资源加工学

王淀佐　主编

中南大学资源加工与生物工程学院

中南大学教材科

2003 年 4 月

资源加工学编写委员会

主　编　王淀佐

副主编　邱冠周　胡岳华

编辑委员会

胡岳华　（第 1 章）

刘晓文　（2.1）

冯其明　（2.2，　2.3）

欧乐明　（第 3 章）

杨英杰　（4.1，　4.2，　4.4）

邓海波　（5.1，　5.4）

肖金华　（5.2，　5.3）

顾帼华　（6.1---6.4）

覃文庆　（4.3，　6.5--- 6.7，　7.1.6，　7.1.7）

蒋玉仁　（第 7 章）

柳建设　（第 8 章，　第 12 章）

宋晓岚　（9.1，　9.3）

杨华明　（9.2）

袁明亮　（9.4）

庄剑鸣　（第 10 章）

范晓慧　（第 11 章）

主审　　胡岳华　邓海波　陈万雄

1　资源加工学概述

1．1 资源加工学的形成

资源加工学是由传统的选矿学、矿物加工学发展演变形成的新的学科体系。在没有给出资源加工学的明确定义与内涵之前，让我们先来看看选矿、矿物加工的形成与发展。

传统选矿学、矿物加工学的研究对象均以天然矿物资源为主。选矿学是用物理、化学的方法，对天然矿物资源（通常包括金属矿物、非金属矿物、煤炭等）进行选别、分离、富集其中的有用矿物的科学技术，其目的是为冶金、化工等行业提供合格矿产品。矿物加工学是在选矿学的基础上发展起来的，是用物理、化学的方法，对天然矿物资源进行加工（包括分离、富集、提纯、提取、深加工等），以获取有用物质的科学技术。其目的已不单纯是为其它行业提供合格矿产品，也可直接得到金属制品、矿物材料等。

1. 1. 1 选矿学科的形成

人类利用矿物资源已有数千年历史，如自然金、自然铜、滑石、朱砂等的开采与利用。无论是公元前几千年的古埃及，还是中世纪的罗马帝国时代，或者是中国古代，由于科学技术水平整体落后，社会生产力低，对矿物资源的需求少，人类利用的矿物资源主要是通过手工作业从天然矿石中得到的。如淘金、人工溜槽、手动跳汰筛、洗矿槽等原始重选方法及鹅毛粘油刮取浮在水面上的金粉等原始浮选方法。我国古代将原始的重选、浮选总结为“ 澄、淘、飞、跌。”这些手工作业虽然有近代“ 表层浮选 ”“ 重选 ”的影子，但还算不上是一门工业技术，这种现象一直延伸到 19 世纪中。

19 世纪末至 20 世纪 20 年代，世界工业生产快速发展，对矿物原料的需求增大，加上 18 世纪产业革命的推动，使机械化成为可能。造成了“ 选矿 ”技术从古代的手工作业向工业技术的真正转变。近代大部分的选矿工艺与设备属于这一时期选矿领域的技术发明，如颚式破碎机，球磨机，机械分级机，重选、电磁选的设备与工艺及浮选药剂、工艺与设备等。特别是 20 年代初，黄药、黑药在浮选硫化矿中的工业应用，使选矿技术（包括破碎、筛分、磨矿、重选、电选、磁选、浮选等）能处理大部分天然矿物原料。从那时起，选矿技术已成为一门人类从天然矿石中选别、富集有用矿物原料的成熟的工业技术，并得到广泛应用。

随着选矿技术的大规模工业应用，对各种选矿工艺过程机制及基础理论的研究也随之展开。

首先，随着流体力学的发展，重选的基础研究起步较早。19 世纪下半叶，奥地利人 Rittinger 提出了“ 等降现象 ”；Monroe 等人进一步提出“ 干涉沉降 ”。20 世纪 40 年代，苏联学者 $JI_{RIIIEHKO}$ 提出了跳汰是在上升水流中“ 按悬浮体的相对密度分层 ”的学说；德国学者 Mayer 从床层位能降的角度解释了了分层过程。英国学者 Bagnold 在 50 年代观察到了剪切运动下层流斜面流中多层粒群的松散分层现象。这些学说成了重选的理论基础。在电磁选矿方面，由于物理学的发展，人们早就认识到可用永久磁铁选别磁铁矿石。当电磁铁被用作磁选机的磁场并有了各种工业生产的电磁选矿机后，电磁选矿理论也初步确

立。

在浮选方面，从 20 世纪 30 年代开始，美国的 Taggart 及苏联的 Plaksins 等先后提出了捕收剂的“化学反应假说”或“溶度积假说”，以解释重金属硫化矿的可浮性顺序。美国的 Gaudin、苏联的 Bogdanov 及澳洲的 Wark 等人较多的研究了矿物的润湿性与可浮性的关系，浮选剂的吸附作用机理，浮选的活化等。美国的 Fuerstenau D W 等人系统地研究了矿物表面电性与可浮性的关系。到 60 年代前后，浮选的三大基本理论（润湿理论、吸附理论及双电层理论）已初步形成。

从 20 世纪 20 年代至 60 年代前后，经过几十年的发展，选矿已从一门纯工程技术向工程科学转化。这一时期，一些重要的著作有：美国 Taggart 的《Handbook of Ore Dressing》，1927 年第 1 版，1944 年第 2 版；Gaudin 的《Flotation》，1932 年第 1 版，1957 年第 2 版；澳洲的 Sutherland 和 Wark 的《Principles of Flotation》，1955 年第 1 版；苏联 Bogdanov 的《Theory and Technology of Flotation》，1959 年第 1 版。选矿已具备了较为独立的工程科学体系，有其明确的学科方向：

重选：以流体力学为学科基础，根据不同矿物的密度差异在一定的介质中进行不同矿物的分选。

电磁选：以电磁学为学科基础，根据不同矿物磁性的差异分选不同矿物。

浮选：以表面化学为学科基础，根据不同矿物表面物理化学性质的差异，实现不同矿物的分选。

这个时期的选矿主要是从天然矿石（金属矿、非金属矿、煤炭等）中，分离、富集其中的有用矿物，为冶金、化工、建材提供原料。国外所用“选矿”词汇多为“Ore Dressing”或“Mineral Dressing”。

1.1.2 矿物加工学科的形成与发展

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

为了从贫细矿物资源中有效地分离、富集有用矿物，充分合理地利用资源，并能解决环境问题，选矿科技工作者开始认识到，不仅仅是传统的选矿技术不能有效的解决贫细矿物资源的分离问题，而且资源的综合利用是更重要的问题。这就需要综合利用多学科的知识与新成就，寻找新的学科起点，开发新的科学技术，以实现矿物资源的综合利用，包括分离、富集贫细矿物资源的新技术、工艺和设备；对矿物的提纯与精加工；环境的综合治理；矿物新用途的开发等。即矿物资源的利用不单纯是通过“选矿”得到矿产品的问题，而是综合“加工”利用的问题。为此，近几十年来，选矿及相邻学科的科技工作者在选矿学科及交叉学科领域，进行了大量的基础理论与工艺技术的研究。而且，由于相邻学科的发展，如电化学、量子化学、表面及胶体化学、紊流力学、生物工程、冶金学、材料科学与工程及计算机科学与技术在选矿学科领域中的应用，形成许多新的学科方向和各种加工利用矿物资源的新技术。“选矿”已不能涵盖多数新的加工利用矿物资源的科学领域，“矿

物加工”呼之欲出。矿物加工学科无论从其学科基础，学科领域及其研究对象方面远比传统选矿学科更广、更深。事实上，国外从 20 世纪 60 年代开始，就逐步采用“ Mineral Processing ”代替“ Ore Dressing ”，在我国，已经过近 10 年酝酿，于 90 年代在国家教委招生目录上将“ 选矿 ”更名为“ 矿物加工 ”。

矿物加工学的主要学科方向有：

（1）浮选化学：① 浮选电化学：根据电化学原理，研究浮选过程的机制，主要针对硫化矿，电化学反应主导硫化矿与浮选剂作用机理，通过电化学调控，实现多金属硫化矿分离。② 浮选溶液化学：根据溶液化学原理，研究浮选行为，主要针对非硫化矿。根据矿物/浮选剂溶液化学反应行为，预测非硫化矿浮选分离条件与浮选机理。③ 浮选表面及胶体化学：根据表面及胶体化学原理，研究颗粒间相互作用，讨论细粒矿物选择性凝聚、分散与浮选分离行为。讨论超细颗粒加工制备过程机制。如疏水凝聚、选择性絮凝、载体。主要针对超细粒矿物、煤炭的加工利用与废水治理等。

（2）复合物理场矿物加工：根据流变学、紊流力学、电磁学等研究重力场、电磁力场或复合物理场（重力+磁力）中，颗粒运动行为，确定细粒矿物的分级、分选条件。如磁流体水力旋流器分选，振动脉动高梯度磁选，流化床层干法选煤等。

（3）高效低毒药剂分子设计：根据量子化学、有机化学、表面化学研究药剂的结构与性能关系，针对特定的用途，设计新型高效矿物加工用药剂。

（4）矿物资源的生化提取：用生物浸出、化学浸出、溶剂萃取、离子交换等处理复杂贫细矿物资源，如低品位铜矿、铀矿、金矿的提取，煤脱硫等。由于细菌兼有氧化、吸附、降解等作用，不仅强化浸出过程，而且在环境与工艺控制上具有优势。生化提取的基础理论与技术的研究近几年已成为矿物加工学科的重要方向之一。

（5）直接还原与矿物原料造块：主要从事矿物原料造块与精加工方面的科学研究。研究铁精矿煤基回转窑直接还原、粉体物料成型等过程的机理。

（6）复杂贫细矿物资源综合利用：研究选-冶联合、选矿、多种选矿工艺（重、磁、浮）联合等处理一些大型复杂贫细多金属矿的工艺技术和基础理论，研究资源综合利用效益。

（7）矿物精加工与矿物材料：通过提纯、超细粉碎、表面改性等方法，不经冶炼，将矿物直接加工成可用的材料。如性能优良的润滑剂，超纯辉钼矿的加工，功能陶瓷所需超细锆英砂、高岭土的加工；电子浆料所需超细金红石的加工；民用、工业用型煤、水煤浆的加工，煤炭地下气化等。

（8）矿物加工过程计算机技术：用计算机科学技术对矿物加工过程进行模拟、仿真及优化、预测、设计，建立矿物加工过程专家系统，实现矿物加工过程的计算机管理与控制。

1.1.3 矿物加工学科面临的挑战与资源加工学的形成

“ 人口、发展与环境 ”是 21 世纪国际社会共同关心的重要议题，一方面人口增加、社会发展对资源的需求与日俱增，而天然资源愈来愈复杂、贫细、短缺；另一方面，人类

生活对环境问题愈来愈重视。虽然经过几十年的发展，矿物加工学科已形成了较为完整的学科体系，发展了许多新的矿物加工技术，但随着未来人类可利用资源的变化及现有技术的局限性，矿物加工科技的发展已面临许多挑战。人类社会生活的发展要求矿物加工科技发展的目标是实现矿物加工过程的“ 高效益、低能耗、无污染 ”。

矿物加工学科的进一步发展，面临着来自资源变化与所需技术难度方面的挑战。

（1）复杂贫细矿物资源的综合回收：人类对矿物资源的消耗逐年增加，而易选矿物资源的不断开采利用，愈来愈多的是复杂、贫细、大型多金属矿床，需要被开采利用，这些矿床的特点是金属品种及伴生稀有、贵金属品种多、品位低、难处理。现有矿物加工技术在处理这些矿物资源时，面临能耗高、综合利用率低、环境污染等问题；

（2）废石及尾矿的加工利用：在金属矿选矿过程中，经过碎磨过程，消耗了大量原材料和能耗，一般只回收了占总矿量约 10%的有色金属或约 30%的黑色金属矿，大量的伴生非金属矿（尾矿）未能利用；矿山在开采过程中剥离的废石、表外矿及尾矿中的有价金属等，需要新的加工利用技术；

（3）矿物精加工技术：传统的矿物加工以提供精矿及粗级矿产品为主，产品的附加值低，而且也不能满足现代科技发展对矿物材料性能要求愈高的需要。对金属矿物，特别是非金属矿物进行高纯化、超细化、表面改性等精加工，能生产适合于电子、宇航、兵器、高技术陶瓷、冶金、化工等不同行业所需的矿物材料，已成为现代矿物加工技术的重点发展趋势之一；

（4）洁净煤技术；煤炭是重要的能源，在中国尤是如此。但燃煤给环境带来的污染已经成为全球严重关注的问题。煤炭的脱硫及深加工技术一直是而且仍将是矿物加工面临的重要问题。

（5）二次资源：矿山、冶炼厂、化工厂等排出的废水、废渣、废气中的稀有、稀散和贵金属，废旧汽车、电缆、机器及废旧金属制品等二次资源。

由于一次资源逐步减少，二次资源的再生利用技术的开发无疑成了矿物加工领域的重要课题。目前，这方面的技术也不成熟，特别是从三废中回收有用物质对环境的治理方面还无有效手段，造成资源浪费与环境污染。

（6）海洋资源：海洋锰结核、钴结壳是一种赋存于深海底的巨大矿产资源，除含锰外，铜、钴、镍等金属的储量十分丰富，此外，海水中的金属等在未来陆地资源贫化、枯竭时，将成为人类的宝贵资源，目前，对海洋资源还无有效加工利用技术。

（7）非矿物资源：城市垃圾、废纸、废塑料、油污土壤、石油开采油污水、内陆湖泊中的金属盐、重金属污泥，甚至红血球与白血球的分离等，更需要新的加工利用技术。

因此，面对待处理资源的变化及技术上存在的问题，矿物加工科技工作者及相关学科的科技工作者，在矿物加工领域及相关学科领域不断进行新的探索和研究，矿物加工工程学与相邻学科的相互交叉、渗透、融合，如物理学、化学与化学工程学、生物工程学、数学、计算机科学、采矿工程学、矿物学、材料科学与工程已大大促进了矿物加工学科的拓展，形成各种高效益、低能耗、无污染资源加工新技术，及新的研究领域，传统的矿物加工学无论从研究对象，目的、研究基础，还是应用领域等方面，不能完全函盖这些研究领

域，需要建立新的学科体系，即现在提出的资源加工学。

1．2　资源加工学的学科体系

1. 2. 1 资源加工学的研究对象

资源加工学是根据物理、化学原理，通过分离、富集、纯化、提取、改性等技术对矿物资源、非传统矿物资源、二次资源及非矿物资源进行加工，获得其中有用物质的科学技术。其研究对象涉及以下几方面：

（1）矿物资源：包括金属矿物、非金属矿物、煤炭等；

（2）非传统矿物资源：

① 工业固体废弃物：冶炼化工、废渣、尾矿、废石；

② 海洋矿产：锰结核、钴结壳、海水中金属、海底热液硫化矿床；

③ 盐湖与湖泊中的金属盐、重金属污泥。

（3）二次资源：

① 废旧电器；电视机、冰箱、音响等；

② 废旧金属制品：电缆、电线、易拉罐、电池等；

③ 废旧汽车。

（4）非矿物资源：城市垃圾、废纸、废塑料、油污水、油污土壤等。

资源加工学的研究目的，一方面仍然是将天然矿物资源加工成合格矿产品，另一方面更重要的是，通过对各种资源的物理、化学加工（分离、富集、提取、提纯、改性、超细、复合），生产出适合不同用途的有用物质，如高纯金属、矿物材料、精料、特殊燃料、可循环利用的工业与日常生活用品原料等，特别注重资源加工过程的环境治理，强调资源开发、加工利用与环境的协调发展。

1. 2. 2 资源加工学科体系

（1）学科领域

资源加工学包括四大学科领域：

矿物加工（Mineral Processing）;矿物材料加工（Mineral Material Processing）；二次资源加工（Secondary Material Processing）;金属提取加工（Metal Metallurgical Processing）。可简称为 4-MP。矿物加工是根据物理、化学原理对天然矿物资源进行加工，以分离、富集有用矿物；矿物材料加工是根据物理、化学原理，对天然及非传统矿物资源进行分离、纯化、改性、复合等加工，制备功能矿物材料；

二次资源加工是根据物理、化学原理，对二次资源进行加工，以分离回收各种有用物质；

金属提取加工是根据物理、化学原理，对各种资源进行化学溶出、生物提取、离子交换、溶剂萃取等加工，以获取有价金属。

（2）学科基础及与相邻学科的关系

资源加工过程中物料的碎解、分离、富集、纯化、提取、超细、改性、复合等过程，

涉及矿物学、物理学、化学与化学工程、冶金工程、材料科学与工程、生物工程、力学、采矿工程及计算机技术等多学科领域，体现不同的学科基础，形成不同的研究方向。

① 工艺矿物学：与矿物学、岩石学的交叉，研究资源物料组成的分析、鉴别、表征，物料的基本物理、化学特性，为“加工”提供基本信息；

② 粉碎工程：以岩石力学、断裂力学、晶体化学为基础，对所处理资源进行选择性碎解，解离或进行超细加工；

③ 重力场、流体力场中的分离：以流体力学、流体动力学为基础，根据所处理的物料的密度、粒度及形状差异，分离、富集不同物料。如黑钨矿与石英的分离，聚氯乙烯和聚乙烯的分离，城市垃圾中重物料与轻质物料的分离，铜线与橡胶包皮的分离等。

④ 电磁场中的分离：以电磁学、静电学为基础的磁力分选和静电分选，根据所处理物料的磁性质或导电性的差异，分离不同物料。如磁性矿物与非磁性矿物的分离，导电矿物与非导矿物的分离，磁性炭粉与废纸的分离，红血球与白血球的分离，带电塑料与不带电塑料的分离，铜线与铝线的分离等。

⑤ 浮选：是资源加工中最重要的技术，可加工处理各种矿物资源、二次资源及非矿物资源，涉及无机化学、有机化学、表面化学、电化学、物理化学等几乎整个化学学科领域，形成了浮选电化学、浮选溶液化学、浮选剂分子设计、浮选表面化学等交叉研究领域。如硫化矿及非硫化矿的浮选、废纸、废塑料的浮选、废水中的离子浮选、油污水、油污土壤处理等。

⑥ 生物提取：涉及生物工程、冶金反应工程、矿物工程及采矿工程等多个交叉学科，主要处理各种低品位矿物资源、难选难冶矿物资源、海洋矿物资源及非传统矿物资源，直接从这些资源中提取有价金属。如铜、铜金矿的生物堆浸、地下溶浸，重金属污泥、海洋锰结核的处理等。

⑦ 化学分离：包括溶剂萃取、离子交换、膜分离、化学浸出等，涉及化学与化学工程、冶金反应工程等。处理复杂矿物资源、海洋矿物资源、工业废水等。

⑧ 化学合成：涉及化学与化学工程、材料科学与工程领域，包括矿物材料的化学合成、矿物复合材料，矿物——聚合物复合材料等。

⑨ 表面改性：通过表面化学反应、选择性溶解、溶蚀、刻蚀、涂层等对矿物表面进行化学处理、制备功能矿物材料，涉及化学工程与材料科学与工程领域。

⑩ 聚集与分散：细颗粒的聚集与分散，矿物胶体体系的稳定与分散，溶液萃取，球团、型煤、水煤浆制备等。涉及表面化学、颗粒学等领域。

⑾ 资源加工过程计算机技术：涉及计算机科学与技术、自动控制等领域。研究资源加工过程的数学模型、仿真、优化与自动控制。

1．3 资源加工在国民经济建设中的地位和作用

“人口发展与环境”是 21 世纪人类社会发展的主题，矿物资源是人类社会发展和国民经济建设的重要物质基础，矿业是国民经济的基础产业，是人类社会发展的前提和动力。从石器时代到青铜器、铁器时代，到煤、石油、天燃气、原子能的利用，人类社会生

产的每一次巨大进步，都伴随着矿物资源利用水平的飞跃发展，矿物资源是冶金、化工、航天、建材、电力、轻工、核工业等行业的主要原料来源。虽然矿业在国民生产总值（GNP）中所占比重很小，但它作为基础产业支撑着其它行业生产对原料的需求，1995 年，我国矿业总产值为 3386.39 亿元，但以矿产品为原料的轻工业和重工业产值为 39077.56 亿元，足以显出矿业在国民经济中的基础作用。

随着天然矿物资源地不断被开发利用，天然矿物资源量逐步减少，而人口增长、社会发展，对资源的需求又不断增大，因此，必须寻找开发利用新的资源。非传统矿物资源、二次资源、非矿物资源必将成为未来人类社会发展的重要资源，对这些资源的加工利用，不仅可以满足人类社会发展对资源的需求量的增加，还可减少环境污染，促使国民经济持续、快速、健康发展。

1．4　国内外重要的资源加工学术研究机构

（1）维吉尼亚工业学院［Virginia Tech（Virginia Polytechnic Institute and State University）］，采矿与矿物工程系（Departmet of Mining and Minerals Engineering），网址：http://www.eng.vt. edu/eng/mining/

研究人员与研究方向：

Gregory T.Adel：选矿、数学模型与计算机仿真、过程控制、在线设备。

Gerald H.Luttrell：原生与次生物料处理、环境管理、矿物提取技术。

Roe-Hoan Yoon：原生与次生物料处理、环境管理、资源工程。

（2）哥伦比亚大学（Columbia University）地球与环境工程系（Department of Earth and Environmental Engineering），网址：http://www.seas.columbia.edu./columbia/departments/krumb/

研究人员与研究方向：

Paul Duby:电化学与湿法治金过程、金属腐蚀、矿物废料处理与回收。

Ponisseril Somasundaran：矿物加工、应用表面与胶体化学、浮选与絮凝、废料回收、聚合表面剂交互作用、生物选矿、废物微生物处理。

Nicholas J. Turro：表面化学、胶体化学、有机化合物超分子光化学。

Tuncel M. Yegulalp：矿物经济、矿业系统分析。

（3）科罗拉多矿业学院（Colorado School of Mines）矿业工程系（Department of Minings Engineering），网址：http://www.mines.edu/。

Baki Yarar：浮选、絮凝选矿、提取冶金、细粒处理技术、分选工艺、环境保护。

（4）多伦多大学（University of Toronto）Division of Mineral Engineering, Faculty of Applied Science and Engineering，网址：http://www.lassonde.utoronto.ca/。

研究人员与研究方向：

Dr. Germain Labonte：捕收剂、矿物电化学与表面化学

（5）Laurentian University 工程学院（School of Engineering），网址：

http://laurentian.ca/engr/

研究人员与研究方向：

Lucky M. Amartunga：选矿工程

Turgut Yalcin：选矿工程

（6）Dalhousie University。矿冶工程系（Department of Mining and Metallurgical Engineering），网址：http://www.tuns.ca/~mmwed/。

研究人员与研究方向：

Dr. L. A. Adorjan：矿物加工、选煤、固液分离。

Dr. Ian Flint：分离处理、浮选、石墨加工、仿真与模型。

（7）University of Exeter Camborne School of Mnes，网址：http://info.ex.ac.uk/。

研究人员与研究方向：

Robert William Barley：选矿作业计算机模拟与仿真、酸性矿液处理技术。

Richard Pascoe：矿物分离技术、选择性絮凝、原子显微技术表面研究、物料回收。

（8）密歇根工业大学（Michigan Technological University），矿业与材料加工工程系（MINING & MATERIALS PROCESSING ENGINEERING DEPARTMENT），网址：http://www.mg.mtu.edu/。

研究人员与研究方向：

Gary A. Campbell：矿物经济、运筹学研究。

Jiann-Yang (Jim) Hwang：环境工程、材料加工、选矿、工业副产品回收、矿山控污。

Allan M. Johnson：溶液采矿、生物浸出、矿山水文地质、采矿工程、工业矿物。

S. Komar Kawatra：粉碎作业在线传感控制、脱硫、粉碎工程。

Carl C. Nesbitt：湿法冶金、环境保护、废物管理、氧化还原化学、电化学。

（9）新墨西哥工业大学（NEW MEXICO TECH），矿物与环境工程系（Mineral/Environmental Department:），网址：http://www.nmt.edu/~mining/default.htm。

研究人员与研究方向：

Ibrahim Gundiler：湿法冶金学、矿物加工。

（10）宾夕法尼亚州州立大学（The Pennsylvania State University）材料科学与工程系（Tht Department of Materials Science and Engineering），网址：http://www.ems.psu.edu/。

研究人员与研究方向：

James H. Adair：胶体化学、界面化学、溶液化学。

David L. Allara：表面科学、表面化学、界面化学。

（11）南达科他矿业与技术学院（South Dakota School of Mines and Technology），网址：*http://www.*

hpcnet.org/cgi-bin/global/a_bus_card.cgi?SiteID=21。

研究人员与研究方向：

Casey Allen：商用流体动力软件、固液交互作用弹性流与动力学模型。

（12）麦吉尔大学（McGill University），矿业、金属与材料工程系（Department of Mining, Metals and Materials Engineering），网址：http://www.mcgill.ca/minmet/。

研究人员与研究方向：

Dr. James Finch：硫化矿物浮选、污水处理。

（13）诺丁汉大学（Nottingham University），化学、环境与矿业工程学院（School of Chemical, Environmental and Mining Engineering），网址：http://www.nottingham.ac.uk/。

研究人员与研究方向：

Nick Hanking：表面剂、物理/化学交互作用、多相分离动力学。

Nidal Hilal：流膜分离过程、胶体工程。

Adam Johnston：废物管理与处理、废水处理、土壤污染与净化处理、土壤污染评估、细粒废物垃圾掩埋。

Warren Jones：过程模拟与控制。

Sam Kingman：工业用微波加热、岩石破碎、矿物粉碎。

Paul Langston：化工计算机系统、粒子机理。

Nick Miles：细粒选矿、废物回收、选煤。

（14）Imperial College

地球科学与工程系（Department of Earth Science and Engineering），网址：http://www.ese.ic.ac.uk/。

研究人员与研究方向：

Rod Gochin：选矿。

John Monhemius：矿物与环境工程、湿法冶金、金矿选矿、矿冶工业废料管理、酸性矿液处理、土壤污染处理、工业生态。

（15）University of Utah，Department of Metallurgical Engineering，网址：http://www.mines.utah.edu/

研究人员与研究方向：

Jan Dean Miller：表面化学、浮选、黄金选矿、生物冶金、废纸、废塑料回收、环境保护

（16）University Of Alberta，Department of Chemical and Materials Engineering，网址：http://www.ualberta.ca/CMENG/。

学科带头人与研究方向：

Zhenghe Xu：矿物与材料加工界面现象、表面界面特性、工业排污处理、细粒分选、油沙处理。

2　物料的基本物理化学特性

2．1　物料的鉴别

物料的鉴别可为物料加工提供理论依据和有效的工艺措施，是物料加工的前提。正确地鉴别物料中有用组份，查明其在物料中的数量、分布等情况，是探讨物料经济利用和环保利用的一个十分重要环节。同时随着生产技术和科学理论以及研究方法的不断提高，人们对物料的认识将会不断地被拓宽和深入，如已鉴别了的物料仍需要进一步地研究，新的物料又不断地出现，这将为进一步地提高物料加工工艺和拓宽物料加工领域提供一定的理论依据。矿物仍是目前和今后相当长时期内人类生产金属和矿物材料的主要原料，因此，对矿物的认识和鉴别具有十分重要的意义。

2．1．1　矿物

2．1．1．1　　矿物的概念

矿物（Mineral）是指：由地质作用所形成的结晶态的天然化合物或单质，他们具有均匀且相对固定的化学成分和确定的晶体结构；它们在一定的物理化学条件范围内稳定，是组成岩石和矿石的基本单元。准矿物（Mineraloid）为由地质作用形成的非结晶态的天然化合物或单质。目前已发现了三千多种矿物，其中大多数属于无机物，如金刚石 C、黄铁矿 FeS_2、方解石 $Ca[CO_3]$等等；有机物如草酸钙 $Ca[C_2O_4]\cdot H_2O$ 等，为数仅为几十种，而且都极少见。此外，以液态存在的水银、水和以气态存在的 CO_2 等均不归如矿物的范畴。

在实验室和生产工艺过程中研制和生产而形成的结晶态的化合物或单质，称为工艺矿物（Process Minerals），如合成金刚石、合成刚玉、合成水晶、富氏体等。

2．1．1．2　　矿物的分类

矿物分类的基本单位是种。矿物种（Species）是指具有一定的化学组成和一定的晶体结构的一种矿物。人们给予每一种矿物的名称，就是矿物的种名。如金刚石、闪锌矿、黄铁矿、方解石、高岭石、沸石等都是矿物的种名。矿物亚种（Subspecies）是指同属于一个种的矿物，但在化学组成、物理性质等方面有一定程度的变异者。如铁闪锌矿（Zn，Fe）S 是闪锌矿 ZnS 的亚种，其成分中 Fe 含量＞8%（重量%）；又如紫水晶是石英的亚种，呈紫色。

在矿物学中划分矿物种时，对于同质多象变体而言，同一物质的不同变体虽然化学组成相同，但它们的晶体结构有明显的差别，因而应区别为不同的矿物种。如金刚石和石墨即是两个不同的矿物种。一种物质的不同多型都只是同一个相，因此，同一矿物的不同多型，尽管晶体内部的结构层的堆垛顺序有所不同，有时可能属于不同的晶系，但仍把它们联合为一个名称，看成是同一个矿物种。如石墨-2H、石墨-3R 即是。对于类质同象系列，特别是完全类质同象系列，它们的化学成分组成可以从一个端员组份连续递变到另一个端员组份，而两个端员组份则具有互异的化学组成。过去通常将一个类质同象系列按其两端员组份所占的不同比例而划分为几个不同的矿物种或亚种，不同作者对某些系列的划分方

法也可能有所不同，也有的作者把一个连续类质同象系列视为一个矿物种，其下再进一步划分亚种。如 $Mn[WO_4]$----$Fe[WO_4]$系列一般划分为钨锰矿、黑钨矿、铁钨矿三种矿物种；$Mg[SiO_4]$----$Fe[SiO_4]$系列一般划分为镁橄榄石、橄榄石、铁橄榄石三种矿物种。但根据国际及我国新矿物及矿物命名委员会的规定，在类质同象系列中只有端员矿物才能作为矿物种独立命名，而中间成员称为亚种，按其靠近的端员矿物种命名，再在前面加上形容词；若有些类质同象系列矿物，命名时尚未发现靠近它的端员矿物，以后找到了端员矿物也不能取新的种名，只能作为亚种看待。

为了系统、全面地研究矿物，人们对矿物进行了科学的分类。矿物的分类方法很多，主要有以矿物化学成分为依据的化学成分分类，以元素的地球化学特征为依据的地球化学分类，以矿物成因为依据的成因分类，以矿物的晶体化学为依据的晶体化学分类等。从各家不同分类方案的内容中可以看出，大类、类和亚类的划分基本上相同的，都是依据矿物化学成分和化合物的类型来划分的，各自最显著的特色主要反映在族的划分上。但目前矿物学中广泛采用的是晶体化学分类，既考虑到矿物的化学组成的特点，也考虑到了晶体结构的特点，并且有利于阐明各种矿物本身及相互间的内在规律性的研究，是一种十分合理的分类。

晶体化学分类方案首先根据化学组成的基本类型，将矿物分为五个大类（Broad headings)。大类以下，根据阴离子（包括络阴离子）的种类分为类（Classes)，有时在类以下再分为亚类（Subclasses)。在类（或亚类）中，一般具有化学组成类似并且晶体结构类型相同的一组矿物既归为一个族（Group)，同时，为了便于说明某些矿物种之间的联系，通常也把同质多象亚种归于同一个族。如石英族、蓝晶石族。有时在族以下根据阳离子种类又可分为亚族（Subgroups)。族（或亚族）以下，一般即为种。矿物种是对矿物进行具体阐述的基本单位，有时在种以下还列出了某些亚种。

根据上述的晶体化学分类原则，本书对矿物采用如下的具体分类:

第一大类　自然元素

　第一类: 自然金属元素;　第二类: 自然半金属元素;　第三类:　自然非金属元素

第二大类　硫化物及其类似化合物

　第一类: 简单硫化物;　　第二类:　复硫化物;　　第三类:　硫盐

第三大类　氧化物和氢氧化物

　第一类: 氧化物;　　第二类:　氢氧化物

第四大类　含氧盐

　第一类: 硅酸盐

　　第一亚类:　岛状结构硅酸盐；第二亚类: 环状结构硅酸盐；

　　第三亚类:　链状结构硅酸盐；第四亚类: 层状结构硅酸盐；

　　第五亚类:　架状结构硅酸盐

　第二类:　硼酸盐；第三类: 磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐；第四类: 钨酸盐、钼酸盐；

　第五类:　铬酸盐；第六类: 硫酸盐；第七类: 碳酸盐；第八类: 硝酸盐

第五大类　卤化物

2．1．1．3 矿物的命名

每一种矿物都有它自己固有的名称。在矿物的命名方面，我国有着悠久的历史。如辰砂、水晶、雄黄等矿物名称，就是二千多年以前我国人民所创造的，而且这些矿物名称至今仍在沿用。在我国现在所用的矿物名称中，还沿用了某些我国古代矿物名称的字尾，如“矿”、“石”、“玉”、“晶”、“砂”、“华”、“矾”等。一般对于呈金属光泽的或可从中提炼金属的矿物，名称常用“矿”，如方铅矿、黄铁矿、闪锌矿等；对于可作为宝石的矿物，名称常用“玉”，如刚玉、硬玉、黄玉等；对于呈非金属光泽的矿物，名称常用“石”，如方解石、高岭石、叶蜡石等；对于呈透明晶体的矿物，名称常用“晶”，如水晶、黄晶等；对于以细小颗粒出现的矿物，名称常用“砂”，如辰砂、毒砂、硼砂等；对于在地表附近形成且呈松散状的次生矿物，名称常用“华”，如砷华、锑华、镍华等；对于易溶于水的矿物，名称常用“矾”，如胆矾、水绿矾等。

矿物命名有各种不同的依据，一般是根据该矿物的化学成分、物理性质、形态特点等而命名的，此外还有一些是以该矿物的首先发现地或人名而命名的。现举例说明如下：

（1） 根据化学成分命名 如自然金（Au）、硫镉矿（CdS）、碳酸钡矿（$BaCO_3$）等。

（2） 根据物理性质命名 如电气石（具有焦电性）、重晶石（密度大）、沸石（受热时具沸腾现象）、孔雀石（孔雀绿色）、橄榄石（橄榄绿色）、蛇纹石（颜色斑驳如蛇皮）等。

（3） 根据形态特点命名 如石榴石（呈四角三八面体或菱形十二面体的粒状集合体而状如一团石榴）、方柱石（呈四方柱）、十字石（双晶呈十字形）、葡萄石（常呈葡萄状集合体）等。

（4） 结合两种特点命名 如绿柱石（绿色、柱状晶体）、方铅矿（PbS、立方体形态和解理）、磁铁矿（Fe_3O_4、具强磁性）、黄铜矿（$CuFeS_2$、铜黄色）、辉锑矿（Sb_2S_3、金属光泽）等。

（5） 根据地名命名 如高岭石（中国江西高岭产出地最著名）、香花石（首先发现于中国湖南香花岭）等。

（6） 根据人名命名 如章氏硼镁石（英文名为 Hungtsaoite，可转译为鸿钊石）（为纪念中国地质学家章鸿钊而命名的）、彭志忠石（英文名为 Pengzhizhongite）（为纪念中国矿物学家彭志忠而命名的）等。

我国目前在矿物学中所用的大量矿物学名称来源不一，除了沿用我国所固有的名称（如辰砂、雄黄等）和由我国学者所发现的矿物而命名的名称（如香花石、彭志忠石等）以外，更多的是根据不同外文矿物名称转译而来的，其中大多数译名是采用矿物的化学成分、间或考虑一些形态、物性特点来定名的，亦有少数的是采用外文名称的音译（如勃母石由 boehmite 音译而来，伊利石由 illite 音译而来）和借用日文中的汉字名称（如绿帘石、天河石、冰长石等）。

国际矿物协会新矿物与矿物命名委员会（CNMMN，IMA）于 1959 年正式成立，目的在于统一全世界每年发现的新矿物并予命名，避免出现研究粗浅的或不恰当的新矿物种

命名，纠正命名上的混乱。我国的新矿物及矿物命名委员会于 1979 年成立，次年加入国际矿物协会新矿物与矿物命名委员会，于 1981 年组织专家小组进行英汉矿物种名称的订正工作，历时四年，几经反复征求意见，对近三千种的矿物中文名称进行了全面的审定，并纠正了一些译名错误，于 1984 年编辑出版了《英汉矿物种名称》一书，使我国有了统一的矿物名称可以遵循。

2．1．1．4　矿物的鉴定

矿物学研究致力于解决两个基本问题：矿物的晶体结构和矿物的成分。矿物的晶体结构研究可以采用 X 射线衍射、电子衍射、中子衍射、红外光谱和拉曼光谱等；矿物的化学成分研究则包括化学分析、等离子谱、电子探针、离子探针、质子探针和扫描电镜等。当前矿物学研究正从毫米级进入微米级、纳米级的尺度。随着显微 X 射线衍射、显微红外光谱和显微拉曼光谱、电子探针、分析电镜和电子衍射及表面分析技术等的普及和应用，将为矿物学研究提供更为快捷、准确的信息，使当前矿物学的研究更加深入。

矿物的鉴定是矿物学研究的一个非常重要的基础环节。通过正确地鉴定矿物的种属，查明矿石、岩石和工艺岩石中各种矿物或工艺矿物的数量、分布及相互关系，以及详细地研究同种矿物的化学成分和结构与其物化性质的关系，有助于了解矿物的成因规律、采用合理的选冶工艺和材料制备工艺，以使矿物资源得到最充分的利用。常规的鉴定方法为：手标本的描述，物理性质（硬度、密度、折射率、反射率、比磁化系数等）测试，光学显微镜（体式显微镜、偏光显微镜、矿相显微镜及荧光显微镜等）鉴定，电子显微镜分析（扫描电镜、电子探针和透射电镜），化学成分分析，化学物相分析，X 射线衍射物相分析等。

2．1．2　岩石

2．1．2．1　岩石及工艺岩石

岩石（Rock）是天然产出的由一种或多种矿物（包括火山玻璃、生物遗骸、胶体）组成的固体集合体。岩石学（Petrology）是研究地壳、地幔及其他星体产出的岩石分布、产状、成分、结构、构造、分类、命名、成因、演化等方面的科学。对一般的岩石来说，主要研究对象是地球上层的岩石。

十九世纪后期（1862 年），岩石根据其成因，可分为三类：

（1）　岩浆岩（Magmatic Rocks）：主要由地壳深处或上地幔中形成的高温熔融的岩浆，在侵入地下或喷出地表冷凝而成的岩石。它与火成岩（Igneous rocks）是同义词，如花岗岩、流纹岩等。

（2）　沉积岩（Sedimentary Rocks）：是在地表和地表下不太深的地方形成的地质体，它是在常温常压下由风化作用、生物作用和火山作用形成的物质，经过一系列改造（如搬运、沉积、石化等作用）而形成的岩石，如页岩、砂岩、石灰岩等。

（3）　变质岩（Metamorphic Rocks）：是由岩浆岩、沉积岩经变质作用转化而成的岩石，如大理岩、片麻岩、板岩等。

一般来说，三大类岩石的成因不同，特征也各异。但三大类岩石之间又是密切相关的，

可以互相转化的。岩浆岩、变质岩经风化、搬运、沉积、沉岩作用，可形成沉积岩；岩浆岩、沉积岩经变质作用（重结晶、交代、碎裂等），可转变为变质岩；而沉积岩、变质岩经重熔作用可形成岩浆，冷凝为岩浆岩。有的成因是逐渐过渡的，岩石特征相似，不能截然分开；有的成因复杂不明，暂时不知划归何种类型。

岩石根据其主要矿物种类的多少，可分为两类：

（1） 单矿岩：主要由一种矿物组成的岩石，如石英岩（主要由石英矿物组成）、灰岩（主要由方解石矿物组成）、硬玉岩（主要由硬玉矿物组成）等。

（2） 多矿岩：由多种矿物组成的岩石，绝大多数的岩石都属于多矿岩，如花岗岩（主要由石英、长石、云母及一些次要矿物所组成）、辉长岩（主要由辉石和长石所组成）等。

在实验室和生产工艺过程中形成的非“天然产出”的矿物集合体，称为工艺岩石（Process Rocks），如人造富矿、烧结矿、冶金炉渣、耐火材料、铸石、玻璃、陶瓷、水泥及混凝土等。工艺岩石的不同微观结构和物相组成则是在不同的工艺过程中形成的，所以研究工艺岩石的微观结构和物相组成，对于了解工艺过程和控制产品性能有很重要的意义。

2．1．2．2 岩石的特征

（1）岩浆岩：岩浆岩大部分为块状的结晶岩石，部分为玻璃质岩石（具有玻璃质的岩石，一般是岩浆岩）；岩浆岩中有一些特有的矿物和结构构造，如霞石、白榴石等矿物以及气孔构造和杏仁构造等只有岩浆岩中才有；岩浆岩体与围岩间一般有明显的界线，且呈各种各样的形态存在于周围的地层中，有的平行，有的切穿围岩的层理或片理，多具淬火（冷凝）边；岩体中常有附近围岩的碎块（捕虏体），这些被捕获的围岩碎块和岩体附近的围岩，常遭受热变质作用；各地质时期形成的岩浆岩类，大部分都可找到与其化学成分近似的现代火山岩；岩浆岩中没有生物遗迹。

（2）沉积岩：沉积物的主要来源为母岩风化的碎屑物、生物形成的有机物、地壳深部来源的沉积物（火山碎屑物及深部热卤水）、溶液中的化学沉淀物和宇宙来源的沉积物等；形成沉积物的温压变化范围为地壳地表最高 8848 米、最深－11055 米（马里亚纳海沟）、最高温度 85℃（非洲的中部）、最低温度－75℃（北极圈）、压力 20——1 大气压；成岩的温度不超过 230℃，压力不超过 3×10^8——5×10^8 帕，埋藏的深度可达 1000---10000 米或更深；沉积物及沉积岩的形成主要与水和大气的作用、生物和生物化学的作用及重力作用有关。

（3）变质岩：变质岩的岩性特征常受原岩的控制，具有明显的继承性；同时，由于变质作用的成因特点，又决定了变质岩在矿物组成、结构构造等方面，具有与原生岩石不同的特点；在深变质改造的岩石与原岩之间，存在一定的渐变关系。

2．1．3 矿石

矿产是指能被利用的矿物资源，目前按矿产的性质及其主要工业用途可分为以下三类：金属矿产、非金属矿产和可燃性有机岩矿产。

矿石（Ore）一般由矿石矿物和脉石矿物两部分组成。矿石矿物是指可以利用的金属或非金属矿物，也称有用矿物。如铜矿石中的黄铜矿和斑铜矿，云母矿石中的云母，叶蜡石矿石中的叶蜡石等。脉石矿物是指矿石中目前还不能被利用的矿物，也称无用矿物，如铜矿石中的石英、绢云母、绿泥石等，云母矿石中的石英等，叶蜡石矿石中的刚玉、石英、水铝英石等。脉石矿物主要为非金属矿物，但也包括金属矿物，如铜矿石中含量极少的方铅矿或闪锌矿，现时尚无综合利用价值，也被称为脉石矿物。

矿石和脉石矿物的划分只是相对的，随着人类对新矿物原料的要求不断增长以及工艺技术条件的不断改进，目前某些不能利用的脉石矿物也将逐步变为可利用的矿石矿物。

矿石的性质决定着产品、加工工艺和成本。以铝为例，虽然霞石和粘土等铝硅酸盐矿物中含量较高，也能提取，但工艺复杂，成本较高，因此目前只能从氢氧化物矿物（铝土矿）中提取铝。因此，矿石性质的研究对矿石合理利用或综合利用起着重要的作用。

2．1．4　二次资源及其他固体物料

除了传统的矿产资源以外，非矿产资源及合成材料的研究和应用已越来越广泛，这些物料根据其性质及来源可以分为以下三类：二次资源、非传统矿物资源和非矿物资源固体物料。

2．1．4．1　二次资源

二次资源是指人类社会活动（生产和生活）产生的含有有价成份并有回收再利用的经济或环保价值的废弃物料，或称可再生资源。主要包括废旧电器（如电视机、电冰箱、音响等）；废旧金属制品（如电缆、电线、易拉罐和电池等）；废旧机器、废旧汽车；工厂“三废”（废渣、废液、废气）；生活废物（如垃圾、废纸）等。

2．1．4．2　非传统矿物资源

非传统矿物固体物料是指主要由工艺矿物和矿物组成的固体废弃物，以及不属于传统矿产资源范畴的矿物资源，主要包括工业固体废弃物（如冶炼化工废渣、废石、尾矿、粉煤灰等）、海洋矿产（如锰结核、钴结壳、海底热液硫化矿床等）、盐湖与湖泊中的金属盐（如钾盐、硼砂）和重金属污泥等。

2．1．4．3　非矿物资源固体物料

非矿物资源固体物料是指与有机化学物质组成有关的固体物料，主要包括沥青、城市垃圾、农业固体废弃物（如土壤中残存的农药、肥料等）、废纸、废塑料、废橡胶、油污土壤等。

2．1．5　非固体物料（烟尘、气、液）

非固体物料主要是指与烟尘、气、液等有关的物料，如石油、天然气、石油开采中的油污水、甚至血液中的红细球与白细球的分离等，更需要采用新的加工利用技术。水是有限的宝贵自然资源，是人类赖以生存和社会发展的物质基础，因此，合理开发和综合利用水资源，综合治理水污染和处理回收废水，就具有重要的意义。

2．1．6　决定物料加工工艺的基本参数

研究物料和工艺产品中化学组成、物相组成、晶粒大小、结构构造、工艺性质等及其与各工艺过程中产品之间的相互关系，可为物料中各有用组分的分选分离、产品的合理利用或综合利用提供理论依据和有效的工艺措施，并且随着物料综合利用程度的不断深化和工业技术水平的提高，其研究领域将会不断地被拓宽和深入。不同的物料，其加工工艺的基本参数是不仅相同的，如液体物料与二次资源中废旧电器加工工艺的基本参数就不同。以矿物物料为例，阐述决定物料加工工艺的基本参数。

2．1．6．1　物料的物相组成

查明物料中的物相（如有用矿物和脉石矿物）组成和含量，是决定物料加工工艺的基本参数之一。常规的研究方法通常为化学物相法、显微镜鉴定法和 X 射线衍射物相分析法，但对于微小的、微量的物相来说，通常得借助于电子显微镜来进行深入的研究。

2．1．6．2　物料中元素赋存状态

物料中除主要有用组份以外，在加工过程中可以回收或对产品质量有益的成分称为伴生有益组份。如有些铁矿石中伴生的钛、钴等；有些铜矿石中伴生有镍、钴、金、银、硒、碲等；综合评价伴生有益组份的含量及赋存状态，可以提高物料的工业价值。物料中有害杂质的存在，对物料质量有很大影响。如铝土矿中的钛和伊利石将会造成熔出管道结巴现象，影响铝的冶炼工艺；铁矿石中含硫高了，会降低金属抗张强度，使钢在高温下变脆等。因此，根据对物料有害组份的最大允许含量需要有一定的规定。物料中的有益组份和有害组份的含量是评价物料质量和利用性能的重要标志之一。

同一元素赋存于多种物相之中，是自然界的一种普遍现象。例如，在矿石中有用元素主要有以下五种存在形式:

(1)　形成独立矿物。目前工业上利用的元素绝大部分是从独立矿物中提取出来的，如铜从黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、孔雀石中独立矿物提取；钒和铀可从钒酸钾铀矿中提取等。

(2)　呈类质同象混入物形式存在于其他矿物中。在工艺技术处理上，又可分为三种情况：作为附属成分提取，如闪锌矿中的镉，辉钼矿中的铼，锆英石中的铪、钍和铀，铝土矿中的镓，方铅矿中的银、镉和镓等；作为主要成分提取，如钴黄铁矿中的钴，天河石中的铷和铯等；作为同样重要的金属提取，如独居石中的铀、钍和镧，烧绿石中的铌、钽、铀、钍和镧等。

(3)　呈固溶体分离状态。如磁铁矿中的钛铁矿，闪锌矿中的黄铜矿，方铅矿中的辉银矿，黄铜矿中的斑铜矿，磁黄铁矿中的镍黄铁矿等。

(4)　呈包裹物形式存在。如硫化物中的自然金以及其他的金属矿物等。

(5)　呈吸附状态。如锰结核中的钴，有机页岩中的铀和钒，粘土中吸附的稀土元素等。

查明物料中元素赋存状态，对加工工艺流程方案的确定和综合利用提供依据，具有重要的意义。一般采用光学显微镜和电子显微镜（扫描电镜、电子探针和透射电镜）等研究手段。

2．1．6．3 物料中物相嵌布特征

物料中物相的嵌布特征、磨碎或破碎时的单体解离度，是决定物料加工工艺的基本参数之一。它既影响工艺流程方案的选择，又是确定破碎方法和磨碎细度的关键因素。显微镜（体式显微镜、偏光显微镜、矿相显微镜及荧光显微镜等）下的观察研究，是解决这一问题的常规而又基本的手段。

在评价某些非金属矿石时，除对矿石品位、有益和有害组份含量、矿物组成、嵌布特征等外，还要对物料的物理性能提出要求。例如，水晶的压电效应、光学性能；云母的分剥性、绝缘性能；蛭石、珍珠岩的膨胀率；滑石和高岭土的白度；用于磨料和宝石领域的矿物的耐磨程度和硬度；煤的结焦性和灰份等。

2．1．6．4　工艺产品的研究

物理选矿、化学选矿、生物湿法冶金及与冶金工艺有关的工艺产品（包括选矿的精矿与尾矿、人造富矿、烧结矿、炉渣、耐火材料、陶瓷、铸石等）中化学组成、物相组成及其与各工艺过程中产品质量之间的相互关系研究；物料的细度和粒度分布特征对工艺流程的影响；物料的粒度和堆积的方式对生物湿法冶金的影响；工艺产品的结构构造、工艺性质（如球团矿的抗压强度、选矿产品的残余药剂等）等对后续中间工艺和产品质量的影响等；通过这些研究，以期改进现有的工艺流程和提高产品的质量。

2．2　物料的物理性质

2.2.1 密度

物质密度：单位体积的物质的质量叫做密度，用ρ 表示，其单位按国际单位制为 kg/m^3，按厘米·克·秒制为 g/cm^3。

矿石真密度：矿石是矿物加工的主要对象，矿石是多种有用矿物和脉石矿物的混合体，其单位体积矿石的质量叫做矿石的真密度，单位 kg/m^3。

矿石堆密度：堆积的矿石存在孔隙，一定粒度组成的矿石自然堆积时，其单位体积的质量称为矿石的堆密度，单位 kg/m^3。

矿物间的密度差异是其能否重选分离的主要因素。常见矿物的密度见表 2-3。

2.2.2　物料颗粒的几何特征

颗粒的几何特征主要包括颗粒的大小、形状、表面积等，单个颗粒的几何特征及颗粒群的粒度组成和分布是分选和加工过程中应充分考虑的关键性因素之一。同时，对于矿物粉体在其它领域中的应用，其颗粒的几何特征也是重要的物性指标。

2.2.2.1 颗粒的形状

颗粒的轮廓边界或表面上各点的图像，称作颗粒的形状。

颗粒的形状可归纳为 9 种，如球形、滚圆形、多角形、不规则体、粒状体、片状体、枝状体、纤维状、多孔状等。颗粒形状的定量分析已有许多方法，常用的有以下几种：

（1） 形状系数　对规则形状的颗粒而言，其表面积、体积分别和线性尺寸成平方或

三次方的关系，其比例关系被定义为形状系数。

设颗粒的直径为 d、体积为 V、面积为 S，按上述定义得：

表面形状系数：$$\varphi_s = S/d^2 \tag{2-1}$$

体积形状系数：$$\varphi_v = V/d^3 \tag{2-2}$$

比表面形状系数：$$\varphi_{sv} = \varphi_s/\varphi_v \tag{2-3}$$

因单位体积颗粒的比表面积 $S_v = S/V = \varphi_s d^2/\varphi_v d^3$，所以有：

$$\varphi_{sv} = S_v d \tag{2-4}$$

随着颗粒尺寸的减小，颗粒的形状趋于规则化，因此，形状系数值亦随之减小。

（2）形状指数　与形状系数不同，它和具体的物理现象无关，只用数学表达式来描述颗粒的外形。常见的形状指数有球形度和粗糙度等。

①　球形度　广为应用的球形度 φ 的定义式为：

$$\varphi = \frac{\text{与颗粒等体积的圆球表面积}}{\text{颗粒的实际表面积}} = \frac{S_{球}}{S_{粒}} \tag{2-5}$$

②　粗糙度　为颗粒的实际表面积与把颗粒外观看成光滑时的表面积之比，实际应用时如下：

$$\text{粗糙度}P = \frac{\text{用吸附法测得的比表面积}}{\text{用渗透法测得的表面积}} \tag{2-6}$$

实验指出，实际上球形度 φ 应表达如下：

$$\varphi = \varphi_G \times p$$

其中　p—粗糙度系数；

φ_G—几何形状系数。

一些简单的几何形状的 φ_G 见表 2-1。

表 2-1　简单几何体的几何形状系数

名称	直径（d）或边长（a）	φ_G	名称	直径（d）或边长（a）	φ_G
圆球	$d = a$	1.0	正四面体	a	0.672
正八面体	a	0.846	平板	a，a，$0.5a$	0.762
立方体	a	0.806	平板	a，a，$0.2a$	0.414
长方体	a，a，$2a$	0.767	平板	a，a，$0.1a$	0.261
长方体	a，a，$3a$	0.718	平板	a，a，$0.05a$	0.164
长方体	a，a，$6a$	0.613			

2.2.2.2 粒径与粒度

粒径是单个颗粒大小的度量，而粒度是描述颗粒群大小的总体概念。

1）单颗粒的粒径

规则颗粒的粒径：如颗粒是理想的规则几何体，可以很方便地用 1~3 个特征长度准确地描述其形状及大小。例如，用一个特征长度——直径 d 描述标准圆球体，用边长 L 定义标准的正方体，用长度 L，宽度 B 及厚度 H 三个特征长度描述长方体等等。

非规则颗粒的粒径：颗粒的形状往往是不规则的，为了描述不规则的矿物颗粒，往往采用一个长度量纲——名义直径或标准直径表示。名义直径 d_n 是根据颗粒的一种或两种易于测量的实际尺寸或性质计算出来的。通常采用的有四种名义直径：轴径，当量球径；当量圆径；统计直径。

⑴轴径是指颗粒的特征线段的算术或几何平均值

二轴平均径：平面图形长径和短径的算术平均值

$$d_b = (l+b)/2 \tag{2-7}$$

三轴平均径：立体图形三维尺寸的算术平均值

$$d_c = (l+b+h)/3 \tag{2-8}$$

⑵当量球径是指与颗粒同性质的球体直径（例如相同体积，相同投影面积，相同沉降速度等），如

体积直径：与颗粒具有相同体积的圆球直径

$$d_v = \sqrt[3]{6V/\pi} \quad (V \text{ 为颗粒实际体积}) \tag{2-9}$$

面积直径：与颗粒具有相同表面积的圆球直径

$$d_s = \sqrt{S/\pi} \quad (S \text{ 为颗粒的表面积}) \tag{2-10}$$

自由降落直径（d_f）：与颗粒同密度球性，在密度和粘度相同的流体中，与颗粒具有相同沉降速度球体的直径（该球称为标准粒子）

$$v_0 = \sqrt{\frac{\pi d_f (\rho_s - \rho_l) g}{6\varphi\rho_l}} \tag{2-11}$$

式中ρ_l—液体的密度；ρ_s—颗粒密度；v_o—颗粒沉降速度；η—介质粘度；g—重力加速度；φ—阻力系数

（3）当量圆径是指与颗粒的投影轮廓同性质的圆的直径，如

投影面积直径：与颗粒在稳定位置投影面积相等的圆直径

$$d_a = \sqrt{4A/\pi} \quad (A \text{ 为颗粒的投影面积}) \tag{2-12}$$

此外，统计直径是指与某个固定方向平行测得的颗粒的长度尺寸（例如通过显微镜测量等）。

2）颗粒群的平均粒度和粒度分布

颗粒群是由不同粒级的颗粒组成，必须找出一个具有代表性的尺寸来表示它们的大小。通常，有以下几种表示方法：

加权的算术平均值：　$d_{算}=\sum_{i=1}^{n} r_i d_i$　(2-13)

加权的几何平均值：　$d_{几何}=\prod_{i=1}^{n} d_i^{r_i}$　(2-14)

加权的调和平均值：　$d_{调和}=1/\sum_{i=1}^{n}\frac{r_i}{d_i}$　(2-15)

中位数：以混合料各粒级累计质量百分数对粒级作图，占混合料质量一半时所对应的颗粒尺寸。

式中：r_i 为某一粒级质量百分数，d_i 为某一粒级的平均粒径。

人们习惯使用加权算术平均值，

2.2.3 颗粒的表面积

2.2.3.1 表面积

颗粒的表面积包括内表面积和外表面积两部分。外表面积是指颗粒轮廓所包络的表面积，它由颗粒的尺寸、外部形貌等因素所决定。内表面积是指颗粒内部孔隙、裂纹等的表面积。上述两部分表面积并无明确的界限，例如颗粒尺寸较大时，其内部孔隙的表面积属内表面，但经充分粉碎后颗粒内部封闭的空洞被打开，内表面则变成外表面。

2.2.3.2 比表面积

单位体积（或单位质量）物体的表面积，称为该物体的比表面积或比表面。

加以 V 代表颗粒的总体积（或以 W 代表颗粒的总质量），以 S 代表其总表面积，以 S_v（或 S_w）代表比表面积，则有：

$$Sv=S/V\left(m^2/m^3 \text{或} m^2/mL\right)　(2\text{-}16)$$

或　$$S_w=S/W\left(m^2/kg \text{或} m^2/g\right)　(2\text{-}17)$$

颗粒是细化的固体，粒度越细的粒群，其表面积越大，如直径 1cm 的颗粒破碎成 1μm 的颗粒群时，表面积约增大 10^4 倍。矿粒物料的表面积可通过许多仪器进行测量，也可以利用实际粒度分析资料进行理论计算。常用的比表面分析方法有：

(1) BET 吸附法

吸附法是在试样颗粒的表面上吸附截面积已知的吸附剂分子，根据吸附剂的单分子层吸附量计算出试样的比表面积，然后换算成颗粒的平均粒径。目前多用 BET 方法进行测

定。BET 吸附等温式为

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{K - P}{V_m K P_0} \tag{2-18}$$

式中 p——吸附气体的压力

p_o——吸附气体的饱和蒸汽压

V——吸附量

V_m——单分子层吸附量

K———与吸附热有关的常数

以 $p/V(p_0-p)$对 p/p_0 作图为一直线，由该直线的斜率和截距可以求得 V_m 值，再由 V_m 值及吸附气体的分子截面积 A，可计算出试样的比表面积 S_w，即：

$$S_w = \frac{NA}{V_0} V_m \tag{2-19}$$

式中 v_o————标准状态下吸附气体的摩尔体积（22410ml）

N ————阿佛加德罗常数（6.023×10^{23} 分子／mol）

由于氮吸附的非选择性，低温氮吸附法通常是测定比表面积的标准方法，此时 $A=16.2Å^2$，当测定温度为-195.8℃时，上式可简化为

$$S_w = 4.36 V_m \tag{2-20}$$

应该注意的是，吸附法测定颗粒粒度，原则上只适用于无孔隙和裂缝的颗粒，如果颗粒中存在孔隙或裂纹，用这种方法测得的比表面积包含孔隙内或缝内的表面积，因而测得的比表面积比其他方法（如透气法）的测定数值大，由此换算出的颗粒粒径则偏小。

(2) 气体透过法

气体透过法的理论根据是 kozeny Carman 关于层流状态下气体通过固定颗粒层时透过流动速度与颗粒层阻力的关系式

$$\Delta P = 5 S_v^2 u \cdot \mu \cdot L \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \tag{2-21}$$

式中 Δ P－－粉体层的阻力

L 一一粉体层的厚度

μ 一一气体的粘度

u－－气体的透过流动速度

ε －－粉体层的空隙率

气体透过法测定粉体比表面积应用最广泛的是 Bline 法（又称勃氏法）。

Bline 法是测定水泥比表面积的常用方法，也可用于测定其他干燥细粉。

2.2.4 磁性

磁性是物质的基本属性之一。从电磁学原理可知，任何物质的磁性都是带电粒子运动的结果，原子是组成宏观物质的基本单元，原子由原子核和电子组成，电子运动使原子具有磁性，因此，原子磁性是物质磁性的基础。

原子磁性由原子磁矩表示。原子的磁矩来源于原子核和电子的磁矩。原子核的磁矩很

小，仅为电子磁矩的千分之一，一般可忽略不计。电子绕原子核的环形运动所产生的磁矩称为轨道磁矩。此外，每个电子还要自旋，由自旋产生的磁矩称为自旋磁矩。二者的矢量和就是原子的总磁矩。

2.2.4.1 磁化现象与物质磁化率

所谓磁化现象是指物质在磁场中显示出磁性。物质的磁化程度可用磁化强度表示，磁化强度为单位体积物质的磁矩，可用下式表示：

$$M=\frac{m}{V} \tag{2-22}$$

式中 m 为磁化物质的磁矩（$A\cdot m^2$），是物质中所有原子磁矩的矢量和；V 为物质体积（m^3），M 为磁化强度（A/m）。

磁化强度与外磁场强度成比例增加，故又可表示为

$$M=KH \tag{2-23}$$

式中 H 为外磁场强度（A/m），K 为物质体积磁化率，无量纲，可用以表示物质的磁性。

合并公式 2-22 和 2-23 可得

$$K=\frac{M}{H}=\frac{m}{V\cdot H} \tag{2-24}$$

上式表明，物质体积磁化率为物质磁化时单位体积和单位磁场强度具有的磁矩。

物质的磁性又可用比磁化率表示，即

$$X=\frac{K}{\rho}=\frac{m}{\rho VH} \tag{2-25}$$

式中ρ 为物质密度（kg/m^3）；ρ 与 V 之积为物质质量（kg）；X 为物质比磁化率（m^3/kg），是物质磁化时，单位质量和单位磁场强度的磁矩，又称为质量磁化率。

与比磁化率相对应的一个物理量是比磁化强度

即 $$j=\frac{M}{\rho}=XH \tag{2-26}$$

式中 j 为比磁化强度（$A\cdot m^2/kg$）。

量度物质磁化程度的另一个重要物理量是磁感应强度，它与磁场强度的关系可用下式表示

$$B=\mu H=\mu_0\mu_r H \tag{2-27}$$

式中 B 为磁感应强度（T）；μ 为物质磁导率（T· m/A）；μ_o 为真空磁导率，等于 $4\pi\times10^{-7}\left(T\cdot m/A\right)$；$\mu_r$ 为相对磁导率，无量纲，$\mu_r=\mu/\mu_0=1+K$。不同物质的 μ_r 不

同，例如水的 $\mu_r = 1.00008$，铁的 $\mu_r = 18000$。

所以，磁感应强度又可表示为

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0 H + \mu_0 KH \tag{2-28}$$

在磁学测量中，给定 H，可用磁力天平等仪器测定比磁化率 X，计算 K、j、M 和 B 等物理量，也可用冲击检流计直接测量磁感应强度 B。根据给定的 H 值和测出的其它磁量，绘制的 $B = f_1(H)$ 或 $M = f_2(H)$ 和 $X = f_3(H)$ 曲线，便于判别各种物质的磁性。

2.2.4.2 物质磁性的类型

固体物质的磁性可分为五类：逆磁性、顺磁性、反铁磁性、铁磁性和亚铁磁性，见以下表示。与此相应，物质按磁性类别可分为逆磁体，顺磁体、铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体。在磁场中，其原子磁矩的排列方式、磁化强度与磁场强度的关系表现出极大差别（表 2-2）。

固体磁性分类
- 原子的固有磁矩为 0 —— 逆磁性（感生磁矩）
- 原子的固有磁矩不为 0
  - 弱磁体
    - 顺磁体（磁矩无序排列）
    - 反铁磁体
  - 强磁体（磁矩有序排列）
    - 铁磁体
    - 亚铁磁体

表 2-2　　磁性物质分类及其特点

类　别	逆磁体	顺磁体	铁磁体	反铁磁体	亚铁磁体
磁矩排列	原子磁矩 $m=0$				
磁化强度 M 和外磁场强度 H 的关系	M H	M H	M H		M H
磁性强弱	逆磁性	弱磁性	强磁性	弱磁性	强磁性

1）逆磁性

这类物质的原子中的电子轨道磁矩和自旋磁矩互相抵消，即原子磁矩为零。当将这类物质放进磁场时，每个电子都产生一个附加磁矩，附加磁矩的方向与外磁场方向相反，因而显示逆磁性。

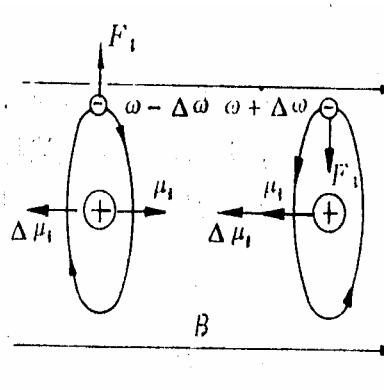


图 2-2　逆磁效应

图 2-2 表示两个电子的逆磁效应。轨道磁矩与外磁场平行的电子所受的洛伦兹力 F_I 背离中心，由于轨道半径和电子与原子核之间的库伦力都保持不变，因而电子的向心力减小，角速度由ω 减小到 $\omega-\Delta\omega$，结果，轨道磁矩由 μ_i 减小到 $\mu_i-\Delta\mu_i$。$\Delta\mu_i$ 即为电子在外磁场作用下产生的附加磁矩。其方向与外磁场方向相反。轨道磁矩 μ_i 与外磁场反平行的电子所受的洛伦兹力 F_I 指向中心，因而电子的向心力增加，角速度由ω 增加到 $\omega+\Delta\omega$，结果，轨道磁矩 μ_i 增加到 $\mu_i+\Delta\mu_i$，附加磁矩 $\Delta\mu_i$ 的方向也与外磁场方向相反。这两个电子的逆磁效应表明，逆磁质所有电子在外磁场作用下的附加磁矩（又名感生磁矩）都与外磁场方向相反。因而逆磁质产生了与外磁场反向的磁化。

逆磁质的磁化率为负值，也是一个小的与温度无关的常数值。由于逆磁性来源于原子中电子的感应附加磁矩，故任何物质都有逆磁现象。但非逆磁质的原子磁矩不为零，其附加磁矩只有轨道磁矩的百万分之几，因此，不显逆磁性。

2）顺磁性

顺磁性物质具有原子磁矩或分子磁矩，即具有本征磁矩。无外磁场作用时，单个原子磁矩的取向与其余原子磁矩的取向无关，各个原子磁矩的取向无序，并处于剧烈的热振动状态，物质总磁矩为零，因而对外不显磁性。在外磁场作用下，原子磁矩有向外磁场取向的趋势，外磁场越强，向外磁场方向取向的概率越大，物质总磁矩增大。但由于磁场远不能克服热振动分子磁矩取向的破坏作用，所以这种物质磁化时，对外显顺磁性。

顺磁质的体积磁化率为

$$K=\frac{M}{H}=\mu_0 N\mu_a^2/3K_BT=\mu_0\frac{C}{T} \tag{2-29}$$

式中 N 为单位体积的原子数；μ_a 为原子（或分子、离子）磁矩；K_B 为波耳兹曼常数，等于 $1.38\times10^{23}(J/K)$；T 为绝对温度；C 为居里常数。

上式表明，当温度不变时，物质体积磁化率为常数，与磁场无关，当温度变化时，磁化率随温度的提高而降低，如图 2-2 (a)。

3）反铁磁性

如图 2-2 所示，铂、钯、锰、铬等反铁磁质的磁化率随温度的变化规律（图 2-2 (d)），低于临界温度时，与顺磁质和铁磁质都不同，随温度的提高而增加；只是在临界温度以后，才与顺磁质相同，磁化率随温度的提高而减少；在临界温度，磁化率有最大值。临界温度称为尼尔（*N'ccl*）点，用 T_N 表示。换言之，当温度低于尼尔点时，呈反铁磁性，温度高于尼尔点时，呈顺磁性。反铁磁质有小的正磁化率，其比磁化率为 10^{-10}~$10^{-9}m^3/kg$ 数量级。

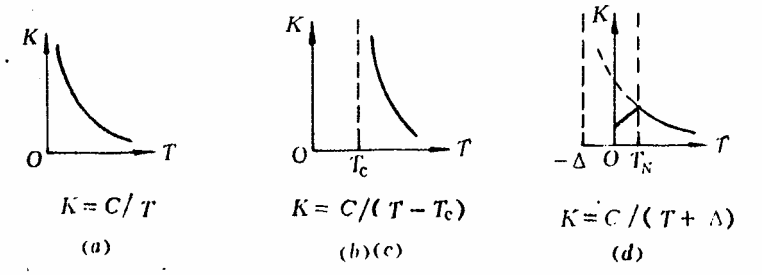


图 2-2 顺磁体（a）、铁磁体（b）和铁氧体（c）及反铁磁体（d）的典型磁化率与温度的关系

4）铁磁性

铁、钴、镍和某些稀土元素（如钆、镝、钬）等的磁性通称为铁磁性。这类物质称为铁磁性物质。鉴于铁磁性在磁选领域起着非常重要的作用，以下分几个问题对铁磁质的性质、磁畴结构和磁化原理作比较详细的介绍。

（1） 铁磁效应

图 2-3 是用实验测定的某铁磁质完整的 B-H 相关曲线，这充分表明了铁磁质的磁化效应：起初，磁场强度 H 由 O→H_S 时，磁感应强度 B 由 O→S，S 为磁饱和点，B_S 为饱和磁感应强度，OS 为起始（或基本）磁化曲线，然后，H 由 H_S→O 时，则 B 由 S→B_r，B_r 称为剩余感应强度，这种退磁不可逆现象称为磁滞，意即 B 滞后于 H 的变化。当磁场强度 H 按反向由 O→-H_c 时，则 B 由 B_r→O，即剩磁被退掉，H_c 称为矫顽力，H_c 的大小表明退磁的难易程度；继之，H 由-H_c→-H_s 时，则

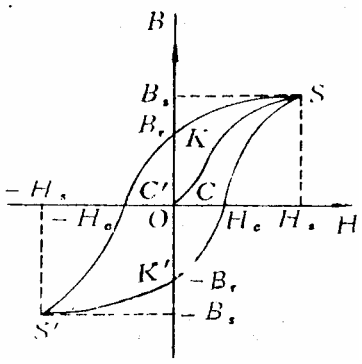


图 2-3 磁滞回线

B 由 O→S'，在反向达到磁饱和，最后，H 由 $-H_s \rightarrow O \rightarrow H_s$ 时，则 B 由 $S \rightarrow -B_r \rightarrow S$，即回到最初的磁饱和状态，形成封闭的磁滞回线。

铁磁质的磁性概括起来为：磁化时，磁感应强度（或磁化强度）随磁场强度的提高急剧增加，容易磁化到饱和状态；退磁时，有磁滞效应，撤消外磁场后有剩磁；外磁场按正

弦波形变化时，磁感应强度按磁滞回线变化。

（2）磁畴结构

前已述及，铁磁质原子中的轨道磁矩对原子磁矩没有贡献，原子磁矩只来源于电子的自旋。进一步研究证明，铁磁质相邻原子之间存在一种来源于静电作用很强的直接交换作用，这种作用使相邻原子中电子的自旋磁矩平行取向，并处于最低的能量状态，即最稳定的状态。即使无外磁场作用，相邻的原子磁矩也能在一定范围内按同一方向排列，达到饱和磁化。这叫做自发磁化。

根据对铁磁质内部结构的理论和实验研究证明，铁磁质是由许多自发磁化的小区域组成的，这些自发磁化的小区域叫做磁畴（图 2-4），单个磁畴的体积约为 $10^{-15}m^3$，约含 10^{15} 个原子。每个磁畴内，在无外磁场作用的情况下，原子磁矩排列在同一方向上，即自发磁化到饱和状态。磁畴之间的边界层叫做磁畴壁。相邻磁畴的方向不同。因此，无外磁场作用时，各个磁畴的磁矩互相抵消，对外不显磁性。

磁畴的自发磁化方向不是任意的，而是决定于磁晶的各向异性。磁晶各向异性是指铁磁质晶体的最易磁化轴和最难磁化轴。例如，铁晶体为体心正立方体（图 2-6）。最易磁化轴为（100）轴，即立方晶体的三条棱边；最难磁化轴为（111）轴，即四面体对角线。每条轴有两个互为相反的方向，所以，铁晶体有六个易磁化方向和八个难磁化方向。磁畴处于最易磁化方向时，能量最低，取向最稳定，因此，磁畴的自发磁化方向是各个可能的最易磁化方向之一。磁畴从最易磁化方向转到其它方向需要外磁场作功。

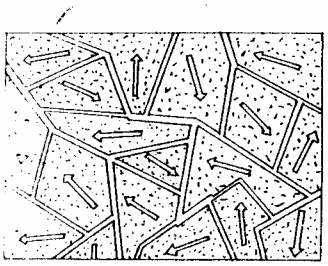


图 2-4 磁畴结构示意图

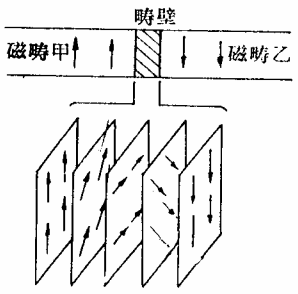


图 2-5 180 ° 畴壁示意图

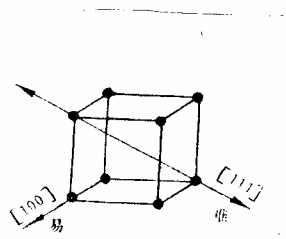


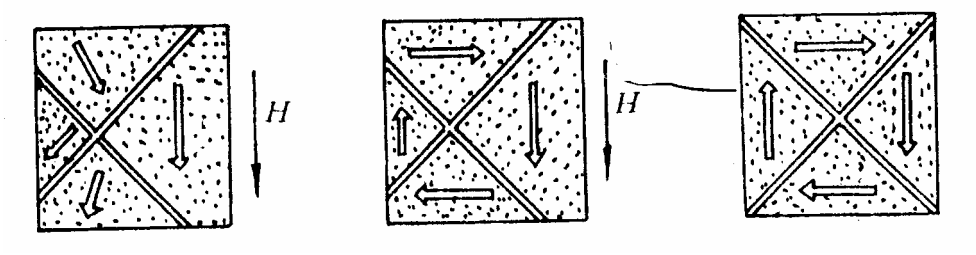
图 2-6 铁晶体难易磁化轴

磁畴壁有一定的厚度。由于相邻磁畴的自发磁化方向不同，因此，正如图 2-5 所示，磁畴壁实际上是从一个磁畴方向到另一个磁畴方向的连续过渡层。此外，由于铁磁晶体的六个易磁化方向只能构成 90° 和 180° 两种角度，所以铁晶体磁畴壁有 90° 和 180° 畴壁两种类型。

（3） 磁化过程

在磁化磁场的作用下，铁磁质的磁化包括两个过程：畴壁的移动和磁畴的转动。畴壁移动是，与外磁场方向相近的磁畴的体积扩大，其他方向磁畴的体积缩小，以致消失（图 2-7）。这一过程，实质上，是畴壁附近的原子磁矩在外磁场的影响下逐渐转向，由体积缩

小的磁畴方向转到体积扩大的磁畴方向的结果，壁移所需的外加磁场强度较小，所以在低磁场中，磁化以壁移为主，磁化曲线的 OA 段为畴壁的可逆位移（图 2-8），即磁场强度减到零时，磁化强度可沿 OA 曲线回降到零。AB 段畴壁的位移是不连续的，跳跃式的、不可逆的。畴壁位移的不可逆性，是由于磁晶中的杂质和晶格缺陷阻碍畴壁的移动，这种阻力相当于一种磨擦力，当畴壁越过这些障碍后，退磁时，它又防碍畴壁回到原来的位置，因而产生磁滞现象。磁畴转动是磁畴逐渐转到与外磁场方向一致。畴转所需的外磁场强度较高，因此，在较高磁场中，磁化以畴转为主。当所有磁畴都转到外



（1）未磁化　　（2）磁畴移动　　（3）磁畴转动

图 2-7 铁磁质的磁化过程

磁场方向时，磁化即达到饱和状态。磁化曲线的 BC 段是以畴转为主的磁化过程。

铁磁质加热到一定温度后可变为顺磁质，这一转变温度称为居里点。常用 T_c 表示，铁的 T_c=630K。铁磁质在居里点以上的磁化率可用下式表示。

$$K=\frac{\mu_o M}{B_o}=\frac{\mu_o C}{T-T_c} \tag{2-30}$$

式中 C 为居里常数，T_c 为临界温度，当 $T>T_c$ 时，热振动破坏了磁畴结构。

5) 亚铁磁质

如图 2-7 (c)所示，亚铁磁质也有两种次晶格，但其领近原子（或离子）磁矩的排列方向相反，大小不等，具有未被抵消的磁矩和相当大的自发磁化强度，因而具有很强的磁性，且与铁磁质的磁性十分相似。这种磁性被称为亚铁磁性。又称为未被抵消的铁磁性。

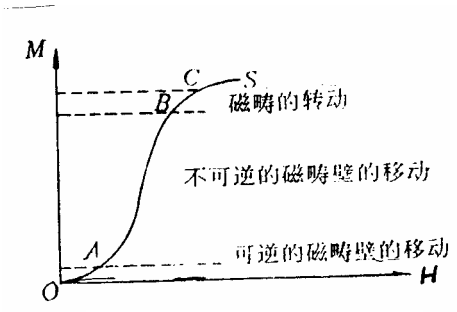


图 2-8 铁磁质的磁化曲线

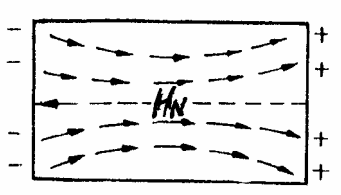


图 2-9 物体磁化时的自由磁极与退磁场

磁铁矿（Fe_3O_4）是众所周知的亚铁磁质。以后又发现，Fe_3O_4 中的二价铁离子 Fe^{2+}被 Mn^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}等二价离子取代的物质也具有亚铁磁性，这些材料被称为铁淦氧磁体，简称铁氧体。例如，锶铁氧体，$SrO \cdot 6Fe_2O_3$。

2.2.4.3 物体的磁性

如图 2-9 所示，将有限尺寸的磁性物体置于外磁场中磁化时，顺着外磁场方向的两端会出现许多自由磁极。自由磁极是磁化物体中的原子磁矩沿外磁场方向取向时，两端最外层原子磁矩朝内的一极与前一原子磁矩的异极相吸引，处于束缚状态，而朝外的一极则是处于自由状态，这些朝外的处于自由状态的磁极都被称为自由磁极。两端自由磁极在磁化体内部产生的磁场叫做退磁场。当磁化均匀时，退磁场强度~~与磁化强度 M 成正比~~：

$$H_N = NM \tag{2-31}$$

式中 H_N为退磁场强度（A/m）；N 为退磁因子(无因次)。退磁场强度 H_N的方向与外磁场强度 H 及磁化强度 M 的方向相反，它削弱外磁场对物体的磁化作用。

理论证明，只有椭球体才能在均匀外磁场中均匀磁化。对于一般的椭球体（图 2-10 (a)），沿它的三个主轴 a、b、c 的退磁因子 N_a、N_b和 N_c的计算很复杂，但有下述简单关系：

$$N_a + N_b + N_c = 1 \tag{2-32}$$

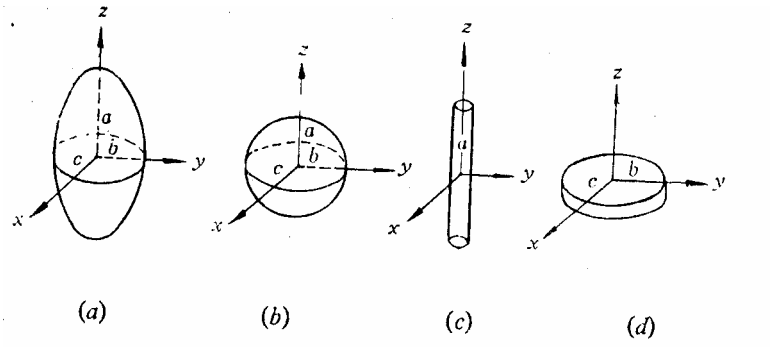


图 2-10 椭球体（a)、球体（b)、细长圆柱体（c）和薄圆片（d）的示意图

球体、细长圆柱体的无限大薄片（图 2-10 (a)、(b)、(c)、(d)）是椭球体的特殊情况，其退磁因子分别为：

球体：a=b=c，三个轴向的退磁因子相等，即

$$N_a = N_b = N_c = \frac{1}{3} \tag{2-33}$$

细长圆柱体：$a >> b = c$，a 轴方向的退磁场非常弱，Na≈0，其它两个轴向的退磁因子相等，所以

$$N_a = 0, N_b = N_c = \frac{1}{2} \tag{2-34}$$

无限大薄片：$b=c=\infty$，b、c轴向的退磁因子都为零，所以

$N_a=1$，$N_a=N_c=0$ (2-35)

长旋转椭球体（$a>b=c$）在 a 轴方向的磁化，可用下式计算退磁因子 N_a:

$$N_a = \frac{1}{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}\left[\frac{\frac{a}{b}}{\sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}} \ln\left(\frac{a}{b} + \sqrt{\left(\frac{a}{b}\right)^2 - 1}\right) - 1\right] \tag{2-36}$$

式中 a 为椭球体的长轴，与外磁场方向平行；b 为椭球体的短轴，与外磁场方向垂直。

旋转椭球体的退磁因子 N 也可用下述经验公式计算:

$$N = \frac{1}{\left(2 + 0.3\frac{a}{b}\right)\frac{a}{b} + 1} \tag{2-37}$$

显然，退磁因子与磁化物体的形状和磁化方向密切相关；薄片的退磁因子可达 1；球体的退磁因子为 1/3；细长圆柱体的轴向退磁因子为零，径向退磁因子为 1/2。

由于物体磁化时退磁场的产生，因而实际使物体磁化的有效磁场强度 H_E，即物体内部的磁场强度，为外磁场强度 H 与退磁场强度 H_N 之差:

$$H_E = H - H_N \tag{2-38}$$

或 $$H_E = H - HM \tag{2-39}$$

上式表明，物体的退磁因子越大，退磁场强度也越大，有效磁场强度越小，物体越难磁化，例如，用纯铁做成退磁因子为零的试样，只需 40kA/m（500O_c）的外磁场强度可磁化到饱和状态，而用产生高梯度的铁磁性细丝在均匀磁场中磁化时，由于丝的轴向与磁场方向垂直，退磁因子很大，以致需要 560kA/m（7000O_c）以上的外磁场强度才能磁化到饱和状态。

由于退磁场在不同程度上削弱外磁场对物体（或矿粒）的磁化作用，因而用同种物质做成退磁因子不为零和退磁因子为零的两个不同形状的试样，在相同外磁场强度 H 条件下磁化时，磁化强度不同。若后者的磁化强度为 M，则前埙的磁化强度小于 M，换言之，若要使退磁因子不为零的试样的磁化强度与退磁因子为零的试样的磁化强度相等，都为 M，则必须将前一种试样磁化时的外磁场强度由 H 增加到 $H + \Delta H$，使增加的磁场强度 ΔH 恰好能抵消退磁场 H_N 的反磁化作用，即 ΔH 应与 H_N 大小相等方向相反。鉴于此，通常将退磁因子不为零的磁化试样的磁化率叫做物体磁化率，以便于上述物质磁化率区别开来。显然，物体磁化率可用下式表示

$$K_p = \frac{M}{H + \Delta H} = \frac{M}{H + NM} \tag{2-40}$$

式中 K_p 为物体体积磁化率。

物体体积磁化率 K_p 与物质体积磁化率 K=M/H 的关系为

$$K_p = \frac{M}{H+NM} = \frac{KH}{H+NKH} = \frac{K}{1+NK} \tag{2-41}$$

物体比磁化率 X_p 与物质比磁化率 X 的关系为

$$X_p = \frac{K_p}{\rho} = \frac{K}{\rho(1+NK)} = \frac{X}{1+N\rho X} \tag{2-42}$$

物质与物体的磁性差别取决于物体的形状，即退磁因子 N。表 2-3 列出了几种形状的物体的退磁因子与物体尺寸比(m)的关系，其中：

$$m = l/\sqrt{S} \tag{2-43}$$

式中 l 为与磁场方向一致的物体长度；S 为垂直于磁场方向的物体的断面积。

一般来说，退磁因子 N 随尺寸比 m 的增大而减小，N 介于 0~1 之间。

表 2-3　椭圆体、圆柱体和棱柱体的退磁因子

尺寸比 $m=l/\sqrt{S}$	退磁因子 N				
	椭圆体	圆柱体	棱柱体		
			1 : 1	1 : 2	1 : 4
10	0.020	0.018	0.018	0.017	0.016
8	0.033	0.024	0.023	0.023	0.022
6	0.051	0.037	0.036	0.034	0.032
4	0.086	0.063	0.060	0.057	0.054
3	0.104	0.086	0.083	0.080	0.075
2	0.174	0.127			
1	0.334	0.279			

由于受到物体形状的影响，物质与物体的磁性如图 2-11 所示。

物体体积磁化率小于物质体积磁化率，即 $K_p < K$ 的体比磁化率小于物质比磁化率，即 $X_p < X$ ，具体有三种情形：

① K≤0.2 时，$K_p \approx K$，物体体积磁化率与物质体积磁化率几乎一致（弱磁性矿物）；

② 在 0.2<K<200 区间，物体体积磁化率可用（2-3）式计算。若对伸长的磁铁矿粒平均取 N=0.16，则 K_p 介于 0.193~6.06 之间；

③ 当 K>200 时，物体体积磁化率接近常数，近似于 $K_p = \frac{1}{N}$ （强磁性矿物）。

天然磁铁矿的物质比磁化率约为 $800\times10^{-6}m^3/kg$，密度为 $5000kg/m^3$，若取 N=0.16，则物体比磁化率约 $500\times10^{-6}m^3/kg$。而对于微细粒磁铁矿，当磁化形成细长链状体时，可取 $X_p\approx X=800\times10^{-6}m^3/kg$。

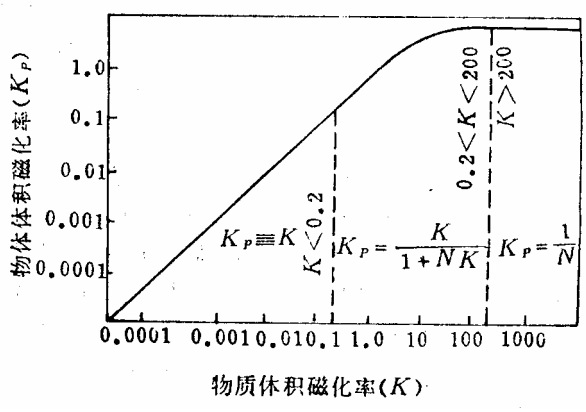


图 2-11　物体体积磁化率与物质体积磁化率的关系（N=0.16）

2.2.4.4 矿物的磁性

1）矿物按磁性分类

根据磁性，按比磁化率大小把所有矿物分成强磁性矿物、弱磁性矿物和非磁性矿物。

强磁性矿物：这类矿物的物质比磁化率 $X>3.8\times10^{-5}m^3/kg$（或 CGSM 制中 $X>3\times10^{-3}m^3/g$），在磁场强度 H_0 达 120kA/m（~1500 奥）的弱磁场磁选机中可以回收。属于这类矿物的主要有磁铁矿、磁赤铁矿（γ -赤铁矿）、钛磁铁矿、磁黄铁矿和锌铁尖晶石等。这类矿物大都属于亚铁磁性物质。

弱磁性矿物：这类矿物的物质比磁化率 $X=7.5\times10^{-6}\sim1.26\times10^{-7}m^3/kg$（或 CGSM 制中 $X=6\times10^{-4}\sim10\times10^{-6}cm^3/g$），在磁场强度 $H_0$800~1600kA/m（10000~20000 奥）的强磁场磁选机中可以回收。属于这类矿物的最多，如大多数铁锰矿物—赤铁矿、镜铁矿、褐铁矿、菱铁矿、水锰矿、硬锰矿、软锰矿等；一些含钛、铬、钨矿物—钛铁矿、金红石、铬铁矿、黑钨矿等；部分造岩矿物—黑云母、角闪石、绿泥石、绿帘石、蛇纹石、橄榄石、柘榴石、电气石、辉石等。这类矿物大都属于顺磁性物质，也有属于反铁磁性物质。

非磁性矿物：这类矿物的物质比磁化率 $X=1.26\times10^{-7}m^3/kg$（或 CGSM 制中 $X<10\times10^{-6}cm^3/g$），在目前的技术条件下，不能用磁选法回收。属于这类矿物的很多，如部分金属矿物—方铅矿、闪锌矿、辉铜矿、辉锑矿、红砷镍矿、白钨矿、锡石、金等；大部分非金属矿物——自然硫、石墨、金刚石、石膏、萤石、刚玉、高岭土、煤等；大部分造岩矿物—石英、长石、方解石等。这类矿物有些属于顺磁性物质，也有些属于逆磁性物质（方铅矿、金、辉锑矿和自然硫等）。

应当指出的是，矿物的磁性受很多因素影响，不同产地不同矿床的矿物磁性往往不

同，有时甚至有很大的差别。这是由于它们在生成过程的条件不同，杂质含量不同，结晶构造不同等所引起的。另外，各类磁性矿物和非磁性矿物的物质比磁化率范围的规定，特别是弱磁性矿物和非磁性矿物的界限规定不是极其严格的，后者将随着磁选技术的发展，磁选机的磁场力的提高会不断地降低，所以上述分类是大致的。对于一个具体的矿物，其磁性大小应通过矿物磁性测定才能准确得出。

各种常见矿物的物质比磁化率值列于表 2-4。

表 2-4　　一些矿物的比磁化率和密度

矿　物	化　学　式	比磁化率 $x \times 10^{-7}m^3/kg$	密度 kg/m^3
强磁性矿物			
磁铁矿	Fe_3O_4	6300~12000	4900~5200
磁赤铁矿	γ -Fe_2O_3	5000~6000	4800~5300
钛磁铁矿	Fe（Fe^{3+}、Ti）$_2O_4$	3000~4000	
磁黄铁矿	$Fe_{1-x}S$（x=0~0.2）	63~570	4650~4850
弱磁性矿物			
假象赤铁矿	Fe_2O_3	70~90	
赤铁矿	Fe_2O_3	20~30	4800~5300
褐铁矿	$Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	2~3	3400~4400
菱铁矿	Fe_2CO_3	6~7	3800~3900
黄铜矿	$CuFeS_2$	17	4100~4300
钛铁矿	（Mg,Fe）TiO_2	14~34	4500~5500
水锰矿	$MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$	6.3	4200~4400
软锰矿	MnO_2	4	4700~4800
黑钨矿	（Fe Mn）WO_4	8~12	7300
白云石	$CaMg(CO_3)_2$	3.4	2800~2900
班铜矿	Cu_5FeS_4	18	4900~5400
非磁性矿物			
石英	SiO_2	-0.025	2650
长石	(Na,K,Ca)[$AlSiO_3O_8$]	0.630	2700~2800
磷灰石	$Ca_5(PO1)O_3$(F,OH,Cl)	0.126	3200
黄铁矿	FeS_2	0.126	4950~5100
金红石	TiO_2	0.250	4100~5200

2）强磁性矿物的磁性

磁铁矿、磁赤铁矿、钛磁铁矿、磁黄铁矿等强磁性矿物，它们的磁性具有共同的磁性。磁铁矿是典型的强磁性矿物，又是磁选所处理的主要矿石。

磁铁矿属于亚铁磁性物质，是典型的铁氧体。铁氧体的晶体结构主要有三种：尖晶石型、磁铅石型和石榴石型。尖晶石型铁氧体的化学分子式为 XFe_2O_4，其中，X 代表二

价金属离子，常见的有 Fe^{2+}、Co^{2+}、Mg^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Mn^{2+}等，磁铁矿的分子式为 Fe_3O_4，还可写成 $Fe^{2+}Fe_2O_4$，它是属于尖晶石型的铁氧体。

2. 2. 5 物质的电性质

固态物质的电性质，在电学上按导电性能或电阻大小可分为导体、半导体和绝缘体。

矿物的电性质是指矿物的电阻、介电常数、比导电度以及电整流性等，它们是判断能否采用电选的依据。一般来说矿物具有较高的电阻，不是电的良好导体，矿物加工中电选分离所涉及的矿物的电性质是指矿物在电场中获得表面电荷的能力，以及表面电荷的传导能力。

2.2.5.1 电阻

矿物的电阻是指矿物的粒度 d=1mm 时所测定出的欧姆数值。根据所测出各种矿物的电阻值，常将矿物分成下列三种类型：

导体—电阻小于 $10^6\Omega$ 者，表明此类矿物的导电性较好，在电选中，能作为导体分出。

非导体—电阻大于 $10^7\Omega$ 者，此类矿物的导电性很差，在电选中只能作为非导体分出。

中等导体——其导电性介于导体与非导体之间，电阻大于 $10^6\Omega$ 而小于 $10^7\Omega$ 者，此类矿物常作为电选中矿分出。

电选中的导体与非导体的概念与物理学中的导体、半导体和绝缘体是有很大差别的。所指的导体矿物是指在电场中吸附电子后，电子能在矿粒上自由移动，或在高压静电场中受到电极感应后，能产生正负电荷，这种正负电荷也能自由移动。非导体则相反，它在电晕场中吸附电荷后，电荷不能在其表面自由移动或传导，在高压静电场中只能极化，正负电荷中心只发生偏离，并不能移走，只要一脱离电场则又恢复原状，而不表现出正负电性。导电性中等（或称半导体）的矿物，则是介于导体与非导体之间的这类矿物，除确有一部分这类矿物外，在电选实际中，通常是连生体居多。

矿物中的杂质对矿物的导电性有显著影响。在实际中，一些矿物表面常常被其他物质污染，从而改变了矿物的电性质。例如，原本属于非导体的矿物如石英、石榴石、长石、锆石等，由于表面粘附有铁质变成了导体矿物，使其与其它导体矿物分选造成困难。

对于电阻小于 $10^6\Omega$ 者，电子的流动是很容易的，反之，电阻大于 $10^7\Omega$ 者，电子不能在表面自由运动。当用电选分选导体和非导体时，两者电阻值悬殊愈大，愈容易分选。

2.2.5.2 介电常数

介电常数是指带有介电质的电容与不带介电质（指真空或空气）的电容之比，用ε 表示。在相同的电压下，如果在电容器两极之间放入介电质后，则电容器之电容会增加。介电常数可用下式表示：

$$\varepsilon = C_k / C_0 \tag{2-44}$$

式中 C_k——矿物或物料的电容，F；

C_0——空气的电容，F。

介电常数值的大小是目前衡量和判定矿物能否采用电选分离的重要判据，介电常数越大，表示其导电性越好，反之则表示其导电性差。一般情况下，介电常数ε 大于 12 者，属于导体，用常规电选可作为导体分出，低于 12 者，若两种矿物的介电常数仍然有较大差别，则可采用磨擦电选而使之分开，否则，难以用常规电选方法分选。大多数矿物属于半导体矿物。

根据研究结果，介电常数的大小并不决定于电场强度的大小，而取决于测定所用交流电源的频率，且与温度有关。R. M. Fuoss 研究后得出了结论，低频时介电常数大，高频时介电常数小。现在常见的矿物介电常数都是在 50 Hz 或 60Hz 的交流电条件下测出的数值，在 SI 制中，真空介电常数ε =8.858×10^{-12}F/m。

矿物的介电常数，可以用平板电容法及介电液体法测定。前者为干法，适应于大块结晶纯矿物，后者为湿法，可用来测细颗粒的介电常数。

2.2.5.3 比导电度

测定装置如图 5-31 所示，由一接地的金属滚筒和一个平行于滚筒的带高压电的金属圆管组成。被测矿物给到滚筒上，在电场的作用下，颗粒由于感应而产生表面电荷，当电压达到一定数值时，颗粒变成导体，迅速变成等电位表面，与接地滚筒的电位相同，因此被吸向电极，使之落下轨迹发生偏离，此时电压即为最低电压。反之，如电压低，矿粒不表现出导体的偏离作用，而被吸附在滚筒上沿普通轨迹落下。为此可采用不同电压、不同电性（正电或负电）测定出各种矿物所需的最低电压。石墨是良导体，所需电压最低，仅为 2800V，国际上习惯以它作为标准，将各种矿物所需最低电压与它相比较，此比值即定义为比导电度。例如钛铁矿所需最低电压为 7800V，则其比导电度为 7800/2800=2.79，其他矿物比导电度依此类推。必须说明的是，这些测出和标定的电压乃最低电压，而不是最佳分选电压，实际分选电压常比最低电压要高得多。

2.2.5.4 整流性

在测定矿物的比导电度时会发现，有些矿物只有当高压电极带负电时才作出导体分出，如方解石；而另一些矿物则只有高压电极带正电时才作为导体分出，如石英；还有一些如磁铁矿、钛铁矿等，无论高压电极的正负，均能作为导体分出。矿物表现出的这种与高压电极极性相关的电性质称作整流性。为此规定：

只获得正电的矿物叫正整流性矿物，如方解石，此时电极带负电；

只获得负电的矿物叫负整流性矿物，如石英，此时电极带正电；

不论电极正负，均能获得电荷的矿物叫全整流矿物，如磁铁矿等。

根据矿物介电常数和电阻的大小，可以大致确定矿物用电选分离的可能性；根据矿物比导电度，可大致确定其分选电压，当然此电压乃是最低电压；根据矿物的整流性，可确定电极的极性。但实际上往往采用负电进行分选，正电很少采用，因为采用正电时对高压电源的绝缘程度要求较高，且不能带来更好的效果。

2.3 表面化学性质

矿物颗粒具有一些独特的表面化学性质，如表面能、表面电性、氧化与溶解性等，表面化学性质决定矿物颗粒表面的润湿性，而润湿性是矿物浮选的基础。因此，矿物表面化学性质是矿物加工学的基础之一。

2.3.1 矿物的价键类型与晶体结构

2.3.1.1 矿物的价健类型

矿物内部结构按键能可分为四大类:

（1）离子键或离子晶格。属于此类的矿物有萤石（CaF_2）、方解石（$CaCO_3$）、白铅矿（$PbCO_3$）、铅矾（$PbSO_4$）、白钨矿（$CaWO_4$）、孔雀石[$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$]、闪锌矿（ZnS）、锆英石（$ZrSiO_4$）和岩盐（NaCl）等。

（2）共价键或共价晶格。典型的例子是金刚石，一般是共价键带有弱的极性键，如石英（SiO_2）、金红石（TiO_2）、锡石（SnO_2）等。

（3）分子键或分子晶格。菱形硫中的硫分子与硫分子间是靠分子间力联系的，但每个硫分子由 8 个硫原子组成，硫原子与硫原子间是共价键。石墨、辉钼矿的层状结构中层与层之间也是分子键。

（4）金属键或金属晶格。自然金属如自然铜属此类。

至于自然界常见的硫化矿如方铅矿、黄铁矿等具有半导体性，是介于离子键、共价键、金属键之间的过渡的包含多种键能的晶体。

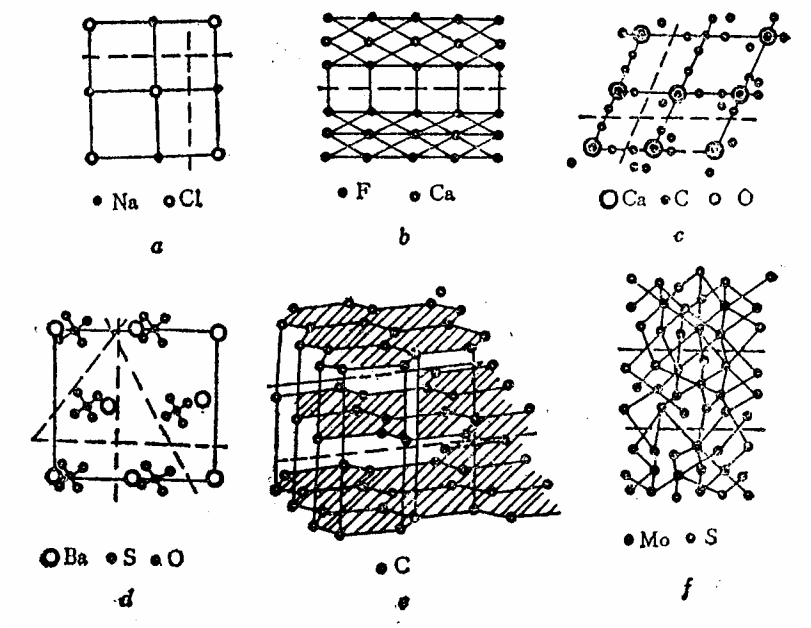


图 2-12 典型矿物晶格及可能断裂面

a—岩盐 NaCl；b—萤石 CaF_2；c—方解石 $CaCO_3$；d—重晶石 $BaSO_4$；e—石墨 C；f—辉钼矿 MoS_2

2.3.1.2 价键特性与解离

破碎时，矿物沿脆弱面——裂缝、解理面、晶格间含杂质区等处裂开，也会沿应力集中地区断裂。单纯离子晶格断裂时，常沿着离子界面断裂，岩盐（NaCl）的可能断裂面如图 2-12a 所示，图中的虚线表示断裂面。较复杂的离子晶格，典型的如萤石（CaF_2），结晶层面有两种，一种是 Ca^{2+}与 F^-离子相互排列；另一种是 F^-离子与 F^-并列。在前一种层面间，Ca^{2+}与 F^-有较强的化合亲合力；而在后一种，F^-相互间电性相斥，所以比较脆弱，从而易于沿此层面断裂，见图 2-12b 的虚线。离子结晶中如含有基团，典型的如方解石（$CaCO_3$）含有CO_3^{2-}，重晶石（$BaSO_4$）含有SO_4^{2-}，则其解理面的规律是：

（1）不会使基团断裂，也就是说，不会使方解石中的CO_3^{2-}拆开；

（2）往往沿阴离子交界面断裂，如图 2-12c 中的方解石，就是沿CO_3^{2-}离子义界面断开。只有当没有阴离子交界层时，才可能沿阳离子交界层断裂；

（3）当晶格中有不同的阴离子交界层或者各层间的距离不同时，常沿较脆弱的交界层或距离较大的层面间断裂。

典型的如图 2-12d 的重晶石，它有三处可能的断裂面。

共价晶格的可能断裂面，常是相邻原子距离较远的层面，或键能弱的层面。典型的层片结构石墨（C），如图 2-12e 所示，层与层间的距离（图上垂直距离）是 3.39Å，而层内碳原子间的距离（图上水平距离）仅为 1.42Å。所以易于沿层片间裂开。另一种典型片状矿物是辉钼矿，则是沿平行的硫原子层片间断裂见图 2-12f。

许多实际矿物的结构并不是典型的，例如，最常见的石英，就是介于离子晶格、共价晶格及架状结构等过渡型式。石英由硅氧四面体构成，中心是硅，四周氧。图 2-13 是硅氧四面体的基本结构。图中黑小球是硅，周围有四个白的大球是氧。Si-O 键中，40%是离子键，60%是共价键。硅氧四面体以共有角顶氧的方式，聚合组成各种硅酸盐络阴离子，名为硅氧骨干，硅氧骨干与不同阳离子化合，可以生成各种各样的硅酸盐矿物。硅酸盐构造分类如表 2-5。

在硅酸盐四面体中，Si^{4+}易被 Al^{3+}所取代，这是因为 Al^{3+}的大小与 Si^{4+}相近，性质也相似，因而浮选时经常遇到铝硅酸盐矿物，四面体的 Al/Si 取代比例，影响解理面的性质。因为三价铝离子比四价硅离子少一个正价，因此，一个硅离子如被铝离子取代，就必须同时引进一个一价的阳离子，才能保持电中性。这种引进的阳离子常是碱土金属如 K+或 Na+，因而自然界常见钾长石或钠长石（$KAlSi_3O_8$ 或 $NaAlSi_3O_8$）。这时矿物的断裂面比较复杂。

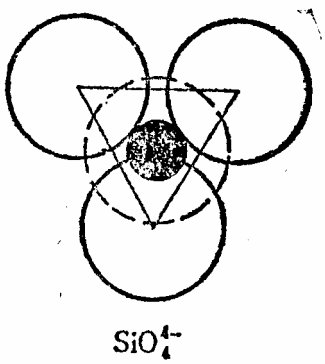
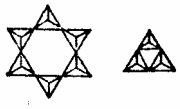
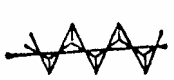
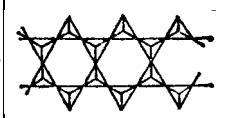
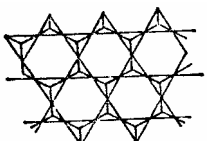


图 2-13 硅氧四面体基本结构

2.3.1.3 矿物表面价键特性

受到破碎作用时出现新的表面，矿物的解理面和表面键性、表面性质与矿物内部的价键性质、晶体结构互接相关，见表 2-5。

表 2-5　硅酸盐构造分类

硅酸盐类别	结构排列	结构式	典型矿物	结构单位
正硅酸盐	独立四面体 无共用氧	$(SiO_4)^{-4}$	镁橄榄石 Mg_2SiO_4	
聚硅酸盐	独立双四面体 共用一个氧	$(Si_2O_7)^{-6}$	镁黄长石 Ca_2MgSi_2O	
偏硅酸盐环	闭合的四面体 的独立环共用 两个氧	$(SiO_2)_n^{-2n}$ $n \geq 3$	蓝锥矿 $BaTiSi_3O_9$ 绿柱石 $Al_2Be_3Si_6O_{18}$	
偏硅酸盐链 （辉石类）	共用两个氧的 四面体的连续 单链	$(SiO_3)^{-2}$	透辉石 $CaMg(SiO_3)_2$ 锂辉石 $LiAl(SiO_3)_2$	
偏硅酸盐链 （闪石类）	交替共用两个 或三个氧的四 面体连续双链	$(Si_4O_{11})^{-6}$	透闪石 $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	
层状硅酸盐	每个四面体共 用三个氧的连 续层	$(Si_2O_5)^{-2}$	高岭石 $Al_4Si_4O_{11}(OH)_8$ 滑石 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$	
架状硅酸盐	四面体共用所 有四个氧的四 面体的三度空 间架状构造	$(SiO_2)^9$	石英 SiO_2 正长石 $KAISi_3O_8$	

一般来说，矿物内部结构与表面键性有如下关系：

（1）由分子键构成分子键晶体的矿物，沿较弱的分子键层面断裂，其表面是弱的分子键。这类表面对水分子引力弱。接触角都在 60° ~ 90° 之间，划分为非极性矿物（如石黑、辉钼矿、煤、滑石等）。

（2）凡内部结构属于共价键晶格和离子晶格的矿物，其破碎断面往往呈现原子键或离子键，这类表面有较强的偶极作用或静电力。因而亲水，天然可浮性小。具有强共价键或离子键合的表面的矿物称为极性矿物（见表 2-6）。

表 2-6 常见矿物按表面性质分类

类型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
表面性质	分子键，非极性表面，润湿性小	共价键，部分金属键和离子键，润湿性较小	离子键，极性表面，润湿性较大	多种键型，极性表面，润湿性大	氧化易溶，极性表面，润湿性大	表面极易溶解
所包含的主要矿物	硫 石墨 煤 滑石 辉钼矿 金 银 铂	黄铜矿 辉铜矿 铜兰 斑铜矿 黝铜矿 斜方硫砷铜矿 砷黝铜矿 方铅矿 闪锌矿 黄铁矿 磁黄铁矿 砷黄铁矿 镍黄铁矿 针硫镍矿 砷镍矿 硫化钴矿 辉砷钴矿 雄黄 雌黄 毒砂 辉锑矿 辉铋矿 辰砂	萤石 白钨矿 磷灰石 方解石 白云石 重晶石 菱镁石	赤铁矿 针铁矿 磁铁矿 褐铁矿 软锰矿 菱锰矿 黑钨矿 钛铁矿 钽铁矿 铌铁矿 金红石 锆英石 绿柱石 锡石 锂辉石 石英 电气石 蓝晶石 高岭土 铝土矿 刚玉	孔雀石 蓝铜矿 赤铜矿 硅孔雀石 白铅矿 铜矾 钼铅矿 菱锌矿 异极矿	硼砂 岩盐 钾盐

2.3.2 表面能

2.3.2.1 表面能与表面张力

破碎磨矿暴露的矿物表面，是决定矿物可浮性的基础。矿物表面与内部的主要区别，就是矿物内部离子、原子或分子相互接合，键能得到平衡；而表面层的离子、原子或分子，朝向内部的一面，与内层有平衡饱和键能，而朝向外面的是空间，这方面的键能没有得到补偿，使表面质点比体内质点具有额外的势能，称为表面能，热力学上称为表面自由能。

表面自由能（As）也可定义为产生新鲜的单位固体表面所需的可逆功。如不考虑晶体破裂时可能产生的拉伸张力，可把固体表面自由能（A_s）与表面张力（γ ）等同起来。

于是　　$A_s = \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{rd}$　　(2-45)

根据表面热力学，单位表面积的表面焓 H_s 为：

$$H_s = E_s + PV = A_s + TS_s \quad (2\text{-}46)$$

式中　T——温度；E_s——总表面能；S_s——单位面积的表面熵。

对于表面而言，PV 项可以忽略不计。于是认为表面能 E_s 相当于表面焓 H_s，则有：

$$A_s = H_s - TS_s \quad (2\text{-}47)$$

或　　$A_S = E_s - TS_s$　　(2-48)

已知在恒定压力下，表面熵 S_s 为：

$$S_s = -\left(\frac{\partial A_S}{\partial T}\right)_P = -\frac{d\gamma}{dT} \quad (2\text{-}49)$$

于是得总表面能 Es 和表面张力γ 的关系式：

$$E_s = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT} \quad (2\text{-}50)$$

对于多数液体，表面张力随着温度降低而呈线性减少。例如，20℃的水的界面张力 $\gamma = 72.75\times10^{-3}\ J/m^2$，$\frac{d\gamma}{dT} = -0.16$，按式(2-50)水的总表面能 E_s 是 $120\times10^{-3}\ J/m^2$；正辛烷的 $\gamma = 21.80\times10^{-3}\ J/m^2\ (20^oC)$，$\frac{d\gamma}{dT} = -0.010$，其总表面能 E_s 应为 $51.1\times10^{-3}J/m^2$。

固体晶体的表面能 E_s 与表面自由能 A_s（或表面张力γ ）难以通过实验直接测得。根据现有的数据看，在多数情况下 E_s 与 A_s 比较接近。例如，岩盐 NaCl 的 A_s 为 $0.23J/m^2$，E_s 为 $0.28J/m^2$；氧化镁（MgO）的 A_s 为 1.00 J/m^2，E_s 为 $1.09J/m^2$；金刚石的 A_s 与 E_s 相同为 5.6 J/m^2 [6]。所以，有些场合，表面能和表面自由能、表面张力可以不加以区别。

2.3.2.2 表面能的计算

（1）共价型晶体的表面能

共价晶体表面能的估算最为简单。因为共价键是靠两个互相接近的原子共享电子对，并且是电子对贡献电子形成的。其距离比离子键短得多。因此，不必考虑长程力的相互作用。最典型的例子是金刚石表面能的估算。

温度为 0 K 时金刚石表面能 E_s 等于把 $1cm^2$ 面积上全部共价键打断所需的能量 E_1 的一半，即

$$E_s = \frac{1}{2}E_1 \tag{2-51}$$

金刚石的晶胞见图 2-14，其键能为 376.2kJ/mol。对于金刚石{100}晶面，$1cm^2$ 面积上的原子数为：$\left(1+4\times\frac{1}{4}\right)/\left(3.56\times10^{-8}\right)^2 = 1.59\times10^{15}$。为形成{100}晶面，每个原子必断两个键，因此，打断 $1cm^2${100}晶面全部共价键所需能量 E_I^{100} 为：

$$E_I^{100} = \frac{376.2\times10^{10}\times1.59\times10^{15}\times2}{6.023\times10^{23}} = 19863\,erg/cm^2 = 19.863\,J/m^2 \quad \left(lerg = 10^{-7}\,J\right)$$

$E_s^{111} = \frac{1}{2}E_I^{100} = 9.93\,J/m^2$。

{111}晶面[见图 2-14]$1cm^2$ 有 1.83×10^{15} 个键[4]，若取键能为 376.2kJ/mol，则有：

$$E_I^{111} = \frac{376.2\times10^{10}\times1.83\times10^{15}}{6.023\times10^{23}}$$

$$= 11430\,erg/cm^2 = 11.43\,J/m^2$$

$E_s^{111} = \frac{1}{2}E_1^{111} = 5.72\,J/m^2$。

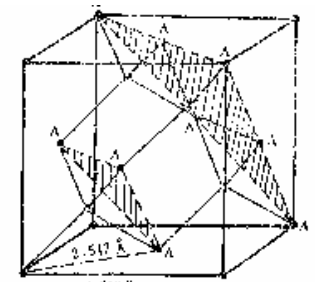


图 2-14 金刚石的结构

(2) 离子型晶体的表面能

离子键是荷正电和荷负电的离子间形成的键，其作用距离长，属长程力，而且不定向。

离子晶体是离子主要通过库仑力结合在一起的。类似金刚石，0K 时离子晶体的表面能是表面附近分子的过剩势能。因此，计算其表面能时，也是按表面上净的互相作用能来计算的。比较流行的是 Huggins 和 Mayer[8]提出的势函数模型：

$$E_{ij}(r) = -Z_i Z_j\, e^2/r - C_{ij}/r^6 - d_{ij}/r^8 + bb_i b_{je}^{\,-r/p} \tag{2-52}$$

式中右边第一项是离子 i、j 之间的库仑力（引力）；第二、三项是偶极子相互作用引起的范德华力（引力）；第四项是电子斥力。第一项是对表面势能的主要贡献，第二项约占 20%~30%[9]。

几种离子晶体不同晶面表面能的估算值列于表 2-7[4]。

表 2-7 几种离子晶体不同晶面表面能 / J·m^{-2}

	晶 体	LiF	LiCl	NaF	NaCl	NaBr	NaI	KCl	RbCl
表面能	{100}	142	107	216	158	138	118	141	138
	{100}	568	340	555	354	304	252	298	277

2.3.2.3 棱边能、棱角能

固体的表面张力γ 还可以用下面简化方式导出：

假设最邻近的晶格原子间的结合能为 E，配位数为 K，晶体的总原子数为 n，当晶体相对原子而言足够大时，其总结合能 H（又称晶体的凝聚能）为：

$$H = \frac{nKE}{2} \tag{2-53}$$

固体断裂时，假定被断开的邻近原子间距为 a，则单位面积的新鲜表面所具有的能量 A_s 为：

$$A_s = \gamma = \frac{E}{2a^2} = \frac{H}{nKa^2} \tag{2-54}$$

根据式 2-56 可知，表面自由能的数值取决于晶体断裂面的几何形状及表面原子所处的位置。棱边及尖角处的原子的配位数 K 小于表面平台处的原子配位数，故拥有较大的表面自由能，表现出较强的活性。例如，立方晶格表面上不同位置处的离子结合能[9]分别为：

晶面上　　$0.0662e^2/a$

棱边上　　$0.0903e^2/a$

尖角上　　$0.249e^2/a$

可以预料，不平整的破裂面上，棱边及尖角较多，比平整的破裂面具有更大的活性；再者，晶体破碎得愈细小，它的棱边，尖角能在表面能中所占的比例亦逐步增大。表 2-8 给出不同大小的石盐颗粒的表面能及棱边能数值。

表 2-8 石盐颗粒大小及表面能、棱边能

边　长 (mm)	个　数	总表面积 (m^2)	总棱长 (m)	表面能 (J/kg)	棱边能 (J/kg)
7.7	1	3.6×10^{-4}	9.3×10^{-2}	1.08×10^{-1}	2.8×10^{-10}
1	4.6×10^{2}	2.8×10^{-3}	5.5	8.4×10^{-1}	1.7×10^{-8}
1×10^{-1}	4.6×10^{5}	2.8×10^{-2}	5.5×10^{2}	8.4	1.7×10^{-6}
1×10^{-2}	4.6×10^{8}	2.8×10^{-1}	5.5×10^{4}	8.4×10^{1}	1.7×10^{-4}
1×10^{-3}	4.6×10^{11}	2.8	5.5×10^{6}	8.4×10^{2}	1.7×10^{-2}
1×10^{-5}	4.6×10^{17}	2.8×10^{2}	5.5×10^{10}	8.4×10^{4}	1.7×10^{2}

注：已知 1gNaCl 的 Es=0.15J/m^2，棱边能 Eed=3×10^{-10}J/m。

2.3.3 表面氧化与溶解

2.3.3.1 硫化矿物表面氧化与溶解

硫化矿物的溶解度相对较小（表 2-9），但表面上的硫易发生氧化反应，从而改变硫化矿物的表面性质，这是硫化矿物的重要特征之一。

表 2-9 几种典型硫化矿及其硫酸盐的溶解度

硫化矿	溶解度 (mol/L)	硫酸盐	溶解度 (mol/L)	硫酸盐比硫化物易溶的倍数
磁黄铁矿 Fe_xS_y	53.60×10^{-6}	$FeSO_4$	1.03（0℃）	~20000
黄铁矿 FeS_2	48.89×10^{-6}			
闪锌矿 ZnS	6.55×10^{-6}	$ZnSO_4$	3.3（18℃）	~500000
辉铜矿 Cu_2S	3.10×10^{-6}	$CuSO_4$	1.08（20℃）	~350000
方铅矿 PbS	1.21×10^{-6}	$PbSO_4$	1.3×10^{-4}（18℃）	~107

表 2-10 矿物的溶解度

矿物	矿物在水中的溶解度（20℃）		溶度积		解离常数	
	g/100g H_2O	Mol/000g H_2O	数 值	℃	数 值	℃
$Al(OH)_3$	1×10^{-1}	1.3×10^{-5}	1.9×10^{-23}	25	6.3×10^{-13}	25
$CaCO_3$	2.2×10^{-3}	1.1×10^{-4}	7×10^{-9}	16		
$BaSO_4$	2.3×10^{-4}	9.9×10^{-6}	1×10^{-10}	25		
$CaCO_3$	1.5×10^{-3}	1.5×10^{-4}	1×10^{-8}	25		
CaF_2	1.8×10^{-3}	2.3×10^{-4}	4×10^{-11}	25		
$Ca(OH)_2$	1.7×10^{-1}	2.3×10^{-4}	5.5×10^{-6}	18	3.74×10^{-3}(一级) 4.6×10^{-2}(二级)	25
$CaSO_4$	2×10^{-1}	1.5×10^{-2}	6.1×10^{-5}	25	5.3×10^{-3}	25
$Cu(OH)_2$	6.7×10^{-4}	6.9×10^{-5}	5.6×10^{-20}	25	7×10^{-8}(一级) 3.4×10^{-7}(二级)	20
CuS	3.4×10^{-5}	3.6×10^{-6}	8.5×10^{-45}	18		
Cu_2S			2×10^{-47}	17		
$FeCO_3$	7.2×10^{-4}	6.2×10^{-5}	2.5×10^{-11}	18		
$Fe(OH)_2$	9.9×10^{-5}	1.1×10^{-5}	3.2×10^{-14}	18		
$Fe(OH)_3$	5×10^{-9}	4.7×10^{-10}	4×10^{-38}	25	2×10^{-12}(三级)	
FeS	6.2×10^{-4}	7.1×10^{-5}	3.7×10^{-19}	18		
HgS	1.3×10^{-6}	5.6×10^{-8}	4×10^{-53}	20		
Hg_2S			1×10^{-45}	25		
$MgCO_3$	1.1×10^{-4}	1.3×10^{-3}	2.6×10^{-5}	12		
$Mg(OH)_2$	9×10^{-2}	1.5×10^{-4}	1.2×10^{-11}	25	4×10^{-3}(二级)	
$MnCO_3$	4×10^{-4}	3.5×10^{-3}	1×10^{-10}	25		
$Mn(OH)_2$	2×10^{-4}	2.2×10^{-5}	4×10^{-14}	18		
MnS	6×10^{-3}	6.9×10^{-4}	1.4×10^{-15}	20		
PbS	3×10^{-5}	1.3×10^{-6}	1×10^{-29}	25		

硫化矿物的表面氧化反应有如下几种形式（式 2-55 ~ 2-58），氧化产物有两类，一是硫氧化合物，如 S^0、$SO_3^=$、$SO_4^=$ 和 $S_2O_3^=$ 等，二是金属离子的羟基化合物，如 Me^+、

$Me(OH)_n^{-(n-1)}$。

$$MeS+\frac{1}{2}O_2+2H^+=Me^{2+}+S^O+H_2O \quad (2\text{-}55)$$

$$2MeS+3O_2+4H_2O=2M_e(OH)_2+2H_2SO_3 \quad (2\text{-}56)$$

$$MeS+2O_2+2H_2O=Me(OH)_2+H_2SO_4 \quad (2\text{-}57)$$

$$2MeS+2O_2+2H^+=2Me^{2+}+S_2O_3^{2-}+H_2O \quad (2\text{-}58)$$

研究表明，氧与硫化物相互作用过程分阶段进行。第一阶段，氧的适量物理吸附，硫化物表面保持疏水；第二阶段氧在吸收硫化物晶格的电子之间发生离子化；第三阶段离子化的氧化学吸附并进而使硫化物发生氧化生成各种硫酸基。

研究表明，在中性溶液中浮选时，需氧量按下列顺序递增：方铅矿<黄铁矿<磁黄铁矿<砷黄铁矿。

2.3.3.2 氧化矿物的溶解

与硫化矿物相比，在水溶液中氧化矿物的溶解度较大，表 2-10 列出一些典型的硫化矿物和氧化矿物的溶解度数据。

一般来说，矿物晶格结合的离子键成分愈强，晶格质点与水的作用愈强，溶解度愈大。从表 2-4 可知，硫化矿物有较高的共价键成份，氧化矿物的离子键成分较高，而盐类矿物完全是离子键晶体结构。

矿物溶解可以改变矿物的表面性质，如表面电性，表面导电性、润湿性等，同时，由于溶解而进入液相的离子，改变了液相的化学组成，从而影响溶解物与矿物的作用。

2.3.4 矿物表面电性

矿物在水溶液中受水偶极及溶质的作用，表面会带一种电荷。矿物表面电荷的存在影响到溶液中离子的分布，带相反电荷的离子被吸引到表面附近，带相同电荷的离子则被排斥而远离表面。于是，矿物-水溶液界面产生电位差，但整个体系是电中性的。这种在界面两边分布的异号电荷的两层体系称为双电层。

2.3.4.1 矿物表面电性起源

有许多机理说明，矿物表面电荷的起源，归纳起来，主要有以下四种类型：

（1）优先解离（或溶解） 离子型矿物在水中由于表面正、负离子的表面结合能及受水偶极的作用力（水化）不同而产生非等当量向水中转移的结果，使矿物表面荷电。

表面离子的水化自由能 ΔG_h 可由离子的表面结合能 ΔU_s 和气态离子的水化自由能 ΔF_h 计算。即，对于阳离子 M^+，

$$\Delta G_h(M^+)=\Delta U_S(M^+)+\Delta F_h(M^+) \quad (2\text{-}59)$$

对于阴离子 X^-，则

$$\Delta G_h\left(X^-\right)=\Delta U_s\left(X^-\right)+\Delta F_h\left(X^-\right) \tag{2-60}$$

根据$\Delta G_h\left(M^+\right)$和$\Delta G_h\left(X^-\right)$何者负值较大，相应离子的水化程度就较高，该离子将优先进入水溶液。于是表面就会残留另一种离子，从而使表面获得电荷。

对于表面上阳离子和阴离子呈相等分布的 1-1 价离子型矿物来说，如果阴、阳离子的表面结合能相等，则其表面电荷符号可由气态离子的水化自由能相对大小决定[5]。

例如碘银矿（AgI），气态银离子 Ag^+的水化自由能为-441kJ/mol，气态碘离子 I^-的水化自由能为-279kJ/mol，因此 Ag^+优先转入水中，故碘银矿在水中表面荷负电。

相反，钾盐矿（KCl）气态钾离子 K^+的水化自由能为-298kJ/mol，氯离子 Cl^-的水化自由能为-347kJ/mol，Cl^-优先转入水中，故钾盐矿在水中表面荷正电。

对于组成和结构复杂的离子型矿物，则表面电荷将决定于表面离子水化作用的全部能量，即（2-59）式和（2-60）式。

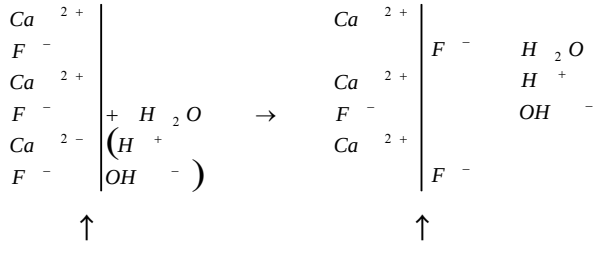
例如萤石（CaF_2）。已知：$\Delta U_s\left(Ca^{2+}\right)=6117\,kJ/mol$，$\Delta F_h\left(Ca^{2+}\right)=-1515\,kJ/mol$；

$\Delta U_s\left(F^-\right)=2537\,kJ/mol$；$\Delta F_h\left(F^-\right)=-460\,kJ/mol$。由（2-59）和（2-60）式得

$$\Delta G_h\left(Ca^{2+}\right)=-1515+6117=4602\,kJ/mol$$

$$\Delta G_h\left(F^-\right)=-460+2573=2113\,kJ/mol$$

即表面氟离子 F^-的水化自由能比表面钙离子 Ca^{2+}的水化自由能（正值）小。故氟离子 F^-优先水化并转入溶液，使萤石表面荷正电。转入溶液中的氟离子 F^-受表面正电荷的吸引，集中于靠近矿物表面的溶液中，形成配衡离子层



其他的例子有，重晶石（$BaSO_4$）、铅矾（$PbSO_4$）的负离子优先转入水中，表面阳离子过剩而荷正电；白钨矿（$CaWO_4$）、方铅矿（PbS）的正离子优先转入水中，表面负离子过剩而荷负电。

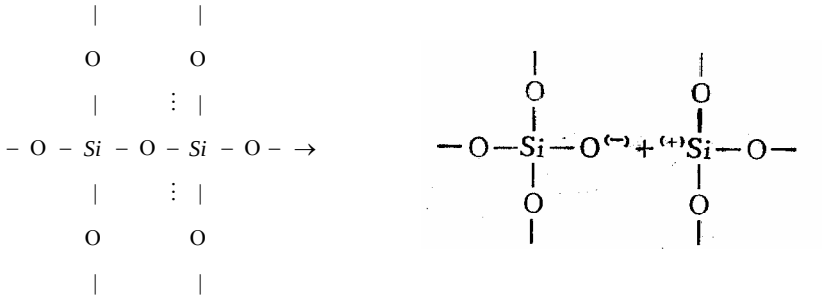
（2）优先吸附 这是矿物表面对电解质阴、阳离子不等当量吸附而获得电荷的情况。

离子型矿物在水溶液中对组成矿物的晶格阴、阳离子吸附能力是不同的，结果引起表面荷电不同，因此矿物表面电性与溶液组成有关。

例如前述白钨矿在自然饱和溶液中，表面钨酸根离子WO_4^{2-}较多而荷负电。如向溶液中添加钙离子 Ca^{2+}，因表面优先吸附钙离子 Ca^{2+}而荷正电。又如，在用碳酸钠与氯化钙合成碳酸钙时，如果氯化钙过量，则碳酸钙表面荷正电（+3.2mV)。

（3）吸附和电离 对于难溶的氧化物矿物和硅酸盐矿物，表面因吸附 H^+或 OH^-而形成酸类化合物，然后部分电离而使表面荷电，或形成羟基化表面，吸附或解离 H+而荷电。以石英（SiO_2）在水中为例，其过程可示意如下:

石英破裂:



H^+和 OH^-吸附:

$$\rangle Si-O^{(-)}+H-O-H+^{(+)}Si\langle \quad \rightarrow \quad \rangle Si-OH+HO-Si\langle$$

电离:

$$\rangle Si-OH \Leftrightarrow\rightarrow SiO^{(-)}+H^+$$

其他难溶氧化物，例如锡石（SnO_2）也有类似情况。

因此，石英和锡石在水中表面荷负电。

（4）晶格取代 粘土、云母等硅酸盐矿物是由铝氧八面体和硅氧四面体的层状晶格构成。在铝氧八面体层片中，当 Al^{3+}被低价的 Mg^{2+}或 Ca^{2+}取代，或在硅氧四面体层片中，Si^{4+}被 Al^{3+}置换，结果会使晶格带负电。为维持电中性，矿物表面就吸附某些正离子（例如碱金属离子——Na^+或 K^+)。当矿物置于水中时，这些碱金属阳离子因水化而从表面进入溶液，故这些矿物表面荷负电。

2. 3. 5 矿物表面润湿性

2.3.5.1 润湿现象

润湿是自然界常见的现象。例如往干净的玻璃上滴一滴水，水会很快地沿玻璃表面展开，成为平面凸镜的形状。但若往石蜡表面滴一滴水，水则力图保持球形，但因重力的影响，水滴在石蜡上形成一椭圆球状而不展开。这两种不同现象表明，玻璃能被水润湿，是亲水物质；石蜡不能被水润湿，是疏水物质。

同样，将一水滴滴于干净的矿物表面上，或者将一气泡引入浸在水中的矿物表面上（如图 2-15 所示)，就会发现不同矿物的表面被水润湿的情况不同。在一些矿物（如石英、长

石、方解石等）表面上水滴很易铺开，或气泡较难于在其表面上扩展；而在另一些矿物（如石墨、辉钼矿等）表面则相反。图 2-15 所示的这些矿物表面的亲水性由右至左逐渐增强，而疏水性由左至右逐渐增强。

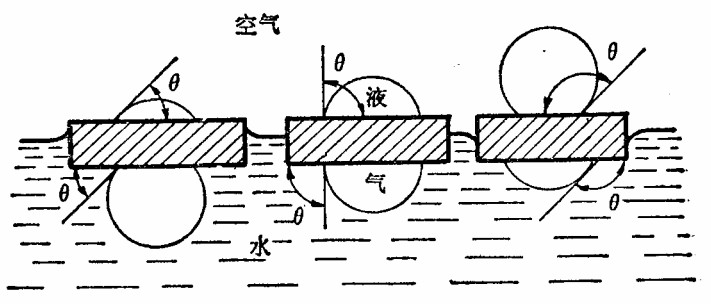


图 2-15 矿物表面润湿现象

由此可知，为了占有固体表面，在气相与液相之间存在着一种竞争。但矿物表面液相为另一相（气相或油相）取代的条件是非常重要的。杜普雷（Dupre）首先应用热力学进行研究，奥斯特豪夫（Osterhof）等人提出了三种基本润湿形式，即附着润湿、铺展润湿和浸没润湿，参看图 6-1。图中的液相是水，另一相为空气。如果以油代替空气，并以其他液体代替水，其关系仍然相同。

任意两种流体与固体接触后，所发生的附着、展开或浸没现象（广义地说）均可称为润湿过程。其结果是一种流体被另一种流体从固体表面部分或全部被排挤或取代，这是一种物理过程，且是可逆的。例如，浮选过程就是调节矿物表面上一种流体（如水）被另一种流体取代（如空气或油）过程（即润湿过程）的规律性对浮选有实际意义。

2.3.5.2 接触角与 Young 氏方程

为了判断矿物表面的润湿性大小，常用接触角θ 来度量，如图 2-15 和图 2-16 所示。在一浸于水中的矿物表面上附着一个气泡，当达平衡时气泡在矿物表面形成一定的接触周边，称为三相润湿周边。在任意二相界面都存在着界面自由能，以 σ_{SL},σ_{LG},σ_{SG} 分别代表固—水、水—气、固—气三个界面上的界面自由能。通过三相平衡接触点,固—水与水—气两个界面所包之角（包含水相）称为接触角，以θ 表示。可见，在不同矿物表面接触角大小是不同的，接触角可以标志矿物表面的润湿性：如果矿物表面形成的θ 角很小，则称其为亲水性表面；反之，当θ 角较大，则称其疏水性表面。亲水性与疏水性的明确界限是不存在的，只是相对的。θ 角越大说明矿物表面疏水性越强；θ 角越小，则矿物表面亲水性越强。

矿物表面接触角大小是三相界面性质的一个综合效应。如图 2-20，当达到平衡时（润湿周边不动），作用于润湿周边上的三个表面张力在水平方向的分力必为零。于是其平衡状态（杨氏 Young）方程为：

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG}\cos\theta$$

$$\cos\theta = (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{LG} \qquad (2\text{-}61)$$

式中，σ_{SG},σ_{SL}和σ_{LG}分别为固—气、固—液和液—气界面自由能。

上式表明了平衡接触角与三个相界面之间表面张力的关系，平衡接触角是三个相界面张力的函数。接触角的大小不仅与矿物表面性质有关，而且与液相、气相的界面性质有关。凡能引起任何两相界面张力改变的因素都可能影响矿物表面的润湿性。但上式只有在系统达到平衡时才能使用。

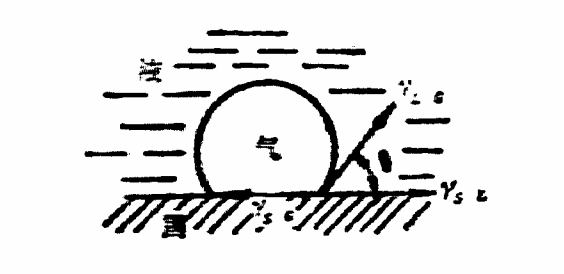


图 2-16 气泡在水中与矿物表面相接触的平衡关系

2.3.5.3 接触角的测定

实际固体表面是非理想的，致使接触角的测量往往很难重复。但经过精心制备和处理过的表面，有可能得到较重复的数据。常用的接触角测定方法，他们都是针对气－液－固体系的接触角而设计的。其中有些方法只需略加修改，亦可适用于液－液－固体系接触角的测定。

(1) 躺滴或气泡法

这是接触角测定最常用的方法，如图 2-17(a,b)，接触角可通过照相，装在目镜上的量角器直接测量。如果液滴很小，重力作用引起液滴的变形可以忽略，这时的躺滴可认为是球形的一部分，如图 2-17（c）接触角可通过长度的测量按下式计算:

$$\tan\theta/2 = 2h/d \qquad (2\text{-}62)$$

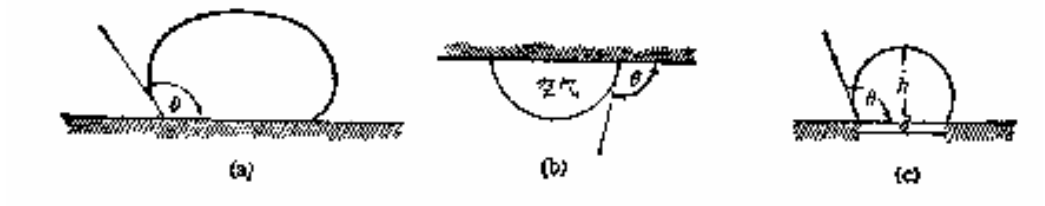


图 2-17　　躺滴法和气泡法

式中 h 是液滴高度，d 是滴底的直径。若液滴体积小于 10^{-4}mL，此方法可用。若接触角小于 90^0，则液滴稍大亦可应用。液滴在纤维上的接触角也可用此法测量。

实际固体表面几乎都是非理想的，或大或小总是出现接触角滞后现象。因此需同时测定前进角（θ_a）和后退角(θ_r)。对于躺滴法，可用增减液滴体积的办法来测定，增加液滴

体积时测出的是前进角，如图 2-18 (a),减少液滴体积时测出的为后退角，如图 2-18 (b)。为了避免增减液滴体积时可能引起液滴振动或变形，在测定时可将改变液滴体积的毛细管尖端插入液滴中，尖端插入液滴不影响接触角的数值。

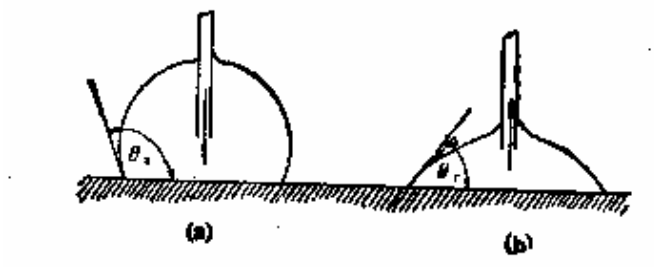


图 2-18　　前进角和后退角的测定方法

(2) 吊片法

吊片法是测定液体表面张力的一种方法，此方法的条件是要求吊片能为液体很好润湿，以保证θ =0，cosθ =1。如果接触角大于零，则可利用下式计算接触角数值

$$W=P\gamma_{LV}\cos\theta - v\rho g \qquad (2\text{-}63)$$

式中 W 为吊片所受之力，P 为吊片周长，v 为吊片伸入液面下的体积，ρ 为液体的密度。式中 vρ g 为浮力校正项。改变吊片插入液面下的深度测定 W，以 W 对吊片插入液面下的深度作图，外推到深度为零，得

$$W=P\gamma_{LV}\cos\theta \qquad (2\text{-}64)$$

若液体表面张力已知，即可计算θ 。在吊片下降时测定吊片所受之力，则测得的接触角为前进角。反之为后退角。

(3) 水平液体表面法

此法又可分为斜板法和圆柱法两种，但常用的是斜板法。斜板法是调节固体表面的倾斜角，使固－液－气三相相遇处液体呈水平面，如图 2-19。固体表面相对液体水平面的倾斜角即为液体在固体表面上的接触角。降低或升高板的高度，即可得到前进角和后退角。

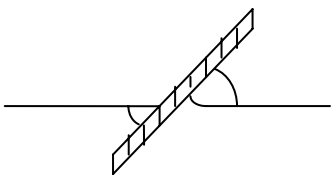


图 2-19　斜板法

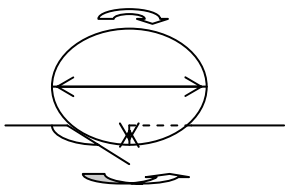


图 2-20　圆柱法

圆柱法是将水平圆柱部分浸入液体中，调节圆柱体浸入深度，使固－液－气三相接触处液体表面无弯月面如图 2-20。在此条件下接触角可通过下式计算

$$\cos\theta = 2h/d - 1 \qquad (2\text{-}65)$$

式中 d 是圆柱体的直径，h 是圆柱浸入液体的深度。根据圆柱体旋转的方向可决定θ 是前进角还是后退角。倘若改变圆柱体的旋转速度，此法还可以用来测定动前进角和后退角。

常见矿物在水中的接触角列于表 2-11。

表 2-11　某些固体物料的接触角测定值

物 质	θ_1	θ	θ_2	物 质	θ_1	θ	θ_2
Au	85±3		46±2	$BaSO_4$			0
$CuFeS_2$ 多晶	47		42	$CaCO_3$	0~10		0
$CuFeS_2$ 单晶	46		46	$CuCO_3$	17		0
HgS	113		47	SiO_2		0	
MoS_2	53		13	SnO_2		0	
Sb_2S_3	80		0	TiO_2		0	
Sb_2S_3		38~84		$ZnCO_3$	47		0
ZnS	81		47	滑石	69~77		52
FeS_2{100}		69		滑石		88	
FeS_2{010}		74		碳（无定形）		40	
PbS	47	0	0	石墨		60~86	

参考文献

1. L.G.Berry, Brian Mason. Mineralogy. CBS Publishers & Distributors. 1985.
2. 潘兆橹 主编. 结晶学及矿物学（上、下册）. 北京：地质出版社. 1990.10.
3. 陈武，季寿元 编. 矿物学导论[M]. 北京：地质出版社. 1985.5.
4. H.B.别洛夫，A.A.戈道维柯夫，B.B.巴卡金. 齐进英等译. 理论矿物学[M]. 北京：地质出版社. 1988.6.
5. 陈丰. 二十一世纪的矿物学. 矿物学报. 2001，21（1）：1~13.
6. E.H. Nickel. 矿物的定义. 岩石矿物学杂志. 1995，14（4）：376~378.
7. 丁振华. 矿物学面临的困难与机遇——纳米科学对矿物学的启示. 矿物学报. 1999，19（3）：379~384.
8. 邱家骧 主编. 岩浆岩岩石学. 北京：地质出版社. 1985.5.
9. 贺同兴，卢良兆，李树勋，兰玉琦 编. 变质岩岩石学. 北京：地质出版社. 1988.4.
10. 冯钟燕 主编. 矿床学原理. 北京：地质出版社. 1984.5.
11. 袁见齐，朱上庆，瞿裕生 主编. 矿床学 [M]. 北京：地质出版社. 1979.12.
12. D.M.Hausen, W.C.Park 编.　田福纯等审校. 工艺矿物学. 中国选矿科技情报网. 1984.8.
13. 许时 主编. 矿石可选性研究. 北京：冶金工业出版社. 1995.10.
14. 周乐光 主编. 工艺矿物学. 北京：冶金工业出版社. 1990.5.
15. 任允芙 主编. 冶金工艺矿物学. 北京：冶金工业出版社. 1996.10.
16. 《矿产资源综合利用手册》编辑委员会编. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京：科学出版社. 2000.2.

