

# 目 录

绪 论 .....	1
第一章 加药前矿物同矿浆液相的相互作用 .....	5
第一节 浮选矿浆中的固相 .....	5
第二节 矿浆中的液相 .....	7
第三节 矿粒同水和水溶液的相互作用 .....	10
第二章 调整剂对矿物表面和对矿浆中反应的作用 .....	20
第一节 调整剂的分类 .....	20
第二节 调整剂对液相的作用 .....	22
第三节 在水介质中调整剂及其反应产物 同固相相互作用的原理 .....	28
第四节 离子、分子和胶体粒子在固相颗粒表面上 吸附的、化学的和粘附的固着 .....	31
第五节 作用于固相颗粒表面的其他过程 .....	55
第三章 调整剂对气泡和泡沫层的作用 .....	59
第一节 调整剂对气泡的分散性和起泡强度的影响 .....	59
第二节 矿浆中反应的胶体和细分散产物 对气泡表面的作用 .....	60
第三节 调整颗粒(矿浆中反应产物)在气泡上 附着的方法和活化气泡的途径 .....	71
第四章 调整剂对浮选基本行为及其动力学的影响 .....	74
第一节 浮选基本行为中的调整剂 .....	74
第二节 基本行为的定量评价方法 .....	76
第三节 浮选药剂对矿粒向气泡粘着时间的影响 .....	79
第五章 无机调整剂及其对浮选矿浆组分的作用 .....	83
第一节 酸碱调整剂 .....	83
第二节 弱酸盐、中等酸盐和强酸盐 .....	90
第三节 络合调整剂和胶体调整剂 .....	98
第四节 无机调整剂作用小结 .....	105

第六章 有机调整剂及其对浮选矿浆组分的作用 .....	107
第一节 低分子和非离子型高分子有机调整剂 .....	107
第二节 离子型有机聚合物 .....	111
第三节 作为浮选调整剂的离子交换剂 .....	113
第四节 有机分散剂 .....	115
第五节 矿石悬浮液的絮凝 .....	116
第七章 调整剂的作用机理 .....	117
第一节 调整剂作用的基本方式 .....	117
第二节 抑制和活化的机理 .....	122
第八章 有色和贵金属矿石浮选中调整剂的应用实践 .....	127
第一节 硫化矿和非硫化矿工业浮选时调整剂应用的 基本特点 .....	127
第二节 硫化铜矿石的浮选 .....	128
第三节 铜-锌矿石的浮选 .....	133
第四节 铅-锌矿石和铅-铜-锌矿石的浮选 .....	138
第五节 铜-钼矿石和钼矿石的浮选 .....	147
第六节 锑、汞、镍和其它矿石的浮选 .....	151
第七节 有色金属氧化矿和混合矿的浮选 .....	156
第九章 非极性矿物和极性非硫化矿物优先浮选中 调整剂的应用实践 .....	159
第一节 非极性非硫化矿物矿石的浮选 .....	159
第二节 盐类非硫化矿物矿石的浮选 .....	163
第三节 氧化物和硅酸盐的浮选 .....	177
第四节 可溶性盐类矿物的浮选 .....	188
第十章 当前的研究课题 .....	192
附录 主要的浮选调整剂 .....	197
参考文献 .....	205

## 绪 论 ·

有用矿物的综合利用和有效回收，是建立高度发达的先进工业的条件之一。要解决矿物的综合利用和有效利用问题，发展优先浮选具有极为重要的意义。浮选是一种物理过程，是在介质的复杂流体动力学和空气流体动力学条件下，以矿浆中及固-液、液-气相界面上各种化学、物理化学过程的综合为基础的。优先浮选之所以成为可能，主要是因为应用了品种越来越多的浮选药剂，其中包括调整剂。调整剂的作用随着有用矿物综合利用程度的提高，以及为了减轻和防止环境污染所必需的尾矿净化而日益增大。

调整剂能改变水介质的pH值和组成，起抑制剂、活化剂、稳定剂、凝聚剂和絮凝剂的作用。调整剂对气泡表面的作用也已经得到证实。调整剂还改变沉淀物和气泡的分散性，改变气泡的上升速度。属于调整剂的是那些特地加入矿浆中的酸、碱、氧化剂、还原剂、可溶性盐、各种类型和结构的有机化合物——低分子或高分子的聚合物、表面活性剂和表面惰性物质。

试验研究表明，矿石复合体中的矿物组分和矿物中的杂质以及空气，都能以不同的速度缓慢地溶解于矿浆的液相中。由此形成的“难免离子”<sup>①</sup>和分子，按其各自的化学特性，或者与水发生反应，或者互相之间发生反应，或者与加入的浮选药剂发生作用，从而不仅形成复杂的离子和分子，有时还会生成胶体或粗分散的悬浮物和沉淀。这些离子、分子和胶体化合物（如同水的分子和离子一样）同固体颗粒和气泡相互作用，就改变和决定了它们的物理化学和物理性质，并且首先改变它们的表面层的组成和性质。此外，“难免离子”和加进矿浆中的药剂相互作用，使这

---

①其意义在本书第一章第三节中有说明。——译者注

些药剂的离子-分子形态发生变化，并和这些药剂形成新的化合物，从而大大地扩充了作用于固体颗粒和气泡表面上的化合物的数量和种类。这些反应的方向和速度取决于各反应物的浓度和液相介质的温度，并在很大程度上受介质流体动力学条件的制约。在生产条件下，循环产品的成分和给入速度，循环产品中胶体和粗分散悬浮物的存在，也起很大的作用。

选矿厂的工作人员都非常清楚，浮选用水成分的季节性或周期性变化、矿物组成、杂质及造岩矿物分散度的变化，都会给选矿指标带来多么大的影响。这些变化给生产者们提出了许多新的课题。要解决这些课题，就要求人们具有熟练的技巧和正确的理论方法。如果说浮选药剂制度的选择基本上决定于实验室研究的话，那么解决难免离子所引起的问题，多半要在连续试验条件下完成。调整剂对污水成分的影响也值得重视。调整剂是选矿厂排放的污水中残余药剂的主要部分，从对周围环境污染的观点来看，也应该对调整剂进行研究。工业化的发展和随之出现的数量极大的废弃物，向人们提出了一项极为重要的任务——保障人类健康，维持地球上生命发展的综合条件。

调整剂及其在矿浆中反应产物的物理和物理化学作用是多种多样的。它们改变着：加入的浮选剂的离子、分子和胶体形态之间的比例；它们的水合程度；悬浮液液相的氧化-还原电位和矿物表面的氧化过程；矿粒和气泡表面的物质组成；双电层的结构；表面电荷的大小和符号；固相和气相长距离吸引力和排斥力的大小；水分子的吸引力和表面润湿性；矿物悬浮液的稳定性；悬浮物的凝聚和絮凝强度；矿浆中反应生成的胶体分散产物的长大速度；泡沫层中气泡上的水膜的泄水和破裂速度以及泡沫层的稳定性，等等。

近年来，人们作了种种尝试，希望通过物理作用来扩大矿物性质的差异：用放射性射线或别的射线以及超声波来处理矿物，以改变矿物的吸附性能，除去已发生变化的表面层，增大或造成晶格的电子缺陷。

浮选理论也同所有应用科学的理论一样，进入了这样一个时期，即分析实验资料时，除了需要深入地利用经典化学和物理学原理以外，还需要应用新的边缘学科——固体理论、化学物理、量子力学、量子化学和表面力理论。因为在浮选理论中，尤其是在关于药剂作用的理论中，必须研究原子、离子和电子的作用，因此不考虑量子力学原理是不行的。这已成为不可避免的了，因为只有应用现代物理和化学来分析电子和原子的相互作用才具有足够的可靠性〔68, 143, 177, 211, 212〕。

浮选体系中发生的多种多样的化学、物理化学和物理过程的理论，分散气相形成的理论，浮选基本行为(элементарный акт)和浮选全过程的理论都已经建立起来。新的研究方法——从化学分析到所形成化合物的红外光谱及这些化合物的电子顺磁共振和核磁共振，已被广泛采用〔184〕。

尽管在建立浮选理论方面已经取得了某些进展，但是它仍然落后于生产实践所取得的成就。浮选理论的许多方面(特别是药剂、介质同矿物和气泡相互作用的理论)还远没有得到充分的研究。对于在连续生产过程中的浮选过程理论尤其研究不足，因为要在实验室内再现连续生产过程中的条件是极为困难的。

浮选领域中的现代理论研究工作的基本任务之一，是建立一个把决定浮选指标的所有子过程都综合在内的统一的浮选理论，并在此基础上把定性的、原则性的概念以及统计学的解释，变为定量的函数关系的分析。对某些类型的有用矿物来说，已面临不发展浮选理论就不能进一步提高工艺指标的程度。

所以，应该着手查明支配着磨矿和浮选装置中的各过程的那些规律性，为在工业上经济可行地实现这些过程，为掌握这些过程的合理方向，为这些过程的强化和自动化，取得必要的数

据。有时候人们并没有充分估计到：大多数浮选药剂在水溶液中都

都将形成一个由离子、分子、胶粒和胶体组成的复杂的综合体系，它们具有各不相同的物理和物理化学性质，常常以各不相同的方式同固体颗粒和气泡相作用。

在本书中，作者力图将有关调整剂作用的研究成果以及浮选实践中使用调整剂的情况加以系统地整理和概括，因为这些问题并非任何时候都受到了人们足够的重视。作者特别注重对调整剂（包括加进矿浆中去的调整剂、矿浆中的难免离子和气体）的作用给予全面的分析。这种分析的特点是尽可能地顾及到调整剂所构成的整个离子-分子-胶粒综合体系作用的多样性。

在编写本书时，作者广泛利用了许多生产人员、研究人员和理论工作者所发表的有关调整剂问题的资料。作者认为，尽管对于调整剂在浮选中的作用的研究还有许多不完善的地方，但是评述、分析和总结大量的实验资料，仍不失为一件有益的工作。作者希望书中所叙述的材料能有益于工业生产人员和研究人员。

作者特别感谢技术科学副博士М.Л.沃洛娃(Волова)、И.Т.列维乌什(Левяуш)、И.В.胡基(Фуки)、В.П.库兹涅佐夫(Кузнецов)、Е.П.萨哈洛娃(Сахарова)和技术科学博士Л.А.格列库洛娃(Грекулова)。因为他们和作者的协同工作，促进了作者关于调整剂作用的某些概念的形成。

# 第一章 加药前矿物同矿浆液相的相互作用

## 第一节 浮选矿浆中的固相

浮选体系中的固相，大部分是磨细了的不同粒度的矿粒，少部分是在水介质中的反应所产生的不溶性沉淀物的粒子。

被细磨的矿石通常由数十种矿物组成。矿物是在自然条件下形成的晶体，并且在其埋藏于地壳的漫长的时期中经历过多种变化。每一种矿物的组成通常都是用分子式来近似地描述的。分子式只写出它的主要成分。除这些主要成分以外，在矿物晶格中还以微细分散包裹体和类质同像取代物的方式存在多种元素的化合物。类质同像现象的发生，主要地是由于带同名电荷的离子在大小和价数上的近似性所决定的<sup>[53]</sup>。还经常看到一种离子团被另一种由价数不同的离子组成的离子团所取代的现象，但是总价数必须相同。实际的晶体通常为两种类型的固溶体：一种是个别离子或者离子团被别种离子所取代而形成的固溶体；另一种是外来离子分布在大直径离子之间形成的固溶体。

矿物的化学组成和结构的相互关系决定着它的性质。化学组成相同的矿物，当其结构不同时，其物理和物理化学性质也就不同。矿物的结构，亦即构成矿物的各原子之间的相互排列关系，取决于原子之间的键。矿物晶格的特征是具有许多缺陷的。这些缺陷是由于晶格中原子（离子）排列的顺序受到破坏而形成的并会引起矿物性质的变异（出现非均质性）。这里只是非常简略地谈到了晶格中离子的排布及其理论的一般情形，在许多专著中对这些问题有详细的讨论。

矿物的组成、结构和晶格缺陷对于它的浮选特性来说，具有重要的意义，因为它们决定着矿物的表面性质。

矿物中的键力对于表面性质的评定来说，出现在相界面上和

被磨细的矿物表面上的不饱和状态的键力具有很重要的意义。

现代的理论建立起下列的几种基本键力。

**离子键（电价键）**是在相互作用的离子的电负性差别很大的情况下形成的。它决定于不同元素的原子失去和获得电子而形成带正电荷和带负电荷的离子的能力。离子键在相反电荷离子间静电吸引时显现出来。这就决定了离子晶体表面的很高的活性。大多数矿物属于离子晶体。

**共价键（原子键或配价键）**出现在彼此靠近的并具有若干个电子的原子之间。它与离子键的不同之处在于有一个或几个电子对同属于被结合的原子所共有。这种键的特征是它的饱和性（不与别的原子作用）和定形分布（形成电子云）。

在不同元素的原子之间形成共价键时，在绝大多数情况下，电子对都将偏向电负性较大的原子（电子极性键）。键的极性，在数量上用偶极矩来表示。偶极矩等于电荷  $e$  和正负电荷中心距  $l$  的乘积（ $\mu = el$ ）。原子的电负性差别越大，偶极矩就越大。非极性共价键（分子键）分子，偶极矩等于零。极性共价键分子，偶极矩可达 4。离子键分子的偶极矩可达 9~12。

按照现代的概念<sup>[53,122]</sup>，强化学键（离子键和极性共价键）是实际存在的键的极限情况，大多数分子处于两者之间，它们具有过渡形态的键。按照泡利（Полинг）公式，根据原子电负性的大小，就可以计算离子键在化合物中的比率。计算结果表明，下列化合物中离子键的比率分别为：SiO<sub>2</sub> 22%，NaCl 82%，KCl 84%，SnO<sub>2</sub> 48%，MnO<sub>2</sub> 44%，ZnS 22.1%，PbS 19.7%，FeS 14.8%，CuS 6.8%。矿物中离子键的比率越大，它同水的作用就越活泼。

**金属键**在矿物中很少见（金是一例）。在磨矿时被磨剥下来的铁颗粒，就显现出金属键的特征。

**氢键**将在第二节中讨论。

**范德华键**可以定义为存在于所有物体的原子、离子和分子之间的一种弱物理键。它可以通过三种效应显现出来：许多分子所



具有的恒定偶极的相互作用（取向效应）；分子或原子在邻近分子电场的作用下所产生的偶极的相互作用（诱导效应）；在原子中产生的并由量子力学原理所阐明的瞬时偶极的相互作用（色散效应）。相互作用的特点是，在极小的距离内，当分子的电子云开始重叠时就出现排斥力。在距离稍大一些时，则出现吸引力，但是引力作用的范围不超过3~5埃。范德华引力的总值是不大的，其能量一般等于每克分子几百卡，最大不超过2千卡/克分子。而离子引力的特点是它的能量可达20~200千卡/克分子。范德华力的各个效应在数值上也是各不相同的。例如，对于水分子来说，取向效应、诱导效应和色散效应的比值等于190:10:47〔53〕。

## 第二节 矿浆中的液相

浮选用水的化学组成，无论在量的方面还是在质的方面，波动范围都很大。溶解于水中的可溶性盐类的浓度可以从50毫克/升变化到500毫克/升或更高；被溶解的物质可包括钙、镁、钠、铁、氯、碳酸氢盐、硫酸盐等等。通常采用测定总硬度的方法来评价水的成分。硬度用溶解于一升水中的CaO和MgO的毫克当量数来表示。也可以表示为德国硬度。（德国硬度1度相当于10毫克/升CaO，并且把MgO换算成等当量的CaO）。1毫克当量硬度等于德国硬度2.8度。供给克里沃罗格中央采选公司用的水是最硬的工业用水的例子，它的氧化钙和氧化镁的含量达550毫克/升。浮选各种矿石很少采用含有多种盐类的海水。但是，保加利亚人民共和国罗生（Росен）选矿厂用钙盐和镁盐含量超过3.3克/升的海水选别铜-钼矿石。

水中悬浮的胶体粒子和较粗的分散颗粒的数量和分散度也是各不相同的。碳酸氢钙比别的化合物更常出现在水中。水中一般还存在数量不多的含二氧化硅的化合物、有机质物和气体（例如，氧——10毫克/升；氮，二氧化碳——0.8毫克/升）。必须指出，水是地球生物层的组成部分，含有数量可观的生物——细菌、浮

随温度的上升而增大。在  $10^{\circ}\text{C}$  时等于  $0.36 \times 10^{-14}$ ， $20^{\circ}\text{C}$  时等于  $0.85 \times 10^{-14}$ ， $50^{\circ}\text{C}$  时等于  $5.65 \times 10^{-14}$ 。质子吸引一个水分子就形成一个水合氢离子  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。这种离子相当稳定。它们也能像别的离子一样被水化。实际上在水中氢离子  $\text{H}^+$  总是以水合氢离子状态存在。

pH值是水的特有的属性。与空气 ( $0.04\%\text{CO}_2$ ) 处于平衡状态下的蒸馏水的 pH值等于5.58。空气中  $\text{CO}_2$  浓度越低，纯水的pH值就越高。

溶解于水中的二氧化碳  $\text{CO}_2$  气体，同别的弱酸及其酸酐一样，能改变水介质的 pH值。碳酸的水溶液成分如表 1 所示。

在不同的pH值下碳酸水溶液中各种组分比例 表 1

组 分	pH			
	5	7	9	11
$\text{CO}_2$	96.62	22.22	0.27	—
$\text{HCO}_3^-$	3.38	74.74	94.62	15.46
$\text{CO}_3^{2-}$	—	0.04	5.11	84.54

粘度对于固体颗粒在水中的运动有很大的影响。粘度即是一水层对另一水层移动时所产生的阻力，用泊 ( $\text{克} \cdot \text{厘米}^{-1} \cdot \text{秒}^{-1}$ ) 或厘泊 (0.01泊) 作单位来度量。水的粘度随压力增大而增大，随温度上升而减小：

温 度, $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	50	100
1 大气压下的粘度, 厘泊	1.792	1.307	1.005	0.549	0.283

在В.И.克拉辛 (Класев) 的著作中，提出了关于磁场对水和水溶液的性质有重大影响的想法<sup>[71]</sup>。

为了提高浮选指标，通常要对天然水进行净化处理。最常用的方法是水的软化，亦即降低水中硬性盐类的含量。软化水的最有效的方法是在吸附柱中进行阳离子交换。在进行钠阳离子软化

的时候，即用 $\text{Na}^+$ （一般用 $\text{NaCl}$ ）交换水里的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 时，可以获得硬度不高于1毫克/升（按 $\text{CaO}$ 计）的水。

水的化学软化法很有意义，因为相应的化合物（苏打，苏打加水玻璃、磷酸盐）是作为调整剂来使用的，同时也应考虑到它们对水的软化作用。在用化学软化法时，软化剂的作用时间很重要。苏打对于具有暂时硬度的水的软化作用很弱，而对于具有永久硬度的水的软化作用则要强得多。

当苏打消耗量为化学当量的1.05倍，并添加水玻璃时，水的硬度同作用时间有如下关系：

时间，分	0	5	10	15	30	60
用苏打时的硬度	20	20	20	10	3.1	3.2
用苏打加水玻璃时的硬度	20	20	7.2	4.2	2.7	2.0

聚磷酸盐（六聚偏磷酸盐、三聚磷酸盐等）对水的软化作用更强。同时，它们的作用还具有一系列的特点。

水的电化学净化法——电凝聚、电氧化、电还原和电渗析，在浮选中还没有采用。

### 第三节 矿粒同水和水溶液的相互作用

出现在界面上的三维表面力与下列因素有关：界面的本性、邻接相的状态和相对运动以及电泳作用、热电泳作用、扩散电泳作用（粘着力、排斥力和摩擦力）。

对于浮选而言，在矿物表面同水的相互作用中，最重要的有：

由范德华力所决定的水中溶解物质的物理吸附，以及离子吸附和粘着作用；

矿物表面层与水介质间的离子交换；

以被吸附物同矿物表面的元素之间形成强化学键为特征的化学吸附；

矿物表面上的多相化学反应。

**物理吸附**是高速进行的。它的特征是被吸附物的分子同矿物表面之间的键很弱。被吸附的化合物既可沿矿物晶体表面移动，也可向水相中转移（可逆吸附）。吸附热低（4~8千卡/克分子）并能形成多分子层。Я.И.弗林克立提出了一个公式，把分子在表面上停留的时间和吸附热联系起来：

$$t = t_0 e^{Q/RT}$$

式中  $t_0$ ——吸附体表面的分子或原子的振动周期，它取决于分子量的平方；

$Q$ ——吸附热；

$T$ ——绝对温度。

根据吉-布尔（Дж-Бур）的计算，当吸附热为3.5~4千卡/克分子时，被吸附的分子的停留时间等于  $4 \cdot 10^{-11} \sim 1 \cdot 10^{-10}$  秒。具有决定意义的不是取向力和诱导力，就是色散力。

**离子交换**发生在矿物的表面层和水介质之间。其特点是溶液中的离子以化学当量取代双电层中的离子：一次离子交换，即取代双电层内层的离子；二次离子交换，即取代外层的离子。按照阳离子进入扩散层的能力的大小，可以将阳离子近似地排列成下面的顺序： $Fe^{3+} > H^+ > Al^{3+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ 。在我们所研讨的矿物中，硅酸盐（鲕绿泥石、蒙脱石等）具有最大的阳离子交换值。吸收阳离子的总交换容量在一定的范围内波动，钠长石（粒度为-0.15毫米）的交换容量达10~20克当量/克。某些矿物（高岭石、膨润土等）起阴离子交换剂的作用，以自己的 $OH^-$ 离子交换溶液中的阴离子。离子吸附和离子交换能使矿物表面的电性和电位发生变化。

**化学吸附**是以可以测知的速度进行的。其特点是形成一种强化学键。这时表面电位可能依所形成的化合物中的键的本性而有所改变。根据化学吸附的量子力学分析，这一吸附过程与离矿物原子比较近的吸附质的电子波函数最大值的变化有关。化学吸附可能仅形成单分子层或部分单分子层，同时在这种化学吸附的单

分子层上，还能以物理吸附方式存在一些吸附层。

在可能发生化学吸附的情况下，原子浓度问题具有重大意义。在某些著作中已经证明<sup>[53,193]</sup>，当被吸附的物质的浓度远低于按所生成的化合物的溶度积计算所应有的浓度时，化学吸附仍然可能发生。在 И. А. 卡柯夫斯基 (Каковский) 及其同事的研究中，论证了把化学吸附作为多相反应来进行热力学计算的方法，多相反应则决定于按离子活度计算的溶度积<sup>[66]</sup>。

化学吸附的吸附热一般较高（高于 10 千卡/克分子）。晶格缺陷的存在，首先是在表面上出现自由电子和空穴，这将有助于化学吸附的进行。

**多相化学反应**是扩展到矿物内部的化学吸附过程。它分以下几步进行：反应物向界面扩散，第一层的化学吸附和以下各层的化学相互作用；产物的解吸和向周围介质的扩散。各步反应以不同的速度进行，最慢的阶段就是决定整个反应速度的阶段。

上述表面过程的物理和物理化学结果是：矿物表面的水化；表面润湿并形成分子厚度的水层和双电层；水溶液中离子的水化；在水介质中矿物表面的溶解；矿物表面的氧化；胶体颗粒在相界面上的粘着以及微细矿粒的凝聚。

