前　言

本书试图比较全面地综合反映近年来浮选原理的发展及成就。在系统地归纳整理大量文献资料的同时，作者引入了自己的一些研究结果及观点。在编写过程中尽可能对庞杂的、分散的、常常是互相矛盾的资料理出一些较清晰的概念。

本书始终努力把理论阐述与浮选工艺结合起来，试图找到更多的沟通理论与实践的脉络。当然，鉴于目前浮选及整个选矿工程的发展水平，要把这件事做得满意是极其困难的。

本书可作为高等学校选矿工程专业选修课“浮选理论”教材或必修课“浮选”的教学参考书，也可以作为研究生的“浮选原理”课的主要参考教材。作者期望本书对选矿工程技术人员及教学人员深入了解浮选过程及工艺实质也能有所俾益。

本书引用了大量参考文献，这将有助于读者对自己感兴趣的课题进一步去追根溯源。

在成书过程中得到了武汉钢铁学院涂忠祥、宋少先、丁育青、朱立谷及周建平等同志的大力帮助，谨表示衷心的谢意。

作者欢迎对本书的任何建议及批评。

卢寿慈

1987.10.1

引　言

浮选是细颗粒矿物分选的重要方法。浮选的特点是，矿粒的分选和富集是在复杂的三相运动过程中实现的。分选对象（矿粒）及疏水矿粒的运载工具（气泡）在水（连续相）中悬浮、弥散并互相作用，最终形成泡沫层而排出浮选精矿。

泡沫浮选过程的结构框图如下：

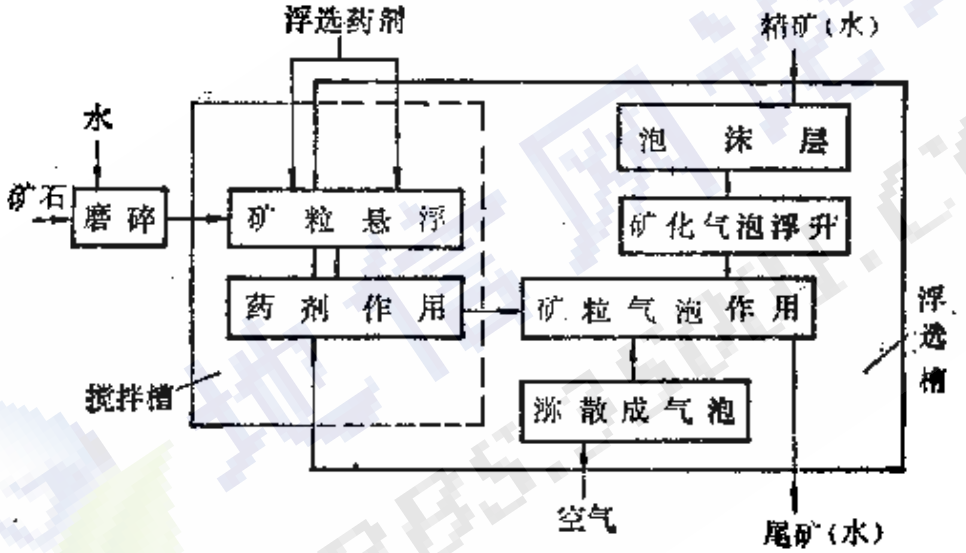


图 0-1　泡沫浮选过程结构框图

上图清楚地展示了泡沫浮选可能包含的主要单元过程：

（1）矿浆处于湍流运动状态以保证矿粒悬浮并以一定动能运动；

（2）悬浮矿粒与浮选药剂作用，目的矿物颗粒表面的选择性疏水化；

（3）矿浆中气泡的发生及弥散；

（4）矿粒与气泡的接触；

（5）疏水矿粒在气泡上的粘着，矿化气泡的形成；

（6）矿化气泡的浮升，精矿泡沫层的形成；

（7）精矿泡沫的排出。

为了深入了解并掌握矿物浮选，应从研究和分析浮选的各个单元过程入手。

本书试图在综合、分析浮选研究最新成果的基础上，运用矿物学、物理化学、胶体及界面化学、有机化学、流体力学（包括湍流理论）及固体物理等学科的原理，较系统地论述、阐明各浮选单元过程的基本规律及宏观浮选过程的实质。

地信网论坛 BBS.350DI.COM

目　录

前　言 …… I

引　言 …… V

1. 矿物表面润湿性 …… 1

1.1 矿物晶体及晶体表面 …… 1

1.2 矿物表面与水的作用 …… 8

1.3 润湿性的度量 …… 15

2. 矿物表面电性质 …… 23

2.1 矿物表面电荷的起源 …… 23

2.2 界面双电层 …… 24

2.3 界面动电现象和矿物的动电位 …… 34

2.4 离子在双电层中的吸附 …… 36

3. 半导体矿物的界面性质及可浮性 …… 42

3.1 固体半导体的基本概念 …… 42

3.2 矿物半导体 …… 43

3.3 半导体矿物—水溶液的界面状态 …… 52

4. 矿物表面润湿性的调节——浮选药剂与矿物表面的作用 …… 59

4.1 吸附过程的能量变化 …… 59

4.2 浮选药剂在矿物表面上的吸附形式 …… 61

4.3 捕收剂的吸附及矿物表面的疏水化 …… 68

4.4 调整剂的作用方式 …… 78

5. 硫化矿物的浮选化学 …… 87

5.1 硫化矿物的表面氧化 …… 87

5.2 捕收剂与硫化矿物表面的作用机理 …… 95

5.3 捕收剂在硫化矿表面的吸附层成分 …… 106

5.4 调整剂与硫化矿物表面的作用机理 …… 108

6. 氧化矿物的浮选化学 …… 112

6.1 氧化矿物的表面性质 …… 112

6.2 氧化矿物捕收剂溶液化学 …… 117
6.3 氧化矿物与捕收剂的作用机理 …… 122
6.4 氧化矿物表面与调整剂之间的作用 …… 134
7. 矿物颗粒在水中的聚团及分散行为 …… 138
7.1 矿粒在水中的聚团 …… 138
7.2 矿粒在水中的分散 …… 159
8. 疏水矿粒与气泡的作用 …… 163
8.1 矿浆中的气泡分散体 …… 163
8.2 矿粒与气泡的接触 …… 166
8.3 矿粒在气泡上的粘着 …… 172
8.4 矿粒与气泡的粘着牢固度 …… 179
8.5 气泡在矿粒表面上的析出 …… 186
8.6 矿化气泡的形成 …… 188
8.7 泡沫层 …… 189
9. 浮选粒度 …… 196
9.1 粒度对浮选的影响 …… 196
9.2 浮选的粒度上限 …… 198
9.3 浮选的粒度下限及微粒浮选 …… 206
10. 机械搅拌式浮选机 …… 223
10.1 浮选机的分类 …… 223
10.2 机械搅拌式浮选机的结构特点 …… 225
10.3 机械搅拌式浮选机的工作原理 …… 237
10.4 工艺性能 …… 243
10.5 影响浮选机性能的因素 …… 253
10.6 浮选机的比拟放大 …… 258
参 考 文 献 …… 266

1. 矿物表面润湿性

1.1 矿物晶体及晶体表面

1.1.1 晶体类型

根据矿物晶体中质点间的键型，主要存在四种晶体类型：离子型晶体、原子型晶体、金属型晶体及分子型晶体。

离子型晶体是由阳离子及阴离子组成，有时其中有络合阴离子。阴阳离子之间以静电引力相结合，这种键合方式称为离子键或电价键。离子键无方向性且无饱和性，故离子型晶体一般配位数较大，离子堆积紧密。具有典型离子键的晶体的矿物有：岩盐（NaCl）、萤石（CaF_2）、闪锌矿（ZnS）、金红石（TiO_2）、方解石（$CaCO_3$）等。

原子型晶体也叫共价型晶体。原子型晶体是由原子组成的，原子间以共价键联结，即以电子对所产生的力相结合。由于共价键具有方向性和饱和性，因此原子型晶体的主要特征是配位数很小，晶体结构的紧密程度远比离子晶体低。

单纯以共价键联结的晶体在矿物中很少见。金刚石是典型的共价键晶体。但有共价键成份的晶体却很多，如SiC、SiO_2、某些盐类矿物的络离子以及自然硫的环状分子等。

金属晶体中自由电子运动于金属阳离子之间，阳离子与公有电子相互作用结合成金属键，组成金属晶体。由于金属键无方向性和饱和性，金属晶体具有最大的配位数及最紧密的堆积。自然金、自然铜就是此类型晶体。

分子型晶体中分子是结构的基本单元，分子间由极弱的范德华力即分子间力相联结组成分子型晶体。具有典型分子晶体的矿物是斜方硫。

在这里应该指出，矿物晶体结构中仅有单一的一种键的情况

是少数，有的晶体结构中存在过渡性键，如金红石：Ti–O 间的键性就是一种以离子键为主向共价键过渡的过渡键，但由于离子键占主导地位，故划归离子晶体。许多金属氧化物矿物（如刚玉Al_2O_3、石英SiO_2、锡石SnO_2等）均有离子键—共价键的过渡性质，而磁铁矿、软锰矿等具有向金属键过渡的特性。许多矿物具有多键型晶体结构，如方解石的晶体结构中C–O间主要为共价键，Ca–O间则以离子键为主。由于矿物的性质主要由O^{2-}与络合阴离子之外的金属阳离子间的键性所决定，故划归离子晶体。

根据矿物晶体的空间结构，又可以分为四种类型：紧密堆积结构、骨架结构、层状结构及链状结构。

紧密堆积结构：除互相接触的原子或离子的堆积空隙外，晶格中别无空间存在。金属、卤化物、磁黄铁矿为此种结构。

骨架结构：晶体质点间形成强烈键合，但晶格内存在较大的空隙，如金刚石、石英、长石、闪锌矿等。

层状结构：晶格结构仅沿两维空间（平面）发展，层内质点间键合紧密，层间质点连接较弱，距离较大，如石墨、云母等。

链状结构：晶格中质点形成链状连结，晶体结构仅沿一维空间发展，链与链之间的键合力较弱，距离较大，如辉锑矿、角闪石等。

1.1.2 晶体表面

矿物晶体受外力作用破碎时，将沿着晶体构造中键合力最弱的地方断裂。严格沿着一定结晶方向裂成光滑面叫解理；不按一定方向裂成不规则的各种凹凸不平的表面叫断口。

解理通常发生在晶格中面网密度最大的面网之间、阴阳离子电性中和的面网（原子面）、两层同号离子相邻的面网以及键合力最弱的面网之间。

不管晶体的破裂面沿什么方向发生，在断裂面上均产生得不到补偿的断键，即不饱和键。

根据断裂键能的性质，表面不饱和键有强弱之分，大体规律是：

（1）断裂面以离子键为主，表面不饱和键具有较强的静电吸引力，为强不饱和键。

（2）断裂面以共价键为主，表面不饱和键多为原子键，此类表面有较强的静电力或偶极作用，为强不饱和键。

（3）断裂面以分子键为主者，表面不饱和键为弱键。

（4）分子键包括三部分：定向力、诱导力、色散力。如矿物破裂面以定向力、诱导力为主，对偶极分子（例如水分子）的吸引较以色散力为主的矿物表面强，因此弱不饱和键亦有强弱之分。

以强不饱和键为主的晶体表面，如（1）、（2）两种情况，叫极性表面；以分子键为主的表面，如（3）、（4）两种情况，叫非极性表面。

矿物晶体结构与表面不饱和键特性之间的关系，可在许多浮选专著中找到，这里仅以层状硅酸盐断裂而为例，作简单说明。

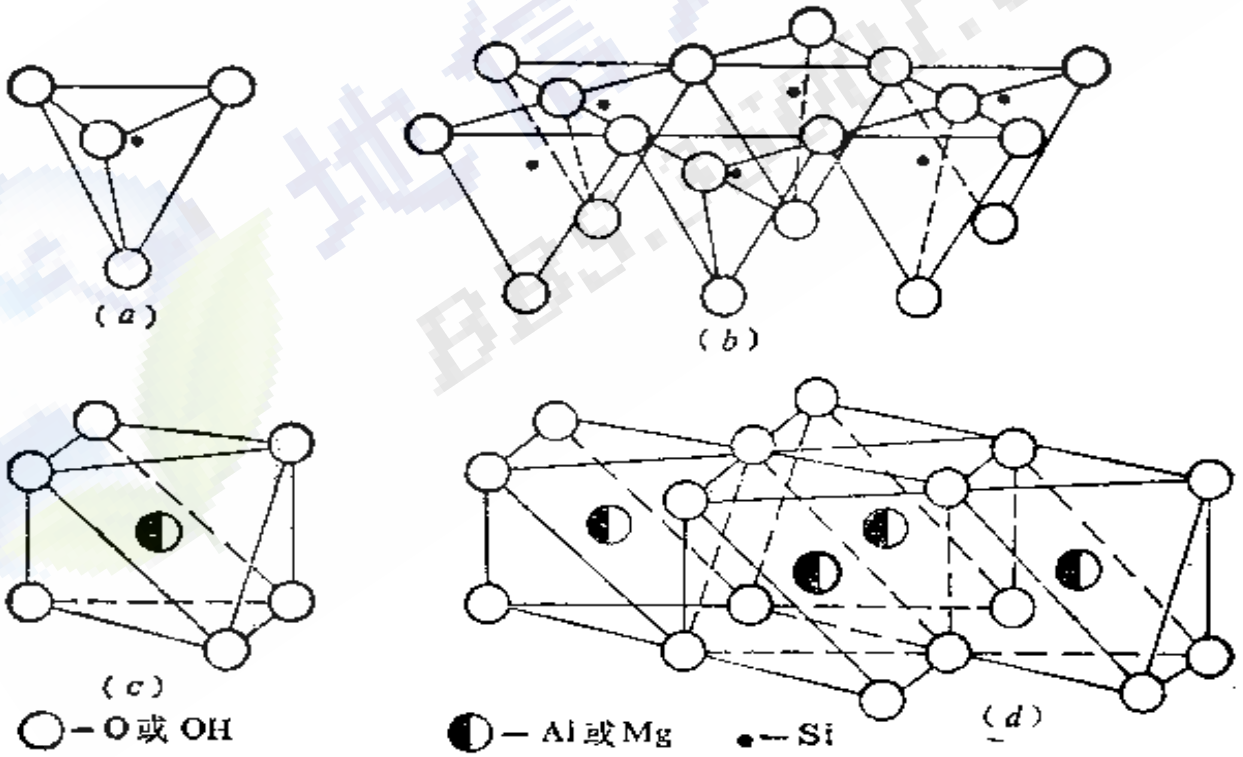


图 1-1　硅氧四面体及铝氧（或氢氧）八面体

(a) 四面体；(b) 四面体层状结构；(c) 八面体；(d) 八面体层状结构

层状硅酸盐晶体的基本结构由两种结构单位组成：硅氧四面体共用三个氧而形成的连续层 $(Si_2O_5)^{2-}$，以*T*表示；及氧（或氢氧）铝（或镁）八面体连续层，以*O*表示，见图1-1及图1-2。

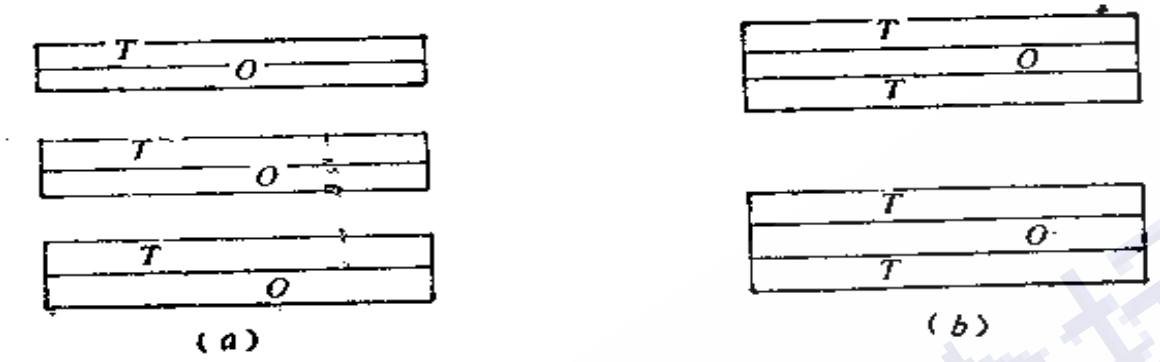


图 1-2　层状硅酸盐矿物的典型结构

(*a*) 高岭石结构；(*b*) 蒙脱石结构

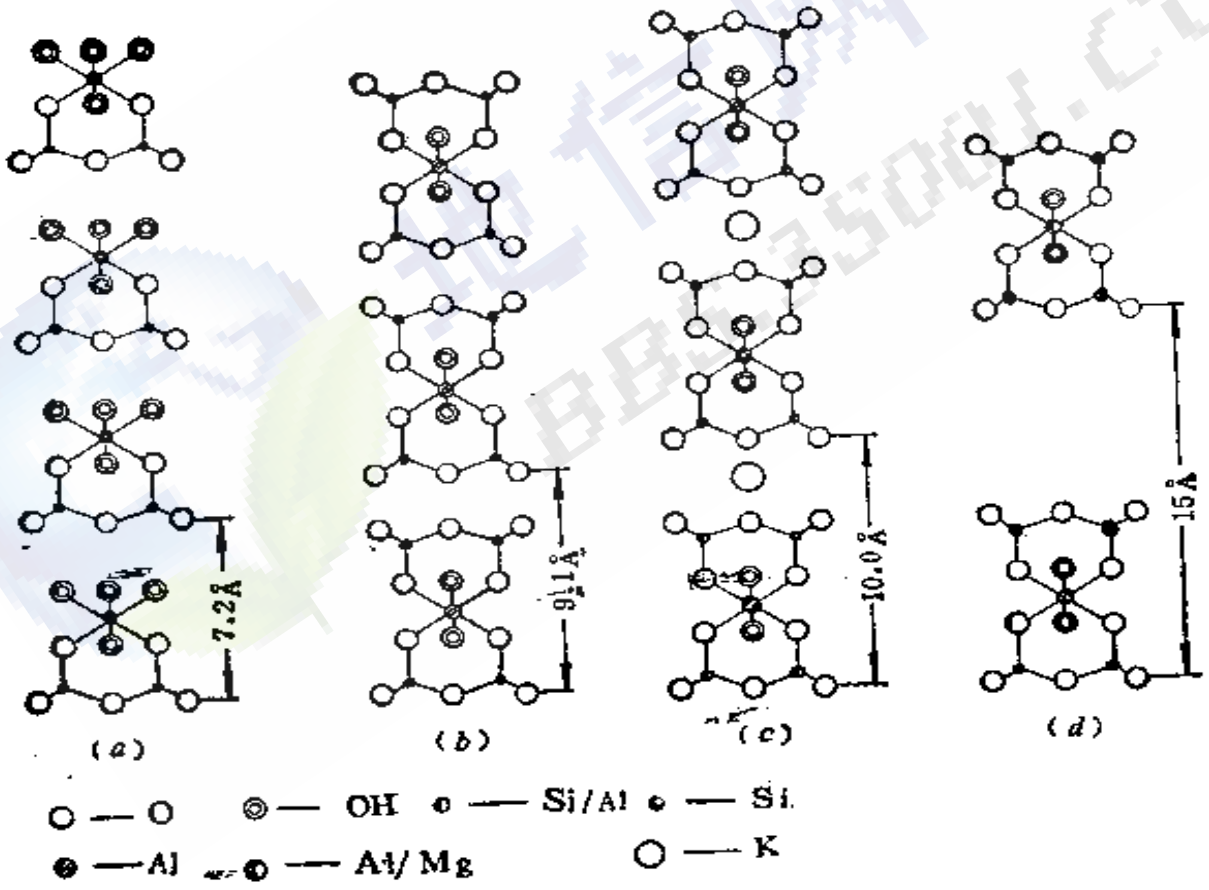


图 1-3　各种层状硅酸盐矿物的晶体结构图[45]

(*a*) 高岭石；(*b*) 叶腊石；(*c*) 白云母；(*d*) 蒙脱石

双层型硅酸盐矿物如高岭石$Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$，由硅氧四面体与氢氧化铝八面体的交替层组成，一个双层中的一个氢氧根离子与下一双层的四面体中的氧形成氢键合，破碎时沿双层层面断裂氢键。(图1-3a)。

三层型硅酸盐矿物：如叶腊石[$Al_2(OH)_2(Si_4O_{10})$]、滑石[$Mg_3(OH)_2(Si_4O_{10})$]、白云母[$KAl_2(OH,F)_2(AlSi_3O_{10})$]、蒙脱石[$(Al,Mg)_2(OH)_2nH_2O(Si_4O_{10})$]。三层型的基本结构是“夹心饼”结构，如叶腊石：第一层和第三层是硅氧四面体，中间由氢氧化铝八面体构成，每个Si-O/Al-OH/Si-O三层是电中性的，夹心层与夹心层之间由分子键连结。因此叶腊石沿层面断裂时暴露弱键。它与类似结构的滑石均属自然疏水性矿物。

如果叶腊石Si-O四面体中Si^{4+}被Al^{3+}替换，为了保持晶格的电中性，由K^+进入夹心层之间平衡电价，构成白云母晶体结构。白云母沿解理断裂时，层面带负电荷，负电荷的多少决定于Al/Si的取代程度，故白云母暴露强不饱和键。

蒙脱石是叶腊石中Al-OH之Al^{3+}部分被Mg^{2+}取代所致，使夹心层带负电荷，由可交换阳离子（K^+、Na^+、NH_4^+）加上水分子在夹心层之间中和，为离子键连接。

1.1.3 矿物晶体的表面能[46]

矿物晶体破裂时沿着破裂面断键并产生新鲜表面。在恒温恒压下，产生新表面所做的可逆功就是固体的表面自由能A_s。在不考虑破裂引起的固体表面的拉伸张力时，固体的表面张力γ与表面自由能A_s可以等同看待，于是

$$A_s=\gamma=\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} \tag{1-1}$$

式中 G——$Gibbs$自由能，J；

A——固体的表面积，m^2；

T——绝对温度，K；

P——压力，Pa；

A_s、γ单位均为J/m^2。

根据表面热力学可知单位表面积的表面焓H_s为：

$$H_s = E_s + (PV) = A_s + TS_s \qquad (1\text{-}2)$$

式中T是温度，E_s是总表面能，S_s是单位面积的表面熵，P为压力，V为体积。对于表面而言，PV项忽略不计，可以认为表面能E_s相当于表面焓H_s，于是有

$$A_s = H_s - TS_s$$

$$\text{或 } A_s = E_s - TS_s \qquad (1\text{-}3)$$

已知，在恒定压力下，表面熵S_s为

$$S_s = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{d\gamma}{dT}\right) \qquad (1\text{-}4)$$

可求得总表面能E_s和表面张力γ的关系式

$$E_s = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT} \qquad (1\text{-}5)$$

对于许多液体，表面张力随着温度升高而呈线性减少，例如20°C的水的表面张力$\gamma = 72.75 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$，$\frac{d\gamma}{dT} = -0.16$，按式(1-5)，则水的总表面能$E_s$是$120 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$；正辛烷的$\gamma = 21.80 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$(20°C)，$\frac{d\gamma}{dT} = -0.10$，其总表面能$E_s$应为$51.1 \times 10^{-3}\text{J/m}^2$。

固体的表面能E_s与表面自由能A_s很难通过实验或理论计算进行直接估计。表1-1列举某些固体的表面自由能γ及表面能E_s的典型数据

分析表1-1中的数据，可以看出，γ与E_s比较接近。岩盐的表面自由能γ约为其表面能E_s的82%，氧化镁则为92%，而金刚石两者几乎相等。

固体的表面能与断键的性质有密切关系，这一点在前面已经讨论过，不仅如此，还与破裂面上键的密度及键原子间距离有关。分析金刚石晶体的解理面，便可表明此点。

图1-4所示为金刚石晶体的单位晶胞。假如解理面平行于(111)面，将破坏三个键。(111)面间距离为2.32Å，金刚石的

表 1-1 某些固体的表面自由能及表面能的数据(室温下)

名　　称	γ($\times 10^{-3}$J/m^2)	E_s($\times 10^{-3}$J/m^2)
石　　蜡	25	
石　　墨	110	
岩　　盐(NaCl)	230	280
萤　　石(CaF_2)	450	
氧 化 镁(MgO)	1000	1090
金	1800	
氧 化 铝(Al_2O_3)	1900	
金 刚 石	5600	5600

密度为3.51g/cm^3,计算得每平方厘米上有1.83×10^{15}个键。取键能为378kJ/mol(0K)，计算得（111）面的表面能为5.65J/m^2；对于（100）解理面，其值则为9.82J/m^2[1]。

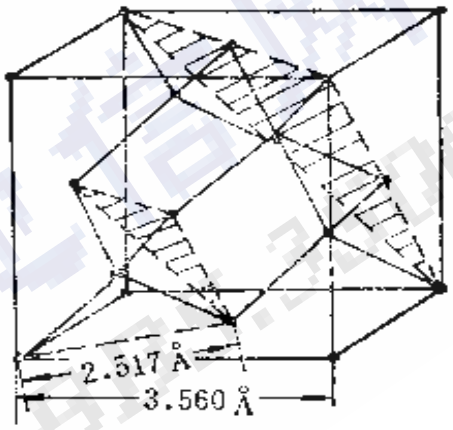


图 1-4 金刚石晶体的单位晶胞

业已证明，位于固体破裂面上的原子（离子）往往在其晶格位置上做平行或垂直于表面的微小位移。表面原子做垂直于表面的移动称之“驰豫”，表面原子平行于表面的移动称为“重建”。表面层的重建可以使表面上的不饱和键发生某种程度上的重叠而降低体系能量。表面上2～5个原子层深度均可发生这种表面原子位移。

从理论上讲，固体的表面自由能数据可以定量地提供固体表面性质的大量信息（包括键合强度以及与周围介质的反应能力等）。然而，迄今为止，无论是理论计算或实验测定，已知表面

能的晶体很少，且准确程度往往受人怀疑。因此直接利用矿物表面能的数据对矿物表面性质作出定量判断极其困难。除了表面能数据缺乏外，还有如下原因：(1)实际矿物晶体存在着各种缺陷；(2)不同的解理面的表面能不同，且目前缺乏矿物粉碎过程不同解理面（或断裂面）的分布及比例的数据；(3)矿物破裂面通过原子的驰像或重建，可以引起表面能的明显变化；(4)矿物破裂面上相邻原子间互相作用可使不饱和键部分或全部得到补偿。硫化矿物表面往往可观察到这种情况。

1.2 矿物表面与水的作用

1.2.1 液相水的结构

水分子由两个氢原子及一个氧原子组成，三个原子核构成以两个质子为底的等腰三角形。水分子的电荷集中于四面体的顶部，形成具有两个正极、两个负极的四极结构，如图1-5所示。

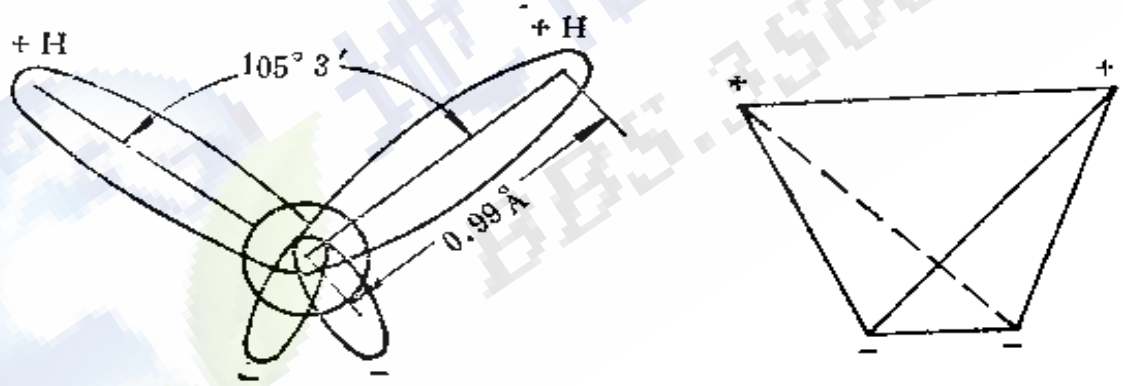


图 1-5 水分子结构示意图

由水分子结构可以看出，水分子的正负电荷中心距离较远，因此为强偶极分子，偶极长度为0.386×10^{-10}m，偶极距为$5.69\sim6.56\times10^{-30}$C·m。

水分子有两个正电性的氢原子，故可以同相邻水分子中的氧原子的独对电子相互吸引，这就是水分子间的氢键缔合。在液相水中水分子间的距离最小为2.9×10^{-10}m，氢键能约为18.9kJ/mol，

这是水分子间的主要缔合能。

作为强偶极分子，水分子间同时还具有分子作用能。水的分子缔合能约为4～8.5kJ/mol，远较氢键缔合能为弱。在水的分子作用能中，定向效应(永久偶极-永久偶极）占84.8%；诱导效应（永久偶极-诱导偶极）占4.5%；色散效应(瞬间偶极-瞬间偶极）占10.5%[74]。可见，对于水分子而言，色散效应和诱导效应不占主要地位。分子作用的主要成分是定向效应。

由上面分析可见，水分子间的主要作用是氢键键合，其次是偶极分子键合。液态水分子间的缔合势能E_w由氢键作用能E_{h_0}及分子作用能E_{k_0}组成：

$$E_w = E_{h_0} + E_{v_0} \tag{1-6}$$

式中 E_w、E_{h_0}、E_{v_0}的单位均为J/mol。

由于水分子具有四极结构（图1-5），每个分子都有可能与邻近的四个水分子通过氢键键合形成四面体笼架结构，如图1-6所示。固相水-冰的结构就是此种四面体笼架在三维空间的充分发展。

液相水的结构迄今尚未研究清楚。曾提出过许多模型。Frank和Wen[41]1957年提出“闪动簇团”模型及Némethy和Scheraga[101]1962年提出的模型用于解释矿物润湿性的本质较为成功。

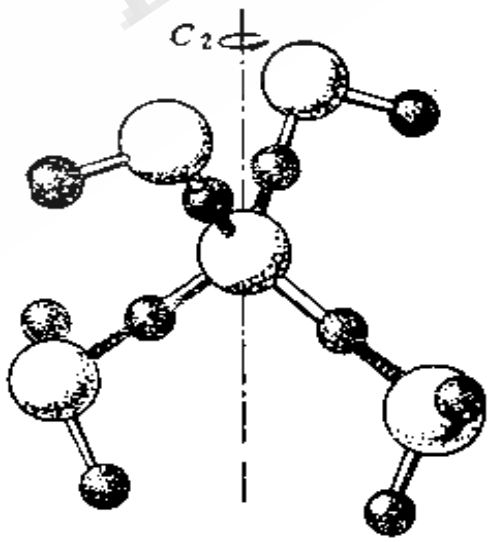


图 1-6 水分子通过氢键结合形成的四面体结构[29]

闪动簇团模型把水看成是由氢键缔合的水分子四面体笼架结构构成的“簇团”在略为“自由”(氢键断开)的水中漂游的一种混合体。“簇团”本身并非恒定不变，它不断形成又不断溶解，具有闪动性；非簇团状态的水分子，即自由水分子或单体水分子，其氢键已断裂，水分子之间仅有分子缔合作用，作用较弱。图1-7是该模型的示意图。

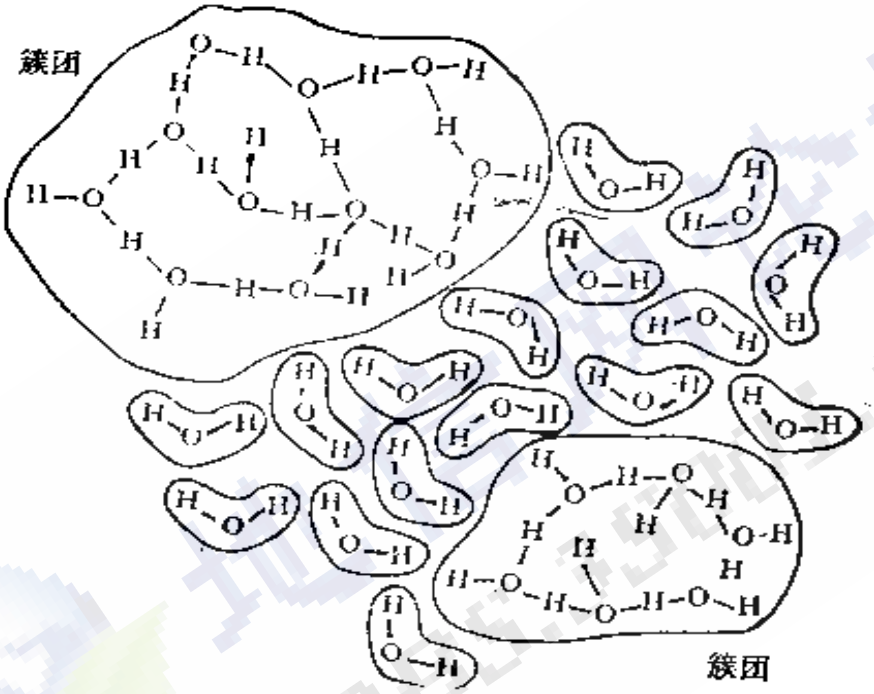


图 1-7　液相水的闪动簇团模型

ScheragaH.A.等人进一步发展了该模型，提出液相水中按水分子的氢键键合数可能有5种状态：在簇团内部水分子的四个氢键均处于缔合状态，能级最低；在簇团的表面水分子可能通过1个或2个或3个氢键键合；位于簇团之间的自由水分子，所有4个氢键均断开，所以它的能级最高。

液相水中这些氢键还往往处于拉伸或弯曲状态。

1.2.2　矿物表面与水分子的作用

矿物断裂面的不饱和键如果裸露在真空中，则得不到任何补偿；裸露在空气中，由于氧氮分子密度很低，不具备极性，所得

补偿甚小；裸露在水中，则与水偶极分子发生作用，而得到部分补偿。由于浮选过程是以水为介质的过程，因此，下面将着重讨论矿物表面与水分子的作用。

在真空中矿物的表面自由能为A_{s0}；当矿物断裂面在水中时，晶体表面质点将与水的偶极分子作用，使表面不饱和键得到一定的补偿，这就是矿物表面的水化作用。水化作用后矿物的表面自由能变为A_{sw}，水化作用前后表面自由能的变化为$A_{sw}-A_{s0}$，标志着水化作用的强弱。可以近似地把$A_{sw}-A_{s0}$看作矿物表面的水化自由能$\Delta G_{水化}$。

进一步对矿物表面与水分子的作用加以分析便可看出，水化自由能$\Delta G_{水化}$由多种势能组分叠加而成。

（1）矿物表面的带电质点与水分子的静电作用，强烈时可生成表面水化络合物。静电作用势能为E_e；

（2）矿物表面电负性较大的原子（如F、O等）或氢原子与水分子的氢键缔合作用能为E_h；

（3）矿物表面的分子型不饱和键与水分子的分子吸引作用，分子作用势能为E_v；

以上三项均为矿物表面质点与水分子间的作用，各项所占比重因矿物而异，随后还要讨论，但均为释放能，为负值。

（4）矿粒进入水中，必然要排开相同体积的水分子而占据一定的空间。该过程包含两个步骤：断开周围水分子与水分子间的缔合，并将这些水分子推移一定距离。为了简化，近似地认为实现该过程所需的能量都用于克服水分子间的作用能E_w，这种能量需要从外部吸收，是消耗能，为正值；

（5）矿物表面水分子的结构发生变化而引起的能量变化E_{st}，此种结构变化往往增加界面水分子的有序性，是熵值减小的过程。对于极性表面，由于同水分子的作用强烈，可以使水分子间氢键断开，使热焓增大，所以E_{st}为正值。对于非极性表面，界面水分子间的氢键缔合度增加，热焓有所减少，E_{st}的符号取决于熵值变化及焓值变化的绝对值及符号，多数情况下E_{st}为正。

于是，水化自由能

$$\Delta G_{水化}=E_e+E_h+E_v+E_w+E_{st} \tag{1-7}$$

令等式右端前三项之和为E，则

$$\Delta G_{水化}=E+E_w+E_{st} \tag{1-8}$$

式中 $\Delta G_{水化}$、E_e、E_h、E_v、E_w和E_{st}的单位均为J/m^2。

对于极性表面，$|E|>|E_w+E_{st}|$，$\Delta G_{水化}$为负值；对于非极性表面，$|E|<|E_w+E_{st}|$，$\Delta G_{水化}$为正值。前者对水有很强的亲和力，为亲水性表面；后者对水的亲和力很弱，它在水中的存在反而使体系自由能增大，故将被水分子排斥，为疏水性表面。

矿物表面的不饱和键类型与润湿性之间的关系见表1-2。

表 1-2 矿物表面不饱和键类型与矿物润湿性

不饱和键类型	E_e	E_h	E_v	E	E与E_w之关系（绝对值）	润湿性
弱键 I	⩒	⩒	∨	极强	$E\gg E_w$	亲水性
部分补偿的共价键 II	∨	∨	∨	强	$E>E_w$	弱亲水性→弱疏水性
分子键（少量端面强键）III		✓	∨	弱	$E<E_w$	疏水性
分子键 IV			∨	极弱	$E\ll E_w$	疏水性

注：“⩒”表示极强；“∨”表示强；“✓”表示弱。

类型IV对应于非极性矿物如自然硫、石蜡的情况。极端情况是石蜡，此时不仅E_e、E_h为零，E_v中仅色散效应起作用，E_v为最弱。

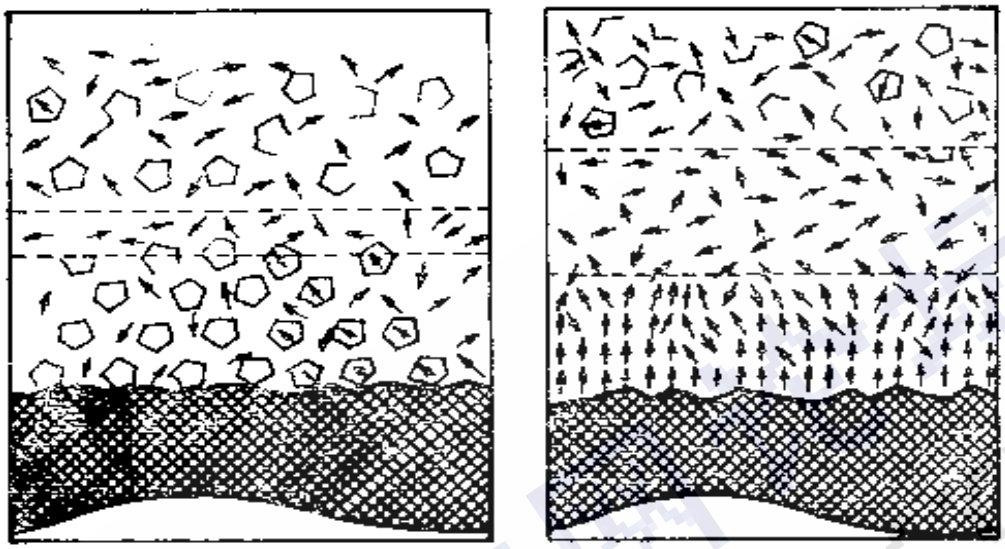
类型Ⅱ包括滑石、叶腊石、辉钼矿等，其中硅酸盐矿物由于层面上有氧，故它们与水分子作用之E_h不为零，但是由于水分子间的作用能更大，$E<E_w$，仍显现疏水性。

对于类型Ⅰ、Ⅱ的极性矿物，由于表面露出强不饱和键，且在水中荷电，故E_e作用显著，E_h亦较大，矿物对水分子的作用

能E远远大于水分子间的作用能E_w，$E \gg E_w$，故呈现亲水性。

1.2.3 界面水结构的变化——水化膜

前已述及，受矿物表面的影响，界面水的结构发生显著变化。界面水的三层结构模型便是这种变化的一种很好的描述(图1-8)。



(a)　　(b)

图 1-8　界面水的三层结构模型[26]

(a)非极性表面；(b)极性表面

在极性表面，水分子受着强静电、氢键及偶极-偶极作用，这些作用的综合远远超过水分子间的氢键作用，迫使部分氢键断开，在矿物表面形成了一个个水分子的定向、密集的有序排列。在这种排列和普通液相水之间，有一个过渡层（图1-8a)。根据测定，在钠或锂蒙脱石的表面，水化膜的厚度约为8～10nm。水化膜（或界面水）具有与普通水不同的物理性质：粘度增大，电导率降低，密度、热容量及介电常数等均发生变化〔236〕。

在非极性表面，界面水的结构完全是另一种情况。如前所述，矿粒进入水中必然要断开一些水分子与水分子的结合，或则断开簇团中氢键，或则断开簇团表面或单个水分子的强偶极键，取而代之的却是非极性表面与水分子的弱分子作用，因此是吸收能量的过程，使水分子间的作用能级升高，这时界面水分子趋向于增加彼此间的缔合程度以降低能级，例如增加簇团中的水分子数，

簇团表面的水分子通过氢键连接使其自身闭合等等从而使界面水的结构发生变化，形成所谓“冰状笼架结构”，如图1-8(*b*)所示。此种界面水分子的缔合虽然可以使能级升高的幅度有所减小，但作用有限。为了降低整个系统的自由能，矿粒将受水分子的排挤而产生离开水相的趋势，以此减少固液界面，降低系统自由能。

表 1-3　矿物润湿性及其根源的分类

类　型	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
不饱和键特性	强键（离子键、金属键及未补偿的共价键）	在矿物表面的共价键部分互相补偿	分子键（少量端面强键）	分子键（完全）
在矿物表面的共价键部分互相补偿	多种形式晶体结构，晶格质点间靠离子键和共价键及金属键连结	由强的离子-共价键连结的原子组成的配位晶体（PbS，ZnS类型），由于断裂面上相邻原子间互相作用使断键得到部分补偿而闭合。	晶格系层状结构，层内离子或原子由强键连结，层间为分子键连结，破碎时主要断开弱键，沿垂直于层面方向，也有少量强键断开	晶格由分子组成，全由弱键连结
E数值（$\times10^{-3}$J/m²）	$E_r+E_h>300$—400 $E_v<146$	$E_r<70$ $E_h\to0$ $E_v<146$	$E_r\to0$ $E_h\to0$ $E_v<146$	$E_r\to0$ $E_h\to0$ $E_v\ll146$
E与E_w的关系	$E\gg E_w$ ($E_w=146$)	$E\geqslant E_w$	$E<E_w$	$E\ll E_w$
润湿性	亲水性	弱亲水性—→弱疏水性	疏水性	疏水性
实例	石英、长石、白云母、金红石、锡石、刚玉、黑钨矿、方铅矿等	方铅矿、闪锌矿、黄铁矿等	滑石、叶腊石、辉钼矿、石墨等	自然硫、石腊等

1.2.4 矿物表面润湿性

浮选过程中，矿物表面润湿性是指矿物表面与水相互作用这种界面现象的强弱程度。矿物表面润湿性及其调节是浮选过程的核心问题。

前已述及，矿物润湿性取决于矿物表面不饱和键与水分子间的作用能及水分子间缔合能的大小及比例。水分子间缔合能为水的表面自由能的两倍，大小已知，$E_w=146\times10^{-3}\mathrm{J/m^2}$，如果我们能定量地确定矿物表面与水分子的作用能($E$)，则矿物润湿性的度量就可以建立在科学的定量基础上。然而，除个别矿物外，我们只能获得关于E的定性的信息。

迄今，已知SiO_2的$E_e+E_h=-368\times10^{-3}\mathrm{J/m^2}$；$E_v=-102\times10^{-3}\mathrm{J/m^2}$，从而$SiO_2$的$E$为：

$$E=E_e+E_h+E_v=-470\times10^{-3}\mathrm{J/m^2}\quad(250)$$

与水分子的缔合能$E_w=146\times10^{-3}\mathrm{J/m^2}$对比，$|E|\gg|E_w|$，故$SiO_2$为强亲水性矿物。

表1-3就是对矿物的晶体结构特点、矿物表面与水分子的作用能E、E及E_w的对比及矿物润湿性的定性的概括。

1.3 润湿性的度量

虽然，润湿性目前尚难以通过矿物与水分子的作用能的数据直接予以度量，但矿物表面与水分子作用前后表面自由能的变化却可以通过一些界面现象的测量及计算求得。这些界面现象是润湿接触角、浸湿热、矿物表面对水蒸汽的吸附等。通过对润湿接触角或润湿热的测量，人们可以较容易地获得矿粒润湿性的定量信息，因此，在浮选研究中经常被采用。

1.3.1 矿物表面润湿性与润湿接触角

1.3.1.1 润湿接触角的物理意义

一液柱(水)与固体柱接触前后(图1-9a)，当界面均为一个单位面积时，系统自由能的变化为：

$$\Delta G=\gamma_{sl}-(\gamma_{gs}+\gamma_{gl})\qquad(1-9)$$

式中γ_{sl}、γ_{gs}、γ_{gl}分别表示液-固、固-气、气-液的界面张力；ΔG、γ_{sl}、γ_{gs}、γ_{gl}的单位均为J/m^2。如系统自由能降低，它向外部所做的功为粘着功W_a：

$$W_a=(\gamma_{gl}+\gamma_{gs})-\gamma_{sl} \tag{1-10}$$

式中 W_a的单位为J/m^2。

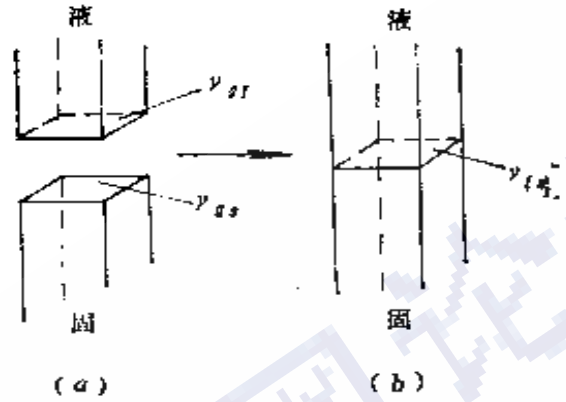


图 1-9 一液柱(水)与固体柱接触情况
(a)接触前；(b)接触后

水柱与水柱接触时，由于生成的水柱没有界面，系统自由能的变化为：

$$\Delta G=-2\gamma_{gl} \tag{1-11}$$

系统向外部做的功为水的内聚功W_c：

$$W_c=2\gamma_{gl} \tag{1-12}$$

将杨氏公式

$$\gamma_{gl}\cos\theta+\gamma_{sl}=\gamma_{gs} \tag{1-13}$$

式中 θ为润湿接触角，单位为rad。

代入式1-10得：

$$W_a=\gamma_{gl}(1+\cos\theta) \tag{1-14}$$

对比式（1-12）及(1-14)，可以看出：

当$W_a=0$时，$\theta=\pi$；

当$W_a=\frac{1}{2}W_c$时，$\theta=\frac{\pi}{2}$；

当$W_a<W_c$时，$\theta>0$；

当$W_a=W_c$时，$\theta=0$；

当$W_a>W_c$时，无接触角，水在矿物表面展布。

将粘着功与内聚功之差定义为展布系数，用$S_{l/s}$表示，则：

$$S_{l/s}=W_a-W_c=\gamma_{gs}-(\gamma_{gl}+\gamma_{sl}) \qquad (1\text{-}15)$$

由式（1-15）可见，当$W_a>W_c$时，由于固液作用强于液液作用，引起液体对固相的浸润，液体在固体表面展布，展布系数$S_{l/s}>0$；反之，当$W_a<W_c$时，$S_{l/s}=\gamma_{gl}(\cos\theta-1)<0$。

人们通常根据平衡接触角的数值将润湿现象分为三种基本情况[235]：

（1）不润湿（或润湿不良）——$\pi>\theta>\frac{\pi}{2}$；

（2）部分润湿（有限润湿）——$\frac{\pi}{2}>\theta>0$；

（3）完全润湿——无接触角，液体在固体表面展布。

润湿接触角的存在本身表明一种有限润湿现象，意味着固液之间的粘着功弱于液体本身的内聚功，说明疏水成分的存在。

1.3.1.2 润湿接触角的测定方法及测量值

接触角的测量方法可分为如下几类：角度测量法、长度测量法、重量测量法及浸透速度测量法[258，281]。

（1）角度测量法。角度测量法是直观的测量方法。根据观测手段可分为观察测量法、斜板法和光反射法。

观察测量法是通过低倍显微镜或影像放大或摄影，直接观察小液滴在矿物磨片上或在液相中小气泡在矿物表面上（图1-10）形成的接触角，并进行测量。这种方法虽简便，但切线难以做得准



图 1-10 接触角测量法之一——直接观察法

确。

斜板法是将欲测的固体板面插入液体，倾斜板面，当板面与液面所夹的角度和接触角相等时，液面会一直平伸到三相交界处（图1-11b），不再出现弯月面，板与液面的夹角即接触角。这种方法简便，可避免作切线带来的误差，但是，加工矿物平板并非易事。

光反射法是用强的细光束照射在三相交界处，转动入射方向。当反射光刚好沿着固体表面行进时，可以根据入射光与反射光的夹角2ϕ计算接触角（图1-12）

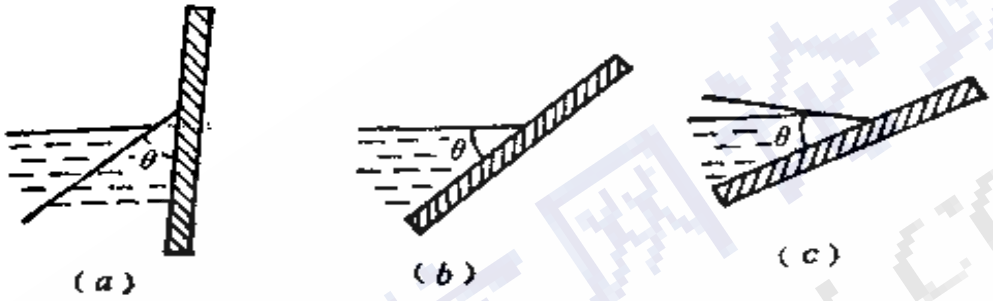


图 1-11　斜板法测量润湿接触角

(a)板倾斜角度大于润湿接触角；(b)板倾斜角度等于润湿接触角；(c)板倾斜角度小于润湿接触角

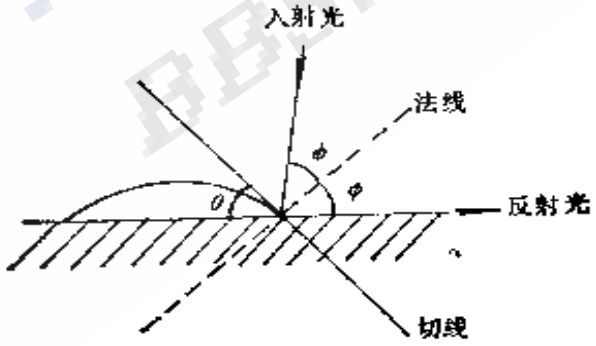


图 1-12　光反射法测量润湿接触角

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \phi \tag{1-16}$$

显然，该方法只适于测定$\theta < \frac{\pi}{2}$的情况。

（2）长度测量法。用读数显微镜测量矿物磨片上液滴的高度 h 与底宽 $2r$。当液滴很小时，可以忽略重力作用，液滴表面为一球面（图1-13a）。此时可根据下式计算接触角：

$$\sin\theta = 2hr/(h^2 + r^2) \tag{1-17}$$

或

$$\tan\frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \tag{1-18}$$

式中 θ的单位为rad；h、r的单位均为cm。

当液滴很大时，出现如图1-13(b)的情况(液滴半径比高度 h_m 大很多)。这时接触角与液滴最大高度h_m之间有如下关系：

$$\cos\theta = 1 - \frac{\rho g h_m^2}{2\gamma_{gl}} \tag{1-19}$$

式中 ρ为液体密度，单位为g/cm^3；g为重力加速度，g=980cm/s^2。



图 1-13 长度测量法测润湿接触角

(a) 液滴很小时；(b) 液滴很大时

（3）浸透速度测量法。浸透速度测量法是适于测量粉末接触角的方法。图1-14为一种简易的测量装置。接触角用下式计算：

$$\frac{L^2}{t} = \frac{r\gamma_{gl}\cos\theta}{2\eta} \tag{1-20}$$

式中 L——在时间t内液体对粉末的浸透长度(单位cm)；η——液体的粘度系数；r——粉末柱液道的平均半径（单位cm），r可用对该试料完全润湿的液体（θ=0°）实验求出，也可用粉末的

平均粒径的1/2。

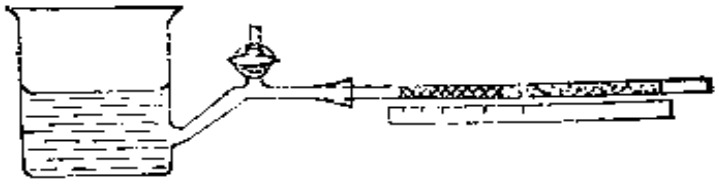


图 1-14　浸透速度法测量润湿接触角

尽管测量接触角的方法很多，但接触角是难以测准的。主要的原因是矿物表面的不均匀性（粗糙不平、嵌布不均、晶体中的显微结构缺陷等）、表面污染等，因此，产生了接触角难以达到平衡值的现象，这种现象被称为润湿阻滞。实验证明，润湿阻滞的程度与三相润湿周边的移动方向密切有关，如图1-15所示。由图可以看到，水排挤空气所形成的接触角（前进接触角θ_1），大于空气排挤水所形成的接触角（后退接触角θ_2）。

由于平衡接触角难以测准，用测阻滞接触角θ_1及θ_2，再取平均值的方法可获较为可靠的数据。表 1-4 为一些矿物的接触角测定值。

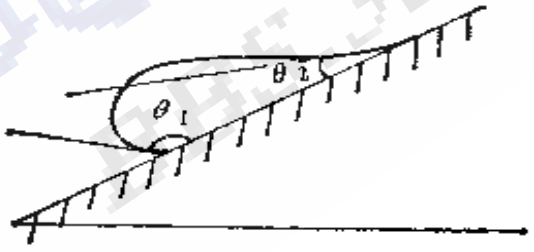


图 1-15　润湿阻滞程度与三相润湿周边的移动方向的关系

1.3.2　浸湿热

实验证明，绝大多数矿物被水浸湿时释放热量。若浸湿时固体表面不发生变化，浸湿前的表面焓为H_{sg}，浸湿后的表面焓为H_{sl}，则浸湿热Q为（通常，用$-q_{sw}$表示单位面积的浸湿热）：

$$-Q = H_{sl} - H_{sg} \qquad (1\text{-}21)$$

式中　Q、H_{sl}、H_{sg}的单位均为J。

根据Gibbs-Helmholtz公式：

表 1-4　某些固体物料的接触角测定值[265]

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	63		13	TiO_2		0	
Sb_2S_3	80		0	SnO_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	石　墨		60～86	

$$H_{sg}=\gamma_{sg}-T\left(\frac{\partial\gamma_{sg}}{\partial T}\right)_p \tag{1-22}$$

$$H_{sl}=\gamma_{sl}-T\left(\frac{\partial\gamma_{sl}}{\partial T}\right)_p \tag{1-23}$$

于是：

$$Q=\gamma_{sg}-\gamma_{sl}-T\left(\frac{\partial\gamma_{sg}}{\partial T}-\frac{\partial\gamma_{sl}}{\partial T}\right)_p \tag{1-24}$$

将杨氏公式$\gamma_{gl}\cos\theta=\gamma_{sg}-\gamma_{sl}$代入，得：

$$Q=\left[\gamma_{gl}-T\left(\frac{\partial\gamma_{gl}}{\partial T}\right)_p\right]\cos\theta \tag{1-25}$$

公式（1-25）把固体的浸湿热Q和接触角联系起来。

固体粉末的浸湿热可以用精密微量热量计测量，同时测量其比表面，可求得$-q_{im}$。但由于固体表面的不均一性、各种显微缺陷以及粉末的制备、加工、贮存过程中的差异的影响，使测得的$-q_{im}$往往有一定的波动。此外，分析研究浸湿热数值时还必须留心有无表面化学反应伴随浸湿过程，从而影响获得真正的浸湿热数值。

