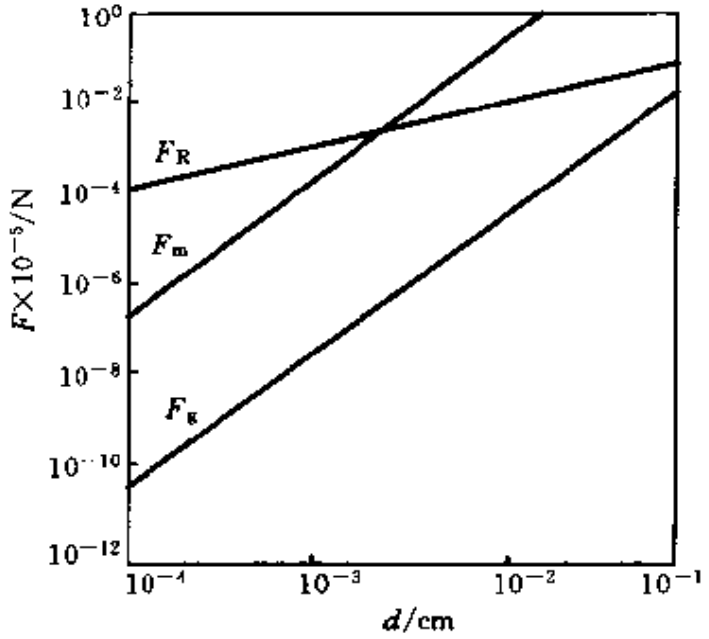


图 7-13　强磁场中赤铁矿的受力状况与颗粒粒度的关系

(F_R——粘滞阻力；F_m——磁力；F_g——重力)

步平行下落。

降低介质的粘滞阻力的惟一方法是设法减小介质的粘度，虽然这在理论上可以实现，但在实践中几乎是无法办到的。增大分选力的数值以抬高 $F_s(d)$ 线可能采用多种途径。例如，为了增大质量力——重力，可以采用离心加速度取代重力加速度，使矿粒受力增大 $\varepsilon r^2/g$ 倍，从而增大不同矿粒在分选区内的位置差。用于分选时，$\varepsilon r^2/g$ 值一般控制在 5～30 之间。运用离心力场是重力分选中处理微细粒矿物惯常采用的方法。

磁选中为了增大 F_s 值，通常采用提高场强 H 或者增大磁场梯度 grad$H$ 的方法。提高场强有很大的局限性，纯铁磁性材料的磁感应强度难以超过 2 T；随着超导材料的迅速发展，可望将来将场强再提高数倍。增大磁场梯度是目前流行的增大磁力的方法，已有成熟的工业应用先例，例如高梯度磁选机。高梯度磁选机既可大大地提高磁场梯度又可改变分选力——磁力的性质，如以导磁钢

毛为介质的高梯度磁选机。但是钢毛附近的磁场强度随着距离的增大衰减得极快，因此必须在分选区内密集充填导磁介质。

进一步分析高梯度磁选机中矿粒的受力状况，便可发现，当矿粒直径与钢毛直径比在 1∶3 左右时，矿粒所受的磁力最大，且与矿粒粒径的平方成正比，磁力与矿粒粒径的关系为：$F_m \propto d^2$，这时的磁力更像是表面力。图 7-14(a)表示当磁场强度为 1 T 时矿粒在

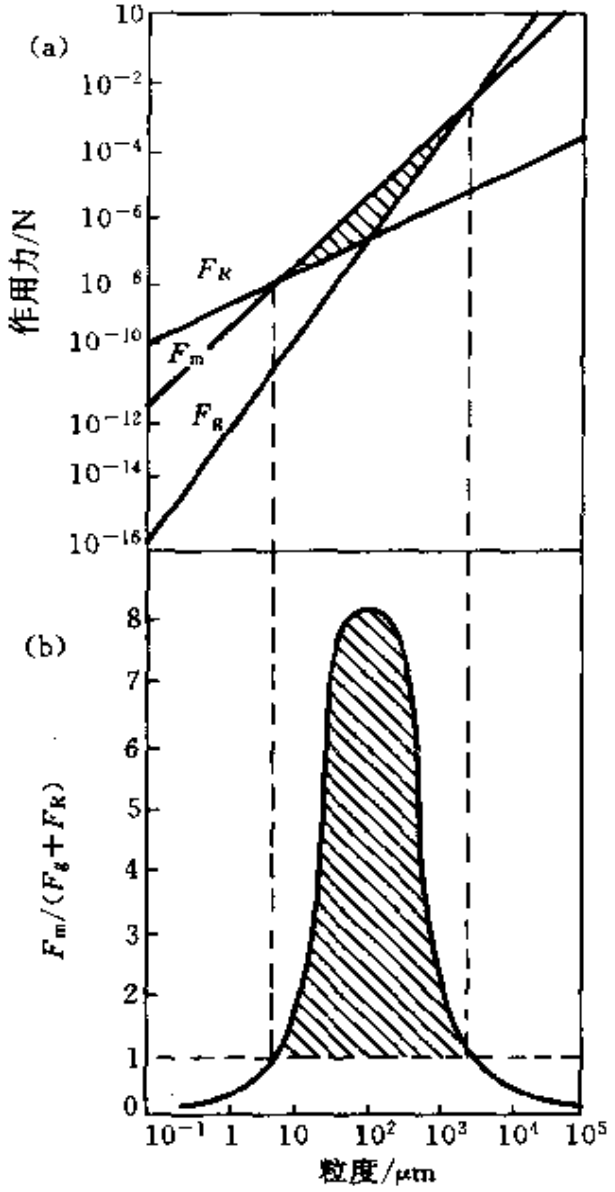


图 7-14 矿粒粒度对 $F_m/(F_R+F_g)$的影响

钢毛附近所受的磁力、重力、流体粘滞力随矿粒粒度的变化；图 7-14(b)表示捕获系数(分选力与耗散力之比)随矿粒粒度的变化。在该具体条件下高梯度磁选的有效范围示于图中阴影部分。粒度过大，重力作月超过磁力，粒度过小，流体粘滞力超过磁力，磁力分选均难以实现。

(三) 物理分选的理论粒度下限

从理论上讲，分散矿粒的物理分选粒度下限应为 1～5 μm，小于此限，正常的物理分选已不可能。换句话说，常规的物理分选方法原则上不适用于矿物微粒。这是因为：

(1) 在运动的流体介质中，介质对微粒的粘滞阻力成为矿粒运动的支配因素，而其他的分选力(特别是物理分选力)则已相当衰减，在分选区内的不同矿粒(群)之间不可能因受物理分选力作用而出现足够的位移差。

(2) 小于 1～5 μm 的矿粒将受介质(水)分子热运动的影响而产生无序的扩散运动(又称布朗运动)，此种无序的热扩散运动对抗并破坏分选过程。

对比矿粒的布朗运动与重力沉降位移随粒度的变化(表7-3)，便可看出，当矿粒直径小于 1 μm 时，布朗运动超过重力沉降而使矿粒稳定悬浮，无法富集。

表 7-3　粒度对矿粒(密度为 2 t/m³)的布朗运动与重力沉降位移的影响

颗粒直径 d/μm		0.1	0.25	0.50	1.0	2.5	10.0
1.0 s 后的位移/μm	布朗运动	2.36	1.49	1.052	0.745	0.334	0.234
	重力沉降	0.005	0.0346	0.1384	0.554	13.84	55.4

(3) 随着矿粒粒度减小，比表面急骤增大，比表面的增大引起比表面能的增大，使表面特性的影响更加明显。小于 1～5 μm 的

矿粒将受到各种表面力(双电层静电作用力、分子作用力以及溶剂化膜用力等)的影响,使矿浆产生某些独特的物理化学特性,例如微粒矿浆的分散和凝聚行为,从而严重影响分选。

四、微细粒分选

(一) 微粒互凝及微粒分选的前提条件——分散

对颗粒悬浮液体系,按 DLVO 理论,颗粒的粒间总作用势能由分子吸引势能及双电层交迭的静电作用势能组成。

对单一微粒体系,分子作用势能为负值,分子作用力通常为吸力。静电作用势能恒为正值,为排斥势能。仅当矿粒的表面电位为零或很小时,静电作用势能为零或变小。此时分子吸引势能成为主导因素,微粒聚沉。

对多组分的微粒体系,因不同矿粒的表面电位并不相同,双电层不再对称。粒间的静电作用能将出现如下几种情况:当两种矿物颗粒表面电位异号时,静电作用势能变为负值,其绝对值随着颗粒间距缩小而增大;当两种矿物之间的表面电位为零时,静电作用势能亦为负值;甚至当两者电位同号不同值时,在一定间距时静电作用势能亦可由正变负。在上述任何一种情况下,静电作用势能与分子作用势能均不再互相抵消,反而相互重合,引起两种矿物微粒的互凝。不同矿物颗粒表面电位既同号又同值的情况极少见,所以对多组分矿物体系而言静电作用势能为正值的情况是罕见的,这就是为什么多组分矿物微粒体系常常发生互凝的原因。

互凝是实现微粒矿物分选的重要障碍,人们可以通过细磨使微细粒嵌布的矿物单体解离,但是这些单体解离了的微粒矿物却无选择性地互凝成团,细磨所付出的代价等于白费。

为了克服微粒的非选择性互凝并有效地分选微粒矿物,必须对矿浆进行预先分散处理。在一定意义上,可以说分散是一种有别于矿物机械单体解离的物理化学单体解离过程。

分散手段一般可分为两类：化学分散和物理分散。在工业实践中主要采用化学分散。常用的化学分散剂如聚偏磷酸钠、水玻璃及碳酸钠加氢氧化钠等。研究表明，一系列有机大分子抑制剂，如单宁类、纤维素、木质素磺酸盐、腐植酸钠和聚丙烯酸酯等在一定条件下均有明显的分散作用。实践表明，混用分散剂较单用分散剂常可获得更佳的分散效果。矿浆的分散除化学方法外，也可采用强烈机械搅拌和超声波分散等物理方法。常用的物理分散手段是强烈机械搅拌，超声分散则更为有效，然而矿浆超声分散虽在实验室内长用，由于受能耗过高及分散作用条件苛刻的限制，工业化应用不大容易。

（二）细粒分选的主要方法——泡沫浮选法

细粒分选的主要方法是泡沫浮选法，已在第四章第三节专门阐述。

（三）微粒矿物分选

1. 微粒同分选设备的作用

如前所述，微粒矿物分选的突出特点是表面力的作用具有重要意义。这不仅对以表面力为基础的浮选以及其他聚团分选是如此，而且对其他方法，如重选和磁选，也日益引起研究人员的重视。微细粒矿物分选中，表面力的作用不仅体现在矿粒之间，同时也存在于矿粒与分选介质，以及矿粒与分选设备之间。目前，通过对微细粒矿物摇床重选的研究发现，微粒与摇床面的作用对分选过程的影响是不容忽视的。

Burt 研究了不同材质床面在不同 pH 值条件下，对锡石微粒分选的影响。最好的分选效率在中性 pH 值附近，在高 pH 值范围，由于床面和锡石表面均有较高的负电位，两者之间存在着较强的排斥作用，使锡石难以接近床面，容易受横向流作用而流失，导致锡石分选效率降低。在低 pH 值范围内，分选效率也降低，原因是由于矿浆介质的表观粘度的增大所致。

张泽强等进行的类似研究也表明，当 pH 值在 8.0 左右时，摇床分选效果最好。由于添加 KF，其水解产物选择性地吸附于石英表面，使石英表面电位朝负的方向增大，对锡石和床面则影响不大，它们的负电位仍维持较低值。于是，石英受床面的排斥，在流膜层更容易被横向流冲走，从而提高分选效率。

孙仲元等研究了表面电位对微细粒铜和铅矿物高梯度磁选的影响，并指出表面电位对微细粒的磁选是一重要影响因素。通过计算和试验表明，在高 pH 值下，随着黄铜矿表面电位增大，黄铜矿与磁介质的吸引作用能逐渐降低，结果导致黄铜矿回收率下降。

2. 微粒矿物分选的有效途径

矿物的比表面 S 与其粒度 d 有如下关系：$S \propto d^2$。这为利用矿物的界面性质差异实现微粒分选提供了充分可能性。

泡沫浮选利用矿粒表面的润湿性差异实现分选，是细粒矿物分选的最重要方法。但是随着粒度的进一步减小（由细粒向微粒过渡），常规浮选效果显著降低。原因很多，重要原因之一是微粒与气泡的接触和粘着概率显著降低，如图 7-15 所示，在微粒范围接触效率最低，浮选速率常数最小。

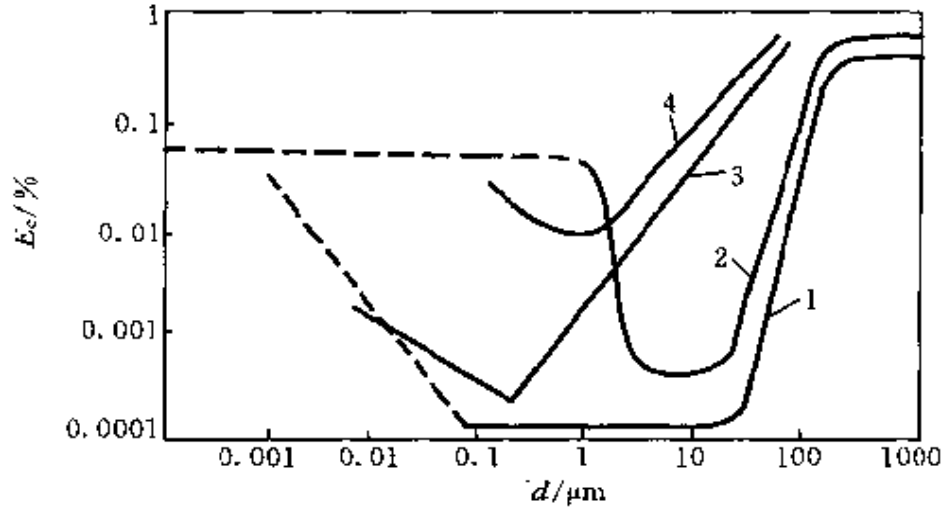


图 7-15 接触效率 E_c 与 d 的关系

1——$Re<1$；2——$Re>1$；3——[Reay]；4——[Collins]

可见，即使利用界面性质的分选方法，也存在着改善微粒分选效果的课题。

一方面，对微粒实现有效分选而言，分散是必要条件；另一方面，分散的矿物微粒又不可能用现有的物理方法分选，甚至常规浮选也难以有效分选。二者似乎互相矛盾。因此，寻找巧妙地协调并综合发挥二者作用的有效的微粒矿物分选途径成为矿物加工工作者的紧迫任务。迄今，在微粒矿物分选领域的主要进展可归纳为三方面：

（1）实现微粒的有效物理分选的重要的甚至是惟一途径是使分选矿粒选择性地聚团，以增大分选物料的粒径。增大分选物料的粒径属于利用矿物颗粒间的表面力的范畴。矿物微粒的选择性团聚方式有：

① 高分子絮凝：借助高分子絮凝剂的桥连作用使矿粒形成絮团。

② 磁絮凝：在磁场作用下使磁性矿粒连接形成链状聚团。

③ 疏水聚团：矿粒表面疏水化后在水中形成絮团，通常加入中性油以加强此种作用，中性油在矿粒间形成中性油桥连而成为主要的聚团手段。

④ 高分子絮凝剂与疏水化药剂（捕收剂）的联合使用。

⑤ 磁絮凝与疏水聚团的联合使用。

选择性絮团与分散矿粒之间的分选可以利用典型的物理方法，例如：沉降脱泥、磁选、甚至筛分法，也可以利用絮团浮选。

（2）按润湿性分选时，改变运载介质的品种或分散程度，以提高运载疏水微粒的效率。

① 当疏水矿粒的运载介质为空气泡时，为了提高矿粒—气泡的接触效率，应尽可能地减小气相或油相直径，实现疏水矿粒的微泡浮选。根据 Collins 的研究，矿粒与气泡的接触效率 $E_c \propto d^{1.5\sim2}/d_b^{1.6}$。显然，气泡直径 d_b 越小，E_c 越大。

产生微泡的方法有真空法(真空浮选)、电解法(电解浮选)及高速液流微孔吸入法等。各种方法产生的气泡大小如表 7-4 所示。

表 7-4 各种方法产生的气泡大小对比

气泡发生方法	充气	机械搅拌吸入	真空析出	电解	微孔吸入法
气泡尺寸/mm	2	0.5～1.0	0.1～0.5	0.02～0.06	0.01～0.10

② 改变运载介质,用中性油乳滴代替气泡作为疏水微粒的运载介质。

用中性油乳滴取代气泡的优点在于:

第一,用适当的乳化手段,可以产生小于 10 μm 的中性油乳滴,这是气泡难以达到的。

第二,中性油分子与疏水矿粒之间的分子作用力远远大于空气与疏水矿粒的作用力。

第三,油滴的质量远比气泡大,因此与矿粒碰撞的惯性较大,有利于油滴与矿粒间的惯性碰撞,从而提高碰撞效率。

两液分离(或浮油萃取)法正是利用中性油乳滴为运载介质的微粒分选工艺,在实验室及半工业规模已成功用于锡石(－10 μm)、赤铁矿及高岭土脱杂。

(3) 用于微粒分选的其他界面分选法

据报道,基于矿物微粒界面性质不同的分选方法还有:电泳分离法、界面聚沉分选法、选择性絮凝法等。

(撰稿人:卢寿慈)

第三节 复杂多金属硫化矿电化学调控浮选

硫化矿浮选电化学是浮选学科中重要的研究领域,随着矿石资源趋向贫、细、杂,原有浮选工艺越来越难以适应生产高质量精

矿、高回收率、低成本、低污染的需要。浮选电化学经历四十多年的发展，已经初步形成了一套日趋完善的硫化矿浮选电化学理论，对浮选过程更深入、更科学的理解，使复杂硫化矿物高选择性浮选和分离过程有了新的发展。有信心预言，硫化矿电化学调控浮选技术将对浮选工艺产生重大影响，成为今后硫化矿浮选技术的发展方向。近20年来，我国硫化矿浮选电化学的研究得到不断发展，无捕收剂浮选曾进行工业试验，原生电位浮选更已成功应用于多个矿山的生产实践，产生了显著经济和社会效益。有关硫化矿浮选电化学研究的发展阶段、实践特征、理论研究、研究方法和主要研究者见表7-5。

表7-5　　硫化矿浮选电化学研究的发展

发展阶段	实践特征	理论研究	研究方法	主要研究者
20世纪30～50年代初研究硫化矿氧化与浮选过程的化学反应关系	实践生产中硫化矿石氧化后不利于浮选，新鲜解理硫化矿易浮，实践中出现了以氮气浮选的工艺	矿物表面氧化生成了硫氧化合物，与捕收剂离子交换，形成疏水的捕收剂金属盐，促进了与黄药的作用	常规的表面化学研究方法	Taggart Gaudin
20世纪50～70年代末研究矿浆氧化还原气氛与硫化矿浮选过程的关系	硫化矿在适度的氧化条件下有利于浮选，利用了某些硫化矿的天然可浮性	浮选中氧气的作用机理，黄药类捕收剂在硫化矿表面形成疏水产物的作用机理，硫化矿的天然可浮性问题	电化学研究方法，如伏安扫描法、旋转圆盘电极法等	Plaksin Klasin Fuerstenau DW Fuerstenau MC Richardson PE
20世纪80年代以来研究电位调控浮选机理和浮选行为	出现了电位调控浮选技术，应用于实践生产	电位对浮选过程影响的本质，浮选过程 E_h－pH－C 三参数的耦合	电化学研究方法、电化学光谱研究方法、微电极测定等	Woods R 王淀佐，孙水裕等 Chanturia

电位调控浮选一词，在文献上经常出现。实际上包括一些不同内含的研究与应用课题。浮选研究中涉及的电位测定，通常包括以下几种：

铂电极电位测定，指通常电化学研究采用的铂电极测出的电位，其意义此处不再重述；矿物电极电位测定，在一定的溶液中测得的电位又称静电位(Rest Potential)，是溶液成分在矿物电极上发生电化学反应的响应，属于混合电位。

选择性电极电位测定，用选择性电极(最常见实例是测 pH 值用的氢离子选择性电极电位测定)测得的电位，是溶液中某一特定成分电极反应的响应，实际上反映溶液中该成分的浓度大小，若电极是对某种浮选药剂的选择性电极，则测得的电位反映水溶液中该药剂的浓度。

动电位(ζ 电位)测定，这是与前述电极电位完全不同的由动电现象产生的电位。因在浮选研究中应用普遍，故也在此提及。

用选择性电极测定浮选矿物溶液中某成分的浓度(通常是浮选捕收剂的浓度)，再经数学处理以达到优化浮选过程，已经发展成为工业应用的商用技术，在文献上也称为电位调控浮选。但其实质乃是捕收剂浓度调控。本章中讨论的电位调控浮选是调整矿浆溶液电化学条件，改变和调控矿物自身可浮性及调控药剂与矿物作用从而影响矿物的可浮性的过程，按过程的本质说来，这是直接改变矿物可浮性的电位调控浮选。

硫化矿浮选电化学研究的一个最重要的贡献是，发现矿浆电位的调控在浮选中具有十分重要的意义。矿浆电位可以调节和控制导致硫化矿表面疏水和亲水的电化学反应，因而决定了硫化矿的浮选和抑制；同时矿浆电位还对捕收剂—抑制剂等药剂在矿物表面的作用发生重要的影响和调控，从而调节矿物的浮选行为。对浮选行为与电位关系的研究和发展提出了一些新的技术，如电位调控浮选(Electropotential Control Flotation)、无捕收剂浮选

(Collectorless Flotation)等。

一、电位调控下的捕收剂浮选

(一) 捕收剂疏水化的混合电位机理

用电化学方法对硫化矿物--黄药类捕收剂—氧(空气)浮选体系的研究表明，捕收剂黄药的疏水作用是一个表面电化学反应。阳极氧化(黄药吸附于硫化矿物)与氧的阴极还原的匹配，导致了硫化矿表面的捕收剂作用疏水化。在某个电位下，阳极氧化反应的速率与阴极还原反应的速率相等，该电位称为混合电位，可用极化曲线求得，其大小与硫化矿本身性质有很大关系。

混合电位模式可以用来阐明捕收剂的疏水作用机理。大量的试验数据表明，有两类混合电位模式与两类硫化矿物的浮选性质对应，第一类硫化矿物以黄铁矿为典型代表，其表面上的疏水物是捕收剂(以黄药为代表)二聚物，其生成过程遵循第一类混合电位机理。

阳极氧化反应　　$2X^- + 2e \leftrightarrow (X_2)_{吸附}$

阴极还原反应　　$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$

第一类混合电位机理

$$2X^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow (X_2)_{吸附} + 2OH$$

此处的 X^- 代表黄药离子，X_2 代表黄药离子氧化的产物——二聚物。第二类硫化矿物以方铅矿为典型代表，其表面上的疏水产物为金属黄原酸盐，按第二类混合电位机理生成。

阳极氧化反应　　$MS + H_2O \leftrightarrow MO - S^0 + 2H^+ + 2e$

后续化学反应　　$MO + 2X^- + H_2O \leftrightarrow (MX_2)_{吸附} + 2OH^-$

阴极还原反应　　$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$

第二类混合电位机理

$$MS + \frac{1}{2}O_2 + 2X^- + H_2O \leftrightarrow (MX_2)_{吸附} + S^0 + 2OH^-$$

此处 MS 代表硫化矿物，MO 代表硫化矿氧化产物，X^- 代表黄药离子，MX_2 代表金属黄原酸盐。

若实测得到的硫化矿物电极的静电位高于黄药离子氧化成电中性的二聚物(X_2)的热力学平衡电位，这表明，黄药离子比硫化矿物更容易氧化，按第一类混合电位机理进行反应。反之，则硫化矿物比离子更易氧化，按第二类混合电位机理进行反应。混合电位模式的定量验证，进一步证明了它的正确性。

(二) 浮选与电位的关系

硫化矿表面捕收剂疏水化的混合电位机理，表明了电位对捕收剂阳极氧化反应与分子氧的阴极还原反应有很大的影响。因此，硫化矿物—溶液界面间的电位(硫化矿物电极电位)或铂电极—液相界面间的电位(矿浆电位)调节控制着硫化矿表面的疏水化及浮选过程。

对黄铜矿、方铅矿、黄铁矿和辉铜矿的研究表明，这些矿物的电位调控捕收剂浮选有一定的电位范围，超出该电位范围(过高或过低)浮选受到抑制，见图 7-16 所示。浮选电位范围可用电位上限$(E)_u$和电位下限$(E)_L$表示。$(E)_L<E<(E)_u$即为可浮电位范围，

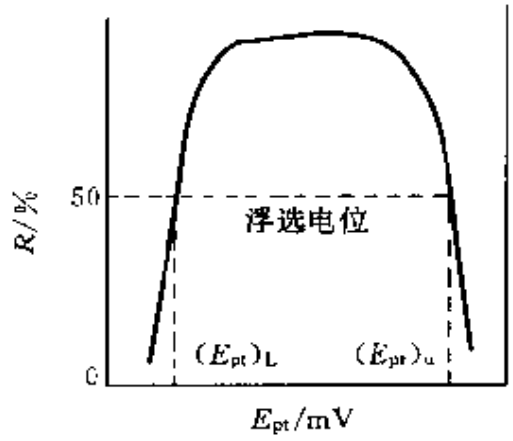


图 7-16 硫化矿电化学调控捕收剂浮选和矿浆电位关系的图示

(一定 pH 值和捕收剂浓度下)

E_{pt}——矿浆电位；$(E_{pt})_u$——矿浆电位上限；$(E_{pt})_L$——矿浆电位下限

$E>(E)_u$ 或 $E<(E)_L$ 为不可浮电位区。电位下限与伏安曲线上阳极氧化峰的起始电位相对应。$E>(E)_L$，发生阳极氧化反应，有捕收剂疏水物生成。$E>(E)_u$ 电位上限相应于矿物表面严重氧化或捕收剂膜的进一步氧化分解，浮选受到抑制。

（三）浮选的抑制

浮选电化学与电位调控浮选的研究，不但对捕收剂的作用机理给出解释，对抑制剂的作用，更是给出了令人耳目一新的分析和讨论。

控制电位即可控制硫化矿物的浮选和抑制。抑制剂的作用包括化学和电位调控两个方面，不能只考虑前者而忽视后者。对于粗选过程，凡能阻止有黄药参加的阳极氧化反应发生的药剂，都可以用作抑制剂。OH^-、HS^- 和 CN^- 离子都有这种抑制作用。阻止方式包括降低矿浆电位、与 X^- 离子的竞争氧化、矿物表面的预先钝化。

浮选分离混合精矿时，抑制方式也涉及到矿物表面上发生的电化学反应，但与粗选的情况不同。凡能降低预先吸附在矿物表面的捕收剂膜疏水性的药剂，均可作为混合精矿浮选分离的抑制剂。降低捕收剂产生的疏水性的方式有：

（1）在还原剂调控的还原电位下，预先吸附的捕收剂膜的阴极解吸和脱附：

$$2(X_2)_{吸附}+2HS^-+3H_2O\rightarrow 4X^-+S_2O_3^{2-}+8H^++4e$$

$$2(CuX)_{吸附}+HS^-+OH^-\rightarrow Cu_2S+2X^-+H_2O$$

（2）预先吸附的金属黄原酸盐，在氧化剂产生的氧化电位下进一步氧化分解：

$$(PbX_2)_{吸附}+H_2O_2\rightarrow Pb(OH)_2+X_2$$

（3）氧化剂选择性地氧化预先吸附有捕收剂膜的硫化矿表面，产生亲水性沉淀物。$KMnO_4$ 对黄铁矿和砷黄铁矿的抑制及 H_2O_2 对黄铜矿的抑制都源于这种机理。

（四）浮选分离

用黄药浮选不同硫化矿时有不同的浮选电位范围，电位控制着浮选和抑制过程。

在还原电位调控下，实现了 MoS_2—Cu_2S、PbS—FeS_2 和 PbS—$FeAsS_2$ 之间的浮选分离。在氧化电位调控下，经过预先氧化，可以实现 FeS_2—FeAsS 之间的浮选分离。

对于混合精矿体系，还原电位调控下，实现了 MoS_2—$CuFeS_2$ 和 PbS—FeS_2 的浮选分离。在氧化电位调控下，实现了 $CuFeS_2$—PbS 和 FeS_2—FeAsS 的浮选分离。

对电位调控下硫化矿捕收剂浮选与电位关系的更进一步研究，必将使电化学调控下的捕收剂浮选从试验室研究扩展到矿石浮选和工业浮选中，发展出多种形式的电化学调控方法，如电位控制浮选和充氮浮选等。这为简化浮选药剂的配方、提高复杂硫化矿浮选过程和分离过程的选择性提供了有效的方法，可以预见，这将成为 21 世纪硫化矿浮选技术的竞争目标。

二、无硫化钠的无捕收剂浮选

1977 年和 1979 年，澳大利亚学者发表了《黄铜矿的天然可浮性》和《黄铜矿天然可浮性的电化学研究》两篇论文。文中认为黄铜矿的天然可浮性与矿浆的氧化还原状态和矿物表面的阳极氧化有关，这标志着“硫化矿无捕收剂浮选电化学研究”的重大进展。这是电化学调控浮选中出现的又一个重要的研究方向。这些研究结果对长期有争论的硫化矿天然可浮性作出了合理的解释。

需要说明的是，在研究的开始，由于对传统的天然可浮性和无捕收剂的本质认识不足，因此，常把二者互相换用。目前已经比较清楚，无捕收剂浮选与传统的天然可浮性有着不同的含义。“无捕收剂浮选”的本质是在适当的矿浆电位条件下，矿物自身具有的疏水性导致浮选；“矿物天然可浮性”则是早期对无捕收剂存在时，矿物可浮性的测定研究。由于没有对矿浆电位做严格控制，因而结果

极不稳定。事实上，研究初期采用的“天然可浮性”，就其本质而言，就是无捕收剂浮选，而与传统的像辉钼矿那样的天然可浮性有本质的不同。

（一）硫化矿表面疏水过程的研究

对没有硫化钠存在时，硫化矿表面无捕收剂疏水化机理的研究，目前尚处于不断深化和发展阶段。有影响的观点有三种：

（1）认为在电化学调控下，硫化矿表面适度阳极氧化产生的中性硫分子（S^0）是疏水物质，导致浮选。对硫化矿表面氧化进行伏安曲线研究所得的结果支持了这种看法。

此处 MS 代表硫化矿物；MO 代表硫化矿物氧化产物。

伏安曲线上第一个阳极氧化峰与上述反应对应。无捕收剂浮选的电位下限同上述氧化反应电位的良好对应性，也支持了这种看法。硫化矿表面零价硫的提取、测量和热力学计算，证实了零价硫的存在。

（2）认为在电化学调控下，硫化矿表面阳极氧化初期生成的缺金属富硫化合物是疏水体。近来对硫化矿表面氧化产物的 XPS 检测结果，支持了这种看法。硫化矿表面氧化开始时，金属离子优先离开矿物晶格，进入液相，留下一个按化学计量与矿物有相同结构的缺金属富硫层，这种物质被认为是疏水的。随着氧化过程的继续，金属离子越来越多地离开矿物晶体，进入液相，富硫程度越来越高，最终在矿物表面生成中性的硫。这一看法尚无实验结果证实。

（3）认为硫化矿物的溶解度很小，不易被水润湿，决定了矿物的无捕收剂浮选；溶解度越小，无捕收剂可浮性越好。支持这种看法的试验数据不多，从本质上说，这种看法属于传统的天然可浮性范畴，并没有系统和定量地考虑矿浆电位的影响。

（二）浮选与电位的关系

由上可知，有一点是肯定的，那就是硫化矿物表面的阳极氧化

导致了矿物表面的无捕收剂疏水化。这种氧化受电位的调节和控制。

对黄铜矿、方铅矿、黄铁矿、毒砂矿、辉铜矿和闪锌矿的研究表明，这类矿物的无捕收剂浮选有一个适宜的电位范围，超出该电位范围，亦即低于浮选电位下限$(E)_L$或高于浮选电位上限$(E)_u$，无捕收剂浮选都会变得很差(见图 7-17)。电位下限相应于硫化矿自身氧化，生成疏水体的反应所需电位；电位上限相应于硫化矿自身过度氧化，生成$S_xO_y^{2-}$的反应所需电位。

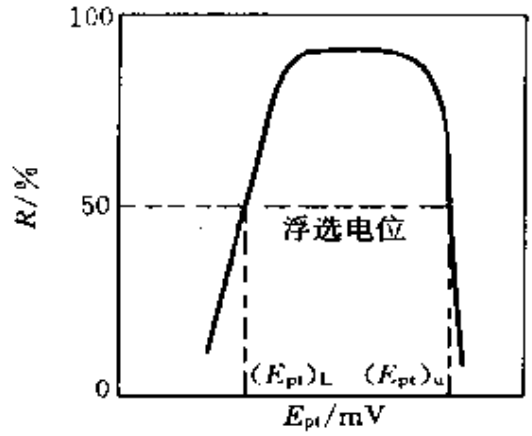


图 7-17 某一 pH 值下硫化矿无硫化钠的无捕收剂浮选与矿浆电位的关系

(三) 浮选分离

不同硫化矿物的无捕收剂浮选，有不同的浮选电位范围，通过电位调控可实现硫化矿的浮选分离。

黄铜矿的无捕收剂可浮性很好，而黄铁矿很差，这样便可以通过电位调控浮选分离$CuFeS_2$—FeS_2。在电位调控下，实现了$CuFeS_2$—PbS和Sb_2S_3—FeAsS的浮选分离。

无捕收剂浮选已在工业试验规模获得成功，所用流程如图 7-18所示，试验结果如表 7-6 所示。由表 7-6 可以看出，无捕收剂浮选可获得与有捕收剂浮选相同的指标。