3　粉碎与分级

3．1　粉碎

3．1．1 概述

粉碎是大块物料在机械力作用下粒度变小的过程。粉碎工程技术是人类文明发展的基本技能，是人类向大自然攫取赖以生存的资源以及高性能原材料的有效手段。在今天，随着现代工业化的发展，粉碎技术起着越来越重要的作用，已经在国民经济各行业中得到广泛的应用，表 3-1 是粉碎工程所涉及的行业及其应用。

表 3-1　粉碎工程所涉及的行业及应用

行业	用　　途
农业	化肥、粉剂农药、土壤改良剂、饲料、添加剂、人工降雨催凝剂
食品	粮食加工、调味料、保健食品
矿业	金属矿物的粉碎研磨、非金属矿深加工、低品位矿物利用
冶金	粉末冶金、机械合金化、冶金原料处理、冶金废渣利用、硬质合金生产
化工	固体填料、补强材料、废旧橡胶制再生利用、涂料、油漆、催化剂、原料处理、颜料
塑料	塑料原料、增强填料、粉末塑料制品、塑料喷涂
造纸	纸浆制备、造纸填料、涂布造纸用超细浆料、纤维状增强填料
印刷	油墨生产、铜金粉、喷墨打印墨汁、激光打印和复印碳粉
药物	粉剂、片剂、注射剂、中药精细化、定向药物载体、喷雾施药
能源	煤粉燃烧、固体火箭推进剂、水煤浆
电子	电子浆料、电子塑料、集成电路基片、电子涂料、荧光粉、铁氧体
建材	水泥、建筑陶瓷、复合材料、原料细化处理、金属与陶瓷复合材料、颗粒表面改性
环保	脱硫用超细碳酸钙、固体废弃物的再生利用、粉状污水处理剂
机械	微粉磨料、超硬材料、固体润滑剂、铸造型砂

粉碎作业在这些行业中应用所起的主要作用是:

原料制备，如烧结、制团、陶瓷、玻璃、粉末冶金等部门，要求把原料粉碎到一定粒度供下一步处理、加工之用。

共生物料中有用成分的解离，使共生的有价成分与非有价成分或多种有价成分解离成相对独立的单体，然后选择合适的分离方法分离成各自单独的产品。

增加物料的比表面，增大物料同周围介质的接触面积，提高反应速度，如催化剂的接触反应、固体燃料的燃烧与气化、物料的溶解、吸附与干燥以及强化粉末颗粒流化床的大接触面积传质与传热效率等。

粉体的改性，在新材料，如一些功能材料，复合材料的制造中，就利用了粉碎过程中所产生的机械化学效应引起的粉末材料的表面改性，晶体变形和性变来进行的。

便于贮存、运输和作用，如物料需要采用风力或水力输送，食品、药品以粉状使用。

用于环境保护。如城市垃圾的处理、二次资源的利用中要将它们预先粉碎。

粉碎是一个高能耗、高钢耗而效率又低的过程。节能有着重要的意义。据统计，在世界许多国家的电能消耗中，粉碎占 4%左右。因此，节能降耗，产品满足用户要求，就成

为粉碎过程研究的主要内容，如降低粉碎介质的磨损消耗；提高粉碎过程碎磨作用的针对性；提高粉碎过程中的能量利用率；改善粉碎产品粒度组成特性；提高物料解离的选择性等。

进入新世纪后，人类面临高新技术材料对粉碎产品粒度及粒度分布、颗粒形状、产品纯度要求的提高和环境保护、资源利用的挑战。作为与高新技术材料产业及传统产业技术进步相关的原材料深加工技术，未来粉碎工程研究的主要内容及发展趋势是：

⑴ **粉碎基础理论**。包括粉碎产品的粒度、表面物理化学性质及其表征方法；不同性质颗粒的受力变形和粉碎机理；颗粒粉碎过程的描述和数学模型；粉碎过程的粉碎效率、粒度分布、能耗规律等；不同粉碎方法对被粉碎物料的晶体结构和物理化学性质的影响；粉碎环境（物理化学环境、助磨剂、分散剂）对粉碎过程及粉碎产品特征的影响等。这些基础理论研究对粉碎设备的研究、工艺的优化及提高粉碎效率和能量利用率都是极为重要的。

⑵ **粉碎设备**。包括各种粉碎设备、分级设备以及与相配套的储存与输送、过滤干燥、包装等设备。发展新型设备和提高单机处理能力和降低单位产品能耗、减少磨耗、提高自动控制水平和综合配套性能。

⑶ **粉碎工艺**。包括不同种类、不同性质物料在一定粒度、粒度分布及纯度等指标要求下的粉碎工艺流程和设备选型。不同工业应用领域对粉碎产品的要求不同，不同的物料性质所要求的粉碎方法也不一样。因此，针对不同粉碎物料，采用不同的粉碎工艺是粉碎产品能应用于工业生产的关键环节。

⑷ **粉碎过程的粒度监控技术和粉体的粒度检测技术**。粉碎产品的粒度满足后续工业应用的要求，是粉碎工程的生命。粉碎过程的在线监控与检测技术是保证粉碎产品粒度及粉碎过程连续进行的关键因素之一。因此，研制高性能粒度监控仪和分析仪，快捷、方便、准确、实用的实现生产过程中的自动控制，是粉碎过程控制的主要发展趋势。

⑸ **开发非机械力粉碎技术。**

3.1.2 粉碎原理

3.1.2.1 粉碎的工艺特征

在进行粉碎过程研究时，只有弄清颗粒在细化过程中各个阶段的工艺特征，才能在粉碎物料中加强粉碎作用的针对性，提高粉碎物料的效率并减少粉碎过程中的能量消耗。

1) **粉碎比**

粉碎过程进行的程度可以用粉碎比表示。有关物料的粒度表达方式参看 2.2.2。

粉碎比：被粉碎物料粉碎前的粒度与粉碎产物粒度的比值。以 i 表示

粉碎比的表示形式有三种：

⑴ 极限粉碎比：物料粉碎前后的最大粒度之比，$i=D_m/d_m$；

⑵ 名义粉碎比：粉碎机给料口的有效宽度（0.85B）和排料口宽度（S）的比值，$i=0.85B/S$；

⑶ 真实粉碎比：粉碎前后物料的平均粒度的比值，$i=D/d$。

被粉碎物料粉碎前的最大粒度，对于不同的行业是不一样的，如矿物加工过程进入选矿厂的原料最大粒度，露天采矿可达 1200~1500mm，井下开采也可达 300~700mm，而选矿方法所要求的粒度一般小于 0.1mm，因此矿石从开采出来到达到选矿要求，其粉碎比在 3000~15000；如果是由矿物原料制备超细粉体材料，其粉碎比就更大。由于目前采用的粉碎设备结构上的原因，单靠一台粉碎设备是不可能达到最终粉碎目的的。因此，将原料粉碎到最终产品粒度要通过不同的设备完成，即通常都是分阶段进行的。如选矿厂中破碎可分有粗碎、中碎、细碎（各自有相应的破碎设备），磨矿有一段磨矿和多段磨矿等。其中，粉碎过程中，每个阶段达到的粉碎比称为**部分粉碎比**或**阶段粉碎比**，用 i_n 表示，相应地，整个粉碎过程中达到的粉碎比叫总粉碎比，显然：

$$i=i_1\times i_2\times i_3\times\cdots\times i_n=D_{max}/d_{max} \qquad (3\text{-}1)$$

2)、分阶段粉碎

根据颗粒粉碎过程中所形成的产品粒度特征及这一过程中所用粉碎设备施力方式的差别，可将物料粉碎分为四个阶段：破碎、磨矿、超细粉碎、超微粉碎；各个阶段的粒度特征如表 3-2。

表 3-2　粉碎各阶段产品粒度特征

阶段		给料最大块粒度 mm	产品最大块粒度 mm	粉碎比
破碎	粗碎	1500～300	350～100	3～15
	中碎	350～100	100～10	3～15
	细碎	100～40	30～5	1～20
磨矿	一段磨矿	30～10	1～0.3	1～100
	二段磨矿	1～0.3	0.1～0.075	1～100
超细粉碎		0.1～0.075	0.075～0.0001	1～1000
超微粉碎		0.075～0.0001	-0.0001	1～1000

3) 粉碎产品的细度与性能

(1)　矿石硬度的影响　大多数物料的力学性质是不均匀的，粒度愈粗微裂缝愈多，机械强度愈差，愈易磨。而粒度愈细则机械强度愈好，愈难粉碎。用 3～0mm 的石英及方解石 (莫氏硬度分别为 7 及 3) 在同样条件下进行磨碎，使它们均磨到 0.04mm 占 90% 时，硬的石英需要 80min，而软的方解石只要 50min，证明硬度对细磨效率的影响仍然存在。另外，用同样物料的粗细两个级别在同样条件下磨相同时间，结果粗级别新生小于 19μ m 颗粒的产率比细级别的多，(见表 3-3 所示)，证明粒度愈细愈难粉碎。当对硬的石英及软的方解石进行细磨时（表 3-4)，产品磨得愈细，新生细级别产率的差距愈小，证明磨矿粒度愈细，矿石硬度的影响逐渐减弱，产品细度的影响逐渐增强。这种现象的原因，一方面是因为粒度变细之后，颗粒的宏观和微观裂纹减小，颗粒也较为均质，且缺陷减少，因此即使是软矿物的强度也相应增强了；另一方面是细磨时条件恶化，磨矿过程难以有效进行，细磨时的粉碎概率低。由此引起随着磨矿粒度变细而导致的软硬两种矿物的磨细速度差减小。

表 3—3　同种物料粗细不同级别磨细时新生小于 0.019mm 产率

钢球直径/mm	磨矿浓度/%	磨矿时间/秒	磨机转速/r·min^{-1}	小于 0.019 mm产率/%	
				给料平均 0.3mm	给料平均 0.15mm
14	65	375	105	22.40	18.61
9	65	375	105	24.92	20.56

表 3—4　矿物细磨时细粒级（小于 0.04mm）增长情况

磨碎时间／min	5	10	15	20	30	40	50
方解石小于 0.04mm 产率/%	29.11	47.62	61.98	72.08	82.94	86.79	90.64
石英小于-0.04mm 产率/%	8.04	20.52	28.66	32.08	49.02	65.24	71.19
	3.260	2.321	2.325	2.198	1.692	1.330	1.273

(2)、粉碎粒度与粉碎效率及能耗　细磨过程磨机的利用系数 $q_{-0.074mm}$ 仅是粗磨的 10%～20%。如将石英在工业磨机中磨到比表面积 7000 ㎝^{2}/g 时能耗约 30kw·h/t，计算效率仅 0.7%。同时，细磨耗能显著增大。据统计，矿石在粗粒棒磨情况下耗能一般为 7.2～14.4MJ/t，细磨到选别程度时也仅为 18～54MJ/t，磨成很细（如水泥）时可达到 180～360MJ/t，磨微细粉末则为 360MJ/t 以上。由此可见物料粉碎过程随粉碎粒度的变细，效率下降，能耗大幅度上升，被粉碎颗粒粒度愈细，其抗粉碎的能力愈强。这种现象的原因是一方面细粒强度增加，且被介质磨碎的机率降低；另一方面则可能与表面电性、布朗运动等性质影响有关。

(3)、选择性粉碎　力学性质不均匀的物料在细磨过程中强度小的被磨细，强度大的则残留下来，这种现象称选择性粉碎。由此引起磨机排料中某一粒级的强度比给矿中同一粒级的大，即物料细磨下存在抗磨性逐渐增强的趋势。这种现象从表 3-6 及表 3-7 列举的自磨机测定结果得到证实。随颗粒粒度的变细，矿物材料强度增加，软硬矿物的磨碎速度开始趋于一致。表 3-5 所示为选择性磨碎现象与磨碎时间的关系。结果说明：随磨矿时间的延长，矿物颗粒变细，软硬两种矿物的平均粒度差变小，磨碎时间足够长时，二者粒度可达到相同；软硬两种矿物小于 0.074mm 产率差随磨矿时间的延长而减少，而且时间愈长产率差值愈小，即粗磨下选择性磨碎现象显著，而细磨下选择性磨碎现象逐渐减弱。

表 3-5 选择性磨碎与磨矿时间的关系

磨矿时间/分	5	10	15	20	25
磁铁矿加权平均粒度 d_{Fe}/mm	0.324	0.130	0.094	0.084	0.080
石英加权平均粒度 d_{Si}/mm	0.435	0.156	0.103	0.089	0.082
石英与磁铁矿粒度之比 d_{Si}/d_{Fe}	1.34	1.20	1.10	1.06	1.03
磁铁矿小于 0.074mm 产率 r_{Fe}/%	28.96	51.72	68.52	81.12	88.48
石英小于 0.074mm 产率 r_{Si}/%	18.04	41.48	59.16	73.80	84.64
小于0.074mm 产率差 ($r_{Fe}-r_{Si}$) /%	10.92	10.24	9.36	7.32	3.84

表 3-6 自磨磨碎中不同粒度所需破坏强度比较①

粒度/mm	60	50	35	25	15	6	4	2.5	1.5	1.0
给料	66.5	72.7	79.4	81.5	87.4	96.5	99.3	110	119	123
排料	102	117	129.3	148.4	157.6	166.8	173.4	181.7	188	197.4

①破坏强度单位相当于 102MPa

表 3-7 几种矿物的强化系数

矿块粒度/mm	石英	长石	绢云母	碳酸盐
10～1.0	1.54～1.82	1.4～1.86	1.13～1.84	1.07～1.84

矿物强化系数为排矿中矿物破坏力与给矿中矿物破坏力之比。

(4)、粉碎过程中细粒物料的凝聚及覆膜现象 物料细磨时，表面积急剧增大，颗粒表面能增大，物料颗粒会自发地聚集在一起以降低表面能，即发生凝聚现象。而由于不饱和键力的影响，颗粒粘附在磨机筒体及磨碎介质上会发生覆膜现象。覆膜现象使自由运动粒群减少，也是降低细磨过程效率的原因之一。凝聚使粒子出现粗化现象。由实验室磨碎标准砂的试验可看出，经磨 15h 后，30μ m 以下的颗粒含量随磨矿时间的延长反而降低. 表明已磨细颗粒开始团聚，达到磨碎极限。凝聚及覆膜现象阻碍了细磨的进一步进行，可加入分散剂及表面活性剂等抑制或消除。

(5)、微细颗粒布朗运动的影响 用重晶石、方解石、石英等三种矿物材料作细磨及超细磨试验（表 3-8 和表 3-9），结果发现，细磨下小于 1μ m 的含量约 7%～15%，超细磨下小于 1μ m 的含量则高达 15%～20%。胶体分散体系是指分散相大小在 1μ m 到 lnm 之间的分散体系，具有明显的布朗运动现象。有资料显示（表 3-10），粒度稍大于 1μ m 的颗粒的布朗运动位移量已大于重力作用的位移量。细磨或超细磨下，有 1/5 的颗粒接近布朗运动状态，所以在研究细磨时就不能不考虑这种现象。

表 3-8 几种矿物材料细磨下产品中微细颗粒含量（%）

矿物	磨矿时间/min	-75μ m	-10μ m	-5μ m	-1μ m	-0.5μ m	-0.1μ m
重晶石	20	98.14	44.80	32.10	14.50	9.65	4.10
方解石	30	97.48	40.76	28.50	11.30	7.85	3.20
石英	80	98.66	34.90	24.00	7.40	4.58	1.50

表 3-9 几种矿物材料超细磨下产品中微细颗粒含量（%）

矿物	磨矿时间/min	-75μ m	-10μ m	-5μ m	-1μ m	-0.5μ m	-0.1μ m
重晶石	30	96.49	51.66	39.00	19.10	14.20	7.00
方解石	50	97.48	46.92	34.20	15.50	10.80	5.00
石英	130	96.95	51.40	38.00	18.10	13.10	6.20

表 3-10 微粒在水中沉降时布朗运动与重力作用引起的位移量

颗粒直径/μ m	0.10	0.25	0.5	1.0	2.5	10.0
布朗运动引起的位移量/μ m	2.36	1.49	1.052	0.745	0.334	0.234
重力作用引起的位移量/μ m	0.005	0.0346	0.1384	0.554	13.81	55.4

(6)、随颗粒粒度变细，表面电化学力增强，料浆的粘度增加，料浆的流动性及粒子的分散性变差。只有采用较稀的料浆浓度或使用化学药剂改变料浆系统的流动、凝聚等性质，才可抵消因颗粒变细而引起的细磨恶化的现象。

使用无机电解质及胺分别作为添加剂用于粉磨石英的实验。结果发现，在一定 pH 值

条件下，钙、硫和硅酸盐使粉磨石英的效果显著下降，而氯化钾及胺能明显提高磨碎效果。化学药剂能改变料浆的许多性质，提高或降低磨碎效果。

4）单体解离及解离度

在不同的行业中粉碎作业的目的是不同的，如水泥，建筑等行业仅要求粒度及粒度组成，但在矿物加工行业中，被加工的物料的有用组分和非有用组分或有用组分之间都是紧密连生在一起的，而用物理选矿方法要将有用组分和非有用组分分离成单独的精矿，首先必须使连生在一起的有用组分和非有用组分解离；同时，由于各种矿物分选方法对物料的分离粒度上限、下限有一定范围，因此矿物加工过程中，粉碎的物料粒度应尽可能的不低于选矿方法所能回收的粒度下限，不“过粉碎”。即既要求单体解离，又不过粉碎，粒度适合分离要求。这是矿物加工中的重要因素。

在矿石粉碎产品中，有些颗粒只含有一种矿物，叫单体解离粒；另一些颗粒两种或两种以上矿物连生在一起，叫连生粒。

矿石粉碎后，某矿物的单体解离度定义为：物料群中，某矿物的单体解离颗粒数占该粒群中含有该矿物的颗粒总数的百分数。

$$C=\frac{A}{A+B}\times 100\% \qquad (3\text{-}2)$$

C：——某矿物的单体解离度；

A：该矿物的单体解离粒子个数；

B：含有该矿物的连生粒子个数。

在矿物加工中，精矿品位低、尾矿品位高及中矿产率大，往往都是矿物解离度不够造成的。

5） 可碎性

材料的强度是指其对外的抵抗能力，通常以材料破坏时单位面积上所受的力即 N/㎡或 Pa 来表示。按接受破坏力的方式不同，可分为压缩强度、拉伸强度、扭曲强度、弯曲强度和剪切强度等；按材料内部的均匀性和有否缺陷分为理论强度和实际强度。

不含任何缺陷的完全均质材料的强度称为理论强度。它相当于原子、离子或分子间的结合力。

完全均质的物料所受应力达到其理论强度时，所有原子或分子间的结合键将同时发生破坏，整个材料将分散为原子或分子单元。然而，实际上，几乎所有材料破坏时都将分裂成大小不一的块状，这说明质点间结合的牢固程度并不相同，即存在着某些结合相对薄弱的局部，使其在受力尚未达到其理论强度之前，这些薄弱环节部位已达到其极限强度，材料已发生破坏，因此，材料的实际强度或实测强度往往远低于其理论强度，一般地，实测强度约为理论强度的 1/100～1/1000。

物料的实际强度可以用试验室仪器进行测量，根据静载下的测定结果，各种材料的机械强度有如下规律：

抗压强度>抗剪强度>抗弯强度>抗拉强度

在矿物加工上习惯用普氏硬度系数作为矿石坚固性的标准，普氏硬度系数为抗压强度的百分之一，用符号 f 表示。

$$f = \frac{\sigma_p}{100} \tag{3-3}$$

式中：σ_p——抗压强度，

通常用“可碎（磨）性系数”来衡量矿石粉碎的难易程度，可碎（磨）性系数的表示如下：

$$\text{可碎性系数} = \frac{\text{该粉碎机在同样条件下破碎指定矿石的生产率}}{\text{某粉碎机粉碎中硬矿石的生产率}} \tag{3-4}$$

实践中常以石英作为标准的中硬矿石，将其可碎性系数定为 1，硬矿石的可碎性系数都小于 1，而软矿石则大于 1。

在矿物加工实践中，通常按普氏硬度将岩石分为五个等级，以此来表示岩石破碎的难易程度。详见表 3- 11。

表 3-11　岩石破碎难易程度分类

硬度等级	σ_p (kg/cm^2)	普氏硬度系数	可碎性系数	可磨性系数	岩石实例
很软	<200	<2	1.3～1.4	2.00	石膏、石板岩
软	200～800	2～8	1.1～1.2	1.25～1.4	石灰石、泥灰岩
中硬	800～1600	8～16	1.0	1.0	硫化矿、硬质页岩
硬	1600～2000	16～20	0.9～0.95	0.85～0.7	铁矿、硬砂岩
很硬	>2000	>20	0.65～0.75	0.5	硬花岗岩、含铁石英岩

3.1.2.2 粉碎方法

物料粉碎是在机械力作用下进行的，任何一种粉碎机械都不只用一种力来完成粉碎过程。根据粉碎机械施力方式差异，粉碎施力种类有挤压、弯曲、剪切、劈碎、研磨、打击或冲击等，如图（3-1）。对于某一种粉碎设备，多数情况下是以一种施力方式为主，若干种施力方式同时存在，这样有利于提高粉碎效率。

对于矿物加工业，一般矿石都是由多种矿物组成，各矿物的物理、机械性质差别很大，矿石粉碎时，只有当所选用的粉碎设备与矿石性质相适应时，粉碎的效果才会最好。

1) 挤压粉碎

挤压粉碎是粉碎设备的工作部件对物料施加挤压作用，物料在压力作用下发生粉碎。挤压磨、颚式破碎机等均属此类粉碎设备。物料在两个工作面之间受到相对缓慢的压力而被破碎，如图 3-1（1）所示。因为挤压力作用较缓慢均匀，故物料粉碎过程较均匀。这种方法通常多用于物料的粗碎，当然，近年来发展的细颚式破碎机也可将物料破碎至几毫米以下。另外，挤压磨出的物料有时会呈片状粉料，故也常作为细粉磨前的预粉碎设备。

2) 挤压－剪切粉碎

挤压－剪切粉碎如图 3-1（3）所示。辊压磨、雷蒙磨及各种立式磨通常采用挤压－

剪切粉碎方式。

3) 冲击粉碎

冲击粉碎包括高速运动的粉碎体对被粉碎物料的冲击和高速运动的物料向固定壁或靶的冲击以及运动物料的相互冲击，如图 3-1（7）所示。

这种粉碎过程可在较短时间内发生多次冲击碰撞，每次冲击碰撞时间极短，所以粉碎体与被粉碎物料的动量交换非常迅速。

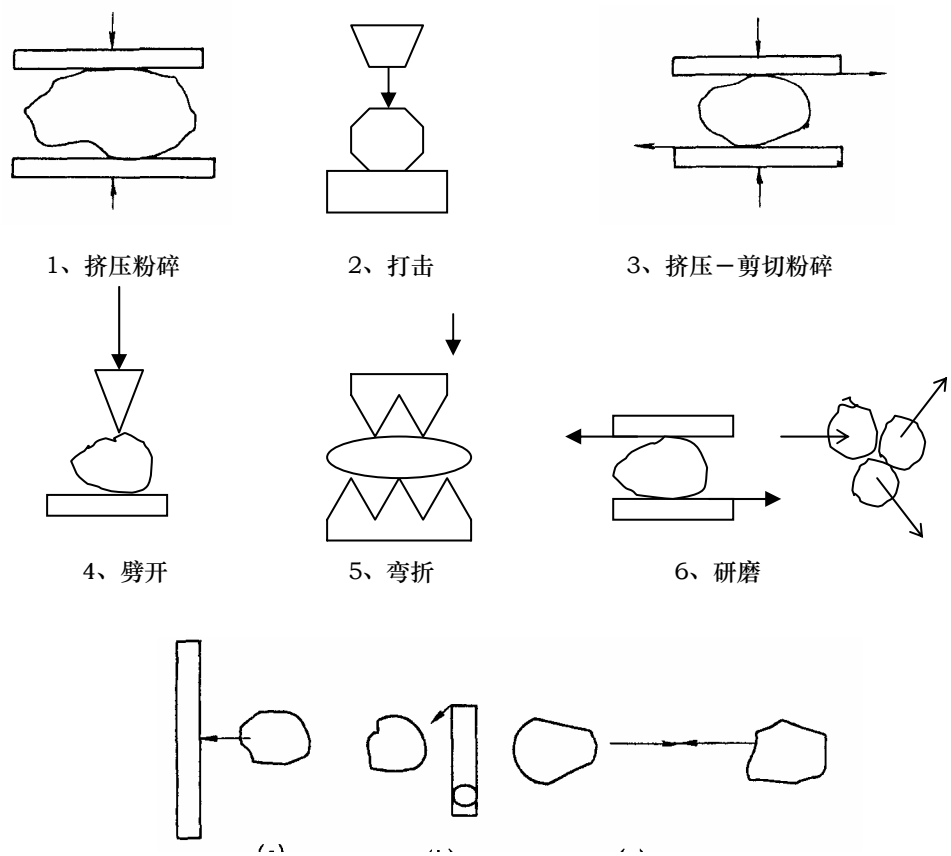


图 3-1 粉碎工具对物料施力的种类

设两个质量分别为 m_1 、m_2 的颗粒，碰撞前后的速度分别为 v_1、u_1 和 v_2、u_2，根据力学原理有:

$$m_1(u_1 - v_1) = m_2(v_2 - u_2) \tag{3-5}$$

发生碰撞时，颗粒因受到压缩作用会发生变形，对于脆性物料，碰撞后的颗粒总能量减小了，而这部分减小的能量是克服了颗粒间的结合能，从而使之发生粉碎。从此意义上讲，碰撞冲击的速度越快，时间越短，则在单位时间内施加与颗粒的粉碎能量也就越大，越易于将颗粒粉碎。

4) 研磨、磨削粉碎

研磨和磨削，包括研磨介质对物料的磨碎和物料相互间的摩擦作用。振动磨、搅拌磨以及球磨机的细磨等都是以此为主要作用的。与施加强大粉碎力的挤压和冲击粉碎不同，研磨和磨削是靠研磨介质对物料颗粒表面的不断磨蚀而实现粉碎的。因此，研磨介质的物理性质、尺寸、形状及其填充率对粉磨效率具有重要影响。

3.1.2.3 粉碎理论

1) 粉碎模型

Rosin－Rammler 等认为，粉碎产物的粒度分布具有二成分性（严格地讲是多成分性），即合格的细粉和不合格的粗粉。根据这种双成分性，可以推论，颗粒的破坏与粉碎并非由一种破坏形式所致，而是由二种或二种以上破坏作用共同构成的。人们提出了以下三种粉碎模型，如图 3-2 所示。

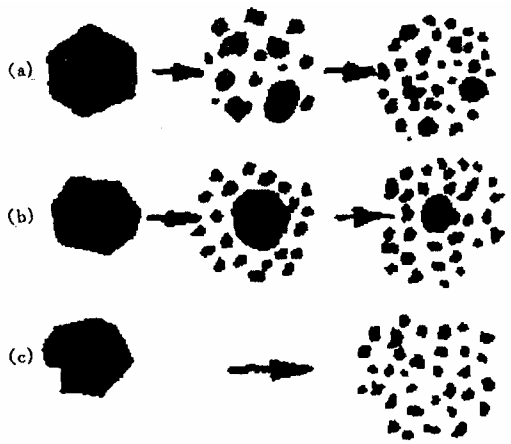


图 3-2 粉碎模型

（a）体积粉碎（b）表面粉碎（c）均一粉碎

(1) 体积粉碎模型 如图 3-2（a），整个颗粒均受到破坏，粉碎后生成物多为粒度大的中间颗粒。随着粉碎过程的进行，这些中间颗粒逐渐被粉碎成细粒。冲击粉碎和挤压粉碎与此模型较为接近。

(2) 表面粉碎模型 如图 3-2（b），在粉碎的某一时刻，仅是颗粒的表面产生破坏，被磨削下微粉成分，这一破坏作用基本不涉及颗粒内部。这种情形是典型的研磨和磨削粉碎方式。

(3) 均一粉碎模型 如图 3-2（c），施加于颗粒的作用力使颗粒产生均匀的分散性破坏，直接粉碎成微粉成分。

三种模型中，均一粉碎模型仅符合结合不紧密的颗粒集合体如药片等的特殊粉碎情形，一般情况下可不考虑这一模型。实际粉碎过程往往是前二种粉碎模型的综合，前者构成过渡成分，后者形成稳定成分。

体积粉碎与表面粉碎所得的粉碎产物的粒度分布有所不同，如图 3-3 所示，体积粉

碎后的粒度较窄较集中，但细颗粒比例较小；表面粉碎后细粉较多，但粒度分布范围较宽，即粗颗粒也较多。

应该说明，冲击粉碎未必能造成体积粉碎，因为当冲击力较小时，仅能导致颗粒表面的局部粉碎；而表面粉碎伴随的压缩作用力如果足够大时也可产生体积粉碎，如辊压磨，雷蒙磨等

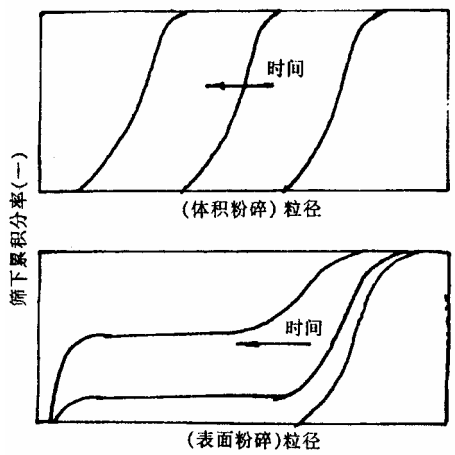


图 3-3 体积粉碎和表面粉碎的粒度分布

2) 混合粉碎和选择性粉碎

当几种不同的物料在同一粉碎设备中同时进行粉碎过程时，由于各种物料的相互影响，较单一物料的粉碎情形更复杂一些。目前，对多种物料混合粉碎过程中各种物料相互是否有影响以及如何影响尚存在分歧。

一种看法是物料混合粉碎时无相互影响，认为无论单独粉碎还是混合粉碎，混合物料中每一组分的粒度分布本质上都遵循粒度特性分布函数。

另一种看法是各种物料存在相互影响。实际上，粉碎或粉磨过程中，粉碎（磨）介质之间的物料往往是多颗粒层，介质对物料的作用力可通过颗粒之间的传递未必与颗粒接触即可使之发生粉碎。易碎的物料混合粉碎时比其单独粉碎时来得细，难碎物料比其单独粉碎时来得粗是普遍现象。在以挤压粉碎和磨削粉碎为主要原理的粉碎情形（如辊压磨、振动磨和球磨）时，这种现象更为明显。这种多种物料共同粉碎时某种物料比其他物料优先粉碎的现象就是前述的选择性粉碎。例如，将莫氏硬度分别为 7 和 2.5 的石英和石灰石在球磨机中共同粉碎一定时间后的细度与其各自单粉碎时细度的比较见图 3-4。出现这种选择性粉碎现象的原因可归纳为：

（1）颗粒层受到粉碎介质的作用力即使不足以使强度高的物料颗粒碎裂，但其大部分（其中一部分作用能量消耗于直接受力颗粒的裂纹扩展）会通过该颗粒传递至位于力的作用方向上与之相邻的强度低的颗粒上，该作用足以使之发生粉碎，从这个意义上讲，倒是硬质颗粒对软质颗粒起到了催化作用。

（2）当两种硬度不同的颗粒相互接触并作相对运动时，硬度大者会对硬度小者产生表面剪切或磨削作用，软颗粒在接触面上会被硬颗粒磨削而形成若干细颗粒。此时，硬质颗

粒对软质颗粒起着研磨介质的作用。

(3)两种硬度不同的颗粒在破碎过程中，硬度大的大颗粒的表面不均匀性（锐角）会对硬度小的颗粒起劈裂、压碎等作用，有利于硬度小的颗粒破碎

上述三种作用的结果导致了软质物料在混合粉碎时的细颗粒产率比其单独粉碎时高，而硬质物料相反。

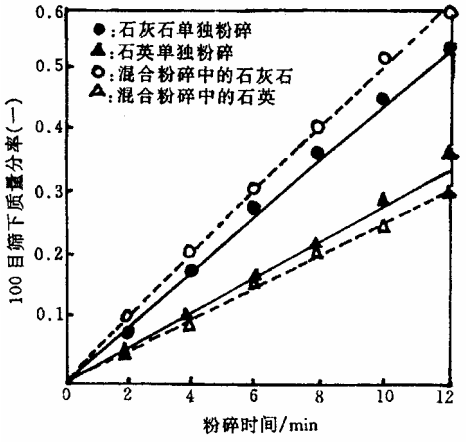


图 3-4　混合粉碎与单独粉碎的比较

3) 粉碎能耗理论与功指数

众所周知，固体的粉碎不会自行发生，也是不可逆的，必须外力对固体颗粒作功。物料粉碎过程中外力所做的有用功称为粉碎功或能耗。

粉碎过程中外力所做的功主要用于以下几方面的消耗:

(1) 能耗模型

为了探索粉碎所需能量和粉碎效果（粒度减小、比表面积增大）之间的关系，人们提出了不少的假设和模型。这主要有: Rittinger 的“表面积假说”认为“碎磨过程中所消耗的有用功与表面积成正比，与产品粒度成反比”。这种假说不太符合实际过程。后来 Kick 提出“体积假说”认为:“外力作用于物体时，物体首先发生弹性变形，当外力超过该物体的强度极限时该物体就发生破裂，故破碎物料所需的功与它的体积大小有关”。这种假说适合于解释物料的粗碎过程。综合以上两种假说 Bond 推出了“裂纹假说“，他认为:“物料在破碎时外力首先使其在局部发生变形，一旦局部变形超过临界点时则产生裂口，裂口的形成释放了物料内的变形能，使裂纹扩展为新的表面。输入的能量一部分转化为新生表面积的表面能，与表面积成正比；另一部分变形能因分子摩擦转化为热能而耗散，与体积成正比。两者综合起来，将物料粉碎所需要的有效能量设定为与体积和表面积的几何平均值成正比”。该假说接近于符合一般的粉碎过程，长期以来用于指导粉磨工艺和设备的研究，但至今没有从粉体特性和能量输入方面作出合理的科学解释。

以上三个假设可统一地用如下数学模型来表述，式中 E 为粉碎所需功耗，X 为粒径，n 为指数:

$$dE/dx \propto X^{-n} \tag{3-6}$$

当 n=2 时，其积分式$\Delta E \propto (x_2^{-1} - x_1^{-1})$为 Rittinger 的表面积假说模型；

当 n=1.5 时，其积分式$\Delta E \propto (x_2^{-0.5} - x_1^{-0.5})$为 Bond 的裂纹假说模型；

当 n=1 时，其积分式$\Delta E \propto (\ln x_1 - \ln x_2)$为 Kick 的体积假说模型。

以上研究表明，模型中的指数 n 的确表明了粉碎过程中能量输入与产品粒度变化之间的关系，但没有明确的物理意义。

超细粉碎过程中，外力的作用使微粒表面出现严重的不规则化（如位错等晶格缺陷），颗粒直径 X 与表面积 S 之间的$S \propto x^2$关系不复存在，而出现了粒径不变的“粉碎极限”和粒径增大的逆粉碎现象。输入的能量不再使颗粒变小，而只使得其表面活化，集蓄大量的表面和体积能量。前述传统的能量输入－产品粒度模型，因无法使颗粒形貌引入模型，而不再适用于这一过程。

为了表征超细粉体颗粒形状的不规则化，Dfeifer 等人首先引入分维的概念，用氮和其他分子大小不同的气体吸附法测定颗粒的比表面积及当量平均径，用表面构造的分维数 D 定量描述粉体颗粒表面的不规则性：

$$S_w \propto - (\bar{x})^{D-3} \qquad D = 2 \sim 3 \tag{3-7}$$

式中 Sw 为粉体比表面积；x 为粉体平均粒径。

表面构造的分维数可由下式来确定。以不同大小分子的气体为吸附气体测定粉体的比表面积时，可得到 s_w-x 的对应值，将这些数据在对数坐标中作图，从所得直线斜率即可获得 D 值。

$$\ln S_w \propto (D - 3)\ln \bar{x} \tag{3-8}$$

D 值定量描述了超细粉颗粒表面积的不规则性，从而也反应了粉碎能量的输入使固体颗粒表面产生晶格畸变的差异。粉碎是分子量级上的分子键断裂，并形成凸凹界面，用分子吸附的方法测定其表面积是合理的。需要对超细粉体颗粒表面构造的定量化分维描述引入传统的粉碎能量－粒度数学模型，使这一模型的应用扩展到超细粉碎领域。

基于以上观点，在超细粉碎过程中能量的输入主要表现在产物的比表面积和颗粒的表面构造特征上。即能量输入正比于表面的变化，在颗粒表面构造用分维数来描述的基础上推出如式（3-9）模型。

这与传统的粉碎能耗模型是相似的，但颗粒表面结构分维数 D 的引入，给指数项赋予了明确的物理意义。当 D 分别取 2、2.5、3 时，上式分别转化为 Rittinger、Bond 和 Kick 能量粒度假说。在分维 D 的定量描述下，把各种特殊条件下的假说统一起来了。D=2

$$\left.\begin{aligned} &dE/dx = x^{D-4} \\ &\Delta E \propto (S_{w2} - S_{w1}) \\ &\Delta E \propto (x_2^{D-3} - x_1^{D-3}) \end{aligned}\right\} \tag{3-9}$$

说明颗粒在欧几里德空间上是规则表面，这与 Rittinger“粉碎过程中所消耗的有用功与新生颗粒表面积成正比”的假说一致。随着颗粒表面不规则性增强，能量作用在颗粒上的体积效应逐渐明显。当 D＝3 时，在欧几里德空间上的表面已无实际意义，说明获得新生表面所需断裂分子结合键的能量与表现体积成正比，与 Kick 的体积假说是一致的。D 在 2～3 范围内取值，正好说明了超细粉碎过程中能量的输入结果是表面效应和体积效应的综合，这也是为什么（在 D＝2.5 时，Bond 假说成立）Bond 假说较为广泛地被人接受而又不能完全描述实际过程的原因了。

可以用气体吸附方法测定细粉表面构造的分维值 D。用新的粉体表面特征与能耗方程计算具体超细粉碎过程的相对能耗特性，作为评价过程或设备相对能量利用率的依据。

⑵ 功指数

在实践中，粉碎能耗模型最具实际应用价值和理论意义的是 Bond 的裂缝学说。将上述功耗模型经定积分后可得 Bond 的实用式：

$$W = \frac{10W_i}{\sqrt{P}} - \frac{10W_i}{\sqrt{F}} = W_i\left(\frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}}\right) \tag{3-10}$$

式中，F、P——给料及产品中 80%通过的方形筛孔的宽度（微米）

W——将一短吨（907.185kg）给料粒度为 F 的物料粉碎到产品粒度为 P 时所消耗的功；

Wi——功指数，即将“理论上无限大的粒度”粉碎到 80%通过 0.01 ㎜筛孔宽（或 65%通过 0.075 ㎜筛孔宽）时所需的功。

Bond 公式可运用于以下几个方面：

① 在测出功指数 Wi 的情况下可以计算各种粒度范围内的粉碎功耗；

② 测出被粉碎物料的功指数 Wi，可以计算设计条件下的需要功率，根据需用功率的容量，选择粉碎机械；

③ 可以比较不同粉碎设备的工作效率，如两台磨机消耗的功率相同，但产品粒度不同，分别算出两台磨机的操作功指数，就可确定哪台效率高。

4) 粉碎动力学

粉碎动力学模型基于粉碎速度即粗大颗粒（大于指定粒级）消失速率与参加粉碎的粉体中这些大颗粒所占比率成正比，同化学反应动力学方程相类似，可以用如下模型来表示：

$$x(t) = x_0 \exp(-kt^n) \tag{3-11}$$

上式称之为 n 阶粉碎动力学方程，x_0为给料中大于指定粒级颗粒的比率，x(t)为经过 t 时间粉碎后产品中大于指定粒级颗粒的比率。k 相当于该指定粒级以上大颗粒被粉碎的选择函数。考虑给料和产品整个粒度分布时有：

$$R_i(t) = R_i(0)\exp(k_i^{n_i}) \qquad i = 1,2,\cdots\cdots,j \tag{3-12}$$

j 为对给料和产品人为划定的窄粒级数目，$R_i(0)$和 $R_i(t)$分别为给料和产品中大于 i 粒级的累积比率。

陈炳辰等人考虑到式(3-12)中的 k_i 和 n_i 值是颗粒粒度的函数，推导出了将物料粒度分布与动力学相结合的新动力学模型：

$$R_d = R_0\exp[-k(d)t^{n(d)}] \tag{3-13}$$

实验研究表明，这种新动力学模型不仅精度高，而且应用范围广。进一步研究还将粉碎动力学模型推广到批次磨碎线性叠加模型，把产品中各粒级产率与介质配比联系起来，扩展动力学模型应用范围。

为了开拓它在连续回路中的应用，陈炳辰还将磨机处理能力等参数引入模型，导出了连续粉碎过程动力学模型：

$$R_t = R_0\exp(e^{B_0}\cdot q^{B_1+B_2\ln q}) \tag{3-14}$$

动力学模型虽结构简单、求解方便，但所采用的参数太少而不能全面反映粉碎过程特征和参变量间定量关系，难以应用于粉碎过程模拟、优化研究。

3.1.3 助磨作用

在粉碎作业中，能够显著提高粉碎效率或降低能耗的化学物质称为助磨剂。由于粉碎作业，尤其是超细粉碎的能耗较高，能量利用率又很低，因此，助磨剂的研究具有重要的理论和实际意义。许多研究表明，对于大体上恒定的给料速度，添加助磨剂后得到了粒度更细的磨矿产品; 此外，添加助磨剂还可以扩展物料的磨矿粒度下限，例如，添加无机盐聚合物或复盐 $K_4Fe(CN)_6$、$K_3Fe(CN)_6$、$Na_2Cr_2O_2$、$Al(NO_3)_3$、$Ce(NO_3)_3$ 等作助磨剂，在湿式球磨机中容易将金属粉末磨至 0.1μ m.

3.1.3.1 助磨剂的种类

按助磨剂添加时的物质状态可分为固体、液体和气体助磨剂; 根据物理化学性质可分为有机助磨剂和无机助磨剂。(a) 固体助磨剂：如硬脂酸盐类、胶体二氧化硅、碳黑、氧化镁粉、胶体石墨等。(b) 液体助磨剂：包括各种表面活性剂、分散剂等。如用于水泥熟料、方解石、石灰石等的三乙醇胺：用于石英等的烷基油酸（钠)：用于滑石的聚羧酸盐：用于硅石灰的六偏磷酸钠等。(c) 气体助磨剂：如蒸气状的极性物质（丙酮、硝基甲烷、甲醇、水蒸气）以及非极性物质（四氯化碳等)。据报道，极性物质蒸汽对水泥熟料特别有效。表 3-12 是工业常用的各类助磨剂。

从化学结构上来说，助磨剂应具有良好的选择性分散作用; 能够调节料浆的粘度; 具有较强的抗 Ca^{+2}、Mg^{+2} 的能力;受 pH 的影响较小等等。也即助磨剂的分子结构要与磨矿系统复杂的物理化学环境相适应。在非金属矿的湿式超细粉碎中，常用的助磨剂通常是表

面活性剂如：①碱性聚合无机盐，在这类中，除了用于硅酸盐矿物的磨矿外，一般多聚磷酸盐优于多聚硅酸盐；②碱性聚合有机盐，在这类中，最合适的是丙烯酸脂，它受 pH 的影响最小：③偶极=偶极有机化合物，如烷烃醇胺等。

表 3-12 常用助磨剂的应用领域

类型	助磨剂	应用	类型	助磨剂	应用
液体助磨剂	甲醇	石英、铁粉	液体助磨剂	醋脂戊脂	石英
	异戊醇	石英		硅酸钠	粘土等
	s．辛醇醛	石英		氢氧化钠	石灰石等
	乙二醇、丙二醇	水泥等		碳酸钠	石灰石等
	甘油	铁粉		氯化钠	石英岩
	丙酮	水泥		六偏磷酸钠	铅锌矿等
	有机硅	氧化铝、水泥等		六聚磷酸钠	硅灰石等
	12-14 胺	赤铁矿、石英		三氧化铝	赤铁矿,石英
	丁酸	石英	固体助磨剂	碳　黑	水泥,石灰石
	硬脂酸（钠）	浮石、白云石	气体助磨剂		
	葵酸	水泥、菱镁矿		二氧化碳	石灰石，水泥
	羊毛脂	石灰石		丙酮蒸汽	石灰石，水泥
	环烷酸（钠）	水泥、石英岩		氢气	石英等
	环烷基黄酸钠	石英岩		氯气、甲醇	石英，石墨等
	n 链烷系	苏打、石英			
	碳氢化合物	玻璃			

3．1．3．2 助磨剂的作用原理

从颗粒的破坏机理来看，在超细研磨过程中微颗粒的细化过程有两种情况：颗粒受外力的冲击和挤压使内部裂纹扩展形成的体积破裂和颗粒表面受到研磨而形成的剥落。前者是晶体内结合键的断裂，后者是晶体表面的薄弱部位在剪切力的作用下微小晶粒从大颗粒表层的分离。

微颗粒的形成过程是晶界不断断裂和新生表面不断形成的过程，在这一过程中存在能量的转换与表面不饱和键能的积累，高表面能的累积又将导致微颗粒的团聚和颗粒内部裂纹的重新闭合。在机械粉碎过程中，颗粒并不是可以无限制地磨细的。随着颗粒不断细化，其比表面积和表面能增大，颗粒与颗粒间的相互作用力增加，相互吸附、粘结的趋势增大，最后颗粒处于粉碎与聚合的可逆动态过程。颗粒表面积随能量输入的速率可用下式表示：

$$ds/de=k(s_{\infty}-s) \tag{3-15}$$

式中：ds/de 称为粉碎能量效率，s 和 s_{∞}分别代表过程中颗粒的比表面积和粉碎平衡时的比表面积，k 为系数，当 $s\rightarrow s_{\infty}$，能量效率趋于零。为解决粉碎过程中的聚合问题，降低平衡粒度、提高粉碎效率，有效的措施是在粉磨介质中引入表面活性剂物质，即助磨剂。任何一种有助于化学键破裂和阻止表面重新结合并防止微颗粒团聚的药剂都有助于超细粉碎过程。

许多研究表明，机械法制备超细粉体必须具备两个基本条件：①能量高度集中：②要

使用助磨剂。助磨剂对超细粉碎过程有非常显著的影响。

对于助磨剂的助磨作用机理，主要提出了两种学说。一是“吸附降低硬度”学说：助磨剂分子在颗粒上的吸附降低了颗粒的表面能或者引起近表面层晶格的位错迁移，产生点或线的缺陷，从而降低颗粒的强度和硬度，促进裂纹的产生和扩展：二是“料浆流变学调节”学说：助磨剂通过调节浆料的流变学性质和颗粒的表面电性等，降低浆料（如矿浆）的粘度，促进颗粒的分散，从而提高浆料的可流动性，阻止颗粒在研磨介质及磨机衬板上的粘附以及颗粒之间的团聚。前者首先由列宾捷尔（Rehbinder）和威斯特沃德（Westwood）提出，称之为“Rehbinder”或“Westwood”效应：后者是由克兰帕尔（kimpel）等人提出来的。

在磨机中，研磨区内的颗粒通常受到不同种类应力的作用，导致形成裂纹并扩展，然后被粉碎。因此，物料的力学性质，如在拉应力、压应力或剪切应力作用下的强度性质将决定对物料施加的力的效果。显然，物料的强度越低，硬度越小，粉碎所需的能量也就越少。根据格里菲斯定律，脆性断裂所需的最小应力与物料的比表面能成正比。显然，降低颗粒的表面能，可以减小使其断裂所需的应力，促进裂纹扩展。从颗粒断裂的过程来看，助磨剂分子在新生表面的吸附可以减小裂纹所需的外应力，促进裂纹的扩展。在裂纹扩展的过程中，助磨剂沿颗粒表面吸附扩散，进入新生裂纹内部的助磨剂分子起到了劈契的作用，防止裂纹的再闭合，加快粉碎过程进行。

颗粒的强度还与物料本身的缺陷有关，使缺陷（如位错等）扩大无疑将降低颗粒的强度，促进颗粒的粉碎。列宾捷尔首先研究了在有无化学添加剂两种情况下液体对固体物料断裂的影响。他认为，液体，尤其是水将在很大程度上影响碎裂，添加表面活性剂可以扩大这一影响，原因是固体表面吸附表面活性剂分子后表面能降低了，从而导致键合力减弱。

列宾捷尔等人提出的上述作用机理得到了一些实验结果的证实。例如，Boozer 等人研究表明，砂岩吸附油酸或油烯基胺等分子后，强度下降。

除了前述颗粒的强度和硬度等外，从湿式超细粉碎工艺来考察，影响磨矿效率和能耗的主要因素还有浆料的粘度、颗粒的分散状态、颗粒与研磨介质及磨机衬板（微细颗粒在研磨介质及磨机衬板上的粘附）之间的作用等等。这些因素都影响磨机内浆料的流动性。因此，改善磨机内浆料的流动性可以提高粉碎效率，提高产量或在产量一定时产出粒度更细的物料。

助磨剂改善干粉或料浆的可流动性，明显改变了物料连续通过磨机的速度，因而影响磨矿工艺过程：此外，流动性的变化改变了粒度在磨机中的分布以及钢球等介质的研磨作用：助磨剂通过保持颗粒良好的分散性阻止颗粒之间的相互粘结或团聚。从这个意义上说，助磨剂是能够降低料浆粘度，并提高料浆流动性的物质；从流变学观点来说，助磨剂是能够维持料浆的假塑性状态使其没有屈服应力或是降低稠的假塑性体料浆的屈服应力的物质。

在较稀的料浆中，添加助磨剂的效果甚微，因此，没有必要添加助磨剂：只有当料浆浓度较高，即呈现一价粉碎状态时，添加助磨剂才有显著的效果，也才有必要添加助磨剂。

由于助磨剂在粉碎过程中与物料之间所发生的表面物理化学过程相当复杂，同一种助

磨剂在不同物料粉碎过程中所表现出来的效果也不同，其使用量也有所不同。大量的研究和实践证明，选择合适的助磨剂会对整个生产过程起着显著的作用。

3．1．4．3　助磨剂的应用举例

在涂布浆料研磨工艺的研究过程中浆料的固体含量和粘度是一对突出的矛盾。固含量提高有助于产量的增加，但浆料粘度也随着增加使得系统难于正常运行。若以较低的固含量进行研磨，则带来的问题是：①产品的浓度太低，必须通过脱水处理后才能达到造纸厂的要求，超细浆料脱水困难、漏滤严重；②低浆料粘度下研磨会加剧研磨介质的磨损，造成成本增加。因此重点地对助磨剂的选择和添加参数进行分析探讨，以求达到高浓度低粘度的工艺过程，使产品浓度直接达到 70%以上，省略后续的脱水工艺，向造纸厂直接提供不沉淀的浆料。

重质碳酸钙原料，白度近 95%，密度 2.7g/cm^3。为雷蒙磨从块状方解石粉碎所得 325 目粉料，物料莫氏硬度为 3～3.5，粒度平均 20μ m，-2μ m 含量 15%。超细研磨机 3 台串联工作，分别填充直径 4mm、2mm 刚玉珠，填充率 60%。助剂为 XT－25 复合表面活性剂。

在无助磨剂的研磨过程中，配料固相浓度 63%，三台高速搅拌磨的介质填充率分别为：ϕ_1＝57%，ϕ_2＝59%，ϕ_3＝62.5%。其磨碎结果见表 3-13。

表 3-13　　未加助磨剂的磨矿结果

指标	第一级研磨	第二级研磨	第三级研磨
粘度/Pa·s	4.1	8	12
温度/℃	57	69	75
-2μ m 含量/%	45.50	51.00	65.50

表 3-14　　加助磨剂 XT-25 的磨矿结果

指标	第一级研磨	第二级研磨	第三级研磨
粘度/Pa·s	0.075	0.089	0.102
温度/℃	56	64	68
-2μ m 含量/%	67.2	80.5	93.6

由表 3-13 的数据看出，在未加助磨剂的条件下，磨矿效果不理想，并出现了一系列的问题：由于浆料流动性降低，高粘度的浆料大大增加了系统管道和进出口的阻力，并经常发生管道堵塞，影响生产的稳定。从最终产品的细度和产量来看，磨机的研磨效率也不高。

采用 XT－25 表面活性剂，做为助磨剂后配料浓度提高到 72.5%，添加量 2%，三台高速研磨机的刚玉珠填充率分别为 ϕ_1＝59%，ϕ_2＝62%，ϕ_3＝60%。其磨矿结果见表 3-14。

从试验结果可知，助磨剂的加入使浆料粘度急剧降低，同时提高了研磨效率。研究表明，助磨剂是通过以下几方面起作用：①助磨剂改善浆料的流变学性质和颗粒表面电性，进而降低了浆料粘度，促进了颗粒分散，在不降低固含量的条件下提高了浆料流动性。在

生产系统中大大减小了管道和各进出口阻力，使系统保持稳定；②提高了介质相对运动对浆料颗粒的冲击和研磨作用；③助磨剂分子在新生颗粒表面的吸附，大大降低了微颗粒表面的不饱和表面键能，防止了颗粒群体的团聚，降低浆料粘度，使研磨介质的作用有效地进行。

3．2 分　级

分级是将粒度不同的混合物料按粒度或按在介质中沉降速度不同分成若干粒度级别的过程。因此分级是物料按粒度分离的一种形式。根据分级的原理、设备及分级介质的不同，分级的方式有筛分分级、水力分级和气流分级。

3.2.1 筛分分级

3.2.1.1 筛分方法及其特点

将粒度不同的混合物料，通过单层或多层筛子分成若干不同粒度级别的过程，称为筛分。筛分作业广泛用于选矿、冶金、建筑、化工、磨料等工业部门。按照应用目的和使用场合不同，筛分作业可以分为若干种。

独立筛分——当筛分产品作为最终产品供给用户使用时；

准备筛分——当筛分作业是为下一道工序提供不同粒级的原料时；

辅助筛分——当筛分与粉碎设备配合使用时；

预先筛分——当筛分作业用于粉碎前将粒度合格的物料预先分出时；

检查筛分——筛分作业用于控制粉碎产品粒度时。

生产实践中，粉碎产品的粒度分布要比所要求的粒度范围更宽，不能满足最终产品粒度特性的要求，因此生产中粉碎设备一般与分级设备组合使用。

实践中，把粉碎设备与分级设备配合并且不合格的粗粒产品返回粉碎机进行再次粉碎的粉碎系统称为闭路粉碎系统。粉碎产品不经分级或不返回粉碎的粉碎系统称为开路粉碎系统。

筛分作业还可用于物料的脱水或分离矿浆，如选煤和洗矿的脱水及重介质选矿产物脱除介质等。在某些情况下，由于筛分物料的性质差别，筛分还可起到分选某些有用成分的作用，这种筛分称为选择筛分。

1）筛分分析和标准筛

为了获得物料的粒度分布特性需要进行筛分分析。筛分分析是将物料样品通过一系列不同筛孔的标准筛，筛分成若干个粒级，求得以重量百分数表示的粒度分布。标准筛是由一套筛孔大小有一定比例的、筛孔孔径和筛丝直径都按标准制作的筛子。标准筛筛孔尺寸有规律按一定比例逐渐变化构成筛序。各国都制定了不同的标准筛系列，常用的是国际标准筛和泰勒标准筛。标准筛由“基筛”和“筛比”两个参数决定，基筛是指作为基准的筛子，国际标准化组织（ISO）的标准筛是以 1 ㎜筛为基筛，美国泰勒筛以“目”（每英寸长度上的孔数）作为筛号，以 200 目为基筛，其筛孔尺寸为 0.075mm，丝直径为 0.053mm。筛比是指相邻筛子的筛孔尺寸之比，泰勒筛以 $\sqrt{2}$ 为主筛比，$\sqrt[4]{2}$ 为辅助筛比。

而国际标准筛以 $(\sqrt[20]{10})^3$ 和 $\sqrt[10]{10}$ 为主筛比，以 $\sqrt[20]{10}$ 和 $\left(\sqrt[40]{10}\right)^3$ 为辅助筛比。

ISO 系列与 Tyler 系列的比较见表 3-15。

此外还有法国标准筛（AFNOR）系列、日本标准筛（JIS）系列、德国标准筛（DIM）系列。目前我国尚未制定标准筛的国家标准。

表 3-15　　ISO 标准筛系列与 Tyla 标准筛系列比较

Tyler 系列		ISO 系列	Tyler 系列		ISO 系列
目	筛孔尺寸/mm	筛孔尺寸/mm	目	筛孔尺寸/mm	筛孔尺寸/mm
5	3.962	4.00	42	0.351	0.355
6	3.327	--	48	0.295	--
7	2.794	2.80	60	0.246	0.250
8	2.362	--	65	0.208	--
9	1.981	2.00	80	0.175	0.180
10	1.651	--	100	0.147	--
12	1.397	1.40	115	0.124	0.125
14	1.168	--	150	0.104	--
16	0.991	1.00	170	0.088	0.090
20	0.833	--	200	0.075	--
24	0.701	0.701	250	0.061	0.063
28	0.589	--	270	0.053	--
32	0.495	0.500	325	0.043	0.045
35	0.417	--	400	0.038	

2) 工业用筛

工业用筛大致上分振动筛和摆动筛两类。前者筛面有垂直振动运动，振动数在 600r/min 以上。后者的摆动方向沿筛面，摆动数在 400r/min 以下。图 3-5 为典型的振动形式。通常，附着性较差的毫米级粗料用振动筛，附着性较强 0.5m 以下的物料用摆动筛。

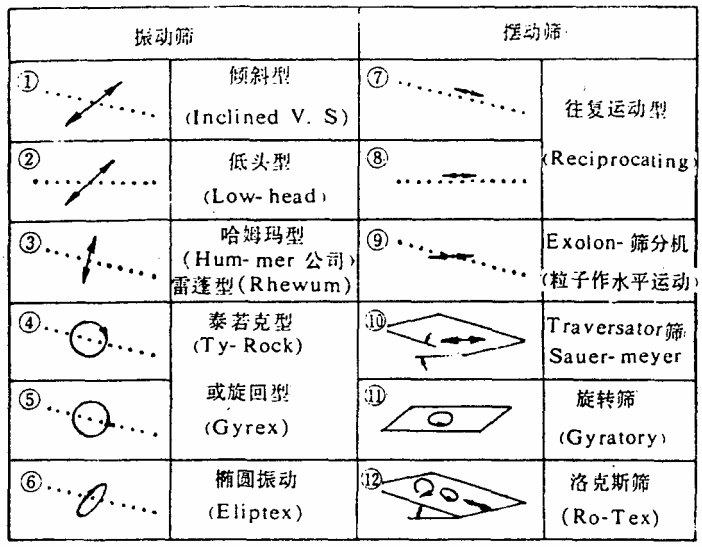


图 3-5　实用筛的各种振形

要使物料在筛面上分散并通过筛孔，物料和筛面间必须有相对运动，其效果取决于筛面的振动次数和振幅，以及振动加速度与重力加速度之比，即振动强度 K 必须大于 1：

$$K=r\omega^2/g \tag{3-16}$$

式中，r 为振幅，ω 为角速度。图 3-6 表示振动数一振幅一振动强度的关系。

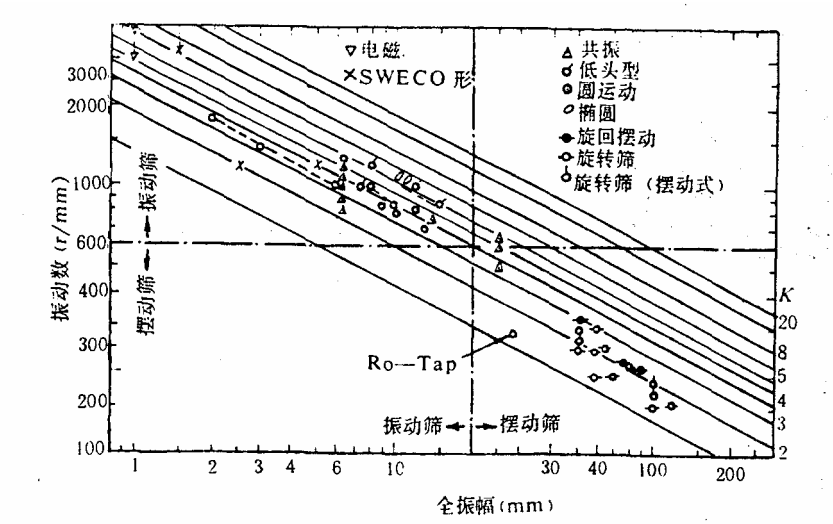
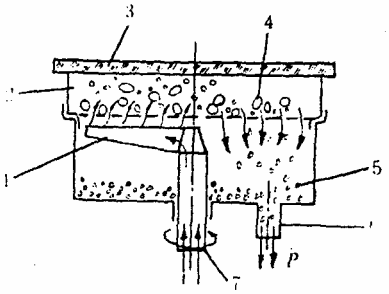


图 3-6　实用筛的振动数和振幅

此外，近年来还出现了一种利用气流作用分级细颗粒和粉状物料的气流筛。其原理如图 3-7 所示，空气在负压作用下通过旋转喷嘴扫过筛面，使物料分散，同时将细粒子带过筛网，实现干式分级。其特点是由电成形法制成的筛孔小至 5μ m 的微孔筛也可实现分级。



1 一旋转喷嘴；2 一筛框；3－玻璃盖 4 一粗颗粒；
5－细颗粒；6 一空气出口（负压）；7 一空气入口

图 3-7　气流筛原理

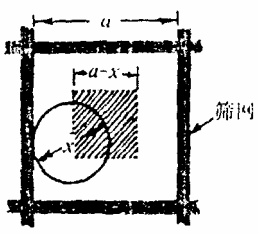


图 3-8 颗粒通过概率

3．2．1．2 筛分原理

1) 筛分概率

理论上讲，小于筛孔的颗粒均能通过筛孔而进入筛下，实际筛分过程中由于受多种因素的影响和制约，小于筛孔的细颗粒即使到达筛面与筛孔接触，也不一定能透过筛孔，即

筛分过程是一个随机过程。由于影响因素复杂，对单个颗粒透筛的预测是十分困难的，一般以统计的原理来分析颗粒透筛的可能性。

Gaudin 提出，当球形颗粒碰撞在图 3-8 所示的正方形筛孔上时，只有当颗粒（球）的重心处于虚线范围内时才能通过，颗粒通过概率 P 可由下式确定：

$$P = \frac{(a-x)^2}{a^2} = \left(1 - \frac{x}{a}\right)^2 \tag{3-17}$$

式中，x 表示颗粒直径，mm；a 为筛孔尺寸，mm。

当 N 个颗粒分别与筛孔碰撞一次时，有 NP 个颗粒通过筛孔，而(N-NP)个颗粒残留于筛上。如 N(1－P)个颗粒再次碰撞筛孔，则残留 $N(1-P)^2$ 个。同理，第 i 次碰撞，就残留 $N(1-P)^i$ 个颗粒。筛上残留的颗位数 $N(1-P)^i$ 与原颗粒数之比称为筛上残留率，以下式表示

$$\gamma_i = \frac{N(1-P)^i}{N} = (1-P)^i = \left[1 - \left(\frac{a-x}{a}\right)^2\right]^i \tag{3-18}$$

以 x /a 为横坐标，γ_i 为纵坐标，i 为参数可作出残留率曲线，此曲线即称为部分分离效率曲线（图 3-9）。由图可知，x /a＝1 时，与筛孔同等大小的颗粒不能通过筛网，x /a 值越小，越易通过。而且，颗粒与筛网碰撞次数 i 越多，越易分离。

实际表明，物料粒度小于筛孔的 3/4 的颗粒容易透过筛孔，被称为易筛粒；而大于筛孔 3/4 的颗粒，因透筛困难，称为难筛粒。

对式(3-18)取对数得

$$\ln\gamma_i = i\ln\left[1 - \left(\frac{a-x}{a}\right)^2\right] \tag{3-19}$$

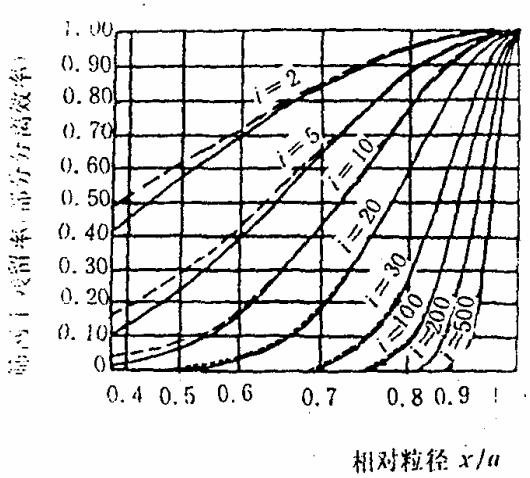


图 3-9　筛分分离效率曲线

将右项级数展开，则

$$\ln\left[1-\left(\frac{a-x}{a}\right)^2\right]=-\left(\frac{a-x}{a}\right)^2+\frac{1}{2}\left(\frac{a-x}{a}\right)^4-\frac{1}{3}\left(\frac{a-x}{a}\right)^6+\cdots \tag{3-20}$$

因 [(α −x)/α] <1，故仅取第一项，则得

$$\ln\gamma_i\approx -i\left(\frac{a-x}{a}\right)^2 \tag{3-21}$$

按上式计算的结果如图 3-11 虚线所示，当 i>10 时已足够接近。

相应于 $\gamma_i=0.5$ 的粒径 $x_{0.5}$ 为中位径，由式（3-20）可得

$$\ln 0.5=-i\left(1-\frac{x_{0.5}}{a}\right)^2$$

$$x_{0.5}=a-\frac{0.832a}{\sqrt{i}} \tag{3-22}$$

上式表明，对于给定的筛网，分级粒径 $x_{0.5}$ 是随碰撞次数 i 而变化的。就碰撞次数而言，间歇式分级的 i 与分级时间 t 成正比，而连续式分级则与筛网长度 L（图 3-12）成正比。如取ε_t，ε_L 分别为单位时间或单位长度的试行数，则

间歇式分级　　$i=\varepsilon_t t$

连续式分级　　$i=\varepsilon_L L$ (3-23)

将式（3-23）代人式（3-22）得

$$x_{0.5}=a-\left(\frac{0.832a}{\sqrt{\varepsilon_t}}\right)\frac{1}{\sqrt{t}} \tag{3-24}$$

$$x_{0.5}=a-\left(\frac{0.832a}{\sqrt{\varepsilon_L}}\right)\frac{1}{\sqrt{L}} \tag{3-25}$$

由实验求得 L 和 $x_{0.5}$，并作 $x_{0.5}$ 与 $1/\sqrt{L}$ 的关系图。由图中直线斜率可求ε_L，截距即为 a。ε_L 反映筛机的性能。以上述理论为基础制得的实用筛机称为概率筛机。

2) 筛分效率

筛分作业中常以处理能力和筛分效率来衡量其工作状态。筛分效率是一种质量标准，以实际得到的筛下产物量与入筛物料中所含粒度小于筛孔的物料量的比的百分数表示。筛分效率越高，筛分越完全。

$$E=\frac{C}{Q*\frac{\alpha}{100}}*100\%=\frac{C}{Q\alpha}*10^4\% \tag{3-26}$$

式中：E——筛分效率，%；

C——筛下产物重量；

Q——入筛原物料重量；

α ——入筛原物料中小于筛孔级别的物料含量，%。

但在连续生产过程中，公式中的Q、C很难测定，不便于应用。为此，在图 3-10 的筛分过程中，设 Q、C、T 分别表示入筛原料、筛上产物及筛下产物的重量，而α 、β 、ϑ 分别表示其中小于筛孔的物料含量（%）。根据物料平衡原理可求得筛分效率的计算式：

$$E=\frac{\beta(\alpha-\vartheta)}{\alpha(\beta-\vartheta)}\times 100\% \qquad (3\text{-}27)$$

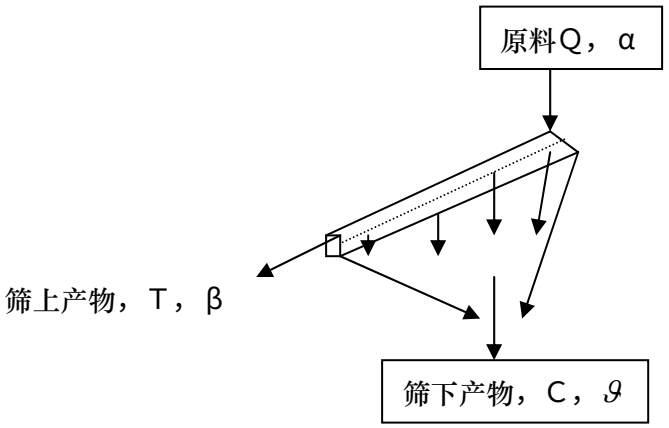


图 3-10　筛分过程示意图

在实际中α 、β 、ϑ 均可通过取样和筛分分析求出。(根据物料中最大粒度得到取样重量后进行筛分分析)

用小于筛孔的所有物料来计算筛分效率，其结果称总筛分效率；只用小于筛孔物料的个别粒级或几个粒级计算，则称为部分筛分效率。

全部小于筛孔的物料包括了易筛粒和难筛粒，所以，总筛分效率是由这两种粒子的筛分效率组成。如部分筛分效率是用易筛粒求得，显然，部分筛分效率大于总筛分效率，而难筛粒的总分筛分效率总是小于总筛分效率。

3) 筛分动力学

在松散物料的筛分过程中，筛分开始后，易筛粒很快通过筛孔，此时筛分效率很高；随着筛分时间的延长，筛面上的易筛粒愈来愈少，以至只有难筛粒存在时，筛分效率就愈来愈低了。这种筛分效率随时间的变化可以用筛分速率的微分方程表示：

$$\frac{dw}{dt}=-\kappa w \qquad (3\text{-}28)$$

式中，W——某一时刻存在于筛面上但比筛孔小的物料重量；，

t ——筛分时间；

k——为比例系数；

负号表示物料量是随筛分时间增长而减少的。

对上式进行积分，并利用筛分边界条件：筛分开始时 t=0,W=W_0,可得：

$$\frac{W}{W_0}=e^{-kt} \tag{3-29}$$

上式表示筛下级别产物在筛上产物中的占有率，显然筛分效率

$$E=1-\frac{W}{W_0}=1-e^{-kt} \tag{3-30}$$

此式表明了筛分效率与筛分时间的关系，就是筛分动力学方程。

实践应用中由于过程受物料性质和筛分工作条件的影响，须对上述公式进行修正，即；

$$E=1-e^{-kt^n} \tag{3-31}$$

n 为与物料性质、筛分条件有关的参数。

对上式进行变换，并两次取对数可得：

$$\lg(\lg\frac{1}{1-E})=n\lg t+\lg(k\lg e) \tag{3-32}$$

利用上式可求得动力学方程的参数 k,n，

3.2.2 水力分级

湿式分级是利用颗粒在液体介质流中沉降的速度差，或运动轨迹的不同进行分级的过程。湿式分级所用的介质最常用的是水，所以又称为水力分级。

在湿式分级过程中，作用于颗粒的力有：阻力、浮力、重力、离心力、惯性力、静电力、磁力、摩擦力、碰撞力、附着力等。水力分级就是利用颗粒在介质中所受的这些力中的一种或几种力的组合而进行的。

工业生产中水力分级一般用来处理 1 ㎜以下的细粒级物料。

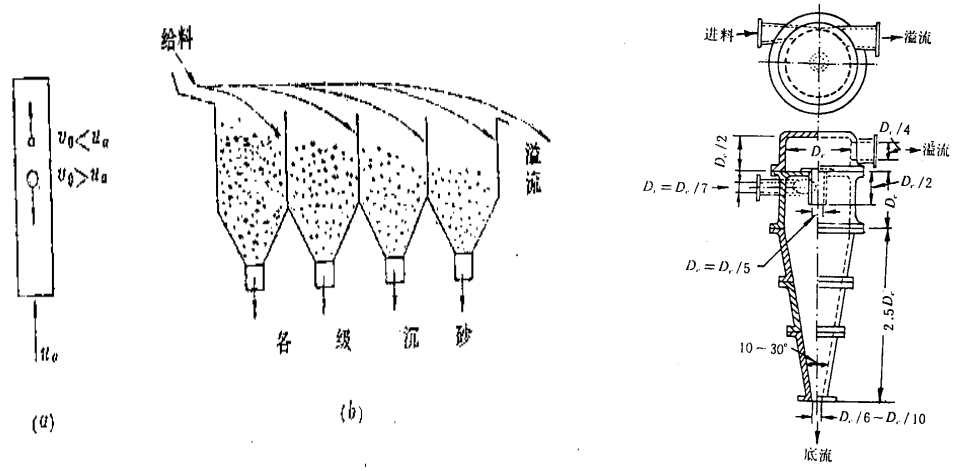


图 3-11 水力分级中分级介质运动的三种形式

水力分级中分级介质的运动有**三种形式（图3-11）**：

一是介质的流动方向与颗粒沉降方向相反的垂直上升介质流（a）；

二是水平介质流（b）；

三是旋转介质运动流（c）。利用垂直上升介质流进行分级时，颗粒在介质中的运动速度 V 等于颗粒在静止介质中的沉降末速与上升介质流速之差，即：$V=V_0-U_a$，当 $V_0>U_a$ 时，颗粒在介质中下沉；$V_0<U_a$ 时，颗粒在介质中上升；$V_0=U_a$ 时，颗粒在介质中悬浮。

因此，沉降末速大于上升介质流速的颗粒，都将下沉到分级设备的底部，作为沉砂或底流排出；所有沉降末速小于上升介质流速的颗粒，随介质一同上升并从上端溢出，称之为溢流。若需分出两种以上的粒级产物，可将每次分级所得的溢流产物（或底流产物），在流速渐减（或渐增）的上升介质流中依次进行多次分级。

利用水平介质流进行分级时，颗粒在水平方向的速度与水流速度大致相同，而在垂直方向，依据颗粒粒度（密度和形状）的不同而有不同的沉降速度，从而导致不同粒度的颗粒，在经历分级过程时具有不同的运动轨迹。沉降速度越大的颗粒，其运动轨迹越陡。所以粗颗粒在距给料口较近处最先沉到底部，细颗粒则在距给料口较远处落到底部。沉降速度最小的颗粒，将随水平介质流而成溢流。常用的设备有螺旋分级机等。

为了提高分级效果和得到多个分级产品，上升介质流和水平介质流常联合应用于同一分级设备。如水力分级箱等。

利用旋转介质流进行分级，目的是给分级过程提供一个离心力场，从而使分级过程得到强化。在旋转流中，不同粒度的颗粒是根据径向速度的差别，得以分成粗、细两种不同粒度的产物，而介质流的向心速度则是决定分级粒度的基本因素。利用旋转介质流分级的曲型设备有水力旋流器、卧式沉降离心脱水机等。

湿式分级机理与干式基本相同。由于流体介质密度和粘度相当大，因此湿式颗粒的沉降速度仅为干式的数十分之一。而且，影响干式分级效率的因素如颗粒的相互碰撞及壁效应；颗粒的附着和聚集等明显地减小。因此，湿式分级的优点为：(l) 微细颗粒在液体中易分散，分级精度高；(2) 沉降速度小．现象变化迟缓，分级范围狭窄；(3) 以稀料浆状态处理，供料输送等操作简便。缺点：(1) 分级产物为湿状，为制得干粉要有干燥过程，往往形成干燥固结；(2) 因沉降速度小，单位面积产量低；(3) 对于可溶解于分散介质的物质和易变质的物质不适用。

3.2.3 气流介质分级

气流介质分级主要用于超细粉碎粉体的分级，由于气流介质分级时物料是干的，也称为干式分级

1) 干式分级机理

干式分级通常是利用颗粒在气流中沉降速度差，或者说利用轨迹不同来进行的。作用于颗粒的力有：阻力、浮力、重力、离心力、科里奥利力、惯性力、静电力、磁力、摩擦力、对撞力、附着力等。分级机即是利用这些力中的一种或几种力的组合而制成的。

几种气流分级机在机理上的差别大致如图 3-12 所示。

图 3-12（a）为利用颗粒沉降速度与气流的平衡进行分级，u_t 为颗粒在静止气流中的沉降速度，u 为分级区气流速度，颗粒以（$u-u_t$）速度沿气流方向运动。如果 $u<u_t$，

则颗粒朝重力方向运动；若 $u>u_t$ ，颗粒顺气流方向运动；若 $u=u_t$，则颗粒在气流中处于

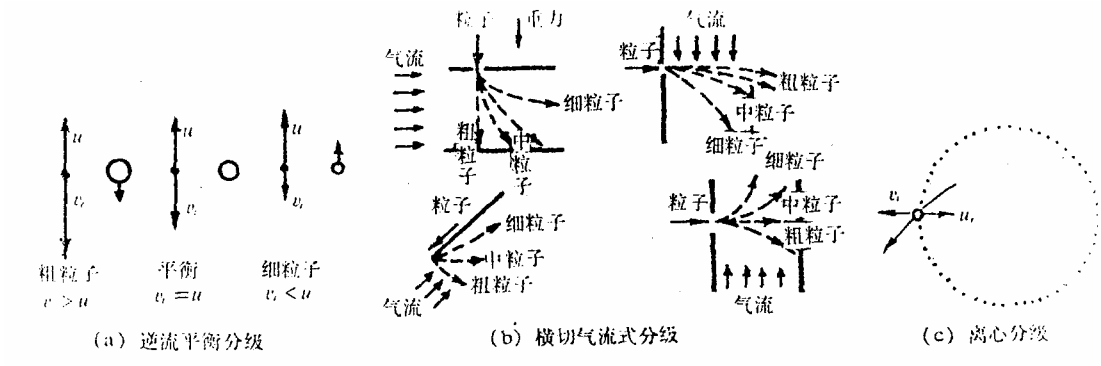


图 3-12 气流分级机理

静止状态，此时的颗粒直径即为分离界限。

图 3-12（b）为颗粒受横切气流作用，利用不同颗粒具有不同运动轨迹进行分级。

图 3-12 (c) 为离心分级，即处于离心力场中的颗粒，利用径向速度的平衡进行分级。具有 $v_t>u_r$ 的粗颗粒朝外侧运动，反之，具有 $u_t<u_r$ 的细颗粒朝内侧运动，从而实现粗、细颗粒分级。

气流分级机的分级过程可归纳为：

(1) 分散：将附着或凝聚在一起的颗粒聚集体分散成单个颗粒；

(2) 分离：组合各种力的作用，使颗粒获得速度差，实现粗、细颗粒分离；

(3) 捕集：从气流中分离与捕集颗粒；

(4) 卸出。

2) 气流介质分级应具备的基本条件

由于颗粒不可能充分分散；形状不同的颗粒在气流中流动混乱、相互干扰；速度分布不均、壁效应或静电作用的影响，使颗粒运动复杂；颗粒相互排斥、再分散、再混合，以及在分级过程中的粉碎作用等因素均影响分级效果。

随着超微粉碎技术的开发，超微分级技术也得到了相应的发展。由于超微细颗粒粒径小至微米级以下，表面能大，更易于聚集。因此，为实现高回收率和高精度分级，气流分级装置必须尽可能达到：（1）物料充分分散；（2）分离作用力既瞬时作用于点或线上，又持久作用于整个分级区域内；（3）对气流作整流处理，避免产生局部涡流；（4）分离出的颗粒应立即卸出，避免再混合。

3) 超细分级原则和方法

(1) 迅速分级

根据前述逆流平衡分级原理可知，当 $u>u_t$，细颗粒上升，上升速度 $u_f=u-u_t$，则滞留时间（图 3-13a）为

$$t_f = \frac{H_1}{u_f} = \frac{H_1}{u - v_t} \tag{3-33}$$

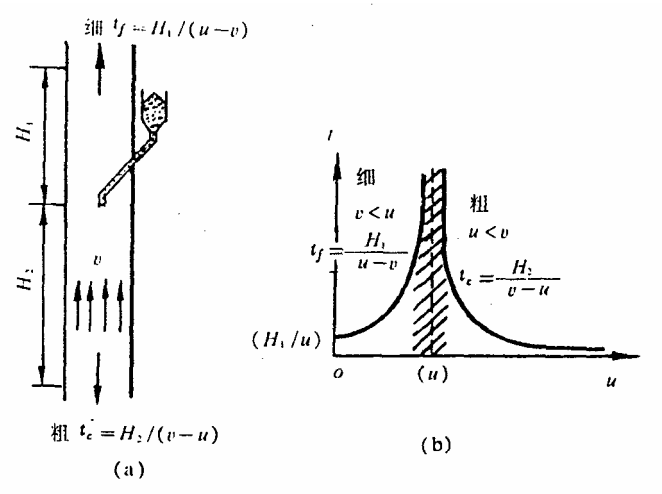


图 3-13 迅速分级原理

当 u< u_t时，粗颗粒下降，下降速度 u_c=v_t－u，则滞留时间（图 3-13a）为

$$t_c = \frac{H_2}{u_c} = \frac{H_2}{v_t - u} \tag{3-34}$$

显然，愈接近于分级界限的颗粒，滞留的时间愈长，也就是说，在分级过程中这些颗粒的浓度会不断增加，并产生聚集效应（图 3-13b）。因此，必须采取“迅速分级”的措施，以减少颗粒滞留时间，使临界颗粒迅速离开分级区。例如采用高精度微量加料，分级前预先高度分散颗粒等。

(2) 减压分级

减压下重力分级原理　对于粒径为 D_p的颗粒，在粘度为μ 的流体中沉降，在雷诺数较小的层流条件下，即颗粒在 Stokes 区的沉降速度为

$$u_{ms} = \frac{g(\rho_p - \rho)}{18\mu} D_p^2 \tag{3-35}$$

但是，对于超细分级而言，当颗粒粒度小于或等于气体分子的平均自由行程长度 λ_m 时，由于颗粒周围产生分子滑动而使颗粒受的阻力减小，因此，在重力场中颗粒沉降速度须作 Cunningham 修正，即：

$$u = C_c \frac{g(\rho_p - \rho)}{18\mu} D_p^2 \tag{3-36}$$

式中，Cunningham 修正系数为

$$C_c = 1 + \left[2.46 + 0.82\exp\left(-0.44\frac{D_p}{\lambda_m}\right)\right]\frac{\lambda_m}{D_p} \tag{3-37}$$

$$0.05 < \frac{\lambda_m}{D_p} < 67 \tag{3-38}$$

对于 20℃空气

$$\lambda_m \doteq \frac{6.60}{P} \tag{3-39}$$

式中，P 为压力 (kPa)。

以沉降速度为参数，考虑 Cunningham 修正时压力与粒径的关系如图 3-14 所示。以颗粒密度 2100kg/m^3，粒径 5μ m 的颗粒为例，常压下的沉降速度可由横坐标 D_p=5 μ m 处作垂线与由纵轴 10lkPa 处作水平线相交而得，通过该交点的沉降速度值为 1.59 ×l0^{-3}m/S。在 2.67kpa 下的颗粒粒度，可由 2.67kPa 处作水平线与 1.59×10^{-3}m/S 线相交，由交点即可求得与常压时 5μ m 颗粒具有相同沉降速度时的颗粒粒径为 2.5μ m。即常压下具有分级粒径 5μ m 的分级机，如果在 2.67KPa 下操作，分级粒径将下降至 2.5μ m。粒径越细，在常压附近颗粒沉降速度受的影响越显著。一般减压可使分级粒度下降至 1/10 以下，因此，减压分级对于细颗粒和超细颗粒的分级十分有利。

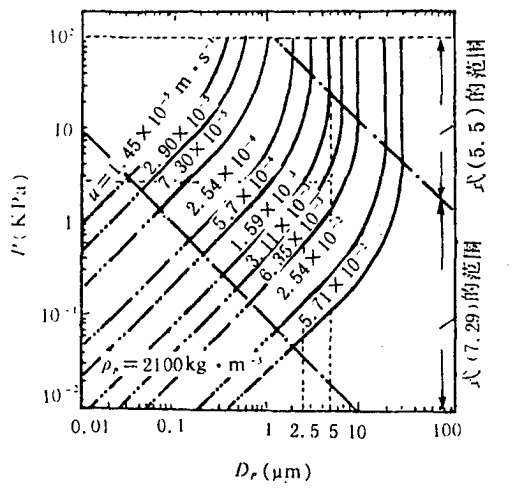


图 3-14　按式 3-37 确定的压力与粒径的关系

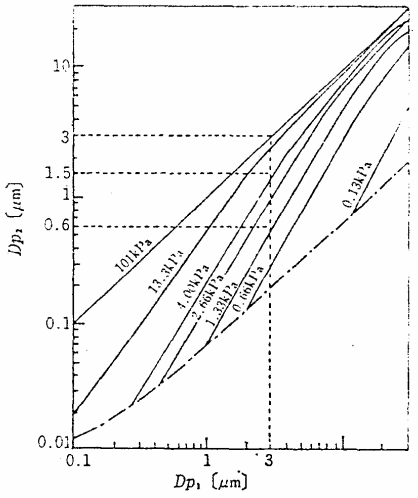


图 3-15　式 3-44 D_{p1} 与 D_{p2} 的关系曲线

减压下离心力分级原理在离心力场中颗粒的分级粒径可由颗粒离心惯性力 F_c 与空气粘性阻力 F_d 的平衡关系求得：

假设为球形颗粒，并在 Stokes 区，则

$$F_c=(\rho_p-\rho)(\pi/6)D_p^3\gamma\omega^2 \tag{3-40}$$

$$F_d=3\pi\mu D_p u \tag{3-41}$$

考虑 Cunninghm 修正，则

$$Fd=3\pi\mu D_p u\times 10^{-6}/C_c \qquad (3\text{-}42)$$

由式（3-42）与式（3-44）相等，可得分级粒径：

$$D^2_p=18\mu u/[C_c(\rho_p-\rho)\gamma\omega^2] \qquad (3\text{-}43)$$

如考虑在同一装置内，具有同一沉降速度的颗粒有相同的运动状态，那么，常压下粒径为 D_{p1} 的颗粒与某气压 kPa 下粒径为 D_{p2} 的颗粒具有相同沉降速度时，则有如下关系式

$$D_{p2}=(C_{c1}/C_{c2})^{0.5}D_{p1} \qquad (3\text{-}44)$$

式（3-44）的关系如图 3-17 所示。图中点划线表示式（3-44）的下限范围。例如，与常压下 3μ m 颗粒具有相同沉降速度时，气压为 4KPa 时粒径为 1.5μ m；气压为 1．33kPa 时粒径为 0.6μ m。显然，气压越低，则粒径越细，Cunningham 效应越大，由式（3-44）预测的分级粒径越小。利用这一现象可望改善现有分级机的性能。

(3) 离心逆流式分级

目前应用最广泛的涡轮型超细气流分级装置就是应用减压下离心力分级原理进行分级的，由于气流与离心力方向相反，故称离心－逆流式分级。图 3-16 为其工作原理，涡轮型分级转子旋转时，粗颗粒在离心惯性力作用下甩向转子外缘，而细颗粒却在气流力(由负压形成)带动下向涡轮中心作逆向运动，从而加强了分级作用。图示的涡轮上还附设有分散物料用叶片，以强化分级前对颗粒的分散作用。

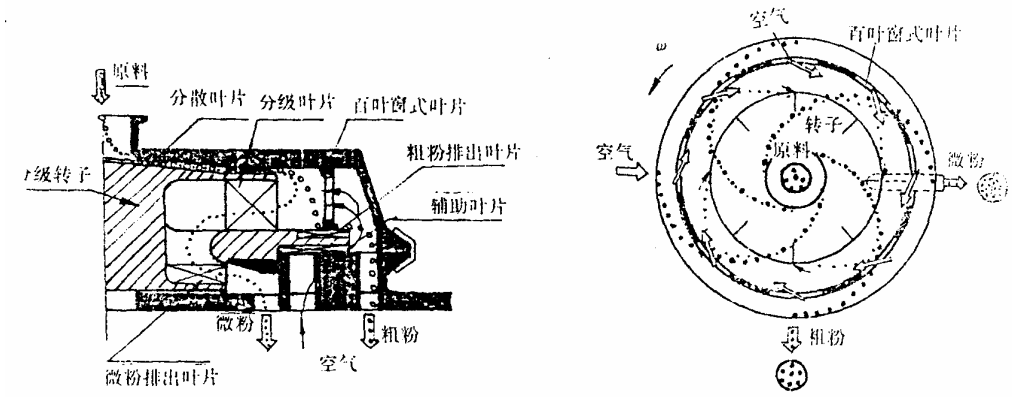


图 3-16　　离心逆流式分级原理

3. 2. 4 分级效果的评价

如果将任一物料群颗粒按某一粒度 d_0 进行分级，分级过程完成后，在粗粒级中未混入小于该粒度的颗粒，同时在细粒级中也未混入大于该粒度的颗粒，此时，按粒度的分级进行得很完全，称为理想分级。此时的分级效率为 100%。实际中由于受分级介质流的紊动作用、旋涡搅动、颗粒的密度及形状差异等诸因素的影响，分级后将有部分粗粒混入到细粒产物中去，而部分细粒也会混入到粗级别产品中去，这种不同粒度颗粒在对立产物中的混杂，反映了分级过程的不完善性。

3.2.4.1 粒度分配曲线

以粒度为横坐标，各粒级在粗粒级或细粒级中的分配率为纵坐标，绘出的表示分级效果的曲线称为分配曲线。分配率 50%所对应的粒度即为分级粒度。曲线越陡表示分级效率越高（图 3-17）

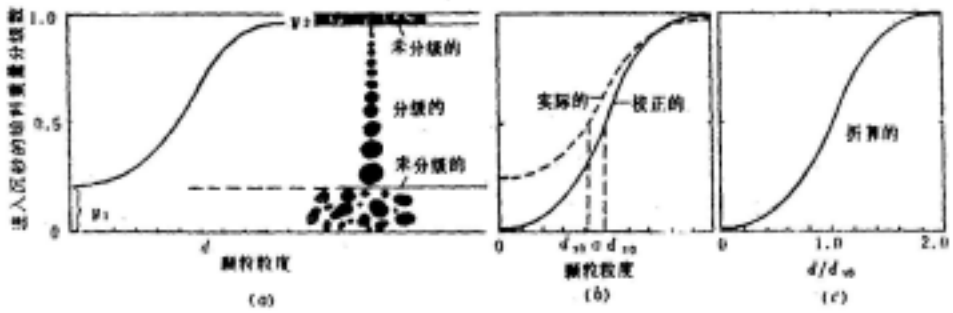


图 3-17 分级时的分配曲线

a—分级特征，b—分配曲线，c—折算曲线

由于受分级过程各种因素的影响，在分级产品中（粗粒级和细粒级）均存在未分配物料，因而实际的分配曲线为图 3-17a。实际应用中，为真实评价分级效果，应绘成校正曲线。

校正时按粗级别计：

$$t_c = \frac{(t-y_1)}{1-(y_1+y_2)} \tag{3-45}$$

式中，t_c—校正的分配率

t —实际的分配率

y_1、y_2—分级产品粗、细级别中未分级的物料分数。分级粒度应为从校正分配曲线上得到的 d_{50}。

将各粒度被分离粒度除时，可得到折算的分配曲线，如图 3-17c。

利用分离曲线确定分离粒度是国内外广泛使用的方法，并可用偏差 E_P 表示分级效率

$$E_p = \frac{d_{75}-d_{25}}{2} \tag{3-46}$$

式中 d_{75}，d_{25}——分别为分配率 75%和 25%所对应的粒度。

显然，E_P 值越小，表明分级效率越高。

3.2.4.2 分级效率

将某一粒度分布的粉体物料进行分级，分成粗粒级和细粒级两部分，则根据牛顿分级效率计算方法，其分级效率为：

$$\eta_f = \frac{\text{粗粒中实有的粗粒量}}{\text{原料中实有的粗粒量}} - \frac{\text{粗粒中实有的细粒量}}{\text{原料中实有的细粒量}} \tag{3-47}$$

实际分级过程中设：

η_f：分级效率，%

α：入料中小于规定粒度的粒子含量，%；

β：细粒级产物中小于规定粒度的粒子含量，%；

γ：分级后细粒级产物中的固体产率，%；

θ：粗粒级产物中小于规定粒度的粒子含量，%；

Q：代表原料量；C：代表细粒级物料量；T：代表粗粒级物料量。

根据分级过程的物料平衡有：

$$Q=T+C$$

$$Q\alpha=T\beta+C\theta \tag{3-48}$$

将上式进行变换，并根据牛顿分级效率计算式，可得：

$$\eta_f=\frac{(\alpha-\theta)(\beta-\alpha)100}{\alpha(\beta-\theta)(100-\alpha)}\times100\%=\frac{\gamma(\beta-\alpha)}{\alpha(100-\alpha)}\times100\%=\gamma\frac{\beta}{\alpha}-\gamma\frac{100-\beta}{100-\alpha} \tag{3-49}$$

从公式可知，上式中第一项是细粒级产品中细粒的回收率，第二项是粗粒在细粒级产品中的回收率。可见，分级效率也可以说是细粒级产品中细粒的回收率与粗粒回收率的差值。

细粒级产品中粗粒的回收率表示粗颗粒的混入对溢流产物质量降低的影响。

3.2.5 粉碎产品粒度特征

工业生产中被粉碎物料产品，是一群粒度分散、大小不一的混合颗粒群。粉体的粒度特性包括粉体的粒度及其分布、比表面积、形状特征等。对被粉碎物料的粒度特性的定性和定量描述是粉碎工程的基本内容之一。被粉碎物料的粒度大小和粒度分布是评价粉碎工艺和粉碎设备性能的重要参数之一，也是选择分级工艺和设备的基本依据之一。粉碎产品的粒度大小及其分布是粉碎产品的重要性能指标。

3.2.5.1 粒度分布

所谓粒度分布即粉体中各粒度区间的颗粒含量占总量的比例。了解和控制粉体的粒度分布在实际粉体应用中往往具有重要意义。

1) 累积分布和分布密度

若将粒径 d_p 作为随机变量，当其取值小于任意指定的 D_p 这一事件具有概率 $P\{dp<Dp\}$，且此概率仅与 D_p 值有关，即它是 D_p 的函数 $F(D_p)$，则可表示为

$$P\{dp<Dp\}=F(D_p)$$

如果在ΔD_p区间里有

$$\Delta F(D_p)=\frac{F(D_p+\Delta D_p)-F(D_p)}{\Delta D_p} \tag{3-50}$$

且

$$\lim_{D_p \to 0} F(D_p) = F'(D_p) = f(D_p) \tag{3-51}$$

则函数 $F(D_p)$称为随机变量 d_p 的累积分布函数，函数 $f(D_p)$称为 d_p 的分布密度或频率分布函数。

在粒度分析中，通常以累积筛余（大于某一筛孔尺寸的颗粒质量百分数）或累积筛下（小于某一筛孔尺寸的颗粒质量百分数）来表示累积分布。

2) 粒度分布的表示方法

(1) 列表法

将粉体粒度分析数据列成表格，分别计算出各粒级的百分数和累积筛下(或累积筛余)百分数，这种方法称为列表法，如表 3-16 所示。这种方法的特点是量化特征突出，但变化趋势规律不是很直观。

表 3-16　　粒度分布数据表

粒度/μ m	质量/g	频率分布/%	累积分布	
			累积筛余/%	累积筛下/%
＞100	18	9.0	9.0	100
100～80	30	15.0	24.0	91.0
80～60	55	27.5	51.5	76.0
60～40	46	23.0	74.5	48.5
40～20	32	16.0	90.5	25.5
＜20	19	9.5	l00	9.5

(2) 图示法

图示法是描述粉体粒度分布的重要方法之一。常用的粒度分布图示法有矩形图、扇形图和分布曲线等。

根据表 3-16 中数据绘制的粒度分布矩形图如图 3-18。图中每个矩形的面积表示相应粒度级别的含量百分数。

若将粉体视为粒度连续的，则当测量区间ΔD_p 足够小时，图 3-18 中的矩形宽度足够窄。从微分角度看，$\Delta D_p \to 0$ 时，$\Delta F(D_p)$的极限值为 $f(D_p)$，且 $f(D_p)$关于 D_p 连续，那么上面的矩形图就变为粒度分布密度曲线，如图 3-19 (a)。

将分布密度函数 $f(D_p)$进行积分，可求得整个粒度区间内任意粒度的累积筛下百分数

$$F(D_p) = \int_{D_{pmin}}^{D_p} f(D_p)\mathrm{d}(D_p) \tag{3-52}$$

累积筛余可用下式求得:

$$R(D_p) = 100 - F(D_p) = 100 - \int_{D_{pmin}}^{D_p} f(D_p)\mathrm{d}(D_p) \tag{3-53}$$

据此绘出的粒度分布曲线为累积分布曲线，见图 3-19 (b)。

可以看出，对于任一粒径 D_p，总有

$$R(D_p) + F(D_p) = 100 \tag{3-54}$$

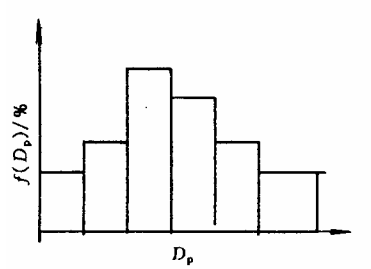


图 3-18　频率分布矩形图

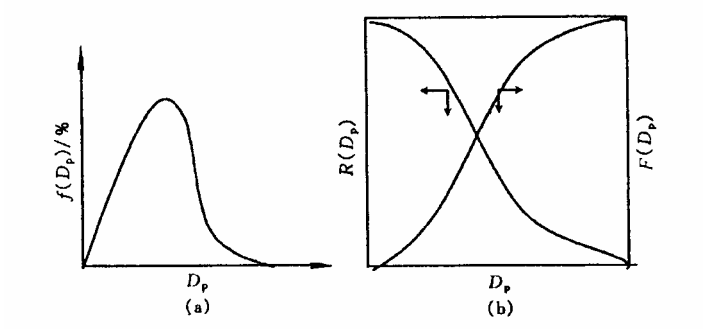


图 3-19　粒度分布曲线

(a)频率分布曲线 (b)累积分布曲线

(3) 特性函数法

特性函数法是根据粉体的粒度分析数据，通过数学方法将其整理归纳出足以反映其粒度分布规律的数学表达式。这种数学表达式称为粒度分布特性函数，它为粒度分布分析提供了简单的数学形式，能更准确地表达粒度分布规律，便于进行数学运算及应用计算机进行数据处理，还可用于计算粉体的比表面积、平均粒径及分级效率等参量。

迄今为止，不同研究者提出了许多描述粒度分布的特性函数式。常用的粒度分布特性函数有:

①高登—舒曼（Gaudin-Schuhman）分布函数（G-S 分布函数）

Gaudin 和 Schuman 等人提出了如下特性函数式:

$$F(D_p) = 100\left(\frac{D_p}{D_{pmax}}\right)^m \tag{3-55}$$

式中　D_{pmax} ——上限粒径；　m ——与物料性质有关的常数

若以累积筛余表示，则上式可写成

$$R(D_p) = 100\left[1 - \left(\frac{D_p}{D_{pmax}}\right)^m\right] \tag{3-56}$$

指数 m 决定曲线的凹凸程度。m=1 时，为直线；m<1 时为双曲线；m>1 时为抛物线，如图 3-22。通常球磨机粉磨产品的 m 值多为 0.7～1.0。

② Rosin－Rammler 分布函数（R－R 分布函数）

1933 年，Rosin 和 Rammler 等人通过对煤粉、水泥等物料的粉碎实验研究，提出了下面的粒度分布函数式：

$$R(D_p) = 100\exp\left[-\left(\frac{D_p}{D_e}\right)^n\right] \tag{3-57}$$

式中 D_e——特征粒径，表示粉体的粗细程度

n ——均匀性系数，表示该粉体粒度分布范围的宽窄程度。n 值越小，粒度分布范围越宽；反之亦然。粉尘和粉碎产物的 n 值往往小于 1。

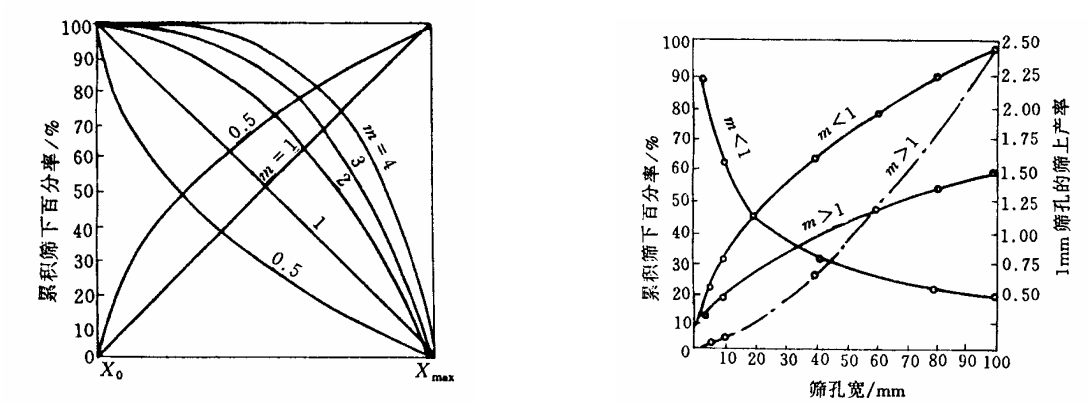


图 3-22　　不同 m 值的分布曲线

当 n＝1，$D_p=D_e$时，则

$$R(D_p=D_e)=100e^{-1}=100/2.718=36.8 \tag{3-58}$$

即：D_e为 $R(D_p)$＝36.8%时的粒径。

将式（3-57）两边取二次对数，可得

$$\lg\left[\lg\frac{100}{R(D_p)}\right] = n\lg\left(\frac{D_p}{D_e}\right) + \lg\lg e$$
$$= n\lg D_p + C \tag{3-59}$$

式中　　C=lglge－nlgD_e

式（3-59）表明，$\lg\left[\lg\frac{100}{R(D_p)}\right]$与$\lg D_p$呈线性关系，所以，根据测试数据，分别以 $\lg D_p$ 和 $\lg\left[\lg\frac{100}{R(D_p)}\right]$作为横、纵坐标作图可得一直线，该直线的斜率即为 n 值。另外，由 $R(D_p)$

=36.8%可求得 D_e。

③ 对数正态分布函数

对数正态分布函数的分布函数为:

$$F(\ln D_p)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g}\int_0^{\ln D_p}\exp\left[-\frac{(\ln D_p-\ln D_g)^2}{2(\ln\sigma_g)^2}\right]d(\ln D_p) \tag{3-60}$$

将上式化为标准正态分布形式，可得

$$\sigma_g = D_{p84.13}/D_{50} = D_{50}/D_{P15.87} \tag{3-61}$$

式中 $D_{P84.13}$——累积筛下为 84.13%的粒径

D_{50} ———中位径

$D_{p15.87}$——累积筛下为 15.87%的粒径

判断粉体的粒度分布是否符合对数正态分布，只需根据测试分析数据在对数正态概率纸（即纵坐标为正态概率坐标，横坐标为对数坐标）上作图，若图象为一直线，则符合对数正态分布。如图 3-23 所示。

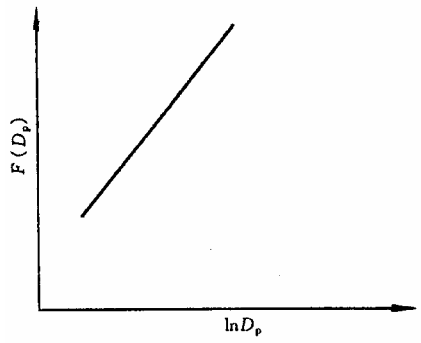


图 3-23 对数正态分布曲线

正态分布中，平均值和标准偏差二个特征参数决定着分布特性。在对数正态分布中，几何平均径的大小表征粉体的粗细，几何标准偏差σ_g的大小则反映粒度分布范围的宽窄，即粒度的集中程度。σ_g值越小，粒度越集中。

若$\sigma_g \leqslant 1.2$，则 68.3%的颗粒粒径在 $D_{50}/1.2$ 至 $1.2D_{50}$ 的较小范围内，常被称为单分散颗粒群。反映在对数坐标曲线上，粒度分布曲线越陡峭，则粒度分布越集中；反之亦然。

3.2.5.4 粒度特性分析方法

颗粒的粒度特性直接影响粉末及粉碎产品的性质和用途，如水泥的强度与其细度有关，磨料的粒度和粒度分布决定其质量等级，粉碎和分级也需要测量粒度。随着纳米级材料的发展，人们对粒度的测量提出了更高的要求。

粒度特性的测定方法很多，对于不同粒度范围的物料，常用的粒度特性分析方法有筛分分析法、沉降分析法、显微镜分析法、比表面积测定以及其它仪器测定方法（如激光粒度测定)。表 3-17 列出了测定的颗粒粒度大小及主要测量方法。

1) 筛分分析

筛分分析方法是用筛孔不同的一套标准筛对物料进行粒度分级，n 个筛子可将物料分成 n+1 个级别（标准筛的类型及标准见表 3-15)。

为了保证筛分分析的准确性，筛分分析的试样必须具有代表性，即所取样品能够代表原物料的粒度特征。所取样品的多少与物料粒度有关，粒度粗应多取，粒度细可少取。

筛析的方法有干筛、湿筛及干湿联合筛析法。试样含水含泥量不大及分级要求不甚严格时直接进行干筛即可。当物料粘结较严重及分级要求严格时，应采用湿筛或干湿联合筛

析，以保良证筛析结果较准确。

干法筛析，是先将标准筛按筛序套好，把样品倒入最上层筛面上。放在振筛机上筛分直到“终点”。

干湿联合筛析法，是先用细孔筛（如 200 目筛子）上在水中筛分，然后再将干燥后的筛上物料用干法筛析。

筛析求得各粒级的重量百分数（产率），从而确定物料的粒度组成，即各粒级的产率及累积产率。

2) 沉降分析

沉降分析是根据粒子在介质中的沉降速度测定粉体粒度特性的方法。该法的理论依据是斯托克斯理论（详见重选理论部分）。常用介质为水，故又称为水力分析或水析。包括淘析法和上升水流法。

(1) 淘析法

淘析法是沉降分析法中最简单又比较准确的一种方法。淘析法的基本原理是利用逐步缩短沉降时间的方法，由细至粗地，逐步地将各粒级物料自试料中淘析出来。

淘析过程是在一个容积和高度的容器中进行。在水中分散的物料经沉降一定时间后，用虹吸管将未沉降的一定粒度的细粒吸出。反复操作，直到吸出的液体中不含该粒级的颗粒为止。

设预定的分级粒度为 d，对于微细的颗粒，流体阻力服从斯托克斯阻力公式，在水中的自由沉降速度为 v_0（参看式 4-33），则沉降 h 距离所需时间 t 为

$$t = \frac{h}{v_0} = \frac{18h\mu}{d^2(\delta - \rho)g} \tag{3-62}$$

若要求进行几个粒级的分析时，则需按预定的几个级别粒度分别算出沉降 h 距离所需的时间 t 值，由细到粗依次进行上述操作，将各个粒级全部淘析完为止，就可以获得该试样的粒度组成。

(2) 上升水流法

上升水流法是普遍采用的流体分级法，其优点是可以连续地分出各个粒级产物。

根据粒子在水中的自由沉降规律，利用上升水量，在不同直径的分级管中，产生不同的上升水速，使粒度不同的颗粒按其不同的沉降速度，分成若干粒度级别。

连续水析器分级管直径取决于给水量及分级粒度。如给水量为 Q，则分级管的横断面积为：

$$A = \frac{\pi D^2}{4} = Q / V_0 \tag{3-63}$$

式中　D 一分级管直径。

连续水析器一次可在得多级产物，操作简便，分级速度快，结果也比较稳定。

表 3-17　粒度大小及其测定方法

<table>
<tr><td colspan="10">粒度大小/㎜</td></tr>
<tr><td>$<10^{-7}$</td><td>10^{-7}～10^{-6}</td><td>10^{-6}～10^{-5}</td><td>10^{-5}～10^{-4}</td><td>10^{-4}～10^{-3}</td><td>10^{-3}～10^{-2}</td><td>10^{-2}～10^{-1}</td><td>10^{-1}～10^{0}</td><td>10^{0}～10^{1}</td><td>>10</td></tr>
<tr><td colspan="10">在 1 立方厘米中立方体形粒子的颗数</td></tr>
<tr><td>$>10^{24}$</td><td>10^{24}～10^{21}</td><td>10^{21}～10^{18}</td><td>10^{18}～10^{13}</td><td>10^{13}～10^{12}</td><td>10^{12}～10^{9}</td><td>10^{9}～10^{6}</td><td>10^{6}～10^{3}</td><td>10^{3}～1</td><td><1</td></tr>
<tr><td colspan="10">比表面积/㎡</td></tr>
<tr><td>>60000</td><td>60000～6000</td><td>6000～600</td><td>600～60</td><td>60～6</td><td>6～0.6</td><td>0.6～0.06</td><td>0.06～0.006</td><td>0.006～0.0006</td><td><0.0006</td></tr>
<tr><td colspan="2">溶液</td><td colspan="4">胶体～悬浮体</td><td>-0.075</td><td colspan="3">+0.075 ㎜</td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td>超微</td><td colspan="3">微粉体</td><td colspan="2">粗粉体</td><td>粒体</td></tr>
<tr><td colspan="2">γ 线</td><td>X 线</td><td colspan="2">紫外线</td><td>可见光线</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="3">矿物晶体</td><td colspan="7">有用矿物</td></tr>
<tr><td rowspan="2">筛分径</td><td colspan="6"></td><td colspan="3">金属丝织筛</td></tr>
<tr><td colspan="7">电成型筛</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="5">统计径</td><td colspan="5"></td><td colspan="3">显微镜法</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td colspan="4">扫描电子显微镜</td><td></td></tr>
<tr><td></td><td colspan="3"></td><td colspan="4">透射电子显微镜</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td colspan="4">库尔特计数器</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="5">光散射粒子计数器</td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="4">有效径</td><td colspan="5"></td><td colspan="3">重力沉降法</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="4"></td><td colspan="4">离心沉降法</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td colspan="3">风力法</td><td></td></tr>
<tr><td colspan="2"></td><td colspan="2">扩散法</td><td colspan="6"></td></tr>
<tr><td rowspan="3">比表面径</td><td colspan="3"></td><td colspan="3">吸附法</td><td colspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="5">透过法</td><td></td></tr>
<tr><td></td><td colspan="3">反应速度法</td><td colspan="5"></td></tr>
</table>

3) 显微分析

显微镜是唯一可以观察和测量单个颗粒的方法，因此它是测量粒度的最基本方法。而且，经常用显微镜法来标定其他方法，或帮助分析其他几种方法测量结果的差异。

根据光学仪器的分辨距离，光学显微镜测量粒度的范围大致以 0.3～200μ m 为宜；透射电子显微镜测量范围为 1nm－5μ m；扫描电子显微镜测量的最小粒度约为 10nm。

显微镜法是对单个粒子逐个进行测量的,故所需样品量极少，因此，要保证样品有充分的代表性和良好的分散性。测定的颗粒数一般需数百个以上并按前述统计方法计算其平

均直径。现在利用投影原理在显微镜测量中已制成若干半自动和自动显微测粒装置。此外，还有自动图像分析仪，它具有对图像或照片自动扫描、数据处理、储存和输出等功能，使显微镜检测更快、更方便、更准确。

4) 比表面分析

参看 2.2.3.2。

5) 颗粒形状的图像分析

20 世纪 70 年代以来，随着计算机技术的高速发展和广泛应用以及用 Fourier 级数法和分数谐函数表征颗粒形状研究的不断深入，使得颗粒的形状分析成为可能，图像分析则是借助于图像分析仪定量测定颗粒形状的重要方法。常见的图像分析仪由光学显微镜、图像板、摄像机和微机组成。其测量的范围为 1～100μ m，若采用体视显微镜，则可以对大颗粒进行测量。有的电子显微镜配有图像分析仪，其测量范围为 0．001～10μ m。单独的图像分析仪可以对电镜照片进行图像分析。摄像机得到的图像是具有一定灰度值的图像，需按一定的阈值转变为二值图像。功能强的图像分析仪应具有自动判断阈值的功能。颗粒的二值图像经补洞运算、去噪音运算和自动分割等处理，将相互连接的颗粒分割为单颗粒。通过上述处理后，再将每个颗粒单独提取出来，逐个测量其面积、周长、及各形状参数。由面积、周长可得到相应的粒径，进而可得到粒度分布。

图像分析法既是测量粒度的方法，也是测量形状的方法。具有可视性、可信程度高的优点。

主要参考文献:

1.徐秉权　编著　粉体工程学　中南工业大学教材科　1997 年 1 月

2.李启衡　主编　破碎与磨矿　冶金工业出版社　1980 年 7 月

3.陆厚根　编著　粉体技术导论 同济大学出版社　1998 年 3 月

4.杨小生　编　选矿学(上)　中南大学教材科　1998 年 7 月

5.郑水林　编著　超细粉碎　中国建材工业出版社　1999 年 5 月

6.段希祥　编著　球磨机介质工作理论与实践　冶金工业出版社　1999 年 8 月

7.盖国胜　主编　超细粉碎分级技术　中国轻工业出版社　2000 年 3 月

8.卢寿慈　主编　粉体加工技术　中国轻工业出版社　2000 年 7 月

4　颗粒在流体中的运动

4．1 流体的基本性质

液态或气态的流体物质都是由大量不断运动的分子组成的。微观上看，流体的物理量在空间和时间分布上不是连续的。但是，当所研究的对象的特征尺度远远大于流体分子的平均自由程，并且关心的是大量分子的统计平均特性——宏观特性（如流速、压力、密度等），就可以假定流体是**连续介质**。类似地，对于物料加工中常遇到的颗粒悬浮体，若研究对象的特征尺度远大于颗粒的尺寸、并且只关心悬浮体的平均性质时，也可以把它当作连续介质处理。

流体没有固定的形状，它的形状取决于容纳它的容器的形状，液体与气体的区别是气体能够充满整个容器；而液体往往在上部存在一个自由表面。流体的最大特点就是它的流动性，流动性差的流体粘性大，流动性好的流体粘性小，粘性的大小用粘度（即粘度系数）表示。理论流体力学把流体分为**理想流体**（无粘性流体）和**粘性流体**，实际流体都是粘性流体，真正的理想流体是不存在的；在某些流体力学问题中，粘性的影响很小，以致于可以忽略粘性的作用，就可以当作理想流体来处理。

4. 1. 1 一般概念

颗粒、气泡或液滴分散在流体中形成的悬浮体是**多相流体**。矿物加工中涉及的往往是两相或三相流动，一些三相流动的问题经过简化，忽略次要因素后可以转变为两相流动问题。流体有很多物理性质，在矿物加工的流体力学问题中，粘度和密度是最重要的性质。

4. 1. 1. 1 流体的密度

流体的**密度**是指单位体积内流体的质量，用ρ 表示，单位为 kg/m^3，它是流体惯性的度量。

水的密度随温度和压力的变化很小，在常温常压下水的密度约为 1000kg/m^3。空气服从气体状态方程，其密度受温度和压力的影响较大，在标准状态（0 ° C，1 个大气压）下，空气的密度为 1.29kg/m^3；当温度上升到 20 ° C 时（1 个大气压）下，空气的密度下降到 1.18kg/m^3。

矿物加工中常遇到的是悬浮体，悬浮体的**容积浓度**是指悬浮体中固体颗粒（或气泡、液滴）的体积占有率，用λ 表示，它是无量纲数，数值上等于单位体积的悬浮体中固体颗粒（或气泡、液滴）占有的体积。矿物加工中常使用**重量浓度**，悬浮体的重量浓度是指悬浮体中固体颗粒（或液滴）的重量占有率，用 C 表示，它也是无量纲数。若颗粒的密度用δ 表示，容积浓度与重量浓度有下面的关系：

$$\lambda = \frac{\rho C}{\delta(1-C)+\rho C} \qquad (4-1)$$

悬浮体的密度是指单位体积内悬浮颗粒与分散介质的质量之和，也称为**物理密度**，用ρ $_s$ 表示。悬浮体的密度取决于分散介质的密度、颗粒的密度和颗粒的容积浓度，可以表示如下：

$$\rho_s = \lambda\delta + (1-\lambda)\rho = \rho + \lambda(\delta - \rho) \qquad (4-2)$$

4. 1. 1. 2 阿基米德定律

流体力学分为流体静力学和流体动力学，流体静力学主要研究静止流体中的各种物理量的分布规律。流体静力学中的浮力定律是物料重选分离中很有用的定律，浮力定律也称为阿基米德定律。

阿基米德定律：浸没在液体中的物体所受的浮力，等于物体排开的同体积液体的重量，方向向上。

颗粒在液体中运动要受到重力、浮力和流体阻力的作用，重力 G 与浮力 F 总是同时出现的，为了简化，把重力与浮力的合力称为**有效重力**，用 G_0 表示，对于球形颗粒有

$$G_0 = G - F = \frac{\pi d^3(\delta - \rho)g}{6} \qquad (4-3)$$

采用有效重力的概念，可以使颗粒的受力分析简化，浮力的影响已经在有效重力中得到考虑，不必单独计算浮力。

4. 1. 2 流体的粘度

4. 1. 2. 1 剪切流与牛顿内摩擦定律

在两个平行平板之间充满流体，上板以等速 u_0 运动，下板静止，两板间的流速分布为一直线（见图 4-1），这种流动称为**剪切流**。由于流体的粘性引起内摩擦力阻滞上板的运动，必须对上板施加一个与内摩擦力大小相等、方向相反的力，才能维持这种运动。

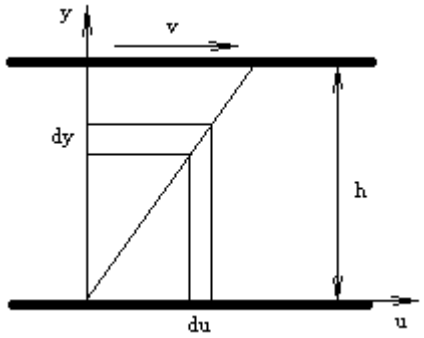


图 4-1 两平板间的剪切流

试验发现，对于大多数均质流体，单位面积的内摩擦力 τ （切应力）与流体的剪切速率成正比，即

$$\tau = \mu\frac{du}{dy} \qquad (4-4)$$

上式称为**牛顿内摩擦定律**，系数μ 称为**动力粘度**，单位为 Pa·s。对于两平板间的剪切流，剪切速率可以用两板相对运动速度 v 与两板间距 h 的比值来表示，(4-4)式可简化为τ =μ

v/h。

还可用**运动粘度**ν 来表示流体的粘度，它是动力粘度μ 与流体密度ρ 之比，即

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{4-5}$$

运动粘度的单位为 m^2/s。

流体粘度受温度的影响较大。水的运动粘度与摄氏温度 t 的关系可用下面经验公式计算

$$\nu = \frac{1.78\times10^{-6}}{1+0.0337t+0.000221t^2} \tag{4-6}$$

当温度为 20°C时，水的运动粘度为 $1.007x10^{-6}$ m^2/s。

气体的动力粘度与绝对温度 T 的关系可用下式表示

$$\mu = \mu_0 \frac{1+\dfrac{C}{273}}{1+\dfrac{C}{T}}\sqrt{\frac{T}{273}} \tag{4-7}$$

对于空气，C=122，在 0°C和 1 个大气压下，$\mu_0=1.7x10^{-5}$ Pa·s。

4.1.2.2 固体悬浮液的粘度

固体球形颗粒分散在粘度为μ 的介质中时，由于固体颗粒阻碍流体自由运动，形成的悬浮体的粘度将大于原分散介质的粘度。爱因斯坦（A，Einstain，1908）从流体力学理论上导出低浓度悬浮体的粘度μ_s与容积浓度λ 的关系——爱因斯坦公式：

$$\mu_S = \mu(1+2.5\lambda) \tag{4-8}$$

爱因斯坦公式是第一个从流体力学理论导出的悬浮体粘度的理论公式，在高浓度下给出的粘度值过小，故只适用于λ <0.02 低浓度悬浮体。

为了得出适用于较高浓度悬浮体的粘度公式，不少学者提出过若干粘度公式，影响较大的是范德（V，Vand, 1948）通过试验归纳的经验公式：

$$\mu_S = \mu\exp\left(\frac{2.5\lambda+2.7\lambda^2}{1-0.609\lambda}\right) \tag{4-9}$$

若展开成幂级数，略去四次以上的高次项得

$$\mu_S = \mu(1+2.5\lambda+7.35\lambda^2+16.2\lambda^3) \tag{4-10}$$

上式的适用范围为λ <0.42 的悬浮液。

如果固体颗粒是多分散性的球体，由此种颗粒组成的悬浮液的粘度为[5]

$$\mu_S = \mu(1-\lambda)^{-2.5} \tag{4-11}$$

当λ →0 时，式（4-11）转化为爱因斯坦公式。

众所周知，在同样的容积浓度下，微细粒悬浮体的粘度比粗粒悬浮体粘度大得多，悬浮体的粘度与颗粒的粒度、形状、分散状态等有密切关系，上述公式只反映了固相容积浓度的影响，是很不全面的。如何考虑粒度、形状、分散状态等因素的影响，是悬浮体粘度研究中的最大难题，对这一课题也有不少人进行过研究。

4. 1. 2. 3 流体悬浮体的粘度

当两种互不相溶的流体混合时，如液滴或气泡分散在流体中，构成液-气（如空气中的雨滴和水中的气泡）和液-液（水中的油滴和油中的水滴）等两相体系，若连续相的粘度仍用μ 表示，非连续相的粘度用μ $_P$ 表示，非连续相的容积浓度用λ 表示，则混合物的粘度可以表示为

$$\mu_S = \mu\left(1+\frac{5}{2}\frac{\mu_P+\frac{2}{5}\mu}{\mu_P+\mu}\lambda\right) \qquad (4-12)$$

当非连续相为气泡时，通常气体的粘度远远小于液体的粘度，上式可以简化为

$$\mu_S = \mu(1+\lambda) \qquad (4-13)$$

如果液体已被污染（如液体中含有表面活性剂等），气泡界面表现出一定的刚性，λ 的影响就增强了，λ 前的系数介于 1~2.5 之间。（4-13）式与爱因斯坦公式分别是（4-12）式当μ $_P$→0 与μ $_P$→∞的两个极限形式，（4-12）式和（4-13）式都是理论导出的公式，与爱因斯坦公式一样，只适用于低浓度悬浮体。

4. 1. 3 流体的分类

4. 1. 3. 1 流体的分类方法

服从牛顿内摩擦定律的流体称为**牛顿流体**，不服从牛顿内摩擦定律的流体都称为**非牛顿流体**。流体可按下面方法分类：

a）根据切应力τ 对剪切速率 du/dy 的关系曲线特征分类：图 4-2 给出了五种类型流体，即牛顿流体（曲线 1）、**宾汉流体**（曲线 2）、 **假塑性流体**（曲线 3）、**胀塑性流体**（曲线 4）和**屈服假塑性流体**（曲线 5）。

b）根据切应力τ 对时间 t 的关系曲线特征分类：把流体分为**触凝性流体**、**触融性流体**和**非触动性流体**（图 4-3）。在恒定的剪切速率下，随时间增加，触凝性流体的切应力增大，触融性流体的切应力减小，非触动性流体的切应力保持不变。

c）根据流体的变形恢复特征分类：**粘弹性流体**和**非粘弹性流体**。如在牛顿流体中加入少量聚丙烯酰胺之类的高分子聚合物后，往往会使其转变为粘弹性流体；在这种流体中的高分子聚合物对紊流有抑制作用，紊流阻力将大幅度降低，具有明显的减阻效应，常被应用于管道输送的减阻上。

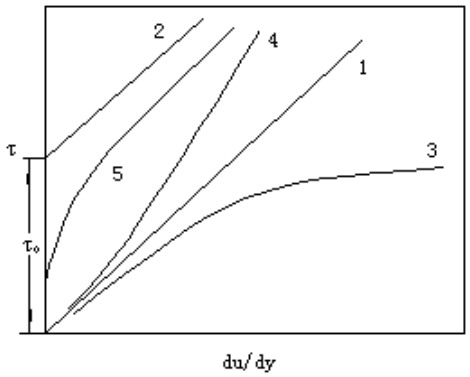


图 4-2　各种流体的流变曲线

1-牛顿流体; 2-宾汉流体; 3-假塑性流体;
4-胀塑性流体；5-屈服假塑性流体

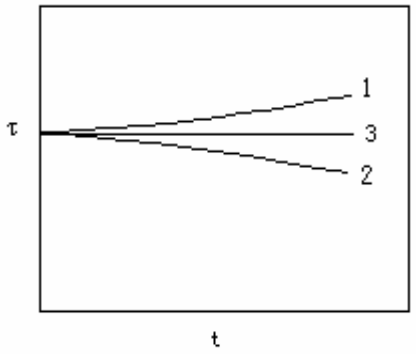


图 4-3 触变性流体的流变曲线

1-触凝性流体; 2-触融性流体;
3-非触动性流体

这三种分类方法是从不同的角度对流体进行分类的，也就是说，同一流体从不同的角度分类时，将有不同的名称。

4.1.3.2 牛顿流体与非牛顿流体

悬浮体的粘度名称较多，如牛顿粘度、平均粘度、有效粘度、视在粘度、表观粘度、塑性粘度，并且在不同文献中的定义也有出入，使人费解。本教材只采用下面两种定义的粘度：

$$\mu_S = \frac{\tau}{\dfrac{du}{dy}} \qquad (4-14)$$

$$\mu_D = \frac{d\tau}{d\left(\dfrac{du}{dy}\right)} \qquad (4-15)$$

μ_S表示流变曲线上指定点到原点的直线斜率，称为**有效粘度**；μ_D表示流变曲线上指定点的切线斜率，称为**微分粘度**。

牛顿流体的有效粘度等于微分粘度，并且都是常数；宾汉流体，微分粘度为常数，但有效粘度不为常数，并且有效粘度大于微分粘度，当剪切速率趣近于零时有效粘度变为无穷大；假塑性流体的有效粘度大于微分粘度；胀塑性流体的有效粘度小于微分粘度；屈服假塑性流体与宾汉流体有些类似，只是微分粘度不是常数。

（1）宾汉（Bingham）流体

宾汉流体又称宾汉塑性流体，其特点是切应力必须增大到一定数值后，它才开始流动，这个切应力称为**屈服切应力**；在开始流动之后τ 与 du/dy有线性关系（图 4-2 中曲线 2）。对于固体颗粒悬浮体之类的非均质流体，流动时不仅要克服流体质点间的摩擦力，而且还要克服固体颗粒间的碰撞、摩擦、凝聚和絮凝等其它作用力。当固体浓度较高时，在凝聚

或絮凝作用下颗粒之间可形成网架结构；网架结构在剪切力的作用下可以被破坏，撤去剪切力后又可重新形成。宾汉认为，当悬浮液的浓度大到其中的颗粒互相接触之后，就有塑性现象发生， 欲使系统开始流动，施加的剪切力必须足以破坏使颗粒形成的网架结构，这个刚好能够破坏颗粒网架结构的切应力就是屈服切应力τ_0。宾汉流体的流变曲线可用下式表达。

$$\tau = \tau_0 + \mu_D \frac{du}{dy} \qquad (4-16)$$

（2）假塑性流体

假塑性流体的流变特点是粘度随切应力的增大而减小（图 4-2 中曲线 3）。煮熟的淀粉、多数高分子聚合物溶液均具有假塑性体的性质。对假塑性体的解释有数种，第一种适合于高分子聚合物溶液，这类物质都是亲液性的，能吸收溶剂而膨胀，最后以大分子状态溶解。如将切向力施加于此种溶液，则大分子发生定向排列。逐渐将长轴转成沿流动方向，如切向力越大，转向也越加彻底，因此流动时粘滞阻力也变得越小了。第二种解释适用于加有适量凝聚剂的溶胶系统，可用图 4-4 的示意图来说明，原有的絮状胶粒因切向力而拆散，切向力越大，则拆散得越彻底，粘度也降低得越多，如被完全拆散则粘应不再降低。

假塑性流体（包括胀塑性流体）的流变特性可用如下**幂律模型**描述：

$$\tau = K\left(\frac{du}{dy}\right)^n \qquad (4-17)$$

系数 K 也是流体粘性的量度，它不同于粘度，流体越粘，K 值越大；指数 n 是液体非牛顿性的量度，n 值与 1 相差越大，则非牛顿性越显著；对于假塑性流体的 $n<1$（对于胀塑性流体 $n>1$）。

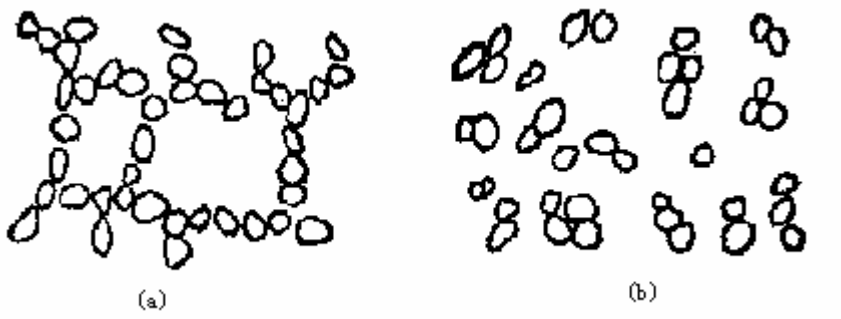


图 4-4　假塑性流体

（a） 静置时絮凝状态；　（b）剪切对絮凝的破坏

（3）胀塑性流体

与假塑性体的特点恰恰相反，其粘度随切应力增大而增大（图 4-4 中曲线 4）。胀塑

性产生的原因如图 4-5 所示。颗粒在静止状态排列最紧密，流体充满颗粒间的空间，在较小的切应力作用下就能流动，流体起了润滑颗粒的作用，在切应力增大时，密集的颗粒变成了松散的排列，这时原来包覆在颗粒表面的液体被吸入颗粒间的空隙，有一部分颗粒表面“干”了，这种吸“干”效应导致位移阻力的增大。对于胀塑性流体，同样也可以用幂律模型（4-17）式描述，这时应取 $n>1$。

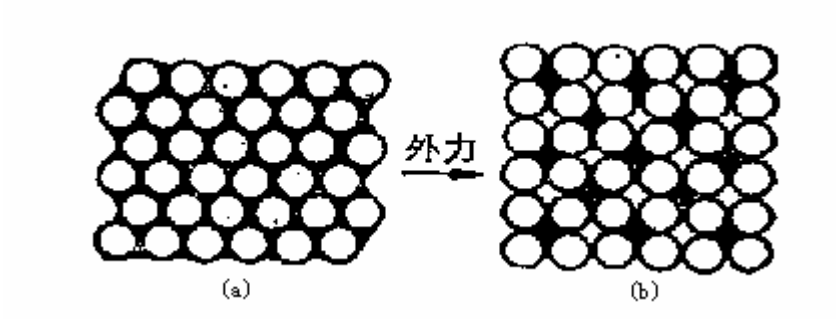


图 4-5　胀塑性体的流动模型

（a）紧密排列；(b）松散排列

（4） 屈服假塑性体

可以认为是介于宾汉体和假塑性体之间的一种过渡型，可用**谢尔-布尔克利**（Herschel-Bulkley）**模型**描述，即

$$\tau = \tau_0 + K\left(\frac{du}{dy}\right)^n \qquad (n<1) \qquad (4-18)$$

4. 1. 4 流体的流态、雷诺数与阻力系数

颗粒在流体中运动时，由于流体存在粘性和惯性，会产生阻碍颗粒运动的阻力，这个阻力称为流体阻力。流体阻力包括**粘性阻力**和**惯性阻力**（又称压差阻力、形状阻力）两部分，它们对颗粒-流体相对速度的依赖关系是不同的，前者正比于速度的一次方，后者正比于速度的平方。当颗粒-流体相对速度很小时，速度的平方与速度的一次方相比是二阶小量，此时控制流体的运动的力主要是粘性力，流体质点沿流线有条不紊的运动，这种流态称为**层流流态**；反之，若颗粒-流体相对速度很大，速度的一次方与速度的平方相比是小量，此时控制流体的运动的力主要是惯性力，这时流体质点作杂乱无章的运动，这种流态称为**紊流流态**。在层流流态和紊流流态之间存在**过渡流态**，在过渡流态中，粘性力和惯性力共同控制流体的运动。

为了定性反映惯性力与粘性力的相对大小，常用一个无量纲数来表示惯性力与粘性力的比值，这个无量纲数称为**雷诺数**，用 Re 表示。对于球形颗粒在流体中的运动，雷诺数定义为

$$\mathrm{Re}=\frac{\rho dV}{\mu} \qquad (4-19)$$

V是颗粒-流体相对速度，d是颗粒直径，ρ 和μ 分别是流体的密度和粘度。

若颗粒受到的阻力为 R，**阻力系数**定义为阻力 R 与惯性力$\rho\ d^2V^2$之比

$$\psi=\frac{R}{\rho d^2V^2} \qquad (4-20)$$

阻力系数是无量纲数。流体阻力可以表示为

$$R=\psi\rho d^2V^2 \qquad (4-21)$$

单个颗粒在流体中沉降达到沉降末速时，作用在颗粒上的流体阻力与颗粒在流体中的有效重力大小相等、方向相反，即

$$R=G_0 \qquad (4-22)$$

此时作用于颗粒的合力等于零，沉降速度不再变化，这个沉降速度称为颗粒的自由沉降末速；用 V_0表示，单位为 m/s。当颗粒达到自由沉降末速时，阻力 R 可用有效重力 G_0替换。

在沉降计算中有两个很有用的无量纲数 $\mathrm{Re}^2\psi$ 和ψ / Re，当颗粒达到自由沉降末速时，利用(4-19)式、(4-20)式、(4-22)式和(4-3)式，可得出下列关系：

$$\mathrm{Re}^2\psi=\frac{G_0\rho}{\mu^2}=\frac{\pi(\delta-\rho)g}{6}\cdot\frac{\rho d^3}{\mu^2} \qquad (4-23)$$

$$\frac{\psi}{\mathrm{Re}}=\frac{G_0\mu}{\rho^2d^3V_0^3}=\frac{\pi(\delta-\rho)g}{6}\cdot\frac{\mu}{\rho^2V_0^3} \qquad (4-24)$$