表 1-5 列举各种固体粉末的浸湿热的测定值[282]。比较表中

数据，可以获得矿物浸湿性的重要信息，特别对完全润湿矿物，浸湿热的差异是提供它们润湿性差别的有效手段。例如亲水性矿物石英的浸湿热为 0.3J/m²左右，而粘土矿物蒙脱石则为 1.015 J/m²，虽然二者均为亲水性矿物，蒙脱石的亲水程度要甚于石英。

表 1-5　几种固体粉末的浸湿热($-q_{im}$)

固体	处理温度（℃）	$-q_{im}$($\times 10^3$J/m²)
α-Al_2O_3	100	531
	250	901
	300	773-1011
γ-Al_2O_3	100	423
	300	648
	500	600
α Fe_2O_3	110	391
	470	931
α-SiO_2	160～200	280～359
β SiO_2	110～260	811～892
SnO_2	200	407
	200～600	214～269
	800～1000	318
TiO_2（金红石）	100	293～493
	200	376～512
	300	409～640
	400	398～645
活性炭	25	130
石墨	300	48～56
炭黑	25	28～56
$BaSO_4$	400～600	490
CaF_2	300	1050
白云母	150	627
蒙脱石	150	1015

2. 矿物表面电性质

2.1 矿物表面电荷的起源

前一章主要讨论了矿物表面与水分子的作用及相界面水的结构变化。事实上，当矿物与水接触时，相界面还将发生荷电粒子的转移，引起矿物表面荷电。这也是一种与水的偶极分子作用密切有关的现象。

在水中矿物表面荷电的主要原因有下列几种：

（1）矿物表面和水对正负离子的亲和力不同，从而导致矿物表面对电解质溶液中的正、负离子的不等量的吸附，或者引起位于矿物晶体表面的离子选择性溶解进入水中。

离子从矿物晶格表面的选择性溶解，可以利用离子的水化能及晶格能数据，进行定性判断。当离子的水化能大于它在晶体中的晶格能时，离子有可能进入水中形成水化离子。

例如难溶盐类矿物晶格中正、负离子的水化能不同，导致离子向液相转移的数量不平衡，矿物表面一种符号离子过剩，使表面荷电。对比白钨矿、黑钨矿晶格正、负离子水化能的数据[102，283]：

白钨矿 Ca^{2+}——1722kJ/mol；

WO_4^{2-}——1092kJ/mol；

黑钨矿 Fe^{2+}——1961.4kJ/mol；

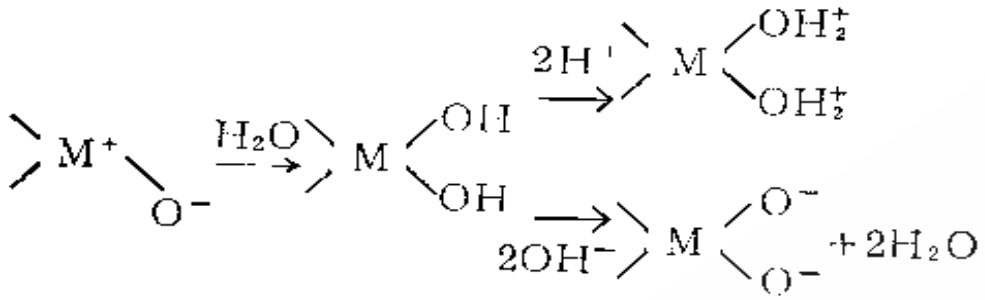
Mn^{2+}——1873.2kJ/mol；

WO_4^{2-}——1092kJ/mol。

便可以看出，晶格阳离子的水化能远远大于阴离子，阳离子有从晶格表面优先溶出的趋势，使表面阴离子过剩。实验结果表明，白钨矿及黑钨矿在水中均荷负电。

（2）矿物表面组分的选择性解离。这种荷电原因的典型代表是金属氧化物矿物。氧化物矿物在水中先与水分子结合，在表

面生成具有两性化合物性质的羟基基团（—M—OH—）。因羟基基团中金属阳离子性质之不同，向水中选择性地解离 H^+ 或 OH^- 离子的数量及条件各异，用通式表示如下：



$$\begin{array}{l} \diagdown M^+ \diagdown O^- \xrightarrow{H_2O} \diagdown M \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array} \begin{array}{l} \xrightarrow{2H^+} \diagdown M \begin{array}{l} \diagup OH_2^+ \\ \diagdown OH_2^+ \end{array} \\ \xrightarrow{2OH^-} \diagdown M \begin{array}{l} \diagup O^- \\ \diagdown O^- \end{array} + 2H_2O \end{array} \qquad (2\text{-}1)$$

可见，在氧化矿物表面可能存在三种表面组分（或显微区）：中性组分 $\diagdown M \begin{array}{l} \diagup OH \\ \diagdown OH \end{array}$、正电组分 $\diagdown M \begin{array}{l} \diagup OH_2^+ \\ \diagdown OH_2^+ \end{array}$ 及负电组分 $\diagdown M \begin{array}{l} \diagup O^- \\ \diagdown O^- \end{array}$。随着氧化物矿物中金属离子的不同，在不同的pH值条件下三组分的比例亦不同，从而决定了矿物表面的荷电状态。

（3）矿物的晶格缺陷，包括矿物晶格中非等量类质同象替换、间隙原子、空位等引起的表面荷电。

例如蒙脱石等粘土矿物属于三层型硅酸盐结构，由于层内发生低价阳离子的类质同象替换（Si-O四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 替换，Al-O八面体中 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 替换），导致正电荷短缺，层内负电荷得不到补偿，层面上表现出恒带负电的现象。负电荷的多少取决于晶格中类质同象替换的程度及类型，基本上不受外界环境的影响。

2.2 界面双电层[241，259]

2.2.1 界面双电层的结构

固体表面荷电必然要静电吸引液相中的反号离子，排斥同号离子，导致在固-液相界面两侧出现电荷符号相反的双层结构。

Gouy（1910）和Chapman（1913）提出，液相中靠近固相表面的反号离子同时受静电力和分子热运动的影响，呈扩散状态分布。

设距离表面为h处的电位为φ，在此处的单位液相体积内的离子数为n_+和n_-，n_+和n_-可由Boltzmann公式给出：

$$n_+ = n_0 \exp\left(\frac{-ze\varphi}{kT}\right) \tag{2-2}$$

$$n_- = n_0 \exp\left(\frac{ze\varphi}{kT}\right) \tag{2-3}$$

式中 n_0——液相内部（$\varphi=0$时）单位体积中的同号离子数，m^{-3}；

z—— 离子的电荷数；

e——电子电荷，C；

$ze\varphi$及$-ze\varphi$——分别为阳离子及阴离子的电势；

k——Boltzmann常数，$k=1.38\times10^{-23}$J/K。

φ电位与距离h的关系用下式计算：

$$\varphi = \frac{2kT}{ze}\ln\frac{1+\gamma\exp(-\kappa h)}{1-\gamma\exp(-\kappa h)} \tag{2-4}$$

式中 $$\kappa = \left(\frac{8\pi n_0 z^2 e}{\epsilon kT}\right)^{1/2}$$

$1/\kappa$——双电层厚度，m；

ϵ——液体的介电常数，$F\cdot m^{-1}$。

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right)+1}$$

当$ze\varphi_0/2kT \ll 1$（相当于室温下对1价反离子$\varphi_0 \ll 25$mV）时，式（2-4）可变换为：

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-\kappa h) \tag{2-5}$$

式中φ_0为$h=0$处的电位，即表面电位。式（2-5）表示在φ_0低时，随着距离的增加，电位按指数函数的规律降低。

Gouy-Chapman模型的根本缺点是把离子视为点电荷，从而导致计算得出的表面电荷密度过大。

Stern（1924）修正了该理论，认为离子均有一定大小，离

子中心不可能向表面接近到水合离子的半径以内，在距离表面约等于水合离子的半径处有一个固定的面，在这个面的外侧才是离子的扩散层，这个面的内侧通常被称为Stern层。Stern层的厚度为δ，该面上的电位用φ_δ表示。

Grahame进一步发展了Stern模型，该模型以及此后由Bockris、Devanathan和Muller提出的金属界面BDM模型[10]，均充分考虑到固相表面及液相中离子的水化现象，如图2-1所示。水的偶极分子受静电力及氢键力的作用，在矿物表面及离子周围形成了厚度为一个水分子的水化层。在固相表面这个单分子水层与表面的结合有一定强度，不易被排挤掉；液相中不同离子的水化程度也有差别，阴离子的水化程度较弱而极化强度较强，在表面吸附时易于失掉水化层，甚至可能在荷负电的表面吸附；而阳离子的水化层则结合紧密难以失掉。

Stern层本身又可分成两部分：（1）由失掉水化层而被直接吸附在表面的阴离子中心连接面所构成的很薄的表面。它与表面的距离为h_1，$h_1<\delta$，约为0.15nm，此表面称为内Helmholtz面（IHP）；（2）由水化的反号离子的静电吸附所构成的面，称外Helmholtz面(OHP)，此面即为Stern层与扩散层的分界面。它与表面的距离为h_2，h_2约为0.6nm[76]。

不难看出，发生动电现象的滑移层，应靠近或略远于OHP处。

图2-1表示双电层中离子的分布状况及与之对应的电位-距离曲线。常见的一些术语均可以在图中找到。

2.2.2 矿物的表面电位（φ_0）及定位离子吸附

2.2.2.1 表面电位和零电点

$h=0$处，即矿粒表面，此处的电位叫表面电位φ_0，又称热力学电位。φ_0电位是矿粒表面和液相间的电位差，它是一般电化学现象的基础。

根据表面电荷产生的原因，不难看出，仅是那些能实现相界面转移的离子才能影响表面电位，这种离子称为定位离子。一般

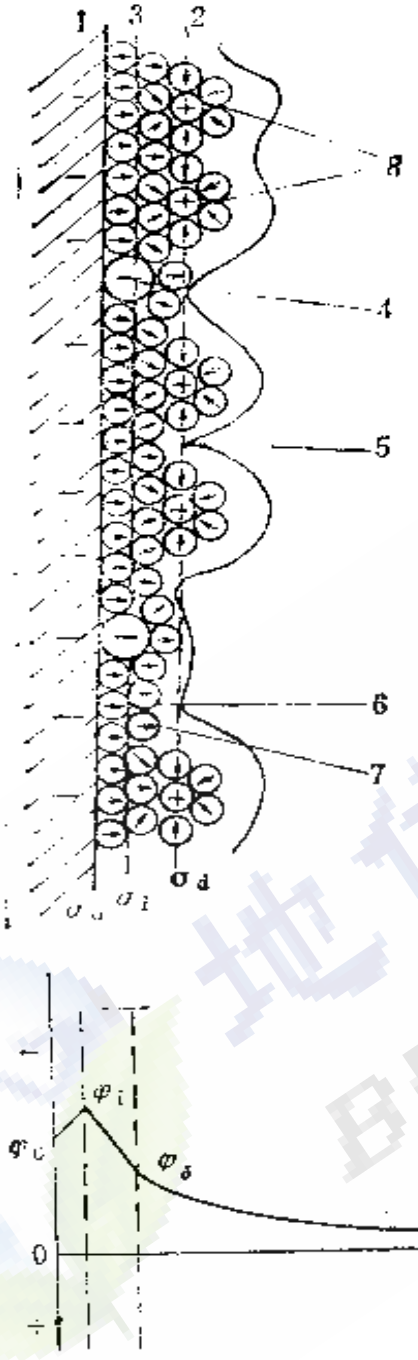


图 2-1　双电层中离子的分布状况及与之对应的电位—距离曲线

1—金属板；2—外赫姆霍尔茨面（OHP）；3—内赫姆霍尔茨面（IHP）；4—特性吸附的负离子；5—常规的水结构（$\epsilon=78.5$）；6—最内水层（$\epsilon=6$）；7—次内水层（$\epsilon=32$）；8—溶剂化的正离子；σ_i—固相表面的电荷密度；σ_i—IHP面的电荷密度；σ_d—OHP面的电荷密度；φ_0—表面电位；φ_i—IHP面的电位；φ_δ—OHP面的电位

而论，定位离子主要是晶格同名离子或离子半径及配位数与晶格离子相近的类质同象离子。矿物表面氧化或水解产物的组成离子亦可能成为定位离子。例如，AgI的定位离子是Ag^+及I^-；而Al_2O_3的定位离子则是其表面水解产物的组成离子H^+及OH^-。

矿物的表面电位φ_0与定位离子浓度C之间的关系由Nernst公式确定：

$$\varphi_{02}-\varphi_{01}=0.0598\log\frac{[C_2]}{[C_1]}=0.0598[\log(C_2)-\log(C_1)] \tag{2-6}$$

式中 φ_{02}，φ_{01}分别为与定位离子浓度C_2及C_1对应的表面电位。φ_{02}、φ_{01}的单位为V；C_2、C_1的单位为mol/L。

假设定位离子浓度为C_0时，固体表面的正电荷数恰好等于负电荷数，表面上的静电荷为零。此时溶液中定位离子浓度的负对数$-\log C_0$称作该矿物的零电点（PZC）。矿物的PZC见表2-1、2-2。

零电点的准确测量方法是电位滴定[76]，求出表面电荷随定位离子浓度的变化规律，再找出表面净电荷为零的定位离子浓度。通常，调节定位离子浓度并测量动电位，求出动电位为零时

表 2-1 列举各种矿物的典型零电点数据[261]

矿物	PZC
氟磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$	pH=6
羟基磷灰石 $Ca_5(PO_4)_3(OH)$	pH=7
方解石 $CaCO_3$	pH=9.5
萤石 CaF_2	pCa=3
重晶石（人工合成）$BaSO_4$	pBa=6.7
碘化银 AgI	pAg=5.8
硫化银 Ag_2S	pAg=10.2
氯化银 AgCl	pAg=4

表 2-2 几种氧化物矿物的零电点[3,261]

矿物	PZC
石英 SiO_2	pH=2～3.7
锡石 SnO_2	pH=4.5
金红石 TiO_2	pH=6.0
赤铁矿（自然）Fe_2O_3	pH=4.8
赤铁矿（人工合成）Fe_2O_3	pH=8.6
刚玉 Al_2O_3	pH=9.0
氧化镁 MgO	pH=12
氧化锌 ZnO	pH=9.7

的定位离子浓度。这时的定位离子浓度称为矿物的等电点（IEP）。在浮选讨论中，零电点与等电点可以不加以区别。

2.2.2.2 表面电位的求法

表面电位难以用实验测得，但在一定条件下可以通过间接的方式求出。

对于导体或半导体矿物，可以测定其电极电位E随定位离子浓度C的变化。根据Nernst公式，在$E-C$坐标图中$E-\log C$应为直线，然后再测定矿物的PZC，将对应于PZC值之定位离子浓度作为$E-\log C$线在横坐标上的交点，以使$E-\log C$线定位，即得矿物的表面电位$\varphi_0-\log C$的关系线。$\varphi_0-\log C$线与$\zeta-\log C$线的关系如图2-2[2020]所示。

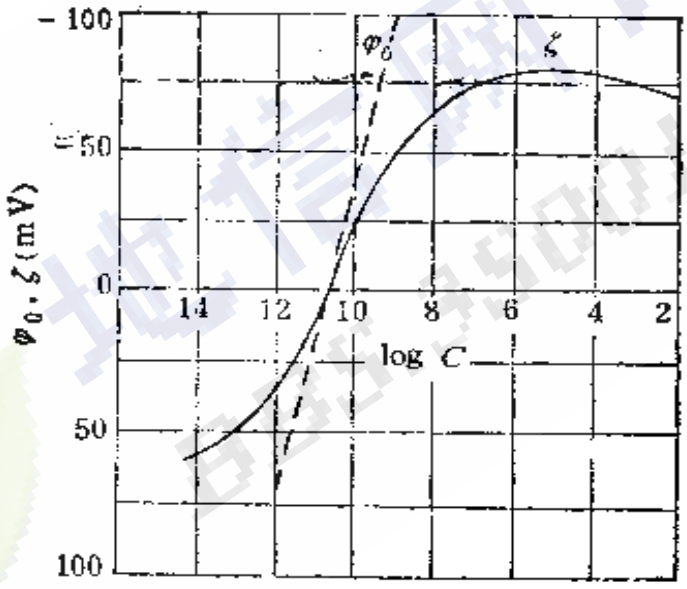


图 2-2 $\varphi_0-\log C$、$\zeta-\log C$曲线

电极电位E的测定要点是：制备矿物电极，选取参比电极（通常选用甘汞电极或氢电极），用高阻抗精密电位差计测量两电极间的电位差，即矿物在特定离子浓度下的电极电位。用对消法测量电极电位的示意图见图2-3。图中B为工作电池，R为可变电阻，ac为电位差计滑线电阻，X为待测电池，G为检流计，S为标准电池。工作原理可在物理化学实验教材中找到。

对于非导体矿物，电极电位亦无法测量，此时只能根据测得

的零电点PZC值，通过理论计算以求对应于任意定位离子浓度C的表面电位φ_0。

根据Nernst公式（2-6）可以看出，当$-\log C_0$为PZC时，φ_0为零，从而得：

$$\varphi_0=\frac{RT}{2F}[\ln C-\ln C_0]=0.0598\log C+PZC \qquad (2\text{-}7)$$

式中 F为法拉第常数(C/mol)；R为气体常数（J/K）；T为温度（K）。

通过上述分析可以看出，对于了解矿物的表面性质，零电点数据是极为重要的。

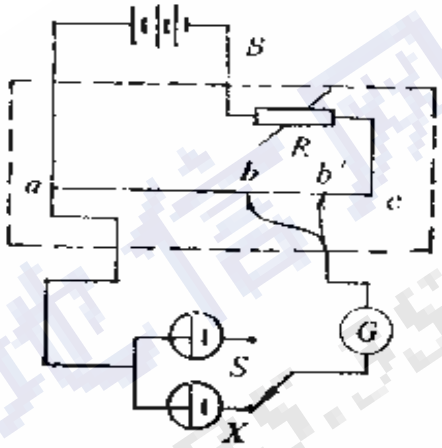


图 2-3 对消法测量平衡电势示意图

2.2.2.3 氧化物矿物的零电点与表面电荷区的计算

当矿物的PZC为已知时，还可以根据表面不同荷电组分的质量作用定律，作图求得任意定位离子浓度时的各组分的份数。以氧化物矿物为例[88]。

设θ_0＝MOH（中性）区的份数；

θ_+＝MOH^+（正电）区的份数；

θ_-＝MO^-（负电）区的份数。

并假定，在理想情况下，每种电荷区的活度a就是该电荷区所占的比例，即$a_{MOH}=\theta_0$，$a_{MOH_2^+}=\theta_+$，$a_{MO^-}=\theta_-$。

根据质量作用定律，表面反应式

$$MOH_2^+ \rightleftharpoons MOH + H^+ \qquad (2\text{-}8)$$

$$MOH \rightleftharpoons MO^- + H^+ \qquad (2\text{-}9)$$

的平衡常数可写作：

$$K_1 = \frac{a_{MOH} a_{H^+}}{a_{MOH_2^+}} \qquad (2\text{-}10)$$

$$K_2 = \frac{a_{MO^-} a_{H^+}}{a_{MOH}} \qquad (2\text{-}11)$$

又知 $(a_{MOH_2^+}) + (a_{MO^-}) + (a_{MOH}) = 1$ (2-12)

根据式 (2-10)、(2-11)、(2-12)，得

$$\theta_+ = \frac{(a_{H^+})^2}{(a_{H^+})^2 + K_1(a_{H^+}) + K_1 K_2} \qquad (2\text{-}13)$$

$$\theta_0 = \frac{K_1(a_{H^+})}{(a_{H^+})^2 + K_1(a_{H^+}) + K_1 K_2} \qquad (2\text{-}14)$$

$$\theta_- = \frac{K_1 K_2}{(a_{H^+})^2 + K_1(a_{H^+}) + K_1 K_2} \qquad (2\text{-}15)$$

对于金红石，已知其PZC为6.0。设此时之$\theta_0 = 0.8$，则$\theta_+ = \theta_- = 0.1$，$a^0_{H^+} = 10^{-6}$ mol/L，此时

$$K_1 = 8a^0_{H^+};\quad K_2 = \frac{1}{8}a^0_{H^+}$$

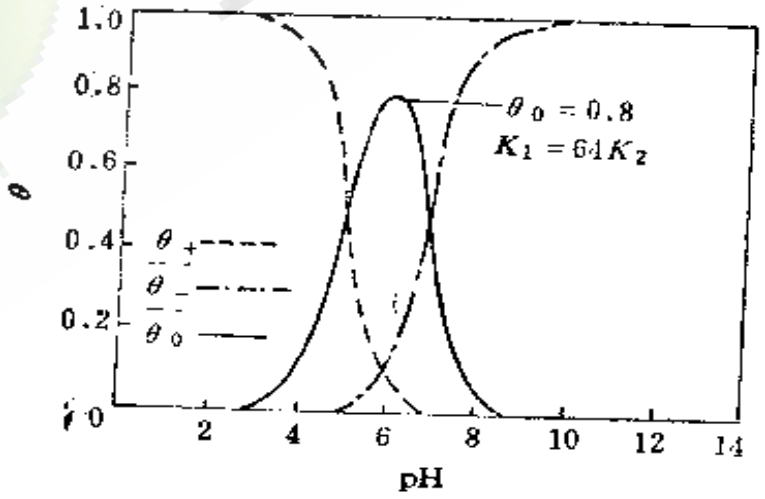


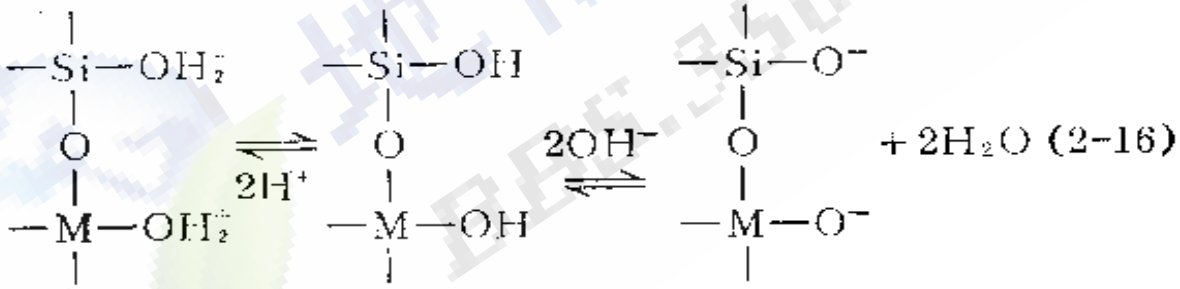
图 2-4 表面电荷区的分数与pH值的关系曲线

由此，可以计算对应于不同pH值的电荷区分布，并绘出θ_0，θ_+、θ_-与pH的关系曲线（图2-4）。

2.2.2.4　硅酸盐矿物的零电点与表面电荷区的计算

当硅酸盐矿物中起电中和作用的晶格阳离子（如长石、云母等矿物中之钾、钠）易溶于水时，断裂面的表面电荷主要取决于（1）硅酸盐矿物中结构单元（由硅氧四面体组成的链或层）的电荷；（2）断裂的结构单元端面Si—O键。当晶格阳离子是部分可溶且易于水解时，溶下的阳离子的水解产物（例如各种水合络离子）可重新在矿物表面上吸附。每个被吸附的带正电的水合络离子均可在表面形成一个正电区，从而影响表面电荷。

当硅酸盐断裂面上的晶格阳离子（或金属氧化物）难溶时，它们留在表面并与—Si—O键一道参加表面反应。界面双电层的形成受断裂的—Si—O和—M—O键共同控制，此时硅酸盐矿物表面如同由SiO_2和M_xO_y组成的混合氧化物表面，其表面电性既取决于SiO_2和M_xO_y的性质，也取决于$SiO_2/(M_xO_y)$比，如下式所示：



$$\begin{array}{c} | \\ -Si-OH_2^+ \\ | \\ O \\ | \\ -M-OH_2^+ \\ | \end{array} \underset{2H^+}{\rightleftharpoons} \begin{array}{c} | \\ -Si-OH \\ | \\ O \\ | \\ -M-OH \\ | \end{array} \underset{2OH^-}{\rightleftharpoons} \begin{array}{c} | \\ -Si-O^- \\ | \\ O \\ | \\ -M-O^- \\ | \end{array} + 2H_2O \quad (2\text{-}16)$$

对于硅铝酸盐矿物，—Al—O与—Si—O共存。假定Si—O区与Al—O区独立地与氢离子作用，则通过电荷区份数的计算可描绘出荷电表面区的分布。取SiO_2和Al_2O_3的PZC各为3.0、9.0，—Si—O和—Al—O两区域在各自的零电点上之θ_0均为0.67，给定的pH下整个正电组分θ_+应为$SiOH_2^+$和$AlOH_2^+$区的总和，其他电荷组分亦如此计算。设$SiO_2^+/Al_2O_3^+$分别为1或2，通过计算，可求得表面电荷区分布图（图2-5）。图中中性组分θ_0—M—O及—Al—O分别表示，而θ_+及θ_-仅表示加和结果。可以看出，比起单一氧化物来，θ_+和θ_-的pH范围扩展得很宽。对于

$SiO_2/Al_2O_3=1$的硅铝酸盐矿物，PZC为pH=6；$SiO_2/Al_2O_3=2$者，PZC为pH=3.7。

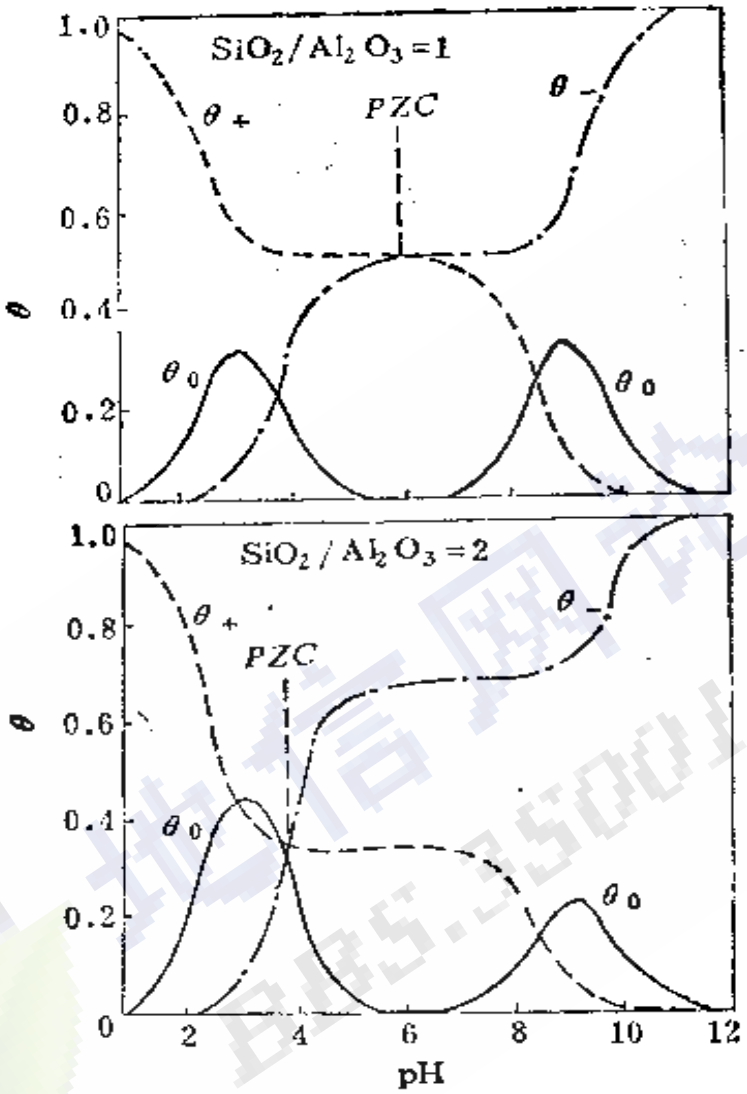


图 2-5 硅铝酸盐矿物的表面电荷区分布图[47]

对层状硅酸盐矿物，如粘土矿物，由于层内发生不等价阳离子的类质同象替换(如Si^{4+}被Al^{3+}，Al^{3+}被Mg^{2+}替换)，层面上双电层的性质主要由晶格中类质同象替换的程度和类型决定，而与外界影响无关；层面上总是带负电荷，粘土矿物层面上的电荷密度约为12$\mu C/cm^2$。电荷分布示于图2-6[3]。

表2-3概括了各种硅酸矿物零电点测定值。

需要补充说明的一点是，层状硅酸盐矿物在断裂时必然也产生一部分与层面垂直的层端断裂面，层端断裂面上将暴露因Si—

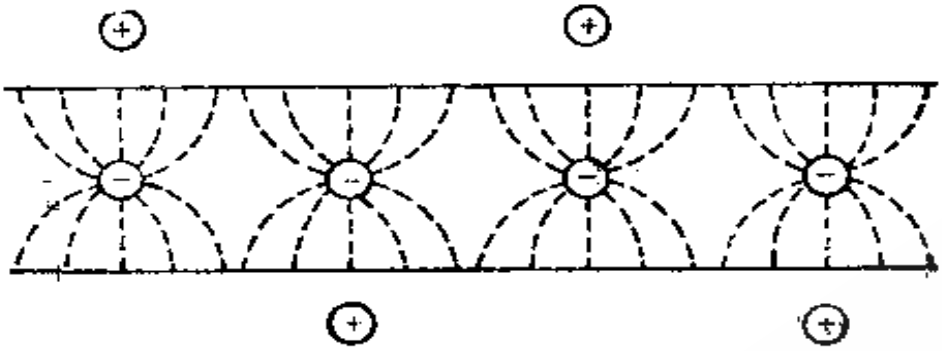


图 2-6 蒙脱石晶体的电荷分布（Al/Mg）

O及Al—OH等强键断裂产生的强不饱和键，其双电层按混合氧化物Si—O/Al—OH/Si—O构成。显然，H^+及OH^-将成为层端断裂面的定位离子，层端面的电位受介质pH的强烈影响。例如高岭石的端面PZC为7，当介质pH<7时，高岭石的层面虽带负电，而端面却变号荷正电，高岭石的层面、端面间的强的静电相互吸引，导致高岭石形成一种“T”形自身凝聚现象[159]。

表 2-3 硅酸盐矿物表面零电点[251]

硅酸盐类型	表面性质	零电点
正硅酸盐	Si—O键不断裂，表面带金属阳离子	pH4～8
偏硅酸盐环	少量Si—O键断裂，表面有金属阳离子	pH3～4
偏硅酸盐链	Si—O键断裂，表面有金属阳离子	～pH3
偏硅酸盐链（闪石）	Si—O键断裂更多，表面有金属阳离子	～pH3
层状硅酸盐	沿层间断裂，表面荷负电或中性，如云母	pH0.4～1
硅酸盐类型	表面性质	零电点
架状硅酸盐	整个表面都有Si—O键断裂，荷负电	pH2

2.3 界面动电现象和矿物的动电位

对互相接触的两相界面，平行地施加电场作用时，荷电状态不同的两相间产生相对运动；反之，当两相间发生相对运动时，在运动方向上由于电荷积累而产生电位差，这就是界面动电现

象。两相间产生相对运动的滑移面上的电位可以直接测定，这就是动电位或$Zeta$电位，通常用ζ电位表示。

由于界面上的水分子层及反号离子的结合极为紧密，滑移面总是发生在Stern层外侧（即OHP）处或稍远，在OHP面内吸附的离子及水分子随固体表面移动。滑移面上测得的电位(Zeta电位）与OHP处的电位φ_δ相差不大，通常可以用ζ电位代替φ_δ电位。

如图2-1所示，矿物的表面电位φ_0受IHP面上特性吸附离子的作用及OHP面上反离子的补偿，直线上升或下降到滑移面处的ζ电位。此后，随着距离的增加受扩散层中反离子的影响，电位呈指数函数关系下降，直到扩散层的终点。在扩散层的尽头，电位降到与周围液相的电位相等。

动电现象共有四种：电泳、电渗、流动电位、沉降电位。其产生的机理，可归纳如下表。

表 2-4　动电现象[1]

电位	固体表面的运动状态	
	静止的(如矿粒物料层或隔膜)	运动的（如微细粒）
外加的	电渗	电泳
感生的	流动电位	沉降电位

在矿粒动电现象的研究方法中，使用较多的是电泳（显微电泳）、流动电位及电渗法。

显微电泳具有下列特点：所需试料极少，矿粉粒度不大于10μm，试验方法及装置较完备，测试简单，是目前在浮选研究中采用最多的一种方法。

流动电位用于测定矿物的动电位亦有较长的历史。它需要一定数量的（不少于几克）、一定粒度的（例如150～40μm）试料。试料粒度一般应大于网状电极的孔眼，以保证试料静止不动而不

被水流冲走。

电渗法亦用于测定矿物动电位，可用－100 μm或－74μm的矿粉通过离心法形成一定强度的隔膜，然后进行测量。为了计算出动电位，尚需测定隔膜内溶液的比电导。

易聚团以及不易在液相中稳定悬浮的矿粒，可用后两种方法测量。

沉降电位法极少使用。

从理论上讲，对同一矿物在相同条件下，三种测定方法获得的动电位值应相同，但实际上有时会出现差异。表2-5列举用显微电泳及电渗法确定的一组矿物的IEP值的对比。由表可见，除赤铁矿外，结果是一致的[279]。

表 2-5 电泳法与电渗法所测得的IEP值[1]

矿物		石英	金红石	赤铁矿	菱铁矿Ⅰ、Ⅱ		方解石
IEP值	电泳法	1.55	1.30	7.1	7.2	6.8	11.5
	电渗法	1.56	1.68	5.2	6.2	6.8	11.5

注：电渗测定在0.01NKCl溶液中进行。

2.4 离子在双电层中的吸附

2.4.1 离子在扩散层中的吸附

凡是与矿物表面电荷符号相反的离子，均受矿物表面的静电吸引而在扩散层中浓集，且呈扩散分布。有些离子构成的扩散层的厚度及其本身浓集的程度主要受离子电荷及浓度支配，无选择性。随着离子浓度的增大，测得的动电位绝对值及扩散层厚度均减小，因此这些离子仅起压缩扩散层的作用，但不能引起动电位变号。这种离子可称为惰性离子或不反应离子，它的影响示于图2-7中。

在选矿过程中一些1-1型电解质如NaCl，KNO_3等起此种作用。一些表面活性剂在低浓度时也起压缩双电层的作用。

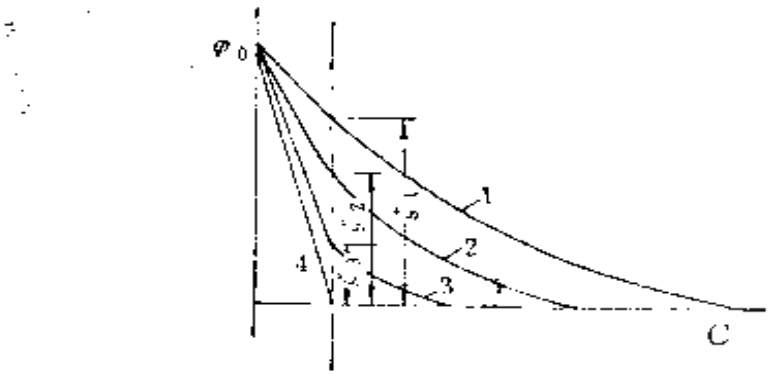


图 2-7　离子对扩散层的压缩作用

$1-C=0$；$2-C=C_1$；$3-C=C_2$；$4-C=C_3$

2.4.2　离子在Stern层（或OHP面以内）的吸附

这是除静电力外，与矿物表面有特性作用的离子吸附。由于它同矿物表面的作用强度较大，可以排挤掉离子周围的溶剂化水分子或者矿物表面的水化壳层中的水分子而进入OHP面以内，甚至可直接吸附在矿物表面。

从本质上讲，特性作用力主要有两大范畴：化学作用力及分子作用力。

化学作用包括共价键作用、配位键作用以及氢键作用；而分子作用力的主要表现形式是色散作用。

Fuerstenau D.W将离子特性吸附自由能$\Delta G_{特}$分解为下列几种成分〔251〕：

$$\Delta G_{特}=\Delta G^0_{chem}+\Delta G^0_{sol}+\Delta G^0_{CH_2}+\Delta G^{0*}_{CH_2}+\Delta G^0_h \qquad (2-17)$$

式中　ΔG^0_{chem}——共价键吸附自由能，J/m²；

ΔG^0_{sol}——溶剂化效应自由能，J/m²；

$\Delta G^0_{CH_2}$——碳链间的缔合能，J/m²；

$\Delta G^{0*}_{CH_2}$——碳链与疏水表面的缔合能，J/m²；

ΔG^0_h——氢键吸附自由能，J/m²。

除ΔG^0_{sol}项外，其他各项均为负值，表示这些作用均释放能量。ΔG^0_{sol}项已如前述，欲使极性表面以及具有溶剂化膜的离子互相接近并脱除溶剂分子（水分子），则需要吸收能量；非极性

表面及非极性分子或杂极性离子的非极性端，可以借疏水作用而互相接近，此时ΔG^{0}_{so}则为负值。

对于特定的离子及特定的矿物表面，式2-17中所列各组分中起主要作用的组分不尽相同，有时甚至完全不同。例如，多价金属离子在氧化物表面的特性吸附以$\Delta G^{0}_{ch,em}$、ΔG^{0}_{so}及ΔG^{0}_{h}等为主；而长碳链表面活性剂如烷基磺酸盐浓度较高时在氧化物表面的特性吸附，则以$\Delta G^{0}_{CH_2}$为主。

在OHP面内，离子受特性作用力而吸附，浓度足够大时，甚至可以使反号离子的电荷密度在数值上超过表面电荷密度，使层内发生电荷反号（φ_δ与φ_0异号）。人们把引起$\varphi_\delta=0$时配衡离子浓度的负对数称为动电位反号点（*Point of Zeta Potential Reversal*或PZR）[76]。

几种特性吸附的模型如图2-8。

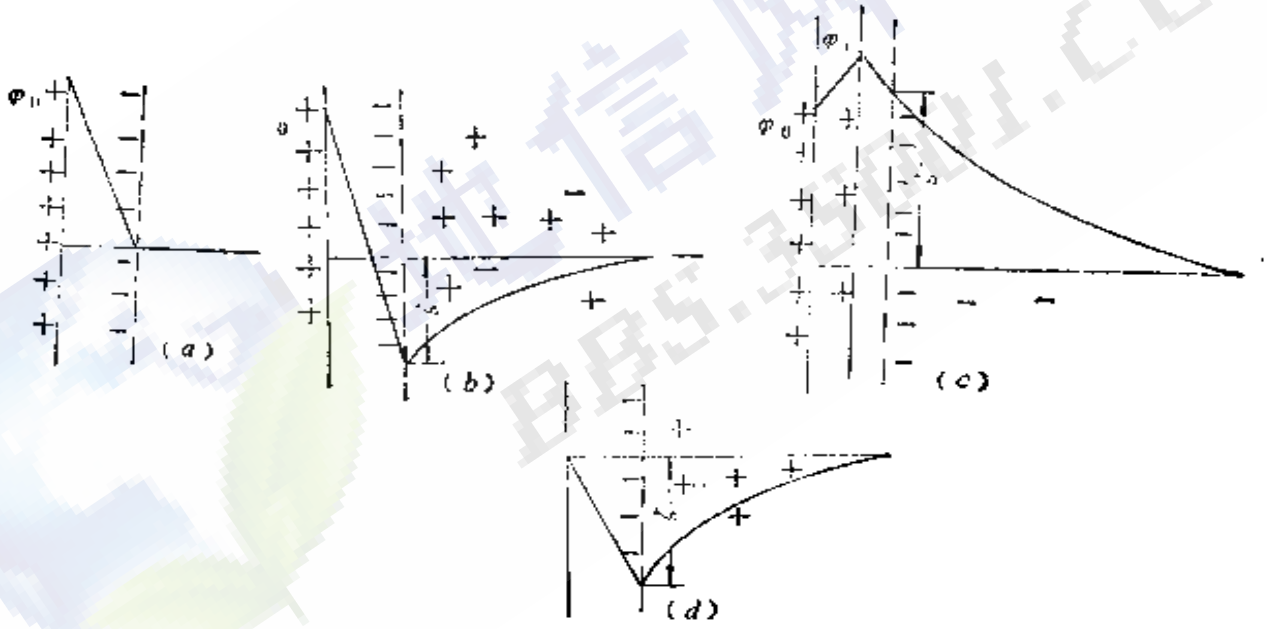


图 2-8　几种特性吸附模型

图2-8（a）中φ_0为正，ζ为零，表示特性吸附离子浓度恰好处于动电位反号点处。注意区别零电点与反号点，反号点仅表现为动电位为零，φ_0则不为零；零电点处则φ_0必为零。

图2-8（b）表示特性吸附离子浓度进一步增大，因特性吸附而进入OHP面内的配衡离子补偿表面电荷而有剩余，引起动

电位反号，此时φ_0为正，ζ为负。

图2-8（c）表示与矿物表面电荷符号相同的离子因强特性吸附而进入OHP面内，使OHP面内的电位进一步增长而超过φ_δ。此时φ_0为正，φ_i大于φ_δ，ζ与φ_0同号，数值上可大于或小于φ_δ。

图2-8（d）表示在矿物位于零电点处表面仍可通过特性吸附使阴离子进入OHP。此时φ_0为零，ζ为负。

图2-9对比了扩散层吸附及特性吸附离子的不同空间位置。

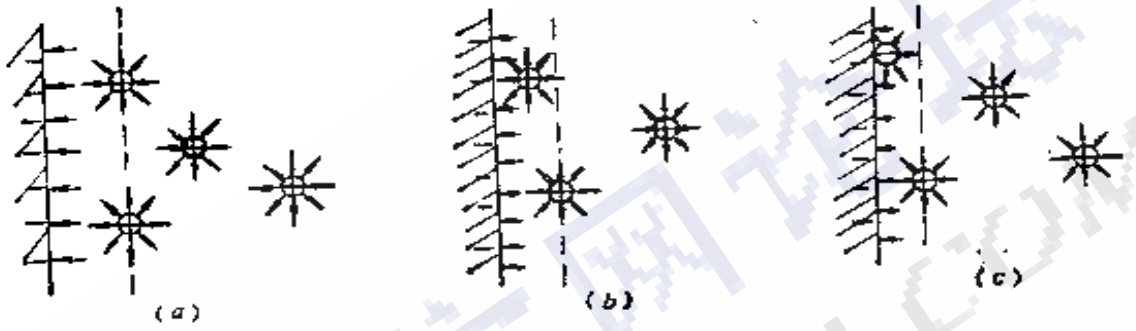


图 2-9　配衡离子吸附示意图

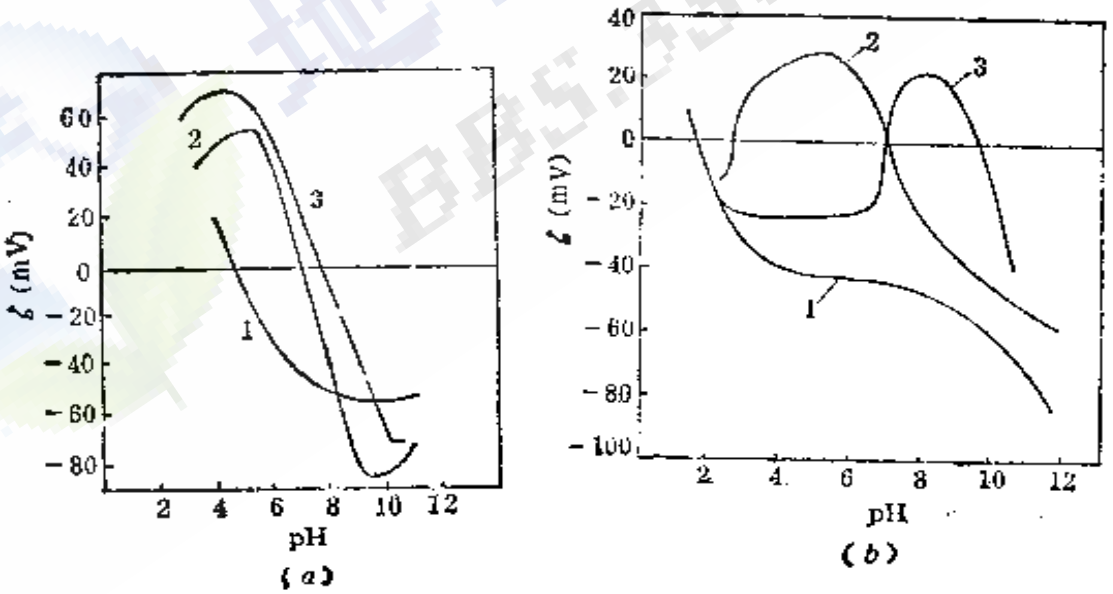


图 2-10　锡石和石英在不同溶液和不同浓度下的电动电位

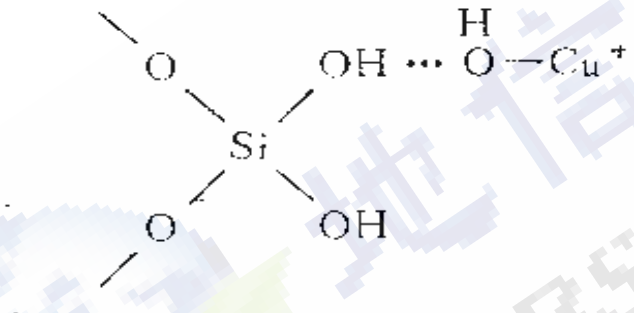
（a）锡石：1—$FeCl_3$：0；2—$FeCl_3$：2.2×10^{-6}mol/L；3—$FeCl_3$：7.3×10^{-5}mol/L；（b）石英：1—纯水；2—$FeCl_3$：10mg/L；3—$CuSO_4$：1.8mg/L

（a）图表示扩散层吸附，离子与固相界面的最小距离在OHP面；（b）图表示离子进入OHP面，但与表面通过一个偶极水分子连接。（c）图表示离子与固相作用极强，它们可以完全失掉水化壳层而直接与表面接触，此时离子位于IHP面。图2-9（b）及（c）均为特性吸附。

多价金属阳离子在氧化物及硅酸盐矿物表面的吸附，超过一定浓度时（在一定的pH范围内）可引起矿物电动电位变号（图2-10），便是特性吸附的典型例证。

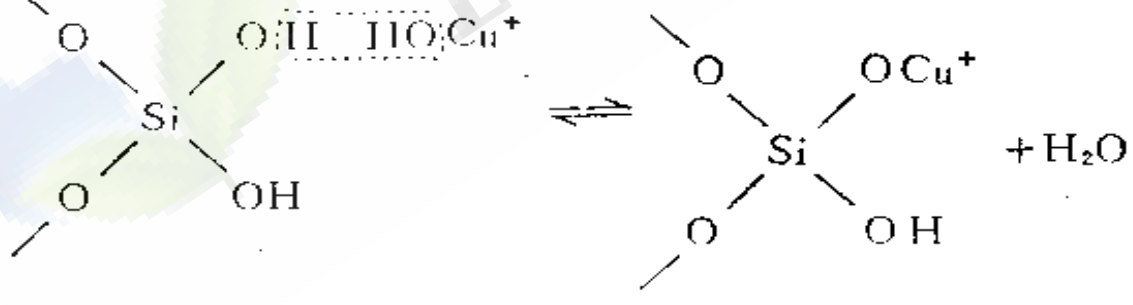
Fuerstenau M.C.通过对各种金属离子在石英表面吸附状态的研究指出[253]，吸附多发生在金属离子生成第一碱式络离子（如$FeOOH^{2+}$，$PbOH^{+}$，$CuOH^{+}$等）的pH范围内，并进一步提出第一碱式络离子在表面进行特性吸附的两种机理：

机理1



〔氢键键合〕　　(2-18)

机理2



〔脱水键合〕　　(2-19)

特性吸附的另一实例是长碳链表面活性离子在矿物表面的吸附，如图2-11所示[140]，脂肪胺引起石英ζ电位变号（形成PZR），且随碳链的增长，PZR逐步减小，这是因碳链缔合在表面形成半胶束的结果。在后面几讲中还要详细讨论。

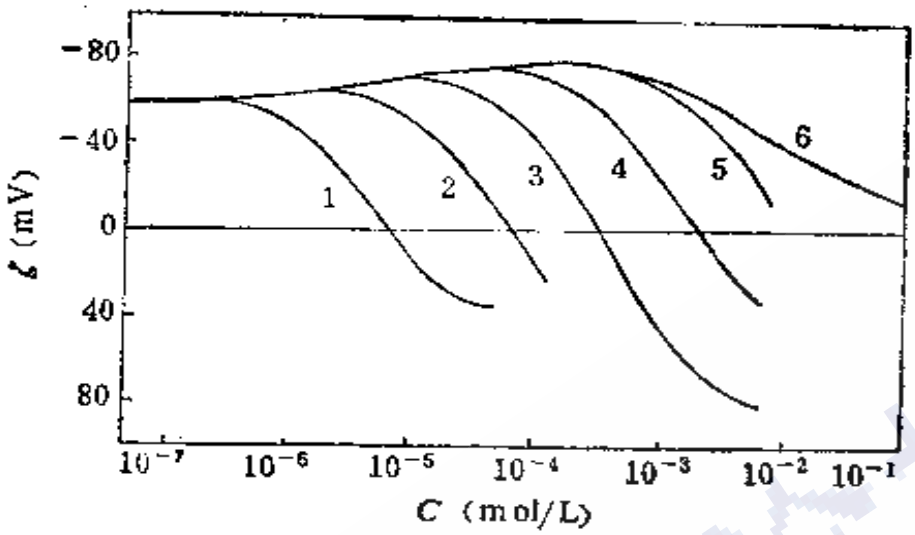


图 2-11　长碳链表面活性离子在石英表面的特性吸附

1—C_{18}；2—C_{16}；3—C_{14}；4—C_{12}；5—C_{10}；6—NH_4AC

2.4.3　离子在双电层中吸附小结

综上所述，可以把各种离子在双电层中的吸附的特点归纳如下表：

表 2-6　离子在双电层中的吸附

离子性质	吸附位置	吸附力性质	对电位的影响	吸附作用特征
定位离子	双电层内层（固体表面）	同于晶格质点间作用力	改变φ_δ，可使其反号，亦可改变ζ	有很强的选择性
特性吸附离子	双电层外层：*OHP*内	化学力、分子作用力及静电力	不影响φ_0，改变ζ，可使其反号	有强选择性，在一定条件下不受静电力支配
惰性离子	双电层外层：*OHP*面外的扩散层内	静电力	不影响φ_0，改变ζ，但不能影响其变号	无选择性，仅起压缩双电层作用

3. 半导体矿物的界面性质及可浮性

3.1 固体半导体的基本概念[30,284]

3.1.1 固体的能带理论

已知单个原子周围的电子具有固定能级。例如氢原子的能级可表示如图3-1（1S、2S、2P……）。

两原子距离很远时，电子能级不受影响；一旦二者非常靠近时，电子将受其他原子核及其他原子周围电子的作用，从而导致

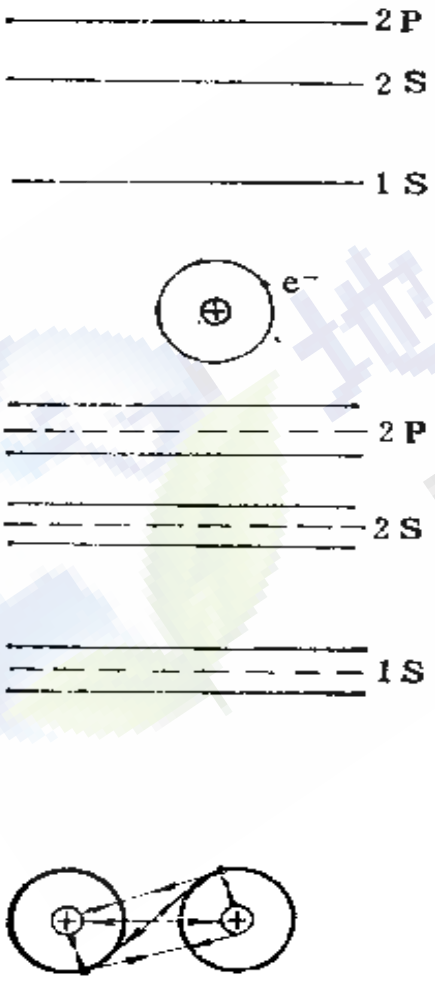


图 3-1 原子间距离对能级的影响

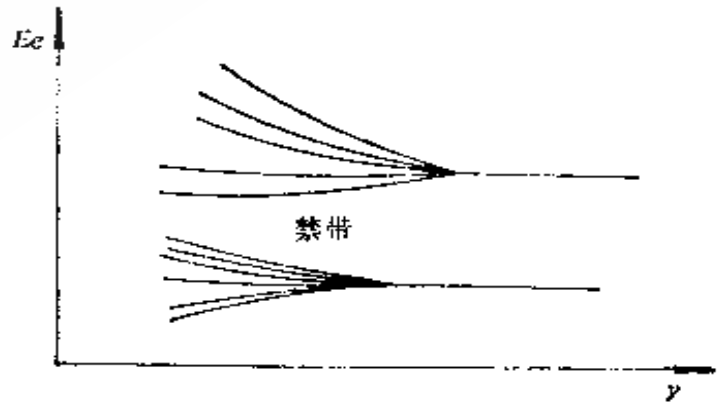


图 3-2 六个氢原子靠近时能级分裂情况

电子的能级分裂，如图3-2。

当多个氢原子靠近时，其它电子能级的分裂随原子间距的变化如图3-2所示。

固体物质每立方米有10^{29}个原子。能级分裂成为能带，每一能带中包含大量的、能量很接近的能级。

在一般的原子中，内层的电子轨道都被电子所填满。原子组成晶体后，与这些内层轨道的能级相对应的能带也被电子所填满。被价电子填满的能带中能量最高者称为价带。价带以上的能带基本上是空的，其中最低的空带称为导带。能带之间的间隙叫禁带。

3.1.2 绝缘体、良导体、半导体

图3-3表示导体、绝缘体、半导体之间的本质区别。

绝缘体、半导体之价带填满，导带全空。半导体之禁带宽度 E_g 一般<1 eV，就是说只需较小的能量即可将价带中的电子激发入导带(图3-3 c)；绝缘体之禁带较宽，一般$>2\sim3$ eV(图3-3 d)。

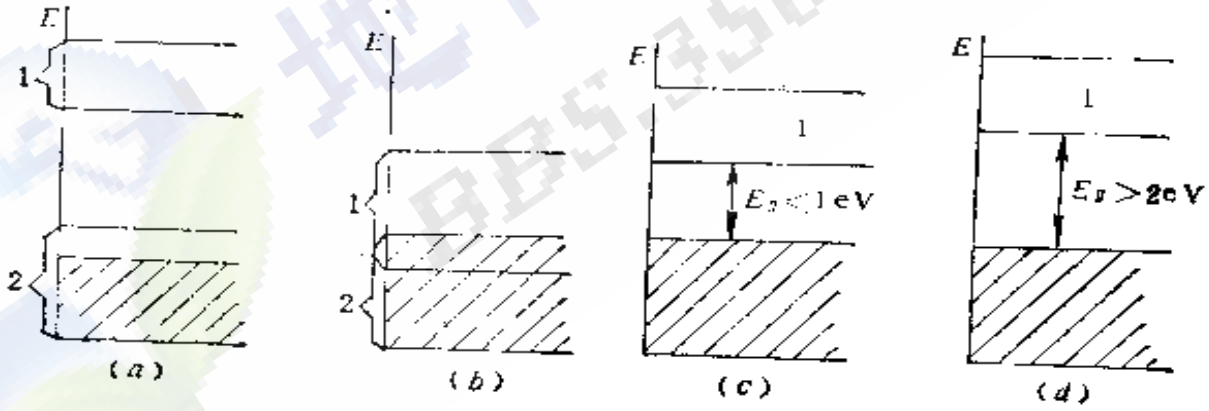


图 3-3 导体、绝缘体、半导体图

(a) 导体、价带未被填满；(b) 导体、价带与导带重叠；

(c) 半导体；(d) 绝缘体

良导体（例如金属）之能带状况有两种：图3-3（b）表示填满的价带与全空的导带部分交叠；图3-3（a）表示价带未被填满。这两种情况均表示电子可在外加电场下自由运动。