**矿物表面的水化**可以看作水分子在矿物表面上的吸附。水化层的结构非常复杂。Б. В. 捷里亚金 (Дерягин)<sup>[47]</sup>的研究确定，液体的边界层不仅应该作为具有多分子厚度 ( $10^{-6} \sim 10^{-5}$  厘米) 的层来研究，而且应该作为具有突变性结构和性质(粘度、密度等)的特殊边界相来研究。这一层的稳定性决定着它破裂和减薄的动力学，对浮选具有最重要的意义。

在体系表面自由能减小的条件下，水从固体表面上排除气体的过程，从热力学观点来看，是可能自动进行的过程。这是定量评定润湿过程的方法之一。其他的方法是用实验测定或从理论上计算润湿热。

1 平方厘米表面上的润湿功为

$$W = \sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}$$

如果

$$\sigma_{\text{固气}} - (\sigma_{\text{固液}} + \sigma_{\text{液气}}) > 0$$

那么, 水从固体表面上排除气体的过程, 在热力学上就是可能的。在不等式左边的三项中,  $\sigma_{\text{液气}}$  可以通过实验测定。因而应用 诺埃曼 (Нейман) 关系, 就可间接评价润湿过程。涅曼关系是在一种液体表面被另一种与它不相混溶的液体部分地润湿的情况下得出的〔168〕。液体和气体在被液体部分地润湿了的固体表面上的平衡, 由方程式

$$\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}} = \sigma_{\text{液气}} \cos \theta$$

所确定〔据 П. А. 列宾捷尔 (Ребиндер)〕。

从这个方程导出了所谓的拉普拉斯 (Лаплас) 第二方程:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{固气}} - \sigma_{\text{固液}}}{\sigma_{\text{液气}}}$$

П. А. 列宾捷尔及其同事证明, 通过接触角的测定, 可以说明确矿物表面的状态特征, 并原则上确定矿物浮选的可能性〔139, 168〕。但是, 为计算接触角所作出的一系列假设, 又使得这种确定润湿性的方法不太严密。

Б. В. 捷里亚金等人的研究工作对于在固体表面上形成水化膜的理论, 具有极为重要的意义〔47, 49, 51〕。这些研究工作证明, 固体的表面和表面力, 具有改变  $10^{-5}$  厘米厚度的表面水层结构的能力。它导致了水层稳定性的变化, 因而在浮选过程中, 当矿粒同气泡碰撞时, 具有决定性的意义。在 Б. В. 捷里亚金的著作中, 阐明了关于表面力向表面水层深部作用的规律性的概念和在固体表面的薄层中存在着楔压的概念〔47〕, 以及由体系的运动和电泳现象所决定的平衡力和非平衡力的概念。

**离子的水化**是溶于水中的离子与水分子相作用的结果。它决定着离子在溶液中的状态, 因而也决定着溶液的性质。О. Я. 萨莫依洛夫 (Самойлов) 的著作指出〔143〕, 离子与水分子的水化和交换, 取决于在离子附近的极小距离上能量的变化。在离子周围球面以内, 水的平均密度与水相中的水分子的密度有所不同。

在水化离子周围，水的密度比纯水大些；在不水化（负水化）离子周围，水的密度比纯水小些。远缘水化作用主要表现为在周围水介质中离子电场作用下的极化作用。

在М.А. 爱格列斯，Б.М. 莫依谢也夫（Мойсеев）等的研究中，用核磁共振法证明了某些矿物表面对于相当厚的水化膜中的水分子的迁移率的影响<sup>[58,116]</sup>。他们确认，与水分子的关联化（Корреляция）时间成正比的核磁共振谱线宽度，是按照萤石——方解石——绿柱石——石英的顺序增加的，也就是说，是随着矿物自然疏水性的减小而增加的<sup>[58]</sup>。

**矿物在水中的溶解**是与矿物表面离子的水化有关的过程。由于矿物的基本组分和矿物中的杂质（离子、离子团和微细包裹体）的溶解，就大大地改变了矿浆水相的成分，给浮选体系以很大的影响。在作者的著作中业已指出过一些矿物的溶解性对另一些矿物的浮选行为有重大影响<sup>[190]</sup>。这个问题后来已作过详细的研究。在这部著作中所使用的“难免离子”一词，应该理解为矿物溶解的产物——离子、分子和胶体颗粒的总称。它们对于浮选体系的影响被看作是浮选过程的基本因素之一。当低浓度（低于1.6~3.4毫克当量/升）的阳离子被吸附在矿物表面上时，就能提高表面对于羟基捕收剂的活性。在水的硬度高于3.4毫克当量/升时，会加剧羟基捕收剂的胶束化。

溶解过程的特点是进入溶液的只是矿物表面的组分，它们的组成与矿粒的平均组成很不相同。根据用超声波处理一分钟后从锆石和金红石表面上剥下来的细泥的分析结果看出，矿物表面层的组成与它的平均组成是极不相同的。在锆石细泥中，Ni的含量高100倍，Ti高3~5倍，Cu高20倍等等，在金红石细泥中，Si高300倍，Al高500~1000倍，Mn高1000倍。很自然，这些杂质将形成矿物悬浮液水相的复杂的离子成分。在浮选矿浆的水中，难免离子的浓度可达到与加入的浮选药剂浓度相同的数量级，有时甚至更高。溶解过程是缓慢进行的，因此在循环的矿浆中，难免离子的浓度明显地高于原矿浆。根据作者的资料，在图1中示出了

矿物在水中搅拌不同的时间后得到的溶液的电导率的变化情况。搅拌条件是：矿物粒度 $-0.15+0.10$ 毫米；室温；固：液=1：10。

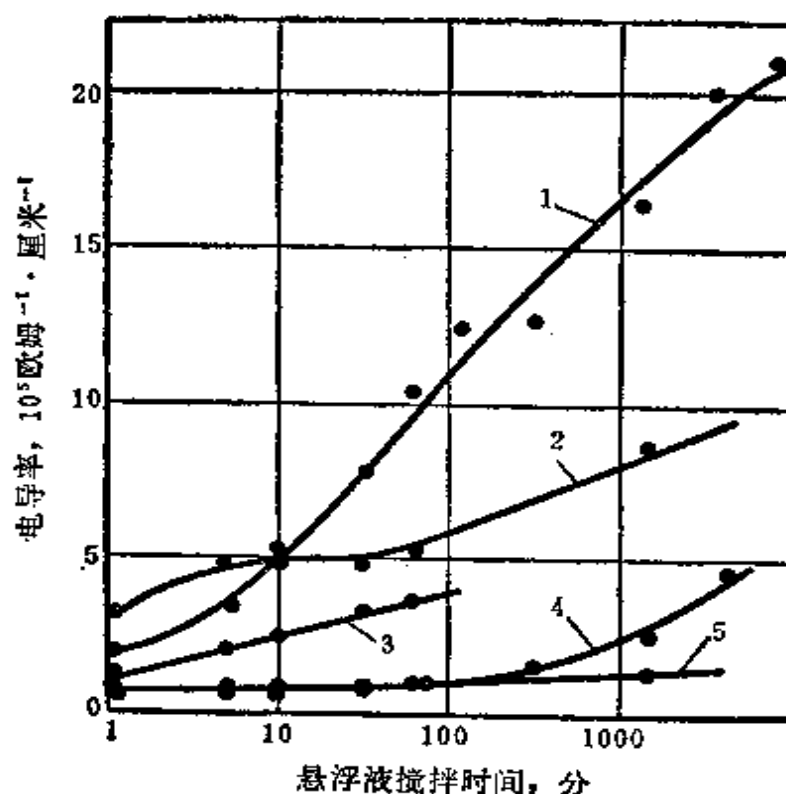


图 1 经过不同的搅拌时间以后由于矿物的溶解而引起  
的悬浮液水相电导率的变化

1—磷灰石；2—方解石；3—方铅矿；4—重晶石；5—石英  
(Волова, Эйгелес)

根据С.И.波立金(Полькин)的资料，锡矿石的水浸液的成分极为复杂：Fe—10~370毫克/升；Al—可达90毫克/升；Ca—30~500毫克/升；Mg—5~20毫克/升；Cu—2~20毫克/升； $\text{SO}_4^{2-}$ —50~2027毫克/升； $\text{SiO}_3^{2-}$ —3~35毫克/升。铜和铜-锌矿石溶于水的化合物达700~3000毫克/升。克里沃罗格铁矿石的水浸液含Fe—2~58毫克/升；Mg—1~50毫克/升；Ca—10~200毫克/升； $\text{SO}_4^{2-}$ —300~650毫克/升；Cl—230~1890毫克/升。在磷灰石-霞石矿石的浮选尾矿的滤液中，含 $\text{Ca}^{2+}$ —30毫克/升； $\text{Mg}^{2+}$ —



57毫克/升； $\text{SO}_4^{2-}$ —51毫克/升； $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ —140毫克/升；而原水中只含 $\text{Ca}^{2+}$ —2.5毫克/升； $\text{Mg}^{2+}$ —0.7毫克/升； $\text{SO}_4^{2-}$ —10毫克/升； $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ —6毫克/升。

离子的活度，即在化学反应中表现出来的离子的有效浓度，比总浓度要低。它取决于溶液的离子强度。对于离子强度为 $1 \times 10^{-1}$ 到0.2的溶液，一价离子的活度系数的平均值为 $0.99 \sim 0.70$ ，两价离子为 $0.95 \sim 0.24$ ，三价离子为 $0.90 \sim 0.04$ 。溶液的浓度越大，活度系数越小。绝大多数浮选矿浆的水溶液的离子强度都高于 $5 \times 10^{-3}$ ，常常等于 $1 \times 10^{-2}$ 。

在浮选矿浆的水中还含有分子（被溶解的气体）、有机杂质、天然水中悬浮的或水中的化学反应生成的胶体和较粗的分散颗粒。

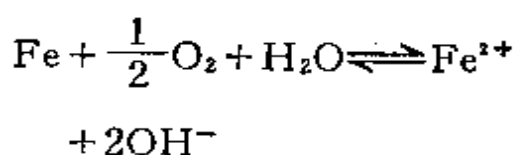
**矿物和磨矿机磨损产物的氧化** 既然氧化过程对于矿浆中水溶液的离子和气体组成有重大的影响，那么对矿物的浮选行为当然也会产生重大的影响。氧化作用的主要对象之一是矿石中的重有色金属硫化物和铁的硫化物以及它们的砷化物。在矿物表面上，尤其是在具有半导体性质的矿物（大多数硫化矿物属于此类矿物）表面上，活性离子团的存在，导致了边界带的氧分子的活化和一系列不稳定的含硫含氧化合物的形成。这些化合物能够进一步生成硫酸盐。A. A. 阿布拉莫夫（Абрамов）认为，在新裸露的硫化矿物表面上，氧化膜由很薄的（可能是单分子厚度的）氧化作用中间产物层（硫化物-碳酸盐型和其他形式）和裹在其外面的疏松的氧化最终产物层所组成。

按照И. H. 普拉克辛的看法，硫化物的氧化速度有下列顺序： $\text{FeS} > \text{PbS} > \text{CuFeS}_2 > \text{FeAsS}$ 。当硫化物与在成矿和开采过程中已经受到部分氧化的矿石相接触时，或者带有不同表面电位的矿物同时存在时，都将导致氧化速度的加快。

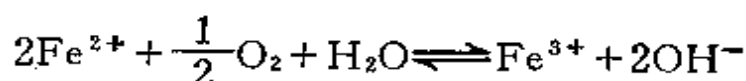
在借助于测定耗氧量的方法来研究矿物的氧化过程时，绝大多数情况下都只考虑了水相中氧含量的变化，而把从周围介质中溶解的氧看作不变的因素。M. A. 爱格列斯和B. П. 库兹涅佐夫

制定了一套测定球磨机湿式磨矿时氧化作用耗氧量的方法〔205〕。测定结果证明，在磨矿时耗用于氧化的、来自空气中的氧气量，可超过水介质最初含氧量的数十倍〔69〕。实验资料表明〔205〕，对所研究过的几种矿物来说，氧化作用的耗氧量按下列顺序排列：黄铜矿 > 毒砂 > 黄铁矿 > 方铅矿。由于矿物表面的逐渐剥露，氧化作用的耗氧量随之增加，但只是在一定的时间范围内才是如此。图 2 示出了在金属磨矿机中磨矿时氧的消耗情况。粗略的计算表明，氧已进入表面层内达几十埃的深度。在某些试验中已经证明〔69〕，随着磨矿时间的延长，耗氧量的增长速度减缓，这可能是由于氧向晶体深处的渗透过程受到阻碍，以及晶体中存在着裂隙和其他缺陷的缘故。

金属衬板、钢球和钢棒磨损的产物也是氧化作用的主要对象。在将矿石磨细到浮选通常要求的粒度时，金属的磨损波动在 0.35~1.60 公斤/吨。被磨下来的金属大部分呈 -0.074 毫米大小的碎屑，具有很大的比表面积。金属铁被溶于水中的氧氧化为二价铁：



在中性和碱性介质中，Fe 转化为三价铁：



亚铁离子和铁离子可以附着在矿物表面上，并且常常是以氢

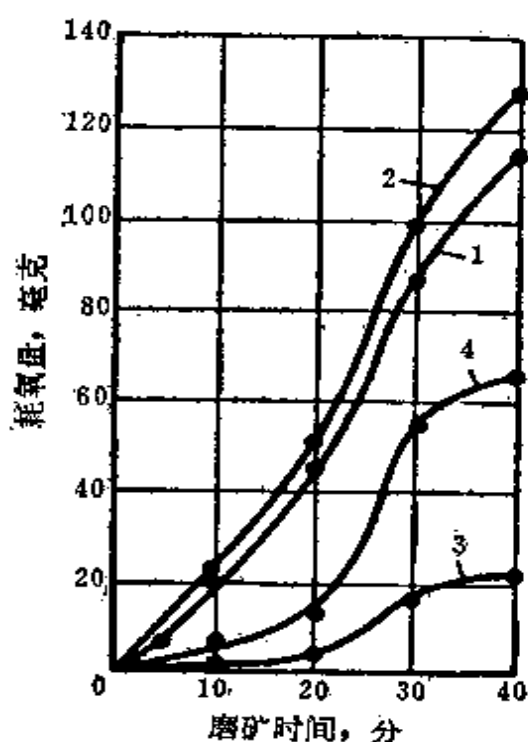


图 2 在金属磨矿机中进行湿式磨矿时耗氧量与磨矿时间的关系  
1—石英；2—黄铁矿；3—黄铁矿（在瓷磨矿机中）；4—黄铁矿（在瓷磨矿机中，按其 -0.074 毫米级别计）

率79.8%。

**粘附** 溶液中的胶体颗粒和细分散颗粒向矿粒和气相表面上的粘附，将给予浮选过程以显著影响。由于矿泥对矿物表面的覆盖而产生的抑制作用早已众所周知。稀疏的胶体覆盖膜对气泡的活化作用和致密的胶体覆盖膜对气泡的抑制作用也已得到证实〔200,202〕。Б.В.捷里亚金及其学派提出的关于表面力的三维学说，是分析粘附力作用的必要条件。

**细矿粒的凝聚** 一个浮选体系，哪怕它的固相只是部分地呈细分散状矿物颗粒，这些粒子的凝聚作用也具有很大意义。凝聚作用发生在克服了水化膜能障碍和楔压之后。水化膜的破裂和矿粒通过极薄的残余液膜同气泡的附着，构成了浮选基本行为（Элементарный акт）的基础〔据А.Н.弗鲁姆金（Фрумкин）〕。

为了在浮选过程中使矿物得到有效的选择性分离，必须使大部分微细颗粒的凝聚体得到分散。机械分散法起着重要的作用。但在许多情况下物理化学作用是必不可少的（详见第三章）。

综上所述，我们可以得出这样的结论：在尚未加入药剂和引进弥散空气以前，浮选矿浆已经是一个极为复杂的多相不均匀体系。它的基本组成部分是：（1）固体颗粒，其表面由多种组分构成，带有呈扩散构造的双电层，带有被吸附的离子、分子和胶体颗粒的表面膜，带有多相反应产物和化学吸附的离子；（2）具有复杂结构的润湿水化膜。它可以看作一个单独的相；（3）成分复杂而且持续地变化着的水介质，其成分之所以复杂而多变，是由于：矿物表面和气体的溶解；以不同速度进行着的溶于水中的物质的反应；离子络合物和分子的形成以及反应的难溶性产物沉淀的析出和长大。尽管对于浮选矿浆中进行着的各种过程的研究工作还远没有完成，但是与此有关的一些概念业已建立，它们对于矿粒浮选性质的有效影响也已查明。在详细考察浮选相互作用时，无疑必须研究和考虑这些过程。

## 第二章 调整剂对矿物表面和对矿浆中反应的作用

### 第一节 调整剂的分类

调整剂是扩大矿粒可浮性差别的基本药剂类别之一。

在已被采用的各类浮选药剂中，调整剂占绝对优势。从美国的例子即可说明这个问题。美国铜矿石浮选中，各类药剂的相对消耗量为：捕收剂39.5克/吨，起泡剂36.9克/吨，调整剂（包括絮凝剂在内）1758克/吨<sup>[119]</sup>。

浮选药剂的分类在很大程度上是相对的。许多捕收剂同难免离子和调整剂相互作用的时候，生成一些对悬浮液的稳定性和对矿物可浮性有着复杂影响的产物。起泡剂对于矿浆中反应生成的不溶性产物颗粒的长大速度有一定的影响，能改变这些产物的分散度和浮选效果。调整剂反应生成的胶体产物附着在界面上时，在一定的条件下起抑制作用，而在另一些条件下又能增强气泡和矿粒间的引力，亦即表现出捕收效应。不过，将浮选药剂按其主要作用进行分类，在实用上还是方便的。

目前还没有一个统一的和得到普遍承认的调整剂的分类法，在许多著作中是根据调整剂的各不相同的特性来进行分类的。如果按调整剂对浮选过程和矿浆组分的作用来分，它们常常被分为以下单独的几类：**某些矿物或某类矿物的浮选活化剂**；**某些矿物或某类矿物的浮选抑制剂**；**矿浆pH调整剂**——影响各类捕收剂的离子-分子构成，并首先影响矿物的可溶性以及矿浆中反应的方向和速度；**絮凝剂、凝聚剂和稳定剂**——改变矿物和矿石悬浮液的聚集状态，导致颗粒的聚集（某些或某类矿物的絮凝或凝聚）或起相反的作用（使悬浮液稳定），提高悬浮液聚集体的强度；**离子交换剂**——从矿浆液相中交换吸附那些对矿物的可浮性和浮选的

选择性有不良影响的离子。离子交换剂和絮凝剂有时候也被单独分出来，作为第四、第五类浮选剂<sup>[119]</sup>。这种分法也是可以的。

调整剂中包括氧化剂和还原剂，以及活化气泡和强化矿粒向气泡粘着过程的那些药剂。削弱矿化泡沫稳定性的药剂——消泡剂，也是众所周知的调整剂。

随着关于药剂作用机理研究工作的深入，调整剂对多组分浮选体系中各个部分的多种多样的作用的一切新的方面正在被揭示出来。按调整剂的作用特征来进行分类变得更复杂，因为大多数调整剂的作用是多方面的。尽管如此，仍必须注意浮选体系中药剂作用的多样性。

为了便于分析问题，这里按化学组成来讨论调整剂。这样，调整剂就可以分为两大类：无机调整剂和有机调整剂。

无机调整剂包括以下几个亚类：酸、碱、一价或多价金属的弱酸盐、中等酸盐和强酸盐以及络合物和聚合物。已知某些无机物——聚合物能在水溶液中保持其结构和高分子组成。聚磷酸盐（六聚偏磷酸钠等）就属于这一类聚合物，它具有线状结构，对多价阳离子有很强的吸收能力，并交换出自身的钠离子。水玻璃（ $\text{Na}_2\text{O} \times m\text{SiO}_2$ ）属于另一类复杂的无机调整剂，它是硅酸钠和水合 $\text{SiO}_2$ 的混合物<sup>[42]</sup>。模数大于2的硅酸盐在高压釜中溶解，形成硅酸和胶态硅酸的水溶胶。其结构随溶液的pH值而变化。硅酸溶胶的胶粒具有复杂的结构。大多数的酸，那怕是很弱的碳酸，都能使水玻璃溶液析出胶冻状的凝胶——胶体产物。水玻璃与多价阳离子的反应是很复杂的，有吸附、形成水合化合物、生成组成不定而粒度不断增大的胶体颗粒沉淀，等等。有时候也利用气体（二氧化硫、硫化氢和氧）作为调整剂<sup>[75, 183]</sup>。

有机调整剂包括天然产物、合成产物和各种生产过程的废物。其中聚合物最为重要。有机聚合物调整剂按化学性质可分为：非离子聚合物、阴离子聚合物、阳离子聚合物和混合离子聚合物。

非离子聚合物含有不可离子化但可水化的极性基（ $-\text{OH}$ ，

-CO, -COH等)。阴离子聚合物的特点是含有可成为阴离子的, 即带电的极性基 (-COOH, -SOOH等)。阳离子聚合物含有可水化的阳离子基团, 但这类聚合物很少应用。天然有机调整剂组成不一, 种类繁多, 并常呈复杂的混合物。生产过程排出的废物, 不仅组成复杂, 而且常因各企业生产工艺的不同和原料成分的波动而在组成上发生很大的变化。

离子交换剂和絮凝剂是有机调整剂中两个单独的亚类, 但有的研究者则把它们看作单独的两大类浮选药剂。借助于离子交换剂来调整浮选矿浆液相的离子组成, 是被广泛采用的提高浮选选择性的手段之一。离子交换剂早先只是用来软化天然水和回水的<sup>[208]</sup>, 后来才开始用来除去矿浆液相中那些破坏选择性的阳离子, 以提高浮选的选择性。

过去絮凝剂只是用于在过滤前加速精矿浓密。近来已开始研究和应用在浮选前用絮凝剂选择性絮凝细分散矿物悬浮液<sup>[147]</sup>。

各种调整剂的简要特性列于附录中。—

## 第二节 调整剂对液相的作用

矿浆是由多组分、细分散的固相和成分复杂的水介质组成的, 当矿浆中加入调整剂时, 在液相内和在相界面上将会发生多种多样的反应过程。本章就是研究在加入调整剂以后, 在液相中和在固相表面上进行的反应。调整剂一般是以浓度不高的工作溶液的形式加进矿浆的。只有个别调整剂, 如离子交换剂, 才以粒状物料的形式加入。而石灰则以悬浮液——石灰乳的形式加入。当调整剂与矿浆中的水介质作用时, 发生下列反应: 加入的调整剂的溶解和离解; 在新的条件下离子和分子进一步水化; 加入的化合物和离解产物的水解; 调整剂同矿浆液相中的种种离子和分子以及其他浮选药剂进行化学反应, 生成新的化合物, 其中包括难溶性化合物——从晶核以及由晶核长大而成的胶体和更粗的分散颗粒直至形成沉淀; 溶液中的离子同固相表面离子的交换吸附; 对其他种类的难溶性药剂的胶束化的影响 (这种影响与离