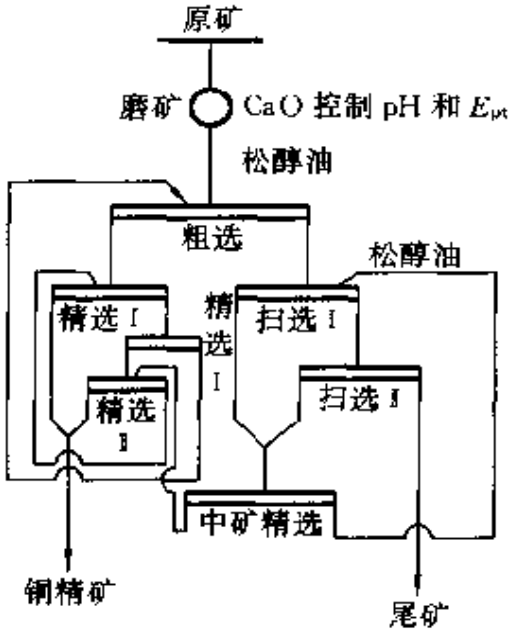


图 7-18　某铜矿石无捕收剂浮选工业试验流程图

表 7-6　　某铜矿石无捕收剂浮选工业试验结果

工艺方案	原矿品位/Cu%	精矿品位/Cu%	回收率/Cu%	药剂耗量/g·t^{-1}及条件				
				黄药	松醇油	石灰	pH	E_{pt}/mV
无捕收剂浮选	3.85	29.33	95.88	0	163.3	2570	10～11	142～189
有捕收剂浮选	3.53	27.85	95.47	44.9	118.3	1826	10～11	142～189

无捕收剂浮选的潜在意义在于，在处理复杂贫细矿石及环保方面优于有捕收剂的浮选。后者随着粒度变细，矿粒比表面增大，药剂耗量增加，影响浮选过程及环境。而无捕收剂浮选则是通过控制矿浆电位，利用矿物表面自身的疏水性进行分离，因而能提高其选择性。不用或少用捕收剂，也可减少环境污染。

三、有硫化钠的无捕收剂浮选

通过对 HS^- 离子在硫化矿无捕收剂浮选中的作用研究，发展成了硫化矿的有硫化钠无捕收剂浮选。HS 离子是一种特殊的还原电位调整剂，跟普通的还原剂 $S_mO_n^{2-}$（如 $S_2O_3^{2-}$、$S_2O_4^{2-}$、SO_3^{2-}）不一样。它的加入能促进一些硫化矿的无捕收剂浮选，使浮选电位下限变得更低。

已发现 HS 离子在硫化矿无捕收剂浮选中有两个方面的作用，第一是 HS^- 离子在某些硫化矿表面发生电化学吸附和氧化，生成疏水性的中性硫分子，促进无捕收剂浮选。虽然黄铁矿在无硫化钠时的无捕收剂浮选性很差，但经硫化钠处理后，其无捕收剂可浮性变得很好。

HS^- 离子对矿物浮选的促进作用在以后的研究中相继得到证实，认为是由于 HS^- 离子在适宜的电位调控下，在矿物表面氧化，生成中性硫：

$$HS^- \longrightarrow S^0 + H^+ + 2e$$

表面提取物的紫外光谱测定结果表明，经硫化钠处理后的黄铁矿表面确有中性硫分子存在。经伏安曲线和旋转环盘电极技术研究证实，在合适的电位下，HS^- 离子能够在矿物表面氧化，生成中性硫。中性硫的存在，增加了矿物表面的疏水性。通过对接触角和可浮性与 HS^- 离子电化学吸附关系的研究，也得出了相似的结论。

第二种观点认为是硫化钠作为还原电位调整剂，降低了矿浆电位，抑制了某些硫化矿的无捕收剂浮选。

采用有硫化钠的无捕收剂浮选可以实现 $CuFeS_2$—FeS_2 矿石的浮选分离，这已被用天然矿石作为矿样的浮选实验证实。

四、电化学调控浮选过程中的电位调控方法

硫化矿电位调控浮选研究的目的是建立矿浆电位、矿浆 pH

值与硫化矿浮选行为之间的关系，通过电位的调节和控制改善浮选过程。目前，一般调节和控制矿浆电位的方法有两种，一是采用外加电极调控电位，二是采用氧化—还原药剂调控电位。

（一）采用外加电极调控电位

采用外加电极调控电位的方法无论是在实验室还是在工业实践中均取得了一定成功，由于该法排除了化学因素对硫化矿物浮选的影响，可以得出硫化矿物浮选行为与电位的单一依赖关系，故在浮选电化学的理论研究过程中发挥了重要作用。在国外，采用外加电极调控电位已经在芬兰的一些镍矿、铜铅锌矿以及前苏联的某铜镍、铜锌、铜铅矿获得一定应用。但是，整体而言，采用该法调控电位目前还没有完全解决电控浮选的设备问题。

设计电化学反应器：浮选矿浆是简单的颗粒电极，颗粒电极不能压至像压紧的薄层电极那样高的物料（矿浆）密度。整块电极的电流效率为100%，薄层电极的电流效率估计为80%到90%，而颗粒电极保守地估计是10%到20%。因此，不能用传统的浮选槽作为电化学反应器，即采用外加电极调控电位必须重新设计浮选设备。

安全的工业恒电位仪：在实验室中，典型的调节电流数量级是10～50 mA，持续至少1分钟，将该电流放大到中等规模的选厂（5000 t/d），意味着电流将达到10^4 A左右。为使工作电极（浮选矿浆）电位维持在设定值（通常小于1 V），需要加一个电位，维持外加电位的电流会使参比电极和辅助电极电位差高达100 V，这样的电源不得不进行安全处理。而现有选厂的浮选设备都是在钢结构上安装，因此采用外加电极调控电位要求对现有浮选设备进行改造和重新安装。

比例放大倍数：要使外控电位从实验室走向工业生产，在槽电流或电流密度等方面的放大工作还需进行具体而细致的研究。

（二）采用氧化—还原药剂调控电位

有两种采用氧化—还原药剂的方法控制电位，一种是通过改变矿浆中氧的活性，另一种是通过添加适宜的氧化剂（使得电位更正）或还原剂（使得电位更负）来达到调控电位的目的。

矿浆中氧的活性随着浮选气体中氧含量的变化而变化，氧富集则活性提高，氮富集则活性降低。由此发展出两种电位调控浮选工艺：矿浆渗氧和充氮浮选。前者在浮选闪锌矿时被采用，后者在辉钼矿、黄铁矿的浮选以及铅、锌分离时表现出较好的效果。目前，该两种工艺在工业上应用的最大障碍是氧气或氮气的运行成本以及职业健康与安全等问题。

添加氧化—还原剂调控电位的方法在澳大利亚的某铜铅锌矿及铅锌矿获得了一定的应用，在加拿大、日本的选矿厂，早已应用的二氧化硫抑制剂，也属于还原剂的应用。对国内某铅锌矿的研究也表明，采用该法可以强化对黄铁矿的抑制及提高分离效果。目前，采用氧化—还原剂调控电位主要存在以下问题：

富氧或富氮气氛的使用：在这方面存在供气、密封、循环、运行成本以及职业健康与安全等问题。

氧化还原剂的成本与副作用：目前用于电位调控的氧化还原剂主要有连二亚硫酸钠（$Na_2S_2O_4$）、硫酸亚铁（$FeSO_4$）、硫化钠（Na_2S）、硫氢化钠（NaHS）、二氧化硫（SO_2）、亚硫酸或亚硫酸盐（SO_3^{2-}）、过硫酸铵［$(NH_4)_2S_2O_3$］、双氧水（H_2O_2）、次氯酸钠（NaOCl）、三氯化铁（$FeCl_3$）等，也许在实验室或者人工混合矿分离时使用这些药剂调节到合适的电位无需很高的药剂用量，但在实际矿石体系中使用其调节电位，药剂成本所占的比例相当大，往往达到工业生产所无法承受的范围。另外，所有这些氧化还原剂调节电位的同时，都不可避免地会对矿物产生其他作用（大多是抑制作用），这样，药剂对电位调控浮选的副作用就显现出来。

pH 值和电位的耦合：电位调控浮选并不排除矿浆 pH 值的调节，相反，矿浆 pH 值和矿浆电位是一对相辅相成的因素，它们共

同对矿物的浮选产生作用，往往是单独的 pH 值或单独的电位都不足以使浮选过程最佳化，而且单独地调节 pH 值或单独地调节电位都很难使浮选从一个状态转变到另一个状态。多数的电位调控氧化还原剂（例如 Na_2S 等）加到矿浆中也改变了矿浆的 pH 值，由于浮选过程中电位和 pH 值是均需要控制的两个参数，这就给氧化还原剂的添加带来困难。

电位的稳定与控制：浮选是一个敞开体系，充气浮选时，不断带入空气，加上矿浆中矿物的作用，使用氧化还原剂调节电位，即使已经调到合适的范围，在浮选时间内矿浆电位也会发生变化，加大药剂用量，这一变化的趋势也不可避免。电位变化的直接后果就是浮选发生恶化，浮选过程无法按电位调控的方案进行。

五、原生电位浮选工艺

（一）原生电位浮选的发现及其意义

硫化矿浮选电化学研究的目的是力求建立矿浆电位与浮选行为之间的关系，矿浆电位是这一研究的主要控制参数，通过对矿浆电位的调节与控制，实现硫化矿物之间高选择性分离并同时达到降低药剂用量等的目的。通过多年研究，在发展"电位调控浮选（EPCF）"技术方面已积累了相当的经验，获得了许多成果。在EPCF过程中，强调外加因素（外加电极或外加氧化—还原药剂）对浮选矿浆的电位调控作用，但目前难以解决外加电极调控电位的浮选设备以及氧化—还原药剂的高成本和副作用两大难题，使得EPCF工艺仍然停留在实验室阶段，难以在实践中应用。

硫化矿原生电位浮选（Origin Opotential Flotation，OPF）工艺在浮选过程上仍然是要求达到电位调控浮选工艺所要求的高选择性和低成本双重目的的，但 OPF 工艺更强调硫化矿磨矿—浮选体系本身（而不是外加因素）就是一个氧化—还原体系，即使不外加电极，不外加氧化—还原药剂，浮选矿浆也具有氧化—还原性。体

系自身所形成固有的矿浆电位值称之为原生电位(E_{op}),E_{op}来源于体系内部的各种氧化-还原反应,受矿浆化学环境的制约。调节矿浆化学环境有关的过程参数,即可以改变体系的E_{op}值,若能够将E_{op}值调节到足以满足电位调控浮选需要的范围,原生电位浮选(OPF)即可实现。

对硫化矿原生电位浮选(OPF)给出如下定义:OPF工艺是指利用硫化矿磨矿—浮选矿浆中固有的电化学行为(氧化-还原反应)引起的电位变化,通过调节传统浮选操作因素达到电位调控并改善浮选过程的工艺。OPF工艺有两个要点:一是主要调节和控制包括矿浆pH值、捕收剂种类、用量及用法、浮选时间以及浮选流程结构等在内的传统浮选操作参数;二是不采用外加电极、不使用氧化-还原药剂调控电位。这两点为该工艺在现有的工业浮选体系中实际应用及推广创造了条件。OPF的主要科学内涵和技术关键在于:将传统浮选过程控制参数与矿浆原生电位(E_{op})结合起来,从浮选电化学的角度分析、研究矿浆原生电位对浮选过程的影响,并从中寻找各种因素之间的最佳匹配,从而确立最佳浮选条件,包括产生所需电位合适磨矿条件和各种氧化还原反应条件、经济合理的药剂制度、矿物最佳疏水浮选条件及分离选择性,保证在少用药剂的前提下获得良好的精矿质量和高的回收率。

(二)矿浆原生电位的形成

对硫化矿浮选而言,磨矿—浮选体系是一个相当复杂的体系,其中的氧化—还原反应千差万别而且相互联系和制约。按混合电位理论,磨矿—浮选体系是一个没有外加电压的内部短路体系,在体系中存在着在空间上被隔离的阳极过程和阴极过程,其中有两种混合电位存在,局部电池和迦伐尼电偶。局部电池是一个在同一固体表面上含有阳极和阴极区的单一相,固体总的表面积等于阳极区和阴极区面积之和(在浮选体系中,阳极和阴极两种过程在同一电位下出现,因而有均一表面可以支持两种反应,无需假设表面

上有单独的阳极区和阴极区)；当两个或更多的固相处在电接触状态时则形成迦伐尼电偶，其中的每一个固相不是起着阳极作用就是起着阴极作用，而且有各自的反应表面。在硫化矿磨矿—浮选体系中，硫化矿物与磨矿介质(通常是钢衬板和钢球)表面可能同时存在其自身氧化的局部电池以及硫化矿与硫化矿之间、硫化矿与磨矿介质之间形成的迦伐尼电偶。概括起来，有如下的几种情况：

- 混合电位
  - 局部电池
    - 硫化矿—水(调整剂)体系
    - 硫化矿—捕收剂体系
    - 磨矿介质(钢衬板、钢球)—水体系
  - 迦伐尼电偶
    - 硫化矿—硫化矿体系
    - 硫化矿—磨矿介质体
    - 硫化矿—硫化矿—磨矿介质体系

矿浆电位实际上是复杂的硫化矿磨矿—浮选体系中众多氧化—还原反应的宏观体现。每一种氧化—还原反应由相互匹配的阳极过程和阴极过程所组成，该阳极和阴极过程在矿浆中将形成一混合电位。

以单个氧化—还原反应为例。图 7-19 示出了同时存在阳极极

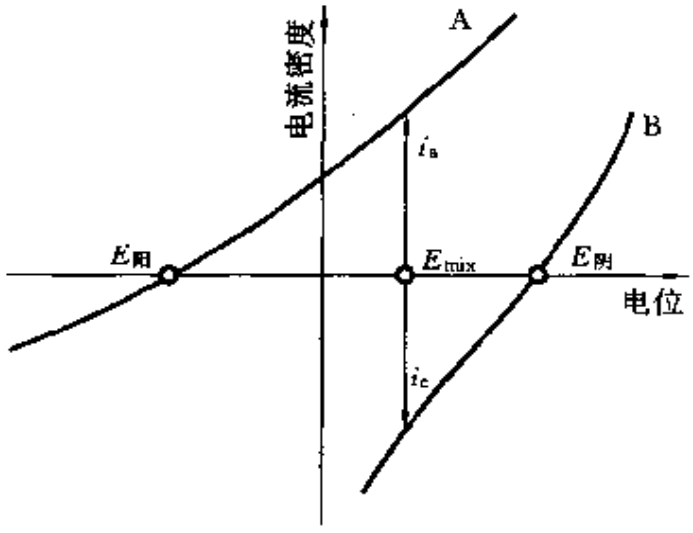


图 7-19　表征混合电位的电流密度—电位图

化曲线和阴极极化曲线的电流密度—电位图，该图可以用来说明混合电位的形成及其大小与阳极电极电位和阴极电极电位的关系。

阳极电极电位 $E_{阳}$ 和阴极电极电位 $E_{阴}$ 形成的混合电位为 E_{mix}，阳极半电池反应(极化曲线 A)和阴极半电池反应(极化曲线 B)的平衡电极电位 $E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 与电极表面的性质无关，但电极表面的性质在很大程度上会影响极化曲线的形状。对一个体系而言，净电流密度 i 是阳极电流密度 i_a 和阴极电流密度 i_c 之和，混合电位则对应于净电流密度 i 为零的点，图中，在混合电位 E_{mix} 处，$i_a = -i_c$。由此可见，影响混合电位大小的主要因素是 $E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 的相对大小，此外还与极化曲线的形状有关。

在硫化矿磨矿—浮选体系中，众多的氧化—还原反应预示着矿浆中将存在各种各样的如图 7-19 所示的混合电位，可以认为，矿浆电位正是这些混合电位叠加在一起的宏观结果。如果磨矿浮选体系并未采用外加电极或氧化—还原药剂调控电位，此时矿浆中各种氧化—还原反应电对的混合电位叠加在一起则形成矿浆原生电位(E_{op})。要研究各氧化—还原反应对 E_{op} 的影响，主要是考察磨矿—浮选体系中阳极氧化反应和阴极氧的还原反应所形成的两种半电池反应的平衡电极电位 $E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 的相对大小，在原生电位浮选情况下，阳极和阴极极化曲线的形状可以认为并未发生大的改变。

(三) 磨矿—浮选体系中的氧化—还原反应对矿浆原生电位的影响

1. 阳极氧化反应的电极电位 $E_{阳}$

在硫化矿磨矿—浮选体系中，发生阳极氧化的物质主要是硫化矿物、磨矿介质以及捕收剂等，众多的阳极氧化反应可以分为以下两类：

有电子 e 迁移但无 H^+ 生成的氧化反应

$$aA + bB = cC + dD + ne$$

$$E_{阳} = E^{0}_{阳} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

即：

$$E_{阳} = E^{0}_{阳} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{[氧化态]}{[还原态]} \qquad (7\text{-}25)$$

该类反应如：

$PbS = Pb^{2+} + S + 2e$　　$E^0 = 0.354$ V

$PbS + 2D^- = PbD_2 + S + 2e$　　$E^0 = -0.354$ V

$Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$　　$E^0 = 0.771$ V

此处 D^- 代表二烷基氨基二硫代甲酸离子；PbD_2 代表 D^- 离子的铅盐。

有电子迁移同时生成了 H^+ 的氧化反应

$$aA + bB - qH_2O = cC + dD + mH^+ + ne$$

$$E_{阳} = E^{0}_{阳} - 0.0591\frac{m}{n}\mathrm{pH} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

即：

$$E_{阳} = E^{0}_{阳} - 0.0591\frac{m}{n}\mathrm{pH} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{[氧化态]}{[还原态]} \qquad (7\text{-}26)$$

该类反应如：

$PbS + 2H_2O = HPbO_2^- + S + 3H^+ + 2e$　　$E^0 = 1.182$ V

$ZnS + 6H_2O = ZnO_2^{2-} + SO_4^{2-} + 12H^+ + 8e$　　$E^0 = 0.635$ V

$2PbS + 3H_2O + 4D^- = 2PbD_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e$　　$E^0 = 0.104$ V

$Fe^{2+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+ + e$　　$E^0 = 1.042$ V

由此可见，阳极氧化反应的电极电位 $E_{阳}$ 与参与反应的各物质的浓度(活度)有关，当有 H^+ 生成时，阳极电极电位还会与介质 pH 值关系密切。

2. 阴极氧的还原反应电极电位 $E_{阴}$

氧的还原可以分为以下两种情况：

酸性介质中，

$$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O \qquad E^0 = 1.229\ \mathrm{V}$$

中性和碱性介质中，

$$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e=2OH^- \qquad E^0=0.401\ V$$

两种情况下的阴极电极电位均为：

$$E_{阴}=1.229-0.0591pH+0.01471\lg p_{O_2} \qquad (7\text{-}27)$$

可见，阴极反应电极电位 $E_{阴}$ 与介质 pH 值和氧分压有关。氧分压对电极电位的影响不太明显，p_{O_2} 发生四个数量级的变化才会使 $E_{阴}$ 变化 0.0588 V；pH 值是影响阴极电极电位的关键因素，pH 值从 7 上升至 12.5，$E_{阴}$ 将下降 0.325 V。

3. 对矿浆原生电位 E_{op} 的影响

矿浆原生电位是体系中各氧化—还原反应形成的混合电位叠加的结果，其本身仍然是一个混合电位，由代表体系中所有氧化反应的假想阳极过程和氧还原的阴极过程构成，如图 7-20 所示。

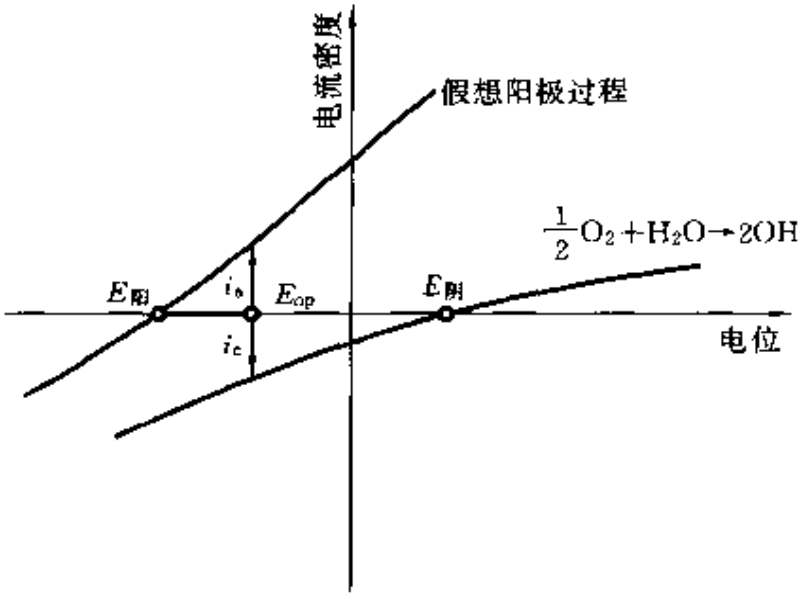


图 7-20 表征矿浆原生电位的电流密度—电位图

对假想阳极过程来说，其平衡电极电位 $E_{阳}$ 代表了体系中各硫化矿物及磨矿介质等发生氧化反应的总的电极电位，该电极电

位的大小可以分为无 H^+ 生成和有 H^+ 生成两种情况，统一后的能斯特公式可以表示为：

$$E_{阳} = E_{阳}^0 - 0.0591\frac{m}{n}\text{pH} + \frac{0.0591}{n}\lg\frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \qquad (7\text{-}28)$$

式中　$E_{阳}$、$E_{阳}^0$——假想阳极过程电极电位及其标准电极电位，V；

m——假想阳极过程中生成的 H^+ 的物质的量；

n——假想阳极过程中释放的电子数。

对于氧在阴极的还原，其平衡电极电位 $E_{阴}$ 可以表示为：

$$E_{阴} = 1.229 - 0.0591\text{pH} + 0.0147\lg p_{O_2}$$

以上分析表明，无论是假想阳极过程还是氧还原的阴极过程，二者的平衡电极电位 $E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 均是随介质 pH 值的升高而降低，而矿浆原生电位 E_{op} 介于 $E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 之间，故介质 pH 值升高，必将导致 E_{op} 的降低。特别地，如果认为在原生电位浮选的假想阳极过程中，矿浆中氧化生成 1 mol H^+ 就会对应地向液相迁移 1 mol 电子，则式(7-28)中 $m=n$，$E_{阳}$ 和 $E_{阴}$ 随介质 pH 值变化的斜率均是 -0.0591；考虑在一定的 pH 范围内变化时，假想阳极极化曲线和氧还原阴极极化曲线的形状不会发生大的改变，此时，E_{op} 随介质 pH 值变化的斜率也会是 -0.0591，即矿浆原生电位与矿浆 pH 值之间的关系可以表示成：

$$E_{op} = E_{op}^0 - 0.0591\text{pH} \qquad (7\text{-}29)$$

图 7-21 是在方铅矿、闪锌矿、黄铁矿悬浮液中测得的矿浆原生电位 E_{op} 随 pH 值变化的试验结果，测定过程中选用了悬浮液澄清后的液相为测定对象。

从图 7-21 中可见，实测的矿浆原生电位 E_{op} 和 pH 值关系确实如式(7-29)所示，其中 E_{op}^0 的值在 0.91 V 左右。

4. 原生电位浮选过程中 pH 值、E_{op}、捕收剂、浮选时间等参量的匹配

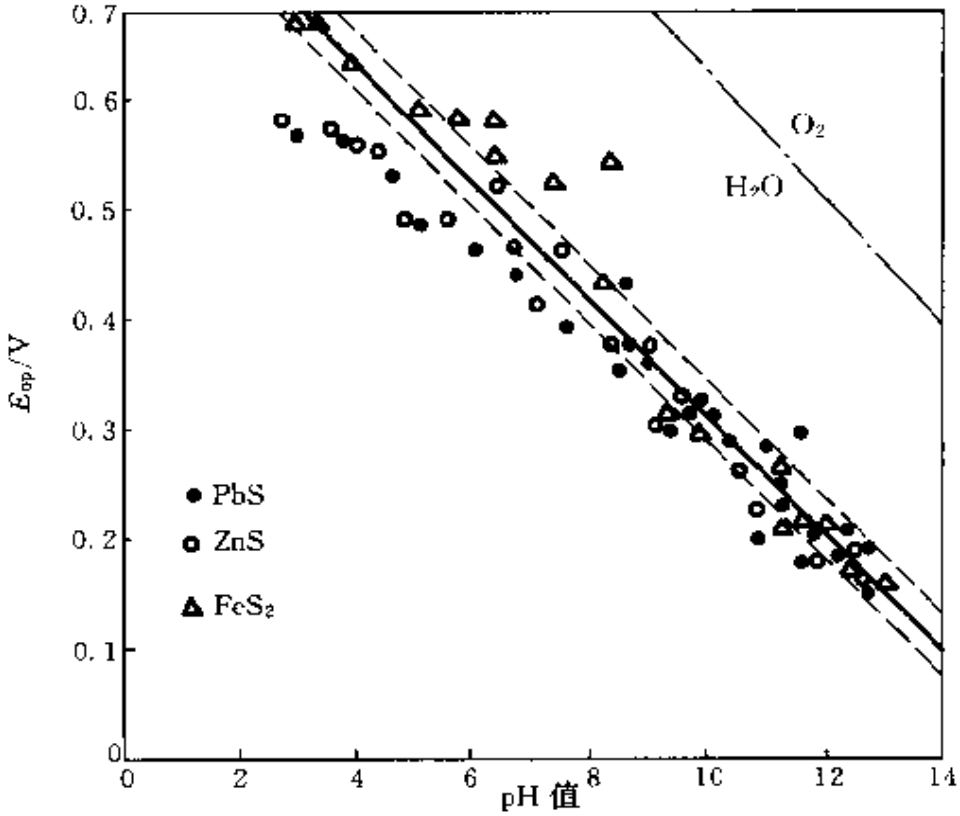


图 7-21 矿浆原生电位 E_{op}与 pH 值的关系

(1) pH 值—E_{op}的匹配

在传统浮选技术中，是通过使用捕收剂及调节矿浆 pH 值实现矿物分离的，而在电化学浮选过程中，则强调矿浆 pH 值、矿浆电位、捕收剂等一系列因素的匹配。以铅、锌、铁硫化矿浮选体系为例，电化学研究表明，高 pH 值、低 E_{op}的矿浆化学环境有利于方铅矿的浮选，并有利于闪锌矿和黄铁矿的自身氧化抑制，具体要求达到的 pH 值和 E_{op}匹配关系是：pH＝12.5～12.8，E_{op}＝0.13～0.20 V。

从式(7-29)可知(E^0_{op}按 0.91 V 计)，当铅锌铁硫化矿浮选体系矿浆 pH 值处于 12.5～12.8 范围时，由体系内部固有电化学行为导致的矿浆原生电位 E_{op}在 0.15～0.17 V 范围内波动，符合优先浮选方铅矿的矿浆条件。由此可见，将传统浮选操作因素——矿

浆 pH 值和矿浆原生电位 E_{op}结合起来，完全可以达到原生电位浮选的目的。

（2）pH 值--E_{op}—捕收剂的匹配

在原生电位浮选过程中，除 pH 值—E_{op}的匹配之外，捕收剂的匹配也相当重要。比如，在原生电位优先浮选方铅矿时，捕收剂的选择主要考虑两个因素：捕收能力和选择性。捕收剂对方铅矿的捕收能力可以用捕收剂在方铅矿表面形成的捕收剂金属盐（如 PbD_2，$Pb(BX)_2$）的热力学稳定性加以衡量，即采用捕收剂金属盐被进一步氧化分解的电位 $E_{分解}$作为判据，$E_{分解}$越高，捕收能力越强；捕收剂对方铅矿浮选的选择性可以用捕收剂二聚物（如 D_2、X_2）在黄铁矿表面的热力学稳定性加以衡量，即采用捕收剂二聚物在黄铁矿等硫化矿表面发生脱附的电位 $E_{脱附}$作为判据，$E_{脱附}$越低，选择性越好。综合考虑捕收能力和选择性两个因素，则可以用 $E_{分解}$和 $E_{脱附}$的差值 ΔE：

$$\Delta E = E_{分解} - E_{脱附}$$

作为捕收剂能力和选择性综合判据，ΔE 值越大，表明捕收能力和选择性均占优势。

图 7-22 是根据电化学测试结果绘出的原生电位浮选矿浆环

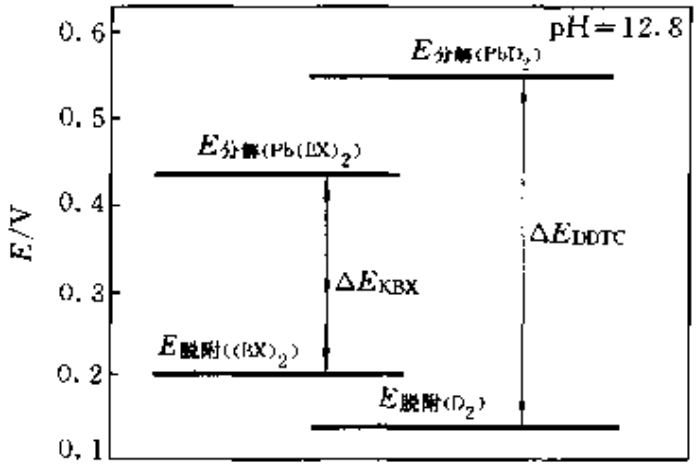


图 7-22　捕收剂捕收能力和选择性综合判据 ΔE

境下捕收剂乙硫氮(DDTC)和丁基黄药(KBX)浮选方铅矿时的捕收能力和选择性综合判据 ΔE。

从图 7-22 中可见，$\Delta E_{DDTC} > \Delta E_{KBX}$，故在优先浮选方铅矿时，捕收剂以选用乙硫氮为宜。

(3) 浮选时间、流程结构与 pH 值—E_{op}匹配关系

在原生电位浮选过程中，对于方铅矿的优先浮选，采用石灰可以确保磨矿过程中 pH 值—E_{op}匹配关系，一旦矿浆离开磨机，浮选体系的强烈搅拌、空气的不断吸入、体系内部的各种耗碱和氧化—还原反应都会使得 E_{op}和 pH 值在经历了一段时间的稳定之后继而出现波动，随着矿浆在浮选回路中历经时间的加长，E_{op}和 pH 值的较大波动会使浮选恶化，丧失原生电位浮选的效果。

图 7-23 是以广西某铅锌矿为例测出的矿浆 E_{op}随浮选时间的变化情况。

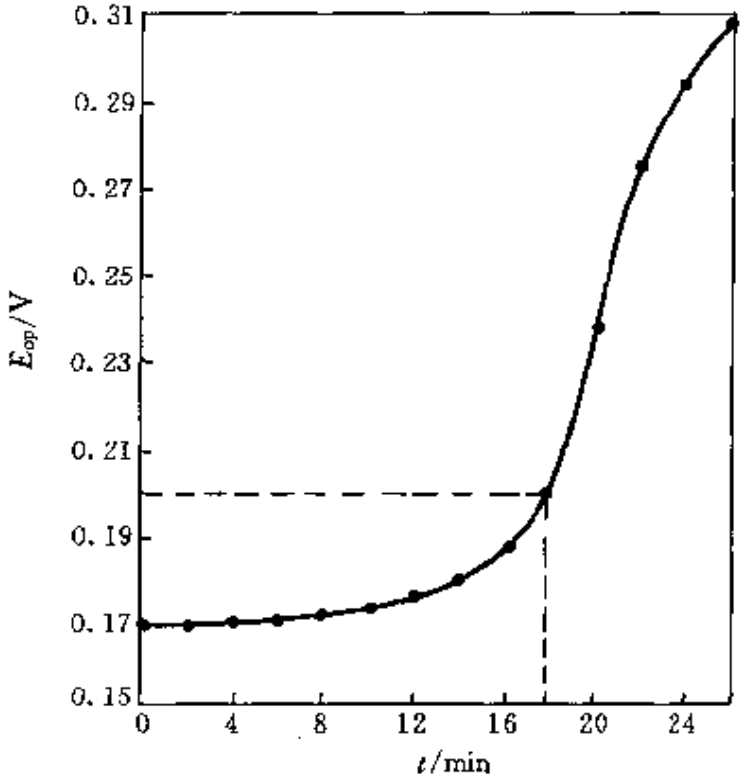


图 7-23 某铅锌矿矿浆 E_{op}随浮选时间的关系

由图 7-23 可见，要满足原生电位浮选的 E_{op}要求，总的浮选时间应控制在 16～18 min 以内，若粗选和精选时间（包括粗选前调浆）占去 7～8 min，那么扫选时间则应控制在 9～10 min 以内。在传统浮选过程中，铅浮选时间（一粗三精三扫）大约在 25 min 左右，其中扫选占去了 18 min 左右，这一浮选时间显然对原生电位浮选是合适的。当原生电位浮选在工业上应用时，原有流程结构必须进行调整。合理的原生电位浮选时间和流程结构应与相应矿浆实际的 pH 值－E_{op}相匹配。换言之，原生电位浮选的工业实践是建立在强化粗选、减少扫选时间的基础之上的，必要时必须减少扫选作业次数或扫选的浮选机台数。

（4）原生电位浮选生产实践

硫化矿原生电位浮选工艺从 1996 年 4 月开始已先后在国内多家铅锌矿山投入工业应用并不断得到推广，给企业带来了显著的经济效益和社会效益。表 7-7 中列出其中三家铅锌矿山在应用

表 7-7　　原生电位浮选在多个矿山的生产

矿山	选矿工艺	时间	原矿品位/%		铅精矿		锌精矿	
			Pb	Zn	品位/%	回收率/%	品位/%	回收率/%
矿山 1	OPF 工艺	1996 年 4 月～1997 年 12 月	1.50	4.54	57.20	82.35	51.05	91.65
	原工艺	1995 年	1.52	4.51	56.47	80.11	50.70	87.02
矿山 2	OPF 工艺	1996 年 7 月～1997 年 12 月	1.67	8.52	58.28	75.19	54.91	92.86
	原工艺	1996 年 1～6 月	1.54	7.10	55.05	70.01	54.67	88.87
矿山 3	OPF 工艺	1998 年 1～7 月	3.19	6.32	56.87	88.75	52.99	89.27
	原工艺	1997 年 1～10 月	2.94	6.38	51.57	86.17	51.49	87.00

原生电位浮选工艺后获得的选矿指标及其与原工艺指标的对比，表 7-8 列出药剂消耗对比。由此可见，采用原生电位浮选工艺后，各矿山铅、锌精矿品位及回收率均得到较大程度的提高，同时，药剂用量降低，减少环境污染。该工艺的成功应用为硫化矿电位调控浮选理论走向实践迈出了坚实的一步。