3.1.3 本征半导体及载流子（自由电子、空穴）

禁带宽度＜1 eV的不含杂质的半导体（本征半导体），其价带电子极易受激（室温下原子本身的振动、光照、离子束辐射等）而跃入导带。在外加电场的作用下，导带的受激电子及价带因电子跃迁而留下的空穴被加速向相反方向运动，从而产生电流。

由此可见，对于本征半导体，电子受激跃入导带，总是伴随着在价带产生荷正电的空穴，电子-空穴成对产生，在外加电场下同时反向运动而产生电流，故称之为载流子，见图3-4。

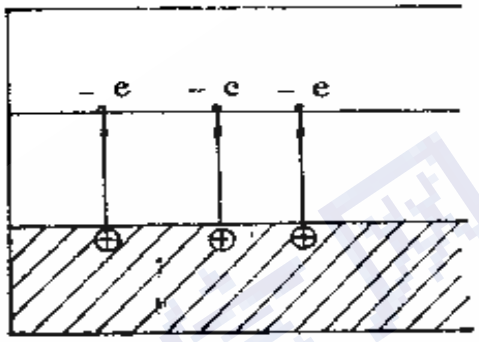


图 3-4 半导体中的载流子

3.1.4 杂质半导体

众所周知，半导体材料的导电性本质上取决于晶格中的杂质。

例如，硅中掺有第Ⅴ族元素杂质（P、As、Sb等），这些杂质替代了部分硅原子的位置。因为它们外层有5个价电子，其中4个与周围硅原子形成共价键，多余的一个电子就成了可以导电的自由电子，而杂质原子本身成为带正电的离子。通常把这种杂质叫施主杂质，而主要靠施主杂质提供的电子导电的半导体叫做*n*型半导体。

当硅中掺有Ⅲ族元素杂质（B、Al、Ga等）时，因为它们外层仅有3个价电子，在与周围硅原子形成共价键时，产生一个缺位。这个缺位要接受一个电子，因而在晶体中造成一个空穴。杂质原子本身接受一个电子成为带负电的离子，通常把这种杂质叫

受主杂质。主要靠受主杂质提供的空穴导电的半导体叫做 p 型半导体（图3-5 b）。

带正电的杂质原子对电子的束缚极弱，通常Ⅴ族施主电离能为0.05eV以下，因此施主能级与导带极为靠近。同理，受主能级与价带极为靠近，其能带图示于图3-5及图3-6。

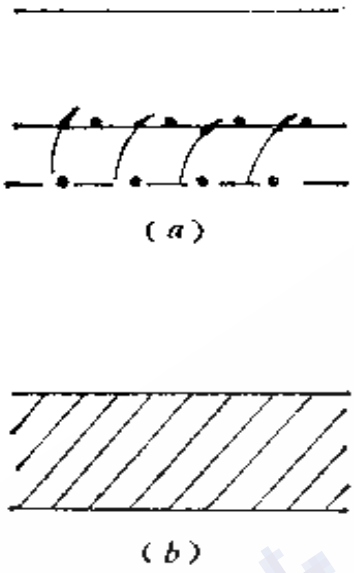


图 3-5 n型半导体和能带图

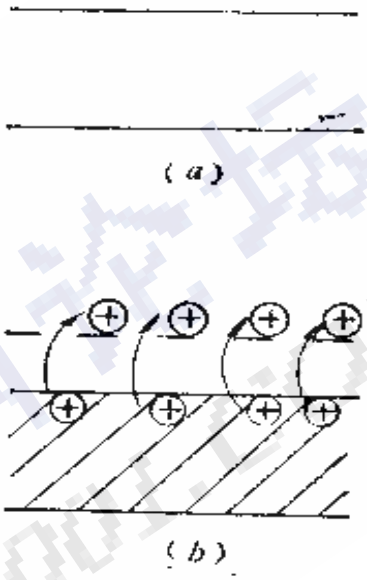


图 3-6 p型半导体能带图

3.1.5 费米能级

费米能级（*The Fermi Energy*）是反映电子充填能带的“水平”的基本参量，相当于被电子填到半满的能级。当在一块半导体样品里掺进施主和受主杂质，并且每一种杂质的浓度从样品的一个区域到另一个区域都不相同时，那么在两个区域内的电子能级也不同，在没有外电场（外加电压）时，有一个物理量将保持不变，这个量就是费米能级。由此可以看到，费米能级相当于电子的化学位。

晶体的费米能级高，表示其电子的化学位高，该物质拥有过剩的自由电子，它们有从物质表面转移出去的趋向；费米能级低，表示自由电子缺乏，有从其他相中接受电子的趋向。

本征半导体的费米能级位于禁带中央，n型半导体之费米能级与导带底极为接近，p型半导体之费米能级则接近于价带顶。

3.2 矿物半导体

自然界中多数矿物其中包括几乎全部硫化物矿物属于半导体范畴。但真正属于本征半导体者并不多，其一为砷黄铁矿（禁带宽度为0.2eV）；其二为软锰矿（禁带宽度为0.25eV）；方铅矿之禁带宽度为0.37eV亦为本征半导体[185]。许多矿物的禁带宽度远大于1eV，例如Al_2O_3的$E_g>6$eV，再如ZnO和SnO_2的禁带宽度分别为3eV及3.7eV[3]。显然，纯净的ZnO和SnO_2是绝缘体。但是如果在晶体中导入施主或受主能级，则绝缘体可变为半导体。例如用Sb掺杂的SnO_2等。

导入施主或受主能级的方式有如下几种：

（1）掺入杂质（替位或间隙原子）；

（2）晶格的组成偏离化学计量；

（3）晶格组成的电价差异；

（4）存在某些结构缺陷。

自然界中绝大多数矿物均有各种晶格缺陷，因此多属于杂质半导体范畴。

3.2.1 矿物的导电形式与其晶格缺陷之关系

3.2.1.1 由化学组分的当量比偏差引起的点缺陷

矿物的化学组成往往与其标准化学计量有偏差。例如方铅矿中Pb:S为1.0008:1时Pb过量；Pb:S为1.0003时S过量；再如黄铁矿的实际化学组成为$FeS_{1.9}$、$FeS_{2.4}$等等。

二元硫化矿物或氧化矿物因当量比偏差引起的点缺陷及其导电形式的关系如下：

金属过量或硫、氧不足时，矿物晶格中产生间隙阳离子或阴离子空位。对于完整晶体而言，阴离子空位相当于存在一个等效正电荷。为了保持晶格的电中性，它有接受电子倾向，引起n型（电子型）导电，因此间隙阳离子或阴离子空位相当于施主杂质。

非金属过量或金属不足时，在矿物晶格中产生阳离子空位（由于阴离子较大，产生间隙阴离子的可能性不大）。对于完整晶体，阳离子空位相当于存在一个等效负电荷。为了保持晶格的电中性，靠近阳离子空位处出现正空，引起 p 型（空穴型）导电。因此，阳离子空位相当于受主杂质。

现用图3-7[61，75]为例说明方铅矿的晶体缺陷与导电形式的关系。

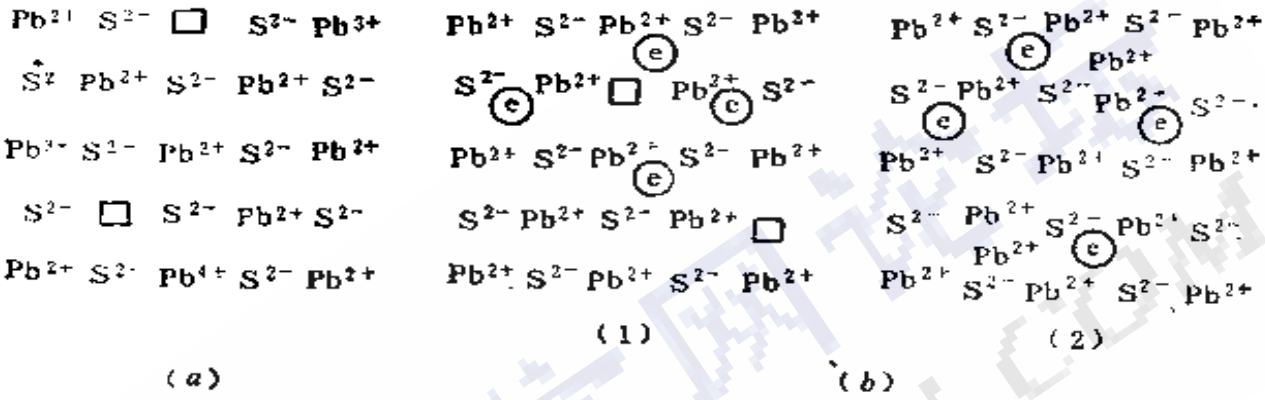


图 3-7 方铅矿的晶体缺陷及导电形式

(a) $PbS_{1.00003}$有 Pb 空位，产生 3 价、4价铅离子空穴 $S \rightarrow S^{-} + \oplus$；($b$) $Pb_{1.00005}S$；$Pb \rightarrow Pb^{+} + e$

(1) 方铅矿有S空位，产生自由电子；(2) 有间隙离子Pb^{2+}，同时产生自由电子

3.2.1.2由替位原子引起的点缺陷

矿物晶格中或多或少含有种种杂质。与主体晶格离子(原子)大小接近，且价电子壳层结构也比较接近的杂质离子（原子）的混入，形成替位离子（原子）。

当替位原子为阳离子且其价数低于被替代原子时，晶格中产生正空。反之，当其价数高于被替位原子时，晶格中产生自由电子。

以氧化镍（NiO）为例。纯态氧化镍（$Ni_{0.99}O$）由于有Ni空位，因此含几个正空（空穴）；掺入Li_2O杂质时，空穴增多；反之掺入Cr_2O_3时，空穴减少，如图3-8[57]。

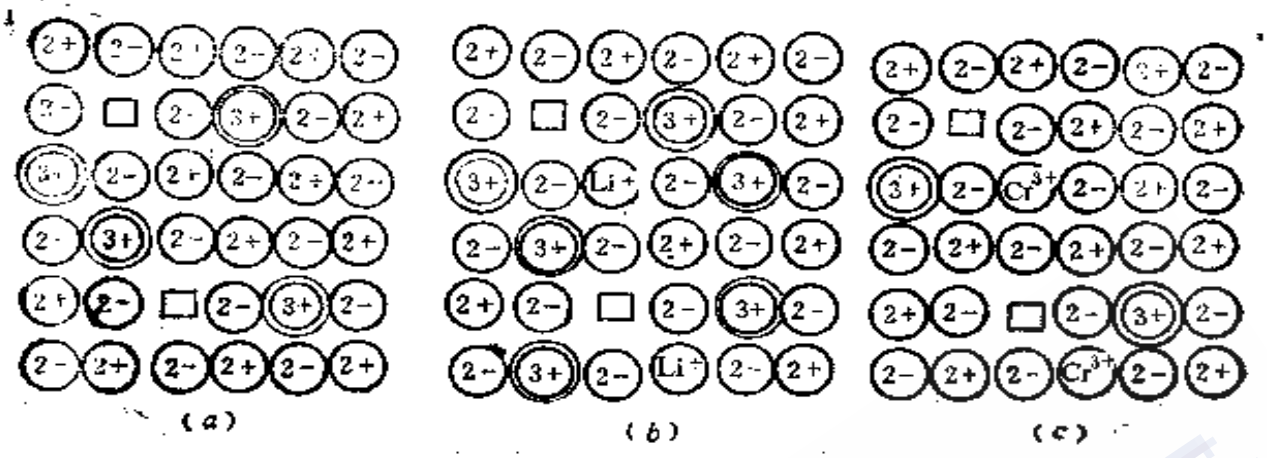


图 3-8 NiO因替位离子而引起的载流子浓度变化

(a) 纯NiO，由于氧过量，有两个阳离子空位，产生4个空穴；

(b) 掺杂Li_2O，由于Li为正一价，故使空穴增加至6个；

(c) 掺杂Cr_2O_3，Cr为正三价，故使空穴减少为2个

3.2.2 杂质半导体的导电形式及载流子浓度的确定

Г.Ш.Шарсов采用了下面的确定矿物半导体的导电形式及载流子浓度比例（n_e/n_p）的方法[243]。

对半导体而言，其导电率决定于载流子浓度之和，即

$$\sigma = e(\mu_e n_e + \mu_p \cdot n_p) \tag{3-1}$$

式中 e——电子电荷，C；

μ_e，μ_p——电子及空穴的迁移率，$m^2/(V \cdot s)$；

n_e，n_p——电子及空穴浓度，m^{-3}。

温差电动势反映半导体电动势随温度的变化，由载流子浓度差决定，可用下式表示：

$$\alpha = \frac{k}{\sigma}\left\{n_e\mu_e\left[A + \ln\frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3 n_e}\right] - n_p\mu_p\left[A + \ln\frac{2(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3 n_p}\right]\right\} \tag{3-2}$$

式中 α——温差电动势，V；

k——波茨曼常数，J/K；

T——绝对温度，K；

A——电子散射常数（对部分离子晶格，$A=2.1$）；

h——普朗克常数；

m——电子或空穴的有效质量，kg。

通过对矿物半导体的导电率及温差电动势进行测定，并将测定结果代入式（3-1）及式（3-2），解联立方程，可求出n_e、n_p及n_e/n_p。

已知n_e/n_p后，可利用下式求得费米能级E_f

$$E_f=\frac{1}{2}E_g-kT\ln n_p/n_e \qquad (3\text{-}3a)$$

或

$$E_f=\frac{1}{2}E_g+kT\ln n_e/n_p \qquad (3\text{-}3b)$$

式中 E_f——半导体的费米能级，eV；

E_g——半导体禁带宽度，$E_g=-kT\ln\sigma A$，eV；

其它符号意义同前。

半导体的导电形式及载流子密度亦可通过测定它的霍尔系数加以确定，其符号的正或负分别反映空穴导电或电子导电。

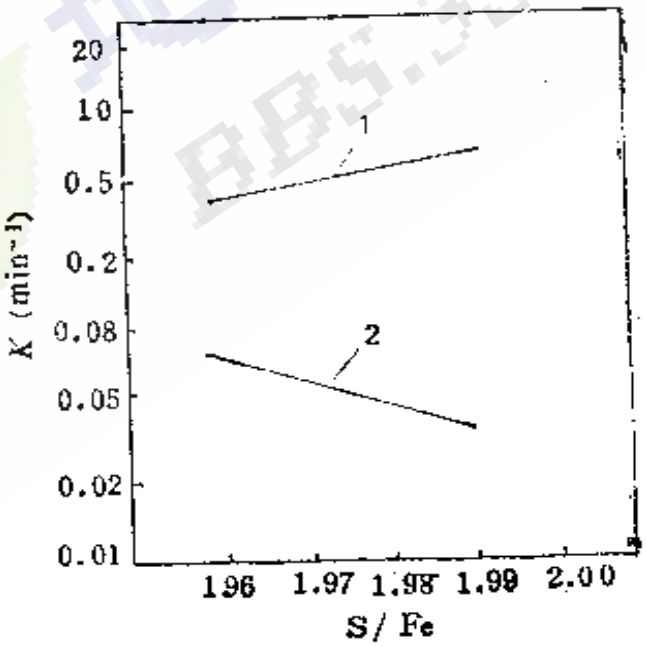


图 3-9 黄铁矿S/Fe与浮选速率常数K的关系

1—pH=4.0； 2—pH=11.0

3.2.3 矿物的半导体性质与其浮选行为的关系

大量研究表明，矿物的可浮性与矿物的化学不均匀性有关，例如日本石原透[260]对黄铁矿的研究表明，黄铁矿（FeS_2）的实际成分波动在$FeS_{1.9}$～$FeS_{2.04}$之间，黄铁矿的S/Fe比与其浮选速率常数之间有密切关系（图3-9）。由图可见，S/Fe大者在酸性介质中（pH＝4）浮选速率较大；S/Fe小者在碱性介质中（pH＝11）浮选速率较大。

苏联Елисеев Н.И.等[191]研究了乌拉尔地区的四个不同矿产地：Ломовское，Левихинское，Карабашское，Березовское的黄铁矿，结果发现其可浮性有较大的差异(图3-10)。由图可见，在pH＝10的条件下，Б矿黄铁矿被完全抑制，而Лом矿及Лев矿的回收率接近80%，К矿居中。通过对四种黄铁矿的电物理性质的研究，发现Лом矿及Лев矿乃n型黄铁矿，而Б矿、К矿为p型黄铁矿。进一步的电化学研究表明，在石灰介质中，p型黄铁矿表面易于生成氢氧化物的亲水膜，从而阻挠捕收剂黄药吸附，而n型黄铁矿表面不易生成氢氧化物覆盖膜。

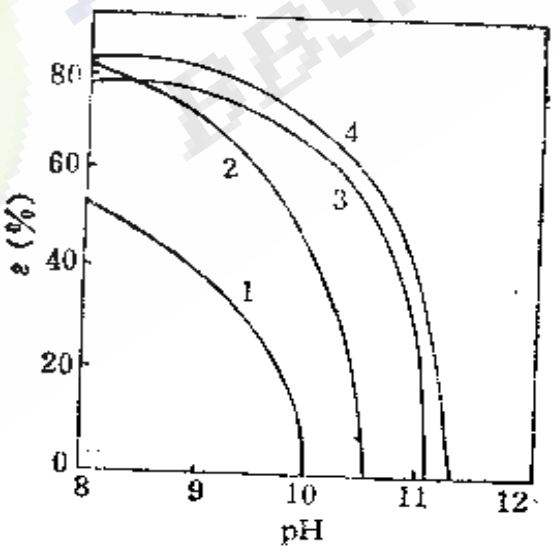


图 3-10 不同矿产地的黄铁矿之浮选行为（捕收剂为丁黄药）

1—Б矿；2—К矿；3—Лом矿；4—Лев矿

（丁黄药浓度：33mg/L）

图3-11表示黄药在黄铁矿表面的吸附量Γ与黄铁矿的n_e/n_p的关系。

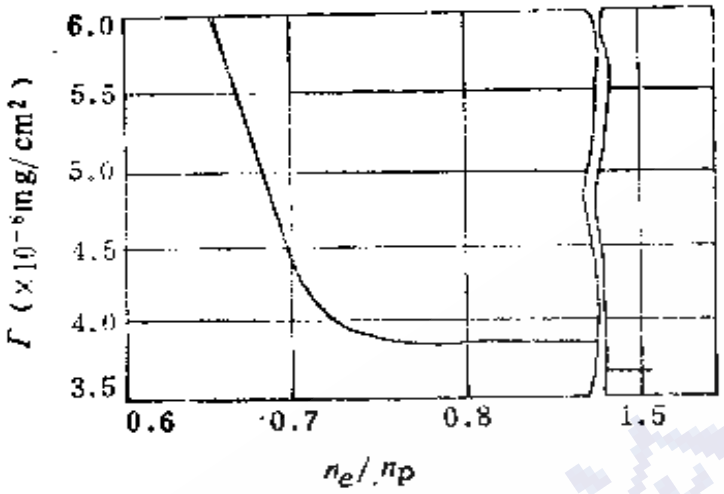


图 3-11　黄铁矿吸附量与载流子n_e/n_p的关系

根据对多种矿物的n_e/n_p值对药剂吸附量Γ影响的测定结果，Чантурия等[242]归纳出如下的经验公式：

$$\Gamma = a\exp[-b(n_e/n_p)^{-1}] \qquad (3-4)$$

式中a、b是取决于矿物种类、药剂浓度及表面不均匀性的系数。当药剂浓度一定时，不同矿物之系数a、b列于表3-1：

表 3-1　部分矿物的 a、b 值

矿物名称	a	b
黄铁矿	222.0	8.00
方铅矿	13.5	0.19
闪锌矿	6.7	1.05
钛铁矿	6.75	2.00
赤铁矿	5.35	8.44
黄铜矿	48.0	1.40

Р·Ш·Шафеев等进一步研究载流子浓度比n_e/n_p与可浮性的关系，结果列于表3-2。

由表可见，p型方铅矿的可浮性优于n型方铅矿。作者解释

是：当方铅矿晶格中有阳离子空位时，空位附近的荷电状态失去平衡，在S附近形成空穴，如Pb^{3+}等。此种高的正电价(Pb^{4+})成为阴离子捕收剂的吸附中心，如图3-12所示。

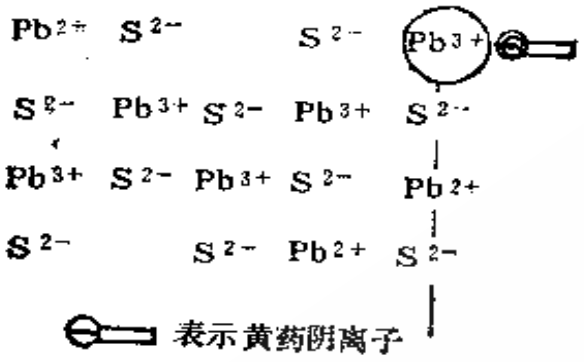


图 3-12　黄药阴离子在方铅矿表面空穴处的吸附

表 3-2　矿物的导电形式、n_e/n_p与其可浮性的关系[212]

矿　物	导电型	$n_e\times10^{14}$ (cm^{-3})	$n_p\times10^{14}$ (cm^{-3})	n_e/n_p	泡沫产品产率(%)	相对吸附量*(%)	所用捕收剂及用量
方铅矿 1	*n*	1.96	3.82	1.3	60.5	20	
方铅矿 2	*p*	2.32	3.96	0.611	79	50	KX
方铅矿 3	*p*	3.22	6.16	0.523	80.1	100	1mg/L
黄铁矿 1	*p*	—	—	0.66	75	100	KX
黄铁矿 2	*p*	—	—	0.69	72	25	10mg/L
黄铁矿 3	*p*	—	—	0.72	80	20	
黄铁矿 4	*p*	—	—	0.83	65	9.3	
钛铁矿 1	*n*	1.5	0.93	1.7	62	100	
钛铁矿 2	*n*	1.9	1.09	1.75	53	72	HOI
钛铁矿 3	*n*	2.1	1.18	1.78	56	69	30mg/L
钛铁矿 4	*n*	2.71	1.51	1.8	52	50	
钛铁矿 5	*n*	3.85	1.85	1.85	48	20	

* 相对吸附量，系指在矿物表面的最大吸附量为100时，其他吸附量与之比较的相对结果。

3.3　半导体矿物—水溶液的界面状态

3.3.1　半导体表面的能带弯曲

当表面有一外加电势时，半导体表面的能带发生弯曲。对

n型半导体，当表面电位为负时，靠近表面的自由电子受到静电排斥作用，使表面的自由电子浓度低于晶体内部，故在考虑表面电子能量时，应计入附加的表面电子电位能$-eV(>0)$，使能带向上弯曲。V足够大时，甚至可使表面的空穴浓度大于电子浓度，如图3-13(a)。

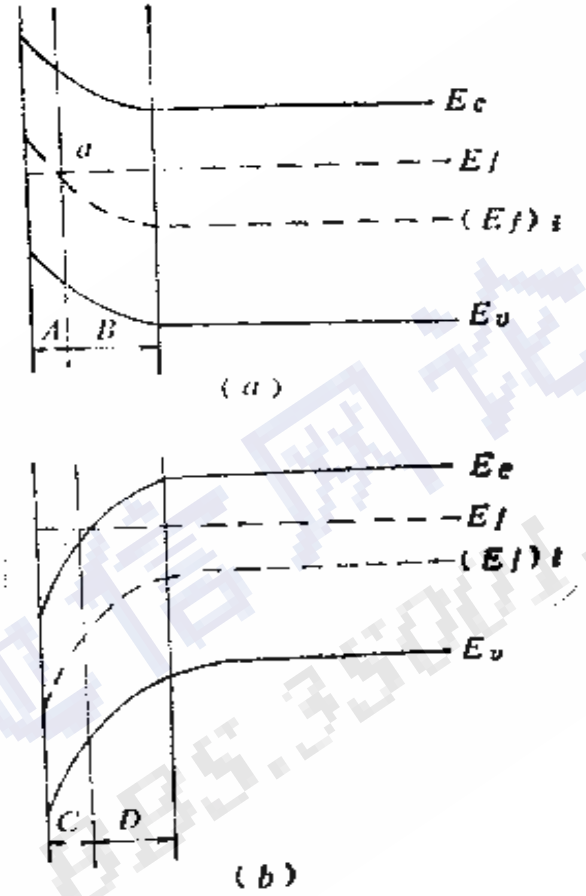


图 3-13　半导体矿物表面的能带弯曲[65]

(a)　n型半导体表面有负电位；　A—反型层；B—贫电子区；

(b)　n型半导体表面有正电位；　C—金属导电性区；D—富电子区

反之，对p型半导体，当表面电势为正时，对表面的空穴有排斥作用，从而使表面的空穴浓度低于晶体内部。在考虑电子能量时，应计入附加的表面电子电位能$-eV(<0)$，使能带向下弯曲。V足够大时，可使表面的电子浓度大于空穴浓度，如图3-13(b)。

可见当表面势垒足够高时，表面的及固体内部的载流子浓度比(n_s/n_0)将发生质的变化，使n型半导体的表面呈p型导电；反之，p型表面呈n型导电，形成所谓反型层。

对于半导体矿物除了电化学过程引起表面电荷不平衡外，还必须考虑表面载流子的不平衡：n_s过剩，使表面负电荷增大；反之，n_0过剩，相当于表面附加正电荷。

ЧантурияВ.А.[242]计算了一系列半导体矿物的表面附加电荷及因附加电荷引起的表面电位的变化。以钛铁矿为例：将钛铁矿在pH＝6.8的水溶液中处理30min，然后风干测量它的电物理参数。通过一系列计算，求出在该条件下钛铁矿因表面自由电子过剩而产生的附加电荷为$q=1.09\times10^{-9}$C/m。根据Helmholtz方程式：

$$\Delta\varphi=4\pi q/\in$$

式中 $\in$——介电常数；$\Delta\varphi$的单位为V。

可求出钛铁矿表面电位的变化是250mV。可见，半导体矿物的表面电位由两部分组成，其一是表面电化学过程所引起的，其二

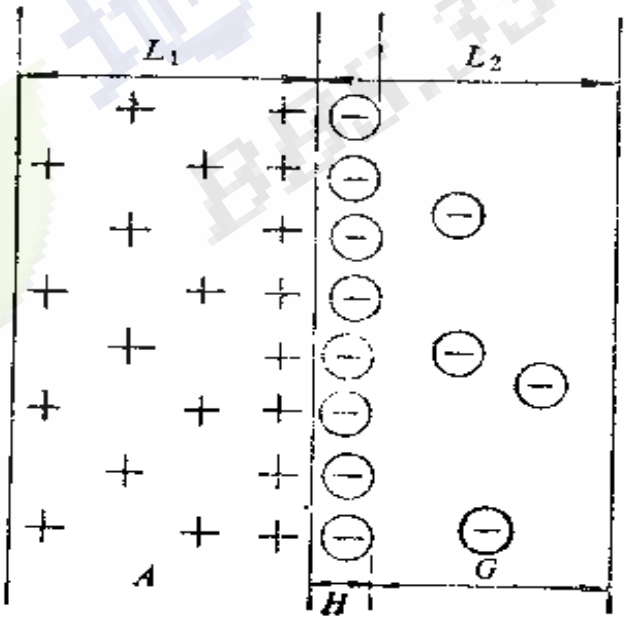


图 3-14 空间电荷层

L_1—半导体； L_2—电解质； A—空间电荷层； H—相界面；
G—双电层外层

由表面载流子浓度不平衡所引起。

3.3.2 半导体矿物—水溶液的相界面电位分布

已知在任何矿物—水溶液界面均存在着带电粒子的相间转移，由此而产生一定的相间电位差。在半导体—水溶液相界面，除了带电离子的吸附和溶解外，还存在着电子的相间转移。离子的转移很难深入固体表面层以内，却可以深入到半导体表面的一定深度，且由于受相间电位的影响，亦呈扩散分布，深度大体与溶液中的双电层厚度（$1/\chi$）相当，称为空间电荷层（*Space-Charge Layer*），如图3-14所示。

对于金属，自由电子当然可以进行相间转移，但是由于金属的自由电子浓度极大（$\sim 10^{22}cm^{-3}$），迁移率很高，表面剩余电荷仅集中于表面；而绝缘体，由于不存在载流子，剩余电荷只能靠离子转移而紧贴表面分布，因此，两者均没有空间电荷层。

3.3.3 半导体矿物与药剂的作用

我们知道，氧化还原电位反映液相中离子所具有的价电子的电子能级高低，表示它们给出或接受电子的趋势。还原剂的价电子有较高的化学位，有较强的给出电子的能力，相当于被电子填满的价带；氧化剂的价电子的化学位较低，有较强的接受电子的能力，相当于导带。氧化还原反应的实质是价电子重新组合以降低整个系统的自由能。

当半导体矿物在水中与具有氧化还原性质的药剂接触时，必然要根据矿物的费米能级及液相中参与表面作用的药剂的氧化还原电位的相对关系而发生相间电子转移。

还原剂可向矿物表面输送自由电子，还原能力愈强，向表面给出电子的能力愈强。例如，可按照V、Fe、Ce离子的氧化还原离子对V(Ⅱ)/V(Ⅲ)，Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)，Ce(Ⅲ)/Ce(Ⅳ)的表面态能级高低与半导体费米能级对比，如图3-15[100]所示。

当表面态能级高于费米能级时，离子失去电子，处于高价态，如

$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e$$

反之，当离子表面态能级低于费米能级时，离子接收电子，能级被电子充填，如

$$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

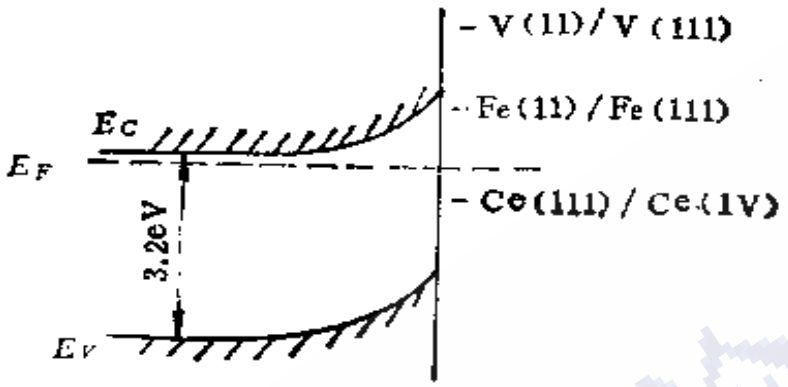


图 3-15　在ZnO表面各种金属离子的能级

通常使用的多数浮选药剂均可在矿物表面进行氧化还原反应。对于硫化矿半导体与浮选药剂的作用，可分为下面几种情况进行讨论〔243〕。

（1）　矿物表面与氧化剂的作用。氧化剂与矿物表面的作用可以看作在表面上掺入受主能级，由于此种表面态能级低于费米能级，氧化剂能从表面夺取自由电子，使其定位，从而使表面的n_e/n_p减少，在一定条件下甚至可使矿物表面反型（由n型变为p型）。

例如，铜、银，铅等重有色金属离子对闪锌矿的活化。活化离子M^{n+}在表面上与Zn^{2+}交换，然后作为受主杂质，夺取自由电子使其定位，本身还原为$M^{(n-1)+}$(表面)，由此引起矿物表面n_e/n_p减少，有利于黄原酸阴离子的吸附〔117〕。

再如，水中的溶氧及过氧化物对硫化矿新鲜表面的作用亦可用表面反型理论进行解释。

但是，对于p型矿物，氧化剂可导致表面进一步空穴化，既可加速在高pH下表面氢氧化物的生成、又可使硫化矿物表面及与之接触的阴离子药剂急速氧化。例如黄药阴离子氧化为双黄药，

往往对浮选产生不良影响。

（2） 矿物表面与还原剂的作用。对于 n 型半导体，矿物本身的$n_e/n_p>1$。由于还原剂的价电子有较高的能级，相当于在表面掺入施主能级，使表面层的n_e/n_p进一步增大，不利于捕收剂阴离子的电子向矿物表面转移，抑制捕收剂的吸附。

在浮选过程中，当介质中含大量Na_2S或介质碱性很高时，就相当于这种情况。

许多硫化物及氧化物矿物，常含有较多的受主杂质。例如，含有超过化学计量的S、O等，或有阳离子空位时，使矿物晶格中产生大量空穴。此时，即使在还原介质中，由于空穴浓度较高，仍有利于表面活性阴离子的吸附。然而，如果还原剂太强，可引起表面自由电子过剩，生成反型层，变得不利于阴离子捕收剂的吸附。

对氧化物矿物，采用氧化剂或还原剂进行表面处理后的浮选结果（表3-3）[185]，进一步证实了上述结论。

表 3-3 氧化剂及还原剂浓度对矿物的n_e/n_p、E_f及可浮性的影响

矿物	导电形式	正常条件			氧化剂处理（H_2O_2 1.5%）			还原剂处理〈连苯三酚（5%）〉		
		n_e/n_p	E_f(eV)	ε(%)	n_e/n_p	E_f(eV)	ε(%)	n_e/n_p	E_f(eV)	ε(%)
钛铁矿	n	1.76	0.275	74	1.10	0.267	83	1.82	0.281	53
金红石	n	1.79	1.161	70	1.70	1.156	85	1.83	1.173	75
钛铁金红石	p	0.625	0.315	85	0.61	0.310	90	0.92	0.326	61
黄铜矿	n	1.67	0.439	71.5	1.60	0.428	77	3.30	0.510	67

综上所述，可归纳出如下规律[59]、[117]、[215]：

（1） p 型半导体表面有利于阴离子捕收剂的吸附；

（2） 对于自由电子导电的 n 型半导体，只要采取适当措施，降低其表面的n_e/n_p值，亦对阴离子捕收剂的吸附有利；

（3） 降低n_e/n_p值的措施，有光照、射线辐射、表面掺

杂等方法。某些活化剂的作用可归结于在矿物表面诱发大量空穴，以降低n_e/n_p值，促进阴离子捕收剂的吸附。例如，闪锌矿(E_g=3.7eV)被铜、银等重金属离子的活化，可以看作是一种表面掺杂过程〔59〕。

矿物的导电形式与矿物的浮选行为之间的关系已如前述，但是，导电形式究竟是属于决定性因素还是属于次要因素，目前尚无一致说法。例如，曾经有过n型和p型人工合成方铅矿表面吸附同等数量黄药的报导〔62〕。

再如，对于氧化物矿物极为重要的零电点（PZC），毕竟主要由表面的化学计量、阳离子的配位数、表面水化程度等因素决定，比较起来费米能级的影响较为次要。这一点可以通过n型和p型氧化锗的PZC均为2.0〔3〕予以证明。

4. 矿物表面润湿性的调节——浮选药剂与矿物表面的作用

为了达到多种矿物浮选分离的目的，单纯利用矿物的自然润湿性是不够的，必须对矿物的润湿性进行调节，扩大被分离矿物间的润湿性差别，使某些矿物表面疏水化，而另一些矿物表面进一步亲水化。调节润湿性的方法很多，有物理方法和化学方法两大类。物理手段包括加温、辐射等。例如硅石（SiO_2）一旦被加热到450°C以上，表面脱水形成硅烷键Si—O—Si，即由不浮变为可浮[250]。但这毕竟不是浮选过程的实用手段。

浮选过程主要用化学方法调节矿物表面的润湿性，这就是浮选药剂的主要功能所在。药剂，特别是捕收剂和调整剂作用于固液界面实现矿物润湿性的改变，或者在液相中间接地控制润湿性的调节过程。因此，必须对浮选药剂在固液界面的吸附过程有清晰的了解。

4.1 吸附过程的能量变化

水溶液中溶质离子或分子在相界面吸附的基本根由，是吸附过程导致系统自由能的减少。矿物-药剂水溶液体系的界面自由能主要由下面各组分构成。

（1）矿物表面与吸附质（离子或分子）间的作用。此种作用主要包括静电作用、化学作用及分子作用。静电作用指矿物表面的剩余电荷与离子间的库仑引力及与偶极分子间的静电引力；化学作用指矿物表面与吸附质间发生电子转移，从而形成离子键、共价键、配位键等强键，显然，这是具有明显选择性的作用；分子作用主要发生在矿物表面的中性区与中性分子之间。

作用前后自由能的变化值以ΔE_1表示，ΔE_1总是负值（尽

管有的场合需要活化能以克服能垒)。

(2) 矿物表面与水分子间的作用。当吸附作用很强时，吸附质将排除原来吸附在矿物表面的溶剂（水）分子。此时需要克服矿物表面与水分子的作用，需要消耗能量使水分子脱附，故水分子脱附前后的自由能变化值ΔE_2恒为正值。矿物表面与水分子的作用能在第一章中已有讨论。

(3) 吸附层中吸附质之间的相互作用。吸附质之间可能互相吸引，也可能互相排斥。互相吸引的主要原因是分子作用，而出现排斥力的主要原因是同号离子或定向排列的偶极分子在矿物表面的吸附间距较近时所产生的静电排斥作用。

吸附质之间的相互作用尚可表现为早先吸附的粒子（离子或分子）对随后吸附的粒子的影响。

吸附质相互作用所引起的自由能变化ΔE_3可为正，也可为负。

(4) 吸附质与水分子间的作用。此种作用包含两种因素，一方面，由于多数溶质（吸附质）粒子有水化作用，当水化粒子自溶液中移至固相界面时，可能丢掉或使水化壳层变形，而消耗一定的能量，$\Delta E_{4(1)}$为正；另一方面，水溶液中有机溶质粒子(如非极性或杂极性分子)存在时，使水分子间的缔合结构遭到破坏，当溶质粒子自水溶液中移至相界面时，此种破坏作用被减弱，使系统自由能降低，$\Delta E_{4(2)}$为负。

综上所述，吸附过程总自由能的变化值ΔE是上述四种作用的总和：

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_{4(1)} + \Delta E_{4(2)} \qquad (4-1)$$

若ΔE为负，吸附过程可以自发进行；若ΔE为正，则不利于吸附过程的进行。

Schubert[123]，Richter和Schneider对极性-非极性捕收剂在矿物表面的吸附提出如下能量平衡模型（图4-1）。

$$W = W_0 + W_d \qquad (4-2)$$

$$W_0 = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 \qquad (4-3)$$

$$W_A = W_6 + W_7 + W_8 \qquad (4-4)$$

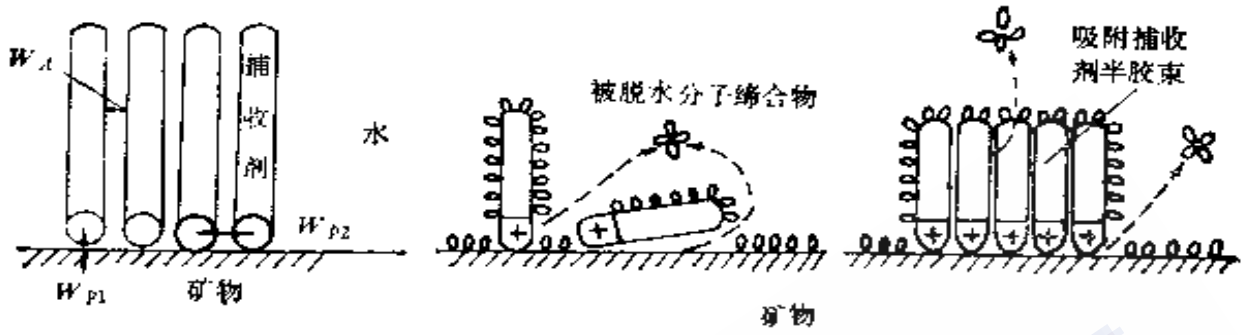


图 4-1 极性-非极性捕收剂在矿物表面的吸附的能量平衡模型

式中 W——吸附过程中的能量变化，J；

脚标分别表示：

1——捕收剂极性基脱水化作用；

2——矿物表面晶格离子的脱水化作用；

3——被排挤掉的水分子形成缔合体（簇）；

4——捕收剂极性基与极性矿物表面的作用；

5——吸附离子或分子极性基之间的作用；

6——捕收剂非极性基脱水（不再与水分子接触）作用；

7——捕收剂非极性基之间的作用；

8——捕收剂非极性基脱水过程水结构的改变。

这一模型通过实例对药剂吸附过程中的能量变化作了形象的描述。

4.2 浮选药剂在矿物表面上的吸附形式

根据矿物与吸附粒子间作用力的实质，吸附现象大体上可以分为两大范畴，即化学吸附与物理吸附，其主要区别见下表。

除了按吸附作用力的本质进行分类外，尚可根据吸附质的性质分类，分为电解质吸附（离子吸附）及非电解质吸附（分子吸附）两大类；又可根据吸附粒子在相界面的位置分为双电层内层吸附、Stern层吸附（特性吸附）、扩散层吸附等。下面将以吸附

力为主要分类依据，同时结合其他分类进行讨论。

表 4-1 化学吸附与物理吸附的主要特征

	化学吸附	物理吸附
吸附主要特征	发生电子转移或公有电子	主要靠分子力或静电力，不发生电子转移或公有
吸附热	一百到八、九百 kJ mol	4～20kJ mol（简单分子） 40～80kJ mol（高分子）
活化能	往往需要活化能	往往不需要活化能
选择性	有	无
吸附可逆性	差	好
吸附层	单层	多层

4.2.1 化学吸附

矿浆中浮选药剂离子或分子与矿物表面的晶格离子（或原子）发生化学反应，参与反应的质点间进行电子转移或电子公用，在矿物表面形成离子键、共价键或配位键等强键键合的吸附。

化学吸附具有极大的选择性及不可逆性，它可以在吸附粒子浓度极低的情况下进行，且不随溶液中吸附离子浓度的降低而脱附。发生化学吸附的粒子不能轻易沿矿物表面移动，从表面的一个吸附中心移往另一个吸附中心时需要一定的活化能。因此，化学吸附往往是定点吸附。多数情况下化学吸附需要一定的活化能，往往又是活化吸附，但是也有不需要活化能的情况。

化学吸附可在矿物表面产生单分子层表面化合物，但条件适当时，吸附粒子也可深入晶格内部，生成某种新的化合物的多层覆盖膜。表面化合物不构成单独的相，不破坏晶格，也不能脱离矿物表面而存在。表面化合物不能按照容积化合物的计算关系进行计算。

对于单分子层吸附，Langmuir吸附等温式适用之：

$$\Gamma=\Gamma_m\frac{bC}{1+bC} \tag{4-5}$$

式中 Γ_m为饱和吸附量；b为常数；Γ为对应于平衡浓度C处的吸附量；吸附量用g/m 或mol/m 表示。

对于不均一表面，化学吸附量Γ与吸附离子（分子）浓度C之间关系可用Freundlich吸附方程式描述：

$$\Gamma=AC^{1/n} \tag{4-6}$$

式中 A和n为常数，与一定温度下吸附剂和吸附质的性质有关，上式可写成对数式：

$$\log\Gamma=\log A+\frac{1}{n}\log C \tag{4-7}$$

把Freundlich方程式与Langmuir方程式统一起来，得吸附等温式[242]：

$$\Gamma=\left(\frac{BC}{1+BC}\right)^{1/n} \tag{4-8}$$

式中 B系由吸附键本质所决定的常数。

实际上，式（4-8）相当于Langmuir式引入指数$1/n$。$1/n$意味着表面被吸附质覆盖的程度。在广泛的浓度范围内，式4-。均获得实验验证。

按照吸附键的电子理论，可将化学吸附分为强化学吸附及弱化学吸附两种[285]。

弱化学吸附指被吸附的粒子（原子）保持电中性，不从晶格粒子中夺取电子，也不向晶格空穴送去自由电子，仅在晶格粒子作用下，作为晶格表面的施主或受主杂质，而产生相应的价电子云的变形。如图4-2(a)中的原子C由于受M^+的作用，好象施主杂质，其电子云变形，在一定程度上被吸进晶格；图4-2(d)中的C原子，好象受主杂质，把晶格离子R^-的自由电子云在一定程度上吸向自身。

强化学吸附指化学吸附粒子将晶格的自由电子或正空穴夺取并固定在它自身附近。就是说，自由电子或空穴此时直接参与

了化学吸附所形成的键，即产生真正的电子公有或电子转移。例如图4-2(b)、4-2(e) 表示生成共价键，4-2(c)、4-2(f) 表示生成离子键。图中M表示在晶格离子M⁺处有一自由电子 e，R表示在R⁻处有一空穴。强化学键有两种类型：强受主n键——参加键合的是被吸附粒子所俘获的自由电子，如图4-2(b) 及4-2(c)；强施主p键——参加键合的是被吸附粒子俘获的空穴，如图4-2(e)及(f)。

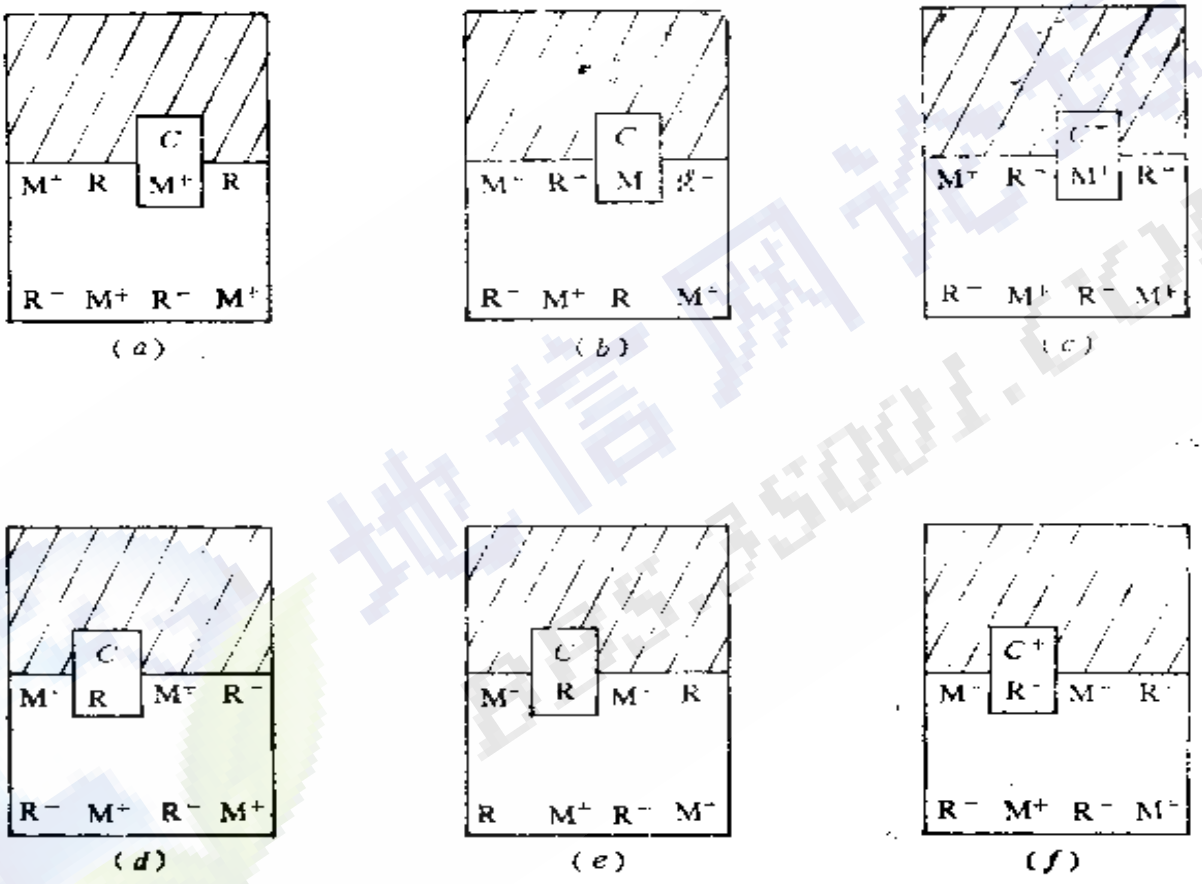


图 4-2 弱化学吸附及强化学吸附

由此可见，化学吸附键的强弱取决于化学吸附粒子吸收晶格中自由电子或空穴而成键的能力，或者取决于化学吸附粒子产生自由电子或空穴并且把它转移给晶格的能力。

对于浮选体系，矿物表面的离子吸附至关重要。根据离子的性质（离子半径、配位数等等）及吸附过程的特点，可把离子在矿物表面的化学吸附进一步分为：

（1）非类质同相离子的化学吸附。此种吸附遵循Fajan-Paneth规则（又称吸附的溶度积原理）。该规则认为，当溶液中某种离子与晶格中异号离子可以形成难溶或弱解离化合物时，此种离子才能在固体表面吸附[167]。

此种化学吸附在浮选中是常见的。例如黄药阴离子(离子半径0.7nm)在方铅矿表面(方铅矿晶格中Pb和S的离子半径分别为0.132nm和0.174nm)[53]发生化学吸附，生成黄原酸铅。

（2）类质同象离子的离子交换吸附。由于此种离子在尺寸及化学活性上与晶格中同号离子相近，故极易与晶格中同号离子进行离子交换吸附。吸附甚至可在无活化能的情况下发生，且易于向矿物晶格内部发展，形成一定深度的固溶体。例如，Cu^{2+}在闪锌矿表面的吸附，SH^-、S^{2-}在方铅矿表面上的吸附及Ca^{2+}、Mg^{2+}在长石表面上与Na^+的交换吸附等。

（3）定位离子吸附。某种电荷的晶格同名离子或类质同象离子在矿物表面（双电层内层）吸附，引起矿物表面电位变化。此种吸附并不排挤表面上的其他离子。

从Nernst公式可以导出吸附等温式为

$$\Gamma = a \pm b\ln C \qquad (4\text{-}9)$$

式中 a、b 为常数，$b = RT/nF$，其它符号意义同前。

定位离子吸附的例子很多。例如，H^+、OH^-在氧化物矿物表面的吸附，Pb^{2+}或SO_4^{2-}在白铅矿表面的吸附等。溶液中如有能与晶格离子生成难溶化合物的离子时，可同溶液中的定位离子作用而改变其浓度，从而影响矿物的表面电位，如黄药可通过与溶液中的Pb^{2+}作用而改变白铅矿的表面电位。

近年来，描述药剂在矿物表面化学吸附的配位理论有一定的发展[103,226,240]。按照这种理论，药剂的极性基(亲固基)中的N、S、O、P等给予体原子(*donor*)具有给出自由电子对而同表面原子以配位共价键方式结合的能力，这是因为药剂被自由电子对所占据的最高分子轨道与矿物表面的最低分子空轨道相重迭的缘故。形成的配位键具有σ及π对称且相互作用的轨道。在能量上，对称

性越接近，重迭程度越高，形成的化学键越强。基于此，含有给予体原子S的药剂主要用于硫化矿物浮选，因为药剂中S的3P电子可以充入矿物的空轨，它们的轨道能量、对称性及重迭程度互相适应；同理，含有O或N给予体原子的药剂主要用于氧化矿物的浮选。

深入研究基于分子轨道理论的配位共价吸附学说，对于深入了解药剂与矿物表面的作用及指导药剂的分类及设计均有积极意义。

4.2.2 表面化学反应

在一定条件下，化学吸附从表面向晶格内部发展，结果可在矿物表面形成反应产物的多层覆盖膜，形成独立的新相。

化学吸附向表面化学反应过渡的条件，主要取决于溶液中吸附粒子的半径大小、离子形状、表面化合物的结构以及吸附离子的浓度、作用时间、搅拌强度等。

表面化学反应一般具有离子交换性质：某种离子从溶液中进入矿物晶格，矿物晶格中的同号离子等当量地进入溶液。

表面化学反应遵照如下的吸附方程式[177]：

$$K=\frac{L_1^a}{L_2^b}=\frac{C_1^d}{C_2^c} \tag{4-10}$$

式中 K——平衡常数；

L_1，L_2——矿物与药剂作用前后固相的溶度积；

C_1，C_2——交换离子的平衡浓度，mol/L；

a,b,c,d——矿物与药剂多相化学反应的计算系数。

浮选过程中生成新相的明显例子是白铅矿、孔雀石等铜、铅氧化矿物的硫化。硫化钠对矿物表面作用，可使矿物表面颜色逐渐由淡变暗，在表面生成硫化铅、硫化铜等新相覆盖膜。

随着表面化学反应的进行，覆盖膜逐渐变厚，使吸附粒子向矿物晶格内的扩散逐渐困难，最终导致反应停止，此时反应即达到平衡。

覆盖膜同矿物晶格连结的牢固度主要取决于膜本身的致密度

及膜与矿物的晶格结构的关系。如二者的晶体结构及晶格常数接近，可获得最大的牢固度，甚至可形成固溶体，如铜离子对闪锌矿的活化。如果膜本身疏松，或者与矿物晶格在晶体结构上相差很大，则覆盖膜极易脱落，相当于机械粘附，强烈快速搅拌即足以使其从表面脱除。此种情况在氧化锌矿物的硫化过程中常可见到。

4.2.3 双电层外层吸附

双电层外层吸附主要是以静电力为主的离子吸附。根据吸附强度及离子在双电层中所处的位置可分为：

（1）特性吸附。与矿物表面的作用除静电力外，尚有化学力、分子力等特性作用力的吸附。在第二章中已有详述。

特性吸附等温式为：

$$\Gamma = 2rc\exp[-(Z_i e\varphi_\delta + \Delta G_{特})/kT] \qquad (4\text{-}11)$$

式中 r——吸附离子半径，cm；

c——离子在溶液中的浓度，g/cm^3；

$Z_i e\varphi_\delta$——静电作用能，J；

$\Delta G_{特}$——特性吸附能，J；

k、T意义同前。

事实上，特性吸附因离子与固相的作用距离极近（约在1nm之内），作用力较强（包括化学力、氢键力等），可以把它看作化学吸附，或者是一种从物理吸附向化学吸附过渡的吸附型式。

（2）扩散层吸附。按其本质是静电吸附，属于物理吸附范畴，又称静电物理吸附。

原则上只要与矿物表面电位异号的离子，均可在扩散层吸附。离子价越高、离子半径越小，吸附能力越强。按离子吸附的竞争能力强弱，可将阳离子排成如下序列[192]：

H^+，$Fe^{3+}>Ba^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^+>NH_4^+>Na^+>Li^+$

浮选中双电层外层吸附常见的实例有：Ca^{2+}、Fe^{3+}等在石英表面的吸附；胺类阳离子捕收剂在某些荷负电的氧化矿物表面的吸附等。

4.2.4 分子吸附

分子吸附是主要靠分子力作用而实现的吸附。吸附质为分子，如烷烃分子、偶极分子、以及某些非离子型高分子。这是一种典型的物理吸附。在浮选过程中常见到的分子吸附有：

（1）强分子吸附。偶极分子在离子晶体表面的吸附属强分子吸附，此种吸附主要依靠静电作用力实现。例如，水分子在极性表面的吸附。此种吸附的水分子可被较强的特性吸附或化学吸附排挤掉，但不能被较弱的静电物理吸附或分子吸附所排挤。

许多中性高分子在固体表面的吸附靠氢键作用，如聚丙烯酰胺、淀粉及一些亲水胶体的吸附。此种吸附可以看作是向化学作用的过渡。在分子吸附中算最强的一种。

（2）弱分子吸附。惰性气体或饱和烃在矿物表面的吸附主要靠色散力；各种吸附物质（不论极性如何）在石蜡、聚四氟乙烯等非极性表面的吸附，仅色散力起作用，又叫色散吸附。

Fowkes F.[40]根据这一推断，推导出计算各种物质粘着时色散力的公式：

$$\gamma_{AB}=\gamma_A+\gamma_B-2\sqrt{\gamma_A^d\gamma_B^d} \tag{4-12}$$

式中γ为界面张力，脚标代表物质A、B，上标d代表色散组分。粘着功W_{AB}的公式为：

$$W_{AB}=2(\gamma_A^d\gamma_B^d)^{1/2} \tag{4-13}$$

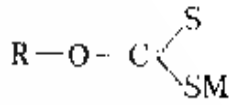
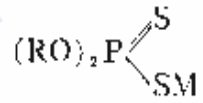
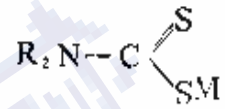
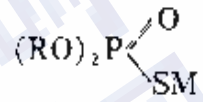
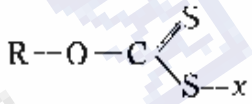
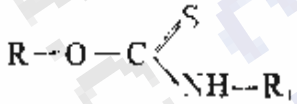
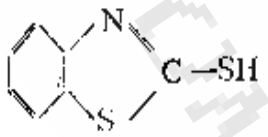
弱分子吸附的典型实例是中性油分子在非极性矿物表面的吸附。但是中性油在水中的溶解度极小，往往制备成乳状液使用。这些乳状液珠在矿物表面的粘附，按其作用力的本质属于分子吸附，也可看作中性油液珠的机械粘附。