子和分子在这些药剂的分子复合体表面上的吸附有关)。

这些过程是在这样的环境下进行的，即矿物及其杂质在不断地溶解（有时候这种溶解过程还大大地得到加强），矿浆中难免离子的浓度在不断提高。在上面列举的过程中，最有意义的是调整剂及其离解和水解的产物同矿浆水相中溶解的其他化合物（包括其他种类的药剂，如捕收剂和起泡剂）的反应，而这些化合物本身又参与多种反应。这多种多样的过程的物理结果，将给予浮选的进程以决定性的影响，导致某些或某类矿物的活化或抑制。下面我们就来看一些由矿浆液相中的调整剂所引起的致使溶液组成和状态发生变化的最常见最典型的反应。这些反应是：通过离子交换，用对浮选影响很小的或完全不影响浮选的离子除去那些降低浮选效率和选择性的离子；改变离子组成和溶解于液相中的化合物的离子-分子比例；形成难溶化合物；形成稳定的可溶性络合物。

第一种反应是通过向矿浆中加入离子交换剂，待其作用后再将其除去的方法来实现。最常用的是钠-阳离子交换剂。在许多情况下也用氢-阳离子交换剂。它们以自己的钠离子或氢离子交换多价阳离子，从而从矿浆中脱除大部分能活泼地同捕收剂和固相表面作用的多价阳离子。关于用来软化生产用水的阳离子交换剂的作用，已在第一章中讨论过。

近年来有人已开始应用离子交换法来调整硫化矿浮选中的离子组成〔76, 78, 81〕。使多金属硫化矿浮选选择性遭到破坏的最常见的原因，是水介质中有铜离子存在。这些铜离子是由于自然氧化铜矿物或在矿石准备和浮选中被氧化了的硫化铜矿物的溶解而进入溶液的。那怕矿浆中铜离子浓度非常低，由于吸附在闪锌矿、黄铁矿和别的矿物表面上的铜离子也会极大地破坏巯基捕收剂浮选的选择性。例如，根据Н.Г.克里门科（Клименко）的资料〔76〕，在浮选含铜黄铁矿和含铜多金属矿的许多浮选厂的球磨机排矿中，铜的含量波动于0.5~15.6毫克/升，这严重地破坏了浮选的选择性，因此不得不采用特殊的调整剂来阻止铜在其他金属

矿物（锌矿物、铁矿物等）表面上的附着。措施之一就是向矿浆加入阳离子交换剂。

根据H.Г.克里门科及其同事的实验资料〔77, 78〕, 阳离子交换剂KY—1吸附铜离子的速度是闪锌矿吸附铜离子速度的25~30倍。这种交换剂对铜离子的总交换容量为1.86毫克当量/克, 而磺化煤的交换容量为1.1毫克当量/克。别洛乌索夫斯克选矿厂在磨矿机溢流中加入1公斤/吨磺化煤以后, 液相离子成分变化如下: 铜离子由28.57毫克/升降至3.04毫克/升; 铁离子由1.48毫克/升降至0.37毫克/升; 钙离子由203毫克/升降至92.7毫克/升〔76〕。离子的扩散速度对于决定各种离子的吸附速度起着重要的作用。矿浆液相中的离子浓度对浮选的影响已在一系列的研究中得到了证实〔101, 119〕。

液相中第二种类型的反应, 是由一系列的药剂——碱、酸、弱酸盐所引起的。碱和酸改变 $H^+$ 离子和 $OH^-$ 离子的浓度, 强烈地影响着矿浆的水相。介质pH值的变化给液相带来的影响是多方面的。它使许多溶解于水中的化合物、难免离子、水的盐类组成、其他调整剂（尤其是弱酸盐）和捕收剂的离子-分子比发生变化。 $OH^-$ 离子能和多价阳离子作用生成难溶性化合物, 因为它

一些氢氧化物的溶度积

表 3

化 合 物	溶 度 积	化 合 物	溶 度 积
Al (OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-32}$	Mn (OH) <sub>2</sub>	$4.5 \times 10^{-13}$
Ba (OH) <sub>2</sub>	$5 \times 10^{-3}$	Mn (OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-36}$
Be (OH) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-18}$	Mo (OH) <sub>4</sub>	$10^{-50}$
Bi (OH) <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-40}$	Ni (OH) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-15}$
Ca (OH) <sub>2</sub>	$5.5 \times 10^{-6}$	Pb (OH) <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-20}$
Cd (OH) <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-14}$	Sn (OH) <sub>2</sub>	$6.3 \times 10^{-27}$
Cr (OH) <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-17}$	Sn (OH) <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-57}$
Cu (OH) <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-20}$	U (OH) <sub>3</sub>	$1 \times 10^{-19}$
Fe (OH) <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-15}$	U (OH) <sub>4</sub>	$1 \times 10^{-45}$
Fe (OH) <sub>3</sub>	$3.2 \times 10^{-38}$	Zn (OH) <sub>2</sub>	$7.1 \times 10^{-18}$
Mg (OH) <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-10}$		



们的溶度积很低(表3)<sup>[93]</sup>。

进入矿浆液相的许多种多价金属离子都能和 $\text{OH}^-$ 发生化学反应,生成稳定的氢氧化物。

介质pH值对于弱酸性化合物的离子组成影响很大。在弱酸性化合物中,硫化物、亚硫酸钠、氰化物、磷酸盐、硅酸化合物等都是对浮选有很大作用的调整剂。这里列出不同pH值下硫化钠溶液的阴离子组成情况在pH4~6时,溶液中 $\text{H}_2\text{S}$ 分子占优势;当pH高于8时,则以 $\text{HS}^-$ 为多。这可以作为pH值影响硫化物类调整剂的离子组成的例子。另一个例子是,根据沃尔克和科克斯的测定,在100毫克氰化钠的溶液中, $\text{CN}^-$ 离子浓度与pH值的关系如下:

pH	6	7	8	9
CN <sup>-</sup> 浓度, %	0.025	0.248	2.38	17.0
pH	10	11	12	13
CN <sup>-</sup> 浓度, %	43.8	52.0	53.0	53.1

羧基捕收剂和巯基捕收剂的离子-分子比的变化以及由黄药生成复黄药,主要取决于介质的pH值。介质pH越高,溶液中油酸的离子也就越多。在使用脂肪酸钠盐的情况下,随着pH值的提高,由于水解作用的结果,阴离子浓度也越来越高。

调整剂与液相中复杂的离子-分子成分进行的另一种类型的反应是与生成难溶性化合物有关的化合反应或交换反应。在化合反应中形成下面三种主要键中的一种:离子键、共价键或配价键。这个问题在一些专著中有详细论述<sup>[100, 122, 212]</sup>。在所有这些反应中,扩散(使反应物互相接近)、吸附、化学键的形成和生成物的部分解吸起着主要的作用。各阶段的关系决定着生成物的稳定性。

加入的调整剂及其离解产物的各种成分同矿浆液相中复杂的离子成分之间的反应是以很多种方式进行的。为了说明一些简单的难溶性化合物的生成,表4列出了液相组分和所加入调整剂作用时最常见的生成物的溶度积<sup>[93, 151]</sup>。

表4所列数据表明,在矿浆中加入调整剂之后,可能生成一些难溶化合物。在这种条件下通常生成难溶化合物晶核、胶体产物和粗分散的晶体-沉淀物。

液相组分与调整剂生成的化合物的溶度积

表 4

化 合 物	溶 度 积	化 合 物	溶 度 积
AgCN	$2.3 \times 10^{-18}$	Cu <sub>2</sub> S	$1 \times 10^{-49}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-12}$	FeCO <sub>3</sub>	$3.7 \times 10^{-11}$
AgCl	$1.78 \times 10^{-10}$	Fe <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$3.0 \times 10^{-41}$
Ag <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	$1.5 \times 10^{-41}$	FePO <sub>4</sub>	$1.3 \times 10^{-22}$
AlPO <sub>4</sub>	$5.7 \times 10^{-19}$	FeS	$5.0 \times 10^{-18}$
BaCO <sub>3</sub>	$5.1 \times 10^{-9}$	HgS	$1.6 \times 10^{-52}$
BaF <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-6}$	MgCO <sub>3</sub>	$4.0 \times 10^{-5}$
BaMnO <sub>4</sub>	$2.5 \times 10^{-10}$	Mg <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-13}$
Ba <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$6.03 \times 10^{-39}$	HgCO <sub>3</sub>	$8.9 \times 10^{-17}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	HgCl <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-18}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.8 \times 10^{-9}$	SnS	$1 \times 10^{-25}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$7.1 \times 10^{-4}$	Zn(CN) <sub>2</sub>	$2.6 \times 10^{-13}$
CaF <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^{-10}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1.45 \times 10^{-11}$
CaHPO <sub>4</sub>	$2.7 \times 10^{-7}$	ZnS	$1.6 \times 10^{-24}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.0 \times 10^{-29}$	MnCO <sub>3</sub>	$1.8 \times 10^{-12}$
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	$1.6 \times 10^{-58}$	MnS	$2.5 \times 10^{-10}$
CaSO <sub>4</sub>	$4.7 \times 10^{-5}$	Ni(CN) <sub>2</sub>	$3.0 \times 10^{-23}$
CuCN	$3.2 \times 10^{-20}$	NiCO <sub>3</sub>	$6.6 \times 10^{-9}$
CuCO <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-10}$	PbCO <sub>3</sub>	$1.0 \times 10^{-13}$
CuFe(CN) <sub>6</sub>	$1.3 \times 10^{-16}$	PbS	$2.5 \times 10^{-27}$
CuS	$6.3 \times 10^{-36}$		

由于液相中生成难溶化合物,就降低了水的硬度。据 M.A. 爱格列斯和 T.M. 阿尔帕特金娜 (Алпаткина) 的资料,以结晶片岩、石英-云母岩及绿泥石岩脉石,以及淡色花岗岩为主的矿石细磨以后,用选矿中所使用的某些调整剂(水玻璃、苏打、氟化钠等)与磨矿产品中的滤液作用,可引起液相成分的变化。根据光谱分析,滤液含有 Al、Ca、Mg、Fe、Mn、Cu。他们所试验的调整剂能同多价阳离子结合,并能使水软化。

必须指出，这一过程具有两个特点：第一，不溶性沉淀的形成是缓慢的，所以必须采用10~20分钟的搅拌；第二，形成不溶性化合物所耗用的调整剂的数量比化学计算量要多。很明显，这与液相成分的复杂性和副反应的发生有关。此外，也必须考虑到液相中捕收剂的反应。

某些捕收剂同矿浆中的离子反应时可能在矿浆液相中生成的化合物的溶度积列于表5。

某些捕收剂与溶液中的离子反应所得生成物的溶度积 表 5

化 合 物	溶 度 积	化 合 物	溶 度 积
Cu (KЭ) <sub>2</sub>	$5.2 \times 10^{-20}$	BaOl <sub>2</sub>	$10^{-11.9}$
Cu (КБ) <sub>2</sub>	$4.7 \times 10^{-21}$	BeOl <sub>2</sub>	$10^{-11.9}$
Ag (KЭ)	$8.5 \times 10^{-19}$	MgOl <sub>2</sub>	$10^{-10.8}$
Hg (KЭ) <sub>2</sub>	$1.42 \times 10^{-38}$	AlOl <sub>3</sub>	$10^{-25.5}$
CuOl <sub>2</sub>	$10^{-18.4}$	FeOl <sub>3</sub>	$10^{-29.7}$
CaOl <sub>2</sub>	$10^{-12.4}$	FeOl <sub>2</sub>	$10^{-12.4}$

注：KЭ—乙基黄原酸根离子；

КБ—丁基黄原酸根离子；

Ol—油酸根离子。

难溶性捕收剂（脂肪酸等）以及它们反应生成的难溶性产物在水介质中倾向于形成胶粒。介质的pH值以及作为药剂使用的表面活性物质对于胶粒的形成都有极重要的影响。

形成可溶而又相当稳定的络合物的过程，不像形成不溶性化合物的过程那么普遍，但它对浮选过程影响甚大。由无机调整剂生成络合物的过程还未得到充分的研究。近来这一过程引起了人们越来越大的注意。作为例子，试看一下多价阳离子同氰化物以及聚磷酸盐的反应。

在И.А.卡柯夫斯基及其同事的研究工作中，研究了由氰离子和铜离子生成稳定的络合物的过程<sup>[63,65]</sup>。

М.А.爱格列斯和Л.А.里帕 (Липпа)的研究证明，聚磷酸盐同钙可以生成稳定的可溶性络合物<sup>[209]</sup>。在这两种情况下，都

该属于这种固相。第三种固相是在磨矿时磨损下来的金属颗粒，主要是铁屑。它们被水中的氧和空气中的氧氧化时，就形成胶体氢氧化铁沉淀。专门加入的药剂——离子交换剂或其他药剂可能成为第四种固相。

在第一章第三节列举过的那些过程，即离子吸附、离子交换和分子的物理吸附；在复杂的水溶液中，固相的不断溶解；离子的化学吸附（离子吸附的发展结果）；多相化学反应；液相中反应的固体产物在矿物表面上的附着等等，可以认为是在液相中加入了调整剂以后，液相同固相相互作用的主要过程。

这里，我们着眼于这些过程的物理结果对固相浮选性质的影响，来研究这些过程中的最典型的情况。固相颗粒的表面与矿浆液相一般是缓慢地趋向平衡，处于动力学平衡状态。在大多数体系中，固相表面同液相的相互作用过程都属于同水中溶质离子的反应。悬浮液中固体颗粒表面上的吸附层的组成，无论该颗粒是否可浮，都取决于它的表面与下列五类物质的离子、分子或胶粒之间的相互作用：水的分子和离子；固相溶于水中的离子；周围介质中的盐类、气体和胶体成分；调整剂、捕收剂和起泡剂的离子、分子和胶粒；矿浆中反应产出的分子、络合物和胶体产物。在低的浮选浓度下，真正溶解于水中的物质或以胶体状态溶解于水中的物质，在一定范围内能互不干扰地与固相表面发生作用。但在表面上也局部地显现出竞争和互相排斥。

在研究调整剂的作用时，正像研究所有其他药剂一样，不仅要重视各因素对浮选效率和选择性的影响，而且也要重视这些因素作用的方式。这样才能利用调整剂来创造最佳的浮选状态。

调整剂与所有其他种类的药剂，与难免离子、分子、气体以及它们反应的种种产物的共同作用，使得固相-溶液界面层的组成、结构、物理化学性质和物理性质发生变化。当固-液界面层与气泡的相界面互相接近的时候，就形成了气泡-固相颗粒复合体中的中间水层。在对所有这些因素的作用的实验资料进行分析以后，我们就能了解调整剂对固相作用的三个主要的物理效

果：

借助于相界面上的调整剂和捕收剂对固体颗粒的润湿水化膜的外层的解吸能的作用和对固体颗粒双电层与液-气界面的作用能的影响，改变中间水层的稳定性和厚度；

改变由不同厚度的润湿水化膜所覆盖着的固体颗粒和带有外层的①气泡之间的吸引力；

依靠固相颗粒的团聚作用或分散作用，也就是通过凝聚、絮凝、稳定和胶溶过程，改变固相颗粒的分散度。

上述头两个物理效果决定着固相颗粒同气泡碰撞的结果，亦即浮选基本行为的结果；后一个物理效果则改变颗粒或颗粒聚集体同气泡碰撞的几率，以及当气泡在矿浆中运动和被排出矿浆时，在这种变化无常的水动力学条件下颗粒固着在气泡上的可能性；也改变着在泡沫层中颗粒固着在气泡上的可能性。这些物理效果导致某些或某类矿物的活化或抑制，以及其他种类固相的分离。

在分析固相颗粒表面上的不同过程时，可以用化学分析法或光谱分析法来确定在表面上生成的化合物的数量。调整剂的总吸附量也可以利用放射性指示剂和分光光度法来测定。表面上生成物的结构，可用红外光谱法来确定，有时候也用顺磁共振法。有人开始用穆斯堡尔（Мессбауэр）效应测定铁的阳离子。

根据动电位的变化可以测定调整剂及其产物的附着。也有可能测定润湿膜的解吸能和固相表面的润湿热的变化。调整剂对颗粒向气泡附着时的视在活化能的数值的影响也可以测定。有时候则是确定调整剂、难免离子、分子及其反应产物对浮选基本行为的一般作用效果。最后，还可以确定由调整剂和难免离子形成的这些产物影响浮选指标、浮选强度及选择性的总的作用效果。

要对调整剂作用的一切方面进行实验研究是很困难的，因为采用任何一种方法只能得出有关调整剂及其产物作用的某一方面

---

①这里的外层可能指吸附在气泡表面上的胶体吸附层。——译者注

的答案，而调整剂的作用却是多方面的。同时，许多现有的研究方法对于浮选体系所特有的低浓度药剂来说，又没有足够的灵敏度。

#### 第四节 离子、分子和胶体粒子在固相颗粒表面上吸附的、化学的和粘附的固着

固相表面上的离子吸附、离子交换、化学吸附和化学反应是密切相关的。离子吸附和离子交换经常重叠出现。快速的离子吸附常常在下一阶段转为化学吸附，有时甚至向多相化学反应发展。

离子在固相表面上附着的各种过程的机理在许多情况下还未得到充分研究，还不可能有根据地把它归结为哪一个过程。

关于吸附、离子交换以及化学吸附的某些特性，我们已在第一章作了介绍。作为补充，还必须指出，像在硅酸盐和氧化物上已经证实的那样，离子的吸附服从弗里德里希公式<sup>[13,27]</sup>：

$$\Gamma = kC^n; \quad \Gamma = a + b \lg C$$

式中  $\Gamma$ ——吸附量，克分子/厘米<sup>2</sup>；

$C$ ——溶液中离子的浓度，克分子/升；

$n$ ——常数(5~10)；

$a, b, k$ ——与固体表面性质有关的常数。

还有其他一些表述不同条件下离子吸附过程的方程<sup>[27]</sup>。这些公式实际上都与朗格(Ланг)和别尔格尔(Бергер)根据费尔瓦(Фервай)和克诺依特(Кройт)的理论提出的定位离子吸附方程式

$$\Gamma = k + b \lg C$$

相吻合。

在М.А.爱格列斯、С.И.米特罗法诺夫(Митрофанов)的著作<sup>[101,195]</sup>以及其他一些著作中，已指出了用这个公式来表述浮选体系中的吸附现象的可能性。

固相表面的过程是各种各样的。把其中某一过程作为主导的

或占优势的过程来观察时，不能不注意到与它同时发生的其他过程。

下面我们就来分析钙离子（放射性同位素 $\text{Ca}^{45}$ ）在长石、绿柱石和石英上的吸附量与氯化钙浓度的关系（图3）。吸附试验是在 $\text{pH}11.5$ （用苛性钠调整）下进行的，也就是说，是在保证阳离子能活泼地吸附的条件下进行的。钙的吸附过程进行得非常快。

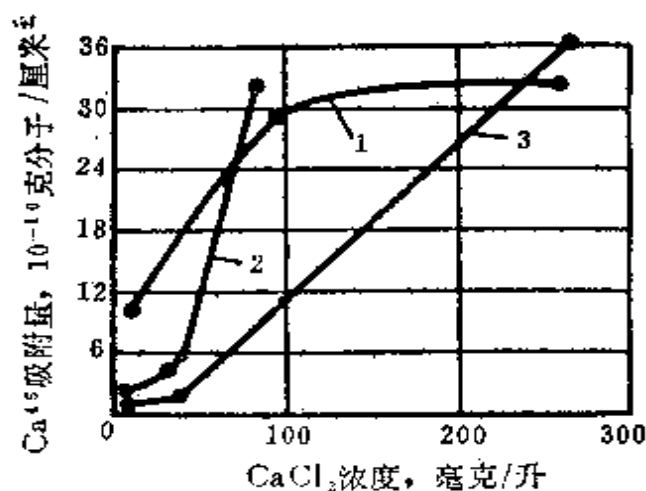


图 3  $\text{Ca}^{45}$ 在长石、绿柱石和石英上的吸附量与 $\text{CaCl}_2$ 浓度的关系

1—长石，2—绿柱石，3—石英

(Энгелес, Машьянова)

同时，矿物性质不同，吸附过程也有差别。在氯化钙初始浓度很低的情况下，那怕是在强碱性介质中，也不应指望有氧化钙形成（见表3）。不过，在这样强的碱性介质中，几乎所有的碳酸离子都将呈 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子状态，所以，不能排除形成碳酸钙的可能性。这就引起了人们对研究在不同的介质 $\text{pH}$ 下钙离子在上述矿物上的吸附情况的兴趣（图4）。

在 $\text{pH}=7$ 时，即在水介质中实际上不存在 $\text{CO}_3^{2-}$ 根离子从而很难设想会形成难溶 $\text{CaCO}_3$ 的情况下，钙离子在所研究的这组矿物上的吸附却进行得相当强烈。因此可以得出这样的结论：钙离子对这几种非硫化矿物的相互作用是普通的离子吸附过程。在许多情况下，它将导致可浮性的提高。

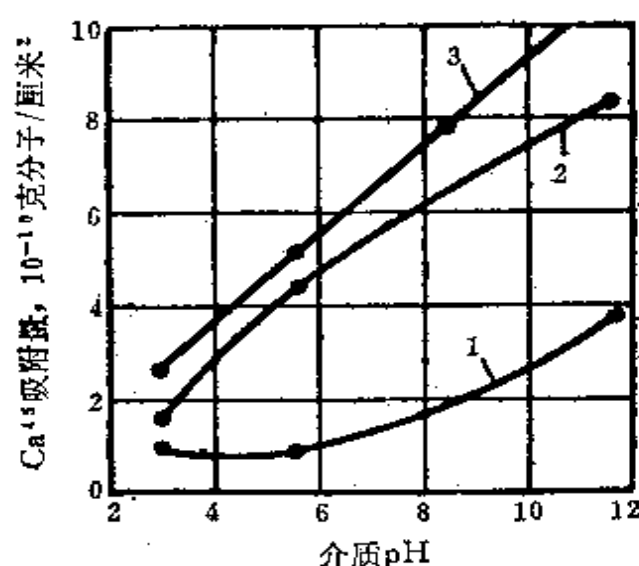


图 4 在不同的pH下Ca<sup>45</sup>在石英、绿柱石、长石上的吸附量  
1—石英；2—绿柱石；3—长石  
(Эйгелес, Бояршинова)

在承认钙在阴离子晶格上的简单的离子吸附的同时，也应该设想Si-O-Ca<sup>+</sup>或Si-OH-O-Ca<sup>+</sup>型阳离子有更为复杂的附着机理。