表 7-8　　原生电位浮选的药剂消耗情况　　g/t

矿山	选矿工艺	丁基黄药	乙基黄药	乙硫氮	黑药	硫酸铜	硫酸锌	亚硫酸钠	起泡剂	石灰
矿山 1	OPF 工艺	182	0	78	0	240	0	0	47	15000
	原工艺	560	519	48	0	442	110	0	64	16000
矿山 2	OPF 工艺	258	0	76	0	449	0	0	61	12000
	原工艺	200	0	247	0	1392	152	0	155	8000
矿山 3	OPF 工艺	400	0	50	0	300	0	0	80	6000
	原工艺	400	0	0	55	350	1000	700	100	3000

（撰稿人：顾帼华　审稿：王淀佐）

第四节　药剂分子设计和特效药剂的开发

浮选是矿物加工的一种重要方法，浮选工艺中常使用多种叫做浮选药剂的化学品，用以增大或减少矿物表面的疏水性、调整、控制矿浆化学条件和矿物浮选行为，以实现不同矿物的分离。浮选药剂有多种分类方法，根据其用途，浮选药剂分为捕收剂、起泡剂和调整剂（调整剂据其用途又可细分为抑制剂、分散剂、絮凝剂、活

化剂和 pH 值调整剂)三大类;按照矿物元素的地球化学划分和软硬酸碱原理并结合浮选药剂与矿物的成键特性,则可将浮选药剂(主要是捕收剂和调整剂)分为硫化矿浮选药剂、过渡金属非硫化矿浮选药剂、碱及碱土金属非硫化矿浮选药剂和天然可浮矿浮选药剂四类。

浮选药剂在浮选工艺中起关键作用,自其投入工业应用距今已有一百多年历史,根据捕收剂的特性,其发展过程可划分为油类捕收剂时期、离子型水溶性捕收剂时期、非离子型特效捕收剂时期等三个阶段。在浮选药剂分子设计提出之前,人们研制开发浮选药剂的过程通常是按浮选剂结构选择—系列药剂合成—试验筛选—应用的模式进行。这种凭经验找药方式研制周期长,耗费人力物力多,往往难于获得具有满意效果的新型浮选药剂,事倍功半,致使新药剂的开发工作进展十分缓慢,与日渐贫细复杂化矿石分选所要求的高性能药剂不相适合。20 世纪 60 年代开始,国内外学者对浮选药剂的结构与性能关系作了大量研究,萌芽了浮选药剂的分子设计思想。70 年代起,以王淀佐的工作为主,通过系统研究浮选药剂结构与性能关系,在相继提出多种浮选药剂结构性能判据如 CMC 判据、HLB 判据、等张比容判据、基团电负性判据、分子轨道指数判据等的基础上,总结出一套适合分子设计的理论和方法,把浮选药剂分子设计引入浮选药剂的研究开发中。

浮选药剂的分子设计是针对目的矿石的组成和分离要求,通过理论讨论和计算,确定出浮选分离特定矿石高效的分选药剂的分子结构或组成。浮选药剂分子设计包含了浮选药剂结构与性能关系、浮选药剂极性基选择、浮选药剂非极性基结构设计、组合药剂的配方设计等方面的内容。

在浮选药剂分子设计方面,已经出版了一些专门著作,有较详尽的介绍。限于篇幅,本节只能对有关内容加以简略地讨论。

一、浮选药剂分子设计基础

(一) 浮选药剂的结构特征

浮选药剂，总是由几种基本单元组成，这些单元是：亲水基、亲矿基和烃基。他们两两组合或三者组合，构成了捕收剂、起泡剂、抑制剂、分散剂和絮凝剂，图 7-24 是由基本单元构成浮选药剂的组装结构模型图。其中捕收剂、抑制剂和起泡剂是三类最重要的浮选药剂，同时也最具分子设计意义。浮选药剂组装结构模型图为分子设计提供了基本思想和方法，即先进行拆解的单元设计，再作组合优化。亲水基和亲矿物基都具有亲水作用，又统称为极性基，烃基是疏水基，又称为非极性基。各类浮选药剂的基团组成和特点简述如下：

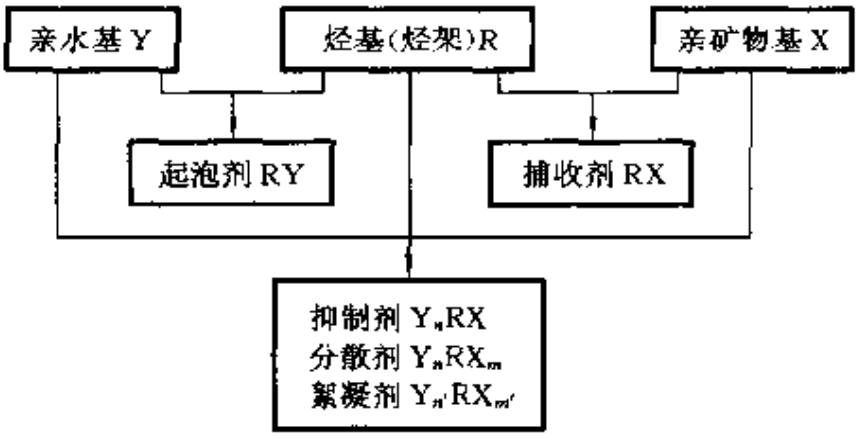


图 7-24 浮选药剂组装结构模型图

亲矿物基可吸附在矿物表面上，这种吸附有三种形式：其一是物理吸附，其特点是吸附热低，吸附不牢固，且没有选择性或选择性较差；其二是化学吸附，化学吸附的特点是吸附热高，吸附牢固，通常选择性较好；其三是表面化学反应，为化学吸附的进一步发展，在矿物表面形成了新的独立的相。化学吸附和表面化学反应是浮选过程中最重要、最常见的两种作用方式。

浮选硫化矿的药剂的亲矿物基以巯基—SH、硫羰基$\rangle C{=}S$为主，如—C(S)SH(黄药)、NC(S)SH（硫氮类）、$O_2P(S)SH$(黑药)、—OC(S)N$\langle$（硫氨酯)等。非硫化矿浮选剂的亲矿物基以羟基—OH和氨基—NH_2为主，如—C(O)OH(羧酸)、—SO_3H(磺酸)、—AsO_3H_2(胂酸)、—(OH)NOH(羟肟酸)、—PO_3H_2(膦酸)、—NH_2(胺)等。

亲水基是一些极性较大的基团，其作用主要是使药剂亲水，增加药剂的水溶性。常见的基团如羧基 -C(O)OH、羟基—OH、磺酸基—SO_3H、醚氧基—O—等。

烃基在不同浮选剂中的功能不同。在捕收剂和起泡剂中，烃基起疏水作用，在有机调整剂中，烃基主要起连接作用，用于连接亲水基和亲矿物基。常见的烃基主要有烷基、烯烃基、环烃基、苯基、含杂原子烃基等。对于硫化矿捕收剂，烃基约为2～6个碳原子，并且以烷基为主。对于非硫化矿捕收剂，烃基长度达7～20个碳原子，常用烷基和烯烃基。起泡剂一般用异构烷基、萜烯基、苯基和烷氧基作烃基，碳数多在6～9左右。抑制剂和分散剂分子量通常小于10^4，抑制剂Y_nRX中，$n\geqslant 2$，分散剂分子中带有更多亲水基和亲矿物基，Y_nRX_m的n和m值较大，达$10^5\sim10^6$，$Y_{n'}RX_{m'}$中的n'和m'可高达百数。

（二）浮选药剂的结构与性能关系

1. 极性基结构与性能

键合原子、连接原子和极性基大小是与极性基性能有关的结构因素。

键合原子的性质决定浮选药剂对矿物的选择性好坏和在矿物表面吸附的强弱程度，因此键合原子是浮选药剂中最为主要的部分。浮选药剂的键合原子一般是N、O和S三种原子，除此之外，烯烃、炔烃和芳香烃的π键有时也可能提供电子与金属成键，如乙炔基甲醇、异丁烯基乙炔基甲醇和丁氧基乙烯氧基乙烷等就被报道

用作硫化矿捕收剂。O 键合原子易于同碱及碱金属非硫化矿作用，成键特性主要为离子键，选择性较差。S 键合原子易于与带 $d6\sim d10$ 电子的金属硫化矿反应，包括铜、铅、锌、铋、镍、汞、铁、金、银等金属及自然金属，形成共价键，选择性较好。含 N 键合原子药剂易于同 d 电子数较少的过渡金属矿物作用，如钛、铬、铁、钽、铌、锰等非硫化矿，形成具有共价键成分和离子键成分的过渡型键合。

浮选剂分子中其他原子对键合原子的性质产生较大影响。极性基的其他原子通过影响键合原子的性质而影响药剂分子的浮选性能，这些影响可以通过诱导效应和共轭效应等电子效应加以讨论。如二硫代碳酸 ROC(S)SH 和三硫代碳酸 RSC(S)SH，诱导效应(—I)使前者键合 S 的电子密度小于后者，+C 使前者键合原子的电子密度比后者小，两种效应的综合结果使前者键合原子的电子密度比后者小，因而前者的捕收能力比后者略低。

极性基的几何大小对浮选剂选择性有较大影响，也影响作用能力。例如烃基胂酸 $RAsO_3H_2$ 的极性基几何尺寸(d_{O-O}0.64 nm)较烃基膦酸 RPO_3H_2(d_{O-O}0.6 nm)更大，实践中胂酸捕收能力和选择性(如选锡石)通常认为比膦酸更好。

2. 非极性基结构与性能

浮选剂的非极性基可为直链烷基、异构烷基、不饱和直链烃基、芳香基和含杂原子的烃基。

直链烷基链的长短决定了浮选药剂的溶解度和表面活性，与药剂对矿物的作用能力也有密切关系。直链烷基有机同系物的溶解度随烷基链长的增长呈指数关系减小，其表面活性符合 Traube 法则，即每增加一个 CH_2 单元，浮选药剂的表面活性增加 3～5 倍。直链烷基浮选药剂与矿物金属离子难溶盐的溶度积负对数 pK_{sp} 与烷基碳原子数 n 呈线性关系[12]，表明药剂对矿物的作用能力随烷基碳原子数增加而增强。

带异构烷基的浮选药剂除了像直链烷基浮选药剂那样随碳链增长，疏水性增强，表面活性加大以外，由于供电子诱导效应和空间位阻较大，往往还具有溶解分散性好、作用活性好和选择性高等特点。

不饱和直链烃基带双键或叁键，π 电子流动性大，易于极化，有可能与矿物表面金属离子成键，其溶解度比同碳数直链烷基药剂大，同时由于存在顺、反异构现象，顺、反异构体在浮选性能上稍有差异。

芳香基除了与不饱和烃基一样，具有较大的极性，从而亲水性强、溶解分散力较好以外，还具有如下特点：一方面，芳香基可能与极性基形成 π—π 共轭，降低键合原子的配位能力，使药剂捕收活性下降；另一方面，芳香环如苯基、萘基等一般具有较大的空间位阻效应，可能使药剂选择性增加。

杂原子烃基是指烃基结构中含有 O、S、Si、N、F、Cl、Br 等原子，这些原子对浮选药剂性能的影响主要表现在：① 杂原子的电负性一般比碳大，使非极性基中极性增大，从而使药剂的溶解分散能力变好；② 杂原子烃基一般都具有较大的电子诱导效应，从而影响药剂的键合原子配位能力；③ 某些杂原子具有孤对电子，有可能与矿物表面金属离子发生键合，表现出一定的配位能力或静电吸附能力。

3. 影响浮选药剂性能的三种因素

浮选药剂的性能取决于三个方面的结构因素，即价键因素(B)，亲水—疏水因素(H)和立体因素(S)。如果以 $F(A)$表示浮选剂的性能，则药剂的结构性能关系可以示意为 $F(A)=f(B、H、S)$，三种因素影响的大小取决于浮选药剂不同的结构组成部分，浮选药剂的分子设计事实上就是对这三种因素的计算和调整。

(1) 价键因素

捕收剂、有机调整剂与矿物的作用包括物理吸附和化学吸附，

浮选药剂结构与此种作用能力的关系，统归为价键因素。价键因素主要存在于极性基中，非极性基只有间接影响。

评判价键因素的大小主要有分子轨道理论指数、能量判据和基团电负性三种计算方法。

分子轨道(MO)理论是计算研究化合物性能的有效方法，在浮选药剂研究中已广泛采用。常用的评判浮选药剂价键因素的MO指数有分子轨道能量E、电子密度q_r、净电荷Q_r、前线电子密度f_r、离子化势I_p、电负性x等。用MO指数研究浮选剂与矿物的价键类型和作用专属性，可以将浮选剂与矿物作用分成四种类型：

A型：硫化矿(由$d6\sim d10$电子的有色金属组成)同二价硫及其他硫化矿捕收剂、抑制剂作用形成强共价键，包括σ共价键(M$\leftarrow\sigma$)、π共价键(M$\leftarrow\pi$)及反馈配键(M$\leftarrow\pi$)，后者不仅使键增强，而且使作用具备高选择性。B型：黑色及稀有金属非硫化矿同含氧、氮键合原子的浮选药剂作用形成一般共价键，包括M$\leftarrow\sigma$、M$\leftarrow\pi$，多数不发生M$\rightarrow\pi$，故作用强度和选择性不如A型。C型：离子键化学吸附或双电层静电吸附，极性基第一原子由高电负性的氧原子组成的药剂(通常是含氧酸)同碱金属、碱土金属矿物的作用，键合较弱，键极性较大。D型：非极性油类及化学惰性的极性分子(如醇、糖等)同矿物的弱作用，主要是范氏力及氢键吸附。

键合原子为S或S·S、S·N、S·O等的药剂属A型，键合原子为O·N的羟肟酸等为A型或B型，O或O·O键合原子者为B型及C型。当矿物的最低空轨LUMO与药剂最高HOMO能级差大时为电荷控制反应，是C型，此能级差小为轨道控制反应，属A、B型。

药剂能量判据是根据浮选剂的结构特点，参照普遍化微扰理论导出的计算浮选剂与矿物作用前后总能量变化的关系式。具体形式是：

$$\Delta E_T = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 \qquad (7\text{-}30)$$

其中 $\Delta E_1 = q_r q_l / R_{rl}\,\varepsilon$，$\Delta E_2 = \rho_r^{HO}\rho_r^{LO}\Delta\beta_{rl}^2/2\,(E_R^{HO} - E_L^{LO})$，$\Delta E_3 = \kappa\rho_r^{LO}\rho_r^{HO}\Delta\beta_{rl}^2/2(E_L^{HO} - E_R^{LO})$。$E_T$ 的值越负，表示药剂 R 对矿物 L 的亲固能力越强，即药剂的活性越高。

上述各式中使用的符号意义为：q_r 和 q_l 分别为药剂键合原子和矿物被键合原子的净电荷；ρ_r^{HO} 和 ρ_r^{LO} 分别为药剂 HOMO 和 LUMO 上键合原子的电子密度；ρ_l^{HO} 和 ρ_l^{LO} 分别为矿物 HOMO 和 LUMO 上被键合原子的密度；E_R^{HO} 和 E_R^{LO} 分别为药剂 HOMO 和 LUMO 轨道的能量；E_L^{HO} 和 E_L^{LO} 分别为矿物 HOMO 和LUMO轨道的能量；κ 为矿物金属离子的 d 电子数；R_{rl}为药剂键合原子与矿物被键合原子之间的作用距离；ε 为反应介质的介电常数；ΔE_1 为静电作用能；ΔE_2 为正配键共价作用能；ΔE_3 为反馈键共价作用能；ΔE_T 为药剂与矿物作用前后的总作用能的变化。

基团电负性是评判浮选剂价键因素的一种较为适用且简便的方法。所谓基团电负性，是将 Pauling 关于元素的电负性的概念推广于一个化学基团，通过各种计算方法，确定出相应基团的电负性值。硫化矿捕收剂与各种金属作用的电负性差 ΔX 与相应化合物的溶度积负对数存在极为近似的线性关系，而非硫化矿捕收剂不存在这一关系。说明前者成键共价性强，极性小，在矿物上亲固强，疏水性高，非极性基在整个分子中所占的比例不算大，因而更多体现金属离子的特性选择性高；后者键极性大，亲固弱，疏水性小，只有非极性基较大才有足够的亲固能力和疏水能力，因而与金属离子作用的选择性较差。

(2) 亲水—疏水因素

这一因素又称为表面作用因素，主要涉及非极性结构与性能。表征这一因素的定量判据有临界胶团浓度、水油度及碎片计算法。

临界胶团浓度是指表面活性物在水溶液中由非极性基间范德华引力而开始发生显著胶团化时的浓度，CMC 最常用的计算式为：

$$\lg CMC = A - Bn \tag{7-31}$$

式中，A 是与极性基种类有关的常数；B 是与非极性基结构及温度有关的常数；n 是与非极性基烃链大小有关的常数，对正构烷基，n 是 CH_2 单元的数目。一般而言，捕收剂的 CMC 值较小，而起泡剂的 CMC 值较大。

水油度是表面活性剂分子中亲水基和疏水基的比例，可用Davies式计算：

$$HLB = \sum(\text{亲水基值}) - \sum(\text{疏水基值}) + 7 \tag{7-32}$$

也可用比值法计算：

$$HLB = \frac{\sum(\text{无极性})}{\sum(\text{有极性})} \times k \tag{7-33}$$

用 HLB 值评判各类浮选药剂的用途，有如下关系：

药剂种类		HLB(Davies)	HLB(比值法)
捕收剂	非硫化矿捕收剂	1～4	3～7
	硫化矿捕收剂	4～7	8～15
起泡剂		5～7	6～10
抑制剂		>10	>35

(3) 立体因素

浮选药剂的立体因素包括极性基几何大小和非极性基几何大小。经验表明，立体因素影响浮选药剂的作用能力，但更主要地是影响药剂的选择性。

极性基几何大小和非极性基几何大小可以用基团断面尺寸 d_g 来衡量，常见浮选剂极性基的 d_g 如表 7-9 所示。对于非极性基几何大小，还可采用 Charton 有效体积参数 V_{ef} 来衡量。

表 7-9　　常见捕收剂基团的断面尺寸 d_g

药剂	分子式	d_g	药剂	分子式	d_g
第一胺	RNH_2	3.6	二黄原	$(ROCSS)_2$	d_{S-S}10.4 d_{R-R}2.6
羧酸	RCOOH	d_{O-O}5.1～5.3			
磺酸	RSO_3H	d_{O-O}5.9	噻唑硫醇		d_{S-N}6.2 d_{S-S}6.9
胂酸	$RAsO_3H_2$	d_{O-O}6.4			
膦酸	RPO_3H_2	d_{O-O}6.0	二硫代磷酸	$(RO)_2PSSH$	d_{S-S}7.2 d_{R-R}10.4
硫醇	RSH	3.7			
黄原酸	ROCSSH	d_{S-S}6.7～6.9	胺基二硫代甲酸酯	RNHCSORx	d_{S-N}6.2 d_{R-Rx}8.7
一硫代碳酸	ROCSOH	d_{S-O}5.8			
黄原酸酯	ROCSSRx	d_{S-S}7.0 d_{R-Rx}9.0	硫代水杨酸		d_{S-ox}8.2

通常，基团断面尺寸 d_g 较大的药剂，对矿物作用的选择性也较高。

二、浮选药剂分子设计简介

浮选药剂分子设计包括极性基设计和非极性基设计。

（一）极性基设计

极性基主要决定浮选药剂的价键因素，而价键因素可以用基团电负性、分子轨道指数和能量判据来表征，因此，基团电负性计算、分子轨道计算和能量判据计算是进行浮选药剂极性基设计的主要方法。前者简便有效，是目前设计极性基的主要方法，后两者虽然结果更加精确，但计算较复杂。

1. 基团电负性设计方法

基团电负性(electronegativity of group)是元素电负性概念的扩大，指化学基团中直接与外界接触的键合原子受邻近原子的影响后的电负性。根据浮选药剂的结构特点，参照 Wilmushurst、袁汉杰等的元素电负性计算式及蒋明谦诱导效应指数的概念，得出的

浮选药剂基团电负性计算公式为：

$$x_g = 0.31\left(\frac{n^* + 1}{r}\right) + 0.5 \tag{7-34}$$

$$n^* = (N - P) + \sum 2m_0\varepsilon_0 + \sum s_0\delta_0 + \sum \frac{2m_i + s_i}{a^i}\delta_i \tag{7-35}$$

式中，n^* 为键合原子的有效价电子数，r 为键合原子的共价半径，N 和 P 分别是键合原子的价电子数和被相邻原子键合的电子数，m_0 和 m_i 分别是零号和 i 号键的二电子键数目，s_0 和 s_i 分别为相邻原子和间隔原子的未成键电子数，a 是隔离系数。

各类浮选剂(硫化矿捕收剂或抑制剂 A、过渡金属非硫化矿捕收剂或抑制剂 B、碱及碱土金属非硫化矿捕收剂或抑制剂 C)应满足的 x_g 的要求如表 7-10 所示。表中 $x_g - x_H$ 是药剂基团电负性与氢电负性之差，是药剂极性大小的判据，由 $x_g - x_H$ 计算(%)是药剂离子性百分数，反应了药剂的解离、溶解性质，x_M 是金属的电负性，$x_g - x_M$ 表征了药剂与矿物金属间键的极性大小，由此计算的 ϕ%是药剂—金属键的离子性百分数，用以判断键的类型和强弱程度。

表 7-10　各类捕收剂极性基的 x_g 及 ϕ 值(Hannay)

判据	A 型	B 型	C 型
x_g	2.5～3.3	3.7～3.9	4.0～4.2
$x_g - x_H$	0.4～1.2	1.6～1.8	1.9～2.1
ϕ%	7～24	30～40	40～50
x_M	1.8(Fe)～2.4(Au)	1.5(Ti)～1.8(Fe)	0.9(Ba)～1.5(Mn)
$x_g - x_M$	0.1～1.5	1.9～2.4	2.5～3.3
ϕ%	2～30	37～46	50～65

按组成和排列方式，极性基的结构模型有五种（如表 7-11 所示），其中字母 U、V、W、X、Y 等代表组成极性基的各种原子，U 为键合原子，各种原子间的连接可以是单键、双键、叁键和其他重键。当 U、V、W、X、Y 选取不同的元素时，每种模型都可以有多种排列方式。

表 7-11　　各种极性基结构的五种模型

极性基类型	类型Ⅰ	类型Ⅱ			类型Ⅲ		类型Ⅳ		类型Ⅴ	
原子连接方式	U	U--V			U—V—W		W | U—V--X		W | U—V—X | Y	
键型		U—V	U═V	U≡V	U—V | W	U--V | W	W | U—V—X	W | U—V--X	W | U—V—X | Y	W | U—V—X | Y

在设计极性基结构时，应当遵循：键合原子——一级连接原子—二级连接原子—…的顺序，因为键合原子是浮选药剂性能的决定因素，其次是一级连接原子，它对键合原子的影响最大，再其次是二级连接原子，依此类推。

2. 分子轨道计算

分子轨道方法是基于对薛定谔方程的求解。按求解方案的不同，分子轨道有多种计算方法，如半经验分子轨道法、密度泛函法和 ab inition 等。

采用分子轨道计算方法设计极性基的过程是：首先是针对给定矿物，选取适当的计算模型（单个或多个晶面、晶胞）计算它的性质。然后根据算出的矿物的分子轨道指数，按照反应性匹配的原

则，确定出需设计的浮选药剂极性基的各种分子轨道指数，采取类似于基团电负性设计药剂极性基的方法，用计算机模拟各种可能的极性基结构，计算并选出合适的极性基。再对极性基与矿物的作用体系进行计算，并综合比较，根据分子轨道指数值，选取作用能力、选择性均较好的极性基结构即为所需要的满足给定矿物浮选要求的浮选药剂。

3. 能量判据计算方法

能量判据用于药剂极性基设计的过程与分子轨道法类似，基本过程为：首先对指定矿物和矿石分别进行量子化学处理，获取浮选分离体系的量子化学参数 q_l、ρ_l^{HO}、ρ_l^{LO}、E_L^{HO} 及 E_L^{LO}，然后按各级原子的选取原则和表 7-11 的五种模型拼合各种可能结构的极性基，并进行量子化学处理，获取这些结构的极性基药剂的量子化学参量 q_r、ρ_r^{HO}、ρ_r^{LO}、E_R^{HO} 及 E_R^{LO}。此处各符号的意义为：q_l 和 q_r 分别是矿物被键合原子和药剂键合原子的净电荷；ρ_l^{HO}、ρ_l^{LO} 分别为矿物 HOMO、LUMO 上被键合原子的电子密度；ρ_r^{HO}、ρ_r^{LO} 分别为药剂 HOMO、LUMO 上键合原子的电子密度；E_L^{HO}、E_L^{LO} 分别为矿物 HOMO、LUMO 轨道的能量；E_R^{HO}、E_R^{LO} 分别为药剂 HOMO、LUMO 轨道的能量。其次计算各种不同极性基结构药剂分别对指定矿物和脉石矿物作用的能量判据，选取对指定矿物和脉石矿物具有最大总能量变化差值的极性基，即为所需的最佳极性基结构。

（二）非极性基设计

非极性基对浮选药剂的性能有多方面的影响，非极性基的组成和结构决定药剂在矿浆中的溶解分散能力，非极性基相互的综合作用能影响药剂在矿物表面吸附的牢固程度，它的电子效应（诱导效应和共轭效应）间接影响极性基键合原子的配位能力，它的体积大小还影响药剂向矿物表面的接近，最重要的是它的结构和大小决定了药剂是否有足够疏水能力使浮选得以发生。因此，在进行非极性基设计时，主要考虑非极性基链的长短。

通常，非极性基烃链太短，药剂的疏水能力不够，不能使矿物表面疏水化而浮选；链太长，药剂不能很好地在矿浆中溶解，也影响选矿效果。通常在同一系列浮选药剂中，对给定矿物，存在一个链长最适合的药剂，即药剂的选矿效果最佳。按照药剂—矿物体系的亲水—疏水平衡，某一极性基结构的药剂浮选给定矿物的最佳直链烷基碳原子数 n 为：

$$n = (x_g - x_M)^2 + (x_L - x_M)^2 \qquad (7\text{-}36)$$

上式中 x_g 为浮选剂的基团电负性，x_L 和 x_M 分别为组成矿物的阴离子和阳离子的元素电负性。

用式(7-36)设计计算的浮选药剂非极性基最佳链长是指直链烷基的碳数。对带支链的烷基、不饱和烃基以及含杂原子的非极性基，它们所相当的直链烷基碳原子数 N 可由碎片计算法给出：

$$N = 1.85\left(\sum_{i=1}^{n} f_i + \sum_{j=1}^{m} F_j\right) - A \qquad (7\text{-}37)$$

式中，A 为常数，$N=1$ 时，$A=0.65$；$N\geqslant 2$ 时，$A=0.87$。f_i 为碎片 i 的疏水常数，F_j 为碎片 j 的结构因子疏水常数，常见碎片的疏水常数和结构因子疏水常数分别如表 7-12 和表 7-13 所示。

表 7-12　　常用碎片常数

碎片	f	f^{Ψ}	$f^{\Psi\Psi}$	特殊型	碎片	f	f^{Ψ}	$f^{\Psi\Psi}$	特殊型
—Br	0.20	1.09		$F^{1R}=0.48$	C	0.20	0.20		
—Cl	0.06	0.94							
—F	−0.38	0.37			$-CF_3$		1.11		$F^{1R}=-0.68$
—I	0.59	1.35			—CN	−1.27	−0.34		$f^{1\Psi}=-2.20$
—N<	−2.18	−0.93	−1.13	$F^{1R}=-1.76$	—CON<	−3.04	−2.80	−1.93	$f^{\alpha 1}=0.83$；$f^{1R}=-1.77$

续表 7-12

碎片	f	f^{φ}	$f^{\varphi\varphi}$	特殊型
—NO	0.11			
$-NO_2$	−1.16	−0.03		$f^{x2}=0.09$
—O—	−1.82	−0.61	0.53	$f^{x1}=-0.22$；$f^{x2}=0.17$
$-S(O^-)$	−3.01	−2.21	−1.62	
$-SO_2-$	−2.67	−2.17	−1.28	
$-OP(O)O_2<$	−2.29	−1.71	$f^{x1}=-1.50$	—COH
—S—	−0.79	−0.03	0.77	
H	0.23	0.23		
—NH—	−2.15	−1.03	−0.09	$f^{x1}=-0.37$
—OH	−1.64	−0.44		$f^{x1}=0.32$；$f^{1R}=-1.34$
—SH	−0.23	0.62		
$-CO_2^-$	−1.49	−0.56	−0.09	$f^{x1}=-0.36$；$f^{1R}=-1.38$
$-CO_2^{(-)}$	−5.19	−4.13		
—CH=N—	−1.03	−1.84		
—CONH—	−2.71	−1.81	−1.06	$f^{1/\varphi}=-1.51$
—OCONH—	−1.79	−1.46		$f^{1/\varphi}=-0.91$
−1.10	−0.42			
$-CO_2H$	−1.11	−0.03		$F^{1R}=-1.03$
—CH=NOH	−1.02	−0.15		
—NHCONH—	−2.18	−1.57	−0.82	
$-CONH_2$	−2.18	−1.26		$f^{x1}=-0.82$；$f^{1R}=-1.99$
$-NHCONH_2$	−2.18	1.07P		

续表 7-12

碎片	f	f^{φ}	$f^{\varphi\varphi}$	特殊型	碎片	f	f^{φ}	$f^{\varphi\varphi}$	特殊型
NH_2	−1.54	−1.00		$f^{\chi i}=-0.23$ $f^{1R}=-1.35$	>NCO NH_2	−2.25	−2.15		

表 7-13　常见结构因子疏水常数

结构因子			疏水常数
双键		$F_{(=)}$	−0.55
	与 ϕ 相连	$F^{\varphi}_{(=)}$	−0.42
	与 2 个 ϕ 相连	$F^{\varphi\varphi}_{(=)}$	−0.00
叁键		$F_{(\equiv)}$	−1.42
	与 2 个 ϕ 相连	$F^{\varphi\varphi}_{(\equiv)}$	−0.00
链		F_b	$-0.12(n-1)$
环链		F_b	$-0.09(n-1)$
胺的链		F_{bYN}	$-0.20(n-1)$
磷酸酯链		F_{bYP}	$-0.31(n-1)$
支链		$F_{<Br}$	−0.13
基团支链		$F_{\phi Br}$	−0.22
极性基相互作用			
	链上	F_{p_1}	$-0.42\sum f_1+f_2$
		F_{p_2}	$-0.26\sum f_1+f_2$
	脂环上	F_{p_1}	$-0.10\sum f_1+f_2$
		F_{p_2}	$-0.32\sum f_1+f_2$
		F_{p_3}	$-0.20\sum f_1+f_2$
	芳环上	$F^{\phi}_{p_1}$	$-0.16\sum f_1+f_2$
		$F^{\phi}_{p_2}$	$-0.80\sum f_1+f_2$
氢键	N…H	F_{HBN}	0.60
	O…H	F_{HBO}	1.0

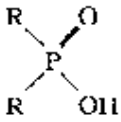
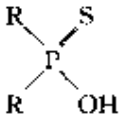
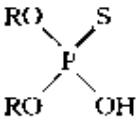
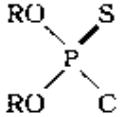
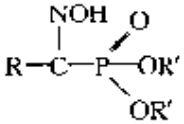
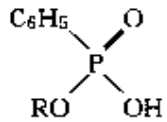
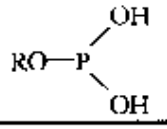
三、特效药剂的开发

根据浮选药剂分子设计理论，按照有机分子中常见元素互相连接及排列组合形成各种化合物的方式，设计了键合原子为S、O、N的浮选捕收剂250余种，并对它们的性能作了全面预测。对其中部分药剂进行了合成，并通过实验验证了其浮选性能。

（一）新型有机磷特效药剂的开发

表7-14是按照浮选剂分子设计理论进行设计并已开发出的一些有机磷特效药剂。

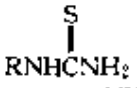
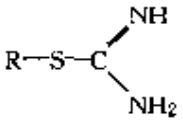
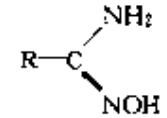
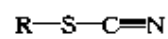
表7-14　　通过分子设计开发的有机磷特效药剂

分子设计的药剂及预测性能			成功开发的药剂及特征	
药剂结构	针对的矿物	所需 N	药剂非极性基	折合 N
	锡　石	8.79	$C_6H_{13}-$	8.90
	孔雀石	8.08	$C_6H_{13}-$	8.90
	菱锌矿	9.56	$C_5H_{11}-$	7.60
	白铅矿	7.91	$i-C_5H_{11}-$	7.10
	黄铜矿	1.78	$H_2C=CHCH_2-$	1.50
	孔雀石	9.37	$C_6H_{13}-$	8.90
	闪锌矿	4.27	C_3H_7-	5.01
	黄铁矿	3.25	C_2H_5-	3.71
	黄铜矿	8.96	$R=C_5H_5-R'=C_2H_5-$	8.53
	闪锌矿	11.14	$R=CH_3-R'=C_6H_{13}-$	11.91
	黑钨矿	10.29	$C_8H_{17}-$	7.51
	锡　石	10.29	$C_8H_{17}-$	7.51
	锡　石	10.13	$C_{10}H_{21}-$	10.0

（二）黄金特效捕收剂的开发

表 7-15 是根据分子设计理论针对黄金及伴生黄铜矿、黄铁矿浮选分离进行设计并在实验室开发的黄金部分特效捕收剂。

表 7-15　　通过分子设计开发的黄金特效捕收剂

分子设计的捕收剂结构及非极性基链长 N					成功开发的捕收剂及特征	
化合物名称	结构	所需 N			非极性基结构	折合 N
		金	黄铜矿	黄铁矿		
羰基硫脲		0.31	1.48	1.84	C_2H_5-	2
烃基硫脲		0.35	1.55	1.91	C_2H_5-	2
异硫脲		1.69	3.60	4.10	$i-C_3H_7-$	2.7
烃基偕胺肟		1.49	3.32	3.80	C_6H_5-	2.5
硫氰酸酯		1.23	2.18	2.55	$C_2H_5\cdots$	2

（撰稿人：蒋玉仁　审稿：王淀佐）

第五节　电化学催化与矿物浮选、矿物溶解提取

矿物浮选体系、湿法冶金体系中许多重要的反应发生在电子导体或硫化矿半导体与电解质溶液的界面上，反应涉及到电子在两相界面上的传递。电荷传递过程的动力学依赖于界面电位差，由参与的每一个单独反应的电化学特性决定。因此，电位是一个很重要的参数，它决定着体系中的哪些反应能够发生以及以多大的速率进行。通过控制浮选体系和湿法冶金体系的电位条件，调控矿物浮选分离行为，催化矿物的溶解过程，有希望发展一种以矿浆电位为控制参数的硫化矿电位调控浮选技术与矿浆电解技术及矿物生