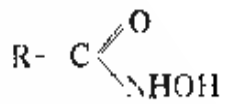
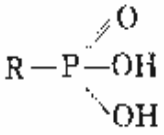
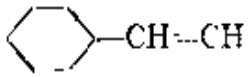
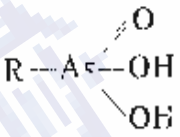
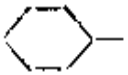
矿浆中的胶体颗粒（微粒矿泥、胶态沉淀物等）在矿物表面粘附形成覆盖膜，其本质可能是分子粘着，也可能是化学粘着，不能一概看作物理粘附。

4.3 捕收剂的吸附及矿物表面的疏水化

除辅助捕收剂——中性油外，绝大多数捕收剂为杂极性表面

表 4-2 捕收剂分类[244, 287]

大　类	给予体原子类型	药剂的化学类别	通　式	常用的型式
电子给予体型捕收剂（配位共价吸附）	S给予体硫氢类	硫醇类	R—SH	R：$C_{12}H_{25}$
	S，S给予体硫氢类	黄药类		R：C_2H_5，异C_3H_7，正、异、仲C_4H_9，正、异C_5H_{11}
		黑药类		R：C_2H_5，异C_3H_7，正、异、仲C_4H_9
		硫氮类		
	S，O给予体	水解的黑药		R：C_4H_9
	S，S不解离型	丁黄烯酯		R：正C_4H_9、正、异C_5H_{11} x：$CH_2—CH=CH_2$
		双黄药		R：正C_4H_9，正C_5H_{11}
	S，N给予体	硫氨酯		R：异C_3H_7；R_1：C_2H_5(Z—200) R：C_nH_{2n+1} R_1：C_2H_5
		苯骈噻唑硫醇（巯基苯骈噻唑）		

大　类	给予体原子类型	药剂的化学类型	通　式	常用的型式
电子给予体型捕收剂（配位共价吸附）	O，O给予体	脂肪酸	R—COOH	油酸，亚油酸，亚麻酸及各种脂肪酸混合物 R：C_7H_{13}—C_9H_{17}
		羟肟酸类		
		膦酸类		R：  C_6H_{13}—C_8H_{17}
		胂酸类		R：对、邻、间位 CH_3— 
		硫酸酯及磺酸盐	$R—O—SO_3Na$，$R—SO_3Na$	R：$C_{12}H_{25}$—$C_{18}H_{37}$
		胺基酸（两性化合物，在碱性介质中）	$R—N(CH_2)_nCOOH$ $\quad\quad\quad

活性剂。根据捕收剂的结构特点、作用方式及极性基中与矿物作用的给予体原子类型，可将捕收剂分类如下（表4-2）：

4.3.1 捕收剂的作用

捕收剂借极性基与矿物表面结合，使矿物表面的不饱和键得到补偿，非极性基—碳氢链朝外伸出，隔断或减弱矿物表面与水分子的作用，使矿物表面疏水化。

捕收剂使矿物表面疏水化的直观判断是接触角的增大，而且接触角的增大幅度与捕收剂非极性基的长短有密切关系。瓦克及列宾捷尔早发现过这种现象（表4-3）[163]。

表 4-3 不同非极性基的氨基二硫代甲酸盐（硫氮类）对硫化矿物接触角的影响

矿 物	二甲基	二乙基	二丙基	二丁基	苯基	苯甲基	苯乙基
方铅矿	50°*	59°	81°	91°	54°	50°	61°
闪锌矿	50°*	59°*	73°	80°	55°*	50°*	61°*
黄铁矿	50°	58°	74°	90°	54°**	50°	61°
黄铜矿	50°	59°	80°	86°	—	49°**	62°
斑铜矿	波动	62°	--	—	54°	50°**	62°
平 均	50°	59°	77°	85°	54°	50°	61°

* 表示“预先活化”；

** 表示“在有还原剂的条件下”。

氧化物矿物捕收剂碳链长度及类型的影响也有类似的规律。图4-3、图4-4、图4-5分别表示不同碳链长度的氧化矿物捕收剂对刚玉的接触角、刚玉和石英的可浮性的影响。

由于捕收剂在矿物表面吸附，使矿物表面的水化膜牢固程度降低，变得不稳定。当气泡和矿物颗粒接触距离较大时便发生破裂。假定该距离为临界水化膜厚度，则矿粒表面疏水性愈大，发生破裂的临界水化膜厚度亦相应增大，矿粒气泡发生粘着的可能性增大。图4-6表示阳离子捕收剂脂肪胺的浓度及碳链长度对石英表面临界水化膜厚度的影响。

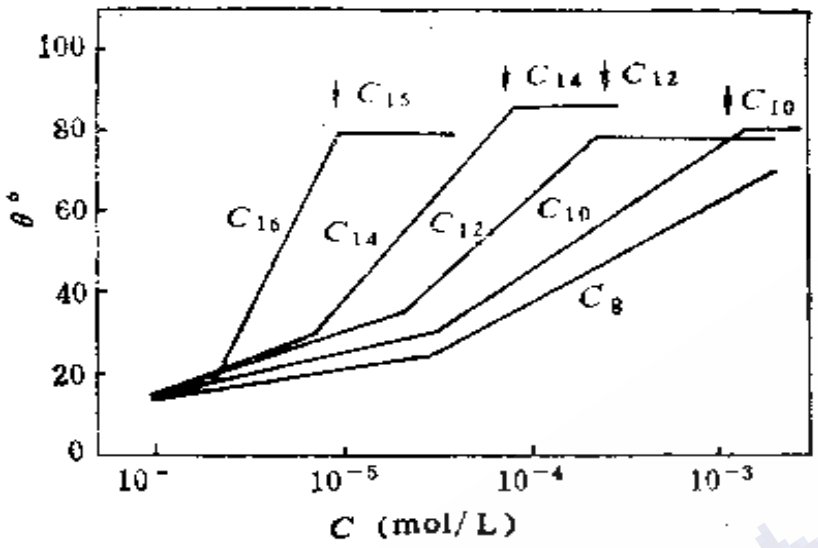


图 4-3 烷基磺酸盐碳链长度对刚玉接触角的影响[162] (pH = 7.2)

离子浓度：2×10^{-3}mol/L；↓表示ζ电位变号之浓度

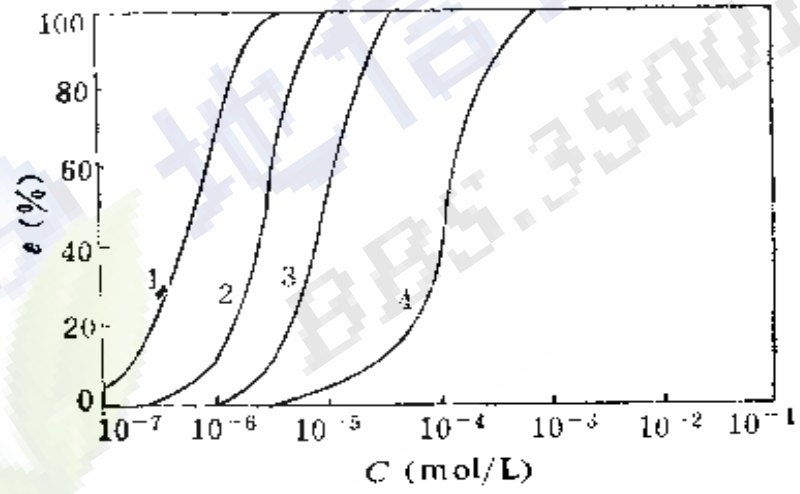


图 4-4 刚玉可浮性与羧酸烃链长度的关系[141] (pH = 4.0)

1—$CH_3(CH_2)_{12}COOK$；2—$CH_3(CH_2)_{10}COOK$；

3—$CH_3(CH_2)_8COOK$；4—$CH_3(CH_2)_6COOK$

不同浓度下捕收剂在矿物表面的吸附状态亦不相同。

Gaudin A.M.和Fuerstenau D.W.[52]根据石英电动电位随溶液中胺离子的浓度变化的规律提出了在低浓度及高浓度下胺离子在石英表面的吸附模型。在稀溶液中，胺在矿物表面呈单个离

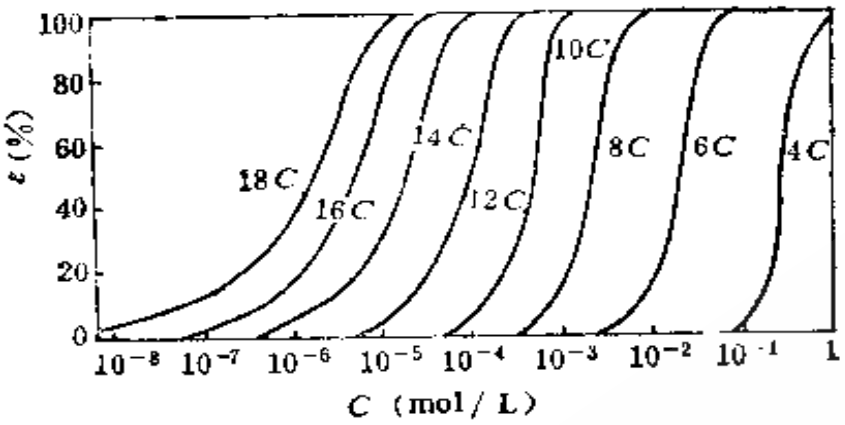


图 4-5　石英—胺浮选与烃链长度之关系[140] (pH = 6.0)

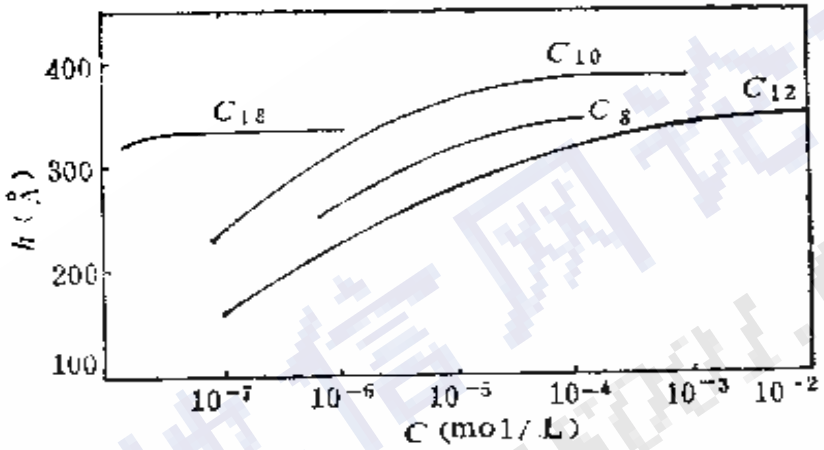


图 4-6　石英表面水化膜的临界破裂厚度
与脂肪胺浓度及碳链长度的关系[129]

子吸附，碳链可能在表面平卧；在高浓度下，当胺离子在表面的吸附密度达到一定值时，碳链之间发生分子缔合，在表面以半胶束型式吸附。此种特性吸附显著提高矿物的疏水性。

已知，对于特性吸附有：

$$\Gamma = 2r_c \exp\left[\frac{-(\Delta G_{特} + Ze_0\varphi_\delta)}{kT}\right] \qquad (4\text{-}11)$$

表面活性剂因碳链缔合而发生特性吸附时，其缔合能的变化 ΔG_{CH_2} 为[124, 245]：

$$\Delta G_{CH_2} = S_1(m-1)\varphi \qquad (4\text{-}14)$$

式中　φ——每个 $-CH_2$ 的缔合能（$\varphi = 1.39kT$），J；

m——碳链长度；

S_1——缩合度，与捕收剂在表面的覆盖度有关，对于只含一个正构烷基的捕收剂$S_1 \leqslant 1$。

将式4-14代入式4-11中，取对数得：

$$\ln C = \ln \Gamma - \ln 2r + \frac{Ze\varphi_\delta}{kT} + \frac{S_1\varphi(m-1)}{kT} \qquad (4\text{-}15)$$

当Γ、$Ze\varphi_\delta$、S_1为常数时，求偏导数$\frac{\partial \ln C}{\partial m}$得

$$\frac{\partial \ln C}{\partial m} = \frac{S_1\varphi}{kT} \qquad (4\text{-}16)$$

通过测定同系列不同碳链长度捕收剂的吸附等温线，可以求出缩合能$S_1\varphi$，如图4-7[124]。

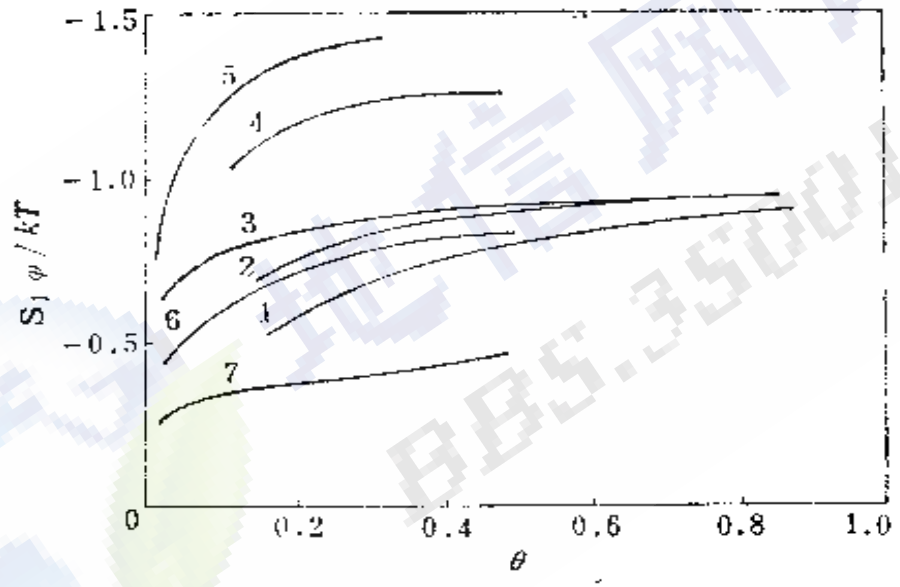


图 4-7 捕收剂覆盖层的缩合能$S_1\varphi$与表面覆盖率θ的关系

1—石英—胺（pH＝6）；2—刚玉—正脂肪酸钠（pH＝4.5）；3—石英—胺（KCl：10g/L）；4—石英—胺（KCl：100g/L）；5—钾盐—胺（饱和KCl溶液）；6—锡石—正脂肪酸钠（pH＝6）；7—锡石—1、1双羧基脂肪酸（pH＝6）

由上图可见缩合能随表面覆盖率的大小而变，且对不同的矿物—药剂体系均有极限值。对于直链单极性基捕收剂（如曲线1、2、3、6）在低离子强度下，极限值为$-1.0kT$，这意味着，当

$\varphi = -1.58kT$时，捕收剂呈完全的单分子覆盖时，其缔合度不超过0.7。

瓦克[163]根据不同极性基捕收剂对硫化矿物接触角影响的测定，提出矿物接触角的变化仅与捕收剂非极性基的长短和种类有关，而与捕收剂极性基的种类无关，见表4-4。

表 4-4 各种硫化矿捕收剂的接触角

捕收剂种类	甲基	乙基	丁基	苄基	苯基	环烷基
硫氮	50°	60°	77°	—	—	68°
硫酚	—	60°	74°	71°	70°	69°～71°
黄药	50°	60°	74°	72°	—	71°～75°
黑药	—	59°	76°	—	—	—

瓦克的这种论断未能得到后来的实验证明。例如，碳链相同时，不同种类捕收剂对萤石浮选的影响（图4-8）清楚地表明，当捕收剂在矿物表面的吸附方式不同时、极性基与矿物表面作用的强弱对疏水化也有明显影响。

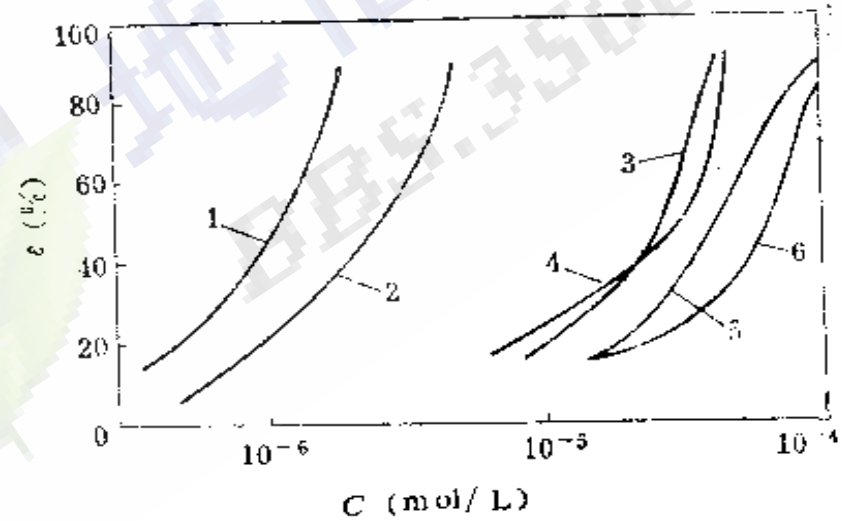


图 4-8 极性基对疏水化的影响[7]（C_i：捕收剂浓度；pH = 6）

1—$C_{15}H_{31}-CH\begin{cases}COONa\\COONa\end{cases}$；2—$C_{11}H_{23}COONa$；3—$C_{12}H_{25}SO_3Na$；

4—$C_{12}H_{25}OSO_3Na$；5—$\left[C_{12}H_{25}-N\langle\bigcirc\rangle\right]^+Br^-$；

6—$[C_{12}H_{25}NH_3]^+Cl^-$

4.3.2 辅助捕收剂的作用

早在1954年Schulman J.H和Leja J.[128]就形象地展示了捕收剂、中性油和起泡剂的联合作用，指出此种作用对于矿粒在气泡上的粘着稳定性具有决定性意义。

Smith R.W[138]的研究(图4-9)清楚地表明中性长碳链分子对胺—石英接触角的影响，并认为中性长碳链分子（包括未解离的胺分子在内）的主要作用在于降低邻近捕收剂离子荷电极性基之间的静电排斥作用。

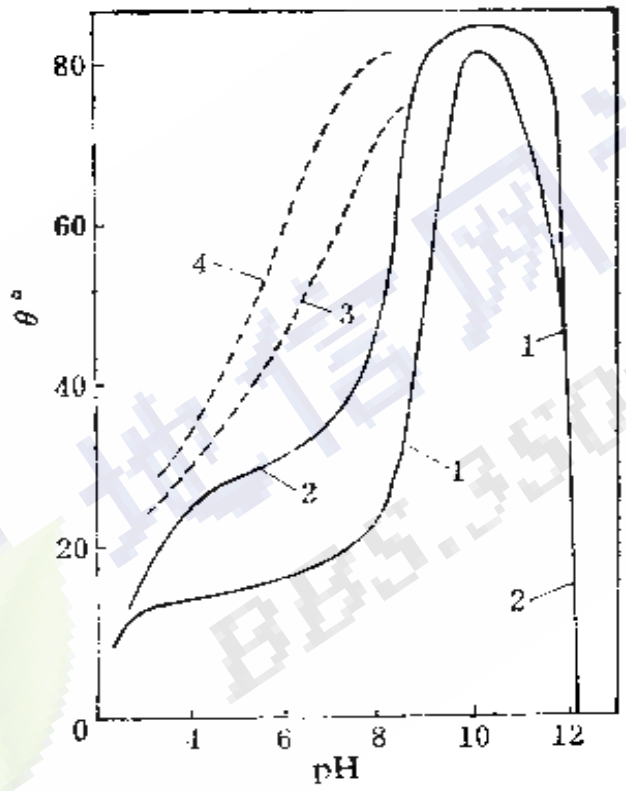


图 4-9 在加醇和不加醇时石英—月桂胺体系的接触角与pH值的关系

1—胺（4×10^{-5}mol/L），无醇；2—胺（4×10^{-4}mol/L），无醇；
3—加醇（1.4×10^{-5}mol/L），胺（4×10^{-5}mol/L）；
4—加醇（1.4×10^{-5}mol/L），胺（4×10^{-4}mol/L）

山田（Yamada）和Fuerstenau D、W[44]的研究表明，加入不同量的癸醇，可以提高十二烷基硫酸钠对矾土的捕收效果。

Schubert H[124]通过实验研究和计算表明，在胺溶液中加

入正烷烃（中性油）既可增加捕收剂的吸附量，又可以由于中性油的吸附而提高长链捕收剂的缔合能，从而使捕收剂吸附膜的强度大大增加，见表4-5。

表 4-5　正烷烃对捕收剂非极性基缔合能的影响

伯胺吸附量 (mol/g×10⁻⁸)	$S_1\varphi$ (不加烷烃)	$S_1\varphi$ (十烷烃, 2.4×10^{-4}mol/L)	$S_1\varphi$ (十二烷烃, 1.53×10^{-4}mol/L)
2	$-0.46kT$	$-0.485kT$	$-0.523kT$
5	$-0.54kT$	$-0.548kT$	$-0.605kT$
10	$-0.64kT$	$-0.658kT$	$-0.715kT$
15	$-0.74kT$	$-0.767kT$	$-0.838kT$

由于中性油溶解度很小，呈乳滴状的中性油液珠往往在疏水性的表面粘附并展布。这不仅可以提高矿物表面的疏水性，还可大大增强矿粒在气泡上粘着牢固度[186]。

研究表明[186]，中性油的辅助效果与其粘性有密切关系。因为粘性实际上反映了诸如分子长度、结构、分子间作用能等特性。

4.3.3 捕收剂吸附层的物理性质

大量研究表明，矿物表面上的捕收剂吸附层有如下特点：

（1）为了使矿物浮选，并不需要在矿物表面形成完整的单分子覆盖[124]。例如对于-75μm石英（脱泥后）的浮选，胺的覆盖率仅为6～7%即可；对方铅矿、黄铜矿（40～200μm）浮选，乙黄药的覆盖率为30～60%；用羧酸浮选赤铁矿和重晶石，药剂覆盖率分别为15%和50%便足以使矿物浮选。

（2）捕收剂在矿物表面的分布是不均一的，主要吸附在棱、角、裂隙等能量极不平衡的活性区域，因此其分布往往呈群岛状、条带状或星点状，从剖面上看也是多层状的。所谓单分子层的均匀覆盖，事实上并不存在，不过是为了计算及说明问题方便而作的假定。

对捕收剂吸附层状况的显微放射相图的研究直接证明了上述

情况[242]。

捕收剂在矿物表面分布的不均一，是由于矿物表面的不均一所致，例如在矿物表面上存在不同的吸附活性区、显微杂质、缺陷等等。

研究表明，当矿粒与气泡粘着时，捕收剂（特别是非极性捕收剂）有在三相界面浓集的趋势。例如，用示踪原子法证明黄药在方铅矿表面浓集于固一液一气三相周边[185]，这有利于矿粒—气泡粘着牢固度的提高。

（3）捕收剂吸附层的组分是复杂的，既可能有化学吸附成分，又可能同时存在分子吸附，甚至还可能粘附有捕收剂在水溶液中形成的某些胶态物质。关于这方面的详细情况，将讨论于后。

4.4 调整剂的作用方式

4.4.1 调整剂的分类

调整剂可以直接改变矿物的润湿性，也可以通过增强或减弱捕收剂的作用间接地调节矿物的润湿性；调整剂还对矿浆的离子、分子组成及气液相界面性质起调节作用。

按照调整剂在浮选过程中对浮选矿浆及矿物的作用，可分为如下几类：（1）活化剂——对矿浆中一种或几种矿物的浮选起活化作用；（2）抑制剂——对矿浆中一种或几种矿物的浮选起抑制作用；（3）介质调整剂——主要作用是调节矿浆的酸碱度，从而控制矿浆中的离子和分子组成、矿物组分的溶解、药剂的解离、及药剂与矿物表面的作用等；（4）絮凝剂及（5）分散剂——改变矿浆中微细粒矿物的聚团及悬浮状态的药剂。

上述分类仅有相对意义。同一种药剂在一定条件下是活化剂，在另一种条件下则是抑制剂；一种药剂可同时兼有几种作用，这种实例在浮选实践中是屡见不鲜的。因此，对调整剂的作用的讨论应与具体的矿石对象及浮选条件相联系。本章概括地综述调整剂的各种作用方式。

表 4-6 调整剂简表

类别		实例	主要用途
无机化合物	酸	硫酸、盐酸	酸性pH调整剂
		氢氟酸	酸性调整剂及锂、铍、钛、锆氧化矿物活化剂，云母抑制剂
		SO_2或亚硫酸	铜、锌硫化矿分离时抑制闪锌矿
		CO_2或碳酸	酸性调整剂、黄铁矿活化剂
	碱	氢氧化钙(钾、钠)	pH调整剂(碱性)
		石灰	碱性调整剂、黄铁矿抑制剂
		苏打（碳酸钠）	碱性调整剂、水质软化剂
	盐 阴离子调整剂	氰化钠(钾)及其他氰化物	黄铁矿、闪锌矿及其它硫化矿抑制剂，大量时抑制硫化铜矿物
		亚硫酸盐及硫代硫酸盐	闪锌矿抑制剂
		重铬酸钾	方铅矿抑制剂
		高锰酸钾	磁黄铁矿、砷黄铁矿抑制剂
		氟硅酸钠	酸性调整剂，脉石矿物抑制剂
		硫化钠、硫氢化钠	碱性调整剂；硫化剂；硫化矿（方铅矿、黄铜矿等）抑制剂，混合硫精矿的脱药剂
		聚磷酸钠	碱性调整剂，分散剂，某些钙镁矿物的抑制剂
		水玻璃	碱性调整剂，脉石矿物及某些钙镁矿物的抑制剂，分散剂
	阳离子调整剂	硫酸铜	闪锌矿、黄铁矿活化剂
		硫酸锌(与OH 或CN-配合)	闪锌矿抑制剂
		硫酸亚铁（与亚硫酸钠配合）	方铅矿的抑制剂（铜铅分离时）
		多价重金属盐（铁、铝、铜、钙等的氯化物）	脉石矿物的活化剂(与阴离子捕收剂时)，硅酸选择剂；与阳离子捕收剂时为抑制剂

续表 4-6

类别		实例	主要用途
无机化合物	盐 阳离子调整剂	硫酸铵	氧化钼矿的硫化促进剂
		氯石灰$Ca(ClO)_2$	复杂硫化矿及菱镁矿浮选调整剂
	其他	活性炭	脱药剂
		Noke试剂（五硫化二磷加氢氧化钠）	铜钼分离时铜、铅的抑制剂
有机化合物	淀粉类（多羟基化合物）	淀粉、糊精	自然疏水性矿物(如辉钼矿、滑石等)的抑制剂；氧化铁矿物的抑制剂及选择性絮凝剂
	羊宁类（多羟基芳酸）	栲胶、羊宁	硅酸盐矿物（含铁、锰等）的抑制剂，亦可抑制碱土金属矿物
	木质素类	木质素磺酸盐、氯化木质素	同上
	纤维素类	羧基甲酸纤维素	抑制脉石矿物及铁矿物，对滑石、绢云母、绿泥石、页岩等有抑制作用，亦可作絮凝剂
	其他	草酸	抑制钙、镁矿物
		乙二胺四乙酸 $(HOOCCH_2)_2N-C_2H_4-N(COOH)_2$	黄铁矿抑制剂
		乙二胺磷酸盐 $CH_2-NH_3\backslash$ $\quad\quad\quad

表 4-7 常用的调整剂联合配方

联合配方	主要作用
氰化物+硫酸锌	抑制闪锌矿、黄铁矿；pH>9时，亦抑制黄铜矿和斑铜矿，对次生铜矿无效
石灰+氰化物（少量）	抑制闪锌矿、黄铁矿，对被铜活化的黄铁矿亦有抑制效果
硫酸锌+碳酸钠	抑制闪锌矿
硫酸锌+硫化钠	同上
硫酸锌+亚硫酸钠（连二亚硫酸钠）	抑制闪锌矿，对被铜活化的闪锌矿亦有抑制效果
亚硫酸钠+硫酸亚铁	抑制方铅矿，用于铜、铅分离
SO_2+硫化钠	抑制闪锌矿
SO_2+淀粉	抑制硫化铅、锌、铁矿物
P_2S_5+NaOH	抑制硫化铜、铅矿物，用于铜钼分离
$CuSO_4$+CaO	活化闪锌矿，抑制黄铁矿
水玻璃+铝盐	抑制钙镁碳酸盐矿物
NaF+H_2SO_4	抑制硅酸盐矿物
亚铁氰化钾+铝盐	抑制硫化铜矿物
重铬酸钾+SO_2	抑制方铅矿
苛打+$ZnSO_4$+NaCN(pH=10)	抑制硫化铜矿物，用于铜、铅分离
Na_2S+$(NH_4)_2SO_4$	氧化铜矿物的硫化剂
羧甲基纤维素+六偏磷酸钠	浮菱镁矿时抑制方解石、白云石等

4.4.2 调整剂的作用方式

调整剂的品种极其繁多，但其作用方式大体上可归纳如下。

4.4.2.1 以亲水胶粒形式在矿物表面吸附，使矿物表面亲水化。

浮选实践中常用的高分子有机化合物主要以此种方式作用。对于天然疏水性矿物如辉钼矿、滑石等，主要用糊精、淀粉等分子

型有机高聚物抑制。这些有机大分子吸附大量水分而膨胀，借静电吸力、氢键或分子力粘附在矿物表面，形成胶态亲水膜，导致矿物抑制[169，251]。对于亲水性矿物，除了使用淀粉、糊精等非离子型高分子外，常使用解离型高分子有机化合物，例如单宁、木质素、纤维素等。它们在矿物表面的吸附性质，取决于矿物的种类及高分子性质，仍以静电吸引力及氢键为主，也可能发生化学吸附。例如单宁类在方解石、白云石等钙镁矿物表面进行化学吸附[77]。由于这些亲水性高分子胶体的吸附使矿物表面更加亲水，即使矿物表面预先吸附有捕收剂，也可被亲水性的大分子掩盖而屏蔽捕收剂的疏水作用。

某些无机高分子电解质也能在矿物表面形成亲水性胶粒覆盖，例如聚偏磷酸盐、水玻璃等。聚偏磷酸盐$(NaPO_3)_n$在一定的pH条件下，可与钙离子形成络合物胶体[249]；水玻璃溶液中既有OH^-、SiO_3^{2-}、$HSiO_3^-$等离子，又有H_2SiO_3及硅酸胶粒$\{(SiO_2)_m \cdot yH_2SiO_3 \cdot xSiO_3^{2-}\}2xH^+$，在浮选实践中经常观察到水玻璃的抑制作用随着胶态硅酸成分的增加而提高。由此推断，亲水的硅酸胶粒的吸附乃主要抑制因素。

根据近来观察[270]，发现许多常用的无机调整剂在一定条件下均可生成亲水胶粒沉淀固着于矿物表面，成为矿物抑制的因素之一。例如重铬酸钾在方铅矿表面生成铬酸铅（当pH＞8时）或氧化铬（当pH为5～8时）亲水胶粒沉淀[135]；硫酸锌在闪锌矿表面生成$Zn(OH)_2$(pH＞8)亲水胶粒[37]，石灰在黄铁矿表面生成$Ca(OH)_2$亲水胶粒[271]等。

4.4.2.2 影响捕收剂对矿物表面的作用

（1）增加或减少矿物表面的捕收剂吸附活性点。通过调整剂本身在矿物表面的吸附，或通过从矿物表面有选择地溶解某种晶格离子以影响矿物表面的吸附活性点数量，可达到控制及调节捕收剂吸附的目的。例如，铜离子对闪锌矿及黄铁矿的活化，它通过离子交换吸附：

$$ZnS + Cu^{2+} \longrightarrow CuS + Zn^{2+}$$

$$FeS_2 + Cu^{+} \longrightarrow CuS + Fe^{+4} + S^0$$

从而增加该两矿物表面上供黄药吸附的活性点。氰化物恰好相反，它对闪锌矿、黄铁矿的抑制作用主要是减少矿物的吸附活性点以及从矿物表面有选择地解离捕收剂。例如CN^-从闪锌矿表面溶去铜活性点的机理是[37]

$$CuS + (n+1)CN^- + H_2O \rightleftharpoons Cu(CN)_n^{(n-1)-} + HS^- + OH^- + 1/2C_2N_2$$

从表面脱附捕收剂的作用随后将要谈到。

氢氟酸对长石的活化作用（用阳离子捕收剂时），在于产生有利于胺吸附的表面活性点——表面铝氟络合物[164]。

（2）使捕收剂从矿物表面脱附。一种情况是调整剂有选择地从某些矿物表面溶去由于捕收剂吸附而形成的疏水性覆盖膜，它本身并不在矿物表面吸附。例如，氰化物可以溶去Zn、Fe、Ni等硫化矿物表面的黄药吸附层，而对Pb、Sb等硫化物无此作用。氰化物本身并不吸附。

表 4-8 金属硫化物及黄原酸盐的溶度积

金属 \ 溶度积 \ 化合物	硫化物	黄原酸盐
Ag	5.5×10^{-51}	5.0×10^{-19}
Cu	8×10^{-37}	5.2×10^{-20}
Pb	7×10^{-29}	1.7×10^{-17}
Zn	1.6×10^{-24}	4.9×10^{-9}

另一种情况是调整剂与捕收剂在矿物表面竞争吸附，同号离子互相排挤。当调整剂的吸附强度及浓度足够时，可使捕收剂基本上从矿物表面脱附，在矿物表面形成调整剂的亲水性吸附膜。例如，硫化钠对黄药脱附作用就是典型的竞争吸附。S^{2-}及黄药阴离子在不同硫化矿物表面的竞争强度基本上按溶度积原理来判断。试比较一些常见的金属硫化物及黄原酸盐的溶度积（表4-8）

便可发现硫化钠对黄药的吸附有极强的排挤作用及脱附作用。

有人提出[211]黄药阴离子〔X^-〕与调整剂阴离子〔A^-〕的竞争关系式：〔X^-〕$=k$〔A^-〕^{n}，式中k及n均为表征调整剂竞争能力的系数。对于确定为竞争吸附作用的调整剂，该式一般说来是正确的。最近有人从电化学观点来解释此式，这将在第5章中讨论。

（3）改变捕收剂在矿浆中的赋存状态。调整剂可以显著地改变捕收剂在矿浆中的解离状态，甚至引起化学变化使捕收剂作用减退或完全失效。

例如，矿浆pH值可以显著地影响大多数捕收剂的解离状态，已如前述。对于黄药，氢离子浓度越大，黄原酸分子浓度亦随着增大，由于黄原酸分子不稳定，在水溶液中分解为ROH及CS_2，遂使黄药失效。

$$ROCSS^- + H^+ \rightleftharpoons ROCSSH \longrightarrow ROH + CS_2$$

黄药的分解速度与pH的关系，示于图4-10[55]。

捕收剂离子在矿浆中同某些异号离子反应生成胶态沉淀，也

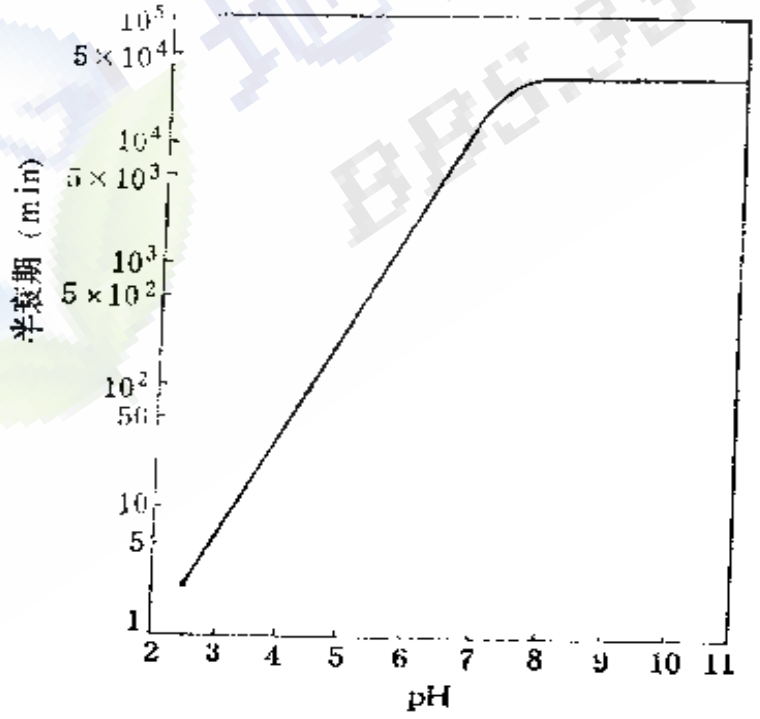


图 4-10　黄药分解半衰期与pH之关系

显著影响其捕收性能。例如Ca^{2+}、Mg^{2+}与羧酸离子作用生成皂类沉淀，使后者无捕收作用，故使用羧酸类捕收剂时，对水质有一定要求，硬水最好软化后使用，以排除钙、镁离子的沉淀作用。黄药易与Cu^{2+}、Pb^{2+}作用生成黄原酸盐沉淀，故活化闪锌矿时宜先加硫酸铜，后加黄药，不宜两者同时加入。

4.4.2.3 调整剂改变矿浆的离子、分子组成

浮选用水中往往含有大量无机及有机物质，例如中等硬水含有3～6m mol/L的Ca＋Mg，水中还往往含有一定量的溶氧，碳酸根及硫酸根离子以及腐植质等。在矿石的加工过程中，主要在磨矿过程，有一定数量的铁（高达2kg/t）以金属铁及其各种氧化物微粒形式进入矿浆。这些微粒铁成为溶氧的消耗者，也直接影响药剂与矿物的作用。

某些调整剂的添加可以明显地改变矿浆的分子、离子组成，并消除某些天然离子及微粒的不利影响。例如苏打、氟化物、水玻璃、硫化钠等均有排除矿浆中钙、镁离子的作用；添加单宁类物质对矿浆去铁有一定作用。

调整剂与矿物晶格离子有较强作用时，可显著改变矿物表面的溶解度，从而改变矿物晶格离子进入溶液的数量及比例。这一点对许多半可溶性盐类矿物有重要意义。

综观上述几种调整剂作用方式，可以看出调整剂的作用是多方面的、复杂的，随客观条件而变化的。例如水玻璃在大用量的情况下（大于1～2kg/t）除了形成亲水胶体覆盖之外，从方解石、萤石表面脱附羧酸类捕收剂的作用显著增强。栲胶对氧化铁矿物的抑制亦是亲水覆盖与竞争吸附共存[288]。一种调整剂经常以数种方式影响矿物的可浮性。

4.4.2.4 矿浆pH值的作用

浮选过程中矿浆的pH值的调节是至为重要的，pH值调整剂的作用方式亦具有多重性。先后有许多文献探讨pH值对不同矿物浮选的影响[120、195、193、205]。pH的作用概括起来有如下几点：

（1）pH对多数矿物的溶解度有显著影响；

（2）pH对矿物的表面组分及结构有显著影响；

（3）pH对浮选药剂（包括捕收剂、调整剂及其它药剂）的分子或离子组成往往有决定性影响；

（4）pH直接影响矿物表面的水化膜。实验证明[248]，当HCl用量从0增至400g/t时，萤石与气泡的接触时间从28s增至470s；对于重晶石，当HCl为140g/t时，矿粒与气泡停止接触；反之，当增大pH时（加NaOH500g/t），重晶石的接触时间从数百秒减少到0.02～0.03s。可见即使不加捕收剂，pH值亦直接影响矿物表面的水化膜；

（5）pH对起泡剂性能及泡沫状况有明显影响：实验证明，当pH＞9时，松油的起泡性明显增大；当pH＜9时，起泡性较差[211]。

pH的作用的多元性，它们相互间的关系以及最终表现为对矿物浮选行为的影响，可用方框图表示如下（图4-11）。

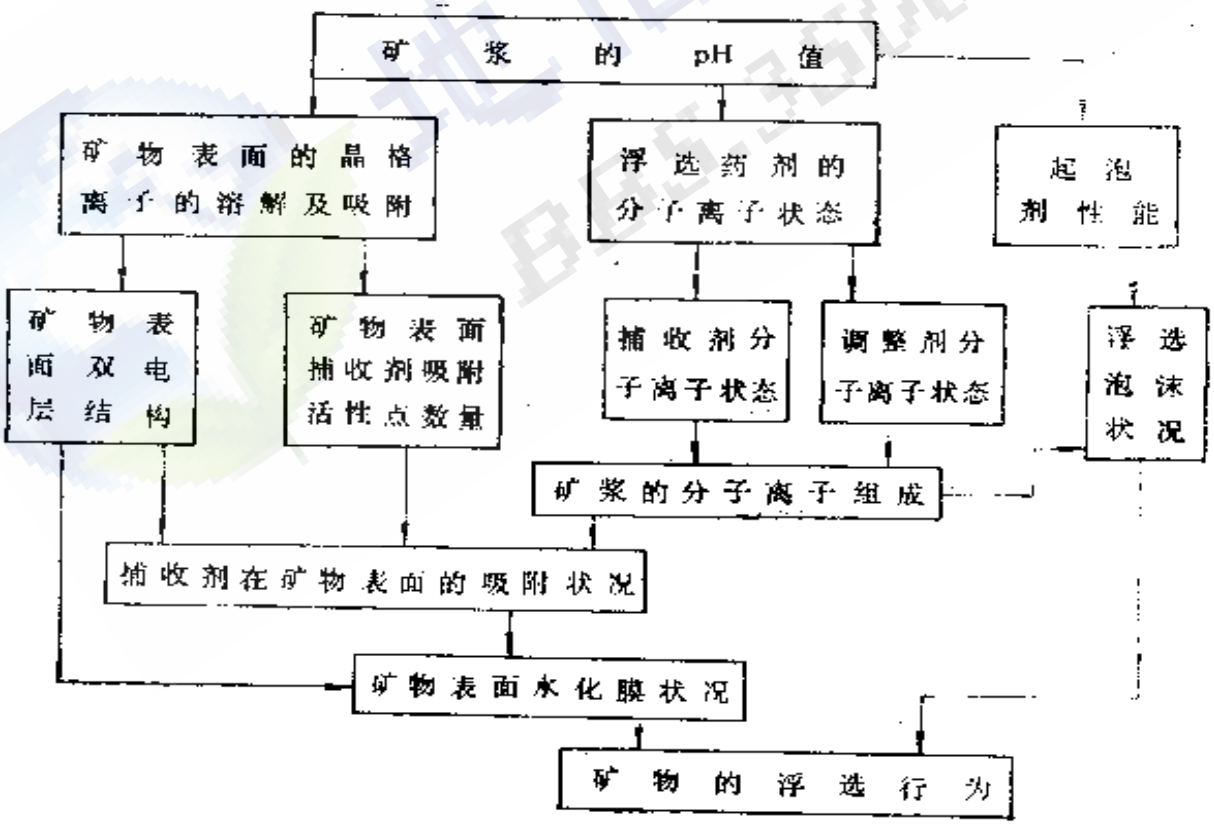


图 4-11　矿浆的pH对浮选的多重调整作用示意图

5. 硫化矿物的浮选化学

5.1 硫化矿物的表面氧化

硫化矿物属热力学不稳定体系，它的新鲜表面与氧接触就要被氧化。我们知道，在一个大气压和20°C的条件下，1L水中溶氧量达0.0311031L[124]，所以硫化矿物在水中，或在空气中的氧化是不可避免的。天然的氧化过程轻则深入到矿物内部的微孔及显微裂隙中，重则使硫化矿物整体变为氧化矿物。

正因为如此，多年来硫化矿物表面氧化机理及在浮选过程中的作用，是硫化矿浮选理论中的重要研究课题。迄今，尽管取得了一些公认的结论，但对许多问题仍在争论不休。

大多数研究表明，硫化矿物表面的适度轻微氧化对浮选有利，甚至是必要的前提条件；但深度氧化对浮选不利。

表面氧化是动力学过程，不同氧化阶段的表面氧化产物并不相同。迄今在硫化矿新鲜表面的润湿性、氧化动力学、氧化不同阶段的产物及其对捕收剂吸附的影响等方面，并未得出一致的结论。

5.1.1 方铅矿表面的氧化

在硫化矿中对方铅矿表面氧化的研究较多。向井滋等[262]通测量方铅矿表面电位、氧的吸附量及氧化产物元素硫（S^0）在表面的析出量及伴随氧化引起的矿浆pH值的变化，发现当水中不含氧时，矿物表面无S^0析出；只要水中有溶氧存在，矿物表面即有S^0析出。S^0的析出量与溶氧量有关：当溶氧量达到其饱和值的20%时，S^0析出量最大（图5-1）。试验还进一步证明，介质的pH值越小，S^0析出量越大，而且随溶氧量的增大，矿浆的pH值亦随之增大。这表明当有O_2存在时，在矿物表面可能生成OH^-。综合上述实验数据，提出方铅矿表面的早期氧化过程如下：

$$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- \qquad (5\text{-}1)$$

$$PbS \rightleftharpoons Pb^{++} + S^0 + 2e^- \qquad (5-2)$$

$$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O \qquad (5-3)$$

综合三式，得

$$PbS + 1/2O_2 + H^+ \rightleftharpoons Pb^{++} + S^0 + OH^- \qquad (5-4)$$

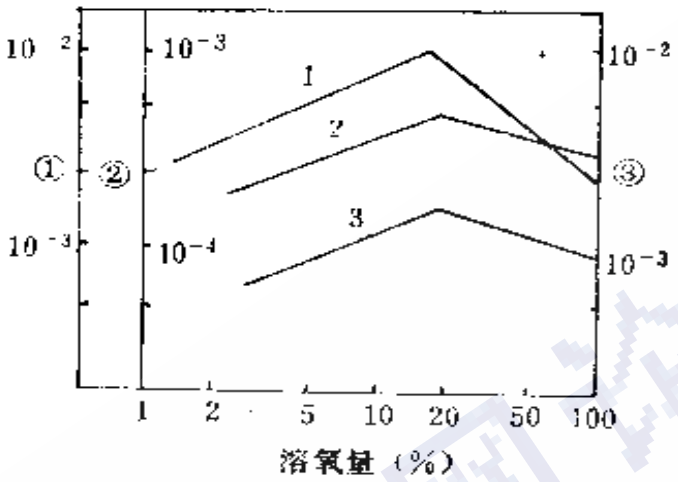


图 5-1　溶氧量与黄药吸附初速度、黄药吸附量与方铅矿表S^0的析出量的关系

①—黄药吸附初速度（mg/min/g）；②—黄药吸附量（mg/m²）；③—S^0的析出量（m mol/g）

通过对方铅半导体性质的研究，Плаксин И.Н.和Шафеев Р.等[216]提出溶氧分子对电子有强亲合力，当O_2吸附于矿物表面，它可从表面夺取自由电子，使表面的空穴浓度大增。如果O_2足量，可使n型方铅矿表面出现反型层，n型变为p型。黄药阴离子事实上不在n型方铅矿表面吸附。当方铅矿经过O_2或氧化剂处理后表面反型时，黄药才得以吸附。氧的作用可通过下式及能带图表示（图5-2）。

$$1/2O_2 + 2e^- \longrightarrow O^{2-} \qquad (5-5)$$

$$O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2OH^- \qquad (5-6)$$

向井滋等[262]据此测定方铅矿、闪锌矿等的平带电位，结果表明，氧的作用总是引起矿物平带电位向正值方向移动，从而反证了氧从表面夺取电子的说法。

但是，Richardson等[117]通过循环伏安法和光电压测量证

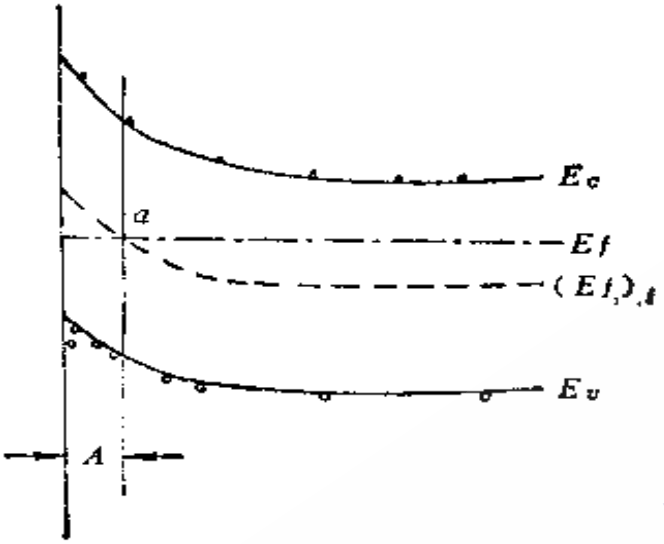


图 5-2　方铅矿氧化使表面反型的能带图

a—反型点；A—反型层；E_f—费米能级；$(E_f)_i$—本征费米能级；E_c—导带底；E_v—满带顶

明，无论是 n 型还是 p 型半导体的方铅矿在电解质水溶液中都具有富硫表面，都有贫电子的空间带电层；氧的作用在于保证表面的阳极溶解反应（Pb^{2+}溶解），从而变化表面的化学计量平衡，使表面产生Pb的空位及剩余的元素硫，黄药通过与铅的表面态作用而实现化学吸附。

最近，Woods等人[64]用循环伏安法、X光电子能谱（XPS）表面分析等手段研究硫化矿表面氧化产物，提出早期氧化阶段在酸性介质中，硫化矿的表面氧化产物并不是S^0，而是某种贫金属的硫化物。以方铅矿为例：

$$PbS \longrightarrow Pb_{1-x}S + xPb^{2+} + 2xe \qquad (5\text{-}7)$$

这是由于元素铅从晶格表面进入溶液的缘故。

同样，在碱性介质中，表面的氧化反应是

$$PbS + xH_2O \longrightarrow Pb_{1-x}S + PbO + 2xH^+ + 2xe \qquad (5\text{-}8)$$

此时，除了生成$Pb_{1-x}S$外，还生成铅的氧化物。并认为，当硫化矿表面受到强烈氧化时，才生成元素S^0，或$S_xO_y^{2-}$等硫氧化合物。

5.1.2　黄铁矿、黄铜矿的表面氧化

除了方铅矿外，对黄铁矿、黄铜矿的氧化也有许多研究[64,63,261]。黄铁矿表面氧化的主要产物是元素（S^0）及硫氧基团。产生元素硫的氧化反应如下：

$$FeS_2 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 2S^0 + 3H^+ + 3e \quad (5-9)$$

蔡敏行等[261]的测定结果（图5-3）清楚地表明：元素硫的生成与介质的pH值密切有关，而且黄铁矿的天然可浮性好坏取决于元素硫的生成多少。

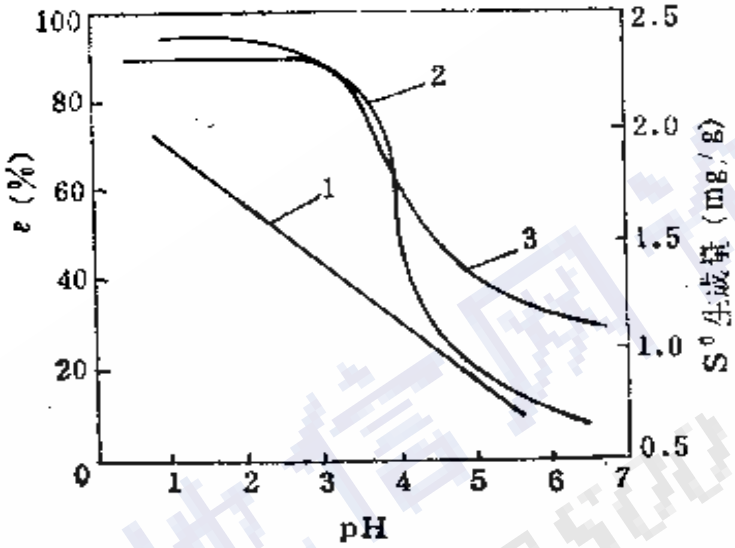


图 5-3　黄铁矿浮选中元素硫的生成与可浮性的关系

（浮选药剂：起泡剂α—萜品醇190g/t）

1—S^0生成量；2—不同pH值下的浮选；3—充气5min，不同 pH 值下的浮选

Woods等[64]在七十年代末通过对黄铜矿的电化学研究，提出黄铜矿的表面氧化反应，在酸性介质中是：

$$CuFeS_2 \longrightarrow CuS + S + Fe^{2+} + 2e \quad (5-10)$$

在碱性介质中是：

$$CuFeS_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + CuS + S + 3H^+ + 3e \quad (5-11)$$

随着氧化的进一步深入，表面氧化可按如下反应进行：

$$CuS + 2H_2O \longrightarrow Cu(OH)_2 + S + 2H^+ + 2e \quad (5-12)$$

但是根据最近的XPS研究他认为，黄铜矿的表面氧化同方铅矿相似，即按如下反应进行：

$$CuFeS_2 + 3H_2O \longrightarrow CuS_2 + Fe(OH)_3 + 3H^+ + 3e \quad (5\text{-}13)$$

在饱和空气的酸性介质中，除了铁以外，晶格表面的铜部分地进入溶液，使表面产生贫铜硫化物，如$Cu_{0.8}S_2$。

5.1.3 硫化矿物表面氧化的通式

通过对一系列硫化矿物表面氧化的分析研究，大体上可以用以下的几个通式来表示硫化矿物表面的氧化过程[63,64,204]：

在酸性介质中，硫化矿物氧化的早期阶段可用下式表示，此时矿物表面有元素硫生成：

$$MS + \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ \longrightarrow M^{2+} + S^0 + H_2O \quad (5\text{-}14)$$

在酸性介质中硫化矿物进一步氧化，表面生成硫氧络离子($S_xO_y^{2-}$)，如下式所示：

$$2MS + 2O_2 + 2H^+ \longrightarrow 2M^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \quad (5\text{-}15)$$

在碱性及中性介质中，早期阶段的氧化过程用下式表示：

$$MS + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + S^0 + 2H^+ + 2e \quad (5\text{-}16)$$

进一步氧化，同样可在表面生成硫氧络离子($S_xO_y^{2-}$)，如下式：

$$xMS + (2x+y)H_2O \longrightarrow xM(OH)_2 + S_xO_y^{2-} + 2(x+y)H^+ + 2(x+y-1)e \quad (5\text{-}17)$$

表 5-1 硫化矿物表面的阳极氧化产物(碱性介质中)

矿物	氧化产物			
	氧化物	硫化物	大部分硫	少部分硫
$Fe_{1-x}S$	$Fe(OH)_3$	—	S^0	SO_4^{2-}
FeS_2	$Fe(OH)_3$	—	SO_4^{2-}	S^0
Cu_5FeS_4	$Fe(OH)_3$	Cu_5S_4	—	—
$CuFeS_2$	$Fe(OH)_3$	CuS	S^0	—
Cu_2S	$Cu(OH)_2$	$Cu_{2-x}S$	—	—
CuS	$Cu(OH)_2$	—	S^0	$S_2O_3^{2-}$
PbS	$Pb(OH)_2$	—	S^0	$S_2O_3^{2-}$
$(FeNi)_9S_8$	$Fe(OH)_3$	不确定	S^0	SO_4^{2-}

Woods等[170]对碱性介质中硫化矿物的阳极氧化产物做了系统的研究，其结果列于表5-1。

然而，如前所述，Woods等[64]在最近发表的研究结果中，对被大量研究所证明了的早期氧化生成元素硫的论点提出了质疑，认为在硫化矿物表面早期氧化的产物不是元素硫，而是一种贫金属的硫化物如$M_{(1-x)}S$，认为只有当矿物表面进一步氧化时才可能出现元素硫等氧化产物。