(4-23)式可应用于已知颗粒直径求颗粒的自由沉降速度，(4-24)式可应用于已知颗粒的自由沉降速度反求颗粒的直径。

4.2 颗粒在流体中的沉降

4.2.1 流体阻力

4.2.1.1 斯托克斯阻力公式

在惯性坐标系中，颗粒在静止流体中的匀速沉降运动可以转变为流体绕过静止颗粒的流动来处理，球体绕流问题是研究颗粒在流体中运动的最基本问题。为了避免流体力学方程组的非线性问题，斯托克斯（Stokes）假定流体绕过球体的速度很缓慢，由于流速小，与流速二次方有关的惯性项将更小，与粘性项相比可以忽略，由此得出球体阻力公式为

$$R = 3\pi\mu d V_0 \qquad (4-25)$$

这就是有名的**斯托克斯阻力公式**。斯托克斯阻力公式适用于雷诺数小于 1 的范围，常把斯托克斯阻力公式适用的范围称为**斯托克斯公式范围**，阻力系数用ψ_S表示，斯托克斯公式范围的阻力系数公式可以表示为

$$\psi_S = \frac{3\pi}{\mathrm{Re}} \qquad (4-26)$$

4.2.1.2 牛顿-雷廷智阻力公式

牛顿（I.Newton，1687）首先研究了平板在介质中运动的阻力，他假设：

a）介质为无粘性的理想流体；

b）将流体看成是连续的质点流，这些质点与平板碰撞时没有任何能量损失，是完全的弹性碰撞。

根据动量守恒定律，牛顿求出介质对于垂直于运动方向、面积为 A 的平板受到的流体阻力为：

$$R = AV^2\rho \qquad (4-27)$$

雷廷智（P.R.Rittinger，1867）根据牛顿的平板阻力公式，导出了球体的阻力公式为

$$R = \frac{\pi}{8} d^2 V^2 \rho \qquad (4-28)$$

此式表明球体在介质中运动时所受到的阻力，是同直径圆板所受阻力的一半。

按照牛顿的阻力理论，球体后半部的流动对阻力没有贡献，平行于流动方向的极薄平板几乎不产生阻力，这些都与事实不符。试验证明，雷廷智公式的系数需要修正为π /18 左右，并且在雷诺数 Re 足够大（Re>1000）时才适用，这个修正后的公式称为**牛顿-雷廷智阻力公式**，即

$$R = \frac{\pi}{18} d^2 V^2 \rho \qquad (4-29)$$

牛顿-雷廷智阻力公式的适用范围称为牛顿-雷廷智公式范围，该范围阻力系数近似为常数，用ψ_N表示，即

$$\psi_N = \frac{\pi}{18} \qquad (4-30)$$

4. 2. 1. 3 李莱曲线

李莱（L.Ray1eigh，1893）在大量试验数据基础上绘制了阻力系数ψ 对雷诺数 Re 的关系曲线（图 4-6），该曲线称为**李莱曲线**。

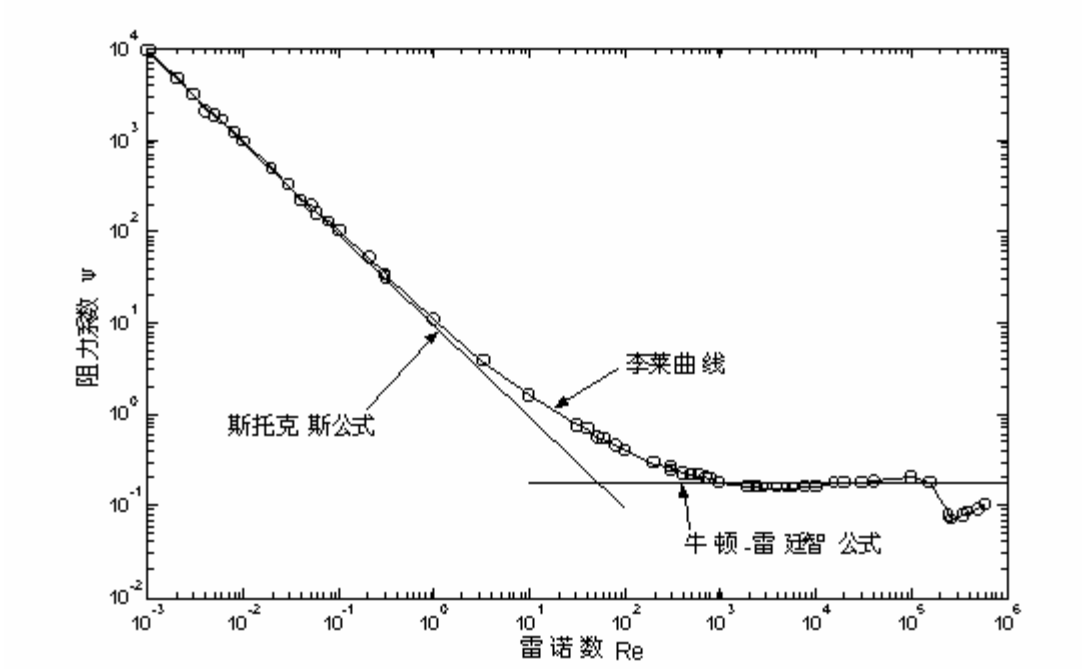


图 4-6　李莱曲线

从图 4-6 可以看出，斯托克斯公式为一直线，直线的斜率等于-1，大致适用于 Re<1 的区间，当 Re<0.1 时是很准确的；牛顿-雷廷智公式大致适用于 10^3<Re<10^5 的区间，曲线是近似水平的，其斜率近似为零，阻力系数并不是严格的常数，公式只是近似的。在 1<Re<10^3 的区间，曲线是由层流流态向紊流流态转变的过渡区，曲线的斜率从-1 逐渐变到接近于零；阿连曾用直线近似表示该区间的曲线，得出的阻力公式称为**阿连公式**。这样，李莱曲线就可用三段直线组成的折线来表示，这种表示在直线分段的交点附近误差很大，于是还有人提出五段折线的表示。由于求解颗粒沉降速度时，无法事先知道雷诺数，需要反复尝试使用各个分段公式，不便使用。寻找一个适用于各个区间的通用阻力公式，是非常必要的。

从李莱曲线可以看到，在 Re>100000 的区间出现阻力系数迅速下降的情况，这是因为此时边界层由层流转变为紊流，分离点向后移，使尾流的旋涡区迅速减小，故阻力系数迅速降低，过了最低点后又转为上升，变化规律是很复杂的。应注意的是，阻力系数降低并不意味着阻力降低，事实上，随着流速增大，阻力总是增大的。矿物加工中的问题一般不涉及如此大的雷诺数区间，故不研究该区间的阻力规律。

4.2.1.4 通用阻力系数公式

阿伯拉罕（F. F. Abraham, 1970)运用边界层的概念分析球体的阻力，得出非常简洁与适用的阻力系数公式：

$$\psi = \psi_t \left(1 + \frac{2k}{\sqrt{\mathrm{Re}}}\right)^2 \qquad (4-31)$$

阿伯拉罕取ψt=0.115，k=4.52。康查(F. Concha)和阿尔曼德拉(E. R. Almendra, 1978)取ψt=0.11，k=4.53。(4-31) 式可作为 Re<5000 的通用公式，与李莱曲线吻合相当好。

还有许多其它形式的阻力系数经验公式，最有代表性的是下面形式的公式

$$\psi = \frac{a}{\mathrm{Re}} + \frac{b}{\sqrt{\mathrm{Re}}} + c \qquad (4-32)$$

（4-31）式只是上式的特例，通常取 a=3π ，有的公式不含右边第二项，即 b=0。（有兴趣者可参阅姚书典编写、冶金工业出版社于 1992 年出版的《重选原理》，书中介绍了许多阻力系数经验公式。）

4. 2. 2 自由沉降

4. 2. 2. 1 斯托克斯公式与牛顿-雷廷智公式

颗粒在流体中沉降时，若不受周围颗粒或容器壁干扰，称为**自由沉降**。此时沉降速度称为**自由沉降速度**，常用 V_0表示。

对于微细的颗粒，流体阻力服从斯托克斯阻力公式，自由沉降速度公式为

$$V_0 = \frac{(\delta - \rho)g}{18\mu} d^2 \qquad (4-33)$$

这就是**斯托克斯公式**，适用于 Re＜1 的范围。该公式表明，微细粒物料的沉降速度正比于颗粒直径的平方。

对于较粗的颗粒，流体阻力服从牛顿-雷廷智阻力公式，自由沉降速度为

$$V_0 = \sqrt{\frac{3(\delta - \rho)g}{\rho} d} \qquad (4-34)$$

这就是**牛顿-雷廷智公式**，适用范围为 Re＝10^3～10^5。该公式表明，粗粒物料的沉降速度正比于颗粒直径的平方根。

使用上述公式时必须确保雷诺数处于公式适用的范围，由于公式简单，可以先计算出自由沉降速度，再计算雷诺数，并检查雷诺数是否处于公式适用范围；若不处于公式适用范围，则计算失败，必须另选择其它公式计算。若雷诺数处于过渡区，上述两个公式都不适用。利用分段折线来表示李莱曲线时，过渡区的阻力可用阿连公式近似表示，但是准确度低，最理想的是建立通用的沉降速度公式。

4. 2. 2. 2 自由沉降速度通用公式

在矿物加工涉及的雷诺数范围一般不会超过 5000，故可以把（4-31）式作为通用公式使用。利用(4-19)式和(4-31)式，可以得到雷诺数的解，即

$$\mathrm{Re}=k^2\left(\sqrt{1+\frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}}\sqrt{\frac{G_0\rho}{\mu^2}}}-1\right)^2 \qquad (4-35)$$

通用的自由沉降速度公式可以表示为

$$V_0=k^2\frac{\mu}{d\rho}\left(\sqrt{1+\frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}}\sqrt{\frac{G_0\rho}{\mu^2}}}-1\right)^2 \qquad (4-36)$$

若按康查等人的取值：ψt=0.11，k=4.53，上式变为

$$V_0=20.52\frac{\mu}{d\rho}\left(\sqrt{1+0.1469\sqrt{\frac{G_0\rho}{\mu^2}}}-1\right)^2 \qquad (4-37)$$

当已知颗粒的直径和密度、流体的密度和粘度时，可用上面的通用公式计算球形颗粒的自由沉降速度，公式的适用范围为 Re<5000 的场合。

4. 2. 2. 3 从自由沉降速度求颗粒直径

实践中常常遇到已知自由沉降速度求颗粒直径的反问题（如用沉降法测定颗粒的直径等）。若雷诺数处于斯托克斯公式范围（Re<1），可从（4-33）式解出

$$d=\sqrt{\frac{18\mu V_0}{(\delta-\rho)g}} \qquad (4-38)$$

若雷诺数处于牛顿-雷廷智公式范围（10^3<Re<10^5），从（4-34）式可得

$$d=\frac{V_0^2\rho}{3(\delta-\rho)g} \qquad (4-39)$$

若雷诺数属于过渡区，利用（4-24）式和（4-31）式，可以写出

$$\frac{\psi}{\mathrm{Re}}=\psi_t\left(\frac{1}{\sqrt{\mathrm{Re}}}+\frac{2k}{\mathrm{Re}}\right)^2=\frac{\pi\mu(\delta-\rho)g}{6V_0^3\rho^2}$$

因 V_0 是已知的，故阻力系数与雷诺数的比值ψ/Re 是已知项，应视为常数，可解出雷诺数为

$$\mathrm{Re}=16k^2\left(\sqrt{1+\frac{8k}{\sqrt{\psi_t}}\sqrt{\frac{\psi}{\mathrm{Re}}}}-1\right)^{-2} \qquad (4-40)$$

由此可得出已知自由沉降速度求颗粒直径的通用公式如下

$$d=16k^2\frac{\mu}{V_0\rho}\left(\sqrt{1+\frac{8k}{\sqrt{\psi_t}}\sqrt{\frac{\psi}{\mathrm{Re}}}}-1\right)^{-2} \qquad (4-41)$$

按康查等人的取值：ψt=0.11，k=4.53，上式变为

$$d = 328.3\frac{\mu}{V_0\rho}\left(\sqrt{1+109.3\sqrt{\frac{\psi}{\mathrm{Re}}}}-1\right)^{-2} \qquad (4-42)$$

4. 2. 2. 4 颗粒形状的影响

前面介绍的颗粒自由沉降的公式都只适用于球形颗粒。实际上，矿物加工中遇到的绝大部分是不规则形状的颗粒，这些颗粒比同体积的球形颗粒有更大的表面积，受到的流体阻力更大；特别是一些扁平形或长条形的颗粒，不同方向上的流体阻力相差甚远。

对于不规则形状的颗粒，可以用与该颗粒等体积的球体直径来表示它的直径，这个直径称为**等体积直径**（又称为等值直径、体积当量直径），用 *dv* 表示，即

$$d_V = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}} = \sqrt[3]{\frac{6G}{\pi\delta g}} \qquad (4-43)$$

式中 V 和 G 是分别颗粒的体积和重量。用等体积直径可以准确地应用于不规则形状颗粒的体积、重量以及质量力等的计算上。

流体阻力是表面力，在分析流体对不规则形状颗粒的阻力时，表面积很重要，可定义一个与不规则形状颗粒等表面积的球体直径来表示它的直径，这个直径称为**等面积直径**（又称为面积当量直径），用 *dA* 表示，即

$$d_A = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \qquad (4-44)$$

由于面积的测定比较困难，即使在计算流体阻力时，习惯上仍是采用等体积直径而不用等面积直径，这种作法统一使用一种直径，使计算简化，同时也会带来误差。

常用同体积球体的表面积与不规则形状颗粒的表面积之比来表示颗粒的不规则程度，这个比值称为**球形系数**，用χ 表示，即

$$\chi = \frac{\pi d_V^2}{\pi d_A^2} = \left(\frac{d_V}{d_A}\right)^2 \qquad (4-45)$$

矿粒的形状与球形系数的关系见表 4-1。

表 4-1　矿粒按形状分类

矿粒形状	球形	类球形	多角形	长条形	扁平形
球形系数	1.0	1.0 ~ 0.8	0.8 ~ 0.65	0.65 ~ 0.5	〈0.5

不规则形状颗粒的自由沉降速度与同体积球体的自由沉降速度之比称为**形状修正系数**，用 P 表示，即

$$P=\frac{V}{V_0},\qquad V=PV_0 \tag{4-46}$$

形状修正系数与球形系数有一定的相关性，形状修正系数与雷诺数也有关系，但很难从理论上研究，往往通过实验确定。在斯托克斯公式范围，有如下经验公式

$$P_S=1+0.843\lg\chi\approx 1.03\sqrt{\chi} \tag{4-47}$$

在牛顿-雷廷智公式范围，也有如下的经验公式

$$P_N=\sqrt{\frac{1.5\chi}{8.95-7.39\sqrt{\chi}}} \tag{4-48}$$

在过渡区，可参考表 4-2 确定。

表 4-2　过渡区的形状修正系数

Re	$Re^2\psi$	球形	类球形	多角形	长条形	扁平形
170	8000	1.000	0.805	0.680	0.610	0.450
190	10000	1.000	0.800	0.678	0.595	0.441
330	20000	1.000	0.790	0.672	0.590	0.433
530	50000	1.000	0.755	0.650	0.564	0.420
750	100000	1.000	0.753	0.647	0.562	0.408
1100	200000	1.000	0.740	0.635	0.560	0.392

4. 2. 3 干涉沉降

颗粒在有限空间中的沉降称之为**干涉沉降**。矿物加工中粒群在矿浆中的沉降就是典型的干涉沉降，球体在窄管中的沉降也是干涉沉降。伯纳（E.Bernea，1973）归纳出干涉效应来自三个方面：由于沉降颗粒周围存在有大量颗粒，而颗粒密度一般又大于介质密度，使得颗粒像是在密度增大了的介质中沉降一样，这个效应称为**准静压效应**；动量传递效应指的是颗粒在沉降过程中，受到周围颗粒的碰撞和摩擦，进行着动量交换，从外观表现上看，颗粒似乎是在粘度增大了的介质中沉降一样，这个效应称为**动量传递效应**；颗粒在沉降过程中，由于其附近有器壁（固定壁）或其他颗粒（活动壁）存在，必然引起周围介质的间隙流速增大，从而使介质的动力阻力增大，这个效应称为**壁面干涉效应**。在矿物加工中的干涉沉降问题主要是前面两种效应。

均匀粒群则是指由相同性质（包括密度、粒度、形状等）颗粒组成的粒群。在矿物加工中，绝对均匀的粒群是不存在的，把同一种矿物破碎后，进行窄级别的筛分或分级得到的粒级，可以近似视为均匀粒群。

4. 2. 3. 1 里亚申科经验公式

利里申柯（1940）把均匀粒群干涉沉降时颗粒间的互相碰撞、摩擦，以及通过周围介质的互相影响等效地看作阻力系数增大。干涉沉降阻力系数ψ_h与自由沉降阻力系数ψ和容积浓度λ之间的关系可以表示为

$$\psi_h = \psi(1-\lambda)^{-n_S} \qquad (4-49)$$

利里申柯得出均匀粒群干涉沉降速度经验公式的形式为

$$V_h = V_0(1-\lambda)^n \qquad (4-50)$$

利亚申柯曾导出（4-49）式和（4-50）式中的指数的关系 $n_S=2n$，但在推导时隐含了阻力系数与沉降速度（或者说与雷诺数）无关的假定，故只能适用于牛顿-雷廷智公式范围，若牛顿-雷廷智公式范围的 n 值用 n_N 表示，则有 $n_S=2n_N$ 。对斯托克斯公式范围，可以导出 $n_S=n$，即 n_S 就是斯托克斯公式范围的 n 值。这个结果表明，无论是层流的斯托克斯公式范围还是紊流的牛顿-雷廷智公式范围，容积浓度对阻力系数的影响都是一样的。

在利亚申柯试验中，得出指数 n=2.5~3.8。其他许多研究者也得出了形式如（4-50）的公式，只是各人所得到的 n 值及适用的雷诺数范围不同。n 值均在 2.33～8.33 之间变化，但多数介于 2.33～4.65 之间；即斯托克斯公式范围 $n_S\approx4.65$，牛顿-雷廷智公式范围 $n_N\approx2.33$，大致有 $n_S\approx2n_N$，与上面的分析基本一致。

4. 2. 3. 2 n 值的影响因素

n 值与粒群的粒度和形状有关，粒度减小和形状不规则将使悬浮体的有效粘度增大、沉降速度降低，这种影响在公式（4-50）中即表现为 n 值增大。事实上，粒度对 n 值的影响是雷诺数对 n 值影响的反映，大量的研究表明，n 值是雷诺数的函数。对于非球形颗粒，n 值还与形状有关。球体、石英和煤的 n 值与自由沉降雷诺数的关系如图 4-7 所示。由图 4-7 可以看到，n 值与绕流流态有关，在层流流态和紊流流态下，n 值趋近于一个常数。在过渡区，n 值随雷诺数的增大而减小。

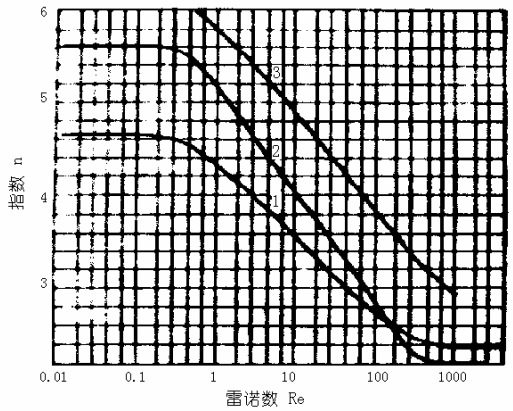


图 4-7 n 值与自由沉降雷诺数的关系

1-球体；2-石英；3-煤

4. 2. 3. 3　*n* 值与雷诺数关系

凯利（E.G.Kelly）和斯波蒂斯伍德（D.J.Spottiswood，1982）提出公式（4-49）中指数 n 的变化规律为

$$n=\frac{4.8}{2+m} \qquad (4-51)$$

式中 m 表示李莱曲线的斜率，在斯托克斯公式范围内，m＝-1；在牛顿-雷廷智公式范围内，m＝0；在过渡区内，m＝-1～0 范围内变化。

由于 n 值还与形状有关，同样雷诺数下形状不同的颗粒的 n 值不同，还可以把（4-50）式表示为更一般的形式，即

$$n=\frac{a}{b+m} \qquad (4-52)$$

其中 a 和 b 是常数。

如果已知阻力系数与雷诺数的函数关系，就可以求出李莱曲线的斜率。从阻力系数公式（4-31）式可求出

$$m=-\frac{2k}{\sqrt{\mathrm{Re}}+2k} \qquad (4-53)$$

虽然用（4-31）式计算阻力系数时适用于 Re<5000，但是在雷诺数为 5000 附近，李莱曲线是水平的，而（4-31）式给出的曲线仍是下降的，斜率仍有-0.1 左右。另外，（4-31）式是从边界层的概念导出的，当雷诺数很小时，不存在原来意义上的边界层，准确性将会下降；所以，（4-53）式应用于过渡区可能比应用于层流区和紊流区更准确一些。

可以在李莱曲线图上作出给定容积浓度下阻力系数与沉降的实际雷诺数的曲线，容积浓度大的曲线总是处于容积浓度小的曲线之上，形状与李莱曲线类似；当容积浓度趋近于零时与李莱曲线重合。一个值得注意的问题是：对（4-52）式中的斜率 m，采用容积浓度为零的李莱曲线斜率合理（已经发现此做法给出的 n 值仍不理想）？还是用某个平均容积浓度下的曲线斜率合理？由于不同容积浓度的阻力曲线形状类似，那么通过调整（4-31）式中的常数可用于描述一定容积浓度对应的阻力曲线。如果把（4-53）式中的常数 k 和（4-52）式中的常数 a 和 b 都作为待定常数处理，将（4-52）式用于拟合 n 值实验数据会更准确。

4. 2. 3. 4　干涉沉降速度的通用公式

把（4-50）式、（4-52）式和（4-53）式一起组成干涉沉降速度的通用公式，即

$$V_h=V_0(1-\lambda)^{\frac{a}{b-\frac{2k}{\sqrt{\mathrm{Re}}+2k}}} \qquad (4-54)$$

下面利用（4-49）式导出另一种形式的干涉沉降速度的通用公式。

定义干涉沉降雷诺数为

$$\mathrm{Re}_h = \frac{\rho d V_h}{\mu} \qquad (4-55)$$

利用（4-49）式，（4-31）式和（4-23）式，则有（公式中的自由沉降雷诺数 Re 要用干涉沉降雷诺数 Re_h 代替）

$$\mathrm{Re}_h^2 \psi_h = \mathrm{Re}_h^2 \frac{\psi}{(1-\lambda)^{n_S}} = \frac{\psi_t}{(1-\lambda)^{n_S}} \left(\mathrm{Re}_h + 2k\sqrt{\mathrm{Re}_h}\right)^2 = \frac{G_0 \rho}{\mu^2}$$

$$\mathrm{Re}_h + 2k\sqrt{\mathrm{Re}_h} - \sqrt{\frac{G_0 \rho}{\psi_t \mu^2}(1-\lambda)^{n_S}} = 0$$

解出雷诺数得

$$\mathrm{Re}_h = k^2 \left(\sqrt{1 + \frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}} \sqrt{\frac{G_0 \rho}{\mu^2}(1-\lambda)^{n_S}}} - 1 \right)^2 \qquad (4-56)$$

故干涉沉降速度为

$$V_h = k^2 \frac{\mu}{d\rho} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}} \sqrt{\frac{G_0 \rho}{\mu^2}(1-\lambda)^{n_S}}} - 1 \right)^2 \qquad (4-57)$$

利用（4-36）式，可把（4-57）式表示为

$$V_h = V_0 \left(\frac{\sqrt{1 + \frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}} \sqrt{\frac{G_0 \rho}{\mu^2}(1-\lambda)^{n_S}}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{k^2\sqrt{\psi_t}} \sqrt{\frac{G_0 \rho}{\mu^2}}} - 1} \right)^2 \qquad (4-58)$$

当雷诺数很小时，上式转变为

$$V_h = V_0 (1-\lambda)^{n_S} \qquad (4-59)$$

当雷诺数很大时，若取 $n_S=2n_N$，（4-58）式转变为

$$V_h = V_0 (1-\lambda)^{\frac{n_S}{2}} = V_0 (1-\lambda)^{n_N} \qquad (4-60)$$

姚书典（1982）曾提出了均匀球群干涉沉降速度的通用公式如下

$$V_h = V_0 \frac{\sqrt{1+\frac{(1-\lambda)^{4.65}}{146K}\frac{G_0\rho}{\mu^2}}-1}{\sqrt{1+\frac{1}{146K}\frac{G_0\rho}{\mu^2}}-1} \qquad (4-61)$$

式中的 K 不是常数，可按下式计算

$$K == \frac{1+\left(1000\frac{\mu^2}{G_0\rho}\right)^{0.37}}{\left(1+1000\frac{\mu^2}{G_0\rho}\right)^{0.37}} \qquad (4-62)$$

戈罗什柯、罗津鲍姆和托杰斯（1958）提出均匀球群干涉沉降速度的通式为

$$V_h = V_0 \frac{(1+0.0339\sqrt{Ar})(1-\lambda)^{4.75}}{1+0.0339\sqrt{Ar(1-\lambda)^{4.75}}} \qquad (4-63)$$

式中

$$Ar = \frac{6}{\pi}\frac{G_0\rho}{\mu^2} \qquad (4-64)$$

若把（4-61）式和（4-63）式中的指数 4.65 和 4.75 看作 n_S，在雷诺数很小或很大的情况下，这两个公式都能转化为（4-59）式和（4-60）式。

由于干涉沉降的情况比较复杂，已经导出的各种干涉沉降速度的通用公式形式很多、差异很大，不同公式给出的计算值的有时相差较大，特别是在过渡区中差异较大，只适于作粗略估算。

4．3　流体中颗粒的相互作用

4. 3. 1 布朗运动

1827 年，植物学家布朗在显微镜下，发现花粉微粒在水中悬浮，并作不规则平移和转动。最初，认为这种无序运动，是生命运动的象征，可是不久便发现，所有足够小的粒子，都有这种运动，而且粒子运动与温度成正比，与粒子质量成反比，而与固体粒子的化学组成无关。后人称这种运动为布朗运动。

产生布朗运动的原因，是液体分子对固体粒子撞击的结果。固体粒子处在液体分子包围之中，而液体分子一直处于不停的、无序的热运动状态，撞击着固体粒子。如果粒子较小，那么在某一瞬间，粒子各个方向所受力不能相互抵消，就会向某一方向移动。当粒子直径约大于 5μm 时，就没有布朗运动，这是不难理解的。因为粒子在各瞬间所受的撞击次数随粒子的增大而增加，粒子越大，在周围受到的撞击相互抵消的可能性也越大。所以大粒子没有布朗运动。如果粒子大小在胶体分散体系范围内，所受的撞击数较少，因而受力的不平衡可能性较大，所以，胶体粒子的布朗运动显著。

在显微镜下观察胶体粒子的布朗运动，粒子是曲折无序运动，每单位时间内的位移距离和方向都是不同的。所以，在空间三个方向上都有位移，而且每个方向上的机会都是均等的。经过一定时间后，粒子在某一个方向上有一个平均位移，这个平均位移是可以计算的。

4. 3. 2　剪切流中颗粒间相互作用

在剪切流中，忽略惯性力的作用，半径为 R 的二个球形粒子受到的流体动力为：

$$F_h=A'\eta G R^2 \sin^2\theta \sin\varphi \cos\varphi \qquad (4\text{-}65)$$

A′为常数，η为悬浮液粘度，θ，φ为粒子的极座标，G 为剪切速率。

若二个粒子间相互作用力 F_t，则平衡条件下：

$$F_h + F_t + F_r = 0 \qquad (4\text{-}66)$$

Fr 为粒子由于相对运动受到的力。

因此可以得到以下结论：在简单剪切流中，粒子间相互碰撞，要在第一极小值处（第一能谷）发生凝聚，剪切力必须克服势垒，即要：

$$G > \frac{2F_t^{max}}{4.08\times 3\pi\eta R^2} \qquad (4\text{-}67)$$

粒子要在第二极小值处发生凝聚，剪切力必须小于第二极小值处（第二能谷）的力 $\left|F_t^{min}\right|$，即：

$$G \le \frac{2\left|F_t^{max}\right|}{4.08\times 3\pi\eta R^2} \qquad (4\text{-}68)$$

由于二个粒子间相互作用力 F_t 与粒子表面电位、电解质浓度 C 有关，所以对于细粒矿物凝聚，可获得凝聚与ψ_0与ζ-电位，C，G 及矿物表面亲水—疏水性的关系。当 G 值较大时，粒子在第一极小值和第二极小值处发生凝聚，与ψ_0有关。ψ_0有一临界值$\psi_{0,c}$时，当$\psi_0<\psi_{0,c}$时，粒子间总会发生凝聚，与 G 无关。当$\psi_0>\psi_{0,c}$时，在第二极小值的凝聚会随剪切速率的增加而被破坏，随着 G 值的进一步增加，克服势垒进入第一极小值发生凝聚，这种凝聚物是不易被破坏的。通常，我们把第二极小值的凝聚叫准凝聚，准凝聚体结构疏松，易被破坏，在第一极小值的凝聚就称为凝聚。

4.3.3　紊流中颗粒间相互作用

1）紊流中颗粒传质机理

从悬浮固体到流体的传质机理有三种可能：强制对流、自然对流和径向扩散。在不同的二相流动条件下，第一、三种机理可能分别成为主要机理，但在这两种传质机理中也可能平行地存在着自然对流机理。至于二相之间的相对流动状态则主要取决于颗粒的尺寸。

在颗粒大而重的情况下，由于颗粒与流体的跟随性差，二相之间存在着一个滑动速度，在滑动相界面之间产生一个边界面，传质主要阻力产生于通过这一层流膜的扩散，传质的速率取决于颗粒的扩散系数和流体的粘度，这就是大颗粒流型中占主要地位的强制对流机理。

当颗粒小而轻时，悬浮相趋向于随环流无滑动地运动，不会形成界面，只能靠径向扩散发生传质，只能用紊流扩散系数来描述传质特征，所以小颗粒流型中的传质机理是径向扩散。

当颗粒属于二种流型分界的临界尺寸，相当于给定条件下系统中的最小旋涡尺寸时，即与最小旋涡尺寸相当时，颗粒便随涡体一起运动，这时对微细粒的碰撞速率最大。

2）紊流中颗粒间相互作用

（1）旋涡雷诺数 $R_{e\lambda}$与紊流数尺度λ。

旋涡雷诺数定义为

$$R_{e\lambda}=\frac{\lambda U_{\lambda}}{V} \quad ，D_{e\lambda}=1 \text{ 时，} \quad \lambda=\lambda_0 \tag{4-69}$$

λ为旋涡直径，U_{λ}是旋涡运动速度，V 为流体的粘度，λ_0 为旋涡微尺度。

根据旋涡微尺度的定义，λ_0 将与跟随性最好的颗粒尺寸，也就是载体作用最好的颗粒尺寸相对应。可从理论上预测与细颗作用的粗粒的最佳粒度。

（2）颗粒雷诺数。

颗粒雷诺数 R_{ep} 定义为：

$$R_{ep}=\frac{d_p U_s}{v} \tag{4-70}$$

式中：U_s 为颗粒滑动速度，可通过颗粒沉降速度来计算：

$$U_s=0.000644(n_a)^{1.239}\,U_t \tag{4-71}$$

$$U_t=[\frac{4d_p g(\rho_p-\rho)}{3\rho C_f}]^{\frac{1}{2}} \tag{4-72}$$

式中：C_f 为颗粒运动的阻力系数，g 是重力加速度。

颗粒雷诺数描述了大颗粒与流体相对运动时，边界层的情况。当 R_{ep}<1 时为层流边界，当 R_{ep}>1 时边界层向紊流过渡，当 R_{ep}<10 时边界层发生分离，颗粒附近流线卷曲，直到形成固定的涡环。在这种情况下，颗粒运动的动能一部分因摩擦散失为热能释出，另一部分将转化为颗粒尾迹中不断产生旋涡的动量。也就是说，粗粒运动过程中，一方面消耗了部分紊动能，另一方面使大尺度旋涡部分能量 向小尺度旋涡转移，由粗粒运动形成的小尺度旋涡将大大地提高微细粒级的凝聚速率，理论上可用颗粒雷诺数作判据。

4．4 气泡在流体中的运动

分散的气泡悬浮在连续的液体中的流动，在两相流理论中称为泡状流动，气泡悬浮液涉及的容积浓度范围很宽，上限可以达到 99%以上。与固体颗粒悬浮体不同的是，气泡悬浮体还需要考虑表面张力、气体的可压缩性的影响，各种力的综合效应从气泡形状和轨迹反映出来。下面讨论与矿物加工密切相关的气泡的产生、尺寸、稳定性、剪切力的影响、上浮速度等。为了尽量与前面介绍有关固体颗粒内容的符号一致，对气泡仍采用固体颗粒

常用的符号，分散介质的符号不变。

气泡只能在液体中形成悬浮体，而液滴除了可在气体中形成悬浮体外，还可以在不互溶的液体中形成悬浮体（如油滴分散在水中或水滴分散在油中），在许多方面都与气泡悬浮在液体中的状况类似，对气泡得出的有些公式可以直接应用于液滴。由于气泡的质量很小，作用在气泡上的阻力与气泡的动量相比是较大的，故气泡可以紧紧地跟随周围的液体运动。然而，由于液滴的质量较大，惯性较大，当周围流体有变速运动时，液滴要花较长时间才能跟随周围流体的运动。

4. 4. 1　流体中气泡的形成

4. 4. 1. 1 孔口产生气泡（液滴）

在静止流体中，将直径为 D 的圆形孔口朝上低速吹出气体，近似于球形的气泡附着在孔口上,设处于静平衡状态的气泡最大直径为 d，注意到气泡的密度小于周围液体的密度，即δ <ρ ，可列出气泡浮力与表面张力σ 的平衡关系

$$\frac{\pi}{6}d^3 g(\rho-\delta)=\pi D\sigma$$

故有

$$d=\left[\frac{6D\sigma}{g(\rho\ -\delta)}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (4-73)$$

库塔特拉兹（Kutate1adze）和斯蒂里柯维奇（styrikovich）根据试验数据得出式（4-73）式更精确的形式为

$$d=2\left[\frac{D\sigma}{2g(\rho-\delta)}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (4-74)$$

当孔口的直径与气泡的半径相差不大时，式（4-74）就不再是正确的了，即当

$$d>\left[\frac{\sigma}{g(\rho-\delta)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4-75)$$

当通过孔口的气体流率增加时，由于气泡达到（4-76）式给出的尺寸后，离开孔口需要有一定的时间，因此气泡尺寸是增大的。 对于通过孔口的流率保持为常值的系统，离开孔口时的气泡尺寸，能用可知的气泡附着在孔口处的停留时间来估算。戴维森（Davidson）和艾米克（Amick）根据正在上升的气泡的运动方程计算了这段时间，并且导出了非粘性液体中气泡分离出来时的体积公式，为

$$V_b=1.138\frac{Q^{-\frac{6}{5}}}{g^{\frac{3}{5}}} \qquad (4-76)$$

式中，Q 是通过孔口的气体容积流率。

对粘性液体，戴维森和舒勒（Schuler）也进行了类似的计算、得到如下结果

$$V_b = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{4}}\left[\frac{15\mu Q}{2g(\rho-\delta)}\right]^{\frac{3}{4}} \qquad (4-77)$$

当气体速度大时，由孔口中流出的动量通量变得较大，此时，求解下式

$$(36\pi)^{\frac{1}{3}} = \frac{2g(\rho-\delta)}{5Q\mu}V_b^{\frac{4}{3}} + \frac{Q\delta}{A_0\mu}V_b^{\frac{1}{3}} \qquad (4-78)$$

得出气泡的体积，Ao 为孔口的面积。

如果通过孔口的气体速度相当高，那末，气泡就不再是一个一个地单独形成，而是气体以射流的形式离开孔口，喷射的气体最后分裂成许多单独的气泡。库塔特拉兹和斯蒂里柯维奇认为气体射流形成的条件为

$$\frac{v\sqrt{\rho}}{[g(\rho-\delta)\sigma]^{\frac{1}{4}}} > 2.50\left[\frac{\sigma}{g(\rho-\delta)D^2}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4-79)$$

式中，v为通过孔口的气体速度。用这种方式形成的气泡，其半径大约是孔口半径的二倍。

当气泡以一定的速度形成时，许多其它因素是重要的，其中包括液体和气体的所有参数、孔口设计的情况和气体的供给情况。杰克逊（Jackson）对于这些影响因素已作了评述。气泡形成的现象的复杂程度、人们是意想不到的。工业中用的气泡，通常不是利用单个孔口生成的，而是利川一组孔口或多孔板生成的。在这种情况下，根据单个孔口理论计算出的气泡尺寸，通常只作为第一次近似值。

在一个孔口形成液滴与形成气泡是相反的问题，所以液滴的直径 d 也可以用类似于（4-74）式的公式计算，只是此时液滴的密度大于周围气体的密度，即δ >ρ ,故要把(4-75)中的(ρ -δ)改为(δ -ρ),液滴直径可以表示为

$$d = 2\left[\frac{D\sigma}{2g(\delta-\rho)}\right]^{\frac{1}{3}} \qquad (4-80)$$

前面的其它有关气泡的公式用于液滴时,都需要模仿上式作类似的处理,这里不再详细列出。

当流经孔口的液体速度增加时，会很快超过由（4-79）式得出的临界速度。瑞利（Rayleigh）研究证明了这类射流总是不稳定的 ;如果液体射流周围的气体密度可以忽略，其不稳定的最大波长约为射流的 4.5 倍。当射流以这种方式破碎时，液滴直径与孔口直径的近似关系为 d≈1.9D。射流速度进一步增加，由于与周围气体的相对速度增大，接近孔口处的射流变得极不稳定，并破碎成有很多细小液滴的喷雾，产生雾化。

4. 4. 1. 2 从液体中析出气泡

气泡也能由围绕液体的蒸发或溶解在液体中的气体（如啤酒、汽水、香滨酒等）的释

放而形成。这些气泡几乎总是在核心的周围形成，所谓核心或是悬浮在流体中的杂质、或是密闭容器壁面上的坑点、刮伤处及空腔。特别重要的是由弗里茨（Fritz）导出的计算气泡当量直径（具有相同总体积的球直径）的公式，该直径是气泡增大到恰好离开水平表面的直径。如果β 是接触角的度数，当量直径为

$$d = 0.0208\beta\left[\frac{\sigma}{g(\rho-\delta)}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4-81)$$

此公式只在准静态情况下才是正确的。譬如，不能用它来描述在腾瞧期间快速形成的气泡。

4.4.1.3 剪切应力对气泡尺寸的影响

在强迫对流或机械搅拌系统中，气泡的尺寸由剪切应力确定，这些应力既影响气泡离开形成点的气泡尺寸，也影响在流场中静止的最大的气泡尺寸。我们可以根据流体应力与表面张力之间的平衡关系、预估上述两种情况下的临界气泡尺寸，也就是用恰当地选择一个韦伯数来预估气泡尺寸。在这方面已经作了一些研究工作，可以用欣兹（HinZe）公式估算气泡的尺寸，即

$$d = 0.725\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{\frac{3}{5}}\left(\frac{P}{M}\right)^{-\frac{2}{5}} \qquad (4-82)$$

式中，量 P/M 表示每单位质量耗散的机械能。

4.4.2 流体中气泡的运动速度

4.4.2.1 气泡在流体中运动的阻力

采用类似斯托克斯解决固体球绕流阻力问题的方法，利伯任斯基 Rybezynski 和汉达玛尔德 Hadamard（1911 年）分别求出的微细气泡或液滴在流体中运动的阻力公式如下：

$$R = 3\pi\mu dV_0\left(\frac{2\mu+3\mu_p}{3\mu+3\mu_p}\right) \qquad (4-83)$$

事实上，边界条件没有考虑球面径向的平衡，往往外流和内流在球面上的压力的合力不能与表面张力平衡，使气泡或液滴的形状偏离球形，从而降低（4-83）式的准确度。

当$\mu_P \to \infty$时，（4-83）式转变为斯托克斯阻力公式（4-25），也就是说，当液滴的粘度比周围流体的粘度大得多时，就可以把液滴近似当作固体颗粒处理。当气泡在流体中运动时，若气泡的粘度远远小于周围流体的粘度，（4-83）式转变为

$$R = 2\pi\mu dV_0 \qquad (4-84)$$

即阻力只有斯托克斯阻力公式计算值的三分之二。

4.4.2.2 微细气泡的运动速度

当气泡上浮达到末速时，利用流体阻力与气泡在流体中的有效重力相等，从（4-83）

式可以求出气泡的上浮速度为

$$V_0 = \frac{d^2 g(\rho - \delta)}{18\mu} \frac{3\mu + 3\mu_P}{2\mu + 3\mu_P} \qquad (4-85)$$

如果$\mu_P >> \mu$，上式简化为

$$V_0 = \frac{d^2 g(\rho - \delta)}{18\mu} \qquad (4-86)$$

如果$\mu_P << \mu$，则（4-85）式简化为

$$V_0 = \frac{d^2 g(\rho - \delta)}{12\mu} \qquad (4-87)$$

在完全没有杂质的情况下（这些杂质会在气泡表面积聚和对剪切应力有一定的阻力），可得出由式（4-87）表示的结果。然而，在大多数实际情况下，是有杂质存在的，那未，气泡上升速度的数值应在式（4-86）式和（4-87）式得出的数值之间。

4.4.2.3 单个气泡上升速度的经验公式

皮布莱斯（Peebles）和加伯（Garber）、哈伯曼（Haberman）和莫顿（Morton）及其他研究者，根据试验确定了单个气泡的极限上升速度 v_∞对流体参数的依从关系。将在水中的空气气泡的上升速度对气泡容积的依从关系表示在图 4-8 中。

图中曲线可划分为四个区间，Ⅰ区为 A-B 段，曲线为直线；Ⅱ区为 B-C 段，曲线偏离直线关系，C 点处有一极大值；III区为过 C 点后的 C-D 段，随着气泡等价直径增大极限速度减小，D 点处有一极小值，在 D 点附近较宽的区间里，曲线接近于水平线；IV区为过 D 点后的曲线段，在该区间中曲线又转变为上升。

当气泡非常大时，表面张力和粘性的影响可以忽略不计，气泡上升速度由戴维斯和泰勒公式得出

$$V_0 = \frac{2}{3}\sqrt{gR_c} \qquad (4-88)$$

式中，Rc 为气泡凸出区域的曲率半径。气泡的形状几乎象夹角的为 100°、有相当平直底部的半球形帽。

可以用气泡中气体的体积 Vb 来表示式（4-91），即

$$V_0 = 0.79\left(gV_b^{\frac{1}{3}}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4-89)$$

换句话说，我们可以定义一个当量直径 d，d 是当气泡为球形时的直径。

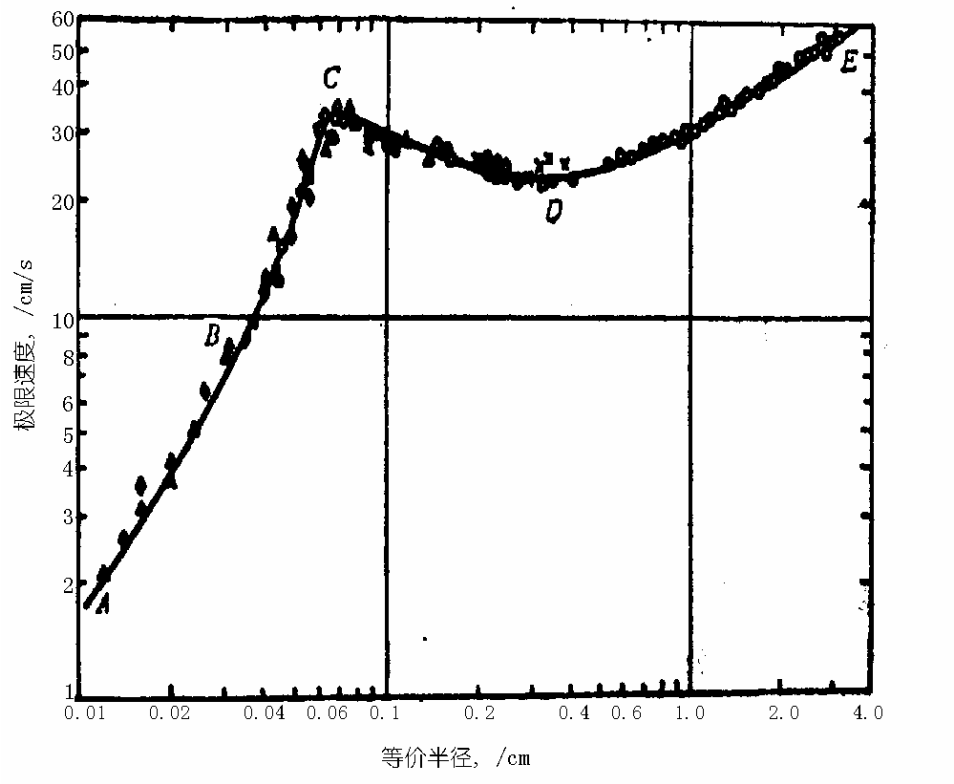


图 4-8 在过滤水或蒸馏水中空气气泡的极限速度与气泡尺寸的函数关系

$$V_b = \frac{\pi}{6} d^3 \qquad (4-90)$$

那未，气泡上升的速度为

$$V_0 = \sqrt{\frac{gd}{2}} \qquad (4-91)$$

对于中间尺寸的气泡，无论它是直线上升、摇摆上升或螺旋式上升，液体的惯性、表面张力、粘性系数及洁净度等的影响都是重要的。文献中出现的许多关系式，最全面的是由皮布莱斯和加伯得出的公式。

适用于各种范围的这些公式已列干表 4-3 中（与液体的密度相比较，气体的密度可忽略）。每个公式的适用范围，要根据雷诺数和下列无量纲参数来决定：

$$G_1 = \frac{g\mu^4}{\rho\sigma^3} \qquad (4-92)$$

$$G_2 = \frac{gR_b^4 V_\infty^4 \rho^3}{\sigma^3} \qquad (4-93)$$

表 4-3　液体中只有一种气体时气泡的极限速度

区域	极限速度	适用范围
I 区:	$V_\infty = \dfrac{2R_b^2(\rho-\rho_g)g}{9\mu}$	$\mathrm{Re}_b < 2$
II 区	$V_\infty = 0.33g^{0.76}\left(\dfrac{\rho}{\mu}\right)^{0.52} R_b^{1.23}$	$2 < \mathrm{Re}_b < 4.02G_1^{-2.214}$
III区	$V_\infty = 1.35\left(\dfrac{\sigma}{\rho R_b}\right)^{0.50}$	$4.02G_1^{-0.214} < \mathrm{Re}_b < 3.10G_1^{-0.25}$
		$16.32G_1^{0.144} < G_2 < 5.75$
IV区	$V_\infty = 1.18\left(\dfrac{g\sigma}{\rho}\right)^{0.25}$	$3.10G_1^{-0.25} < \mathrm{Re}_b$
		$5.75 < G_2$

值得注意的是 IV 区的气泡卜升速度与气泡尺寸无关。哈马赛（Harmathy）认为在这个区域内，式中的常数 1.18 用 1.53 代替较好。当气泡上升的速度与式（4-94）式给出的值接近时，IV 区的上限值是可以达到的，即对于

$$d \geq 4\left(\frac{\sigma}{g\rho}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (4-94)$$

该值又定义了一个 V 区。在该区域内式（4-94）式仍然是正确的。

4. 4. 3　流体中气泡与颗粒的碰撞

4. 4. 3. 1　碰撞速率

苏则尔兰德（1948 年）在忽略重力和惯性作用的粘滞流中，导出球形矿粒及气泡的碰撞速率ϕ_S的计算公式：

$$\phi_S = 3\pi NrRU \qquad (4-95)$$

N 为单位体积中的矿粒数，r 为矿粒半径，R 为气泡半径，U 为气泡对矿粒的相对速度。弗林特（1971 年）等通过试验认为，小于 20 微米的矿粒，可以忽略惯性，不能忽略重力。假定流体属于斯托克斯流动，导出新的碰撞速率式为

$$\phi_F = \frac{\pi N r^2 R^2 U}{K_1 U + r^2} \qquad (4-96)$$

其中

$$K_1 = \frac{9\mu}{2g(\delta - \rho)} \qquad (4-97)$$

式中μ 为流体粘度，g 为重力加速度， δ 为矿粒密度，ρ 为流体密度。

雷依（1973 年）进一步导出矿粒大小介于 3～20 微米，气泡大小约为 0.1 毫米条件下的碰撞速率：

$$\phi_R = \pi N r^2 U K_2 \qquad (4-98)$$

K_2 是与矿粒密度有关的系数，介于 1～4。雷依又认为小于 0.2 微米的微粒，不应采用上述碰撞速率模型，而应采用扩散模型，并导出扩散碰撞速率公式：

$$\phi_{R扩} = \frac{\pi N U}{r^{2/3}} K_3 \qquad (4-99)$$

式中 K_3=1.17x10^{-11}(厘米·克·秒制)

目前研究已初步阐明：随着被浮矿粒粒度减小，碰撞速率也相应减慢。此规律可适用至 3 微来。而 3 微米至 1 微米，碰撞速率均保持最小值。小于 1 微米的颗粒，由于易于扩散，速率开始回升。

上述三式都是假定气泡在层流中相互碰撞结合。捷略金认为，大于 16 微米的有惯性冲击；而小于 16 微米以至微细胶体颗粒，是靠“ 扩散泳动 ”而粘附。有人认为浮选机中是紊流，要考虑角运动等。

4.4.3.2 粘附概率

矿粒与气泡的碰撞与粘附可从物理和化学两方面进行机理分析：

（1）物理机理

物理机理包括感应时间、动接触角、动量等因素。

a)**感应时间**是指矿粒突破气泡的水层而相互接触这段时间。克拉辛认为，颗粒愈大，所需感应时间愈长，感应时间过长则较难浮。爱格列斯曾以此评判药剂作用及可浮性。

b)**动接触角**是指在惯性冲击作用下，气泡弹性变形，矿粒回跳并粘附所形成的角度。菲力波夫曾求出不同粒度矿粒所需的动接触角： 200 微米的矿粒为 0.7 °，而 1 微米的需 1.7 °，并且推断细泥难浮的原因是由于所需动接触角较大。

c)**动量**机理是克拉辛首倡，他认为粗粒动量大，容易突破水化膜而粘附，细粒动量小不易突破水化膜，故粘附概率也小。

（2）化学机理

化学机理包括吸附速率，矿粒表面寿命，表面能、溶解度、吸附罩盖度等因素。

a）**吸附速率：**指药剂向矿粒吸附的速率，药剂从溶液中扩散到表面，并且和表面发生反应，如果表面反应是决定速率的过程，则粒度没有影响，由此推论，粗细粒一样易浮。如药剂扩散是决定速率的过程，则

$$\frac{Q}{S} = D(C - C')(\frac{1}{r}) \qquad (4-100)$$

$$\frac{Q}{S} = D(C - C')(\frac{1}{T}) \qquad (4-101)$$

式中 Q/S 为单位面积的吸附速率，D 为扩散系数，C 为吸附剂在溶液中的浓度，C ’为吸附剂在矿粒表面的浓度, r 为矿粒半径, T 为边界层厚度。在搅拌条件下，估计 T 值界于 20 至 40 微米。比此小的矿粒，则吸附速率 Q/S 增快，这点目前需要进一步研究。

b)**矿粒表面寿命**: 高登认为，粗粒在破碎磨细过程中有“ 自护作用 ”，暴露寿命较短；而细粒表面暴露时间较长，因而细粒表面被污染罩盖氧化等的机会较多。但有人认为在磨矿分级循环中，粗细粒表面寿命不会有很大差别。

c)**表面能**: 粗细粒总表面能大小不一样。细粒表面能大，水化度增加。对药剂失去选择吸附作用磨细过程中，应力集中，裂缝、位错、棱角等高能地区增多，对药剂的吸附量增加。

d)**溶解度**: 粒度愈小，溶解度愈大，关系式为：

$$RT\ln(\frac{S_r}{S_\infty}) = \frac{2\sigma_{S-L}V}{r} \qquad (4-102)$$

式中 R 为气体常数，T 为绝对温度，r 为矿粒半径，Sr 指半径为 r 的细粒溶解度，S_∞ 为无穷大颗粒（即体相）的溶解度， $\sigma_{S\text{-}L}$ 为单位面积中固液界面自由能，V 为摩尔体积。对此式的估算表明，只有 0.1 微米矿粒的溶解度才比较明显地增加，而 0.5～10 微米的矿粒的溶解度基本相同。

e）**吸附罩盖度**: 克来门曾试验测定各种粒度的赤铁矿被油酸罩盖度与浮选回收率关系。在同一表面罩盖度条件下，粗粒(60～40,40～20 微米）比微粒(10～0 微米）的回收率高得多。但安妥内（1975 年）试验铜离子对闪锌矿的活化时，认为同一表面罩盖度条件下，粒度对回收率影响不显著，这方面还需继续研究。

4.4.3.3 脱附概率

脱落速率是指碰撞粘附的矿粒又脱落的概率。迈克推导的式子，认为脱落速率与粒度的 7/3 次方成正比。后来伍德波恩提出脱落概率（1-θ ）与粒度 d 的关系式：

$$1-\theta = (\frac{d}{d_{\max}})^{1.5} \qquad 当 d \le d_{\max} \qquad (4-103)$$

式中 dmax 是指在突然加速冲击下，仍能保持不脱落的最粗粒直径，估计约为 40O 微米。可推算出 1 微米直径的矿粒脱落概率约等于 10^{-4}，可见 1 微米矿粒的脱落概率是极低的。

5　物理分选

5.1　重力分选

5.1.1 概述

5.1.1.1　物理分选过程的基本概念与术语

物理分选是指主要采用物理方法对具有不同物理性质的固体物料进行分选的过程。它包括利用物料间密度、磁性、导电性、颜色形状及摩擦弹跳系数等差异进行的重选、磁选、电选、特殊分选；广义上也包括利用物料间表面物理化学性质差异进行的浮选。

物理分选过程包括选别前物料的准备、分选作业和产品处理。物理分选产物及过程效率常用以下术语表述：

给料　所处理的给入物料，矿物加工行业中也称给矿。

精料　经分选后富集了有价成分的最终分选产品，也称精矿。

中料　分选过程中产出的中间未完成的产品，需要返回原分选中处理或单独处理。

尾料　经过分选后残余的可弃去的产品，也称尾矿。

品位　给料或产品中有价成分的重量百分含量。给料的品位常以α表示；精料品位以β表示；尾料品位以θ表示。

产率　产品对给料计的重量百分数，通常以γ 表示。

回收率　精料中有价成分重量含量与给料中有价成分重量含量之比，总的回收率通常以ε表示。

富集比　精料品位对给料品位的比值。

选别比　选得一吨精料产品所需给料的吨数，以 K 表示。

料浆重量浓度　物料与介质（通常为水）组成的料浆中，物料重量所占百分比，以 C 表示：

$$C = \frac{Q}{Q + (V - Q/\delta)\rho} \times 100\ \% \tag{5-1}$$

式中：Q-物料量（kg），V-料浆体积（m^3），δ 、ρ -物料、介质密度（kg/m^3）

5.1.1.2 重力分选概述

重力分选是利用不同物料颗粒间的密度差异进行分离的过程。重力分选需在介质中进行。所用的介质有水、重介质和空气。其中最常用的是水。在缺水干旱地区或处理特殊原料时可用空气，此时称为风力分选。在密度大于水或轻物料密度的重介质（重液、重介质悬浮液）中分选时，称重介质分选。

利用重选方法对物料进行分选的难易程度可简易地用待分离物料的密度差判定，即：

$$E = \frac{\delta_2 - \rho}{\delta_1 - \rho} \tag{5-2}$$

式中，E称为重选可选性判断准则。δ_1、δ_2和ρ 分别为轻物料、重物料和介质的密度。

一般认为，当 E > 2.5 时，属极易选；2.5 > E >1.75 时，易选；1.75 > E >1.5 时，

可选，1.5 > E > 1.25 时，难选；E < 1.25 时，极难选。

根据介质的运动形式和作业的目的不同，重选可分为以下几种工艺方法：分级、重介质分选、跳汰分选、摇床分选、溜槽分选，离心分选机分选和洗选。

远在古代人们就在河溪中重力淘洗自然金或其它金属矿物。唐代著名诗人刘禹锡所做诗中描写黄金砂矿重选的情景："日照澄州江雾开，淘金女伴满江隈。美人首饰侯王印，尽是沙中浪底来。"明代宋应星著《天工开物》中亦记载了广西南丹锡矿的重选方法。

在 20 世纪初，重选工艺已基本成型。由于重选具有设备简单、处理物料粒级范围广、生产成本低和对环境污染少等明显优点，目前仍然是主要的分选方法之一。重选现主要用于钨、锡、铁、锰、铬、贵金属及稀有金属（钽、铌、钍、锆、钛）矿石的选别，也是选煤的主要方法。

重选方法在处理二次再生资源和环境保护等方面也发挥着重大作用，如废纸、废塑料和废金属的分选；烟气收尘；无机材料分级提纯等。随着人类对自然资源利用研究的深入，重选过程理论和重选技术也得到了很大的发展。今后其在处理低品位资源、二次资源和资源深加工等方面将发挥更大作用。

5.1.2 重选过程的物理基础

5.1.2.1 分选过程与分选区

重选过程包括三个部分：选别前物料的准备，即将待选物料碎磨至基本单体解离；重选作业，即物料粒群的松散——沉降按密度分层或振动离析分层——运搬分离；产品处理，包括浓缩脱水，过滤烘干，进一步精选分离。

颗粒的分选要求提供一个足够大的空间作为分选区。只有如此，才能实现颗粒运动轨迹分离化的要求。在重力分选过程中，常见的分选区有：

（1）二维分选区：分选作用基本上是在平面上进行，颗粒在平面上做二维运动。只要分选平面的面积足够大，便可以保证不同颗粒运动路线足够清晰及有较大差异。二维分选区的主要代表是重力分选中的流膜分选法，如细泥摇床、细泥皮带溜槽等。

（2）三维分选区：这是最常见的分选区几何模式，颗粒的分选过程在同颗粒粒度相比非常大的三维立体空间实现。三维分选区的几何尺寸可以设计得很大，大的分选区有利于提高处理量，也有利于设备结构的简化。典型的代表有跳汰分选等。

5.1.2.2 分选介质

对于重选而言，介质的效用是很重要的。在介质内，颗粒借重力、浮力、惯性力和阻力的推动而运动，不同密度、粒度和形状的颗粒产生了不同的运动速度或轨迹，从而达到了分离的目的。在这里介质既是传递能量的媒介，同时还担负着松散粒群和搬运输送产物的作用。介质在选别过程中处于运动状态，主要的运动形式有：等速的上升流动、垂直的非稳定流动，沿斜面的流动、回转运动等。常用的介质有水、重介质和空气。

绝大多数的重选过程是在水介质中进行的。水与分选过程有关的物理性质数据如下：

密度ρ （20℃） 998.23kg/m^3 ；粘度τ （20℃）0.001Pa．s 。

重悬浮液是由高密度固体微粒与水组成的两相悬浮液。如表 5-1。

表 5-1　重悬浮液常用加重质的性质

种类	密度 (kg/m^3)	配成悬浮液的最大密度 (kg/m^3)	回收方法
雾化硅铁(15%Si)	6900	3800	磁选
磁 铁 矿 (Fe_3O_4)	5000	2500	磁选
黄 铁 矿 (FeS_2)	4900~5100	2500	浮选
重 晶 石($BaSO_4$)	4300~4700	2000	浮选

重液是一些密度高的有机液体，或无机盐类的水溶液。它们可用有机溶剂或水调配成不同的密度。如三溴甲烷（$CHBr_3$）密度为 2890 kg/m^3，四溴乙烷（$C_2H_2Br_4$）2960 kg/m^3，二碘甲烷（CH_2I_2）为 3350 kg/m^3，碘化钾与碘化汞按 1∶1.24 比例配成的水溶液密度可达 3200kg/m^3， T1HgN_2O_6 水溶液可达 5300kg/m^3。重液用于试验室评价某种物料的重介质分选可行性，或者用来评定现行重介质回路的效率。重液价格昂贵，多为剧毒，或会释放出有毒烟雾，处置时应特别小心。因此，重液在工业规模上的应用尚无实际可能。

空气在压强 1MPa、温度 20℃时的密度为 1.18 kg/m^3，粘度为 0.000018 Pa．s 。

5.1.2.3　重力分选过程的作用力

重选过程中作用于物料颗粒上的力主要有：重力、浮力、流体作用力、颗粒间的作用力，以及设备界面的作用力等。重选理论主要研究不同物理性质的颗粒（不同密度、粒度和形状）在以上这些力的作用下的运动特征和结果。

（1）重力　　$F_g=mg=\delta\ Vg$

式中 F_g—颗粒所受重力（N），m—颗粒质量（kg），g—重力加速度（g=9.80m/s^2）。

（2）浮力　　$F_f=\rho\ Vg$

式中 F_f—颗粒所受浮力（N），ρ —介质密度（kg/m^3），V—颗粒体积（m^3）。

（3）惯性力　　$F_{in}=-ma^2$

式中 F_{in}—颗粒所受惯性力(N)，a—颗粒与介质之间相对运动加速度（m/s^2），“-”号表示 F_{in} 方向与 a 的方向相反。

（4）离心力　　$F_c=m\omega^2 r=mu_t^2/r$

式中 F_c—颗粒所受离心力（N），ω —颗粒运动的角速度（rad/s），r—颗粒运动的曲率半径（m），u_t—回转半径上的线速度(m/s)。

（5）介质阻力　　$F_R=\psi\rho\ v^2d^2$

式中 F_R—介质阻力（N），ψ—与雷诺数有关的阻力系数，ρ —介质密度（kg/m^3）

v—颗粒与介质的相对运动速度（m/s），d—颗粒直径（m）。

（6）粒间摩擦阻力 F_m　颗粒受周围颗粒群正面阻挡及侧面磨擦所产生阻力。

（7）粒间剪切悬浮力 p　粒群中，颗粒受周围颗粒连续剪切作用时，在垂直于剪切方向存在的斥力。

5.1.2.4 分选基本条件

在特定的分选作用中特定的作用力是保证分选得以实现的必要条件。例如，重力分选中的重力，一些场合还包括离心力、惯性振动力，这些力可统称为分选力。有些作用力往往对分选不起作用，或者起破坏作用。这些起破坏分选或对分选无促进作用的力统称为耗散力。分选力与耗散力间的夹角θ>0。

显然，实现颗粒分选的首要条件是分选力>>耗散力，即：$F_s/F_d>>1$

式中 F_s—分选力矢量和，F_d—耗散力矢量和。

实现分选的第二个条件是在被分选的物料的粒度范围（d_{max}—d_{min}）内，应保证最细的有用物料（粒度为 $d_{c,min}$）的分选速度应大于最粗的废弃尾料（粒度为 $d_{g,max}$）的分选速度。已知分选速度与 F_s/F_d有密切关系，对任何一种分选设备，均可列出不等式：

$$(F_s/F_d)\ d_{c,min} > (F'_s/F'_d)\ d_{g,max}$$

式中 F_s、F'_s、及 F_d、F'_d——分别表示作用于目的物料及废弃物料的分选力及耗散力。通过式5-6，可求出分选颗粒的等分选粒度比 $d_{g,max}/\ d_{c,min}$。被分选物料的粒度范围应控制在 $d_{g,max}$— $d_{c,min}$之间，否则分选过程将受到不同程度的破坏。

分选条件之三是，应保证颗粒在分选区的停留时间 t_2大于颗粒与脉石的最小分离时间 t_1。在图5-1 所示的分选区内，设 v_t为颗粒沿分选区长度方向的运送速度，v_s为目的颗粒受分选力的作用向上运动的速度，则：

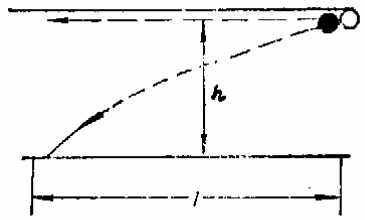


图 5-1 颗粒在分选区的运动

$$t_1=h/v_s\ ;\qquad t_2=l/v_t$$

根据 $t_1 \leqslant t_2$，有：

$$h/v_s \leqslant l/v_t \tag{5-3}$$

据此，如目的颗粒的 v_s为已知，可计算分选装置的处理量。

5.1.2.5 分选粒度范围

任何分选方法及设备均适用于一定的分选粒度范围。选择分选设备及工艺流程时，必须充分考虑设备的适应粒度范围，特别是分选粒度的上限及下限。因此，实践中常将物料按粒度分成数个粒级。例如，选矿工程中综合考虑选别工艺及设备的粒度适应范围，工艺粒度的六级分类如表 5-2：

表 5-2 选矿工艺粒度的分类

粒 级	极粗	粗	中	细	微	极微
粒限(mm)	>20	20-2	2-0.2	0.2-0.02	0.02-0.002	<0.002

对于以质量力（如重力）为主要分选力的分选方法，分选力 F_s与颗粒粒度 d 的立方成正比，即：$F_s \propto d^3$。因此，随着粒度的减小，分选力的衰减极为剧烈。

但是，介质对颗粒的阻力（作用于微细粒级的粘滞阻力）与粒度 d 的一次方成正比，即：$F_d \propto d$。随着粒度的减小，粘性阻力的衰减较为缓慢。因此，小于某一确定粒度，粘

滞阻力将超越分选力而占上风。理论上，当 $F_s = F_d$时，求出的粒度 d即为重力分选粒度下限。

5.1.3 重选基本原理概述

重选的实质概括起来就是松散－分层－分离过程。将待分选物料置于分选设备内形成散体物料床层，使其在重力、流体浮力、流体动力、惯性力或其他机械力的推动下松散，目的是使不同密度颗粒发生分层转移。分层后的物料层在机械作用下分别排出，即实现了分选。

重选理论所研究的问题，简单说来就是探讨松散与分层的关系。流体的松散方式不同，分层结果亦受影响。各种重选工艺方法的工作受到以下重选基本原理的支配：

（1）颗粒及颗粒群在介质中的沉降理论；

（2）颗粒群在垂直流中按密度分层的理论；

（3）颗粒群在斜面流中的分选理论；

（4）颗粒群在回转流中的分选理论；

斯托克斯（G.Stokes, 1819～1903）研究了球体颗粒在流体中运动时所受的阻力，奠定了重选的理论基础。

有关颗粒群在垂直流中按密度分层的理论，最早是从跳汰过程入手研究的。雷廷智（P.Rittinger, 1867）提出床层按自由沉降末速分层的假说。之后，门罗（H.S.Munroe, 1888）提出床层颗粒按干涉沉降分层的假说；里恰兹（R.H.Rchards, 1909）提出了吸啜作用分层假说。高登（A.M.Gaudin, 1939）又进一步提出了初加速度分层假说。倍尔得（1947）针对跳汰选煤给料粒度范围很宽的事实，提出了重介质作用假说。迈耶尔（F.Mayer，1947）认为床层适当松散时的物料按密度分层是一个位能降低的过程，应该是一种必然的趋势。

厚斜面流分选松散床层的基本作用力是斜面水流紊流脉动速度。斜面流薄流膜层流分选主要用来分选细粒和微细粒级物料，泥砂运动学者拜格诺（R.A.Bagnold, 1954）剪切分散理论的引人，为薄流膜层流中颗粒分散机理提供了依据。

颗粒群在回转流中的分选，尽管介质的运动方式与斜面流不同，但除了重力与离心力的差别外，基本的作用规律仍是相同的。

现在，重选理论的发展方向基本上有两个。定因颗粒运动理论是研究单个颗粒在介质中运动时的受力情况，列出并解出运动微分方程，得出运动规律，依此来判断不同性质颗粒被分选的可能性。由于实际遇到的问题大都涉及到粒群，颗粒运动理论很难考虑颗粒碰撞和其它颗粒的存在的影响，往往只能得出定性的规律。统计模型理论则是把具有同一性质的颗粒视为一个整体，以实验为依据来建立描述粒群运动的数学模型，研究不同性质粒群所组成的悬浮体运动规律的差异，从而判断其被分选的可能性。它客观地反映了实验范围内粒群的统计运动规律，涉及的数学问题较为简单，实用性强。

尽管重选理论到今天仍未达到完善地步，但和许多工艺学科一样，它已可为生产提供基本的指导，并可作为数理统计和相似模拟研究的基础。

5.1.4 颗粒在介质中的沉降运动与等降比

5.1.4.1 颗粒在介质中的浮沉与沉降

如 5.1.2.3 所述，颗粒所受重力为 $F_g=mg=\delta Vg$ ，所受浮力为 $F_f=\rho Vg$ 。

定义 G_o 为颗粒在介质中的有效重力，g_o 为颗粒在介质中的重力加速度：

$$g_o=g(\delta-\rho)/\delta \tag{5-4}$$

$$G_o=F_g-F_f=(\delta-\rho)Vg=mg_o \tag{5-5}$$

显然，若颗粒密度δ 大于介质密度ρ ，则 $G_o>0$，颗粒将下沉。若颗粒密度δ 小于介质密度ρ ，则 $G_o<0$，颗粒将上浮。若有两种密度分别为δ_1和δ_2的颗粒混合物，则可选取适当的重介质，其密度为ρ ，使$\delta_1<\rho<\delta_2$ 。此时密度为δ_1的颗粒将上浮，密度为δ_2的颗粒将下沉。这就是重介质浮沉分选的基本原理。

有关颗粒在介质中的沉降运动理论参见本书第 4 章。

5.1.4.2 等降现象与等降比

颗粒的沉降速度与颗粒粒度、密度及形状等因素有关。如果密度、粒度和形状等不完全相同的颗粒以相同的沉降速度沉降，则称这种现象为等降现象。具有相同沉降速度的颗粒称为等降颗粒。密度小的颗粒粒度与密度大的颗粒粒度之比称为等降比，写成 e_o 。

$$e_o=d_{v1}/d_{v2} \tag{5-6}$$

等降现象在重选实践中有重要意义。当对粒群进行水力分级时，每一粒级中的轻密度物料的粒度总要比重密度物料为大，如能知道其中一种物料的粒度，则另一种物料粒度即可由等降比求得。另一方面，若一组粒群中最大颗粒与最小颗粒的粒度不超过等降比，则又可借沉降速度差将其中轻、重物料分离开来。

5.1.4.3 自由沉降等降比

应用斯托克斯、阿连和牛顿—雷廷智公式，可求出不同雷诺数 Re 范围内的等降比。

设两个粒度分别为 d_{v1} 和 d_{v2}（$d_{v1}>d_{v2}$）的球形颗粒在相同介质中等速沉降，利用 $v_{01}=v_{o2}$，得到在不同的雷诺数范围的等降比分别为

$$e_o=\frac{d_{v1}}{d_{v2}}=\left(\frac{\delta_2-\rho}{\delta_1-\rho}\right)^{1/2} \qquad Re<1 \tag{5-7}$$

$$e_o=\frac{d_{v1}}{d_{v2}}=\left(\frac{\delta_2-\rho}{\delta_1-\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad Re=25\sim250 \tag{5-8}$$

$$e_o=\frac{d_{v1}}{d_{v2}}=\left(\frac{\delta_2-\rho}{\delta_1-\rho}\right) \qquad Re=10^3\sim10^5 \tag{5-9}$$

已知$\delta_2>\delta_1$故除非颗粒形状差别很大，总是 $e_o>1$。随着雷诺数的减小，等降比亦减小，是造成微细颗粒难以分选的主要原因之一。对于较粗颗粒，式 5-9 与重选判据式 5-1 具有同一形式，可用于判断两种物料分选的难易性。

设方铅矿（密度 7500 kg/m^3）和石英（密度 2650 kg/m^3）的混合颗粒在水中沉降。对于细颗粒符合斯托克斯沉降公式，所以两种矿物颗粒的等降比由式 5-7 得 $e_o=1.99$，即细颗粒方铅矿与其粒度 1.99 倍的石英颗粒一起沉降。对服从牛顿—雷廷智沉降公式的粗颗粒，则由式 5-9 得 $e_o=3.94$。这说明粗粒级颗粒沉降速度受密度的影响比细粒级大。

5.1.4.4 干涉沉降等降比

干涉沉降等降比用 e_h 表示，即

$$e_h = \frac{d_{v1}}{d_{v2}} \tag{5-10}$$

因是等降颗粒，故

$$v_{01}(1-\lambda_1)^{n_1} = v_{o2}(1-\lambda_2)^{n_2}$$

设 $n_1=n_2=n$，则得

$$e_h = e_o(\frac{1-\lambda_2}{1-\lambda_1})^n \tag{5-11}$$

或

$$e_h = e_o(\frac{\theta_2}{\theta_1})^n \tag{5-12}$$

以上式中：λ －固体容积浓度，即单位体积悬浮液内固体颗粒占有体积；

θ －松散度，即单位体积悬浮内液体所占有的体积，$\theta = 1-\lambda$

n－为与颗粒性质(粒度、形状等)有关的参数，约在 2.5～3.8 间。

两种颗粒在同一层间混杂，具有同样的介质间隙。重物料颗粒度小，松散度相对较大；而轻物料则相反，松散度相对较小，故总是 $\theta_2 > \theta_1$。因而

$$e_h > e_o \tag{5-13}$$

即干涉沉降等沉比始终大于自由沉降等沉降比。还可看出，干涉沉降等沉比 e_h 将随粒群容积浓度λ 的减小（或松散度 θ 的增大）而降低，且以自由沉降等沉比 e_o 为极限。容积浓度大，则 e_h 也大，这意味着按密度分层时，允许的粒级范围宽；若粒级范围不变，按密度分层效果更佳。

5.1.5 物料在垂直交变介质流中按密度分层

5.1.5.1 分层过程

重选中的跳汰分选主要是指在垂直交变介质中物料按其密度差异进行的分选作业。分层过程大致描绘在图 5-2 中。

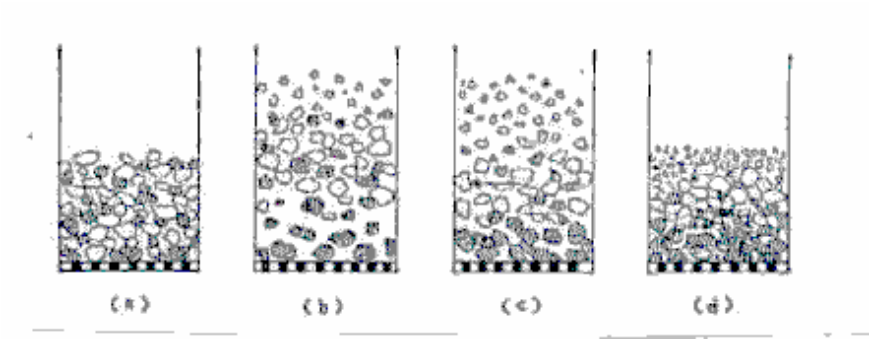


图 5-2 物料在跳汰分选时的分层过程

a--分层前颗粒混杂堆积；b--上升水流将床层松散；c--颗粒在水流中沉降分层；d--水流下降床层密集，重颗粒进入底层

分选过程是：将待分选的物料给入跳汰室筛板上，构成床层。水流上升时推动床层松散，密度大的颗粒滞后于密度小的颗粒，相对留在下面。接着水流下降，床层趋于紧密，重物料颗粒又首先进入底层。如此经过反复的松散—紧密，最后达到物料按密度分层。将分层后物料分别排出，即得到精料和尾料。关于物料在垂直交变介质流中按密度分层原理，或跳汰分层原理，归纳起来有两种基本观点。一是从个别颗粒的运动差异（速度、加速度）中探讨分层原因，谓之动力学体系学说；另一种是从床层整体的内在不平衡因素（位能差，悬浮体密度差等）中寻找分层依据，可称之为静力学体系学说。它们虽然对松散分层的机理认识各不相同，但各有合理的成分。

5.1.5.2 静力学体系学说及按密度分层的位能学说

由热力学第二定律可知，任何封闭体系都趋向于自由能的降低，即一种过程如果变化前后伴随着能量的降低，则该过程将自动地进行。迈耶尔（F.Mayer，1947）应用这一普遍原理分析了跳汰过程，认为床层的分层过程是一个位能降低的过程。因此当床层适当松散时，大密度颗粒下降，小密度颗粒上升，应该是一种必然的趋势。

图 5-3 中（a)、(b)表示床层在分层前后的理想变化情况。取床层底面（即筛面）为基准面。设床层面积为 A；h_1、h_2 分别为轻、重物料所占床层高度；δ_1、δ_2 分别为轻、重物料密度；λ_1、λ_2 分别为轻、重物料的容积浓度。两种密度不同的颗粒在自然堆积时容积浓度是相近的，即$\lambda_1 \approx \lambda_2$。

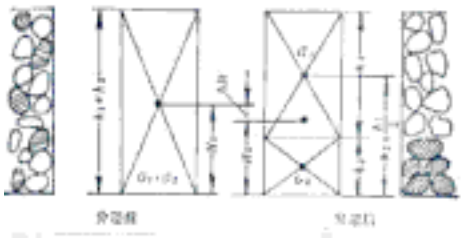


图 5-3 床层在分层前后的位能变化

分层前、轻、重物料混合体的重心位置在 $H_1=(h_1+h_2)/2$，则位能 E_1 为：

$$E_1 = \frac{1}{2}A(h_1+h_2)(h_1\lambda_1\delta_1 + h_2\lambda_2\delta_2)g$$

分层后，重物料在下层，轻物料在上层，体系的位能变为

$$E_2 = Ah_2\lambda_2\delta_2 \cdot \frac{h_2}{2}g + Ah_1\lambda_1\delta_1 \cdot \left(\frac{h_1}{2}+h_2\right)g$$

则分层前后的位能降（即分层中体系释放的能量）为

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \frac{h_1h_2}{2}A(\lambda_2\delta_2 - \lambda_1\delta_1)g \approx \frac{h_1h_2}{2}A(\delta_2-\delta_1)g \qquad (5\text{-}14)$$

经计算可得通过分层体系重心的降低高度ΔH 为

$$\Delta H = \frac{h_1h_2(\lambda_2\delta_2 - \lambda_1\delta_1)}{2(h_2\lambda_2\delta_2 + h_1\lambda_1\delta_1)} \approx \frac{h_1h_2(\delta_2-\delta_1)}{2(h_2\delta_2+h_1\delta_1)} \qquad (5\text{-}15)$$

由以上分析，可得如下认识：

（1）由$\Delta E \propto (\delta_2-\delta_1)$ 可见，两种物料只要密度存在差别，即$\delta_2>\delta_1$，即有$\Delta E>0$，分层过程便能自动进行，而且两种物料密度差值越大，越易按密度得到分层。

（2）ΔE 及ΔH 均与 h_1和 h_2的乘积成正比。故从理论上来说，轻、重物料的体积

各占 50%时，分层效果应是最好的。一般说来，给料中重物料体积多远低于 50%，由此可以说明，重物料品位高的给料要比品位低的给料好选些。

分层的位能学说完全不涉及流体动力因素的影响，只就分层前后床层内部能量的变化，说明了分层的趋势，因而属于静力学体系学说。但重选过程离不开流体松散，则流体动力学对颗粒运动的影响就不可避免，故迈耶尔学说只是一种理想的情况。除了跳汰以外，所有其它重选分层过程，皆可用此学说予以解释，故现常将迈耶尔的位能学说视作重选分层的基本原理而备受尊崇。

5.1.5.3 动力学体系学说

1952 年维诺格拉道夫等通过颗粒在垂直交变流中的受力分析，建立了颗粒运动方程

$$\frac{dv}{dt}=-\frac{\delta-\rho}{\delta}g\pm\frac{6\psi(v-u)^2\rho}{\pi d\delta}+\frac{\rho du}{\delta dt}-j\frac{\rho d}{\delta}\frac{d(v-u)}{dt}\pm\frac{6F_m}{\pi d^3\delta}\qquad(5\text{-}16)$$

式中 v—颗粒速度；u—介质速度；j—物质质量联合系数，表示与颗粒作同步加速度运动的介质当量体积占颗粒体积的分数，其值介于 0~1 之间，其大小与颗粒形状有关，对于球形颗粒，j =0.5。F_m—粒间摩擦机械阻力，式中“-”号表示方向向下，“+”号向上。

该式考虑到了颗粒在介质中的重力、介质阻力、介质本身作加速度运动的附加推力、介质被带动作加速度运动的附加惯性阻力、及床层中其它颗粒对运动颗粒的摩擦碰撞——机械阻力等。由于这些力的作用关系复杂，要想作出明确的数学解答是很难的，故只能就它们对分层的影响进行定性的分析。对 5-16 式可以作以下简要分析：

第一项，是只与颗粒和介质密度有关的重力加速度项，即表明了颗粒的初加速度。在跳汰水流周期内，应设计使该项成为主导因素，使床层充分按密度分层。

第二项，颗粒与介质相对运动时阻力加速度项。不仅与颗粒的密度，而且还与颗粒的粒度和形状（反映在阻力系数ψ 中）有关。由于与相对速度 v-u 的平方成正比，v-u 越大，阻力加速度就越大，使颗粒粒度和形状的影响越突出，恶化分选效果。可见，应尽量减小颗粒与介质相对速度。在跳汰周期中，水流由上升转上升转而下降阶段，颗粒与介质相对速度较小，是分层的有利时机，故应尽量延长这段时间。

第三项，反映了介质加速度对颗粒运动影响，可看出，当介质密度一定时，该项仅与颗粒密度δ 有关。水流在跳汰周期的上升初期，介质加速度方向向上，促使低密度颗粒比高密度颗粒更快上升，这时按密度分层有利。因此要求上升初期短而迅速。当水流上升后期，加速度方向向下，促使低密度颗粒比高密度颗粒的上升更快地减小，对按密度分层不利，故在跳汰周期中应尽量增大上升水流时间，减小负加速度。同理，当水流下降前期，加速度向下，促使密度低的颗粒比密度高的颗粒下降更快，对分层不利，水流下降后期，水流的向上加速度又有利于分层。总之 du/dt 为正（向上）时，对分选有利；为负（向下）时，对分选不利。

第四项，反映了附加质量惯性阻力对颗粒运动的影响。该项对低密度颗粒的影响大于高密度颗粒。在水流上升初期和水流下降末期，使低密度颗粒比高密度颗粒上升快，下降又比高密度颗粒慢，有利分层。但在水流上升未期和下降初期，附加惯性阻力所产生的加速度，使低密度颗粒比高密度颗粒提前由上升转为下降，这对分层不利。

第五项，为机械阻力，它随床层松散度的变化极大，其对分层的作用主要表现在床层下降收缩期间。随着床层间隙的减小，首先失去活动性的是那些粗大的颗粒，而细小的颗粒则仍可穿过粗颗粒间隙向下运动。这种细小颗粒在水流带动下的钻隙运动称作吸入作用。适当地控制水流速度可以只将上层细粒高密度颗粒回收到底层，起到补充按密度分层的作用。这是交变水流特有的分选功能。

5.1.6 斜面流分选原理

借助沿斜面流动的水流进行重力分选的方法称作斜面流分选。早年多以厚水层在长溜槽中处理粗粒物料。近年则发展了以薄层水流处理细粒物料，这称作流膜分选。

5.1.6.1 斜面水流运动特性

1）斜面水流的流态

水流沿斜面流动是在自身的重力沿斜面的分力作用下发生的，属于无压流动。如果斜槽的断面、坡度、槽底粗糙度在沿程保持一致，则在一定流量下，流速也维持不变，这种流动称作等速流；否则即是非等速流。这两种流动形式在斜面流分选中均有采用。如果斜槽是处于某种运动状态，槽内任一点的水流速度在随时间而变化，这种流动形式则称为非稳定流；若水流速度不随时间而变化，则属稳定流。

斜面流的流态同样有层流和紊流之分。层流中的流体质点作沿层运动，层间不发生交换，但质点本身仍可以旋转。紊流的特点是流体内存在大小无数的旋涡，层间质点不断地进行交换。流态的差异照例可用雷诺数 Re 判断。

$$Re = \frac{Ru_{mea}\rho}{\mu} \tag{5-17}$$

式中 u_{mea}—斜面水流的平均流速，ρ —介质密度，μ —介质粘度；

R—水力半径，定义为过水断面积与湿周长之比

$$R = \frac{A}{L} = \frac{BH}{B+2H} \tag{5-18}$$

式中 B—水流流动宽度，H—水流厚度。

在流膜分选中，水层厚度远小于水流（槽）宽度，即 $B>>2H$，故可近似写成

$$R \approx H \tag{5-19}$$

表示层流和紊流的雷诺数并不是一个固定值，由紊流变为层流的雷诺数称为下限雷诺数，由厚水层明渠测定得知，下限雷诺数 $Re\approx300$；由层流变化为紊流的雷诺数称为上限雷诺数，其临界值大约是 1000。其很不稳定，在上限和下限雷诺数之间的流态可以是层流亦可以是紊流，与初始流态有关。

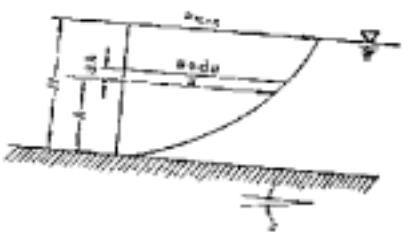


图 5-4 层流水速沿深度分布计算图

2）层流斜面流特性

层流斜面流水速 u 沿水深 h 的分布，可由层间内摩擦力与重力沿斜面分力的平衡关系导出。如图 5-4：

$$u = \frac{\rho g \sin\alpha}{2\mu}(2H - h)h \tag{5-20}$$

式中α —斜槽倾角。令 $h=H$，代入上式中得到表层的最大水速 u_{max} 为

$$u_{\max} = \frac{\rho \sin\alpha}{2\mu} H^2 \tag{5-21}$$

由此知水速的相对变化为

$$\frac{u}{u_{\max}} = 2\frac{h}{H} - \left(\frac{h}{H}\right)^2 \tag{5-22}$$

上式表明，层流水速沿深度分布为一条二次抛物线。用积分求平均值法可求得高度 h 以下水层及全流层 H 的平均流速如下：

$$u_{hmea} = \frac{\rho g \sin\alpha}{2\mu}\left(1 - \frac{h}{3H}\right)Hh \tag{5-23}$$

求出 $h=H$ 时的 u_{mea}，再与 u_{max} 比较，可得平均流速和最大流速的关系为

$$u_{mea}=2u_{max}/3 \tag{5-24}$$

3）紊流斜面流特性

（1）紊流斜面流水速沿深度分布

紊流斜面流的水速度 u 沿水深 h 分布曲线可近似地用高次抛物线表示，如图 5-5。

$$u = u_{\max}\left(\frac{h}{h}\right)^{1/n} \tag{5-25}$$

式中 n—常数，随雷诺数的增大而增加，并与槽底粗糙度有关。

对于光滑槽底，紊动程度足够高时（Re 约达 5×10^3），n=7，水力学中称此为 1/7 方定律，Re 继续增大，n 值可达到 10。，重选中粗粒溜槽水速可到 1~3m/s，紊动程度不算很高，n 值可取 4~5。处理细粒级物料的弱紊流膜，n 值取 2~4。处理微细粒级的流膜流速一般只有 0.1~0.2m/s，接近于层流流态，此时在 h/H<0.2 高度内，n 取 1.25，在 h/H>0.2 高度内，n 取 2.0。如果需要计算速度分布的绝对值，则须先求出最大流速 u_{max}。根据式 5-24 可导出全流层 H 的平均流速 u_{mea}。

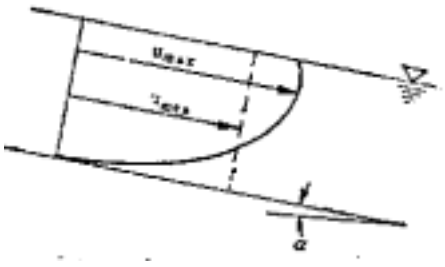


图 5-5　紊流斜面流水速沿深度分布

$$u_{mea} = \frac{n}{n+1}u_{max} \tag{5-26}$$

（2）紊流斜面流的脉动速度

紊流中由于流体质点不断地随漩涡交换位置，使其中某指定点的水速不仅大小发生变化，而且方向也不固定。对于某微层的流动速度，只能以规定时间段内的平均值——时均速度来表示。某点流体的瞬时速度与该点的时均速度之差称为瞬时脉动速度。脉动速度显然是水流紊动性的主要特性之一，虽然水流的脉动是沿纵向（流动方向）、法向（与水流

垂直方向）和横向三个方向发生，但对于重力分选最有意义的则是法向脉动速度。它是紊流斜面流中松散颗粒层的主要作用因素。

瞬时脉动速度在上下波动中方向有正有负，其平均值应为零。故在衡量法向脉动速度 u_{im} 的大小时，我们用时间段 $t_{1\text{-}2}$ 内法向瞬时脉动速度的时间均方根表示。

$$u_{im}=\sqrt{\frac{1}{t_{1-2}}\int u_y'^2 dt}=\sqrt{\overline{u'^2_y}} \tag{5-27}$$

式中 u_y'、$\overline{u'^2_y}$—法向瞬时脉动速度和法向瞬时脉动速度的时间均方值。

根据旋涡的形成过程可知，脉动速度除最底层外，应是下部较强，向上逐渐减弱。据在光滑底面的明槽中测定，在相对深度 h/H=0.05~0.91 范围内，脉动速度的相对值 u_{im}/u_{max} 由下部的 0.046 降到上部的 0.038（u_{max}—水流最大流速）。如按水流的平均流速计，则脉动速度的大致范围是

$$u_{im}=\left(\frac{1}{21}\sim\frac{1}{17}\right)u_{mea} \tag{5-28}$$

脉动速度随水流平均速度的增大而增大，故一般可写成

$$u_{im}=mu_{mea} \tag{5-29}$$

式中 m—系数，随流速和槽底面粗糙度的增大而增加。

槽底面粗糙度增加也会使脉动速度加大。在槽底有粗颗粒沉积时，在同样流速下，其脉动速度将比光滑的槽底面高 0.5~1 倍。这是由于槽底粗糙时，升举的流体几乎是垂直地从粗糙峰之间的空隙内流出去。

4）水跃现象

水流沿斜槽流动的途中，若遇有挡板或槽沟等障碍，则在障碍物的上方水面突然升高，如图 5-6（a）所示，这便是水跃现象。水跃也可发生在底部有转折的斜槽中，如图 5-6（b）所示。在斜面流分选中，为使床层得到更好的松散，可以借水跃方法达到。为此可以在槽底连续设置挡板或改变槽底坡度。但挡板高度或面坡度必须适当，过强的水跃不利于稳定分层，且会造成细粒损失。

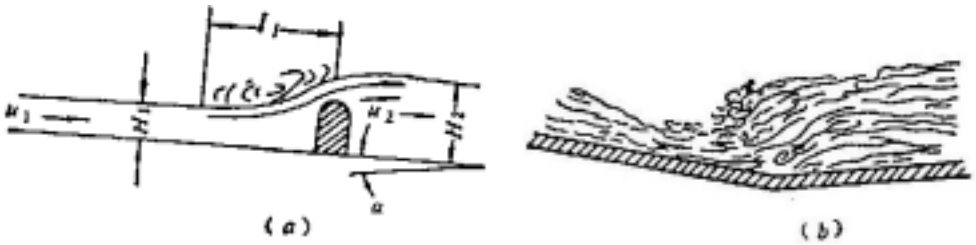


图 5-6　水跃现象

（a）槽底障碍水跃　　（b）槽底转折水跃

5.1.6.2 粗粒群在厚层紊流斜面流中的松散分层

粗粒溜槽中物料的选别，主要是依据密度不同的颗粒在斜面水流中的运动差异实现的。颗粒沿槽底的运动可根据颗粒受力分析得出，如图 5-7 所示。

（1）颗粒在水中的有效重力 $G_0=\pi d^3(\delta-\rho)g/6$

（2）水流作用力 $F_R=\psi d^2(u_{pm}-v)^2\rho$

（3）水流因脉动引起的上升推力 $F_{im}=\psi d^2 u^2_{im}\rho$

（4）颗粒与底面的摩擦力 $F_f=(G_o\cos\alpha-\psi d^2_{im}\rho)f$

以上式中 u_{pm}—作用于颗粒上的水流平均速度，v—颗粒运动速度，u_{im}—水流法向脉动速度，f—颗粒与槽底的摩擦系数。

此外，还有水流绕颗粒流动产生的法向举力以及流体粘性力等。当颗粒粒度较大时，这二种可不予考虑。同时，颗粒较大时，F_{im} 较小，也可略去不计。

当运动平衡时，有 $G_o\sin\alpha+\psi d^2(u_{pm}-v)^2\rho=fG_o\cos\alpha$

移项，以 $\psi d^2\rho$ 除式之两侧并开方，再将颗粒沉降末速平方 $v^2_0=\pi d(\delta-\rho)g/6\psi\rho$ 代入

$$v=u_{pm}-v_o\sqrt{f\cos\alpha-\sin\alpha} \tag{5-30}$$

颗粒刚能运动的水流速度称作冲走速度，写成 u_0。令 $v=0$，得

$$u_0=v_0\sqrt{f\cos\alpha-\sin\alpha} \tag{5-31}$$

当斜槽坡度较小时，$\cos\alpha\approx1$，$\sin\alpha\approx0$，可写成 $u_o=v_o\sqrt{f}$，

由于 $$u_{pm}=u_{mea}\left(\frac{d}{H}\right)^{\frac{1}{n}}$$

故得 $$v=u_{mea}\left(\frac{d}{H}\right)^{\frac{1}{n}}-v_o\sqrt{f} \tag{5-32}$$

式 5-32 中，颗粒的运动速度与颗粒粒度及摩擦系数有关。当密度及 f 为常数时，颗粒运动速度随粒度的增大而增大。对相同摩擦系数的等降粒，小密度粗粒的运动速度将大于大密度细颗粒的运动速度，因平均速度 u_{pm} 随着底面距离的增加而加大。

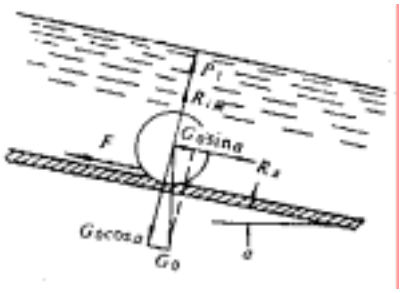


图 5-7 颗粒在紊流斜面槽底受力分析

对上述公式进行分析，可得如下一些认识：

（1）粒度相同的颗粒，密度愈大沿斜面的运动速度 v 较小（而沉降时，密度越大的颗粒，沉降速度却越大）；密度大的颗粒与密度小的颗粒沿槽底的速差是随两者粒度的增大而增大，说明粒度大的颗粒比粒度小的颗粒易于在斜槽中获得分选。

（2）密度相同而粒度不同的颗粒，其移动速度的变化存在一极大值。密度不同的颗粒运动速度 v 出现最大值的位置不同，密度大的颗粒出现在较小的 d/H 值处；密度小的颗粒出现在较大的 d/H 处。

（3）在斜槽中，密度大的粗颗粒和密度小的细颗粒具有相等的沿槽移动速度而成为等速颗粒（与沉降时等降颗粒情况正好相反），因此垂直流中呈等降的颗粒可在斜面流中得到分选。

5.1.6.3 细粒群在薄层弱紊流斜面流中的松散分层

弱紊流斜面流膜被用于处理相对细粒级矿石（2~3mm 以下），常在摇床、尖缩溜槽、圆锥选矿机及螺旋分选机内见到。流膜厚度一般数毫米，在局部区域可达十几毫米。流速较大，上下层间的浓度差也较大。分层后的轻、重物料依运动速度不同，或依展开的分带用切割法分离。回收粒度下限 30~40μ m。

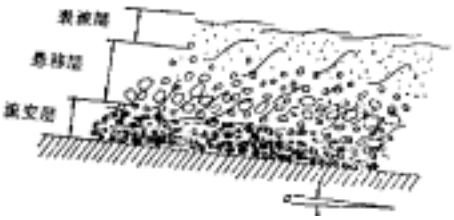


图 5-8 弱紊流料浆流膜的结构

在紊流中由于存在着旋涡和水流的脉动，因而在水流作用下，颗粒可以产生向槽底沉降、沿槽底运动、悬浮或跳跃式的运动。当颗粒粒度较小时，水流对颗粒的升力大于颗粒的重力时，则颗粒悬浮；如升力与重力接近时，颗粒可能保持跳跃运动或者不连续的跳跃运动。依据流膜内的松散作用和浓度差异，可将弱紊流料浆流分作三层结构来分析，如图 5-8 所示。最上一层紊动度不高，固体浓度很低，称为表流层；中间较厚的层内，小尺度旋涡发达，在紊动扩散作用下，悬浮着大量轻物料向前流动，可称为悬移层；再下部流态发生了变化，若在清水中即属层流边层，在这里颗粒大体表现为沿层运动，故可称为流变层。在重力场中弱紊流料浆流膜是很少有沉积层的。

弱紊流中的悬移层借紊动脉动速度维持粒群悬浮，结果如同上升水流中悬浮不均匀粒群那样，粗的和密度高的颗粒将较多地分布在下层。与此同时，大尺度的回转旋涡还不断地将大密度颗粒转移到底层，在该层底部聚集后，小密度颗粒又被排挤到上层，进行着初步的按密度分层。在料浆运行了一段距离后，悬移层中将主要剩有小密度颗粒，在快速流动中被排出槽外。

弱紊流中的流变层，粒群主要借层间斥力松散，接着发生分层转移。由于在这里粒群的密集程度较高，又没有大的垂直介质流速干扰，故分层能够接近按静态条件进行。物料因密度不同各自在局部区域产生了静压强的不平衡。小密度颗粒被排挤向上层转移，而大密度颗粒则保留在本层中，当两种物料粒度差不很大时，分层将接近按悬浮体密度发生，其条件是$\lambda_2(\delta_2-\rho)+\rho > \lambda_1(\delta_1-\rho)+\rho$。

可见，流变层是按密度分层的最有效区域。这样的分层原则上应与颗粒粒度无关。但实际上细小的小密度颗粒却很容易夹杂在大密度颗粒的间隙中；而粗粒大密度颗粒极易受料浆流推动，快速运动损失到轻产物中。所以流膜分选中适当地限制给料粒度范围是必要的。在分选过程中保持足够流变层厚度和有相当量的大密度物料集聚在其中也是重要的。

析离分层也是剪切作用下的一种静力分层形式，常发生在粒度范围较宽而最大粒度大于 2~3mm 情况下。此时若颗粒群位于剪切运动的槽面上，则颗粒将处于紧密挨近之中，于是颗粒自身的重力与床层的机械阻力成为该条件下分层的对立作用面。密度大的颗粒在最初床层处于混杂状态时，具有较大的局部压强，能较早地进入到小密度物料的下面。与此同时，密度大的细颗粒在向下运动中遇到的机械阻力较小，透过粗颗粒间隙分布到同一密度层的下面，这形成了图 5-9 所示的分层结果。细粒重物料在最底层，其上是粗粒重物料和部分细粒轻物料，再上面的是细粒轻物料，最上层则是粗粒轻物料。

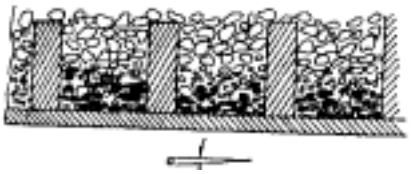


图 5-9　析离分层床层颗粒分布

5.1.6.4　细颗粒在层流斜面流中的松散分层

颗粒在近似层流流动的流膜内，不能借助紊流扩散作用维持悬浮。拜格诺（Bagnold，1954）的研究表明：当悬浮液中固体颗粒受到连续剪切作用时，在垂直于剪切方向存在分散压（斥力）作用，使粒群具有向两侧膨胀的倾向。分散压力的大小随切向速度梯度的增大而增加，当剪切速度梯度足够大时，分散压力与颗粒在介质中的重力达到平衡，颗粒即呈悬浮状态，如图 5-10 所示。这一学说被称为层间斥力学说，或拜格诺学说。

在层流流动的料浆中，颗粒完全靠剪切所产生的分散压力松散悬浮，任一层面上的分散压 p 必等于该层面上颗粒在介质中的重力的垂直分力，即

$$p = G_h = (\delta - \rho) g \cos \alpha \int_h^H \lambda dh \qquad (5\text{-}33)$$

式中α 为斜面倾角，λ 为该层面上的颗粒容积浓度，h 为被考查层面距槽底面高度。若设由层面 h 至液面 H 范围内的料浆平均容积浓度为λ_{mea}，则 p 或 G_h 可接下式计算

$$G_h = (\delta - \rho) g \cos \alpha (H - h) \lambda_{mea} \qquad (5\text{-}34)$$

层流料浆流膜用于处理微细粒级物料（-0.075mm）。在固定的细泥溜槽、皮带溜槽、摇动翻床、横流皮带溜槽等设备上流动的料浆近似呈这种流态。料浆是高度分散的悬浮液，粘度比水大，在分选时表面流速较低，约为 0.1~0.2m/s。流膜的流动层厚度多数在 1mm 左右。回收粒度下限为 10~20μ m。分层后的大密度物料沉积在槽底，除槽底为移动的带式溜槽外，几乎所有的矿泥溜槽均是间断地排出大密度物料。

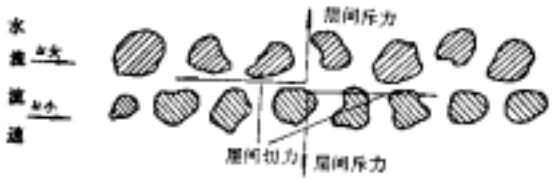


图 5-10 拜格诺的层间剪切力和层间斥力示意图

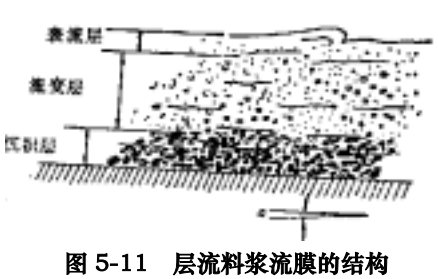


图 5-11　层流料浆流膜的结构

实际的层流料浆流膜并不是一平如镜的，表面仍有鱼鳞波形式的扰动，但它的影响并不大。我们仍可将层流料浆流膜分成三层结构来分析，即表面极薄的表流层；中间层浓度分布较均匀，厚度相对较大，近似地呈层流流态，但仍有微弱的大尺度旋涡扰动痕迹，属于流变层。再往下颗粒即失去了活动性，形成了沉积层，见图 5-11 所示。

5.1.6.5 摇床斜面流分选原理

摇床属于流膜类分选设备，它是由早期的振动溜槽发展而来的。与细粒平面溜槽相比，摇床具有两个特征，一是沿床面的纵向设置了床条（或刻槽）；二是床面作往复不对称运动。床条的设置，一方面使床层呈更高的多层分布；另一方面，横向水流越过床条产生更为强烈的漩涡。而床面的往复不对称运动不仅使颗粒获得运动惯性力，同时也为床层的松散创造了有利条件。有关摇床斜面流分选原理将在后续课程《资源加工工艺与设备》摇床部分讲述。

5.1.7 回转流分选原理

5.1.7.1 概述

在重力场中，重力加速度为定值，限制了颗粒的重力和沉降速度，因此设备处理能力和粒度下限难以再提高。为了强化重选过程，离心力分选获取得了广泛应用。颗粒在回转流中产生的惯性离心加速度与同步运动流体的向心加速度数值相等、方向相反。离心加速度与重力加速度的比值称作离心力强度，写成 i

$$i=\omega^2 r/g \tag{5-35}$$

在回转流分选设备中，离心力强度在数十倍至百余倍之间变化，重力的作用相对很小，常可忽略不计。实践中使料浆作回转运动的方法可有三种。第一种是料浆在压力作用下沿切线方向给入圆形容器中，迫使其作回转运动，这样的回转流厚度常较大，如水力旋流器。第二种是借转筒的回转带动料浆作回转运动，料浆呈流膜状同时相对筒壁流动，如各种离心分选机。第三种是以中心搅拌叶轮带动介质回转，这种方法常在风力分级设备中应用。此外也有的回转流是料浆沿螺旋槽运动产生的，如螺旋分选机，此时离心力和重力约在同一数量级内。

5.1.7.2 颗粒在厚层回转流中的径向运动

如图 5-12，固体颗粒与水流一起进入旋流器后，随水流作旋转运动，颗粒粒度越细，其密度与液体密度相差越小，运动轨迹与液体的流线越接近。尤其是极细颗粒在旋流器内几乎与液流质点运动相同。

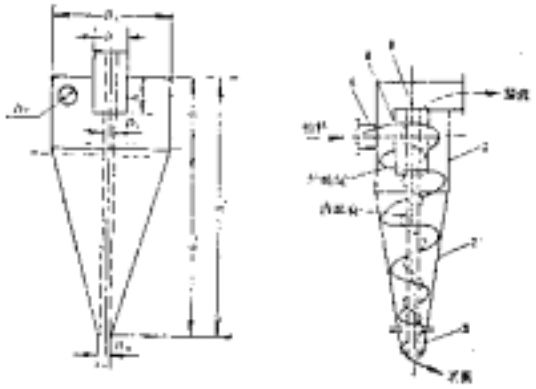


图 5-12 水力旋流器构造及颗粒在其中的运动

颗粒在水力旋流器内的受力很复杂，不仅有离心力、重力及液体与颗粒的作用力，还存在颗粒之间的相互作用力等。因

而，在研究颗粒的运动时，将所有作用力均考虑在内是不可能的。为了使问题简化，只取介质中一个颗粒来研究。主要研究颗粒在径向的离心沉降。作用在颗粒上的力只考虑颗粒的惯性离心力和径向液体阻力，由于液体径向运动方向是向中心的，与离心力方向相反，因而，颗粒运动方向取决于颗粒的离心沉降速度和液体向心运动速度之差。类似于重力场颗粒在上升水流中的沉降情况。当离心沉降速度与液体向心速度相等时，该颗粒保持在某一固定半径处回转，这个回转半径即该颗粒的回转半径，以 r_H 表示。粒度不同的颗粒，其回转半径不同，粒度越细，离心沉降速度越小，因而回转半径越小。

旋流器入料粒度一般很细，颗粒的离心沉降速度 v_{or} 可用斯托克斯公式计算，即

$$v_{or}=d^2(\delta-\rho)\omega^2 r/18\mu \tag{5-36}$$

在 $r=r_H$ 处，$v_{or}=u_{rH}$（u_{rH} 为半径处的液体径向流速），而 $\omega^2 r_H=u^2_t/r_H$ ，代入上式得

$$r_H=d^2(\delta-\rho)u^2_t/18\mu\ v_{or} \tag{5-37}$$

或

$$r_H=d^2(\delta-\rho)u^2_t/18\mu\ u_{rH} \tag{5-38}$$

颗粒向器壁沉降的结果使得靠近器壁上浓度增大，颗粒沉降速度降低。在水力旋流器等厚层回转流中，料浆的切向流速很大，粒群在紊动扩散作用下悬浮，大致按干涉沉降规律分层，故厚层回转流主要用于分级。在给入重悬浮液时，亦可借增大向心浮力达到按密度分层。

5.1.7.3 薄层回转流的流动特性及颗粒的分选

离心分选机是我国于 20 世纪 60 年代初期研制成功的离心溜槽设备。在旋转的截锥形转筒中，料浆由小直径端沿切线方向给到筒壁上，在离心力作用下，随即附在筒壁上形成流膜，同时，沿着筒壁的轴向坡度，向着大直径端流动，如图 5-13 所示。在流动的摩擦力与坡降损失达平衡时，流速不再增加，成为等速流。生产中应用的转筒长度均不大，未及达到速度平衡料浆即已排出筒外。实际属于非稳定的流动过程。

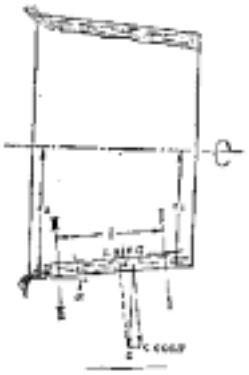


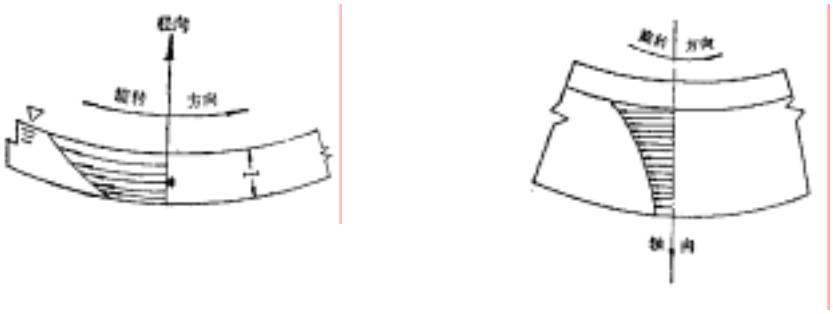
图 5-13 薄层回转流沿轴向的流动

流膜在离心机内既随鼓壁作旋转运动，又沿鼓壁倾斜作轴向运动。实验考察表明，料浆由给料嘴喷出给到转鼓，由于喷出速度（1~2m/s）大大低于转鼓线速度（14~15m/s 或更高），于是料浆因惯性力而滞后于鼓壁运动出现了切向滞后速度，随着流动时间的延长，粘滞力有力地克服惯性力，使料浆与鼓壁间的速度差愈来愈小。从给料端到排料端，料浆相对鼓壁的切向流速分布如示意图 5-14（*a*）。流膜沿厚度方向(径向)相对于鼓壁的流速分布，见图 5-14（*b*）。料浆沿轴向的运动主要是在惯性离心力作用下发生。轴向流速沿厚度的分布与一般斜面流相同。

离心机内液流运动的合速度和方向即是上述切向速度与轴向速度的向量和，相对地面而言，料浆质点的运动的迹线表现为一空间螺旋线。由于流膜沿轴向上下层运动速度的不同，上层与下层螺旋运动的螺距并不相同。上层液流螺距将大于下层。因此分层后位于上

层的轻物料可以很快被带到转鼓外，而位于于底层的重物料则滞留在转鼓内。

离心分选机的分选机理与重力场中弱紊流流膜的分选机理大致相同，只是在这里由于颗粒受到比重力大得多的离心力作用，使大密度颗粒沉积在鼓壁上难以移动，故比重力溜槽多了一个沉积层，须间断排出。在离心力作用下，颗粒的沉降速度增加要比料浆的轴向流速增加幅度更大，所以大密度颗粒可以经过很短的距离便进入底层被回收。而紊流脉动速度的增长则比颗粒的离心沉降速度增长幅度为小，这便使得离心机可有更低的回收粒度下限。



（*a*）流膜切向流速沿轴向的变化规律　　（*b*）流膜切向流速沿径向的变化规律

图 5-14　离心分选机内流膜切向流速的变化

5.1.7.4　螺旋回转斜面流分选原理

由垂直轴线的螺旋形槽体构成的流膜重选设备称为螺旋分选机或螺旋溜槽。螺旋分选机的螺旋圈数一般为 3~6 圈，料浆自上端给入后，在沿槽流动过程中发生分层。进入底层的大密度颗粒趋向于向槽内缘运动，小密度颗粒在回转运动中被甩向外缘。分带后沿内缘运动的重物料通过截取器排出。

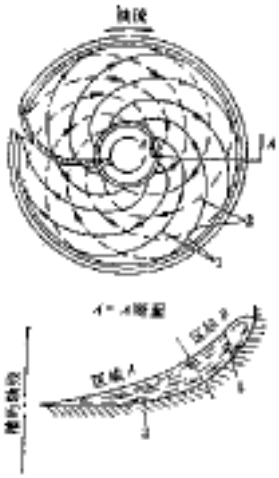


图 5-15 螺旋内的液流流动特性

实线 1—上层水流运动轨迹

虚线 2—下层水流运动轨迹

1）液流在螺旋槽内的流动特性

液流在螺旋槽内存在两种流动。其一是沿螺旋槽纵向的回转运动；其二是溜槽横断面上的循环运动，又称为二次环流，如图 5-15 所示。二次环流的产生是由于离心力作用下，表面液流回转速度高，离心力作用较大，被甩向槽边缘，而底层液回转流速小，离心力作用小，受重力影响较大，倾向于内缘运动。

在槽面的不同半径处，水层厚度和平均流速不同。愈向外缘水层愈厚，流动速度愈快。给入水量增大，湿周会向外扩展。随着流速的变化，液流在螺旋槽内表现为两种流态，靠近内缘近于层流，外缘为紊流。

2）不同密度颗粒在螺旋槽内分选

料浆中不同密度颗粒在螺旋槽的运动过程中，由

于作用力的大小和方向不同，产生纵向和横向的相对运动，从而实现分选。颗粒在螺旋槽内的松散分层过程与一般弱紊流斜面层中的作用一样，粒群在沿槽底运动过程中，大密度颗粒逐渐入底层，小密度颗粒进入上层，大约在第一圈之后即完成。

分层后，便形成了以重物料为主的下部流动层，和以轻物料为主的上部流动层。在同一径向位置上，下层颗粒密集度大，又与槽表面接触，受上面的压力最大，因此运动阻力也大。处于上部流层的颗粒则相反，所受运动阻力较小。这样便增大了上下流层间的速度差，小密度颗粒位于纵向流速高的上层液流内，因而具有较大的惯性离心力，同时横向环流又给予它们方向向外的流体动力作用，这二者的合力超过颗粒的重力分力和摩擦力，这样小密度颗粒便向槽的外缘移动。大密度颗粒处于纵向流速较低的下层液流内，因此具有较小的惯性离心力，而颗粒的重力分力和横向环流则给予它们方向向内的流体动力作用，后两项力将超过颗粒的惯性离心力和摩擦力，于是便推动大密度颗粒向槽的内侧移动并富集于内缘区域。其它中间比重的连生体颗粒则占据着槽的中间带。这种分带运动大约持续到第 3~4 圈即基本完成。

5.2 磁场分选

5.2.1 磁选过程

磁场分选（简称磁选）是基于被分离物料中不同组分的磁性差异，采用不同类型磁选机将物料中不同磁性组分分离的技术。物料进入磁选机的非均匀磁场中，物料颗料同时受到磁力和竞争力的作用，对磁性较强的颗粒．磁力超过竞争力，对磁性较弱或非磁性颗粒竞争力超过磁力，最终合力决定了颗粒的运动轨迹。磁力占优势的颗粒，便成为磁性产品，竞争力占优势的颗粒成为非磁性产品，在某些情况下也可分出中矿，见图 5-16。由于颗粒间的相互作用力，有些非磁性颗粒混杂在磁性产品中，一些磁性颗粒混杂在非磁性产品中，而中矿中含有这两种颗粒和未单体解离的连生体。

要在磁场中有效分选磁性较强同磁性较弱的颗粒物料，必要的(但不是充分的)条件可用下式表示：

$$F_m > F_c > F_m^* \tag{5-39}$$

式中 F_m，F_m^* — 作用在磁性较强与较弱颗粒上的磁力；

F_c — 作用在颗粒上的竞争力(包括重力、离心力、流体阻力、摩擦力等的合力)。

上式的意思是指，作用在磁性较强颗粒上的磁力大于其竞争力，总的受力指向磁极；作用在磁性较弱颗粒上的磁力小于其竞争力，总的受力背离磁极。

上述公式虽然简单，但表达了分选过程的本质。磁力和竞争力取决于磁选设备的分选性能和待分选物料的磁性质和颗粒大小等。物质的磁性已在前面章节中讨论过了，本章讨论改变物质磁性的方法，磁选机磁系、磁介质的磁场特性。

磁性较强的颗粒与磁性较弱的颗粒在磁选机中的分离主要有两种方式。一是吸住法，物料给入靠近磁极的区域，较强磁性颗粒受磁极的吸引而吸住在磁极上或紧靠磁极的圆筒上或聚磁介质上，而使之进入磁性产品中，而磁性较弱的颗粒在竞争力的作用下随料浆流

或给料输送带进入非磁性产物。如图 5-17 和 5-18 所示。二是吸引法，物料进入磁选机磁场中，较强磁性颗粒受磁场吸引，但又有竞争力作用而不能沉积在磁极上，只是朝向磁极运动；磁性较弱的颗粒受的竞争力大，背离磁极运动，两种不同磁性颗粒的运动背道而驰而得到分选。这方面的例子有磁流体分选和磁力脱水槽，见图 5-19。矿浆由套筒给入槽体中间，靠近锥体底部装有一磁场不高的塔形磁系，强磁性的颗粒(例如磁铁矿) 在磁力和重力作用下指向中心朝下运动成为磁性产品；而非磁性颗粒(例如石英) 因无磁力作用，在上升水流的作用下进入溢流，而使强磁性矿物得到富集。

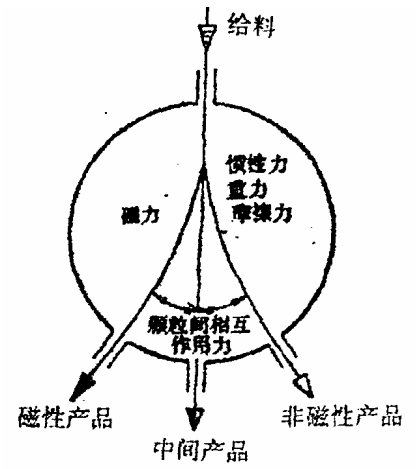


图 5-16 磁选过程模拟图

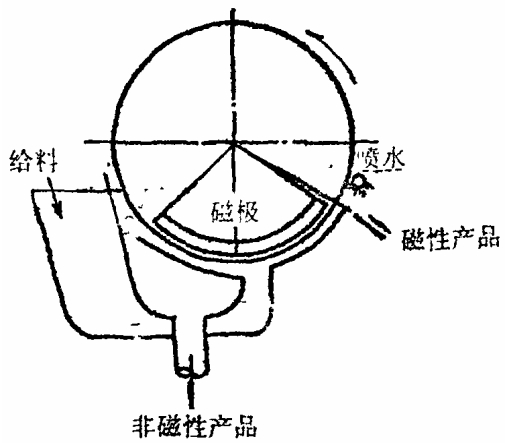


图 5-17 筒式湿式磁选机示意图

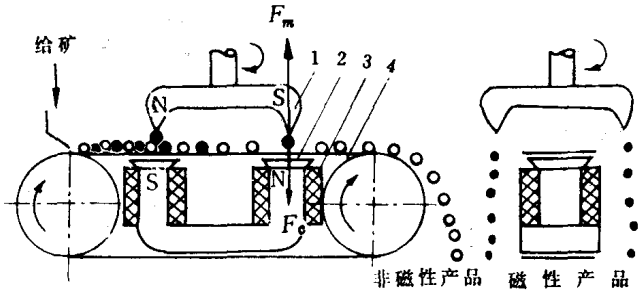


图 5-18 干式强磁选机

1. 分选圆盘　2. 电磁铁　3. 激磁线圈　4. 给料皮带

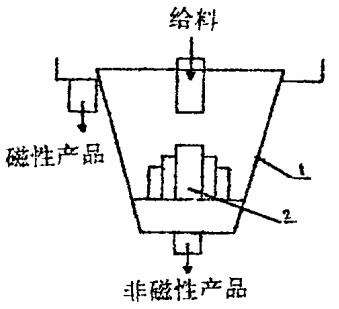


图 5-19 磁脱水槽示意图

1. 锥形槽　2. 塔形磁系

5.2.2 磁力

一磁性颗粒进入磁场中即被磁化成为了一磁偶极子，磁偶极子在磁场中的受力行为与电偶极子在电场中的受力行为一样，磁偶极子只有在非均匀磁场中才会受到磁力作用，其磁力的方向与磁场梯度一致，即指向磁场增高的方向。因此，磁选只能在非均匀磁场中实现。

现在我们来求磁性颗粒在非均匀磁场中所受的磁力大小。 将一长度为 L(相对磁场空间颗粒尺寸很小)的磁性颗粒置于非均匀磁场中，并使其长轴与磁场方向一致(图 5-20)。颗粒将被磁化，在其两端感应产生两个磁极，其磁荷量分别为+Q_m 和－Q_m(当然，单独的正磁荷或负磁荷是不存在的，但这并不影响由引入磁荷而得到的相关结论) 。

由电磁学理论可知，某一磁极在磁场中某点所受的磁力大小为:

$$F_m = Q_m H \tag{5-40}$$

式中 F_m—磁性颗粒(磁荷)在磁场中所受的磁力，N，

Q_m—磁荷，N-m／A，(Q_m 相当于电荷)

H— 磁性颗粒所在处的磁场强度，A／m。(H 相当于电场)

据此则磁性颗粒在磁场中所受的磁力:

$$F_m = Q_m H - Q_m (H - \frac{dH}{dx} L) = Q_m L \frac{dH}{dx} = P_m \frac{dH}{dx}$$

$$= \mu_0 L_m \frac{dH}{dx} = \mu_0 MV \frac{dH}{dx} = \mu_0 KVHgradH \tag{5-41}$$

式中 μ_0 － 真空的磁导率，N/A^2 (或 H/m)

K— 颗粒的物体磁化系数，无因次(对于强磁性颗粒，用 K_P 代替 K)，

V—颗粒的体积，m^3，

grad H = dH／dx —磁场梯度，A/m^2 ，

P_m— 磁偶极矩， $P_m = Q_m L$ ，

L_m—磁矩， $P_m = \mu_0 L_m$ ，

M—磁化强度，A／m。

在实际磁选中，常用的是比磁力 f_m (N／kg)。它是单位质量磁性颗粒所受的磁力，即:

$$f_m = \frac{f_m}{m} = \frac{\mu_0 KVH / dx}{V\delta} = \mu_0 XH \frac{dH}{dx} = \mu_0 XHgradH \tag{5-42}$$

式中 m － 颗粒的质量，kg，

δ － 颗粒的密度，kg／m^3，

X－物质比磁化率，对于强磁性物质用 X_p 代替 *X*。

因为磁感应强度 B =μ_0 H，上式也可以写成下述形式:

$$f_m = \frac{1}{\mu_0} XBgradB \tag{5-43}$$

式中 B－磁感应强度，T

grad B－磁感应梯度，T/m

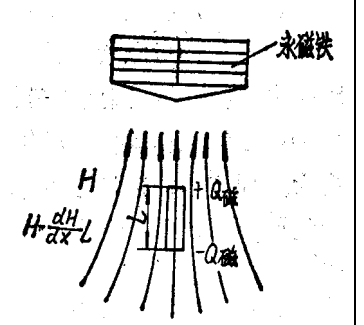
H，B 和 grad H，grad B 均可用以表示磁场特性。

由此可知，矿粒在非均匀磁场中所受的比磁力大小决定于物料本身的磁性 *X*(内因)，与磁场特性 H 和 gradH(外因)。这两方面的问题也就是磁选要研究的主要问题。

由式 5-42 和 5-43 可以看出，当磁场一定时，物体比磁化率 *X* 愈大，矿粒在磁场中

所受的比磁力 f_m 愈大，因此强磁性物料比较容易分选。HgradH(或 BgradB)是反映磁选机磁场特性的主要指
标，通常称之为磁场力。对于不均匀磁场，仅用磁场强度来表示其特性是不够的，还必须考虑磁场梯度。

待分选物料的磁性不同，粒度不同，所需要的磁力亦不同。一般说来，强磁性物料如磁铁矿、磁黄铁矿等用弱磁场磁选机（0.1 ~ 0.3T），弱磁性物料如赤铁矿、黑钨矿等用强磁场磁选机（1.2 ~ 1.8T），物料粒度愈细要求的磁场力愈大。



磁场中所受的磁力

5.2.3 改变物质磁性的方法

磁场分选大多利用物质天然磁性的差异，但往往由于这些天然磁性差异不显著，使分选效果降低。若人为地进行某些调节，扩大被分离物料间的磁性差异，物料可选性便增大。改变物质磁性的方法可分为两类：容积磁性的改变和表面磁性的改变。但由于成本等方面的原因，其应用受到一定条件的限制，只有还原焙烧在我国铁矿选矿中得到工业应用。

5.2.3.1 改变物质容积磁性的方法

1） 磁化焙烧原理和分类

磁化焙烧是改变弱磁性氧化铁锰矿物(赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿、铁锰矿)容积磁性的有效方法。磁化焙烧是将矿石加热到一定温度后在相应气氛中进行物理化学反应的过程。经磁化焙烧后的铁矿物的磁性显著增强，锰矿物的磁性变化不大，脉石矿物的磁性基本不变。因此，弱磁性铁矿石或铁锰矿石，经磁化焙烧后便可进行有效的磁选分离。

常用的磁化焙烧法可分为：还原焙烧、中性焙烧、氧化焙烧、氧化还原焙烧和还原氧化焙烧五种。

(1)还原焙烧　赤铁矿、褐铁矿和铁锰矿矿石加热到一定温度(570℃左右) 后，与适量的还原剂相作用，就可使弱磁性的赤铁矿(Fe_2O_3)转变成强磁性的磁铁矿(Fe_3O_4)。常用还原剂有 CO、H_2、C 等，工业上用的燃料和还原剂有煤气、天然气、重油和煤。焙烧反应如下：

$$3Fe_2O_3 + CO\ (或\ H_2\ ,\ C) = 2Fe_3O_4 + CO_2\ (或\ H_2O\ ,\ CO) \qquad (5\text{-}44)$$

褐铁矿($Fe_2O_3 . 3H_2O$) 在 300 ~ 400℃开始脱水，脱水后变成赤铁矿，按上述反应还原成磁铁矿。磁铁矿在无氧气氛中迅速冷却时，其组成不变，仍为磁铁矿。

还原焙烧程度以还原度(R) 表示：$R=\frac{FeO}{Fe}\times 100\%$ (5-45)

式中　FeO－还原焙烧矿中 FeO 的含量，　Fe－还原焙烧矿中全铁的含量。

赤铁矿的理想还原度为 R=42.8%，一般 R=38～52%被认为还原较好。

(2)中性焙烧　　菱铁矿($FeCO_3$)、菱镁铁矿，菱铁镁矿和镁菱铁矿等碳酸铁矿石在不通空气或通入少量空气的情况下加热到一定温度(300～400℃)后，可进行分解，生成磁铁矿。其化学反应如下：

$3FeCO_3 \rightarrow Fe_3O_4+2CO_2+CO$ (5-46)

同时，由于碳酸铁矿物分解出 CO，也可将矿石中并存的赤铁矿或褐铁矿还原成磁铁矿。

(3)氧化焙烧　黄铁矿(FeS_2) 在氧化气氛中短时间焙烧时被氧化成磁黄铁矿，其化学反应如下:

$7\ FeS_2 + 6O_2 \rightarrow Fe_7S_8 + 6SO_2$ (5-47)

焙烧时间长时，磁黄铁矿氧化成磁铁矿:

$3Fe_7S_8 + 38O_2 \rightarrow 7Fe_3O_4 + 24\ SO_2$ (5-48)

生成磁黄铁矿的条件除与温度、气氛有关外，还与硫化铁的组成有很大关系。硫化铁(Fe_xS_{1+x}) 仅 Fe_7S_8 是亚铁磁性的，其他可分为二类。① $0<x<0.1$，反磁铁性；② $0.1\leqslant x<1/7$，亚铁磁性。

(4)氧化还原焙烧　含有菱铁矿、赤铁矿或褐铁矿的铁矿石，在菱铁矿与赤铁矿的比值小于 1 时，在氧化气氛中加热到一定程度，菱铁矿可氧化成赤铁矿，然后再在还原气氛中将其与矿石中原有赤铁矿一并还原成磁铁矿。

(5) 各种铁矿石经磁化焙烧生成的磁铁矿，在无氧气氛中冷却到 400℃以下时，再与空气接触，可氧化成强磁性的磁赤铁矿(γ - Fe_2O_3) 。其化学反应如下:

$4Fe_3O_4 + O_2 \rightarrow 6\gamma$ - Fe_2O_3 (5-49)

2）热磁法

无论铁磁性物质还是反铁磁性物质，它们的磁性和温度有极大关系。如金属 Ni 随着温度的升高，饱和磁化强度减小，当温度高于 376.5℃时，其磁化曲线是一条直线，变成了顺磁性物质。把铁磁性转变为顺磁性的温度称为居里温度。与此类似，反铁磁性转变为顺磁性的温度称奈耳温度。居里温度和奈尔温度的差异可用来作为特殊的磁选方法——热磁分选法的依据。两种具有相同磁化率的矿物．但居里点和奈耳点各异．可以在其中间温度分选，这时一种物质虽然磁性有所减弱，但仍为强磁性；而另一种物质磁性急剧降低，变成了顺磁性，达到有效分选的目的。

5.2.3.2 改变颗粒表面磁性的方法

1） 碱浸磁化　对一些矿物性质复杂的矿石，如含有大量泥质的菱铁矿石，可考虑碱浸磁化。碱浸磁化法的实质是破坏原矿物化学组成，使 $FeCO_3$ 分解，形成 $Fe(OH)_2$ 并进一步转化为强磁性的γ -Fe_2O_3 和 Fe_3O_4。该过程分为两个连续的阶段，即：用 NaOH 水溶液将 $FeCO_3$ 浸出，在矿粒表面形成 $Fe(OH)_2$ 阶段，浸出化合物 $Fe(OH)_2$ 氧化为 γ -Fe203 和 Fe_30_4 阶段。菱铁矿表面层因覆盖强磁性氧化铁成分，故磁化率增加。　浸出和氧化过程的化学反应如下:

$FeC0_3 + 2NaOH = Fe(OH)_2 + 2Na_2CO_3$ (5-50)

$3Fe(OH)_2 + O_2 = Fe_3O_4 + H_2O$ (5-51)

$2Fe(OH)_2+O_2=\gamma$ -$Fe_2O_3+H_20$ (5-52)

研究表明，在低氧化速度和适量氧化铁时可获得很高的比磁化率。氧化缓慢，主要生成了强磁性的γ -Fe_2O_3 和 Fe_3O_4，否则，α - Fe_2O_3 增多。

2） 疏水磁化　很多逆磁性和顺磁性矿物，包括稀有金属、有色金属和非金属矿物(如

绿柱石，锂辉石、白钨矿、方铅矿、闪锌矿等)，用表面活性物质处理后矿物表面疏水化，再经受磁场作用，矿物比磁化率增加。称该法为疏水—磁化法。

疏水磁化法的实质是：碱浸使矿物表面局部溶解，脂肪酸皂(表面活性物质)与矿物表面残存的铁或矿浆中的含铁成分形成疏水性的脂肪酸铁表膜，覆盖在矿物表面上，该表膜在磁场作用下定向，故磁化率增高。

疏水磁化的主要过程是：原矿→碱浸(NaOH 2.5kg/t) →洗涤→碱浸(NaOH 1.0kg/t) →表面活性剂处理(中性油 0.4kg, $C_{17}H_{33}COONa$2.0kg) →磁选。磁性部分的比磁化率与未作疏水磁化处理的的原矿相比提高 3 ~ 6 倍，在 1.4 ~ 1.6T 场强下，磁性产品产率达 70 ~ 80%。

采用疏水磁化的方法对很多非磁性和弱磁性矿物有可能用磁选法有效分选，为改变物料颗粒表面磁性提供了一条新的途径。

3） 磁种磁化 选择性吸附到某种目的矿物表面上，并能提高其磁性的细粒分散、强磁性物质，称为磁种。简言之，即在磁性上起种子作用的物质。

磁种磁化，就是在一定条件下调整料浆，并在料浆中加入磁种，使其选择性粘附于目的物料上并提高目的物料磁性的过程；磁性增加后的目的物料，便于用高效的弱磁场磁选机分选；这就是磁种分选。

通常磁种可以是细磨的磁铁矿，粒度范围－5μ m。料浆调整时应加入电解质或表面活性剂(脂肪酸和煤油)或高分子絮凝剂，以增加磁种的选择性吸附作用。

脂肪酸在目的物料和磁种表面化学吸附，并使表面疏水化，煤油则强化疏水作用，借助料浆流的剪切作用，使磁种与目的矿物团聚。

根据作用原理不同，磁化还可区分为利用疏水团聚作用的磁种磁化，利用凝聚作用的磁种磁化，利用高分子絮凝剂作用的磁种磁化。

利用疏水团聚作用磁种磁化的原理已如前所述。这时使用的主要是表面活性物质，如脂肪酸类捕收剂，在磁种和物料表面生成疏水表膜，并进一步形成团聚体，它的磁化率大大超过原来物料的磁化率。这种由于磁种粘附而提高目的物料磁性的方法，称团聚磁种磁化。帕桑纳奇(Parsonage)在第十五届国际选矿会议上介绍了这种情况，待分选矿物为—250+lOμ m 的磷酸盐、方解石，磁种为细磨磁铁矿，表面活性剂为油酸盐，它把磁种和方解石选择性团聚在一起，方解石磁性提高，磷酸盐仍为磁性很低的矿物。团聚磁种磁化还用在赤铁矿—石英，高岭土—含铁钛矿物，辉铜矿—煤等的选择性磁化。

利用凝聚作用的磁种磁化，其原理是微细粒磁种和目的物料，在水中的凝聚和分散状态，可通过添加电解质的量和矿浆 pH 值来控制。当料浆体系总能量最低即双电层受到最大压缩时，磁种便与目的物料发生凝聚，该过程称凝聚磁种磁化。如磁种、方解石和磷灰石，当 pH=11 时的动电位分别为－40～－50mV、0～－l0mV

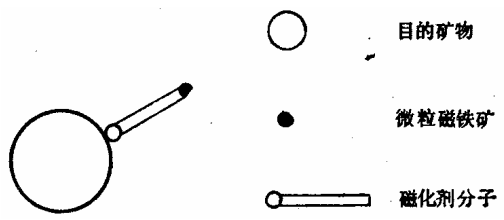


图 5-21 磁化剂磁化示意图

和－20～－25mV，故磁种将优先吸附于方解石上，即方解石被磁化。调节 pH 值时就需加入电解质。

利用高分子絮凝剂作用的磁种磁化，其作用原理是高分子物质的官能团通过“桥连”作用使磁种与目的物料絮凝，该过程称高分子絮凝磁种磁化。因为絮凝剂“桥连”作用的力程超过长程力的力程，所以絮凝体容易形成。如三水铝石($AI(OH)_3$)和石英，在 pH 值 9.7 时，可用聚丙烯酰胺来絮凝磁种与三水铝石，因为石英的动电位负值太大，磁种选择性的与三水铝石絮凝而被磁化。

磁种磁化使目的物料增加的磁性较大，可用弱磁场磁选机分选。疏水磁化使目的物料增加的磁性较小；需用强磁场磁选机分选。

4） 磁化剂磁化 磁化剂是这样一种药剂，它的一端能吸附强磁性的磁铁矿或含铁成分，另一端则选择性的和目的物料吸附，这样就使目的物料的磁性增加，如图 5-21。外加的磁性物质通过磁化剂分子选择性吸附在目的矿物上而使其磁性提高的过程，称磁化剂磁化。磁化剂应当是具有表面活性的复极性分子，它的亲固基要有很好的选择性，对各种不同的目的物料，应有特有的亲固基，美国密执安(Michigan)工业大学华裔科学家王建阳博士在这方面的研究工作颇有成效。

5. 2. 4 分选磁场的磁场特性

磁选机的类型繁多，而磁选机的磁场类型大致可分为三种，即开放磁系磁场，闭合磁系磁场和磁(分选)介质磁场。这三种磁场的特性有较大的差别，分别适应不同磁性物料的分选。所谓磁场特性是指磁场的大小及在空间的分布规律。

5. 2. 4. 1 开放磁系磁场

(1) 磁场特性

大多数弱磁场磁力设备采用开放磁系。开放磁系按磁极的组合形式主要可分为平面排列型和圆柱面排列型两种，见图 5-22。前者多用于带式磁选机和试验设备，后者用于弱磁圆筒磁选机。此外还有磁力脱水槽用的塔形磁系，见图 5-19 。开放磁系的磁场可以由电磁铁或永磁块产生，不过，弱磁选设备的磁系以永磁居多。开放磁系的共同特点是，磁极极性交替同侧排列,磁系极距(两相邻磁极面中点之间的直线距离)较大，磁通经过的空气隙较大，因而磁场强度较低。显然，这类磁系只能用于回收强磁性成分。

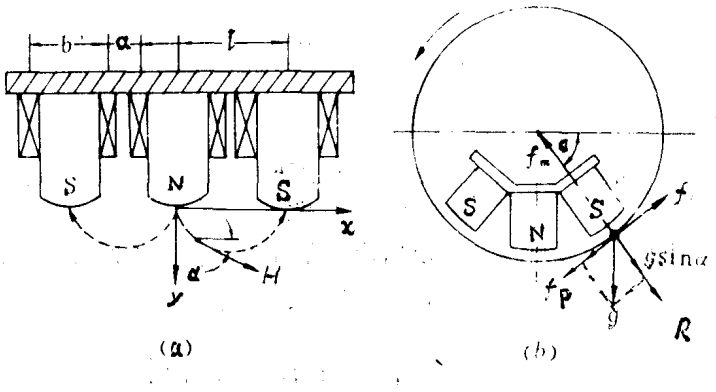


图 5-22 (a)平面排列和 (b)圆柱面排列开放磁系

图 5-22 所示的开放磁系，沿磁极对称面或极间隙对称面上磁场强度的变化规律可用索契涅夫经验公式表示，即

$$H_y = H_0 e^{-cy} \tag{5-53}$$

式中 H_y 为离磁极面 y 距离处的场强(A／m)；

H_0 为磁极表面的场强(A／m)；

e 为自然对数的底；

C 为磁场非均匀性系数.