物提取技术。

一、硫化矿矿浆体系的电化学性质

（一）磨矿过程硫化矿物的电化学性质

由于一般的磨矿机均采用钢球和衬板作为磨矿介质，在硫化矿进行湿式磨矿时，会发生一系列的电化学相互作用：

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$$

$$Fe + 2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e$$

$$3Fe + 4H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$$

这些反应都会造成磨矿过程的还原性，因此，磨矿过程的矿浆电位比浮选机中的电位要低得多，除了磨矿中铁球的还原性之外，浮选是一个不断充气的过程，氧气充入浮选机中会使矿浆电位提高。如果将捕收剂、抑制剂及石灰加入磨矿机中与硫化矿一同磨剥，硫化矿与捕收剂作用时的矿浆电位环境会有利于硫化矿物之间的分离。下面以方铅矿、黄铁矿及闪锌矿为例来说明这个问题。

（二）磨矿—浮选体系中的 Galvanic 电池反应

在磨矿过程中，方铅矿、黄铁矿、闪锌矿及磨球之间会发生电化学相互作用和电催化作用。

所有的硫化矿物中，黄铁矿具有最高的表面静电位 EMS，固体的 EMS 越高其电化学活性越低。按电化学活性的大小来分类：黄铁矿＞闪锌矿＞方铅矿＞铁，当任何两种具有不同电化学活性的物质在电解质溶液相互接触，有氧气存在时会发生原电池腐蚀，电化学活性大的物质表面阴极过程加强，而电化学活性较小的物质表面的阳极过程加强，也就是说，电化学活性大的物质对活性小的物质起到电化学催化作用。

图 7-25 给出了硫化矿物（方铅矿、黄铁矿及闪锌矿）与铁球相互接触时的 Galvanic 相互作用模型。

假定是方铅矿与铁球在有捕收剂和氧存在的浮选体系中，铁

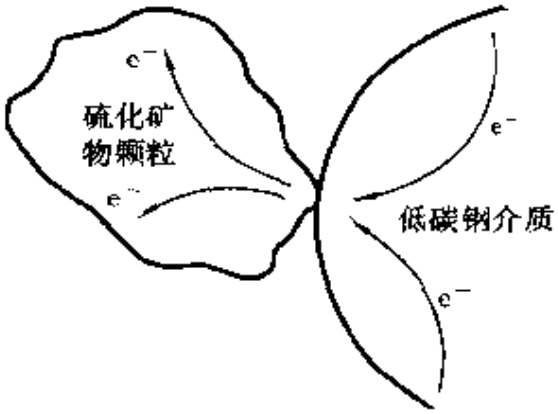


图 7-25　硫化矿—铁球的 Galvanic 作用

球表面发生以下反应：

$$Fe+2H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2+2H^{+}+2e$$

而方铅矿表面接受电子，将电子传递给该水中的氧，发生以下反应：

$$1/2O_2+H_2O+2e \longrightarrow 2OH$$

此时黄药离子 X^- 在方铅矿表面形成黄原酸铅(PbX_2)的反应将减弱。同样，铁球与黄铁矿、闪锌矿相互接触也会使黄药离子在黄铁矿、闪锌矿表面形成疏水性产物(X_2)的反应减弱。因此在磨矿过程中加入黄药捕收剂，由于铁球与硫化矿物之间会发生Galvanic电相互作用，对磨矿介质铁球的表面氧化作用起电催化作用，减弱硫化矿物与黄药离子形成捕收剂疏水产物的反应，降低硫化矿物表面的疏水性。

但是硫化矿物本身的电化学活性存在较大的差异，两种不同的硫化矿物在浮选或磨矿过程中相互接触，它们之间也会发生Galvanic电相互作用，静电位高的矿物表面阳极过程将会减弱，而静电位低的矿物表面阳极过程则会加强。在有捕收剂存在的磨矿过程中，如果存在几种硫化矿物，那么这几种硫化矿物除了分别与铁球形成 Galvanic 外，这几种硫化矿物相互之间也会形成原电池相互作用，整体的效果是，铁球表面的阳极氧化过程催化加强，而

某一种硫化矿物与黄药离子形成疏水性产物的阳极过程会减弱，而另外某一种硫化矿物表面与捕收剂离子作用形成疏水性产物的阳极过程则会加强，这样就使得这几种硫化矿物浮选分离的选择性加大。图 7-26 给出了方铅矿—闪锌矿—黄铁矿—铁球在有捕收剂(黄药类)存在的磨矿体系微电池相互作用的模型，由图可知，黄药离子 X^- 在方铅矿表面形成 PbX_2 的过程并未减弱，而黄药离子在黄铁矿和闪锌矿表面形成双黄药(X_2)的过程则有所减弱。利用磨矿过程中硫化矿物与铁球、硫化矿物之间的电催化作用，中南工业大学联合其他单位开发了分选铅锌硫化铁矿的新方法，在磨矿过程中加入捕收剂，调节到适当的 pH 值条件进行湿式磨矿，使硫化矿的磨矿和分选过程同时在磨机中进行，可以提高方铅矿与黄铁矿、闪锌矿浮选分离的选择性。这种工艺被国内一些学者称之为“原生电位浮选”，已在国内多家铅锌矿山(包括广东凡口铅锌矿)

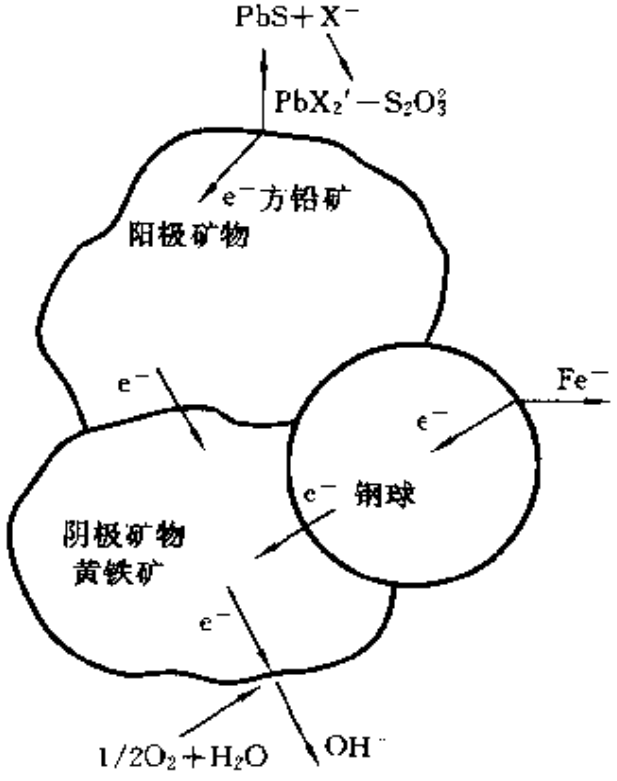


图 7-26 方铅矿—闪锌矿—黄铁矿—铁球的 Galvanic 作用

实际应用，取得了良好的社会和经济效益。

对电化学调控下硫化矿捕收剂浮选与电位之间的关系更进一步的研究，必将使电位调控浮选从实验室研究扩展至矿石浮选和工业应用中去，发展出多种形式的电位调控方法，这为简化浮选药剂条件、提高复杂硫化矿浮选分离过程的选择性提供了方法和技术手段，而将成为21世纪硫化矿浮选技术的重要技术。

二、生物湿法冶金与电催化

生物湿法冶金是微生物学与湿法冶金的交叉学科。生物浸出就是利用微生物自身的氧化或还原特性，在酶的生物催化作用下，使矿物的某些组分氧化或还原，进而使有用组分以可溶态或沉淀的形式与原物质分离的过程；或者是靠微生物的代谢产物（有机酸或无机酸）与矿物进行反应，而得到有用产物的过程。德兴铜矿、中南工业大学、北京有色金属研究总院等单位在硫化铜矿细菌浸出的机理研究、工艺优化设计等方面取得了一系列突出的成果，国内最大的铜矿细菌浸出工厂目前已在德兴铜矿投产运行。

（一）硫化铜矿细菌浸出的生物电化学作用

大多数硫化矿物具有半导体性质，浸入酸性介质中，由于晶格不均匀或含有杂质，在矿物表面将会形成许多微电池，发生一系列的电化学反应，所以，酸性介质中硫化矿物（如黄铜矿）溶解实质上是一电化学腐蚀过程。另一方面，浸矿微生物通过氧化Fe^{2+}、S^0或硫化矿物获得能量，体内发生一系列生物化学反应也是氧化还原过程。

硫化铜矿物的细菌浸出过程实际上是电化学过程，细菌起着生物催化的作用，例如，在黄铜矿的细菌浸出体系中，在黄铜矿表面会发生如下的电化学反应：

阳极　　$CuFeS_2 \longrightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+} + 2S^0 + 4e$

阴极　　$4H^+ + O_2 + 4e \longrightarrow 2H_2O$

黄铜矿的阳极溶解产物中有不导电的元素 S 形成，覆盖在矿物表面，将阻碍电子的传递，导致电化学反应终止。当有细菌存在时，细菌将元素 S 氧化成可溶性的 SO_4^{2-} 离子，暴露出矿物的新鲜表面，使得黄铜矿的溶解反应可以继续进行下去：

$$2S+O_2+2H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

浸出体系中，当具有不同静电位值的两种硫化矿物相互接触时，则构成腐蚀电偶，静电位较低的矿物的阳极溶解过程得到加速，而具有较高静电位的硫化矿物却被阴极保护起来，当黄铜矿与黄铁矿相互接触时，黄铜矿作为阳极溶解，在黄铁矿表面发生 O_2 的阴极还原，细菌的存在进一步加快黄铜矿的溶解速度。

（二）细菌浸铜过程中的催化及机理

1. 生物电化学催化

黄铜矿在细菌浸出过程中，其表面由于阳极氧化会产生元素 S 覆盖在矿物表面形成钝化膜，对黄铜矿的电化学溶解十分不利。当体系中存在氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌时，这些细菌以元素硫作为生长能源，将其氧化成可溶性的硫酸根离子。黄铜矿经细菌作用后的浸渣经扫描电镜研究后表明，矿物表面附着了大量的细菌，并有相当数量的细菌穿插进入了表面产物层。对浸出渣进行 XPS 光电子能谱分析，浸出渣表面的硫几乎都以 SO_4^{2-} 的形式存在。在浸铜过程中，黄铜矿和黄铁矿总是相互存在的，两者相互接触会形成腐蚀电偶，对黄铜矿的阳极溶解起到催化作用。所以在硫化铜矿的浸出体系中，生物催化和电化学催化是同时发生的，图 7-27 给出了这种协同催化的作用历程。

2. 银离子催化

通过电位—pH 值图分析、反应热力学和动力学计算、电化学测试及浸出试验研究发现银离子对于黄铜矿的细菌浸出有较强的催化作用。银离子与黄铜矿首先发生表面电化学置换反应，取代晶格铜，形成 Ag_2S 膜：

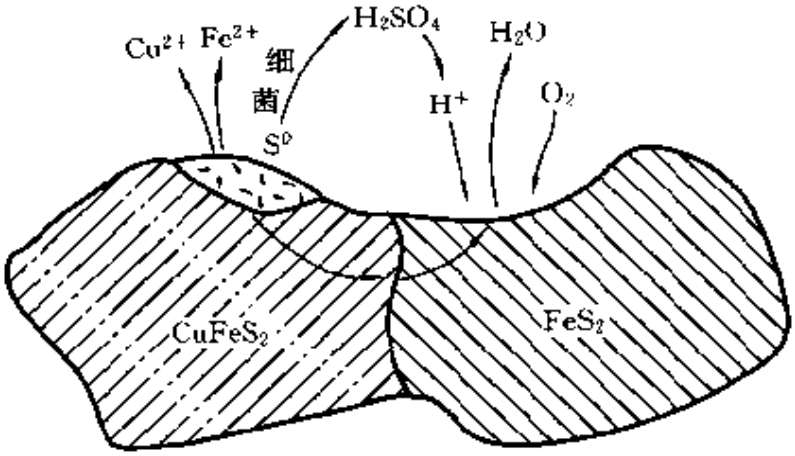


图 7-27　生物催化和电化学催化协同作用模型

$$CuFeS_2+4Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+}+Fe^{2+}+2Ag_2S$$

Ag_2S 一旦形成，与黄铜矿构成接触腐蚀电偶，Ag_2S 的静电位比黄铜矿低，Ag_2S 发生阳极溶解产生 Ag^+ 离子，在黄铜矿表面发生 O_2 的阴极还原：

阳极　　$2Ag_2S \longrightarrow 4Ag^+ + 2S^0 + 4e$

阴极　　$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$

再生的 Ag^+ 离子继续与黄铜矿发生置换反应，起催化作用；有细菌存在时，细菌将体系中的 Fe^{2+} 离子氧化成 Fe^{3+} 离子，Fe^{3+} 又将 Ag_2S 氧化成 Ag^+ 离子，Ag^- 离子再次得到再生：

$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+ \longrightarrow 4Fe^{3+}+2H_2O\text{(细菌存在)}$$

$$2Ag_2S+4Fe^{3+} \longrightarrow 4Ag^+ + 4Fe^{2+} + 2S^0$$

$$2S^0+2H_2O+3O_2 \longrightarrow 4H^+ + 2SO_4^{2-}\text{(细菌存在)}$$

而银离子在黄铁矿表面生成金属银，不是硫化银，金属银性质稳定，难以氧化，银离子再生困难，银离子对黄铁矿的浸出没有催化作用。

（三）德兴铜矿细菌浸出工艺

由德兴铜矿、中南工业大学、北京有色金属研究总院等多家单位联合在德兴铜矿建成设计能力 2000 t 的细菌浸出—萃取-电

积工厂，其工艺流程如图 7-28 所示。

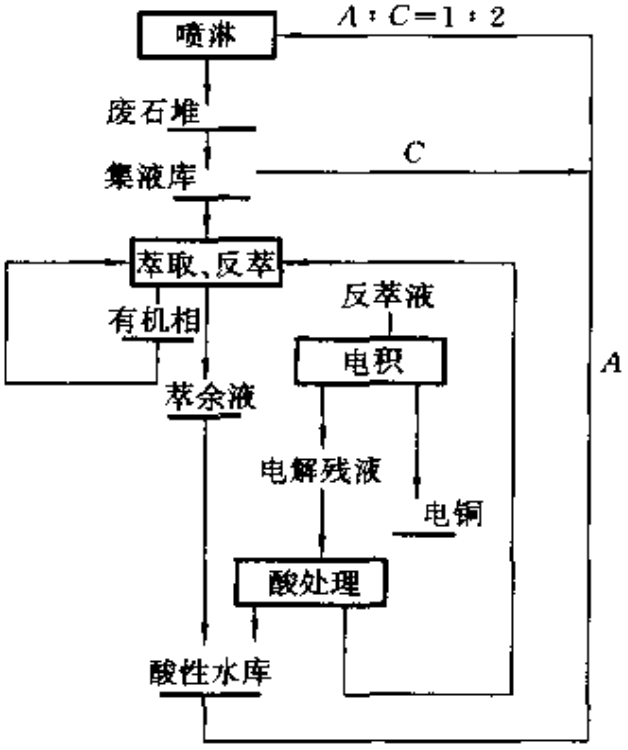


图 7-28 细菌浸出—萃取—电积工艺流程

该工艺自 1997 年 9 月正式投产以来运转正常，采用选厂浮选铜精矿或硫精矿，用集液库中的酸性溶液配制成 2%～3%的矿浆，补加少量的营养，得到活性细菌，通过管道送去浸矿，这种添加细菌的方法在现场使用后，提高了集液库中的铜离子浓度。

总之，改变和调控浮选矿浆、湿法冶金体系的电化学性质，更确切地说是调节矿浆的电位和电流，在改善矿物的浮选过程、提高矿物的浸出速度、节约能耗、缩短工艺流程方面越来越显示其巨大的作用，这种以调控矿浆电化学性质的矿物加工技术，由于将碎矿—磨矿—浮选分离的选矿过程与复杂的粗炼—精炼冶金过程融为一体，使流程缩短，能耗降低，环境污染减少，生产成本低廉，有可能成为 21 世纪矿物加工领域的主导技术。

（撰稿人：覃文庆　审稿：王淀佐）

第六节　流化床理论与煤的干法分选

一、流态化与干法分选概论

固体颗粒本身没有流动性，若采取某种措施使颗粒像流体一样呈流动状态，这种操作过程就称为固体颗粒流态化。作为研究颗粒与流体相互作用规律的学科——流态化技术自20世纪40年代初石油流态化催化裂化工艺开发成功以来，其应用研究取得了许多重大进展，已经成为颗粒和粉体的制备、加工、改性和输送以及改善催化反应的有效手段，并渗透到国民经济的许多领域，在化工、石油、冶金、能源、材料、环保等部门得到了广泛应用。

流化床主要由气体(液体)分布器、床体、流化床层、内部构件等组成，有的还辅以外来能量(如振动力、磁场等)。从流态化系统的相数来分，有两相流态化(如气固、液固两相流)和三相流态化(气液固三相流)；从流态化系统的状态来分，有散式流态化(如液固两相流)和聚式流态化(如气固两相流)，散式和聚式流态化在某种条件下也会转换。目前各类流化床基础及应用研究已相当广泛，气固两相流态化研究已从过去的低流化气速的聚式床发展到了高流化气速的快速床。

将气固流态化引入矿物分选，是化工学科与矿物加工学科交叉结合的产物。适合于矿物，特别是煤炭分选的气固两相流化床，不仅床层密度在三维空间均匀稳定，而且固相加重质宏观返混小，以免因加重质返混引起的曳力对矿物按床层密度分层造成的错配效应。这就要求流化床要在低流化数气速下操作、在加重质粒度级配合理的微泡状态下工作，以充分发挥其分选特性，因此适用于矿物(煤炭)分选的流化床是浓相高密度流化床。

我国是世界上最大的煤炭生产和消费国，但原煤的入选比例

仅有25%，普遍采用湿法分选方法(如跳汰选、重介质、浮选等)，大多数煤炭是不经分选而直接利用的，因此造成的资源浪费和环境污染(如二氧化硫、酸雨、粉尘)十分严重。然而我国煤炭可采储量的三分之二以上分布在西部干旱缺水地区，无法采用湿法分选方法，严重制约了选煤技术的发展。因此，开发高效干法分选方法具有十分重要的意义。

二、流化床的分选理论

(一) 气固两相流化床的性质

1. 似流体性质

气固两相流化床在一定气速操作下的鼓泡床阶段具有流体的特性，具体表现为：

(1) 两连通床层能自动调整至同一水平面[图 7-29(a)]；

(2) 当容器倾斜时，床层上表面仍保持水平[图 7-29(b)]；

(3) 床层中任意两点压力差大致等于此两点间的床层静压头[图 7-29(c)]；

(4) 具有像流体一样的流动性，如在容器壁上开孔，颗粒将从孔口流出[图 7-29(d)]；

(5) 小于床层密度的物体将浮于床面，反之，则沉于床底，基本符合阿基米得定律[图 7-29(e)]。

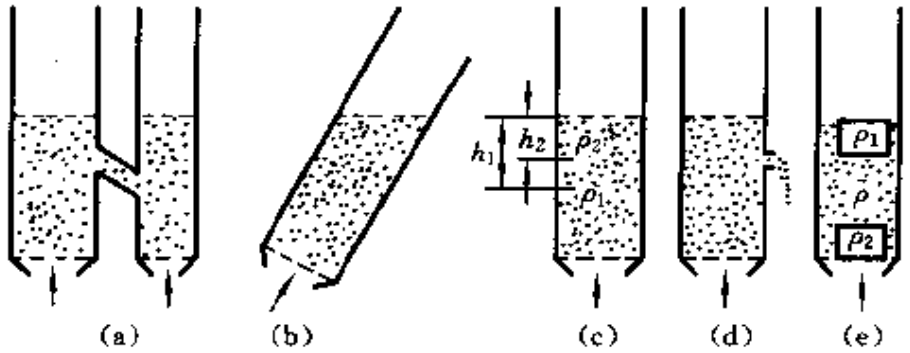


图 7-29 气固两相流化床的似流体性质

2. 空气重介质流化床的特性

如上所述，尽管气固流化床具有似流体性质，但并非所有状态的气固两相流化床适用于矿物按密度分离(分选)。空气重介质浓相高密度流化床具有良好的分选性能，其特性是：流化床密度在三维空间均匀稳定，床层中只有少许微泡逸出床面，加重质返混小。

当空气重介质流化床处于良好的流化状态时，根据床层受力平衡原则，可得流化床密度的计算公式：

$$\rho = (1 - \varepsilon)\rho_s + \varepsilon\rho_a \tag{7-38}$$

式中　ρ——流化床的密度，kg/m^3；

ε——流化床层的空隙率，%；

ρ_s——固相加重质的密度，kg/m^3；

ρ_a——空气的密度，kg/m^3。

因 ρ_a 很小，且 $\rho_s \gg \rho_a$，所以上式可化为：

$$\rho = (1 - \varepsilon)\rho_s \tag{7-39}$$

从上式可看出，ρ 的决定性参数是 ε 和 ρ_s。对于 ε，主要由颗粒形状、粒度分布及气流速度决定，颗粒形状及粒度分布不同，ε 也不同；气速不宜作太大的调节，否则床层活性差，气固接触不好，或是床层气泡大而多，颗粒返混严重，分选性能削弱。对于 ρ_s，可根据分选要求来选择，在其他操作条件不变的情况下，ρ_s 越大，ρ 也越大；ρ_s 越小，ρ 也越小。因此，变更固相加重质即可改变 ρ_s。空气重介质流化床可任意调节。对选煤来说，其密度范围可在 1300 ～2300 kg/m^3，这一分选特点是当今所有重力选煤方法所不能做到的。固相加重质的确定除考虑其流化特性外，还要考虑其回收及成本。

(二) 空气重介质流化床的分选机理

不同密度的物体在均质流体中会因受到流体的浮力和阻力作用而产生浮沉运动，最终按流体密度分层。在空气重介质流化床

中，要实现被分离矿物按流化床密度分离，就要求被分离矿物的粒度足够地大于固相加重质颗粒粒度，使得被分离矿物受到的流化床平均密度的浮力作用占主导，并且克服床层介质阻力的作用而分层。球形被选物料在流化床中的受力为：

$$F = G + F_D + F_f + F_s \tag{7-40}$$

式中 F——被选物料所受合力，N；

G——被选物料所受重力，N；

F_D——被选物料所受气体赋予的压差和摩擦阻力，N；

F_f——气体的浮力，N；

F_s——被选物料与加重质颗粒发生相对位移而产生的曳力，N。

假定流化床中气体压力场的分布是由床层的加重质颗粒群决定的，少量的被选物料并不能改变流化床层压力的总体分布。则被选物料周围的气体压力场仍可由流化床的压力场分布公式近似代替，即：

$$-\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} = [\rho_a + \rho_s(1-\varepsilon)]g = \rho_b g \tag{7-41}$$

式中 p——床层截面平均压力，N/m^2；

x——离床层分布板的距离，m；

ρ_a，ρ_s，ρ_b——分别为气体、加重质和床层的密度，kg/m^3；

ε——床层截面平均空隙率，%。

由上式可推得气体作用在被选物料上的压差阻力和浮力之和，即床层的有效浮力为$\frac{1}{6}\pi d^3\rho_b g$，这里 d 为被选物料直径，m。对于气体作用在被选物料上的摩擦阻力，当 $d/d_s>3$ 时，可以忽略，这里 d_s 为加重质颗粒的平均直径，m。对于曳力，可参照均质流体的曳力公式将其写作$\frac{C_D}{6}\pi\rho_b d^2|U_r|U_r$ 这里 C_D 为曳力系数，U_r 为加重质颗粒与被选物料的相对运动速度，m/s。根据上面对被选物料

在床层中所受各力的分析，可将其在流化床中的运动方程写为：

$$\frac{1}{6}\pi d^3\rho_s - \frac{1}{6}\pi d^3\rho_b g - \frac{1}{6}\pi d^3\rho g + \frac{\pi}{6}C_D\rho_b d^2|U_r|U_r \quad (7\text{-}42)$$

式中　ρ——被选物料的密度，kg/m^3；

a——被选物料在流化床中运动的加速度，m/s^2。

整理可得：

$$a = \frac{\rho_b - \rho}{\rho}g + \frac{C_D\rho_b}{d\rho}|U_r|U_r \quad (7\text{-}43)$$

式(7-43)中$\frac{\rho_b-\rho}{\rho}g$为静置于流化床中的被选物料单独受床层有效浮力时的运动加速度，故称其为浮力作用项；对曳力作用项$\frac{C_D\rho_b}{d\rho}|U_r|U_r$，因$U_r=U_s-U$，称$-\frac{C_D\rho_b}{d\rho}U|U$，即$U_s=0$时的曳力为粘性曳力项，称总曳力项减去粘性曳力项而剩余的部分为运动曳力项，这里，U_s，U分别为加重质颗粒与被选物料的运动速度，m/s。

令

$$U_t = \sqrt{\frac{d|\rho_b - \rho|g}{C_D\rho_b}}$$

则U_t为被选物料在流化床中的自由沉降末速，m/s。将U_t代入式(7-43)可得

$$\begin{cases} \dfrac{\rho_b - \rho}{\rho}g & \text{当 } U_r = 0 \text{ 时，} \\ \dfrac{C_D\rho_b}{d\rho}|U_r|U_r & \text{当 } \rho = \rho_b \text{ 时，} \\ \dfrac{\rho_b - \rho}{\rho}\left(1 - \dfrac{U_r^2}{U_t^2}\right)g & \text{当 } U_r(\rho_b - \rho) > 0 \text{ 时，} \\ \dfrac{\rho_b - \rho}{\rho}\left(1 - \dfrac{U_r^2}{U_t^2}\right)g & \text{当 } U_r(\rho_b - \rho) > 0 \text{ 时} \end{cases} \quad (7\text{-}44)$$

式(7-44)表明：当 $U_r=0$ 时，$a=\frac{\rho_b-\rho}{\rho}g$，即物料在流化床中严格按照密度进行分选；当 $U_r\neq0$ 且 $\rho_b=\rho$ 时，被选物料的运动趋势完全由加重质颗粒与其相对速度决定，而浮力项不再起任何作用。当 $U_r(\rho_b-\rho)>0$ 时，曳力将加强浮力作用项而有助于物料按密度进行分离；当 $U_r(\rho_b-\rho)<0$ 时，曳力将消弱浮力作用项而不利于物料按密度进行分离。

在流化床中，如果加重质颗粒均匀分散且只在某一位置随机扰动而无整体的宏观流动，即在时间坐标上，加重质颗粒具有平均的固定位置时，这样的流化床可称为理想的流态化分选床。此时，$U_s=0$，$U_r=-U$，因为 $|U|$ 恒小于或等于 $|U_t|$，从而由式(7-44)可得

$$\mathrm{sgn}(a)=\mathrm{sgn}(\rho_b-\rho) \tag{7-45}$$

sgn 为符号函数，式(7-45)表明，在理想的流态化分选床中，只有浮力作用项和粘性曳力作用项决定着被选物料的运动趋势，虽然粘性曳力可能对重产物沉降具有延迟作用而产生“粘性错配效应”，但只要有足够的分选时间，物料是可以在流化床中按密度完全分离的。

在实际的分选流化床中，加重质颗粒并非保持着相对静止，而是存在着整体的宏观运动。这是因为，在鼓泡流化床中，气泡的存在形成了加重质颗粒随气泡尾迹上升和在乳化相中向下的总体循环运动；当气体和加重质颗粒在床中分布不均匀时，将导致床中加重质的“涡流”运动；另外，当床中被选物料占有一定体积时，也会造成由于气体分布不均而产生的加重质颗粒的复杂运动。因此，在实际的分选流化床中，$U_s\neq0$，被选物料除受粘性曳力的作用外，还将受到运动曳力的作用，并且由于加重质本身的“主动”运动，其与被选物料的相对速度值有大于 U_t 的可能。由式(7-44)可知，被选物料由于受运动曳力而发生“运动错配效应”的临界条件为

$$|U_r| > |U_t| \text{ 且 } U_r(\rho_b - \rho) < 0 \qquad (7\text{-}46)$$

此时，$\mathrm{sgn}(a) = -\mathrm{sgn}(\rho_b - \rho)$，即被选物料在床层中的运动趋势将与其按密度分选时的运动趋势相反。

可见，在实际的流态化分选床中进行分选时，被选物料除了像在静流体中那样因床层的“粘性错配效应”使得重产物由于没有足够的沉降时间而未能进入沉物产品中外，还可能由于加重质颗粒的“运动错配效应”造成轻重产物的同时错配。由粘性曳力、运动曳力和 U_t 的算式可知，随着被选物料粒度的减少，其比表面积增大，从而其沉降末速减小，所受曳力与自身重力之比增大。所以，随着被选物料粒度的减小，分选过程中的粘性错配效应和运动错配效应都有增大的趋势。

综上分析，实际流化床分选中，轻重产物的错配是由床层的粘性错配效应和运动错配效应同时作用的结果；粘性错配效应和运动错配效应随着被选物料粒度的减小而增大，粘性错配效应随着气速增大而减小，运动错配效应在气速过低和过高时都较大，在适宜的气速下，粘性错配效应和运动错配效应都可得到有效的控制。

三、空气重介质流化床干法选煤的实践

（一）实验及中试研究

在理论研究的基础上，进行实验室模型试验，实验模型系统由 150 mm×200 mm 模型机、供风系统、测量系统组成。在该系统上进行气体分布器、风压、风量、加重质物性等有关参数的研究，最终获得了床层密度均匀稳定的流化床，使聚式流化床接近于散式化。在随后进行的模型分选试验中，采用不同粒度、不同密度混合组成的模拟示踪块及不同粒级的煤炭在流化床中进行静态分选试验，取得了很好的效果。

从流化床模型机试验过渡到中试，研究解决了分选过程的连续进行及与之相适应的分选工艺系统与配套设备。中试系统主要

由原煤准备、煤炭分选、加重质净化回收、供风、除尘等部分组成，系统处理能力为5～10 t/h。煤炭的分选是在空气重介质流化床分选机中进行的，该机主要由空气室、气体分布器、分选室、刮板输送装置以及加重质与被选物料的内分离装置组成。入选物料在分选机中的分选过程是：经筛分后的入选物料与加重质分别加入分选机中，来自风包的有压气体经底部空气室，通过气体分布器使加重质均匀流化，在一定的工艺条件下形成具有一定密度的稳定气固悬浮体。入选物料在此悬浮体中按密度分层，轻物悬浮，重物沉降，分层后的物料分别由刮板输送装置逆向输送，经产品与加重质的内分离装置预脱介后排出机外。

中试研究结果表明：空气重介质流化床分选技术是一项高效的干法分选方法，可以有效地分选50～6 mm级煤炭，可能偏差 E_p 值达0.05～0.07。中试的成功为进一步的工业型分选机和工业生产系统的研究开发奠定了坚实的基础，为确定最佳工艺参数提供了可靠的参数。

（二）工业性试验系统与设备

空气重介质流化床干法选煤工业性试验示范厂在黑龙江省七台河市于1992年6月建成，年处理能力为32万t，是“八五”国家重点工业性试验项目，1994年6月通过了国家级技术鉴定和工程验收。

1. 工艺系统

空气重介质流化床干法选煤厂包括：入选原煤准备系统、选煤系统、加重质净化与回收系统、供风系统、除尘系统以及产品的运输系统，详见图7-30所示。

2. 50 t/h空气重介质流化床干法分选机

50 t/h空气重介质流化床干法分选机由空气室、气体分布器、分选室和产品输送刮板等装置组成，如图7-31所示，表7-16是该分选机主要技术指标和结构参数。入选原煤(50～6 mm)采用振动