5.1.4 硫化矿物表面氧化动力学

研究硫化矿物表面氧化动力学有重要意义。深入了解硫化矿物氧化进程及不同的氧化阶段的生成物，可能使迄今在氧化产物及硫化矿与捕收剂作用上的互相矛盾的观点趋于统一。因为，由于观测手段不同，不同的研究工作者获得的表面氧化产物的信息可能处于氧化的不同阶段。从宏观上看，研究氧化过程、氧化深度、不同矿物间的氧化催化作用等，对于在现场调整矿浆的氧化还原状态，控制氧化进程，改善硫化矿物的浮选分离工艺均有重要作用。

Eadington和Prosser[28]通过对表面氧化产物的定量测定，研究了方铅矿在水中的氧化速度，提出方铅矿表面的氧化分为四个阶段，完成氧化的全过程一般需数小时或更长。这四个阶段是：

（1）诱导期：溶氧分子向表面扩散，从表面夺取电子，在方铅矿表面形成S^0晶核及空穴。

（2）加速期：S^0扩大，在表面形成S^0显微区，与原来的PbS晶格产生电位差，出现电解电流，使氧化加速（(aq) 表示水溶液）：

$$PbS \longrightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + S^0 + 2e \qquad (5\text{-}18)$$

$$O_{2\,(aq)} + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-_{(aq)} \qquad (5\text{-}19)$$

（3）速度稳定期：此时介质中的OH^-开始与S^0显微区反应，生成碱式硫代硫酸盐，使硫的消耗速度与产生速度大体上平衡。

$$4Pb^{2+}+8OH^-+4S^0 \longrightarrow 2PbS+PbO\cdot PbS_2O_3\cdot xH_2O+(4-x)H_2O$$

（4）阻滞期：由于表面氧化层的形成及增厚，阻碍了氧化的进一步向纵深发展。

$$PbO\cdot PbS_2O_3xH_2O \longrightarrow PbS+PbSO_4+xH_2O$$

虽然，随后Gutierrez[62]用循环伏安法及溶氧浓度分析证明，氧化速度很快，不存在一个明显的诱导期。但是Eadington等如此明确地提出方铅矿氧化动力学阶段，在方铅矿表面不同阶段中有不同的产物，显然是个进步。

Eadington[28]还用俄歇光谱对黄铜矿氧化过程进行了测定，结果表明黄铜矿在10min内，即相当于由磨矿到浮选的时间，可生成几个原子厚的氧化层（图5-4），而氧化达到阻滞期的时间可能需几小时。

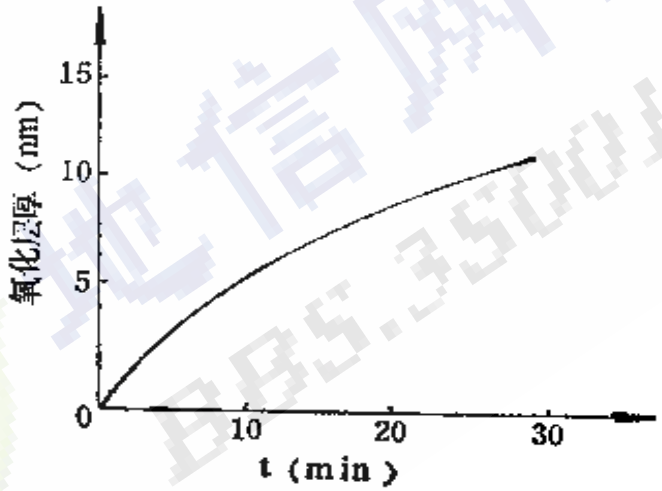


图 5-4 氧化层厚度的变化

不同硫化矿物的氧化速度不同，关键取决于介质的pH值及矿浆中各种硫化矿物的共存条件[204]。例如，在碱性介质中各种硫化矿物氧化速度的序列为：

铜蓝＞黄铜矿＞黄铁矿＞闪锌矿＞辉铜矿

或：

磁黄铁矿＞闪锌矿＞黄铁矿、黄铜矿＞辉钼矿

由于成矿条件不同，矿物含杂质不同等原因，氧化速度序列亦不尽相同，对闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等常见硫化矿物尤其如此。

Глазунов Л.А.[184]将表面氧化深度及与之相对应的矿石生产过程归纳如下：

（1）未氧化表面。新采出矿石立即送入破碎、磨矿，浮选中添加较多的Na_2S，或者在缺氧条件下浮选。

（2）表面部分氧化。此时矿物表面硫离子被氧化至元素硫或硫代硫酸根等中间氧化物，即对应于矿石在还原介质中或溶氧不足的条件下磨矿或浮选，被浮矿物有较正的电极电位。

（3）表面的金属离子及硫离子氧化至生成硫酸根。矿石在贮矿场中长期存放，矿石在无还原剂条件下或有溶氧条件下磨矿、浮选。

矿石浮选的最佳氧化阶段，是在表面上生成元素硫时。据此认为通过测定矿浆的氧化—还原电位及矿物的电极电位以保持部分氧化阶段，是硫化矿浮选调节的一种手段。

根据实验测定，为保证好的可浮性，不同硫化矿物达到最佳氧化程度的时间：

黄铜矿——1.5 h

黄铁矿——20min

斑铜矿、辉铜矿——只需短时氧化

浮选实践中，可以对矿物在氧化强度上的差异加以利用。例如，对含磁黄铁矿的矿石，往往在浮选前进行充气搅拌，使其首先氧化而降低浮选活性；方铅矿及闪锌矿浮选分离时，可在球磨机中加Na_2S，使两者的自然氧化表面还原，然后再利用它们在氧化速度上的差异进行分选。

矿物表面的氧化常因有其他硫化矿物的存在而被催化，例如，黄铁矿往往可加速其他硫化矿物如黄铜矿等的氧化。因此，在严重的情况下，甚至有必要在浮选前先将黄铁矿除去。

综上所述，可见轻微氧化可提高多数硫化矿的可浮性，深入氧化则使浮选恶化，但不同矿物具有不同的氧化分界线。

轻微氧化提高可浮性的原因是：

（1）氧化增加表面空穴浓度，提高硫化矿物的表面电位，

使黄药吸附量增加；当表面电位达到一定值时，可使黄药阴离子在表面氧化成为双黄药。

（2）在一定条件下，氧化可使硫化矿表面析出S^0，对某些硫化矿，S^0的析出，甚至可使表面疏水。

（3）氧化导致某些金属离子从表面溶解，与溶液中的X^-生成金属黄原酸盐，此种物质也促进矿物浮选。

反之，氧化较深时却使浮选恶化，其主要原因是：

（1）矿物表面生成了氧化膜的单独相，由于新相与原有矿物晶格常数不同，缺乏牢固的联系，极易脱落，使黄药不能在矿物表面牢固地吸附。

（2）深度氧化使矿浆的离子组成复杂化，硫氧基阴离子显著增加，与黄药阴离子竞争吸附；金属阳离子浓度增大，使矿物表面污染，降低浮选选择性。

由此可见，浮选体系中控制氧化还原是非常重要的。实践表明，充气搅拌的强弱和时间长短是浮选操作控制的重要因素之一。例如长时强化充气可使磁黄铁矿、黄铁矿可浮性下降。当矿物过度氧化时，往往添加还原剂如Na_2S以恢复表面。据报道，有的选矿厂把含铜炉渣与矿石混合入选，可达到防止矿石过度氧化及综合回收的双重目的。此外，通过调整改进选矿流程结构，如阶段磨矿、中矿单独处理、缩短矿石处理的时间等，也可以防止或限制矿石过度氧化。

5.2 捕收剂与硫化矿物表面的作用机理

捕收剂与硫化矿物表面的作用机理是浮选理论中研究最早、最多的领域，但是迄今仍有许多分歧意见。下面分别讨论目前较为流行的几种观点。

5.2.1 有机硫代化合物在矿物表面的化学吸附

所有化学吸附的基本根据是Fajans-Paneth法则，兹列举某些有机硫代酸重金属盐的溶度积数据[240]，以兹比较。

卡柯夫斯基[197]按金属黄原酸盐的溶解难易度，将金属分为

表 5-2　乙黄药、乙黑药金属盐的溶度积（L）

化　合　物	L（乙黄药金属盐）	L（乙黑药金属盐）
AuA*	6.0×10^{-36}	6.0×10^{-27}
CuA	5.2×10^{-20}	1.0×10^{-15}
HgA_2	1.5×10^{-40}	1.0×10^{-35}
AgA	8.5×10^{-15}	1.2×10^{-15}
BiA_3	1.2×10^{-31}	7.5×10^{-13}
PbA_2	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-12}
SbA_3	$\sim10^{-24}$	—
SnA_2	$\sim10^{-15}$	1.5×10^{-10}
CdA_2	2.6×10^{-14}	7.6×10^{-9}
CoA_2	5.6×10^{-13}	—
ZnA_2	4.9×10^{-9}	1.2×10^{-5}
FeA_2	8×10^{-8}	—
MnA_2	$>10^{-2}$	—
NiA_2	1.4×10^{-12}	1.7×10^{-4}

*注：表中A代表捕收剂阴离子，表5-3中A同义。

三类：

第一类：易溶——Ca、Mg、Ba

第二类：溶度积小于10^{-2}——Zn，Fe，Mn

第三类：溶度积小于10^{-10}——Hg、Au，Bi，Sb，Cu，Pb，Co，Ni

这基本上与硫化矿物可浮性的大小相符。

近来发现溶于水的金属盐并不完全解离成离子，有相当一部分以分子形式存在，因此提出用活度积修正溶度积数据。活度积（L_0）是该化合物的分子溶解度（S_m）与解离常数（K_d）的乘积：

$$L_0=S_m\times K_d \tag{5-20}$$

例如氢氧化汞，其S_m为1.2×10^{-4}，K_d为4.4×10^{-23}，算得L_0为5.3×10^{-27}。

为了便于比较及评价捕收剂阴离子与各种金属离子的作用能

表 5-3　三种捕收剂金属盐的活度积(L_0)及换算活度积($L_0^{1/n}$)

化合物	乙黄药		乙黑药		乙基二硫代氨基碳酸盐	
	L_0	$L_0^{1/n}$	L_0	$L_0^{1/n}$	L_0	$L_0^{1/n}$
AuA	2.5×10^{-39}	2.5×10^{-39}	6.0×10^{-30}	6.0×10^{-30}	2.3×10^{-34}	2.3×10^{-34}
PtA	$\sim10^{-54}$	$\sim10^{-27}$	—	—	—	—
PdA_2	3×10^{-43}	5.5×10^{-22}	—	—	—	—
CuA	4.6×10^{-20}	4.6×10^{-20}	1.1×10^{-17}	1.1×10^{-11}	6.5×10^{-22}	6.5×10^{-22}
CuA_2	—	—	10^{-16}	10^{-8}	1.4×10^{-31}	3.7×10^{-16}
HgA_2	2.5×10^{-38}	1.6×10^{-19}	1.3×10^{-37}	1.1×10^{-18}	1.4×10^{-44}	1.2×10^{-22}
AgA	4.4×10^{-19}	4.4×10^{-19}	1.4×10^{-16}	1.4×10^{-16}	4.4×10^{-21}	4.4×10^{-21}
BiA_3	$\sim10^{-39}$	$\sim10^{-13}$	$\sim10^{-37}$	$\sim10^{-9}$	$\sim10^{-51}$	$\sim10^{-17}$
PbA_2	1.7×10^{-17}	4.1×10^{-9}	7.5×10^{-12}	2.7×10^{-6}	1.4×10^{-23}	3.7×10^{-12}
TlA	2.9×10^{-8}	2.9×10^{-8}	1.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	2.4×10^{-9}	2.4×10^{-9}
InA_3	4.4×10^{-22}	7.6×10^{-8}	6.3×10^{-22}	1.8×10^{-4}	—	—
CdA_2	8.9×10^{-15}	9.4×10^{-5}	1.2×10^{-10}	1.1×10^{-5}	6.2×10^{-22}	2.5×10^{-11}
CoA_2	5.6×10^{-13}	7.5×10^{-7}	—	—	—	—
CoA_3	10^{-41}	2×10^{-14}	—	—	—	—
NiA_2	1.4×10^{-12}	1.2×10^{-6}	1.7×10^{-4}	1.3×10^{-2}	—	—
ZnA_2	4.9×10^{-9}	7.0×10^{-5}	1.5×10^{-2}	1.2×10^{-1}	8.6×10^{-17}	9.3×10^{-9}
FeA_2	8.0×10^{-8}	2.8×10^{-4}	—	—	—	—
FeA_3	10^{-21}	10^{-7}	—	—	—	—

力，对多价金属盐进一步提出了折算活度积$L_0^{1/n}$（n 为化合价）的概念。

常用的三种硫化矿捕收剂（黄药、黑药、硫氮类）与金属离子的化合物的活度积L_0及折算活度积$L_0^{1/n}$列于表5-3中[185]。

对比表5-3中的TlX与ZnX_2的L_0及$L_0^{1/n}$数据可以看出，如按L_0数据，ZnX_2比TlX稳定。实际上，TlX比ZnX_2稳定。若对比两者的$L_0^{1/n}$数据，则与实际相符，反应

$$2Tl + Zn(X)_2 \longrightarrow 2TlX + Zn^{2+}$$

向右进行。

对化学吸附的作用机理及反应产物，提出过一系列假说。

早先，Gaudin[53]、Шведов等提出黄药与方铅矿的作用是离子交换吸附，其模型是

$$\boxed{PbS}^{A^-} + X^- \longrightarrow \boxed{PbS}^{X^-} + A^- \qquad (5\text{-}21)$$

式中 A^-——方铅矿表面氧化产物如SO_4^{2-}。

Mellgren[96]用热化学方法对比乙基黄原酸铅$Pb(\varepsilon X)_2$的生成热、黄药在方铅矿表面的吸附热及各种黄原酸盐的反应热之后，认为：

（1）方铅矿的自然氧化表面主要是硫代硫酸盐或碱式硫代硫酸盐；

（2）乙黄药与方铅矿氧化产物的反应热与乙黄药和溶液中的相应化合物的反应热相同；

（3）吸附的主要反应是

$$PbS_2O_3 + 2X^- \longrightarrow Pb(X)_2 + S_2O_3^{2-} \qquad (5\text{-}22)$$

Hoberg H.等[75]用图5-5的模型表示黄药在方铅矿氧化表面的吸附。由于氧对电子的极大活性，在氧作用中心处的晶格离子化程度增大，有利于X^-与表面Pb的作用。

七十年代初期，根据络合物理论提出了黄药在方铅矿表面形成螯合型表面化合物或1：1络离子型表面化合物（PbX^+）的论断，如图5-6[136]。

关于有机硫代酸在硫化矿表面的吸附产物，通过红外吸收光谱研究可获得较直接的信息。

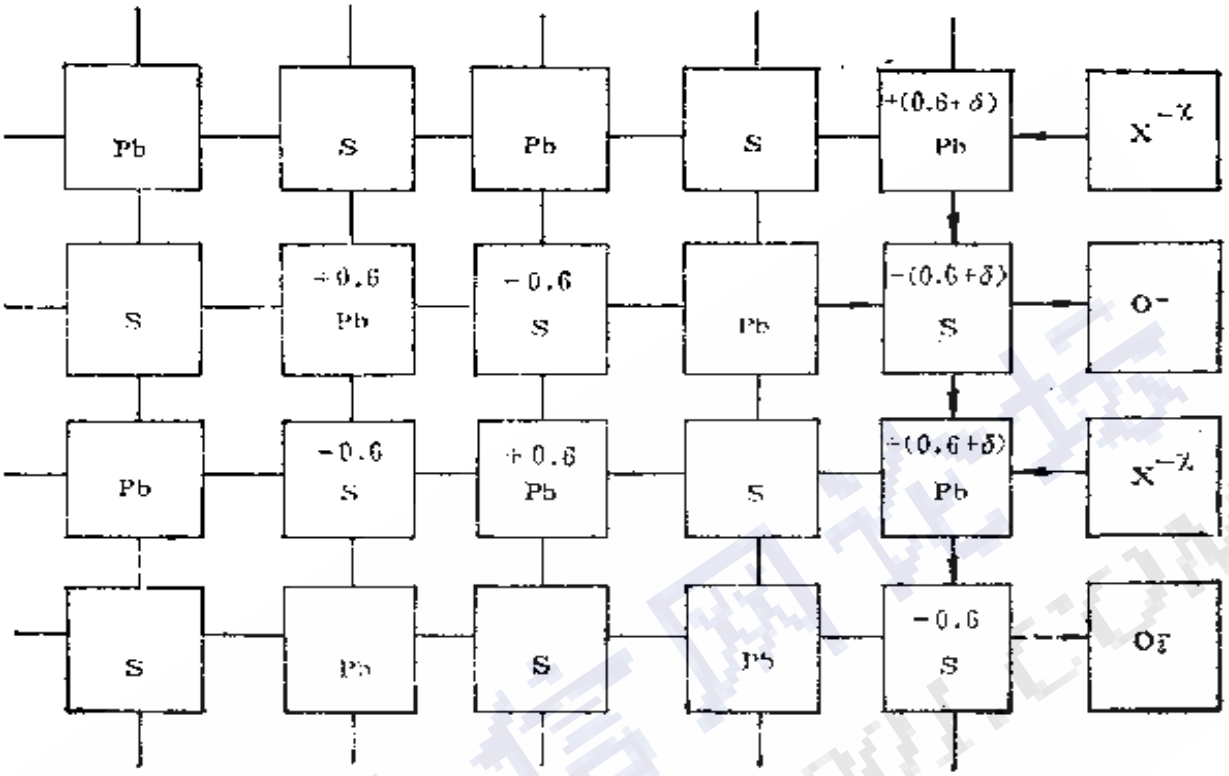


图 5-5　黄药在方铅矿氧化表面上的吸附

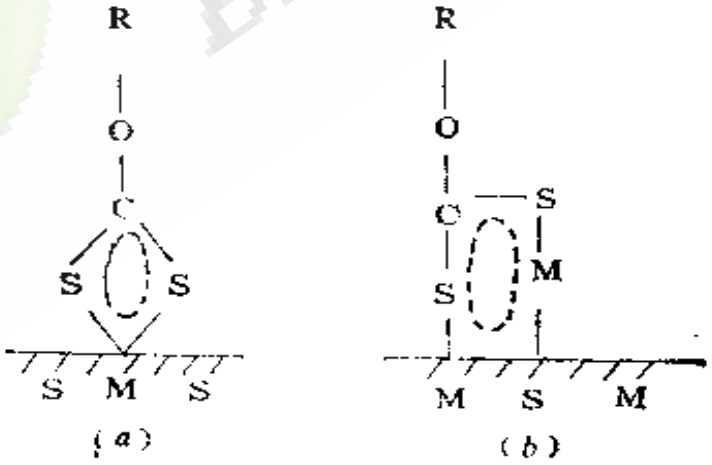


图 5-6　黄药吸附的螯合模型

(a) 螯合型吸附；(b) 1∶1离子吸附（六元螯合）型

Leja J.等人[108]用红外光谱证明（图5-7）：PbS膜在空气中短时间暴露后，在表面生成PbS_2O_3；当该试样在乙黄药水溶液中作用20min后，获得与光谱线(a)极为相似的谱线(c)。谱线(c)中完全没有出现PbS_2O_3的强S—O峰，这表明黄药与PbS表面的PbS_2O_3进行交换吸附，生成的表面产物是$Pb(X)_2$；同时还证明，表面没有双黄原酸的特征峰1238cm^{-1}～1280cm^{-1}。

对于黄铁矿，简单地运用溶度积原理很难圆满解释黄药的作用。只需对比黄药、黄铁矿及表面各种可能产物的溶度积数据，便可看出，黄原酸亚铁是难以生成的：FeS_2的溶度积—3.7×10^{-32}；$Fe(OH)_2$的溶度积—4.8×10^{-6}；$Fe(OH)_3$的溶度积—4×10^{-38}；而乙黄原酸亚铁的溶度积—8×10^{-8}。为了克服这一矛盾，Каковский И.А.[196]提出了在黄铁矿表面可能生成$Fe(OH)_2X$，$Fe(OH)X_2$等碱式黄原酸盐，这些化合物的溶度积可能要小得多。

这种提法已被红外吸收光谱结果所否定。红外光谱研究证明，黄药在黄铁矿表面的吸附产物主要是双黄原分子(X_2)。大量的电化学研究进一步证实了这种论断。

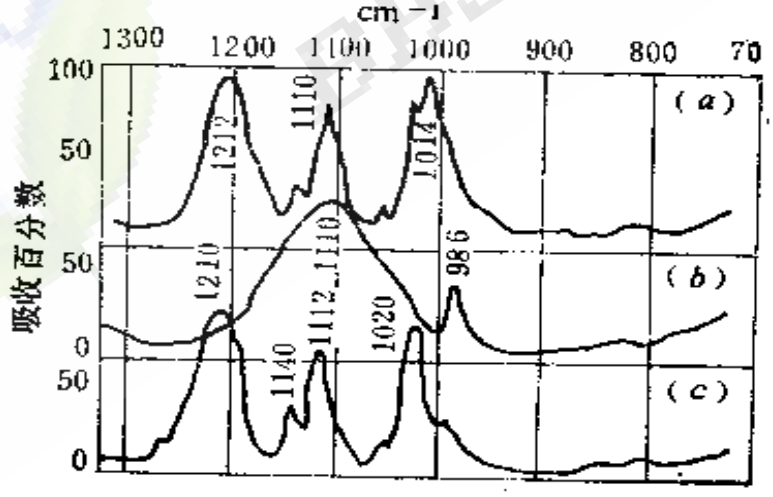


图 5-7 PbS真空蒸发膜上乙黄药的吸附红外光谱

(a) 乙黄酸铅；(b) 新蒸发的PbS膜在大气中氧化后；(c) PbS在乙黄药溶液中处理后

5.2.2 有机硫代化合物与矿物作用的电化学观点

近十多年来，应用电化学手段研究硫化矿与捕收剂的作用，取得了许多引人注目的结果。

比照电化学腐蚀原理，可以认为硫化矿物表面在捕收剂溶液中进行着互相独立的又互相依存的两个电极过程[171]。

（1）氧的阴极还原反应：

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^- \qquad (5\text{-}23)$$

（2）捕收剂阴离子（例如黄药阴离子X^-）的阳极氧化反应。代表性的氧化反应如下：

1）$MS + 2X^- \longrightarrow MX_2 + S^0 + 2e$ (5-24)

2）$2MS + 4X^- + 3H_2O \longrightarrow 2MX_2 + S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 8e$ (5-25)

3）$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e$ (5-26)

式中 MS——硫化矿物。

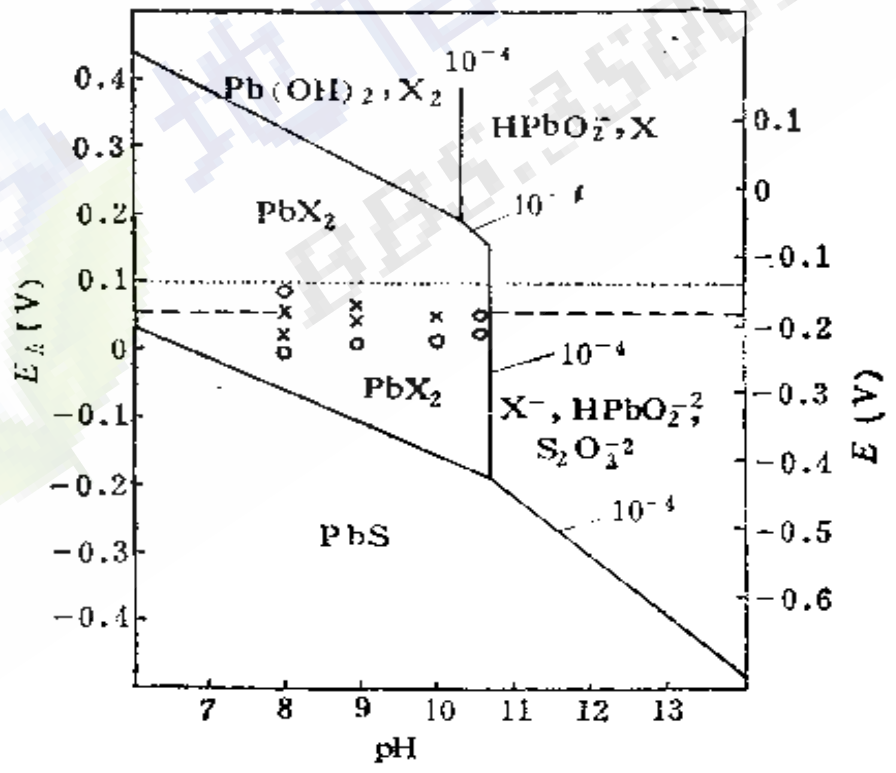


图 5-8 PbS-KX-O_2体系的电化学相图及对应于强(X)、弱(O)气泡粘着的静电位

当矿物表面的电位值足以使还原反应及氧化反应两种电极过程同时以一定的速率进行，这时的电位叫混合电位(*Mixed Potential*)。这种情况下在矿物表面便有电子从阳极反应区以一定速度连续向阴极还原区传递。

如果表面均一，两个电极可以在同一表面进行，受同一电极电位所控制；如果表面不均一，两个电极过程可以分别在相邻的两个显微区进行，即所谓阳极区和阴极区，此时将有电流通过显微区界面。

5.2.2.1 方铅矿的电化学研究

Toperi和Tolun[153]研究方铅矿-氧-黄药体系的电位变化（方铅矿电极），并与该体系的各种可能反应的热力学平衡计算联系起来，绘制出电位-pH图（图5-8）。

图5-8表示，方铅矿与气泡的强粘着过程发生在下列反应式的平衡电位线上：

$$PbS + 2X^- \longrightarrow PbX_2 + S + 2e \qquad (5\text{-}27)$$

同时，在表面上黄药阴离子发生氧化反应：

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e \qquad (5\text{-}28)$$

由此认为，当方铅矿表面有黄原酸铅、双黄药及黄药离子共存时，才可能有效浮选。

随后Woods[170,171]用循环伏安法也得出相似的结论。

Allison和Finkelstein[36]通过对一系列硫化矿物的静电位及

表 5-4 方铅矿在充氧乙黄药溶液中的E_h值(V)

测定条件	E_h(V)	E_{x_2/x^-}(V)
10^{-4}(mol/L)KX，pH9.1，充氧	0.210	0.176
2×10^{-3}(mol/L)KX，pH9.3，充氧	−0.065	0.098
10^{-4}(mol/L)KX，pH9.3，充氧	−0.035	0.176
10^{-3}(mol/L)KX，pH10.7，充氧	0.045～0.065	0.116
10^{-3}(mol/L)KX，pH10.7，充气	0.015	0.116
6.25×10^{-4}(mol/L)KX，pH7.0，充气	0.055	0.128
2×10^{-3}(mol/L)KX，pH9.3，充气	−0.070	0.098

表面反应产物的研究，认为在方铅矿表面并没有产生明显数量的双黄药，否认上述结论。

他们认为，有机硫代化合物Th（包括黄药）在溶液中进行氧化还原反应，其通式为：

$$(Th)_2 + 2e \rightleftharpoons 2Th^- \qquad (5\text{-}29)$$

对于黄药为：

$$X_2 + 2e \rightleftharpoons 2X^- \qquad (5\text{-}30)$$

常见的硫化矿捕收剂的标准还原电位E^0如下：[35]

乙黄药	−0.060 V
乙黑药	0.252 V
乙硫氮（二乙基二硫代氨基甲酸盐）	−0.068 V
巯基苯骈噻唑（MBT）	0.049 V

另一方面可以测得硫化矿物电极在水中、捕收剂水溶液中的静电位（E_h）。

在黄药水溶液中，硫化矿的E_h与黄药阴离子浓度的对数值有线性关系；当pH固定时，一定的黄药浓度对应一定的硫化矿电极电位。

进一步对比E_h及E_{x_2/x^-}便可发现，若硫化矿物在一定浓度的黄药水溶液中的电极电位(E_h)大于该浓度下的药剂的氧化还原电位（E_{x_2/x^-}），即E_h大于E_{x_2/x^-}，则此硫化矿物的荷电表面对药剂阴离子的氧化起催化作用，在表面生成双黄药。

$$2X^- - 2e \longrightarrow X_2 \qquad (5\text{-}28)$$

反之，当E_h小于E_{x_2/x^-}时，黄药不能在矿物表面氧化、条件适当时可在表面进行化学吸附。

Woods，Allison等人对方铅矿的E_h测定结果示于表5-4[35]。

可见，E_h的测定数值本身就有矛盾，第一排的E_h高于E_{x_2/x^-}，其余的E_h测定值均小于E_{x_2/x^-}。Allison等据此认为，在方铅矿表面X^-不能氧化为X_2。

5.2.2.2 黄铁矿的电化学研究

对于黄铁矿与黄药类捕收剂的作用机理，研究工作者一致认

为黄药阴离子在黄铁矿表面氧化成为双黄药，正是双黄药在表面的吸附导致黄铁矿的疏水化。Gardner和Woods[170]甚至得出在pH9.2时单分子层的双黄药足以使黄铁矿浮选的结论。

用电化学观点可以很清楚地阐明此种作用。对黄铁矿的E_h测定结果示表5-5[158]。

表 5-5 黄铁矿的E_h（饱和甘汞电极为参比电极）

测定条件	E_h(V)	E_{x_2/x^-}(V)
水溶液，pH9.1，充氮	−0.142	
水溶液，10^{-3}mol/LKX，充氮	−0.101	−0.144*
水溶液，充气	0.030	
水溶液，10^{-3}mol/LKX，充气	−0.061	−0.144*

* 黄药氧化还原反应$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e$，

$E_{x_2/x^-} = -0.081 - 0.059\log[X^-]$，

当$[X^-]=10^{-3}$时，$E_{x_2/x^-} = -0.144$V。

对比表中的E_h及E_{x_2/x^-}可见，在充氮溶液中，由于E_h与E_{x_2/x^-}接近，黄药的氧化不能进行；当溶液充气时，黄铁矿表面氧化，电极电位升到−0.061 V，矿物表面主要生成X_2。

从电化学观点出发，可以得出两个有实际意义的结论：

（1）可以通过测定矿浆的氧化还原电位（E_h）对生产过程进行检测和控制。例如，对Pb—Zn选厂磨矿工序的E_h测定表明，[171]在一定的pH值条件下，E_h比表面氧化平衡电位更负，反映硫化矿表面在球磨机的还原气氛中受到保护而不被氧化。

（2）可以通过对硫化矿的极化，使表面反应按一定的方向进行。

5.2.2.3 硫化矿浮选的电化学研究技术

Kamenski于1931年测定了硫化矿物的静电位（*Rest Potential*）与介质pH值的关系。在随后很长的一段时间里，静电位测量大量地应用于硫化矿物浮选的研究，甚至今天仍然不失为一种有效的研究手段。例如，Allison等就是利用这种方法取得前

面所述的研究结果。

1964年，Tolun R.和Kitchener J.A[152]在研究方铅矿同黄药的作用时采用了极化曲线法。实验装置示意图见图5-9。

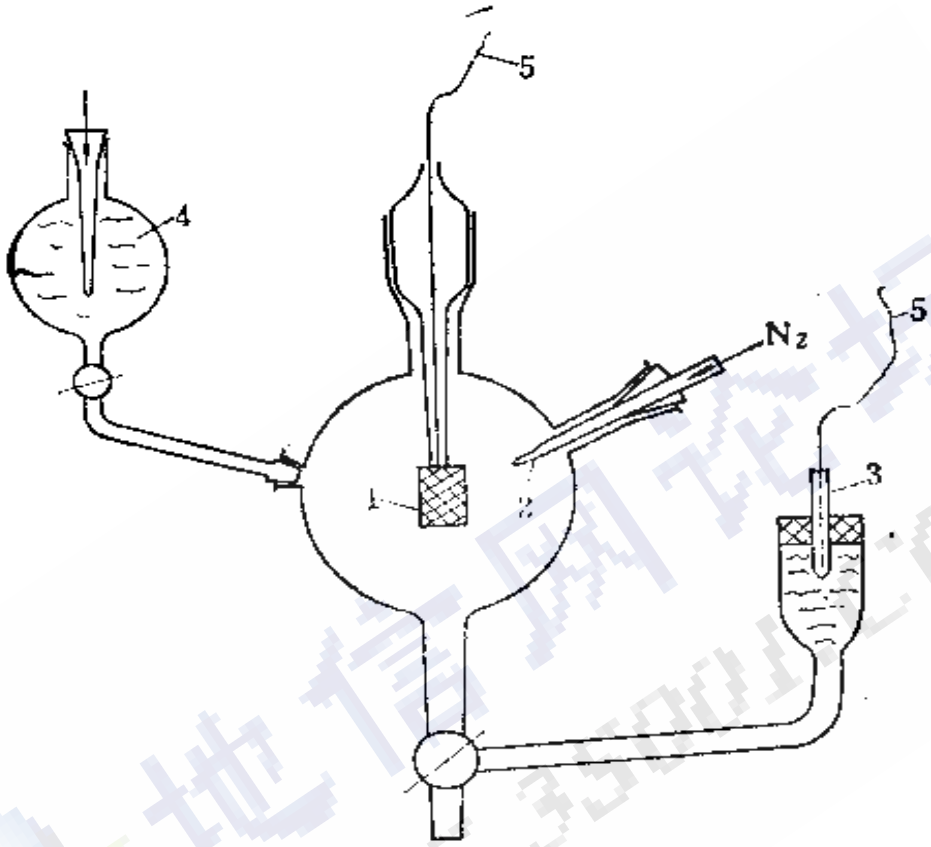


图 5-9 极化曲线测定装置示意图

1—方铅矿电极；2—引出毛细管供进入N_2泡之用；3—参比电极（甘汞电极）；4—缓冲液瓶；5—导线

通过极化方法，可以得到矿物电极在一定的介质条件下的极化曲线。Toperi和Tolun等[153]利用极化曲线和E_h-pH图的对照关系，得出了方铅矿与黄药作用产物及表面润湿性变化之间的关系。

但是，Tolun所用的方法是稳态法，在测量过程中每变化一次电流（恒电流法）或电位（恒电位法）时，要等待相应的电位或电流变化达到稳定后才能读数取值。在等待的时间区间内已经有较大量的产物在电极表面形成，可能远远超过一个单分子层，因此不能反映在反应瞬间的情况。

于是，循环伏安法被引入硫化矿浮选研究(Woods，1976)[171]。循环伏安法是一种暂态电化学测量方法。一般是把所控制的电流（恒电流法）或电位（恒电位法）按一定速度连续改变（扫描），同时记录相应的电位或电流在每一瞬间的变化值，通常是用 X-Y 函数记录仪自动测量。由于这种方法是一种连续的、快速的测量方法，电荷转移过程同测量过程同时进行，可记录到不满一个单分子层的吸附过程。图5-10表示Woods用循环伏安法测定方铅矿-黄药系统所得的结果。对该循环曲线的解释见参考文献[171]。

循环伏安法已日益广泛地应用于硫化矿浮选的研究之中。

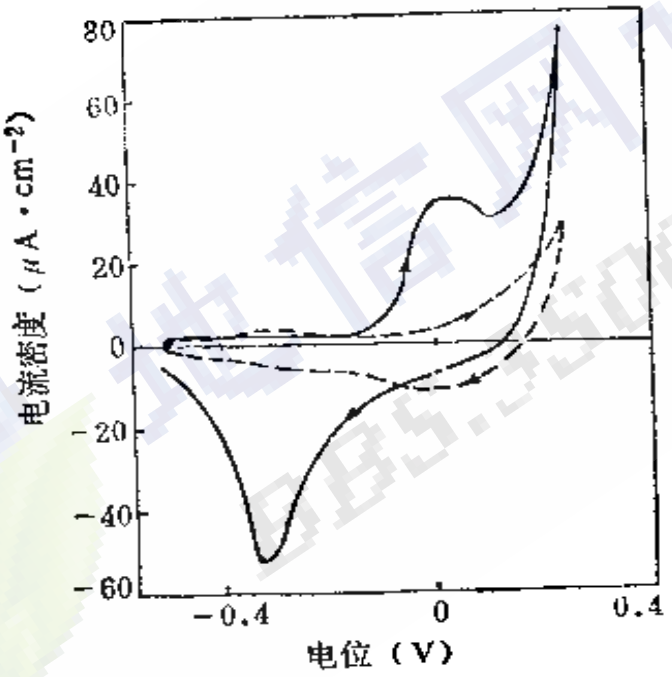


图 5-10 方铅矿电极（0.1mol/L硼酸盐溶液）的电流-电位曲线（在10mV·s⁻¹下三角电位扫描）

虚线：不加乙黄药；实线：加乙黄药（9.5×10^{-5}mol/L）

5.3 捕收剂在硫化矿表面的吸附层成分

由于采用的试验手段不同，得出的作用机理不同，导致对吸附层成分上的观点分歧。在过去很长一段时间里，共吸附说占有统治地位。

Tolun[152]用电化学方法研究方铅矿与黄药的作用，提出方铅矿表面仅有$Pb(eX)_2$时，不足以使其浮选；当矿浆中有O_2时，使X^-在矿物表面上氧化为X_2；仅当$Pb(eX)_2$与X_2并存时，才能保证足够的疏水性。

А.А.Абрамов[175]认为，为了保证方铅矿、黄铜矿、黄铁矿的有效浮选，X_2应占吸附总量的10～30%以上；而О.С.Богданов的测定表明[176]，在方铅矿表面（pH＝4～12），X_2可占吸附量的50%左右。

共吸附说认为硫化矿物表面的疏水化，是化学吸附产物黄原酸金属盐（往往是单分子层吸附）及双黄药分子联合作用的结果。

表 5-6　硫化矿物与黄药的作用产物

矿　　物	产　物　类　型	电极电位（参比电极：为氢电极），作用10s
闪 锌 矿	0	−0.15
辉锑矿 I	0	−0.125
雄　　黄	0	−0.12
雌　　黄	0	−0.1
辉锑矿 II	0	−0.09
辰　　砂	0	−0.05
方 铅 矿	MX	+0.06
斑 铜 矿	MX	+0.06
辉 铜 矿	0	+0.06
铜　　蓝	X_2	+0.05
黄 铜 矿	X_2	+0.14
硫 锰 矿	X_2	+0.15
辉 钼 矿	X_2	+0.16
磁黄铁矿	X_2	+0.21
黄 铁 矿	X_2	+0.22
砷黄铁矿	X_2	+0.22

表中，MX：黄原酸金属盐；X_2：双黄原酸；

0：不能确定。

〔电极电位在6.25×10^{-4}(mol/L)KX溶液中测定；$X_2+2e\longrightarrow2X^-$在$6.25\times10^{-4}$(mol/L)KX溶液中的还原电位（参比电极是标准氢电极）为0.13V，pH＝7〕

但是根据电化学研究的大量结果，可以看出黄药及其他有机硫代化合物在不同的矿物表面的吸附产物并不完全相同，或者以黄原酸金属盐的形式吸附如方铅矿，或者以双黄原酸形式吸附如黄铁矿。

Allison等人[35,36]对16种硫化矿物进行了全面研究并测定了捕收剂的吸附量、矿物的电极电位和用红外光谱研究吸附产物等，结果表明（表5-6），不同矿物的反应产物不同，有的生成MX，如方铅矿、斑铜矿、辉铜矿、辉锑矿等，有的生成X_2，如黄铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、砷黄铁矿等，而MX及X_2共吸附的现象仅发生在铜蓝表面。Allison，Finkelstein把结果的不同归因为E_h及E_{x_2/x^-}的对比关系。

除上述反应产物外，黄药与方铅矿、黄铁矿表面作用后还可生成一种易溶化合物—单硫代碳酸盐（MTC）[36]，反应式表示如下：

$$|PbXOH + OH^- \longrightarrow |PbS + MTC^- + H_2O \qquad (5\text{-}31)$$

式中 |PbXOH系黄药与铅离子形成黄原酸铅时可能形成的中间产物。

MTC易溶于水，也可在表面吸附。但是它的疏水作用远低于对应的黄药，可以看作是黄药的一种无谓消耗。

5.4 调整剂与硫化矿物表面的作用机理

5.4.1 几个常用调整剂的作用机理

调整剂的作用方式在第4章中已作了概述，此处以几种在硫化矿浮选中常用的药剂为例进行讨论。

5.4.1.1 氰化物[240,37,108]

前已述及，氰化物的主要作用是减少矿物的吸附活性点并从矿物表面选择性地解吸捕收剂。

Finkelstein N.P.等提出CN^-从闪锌矿表面溶去铜活性点的机理是：

$$CuS + (n+1)CN^- + H_2O \rightleftharpoons Cu(CN)_n^{(n-1)-} + HS^- +$$

$$+OH^- + 1/2C_2N_2 \qquad (5\text{-}32)$$

Zhu，Zucker和El-shall认为，表面铜的溶去过程是：

$$2Cu_2S + 6CN^- + 1/2O_2 + H_2O \rightleftharpoons 2Cu(CN)_3^{2-} + \\ + 2OH^- + 2CuS \qquad (5\text{-}33)$$

氰离子从矿物表面选择性溶去金属离子与捕收剂阴离子的反应产物的通式一般可描述如下：

$$MX + nCN^- \rightleftharpoons M(CN)_n^{(n-1)-} + X^- \qquad (5\text{-}34)$$

$$MX_2 + nCN^- \rightleftharpoons M(CN)_n^{(n-2)-} + 2X^- \qquad (5\text{-}35)$$

作用产物是各种金属氰络离子，这些络离子一般都不在表面固着而进入液相。氰化物的选择性抑制作用源于各种金属的氰化络离子具有不同的解离常数。Каковский И.А.[196]以各种金属的乙黄原酸盐为例，对比了CN^-与其反应的平衡常数K及"折算"平衡常数（$K^{1/n}$），并取n为反应的金属离子价数。据此将不同金属分为三大类，如表5-7所示：

表 5-7　乙黄药重金属盐在氰化物溶液中的反应平衡常数K及$K^{1/n}$

	反　　应	K	$K^{1/n}$
第一组	$FeEX_2 + 6CN^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + 2EX^-$	2×10^{28}	1.4×10^{14}
	$NiEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} + 2EX^-$	1.4×10^{19}	3.7×10^{9}
	$AuEX_2 + 2CN^- \rightleftharpoons Au(CN)_2^- + EX^-$	2.3×10^{8}	2.3×10^{8}
	$PdEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Pb(CN)_4^- + 2EX^-$	7.5×10^{14}	2.7×10^{7}
	$ZnEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-} + 2EX^-$	1.4×10^{11}	3.7×10^{5}
	$ZnEX_2 + 3CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_3^- + 2EX^-$	4.3×10^{8}	2.1×10^{4}
第二组	$CuEX + 2CN^- \rightleftharpoons Cu(CN)_2^- + EX^-$	1.2×10^{5}	1.2×10^{5}
	$PtEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Pt(CN)_4^{2-} + 2EX^-$	$\sim10^{6}$	$\sim10^{3}$
	$AgEX + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + EX^-$	2.8×10^{2}	2.8×10^{2}
	$CdEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_4^{2-} + 2EX^-$	6.4×10^{4}	2.5×10^{2}
	$CdEX_2 + 3CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_3^- + 2EX^-$	16	4
	$HgEX_2 + 4CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_4^{2-} + 2EX^-$	5.4×10^{3}	74
	$HgEX_2 + 3CN^- \rightleftharpoons Hg(CN)_3^- + 2EX^-$	13	3.6
第三组	Pb，Bi，Tl，Sn，Sb，As，Rb的黄原酸盐实际上不与氰化物反应		

$K^{1/n}$可看作选择性指数，分选矿物间的$K^{1/n}$差别越大，用氰化物的选择性越好。如方铅矿（第三组）同闪锌矿（第一组）、黄铜矿（第二组）的分离。

5.4.1.2 氰化物＋硫酸锌[240]

氰化物与硫酸锌混用是更为有效的闪锌矿抑制剂。实验证明，这主要是因为生成$Na_2Zn(CN)_4$的缘故。

$Na_2Zn(CN)_4$可以在碱性介质中逐步分解，如同缓冲剂一样，产生出一定量的、浓度虽不高但是足以抑制闪锌矿的氰离子；又可以在闪锌矿表面沉积亲水的$Zn(OH)_2$覆盖物。

试验证明，氰化物在矿物表面的吸附是极少量的。

5.4.1.3 硫化钠[240,108]

作为硫化矿物的抑制剂，通常认为硫化钠的作用是从矿物表面将捕收剂排除掉。

作用通式为

$$MeX_2 + S^{--} \rightleftharpoons MeS + 2X^- \qquad (5\text{-}36)$$

由于重金属硫化物的溶度积数值极小，所以反应向右进行。

但是在硫化矿浮选中矿浆 pH 值往往小于11，此时硫化钠在水中的解离产物主要是 SH^-。除 Na_2S 外，NaSH，Nokes 药剂（P_2O_5＋NaOH）的选择性抑制作用也主要由SH^-产生。

SH^-的抑制作用也是从矿物表面排挤吸附的捕收剂（如黄药或双黄药），反应式如下：

$$2X_{2ads} + SH^- + \frac{3}{2}H_2O \rightleftharpoons 4X^- + \frac{1}{2}S_2O_3^{--} + 4H^+ \qquad (5\text{-}37)$$

$$2CuX_{ads} + SH^- + OH^- \rightleftharpoons Cu_2S + H_2O + 2X^- \qquad (5\text{-}38)$$

$$3X_{2ads} + SH^- + 3H_2O \rightleftharpoons 6X^- + SO_3^{--} + 7H^+ \qquad (5\text{-}39)$$

反应式中，下标ads表示吸附在矿物表面上。

5.4.2 调整剂作用的电化学观点

根据 5.2.2 中所述的电化学观点，捕收剂阴离子吸附系阳极氧化反应，它必须与氧的阴极还原反应连通，才能组成电极对，电化学反应才得以顺利进行。

Woods等[170]根据矿物表面电化学过程的混合电位观点，提出矿物抑制的六种机理：

（1）强化矿物的阳极氧化，使之比捕收剂的阳极氧化更为迅速；

（2）引入一个比捕收剂氧化过程更容易进行的另一种阳极氧化反应；

（3）抑制捕收剂的阳极氧化过程；

（4）在矿物表面形成一种足以阻碍捕收剂与其接触的表面覆盖物；

（5）减少介质中溶氧的浓度；

（6）抑制氧的阴极氧化过程。

例如，黄铁矿在碱性介质中的抑制属于第一种机理。

黄铁矿在酸性介质中可建立一种既有利于氧的还原又有利于黄药氧化成双黄药的混合电位；随着pH升高，黄铁矿的氧化反应不断地向低电位值移动，而黄药的氧化反应的电位值不受影响。显然矿物表面氧化将优先于黄药氧化为双黄药。此时将建立另一种同时进行黄铁矿氧化及氧的还原的混合电位，黄药不能氧化为双黄药，黄铁矿被抑制。

测定表明，在pH6.8～12.0范围内，每变化1个pH值可使黄铁矿氧化电位变化68mV；而当黄药阴离子浓度增减一个数量级时，黄药的氧化电位变化85mV。这样，介质pH的增加可以用增加黄药浓度对抗。两者的关系可用下式表示：

$$[C_2H_5OCS_2^-]/[OH^-]^{0.8}=\text{const} \qquad (5\text{-}40)$$

有趣的是，式5-40恰好就是Barsky规则的另一种表达方式。

向矿浆中添加还原剂，如SO_3^{2-}，SH^-等，其作用属于第二种机理。例如，向充氧黄药溶液中加入硫化钠可以防止双黄药在黄铁矿表面生成，此时在表面建立包括SH^-氧化和氧的还原的混合电位，该混合电位小于E_{X_2/X^-}，因此不可能生成双黄药。

6. 氧化矿物的浮选化学

6.1 氧化矿物的表面性质

6.1.1 氧化矿物在水中的水解

6.1.1.1 氧化物矿物表面的水解

难溶氧化物矿物没入电解质水溶液或水中时，矿物表面发生如下反应。

（1）在数分钟内，建立起氧化物与溶液之间的初步平衡，在表面形成金属水合络合物或络离子，同时发生某些表面基团的解离及溶解。

（2）氧化物晶格离子的溶解导致一系列的次生反应，例如水解，从而在水中形成络合物或络离子。这些络合物或络离子继而又发生解离、吸附或络合沉淀等反应。这些次生反应取决于氧化物矿物的溶解度及不同金属水合络合物的解离常数。

氧化物矿物的溶解及其一系列的次生反应，有时可持续几天乃至数周才能达到平衡，同时导致水溶液pH值的变化。

正是由于上述一系列在矿物表面及水中进行的反应，以及这些反应产物的吸附、解离及溶解而建立的动平衡，使得氧化矿物表面荷电。根据水溶液的pH值不同，矿物表面可生成中性、正电性或负电性的水合络合物或络离子，如下式所示：

$$\left[\text{>}M(H_2O)_2(OH)\right]^+ \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \left[\text{>}M(H_2O)(OH)_2\right]$$

$$\underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} \left[\text{>}\underset{\underset{OH_2}{|}}{M}\begin{matrix}\diagup O^- \\ \diagdown OH\end{matrix}\right]^- \qquad (6\text{-}1)$$

式中M表示具有六个配位数的金属离子（如Sn^{4+}、Ti^{4+}、Fe^{3+}等），其中只有三个配位数（其中包括两个价键）暴露于水

溶液中。

如已知金属离子的各种水合络离子的解离常数 K，可作出 $\log C$-pH图。据图即可找出对应于氧化物矿物最小溶解度的pH及对应于水中正负络离子浓度相等的pH点。Parks和De Bruyn[22]等人认为，氧化物矿物表面零电点应位于该点附近。

例如ZnO悬浮液中水合络离子反应为[3]

$$ZnO + H_2O \rightleftharpoons Zn^{++} + 2OH^- \quad pK = 16.4 \qquad (6\text{-}2)$$

$$Zn^{++} + 2OH^- \rightleftharpoons ZnOH^+ + OH^- \quad pK = 12.0 \qquad (6\text{-}3)$$

$$ZnOH^+ + OH^- \rightleftharpoons ZnO_2H^- + H^+ \quad pK = 17.0 \qquad (6\text{-}4)$$

$$ZnO_2H^- + H^+ \rightleftharpoons ZnO_2^{--} + 2H^+ \quad pK = 29.7 \qquad (6\text{-}5)$$

据此可作出ZnO的$\log C$—pH图（图6-1）

从图6-1中可以看出，ZnO最小溶解度位于 pH＝9.7 处。用酸碱滴定法测得ZnO的PZC在pH＝8.0～10.0处，可见二者是基本吻合的。

然而，对于在水中溶解度极低的氧化物矿物新鲜表面，当水溶液中水合络离子尚未达到饱和状态时，用溶液中络离子的平衡状态判断固体表面荷电状况时便不够准确。此外、目前已查明氧化物的PZC还受矿物晶体的化学计量（M:O比）、表面水化及热处理等因素的影响。因此，单用离子平衡法计算 PZC 是不可取的。

氧化物的PZC值取决于矿物相应的酸碱性。强两性氧化物如Fe_2O_3，Al_2O_3的PZC多在中性pH附近，酸性氧化物如 SiO_2 甚至在很低的pH条件下仍荷负电，而碱性氧化物如MgO 等，则在很强的碱性中仍荷正电。

Parks的研究进一步表明，氧化物的PZC 与对应的金属离子价数（Z）、半径（r）比（z/r）有线性关系[105]，如图 6-2所示。

6.1.1.2 微溶盐类矿物表面的水解

盐类矿物有两种类型：一种如 AgI 型，其表面荷电状态完全取决于Ag^+及I^-的溶解，但表面并不发生水解；另一种如方解

石等，这些矿物晶格离子溶于水后，发生水解反应，并与水中各种物质组份形成络合物或化合物，这些络合物或化合物又反过来吸附于矿物表面。因此，这类矿物表面荷电状态是一系列复杂反应的综合结果，与前述（6.1.1.1）氧化物矿物有一定程度的相似之处。所不同的仅是盐类矿物溶解度大，因而水解作用也较显著而已。

以方解石为例。方解石晶格离子在水中进行如下反应[66]：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaCO_3(l) \quad pK_1 = 5.09 \qquad (6\text{-}6)$$

$$CaCO_3(l) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-} \quad pK_2 = 3.25 \qquad (6\text{-}7)$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \quad pK_3 = 3.67 \qquad (6\text{-}8)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \quad pK_4 = 7.65 \qquad (6\text{-}9)$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2O \quad pK_5 = -1.47 \qquad (6\text{-}10)$$

$$Ca^{+} + HCO_3^- \rightleftharpoons CaHCO_3^+ \quad pK_6 = -0.82 \qquad (6\text{-}11)$$

$$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons H^+ + CaCO_{3(l)} \quad pK_7 = 7.90 \qquad (6\text{-}12)$$

$$Ca^{+} + OH^- \rightleftharpoons CaOH^+ \quad pK_8 = -1.40 \qquad (6\text{-}13)$$

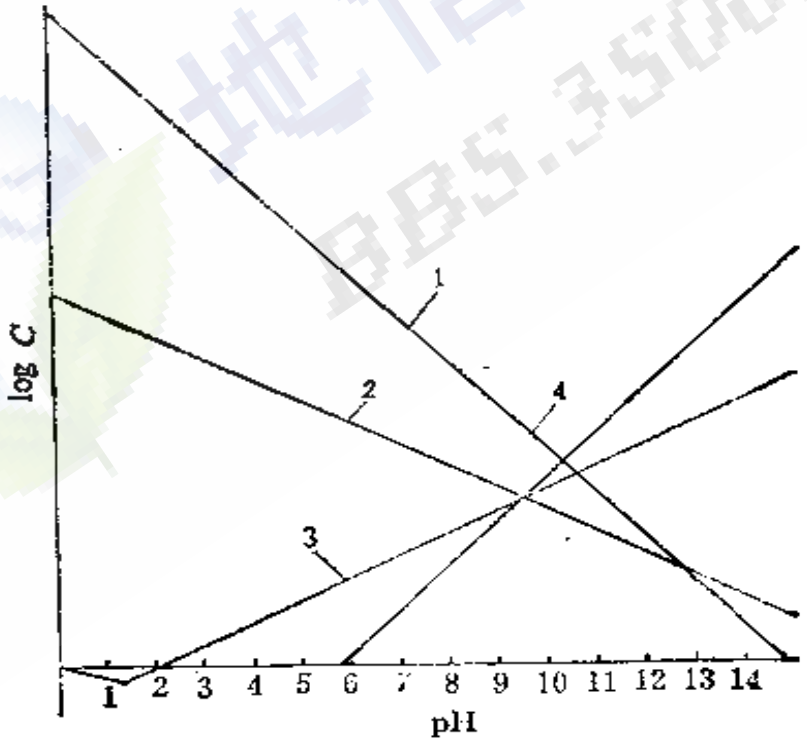


图 6-1　ZnO的logC-pH图

1—Zn^{2+}；2—$ZnOH^+$；3—ZnO_2H^-；4—ZnO_2^{2-}

$$CaOH^+ + OH^- \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(a)}$$

$$pK_9 = -1.37 \qquad (6\text{-}14)$$

$$Ca(OH)_{2(a)} \rightleftharpoons Ca(OH)_{2(s)}$$

$$pK_{10} = -2.45 \qquad (6\text{-}15)$$

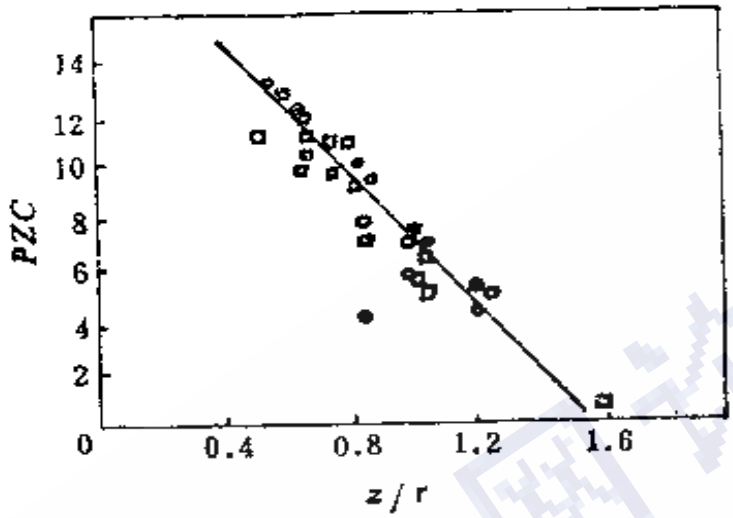


图 6-2　各种氧化物及氢氧化物的PZC与Z/r的关系

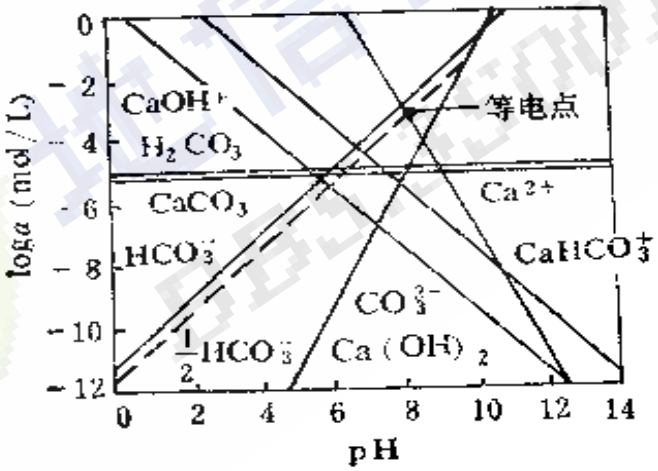


图 6-3　方解石溶液中各组分平衡图

达到平衡时，溶液中各组份浓度变化示于图6-3。

由图6-3可以看出，在高pH值条件下，阴离子 HCO_3^-,CO_3^{2-}及OH^-占优势；在低 pH值条件下，阳离子 Ca^{2+}、$CaHCO_3^+$及$CaOH^+$占优势，这些离子可以直接在矿物表面产生或从溶液中吸附。