化学吸附的可能性不能排除。在有的情况下，甚至粘附的可能性也不能排除。因此，研究一下O.A. 帕特尼科娃(Ратви́кова)和С.И. 米特罗法罗夫关于Ca<sup>45</sup>在黄铁矿上的吸附量与介质pH值的关系的资料是有趣的(图5)。这个问题具有很大的实践意义，因为石灰在铜-黄铁矿矿石和其他硫化矿石浮选中的广泛使用，与向液相中加入高浓度的Ca<sup>2+</sup>阳离子有关。

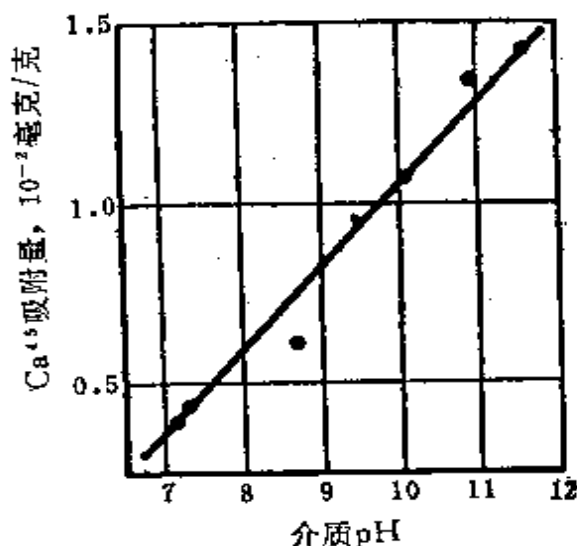


图 5 Ca<sup>45</sup>在黄铁矿上的吸附量与介质pH的关系

С.И.米特罗法诺夫支持В.Я.莫斯托维奇(Мостович)的这



样一种假说，即钙阳离子对黄铁矿的抑制作用是由于在黄铁矿表面上形成了大颗粒的硫酸钙和碳酸钙沉淀〔101〕。

我们认为，在一定的条件下，这些沉淀物发生抑制作用是可能的，并且这种抑制作用也确实存在。但是，在实验的条件下（图5），甚至在接近中性的介质中，同样观察到了 $\text{Ca}^{2+}$ 的吸附。这就使我们有理由认为，在硫化矿物表面上存在 $\text{Ca}^{2+}$ 的离子吸附。

在离子溶液的成分很复杂并存在许多电解质的情况下，其他离子的存在，对某些指定的阳离子的吸附作用有很大影响，一般是使它们的吸附量降低。并且，在这种复杂溶液中，交换吸附起着更为重要的作用。交换吸附的强度取决于离子的同名电荷数值的大小、离子浓度和离子半径。

另一些多价阳离子对固相颗粒表面也有强烈的作用。萤石和重晶石（盐类矿物）能从硝酸铝溶液中吸附铝离子。被吸附的铝离子很容易被水洗去。

许多硅酸盐从复杂的多组分溶液中吸附多价金属阳离子的活性，已为许多研究者获得的资料所证实（表6）。

天然硅酸盐的基本交换容量

表 6

矿	物	粒 度, 毫米	在pH7的交换容量
			（按阳离子计） 毫克当量/1000克
正	长 石	—0.15	50
钠	长 石	—0.15	10
钠	长 石	磨48小时以后	540
磷	灰 石	—0.15	20
白	云 母	—0.15	105
黑	云 母	—0.15	30
高	岭 土	—0.15	80
高	岭 土	磨72小时以后	704
叶	蜡 石	—0.15	40

许多阳离子的吸附会引起已经吸附的另一些阳离子吸附量的下降，但其吸附量还是很明显的〔据M. A. 爱格列斯和Г. Ф. 波亚尔舍诺娃（Бояршинова）的资料〕。

在酸性介质中，放射性 $\text{Fe}^{3+}$ 离子在非硫化矿物（石英、长石、绿柱石）上的吸附，能阻止氢氧化铁的形成。

菱锌矿从硫酸铜溶液中吸附铜离子的情况示于图 6。在酸性介质中，铜离子在矿物表面上的附着是离子吸附。如果接受这样一种观点，即化学反应的先决条件是超过相应化合物的溶度积，那么，在碱性介质中，铜离子的附着可能也是由化学吸附所决定的。对使多价阳离子在矿物上附着的力的本性，需要做进一步的

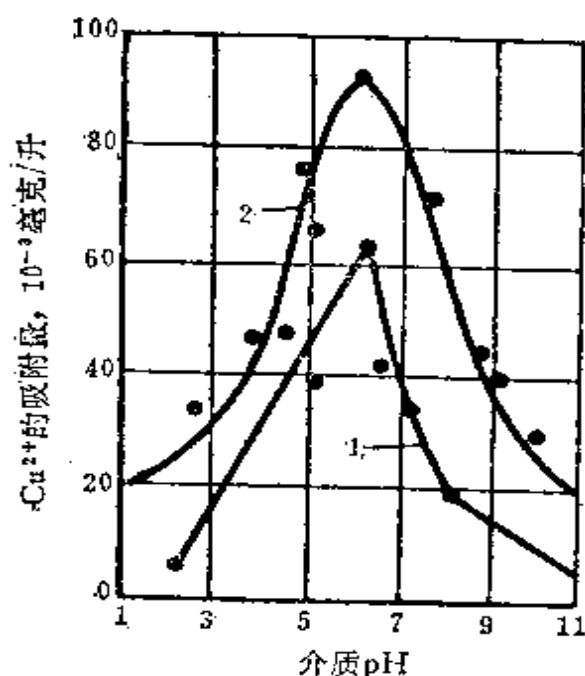


图 6 铜离子在菱锌矿上的吸附量与介质 pH 的关系（溶液铜离子浓度 5 毫克/升，固：液 = 1：100）

1—未硫化过的菱锌矿，

2—硫化过的菱锌矿

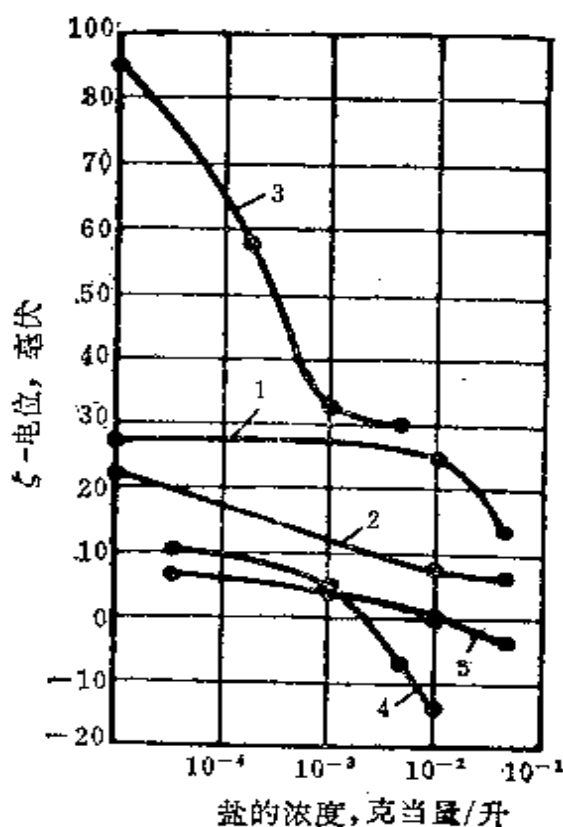


图 7 从不同浓度的  $\text{CaCl}_2$ （曲线 1, 2, 3）和  $\text{FeCl}_3$ （曲线 4, 5）溶液中吸附多价阳离子后矿物表面上  $\zeta$ -电位的变化

1—钛铁矿，pH 9.5，2—绿泥石，

pH 8.5，3—石英，pH 11.7，

4—钛铁矿，pH 6.5，5—绿泥石，pH 7

（Энгелес, Машьянова）

研究。

有人曾研究过多价阳离子的吸附对固体颗粒电化学特性的影响。图7表明吸附了钙和铁以后矿物表面的 $\zeta$ -电位的变化<sup>[195]</sup>。在离子吸附的同时，三价金属盐发生水解，在矿物表面上形成胶粒薄膜。

关于多价阳离子在矿物表面上的附着对浮选的影响问题也进行了研究。研究证明，这种吸附不仅改变固体颗粒表面层的组成和电化学特性，而且可浮性也将发生变化。

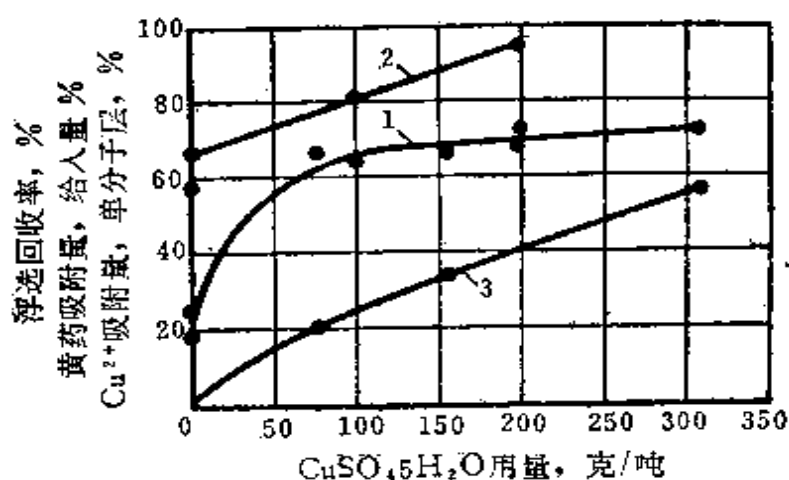


图8 在硫酸铜用量不同的情况下，铜在闪锌矿上的吸附对黄药吸附量和对闪锌矿浮选的影响（浮选条件：丁基黄药180克/吨，松油20克/吨）

1—浮选回收率，2—黄药的吸附量，3—铜的吸附量

被吸附的阳离子对固体颗粒浮选的影响是多种多样的，因为它们从各个不同的方面改变着固体表面的化学性质。

硫酸铜被用来活化闪锌矿。闪锌矿吸附了铜离子以后，黄药就能够在它上面稳定地附着。图8表示铜离子的附着和由此而引起的黄药化学吸附量的提高，导致了闪锌矿可浮性的强烈活化<sup>[23]</sup>。黄药在这个闪锌矿样品上的附着稳定性也提高了，这可以通过下列数据看出来：在未活化的情况下，被吸附的黄药中能洗涤下来的量占61.4%，而经过铜离子活化以后，被洗涤下来的量

降至26.3%〔23〕。

活化闪锌矿所需要的铜如此之少，以致从杂质中或从复合矿石的铜矿物中溶解下来的铜足以引起闪锌矿的活化〔23〕。

以上研究的一类调整剂对固相表面的作用是物理吸附——离子吸附和离子交换、化学吸附和多相化学反应的结合。其他一些阴离子型调整剂的作用也属于这些过程的结合。

下面来研究硫化钠的作用。硫化钠在硫化矿石和非硫化矿石浮选中都被广泛使用。硫化钠是一种弱酸盐，它的离解和水解都受到介质pH值的制约。在pH6时，1毫克/升的硫化钠溶液中含有0.129毫克/升 $H_2S$ 和0.012毫克/升的 $HS^-$ ；在pH8时，它们的含量分别为0.013毫克/升和0.124毫克/升；在pH10时，为0.00014毫克/升和0.137毫克/升。 $S^{2-}$ 的含量在各种pH值下都很小。硫化钠在水溶液中氧化的可能性以及它被空气中的氧氧化生成氧化产物这一情况也必须考虑到。

硫化钠及其产物对固体表面的作用已由许多研究工作者进行过研究〔101,119,195〕。图9是硫化钠在方铅矿、黄铜矿、黄铁矿和闪锌矿上吸附的动力学曲线。可以看出，在方铅矿表面上出现了 $S^{35}$ 的强烈的吸附。用放射性同位素硫不能判断硫化物在矿物表面上的附着形式。根据实验得出的数据可以断定：在用硫化钠重复处理时，放射性硫容易被非放射性硫所代替；在吸附了硫以后黄药的吸附量增加；在初次用示踪硫化钠和黄药处理以后，方铅矿的可浮性得到改善。可是，根据另一些资料，用数量不多的硫化钠处理方铅矿样品并未导致黄药吸附量的任何增长和对方铅矿浮选的任何活化〔23〕。

$SH^-$ 和 $S^{2-}$ 离子在固体表面上的附着，看来是交换吸附或化学吸附的结果。关于硫化钠的吸附机理和它对硫化矿物的浮选作用的机理需要作进一步的研究。

在用量高的情况下，硫化钠会抑制硫化矿物。这种抑制作用主要与硫化钠阴离子占据了黄药附着的活性中心有关。图10示出了硫化钠对一些硫化矿物吸附丁基黄药的影响。

兰德 (Сазерленд) 和约克 (Йорк) 研究了在添加 26 毫克/升乙基黄药的情况下, 矿物向气泡附着的情况。在此基础上确定了硫化钠对矿物的抑制作用按以下顺序减弱: 方铅矿、活化过的闪锌矿、黄铜矿、斑铜矿、铜兰、黄铁矿、辉铜矿。作者们把硫化钠的抑制作用同所谓  $\text{SH}^-$  临界浓度联系起来<sup>[142]</sup>。高于此临界浓度, 黄药就不可能吸附。根据他们的资料, 对于不同矿物, 临界浓度分别是: 方铅矿 0.24 毫克/升  $\text{SH}^-$ ; 黄铜矿 0.30 毫克/升; 斑铜矿 1.3 毫克/升; 黄铁矿 2.5 毫克/升; 辉铜矿 6.4 毫克/升。在这个过程中受到硫化钠抑制的矿物, 在矿浆充气搅拌或再磨, 将硫化钠氧化以后, 或者加入能与硫化钠生成难溶性化合物的盐类 (如硫酸铁和硫酸锌), 与硫离子或硫氢离子化合以后, 能够容易地恢复其浮选活性。

欲从硫化矿物表面上洗去所吸附的硫化物离子, 需要 30 分钟的时间。因为, 正如作者所指出的<sup>[119]</sup>, 水中的氧对硫化物离子进行着缓慢的氧化作用, 这对于硫转入溶液来说, 是必不可少的预备阶段。在被研究的各种矿物中, 方铅矿表面的硫化钠最容易洗去。硫化物氧化的速度还决定于矿物表面的催化作用。

根据 Л. А. 格拉祖诺夫 (Глазунов) 的资料, 被硫化钠抑制的矿物的浮选活性按下列顺序得到恢复: 黄铁矿 > 方铅矿 > 黄铜矿 > 闪锌矿。阴离子有机聚合物, 例如羧甲基纤维素  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \cdot (\text{OH})_2 \cdot \text{OCH}_2 \cdot \text{COONa}]_n$ , 在固体表面上的附着与这一过程很接近。

图 11 示出了带有示踪碳原子的羧甲基纤维素从其低浓度的溶液中向硫化矿物表面上吸附的情况<sup>[120]</sup>。可以看出, 羧甲基纤维素的吸附别具特点。

第一, 这种阴离子聚合物在所有硫化矿物表面上都能发生无选择性的吸附。各种矿物的吸附量都是相同的。羧甲基纤维素甚至在滑石上也能吸附。这种无选择性的吸附作用与低浓度的羧甲基纤维素 (10~50 克/吨) 对各种不同矿物悬浮液的共同的絮凝作用是一致的。

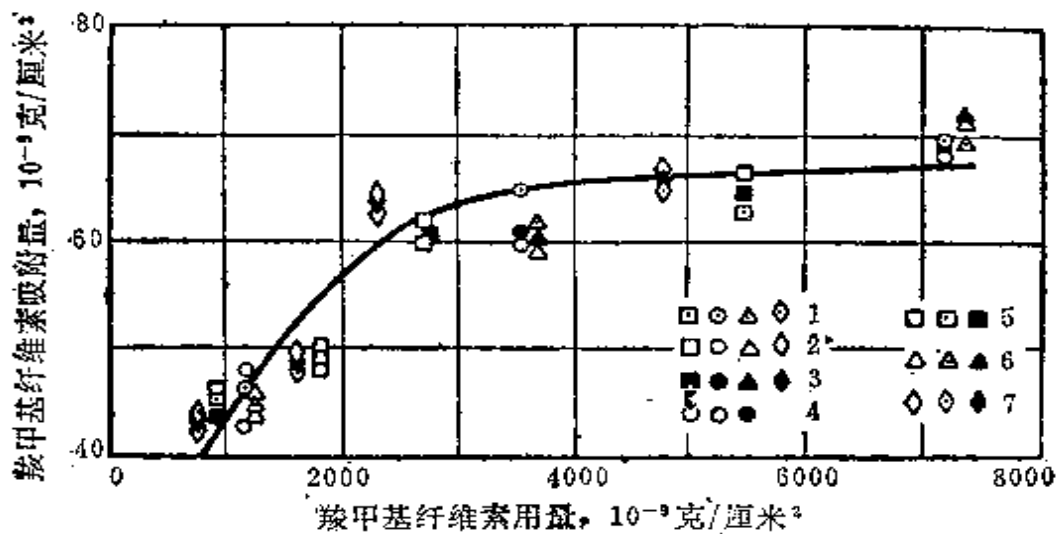


图 11 羧甲基纤维素的用量对它在方铅矿、黄铜矿、斑铜矿和磁黄铁矿上的吸附量的影响

(Ванеев, Борловский)

1—羧甲基纤维素在黄药之前加入；2—羧甲基纤维素在黄药之后加入；3—只加羧甲基纤维素不加黄药；4—斑铜矿；5—黄铜矿；6—方铅矿；7—磁黄铁矿

第二，羧甲基纤维素的吸附量同巯基捕收剂的吸附无关，也不受二者添加顺序的影响（见图11）。

第三，尽管羧甲基纤维素的吸附是无选择性的，但它对矿物浮选活性的影响却富有很高的选择性。

И.И.瓦涅也夫 (Ванеев) 和 С.И.戈尔洛夫斯基 (Горловский) 就聚合物具有选择性浮选作用的机理问题提出了具有充分根据的看法<sup>[120]</sup>。他们认为，聚合物覆盖了各种矿物表面的差不多相等的部分，并使其亲水。但捕收剂的附着却是选择性的。由于当矿粒表面部分地被捕收剂占据，部分地被聚合物占据，而其余部分呈自由状态就使矿粒表面具有不同的疏水性，从而导致矿粒选择性地向气泡附着和选择性的浮选。

关于阴离子聚合物在固相表面上附着的机理还研究得不够。可以设想，使阴离子调整剂附着在具有浮选活性的硅酸盐表面上的力，主要是固体表面阳离子和聚合物的极性基（对于羧甲基纤维素就是 $\text{COO}^-$ ）之间的化学键力。这个化学键力又得到固体表

面上阳离子与氢键相互作用的补充。

某些调整剂同那些不容易吸附捕收剂的固体表面之间的相互作用，与前面阐明的对阴离子捕收剂吸附中心的作用很接近。这是调整剂同固体表面作用的第四种类型。其特点是固体表面的活性中心不是固体晶格中的基本离子，而是混杂物的离子。混杂物的组成和密度取决于矿床成因和浮选前的矿石准备过程的各阶段。

因此，活性中心的组成和密度是不太稳定的，并且对于不同区段和水平的矿石也各不相同。作为例子，让我们来看一看硫化钠同石英以及某些硅酸盐矿物的相互作用。图12表明了硫化钠离子在石英和两种硅酸盐上的活泼的吸附作用。石英和硅酸盐都是在钢制磨矿机中进行湿式磨矿时被铁活化过的。矿物表面上含铁薄膜的形成大大地改变了矿物的吸附特性。据M.A.爱格列斯、E.A.杰米雅诺娃和O.Г.西莫诺娃的资料〔195〕，硫化钠吸附量与加入的活化剂（氯化铁）的关系列于表7。

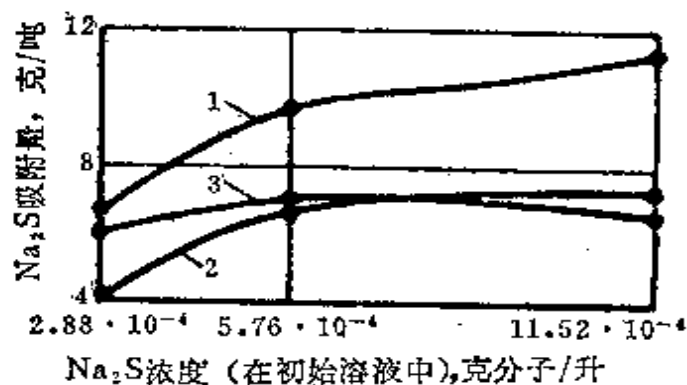


图 12 硫化钠浓度对于它在矿物表面上的吸附量的影响  
(矿物在钢制磨矿机中湿式磨矿)  
1—绿柱石；2—石英；3—钠长石  
(Фукн, Эйгелес)

由于在实际的矿石中构成岩石的硅酸盐和氧化物的组成是复杂的，特别是在表面层更是如此，所以，硫化钠在它们表面上的吸附几乎总是以各种不同的强度进行的。

硫化钠在氯化铁活化过的石英上的吸附量

表 7

石英表面上的Fe量 克/吨	Na <sub>2</sub> S 量	
	溶液中加入量, 克/升	矿物的吸附量, 克/吨
酸洗过的石英	0.69	未检验出
25	0.69	40
241	0.69	106
765	0.78	134
2540	0.78	426

硫化钠与硫化矿物的氧化表面（尤其是与重金属氧化矿物）之间的相互作用更为强烈。这是药剂与矿物表面作用的第五种类型。它被广泛地应用于有色金属矿石的优先浮选中。在硫化钠的这种作用下矿粒表面变成这样一种状态：它能与巯基捕收剂发生激烈的作用，并在一定的条件下被赋予强烈的疏水性。铜矿物的旧硫化法——矿浆加温至70°C并添加大量的硫化钠进行长时间的搅拌，已被更为有效的硫化法所代替，即多段添加少量的硫化钠和捕收剂，并在pH9进行浮选。添加数量不多的硫酸铵，可使硫化过程进行得更为迅速和有效。И.А.斯特里金（Стригин）和В.Г.库什尼科娃（Кушеникова）证明，添加少量的硫酸铵（0.5公斤/吨）可以使孔雀石和硅孔雀石硫化速度加快，这与矿浆pH值的降低和硫化膜更为牢固的附着有关<sup>[158]</sup>。

А.К.波德涅克（Поднек）和О.С.保格丹诺夫（Богданов）<sup>[23]</sup>查明了在低浓度硫化钠的作用下，硫化钠的浓度对于黄药在白铅矿上的吸附量和白铅矿浮选活化情况的影响（图13）。С.И.米特罗法诺夫证明了在有硫酸铜存在的情况下，不同浓度的硫化钠对异极矿（ $Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$ ）吸附黄药和异极矿浮选的影响（图14）<sup>[101]</sup>。