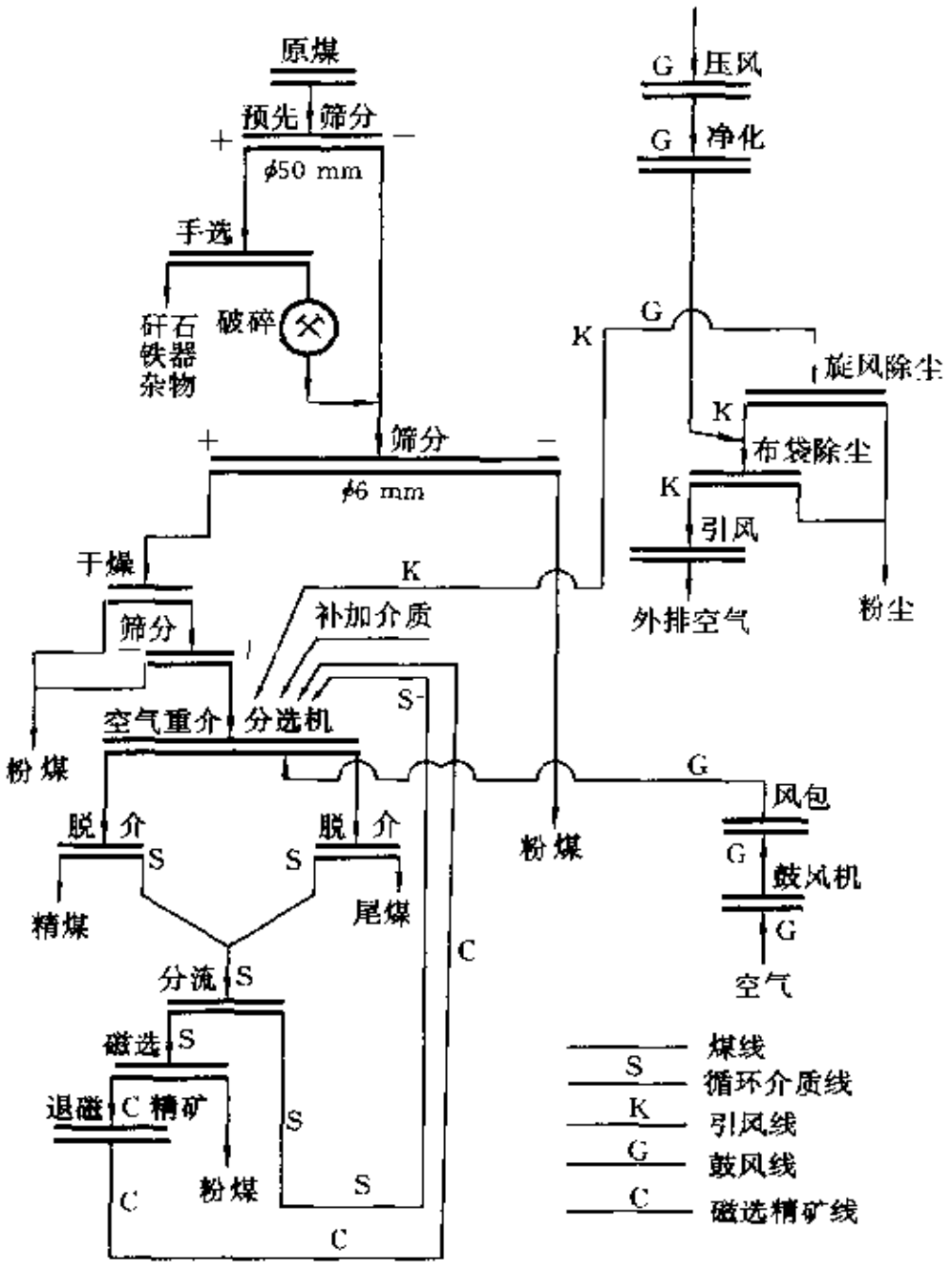


图 7-30　空气重介质流化床选煤工业性试验厂工艺系统

给料机给入分选机，在均匀稳定的流化床中，入选物料按床层密度分层，轻密度物料上浮，重密度物料下沉，无级链刮板输送机分别将浮物和沉物排出机外，完成分选过程。

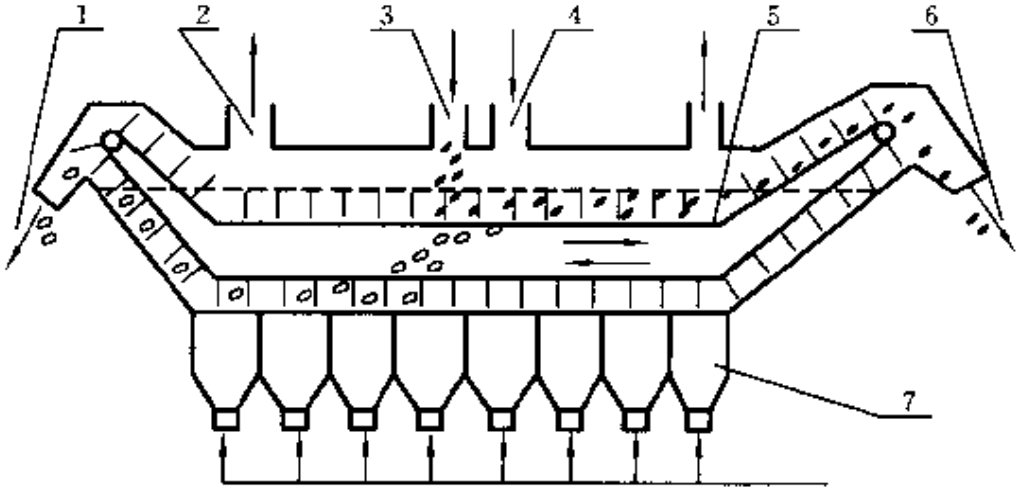


图 7-31 50 t/h 空气重介质流化床干法分选机示意图

1——尾煤;2——除尘口;3——50～6 mm 入选煤;4——加重质;
5——输送链;6——精煤;7——气体分布器

表 7-16 50 t/h 空气重介质流化床分选机主要技术指标和结构参数

1	处理能力/$t \cdot h^{-1}$	50
2	可能偏差(E_p 值)	0.05
3	入选原煤粒度/mm	50(80)～6
4	入选原煤最大外水/%	4
5	吨煤电耗/$kWh \cdot t^{-1}$	0.44
6	水耗/$m^3 \cdot t^{-1}$	0
7	有效宽度/mm	2000
8	有效长度/mm	5000
9	床深/mm	350
10	机重/kg	16000

(三) 工业性分选试验结果与分析

表 7-17 是入选原煤、精煤、尾煤的浮沉试验结果及产品分配率计算,据此绘制产品分配曲线。入选原煤属极难选煤,灰分为

32.75%，结果表明：当分选密度为 1.46 g/cm³ 时，精煤灰分为 14.43%，可能偏差 E_p 值为 0.05，分选数量效率达 90.08%，取得了良好的分选效果。

表 7-17　　产品浮沉组成及分配率计算

密度级 /kg·L⁻¹	原煤		精煤			尾煤			分配率/%
	产率 /%	灰分 /%	占产品 /%	占入料 /%	灰分 /%	占产品 /%	占入料 /%	灰分 /%	
−1.30	25.29	7.90	41.50	24.34	7.90	2.31	0.95	7.96	3.76
1.30～1.35	9.75	13.07	14.51	8.51	13.11	3.01	1.24	12.78	12.72
1.35～1.40	22.18	17.27	30.97	18.16	17.22	9.71	4.02	17.48	18.12
1.40～1.45	7.20	24.08	7.91	4.64	23.68	6.18	2.56	24.80	35.56
1.45～1.50	3.13	30.85	2.50	1.47	30.08	4.01	1.66	31.54	53.04
1.50～1.60	4.32	37.75	1.31	0.77	38.41	8.59	3.55	37.61	82.18
1.60～1.80	5.97	51.90	0.84	0.48	51.71	13.27	5.49	51.92	91.96
+1.80	22.16	82.24	0.46	0.27	78.31	52.92	21.89	82.21	98.78
合计	100.00	32.75	100.00	58.64	14.43	100.00	41.36	58.70	

四、评价与展望

空气重介质流化床干法选煤技术是一项高效的干法分选方法，可以有效地分选 50～6 mm 粒级煤炭，可能偏差 E_p 值可达 0.05～0.07，完全可以与目前湿法分选中最好的重介质分选相比美。世界上首座工业型空气重介质流化床选煤厂的建立和调试成功，为选煤事业展示了新的一页。

空气重介质流化床分选密度调节范围宽，可在 1300～2300 kg/m³ 间调节，最高可达 2300 kg/m³，这是湿法重介选不能比拟的。

该技术大大简化了选煤工艺，省去了复杂而耗资很大的煤泥水处理系统，因而工程投资和生产费用都低于同厂型湿法选煤技术。为我国广大缺水和严寒地区以及易泥化煤的分选开辟了一条有效的干法选煤途径，将产生巨大的企业和社会效益。

扩展分选粒度范围，满足不同入料粒度分选的不同类型空气重介质流化床的进一步研究，将为高效干法选煤的广泛应用提供了可靠的理论基础和技术保证。空气重介质流化床选煤系统与设备大型化的研究已取得很大进展，>50 mm 级大块煤深床型流化床分选及<6 mm 级细粒煤振动流化床分选已完成实验室研究，不久的将来可望实现煤炭(300～0 mm)全粒级高效干法分选。

(撰稿人：骆振福　审稿：陈清如)

第七节　水煤浆燃料制备技术

水煤浆是 20 世纪 70 年代末出现的一种新型煤基流体燃料，国际上称为 CWM (Coal Water Mixture) 或 CWF (Coal Water Fuel)，它含煤约 70%，化学添加剂约 1%，其余为水。其中的水并不能提供热量，在燃烧过程中还会因蒸发造成热损失，不过这种损失并不大，约占水煤浆热值的 4%。可是它却使固体煤炭转化为一种流体燃料，从而带来很多优点。水煤浆可以像石油一样泵送、雾化、贮存与稳定着火燃烧，两吨水煤浆可代替一吨油。燃用水煤浆与直接烧煤相比，具有燃烧效率高、节能和环境效益好等优点，所以也是洁净煤技术中的重要分支。水煤浆经长距离管道输送到终端后可直接燃用，贮运过程是全封闭的，既减少损失又不污染环境，是解决我国煤炭运力不足的重要运输方式之一。

石油是重要的战略物资，我国煤多油少、并致力于控制燃煤污染，所以水煤浆技术在我国受到政府的特别重视。

一、水煤浆在我国能源中的地位

我国是石油的输入国。据测算，到2020年我国石油的自给率只能达到50%。发展以煤代油，减少对进口油的依赖，对我国的能源安全有重要意义。

以煤代油的途径有：改烧煤或水煤浆，煤炭气化与液化。烧煤会增加对环境的污染，水煤浆属物理加工，投资省、成本低、对环境污染少，是取代燃料油的一条重要途径。

水煤浆的洁净煤特性表现在四个方面：

(1) 煤炭是散装堆放，贮运中所损失的3%～5%煤炭会造成对环境的污染。水煤浆的制备、储运过程为全封闭，既减少损失又不污染环境。

(2) 与燃煤和燃油相比，水煤浆可显著减少NO_x的排放。因为它的火焰温度比烧煤粉还低150 ℃左右，可实现低NO_x燃烧。水煤浆燃烧产生的水蒸气有还原作用，可使部分NO_x还原成N_2。白扬河电厂燃用水煤浆，NO_x排放浓度为495.1 mg/dm^3。北京造纸厂对比实测结果表明，在相同负荷与过量空气系数情况下，NO_x排放浓度，烧油为282×10^{-6}，烧水煤浆为102×10^{-6}。

(3) 用洗精煤(硫分<0.6%)制的浆，相同热值排放的SO_2相当于硫分小于1%的低硫油。据汕头电厂测算，该厂5万kW机组改烧水煤浆后，比现烧油每年可减少SO_2排放3500 t。在水煤浆中还可很方便地加入脱硫剂，脱硫效率达到50%。白杨河燃用水煤浆，未加脱硫剂时SO_2排放浓度为627.4 mg/dm^3，1999年8月在水煤浆中添加3%～5%的石灰乳，使SO_2排放浓度进一步降低到255.37 mg/dm^3。

(4) 燃用水煤浆产生的烟尘比燃油高，但采用常规的除尘技术即可达到环保要求。例如，白杨河电厂采用电除尘器，烟尘排放浓度为135.2 mg/dm^3；青岛一台1吨DZS1—0—J小型民用锅炉

采用改进后的干、湿除尘器，烟尘排放浓度只有 82.3 mg/dm³。

采用先进的燃烧技术与烟气脱硫技术，改烧煤粉也是重要的代油途径。燃油炉改烧煤粉的燃料费用低，但投资大、工期长。改烧浆投资为改煤的 1/3～1/2，工期为改煤的 1/3。改烧水煤浆无需增建煤场和制粉系统，占地少，粉尘、噪音污染低。水煤浆为非易燃流体，比燃油和煤粉的安全性能好。

现有油炉改烧水煤浆与改烧煤粉何者为优，目前看法上尚有分歧。对于大量中小燃油锅炉及炉窑，单独建煤粉制备系统与烟气脱硫系统合不合算，煤粉又不便集中制备与分散贮运，此类锅炉与炉窑改烧水煤浆更为可取。至于大型电厂，则应具体分析后再作取舍。

国家对燃煤污染的治理力度加大，许多大中城市禁止工业与民用锅炉烧煤，要求改烧气或油，很多单位难以承受，急于寻找价廉的替代燃料，全国中、小型锅炉有近 49 万台之多，水煤浆在这方面也有很大的市场。

二、水煤浆的质量特征与涉及的科学技术

水煤浆分供德斯古炉造气用水煤浆原料与高浓度水煤浆燃料两种。德斯古炉造气用水煤浆，由于造气时需要水蒸气，其中的煤与水都是必需的原料，所以它对含煤浓度不要求、也不能太高，粒度也可以比较粗，上限可达 1500 μm。此外，气化炉与制浆车间相邻，无需远距输送与长期贮存，对煤浆的稳定性要求也不高。所以制备技术也相对简单一些。

作为燃料用的水煤浆则不然，因为它是一种燃料，所以应具备下列性质：

(1) 为利于燃烧，水煤浆的含煤浓度要高，用水要少，因为水分会造成热损失。通常水煤浆中含有 30% 左右的水。水的汽化潜热不到 2520 J/kg，燃烧 1 kg 水煤浆水分造成的热损失不到 756

J，约占水煤浆热值的4%，正是依靠这点，使水煤炭从传统的固体燃料转化为一种流体燃料。

（2）为便于泵送和雾化，粘度要低，并具有良好的流变特性。通常要求流动时表观粘度要低（剪切速率为100 s^{-1}时不高于1200 MPa·s），存放时粘度要高，即具有剪切变稀的流变特性。

（3）为防止在贮、运过程中产生沉淀，应有良好的稳定性。一般要求能静置存放一个月不产生不可恢复的硬沉淀。

（4）为提高煤炭的燃烧效率，其中煤粒应达到一定的细度。一般要求粒度上限为300 μm，其中小于200网目（74 μm）的含量不少于75%。

使水煤浆能满足其中单项性能并不难，但要同时满足各项要求就会遇到许多困难，因为有些性能间是相互制约的。例如，要使水煤浆中含煤浓度高，就不能多用水；水少了，又会引起粘度高，流动性差；要流动性好，粘度就应低，但粘度低又会使稳定性变差。所以它的制备技术难度大，涉及煤化学、颗粒学、胶体与有机化学及流变学等多学科技术。高浓度水煤浆的制备技术，在20世纪80年代初期只有瑞典和美国掌握，并严加保密。引进技术代价太高，1982年我国自主研制。

要做出符合上述性能要求的高浓度水煤浆，单用细煤粉与水简单地混合起来是无法实现的，还必须采取一些特殊的技术措施，主要有：

（1）要使煤与水能混为一体，至少必须使煤粒能全部为水所浸没。通常情况下，煤粉中颗粒间往往存有较多的空隙，水首先要将这些空隙充满才可浸没全部煤粒，所以耗水量大，难以做成高浓度水煤浆。为了提高制浆浓度，必需使煤的粒度分布具有较高的堆积效率，即颗粒间空隙要少。使空隙最少的技术称“级配”，是制浆的关键技术之一。其中涉及两项技术，首先是要能判定什么样的粒度分布才具有较高的堆积效率；更重要的是如何根据给定的煤炭

性质与粒度组成，合理选择磨碎设备与制浆工艺，使产品能达到具有较高堆积效率的粒度分布。这些问题涉及到颗粒学与粉体技术。

（2）煤炭的主体是有机质，它是结构十分复杂的大分子碳氢化合物。这些有机质的表面具有强烈的疏水性，不易为水所润湿。细煤粉又具有极大的比表面，在水中很容易自发地彼此聚结，这就使煤粒与水不能密切结合成为一种浆体，在较高浓度时只会形成一种湿的泥团。所以制浆中必需加入少量的化学添加剂，通常称为分散剂，以改变煤粒的表面性质，使煤粒表面紧紧地为添加剂分子和水化膜包围，让煤粒均匀地分散在水中，防止煤粒聚结，并提高水煤浆的流动性。由于各地煤炭的性质千差万别，适用的添加剂会因煤而异，不会一成不变。这里涉及煤结构、有机化学与胶体表面化学。

（3）水煤浆毕竟是一种固、液两相粗分散体系，煤粒又很容易自发地彼此聚接。在重力或其他外加质量力作用下，很容易发生沉淀。为防止发生硬沉淀，必需加入少量的化学添加剂，通常称为稳定剂。稳定剂有两种作用，一方面使水煤浆具有剪切变稀的流变特性，即当静置存放时水煤浆有较高的粘度，开始流动后粘度又可迅速降下来；另一方面是使沉淀物具有松软的结构，防止产生不可恢复的硬沉淀。这里涉及煤结构、流变学、有机化学与胶体表面化学。

（4）从以上可以看出，煤炭的制浆效果与煤炭本身的理化性质有着密切关系，制浆用原料的性质直接影响到水煤浆的质量与生产成本。所以，研究煤炭成浆性规律是十分重要的。

三、煤种优选与煤炭的成浆性规律

制浆用煤本身的性质是影响水煤浆产品质量与经济性的重要因素。制浆用煤的灰分、硫分、挥发分、热值及灰熔点应满足燃烧用户的需求。此外，制浆的难易程度，或者说成浆性的好坏也很重要。众所周知，煤种不同，制浆的难易程度有很大的差异。中外学者一

致认为：煤阶越低、内在水分越高、煤中氧碳比(O/C)越高、亲水官能团越多、孔隙愈发达、可磨性指数 HGI 值越小、煤中所含可溶性高价金属离子越多、煤的制浆难度就越大，这些也为我国的研究工作所证实。国外只研究了煤质诸因素各自对制浆的影响，未能就煤炭成浆性作出统一的评价。我国张荣曾教授采用多元非线性逐步回归分析方法，对不同煤阶有代表性煤样的工业分析、灰成分、煤岩显微组分、煤炭表面特性、表面积和孔特性、接触角、吸附特性、含氧官能团、表面电性、煤中可溶性矿物及红外光谱分析等 34 项煤质数据进行统计分析后，首次总结出其中的规律，建立了分析煤炭成浆性的模型和评定指标 D，成功地用于预测煤炭制浆效果和优选制浆用煤。

为适应不同条件下使用，建立了两个计算煤炭成浆性指标 D 的模型。公式(7-47)为需要含氧量数据的模型，公式(7-48)为不需要含氧量数据的模型。

$$D = 7.5 - 0.051HGI + 0.223M_{ad} + 0.0257O^{2}_{daf} \quad (7\text{-}47)$$

$$D = 7.5 - 0.05HGI + 0.5M_{ad} \quad (7\text{-}48)$$

式中　HGI——哈氏可磨性指数；

M_{ad}——煤炭分析基水分，%；

O_{daf}——煤炭可燃基含氧量，%；

D——煤炭成浆性指标。

根据煤炭成浆性指标 D，还可以按下式预测它的可制浆浓度 c。

$$c = 77 - 1.2D, \% \quad (7\text{-}49)$$

需要含氧量数据模型预测的标准误差为 1.706%，不需要含氧量数据模型为 2.116%，

按照煤炭成浆性指标 D，可将煤炭成浆性难易分成四档，如表 7-18 所示。

表 7-18 煤炭成浆性分类

成浆性难易	指标 D	可制浆浓度/%
易	<4	>72
中等	4～7	72～68
难	7～10	68～65
很难	>10	<65

需要指出的是，此处由煤质因素对成浆浓度的估计虽然可供评价煤炭成浆性难易的相对比较，但由于实际的制浆浓度还取决于粒度分布与添加剂配方等其他因素，因此浓度的估计值不可能很准确，只能说是在级配与添加剂基本适用的条件下可制浆浓度的期望值。

这个模型还可以用来分析、判断一种制浆技术的好坏及问题所在。当煤浆实际浓度低于模型预测值的下限时，就应考虑是否这种煤浆的级配或添加剂配方有必要改进；当实际制浆浓度高于模型预测值的上限时，应考虑可能是实际级配与添加剂配方优于常规。至于级配是否适宜，下一节也提供了一种判别方法。如果级配也没有问题，就需要重新研究添加剂配方。这就给整个制浆技术提供了一套完整的分析判断方法。

四、堆积效率与粒度分布间的关系

堆积效率 λ(固体体积占有率)与粒度分布的关系，是水煤浆制备技术的基础理论之一。颗粒的堆积性能不只是水煤浆制备中所需关心的问题，在建材、化工、粉体工程、涂料等工业及农业中的土壤等学科领域也十分重要。这方面已有的研究成果很多，最简单的是单一粒径颗粒的堆积，其次是多种离散粒径颗粒的堆积，最复杂也是最实用的是连续分布颗粒的堆积。

等径球体的堆积是分析实际颗粒堆积的基础。紧密堆积时堆

积效率最高的是呈正四面体堆积，此时的堆积效率 λ 为 0.74（孔隙率 $\varepsilon=0.26$），“粒孔比”B（颗粒直径与孔隙直径之比）为 6.46；堆积效率最低的是呈正六面体的堆积，此时 λ 为 0.52，$\varepsilon=0.48$，B 为 2.44。Scott 与 Ridgway 等人实验研究表明，等径球体随机紧密堆积时的堆积效率约 0.64～0.56，平均为 0.60，$\varepsilon=0.4$，接近以上两种典型堆积的平均值，所以 B 也应接近其平均值 4.45。实际颗粒为非球体，堆积效率低于球体。对于呈多角形的煤粒，Brown 的研究与张荣曾的实验都表明，窄级别煤粒自然紧密堆积时的堆积效率更接近等径球体呈正六面体紧密堆积时的堆积效率（$\lambda=0.52$，$\varepsilon=0.48$），所以 B 也应接近 2.44。多种离散粒径颗粒混合堆积时，小颗粒有可能充填到大颗粒堆积形成的空隙中去，有利于提高粒群的堆积效率，Hudson 曾经指出，要使小颗粒能完全充填到大颗粒空隙中，所需要的粒孔比应达到 5。

实际工作中遇见的多属连续分布的颗粒。研究连续分布颗粒体系的堆积特性必须先建立描述这种粒度分布的数学模型。最常用的粒度分布模型主要有：Rosin-Rammler，Gaudin-Schuhmann 及 Alfred 分布模型。前两种模型在第六章第一节中已有介绍，Alfred 模型是 Funk 教授由 G-S 模型改进而来的，如下式，它克服了当 $d=0$ 时无定义的弊病。

$$y=\frac{d^n-d_S^n}{d_L^n-d_S^n} \tag{7-50}$$

式中　d——某粒度的粒径；

y——小于粒度 d 的粒级含量；

d_L——颗粒体系中的最大颗粒粒度；

d_S——颗粒体系中的最小颗粒粒度；

n——模型参数。

对于连续粒度分布的颗粒体系的堆积效率，用解析法是很难求解的，故多采用物理实验或在计算机上模拟堆积实验方法求解。

对于服从 G-S 粒度分布模型的颗粒体系，Andreason 用实验方法确定，模型参数 n 在 0.3～0.5 时堆积效率最高。Suzuki 等人将多种离散粒径颗粒堆积的计算方法推广到连续粒度分布，得出模型参数 n 在 0.5～0.8 时堆积效率最高。Alfred 大学的 Funk 教授在计算机上进行模拟堆积实验后认为，按 Alfred 粒度分布时 $n=0.37$ 时堆积效率最高，并于 1979 年取得美国专利，在国际上有很大的影响。虽然 Funk 等人的专利很有效，但是水煤浆产品很少符合这种典型的粒度分布模型，用它也无法判断一种实际粒度分布堆积效率的高低，更不适用于水煤浆制备中常遇到的多峰粒度分布。

我国张荣曾发展了一种“隔层堆积理论”。它既可用于多粒径离散颗粒体系，亦可用于单峰与多峰的连续分布颗粒体系的堆积效率计算。它是将任何一种粒度分布，在计算机上按前述“粒孔比”B 的等比级数划分为许多窄粒级，然后隔层进行充填计算堆积效率。所以要按“粒孔比”B 划分成窄粒级，是因为只有这样才可以假定在每个窄粒级内不会相互充填。所以要隔层充填，是因为相邻两层间上层的最小粒度与下层的最大粒度相差无几，无法保证下层粒级都能充填到上层的孔隙中去。此外，采用隔层充填，可使两层的粒孔比（B 的平方）满足 Hudson 指出的要使小颗粒能完全充填在大颗粒孔隙中的要求，即所需要的粒孔比应达到 5。

按照“隔层堆积理论”，可用解析方法求出 G-S 与 Alfred 分布堆积效率最优时的模型参数 n 值。

所谓最优，就像 Furnas 指出的那样，粗粒级的空隙恰能为细粒级所充满。

设某个第 i 粒级的粒度上限为 d，则粒度下限为 d/B。它的下隔层，即第 $i+2$ 层的粒度上限为 d/B^2，粒度下限为 d/B^3。取 ε 为窄粒级的空隙率，ρ 为颗粒的密度。

对于 Alfred 粒度分布有：

第 i 个粗粒级中空隙的体积为：

$$V_0 = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho}\left[\frac{d^n - d_S^n}{d_L^n - d_S^n} - \frac{(\frac{d}{B})^n - d_S^n}{d_L^n - d_S^n}\right] \tag{7-51}$$

第 $i+2$ 个细粒级中颗粒空间占有的体积(包括空隙)为：

$$V = \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho}\left[\frac{(\frac{d}{B^2})^n - d_S^n}{d_L^n - d_S^n} - \frac{(\frac{d}{B^3})^n - d_S^n}{d_L^n - d_S^n}\right] \tag{7-52}$$

令式(7-5)与式(7 52)相等即得出最优解，故最优的模型参数 n 为：

$$\varepsilon = \frac{1}{B^{2n}} \tag{7-53}$$

$$n = \frac{\ln(1/\varepsilon)}{2\ln B} \tag{7-54}$$

对于 G-S 粒度分布，也有同样的结果。

上式表明，ε 及 B 取值不同时，最优的模型参数 n 也会不同。现将前面提及的几种已知堆积模型的 λ，ε 及 B 值，按式(7-54)求出的最优 n 值列于表 7-19。表中数据表明，对于服从 G-S 与 Alfred 粒度分布的物料，按隔层堆积理论，堆积效率最高的 n 值的解析解与前述国外学者的实验结果是相近的。这就间接地证明了按隔层堆积理论来计算堆积效率是可行的。

表 7-19　服从 G-S 与 Alfred 粒度分布等径球体堆积的最佳模型参数 n

选用的堆积模型	λ	ε	B	n
① 等径球体正四面体堆积	0.74	0.26	6.46	0.36
② 等径球体正六面体堆积	0.52	0.48	2.44	0.41
③ 等径球体随机堆积	0.60	0.40	4.45	0.31

对于服从 Rosin-Rammler 粒度分布的物料，按隔层堆积理论

得出的堆积效率最高的模型参数 n 值(有别于 G-S 分布中的 n)为 0.7～0.8。对于任意粒度分布的堆积效率,可按隔层堆积理论编制的软件,在计算机上求得。在计算堆积效率的软件中加入堆积效率与制浆浓度及煤浆粘度间的经验关系的数学模型后,就可预测在有适用添加剂条件下的可制浆浓度。预测值的标准误差为2.77%。

该项技术已成功地用于指导制浆试验研究、分析与改进制浆效果、优化工艺及工业生产调试。

在掌握水煤浆粒度分布方面,国外还有两种建立在"粒度分布范围愈宽,越有利于颗粒间充填"这个简单概念上的评价方法。瑞典 Fluidcarbon 公司采用一个称为 *FCI* 参数来评定粒度分布的好坏。他们认为这个参数小于 10 为佳。

$$FCI = \frac{100 \times D_{SV}}{D_{80} - D_{SV}} \tag{7-55}$$

式中 D_{80}——筛下含量为 80%的粒度;

D_{SV}——表面、体积平均粒度。

日本日挥公司(JGC)采用式(7-56)中的参数 C_{JGC}来控制和评价粒度分布。

$$C_{JGC} = \frac{S}{(\ln D)_M} \tag{7-56}$$

式中 S——按粒度对数分布的标准差;

$(\ln D)_M$——以粒度对数计算的平均粒度。

认为 C_{JCC}大好,并建议制备水煤浆时参数 C_{JGC}应控制在 0.2～0.3 左右。

日挥公司采用的这个参数实际上是数理统计中评价分布离散程度的一种指标,称为变易系数。

这两种评价方法都出自"粒度分布愈宽,越有利于颗粒间充填"这个简单的概念,所以并不完全正确。因为粒度分布宽并不等于各粒级的细度与数量的搭配恰能满足相互充填的需要。此外,由

这些参数也无法估算出所能达到的堆积效率与预测可制浆浓度。

五、水煤浆添加剂

制浆时需要加少量化学添加剂，用量约为煤的1%，以提高水煤浆的流动性与稳定性。添加剂可分为降粘的分散剂、稳定剂及其他一些辅助化学药剂，如消泡、调整pH值、防霉、表面改性及促进剂等多种。在这些添加剂中，不可缺少的是分散剂与稳定剂。

（一）降粘分散剂

习惯上将这类添加剂简称为分散剂，它的主要功效是降低水煤浆的粘度，并非仅仅作分散之用。流体的粘度是流体质点间的内摩擦系数，反映了流体遭受剪切作用时因内摩擦产生的切应力的大小。如果水煤浆中的固体颗粒呈聚结状态，遭受剪切时剪切平面必然会通过这些聚结物，引起较大的机械阻力，并形成许多新的相界面。产生新的相界面也会导致切应力和流体粘度增高。当水煤浆中的煤炭颗粒呈良好分散状态时，颗粒间相互分离，外表还有一层牢固的分散剂分子与水化膜，剪切时不产生新的相界面，颗粒之间的摩擦力也比外表没有吸附添加剂分子和水化膜时要小。所以分散是降粘的必备条件之一。

降粘用分散剂的作用机理可从三个方面得到解释，即：润湿分散作用，静电斥力分散作用及空间位阻与熵斥力分散作用。这三种作用并不相互排斥，而是相互补充。

1. 润湿分散作用

当煤炭表面能充分地为水所润湿时，煤粒表面将形成一层牢固的水化膜，有利于分散。润湿是指固体表面上的气体被液体取代的过程。在讨论水煤浆问题时，润湿是指煤炭表面为水所润湿。制备水煤浆时煤炭颗粒将完全浸没在水中，也就是说原有的固、气界面将为固、液界面所取代。煤炭表面完全被水浸湿时，浸湿前后表面自由能的差 ΔE 为：

$$\Delta E = \gamma_S - \gamma_{SL} \tag{7-57}$$

式中 γ_S——固体煤炭的表面张力；

γ_{SL}——煤炭与水间的界面张力。

实际上，固体的表面张力 γ_S 与固体与液体间的界面张力 γ_{SL} 都无法测出。固体的表面张力可采用 T. C. Patton 修正后的 Young 公式，即式(7-57)。根据煤炭的接触角与水的表面张力 γ_L 进行近似计算，一些煤种按上式计算所得表面张力列于表 7-20 中。

$$\gamma_S = \frac{(\gamma_L - \theta/8)(\cos\theta + 1)}{2} \tag{7-58}$$

表 7-20　　煤炭表面的表面张力

煤种	表面张力$\times 10^5$/N·cm^{-1}	煤种	表面张力$\times 10^5$/N·cm^{-1}
长焰煤	47.2～49	瘦煤	35.6 ～ 37.5
气煤	41.8～46	贫煤	40～42.4
肥煤	33.8～35	无烟煤	41.1
焦煤	30.8～33.2	页岩	>71

固体与液体间的界面张力可根据 Young 提出的界面张力中和原则，按式(7-59)近似计算。

$$\gamma_{SL} = |\gamma_L - \gamma_S| \tag{7-59}$$

按照热力学第二定律，过程前后自由能变化为正功者，该过程可自发地进行。ΔE 愈大，越易于分散。由式(7 57)及式(7-59)可知，提高煤炭的表面张力 γ_S，降低煤炭与水间的界面张力 γ_{SL}，或者说降低水的表面张力 γ_L，将有利于分散。这点已为作者的试验所证实。试验了两种煤，使用添加剂后，煤炭的表面张力大致从 28×10^{-5} N/cm 提高到 64×10^{-5} N/cm；添加剂水溶液的表面张力由水的 72.75×10^{-5} N/cm 降至$(40\sim50)\times10^{-5}$ N/cm；固液间的界面张力从原来的 44.75×10^{-5} N/cm$(72.75\times10^{-5}-28\times10^{-5})$，

降低至(14～24)×10^{-5} N/cm。故 ΔE 由原来的-16.75×10^{-5} N/cm 升高到 40×10^{-5} N/cm 与 50×10^{-5} N/cm，显著地提高了煤粒表面的润湿性。

润湿分散作用是使煤粒在水中分散的必要条件，但并非改善水煤浆流动性的充分条件。所以一些有效的润湿剂，例如除尘润湿剂，在降低溶液表面张力和提高煤炭表面润湿性方面比一些制浆用添加剂更有效，但在降粘方面却不起作用。

2. 静电斥力分散作用

静电斥力分散原理引自胶体稳定性理论中著名的 DLVO 理论。DLVO 理论主要是讨论胶体颗粒在分子间范德华吸引力与颗粒所带电荷间静电力作用下，接触后发生凝结的条件。在有足够的静电斥力作用下，如果颗粒所获外加能量不足以克服能峰，胶体颗粒就不会产生聚结而处于分散状态。胶体体系本来就具有动力稳定性，所以只要胶体处于分散状态，体系自然就可保持稳定。这就是关于胶体分散和稳定的原理。

利用 DLVO 理论来解释水煤浆添加剂的作用机理在国外颇为盛行，有的学者甚至认为添加剂的作用就在于提高颗粒的 ζ 电位，并认为应使 ζ 电位提高到-50 mV。作者认为利用 DLVO 理论来解析水煤浆添加剂的作用机理是片面的，因为双电层对外加离子特别敏感，只要溶液中有少量的外加金属离子，就足以大幅度地降低 ζ 电位，破坏它的分散效应。工业用水及煤炭中可溶性盐类都会使水煤浆中不可避免地含有相当数量的钙、镁离子，所以即使受添加剂的作用，水煤浆中煤粒表面也不可能维持较高的 ζ 电位。实验证明，调整溶液的 pH 值，也可使煤粒表面的 ζ 电位提高到-50 mV 左右，但根本收不到降粘效果。此外，非离子添加剂本身并不电离，它在煤炭表面吸附后当然不会改变表面的 ζ 电位，但对水煤浆却有很好的分散与降粘效果。所以提高水煤浆中煤粒表面的 ζ 电位既不是使水煤浆分散和降粘的充分条件，也不是必要条件。

3. 空间位阻与熵斥力分散作用

所谓空间位阻分散作用，是指使煤粒表面吸附了一层物质后，在颗粒间增加了一层障碍，当颗粒相互接近时，可机械地阻挡聚结。颗粒表面的吸附层具有一定的厚度，当两个带吸附层的颗粒相互接近时，若尚未重叠，相互间不发生作用。当彼此重合时，由于吸附层中的物质运动的自由度受到防碍，吸附分子的熵减少，由于体系的熵总是自发地向增加方向发展，所以颗粒有再次分开的倾向，这就是熵斥力的作用原理。

通过以上三种作用机理的分析，张荣曾认为按胶体稳定性的DLVO理论来解释水煤浆添加剂的作用机理是一种误导。DLVO理论认为，分散作用是依靠提高颗粒的ζ电位，只要ζ电位提高到一定程度(例如－50 mV)就行；还进一步认为，分散好了，体系就可自然保持稳定。但是，双电层对外加离子特别敏感，只要溶液中有少量的外加高价金属离子，就足以大幅度地降低ζ电位，破坏它的分散效应，朱书全的试验数据就证明了这一点。水煤浆中的水与煤炭都会使溶液中含有相当数量的钙、镁离子，所以即使添加了这类添加剂，煤粒表面也不可能维持较高的ζ电位。作者试验过，调整溶液的 pH 值，也可使煤粒表面的ζ电位提高到－50 mV，但根本收不到降粘效果。所以决不可按这种思路去开发水煤浆添加剂。