微溶盐矿物的溶解速度略高于氧化矿物，一般，达到平衡所

需时间约为十至数十分钟。图6-4表示的钙盐矿物中晶格 Ca^{+} 的溶解随时间的变化[112]。由于微溶盐矿物溶解度相对较大，所以往往能较显著地改变溶液的pH值。

6.1.2 氧化矿物的表面电性质

如上所述，氧化矿物的表面荷电主要来源于两个方面：其一是矿物晶格离子在水中的选择性溶解，其二是矿物晶格离子的水解产物在矿物表面的吸附。表6-1列出了各种氧化矿物的零电点数值。

表 6-1 各种氧化矿物的*PZC*

矿物名称	化学式	*PZC* 范围 (pH)
石英	SiO_2	1.4～3.7
刚玉	Al_2O_3	5.0～9.4
磁铁矿	Fe_3O_4	6.3～6.7
赤铁矿	Fe_2O_3	5.2～8.7
针铁矿	FeOOH	5.9～6.9
软锰矿	MnO_2	4.0～4.5
金红石	TiO_2	4.7～6.7
钛铁矿	$FeTiO_3$	5.6
锡石	SnO_2	2.9～7.3
水软铝石	AlOOH	7.8～8.8
萤石	CaF_2	>11
方解石	$CaCO_3$	11.0
重晶石	$BaSO_4$	12
菱镁矿	$MgCO_3$	11.3
磷灰石	$Ca_5(PO_4)_3(F, OH)$	4～7
白钨矿	$CaWO_4$	<3
正长石	$K(AlSiO_3)$	1.4～1.7
白云母	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$	1.0
透辉石	$Ca, Mg(SiO_3)_2$	2.8
高岭石	$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$	3.4
滑石	$Mg_6(Si_8O_{20})(OH)_4$	3.6

由表列数据可见，多数硅酸盐矿物（其中包括几乎全部含碱金属阳离子的硅酸盐矿物）的*PZC*在强酸性范围；反之，多

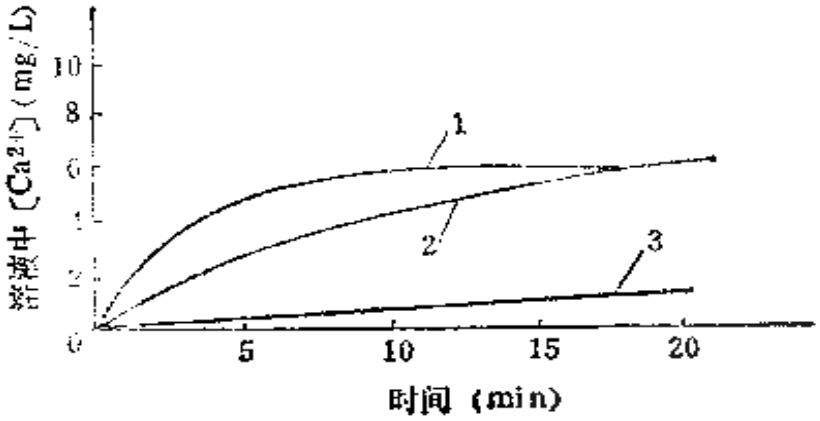


图 6-4　各种盐类矿物中Ca^{2+}溶解情况

1—方解石（6g/L）；2—萤石（6g/L）；3—磷灰石（6g/L）

数具有离子键结构的碱土金属盐类矿物在其饱和水溶液中带正电，PZC多在强碱性范围，而氧化物矿物的PZC基本上分布于酸性至中性范围内。

6.2　氧化矿物捕收剂溶液化学

6.2.1　捕收剂溶液组份的研究

6.2.1.1　脂肪酸捕收剂

脂肪酸类捕收剂一般都是弱电解质或弱酸盐，在水中均发生水解反应。以油酸(记为RH)为例，在水中，油酸发生如下水解反

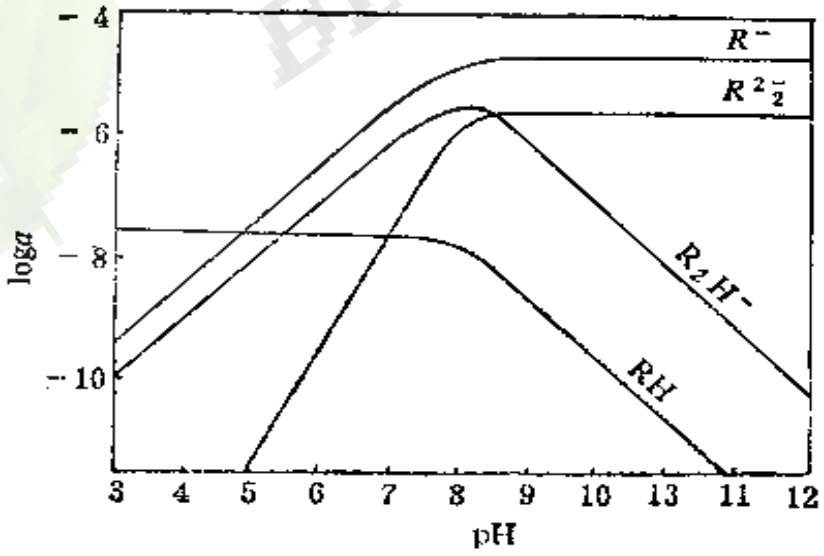


图 6-5　油酸溶液中各组份浓度图

应[4]：

$$RH_{(l)} \rightleftharpoons RH_{(aq)} \qquad pK_{sol} = 7.6 \qquad (6\text{-}16)$$

$$RH_{(aq)} \rightleftharpoons R^- + H^+ \qquad pK_a = 4.95 \qquad (6\text{-}17)$$

$$2R^- \rightleftharpoons R_2^{2-} \qquad pK_d = -3.7 \qquad (6\text{-}18)$$

$$R^- + RH \rightleftharpoons R_2H^- \qquad pK_{ad} = -7.1 \qquad (6\text{-}19)$$

$$M^+ + R^- \rightleftharpoons MR \qquad (6\text{-}20)$$

由此可作出油酸溶液各组份的浓度图(图6-5)。

类似地，月桂酸钙在水中的水解反应为：[149]

$$R_2Ca + 2H^+ \rightleftharpoons 2RH + Ca^{2+} \qquad pK_1 = 6.06 \qquad (6\text{-}21)$$

$$R_2Ca + 2OH^- \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + 2R^- \qquad pK_2 = 7.36 \qquad (6\text{-}22)$$

$$R_2Ca + OH^- \rightleftharpoons CaOH^+ + 2R^- \qquad pK_3 = 11.18 \qquad (6\text{-}23)$$

$$RH_{(l)} \rightleftharpoons RH_{(aq)} \qquad pK_4 = 5.07 \qquad (6\text{-}24)$$

$$R_2Ca \rightleftharpoons 2R^- + Ca^{2+} \qquad pK_5 = 12.58 \qquad (6\text{-}25)$$

由以上二例，我们可以看到，脂肪酸捕收剂在水中的解离是一个比较复杂的过程，我们应当注意到：

（1）在水中的解离产物不是单一的，而是多种多样的；

（2）各组份浓度大小除取决于起始浓度外，还与该捕收剂在水中的溶解度有关；

（3）各组份浓度之间的比例关系取决于溶液的 pH 值的大小。

由图6-5，我们可以看到，在酸性区域内，油酸主要以分子状态存在，而在碱性范围内，则以离子状态存在。在中性pH范围内，溶液中大量存在着酸一皂二聚物R_2H^-。Somasundaran等人认为，氧化矿物的浮选与这种酸皂二聚物的存在有着密切的对应关系[4][142]。

6.2.1.2 脂肪胺捕收剂

胺类捕收剂在水中按下式发生解离：

$$RNH_{2(s)} + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^- \qquad K_a \qquad (6\text{-}26)$$

$$RNH_{2(s)} \rightleftharpoons RNH_{2(aq)} \qquad K_s \qquad (6\text{-}27)$$

例如，月桂胺 $K_a=2\times10^{-5}$；$K_a=4.3\times10^{-4}$，根据计算月桂胺在水中解离情况示于图6-6。

从图中我们看到，在强碱性范围内，溶液中主要是胺分子；在pH≤10的广大区域里，胺均以胺离子方式存在。这一特点对胺类捕收剂对氧化矿物的捕收作用极为重要（参见6.3.3）。

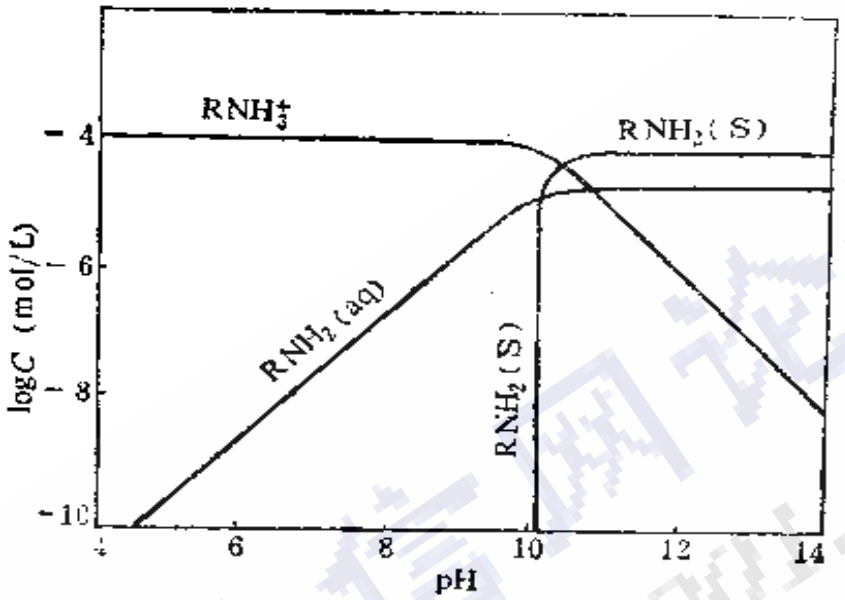


图 6-6　月桂胺平衡组份浓度（总浓度 $C=1\times10^{-4}$mol/L）

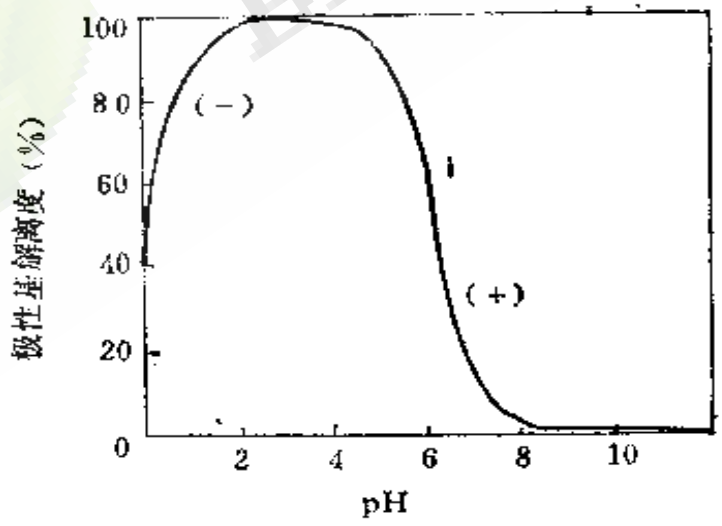


图 6-7　两性捕收剂D_{151}在水中的解离情况

6.2.1.3 其它类型捕收剂在水中的解离状态

由以上的讨论我们可以看到，只要知道捕收剂各种水解反应的K值，便可以计算出各组份在水中的浓度。

常用的氧化矿物捕收剂的解离常数见表6-2。[287]

对于两性捕收剂，由于两种基团（即阳离子基团和阴离子基团）处在同一碳链上，所以它们之间会彼此影响，因而每一基团的解离常数亦会相应发生改变。以两性捕收剂D_{151}[$RN(CH_2CH_2COONa)_2$]为例。由于捕收剂碳链上—NH_2基团与—COOH基团的相互影响，使得两种基团的解离常数均发生了改变。

图6-7是两性捕收剂D_{151}在水中的解离情况的计算结果。

6.2.2 相界面上分子离子组成

当矿物表面荷电时，相界面上的离子浓度受静电作用的影响，而有别于体相中的浓度。

按Boltzmann公式（2-2）可以计算相界面上的离子浓度。

$$C_s = C_0 \exp[-(\pm z \cdot F\varphi_s)/kT]$$

其中C_0及C_s分别为体相中及相界面上的药剂离子浓度，φ_s为矿物的表面电位，其它符号意义如前所述。

现以十二胺为例，计算荷负电的矿物表面与体相中胺离子浓度的差异。

设溶液中胺离子浓度为$C_0 = 10^{-5}$mol/L，矿物$\varphi_s = \zeta = -40$ mV，$T = 295$K，则

$$C_s = 2.10^{-5}\exp(0.04 \times 96500/8.314 \times 295)$$
$$= 9.65 \times 10^{-5}\text{mol/L}$$

由此可见，在荷负电的矿物表面，胺离子浓度为其体相浓度的近十倍。

又知，胺的解离度受介质pH制约，在相界面处氢离子浓度的变化亦应考虑：

$$C_s^{H^+} = C_0^{H^+}\exp[F\varphi_s/kT] \qquad (6\text{-}28)$$

取对数：

$$pH_s = pH_0 + F\varphi_s/kT = pH + 17.3\varphi_s \qquad (6\text{-}29)$$

表 6-2 常见的氧化矿捕收剂解离常数

捕收剂名称	解离常数 K_a
月桂酸	5.12×10^{-6}
油酸	1×10^{-6}
较高级脂肪酸	$1.3\sim1.5\times10^{-5}$
溴化十六烷吡啶	3.0×10^{-3}
月桂胺	4.3×10^{-4}
十四胺	4.2×10^{-4}
十六胺	4.0×10^{-4}
十八胺	4.0×10^{-4}
羟肟酸	10^{-3}

当$\varphi_s=-0.04$V时，$pH_s=pH-0.69$。

反之，当$\varphi_s=+0.04$V时，$pH_s=pH+0.69$。

可见，当矿物表面荷负电时，不仅导致胺离子在相界面富集，而且引起相界面上pH值的降低。对于阳离子捕收剂如胺脂肪，pH的降低有利于胺离子在界面的进一步富集。

据式

$$\log\frac{[RNH_3^+]}{[RNH_2]}=pK_a-pH \tag{6-30}$$

在相界面处应有

$$\log\frac{[RNH_3^+]}{[RNH_2]}=pK_a-pH_s$$

$$=pK_a-pH-17.3\varphi_s \tag{6-31}$$

由上式可知，只要知道矿物的φ_s值及对应的pH值，即可算出在该pH值时相界面处的离子分子比值。

捕收剂离子在相界面处超常浓集的另一后果是，尽管体相中的浓度低于临界胶束浓度（CMC），在相界面处的浓度却可能远远超过CMC，从而引起捕收剂离子在矿物表面生成半胶束或胶束。

6.2.3 捕收剂的金属盐溶度积

捕收剂金属盐溶度积，可以作为以化学吸附为主的捕收剂如

羧酸类捕收剂与氧化矿物表面作用能力大小的一个重要判据。

羧酸与绝大多数碱土金属及过渡金属形成难溶盐。此难溶盐的溶度积大小，反映了羧酸与金属阳离子的键合强度的大小。

捕收剂金属盐溶度积大小，除与金属阳离子及捕收剂极性基种类有关外，还与羧酸捕收剂结构及碳键长度有关。一般，碳链越长，所形成的金属盐溶度积越小。另外、含有不饱和键的碳链比不含不饱和键的碳链的羧酸与金属阳离子形成的化合物溶度积要大一些。

表6-3给出了各种羧酸及羟基阴离子与不同金属阳离子所形成的化合物的溶度积[27]。

表 6-3　各种金属离子及捕收剂金属盐的溶度积(−logL)

药剂 / 化合物	$C_{15}H_{31}COO^-$	$C_{17}H_{35}COO^-$	$C_{17}H_{33}COO^-$	OH^-
H^+	12.8	13.8	12.3	—
K^+	5.2	6.1	5.7	—
Ag^+	12.2	13.1	10.9	7.9
Pb^{2+}	22.9	24.4	19.8	15.1(17.5)
Cu^{2+}	21.6	23.0	19.1	18.2
Zn^{2+}	20.7	22.2	18.1	15.7
Cd^{2+}	20.2	—	17.3	—
Fe^{2+}	17.8	19.6	15.4	14.8
Ni^{2+}	18.3	19.4	15.7	14.8
Co^{2+}	—	—	—	14.5
Mn^{2+}	18.4	19.7	15.3	13.1
Ca^{2+}	18.0	19.6	15.4	4.9
Ba^{2+}	17.6	19.1	14.9	—
Mg^{2+}	16.5	17.7	13.8	10.3
La^{3+}	—	—	—	20.4
Al^{3+}	31.2	33.6	30.0	32.2
Fe^{3+}	34.3	—	34.2	37.0

6.3　氧化矿物与捕收剂的作用机理

6.3.1　概述

矿物浮选分离的关键在于捕收剂在矿物表面的选择性吸附。

如前所述、药剂在矿物表面的总吸附自由能ΔG，由静电吸附自由能ΔG_{ele}及特性吸附自由能ΔG_{sp}组成。ΔG_{sp}原则上又分为化学吸附自由能ΔG_{chem}及分子吸附自由能ΔG_{mol}，即

$$\Delta G = \Delta G_{ele} + \Delta G_{chem} + \Delta G_{mol} \qquad (6\text{-}32)$$

或

$$\Delta G = zeq\varphi + \Delta G_{chem} + \Delta G_{mol} \qquad (6\text{-}33)$$

对于不同矿物和药剂组合，三部份吸附自由能在总吸附能中所占的比重也不同。药剂在矿物表面的吸附型式一般由最主要的吸附能组份决定。

根据与矿物表面的作用方式之不同，氧化矿物捕收剂大致可分为以下几类：（1）胺类捕收剂及磺酸盐类捕收剂。这类捕收剂在矿物表面的吸附属于静电物理吸附，ΔG_{ele}是最主要的部份，仅当药剂浓度很大时，ΔG_{mol}才开始发生作用。（2）羧酸类捕收剂。这一类捕收剂在矿物表面的作用方式比较复杂，一般认为是化学吸附与分子吸附同时存在，即以ΔG_{chem}与ΔG_{mol}为主。（3）螯合类捕收剂（以常用的羟肟酸为典型代表）。这类捕收剂以ΔG_{chem}为主，通过捕收剂与矿物表面的晶格阳离子形成螯合物而吸附于矿物表面。（4）两性捕收剂。吸附类型视具体的极性基而定。

6.3.2 胺类捕收剂及磺酸盐类捕收剂在矿物表面的作用

对针铁矿[263]、金红石[88]、刚玉[251]、蓝晶石[16]、石英[79]等矿物的大量研究表明、胺类捕收剂与氧化矿物的作用与矿物的表面电性有着密切的关系（参见图6-8）。基本规律是胺类捕收剂仅在荷负电的矿物表面吸附并产生捕收作用，而烷基磺酸盐类捕收剂则仅在荷正电的矿物表面吸附并起捕收作用。例如，月桂胺对蓝晶石的捕收作用仅发生在pH$>PZC$（pH=7）处，而十二烷基硫酸钠对蓝晶石的捕收作用仅发生于pH$<PZC$（pH=7）处（参见图6-8）。两者的吸附量与捕收作用的规律完全一致。

早在50年代，Fuerstenan D.W[52]在研究胺离子对石英动电位的影响时指出，胺离子在矿物双电层中的行为及对石英动电位的影响与其他配衡离子相同，在低浓度下仅表现为压缩双电

层。因此，属于静电物理吸附性质。

De Bryun[22]得出，在低浓度下，胺在石英表面的吸附等温线有如下关系（图6-9）：

$$\Gamma = KC^{1/2} \tag{6-34}$$

式中 Γ——吸附密度，mol/m²；

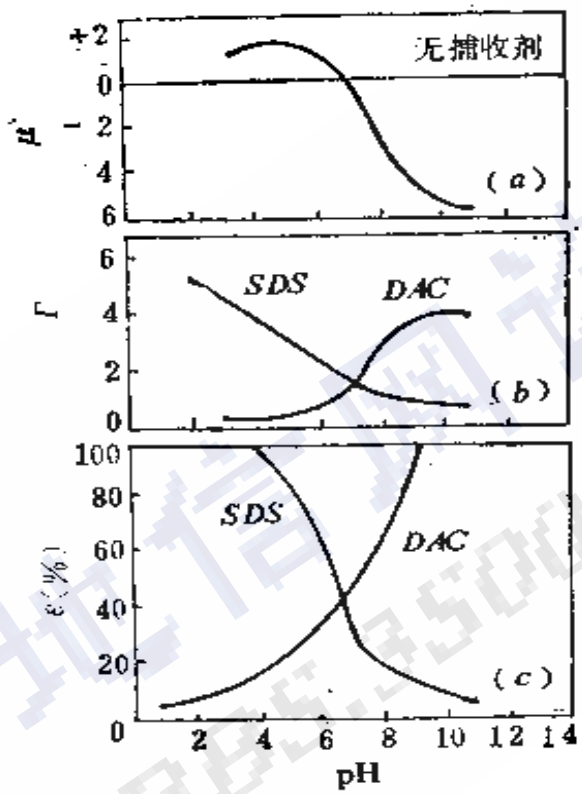


图 6-8 蓝晶石的电泳迁移率 μ（$\mu m \cdot s^{-1} \cdot V^{-1} \cdot cm^{-1}$）及十二烷基硫酸钠（SDS）、月桂胺（DAC）（浓度为 10^{-4}mol/L）的吸附量 Γ（μmol/g）、浮选回收率 ε(%) 与pH的关系

C——水溶液中胺的浓度，mol/L；

K——常数。

上式符合配衡离子在双电层的吸附规律。

但是，当胺浓度超过2×10^{-4}mol/L时，石英动电位由负变正，吸附等温线突然变陡。这种现象应归结于胺离子在较高浓度下在矿物表面发生分子缔合，形成所谓半胶束吸附的缘故。此时

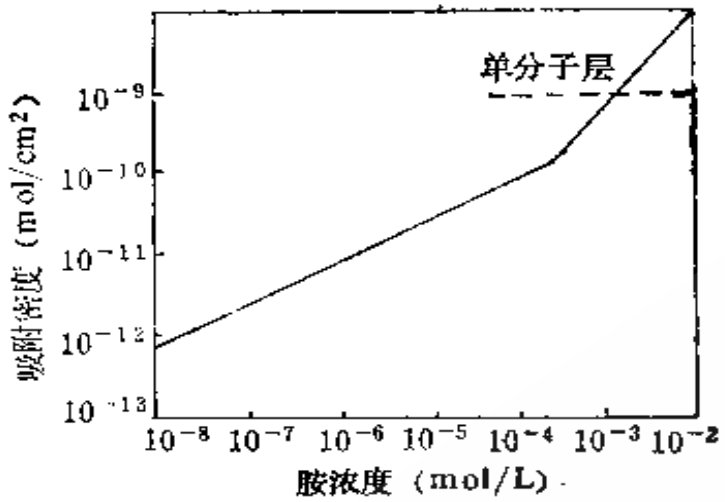


图 6-9 胺对石英的吸附等温线（pH = 6～7）

ΔG_{mol}超过ΔG_{ele}而居主导地位，所以可以引起矿物表面超过静电吸附所允许的过量胺离子吸附，使矿物表面电位变号。

对十二烷基磺酸钠—刚玉的吸附等温线及动电位的研究（图6-10），反映出存在着动电位转折变号的同样现象。

用红外吸收光谱对月桂胺与石英作用产物的研究表明[177]，在pH≤10时，胺仅以离子型式吸附；pH＝10.0～10.5时，在石英表面胺离子与胺分子共存；当pH＞11时，则以胺分子吸附为主，这无疑与pH对胺的溶液的离子分子组成的影响有关。在pH10.0～10.5之间，溶液中产生$R-\overset{H}{\underset{H}{N^{+}}}-H\cdots\overset{H}{\underset{H}{N}}-R$胺离子—分子二聚物。由于这种二聚物可以降低正电荷在矿物表面的密集程度，故有利于胺的吸附。

高桥克侑[264]用分子轨道法研究了月桂胺在石英表面的作用，指出二者主要通过三种离子键合力而发生作用：$H_{(RNH_3^+)}—O_{(SiO_2)}$、$N_{(RNH_2)}—Si_{(SiO_2)}$及$N_{(RNH_2)}—H_{(Si-OH-)}$；这种键合力大约等于水分子二聚物中氢键作用力的一半。

在胺分子中，N具有负电性，故可与具有表面正电性的Si、

H键合；而在胺离子中，H⁺具有更加强烈的正电性，故易于与具有表面负电性的O键合

6.3.3 脂肪酸在氧化矿物表面的作用

以油酸为代表的羧酸类捕收剂，是氧化矿物常用的捕收剂。在不同pH下油酸对金红石电动电位的影响示于图6-11，可见即使pH在金红石的PZC以上，油酸阴离子仍可以在荷负电的金红石表面吸附，吸附结果使金红石的动电位进一步向负值方向增大。对比十二烷基磺酸钠对刚玉动电位的影响（图6-10）可以看出，这显然是一种与静电物理吸附完全不同的特性吸附。只有当$\Delta G_{chem} > \Delta G_{el}$时，这种特性吸附才可能发生，而且对于特定的矿物而言，开始发生特性吸附的pH值不完全相同。超过此pH值，特性吸附不再发生。

利用红外光谱对油酸在萤石表面吸附的研究表明[66]，油酸在矿物表面的吸附既有物理吸附也有化学吸附，二者之间的比例因介质的pH值而异。pH值介于9～10时，油酸的化学吸附达到极大值；而在pH3～9之间，物理吸附与化学吸附并存；进一步减小pH可使油酸分子的物理吸附达到最大值，而后迅速减小(图6-12)。

如前所述（参见6.2.1.1），近年来对捕收剂溶液化学的研究表明，羧酸的分子—离子二聚物($HOl \cdot Ol^-$)的浓度在中性pH区有极大值（图6-5）；而另一方面，大量研究表明，多数氧化矿物的羧酸浮选最佳pH也在中性pH区域。另外，红外光谱的研究证实在中性区域内氧化矿物表面同时存在着油酸的物理和化学吸附。据此，Somasundaran等人提出[4,142,143]，溶液中及相界面上大量存在的二聚物络合离子$HOl \cdot Ol$是导致矿物浮选的捕收剂主要组份。油酸分子及油酸离子可以在水中聚合，生成$HOl \cdot Ol^-$聚合物；随后在矿物表面的正电区及中性区吸附；也可由预先吸附在矿物表面的阴离子靠碳链的缔合作用使得中性油酸分子在表面吸附，从而形成表面的分子-离子聚合体，这种聚合体实际上是某种型式的半胶束。显然，这种离子-分子型半胶束稀释

了带负电的阴离子在表面的吸附密度，从而有利于药剂的进一步吸附。

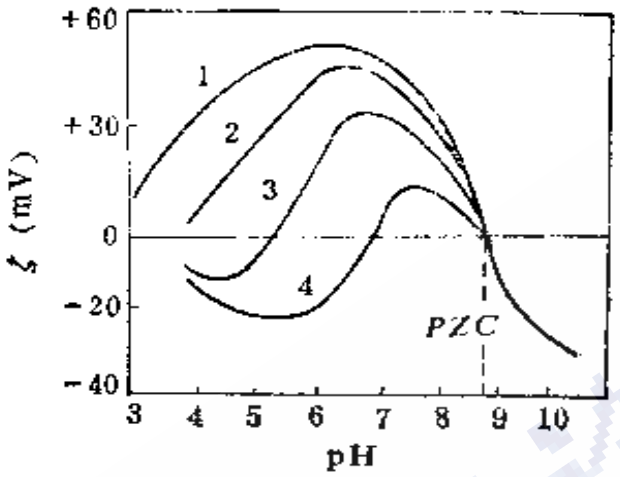


图 6-10　不同浓度烷基磺酸钠下刚玉ζ电位—pH曲线

RSO_3Na浓度

1—1×10^{-5}mol/L；2—3×10^{-5}mol/L；3—1×10^{-4}mol/L；4—2.5×10^{-4}mol/L

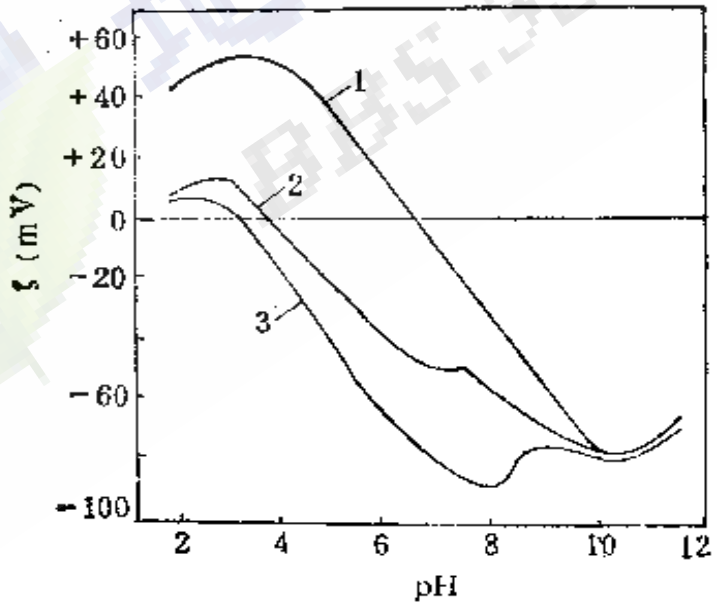


图 6-11　不同浓度NaOl对金红石动电位的影响

NaOl浓度

1—10^{-6}mol/L；2—10^{-5}mol/L；3—10^{-4}mol/L

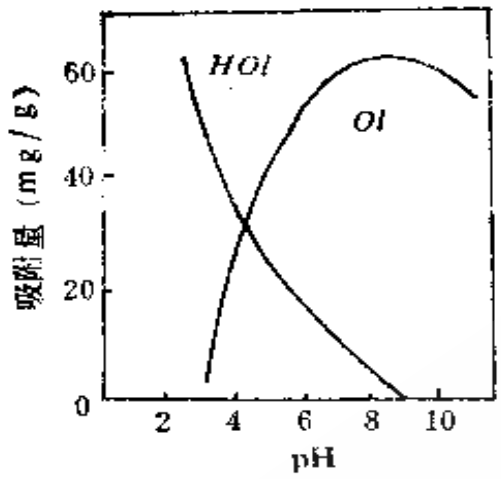


图 6-12　油酸在萤石表面吸附方式

羧酸在矿物表面的化学吸附方式及生成物主要是硷式羧酸皂。例如，红外光谱的研究表明[106]，油酸在赤铁矿表面的吸附产物主要是$Fe(OH)Ol_2$（pH=8～9）；在氧化铜矿物表面的生成物主要是$Cu(OH)Ol$；作用机理可能是：

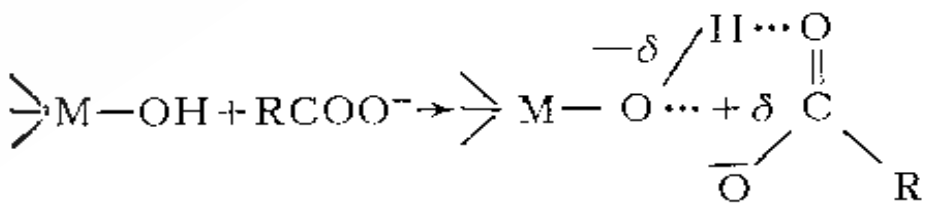
$$Cu(OH)_2 + Ol^- \rightarrow Cu(OH)Ol + OH^- \qquad (6\text{-}35)$$

$$Cu(OH)_2 + HOl \rightarrow Cu(OH)Ol + H_2O \qquad (6\text{-}36)$$

$$Cu(OH)^- + Ol^- \rightarrow Cu(OH)Ol \qquad (6\text{-}37)$$

$$Cu(OH)_2 + NaOl \cdot HOl \rightarrow Cu(OH)Ol \cdot HOl + NaOH \qquad (6\text{-}38)$$

Fuerstenau，D.W.等人[88]提出氧化矿物表面的中性组分可能按如下方式与油酸阴离子作用：



(6-39)

又可能与油酸分子进行氢键结合：

$$\rightarrow M-OH + RCOOH \rightarrow \rightarrow M-O\begin{matrix} H\cdots O \\ H-O \end{matrix}\!\!>C-R \qquad (6\text{-}40)$$

Fuerstenau, M.C.[48]进一步证明，多价金属离子对石英的羧酸浮选的活化作用，主要是由于它们在适当的pH范围内水解生成碱式络离子，这些碱式络离子具有很强的特性吸附能力，可以在荷正电的矿物表面吸附，进而同羧酸作用，导致矿物表面疏水化。对比各种金属离子生成碱式络离子及它们活化石英浮选的pH范围，便可发现，二者的pH范围极为吻合(图6-13)。

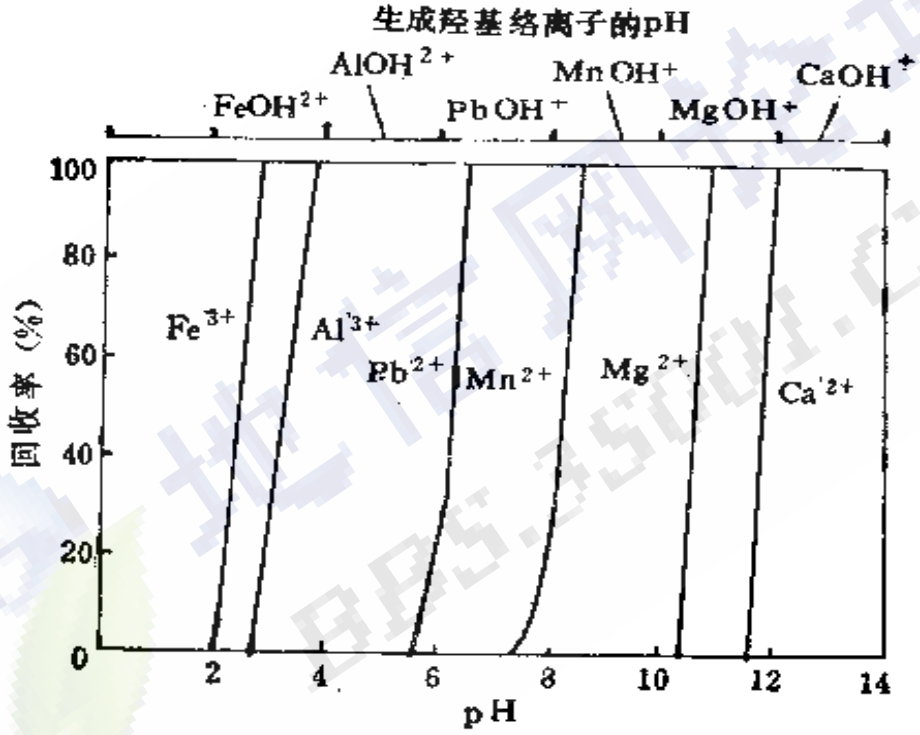


图 6-13 石英的最小浮选界限与pH的关系

(1×10^{-4}mol/L磺酸盐；1×10^{-4}mol/L金属离子)

6.3.4 其它捕收剂与氢化矿物表面的作用

6.3.4.1 螯合捕收剂在矿物表面的作用

曾对羟肟酸作为螯合捕收剂进行过较多的研究[181]。羟肟酸可以与稀土元素及Al^{3+}，Fe^{3+}，Ta^{5+}，Nb^{5+}等形成极稳定的络合物，但是与碱土金属阳离子如Ca^{2+}，Ba^{2+}等不形成稳定的络合物。

下面列举碳数为2的羟肟酸与各种金属离子形成的螯合物的稳定常数（$\log K$）[181,177]。

Ca^{2+}—— 2.4

Mn^{2+}—— 4.0

Fe^{2+}——4.8

Cu^{2+}—— 7.9

Pb^{2+}—— 6.7

La^{3+}—— 5.16

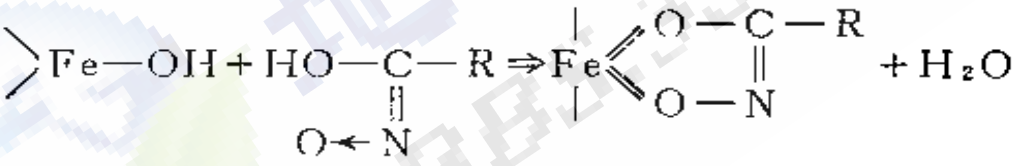
Yb^{3+}—— 6.61

Al^{3+}—— 7.95

Fe^{3+}—— 11.42

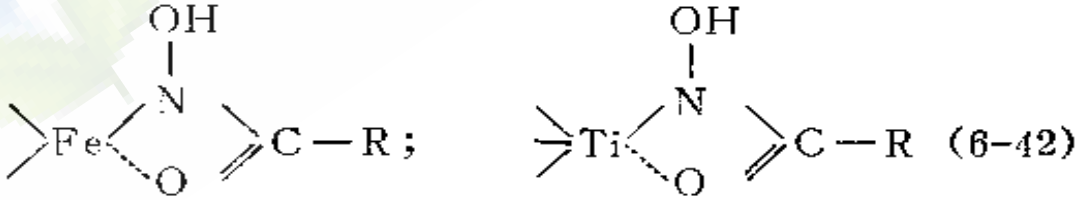
可见，羟肟酸具有较好的选择性，可以用于分选稀有、稀土金属矿物及碱土金属矿物。

通过红外光谱及其它实验研究[181,50]证实，羟肟酸在某些金属矿物表面进行化学吸附。据推断，其作用机理可能是O-O键合原子产生的化学吸附[50]：



(6-41)

也可能是N-O键合原子化学吸附，生成表面化合物：



(6-42)

以上研究工作均表明，利用羟肟酸捕收氧化矿物时，存在于表面的水合金属络离子起着重要的作用。

在酸性区域内，羟肟酸与晶格阳离子形成的化合物具有较大的溶解性。因此，和羧酸类捕收剂相比较，羧肟酸与氧化矿物表面形成的吸附覆盖膜更易于从表面脱落。Fuerstenau，M.C.等

认为，这是与羟肟酸的高选择性有关系的[50]。

除了羟肟酸以外，还有许多类型的螯合捕收剂。常用的螯合配位基列于表6-4。

表 6-4 有机药剂重要配位基

名称	化学式
伯胺	$-NH_2$
仲胺	$>NH$
叔胺	$\equiv N$
肟基	$>C=NOH$
亚胺	$>C=NH$
硫醇	$-SH$
羟基	$-OH$
羧基	$-COO^-$
磷酸盐	$-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{P}}-O^-$
硫醚	$-S-$
硫酮	$>C=O$
硫酮	$>C=S$
磺酸盐	$-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{S}}-O^-$

6.3.4.2 两性捕收剂在矿物表面的作用

联合使用阳离子捕收剂及阴离子捕收剂籍以改善对氧化矿物的浮选效果的想法，早在1963年就被提出来了[95]。以后曾报道了不少混合使用阳离子捕收剂和阴离子捕收剂改善分选效果的例子，例如从伟晶花岗石中浮选白云母，用阳离子捕收剂 $Armac\,T\left[(RNH_3)\left(CH_3C\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right)\right]$ 及石油磺酸盐浮选长石、钛铁矿、金红石、石榴石及独居石[139]等。

Smith[139,60,160]等人进一步考察了两性捕收剂对石英、赤

铁矿及氧化铝的捕收效果，证明恰当地使用两性捕收剂可以取得比较理想的分选效果。

在正常情况下，两性捕收剂按静电规律吸附于荷相反电荷的矿物表面。例如在酸性区域（pH2～7）内，石英表面荷负电；而在pH<5时，两性捕收剂D_{151}[RN(CH_2CH_2COONa)$_2$]荷正电或整体不带电❶（图6-7），因而在pH2～5之间，两性捕收剂按静电吸附规律在表面吸附。

图6-14是利用两性捕收剂D_{151}捕收石英的Hallimond管试验结果[59]。结果与上述分析是吻合的。

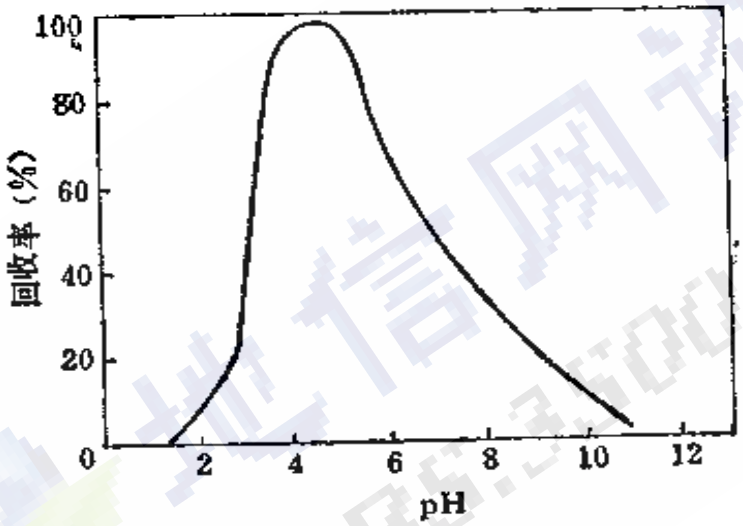


图 6-14　用捕收剂D_{151}捕收石英的Hollimond管试验

在利用上述两性捕收剂捕收某些金属氧化矿物如赤铁矿时，却不符合上述规律，其浮选范围在pH2～8[60]。这就是说，即使捕收剂与表面同荷负电，也可在表面吸附。可能是捕收剂中的羧基与矿物表面晶格阳离子发生了特性吸附作用的缘故。

6.3.5　捕收剂之间的共吸附作用

大量实验证明，捕收剂在氧化矿物表面的作用往往不限于一种形式。在许多情况下，多种成份或多种药剂在表面的共吸附往

❶ 两性捕收剂在一定的pH区间全部电离，故整体不带电。此时捕收剂分子相当于一个偶极子。

往可以改善或者削弱对矿物的选别作用。

在水溶液中，两种药剂形成胶束的CMC可以表示为[42]：

$$\frac{1}{C}=\frac{\alpha_1}{f_1C_1}+\frac{\alpha_2}{f_2C_2} \tag{6-43}$$

式中 α_1，α_2分别是两组分的摩尔百分数；C_1、C_2分别是两组份的CMC；f_1、f_2为活性系数。

由上式可以看出，当$f_1f_2>1$时，两种组份互相削弱其形成胶束的能力；反之，则增强其形成胶束的能力。

上式虽然是在溶液中得出的，然而在矿物表面仍不失其指导意义。

研究表明[93]，当采用胺类捕收剂捕收氧化矿物时，联合采

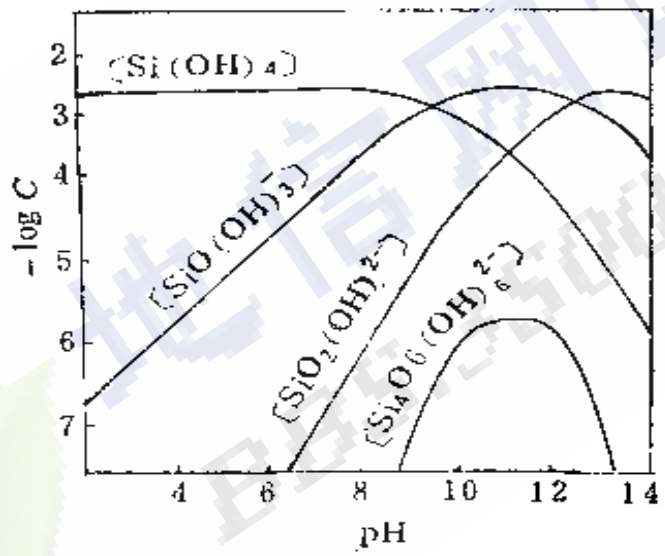


图 6-15 水玻璃溶液组份平衡浓度图

用多种胺类捕收剂（如直链—支链；长链—短链；单胺—多胺等）往往会取得更好的分选效果。事实上，即使是同一种胺类捕收剂，其在表面的多种组份的共吸附也是很重要的[264]。

对油酸在氧化矿物表面的吸附曾做过大量的研究。研究结果表明，油酸在氧化矿表面的吸附形式是多种多样的。各种组份均得以在表面吸附。Somasundaran P.等人的研究还表明[4,67,143]，油酸离子、分子及离子—分子络合物等组份对彼此

在表面的吸附是相互促进的。

与此类似，对白钨矿浮选的研究表明，离子型捕收剂烷基磺化琥珀酸盐（AS）的加入使得非离子型捕收剂壬酚聚乙二醇醚（NPS）在白钨矿表面吸附量增加[42]。浮选试验亦表明，当以同当量的AS/NPS混合药剂代替AS进行白钨矿浮选时，在相同条件下，白钨矿回收率显著上升。

以上所述的均是不同药剂（组份）之间的共吸附。除此之外，同一种氧化矿捕收剂（组份）之间亦产生共吸附，例如离子、分子吸附及半胶束吸附。半胶束吸附使得药剂组份在表面的吸附自由能绝对值更大，这是因为在吸附自由能中捕收剂碳链之间缩合自由能增大的缘故。

表6-5示出了十二胺在石英表面吸附量、缔合能及石英回收率与十二胺浓度之间的关系。从中可以看出，随着十二胺浓度增大，其在表面的吸附量也增大、分子缔合能亦随之增大。

表 6-5　十二胺对石英的吸附与捕收

十二胺浓度 ($\times10^{-5}$mol/L)	吸附量 ($\times10^{-6}$mol/g)	缔合能 kT	石英回收率 (%)
5	1.15	0.44	35
8.8	2.0	0.46	59
11	2.5	0.48	70
14	3.0	0.50	80
20	3.9	0.52	93
28	5.0	0.54	97

6.4　氧化矿物表面与调整剂之间的作用

6.4.1　氧化矿物表面与水玻璃的作用

水玻璃是一种常用的氧化矿物调整剂。在水溶液中，存在如下的水解—复合平衡：

$$SiO_{2(s)}+H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_{4(aq)} \qquad K_{sp}=2.3\times10^{-3}$$

$$Si(OH)_4+OH^- \rightleftharpoons SiO(OH)_3^-+H_2O$$

$$K_1 = 1.95 \times 10^{-4}$$

$$SiO(OH)_3^- + OH^- \rightleftharpoons SiO_2(OH)_2^{2-} + H_2O$$

$$K_2 = 9.77$$

$$Si(OH)_4 + 2OH^- \rightleftharpoons SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H_2O$$

$$K_3 = 1.90 \times 10^5$$

$$4Si(OH)_4 + 2OH^- \rightleftharpoons Si_4O_6(OH)_6^{2-} + 6H_2O$$

$$K_4 = 1.70 \times 10^{15}$$

图6-15是当水玻璃浓度为1×10^{-3}mol/L时，水玻璃溶液中各组份的平衡浓度图。

当水玻璃中各组份作用于氧化矿物表面时，会在表面产生吸附而使表面亲水化，并阻止捕收剂在表面的吸附，从而达到抑制矿物浮游的目的。

研究表明，在中、碱性区域内，水玻璃主要以[$SiO(OH)_3^-$]及[$SiO_2(OH)_2^{2-}$]的形式在矿物表面吸附。尽管此时矿物表面有时是负电性的，这些组份仍可以在表面吸附而使表面负电性增强，且吸附量大小与水玻璃模数无关。图6-16是萤石表面的电泳淌度与水玻璃浓度（以SiO_2浓度表示）的关系。从此图中可以证明上述观点。

表 6-6 矿物溶液中P残留量

矿物	磷酸浓度 (mol/L)		
	Na_3PO_4 2.10×10^{-3}	$Na_4P_2O_7$ 2.7×10^{-3}	$(NaPO_3)_6$ 2.6×10^{-3}
起始P浓度	0.073	0.161	0.481
白钨矿	0.072	0.160	0.480
方解石	0.072	0.161	0.480
萤石	0.073	0.161	0.481
石榴石	0.073	0.160	0.480

6.4.2 氧化矿物表面与聚磷酸盐的作用

近年来对聚磷酸盐在氧化矿物表面作用机理的研究表明，利用聚磷酸盐抑制某些氧化矿物时，磷酸组份在表面的吸附并不重

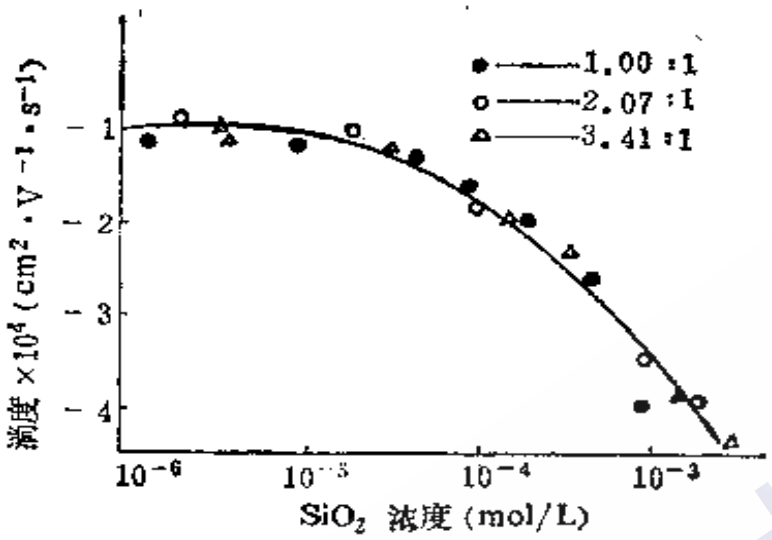


图 6-16　萤石矿物电泳溶度与SiO_2浓度的关系 (pH≈10.0±0.1) $m(SiO_2 : Na_2O)$

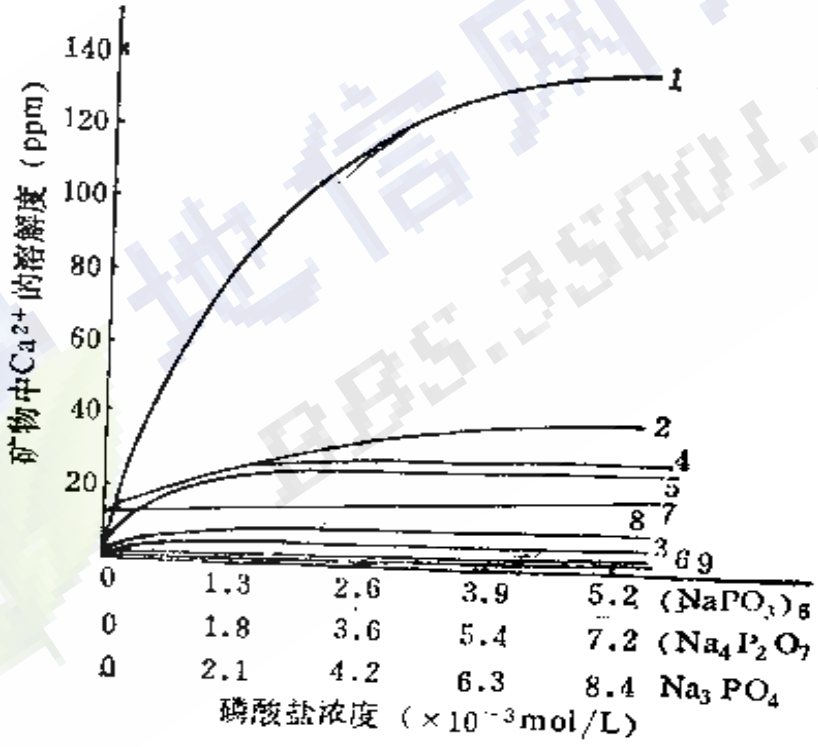


图 6-17　几种钙盐矿物中晶格Ca^{2+}溶解度与加入的磷酸盐浓度的关系

1—$(NaPO_3)_n$——萤石；2—$(NaPO_3)_n$——方解石；3—$(NaPO_3)_n$——白钨矿；4—$Na_4P_2O_7$——方解石；5—$Na_4P_2O_7$——萤石；6—$Na_4P_2O_7$——白钨矿；7—Na_3PO_4——方解石；8—Na_3PO_4——萤石；9—Na_3PO_4——白钨矿

要。例如，在从钙盐矿物中浮选白钨矿时，加入的磷酸盐在表面的吸附量极小（表6-6）[91]。此外，对这些矿物表面的红外光谱分析及Auger能谱分析均证实了这一点。另一方面，由于磷酸盐的加入，使得上述矿物中Ca^{+}的溶解度大大增加（图6-17）。因此可以假设，磷酸盐抑制这些钙盐矿物的机理，主要在于溶去表面的晶格离子Ca^{2+}，从而减少矿物表面的正电活性中心并增加表面电负性，达到阻止捕收剂在表面吸附的目的。

7．矿物颗粒在水中的聚团及分散行为

当矿物颗粒接近到一定距离（约100nm以内）时，矿粒之间的表面力开始作用。主要的表面力是矿粒双电层交叠产生的静电作用力、颗粒间的分子作用力、溶剂化膜作用力及在一定条件下疏水矿粒间的疏水作用力等。

矿物粒度减小，其比表面随之增大，表面力的作用也相应增强。对于微细矿粒体系，表面力作用可成为支配整个体系行为的主导因素。矿物颗粒在水中的聚团及分散就是各种表面力综合作用的结果。

浮选矿浆中矿粒的聚团或分散对其浮选行为有重要影响，因此研究矿粒的聚团及分散规律及其与矿粒浮选行为的关系，既有理论价值又有现实意义。

7.1 矿粒在水中的聚团

根据矿粒在水中聚团的起因之不同，可以把聚团行为分为凝聚（包括互凝）、高分子絮凝、疏水絮凝、磁絮凝等四种。以下分别讨论之。

7.1.1 凝聚（*Coagulation*）及互凝（*Heterocoagulation*）

添加无机电解质使矿粒聚团的现象称为凝聚。相同矿物颗粒间的凝聚称之谓同相凝聚；不同矿物颗粒间的凝聚称之谓异相凝聚，又称互凝。

7.1.1.1 凝聚理论[133,265]