图13和14表明，硫化钠的作用是很复杂的，其结果是导致一系列物理变化和浮选结果的改变：用低浓度硫化钠硫化氧化矿物的结果，促进了巯基捕收剂对矿物的浮选；高浓度硫化钠则抑制这些捕收剂对矿物的浮选。高浓度硫化钠对矿物吸附捕收剂的竞



争作用——调整剂对固体表面的第六种作用方式，不仅是硫化钠的特性，也是其他调整剂的特性。

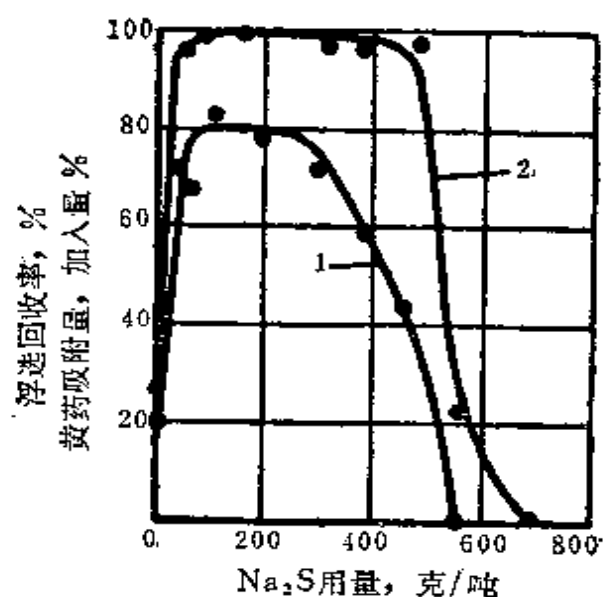


图 13 硫化钠用量对于白铅矿对黄药的吸附量和白铅矿浮选的影响 (乙基黄药50克/吨, 甲酚25克/吨)

1—黄药吸附量; 2—白铅矿浮选回收率

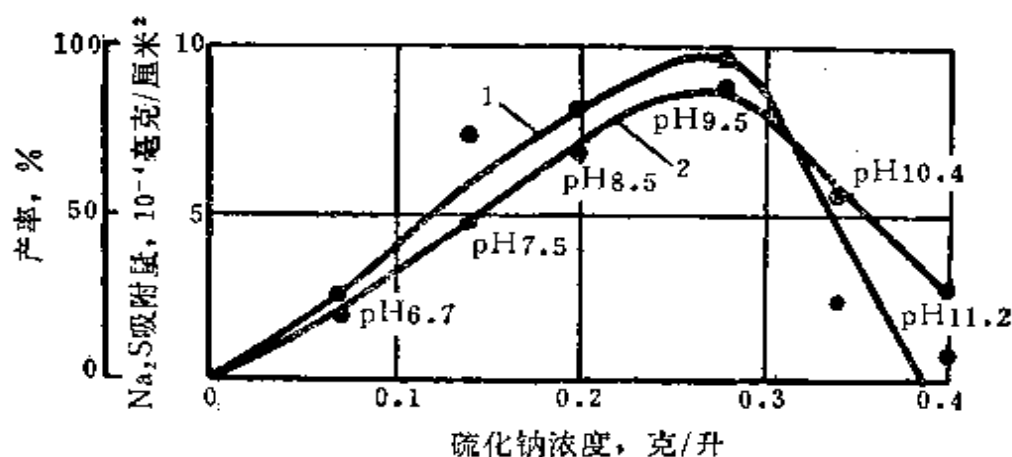


图 14 硫化钠对异极矿吸附丁基黄药和异极矿浮选的影响 (硫酸铜5毫克/升, 黄药25毫克/升)

1—丁基黄药吸附量; 2—异极矿浮选产率

作为伴随着一系列其他因素的调整剂竞争作用的另一个例子, 试看碱的作用, 首先是氢氧化钠。在水溶液中, 苛性钠的活性组分是 $\text{OH}^-$ 离子。石灰的溶解和离解或者苏打的水解, 也可以

在水介质中形成 $\text{OH}^-$ 离子，亦即可以利用更便宜的药剂。氢氧根离子对矿物表面的作用示于图15。固体表面上 $\zeta$ 电位负值越来越大这一点，非常清楚地表明了 $\text{OH}^-$ 在固体表面上的吸附。在沃尔克和科克斯的著作中〔142〕提出了关于巯基捕收剂浮选硫化矿物的临界pH值的原理。这一原理是基于实验测定结果而提出来的，

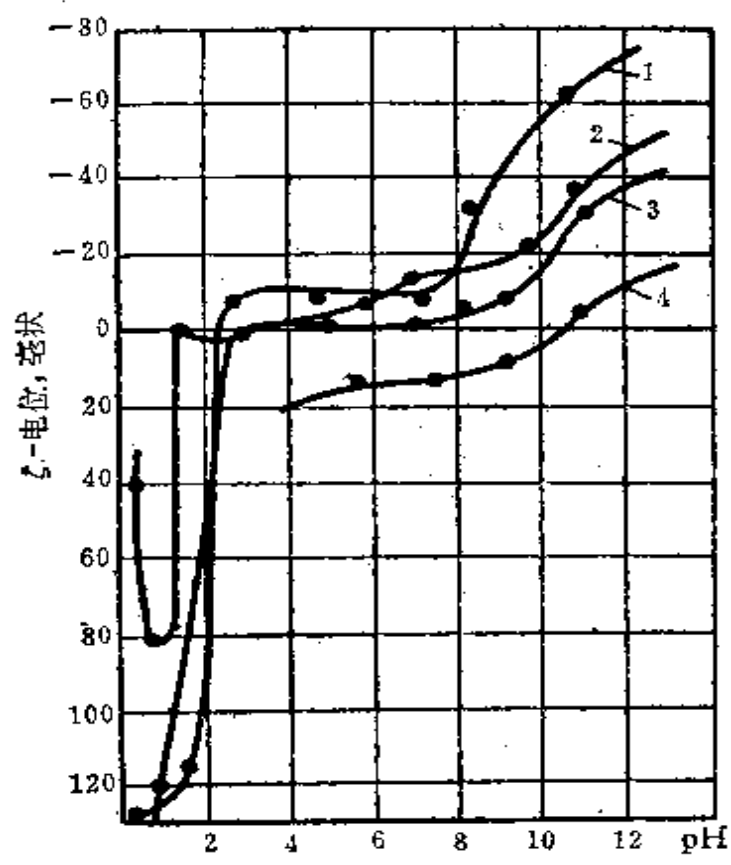


图 15 pH值对矿物 $\zeta$ 电位的影响  
1—锡石；2—赤铁矿；3—石英；4—方解石

在乙基黄药（25毫克/升）溶液中的介质临界pH值 表 8

矿 物	pH	矿 物	pH
磁黄铁矿	6.0	铜 兰	13.2
方铅矿	10.4	活化过的闪锌矿	13.3
黄铁矿	10.5	斑 铜 矿	13.8
黄铜矿	11.8	辉 铜 矿	14.0

即pH达到一定值时，气泡不再向矿物表面粘着。表8列出了在室温下用苛性钠调整pH值时得出的临界pH值数据。

根据作者的结论，如果pH值低于临界pH值，浮选就可能进行；如果高于临界pH值，浮选就不可能进行。临界pH值的高低不仅取决于矿物的本性，而且也取决于介质的温度、巯基捕收剂的性质和浓度。A.K.波德涅克，O.C.保格丹诺夫及其他研究者证明，pH值取决于矿物的组成，或者更确切地说，取决于矿物表面的组成<sup>[23]</sup>。关于氢氧根离子对矿物表面作用的机理，已提出了各种假说。最为完备的观点<sup>[23,66]</sup>是 $\text{OH}^-$ 离子同硫化矿物发生的是化学作用，这种作用与黄原酸盐离子同矿物表面的作用相互竞争(见表8)。这些研究工作在И.А.卡柯夫斯基和A.A.阿布拉莫夫(Абрамов)的著作中得到了进一步的发展<sup>[62,67]</sup>。

图16证明了 $\text{OH}^-$ 离子能够降低黄药在黄铜矿表面上的吸附量。这种作用导致矿物表面疏水性的削弱，这是因为捕收剂吸附层的密度减小，而吸附上去的 $\text{OH}^-$ 离子又具有较强的水化作用的缘故。对于铜离子活化前和活化后的闪锌矿，也得出了同样的试验结果<sup>[101]</sup>。

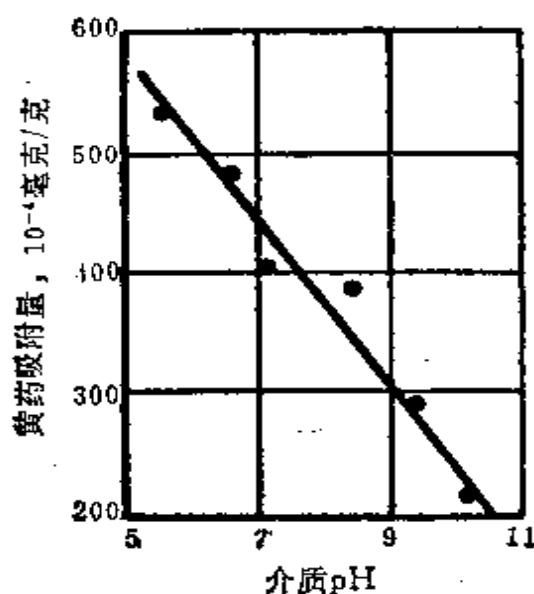


图 16 矿浆pH值对异戊基黄药在黄铜矿上的吸附量的影响  
(Митрофанов, Ремен)

氢氧根离子对脂肪酸类捕收剂吸附量的影响颇大，这对矿石优先浮选具有重要意义。图17示出的就是氢氧根离子对脂肪酸类捕收剂吸附量的影响。它急剧地降低了硅酸盐和两种氧化物上捕收剂吸附层的密度。

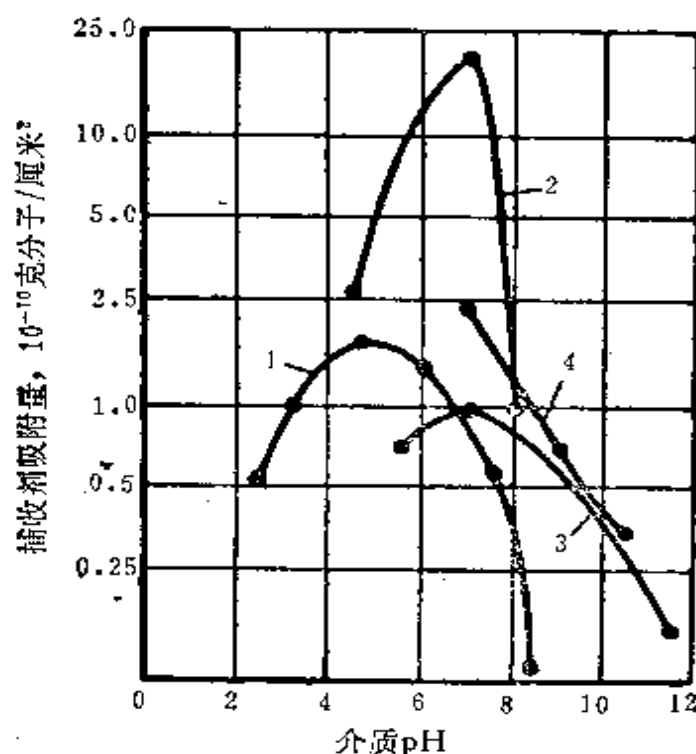


图 17 pH值对脂肪酸类捕收剂吸附量的影响

1—清洗过的钛铁矿 (TdNa①15克/吨)；2—未清洗的钛铁矿 (TdNa 350克/吨)；3—绿柱石 (TdNa250克/吨)；4—石英(油酸钠250 克/吨)

①TdNa可能是十三酸钠。——译者注

苛性钠对成盐的非硫化矿物（萤石、方解石、重晶石）的作用可归结为活化作用。这种活化作用与实验测得的苛性钠对矿物向气泡粘着速度的影响完全一致，并且我们有充分的理由认为这种活化作用可能是由于油酸钙和油酸钡比它们的氢氧化物的溶解性低得多的缘故<sup>[190]</sup>。因此，各种阴离子在固相表面上能够进行化学竞争。对氢氧根离子来说，不能不估计到它对固相表面的多种作用形式——对固相在水中溶解过程的影响、对化合物的离子-分子-胶粒状态的影响、对悬浮液聚积稳定性的影响，以及它对气相和对泡沫层稳定性的影响。

除了调整剂离子与固相表面之间发生的化学反应和吸附-化学反应以外，调整剂分子与固相表面的相互作用也是很有意义的。非离子型有机聚合物类调整剂分子在固体颗粒表面上的附着可作为调整剂作用的第七种类型。属于这类调整剂的有羟乙基纤维素、淀粉、糊精以及其他含少量淀粉的产品。

在这些药剂的复杂的大分子中，能起反应的极性基—OH、=CO等是对固相表面具有作用活性的基团。它们能够相当稳定地附着在固相表面上。可以推想，当羟基OH附着在矿物表面上的时候，羟基中的氢原子与位于固相表面上的氧原子、氮原子、硫原子以及其他原子之间的氢键起着重要的作用。同化学键相比，尽管氢键的键能比较小，但因聚合物中羟基的数量很大，总的作用不可忽视。

对有机调整剂的吸附作用还研究得很少。图18是糊精在萤石和重晶石上的吸附情况。重晶石对糊精的吸附作用比较强，因而使它向气泡粘着时显著地变慢。当糊精浓度较低时，可以看到萤石向气泡粘着的感应时间有所延长，但是增加糊精用量时，粘着感应时间又缩短。实验资料证明，糊精对于萤石吸附脂肪酸捕收

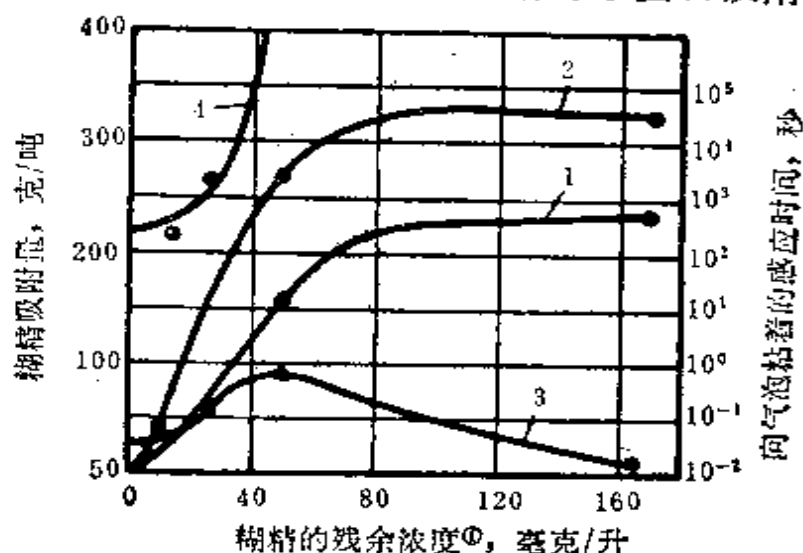


图 18 糊精在萤石和重晶石上的吸附量及其对萤石和重晶石向气泡附着感应时间的影响

1—糊精在萤石上的吸附量；2—糊精在重晶石上的吸附量；3—萤石附着感应时间；4—重晶石附着感应时间

①原文如此。疑为“初始浓度”之误。——译者注

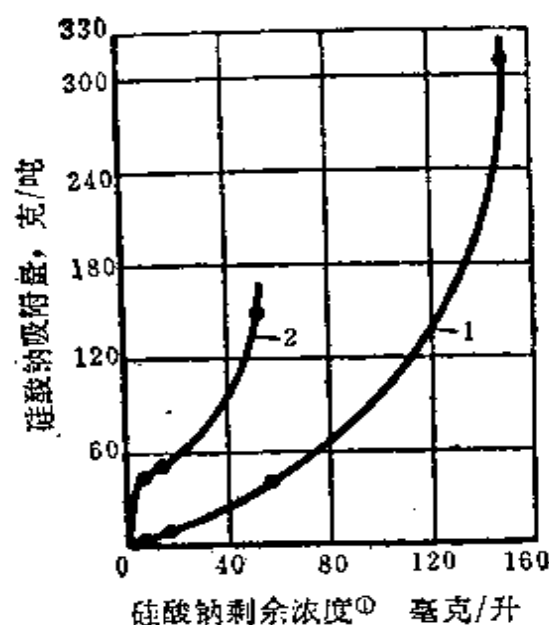


图 19 萤石和方解石 (0.06~0.02毫米) 从水溶液中吸附硅酸钠的结果

1—萤石; 2—方解石

(Эйгелес)

①原文如此。疑为“初始浓度”之误。——译者注

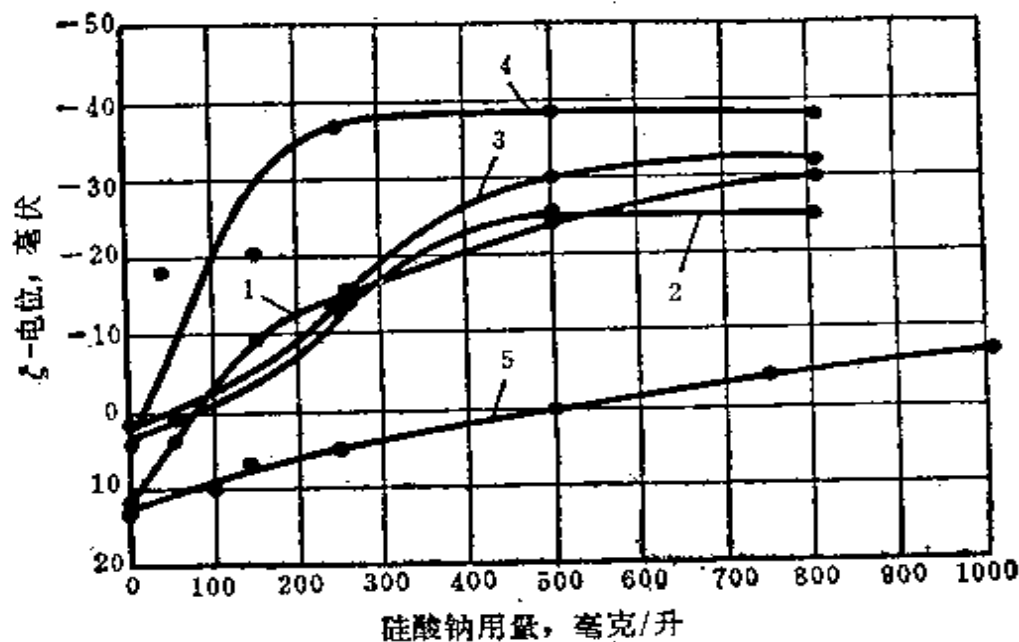


图 20 硅酸钠 (曲线1~4) 和苏打 (曲线5) 对矿物动电位的影响

1—方解石; 2—白云石; 3—磷灰石; 4—重晶石; 5—方解石

(Борисов)

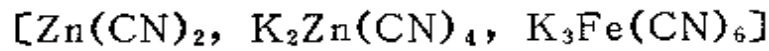
与溶液pH值的变化有关，但又决不仅仅限于氢氧根离子的作用。

同时，这又证明了水玻璃（更确切地说，是它的水解产物——氢氧根离子）作用的一种形式。少量的水玻璃（50克/吨）可活化萤石、磷灰石和其他一些矿物的浮选。决不能忽视水玻璃作用的另一些特性——硅酸钠与多价阳离子化学结合形成难溶性化合物、提高起泡性能和稳定悬浮液。在与矿浆短时间（不超过1~2分钟）接触的情况下，水玻璃的作用将更为有效，更具有选择性。

水玻璃对固体表面作用的机理是相当复杂的问题。正如已经指出过的，这个问题至今还远远没有得到最终的解决。在分析了参考文献〔14,119,195〕中所报导的资料以后，我们可以把关于水玻璃溶液同固相表面相作用的基本过程归纳如下：工业水玻璃的溶液是一种胶体溶液，它的抑制性能主要与被聚合的粒子和胶束有关。这些粒子和胶束在固相表面上附着的同时，就在固相表面上经历着胶凝和很强的水化作用阶段。凝胶在溶液中的形成，不利于水玻璃在固体表面上的吸附。固体表面上的胶凝过程取决于表面的离子组成，因而是具有选择性的。多价金属（铝、铜等）离子能使胶凝作用增强。有人提出了氟离子对硅酸钠在矿物表面上的吸附和胶凝作用有不利影响的假设。在实践中，强化水玻璃作用的方法不能脱离它的作用特性。

有些药剂的特点是具有后续的、更为复杂的作用。它们一开始是化学附着在矿物表面的阳离子上，然后在浓度增高的情况下又形成包含有矿物表面的活性阳离子在内的稳定的可溶性络合物。在上述作用的同时，还伴随着阴离子捕收剂与表面阳离子所形成的化合物——重金属黄原酸盐和油酸钙等的溶解。氰化物——氰氢酸的单盐或复盐对硫化矿物的作用就是这样一个例子。

图21清楚地显示了不加捕收剂时氰化物作用的前两个阶段。固着在矿物表面上的黄原酸盐和起活化作用的铜离子数量随氰化物用量的加大而减小（图22）。该图也证明了这些过程对闪锌矿的抑制作用。复杂的氰化物



的抑制作用显得更加强烈。

氰化物的作用机理非常复杂，它涉及到离子的交换吸附。例

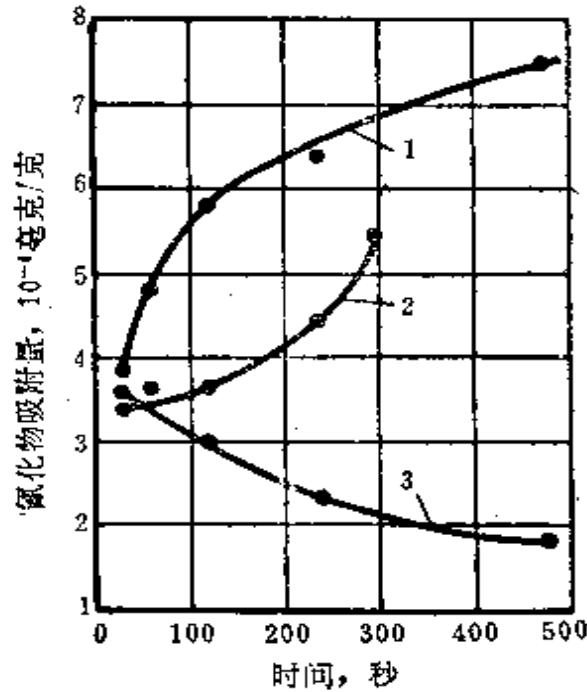


图 21 氰化物 (含 $\text{C}^{14}$ ) 在闪锌矿上吸附的动力学  
(闪锌矿用1公斤/吨硫酸铜活化过)，氰化物浓度  
1—8毫克/升；2—24毫克/升；3—96毫克/升  
(Кузнецов, Митрофанов)