上式最初只是一个经验式，后来苏联的索契土涅夫从理论上证明它的正确性。应当指出，这一公式在磁极表面呈圆弧状，其圆弧半径为极距的 0.4 倍，极宽与极隙之比(b／a)为 1～1.5 时与实际有很好的吻合。

平面排列和圆柱面排列型磁系的非均匀系数分别为

$$C = \frac{\pi}{l} \tag{5-54}$$

和

$$C = \frac{\pi}{l} + \frac{l}{R} \tag{5-55}$$

对(5-53)式 H_y 关于 y 微分，可确定磁场梯度，即

$$\frac{dH}{dy} gradH = -CH_0 e^{-cy} \tag{5-56}$$

式中负号表示磁场梯度的方向与磁极面法线方向相反，可以略去

磁场力为磁场强度与磁场梯度的乘积，即

$$HgradH = CH_0^2 e^{-2cy} \tag{5-57}$$

将(5-54)和(5-55)式代人(5-57)式，可确定磁极按平面排列和柱面排列开放磁系的磁场力：

$$HgradH = H_0^2 \frac{\pi}{l} e^{-2\frac{\pi}{l}y} \tag{5-58}$$

和

$$HgradH = H_0^2 (\frac{\pi}{l} + \frac{l}{R}) e^{-2(\frac{\pi}{l}+\frac{l}{R})y} \tag{5-59}$$

(2) 合适极距的确定

极距 *l* 的大小能影响磁系的磁场深度和磁场力深度．磁场深度和磁场力深度是指沿磁系半径线上，以极面为起点。磁场强度和磁场力能够达到的有效距离．(5-58)和(5-59)式表明，当磁系半径 R 一定时，无论磁场强度还是磁场梯度，都随 y 值的增加成指数下降，但大极距磁系的磁场强度和磁场梯度下降的速率小些，小极距磁系的磁场强度和磁场梯度下降的速率大些．换言之，大极距磁系的磁场深度和磁场磁力深度大些，小极距磁系的磁场深度和磁场磁力深度小些，因为在大极距磁系和小极距磁系磁场中的等磁场强度点或等磁场力点，前者比后者必有更大的 y 值。

但大极距并不总是好的，一般说来，用圆筒磁选机选大块磁铁矿石时，需要较大的磁场磁力深度，极距应大些，选细粒磁铁矿石时，料层厚度不大，需要较小的磁场力深度，极距宜小些．合适的极距可用理论推导确定。

设颗粒的物体比磁化率为 X_P，则作用在磁性颗粒上的比磁力为

$$f_m = \mu_0 X_P C H_0^2 e^{-2cy} \tag{5-60}$$

取比磁力关于非均匀系数 C 的导数为零，可求出最大磁力时的 C 值:

$$\frac{df_m}{dC} = \mu_0 X_P H_0^2 e^{-2cy}(1-2cy) = 0 \tag{5-61}$$

因为 X_P 、H_0 和 e^{-2cy} 都不为零，故 1－2cy =0，即

$$C = \frac{1}{2y} = \frac{\pi}{l} + \frac{1}{R} \tag{5-62}$$

设圆筒磁选机的极面至筒面的距离为Δ ，上面给料，分选最大粒度为 d 的物料时，有效磁力作用点为物块的中心， 则 y=Δ +0.5d，代人(5-62)式得适宜的极距

$$l = \frac{\pi R(d+2\Delta)}{R-(d+2\Delta)} \tag{5-63}$$

下面给料，分选细粒物料时，取筒面至分选箱底部的料浆深度为 h，则 y=Δ +h，代人(5-62)式得适宜的极距

$$l = \frac{2\pi R(d+2\Delta)}{R-2(d+2\Delta)} \tag{5-64}$$

5. 2. 4. 2　闭合磁系磁场

大多数强磁场磁力设备采用闭合磁系．闭合磁系的特点是，异性磁极面对面排列, 极距小，即空气隙小，则磁阻小,因而极间磁场强度高。为了产生磁场梯度，常将闭合磁系的感应磁极做成不同形状的齿形极，与相对的平面磁极或凹槽磁极构成不同型式的磁极对，这些不同型式磁极对被用于不同类型的强磁选机。

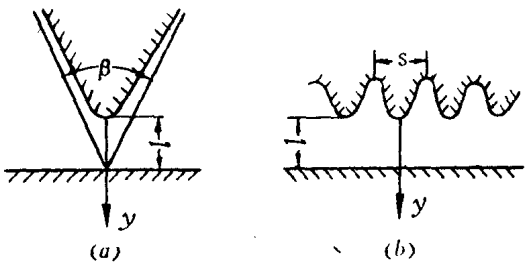


图 5-23 单齿－平面磁极对(a)　多齿－平面磁极对(b)

迄今，所有闭合磁系磁极对的磁场特性都是用一些相当复杂的经验公式表示，考虑到有些磁极对，如平齿—平面磁极对和平齿—凹弧磁极对已不复采用，另一些磁极对往往有相似的特性，下面归类介绍四种磁极对的磁场特性。

(1)　单齿—平面磁极对的磁场特性

单齿—平面磁极对(图 5-23(a))多用于干选盘式强磁选机，但也有些圆盘磁选机采用三

齿—平面磁极对。其沿齿极法向 y 的磁场强度变化可用下述经验公式表示

$$H_y = \frac{H_0 l \sin\frac{\beta}{2}}{[l^2-(l-y)^2\cos^2\frac{\beta}{2}]^{0.5}} \tag{5-65}$$

上式取 H_y 对 y 的微分为磁场梯度，磁场强度与磁场梯度的乘积为磁场磁力，即

$$(HgradH)_y = \frac{H_0^2 l^2 \sin^2\frac{\beta}{2}\cos^2\frac{\beta}{2}}{[l^2-(l-y)^2\cos^2\frac{\beta}{2}]^2} \tag{5-66}$$

式中 Ho 为双曲线形极齿端的磁场强度.

齿端圆弧半径与极距有关，常取 r = 0.5l 。齿角β = 60° 时磁场力最大。这种磁极对的主要缺点是，平面极附近的磁场比较均匀，磁场梯度接近于零。

⑵ 多齿—平面磁极对的磁场特性

多齿—平面磁极对(图 5-23(b))主要用于辊式强磁选机。试验研究表明，多齿—平面磁极对沿齿极法向的变化，当离极面的距离超过齿距之半，即 y>0.5s 时，磁场趋向均匀，换言之，多齿—平面磁极对的极距不宜大于 0.5s。当l =0.5s 时，其磁场和磁场力的变化可表示如下:

$$H_y = \frac{H_0 s(1-k_1)^{0.5}}{[s^2-k_1(s-y)^2]^{0.5}} \tag{5-67}$$

和

$$(HgradH)_Y = \frac{2k_1 s^2 H 2_0^2 (s-2y)(1-k_1)}{[s^2-k_1(s-2y)^2]^2} \tag{5-68}$$

式中 k_1 为与齿距 s 有关的系数，当 s 分别为 1，3，5cm 时，k_1 分别为 0.15，0.2，0.3。

上式表明当 y≥0.5s 时，磁场磁力为零。试验验证结果表明，当齿角β = 45° —50° 和齿极端面半径 r = 0.1s 时，计算的 H_y 值与实测值比较接近。通常取β = 60° 和 r = 0.15s。

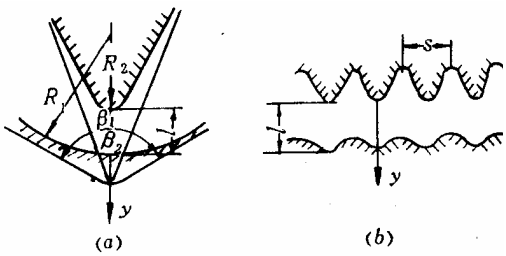


图 5-24 双曲线共焦磁极对(a) 多齿一凹弧磁极对(b

（3）双曲线共焦磁极对的磁场特性

双曲线共焦磁极对(图 5-24(a))的特点是，齿形极的渐近线与凹弧极的渐近线聚焦于一点，即使在凹弧极面附近，磁场仍然是不均匀的，因而其磁场特性比尖齿—平面磁极对优越。这种磁极对广泛用于强磁场辊式磁选机.

双曲线共焦磁极对沿齿形极对称面磁场强度的分布可用下述经验公式表示:

$$H_y = H_0 l \sin\frac{\beta_2}{2}[l^2 - (l\cos\frac{\beta_2}{2} - ky)^2]^{-0.5} \qquad (5\text{-}69)$$

磁场力为

$$(HgradH)_y = kH_0^2 l^2 \sin^2\frac{\beta_2}{2}(l\cos\frac{\beta_2}{2} - ky)\times[l^2 - (l\cos\frac{\beta_2}{2} - ky)^2]^{-2} \qquad (5\text{-}70)$$

式中系数 $k = \cos\frac{\beta_2}{2} - \cos\frac{\beta_1}{2}$，$\beta_1$，$\beta_2$ 分别为凹弧极渐近线夹角和齿形极渐近线夹角。

上式表明，当 y→l 时，磁场力仍不为零。理论上，当 $\beta_1 = 42°$ 和 $\beta_2 = 20°$ 时，场磁力最大；在此条件下，通过计算可确定凹弧极弧形半径 $R_1 = 2.68l$，齿形极的端面半径，$R_2 = 0.6l$，$R_1/R_2 \approx 4.5$。

（4）多齿—凹弧磁极对的磁场特性

多齿—凹弧磁极对(图 5-24(b))可以是共焦磁极对，也可以是非共焦磁极对。齿极对称面上的磁场强度分布近似双曲线共焦磁极对的磁场分布，但磁场强度要低些，可采用 5-69 式并乘以修正系数 0.7—0.8 进行计算。

5.2.4.3 磁介质磁场

上述两种类型磁场的磁选机共同的缺点是选别空间小，捕获磁性颗粒的捕收点少，处理能力较低，且一般只能选分粒度较粗的物料。在处理细粒弱磁性物料的湿式强磁选机方面，在 20 世纪 60 年代后有了很大的发展。主要的是在较大的磁场空间内充填一定形状的铁磁性磁介质，磁介质磁化后在其表面附近产生极不均匀的磁场，即大的磁场梯度。磁介质的形状主要有齿板、钢珠、钢板网和钢毛。

1） 齿板介质

利用齿板介质分选弱磁性矿物是琼斯在 1955 年的发明，经过多年努力，于 1968 年研制成功处理能力高达 120t／h 的大型齿板聚磁介质琼斯磁选机。目前，齿板介质强磁选机是国内外湿式磁选中等粒度弱磁性物料的主要强磁选设备。

齿板聚磁介质的形状和组装方式如图 5-25 所示，中间齿板为双面齿板，边缘齿板为单面齿板，齿尖对齿尖排列。标准型设备的间隙(最小极距)为入选物料最大粒度的 2—3 倍，通常为 3mm 左右．齿板高度为 190—220mm．琼斯初期介绍的齿板齿距为 3.2mm，齿端圆弧半径 r = 0.8mm(见图 5-26)，齿角约为 110°，最小极距为 1.2mm，琼斯初期的研究工作，为工业型连续式齿板介质强磁选机的研制奠定了技术基础和理论基础。

如图 5-27 所示，齿板任一齿极可视为一线磁极，并可认为磁极强度 m 集中在齿端小圆弧半径 r_0 的圆心线上．根据电磁学理论，齿板间隙中任一点 P，由于其离磁极的距离 r 远小于磁极的长度，则可将该线磁极视为无限长磁极，P 点的磁场强度可用下式表示

$$H = \frac{\eta}{2\pi\mu_0 r} \qquad (5\text{-}71)$$

梯度为：

$$\frac{dH}{dr} = \frac{\eta}{2\pi\mu_0 r^2} \qquad (5\text{-}72)$$

设 H_s 为两相对齿极间隙中点(S 点)的磁场强度(测量值)，r_s 为 S 点到齿弧圆心的距离，考虑到 S 点的磁场强度受两边线磁极η 的影响，则 Hs 与η 有下述关系

$$H_S = \frac{\eta}{\pi\mu_0 r_s} \tag{5-73}$$

所以 $$\eta = \pi\mu_0 r_s H_s \tag{5-74}$$

式中:η —磁荷线密度，N/A，亦即韦伯/米

因此，磁性颗粒在 O 点了所受的磁场力为

$$\sum HgreadH = \frac{H_s^{\,2} r_s^{\,2}}{4}\left(\frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_2^3}\right) \tag{5-75}$$

生产实践表明，磁场在 1.6T 齿板介质强磁选机分选褐铁矿时，回收的粒度下限为 30μ m。齿板介质的主要缺点是，齿谷间隙中的磁场力很弱，料浆下降速度快，在一定程上影响磁性成分的回收率。

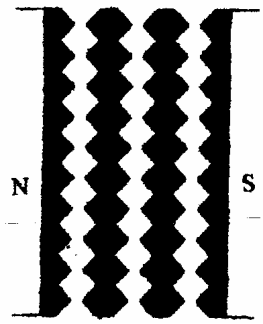


图 5-25 齿板介质在磁极间的安放

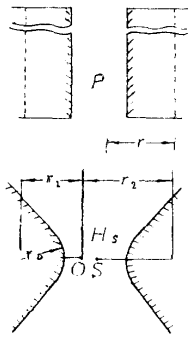


图 5-26 齿板介质磁力计算参数图

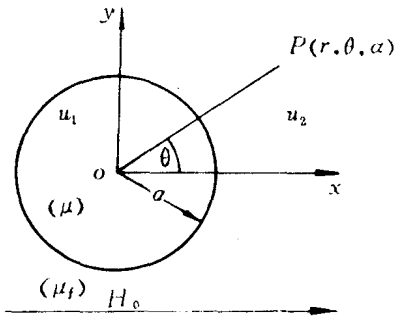


图 5-27 单球磁场特性求解图

2) 铁球介质

受琼斯型齿板聚磁介质磁选机的启发，国外于 20 世纪 60 年代末期研制出工业规模的球介质平环湿式强磁选机。这种磁选机很快在我国鞍钢齐大山铁矿推广应用，为改善粗颗粒或渣屑堵塞的问题，研制了电磁双立环磁选机和永磁笼形磁选机，均采用球介质。

关于球介质的磁场特性，可用电磁场理论来分析解释。如图 5-27 所示，假设均匀磁场 H_0 与 x 轴方向一致，将铁磁性球均匀磁化。磁化后，球内外的磁导率和磁位分别为μ 、μ_f ($\mu_f \approx \mu_0$) 和 u_1、u_2。解磁位的拉普拉斯方程并带进假设的条件，可得到球外任一点 p(r、θ) 的磁场强度的两个分量:

$$H_{2r} = (1 + 2\frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0}\frac{a^3}{r^3})H_0 COS\theta \tag{5-76a}$$

$$H_{2\theta} = -(1 - \frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0}\frac{a^3}{r^3})H_0 \sin\theta \tag{5-76b}$$

当需要用铁磁性球介质的磁化强度 M 表示磁场强度与它的关系时，可将μ 和μ $_0$ 转换成 M，即

$$\frac{\mu - \mu_0}{\mu + 2\mu_0} = \frac{\mu_r - 1}{\mu_r + 2} = \frac{k}{k+3} = \frac{M}{M + 3(H_0 - NM)} = \frac{M}{3H_0} \tag{5-77}$$

因此，(5.2－40a、b) 式可变换为

$$H_{2r} = (H_0 + \frac{2M}{3}\frac{a^3}{r^3})\cos\theta \tag{5-78a}$$

$$H_{2\theta} = (-H_0 + \frac{2M}{3}\frac{a^3}{r^3})\sin\theta \tag{5-78b}$$

在 x 轴上，θ = 0，则磁场强度只有一个分量，即

$$H = H_0 + \frac{2M}{3}\frac{a^3}{r^3} \tag{5-79}$$

$$gradH = -2M\frac{a^3}{r^3} \tag{5-80}$$

贴近球面，r → a，则磁场梯度可表示为

$$gradH = -\frac{2M}{a} \tag{5-81}$$

上式表明，沿磁场方向靠近铁磁性球面端点的磁场梯度为其磁化强度与半径之比的 2 倍。对于一定球径的球介质，当磁化到饱和后，磁场梯度不再提高。6mm 球介质的最高梯度约为 1.22×10^3 T／m，有效力程约为 1mm。

磁性颗粒在铁磁性球介质场中所受的磁力可用下式计算

$$F_m = \mu_0 KV(H_0 + \frac{2M}{3})\frac{2M}{a} \tag{5-82}$$

3)　丝介质

铁磁性丝介质磁场是高梯度磁场．采用铁磁性丝状或网状介质的磁选机称为高梯度磁选机。典型铁磁性不锈钢毛的规格为φ 40－50μ m，在极端条件下可小到φ 4μ m。半径 a=4μ m 的钢毛磁化到饱和时可产生 1.5T 磁化强度，梯度可达 3.75×10^5T／m。表 5-3 列出了各种磁选机的磁场特性参数，10^5T／m 数量级磁场梯度是磁选机中最高数量级的磁场梯度．但细丝介质的磁力范围小，约为 0.1mm，因而适用于从微细物料中回收弱磁

性成分．现在几乎所有的高岭土企业都采用高梯度磁选去除去微米级铁钛染色杂质，全部或部分取代了用连二亚硫酸锌的浸出法。转炉和高炉烟气洗涤水经高梯度磁滤可使水中固体浓度由3000～4000ppm降至5～15ppm。通过加磁种和絮凝电解质于自然水系中，使其通过高梯度磁滤可使细菌(如大肠杆菌)、色度和浊度及溶解磷去除率达 90～95%或更高。

利用磁分离从血液分离红血球，经过多年的努力，直到有了高梯度磁分离技术才获得成功。红血细饱是分散双凹面薄圆形体，其直径为 8.5±0.4 微米，厚度为 2.3±0.1 微米。在适宜的环境下，以等渗的还原剂(如连二亚硫酸钠) 来稀释新鲜的抗凝聚的血液，使血红蛋白中的 Fe^{++} 还原成 Fe。Fe 有足够的磁矩，因而能被具有强场的高梯度磁场的磁性丝介质捕捉。这样分离出来的红血球没有损坏，并可再回注射到原已抽血的动物体内。红血球的高梯度磁分离不仅是高梯度磁分离基础理论的一种验证，而且在医学方面有重大意义。

表 5-3 几种主要磁力设备的磁场特性参数表

设 备 名 称	磁力范围 (mm)	磁场 (T)	磁场梯度 (T／m)	磁场磁力 (T^2／m)
盘式磁选机	10			6.3×10^{-2}
鼓式磁选机	20			2.5×10^{-1}
弗兰茨等磁力分析仪	10			1×10^{2}
感应辊式磁选机	3	2	1.25×10^{3}	2.5×10^{3}
球介质强磁选机	1	2	1.22×10^{3}	2.4×10^{3}
齿板介质强磁选机	1	2	2.5×10^{3}	5×10^{3}
弗兰茨滤铁器	1	0.15	5.9×10^{2}	8.9×10
常规高梯度磁选机	0.1	2	3.8×10^{5}	7.6×10^{5}
超导高梯度磁选机	0.1	6.7	3.8×10^{5}	2.6×10^{6}

高梯度磁选机的两类磁介质中，钢毛介质比拉板网介质细得多。介质的线径越小，磁化时产生的梯度越高．通常，钢毛作为周期式高梯度磁选机的分选介质用于高岭土和废水的磁滤，除去微粒顺磁性固体颗粒；钢板网作为连续式高梯度磁选机的分选介质，用于细粒弱磁性矿石的磁选和煤脱硫及玻璃砂等非金属原料的除铁．

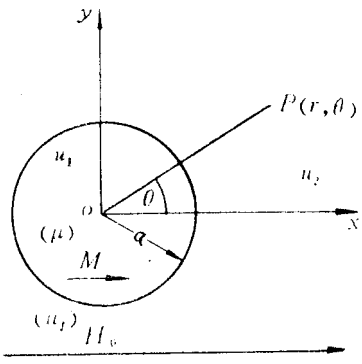


图 5-28 单丝磁场特性求解

(1) 单丝介质磁场特性

铁磁性介质丝的磁场特性可以用单丝条件下的磁场性加以研究。在单丝理论中，如图 5-28 所示，假设均匀磁场 H_0 关于丝轴 z 对称，将丝均匀磁化到具有磁化强度 M；铁磁性丝内外的磁导率和磁位分别为μ、μ_f和 u_1、u_2。建立拉普拉斯方程并求解，得到 P(r, θ) 点磁场强度表达式如下：

$$H_{2r} = (H_0 + \frac{M}{2}\frac{a^2}{r^2})\cos\theta \tag{5-83a}$$

$$H_{2\theta} = (-H_0 + \frac{2M}{2}\frac{a^2}{r^2})\sin\theta \tag{5-83b}$$

在 x 轴上，磁场只有一个分量，其场强和梯度为

$$H = H_0 + \frac{M}{2}\frac{a^2}{r^2} \tag{5-84}$$

$$gradH = -M\frac{a^2}{r^2} \tag{5-85}$$

在 x 轴上贴近丝面时，r →a，场强梯度为

$$gradH = -\frac{M}{a} \tag{5-86}$$

上式表明，在高梯度场中，沿磁场方向在丝表面的磁场梯度随铁磁性丝的磁化强度的增加和半径的减小而提高．当介质丝磁化到饱和时，磁场梯度达到最高值。

⑵ 磁场梯度匹配

梯度匹配是指铁磁性钢毛半径 a 与给料颗粒半径 b 应有一合适的比值，在此合适比值下，介质丝作用在邻近磁性颗粒上的磁力最大，这种合适的比例关系称为梯度匹配，合适的比值 a／b 可由磁性颗粒在高梯度场中所受的磁力确定:

$$F_m = \frac{8\pi}{3}\mu_0 K b^3 H_0^2 (1 + \frac{a^2}{r^2})\frac{a^2}{r^3} \tag{5-87}$$

取 r = a+b，颗粒所受的磁力最大。用求极大值的方法可确定 F_m 最大时的 a／b 值为 2.69。实践可取 a/b = 3, r = 4b 故上式可简化为

$$F_m = 1.84\mu_0 K H_0^2 b^2 \tag{5-88}$$

梯度范围与颗粒粒度的匹配可用图 5-29 说明：介质丝半径(10μ m)与颗粒半径(3.3 μ m)之比约为 3；相关磁场强度、磁场梯度和磁力随着离丝表面距离的增加而下降，但在颗粒直径范围内，磁场梯度变化最大，在这段距离内，磁场力的下降仅为钢毛表面的 10%，当超出颗粒范围则 H 尤其 gredH 亦即磁场力急剧下降。由 5-88 式可知，在梯度匹配时，磁力与颗粒半径的二次方成正比。由于有效磁力限于颗粒直径范围内，故钢毛的每个捕收点只能捕收一个匹配颗粒。因此钢毛捕获的磁性颗粒的体积大致与钢毛的体积相同。这可用来估算钢毛的负荷比(单位钢毛重量捕获的磁性颗粒重量) ，以便控制合适的给料量。

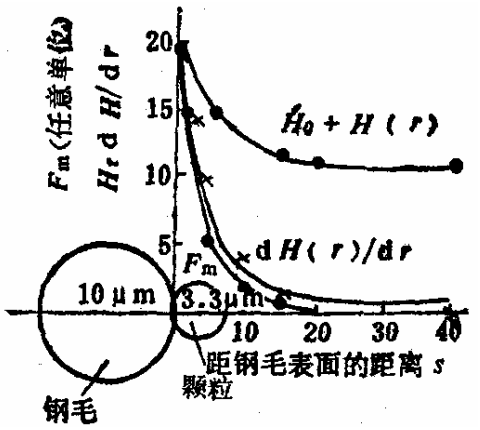


图 5-29　距离丝介质表面距离 H 与 gredH 及磁场力的关系

5.3 电场分选

5.3.1 电选过程

根据导电率可把矿物等物料分为导体、半导体和非导体物料；根据介电常数可分为高介电常数，低介电常数和中间介电常数物料；按整流性可分为正整流，负整流和全整流。电场分选(简称电选) 就是基于被分离物料在电性质上的差别，利用电选机使物料颗粒带电，在电选机电场中颗粒受电场力和机械力(重力、离心力等) 的作用，不同电性质的颗粒运动轨迹发生分离而得以使物料分选的一种物理分选方法。有时利用可浮性、密度、磁性难以分离的物料，却可以利用电性将它们分离。例如金红石与锆英石，锡石与白钨矿的分离就是例证。由于它们的磁性和密度相近，因此无法用磁选和重选将它们分离，虽然可以采用粒浮，但效率低，效果也不理想。在上述矿物中金红石和锡石导电性好，而锆英石和白钨矿导电性差，实践表明电选是将它们分离的有效方法。

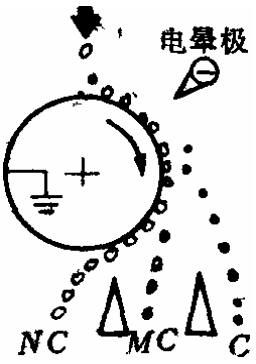


图 5-30　高压电晕鼓筒式电选机分选示意图

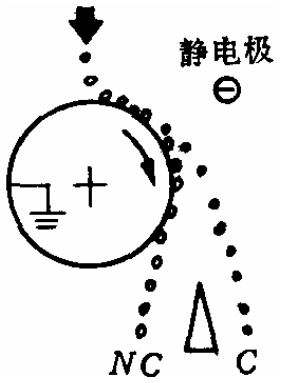


图 5-31　静电电选机示意图

电选过程与电选机的类型有关，应用较多的是高压电晕鼓筒式电选机，其结构示意如图 5-30 所示。电极由接地圆筒和高压电晕极构成。电晕极为尖形极或细丝极，当电压提

高到一定值后会产生电晕放电使颗粒带电。导体颗粒(C)与圆筒接触，迅速传走电荷，在滚筒离心力作用下，被抛落到导体产品接料斗中；非导体颗粒(NC)也接触滚筒，但只传走部分电荷，继续吸于筒面，运转至后方被抛落或用毛刷刷人非导体产品接料斗中；中间导电性颗粒(MC)落人中间产品斗中。图 5-30 中负极为尖形极(电晕极)+圆柱电极(静电极)，静电极可扩大导体颗粒的偏移轨迹，提高分选效果。这样的电选机又称为复合电场电选机。

5.3.2 电选机电场

电选机使用的电场有静电场，电晕电场和复合电场。复合电场是前两种电场相结合的电场，是目前电场分选中应用最广泛的一种电场。电选机电场都是由直流电产生的电场。

5.3.2.1 静电场

(1) 静电场

所谓静电场是指带电体相对于介质和观察者其电荷不动，电荷量也不变化，相应的不随时间的变化而变化的电场叫静电场。图 5-31 就是静电选矿机静电场的一种形式，如果将圆筒展开成平板极，圆柱电极(叫高压静电极或静电极) 置于平板极的上方，这也是静电电选机静电场的一种形式。

(2) 临界电场强度、临界电压

在高压静电场中，存在着一个临界电场强度的问题。当电介质处在电场强度超过一定值时，电介质本身的全部或一部分就会丧失其绝缘性能，使之成为导体，人们把使电介质改变电性的这一电场强度叫做临界电场强度。为了使静电场稳定和设备的安全运行，就必须使绝缘体可能出现的电场强度小于临界电场强度。

绝缘体的临界电场强度 E_{KP}，不仅同绝缘体本身的分子结构有关，也和绝缘体的散热条件、电场的不均匀程度以及绝缘体的厚薄、形状等因素有关。但主要因素是绝缘体本身的分子结构，所以近似地认为 E_{KP} 只与绝缘体分子结构有关。事实上对一定的绝缘体，E_{KP} 是一个常数，如空气为 30kv/cm，石蜡为 115kv/cm。

$U_{KP} = E_{KP}d$，d 为绝缘体厚度(cm)，当外加电压使厚度为 1cm 绝缘体达到临界电场强度时的电压值 U_{KP} 称为临界电压。应当指出，非均匀电场中临界电压低于均匀电场中临界电压。

(3) 比导电度

在电选中引入了比导电度的概念，所谓比导电度是指某种物料的临界电压与石墨的临界电压之比。石墨的导电性较好，性质稳定，它的临界电压只有 2800V，被作为标准临界电压。例如，磁铁矿成为导体的临界电压为 7800V，则其比导电度为 2.79，即是石墨临界电压的 2.79 倍。比导电度是衡量物料导电性的一个标志，比导电度越高，导电性越差.常见矿物的比导电度见附表。

(4) 均匀电场中球形颗粒周围的电场强度分布

根据电磁场理论，用求解磁场的方法可求出均匀电场 E_0 中球形颗粒外任一点电场强度的两个分量，即

$$E_r = (1+2\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\frac{a^2}{r^3})E_0\cos\theta \tag{5-89}$$

$$E_\theta = -(1-2\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0}\frac{a^2}{r^3})E_0\sin\theta \tag{5-90}$$

式中ε ，ε $_0$－颗粒和真空的介电常数， a－颗粒半径， θ ，r－为颗粒外 p 点的极角和矢径。显然，在电场强度方向的球面端点(r = a，θ = 0)。电场强度最高，即：

$$E = (1+2\frac{\varepsilon-\varepsilon_0}{\varepsilon+2\varepsilon_0})E_0 \tag{5-91}$$

对于导体颗粒，由于其介电常数远远大于自由空间的介电常数 ，即ε >>ε $_0$，ε $_0$可以忽略，则(5-91)式可简化为

$$E=3E_0 \tag{5-92}$$

这表明，未带电球形导体颗粒表面的最高电场强度为背景电场强度的 3 倍(图 5-32(a))。若导体颗粒带电至饱和状态，其上均匀分布有电荷 Q，则其表面的最高电场强度为背景电场强度的 6 倍(图 5-32(b))，即

$$E=6E_0 \tag{5-93}$$

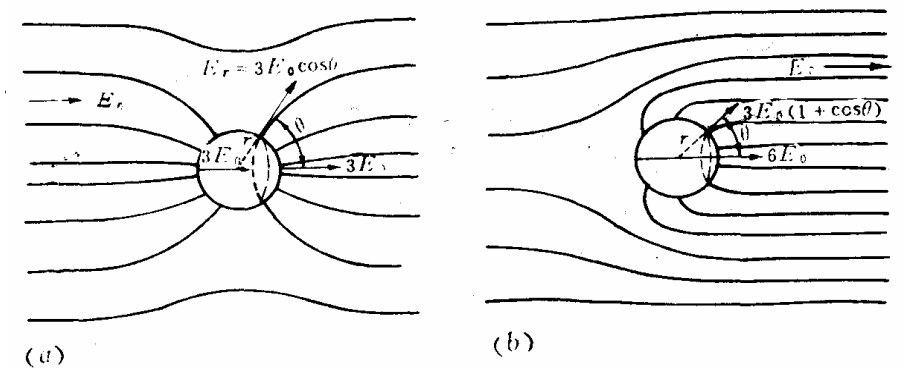


图 5-32 均匀电场 E_0 中未带电(a) 和充分带电(b) 导体颗粒周围的电场

5.3.2.2 电晕电场

电晕电场是电选机广泛使用的一种不均匀电场。在电场中有两个电极，相隔一定的距离，其中之一采用直径很小的丝状电极(或称电晕电极)，接高压直流电负极或正极；另一极为平面或较大直径的鼓筒(接地极)。在大气压下，当两电极间的电位差达到某一数值时，电极以自持局部的形式放电，即发生电晕放电。电晕放电时，在强电场作用下，从丝极上发出的电子在电场中运动的速度很高，它撞击空气又进一步使空气电离而产生正负电荷，

还有原来空气中的少量负电荷，此时正电荷迅速飞向高压负电极，负电荷又迅速飞向接地正极，如此连续不断的进行；从而形成整个分选空间都带有电荷，即形成体电荷，这种电场就是电选中所希望的电晕电场。

1) 表面发射势垒

金属表面发射电子的现象，要用量子力学的理论来分析，同讨论原子结构的情形相似，可采用比较形象的方法来描述。在原子中，离原子核远的电子势能大；离原子核近的势能小。在金属的表面，一个自由电子受多个原子核的作用，它的势能如图 5-33 所示。图中横轴垂直于金属表面，纵轴表示电子的势能，在无限远处，势能为零，即 We=0。自由电子的最低能级是$-W_a$，在这以下电子束缚在原子内，它不能越过电子之间的势垒而自由运动。金属中自由电子的势能为$-e\varphi$ 时，它们虽然可以在金属中自由运动，但是不能脱离金属，必须由外界给这些电子足够的能量(>$e\varphi$)，才能使它超过表面势垒而脱离表面。按照电子获得额外能量和克服阻碍它逸出的力的方式进行分类，电子发射可分为热发射、光电发射、次电子发射和场致电子发射。高压电选机电晕极发射电子是场致电子发射产生的.

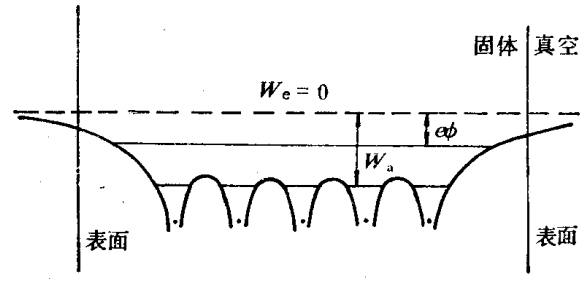


图 5-33 金属表面的电子势能

2) 场致电子发射

场致电子发射并不需要供给固体内的电子以额外的能量，而是靠很强的外部电场来压抑物体表面的势垒，使势垒的高度降低，宽度变窄。这样物体内的大量电子就能穿过表面势垒而逸出。场致发射是电子发射的一种有效的方法。

在发射体表面产生强电场是场致发射的关键。常用提高电压的方法，同时把发射体做成曲率半径很小的尖端或细丝，在尖端或细丝的表面就会形成很强的电场。另一种方法是缩短两极间的距离。

根据量子理论的观点，电子不仅具有粒子性，而同时又具波动性。电子从金属内部向外逸出时，其波动性表现如下：(1)对于正向动能超过表面势垒高度的电子，它们并不是全部能逸出金属，而有一部分将被表面势垒反射回金属内部，当然，电子被反射的几率与电子正向动能超过势垒高度的数值以及势垒的形状有关，从统计平均的角度，可采用一个平均反射系数$\overline{R}$或平均透射系数$\overline{D}=1-\overline{R}$来表示；(2)对于具有一定宽度的表面势垒，金属中正向动能小于势垒高度的那些电子，也有“穿透势垒”而逸出金属的几率，它与电子正向动能的大小以及对应的势垒的宽度有关，这就是熟知的“隧道效应”。由量子力学的分析可知，在这种情况下，电子波函数的振幅是随着穿人势垒的深度按指数规律下降的。这个下降率非常之快，以至当距离超过几个电子波长之后，波函数的振幅就变得极小了。因此，只有当势垒宽度相当于电子波长的数量级时，方可观察到隧道效应。

通过上述分析就较容易解释场致发射，在强场的作用下，金属表面势垒不仅高度降低

了，而且宽度也变窄了。当势垒宽度窄到可以同电子波长相比拟时，电子隧道效应就起着重要的作用．这种穿透势垒逸出金属表面的电子发射就是场致发射。

3) 电晕放电

两个曲率半径相差很大的电极，提高两极的电压到一定值时，非自持放电便过渡到电晕放电。它可以在大气压下存在，也可以在低气压下存在。电晕放电的产生可以从具有大曲率的电极附近所出现的辉光看出，同时可听到丝丝的“漏气”的声音，如进一步提高电压，放电电流迅速增加，同时发光区也在增大。在发光区内产生很强的气体分子的电离和激发。放电的这一部分区域称为电晕区，而紧靠它的电极称作电晕电极。

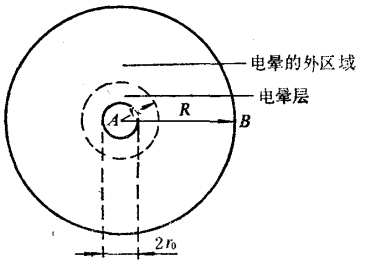


图 5-34 园柱电板间的电晕放电

在电晕层与非电晕电极之间的区域称作电晕外区。在直流放电中，既可以是正极发生电晕，称正电晕放电；也可以是负电极发生电晕，称负电晕放电；如果两个电极的曲率很大，则两个电极都可以起晕，称双极电晕放电；在交变电场的情况下，在曲率大的电极附近交替地出现正电晕和负电晕。击穿电晕时的电极电压，称电晕起始电压。电晕起始电压取决于电极的形状，电极之间距离、气体性质等因素。关于开始电晕放电的条件，彼克(Peek)在研究大量实验材料后，得到在空气中同轴圆柱电极(图 5-34)的经验公式:

$$E_k = 31\delta(1+\frac{0.308}{\sqrt{\delta r_0}}) \qquad (5\text{-}94)$$

式中 r_0 －电晕圆柱的半径，cm

δ －温度为 T，压强为 p 时空气的相对密度，

$$\delta = \frac{T_0}{T}\times\frac{p}{p_0}, \qquad T_0 = 298\text{K}\ ,\ p_0 = 0.1\text{MP}_a\ ;$$

E_k －起始场强，即在电晕柱表面上开始出现电晕时的场强。

彼克公式是从共轴圆柱之间电晕放电的许多实验里总结出来的，也可广泛应用于其它电极结构的情况。在已知 E_k 的情况下，根据电学公式可得到电晕起始电压:

$$U_k = E_k r_0 \ln\frac{R}{r_0} \qquad (5\text{-}95)$$

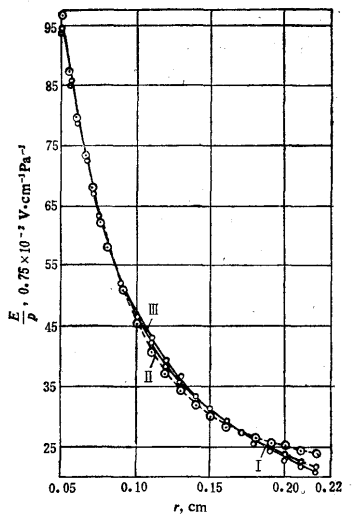


图 5-35 两共轴圆柱导体之间电晕放电时电晕内的电场强度分布

半径：r_0=0.05cm；R=7.4cm；空气压力 P=981.64Pa； r－离开细丝极的距离 cm

式(5-95) 表明，电晕电极的半径 r。增大，电晕起始电压 U_k 也增大，所以在电选机中，电晕电极一般采用直径为 0.2～0.4mm 的细导线丝以降低电晕的起始电压。为了确

定电晕层的厚度必须弄清楚电场强度在电晕层内的分布，因此有必要研究一下电晕放电的电场分布和伏安特性曲线。繁流放电理论认为，在细圆柱形导线周围的电晕层里的电场分布非常接近圆柱形电容器的电场分布。

$$E = \frac{E_0 r_0}{r} \tag{5-96}$$

式中　r。－内圆柱的半径；

E。－内圆柱表面的电场强度。

在这种情况下，电场强度 E_0 接近于当电极间的电位差等于电晕电压而空间电荷不存在时的电场强度。

在电晕层里空间电荷的存在使曲线 E = f(r) 比起公式(5-96)来有一些改变。为了表明这一点，在图 5-35 中引用了一个负电晕放电的特殊情况计算的场的分布。曲线 1 表示在相应体积的圆柱形电容器里，当电流不存在而 $U_a = U_k$ 时的电场分布。曲线Ⅱ表示当电流等于 2.42mA／m (即每 1 米长的导线流出的毫安数)时的电场分布。从这些曲线上可以看出：在实际所遇到的电晕电流密度的情况下， 电晕层内的电场，与 $U_a = U_k$ 的圆柱形电容器内的电场差别非常小。图 5-35 中曲线Ⅱ，是曲线Ⅲ10 倍的电流强度计算出来的，目的是为了得到更为突出的结果。事实上，在低于这样大的电流强度所需要的电压时，就该发生火花击穿了。

在正电晕的情况下，电子繁流是从电晕层的外边界向电晕电极扩展的。在电晕层边界产生自由电子的本质是电晕层里面激发的光量子使气体电离。电晕层内电场强度的分布与负电晕的情形一样。但是，在靠近电晕层边界的地方，电场强度的分布曲线更为倾斜，因此在正电极附近电晕层的厚度总是比负电极附近要厚一些。

4)　电选机的电晕电场

电晕电选机就是应用电晕放电形成的电晕电场来进行物料分选工作的。常用电晕电选机的电晕电极与接地电极的配合形式如图 5-36 所示。图中标出了电晕电极与接地电极的配合形式及电力线的分布状态。电晕电场与静电场不同之处就是有电子流。如在电晕电极上 加上负高压直流电，则正离子将向 电晕电极运动并给出其电荷。电子和负离子则向接地电极运动，而充满了电晕外区，成电选所需要的电晕电场。

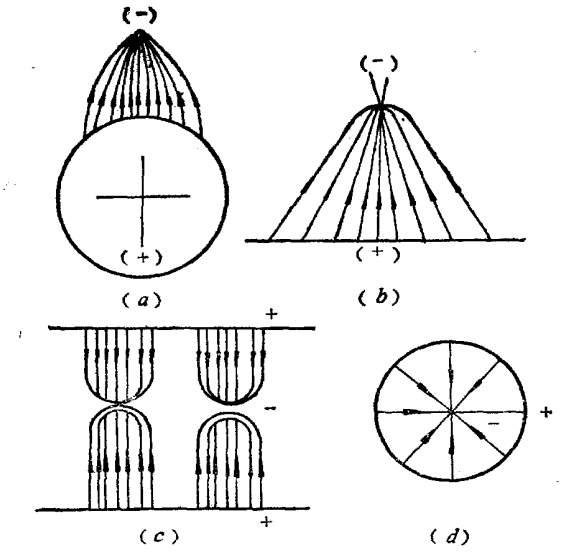


图 5-36　电晕电极与各种接地极配合的电力线分布图

(a)点状，(b)尖端，(c)平行板，(d)圆形

根据实际测定，电晕电流在圆筒面

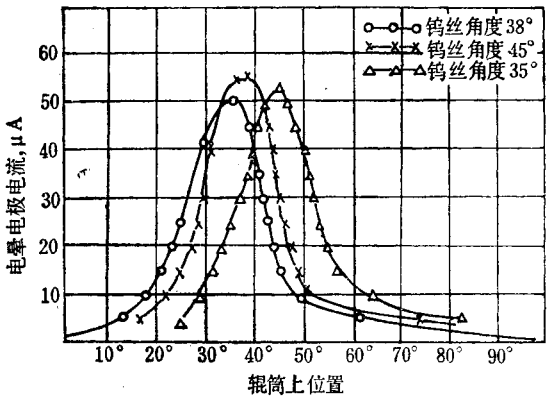
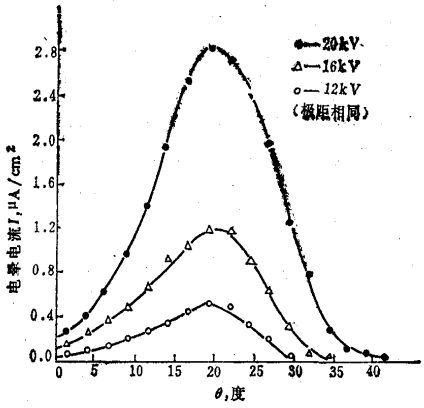


图 5-37 极距对电晕电流的影响



5-38 电压对电晕电流的影响

上的分布属于正态分布，如图 5-37、5-38、5-39 所示。从图可以看出，电晕极正对鼓面的电流最大，以此为对称点向两边减少。电压的大小是电选过程的重要操作参数，由场致发射一节中已知，电选机的电晕放电主要靠提高电场强度，即提高电压，其次是采用小的极距(电晕极与接地极表面间的距离)。在极距相同的条件下，电压越高电晕电流越大，电晕电流在鼓面上的分布范围也越大。

图 5-37 为极距相同，电压不同，一根电晕极放电时，电晕电流在筒面上的分布曲线。极距越小电晕电流越大，亦即电晕电流随极距增大而减小。一般极距为 20 ~ 45cm。在实际操作中，由于电压易控制，常通过控制电压来控制电晕电流。

电晕极的安装角度(电晕极的中心与鼓筒中心的连线与 Y 轴的夹角) 的变化，能改变电晕放电的范围和电晕电流的大小。从图 5-39 可以看出，电晕电极的角度变化，使最大电晕电流值的位置发生了变化。实践证明，电晕电极的根数对电晕电流也有影响。图 5-40 是电压为 50kV，电晕丝直径 1.5mm，平板电极宽 1200mm 的条件下测得的电晕丝的根数与电晕电流的关系曲线。从图可以看出，对于一定直径的电晕丝，在一定的电压下有一最

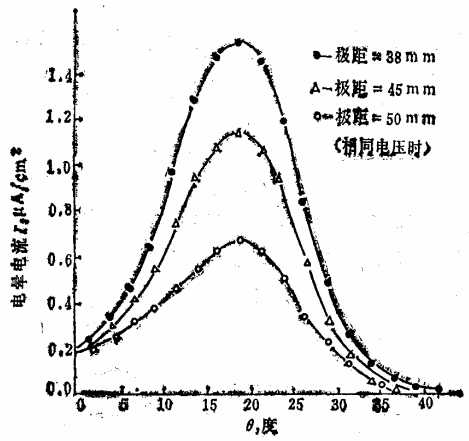


图 5-39 电晕电极的安装角度与电晕电流的关系

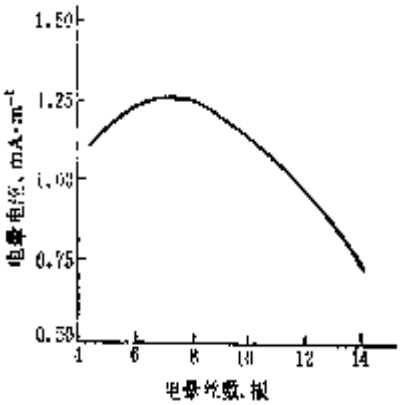


图 5-40 电晕极根数与电晕电流的关系

佳电晕丝数，这时单位电晕丝长度的电晕电流具有最大值。电晕丝数超过最佳数时，电晕丝之间的距离就减小，由于电晕丝互相屏蔽而使电晕电流减小， 试验说明电晕电流随电晕丝直径的减小而增大，因此，在保证机械强度的前提下，电晕丝直径尽可能选得小一些。

5. 3. 2. 3 复合电场

复合电场为静电场与电晕电场的叠加电场,结合了这两种电场的优点，既有电晕放电又有静电场，扩大了导体颗粒与非导体颗粒所受电场力的差别，即导体颗粒受到背离鼓筒的电场力和非导体颗粒吸筒面的吨场力都较前两种电场单独使用时大，因而提高了分选效果，扩大了应用范复合电场电选机的电极结构形式也多样化，使得电选的适 应性增强。图 5-41 为两种不同电极结构的复合电场电晕电流在鼓面上的分布曲线。 在α =0～30 度的范围内电流分布几乎一样，成正态分布。多根电晕极的电晕电流分布的范围明显加宽，其值也成正态分布。

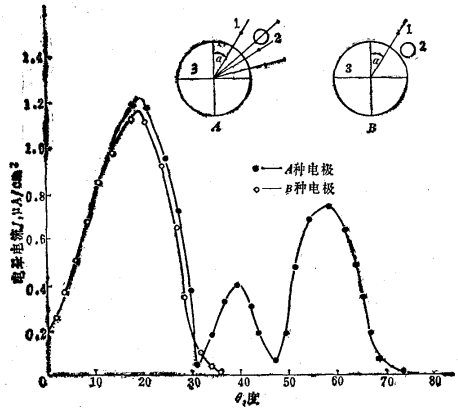


图 5-41 不同电极结构,电晕电流在鼓面上分布

1－电晕电极 2－静电极 3－接地鼓筒

5. 3. 3 带电方法和颗粒荷电量

5. 3. 3. 1 传导带电

传导带电是一种简便的带电方法，是电选过程中常见的带电方法。如图 5-42 所示，颗粒与电极接触后，导体颗粒 C 由于其电位低于带电电极的电位，因而能通过传导迅速获得与接触电极同号的电荷，继之，受接触电极排斥和上方的异号电极吸引，脱离接触电极向上运动，这种运动称为电泳，这种向上方或偏向上方的运动又称为提升效应，提升效应可扩大导体颗粒和非导体颗粒之间的轨迹差，在圆筒型电选机中得到普遍应用。非导体颗粒 N 由于电阻很大，不能经由传导带电，但可受到一定程度的极化作用，或多或少受接触极吸引，极化作用越强，吸附越紧，这种现象称为吸附效应，吸附效应有利于提高分选效果。但只靠极化作用产生的吸附效应较弱，这正是静电选矿机效率不高的原因。

物料颗粒由于传导所得电荷的符号与接触电极的符号相同。而所得电荷的多少则与颗粒的导电率、两极间的电位差，接触时间有关，可用下式表示：

$$Q = Q_0(1-e^{-\frac{t}{RC}}) = CV(1-e^{-\frac{t}{RC}}) \quad (5\text{-}97)$$

式中 Q—物料颗粒在 t 时间内获得电量

Q_0—物料颗粒的饱和传导电量，

C—颗粒的电容，

V—两极之间的电位差，

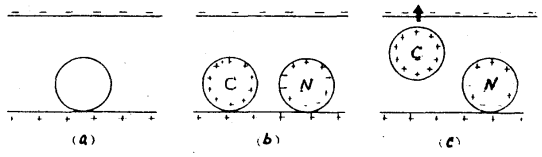


图 5-42 传导带电 (a)带电前 (b)带电中 (c)带电后

[注：以下 4 图(a) 、(b) 、(c) 同义]

R—颗粒与带电电极的接触电阻，

t—颗粒与带电电极的接触时间，

e—自然对数的底。

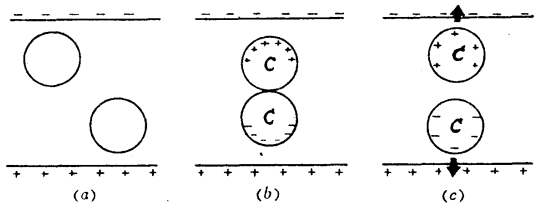


图 5-43 感应带电

由此可知，传导电量 Q 随颗粒导电率(体现在电阻 R 上)的增大而增加。对于导体颗粒，$Q=Q_0$; 对于非导体颗粒，$Q=0$；对于半导体，$0<Q<Q_0$。传导电量 Q 随接触时间的延长而增加；对于同一颗粒来说 $t=0$ 时，$Q=0$，$t=\infty$时，$Q=Q_0$。传导电量 Q 随两极间的电位差的加大而增加。

金刚石的导电率很低，它与带电电极接触时获得电荷的速度很慢，而与它共生的其他矿物颗粒获得电荷的速度都比它快，获得电荷量也比它多。故采用电选可使金刚石与其导电性高的矿粒分离。

5.3.3.2 感应带电

感应带电和传导带电基于同一原理，都是导体中的自由电子向高电位方向的移动。唯一区别是，在传导带电中，导体颗粒与带电电极接触而获得同号电荷，而在感应带电中，如图 5-43 引所示，导体颗粒不与电极接触，而在静电场空间获得电荷。显然，导体颗粒面向带电负极的一面感生正电，而面向正电极的一面感生负电，然后带电颗粒朝异性电极方向运动；感应带电可以传走。非导体颗粒中无自由电子，既不能传导带电，也不能感应带电。

5.3.3.3 电晕带电

电晕带电是高压电选中最有效的带电方法，可使入选颗粒最大限度地带电。电晕带电又称为离子碰撞带电，电晕放电的机理已在上一节叙述清楚。颗

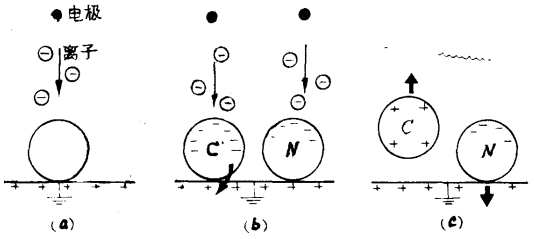


图 5-44 电晕带电

粒在电晕场中的带电过程如图 5-44 所示，颗粒进入电晕电场后，无论导体颗粒或非导体颗粒都能通过电晕放电获电荷。但导体颗粒由于其介电常数比非导体颗粒大，因而能够获得比非导体颗粒更多的电荷。不过导体颗粒由于其导电性好，能将其获得的电荷在极短时间(1／40～1／1000 秒)内经接地极传走。离开电晕电场后，甚至带上与接地极同符号的电荷，受接地极排斥。非导体颗粒由于其导电性很差或不导电，因而只能传走一部分电荷或不传走电荷，离开电晕场后，保留大量剩余电荷。

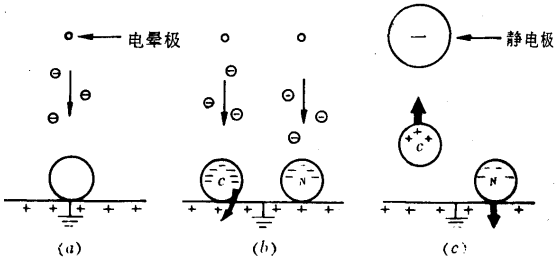


图 5-45 复合带电

剩余电荷使非导体颗粒吸附于接触电极表面，这种吸附效应较强，有利于提高分选效果。

5.3.3.4 复合电场中带电

复合电场中带电即颗粒在由电晕场和静电场叠加的电场中带电，或是颗粒依次经过电晕场和静电场的带电，如图 5-45 所示。在前期，颗粒进入以电晕场为主的复合电场中，这时，导体颗粒和非导体颗粒都能通过电晕放电获得电荷。当进入静电场区域时，导体颗粒迅速将在电晕场中获得的电荷经接地极传走，并由传导感应带上与接触电极同符号的电荷，脱离接地极，飞向上方的静电极，产生较强的提升效应；而非导体颗粒一般只传走少量电荷，保留大部分剩余电荷，受接地极吸引和静电负极排斥，比较牢固地吸于接地极表面。

上述分析表明，在复合电场中，导体颗粒可产生较强的提升效应，而非导体颗粒可产生较强的吸附效应，因而能获得最佳的分选效果。

5.3.3.5 颗粒在电晕场中的荷电量

奥洛芬斯基(Олофинский）对颗粒在电晕场中的荷电情况进行了深入的研究，现介绍其要点如下（式 5-98 至 5-108 均用高斯单位制，即 CGSE 制)：

1) 瞬时 t 内的荷电量

物料颗粒在时间 t 内，在电晕电场中由于吸附离子和电子所得到的荷电量与电场强度，5-颗粒的表面积以及颗粒的介电常数等有关。由下式确定：

$$Q_t = (1+2\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2})Er^2\frac{\pi nekt}{1+\pi nekt} \qquad (5\text{-}98)$$

式中 Q_t 为颗粒在瞬时 t 内的荷电量；

ε 为颗粒介电常数；

E 为颗粒所在点的电场强度；

r 为颗粒半径；

k 为离子迁移率，为电场强度 IV／cm(300CGSE 电位／cm)时的离子运动速度，等于 $2.1cm^2$／V · s = 630CGSE；

n 是离子浓度，为 $1cm^3$ 中 1.7×10^8 个离子；

e 是电子电量，为 4.803×10^{-10}CGSE = 1.6021×10^{-19} 库仑。

2) 最大荷电量

分析上式,显然在等式右边包含时间 t 的分数项在 0～1 之间变化。颗粒进入电晕场前，t=0，颗粒未荷电；颗粒进入电晕场后，随着时间的延长，荷电量增多；当荷电时间足够长时，荷电量达到极限值，称为最大荷电量．颗粒荷电达到极限值后，其得失电荷达到动态平衡状态，这时，即使延长荷电时间，也无济于荷电量的增加。由(5-98)式时间系数项计算的结果(表 5-3)可知，颗粒进入电晕场 t≥0.1 秒获得的电量接近于最大荷电量：

$$Q_{max} = (1+2\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2})Er^2 \qquad (5\text{-}99)$$

导体颗粒的介电常数 s>12，则上式可简化为

$$Q_{\max} = 3Er^2 \tag{5-100}$$

对于非导体颗粒，其介电常数为 4—8，则

$$Q_{\max} = 2Er^2 \tag{5-101}$$

由 5-100 式和 5-101 式可知，颗粒的最大荷电量与电场强度和颗粒半径的平方(即表面积)成正比。此外，在电场强度和颗粒半径相同的条件下，导体颗粒比非导体颗粒的最大荷电量更多，但非导体颗粒的荷电量对提高分选效果起着重要作用。介电常数相同,粒度大的荷电多，粒度小的荷电少，因此利用电晕电场可以分级。

表 5-3　颗粒在电晕场中的荷电量与时间关系

荷电时间 t (s)	荷电量 Q (Q_{max}%)	荷电时间 t (s)	荷电量 Q (Q_{max}%)
0	0	0.05	88.9
0.001	13.8	0.1	94.1
0.005	44.5	0.5	98.8
0.01	61.6	1	99.4

3)　剩余荷电量

在电晕场中充分荷电的颗粒一经离开电晕电场，由于其与接地圆筒极接触，要不同程度地传走电荷．导体颗粒由于其导电率高，能在1／40～1／1000 秒内传走所获得的电荷；非导体颗粒经过过渡电阻只放电，过渡电阻为颗粒本身电阻与接触电阻之和。因此，对经过若干时间的颗粒的剩余电荷 Q_R 为

$$Q_R = (1+2\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2})Er^2\mu(R) \tag{5-102}$$

式中　μ (R)为与颗粒电阻有关的系数，当电阻 R 很小时，μ (R)接近于零；R 很大时，μ (R)接近于 1。

上式表明，导体颗粒的剩余荷电量接近于零，非导体颗粒的剩余荷电量很大．导体颗粒与非导体颗粒剩余荷电量的悬殊差别必然导致它们所受电力和运动轨迹的差别。

5. 3. 4 电选过程中颗粒的受力与分离

不同的电选过程，颗粒的受力与分离不尽相同．本处以干选(即在空气中) 复合电场高压鼓筒式电选机为例进行分析。

5. 3. 4. 1 颗粒受力

(1)库仑力 F_1　位于电场中某点的带电颗粒受到的库仑力为：

$$F_1 = qE \tag{5-103}$$

(2)不均匀电场力 F_2

颗粒在电场中被极化(非导体颗粒)或感应(导体颗粒)而成为一个电偶极子时，不均匀电场对它有一个作用力，这个作用力将使它被吸向电场强度大的区域。此力称为不均匀电场力。其大小为：

$$F_2 = PgredE \tag{5-104}$$

式中　P—电偶极子的电偶极距 P＝α VE

α —颗粒的极化率，

V—颗粒的体积，

greaE—颗粒所在处的电场强度，

如果颗粒为球形，半径为 r，颗粒的介电常数为ε ，分选介质的介电常数为ε ’，则

$$\alpha = \frac{3(\varepsilon - \varepsilon')}{4\pi(\varepsilon + 2\varepsilon')}\varepsilon' \tag{5-105}$$

$$V = \frac{4\pi}{3}r^3$$

将α 、V 代入式 5-104，则；

$$F_2 = \varepsilon' r^3 (\frac{\varepsilon - \varepsilon'}{\varepsilon + 2\varepsilon'}) EgredE \tag{5-106}$$

空气介质的ε ’=1，故得

$$F_2 = r^3 (\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}) EgredE \tag{5-107}$$

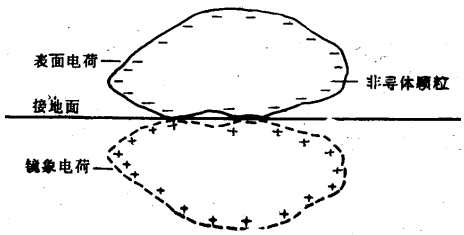


图 5-46　镜象力概念

(3) 镜象力(又叫界面吸力)F_3

鼓筒式电选机分选物料时，非导体物料颗粒吸在筒面上不掉落下来，待离开电场区后用毛刷强制刷下来，这是因为非导体颗粒有剩余电荷而受到镜象力作用的缘故。所谓镜象力是指荷电颗粒的剩余

电荷与该电荷在接地电极表面处的镜象位置感应产生符号相反的电荷，此电荷称为镜象电荷。如图 5-46 所示。剩余电荷与镜象电荷符号相反，故相互吸引，此引力叫镜象力。显然，镜象力是一种库仑力，其大小可用下式表示:

$$F_3 = \frac{Q_R^2}{r^2} = (1 + 2\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2})^2 E^2 r^2 \mu^2(R) \tag{5-108}$$

(4) **机械力**　颗粒除了受上述电场力外，还有重力在筒面上的分力，大小为 mgcos

α ；随鼓筒转动的离心力 K, $K=m\omega^2R$；此外还有空气的阻力。

5.3.4.2 分选原理与选别过程的受力分析

如图 5-47，电选机工作时，由于电晕电极与偏向电极通以高压负电，于是在电晕电极与辊筒之间形成电晕电场，在偏向电极与辊筒之间形成静电场。电晕电极附近的空气由于电离而产生的负离子和电子，在电晕电场作用下飞向辊筒，形成电晕电流。

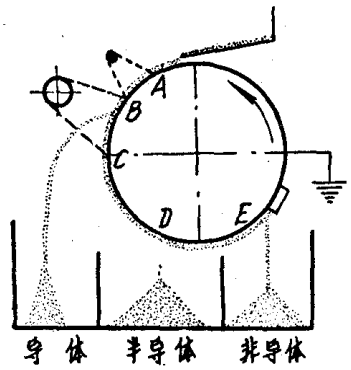


图 5-47 单辊电选机分选示意图

AB－电晕电场区 BC－静电场区

CDE－电场外区

入选物料经干燥后，随着辊筒首先进入电晕电场。来自电晕电极的空气负离子和电子使导体和非导体颗粒都吸附负电荷而带电，此为充电过程。但是导体颗粒得到的负电荷多，非导体颗粒得到的少。导体颗粒落到辊筒面后又把电荷传给辊筒。此为放电过程。它虽然得到的电荷多，但放电速度也快。所以当物料随辊筒旋转离开电晕电场区进入静电场区时，导体颗粒的剩余电荷少，甚至完全没有电荷。非导体颗粒由于放电速度慢，结果剩余电荷多。

颗粒进入静电场后，不再继续得到负电荷，但还继续放电。同时辊筒表面的正电荷又促使导体颗粒带正电，从而加速了放电过程。最后导体颗粒所得的负电荷全部放完反而又得到了正电荷，于是被辊筒排斥，在电力、离心力、重力综合作用下，其轨迹偏离辊筒而进入导体产品区。同时由于偏向电极的作用，导体颗粒又受到一种偏向力，即提升效应，更增大了偏离辊筒的程度。

非导体颗粒进入静电场时，由于剩余电荷多，在静电场中产生的静电吸力大于矿粒的重力和离心力，于是吸在辊筒上。当离开静电场时，由于界面吸力的作用，使它继续吸在鼓筒上，直至被辊筒后面的刷子刷下而进入非导体产品区。

半导体颗粒的行为介于导体颗粒与非导体颗粒之间，它带有较少量的剩余电荷，在随辊筒表面运动的中掉落下而进入半导体产品区。

电晕电极的作用主要是使空气电离产生正负离子，从而使导体与非导体颗粒都吸附离子而带上电荷。偏向电极的作用对于导体颗粒是使它加速放电，同时在它偏离辊筒的过程中把它吸引向自己一边，从而加大了它的偏离程度，有助于强化分选过程，对于非导体颗粒，是使它在静电吸力作用下，更紧地吸在辊筒上。

颗粒在选别过程的受力情况如图 5-48 所示。(F_2 和空气阻力一般很小，可以忽略不计)。在电晕电场区(AB 区)：导体和非导体矿粒皆受吸力而吸于辊筒上。 此时力的关系为：

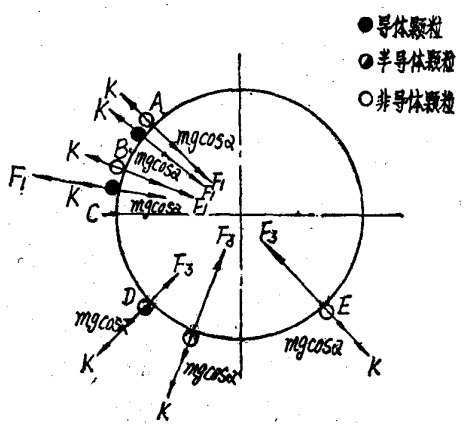


图 5-48 电选过程中颗粒的受力分析

$$F_1+mg\cos\alpha > K \tag{5-109}$$

在静电场区(BC 区)，导体矿粒所受库仑力 F_1 为斥力，故被抛出。其力的关系为：

$$F_1+K>mg\cos\alpha \tag{5-110}$$

此时非导体颗粒所受的库仑力 F_1 仍为吸力，仍然保持它在电晕电场中力的关系。 在电场外区(CDE 区)，半导体颗粒掉下。其力的关系为：

$$F_3<mg\cos\alpha +K \tag{5-111}$$

非导体颗粒仍被吸在辊筒上，直至被刷下。其力的关系为：

$$F_3>mg\cos\alpha +K \tag{5-112}$$

5.4 复合物理场分选

5.4.1 复合物理场分选原理概述

分选过程是实现不同种类物料按种类分离的过程，而分级过程则是实现不同粒度颗粒按粒度分离的过程。通过对颗粒自由沉降规律和颗粒等降现象的讨论，可以看出，在重力场中，颗粒在介质中的沉降运动具有分选和分级双重效应。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，颗粒受重力作用的沉降（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。

颗粒自由沉降的运动方程可写为：

$$\rho V dv/dt = (\rho -\rho_0)Vg -\psi\rho_0 d^2v^2 \tag{5-113}$$

式中ρ —颗粒密度，ρ_0—介质密度，V —颗粒体积，g —重力加速度，v—颗粒速度，d—颗粒直径，ψ—介质阻力系数。

当$v\rightarrow 0$时，阻力项$\psi\rho_0 d^2v^2\rightarrow 0$，颗粒加速度$dv/dt=(1-\rho_0/\rho)g$，仅与颗粒的密度$\rho$有关。因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流就是反复利用此条件。

但单纯应用重力分选力，由于作用同向，分级作用难以排除。如果使作用于颗粒1、2上的分选力方向偏转或反向（如图5-49所示），则可降低甚至排除粒度对分选的影响。

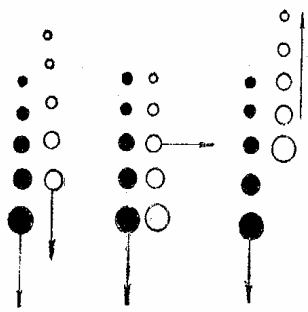


图5-49 三种不同导向的分选作用力

实现作用力方向偏转或反向途径有三：①采用复合力场。②调节分选介质。③调节颗粒的表面性质（如润湿性）。

事实上，大多数分选方法均采用复合力场。磁选是磁场重力场，有时还加上离心力场的复合分选过程，磁力方向与重力方向垂直，或与重力方向相反。电选中主要分选电动力的方向多与重力方向垂直。即使是重力分选，情况也不例外。古老的摇床对颗粒的

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，使颗粒在床面上的流膜层中按粒度及密度分带，从而进行分选。

近年来，应用复合力场实现物料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。例如旋转螺旋溜槽利用了重力、介质阻力、离心力、惯性力在内的复合力场。再如磁流体分选法，它采用了磁场、电场及重力场的复合作用场。此外重力浮选利用了疏水性物料的表面张力作用并叠加了重力场和惯性振动力场。还有见诸报道的电场浮选、磁场絮凝团聚分选、摩擦弹跳分选、涡流分选和气流分选等。

常见的复合力场是用离心力场强化重力场；用惯性振动力场迭加到重力场、磁场；用磁场和电场强化重力场等。有关复合力场的计算分析通常采用场强叠加的方法。

5.4.2 复合物理场颗粒运动理论分类

物料分离技术是借助于各种物理或物理化学的方法，使不同性质颗粒的运动轨迹产生差异，从而实现分离。常规物理分离过程直接利用颗粒的运动轨迹差异实现分离；在物理化学分离过程中，使不同性质颗粒分别进入不同相载体(如浮选中的泡沫相和矿浆相)中，再利用不同相载体的运动差异实现分离。

复合物理场中颗粒运动的理论可大至分为三种类型：单颗粒的颗粒运动理论，粒群(或泡沫)一流体的多相流动理论，以及利用实验、半理论分析、数理统计方法和数学模型归纳出的统计模型理论。

颗粒运动理论用经典物理学方法建立描述单个颗粒的运动微分方程，再求解颗粒运动微分方程得出颗粒的运动规律。根据研究的深度可分为颗粒运动趋势研究和颗粒运动轨迹研究，由于它有经典物理的依据，在物理分离过程的研究中得到广泛应用。它的最大困难是各种物理场及运动微分方程的求解，大部分问题需要用数值计算方法和计算机来求解；实际遇到的问题大都涉及到粒群，颗粒运动理论很难考虑颗粒碰撞和其它颗粒的存在的影响，往往只能得出定性的规律。

多相流动理论涉及复杂的数学问题，比较容易研究的是两相流动问题。在物料加工中，除重选、输送、浓缩和搅拌等可作为两相流动处理外，涉及分离的问题多需考虑三相流动。

统计模型理论以实验为依据来建立描述粒群运动的数学模型，它客观地反映了实验范围内粒群的统计运动规律，涉及的数学问题较为简单，实用性强。它可用于研究复合物理场中粒群的统计运动规律。

5.4.3 物料加工中的复合物理场及求解方法

研究颗粒的运动首先计算出颗粒在物理场中的受力，计算公式已在本书有关章节中给出，关键的问题是如何求出物理场的分布。物料加工中常遇的、能够直接对颗粒产生场力的物理场有重力场、压力场、流场、磁场和电场等，绝大部分物料加工过程都涉及多种物理场，多种物理场共存时称为复合物理场，有时也称为综合力场。

各种物理场都可以用微分方程来描述，其求解方法有解析解法和数值解法两大类。

解析解法需要掌握有关领域的系统知识和较深的数学理论，比较简单的物理场可以用解析法求出精确解，复杂的问题只能用数值解法求解。数值解法不需要高深的数学理论，而且有的数值解法对不同领域是通用的，适用面广，容易掌握。

随着电子计算机的普及，用数值解法进行物料加工设备中的流场、磁场和电场的研究越来越多，对物料加工工程学的发展将有重大的推进作用。

5.4.4 颗粒运动理论简介

5.4.4.1 颗粒运动微分方程

颗粒在流体中运动时，设除流体阻力$\boldsymbol{R}$外其余作用于颗粒上的力的合力为$\boldsymbol{F}$，合力$\boldsymbol{F}$是驱动颗粒在流体中运动的力，称为驱动力。当颗粒在流体中作加速度运动时，会带动周围的部分介质作加速度运动，表观上相当于颗粒的质量增加了，增加的质量称为联合质量，联合质量与颗粒排开的介质质量之比j称为联合质量系数。对于球形颗粒，j = 0.5。如果介质是空气，联合质量与颗粒质量相比很小，这时可以忽略联合质量的影响。

根据牛顿力学第二定律，在考虑联合质量后颗粒运动的加速度与颗粒受力的关系可以表示为

$$m\ (1 + j\ \rho\ /\delta\ )\ d\boldsymbol{v}/dt\ =\ \boldsymbol{F} + \boldsymbol{R} \tag{5-114}$$

其中ρ 是流体密度，δ 是颗粒密度，m是颗粒质量，$\boldsymbol{v}$表示颗粒运动的速度，上式是一个矢量常微分方程，在直角坐标系中可以分解为三个分量的常微分方程组。一般情况下，驱动力和阻力是颗粒位置或速度的非线性函数，故颗粒运动问题是最终归结为非线性常微分方程组的求解问题。

5.4.4.2 颗粒运动趋势分析

在非脉动或振动的物料加工设备中，颗粒进入分离设备后的加速度运动过程时间非常短，很快达到匀速运动；或者加速度很小，在较小的时间区间中可以近似作为匀速运动处理；那么就可以不考虑加速度项，颗粒运动微分方程可以简化为

$$\boldsymbol{F} = -\boldsymbol{R} \tag{5-115}$$

这时颗粒运动方向就是驱动力的方向。

作颗粒运动趋势分析时，只关心颗粒向什么方向运动和运动速度的大小。由于驱动力的方向往往决定了颗粒的运动方向，只要计算出除流体阻力外作用于颗粒的各个分力，再确定出这些分力组成的合力(即驱动力)的方向，就知道颗粒可能会向什么方向运动。当待分离的不同颗粒受到的驱动指向同一方向时，就必须了解不同颗粒运动速度的快慢，即不同颗粒向同一方向运动趋势的大小。如果颗粒处于给定位置时的驱动力已知，就可以利用流体阻力的公式求出颗粒相对于流体的运动速度。颗粒运动趋势分析虽然只是定性的，但是在阐明物料加工设备的分选原理时经常用到，很多物料加工设备都是基于颗粒运动趋势分析设计出来的，并未作过颗粒运动轨迹的定量计算，同样取得了较好的分离效果。所以，颗粒运动趋势分析仍然是今后探索物料加工新设备的重要手段之一。

5.4.4.3 颗粒运动轨迹的求解方法

在给定颗粒的初始位置和初始速度后，通过求解颗粒运动微分方程可以得出颗粒的

运动轨迹。颗粒运动微分方程的求解可用解析解法和数值解法。实际问题中，涉及的物理场都比较复杂，颗粒在物理场中的受力与颗粒的位置或速度有关，运动微分方程往往是非线性的，很难求出解析解。

数值解法是把微分方程变为差分方程来求解，最常用的数值解法是四阶龙格-库塔法；计算精度与时间步长有关，步长越小，精度越高。该数值解法的适用性很强，可以求解任何微分方程组的初值问题，还可用于求解给定单端点约束条件的常微分方程组边值问题。对于双端点约束条件的常微分方程组边值问题，还可用打靶法来求解。

运用上述数值解法在计算机上进行颗粒运动轨迹的仿真，可以研究不同颗粒的运动轨迹的差异、改变某个操作条件时颗粒运动轨迹的变化，以及寻找获得最佳分离效果需要的操作条件。当颗粒运动轨迹在计算机上以图形的方式显示时，这种仿真实验有很强的真实感。必须注意的是：建立运动微分方程的物理模型是以单颗粒为对象从实际问题抽象简化得出的，没有考虑颗粒之间的相互干扰以及其它颗粒存在时对物理场的影响，加上颗粒形状的不规则性，计算出的轨迹只具有统计意义，必须用实验加以检验。

5.4.5 粒群统计模型理论简介

对于尚无成熟科学理论，或者问题过于复杂无法从理论开展研究的工程研究领域，通过实验、半理论分析、数理统计方法和数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。

物料加工中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，找出描述粒群干涉沉降速度的数学模型为

$$v=v_0(1-\lambda)^n \tag{5-116}$$

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。

可以把物料加工的某个单元作业、某段流程组合、甚至整个物料加工工厂看作一个黑箱，黑箱的输入是物料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，不同性质粒群向不同的位置移动，有的向精料侧移动，有的向尾料侧移动。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，把这个重新分布看作黑箱的输出。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。

参考文献

1. 孙玉波主编，重力选矿，北京，冶金工业出版社，1991
2. 卢寿慈主编，矿物颗粒分选工程，北京：冶金工业出版社，1990
3. 选矿手册第三卷第一分册，北京：冶金工业出版社，1993
4. 姚书典编，重选原理，北京：冶金工业出版社，1992
5. 杨小生编，选矿学（上册），中南大学教材科，1999
6. 刘树贻编著，磁电选矿学，长沙，中南工业大学出版社， 1994 年 2 月
7. 蒋朝澜编著，磁选理论及工艺，北京：冶金工业出版社， 1994 年 9 月
8. 孙仲元编著，磁选理论，中南工业大学出版社，1987 年 11 月
9. 王常任主编，磁电选矿，北京：冶金工业出版社，1986 年 5 月
10. R．格柏, R．R．柏斯著，刘永之译，高梯度磁分离，北京：中国建筑工业出版社，1987 年 8 月
11. 朱俊士主编，磁选(选矿手册第三卷第三分册)，北京：冶金工业出版社，1991 年 8 月
12. 袁楚雄等，特殊选矿，北京：中国建筑工业出版社，1982 年 7 月
13. S．Roath 等著，肖金华译，红血球高梯度磁分离现状，国外金属矿选矿 ，1987 年 7 月
14. 赵凯华, 陈熙谋，电磁学，北京：人民教育出版社，1978 年 7 月
15. 张宗华主编，选矿电磁学，北京：冶金工业出版社，1993 年 4 月
16. 刘树贻编著，磁电选矿学，长沙，中南工业大学出版社，1994 年 2 月
17. 刘永之主编，电选(选矿手册第三卷第三分册)，北京：冶金工业出版社，1991 年 8 月
18. 王常任主编，磁电选矿，北京：冶金工业出版社 ，1986 年 5 月
19. 袁楚雄等 ， 特殊选矿，北京：中国建筑工业出版社，1982 年 7 月

6 表面物理化学分选

固体颗粒间的分选与其表面化学性质有关。浮选是利用矿物表面物理化学性质差异，（特别是表面润湿性）在固-液-气三相界面，有选择性富集一种或几种目的矿物，从而达到与脉石矿物分离的一种选别技术。浮选同时也是废水处理、二次资源回收的主要方法。

6.1 颗粒表面润湿性与浮选

6.1.1 润湿过程

润湿是在日常生活和生产实践中最常见的现象之一。在如洗涤、浮选、印染、油漆、粘结、防水等这些应用领域中，液体对固体表面的润湿性能均起着重要的作用。实际上，润湿规律是这些应用领域的理论基础。因此研究润湿现象有重要的实际意义。

从宏观来说，润湿是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。从微观角度来看，润湿固体的流体，在置换原来在固体表面上的流体后，本身与固体表面是在分子水平上的接触，它们之间无被置换相的分子。最常见的润湿现象是一种液体从固体表面置换空气。可以把润湿现象分成沾湿(a)、铺展(b)和浸湿(c) 三种类型,如图 6-1 所示。润湿方式或润湿过程不同，润湿的难易程度和润湿的条件亦不同。

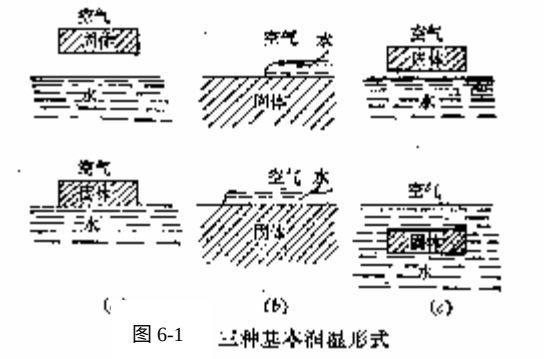


图 6-1 三种基本润湿形式

以 W 代表该系统由原来状态转变为最终状态时单位面积上所作的功，此功等于系统位能的损失。因此它是系统变化的推动力的判据。为简化起见，略去了重力和静电力。

a 沾湿

这里系统消失了固-气界面和水-气界面，新生成了固-水界面，单位面积上位能降低为：

$$W=\gamma_{固气}+\gamma_{水气}-\gamma_{固水} \tag{6-1}$$

上式中$\gamma_{固气}$，$\gamma_{水气}$及$\gamma_{固水}$分别代表固体-空气，水-空气和固体-水界面自由能。如果$\gamma_{固气}+\gamma_{水气}>\gamma_{固水}$，则位能的降低是正值，沾湿将会发生。

b 铺展

这里，系统消失了固-气界面，新生成了固-水界面和水-气界面，单位面积上

$$W=\gamma_{固气}-\gamma_{固水}-\gamma_{水气} \tag{6-2}$$

若$\gamma_{固气}>\gamma_{固水}+\gamma_{水气}$，水将排开空气而铺展，为了达到很好的润湿须使$\gamma_{水气}$和$\gamma_{固水}$降低，而不降低$\gamma_{固气}$。

c 浸没

这里，系统消失了固-气界面，新生成了固-水界面，单位面积上

$$W=\gamma_{固气}-\gamma_{固水} \tag{6-3}$$

因此，自发浸没的必要条件是$\gamma_{固气}>\gamma_{固水}$，但这还不充分。因为固体进入水中必需通过气-水界面，这样就必须满足其他有关的条件。图 6-2 示出浸没润湿的几个连续阶段。

使每个连续阶段成为可能的必要条件是:

由阶段Ⅰ到阶段Ⅱ $\gamma_{固气}+\gamma_{水气}>\gamma_{固水}$

由阶段Ⅱ到阶段Ⅲ $\gamma_{固气}>\gamma_{固水}$

由阶段Ⅲ到阶段Ⅳ $\gamma_{固气}>\gamma_{水气}+\gamma_{固水}$

如果第三阶段是可能的，则其他阶段亦皆可能。因此浸没润湿的主要条件是 $\gamma_{固气}-\gamma_{固水}>\gamma_{水气}$。所以浸没润湿与铺展润湿的条件相同。

三种润湿过程的热力学条件，可从理论上判断一个润湿过程是否能够自发进行。但实际上固体表面自由能和固－液界面自由能，目前尚无合适的测定方法，因而定量的运用上面的判断条件是有困难的。

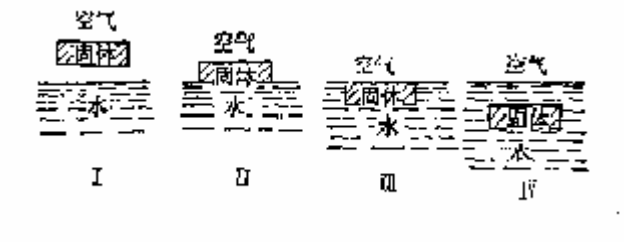


图 6-2 浸没润湿的几个连续阶段

6.1.2 润湿热

润湿热是固体吸附（润湿）液体的热效应。吸附是减小表面能 G_A 和表面熵 S_A 的等温等压过程，即$\triangle G_A<0$，$\triangle S_A<0$。吸附的热效应，即吸附的总表面焓 H_A 变量，$\triangle H_A=\triangle G_A+T\triangle S_A<0$，故润湿总是放热过程。通常以润湿过程放出热量 Q_A 的绝对值表示润湿热，这时的润湿热 Q_A 实质上是润湿过程表面焓变量$\triangle H_A$ 的负数。比表面焓 h 与比表面能γ及温度 T 的关系式为

$$h=\gamma-T(\partial\gamma/\partial T)_P \tag{6-4}$$

就单位表面积的润湿过程而言也就是消失固－气界面而成固－液界面的润湿热而言，比润湿热 q 如下，

$$q=-\triangle H_A=h_{SV}-h_{SL}=[\gamma_{SV}-T(\partial\gamma_{SV}/\partial T)_P]-[\gamma_{SL}-T(\partial\gamma_{SL}/\partial T)_P]$$

或

$$q=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}-T(\partial\gamma_{SV}/\partial T-\partial\gamma_{SL}/\partial T)_P \tag{6-5}$$

严格来说，此σ_{SO}应为固体在真空中的表面能。对与表面积为 A 的润湿热，则

$$Q_A=Aq=A[\gamma_{SV}-\gamma_{SL}-T(\partial\gamma_{SL}/T)_P] \tag{6-6}$$

润湿热的测量方法因对象不同而不一。对固体粉末，可将粉末装入玻璃瓶中，浸入水

内，测出温度后，打碎玻璃并让粉末被水润湿，再测温度，同时用量热器测定润湿放出的热量就是他的润湿热 Q_A。

极性固体在极性溶液中的润湿热较大，而在非极性溶液中的润湿热较小。指定固体对各液体的润湿热大致与液体的偶极矩成线性关系。非极性固体的润湿热都很小。

某些固体对于水的润湿热，例如金红石 TiO_2，当表面积为 5.8 m^2/g，活化温度为 50℃时，润湿热为 0.409 $J \cdot m^{-2}$；ZrO_2 表面积为 5.3 m^2/g，活化温度为 50℃时，润湿热为 0.6 $J \cdot m^{-2}$。

6.1.3 矿物表面水化作用与润湿性

6.1.3.1 水化作用

不论矿物晶体断裂面上不饱和键的性质及强弱如何，都有从周围介质中得到最大补偿的趋向。矿粒表面可能与水的偶极分子发生不同性质及强度的作用，使表面不饱和键得到程度不同的补偿。

设真空中矿粒的表面自由能为 Aso，在水中经过水分子补偿作用（水合作用）后矿粒的表面自由能为 A_{sw}，水合作用前后表面自由能的变化 A_{sw}—A_{so} 可以近似地看作矿粒表面的水合自由能 ΔG_h：

$$\Delta G_h = A_{sw} - A_{so} \tag{6-7}$$

根据前面讨论的矿粒/水界面发生的一系列分过程，可以看出，ΔG_h 系由多种分过程的能量变化组合叠加而成：

（1）矿粒排开周围的水分子占据一定的几何空间过程的实现，势必要：①断开周围水分子与水分子间的缔合；②将这些水分子推移一定距离。当矿粒粒度很小时，为了简化可忽略第二步引起的能量变化，近似地认为实现这一过程所需要作的功就是水分子间的缔合能 E_w，对于纯水，$E_w = 146 \times 10^{-3}\ J/m^2$。

（2）矿粒表面与水分子作用获得的补偿能 E。总括而言，矿粒表面的带电或不带电质点与水分子有四种作用方式：

① 矿粒表面的晶格阳离子与水分子通过配位键发生水合反应。如前所述，这是最强的水合作用，作用势能用 E_{com} 表示。在矿粒表面有 Co^{2+}，Fe^{3+}，Al^{3+}，Cr^{3+}等多价金属阳离子时，表面发生此种强水合作用。

② 矿粒表面的晶格离子与水分子通过静电作用发生水合，静电作用势能用 Ea 表示。原则上矿粒表面上所有的带电质点（阳离子、阴离子）均同水分子发生静电作用，其中如象 Na^+，K^+，Br^-，I^-等半径大，电荷小的离子与水分子主要靠静电作用。

③ 矿粒表面的带电或不带电晶格质点如包含有电负性较大的原子（如 F，O 等）或氢原子时，可与水分子发生氢键缔合作用，氢键缔合势能用 E_{hy} 表示。从本质上看，阴离子与水分子的作用可以看作是一种强的氢键键合作用。

④ 矿粒表面的各种分子键性质的不饱和键与水分子有分子吸引作用，这是一种弱的补偿作用，作用势能用 E_m 表示。

以上四种作用中，以配位键合作用最强，静电作用及氢键作用次之，分子键合作用最弱。对于不同性质的矿粒表面，主导因素各不相同，补偿作用强弱各异。但因为都是补偿作用，均为释放能。

$$E = E_{com} + E_e + E_{hy} + E_m \tag{6-8}$$

对比 E 及 E_w，基本上可以反映出矿粒表面与水作用的性质，对于极性表面 $|E| > |E_w|$，水分子与矿粒表面的作用强烈；对于非极性表面 $|E| > |E_w|$，水分子与矿粒表面的作用弱于水分子这间的作用。矿粒表面润湿性的分界线便在于此。

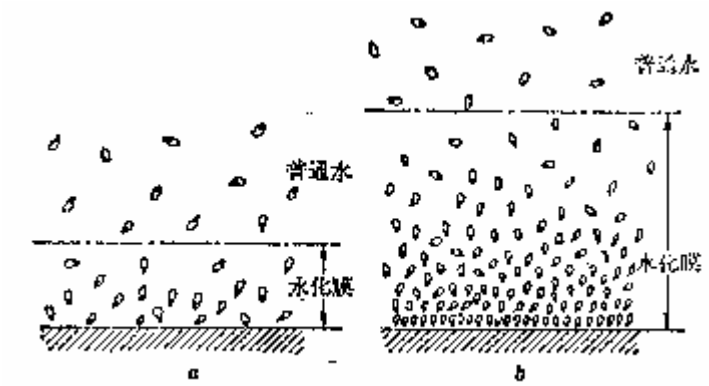


图 6-3 水化膜示意图

a—疏水性矿物（如辉钼矿），表面呈弱键，水化膜薄；

b—亲水性矿物（如石英），表面呈强键，水化膜厚

6.1.3.2 水化膜

当水分子与矿物表面质点的水化作用能（E），大于水分子间的缔合能（E_w）时，水分子吸附在矿物表面，形成水化膜。

水化膜中的水分子是定向密集排列的，它们与普通水分子的随机稀疏排列不同。最靠近矿物表面的第一层水分子，受表面键能吸引最强，排列最为整齐严密。随着键能影响的减弱，离表面较远的各层水分子的排列秩序逐渐混乱。表面键能作用不能达到的距离处，水分子已呈普通水那样的无秩序状态。所以水化膜实际是界于固体矿物表面与普通水之间的过渡间界，故又称为“界间层”。图 6-3 是水化膜的示意图。

通过表面化学的研究得知，水化膜的厚度与矿物的润湿性成正比。例如，亲水性矿物（如石英、云母）的表面水化膜可以厚达 10^{-3}cm，疏水性矿物表面水化膜则仅为 10^{-6}~10^{-7}cm。这层水化膜受矿物表面键能作用，它的粘度比普通水大，并且具有同固体相似的弹性，所以水化膜虽然外观是液相，但其性质却近似固相。

6.1.3.3 矿物价键特性与润湿性

矿物表面润湿性，实际上反映了水化作用的强弱，其中价键性质是水化作用能的主要影响因素，因而矿物价键与其表面润湿性直接相关，依据价键特性，可以把矿物的自然润湿性分为 4 个类型，即强亲见水性、弱亲水疏水性、疏水性、强疏水性（表 6-1）。

表 6-1 矿物表面润湿性的分类

类 型	表面不饱和键性质	E/E_W	接触角(θ)	界面水结构类型	代表性矿物
强亲水	离子键 共价键 金属键	>>1	无	A 型	石英、云母、锡石、刚玉、、高岭石、方解石等
弱亲水 弱疏水	离子—共价键(部分自身闭合)	1 左右，可能大于 1 或小于 1	无，或θ 很小	A 型 为主	方铅矿、辉铜矿、闪锌矿等
疏水	分子键为主（层面间），离子，共价键为辅（层端断面）	<1	中等θ，40°~90°	B 型 为主	滑石、石墨、辉钼矿、叶腊石等
强疏水	色散作用为主的分子键	<<1	大θ，90°~110°	B 型	自然硫、石腊

备注：E 为表面同水的作用能；E_w 为水分子间缔合能。

6.1.4 润湿与浮选

6.1.4.1 改变固体间表面润湿性差异的方法

Young 氏方程表明，固体表面的润湿性取决于固-液-气三相界面自由能并可用接触角来判断。改变三相界面自由能就可改变固体表面润湿性，因此在工业中具有重要的实际意义。

矿物或某些物料的浮选分离就是利用矿物间或物料间润湿性的差别，并用调节自由能的方法扩大差别来实现分离的。常用添加特定浮选药剂的方法来扩大物料间润湿性的差别。

如前所述，(1-cosθ) 表示某物体的可浮性的大小。根据 Young 氏方程，应设法增大 γ_{sl}，或 γ_{lv}，以及降低 γ_{sv} 以增大θ来提高其可浮性。

浮选药剂（包括捕收剂、起泡剂及调整剂，调整剂又分调整酸度-pH 剂、活化剂及抑制剂）对 γ_{sl}、γ_{lv} 或 γ_{sv} 有影响，从而改变矿物的可浮性。如有些矿物的可浮性本来不大，可用捕收剂（或加活化剂）来增大可浮性；有些矿物本来可浮性较好，但为强化分离过程而需要用抑制剂来减小其可浮性。 各种药剂主要作用如下：

捕收剂：主要作用是使目的矿物表面疏水、增加可浮性，使其易于向气泡附着。

起泡剂：主要作用是促使泡沫形成，增加分选界面，与捕收剂也有联合作用。

调整剂：主要用于调整捕收剂的作用及介质条件，其中促进目的矿物与捕收剂作用的，为活化剂；抑制非目的矿物可浮性的，为抑制剂；调整介质 pH 的，为 pH 调整剂。

浮选法主要有泡沫浮选，此外还有离子浮选、表层浮选和多油浮选等。 这些方法都与润湿性有关。

6.1.4.2 泡沫浮选

泡沫浮选的主要过程是矿粒（或附有捕收剂的矿粒）附着气泡的过程，又叫气泡矿化过程。若将附有捕收剂的矿粒视作一般固体，则气泡矿化过程正是铺展润湿的逆过程，如图 6-4 所示，为一消失固液界面及液气界面，生成固气界面的过程。若气泡矿化的条件为：

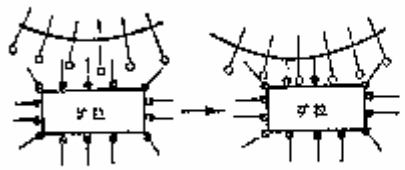


图 6-4 气泡矿化过程

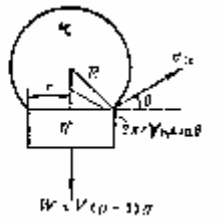


图 6-5 矿粒的浮沉

$$\triangle\gamma_{矿化}=\gamma_{SV}-\gamma_{SL}-\gamma_{LV}\leqslant 0$$

或：

$$\triangle\gamma_{矿化}=-\gamma_{SV}-\gamma_{LV}(1-\cos\theta)=\gamma_{LV}(\cos\theta-1)\leqslant 0 \qquad (6\text{-}9)$$

由上式可见，只有θ >0 时，才有（1-cosθ ）>0，才能发生气泡矿化作用使矿粒上浮。

如果暂不考虑搅拌等外力以及深度所产生的水柱压力，则气泡矿化矿粒的上浮只与矿粒质量、接触面的大小、气泡的半径等因素有关。设气泡粘附矿粒（见图 6-5）浸在水中。受到的上浮力应是γ_{LV}的垂直分力（$2\pi r\gamma_{LV}\sin\theta$）。受到的下沉力是气泡内气体对矿粒的压力和矿粒在水中的重力（W），前者等于气泡反抗曲面附加压力的内压力（$2\gamma_{LV}/R$）与接触面积(πr^2)的乘积。显然，沾附气泡的矿粒上浮的条件应是其上浮力大于或等于下沉力，即：

$$2\pi r\gamma_{LV}\sin\theta \geqslant W+\pi r^2 * 2\gamma_{LV}/R$$

或

$$\sin\theta \geqslant W/(2\pi r\gamma_{LV})+r/R \qquad (6\text{-}10)$$

此矿粒在水中的重力 W，可由矿粒的体积 V、密度ρ 、及重力加速度算得：

$$W=V(\rho-1)g \qquad (6\text{-}11)$$

代入上式得

$$\sin\theta \geqslant V(\rho-1)g/(2\pi r\gamma_{LV})+r/R \qquad (6\text{-}12)$$

从而可知θ 越大，γ_{LV}大或 R 大时，可浮的矿粒可以重些或粗些（W 大或 V 大些）；矿粒细（V 或 W 小）时，θ 、γ_{LV}和 R 可以小些。而θ 及γ_{LV}可用浮选药剂加以调整。应该指出，这里所说的θ 、γ_{LV}及 R 是指矿粒浮出要求的最小值。

6.1.4.3 表层浮选或粒浮

表层浮选或粒浮是让矿物或其他固体物料浮在水面的过程，粒浮的条件是接触角保持在 90°≤cosθ ≤180° 的范围内，如图 6－6a 所示。设有边长为 l，其密度为ρ 立方体颗粒，水面差距为 h，重力加速度为 g，液气表面张力γ_{LV}，接触角θ ，则其下沉力为颗粒重力 $l^3\rho g$,上浮力为表面张力的垂直分力 $[4l\gamma_{LV}\cos(180°-\theta)]$ 与静水水压力 (l^2hg)

之和，浮起条件为上浮力大于或等于下沉力，即：

$$l^3\rho g \leqslant l^2 hg + 4l\gamma_{LV}\cos(180^\circ - \theta) = l^2 hg - 4l\gamma_{LV}\cos\theta$$

或：
$$\cos\theta \leqslant \lg(h-\rho l)/\ 4\gamma_{LV} \tag{6-13}$$

因 $\cos\theta < 0$，这容易达到。

若 $0 < \cos\theta \leqslant 90$，如图 6－10b 所示，颗粒只能浮在水面下，其上浮力为 $l^3 g$（因 $\rho = 1$，$l^3\rho g$ 变为 $l^3 g$）与表面张力的垂直分力（$4l\gamma_{LV}\sin\theta$）之和，下沉力为 $l^3\rho g$，浮起条件为

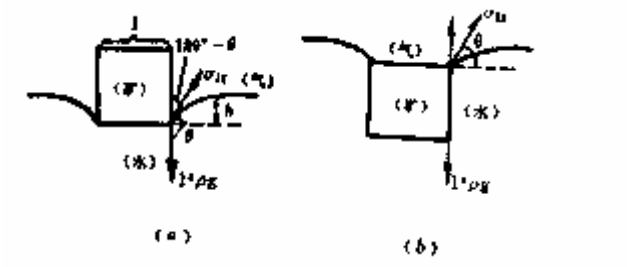


图 6-6　　表层浮选

$$l^3\rho g \leqslant l^3 g + 4\gamma_{LV}\sin\theta$$

或：
$$\sin\theta \geqslant l^2 g(\rho - 1)/\ 4\gamma_{LV} \tag{6-14}$$

因 $\rho < 1$ 而 $0 < \sin\theta \leqslant 1$，只要有足够大的接触角及液气表面张力 γ_{LV}，就能使颗粒浮起。颗粒越粗（l 大）要求的 θ 及 γ_{LV} 越大。

6.2　双电层

6.2.1 双电层结构及电位

6.2.1.1 双电层结构

在浮选中，矿物-水溶液界面的双电层可用斯特恩（Stern）双电层模型表示。图 6-7 是其示意图。

在两相间可以自由转移，并决定矿物表面电荷（或电位）的离子称“定位离子”。定位离子所在的矿物表面荷电层称“定位离子层”或“双电层内层”，如图 6-7 中的 A-A 层。

根据双电层起源，一般认为，对于氧化物、硅酸盐矿物定位离子是 H^+和 OH^-；对于离子型矿物、硫化物矿物定位离子就是组成矿物晶格的同名离子。

溶液中起电平衡作用的反号离子称：“配衡离子”或“反离子”。配衡离子存在的液层称“配衡离子层”或“反离子层”、“双电支外层”。

在通常的电解质浓度下，配衡离子受定位离子的静电引力作用，在固-液界面上吸附较多而形成单层排列。随着离开表面的距离增加，配衡离子浓度将逐渐降低，直至为零。

因此，配衡离子层又可用一假设的分界面将其分成“紧密层”（或称“斯特恩层”），如图 6-7 中的 B-B 层；以及“扩散层”[或称“古依（Gouy）层”]，如图 6-7 中的 D 层。该分界面称为“紧密面”。紧密面离矿物表面的距离等于水化配衡离子的有效半径（δ）。

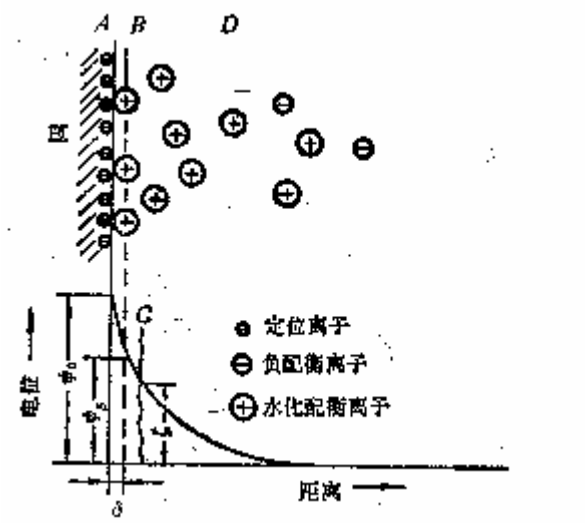


图 6-7 矿物表面双电层示意图

A—内层（定位离子层）；B—紧密层(Stern 层)；C—滑移面；

D—扩散层（Guoy 层）；ψ_0—表面总电位；ψ_δ—斯特恩层的电位；

ζ —动电位；δ —紧密层的厚度

6.2.1.2 双电层电位

在双电层中有如下几种电位：

（1）表面电位（ψ_0）

即荷电的矿物表面与溶液之间的电位差。对于导体或半导体矿物（如金属硫化矿物），可将矿物制成电极测ψ_0，故又称“电极电位”。

非导体的矿物ψ_0，可用能斯特（Nernst）公式算出。它取决于溶液中定位离子的活度。其关系式可推导如下：

设 M^+或 X^-为 1-1 型矿物，如果其溶解度小，当在水溶液中平衡时，M^+或 X^-（即定位离子）在溶液内的活度分别为a_{M+}和a_{X^-}，则当阳离子 M+吸附后，其自由能变化(ΔG)为：

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT\ln\frac{a_M^s}{a_{M+}} \tag{6-14}$$

式中 ΔG^0——标准状态时自由能变化；

a_{M+}^s, a_{M+}——分别为 M^+离子在表面和溶液内的活度；

R——气体常数；

T——绝对温度。

平衡状态时，化学功应等于电功，即

$$\Delta G = -F\psi_0 \tag{6-15}$$

式中　F——法拉第常数。

于是 6-15 式写成：$-F\psi_0 = \Delta G^o + RT\ln\frac{a_{M^+}^S}{a_{M^+}}$　　(6-16)

当ψ_O=O时，则

$$\Delta G^0 = -RT\ln\frac{a_{M^+}^{s^o}}{a_{M^+}^0} \tag{6-17}$$

式中，$a_{M^+}^{s^0}$和$a_{M^+}^0$分别为ψ_O=O时，M^+在矿物表面和溶液中的活度。

将（6-17）式代入（6-16）式，得

$$\psi_0 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{M^+}\cdot a_{M^+}^{s^0}}{a_{M^+}^0\cdot a_{M^+}^s} \tag{6-18}$$

因为 M^+是矿物的一个组分，其在表面的活度可假定为常数，即$a_{M^+}^S = a_{M^+}^{s^0}$，所以（6-18）可简化为

$$\psi_0 = \frac{RT}{F}\ln\frac{a_{M^+}}{a_{M^+}^0} \tag{6-19}$$

同样，对于阴离子 X^-的吸附可得

$$\psi_0 = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_{X^-}}{a_{X^-}^0} \tag{6-20}$$

如果离子价数为 n，则（6-19）式和（6-20）式可写成

$$\left.\begin{aligned}\psi_0 &= \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{M^+}}{a_{M^+}^o}\\ &= -\frac{RF}{nF}\ln\frac{a_{X^-}}{a_{X^-}^0}\end{aligned}\right\} \tag{6-21}$$

（2）斯特恩电位（ψ_δ）

斯特恩电位（ψ_δ）紧密面与溶液之间的电位差。

（3）动电位（ζ ）

当矿物-溶液两相在外力（电场、机械力或重力）作用下发生相对运动时，紧密层中的配衡离子因吸附牢固会随矿物一起移动，而扩散层将沿位于紧密面稍外一点的“滑移面”（如图 6-7）移动。此时，滑移面上的电位称为“动电位”或“电动电位”、“ζ -电位”。

6.2.1.3 零电点和等电点

（1）零电点

（6-21）式表明，矿物的表面电位决定于溶液中定位离子的活度。当 $a_{M^+}=a^0_{M^+}$ 或 $a_{x^-}=a^0_{x^-}$ 时，$\psi_0=0$ 时，反之亦然。因此，当 ψ_0 为零（或表面净电荷为零）时，溶液中定位离子活度的负对数值被定义为“零电点”，用符号 PZC（Point of Zero Charge）表示。

如果已知矿物的零电点，则可根据（6-21）式求出在其他定位离子活度条件下的 ψ_0。

对于硅酸盐和氧化物矿物，如石英、刚玉、锡石、赤铁矿、软锰矿、金红石等，根据双电层的起源，一般认为 H^+ 和 OH^- 是定位离子。按（6-21）式，在 25℃时，代入各常数数值，则

$$\psi_0=2.303\times\frac{8.314\times298}{1\times96500}\lg\left[\frac{H^+}{H^+_o}\right]=0.059\left(pH_{pzc}-pH\right)(V) \tag{6-22}$$

式中 pH_{PZC}——氧化物和硅酸盐矿物的零电点 pH。

例：已知石英的 pH_{PZC}=1.8，计算 pH=1.0 和 7.0 时，表面电位大小。

解：由（6-22）式，当 pH=1.0 时，

$$\psi_0=0.059(1.8-1.0)=0.047(V)=47mV$$

当 pH=7.0 时，

$$\psi_o=0.059(1.8-7.0)=-0.305(V)=-305mV$$

计算结果表明，在定位离子是 H^+ 和 OH^- 的情况下，当 pH>PZC 时，$\psi_0<0$ 时，矿物表面荷负电；当 pH<PZC 时，$\psi_0>0$ 时，矿物表面荷正电；

对于离子型矿物，如白钨矿、重晶石、萤石、碘银矿、辉银矿等，一般认为定位离子就是组成矿物晶格的同名离子，因此，计算 ψ_0 的（6-21）式可写成：

$$\psi_0=\frac{0.059}{n}\left(pM_{PZC}-pM\right) \tag{6-23}$$

式中 pM_{PZC}——以定位离子活度的负对数值表示的零电点；例如有人测得重晶石的 pBa_{PZC}=7.0，即表示当 $a_{Ba^{2+}}=10^{-7}$ 时，$\psi_0=0$。

pM——定位离子活度的负对数值。

应该指出，离子型矿物在水溶液中，随 pH 的变化而影响矿物的解离，因此在一定的 pH 值，表面电位 ψ_0 会出现为零的情况，此时称该 pH 值为“零表面电位 pH”（或零电点 pH）以区别于该矿物的 PZC。

一些矿物的零电点列于表 6-2 中。

（2）等电点

双电层中的配衡离子对矿物表面只有静电力相互作用。但当溶液中某种离子（例如表面活性剂离子）对矿物表面除有静电力外尚有附加的其他作用力。例如化学力、烃链缔合力等存在时，则可使这种离子会更多的进入紧密层中，使配衡离子层的电位发生更复杂的变化。当这种离子与表面电荷符号相同时，它能克服静电斥力而进入紧密层，其电位变化如图 6-8（a）；而当这种离子与表面电荷符号相反时，则可使ψ_δ和ζ 电位符号与ψ_0相反，如图 6-8（b），我们称这种作用为特性吸附作用。

由于ζ 电位测定容易，故在浮选中有很重要的意义。因此，与零电点对应，定义当没有特性吸附，ζ 电位等于零时，溶液中定位离子活度的负对数值为“等电点”。用符号 IEP（Isoelectric Point）表示。

在没有特性吸附的情况下，当$\psi_0=0$时，ζ =0，即 PZC=IEP。因此，可用测定动电位的方法来测定矿物的 PZC。即用测量ζ 电位变号时的 IEP 值来表示 PZC 值。

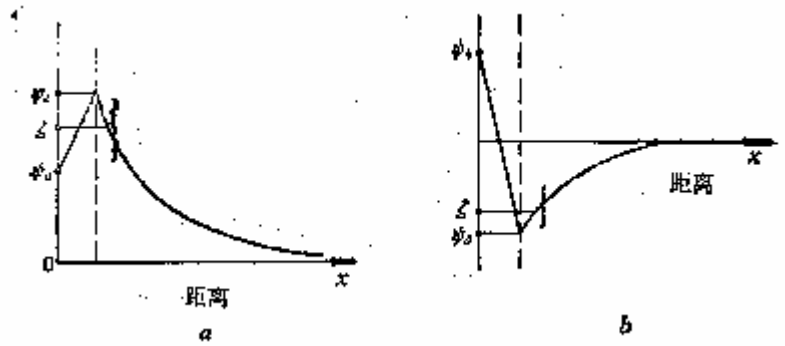


图 6-8　特性吸附离子对电位的影响

6.2.2 动电现象

前节所讨论的双电层都是指界面相对静止的情况，当一相相对于另一相运动时，会引起一些有趣的电现象，称为电动现象，包括电渗、电泳、流动电位和沉降电位。电动现象获得了广泛的应用，特别是电泳和电渗，应用在许多过程中，如脱水、浓缩、分离，水的净化，红血球分离等。

6.2.2.1 电渗

在外加电场作用下，液相沿着固相（毛细管、多孔隔膜、多孔塞、粉末等）移动，称为电渗。在电场作用下，溶液发生移动，说明液相中存在剩余电荷，即固体微粒周围应存在双电层或离子云，由此可以得出以下结论：

（1）通过水或水溶液的流动方向，可以确定粒子带何种电荷。如闪锌矿、方铅矿在蒸馏水中试验时，水向阴极流动，说明这些矿粒在水中带负电荷；相反，萤石（CaF_2）、方解石在蒸馏水中带正电，因此水向阳极移动。

（2）根据玻璃管中溶液的移动速度可以确定电渗速度（V）：ν =μ A(cm^3/s).μ －液面移动速度，A－玻璃管截面积。

（3）电渗速度不仅同多孔物质的性质有关，而且还与溶液性质和电解质浓度有关。电解质对电渗速度影响非常敏感，有时可以使电渗方向发生改变。

（4）由电渗速度的测定可以求得ζ 电位。

由电渗法测定ζ 电位通常是测出电渗电流和液体的电渗流出体积 V ml/s,由下式求出ζ 电位:

$$\xi = \frac{4\pi\eta\kappa^{*}V}{Di} \times 300^{2}(\text{伏特}) \qquad (6\text{-}24)$$

κ *——溶液电导率$\Omega^{-1}cm^{-1}$，300^{2}为换算因子，η 为粘度 泊（g/cm · s），D 为液体的介电常数，I 为电流强度 安培，V 为电渗时液体流过多孔性物质的体积（ml · s^{-1}）。

6.2.2.2 电泳

在外电场作用下，分散在液相中的固体粒子的移动称为电泳。通过粒子在电场中的移动方向，可以确定它们带何种电荷。例如 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 等向阴极泳动，说明它们带正电荷，而 S、As_2S_3、淀粉、阿拉伯树胶带负电荷，移向阳极。

由所施加的电场强度 i，测得界面移动速度 u，然后求得电泳迁移率 u_0,便可根据式（6-32）求得ζ 电位，但还需乘上一个换算因子，

$$\zeta = \frac{\pi\eta u_0}{fD}(300)^{2}(\text{伏特}) \qquad (6\text{-}25)$$

f—数值因子，取决于离子半径与扩散层有效厚度κ^{-1}之比(a/κ^{-1})。当 a/κ^{-1}大（即与扩散电荷厚度比较，粒子大），不论粒子形状如何，f 取 1／4；当粒子与扩散层厚度比是较小的，对平行电场的圆柱粒子 f 取 1／4，对球形粒子 f 取 1／6。

6.2.3 颗粒表面电性与浮选药剂吸附

PZC 和 IEP 是矿物表面电性质的重要特征参数，当用某些以静电力吸附作用为主的阴离子或阳离子捕收剂浮选矿物时，PZC 和 IEP 可作为吸附及浮选与否的判据。当 pH>PZC 时，矿物表面带负电，阳离子捕收剂能吸附并导致浮选, pH<PZC 时,矿物表面带正电,阴离子捕收剂可以靠静电力在双电层中吸附并导致浮选。

例如，用十二烷基硫酸钠 SDS，及十二烷基氯化铵 DAC 浮选蓝晶石时，以 PZC 为分界，在矿物表面荷正电时，SDS 能吸附并浮选蓝晶石，达到 PZC 时，SDS 的吸附剂矿物浮选回收率显著下降。pH>PZC 后，DAC 在蓝晶石上发生吸附，矿物浮选回收率增大，如图 6-9 所示。用 SDS 及 DAC 浮选一些硅酸盐矿物与零电点 pH 值的关系与蓝晶石浮选相似，SDS 在 pH-PZC<0 浮选，DAC 在 $pH-pH_{PZC}>0$ 浮选。

由此可见，讨论矿物的表面电性质及同捕收剂的静电力作用时，矿物的 PZC（或 IEP）值，是基本的理论依据。常见的矿物表面零电点及等电点 pH 值列于表 6-2。

阳离子胺、 磺酸盐、烷基硫酸盐和羧酸盐的短链同系物同氧化物表面通过静电力吸附。这种吸附的特点是在氧化物表面荷正电的条件下，吸附才能发生。因此，在使用这些表面活性剂时，必须知道有关氧化物的零电点。

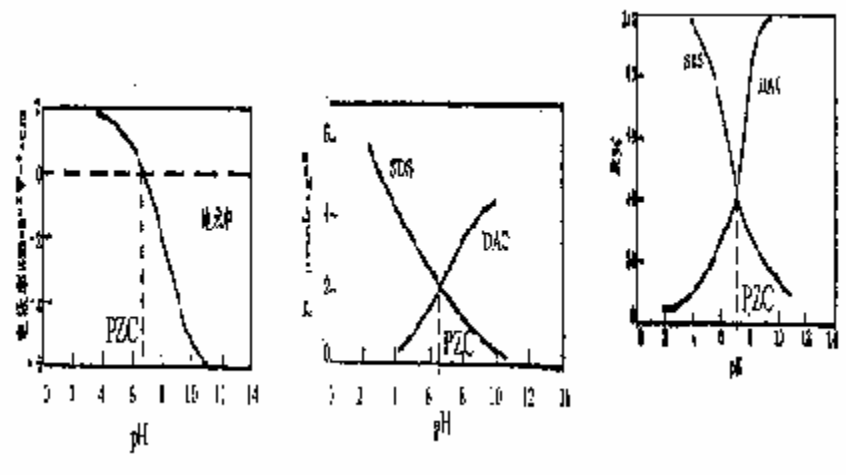


图 6-9　蓝晶石的电泳迁移率，浮选回收率及捕收剂的吸附密度与 pH 值的关系

1－十二烷基硫酸钠 $1.0X10^{-4}$mol/l　　2－十二烷基氯化钠 $1.0X10^{-4}$mol/l

6-2　　常见矿物表面零点位及等电点 pH 值

矿物	pH_{PZC} 或 pH_{IEP}	矿物	pH_{PZC} 或 pH_{IEP}
赤铁矿 Fe_2O_3	8.0，6，7.8，4	孔雀石 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	7.9
针铁矿 FeOOH	7.4，6.7	菱锰矿 $MnCO_3$	10.5
刚玉 Al_2O_3	9.0，9.4	菱铁矿 $FeCO_3$	11.2
锡石 SnO_2	4.5，6.6	水磷铝石 $AlPO_4 \cdot 2H_2O$	4.0
金红石 TiO_2	6.2，6.0	红菱铁矿 $FePO_4 \cdot 2H_2O$	2.8
软锰矿 MnO_2	5.6，7.4	白钨矿 $CaWO_4$	1.8
墨铜矿 CuO	9.5	黑钨矿（Mn · Fe）WO_4	2－2.8
赤铜矿 Cu_2O	9.5	高岭石 Al	3.4
锆石 $ZnSiO_3$	5.8	蔷薇辉石 $MnSiO_3$	2.8
钛铁矿 $FeTiO_2$	8.5	镁橄榄石 Mg_2SiO_4	4.1
铬铁矿 $FeCr_2O_4$	5.6，7.2	铁橄榄石 Fe_2SiO_4	5.7
磁铁矿 Fe_3O_4	6.5	红柱石 Al_2SiO_3	7.5，5.2
方解石 $CaCO_3$	8.2，9.5，6.0	透辉石 $CaMg(SiO_3)_2$	2.8
菱镁石 $MgCO_3$	6－6.5	滑石	3.6
菱锌矿 $ZnCO_3$	7.4，7.8	石英 SiO_2	1.8，2.2

以浮选针铁矿为例，针铁矿的动电位可浮性关系如图 6-10 所示。针铁矿的零电点为 pH=6.7，当 pH<6.7 时，其表面电位为正，此时用阴离子捕收剂，如 RSO_4^-或 RSO_3^-，以静电力吸附在矿物表面，使表面疏水。在浮选绿柱石、铬铁矿、石榴子石等矿物时，也常将其表面电位调整到正值，再用阴离子捕收剂（如磺酸盐类）浮选。

当阴离子表面活性剂浓度较低时，离子完全靠静电力吸附在双电层外层，起配衡离子作用，因此又称为“配衡离子吸附”。在浓度较高时，表面活性剂离子的烃链相互作用，形成半胶束状态，产生半胶束吸附。这种吸附是在静电力吸附基础上，又加上分子烃链间的范德华力的作用。

以十二胺基磺酸盐在刚玉表面上吸附情况为例，当捕收剂浓度较低时（<5×10^{-4}mol/L)，磺酸离子呈个别状态静电吸附于刚玉表面；浓度较高时，磺酸离子吸附密度增加，相互靠近，靠其非极性端分子引力而互相联合，形成半胶束。区域Ⅱ和Ⅲ之间的转折的吸附密度相当于单分子层的十分之一范围时出现。表面活性剂的吸附密度，吸附的状态，可用斯特恩-格雷姆方程式计算和描述。

$$\Gamma_{\delta} = 2rc_i \exp(\frac{-\Delta G^{o}_{ads}}{RT}) \quad (6\text{-}26)$$

c_i——i 药剂在溶液中的浓度；

R——气体常数；

T——绝对温度。

Γ_{δ}——在紧密层的吸附量；

r——i 药剂的离子半径。

（1）式就是斯特恩—格雷姆方程式。

ΔG^{o}_{ads} 又可分为：

$$\Delta G^{o}_{ads} = \Delta G^{o}_{elec} + \Delta G^{o}_{chem} + \Delta G^{o}_{CH_2} + \cdots\cdots \quad (6\text{-}27)$$

式中 ΔG^{o}_{elec}——静电力吸附自由能；

ΔG^{o}_{chem}——化学吸附自由能；

$\Delta G^{o}_{CH_2}$——烃链间发生缔合作用的分子键合自由能。

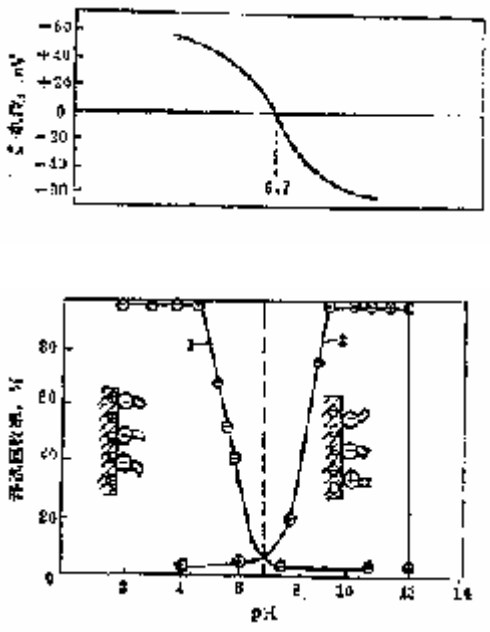


图 6-10　针铁矿的动电位与可浮性关系

1-以 RSO_4 为捕收剂　2-以 RNH_3 为捕收剂

由上式可得出以下结论：

（1）药剂浓度很低时，表面活性剂仅为配衡离子吸附，只有静电力吸附自由能 ΔG^{o}_{elec}；

（2）若浓度已达到半胶束浓度程度，还应包括烃链间的分子键合自由能 $\Delta G^{o}_{CH_2}$；

（3）若表面活性剂与氧化物间有化学活性，还应包括化学吸附自由能 ΔG^{o}_{chem}；

6.3　矿物溶解对浮选过程的影响

6.3.1 矿浆 pH 值及其缓冲性质

固体在水中会发生溶解，当溶解平衡后，溶解的成分全部以离子形式 M^{n+}和 A^{m-}存在。硫化物矿物溶解后对溶液 pH 值一般无影响。氧化物矿物溶解后，对溶液 pH 值的影响也不大。

大多数盐类矿物的溶解使溶液 pH 值上升或下降。由于矿物饱和溶液的 pH 值具有一定大小，因此，盐类矿物的矿浆 pH 值一般维持在某一狭小范围，这就是盐类矿物矿浆的

缓冲性质。这意味着，无论矿浆的初始 pH 值是多大，经过一定时间平衡后，盐类矿物矿浆的 pH 值最终会趋于某一狭小范围。例如高岭土的饱和溶液，初始 pH＝7.0，经过约 1 分钟的时间，其 pH 值降到 5.6 左右，又如方解石，用 NaOH 将初始 pH 值调到 8.2,9.9 或 11.5，用 HNO_3 将初始 pH 值调至 3.0 和 1.9，经过若干小时后，最终平衡 pH 均趋向于 8～9。这些结果显示，盐类矿物浮选时，难以调节到我们所期望的 pH 值。

6.3.2 矿物溶解度大小与可浮性

矿物溶解能力的大小，取决于晶格离子的水化和离子间的相互作用，分别以水化能和晶格能来量度。一般情况下，水化能大的，其溶解度大，矿物亲水性大，可浮性差。因此，较难溶的纯净的硫化矿表现出一定的天然可浮性，而溶解度较大的氧化矿是亲水的，没有天然可浮性。

6.3.3 矿物溶解离子的活化作用

由于矿物的溶解，使矿浆中溶入了各种离子，这些离子会对矿物的浮选产生重要影响。例如溶解的 C_u^{2+} 会使闪锌矿、黄铁矿的浮选明显改善，这时，我们称 C_u^{2+} 起了活化作用。假定金属离子对闪锌矿的活化反应按下式进行：

$$Me^{2+} + ZnS \Leftrightarrow MeS + Zn^{2+} \quad K_1 = \frac{[Zn^{2+}]}{[Me^{2+}]} \tag{6-28}$$

该反应的标准自由能变化为

$$\triangle G^{0'} = \triangle G^0_{Zn^{2+}} + \triangle G^0_{MeS} - \triangle G^0_{Me^{2+}} - \triangle G^0_{ZnS} \tag{6-29}$$

活化闪锌矿所需金属离子浓度与 Zn^{2+} 浓度之比为：

$$\frac{[Me^{2+}]}{[Zn^{2+}]} = \exp(\frac{\triangle G^{0'}}{RT}) \tag{6-30}$$

同理，黄铁矿被活化的反应为

$$Me^{2+} + FeS_2 \rightarrow MeS + Fe^{2+} + S^0$$

$$\triangle G^{0''} = \triangle G^0_{Fe^{2+}} + \triangle G^0_{MeS} - \triangle G^0_{Me^{2+}} - \triangle G^0_{FeS_2} \tag{6-31}$$

活化黄铁矿所需金属离子浓度与溶液中 Fe^{2+} 离子浓度之比为：

$$\frac{[Me^{2+}]}{[Fe^{2+}]} = \exp(\frac{\triangle G^{0''}}{RT}) \tag{6-32}$$

根据附表 1 的热力学数据，由式 6-52 和 6-54 计算出 Cu^{2+},Pb^{2+},Cd^{2+},Ag^{+} 离子对闪锌矿及黄铁矿活化反应的 $\triangle G^0$ 及所需的浓度如表 6-3。

由表 6-3 可见，Cu、Pb、Cd、Ag 等硫化物溶解产生的金属离子浓度远大于活化闪锌矿所需的浓度。对黄铁矿，则 Cu^{2+}、Ag^{+} 离子的活化作用强，Pb^{2+}、Cd^{2+} 离子的活化作

用小。

而当硫化矿氧化后，矿浆离子浓度增大，相互之间的影响增强。例如，在有氧存在下，在黄铜矿饱和溶液中，闪锌矿表面 Cu 的覆盖率可达 1.5 个单分子层，并形成铜蓝，此时闪锌矿的浮选性就与铜蓝一样了。

表 6-3　金属离子活化闪锌矿，黄铁矿的条件

金属离子	$-\triangle G^{0}$cal/mol		计算所需		二种硫化矿共存时	
	$-\triangle G^{0'}$	$-\triangle G^{0''}$	$[Me]/[Zn^{2+}]$	$[Me]/[Fe^{2+}]$	$[Me]/[Zn^{2+}]$	$[Me]/[Fe^{2+}]$
Cu^{2+}	15.04	11.53	9.3×10^{-12}	3.4×10^{-9}	10^{-5}	10^{-8}
Pb^{2+}	4.12	0.64	9.5×10^{-4}	0.34	7.9×10^{-2}	1.4×10^{-3}
Cd^{2+}	2.80	-0.68	8.8×10^{-3}	3.15	0.12	2.12×10^{-3}
Ag^{+}	34.26	29.06	7.4×10^{-26}	4.9×10^{-22}	10^{-8}	2.4×10^{-10}

6.3.4 矿物溶解离子对捕收剂作用的影响

(1) 竞争吸附

矿物溶解离子与同名捕收剂离子在矿物表面也会发生竞争吸附，浮选时捕收剂吸附于矿物表面而疏水，但同时又会对浮选起抑制作用。例如，用油酸作捕收剂，在磷灰石及方解石饱和溶液中，浮选磷灰石，回收率均比在纯水中低。有人认为这是由于在这两种矿物的饱和溶液中，含有 PO_4^{3-} ，CO_3^{2-}等离子，同油酸根阴离子发生竞争吸附所致。在方解石，磷灰石饱和溶液中,CO_3^{2-}, PO_4^{3-} 离子的浓度可达 $10^{-6}\sim10^{-4}$mol/l，大于或接近于 KOL 的浓度，足以产生竞争作用。

(2) 沉淀捕收剂

溶解的矿物阳离子在溶液中可以同捕收剂阴离子形成盐沉淀，消耗捕收剂，对浮选产生不利影响，并增大药剂用量。例如，用油酸钠浮选磷灰石/方解石，回收率低，有人认为是由于溶解的 Ca^{2+}与 Ol^{-}形成 $Ca(Ol)_2$ 沉淀所致。因此，当加入一种阳离子交换剂沸石，使溶液中过多的 Ca^{2+}与沸石中的 Na^{+}发生交换，大大降低矿浆中 Ca^{2+}离子的浓度，可使磷灰石浮选回收率提高。

6.4 硫化物固体颗粒表面的氧化还原反应与浮选

6.4.1 硫化物固体颗粒表面的氧化

多数有色金属矿物以硫化物形态产出。硫化物容易氧化，氧化深度和氧化产物的种类显著地影响其表面性质，从而对浮选分离过程产生重要影响。电化学和表面分析（光电子能谱）的研究表明，硫化物的氧化产物受到介质 pH 的控制，同时还受到环境（氧化还原条件）和氧化深度的影响。

6.4.1.1 pH 的影响

如用 M 表示金属离子，MS 表示硫化物，在酸性、中性或碱性水溶液中的氧化反应通式是:

在酸性水溶液中：　　$MS=M^{n+}+S^0+ne$　　(6-33)

在中性或碱性水溶液中：

$$MS+nH_2O=M(OH)_2+S^0+nH^++ne \quad (6\text{-}34)$$

同时还发生如下的反应，生成 SO_4^{2-}、$S_2O_3^{2-}$

$$2MS+7H_2O=2M(OH)_2+S_2O_3^{2-}+10H^++8e \quad (6\text{-}35)$$

$$MS+6H_2O=M(OH)_2+SO_4^{2-}+10H^++8e \quad (6\text{-}36)$$

即在酸性条件下，硫化物的氧化总是生成可溶的金属离子和疏水的元素硫；而在中性和碱性条件下氧化，则硫化物表面会生成亲水的金属氢氧化物以及元素硫或硫氧根离子。对于硫化物，氧化主要是硫从－2 价的还原态转变为氧化态，硫的价态决定了硫化物表面的氧化产物。氧化后硫的价态受到环境、氧化深度和氧化动力学等诸因素的控制。

6.4.1.2　反应动力学因素的影响

反应动力学因素的影响表现在以下两个方面：硫化物之间存在不同的氧化速度，以及在特定条件下某一硫化物的氧化反应和氧化产物由反应动力学因素确定。

（1）硫化物自然氧化速度

依据金属电化学腐蚀原理，采用腐蚀电流法定量测定了四种硫化物矿物（方铅矿、毒砂、黄铜矿、黄铁矿）在不同 pH 溶液及碳酸钠溶液中的自然氧化速度。以 E_{corr} 表示自然氧化电位，以交换电流密度表示 I_{corr} 表示硫化物矿物自然氧化速度。结果如表 6-5 所示。从表 6-5 的数据可以看出：

① 在中性 pH（pH=6.86），硫化矿物的氧化速度最小；

② 黄铜矿与其它三种硫化物矿物相比，有两个特点，一是氧化速度较小（在 $10^{-2}\mu A/cm^2$ 数量级内），二是受 pH 的影响较小。

③ 在碱性（pH9.18）和强碱性（pH11 时），毒砂与黄铁矿的氧化速度明显增大，同时，方铅矿与黄铜矿的氧化速度差也增大。

④ 按照 I_{corr} 的数值，在不同的 pH 下，硫化矿物氧化速度的顺序是：

pH4、 pH 11：　　$FeAsS>FeS_2>PbS>CuFeS_2$；

pH9.18、pH 6.86：　$FeS_2>Fe\,AsS>PbS>CuFeS_2$。

在碱性条件下，黄铁矿、毒砂比黄铜矿，方铅矿氧化速度大，这表明黄铁矿与毒砂不仅在热力学上易发生氧化，而且在动力学上，它们的氧化反应也以较大的速度进行。

表 6-5 在 pH 缓冲溶液中，硫化矿物的静电位与自然氧化速率（15℃）

PH	静电位和氧化速率	黄铜矿	方铅矿	黄铁矿	毒砂
4．0	E_{corr}（mV）	59.01	-162.64	218	176.0
	I_{corr}（μA／cm²）	7.7×10^{-2}	0.146	0.25	0.3333
6．86	E_{corr}（mV）	-11	-180	121	6.41
	I_{corr}（μA／cm²）	2.78×10^{-2}	3.16×10^{-2}	4.44×10^{-2}	3.78×10^{-2}
9．18	E_{corr}（mV）	-83	-230	24	-53
	I_{corr}（μA／cm²）	7.7×10^{-2}	0.146	0.556	0.416
11．0	E_{corr}（mV）	-188	-255	-47	-125
	I_{corr}（μA／cm²）	8.3×10^{-2}	0.2683	1.13	1.17

在 pH9.18、pH 11 时，尽管黄铁矿、毒砂的氧化速度较大，但两者的差别不大。但是加入 Na_2CO_3 后，如表 6-6，黄铁矿和毒砂氧化速度（I_{corr}μ A／cm^2）的差别增大，并且随 Na_2CO_3 浓度增大，△I_{corr} 增大，即在 Na_2CO_3 介质中毒砂以较大的速度氧化。

表 6-6 在碳酸钠介质中，黄铁矿和毒砂的自然氧化速率（15℃）

Na_2CO_3（mol/L）	pH	FeS_2		FeAsS		△I_{corr}（μA／cm^2）
		E_{corr}（mV）	I_{corr}（μA／cm^2）	E_{corr}（mV）	I_{corr}（μA／cm^2）	
5.6×10^{-2}	9.5	-51.52	1.39	-138	1.46	0.07
2.26×10^{-2}	10.6	-72.79	1.41	-152.4	1.93	0.52
0.1	10.9	-88.80	1.84	173.3	2.79	0.95

注：△I_{corr}＝I_{corr}(FeAsS)－I_{corr}(FeS_2)

（2）氧化动力学因素决定硫化物的氧化反应和氧化产物

硫化物在中性或碱性溶液中可能发生的氧化反应形式有三种，即式(6-33)～(6-35)。在特定条件下，哪一个反应优先发生，或者说哪一个反应是某一种硫化矿物的主要氧化反应，就要从热力学和动力学这两个方面综合考虑。下面以方铅矿氧化为例，说明动力学因素的影响。

对于方铅矿来说，在酸性介质中氧化生成可溶的铅离子和元素硫。

$$PbS=Pb^{2+}+S^0+2e \qquad (6\text{-}37)$$

在中性和碱性介质中有生成元素硫的氧化反应：

$$PbS+H_2O=PbO+S^0+2H^++2e \qquad (6\text{-}38)$$

$$E^0=0.750V$$

$$PbS+2H_2O=HpbO_2^-+S^0+3H^++2e \qquad (6\text{-}39)$$

$$E^0=0.841V$$

如果假定［$HpbO_2^-$］＝10^{-6}mol／L，则在 pH＝9 时，式（6-38）和式（6-39）的可逆电位分别是 0.133V 和 -0.133V。

同时还有下面两个反应可能发生：

$$PbS+5H_2O=PbO+SO_4^{2-}+10H^++8e \qquad (6\text{-}40)$$

$$E^0=0.45V$$

$$PbS+5H_2O=PbO+S_2O_3^{2-}+10H^++8e \qquad (6\text{-}41)$$

$$E^0=0.614V$$

如果，假定 SO_4^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$的浓度为 10^{-6}mol/L,则在 pH＝9 时，反应式（6-40）和(6-41)的可逆电位分别为 -0.258V 和 -0.088V。

比较反应式（6-38）～（6-41）四个反应在 pH=9 的可逆电位就可以发现，从热力学来说，反应式（6-40）最易发生，即（6-40）将是方铅矿在中性或碱性溶液中的主要氧化反应。电化学研究表明，反应（6-40）在热力学可逆电位时（即-0.258V），反应速度极小，实际上不发生，只有当电位超过平衡电位 0.75V，这一反应才发生。因此，从动

力学来说，反应式（6-40），即氧化为硫酸根离子的氧化反应实际上是不可能出现的。因而，对于方铅矿来说，可能发生的氧化反应是反应式（6-38）、（6-39）、（6-41），氧化产物是 S^0 和 $S_2O_3^{2-}$。

在 pH＝9.2 时，用电化学方法测定方铅矿在不同电位下发生氧化时，生成的元素硫（S^0）和硫代硫酸根（$S_2O_3^{2-}$）的量之比（见表 6-7），没有发现生成 SO_4^{2-}的阳极氧化反应。

表 6-7　粉状方铅矿在 pH＝9.2（0.1mol/L,NH_4OH-NH_4Cl 缓冲溶液）阳极氧化的氧化产物分析

极化电位（V）	0.30	0.30	0.70
n $S_2O_3^{2-}$/n S^0(%)	0.55	0.51	1.50

6.4.1.3　表面氧化程度的影响

从反应式（6-55）～（6-63）可以看出，氧化产物中有些是稳定的（SO_4^{2-}）和比较稳定的（$S_2O_3^{2-}$），而有些是不稳定的，如元素硫。元素硫在氧化时间延长和较强的氧化环境中，还可以进一步氧化为 $S_2O_3^{2-}$或 SO_4^{2-}。因此，硫化物矿物表面氧化的程度对其最终氧化产物有着重要影响。

硫化物矿物氧化深度对硫化矿物氧化行为的影响，实际上是由硫化矿物的氧化产物之一的元素硫的热力学不稳定性引起的。即元素硫在氧化条件下可被氧化为 $S_2O_3^{2-}$或 SO_4^{2-}，或者被还原为 HS^-、H_2S。元素硫具有疏水性，如果表面上存在元素硫，则有助于增强硫化矿物表面的疏水性。如元素硫被进一步氧化为 SO_3^{2-}、SO_4^{2-}，将使硫化矿物表面形成更多的亲水物质，就会恶化其浮选行为。

对于元素硫来说，它是否能够稳定存在，受到两个方面的控制：一是环境，如果元素硫所处环境的氧化或还原性较强，则在较短时间内，元素硫被氧化或还原；二是时间，在较弱的氧化还原条件下，元素硫被氧化、还原速度较小，但是时间延长，元素硫同样可以被氧化或还原。

6.4.2 巯基浮选捕收剂在硫化物上的电化学反应

6.4.2.1　巯基浮选捕收剂与硫化物表面的疏水现象

多数有色金属矿物以硫化物形态产出，而与其共生的脉石多为氧化矿物如硅酸盐类或碳酸盐类。为使之浮选分离，需加大这些矿物颗粒间的表面性质差异，通常是人为地使硫化物表面疏水，而让氧化脉石矿物表面保持亲水。使硫化物表面疏水的最常用方法是添加具有异极性结构的巯基浮选捕收剂。这些巯基浮选捕收剂的分子结构，均由非极性的疏水基团和极性的特定亲固（硫）基团构成，形成既有亲固性又有亲油（疏水）性的所谓“双亲结构”分子。

异极性巯基浮选捕收剂的疏水基通常是 2~6 个碳原子的脂肪族烃基、脂环族烃基和芳香族烃基，常写成 R—；亲固（硫）基一般为巯基，如黄原酸基—C(S)SH、二硫代磷酸基＞O_2P(S)SH，和二硫代氨基甲酸基 ＞NC(S)SH。异极性浮选捕收剂的极性亲固基团能比较牢固地吸附在硫化矿物表面，而非极性的疏水基团则在矿物表面定向地向外排列，造

成硫化矿物表面的疏水化，并使其易于向气泡粘附。常用巯基浮选捕收剂有乙黄药 C_2H_5—C(S)SNa、丁铵黑药（$(C_4H_9)_2$>$O_2P(S)S(NH_4)$、乙硫氮$(C_2H_5)_2$>NC(S)SNa 等。巯基浮选捕收剂在硫化物表面的吸附过程，通常为电化学反应过程，它显著地影响着浮选分离现象。

造成硫化物表面疏水的另一因素，是在特定的矿浆氧化还原电位条件下，硫化物表面通过电化学反应生成疏水的元素硫 S^0。

6.4.2.2 巯基浮选捕收剂与矿物作用的“化学反应假说”

表面活性剂与矿物表面的化学反应决定粒子的浮选行为，药剂与矿物金属离子化学反应产物的溶度积越小，作用能力越强。正因为如此，我们可以应用溶液化学平衡计算来讨论浮选体系的各种行为。

在硫化矿浮选悬浮液中，形成捕收剂-金属盐的反应为：

$$M^{2+}+2X^-=MX_2 \qquad K_{spWX_a}=[M^{2+}][X]^2 \tag{6-42}$$

形成氢氧化物的反应为：

$$M^{2+}+2OH^-=M(OH)_2 \qquad K_{spM(OH)_2}=[M^{2+}][OH^-]^2 \tag{6-43}$$

总反应为：

$$MX_2+2OH^-=M(OH)_2+2X^- \tag{6-44}$$

平衡常数为：

$$K'=\frac{[X^-]^2}{[OH^-]^2}=\frac{K_{spMX_2}}{K_{spM(OH)_a}} \tag{6-45a}$$

或：

$$K=\sqrt{K'}=\frac{[X^-]}{[OH^-]}=\sqrt{K_{spMX_2}/K_{spM(OH)_a}} \tag{6-45b}$$

这就是所谓 Barsky 常数，反映了药剂离子与羟基的竞争作用，OH^-浓度大时，pH 大，所需捕收剂浓度也要大。这个关系最初是从硫化矿浮选的临界曲线得到的，如图 6-11 所示，乙基钠黑药浮选黄铁矿、方铅矿、黄铜矿所需浓度与 pH 的关系满足式（6-45）。