目前广为接受的是*DLVO*（Дерягин，Ландау，Verwey，Overbeek）理论。该理论认为分散颗粒的凝聚及分散特性，受

粒间双电层静电作用能及颗粒间的分子作用能的支配，粒间总作用势能为两者的代数和，即：

$$U_T = U_{el} + U_A \tag{7-1}$$

式中 U_T、U_{el}、U_A 的单位均为 J。

静电作用能是由于颗粒接近到一定距离时，扩散层重迭同号离子相遇而产生静电排斥作用所引起。它是颗粒表面电位或电荷及溶液离子组成的函数。

对于平板颗粒，静电作用势能U_{el}为

$$U_{el} = \frac{64nkT}{\kappa}\gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{7-2}$$

式中 n——离子浓度（离子数/cm³）；

k——波茨曼常数；

h——粒间距离，nm；

$$\gamma = \frac{\exp(ze\varphi_\delta/2kT)-1}{\exp(ze\varphi_\delta/2kT)+1}$$

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 n z^2}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$$，$\frac{1}{\kappa}$称为双电层厚度，nm；

z——离子电荷数；

φ_δ——颗粒表面电位，通常可用动电位 ζ 取代，mV。

对于球形颗粒(粒子半径为 a)，当 $\kappa a \gg 1$时，

$$U_{el} = \frac{8\varepsilon k^2 T^2 a}{e^2 z^2}\gamma^2 \exp(-\kappa h) \tag{7-3}$$

或

$$U_{el} = \frac{\varepsilon a \varphi_\delta^2}{2} \ln\{1+\exp(-\kappa h)\} \tag{7-4}$$

由式7-2及式7-3可见，粒间静电作用势能是颗粒间距 h 的指数函数，即$U_{el} \propto \exp(-\kappa h)$；当然也受电解质浓度的影响。

当两颗粒的φ_δ同号时，U_{el}为正值，粒间静电作用力表现为斥力；反之，当两颗粒的φ_δ异号时，U_{el}为负值，静电作用力为吸力。

分子作用势能的根源，是构成颗粒的分子间的瞬时偶极距，

一般情况下它总是表现为相互吸引势能。作为分子集合体的颗粒其分子吸引势能U_A表述如下：

对于厚度无限大的两相同的方形颗粒

$$U_A=-\frac{A}{12\pi h^2} \tag{7-5}$$

对于球形颗粒

$$U_A=-\frac{Aa}{12h} \tag{7-6}$$

式中 A——哈马克（Hamaker）常数，J。

哈马克常数A是表示物质的分子特性的参数，A越大，表示物质分子间的吸引力越大。式7-5中的A是物质在真空中的数值。A值通常在10^{-21}到10^{-19}J范围内波动。

对位于水中的颗粒，其哈马克常数由下式计算[161]

$$A_{131}=A_{11}+A_{33}-2A_{13}=(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}})^2 \tag{7-7}$$

式中 A_{131}——以水（3）为介质的颗粒（1）间的哈马克常数；

A_{11}、A_{33}——分别为颗粒（1）及水（3）在真空中的哈马克常数；

A_{13}——颗粒（1）与水（3）在真空中的哈马克常数。

于是对方形颗粒：

$$U_A=-\frac{A_{131}}{12\pi h^2}=-\frac{(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}})^2}{12\pi h^2} \tag{7-8}$$

由式7-5可见，U_A与颗粒间距h之间的关系为$U_A\propto\frac{1}{h^2}$。

根据$DLVO$理论方形颗粒的作用势能U_T为：

$$U_T=\frac{64nkT\gamma^2}{\kappa}e^{-\kappa h}-\frac{A}{12\pi h^2} \tag{7-9}$$

球形颗粒的U_T为：

$$U_T=\frac{8\varepsilon k^2T^2a}{e^2z^2}\gamma^2\exp(-\kappa h)-\frac{Aa}{12h} \tag{7-10}$$

U_T、U_{el}及U_A与h的关系示于图7-1。对函数$U_T(h)$求导：

令$\frac{dU_T}{dh}=0$，得U_T的极大及极小值。如图7-1所示，在h较大时有一缓平的极小值，此时可能形成准稳态的凝聚体。随后，U_T逐步增大，直至达到极大值U_m（势垒）。势垒U_m及与之对应的h_m因电解质浓度、配衡离子电价等多种因素而异。为形成稳定的凝聚体，必须降低势垒，势垒越小，越易于形成凝聚体。当$U_m<10kT$时，颗粒可籍分子热运动所赋予的动能克服势垒，形成稳定的凝聚体[104]。

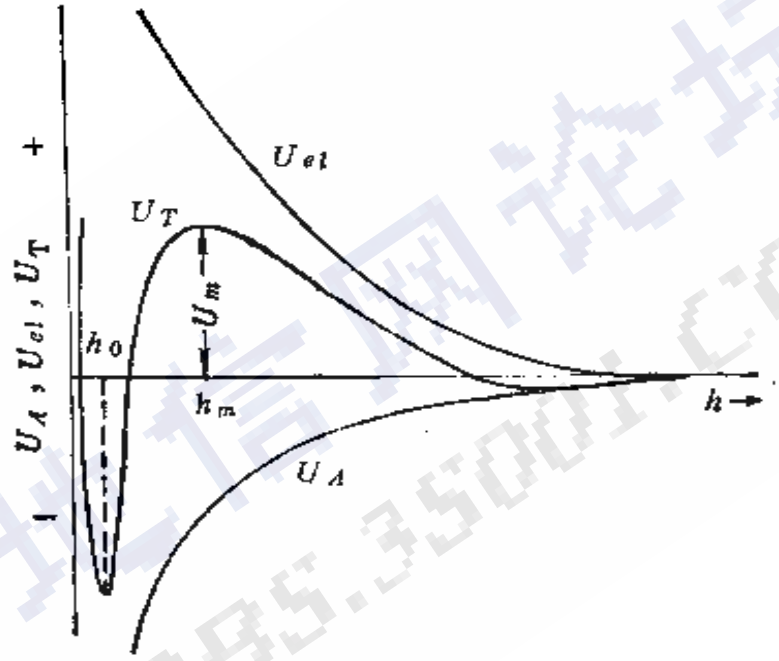


图 7-1　粒间总作用势能U_T、静电作用势能U_{el}分子吸引能U_A与颗粒间距h之关系

当颗粒间距减小到h_0($h_0<1$nm)时，出现对应于稳定凝聚态的第二个极小值。当$h<h_0$时，短程力(玻尔力)发生作用，U_T骤然上升。

胶体化学中许多测量数据表明，添加电解质可压缩双电层，当ζ-电位绝对值小于20～30mV时，胶体分散体遂产生凝聚，此即为凝聚的临界表面电位（ζ_c）[253]。

*DLVO*理论仅仅考虑两种表面力：双电层静电排斥力及分子作用力。在许多情况下这是不够的。例如极性颗粒表面的溶剂

化膜对抗颗粒接近而产生的表面排斥力、具有永久偶极性的固体颗粒之间的偶极作用力以及磁性颗粒之间的磁作用力等，*DLVO*理论均未计入。

如颗粒表面吸附有高分子膜或有机疏水膜时，吸附膜之间的作用以及因吸附膜存在对溶剂结构的影响，有时会成为决定性的表面力，这些情况当然不能用*DLVO*理论加以解释。

此外，对形状不规则、粒度分布谱较广的颗粒，应用*DLVO*理论时也必须予以校正。

7.1.1.2 矿物微粒的凝聚实验数据

我们测定了赤铁矿、金红石、石英、玉髓菱镁矿、菱铁矿、方解石等多种矿物微粒的ζ电位及凝聚状态，结果如表7-1：

表 7-1 矿物的等电点与凝聚状态的对应关系

矿物	强凝聚态的pH值	等电点
石英	<2	1.7
玉髓	<2	1.3
赤铁矿	3~5	5.2
金红石	<4	4.4
菱铁矿	>11	6.9
菱镁矿	>10	11.2
方解石	<6,>11	11.0

结果表明，对所有测定矿物，在等电点附近均对应微粒的强凝聚状态；介质pH值距离等电点越远，微粒矿物趋于分散越稳定。这些特性基本上与理论推断相符。

7.1.1.3 互凝或异相凝聚

不同矿物的微粒在分散介质中的凝聚现象称为互凝。互凝理论的基本出发点，仍然是双电层静电作用力及分子作用力的平衡，但，由于互相接近的两微粒之双电层不再对称，静电作用势能的计算较为困难。目前主要采用Hogg，Healy，Fuerstenau公式。

对于球形颗粒，其U_r可用下式表示：

$$U_{el}=\frac{\varepsilon a_1 a_2(\varphi_1^2+\varphi_2^2)}{4(a_1+a_2)}\left(\frac{2\varphi_1\varphi_2}{\varphi_1^2+\varphi_2^2}\right)\ln\left[\frac{1+\exp(-\kappa h)}{1-\exp(-\kappa h)}\right]$$
$$+\ln[1-\exp(-2\kappa h)] \qquad (7\text{-}11)$$

式中 ε ——介质介电常数，F/m；

a_1，a_2——分别为组分 1 和组分 2 粒子半径，m；

φ_1，φ_2——分别为组分 1 和组分 2 粒子表面电位，V；

h ——粒子间距离，m。

由组分 1 和组分 2 组成的悬浮体，它们在介质中的表面电位可能有如下四种情况：

（1）$\varphi_1=\varphi_2$，符号相同；

（2）$\varphi_1\neq\varphi_2$，但符号相同；

（3）$\varphi_1=0$，$\varphi_2\neq0$，但符号相同；

（4）$\varphi_1\neq\varphi_2$，符号相反。

对上述四种情况，分别给定φ_1和φ_2，在1mmol/L 1-1 型电解质中，$\kappa=10^6$，可计算U_{el}—h关系曲线（图7-2）[266]。

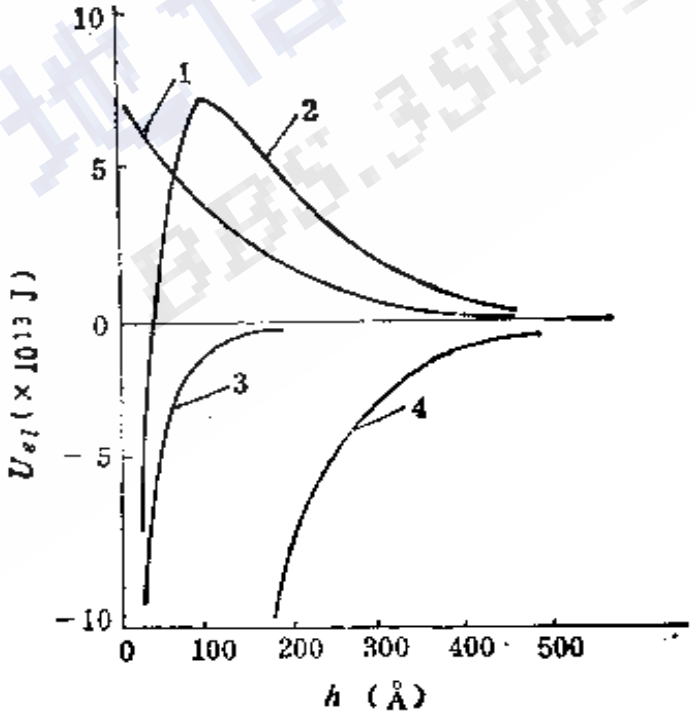


图 7-2

1—$\varphi_1=\varphi_2=10$mV；2—$\varphi_1=10$mV，$\varphi_2=30$mV；3—$\varphi_1=0$mV，$\varphi_2=10$mV；4—$\varphi_1=-10$mV，$\varphi_2=30$mV

由图（7-2）可见，当φ_1与φ_2异号（曲线4）和φ_1或φ_2之一为零时（曲线3），U_{el}均为负，矿粒静电相吸；当φ_1与φ_2同号，不同值时（曲线2），U_{el}有极大值，且极大值取决于φ值较低者。如φ_1较低，则：

$$U_{el(max)}=(\varepsilon\kappa/4\pi)\varphi_1^2 \qquad (7\text{-}12)$$

在这种情况下，静电作用力初为斥力，当达到对应于$U_{el(max)}$之距离时，则变为引力。据认为这是由于异质颗粒在接近到这个距离以内时，φ值较低者的表面电荷符反号之故。从而，异质颗粒的φ由原来的同号变为异号，使斥力变为引力。

当φ_1与φ_2同号同值（曲线1）时，U_{el}恒为正值，且随粒子间距减小而不断增大。

异质颗粒间的分子作用势能U_A为（当$h\ll a_1$，a_2时）：

$$U_A=-A_{132}a_1a_2/6(a_1+a_2)h \qquad (7\text{-}13)$$

式中 a_1，a_2分别为粒子1，2的半径。

$$A_{132}=(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}}-\sqrt{A_{33}}) \qquad (7\text{-}14)$$

式中 1，2，3分别代表两种粒子1，2及介质3。

由式7-14可见，当A_{33}值介于A_{11}及A_{22}之间时，A_{132}为负值，分子作用势能变为正值，粒间分子作用力变为排斥力。这意味着异质颗粒间的分子吸力小于颗粒与介质间的分子吸力，介质对颗粒的互相接近产生排斥作用。

综上所述，矿粒的互凝与分散取决于两矿粒的表面电位φ_1及φ_2；当$\varphi_1\times\varphi_2<0$时静电作用力变为吸力，互凝现象发生，$\varphi_1\times\varphi_2$的绝对值越大，互凝越烈；当$\varphi_1\times\varphi_2\geqslant 0$，但其中一个$\varphi$值很小时，静电排斥力很小，互凝也可能发生；当$\varphi_1\times\varphi_2\gg 0$，且数值较大时，矿粒将处于分散状态。

我们研究了石英—金红石、石英—赤铁矿、石英—菱铁矿、石英—方解石、石英—菱镁矿、石英—菱锰矿、方解石—金红石、方解石—赤铁矿、方解石—菱镁矿、方解石—菱锰矿、菱镁矿—金红石等11种矿物组合的互凝行为。组合矿物的互凝pH范围示于图7-3[278]。

研究表明，在特定的 pH 范围内，均可观察到组合矿物的互凝远远超过单矿物凝聚的现象，在单矿物高度分散的条件下某些组合矿物（例如TiO_2—$CaCO_3$在pH＜10时）却互凝得很好。同时，由图 7-3 可以看出，矿物组合的互凝范围与两矿物动电位的变化有良好的对应关系，互凝基本上发生在两矿物等电点之间。

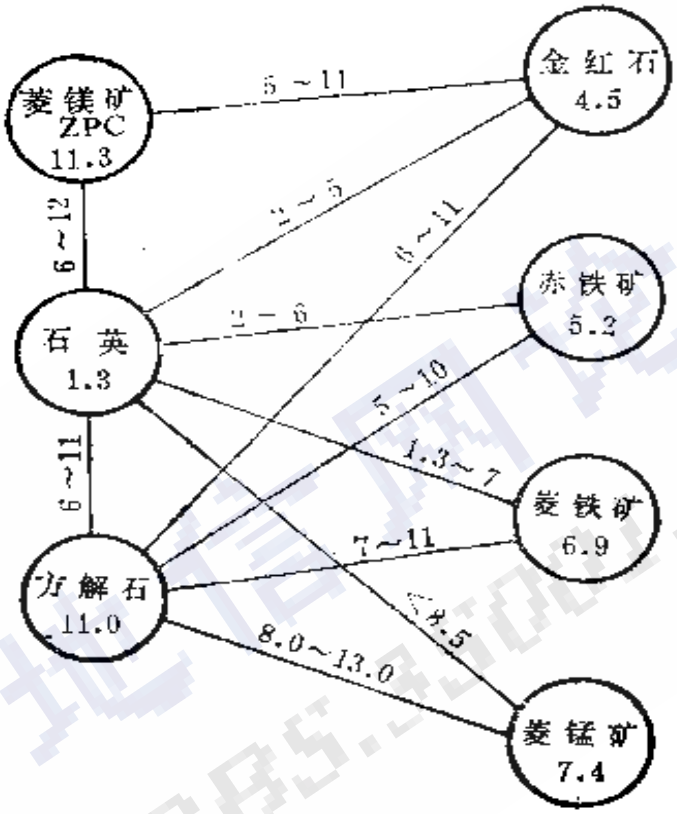


图 7-3　矿物颗粒互凝的pH范围，圆圈内的数值为该矿物的零电点

显然，只要知道各个矿物的等电点，便可初步判断矿浆中矿物的互凝状态。

例如某些金属氧化物的等电点分别为 TiO_2 ——4.5，Fe_2O_3 —— 5.3，FeO(OH) ——6.8[251]，SnO_2 ——4.5[251]，AlO(OH) ——7.8～8.8[251]，除AlO(OH) 外基本上在弱酸性范围；如果与其伴生的脉石矿物是硅酸盐矿物，由于这些矿物的等电点均在 pH3以下（例如石英 2，正长石 2，白云母 1，但正硅酸盐除外[251]），则上述两种类型矿物微粒间的互凝将发生

在酸性介质中。如果脉石矿物为碱性盐类矿物，如方解石、白云石等，由于这些矿物的等电点在 pH＞10 的高碱性范围，显然，在碱性介质中将发生有用矿物与脉石矿物的互凝。硅酸盐矿物与碱性盐类矿物的互凝范围必然包括从酸性到碱性的广泛区间。

7.1.1.4　矿粒的选择性凝聚

多矿物组分分散体系中实现选择性凝聚的条件是（以两组分为例）：

组分 1 —组分 1：凝聚

组分 2 —组分 2：分散

组分 1 —组分 2：分散（不互凝）

据式7-11及式7-13，14分析，实现选择性凝聚的途径有二：

其一是改变分散体系中各组分（矿粒 1，2及介质）的哈马克常数以调整分子作用势能（见式7-14）。

为提高矿物组分 1 的分子作用力，必需提高 A_{131}；据式 $A_{131}\approx(A_{11}-A_{33})^2$，应使 $|A_{11}-A_{33}|\gg 0$。

为防止组分 1 与 2 互凝，则需降低 A_{132}，使 $A_{132}\ll 0$；据式 $A_{132}=(A_{11}-A_{33})(A_{22}-A_{33})$，应使 A_{33} 的数值介于 A_{11} 与 A_{22} 之间。

在实践中，如果说改变矿物表面性质以调节 A_{11}，A_{22} 还有可能的话，改变介质的 $A(A_{33})$ 几乎是不可能实现的。

其二是调节静电作用势能。为防止组分 1 与组分 2 互凝，应使两矿物的 $\varphi_{\delta 1}$，$\varphi_{\delta 2}$ 接近或相等（$\varphi_{\delta 1}=\varphi_{\delta 2}$），同时使其绝对值大于 $|\zeta_c|$。

为了实现单一矿物（例如组分 1）凝聚，则要求 $|\varphi_{\delta 1}|<|\zeta_c|$。

显然，这是互相矛盾的，也许仅在 ζ_c 附近有可能勉强同时满足上两条件，使 $|\varphi_{\delta 2}|>|\zeta_c|>|\varphi_{\delta 1}|$，又使 $\varphi_{\delta 1}\to\varphi_{\delta 2}$。例如 $\varphi_{\delta 1}=10\sim 20\text{mV}$ 而 $\varphi_{\delta 2}=40\text{mV}$。

通过上述分析可见，实现选择性凝聚是极其困难的。

本世纪初有人曾尝试用选择性凝聚从粘土中分离铁矿物和重金属矿矿物[254]，而后又在高岭土脱除有色杂质方面做过研究，

但均未获实际应用。

Pugh和Kitchener[111]在七十年代初指出，为了获得分选效应，并不一定要求分选组分表现出完全对立的极端的稳定性状态(一组分的强凝聚态，而另一组分的完全分散态)，而可以利用分选组分间的凝聚速度差。一般当两组分的凝聚速度差达 100 倍时有分选效应。

凝聚速度常数与势垒U_m有关，大体上与 $\exp(U_m/kT)$ 成反比。已知势垒U_m主要取决于表面电位 φ_δ、哈马克常数 A以及粒子的有效半径。因此，利用凝聚速度差实现分选仍然在于调节 φ_δ 及 A。

成功地利用凝聚速度差进行高岭土脱色的报导，始见于1968～1969年[94]。在浓度为 30% 的高岭土矿浆中加入相当于最佳分散剂量 2 倍的六偏磷酸钠，搅拌后使矿浆缓慢沉降，14 h 后在容器底部可以看见沉降出来的黄色杂质。

1975年土耳其有人研究出高岭石、明矾石的选择性凝聚分离法，条件是：pH＝11，沉降时间0.5～1h。由于明矾石的凝聚速度大于高岭石，故可获得有效分离[17]。

但是，由于选择性凝聚有一系列缺点，例如分离条件很难准确控制，凝聚速度对粒度非常敏感，需要较高浓度的电解质及很长的分离时间等等，实际应用的可能性很小。

7.1.2 絮凝（*Flocculation*）

微粒表面吸附某些表面活性剂分子或离子、有机高分子，并以它们作为桥连物质而形成聚团，此种聚团现象称为絮凝。

7.1.2.1 吸附层对粒间作用的影响[58,122]

（1）吸附层对粒间静电作用能的影响。当吸附物荷电时，它吸附在颗粒表面，可改变表面电位 φ_δ，直接影响静电作用能；中性吸附物虽不直接影响表面荷电状况，但影响双电层结构。设吸附层厚为 δ，则粒间静电排斥能的作用将在势能作用图中向外推移2δ，导致势垒增大并向外移动，如图7-4。

（2）吸附层对分子作用能的影响。当粒子表面有层厚为 δ

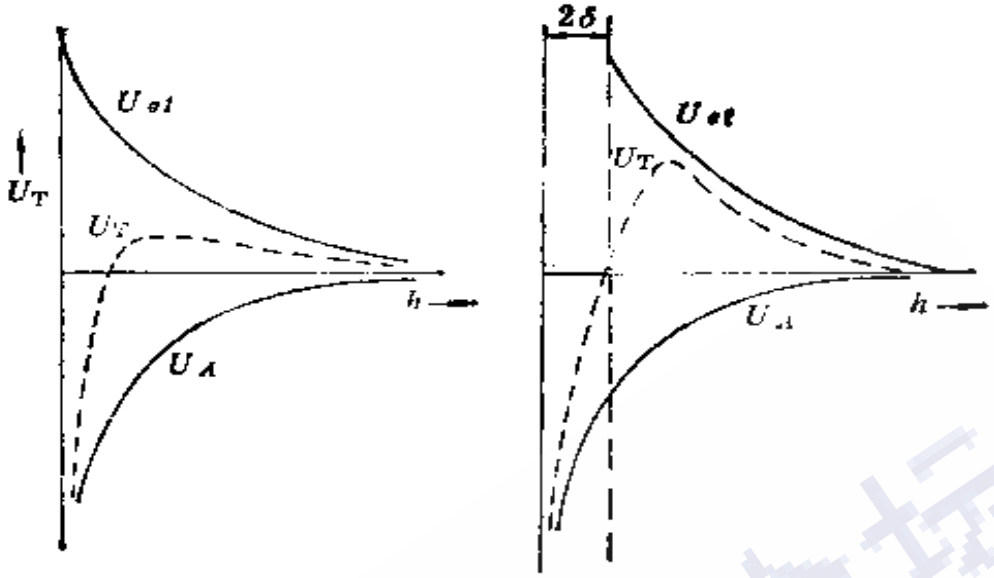


图 7-4　吸附层对粒间静电作用能的影响

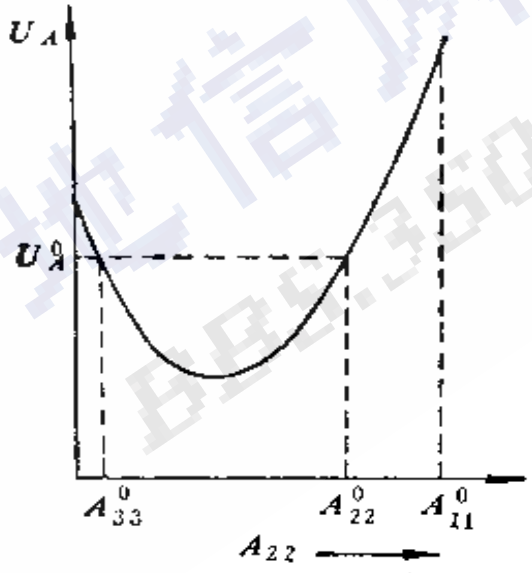


图 7-5　吸附层的A值变化对粒子的U_A值的影响

A_{11}^0，A_{22}^0，A_{33}^0分别为矿粒、吸附物及介质在真空中的哈马克常数

的吸附层时，应考虑吸附层对粒间分子作用能的影响及吸附物质之间、吸附物质与颗粒之间的分子作用能。此时U_A的计算应包括吸附物的哈马克常数。

吸附层的哈马克常数对分子作用势能的影响示于图7-5。

图7-5所表示的是当 $A_{11}>A_{33}$ 时的情况。可以看出，吸附层的 A_{22} 值即使是处于 A_{11} 及 A_{33} 之间，在相当的范围内均使分子作用势能 U_A 有所降低。

（3）空间效应或位阻效应(*Steric Repulsion*)。当两粒子的吸附层接触时，可能产生如下几种作用：

1）吸附层的互相接触，可能影响吸附平衡，引起吸附量的增加或脱附。由于吸附过程通常导致自由能降低，因此，增加吸附量导致表面吸引，脱附则导致表面排斥。

2）吸附层接触时，可能引起吸附层中吸附物的互相压缩，使吸附物在空间的自由排列受到进一步的限制。此种限制意味着排列混乱度的减少，或熵值降低，使体系自由能增大，产生排斥势能（图 7-6(*a*)），即 $\Delta G=-T\Delta S$（吸附分子与分散介质间的焓变化被忽略）。此种作用被称作熵效应或位阻效应。

3）吸附层结构疏松时，吸附物可能互相穿插，使吸附物链的浓度在粒间大增。当介质与链的作用较强时，链间穿插首先要排除掉链间的介质，引起体系自由能的增加，粒间产生排斥势能，此种情况使吸附层的穿插成为不可能；当介质与链的作用弱于链间作用时，链间穿插导致体系自由能减小，使粒间产生吸引势能，此种作用引起吸附层的互相交迭(图7-6*b*)。

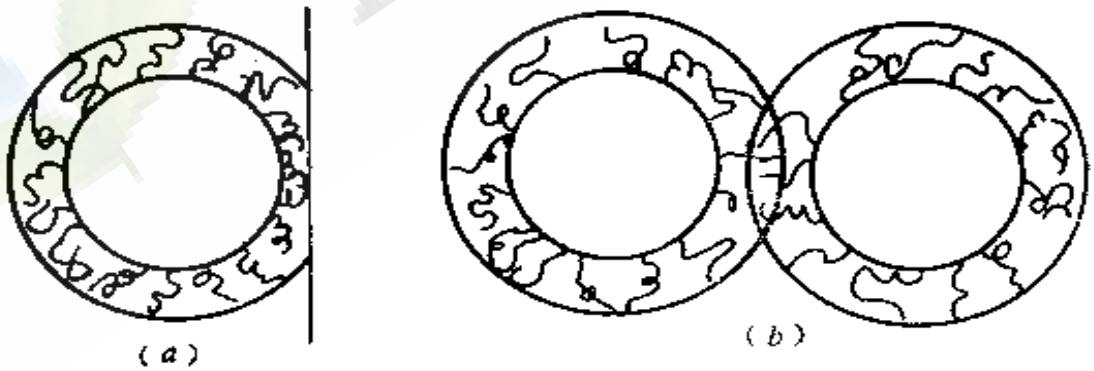


图 7-6　位阻效应的两种情况

此种作用又称为穿插效应。在穿插区内吸附物的链间接触增加，链与介质的接触减少，引起焓的变化，即所谓混合焓 ΔH_M。

与此同时，由于穿插区内链密度倍增，也引起了吸附分子熵值的降低，ΔS_M 为负值。穿插效应引起的体系自由能的变化(ΔG_M)可用下式表示：

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

式中 T 为温度，K；其它符号见上述。

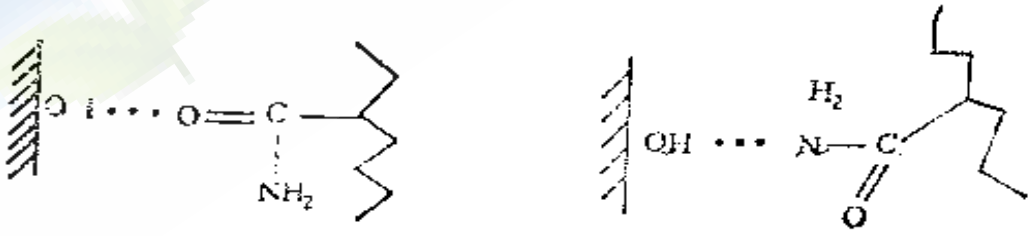
应当指出，吸附层理论不仅适用于有机高分子或表面活性剂吸附物，对无机高分子如聚偏磷酸钠[278]、水玻璃等典型分散剂，对介质（例如水分子）在极性矿粒表面形成的溶剂化膜等均有较好的适用性。

7.1.2.2 高分子絮凝

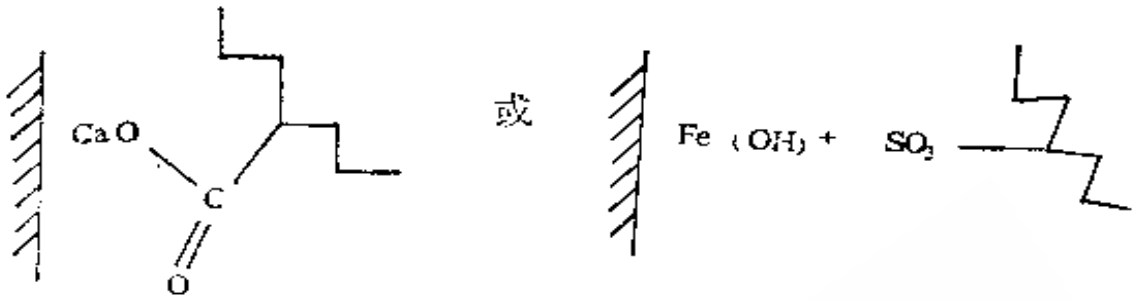
利用高分子聚合物的线性大分子实现粒间桥连的聚团现象，谓之高分子絮凝。

（1）高分子絮凝剂的作用方式[253,146]。高分子絮凝剂与矿粒表面的作用主要通过氢键键合、化学键合或静电作用而实现，视作用双方的化学性质而定。

例如非离子型聚丙烯酰胺与金属氧化物之间主要靠氢键键合，虽然氢键的键合能仅为21～42kJ/mol，但如同时有十多个或更多的结构单元与矿粒作用，可产生与化学键同数量级的牢固度。其作用方式如下：



离子型高分子絮凝剂与矿粒表面上的特殊基团如能生成难溶盐，便可借化学作用力键合，例如



高分子絮凝剂在矿粒表面的吸附图象示于图7-7。

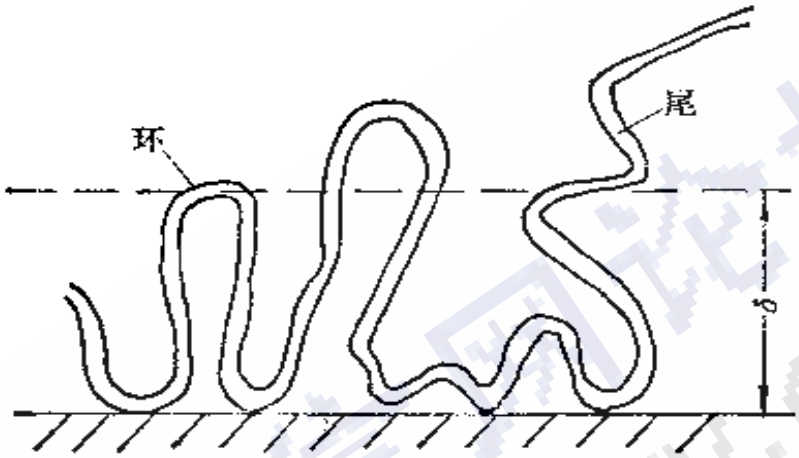


图 7-7 高分子在矿粒表面的吸附图象

（2）高分子絮凝剂与矿物作用的影响因素

1）高分子絮凝剂浓度。高分子絮凝剂对矿物微粒的絮凝作用随絮凝剂浓度而变化，变化规律示于图7-8。图7-8表明，一般情况下，对应于出现强絮凝现象的絮凝剂浓度往往很小，大量添加高分子絮凝剂反而导致微粒分散。LaMer[72]提出，当絮凝剂

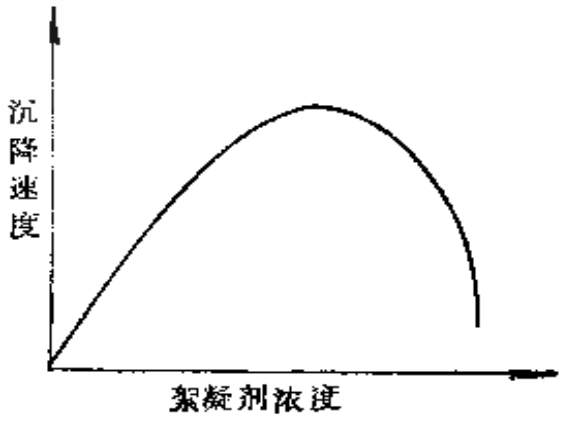


图 7-8 絮凝剂浓度对絮凝行为的影响

在颗粒表面吸附量达50%单分子层覆盖率时，絮凝最好。此时，外伸的高分子环和尾可以在其他粒子表面上未被高分子占用的位置吸附。

当覆盖率接近100%时，由于颗粒表面已无吸附空位，桥联作用无法实现，此时吸附层的接近反而引起空间压缩作用，使颗粒因位阻效应较大而分散（图7-9）。

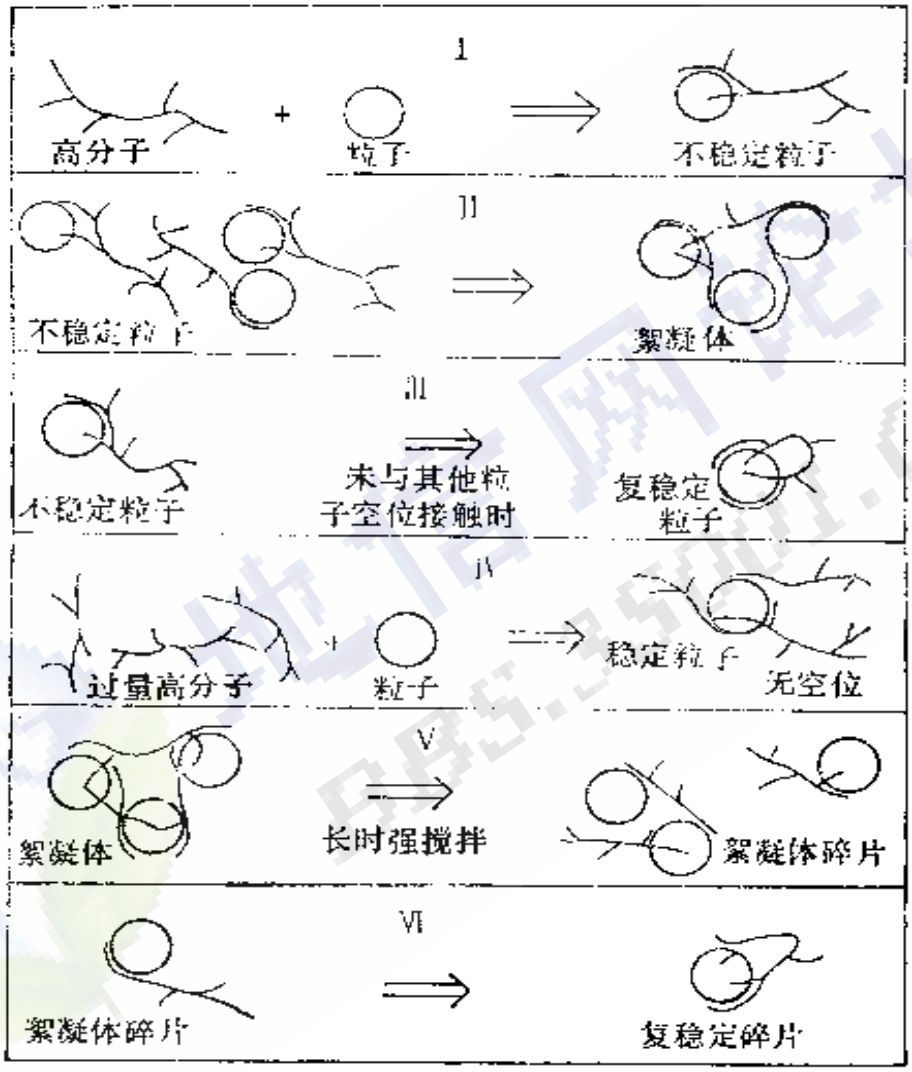


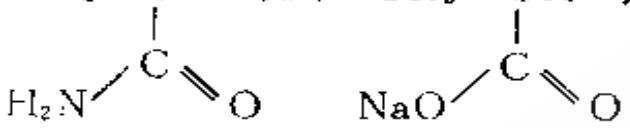
图 7-9　高分子絮凝机理图解[173]

I—初始吸附(高分子絮凝剂的最佳剂量下)；II—同向及多向絮凝；
III—高分子在同一颗粒上的二次吸附；IV—过量高分子的初始吸附；
V—絮凝体的破坏；VI—高分子在絮凝体碎片上的二次吸附

2）搅拌强度。由于高分子絮凝剂分子量极大，如聚丙烯酰胺分子量可达$10^6 \sim 10^7$，含有结构单元约14000或更多，大分子的

伸直长度可达几微米，故不能经受强烈搅拌的剪切作用，否则极易断链（降解作用），因此必须控制搅拌强度使流体介质不形成湍流。

（3）聚丙烯酰胺类型絮凝剂的水解度。聚丙烯酰胺的酰胺基水解后可生成羧基，所谓水解度是指聚丙烯酰胺中羧基的百分含量[$(-CH_2-CH-)_x(-CH_2-CH-)_y$]。



水解度对絮凝作用的影响示于图7-10。

水解度有两重影响：第一，水解度表示高分子链上存在羧基活性基团，这些羧基基团将取代相应数量的酰胺基团而参与粒子表

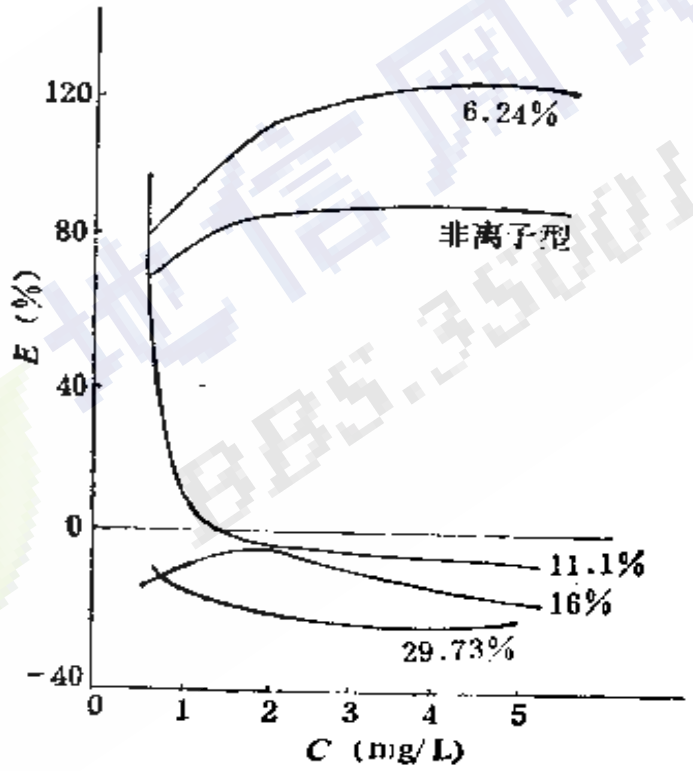


图 7-10　聚丙烯酰胺水解度对石英絮凝的影响（自测结果）*

E—絮凝效率，*C*—絮凝剂浓度

*注：絮凝效率 $E=\frac{g-g_0}{g_0}\times 100\%$

式中　g_0——最佳分散状态下沉物重，g；

g——加絮凝剂后沉物重，g。

面作用；第二，聚丙烯酰胺的酰胺基有较强的氢键缔合作用，可以与分子链上的其他酰胺基团形成分子内氢键，使大分子卷曲。增加一定羧基后，由于羧基解离后荷负电，靠电性排斥作用，可使分子伸展，充分发挥桥连作用。

（4）高分子絮凝分选的特点及主要影响因素。利用有机高分子聚合物（天然的或合成的）进行微粒矿物的选择性絮凝的报导，始见于本世纪六十年代，此后引起世界范围的广泛兴趣。有关这一领域的评述性文章很多[253,85,146]。

这里仅对高分子絮凝分选的特点及主要影响因素归纳如下：

1）在絮凝分选前至少应保证一种或几种矿物组分充分分散。

2）絮凝剂的加药方式及添加顺序有较大影响，需探索分批或一次性添加的影响，考虑絮凝剂的逐步稀释添加等问题。

3）一般絮凝剂用量较少（小于0.007kg/t），以保证药剂的覆盖率在50%左右。

4）矿浆浓度一般不大于10%，否则机械夹带严重。

5）应避免过强搅拌，以防止长链高分子的降解作用。

6）由于选择性絮凝对表面污染、离子组成较敏感，由实验室研究向工业过度难度较大。

7）高分子絮凝往往形成大而松散的絮凝体。

7.1.2.3 疏水絮凝

疏水絮凝，指主要基于分散颗粒润湿性变化（表面疏水化）而引起的絮凝现象。

Ребиндер[218] 早在1950年就指出矿粒在水中的疏水化可导致形成疏松的大絮团。Cecil[15]用表面覆盖了二氯二甲硅烷的玻璃微球在水中形成簇团的实验证明粒间疏水作用力的存在。近年来，利用矿物微粒形成选择性疏水絮团以分选矿泥的工艺有显著的发展[274]。

粒间疏水作用[275]。根据疏水作用理论[150,217]，非极性分子或疏水微粒在水中可引起水分子间氢键连接的间断并引起与其

毗邻的水分子结构的致密化和有序化，而导致系统自由能增大，故作为溶剂或介质的水分子有排斥疏水颗粒或非极性分子的趋向。从宏观角度看，因吸附了表面活性剂而疏水化的矿粒在水中受水分子的排斥而互相靠拢并形成絮团，乃是一个减少固液界面积，降低系统自由能的自发过程。

至于疏水絮凝的微观机理，大致可表述如下：表面活性剂在矿物表面定向吸附，极性基与矿物表面作用，非极性基（碳氢链）向外伸出，矿粒原来的亲水表面部分地或全部地被外伸的碳氢链包围，表面被疏水化。此时矿物表面的水化膜结构发生本质的变化，大量水分子簇团闭合，形成所谓“类冰状笼架结构”[101]，如图1-8（a）所示，与此同时界面水对疏水矿粒产生强排斥作用。当矿粒靠机械搅拌所赋予的动能互相接近到一定距离（例如10nm左右）时，此种疏水作用开始生效，产生粒间引力；当矿粒接近到双方外伸的碳氢链开始接触时，碳氢链之间的交叉缔合疏水作用开始发挥作用，释放出更多的能量以减少势垒，促使疏水絮团的猛烈形成；当颗粒间距减小到表面活性剂分子（或离子）长度时，矿粒的进一步靠拢将引起吸附分子的变形，位阻效应排除此种可能性。这就是疏水絮团比电解质凝聚体松散，沉降体积较大，常呈絮状体的原因。图7-11是疏水絮凝微观机理的示意图。

由此可见，对于在水中的疏水颗粒，疏水作用能U_{H}是极为重要的粒间作用能，它主要包含两部分：U_{H}^{I}是疏水粒子受水化膜中的“闭合”水分子排斥而产生的一种长程作用势能，但目前尚难以进行精确的定量计算；U_{H}^{II}是外伸碳氢链开始接触时产生的疏水缔合能。设碳氢链长度为L，其作用范围限于$L\sim 2L$区间。

据此，疏水矿粒的总作用势能U_T应由双电层的静电排斥势能U_R、分子吸引势能U_A及疏水作用能U_H迭加构成：

$$U_T=U_R+U_A+U_H=U_R+U_A+U_H^{\mathrm{I}}+U_H^{\mathrm{II}} \qquad (7\text{-}15)$$

图7-12表示石英的动电位—pH、聚团特性（以悬浮液的透光率表示）—pH以及可浮性—pH的关系。很清楚，石英的凝聚

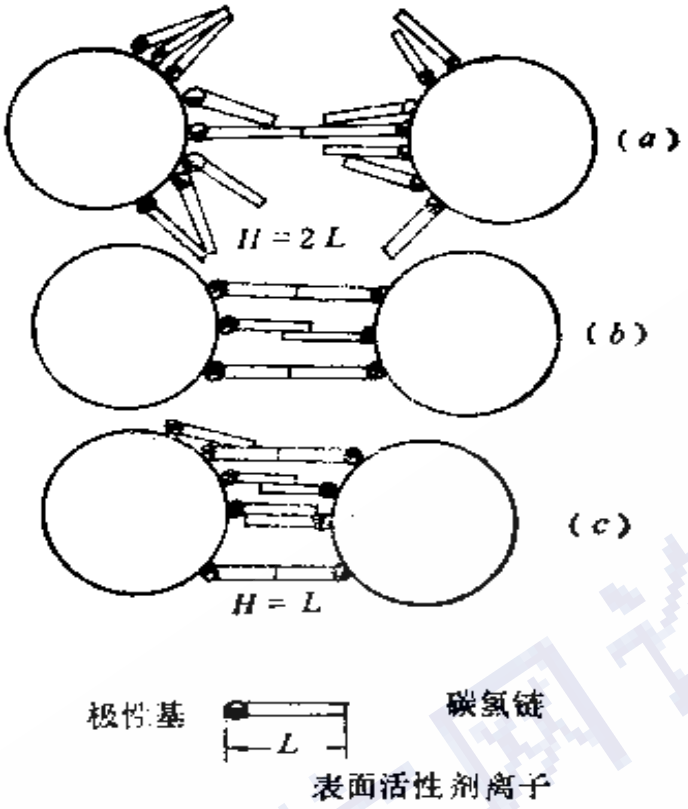


图 7-11 粒间疏水缔合作用示意图

(a) $H=2L$; (b) $L<H<2L$; (c) $H=L$

曲线（图7-12b曲线1）与动电位曲线（图7-12a曲线1）相关。当动电位接近零值时，出现强凝聚态。然而，当添加脂肪胺后，石英的强聚团行为不再与其动电位同步变化（对比图7-12a曲线1与b中曲线2），而与其可浮性或疏水性密切相关（对比图7-12b曲线2与c的可浮性曲线）：疏水性大，絮凝必强。对U_{H1}^{L}及U_{H1}^{n}的计算表明，$U_{H1}^{L}+U_{H1}^{n}$约比U_{e1}或U_A大一个数量级，这就是疏水絮凝不再与矿物表面电位相关的原因[275]。

我们对一系列矿物（如石英、金红石、赤铁矿、菱锰矿、锡石等）的研究均发现有这一明显的规律性。因此，在浮选体系中，必须对矿粒的疏水絮凝现象给予足够的重视。

7.1.3 磁聚团

在外磁场中，铁磁性和顺磁性矿粒被磁化，成为带有N-S磁极的小磁体。当矿粒在悬浮液中互相接近时，受磁作用力的影

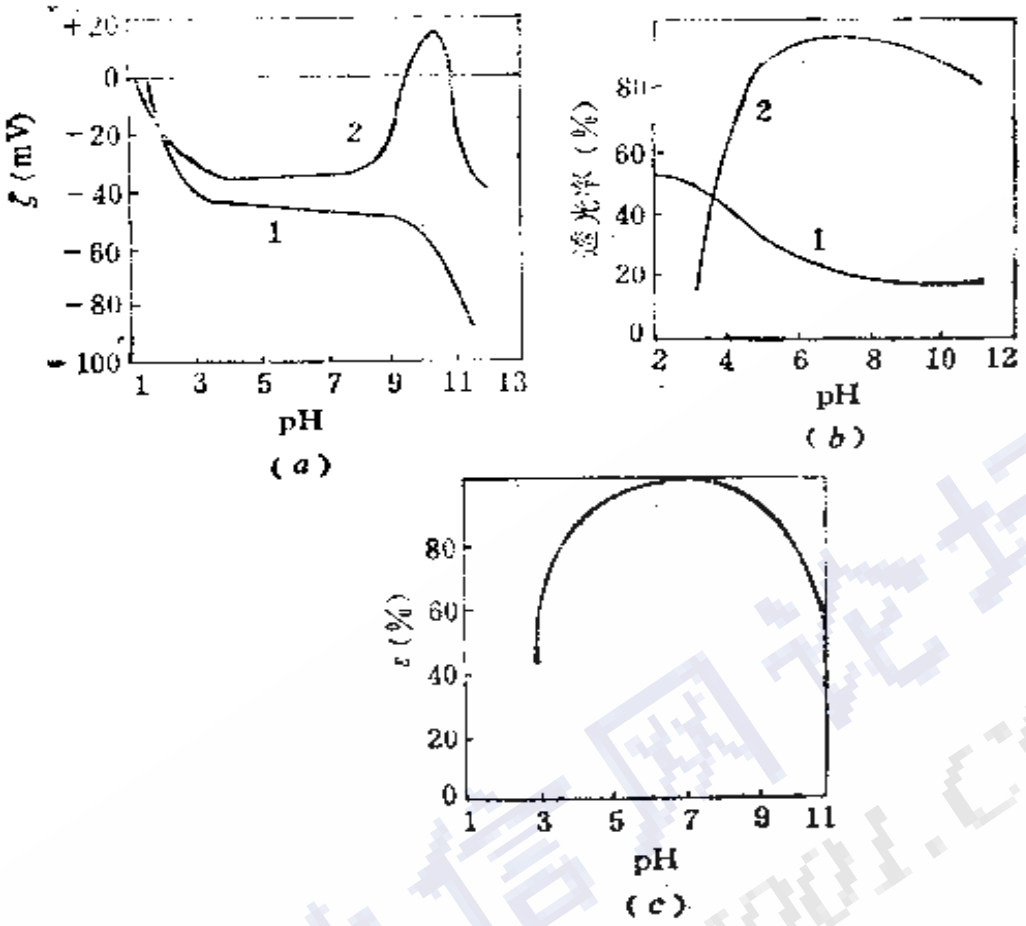


图 7-12 石英的动电位（a）悬浮液的聚团行为（b）及可浮性（c）与介质pH的关系[275]

(a) 1—不加十二胺；2—十二胺5.4×10^{-5}mol/L；

(b) 1—不加十二胺；2—十二胺3.86×10^{-4}mol/L；

(c) 十二胺4.54×10^{-4}mol/L

响，小磁体的异极相吸形成链状的磁聚团。

磁性矿粒间的总作用势能U_T可表述为：

$$U_T=U_{el}+U_A+U_M \tag{7-16}$$

式中 U_M为磁作用势能。

关于磁性颗粒的U_M的计算公式，可查阅文献[148]。

图7-13是菱锰矿微粒在不同外磁场强度下的磁聚团行为。图中用悬浮液的沉降重量W表示磁聚团的强弱。可见，在低场强作用下，W值的增长速度平缓，当达到某一额定场强（图中，$B=0.54$T）时，W值开始以较大的斜率呈直线增加。这个额定场强

就是弱磁性矿粒开始形成二聚体磁絮团的外磁场强度，又称临界场强。根据我们对聚团的观察，超过该场强时，磁聚团明显地长大、聚团程度加剧，且形成的磁聚团更为牢固。

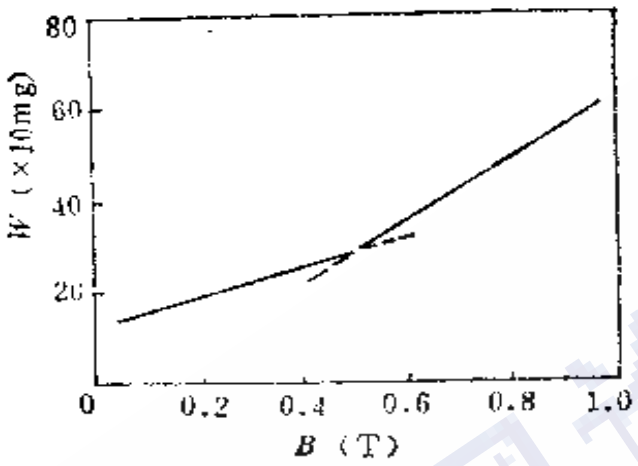


图 7-13　微粒菱锰矿在外磁场中的磁絮团行为

7.1.4　选择性絮凝的发展

如前所述，本世纪初便有人试图用选择性凝聚进行矿物的分选，但未能推广。

1962年美国矿业局开始研究密执安的马魁特地区的铁燧岩，用天然高分子—淀粉选择性絮凝微细粒铁矿物——针铁矿，1964年 Frommer 在 Mining Enging 上发表了实验室的研究成果[43]，引起人们的广泛注意。此后英、美、苏、意等许多国家均开始高分子选择性絮凝的研究。1974年秋在Tilden建成处理量为1000万吨的以选择性絮凝为主要特点的选矿厂[290]。

1975年WarrenL.J.[165]研究白钨矿微粒的疏水絮凝行为时，提出了剪切絮凝（Shear Flocculation）的主张。

1979年瑞典的Yxsj berg白钨矿浮选厂公布了自1977年以来的浮选指标：原矿品位0.3%WO_3，精矿品位68～75%WO_3，回收率约80%WO_3[51]。人们把获得如此优良的选矿指标归因为“疏水缔合”（Hydrophobic Association）或剪切絮凝。

与此同时，1977年Rubio J.，Kitcheher J.A.[121]提出了加

敏剂加高分子絮凝剂联合作用方案以分选孔雀石。首先加黄药使孔雀石表面疏水化，再加聚氧化乙烯（$-CH_2-CH_2-O)_n$进行选择性絮凝。

这意味着作为利用矿物表面物理化学性质以进行分选的两种工艺——浮选、絮凝，越来越互相渗透，互相补充，互相结合，而有可能发展出各种新的工艺分枝来。

7.2 矿粒在水中的分散

矿粒在水中聚团的反过程是分散，随着矿粒的接近，如果相互排斥作用越来越大，则导致矿粒悬浮液处于稳定分散状态。保证矿粒稳定分散，防止矿粒互凝的途径有三。

（1）调节矿物表面电性，使矿物颗粒的动电位同号并大大提高其绝对值，使静电排斥能U_r克服并超过其他的吸引势能，而成为矿粒体系的主导因素。

（2）通过添加亲水性无机或有机聚合物，强化矿物表面的亲水性，使矿物表面覆盖亲水吸附层，借溶剂化膜及吸附层的位阻效应以对抗颗粒的互相靠拢。

（3）通过物理或机械作用破坏聚团，迫使矿粒分散。最有效的物理或机械分散的手段是超声波作用。

浮选过程中往往通过添加定位离子（例如，对氧化矿及硅酸盐矿物添加碱性调正剂NaOH、Na_2CO_3等等提高pH值以增大矿物的负电位）或离子型无机或有机聚合物（如水玻璃、聚偏磷酸钠等）分别或二者结合以实现矿浆的分散[278]。