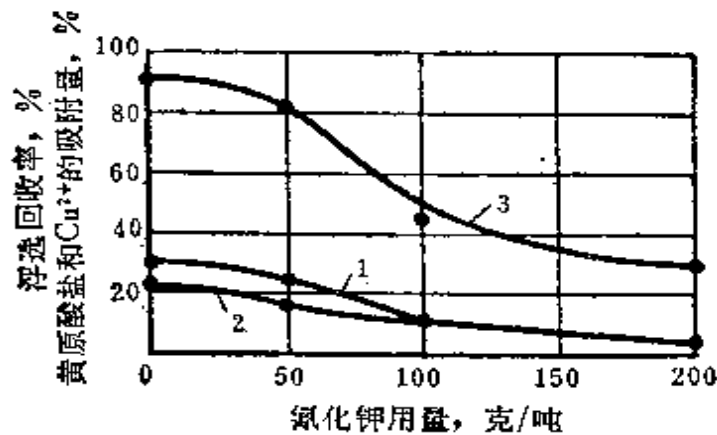
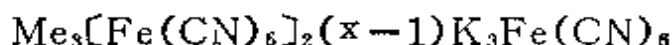


图 22 乙基黄原酸盐和铜离子在闪锌矿上的吸附量 (以占单分子层的百分数表示) 以及闪锌矿的浮选回收率  
1—乙基黄原酸盐吸附量；2—铜离子吸附量；3—闪锌矿浮选回收率



如，它涉及活性比铜离子低得多的锌离子的交换吸附。这些过程与溶液pH值有着密切的关系，因为pH值决定着溶液中各类离子之间的比例。铁氰化物和亚铁氰化物的作用更要复杂些。它们能与重金属离子作用，生成形如



的难溶性化合物。

聚磷酸盐对品格中含有钙离子的矿物或被钙离子活化过的矿物的影响是这种作用类型中的第二个例子。我们以六偏磷酸钠为例来分析聚磷酸盐对含钙矿物的作用。这种药剂在实践中被叫做六聚偏磷酸钠，其实它是玻璃状的偏磷酸钠，亦即多聚合物。

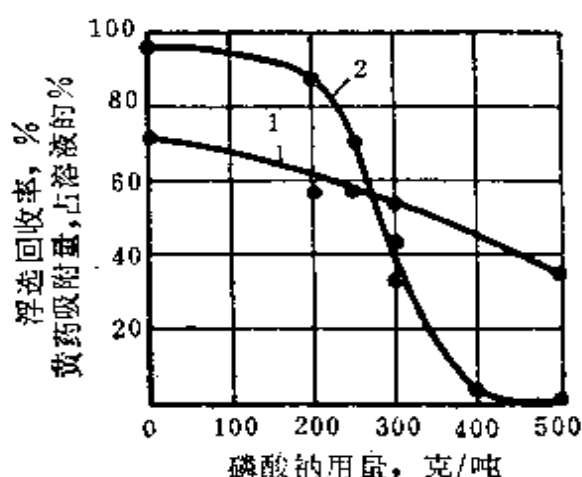


图 23 磷酸钠对乙基黄药（50 克/吨）吸附量和方铅矿浮选（松油20克/吨）的影响

1—乙基黄药吸附量；2—方铅矿回收率

磷酸盐近来颇受研究者的注意。已证实用磷酸钠处理方铅矿时，示踪磷酸盐能强烈地吸附在矿物表面上〔23〕，并得出了磷酸盐因能使矿物表面亲水而具有抑制作用的结论。图23是磷酸盐对方铅矿吸附乙基黄药以及方铅矿浮选回收率的影响。浮选资料也证实了关于磷酸盐作用的这一观点。有时候也有人将这一观点应用于六偏磷酸钠〔101〕。六偏磷酸钠水解时形成的少量磷

酸钠能够被矿粒所吸附。不过玻璃状偏磷酸钠的基本作用则是络合作用，即与多价阳离子形成稳定的可溶性络合物。这一事实曾为A.K.李夫希兹所发现〔90〕。

在用六偏磷酸钠处理萤石和方解石的悬浮液时，绝大部分六偏磷酸钠都以可溶性络合物或胶体化合物的形态留在溶液中（图24）〔209〕。

在六偏磷酸钠用量为250克/吨和500克/吨时，方解石受到抑制。随着pH值的提高，即当磷酸盐的水解削弱的时候，抑制作

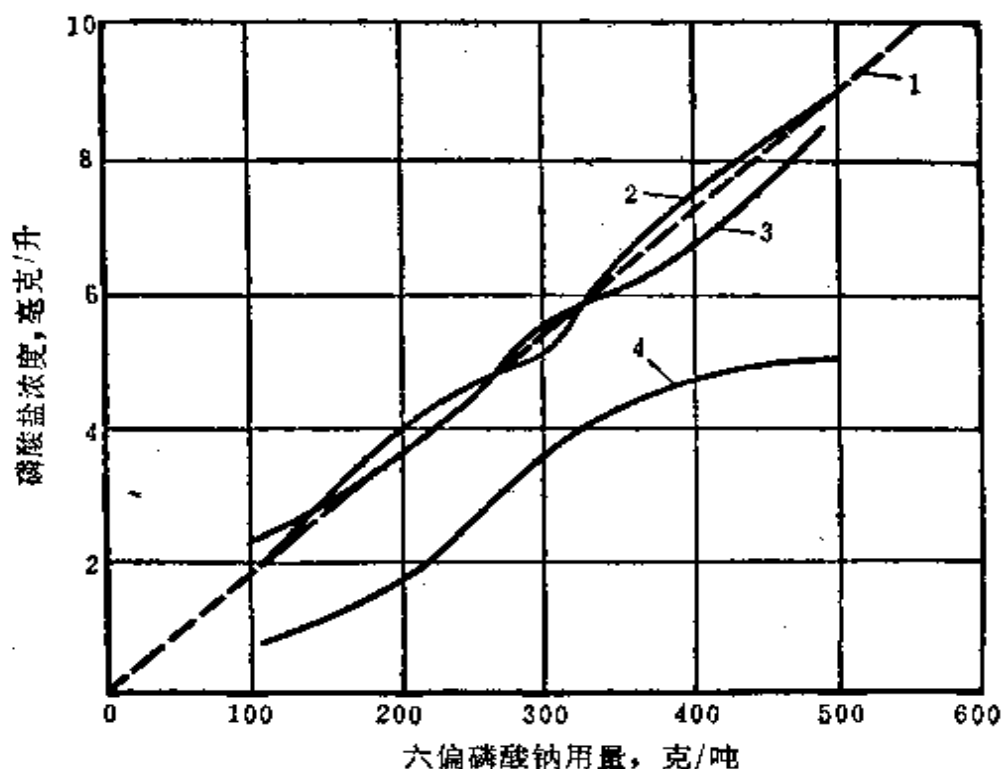


图 24 在不同情况下六偏磷酸钠在溶液中的含量

1—六偏磷酸钠初始溶液；2—用六偏磷酸钠处理萤石后的倾析液和滤液；3—用六偏磷酸钠处理方解石后的倾析液；4—用六偏磷酸钠处理方解石后的滤液 (Эйгелес, Липпа)

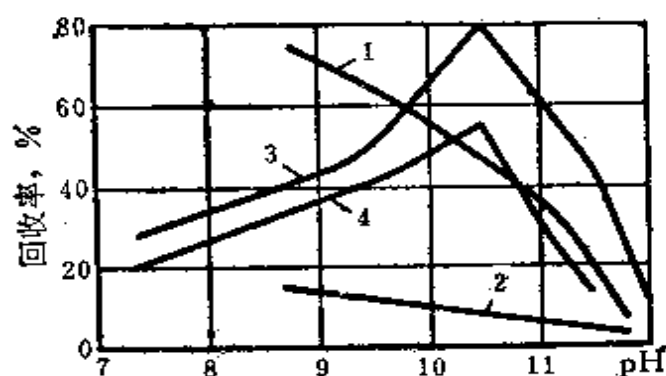


图 25 添加六偏磷酸钠从矿石中浮选方解石(曲线1, 2)和萤石(曲线3, 4)时，浮选回收率与pH值的关系六偏磷酸钠用量

1、3—250克/吨；2、4—500克/吨

用更强烈（图25）。溶解性较弱的含钙矿物——萤石的优先浮选可能是容易实现的。

具有络合作用的其他调整剂，如特立龙Б（Трилов Б）等，也具有抑制作用。但是它们的选择性较差。使油酸钙溶解，把粗的油酸钙胶粒转变为具有浮选活性的细分散的多价金属盐，是六偏磷酸钠作用的另一种形式。

聚磷酸盐的链越长，抑制作用越强：玻璃状偏磷酸钠>三聚磷酸钠>焦磷酸钠。水解作用会降低磷酸盐的抑制作用。

多价阳离子同阴离子捕收剂反应产物的浮选活性早已得到确认。许多研究者提出了种种假说来解释这一现象<sup>[23,101,127,190]</sup>。关于多价金属同阴离子捕收剂所生成的化合物的附着问题，已有实验数据可资说明。根据М.А.爱格列斯、В.С.伏尔文科娃（Волвенкова）、Е.Г.乌姆诺娃（Умнова）和И.В.胡基的资料，在这里列出用放射性测量法测得的十三酸铁在两种矿物上的吸附量（或粘附量）（按示踪 $\text{Fe}^{59}$ 计）。同时也列出了十三酸铁按矿物悬浮液各组成部分分配的情况（表9）。

**在悬浮液中十三酸铁在石英和绿柱石  
（粒度-0.1+0.044毫米）上的附着量（按 $\text{Fe}^{59}$ 计）  
及其按悬浮液各部分分配的情况**

**表 9**

悬浮液各部分	水 悬 浮 液		煤 油 悬 浮 液	
	石 英	绿 柱 石	石 英	绿 柱 石
矿 物	70.0	76.0	78.3	77.5
洗 涤 液	14.0	15.6	4.8	4.0
液 相	14.0	8.5	14.0	16.8
平衡偏差	2.0	-0.1	2.9	1.7

在水介质中的反应所产生的各种各样的产物中，多价金属阳离子同阴离子捕收剂的化合物对固相表面水化膜的物理性质有很大的影响。

许多研究者研究过阴离子捕收剂同多价金属阳离子的化合物在固体表面上附着的机理<sup>[101,127,129,190]</sup>，并提出了这些化合物

离解的产物（亦即捕收剂阴离子）附着的假说〔129〕。

И.Н.普拉克辛和А.А.巴爾斯基把附着过程同这些化合物的分子在固体表面上的吸附联系起来〔127〕。但也不能排除粘附的可能性，因为已查明这些化合物的浮选活性与它们的分散度有明显的依赖关系〔127,195〕。对浮选捕收剂盐类的附着过程还需要作进一步的研究。

## 第五节 作用于固相颗粒表面的其他过程

调整剂对固相表面还有其他的一些作用过程，这些过程是在表面的化学-吸附处理之前或之后进行的，并已在浮选实践中得到了应用。这些过程不外是化学、物理化学和物理过程三类。从矿物表面上清除增强表面亲水性的和阻止捕收剂附着的表膜，是调整剂的主要作用类型之一。这是第九种作用类型。可借助于化学或物理方法达到这种效果。增强矿物在水中的普通的溶解作用的化学方法就属于这种作用类型（见第一章）。哪怕在浓度极低的酸碱调整剂的作用下，溶解过程也会得到加强。络合调整剂-聚磷酸盐和氟化物也具有加强溶解过程的作用。溶解于水介质中的气体或从空气中溶解到水中去的气体（二氧化碳、氧）对固相的溶解也有一定作用。

调整剂能溶去固体颗粒表面上因次生成矿过程生成的表膜，也能溶去固体颗粒表面在矿石运输、贮存、磨矿和分级过程中同介质反应而形成的无浮选活性的区域。有可能并经常利用相反的过程——借助于难溶解层的形成或再生而削弱表面的溶解（如表面硫化）。

原矿或粗精矿的酸处理是最广泛使用的清洗矿物表面的方法。用酸从固体颗粒表面上溶去表膜，可恢复其正常的浮选活性。例如，先用草酸处理，然后用水洗涤，就可以从氧化后的黄铜矿表面上除去相当厚的（达300埃）褐铁矿表膜。用盐酸处理氧化的黄铁矿然后洗涤干净，也能恢复它的正常的浮选活性。对钛铁矿、刚玉、黑钨矿和其他一些稀有金属矿石进行酸处理也很

有效。用少量的硫酸处理，然后水洗至pH值为6，对钛铁矿的浮选有良好的作用<sup>[210]</sup>。它可改善阴离子捕收剂的附着和浮选过程，并且捕收剂用量比不用酸处理的要低。作者们认为这种效果与钛铁矿表面上疏松的含铁表膜的溶解有关。

用氢氟酸处理绿柱石<sup>[15]</sup>，能溶去其硅酸盐组分（二氧化硅和氧化铝），增加矿物表面上铍离子的密度。已证明，经过氢氟酸处理以后，油酸钠的吸附量和锂辉石、绿柱石以及长石的可浮性都有所改变。其结果是这三种硅酸盐对阴离子捕收剂的吸附量都降低，但浮选效果却不同：长石和锂辉石被抑制，绿柱石被活化。对绿柱石经氢氟酸处理后的溶液成分进行分析的结果表明<sup>[215]</sup>，SiO<sub>2</sub>极为明显地转入了溶液，其溶解量比BeO多10~15倍。还发现大量的铁从长石表面进入了溶液<sup>[23]</sup>。作者们认为<sup>[15,215]</sup>，氢氟酸的基本作用是选择性地溶解硅酸盐，从而降低表面的亲水性，同时在表面上形成铝和氟的络合物，使铝转变为阴离子：



虽然绿柱石对捕收剂的吸附量降低了（但仍旧比锂辉石和长石的吸附量大），但其表面水合作用的削弱仍使可浮性得到活化。氢氟酸对矿物的作用机理必须进一步研究。

调整剂对固体颗粒表面作用的第十种类型是用物理-化学方法除去粘附在矿物表面上的胶体颗粒和细分散矿泥。在水介质中，矿泥的粘附过程会引起有用矿物的抑制，该过程在泥质矿石中显得尤为强烈。引起矿泥颗粒粘附的力，同引起胶体多相凝聚力相似。B.B.捷里亚金<sup>[48,49]</sup>以及在其工作的基础上其他作者所发展起来的研究工作，阐明了多相分散体系凝结理论的基本原理。对早期提出的关于胶体体系的凝聚只能在 $\zeta$ -电位符号相反的情况下才可能发生的理论也阐述得更为准确。由于随着距离增大时分子间引力比离子间静电斥力减小得缓慢，因此在较远的距离上，离子斥力达到最小值时，分子间引力仍然存在，这就出现了在任意表面电位的情况下凝聚的可能性。

同时，在电解质的作用下凝聚时，电解质浓度和价数的乘积

保持定值： $nZ^{2.6\sim 3.5} = \text{常数}$ 。这里 $n$ ——浓度； $Z$ ——价数。在带相反电荷离子的作用下，凝聚速度加快。在有机离子的作用下将发生极为强烈的凝聚作用。

已形成的凝聚体系的解体和粘合在一起的不同矿物颗粒的分离，对于有效的浮选具有特别重要的意义。这不排除相近组分颗粒的选择性絮凝。恰恰相反，选择性絮凝可以促进浮选强度和选择性的提高，达到较粗的颗粒浮选的效果<sup>[147]</sup>。

解体作用可以通过各种途径——对体系施加物理-化学作用或物理-机械作用来实现。实际上有许多药剂作为矿石悬浮液的稳定剂在浮选中使用，而稳定作用只不过是它们对分散固相的作用形式之一。用得最多的是水玻璃、聚合磷酸盐、硫化钠、苛性钠、苏打和一系列的有机调整剂。

尽管进行了大量的研究工作，但是关于药剂对矿物悬浮液的稳定作用机理仍然没有研究清楚。这一机理与离子或胶粒的吸附有关。表面活性物质（也可以看作调整剂）对矿浆反应产物的分散作用，首先是对捕收剂和多价阳离子生成的化合物的分散作用，具有重大意义。在著作<sup>[127]</sup>和其他一些著作中已经证实，表面活性物质对于提高油酸皂或其他高级脂肪酸皂溶液的分散性有明显的作。这对矿石的可浮性影响很大<sup>[94,95]</sup>。

在浮选体系的实际条件下，除了上面提到的因素外，还必须考虑到流体动力学因素的影响，例如水介质的紊流运动、温度以及多种多样的分散相和分散介质的密度差等的影响。加到矿物悬浮液的水介质中的调整剂和难免离子都会引起分散相双电层扩散层的压缩，并引起离子同双电层以及同固相表面的作用。在浮选中，电解质的浓度通常是很低的，在这种浓度下，双电层的厚度很少有减少到它的临界值以下的情况。

离子交换（加上被吸附的粗大分子和胶粒的保护作用）具有决定性的意义。离子的浓度越低、价数越低、水化程度越高、固相颗粒的动电位越大，则排斥能越大。调整剂的稳定作用尽管对于浮选来说意义不大，但是对于研究调整剂对固相表面的作用来

### 第三章 调整剂对气泡和泡沫层的作用

#### 第一节 调整剂对气泡的分散性 和起泡强度的影响

调整剂（碱、酸和盐）对气泡分散性和起泡强度的影响是众所周知的，在文献中早有记述<sup>[32]</sup>。近年来又发现它还强烈地影响气泡对固体颗粒的吸引力。

气泡的水-气界面同浮选体系的整个液体介质处于动平衡状态。在纯水的表面上，平衡状态的建立极为迅速，在0.005秒钟内，表面张力（或表面能）即可达到平衡值。但是在成分复杂的浮选体系中，特别是在含有胶体分散颗粒的体系中，介质同表面相互作用的过程则是长时间进行的。现以十三酸钠的碱性溶液来说明这个问题<sup>[195]</sup>。实验表明，即使在这样一个并不复杂的体系中，经过两小时以后，平衡还没有建立起来。此外，对于气泡来说，还必须考虑到它的复杂而多变的曲面的影响。

许多研究者都指出过电解质调整剂对起泡过程的影响<sup>[101, 190]</sup>。但是，在无机电解质溶液中，即使不存在有机物质，也能形成稳定的泡沫<sup>[175]</sup>。已证明，介质pH值会强烈地影响起泡作用的稳定性。用醇做起泡剂时，哪怕添加少量的多价金属（铜、铁）盐，也会降低泡沫的稳定性。这一过程实质上是由介质pH值决定的。在成分更复杂的浮选悬浮液的水溶液中，同样发现调整剂对气泡的分散性和稳定性有影响。例如，根据C.И.米特罗法诺夫的资料，重金属黄原酸盐会使气泡的直径急剧地增大。

如果在含硫酸铜（20毫克/升 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）和苛性钠（6毫克/升）的溶液中加入硫化钠或氰化钠，就会看到由松油所造成的泡沫层的厚度急速下降（松油耗量11毫克/升）。在浮选铜-锌矿石时，添加硫酸铜和黄药后，有时会看到锌浮选回路起泡作用减

弱。要在添加石灰后才能得到恢复。

А.К.李夫希兹和С.В.杜津科夫 (Луценков)的研究证明, 在比较接近实际浮选体系的条件下, 调整剂的作用形式是多样的<sup>[119]</sup>。他们证明, 在添加黄药的时候, 三相泡沫的稳定性最初是增强, 随后便急剧地减弱以至最后泡沫层破灭。消泡作用是由于在水介质中形成的捕收剂的难溶化合物所引起的。

М.А.爱格列斯的研究证明<sup>[190]</sup>, 在添加油酸和松油的同时, 向萤石悬浮液添加60毫克/升的工业水玻璃, 可使泡沫的寿命由45秒增加到480秒。水玻璃用量增加到160毫克/升泡沫稳定性继续增加, 随后泡沫寿命又开始缩短。

关于调整剂及其在溶液中反应的产物对气泡表面作用的机理, 还研究得不够。有关表面活性物质及其反应产物附着过程的机理, 已有人作了充分的论证。但在没有表面活性物质存在的条件下, 无机电解质及其在水介质中反应的产物对液-气界面的作用, 只是在最近几年来才开始进行研究的。

## 第二节 矿浆中反应的胶体和细分散 产物对气泡表面的作用

近年来, 人们对于水-气界面上发生的过程给予了更多的注意。已确认: 一系列的现象对气泡的矿化和整个浮选过程都有重大影响<sup>[200, 201, 202]</sup>。

在水溶液中, 电解质调整剂在液-气界面上基本上是负吸附, 但这个结论经常无根据地被推广到其液相具有复杂的离子、分子和胶体分散成分的浮选矿浆中的液-气界面上去。С.Г.莫克鲁申 (Мокрушин) 及其同事关于在液-气界面上形成胶体氢氧化铁层或氢氧化铝层的著作<sup>[104, 105]</sup>使我们不得不详细研究这一过程在浮选条件下发生的可能性和它的效果。何况这些胶体氢氧化物层的形成过程本身是很复杂的<sup>[105]</sup>。

М.А.爱格列斯和М.Л.沃洛娃首先对最简单的矿物-蒸馏水体系进行了研究<sup>[196, 197]</sup>, 在没有捕收剂的情况下, 微量矿物及其



杂质溶解于水相中时会急剧地改变矿粒向气泡附着的时间。随着气泡寿命的延长，磷灰石颗粒向气泡附着的感应时间可缩短三个数量级（图26）。在延长悬浮液寿命的时候，也就是当溶解物质的浓度增大的时候，附着感应时间一开始是缩短，但随即又延长（见图26曲线3~5）。这样，矿粒向气泡附着的时间（气泡寿命）曲线就出现一个最低点。人们很难接受：对于在水介质中（无气泡）浸泡了两昼夜或更长时间的磷灰石来说，在引进了气泡后的10~15分钟之内，固体表面性质竟会有这样的变化——附着感应时间缩短一个数量级（图26曲线3），而在随后的15分钟内又急剧地增加（曲线4）。这里，我们必须推想：被引进悬浮液的气泡表面，由于向着与溶液达成动态平衡状态过渡，其性质会发生迅速的变化。