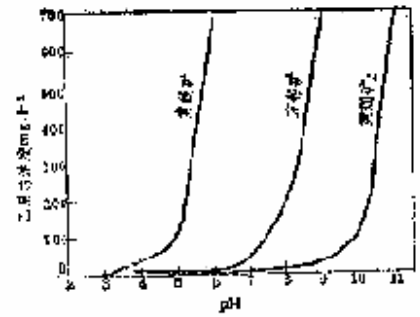


图 6-11 黄铁矿、方铅矿和黄铜矿浮选时药剂浓度与 pH 的关系

若将（6b）写成与$[H^+]^-$的关系，则有

$$[X^-][H^+]=\sqrt{K'}\times10^{-14}=\sqrt{K_{spMX_2}/K_{spM(OH)_a}}\times10^{-14} \tag{6-46}$$

6.4.2.3 硫化矿可浮性大小的溶度积判据

用药剂与硫化矿金属离子反应产物的溶度积大小衡量药剂对硫化矿的作用能力。例如，比较乙基黄原酸锌、铅的溶度积如下：

$$K_{spZnX_2}=[Zn^{2+}][EX^-]^2=10^{-8.2} \tag{6-47}$$

$$K_{spPbEX_2}=[Pb^{2+}][EX^-]^2=10^{-16.7} \tag{6-48}$$

两者之比为：

$$\frac{K_{spZnEX_2}}{K_{spPbEX_2}}=\frac{10^{-8.2}}{10^{-16.7}}=10^{8.5} \tag{6-49}$$

这就是说用乙黄药作捕收剂时，方铅矿的可浮性，比未经活化的闪锌矿要大得多。实际浮选行为正如人们所熟知的，方铅矿可用乙基黄药很好的浮选，而不经活化的闪锌矿用乙基黄药效果很差。若要浮选闪锌矿，黄药的链长需辛基以上，因为只有辛基黄原酸锌的浓度积才接近于乙基黄原酸铅。

按照乙基黄原酸盐溶度积依次增大的顺序排列，常见硫化矿金属离子顺序如下（用当量溶度积 $K_{sp}^{1/m}$ 比较）：

Au^{+}，Cu^{+}，Hg^{2+}，Ag^{+}，Bi^{3+}，Pb^{2+}，Ni^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{2+}

这也大体上是这些金属硫化矿，用乙黄药浮选时，可浮性依次降低的顺序。

6.4.2.4 硫化矿浮选的电化学

浮选电化学主要是研究矿物（电极）-电解质溶液界面电化学反应的一般规律。其具体内容主要是电解质（药剂）在矿物表面的氧化还原反应；矿物表面静电位对药剂电化学反应的影响；以及悬浮液电位对硫化物矿物浮选的影响。

（1） 巯基捕收剂——硫化物矿物体系的氧化还原反应

由于硫化物矿物具有导体或半导体性质，故有一定的传导电子能力，因此，在浮选中，当巯基捕收剂与硫化物矿物表面接触时，捕收剂在矿物表面的阳极区被氧化，同时，氧化剂在阴极区被还原，构成了共轭的氧化还原反应，硫化物矿物充当了反应的电极。

如前所述，黄药在黄铁矿表面被氧化成双黄药是一个典型的例子。其反应如下：

$$2X^{-}+\frac{1}{2}O_2+2H^{+}\rightarrow X_2+H_2O \qquad (6\text{-}50)$$

该反应是由发生在界面上不同区域的两个独立的共轭电极反应所组成，即

阳极氧化 $$2X^{-}\rightarrow X_2+2e \qquad (6\text{-}51)$$

阴极还原 $$\frac{1}{2}O_2+2H^{+}+2e\rightarrow H_2O \qquad (6\text{-}52)$$

这两个反应通过硫化铁矿传递电子而联系起来，可示意如下：

$$FeS_2 \quad \begin{matrix}\nearrow \\ 2e \\ \searrow\end{matrix} \quad \begin{matrix}2e+\frac{1}{2}O_2+2H^{+}+2H^{+}\rightarrow H_2O \\ 2e+X_2\leftarrow 2X^{-}\end{matrix}$$

在巯基捕收剂-硫化物矿物的反应中，矿物（电极）本身亦可参加反应。例如，黄药在方铅矿表面发生氧化时，

$$PbS+2X^{-}+\frac{1}{2}O_2+2H^{+}\rightarrow PbX_2+S^{0}+H_2O \qquad (6\text{-}53)$$

该反应也是由两个独立的共轭电极反应组成，并通过方铅矿传递电子联系起来。即

阴极氧化 $$PbS+2X^{-}\rightarrow PbX_2+S^{0}+2e \qquad (6\text{-}54)$$

阴极还原 即（6-74）式

表面产物除黄原酸铅之外，还有元素 S^{0} 生成。

矿物表面的硫组分还可以进一步氧化成硫-氧阴离子，例如硫代硫酸盐和硫酸盐：

$$2MS + 4X^- + 3H_2O \rightarrow 2MX_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e \quad (6\text{-}55)$$

$$MS + 2X^- + 4H_2O \rightarrow MX_2 + SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e \quad (6\text{-}56)$$

（2）静电位对硫基捕收剂电化学反应的影响

上述氧化还原反应的方向及相对速率是由于矿物表面和溶液之间的电位差（即表面电位）决定的。硫化物矿物在水溶液中的表面电位，可利用其半导性直接测量。如果将标准氢电极作参比电极，则测得的任何电极的电位称为电极电位。当电极上没有净电流通过（即开路条件）时所测得的电极电位又称之为静电位。

同样，对于每个氧化还原反应，它们相对于标准氢电极也有一电极电位，每个氧化还原反应都是氧化和还原两个半反应之和，所以氧化还原反应的电极电位可由还原反应的电位与氧化反应的电位加和求出。假定标准氢电极的氧化电位（$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$）为零，因此，氧化还原反应的电极电位就可用还原电位表示。巯基捕收剂在溶液中的氧化还原反应也不例外。

例如，在黄药溶液中，双黄药（X_2）的还原反应是：

$$X_2 + 2e \rightarrow 2X^- \quad (6\text{-}57)$$

所以双黄药的还原电位（E）可由能斯特公式。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln\frac{[X^-]^2}{[X_2]} \quad (6\text{-}58)$$

式中　E°——反应的标准电位。即氧化态物质和还原态物质活度相等时的电位。例如乙黄药取平衡数据 E°=-0.06V。

取乙黄药浓度为 6.25×10^{-4}mol/L（在 25℃ pH=7），并将上述数据及常数代入，则双黄药的还原电位

$$E = -0.06 - \frac{1.98\times298}{2\times23060}\ln\frac{[6.25\times10^{-4}]^2}{1} = 0.13(V)$$

表 6-8　巯基类捕收剂与硫化物矿物作用，表面静电位和反应产物

	乙基黄原酸钾（6.25×10^{-4}mol/LpH为7)氧化成双黄药可逆电位为0.13V		二乙基二硫代氨基甲酸钠氧化成二硫化物可逆电位为 0.176V	
矿　　物	静电位（V）	反应产物	静电位（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

各种硫化矿的静电位和表面产物列于表 6-8。由表看出，一般来说，捕收剂只在那些

矿物的静电位大于相应的二硫化物生成的可逆电位时，才氧化成二硫化物（例如黄铁矿、毒砂与黄药溶液）。对于那些静电位低于可逆电位的硫化物，使生成金属捕收剂盐（例如方铅矿、辉铜矿等，铜蓝是一个例外，可能是由于铜蓝所释放出来的 Cu^{2+}将黄原酸盐离子氧化成双黄药所致）。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。

（3）悬浮液电位与硫化物矿物浮选

硫化物矿物在浮选悬浮液的水溶液中表面可以发生一系列氧化还原反应。例如，以 Me 代表金属原子，则可写出下式：

$$MeS+\frac{1}{2}O_2+2H^+ \rightarrow Me^{2+}S^0+H_2O \qquad (6\text{-}59)$$

$$2MeS+3O_2+4H_2O \rightarrow 2Me(OH)_2+2H_2SO_3 \qquad (6\text{-}60)$$

$$MeS+2O_2+2H_2O \rightarrow Me(OH)_2+H_2SO_4 \qquad (6\text{-}61)$$

$$2MeS+2O_2+2H^+ \rightarrow 2Me^{2+}+S_2O_3^{2-}+H_2O \qquad (6\text{-}62)$$

上述每一个氧化还原反应都是由各自的阳极氧化反应和阴极还原反应组成，每一个反应都分别有各自的电极电位。当这些电位达到平衡时，溶液便表现出一个“平衡电位”（或称“混合电位”）。在一定的平衡电位下，各氧化还原反应都将以有限的速度进行。

在浮选悬浮液中，一般把用铂电极做指示电极测得的“平衡电位”，即相对于标准氢电极的铂电极电位称作“悬浮液电位”，用 E_h 表示。如果悬浮液中电位改变则可使矿物表面和溶液中氧化还原反应速度发生变化，某些反应甚至停止。因此，(6-59) 式至 (6-62) 式的反应产物也将发生变化。在一定条件下，表面可形成具有天然可浮性的元素硫（S^0）。所以悬浮液电位对浮选会产生显著的、甚至是决定性的影响。

近年来，许多人利用调节悬浮液电位的方法来控制硫化物矿物表面的氧化还原性质，使矿物表面形成疏水物质，改变矿物可浮性，实现所谓无捕收剂浮选。无捕收剂浮选就是当表面纯净的硫化物矿物浮选时，在适当的悬浮液电位下，不需添加任何捕收剂，硫化物矿物就能很好的浮选。图 6-12 是黄铜矿和方铅矿无捕收剂浮选与悬浮液电位关系的一个典型结果。在一定的氧化电位下，黄铜矿和方铅矿均可实现无捕收剂浮选，而在还原电位或过高的氧化电位下两种矿物均被抑制。

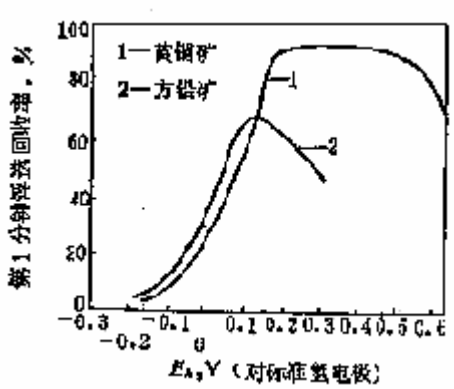


图 6-12 硫化物矿物无捕收剂浮选与矿浆电位的关系

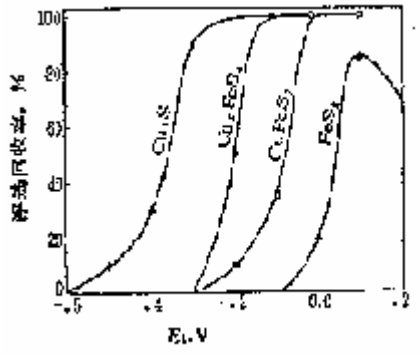


图 6-13 乙黄药浮选硫化物矿物与矿浆电位的关系　乙黄药浓度为 2×10^{-5}mol/L

在有黄药的悬浮液系统中，悬浮液电位同样对硫化物浮选产生显著影响。图 6-13 是几种硫化铜矿物和黄铁矿可浮性与悬浮液电位关系。图 6-14 是方铅矿可浮性与悬浮液电位的关系，从图中可以看到在适当的悬浮液电位条件下，硫化矿物表现出易于浮选。

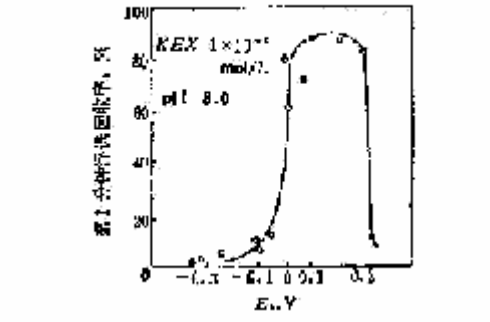


图 6-14 方铅矿浮选与矿浆电位的关系

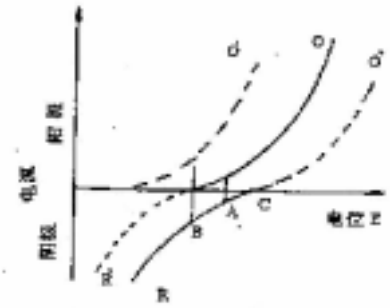


图 6-15 硫化物浮选和抑制的电化学相互作用示意图

6.4.2.5 硫化矿浮选抑制的电化学

根据硫化物矿物与巯基类捕收剂相互作用的电化学机理和混合电位模型，硫化物矿物、捕收剂、氧气三者的相互作用如图 6-15 所示。

曲线 O 代表阳极过程；捕收剂离子 X^-与矿物作用或捕收剂离子 X^-的自身氧化。

$$MS + 2X^- \rightarrow MX_2 + S^O + 2e \qquad (6\text{-}63)$$

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e \qquad (6\text{-}64)$$

曲线 R 表示阴极过程：氧的还原。

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^- \qquad (6\text{-}65)$$

图中 A 处于表示实际的混合电位，此时阳极电流和阴极电流大小相等，方向相反。根据硫化矿浮选电位学理论，可以从以下五个方面强化或抑制浮选。

1）当加入还原剂，如亚硫酸盐、SO_2气体等，或减少悬浮液中的氧含量时，氧的还原电流降低，R 曲线变为 R′，混合电位由 A 处移至 B 处。表明氧化反应（O 线表示）难以进行，即捕收剂不能在矿物表面形成疏水产物，浮选受到抑制；

2）若增大捕收剂溶液，或者加入长烃链的同系列捕收剂（较短链同系捕收剂易氧化），氧化电流（O 线）增大至 O′线，从图 7 可知在 B 处仍有捕收剂与硫化物矿物的作用，表明浮选加强；

3）提高捕收剂与矿物作用的氧化电位（如降低捕收剂浓度），使捕收剂氧化需要更高的电位，如图　将 O 线移至 O″线，则浮选难以进行，受到抑制；

4）浮选过程中加入比捕收剂更易氧化的药剂，与 O_2形成共轭反应，消耗氧，也可以实现浮选的抑制；

5）硫化矿表面预先氧化形成亲水物质，捕收剂难以在其表面反应，浮选受到抑制。

石灰、氰化物、HS^-等均可以作为硫化浮选的抑制剂。pH 值的升高，可以加速黄铁矿、磁黄铁矿等矿物的表面氧化，使得其浮选得到抑制。对混合浮选精矿的分离，其抑制也涉及了电化学过程。凡是能去除预先吸附在硫化矿表面的疏水性捕收剂产物的药剂，都

可作为抑制剂使用。从电化学理论出发，可以分为两类，第一类是还原剂，在还原条件下，使硫化矿表面疏水性产物还原脱附解吸，抑制矿物浮选。

$$X_2 \rightarrow 2X^- + 2e \qquad (6\text{-}66)$$

或
$$MX_2 + S^O \rightarrow MS + 2X^- + 2e \qquad (6\text{-}67)$$

第二类是氧化剂，使得预先吸附在硫物表面的捕收剂金属盐在氧化条件下解吸，反应机理如（6-68）式。

$$MeX_2 + 2H_2O \rightarrow M(OH)_2 + X_2 + 2H^+ + 2e \qquad (6\text{-}68)$$

6.5 聚集与分散

6.5.1 基本行为

在固体悬浮体系中，微米级的粒子虽然并不完全是胶体粒度，但由于质量小，表面能高，表面电荷和比表面积大等原因，在悬浮液中表现出的性质及目前处理它们的方法如分散脱泥，选择性絮凝等的主要机理仍属于胶体化学原理范畴。

6.5.1.1 微细粒子的分散和聚集状态

悬浮液中微细粒子呈悬浮状态，且各个颗粒可自由运动时，称为“分散状态”；如果相互粘附团聚，因团粒尺寸变大则称为“聚集状态”。

根据聚集状态作用机理的不同，可将其分为三种：

(1) 凝结（或称凝聚）

在某些无机盐（如酸、石灰、明矾等）的作用下，悬浮液中的微细粒子形成凝块的现象称为凝结。其主要机理是外加电解质消除了表面电荷、压缩双电层的结果。

(2) 絮凝

主要是用高分子絮凝剂（例如淀粉和聚电解质）通过桥联作用，把微粒联结成一种松散的、网络状的聚集状态，有时也称为高分子絮凝。

如果主要由外加表面活性物（例如捕收剂）在粒子表面形成疏水膜，则各粒子表面间疏水膜中的非极性基互相吸引、缔合而产生的絮凝称为疏水性絮凝。

(3) 团聚

这是指悬浮液中加入非极性油后，促使粒子聚集于油相中形成团，或者由于大小气泡拱抬，使粒子聚集成团的现象。



图 6-16　絮凝剂桥联作用示意图

悬浮液的分散和聚集状态，对细粒矿物的处理过程和产品质量有显著影响。要使矿物混合物达到有效的选择性分离，首先必须使悬浮液处于最佳分散状态，避免各种矿物细粒间相互混杂和矿泥覆盖。例如，“控制分散浮选法”就是在浮选前添加分散剂，使悬浮液达到所要求的分散度，然后浮选。载体浮选（Carrier Flotation）又称背负浮选就是利用可浮性好的粗粒矿物作载体，背负细粒矿物，用常规浮选法回收“载体——细粒”聚集体。

如果使悬浮液中形成的絮团解散并恢复分散状态，则称为解絮凝作用。

6.5.1.2 絮凝与桥联作用

高分子絮凝与凝聚的原理不同。絮凝剂的分子相当长，例如，常用的聚丙烯酰胺，每个结构单元长度为 2.5Å。如果聚合度为 14000，则每个分子长度可达 3.5μm，超过粒子间范德力和双电层力的作用距离。这样，高分子絮凝剂就会像架桥一样，搭在两个或多个粒子上，并以自己的活性基团与粒子起作用，从而将粒子联接形成絮凝团。这种作用称为桥联作用。因此，不论悬浮液中粒子表面荷电状况如何、势垒多大，只要添加的絮凝剂分子具有在粒子表面吸附的官能团，或具有吸附活性，便可实现絮凝。

絮凝剂桥联作用如示意图 6-16。

絮凝剂在粒子表面上的吸附，主要是由三种类型的键合作用引起。

(1) 静电键合

主要是双电层内的静电相互作用。例如，粒子表面荷正电，则阴离子型高分子絮凝剂可进入双电层取代原有的配衡离子。由于离子型絮凝剂一般电荷密度高，带有大量荷电基团，所以这种聚合物即使剂量很低，也能中和表面电荷，降低粒子的动电位，甚至使表面电荷变号。例如，在荷正电的赤铁矿吸附聚苯乙烯黄酸盐（pH=3.7）时，可使其电荷降到零，当添加量较大时还可使粒子带负电。

(2) 氢键键合

聚合物分子中有 NH_2 基团和 OH 基团时，它们与粒子表面的电负性较强的氧原子作用，会失去大部分电子云而形成氢键。氢键虽然较弱，但由于絮凝剂聚合度很大，氢键的键合总数亦很大，所以能量不能忽视。例如，上例中当赤铁矿荷负电时（pH=7.8），阴离子型聚苯乙烯酸盐也能吸附；又如，非离子型聚合物也能在粒子表面吸附等，这些都是由于氢键的作用。但是，单纯氢键键合作用，相对来说是无选择性的，因此，靠氢键吸附的聚合物，对于全絮凝是理想的，但不适用于选择性絮凝。

(3) 共价键合

高分子絮凝剂的活性基团在粒子表面的活性区吸附，并与表面的离子产生共价键合作用。这种作用可生成某种难溶的表面化合物或稳定的络合物、螯合物，并能导致聚合物的选择性吸附。例如，聚丙烯酰胺絮凝高岭土时，与高岭土表面的 Ca^{++} 生成盐类化合物。由于这种作用，则有可能使絮凝剂絮凝与它荷同种电荷的粒子。

在上述三种键合作用中，哪一种起主要作用，则取决于粒子-聚合物体系的特性和水溶液介质的性质。在有利条件下，可有两种以上机理起作用。

6.5.1.3 选择性絮凝

选择性絮凝是在含有两种或多种矿物组分的悬浮液中加入絮凝剂，由于各种矿物对絮

凝剂的作用不同，絮凝剂将选择性地吸附于某种矿物组分的粒子表面，促使其絮凝沉降，其余矿物仍保持稳定的分散状态，从而达到分离的目的。

矿物的选择性絮凝可分为五个阶段。

a. 分散。加絮凝剂之前悬浮液中各矿物组分必须充分分散。电荷相反的异种矿物互相吸引凝聚，细泥罩盖现象，超细粒与粗粒互相背负现象等，都会造成夹杂和分选产物不纯。为了使悬浮液中各矿物组分充分分散，往往要加入分散剂（如水玻璃等），使之形成稳定的分散悬浮液。

b. 加药。加入絮凝剂并使其充分混匀弥散。为了“活化”或“抑制”絮凝作用，要附加其他调整剂，其作用大致为：

Ⅰ.改变矿物的表面电性，降低静电斥力。例如，加入 Ca^{2+}，可削弱石英表面的负电性，有利于阴离子絮凝剂的吸附；

Ⅱ.改变高聚物絮凝剂的吸附机理，例如，加多价阳离子可活化阴离子的吸附，选择絮凝高岭土时，加入铅离子起活化作用就属于此类。另外，调整 pH 或加入调整剂，会影响高聚物的聚合度、电离度及水解度等；

Ⅲ.调整剂与絮凝剂竞争并占据表面，防止絮凝剂吸附。例如加入六偏磷酸钠能防止絮凝剂在方解石表面的吸附。

c. 吸附。絮凝剂吸附既与矿物表面性质及药剂性质有关，又与加药方式、搅拌强度及悬浮液浓度等有关。高速搅拌稀释的絮凝剂溶液，有利于药剂的分散及混匀。有时搅拌要分阶段，例如，先快搅来扩散药剂，然后慢搅以利吸附及絮凝。

d. 选择絮凝。此阶段要求避免夹杂，一般在浓度较稀、絮凝团不过大、沉降慢等条件下得出的絮团，夹杂较少。有时，为了“释放”夹杂物，可利用微弱的上升水流来冲洗絮团，甚至将第一次分离所得絮团进行再分散和再絮凝，以求除去夹杂，提高絮团质量。

e. 沉降分离。沉降时间短，则下沉的絮团较纯，沉降时间久，则杂质也沉降，质量就受影响，但沉降时间短，会使回收率降低。

6.5.2 微粒间相互作用的 DLVO 理论

6.5.2.1 静电力（Electrostatic Force）——V_{ER}

从热力学观点看，粒子相互接近时，静电相互作用能（V_{ER}）随间距的变化就是带电颗粒由无限远处接近到间距 H 处时体系自由能的变化。考虑到实际浮选体系中，粒子间静电相互作用能计算的复杂性，在计算粒子间静电相互作用能时，将根据相互作用的粒子形状及作用形式的不同而有不同的计算公式。

6.5.2.2 范德华相互作用（Lifshitz-Van-der-Waals Force）-V_{WA}

（1）宏观物体的范德华相互作用

极性分子的范德华相互作用由三部分组成：诱导作用(Induction)、定向作用（Orientation）及色散作用(Dispersion)。除了尺寸很小的强极性分子，如水分子等，大多数分子之间均以色散作用为主。当两个分子中一个为极性分子，另一个为非极性分子时，分子间的作用也主要表现为色散作用。

对于非极性分子，范德华作用的来源是瞬时偶极矩，它是原子中的电子相对于原子核

的瞬时位置偏折而产生的。瞬时偶极矩产生电场，引起周围中性原子极化产生偶极矩，导致二者相吸，此时范德华作用就是色散作用一项。

单个原子间的范德华作用能与原子间距离的六次方成反比，随着原子间距离的增大，衰减很快，是短程力作用。

由于颗粒的范德华作用是多个原子（分子）之间的集合作用，因而其表现形式与单个原子相比有很大不同。假定颗粒中所有原子间的作用具有加和性，那么便可求出不同几何形状的颗粒间的范德华作用能。

（2）颗粒—颗粒间范德华相互作用：

两个吸附有表面活性剂的平板形颗粒间相互作用的范德华力可以表示为：

$$V_{WA} = -\frac{1}{12\pi}\left[\frac{A_{232}}{H^2} - \frac{2A_{123}}{(H+\delta)^2} + \frac{A_{121}}{(H+2\delta)^2}\right] \tag{6-69}$$

式中δ 为吸附层厚度，A_{232}、A_{123}、A_{121} 为有效 Hamaker 常数，由下式给出：

$$A_{232} = \left(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}\right)^2 \tag{6-70}$$

$$A_{121} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}\right)^2 \tag{6-71}$$

$$A_{123} = \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}}\right)\left(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}\right) \tag{6-72}$$

而对于半径分别为 R_1 和 R_2 的两球形颗粒间，范德华相互作用力为：

$$V_{WA} = -\frac{1}{6}\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\left[\frac{A_{232}}{H} - \frac{2A_{123}}{(H+\delta)} + \frac{A_{121}}{(H+2\delta)}\right] \tag{6-73}$$

（3）粒子—气泡间范德华相互作用：

粒子—气泡间范德华相互作用力可表述为：

$$V_{WA} = -\frac{1}{6}\frac{R_1R_2}{R_1+R_2}\left(\frac{A_1}{H_1} + \frac{A_2}{H_2} + \frac{A_3}{H_3} + \frac{A_4}{H_4}\right) \tag{6-74}$$

式中：

$$A_1 = \left(\sqrt{A_C} - \sqrt{A_W}\right)\left(\sqrt{A_F} - \sqrt{A_W}\right) \tag{6-75}$$

$$A_2 = \left(\sqrt{A_P} - \sqrt{A_C}\right)\left(\sqrt{A_F} - \sqrt{A_W}\right) \tag{6-76}$$

$$A_3 = \left(\sqrt{A_C} - \sqrt{A_W}\right)\left(\sqrt{A_B} - \sqrt{A_F}\right) \tag{6-77}$$

$$A_4 = \left(\sqrt{A_P} - \sqrt{A_C}\right)\left(\sqrt{A_B} - \sqrt{A_F}\right) \tag{6-78}$$

$$H_1=H;\ H_2=H+\delta_1;\ H_3=H+\delta_2;\ H_4=H+\delta_1+\delta_2 \tag{6-79}$$

A_P、A_W、A_C、A_F、A_B 分别为粒子、水、捕收剂吸附层、起泡剂吸附层及汽泡在真空中的 Hamaker 常数。

6.5.2.3 DLVO 力

DLVO 理论作为经典的胶体化学理论之一，一直以来被用来解释胶体的凝聚与分散现象，后被用来解释颗粒之间的相互作用。它是基于胶体或颗粒间的静电力（V_{ER}）和范德华力（V_{WA}）的加和，在此基础上来预测胶体或颗粒之间的存在状态的，即

$$V_T=V_{ER}+V_{WA} \tag{6-80}$$

当 $V_T>0$ 时，胶体或颗粒以分散（稳定）状态存在；

当 $V_T<0$ 时，胶体或颗粒相互凝聚。

根据粒子表面荷电情况，凝聚可分为同相凝聚和异相凝聚。

（1） 同相凝聚

当粒子的表面电位符号和大小都相同，即$\psi_1=\psi_2=\psi$时所产生的凝聚现象称同相凝聚。在同相凝聚时，粒子间相互作用的能量与粒子间距离的关系即位能曲线如图 6-17 所示。由 V_a 和 V_e 加和得到的总位能（V）曲线，在粒子间距离较大时，有一较缓的极小值，称为“第二能谷”。此时粒子可能形成“准稳态凝聚”，即形成的聚集体系存在可逆性倾向，一经搅动，体系容易再分散。当粒子间距离逐渐减小时，总势能逐渐增大，直至达到极大值 V_m，称为“势垒”。当粒子间距离继续减小时，则又出现极小值，称“第一能谷”，

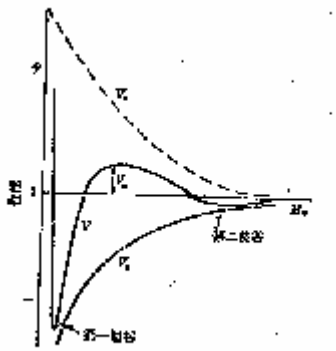


图 6-17 粒子间相互作用的总位能（V）、双电层相互作用能(V_e)和伦敦-范德华力作用能（V_a）与粒子间距的关系

此时粒子可获得稳定的凝聚状态，要分散它们则需相当大的能量。随后总势能骤然上升。显然，为了形成稳定的凝聚状态，必须克服势垒。所以势垒的高低往往标志稳定性的大小。如果势垒消失，则在任何情况下，粒子都将产生凝聚。

位能曲线的形状受粒子的性质、表面电位、双电层配衡离子浓度及电价等因素影响。因此，这些因素的变化将使粒子分散状态的稳定性发生变化，直至发生凝聚。

（2） 异相凝聚

表面电位不同（符号或数值不同）的异类粒子的凝聚称为互凝或异相凝聚。

异类粒子的分散和凝聚比同类粒子的情况要复杂。图 6-18 表示异性粒子的双电层相互作用的电位能（V_g）与粒子间距离的关系。若ψ_1和ψ_2符号相反（曲线 4）或某电位值为 0（曲线 3），则相互作用始终表现为引力。若ψ_1 和ψ_2 符号相同，但数值不同时，则相互作用在距离较大时表现为斥力，粒子接近到一定距离之内则表现为引力。

另一方面，在异相凝聚的情况下，伦敦-范德华力也较复杂。在特定情况下，粒子间伦敦-范德华力将为斥力。

因此，就异相凝聚而言，粒子是否凝聚要由 V_a 和 V_c 的关系决定。

6.5.3 扩展的 DLVO 理论

经典的 DLVO 理论可以解释一些矿物粒子在水中的凝聚行为，但由于浮选体系中各种浮选剂的存在，经典的 DLVO 理论不能圆满解释浮选剂存在下，矿物粒子的凝聚行为。甚至常常得出完全相反的结果。近二十年来，在胶体分散体系与稳定性的研究中，人们已经发现，由于亲水胶体之间的水化斥力，疏水胶体之间的疏水力及大分子化合物产生

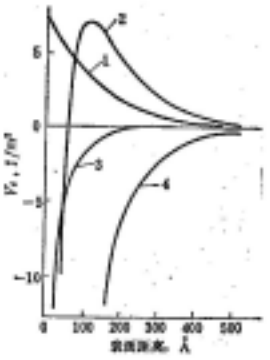


图 6-18　异类粒子双电层相互作用电位能(V_e)与粒子间距离的关系

K=1×10^6（1-1 型电解质，1m mol/L）

1-×ψ_1=ψ_2=10mV; 2-ψ_1=10mV; ψ_2=30mV; 3-ψ_1=0mV

ψ_2=10mV; 4-ψ_1=-10mV; ψ_2=30mV

的空间斥力，经典的 DLVO 理论不能圆满解释胶体粒子间的凝聚行为，从而提出了扩展的 DLVO 理论。就是在胶体分散体系中，考虑各种可能存在的相互作用力，在粒子间相互作用的 DLVO 理论的势能曲线上，加上其他相互作用项，即粒子间相互作用总能量由下式给出：

$$V_T^{ET} = V_E + V_W + V_{HR} + V_{HA} + V_{SR} + V_{MA} \tag{6-81}$$

式中：V_{HR}为水化相互作用排斥能；

V_{HA}为疏水相互作用吸引能；

V_{SR}为空间稳定化作用能；

V_{MA}为磁吸引势能。

对于亲水体系：

$$V_T^{ED} = V_E + V_W + V_{HR} \tag{6-82}$$

对于疏水体系：

$$V_T^{ED} = V_E + V_W + V_{HA} \tag{6-83}$$

V_{SR}与 V_{MA}则取决于体系性质，若有这两项作用时，则分别加到式 (6-82) 或 (6-83) 中去。

为了用扩展的 DLVO 理论讨论浮选体系中粒子的凝聚行为，需要求出体系中可能存在的各种相互作用力，主要是水化力和疏水力。

6.6 泡沫

泡沫是指气体分散在液体中的分散的体系，气体是分散相，液本是分散介质。泡沫有两种，一种是气体以微小的球型均匀分散在较粘稠的液本中，气泡表面有较厚的膜，这种泡沫叫稀泡沫；另一种泡沫是由于气体与液体的密度相差很大，液体的粘度又较低，气泡能很快地升到液面，形成气泡聚集物，是以少量液体的液膜隔开的多面体气泡单位所组成，这种泡沫叫浓泡沫。

6.6.1 泡沫的形成与稳定

纯液体是很难形成稳定泡沫的，因为泡沫中作为分散的气体所占的体积百分数一般都超过了90%，占极少量的液本作为外相被气泡压缩成薄膜，是很不稳定的一层液膜，极易破灭。要使液膜稳定，必须加入起泡剂。

最常用的起泡剂是表面活性剂类：例如十二烷基苯磺酸钠、十二醇硫酸钠以及普通的肥皂等，都有良好的起泡性能。这类物质的溶液，表面张力很容易达到 $25mN \cdot m^{-1}$ 左右，同时这类分子在液膜上下两侧的气-液界面作定向排列，伸向气相的碳氢链段之间的相互吸引，使活性剂分子形成相当坚固的膜。这些性质对泡沫稳定性起着重要作用。

为了使生成的泡沫能够比较稳定，往往在表面活性剂的配方中加入一些辅助表面活性剂，称之为稳泡剂。常用的稳泡剂如月桂酰二乙醇胺，在十二烷基苯磺酸钠，加入少量的月桂酰二乙醇胺，可以得到相当稳定的泡沫。

6.6.1.1 泡沫的稳定性

泡沫的稳定性是指泡沫生成后的持久性，各种影响而保持不变。影响液膜强度的因素有以下几种。

（1）表面粘度

表面粘度是指液体表面上单分子层内的粘度，通常由表面活性分子在表面上所构成的单分子层产生的，有些泡沫的表面膜具有半固体或固体性质，这种泡沫是极不容易破灭的。

在作为起泡剂的表面活性剂中加入一些少量极性物质，可以提高泡沫的稳定性，这种物质叫稳泡剂。稳泡剂不仅是增加泡沫寿命，主要是使表面粘度升高，在加入稳泡剂后，泡沫寿命急剧增加，与此同时表面粘度也会相应增加，但在较高浓度时，表面粘度近于不变，此时表面粘度并不是泡沫稳定性增加的主要因素。而高的表面屈服值以及表面膜的其它流变性能可能是其主要因素。

表面粘度无疑是生成稳定泡沫的重要条件，但也不是唯一的，而且常常有例外。例如：十二酸钠溶液表面粘度并不高，但是由此而生成的泡沫却很稳定。有时有些能生成泡沫的溶液，如果增加其表面粘度，却反而降低了泡沫的寿命，这是因为表面粘度太大，表面膜变脆，泡沫容易破裂的缘故。

（2）泡沫表面的“修复”作用——Marangoni 效应

Marangoni 认为：当泡沫的液膜受外力冲击时，会发生局部变薄，变薄之处表面积增大，吸附的表面活性剂分子密度也减少，所以表面张力升高。因此表面活性剂分子向变薄部分迁移，使表面上吸附的分子又恢复到原来的密度，表面张力又降低到原有水平。在迁移过程中活性分子还会携带邻近溶液一起移动，结果使变薄的液膜又增加到原来厚度。

另一方面，表面上的活性剂浓度降低，增大了表面张力，这是一个需要作功的过程。而液膜收缩时，虽然减少了表面能，但要增加表面吸附分子浓度，这也不利于自动收缩。液膜的这种抗表面扩张和抗收缩的能力，只有在表面活性剂的分子吸附于液膜时才会发生，纯液体是不具备这种修复性能的，所以不会形成稳定泡沫。

实验证明，表面活性剂的饱和溶液所形成的泡沫，稳定性反而较差，这是因为在修复过程中表面活性剂分子的迁移来自表面膜。如果浓度差别很大，溶质子分子扩散得很快，液膜扩张部分所减少的活性剂分子可以很快得到补充，由于没有溶剂在表面上迁移，液膜变薄部分并未恢复到原有厚度，这样的液膜，机械强度很差。

泡沫的最稳定点是在$\frac{d\sigma}{dc}$的最大值的浓度处，这可以用 Gibbs 吸附来说明。若用 c 对$c\frac{d\sigma}{dc}$作图，那么可以发现，在某一浓度 c 时，$c\frac{d\sigma}{dc}$值最大。实验结果表明，在这一活性剂浓度下，所得到泡沫是最稳定的。

（3）液膜表面电荷影响

如果液膜的上下表面带有相同电荷，液膜受到外力挤压时，则表面上有相同电荷的排斥作用，可以防止液膜排液变薄，用离子型表面活性剂作起泡剂就有此特点。当液膜变薄时，两边表面的静电排斥起着重要作用。当然这种作用也仅在液膜较薄时才有，因为在液膜较厚时是觉察不到的。液膜中的电荷排斥力应当受到溶液电解质浓度的影响，因为电解质浓度能影响表面电位的分布，直接影响到液膜斥力。

（4）液膜透气性

新制备的泡沫其气泡大小是不均匀的。由于曲面压力的结果，小泡中的气压比大泡中的大，所以小泡中的气体会扩散到大泡中去，如果是小泡逐渐变小以致消失，大泡逐渐变大。由于存在曲面压力，最终所有气泡将全部消失。这个整个过程中液膜是依赖于气体穿过液膜能力大小而存在的，这叫液膜的透气性。透气性与表面上吸附分子的排列紧密程度有关。排列得愈紧，则气体愈不易透过，这种膜就愈稳定。

综上所述，要使泡沫稳定必须具有较高的表面粘度、很强的“修复”能力及表面膜上的电荷排斥力。所以一种有良好的起泡稳泡的表面活性剂分子必须具备在吸附层内有比较强的相互吸引力，同时亲水基团有较强的水化性能。前者使液膜产生较强机械强度，后者可以提高液膜表面粘度。含碳原子较多的烃链可以有较大的相互吸引能力，几乎不能产生稳定泡沫。

6.6.2 泡沫的应用

生产实际中的泡沫问题往往是多种多样的，这里，仅就一些与泡沫有比较密切关系的应用问题，作初步介绍。

（1）泡沫浮选

是利用泡沫，把矿石中需要的有用矿物与脉石矿物的分离，从而使有用矿物富集的过程。在此过程中，矿石中的某种组分（有用矿物或无用的脉石矿物）附着在气泡上浮。

大多数天然矿物的表面是亲水的，易为水所润湿。因而，必须加入捕收剂以使其表面疏水；否则，不能附着于气泡上浮。此外还有起泡剂，它有利于悬浮液形成泡沫，以作为浮选分离手段。有时还加入调节剂，它可对捕收剂起促进或抑制作用，以达到对混合矿物

作选择性浮选的目的。经常使用的起泡剂有松油、甲酚类、醇类（中等分子量者，一般是五碳至八碳链等）等。

（2） 离子浮选

离子浮选和泡沫浮选不同之处在于，前者没有固体表面润湿的问题；虽然二者皆为利用泡沫分离混合物。在离子浮选中，起泡剂为离子型表面活性剂。表面活性离子在气/液界面上吸附，形成定向离子层。利用这种性质，可以使溶液中的某些物质（离子性的）随所形成的泡沫分离出来。特别是对于浓度很稀、含量很少的物质，其他方法往往不易分离，此法则可得较好的效果。例如，对于含有少量金、银化合物（$KAuCl_4$ 及 $AgNO_3$）的溶液，如加入少量正离子表面活性剂 $C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_2 \cdot HCl$，使之形成泡沫；经分离后发现泡沫中金与银的比例较溶液中大得多。经起泡浮选后，取出泡沫的$[AuCl_4^-]/[Ag^+]$比值则达到80.1。

离子浮选应用于提取海水中的重要元素，可能会是很有前途的。海水中含有许多重要元素如 Cu, Au, Zn, U 等，虽然浓度很低，如果自大量海水中提取这些元素，则其量是相当可观的。因而，对于提取海水中的微量元素，离子浮选法很可能是行之有效的。据报道，海水中仅含有一亿分之一的 Cu 或 Zn 时，利用改进的离子浮选方法，提取率可达 90%以上。

（3）泡沫分离法

实际上，泡沫浮选和离子浮选均属于泡沫分离法。此处介绍的泡沫分离法，是指体系（溶液）本身为表面活性物质的提纯与分离。不同物质有不同的表面吸附能力，是泡沫分离法的根据。所以，应用此法可以分离不同碳氢链长的表面活性剂混合物。链较长者表面吸附能力强，首先出现于泡沫中；以后，随链长减少而依次出现。这与固体的分级结晶及液体的分馏很相似，称之为泡沫分级分离。

（4） 其它

除上述应用外，有关泡沫的问题还很多。常见者，如泡沫灭火。这时-，形成泡沫的量和坚实性决定灭火的效率；除操作工艺外，起泡剂及稳泡剂则为关键。

6. 6. 3 消泡

有些泡沫的产生是不利的，如化工生产过程中的蒸馏操作，如有机液体中产生泡沫，液体就会很容易溢出，而引起火灾。消泡的方法通常有两大类：物理消泡法和化学消泡法。物理消泡法就是改变产生泡沫的条件，而泡沫的溶液的化学成分仍然保持不变的消泡方法，例如可以通过搅拌、改变温度、改变压力等。

化学消泡的基本原则就是采用化学方法消除泡沫的稳定因素。这就是在泡沫中加入化学药品，使之与起泡剂发生化学变化，以达到消泡的目的。从消泡机理看，作为消泡剂的表面活性剂，在液面上应能取代（即挤走）起泡剂分子，所形成的液膜强度很差，不能维持液膜恒定，以达到降低泡沫的稳定性。作为消泡剂的表面活性剂必须具有以下特点：很强地降低表面张力的能力，极容易吸附在表面上，分子间相互作用不强，在表面上排列得疏松。有效的消泡剂还应当在相当长时间内起作用，具有防止起泡剂复原的能力。根据消泡作用的原理，消泡剂大致可以分成以下几类。

① 醇类：是具有分枝结构的醇，如导辛醇、异戊醇等。

②脂肪酸及脂肪酯类，如豆油、蓖麻油等天然油脂是良好消泡剂。

③ 酰胺类：如二硬脂酸酰乙二胺等多酰胺可用于蒸气锅炉内作为防泡剂。

④ 磷酸酯类：磷酸三丁酯是最常用的消泡剂，通常溶于有机溶剂中，应用时把它加到水中使之混溶。

⑤ 有机硅化合物：主要指烷基硅油，它是高效消泡剂，用量少，其消泡效果就很显著，它也能用于非水溶液的消泡。

⑥其他类：各种卤素化合物，如氯化烃、氟化烃、四氧化碳等都可以用作消泡剂，其中用得最多的是含氟有机物。

参考文献

(1) 顾惕人等，表面化学，北京：科学出版社，2001

(2) 胡为柏，浮选，北京：冶金工业出版社，1986

(3) 《选矿手册》编辑委员会，选矿手册，第三卷，第二分册，北京：冶金工业出版社，1993

(4) 王淀佐，胡岳华，浮选溶液化学，长沙：湖南科学技术出版社，1988

(5) 李世丰，张永光，表面化学，长沙：中南工业大学出版社，1991

(6) 龚竹青，理论电化学导论，长沙：中南工业大学出版社，1988

(7) 冯其明，陈荩，硫化矿物浮选电化学，长沙：中南工业大学出版社，1992

(8) 郭鹤桐，刘淑兰，理论电化学，北京：宇航出版社，1984

为带同种电荷的离子或者同种非离子。对 i 种非离子表面活性剂混合溶液，Gibbs 式仍为（7-14）式。

若要求单一种表面活性剂的表面吸附量，则可采用下式：

$$-\left(\frac{d\sigma}{d\ln a_i}\right)_{T,p,a_j} = RT\Gamma_I^{(1)} \tag{7-17}$$

实验中除 i 溶质浓度可变外，其它浓度及条件不变，测定溶液表面张力随 i 表面活性剂活度的变化，即可用（7-1-29）式求得 i 表面活性剂的表面吸附量。

对于不水解的 1-1 型离子表面活性剂，若溶液中有大量无机盐存在，则仍可用（7-17）式求其吸附量。若溶液中没有无机盐，则可采用下式求其吸附量。

$$-\left(\frac{d\sigma}{d\ln a_i}\right)_{T,p,a_j} = 2RT\Gamma_I^{(1)} \tag{7-18}$$

③不同类型的表面活性剂混合物溶液的吸附。对非离子型和离子型表面活性剂混合物溶液，且有过量无机盐，则 Gibbs 式可采用（7-17）形式；若没有无机盐，则吸附式可近似地写作

$$-d\sigma = 2RT\sum\Gamma_{i_m}^{(1)}d\ln a_{i_m} + RT\sum\Gamma_{i_n}^{(1)}d\ln a_{i_n} \tag{7-19}$$

式中，i_m 表示离子型表面活性剂数目，i_n 为非离子型表面活性剂数目。分别计算单个表面活性剂的表面吸附量时，对非离子可采用（7-17）式，而对离子型可采用（7-18）式。

对于阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂的混合溶液，在有无机盐过量存在下，可用：

$$-d\sigma = RT\Gamma_{R+}^{(1)}d\ln a_R + \Gamma_{R-}^{(1)}d\ln a_{R-} \tag{7-20}$$

式中下标 R^+和 R^-分别表示表面活性剂正、负离子，若它们是等摩尔混合，则有

$$-d\sigma = RT(\Gamma_{R+}^{(1)} + \Gamma_{R-}^{(1)})d\ln a_{R+(R-)} \tag{7-21}$$

从而可以求出总吸附量 $\Gamma_{R+}^{(1)} + \Gamma_{R-}^{(1)}$，至于单个表面活性剂的表面吸附量仍可用（7-17）式求得。

除了 Gibbs 吸附等温方程外，描述表面活性剂的表面吸附量与溶液浓度及表面张力之间关系式还有 Langmuir 式：

$$C_2^s = \frac{C_m^s \cdot C_2}{C_2 + a} \tag{7-22}$$

式中，C_2^s 为表面活性剂的表面浓度；C_m^5 为单分子层饱和吸附时的表面浓度；C_2 为吸附平衡时液相浓度；a 为一常数。

⑵ 表面活性剂的吸附能力

根据 Gibbs 吸附方程式(7-14)，实验测定不同表面活性剂浓度 C 下的表面张力σ，并以σ 对 $\log C$ 作图应得一直线，从直线的斜率可求得表面吸附量Γ。当表面活性剂浓度达到一定数值时，表面张力接近常数，即为最低表面张力，相应的状态是表面活性剂

分子在溶液表面上定向紧密地排列呈单分子层。此时所对应的吸附量为饱和吸附量Γ_m。由于Γ_m相当于单位表面积层所具有的表面活性剂摩尔数，所以可按下式计算出每个分子的横截面积A_m，

$$A_m = \frac{1}{\Gamma_m \cdot N_0} \tag{7-23}$$

式中N_0为阿佛加德罗常数，显然，Γ_m值越大，则A_m值越小，这时吸附层越紧密，即表面活性剂的吸附能力越强。

7．1．5．2 在固体表面的吸附

表面活性剂在固—液界面上的吸附强度受下面三个因素影响：①固体表面结构基团的性质，这些性质包括固体表面的带电性，极性或非极性；②作为吸附质的表面活性剂分子的结构，它包括表面活性剂所属类型、亲油基烃链的长短、直链还是支链、脂肪族还是芳香族；③水相的外界环境，包括溶液的pH、电解质含量、有机添加物（如短链的醇、尿素等）的含量以及温度等。由于这类吸附涉及到作为吸附剂的固体、表面活性剂及溶液，所以，由它们共同来决定所发生的吸附机理及吸附能力。

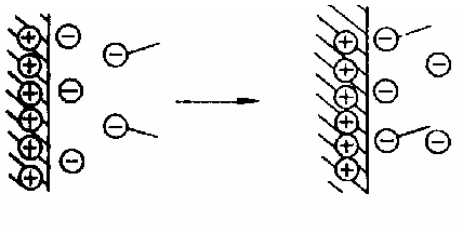


图 7-11　离子交换吸附

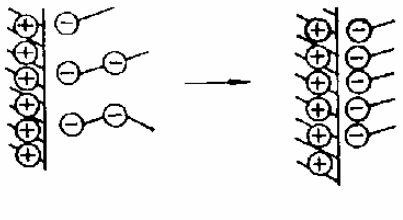


图 7-12　离子对吸附

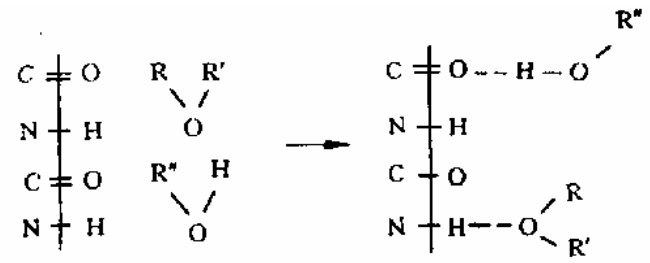


图 7-13　　氢键形成吸附

(1)　吸附类型

当表面活性剂浓度不太大时，在固—液界面上单个表面活性剂离子或分子可能以下面方式进行吸附：

①离子交换吸附。吸附在固体表面上的反离子被同样电性的表面活性剂离子取代(图7-11)。

②离子对吸附。溶液中表面活性剂离子吸附于具有相反电荷的但未被反离子所占据的固体表面位置上(图 7-12)。

③氢键吸附。表面活性剂离子与固体表面极性基团形成氢键而吸附(图 7-13)。④π—电子极化吸附。含富电子芳香核的吸附质分子与固体吸附剂的强正电性位置发生强烈的吸引而导致吸附。

⑤色散力吸附。在表面活性剂和固体表面总存在着色散吸引力。它随着表面活性剂的分子量增加而增大。其重要性不仅在于它能单独成为一种吸附机理，而且它也是其它吸附类型的补充机理。例如，它能说明离子交换吸附机理中表面活性剂离子代替无机离子所产生的显著吸附能力。

⑥憎水键吸附。表面活性剂的亲油基团相互吸引并有从水溶液逃逸的倾向，当这种倾向增大到一定程度，它就可以以聚集态吸附或者与已吸附在固体表面上的其它表面活性剂分子联结而产生吸附。

（2）吸附等温方程

表面活性剂在固—液界面上吸附是非常复杂的，其吸附等温线也有各种形状，但较普遍的形式如图 7-14 所示。当溶液较稀时，吸附量增大得很快，到一定浓度后吸附量达到平衡，吸附等温线上出现水平线。这种类型吸附等温线称为 Langmuir 型等温线。其方程式为 Langmuir 吸附等温方程，如（7-22）式所示，它可以转变成下列形式:

$$\frac{C_2}{C_2^S}=\frac{C_2}{C_m^S}+\frac{a}{C_m^S} \qquad (7\text{-}24)$$

以 C_2/C_2^S 对 C_2 作图，就可以获得直线。直线的斜率为 $1/C_m^S$，而截距为 a/C_m^S。由此可以求得 a 及 C_m^S。Langmuir 吸附等温方程式的使用条件是: ①吸附剂的表面是均匀的；②溶质与溶剂具有相同的分子表面积；③溶液的体相和表面都具有理想行为，即既无溶质与溶质，也无溶质与溶剂分子之间相互作用；④吸附是单分子层吸附，实际表面活性在固—液界面吸附中这些条件都无法实现，表面活性剂分子之间以及水分子之间肯定是有相互作用。尽管如此，许多表面活性剂在固—液界面上吸附等温线仍显示出 Langmuir 吸附形式，这可能是由于这些因素相互抵消之故。

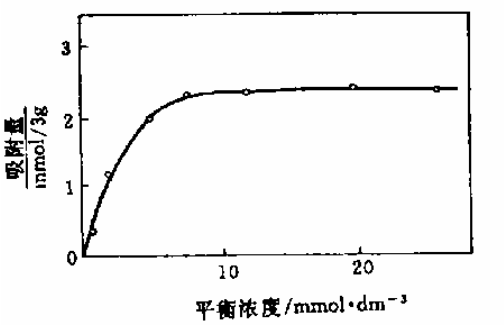


图 7-14　十二烷基羧酸钠在 $BaSO_4$ 上吸附时吸附量与其平衡浓度的关系

除 Langmuir 型等温线外，还有 S 型或台阶型，这可能是由于分子间侧向相互吸引作用所致。也有些出现最大值，这可能是多分子层吸附所致。

7．2　大分子药剂

7．2．1 大分子药剂的分类

一般的有机化合物分子量约在 500 以下，而某些有机化合物如纤维素的分子量很大，由许多结构单元连结而成，这就是大分子化合物。一般把分子量大于 10,000 的物质称为大分子。

浮选中，大分子化合物主要用作絮凝剂、分散剂及抑制剂，如淀粉、聚丙烯酰胺等。由于大分子化合物的分子量很大，分子链较长，具有多个重复结构单元，单个分子大小一般在 1nm~1μ m 之间，与胶体粒子大小相近，表现出一些胶体的性质，但又不完全同于胶体。因此，大分子浮选剂的特性与低分子量浮选剂的性质，有显著不同。

在浮选领域中，浮选剂可按药剂的分子结构与性能、用途及离子类型分类。

7.2.2　大分子药剂的物理化学性质

7.2.2.1 分子量的表示

大分子化合物是由许多结构单元连结而成的，这种结构单元单独存在时往往是小分子的形式，又称为单体或链节。若单体的分子量是 M_0，则大分子的分子量是

$$M = n \cdot M_0 \tag{7-25}$$

式中 n 称为聚合度。

7.2.2.2 大分子溶液的粘度

大分子化合物在纯溶剂中形成稀溶液后，溶液的粘度η 总是比纯溶剂的粘度η_0大，溶液粘度的表示有以下几种。

（1）相对粘度

$$\eta_r = \eta/\eta \tag{7-26}$$

（2）增比粘度η_{sp}

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \eta/\eta_0 - 1 \tag{7-27}$$

（3）比浓粘度η_{red}

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \tag{7-28}$$

（4）特性粘度[η]

$$[\eta] = \lim_{c\to 0}\left(\eta_{sp}/C\right) = \lim_{c\to 0}\left(\frac{1}{C}\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}\right) \tag{7-29}$$

式中 C是溶液的浓度。

特性粘度是外推至无限稀释时溶液的性质，消去了大分子之间相互作用及体积的影响，所以是几种粘度中最能反映溶质分子本性的一种物理量。特性粘度和大分子化合物分子量间有如下经验关系：

$$[\eta] = KM^{a} \tag{7-30}$$

式中 K 和α 为与溶剂、大分子化合物和温度有关的经验常数。

上式表明，随分子量增大和溶液浓度的增加，粘度增大，对于分子量很大的聚丙烯酰胺，即使在低浓度下，也有较高的粘度，如图 7-15 所示。因此，实际使用时，大分子絮凝剂的浓度一般配制在 0.05~0.2%之间。

因此，分子量过大的大分子絮凝剂不仅有溶解度低的缺点，而且粘度较大，在溶液中的运动驰缓，影响其絮凝效果。但另一方面，分子量大，分子链长，桥联作用大，所以，为了改善絮凝剂的性能，需要研制分子量大,而其溶液粘度又较低的大分子絮凝剂。据报导，用一种丙烯酰胺单体和 HLB 值较小的表面活性剂，经油包水型聚合，使用时转变为水包油型，可制得一种分子量大，粘度较低，溶解性能好的大分子絮凝剂[24]。

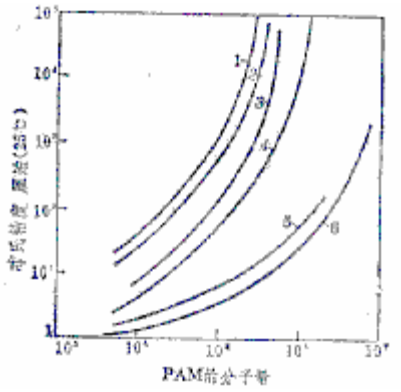


图 7-15　聚丙烯酰胺溶液的粘度和分子量及浓度的关系[24]

1-20%，2-15%，3-10%，4-5%，5-2%，6-1%

7.2.2.3 大分子药剂溶解的特点

① 高聚物的溶解过程比小分子物质的溶解过程要缓慢得多。由于高分子与溶剂分子的尺寸相差悬殊，两者的分子运动速度存在着数量级的差别，因此溶剂分子能很快渗入高聚物，而高分子向溶剂的扩散却非常缓慢。因此高聚物的溶解过程经历两个阶段，首先是溶剂分子渗入高聚物内部，使高聚物体积膨胀，称为溶胀，然后才是高分子均匀分散在溶剂中，达到完全溶解。

② 柔性链高分子溶液的粘度比小分子纯溶剂的粘度要大得多。浓度为 1-2%的高分子溶液的粘度就与一般纯溶剂的粘度有数量级的差别。

③ 高分子溶液是处于热力学平衡状态的真溶液，因此是能用热力学函数来描述的稳定体系，而不是胶体溶液——多相非平衡体系。

④ 高分子溶液的行为与理想溶液的行为相比有很大偏离，偏离的原因是高分子溶液的混合熵比小分子理想溶液的混合熵大很多。

⑤ 高分子溶液的性质存在着分子量依赖性，而高聚物又具有分子量多分散性的特点，因此增加了高分子溶液性质研究的复杂性。

7．2．3 大分子药剂在固体表面的吸附

⑴ 吸附力

大分子药剂分子中常含有-O-，-COOH，$-CONH_2$ 等官能团，在固体表面的吸附同小分子一样，可以通过氢键、静电力、化学键合等发生吸附，从而对其絮凝、分散或抑制性能产生影响。

① 氢键力吸附

聚丙烯酰胺、淀粉、糊精等非离子型大分子药剂分子中含有-OH，$-CONH_2$ 等官能

团，可与固体表面的氧或吸附的氢形成氢键。如聚丙烯酰胺在磷灰石上的吸附，吸附自由能约为-5.75kcal/mol，与氢键能大小相近，表明是靠氢键在固体表面吸附。氢键形成是一些非离子型絮凝剂的主要作用方式。

② 静电力吸附

静电力是一些离子型大分子药剂作用的主要形式。当离子型絮凝剂离子符号与固体表面相反时，易发生吸附。例如，阴离子淀粉易吸附在带正电的赤铁矿表面，阳离子淀粉易吸附在带负电的石英表面，阴离子淀粉在赤铁矿上比在石英表面的吸附量大，阳离子淀粉在石英表面比在赤铁矿表面的吸附量要大。

离子型大分子药剂在固体表面双电层吸附后，常引起固体表面ζ -电位变号，阳离子聚合物使带负电的乳胶粒子的ζ -电位从负变到正，并随分子量的增大，所需用量降低。又如，阳离子聚合物 PAMA 在一定 pH 条件下使石英表面ζ -电位从负变为正，并且当 PAMA 用量较大时，石英表面只出现正电位。

③ 化学吸附

一些大分子药剂含有化学活性较高的官能团，如水解聚丙烯酰胺含—COOH，带羟肟基—C=NOH 的聚丙烯酰胺，带—CSSH⁻的纤维素黄原酸盐等。这些大分子药剂通过这些高化学活性基团与固体表面的化学键合，发生吸附。由于化学键力作用强，选择性好。

例如，用带羟肟基的 PAM 进行锡石—石英分离试验，与阴离子 PAM 相比，沉降物中 SnO_2 回收率提高 20%。这是由于—CONHOH 与 Sn^{4+}阳离子发生化学键合的原故。

磺化聚丙烯酰胺 PAMS 含-SO_3H 基，它在钛铁矿—长石絮凝体系中，对钛铁矿的选择性絮凝作用是由于$-SO_3^-H^+$基团中的键合原子氧的δ 轨道与钛铁矿表面的过渡金属离子 Ti^{4+}和 Fe^{2+}的价电子 d 轨道组成分子轨道，形成了稳定的表面络合物。

因此，在大分子药剂中引入化学活性官能团是提高其作用选择性的重要途径。

⑵ 吸附状态

大分子药剂不同于低分子，它有多个活性官能团，分子链中有多处吸附在固体或溶液表面，由于分子链较长，未吸附的部分卷曲或成环状伸入溶液中，如图 7-16 所示，不能形成紧密定向排列的吸附层。表 7-7 的数据表明，十六烷基聚氧乙烯在溶液表面吸附，每个分子占的面积都大于烷基链的断面积（22Å）。也就是说，它在溶液表面不是紧密定向排列的。象聚丙烯酰胺这样的大分子在固体表面的吸附分数和往往只有 1% 。

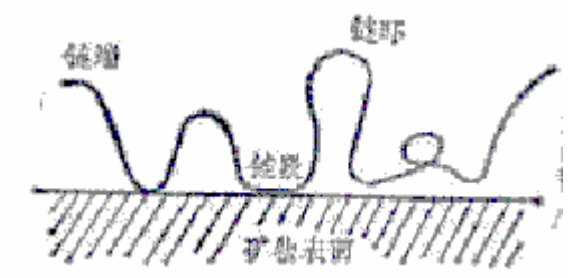


图 7-16 大分子药剂的吸附状态

表 7-7　　十六烷基聚氧乙烯 $C_{16}OEn$ 吸附分子面积

$C_{16}OE_n$	$C_{16}OE_{17}$	$C_{16}OE_{32}$	$C_{16}OE_{44}$	$C_{16}OE_{63}$
$Å^2$	60	80	107	137

7．2．4 大分子药剂的应用

7.2.4.1 抑制

大分子量有机抑制剂与低分子量有机抑制剂相比，分子量大，分子较长或较粗，有的分枝较多，大多是天然产物及其加工产品。常见的这些药剂品种如表 7-8。

大分子量有机抑制剂与小分子抑制剂相比，其中两种作用有特殊意义：

①大分子量有机抑制剂因分子较长大，支叉和弯曲程度较高，不但本身在物料表面形成亲水层，而且能对已经吸附于物料表面的捕收剂疏水膜发生掩盖作用，不必使吸附的捕收剂解吸就能使矿物受到抑制。

②大分子量有机抑制剂大多兼具絮凝作用，使矿粒发生絮凝而改变浮选性质，其机理主要为桥联作用。

大分子量有机抑制剂在矿物表面吸附亲固的主要方式有：在矿物表面双电层中靠静电力吸附，氢键及范德华力吸附，化学吸附和表面化学反应。

表 7-8　　常见大分子量有机抑制剂

类 型	品 种	结 构 特 点		应 用 实 例
		极 性 基	烃架(非极性部分)	
淀粉类	天然淀粉	—O—，—OH	a—甙环单元	玉米、木薯淀粉等，抑制赤铁矿，辉钼矿及脉石矿物等
	阳离子淀粉	—$N^+(CH_3)_2$，—O—	a—甙环单元	抑制硅酸盐脉石矿物等
	阴离子淀粉	—COOH，—O—	同上	抑制赤铁矿及脉石矿物等
	糊精(水解淀粉)	—O—，—OH	同上(分子量较小)	与天然淀粉大致相同
纤维素类	羧甲基纤维素	—COOH(Na),—O—	β —甙环单元	抑制含 Ca, Mg 矿物及矿泥
	羟乙基纤维素	—OH，—O—	同上	同上
	磺酸基纤维素	—SO_3H(Na),—O—	同上	同上
	黄原酸基纤维素	—OCSSH(Na),—O—	同上	抑制硫化矿
聚糖类	天然植物胶	—O—，—OH	各种甙环（多为甘露半乳聚糖）	抑制含 Ca, Mg 矿物及矿泥
	各种改性植物胶	—O—，及其它基团		同上
木质素类	天然木质素	—OH,	—C_6H_4—C_3H_6—	抑制脉石矿物,稀有金属矿分离等
	磺化木质素	—SO_3H(Na,Ca),—OH	同上	同上
	氯化木质素	—Cl，—OH	同上	同上
单宁类	天然烤胶	—COOH，—OH	—C_6H_4—等	同上
	氧化烤胶	同上，及其它基团	同上	同上
	硫化烤胶	同上	同上	同上
	合成单宁	—SO3H2，—Cl 等	同上	同上
人工合成聚合物类	聚丙烯酸	—COOH	—CH_2—链	主要作絮凝剂使用，也用作脉石抑制剂
	聚丙烯酰胺	—$CONH_2$，—COOH	同上	

7.2.4.2 絮凝

(1) 絮凝剂活性基团结构与性能

絮凝剂根据所带极性基性质不同分为阳离子型、阴离子型及非离子型。离子型的絮凝剂与固体表面作用为靠静电力在双电层中吸附，这时固体表面及药剂离子的电性决定作用行为；药剂极性基的化学活性决定对物料作用的选择性和牢固程度；此外在许多情况下絮凝剂的吸附是靠氢键力，这时有关氢键形成的条件也影响到作用的强弱。

有人对方铅矿 PbS, 闪锌矿 ZnS, 黄铁矿 FeS_2；菱锌矿 $ZnCO_3$；石英 SiO_2，方解石 $CaCO_3$ 等几种矿物细颗粒使用絮凝剂进行絮凝沉降试验，所用絮凝剂为:

① 水解聚丙烯腈（Aerofloc R 550），为阴离子型，结构为:

$$-CH_2-\underset{\displaystyle CONH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-CH_2-$$

$-CONH_2$ 与 $-COOH$ 的比例决定于水解程度，对 Aerofloc R550 而言，起作用的主要是—COOH 基;

② 聚丙烯酰胺（Separan NP10），带有—$CONH_2$ 基，难解离成阳离子，为非离子型;

③ 羧基甲基纤维基（Hercules CMC），结构为在多糖链上带有—CH_2COOH 基，为阴离子型;

④ 聚乙二胺（Nalco 600），带—NH_2 基，这是阳离子型的,。

结果显示，按照极性基结构和作用的不同，可分为三种情况:

①靠静电力在双电层中吸附桥连　离子型絮凝剂离子符号与矿物表面电荷符号相反时，易于吸附发生桥连作用，并同时改变矿物表面电荷大小，发生絮凝作用。例如聚乙二胺阳离子絮凝剂对带负电的石英的作用;而阴离子絮凝剂羧甲基纤维素及水解聚丙烯腈则与石英不发生作用。

②靠氢键力吸附桥连　当絮凝剂在矿物表面吸附是通过氢键力时，作用与药剂离子及矿物表面的电性质关系不明显。氢键力对非离子型絮凝剂（若无化学活性基时）常为主要作用方式。如非离子型的聚丙烯酰胺对石英、方解石、黄铁矿、方铅矿等都能有效作用，这里并无明显的化学吸附，主要是靠氢键力和范氏力吸附。

由氢键力作用吸附时，与矿物表面形成氢键的能力有关，例如当石英表面为刚刚劈裂开的新鲜面时，因未受到其它污染，表面生成氢键的能力更强，而破裂已久的陈旧表面，由于完全水化及其它变化，统称之为“老化”，影响生成氢键能力。

絮凝剂分子中形成氢键的基团的能力，不但影响其与矿物表面间的作用，而且分子内基团间氢键的作用也对其性质产生影响。例如阴离子型絮凝剂水解聚丙烯腈分子中含有较多的—COOH 基,在酸性介质中未解离的—COOH 基中的 H 可与其它—COOH 基中的氧形成氢键。当此种分子内及分子间的氢键能力大于与矿物表面余键形成的氢键时，分子内及分子间羧基彼此作用使长链形分子卷曲成团，或几个分子连结缔合成团，从而降低絮凝作用。

③靠化学吸附桥连　絮凝剂中带有化学活性高的基团时，可以在矿物表面发生化学吸附，此时的作用也不太受矿物表面电性质的影响，因为化学吸附力比静电吸附力更高。阴离子絮凝剂带—COOH 的基的 Aerofloc R550 及 Hercules CMC 与 $CaCO_3$ 及 $ZnCO_3$, ZnS 的作用是由于—COOH 与矿物金属离子有较大的化学活性;阳离子絮凝剂

聚乙二胺 Nalco 600 与 ZnS 的作用，也可以认为是—NH_2 基与 Zn^{2+}之间形成配价键的络合物化学吸附。

利用化学力达到絮凝剂吸附桥连的另一有趣发现就是金属阳离子对絮凝剂作用的“活化”现象。一些与絮凝剂极性基化学活性不高的矿物，经过活化作用，可以改善药剂的作用，这与捕收剂作用的活化现象是一样的。例如用铜离子活化石英后，再与带—COOH 基的絮凝剂作用，反应可写成：

$$—SiOH + —COOH + Cu^{2+} = —SiO^{-} \cdot Cu^{2+} \cdot COO^{-} + 2H^{+}$$

与捕收剂的作用相类似的絮凝剂作用的被活化现象，除了金属阳离子作活化剂之外，还可以通过有机抑制剂及捕收剂预先改变矿物表面电性及化学性，来活化絮凝剂的作用，或反过来用絮凝剂活化捕收剂的作用。

⑵ 絮凝剂分子量大小及长链结构与性能

①分子量大小的影响　大分子量的有机絮凝剂，在分子量为 10^5~10^7 范围内，通常分子量愈大，分子链愈长，范氏力增大，同时所带极性基总数目增多，在粒子表面的吸附能力愈强，絮凝效果也愈好。图 7-17 示出的就是这种影响的一般趋势。

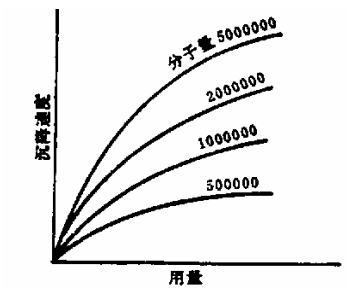


图 7-17　絮凝剂分子量与矿粒沉降速度

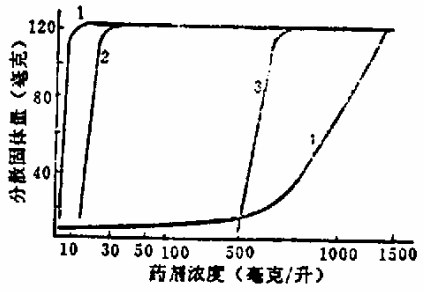


图 7-18　低分子量聚合物 A 对白云石的分散抑制作用（pH=10）

1—聚合物；2—聚磷酸盐；3—水玻璃；4—多糖

与此相反，分子量较小的有机聚合物（例如 10^4 或 10^3 以下时），在矿粒表面吸附后，因链不太长，不但不足以发生桥连作用，而且亲水的或多个带相同符号电荷的极性基团朝向矿粒之外，使矿粒间反而产生斥力不能兼并，发生分散作用。在这种情况下，在一定范围内，聚合物的分子量愈小，分散作用愈好。例如用聚丙烯酸作为铜、铅、锌氧化矿浮选时石灰石、白云石矿泥的抑制、分散剂

时，就呈现这种规律。据分散试验，低分子量的聚丙烯酸对白云石矿泥的分散效果比聚磷酸盐及水玻璃更为强大，如图 7-18。

②聚合物链弯曲性的影响　对于脂肪烃基长链，即所谓“柔性”长链，在链上的各极性基彼此间由于氢键的作用互相联合而使分子卷曲成团状，降低药剂的作用；对于“刚性”的长链，如纤维素、淀粉等长链，则少发生这种情况。例如对方解石的作用在酸性中直链的 R550 不如 CMC，就可能是由于 R550 的—COOH 基在酸性中不解离，氢链较强，发生卷曲之故。

7.2.4.3 分散

一般来说，能够分散微粒悬浮体的药剂都是分散剂。因此分散剂的种类很多。这里仅介绍有机大分子分散剂。

单宁：一种有机高分子聚合物，是多酚化合物与糖类结合的产物。活性基主要是酚上的羟基，此外也有羧酸基及磺酸基。单宁是以它的吸附层产生的空间效应而起分散作用的。单宁的用量小，分散能力很强，能分散许多矿物微粒悬浮体。

木质素类　它是存在于木材、芦苇等天然植物中的高聚物，经过处理后可得磺化木质素，氯化木素等。它主要用于硅酸盐矿物、稀土矿物等的分散。其机理同单宁。

大量的试验结果证明：恰当地使用化学分散剂能使矿粒悬浮体达到很好的分散状态，完全避免互凝和矿泥罩盖现象。

分散剂的作用是极大地增强颗粒间的排斥作用能。增强排斥作用方式为：

（1）增大颗粒表面电位的绝对值以提高粒间静电排斥作用。静电排斥势能 U_{el} 项增大；

（2）通过高分子分散剂在颗粒表面形成的吸附层，产生并强化空间位阻效应，使颗粒间产生强位阻排斥力。空间排斥势能 U_{st} 项增大；

（3）增强颗粒表面的亲水性，以提高界面水的结构化，加大水化膜的强度及厚度，使颗粒间的溶剂（水）化排斥作用显著提高。水化排斥势能 U_{sol} 项增大。

可见，该分散作用的能量模型可以用下式给出：

$$U_T = U_{el} + U_A + U_{st} + U_{sol}$$

式中右端的三个排斥作用能 U_{el}、U_{st} 及 U_{sol} 并不一定同时出现或者同等重要，视分散剂的品种及性质而有所侧重。

碳酸钠及 NaOH 等碱性调整剂通过调节介质的 pH 值使多数矿粒的表面电位向负值增大，可以看作是以调节 U_{el} 为主的分散剂。

单宁的作用明显不同。根据实验测定，单宁并不影响氧化物矿粒（例如 Fe_2O_3，SiO_2 等）的动电位。单宁通过一部分羟基与矿粒结合，另一部分极性基伸向介质与水分子缔合，从而增强了矿粒的亲水性。单宁的分散作用主要是通过它的吸附层增大颗粒表面水化膜的强度，以及明显的位阻排斥作用而实现。可见，单宁是以调节 U_{st} 及 U_{sol} 为主的分散剂。

7．3　无机盐类药剂

7．3．1　分类

7.3.1.1 活化剂

一些无机盐类化合物，如 $Pb(NO_3)_3$、$FeCl_3$ 等，本身不具有捕收活性，但能改善捕收剂的性能增加其对矿物的捕收活性，在矿物加工中将这样一类药剂称作活化剂。

7.3.1.2 抑制剂

无机盐类抑制剂种类较多，作用形式也多种多样。如有效成分为阴离子的有：氟化物、氰化物、铁氰化物、硫化物、铬酸盐、硅酸盐、及磷酸盐等，有效成分为阳离子的

有：锌盐、铁盐、铝盐及钙盐。它们在使用上，常两种或数种共用，组成各种配方，以适应不同的用途。

7.3.1.3 分散剂

常用的无机盐分散剂包括主要起调节 pH 作用的碱及水玻璃、六偏磷酸钠。

pH 调整剂：主要是一些无机碱（如碳酸钠），它们调节矿浆的 pH 值，改变矿物的表面电性。

水玻璃：这是一种应用最广泛的分散剂，是硅酸盐类矿物的良好分散剂和抑制剂。水玻璃的分子式是 $Na_2O.RSiO_2$，其中 R 代表水玻璃的模数。水玻璃作分散剂时，用量稍大，它是以水中存在的 $HSiO_3^-$、H_2SiO_3 等亲水离子（分子）及胶粒吸附在矿粒表面，使矿粒表面电位和水化膜显著增大而起分散作用的。当水玻璃与酸（或碱）配制成酸化（或碱化）水玻璃时，其分散效果显著增大。

六偏磷酸钠：它是一种离子型长链高分子分散剂，有很强的吸附活性，可吸附在许多种矿粒的表面。它的分散能力较强。

碳酸钠及 NaOH 等碱性调整剂通过调节介质的 pH 值使多数矿粒的表面电位向负值增大，可以看作是以调节 U_{el} 为主的分散剂。水玻璃和六偏磷酸钠等常用的典型分散剂在矿粒表面的吸附，既可增加表面电位的绝对值，又使颗粒间出现强烈的位阻效应，同时还因增强矿粒的亲水性而提高粒间水化作用能。

7.3.1.4 氧化还原剂

凡具有获得电子能力的化合物均可用作氧化剂，而具有失去电子能力的化合物均可用作还原剂。氧化剂通常是一些高价态的化合物，如 $KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$ 等。还原剂通常是一些低价态的化合物，如 Na_2S、Na_2SO_3 等。氧化还原剂在矿物分选中用于调整矿浆的电位，其中氧化剂用于提高矿浆电位，而还原剂用于降低矿浆电位。

7.3.1.5 凝聚剂

无机电解质的凝聚作用是在粒子表面双电层中吸附将表面ζ 电位降至不稳电位，使粒子彼此聚凝。组成电解质的离子种类及与粒子表面组成之间的关系，决定聚凝能力的大小，据此可以分为三种情况。

（1）当电解质离子是粒子表面的定位离子时 可吸附于表面双电层内层，对粒子表面ζ 电位的影响显著。对于离子型矿物，定位离子就是组成矿物的离子，因而用与矿物组成有相同离子的电解质，可望有效地发生聚凝作用。

（2）无机酸碱的作用 氢离子和氢氧根离子是氧化物矿物和硅酸盐矿物的定位离子，这时矿物表面电荷受矿浆 pH 值影响很敏感，通过加入酸、碱调节 pH 值可以升高或降低矿粒表面电位或使其变号，从而使矿浆分散或聚凝。

（3）一般电解质 与矿物表面没有化学活性的离子。当离子电荷符号与矿物表面电荷符号相反时，可做为相反电荷离子在双电层外层的扩散层中吸附，中和表面的电位。当溶液中电解质浓度提高时，使扩散层厚度压缩变小，从而降低表面电动电位，促使矿粒发生聚凝加速沉降。

一般电解质对矿粒表面ζ 电位的影响能力，不仅与其浓度有关，而且与电解质的离

子价数有关。离子价数与其聚凝作用能力的关系，有哈地-舒茨（Hardy-Schulz）法则，它表示电解质聚凝能力的聚凝价（或称聚凝值，是使悬浮液开始发生聚凝时的电解质浓度，单位为毫克分子/升）大小与离子价的某次方成反比：

$$C=\frac{1}{\upsilon^n}$$

这里 C 是聚凝价，υ 是离子价数，有人提出对 1，2，3 价离子，聚凝价的比值是 500：10：1，又有人提出为 100：20：1。

7.3.1.6 沉淀剂

凡能与被分离对象发生化学反应而生成难溶物的化合物通称为沉淀剂。如用 Na_2S 沉淀 Cu^{2+}，用 Na_2CO_3 沉淀 Ca^{2+}。

7.3.2 溶液化学行为

多元弱酸强碱盐溶液的平衡 pH 值,可参照 7.1.3 的方法计算。一些结果见表 7-9。这些药剂在浮选中常用作抑制剂、分散剂或活化剂。

如果浮选是在碱性条件下进行，则这些药剂即可用作调整剂，又能控制 pH 值。例如，氧化铜、铅矿硫化浮选要求的 pH 一般在 8~10，用 Na_2S 作硫化剂，即可起到活化作用，又不需另加 pH 调整剂。又如碳酸钠常用作 pH 调整剂、分散剂等。

表 7-9　　常见多元弱酸强碱盐浮选剂溶液的 pH 值

浮选剂分子式	相应酸的 K_1^H	pH					
		浓度 mol/l					
		10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}
Na_3PO_4	$10^{12\cdot35}$	12.6	11.9	11.0	10.0	9.0	8.0
Na_2CO_3	$10^{9\cdot57}$	11.3	10.8	10.2	9.7	8.9	
Na_2S	$10^{13\cdot8}$	12.9	12.0	11.0	10.0	9.0	8.0
Na_2SiO_3	$10^{12\cdot0}$	12.4	11.8	11.0	10.0	9.0	8.0

7．3．3 无机盐在固体表面的作用

7.3.3.1 离子吸附

⑴ 金属离子在氧化物/水界面的吸附

图 7-19 和图 7-20 是金属离子在 SiO_2 表面的吸附结果，吸附百分数显著上升的 pH 值一般早于金属离子形成一羟基络合物和溶液中氢氧化物沉淀的 pH 值。并且，由图 7-19 中对应的 Co(Ⅱ)各水解组分的分布曲线可知，$CoOH^+$ 占总浓度的最大百分数还小于 10%，而吸附百分数接近 100%。Co(Ⅱ)的吸附不能完全归因于 $CoOH^+$ 的吸附。

值得注意的是，金属离子在氧化矿表面的吸附并不能简单地归因于一羟基络合物组分的吸附。

⑵ 无机阴离子与固体表面的静电作用

强酸根阴离子在固体表面的吸附，其吸附量随 pH 值的增加而降低，可以认为是 pH 值增加，固体表面负电位增加，静电斥力增加。

弱酸根阴离子在固体表面的吸附则与其解离常数有关，在吸附量与 pH 关系的等温曲线上出现极大点或拐点的地方，对应于阴离子的酸解离常数。当 pH<pK_a 时，阴离子

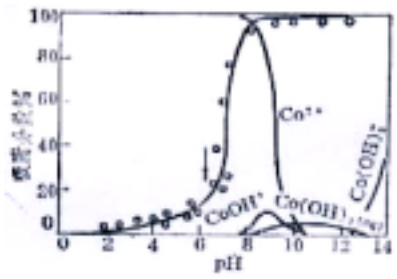


图 7-19　Co(Ⅱ)（1.2×10^{-4}mole/l）在 SiO_2 上的吸附百分数及各组分浓度百分数的计算值与 pH 的关系[7]

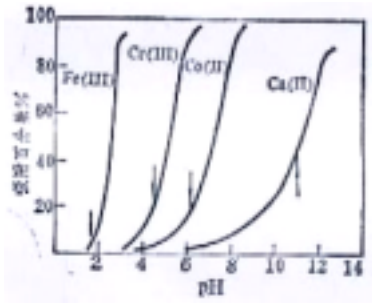


图 7-20　金属离子在 SiO_2 上吸附的等温线[7]

[Fe(Ⅲ)]=1.2×10^{-4}mole·1^{-1}　[Cr(Ⅲ)]=2.0×10^{-4}mole·1^{-1}

[Co(Ⅱ)]=1.2×10^{-4}mole·1^{-1}　[Ca(Ⅱ)]=1.4×10^{-4}mole·1^{-1}

吸附表面积 $75m^2\cdot1^{-1}$

的吸附量随 pH 增大，可认为是适合于吸附的阴离子的浓度增大的原故；pH=pK_a 时，弱酸已有 50%解离成阴离子，吸附量出现最大；pH> pK_a 后，弱酸几乎全部解离成阴离子，与固体表面静电斥力增加，吸附量降低。

对于多元弱酸根阴离子，在吸附等温线与 pH 的关系曲线上，一般在对应于各级解离常数的 pH 值上出现极大点或拐点，其原因可依照一元弱酸讨论，如图 7-21 所示，PO_4^{3-} 在针铁矿上的吸附量虽然随 pH 值的增加而降低，但在 pK_{a1}，pK_{a2}，及 pK_{a3} 处均有拐点。对照磷酸盐的组分浓度对数图可知，当 H_3PO_4 解离成 PO_4^{3-} 占优势后，吸附量急剧下降，可认为此时静电斥力大大增加。

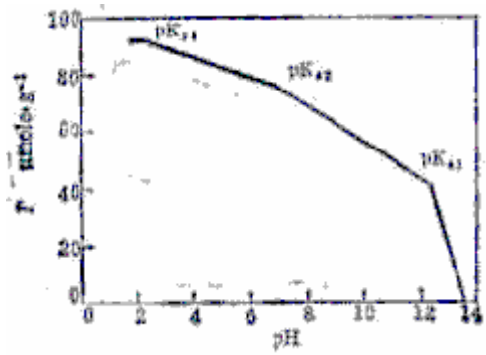


图 7-21 磷酸盐在针铁矿上的吸附

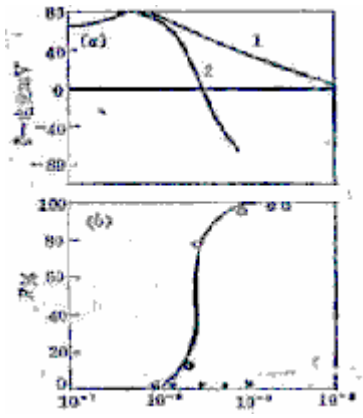


图 7-22　pH=6，电解质对刚玉 ζ-电位的影响

(a) 1-NaCl，2-Na_2SO_4；

(b) pH=6，十二烷基氯化铵浮选刚玉，硫酸钠的活化作用，

纯水中　○10^{-2}mol·$1^{-1}Na_2SO_4$

一价的无机阴离子在固体表面的吸附，一般对表面性质影响不大，如 Cl^-，F^-的吸附对方解石的电泳率及可浮性无多大影响。Cl^-在刚玉表面的吸附，虽然使其表面正ζ -电位降低，但即使在很高浓度下，也不改变其符号。

⑶ 特性吸附

无机阴离子与无机阳离子相比，难以发生水化，因而较易吸附在内赫姆荷兹面，发生特性吸附，特别是多价阴离子。

例如，SO_4^{2-}在低于刚玉的零电点，发生特性吸附，使其ζ -电位变号，并对十二胺的浮选起活化作用（图 7-22）。

⑷ 氢键作用

由于无机酸根大多含有 O、N、F、Cl 等电负性较大的原子，而氧化矿表面又存在 M-OH，所以，在表面羟基与这些原子间形成氢键是有可能的。

7.3.3.2 化学反应

一些无机阴离子，如硅酸根、磷酸根等，除了与固体表面发生静电力作用外，更主要的是它们可通过化学键力与固体表面金属离子发生键合，导致化学吸附或表面反应。图 7-23 表明，在 pH>10 后，萤石表面具有很高的负电位，硅酸也大部分解离成$SiO(OH)_3^-$和$SiO_2(OH)_2^{2-}$，但硅酸的吸附量却显著增大，可归因于萤石表面 Ca^{2+}与$SiO(OH)_3^-$或$SiO_2(OH)_2^{2-}$的反应。

$$Ca^{2+}_{(surf)} + SiO(OH)_3^- \Leftrightarrow Ca^{2+} - SiO(OH)^-_{3(surf)} \qquad (7\text{-}31)$$

$$Ca^{2+}_{(surf)} + SiO_2(OH)_2^{2-} \Leftrightarrow CaSiO_2(OH)_{2(3)(surf)} \qquad (7\text{-}32)$$

绘出硅酸的浓度对数图，见图 7-24。可见当硅酸总浓度为 1.0×10^{-3}mol/l 时，在 pH>10.5，[$SiO_2(OH)_2^{2-}$]可达到 4×10^{-4}mol/l，而萤石溶解产生的[Ca^{2+}]=2.1×10^{-4}mol/l，则

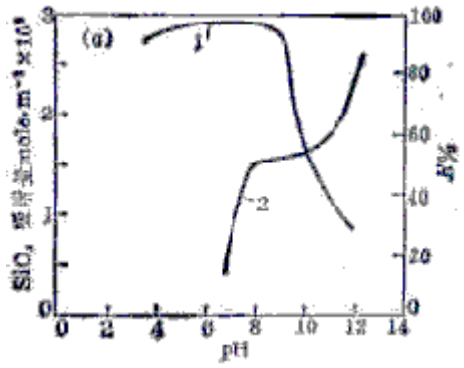


图 7-23 硅酸钠在萤石上的吸附量及对浮选回收率的影响与 pH 的关系[23]

SiO_2 : Na_2O =1.0:1.0 ； 油酸钠 1.0×10^{-5}mole/l^{-1}，SiO_2 初浓度： 萤石 1-1.0×10^{-3}mol/l^{-1}，2-2.4×10^{-4}mol/l^{-1}

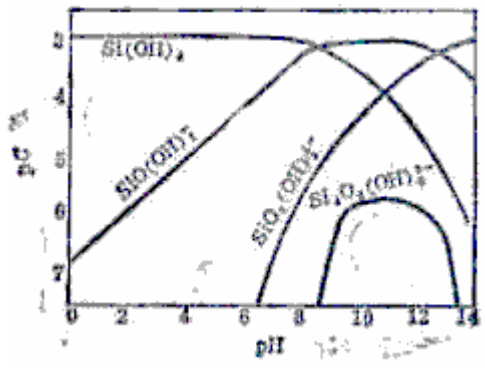


图 7-24 1.0×10^{-3}mol/l^{-1} 硅酸溶液的浓度对数图

$$\left[Ca^{2+}\right]\left[SiO_2(OH)_2^{2-}\right]=8.4\times10^{-8}\rangle K_{SPC_aSiO_2(OH)_2}$$
$$=2.5\times10^{-8}$$

表明 pH>10.5 后，硅酸在萤石表面上吸附量的增加及对浮选的抑制作用，可归于形成表面硅酸钙沉淀。

石灰是黄铁矿浮选的有效抑制剂，一般认为石灰抑制黄铁矿的原因是在矿物表面生成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 亲水薄膜。

黄铁矿表面被氧化，可以这样表示：

$$FeS_2]FeS_2+3\frac{1}{2}O_2+H_2O=FeS_2]FeSO_4+H_2SO_4$$

黄铁矿表面受氧化后与碱作用：

$$FeS_2]FeSO_4+2OH^-=FeS_2]Fe(OH)_2+SO_4^{2-}$$

矿物表面上的 $Fe(OH)_2$ 薄膜可以再被空气氧化，成为 $Fe(OH)_3$：

$$2FeS_2]Fe(OH)_2+\frac{1}{2}O_2+H_2O=2FeS_2]Fe(OH)_3$$

由于 $Fe(OH)_2$ 的溶度积常数为 4.8×10^{-16}，$Fe(OH)_3$ 的溶度积常数为 3.8×10^{-33}，两者都很小，所以容易在黄铁矿表面形成 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe(OH)_3$ 沉淀。

7.3.3.3 电化学反应

无机盐在固体表面的作用，不仅有离子吸附，化学反应，还有电化学反应。如 Na_2S 在黄铜矿表面的作用就与电化学反应有关。

Na_2S 在水溶液中发生下列反应：

$$Na_2S+2H_2O=H_2S+2NaOH \qquad (7\text{-}33)$$
$$H_2S\Leftrightarrow HS^-+H^+ \qquad K_{a1}=10^{-7.02} \qquad (7\text{-}34a)$$
$$HS^-\Leftrightarrow H^++S^{2-} \qquad K_{a2}=10^{-13.9} \qquad (7\text{-}34b)$$

H_2S 与 HS^- 及 HS^- 与 S^{2-} 的分界线，分别为 $[H_2S]=[HS^-]$ 及 $[HS^-]=[S^{2-}]$ 时的 pH 值，

$$\frac{\left[HS^-\right]\left[H^+\right]}{\left[H_2S\right]}=10^{-7.02} \qquad \text{pH=7.02} \qquad (7\text{-}35a)$$
$$\frac{\left[H^+\right]\left[S^{2-}\right]}{\left[HS^-\right]}=10^{-13.9} \qquad \text{pH=13.9} \qquad (7\text{-}35b)$$

组分 S^{2-}、HS^-、H_2S 在溶液中的氧化还原反应及 Eh-pH 关系为（假定总硫组分的浓度为 $[S]_T=10^{-3}mol/l$）：

$$S^{2-}+4H_2O=SO_4^{2-}+8H^++8e \qquad E^0=0.157V \qquad (7\text{-}36a)$$
$$Eh=0.157-0.059\,pH \qquad (7\text{-}36b)$$
$$HS^-+4H_2O\Leftrightarrow SO_4^{2-}+9H^++8e \qquad E^0=0.252V \qquad (7\text{-}37a)$$
$$Eh=0.252-0.066\,pH \qquad (7\text{-}37b)$$
$$H_2S+4H_2O\Leftrightarrow SO_4^{2-}+10H^++8e \qquad E^0=0.303V \qquad (7\text{-}38a)$$
$$Eh=0.303-0.074\,pH \qquad (7\text{-}38b)$$
$$H_2S+4H_2O\Leftrightarrow HSO_4^-+9H^++8e \qquad E^0=0.289 \qquad (7\text{-}39a)$$

$$Eh = 0.289 - 0.066\,pH \qquad (7\text{-}39b)$$

$$H_2S = S + 2H^+ + 2e \qquad E^0 = 01418 \qquad (7\text{-}40a)$$

$$Eh = 0.2303 - 0.059\,pH \qquad (7\text{-}40b)$$

$$HS^- = S + H^+ + 2e \qquad E^0 = -0.065 \qquad (7\text{-}41a)$$

$$Eh = 0.0232 - 0.0295\,pH \qquad (7\text{-}41b)$$

$$S^2 = S + 2e \qquad E^0 = -0.4761 \qquad (7\text{-}42a)$$

$$Eh = -0.3876 - 0.059\,pH \qquad (7\text{-}42b)$$

$$S + 4H_2O = HSO_4^- + 7H^+ + 6e \qquad E^0 = 0.3384 \qquad (7\text{-}43a)$$

$$Eh = 0.3088 - 0.0688\,pH \qquad (7\text{-}43b)$$

$$S + 4H_2O = SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \qquad E^0 = 0.3572 \qquad (7\text{-}44a)$$

$$Eh = 0.3276 - 0.07867\,pH \qquad (7\text{-}44b)$$

SO_4^{2-} 与 HSO_4^- 的分界线由下式确定

$$SO_4^{2-} + H^+ = HSO_4^- \qquad K = 10^{1.91} \qquad (7\text{-}45a)$$

当 $\left[SO_4^{2-}\right] = \left[HSO_4^-\right]$ $\qquad pH = 1.9 \qquad (7\text{-}45b)$

由式 7-35 至 7-45 绘出图 7-25。

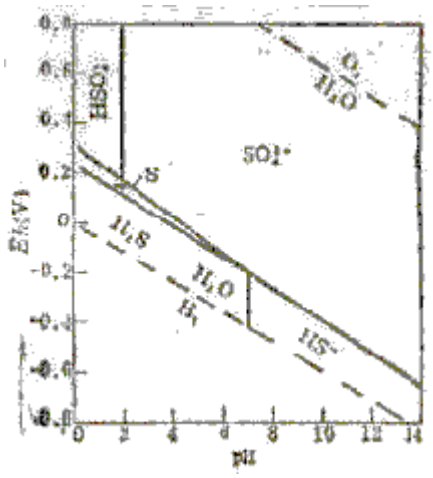


图 7-25　Na_2S 水溶液的 Eh-pH 图

$[S]_T=10^{-3}$mol/l

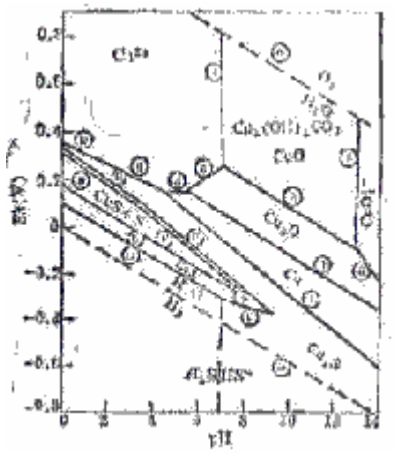


图 7-26　Cu-S-H_2O-O_2-CO_2 体系中 Eh-pH 图

$[S]_T=0.1$mol·l^{-1}，$[Cu]_T=10^{-6}$mol·l^{-1}

已知，Na_2S 起浮选作用的组分是 HS^-，从图 7-25 可看出，要保证 HS^-形成，不仅要使 pH>7.0，而且还须使矿浆电位小于（0.252—0.066pH）V，该图还表明，元素硫形成的区域很窄。

已研究发现，黄铜矿的浮选与矿浆电位有很大关系，一些结果如图 7-27 所示。硫化铜矿一般在氧化气氛中浮选，即在 Eh=0.1~0.6V 之间浮选，若从图 7-26 来看，此时组分是氧化铜矿，应该没有天然疏水性和可浮性。由于形成 SO_4^{2-} 时存在 71.8kcal/mol 的势垒，重新计算会发现，元素 S^0 及 CuS、Cu_2S 稳定的区域都增大。

在氧化气氛中，不加药剂浮选硫化铜，疏水实体或者是元素硫 S^0，或者是由于 CuS 或 Cu_2S 本身是天然可浮的。

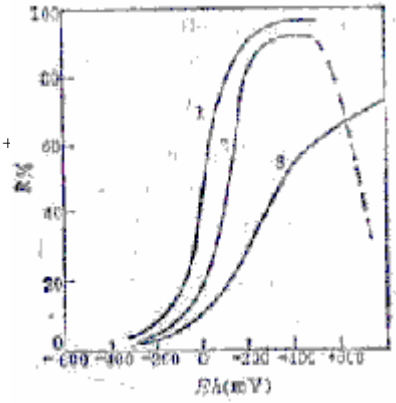
图 7-27 中，黄铜矿在碱性介质中反应为：

$$CuFeS_2 + 3H_2O \rightarrow CuS + Fe(OH)_3 + S^0 + 3H^+$$
$$Eh^0 = 0.547V \qquad (7\text{-}46)$$

在酸性介质中的反应为：

$$CuFeS_2 \rightarrow CuS + Fe^{2+} + S^0 + 2e$$
$$E^0 = 0.293V \qquad (7\text{-}47)$$

即黄铜矿的氧化反应产生元素硫和铜蓝，因而可用图 7-26 及 7-27 讨论其天然可浮性。



与矿浆电位的关系

1- 预先在还原气氛中[13]，
2- pH=8[19]，3—pH=11.0[14]

参 考 文 献

1、 Pearse, M. J. , Reagents in the minerals industry, M. J. Jones and R. Oblatt Editor, 1984, 101

2、 Osborn, D. G. ; Trans. IMM. 87, 1978, C97

3、 Giesekke, E. W. and Harris, P. J. , Reagents in the mineral industry, M. J. Jones and R. Oblatt Editor, IMM, 1984, 227

4、 Arowning, J. S. , Trans. AIME, 235, 1966, 277

5、 Colombo, A. F. et al. Ch. 47, in Flotation-A. M. Gaudin Memorial Vol. 1 1976

6、 Read A. D. 10th IMPC, 1973, Vol. 1, 1-9

7、 Chong, P. and Curthoye, G. , Int. J. Mine. Process. 5 1979, 335-347

8、 王淀佐，浮选剂作用原理及应用，冶金工业出版社，北京 1982

9、 Sresty, G. C. et al. Int. J. Miner. Process. Vol. 6 1980, 303-320

10、Somasundaran, P. and Nagaraj, D. R. , Reagents in the mineral industry, M. J. Jones and R. Oblatt Editor, IMM, 1984, PP. 209

11、Ries, H. E. et al. , J. Appl. Polym. Sci. , 1971, 15, 2023

12、McBain J W, Ford T F, Wilson D A. Kolloid Z, 1937, 78: 1

13、郑 忠，胡纪华编著。表面活性剂的物理化学原理。广州：华南理工大学出版社, 1995

14、Tratar T. Wright W. J Am Chem Soc, 1939, 64: 542

15、田端勇仁等。油化学，1984，33（7）：443

16、王淀佐，胡岳华著。浮选溶液化学。长沙：湖南科学技术出版社，1988

17、朱玉霜，朱建光编著。浮选药剂的化学原理。长沙：中南工业大学出版社，1991

18、Mathai K G, et al. Trams Faraday Soc, 1966, 62 : 750, 759

19、Rosen M J. Surfactants and Interfacial Phenomena. New York: John Wiley and Sons, 1989

20、Appleton, E. A. , J. SA. IMM, 1975, 76, Special Issue

8 化学分离

化学分离法主要是依据物料在化学性质上的差异，利用物质在两相之间的转移来实现物料分离的方法，如沉淀和共沉淀、溶剂萃取、离子交换、色谱法、电泳、膜分离、电化学分离、泡沫浮选、选择性溶解等等。本章主要介绍在物料加工行业中具有广泛应用前景的溶剂萃取、离子交换和膜分离技术。

8．1 溶剂萃取

溶剂萃取分离法是通过物质由一个液相（通常为水相）转移到另一个基本不相混溶的液相（有机相）这一传质过程来实现物质的提取、分离的。它是利用物质在二个互不相溶的液相中（料液和萃取剂）分配特性不同来进行分离的过程。被提取、分离的物质是有机化合物，称为有机萃取，若是无机化合物，称为无机萃取。

在物料加工领域，溶剂萃取主要用于如下几个方面：

① 从矿石的浸出液中提取、富集有价金属。如从铀矿石、铜矿石等的浸出液中提取、富集铀、铜等金属；

② 分离化学性质相近的金属离子。如分离铌钽、分离锆铪、分离钴镍以及分离稀土金属等；

③ 净化工业溶液和处理工业废水。如从镍电解液净化除去铜、铁，处理含重金属离子或有机物的废水等。

生物产品溶液萃取的典型应用主要在两个方面：

①从发酵培养液中萃取化合物（产物）。如微生物细胞发酵期间或者微生物细胞生长时产生的化合物。

② 从生物反应液或生物转化液中萃取产物。如利用不同纯化度的细胞或酶进行生化反应，从未反应的底物中分离反应得到的产物。

8.1.1 溶剂萃取的基本原理

8．1．1．1 溶剂萃取的基本概念

1) 萃取体系

一个萃取体系是由有机相和水相组成，在同一个体系中两相互不相溶或基本不互溶。有机相通常由萃取剂和稀释剂组成。萃取剂就是能够与被萃金属相结合，并以萃合物形式转入有机相的活性有机反应剂。而溶解萃取和改质剂的一种低密度的有机相溶剂称作稀释剂，它是一种不与金属发生作用的惰性溶剂，用来调节萃取剂的浓度，降低有机相的粘度与密度，增加萃合物的溶解度。稀释剂通常是各种低芳烃的烷烃混合物，如煤油。有时为了避免萃取或反萃时产生稳定的乳化或生成第三相，还要往有机相加入一些高碳醇或其它有机化合物，增加萃取剂、萃取剂的盐类或金属萃合物的溶解度。这些有机化合物统称为改质剂。

络合剂是指溶于水相且与金属离子生成各种络合物的配位体，络合剂可分为抑萃络合

剂和助萃络剂两类。加入抑萃络合剂能降低萃取率，因而有时也叫掩蔽剂。如用 TBP 萃取稀土硝酸盐时，可在水相加入乙二胺四乙酸（EDTA），它与金属离子生成有亲水基团的络合物，使这些金属离子不能转入有机相，从而降低了萃取率。加入助萃络合剂能提高萃取率。如用 P350 萃取稀土离子，硝酸根 NO_3^-可与稀土形成中性络合物 $RE(NO_3)_3$，该络合物可被萃入有机相。从而增加了萃取率。

有时使用两种或两种以上萃取剂，其萃取性能超过各个萃取剂单独使用时的效果，这种作用称协萃。如 Lix65N 萃取铜的速度较慢，加入一定数量的 Lix63 萃取剂，可以大大增加萃取速度，减少平衡时间，所以 Lix63 也称动力协萃剂。

盐析剂是指溶于水相不被萃取又不与金属离子络合的无机盐。由于盐析剂的水合作用，吸引了一部分自由水分子，使被萃金属在水相中浓度相对增加，因而有利于萃取。盐析效应一般随离子强度的增加而增大，通常高价离子的盐析效应较大。

2) 萃取与反萃取

当两相接触时，水相料液中被分离的物质部分或几乎全部转移到有机相。由于这种分离过程是在两个液相之间进行的，因此称为液-液萃取，简称为萃取。又由于其中一个液相是由有机溶剂构成，故也称为溶剂萃取。

溶剂萃取通常由下述步骤组成：①萃取剂和含有组分（或多组分）的料液混合接触，进行萃取，溶质从料液转移到萃取剂中；②分离互不相溶的两相并回收溶剂；③萃余液（残液）脱溶剂。其中离开液-液萃取器的萃取剂相称为萃取液（负载有机相），经萃取剂相接触后离开的料液相称为萃取余液（残液）。

有机相的最大负荷能力（即饱和浓度），是指单位浓度萃取剂能够含有金属的极限浓度。被萃取物萃入有机相后，一般需使其重新返回水相，此时可把负载有机相与反萃剂（一般为无机酸或碱的水溶液，也可以是纯水）接触，使被萃取物转入水相，这一过程相当于萃取的逆过程，故称为反萃取。反萃取后，通过分相，分出的水相称为反萃液，有机相可看作再生有机相，重新返回萃取。

3) 溶剂萃取的相比

溶剂萃取的两相，通常是指含有萃取剂（有时还有改质剂）和稀释剂的有机相和含金属离子（或无机酸、碱）的水相。

相比就是在萃取过程中有机相体积与水相体积的比例，通常用 O/A 表示。O 代表有机相体积，A 代表水相体积。在连续萃取过程中，有机相和水相是连续供入的，此时相比就用连续供入的有机相流量与水相流量的比例表示，这又称流比。流比不一定完全等于萃取容器内的相比。

4) 分配系数和分配比

萃取过程中被萃取物在水相与有机相之间的转移是一种可逆过程，进行到一定程度便达到平衡状态。在萃取或反萃取的过程中，“ 平衡 ”都是暂时的，有条件的。当条件变了。原来的平衡就会被打破并建立起新的平衡。比如某一溶质（金属）A 存在于某一溶液中，在一定条件下将该水溶液与一种与之不相溶的有机溶剂以一定的相比接触，平衡后 A 被萃入有机相中，并且在水相和有机相的分配达到平衡，此时 A 在水相和有机相的平衡浓度为

[A]和[$\overline{A}$]。当温度、相比或水溶液中 A 浓度等任何一个条件发生变化，[A]和[$\overline{A}$]都会发生变化，并在新的条件下达到新平衡。

能斯特（Nernst）分配定律认为：当某一溶质在互不相溶的两相分配时，在给定温度下两相达到平衡后，且该溶质在两相中分子量相等（分子形式相同），则该溶质在两相中的浓度比例为常数。即：

$$K_D = \frac{[\overline{A}]}{[A]} \tag{8-1}$$

式中 K_D 为分配系数。严格地说，[A] 和[$\overline{A}$]应是活度而不是浓度。

分配定律只有在低浓度时才是正确的，即适用于接近理想溶液的萃取体系。在这样的体系中溶质和溶剂不发生离解、缔合和溶剂化等化学作用，也就是说溶质在两相中的分子形式必须是相同的。当满足这样的条件时，分配系数为一常数，它与溶质的总浓度和相比都没有关系。简言之，分配定律只适用于稀溶液的简单物理分配体系。例如用四氯化碳萃取砷（III）、锑（III）、锗（III）和汞（II）的卤化物的稀溶液时，就可以应用分配定律，这时分配系数与萃取因数是同义词。

但是在大多数的金属萃取体系中，情况往往比较复杂。首先溶质（金属）在溶液中的浓度比较大，此时分配在两相的溶质只能用活度来表示；其次，在萃取过程中，常常伴随着离解、缔合、络合等化学变化，而且溶质是以与萃取剂形成萃合物的形式进入有机相，因此溶质在两相的分子形式并不相同。所以说这些体系并不完全服从分配定律，因为这些萃取过程的分配属于化学分配。虽然如此，在实际溶剂萃取的研究中仍然采用类似分配定律的公式作为基本公式。这时候溶质 A 在水相和有机相中的浓度，实际上是以各种化学形式进行分配的溶质总浓度。它们的比值以分配比表示：

$$D = \frac{[\overline{A}]}{[A]} = \frac{[\overline{A_1}]+[\overline{A_2}]+[\overline{A_3}]+\cdots\cdots+[\overline{A_n}]}{[A_1]+[A_2]+[A_3]+\cdots\cdots+[A_n]} \tag{8-2}$$

式中 D 为分配比，它表示萃取体系达到平衡时，被萃溶质在有机相中的总浓度与水相中总浓度之比。

分配比不是常数，它随被萃溶质的浓度、水相的酸度、萃取剂的浓度，稀释剂的性质、温度以及其它物质的存在等因素的变化而变化。总之，分配比表示一个实际萃取体系达到平衡后，被萃取溶质在两相的实际分配情况，因之它在萃取研究和生产中有较大的实际意义。

5) 萃取因数（萃取比）

萃取因数定义为溶质进入有机相的总量与该溶质在萃余液中总量之比，通常用 E 表示。这个物理量在用计算法确定流比和理论级数时有用。

若以$\overline{V}$ 和 V 分别表示有机相和水相的体积，$\overline{M}$ 和 M 分别表示溶质在有机相和水相中的平衡浓度。根据定义，萃取因数

$$E=\frac{\text{有机相中总溶质浓度}}{\text{水相中总溶质浓度}}=\frac{[\overline{M}]\overline{V}}{[M]V} \tag{8-3}$$

又因为 $D=\frac{[\overline{M}]}{[M]}$，　　相比 $R=\frac{\overline{V}}{V}$，所以

$$E=DR \tag{8-4}$$

即萃取因数等于分配比与相比的乘积。由式（8-4）可知，萃取因数实际上就是在相比等于 1 时的分配比。萃取因数不是常数，其数值与相比（A/O），萃取剂浓度、温度、pH、溶质在水相和有机相中的络合作用，水相中溶质浓度等因素有关。

6) 萃取率

在溶剂萃取中，除用分配比表示物质被萃取的难易程度外，还常用萃取率表示萃取过程中溶质被萃取到有机相中的份数：

$$\eta=\frac{\text{被萃到有机相中溶质总量}}{\text{原始料液中溶质总量}}\times 100\%$$

$$=\frac{[\overline{M}]\overline{V}}{[\overline{M}]\overline{V}+[M]V}\times 100\%$$

$$=\frac{E}{E+1}\times 100\%=\frac{D}{D+1/R}\times 100\% \tag{8-5}$$

显然萃取率愈高，表明该物质愈易被萃取，或说萃取愈完全。由式 8-5 可以看出，萃取率与萃取因数或分配比和相比有关。分配比越高，相比越大，萃取率越高，也就是萃取越完全。当相比等于 1 时，萃取率的大小完全取决分配比 D。

实际上萃取率（η ）比萃取因数（E）或分配比（D）更有用，就像 pH 值比氢离子浓度更直观一样。例如η 等于 99~100%就可以看出萃取的完全程度，但相应的 E（两种体积相等，也就是 D）却从 99 到无限大，要想在这样的范围估计误差大小是很困难的。分配比用来研究热力学分配平衡特性还是很有用的。

7) 分离系数

在溶剂萃取中，分离系数或叫分离因素是表示两种物质萃取分离难易程度，用β 表示。分离系数等于同一萃取体系内两种物质在同样萃取条件下分配比的比值。即：

$$\beta=\frac{D_A}{D_B} \tag{8-6}$$

根据分配比的定义，上式可以写成：

$$\beta = \frac{[\overline{A}]/[A]}{[\overline{B}]/[B]} = \frac{[\overline{A}][B]}{[\overline{B}][A]} \tag{8-7}$$

式中$[\overline{A}]$、[A]和$[\overline{B}]$、[B]分别为物质 A 和物质 B 在有机相和水相的平衡浓度。

β 值越大（或越小），说明两种物质越容易分离。显然，当 $D_A=D_B$ ，β =1 时，这两种物质就不能采用萃取分离了。

值得注意的是，当萃取剂浓度、组成、水相成分、相比及温度等改变时，β 值就要发生变化。

8) 饱和容量与操作容量

在一定萃取体系中，单位浓度的萃取剂对某种溶质的最大萃取能力，称为这种萃取剂的饱和容量（也称极限浓度）。以单位体积浓度（1V/O）萃取剂的有机相含被萃溶质的浓度（g/l）表示。饱和容量不受料液溶质和酸度以及相比的影响。但同一种萃取剂若水相介质变了，其饱和容量也随之而变化。在实际生产中，萃取剂的负荷能力往往低于其饱和容量，萃取剂这种实际萃取的溶质容量称为操作容量。

在选择萃取剂浓度的设计中，还要引入一个重要参数，即萃取剂的净交换容量（N_{ex}）。它表示某种萃取剂在萃取—反萃过程中传递溶质的能力，即萃取剂的利用率。其表达式：

$$N_{ex} = \frac{\text{有机相操作容量} - \text{再生有机相残留溶质含量}}{\text{有机相的饱和容量}} \times 100\% \tag{8-8}$$

萃取剂的净交换容量越大，说明这种萃取剂的利用率高，反之，利用率低。

9) 萃取的协同效应---协萃

两种或两种以上萃取剂同时萃取某一溶质或其他化合物时，萃取性能优于它们各自萃取的性能之和的效应称协同效应，也称协萃。例如用 P204 从硫酸体系中萃取铀时，添加一定比例的 TPB 后发现，铀的分配比有明显的增加。而在硫酸体系中 TBP 对铀几乎是不萃取的，这说明 TPB 的加入对 P204 萃取铀起了协萃作用。这时 $D_{P204/TBP} >> D_{P204}+D_{TBP}$。相反，若一个萃取体系中，出现 $D_{混} << D_1+D_2$ 时，则称这种效应为反协萃。

10) 萃取平衡等温线

等温下萃取达到平衡时，以水相中金属离子浓度对有机相中金属离子浓度作图，所得的曲线称为萃取平衡等温线。线上每一点都直接表示金属离子在两相中相对应的平衡浓度，由此可求算分配比。图 8-1 所示为经常遇到的几种萃取等温线的形状。大多数的萃取等温线都呈曲线 II 的形状。只有当萃取因数很高的情况下才呈曲线 I 的形状。曲线III称作 S 形等温线，如用胺类萃取剂萃取钒和钼时遇到。出现这种形状的等温线有几个原因，比如有大量不可萃的金属络合物存在或当水相金属浓度很低时，有机相发生聚合作用。无论是哪一种原因，其结果是这种体系不可能获得金属浓度低的萃余液，最后反映出这是个低效率的体系。所以一定要绘制完整的萃取等温线，用以判断体系的效率及溶剂的最大负荷能力。

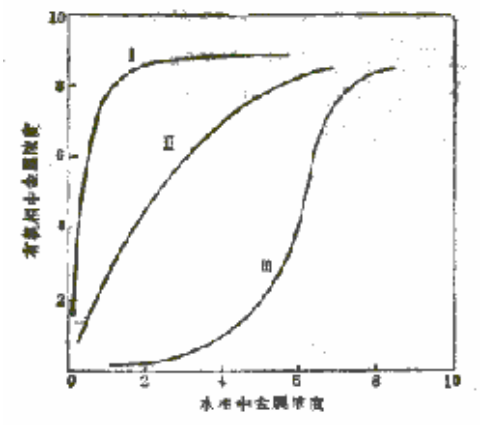


图 8-1 萃取等温线形状

8．1．1．2 影响萃取平衡的因素

1) 温度的影响

萃取平衡是指在恒温恒压下，金属 M 在两相的分配达到平衡，即 M 在两相的化学势相等。

$$\overline{\mu_M} = \mu_M \tag{8-9}$$

金属 M 在每一相中的化学势与活度 a_M 间有如下关系：

$$\mu_M = \mu_M^0 + RT\ln a_M \tag{8-10}$$

$$\overline{\mu_M} = \overline{\mu_M^0} + RT\ln \overline{a_M} \tag{8-11}$$

式中 $\mu_M^0, \overline{\mu_M^0}$ 分别为金属 M 在水相和有机相中的标准化学势，也就是活度等于 1 时的化学势。当萃取达到平衡时，有

$$\mu_M^0 + RT\ln a_M = \overline{\mu_M^0} + RT\ln \overline{a}_M \tag{8-12}$$

$$-(\overline{\mu_M^0} - \mu_M^0) = RT\ln\frac{\overline{aM}}{aM} \quad \text{即}$$

$$\frac{\overline{aM}}{aM} = e^{-(\overline{\mu_M^0} - \mu_M^0)/RT} \tag{8-13}$$

根据分配系数定义

$$K_D = \frac{\overline{a_M}}{a_M} = e^{-(\overline{\mu_M^0} - \mu_M^0)/RT} \tag{8-14}$$

式 8-14 为分配系数与温度的函数关系式。温度不同，萃取的平衡状态也不一样。

2) 萃取剂浓度的影响

料液中金属离子浓度一定，其他条件保持不变，则萃取因数 E 随萃取剂浓度增加而提高，如图 8-2 所示。

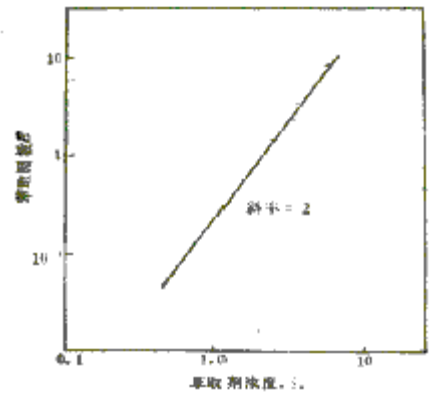


图 8-2 萃取剂浓度对萃取因数的影响

图 8-2 中萃取剂浓度与萃取因数的线方程斜率可经由下式求出。

$$M^{n+} + n\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{MR_n} + nH^+ \tag{8-15}$$

$$K_E = \frac{[\overline{MR_n}][H^+]^n}{[M^{n+}][\overline{HR}]^n} \tag{8-16}$$

当 pH 恒定时，则

$$K_E = \frac{E}{[\overline{HR}]^n} \tag{8-17}$$

或

$$E = K_E[\overline{HR}]^n \tag{8-18}$$

其中 K_E 为平衡常数，式 8-18 取对数得

$$\log E = n\log[\overline{HR}]^n + C \tag{8-19}$$

这就是以 n 斜率的直线方程。其中常数 C 可由图 8-2 的截距求出。实际上斜率 n 即是与萃金属形成萃合物需要的萃取剂分子数。

萃取剂浓度对萃取平衡的影响，也就是通过降低平衡 pH 值实现的。由 8-16 式可导出

$$-\log[H^+] = pH = \frac{1}{n}\log E - \frac{1}{n}\log K_E - \log[\overline{HR}] \qquad (8\text{-}20)$$

如果金属离子浓度、pH 值和相比都固定，则由于萃取剂浓度增加，被萃取的金属也将增加，结果必然影响分配曲线的位移。如图 8-3 那样。

假定原来体系的 $pH_{1/2}$ 为 3.5，如 E-pH 图中实线所示，其相应的萃取因数 E 为 1。由于萃取剂浓度增加，就会萃取更多的金属，然而体系的金属量是固定的，因此在这种 pH 值的 E 必然增加。比如增加到 5，恰好落在高萃取浓度的曲线上，如虚线表示。所以说，

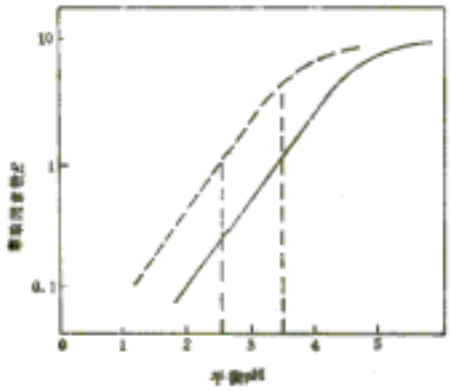


图 8-3　萃取剂浓度对萃取的影响

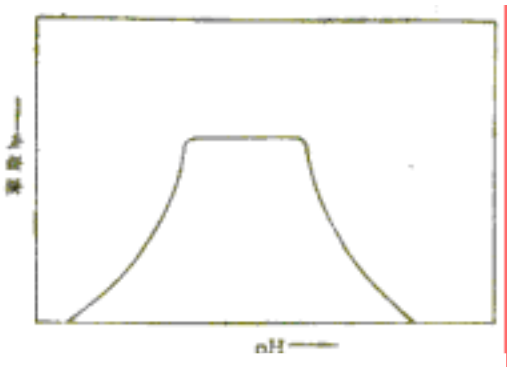


图 8-4　　pH 对萃取金属率的影响

萃取剂浓度的增加可以降低平衡 pH 值，反之则会使平衡 pH 升高。当然，上述影响，只适应用在萃取剂浓度范围不太大的情况。

3) pH 的影响

螯合萃取剂或酸性萃取在萃取金属过程中都放出氢离子

$$M^{n+} + n\overline{HR} \Leftrightarrow \overline{MR_n} + nH^+ \qquad (8\text{-}21)$$

萃取的金属越多，产生的氢离子越多。结果使体系的 pH 降低，从而降低了金属的萃取效率。由式 8-20 看出，当固定萃取剂浓度，要想增加金属的萃取率只有提高 pH 值。一般来说，pH 值对于萃取率都有个最佳值。

图 8-4 示出了 pH 对萃取率的一般影响趋势。可以看出，pH 值低，金属萃取率下降，这是由于萃取剂的质子化作用造成的（即萃取剂不能离解）;pH 过高金属萃取率同样下降，这是金属离子已发生水解，而这种水解产物是不能被萃取的。酸性和螯合萃取剂的萃取效率受 pH 值的影响最大，总的来说，当被萃金属在接近其水解 pH 时萃取率最大，羟酸萃取剂更是如此。

4) 水相组分的影响

水相的组分通常是指水相中存在的阴离子，它的类型和浓度往往会影响金属的萃取效率。一般来说，水相中金属离子通过络合物作用生成的中性络合物，是不能被阴离子或阳离子萃取剂萃取的，那些不可萃的金属阴离子络合物或离子缔合物在水相中生成的条件与

水相的阴离子类型和浓度有关。与此相反，水相中金属络合物是电中性的就很可能被中性萃取剂或溶剂化萃取剂所萃取。

5) 金属离子浓度的影响

当萃取剂浓度一定时，水相金属离子浓度对萃取平衡的分配比产生影响。萃取平衡时，游离萃取剂的浓度为

$$(\overline{HR})_F = (\overline{HR})_T - (\overline{MR_n}) \qquad (8\text{-}22)$$

其中 $(\overline{HR})_T$ 表示萃取剂的总浓度，$(\overline{MR_n})$ 为与金属形成萃合物的萃取剂浓度。如果体系中金属离子浓度增高，在其它条件不变的情况下，就意味 $(\overline{MR_n})$ 增多，结果 $(\overline{HR})_F$ 减少，分配比 D 也就会相应下降。直到萃取剂完全饱和或几乎饱和，这时如果体系和条件不变，继续增加金属离子浓度，这种影响也就越加明显。所以在实际操作时，就要考虑变更操作条件，如采取适当提高萃取剂或提高 O/A 相比等来消除或减弱这些影响。

8.1.2 萃取剂、稀释剂、改质剂

8.1.2.1 萃取剂的分类

萃取剂的分类方法有多种，至今没有完全统一。由于萃取剂是一类有机化合物，因此按有机化合物本身的性质或结构特点进行分类，可能比较合理。常用工业金属萃取剂可分为中性萃取剂、碱性萃取剂、酸性萃取剂和螯合萃取剂四大类，见 **7.1.1.2**。

8.1.2.2 稀释剂的作用与一般要求

在萃取过程中很少使用 100%的纯萃取剂，而是按照需要通过添加某种惰性溶剂配成一定浓度的有机溶液使用。能溶解萃取剂且与被萃物没有化学结合的惰性溶剂称为稀释剂。在实际生产中应选择一些来源充足，价廉的溶剂作为稀释剂。常用的稀释剂有煤油、200#溶剂油、辛烷、庚烷、苯、甲苯、二乙苯、氯仿和四氯化碳等。

在萃取过程中，稀释剂的作用主要有：

①改变萃取剂的浓度，以便调整与控制萃取剂的萃取和分离能力。

②溶剂化作用。溶质和溶剂相互作用叫做溶剂化。同一萃取剂在不同稀释剂中的萃取能力往往不同，本质上是稀释剂对萃取剂的溶剂化作用造成的。

③增大萃合物在有机相中的溶解度。某些萃合物分子中若含有水分子，则极性大的稀释剂通过与水分子的作用，可使萃合物在有机相中的溶解度增大。

④改善有机相的物理性能，如降低萃取剂的粘度增加其流动性；改变有机相的密度，扩大它与水相的密度差，有利于两相的分离澄清。

在溶剂萃取中稀释剂是溶解萃取剂和改质剂的有机溶剂，它在有机相的组成中占有很大比例（除极少数不稀释的萃取剂外，）因此它必须满足以下要求：（1）能与萃取剂或改质剂很好地互溶，对金属萃合物有高的溶解度；（2）在操作条件下化学稳定性好；（3）较高的闪点和较低的挥发性；（4）在水相中的溶解度小；（4）表面张力低，密度和粘度小：

（6）价格便宜，来源广泛，毒性小。

8.1.2.3 稀释剂对萃取剂萃取性能的影响

一般认为稀释剂是性情溶剂，它只起溶解萃取剂、降低萃取剂的粘度（通常萃取剂的粘度都比较大）、按照需要的浓度配制有机相、减少萃取过程形成乳化的趋势并改善溶剂的分散与聚结等作用，而对萃取剂的萃取性能无实质性的影响。事实并非如此，稀释剂的组成、介电常数等对萃取剂的最大负荷能力、操作容量、动力速度、金属离子的选择性以及相的分离都有影响。

(1) 稀释剂的极性　稀释剂的极性往往会影响到金属的萃取率，特别是对中性和碱性的影响更大。这种影响主要是在有机相中生成萃取剂-稀释剂络合物，从而降低“游离”萃取剂的浓度。

(2) 稀释剂介电常数　一般而论，介电常数高的稀释剂常会使金属的分配比降低。对于大多数酸性萃取剂来说，介电常数在 2~4 之间的稀释剂对所有金属的可萃性的影响不显著。如对铁、铅、钙、锶、钡、镁和钯的萃取无甚影响，只是在介电常数最高的丁醇为稀释剂时才会降低锌和汞的可萃取性，介电常数增大到 16.1 时才会降低铁、钴、锰的可萃取性，在最高的介电常数下才会影响铜的可萃性。

(3) 稀释剂的组分　稀释剂中芳烃或烷烃的含量，对不同的金属萃取体系的影响十分惊人。如用 D2EHPA 从硫酸介质中萃取稀土时，稀释剂中烷烃的含量对其萃取因数的影响非常大。铜的螯合萃取剂也具有相似的影响。

(4)溶解度参数　溶解度是用以表征稀释剂分离与溶剂混合物的其它组分的分离（萃取剂和金属萃合物）形成稳定的均相混合物的程度，其量度由溶解度参数δ 表示。

8.1.2.4 改质剂的影响

在用酸性或碱性如胺类和磷类萃取剂的萃取过程中，通常会出现两层有机相，介于水相和上层有机相之间的有机相称为第三相，它主要含有萃取剂与金属形成的络合物，其密度介于有机相和水相中间。形成第三相的原因很多，但归根到底是萃合物在有机相的溶解度问题。故凡是加到有机相中能消除第二有机相的试剂就称作改质剂。

经常用的改质剂是醇类（异癸醇，二乙基已醇，p-壬基酚）或 TBP。改质剂的用量一般在 2%~5%（体积），但也可能会用 20%左右。在萃取剂浓度高的情况下，用量会更多。有些萃取体系如羧酸-煤油，螯合萃取剂-稀释剂的混合物很多时候不用加改质剂。

目前商业应用的铜萃取剂大都是螯合萃取剂，它们的活性基与金属离子络合反应速度比阴离子和中性萃取剂慢，所以一般都要加入一种能提高萃取速度的试剂，这就是动力协萃剂，如 Lix63、琥珀璜酸钠、壬基酚、高碳醇、异癸醇等（后三种也是三相抑制剂）。在 Lix65N 中加入 1V/OLix63 即组成 Lix64N，其萃取平衡时间就可以从 10min 缩短 2min。琥珀璜酸钠是羟肟萃取剂的另一种动力协萃剂，只要加入 0.05~1.3%就能提高萃取速度和提高铜铁的分离系数。但添加量超过 0.5%就会影响澄清速度，超过 1.3%时还会产生稳定乳化物。故水相 pH 在 1~2.5 范围内时，添加量以 0.1~0.5%为宜。

8.1.3 萃取方式和过程计算

工业生产中萃取操作一般应包括下面三个过程：①混合，料液和萃取密切接触；②分离，萃取相与萃余相分离；③溶媒回收，萃取剂从萃取相（有时也需从萃余相）中除去，并加以回收，因此在萃取流程中必须包括混合器、分离器与回收器。

萃取操作流程可分为批和连续，单级和多级萃取流程，后者又可分为多级错流萃取流程和多级逆液萃取流程，以及两者结合进行操作的流程。

8.1.3.1 单级萃取

1) 单级萃取一般流程

单级萃取是液-液萃取中最简单的操作型式。一般用于间歇操作，也可以进行连续操作。它是只用一个混合器和一个分离器的萃取操作，将料液 F 与萃取剂 S 一起加入萃取器内，并用搅拌器加以搅拌，使两种液体均匀混合，在萃取器（即混合器）内产物由一相转入另一相。经过萃取以后的溶液流入分离器，分离得到萃取相 L 和萃余相 H。最后将萃取相送入回收器，在回收器中将溶剂与产物进一步分离，经回收后溶剂仍可作为萃取剂循环使用，留下的溶液即为萃取产品（产物）。其流程见图 8-5。

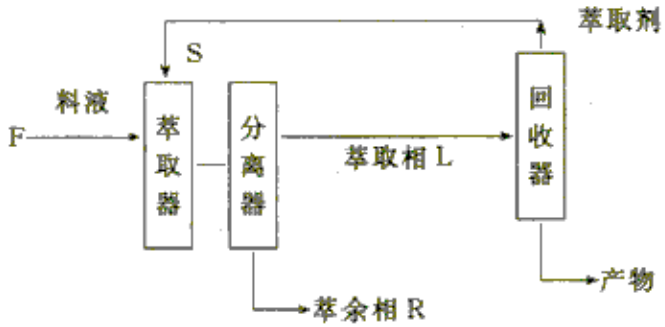


图 8-5 单级萃取流程示意图

2) 单级萃取过程计算

在进行单级萃取过程的计算时，首先要建立两个关系式，即平衡关系式和溶质质量衡算关系式。

对于稀溶液，平衡关系式可以表示为：

$$X=K_D Y \tag{8-24}$$

式中　X 为溶质在萃取溶剂中的浓度；Y 为溶质在进料溶剂中的浓度。

溶质的质量平衡公式可写成：

$$HY_F+LX_F=HY+LX \tag{8-25}$$

式中　Y_F 为料液（重相）中溶质的浓度；X_F 为萃取溶剂（轻相）中溶质的浓度，一般新鲜萃取剂溶剂中不含溶质，即 $X_F=0$；H 及 L 分别为重相（水相）和轻相（有机相）的体积，可认为是常数。

从式（8-24）及式（8-25）可以解出萃取操作达到平衡时，溶质在两相中的浓度：

$$X=K_DY_F/(1+E) \tag{8-26}$$

$$Y=Y_F/(1+E) \tag{8-27}$$

式中 E 为萃取因子。显然，当 K_D 值很大时，大部分溶质会转移到萃取溶剂中去。

单级萃取过程的收率或称萃取率由下式定义得到：

$$\eta=\frac{LX}{HY_F}=\frac{E}{1+E} \tag{8-28}$$

未被萃取分率为：

$$\varphi=\frac{1}{1+E} \tag{8-29}$$

8.1.3.2 多级错流萃取

1) 多级错流萃取流程

多级错流萃取是由几个萃取器串联组成，料液经第一级萃取（每级萃取由萃取器与分离器所组成）后分离成两个相；萃余相流入下一个萃取器，再加入新鲜萃取剂继续萃取；萃取相则分别由各级排出，混合在一起，再进入回收器回收溶剂，回收得到的溶剂仍作萃取剂循环使用，见图 8-6。

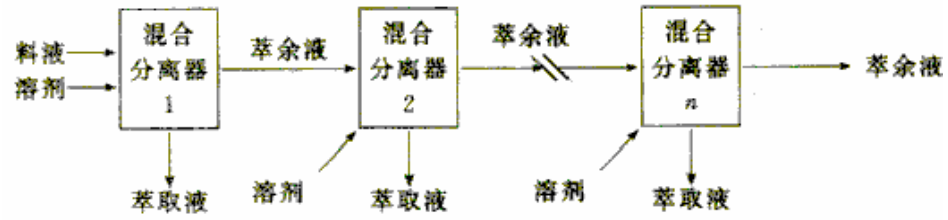


图 8-6 多级错流萃取系统

2) 多级错流萃取过程计算

首先，溶质在两相中的分配服从分配定律。设各级萃取中溶剂的用量相等，则第一级的物料衡算式为：

$$HY_F + L(0) = HY_1 + LX_1 \tag{8-30}$$

因为 $X_1=K_0Y_1$，所以 $HY_F = HY_1 + LK_DY_1$

则：

$$Y_1=\frac{Y_F}{1+E} \tag{8-31}$$

对于第二级，依照上述方法，同样得到：

$$Y_2=\frac{Y_F}{(1+E)(1+E)} \tag{8-32}$$

同理，对第 n 级，可得到：

$$Y_n = \frac{Y_F}{(1+E)\times(1+E)\times\cdots(1+E)} = \frac{Y_F}{(1+E)^n} \tag{8-33}$$

解方程式可求出理论级数 n，为：

$$n = \frac{\lg\dfrac{Y_F}{Y_n}}{\lg(1+E)} \tag{8-34}$$

过程的萃取分率或收率为：

$$\eta = \frac{(1+E)^n - 1}{(1+E)^n} \tag{8-35}$$

而未被萃取分率为：

$$\varphi = \frac{HY_n}{HY_F} = \frac{1}{(1+E)^n} \tag{8-36}$$

8.1.3.3 多级逆流萃取

1) 多级逆流萃取流程

在多级逆流操作中，包括若干萃取级，料液与溶剂分别从两端加入，萃取相与萃余相逆流流动，操作连续进行。其流程如图 8-7 所示。

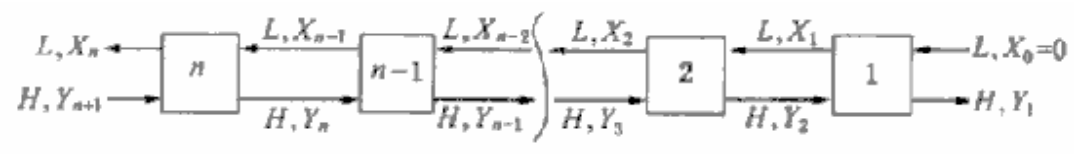


图 8-7 理想化的多级逆流萃取过程

2) 多级逆流萃取过程的计算

多级逆流萃取操作的每一级也需要用一个平衡线方程和一个线方程来描述。对于第 i 级，平衡线及操作方程分别为：

$$X_i = K_0 Y_i \tag{8-37}$$

$$HY_{i+1} + LX_{i-1} = HY_i + LX_i \tag{8-38}$$

对于第 1 级，由于 $X_0=0$，可以解得：

$$Y_2 = (1+E)\ Y_1 \tag{8-39}$$

对于第 2 级　　$Y_3 = (1+E)\ Y_2 - EY_1 = (1+E+E^2)\ Y_1$　　(8-40)

依此类推，对于第 n 级

$$Y_{n+1}=（1+E+E^2+\cdots+E^n）\ Y_1 \qquad (8\text{-}41)$$

或
$$Y_{n+1}=\left(\frac{E^{n+1}-1}{E-1}\right)Y_1 \qquad (8\text{-}42)$$

式（8-42）表示了加料浓度 Y_{n+1} 与最终离开系统的废液中溶质浓度 Y_1 之间的关系。只要知道萃取因子 E 和级数 n；就可以进料浓度 Y_{n+1} 计算出废液中溶质的浓度 Y_1。同样多级逆流萃取过程的萃取分率η 为：

$$\eta=\frac{LX_n}{HY_{n+1}}=E\left(\frac{Y_n}{Y_{n+1}}\right)=\frac{E^{n+1}-E}{E^{n+1}-1} \qquad (8\text{-}43)$$

未被萃取分率为：

$$\varphi=\frac{E-1}{E^{n+1}-1} \qquad (8\text{-}44)$$

8．2 离子交换法

离子交换剂是一类能与其他物质发生离子交换的物质，分为无机离子交换剂（如沸石）和有机离子交换剂。有机离子交换剂是一种合成材料，又称离子交换树脂。根据物质的酸碱度、极性和分子大小的差异，用于分离吸附有价值的离子。离子交换技术长期以来用于水的处理，食品、生物制品的提取精制及金属的回收。在生物工业中，离子交换剂广泛用于抗生素、氨基酸、有机酸等工业。用离子交换法分离提纯各种生物活性代谢物质具有成本低，工艺操作方便，提炼效率较高，设备结构简单，以及节约大量的有机溶液等优点。但是，离子交换法也有缺点。首先是不一定能找到合适的树脂，其次是生产周期长，生产过程中 pH 值变化较大。本节主要介绍离子交换的基本理论和应用。

8．2．1 离子交换原理及分类

8．2．1．1 离子交换原理

离子交换树脂是一种不溶于酸、碱和有机溶剂的固态高分子材料。它的化学稳定性良好，且有一定孔隙度。其巨大的分子可以分成两部分：一部分是不能移动的，多价的高分子基团，构成树脂的骨架，使树脂具有上述的溶解度和化学稳定的性质；另一部分是可移动的离子，称为活性离子，它在树脂的骨架中进进出出，就发生离子交换现象。或者说，离子交换树脂是一类带有官能团的网状结构的高分子化合物，其结构由三部分组成：不溶性的三维空间网状骨架，连接在骨架上的官能团和官能团所带的相反电荷的可交换离子。根据树脂所带的可交换的离子性质，离子交换树脂大体上可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。当树脂浸在水溶液中时，活性离子因热运动，可在树脂周围的一定距离内运动。树脂内部有许多空隙，由于内部和外部溶液的浓度不相等（通常是内部浓度较高）。存在着渗透压，外部水分可渗入内部，这样就促使树脂体积膨胀。把树脂骨架看作是一个有弹性的物质，当树脂体积增大时，内架的弹力也随着增加，当弹力大到和渗透压达到平衡时，

树脂体积就不再增大。内架上的活性离子在水溶液中发生离解，可在较大的范围内自由移动，扩散到溶液中。同时，在溶液中的同类型离子，也能从溶液中扩散到骨架的网格或孔内。当这两种离子浓度差较大时，就产生一种交换的推动力，使它们之间产生交换作用，浓度差越大，交换速度越快。利用这种浓度差的推动力使树脂上的可交换离子发生可逆交换反应。离子树脂的交换反应与溶液中的装置反应相似。

离子交换树脂的可交换的官能团中的活性离子决定此树脂的主要性能，因此，树脂可以按照活性离子分类。如果活性离子是阳离子，即这种树脂能和阳离子发生交换，就称为阳离子交换树脂；如果是阴离子，则称为阴离子交换树脂。

阳离子交换树脂是一类骨架上结合磺酸（—SO_3H）或羧酸（—COOH）等酸性官能团的聚合物。将此树脂浸于水中，交换基部分如同普通酸那样发生电离，电离程度决定了树脂的酝酿性强弱所以分为强酸性、弱酸性阳离子交换树脂。