张荣曾认为，水煤浆主要是靠空间位阻与熵斥力作用进行分散的。分散剂都是一些表面活性剂，它是两亲分子，一端是由碳氢化合物构成的非极性的亲油基，另一端是亲水的极性基。非极性的疏水端极易与碳氢化合物的煤炭表面结合，而吸附在煤粒表面上，将另一端亲水基朝外伸入水中，使煤粒的疏水表面转化为亲水，并形成水化膜，如图 7-32 所示。水化膜中的水与体系中的“自由水”不同，它因受到表面电场的吸引而呈定向排列。当颗粒相互靠近时，水化膜受挤压变形，引力则力图恢复原来的定向，这样就使水化膜表现出有一定弹性。煤粒表面吸附的添加剂分子与水化膜可

产生空间位阻与斥压力效应，使煤粒分散。如果是离子型分散剂，同时还可以使周围聚集更多的离子，这些离子和水分子结合也能形成水化膜，增强分散作用。所以，正确的路线是依靠润湿分散与空间位阻效应来开发水煤浆添加剂。

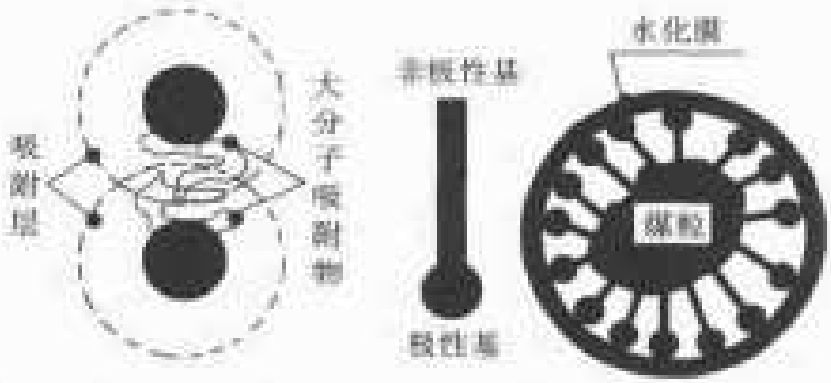


图 7-32　颗粒表面吸附添加剂示意图

表面活性剂溶于水后，按离解与不离解可分为离子型与非离子型两大类。离子型又可按电荷的属性分为阴离子型与阳离子型及两性型三类，所谓两性型是指当溶液偏碱性时显示出阴离子特性，偏酸性时又能显示出阳离子特性。

据曾凡研究，非离子型添加剂的润湿效果及提高表面 ζ 电位的效果虽然远不及离子型，但它的制浆效果最好，主要原因是它的吸附膜厚度大大地超过阴离子型，前者为 200 nm，后者不足 40 nm。按价格，阴离子型最便宜，它与非离子、阳离子及两性表面活性剂的国际价格比为 1∶2∶3∶4。所以制浆添加剂多选择阴离子表面活性剂。

水煤浆添加剂中的疏水基应选择与制浆用煤表面亲和力强的物质，这样可以更好地在煤炭表面吸附，它们都是烃类，多为烷烃与芳烃。亲水基有羟基(OH)、羧基(COOH)、磺酸基(SO_3)、氧乙烯基(OCH_2CH_2)等。品种繁多，结构复杂，应按它的用途和被作用的

对象不同进行选择。

我国在选用添加剂时，遵守两条原则。一是以性能价格比最优为原则，不单一追求添加剂的效能最高；二是按照级配与添加剂互补原则确定适用的添加剂。我国开发的添加剂适用性强，吨浆添加剂费用只相当国外的 1/2～1/3。

（二）稳定剂

稳定剂的作用是防止产生硬沉淀，并使水煤浆具有剪切变稀的流变特性。分散剂可防止粒子间聚结加速沉淀的作用，从这个意义讲，分散剂也兼有稳定作用。所以 DLVO 理论从分散作用出发研究胶体的稳定性理论就是这个道理。但是同样不能按 DLVO 理论来开发水煤浆的稳定剂，因为胶体体系本来就具有动力稳定性，只要胶体处于分散状态，体系自然就可保持稳定。水煤浆则是不具有动力稳定性的高浓度粗分散系，在重力或其他外加质量力作用下，必然要发生沉淀。真正能起到阻止颗粒沉淀的是由稳定剂作用形成的空间结构对颗粒沉淀产生的机械阻力。所以，与DLVO理论的结论恰恰相反，为提高水煤浆稳定性，在高浓度条件下，不是防止而是应该使水煤浆中的颗粒聚结并和周围的水相互交联，形成一种脆弱但又有一定强度的三维空间结构。这样在静置时可有效地阻止颗粒沉淀，即使沉淀也是松软的可恢复的软沉淀；一旦受外力剪切作用，结构受到破坏，粘度又可迅速降下来。能起这种作用的稳定剂有无机盐，一些高分子有机化合物，如聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素(CMC)以及一些微细胶体粒子有机膨润土等。稳定剂的用量视煤炭性质及所需稳定期长短而定，一般为煤量的万分之几至千分之几。

六、水煤浆的磨矿技术

磨矿可用干法，亦可用湿法。但干法磨矿制浆存在许多缺点：制浆厂很难满足干磨时入料水分不能高于 5%的要求，磨矿功耗

大约比湿法磨矿高 30%，干磨时新生表面容易被氧化，增加制浆的难度，安全与环境条件也不及湿法磨矿，所以通常都采用湿法。就湿法磨矿而言，主要是球(棒)磨、振动磨与搅拌磨。这三种磨机所适应的原料粒度与产品细度各不相同，最常用的是球磨。棒磨的特点是产品的粒度比较均匀，粒度分布较窄，不符合达到较高堆积效率的要求，所以单独采用棒磨机制浆是不可取的。但是当采用两磨机双峰级配的制浆工艺时，可选用棒磨机作为粗磨，以便得到较均匀的粗粒产品，为双峰级配创造更有利的条件。

水煤浆燃料要求达到高浓度，又要具有良好的流动性。如何在磨矿过程中使产品既达到一定的细度，又具有较高的堆积效率，是制浆的关键技术之一，传统的通用磨机很难满足这种要求。此外，磨制水煤浆时煤浆中固体的体积浓度远高于建材和选矿用磨机，在高浓度条件下磨矿，传统磨机也不能胜任。国外多是套用传统磨机，在中浓度条件下磨矿，经过滤脱水获得高浓度产品，以多台磨机产品复配方法改善产品的粒度分布。例如，从日本引进的兖日浆厂，采用 2 台磨机；从瑞典引进的北京浆厂则采用 4 台磨机，这种办法工艺复杂。如果仅用 1 台磨机，在高浓度条件下磨矿，能直接获得堆积效率高的产品，虽然难度较大，但确是更好的办法，我国正是选择了这条道路。

磨矿产品的细度与粒度分布与给料的粒度分布、煤炭的物理性质、磨机的类型与结构、磨机运行工况等因素密切相关。掌握它们之间相关的规律，对于水煤浆的磨矿显然是十分重要的，但是至今尚未见国外有这方面技术的报道。为此我国张荣曾研究了磨介的运动规律，磨介对不同粒级的破碎作用，磨矿过程中粒度减小过程的连锁变化规律，以及上述这些规律与磨机结构、运行参数及矿浆浓度与流变性间的关系；提出了磨介运动的散体理论、有用功耗分层计算法、配球理论及磨矿五参数矩阵模型；将它们与级配软件与优化软件相结合，研制出用于磨机结构与运行参数优化设计、合

理配球、磨矿结果预测与磨矿流程优化等专用软件，并与制造厂家合作，生产出系列制浆专用磨机。

该项技术已在多个水煤浆厂的设计中采用，生产实践证明，不但磨机的能力与水煤浆的质量达到了原设计要求，而且水煤浆产品的粒度分布也十分接近设计时软件所预测的结果。图 7-33 是大同制浆厂产品的实际粒度分布（点）与设计的粒度分布（曲线）间关系。

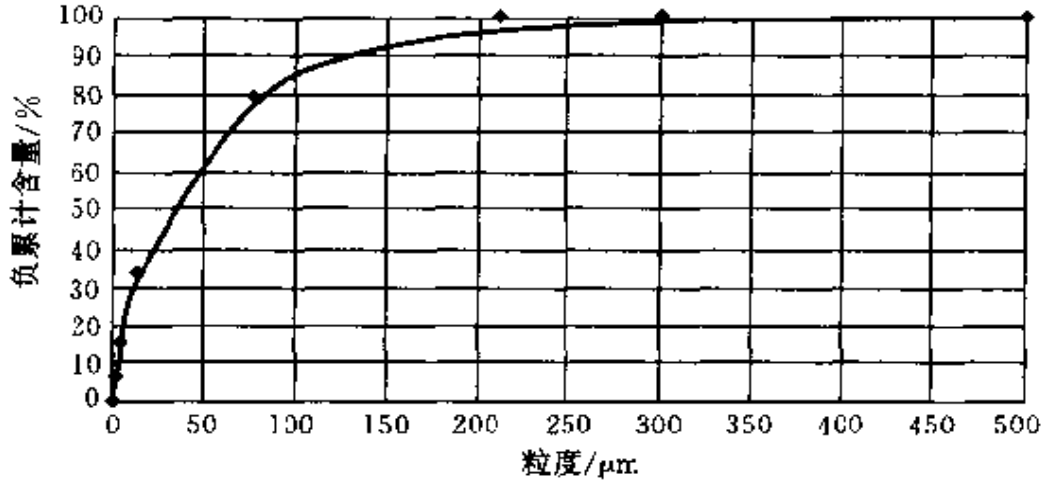


图 7-33 大同制浆厂产品粒度分布

七、水煤浆制浆工艺与优化技术

水煤浆制浆工艺通常包括选煤（脱灰、脱硫）、破碎、磨矿、搅拌与剪切，以及为剔除最终产品中的超粒与杂物的滤浆等环节。为了减少磨矿功耗，除特殊情况，如利用粉煤或煤泥制浆外，磨矿前必须先经破碎。制备工艺取决于原料的性质与用户对水煤浆质量的要求。

如前所述，通常采用湿法磨矿制浆工艺，湿法磨矿又有高浓度磨矿与中浓度磨矿两种方式。中浓度磨矿后产品还要过滤脱水、捏混与调浆。高浓度磨矿磨机的能力则较中浓度磨矿为低，但具有更

多的优点：磨矿工艺简单；有利于产生较多的细粒，改善粒度分布；磨矿过程中分散剂能及时与煤粒新生表面接触，有利于提高制浆效果。图 7-34 是典型的一段磨矿高浓度制浆工艺简图。

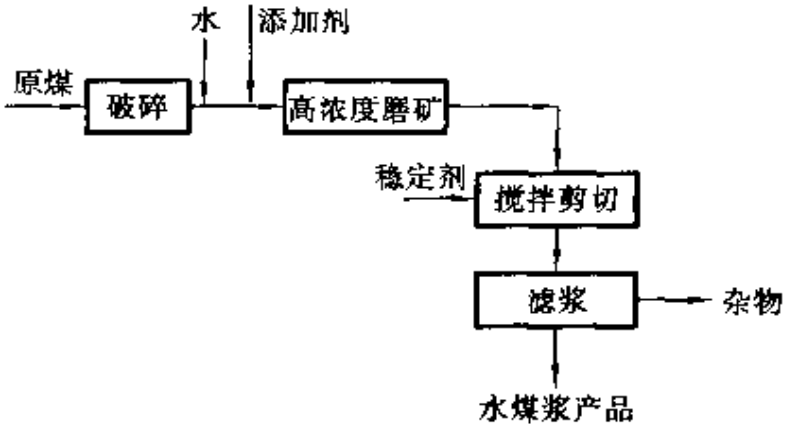


图 7-34　一段磨矿高浓度制浆工艺

国外采用这种制浆工艺的公司很多，美国的 ARC、KVS 公司，日本的日立、COM 公司都采用这种工艺。我们的经验也证明，在良好的工况下运行时，这种工艺可以使水煤浆产品的粒度分布获得 70%～72%的堆积效率，已能满足大多数煤炭制浆的需要，所以是用途最广的一种制浆工艺，我国自己建设的制浆厂都采用这种工艺。

当遇到难制浆煤种时，为了尽可能提高产品粒度分布的堆积效率，我国学者在 1990 年设计大同制浆厂中采用了一种两段磨矿级配制浆工艺，如图 7-35 所示。

粗磨为高浓度磨矿，最好是采用棒磨机。细磨是中浓度磨矿，可以是球磨机或振动磨机。该工艺与意大利和俄罗斯工艺不同之处是，细磨原料不直接来自破碎产品而改用从粗磨产品中分流。这样可大大减小细磨中的破碎比，有利于提高细磨的效率。细磨产品返回入粗磨的目的并不是指望能对它作进一步磨碎，而是用以改善粗磨机中煤浆的粒度分布，降低煤浆粘度，提高磨矿效率。

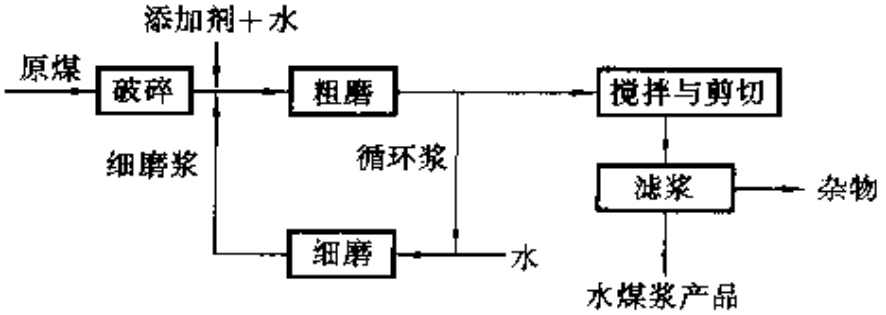


图 7-35 两段磨矿级配制浆工艺

这种两段磨矿级配制浆工艺可否取得实效，在很大程度上是取决于能否正确地掌握两段磨处理量间的配比，以及各自的粒度分布。这个问题可依靠磨矿过程的数学模型与计算机优化技术得到解决。这种工艺虽然有许多优点，但只是在处理难制浆煤种并要求生产高质量水煤浆产品时才有优势。因为其中的细磨环节只起到改善级配的效果，对提高处理能力的作用甚微。所以，当采用一段磨矿高浓度制浆工艺能制出符合用户质量要求的水煤浆时，就没有必要选用这个工艺。

结合选煤厂建制浆厂是我国在发展水煤浆工业中创造的一个宝贵的经验，至今在其他国家中尚未见采用，所以也是我国独具的特点与优点，在我国已取得发明专利。选煤厂是煤炭加工的基地，水煤浆是煤炭加工中的一个新产品，它要求原料质量要稳定，否则很难保证生产出质量稳定的水煤浆。结合选煤建制浆厂，制浆原料的质量就有了可靠的保证。选煤厂还可以根据本矿煤炭资源的特点，合理规划产品结构，从中确定为制浆提供原料的最佳方案。此外，结合选煤厂建制浆厂还可以与选煤厂共用受煤、贮煤、铁路专用线及水、电供应等许多公用设施，从而减少基建投资。

为了合理利用煤炭资源，并减少制浆中磨矿的能耗，结合选煤厂建制浆厂时应尽可能利用其中的细粒煤炭。如果是用粒度小于 13 或 6 mm 的末煤制浆，这种制浆工艺与独立的制浆厂并没有两

样。最有前途是利用选煤厂或矿区的浮选精煤或煤泥制浆。因为这部分煤泥粒度细、水分高，作为单独的产品或掺入其他产品中对装、储、运都有困难，而且不受用户欢迎。有不少选煤厂往往因为这些煤泥无法处理而制约了生产。但是用它来制浆，则因其粒度细、水分适中而恰到好处。这种煤泥只能采用高浓度制浆工艺，是否还要经过磨矿，或使用添加剂，则应视原料性质与产品的用途而定。目前许多煤矿已成功地采用这种制浆工艺，简易地将矿区煤泥制成可就地使用的水煤浆燃料替代原有的烧煤，取得了很好的经济与环境效益。

（撰稿人：张荣曾）

第八节　疏水聚团分选

一、概述

早在20世纪30年代，浮选工作者就已注意到矿物浮选行为与聚团行为之间有一定关系。A. M. Gaudin 在1933年曾报道过黄药对方铅矿有聚团作用。然而，此后很长的一段时间人们主要集中于寻找凝聚与浮选之间的关系。1950年前苏联列宾捷尔指出电解质凝聚与絮凝之间的本质不同。认为矿粒在水中的疏水化导致两个后果："形成一定的接触角及形成疏松的矿粒大聚团"，而"由添加电解质引起的凝聚现象从本质上看与矿粒表面的疏水化无关"。

20世纪70年代初，通过对聚四氟乙烯及石墨的研究发现疏水颗粒在水中的相互作用是吸热过程，颗粒相互粘着的牢固性随温度的升高而增大。水的结构变化在疏水作用中有重要作用。1975年，Warren 通过对白钨矿微粒与粗粒间及微粒间聚团行为的研究，提出了剪切絮凝的概念。他认为，剪切絮凝是一种通过施加足够大的剪切力而使悬浮在表面活性剂溶液中的细粒物料（0.5～10

μm)聚团的现象，并提出剪切絮凝(Shear Flocculation)是一种有别于剪切凝聚的颗粒聚团现象。他进一步指出，湍流搅拌赋予矿粒足够大的动能以克服粒间的排斥能垒，使颗粒互相靠近，而颗粒聚团的形成则要靠疏水颗粒直接接触时产生的"疏水缔合"能。同其他粒间作用能相比，疏水缔合能的数值极大，例如，对于 3 μm 直径的颗粒可高达 $4.12\times10^{-18}\sim4.12\times10^{-17}$ J(1000～10000 kT)。Somasundaran 在探讨方解石—锐钛矿载体浮选中载体形成的原因时指出："油酸吸附层之间的作用看来是矿物微粒和载体形成聚团的根源，因为这种锐铁矿—方解石聚团仅在油酸盐溶液中观察到"。

可见，疏水絮凝现象是一种与凝聚有着本质区别的颗粒聚团现象。

二、疏水絮凝原理

(一) 矿粒的疏水絮凝与表面疏水性之间的关系的实验验证

赤铁矿—油酸钠、菱铁矿—油酸钠、菱锰矿—油酸钠体系的疏水性变化与絮凝的关系示于图 7-36(a)，(b)，(c)。疏水性的变化用接触角(θ)表示；悬浮液的絮凝程度用 E_n。由图可见，当添加一定量表面活性剂后观察到的矿粒絮凝程度随介质 pH 值的变化与疏水性(θ 或 ε)与絮凝程度变化有一致性，二者的极大值吻合得很好。

(二) 疏水絮凝的理论分析

表面活性剂在矿物表面定向吸附，极性基与矿物表面作用，非极性基(碳氢链)向外伸出，矿粒原来的亲水表面部分地或全部地被外伸的碳氢链包围，表面被疏水化。根据疏水作用理论，非极性物质或疏水微粒在水中造成水分子间氢键连接的间断，并引起与其毗邻的水分子结构的变化，即所谓疏水有序化，导致系统自由能增大，作为溶剂或介质的水分子有排斥疏水颗粒的趋向。因吸附表

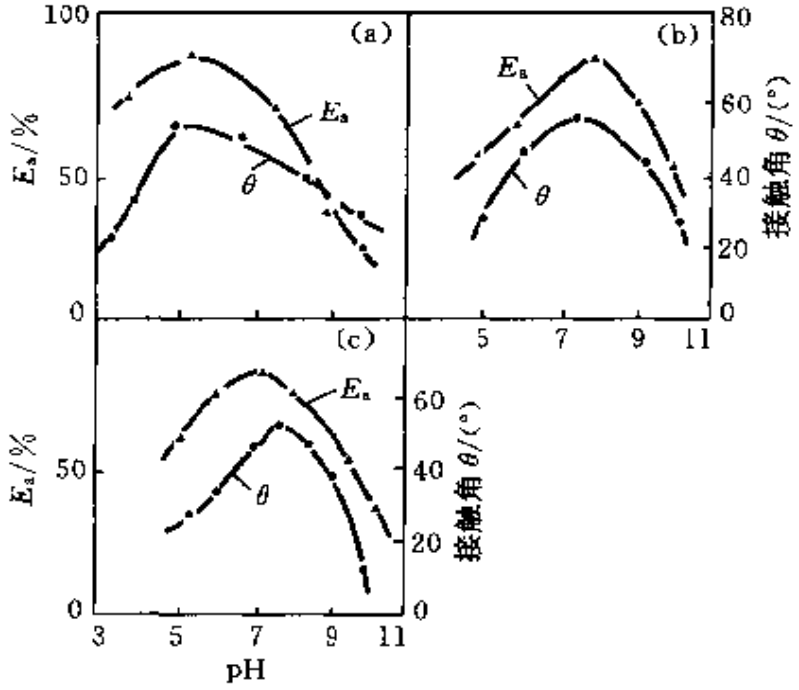


图 7-36　赤铁矿—油酸钠、菱铁矿—油酸钠、
菱锰矿—油酸钠体系的疏水性变化与絮凝的关系
(a) 赤铁矿，NaOl 10^{-4}mol/L；(b) 菱铁矿，NaOl 10^{-4} mol/L；
(c) 菱锰矿，NaOl 10^{-4} mol/L

面活性剂而疏水化的矿粒，在水中受水分子的排斥而互相靠拢，形成絮团，乃是减少固液界面面积、降低系统自由能的自发过程。

当矿粒靠机械搅拌所赋予的动能而互相接近时，此种疏水作用发生作用，产生粒间吸引力。当矿粒接近到双方外伸的碳氢链开始接触时，碳氢链间的交叉缔合疏水作用开始发挥作用，释放出更多的能量。

（三）疏水作用力的计算

粒间疏水作用力及势能的经验公式及疏水缔合作用势能的表达式见第四章第二节。

如前所述，对于疏水絮凝，仅仅考虑粒间双电层静电排斥作用及范德华吸引作用是远远不够的，必须同时考虑疏水作用。对于因

表面活性剂的吸附而疏水化的表面，还必须考虑疏水缔合作用。换言之，疏水絮凝的总作用势能 U_T 应该包括四个部分，如下式所示：

$$U_T = U_R + U_A + U_{HI} + U'_{HI} \tag{7-60}$$

分别按照 DLVO 理论及考虑到粒间疏水作用势能及疏水缔合作用势能计算疏水化赤铁矿的粒间作用势能，计算结果如表 7-21(a)、(b)所示。

表 7-21(a)　疏水化赤铁矿的粒间作用势能(10^{-19})

粒间距离 h/nm	U_R	U_A	U'_T	U_{HI}	U'_{HI}	U_T
1	2.66	−1.50	1.16	−35.68		
1.3	2.64	−1.15	1.49	−33.63	−390.39	−422.53
2	2.60	−0.75	1.85	−29.30	−83.15	−110.60
2.6	2.57	−0.58	1.99	−26.04	0	−24.05
4	2.49	−0.38	2.11	−19.77		−17.66
6	2.38	−0.25	2.13	−13.33		−11.20
8	2.28	−0.19	2.09	−8.99		−6.90
10	2.18	−0.15	2.03	−6.07		−4.04
20	1.72	−0.07	1.65	−0.85		0.8
30	1.34	−0.05	1.29	−0.12		1.17
50	0.79	−0.03	0.76	0		0.76
100	0.19	−0.015	0.175			0.175

表 7-21(b)　粒间作用势能计算的原始数据一览表

计算项目	名称及单位	矿物：赤铁矿
	介质介电常数 ε/F·m^{-1}	7.172×10^{-10}
U_R	矿物颗粒的 ζ 电位/V	-36.6×10^{-3}
	德拜常数 κ/m^{-1}	3×10^{7}
U_A	哈马克常数 $A^{[13]}$/J	0.22×10^{-20}

续表 7-21(b)

计算项目	名称及单位	矿物：赤铁矿
U_{III}	颗粒的接触角 θ	54°
U_{III}	颗粒表面油酸钠吸附分子面密度 σ/m^{-2}	6.21×10^{17}
	颗粒的平均半径 a/m	0.817×10^{-6}

可见，按照 DLVO 理论计算出的粒间作用势能始终为排斥能，与事实不符。如考虑到粒间疏水作用势能及疏水缔合作用势能计算疏水化赤铁矿的粒间作用势能，在较近距离内，疏水化赤铁矿颗粒间相互吸引，产生疏水聚团。

三、疏水聚团分选

近年来，国内外已经研究开发出一系列有效地处理小于 20～30 μm 微细矿粒的分选技术。其中疏水聚团分选法尤为引人注目。凡是矿物颗粒表面经选择性疏水化形成疏水聚团，然后用适当物理方法分离的工艺，均称疏水聚团分选法。例如剪切絮凝－浮选、载体浮选、乳化浮选、球团分选、两液分离等均属疏水聚团分选范畴。剪切絮凝—浮选法在 1975 年提出后已应用于微粒白钨矿石、锡石、方解石、白云石、菱镁矿、铅锌矿、孔雀石及煤泥的富集分选中。曾进行过白钨矿的剪切絮凝分选半工业试验，结果表明，对－15 μm占 40%～70%的白钨矿石试料，用剪切絮凝浮选工艺比常规浮选工艺要好，粗选精矿品位提高 1%，回收率提高 9%；再如，早在 1961 年美国已应用载体浮选法进行高岭土的工业脱杂提纯。

微细矿粒选择性疏水聚团有一系列技术优点：① 较易实现矿粒的选择性聚团/分散控制；② 聚团结构致密，强度较大；③ 许多常规分选设备均可用作其后续分选作业。

（一）疏水聚团分选工艺

疏水聚团分选工艺过程包括聚团调整工序及分选工序。各种疏水聚团分选工艺的区别主要是分选方法的不同，如图 7-37 所示。

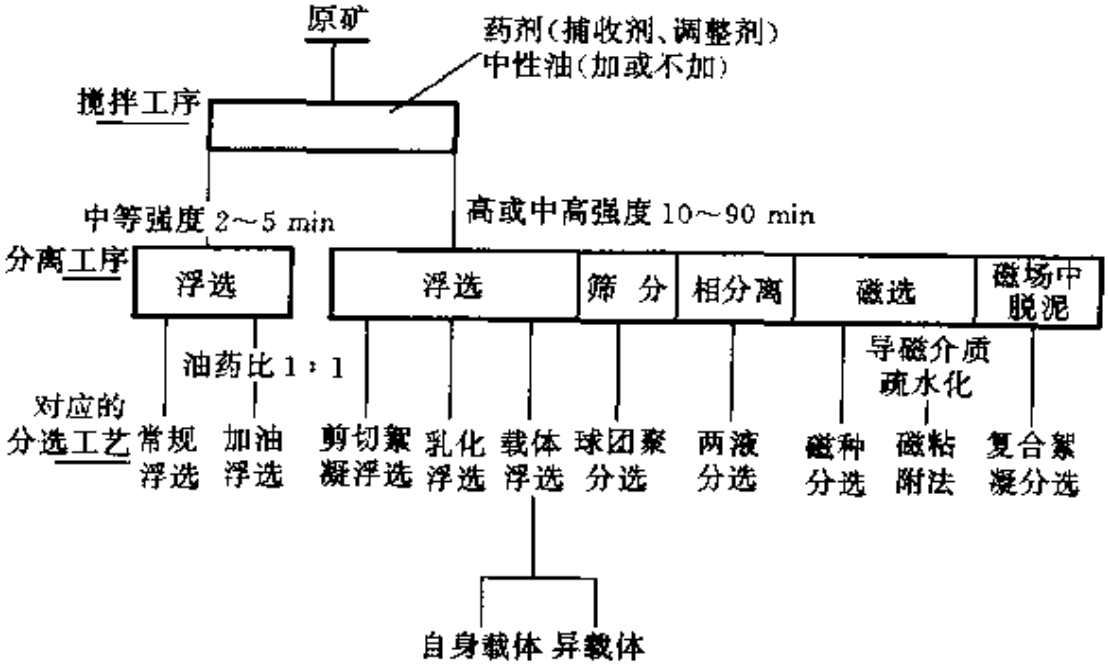


图 7-37 各种疏水聚团分选工艺的基本工序

表 7-22 列举了各种疏水聚团分选工艺及其主要特点。

表 7-22 各种疏水聚团分选工艺及其主要特点

工艺方法名称	对象	工艺要点								实例及规模
		药剂			搅拌方式			分选方法		
		捕收剂	其他	中性油	设备	强度	时间/min	运载体	分离方式	
细粒浮选	锡石	甲苯胂酸	羧甲基纤维素		浮选槽	5～6 m/s	30～50	气泡	浮选	大厂，工业试验
	白钨矿	脂肪酸	水玻璃		调浆槽	中等		气泡	浮选	瑞典，实验室

续表 7-22

工艺方法名称	对象	工艺要点								实例及规模
		药剂			搅拌方式			分选方法		
		捕收剂	其他	中性油	设备	强度	时间/min	运载体	分离方式	
剪切絮凝浮选	白钨矿	(−9 μm)	油酸	水玻璃、Na_2CO_3	搅拌槽	700 r/min	60	气泡	浮选	
油药混合浮选	钛铁矿	塔尔油	乳化剂	柴油	调浆槽	5 kW/t	80	气泡	浮选	芬兰，工业
乳化浮选	锰矿	脂肪酸	磺酸盐	煤油	调浆槽	1100 r/min	10	气泡	浮选	美.实验室
载体浮选	高岭土脱色(锐钛矿)	油酸钠	NaOH	柴油	同上	1600～2000 r/min	气泡	粗粒方解石，气泡	浮选	美，工业
球团聚分选	铁矿脱磷	脂肪酸	$Ca(OH)_2$ Na_2CO_3	中性油	混合成球机或球磨机			中性油	筛分、淘析	加，实验
	煤脱灰分硫分			中性油	同上			中性油	筛分或过滤	加、实验
两液分选	锡石	磺化丁二酸酯		汽油	调浆槽			中性油	相分离	半工业实验
	高岭土脱杂	油酸	水玻璃，氨	煤油	调浆槽	(3～30)×10^4J/t	8	中性油	相分离	半工业实验
团聚磁种分选	假象赤铁矿	油酸钠		中性油	搅拌槽	2050 r/min	10～15		磁选	实验室
磁粘附法	高岭土脱杂	脂肪酸	胺盐	中性油	搅拌槽			导磁介质	磁选	实验室
复合絮凝	菱锰矿	油酸钠	水玻璃						磁场中脱泥	实验室

(1) 添加表面活性剂及调整剂以实现矿粒表面的选择性疏水化,形成疏水聚团;

(2) 形成疏水聚团过程需要强烈及较长时间机械搅拌,搅拌时间通常大于 10 min,使矿浆处于强湍流状态,即搅拌需要输入较大能量;

(3) 多数疏水聚团分选工艺需要添加非极性油以强化聚团;

(4) 可用常规分选手段实现疏水聚团与分散矿粒的分选,分离方式可以是浮选、磁选、脱泥、筛分、相分离,等等。

所有工艺方法的区别仅在于:① 中性油的添加量不同(从零到矿浆体积的 10%以上);② 分离工序中使用的物理手段不同。

下面分别讨论疏水聚团的两个要素:强化要素——非极性油的添加,动力学要素——强烈搅拌的作用。

(二) 强烈的机械搅拌是疏水聚团的形成、长大及聚团净化的主要控制手段

聚团动力学研究表明,机械搅拌是促进疏水矿粒相互碰撞及粘着的必要动力学条件,同时又是破坏较大聚团的主要因素。疏水聚团程度与搅拌转速有一定的关系。同时,疏水聚团的大小及选择性与搅拌的能量输入也密切相关。

疏水化石英及菱锰矿颗粒间最大粘着力的计算结果分别见表 7-23。对于菱锰矿—油酸钠体系,计算所使用的原始数据为:油酸钠浓度为 10^{-4} mol/L,菱锰矿颗粒表面的油酸钠吸附量为 3.85×10^{-6} mol/m^2,吸附面密度 $\sigma=2.62\times10^{17}$ 个/m^2;未加分散剂时,颗粒表面的 ζ 电位值为 -30.2 mV;当分散剂六偏磷酸钠加入量为 5 mg/L 时,ζ 电位值为 -32.5 mV。对于石英—十二胺体系,计算所使用的原始数据为:十二胺用量为 5×10^{-5} mol/L,石英颗粒表面的十二胺吸附量为 2.01×10^{-6} mol/m^2,吸附面密度 σ 为 1.21×10^{17} 个/m^2;未加分散剂时,颗粒表面的 ζ 电位为 -35.6 mV,当六偏磷酸钠加入量为 5 mg/L 时,石英 ζ 电位值为 -37.3 mV。

表 7-23　　粒间最大粘着力 F_{max}　　N

矿物	石英		菱锰矿	
分散剂用量，mg/L	0	5	0	5
按 DLVO 理论计算	7.15×10^{-10}		5.02×10^{-10}	
考虑疏水作用力计算	3.94×10^{-8}	3.81×10^{-8}	4.52×10^{-8}	4.40×10^{-8}

整个疏水絮凝动力学过程可以用图 7-38 描述如下：在疏水絮凝过程初始，颗粒间的碰撞发生在湍流粘性区，聚团很小，由表 7-23 可见，石英、菱锰矿疏水颗粒间最大粘着力为 10^{-8}N 数量级，远大于絮团在湍流粘性区及过渡区所受到流体临界破坏力。疏水絮团能抵抗流体的破坏作用，絮团不被破坏而继续生长。絮凝过程为单一的絮团生长过程。絮团生长速率方程即代表疏水絮凝动力学方程。当疏水絮团尺寸长大到进入湍流惯性区，进一步达到最大絮团粒度时，将受到流体瞬时脉动压差作用而碎裂成小絮团。此时，絮团的生长和破坏并存，最终达到絮凝动力学平衡。在疏水絮凝动力学平衡阶段，其动力学由絮团的生长速率方程和破坏速率方程两部分组成。图 7-38 中粗曲线代表整个疏水絮凝动力学过程，而两条细线 A 和 B 分别代表絮团形成和破坏的分过程。