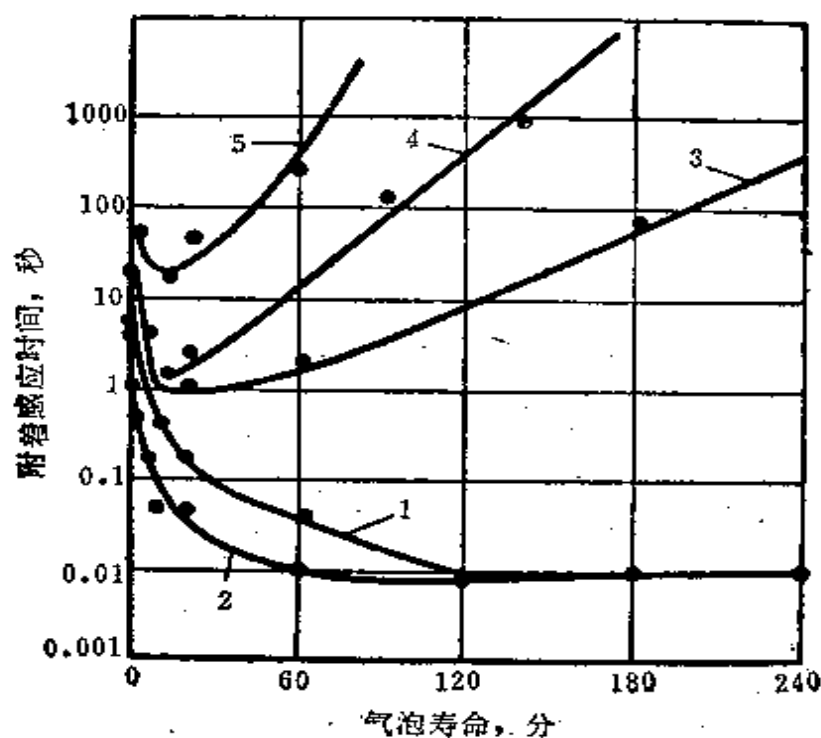


图 26 在悬浮液寿命不同的情况下，气泡寿命对它向磷灰石（ $-0.21 \sim 0.17$ 毫米）附着的感应时间的影响  
悬浮液寿命：

1—3小时；2—24小时；3—48小时；4—52小时；5—72小时

这个设想对于水平的液-气界面，已通过高灵敏度的放射活性直接测量法用实验加以证实。图27表明了，在固定的苛性钠浓度下 ( $3.7 \times 10^{-3}$  克分子/升)<sup>①</sup>，钙在溶液表面上的吸附量随氯化钙初始浓度变化的情况。可以看出，在10分钟内，碱性溶液表面层中的  $\text{Ca}^{45}$  的数量由  $3.5 \times 10^{-10}$  克分子/厘米<sup>2</sup> 增至  $550 \times 10^{-10}$  克分子/厘米<sup>2</sup>。

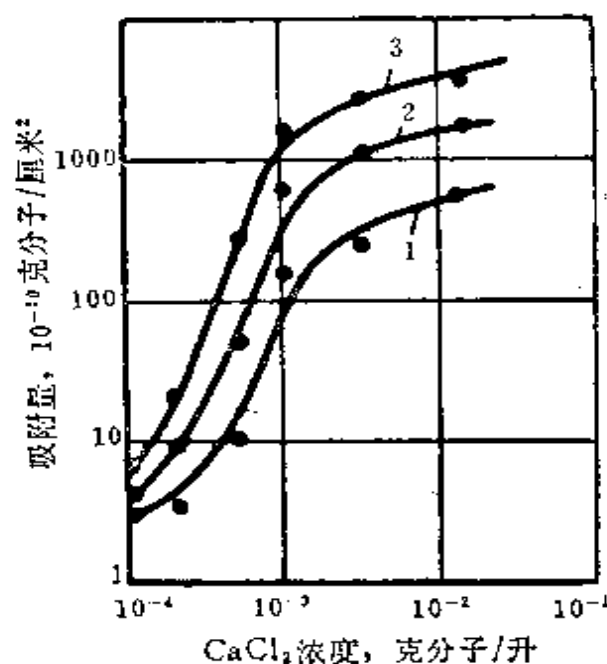


图 27 在氯化钙 (含  $\text{Ca}^{45}$ ) 和苛性钠 ( $3.7 \times 10^{-3}$  克分子/升) 溶液-空气界面上  $\text{Ca}^{45}$  化合物的吸附量  
1—经过10分钟；2—30分钟；3—60分钟  
(Эйгелес, Волева, Волвенкова, Умнова)

若按钙离子计算，表面上吸附的钙离子数量，相当于由不到一层增加到十五层。若时间继续延长，钙的数量可达到  $4000 \times 10^{-10}$  克分子/厘米<sup>2</sup>，约等于100层钙离子。所形成的表膜具有逐层排列的特点，并显然可以用胶粒在表面上的附着来加以解释[195]。

M. A. 爱格列斯和 M. Л. 沃洛娃查明，在盛溶液的小槽震动后，表膜很快就能复原。小槽越深，亦即溶液的体积越大，表面上附着的钙就越多。他们还查明了在  $\text{CaCl}_2$  浓度不变的情况下，溶液-空气表面上钙的数量与苛性钠浓度的关系。

在达到平衡以后，视苛性钠和氯化钙原始浓度的不同，吸附在溶液-空气表面上的钙可占加入量的3.1%至57.2%。在固定苛性钠的用量 ( $3.7 \times 10^{-3}$  克分子/升) 而改变氯化钙用量的情况下，也获得了同样的结果。在达到平衡以后，从试验溶液的内部

① 图27的文字说明中，苛性钠浓度原文为  $3.7 \times 10^{-4}$  克分子/升，疑为  $3.7 \times 10^{-3}$  之误。——译者注

吸一部分到另一个小槽子中进行测定，发现在溶液内部只含有所加入的放射性钙的很少的一部分（10~15%）。其余的一部分钙则在小槽底部找到，并算出它们的数量。各部分钙（吸附在溶液-空气界面上的、在溶液内部的以及含在沉淀中的）的平衡情况检查结果，合起来与所加入的钙量相吻合（偏差不大于2%）。有趣的是，还发现当苛性钠浓度增高时，溶液-空气表面上所吸附的钙减少。钙化合物沉积到沉淀中去了。

对氯化钙-苏打和氯化钙-草酸钠的水溶液进行试验也得到了类似的结果。只是在溶液-空气表面上形成钙的表膜所必须的盐的浓度要低得多〔195〕。

对氯化钙和草酸钠溶液的光密度也进行了研究。实验资料表明，在一定的时间范围内，光密度的提高和胶体颗粒的形成是吻合的。随后，由于颗粒变粗和生成沉淀，光密度下降。这些资料同钙在溶液表面上的附着是一致的〔202〕。

钙的表膜（可达多层覆盖）在溶液-空气表面上的形成，可以认为已经得到充分证明。在表面上具有多层结构的表膜之所以形成，可能有两种机理：一是先在溶液中形成胶体颗粒，然后再被吸附到溶液-空气表面上去；二是表面吸附层的胶态化作用。由于碱性介质中带负电荷的溶液-空气表面对钙离子的静电吸力而使表面层不断加厚，导致胶态化作用的发生。

当 $\text{Ca}^{2+}$ 离子和 $\text{OH}^-$ 离子在溶液中反应的时候，必须超过 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积（更确切地说，是超过这些离子的活度积），才能生成不溶性产物。在25°C时，溶度积等于 $6 \times 10^{-6}$ 。M.A.爱格列斯和M.П.沃洛娃进行的相应计算表明，即使是在表面上所形成的表膜具有最大密度的时候（ $\text{CaCl}_2$ 浓度 $2.76 \times 10^{-6}$ 克分子/升， $\text{NaOH}$ 浓度 $1.4 \times 10^{-2}$ 克分子/升），也仍然达不到 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的溶度积。在计算时，曾考虑到溶液的离子强度，但即使这样，活度积仍比必须的值低几个数量级。

M.A.爱格列斯和M.П.沃洛娃还探讨了在被研究的溶液中生成不溶性化合物的另一种方案。在一级工业纯苛性钠中含有2%

的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 。 $\text{CaCO}_3$ 的活度积等于 $4.8 \times 10^{-9}$ 。如果考虑到再从空气中吸附和溶解二氧化碳，那么， $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子的活度积就与 $\text{CaCO}_3$ 的溶度积具有了同一个数量级。

另外，正如实验资料所表明的那样，当苛性钠和混入的苏打的浓度很低时，亦即达不到 $\text{CaCO}_3$ 的溶度积的时候，钙化合物已经开始在溶液-空气界面上形成表膜了。这个问题必须进一步研究。很有可能的是，随着二氧化碳的不断消耗（在苏打浓度高的区域同钙发生反应），从空气中溶解的二氧化碳起着决定性的作用。

利用具有放射活性的钙和含有放射性碳（ $\text{C}^{14}$ ）的草酸钠研究了表膜在溶液-空气表面上的吸附

能够形成难溶性化合物的阳离子和阴离子也被吸附在溶液-空气表面上，而从被吸附的化合物的数量来看，可以证明吸附是多层的，亦即在表面上形成的是胶体膜（图28）。氯化钙和苛性钠稀溶液表面的显微镜观察也证实了在水面上形成胶体化合物。

C.Γ.莫克鲁申提出了关于胶体在溶液-空气界面上附着的原则

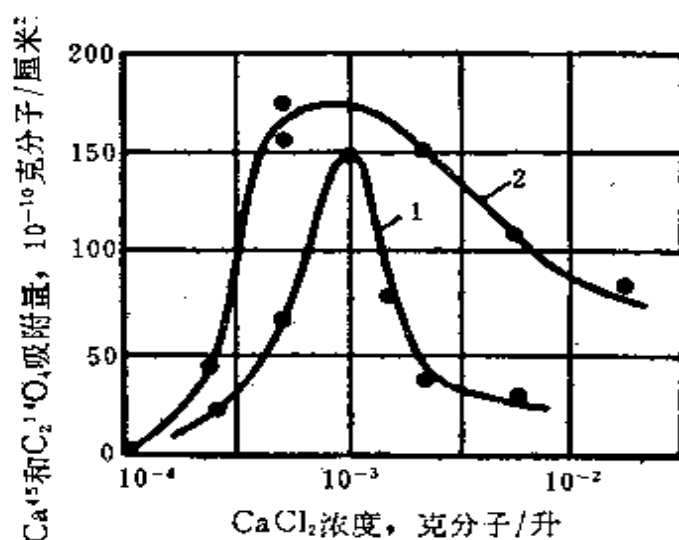


图 28 在30分钟内，在不同浓度的氯化钙（ $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ ）和草酸钠（ $\text{Na}_2\text{C}_2^{14}\text{O}_4$ ）（ $5.3 \times 10^{-4}$ 克分子/升）溶液中 $\text{Ca}^{45}$

和 $\text{C}^{14}$ 在溶液-空气表面上的吸附量

1— $\text{Ca}^{45}$ 的吸附量；2— $\text{C}_2^{14}\text{O}_4$ 的吸附量

(Эйгелес, Волова, Волвенков, Умнов)

理[104,105]。但是在作者的研究中，应用了浓度极低（这是浮选体系的特点）的电解质，胶体也不是加进去的，而是在所研究的溶液中生成的。

值得注意的是，随着溶液浓度的提高和搅拌时间的延长，所形成的表膜的数量相应减少。

即使是最简单的浮选体系与所研究的溶液相比，也有两个不同的特点：液相-气泡表面的不断变动和固相悬浮体的存在。

M. A. 爱格列斯和M. Л. 沃洛娃首先研究了分散固相的影响。他们发现，在液相为含 $\text{CaCl}_2$ 和 $\text{NaOH}$ 的稀溶液的石英悬浮液中，几分钟之内就在溶液-空气界面上形成了钙化合物的表膜[199]，更重要的是，伴随着表膜的生成，石英颗粒向静止的气泡附着的时间急剧缩短。这意味着浮选得到了活化。

在实际的浮选条件下，气泡在不断运动着，并且只在最初的几秒钟内存在于悬浮液中。最重要的是确定这段时间对于胶体颗粒在运动着的气泡表面上附着是否足够。M. Л. 沃洛娃和M. A. 爱格列斯研究了在与浮选条件相近的动力学条件下形成表膜的可能性。实验是用带有多孔底板的圆筒（Иллотт过滤器）进行的。透过多孔底板，在40毫米汞柱的过剩压力下，以每秒10毫升的速度吹入空气，共吹10分钟。在气泡破灭以后测定悬浮液表面上放射性钙的数量，并

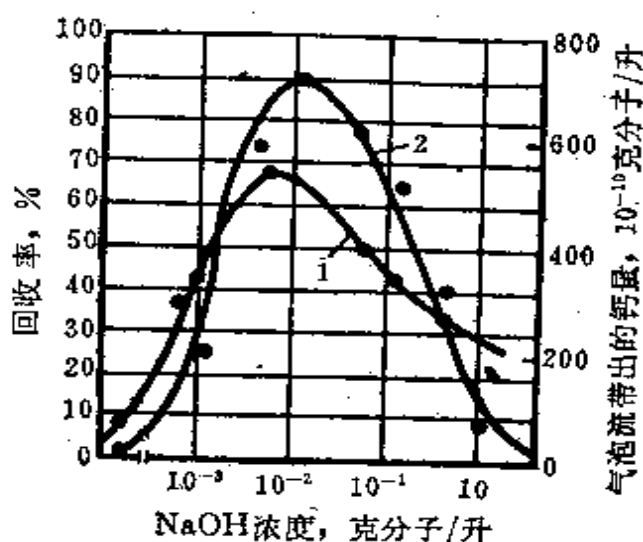


图 29 ① 在  $\text{CaCl}_2$  浓度不变的溶液中  $\text{NaOH}$  的浓度对石英浮选和气泡流带出的钙的数量的影响

( $\text{CaCl}_2$ — $6 \times 10^{-4}$  克分子/升；

Ol Na— $1.7 \times 10^{-5}$  克分子/升)

1—石英浮选回收率；

2—气泡流带出的钙的数量

①在图29中，右边的纵坐标原文为“空气耗量”，但据该图的文字说明，应为“气泡流带出的钙量”。——译者注

与标准样进行对比。M.П.沃洛娃和M.A.爱格列斯获得的实验结果证明，在苛性钠的一定的浓度下，空气泡能带出大量的钙化合物。当提高苛性钠的浓度时，含钙化合物表膜逐渐减少以至不再形成（图29）。

根据上述的试验结果以及用氯化钙-苛性钠、氯化钙-苏打或氯化钙-草酸钠溶液所得到的类似资料，我们可以肯定：当溶液中存在两种能生成难溶化合物的电解质时，就会在溶液-空气界面上生成表膜（稀疏的或致密的）。当电解质的浓度足以超过所生成化合物的溶度积时，这些表膜就在电解质溶液中形成。表膜的形成过程开始于一瞬间，然后持续很久。表膜的形成速度取决于电解质的浓度和溶液的总容积。表膜的成分与所形成化合物的化学计算成分略有差别。形成表膜时，开始是伴随着浮选的活化，当表膜厚度进一步增加时，又引起浮选的抑制。空气泡在浮选矿浆中存在的动力学条件，不改变胶体化合物表膜在气相表面上形成的特征。此时，钙在气泡表面上附着的结果同在碱性介质中被钙活化过的石英的浮选结果十分吻合。对方解石和磷灰石也获得了同样的结果。M.A.爱格列斯和M.П.沃洛娃得出了有关草酸钠对方解石浮选的影响的资料<sup>[202]</sup>（表10）。

草酸钠对方解石浮选的影响

表 10

Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 浓度, $\times 10^{-3}$ 克分子/升	回 收 率 , %	
	油酸钠 $9.4 \times 10^{-3}$ 克分子/升	油酸钠 $1.64 \times 10^{-3}$ 克分子/升
0	22.5	50.3
0.5	49.0	56.1
1.3	49.5	92.0
2.6	35.0	97.0
5.0	9.0	70.0
10.0	—	21.5

在研究过程中，必须弄清：在气泡表面上形成表膜是否真正有助于矿粒的浮选，而这种活化作用的机理又是什么。

在浮选时，矿浆中捕收剂也会同矿浆中的离子发生化学作

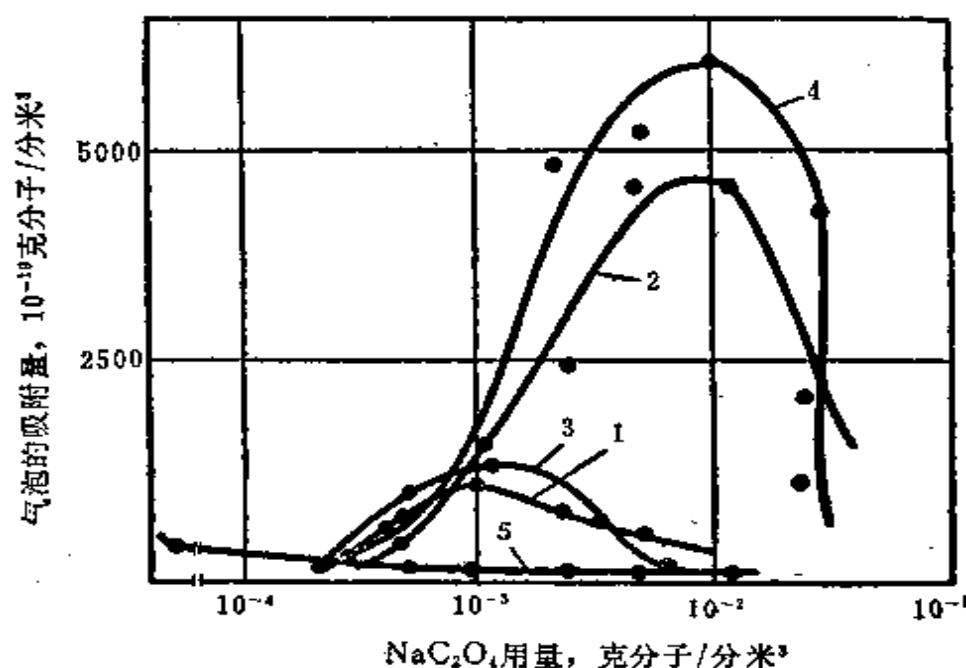


图 30 在 $\text{CaCl}_2$ 溶液中,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用量对 Ca (曲线1、2)、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  (曲线3、4) 和油酸钠 (曲线5) 在气泡流上附着量的影响 ( $\text{CaCl}_2$ 浓度 $6 \times 10^{-5}$ 克分子/升)  
1、3—不加油酸钠; 2、4—加油酸钠 ( $1 \times 10^{-5}$ 克分子/升); 5—气泡带出的油酸钠量

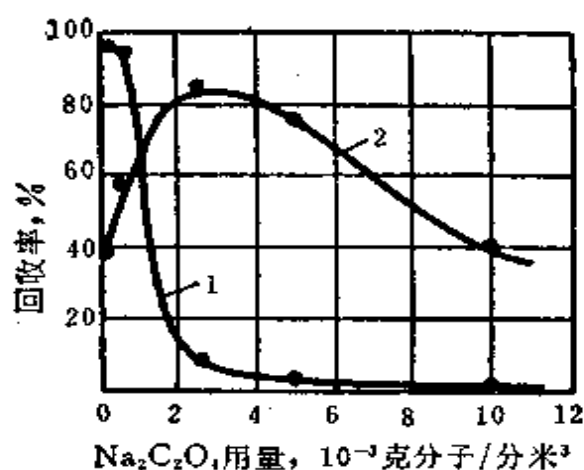


图 31  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 用量对方解石和石英浮选的影响 ( $\text{NaOH}$ — $1.4 \times 10^{-3}$ 克分子/升;  $\text{CaCl}_2$ — $6 \times 10^{-4}$ 克分子/升; 油酸钠— $6 \times 10^{-5}$ 克分子/升)  
1—石英; 2—方解石

种微区的存在是一个能够活化浮选粘着的有利因素。

分析了试验资料和理论资料以后，就可以提出有关浮选过程中粘着在气泡上的胶体颗粒的作用机理的假说〔200〕。采用 A.H. 弗鲁姆金模型为依据，在该模型中，附着以后气泡和固体之间仍然残留着很薄的液膜。从热力学观点出发，我们可以认为，胶体颗粒在气泡上的存在，使得中间液膜简单地、机械地、局部地变薄，一直达到热力学不稳定厚度，由于缺口逐渐增大，中间液膜就在这一点破裂。

但是，在考虑气泡上的胶体颗粒对粘着过程的作用机理时，粘着过程的动力学理论是更为重要的。现在研究一下，当附着在气泡表面上的胶体颗粒的厚度比气泡和固体颗粒之间的残存水膜要小时的情况。此时，胶体颗粒不改变气泡-固体颗粒复合体的总模型。然而将对粘着过程产生两种重大作用。

第一种作用就是使气泡和矿粒之间的色散引力局部地增大。引力值的大小决定于在相互作用的物体的接触部位上所有分子或原子的作用之和。在两个物体中，只有最靠近接触面、深度为1000埃数量级的表面层中原子间的相互作用才具有实际意义。对于远离接触面的那些原子来说，除距离远外，与由一个原子向另一个原子的电场转移的时间有关的滞后现象和引力的急剧降低，均具有决定性的意义。

气泡表面胶体颗粒的厚度为20~30埃。两个薄片之间的引力势为：

$$Q_s = \frac{\pi q \lambda}{48 d^2}$$

式中  $q$  ——薄片上1厘米<sup>3</sup>体积中的原子数；

$\lambda$  ——与原子极化性能有关的牛顿原子参数；

$d$  ——两块薄片间距离的一半。

在胶体颗粒附着的气泡微区上，胶体颗粒的固体原子（在固体总厚度20~30埃上）和气体分子（在深度970~980埃内）参与了色散引力的作用。在这个微区上，由于胶体颗粒的密度要高三



个数量级，故引力势将高一至二个数量级。引力的这种局部的急剧增大，将使引力更快地达到使水膜破裂所需要的数值。

第二种作用与气泡在其同矿粒接触的区域内的变形有关。可以假设，胶体颗粒或矿粒在薄膜上的存在，将会引起把液体带到低压微区（气泡凹微区）的转移效应。这种作用能大大加速水膜变薄。

气泡上的碳酸钙和草酸钙胶体薄膜对矿粒向气泡附着感应时间和浮选的影响如图26、29和31所示。这些资料和其他一些资料〔196,197,200,202〕都证明了，矿浆中反应的胶体产物的附着对气泡和固体矿粒的表面状态和性质以及矿粒向气泡附着和浮选过程均有很大影响。石英悬浮液与氯化钙和氢氧化钠溶液搅拌时间对矿粒向气泡附着过程的影响如图32所示。