阴离子交换树脂是一类骨架上结合有季铵基、伯胺基、仲胺基、叔胺基的聚合物。将此类树脂浸于水时，交换基部分也可发生电离。依电离不同分为强碱性、弱碱性阴离子交换树脂，通常以 R 表示树脂的骨架部分。

8. 2. 1. 2 离子交换树脂分类

1) 强酸性阳离子树脂 这类树脂含有强酸性基团，如磺酸基—SO_3H，能在溶液中离解 H^+而呈强酸性。反应简式为：

$$R\cdot SO_3H \Leftrightarrow R\cdot SO_3^- + H^+ \qquad (8\text{-}45)$$

树脂中的 SO_3^- 基团能吸附溶液中的其他阳离子如：

$$R\cdot SO_3^- + Na^+ \Leftrightarrow R\cdot SO_3Na \qquad (8\text{-}46)$$

这两个反应，使树脂中的 H+与溶液中的阳离子互相交换。强酸性树脂的离解能力很强，在酸性或碱性溶液中都能离解和产生离子交换作用，因此使用时的 pH 没有限制。

以磷酸基—$PO(OH)_2$ 和次磷酸基—PHO(OH)作为活性基团的树脂具有中等强度的酸性。

树脂在使用一段时间后，要进行再生处理，即用化学药品使离子交换树脂的官能团回复原来状态再次使用。强酸性阳离子树脂是用强酸进行再生处理，此时树脂放出被吸附的阳离子，再与 H^+结合复原。

2) 弱酸性阳离子树脂 这类树脂含有弱酸性基团，如羧基—COOH、酚羟基—OH，能在水中离解出 H^+而呈弱酸性，反应简式为：

$$R\cdot COOH \Leftrightarrow R\cdot COO^- + H^+ \qquad (8\text{-}47)$$

R·COO^-能与溶液中的其他阳离子吸附结合，而产生阳离子交换作用。这类树脂由于离解性较弱，在低 pH 值下，难以离解和进行离子交换，只能在碱性、中性或微酸性溶液中发挥作用（R—COOH 应在 pH>6 的溶液中操作，R—OH 应在 pH>9 的溶液中操作）。这类树脂也是酸进行再生。

3) 强碱性阴离子树脂 这类树脂含有强碱性基团，如季铵基—NR_3OH，能在水中离解出—OH^-而呈碱性,反应简式为:

$$R \cdot NR_3OH \Leftrightarrow R \cdot NR_3^+ + OH^- \tag{8-48}$$

树脂中的离解基团能与溶液中其他阴离子吸附结合,产生阴离子交换作用，这类树脂的离解性很强，使用的 pH 范围没有限制，再生一般用强碱（如 NaOH）进行。

4) 弱碱性阴离子树脂 这类树脂含有弱碱性基团，如伯胺基（—NH_2）、仲胺基（—NHR）或叔胺基（—NR_2），它们在水中能离解出 OH^-而呈弱碱性，反应简式为：

$$R \cdot NH_2 + H_2O \Leftrightarrow R \cdot NH_3^+ + OH^- \tag{8-49}$$

树脂中的离解基团能与溶液中其他阴离子吸附结合，产生阴离子交换作用。和弱酸性一样，这类树脂的离解能力较弱，只能在低 pH 值（如 pH1~9）下工作，可以用 Na_2CO_3、NH_4OH 等进行再生。

5) 两性离子交换树脂 将两种性质相反的阴、阳离子交换官能团连接在同一树脂骨架上，就构成两性树脂。这种树脂骨架上的两种类型官能团彼此接近，在与溶液里的阴阳离子交换以后，只要通过水，稍稍改变体系的酸碱条件即可发生相反的水解反应，恢复树脂原来的形式。还有一种叫蛇笼树脂，与两性树脂相似，它适宜于从有机物质（如甘油）水溶液吸附盐类，再生时用大量水洗，就可将吸着离子洗下来。

6) 选择性离子交换树脂 这类树脂又叫螯合性离子交换树脂，它与金属离子形成螯合物基团，是一种对某些离子的特殊选择性的树脂，其选择性高于一般的强酸性和弱酸性树脂。树脂内如含有可与其中某一离子生成螯合物的有机分子基团，则在交换中可以选择性地优先与这种离子结合。利用这种选择性反应，可制备含某一金属离子的树脂来分离含有些官能团的化合物。

8.2.2 离子交换过程的理论基础

8.2.2.1 离子交换平衡

离子交换反应是可逆反应，但是，这种可逆反应并不是在均相溶液中进行，而是在固态的树脂和水溶液接触的界面间发生的，见图 8-8。

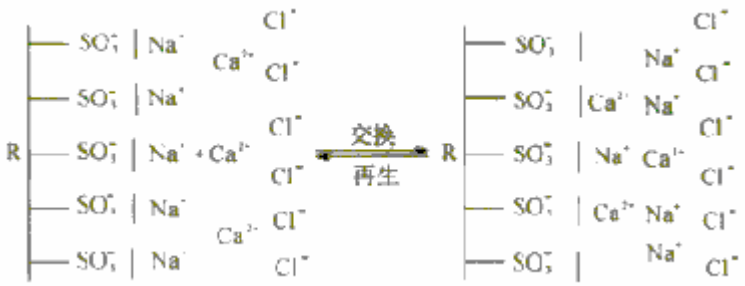


图 8-8 离子交换反应的界面过程

在水溶液中，离子交换是由于树脂上的官能团 B^+与溶液中的同类型离子 A^+之间的浓度差推动着它们之间的交换，当这种交换反应进行到一定程度时，就建立了离子交换平衡状态，使树脂上和溶液中都同时含有 A^+和 B^+两种离子。

一般公式认为离子交换过程是按化学物质的量关系进行的。例如阳离子交换反应可表示为：

$$A^{n+} + n(R-SO_3^-)B^+ \Leftrightarrow nB^+ + (R-SO_3^-)_n A^{n+}$$

如果把离子交换看作是简单的化学反应，则可以按照质量作用定律，用反应平衡关系式来描述上式的反应：

$$K_B^A = \frac{(a_B)^n \cdot (a_{RnA})}{(a_A)\cdot (a_{RB})^n} \tag{8-50}$$

式中 a_A和 a_B---表示溶液中离子 A 和 B 的活度

a_{RnA}和 a_{RB}---表示离子 A 和 B 在树脂内的相应活度

K_B^A---选择系数，它的大小取决于实验条件

K_B^A不是一个常数，但在实际应用中，为了计算方便，通常将其看作平衡常数。

对于稀溶液，离子的活度系数可以看作为 1，因此，式中的 a_A的 a_B可用相应的摩尔浓度$[A^{n+}]$和$[B^+]$来表示。而树脂内的离子浓度较高，活度可用相应的离子摩尔分数 X_i与活度系数 f_i和乘积来代替。则：

$$K_B^A = \frac{[B^+]^n \cdot (X_{RnA})\cdot f_{RnA}}{[A^{n+}]\cdot (X_{RB})^n \cdot (f_{RB})^n} \tag{8-51}$$

令

$$\frac{[B^+]^n \cdot (X_{RnA})}{[A^{n+}]\cdot (X_{RB})^n} = K^0,$$

则

$$K^0 = K_B^A \frac{(f_{RB})^n}{(f_{RnA})} \tag{8-52}$$

式中 K^0为表观平衡常数，可由实验确定。K^0也不是一个严格的常数，但它可用于确定各个离子可以交换到何种程度，估计从溶液中除去某一数量的离子所需要的树脂量。

离子交换树脂对有机大分子吸附时，会存在假平衡。主要是由于：①树脂的活性中心排列的影响不能全部吸附有机大分子，即树脂上的活性中心排列过密，其中一部分活性中心被有机大分子遮住，影响了树脂的吸附量。②树脂颗粒度影响对大分子的交换，当树脂的颗粒较大时，有机大分子在树脂的内部扩散速度很慢，达到平衡需要的时间较长。当树

脂的颗粒度减小时，交换速度和交换量都会有所增加。

8.2.2.2 离子交换选择性

在实际应用中，溶液中常常同时存在着很多离子，离子交换树脂能否将所需离子从溶液中吸附出或将杂质离子全部（或大部）吸附住，具有更大的实际意义。这就要研究离子交换树脂的选择吸附性，即选择性。离子交换树脂和离子间的亲和力越大，就越容易吸附，树脂的选择性集中反应在交换常数 K 的数值上。K_B^A越大，离子交换树脂对 B 离子选择性越大（相对于 A 离子而应该说言）；反之，K_B^A<1，树脂对 A 离子的选择性大。这样，K_B^A定性地表示离子交换剂的选择性，因此可称为离子选择系数，又称为分配系数或交换势。因此可以说，树脂对不同离了亲和能力的差别，表现在其选择性系数的大小。

影响离子交换树脂选择性的因素很多，其中主要是：

(1) 离子价数　离了交换树脂总是优先选择高价离子，而低价离子被吸附时则较弱。如常见的阳离子的被吸附顺序为：Fe^{3+}>Al^{3+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>Na^{+}。阴离子被吸附顺序为：柠檬酸根>硫酸根>硝酸根

(2) 溶液浓度有影响　树脂对离子交换吸附的选择性，在稀溶液中比较大，而在浓溶液中选择性较小。

(3) 离子的水化半径　树脂在水溶液中要发生水化，所以原子量的大小并不能反映离子在水溶液中的体积。离子在水溶液中的大小应用水化半径来表征。水化半径较小的离子优先吸附。依水化半径的次序，可将各种离子对树脂的亲和力大小排成下列顺序。

一价阳离子　Li^{+}<Na^{+}≈NH_4^{+}<Rb^{+}<Cs^{+}<Ag^{+}<Ti^{+}

二价阳离子　Mg^{2+}≈Zn^{2+}<Cu^{2+}≈Ni^{2+}<Ca^{2+}<Sr^{2+}<Pb^{2+}<Ba^{2+}

一价阴离子　F^{-}<HCO_3^{-}<Cl^{-}<HSO_3^{-}<Br^{-}<NO_3^{-}<I^{-}<ClO_4^{-}

H^{+}和 OH^{-}对树脂的亲和力，与树脂的性质有关。对强酸性树脂，H^{+}和树脂的结合力很弱，其地位相当于 Li^{+}。对弱酸性树脂，H^{+}具有很强的置换能力。同样，OH^{-}的位置决定于树脂碱性的强弱。对于强碱性树脂，其位置落在 F^{-}前面，而对于弱碱性树脂其位置在ClO_4^{-}后面。

(4) 树脂物理结构的影响　树脂本身的物理结构对选择性也有影响。通常，交联度高的树脂对离子的选择性较强。大孔型树脂的选择性低于凝胶型树脂。但对于大分子的吸附，情况稍复杂些。首先树脂应具有一定的膨胀度，允许大分子进入树脂内部，否则树脂就不能吸附大分子，此时膨胀度增大，可促使树脂吸附量增加。当膨胀系数增大到一定值，空间大小对大分子的影响不大时，选择性的影响就较为明显。膨胀度增大，K 值减小，促使吸附量降低。因此这是矛盾的两个方面。

由于无机小离子不受空间因素的影响，因此可以利用这一原理，控制树脂的交联度，将大分子和无机离子分开，这种方法称为分子筛方法。

(5) 有机溶剂的影响　当有机溶剂存在时，常会使树脂对有机离子的选择性降低，而容易吸附无机离子，这是由于：①有机溶剂可使离子溶剂化程度 降低，无机离子的降低

程度比有机离子大；②有机溶剂影响离子的电离度，使它减少，尤其是有机离子，影响更显著。基于这个性质，可利用有机溶剂从树脂上洗脱难洗脱的有机物质。

(6) 树脂与交换离子间的辅助力　凡能与树脂间形成辅助力，如氢键、范德华力等辅助力的离子，树脂对其吸附力就大；反之，能破坏这些辅助力的溶液就能容易地将离子从树脂上洗脱下来。如尿素能用来破坏蛋白质中的氢键，所以用尿素溶液就能很容易地把青霉素从磺酸基树脂上洗脱下来。

8. 2. 2. 3 离子交换过程和速度

离子交换反应是在动态下进行的，不论溶液的运动情况怎样，在树脂表面上始终存在着一层薄膜，起交换的离子只能借分子扩散而通过这层薄膜，如图 8-9 所示。离子交换速度是表示在单位时间内溶液中 A^+浓度减少或 B^+浓度增加的量。以 732 树脂上的 H^+交换谷氨酸离子为例。实际的离子交换过程是由如下的相对速率组成：

（1）溶液中的谷氨酸离子从溶液通过液膜扩散到树脂表面。

（2）穿过树脂表面向树脂孔内部扩散，到达有效交换位置。

（3）谷氨酸离子与树脂中的 H^+进行离子交换。

（4）H^+从树脂内部向树脂表面扩散。

（5）H^+穿过树脂表面的液膜进入水溶液。

其中步骤（1）、（5）称为扩散或膜扩散；（2）、（4）称为内扩散或粒扩散；（3）称为交换反应。一般反应速度很快，而扩散速度很慢，因此，离子交换反应的速度主要取决于扩散速度 。影响交换速度的因素有：

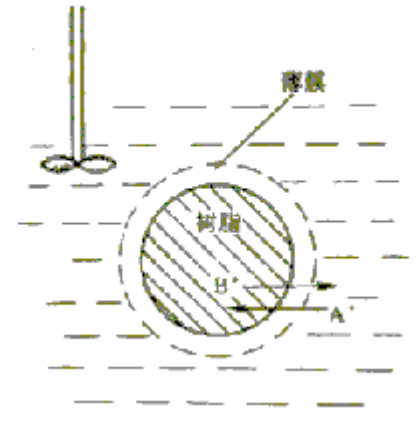


图 8-9　离子交换过程的机理

1) 树脂颗粒　离子交换的外扩散速度与树脂颗粒大小成反比，而粒子的内部扩散速度与粒径倒数的高资助方成正比，因此粒度减少，交换速度都是加快。

2) 树脂的交联度　交联度低，树脂易膨胀，树脂内扩散较容易。所以当扩散控制时，降低交联度，能提高交换速度 。

3) 溶液流速　外扩散随溶液过柱流速（或静态搅拌速度）的增加而增加，内扩散基本不受流速或搅拌的影响。

4) 溶液浓度　当溶液中的离子浓度较低时，对外扩散速度影响较大，而对内扩散影响较小，当溶液中的离子浓度较高时，对内扩散影响较大，而对外扩散影响较小。

5) 温度　溶液的温度提高，扩散速度加快，因而交换速度也增加。

6) 离子的大小　小离子的交换速度比较快。大分子由于在扩散过程中受到空间的阻碍，在树脂内的扩散速度特别慢。

7) 离子的化合价　离子在树脂扩散时，与树脂骨架间存在库仑引力。离子的化合价越高，这种引力越大，因此扩散速度就愈小。

8．3　膜分离过程

近年来，膜分离过程已逐渐成为化学工业、食品加工、废水处理、医药技术等方面的重要分离过程。构成生命活动的许多基本问题，如能量转换、细胞识别等都与生物膜的功能有关。但在工业应用中的膜分离过程用的是“死”膜—人工合成的无生命的膜。膜是所有分离过程的核心。膜可定义为两相之间的不连续区间。因此膜可为气相、液相和固相。

定义中“区间”用以区别通常的相界面，一种气体和一种流体之间的相界面，均不属于这里所指的“膜”。因此，广义指的“膜”是指分隔两相界面，并以特定的形式限制和传递各种化学物质。它可以是均相的或非均相的，对称型的或非对称型的，中性的或荷电性的，固体的或液体的。其厚度可以从几微米到几毫米。虽然膜过滤的机理、操作方式各异，但它们具有相同的优点，过程一般较简单，费用较低，效率较高，往往没有相变，可在常温下操作，即节省能耗，又特别适用于热敏物质的处理，在食品加工、医药、生化技术领域有其独特的适用性。

8.3.1　膜和膜分离过程的分类与特性

8.3.1.1 膜的分类

膜分离过程的实质是物质通过膜的传递速度不同而得到分离。由于膜的种类和功能繁多，分类方法有多种，根据各种物理结构和化学性质，可将膜分为下列几种：

（1）对称膜　对称膜是结构与方向无关的膜，根据制造方法不同，这些膜或者具有不规则的孔结构，或者所有的孔具有确定的直径。

（2）非对称膜　非对称膜有一个很薄的，但比较致密的分离层和多孔支撑层。如图8-10 所示。分离层为活性膜，孔径的大小和表皮的性质决定了分离特性，而厚度主要决定传递速度，该层有必须的机械强度，而且常常通过附加纤维网使强度得到进一步改善。因此，这种膜具有物质分离最基本的两种性质，即高传质速率和良好的机械强度。另外还有一优点，即被脱除的物质大都在其表面，易于清除。

（3）复合膜　这种膜的选择性膜层（活性膜层）沉积于具有微孔的底膜（支撑层）表面上，就像非对称性膜的连续性表皮，只是表层与底层是不同的材料，而非对称膜是一种材料。复合膜的性能不仅取决于有选择性的表面薄层，而且受微孔支撑结构、孔径、孔分布和多孔率的影响。

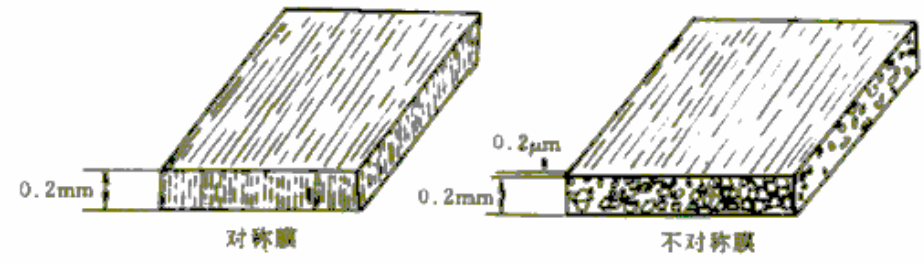


图 8-10 对称膜和非对称膜示意图

（4）荷电膜　　即离子交换膜，是一种对称膜，含有高度的溶胀胶载着固定的正电荷或负电荷，带有正电荷的膜称为阴离子交换膜，从周围流体中吸引阴离子。带有负电荷的膜称为阳离子交换膜。由于碱性基的稳定性一般不如酸性基，因此阳离子交换膜常比阴离子交换膜稳定。

（5）液膜

（6）微孔膜　孔径为 0.05~20μ m 的膜。

（7）动态膜　　在多孔介质（如陶瓷管）上沉积一层颗粒物（如氧化锆）作为有选择作用的膜，此沉积层与溶液处于动态平衡。这种膜的优点为可以在高温下应用，膜的更新无须拆装膜组件，缺点为膜很不稳定。

8. 3. 1. 2 重要的膜分离过程

1) 渗透和透析

渗透是一个扩散过程，在膜的两旁，渗透压差的作用下溶剂产生流动。透析是利用膜两侧的浓度差从溶液中分离出小分子物质的过程。一般的透析过程在原则上与渗透相重叠，因此使原溶液浓度不断降低，过程的推动力也因此不断减小。医疗上用于处理肾功能衰弱病人，工业上用于从人造毛或合成丝厂的纤维废液中回收 NaOH。

2) 反渗透和超滤、微过滤

如果在渗透实际装置的膜两侧造成一个压力差，并使其大于渗透压，就会发生溶剂倒流，使得浓度较高的溶液进一步浓缩，这一现象就叫反渗透。如果膜只阻挡大分子，而大分子的渗透压是不明显的，这种情况叫做超滤。因此超滤和反渗透及微过滤都是以压力差为推动力。以多孔细小薄膜为过滤介质，使不溶物浓缩过滤的操作为微过滤；按粒径选择分离溶液中所含的微粒和大分子的膜分离操作为超滤；从溶液中分离溶剂的膜分离操作为反渗透。如图 8-11 所示。

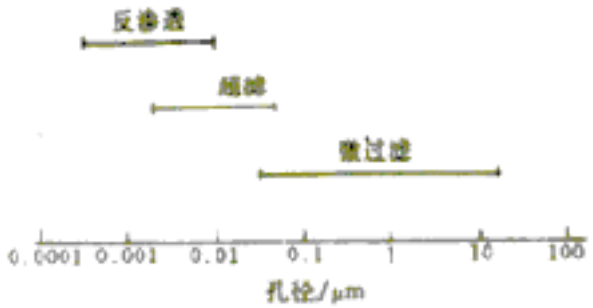


图 8-11 反渗透、超滤和微过滤膜的孔径范围

3) 电渗析

在电场中交替装配的阴离子和阳离子交换膜，在最电场中形成一个个隔室，使溶液中的离子有选择地分离或富集，这就是电渗析。

4) 气体分离

气体分离是利用微孔或无孔膜进行气体分离。膜的材料可以是高分子聚合物膜，也可以是金属膜或玻璃膜，主要用于合成氨工业中氢的回收等。

8. 3. 1. 3 膜的材料

膜应具有较大的透过速度和较高的选择性，此外还应具备下列条件：机械强度好，耐

热，耐化学和细菌侵蚀，耐净化和杀菌处理，成本低。这些要求有些是相互对立的，但是对于一个具体的场合用不着同时满足这些要求。正因如此，才有许多不同种类的膜。

制造膜的材料很多，可以分为：

（1）改性天然物　醋酸纤维素（2-乙酸纤维素、2，5-乙酸纤维素、3-乙酸纤维素），丙酮-丁酸纤维素，再生纤维素，硝酸纤维素。

（2）合成产物　聚胺（聚芳香胺、共聚胺、聚胺肼），聚苯并咪唑，聚砜，乙烯基聚合物，聚脲，聚呋喃，聚碳酸脂，聚乙烯，聚丙烯。

（3）特殊材料　聚电解络合物，多孔玻璃，氧化石墨，ZrO_2-聚丙烯酸，ZrO_2-碳，油类。

在这些材料中，以纤维素和聚砜应用最广。

纤维素不溶于水和大多数有机溶剂，而膜制品要求能在溶剂中溶解。当将糖中的自由基取代后，纤维素便能在溶剂中溶解。

醋酸纤维素将纤维素与醋酐、醋酸和硫酸相作用进行乙酰化而制得，通常不能将葡萄糖分子中的三个羟基全部乙酰化，即取代程度不能达到 3.0，工业上一般的取代程度为 2.4~2.5。

醋酸纤维膜的优点有：①水渗透流率高，截留率也好，因此很适宜于制备反渗透膜；②原料来源丰富，价格便宜；③无毒，制膜工艺简单，便于工业化生产。缺点是：①热稳定性较差，因此使用温度不能过高，在低温下容易招致细菌生长。②抗氧化性能差，造成膜的使用寿命降低。③易水解，易压密。水解是通过醋酸纤维素的酯基进行的，是酯化的逆反应，在碱性溶液中反应是不可逆的。因此，一般操作 pH 范围为 3~6，不宜超出 pH2~8 范围。由于大多数清洗剂是酸性，这就造成了清洗困难。④抗微生物侵蚀性能较弱，因而难以贮存。

8. 3. 2　膜的基本理论

8. 3. 2. 1　膜分离过程的机理

1.) 膜分离过程的基本传质形式

在膜分离过程中。通过膜相际传质有三种基本形式，如图 8-12 所示。

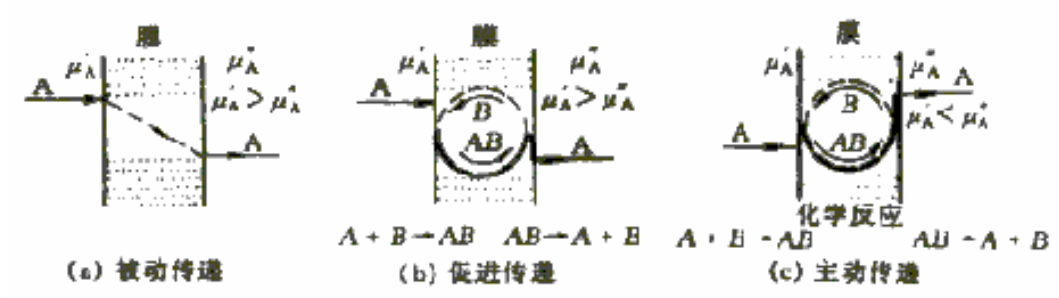


图 8-12　通过膜的相际传质过程基本形式示意图

μ'_A、μ''_A 分别表示 A 物质在膜两侧的化学势

图 8-12（a）是最简单的形式，称为被动传递，为热力学“ 下坡 ”过程，其中膜的作用就像是一物理的平板屏障。所有通过膜的组分均以化学势梯度为推动力，组分在膜中化学势梯度可以是膜两侧的压力差、浓度差或电势差。现已工业化的主要膜分离过程均为被动传递过程。

图 8-12（b）为促进传递过程，各组分通过膜的推动力仍是膜两侧的化学势梯度。组分由特定的载体带入膜中，是一种具有高选择性的被动传递。

图 8-12（c）为主动传递，其推动力是由膜内某化学反应提供，主要存在于生命膜。

2) 膜分离过程的机理

物质通过膜的分离过程较为复杂。不同物理、化学性质（如粒度大小、分子量、溶解情况等）和传递属性（如扩散系数）的分离物质，对于各种不同的膜（如多孔型、非多孔型）其渗透情况不同，机理各异，因此，建立了不同传质机理基础上的传递模型也有多种，在应用上各有其局限性，不论哪类模型都涉及物质在膜中的传递性质。

用典型的非对称膜为例，分几个区间来描绘膜过程中的物质传递，如图 8-13 所示。图中所指溶质 i 是被膜脱除的或非优先选择的。如反渗透过程。

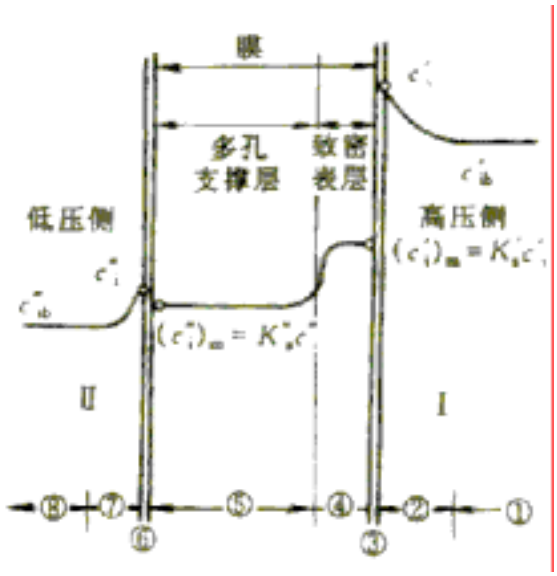


图 8-13 物质经过非对称膜的传递示意

①主流体系区（Ⅰ）：在此区间内，在稳定情况下，溶质的浓度（c_{ib}'）是均匀的，且在垂直于膜表面的方向无浓度梯度。

②边界层区（Ⅰ）：此区间具有浓度极化（或称浓差极化）现象的边界层，溶质浓度由 c_{ib}' 上升为 c_i'，这是造成膜或膜体系效率下降的一个主要因素，是一种不希望有的现象。浓度极化是指当溶剂透过膜，而溶质留在膜上，因而使膜面浓度增大，并高于主体中浓度。这种浓度差导致溶质自膜面反扩散至主体中。需用搅拌等方式促进其反扩散和提高脱除率。

③表面区间（I）：在此区间发生着两种过程， 一是由于膜的不完整性和表面的小孔缺陷，沿表面溶质扩散的同时有对流现象。二是溶质吸附表面而溶入膜中，后者在反渗透过程中非常重要，是影响分离的主要因素。因此，在膜边界层料液的溶质没有全部进入膜的表层，在膜的致密表层靠近边界的溶质浓度$(c_i')_m$ 比在溶液中边界层的溶质浓度(c_i')低得多，通常这两浓度之比定义为分配系数（Ks）或溶解度常数（S_m）。

④表皮层区间：此区间是高度致密的表皮，是理想无孔型的。非对称膜此层的特征是对溶质的脱除性。要求这层愈薄愈好，有利于降低流动的阻力和增加膜的渗透率。溶质和渗透物质在表皮层中的传递是以分子扩散为主，也有小孔缺陷中的少量对流。

⑤多孔支撑区间：这部分高度多孔的区间，对表皮起支撑作用，而对渗透物质的流动有一定的阻力。

⑥表面区间（II）：此区间相似于③中所描述的区间，其中溶质从膜中解吸，由于多孔层基本上无选择性，所以非对称膜下游的分配系数接近于 1，即溶质在产品边膜内的浓度（c_i''）$_m$ 与离开膜流入低压边流体中的浓度 c_i'' 几乎相等。

⑦边界层区间（II）：此区间与②中区间相似，物质扩散方向与膜垂直。但这里不存在浓差极化现象，其间浓度随流动方向而降低。

⑧主流体区间（II）： 此区间相似于①， 在稳定状态下，其中产品的主流体浓度为 c_{ib}''。

综上所述，溶质或溶剂在膜中的渗透率取决于膜两边溶液的条件和膜本身的化学和物理性质，传质总阻力为边界和膜层阻力之和。

参考文献

[1] 杨佼庸,刘大星.萃取.北京:冶金工业出版社,1988.

[2] 马荣骏.离子交换在湿法冶金中的应用.北京:冶金工业出版社,1988.

[3] 王开毅,成本诚,舒万银.溶剂萃取化学.长沙:中南工业大学出版社,1991.

[4] 严希康,俞俊棠.生化分离工程.北京:化学工业出版社,2001.

[5] 毛忠贵.生物工业下游技术.北京:中国轻工业出版社,2002.

[6] 刘如林.微生物工程概论.天津:南开大学出版社,1995.

[7] 刘茉娥.膜分离技术.北京:化学工业出版社,2000.

[8] Marcel Mulder(荷兰),李琳译.膜技术基本原理.北京:清华大学出版社,1999.

9　粉体制备

9．1　超细颗粒与纳米颗粒

9．1．1　超细颗粒与纳米颗粒的基本概念

通常人们把眼睛可以看到的物质体系叫作宏观体系，把原子、分子级别的体系叫作微观体系。在宏观与微观之间的物质颗粒，有学者定义其为介观体系。该体系具有全新特性，人们将它们称为超细颗粒。

对于超细颗粒的粒径界限，目前尚无完全一致的说法。各国、各行业由于超细颗粒的用途、制备方法和技术水平的差别对超细粉体的尺度有不同的划分。如日本将 100nm 以下的颗粒定义为超细颗粒，而我国学者通常把 10μ m 以下的颗粒称为广义的超细颗粒，而狭义的超细颗粒是指 1~100nm 的颗粒，又称之为纳米颗粒，详见图 9-1 所示。

（nm）　　（μm）　　m

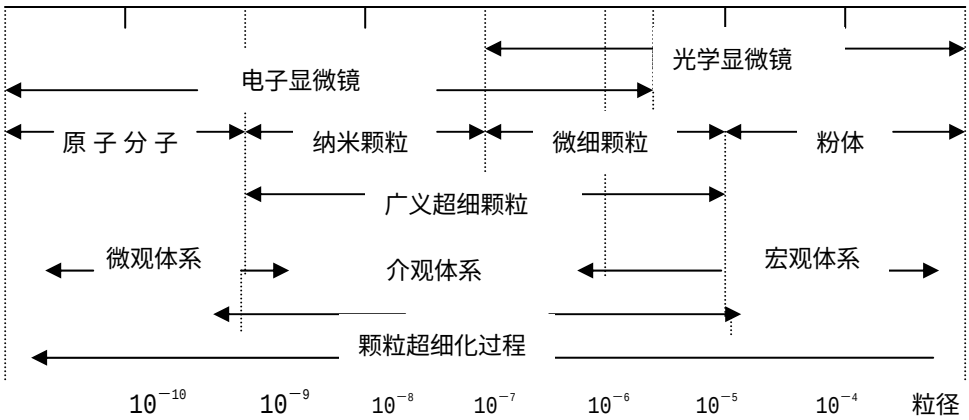


图 9-1　各种颗粒的粒径范围

纳米颗粒是肉眼和光学显微镜看不见的微小粒子，其尺寸是红血球的几百分之一，只能用电子显微镜观察。由于纳米颗粒比表面积很大，这就导致纳米颗粒电子状态发生突变，并由此派生出传统固体所不具备的许多特殊物理和化学性质，从而在磁介质、催化、滤光、光吸收、医药、化学及新材料等方面有广阔的应用前景。从这个意义上说，可以给纳米颗粒下一个相对准确的定义：物质颗粒表面效应和体积效应两者或之一显著出现的颗粒称为纳米颗粒。

9．1．2　纳米颗粒的纳米效应

9．1．2．1 表面效应

在物质内部．原子周围有其他原子包围；而在表面，存在单侧原子，另一侧则为真空或其他物质的原子。因此、表面原子所显示的性质与内部原子完全不同：对半径为 r 的球状纳米颗粒而言，设原子直径为 a，则表面原子所占的比例大体上为

$$4\pi r^2 a / \frac{3}{4}\pi r^3 \approx a/r \qquad (9\text{-}1)$$

对于普通物质，a<<r，表面原子所占比例非常小，其呈现的性质对整个物质的性质没有多影响。而对纳米颗粒．其尺寸小，表面大，位于表面的原子占相当大的比例，则

表 9-1　纳米颗粒尺寸与表面原子数关系

纳米颗粒尺寸（nm）	包含总原子数	表面原子所占比例（%）
10	3×10^4	20
4	4×10^3	40
2	2.5×10^2	80
1	30	99

不能忽略表面性质。表 9-1 给出纳米颗粒尺寸与表面原子数关系。在更一般的情况下，纳米颗粒不可能是理想球形，表面原子的影响就会更大，这种现象称为表面效应。

物质的内部原子因为有周围原子的吸引或排斥，总是保持在平衡状态。但是，表面原子却只有由内部原子向内吸引的状态。这意味着表面原子与内部原子相比是处于较高的能量状态，这一多余的能量分配给单位面积的量称为比表面能。颗粒尺寸越小、比表面能就越大。同时，比表面积（单位体积的表面积）也显著增大，表 9-2 表明，Cu 纳米颗粒粒径从 100nm→10nm→1nm， 其比表面积和比表面能增加了 2 个数量级。

表 9-2　纳米 Cu 颗粒的粒径与比表面、表面原子数比例、比表面能和一个粒子中的原子数的关系

粒径（nm）	Cu 的比表面积（m^2/g）	表面原子：全部原子	一个粒子中的原子数	比表面能（J/mol）
100	6.6		8.46×10^7	5.9×10^2
20		10		
10	66	20	8.46×10^4	5.9×10^3
5		40	1.06×10^4	
2		80		
1	660	99		5.9×10^4

如此高的比表面积和比表面能，会使纳米颗粒表面成为极活泼的表面，大大增强了纳米颗粒的活性和化学反应性，因此，通常纳米颗粒将呈现出不稳定状态。这种表面原子的活性不但引起纳米颗粒表面团原子输运和结构的变化，同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化。图 9-2 给出了一个单一立方结构的晶粒的二维平面示意图，可以说明纳米颗粒表面活性高的原因。假定颗粒为圆形，实心圆代表位于表面的原子，空心圆代表内部原子，颗粒尺寸为 3nm，原子间距约为 0.3nm。很明显，实心圆的原子近邻配位不完全，缺少一个近邻配位的“E”原子，缺少两个近邻配位的“D”原子和缺少三个近邻配位的“A”原子。像“A”这样的表面原子极不稳定，很快跑到“B”位置上。这些表面原子一遇见其他原子，很快与其结合，使其稳定化，这就是活性的原因。

9.1.2.2 体积效应

纳米颗粒体积极小，所包含的原子数很少，相应的质量极小。因此，许多现象就不能

用通常有无限个原子的块状物质的性质加以说明，这种特殊的现象通常称之为体积效应。久保效应是纳米颗粒体积效应的典型例子。由于金属微粒中电子能级不连续，在低温下，即当费米能级附近的平均能级间隔δ >kT 时，金属微粒显示出与块状物质明显不同的热性质。此现象是 1962 年日本科学家久保教授在金属纳米颗粒的理论研究中发现的，被称之为久保效应。

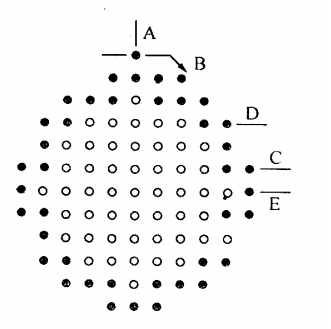


图 9-2　单一立方晶格结构的原子尽量以接近圆（或球）形进行配置的纳米颗粒模式图

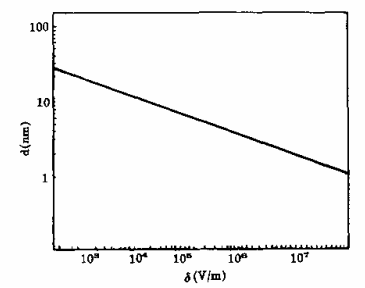


图 9-3　粒径与能级间隔的关系

9．1．2．3 小尺寸效应

当纳米颗粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时，晶体周期性的边界条件将被破坏，非晶态纳米颗粒表面层附近原子密度减小，这将导致声、光、电磁、热力学等特性均会出现新的小尺寸效应。例如，光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移；磁有序态向磁无序态、超导相向正常相的转变；声子谱发生改变。纳米颗粒的这些小尺寸效应为实用技术开拓了新领域。例如，纳米尺度的强磁性颗粒（Fe－Co 合金、氧化铁等），当颗粒尺寸为单磁畴临界尺寸时，具有高的矫顽力，可制成磁性信用卡、磁性钥匙、磁性车票等。超顺磁性的纳米颗粒还可以制成磁性液体，广泛地用于电声器件、阻尼器件、旋转密封、润滑、选矿等领域。纳米颗粒的熔点可以远低于块状金属，此特性为粉末冶金工业提供了新工艺。利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质，可以通过改变颗粒尺寸来控制吸收边的位移，制造具有一定频宽的微波吸收纳米材料，用于电磁波屏蔽、隐型飞机等。

9．1．2．4　量子尺寸效应

当粒子尺寸下降到某一值时，金属费米能级附近的电子能级由准连续变为离散能级的现象，纳米半导体微粒存在不连续的最高被占据分子轨道和最低未被占据的分子轨道能级，以及能隙加宽而发生发光带或吸收带由长波长移向短波长的“蓝移”现象均称为量子尺寸效应。量子尺寸效应在微电子学和光电子学中一直占有显赫的地位，根据这一效应已经设计出许多优越特性的器件。

久保早在 1963 年就从理论上对纳米颗粒的量子尺寸效应进行了研究，提出能级间距和金属颗粒直径的关系，并给出了著名公式：

$$\delta=\frac{1}{3}\bullet\frac{E_F}{N} \tag{9-2}$$

式中：δ 为能级间距；E_F 为费米能级；N 为总电子数。

图 9-3 给出了金属粒子能级间隔随粒径减小而增大的关系图。宏观物体包含无限个原子（即所含电子数 N→∞），于是δ →0，即大粒子或宏观物体的能级间距几乎为零；而纳米颗粒包含的原子数有限，N 值很小，导致有一定的值，即能级间距发生分裂。块状金属的电子能谱为准连续能带，而当能级间距大于热能、磁能、静磁能、静电能、光子能量或超导的凝聚态能时．必须考虑量子尺寸效应，这就导致纳米颗粒磁、光、声、热、电以及超导电性与宏观特性的显著不同。例如，颗粒的磁化率、比热与所含电子的奇偶性有关；会产生光谱线的频移、介电常数的变化等，如随着颗粒尺寸的减小，价带和导带之间的能隙增大，这使得即便是同一种材料，其光吸收或发光带的特征波长也不同。近年来人们还发现纳米颗粒在含有奇数偶数电子时．显示出不同的催化性质。

9．1．2．5　宏观量子隧道效应

微观粒子具有贯穿势垒的能力称为隧道效应。近年来，人们发现一些宏观量，例如微颗粒的磁化强度，量子相干器件中的磁通量等，亦具有隧道效应，称为宏观量子隧道效应。宏观量子隧道效应的研究对基础研究及实用都有着重要意义。它限定了磁带、磁盘进行信息贮存的时间极限。量子尺寸效应、宏观量子隧道效应将会是未来微电子器件的基础，或者它确立了现存微电子器件进一步微型化的极限。当微电子器件进一步细微化时，必须要考虑上述的量子效应。

上述表面效应、体积效应、小尺寸效应、、量子尺寸效应及量子隧道效应等五个效应是纳米颗粒的基本特性。它使纳米颗粒呈现出许多奇异的物理、化学性质，出现一些“反常现象”。

9．1．3 超细颗粒与纳米颗粒的物理特性

9．1．3．1　结构与形貌

在通常的电子显微镜下观察，超细颗粒一般呈球形。然而，随着制备条件不同，特别是当粒子的尺寸在 l～100nm 之间变化时，粒子的形貌并非都呈球形或类球形。有人曾用高倍超高真空的电子显微镜观察纳米球形粒子，结果在粒子的表面上观察到了原子台阶。采用气相蒸发法合成的 Cr 微粒，当尺寸小于 20nm 时，Cr 粒子的二维形态呈正方形或矩形。K．Kimoto 和 I．Nishida 观察了 Ag 的纳米颗粒形貌，发现具有五边形十面体形状。

超细颗粒的结构与大颗粒的结构存在很大差别，这是由于粒子的表面能和表面张力随粒径的减小而增加，比表面积增大；对于纳米颗粒，其表面原子的最近邻近配位数低于体内而导致非键电子对的排斥力降低等，这必然引起颗粒内部特别是表面层晶格的畸变甚至结构发生改变。Apai 等人用 EXAFS 技术研究 Cu、Ni 原子团发现，随粒径减小，原子间距减小。Standuik 等人用 X 射线分析表明，5nm 的 Ni 微粒点阵收缩约为 2.4％。在用气相蒸发法制备 Cr 的纳米颗粒时，占主要部分的α －Cr 微粒与普通 bcc 结构的 Cr 是一致的，晶格参数 a_0= 0.288nm。但同时还存在δ －Cr，它的结构是一种完全不同于α －Cr 的新结构，晶体结构为 A－15 型，空间群 Pm3n。

9．1．3．2　热学性质

超细颗粒的熔点、开始烧结温度和晶化温度均随粒径的减少而有较大幅度的降低。物质熔点下降的程度可用下式来表示：

$$\Delta T=\frac{2\gamma_{SL}T_0}{\rho\Delta Hr} \qquad (9\text{-}3)$$

式中 △T 为快状物质熔点（T_0）与超细颗粒熔点（T）之差；γ_{SL} 为固液界面张力；ρ 为密度；△H 为熔化热；r 为颗粒粒径。

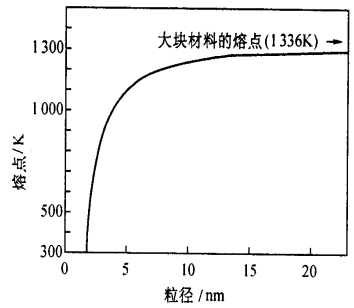


图 9-4 Au 纳米颗粒粒径与熔点的关系

由上式可以看出，物质熔点下降的程度与粒径成反比。由于纳米颗粒的表面能高、比表面原子数多，表面原子邻近配位不全，活性大以及体积远小于大块材料，因此纳米颗粒熔化时所需增加的内能小得多，这使得纳米颗粒熔点急剧下降。例如，普通 Au 的熔点为 1336K，而粒径为 14nm、5nm、2nm 的 Au 颗粒的熔点降至 1229K、1103、306K；大块 Pb 的熔点为 600K，而 20nm 球形 Pb 微粒熔点降低到 288K。Wronski 计算出 Au 微粒的粒径与熔点的关系，如图 9-4 所示，当径小于 10nm 时，熔点急剧下降。熔点下降也伴随着蒸汽压的上升，如 Ag 的熔点为 1234K，沸点为 2436K，而粒径为 8nm 的 Ag 粉在 1030K 加热 10min 后即消失。蒸汽压随粒径减少而上升的程度可用下式来表示：

$$\ln\frac{P}{P_0}=\frac{2M\gamma}{RTr} \qquad (9\text{-}4)$$

式中 P、P_0 分别为超细颗粒和块状物质的蒸汽压；M 为摩尔质量；R 为气体常数；T 为绝对温度。

所谓烧结温度是指把粉末先用高压压制成形，然后在低于熔点的温度下使这些粉末互相结合成块。纳米颗粒尺寸小，比表面能高，压制成块材后的界面具有高能量，在烧结中高的界面能成为原子运动的驱动力，有利于界面中的孔洞收缩，空位团的湮没，因此，在较低的温度下烧结就能达到致密化的目的，即烧结温度降低。例如，常规的 Al_2O_3 烧结温度为 2073～2173K，而纳米 Al_2O_3 可在 1423～1773K 烧结，致密度可达 99.7%。

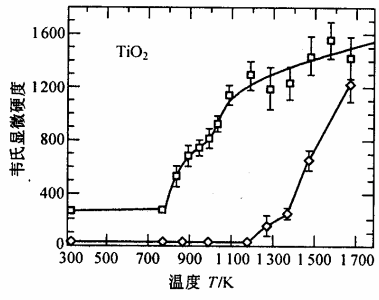


图 9-5 TiO_2 的韦氏硬度随烧结温度的变化

□－初始平均晶粒尺寸为 12nm 的纳米颗粒；

◇－初始平均晶粒尺寸为 1.3μ m 的大晶粒

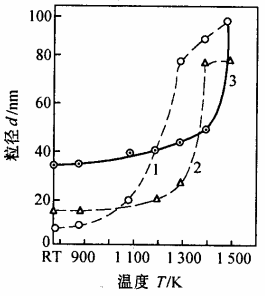


图 9-6 不同原始粒径（d_0）的纳米 Al_2O_3 微粒的粒径随退火温度的变化

○－d_0=8nm；△－d_0=15nm；⊙－d_0=35nm

常规 Si_3N_4 烧结温度高于 2273K，纳米 Si_3N_4 烧结温度降低 400～500K。纳米 TiO_2 在 773K 加热呈现出明显的致密化，而晶粒仅有微小的增加，致使纳米 TiO_2 在比大晶粒样品低 873K 的温度下烧结就能达到类似的硬度，见图 9-5 所示。

非晶纳米颗粒的晶化温度低于常规粉体。传统非晶 Si_3N_4 在 1793K 晶化成α 相，纳米非晶 Si_3N_4 颗粒在 1673K 加热 4h 全部转变成α 相。纳米颗粒开始长大温度随粒径的减小而降低。图 9-6 表明 8nm、15nm 和 35nm 粒径的 $A1_2O_3$ 粒子快速长大的开始温度分别约为 1073K、1273K 和 1423K。

9.1.3.3 磁学性质

纳米颗粒的小尺寸效应、量子尺寸效应、表面效应使它具有常规粗晶材料不具备的磁特性。

（1）超顺磁性

纳米颗粒尺寸小到一定临界值时进入超顺磁状态，这时磁化率x 不再服从居里一外斯定律

$$\chi=\frac{C}{T-T_C} \tag{9-5}$$

式中， C 为常数； T_C 为居里温度。x 在居里点附近没有明显的x 值突变。

如图 9-7 所示，粒径为 85nm 的 Ni 微粒，矫顽力很高，x 服从居里－外斯定律；而粒径小于 15nm 的 Ni 微粒，矫顽力 $H_C\rightarrow0$，从而进入超顺磁状态。图 9-8 给出粒径为 85nm、13nm 和 9nm 的纳米 Ni 微粒的 V（x ）－T 升温曲线。V（x ）是与交流磁化率有关的原检测电讯号。由图看出，85nm 的 Ni 微粒在居里点附近 V （x ）发生突变，这意味着x 的突变，而 9nm 和 13nm 粒径的情况下，V（x ）随温度呈缓慢的变化，未见 V（x ），即x 的突变现象。

出现超顺磁状态的原因是由于小尺寸下，当各向异性能减小到与热运动能可相比拟时，磁化方向就不再固定在一个易磁化方向，而作无规律的变化，结果导致超顺磁性的出现。不同种类的纳米磁性颗粒显现超顺磁的临界尺寸不同，例如α 一 Fe、Fe_3O_4 和α 一 Fe_2O_3 的粒径分别为 5nm、16nm 和 20nm 时变成超顺磁体。

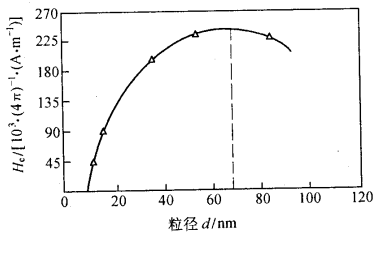


图 9-7 Ni 微颗粒的矫顽力 H_c 与颗粒直径 d 的关系曲线

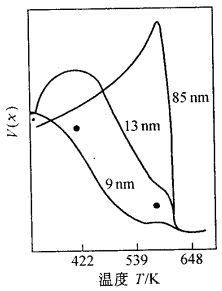


图 9-8 纳米 Ni 微粒升温过程 V（χ）随温度变化曲线

（2）矫顽力

纳米颗粒尺寸高于超顺磁临界尺寸时通常呈现高的矫顽力 H_C。例如，用情性气体蒸

发冷凝的方法制备的纳米 Fe 微粒，随着颗粒变小，饱和磁化强度 M_S 有所下降，但矫顽力却显著地增加。如图 9-9 所示，粒径为 16nm 的 Fe 微粒，矫顽力在 5.5K 时达 [1.6×10⁶/（4π）]A／m。室温下 Fe 微粒矫顽力仍保持[1×10⁶／（4π）]A／m，而常规的 Fe 块体矫顽力通常低于 [1×10⁴／（4π）]A／m。纳米 Fe－Co 合金的矫顽力高达 [2.06×10⁶／（4π）]A／m。

对于纳米颗粒高矫顽力的起源有两种解释：一致转动模式和球链反转磁化模式。一致转动磁化模式基本内容是：当粒子尺寸小到某一尺寸时，每个粒子就是一个单磁畴，例如，Fe 和 Fe_3O_4 单磁畴的临界尺寸分别为 12nm 和 40nm。每个单磁畴纳米颗粒实际上成为一个永久磁铁，要使这个磁铁去掉磁性，必须使每个粒子整体的磁矩反转，这需要很大的反向磁场，即纳米颗粒具有较高的矫顽力。

许多实验表明，纳米颗粒的 H_C 测量值与一致转动的理论值不相符合。例如，粒径为 65nm 的 Ni 微粒具有大于其他粒径微粒的矫顽力，$H_{Cmax}\approx[25\times10^4/(4\pi)]$A／m。这远低于一致转动的理论值：$H_C=4K_1/3M_S\approx[16\times10^5/(4\pi)]$A／m。都有为等人认为对纳米颗粒 Fe、$Fe_3O_4$ 和 Ni 等的高矫顽力的来源应当用球链模型来解释。他们采用球链反转磁化模式来计算纳米 Ni 微粒的矫顽力。由于静磁作用，球形纳米 Ni 微粒形成链状，对于由 n 个球形粒子构成的链的情况，矫顽力

$$H_{Cn}=\frac{\mu\ (6K_n-4L_n)}{d^3} \tag{9-6}$$

其中

$$K_n=\sum_{j=1}^{n}\frac{(n-j)}{nj_3} \tag{9-7}$$

$$L_n=\sum_{j=1}^{n-1<j\le\frac{1}{2}(n+1)}\frac{[n-\ (2j-1)]}{[n\ (2j-1)^3]} \tag{9-8}$$

式中，n 为球链中的颗粒数；μ 为颗粒磁矩；d 为颗粒间距。设 n＝5，则 $H_{Cn}\approx[55\times10^4/(4\pi)]$A／m，大于实验值。Ohshiner 引入缺陷对球链模型进行修正后，矫顽力比上述理论计算结果低。他认为颗粒表面氧化层可能起着类似缺陷的作用，从而定性地解释了上述实验事实。

（3）居里温度

居里温度 T_C 为物质磁性的重要参数，通常与交换积分 J_e 成正比，并与原子构型和间距有关。对于薄膜，理论与实验研究表明，随着铁磁薄膜的减小，居里温度下降。对于纳米颗粒，由于小尺寸效应和表面效应而导致纳米颗粒本征的磁性变化，因此具有较低的居里温度。例如，85nm 粒径的 Ni 微粒，由于磁化率在居里温度呈现明显的峰值，因此通过测量低磁场下磁化率与温度关系可得到居里温度约 623K（见图 9-10），略低于常规块体 Ni 的居里温度（631K）。具有超顺磁性的 9nm Ni 微粒，在高磁场下（9.5×10^5A／m）使部分超顺磁性颗粒脱离超顺磁性状态，按照公式 $V=(K_1+M_SH)=25k_BT$ [其中 V 为粒子体积，K_1 为室温有效磁各向异性常数（$\approx5.8\times10^{-2}$J／cm^3）]估算，超顺磁性临界尺寸下降为

6.7nm，因此对平均粒径为 9nm 样品，仍可根据σ $_S$−T 曲线确定居里温度，如图 9-10 所示，

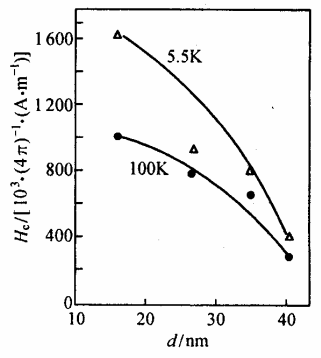


图 9-9　Fe 纳米颗粒矫顽力与颗粒粒径和温度的关系

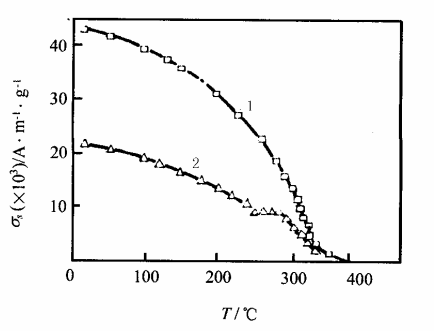


图 9-10　高磁场 9.5×10^{5}A/m 下的 Ni 的比饱和磁化强度 σ$_s$与温度 T 的关系

1−粒径为 85nm；2−粒径为 9nm

9nm 样品在 533K 温度附近σ s−T 存在一突变，这是由于晶粒长大所致。根据突变前σ s−T 曲线外插可求得 9nm 样品的 T_C 值近似为 573K，低于 85nm 的 T_C 值 623K，因此可以定性地证明随粒径的下降，纳米 Ni 颗粒的居里温度有所下降。

如前所述，许多实验证明，Ni 纳米颗粒内原子间距随粒径下降而减小。根据铁磁性理论，对于 Ni，原子间距减小将会导致 J_e 的减小从而 T_C 随粒径减小而下降。

（4）磁化率

纳米颗粒的磁性与它所含的总电子数的奇偶性密切相关。每个微粒的电子可以看成一个体系，电子数的宇称可为奇或偶。一价金属的微粉，一半粒子的宇称为奇，另一半为偶；两价金属的粒子的宇称为偶。电子数为奇或偶数的粒子磁性有不同温度特点。电子数为奇数的粒子集合体的磁化率x 服从居里一外斯定律（式 9-5），量子尺寸效应使磁化率x 遵从 d^{-3} 规律。电子数为偶数的系统，$\chi \propto k_B T$ 并遵从 d^2 规律。它们在高场下为泡利顺磁性。纳米磁性金属x 值是常规金属的 20 倍.

此外，纳米磁性微粒还具备许多其他的磁特性。纳米金属 Fe（5nm）饱和磁化强度比常规α −Fe 低 40%，其比饱和磁化强度随粒径的减小而下降（见图 9-11）。纳米 FeF_2（ 10nm）在 78～88K 由顺磁转变为反铁磁，即有一个宽达 12K 的奈耳温度范围；而单晶 FeF_2 由顺磁转变为反铁磁的奈耳温度范围很窄，只有 2K。1988 年日本发现纳米合金 Fe−Si−Bi−Cu（20～50nm）具有好的软磁性能，可用作高频转换器，其

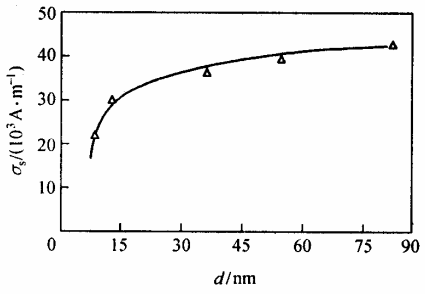


图 9-11　室温下 Fe 的比饱和磁化强度σ $_s$ 与平均颗粒直径 d 的关系曲线

芯耗低至 200mW／cm^3，有效磁导率高于 10^8。当晶粒度大于 100nm 时，上述软磁性能消失。Sb 通常为抗磁性，其x ＜0，但纳米微晶的x ＞0，表现出顺磁性。

9.1.3.4 光学性质

当纳米颗粒的粒径与超导相干波长、玻尔半径以及电子的德布罗意波长相当时，小颗粒的量子尺寸效应十分显著。与此同时，大的比表面使处于表面态的原子、电子与处于颗粒内部的原子、电子的行为有很大的差别，这种表面效应和量子尺寸效应对纳米颗粒的光学特性有很大的影响，使纳米颗粒具有同样材质的宏观大块物体不具备的新的光学特性。

（1）宽频带强吸收

大块金属具有不同颜色的光泽，这表明它们对可见光范围各种颜色（波长）的反射和吸收能力不同。当尺寸减小到纳米级时各种金属纳米颗粒几乎都呈黑色，它们对可见光的反射率极低。例如，Pt 纳米颗粒的反射率为 1%，Au 纳米颗粒的反射率小于 10%。

纳米 Si_3N_4、SiC 及 Al_2O_3 粉对红外有一个宽带吸收谱。这是因为纳米颗粒大的比表面导致了平均配位数下降，不饱和键和悬键增多，与常规大块材料不同，没有一个单一的、择优的键振动模，而存在一个较宽的键振动模的分布，在红外光场作用下它们对红外吸收的频率也就存在一个较宽的分布，这就导致了纳米颗粒红外吸收带的宽化。

（2）蓝移和红移现象

与大块材料相比，纳米颗粒的吸收带普遍存在“蓝移”现象，即吸收带移向短波方向。例如，纳米 SiC 颗粒和大块 SiC 固体的峰值红外吸收频率分别是 814cm^{-1}和 794cm^{-1}，蓝移 20cm^{-1}。纳米 Si_3N_4 颗粒和大块 Si_3N_4 固体的峰值红外吸收频率分别是 949cm^{-1}和 935cm^{-1}，即蓝移 14cm^{-1}。由不同粒径的 CdS 纳米颗粒的吸收光谱（见图 9-12）看出，随着微粒尺寸的变小而有明显的蓝移，。纳米颗粒吸收带“蓝移”的原因，一是量子尺寸效应，由于颗粒尺寸下降能隙变宽，这就导致光吸收带移向短波方向；二是表面效应，由于纳米颗粒小，大的表面张力使晶格畸变，晶格常数变小，如对纳米氧化物和氮化物小粒子研究表明第一近邻和第二近邻的距离变短。键长的缩短导致纳米颗粒的键本征振动频率增大，使光吸收带移向了短波方向。

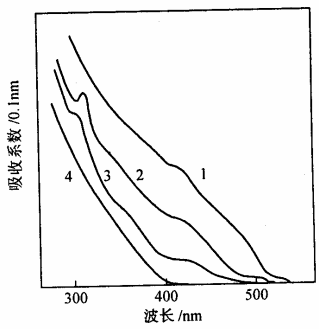


图 9-12 CdS 溶胶微粒的不同尺寸下的吸收谱

1－6nm；2－4nm；3－2.5nm；4－1nm

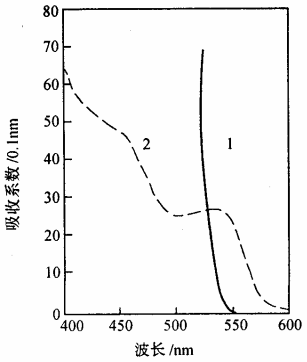


图 9-13 $CdSe_xS_{1-x}$ 玻璃的吸收光谱

1－粒径大于 10nm；2－粒径为 5nm

在一些情况下，粒径减小至纳米级时，可以观察到光吸收带相对粗晶材料呈现“红移”现象，即吸收带移向长波方向。例如，在 200～1400nm 波长范围，单晶 NiO 呈现八个光吸收带，它们的峰位分别为 3.52，3.25，2.95，2.75，2.15，1.95，1.78 和 1.13eV，纳米 NiO（54～84nm）不呈现 3.52eV 的吸收带，其他 7 个带的峰位分别为 3.30，2.93，2.78，2.25，1.92，1.72 和 1.07eV，很明显，前 4 个光吸收带相对单晶的吸收带发生蓝移，后 3 个光吸收带发生红移。这是因为光吸收带的位置是由影响峰位的蓝移因素和红移因素共同作用的结果。如果前者的影响大于后者，吸收带蓝移；反之，红移。随着粒径的减小，量子尺寸效应会导致吸收带的蓝移。但是粒径减小的同时，颗粒内部的内应力（内应力 $p=2\gamma/r$，r 为粒子半径，γ 为表面张力）会增加，这种压应力的增加会导致能带结构的变化，电子波函数重叠加大，结果带隙、能级间距变窄，这就导致电子由低能级向高能级及半导体电子由价带到导带跃迁引起的光吸收带和吸收边发生红移。纳米 NiO 中出现的光吸收带的红移即是由于粒径减小时红移因素大于蓝移因素所致。

（3）量子限域效应

半导体纳米颗粒的半径 $r<\alpha_B$（α_B为激子玻尔半径）时，电子的平均自由程受小粒径的限制，仅局限在很小的范围，空穴很容易与它形成激子，引起电子和空穴波函数的重叠，这就很容易产生激子吸收带。随着粒径的减小，重叠因子（在某处同时发现电子和空穴的几率 $|U(0)|^2$）增加，对半径为 r 的球形微晶，忽略表面效应，则激子的振子强度

$$f=\frac{2m}{h^2}\Delta E|\mu|^2|U(0)|^2 \tag{9-9}$$

式中，m 为电子质量；△ E 为跃迁能量；μ 为跃迁偶极矩。当 $r<\alpha_B$时，电子和空穴波函数的重叠 $|U(0)|^2$将随粒减小而增加，近似于 $(\alpha_B/r)^3$。因为单位体积微晶的振子强度 $f_{微晶}/V$（V 为微晶体积）决定了材料的吸收系数，粒径越小，$|U(0)|^2$越大，$f_{微晶}/V$ 也越大，则激子带的吸收系数随粒径下降而增加，即出现激子增强吸收并蓝移，这就称做量子限域效应。纳米半导体微粒增强的量子限域效应使它的光学性能不同于常规半导体。图 9-13 为分别掺了粒径大于 10nm 和 5nm 的 $CdSe_xS_{1-x}$的玻璃的光吸收谱。由图可以看出，当微粒尺寸变小后出现明显的激子峰。

（4）发光

当颗粒尺寸小到一定值时可在一定波长的光激发下发光。1990 年，日本佳能研究中

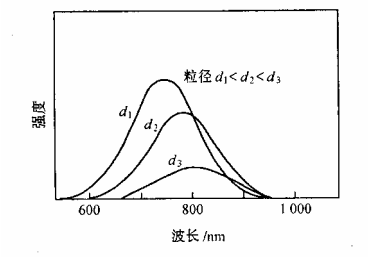


图 9-14　不同粒度纳米 Si 在室温下的发光

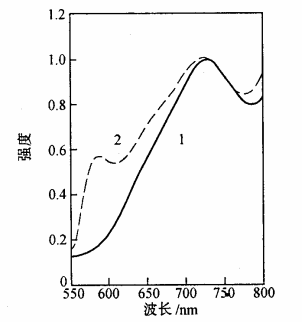


图 9-15　$CdSe_xS_{1-x}$玻璃的荧光光谱

激发波长 530nm；1－粒径大于 10nm；2－粒径为 5nm

心的 H．Tabagi 发现，粒径小于 6nm 的 Si 在室温下可以发射可见光，随粒径减小，发射带强度增强并移向短波方向。当粒径大于 6nm 时，这种光发射现象消失（见图 9-14）。H．Tabagi 认为 Si 纳米颗粒的发光是载流子的量子限域效应引起的。

掺 $CdSe_xS_{1-x}$ 纳米颗粒的玻璃在 530nm 波长光的激发下会发射荧光，见图 9-15，这是因为半导体具有窄的直接跃迁的带隙，因此在光激发下电子容易跃迁引起发光。当颗粒尺寸较小时（5nm）出现了激子发射峰（见曲线 2）。

（5）超细颗粒与纳米颗粒分散物系的光学性质

超细颗粒分散于分散介质中形成分散物系（溶胶），超细颗粒在这里又称做胶体粒子或分散相。在溶胶中胶体的高分散性和不均匀性使得分散物系具有特殊的光学特征。例如，如果让一束聚集的光线通过这种分散物系，在入射的垂直方向可看到一个发光的圆锥体，如图 9-16 所示，该现象称丁达尔效应，该圆锥为丁达尔圆锥。丁达尔效应与分散粒子的大小及投射光线波长有关。当分散粒子的直径大于投射光波波长时，光投射到粒子上就被反射。如果粒子直径小于入射光波的波长，光波可以绕过粒子而向各方向传播，发生散射，散射出来的光，即所谓乳光。由于纳米颗粒直径比可见光的波长要小得多。所以纳米颗粒分散系就应以散射的作用为主。

根据雷利公式，散射强度为

$$I=\frac{24\pi^3 NV^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2-n_2^2}{n_1^2+n_2^2}\right) I_0 \qquad (9\text{-}10)$$

式中，λ 为波长；N 为单位体积中的粒子数；V 为单个粒子的体积；n_1 和 n_2 分别为分散相和分散介质的折射率；I_0 为入射光的强度。由式（9-10）可作如下的讨论：

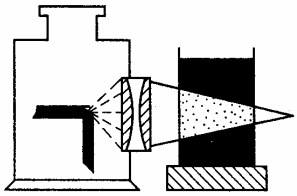


图 9-16 丁达尔效应图

⑴ 散射光强度（即乳光强度）与粒子的体积平方成正比。

（2）乳光强度与入射光的波长的四次方成反比，故入射光的波长愈短，散射愈强。

（3）分散相与分散介质的折射率相差愈大，粒子的散射光愈强，

（4）乳光强度与单位体积内的粒子数 N 成正比。

9．1．4　超细颗粒与纳米颗粒的化学特性

纳米颗粒因其粒径小，比表面积大，表面原子数多及表面原子配位不饱和性导致大量的悬空键和不饱和键存在，使得纳米颗粒的具有特殊吸附行为，特殊化学反应活性和催化性质。

9．1．4．1　吸附

与相同材质的大块材料相比较，纳米颗粒有极强的吸附能力，其吸附性与被吸附物质的性质、溶剂的性质以及溶液的性质有关。电解质和非电解质溶液以及溶液的 pH 值等都对纳米颗粒的吸附产生强烈的影响。不同种类纳米颗粒的吸附性质也有很大差别。

（1）非电解质吸附

非电解质是指电中性的分子，它们可通过氢键、范德华力、偶极子的弱静电引力吸附

在颗粒表面，其中主要是以形成氢键而吸附。例如，纳米 SiO_2 颗粒对醇、酰胺、醚的吸附过程中，SiO_2 颗粒与有机试剂的中间接触层为硅烷醇层，该层在吸附中起着重要作用。上述有机试剂中的 O 或 N 与硅烷醇的羟基（OH 基）中的 H 形成 O－H 或 N－H 氢键，从而完成 SiO_2 颗粒对有机试剂的吸附，如图 9-17 所示。对于一个醇分子与 SiO_2 颗粒表面的硅烷醇羟基之间只能形成一个氢键，所以结合力很弱，属于物理吸附。对于高分子氧化物，例如聚乙烯氧化物在 SiO_2 颗粒上的吸附也同样通过氢键来实现，由于大量的 O－H 氢键的形成，使得吸附力变得很强，属于化学吸附。

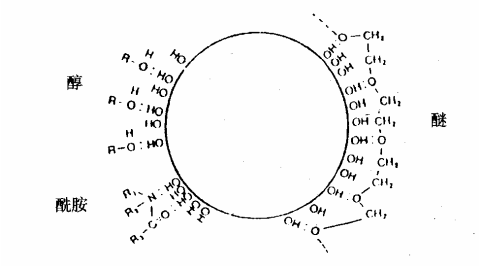


图 9-17　在低 pH 下吸附于氧化硅表面的醇、酰胺、醚分子

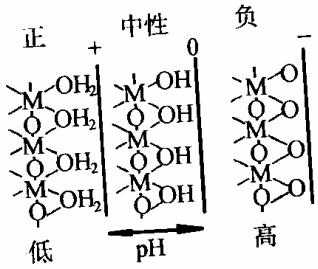


图 9-18　pH 值对氧化物表面带电状况的影响

吸附不仅受颗粒表面性质的影响，也受吸附质的性质影响，即使吸附质是相同的，但由于溶剂种类不同吸附量也不一样。例如，以直链脂肪酸为吸附质，以苯及正己烷溶液为溶剂，则正己烷为溶剂时直链脂肪酸在 SiO_2 颗粒表面上的吸附量比以苯为溶剂时多，这是因为在苯的情况下形成的氢键很少。从水溶液中吸附非电解质时，pH 值影响很大，pH 值高时，SiO_2 表面带负电，水的存在使得氢键难以形成，吸附能力下降。

（2）电解质吸附

电解质在溶液中以离子形式存在，其吸附能力大小由库仑力来决定。

纳米颗粒在电解质溶液中的吸附现象大多数属于物理吸附。由于纳米颗粒的大比表面常常产生键的不饱和性，致使纳米颗粒表面失去电中性而带电（参看 2.3.4），而电解质溶液中往往把带有相反电荷的离子吸引到表面上以平衡其表面上的电荷，这种吸附主要是通过库仑交互作用而实现的。例如，纳米尺寸的粘土小颗粒在碱或碱土类金属的电解液中，带负电的粘土纳米颗粒很容易把带正电的 Ca^{2+} 离子吸附到表面。

对纳米氧化物的颗粒，如 SiO_2、Al_2O_3 和 TiO_2 等根据它们在水溶液中的 pH 值不同可带正电、负电或呈电中性。如图 9-18 所示，当 pH 比较小时，颗粒表面形成 $M－OH_2$（M 代表金属离子，如 Si^{4+}，Al^{3+}，Ti^{4+}等），导致颗粒表面带正电。当 pH 高时，颗粒表面形成 M－O 键，使颗粒表面带负电。如果 pH 值处于中间值，则纳米氧化物表面形成 M－OH 键，这时颗粒呈电中性。在表面电荷为正时，平衡颗粒表面电荷的有效对离子为 Cl^-，NO_3^-等阴离子；若表面电荷为负电时，Na^+，NH_4^+离子是很有效的平衡颗粒表面电荷的对离子。

9.1.4.2　表面活性及敏感性

纳米颗粒具有高的表面活性和强的化学反应性。如金属纳米颗粒很容易被氧化，新制

备的金属纳米颗粒接触空气时。能进行剧烈氧化反应或发生燃烧。因此，金属纳米颗粒在接触空气之前，需预先对纳米颗粒表面进行处理。无机材料的纳米颗粒暴露在大气中会吸附气体，并与气体进行反应。甚至连氮化物这种耐热耐蚀材料颗粒微细化后，也极不稳定。

用金属纳米颗粒作催化剂时要求它们具有高的表面活性，同时还要求提高反应的选择性。金属纳米颗粒粒径小于 5nm 时，催化性和反应的选择性呈现特异行为。例如，用 Si 作载体的 Ni 纳米颗粒作催化剂时，当粒径小于 5nm 时，不仅表面活性好，使催化效应明显，而且对丙醛的氢化反应中反应选择性急剧上升，即使丙醛到正丙醇氢化反应优先进行，而使脱羰引起的副反应受到抑制。

由于纳米颗粒具有高表面活性，与气氛性气体相互作用强，使得纳米颗粒对周围环境十分敏感，如光、温、气氛、湿度等，因此可用于各种传感器，如温度、气体、光、湿度等传感器。

9.1.4.3 光催化性

光催化是纳米半导体独特性能之一。这种纳米材料在光的照射下，通过把光能转变成化学能，促进有机物的合成或使有机物降解的过程称作为光催化。近年来，人们在实验室里利用纳米半导体微粒的光催化性能进行海水分解提 H_2，对 TiO_2 纳米粒子表面进行 N_2 和 CO_2 的固化都获得成功，人们把上述化学反应过程也归结为光催化过程。

光催化的基本原理是：当半导体氧化物（如 TiO_2）纳米粒子受到大于禁带宽度能量的光子照射后，电子从价带跃迁到导带，产生了电子一空穴对，电子具有还原性，空穴具有氧化性，空穴与氧化物半导体纳米粒子表面的 OH^- 反应生成氧化性很高的 OH 自由基，活泼的 OH 自由基可以把许多难降解的有机物氧化为 CO_2 和水等无机物，例如可以将酯类氧化变成醇，醇再氧化变成醛，醛再氧化变成酸，酸进一步氧化变成 CO_2 和水。半导体的光催化活性主要取决导带与价带的氧化一还原电位，价带的氧化一还原电位越正，导带的氧化一还原电位越负，则光生电子和空穴的氧化及还原能力就越强，从而使光催化降解有机物的效率大大提高。

目前广泛研究的半导体光催化剂大都属于宽禁带的 n 型半导体氧化物，已研究的光催化剂有 TiO_2，ZnO，CdS，WO_3， Fe_2O_3，PbS，SnO_2，In_2O_3，ZnS，$SrTiO_3$ 和 SiO_2 等十几种，这些半导体氧化物都有一定的光催化降解有机物的活性，但因其中大多数易发生化学或光化学腐蚀，不适合作为净水用的光催化剂，而 TiO_2 纳米粒子不仅具有很高的光催化活性，而且具有耐酸碱和光化学腐蚀。成本低、无毒，这就使它成为当前最有应用潜力的一种光催化剂。减小半导体催化剂的颗粒尺寸，可以显著提高其光催化效率。近年来，通过对 TiO_2，ZnO，CdS，PbS 等半导体纳米粒子的光催化性质的研究表明，纳米粒子的光催化活性均优于相应的体相材料。

半导体光催化技术在环境治理领域有着巨大的经济、环境和社会效益，预计它可在以下几个领域得到广泛的应用：① 污水处理可用于工业废水、农业废水和生活废水中的有机物及部分无机物的脱毒降解；② 空气净化可用于油烟气、工业废气、汽车尾气、氟里昂及氟里昂替代物的光催化降解；③ 保洁除菌如含有 TiO_2 膜层的自净化玻璃用于分解空气中的污染物；④ 含半导体光催化剂的墙壁和地板砖可用于医院等公共场所的自动灭菌。

9.1.5 超细颗粒与纳米颗粒的应用

超细颗粒作为一种近代开发的新材料，被广泛应用于工业生产中。一般可以利用其熔点降低、烧结温度降低、溶解度增大、反应能力提高及催化活性增大等特性，以强化和加速生产过程的进行，并改善产品性能。此外，还可以应用纳米颗粒来提高功能材料的性能。表 9-3 是应用纳米颗粒增进功能材料性能的例子。

（1）在复合材料中使用纳米颗粒，组成微复合材料或纳米级复合材料，使复合材料的性能显著得到加强。例如纤维强化高级复合材料便是微复合材料中的一类。其代表为：用高强度、高弹性、耐热的 SiC 纤维（具有数十 A^0 以下的纤维结构）强化的铝复合材料。

（2）将刚生成的纳米颗粒与气体混合，从运送管末端的喷嘴喷出到基板上，即可形成致密的薄膜。由 Ag、Cu 等纳米颗粒形成的薄膜可作导电膜使用。用氢作载体喷成的 Ag 膜，其比电阻比一般的 Ag 浆膜低一个数量级，具有良好的导电性。

（3）近年纳米颗粒已推广到医疗中使用。将铁纳米颗粒和药物混在一起，用对身体适应性良好的高分子包裹，成为微胶囊。经过血管向体内投放这种药物，然后从体外对微胶囊进行磁控制，将药物引到选择性疾病的部位。

（4）用纳米颗粒检测细胞活性。通常用光学显微镜可以观察到细胞的运动，但不能对运动量的大小进行定量。将磁性金属纳米颗粒投放于动物细胞之中，使其在磁场中定向后，取去磁场。由于细胞运动，引起纳米颗粒的回转。用高灵敏磁测定仪检测磁性的缓和，以此定出细胞的活性。

总之，超细颗粒与纳米颗粒的应用和发展前景良好，并推动人们对其进一步的研究。

表 9-3　纳米功能材料

材料 / 功能	无　机	金　属	有　机
光　　学	选择吸收膜，玻璃珠，太阳电池	反射吸收材料，集光材料，感光材料，滤光器	偏光膜，液晶，滤光器，光致抗蚀膜
电　　磁	透明电极，磁粉，传感器，压电元件，磁泡，磁致伸缩元件	非晶质，光电管，磁传感器，磁记录材料，超导材料，磁性流体	传感器类半导体，绝缘材料（电子器件用），触点保护材料
音　　响	超声元件	防振材料，吸音材料	振荡器，吸音材料
热　　学	隔热材料，发热材料，导体，发热体。蓄热体	双金属电子冷却材料，测温材料	传感器，隔热材料
分离吸收	过滤材料	催化剂，氢储存合金，过滤材料	过滤器类离子交换膜
力　　学	表面硬化材料，高强材料，润滑材料	应变仪	填充材料
输送载体	微胶囊		PFE，微胶囊
化　　学	催化剂	氢储存，一次电池材料，分离材料，金属催化剂	离子交换树脂，光致抗蚀膜，酵素，光合成，光分解，炸药，光储存器
生　　物	酵素鉴定，人工骨，人工齿	高能磁石（手术用，镶牙用）	生物化学电池（微生物电池，酵素电池）

9．2　粉体的物理制备方法

9．2．1　概　述

粉体工业是一个重要的基础原料工业，也是现代高新技术赖以发展的基础，它广泛应用于宇航、电子、冶金、机械、陶瓷、化学、生物和医学等领域。事实上，人类对于粉体的认识和应用很久以前就已经开始，粉体技术从古代由陶瓷制备逐渐发展起来，并刺激了工业革命和化学工业的产生。1943 年，美国的 J.M.Dallavalle 出版《粉体学，微粒子技术》，首次把粉体制备和应用等归纳在一起。随后德国的 Hans Rumpf 等人对粉体制备进行了分类，并将物理化学和化学热力学引入粉体制备过程，奠定了粉体技术发展的基础。

20 世纪 80 年代，粉体成为各国研究的重点，它包含了金属、非金属、有机、无机和生物等多种粉体材料；同时新兴的产业大都与粉体工业密切相关，在精细化工和新材料领域中以粉体为原料的产品约占 50%，粉体原料成本占产品总成本的 30～60%；据统计，美国 Dupont 公司 2000 年 3000 多种产品中 62%是粉体或以其为基础的产品，其化学工业 40%的增值来源于超细粉体技术的进步。粉体制备技术已成为改造油漆、涂料、洗涤剂、化妆品等传统化工产业，促使信息记录介质、精细陶瓷、电子技术等高新产业发展的基础；与此同时，粉体技术与化学、物理、机械、生物、信息、电子等学科交叉融合形成了新的学科生长点，促进了相关学科的迅速发展。

物理法是粉体制备的重要方法，物理方法制备粉体主要涉及到蒸发、熔融、凝固、形变、粒径变化等物理变化过程。其中最先被考虑颗粒细化技术方案而加以实施的是机械粉碎法。通过改进传统的机械粉碎技术，使各类无机非金属矿物颗粒不但细化，并在此基础上形成大规模的工业化生产。近年来，为了制备接近理想的超微颗粒材料，人们采用各种高技术开发制备粉体的新方法，如利用激光技术、等离子体技术、电子束技术和离子束技术制备了一系列高质量的粉体颗粒。采用高科技手段制备超微颗粒具有很大的优越性,可以制备出粒度均匀、高纯、超细、球状、分散性好、粒径分布窄、比表面积大的优良粉体。然而，高技术制粉也同样面临着一个严重的问题，就是如何提高产品产率，实现工业化。

9．2．2　机械粉碎法

9．2．2．1 机械粉碎法的特点

最早的机械粉碎技术尚不能使物质颗粒足够细，其粉碎极限一般有数微米。直到近几十年来，采用高能球磨、振动与搅拌磨及高速气流磨，使得机械粉碎造粒极限值有所下降。

超微机械粉碎是在传统的机械粉碎技术上发展起来的，是指固体物料在粉碎力的作用下料块或颗粒发生变形而破裂，粒度由大变小直至 1μm 或更细的过程。理论上，固体粉碎的最小粒径可达 0.01～0.05μm。然而,目前机械粉碎设备与工艺很难达到这一理想值。Huiting 认为固体物料的粉碎极限为 1μm。神保二元在研究球磨机粉碎时，认为若减小粉磨介质球径，如采用 1mm 直径的介质球可产生 1～2μm 之间的超微颗粒。奥田的实验研究结果表明,采用表面粉碎方式,通过往复磨擦粉碎石灰石,可制得最大粒径小于 0.6μm 的超微颗粒。而采用回转磨擦粉碎，可制备粒度为 0.2～1μm 的 Al_2O_3 超微颗粒。

对矿物进行超微细化处理，不仅达到深加工的目的，更是制备功能矿物材料的重要途径，其价格比传统矿物提高 3～10 倍。实际应用表明，云母、硅灰石、滑石、蒙脱石等非金属矿经超微细加工后可用于汽车材料、纤维、纳米塑料等领域。美国的矿物工业公司在北美建立了 30 余家超微细 $CaCO_3$ 生产厂，生产不同牌号的 $CaCO_3$；日本为适应电子零部件、合成树脂和绝缘体应用投资 5 亿日元建立了世界第一个合成云母厂。日本电子公司开发的纳米级压电陶瓷材料的强度是传统压电陶瓷材料的 3 倍。表 9-4 是矿物经超微细加工后应用领域的变化。

表 9-4　矿物颗粒加工深度及应用范围

产物粒级	超细粉碎(-10μm)	胶体材料(-1μm)	超微颗粒(-0.1μm)
应用范围	优质填料、涂料、矿物颜料、填充料、化工、陶瓷材料、悬浮体材料	催化剂、高性能涂料及颜料、矿物胶粘材料、精细陶瓷、活性材料	精细陶瓷，磁性、电子、光学材料，催化剂、生物材料、传感器材料

9．2．2．2　机械粉碎法制备超细粉体

随着超微粉碎技术和设备的发展，物料的粉碎极限将逐渐得到改善。常规的粉碎设备在前面粉碎内容中已有涉及，下面给出的是几种典型的超微粉碎方法。

⑴球磨　球磨机是目前广泛采用的超微粉碎设备。利用介质和物料之间的相互研磨和冲击使物料颗粒粉碎，经长时间的粉磨，可使小于 1μm 的颗粒达 20%。采用涡轮式粉碎的高速旋转磨机，也可以比较方便地进行连续生产，其临界粒径为 3μm。

⑵振动球磨　以球或棒为介质，介质在粉碎室内振动，冲击物料使其粉碎，可获得小于 2μm 的颗粒达 90%，甚至可获得 0.5μm 的超微颗粒。行星磨是 20 世纪 70 年代兴起和应用的超微粉碎方法，物料和介质之间在公转和自转两种方式中相互摩擦冲击，使物料被粉碎，粒径可达几微米。

⑶振动磨　利用研磨介质可以在一定振幅振动的筒体内对物料进行冲击、摩擦、剪切等作用而使物料粉碎。与球磨机不同，振动磨是通过介质与物料一起振动将物料进行粉碎的。选择适当研磨介质，振动磨可用于各种硬度物料的超微粉碎，相应产品的平均粒径可达 1μm 以下。

⑷搅拌磨　由一个静止的研磨筒和一个旋转搅拌器构成。根据其结构和研磨方式可分为间歇式、循环式和连续式三种类型。在搅拌磨中，一般使用球形研磨介质，其平均直径小于 6mm。用于超微粉碎时，一般小于 3mm。

⑸胶体磨　胶体磨是利用一对固体磨子和高速旋转磨体的相对运动所产生强大剪切、摩擦、冲击等作用力来粉碎或分散物料颗粒的。被处理的浆料通过两磨体之间的微小间隙，被有效地粉碎、分散、乳化、微粒化。在短时间内，经处理的产品粒径可达 1μm。

⑹超微气流粉碎　气流磨是一种较成熟的超微粉碎技术。它是利用高速气流（300～500m/s）或热蒸气（300～450℃）的能量使颗粒相互产生冲击、碰撞、摩擦而被较快粉碎。在粉碎室中，颗粒之间的碰撞频率远高于颗粒之间与器壁之间的碰撞。气流磨技术发展较快，80 年代德国 Alpine 公司开发的流化床逆向气流磨可粉碎较高硬度的物料颗粒，

产品粒度达到了 1～5μm。降低入磨物料粒度后，可得到平均粒度 1μm 的产品，也就是说，产品的粒径下限可达到 0.1μm 以下。除了产品粒度微细以外，气流粉碎的产品还具有粒度分布窄、颗粒表面光滑、形状规则、纯度高、活性大、分散性好等优点。

9.2.2.3 机械粉碎过程的机械化学

物料颗粒受机械力作用而被粉碎时，还会发生物质结构及表面物理化学性质的变化，这种因机械载荷作用导致颗粒晶体结构和物理化学性质的变化称为机械化学。　　机械化学(Mechanochemistry)，亦称机械力化学或力化学，专门研究物料在机械力诱发和作用下发生的物理化学性质和结构变化，它涉及固体化学、材料学、机械工程、表面化学等多门学科。机械力既可以是粉磨过程中施加的作用力，也可以是一般的压力或摩擦力。20 世纪初，德国学者 W.Ostwald 首次提出了由机械力诱发化学反应的机械化学分支，当时只是从化学分类角度提出了这一新概念，而对机械化学的基本原理尚不十分清楚。

自 1951 年起，奥地利学者 Peters 与其助手 Pajoff 作了大量关于机械力诱发化学反应的研究工作，并于 1962 年在第一届欧洲粉体会议上发表了题为《机械力化学反应》的论文，详细阐述了粉碎工程与机械化学的关系，介绍了当时机械化学的研究成果，明确指出机械化学反应是由机械力诱发的化学反应，强调了机械力的作用。以后的研究表明，各种凝聚状态下的物质，受到机械力的影响而发生化学变化或物理化学变化的现象都可称为机械化学现象。

粉体的机械化学特征主要表现在：(1)颗粒结构变化，如表面结构自发的重组，形成非晶态结构或重结晶；(2)颗粒表面物理化学性质变化，如表面电性、物理与化学吸附、溶解性、分散与团聚性质；(3)在局部受反复应力作用区域产生化学反应，如由一种物质转变为另一种物质，释放出气体、外来离子进入晶体结构中引起原物料中化学组成变化。

机械化学与粉体制备密切相关，并出现一系列的技术变革，为材料复合，尤其是金属-非金属的多相组份复合提供有效的手段。通过对机械化学反应的深研究，设计表面反应的类型、革新粉体改性技术，可使有机物、无机物及金属微粒等在高能机械外力的作用下，自组合(self-organization)成新颖的纳米相结构层，为粉体材料的改性和设计以及开发先进的无机-有机复合功能材料提供新的途径。

9.2.3 蒸发凝聚法

蒸发凝聚法是制备粉体的一种早期的物理方法，蒸发法所得产品颗粒一般在 5～100nm 之间。蒸发法是将超微颗粒的原料加热、蒸发，使之成为原子或分子；再使许多原子或分子凝聚，生成极微细的超微颗粒。由于制备过程一般不伴有燃烧之类的化学反应，全过程都是物理变化过程，因此蒸发法制备超微颗粒属于纯粹的物理制备方法。

最早研究蒸发法制备金属超微颗粒的是东京大学名誉教授上田良二先生。大约在 20 世纪 40 年代初，上田良二先生采用真空蒸发法制备了 Zn 粉。随后，许多研究者开始对气体蒸发法超微颗粒技术进行研究，并在此基础上改进制备方法，开辟了多种技术手段制备各类超微颗粒。蒸发法制备超微颗粒大致上可分为：金属烟粒子结晶法、真空蒸发法、气体蒸发法等几类。

9.2.3.1 金属烟粒子结晶法

金属烟粒子结晶法制备超微颗粒是早期研究的一种实验方法。将金属原料置于真空室电极处，真空室抽空（真空度 10^{-3}Pa）导入 10^{2}～10^{3}Pa 压力的氩气或不活泼性气体，然后像通常的真空蒸发那样，用钨丝篮蒸发金属。在气体中，通过蒸发、凝聚产生的金属蒸气形成金属烟粒子，像煤烟粒子一样沉积于真空室的内壁上。在钨丝篮的上方或下方位置可以预先放置格网收集金属烟粒子样品，已备各类测试所用。金属烟粒子的实验原

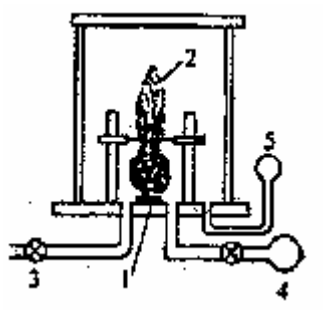


图 9-19　金属烟粒子结晶法原理图

1-加热电极；2-金属烟柱；3-排气口
4-惰性气体；5-真空表

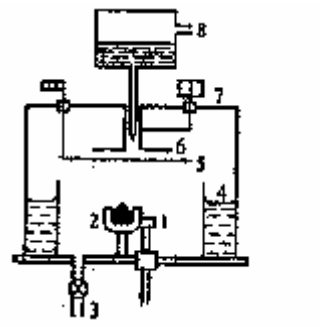


图 9-20　VEROS 法原理图

1-电子枪；2-水冷坩埚；3-排气口；4-载粒油；
5-挡板；6-转盘；7-电机；8-贮油器

如图 9-19 所示。利用这种方法，早期制备的金属超微颗粒有 Mg、Al、Cr、Mn、Fe 等 15 种。随后许多学者采用金属烟粒子结晶法制备出各类合金、氧化物、碳化物等多种超微颗粒，由于制备原理都是在惰性气体中使物质加热蒸发，蒸发的物质蒸气在气体中冷却凝结，最后形成烟状物的各类超微颗粒。

9.2.3.2　真空沉积法（VEROS）

VEROS 法是将物质在真空中连续地蒸发到流动的油面上，然后把含有超微颗粒的油回收到储存器内，再经过真空蒸馏、浓缩，从而实现在短时间制备大量超微颗粒，其制备原理如图 9-20 所示。

在高真空下的蒸发使用电子束加热，将原料加热、蒸发，然后将上部的挡板打开，让蒸发物沉积在旋转圆盘的下表面，由该盘中心向下表面供给的油，在圆盘旋转的离心力的作用下，沿下表面形成一层很薄的流动油膜，然后被甩在容器侧壁上。

在高真空下的蒸发沉积中，首先在基板上形成一种粒度与超微颗粒差不多的均匀附着物。随着沉积继续，这些附着物将连成一片，形成薄膜，最后生长成厚膜。这是高真空下蒸发物质的普遍现象。VEROS 法正是抓住了真空蒸发形成薄膜初期的关键，在成膜前利用流动油面在非常短的时间内将极细微粒加以收集。因此，解决了极细超微颗粒的制备问题。这是普通气体蒸发法制备超微颗粒所实现不了的。因为普通的气体蒸发要长期蒸发物质方能生成大量的超微颗粒，因而颗粒粒径分布范围必然较宽。

VEROS 法的特点是可以得到平均粒径小于 10nm 的各类粉体，颗粒分布窄，而且彼

此相互独立地分散于油介质中，为大量制备超微颗粒创造了条件。但是，VEROS 法制备的超微颗粒太细，所以从油中分离出这些颗粒比较困难。

9.2.3.3 气体蒸发法

蒸发法制备超微颗粒通常需要将原料加热到相当高的温度，使物质蒸发，并在低温下凝结。为了保证物质加热所需要的足够能量，又要使原料蒸发后快速凝结，就要求热源温度场分布空间范围尽量小、热源附近的温度梯度大。这样才能制得粒径小、粒度分布窄的超微颗粒。从这一前提出发，人们改进了电阻蒸发技术，研究了多种新技术手段来实现原料蒸发。主要有：等离子体蒸发、激光束加热蒸发、电子束加热蒸发、电弧放电加热蒸发、高频感应电流加热蒸发。

⑴等离子体加热法　利用等离子体的高温而实现对原料加热蒸发然后冷却成粉体。一般离子体焰流高达 2000K 以上，存在着大量的高活性原子、离子。当它们以约 100～500m/s 的高速到达原料表面时，可使其熔融并大量迅速地溶解于熔体中，而形成溶解的超饱和区、过饱和区和饱和区。这些原子、离子或分子与熔体对流与扩散使颗粒蒸发。同时原子或离子又重新结合成分子从熔体表面溢出。蒸发出的颗粒原子经急速冷却后收集，即得到各类粉体。等离子体加热蒸发法可以制备出金属、合金或氧化物、碳化物、氮化物粉体。

⑵激光加热蒸发法　激光法是采用大功率激光束直接照射于各种靶材，通过原料对激光能量的有效吸收使物料蒸发，从而制备各类粉体。一般 CO_2 和 YAG 大功率激光器均为能量密度很高的平行光束，经过透镜聚焦后，功率密度通常提高到 $10^4 W/cm^2$ 以上，激光光斑作用在物料表面区域温度可达几千度。对于各类高熔点物质，可以使其熔化蒸发，制得相应的超微粉体。激光加热蒸发法制备超微颗粒具有很多优点，如激光光源可以独立地设置在蒸发系统外部，以致激光器不受蒸发室的影响；物料通过对入射激光能量的吸收，可以迅速被加热；激光束能量高度集中，周围环境温度梯度大，有利于超微颗粒的快速凝聚，从而制得粒径小、粒径分布窄的高品质超微颗粒。

⑶电子束加热蒸发法　利用电子束加热各类物质，使其蒸发、凝聚，同样可以制备出各类粉体。电子束加热蒸发法的主要原理是：在加有高速电压的电子枪与蒸发室之间产生差压，使用电子透射聚焦电子束于待蒸发的物质表面，从而使物质被加热、蒸发、凝聚为细小的超微粉体。用电子束作为加热源可以获得很高的投入能量密度，特别适合于用来蒸发 W、Ta、Pt 等高熔点金属，制备出相应的氧化物、碳化物、氮化物等超微粉体。

⑷电弧放电加热蒸发法　电弧放电加热蒸发法是蒸发法制备超微颗粒的一种新尝试。以两块块状金属作为电极，使之产生电弧，从而使两块金属的表面熔融、蒸发，产生相应的粉体。这种方法特别适合于制备 Al_2O_3 一类的金属氧化物超微粉体。

⑸高频感应加热蒸发法　高频感应加热蒸发法制备超微颗粒是 20 世纪 70 年代初开发的一种新方法。这种方法的原理是利用高频感应的强电流产生的热量使金属物料被加热、熔融，再蒸发而得到相应的超微粉体。采用高频感应加热蒸发法制得的粉体颗粒比较均匀、产量大，便于工业化生产。

9.2.4 离子溅射法

离子溅射法一般用于物理制膜。近年来有人将这种方法用来尝试制备超微颗粒膜。溅射法制备粉体的原理如图 9-21 所示。将两块金属板平行放置在 Ar 气中（低压环境，压力约 40～250Pa），一块为阳极，另一块为阴极靶材料。在两极之间加上数百伏的直流电压，使其产生辉光放电，两极板间辉光放电中的离子撞击在阴极上，靶材中的原子就会由其表面蒸发出来。调节放电电流、电压以及气体的压力，都可以实现对超微颗粒生成各因素的控制。

大矢弘男等人在此基础上，在更高的压力下研究溅射法制备粉体的技术。在他们的研究中，靶的温度很高，其表面出现了熔融现象。在氢与氦的混合气体和 13kPa 压力下，加上直流，产生了放电，熔化了的靶材表面开始蒸发，形成超微颗粒。

溅射法制备粉体的蒸发面积大，颗粒收率高，制备的颗粒均匀、粒度分布窄，利用反应性气体的反应性溅射时，还可以制备出各类复合材料和化合物的超细粉体。

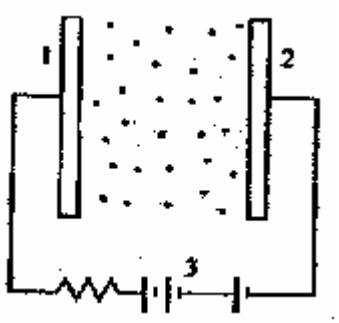


图 9-21　溅射法原理图

1-Al 阳极；2-靶阴极(物料)；3-直流电源

9．2．5 冷冻干燥法

冷冻干燥法是由 Landsberg 和 Schnettler 等人开发出来的，它是近几年来发展起来用于制备各类新型粉体材料的一种有前途的方法。冷冻干燥法的基本原理是：先使干燥的溶液喷雾在冷冻剂中冷冻，然后在低温低压下真空干燥，将溶剂升华除去，就可以得到相应物质的超微颗粒。如果从水溶液出发制备超微颗粒，冻结后将冰升华除去，直接可获得超微颗粒。如果从熔融盐出发，冻结后需要进行热分解，最后得到相应的超微粉体。

冷冻干燥法首先要考虑的是制备含有金属离子的溶液，再在制备好的溶液雾化成为微小液滴的同时迅速将其冻结固化。这样得到的冻结液滴经升华后，冰水全部气化，制成无水盐，在较低的温度下煅烧后，就可以合成相应的各种超微粉体。

通过控制可溶性盐的均匀性、冻结速率以及金属离子在溶液中的均匀性都可以明显地改善超微颗粒的组分、均匀性及纯度。此外，经冻结干燥可生成多孔性透气性良好的干燥体，在煅烧时生成的气体易于排放，因此颗粒粉碎性好。

9.2.6 其他物理制备方法

(1)火花放电法　从电晕放电到电弧放电的中间过渡放电称为电火花放电。火花放电持续时间很短，一般只有 10^{-7}～10^{-5}s，而这期间电压梯度则很高，通常为 10^5～10^6V/cm。相应的电流密度可达 10^6～10^9A/cm^2。因此，在极短的时间内火花放电所释放的能量极高，在放电瞬间可以产生高温。基于这一原理，利用在电极与被加工物之间的火花放电来进行放电加工已经被广泛应用。在放电加工中，被加工物会产生加工屑。20 世纪 70 年代有人通过控制加工屑的生成过程，提出了电火花放电法制备微粉。其主要思想是将电极插

入金属颗粒的堆积层，利用电极放电在金属颗粒之间发生电火花，从而制备出相应的微粉。合成过程中，反复进行稳定的火花放电，就可以连续不断地产生火花及金属粉体。

⑵活化氢－熔融反应法　这一方法的主要特征是将氢气混入等离子体中。这种混合等离子体再加热，待加热物料蒸发，制得相应的超微粉体。氢气的浓度增加会使超微颗粒的生成量增多。例如，在制备纯铁的超微颗粒中，在 50%的 H_2 制成的 Ar 等离子体混合气体中，电弧电压为 30～40V，电弧电流为 15～170A 时，可获得 20mg/s 的产率。

9.2.7 物理法制备粉体技术的发展

粉体制备技术涉及到多种学科和领域，是一门由化学、化工、物理、冶金、材料、资源等学科相互交叉而又有机联系起来的新学科，其中着重于规律性的、带有普遍意义的关键科学问题主要有：粉体物质结构与理化性质的深入研究；粉体实用化技术的基础研究和粉体制备技术的理论研究。需采用新的方法、手段揭示粉体颗粒性能随粒径变化的规律，开发粉体特性的稳定化技术，解决粉体的团聚、分散难题。通过粉体材料的高纯化、复合化、功能化和精细化加工，实现粉体的本身特性，实现不同领域对粉体颗粒度、粒度分布、颗粒形状、比表面、孔容、孔径、晶相、导电、磁性、光吸收、光导等一系列性能的不同要求。主要内容涉及：

⑴获得均一粒径或窄粒级粉体的物理加工技术和设备；

⑵保持层状、多孔等特殊矿物结构原状的物理加工技术；

⑶粉体的复合和功能化技术，无机粉体与聚合物、纳米材料的复合；

⑷粉体复合技术的界面问题；

⑸粉体特性的高效表征及其应用性能。

9.3 粉体的化学合成

目前人们已经发展了多种化学方法合成各类粉体。粉体的化学合成是从物质的原子、离子或分子入手，经过化学反应形成晶核以产生晶粒，并使晶粒在控制之下长大到其尺寸达到要求的大小。化学合成粉体的优点是能得到极微细的颗粒，即纳米颗粒，且颗粒尺寸比较均匀，颗粒的纯度高；其不足之处是制备过程比较复杂，产量较低，成本较高。

按照物质的原始状态分类，可将粉体的化学合成方法分为气相法、液相法和固相法。

9.3.1　气相法

9.3.1.1　气相化学反应法

气相化学反应法制备纳米颗粒是利用挥发性的金属化合物的蒸气，通过化学反应生成所需要的化合物．在保护气体环境下快速冷凝，从而制备各类物质的纳米颗粒。按体系反应类型可将气相化学反应法分为气相分解和气相合成两类方法；如按反应前原料物态划分，又可分为气—气反应法、气—固反应法和气—液反应法。要使化学反应发生，还必须活化反应物系分子，一般利用加热和射线辐照方式来活化反应物系的分子。通常气相化学反应物系活化方式有电阻炉加热、化学火焰加热、等离子体加热、激光诱导、γ 射线辐射

等多种方式。

（1）气相分解法

气相分解法又称单一化合物热分解法。一般是对待分解的化合物或经前期预处理的中间化合物进行加热、蒸发、分解，得到目标物质的纳米颗粒。热分解一般具有下列反应形式

$$A(g) \rightarrow B(s) + C(g) \uparrow$$

气相热分解的原料通常是容易挥发、蒸气压高、反应性高的有机硅、金属氮化物或其它化合物，如 $Fe(CO)_5$、SiH_4、$Si(NH)_2$、$Si(OH)_4$ 等，其相应的化学反应式如下

$$Fe(CO)_5(g) \xrightarrow{\Delta} Fe(s) + 5CO(g) \uparrow$$

$$SiH_4(g) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2H_2(g) \uparrow$$

$$3[Si(NH)_2] \xrightarrow{\Delta} Si_3N_4(s) + 2NH_3(g) \uparrow$$

$$2Si(OH)_4 \xrightarrow{\Delta} 2SiO_2(s) + 4H_2O(g) \uparrow$$

如采用激光热解法制备纳米颗粒，需考虑原料应对相应的激光束具有较强的吸收，如 SiH_4 对 CO_2 的 10.6μ m 波段具有很强的吸收能力，而 CH_3SiCl_3 类有机硅化合物不能直接吸收激光光子。当选择这类物质作为激光热解原料时，要在体系中加入光敏剂 SF_6，才有可能得到分解产物 SiC 纳米颗粒。对某些氧化物纳米颗粒，如 $A1_2O_3$、ZrO_2、ZrO_2-SiO_2 等，可通过相应溶液喷入等离子体中，经高温等离子体使溶液干燥，并使盐类分解挥发而制得这些物质的纳米颗粒。

当采用金属卤化物气相热解制备相应金属纳米颗粒时，通常还需要在反应体系中加入 H_2 与 NH_3 一类的还原性气体。这类反应已不再是单元的气相分解反应，而是多元反应。

（2）气相合成法

气相合成法通常是利用两种以上物质之间的气相化学反应，在高温下合成出相应的化合物，再经过快速冷凝，从而制备各类物质的纳米颗粒。利用气相合成法可以进行多种纳米颗粒的合成，具有灵活性和互换性，其反应形式可以表示为以下形式

$$A(g) + B(g) \rightarrow C(s) + D(g) \uparrow$$

依靠气相化学反应合成纳米颗粒，是由于气相下均匀核生成及核生长而产生的，反应气需要形成较高的过饱和度，反应体系要有较大的平衡常数。表 9-5 中列出了几类典型的反应体系及相应的平衡常数。此外，还要考虑反应体系在高温条件下各种副反应发生的可能性．并在制备过程中尽可能加以抑制。气相反应法制备纳米颗粒具有多方面优点，如产物纯度高、颗粒分散性好、颗粒均匀、粒径小、粒径分布窄、粒子比表面积大、化学反应性与活性高等。气相化学反应法适合于制备各类金属、氯化物、氮化物、碳化物、硼化物等纳米颗粒。特别是通过控制气体介质和相应的合成工艺参数，可以合成高质量的各类物质的纳米颗粒。

9.3.1.2 激光诱导气相化学反应法

自 20 世纪 60 年代初激光问世以来，激光技术迅速发展并被广泛地应用于各个领域，其中的一个重要领域是新材料合成。20 世纪 70 年代以后、人们开始研究依靠激光激发引起气体、液体、固体表面的化学反应以合成纳米颗粒为目的的化学反应机制。利用激光来

表 9-5　几类典型反应体系的平衡常数

化学反应方程	平衡常数($\log K_p$)		产物粒径
	1273K	1773K	(nm)
$SiCl_4$（g）＋4/3NH_3（g）→1/3Si_3N_4（s）＋4 HCl（g）↑	6.3	7.5	10～100
SiH_4（g）＋4 /3NH_3（g）→1/3Si_3N_4（s）＋4H_2（g）↑	15.7	13.5	<200
$SiCl_4$（g）＋CH_4（g）→SiC（s）＋4HCl（g）↑	1.3	4.7	5～50
CH_3SiCl_3（g）→SiC（s）＋3HCl（g）↑	4.5	6.3	<30
SiH_4（g）＋CH_4（g）→SiC（s）＋4H_2（g）↑	10.7	10.7	10～100
（CH_3）$_4$Si（g）→SiC（s）＋3CH_4（g）↑	11.1	10.8	10～200
$TiCl_4$（g）＋NH_3（g）＋1/2H_2（g）→TiN（s）＋4HCl（g）↑	4.5	5.8	10～400
$TiCl_4$（g）＋CH_4（g）→TiC（s）＋4HCl（g）↑	0.7	4.1	10～200
TiI_4（g）＋CH_4（g）→TiC（s）＋4HI（g）↑	0.8	4.2	10～150
TiI_4（g）＋1/2C_2H_4（g）＋H_2（g）→TiC（s）＋4HI（g）↑	1.6	3.8	10～200
$ZrCl_4$（g）＋NH_3（g）＋1/2H_2（g）→ZrN（s）＋4HCl（g）↑	1.2	3.3	<100
$MoCl_3$（g）＋1/2CH_4（g）＋3/2H_2（g）→1/2MoC（s）＋5HCl（g）↑	19.7	18.1	200～400
MoO_2（g）＋1/2CH_4（g）＋2H_2（g）→1/2Mo_2C（s）＋3H_2O（g）↑	11.0	8.0	10～30
WCl_6（g）＋CH_4（g）＋H_2（g）→WC（s）＋6HCl（g）↑	22.5	22.0	20～300

引发、活化反应物系，合成高品位的纳米颗粒的工作最初源于美国。1978 年，美国 MT 材料与能源研究所的 W．R．Cannon 和 J．S．Haggerty 等人提出了激光诱导气相化学反应合成硅系纳米颗粒的实验方法：利用 150WCO_2 激光束直接照射 SiH_4 和 NH_3 混合反应气体，引起反应火焰，从而在瞬间诱发原子、分子级的化学反应，制得 Si、Si_3N_4 和 SiC 等纳米颗粒。目前，采用激光法已经制备出各种金属氧化物、碳化物、氮化物等纳米颗粒，其中有相当一部分研究成果已经开始走向工业化。激光诱导气相化学反应法是利用激光光子能量加热反应体系，从而制备纳米颗粒的一种方法，其基本原理是：利用大功率激光器的激光束照射于反应气体，反应气体通过对入射激光光子的强吸收，气体分子或原子在瞬间得到加热、活化，在极短的时间内完成反应、成核、凝聚、生长等过程，从而制得相应物质的纳米颗粒。根据 J．S．Haggerty 的估算，激光加热速率为 10^6～10^8℃／s，加热到反应最高温度的时间小于 10^{-4}s。被加热的反应气流将在反应区域内形成　稳定分布的火焰，火焰中心处的温度一般远高于相应化学反应所需要的温度。因此反应在 10^{-3}s 内即可完成。生成的核粒子在载气流的吹送下迅速脱离反应区，经短暂的生长过程到达收集室，如图 9-22 所示。

事实上，纳米颗粒的生成机理比较复杂，并且就反应一成核一凝并一生长本身来说也不一定存在明确的过程界限。采用激光法可以制备均匀、高纯、超细、粒度窄分布的各类纳米颗粒，是制备纳米颗粒的一种较好的方法。

9.3.1.3 等离子体加强气相化学反应法

等离子体是物质存在的第四种状态。它由电离的导电气体组成，其中包括六种典型的粒子，即电子、正离子、负离子、激发态的原子或分子、基态的原子或分子以及光子。

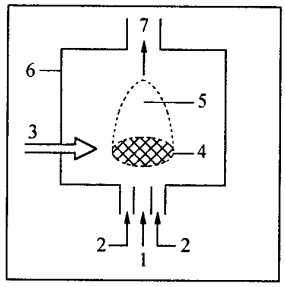


图 9-22　激光法合成纳米颗粒原理

1一反应气；2一保护气；3一激光束；4－反应区；5一反应焰；6一冷壁；7—收集室入口

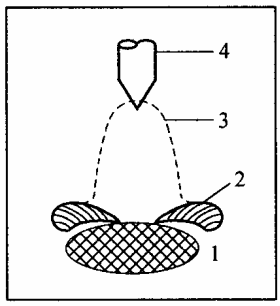


图 9-23　等离子体法制备纳米颗粒的原理

1－熔融原料；2－原料蒸气；3－等离子体或反应气体；4－电极

事实上等离子体就是由上述大量正负带电粒子和中性粒子组成的，并表现出集体行为的一种准中性气体。目前，产生等离子体的技术很多，如直流电弧等离子体、射频等离子体、混合等离子体、微波等离子体等。按等离子体火焰温度分类、可将等离子体分为热等离子体和冷等离子体。这里的区分标准一般是按照电场强度与气体压强之比 E／P，即将该比值较低的等离子体称为热等离子体，该比值高的称为冷等离子体。无论是热等离子体，还是冷等离子体，相应火焰温度都可以达到 3000K 以上，这样高的温度都可以应用于材料切割、焊接、表面改性，甚至材料合成。

等离子体是一种高温、高活性、离子化的导电气体。处于等离子体状态下的物质微粒通过相互作用可以很快地获得高温、高焰、高活性，这些微粒将具有很高的化学活性和反应性，在一定的条件下获得比较完全的反应产物。因此，利用等离子体空间作为加热、蒸发和反应空间，可以制备出各类物质的纳米颗粒。

等离子体法制备纳米颗粒的基本原理是：在等离子体发生装置中引入干燥气体，使干燥气体电离，并在反应室中形成稳定的高温等离子体焰流。等离子体高温焰流中的活性原子、分子、离子或电子以高速射到各种金属或化合物原料表面，使原料瞬间加热、熔融并蒸发，蒸发的气相原料与等离子体或反应性气体发生气相化学反应、成核、凝并、生长，并迅速脱离反应区域，经过短暂的快速冷凝过程后，得到相应物质的纳米颗粒。纳米颗粒经载气携带进入收集装置中。尾气经处理后排出或经分离纯化后循环使用。如图 9-23 所示。采用直流与射频混合式的等离子体技术，或采用微波等离子体技术，可以实现无极放电。这样可以在一定程度上避免因电极材料污染而造成的杂质引入，制备出高纯度的纳米颗粒。

用等离子体气相化学反应法可以制备各种金属、金属氧化物、氮化物、碳化合物的纳米颗粒。如采用等离子体火焰直接蒸发各种金属，在情性气体保护下可以获得相应的金属纳米颗粒。也可利用等离子体直接蒸发金属化合物，在很高的温度下使金属化合物热分解，

得到相应的金属纳米颗粒。采用反应性等离子体蒸发法，在输入金属和保护性气体的同时，再输入相应的各种反应性气体，可以合成出各种化合物的纳米颗粒。同样道理，采用等离子体化学气相沉积法，输入各种化合物气体和保护性的惰性气体，并输入相应的反应性气体，可以合成出各类化合物的纳米颗粒。等离子体法制备纳米颗粒的实验装置主要包括等离子体发生装置、反应装置、冷却装置、收集装置和尾气处理装置等几个部分。相应的制备过程主要有：等离子体产生、原料蒸发、化学反应、冷却凝聚、颗粒捕集和尾气处理等过程，如图 9-24　所示。

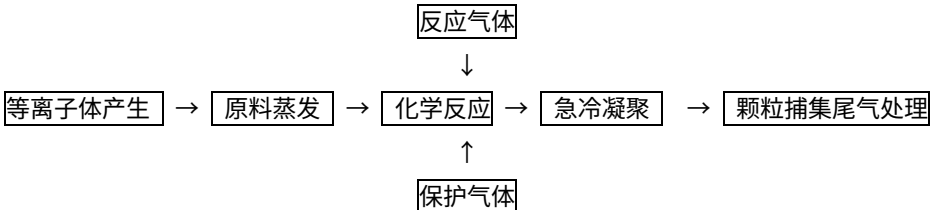


图 9-24　　等离子体法制备纳米粒子实验流程图

制备过程中，反应室的温度场分布、反应物浓度、压力以及产物的凝聚温度与速率对生成纳米颗粒的物理化学性质都有重要影响。

事实上，当等离子体高温焰流中心的高活性原子、离子或分子达到原料表面时，就会使原料熔融，并迅速溶解于原料熔体中，使原料体内形成溶解的超饱和区、过饱和区和饱和区，引起原料的蒸发和相应的化学反应发生。等离子体尾焰区的温度也较高，离开尾焰区的反应物迅速离解并成核结晶。脱离尾焰区后，温度骤然下降而使反应产物微粒处于过饱和态核结晶同淬灭而形成纳米颗粒。

采用等离子体气相化学反应法制备物质的纳米颗粒具有很多优点，如等离子体中具有较高的电密度和离解度，可以得到多种活性组分，有利于各类化学反应进行；等离子体反应空间大，可以使相应的物质化学反应完全；与激光法比较，等离子体技术更容易实现工业化生产，这是等离子体法制备纳米颗粒的一个明显优势。

9.3.2 液相法

9.3.2.1 沉淀法

沉淀法通常是指含一种或多种离子的可溶性盐溶液，加入沉淀剂（如 OH^-，$C_2O_4^-$，CO^{3-}等），或于一定温度下使溶液发生水解，形成不溶性的氢氧化物、水合氧化物或盐类的前驱体沉淀物从溶液中析出，经固液分离，并将沉淀物洗涤以洗去其中的阴离子，经热分解或脱水即得到所需的氧化物粉料。例如，利用金属盐或氢氧化物的溶解度，调节溶液酸度、温度、溶剂，使其沉淀并通过过滤使沉淀物与溶液分离。然后对沉淀物进行洗涤、干燥、加热处理制成纳米颗粒。其粒径通常取决于沉淀物的溶解度。沉淀物的溶解度越小，相应颗粒径也越小。而颗粒的粒径随溶液的过饱和度减小呈增大趋势。沉淀法制备纳米颗粒主要分为共沉淀法、均匀沉淀法、化合物沉淀物、水解沉淀法等多种。

（1）共沉淀法

含多种阳离子的溶液中加入沉淀剂后，所有离子完全沉淀的方法称共沉淀法。它又可

分成单相化合物共沉淀和混合物的共沉淀.

沉淀物为单一化合物或单相固溶体时，称为单相共沉淀。这是使溶液中金属离子按化学计量比来配制溶液，得到化学计量化合物形式的单相沉淀物。这样，当沉淀颗粒的金属元素之比等于产物化合物金属元素之比时，沉淀物可以达到在原子尺度上的组成均匀性。对于二元以上金属元素组成的化合物，当金属元素之比呈现简单的整数化时，可以保证生成化合物的均匀性组合。例如，在 Ba，Ti 的硝酸盐溶液中加入草酸沉淀剂后，形成了单相化合物 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 沉淀；在 $BaCl_2$ 和 $TiCl_4$ 的混合水溶液中加入草酸后也可得到单一化合物 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 沉淀。经高温（450～750℃）加热分解，经过一系列反应可制得 $BaTiO_3$ 粉料。这种方法的缺点是适用范围很窄，仅对有限的草酸盐沉淀适用，如二价金属的草酸盐间产生固溶体沉淀。

采用单相共沉淀法可以对多种草酸盐化合物进行操作，如 $BaSn〔C_2O_4)_2 \cdot 12H_2O$、$CaZrO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ 等，从而制得 $BaSnO_3$ 和 $CaZrO_3$ 等纳米颗粒。

如果沉淀产物为混合物时，称为混合物共沉淀。这种方法能将各种阴离子在溶液中实现原子级的混合。从化学平衡理论来看，主要的操作参数是溶液的 pH 值。通常使用氢氧化物、碳酸盐、硫酸盐、草酸盐等，这些物质配成共沉淀溶液时，其 pH 值具有很灵活的调解范围。

一个很普通的例子是四方氧化锆或全稳定立方氧化锆的共沉淀制备。用 $ZrOCl_2 \cdot 5H_5O$ 和 Y_2O_3 为原料来制备 $ZrO_2-Y_2O_3$ 的纳米颗粒的过程如下：Y_2O_3 用盐酸溶解得到 YCl_3，然后将 $ZrOCl_2$。$\cdot 5H_5O$ 和 YCl_3 配制成一定浓度的混合溶液，在其中加 NH_4OH 后便有 Zr（OH）$_4$ 和 Y（HO）$_3$ 的沉淀粒子缓慢形成，反应式如下：

$$ZrOCl_2+2\ NH_4OH+H_2O \rightarrow Zr(OH)_4\downarrow +2NH_4\ Cl$$

$$YCl_3+3NH_4OH \rightarrow Y(HO)_3\downarrow +3\ NH_4\ Cl$$

得到的氢氧化物共沉淀物经洗涤、脱水、煅烧可得到具有很好烧结活性的 $ZrO_2-Y_2O_3$ 微粒。

混合物共沉淀过程是非常复杂的。溶液中不同种类的阳离子不能同时沉淀。各种离子沉淀的先后与溶液的 pH 值密切相关．例如，Zr，Y，Mg，Ca 的氯化物溶入水形成溶液，随 pH 值的逐渐增大，各种金属离子发生沉淀的 pH 值范围不同，如图 9-25 所示。上述各种离子分别进行沉淀，形成了水、氢氧化锆和其它氢氧化物微粒的混合沉淀物。为了获得沉淀的均匀性，通常是将含多种阳离子的盐溶液慢慢加到过量的沉淀剂中并进行激烈搅拌，使所有沉淀离子的浓度大大超过沉淀的平衡浓度，尽量使各组份按比例同时沉淀出来，从而得到较均匀的沉淀物，但由于组份之间沉淀产生的浓度及沉淀速度存在差异，故溶液的原始原子水平的均匀性可能部分地失去。在使沉淀物向产物化合物转变而进行加热反应时，也很难控制其组成的均匀性。

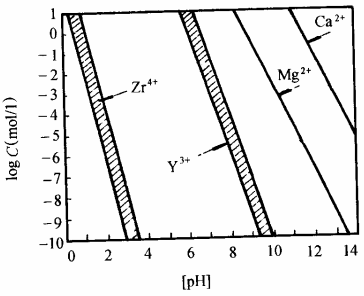


图 9-25　水溶液中锆离子和稳定剂离子的浓度与 pH 值的关系

共沉淀法在本质上还是分别沉淀，其沉淀物是一种混合物。如何弥补共沉淀法的缺点

并在原子尺寸上实现成分的均匀混合还需进行深入探索。

（2）均匀沉淀法

一般的沉淀过程是不平衡的，但如果控制溶液中的沉淀剂浓度，使之缓慢地增加，则使溶液中的沉淀处于平衡状态，且沉淀能在整个溶液中均匀地出现，这种方法称为均相沉淀．通常是通过溶液中的化学反应使沉淀剂慢慢地生成，从而克服了由外部向溶液中加沉淀剂而造成沉淀剂的局部不均匀性，结果沉淀不能在整个溶液中均匀出现的缺点。

例如，随尿素水溶液的温度逐渐升高至 70℃附近，尿素会发生分解，即

$$(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow 2\ NH_4OH + CO_2\uparrow$$

由此生成的沉淀剂 NH_4OH 在金属盐的溶液中分布均匀，浓度低，使得沉淀物均匀地生成，由于尿素的分解速度受加热温度和尿素浓度的控制，因此可以使尿素分解速度降得很低。有人采用低的尿素分解速度来制得单晶微粒，用此种方法可制备多种盐的均匀沉淀，如铝盐颗粒以及球形 $Al(OH)_3$ 粒子。

（3）水解沉淀法

许多化合物可采用水解法生成相应的沉淀物，用来制备纳米颗粒。一般是利用氢氧化物、水合物，原料的水解反应对象是金属盐和水。配制水溶液的原料是各类无机盐，如氯化物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐等。此外，还经常采用金属醇盐。

无机盐水解沉淀的原理是：通过配制无机盐的水合物，控制其水解条件，合成单分散性的球、立方体等形状的纳米颗粒。这种方法目前正广泛地应用于各类新材料的合成，具有广泛应用前景。例如，通过对钛盐溶液的水解可使其沉淀，合成球状的单分散形态的 TiO_2 纳米颗粒；通过水解三价铁盐溶液，可以得 $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米颗粒。

金属醇盐是有机金属化合物的一种．可用通式 M(OR)x 表示。金属醇盐是由醇 ROH 中羟基的 H 被金属 M 置换而形成的一种诱导体，所以它通常表现出与羟基化合物相同的化学性质，如强碱性、酸性等。金属有机醇盐溶于有机溶剂可能发生水解，生成氧化物、氢氧化物、水合物的沉淀。利用这一原理可以由多种醇盐出发，通过水解、沉淀、干燥等操作制得各类氧化物陶瓷纳米颗粒。当醇盐水解沉淀物是氧化物时，可对其直接干燥制得相应的陶瓷纳米颗粒；当沉淀物为氢氧化物或水合物时，需要经过锻烧处理，得到各类陶瓷氧化物纳米颗粒。迄今为止，人们采用醇盐水解沉淀法制备了许多氧化物陶瓷纳米颗粒。此种制备方法有以下特点：① 采用有机试剂作金属醇盐的溶剂，由于有机试剂纯度高，因此氧化物粉体纯度高；② 可制备化学计量的复合金属氧化物粉末。

9.3.2.2 水热合成法

水热合成法是液相中制备纳米颗粒的一种新方法。一般是在 100～350℃温度下和高气压环境下使无机或有机化合物与水化合，通过对加速渗析反应和物理过程的控制，可以得到改进的无机物，再过滤、洗涤、干燥，从而得到高纯、超细的各类微颗粒。

水热合成法可以用两种不同的实验环境进行反应：其一为密闭静态，即将金属盐溶液或其沉淀物置入高压反应釜内，密闭后加以恒温，在静止状态下长时间保温；其二为密闭动态，即在高压釜内加磁性转子，将高压釜置于电磁搅拌器上，在动态的环境下保温。一般动态反应条件下可以大大加快合成速率。

目前，水热合成法作为一种新技术已经引起人们的重视。其中日本开发的水热合成法独具特色，它是将金属盐溶解于高温高压的水中，得到了粒径、形状和成分均匀的高质量氧化锆、氧化铝和磁性氧化铁纳米颗粒。

9.3.2.3 喷雾热解法

喷雾热解法的原理是将含所需正离子的某种金属盐的溶液喷成雾状，送入加热设定的反应室内，通过化学反应生成微细的粉末颗粒。一般情况下，金属盐的溶剂中需加可燃性溶剂，利用其燃烧热分解金属盐。喷雾热解法制备纳米颗粒的主要过程有：溶液配制、喷雾、反应、收集等四个基本环节。从这个意义讲，也有人将喷雾热解法归为物理方法。根据对喷雾液滴热处理的方式不同，可以把喷雾热解法分为喷雾干燥、喷雾水解、喷雾焙烧和喷雾燃烧等四类。

（1）喷雾干燥法

喷雾干燥法是将制成的金属盐水溶液或微乳液靠喷嘴高速喷成雾状物来实现微粒化的一种方法，将液滴喷入干燥室干燥并随即捕集，捕集后直接或经过热处理得到各种化合物的纳米颗粒。利用这种方法可以制得 Ni、Zn、Fe 的铁氧体及 CeO_2 纳米颗粒。具体程序是将镍、锌、铁的硫酸盐的混合水溶液喷雾，获得了 10～20μ m 混合硫酸盐的球状粒子，经 800～1000℃焙烧，即可获得镍锌铁氧体软磁超微粒子，该粒子是由 200nm 的颗粒组成。

（2）喷雾水解法

喷雾水解法是将一种盐的超微粒子，由惰性气体载人含有金属醇盐的蒸气室，金属醇盐蒸气附着在超微粒的表面，与水蒸气反应分解进行水解，形成单分散性的氢氧化物微粒，经焙烧后获得氧化物的超微颗粒。这种方法获得的微粒纯度高，分布窄，尺寸可控。具体尺寸大小主要取决于盐的微粒大小。例如高纯 Al_2O_3 超微颗粒可采用此法制备。具体过程是将载有氯化银超微粒 (868～923K) 的氦气通过铝丁醇盐的蒸气室，氦气流速为 500～2000cm／min，铝丁醇盐蒸气室的温度为 395～428K，醇盐蒸气压＜1133Pa，在蒸气室形成以铝丁醇盐、氯化银和氨气组成饱和的混合气体。经冷凝器冷却后获得了气态溶胶，在水分解器中与水反应分解成勃母石（boehmite）或水铝石（diaspore）亚微米级的微粒．经热处理可获得的 Al_2O_3 的超细微粒。

（3）喷雾焙烧法

喷雾焙烧法是将金属盐溶液经压缩空气由窄小的喷嘴喷出而雾化成小液滴，雾化室温度较高，使金属盐小液滴热解生成了超微粒子，例如将硝酸镁和硝酸铝的混合溶液经此法可合成镁铝尖晶石，溶剂是水与甲醇的混合溶液，粒径大小取决于盐的浓度和溶剂浓度。粒径为亚微米级，它们由几十纳米的一次颗粒构成。

（4）喷雾燃烧法

喷雾燃烧法是将金属盐溶液用氧气雾化后，在高温下燃烧分解而制得相应的纳米颗粒。喷雾热解法属于气—液反应—类的方法，因为其原料制备过程是液相法，而其部分化学反应又是气相法。因此，该方法集中了气、液法两者的优点．这些优点表现为：可以方便地制备多种组元的复合物质粉末颗粒，颗粒分布均匀、颗粒形状好，一般呈理想的球状；

制备过程简单，从配制溶液到颗粒形成，几乎是一步到位。

9.3.2.4 溶胶－凝胶法

溶胶－凝胶法是制备纳米颗粒的的基本原理是：以液体的化学试剂配制成金属无机盐或金属醇盐前驱物，前驱物溶于溶剂中形成均匀的溶液，溶质与溶剂产生水解或醇解反应，反应生成物经聚集后，一般生成 1nm 左右的粒子并形成溶胶。通常要求反应物在液相下均匀混合，均匀反应，反应生成物是稳定的溶胶体系。在这段反应过程中不应该有沉淀发生。经过长时间放置或干燥处理溶胶会转化为凝胶。

在凝胶中通常还含有大量的液相，需要借助萃取或蒸发除去液体介质，并在远低于传统的烧结温度下热处理，最后形成相应物质化合物微粒。用溶胶—凝胶法制备纳米颗粒过程中，最重要的就是溶胶和凝胶的生成。过程中依次要发生水解反应和缩聚反应，其典型的反应式为

$$M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH$$

$$-M-OH + HO-M- \rightarrow -M-O-M- + H_2O$$

（失水缩聚）

$$-M-OR + HO-M- \rightarrow -M-O-M- + ROH$$

（失醇缩聚）

控制溶胶—凝胶化的参数很多，也比较复杂。目前多数人认为有四个主要参数对溶胶—凝胶化过程有重要影响，即溶液的 pH 值、溶液的浓度、反应温度和反应时间。溶胶—凝胶过程中的前驱体既有无机化合物，又有有机化合物，它们的水解反应有所不同。对于金属无机盐在水溶液中的水解，相应的水解行为常受到金属离子半径大小、电负性、配值数等因素的影响。对于金属醇盐一类的水解反应，影响因素较多，如有无催化剂和催化剂的种类、水与醇盐的摩尔比、醇盐的种类、溶剂的种类及用量、水解温度等。此外，金属醇盐的水解反应还与溶剂的极性、偶极矩有关。缩聚反应通常与水解反应相伴随发生，一般也要受到溶液中 pH 值的影响，还要受到盐类性质的影响。

9.3.2.5 γ 射线辐照法

γ 射线辐照制备各类金属纳米颗粒是近年来发展起来的一种新方法，其基本原理是金属盐溶液在γ 射线辐照下逐级还原成金属纳米粒子，因而是一种物理手段与化学反应相结合的方法，工艺简单易行，可以在常温常压下操作，易于扩大生产规模，特别是颗粒的生成和颗粒粒径保护可以同步进行，从而有效地防止了颗粒的团聚。采用该方法还可以制备载有金属微粒的金属氧化物纳米颗粒。然而，γ 射线辐射法的产物处于离散胶体状态，因此颗粒的收集相当困难。为此，人们又将γ 射线辐照与水热结晶技术结合起来，制备各类纳米颗粒。

γ 射线—水热结晶联合法制备纳米颗粒的基本过程是：首先配制金属盐溶液，然后采用γ 射线辐照金属盐溶液，使水溶液产生辐照化学反应，在水溶液中形成水合粒子，从而导致一系列的后续还原反应成核。最后将成核聚集的金属纳米颗粒溶液置于高压容器内进行水热结晶，即得到各种粉状的金属纳米颗粒。其反应机制主要包括以下过程：

$$H_2O \xrightarrow{\gamma-ray} u，H_3O^+，H\cdot，H_2，OH\cdot，H_2O$$

$$e + M^{m+} \xrightarrow{\gamma-ray} M^{(m-1)+}$$

$$e + M^{(m-1)+} \xrightarrow{\gamma-ray} M^{(m-2)+}$$

$$e + M^{+} \xrightarrow{\gamma-ray} M^0$$

$$nM^0 \rightarrow M_1，M_2，M_3\cdots M_{a99}（金属纳米颗粒聚集体）$$

$$M_1，M_2，M_3\cdots M_{a99} \xrightarrow{高压水热结晶} M_1，M_2，M_3\cdots M_{a99}$$

（液相）　　（结晶粉状）

9.3.2.6　电子辐照法

同γ 射线辐照法相似，电子辐照也是一种在射线辐照下进行化学反应的方法。采用电子束辐照于各类反应体系，可以加速相应体系的正向化学反应进行。其反应机理就在于反应体系分子或原子对入射电子束能量具有吸收性，从而提高了反应物系分子或原子纳活性和化学反应性。针对各类非晶纳米颗粒，采用电子辐照，同样可以加速非晶颗粒的结晶速率。因此，电子辐照法也可以看作是非晶体颗粒结晶化处理的一种方法。已经发现，TiO_2 非晶纳米颗粒在电子束辐照下会导致粒子迅速结晶，使相应晶粒的稳定性大大增加。

9.3.2.7　相转移法

相转移法制备纳米颗粒的基本原理是：将原料预先制备成胶体，然后加入适当的表面活性剂和有机溶剂，从而制得含有合成目标物质组分的混合沉淀物。再经过适当的物理操作，如搅拌、层析等，除去水相，再除去有机相，最后制得相应物质的纳米颗粒。由于在制备过程中涉及多次相转变，因此这种方法被命名为相转移法。相转移法制备纳米颗粒的主要过程如图 9-26 所示。

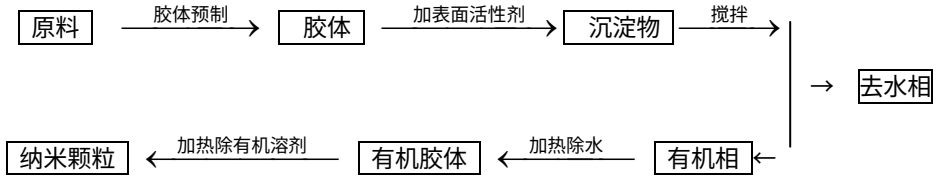


图 9-26　　相转移法制备纳米颗粒过程流程图

9．3．3　固相法

9．3．3．1　化合或还原化合法

直接化合的反应通式可写为：　Me＋X＝MeX

Me、X 分别代表金属和非金属元素。为了叙述方便，采用气体反应剂 N_2 合成氮化物的方法也归并在固相法中叙述。目前，用碳直接碳化仍然是制取碳化物粉体最主要的工业方法。在许多情况下，常常用金属氧化物代替金属，那么这时的反应通式变为：

$$MeO + 2X \rightarrow MeX + XO\uparrow$$

或在温度较低时：　　$2MeO+3X=2MeX+XO\uparrow$

用此法生产氮化物时，有时用 NH_3 作氮化气氛代替 N_2，反应式变为：

$$2Me+2NH_3\rightarrow 2MeN+3H_2\uparrow$$

在许多情况下，以上反应式常有碳参加：

$$2MeO+N_2\text{（或 }NH_3\text{）}+2C\rightarrow 2MeN+2CO+\ (H_2O+H_2)$$

两种固态化合物粉直接反应可以生成复杂化合物粉，例如：

$$BaCO_3+TiO_2 \xrightarrow{1100\sim1150℃} TiO_2+CO_2$$

$$Al_2O_3+MgO\rightarrow MgAl_2O_4\text{（尖晶石）}$$

$$Al_2O_3+2SiO_2\rightarrow 3Al_2O_3\cdot 2SiO_2\text{（莫来石）}$$

用这一方法还可以生产多种碳化物、硅化物、氮化物粉体，其反应和基本工艺条件归纳如表 9-6，表 9-7 和表 9-8。

表 9-6　　化合或还原一化合法制取碳化物粉体

碳化物	组分	炉内气氛	温度范围（℃）
TiC	Ti（TiH_2）十炭黑，TiO_2 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	2200～2300
	TiO_2 十炭黑	真空	1600～1800
ZrC	Zr（ZrH_2）十炭黑，ZrO_2 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1800～2300
	ZrO_2 十炭黑	真空	1700～1900
HfC	Hf 十炭黑，HfO_2 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1900～2300
VC	V 十炭黑，V_2O_5 十炭黑	H_2, CO，CnHm	1100～1200
NbC	Nb 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1400～1500
		真空	1200～1300
	Nb_20_5 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1900～2000
		真空	1600～1700
TaC	Ta 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1400～1600
		真空	1200～1300
	Ta_2O_5 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	2000～2100
		真空	1600～1700
Cr_2O_3	Cr 十炭黑，Cr_2O_3 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1400～1600
Mo_2C	Mo 十炭黑，MoO_3 十炭黑		1200～1400
	M_O 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1100～1300
WC	W 十炭黑，WO_2 十炭黑		1400～1600
	W 十炭黑	H_2，CO，C_nH_m	1200～1400
SiC	Si＋C		
	SiO_2＋C		1500～1700

表 9-7　　化合或还原－化合法制取硅化物粉体

硅化物	组分	炉内气氛	温度（℃）
$TiSi_2$	Ti＋Si	惰性气体（如氩）	1000
Z_rSi_2	Zr＋Si	惰性气体（如氩）	1100

VSi_2	V＋Si	惰性气体《如氩）	1200
$NbSi_2$	Nb＋Si	惰性气体（如氩）	1000
$TaSi_2$	Ta＋Si	惰性气体（如氩）	1100
$MoSi_2$	Mo＋Si	惰性气体（或氢）	1000
WSi_2	W＋Si	惰性气体（或氢）	1000
$TiSi_2$	TiO_2＋Si	真空	1350
VSi_2	V_2O_5＋Si	真空	1550
$NbSi_2$	Nb_2O_5＋Si	真空	1400

注：真空硅还原法不适于制取硅化钼和硅化钨，因为钼和钨的氧化物具有挥发性

表 9-8　　化合或还原一化合法制取氮化物粉体

氮化物	基本反应	温度（℃）
TiN	$2Ti＋N_2→2TiN$	1200
	$2TiH_2＋N_2→2TiN＋2H_2$	1200
	$2TiO_2＋N_2＋4C→2TiN＋4CO$	1250～1400
ZrN	$2Zr＋N_2→ZrN$	1200
	$2ZrH_2＋N_2＝2ZrN＋2H_2$	1200
	$2ZrO_2＋N_2＋4C→2ZrN＋4CO$	1250～1400
HfN	$2Hf＋N_2＝2HfN$	1200
VN	$2V＋N_2→2VN$	1200
TaN	$2Ta＋N_2→2TaN$	1100～1200
CrN	$2Cr＋2NH_3→2CrN＋3H_2$	800～1000
NbN	$2Nb_2O_5＋2N_2＋10C→4NbN＋10CO$	1200
Si_3N_4	$3SiO_2＋6C＋2N_2→Si_3N_4＋6CO$	1400
	$3Si＋2N_2→Si_3N_4$	1350
AlN	$2Al＋N_2→2AlN$	1600
	$A1_2O_3＋N_2＋3C→2AIN＋3CO$	1700
BN	$2B＋N_2→2BN$	1500
	$B_2O_3＋3C＋N_2→2BN＋3CO$	1700

9.3.3.2　制取硼化物的碳化硼法

这是制取金属硼化物的主要工业方法，其基本反应是：

$$4MeO＋B_4C＋3C→4MeB＋4CO$$

有时在反应中加入 B_2O_3 以降低反应产品中碳的含量。上式也可用 B_2O_3 作为硼的来源，反应为：

$$2MeO＋B_2O_3＋5C→2MeB＋5CO$$

表 9-9　　碳化硼法制取难熔金属硼化物的工艺条件

硼化物	组分	炉内气氛	温度（℃）
TiB_2	$TiO_2＋B_4C$ 十炭黑	H_2	1800～1900
		真空	1650～1750
ZrB_2	$ZrO_2＋B_4C$ 十炭黑	H_2	1800
		真空	1700～1800
CrB_2	$CrO_3＋B_4C$ 十炭黑	H_2	1700～1750
		真空	1600～1700