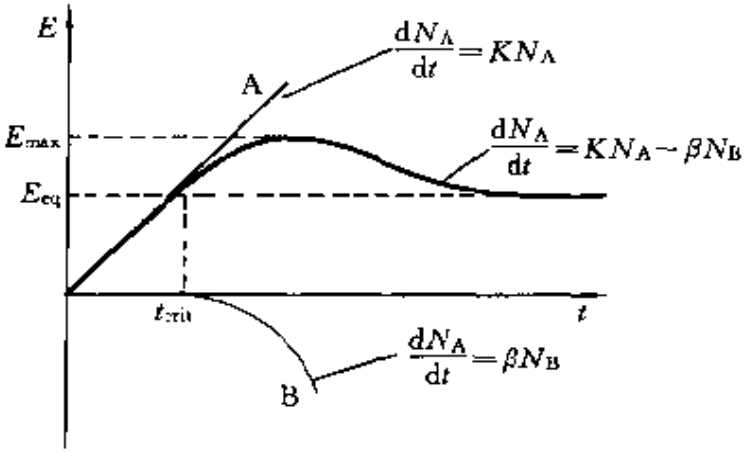


图 7-38　疏水絮凝动力学过程理论模型

图 7-39为实验测得的在不同搅拌速率下菱锰矿颗粒 E—t 关系曲线。可见，在絮凝过程初期，E 值随时间增加呈直线上升。当絮凝过程进行到一定时期，即 $t>t_{crit}$ 时，絮团开始发生明显破坏，经过一个很短时间后，絮凝过程达到动力学平衡，整个絮凝速率近于零。

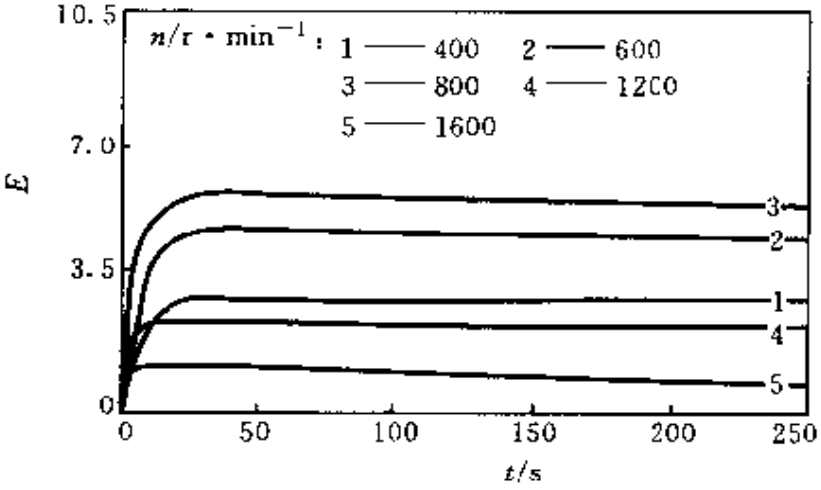


图 7-39 在不同搅拌速率下菱锰矿颗粒 E—t 关系曲线

图 7-40、图 7-41 为三个粒级的菱锰矿、石英颗粒疏水絮凝平衡絮团度 E_{eq} 与搅拌速率关系曲线。由两图可见，在搅拌速率为 800 r/min 或 1000 r/min 时，菱锰矿、石英颗粒的平衡絮团度有一个最大值，且这一现象与颗粒初始粒径无关。

（三）非极性油强化疏水絮团

非极性油的作用主要有三：一是增强颗粒的疏水性；二是形成油桥，增强颗粒聚团的强度；三是作为疏水颗粒的运载工具。随着油用量的增加，它的上述功能逐步依次显现出来。

1. 非极性油强化疏水絮凝的机理

研究表明，非极性油强化疏水絮凝的机理主要是：① 非极性油珠与疏水颗粒发生粘着，在表面展布，使颗粒表面的疏水性得到进一步增强，从而使颗粒悬浮体的疏水絮凝行为强化；② 非极性

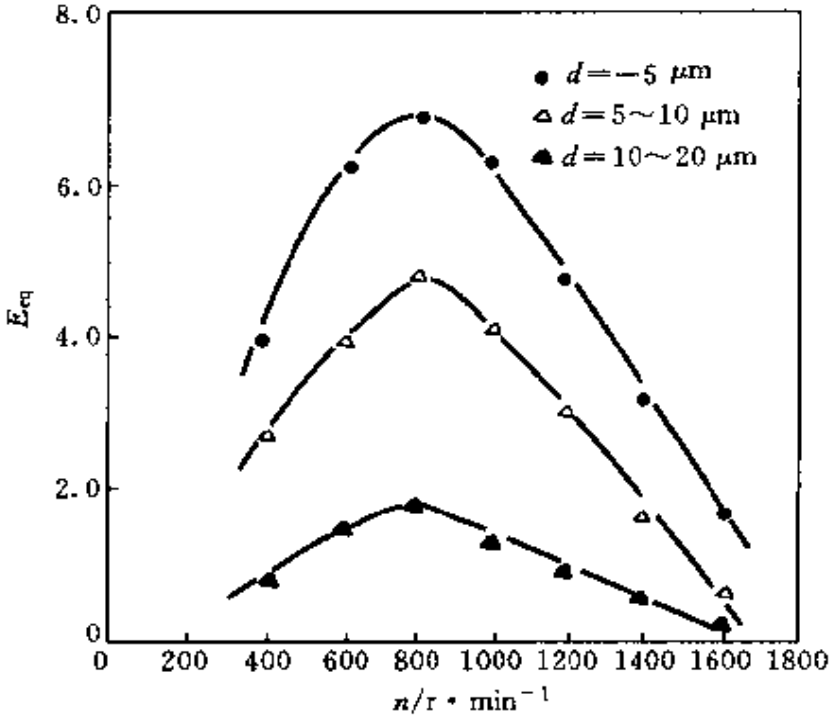


图 7-40　菱锰矿颗粒疏水絮凝平衡絮团度 E_{eq}与搅拌速率关系曲线

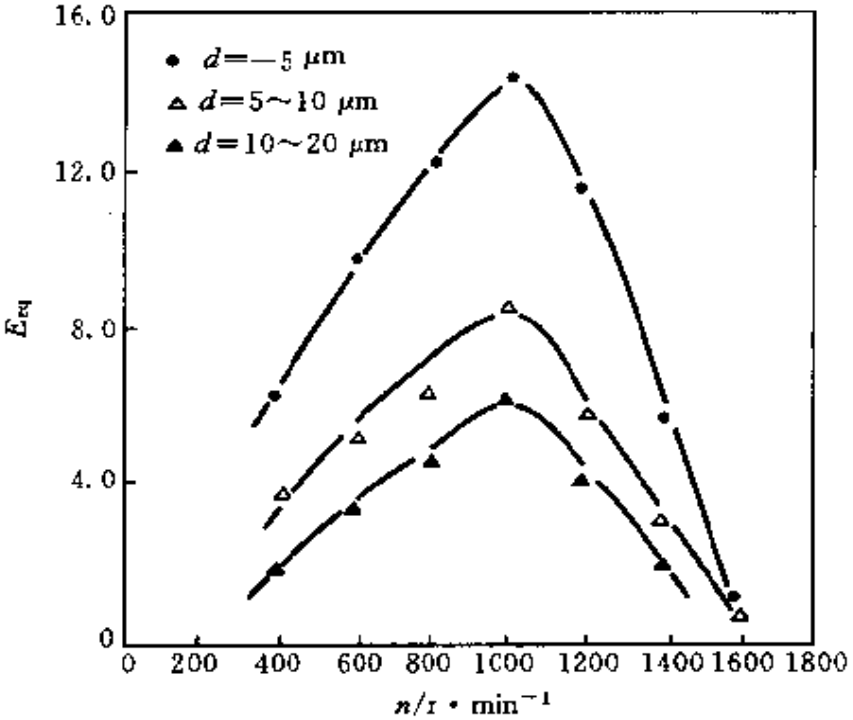


图 7-41　石英颗粒疏水絮凝平衡絮团度 E_{eq}与搅拌速率关系曲线

油在两个疏水颗粒之间形成“油桥”连接，大大地提高了聚团的抗碎裂能力，使聚团能稳定存在和继续生长。

原则上，只要固体颗粒具有一定的疏水性，在水溶液中的非极性油珠就可以与其发生粘着，这是疏水作用力的结果。非极性油珠在疏水颗粒表面展布的程度与固体颗粒表面的疏水性密切相关，颗粒表面的润湿接触角越大，则非极性油珠在颗粒表面的展布面积就越大。

当粘着有非极性油的疏水颗粒接触时便形成油桥，非极性油桥产生极强的附加粘着力，主要由三部分组成，即表面张力引起的附着力、液桥弯曲面引起的毛细作用力和沉入液桥中颗粒的球冠部分所受的浮力。根据计算，颗粒间的油桥力约比疏水力高 1 至 2 个数量级。Klassen指出，非极性油桥赋予颗粒的最大粘着力比无油桥连接的相同疏水颗粒的疏水粘着力大 50～90 倍。可见，油桥的存在，显著地增强了聚团的抗拉伸、剪切等破坏的能力，从而保障了疏水絮团的稳定存在，并使絮团继续长大。疏水化石英微粒的疏水絮凝动力学研究表明，在高转速、长时间的机械搅拌条件下，未加非极性油的体系几乎观察不到明显的疏水絮凝现象，絮团易于破坏；一旦加入了非极性油乳状液，疏水絮凝程度非常强烈。

2. 非极性油添加量的多少是区分不同疏水聚团工艺的主要标志

非极性油的添加量的多少决定了疏水聚团的外形、结构及强度。非极性油用量与疏水聚团结构及疏水聚团分选工艺之间的对应关系示于图 7-42。当非极性油用量为零时，聚团较小，为枝链结构，聚团结构松散、强度较弱，如剪切絮凝。若加入低用量非极性油时，疏水絮凝得到强化，聚团粒度增大。此时的聚团，一部分仍为松散的开放型的枝链状结构，另一部分的枝链开始闭合，这种聚团的结构称为悬摆结构(Pendular State)，在悬摆结构中，非极性油主要在颗粒与颗粒之间的接触处形成油环。随着非极性油用量的进一

步增加，聚团粒度也相应地增大。此时，非极性油除了分布在颗粒间的接触处外，还开始充填聚团中的空隙。但由于非极性油的量少，所以聚团中仍有许多空隙，这种聚团结构称为纤维结构(Funicular State)，它比悬摆结构的聚团要严实一些。随着非极性油用量的继续增大，聚团中颗粒间的空隙全部被非极性油充填，聚团的粒度急剧增大，聚团的强度达到峰值，聚团的外形逐渐变为球形，成为一种致密的球状聚团。这种聚团的结构称之为毛细结构(Capillary State)，如球团聚(或油团聚)分选。如果再增大非极性油的用量，聚团将变得松散，以"糊团"的形式存在。当非极性油的用量进一步加大到油水比约为10%时，分散在水中的非极性油珠从水中吸收疏水矿粒及疏水聚团，疏水矿粒进入油滴中并在油中分散，继而被油滴运载进入油相。

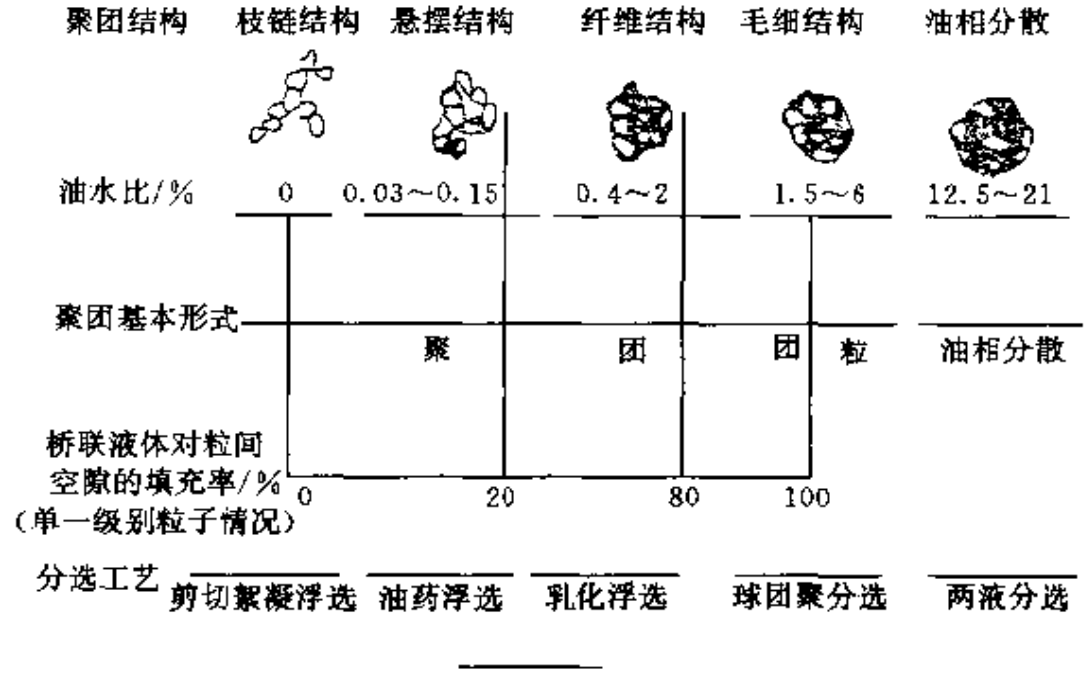


图 7-42　非极性油用量与疏水聚团结构及疏水聚团分选工艺之间的对应关系

除了非极性油的用量外，非极性油的物理性质如分子长度、粘度、密度等对疏水聚团也有重要影响，研究表明，最好的油是保证获得较均匀、较稳定的乳化液的油，如 C_8～C_{18}的烷烃和烯烃油及烷化的芳香族化合物，其粘度应介于$(0.5\sim20)\times10^{-3}$Pa·s之间，以便获得稳定的絮团及有利于缩短搅拌时间。

四、载体浮选

载体浮选(Carrier flotation)的基本原理是以粗粒疏水矿物为载体，背负微细粒疏水矿物，使其粘附在粗粒矿物表面，然后用常规泡沫浮选法进行分离。作为载体的粗粒矿物，可以是异类矿物，如以方解石为载体，从超细粒高岭土中背负锐铁矿，这早在20世纪60年代初已被用来提高高岭土的白度。

载体浮选的物理化学基础是利用疏水化载体矿物和微细粒矿物之间的疏水吸引作用的，并在高能搅拌作用而产生的强湍流条件下，增强粗粒与微细粒的相互碰撞，促进粗粒与微细粒的疏水聚团的形成，大大提高与气泡的粘着概率。

萨梅金等认为，在一定能量耗散率的湍流条件下，粗细粒之间的碰撞速率(载体作用)，要大大超过微细粒之间的碰撞速率。细粒(<10～20 μm)在粗粒(60 μm)表面上的粘附效率，为细粒聚团速率的10^3～10^4倍，这是载体效应的基本动力学依据。邱冠周等指出，粗细粒相互作用，除载体效应外，还有载体裂解—中介作用和粗粒的助凝作用。研究表明，湍流微尺度是衡量粗粒载体效应的良好判据。当加入的粗粒尺寸接近λ_0时，颗粒便随涡流一起运动，这时对微细粒的碰撞速率最大，产生的载体作用也最明显。试验发现，加入粗粒后矿浆中生成大量介于细粒与粗粒之间的团粒。原因之一是细粒先粘附在粗粒上，形成粘附体，随后这些粘附体再受湍流剪应力的裂解作用，脱落形成中间颗粒，此即为粗粒的“中间介质作用”，亦即“中介”作用。可见，正因为粗粒载体的存在，才导致

中间团粒的形成；原因之二是在强搅拌作用下，在粗颗粒与流体之间存在着一个边界层，这一边界层随表征流体和颗粒运动特征的颗粒雷诺数 Re 而变化。当 $Re \geqslant 10$ 时，边界层发生分离，颗粒尾部流线卷曲，直到形成涡环。这种在粗粒尾迹中产生的小尺度旋涡，对促进微细粒的聚团有利，此即为粗粒的助凝作用。

如果被背负的微粒矿物是有价回收对象，则异类载体浮选存在着被载矿物与载体矿物的分离及载体矿物回收再利用的困难。异类矿物载体浮选还有捕收剂用量大的缺点。若用同类矿物的粗粒，负载同类矿物的微细粒，即所谓自身载体浮选，可避免二者的分离工序。分支载体浮选便是自身载体浮选成功的例证。分支载体浮选的特点在于将泥沙分支浮选与粗粒载体效应结合起来，将易浮的较粗粒级分支浮选流程中的精矿，返入难浮的细泥浮选流程中去，以强化细粒浮选。图 7-43(a)和图 7-43(b)分别为单一矿石和共生矿石分支载体浮选的原则流程。分支载体浮选中的载体矿物可以是同种矿物，也可以是具有同种元素的异类矿物，如粗粒黑钨矿负载黑钨矿细泥，粗粒磁铁矿负载细粒赤铁矿，粗粒硫化铜矿负载细粒氧化铜矿等。铜录山氧化铜矿的矿石性质复杂，含泥量大，结合铜含量高，常规浮选的生产指标低，铜精矿品位为 16%～20%，回收率为 78%左右。金属铜多损失在尾矿的细粒级中，其中，－40 μm 占 56.95%，－20 μm 占 43.98%。用分支载体浮选工艺进行了试验研究。先用氧化石蜡皂浮选脱泥，然后按图 7-43(a)，(b)的流程分别进行分支载体浮选，结果列于表 7-

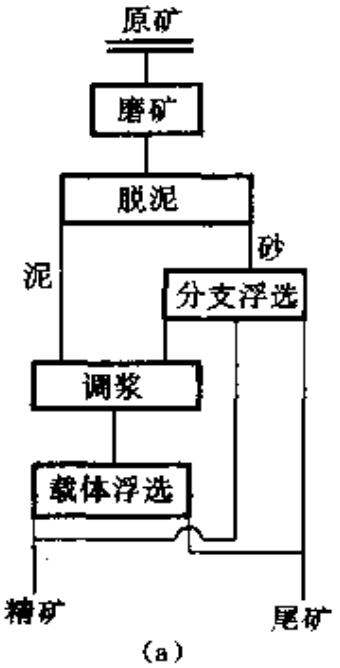


图 7-43(a)　单一矿石分支载体浮选的原则流程

24(a),(b)中。试验表明,对铜录山难选氧化铜矿,用粗粒氧化铜矿精矿,或易浮的较粗粒级硫化铜精矿为载体,加入细泥浮选作业,可明显提高分选指标,铜精矿品位分别为 19.08%和21.24%,回收率分别为86.80%和 88.92%。在铜精矿品位接近的情况下,铜的回收率提高近 10%,药剂用量节约近 30%。用分支载体浮选工艺处理东鞍山赤铁矿、大厂锡矿泥、凡口铅锌矿石,其结果与常规浮选比较,列于表 7-25 中。

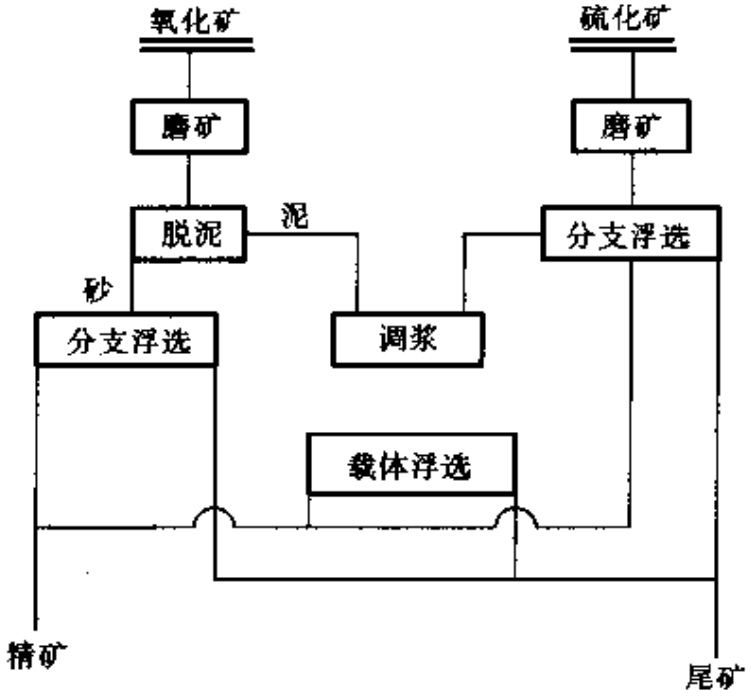


图 7-43(b) 共生矿石分支载体浮选的原则流程

表 7-24(a) 铜录山难选氧化铜矿单一矿石分支载体浮选的结果

流程	产品	产率 /%	铜品位 /%	铜回收率 /%	药剂用量/g·t^{-1}
常规浮选	精矿	7.88	21.73	78.11	Na_2S 5800
	尾矿	92.12	0.52	21.89	丁黄药 1280
	原矿	100.00	2.15	100.00	2号油 129

续表 7-24(a)

流程	产品	产率 /%	铜品位 /%	铜回收率 /%	药剂用量/g·t^{-1}
单一矿石分支	精矿	10.21	19.08	86.80	氧化石腊皂 200
载体浮选	尾矿	89.79	0.33	13.20	Na_2S 5000
	原矿	100.00	2.24	100.00	丁黄药 800
					松油 58
共生矿石分支	精矿	8.22	21.24	88.92	氧化石腊皂 200
载体浮选	尾矿	91.78	0.28	11.08	Na_2S 4000
	原矿	100.00	2.24	100.00	丁黄药 800
					松油 58

表 7-24(b)　铜录山 2 号矿样浮选指标比较

流程	铜品位/%			铜回收率 /%	药剂用量/g·t^{-1}
	原矿	精矿	尾矿		
常规浮选	2.99	14.16	0.442	87.99	Na_2S 600
					丁黄药 600
					松油 180
共生矿石分支	2.94	19.91	0.385	88.64	氧化石腊皂 300
载体浮选					Na_2S 2500
					丁黄药 250
					松油 70
					水玻璃 1000；
					碳酸钠 2143；
					羟肟酸钠 68

表 7-25 东鞍山赤铁矿、大厂锡矿泥、凡口铅锌矿石的分支载体浮选与常规浮选的比较

矿石类型	常规浮选最佳指标		分支载体浮选指标		结果比较	
	品位/%	回收率/%	品位/%	回收率/%	品位/%	回收率/%
东鞍山赤铁矿	31.23	82.30	85.60	87.93	+4.37	+5.63
铜录山氧化铜矿	20.198	82.76	20.76	91.43	+0.562	+8.67
大厂锡矿	0.59	63.96	2.76	67.45	+2.17	+3.49
凡口铅	Pb 5.20	85.40	10.30	94.20	+5.10	+8.80
锌矿	Zr 10.10	96.71	20.95	98.15	+10.85	+1.44

五、其他疏水聚团分选实例

（一）金红石与角闪石（−20 μm）的疏水聚团分选

人工混合矿物中金红石占 10%，角闪石占 90%，粒度为 −20 μm。采用疏水聚团浮选工艺，可获 TiO_2 品位为 71.4%、回收率为 89.0%的浮选精矿；而常规浮选精矿 TiO_2 品位 26.3%、回收率为 45.1%。

（二）从黄铁矿烧渣中回收微粒金

江西洋鸡山金矿产出的黄铁矿烧渣中含微粒金（粒度为 −10 μm）2.94 g/t，难以用常规浮选法回收，采用疏水聚团—浮选工艺可获满意结果。该工艺与常规浮选的主要区别在于除常规浮选药剂外，还添加煤油 1 kg/t，并强烈搅拌 20 min。常规浮选条件及药剂：pH＝9，Na_2S 300 g/t，丁基黄药 200 g/t，丁基铵黑药 200 g/t。分选结果对比见表 7-26。

表 7-26 疏水聚团—浮选与常规浮选结果对比

工艺流程	金精矿品位/g·t^{-1}	金回收率/%
常规浮选	44.00	33.60
疏水聚团—浮选	126.30	51.35

（三）疏水聚团分选用于煤的脱灰

疏水聚团分选成功地用于八一、神木、太西煤的深度脱灰及唐山焦煤的浮选降灰。太西无烟煤的疏水聚团浮选深度脱灰与常规浮选深度脱灰的结果比较见表 7-27，疏水絮凝浮选法制备超净煤的工艺流程见图 7-44。疏水聚团浮选较油团聚工艺所需的非极性油要少许多，仅用一段浮选流程便可获得灰分含量为0.82%、可燃体回收率为 81.25%的超净煤。

表 7-27　太西无烟煤的疏水聚团浮选深度脱灰与常规浮选深度脱灰的结果比较

工艺流程	产品名称	产率/%	灰分/%	可燃体回收率/%
疏水聚团浮选	原煤	100.00	16.65	100.00
	精煤	68.21	0.82	81.25
	中煤	5.63	14.28	5.79
	尾煤	26.16	58.72	12.96
单一浮选	原煤	100.00	16.36	100.00
	精煤	60.14	3.46	69.42
	中煤	14.99	11.68	15.83
	尾煤	24.87	50.39	14.75

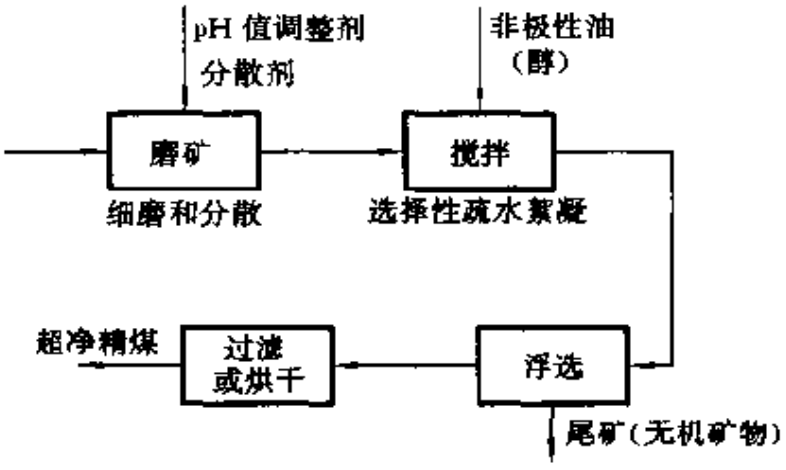


图 7-44　疏水絮凝浮选法制备超净煤的工艺流程

六、疏水—磁复合聚团分选

疏水—磁复合聚团是将疏水作用和磁作用联合施加于微粒悬浮体系，以强化弱磁性微粒聚团的一种分选方法。它是将微粒悬浮体置于外磁场中，然后加入捕收剂(表面活性剂)并进行强烈的机械搅拌。此时，弱磁性微粒受到疏水作用力和磁场力的联合作用而形成选择性聚团。图 7-45 是微粒菱锰矿悬浮体的复合聚团与单一聚团的对比。图中可见，复合聚团显然比单一聚团强烈。扫描电镜分析发现：复合聚团的粒径达 1 mm 以上且其结构较单一聚团致密。

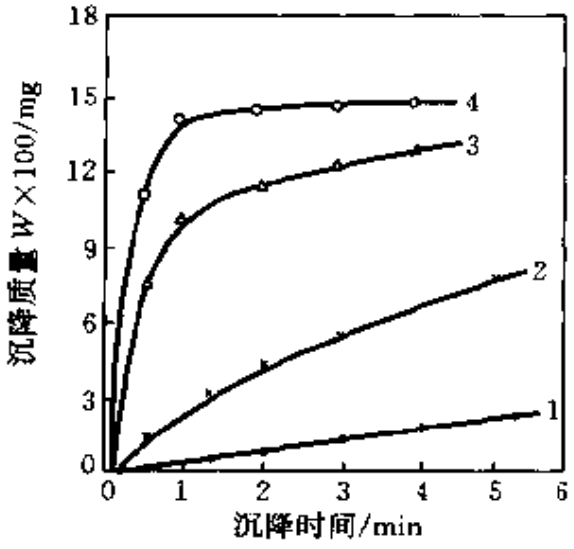


图 7-45 微粒菱锰矿悬浮体的复合聚团与单一聚团的对比

1——分散状态；2——磁聚团；3——疏水聚团；4——复合聚团

疏水聚团分选工艺或疏水与磁复合聚团分选工艺成功地用于富集微细粒嵌布的弱磁性铁矿石。以铁坑褐铁矿为例，其全铁品位为 38.11%，磨至 −34 μm 95.87%、−10 μm 60.53%。调 pH 值，加入分散剂、调整剂及表面活性剂，形成疏水聚团后，再入强磁选机分选。表 7-28 是疏水聚团磁选工艺与单一磁选的分选结果对比。

表 7-28　铁坑褐铁矿石的疏水聚团磁选工艺与单一磁选的分选结果对比

工艺流程	产品名称	产率/%	Fe 品位/%	Fe 回收率/%
疏水聚团磁选	原矿	100.00	38.12	100.00
	精矿	61.31	50.78	81.67
	尾矿	38.69	18.06	18.33
单一磁选	原矿	100.00	38.12	100.00
	精矿	36.70	51.04	48.17
	尾矿	63.30	31.85	51.83

目前，对疏水聚团的形成机制及过程动力学均已有了相当的了解，疏水聚团分选工艺的有效性已经在许多微细粒矿产资源的富集方面得到验证。进一步研究并完善微细矿粒疏水聚团分选的工艺及应用，对 21 世纪极低品位、微细粒嵌布矿产资源的有效开发及充分利用必将有所促进。诚然，微细矿粒疏水聚团分选工艺的推广应用，尚有待于矿石的超细粉碎及微细矿粒脱水技术的发展。进一步改善非极性油的使用及降低强烈搅拌的过高能耗，则是疏水聚团分选工艺自身需要解决的关键问题。

（撰稿人：卢寿慈）

第九节　微细颗粒在静电场中的行为与分离技术

一、概述

微细颗粒的分离技术已越来越引起人们的高度重视，因为随着开采资源的贫化、细化加剧，以及高纯度矿物（煤）在高科技领域应用的需求越来越高、越来越广，使得矿物或二次资源必须经过充分细磨甚至超细磨，使矿物质充分解离，进而分选出高纯度矿物或

对资源进行充分回收利用，作为资源利用的关键一步——选矿，也随之向微细粒分选方面作重点转移。现有的微细颗粒分离技术——小直径旋流器、微泡浮选柱、选择性絮凝、油团、高梯度磁选等都存在如下缺点：分选下限高，当粒度小于 300 网目时，分选效率低；湿法分选伴随着分选过程总存在着不同程度的环境污染；分选的产品随着粒度减小而面临的脱水困难越大，而且投资大、能耗大。

因为干法分选不需水，故省去了昂贵的脱水、尾矿处理和产品干燥等系统，同时大大减少了分选过程中带来的环境污染，因此干法分选具有明显优势。静电分选作为一种微细粒矿物的有效干法分选方法，已在许多领域得到满意的应用，并且将来会在更宽广的领域得到应用。

对于微细颗粒在静电场中的荷电机理及静电分离技术的应用研究在国外已有百年历史。我国从 1958 年开始研究和应用电选设备和工艺。长沙矿冶研究院在静电选设备的研究和电选实践方面做了许多工作，中南工业大学、昆明理工大学等也都开展了高压静电选的理论及实践研究，中国矿业大学在应用高压静电选、摩擦静电选进行微粉煤的深度脱硫降灰方向做了大量的理论及实践研究。

就目前情况来看，电选理论研究成果、研究手段远不能满足指导实际应用的要求，借助于现代科学技术手段对微观的荷电、分离行为机理进行深入、定量化的研究，必将推进静电分离技术的发展，在更广阔的领域中得到应用。

二、矿物的静电分选理论

矿物的静电分选是利用矿物的表面导电特性、摩擦起电特性、介电常数差异等，在矿物经过电场时，利用作用在这些矿物上的电场力以及机械力的差异来进行分选的一种选矿方法。

早在19世纪80年代，人们就设计了物料的电选装置，但电选法在工业上的实际应用只有在研究出了可靠的高压工作电源和良好的绝缘体以后才成为可能。1936年苏联奥洛芬斯基等人发明了以应用电晕放电为基础的新的电选方法，即电晕选矿法，他们的发现和发明大大促进了电选法的进展。在20世纪40年代初出现了摩擦电选，为了处理细粒物料，又相继出现了流态化电选机和振动流化床电选机等，电选理论伴随着电选技术的应用也不断得到发展与完善。

（一）物料的带电理论

在静电分选过程中，使物料充分地、有目的地荷电是至关重要的一步，分选能否顺利进行及分选效率高低，主要取决于颗粒的荷电量及极性。按颗粒荷电的方法不同，相应地有多种静电分离方法。

1. 矿物的电性质

电选过程使矿物带电的方法取决于矿物电学性质及相互间的差异。颗粒的电性主要用电导性、介电常数来表征。

(1) 颗粒的电导性

电导性表示可用电阻率(ρ)或电导率(γ)表示。两者互为倒数，R. M. Fuoss将固体分成三个导电级别：

导体　$\gamma>10^{4}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$

半导体　$10^{-8}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}<\gamma<10^{4}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$

非导体　$\gamma<10^{-8}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$

对于非导体，有时为了度量表面导电能力的大小，又有表面电导率和体积电导率之分。

J. E. Lanver认为，从电选的角度来看，为了更好地区别导体和非导体，可利用放电时间来表示，放电时间短为导体，反之为非导体。例如石英的放电时间为106 s，磁铁矿的放电时间为10^{-3} s。

(2) 颗粒的介电常数

为确定颗粒在电场中所获得的最大电量和带电粒子间的作用力，知道颗粒的介电常数是非常必要的。介电常数 ε 是综合反映电介质极化行为的宏观物理量。电介质在电场作用下极化能力愈强，其介电常数 ε 值则愈大，导电性也愈好，反之则导电性差。

真空的介电常数最小 $\varepsilon=1$；对于导体 $\varepsilon\to\infty$；对于半导体，其介电常数介于导体、绝缘体介电常数之间。粉体介电常数的精确测量比较困难，受很多因素的影响，同时应对计算公式进行理论修正。

2. 颗粒带电的机理

选矿过程中，物体带电的方法很多，主要有感应带电、接触带电、电晕带电等。

(1) 感应带电

将物料置于电场中，导体颗粒将受到电场的静电感应作用，在其两端各自出现与相近电极符号相反的电荷[如图 7-46(a)]。如果将其中一种电荷移走，如通过接地，则颗粒上只剩一种电荷，如图 7-46(b)所示。这种带电方法叫做感应带电。其实质是电场力作用使颗粒内的载流子发生移动造成的。非导体颗粒在电场中只能被极化，虽然也呈现正负电荷中心偏移，但其两端的电荷是束缚电荷，不能被移走[如图 7-46(c)]。因此，电性上仍然是中性的。