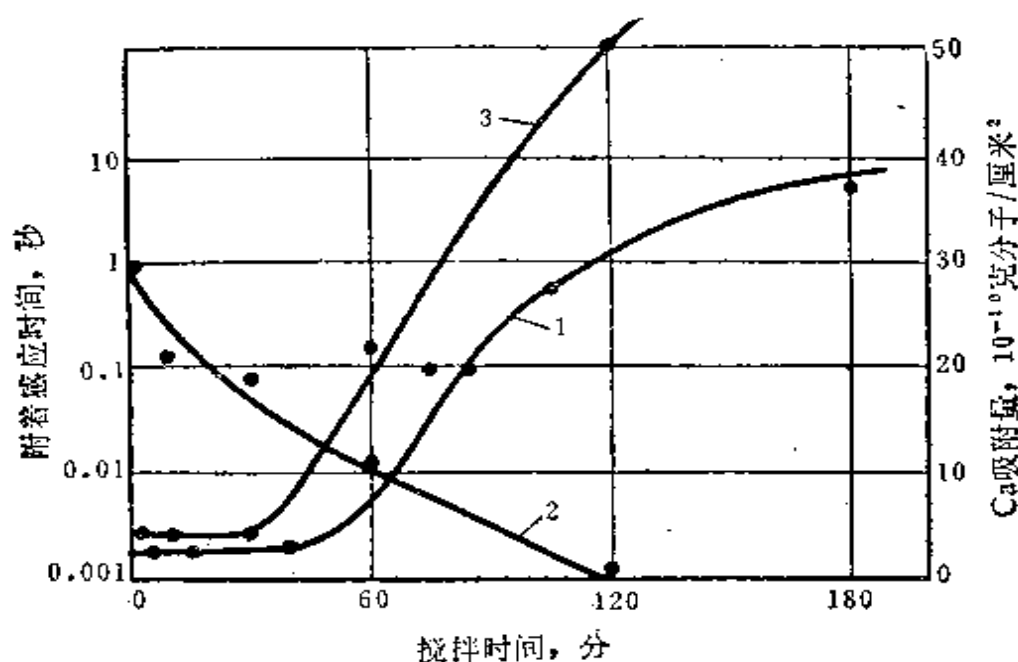


图 32 石英悬浮液搅拌时间对石英粘着感应时间、钙在溶液—空气界面上的吸附量和在石英表面上吸附量的影响  
(气泡寿命10分钟，溶液—空气表面寿命10分钟， $\text{NaOH}—4 \times 10^{-3}$ 克分子/升， $\text{CaCl}_2—6 \times 10^{-4}$ 克分子/升)  
1—石英附着感应时间；2—钙在溶液—空气界面上的吸附量；3—钙在石英表面上的吸附量

延长难溶化合物形成和长大过程的时间，对反应产物在相界面上的分布和浮选基本行为都有影响。试验资料表明，此时反应产物的分散度将会改变——它们的粒度增大，并停止向气泡表面附着。也可能出现另外一种情况，即固着在气泡表面上的少量较大的胶体颗粒的粒度超过了水膜厚度，这时胶体颗粒将机械地阻碍矿粒向气泡接近，从而妨碍浮选。还可能有第三种情况发生，即在液相中有大量捕收剂存在时，在气泡表面上将会形成致密的胶体（或矿泥）层，从而妨碍矿粒的浮选。

虽然难溶性产物的形成和长大过程取决于很多因素，但是它们对浮选效率有很大的意义。在找到了控制胶体产物在气泡上附着的方法，也就是找到了控制矿浆中难溶性反应产物的长大速度的方法以后，人们就有可能地利用这些过程。

### 第三节 调整颗粒（矿浆中反应产物）在 气泡上附着的方法和活化气泡的途径

在解决控制矿浆中胶体反应产物的长大速度这一课题时，M. A. 爱格列斯和M. И. 沃洛娃的出发点是，通过添加药剂的办法有可能影响这一过程。他们曾尝试着用有机稳定剂和表面活性物质来得到所希望的结果。他们试验过用醇、烷基硫酸盐、烷基芳基磺酸盐、羟乙基化烷基酚等作为所形成的胶体分散体系的稳定剂。研究表明，上述物质中的某些物质，无论是离子型的还是非离子型的，添加到矿石悬浮液中，均可改变液相中反应产物长大的速度。磺烷油对石英悬浮液液相光密度变化的影响如图33所示。不用调整剂时，氯化钙（ $\text{CaCl}_2$ ）、苏打（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）和氢氧化钠（ $\text{NaOH}$ ）反应产物的粒度以较大的速度增长。向悬浮液添加磺烷油后，使反应的胶体产物的长大急剧地变慢，以至停止，因而使得反应的胶体产物在气泡上的附着量增加，并使得反应产物在石英上的沉淀量大大减少〔200〕。虽然在该条件下磺烷油本身并不能浮选石英，但却可活化油酸钠对石英的浮选〔200〕。磺烷油可能与烷基硫酸盐类似〔127〕，不仅胶溶油酸钠溶液，而且使碳酸钙

胶体颗粒的长大速度变慢。大部分胶体颗粒在悬浮液中呈细分散状态，并且可附着在气泡上，从而活化浮选。接触仪测量表明，加在含钙、苏打或草酸盐溶液中的稳定剂，在不同程度地加速矿物向气泡的附着速度方面，也同样具有活化作用。

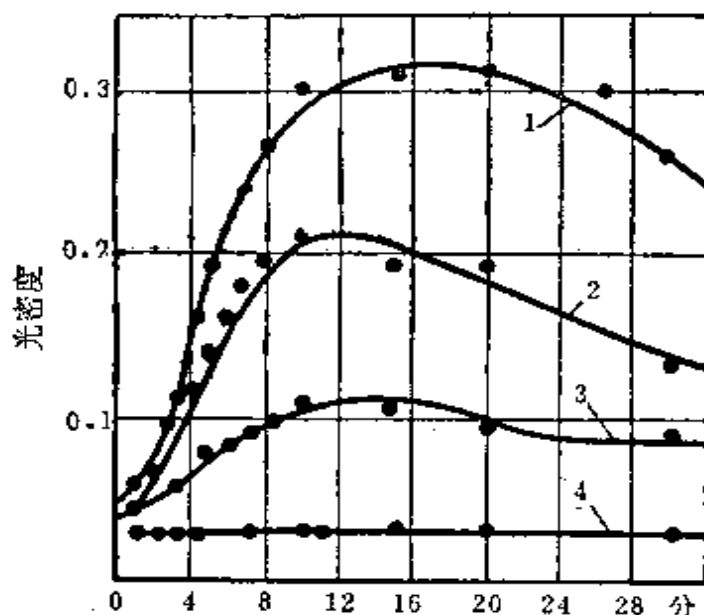


图 33 磺烷油对含  $\text{NaOH} 4 \times 10^{-3}$  克分子/升、 $\text{CaCl}_2 6 \times 10^{-4}$  克分子/升、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 9.3 \times 10^{-3}$  克分子/升、油酸钠  $1.19 \times 10^{-5}$  克分子/升的石英悬浮液液相光密度变化的影响  
1—没有磺烷油；2—28毫克/升磺烷油；3—56毫克/升磺烷油；  
4—140毫克/升磺烷油

应用分散剂来减缓矿浆中难溶性反应产物的长大过程，是强化浮选的途径之一。该法曾在石英-氯化钙-氢氧化钠-苏打体系中试验过，并在另外一些体系中得到了证实。该法也曾为几个矿浆试验所证实。

作为一个实例，试看从含6.5%  $\text{CaF}_2$  和15~18%  $\text{CaCO}_3$  的贫的难选萤石-碳酸盐-硅酸盐矿石中浮选萤石的情况。主要造岩矿物有云母、石英和粘土。矿石的最大特点是破碎程度高，铁化程度高，矿物嵌布粒度细。获得浮选精矿的流程包括：原矿磨至-0.15毫米，脱去-0.02毫米细泥，萤石粗选和精选，获得合格精矿。脱泥时矿泥产率为18.2%，此时大部分粘土已除去。矿泥

含2.6%CaF<sub>2</sub>，对原矿的损失率为7%。萤石粗选时，添加300克/吨浓度为1%的油酸乳浊液和700克/吨水玻璃<sup>[133]</sup>。

除萤石外，还有部分碳酸盐也浮起，粗精矿中碳酸盐含量为50%。硅酸钠用量增大或捕收剂用量降低都将抑制这两种矿物。在其他条件相同时，进行了添加ΠC100克/吨（苏联去污粉）和减少捕收剂的重复试验。选矿指标如表11所示<sup>[202]</sup>。用其他矿石（非硫化矿石和硫化矿石）也获得了同样好的效果。在这种条件下，捕收剂用量降低并提高了浮选的选择性。

气泡活性对浮选指标的影响

表 11

矿 石	作 业	产 品	有用组分 含 量 %	回收率 %	作 业 药 剂 制 度
萤石矿	粗 选	萤 石 粗精矿	38.9	86.1	硅酸钠700克/吨 油酸300克/吨
	粗 选	萤 石 粗精矿	72.8	88.2	磨矿中加ΠC100克/吨 硅酸钠700克/吨 油酸100克/吨
铜 矿	粗选和 一次精选	铜精矿	27.66	65.9	Na <sub>2</sub> S15克/吨 丁基黄药15克/吨 <sup>①</sup> ，松油40克/吨
	粗选和 一次精选	铜精矿	31.9	79.3	ΠC10~70克/吨 Na <sub>2</sub> S15克/吨，丁基黄药 15 克/吨 松油40克/吨

① 黄药用量有意降低。

调节矿浆中反应产物分散度的方法还需要作进一步的研究，并且应该用矿石进行试验，以便明确地定出药剂制度，并在实践中广泛地应用。应该用新鲜的生产矿浆进行试验和研究，因为这种矿浆的离子-胶体成分与实验室矿浆中的离子-胶体成分有很大的差异。

## 第四章 调整剂对浮选基本行为及其动力学的影响

### 第一节 浮选基本行为中的调整剂

各种浮选过程都是一系列连贯的阶段的总和。

1. 由分散的固相和水介质（很少为其它液相）所组成的体系的形成。这种体系一般是在破碎和湿磨中产生。在发生化学反应时，也可在水溶液中形成固相。有时它也可以是选矿、冶金和化工企业污水中的反应产物。

2. 浮选前的矿物悬浮液的处理（用药剂处理、按粒度分级、稀释或浓密）。

3. 浮游聚合体——矿化空气泡或其它运输相<sup>①</sup>（有机液体）的形成。在很多研究中，将这个阶段当做浮选的基本行为来研究。根据流体动力学和空气流体动力学的条件以及相互作用相的浓度，在浮选过程的某些外观表象上，这一阶段有着本质的差别。

4. 浮游聚合体的输送和排出。此时，常伴随着浮游聚合体由一相向另一相转移和矿粒的紊流和惯性脱落现象。有时还发生第二次矿化。这个阶段对浮选指标影响显著。

5. 泡沫和槽内产品的处理（为冶金和化学处理作准备）和废弃产品的净化（以便安全地排入尾矿场中）。

所有这些阶段都是物理过程。这些过程不仅受浮选体系的机械力、流体动力和空气流体动力的支配，而且也是浮选体系中所发生的复杂的物理化学过程和化学过程的结果。

综上所述，浮选是一个由机械作用和分子作用（物理化学和

---

<sup>①</sup>比如在全油浮选中，分散的油相就是一种运输相。——译者注

化学作用) 总体所决定的物理过程。

每一个阶段都影响浮选指标和经济效果。同时我们认为, 形成矿化气泡(或油滴)的第三阶段对矿石和沉淀的选择性浮选具有最重要的意义, 因为浮选过程的主要任务, 即体系按固相物质组分分离, 是在这个阶段内实现的。前两个阶段本质上是上述阶段的准备阶段, 而后两个阶段对它也起一定的作用。

为了便于研究, 通常又将每一个浮选阶段分为一些子阶段。例如, 在本章中所研究的浮选基本行为一般分为:

矿粒(或沉淀颗粒)和空气泡碰撞和接近, 直到其距离缩小到出现很强的表面力, 并同时伴有机械力、重力和其它力开始发生作用。

矿粒在气泡上的附着与中间水膜变薄有关。随着水膜变薄, 表面张力不断增大, 结果使矿粒附着在气泡上。随着三相润湿周边(固-气-液界面上的液膜)和在浮选的实际条件下矿粒向气泡附着所必需的最小接触角的形成, 这一阶段也就结束。

在三相润湿周边存在的情况下, 水膜继续变薄和接触角的进一步增大, 矿粒的粘着得到加强——固着。这就能保证在多变而且常常是脱落力急剧地增大的条件下, 矿粒仍能保留在气泡上。脱落力的增大是由于气泡运动条件的改变及矿浆和泡沫层中介质的作用而引起的。

我们提出了以占优势的作用力的种类, 作为各个子阶段划分的根据。在第一个子阶段(矿粒向气泡靠近)中, 机械力和流体动力(以及介质粘性)占优势。

在第二个子阶段(矿粒在气泡上附着)中, 机械力和流体动力仍起作用, 同时扩散电层的静电力和伦敦-范德华表面力(包括它的三个效应)也开始起作用(第一章)。随着气泡和矿粒的接近, 后两种作用力强度也在发生变化。

在第三个子阶段(固着)中, 除有范德华力外, 还有第二类毛细管力和楔压力(Расклинивающее давление)等力的作用<sup>[185]</sup>。这种分类法<sup>[195]</sup>与某些研究者采用的分类法很接近, 并

有所发展。

## 第二节 基本行为的定量评价方法

测量平衡接触角是很多研究者所提出的定量评价基本行为的方法之一<sup>[195]</sup>。该法不能给出粘着机理的概念，因为它只研究体系的最终状态。早在浮选理论发展的初期，A. H. 弗鲁姆金<sup>[173]</sup>在研究长时间不平衡条件下所发生的浮选行为时，就指出了使用动力学处理方法的原则上的必要性。在一些文献中<sup>[30, 101, 195]</sup>，列举了粘着过程热力学的分析。

粘着的牢固性可能是粘着过程的另外一个定量特征。对浮选来说，重要的不是粘着的牢固性，而是其同在实际条件下作用于已粘着颗粒上的脱落力的比例，但是要在实验中再现这些情况却不是一件容易的事。A. H. 弗鲁姆金，И. A. 列宾捷尔等人提出了计算矿粒向气泡粘着的力的方法。这个力与接触角和粘着外形有关<sup>[98, 142, 168, 173]</sup>。

测定粘着时间和感应时间是研究矿粒向气泡粘着过程的最常用的方法。感应时间就是中间水膜破裂和矿粒开始粘着在气泡上所需要的时间<sup>[144, 190]</sup>。M. A. 爱格列斯所制定的测量矿粒向气泡粘着的感应时间（与浮选过程各种条件有关）的方法<sup>[188]</sup>已获得广泛应用。

与И. 斯温-尼立松（Свен-Нильсон）法<sup>[144]</sup>相比，M. A. 爱格列斯法的原则区别和独到之处就在于用浮选粒度的矿粒来研究粘着，而不是研究与浮选条件相差很远的气泡向抛光的、大块矿物表面的粘着<sup>[144]</sup>。И. 斯温-尼立松所研究的力比矿粒粘着所需要的力高很多倍。这种研究不能代表浮选粘着特性。应用爱格列斯法同其他作者的接触仪<sup>[30, 134]</sup>，已证实了矿粒和气泡尺寸、药剂种类、药剂用量和制备条件、温度和搅拌强度以及溶液存放时间和气泡寿命、矿浆中胶体反应产物的作用对气泡浮选活性的影响<sup>[195]</sup>。可测定的粘着时间已达到0.001秒<sup>[195]</sup>。用高速摄影研究粘着过程的新型仪器也已研制出来了<sup>[165, 228]</sup>。

这些著作作为浮选过程动力学研究奠定了基础。继第一阶段——热力学阶段之后进入了浮选理论发展的第二个阶段。文献[195]分析了一些因素对浮选基本行为的影响。

根据试验研究提出了功耗假说[194, 195], 即固体表面上润湿水化膜对颗粒粘着阻力, 基本上可用排除润湿水化膜外层所消耗的功来衡量。很多著作都研究过当矿粒向气泡粘着时, 对吸引和排斥起作用的各种力的作用——楔压力的作用, 它决定于范德华力、静电力、电泳力、重力、流体动力、紊流力等的合力。文献[195]分析了这些力。在附着过程中, 作用在矿粒和具有水膜的气泡之间的吸引力和排斥力的总能量 $P(h)$ 可用下式表示:

$$P(h) = \mp Q(h) - A(h) \pm N(h) + S(h)$$

式中  $\mp Q(h)$ ——在运动的体系中对中间水层变薄起作用的吸引和脱落的机械力 (其中包括重力和毛细管力) 的能量;

$A(h)$ ——伦敦范德华色散引力的能量;

$\pm N(h)$ ——被重排的双电层相互作用的电力能量, 常常为排斥力 (+), 有时也为吸引力 (-);

$+ S(h)$ ——润湿膜外层水分子的解吸能。

如果作用力的总能量  $P(h)$  为负号 (即表示吸引), 并具有较大的绝对值, 那么矿粒可粘着在气泡上。实际上所有研究的矿物浮选粒度的矿粒都是在长时接触后 (一般为几分钟, 甚至几小时) 能粘着在气泡上。不过, 接触几分钟后才粘着的矿粒是不能浮选的, 因为, 在浮选机的实际条件下, 矿粒与气泡接触只持续一瞬间。因而, 就提出了当矿粒同气泡接近和接触时的运动特征问题和它们可能的接触持续时间问题[195]。

矿粒的粒度、质量和形状, 运动速度、方向和紊流特征, 气泡的尺寸及其球形偏离度等很多因素, 可影响矿粒和气泡的运动特征。常常用图解法研究气泡与矿粒相遇的两种方式——冲撞和滑蹭[30, 142, 165, 194, 195]。质量足够大的矿粒 (粒度较大和较重) 以冲撞方式与气泡相遇; 质量较小的矿粒则以滑蹭方式与气



时，会使亲水胶体颗粒上吸附（结合）的水分子层遭到破坏。在接触仪的气泡槽排气强度不同（平缓的和急速的）时，测定相同粒级的同种矿物矿粒的粘着时间，试验结果证明，接触时的流体动力条件将影响矿粒向气泡粘着的时间（表12）。

**气泡槽排气强度不同时矿粒粘着的感应时间** **表 12**

矿 物	粒级，毫米	感 应 时 间， 秒	
		平缓排气	急速排气
方铅矿	-0.175 + 0.15	0.1	0.5
石 英	-0.25 + 0.21	2	30
萤 石	-0.25 + 0.21	1	16
重晶石	-0.25 + 0.21	10	60

表12列出的资料用试验证实了浮选机中流体动力学条件对空气泡矿化过程的影响。例如，从机械浮选机的泡沫浮选过渡到泡沫分离时，这种影响就会出现。

### 第三节 浮选药剂对矿粒向气泡 粘着时间的影响

很多研究[30,144,190,195]都指出，浮选浓度下的捕收剂对矿粒向气泡粘着时间的影响表现为急剧地加速粘着过程（使粘着时间缩短到0.001秒或更短）。调整剂对浮选过程的多种多样的作用（活化或抑制作用）在很多情况下影响基本行为过程。

在油酸存在时，硝酸铁对用盐酸处理过的粒度为-0.2+0.15

**硝酸铁对石英矿粒向气泡粘着时间的影响** **表 13**

油酸用量 克/吨	粘 着 时 间， 秒	
	酸清洗的石英	酸清洗后并用50克/吨Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 处理过的石英
0	不粘着	1300
25	不粘着	500
50	不粘着	0.6
160	不粘着	0.015
200	1600	0.001

毫米的石英矿粒向气泡粘着过程的活化作用如表13所示。

铁化合物对石英的活化作用已经在浮选基本行为中显现出来。可以用非硫化矿物最广泛应用的抑制剂（水玻璃）对矿粒向气泡粘着时间的影响来说明调整剂的抑制作用。

在萤石、重晶石和方解石矿粒向气泡粘着时，硅酸钠对感应时间的影响如图34所示。添加硅酸钠后，粘着急剧变慢，从而使浮选停止。为了说明问题，在这里也展示出锆石矿粒的行为，在该浓度和条件下，硅酸钠不是锆石的抑制剂。

能使萤石矿粒向气泡粘着减慢和停止的水玻璃浓度与矿粒粒度之间的关系很有意义（表14）。

阻止不同粒度萤石矿粒粘着所需要的水玻璃用量 表 14

萤石矿粒粒度，毫米	在蒸馏水中粘着时间，秒	使粘着停止所需要的硅酸钠用量，克 <sup>①</sup> /吨
-0.4+0.3	55	200
-0.3+0.2	7.9	250
-0.2+0.15	6.8	250
-0.15+0.06	0.02	1000
-0.06+0.02	0.005	10000

① 1800秒内不粘着表示停止粘着。

为了抑制较细的矿粒，就必须提高抑制剂的用量。调整剂对浮选作用的这种特点，一方面是由于矿粒粒度变化使得它的比表面变化，另一方面是由于对于细粒矿粒来说，必须使其巨大比表面达到更强的亲水性。

介质pH值调整剂对粘着动力学的影响很重要。氢氧化钠和盐酸对萤石、重晶石和方解石矿粒向气泡粘着时间的影响如图35所示。氢氧化钠对重晶石的活化作用和盐酸对重晶石的抑制作用特别明显。

上面所叙述的试验资料证明了调整剂与矿物相互作用的多种多样的过程将影响形成矿化气泡的基本行为。并且，在气泡表面上所发生的过程（矿浆中反应的微细分散胶体产物的吸附）也影

响浮选基本行为（见图26）。悬浮液的寿命为24小时，气泡寿命为5~10分钟时，矿粒向气泡粘着时间将大大缩短。悬浮液越陈化，悬浮液就被越多的可溶性矿物离子所饱和，那么矿粒向气泡粘着就越慢，矿浆中反应产物对矿物的活化作用停止得也就越快。

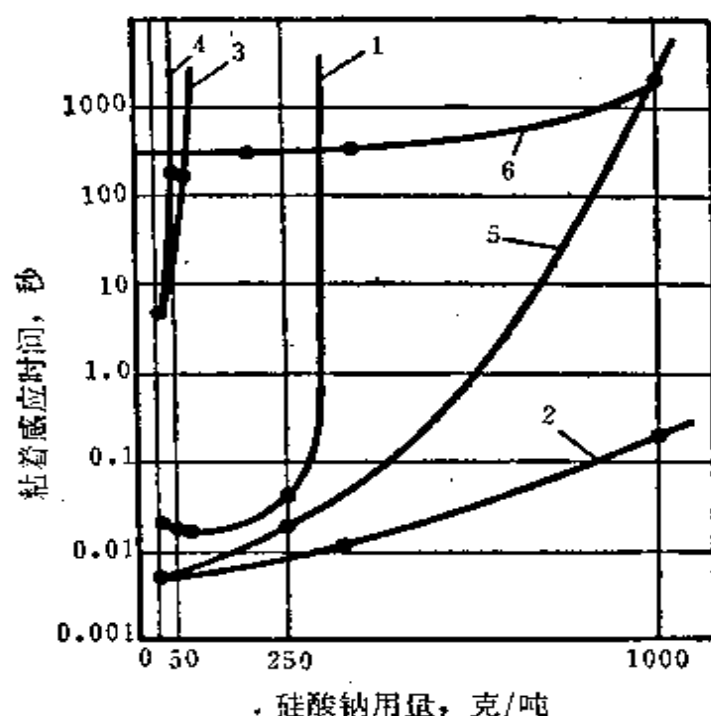


图 34 硅酸钠对矿粒（ $-0.15+0.06$ 毫米）向气泡附着的感应时间的影响

1—萤石；2—用15克/吨油酸处理过的萤石；3—重晶石；4—方解石；5—用15克/吨油酸处理过的方解石；6—锆石（Эйгелес）

在有调整剂的矿浆中所发生的很多过程都影响浮选的基本行为。但是，调整剂的作用还不仅局限于这些，因为它们还要影响在泡沫层中所发生的过程——解除矿化和二次矿化。