或者用金属还原剂代替碳：

$6MeO+3B_2O_3+10Al$（Mg、Ca、Si）$\rightarrow 6MeB_2+5Al$（Mg、Ca、Si）$_2O_3$

用碳化硼法生产的硼化物及其工艺条件列如表 9-9。

9.3.3.3 自蔓延高温合成法

金属元素的燃烧，是强烈的放热化学反应。如果利用这种反应热形成自蔓延的燃烧过程制取化合物粉体，这种方法就称之为自蔓延高温合成法（Self－Propagation High－Temperature Systhesis），即 SHS 技术。SHS 技术最早于 1967 年在前苏联科学院物理化学研究所进行研究，得到了很大的成功，并已经能用这一技术生产 400 多种化合物粉体。之后在 20 世纪 80 年代，美国和日本也进行了积极的研究。SHS 技术制取粉体可概括为以下两大方向。

（1） 如果反应中无气相反应物也无气相产物，则称为“无气体合成”。如果反应在固相和气体混杂系统中进行，则称为“气体渗透合成”，主要用来制造氧化物和氮化物。例如：

$$2Ti+N_2\rightarrow 2TiN$$

$$3Si+2N_2\rightarrow Si_3N_4$$

如果金属粉体与 S、Se、Te、P、液化气体（如液氮）的混合物进行燃烧，由于系统中含有高挥发组分，气体从坯块中逸出，从而称之为“气体逸出合成”。

（2） 例如用金属或非金属氧化物为反应剂、活性金属为还原剂（如 Al、Mg 等）的反应，即实际上是前面叙述的还原一化合法，或称之为 Al（或 Mg）热法。

复杂氧化物的合成是SHS技术的重要成就之一。例如高Tc超导化合物的合成可写为：

$$6Cu+4BaO_2+Y_2O_3 \xrightarrow{O_2} 2Y_1Ba_2Cu_3O_{11-X}$$

用 SHS 技术可制取多种复杂化合物，如表 9-10 所示。

在单纯的固相反应中，由于反应物颗粒接触面的限制，常常影响反应速率。为了提高燃烧反应的速率，可以引入气相转移添加剂，使反应物形成液相，也可以施以超声振动等方法。例如需要提高纯固相反应：

$$A\ (s)+B\ (s)\rightarrow C\ (s)$$

的燃烧速率时，可引入气相转移添加剂 D（g），使反应变为：

$$A\ (s)+D\ (g) \xrightarrow{T_1} (AD)\ (g)$$

$$(AD)\ (g)+B\ (s) \xrightarrow{T_2} C\ (s)+D\ (g)$$

气体转移添加剂见增加了颗粒间的有效接触面积，但不参与反应。不同的反应其气体转移添加剂是不同的，如碳可被氢携带，金属可被卤素携带等。

在燃烧过程中形成熔体也可以大大提高固相反应的速率。此时，如果再辅以超声作用，则可进一步提高反应速度。由于 SHS 技术用的是化学能而不是电能，快速内部自热而不

是低速外部加热，用简单的反应装置而不是复杂的高温装置，因此受到重视。

表 9-10　　SHS 复杂化合物举例

含 Bi 化合物	铌酸盐	钼酸盐	铁氧体
$Bi_4V_4O_{ll}$	$LiNbO_3$	Bi_2MoO_6	$Ni_{l-X+y}2Zn_XCu_YFe_2O_4$
$Bi_4Fe_2O_9$	$NSNbO_3$	$LiNb（MoO_3）_2$	$CoFe_2O_4$
$Bi_4Ti_3O_{12}$	$KNbO_3$	$PbMoO_4$	$BaFe_2O_4$
Bi_3TiNbO_9	$NaBa_2Nb_5O_{15}$	$Li（MoO_3）_2$	$BaFe_{12}O_{19}$
Bi_3TiTaO_9	$KBa_2Na_5O_{15}$	$Gd_2Mo_3O_{12}$	$Li_2Fe_2O_4$
$BaBi_2Nb_2O_9$	$BaNb_2O_6$		
$PbBi_2Ta_2O_9$	$Ba_5Nb_4O_{15}$		
$BiCu_3O_{12}$			
钽酸盐	钛酸盐和铅酸盐		铝酸盐
$LiTaO_3$	$BaTiO_3$	$Y_3A1_5O_{12}$	$YAlO_3$
$NaTaO_3$	$BaZrO_3$	$Y_3Fe_5O_{12}$	$MgA1_2O_4$
$KTaO_3$	$PbTiO_3$	$Gd_3Ga_5O_{12}$	
$NbBaTi_5O_{15}$	$PbZrO_3$		

9.3.3.4　固相热分解法

硫酸铝铵[$Al_2（NH_4）_2（SO_4）_4·24H_2O$]在空气中热分解可获得性能良好的 Al_2O_3 粉体：

$$Al_2（NH_4）_2（SO_4）_4·24H_2O \xrightarrow{200℃} A1_2（SO_4）_3·（NH_4）_2SO_4·H_2O + 23H_2O↑$$

$$A1_2（SO_4）_3·（NH_4）_2SO_4·H_2O \xrightarrow{500\sim600℃} A1_2（SO_4）_3 + 2NH_3↑ + SO_3↑ + 2H_2OA$$

$$A1_2（SO_4）_3 \xrightarrow{800\sim900℃} Al_2O_3 + 3\ SO_3↑$$

$$\gamma - Al_2O_3 \xrightarrow{1300℃Cl_{\circ}5\sim2_{\circ}0h} \alpha - Al_2O_3$$

9．4　粉体表面改性

9．4．1　表面改性定义及目的

9.4.1.1　表面改性定义

矿物表面改性（Surface modification or Surface treatment）是指利用各类材料或助剂，采用物理、化学、等方法对矿物粉体表面进行处理，根据应用的需要有目的地改善改变粉体表面的物理化学性质或物理技术性能，如表面晶体结构和官能团、表面能、表面润

湿性、电性、表面吸附和反映特性等等，以满足现代新材料、新工艺和新技术发展的需要。

表面改性虽然有时采用的是化学反应的方法，但这类反应只改变矿物界面层次的组分，不改变矿物材料的内部晶体结构及物理化学性质。

表面改性对产品性能的改善几乎是无止境的，其目的或是为了改善材料产品的功能，或是为了环保对材料使用的要求，有的则只为了装饰。表面处理方法的机质可能是物理-化学的作用，也可能仅仅是纯物理的吸附或包覆。表面改性通常意味着矿物材料的附加值显著提高，因此，表面改性为改善矿物材料的使用性能，提高新使用价值并拓展新的应用领域提供了有效的技术手段。

9.4.1.2 粉体表面改性的目的

在塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料及复合材料领域中，无机矿物填料占有重要的地位。这些无机矿物填料，如碳酸钙、高岭土、滑石、氧化铝、石英、硅灰石、石棉等，不仅可以降低材料的生产成本，还能提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性以及赋予材料某些特殊的物学性能，如耐腐蚀性、阻燃性、和绝缘性等。但由于这些无机矿物填料与基质，即有机高聚物的界面性质不同，相容性差，因而难以在基质中均匀分散，直接或过多的填充往往容易导致材料的某些力学性能下降以及易脆化等缺点。因此，除了粒度和粒度分布的要求之外，还必须对无机矿物填料表面进行改姓，以改善其表面的物理化学特性，增强其与基质，即有机高聚物或树脂等的相容性，提高其在有机基质中的分散性，以提高材料的机械强度及综合性能。由此可见，表面改性是无机矿物填料由一般增量填料变为功能性填料所必需的加工手段之一；同时也为高分子材料及复合材料的发展提供了新的技术方法。这是粉体表面改性最主要的目的之一。

提高涂料或油漆中颜料的分散性并改善涂料的光泽、着色力、遮盖力和耐候性、耐热性、保光性、保色性等是粉体表面改性的第二个主要目的。涂料的着色颜料和体质颜料，如钛白粉、锌钡白、碳酸钙、碳酸钡、重晶石、石英粉、白炭黑、云母、滑石、高岭土、硅灰石、氧化铝、石墨等多为无机粉体，为了提高其在有机基质油漆涂料中的分散性，必须要对其进行表面改性，以改善其表面的润湿性，增强与基体的结合力。在新发展的具有电、磁、声、光、热、防腐、防辐射、特种装饰等功能的所谓特种涂料中的填料和颜料不仅要求粒度超细，而且要求具有一定的“功能”，因此，必须对其进行表面处理。此外，为提高某些颜料的耐候性、耐热性、遮盖力和着色力等，用一些性能较好的无机物包覆之，如用氧化铝、二氧化硅包覆钛白粉可改善其耐候性等性能。

当今许多高附加值产品，要求有良好的光学效应或视觉效果，使制品更富色彩。这就需要对一些粉体原料进行表面处理，使其赋予制品良好的光泽和装饰效果。如白云母粉经氧化钛、氧化铬、氧化铁、氧化锆等金属氧化物进行表面改性后，用于化妆品、塑料、浅色橡胶、油漆、特种涂料等，可赋予这些制品珠光效应，大大提高了这些产品的价值。这是粉体表面改性的目的之三。

为了控制药效，达到使药物安全、定量和定位释放的目的，新发展的药物胶囊就是用某种安全、无毒的薄膜材料，如丙烯酸树脂对药粉进行包膜而制备的。

此外，为了保护环境，满足健康法的要求，对某些公认的对健康有害的原料，如石棉，进行表面处理，用对人体无害的和对环境不构成污染，又不影响其使用性能的其他化学物质覆盖、封闭其表面活性点，以维持在未来矿产品市场上的位置；对某些用作精细铸造、油井钻探等的石英砂进行表面涂敷以改善其粘结性能；对用作保温材料的珍珠岩等进行表面涂敷以改善其在潮湿环境下的保温性能；对膨润土进行阳离子覆盖以改善其在非极性溶剂中的膨胀、分散、粘结、触变等应用特性。

综上所述，虽然粉体表面改性的目的因应用领域的不同而异，但总的目的是改善或提高粉体原料的应用性能以满足新材料、新技术发展或新产品开发的需要。

9.4.2 表面改性的基本方法和研究内容

9.4.2.1 表面改性的研究内容

矿物的表面处理（改性）与很多学科，如粉体工程、表面物理化学、胶体化学、有机化学、无机化学、高分子化学、无机非金属材料、复合材料、结晶学、化学工程、矿物加工工程、光学、电学、磁学、现代仪器分析与测试技术等学科密切相关。矿物表面改性至少应包括以下四个方面的内容。

（1） 表面改性的原理和方法

表面改性的原理和方法是矿物表面改性技术的基础。它涉及各种粉矿（包括改矿处理后的粉矿）的表面或界面性质;粉矿表面或界面与表面改性（处理）剂的作用原理，如吸附或化学反应的类型、作用力或键合力的强弱、热力学性质的变化等；各种表面改性方法的基本原理或理论基础，如表面或界面的物理、化学吸附或化学反应的过程，以及该过程的模型或数学模拟和化学计算等。表面改性的原理和方法是相互关联的，这是表面改性最重要的研究内容之一，是表面改性技术的基础。

（2） 表面改性剂

在大多数情况下，矿物表面性质的改变是依靠各种有机或无机化学物质（即表面改性剂）在粉体粒子表面的包覆或包膜来实现的。因此，在某种意义上来说，表面改性剂是矿物表面改性技术的关键。此外，表面改性剂还关系到矿物改性（处理）后的应用特性。因此，它的选用还与应用领域密切相关。表面改性剂的研究内容涉及表面改性剂的种类、结构、性能或功能及其与各种矿物表面集团的作用机理或作用模型；表面改性剂的分子结构、分自量大小或烃链长度、官能团或活性基团等与其性能或功能的关系；表面改性剂的用量和使用方法；经表面改性剂处理后的应用特性（如表面改性填料对塑料或橡胶制品力学性能等的影响；改性颜料对其润湿分散性及对涂料遮盖力、耐侯性以及光学效果等的影响）；以及新型、特效表面改性剂的制备或合成工艺。

（3） 表面改性工艺与设备

工艺与设备是最终实现按应用需要改变矿物表面性质的重要技术环节。其研究内容包括：不同类型和不同用途矿物表面改性的工艺流程和工艺条件；影响表面改性效果的因素；设备类型与操作条件等等。表面改性工艺与设备是互相联系的，好的工艺必然包括良好性能的设备。因此，改性设备的研制开发也是表面改性工艺与设备研究内容的一个重要方面。

（4） 表面改性过程的控制与产品检测技术

这一研究领域涉及表面改性或反应过程温度、浓度、酸度、时间、表面包覆率或包膜厚度、表面包覆层的晶体结构、电性能、光性能、热性能等的检测方法；此外，还包括建立控制参数与质量指标之间的对应关系，以及过程的计算机模拟和自动控制。

9.4.2.2 表面改性方法分类

迄今为止，已研究出多种改性方法，对这些方法有不同的分类。综合各种分类方法，并深入分析改性作用的性质、手段和目的，可将表面改性分为包覆处理改性、表面化学包覆、沉淀反应包膜、胶囊化处理、机械化学改性等等

（1）包覆处理改性

包覆也称涂敷，是利用有机高聚物或树脂等对粉体表面进行“包覆”以达到改善粉体表面性能的方法。如用酚醛树脂或呋喃树脂等涂敷石英砂以提高精细铸造砂的粘结性能。这种涂敷后的铸造砂既能获得高的熔膜铸造速度，又能保持膜具和膜芯生产中得到高抗卷和抗开裂性能；涂覆呋喃树脂的 0.84~0.42mm 圆形高纯石英砂，在石油井孔内经高温固化，可在裂隙中形成过滤层，提高滤油性，增加石油产量；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。包袱处理是对矿物表面进行简单改性处理的一种常用方法。

影响表面涂敷的主要因素有颗粒的形状、比表面积、孔隙率、涂覆剂的种类、涂敷处理工艺等等。研究结果表明，颗粒越细（比表面积越大）的粉体表面涂敷的高聚物量越多，涂层越薄；另外，带孔隙的颗粒，由于毛细管的吸力作用，涂敷材料（即高聚物）进入孔隙中，表面涂敷效果较差，无孔隙的高密度球形颗粒的涂敷效果最好。

（2）沉淀反应改性

利用化学沉淀反应并将生成物沉积在矿粒表面形成一层或多层“改性层”的方法，称为沉淀反应改性。粉体经过“包膜”处理后，其表面性质，如光泽、着色力、遮盖力、保色性、耐侯性、耐热性等得以改善。它是某些场合下应用广泛的有效改性方法。矿物表面涂覆 TiO_2、ZrO 等氧化物的工艺，就是通过沉淀反应改性实现的。其中，最典型的实例是云母钛珠光颜料和钛白的代用品——各类矿物复合钛白的加工合成。这种用作粉体表面沉淀反应改性的无机物一般是金属的氧化物、氢氧化物及其盐类等。

粉体的沉淀反应包膜改性大多采用湿法，即在分散的粉体水浆液中，加入所需的改性（包膜）剂，在适当的 pH 和温度下，使无机改性剂以氢氧化物或水合氧化物的形式均匀沉淀在颗粒表面，形成一层或多层包膜，然后经过洗涤、脱水、干燥、焙烧等工序使该包膜牢固地固定在颗粒表面，从而达到改进粉体表面性能的目的。表面沉淀反应改性一般在反应釜或反应罐中进行。影响沉淀反应改性效果的因素比较多，主要有浆液的 pH、浓度、反应温度和反应时间，颗粒的粒度、形状以及后续处理工序（洗涤、脱水、干燥、焙烧）等。其中 pH 及温度因直接影响无机改性剂（如钛盐等）在水溶液中的水解产物，是沉淀反应改性最重要的控制因素之一。

（3）表面化学包覆

这是利用表面化学方法，如有机物分子中的官能团在无机矿粒（填料或颜料）表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆使颗粒表面有机化而达到表面改性的方法。这是目前无机填料或颜料主要的表面改性处理方法。除利用表面官能团改性外，这种方法还包括利用游离基反应、螯合反应、溶胶吸附以及偶联剂处理等进行表面改性。

表面化学改性是目前生产中应用最广泛的改性方法。主要用来加工生产在橡胶和塑料中使用的以补强作用为目的的矿物填料。也用于其他行业，如在粘结永磁的生产中，使用锆类偶联剂对亲水的磁粉进行表面改性，可增加其与亲油性载体的粘合作用。

表面化学方法改性常用的改性剂主要有偶联剂、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸和有机硅等，偶联剂是最常用的矿物表面改性剂，按照化学结构分为硅烷类、钛酸酯类、锆类和有机络合物等类型。高级脂肪酸及其盐是最早使用的矿物表面改性剂，特别适用于表

面含金属活性粒子的矿物。近年来国内又合成出铝酸酯偶联剂及其有机铝、磷、硼等化合物，使用效果良好。偶联剂等改性剂对矿物表面进行改性主要有预处理法和整体搀合法两种途径。

预处理法是将矿物颗粒粉体首先进行表面改性，再加入到基体中形成复合体。预处理法又可分为干式和湿式两种处理方法。整体搀合法是将塑料等制品的部分加工工艺与矿物填料的改性工艺相结合，具体过程是矿物填料与高分子聚合物混炼时加入偶联剂原液，然后经成型加工或高剪切混合挤出，直接制成母料。

一般认为，预处理改性的效果优于整体搀合法，因为在有树脂存在时，偶联剂受到稀释，而且还可能因树脂的作用而相互结块。

表面化学包覆改性一般在高速加热混合机或捏合机、流态化船、研磨机等设备中进行。这是因为粉体（如填料）的表面改性处理大多是在粉体物料中加入少量表面改性剂溶液进行的操作。如果在溶液中进行表面改性处理（如浸渍）也可以在反应釜或反应罐中进行，处理完后再进行脱水干燥。此外还可采用所谓“流体磨”（Fluid Mill）对粉体进行表面改性处理，英国和日本等国家制造的这种设备已应用于生产实践。

（4）机械化学改性

机械化学改形势利用超细粉碎及其它强烈机械力作用有目的地对矿物表面进行激活，在一定程度上改变矿粒表面的晶体结构、溶解性能（表面无定型化）、化学吸附和反应活性（增加表面的活性点或活性基团）等。

机械化学改性有两层含义：第一，利用矿物超细粉碎过程中机械应力的作用激活矿物表面，使表面晶体结构与物理化学性质发生变化，从而实现改性，满足应用需要；第二，利用机械应力对表面的激活和由此产生的离子和游离基，引发单体烯烃类有机物聚合，或使偶联剂等表面改性高效反应附着而实现改性。

显然，机械化学改性既是一种独立的改性方法，也可视为是表面化学改性和接枝改性等改性方法的实现与促进手段。

一般而言，仅仅通过粉碎机械力的激活不能满足应用领域对矿物表面物理化学性质的要求（如疏水性），因而第一层含义无实际意义。但是机械化学作用激活了矿物表面，可以提高矿粒与其它无机物或有机物的作用活性；新生表面上产生的游离激或离子可以引发苯乙烯、烯烃类进行聚合，形成聚合物接枝的填料。因此，如果在粉碎过程中添加表面活性剂及其它有机化合物，包括聚合物，那么机械激活作用可以促进这些有机化合物分子在无机矿物粉体（如填料或颜料）表面的化学吸附或化学反应，达到边产生新表面边改性，即粒度减小和表面有机化二重目的。此外，还可在一种无机非金属矿物的粉碎过程中添加另一种无机物或金属粉，使无机核心材料表面包覆金属粉或另一种无机物粉体，或进行机械化学反应生成新相，如将 ZnO 和 Al_2O_3 一起在高速行星球磨机中强烈研磨四小时以后，即有部分物料生成新相 $ZnAl_2O_4$（尖晶石型构造）；将石英和方解石一起研磨时生成 CO_2 和少量 $CaOSiO_2$ 等等。

（5）胶囊化处理

胶囊化改性是在颗粒表面覆盖均质而且有一定厚度薄膜的一种表面化学改性方法。由

药品药效的缓释性需求而出现的固体药粉的胶囊化改性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（胶囊）化。

胶囊化改性的实例较多，例如采用 in situ 聚合法可制成聚甲基丙烯酸酯包覆的钛白粉胶囊改性粉体，利用高速气流冲击法可实现聚甲基丙烯酸甲基（PMMA）在尼龙—12上的包覆等。颜料的无机质壁的改性也常用胶囊化方法。

胶囊化改性工艺中，一般称芯物质或核物质（Core material），包膜物为膜物质（Wall material）。胶囊的作用是控制芯物质的放出条件，即控制制造胶囊的条件以调节芯物的溶解、挥发、发色、混合以及反应时间；对在相间起反应的物质可起到隔离作用，以备长期保存；对有毒物质可以起到隐藏作用。

矿物粉体的微胶囊化是正在发展的领域，微胶囊壳体直径为 1~100μ m，壳体壁膜厚度从几分之一微米到几微米。胶囊皮膜的制造方法有化学方法，物理化学方法和机械物理方法三大类。

化学方法包括：①界面聚合法（界面聚合反应）；②局部聚合法（表面或界面化学反应法）；③在液相中硬化覆盖层法。

物理化学方法包括：①水溶液的相分离法（单纯凝聚火炬和凝聚法）；②有机溶液的相分离法（界面析出、界面浓缩、温度变化法等）；③液相干燥法（界面沉淀法、界面硬化反应法、二次胶乳法等）④溶解分散冷却法（喷雾凝固造粒、凝固造粒）；⑤内包物交换法；⑥粉粒床法（液滴法、凝胶法、乳胶法等）。

机械物理方法包括：①气象悬浮复盖法（流态化床法）；②无机物表面胶囊化（摩擦研磨法、胶体法、加热硬化法）；③真空镀膜覆盖法；④静电法；⑤喷雾凝固干燥法。

粉体微小囊化改性的应用领域很多，技术方法也不尽相同，因此，影响因素很多。

（6）其它表面改性方法

接枝改性：接枝改性是在一定的外部激发条件下，将单体烯烃或聚合烯烃引入填料表面的改性过程，有时还需在引入单体烯烃后激发导致填料表面的单体烯烃聚合。由于烯烃和聚烯烃与树脂等有机高分子基体性质接近，所以增强了填料与基体间的结合而起到补强作用。

产生接枝聚合的外部激发条件有许多种，如化学接枝法、电解聚合法、等离子接枝聚合法、氧化法和紫外线与高能电晕放电方法等。在烯烃单体中研磨矿物实现接枝聚合物在矿物表面的附着也属于一种接枝改性的激发手段。

如用 ArC_3H_6 低温等离子体处理后的 $CaCO_3$ 与未经处理的 $CaCO_3$ 相比，可改善 $CaCO_3$ 与 PP（聚丙烯）的界面粘结性。这是因为经低温等离子体处理后的 $CaCO_3$ 粒子表面存在一非极性基层作为界面相，可以降低 $CaCO_3$ 的极性，提高与 PP 相容性。将这些方法与前述各种表面改性方法并用，效果较好。但是，高能改性方法技术复杂、成本较高，在矿物粉体表面处理方面用的不多。

酸碱处理也是一种表面辅助处理方法，通过酸碱处理可以改善粉体表面（或界面）的吸附和反应活性。此外还有化学气相沉淀（CVD）和物理沉淀（PVD）等方法。

9.4.3 表面改性剂及作用

粉体的表面改性，主要是依靠改性剂（或处理剂）在粉体表面的吸附、反应、包覆或成膜等来实现的。因此，表面改性剂对于粉体的表面改性或表面处理具有决定性作用。

粉体的表面处理往往都有其特定的应用背景或应用领域。因此，从分子结构上来说，用于无机矿物填料表面改性的改性剂应是一类具有一个以上能与矿粒表面的官能团和一个以上能与有机高聚物基结合的基团。由于粉体表面改性涉及的应用领域很多，可用作表面改性剂的物质也是很多的，以下主要介绍塑料、橡胶、胶粘剂等高分子材料、热塑性和热固性复合材料以及涂料等中应用的无机填料或颜料等所用的表面改性结合制备药品（缓释）胶囊所用的包衣材料。

9.4.3.1 偶联剂及其作用机理

（1）作用机理

对作填料用的矿物进行改性处理时，所有的偶联剂不仅亲无机端应与填料表面以化学键结合，而且另一端还应能溶解、扩散于树脂的界面区域，在其中与树脂大分子链发生纠缠或形成化学键，即偶联剂的亲有机端应含有较长的柔软碳氢链段，以使形成柔性的有利于应力松弛的界面层，提高其吸收和分散冲击能，使复合材料具有更好的抗冲击性能。这就是界面扩散理论。

矿物填料属高能表面，为提高它和高聚物基体的相容性，必须借助偶联剂的-R 基降低基质的表面能。理论和实践证明：-R 基中含有极性基（如-NH_2、-OH 和环氧基）时，改性后的基质有较高的表面能；若-R 含不饱和双健，则可使基质有中等的表面能；若-R 为不饱和氢键，则可使表面能最低。由于色散力具有加和性，长链烃基较短链烃基有较高的表面能。

当偶联剂和树脂基体相匹配时，树脂液就能润湿基质，这是制备性能良好复合材料最基本的热力学条件。因此，选择不同偶联剂处理矿粒，改变其表面能和树脂的润湿、吸附、粘结性能是复合工艺中的重要问题，这就是以表面能为出发点的表面能理论。

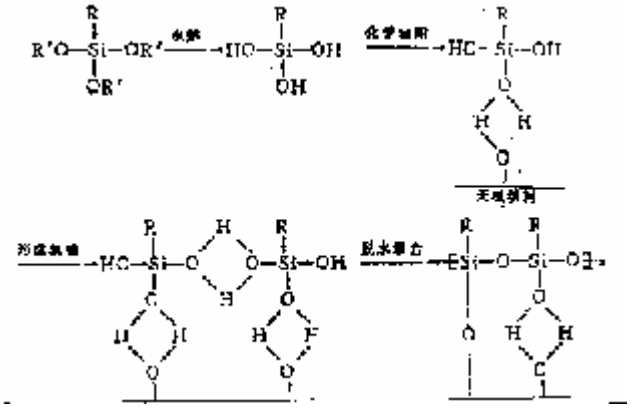


图 9-27　硅烷偶联剂在无机填料表面的作用

（2）硅烷偶联剂

硅烷偶联剂的通式为 $RSiX_3$，其中 R 代表与聚合物分子有亲和力或反应能力的有机官能团，如氨基、琉基、乙烯基、环氧基和酰氧基等，X 代表可水解的烷氧基和氯离子。

硅烷偶联剂的疏水基性质也符合“相似相亲”的原则，因此，疏水基----有机官能团 R 为乙烯基和甲基丙烯酰基时对不饱和的聚脂和丙烯酸树脂特别有效；当 R 为环氧基团时，对环氧树脂效果特好，同时也适用于不饱和树脂。含氨基的硅烷能和环氧树脂、聚氨脂发生化学反应，对酚醛树脂和三聚氰胺树脂的固体也有催化作用，故适用于环氧、酚醛、三聚氰胺、聚氨脂等树脂；含琉基的硅烷对硫磺硫化橡胶的偶联效果最佳，故含琉基的硅烷偶联剂是橡胶工业应用最广的品种。

硅烷偶联剂的亲水基也称水解性基团。顾名思义，该基团遇水可分解变成活性基团--硅醇（≡Si-OH）。通过硅醇和无机矿物表面反应，形成牢固的化学结合或吸附于矿物表面。当 X 为－OCH_3 和—OC_2H_5 时，水解速度缓慢，且水解产物醇为中性物质，因此可用水为介质进行表面改性。因乙氧基的体积比甲氧基的大，乙氧基硅烷在水中的溶解度较小，所以，目前趋向采用含乙氧基类硅烷偶联剂。除此以外，还以—$OC_2H_4OCH_3$ 作 X 基团，不仅保留其水解性，而且还能提高水溶性、亲水性，应用时更为方便。

实验表明，硅烷偶联剂对具有活性羟基的硅石、玻璃、粘土、二氧化硅等有良好的偶联效果，对滑石、氧化铝、云母、氢氧化铝的效果一般，而对碳酸钙、二氧化钛、石墨、氮化硼等则无效或效果极差。通常认为，硅烷偶联剂在无机填料表面的作用包括化学键、氢键和物理吸附作用。首先是硅烷偶联剂接触空气中的水分而发生水解反应，然后与无机填料表面的羟基形成氢键，在通过加热干燥发生脱水反应形成部分共价键，最终结果是无级填料表面被硅烷所覆盖如图 9-27。

（3）钛酸脂偶联剂

钛酸酯偶联剂是盖 Kentich 石油化学公司 70 年代开发的产品，具有独特的结构，可用通式（RO）$_M$Ti-(OX-R’-Y)$_N$ 表示。式中符号含义及作用如下：

R 是短碳链的烷基，（RO）$_M$ 是偶联剂和矿物表面相结合基团，m 是该基团数，1≤M≤4.Ti 是偶联剂分子的核心。－TiO－为脂基和烷基转移和交换功能基团，是钛酸酯的有机骨架，和聚合物羟基间进行交换，起脂基和烷基转移反应。钛和氧的结合松弛，体系中的有机酸容易游离出来作催化或缓效剂影响反应。X 代表 C、N、P、S 等元素。－X－是和分子核心钛相结合的基团，具体有焦磷酸酯[－O－PO（OH）－O－PO（OR）$_2$]、亚磷酸酯[－P－（OH）（OR）$_2$]、羟基[－COOR]、磺酸基（－SO_3 ），氨基[－O（CH_2）$_2$NH（CH_2）$_2$ NH_2]等。R’是长碳链烷基，碳数常为 12-18。它和聚合物的链发生缠绕作用，借助分子间的力结合在一起，从而可传递应力，提高冲击强度，剪切强度和伸长率。此外，长链烃还可改变矿物的表面能，降低体系粘度，使高充填聚合物也能显示出较好的熔融流动性，所以这种偶联剂特别适用于聚烯烃之类的热塑性树脂。Y 为胺基、羟基、环氧基或末端氢原子等。当这些活性基团连接在钛的有机骨架上，能使偶联剂和有机聚合物进行化学反应，通过偶联剂使矿物和有机基体相结合.n 为官能团数目，当 n>2 时，为多官能团的钛酸酯，但 m+n<6。

根据分子结构及其偶联机理，钛酸酯偶联剂分四种类型：单烷氧基型，单烷氧基焦磷酸酯型，螯合型和配位体型。

①单烷氧基型钛酸酯偶联剂　特别适合于不含游离水，只含化学键合水或物理键合水的干燥填料如碳酸钙，以及水合氧化铝等。典型品种是三异硬脂酰基钛酸异丙脂（TTS），其与矿物表面反应机理如图 9-28。可见，这类偶联剂是通过单烷氧基和矿物表面的烃基发生化学反应，形成包围矿粒的单分子层，达到矿物表面改性的目的，同时放出异丙醇。

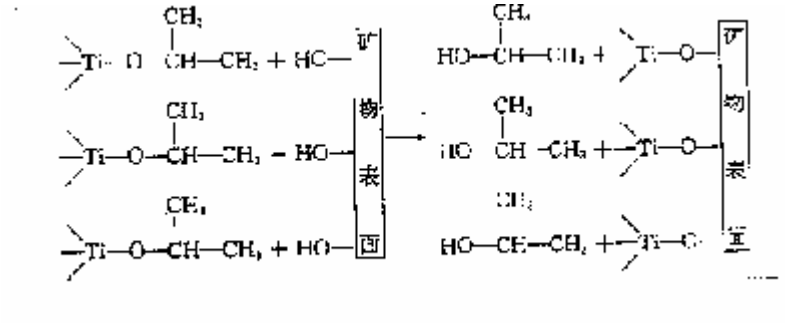


图 9-28　三异硬脂酰基钛酸异丙脂（TTS）与矿物表面反应机理

②单烷氧基焦磷酸脂基型

该类偶联剂比一般单烷氧基型钛酸脂耐水性好，适合于含湿量较高的矿物，如陶土、滑石粉等。在单烷氧基焦磷酸脂基型钛酸脂偶联剂中，除单烷氧基于矿物表面的烃基反应形成偶联剂外，焦磷酸脂基还可分解形成磷酸之际，结合一部分水。其反应机理如图 9-29。

③螯合型

螯合型钛酸酯偶联剂具有极好的水解稳定性，适用于高含湿量填料和含水聚合物体系，且可在高温状态下使用。螯合型钛酸酯偶联剂根据螯合环的不同分为两种类型：螯合 100 型----二官能氧代醋酸酯型；螯合 200 型----二官能 A、B 乙撑钛酸酯。

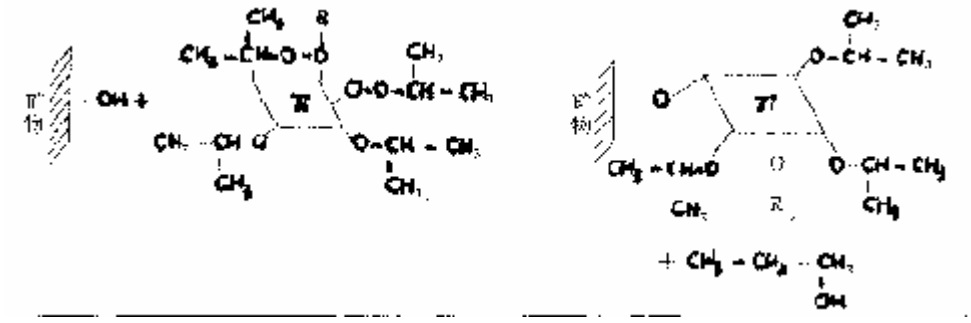


图 9-29　单烷氧基焦磷酸脂基型钛酸脂偶联剂与矿物表面的反应机理

④配位体型

配位体型钛酸脂偶联剂是为避免四价钛酸脂在某些体系中的副反应，如在聚酯中的脂交换反应，在环氧树脂中与烃基反应，在氨脂中与聚醇或异氰酸脂反应等而研制的。可见它适用多种矿物和聚合物，它对矿物的作用类似单烷氧基型钛酸脂偶联剂。这类偶联剂与矿物表面的作用如图 9-30 所示：

钛酸脂偶联剂亲有机部分 R 通常为长链烃基（C_{12}~C_{16}），它们可与聚合物分子链发生缠绕，借分子间的范德华力结合在一起。这种偶联作用对于聚烯烃之类的热塑性塑料特别适用。长链的缠绕可转移应力应变，提高抗冲击强度、剪切强度和伸长率，同时可在保持抗张强度的情况下增加填料填充量。此外，长链烷基还可以改变矿物填料界面处的表面能，使粘度下降，使高填充聚合物显示出良好的熔融流动性能。

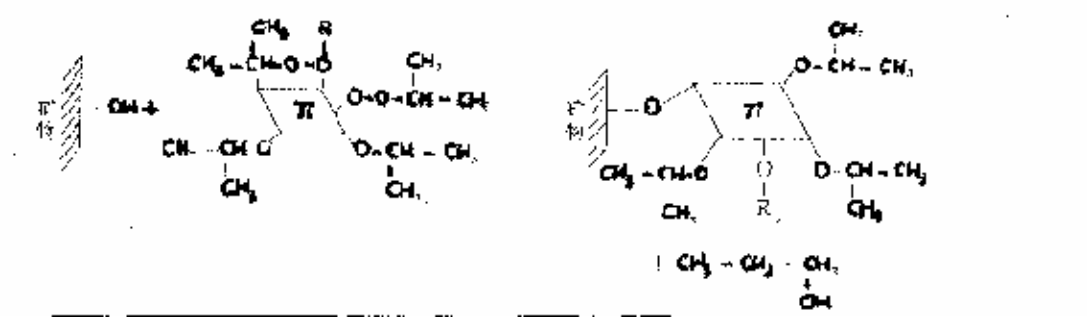


图 9-30　配位体型钛酸脂偶联剂与矿物表面的作用

单烷氧基型偶联剂大多耐水性差，只能在有机溶剂中溶解和使用，螯合型和配位体型偶联剂耐水性好，既可以溶解在有机溶剂中，也可以在水相中使用。因而，单烷氧基型偶联剂一般溶解在少量甲苯和二甲苯等烃类溶剂中使用，螯合型和配位体型偶联剂一般溶解或分散在水中使用。

（4）锆铝酸盐偶联剂

锆类铝酸盐偶联剂是美国 Cavedon 化学公司于 80 年代初开发的一种新型偶联剂，其商品名称为“Cavco Mod”,它是以水合氯化氧锆($ZrOCL_2 \cdot 8H_2O$),氯醇铝(AL_2OH_5Cl)、丙烯醇，羟酸等为原料合成的。

锆类酸盐偶联剂通过氢氧化锆和氢氧化铝基团的缩合作用可与烃基化的表面形成共健联结。但是，其更为重要的特性是能够参与金属表面烃基的形成并与金属表面形成氧络桥联的复合物。由于在锆铝酸盐偶联剂分子结构中含有两个无机部分（锆和铝）和一个有机功能配位体。因此，与硅烷等偶联剂相比锆类偶联剂的一个显著特点是，分子中无机特性部分的比重大，一般介于 57.7%-75.4%，而硅烷偶联剂除 A－1100 外，其余均小于 40%。因此，与硅烷相比，锆类铝酸盐偶联剂分子具有更多的无机反应点，可增强与无机填料或颜料表面的作用。

根据分子中的金属含量（即无机特性部分的比重）和有机配位基的性质，锆铝酸盐偶联剂可分为 7 类，分别适用于填充聚烯烃、聚脂、环氧树脂、尼龙、丙烯酸类树脂、聚氨脂、合成橡胶等的无机填料的表面处理。锆铝偶联剂性能较好，价格也较便宜，在很多情况下可代替硅烷偶联剂。

（5）有机铬偶联剂

有机铬偶联剂即络合物偶联剂，开发于 50 年代初，为不饱和有机酸与三价铬原子形成的配价型金属络合物。有机铬偶联剂用于玻璃纤维增强的聚酯塑料中效果最好，且成本低廉，但品种单调，适用范围及偶联效果均不及硅烷偶联剂和钛酸酯偶联剂。有机铬偶联剂的主要类型是甲基丙烯氯化铬络合物 (Volan-沃兰)。它们一端含有活泼的不饱和基团，

可与高聚物基料反应，另一端依靠配位价的铬原子与玻璃纤维表面的硅氧键结合，偶联作用机理如图 9-31 所示。

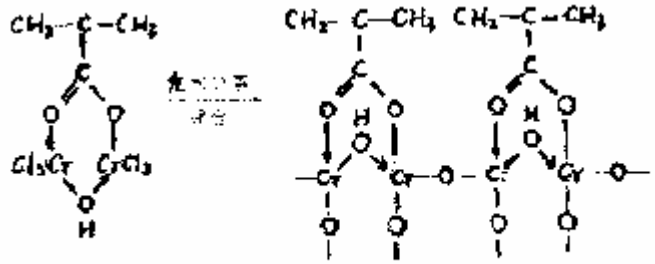


图 9-31　甲基丙烯氯化铬络合物的偶联作用机理

9. 4. 3. 2 有机酸及其盐类改性剂

（1）高级脂肪酸及其盐

高级脂肪酸属于阴离子表面活性剂，其分子通式为 RCOOH。分子一端为长链烷基（C_{16}-C_{18}），无机填料或颜料常用的高级脂肪酸及其金属盐类表面活性剂有：硬脂酸、硬脂酸钙、硬脂酸鋅等，用量约为填料或颜料重量的 0.5-3%，使用时可直接与无机填料、颜料混合分散均匀，也可将硬脂酸稀释后喷洒在无机填料、颜料表面，搅拌均匀后再烘干，除去水份。高级脂肪酸的结构和聚合物分子结构相似，因而与聚合物基料有一定的相容性；分子另一端为羧基，可与无机填料或颜料表面发生物理、化学吸附作用。因此，用高级脂肪酸及其盐，如硬脂酸处理无机填料或颜料类似偶联剂的作用，有一定的表面处理效果，可改善无机填料或颜料与高聚物基料的亲和性，提高其在高聚物基料中的分散度。此外，由于高级脂肪酸及其盐类本身具有润滑作用，还可使复合体系内摩擦力减小，改善复合体系的流动性能。

（2）胺盐

高级胺盐，属于阳离子表面活性剂。分子通式为 RNH_2(伯胺)、R_2NH(仲胺)、R_2N(叔胺)等。其中，至少有 1-2 个长链烃基（C_{12}-C_{32}）。与高级脂肪酸一样，高级胺盐的烷烃基与聚合物的分子结构相似，因此与高聚物基料有一定的相容性，分子另一端的氨基可与无机填料或颜料等分体表面发生吸附作用。

在对膨润土或蒙脱石型粘土进行有机覆盖处理以制备有机土时，一般采用季铵盐。即甲基苯基或二甲基二烃基胺盐。用于制备有机土的季铵盐，其烃基的碳原子数一般为 12-22，优先碳原子数为 16∽18，其中 16 烃基占 20∽35%,18 烃基占 60∽75%。阴离子盐类最好是氯化物、溴化物或其混合物，以氯化物为最佳。可用作膨润土覆盖剂的品种较多，如双烷基甲苯基二氢化牛脂氯化铵、甲基苯基椰子油酸氯化胺等都是国内外常用的制备有机土的覆盖剂。近年研究表明，混合使用覆盖剂较使用单一覆盖剂的效果要好。

（3）不饱和有机酸

不饱和有机酸作为无机填料的表面改性剂带有一个或多个不饱和双键及一个或多个

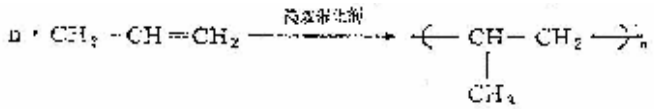
羟基，碳原子数一般在 10 个以下。常见的不饱和有机酸是：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、肉桂酸、山梨酸、2－氯丙烯酸、马来酸、衣康酸、醋酸乙烯、醋酸丙烯等。一般来说，酸性越强，越容易形成离子键，故多选用丙烯酸和甲基丙烯酸。各种有机酸可以单独作用，也可以混合使用。

含有活泼金属离子的无机填料常带有 K_2O-Al_2O-SiO_2，NaO-Al_2O_3-SiO_2，$CaAl_2O_3$-SiO_3 和 MgO-Al_2O_3-SiO_3 结构。由于填料表面这些活泼金属离子的存在，用带有不饱和双键的有机酸进行表面处理时，就会以稳定的离子键形式，构成单分子层薄膜包覆在填料表面。由于有机酸中含有不饱和双键，在和基体树脂复合时，由于残余引发剂的作用或热、机械能的作用，打开双键，和基体树脂发生接枝、交联等一系列化学反应，使无机填料和高聚物基料较好地结合在一起，提高了复合材料的机械物理性能。因此，不饱和有机酸是一类性能较好，开发前途较大的新型表面改性剂。

9.4.3.3 有机低聚物

聚烯烃低聚物主要品种是无规聚丙烯和聚乙烯蜡。

丙烯在高效催化作用下进行聚合反应，生成聚丙烯，反应式如下：



生成的聚内烯有三种不同的立体异构体，既等规立构聚丙烯、间规立构聚丙烯和无规立构聚丙烯。三种不同的立构聚丙烯的性能差异很大，等规立构聚丙烯和间规立构聚丙烯性能较接近。无规立构聚丙烯性能相差甚远。无规立构聚丙烯作为无机填料的表面处理剂，可以发挥其特长。

聚乙烯蜡，即低分子量聚乙烯，平均分子量 1500-5000，白色粉末，相对密度约 0.9，软化点 101-110℃。聚乙烯蜡可以专门合成生产，也可以和无规立构聚烯烃类似，将低压法生产高密度聚乙烯的副产品综合利用，即所谓的“低聚物”。其它有机低聚物包括聚乙二醇和双酸 A 型环氧树脂等。用聚乙二醇包覆处理硅灰石可显著填充聚丙烯（PP）的缺口冲击强度和低温性能。这种聚乙二醇的平均分子量为 2000∽4000。另外聚乙二醇还可以对 $CaCO_3$ 进行表面改性；将分子量 340∽630 的双酚 A 型环氧树脂和胺化酰亚交联剂溶解在乙醇中，加入适当的云母粉，经过一定时间搅拌后，既得到环氧树脂与交联剂包覆的活性填料。

聚烯烃低聚物有较大的粘附性能，，可以和无机填料较好地浸润、粘附、包覆。同时，因其基本结构和聚烯烃相似，可以和聚烯烃很好的相容结合，广泛应用于聚烯烃类复合材料中无机填料的表面处理。

9.4.3.4 覆膜用树脂涂层剂

与上述将矿物填料改性使其与有机合成材料基质良好结合这一目的不同，使用树脂对矿物进行改性的目的是使矿粒表面形成覆盖层，以便在后续应用过程中使矿粒间互相粘结以便成型，因此作为处理剂的树脂起着粘结剂的作用，它与矿物之间不产生化学键，属于改善矿物机械加工性能的简单物理涂层。

铸造工业中所用的树脂砂（或称覆膜砂），是将石英表面涂以酚醛或呋喃树脂，当把这种带涂层的砂倒入热模板，温度达到 200℃左右时，树脂软化，将砂粒粘结在一起，当模制品冷却并硬化后，取下模具以便再次铸造用。这种壳型铸造是铸造工业中用来生产高光洁度产品的一种新技术，产品不需进行机械精加工，而生产速度高、再现性好，适用于大规模生产。

在石油钻井工业中有一项将圆形石英砂用呋喃树脂涂敷以提高滤油性的技术。在油井钻探完成后，由于水压的作用，岩层经常被碎裂，当断裂压力被释放后，须将矿物补强剂强力压入岩层，以提高其孔隙度。此时将带树脂涂层的硅砂用泵送入油井钻孔区，涂层在油井温度条件下固化，或用水蒸气或盐水使其固化（聚合），砂子留在裂隙中并形成一个坚固的三维多孔网，既围绕油井形成一过滤层，原油可流入井内，而井壁不会有岩屑脱落。此外，树脂中带荧光染料的涂层砂，还用于海岸和海床运动的示踪研究及工业上粒状物料的流动情况研究。

（1）酚醛树脂

酚醛树脂是由酚类（如苯酚、二甲酚）和醛类（如甲醛、糠醛）缩合而成树脂的统称。其中应用较多的是由苯酚和甲醛合成的酚醛树脂。在缩聚反应中，由于原材料配比和介质的不同，可以分别得到热塑性线型树脂和热固性体型树脂。树脂砂用的粘结剂为热塑性体型树脂，它是在苯酚过剩情况下（如苯酚与甲醛摩尔比 1:0.8）及乌洛托品（固化剂）的次甲基的作用下进行缩合而得到的。

这种线型树脂为淡黄色固体，加热能熔化，有可塑性，能溶于酒精等有机溶剂中。

在覆膜砂生产中，要使酚醛树脂固化，单靠加热不行，必须另外加入固化剂。在固化剂参与反应的情况下才能使线性结构变成不熔化的体型结构，才能使铸造砂芯获得足够强度。常用的固化剂是六亚甲基四胺，即乌洛托品，分子式为（CH_2）N_4。乌洛托品起固化作用的主要原因是因为它能与混合料中的水分发生反应生成甲醛和氨气:

$$(CH_2)N_6 + H_2O \quad == \quad 6HCHO + 4NH_3$$

生成的甲醛与线性酚醛树脂进一步反应，使树脂由线性转变成体型。而 NH_3 造成的碱性气氛，有利于这一反应。该反应首先是在苯环羟基对位处生成羟甲基,含有羟甲基的线性树脂与另一树脂分子起缩合作用，形成体型大分子。这样就使树脂成为坚硬固体，即使提高加热温度也不会再软化。

（2）呋喃树脂

用于覆膜的另一种树脂是呋喃树脂，是一种比酚醛树脂价廉易得的树脂。呋喃树脂 I 型是由醇、脲素及甲醛为原料制得。

由酚类（如苯酚、二甲酚）和醛类（如甲醛、糠醛）缩合而成树脂的统称。其中应用较多的是由苯酚和甲醛合成的酚醛树脂。在缩聚反应中，由于原材料配比和介质的不同，可以分别得到热塑性线型树脂和热固性体型树脂。树脂砂用的粘结剂为热塑性体型树脂，它是在苯酚过剩情况下（如苯酚与甲醛摩尔比 1:0.8）及乌洛托品（固化剂）的次甲基的作用下进行缩合而得到的。

线性结构的呋喃 I 型树脂外观呈棕色或暗棕色粘稠液体，因其中含有羟基，活泼氢原

子及不饱和键（呋喃环上双键），因此在固化剂（催化作用）和加热作用下，羟基和活泼氢可进一步失水缩合，双键又可以缩合，使线性分子交联成体型结构。固化后的体型树脂是一种不溶解、不熔融的坚硬固体。酸类或酸性盐类均可作呋喃Ⅰ型树脂的固化剂，生产上多采用酸性盐氯化铵（NH_4Cl）作固化剂。

9.4.3.5 沉淀反应改性

这是利用无机化合物在颗粒表面进行沉淀反应，在颗粒表面形成一层或多层“包覆”或“包膜”，以达改善粉体表面性质，如光泽、着色力、遮盖力、保色性、耐侯性、耐热性等目的的表面处理方法。珠光云母就是用这种方法，即通过金属氧化物（氧化钛等）在白云母颗粒表面的沉淀反应应包覆于云母颗粒表面而制得的。沉淀反应改性是无机颜料表面改性处理最常用的方法之一，如用氧化铝或二氧化硅处理二氧化钛（钛白粉）等。

粉体的沉淀反应改性，即无机物处理大多采用湿法，即在分散的粉体水浆液中，加入所需的改性（处理）剂，在适当的 pH 和温度下，使无机改性剂以氢氧化物或水合氧化物的形式均匀沉淀在颗粒表面，形成一层或多层包覆层，然后经过洗涤、脱水、干燥、焙烧等工序使该包覆层牢固地固定在颗粒表面，从而达到改进粉体表面性能的目的。

这种用作粉体表面沉淀反应改性的无机物一般是金属的氧化物、氢氧化物及其盐类。以二价金属离子（用 Me^{2+}表示）为例，在分散有粉体的浆液中，可能存在以下几种反应生成物：$MeOH^+$、$Me(OH)_2$、$Me(OH)_3^-$、$Me(OH)_4^{2-}$、$Me_2(OH)_4^{3+}$、$Me(OH)_4^{4+}$ 和 $Me(OH)_{2(S)}$。其中 $Me(OH)_{2(S)}$ 为固体金属氢氧化物。

设 SOH 代表粉体表面，其可能的反应类型如下：

$SOH+Me^{2+}=SOMe^+ +H^+$

$SOH+2Me^{2+}+2H_2O=SOMe_2(OH)^{2+}+3H^+$

$SOH^+4Me^{2+}+5H_2O=SOMe_2(OH)_5^{2+}+6H^+$

$SOH+Me^{2+}+H_2O=SOMeOH+2H^+$

$2SOH+Me^{2+}=(SO)_2Me+2H^+$

$SOH+4Me^{2+}+3H_2O=SO(Me)_4(OH)_3^{4+}+4H^+$

$SOH+Me^{2+}+2H_2O=(SOH)\cdots\cdots Me(OH)_{2(S)}+2H^+$

其中最后一式为表面沉淀反应。

参 考 文 献

(1) 张立德，牟李美．纳米材料学．沈阳：辽宁科学技术出版社，1994

(2) Newman R．Chrenko R M．Optical Properties of Nickel Oxide．Phys．Rev．1995,114(6):1507~1511

(3) 张立德，牟李美．纳米材料和纳米结构．北京：科学出版社，2001

(4) 瞿秀静，周亚光．纳米材料及制备技术．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1995

(5) 曹茂盛等．纳米材料导论．哈尔滨：哈尔滨出版社，2001

(6) 严东生等．材料新星－纳米材料科学．长沙：湖南科学技术出版社，1998

(7) 张志琨，崔作林．纳米技术与纳米材料．北京：国防工业出版社，2000

(8) Yamamoto T, Croft M C, Shull R D, et al．Phase Identification of Superparamagnetic Iron-oxide/silver Nanocomposite．Nanostruc．Mater．,1995,6(5~8):965~968

(9) （日）懒升，尾崎义治著，赵修建，张联盟译．超微颗粒导论．武汉：武汉工业大学出版社，1991

(10) 曹茂盛．超微颗粒制备科学与技术．哈尔滨：哈尔滨出版社，1997

(11) 汪国忠，张立德．化学共沉淀法制备尺寸可控纳米级钛酸盐化合物．功能材料，1996，1～2：79～

(12) Jones R W．Fundamental Principles of Sol-Gel Technology．London: Institute of Metals, 1992

(13) （德）H．格莱特著，崔平等译．纳米材料．北京：原子能出版社，1994

(14) 王零森．特种陶瓷．长沙：中南工业大学出版社，1994

(15) 郑水林，超细粉碎原理、工艺设备及应用，北京：中国建材工业出版社，1993

(16) 徐如人，庞文琴，无机合成与制备化学，北京：高等教育出版社，2002

(17) 川北公夫，粉体工程学，武汉：武汉工业大学出版社，1991

(18) 荣葵一，非金属矿物与岩石材料工艺学，武汉：武汉工业大学出版社，1996

(19) 魏诗榴，超微颗粒学，广州：华南理工大学出版社，1990

(20) 郑水林，粉体表面改性，北京：中国建材工业出版社，1993

(21) 刘嗜光，刘保安，非金属矿表面改性及应用，山东建材学院学报，1995，9（1）：90-97

(22) 曾凡，胡永军，矿物加工颗粒学，徐州：中国矿业大学出版社，1998

(23) 卢寿慈，粉体加工技术，北京：中国轻工业出版社，1999

10 粉体成型

粉体成型是指粒度较细的粉体物料加水润湿后，借助于外力将其加工成具有一定尺寸和形状的块状物体的过程。一般地说，粉体成型是一个工艺流程中的中间环节，广泛应用于冶金工业的原料预处理、粉末冶金、耐火材料、陶瓷、型煤、食品、医药等工业中。

粉体成型的功能，主要包括：

1） 使粉末成为具有一定尺寸和形状的块状物体；

2） 成型制品具有一定的机械强度，以保证制品在工艺流程中转运和进一步加工时，其尺寸与形状不会破坏；

3） 赋予制品进一步加工的良好加工性能。

10.1 粉体成形基本方法

作为一个中间环节，由于原料的性能不同，成型制品的用途不同，在长期的生产实践中形成了各种不同粉体成型方法。

这些方法按照外力施加方式的不同，可以将其分为滚动成型、压力成型两大类。

按照润湿程度的不同，可以将其分为半干法（物料水分 5%左右）；可塑法（物料水分 15%左右）；注浆法（物料水分 40%左右）三大类。

10.1.1 滚动成型

滚动成型属于半干法成型，是将粉状物料加水润湿，在不断滚动的过程中，由于机械力和毛细力共同作用而成型，常用于冶金过程的原料预处理，制品为对尺寸要求不很严格的球状物料。

在冶金工业的球团生产中，滚动成型称为造球，目的是将粒度为－0.075mm 约占 80%以上的细磨精矿制成 9~15mm 的球团矿；烧结生产中，滚动成型称为制粒，目的是将 0~10mm 的粉矿中的细粒物料粘附于粗颗粒上，形成制粒小球，以改善烧结过程的透气性。

目前国内外广泛采用滚动成型设备为圆盘造球机和圆筒造球机（或制粒机）。这两种滚动成型设备是按相同的工艺原理工作的：造球机旋转时，物料靠造球机内壁摩擦而上升运动至一定高度，然后物料靠重力而向下滚动，当物料滚动到造球机下部时，又靠造球机内壁摩擦而上升运动，如此循环往复，由于水分的作用，物料在滚动过程中互相粘附成型。二者主要差别在于：圆盘具有自动分级的特点，成型生球粒度较均匀。圆筒卸出的生球粒度差别大，作为造球设备，生球必须经过筛分，不合格生球返回圆筒造球机；作为制粒设备，卸出的制粒小球则直接进入下一道工序。

国内在烧结生产中，多采用圆筒作为制粒机，球团生产中多采用圆盘作为造球机。

10.1.2 压制成型

压制成型是指借助于机械压力和模型将粉体加工成规定尺寸和形状的制品的过程，广泛应用于粉末冶金、耐火材料、建筑材料、型煤生产等工业中，也可以用于生产规模较小的冶金原料预处理工艺。

压制成型方法很多，传统的成型方法包括机压成型法、可塑成型法、注浆成型法、等静压成型法、振动成型法、捣打成型法、挤压成型法、对辊成型法等。

1）机压成型法

机压成型法是目前耐火材料生产中使用最多的成型方法。该方法使用压砖机和钢模具将粉体压制成坯体。因一般机压成型均指含水量为 4%~9%的半干料成型方法，因而也称半干法成型。该法常用的设备有摩擦压砖机、杠杆压砖机和液压机等。

机压成型过程实质上是一个使物料内颗粒密集和空气排出、形成致密坯体的过程。机压成型的制品具有密度高、强度大、干燥收缩和烧成收缩小、制品尺寸容易控制等优点，所以该法在耐火材料生产中占主要地位。

2）可塑成型法

可塑成型法是指用含水量为 16%以上呈塑性的泥料制成制品的方法。通常是将预制好的物料投入挤泥机中，挤成泥条，然后切割，按所需要的尺寸制成荒坯，再将荒坯用压机压制，使物料具有规定的尺寸和形状。

可塑成型法多用来生产大型或特别复杂的耐火制品。与半干法相比，其缺点是坯体水分大，砖坯强度低，外形尺寸不准确，干燥过程复杂，收缩有时达到 10%以上。因此，在耐火制品生产中，除部分制品外，一般很少采用可塑成型法。但在陶瓷工业中，可塑成型是一种古老的成型方法。在制造大型器物、薄胎器物、异型陶质制品时，仍采用该方法。在美国生产少量艺术瓷时也多采用可塑成型法的拉坯成型。

3）注浆成型法

注浆成型法是将泥浆注入石膏模型，借助于模型吸水制成坯体的方法。注浆成型的方式有空心浇注、实心浇注、压力浇注、离心浇注、真空浇注等，其中空心浇注是最主要的浇注方式。

空心浇注的特点是石膏模不带任何型芯，所以又称单面浇注或单面吸浆。泥浆注入石膏模型后，在模腔内壁形成坯体的外形。这种浇注方式适用于薄壁中空制品。壁厚大件或外形复杂的制品采用实心浇注方式，其特点是在石膏模腔内放置一个或几个型芯，以形成注件的内表面，所以又称为双面浇注或双面吸浆。

注浆成型用的泥浆水分一般达 40%左右，它主要用于生产中空壁薄的高级耐火制品及特种耐火制品，在陶瓷工业中，注浆成型是一种适应性大、生产效率高的成型方法。凡是形状复杂或不规则、以及薄胎等制品，均可采用注浆成型法来生产。

4）等静压成型法

等静压成型法是应用帕斯卡原理，依靠高压液体或气体在粉体各个方向上施加等同压力进行成型的方法。常用的压力传递介质为液体。因刹车油或无水甘油的可压缩性极小，几乎可以把全部压力传递到弹性模具上，故多用这两种液体作为压力传递介质。

等静压成型的最大特点是粉体各部分受压均匀且压力很高，这样得到的制品密度高且均匀，从而使制品在烧成过程中的变形和收缩等大为减少，也不会出现一般成型法成型的制品因密度差产生应力而导致的烧成裂纹。

等静压成型按施压介质及成型温度可分为冷等静压成型法（介质为常温液体）和热等

静压成型法（介质为气体，加压与加热同时进行）。耐火材料生产主要采用冷等静压成型法，因此，通常所称等静压成型法即指冷等静压成型法。

冷等静压成型方法有两种：湿袋法和干袋法。因此，成型设备也相应分为湿袋法冷等静压机和干袋法冷等静压机。

5）振动成型法

振动成型法是利用振动作用使粉体成型方法。振动成型方法的原理是物料在频率很高（一般为 3000~12000 次/min）的振动作用下，质点相互撞击，动摩擦代替质点间的静摩擦，粉体变成具有流动性的颗粒，在自重和外力作用下逐渐堆集密实形成致密的制品。

振动成型时，由于振动输出的能量，颗粒具有三维空间的活动能力，颗粒密集并填充于模型的各个角落而将空气排挤出去。因此，即使在很小的单位压力下也能得到密度较高的制品。振动成型适用于形状复杂及大型的制品，也适用于密度相差不太悬殊的物料的成型。由于成型时物料不受破坏，容易水化的物料如焦油白云石、焦油镁砂料等，多用此法成型。

6）捣打成型法

捣打成型法是用手动、风动或电动捣锤将粉体捣实成型的方法。捣打成型法一般用于成型形状复杂、体积较大的制品。捣打成型的粉体水分大多控制在 4%~6%的范围内，粉体的临界颗粒度比机压成型时要大，这有利于提高坯体的密度。

7）挤压成型法

挤压成型法是用强力挤压可塑性粉体使其通过孔模成型的方法。挤压成型与可塑成型都是采用可塑性粉体，两者的区别在于挤压成型需用强力挤压的挤压机，多用于特殊耐火材料的生产。

特殊耐火材料用的原料大多属于瘠性料，不具有可塑性。在挤压成型前必须将其塑化，通常加入塑化剂或粘结剂使其成为可塑料，如糊精、工业糖浆、羧甲基纤维素、聚醋酸乙烯脂、聚乙烯醇等有机塑化剂。

8）对辊成型

对辊成型广泛应用于氮肥工业中的煤球生产、竖罐炼锌的制团等处理量较小的工艺。

压团采用对辊压团机。团矿的成型压力、型态及大小等对团矿的强度、制团效率和蒸馏效率都有直接影响。

10.2 水分在成型过程中的作用

粉体物料分散度大，比表面积大，因而具有较大的表面能。从热力学的角度，高的比表面能是粉体成型的推动力。表面分子处于不均衡的力场中，当其与周围介质（气体或液体）接触时，颗粒表面就显示出电荷，如方解石、石英、膨润土、大多数的粘土、金属、金属硫化物，所带电

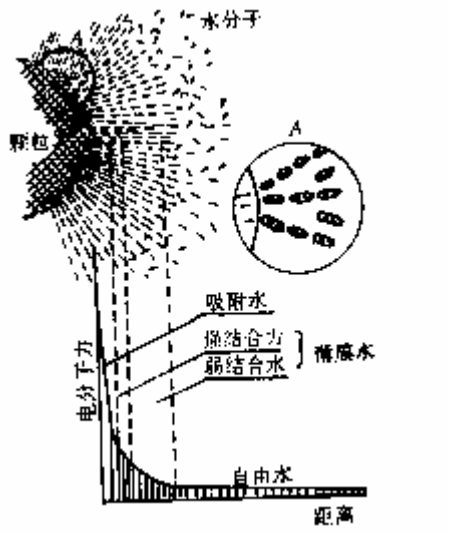


图 10－1 颗粒表面极化水分子的排列及电分子力的分布情况

荷多为负电荷，某些金属氢氧化物如氢氧化铁、氢氧化铝等所带电荷多为正电荷，并在颗粒表面的空间形成电场。当干燥的固体颗粒与水接触时，在电场范围内的极性水分子被吸附于颗粒表面，依次形成吸附水、薄膜水（图 10－1）；水分进一步增加时，则在粉体中形成毛细水。水分使粉体颗粒相互靠近、粘结，在外力作用下完成粉体成型。

10.2.1 吸附水的特性及其作用

粉体颗粒表面带有电荷，因此，在静电引力作用下具有偶极结构的水分子被吸附在固体颗粒的表面形成吸附水层，颗粒表面过剩能量因放出润湿热而减少。

吸附水的形成不一定将颗粒放入水中，或往颗粒中加水，当干燥的颗粒与潮湿大气接触时，会吸附大气中的气态水分子。当相对水蒸汽压很低时只能单分子层吸附，吸附的基础是靠颗粒表面的离子和水的偶极分子之间的静电吸引，这种吸引力的作用半径约 1 $\mathring{A}$（10^{-8}cm）或几个 $\mathring{A}$，在离开颗粒表面距离超出水分子直径的地方，被吸附的多水分子层是靠范德华力。其次，每一个被吸附的水的偶极分子，由于吸附作用，不仅失去其活动性，同时，水的偶极子以正极或负极靠拢吸着点而呈定向排列状态。被吸着的第一层水分子表面，由被吸着水的偶极分子的正或负极所构成，这样一来，它们又形成新的吸着点。正因为如此，第一层偶极分子又会吸引着第二层偶极分子，第二层又吸着第三层，以此类推。

吸附水层的厚度，是随着矿物成分或亲水性有所不同，同时也随着料层中相对水蒸汽压力的增加而增大，当相对水蒸汽压达到 100%时的吸附水含量达到最大值，称为最大吸附水。表 10－1 列出纯石英砂的最大吸附水量和水膜厚度。吸附水层的厚度一般在 0.002~0.008μ m 之间。

表 10－1 纯石英砂的最大吸附水量及水膜厚度

粒度	平均直径	最大吸附水	吸附水膜厚度	
（mm）	（mm）	（%）	（mm）	相当于水分子个数
0.25－0.10	0.175	0.0452	376×10^{-8}	137
0.10－0.05	0.075	0.0798	356×10^{-8}	129
0.05－0.02	0.035	0.0917	152×10^{-8}	55
0.02－0.01	0.015	0.1133	83×10^{-8}	30
0.01－0.005	0.0075	0.1474	52×10^{-8}	19
0.005－0.002	0.0035	0.2642	44×10^{-8}	16
0.002－0.001	0.0015	0.4963	36×10^{-8}	13
0.001－0.000	0.0005	0.3872	33×10^{-8}	12

[注]水分子直径采用 2.76×10^{-8}cm，测定时相对水蒸汽压力 p/p。＝0.94

虽然水分子力的作用半径在极小的范围内，但其作用力非常大，例加直接附着在固体表面的第一层分子水，其作用力相当于 980MPa。在受范德华力作用的地方，其作用半径的大小至少达到数个水分子直径。虽然其作用力与距离的六次方成反比而递减，但受被吸附水的偶极分子呈定向排列的静电引力所补充，其所产生的力极大，被吸附的多层水分子仍被牢固地保持在颗粒上。吸附水的性质与一般液态水的性质有很大差别，它没有溶解盐

类的能力，也没有从一个颗粒直接转移列另一个颗粒的能力，它的转移只能以水蒸汽方式进行。吸附水密度大于 1（大约 1.2~2.4），一般为 1.5。它不导电，在低于零下 78℃的温度时不结冰，这种水又称为固态水。

当细磨物料呈砂粒状态时（颗粒直径约为 0.1~1.0mm），如果仅含有吸附水，仍是散粒状，当细磨物料呈粘土状态时（颗粒直径约为 1μm），如果只含有吸附水，可以成为坚硬的固体。所以一般认为适宜于滚动成型的物料层中，如果仅存在吸附水时，成型过程尚未开始。

10.2.2 薄膜水的特性及其作用

当固体颗粒表面达到最大吸附水层后，再进一步润湿颗粒时，在吸附水的周围就形成薄膜水。这是由于颗粒表面吸着吸附水后，还有未被平衡掉的静电引力（主要是颗粒表面的引力，其次是吸附水内层的分子引力）的作用。但是，这引力较小，水分子定向排列较差，较松弛。薄膜水的内层与最大吸附水相接，引力为 304×10^4Pa，外层为 61×10^4Pa。因此薄膜水与颗粒表面的结合力比吸附水和颗粒表面的结合力要弱得多。然而，用 7 万倍的重力加速度的离心机都不能使它从颗粒表面排出。薄膜水的平均密度为 1.25，溶解溶质的能力较弱，冰点为－4℃。在分子力的作用下，从水膜厚处移向水膜薄处，其迁移的方式如下：有两个相邻且直径相等的颗粒甲和乙，当甲颗粒的薄膜水较乙颗粒的薄膜水厚（见图 10－2）时，位于 A 的薄膜水距离颗粒乙的中心较距离颗粒甲的中心近，因此，薄膜水 A 开始向颗粒乙移动，即颗粒甲周围较厚的薄膜水开始向颗粒乙移动。这个过程进行到两个颗粒的水膜厚度相等时为止，这种迁移速度非常缓慢。薄膜水由于受到表面引力的吸引，具有比普通水更大的粘滞性。当两个颗粒间的距离 ac 小于两个颗粒的表面引力半径 ab、cd 之和时，两颗粒间引力相互影响范围 ebfd 内的薄膜水，它同时受到两个颗粒的分子引力的作用，而具有更大的粘滞性。颗粒间距离越小，薄膜水的粘滞性就越大，颗粒就越不容易发生相对移动。对成型制品来说，制品的强度就越好。

吸附水和薄膜水合起来组成分子结合力，在力学上可以看作是颗粒的外壳。在外力作用下结合水和颗粒一起变形，并且分子水膜使颗粒彼此粘结。这就是细磨物料成型后具有强度的原因之一。

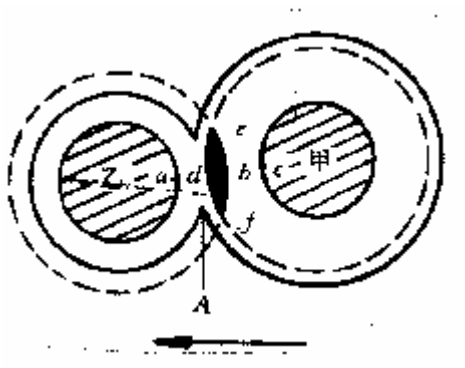


图 10－2 薄膜水移动示意图

各种铁矿石及常用添加物的最大分子结合水的含水量列于表 10—2。就铁矿石而言，致密的磁铁矿最大分子结合水的含量最小，而疏松的褐铁矿最大分子结合水的含量最大，并且其数值随着矿石粒度的减少而增大。各类常用的添加物，其最大分子结合水的含量，亦与其本性有关，亲水性最好，比表面积最大的膨润土，其分子结合水具有最大值，消石灰次之。

当物料达到了最大的分子结合水后，细磨物料就能在外力（搓揉滚压）的作用下表

现出塑性性能，在造球机中，成球过程才明显开始。

10.2.3 毛细水的特性及其作用

当细磨物料被润湿，并超过最大分子结合水时，物料层中就出现毛细水。它是颗粒表面引力作用范围以外的水分。毛细水的形成是靠表面张力的作用。毛细水是在直径为0.001～1mrn 的毛细管中，受毛细管引力作用保持的一种水分。它所受到的引力在 0.98×l0^4～2.45×10^{4}Pa 之间。视物料的亲水性和毛细管的直径而定。

当颗粒被水润湿超过薄膜水时，在颗粒之间出现了毛细水，开始出现的毛细水叫做触点态毛细水，见图 10－3（a），它使颗粒连系起来。继续增加水，以及毛细水表面张力或外力作用，使颗粒靠拢，于是在它们之间形成了蜂窝状毛细水，见图 10－3（b）。这时毛细水在颗粒之间开始连接起来，可以迁移。进一步润湿，则出现了饱和毛细水，见图 10－3（c），这时达到了最大毛细水含量。

毛细水能够在毛细压和能引起毛细管形状和尺寸改变的外力作用下发生迁移。物料的成球速度就决定于毛细水的迁移速度。

在造球过程中，毛细水起着主导作用。当物料润湿到毛细水阶段，物料的成球过程才获得应有的发展，因为毛细力将水滴周围的颗粒拉向水滴中心，而形成了小球。各类铁矿石及常用添加物的最大毛细水含量见表 10—2。

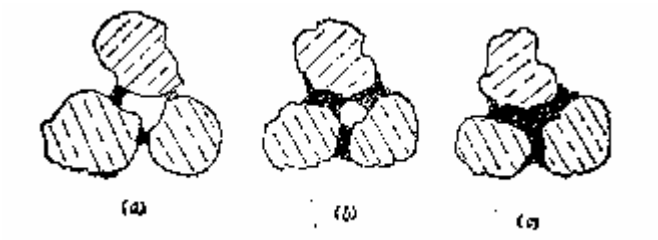


图 10－3 毛细水的形成过程

表 10—2 各类铁矿及常用添加物的最大分子结合水和最大毛细水含量

矿石名称	粒度（cm）	最大分子结合水含量（%）	最大毛细水含量（%）
磁铁矿	1~0	4.9	9.3
	0.15~0	6.4	14.3
	0.074~0	6.0	17.6
赤铁矿	1~0	5.2	11.0
	0.15~0	7.4	16.5
	0.074~0	7.3	17.5
褐铁矿	1~0	21.2	37.3
	0.15~0	21.3	36.8
膨润土	0.20~0	45.11	91.8
消石灰	0.25~0	30.1	66.7
石灰石	0.25~0	15.3	36.1

10.2.4 重力水的特性及其作用

当细磨物料层完全为水所饱和，即超过最大毛细水含量之后，超过的水分子不能为毛细管引力所保持，而受重力的支配，沿着颗粒间大孔隙向下移动，这种水分叫做重力水。重力水在成球过程中是有害的。

颗粒表面上的吸附水、薄膜水、毛细水和重力水的总和称为全水量。

综上所述，不同形态的水分对成型过程有不同的作用。毛细力能将颗粒拉向水滴而成球，而范德华力能使颗粒粘在一起。毛细水在形成生球的过程中起主要作用。分子水在某种程度上能增加生球的机械强度。

10.3 粉体成型机理

10.3.1 滚动成型机理

在烧结、球团生产中，成球是将物料加水润湿，在机械力和毛细力作用下滚动而形成一定粒度的生球，它是烧结、球团矿生产过程中的重要工序之一。生球质量受原料种类、物化特性、粘结剂种类和用量、成型设备的工艺参数和操作等因素的影响。它的好坏在很大程度上影响着烧结矿、球团矿生产的产质量。

10.3.1.1 细磨物料的滚动成型造球机理

1）细磨物料在成球过程中的行为

细磨物料在成球过程中，首先形成球核，然后以成层或聚结的方式长大。但是，在球长大的过程中，或多或少还会发生一些其他的行为，例如已经形成的球，又被压碎等。

一般细磨物料在成球过程中的行为可分为下列七种（图 10－4）。

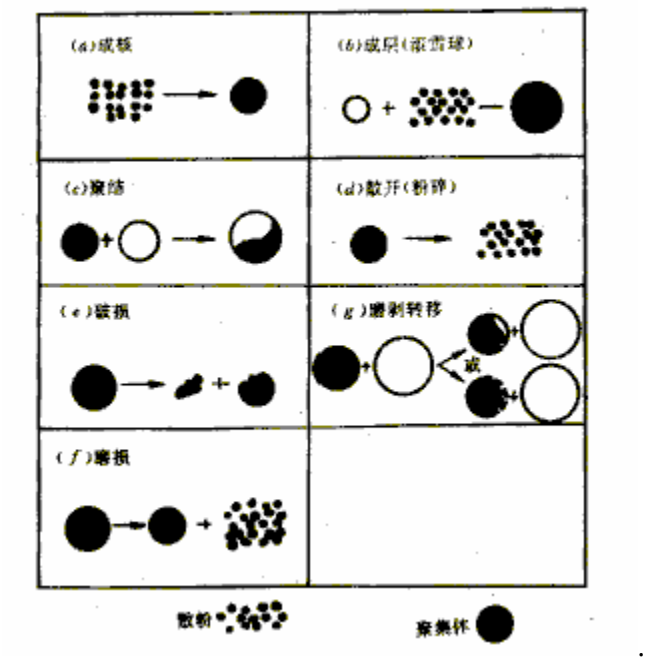


图 10－4 细磨精矿在滚动成型过程中的行为方式示意图

（1）成核　细磨物料开始形成小球的过程称为成核过程，见图 10－4（a)。湿料加到造球机中，或干料在造球机中加水润湿后，在滚动过程中，颗粒互相靠拢，由于颗粒之间机械力和毛细力的作用而聚集成核，这是任何新球形成必不可少的过程。核的形成是造球的第一步，因此，核的形成速度与强度将影响生球的产质量。

（2）成层　已经形成的球核，在滚动过程中其表面聚集新料而逐渐长大，称为成层长大，见图 10－4（b)。在连续往球核上加料加水的条件下，表面潮湿的核，由于毛细力的作用，在滚动时粘附上颗粒，使球的粒度连续增大。

（3）聚结　几个小球核连结在一起叫聚结，见图 10－4（c)。生球长大是由于小的球核在造球机内“ 瀑布式 ”的料流中，互相碰撞和挤压，球核逐渐变得密实，毛细管中的水被挤到球表面，在继续碰撞中彼此聚结在一起，因而导致球的长大。球核的聚结可以是两个或是多个的，以成对的或四面体的形式聚结在一起。球以聚结方式长大时，其长大速度比成层长大的快，成品的粒度范围比成层长大的宽。

（4）粉碎（散开）　已经形成的球核又被压碎，见图 10－4（d)。在造球过程中，部分原料虽然暂时聚集在一起，但由于水分少，毛细粘结力小，球核的强度小，在其他球核的撞击下而破碎。这在造球过程中是不可避免的，这部分散料在继续造球过程中会粘附到其他球核上。但是，对于粒度较粗的物料，或亲水性较差的物料，球核破碎的几率就很大，往往导致造球过程不能顺利进行。这种物料一般称为成球性差或难成球的物料，必须添加某些粘结剂以改善其成球性。

（5）破损　已经形成的球，在继续长大过程中，由于冲击或碰撞而破裂成碎片，见图 10－4（e)，这种碎片往往形成球核或同其它的球聚结。若出现大量的球破碎，则说明造球机的工艺参数不适宜，必须加以调整。

（6）磨损　已经形成的球，在继续长大中，有些球表面因水分不足或无粘结剂而粘附不牢，在互相磨剥过程中被磨损，见图 10－4（f)。这些磨损下来的粒子，又粘附到其它的球上。

（7）磨剥转移　在造球过程中，球由于相互作用和磨剥，一定数量的物料从一个球转移到另一个球上，这称为“ 磨剥转移 ”，见图 10－4（g)。这种磨剥转移是在球相互碰撞时，非常少的物料从一个球的表面转移到另一个球的表面，.而不存在交换。

以上七种行为，能引起生球在数量上和粒度上的改变，在任何情况下，生球的形成和长大，都可以用这七种基本行为或其中的某几种来进行描述。

2）生球的粘结机理

生球依靠自然力把颗粒粘结在－起，并具有一定的强度。自然力中对颗粒粘结起主导作用的是界面力和毛细力。当物料颗粒之间孔隙中液体充满率较小时颗粒之间存在界面力和毛细力。如果孔隙完全被液体充满，并且液体表面呈弧形时，颗粒之间的粘结力主要为毛细力。 图 10－5 描述两个大小相同球形颗粒之间的粘结。在两个颗粒之间形成－个双凹透镜形的液体连接桥。由于它的侧面是凹凸形的、所以具有两种曲率半径 r_1 和 r_2 。根据拉普拉斯公式：

$$P_k = \sigma_{lg}(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}) \qquad (10-1)$$

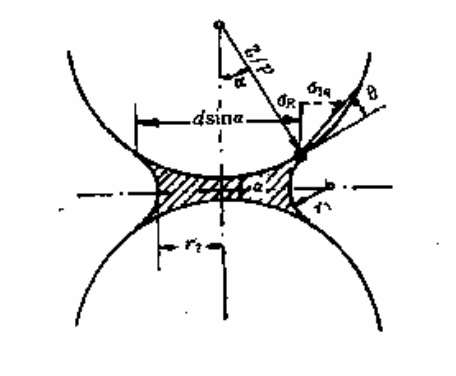


图 10－5　颗粒之间粘结力的推导

P_k 为毛细压，凹液面的毛细压为负值，凸液面毛细压为正值。因为 $|1/r_1| > |1/r_2|$，那么毛细力 F_k 就得出：

$$F_k = P_k \bullet A = \sigma_{lg}(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2}) \bullet \frac{\pi}{4}(d\sin\alpha)^2 \quad (A=\frac{\pi}{4}(d\sin\alpha)^2) \qquad (10-2)$$

式中　σ_{lg} －液体表面张力，

d －颗粒直径；

α －连接桥所对半角。

两颗粒的三相（气液固）界面力 F_R 可按下式计算：

$$F_R = \sigma_{lg}\cos(90^o-\alpha-\theta) \bullet \pi d\sin^2\alpha = \sigma_{lg}\sin(\alpha+\theta) \bullet \pi d\sin^2\alpha \qquad (10-3)$$

式中　θ －接触角。

因此总的粘结力 F_H：

$$F_H == F_K + F_R = \sigma_{lg}\pi d(\cos(90-\alpha-\theta)\sin\alpha + \frac{d}{4}(\frac{1}{r_1}-\frac{1}{r_2})\sin^2\alpha) \qquad (10-4)$$

因为 r_1 和 r_2 与连接桥所对半角 α、接触角 θ、颗粒直径 d 和两颗粒之间的距离 a 有关，因此式（10－4）可写成：

$$F_H = \sigma_{lg} df(\alpha,,a/d)$$

当 θ ＝0°，a ＝0 及 α ＝10°~40°时，

$$F_H = (2.8 \sim 2.2)\sigma_{lg} d$$

图 10－6 以液固体积比（V_L/V_S）作为参数、用无因次形式描述两个相同粒度颗粒粘结力 $F_H/\sigma_{lg} \bullet d$ 与距离比 a/d 之间的关系。从图看出：θ ＝0°，a ＝0，可以得出 $F_{H,\max} = \pi\sigma_{lg} d$，此时颗粒之间连接桥非常小。此处还可看出，当液固体积比（V_L/V_S）

变小时，粘结力对距离比值的变化反应很灵敏。如果液体连接桥由于颗粒之间的距离增大而被拉长时，当颗粒距离达到临界值时，连接桥就变得不稳定而脱落。连接桥越小这种不稳定状态就越容易出现。这就是为什么生球中水分太低时，生球强度小的原因。

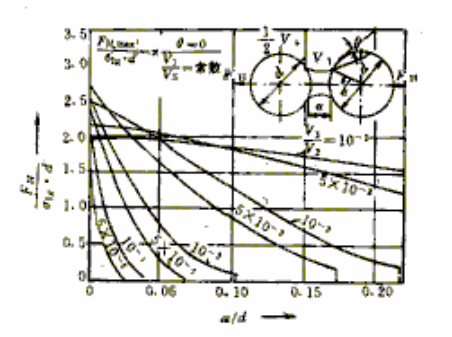


图 10－6　颗粒之间粘结力 $F_H/\sigma_{lg}\bullet d$ 与距离比 a/d 的关系

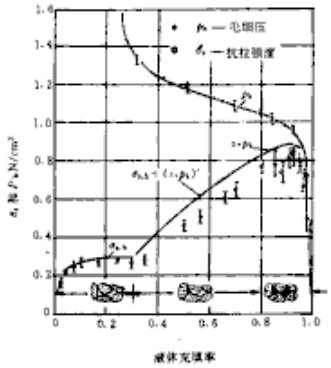


图 10－7　团块抗拉强度，毛细压与液体充满率的关系

当颗粒间孔隙中液体充满率较大时，孔隙中的水才开始具有连续性和在毛细管内可移动性，形成完全相连接的毛细水体系。蜂窝状毛细水的粘结力是触点态毛细粘结力的 1.5－2 倍。

Helmar　Shuben 用图 10－7 描述了石灰石（平均粒度 71μ m）团块的抗拉强度的实测值，计算值及毛细压与液体充满率的关系，从图看出，团块液体充满率为 0.9 时，团块抗拉强度最大，为触点态毛细水时的 3 倍左右。

3）细磨物料的成球过程

细磨物料造球有连续造球和批料造球。由于造球的方法不同，成球过程也有差别。但大致分为三个阶段，即成核阶段、球核长大阶段和生球紧密阶段。

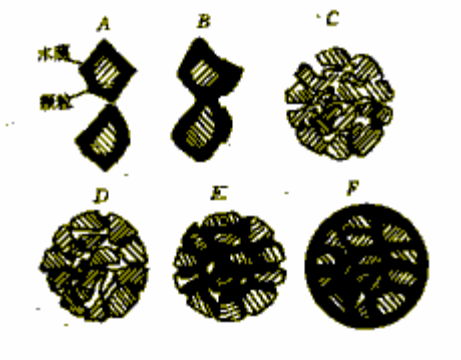
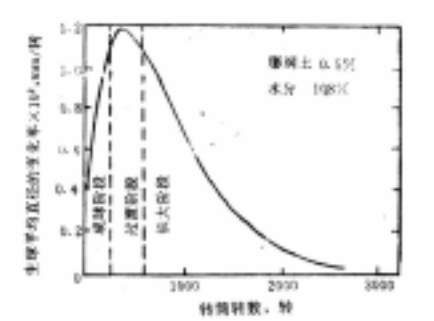


图 10－8　水对成球的影响图



10－9　批料造球时各个成球阶段的平均直径变化速率

（1） 连续造球过程的三个阶段

①成核阶段 当细磨物料表面达到最大分子结合水后，继续加水润湿，则在颗粒表面上裹上一层水膜，见图 10－8（A)。颗粒物料彼此有许多接触点，由于水膜的表面张力作用，在两颗颗粒之间便形成液体连接桥、使颗粒连接在一起（图 10－8（B))。颗粒在造球机内通过运动，含有两颗或数颗颗粒的各个小水珠相互结合，便形成了最初的聚集体（图 10－8（C))。这种聚集体靠液体连接桥使各个颗粒呈网状地保持在一起。此时液体填充率仅 20%左右，但聚集体是疏松的。

在机械力的作用和增加水分的情况下，聚集体的粒子发生重新排列，部分孔隙被水充填，液体倾向融合，形成连续的水网。这时的聚集体为蜂窝状毛细水所连接（图 10－8（D))，当其中孔隙体积变小，形成坚实稳定的球核，又称母球。这就是成核阶段，成核的速度与物料的比表面积和水分有关。这时的球核仍然是由固一液一气三相组成，球核强度不高。

②球核长大阶段 已经形成的球核，在机械力的作用下，使颗粒彼此靠拢、所有孔隙被水充满，球核内蜂窝状毛细水逐渐过渡到毛细管水（图 10－8（E))。在球核表面孔隙中形成弯液面，由于毛细力将颗粒保持在一起。

在继续滚动过程中，球核进一步被压密，引起毛细管形状和尺寸的改变从而使过剩的毛细水被挤到球核表面上来而均匀地裹住球核（图 10－8（F))。这样表面过湿的球核，在滚动过程中就很容易粘上一层润湿程度较低的物料，使核长大。

球核的这种长大过程是多次重复的，一直到球中颗料间的摩擦力比滚动成形时的机械压密作用力大时为止。此后，为使球继续长大。必须往球的表面喷水，使表面充分润湿。球主要以成层方式长大。

③生球紧密阶段 生球长大到粒度符合要求后，便进入紧密阶段。要使生球紧密必须给予机械压力。在这一阶段应该停止补充润湿，让生球中挤出来的多余水分为未充分润湿的物料层所吸收。利用造球机所产生滚动和搓动的机械作用，使生球内的颗粒发生选择性的按接触面积最大的排列，使生球内的颗粒被进一步压紧。并有可能使这些颗粒的薄膜水层相互接触，这样薄膜水能沿颗粒表面迁移，使几个颗粒同为一薄膜水层所包围，生球中各颗粒靠着分子力、毛细力和内摩擦阻力作用相互粘合起来。这些力的数值越大，生球的机械强度就愈大。

必须指出，上述成球过程中的三个阶段，是为了分析问题而划分的。其实，三个阶段都在同一造球机中完成，各个阶段很难明显地划分。

在造球过程中，第一阶段、具有决定意义的作用是润湿。第二阶段，除润湿作用外，机械作用也起着重大的影响。而第三阶段机械作用成为决定的因素。

（2） 批料造球过程的三个阶段

所谓批料造球就是将造球物料润湿到适宜的造球水后，一次性加入到造球机中，在造球过程中不再加水加料。但批料造球也可分为成核阶段、过渡阶段和长大阶段。

成核阶段与连续造球过程中的成核阶段是相同的。但是球核形成后，紧接着是过渡阶段。在过渡阶段由于无新料和水加入，过湿的球核长大主要靠两个或几个球核相互聚结长大。少数球核在运动中被破碎，这些碎片或粉末又以聚结或成层的方式再分配到留下的球

上。过渡阶段球长大最快（图 10－9）.因为在这阶段球核表面有足够的水膜，在“瀑布式”的料流中，球核相互碰撞时容易夹住水环而聚结。

长大阶段，由于球核表面水分减少，在碰撞时，聚结的效率逐渐降低，所以球长大的速度较慢（图 10－9），直到球中的水分不能再被机械作用力压出时为止。此外球聚结长大还与当时所产生的力矩有关，当力矩所产生的分离力大于两个球的毛细粘结力时，聚结过程也会停止。

批料造球所获得的球，粒度不均匀，形状不规整，而且强度低。因此批料造球方法一般只是实验室采用。

4） 细磨物料的成球动力学

成球动力学主要研究造球过程中生球生长的速度。生球成长速度一般用单位时间，或者造球机每转一圈，生球直径平均增大毫米数表示。由此生球成长速度可按下式计算：

$$\upsilon = D/t \text{或} \upsilon = D/n \qquad (10\text{-}5)$$

式中 υ 成长速度，mm/min 或 mm/转；

D 生球平均直径 mm；

t 造球时间，min

n 造球机转数，转。

细磨物料的成球动力学是受多种因素所影响，如物料特性、粘结剂、水分及成球方式所影响。

（1） 成球方式对成球动力学的影响

连续造球时，生球平均直径是造球机转数的函数（图 10－10），而且生球的平均直径与造球机转数呈直线关系，说明连续造球，生球长大速度是均匀的。

批料造球时，生球平均直径也是造球机转数的函数，但生球成长曲线显示出一个 S 形（图 10－11）。这说明生球成长速度在成核、过渡和长大阶段是不同的。成核阶段，长大速度是逐渐地增加，过渡阶段长大速度最快，生球长大阶段成长速度降低，

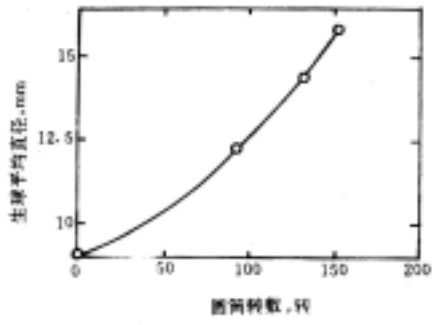


图 10－10 生球平均直径与圆筒转数的关系

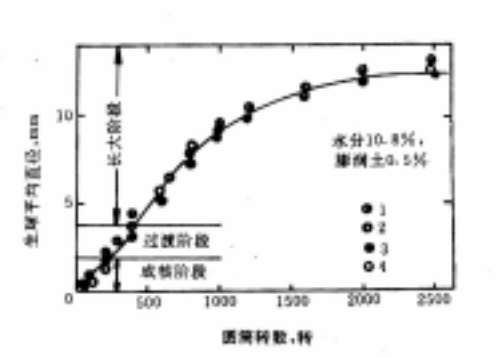


图 10－11 生球平均直径与圆筒转数的关系

批料 1－2.5kg 2－3.5kg 3－5.0kg 4－6.0kg

（2） 水分对成球动力学的影响

细磨物料造球，在很大程度上决定于物料的水分含量。在不超过极限水分的范围内，

随水分的增加成球速度加快，特别是批料造球时，水分的影响更明显。因为随着物料水分增加，球核聚结效果变好。从图 10－12 看出，物料水分不同，生球长大速度出现不同的波峰。随着物料水分的降低，过渡阶段延长，波峰降低，说明成长速度下降。水分愈低，曲线变化愈不明显，说明生球成长速度趋向均匀。

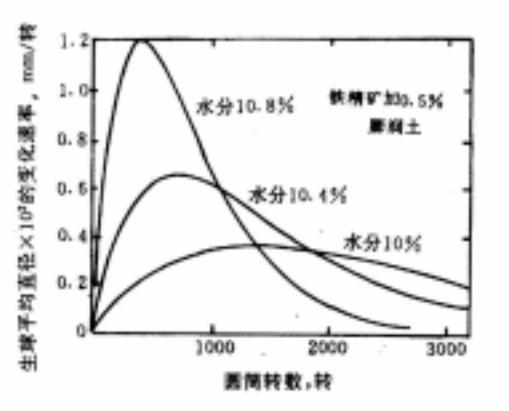


图 10－12　不同含水量的原料造球时生球成长速率的变化

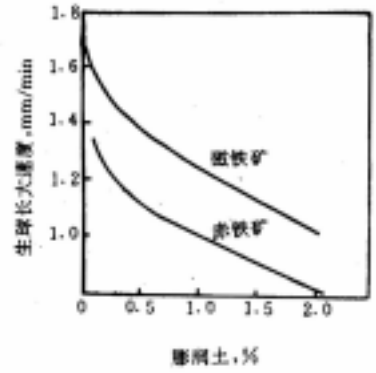


图 10－13 膨润土对生球长大速度的影响

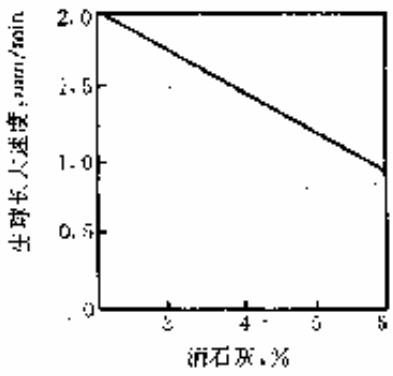
（3）　粘结剂对成球动力学的影响

造球常用的粘结剂有膨润土、消石灰。近年来，又研制了佩利多等有机粘结剂。

①膨润土　膨润土是一种良好的粘结剂，它能提高生球和干球的强度。但是降低生球成长速度，并随着膨润土用量增加，生球成长速度降低，见图 10－13。膨润土降低生球成长速度的主要原因，是因为膨润土是层状结构、遇水后，不仅表面吸水，其晶层间也要吸附一定量的水分，成为层间结合水，因而减少了造球过程中的有效水，使生球成长速度降低。膨润土对成球动力学的影响，随着膨润土所吸附的阳离子不同而异。钙型膨润土对降低生球成长速度的影响比钠型膨润土的影响小。这是因为钠型膨润土电动电位高，水化膜较厚、能使更多的水分转化为水化膜中的弱结合水。原因是：消石灰仅在颗粒周围形成弱的双电层结构的胶层，在造球过程中水分较易向生球表面迁移。生球成长速度较添加膨润土的快。

②消石灰　消石灰也有降低生球成长速度的作用(图 10－14)，但不如膨润土效果大，例如添加 1%和 1.5%膨润土的生球成长速度仅为 0.898mm/min　和 0.85mm/min，添加 3%和 5%消石灰时，生球成长速度分别为 1.75mm/min 和 1.12mm/min。产生这种差别的主要

③佩利多　佩利多是由纤维素基天然高分子聚合物经过化学变形而成，其主要组成部分为含有大量羟基和羧基的长链分子。佩利多同样有固定水分的特性。造球物料中添加佩利多能引起生球成长速度降低（图 10－15），佩利多的极性基团与水分子接触时，在很大范围内使水分子定向排列，将水束缚，虽然佩利多的用量比膨润土低得多，但佩利多降低生球长大速度的效果更大。



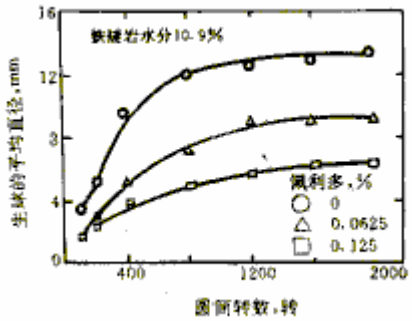


图 10－14　消石灰对生球长大速度的影响　　**图 10－15　佩利多对生球成长动力学的影响**

10.3.1.2 粉状物料滚动成型制粒机理

散粒物料的制粒对烧结生产极为重要，因为制粒效果影响烧结料层透气性的好坏，从而在很大程度上决定了垂直烧结速度，影响了烧结机的生产率及能耗。

所谓制粒，就是将含有大量粉末的散粒物料群（0～10mm），借助于滚动成型工艺，使细粒粉末相互粘结，或者使细粒粉末粘附到较大颗粒上，使其整个物料群的平均直径增大，粒度范围变窄。制粒后的物料群应该少含甚至不含细粒粉末，气流通过的阻力较小，从而改善料层的流体动力学性质，为固体碳燃烧和热量传递创造良好的条件。

1）　混合料制粒性能和效果的评价

过去人们对制粒效果的评价多以烧结最终指标来衡量，如垂直烧结速度是否增大，烧结机利用系数是否提高等。这种评价虽能综合地直观反映其烧结料的制粒效果，但它不能解释制粒效果好坏的原因，更不能揭示制粒机理。随着烧结技术的发展，烧结新工艺的出现，如厚料层烧结、低温烧结、小球烧结、球团混合烧结等，人们对混合料制粒进行了深入的研究，不仅研究制粒后混合料的粒度组成，而且研究了混合料小球的干、湿强度、结构及混合料原始粒度对小球结构的影响等。因此对混合料制粒效果赋于新的概念，下面介绍几种制粒效果评价方法。

（1）混合料粒度分布

把制粒后的混合料烘干至残留水 2%～3%，停放 1 小时后，在不破坏小球形态的情况下，用人工筛分分级，计算不同粒级的出量。一般认为烧结混合料的制粒小球中，2～5mm 粒级应大于 50%，其平均直径 d 为 2.4~2.6mm 为宜。

（2）准颗粒指数 GI。

日本藤本政美提出用准颗粒指数 GI 表示细粉的粘附程度作为评价指标，即

$$GI = \left(\frac{A_1 - B_1}{A_1} + \frac{A_2 - B_2}{A_2}\right) \times 100\% \tag{10-6}$$

式中，A_1、B_1，分别为制粒前后 0.5～0.25mm 粒级的百分含量，A_2、B_2 分别为制粒前后一 0.25mm 粒级的含量。GI 值愈大，则制粒效果愈好。

佐藤胜彦进一步指出，混合料中一 0.25mm 粒级的影响要比 0.5～0.25mm 粒级大

得多，因此只取公式（1）右边第二项来评价制粒效果，即：

$$GI_0 = \frac{A - B}{A} \times 100\% \tag{10-7}$$

式中，A、B 分别为制粒前后一 0.25mm 粒级的百分含量。

（3）透气性指数

以烧结混合料作填充层处理，测定在一定料层高度和一定抽风负压条件下通过料层的风量，可用透气性指数 J.P.U 表示：

$$J.P.U = \frac{Q}{A} \cdot (\frac{H}{\Delta P})^{0.6} \tag{10-8}$$

式中，Q－通过料层风量，m^3/min；

A－抽风面积，m^2；

Δ P－抽风负压，mm 水柱；

H－装料高度，m。

从一些研究者的研究结果表明，上述三种方法的评价指标有良好的对应关系：

J.P.U=－28.9＋17.7d

J.P.U=－104.6＋1.41GI

(4) 制粒效率η_1

我国常用这种方法评价制粒效果。

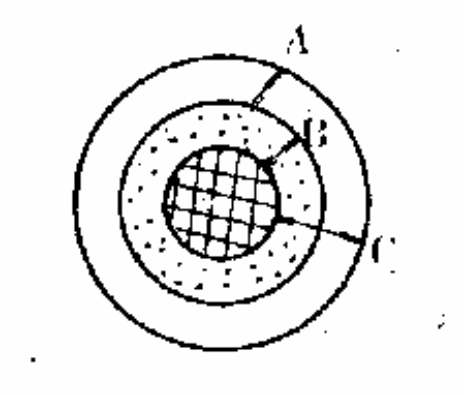


图 10－16 制粒小球结构的“准颗粒模型”

$$\eta_1 = \frac{q_2 - q_1}{q_1} \tag{10-9}$$

式中，q_1、q_2 分别为制粒前后+3mm 粒级的百分含量。

2）制粒后小球的结构

关于小球的结构，日本山冈洋次郎用“准颗粒模型”来描述，见图 10 一 16。准颗粒从中心到表层由三层粒度不同的颗粒组成：即①起粒核作用的粗粒部分；②即使干燥也不剥落的细粉粘附的中间层，它包裹着核颗粒；③易碎裂的外层部分。这就形成了三种颗粒，即核粒、全干颗粒以及制粒粒子。用 A、B、C 指标表示三种颗粒的细粉末粘附量。

粘附率 A＝[制$_{(-0.5)}$ 一干$_{(-0.5)}$]

粘附率 B＝[干$_{(-0.125)}$，一洗$_{(-0.125)}$]

粘附率 C＝[制$_{(-0.25)}$ 一洗$_{(-0.2)}$]。

式中，制$_{(-0.25)}$、制$_{(-0.125)}$ 一分别为制粒原料粒度组成中小于 0.5mm 和小于 0.125mm 粒级重量，%；干$_{(-0.5)}$、干$_{(-0.125)}$ 一分别为全干颗粒粒度组成中小于 0.5mm 和小于 0.125mm 粒级的重量，%；洗$_{(-0.25)}$、洗$_{(-0.125)}$ 一水洗粒度组成中小于 0.25mm 和小于 0.125mm 粒级重量，%。

粘附率 A 表示粘附在制粒粒子与全干颗粒之间受热应力作用会破裂下来的粘附量。为了保证烧结过程中料层的透气性和烧结机产率，必须保持制粒粒子即使受热应力作用也不

破裂的强度，希望粘附率 A 小，B 和 C 大。因此，除原料颗粒的形状和表面粗糙度外，细颗粒部分的粒度组成相中间颗粒所占的比例被认为是重要的制粒参数。所谓中间颗粒是指既不可作为核粒也不可作为粘附层的颗粒。中间颗粒所占比例大时，有害于烧结料的透气性。因此一些研究者都试图定义“中间粒度颗粒”。有的作者将其定为小于 0.7mm、大于 0.2mm 的颗粒；有的作者将其定义为小于 2.0mm、大于 0.5mm 颗粒；还有的作者将其定义为介于粘附颗粒和核颗粒之间的分界颗粒；利斯特（J.D.Lister）把起粒核作用的那部分颗粒所占的比例定义为分级系数：

$$a_i = \frac{m_{ii} + m_{ii+l}}{\sum_{j=1}^{n} m_{ij}} \tag{10-10}$$

式中 m_{ij} 为在粒级为 j 的准颗粒中所发现的粒级为 i 颗粒的重量。此时假定粒核将出现在相同粒级的准颗粒中或出现在稍大一点粒级的准颗粒中（因为有细颗粒粘附，稍微增大了颗粒尺寸）。a_i 为 1 时，表示全部为粒核颗粒；a_i 为 0 时，表示全部为粘附颗粒粒级。对于一般的烧结料来说，大部分是起粒核作用的颗粒，另一些颗粒则是起粘附作用。也就是说，a_i 位于 0 与 1 之间（见图 10－17）。分级曲线可用一个标准的对数函数来表示：

$$a_{(x)} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{ln(x)} exp[-\frac{(t-ln(X_{0.5}))^2}{2\sigma^2}]dt \tag{10-11}$$

式中，$X_{0.5}$－分级系数为 0.5 时的颗粒尺寸；σ －中间颗粒粒度范围的延伸程度。

$X_{0.5}$ 实质是中间颗粒的粒度。当颗粒为这种粒度时，该颗粒可能作为核颗粒，也可能作为粘附颗粒，且两种可能性是相等的。$X_{0.5}$ 的数值越大，准颗粒的平均粒度也越大。

3）小球形成的连接机理

散粒物料制粒是物料本身固有的自然力和机械外力共同作用的结果。散粒物料本身的自然力包括固体颗粒之间的范德华力、磁力和静电力；颗粒之间的相互作用的摩擦力；不能移动的连接桥中的附着力和内聚力；由于液相存在的界面力和毛细力。

小球的强度主要靠自然力本身的作用，这些自然力的大小决定于颗粒的粒度、表面电荷、结晶构造、颗粒时接近程度和添加剂的种类和数量。为液体存在并完全润湿固体颗粒表面时，主要的物理力是颗粒间气一液界面的表面张力引起的毛细力。

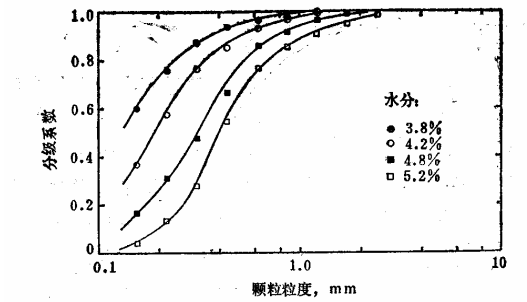


图 10－17　分级系数与颗粒粒度的关系

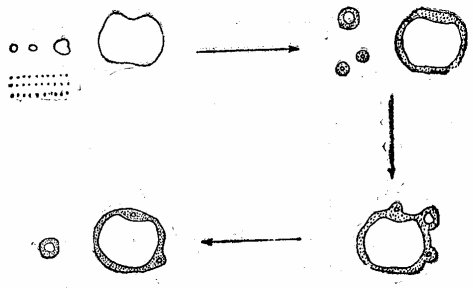


图 10－18　制粒机理示意图

对于有核小球，粒核周围的粘附层的形成分两个阶段。首先，在粒核的周围形成很细的内层，然后在较细粒的基体中形成中间颗粒的外层。当中间颗粒与较大的准颗粒接触时，如果中间颗粒与粘附层中的细颗粒之间的结合力超过使中间颗粒与粘附层脱离的力，则中间颗粒便可能粘附于较大准颗粒上。最终，中间颗粒将全部进入粘附层。其机理示意图见图 10 一 18。

颗粒与粘附层脱离的力为颗粒与其它颗粒和制粒圆筒碰撞时所产生的剪切力。在这种碰撞中，欲向粘附层粘附的大颗粒，应具有较大的投影面积。如果颗粒大时，则合力多半是把颗粒剪切出去，而不是把颗粒推进粘附层。另外，大颗粒不能象小颗粒那么多.地进入已形成的粘附层，因为分裂力将随着中间颗粒粒度的加大而加强。结合力主要是毛细力。对于某种粒度的颗粒，将出现分裂力和结合力达到平衡的现象。这种粒度的颗粒，即介于核颗粒与粘附颗粒之间的“ 分级颗粒 ”，亦即分级曲线参数 $X_{0.5}$。换句话说，能够被准颗粒约束住的颗粒粒度（或 $X_{0.5}$）将随着细颗粒粘附层中结合力的加强而增大。

在预测球团强度方面已发表过大量的理论著作和实践资料。纽威特（Newitt）和考威一琼斯（Conwayil Jones）认为球团强度与球团孔隙率、球团饱和率以及组成球团的颗粒粒度互成函数关系。他们认为影响由细颗粒组成的球团强度的因素、同样将影响铁矿石准颗粒中核颗粒周围细颗粒层的粘结强度。因此：

$$X_{0.5}=\mathrm{f}\text{（粘附层的粘结强度）}=f\{\frac{1-\varepsilon_1}{\varepsilon_1}\cdot\frac{S_1}{d_1}\} \tag{10-12}$$

式中，S_1 －粘附层的相对饱和率；

d_1 －粘附层中颗粒的平均粒度；

ε_1 －粘附层的孔隙率。

这样 $X_{0.5}$ 的数值与粘附颗粒的粒度、粘附层的孔隙率以及粘附层的饱和率有关。

无核小球的形成机理与球团生产中母球形成机理一致。当细粒物料表面达到最大分子水后，继续加水润湿，则在颗粒表面裹上一层水膜，颗粒物料彼此有许多点接触，由于水膜的表面张力作用，在两个颗粒连接桥之间便形成液体桥键，使颗粒连接在一起。颗粒在制粒机内通过运动，形成了最初的聚集体，这种聚集体是疏松的，液体桥键使各个颗粒呈网状地保持在一起，其中保留了大量的孔隙，液体填充率仅 20%左右。在机械力的作用和增加水分的情况下，聚集体的粒子发生重新排列，部分孔隙被水充填，液体倾向融合，形成连续的水网，这时的聚集体为蜂窝状毛细水所连接。其中孔隙体积减小，形成坚实稳定的球核。球核在机械力的作用下，使颗粒彼此靠拢，所有孔隙被水充满，球核内蜂窝毛细水逐渐过渡到毛细管水，在球核外围气孔上形成弯月面，由于毛细力的作用将颗粒保持在一起。如果球核进一步被压密，引起毛细管形状和尺寸的改变，从而使过剩的毛细水被挤到球核表面上来而均匀地裹住球核。这样表面过湿的球核，在滚动过程中就很容易粘上一层润湿程度较低的物料，使核长大成球粒。球核的这种长大过程是多次重复的。一直到球核中颗粒间的摩擦力比滚动成型时的机械压密作用力大时为止。无核小球的形成一般来说是成层长大的，但由于水分过湿时也不排除少量的聚结形式。

10.3.2 压制成型机理

压制成型是在一定压力下，使细粒物料在型模中受压后成为具有确定形状与尺寸、一定密度和强度的成型方法。该法广泛应用于冶金、煤炭、化工、耐火材料、建材工业等。该法因其工艺简单，特别适用于生产能力小的粉体成型。

1）压制成型过程中细粒物料的位移和变形

在模型内自由松装的细粒物料，在无外力情况下，是依靠颗粒之间的摩擦力和机械咬合，而相互搭接，在颗粒间形成大的孔隙，这种现象称为“拱桥效应”（如图 10－19 所示）。此时，颗粒间仅存在简单的面、线、点接触，具有不稳定性和流动性，处于暂时平衡状态。当向颗粒上稍施外力时，使“拱桥效应”遭到破坏，则颗粒向着自己有利方向发生位移，产生重新排列，导致颗粒间接触面积增大，孔隙度减少。图 10—20 为颗粒粉末位移的多种形式，分别表明两固体颗粒间移近（A），分离（B），滑动（C），转动（D）和嵌入（E），使颗粒间接触面减少或增加。但在生产实践中细粒物料为一群体，各种位移形式会同时发生。因为一个颗粒可能同时与多个颗粒以不同形式（包括方向和位置）接触，故颗粒群体内位移是＋分复杂的过程。位移的结果，使群体密度增大，并与所施压力成正比。随着施加压力的增大，除使颗粒间产生最大位移外，还发生颗粒变形。

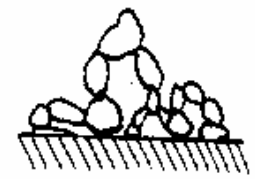


图 10－19 “拱桥效应”示意图

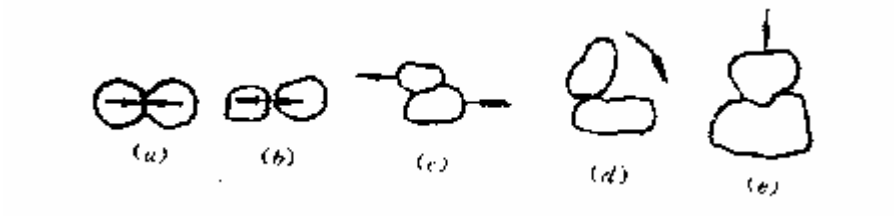


图 10－20 粉末位移的形式

细粒物料变形类别有：

（1）弹性变形。固体颗粒除去外力后可以恢复原状的变形。

（2）塑性变形。具塑性的固体颗粒除去外力后不能恢复原状的变形为塑性变形，且物料塑性愈大则变形愈大；塑性变形程度随压力增大而增加。

（3）脆性断裂。当脆性物料在外力下产生的颗粒结构发生的破坏性变形，易产生新的颗粒断面并使颗粒数增加。

固体颗粒形状是各种各样的，通常矿物颗粒外表凹凸不平且有许多棱角，甚至连通常球形颗粒的

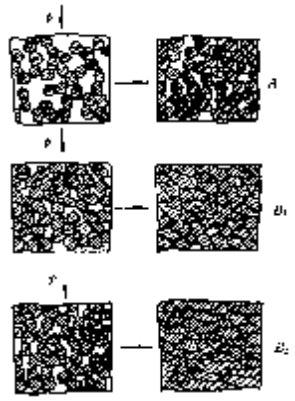


图 10－21 压制机理图

表面也是不光滑的，所以颗粒之间的接触是通过棱角和凸峰来实现的。它们之间的接触面积是很小的，加压时，即使压力不大，但集中到这些小的接触区时，单位面积上的压力就变得很大。如果该压力超过了物料变形的临界应力时，则在颗粒的棱角和凸峰处首先开始变形，使颗粒间接触面积增大，如果压力继续增大，颗粒的变形就会向接触区的颗粒内部发展。

图 10—21 简略地表示了压制机理。假设外力 p 作用于模型内一松散物料，在压制的第一阶段（A），由于颗粒位移而重新排列并排除孔隙内气体，使物料致密化。在这一阶段耗能较少但物料体积变化较大。继续压制时，可能发生两种机理，但究竟属于那一种机理，取决于被压制物料是脆性变形体（B_1）还是塑性变形体（B_2）。若属脆性物料时，则易被压碎，新生的细颗粒会充填在细小孔隙内，重新排列结果使密度增大，新生颗粒表面上的自由化学键能使各颗粒粘结。若属塑性物料时，颗粒发生塑性变形时其颗粒间相互围绕着流动，产生强烈的范德华力粘结起来。实际上，在大多数情况下，两种机理同时发生，并在一定条件下能够引起机理的转换。

2）细粒物料密度在压制时变化规律

模型中细粒物料在加压时其密度变化可分为三个阶段（图 10-22）：

第 1 阶段因压力相对较低，对细粒物料初施压力后，料层内“ 拱桥效应 ”被破坏，颗粒发生相对位移并填充孔隙，结果松散料层体积大大减小，密度迅速增加（图 10-22a）。

第 ll 阶段随压力增加和加压时间延长，孔隙因达最大物料充填而减至最小，在每种细粒物料最佳压制压力情况下，密度达最大值，此时细粒物料层已体现出一定压缩阻力。在此阶段内，继续增大压力时，压块密度并没有增大（图 10－22 曲线 b）。

第 lll 阶段当压力继续增大并达到超过细粒的临界应力值（即极限强度）时，固体颗粒发生变形或裂碎，颗粒之间再行排列和相互充填，压块密度又随之增大，但这是压制所不希望的（图 10－22 曲线 c）。

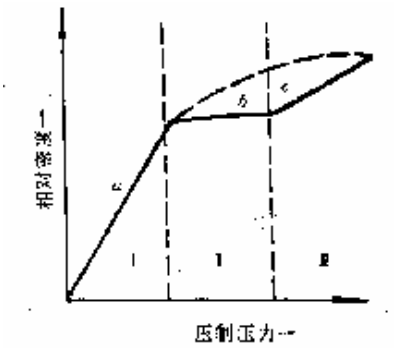


图 10—22 压块密度与压力的关系

应该指出，在上述三个阶段中，固体颗粒的位移和变形不是截然分开的。在第 1 阶段内，压块的密度增加以颗粒位移为主，同时也可能发生少量颗粒变形。在第 lll 阶段内，压块的致密化以颗粒变形为主，同时也发生裂碎颗粒的少量位移。在第 ll 阶段的情况是变化的。视压制物料不同而异。对于又硬又脆的物料，压制时，压块物料密度曲线变化比较平坦，但随着物料塑性增加，其密度增加较快。对于任一种物料压制时，加压压力皆在第 ll 阶段结束，最多使压力增大到第 ll 阶段的压力极限值。塑性好的物料密度在加压时的变化见图中虚线变化，即第 ll 阶段基本消失。

3）压制过程中力的分布和压块密度变化

在压制过程中，对模型中细粒物料施加的压力主要消耗在两部分：

一部分消耗于内摩擦力（p_1），又称静压力。主要用来克服固体颗粒间产生的摩擦，使颗粒产生位移甚至变形，最终使之达到紧密排列程度，获得压紧效果。

另一部分消耗于外摩擦力（p_2），又称压力损失。主要用来克服固体颗粒料层压实时易形成对模型壁的侧压力；使固体颗粒移动过程中与模型壁产生摩擦力，导致压块沿高度上减少。由此可知，压制过程中施加的总压力（p）至少为静压力和压力损失之和。即：

$$p = p_1 + p_2 \quad (N) \qquad (10\text{-}13)$$

而 p_2 值的大小表示为：

$$p_2 = \mu \cdot p_{侧} \cdot S \quad (N)$$

式中：μ —物料与模壁间摩擦系数；

$p_{侧}$—侧压力，（N/cm^2）；

S—物料与模壁的接触面积，（cm^2）。

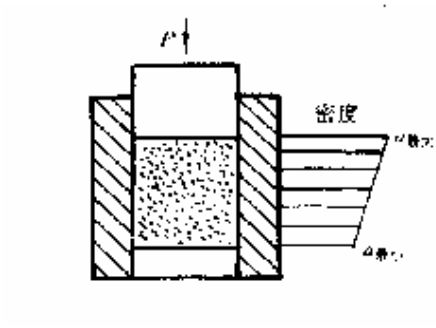


图 10—23　单向压制时压块密度沿高度方向的分布

固体颗粒在压实时物料对模壁形成时侧压力（$p_{侧}$），正好等于物料受压时横向膨胀给模壁产生的作用力，实际上它为给模壁大小相等方向相反的作用力。侧压力的大小，基本上与压制压力、固体物料的塑性等有关。压制压力大，物料传递给模壁的作用力自然也大，物料塑性好，更易产生侧向膨胀使侧压力增大，同时侧压力沿压块高度上有所不同，一般皆随压块高度降低而逐渐减少，造成这种现象的主要原因是外摩擦力的影响。

单向压制细粒物料时压块内沿高度的密度变化见图 10—23。由图可见，压块密度沿高度向下逐渐降低，即受压物料的上部密度大，离受压远的下部密度低，这是由于压制力沿高度减少所致。在横断面上，压块受压最上部中心密度因边缘处摩擦阻力大而中心颗粒易位移远比边缘小、相反，远离受压最下部因压力下降。则出现边缘部分密度小于中心部分。采用双面加压时，压块密度与强度皆得以改善。

4）压块粘结机理

压块粘结机理在没有加粘结剂情况下，主要有两种观点：

一种观点认为压块的强度取决于压块内固体颗粒间存在的摩擦力（即内摩擦力），因为细粒物料的颗粒表面是凹凸不平的粗糙体态，在紧密接触后表面会相互楔住和钩结而发生颗粒间机械啮合。为了证明这种观点，人们在相同的压制压力下，对化学成分相同而颗粒结构（如颗粒外表形状、粒度组成等）不同的几种铁矿颗粒进行了成型试验。测得各种压块强度结果表明：用树枝状或楔形的粒子比用球形或平滑粒子能够制得更牢固的压块，其抗压强度可相差几＋倍，而抗拉强度相差 100 倍左右。在测试过程中人们还发现每一种压块本身的抗拉强度比抗压强度要小几＋倍。在解释这种现象时，认为倘若颗粒间的粘结不是由于机械啮合的原因，而是颗粒间分子粘结力相互作用的话，则压块的抗拉强度与抗压强度的差别，应在 3—5 倍之间而不可能如此悬殊。因此确认在压制过程中，随着压制

压力增加，颗粒间的接触表面积增加，促使固体物料颗粒间的啮合（如钩结、楔住）作用加强，颗粒间的摩擦力大大增加，从而使压块强度得到提高。

另一种观点认为，压块强度主要决定于颗粒间分子力的相互作用及薄膜水分子力和天然胶结物质分子力的作用，这三种力统称为分子粘结力。当压制压力逐渐增高时，物料颗粒间接触表面积也相应增大，会促使有更多的接触表面处于分子力作用的范围，在宏观上就表现为压块强度提高。为证实这一观点，人们举出一系列例子：如在相同的压制条件下，塑性好的泥质氧化镍颗粒或泥质褐铁矿颗粒的压块强度远比硬而脆的假象赤铁颗粒和磁铁颗粒的压块强度要大些；干燥的磁铁颗粒尽管其颗粒形状不规则和很粗糙，只能在高压压制时才能获得一定强度的压块，然而，经过适当润湿之后，虽颗粒形态和粗糙度不变，都可以在较低压力下获得强度较好的压块。此外，颗粒不易啮合的表面光滑的煤粉仍可很好地进行压制等。因此可得出结论：在压制过程中，随着压制压力增加，颗粒间接触表面积相应地增大，由于分子粘结力与颗粒间接触表面积是成正比例地增大，从而使分子粘结力的作用加强，导致压块强度提高。

上述两个观点都能解释实践中某些现象，就说明了它们都能正确反映事物内部规律的某个侧面，但皆有各自的片面性。事实上，在无粘结剂压制过程中，上述两个观点所描述两种机理是同时存在的，只是由于不同原料的颗粒物理性能（硬度、塑性、脆性和弹性等），化学性能（润湿性，吸附能力及化学组成等）和压制过程进展的程度不同，而表现出的作用强弱不一样而已。无粘结剂压块的强度是随矿物塑性增大而增大的。例如在相同压力的条件下，各种矿物的压块强度会依下列次序而下降：泥质褐铁矿一泥质氧化镍矿一硅质氧化镍矿一铬铁矿一含水赤铁矿一假象赤铁矿一磁铁矿。这种现象是因为：塑性好的颗粒压制时，物料易于产生变形，使颗粒间接触面积迅速增大，毛细水分很容易被挤到压块的外表面，从而使得颗粒表面分子能更多地处于分子力作用范围，薄膜水也能起到自己的作用，使分子间的联结作用非常强烈。这时压块强度是由颗粒间的机械啮合和分子力的联结作用共同构成，而后者更为主要。但对脆且硬的颗粒而言，其压制性较差，在压制过程中，压块内物料的弹性内应力作用显著，当压力除去时，由于“弹性后效”作用，出模型后的压块体积增大，使颗粒间接触面积减少。这时，压块强度主要靠颗粒间的机械啮合（内摩擦力）起作用，而分子间的联接力及薄膜水的粘结力的作用不显著，故硬而脆的颗粒所制成的团块强度较差，往往需要加入粘结剂后方可提高该压块强度。此外，就同一种颗粒而言（仅指适于高压压制的物料），在压制的初始阶段，由于压制压力较小，团矿强度主要靠颗粒间机械啮合起作用，随着压制压力增加，颗粒接触面积增大，颗粒本身甚至发生塑性变形，则在颗粒间接触面上出现分子相互作用的数量增加，会促使团矿强度进一步提高。因此，在正常压制压力条件下，压块强度皆是由于颗粒间的机械啮合和分子力的相互联结两种机理共同作用的结果。

参考文献：

1. 粉末冶金原理　　黄培云　冶金工业出版社　2000
2. 耐火材料技术手册　许晓海　冶金工业出版社　2000
3. 烧结球团学　　傅菊英　姜　涛　朱德庆　中南工业大学出版社 1996
4. 烧结技术　　习乃文　云南人民出版社　1993

11 粉体固结

11.1 固结过程的传热规律

凡是有温差的地方一定有热量转移，而且热量总是由高温物体传递给低温物体。热量的传递，一般有三种基本方式，即传导、对流与辐射。传导传热是依靠物体中微观粒子的热运动，形成点阵振动波，并以声量子的形式进行传递；对流传热是流体流过某表面时与之进行的热交换，这种传热的前提是流体的流动；辐射传热是一种电磁波的传播、吸收和转化过程。实际的传热现象，很少是某一种传热方式的单独作用，而往往是两种或三种基本传热方式同时发生，综合作用的结果[1]。

烧结和球团过程都是一个不等温过程，当空气通过料层时，产生气—固相热交换，在对流传热的同时总伴有传导传热。由于料层中传热的作用，一个狭窄的高温带自散料充填床下降，最终完成固结过程。为了定量地评价和掌握这个过程的规律，1940 年德国的文德博恩将此问题分为三个部分：

（1）一个热气体以质量流速稳定地通过一个冷料层，产生一个明显的温度前锋；

（2）一个热的气体脉冲以比加热整个料层短得多的时间通过料层，然后其温度降到原始固体温度，质量速度保持常数，出现一个温度波；

（3）同时考虑料层中的放热以及在（1）和（2）中发生的气—固相热交换过程。

所有三个过程都服从于同一个数学描述公式，其物理基础如图 11-1 所示。

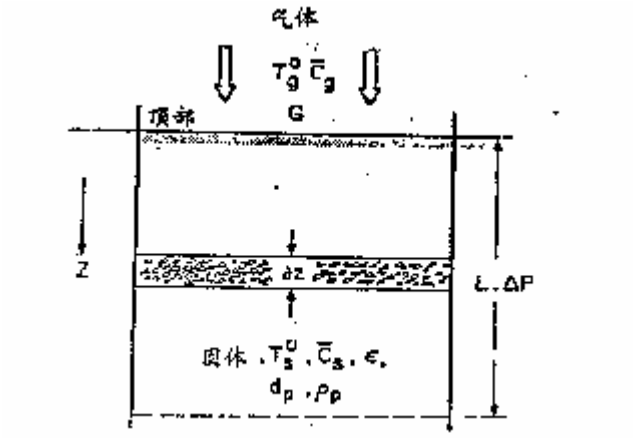


图 11-1 燃烧带穿过烧结料的传播

假定在轴向（Z）气体为均匀流动，在离床底的任意高度的无穷小高度 dz 的附近就气体和固体进行热平衡计算，则分别得式（11-1）和式（11-2）。

对于气相的基本传热方程：

$$W_g(\frac{\partial T_g}{\partial z})+G_g(\frac{\partial T_g}{\partial t})+hS_B(T_g-T_s)-Q_R=0 \tag{11-1}$$

对于固相的基本传热方程：

$$W_s(\frac{\partial T_s}{\partial z})+G_s(\frac{\partial T_s}{\partial t})+hS_B(T_g-T_s)-\frac{\partial}{\partial z}[K_{eff}(\frac{\partial T_s}{\partial z})]-Q_R=0 \tag{11-2}$$

式中：W_g、W_s——料层单位横截面积的热流量，$J/m^2.s.k$，

$W_s = \upsilon_s G_s$，$W_g = \upsilon_g G_g / \varepsilon = G \cdot \bar{c}_g$ ；

υ_s、υ_g ——固体及气体的流速（气体为空截面流速），m/s；

G_s、G_g——料层单位体积的热容，J/m³.k，$G_s = \rho_s \bar{c}_s (1-\varepsilon)$，$G_g = \rho_g \bar{c}_g \varepsilon$ ；

$\bar{c}_s$ 、$\bar{c}_g$ ——固体、气体的比热，J/Kg.k；

T_s、T_g——固体、气体的温度，k；

ρ_s、ρ_g ——固体、气体的密度，kg/m³ ；h——气-固间对流传热系数，w/m².s.k；

S_B——单位体积料层内颗粒的总面积，$S_B = \dfrac{6(1-\varepsilon)}{\phi d_p}$,m^{-1}；

G——气体的质量速度，$G = \upsilon_g \rho_g$ ，kg/m².s；

ε ——料层孔隙率；

d_p ——颗粒直径，m；

k_{eff}——料层的有效导热系数，J/s.mk；

Q_R——反应热，$Q_R = R_A \Delta H$,J/s.m³；

R_A——单位体积反应速度，kg.mol/m³.s；

ΔH ——克分子反应热，J/kg.mol。

11. 1. 1 传热前沿

在充填床中，对于一微小料层面积，可以把它看作似乎处于静止状态的非稳态传热来分析（即υ_s=0），而且假设料层仅仅发生固相热交换，没有发生任何化学反应（即Q_R=0），料层内部不发生导热（k_{eff}=0），料层的传热系数如此之大，以至在料层内任何时刻任何点处固体和气体都具有相同的温度（即$T_s = T_g$）。这样，传热方程变为：

对于气体： $W_g(\dfrac{\partial T_g}{\partial z}) + G_g(\dfrac{\partial T_g}{\partial t}) = 0$ 或$W_g(\dfrac{\partial T_s}{\partial z}) + G_g(\dfrac{\partial T_s}{\partial t}) = 0$ （11-3）

对于固体：$G_s(\dfrac{\partial T_s}{\partial t}) = 0$ （11-4）

将式（11-3）和（11-4）相加，并求其通解为：

$$T_s = f[z - (\frac{W_g}{G_g + G_s})t] \qquad (11\text{-}5)$$

当初始温度 t=0 时，温度场是沿料层距离 Z 的函数；当 t=t 的瞬刻，与距离 Z 有关的温度场增加了$[W_g/(G_g + G_s)]t$ 这个值。其意义是，如果进气温度$T_g^{\,0}$ 保持为常数，则原始温度场将以$[W_g/(G_g + G_s)]$的速度经料层稳定传播。这个速度称为温度前沿速度或传热前沿速度，即：

$$\upsilon_B = \frac{G_g \bar{c}_g}{\bar{c}_s \rho_s (1-\varepsilon)} \tag{11-6}$$

可见，传热前沿速度既不决定于气—固相的原始温差，也不决定于传热系数，而是决定于气体的质量流速G_g、比热以及固体的比热、堆积密度和料层空隙率。上述方程也同样适用于冷气体对热料层的冷却过程。

11.1.2 燃烧前沿

上一节考虑料层内既不放热也不吸热的情况，但在烧结过程中还存在着焦粉的燃烧放热，以及石灰石分解及造渣等热效应。所以，本节主要讨论燃料燃烧对料层传播过程的作用。

图 11-2 是距料层顶部不同距离的料层内温度变化曲线。把料层中未加燃料而外加热源的传热试验的温度变化曲线（实线）称为温度波（或称热波）；而料层中配加燃料的烧结试验的温度变化曲线（虚线）称为燃烧波（火焰波）。图中虚线较实线最高点的移动时间短，表示火焰波移动较温度波移动得快。换句话说，当料层中有燃料时，火焰波的传播速度加快。

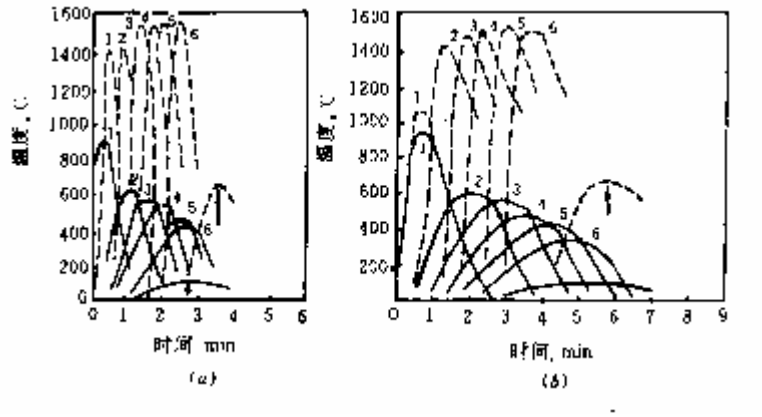


图 11-2　料层每一单元烧结与传热试验时的温度变化曲线

—传热，……烧结；(a) —硅铝砖；(б) —石英；(箭头表示废气最高温度)

1，2，3，4，5，6 分别表示距料层顶部 6.35，31.75，57.15，88.85，107.95，l 33.35mm。

研究烧结过程的传热规律和燃料燃烧就是研究烧结料层中高温带的移动速度。高温带的移动速度一般指燃烧带中温度最高点移动速度，即垂直烧结速度。它除了与抽入空气的速度、烧结料的性质有关外，还决定于燃料燃烧速度和气—固热交换的传热速度。燃烧速度在烧结过程中是指单位时间内燃料与氧反应所消耗燃料的重量，就反应动力学而言，它在烧结温度下处于扩散控制，因此，一切能够影响扩散速度的因素都影响燃烧速度；而传热速度在烧结过程中是指气—固相的热交换速度。在烧结过程中希望这两种速度能够很好配合，即能“ 同步 ”进行。

在实际烧结过程中，传热和燃烧过程并存。为了进一步了解烧结过程的传热特性，E.W.沃伊斯等人了对“ 传热前沿 ”及“ 燃烧前沿 ”进行了如下定义：在没有内部热源时，

规定当料层温度开始均匀上升时传热前沿即已到达，一般以 100℃等温线为准；当配有燃料时，规定当料层温度迅速上升时表明燃烧前沿到达，一般以 600℃或 1000℃等温线为基准。比较两种曲线可以看出：

（1）热波曲线的特点是以最高温度为中心，两边对称的曲线。因为整个料层比热相同，空气流速相同；而燃烧波曲线由于配有燃料，所以曲线两边不对称，是不等温曲线。

（2）热波曲线随着热波向下前进，最高温度逐步下降，而且热波曲线不断加宽；而燃烧波曲线随着火焰波（或燃烧带）向下移动，最高点的温度升高。

燃烧前沿速度主要受下列因素所制约：

①空气中含氧量越大，燃烧前沿速度越大；

②固体燃料的可燃性越好、粒度越小，燃烧前沿速度越大；

③固体燃料用量与燃烧前沿速度间的关系有极大值；

④增加风量会使燃烧前沿速度加快。

11. 2 固结过程传质规律

在两种以上组分的物系中，当某组分存在浓度差时，该组分即由高浓度区向低浓度区转移，直至浓度差消失为止，这种物质分子定向迁移的过程称为“物质传递”，简称“传质”。在冶金、化工等过程中，传质现象普遍存在，而且起着重要作用。

传质现象从机理上可以分为两类，即分子扩散与紊流混合。分子扩散即以分子热运动的形式实现的迁移，它与传热中的传导传热机构类似，也可称为传导传质；呈紊流运动的流体内，分子的迁移可以直接借助于流体微团的混合而实现，它与紊流传热机构类似，又可称之为紊流传质。

冶金和化工的实际传质问题，多数发生于两相物质之间，例如氧化、还原、燃烧等反应是气相与固相间的传质。这些传质过程往往发生集聚状态的变化或化学反应。所以，实际中的传质问题是多过程的综合。

11.2.1 燃料的燃烧

烧结料中的固体炭在温度达 700C 以上即着火燃烧，发生如下反应：

$$2C+O_2=2CO \qquad \Delta G^0=-223426-175.31T \quad J \tag{11-7}$$

$$C+O_2=CO_2 \qquad \Delta G^0=-394133-0.84T \quad J \tag{11-8}$$

$$2CO+O_2=2CO_2 \qquad \Delta G^0=-564840+173.64T \quad J \tag{11-9}$$

$$CO_2+C=2CO \qquad \Delta G^0=170707-174.47T \quad J \tag{11-10}$$

反应（11-7）称为不完全燃烧反应，反应（11-8）称为完全燃烧反应，这两个反应的 ΔG^0 均具有较大的负值。反应（11-9）随条件不同可以正向进行，也可以向逆向进行。反应（11-10）在高温下向正方向进行，低温下向逆方向进行，常称为歧化反应（也称碳素沉积反应）。

在烧结料层中反应（11-7）和（11-8）都有可能进行。在高温区有利于反应（11-7）进行，但由于燃烧带较薄，废气经过预热层时温度很快下降，反应（11-7）受到限制。但在配碳过多且偏析较大时，此反应仍有一定程度的发展。反应（11-8）是烧结料层中炭燃

烧的基本反应，易发生，受温度的影响较少。反应（11-9）和反应（11-10）的逆反应在较低温度时有可能发生。

碳的燃烧就是气—固界面上发生化学反应的传质过程。在烧结过程中，固体燃料呈分散状分布在料层中，其燃烧规律性介于单体焦粒燃烧与焦粒层燃烧之间，固体碳的燃烧属非均相反应。一般认为由下列五个步骤组成：

①氧由气流本体通过界面层扩散到固体碳的表面；

②氧在碳粒表面上吸附；

③吸附的氧与碳发生化学反应；

④反应产物的解吸；

⑤反应产物由碳粒表面通过界面层向气相扩散。

为了建立碳粒燃烧速率方程，假设上述五个步骤中氧向碳粒表面的扩散和相界面上的化学反应两步的速率最小。这样整个反应就被①、③两个步骤控制。

（1）氧气向固体炭表面扩散迁移的速率

其计算公式为：

$$\upsilon_D = \kappa_D (C_{O_2} - C_{O_2}^s) \tag{11-11}$$

式中：C_{O_2} —气流本体中氧的浓度；$C_{O_2}^s$ —炭粒表面上氧的浓度；

κ_D —界面层内传质系数，$k_D = D/\delta$，D—扩散系数，$D \propto T^{1.5-2}$；

δ —附面层厚度，取决于流速。

（2）相界面上的化学反应速率

其计算公式为：

$$\upsilon_R = \kappa_R (C_{O_2}^s)^n \tag{11-12}$$

式中： κ_R —化学反应速率常数；n—反应级数，为讨论方便，设 n＝1

当扩散速率与化学反应速率同步，即$\upsilon_D = \upsilon_R$时。整个反应稳定进行，则：

$$\kappa_D (C_{O_2} - C_{O_2}^s) = \kappa_R C_{O_2}^s \qquad C_{O_2}^s = \frac{\kappa_D}{\kappa_D + \kappa_R} C_{O_2} \tag{11-13}$$

所以，碳粒燃烧的总速度为：

$$\upsilon = \upsilon_R = \upsilon_D = \frac{\kappa_D \kappa_R}{\kappa_D + \kappa_R} C_{O_2} = \kappa C_{O_2}$$

其中：$\kappa = \dfrac{\kappa_R \kappa_D}{\kappa_R + \kappa_D}$，或者 $\dfrac{1}{\kappa} = \dfrac{1}{\kappa_R} + \dfrac{1}{\kappa_D}$

即反应的总阻力（1/k）为扩散和化学反应阻力之和。

在低温下，$\kappa_R << \kappa_D, \kappa \approx \kappa_R$ 此时，过程的总速度取决于化学反应速度，称燃烧处于“ 动力学燃烧区 ”。在高温下，$\kappa_D << \kappa_R, \kappa \approx \kappa_D$ 此时，过程的总速度取决于氧的扩散速度，称燃烧处于“ 扩散燃烧区 ”。

当燃烧处于动力学燃烧区时，燃烧速度受温度的影响较大，随温度升高而增加，而

不受气流速度、压力和固体燃料粒度的影响。当燃烧处于扩散燃烧区时，燃烧速度取决于气体的扩散速度，而温度的改变影响不大。不同的反应由动力学区进入扩散区的温度也不同，如碳和氧气的反应于 800℃左右开始转入，而 C 和 CO_2 的反应则在 1200℃时才转入。

烧结过程在点火后不到一分钟，料层温度升高到 1200~1350℃，故其燃烧反应基本上是在扩散区内进行，因此，一切能够增加扩散速度的因素，如减小燃料粒度、增加气流速度（改善料层透气性、增大风机风量等）和气流中的氧含量等，都能提高燃烧反应速度，强化烧结过程。