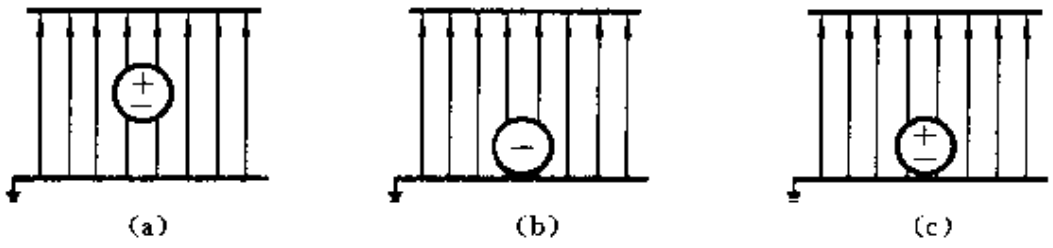


图 7-45 感应带电示意图

在有些文献中，将矿粒与带电电极直接接触带电，称之为传导带电或接触带电。从物理学角度来分析其带电机理与感应带电是

一致的，都是在电场力作用下由颗粒内载流子的定向移动形成的，如图 7-47 所示，导体矿粒内电子在电场力作用下向正极板运动，颗粒内过剩正电荷。导体颗粒的带电过程相当于电容充电过程，其带电量可由下式计算：

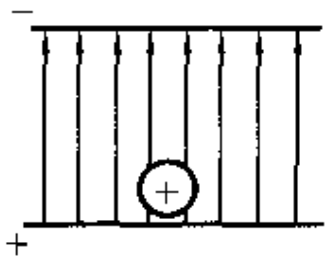


图 7-47　传导带电示意图

$$Q = CU(1 - e^{-\frac{t}{RC}}) \qquad (7\text{-}61)$$

式中　Q——矿物颗粒在 t 时间内获得的电量，C；

C——矿物颗粒的电容，F；

U——矿物颗粒的平衡电位（数值上等于极板间电位差），V；

R——矿物颗粒与带电电极的接触电阻，Ω；

t——矿物颗粒与带电电极的接触时间，s。

由此可见，颗粒导电性越好，带电量越大；带电量与带电时间的关系如图 7-48 所示。另外，颗粒带电量随两极间电位差增大而增加。这也正是在静电选过程中所用直流电压越高，分选效果越好的原因。

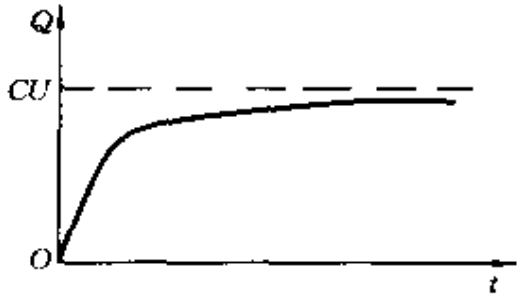


图 7-48　带电量与带电时间的关系

（2）电晕带电

在电选过程中，用一根细电极丝和接地滚筒组成对电极，并在电极丝上施加高电压，这就形成了极不均匀电场，在细导线附近电

场强度及梯度很大，而靠近接地滚筒附近电场强度很小，当电压逐步升高时，在细导线附近的空间，电场强度首先达到电离临界值，在这个范围的空间里，空气最先电离，继续升高电压，在电极丝附近，电离进行强烈，大量正、负离子产生出来，并向两极高速运动，同时伴随着淡蓝色的辉光和轻微的嘶嘶气体爆裂声，这种特殊形式的气体放电称为电晕放电，图 7-49 为电晕发生过程。颗粒的荷电是在电晕区边界到滚筒电极之间的区域内进行的，该区域内含有大量负离子和少量自由电子，颗粒通过该区域时，受其中的离子和电子碰撞而荷电。

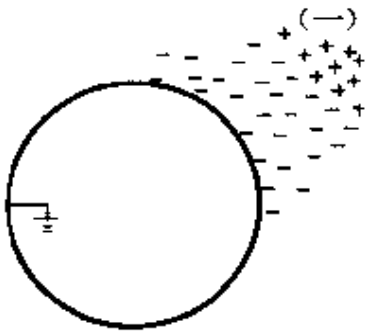


图 7-49 电晕放电示意图

微细颗粒在电晕电场中荷电有两种机理，场致荷电和扩散荷电。

场致荷电时，离子在外加电场的影响下作有序运动，并与矿粒相碰撞，使之带电，当颗粒直径大于 1 μm 左右时，以场致荷电作用为主。

扩散荷电时，是由于离子作无规则热运动，与微粒碰撞带电，对于直径小于 1 μm 粒子以扩散荷电效应为主。

微粒吸附上离子后，就成为荷电粒子，电选过程中主要考虑场致荷电作用。

出现电晕时的电极电压称为起始电晕电压，电晕起始电压取决于电极的形状、电极之间的距离、气体的性质等。

半径为 R 的导体和与它平行距离为 h 的平板之间电晕放电的起始电压有如下关系：

$$U_i = E_Q R \ln \frac{2h}{R} \tag{7-62}$$

式中 E_Q——刚产生电晕放电时的起始电场强度。

从上式可以看出，电晕电极的半径 R 增大，电晕起始电压也增大，所以在电选中，电晕电极一般都采用约细度为 0.2～0.4 mm 的金属丝作电晕极以降低起始电压。

矿物颗粒在电晕放电场中由于吸附离子或电子所得到的电量与电场强度、颗粒的表面积以及颗粒的介电常数有关，可用下式表示：

$$Q = 1 + 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}r^2E\frac{\pi knet}{1 + \pi knet} \tag{7-63}$$

式中　Q——颗粒在电晕电场中 t 时间内获得的电量，C；

ε——颗粒的介电常数；

r——颗粒半径，m；

E——颗粒所在处电场强度，V/m；

n——电晕电场中粒子浓度，个/m^3；

k——离子迁移率，m/s；

e——电子电量；

t——颗粒荷电时间，s。

由上式可以看出粒度相同，介电常数不同的矿物颗粒，它们在电晕电场中得到的电荷不同，介电常数大的得到的电荷多，介电常数小的得到的少。

介电常数相同，粒度不同的颗粒，所得电荷也不相同。

(3) 接触带电

两个不带电且表面功函数不同的粒子，经相互接触再分离后，各自带上等量异号电荷，称之为接触带电。当两颗粒相互碰撞或表面接触相对运动时，都会产生接触带电现象，有些文献中又称之为摩擦带电(或碰撞带电)，实质上摩擦碰撞过程只是保证多次强烈的接触而已，因此，称之为接触带电更确切。

接触带电机理如图 7-50 所示，其中(a)表示两个不带电金属球；(b)表示当两者相接触时，由于“隧道效应”的作用，B 球充满带

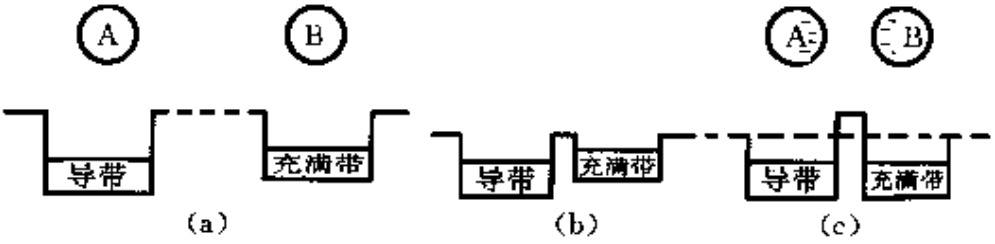


图 7-50 接触带电机理示意图

的电子进到 A 球的导带，使 A 球带了负电，B 球带了正电；(c)表示 A，B 球的电位达到平衡的状态，此时如果将 A，B 球分离，则各自都带电，带电量可由下式表示

$$Q = \frac{(\varphi_1 - \varphi_2)R_1R_2}{300(R_1 + R_2)} 1.151\lg\frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} + \zeta\varphi\frac{\eta\sqrt{a}}{M} \tag{7-64}$$

$$\zeta = 10.13 - 1.51\lg\{\varphi^{1/2}[28.9 + 12.24\varphi^{1/2} - 2.5\lg(\eta\sqrt{\mu}/M)]\} \tag{7-65}$$

$$\varphi = \frac{(4\varphi_1 + \varphi_1^{1/2}\varphi_2^{1/2} + \varphi_2)^2}{9(\varphi_1^{1/2} + \varphi_2^{1/2})^2} \tag{7-66}$$

式中 $\varphi_1 - \varphi_2$——接触电位差；

R_1, R_2——球的半径；

η, M, μ——参数，η 在 1～100 范围内，M 是最终电位和接触电位差之比，μ 是与接触加速度有关的变量。

当 $R_1 = R_2 = R$ 时，每个球最大比带电量(C/g)为

$$q = 1.33 \times 10^{-13}(\varphi_1 - \varphi_2)\frac{1.151\lg R + 8.5}{\rho R^2} \tag{7-67}$$

式中 ρ——粒子的真密度。

粒子带电的符号由上面公式可知，表面功函数小的颗粒将带正电。

(4) 其他带电方法

其他的带电方法有利用压电效应和热电效应等，使颗粒获得电量。

（二）静电分选技术分类

电选机的种类很多，根据带电方法可分为静电电选机、电晕电选机、接触电选机（摩擦电选机）等。

1. 静电电选机

静电电选机主要指颗粒靠感应带电的一类电选机，包括筒式、板式、网式等，如图 7-51 所示。

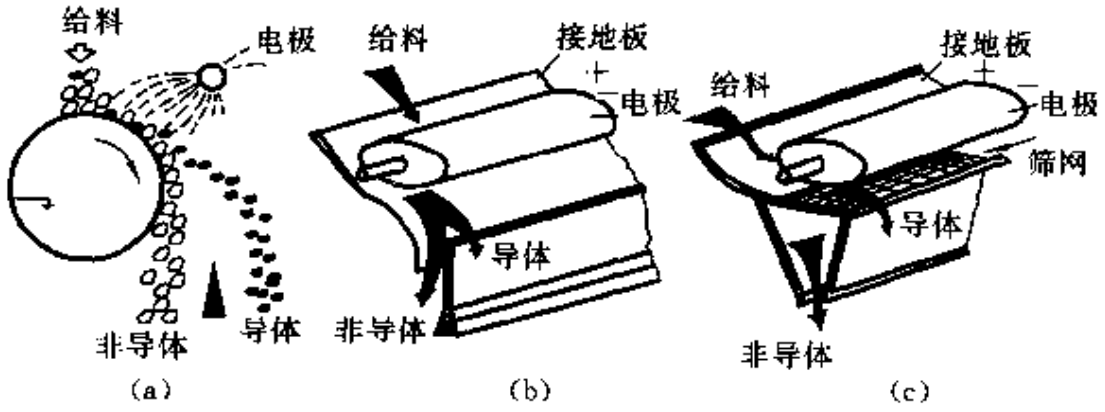


图 7-51　静电电选机原理图

以图 7-51(a)中筒式静电电选机为例，矿粒给到接地滚筒上，在高压静电极所形成的强静电场作用下，导体矿粒感应带上正电荷，并受到电场力的提升作用，偏离在无电场存在时的正常轨迹，而被抛落到滚筒前方，导电性较差的矿粒由于不能很快获得正电荷或只是被极化，从而在离开静电场作用区后即按正常轨迹落下，从而实现了与导体矿粒的分离。

图 7-51(b)、(c)两种机型中，物料靠自重沿接地板进入由大曲率半径电极产生的静电场中，导体矿粒被感应带电而吸向带电电极，从而与非导体矿粒分离。

2. 电晕电选机

电选过程中如果粒子由电晕电极产生离子带电，并根据其个体表面导电性质差异来分离，这种分选机叫电晕带电电选机，有时

也简称高压电选机。图 7-52 为电晕电选机示意图。

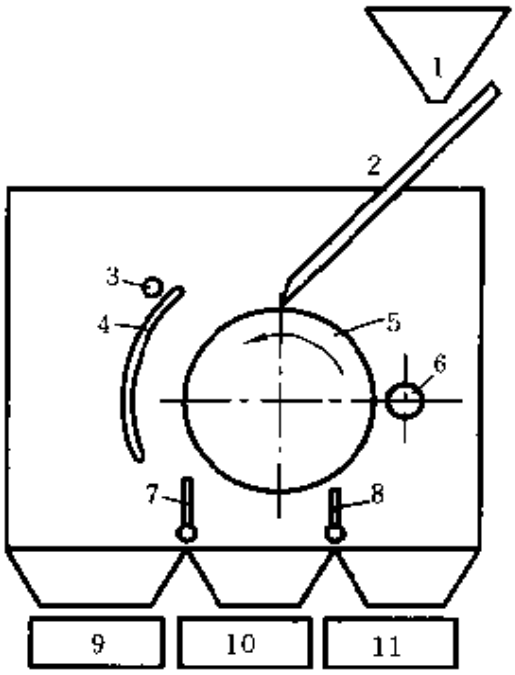


图 7-52 滚筒型电晕电选机示意图

1——给矿斗;2——给矿槽;3 偏转电极;4——电晕电极;5——圆筒;6——毛刷;7、8——分隔板;9、10、11——接矿槽

在给矿斗 1 和接地滚筒 5 之间装有倾斜的给矿槽 2,使物料以均匀薄层给到圆筒 5 上,偏转电极 3 和电晕电极 4 上通入高压直流电(通常有负极性),圆筒 5 接地,当电极电压达到一定值时,电晕电极 4 和圆筒 5 之间产生电晕放电,而偏转电极 3 与滚筒 5 仅产生静电场。

分选时,物料从给矿斗 1 沿给矿槽 2 给到滚筒 5 的表面,随着滚筒旋转而进入电晕放电区。电晕放电产生的离子使所有的矿粒都得到负电荷。导体矿粒由于与滚筒之间的接触电阻小,其电荷经滚筒 5 很快传走,并感应带上正电荷,在电场力及机械力的作用下抛离滚筒,收集在接矿槽 9 中。非导体矿粒与滚筒之间的接触电阻大,不易将电荷传走,由于镜像力作用吸在滚筒表面,随着滚筒的

转动带到滚筒的后部，被卸矿毛刷 6 刷下，收集在接矿槽 11 中。半导体颗粒或未能充分放电的导体矿料则落入接矿槽 10 中。偏转电极 3 的作用与静电电选机中静电极作用一样，使导体矿粒的运动轨迹更偏离滚筒。分隔板 7 和 8 的位置可以调节，以控制分选产品在各个接矿槽中的分配。

3. 摩擦电选机

应用接触带电方法使矿粒带电的分选机叫做摩擦电选机，图 7-53 为一种用于微粉煤分选的接触带电电选机示意图。

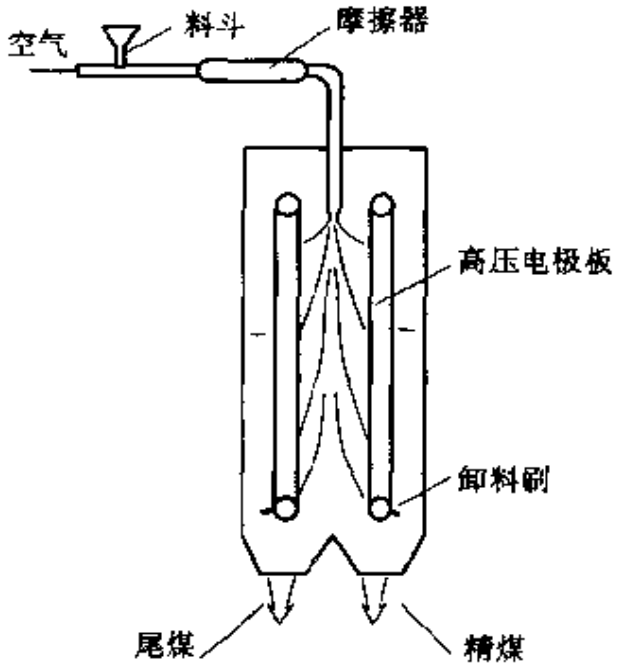


图 7-53　接触带电电选机示意图

微粉煤经料斗给入管路中，经高速气流携带进入摩擦器，通过颗粒之间以及颗粒与摩擦器表面相互碰撞摩擦，使煤与矿物质带上相反极性的电荷，经喷嘴给入静电场后，煤与矿物质因带的异性电荷，从而向相反方向运动，达到煤与矿物质分离的目的。

4. 热电效应电选机

当晶体加热时，晶体表面出现带电现象，叫热电效应。利用这

一现象可以对该类物质实现静电分选。该分选机与静电电选机结构基本相同，只是在料斗中设有加热装置。如水晶与长石的分选，用加热器加热了的被分选粒子，从旋转滚筒上方下落并冷却，水晶因有热电效应而带电，附着在滚筒上，长石却被滚筒以离心力作用甩出。

电选机还有其他一些结构形式，在这里不再一一列举。

三、矿物电选实践举例

静电分选技术已广泛应用于非金属矿、有色金属、黑色金属的分选，同时应用于微细煤的深度脱硫降灰的研究也已得到了许多国家的重视和研究。

（一）非金属矿的电选

金刚石导电性差，而它的伴生矿物导电性一般较好。因此，利用电选法可使金刚石与伴生矿物分离，如表 7-29 为分选指标，如图 7-54 为某矿的分选流程。

表 7-29　　分选指标

粒级 /mm	精矿		中矿		尾矿	
	产率/%	回收率/%	产率/%	回收率/%	产率/%	回收率/%
2～4	4.34	90.32	20.53	5.38	75.13	4.30
1～2	1.59	93.77	14.84	4.34	83.57	1.89
0.5～1	1.04	90.41	7.98	5.41	90.98	4.18

（二）有色及稀有金属矿的电选

某选矿厂磁选尾矿经重—浮选后得钛粗精矿，再用国产 YD—3 电选机精选，电选结果见表 7-30，工艺流程如图 7-55 所示。

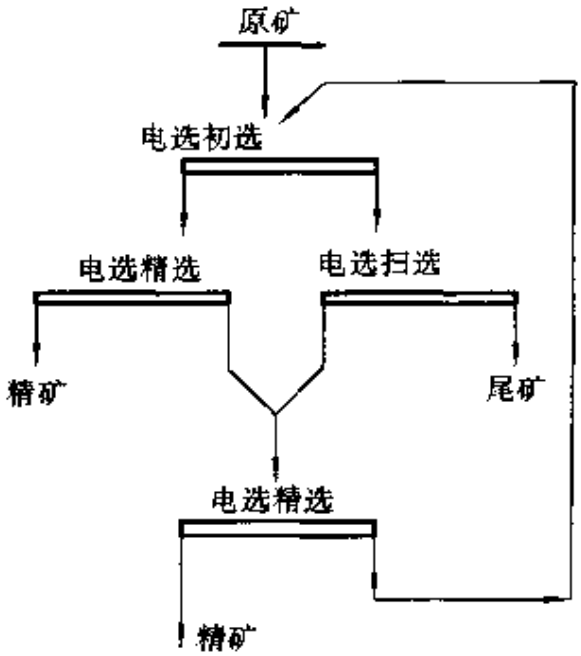


图 7-54　金刚石电选流程图

表 7-30　　电选结果

产品名称	产率/%	品位 TiO_2/%	回收率 TiO_2/%
精矿	54.44	49.75	84.93
尾矿	45.56	10.54	15.07
给矿	100.00	31.88	100.00

（三）黑色金属矿的电选

图 7-56 为锰矿石电选试验流程。通过试验表明电选法优于跳汰法，电选 Mn 回收率 84.13%，跳汰 Mn 回收率 74.4%，电选精矿品位 Mn 27.4%，跳汰精矿品位 Mn 26.22%。

（四）微粉煤的电选

中国矿业大学对应用高压静电选和摩擦电选对微粉煤深度脱硫降灰进行了大量试验研究，取得了令人满意的结果。

1. 静电选结果

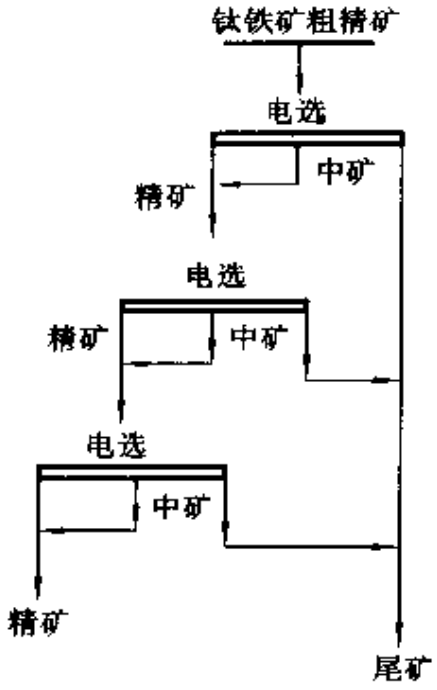


图 7-55 钛铁矿粗精矿电选流程图

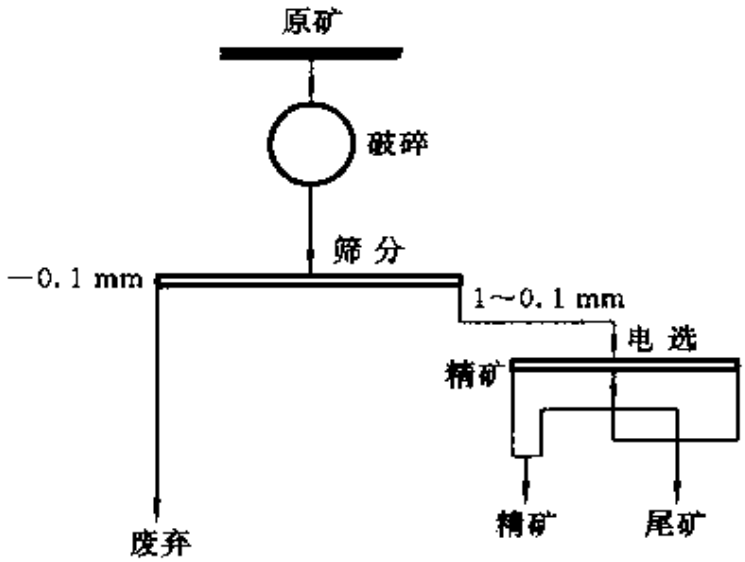


图 7-56 锰矿石电选流程图

图 7-57 为应用电晕电选机分选 0～0.5 mm 粒级微粉煤的分选流程，可以看出脱硫降灰效果明显。

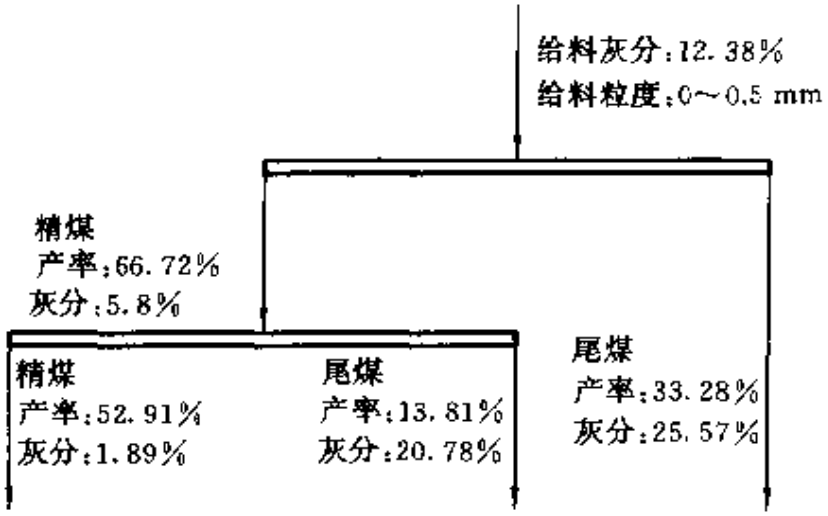


图 7-57　微粉煤静电选流程图

2. 摩擦电选结果

应用摩擦电选可制备低灰精煤，因为摩擦电选可处理－320 网目的微细粒级煤，在这个级别中，大部分矿物质已得到充分解离，因而精选的潜能大，效果好。图 7-58 为中试试验结果之一。

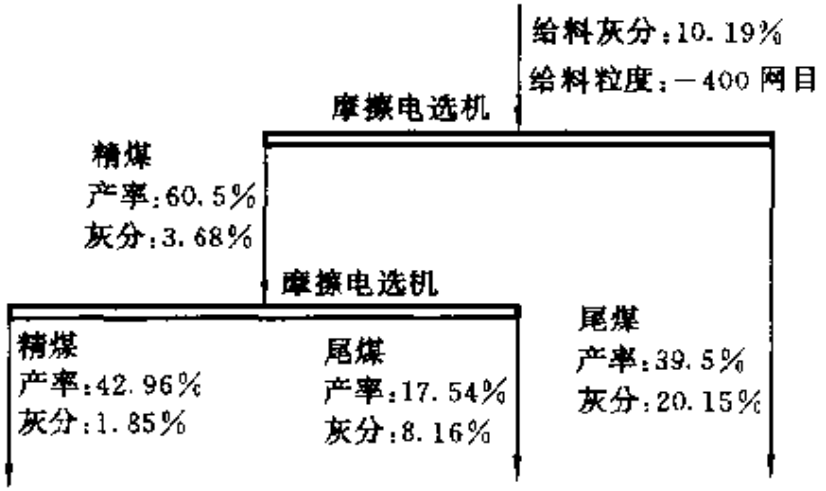


图 7-58　微粉煤摩擦电选流程图

目前，煤粉电厂的供粉工艺流程如图 7-59 所示。采用适应于微粉煤脱硫降灰的干法摩擦电选技术，可能的工艺流程如图7-59。

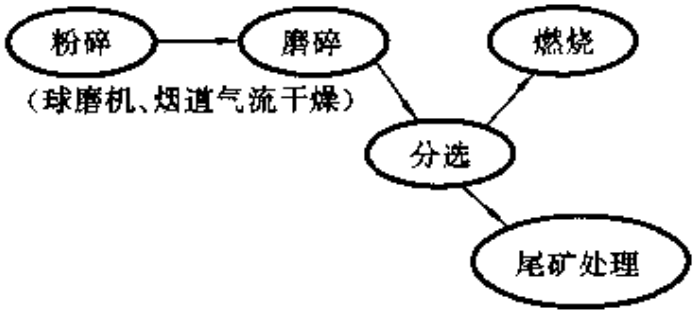


图 7-59 煤粉电厂的供粉工艺流程图

该技术的根本意义在于摩擦电选技术不同常规分选技术，采用气流输送，可干法分选微粉煤，而在微粉煤级别中大部分矿物质已充分解离，因此，从理论上讲更容易实现深度脱硫降灰，实际试验也已证明这一点，与常规选煤方法相比，省略了产品脱水、干燥系统、废水处理系统，分选效果好。另外一点，摩擦电选技术所需的将原煤磨细、干燥、气力输送环节，在电厂原制粉系统中正好已有与此相应环节，这样增加摩擦电选系统，所需投资及运行费用非常低。按新的工艺流程，可达到供煤灰分降至 8%，硫分降至 0.5%以下的水平。可省略燃后烟气脱硫系统，提高了电厂经济效益。

由此可见，摩擦电选与电厂供粉系统结合，可使摩擦电选过程的能耗及分选成本降至最低，对供粉系统来说其工艺流程只增加一个环节，且前后环节不需进行改造。因此，这种配合从工艺、经济角度来说都是非常合理的。

四、研究发展现状与展望

静电分选技术是一项有发展前途的分选技术。国内在该技术的理论与应用方面开展了许多研究工作。

长沙矿冶研究总院、广州有色金属研究院在电选设备及有色、

稀有金属电选实践方面都取得了许多经验，已生产系列电选机。中南工业大学在细粒矿物的静电选方面进行了一些有意义的理论研究。昆明理工大学在矿物电选药剂预处理方面有一定研究。中国矿业大学在煤的静电分选理论及实践方面进行了大量研究，目前已进入到工业性试验阶段。

当然在今后的研究中还有以下几方面工作急待进行：

(1) 应将基础理论研究向定量化方向深入进行，以便指导分选实践；

(2) 进行大型化、系列化研究，以适应不同规模的生产要求；

(3) 开发新型电选技术，扩大处理上、下限粒度；

(4) 拓宽电选技术在环保等领域的应用。

（撰稿人：章新喜　审稿：陈清如）

参考文献

[1] 选矿手册编写委员会．选矿手册．北京：冶金工业出版社，1993
[2] 姚书典主编．非金属矿物加工与利用．北京：科学出版社，1992
[3] 陆厚根．粉体技术导论．上海：同济大学出版社，1998
[4] 时钧，汪家鼎，余国琮，陈敏恒．化学工程手册(第23篇)．北京：化学工业出版社，1985
[5] Errol. G. Kelly and David J. Spottiswood. 选矿导论．胡力行，傅维义，张国祥，陈祥涌译．北京：冶金工业出版社，1989
[6] 张恩广．筛分破碎及脱水设备．北京：煤炭工业出版社，1991
[7] 吴一善．粉碎学概论．武汉：武汉工业大学出版社，1993
[8] 陈清如．筛分和重选理论及其应用的新进展．徐州：中国矿业大学出版社，1994
[9] 卢寿慈．矿物颗粒分选工程．北京：冶金工业出版社，1990
[10] 王淀佐．浮选剂作用原理及应用．北京：冶金工业出版社，1981
[11] 王淀佐．浮选理论的新进展．北京：科学出版社，1992
[12] 卢寿慈．矿物浮选原理．北京：冶金工业出版社，1987
[13] 卢寿慈，翁达．界面分选原理及应用．北京：冶金工业出版社，1990
[14] 郑水林．粉体表面改性．北京：中国建材工业出版社，1995
[15] 曾凡，胡永平．矿物加工颗粒学．徐州：中国矿业大学出版社，1995
[16] 卢寿慈．粉体加工技术．北京：中国轻工业出版社，1999
[17] Juhasz A. Z., Opoczky L.. Mechanical Activation of Minerals by Grinding. Ellis Horwood: Chichester, 1990
[18] 全宏东．矿物化学处理．北京：冶金工业出版社，1984
[19] 蔡殿忱等．金矿石化学处理工艺学．沈阳：东北大学出版社，1996
[20] 孙宝岐等编著．非金属矿深加工．北京：冶金工业出版社，1995
[21] H. G. Schäfer. 型煤用粘结剂的种类和成分．徐州：煤炭综合利用(译

从),1989
[22] 王燕芳,高晋生,吴春来.型煤粘结剂概述.煤炭转化,1997(3)
[23] 张香兰.型煤复合粘结剂的研究:[学位论文].徐州:中国矿业大学,1992
[24] 宋永玮.国外型煤成型工艺概况.山西化工,1987(2)
[25] 曹征彦.中国洁净煤技术.北京:中国物资出版社,1998
[26] 焦培昌.粉煤成型入炉造气的探讨.陕西化工,1991(6)
[27] 马富业.膨润土煤球的制备与试烧.内蒙古化工,1987,15(1)
[28] 张鸿起,刘顺,王振生.重力选矿.北京:煤炭工业出版社,1986
[29] 王常任等.磁电选矿.北京:冶金工业出版社,1986
[30] 张家骏,霍旭红.物理选矿.北京:煤炭工业出版社,1992
[31] 孙玉波.重力选矿.北京:冶金工业出版社,1993
[32] 张远君,王慧玉,张振鹏编译.两相流体动力学.北京:北京航空航天大学出版社,1987
[33] 《计算方法》编写组.计算方法(下册).北京:科学出版社,1980
[34] 谈克雄,薛家麒合编.高压静电场数值计算.北京:水利电力出版社,1990
[35] 姚书典.重选原理.北京:冶金工业出版社,1992
[36] 王敦曾.选煤新技术的研究与应用.北京:煤炭工业出版社,1999
[37] P. J. Roache. 计算流体动力学(中译本).北京:科学出版社,1983
[38] R. Tdun and J. A. Kitchener. Trans. Inst. Min. Metall, 1964,73:313～322
[39] R. Woods, J. Phys. Chem. ,1971,75:354～362
[40] S. A. Allison and A. Granvine. Metall. Trans. ,1972,3:2613～2618
[41] A. Kowal and A. Pomianowski, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electro-chem. ,1973,46:411～420
[42] J. R. Gardner and R. Woods Aust. J. Chem. ,1977,30:981～991
[43] A. H. Usul and R. Tolun Int. J. Miner. Process. ,1974,1:135～140
[44] S. M. Ahmed, Int. J. Miner. Process. ,1978,5:175～182
[45] 邹晓平.黄铜矿和黄铁矿无捕收剂浮选分离的研究:[硕士学位论文].长沙:中南工业大学,1989

[46] P. J. Guy and W. J. Trahar, Int. J. Miner. Process., 1984, 12: 15～38

[47] G. W. Heyes and W. J. Trahar, Int. J. Miner. Process., 1976, 6: 229～252

[48] P. E. Richardson and G. W. Walker, Int. J. Miner. Process., 1984, 12: 55～93

[49] C. Basillio and R. H. Yoon. Thermodynamics, Electrochemistry and Flotation of the Chalcocite-Potassium Ethyl Xanthate System. SME-AIME Annual Meeting. New York: NY, Preprint, 1985, 85: 10

[50] N. O. Janetski and R. Woods, Int. J. Miner. Process., 1977, 4: 227～239

[51] P. Liao. Journal of the Central-South Institute of Mining and Metalllurgy, 1981

[52] D. R. Nagarai, E. Dowling. Presented at 112th SME/AIME Annual Meeting, 1983

[53] 冯其明. 硫化矿浮选矿浆电化学理论及工艺研究:[博士学位论文]. 长沙:中南工业大学, 1990

[54] 孙水裕. 黄铜矿—方铅矿浮选分离的电化学:[硕士学位论文]. 长沙:中南工业大学, 1987

[55] 孙水裕. 有色矿冶, 1990, 2: 16～19

[56] S. Chander and D. W. Fuerstenau. Int. J. Miner. Process., 1983, 10: 89～94

[57] J. R. Gardner and R. Woods. Int. J. Miner. Process., 1979, 6: 1～16

[58] M. Lamache and D. Baoer. Electrochemical Oxidation of Galena and Ethylxanthate. In: P. E. Richardson (ed.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 1984, The Electrochemical Society, Inc, NJ: 54～65

[59] G. W. Walk and P. E. Richardson. In: P. E. Richardson (ed.), Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, 1984, The Electrochemical Society, Inc, NJ: 54～65

[60] J. R. Gardner and R. Woods, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1979, 100: 447～459