11.2.2 分解反应

造块过程中可能发生的分解反应有结晶水的分解，碳酸盐的分解和铁氧化物的分解，它们也是在气—固界面上发生化学反应的传质过程。

11.2.2.1 结晶水的分解

烧结混合料中的矿石和添加剂中往往含有一定量的结晶水，它们在预热带及燃烧带进行分解。表 11－1 是部分水合物、结晶水的开始分解温度及分解后的产物。

从表 11－1 可以看出，在 700℃的温度下，烧结料中的水合物都会在干燥和预热带强烈分解。由于混合料处于预热带的时间短（1～2 分钟），如果矿石粒度过粗和导热性差，就可能有部分结晶水进入烧结带。在一般的烧结条件下，约 80%～90%的结晶水可以在燃烧带下面的混合料中脱除掉，其余的水则在最高温度下脱除。由于结晶水分解热消耗大，故其它条件相同时，烧结含结晶水的物料时，一般较烧结不含结晶水的物料，最高温度要低一些。为保证烧结矿质量，需增加固体燃料。如果水合矿物的粒度过大，固体燃料用量又不足时，一部分水合物及其分解产物未被高温带中的熔融物吸收，而进入烧结矿中，就会使烧结矿强度下降。

11.2.2.2 碳酸盐的分解

烧结混合料中通常含有碳酸盐，如石灰石、白云石、菱铁矿等，这些碳酸盐在烧结过程中必须分解后才能最终进入液相，否则就会降低烧结矿的质量。

碳酸盐分解反应的通式可写为：

$MeO + CO_2 = MeCO_3$

当在大气中焙烧碳酸盐时，CO_2 含量 0.03%，即大气中 CO_2 的分压 p_{CO_2} ＝30Pa，因而碳酸盐的开始分解温度可由 p_{CO_2} ＝30Pa 求出，例如，$CaCO_3$ 的开始分解温度 $T_{开}$ 为 530℃；$MgCO_3$ 的开始分解温度为 320℃ ；$FeCO_3$ 的开始分解温度为 230℃。

随着温度的升高，碳酸盐的分解压也随之增大，通常将 p_{CO_2} ＝1atm＝10^5pa 的分解温度称为碳酸盐的化学沸腾温度。例如，$CaCO_3$ 化学沸腾温度为 910℃；$MgCO_3$ 化学沸腾温度为 680℃；$FeCO_3$ 化学沸腾温度为 400℃。因此，这些矿物在烧结料层内部不难分解。碳酸盐的稳定性顺序为：$ZnCO_3 < MnCO_3 < PbCO_3 < FeCO_3 < MgCO_3 < CdCO_3 < BaCO_3 < Na_2CO_3$；

碳酸盐的分解为多相反应，由相界面上的结晶化学反应和 CO_2 在产物层 MeO 中的扩散环节组成。当分解过程由界面上结晶化学反应控制时，由于天然碳酸盐结构都很致密，

球形或立方体颗粒分解反应符合收缩未反应核模型，其动力学方程为：

表 11－1　结晶水开始分解的温度及分解后的固体产物

原　始　相	分解产物	开始分解温度℃	原　始　相	分解产物	开始分解温度℃
水赤铁矿 $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$	赤铁矿 Fe_2O_3	150~200	高岭土 $A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	偏高岭土 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	400~500
褐铁矿 $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$（H_2O 在 α-FeO·OH 的固溶体）	针铁矿 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$（α-FeO。OH）	120~140	拜　来　石（Fe，A1）$_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$		550~575
针铁矿 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$（α-FeO·OH）	赤铁矿 Fe_2O_3	190~328	皂土（Mg，Ca）$O_2 \cdot A1_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$		50~80 >50
针铁矿 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$（γ-FeO·OH）	磁性赤铁矿 α-Fe_2O_3	260~328	石膏 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	半水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	120
水锰矿 $MnO_2 \cdot Mn$（OH）$_2$（MnO·OH）	褐锰矿 Mn_3O_3	300~360	半水硫酸钙 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	硬石膏 $CaSO_4$	170
水铝矿 A1（OH）$_3$	单水铝矿 γ－A1O（OH）	390~340	臭　葱　石 $FeAsO_4 \cdot 3H_2O$		100~250
单水铝矿 γ-AlO（OH）	刚玉（立方） γ－$A1_2O_3$	490~550	鳞绿泥石 $8FeO \cdot 4$（AI，Fe）$_zO_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 9H_2O$		410
硬水铝矿 α-A1O（OH）	刚玉（三斜） α-$A1_2O_3$	450~500	缅绿泥石 15（Fe，Mg）$O \cdot 5Al_2O_3 \cdot 11SiO_2 \cdot 16H_2O$		390

$$1-(1-R)^{1/3}=\frac{\kappa}{r_0\rho}t=\kappa_1 t \qquad (11-14)$$

式中：R－反应分数，又称离解率；

k－分解反应速度常数；

r_0－碳酸盐颗粒半径；

ρ－碳酸盐密度；

t－反应时间。

分解产物虽然是多孔性的，但随着反应向颗粒内部推移，CO_2 离开反应界面向外扩散的阻力将增大，当粒度较大时尤甚。此时，CO_2 的扩散成为过程的控制环节，反应的动力学方程为：

$$1-\frac{2}{3}R-(1-R)^{2/3}=\frac{De}{r_0^2\rho}t=\kappa_2 t \qquad (11-15)$$

由于固相产物层内扩散阻力的存在，反应界面上 CO_2 的分压将被提高，而接近于该温度的分解压。因此，为使反应能继续进行，必需把矿块加热到比由气流的 CO_2 分压所确定

的分解温度更高的温度。并且矿块越大，完全分解的温度也越高，时间也越长。

当气流速度比较小时，CO_2 的扩散还可受到矿块外面边界层扩散阻力的影响。

碳酸钙分解的限制环节是和其所在的条件（温度、气流速度、孔隙度和粒度等）有关。可根据矿块的物性数据及反应条件利用上述的动力学方程确定分解速度的限制环节。如果界面反应是限制环节，由实验测得的 $1-(1-R)^{1/3}$ 对 t（反应时间）的关系是直线关系，表明矿块完全分解的时间与其半径的一次方成正比。相反，如 CO_2 的扩散是限制环节，那么 $1-2/3R-(1-R)^{2/3}$ 对 t 不是直线关系，表明矿块完全分解的时间与其半径的二次方成正比。但在混合限制范围内，$1-(1-R)^{1/3}$ 对 t 的关系是曲率较小的“S”形曲线。现有资料认为，在一般条件下石灰石的分解是位于过渡范围内的，即界面反应和 CO_2 的扩散在不同程度上限制了石灰石的分解速度。

11.2.2.3 氧化物的分解

氧化物如 MO_2 的分解可表示为：

$$MO_{2\,(s)}=M_{(s)}+O_2$$

一般将分解压等于体系中氧的分压 （空气中 0.21 大气压）时的分解温度称为开始分解的温度，而把分解压等于体系总压（一般为 1atm 大气压）时的分解温度称为分解的沸腾温度。

有些元素如铁、锰、铬、钒等往往有几种氧化物，它们的分解是逐级进行的。例如铁氧化物的分解可表示为：

$$2Fe+O_2=2FeO,\Delta G^0=-27503/T+11.97 \quad \text{J} \qquad (11-16)$$

$$6FeO+O_2=2Fe_3O_4,\Delta G^0=-33263/T+18.37 \quad \text{J} \qquad (11-17)$$

$$4Fe_3O_4+O_2=6Fe_2O_3,\Delta G^0=-30690/T+22.78 \quad \text{J} \qquad (11-18)$$

当温度 $<570^oC$ 时

$$1/2Fe+O_2=1/2Fe_3O_4,\Delta G^0=-29458/T+13.85 \quad \text{J} \qquad (11-19)$$

即氧化铁的分解是以高价氧化物，经过中间价态的氧化物，转变为铁的，这称为逐级转变原则。但是，FeO 仅在 570℃以上才能在热力学上稳定存在，570℃以下要转变成 Fe_3O_4，因为反应 $4FeO=Fe_3O_4+Fe_{(s)}$ 的 ΔG^0 在 570℃以下为负值。所以氧化铁的分解以 570℃为界，在 570℃以上，分为三步进行，即：

$$6Fe_2O_3=4Fe_3O_4+O_2$$

$$2Fe_3O_4=6FeO+O_2$$

$$2FeO=2Fe+O_2$$

在 570℃以下分二步进行，即：

$$6Fe_2O_3=4Fe_3O_4+O_2$$

$$1/2Fe_3O_4=3/2Fe+O_2$$

Fe_2O_3 的分解压，在一切温度下比其他级氧化铁的分解压都高。而在 570℃以上，FeO 分解压最小，在 570℃以下，Fe_3O_4 分解压最小。由于 FeO 在 570℃以下不能稳定存在，所以，在 570℃以下凡有 FeO 参加的反应，如（11－17）和（11－18）都不存在。而 （11－17）、（11－18）、及（11－19）反应的直线或曲线在 570℃相交。这些曲线把图形分

为 Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeO 及铁稳定存在的区域。

温度不变时，铁氧化物随着氧量的增加或减小，570°C以下时， Fe－O 系的转变为 $Fe \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ ；570°C以上的转变是 $Fe \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$。

类似的，锰氧化合物的逐级分解过程为： $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO \rightarrow Mn$，表 11－2 列出了铁氧化物和锰氧化物在部分温度下的分解压。

表 11－2　铁锰氧化物的分解压（1atm 或 98066.5Pa）

温度°C	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe_xO	MnO_2	Mn_2O_3
327				8.9×10^{-3}	
460				0.21	
527				0.69	2.1×10^{-4}
550*				1.00	3.7×10^{-4}
570				9.50	1.2×10^{-2}
727		7.6×10^{-19}			
827			$10^{-18.2}$		
927		2.2×10^{-13}	$10^{-16.2}$		0.21
1027			$10^{-11.5}$		
1100	2.6×10^{-5}				1.0
1127		2.7×10^{-9}	10^{-13}		
1200	9.2×10^{-4}				1.25
1227			$10^{-11.7}$		
1300	19.7×10^{-3}				
1337		3.62×10^{-8}	$10^{-10.6}$		
1383	0.21				
1400	0.28				
1452	1.00				
1500	3.00	$10^{-7.5}$	$10^{-8.3}$		
1600	25.00	10^{-5}			

在烧结条件下，进入烧结矿冷却带气体中氧的分压为 0.18～0.19atm，经过燃烧带进入预热带的气相氧的分压一般为 0.07～0．09atm。将表 11-2 中的数据与烧结料层内气相氧的分压比较可知，在 1383°C时 Fe_2O_3 的分解压已达 0.21atm，故在 1350－1450°C的烧结温度下，Fe_2O_3 将发生分解，Fe_3O_4 和 FeO 由于分解压极小（1500°C以下分别为 $10^{-7.5}$ 和 $10^{-8.3}$atm），在烧结条件下将不发生分解；MnO_2 和 Mn_2O_3 有很大的分解压，故在烧结条件下都将剧烈分解。

11.2.3 氧化反应

在铁矿粉造块工艺中，氧化反应主要为低价铁氧化物的氧化，特别是 Fe_3O_4 的氧化。低价铁氧化物的氧化程度，决定了造块产品中铁的存在形态和固结方式，产品的矿相结构与产品性能。

烧结过程料层的温度和气氛由上而下出现不同的变化，导致烧结料层氧化度也不同。烧结料层中 FeO 变化趋势与温度分布的波形变化基本同步。而且在同一料层中在靠近碳粒处发生局部还原，靠近气孔处则发生氧化。对同一原料而言，尽力提高烧结矿的氧化度，降低结合态的 FeO 的生成，是提高烧结矿质量的重要途径。

磁铁精矿是生产氧化球团的主要原料，在焙烧过程中，用力求磁铁矿氧化成赤铁矿，有利于球团矿的固结。磁铁矿球团的氧化是成层状由表面向球中心进行的。一般认为符合化学反应的吸附一扩散学说。首先是大气中的氧被吸附在磁铁矿颗粒表面，并且从 $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}+e^{-}$的反应中失去电子而电离。由于以上反应引起 Fe^{3+}扩散，使晶格连续重新排列而转变为固溶体。

磁铁精矿球团的氧化反应由以下三环节组成：

（1）氧向磁铁精矿球团表面的外扩散；

（2）氧向磁铁精矿球团反应界面上的扩散；

（3）氧在磁铁精矿球团反应界面上的吸附及化学反应。

在以“未反应核模型”研究铁精矿球团氧化动力学时，做如下假设：

（1）球团的氧化反应为一级不可逆反应；

（2）反应前后球团颗粒尺寸保持不变；

（3）球团氧化反应过程为假稳态过程；

（4）球团氧化反应在恒温条件下进行，假设固体内温度是均匀的；

（5）假设球团不发生液相反应。

根据以上假设推导铁精矿球团的氧化反应动力学模型。

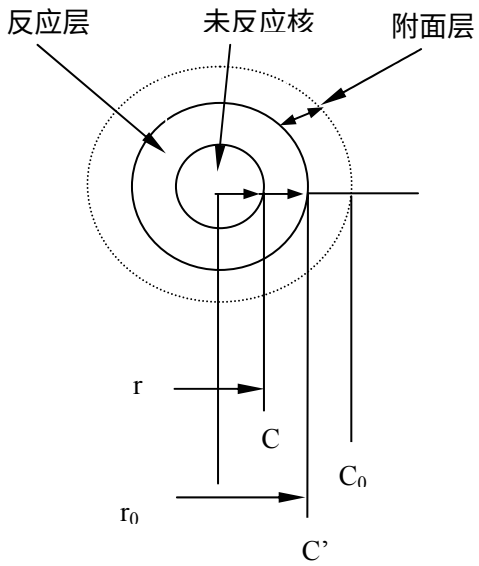


图 11－3 磁铁矿球团氧化的“单界面未反应核”模型

11. 2. 4 还原反应

在氧化物相用 H_2 或 CO 还原过程的研究中，人们对铁的氧化物的还原研究得最多。首先它是生铁生产过程中最主要的反应过程，而且由于在许多有色金属矿中，铁的氧化物必然存在，故对于有色金属的冶炼也很重要。

根据热力学分析，当温度在 570℃以上时，如气相中还原剂增加，则铁的氧化物发生逐级还原，即 $Fe_2O_3\rightarrow Fe_3O_4\rightarrow FeO\rightarrow Fe$。将 Fe_2O_3 矿球放在浓度足够高的还原气体中，

在一定温度下持续足够时间使其还原。 图 11－5 示出了经过一段时间还原的矿球的氧化物分布情况。 图 11－5 表明，氧化物呈层状分布，可见各级还原反应在各层之间界面上进行，构成逐层还原，即热力学的逐级还原反应，在动力学上呈层状发展，而其中心则是未反应的核。因此对铁矿石的还原可以采用收缩未反应核模型。实验证明，中间产物层 Fe_3O_4 、FeO 很薄，所以可以忽略这些中间产层假设反应是只在 Fe_2O_3 与 Fe 的单一界面上进行；如

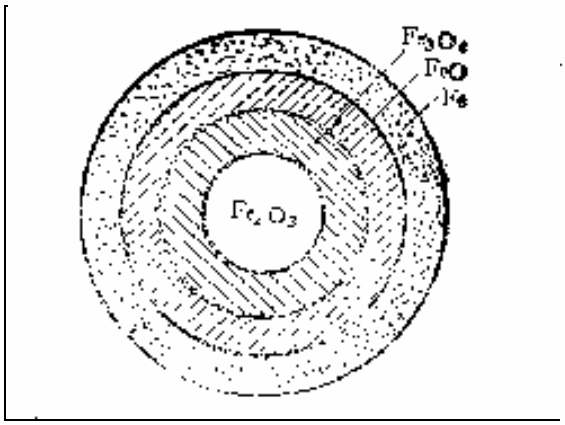


图 11－5　铁矿石逐层还原

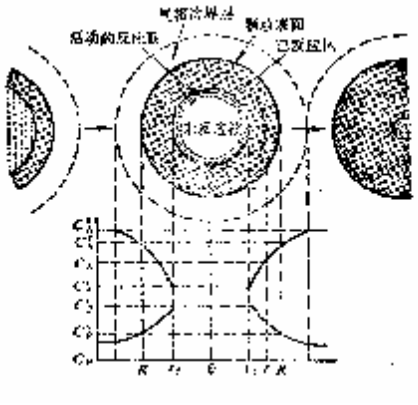


图 11－6　未反应核模型

果考虑中间产物层界面上反应，则反应模型称为多界面未反应模型。

铁矿石单界面收缩未反应核模型规定：整个反应过程颗粒大小没有变化；产物层存在孔隙；整个过程可按稳态处理；固体温度是均匀的。特别加以规定的是：反应物气体向内扩散，由外往里浓度逐渐减少，产物气体向外扩散，由里往外浓度逐渐减少，二者分之和为常数，没有因压力差而造成的流动；对反应来说则按一级可逆反应处理。铁矿石还原反应可写成如下两个反式：$Fe_2O_3 + 3CO = 3CO_2 + 2Fe$ 和 $Fe_2O_3 + 3H_2 = 3H_2O + 2Fe$。可见所用还原剂虽不同，但反应物气体和产物气体的摩尔数是相同的，因此其通式可写成：

$$bB_{(s)} + A_{(g)} = gQ_{(s)} + P_{(g)} \qquad (11\text{-}20)$$

整个反应过程的环节是：

（1）气相中气态反应物 A，通过气相边界层扩散到颗粒表面。

（2）反应物 A 通过固相产物 Q 层，向反应界面扩散。

（3）在反应界面反应物 A 与 B 进行化学反应，它包括：

a）气体反应物 A 在反应界面吸附；

b）吸附状态的 A 和矿石中的氧结合生成产物和吸附态的产物 P；

c）吸附态的产物 P 脱附成气态。

（4）气态产物 P 通过固相产物 Q 层向外扩散。

（5）产物 P 由颗粒表面向气相中扩散。

按照这种模型，并同时考虑各环节的阻力时，其浓度分布如 图 11－6 所示。

铁矿石还原过程是复杂的，影响还原速度的因素是多方面的，此过程没有单一的限制环节。为了加速还原过程，应根据具体条件下的各种因素采取综合措施。

11．3 固结过程的气体力学

研究散料层内气体运动的基本规律，实质上是研究料层内的压力分布和气流分布，而且主要是后者。气流分布对球团及烧结过程都很重要，特别是对烧结过程，它直接控制生产率。

11. 3. 1 烧结料层透气性的概念

透气性是指固体散料层允许气体通过的难易程度，也是衡量混合料孔隙率的标志。

透气性通常有两种表示方法：

（1）在一定的压差（真空度）条件下，透气性用单位时间内通过单位面积和一定料层高度的气体量来表示，即：

$$G = Q/(t \bullet F) \tag{11-21}$$

式中： G —透气性，$m^3/m^2 \cdot min$；

Q —气体流量，m^3；

t —时间，min；

F —抽风面积，m^2。

显然，当抽风面积和料层高度一定时，单位时间内通过料层的空气量愈大，则表明烧结料层的透气性愈好。

（2） 在一定料层高度，且抽风量不变的情况下，料层透气性可以用气体通过料层时压头损失 Δp 表示。压头损失愈高，则料层透气性愈差，反之亦然。

11. 3. 2. 沃伊斯公式

沃伊斯等人在试验的基础上提出了表达透气性的另外一个公式：

$$Pe = \frac{Q}{F}(\frac{h}{\Delta p})^n \tag{11-22}$$

式中： Pe —料层的透气性指数；

Q —通过料层的风量，m^3/min；

F —抽风面积，m^2；

h —料层高度，m；

Δp —负压，Pa。

料层的透气性指数 Pe 是指在单位压力梯度下单位面积上通过的气体流量，因而它是表示料层透气性的一种指标。

公式（11-22）中的 n，由于流动状态不同，其值是变化的。根据烧结原料的种类和粒度组成不同，n 可以通过试验确定，一般取 n=0.6。

实际上 n 与烧结料粒度大小及烧结过程有密切关系。

①粒度对 n 的影响。

粒度 10—0mm，n＝0.55；6－0mm，n＝0.60；3－0mm，n＝0.95。n 值随粒度变化而变化，因此烧结细精矿和烧结富矿粉 n 值是不同的。

②烧结过程中 n 值的变化。

点火前 $n=0.60$；点火瞬间 $n=0.65$；烧结时的平均数 $n=0.60$；烧结后 $n=0.55$。

E.w.Voice 公式已广泛用于烧结机的设计及烧结生产过程的分析，优点是计算简便，基本上反应出烧结过程中的主要工艺参数的相互关系。

11.3.3 烧结料层结构主要参数与透气性的关系

（1）烧结料层结构的主要参数

在球团焙烧过程中球团的直径及球状变化不大，同时这些参数很易确定，因此球团料层的计算是易做的。然而烧结料层的透气性在一定程度上受料层结构的影响，它的改善对降低料层气体阻力，提高料层透气性具有很大的作用，而决定料层结构的主要参数有混合料的平均粒径 d，形状指数（球形度）φ 及料层的孔隙率 ε。

烧结原料是由不同粒级的颗粒组成。混合料的平均粒径 d 表示方法，人们习惯使用加权算术平均值，参看式（2-13）。但在研究散料层气体阻力时大多数采用加权调和平均值，参看式（2-15）。因为散料层气体力学方程中 d_p 的含义完全符合加权调和平均值的概念，亦即方程式本身已经规定了的。图 11—6 示出阻力系数与调和平均值的关系要比算术平均值更靠近实际情况，因为调和平均值最靠近细粒度一端，而影响料层透气性的主要因素是细粒度部分的含量。因此采用调和平均值就能更好地反映客观规律性。由此可见，要减少料层阻力除了将各粒级普遍增大外，还须降低混合料中的细粒部分。

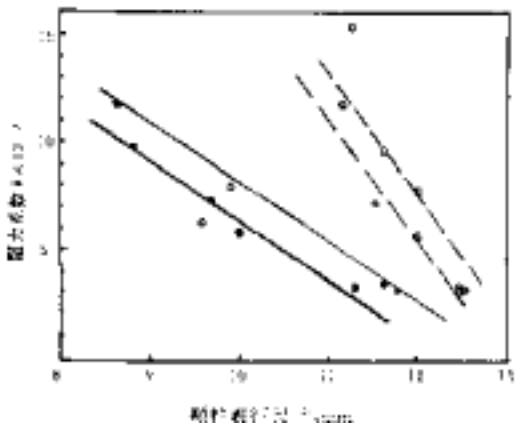


图 11—6 炉料表征尺寸与阻力系数的关系

—调和平均值 …算术平均值

料粒的形状指数 φ 可由**式（2-5）**求得。但实验还指出，除了料粒的形状外，它的表面结构及粗糙度的影响也很大；所以应按实际表达式计算，参看**表 2-1**。

料层的孔隙率 ε 是指气孔所占体积与料层所占总体积之比，常用下式计算：

$$\varepsilon = (1-r_{堆}/r_{视}) \qquad (11\text{-}23)$$

式中：$r_{堆}$—料层的堆密度；

$r_{视}$—物料的真密度。

均匀料粒所形成的料层孔隙率受其堆积方式的影响，两者的关系见表 11-3 和图 11-7。

常见的堆积方式（Ⅰ），（Ⅳ）或两者混合，（Ⅱ）和（Ⅲ）由于堆积条件复杂，实际中不常见。根据球团矿 10 个数据的ε 平均实测值为 0.478，它与最疏松排列简单立方体的理论计算值 0.4764 很接近。但由于振实程度的不同则出现如表 3—2 所示在 0.2595 及 0.4764 之间，其平均值为 0.3680。这正好是一些实测数据的另一个稳定值 0.37。烧结矿由于它的形状不那么规则，因而更倾向形成简单立方体排列，它们也有两种水平的稳定值，一般在 0.5－0.53；在振实的条件下可能降低到 0.43 — 0.46。

表 11—3　均匀料粒堆积方式和孔隙率

形状	特征**	配位数	θ	α	β	ε
（Ⅰ）简单正方体	6	6	90	90	90	0.4764
（Ⅱ）菱面体（之一）	4	8	90	60		0.3954
（Ⅲ）菱面体（之二）	2	10	60	60		0.3109
（Ⅳ）面心立方体	2	12	90		45	0.2595
（Ⅴ）密集立方体	0	12	60		54.7	0.2595

**特征，指正方形表面个数

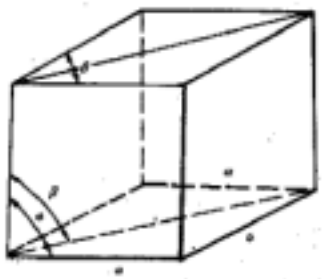


图 11—7　表 11—4 参考图

在两种粒度不同配比下的孔隙率则可见 C.F.弗纳斯（Furnas）曲线及实测的烧结矿曲线（见图 11—8）。从图可知：

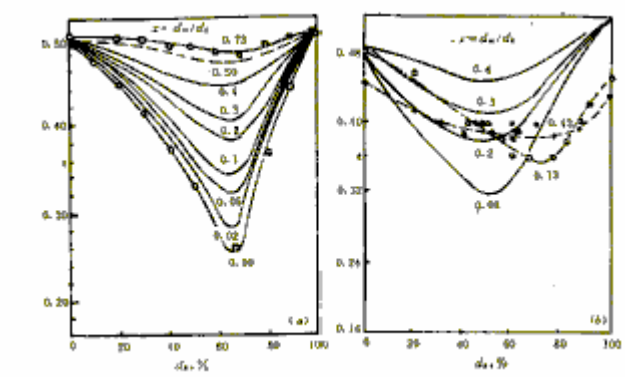


图 11—8　两种不同粒度不同比例配合的孔隙率变化曲线

（a）　理想球体（C.F.弗纳斯曲线）；

(b)　烧结矿，m 为细粒级，k 为粗粒级，$x=d_m/d_k$（直径比）

①d_m/d_k 愈小，即细粒与粗粒直径相差很远.孔隙率 ε 变化很陡峭；

②d_m/d_k 比例固定时，当粗料 d_k 质量占总量的 60%一 70%时，ε 有最小值；

③ε 取决于粗粒的堆积方式，在不振动的堆积条件下，一般都以简单的立方体形式排列，如料层振动，则孔隙率变小。

对多种粒级配合时孔隙率变化规律的研究结果表明，料层孔隙率呈现下列变化规律：

① 以最粗及最细两级之间的相互作用为主，并遵循两级颗粒配比时所呈现的规律；

② 中间级颗粒的增加引起孔隙率的增大，而不改变两级颗粒配比时的基本规律；

③ 粗略地说，可以按 67：33 的比例将所有粒级分成粗细两级，仍然会呈现出上述两级配比时的倾向性。（2）烧结过程中料层结构的变化 孔隙率（ε ）是决定床层结构的重要因素，它对气体通过料层的压力降，床层的有效导热系数及比表面积都有重大的影响。影响 ε 的主要因素是颗粒的形状、粒度分布、比表面、粗糙度及充填方式等，这类因素可以近似地综合表示为颗粒的形状系数 φ 对 ε 的影响。同时烧结过程中燃料的燃烧及料层收缩对 ε 的变化也是十分重要的。

在烧结过程中由于物料的熔融，然后结晶与凝固形成了新的床层结构，改变了原来的料粒直径、形状系数及料层的体积收缩率。这里起决定性作用的因素是固相物料的熔融温度（或熔体的凝固温度）以及烧结可能达到的最高温度。图 11—9 绘出沿烧结料层高度的料层结构的变化。

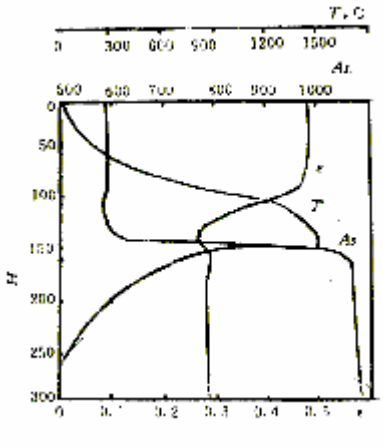


图 11-9 床层结构参数变化的模拟计算结果

ε 一料层孔隙度；T 料层温度，

A_S 单位料层体积内物料的比表面积

在混合料层、干燥层和烧结矿层，床层结构均不变化。混合料层和干燥层比表面积大而孔隙率小，故传热效率高，升温快，但透气性不好。烧结矿层比表面积小而孔隙率大，故透气性好，但传热效率低，冷却速度不快。床层结构的变化主要发生在燃烧层和熔融固结层。燃烧层开始阶段由于物料尚未软熔收缩，燃料颗粒变小使孔隙率稍有增长，随着软熔发生，由于收缩率增大而导至 ε 下降。到固结层，则由于形状系数的减小而使得孔隙率迅速上升。比表面积的变化主要在燃烧熔融阶段，由于颗粒变大，A_S 迅速变小。固结层 A_S 几乎保持不变。

11.4 液相固结

液相固结就是在高温下产生的液相在冷却过程中，析出的晶体或液相将部分未熔化的颗粒粘结起来。在烧结过程中，由于烧结料的组成成分多，其反应产物易融化形成液相，所以，烧结矿以液相固结为主。液相形成及冷凝是烧结矿固结的基础，决定了烧结矿的矿相成分和显微结构，对烧结矿的产质量有很大的影响；而球团矿组成成分比较单一，因而以固相固结为主，但因球团原料中不可避免地要带进少量 SiO_2，或由于球团矿质量要求在球团中需添加某些添加物，在球团焙烧过程中形成少量液相，这部分液相对球团固结起着辅助作用。

11.4.1 液相的形成

11.4.1.1 液相的形成过程

在烧结过程中，由于烧结料的组成成分多，颗粒又互相紧密接触，当加热到一定温度时，各成分之间开始有了固相反应，在生成新的化合物之间，原烧结料各成分之间以及新生化合物和原成分之间，存在低共熔点物质，使得在较低的温度下就生成液相，开始熔融。例如 Fe_3O_4 的熔点为 1597℃，SiO_2 的熔点 1713℃，而两固相接触界面的固相反应产物为 $2FeO\cdot SiO_2$，其熔化温度 1205℃。当焙烧温度达到该化合物的熔点时即开始形成液相。以铁矿烧结为例，烧结原料所特有的化合物及混合物的熔化温度如表 11－4 所示。

表 11－4　烧结料形成的易熔化合物及共熔混合物

系　　统	液相特性	熔化温度
SiO_2－FeO	$2FeO\cdot SiO_2$	1205
SiO_2－FeO	$2FeO\cdot SiO_2$－ SiO_2 共晶混合物	1178
SiO_2－FeO	$2FeO\cdot SiO_2$－FeO 共晶混合物	1177
Fe_3O_4－$2FeO\cdot SiO_2$	$2FeO\cdot SiO_2$－Fe_3O_4 共晶混合物	1142
MnO－SiO_2	$2MnO\cdot SiO_2$ 异分熔化点	1323
MnO－Mn_2O_3－SiO_2	MnO－Mn_2O_3－$2FeO\cdot SiO_2$ 共晶混合物	1303
$2FeO\cdot SiO_2$－$2CaO\cdot SiO_2$	钙铁橄榄石 $CaO_x\cdot FeO_{2-x}\cdot SiO_2$　x＝0.19	1150
$CaO\cdot Fe_2O_3$	$CaO\cdot Fe_2O_3$→液相＋$2CaO\cdot Fe_2O_3$（异分熔化点）	1126
$CaO\cdot Fe_2O_3$	$CaO\cdot Fe_2O_3$－$CaO\cdot 2Fe_2O_3$ 共晶混合物	1200
$2CaO\cdot SiO_2$－FeO	$2CaO\cdot SiO_2$－FeO 共晶混合物	1280
FeO－$Fe_2O_3\cdot CaO$	（18% CaO+82% FeO）－$2CaO\cdot Fe_2O_3$ 固熔体－共晶混合物	1140
Fe_3O_4－Fe_2O_3－$CaO\cdot Fe_2O_3$	Fe_3O_4－$CaO\cdot Fe_2O_3$；Fe_3O_4－$2CaO\cdot Fe_2O_3$	1180
Fe_2O_3－$CaO\cdot SiO_2$	$2CaO\cdot SiO_2$－$CaO\cdot Fe_2O_3$－$CaO\cdot 2Fe_2O_3$　（共晶混合物）	1192

由于烧结原料粒度较粗，微观结构不均匀，而且反应时间短，从 500℃加热到 1500℃通常不大于 3min。因此，反应体系为不均匀体系，液相反应达不到平衡状态，液相形成过程如下：

（1）初生液相：在固相反应所生成的原先不存在的新生的低熔点化合物处，随着温度升高而首先出现初期液相。

（2）低熔点化合物加速形成：这是由于温度升高和初期液相的促进作用，在熔化时一部分分解成简单化合物，一部分熔化成液相。

（3）液相扩展：使物料中高熔点矿物熔点降低，大颗粒矿粉周边被熔融，形成低共熔混合物液相。

（4）液相反应：液相中的成分在高温下进行置换、氧化还原反应，液相产生气泡，推动碳粒到气流中燃烧。

（5）液相同化：通过液相的粘性和塑性流动传热，使温度和成分均匀化，趋近于相图上稳定的成分位置。

11.4.1.2 液相形成在烧结过程中的作用

（1）液相是烧结矿的粘结相，将未熔的固体颗粒粘结成块，保证烧结矿具有一定强度；

（2）液相具有一定的流动性，可进行粘性或塑性流动传热，使高温熔融带的温度和成分均匀，液相反应后的烧结矿化学成分均匀化；

（3）液相保证固体燃料完全燃烧，大部分固体燃料是在液相形成后燃烧完毕的，液相的数量和粘度应能保证燃料不断地显露到氧位较高的气流孔道附近，在短时间内燃烧完毕；

（4）液相能润湿未熔的矿粒表面，产生一定的表面张力将矿粒拉紧，使其冷凝后具有强度；

（5）从液相中形成并析出烧结料中所没有的新生矿物，这种新生矿物有利于改善烧结矿的强度和还原性。

11.4.1.3 影响液相形成量的主要因素

（1）烧结温度。包括最高温度、高温带厚度、温度分布等，由配碳量、点火温度与点火时间、料层高度与抽风负压等来决定。图 11－10 说明在不同 SiO_2 含量的条件下，烧结料液相量随着温度提高而增加。

（2）配料碱度（CaO/SiO_2）。在一定的 SiO_2 含量时，碱度表示 CaO 含量的多少。从图 11－10 中同样可以看出，烧结料的液相量随着碱度提高而增加。甚至可以说，碱度是影响液相量和液相类型的主要因素。

（3）烧结气氛。烧结过程中的气氛，直接控制烧结过程铁氧化物的氧化还原方向，随着焦炭用量增加，烧结过程的气氛向还原气氛发展，铁的高价氧化物还原成低价氧化物，FeO 增多。一般来说，其熔点下降，易生成液相，影响到固相反应和生成液相的类型。

（4）烧结混合料的化学成分。SiO_2 含量一般希望不低于 5%，SiO_2 极容易形成硅酸盐低熔点液相，SiO_2 含量过高则液相量太多，过低则液相不足。

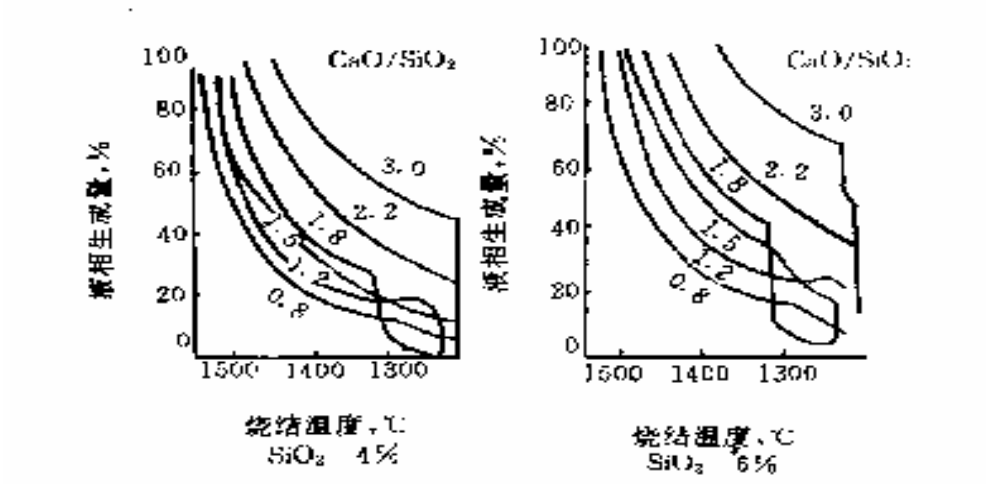


图 11－10　烧结温度与液相量的关系（用相图计算结果绘制）

Al_2O_3 含量主要来于矿石中的高岭土和固体燃料灰分，有使熔点降低的趋势。MgO 含量由白云石和蛇纹石熔剂带入，有使熔点升高的趋势，但能改善烧结矿低温还原粉化现象。

11.4.1.4.液相的性质

（1）润湿性

Г•Г•ЕФименко 和 Д•А•Ковапе 曾测定了在不同温度下不同成分的液相对自熔性烧结料各组分的润湿角，如图 11－11 所示，发现钙橄榄石（$CaO_{0..5}\cdot\ FeO_{1..5}\cdot\ SiO_2$）液相除 CaO 和 MgO 外，很难润湿所有烧结料成分，赤铁矿与磁铁矿很难为液相所润湿；铁酸钙液相润湿天然赤铁矿要比赤铁矿（Fe_2O_3）好些，而石英的润湿性高于 Fe_2O_3 及 Fe_3O_4。这种情况为以下反应创造有利条件：

$$CaO\cdot\ Fe_2O_3+SiO_2\ (6-3x)/2\ (2-x)+CO=$$

$$2\ CaO\cdot\ SiO_2\ (2-3x)/2\ (2-x)+2\ (2-x)[\ CaO_x\cdot\ FeO_{2-x}\cdot\ SiO_2]+CO_2 \quad (11\text{-}24)$$

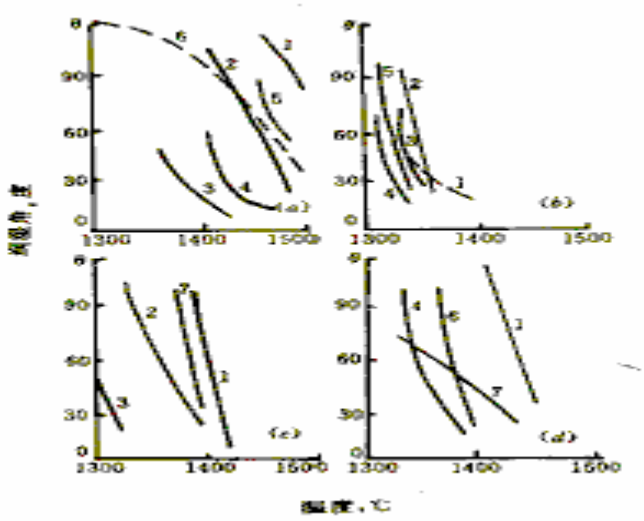


图 11－11　液相对烧结料的润湿角同温度的关系

液相：(a)（CaO）$_{0.5}$·（FeO）$_{1.5}$· SiO_2；(b) CaO· FeO· SiO_2；(c)CaO· Fe_2O_3，(d) 2CaO· Fe_2O_3

底座材料：1 磁铁精矿；2 赤铁矿；3 CaO；4 MgO；5 $A1_2O_3$；6 SiO_2；7 Fe_2O_3

以上反应是 С•В•Базилев 在液相—精矿接触区的研究基础上提出来的。总的来说高碱度液相，比钙橄榄石容易润湿烧结料各成分，而钙橄榄石具有生产低碱度烧结矿的特点。物料表面润湿是保证烧结矿强度和致密的前提，但是随着温度的升高，润湿角减少，在 1350~1400℃以上，几乎所有液相的 θ 角都很小，说明它们在润湿性方面的差别变小了。

（2）内聚功和附着功

烧结矿的结构强度决定于含铁矿物和粘结相的自身强度以及二者之间的接触强度（或相间强度）。前者同物质的内聚功（$W_{内}$）有关，后者同相间的附着功（$W_{附}$）有关；

物质的内聚功（$W_{内}$）＝2σ ×10^{-7}J/m^2。式中 σ 物质的表面张力。

$$W_{内}=\sigma_{1.2}\ (1+\cos\theta) \quad (11\text{-}25)$$

式中：$\sigma_{1.2}$ —1、2 相间张力，若 1、2 为液、固相，则为液固相间张力；

θ —液固相之间的润湿角。

Каркаш 根据测定的不同液相的表面张力和润湿角的数值计算了相应液相对 Fe_3O_4 的附着功（见表 11－5）。由表可见，Fe_3O_4－CaO· Fe_2O_3 的粘结相强度及相间接触强度

均很好，是应当发展的一种液相。而 Fe_3O_4－$CaO·SiO_2$ 系的相间接触强度好，但其粘结相强度不好，易于破裂。其它相都不是理想的液相。

烧结料中最早产生液相的区域，一是燃料周围的高温区，二是存在低熔点组分的区域。当初生液相形成后，就可以通过对周围物料的熔解和离子扩散使液相不断增加和改变成分。N· Ponghis 等将具有一定形状的铁氧化物或矿石试样，分别在 1350℃和 1400℃下浸入成分与烧结初生液相相同的熔渣中，经过一定时间作用后，取出急冷进行观测。结果表明，液相在铁氧化物晶粒间迅速浸透，浸透过程中液相中 Ca^{2+}向 Fe_3O_4 晶格扩散，而 Fe^{2+}沿反方向扩散而熔在液相中，故其成分变酸，含 Fe^{2+}升高。Mg、A1 离子也可在 Fe_3O_4 中扩散，而在 Fe_2O_3 中仅少量 A1 离子扩散。片状浸蚀样和烧结矿样的探针分析结果说明 Ca^{2+}扩散到 Fe_3O_4 中（含钙磁铁矿），并使其熔点降低，加速了它的熔解。

表 11－5　表面张力和润湿角对附着功的影响

液相	σ （$10^{-7}J/cm^2$）	θ	$W_{附}$（$10^{-7}J/cm^2$）
$CaO·Fe_2O_3$	505	32	934.8
$CaO·SiO_2$	490	0	980.0
$2FeO·SiO_2$	480	61	712.0
$CaO_{0.25}·FeO_{1.75}·SiO_2$	415	80	485.0
$CaO_{0.5}·FeO_{1.5}·SiO_2$	390	58	597.0
$CaO_{0.75}·FeO_{1.25}·SiO_2$	375	37	675.0

11.4.2 液相的冷凝

烧结料中的液相，在抽风过程中冷凝，从液相中先后析出晶质和非晶质矿物，最后使物料固结，而形成烧结矿。

11.4.2.1.结晶过程

高熔点的铁氧化物（Fe_3O_4、Fe_2O_3）在冷却时首先析出；其次，它们周围是低熔点化合物和共晶混合物析出，质点从液态的无序排列过渡到固态的有序排列，体系自由能降低到趋于稳定状态。由于冷却速度快，结晶能力差的矿物就以非晶质（亦称玻璃相）存在。

（1）结晶形式

①结晶。液相冷却降温至某一矿物的熔点时，其成分达到过饱和，质点相互靠近吸引形成线晶；线晶靠近成为面晶，面晶重叠成为晶芽，以晶芽为中心，该矿的质点呈有序排列，晶体逐渐长大形成。这是液相结晶析出过程。

②再结晶。在原有矿物晶体的基础上，细小晶粒聚合成粗大晶粒，这是固相晶粒的聚合长大过程；

③重结晶。温度和液相浓度变化使已结晶的固相物质部分熔入液相中以后，再重新结晶出新的固相物质，这是旧固相通过固－液转变后形成新固相的过程。

（2） 影响结晶过程的因素

结晶原则是根据矿物的熔点由高到低依次析出，影响结晶的因素为：

①温度。同种物质的晶体在不同温度下生长，所具之形态是有差别的，因为结晶速度不同。

②析出的晶体和杂质。由于结晶开始温度和结晶能力、生长速度的不同，后析出的晶体形状受先析出晶体和杂质的干扰。晶体外形可分为：

自形晶　结晶时自范性得到满足，以自身固有的晶形和晶格常数析出长大。

半自形晶　结晶能力尚可，自范性部分得到满足，部分晶面完好。

他形晶　温度低而结晶能力差的晶体析出时，自范性得不到满足，受先析出晶体和杂质的阻碍而表现形状不规整，无良好晶面。

③结晶速度。结晶速度大，则结晶晶芽增多，初生的晶体较细小，很快生长成针状、棒状、树枝状的自形晶。反之，晶体多数成为粗大的粒状半自形晶或他形晶。当结晶速度极小时，因冷却速度大而来不及结晶，易凝结成玻璃相。

④液相粘度。粘度很大时，质点扩散的速度很慢，晶面生长所需的质点供应不足，因而晶体生长很慢，甚至停止生长。但是晶体的棱和角，则可以接受多方面的扩散物质而生长较快，造成晶体棱角突出、中心凹陷的所谓“骸状晶”。

总之，结晶过程既遵循布拉维法则，又受外部环境的影响，所以晶体的形状是由其内部构造和生成环境两方面来决定。

11.4.2..2 冷凝过程

在结晶过程的同时，液相逐渐消失，形成疏松多孔、略有塑性的烧结矿层，由于抽风使烧结矿以不同的冷却速度（或冷却强度）降温，一般上层 120－130℃/min，下层为 40－50℃/min，差别甚大，不仅有物理化学反应，而且还有内应力的产生。

冷凝速度对烧结矿质量的主要影响为：

（1）影响矿物成分。冷却降温过程中，烧结矿的裂纹和气孔表面氧位较高，先析出的低价铁氧化物（Fe_3O_4）很容易氧化为高价铁氧化物（Fe_2O_3）。以 Fe_2O_3 为例，在不同温度下和不同氧位条件下形成，所得的 Fe_2O_3 具有多种晶体外形和晶粒尺寸，它们在气体还原过程中表现出强度差别很大。

（2）影响晶体结构。高温冷却速度快，液相析出的矿物来不及结晶，易生成脆性大的玻璃质，已析出的晶体在冷却过程中发生晶形变化，最明显的例子是正硅酸钙（$2CaO \cdot SiO_2$）的同质异象变体，造成相变应力，如表 11－6 所示。

同质异象变体是同一化学成分的物质，在不同的条件下形成多种结构形态不同的晶体，对它的研究是认识矿物结构和改善烧结矿冶金性能的重要课题。

从表 11－6 中可知，β－C_2S 转变成 γ－C_2S 时体积增大约 10%。体积的突然膨胀产生的内应力，可导致烧结矿在冷却时自行粉碎。

（3）冷却影响热内应力：不仅宏观烧结矿产生热内应力，而且由于各种矿物结晶先后和晶粒长大速度的不同，加上它们在烧结矿体中分布不均匀，各种矿物的热膨胀系数的不同，这一热应力可能残留在烧结矿中而降低烧结矿的强度。

表 11－6　$2CaO \cdot SiO_2$（C_2S）的同质异象变体

同质异象变体	α－C_2S 高温型	α′－C_2S 低温型	γ－C_2S 低温型	β－C_2S 单变型
晶　系	六　方	斜　方	斜　方	单　斜
密度（g/cm^3）	3.07	3.31	2.97	3.28
稳定存在温度（℃）	＞1436	1436－350	350－273	＜675

11.4.2.3 液相固结在球团中的应用

铁精矿球团矿中，液相量虽然不多，但在球团矿的固结过程中起着重要的作用：第一，液相将固体颗粒表面润湿，并靠表面张力作用使颗粒靠近，拉紧，并重新排列。因而使球团矿焙烧过程中产生收缩，结构致密化；第二，使固体颗粒溶解和重结晶。由于一些细小的具有缺陷的晶体较之具有完整结构的大晶体在液相中的溶解度大，因而对正常的大晶体是饱和溶液，对于细小的有缺陷的晶体就是未饱和的液相。这样小晶体不断地在液相中溶解，大晶体不断地长大，这个过程称为重结晶过程。重结晶析出的晶体，消除了晶格缺陷；第三促使晶体长大。由于液相的存在，可以加快固体质点的扩散，使相邻质点间接触点扩散速度增加，因此促使晶体长大，加速球团矿的固相固结。

球团矿焙烧过程中液相的来源主要是固相扩散反应过程中形成的一些低熔点化合物和共熔物；其次是球团矿原料中带入的低熔点矿物，如钾长石，在 1100℃左右便可熔化；造球过程中添加的膨润土的熔化温度也较低；近年来有些球团厂的混合料中添加硼泥降低球团矿焙烧温度，硼泥中的 $B_2O_3$600℃时就开始熔融，1800℃开始沸腾。

球团矿中液相量通常不超过 5%~7%，熔剂性球团矿液相量显然高于高品位非熔剂性球团矿。因此对熔剂性球团矿焙烧过程中应特别注意严格控制焙烧温度和升温速度，防止温度波动太大，产生过多的液相。因为液相量太多，不仅阻碍固相颗粒直接接触，并且液相沿晶界渗透，使已聚集成大晶体的固结“粉碎化”，且球团会发生变形，相互粘结，恶化球层透气性。

11．5 固相固结

固相固结就是通过固体质点扩散反应形成连接桥（或连接颈）、化合物或固溶体而把颗粒粘结起来。球团矿的固结主要靠固相粘结。

11．5．1 固相扩散反应

固态物质中的质点不仅具有可动性，而且质点之间还可直接反应。物料在没有熔化之前，两种固体在它们的接触界面上发生的化学反应，称为固相反应，它们的反应产物也是固体。根据塔曼学派的研究，固体物质开始反应的温度远低于它们的熔点或它们的低共熔点（见表 11－7），与其熔点之间存在着大致一定的规律：对于盐类和氧化物，开始反应的温度 $T_{反}$ 约等于 $0.57T_{熔}$；对于硅酸盐及有机物，$T_{反}$ 约等于（0.8~0.9）$T_{熔}$。人们称这种固态物质开始反应的温度为塔曼温度。

表 11－7 固相反应产物开始出现的温度

反应物	固相反应产物	开始反应的温度（℃）
$CaO+Fe_2O_3$	$CaO\cdot Fe_2O_3$	500，520，600，610，650，675*
$CaCO_3+Fe_2O_3$	$CaO\cdot Fe_2O_3$	590
$2CaO+SiO_2$	$2CaO\cdot SiO_2$	500，510，690*
$2MgO+SiO_2$	$2MgO\cdot SiO_2$	680
$SiO_2+Fe_2O_3$	Fe_2O_3 在 SiO_2 中的固溶体	575
$SiO_2+Fe_3O_4$	$2FeO\cdot SiO_2$	990，1100*
$MgO+Fe_2O_3$	$MgO\cdot Fe_2O_3$	600

*—不同研究者的数据

经过细磨处理的物料，具有分散性高，比表面能大，晶格缺陷严重，呈现强烈位移潜在趋势的活化状态。矿物晶格中的质点（原子、分子、离子）在塔曼温度下具有可动性。而且这种可动性随温度升高而加剧。当其取得了进行位移所必须的活化能后，就克服周围质点的作用，可以在晶格内部进行位置的交换，称之为内扩散，也可以扩散到晶格的表面，还能进而扩散到与之相接触的邻近其他晶体的晶格内进行化学反应，或者聚集成较大的晶体颗粒，称之为外扩散。这种固体间质点扩散过程，就导致了固相间反应的发生。

固相反应有以下几种类型：

$$MeO + C \rightarrow Me + CO$$ 还原反应 （11-26）

$$RO + R^{'} \rightarrow R^{'}O + R$$ 置换反应 （11-27）

$$RO + R_2^{'}O_3 \rightarrow RO \bullet R_2^{'}O_3$$ 化合物或共熔体 （11-28）

$$mR_2O + nSiO_2 \rightarrow mR_2O \bullet nSiO_2$$ 化合物或共熔体 （11-29）

$$R_mO_n + (m+n)C \rightarrow mRC + nCO\uparrow$$ 还原反应 （11-30）

影响固相扩散反应的因素很多，除温度和在高温下停留的时间外，凡能促进质点内扩散和外扩散的因素，都能加速固相反应，如增加物料的粉碎程度、多晶转变、脱除结晶水或分解、固溶体的形成等物理化学变化都伴随着晶格的活化，促进固相扩散反应。除此之外，液相的存在，对固相物质的扩散提供了通道，也是强化固相扩散反应不可忽视的重要因素。球团矿焙烧固结过程中，预热阶段（900～1000℃）进行的反应一般均为固相扩散反应，在烧结过程中，在烧结料部分或全部熔化以前，料中每一颗粒相互位置是不变的，因此，每个颗粒仅仅与它直接接触的颗粒发生固相反应。

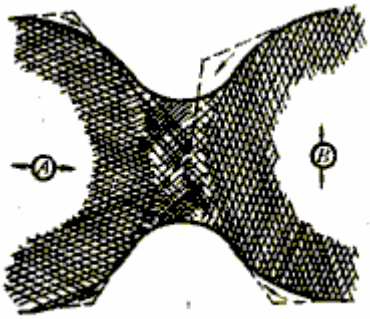


图 11－12　Fe_2O_3 固相扩散固结示意

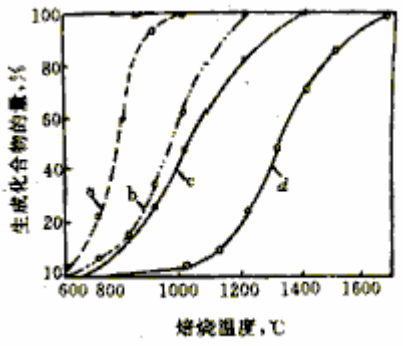


图 11－13　铁酸盐和硅酸盐的生成量与焙烧温度的关系

a－CaO· Fe_2O_3；b－2CaO· SiO_2；

c－MgO· Fe_2O_3；d－2MgO· SiO_2

球团矿焙烧固结过程中产生的固相扩散反应基本上分为三类。

（1） Fe_2O_3 单元系。Fe_2O_3 固相扩散是球团矿固结的主要形式。若生产球团矿的原料为磁铁矿时，由 Fe_3O_4 氧化变成 Fe_2O_3，此时由于晶格结构发生变化，新生成的 Fe_2O_3

具有很大的迁移能力。在高温作用下，颗粒之间通过固相扩散形成赤铁矿晶桥，将颗粒连接起来，使球团矿具有一定的强度。图 11－12 为 Fe_2O_3 固相扩散固结示意图。由于两个颗粒是同质的，所以在颗粒之间的晶桥是 Fe_2O_3 一元系；不过相邻颗粒的结晶方向很难一致，所以晶桥成为两个不同结晶方向的过渡区。但其晶体结构极不完善。只有在 1200～1250℃高温下，Fe_2O_3 发生再结晶和聚集再结晶，才能消除晶格缺陷，增加颗粒接触面积，增加球团矿致密化程度，球团矿才能获得牢固的固结和高的抗压强度。若原料为赤铁矿时，则要在 1300～1350℃温度下，球团矿才能获得高的抗压强度。

（3）CaO — SiO_2 二元系　铁精矿中的脉石常为 SiO_2，生成自熔性球团矿时，SiO_2 与熔剂中 CaO 作用，形成硅酸盐体系化合物（$3CaO\cdot SiO_2$，$2CaO\cdot SiO_2$，$3CaO\cdot 2SiO_2$ 和 $CaO\cdot SiO_2$）；不论 CaO 的数量多少，它们首先生成的是 $2CaO\cdot SiO_2$。如果以过量的 CaO 和 SiO_2 进行固相反应，最终产物是 $3CaO\cdot SiO_2$ 和剩余的 CaO；相反，若以过量的 SiO_2 和 CaO 反应，最终的产物是 $CaO\cdot SiO_2$ 和多余的 SiO_2。图 11－14 是 CaO 与 SiO_2 摩尔数相等的混合物，在 1200℃下进行固相反应的生成物变化。首先生成的是 $2CaO\cdot SiO_2$，其次出现的是 $3CaO\cdot 2SiO_2$，然后出现 $CaO\cdot SiO_2$。6 个小时后，$2CaO\cdot SiO_2$ 消失。$3CaO\cdot SiO_2$ 也几乎消失，最终只有 $CaO\cdot SiO_2$。应当指出，在实验室研究中，可以用很长的时间使反应在接近平衡的条件下进行，而生产实际中，反应时间很短，反应往往达不到平衡。

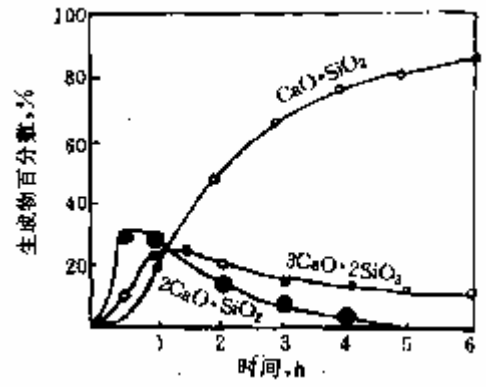


图 11－14　CaO：SiO_2＝1：1 时固相反应生成物变化

11.5.2 固相固结机理

球团被加热到某一温度时，矿粒晶格间的原子获得足够的能量，克服周围键力的束缚进行扩散，并随温度升高而；加强，最后发展到颗粒互相接触点或接触面上扩散，使颗粒之间产生粘结。在晶粒接触处通过顶点扩散而形成连接桥（或称连接颈）。在连接颈的凹曲面上，由于表面张力产生垂直于曲颈向外的张应力（$\sigma=-\gamma/\rho$，γ 是表面张力，ρ 是颈的曲率半径），使曲颈表面下的平衡空位浓度高于颗粒的其他部位。这种过剩空位浓度梯度将引起颈表面下的空位向邻近的球表面发生体积扩散（图 11－15），即物质沿相反途径向颈迁移，使颈体积长大。因此，单位时间内物质的迁移量应等于颈的体积增大量，即有连续方程式：

$$dV/d\tau = J_V \cdot A \cdot \Omega \tag{11-32}$$

式中： V －颈的体积（$V=\pi x^2\rho, \rho = x^2/2a$）；

τ －焙烧时间；

J_V －单位时间通过颈的单位面积流出的空位个数；

A－扩散断面积（$A = 2\pi x \cdot 2\rho = 2\pi x^3/a$）；

Ω— —一个空位或原子的体积（Ω＝d^3，d 为原子直径)。

根据扩散第一定律：

$$J_V = D_V^{'} \bullet \nabla C_V = D_V^{'} \bullet \Delta C_V / \rho \tag{11-33}$$

式中：$D_V^{'}$ －空位自扩散系数

∇C_V －颈表面与球面的空位浓度梯度

ΔC_V －空位浓度差

将 11-33 式代入 11-32 式，得：

$$dV/d\tau = AD_V^{'}\Omega(\Delta C_V/\rho) \tag{11-34}$$

原子自扩散系数为：$D_V = D_V^{'}C_V^0\Omega$

过剩空位浓度梯度为：$\Delta C_V/\rho = C_V^0 \cdot r \cdot \Omega/(kT\rho^2)$

将所有上述关系式代入（11-32)，得

$$dx/d\tau = D_V \cdot r \cdot \Omega \cdot \frac{1}{kT} \cdot \frac{4a^2}{x^4} \tag{11-35}$$

积分：

$$x^5/a^2 = (20D_V \cdot \frac{r\Omega}{kT})\tau \tag{11-36}$$

金捷里－柏格则认为空位是由颈表面向颗粒接触面上的晶界扩散的，单位时间和单位长度上扩散的空位流为：$J_V = 4D_V^{'}\Delta C_V$，将这些关系式一并代入（11-34）式，积分后得

$$x^5/a^2 = (80D_V \bullet \frac{r\Omega}{kT})\tau \tag{11-37}$$

将（11-36）式和（11-37）式比较，只是系数相差四倍，形式完全相同。因此，按照体积扩散机理，连接颈长大应服从$(x^5/a^2)-\tau$的直线关系。

以铁精矿球团固结为例，球团焙烧初期，由于颗粒表面原子扩散，使球内各颗粒粘结形成连接颈（见图 11－16a)，颗粒互相粘结使球的强度有所提高。在颗粒接触面上，空位浓度提高，原子与空位交换位置，不断向接触面迁移，使颈长大。温度愈高，体积扩散增强，颗粒接触面增加，粒子之间距离缩小（见图 11－16b)。起初粒子之间的孔隙形状不一，相互连接，然后就变成圆形的通道，见图 11－16c。这些通道收缩，有的孔隙封闭，孔隙率减少。同时产生再结晶和聚晶长大，使球团致密，强度提高。

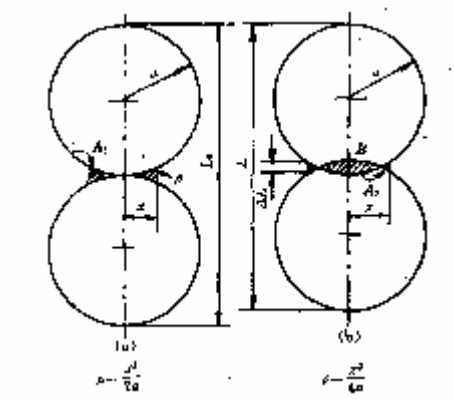


图 11－15　两个球型颗粒固相固结模型

ρ－颈部表面曲率半径；x 一颈部半径；

a 一粒子半径；A_1一体积扩散，凸表面到颈部；

A_2一体积扩散，晶界到颈部；B－晶界扩散 。

（a）　　中心距不变 $\rho = x/2a$ ；

（b）中心距减小，两球互相贯穿，$\rho = x^2/4a$

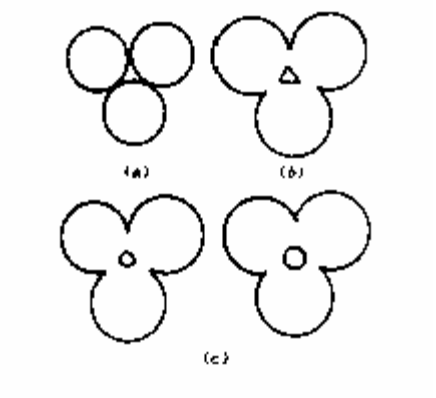


图 11-16 球形颗粒焙烧时的粘结模型

11.5.3　铁矿球团固结形式

磁铁矿精矿和赤铁矿精矿是生产铁矿球团矿的两种主要原料。特别是磁铁矿精矿由于在焙烧过程中的氧化对生产球团矿更具有优势。

11.5.3.1　磁铁精矿球团固结形式

（1）　Fe_2O_3微晶键连接

磁铁矿球团矿在氧化气氛中焙烧时，氧化过程在 200~300°C时就开始，并随温度升高氧化速度加快。氧化首先在磁铁矿颗料表面和裂缝中进行。当温度达到 800°C时，颗粒表面基本上已氧化成 Fe_2O_3。在晶格转变时，新生的赤铁矿晶格中的原子具有极大的活性，不仅能在晶体内发生扩散，并且毗邻的氧化物晶体也发生扩散迁移，在颗粒之间产生连接桥。因为赤铁矿晶体保持原来细小的晶粒，所以这种连接桥称为微晶键连接，见图 11－17（a)。颗粒之间产生的微晶键使球团强度比干球强度有所提高，但仍不能满足运输和高炉冶炼的要求。

（2）　Fe_2O_3再结晶连接

Fe_2O_3再结晶连接是铁精矿氧化球团矿固相固结的主要形式，是 Fe_2O_3微晶键固结形式的发展。当铁矿球团在氧化气氛中焙烧时，氧化过程由球表面沿同心球面向内推进，氧化预热温度达 1000°C时，约 95%的磁铁矿氧化成新生的 Fe_2O_3，并形成微晶键。在最佳焙烧制度下，一方面残存的磁铁矿继续氧化，另一方面赤铁矿晶粒扩散增强，并产生再结晶和聚晶长大，颗粒之间的孔隙变圆，孔隙率下降，球体积收缩，球内各颗粒连接成一个致密的整体，因而使球的强度大大提高，见图 11－17（b)。

（3）　Fe_3O_4再结晶固结

在焙烧磁铁矿时，如果是在中性气氛中进行或氧化不完全时，内部的磁铁矿在 900°C

便开始发生再结晶，使球团各颗粒连接，见图 11－17 （c）。但 Fe_3O_4 再结晶的速度比 Fe_2O_3 再结晶的速度慢。因而反映出以 Fe_3O_4 再结晶固结的球团矿，其强度比以 Fe_2O_3 再结晶的球团矿强度低（见图 11－18）。

上述几种固结形式中，以 Fe_2O_3 再结晶最理想，所得球团矿强度高、还原性好。Fe_2O_3 微晶连接的球团矿强度较低，满足不了球团矿运输和高炉冶炼要求，这种形式的固结只有在焙烧不均匀时出现。Fe_3O_4 再结晶球团矿的强度较低，且球团矿还原性变差。

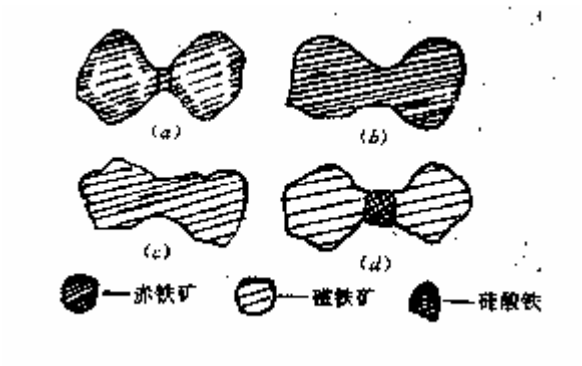


图 11－17　磁铁矿生球焙烧时颗粒间所发生的各种连接形式

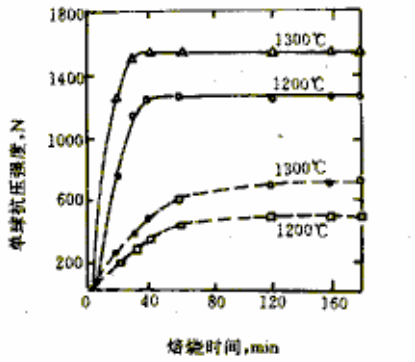


图 11－18　在氮气中焙烧时，焙烧时间与球团强度的关系

——表示预氧化的铁精矿球团

……表示未氧化的铁精矿球团

11.5.3.2　赤铁矿球团矿固结形式

对于较纯的赤铁矿球团矿，一般认为其固结形式是晶粒长大和高温再结晶的形式。它与磁铁矿球团矿氧化焙烧不同。在 1200℃以下，赤铁矿的矿石颗粒及球团矿结构一直保持其原有形态，各颗粒虽然彼此靠近，但无任何的连接。只有温度超过 1300℃时，才能观察到晶体颗粒明显长大，小晶粒之间才形成初期的连接桥。到 1350℃时，可以观察到再结晶。与此同时，球团矿的抗压强度亦随温度升高而增加。但焙烧温度亦不能太高，在温度超过 1350℃时，赤铁矿便开始按（11-38）式分解，生成磁铁矿和氧，使球团矿强度下降。

$$6\ Fe_2O_3 = 4\ Fe_3O_4 + O_2 \qquad (11-38)$$

当赤铁矿中添加含 CaO 的物料生产熔剂性球团矿，由于固相扩散反应生成低熔点铁酸钙体系的化合物及其共熔混合物，在焙烧过程中产生了铁酸钙液相，这也是球团矿较理想的固结形式。

11.5.4 影响铁精矿球团矿焙烧的因素

影响铁精矿球团矿焙烧的因素很多，如焙烧温度、高温保持时间、加热速度、气氛、冷却制度、原料物化性质等，都对球团矿的产质量有影响。

温度对球团焙烧过程有很大的影响。如果温度太低，则各种物理化学反应都进行得非

常缓慢，甚至难以达到焙烧固结的效果。当温度逐渐升高时，焙烧固结的效果逐渐提高。生产球团的原料不同，其适宜的峰值焙烧温度是不同的，必须根据其矿物类型和成分，通过试验确定。对于高品位的非熔剂性球团矿，其固结主要靠氧化铁固相固结，因此，一般焙烧的峰值温度比较高。

磁铁矿球团在氧化气氛中焙烧时，温度对它的影响如图 11－19 所示。在低温下球团矿的强度增加很慢，只有超过 l000℃，强度才开始上升。球团矿强度决定于最终温度，在某一温度下，保持一定的时间后，球团强度达到某种程度，不再提高。

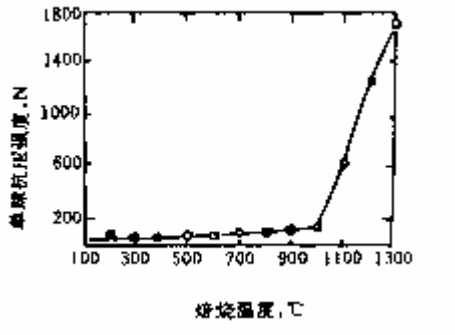
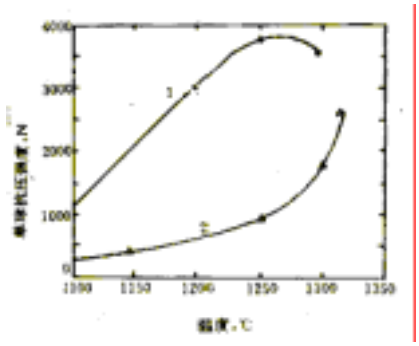


图 11－19　磁铁矿精矿球团强度与焙烧温度的关系



。

图 11－20　焙烧温度对球团强度的影响

1 —磁铁矿球团；2 —赤铁矿球团

赤铁矿球团焙烧的温度要求比磁铁矿高，如图 11－20 所示。磁铁矿氧化能促进质点扩散粘结，因此磁铁矿球团在较低的温度下就开始固结。而赤铁矿则需要在较高的温度下，才能使晶格中的质点扩散，所以只有在较高的温度下才发生晶粒长大和再结晶固结。但焙烧温度亦不能过高，否则会使赤铁矿显著分解。氧化铁分解压与温度的关系见表 11－8。同时，过高的温度还会引起球团熔化。

因此，从提高球团矿的质量和产量的角度出发，应该尽可能选择较高的温度，因为它可以提高球团矿的强度，缩短焙烧时间，增加生产率，但此温度不能超过球团矿的熔点和赤铁矿显著分解的温度。

表 11－8　氧化铁分解压（pa）与温度的关系

温度,℃	1127	1200	1300	1327	1383	1400	1452
Fe_2O_3		9.02×10	1.93×10^2		2.06×10^4	2.75×10^4	9.81×10^4
Fe_3O_4	2.62×10^{-4}			3.55×10^{-3}			

11.5.5　固相反应在烧结过程中的作用

在烧结过程中固体燃料产生的废气加热了烧结料，为固相反应创造了有利条件。在烧结料部分或全部熔化以前，料中每一颗粒相互位置是不变的。因此；每个颗粒仅仅与它直接接触的颗粒发生反应。

在铁矿粉烧结料中添加石灰时，主要矿物成分为 Fe_3O_4、Fe_2O_3、SiO_2、CaO 等。这些矿物颗粒间互相接触，在加热过程中，固相就发生化学反应，如图 11－21 所示。反应生成物比单矿物熔点低，发生固相反应的原因是由于物料晶体中离子扩散的结果。

总结现有各种不同的关于固相反应的实验资料，可获得如下结论：

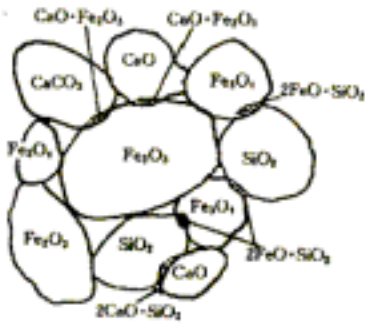


图 11－21　烧结混合料中各组分相互作用示意图

（1）当烧结非熔剂性烧结矿时，在固相反应中铁橄榄石只有在 Fe_2O_3 还原或分解为 Fe_3O_4 时才能形成。同样在烧结熔剂性烧结料时，铁橄榄石在石英与磁铁矿颗粒的接触处形成。在固相中铁橄榄石的形成过程比铁酸钙形成过程缓慢，而后者在相当低的温度就开始。反应的总效果取决于燃料的消耗。在同样的条件下，提高燃料消耗促进铁橄榄石在固相中形成而阻止铁酸钙的生成。

（2）赤铁矿与石英及磁铁矿与石灰在中性气氛中不发生固相反应。

（3）在烧结熔剂性烧结料时 $CaO－Fe_2O_3$ 接触的机会增大。在温度大致相同的情况下，接触处形成铁酸钙较快。氧化条件（低配碳，低温烧结）促进铁酸钙在固相中形成；

（4）加热烧结料并不给固相物质间按化学亲和力的大小发生反应创造任何有利条件；每个颗粒与它周围接触的颗粒都是以同样的某种反应速度进行反应。有人认为用 CaO 与 Fe_2O_3 的亲和力大的理由来解释在熔剂性烧结料固相反应中优先形成铁酸钙是不正确的。在固相中所发生的过程与已烧结好的烧结矿结构之间也没有直接联系。

由于烧结时间短，高温带通常约 3 分钟，固相反应产物虽不能决定烧结矿最终矿物成分，但能形成原始烧结料所没有的低熔点的新物质。在温度继续升高时，就成为液相形成的先导，使液相生成的温度降低。因此，固相反应的类型与最初形成的固相反应产物对烧结过程具有重要作用。

应当指出，固相反应产物并不决定烧结矿矿物组成和结构。因为，固相中形成的大部分复杂物质，后来在烧结料熔化时又分解成简单的化合物。烧结矿乃是熔融物结晶作用的产物，成品烧结矿的最终矿物组成，在燃料用量一定的条件下，仅仅取决于烧结料的碱度。碱度是熔融物结晶时的决定因素。只有当烧结过程燃料用量较低，仅一小部分烧结料发生熔融时，固相反应产物才转到成品烧结矿中。此时，尽管烧结料的碱度不高，因为低燃料用量促进了固相中铁酸钙的形成，故还能得到含铁酸钙的烧结矿。因此，低燃料用量和高碱度，不仅使固相中形成的铁酸钙转到成品烧结矿中，而且熔融物再结晶作为另外的相形成铁酸钙。

参考文献

[1] 梅炽 编著.冶金传递过程原理.长沙：中南工业大学出版社,1986：185~186.

[2]J.R.温纳斯凯杰等.铁矿石烧结及球团焙烧过程. 见：第四届国际造块会议论文选. 北京：中国金属学会，1986：1~60。

[3]习乃文，黄天正，谢良贤 编. 烧结技术. 昆明：云南人民出版社，1993：30~47.

[4]傅菊英，姜涛，朱德庆 编. 烧结球团学. 长沙：中南工业大学出版社，1996：95~135,281~308.

12　矿物微生物浸出

12．1　概　述

中国是世界上最早采用微生物湿法冶金技术的国家。早在公元前 2 世纪，就记载了用铁自硫酸铜溶液中置换铜的化学作用，而堆浸和筑堆浸出在当时已成为生产铜的普通做法。到了唐朝末年或五代时期，出现了从含硫酸铜矿坑水中提取铜的生产方法，称为“胆水浸铜”法。到北宋时期，该方法已成为铜的重要生产手段之一。当时有十一处矿场用这种方法生产铜，产量达百万斤，占全国总产量的 15%~25%。在欧洲，有记载的最早涉及细菌采矿活动是 1670 年在西班牙的里奥廷托（Rio Tinto）矿，人们利用酸性矿坑水浸出含铜黄铁矿中的铜。然而，在所有这些早期的溶浸采矿活动中，人们对浸出液中存在微生物且发挥着重要的浸矿作用却一无所知，只是不自觉地利用了它们。

1947 年柯尔默（Colmer）和亨科尔（Hinkle）首次从酸性矿坑水中分离出一种微生物－氧化亚铁硫杆菌（*Thiobacillus ferrooxidans*），并对其生理特性进行了鉴定。其后坦波尔（Temple）、莱顿（Leathen）等对这种自养菌的生理生态进行了详细研究。发现这种微生物能将矿物中硫化物组分氧化生成硫酸，并能将二价铁离子氧化为三价铁离子。

这些研究成果对促进微生物湿法冶金的发展具有重要意义。正是由于揭示了氧化亚铁硫杆菌这种生理特性，50 年代掀起了生物湿法冶金研究的高潮。1954 年布莱涅(Buyner)等人从废铜矿堆的流出水中分离出该种细菌。在实验室用此菌对多种铜硫化矿进行浸出试验，证明该菌可以氧化大多数硫化矿。1958 年美国肯尼柯特（Kennecott）铜矿公司的尤他(Utah)矿，首先利用该菌渗滤浸出硫化铜矿获得成功，并取得这项技术的专利。

从此细菌浸出的研究和应用开始受到各国重视，许多国家相继开展了由贫矿、废矿及表外矿石细菌浸出回收铜和铀的研究工作。从 60 年代起细菌浸出铜和铀的技术用于工业生产。近 20 年来，细菌冶金已成为湿法冶金领域的热门研究课题。研究内容包括浸矿细菌的分离和鉴定、细菌浸出工艺、浸出动力学及浸出机理等等。细菌浸出金属的种类也增加了，除 Cu、U 外，还有 Ni、Zn、Co、Mn 等有色金属及某些稀有金属和 Au, Ag 等贵金属。如今细菌冶金已发展成为一种新的湿法冶金方法，它的内容既包括从矿物中提取各种金属，也包括用生物法除去其他工艺方法取得金属时的干扰组分。

12．2　浸矿微生物

12.2.1 浸矿微生物的种类、来源及生理生态特性

在自然界有一类微生物，可直接或间接地参与金属硫化矿物的氧化和溶解过程。可在金属硫化矿和煤矿的矿坑水以及土壤中找到它们的踪迹。和矿物浸出有关的微生物大部分属于自养菌，这类微生物在生长和繁殖过程中，不需要任何有机营养，而是完全靠各种无机盐而生存。还有一类微生物则与之相反，它们需要提供现成的有机营养才能生存，叫做异养菌。某些异养菌也可以溶浸金属矿物，但研究比较充分、在生产中得到实际应用的主要是自养类微生物，下面简要介绍几种常见的浸矿自养菌。

（1）排硫杆菌（Thiobacillus thioparus） 该菌是硫杆菌属中较常见的一种，菌体呈杆状，在液体硫代硫酸盐培养基上可以生成小而圆的菌落，由于生成硫沉淀，菌落呈黄色。该菌通常只存活一个星期左右，它可将硫代硫酸盐氧化成元素硫，又将元素硫氧化成硫酸。

（2）氧化硫硫杆菌(Thiobacillus thiooxidans) 该 菌为圆头短杆状，通常以单个或成双、成短链状存在，在菌体两端各有一油滴，可将培养基中的硫溶入油滴之中再吸入体内进行氧化，该菌氧化元素硫的能力比氧化硫化合物的能力强，可以产生较多的酸，并有较强的耐酸性能，可耐 5%的硫酸。

（3）蚀阴沟硫杆菌(Thiobacillus concretivorus) 该菌与氧化硫硫杆菌类似，但它可以利用硝酸盐和铵离子作为氮源，不能利用亚硝酸盐。

（4）氧化铁铁杆菌(Ferrobacillus rerrooxidans) 该菌呈短杆状，可将亚铁离子氧化成高铁离子，在液体培养基中由于生成 Fe^{3+}使培养基由浅绿色变成红棕色，在固体培养基上长成红棕色菌落。

表 12-1 几种主要浸矿细菌的特性

菌名 / 特性	T.Thiooxidans 氧化硫硫杆菌	T.Concretivorus 蚀阴沟硫杆菌	T.Ferrooxidans 氧化铁硫杆菌	F.Ferrooxidans 氧化铁铁杆菌
菌体大小	0.5×1.0μ	0.5×1.5～2.0	0.5×1.0μ	0.6～1.0×1.0～1.6
活动性	+	μ	+	μ
鞭毛	单鞭毛	+	极生鞭毛	+
格兰氏染色	-	极生鞭毛	-	极生鞭毛
适宜生长 pH	2.0～3.5	-	2.5～3.5	-
适宜生长温度	28～30℃	2.0～4.0	30℃	3.5
需氧情况	+	28℃	+	15～30℃
碳源（大气 Co_2）	+	+	+	+
碳源（铵态氮）	+	+	+	+
硝酸盐氮	-	+	-	+
氧化物	-	+	+	-
硫磺	+	+	-	+
亚铁	+	-	+	-
硫代硫酸盐		+		

注：表中“ + ”表示细菌能运动，需要和能利用；表中“ - ”表示格兰氏染色为阴性或不能利用。

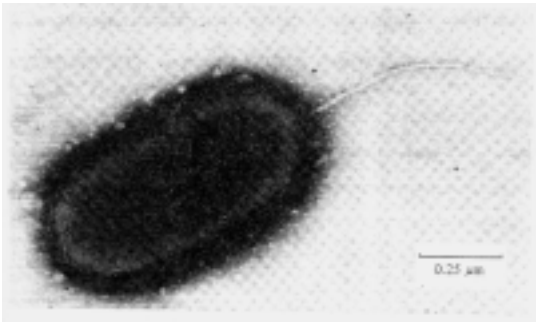


图 12-1 氧化铁硫杆菌的显微照片

（5）氧化铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans) 该菌是浸矿细菌中最常见的一种自养菌，菌体呈杆状。它可以氧化亚铁为高价铁，也可将硫代硫酸盐氧化为硫酸。在含亚铁的液体培养基中由于亚铁被氧化使培养基变成红棕色，最后由于 Fe^{3+}水解生成氢氧化物或铁矾而产生沉淀。固体培养基上生长成棕色菌落。如用不含铁的液体培养基，则由于硫代硫酸盐氧化生成硫酸，使培养基酸度提高。

以上几种菌都属于化能自养菌，它们靠氧化培养基中的亚铁离子或硫化合物取得能量，以空气中的 CO_2 作为碳源，并吸收培养基中的氮、磷等无机盐营养，合成菌体细胞。它们之间除利用的能源有差异外，其他性质都十分相近。这些菌生活中需要氧气，属于好氧菌，它们广泛生活于金属硫化矿和煤矿等矿山的酸性矿坑水中。以上几种浸矿细菌的特性如表 12-1 所示。

其中氧化硫硫杆菌、氧化铁铁杆菌和氧化铁硫杆菌三种自养菌的性能十分相近，而且难以将它们分开，所以有人视它们为一种菌，定名为氧化铁硫杆菌。氧化铁硫杆菌的显微摄影照片如图 12-1 所示。

12. 2. 2 浸矿细菌的培养基

微生物赖以生存和繁殖的介质叫培养基，分液体培养基和固体培养基两种。液体培养基用于粗略地分离培养某种微生物，而要进行微生物的纯种分离则要用固体培养基。

浸矿自养菌的液体培养基是由水和溶在水中的各种无机盐组成的。每种细菌都有自己特有的培养基配方，这些配方是经过研究者的试验研究之后提出的。现将几种常见浸矿细菌的培养基配方列于表 12-2。

表 12-2　氧化亚铁硫杆菌用培养基

名称 / 组成	Leathen(g/L)	9K(g/L)	Waksman(g/L)	ONM(g/L)	Colmer(g/L)
$(NH_4)_2SO_4$	0.15	3.0	0.2	2	0.2
KCl	0.05	0.1			
K_2HPO_4	0.05	0.5		4	3
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.05	0.5	0.5	0.3	0.1
$Ca(NO_3)_2$	0.01	0.01			
蒸馏水	1000ml	700ml	1000ml	1000ml	1000ml
pH	2.0	2.0	2-3.5	2-3.5	1.5-2.0
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	10%(W/V)溶液	14.7%(W/V)溶液	0.01	0.01	
$CaCl \cdot 2H_2O$	10ml	300ml	0.25	0.25	
硫磺粉			10	10	
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$					5
$CaCl_2$					0.2

注：除 Colmer 培养基外，氧化铁硫杆菌还可以用 Leathen 和 9K 培养基。

用作平板分离的固体培养基，是在上述液体培养基中加入 1.5%琼脂（洋菜）或一定量硅胶制成的。首先在加热条件下配成一定浓度的琼脂溶液，该溶液消毒后再加入无菌过滤的 $FeSO_4$ 等无机盐母液，用 H_2SO_4 调节好酸度，冷却至常温即制成固体培养基。

12. 2. 3　细菌的采集、分离和培养

浸矿细菌分布较广，土壤、水体及空气中都可能存在。但相对比较集中的地方是金属硫化矿及煤矿的酸性矿坑水，所以采集这类菌的最佳取样点是煤矿、铜矿、铀矿等有酸性矿坑水的地方。现将浸矿细菌当中最常见的氧化铁硫杆菌的采集和分离培养方法简述如下。

取 50~250mL 细口瓶，洗净并配好胶塞，用牛皮纸包扎好瓶口，置于 120℃烘箱灭菌 20min，待冷却后即可作为细菌取样瓶，带取样瓶到上述矿山取酸性坑水。如矿坑水的 pH 值为 1.5～3.5 并呈棕色（说明有 Fe^{3+}存在），则很可能存在氧化铁硫杆菌。可对此水样进行取样分离培养。

为了分离培养所需细菌，还需配制好专供这种菌生长的 Leathen 或 9K 培养基。配好的培养基用蒸汽灭菌 15min，然后在无菌操作下分装于数个事先洗净并灭菌的 100mL 三角瓶中。每瓶装培养基 20mL，用洗净干燥的吸液管分别取 1～5mL 矿水样加到各三角瓶中，塞好棉塞置于 20～35℃恒温条件下，静置培养（或振动培养）7～10 天。由于细菌生长繁殖，三角瓶中培养基的颜色由浅绿变为红棕色，最后在瓶底出现高铁沉淀（与空白对照），选择变化最快，颜色最深的三角瓶，在瓶中取 1mL 培养液，接种到装有新培养基的三角瓶中，同样培养。培养液将比头一次更快的变红棕色。以后按同样办法反复转移培养，到少 10 次以上。每转移一次，接种量逐渐减少，只需 1～2 滴就可以，而所培养的细菌却越来越活跃，只需培养 3～5 天就可把培养基中的 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}。在转移培养中，借助培养基的高酸度，可杀死淘汰掉一些不嗜酸的杂菌，又由于培养基中的高浓度亚铁离子，只有氧化亚铁的细菌才能生长繁殖，其他菌则被杀死淘汰掉，而氧化铁硫杆菌则得到充分繁殖，活性越来越大。

可用如下方法对所培养的氧化铁硫杆菌进行初步检查和鉴定。

（1）肉眼观察如有该菌生长，则培养基中的亚铁将被氧化变成高铁，培养基的颜色由浅绿变成红棕色，最后产生高铁沉淀。

（2）重铬酸钾容量法测定　用重铬酸钾容量法测定培养液中亚铁变成高铁的数量。变化快的，说明细菌生长旺盛。

（3）显微镜观察　通过显微镜观察细菌的形成，是否具有氧化铁硫杆菌的形状特征。

用上述方法得到的菌种是不纯的，如要分离纯种，上述分离过程要无菌操作，并且要作平板分离。但一般生产中应用，不需纯种菌。菌种培养好后，置于冰箱（4℃）条件下保存，但过一定时间需重新转移培养。工业生产用菌的大量繁殖培养，须在专门的设备中进行。

平板分离（也可用斜面分离）的目的是把混合的具有氧化亚铁能力的细菌分离，获得从单一细胞来的纯菌种。方法是把配制好的固体培养基倒入培养皿制成平板，然后在无菌操作下，用接种环取上述培养菌液在平板上划线分离，使所取菌液中的菌体细胞尽量沿划线分散开，然后将划好的线培养皿在 25～30℃条件下恒温培养。经 10 天左右就可以看到由单个菌株长成的很小的褐色菌落（可借解剖镜观察），挑选适当菌落用取样针转移到装有数毫升培养基的小试管中恒温培养，一般 7 天左右培养液就可变成红棕色。将此培养

液重新在固体培养基上划线分离，如此反复进行数次分离和培养，就可获得纯菌株。将这些由单一菌落来的培养物分别进行鉴定，具体方法可参见一般微生物方法手册。

12. 2. 4 细菌生长曲线

微生物的生长繁殖过程，按其繁殖速度的快慢和活性大小，可以分成四个时期，即生长缓慢期、对数生长期、稳定生长期和衰亡期。这几个时期可以用细菌生长曲线表示，如图 12-2。

当细菌由一个环境转移到一个新的环境时，会出现一个逐步适应的缓慢生长期，这个时期细菌的生长繁殖速度很慢，细菌也不活跃。根据被培养细菌对环境的适应性，这个时期可能很短，也可能较长。比较正常的情况是 2～4 周。如细菌在含硫化铜的培养基中培养，一般要 2～4 周方可适应，如果细菌的养料不变，则转移当中的的缓慢期就很短，甚至没有缓慢期。在缓慢期之后，随着细菌对环境的适应，开始进入对数生长期。这个时期细菌生长非常活跃，以对数增长的速度繁殖，此时细胞数目大量增加，对数生长期的曲线斜率就是细菌生长率μ ：

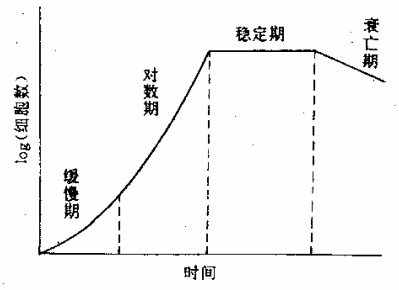


图 12-2　微生物生长曲线

$$\mu = \frac{1}{n}\frac{dn}{dt} = \frac{d(\log n)}{dt} \qquad (12\text{-}1)$$

式中，*n*----细菌浓度（个/ml）；

t----培养时间（d 或 h）。

这个时期细菌也死亡，但新增加的细菌数目远超过死亡的细菌数。

在对数生长期之后，细菌进入稳定生长期，此时细菌死亡数目和新生数目大致相等，所以总的细菌数维持恒定。这个时期培养器内细菌的绝对数是最多的。但此时培养基中营养大量消耗，细菌已变得不太活跃，当进入大量培养或用于生产接种时，应当使用稳定期内尽量靠近对数期的细菌。

最后一个时期是衰亡期，在这一时期细菌开始大量死亡，培养器内总的细菌数目急剧减少。此时培养基中的营养物质已基本消耗完。以上是所有微生物生长繁殖所必须经历的四个时期，每个时期的长短和细菌的活跃程度受环境因素制约。

12. 2. 5　浸矿细菌驯化

细菌依赖一定的环境而生存，改变一种细菌已适应的环境，会给细菌的生长造成不利的影响，过分改变环境因素，会造成细菌死亡。和所有微生物一样，浸矿细菌的细胞膜也有渗透性，该膜类似于半透膜，可以透过水分，但对其他物质有选择性。与其他生物细胞相比，细菌对渗透压的变化有较强的适应能力，但这种适应能力有一定限度。所以如果外界的盐分浓度过高，会抑制细菌生长，甚至会由于渗透压变化过大，造成细菌死亡。

重金属离子可使细胞蛋白质凝固，所以大部分重金属离子对细菌都有毒性作用，超过一定限度，细菌会因细胞脱水而死亡。非金属离子对细菌影响小些，但浓度过高也不行。如 F^-，细菌对它很敏感，浓度超过几个 ppm 就会严重抑制细菌生长。

所幸的是，浸矿细菌对外界环境的变化有较强的适应能力，就是说有较大的可塑性。可以通过驯化的办法，使细菌逐步适应严酷的外界环境。办法是在逐渐变化外界条件的情况下对细菌进行转移培养，在驯化过程中，那些对新环境不适应的细菌死亡了，而某些活力较强的细菌会发生变异，演变成耐受性更强的细菌而活下来，形成新在耐性菌株。

培养细菌对某种金属离子耐受力的方法是：首先在装有一定体积培养基的三角瓶中加入较低浓度的该金属离子，然后接种入要驯化的细菌进行恒温培养，开始时细菌不适应，要较长时间才能生存，待细菌适应能正常生长后，将它再转移到含有更高浓度金属离子的培养基中继续培养，依此类推，每转移一次都提高金属离子浓度，如此进行下去，就可以获得对该金属离子具有较强耐性的菌株。表 12-3、表 12-4 说明氧化铁硫杆菌对铀和铜离子适应力的驯化的结果。氧化铁硫杆菌对 F^-很敏感，未驯化的细菌，在 F^-浓度超过 10ppm 的环境生长很困难，而通过驯化后，可在 10g/LF^-环境下正常生长，这充分说明，该菌的可塑性是很大的。

表 12-3　氧化铁硫杆菌对铀适应性的驯化

铀浓度（mg/L）	氧化全部培养基中 Fe^{2+}所需时间（d）				
	驯化前的细菌	第一次转移	第二次转移	第三次转移	第四次转移
0	4	4	4	4	4
100	4	4	4	4	4
200	4	4	4	4	4
300	7	4	4	4	4
400	7	4	4	4	4
500	7	4	4	4	4
600	7	10	4	4	4
700	不生长	10	7	7	4
800		不生长	10	7	7
900			10	7	7
1000			不生长	10	10

表 12-4　氧化铁硫杆菌对铜适应的驯化

铜浓度（mg/L）	氧化全部培养基中 Fe^{2+}所需时间（d）			
	驯化前细菌	第一次转移	第二次转移	第三次转移
0	4	4	4	4
10	4	4	4	4
20	4	4	4	4
30	6	4	4	4
40	10	4	4	4
50	11	7	4	4
80	11	7	4	4
100	11	7	4	4
150	不生长	7	4	4
200	不生长	不生长	7	6

12. 2. 6 细菌的计量

培养到一定程度的细菌，在使用前须知道所培养菌液中细菌的含量或浓度。要对所培

养菌液进行计量，一般用以下几种方法，其中比浊法和直接计算法可计量一定体积菌液中所含细菌的总数（包括活菌和死菌）。

1) 比浊法

比浊法的原理是利用菌液所含细菌浓度不同，液体混合度不同，用分光光度计测定菌液的光密度的办法进行计算。由光密度大小，和标准曲线对比，可以推知菌液的浓度。

2) 直接计数法

利用血球计数器，取菌液样品直接在显微镜下观察计数。

若测定单位菌液体积所含活菌数目，则须用平皿计数法和稀释计数法。

3) 平皿计数法

将稀释成一定数的菌液，用固体培养基制成平板，然后在一定温度下培养，使其长成菌落，计算菌落数目，再乘以稀释倍数，则为所测菌液的活菌浓度。

4) 稀释法

将菌液按 10 的倍数在培养基中连续稀释成不同浓度，然后进行培养。观察细菌能够生长的最高稀释度，此最高稀释度培养液中的细菌数目为 1 个，则可按总的稀释倍数计算出原菌液内所含活菌的浓度，一般达到正常繁殖情况下菌液活菌浓度为 10^6～10^{10} 个/mL。

12．3　微生物浸出基本原理

自 50 年代发现浸矿微生物以来，经过许多人的研究和实践，人们已基本掌握了微生物浸出过程的规律和作用原理。微生物浸出主要指氧化铁硫杆菌等自养细菌浸出，所以通常叫细菌浸出。细菌浸出所涉及的一些主要反应过程和多数研究者所认可的主要反应机理介绍如下。

12. 3. 1 细菌浸出直接作用说

在有水和空气的条件下，受氧化铁硫杆菌作用，金属硫化矿会发生如下反应，

$$2FeS_2+7O_2+2H_2O \overset{细菌}{==} 2FeSO_4+2H_2SO_4 \tag{12-2}$$

$$4FeSO_4+O_2+2H_2SO_4 \overset{细菌}{==} 2Fe_2(SO_4)_3+2H_2O \tag{12-3}$$

$$CuS+2O_2 \overset{细菌}{==} CuSO_4 \tag{12-4}$$

$$CuFeS_2+4O_2 \overset{细菌}{==} CuSO_4+FeSO_4 \tag{12-5}$$

由于存在 $Fe_2(SO_4)_3$，通过 Fe^{3+}的氧化作用上述反应也能发生，所以很难说明上述反应是由细菌直接作用的。要证明细菌能够直接氧化金属硫化矿，须排除 Fe^{3+}的氧化作用，业已证明，在无 Fe^{3+}条件下，细菌可以辉铜矿和铜蓝。有人用纯的人造铜蓝（CuS）进行细菌浸出研究，发现细菌都是附着在被浸蚀的矿物表面，通过显微镜观察，发现在细菌浸出过的 CuS 晶格表面，有明显被浸蚀的痕迹。还有人用细菌浸蚀元素硫，在硫的表面也

有明显浸蚀的痕迹，细菌氧化硫的反应是：

$$2S+3O_2+2H_2O \overset{细菌}{==} 2H_2SO_4 \qquad (12\text{-}6)$$

如果没有细菌，这样的反应是很难发生的。

有人用细菌浸出辉铜矿（CuS_2）并和 Fe^{3+}浸出对比，发现二者的反应产物不同，Fe^{3+}氧化产生元素硫，反应如下：

$$Cu_2S+2Fe_2(SO_4)_3==2CuSO_4+4FeSO_4+S \qquad (12\text{-}7)$$

而细菌氧化则不产生元素硫

$$Cu_2S+H_2SO_4+2\frac{1}{2}O_2 \overset{细菌}{==} 2CuSO_4+H_2O \qquad (12\text{-}8)$$

氧化铁硫杆菌对硫的氧化作用比对 Fe^{2+}氧化慢得多，但在用该菌浸出铜的硫化矿时并未看到元素硫积累，说明细菌在氧化硫化矿时的同时将产生的元素硫及时氧化掉了。因为在浸出当中，发现细菌首先附在矿物表面，如果细菌只能氧化 Fe^{2+}，它应当存在于溶液之中，而当溶液中出现大量细菌时，浸出反应已经完成了。

在研究者用细菌浸出高品位的黄铜矿时发现，用含 Fe^{2+}的 9K 培养基浸出时，细菌生长很旺盛。但黄铜矿的浸出速度反而不如无 Fe^{2+}时快。在培养基中加了作为细菌能源的 Fe^{2+}，反而不利于黄铜矿的浸出。此现象也说明，黄铜矿的溶解，与其说是硫酸高铁化学氧化的作用，还不如说是由细菌直接对黄铜矿浸蚀的结果。

有人用已知组成的铜蓝和辉铜矿研究了细菌浸出的作用机制。从图 12-3 看到，有菌与无菌条件下铜蓝的浸出速度相差很大。

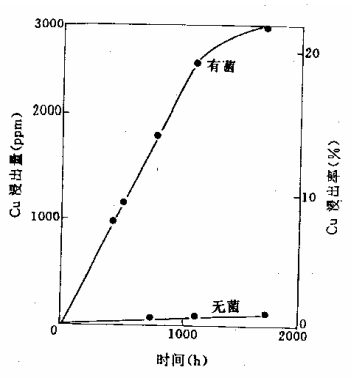


图 12-3　　铜蓝长时间浸出结果

条件：在 9K 培养基中加入-20+400 目的铜蓝矿粉；接种细菌振动浸出

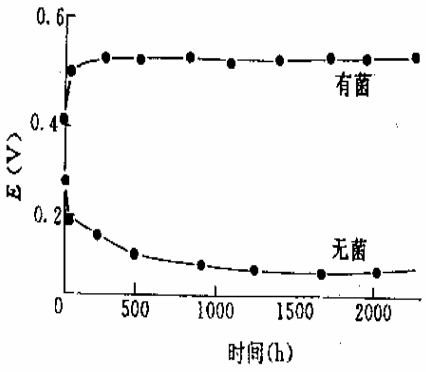


图 12-4　铜蓝浸出过程的静止电位测量

由于浸出环境中没有 Fe^{3+}及其他氧化剂，所以浸出作用只能是由细菌引起的，在浸出期间酸耗等于零。矿物中 CuS 与 S 被等速浸出，反应如下：

$$Cu+\frac{1}{2}O_2+2H^{2+}===Cu^{2+}+H_2O$$

$$S+1\frac{1}{2}O_2+H_2O===2H^{+}+SO_4^{2-}$$

总反应 ： $CuS+2O_2===CuSO_4$ （12-9）

用磨光的人造铜蓝进行同样浸出试验，用显微镜观测和电子探针分析表明，细菌浸出在整个矿物表面发生，浸出后矿物表面的化学组成未发生变化，说明浸出中没有转化为其他硫化物的中间过程，也没有产生元素硫。CuS 浸出的电化学反应如下：

$CuS===Cu^{2+}+S+2e$ 阳极反应

$2H^{+}+\frac{1}{2}O_2+2e===H_2O$ 阴极反应

在研究中除分析矿物的浸出速度外，还应用了电子探针和电位测量技术。静电位测定（图 12-4）显示出细菌在阴极表面的去极化作用，细菌直接氧化了矿物晶格中的硫，所以在浸出中没有产生元素硫。细菌代谢过程中产生的氧化型酶（Oxides type enzyme）催化了矿物表面的阴极反应，因而促进了总的反应过程。所以说铜蓝的细菌浸出过程是受细菌直接作用机制控制的。除铜蓝外，煤炭中的细菌脱硫，陶土的细菌除铁等都是细菌直接作用的实例。

12. 3. 2 细菌浸出间接作用说

在多金属的硫化矿床中，通常都含有黄铁矿（FeS_2）。黄铁矿在自然条件下缓慢氧化生成 $FeSO_4$ 和 H_2SO_4，在有细菌的条件下，反应被催化快速进行，最终生成 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 H_2SO_4（反应 12-2，12-3）。$Fe_2(SO_4)_3$ 是一种很有效的金属矿物氧化剂和浸出剂，铜及其他多种金属矿物都可被 $Fe_2(SO_4)_3$ 浸出，这就是细菌浸出间接作用机制的论点。浸出示例如下：

黄铁矿浸出：

$$FeS_2+7Fe_2(SO_4)_3+8H_2O====15FeSO_4+8H_2SO_4 \quad (12\text{-}10)$$

辉铜矿浸出：

$$Cu_2S+2Fe_2(SO_4)_3====2CuSO_4+4FeSO_4+S \quad (12\text{-}11)$$

氧化铜浸出：

$$Cu_2O+Fe_2(SO_4)_3+H_2SO_4===2CUSO_4+4FeSO_4+H_2O \quad (12\text{-}12)$$

铀矿浸出：

$$UO_2+Fe(SO_4)_3===UO_2SO_4+2FeSO_4 \quad (12\text{-}13)$$

以上反应生成的 $FeSO_4$ 和 S 又被细菌氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 H_2SO_4。

间接氧化浸出的例子很多，凡是利用 Fe^{3+} 为氧化剂的金属矿物浸出都是间接浸出。黄铁矿的细菌浸出有直接作用也有间接作用（反应用 12-2，12-9），试验表明，有铁时的浸出速度比无铁时快得多，说明黄铁矿的细菌浸出，高铁的氧化作用比细菌直接氧化作用更重要，浸出中加入 Fe^{2+} 和加入 Fe^{3+} 的效果不一样，说明细菌氧化 Fe^{2+} 的速度远远高于 Fe^{3+}

被黄铁矿还原的速度。黄铁矿细菌浸出以 Fe^{3+}间接氧化作用为主。

12.3.3 细菌浸出复合作用说

复合作用机制是指在细菌浸出当中，既有细菌的直接作用，又有通过 Fe^{3+}氧化的间接作用。有些情况下以直接作用为主，有时则以间接作用为主，但两种作用都不可排除，这是迄今为止绝大多数研究者都赞同的细菌浸出机制。实际上，大多数矿石中，总会多少存在一些铁的硫化矿，所以浸出中 Fe^{3+}的作用不可排除，上面提到的黄铁矿的浸出，就是两种机制都存在的例子。再如辉铜矿直接浸出反应：

$$Cu_2S+H_2SO_4+2\frac{1}{2}O_2===2CuSO_4+H_2O \qquad (12\text{-}14)$$

间接浸出反应如反应式 12-11 所示，两个反应的区别是，直接作用不生成 S，间接作用生成 S,因为有细菌,所以生成的 S 又被氧化为硫酸,如果单独用 $Fe_2(SO_4)_3$ 浸出 Cu_2S 则可以看到 S 沉淀生成。

12.3.4 电位-pH 图

Kaplan 等人收集大量测量资料，绘制出各种自然环境下微生物活动和 *E*-pH 范围（图 12-5）。由图可以看到，硫细菌和铁细菌的生活环境污染，正处于金属硫化矿及 $Fe^{2+}\rightarrow Fe^{3+}$的氧化 *E*-pH 范围。说明属于这两类细菌的浸矿细菌可以在金属硫化物的氧化浸出条件下生存，并且参与矿物的浸出反应过程。

氧化还原电位及 pH 值变化对金属硫化矿的浸出反应有很大影响，图 12-6 表示在酸性介质中孔雀石浸出过程的 *E*-pH 图。

由图可以看到，为避免浸出当中产生铁沉淀，浸出酸度应控制在 pH<1.8,在一定铁离子浓度下溶液的电位越低，则铁开始产生沉淀之前 pH 值可以升得越高。实际上在细菌存在下，黄铁矿氧化产生硫酸亚铁的反应对溶液的电位影响很大，由于铁离子的缓冲作用，最终使环境电位维持于 400mV 左右，该电位下可以氧化大部分金属硫化矿物质，细菌的作用是不断将产生的 $FeSO_4$ 氧化为 $Fe_2(SO_4)_3$。

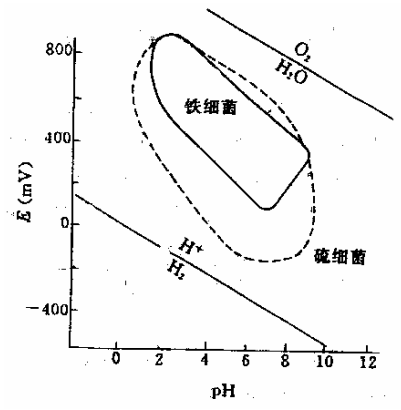


图 12-5 铁细菌和硫细菌活动的 *E*-pH 范围

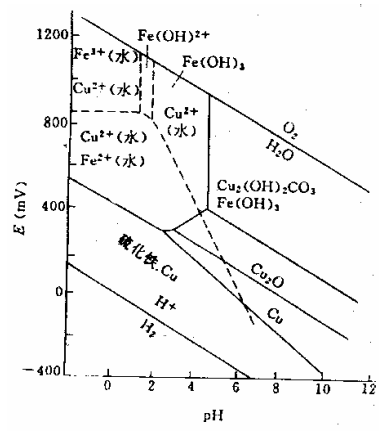


图 12-6 Fe-Cu-CO_3-S 系统 *E*-pH

12．4 细菌浸出影响因素和浸出动力学

金属矿物的细菌浸出过程和矿物的化学浸出过程有所不同，细菌浸出是一个更复杂的反应过程，在这个过程中既有细菌生长繁殖和生物化学反应，又有浸出剂和矿物的化学反应，由于细菌生长繁殖速度比矿物化学浸出反应慢得多，所以细菌的的生长状况是整个细菌浸出过程的制约环节。

12．4．1　细菌浸出过程的影响因素

12．4．1．1 细菌培养基组成的影响

研究证明金属矿物的浸出速度和浸出介质中细菌的浓度成正比，要取得矿物浸出的高速度，则须保持细菌生长繁殖的高速度，作到这一点的重要条件之一是提供细菌生长所必需的足够的营养。试验证明，在供给足够 CO_2 的情况下，培养基的各种营养中，只有氮对矿石浸出效果影响最明显（图 12-7，图 12-8）。有人用细菌浸出黄铜矿证明，当磷酸盐含量为 15mg/L 时，可看到最大浸出率，而浓度为 60mg/L 浸出速率最高。由于多数矿石中都含有磷酸盐。所以浸出时可以不加或少加磷酸盐。

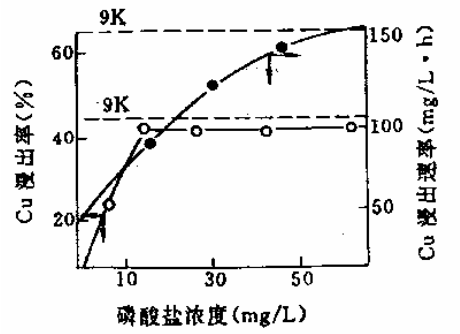


图 12-7　磷酸盐浓度对浸出影响

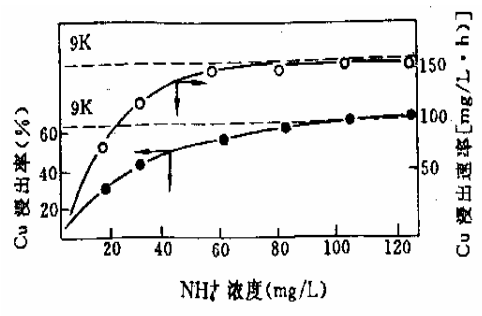


图 12-8　NH_4^+浓度对浸出的影响

试验表明，NH_4^+浓度为 40mg/L 时浸出速率最高，而浓度达到 80mg/L 时，可得到最高浸出率。在其他营养成分供应充足的条件下，磷酸盐浓度是浸出速率的限制因素，而铵离子浓度为总浸出率的限制因素。一般浸出液中都缺少 NH_4^+应适当补充。但加入 NH_4^+后不会立刻看到效果，要过一定时间（数天）后，才可观察到细菌生长状况的改善，可以用$(NH_4)_2SO_4$来补充 NH_4^+，当 NH_4^+达到 20~60mg/L 时，细菌增长很显著。图 12-9、12-10 可以更明显地看到 NH_4^+及磷酸盐（P_2O_5表示）对细菌浸出黄铜矿时的影响。

除提供细菌所需要的营养外，还要提供细菌进行代谢活动所需的能源。浸矿细菌的能源主要是 Fe^{2+}和 S，在培养细菌时可以适当加入这两种物质，但为了使细菌适应浸矿条件，应当在培育和驯化细菌的培养基中逐渐添加所要浸出的矿物，使细菌逐渐适应浸出矿物的条件，利用矿物中的组分作为代谢活动的能源。

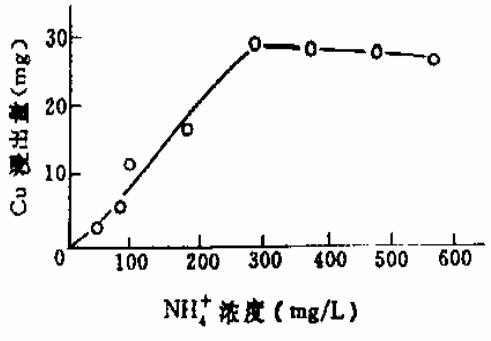


图 12-9 NH_4^+ 浓度对细菌浸出黄铜矿的影响

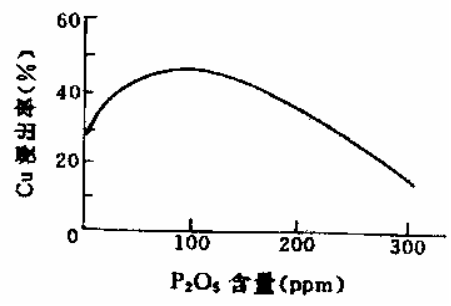


图 12-10 P_2O_5 加入量对细菌浸出黄铜矿的影响

12．4．1．2 环境温度的影响

每种细菌都有各自最适应的生长温度条件，氧化铁硫杆菌的最适生长温度是 30~32 ℃，当温度低于 10℃时，细菌活力变得很弱，生长繁殖也很慢。当温度高于 45℃时，细菌生长也受影响，甚至要死亡。有人曾作过温度对氧化铁硫杆菌生长及氧化性能影响的试验（表 12-5，图 12-11，12-12）。

表 12-5 环境温度对氧化铁硫杆菌的影响

温度℃	7	15	20	26	30	35	40	50
Fe^{2+}氧化率（%）	0	38	100	100	100	46	29	29
细菌浓度（$\times10^8$ 个/mL）	2.4	5.4	3.8	3.1	2.4	0	0	

由此可见，最适于细菌生长的温度，也是细菌氧化力最强的温度范围。金属硫化矿的氧化是放热反应，如果用细菌氧化含硫高的精矿，放热现象比较明显，这对不耐热的氧化铁硫杆菌不利。据报道，国外有人培养出一种耐热硫杆菌（Sulpholbus）可以耐受 60～80℃的高温，还有人培养出一种中等耐热菌可以耐受 40～50℃温度。试验证明，耐热菌浸出金属硫化物精矿，效果比氧化铁硫杆菌好。

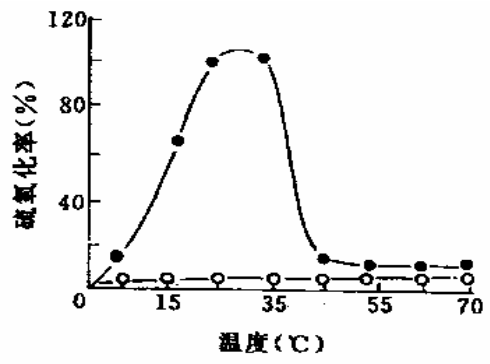


图 12-11 温度对细菌氧化元素硫的影响

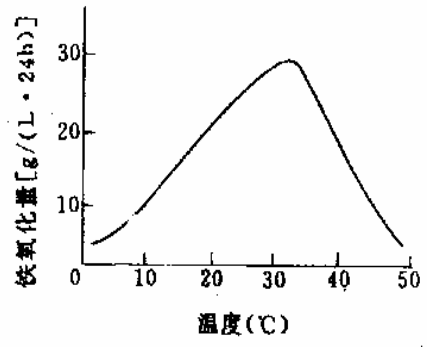


图 12-12 温度对细菌氧化铁的影响

12．4．1．3 环境酸度的影响

浸矿用的硫杆菌属细菌，是一种产酸又嗜酸的细菌，环境酸度对细菌生长有明显影响。酸度对细菌的影响如图 12-13、12-14、12-15 所示。环境酸度影响细菌的活性及繁殖速度，从而影响矿物浸出，在这里酸度本身对矿物的作用不很重要。此外，由于浸出介质中有 Fe^{3+}，浸出时应控制酸度在 pH=2 以下，防止铁沉淀。

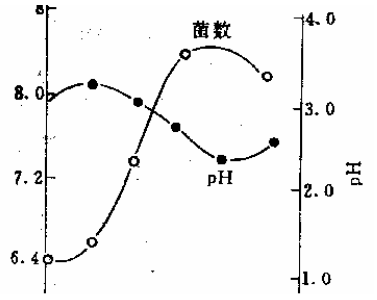


图 12-13　氧化铁硫杆菌在 9K 培养液中 pH 与菌浓度的关系

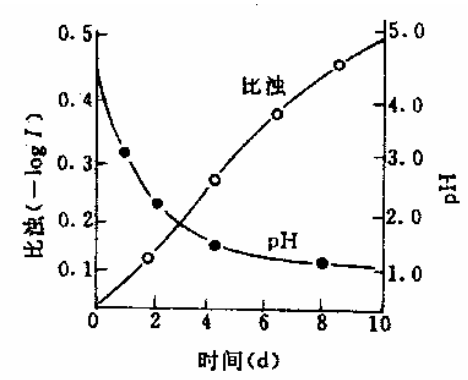


图 12-14　氧化硫硫杆菌的 OWN 培养基中 pH 与比浊度的关系

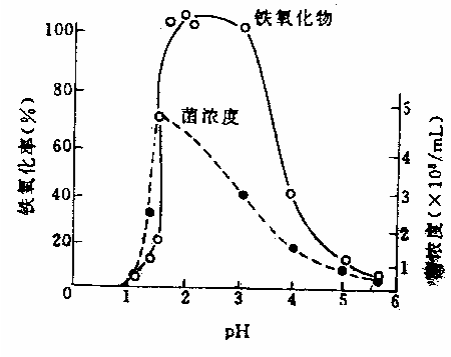


图 12-15　培养液 pH 对细菌的影响

12．4．1．4 金属及非金属离子的影响

细菌培养基中含有数种微量金属离子，这些离子在细菌生长中起重要作用，其中钾离子影响细胞的原生质胶态和细胞的渗透性；钙离子控制细胞的渗透性并调节细胞内的酸度；镁和铁是细胞色素和氧化酶辅基的组成部分。但如果金属离子含量过多，将对细菌产生毒害作用。金属以电解质的形式影响细胞的渗透压，这类细菌对渗透压的变化适应性较强，在实践中，发现这类细菌对金属离子的耐受力越来越强，文献报道浸矿细菌对某些金属离子的耐受能力如下：

金属离子	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Mn^{2+}	Mo^{2+}	Zn^{2+}	Cu^{2+}	U
极限耐受浓度（g/L）	6.29	4.9	2.4	3.3	0.16	17	12	1.0

以硫为能源的细菌，在含硫的培养基中加入其他离子，细菌氧化硫的能力会受到影响。对细菌产生抑制作用的一些离子的极限浓度：

离　子	Cl^-	Ca^{2+}	Cu^{2+}	Ag^+	ASO_4^{2-}	NH_3^-	Cd^{2+}	Na^+
极限浓度（mol/L）	0.34	0.073	0.0071	0.0019	0.056	0.118	0.078	0.29

某些金属盐类对细菌的影响如表 12-6 所示，由表中数字可以看到 F^-对细菌氧化 Fe^{2+}的能力抑制最明显，每升含 300mgF^-就可以 100%地抑制细菌对 Fe^{2+}的氧化能力。

表 12-6　　某些盐类对细菌的影响

盐　　类	浓　　度（mol/L）	抑制氧化 Fe^{2+}能力　（%）
NaCl	0.2	0
	0.5	50
	1.0	90
KCl	0.2	0
	0.5	0
	1.0	90
Na_2SO_4	2.0	0
K_2SO_4	2.0	0
$Al_2(SO_4)_3$	1.0	0
$MnSO_4$	1.0	0
$NaNO_3$	0.35	0
	0.6	40
	0.8	100
NH_4NO_3	0.3	30
	0.8	100
NaF	3×10^{-4}	0
	1.7×10^{-3}	30
	6.7×10^{-3}	100

12．4．1．5 铁离子的影响

在细菌生长环境的各种金属离子当中，铁离子是特别值得一提的，低价铁 Fe^{2+}的氧化铁硫杆菌的能源，细菌将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}而获得能量，Fe^{3+}是金属矿物的氧化剂。Fe^{3+}氧化金属矿物后还原为 Fe^{2+}，细菌又将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}，此氧化还原过程反复进行，所以在浸出介质中同时存在 Fe^{2+}和 Fe^{3+}。这两种离子是浸出环境电位和酸度的重要影响因素。

水溶液中铁的 Fe^{2+}和 Fe^{3+}都可形成一系列不同形式的离子。在有氧条件下，Fe^{2+}在热力学上不稳定，会被氧化为 Fe^{3+}，反应式如下：

$$2Fe^{2+}+\frac{1}{2}O_2+2H^+===2Fe^{3+}+H_2O \qquad (12\text{-}15)$$

在酸性介质中反应式为：

$$2FeSO_4+\frac{1}{2}O_2+H_2SO_4===Fe_2(SO_4)_3+H_2O \qquad (12\text{-}16)$$

以上反应在常温下不易发生，当有细菌存在时，反应却以催化般的速度进行，反应是放能的，为细菌生长提供能量。

高价铁的浓度，主要是受铁的氢氧化物溶解度控制。随溶液 pH 值变化，Fe^{2+}和 Fe^{3+}可生成不同形式的沉淀物（图 12-16、12-17）。$Fe_2(SO_4)_3$是金属矿物的氧化剂，由于溶液 pH 值升高，硫酸铁水解，则失去氧化剂的作用，$Fe_2(SO_4)_3$水解反应如下：

$$Fe_2(SO_4)_3+6H_2O===Fe_2(OH)_6+3H_2SO_4 \qquad (12\text{-}17)$$

$$Fe_2(SO_4)_3+2H_2O===2Fe(OH)SO_4+H_2SO_4 \qquad (12\text{-}18)$$

水解生成氢氧化物和铁矾覆盖于矿物表面，妨碍细菌对矿石的氧化作用。用含菌及大

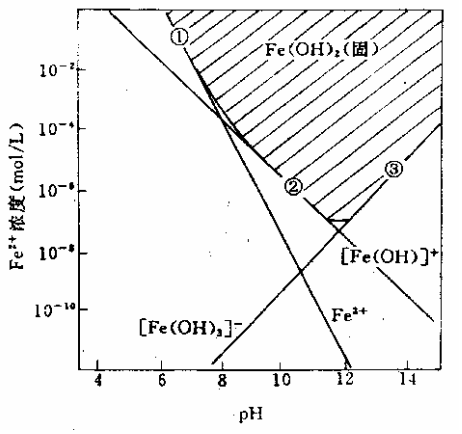


图 12-16　Fe^{2+}浓度与 pH 值的关系

①$Fe(OH)_{2\,(固)}$ ===Fe^{2+}+2OH^-; ②$Fe(OH)_{2\,(固)}$ ===$[Fe(OH)]^+$+OH; ③$Fe(OH)_{2\,(固)}$ +OH^-===$[Fe(OH)_3]^-$

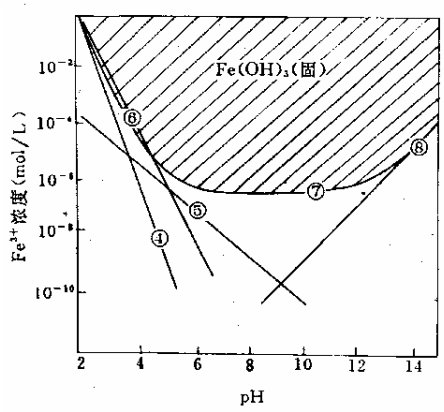


图 12-17　Fe^{3+}浓度与 pH 值的关系

④$Fe(OH)_{3\,(固)}$ ===Fe^{3+}+3OH^-; ⑤$Fe(OH)_{3\,(固)}$ ===$[Fe(OH)_2]^+$+OH^-; ⑥$Fe(OH)_{3\,(固)}$ +OH-===$[Fe(OH)^{2+}$+OH^-

⑦$Fe(OH)_{3\,(固)}$ ===$[Fe(OH)_3]$（液）; ⑧$Fe(OH)_{3\,(固)}$ +OH^-===$[Fe(OH)_4]^-$

量铁的 9K 培养基溶液浸出黄铜矿时，培养基中的 Fe^{2+}被氧化为 Fe^{3+}，当 pH 升至 2 以上时，可生成结晶性黄铁矾沉淀（Carphosiderite $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5\cdot H_2O$）。这种沉淀物包围在矿石表面，形成比较致密的包裹层，对细菌浸出影响较大。如果浸出时培养基中不加 Fe^{2+}。矿石中的黄铁矿受细菌氧化也会生成 Fe^{3+}，当 pH>2 时，也会形成沉淀，但这时的沉淀物为 $Fe_2O_3\cdot nH_2O$（氧化铁凝胶）是一种非结晶的胶状沉淀物，该沉淀物以类似悬浮的形状附于矿石表面，不妨碍细菌与矿物接触，不影响浸出。

Fe^{3+}在水溶液的溶解度有限，和溶液的 pH 值、温度及其它离子存在情况有关。当 Fe^{3+}的浓度超过它的溶解度或溶液 pH 值增高时，部分 Fe^{3+}开始水解形成新的平衡：

$$Fe^{3+}+3H_2O == Fe(OH)_3+3H^+ \qquad (12\text{-}19)$$

这个反应对溶液有缓冲作用，水解反应还有以下平衡：

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+}+H_2O \text{ === } [Fe(H_2O)_5OH]^{2+}+H_3O^+ \quad (12\text{-}20)$$

$$2[Fe(H_2O)_5OH]^{2+} \text{ === } [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}+2H_2O \quad (12\text{-}21)$$

以上三式的平衡是缓慢达到的，已沉淀的铁盐特别是老化后的沉淀，再重新溶解是困难的。

矿石堆浸时可以看到，当浸出液通过矿石堆以后，流出液中总的含铁量往往下降了，这说明溶液中的一部分铁以不同方式沉淀在矿石堆中。沉淀的铁可能包围矿石表面，因而防碍矿石继续溶解，也有可能堵塞矿石中的孔隙，使矿堆渗透变差，也许会造成溶液短路。而且这种情况也影响空气在矿堆中流通，总之均不利于细菌浸出，应当避免发生。可以用适当提高溶液酸度的办法来防止产生铁沉淀，为此浸出过程的酸度应控制在 pH<2，最好是 pH1.5 左右。有时也可以采用适当减少溶液铁浓度的办法控制铁沉淀现象。一般认为细菌浸出剂中需要有 Fe^{3+}，但过量 Fe^{3+}对浸出反而不利（图 12-18），要根据具体情况控制浸出剂的铁浓度，Fe^{3+}浓度的通常变化范围为 0.5~10g/L。

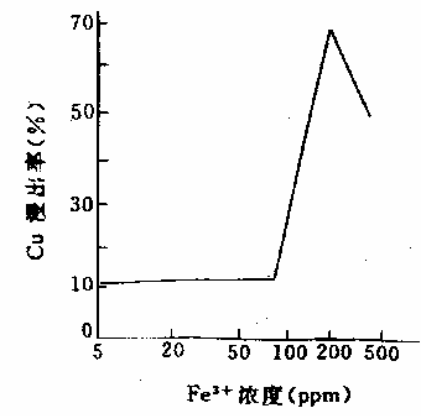


图 12-18　Fe^{3+}浓度对细菌浸出 Cu 的影响

（矿样：黄铜矿，粒度-235 目，含 Cu30.09%）

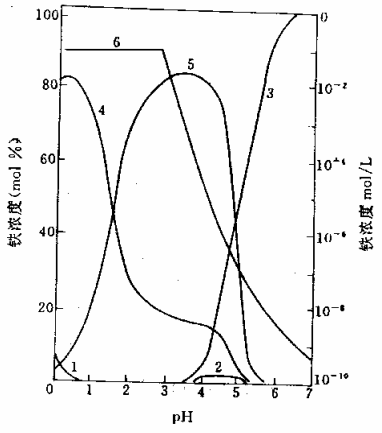


图 12-19　在总铁浓度为 5.6g/L，总 SO_4^{2-} 浓度为 9.6g/L 的溶液中，25℃时各种铁离子的平衡图

1---Fe^{3+}; 2---$Fe(OH)^{2+}$;　3—$Fe(OH)_2^+$

4---$FeSO_4^+$; 5---$Fe(SO_4)^{2-}$; 6---Σ Fe

不同酸度下的各种形态高价铁离子的平衡如图 12-19 所示。由图可以看到在溶液中以未络合状态 Fe^{3+}形式存在的高价铁离子是有限的，在 pH1~3 之间有 80%以上的高价铁离子以 $Fe(OH)^{2+}$和 $FeSO_4^+$络离子形式存在，在 pH=1.5 左右。以上两种络离子的数量各占 50%。有研究者认为络合状态存在的高铁离子 $FeSO_4^+$比未络合的 Fe^{3+}离子氧化力更强。为使溶液中含有更多的 $FeSO_4^+$，离子的酸度应当控制在 pH1.5 以下。

12. 4. 1. 6 固体物的影响

在细菌堆浸当中，发现大部分细菌吸附于矿石上，从矿石堆中流出的溶液，细菌含量并不多，说明细菌本身具有较大的表面活性，有吸附于固体物的倾向。在搅拌浸出中，也

发现有这种现象，大部分细菌吸附于矿粒表面，固液分离之后，溶液中细菌数量有限。实际上正是由于这些紧密吸附在矿物表面的细菌，才促进了矿物浸出。

细菌搅拌浸出中矿浆的含固量（矿浆浓度）对细菌生长及矿石浸出效果影响很大，当矿浆浓度为 10%~20%时，细菌生长和浸出效果不受影响，当矿浆浓度大于 20%时，金属浸出率明显下降，而浓度达到 30%以上时，发现细菌很难生存，说明矿浆中的固体物含量高时，对细菌不利。这可能是因为搅拌中的矿粒之间产生磨擦作用，使矿粒上细菌脱落，因而影响浸出效果，也可能磨擦会造成细菌损伤，使细菌数量减少活性降低。

12. 4. 1. 7 光线的影响

所有微生物对紫外线都很敏感，所以可用紫外线灭菌，用于浸矿的细菌。如果曝晒在直射光下，细菌即使不死亡，它们的活力和生长繁殖都全受到不利影响，有人发现在曝露于阳光下深 0.6m 以内的浅培养池中，几乎观察不到细菌氧化作用。堆浸中暴露于阳光下的矿堆表面，细菌的作用也很微弱。由图 12-20 可看出光线对细菌浸出效果的影响。

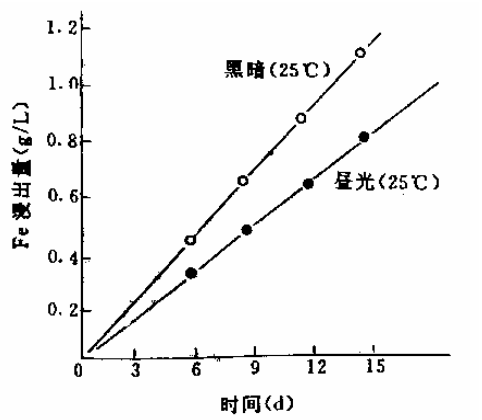


图 12-20 光线对黄铁矿细菌浸出的影响

12．4．1．8 表面活性剂的影响

细菌浸出速度比较慢，这是细菌浸出的主要缺点，通常搅拌浸出要几天，而粗粒度的渗滤和堆浸要数十天甚至数百天才能完成浸出作业。有研究者想利用表面活性剂改善矿石中的亲水性和渗透性，达到加快浸出速度的目的。他们认为对细菌浸出有促进作用的表面活性剂有如下几种。

（1）阳离子型表面活性剂　甲基十二苯甲基三甲基氯化铵、双甲基十二苯基二甲苯、咪唑啉阳离子季胺盐等。

（2）阴离子型表面活性剂　辛基磺酸钠、氨基脂肪酸衍生物等。

（3）非离子型表面活性剂　聚氧乙稀山梨醇单月桂酯（吐温 20）、苯基异辛基聚氧乙烯醇，壬基苯氧基聚氧乙烯乙醇等。

表面活性剂可以改变矿物表面性质，增加矿物的亲水性，有利用细菌和矿物接触。每种活性剂存在一个最佳使用浓度，在此浓度下活性剂促进浸出效果最明显。

12.4.1.9 通气条件的影响

浸矿细菌为好氧菌，而且靠大气中的 CO_2 作为碳源。所以在这类细菌的培养和浸出作业中，充分供气是很重要的。有人作过测定，细菌生长中的实际消耗的氧，比水中溶解的氧多两个数量级。所以仅靠自然溶解在水中的氧远不能满足细菌需要，向溶液中充气或加快溶液的循环速度，都可以改善溶液中氧的供应状况。常温常压下水中氧的溶解量为7mg/L。据测定在细菌分解黄铜矿的试验中，充入溶液的空气中氧的利用率仅为 4.7%。

在细菌堆浸中，矿石堆中供气充分与否是浸出效果好坏的决定因素。供气中氧的利用率与供气速度和溶液循环速度之间的比例是否恰当有关。在浸出作业中需提供什么样的供气条件一般要通过试验确定。可以用 Fe^{2+}被细菌氧化的速度来测定通气与不通气的效果（图 12-21）。由图可以看到，通气条件下，4d，Fe^{2+}的氧化量为 660mg/L，而不通气时仅 50mg/L，也可以用测定溶液中细菌浓度的办法比较通气效果好坏。

在实际浸出作业中，溶液中通气速度通常为 0.06~0.1$m^3/(m^3\cdot min)$。一般情况下空气中的 CO_2 量是可以满足细菌需要的，但有时为加快细菌繁殖速度，在供气中补加 1%~5%的 CO_2。

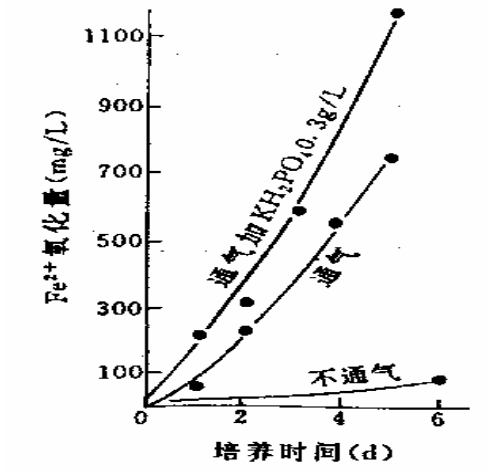


图 12-21 通气条件对细菌氧化 Fe^{2+}的影响

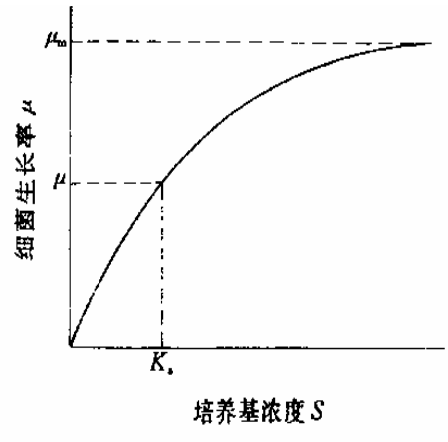


图 12-22 细菌生长率与培养基浓度的关系

12.4.1.10 催化金属离子的影响

大多数金属硫化矿的氧化反应速度都很慢。加入一些适当的催化离子，可使反应明显加快。业已证明，一些金属离子（如 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Bi^{3+}、Co^{2+}、Ag^{+}等）对闪锌矿和复杂金属硫化物精矿的细菌浸出有影响。

由浸出情况看，不同催化离子的作用效果差别较明显，对于复杂硫化矿：$Ag^{+}>Hg^{2+}>Co^{2+}>Bi^{3+}$；对于闪锌矿 $Cu^{2+}>Bi^{3+}>Co^{2+}>Hg^{2+}$。然而由金属浸出速率看，复杂硫化矿物的顺序：$Hg^{2+}\approx CO^{2+}>>Bi^{3+}\approx Ag^{+}$，闪锌矿为：$Bi^{3+}\approx Ag^{+}>Hg^{2+}>Co^{2+}$。

细菌溶解 $CuFeS_2$ 的阳极反应为：

$$CuFeS_2===Cu^{2+}+Fe^{2+}+2S+2e^{-} \qquad (12\text{-}22)$$

细菌的作用是将 S 氧化为 H_2SO_4，将 Fe^{2+}氧化为 Fe^{3+}，从而促进了总浸出反应。

12.4.2 细菌浸出动力学

细菌浸出过程，包括细菌生长繁殖及矿物之间的生化反应，也包括细菌浸出剂与矿物之间的化学反应，这些反应过程之间的影响因素，有的相互统一，有的则相互矛盾和抵触。增加浸出过程的通气量和适当提高搅拌速度，对各反应过程都有利，但反应的环境温度和酸度则不同，有利于矿物浸出化学反应的温度和酸度，却不一定对细菌生长有利。相对于矿物浸出化学反应来说，细菌生长繁殖过程是个缓慢的过程，因此细菌浸出反应的总反应速度受细菌生长速度控制。

由试验和生产实践中得知，细菌浸出速度与浸出介质中细菌的浓度成正比。细菌生长繁殖速度受环境因素控制，由细菌生长曲线（图 12-2）可知，细菌在对数生长期的曲线斜率为细菌生长率μ ，μ 为单位时间单位体积内的细菌增长量，当环境的通气量与其他条件固定时生长率与培养基中某一组分浓度的关系如图 12-22 所示。

该曲线可表示为如下关系式：

$$\mu = \mu_m \frac{S}{K_S + S} \tag{12-23}$$

式中，μ_m----最大生长率；*S*----培养基浓度；*Ks*---米氏常数（最大生长率一半时的培养基浓度）。

在矿物浸出环境中，细菌从矿物取得营养，矿物好比是固体培养基，可取矿物的表面积为培养基浓度 S。当连续培养达到稳定状态时，细菌生长繁殖和培养基消耗达到平衡，在此状态下，可得到如下关系式：

$$\frac{dN}{dt} = \mu N - DN = 0 \tag{12-24}$$

$$\frac{dS}{dt} = DS_r - DS - \frac{\mu N}{Y} \tag{12-25}$$

式中，　*N*---细菌浓度（g/L）；

D---稀释率（新培养基添加率或旧培养基流出率）[L/（hL）]；

*S*r---流入液体培养基的浓度；

S---培养容器内已有培养基的浓度；

Y---每消耗一克培养基所产生的细菌数。

由以上关系式可知$\mu = D$，单位时间内细菌产量为：

$$DN=DY=(S_r - K_S \frac{D}{\mu_m - D}) \tag{12-26}$$

由于细菌浸出速率和细菌产量成正比，则此时培养基的消耗率η 为：

$$\eta = \frac{S_r - S}{S_r} = \frac{(S_r - K_S \dfrac{D}{\mu_m - D})}{S_r} \qquad (12\text{-}27)$$

由上两式可以看出，稀释率 D 越低落，培养基在培养容器内的停留时间越长，则培养基的利用率越高。如果在此设备中进行连续细菌浸出，则浸出剂的消耗率越高，得到的浸出液金属浓度越高。相反，如果稀释率 D 越高，则菌液流出越大，但细菌浓度较低。如果用于浸出，浸出液金属浓度也较低。为取得更理想的细菌培养或浸出效果，在实践中要采用适当的稀释率，以控制细菌的产率和浓度和理想的浸出速率。

当浸出矿石的品位较高、粒度较细时，相当于为细菌提供充分的培养基，此时氧的供应量就成为细菌产量或矿石金属浸出时的限制因素。因此可引出如下关系式：

$$\frac{dC}{dt} = a(C^* - C) - qN \qquad (12\text{-}28)$$

式中，C---培养容器或浸出设备中溶解氧的浓度；

C^*--同样温度下氧的饱和溶解度；

q---细菌耗氧率[mL/(gh)]；

a---常数，和传质系数有关。

在细菌连续培养和矿石搅拌浸出条件下，C 存在最佳值，上式中的其他项 C^*、q、N 都是固定的，所以要取得充分的供氧量和理想的溶解氧浓度 C，只有改变常数项 a。由上式可以看到，供气量与 a 成正比，而 a 值与传质系数有关，传质系数越大，a 值越大。要提高传质系数，应使供气的气泡细小，进入容器液体时气体要充分散开，尽量减小传质边界层的厚度，提高气液混合的湍流度。在堆浸条件下，提高供气的有效办法是采用喷淋方式布液，间断地周期性地向矿堆注入浸出剂，使矿石堆内保持良好的透气性和通畅的渗透性。

参考文献

[1] 浸矿技术编委会，浸矿技术，北京：原子能出版社，1994

[2] 聂树人，索有瑞，难选冶金矿石浸金，北京：地质出版社，1997

[3] 童雄.，微生物浸矿的理论与实践，北京：冶金工业出版社，1997

[4] 杨显万，邱定蕃，湿法冶金，北京：冶金工业出版社，1998