图7-14表示水玻璃，聚偏磷酸钠、单宁及木质素磺酸钙对SiO_2—$MgCO_3$、SiO_2—Fe_2O_3和SiO_2—TiO_2三种矿物组合的分散效果。

由图可见，四种药剂均有明显的抗互凝作用。用量足够时，可使矿物微粒悬浮液达到稳定分散，且矿浆的pH值越高，分散的效果越好。

这些药剂对矿物动电位影响的测定结果表明[273]，聚偏磷酸

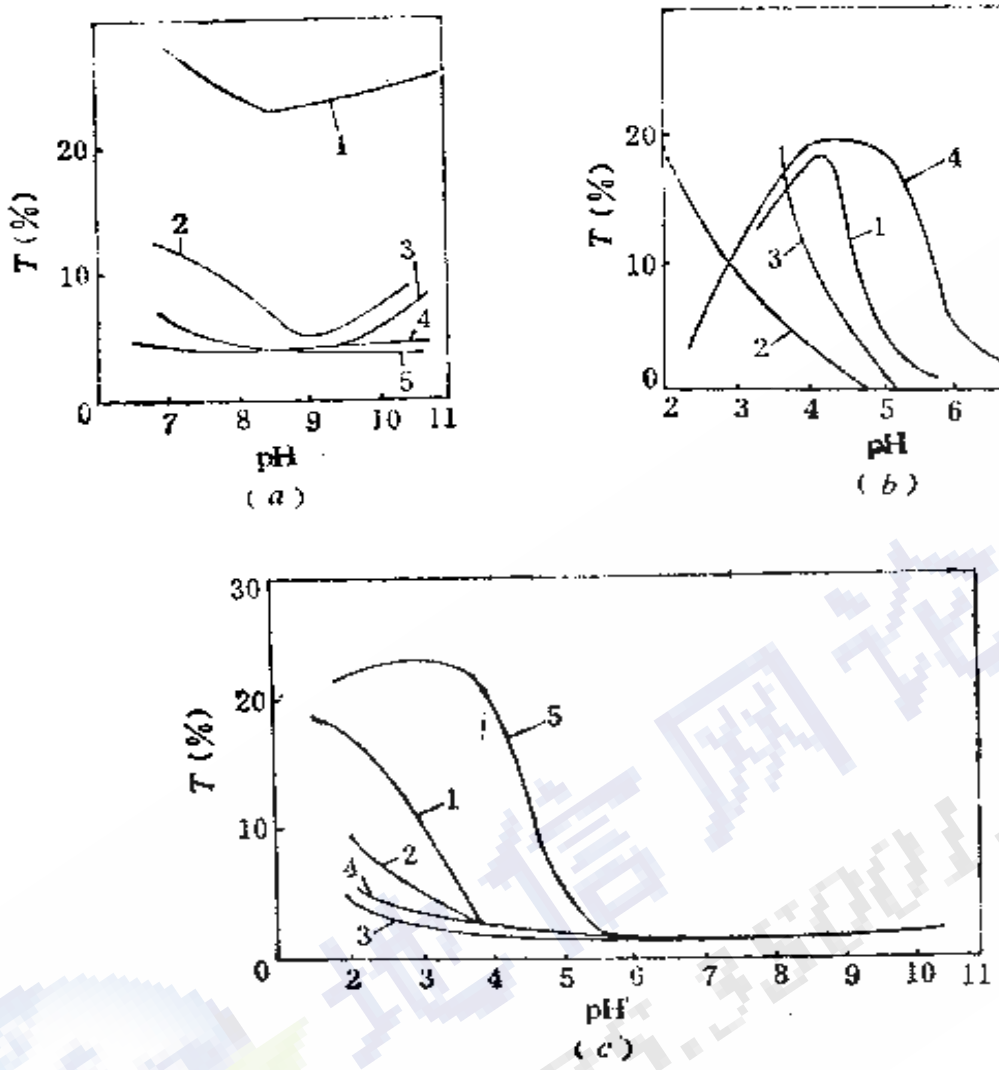


图 7-14　几种分散剂的分散效果[273] T(%)—在一定高度处及一定时间后悬浮液的透光率

(a) SiO_2—$MgCO_3$：1—无分散剂；2—水玻璃；3—木质素磺酸钙；4—六偏磷酸钠；5—单宁

(b) SiO_2—Fe_2O_3：1—水玻璃；2—单宁；3—木质素磺酸钙；4—无分散剂

(c) SiO_2—TiO_2：1—水玻璃；2—单宁；3—木质素磺酸钙；4—六偏磷酸钠；5—无分散剂

钠及水玻璃均显著影响矿物的动电位，大大提高其负值。可见，静电因素在此起重要作用。

单宁的作用却不尽相同。尽管单宁的分散作用很明显，却几乎不影响石英的动电位。

Rinelli G.等[119]曾研究过单宁的分散作用。单宁是一种有机

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，此外也有羧基及磺酸基。单宁以一部分活性基与矿粒表面作用，高分子上的其他极性基则伸向介质，与水分子作用，增大矿物表面水化膜的强度，阻止粒子互相接近。此处溶剂化膜的作用及位阻效应成为分散作用的决定性因素。

即使对水玻璃、聚偏磷酸钠等离子型无机分散剂的分散作用而言，溶剂化膜因素及位阻效应亦不容忽视。在一定条件下，水玻璃可生成荷负电及电中性的胶体组分〔如$(mSiO_3\cdot nSiO_2)^{m-}$，$(Na_2O\cdot rSiO_2)_y$〕，而聚偏磷酸钠在水中实际上是一种带负电的链长为20～100个PO_3^-单位的螺旋式长链聚合物，它们在矿物表面的吸附一方面提高矿物动电位的负值，另一方面聚合物或胶体的吸附膜显著增大水化膜强度，产生位阻效应。

超声波的分散作用主要源于它对介质的“空化”作用以及周期性的拉伸和压缩。这些作用破坏颗粒的聚团，甚至可以使吸附在矿粒表面的高分子絮凝剂断链（降解作用）而失掉桥联作用。

超声既对矿粒有分散作用，有时也有凝聚作用，主要由超声频率及矿粒粒度之间的关系决定。图7-15中对四种矿粒的超声分

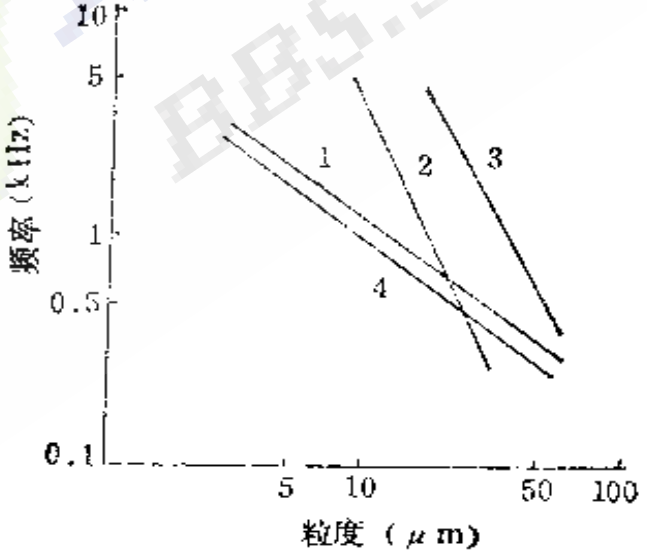


图 7-15　矿粒的超声凝聚线[267]

1—方铅矿；2—黄铜矿；3—磁黄铜矿；4—石英

散、凝聚线表示，在图中直线附近可发生超声凝聚现象，离开直线处则发生超声分散作用。

必须指出，微细矿粒分选时保证其预先分散有重要意义。既然矿物颗粒在矿浆中普遍发生互凝，那么对抗互凝，使矿浆处于最佳分散状态，才能为人们创造分选条件，为实现分选工艺提供必要的基础。

8. 疏水矿粒与气泡的作用

润湿性的差异是矿物浮选分离的前提和基础，而分离过程的实现则靠疏水矿粒在气—水或油—水界面的有效富集。浮选矿浆中产生大量气泡以提供充分的气—水界面。因此研究矿粒与气泡的作用及疏水矿粒在空气—水界面的富集及运载过程统称之为浮选动力学，是泡沫浮选的另一个重大课题。

泡沫浮选动力学大体上可以分为互相衔接的四个过程：

（1）在湍流运动的矿浆中，矿粒与气泡以一定的速度互相接触；

（2）疏水矿粒在气泡上的粘着，形成矿化气泡；

（3）矿化气泡的浮升并进入泡沫层；

（4）精矿泡沫层的排出。

研究浮选动力学，必须逐个分析它的各个分过程，全面研究分过程的各种影响因素及其微观进程。

8.1 矿浆中的气泡分散体

矿浆中的气泡分散体，是疏水矿粒的运载工具。为了给疏水矿粒提供充分而又方便的气液界面，对气泡分散体的数量、大小及分散状态等均有一定要求。

机械搅拌式浮选机中常见的气泡分散体的粒度分布见图8-1及图8-2[147，178]。由图可见，在正常的起泡剂用量下，矿浆中大多数气泡尺寸小于1.0mm，约占气液界面总面积的80%的气泡直径在0.5～1.0mm范围内。不加起泡剂的情况则显著不同，在气泡的粒度分布曲线上出现两个极大值，即直径为0.4mm的小气泡及直径为2.4～2.6mm的大气泡，气泡在浮升过程有明显的兼并现象发生[178]。

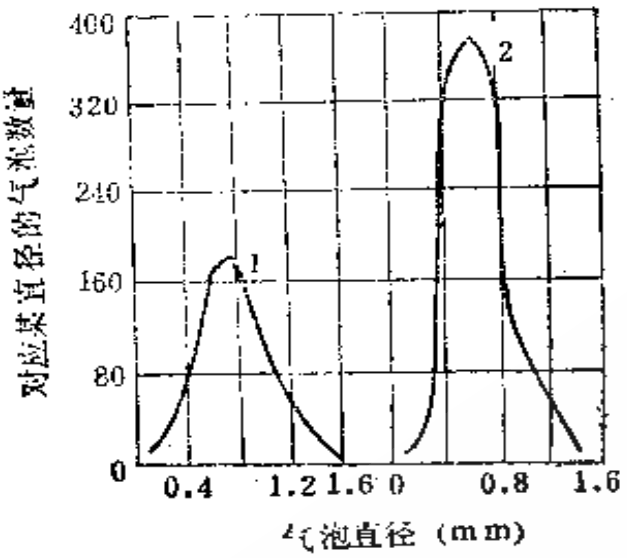


图 8-1　机械搅拌式浮选机中之气泡粒度分布（1、2为在两种不同型号的浮选机内测得的数据）

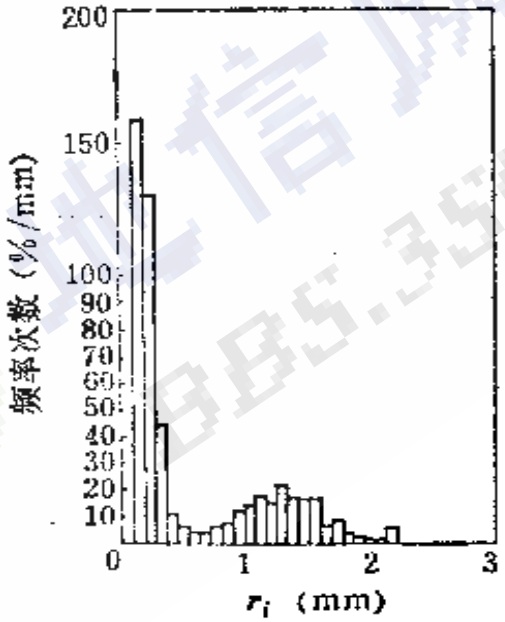


图 8-2　在纯水中的气泡大小分布曲线

r_i —气泡当量半径

对于充气型浮选机，不加起泡剂及适量添加起泡剂时的实测结果见图8-3[73]。由于充气方式的不同，所产生的气泡分散体的尺寸也不尽相同。例如，有测定数据表明，气泡粒度的上限可达2.5～4.0mm[215]。

单个气泡在水中的运动速度与气泡的直径大小直接有关。直径$d_b \leqslant 0.16$mm的气泡，其速度u_b为$0.4d_b^2 \sim 0.5d_b^2$；$d_b \geqslant 1$mm时，$u_b = K\sqrt{d_b}$；式中K为常数（当$d_b = 1$mm～2.5mm时，$K = 0.127$；$d_b = 3 \sim 8$mm时，$K = 0.21 \sim 0.22$）[291]。尽管上述理论计算与实测结果有较大差异，但在气泡直径小于2mm的范围内（图8-4[212]），浮升速度随气泡增大而提高，却是一个普遍规律。大于2.0mm的气泡，由于有明显的形变，呈压扁的椭圆形，气泡开始振动，其运动速度几乎不随气泡粒度而变，甚至略有减少。

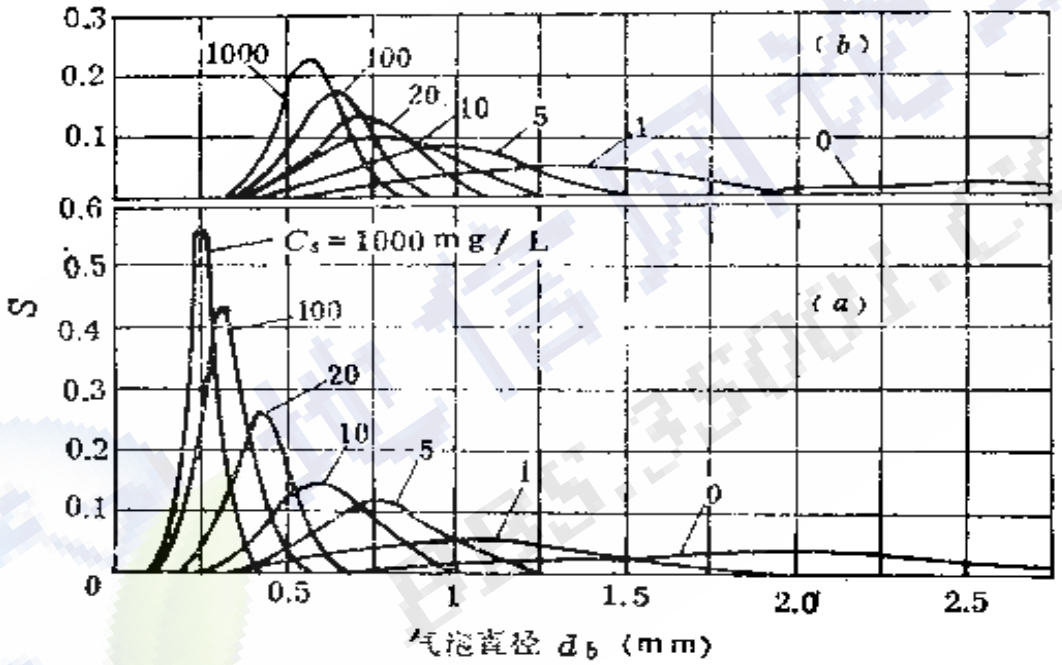


图 8-3　充气式浮选机气泡组分S与起泡剂浓度C_s的关系

（a）直接在充气板之上（1＋1cm）处观察；（b）在充气板上方高20＋1cm处观察

浮选矿浆中气泡群的运动速度，除了受气泡大小的影响外，起泡剂浓度及充气程度亦有显著作用（图8-4）。起泡剂的作用主要表现在：（1）显著减小气泡直径；（2）起泡剂分子在气液界面的吸附膜具有一定的韧性和弹性，以此影响气泡的运动及兼并过程。充气程度的影响具有双重性：一方面，随着充气量的增大，气泡尺寸可能有所增大，使运动速度提高；另一方面，由于矿浆的气体

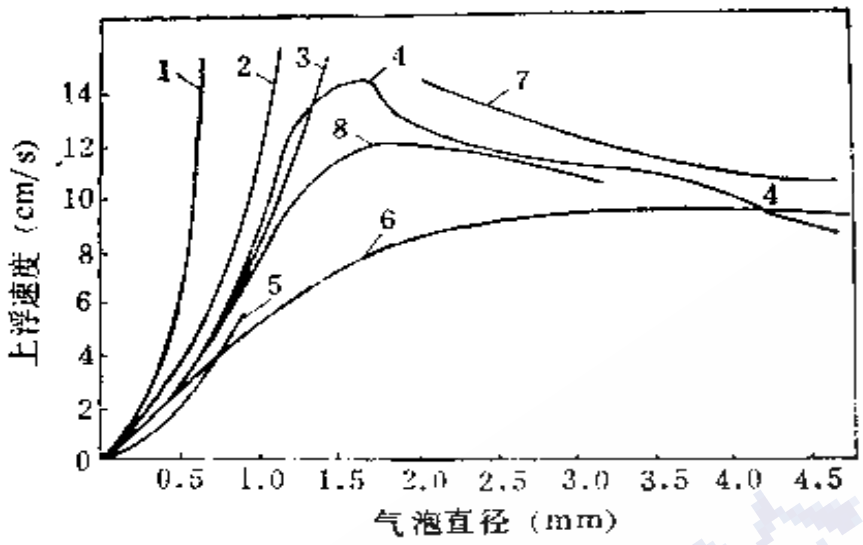


图 8-1 不同粒度气泡上升速度

1—斯托克公式计算；2—Левин 公式；3—Городецкая 实验（水中）；4—Чертилин 实验（水中）；5—Матов 公式及实验；6—Бедрань实验（松油＋水）；7—Козлов实验（水中）；8—Норикова实验

含量增加，使气泡群形成“干涉浮升”，反而使运动速度减慢。其综合结果是，随充气量增加，气泡群的浮升速度略有减少。

矿浆中气泡分散体的形态曾用快速摄影法(3000帧/s)进行观察[83]。在纯水中，大于0.5～0.7mm的浮升气泡开始变形，气泡由圆球形变为扁球体，顶部较底部的曲率为大，在受冲击时剧烈变形并产生振动。添加起泡剂后，所有小于2.5mm的气泡均呈圆球形，即使受冲击引起变形，也可在几毫秒内重新复原。

8.2 矿粒与气泡的接触

8.2.1 矿粒与气泡的接触方式

当气泡与分散介质—水无相对运动时(静止状态，例如气泡被固定)，在气泡上方的半径为$R_b + R_p$(R_b气泡半径，R_p矿粒半径)的水柱中的矿粒均可借重力沉降与气泡接触。

当气泡与水有相对运动时，水掠过气泡时流线弯曲，位于水

中的矿粒受介质的粘滞力的作用，运动轨迹亦偏离气泡。此时，仅半径为 b 的流束管中的矿粒可能与气泡接触，$b<R_b+R_p$。b 的大小取决于矿粒受介质粘滞力作用及矿粒本身的惯性力的相对关系。粘滞力使矿粒沿流线弯曲；惯性力使矿粒偏离流线，如图8-5所示。

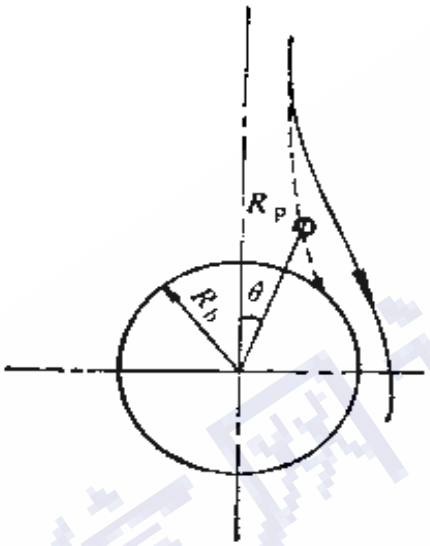


图 8-5　矿粒运动轨迹

设一半径为 R_b 的气泡以速度 v_b 垂直上升。矿粒(半径为 R_p)在气泡附近的运动轨迹遵循下列无因次运动方程式[38]：

$$K\left(\frac{dv_p^*}{dt^*}\right)=-(v_p^*-v_l^*-v_{pt}^*) \tag{8-1}$$

$$v_p^*=v_p/v_b \qquad v_l^*=v_l/v_b \qquad v_{pt}^*=v_{pt}/v_b$$

$$t^*=\frac{v_b t}{R_b} \qquad K=\frac{2\rho_p v_b R_p^2}{9\mu R_b}$$

式中　v_p——矿粒相对于气泡的瞬时速度，cm/s；

v_l——水相对于气泡的瞬时速度，cm/s；

v_{pt}——矿粒的沉降末速，cm/s；

ρ_p、ρ_l——矿粒及水的密度，g/cm^{-3}；

μ——水的粘度；

t ——时间，s；

K ——Stokes准数；

R_b、R_p的单位均为cm。

Stokes准数K是一个重要的无因次准数，它表征作用于矿粒的惯性力与粘滞力之比，是鉴别矿粒与气泡接触方式的重要判据。变换式（8-1）后得

$$K=\frac{2\rho_p R_p^2 v_b}{9\mu R_b}=\frac{1}{9}\left(\frac{\rho_p}{\rho_l}\right)\left(\frac{R_p}{R_b}\right)Re \qquad (8\text{-}2)$$

式中 $Re=\frac{2\rho_l v_b R_b}{\mu}$ ——气泡的雷诺数。

由式8-2可见，K值不仅与矿粒粒度、气泡粒度有关，也与气泡的雷诺准数有关。理论上，当$K>1.0$时，惯性力起主导作用，矿粒偏离流线运动，可实现惯性碰撞；当$K<1.0$时，表示惯性力已变为次要，矿粒的运动主要受介质的粘滞阻力所制约，趋向于沿流线运动，与气泡的接触以滑动接触为主。据Пенин Л.И.计算[203]，矿粒主要靠惯性力与气泡进行碰撞接触的临界值K_{cr}比0.1更小，$K_{cr}=\frac{1}{24}$。将此值代入式8-2中，可以计算矿粒的惯性碰撞临界半径R_p^*[190，227]：

$$R_p^*=\frac{9}{\sqrt{48}}\sqrt{\frac{\nu\mu}{\rho_p g R_b}}\approx 4\times 10^{-4}R_b^{-\frac{1}{2}} \qquad (8\text{-}3)$$

推导中气泡速度v_b用下式表示：

$$v_b=\frac{gR_b^2}{9\nu}$$

式中 ν ——介质运动粘度，水的ν为10^{-} cm /s。

经实验验证[227，188]，方铅矿的R_p^*为10μm或更小；黑钨矿的R_p^*为5～10μm。与计算值基本相符。矿粒半径小于10μm的矿粒与气泡已难于实现惯性碰撞。当然可以进行滑动接触或者经预先

絮凝形成较大聚团后，再实现惯性碰撞。

8.2.2 矿粒与气泡的接触效率

接触效率E_c是指跟气泡实际接触的矿粒数与在气泡运动轨迹（半径为R_b+R_p的流束管）内并位于气泡的前进方向上的矿粒总数之比。一般可用两个流束管的截面积比表示：

$$E_c=\frac{b_c^2}{(R_b+R_p)^2} \tag{8-4}$$

式中 b_c——流束管半径，位于该流束管中的矿粒均能与气泡接触，cm。

显然，矿粒向气泡运动的惯性力愈大，其接触效率E_c愈大，b_c直至趋近于1，b_c值向R_b+R_p靠拢；反之，若惯性因素过小，矿粒与气泡只能通过滑动接触，此时的b_c趋近于R_p。

8.2.2.1 惯性接触[189, 190, 227]

对矿粒和气泡的惯性碰撞进行的快速摄影观察发现，当矿粒与气泡以一定的动能碰撞时，气泡壁象被压弹簧，在碰撞处沿径向振动数次后恢复原状。气泡壁振动幅度或气泡变形程度以及复原速度，与矿粒尺寸及质量大小、起泡剂用量、气泡大小等有关。如在接触时间内水化膜不破裂，矿粒即被气泡壁弹回抛出，两者脱离接触。用500～2500帧/s的快速摄影观察0.3～0.4mm的矿粒与气泡的碰撞，测得接触时间约为0.5～2ms[168]；用3000帧/s的快速摄影观察0.5～0.8mm的矿粒与2mm左右的气泡的接触，测得接触时间在5～15ms的范围内[83]。惯性碰撞接触时间的理论计算值与前一观察值在同一数量级内。由此可见，矿粒与气泡的惯性碰撞时间极短，气泡与矿粒的粘着必须发生在这一短暂的瞬间。

惯性接触效率E_c可用下列近似公式计算：

$$E_c=\frac{K}{(K+0.5)} \tag{8-5}$$

上式适用于$K>\frac{1}{12}$，$Re\gg1$的情况。

表 8-1　E_c 的理论计算值

Re \ K	0.35	0.5	0.65	0.8	1	1.5	2	3.5	5	10	20
0	—	—	—	—	—	0.08	0.16	0.35	0.46	0.64	0.76
25	—	—	—	—	0.12	0.24	0.33	0.51	0.62	0.75	0.81
20	—	0.09	0.14	0.2	0.26	0.41	0.49	0.64	0.72	0.82	0.87
∞	0.14	0.24	0.32	0.39	0.46	0.58	0.65	0.77	0.84	0.91	0.96

$$E_c=\left[\frac{1+3\ln 2K}{4(K-1.214)}\right]^{-2} \tag{8-6}$$

上式适用于$K>1.214$，$Re\ll 1$的情况。

表8-1列举出对应于不同的K、Re值的E_c计算值。

上述公式在一定的K及Re范围内已被实验证实。

8.2.2.2 非惯性接触

非惯性接触（粘性接触），是指矿粒主要受介质粘滞力作用而与气泡之间的滑动接触。由于矿粒沿流线运动，仅半径为R_p的流束管中的矿粒才能与气泡接触（图8-6）。

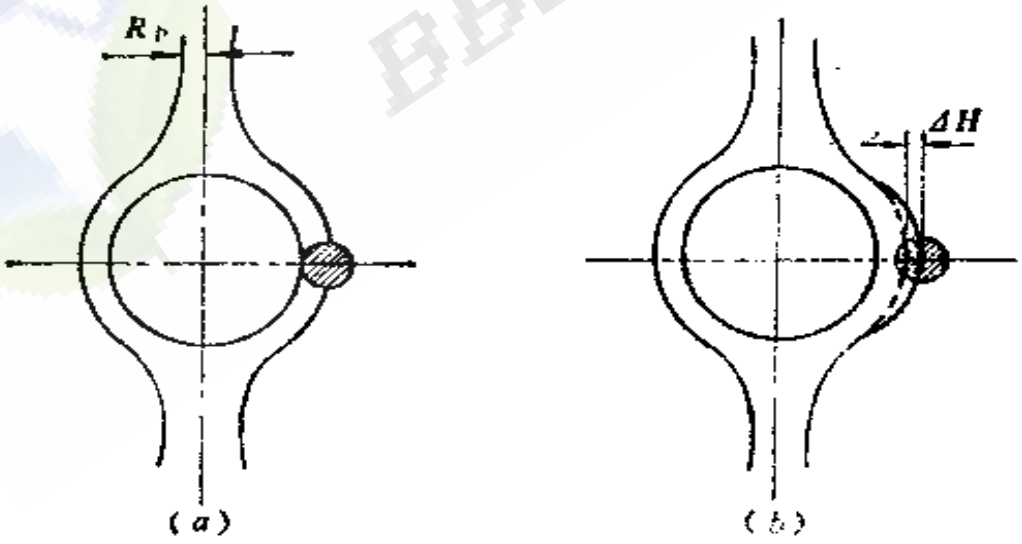


图 8-6　细矿粒的运动轨迹

(a) 按流线运动；(b) 受近流体动力学作用而使轨迹偏离

实际上，对于微细粒同气泡的接触，还必须同时考虑两个附加因素：近流体动力学作用及表面力作用。

近流体动力学作用，是两物体无限接近时为排开间隙水而受到的流体抵抗力。受近流体动力学作用，矿粒在气泡赤道附近的运动轨迹将向外偏移ΔH，接触概率将进一步减小。

表面力主要指分子作用力（范德华吸力）及因双电层交叠而产生的静电作用力。后面我们还将讨论第三种表面力——疏水作用力。当矿粒与气泡接近到表面力发生作用时，矿粒的运动轨迹将根据表面力的性质而产生相应的偏移。

近流体动力学力的作用距离与矿粒（细粒）半径相当；表面力的作用则一般不超过数十纳米，两者约相差一个数量级。

粘性接触效率极低，一般不大于0.2%，但是在下述条件下接触效率可获得明显提高。

当气泡的Re值大于20时，被气泡分开的水流开始在其尾部脱离出去形成旋涡，矿粒有可能被回流旋涡卷吸与气泡尾部发生接触。此种接触被称为湍流扩散接触。实验证明，对于半径为1mm气泡，能够实现此种接触的矿粒粒度不大于3μm。例如，用石蜡球（$R=2$mm）代替气泡，测定半径为0.25μm的颗粒在湍流场中的接触效率E_c为1～2%。

当矿粒达到胶粒粒度（$R_p<1\mu$m)时，矿粒明显地表现出布朗运动特性，矿粒运动轨迹可脱离流线与气泡实现分子扩散接触。接触效率E_c可用下式表示：

$$E_c \propto \frac{1}{R_b^2 R_p^{2/3}} \tag{8-7}$$

此时随着矿粒粒度的减小，E_c反而有所提高。

以粘性接触为主的微细矿粒，质量小，运动速度慢，因此，沿气泡壁滑动至被液流夹带而去的时间（滑动时间）较长。根据理论推算，R_p为5μm的矿粒和气泡（R_b为1mm左右）的滑动接触时间可达140ms[180]。

综上所述，可见矿粒与气泡的接触方式及接触效率与矿粒粒

度有密切的关系。接触效率在R_p为1～10μm之间有极小值。此种关系示于图8-7。

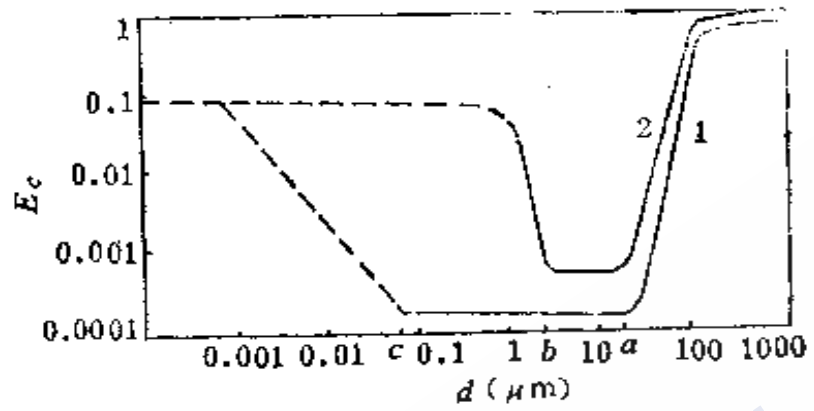


图 8-7 接触效率E_c与矿粒粒度d的关系
1—$R_e<1$；2—$R_e>1$；a～c—矿粒的边界粒度

8.3 矿粒在气泡上的粘着

矿粒与气泡的接触并不一定导致粘着。亲水性矿粒与气泡进行惯性碰撞时，尽管可以使气泡变形，但是最终被反弹出去。实现粘着的必要条件是，介于矿粒与气泡间的水化膜破裂，形成足够长的三相接触周边，矿粒与气泡间出现固—气界面。三相接触周边要足够长，这一点对于惯性碰撞的矿粒（$R_p>R_p^*$）尤为重要，否则即使发生粘着，因矿粒质量较大，亦可能因惯性力过大而从气泡上脱落。

对于微细矿粒的粘性接触，粘着的实现可能有两种情况：一种是水化膜破裂，形成三相接触周边；而另一种粘着并不一定伴随着水化膜的破裂，只需矿粒与气泡间的距离达到两者表面作用势能的能谷时，矿粒与气泡也可以互相“粘着”。只不过实现后者要有两个条件：一是矿粒与气泡要接近到表面力开始发生作用的距离；二是两者的作用势能为负值，且势能曲线上有极小值。

往后将要讨论，水化膜破裂、产生固—气界面是保证矿粒浮选选择性的必要条件；而处于能谷状态的“粘着”是缺乏选择性的，这正是浮选中矿泥无选择性上浮的原因之一。

8.3.1 粘着热力学

矿粒与气泡的粘着热力学一般用下式表示：

$$\Delta G = \gamma_{sg} - (\gamma_{sl} + \gamma_{gl})$$

式中符号意义见第一章。

将Youngs公式(式1-13)代入，得

$$\Delta G = (\cos\theta - 1)\gamma_{gl} \tag{8-8}$$

显然，只要矿物的接触角 θ 大于0，从热力学角度看，粘着总是可以自发进行的。第1章中业已指出，θ 角介于0～90°表示不完全润湿，意味着有疏水性因素的存在，所以粘着的自发进行是易于理解的。

8.3.2 水化膜的破裂

当矿粒与气泡的接触间距小于100nm时，表面力开始发生作用。水化膜的破裂与否，取决于各种表面力的相互关系。

8.3.2.1 膜裂压及其三组分

Дерягин B.V.等在分析矿粒与气泡作用的各种表面力的基础上提出膜裂压(Disjoining pressure)的概念，它是指当矿粒与气泡接触时，分隔两者的水化膜变薄直至破裂所需要的一种附加能量。膜裂压 π 可以定义为水化膜中水分子与普通的容积水分子化学位的差异，用下式表示[227]：

$$\pi = -\frac{RT}{V}\ln\frac{P_h}{P_s} \tag{8-9}$$

式中 P_h，P_s——分别为与水化膜及与液相水的水平面平衡的水的饱和蒸气压，Pa；

V——水的克分子容积（18L/mol）。

膜裂压 π 主要由静电组分 $\pi_e(h)$、分子组分 $\pi_M(h)$ 及结构组分 $\pi_s(h)$ 构成

$$\pi = \pi_e(h) + \pi_M(h) + \pi_s(h) \tag{8-10}$$

实际上，式中三组分分别相当于长程作用的静电排斥势能、分子作用势能及界面水结构变化势能（如果存在大分子吸附层，当然也包括位阻效应在内）。矿粒与气泡粘着与否，取决于三者

的对应关系。下面分别讨论之。

（1）静电组分$\pi_e(h)$。气泡在水中荷负电，大多数矿粒在水中（自然pH）也荷负电，因此静电组分常为正值，表现为排斥作用。添加阴离子捕收剂将使矿粒及气泡的负电位进一步增大，$\pi_e(h)$仍为正值。图8-8表示不同pH值时石英及气泡的动电位测定值，便是上述论断的证明。

添加阳离子捕收剂可以使石英及气泡变号（由荷负电变为荷正电），但二者变号所对应的捕收剂浓度有所不同，仅仅在这一小的浓度区间石英与气泡的电荷相反，有可能发生静电组分变负的情况。

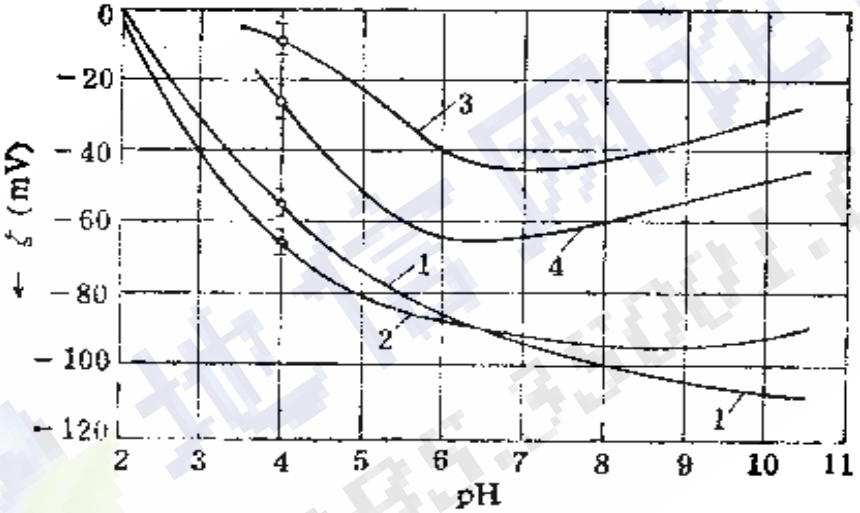


图 8-8　水溶液中气泡和石英的ζ电位[132]

1—10^{-3}mol/L NaDDS，不加KCl
2—10^{-4}mol/L KCl，不加NaDDS　} 石英；

3—纯水
4—10^{-4}mol/L NaDDS，不加KCl　} 气泡；

NaDDS——十二烷基磺酸钠

多价金属阳离子（如Al^{3+}等）可使石英变号而荷正电，但不影响气泡荷负电状况。因此，添加一定浓度的多价金属阳离子可使静电组分由正变负，产生矿粒与气泡的静电吸引现象。

总之，在一般浮选条件下，静电组分往往表现为正值，从而对矿粒与气泡的粘着起阻碍作用。

（2）分子组分$\pi_M(h)$。分析Hamaker常数A可知，矿粒与气

泡在水中的分子作用能并不总是表现为吸引势能。矿粒(1)与空气泡(2)在介质水(3)中的Hamaker常数A_{132}为

$$A_{132}=A_{12}+A_{23}-A_{13}-A_{23} \tag{8-11}$$

对上式应用几何平均法则：$A_{ij}=\sqrt{A_{ii}\times A_{jj}}$，得

$$A_{132}=(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}})(\sqrt{A}-\sqrt{A_{33}}) \tag{8-12}$$

由于气泡的分子密度很小，可以近似地认为气泡的分子作用为零而忽略不计，即A_{12}、A_{23}及A_{22}为零。于是式8-11变为

$$A_{132}=A_{33}-A_{13} \tag{8-13}$$

式8-12变为

$$A_{132}=-\sqrt{A_{33}}(\sqrt{A_{11}}-\sqrt{A_{33}}) \tag{8-14}$$

可见，矿粒与气泡在水中的分子作用最终归结为水分子间及矿粒—水分子间的分子作用力的对比，而A_{132}的符号及大小取决于矿粒及水在真空中的Hamaker常数的大小，可以用式8-14进行具体计算。

除了少数例外，大多数固体的A_{11}均大于水的A_{33}。按式8-14可知A_{132}为负值，此时分子作用势能表现为排斥势能。

当矿粒及气泡表面有吸附层时，可能改变A_{11}及A_{33}，甚至在一定条件下使A_{132}变为正值，但这毕竟是个别情况。

从上述分析可以看出，分子组分不大可能是矿粒与气泡粘着的主要原因。

(3)结构组分$\pi_s(h)$。当矿粒表面吸附诸如聚丙烯酰胺、淀粉、单宁或水玻璃等有机、无机大分子时，一方面界面水的结构强度增大，另一方面又可以通过位阻效应阻碍与其他颗粒的接近。此时的结构组分$\pi_s(h)$表现出很大的正值。

既然，上述的三个组分在通常情况下均表现为正值，从而阻碍矿粒与气泡的粘着，那么，引起水化膜破裂、矿粒与气泡粘着的根本原因究竟是什么？我们认为是另一种结构组分$\pi_s(h)$的作用，是矿粒表面疏水化所引起的界面水结构的变化的直接结果。

8.3.2.2 疏水作用所引起的结构组分变化

第1章中我们曾经讨论了在疏水表面介质水的结构变化，指

出这种界面水结构的有序化是负熵过程。在第7章我们又讨论了疏水矿粒间的相互作用，表明疏水聚团的形成乃是疏水矿粒受水分子的排斥作用而进行的一种降低体系自由能的过程。

从某种意义上讲，气泡具有完全的疏水性。第一，气泡可以近似地看作水中的"空洞"；这个"空洞"对周围的界面水分子完全无补偿作用，包括色散作用在内。在气泡周围的界面水的结构变化，诸如簇团的发展及团合程度必然超过任何一种疏水矿粒周围的界面水。起泡剂或其他表面活性剂的吸附会使其疏水程度减弱，但不会改变过程的实质；第二，气泡内稀少的氮、氧等分子都是典型的非极性分子，表现出很强的疏水性。

矿粒与气泡的作用可以看成两个疏水性粒子间的作用。当两者距离接近到疏水作用发生作用的区域（10nm)时，开始释放出可观的疏水作用能，直到分隔水膜破裂，产生固—气相界面。

可以认为，对于疏水化矿粒与气泡的作用，其结构组分$\pi_s(h)$的变化主要包含疏水作用引起的能量变化，且表现为很大的负值。尽管疏水作用的距离小于其他两组分，一旦疏水矿粒与气泡借助外来能量接近到此距离时，疏水作用便成为决定性因素，导致水化膜破裂，矿粒与气泡粘着。

8.3.2.3 水化膜破裂的动力学

膜裂压三组分的相对关系决定了矿粒—气泡总膜裂压随间距变化的总图像。图8-9表示膜裂压的三种典型情况[227]。图中曲线1——$\left(-\frac{\partial\pi}{\partial h}\right)_T<0$，表示随着水化膜变薄，膜裂压增大，水化膜稳定，不产生三相接触，粘着效率E_{ad}为零；曲线2——$\left(\frac{\partial\pi}{\partial h}\right)_T>0$，表示随着水化膜变薄，膜裂压减小，水化膜不稳定，易破裂而发生气泡—矿粒粘着，粘着效率趋近于1；曲线3分为两段：$h_0\sim h_{cr}$（极限厚度）一段，$\left(-\frac{\partial\pi}{\partial h}\right)_T<0$；$h<h_{cr}$段

$\left(\frac{\partial \pi}{\partial h}\right)_T > 0$，表示欲使水化膜破裂，先要付出一定能量，使矿粒与气泡间的水化膜变薄达到极限厚度h_{cr}，之后，水化膜自发破裂．粘着效率E_{ad}小于1，但大于0。

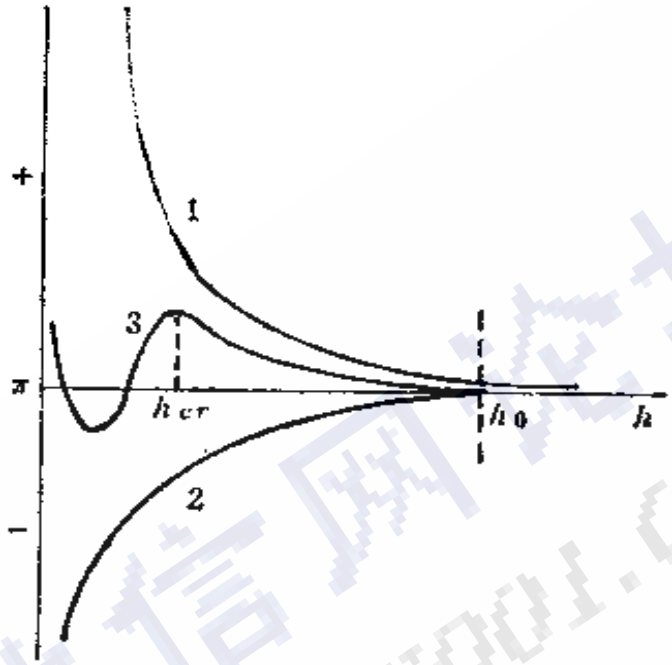


图 8-9 膜裂压与矿粒—气泡间距h之关系

疏水矿粒与气泡的粘着一般符合曲线 2 或曲线 3 的情况。亲水矿粒一般不可能与气泡粘着，符合曲线 1 的情况。

近年来用干涉仪、椭偏仪等研究水化膜厚度及其破裂过程[132]，发现水化膜破裂的临界厚度h_{cr}与矿粒表面的疏水化程度有关。一般而言，疏水程度愈高h_{cr}愈大。例如，当胺的浓度低到5×10^{-7}mol/L，胺离子在石英表面的覆盖率仅为百分之几时，石英表面不稳定水化膜的h_{cr}为15nm；进一步提高胺离子浓度到1×10^{-5}mol/L，此时气泡变号荷正电，石英表面更加疏水，水化膜极不稳定，h_{cr}为25～30nm。

添加铝离子（Al^{3+}）使石英表面的荷电由负变正，而气泡不受影响。可使$\pi_e(h)$小于0。当离子强度为10^{-5}mol/L时也可观察到粘着现象，粘着厚度为48nm。但是这种因静电组分为负

值引起的粘着，对提高浮选的选择性不利。石英矿粒与气泡在十二烷基磺酸钠水溶液中时，石英基本不受影响，气泡的负电荷随药剂浓度增大而增加。此时静电组分$\pi_e(h)$及结构组分$\pi_s(h)$均为正值，水化膜稳定。据测定，平衡水化膜的厚度介于10～80 nm之间。

8.3.3 三相接触周边的扩大

为了实现矿粒与气泡的粘着，与水化膜破裂具有同等重要意义的是随后的三相接触周边的形成和扩大，最终达到平衡，形成平衡接触角。

三相接触周边的扩大，是形成稳定的矿化气泡的必要条件。只有接触周边扩大到一定范围达到一定长度时，才有足够的粘着力以抵抗各种脱落力。三相接触周边的扩大受矿粒表面水的粘度、表面粗糙度、表面不均一性及药剂在界面的扩散作用等因素的影响。

用高速摄影研究在石英薄片上三相接触周边的扩大过程[23]，发现当水化膜破裂后，气—固接触面积的扩大速度是变化的，在0.004s时速度最高。三相接触周边的扩展速度可用下式表示[130]：

$$\frac{dr}{dt}=\alpha\gamma_{ol}(\cos\theta_d-\cos\theta_0) \tag{8-15}$$

式中 α——摩擦系数的倒数，由介质粘度、表面粗糙度及不均一性等因素决定；

θ_d与θ_0——分别为瞬时动接触角和平衡接触角。

式中α及$(\cos\theta_d-\cos\theta_0)$均非定值，故三相接触周边的扩展速度亦非定值。

8.3.4 感应时间

从水化膜变薄到破裂、三相接触周边扩大至矿粒与气泡稳定粘着所需的时间叫粘着时间或感应时间。显然，为了实现粘着，感应时间必须小于接触时间，即应控制在毫秒范围内。

许多研究工作者用矿粒气泡接触仪测定感应时间，并以此判

断矿物润湿性的变化。表8-2例举几种矿物在蒸馏水中的感应时间[246]。

大多数自然矿物不可能实现与气泡的粘着，但只需添加不到50g/t的捕收剂便足以使矿物的感应时间降至0.001s以下；滑石是表中所列矿物中唯一的疏水矿物，在纯水中的感应时间即在0.001s以下。

应当指出，矿粒和气泡的粘着受许多因素影响，因此感应时间与矿粒的润湿性并不存在等值关系，而是受许多动力学因素的影响和制约的。

8.4 矿粒与气泡的粘着牢固度

矿粒与气泡的粘着牢固度，应能保证矿化气泡浮升到浮选泡沫层的过程中，矿粒不至于中途脱落。

三十年代初期弗鲁姆金和卡班诺夫曾提出了静力学条件下矿粒和气泡的粘着公式，即弗鲁姆金—卡班诺夫公式：

$$2\pi R_0\gamma_{gl}\sin\theta = V g\rho + \pi R_0^2\left(\frac{2\gamma_{gl}}{R_p} - h' g\rho_l\right) \quad (8\text{-}16)$$

式中 R_0——气固接触面积的半径，cm；

R_p——气泡半径（粘着后），cm；

V——气泡体积（粘着后），cm^3；

h'——接触面到气泡顶端的距离，cm；

ρ_l——液体密度，g/cm^3；

g——重力加速度，cm/s^2。

目前，基于表面化学关于颗粒在液面漂浮研究的进展及湍流力学的基本原理，已有可能对浮选矿浆中矿粒在气—液界面粘着牢固性进行较深入的分析[132]。

8.4.1 矿粒在液—气界面上的受力分析

如前所述，浮选气泡的尺寸主要分布在0.5～1.0mm之间，与正常浮选矿粒（约几十微米）相比大一个数量级，因此属于大气泡小矿粒体系，故可以近似地把气—液界面看作一水平面。图

表 8-2　几种矿物在水中的感应时间测定值

矿　　物	粒度(mm)		感应时间（s）
石　　英（酸洗）	−0.175	+0.15	>1800
石英(金刚钵机中干磨)	−0.175	+0.15	10
萤　　石	−0.2	+0.15	3
重 晶 石	−0.175	+0.15	2
方 解 石	−0.175	+0.15	0.2
锡　　石	−0.2	+0.15	23.3
滑　　石	−0.175	+0.15	<0.001

8-10表示矿粒在气泡上的粘着状态。

气—液界面上作用于球形矿粒的力计有：

（1）粘着力F_1，是沿着三相接触周边作用的气—液界面张力的垂直分力，是保证矿粒在气—液界面粘着的主要因素。

$$F_1=2\pi R_0\gamma_{gl}\sin\phi_0=-2\pi R_0\gamma_{gl}\sin(\omega+\theta)$$
$$=-2\pi R_p\gamma_{gl}\sin\omega\sin(\omega+\theta) \qquad (8\text{-}17)$$

（2）浮力F_2，是矿粒没入液相中的部分所受到的液体浮力，在图8-10的情况下，与粘着力方向一致。

$$F_2=\frac{\pi}{3}R_p^3(1-\cos^2\omega)(2+\cos\omega)\rho_l g \qquad (8\text{-}18)$$

（3）水静压力F_3，是指作用于接触面上，液柱高度为z_0(cm)的水静压差，方向同F_1。

$$F_3=\pi R_0^2 z_0\rho_l g-\pi R_p^2\sin^2\omega[h-R_p\cos(180^\circ-\omega)]\rho_l g$$
$$=\pi R_p^3\left(-\frac{h}{R_p}\sin^2\omega+\cos\omega-\cos^3\omega\right)\rho_l g \qquad (8\text{-}19)$$

（4）重力F_4，在静力学条件下重力是主要脱落力

$$F_4=\frac{4}{3}\pi R_p^3\rho_p g \qquad (8\text{-}20)$$

（5）毛细压力F_5，是指作用于接触面上的气泡的毛细压力。

$$F_5=P_b\pi R_p^2\approx\pi R_p^2\sin^2\omega\left(\frac{2\gamma_{gl}}{R_b}-2R_b\rho_l g\right) \qquad (8\text{-}21)$$

对于大气泡(R_b大于0.5mm)小矿粒，毛细压力F_5可忽略不计。

(6)附加惯性力F_6，在浮选矿浆中这是引起矿粒从气—液界面脱落的主要作用力，设矿粒的瞬时加速度为a_p，则F_6为矿粒质量与瞬时加速度的乘积。

$$F_6 = \frac{4}{3}\pi R_p^3(\rho_p - \rho_l)a_p \tag{8-22}$$

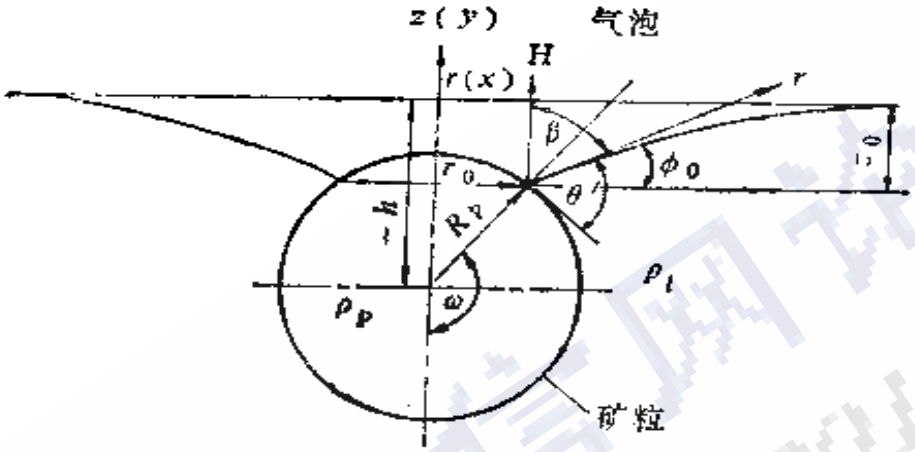


图 8-10 气—液界面上的球形矿粒及其受力状况

根据以上受力分析可见，在静力学条件下，矿粒所受的总合力ΣF为：

$$\Sigma F = F_1 + F_2 + F_3 + F_4 \tag{8-23}$$

将力的具体表达式代入，全式除以$\frac{2}{3}\pi R_p^3\rho_l g$，并令$a = \sqrt{\frac{\rho_l}{\gamma_{al}}}g$，得$\Sigma F$的无因次表达式：

$$\Sigma F = \frac{2\rho_p}{\rho_l} - 1 + \cos^3\omega - \frac{3h}{2R_p}\sin\omega + \frac{3}{a\,R_p^2}\sin\omega\sin(\omega+\theta) \tag{8-24}$$

分析上式可见，当矿粒一定时，ρ_p，R_p、θ也一定，ΣF是h及ω的函数，h是矿粒的没入深度，ω为中心角，$h = f(\omega)$，二

者有函数关系，可以通过求解接触周边的气液弯月面方程求得。中心角ω对h及ΣF或F_1、F_2，F_3的影响示例于图8-11。

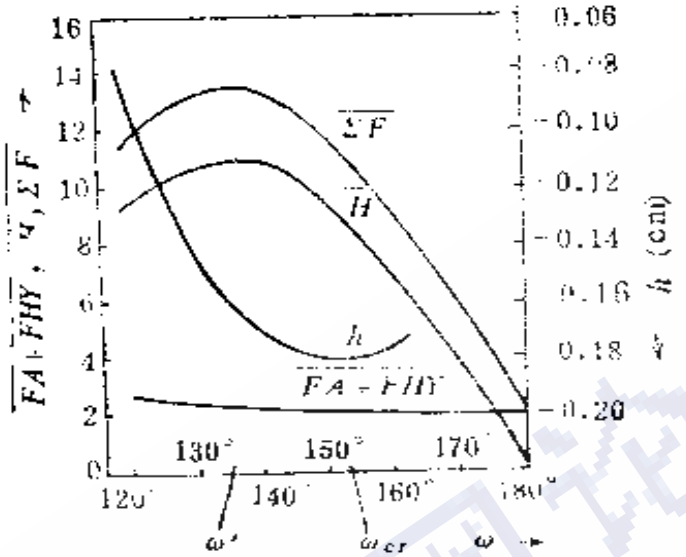


图 8-11　球体从气泡上脱落($R_B \gg R_p$)时，球体所受的力
$\theta=90°$，$R_p=0.1$cm；σ -71.5mN·m^{-1}

可见　随着没入深度h的增加，粘着力F_1(图中$\overline{H}$)开始增加，随后明显减小；而浮力F_2(图中$\overline{FA}$)和水静压力F_3($\overline{FHV}$)始终保持略有降低的趋势。在ω'处ΣF有极大值(ΣF_{max})。

在$\omega=\omega_{cr}$处，没入深度h有极大值(h_{max})，在此处气液弯月面矿粒脱离。对应于ω_{cr}或h_{max}处的ΣF称之为临界力ΣF_{cr}。图中ΣF_{cr}小于ΣF_{max}。

8.4.2　矿粒的脱落功

在静态条件下矿粒在气—液界面处于粘着平衡状态时，作用于矿粒的合力$\Sigma F=0$，此时矿粒的没入深度为h_{eq}(图8-12a)。为了迫使矿粒离开平衡位置，继续下沉，必须对矿粒做功，例如向矿粒施加足够的外力，或者矿粒本身的自重很大。随着h的增大，ΣF也相应发生变化[$\Sigma F=f(h)$]，直至达到一定的没入深度时矿粒便自行脱落，此时的h称为临界没入深度(h_{cr})，见图8-12b。

显然，脱落功E_{cr}应表示为：

$$E_{dst}=\int_{h_{eq}(\omega)}^{h_{cr}(\omega)}\Sigma F\,dh(\omega) \qquad (8\text{-}25)$$

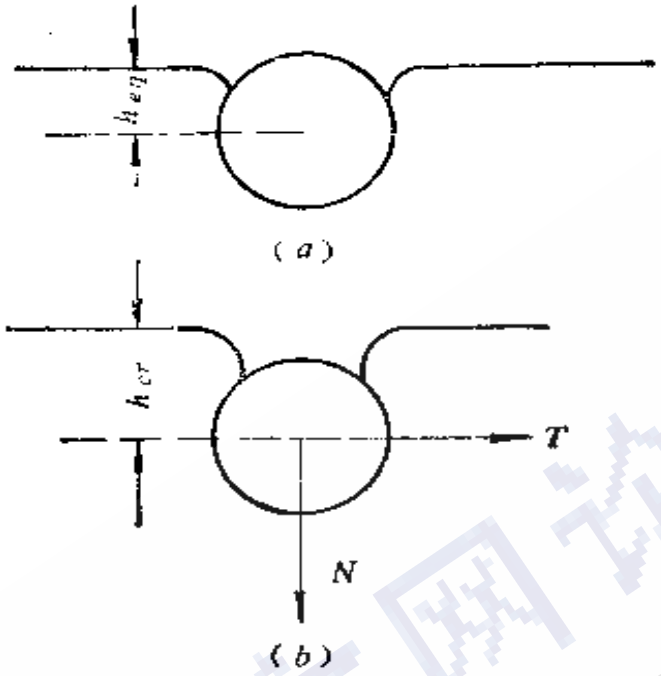


图 8-12　矿粒在气—液界面的状态

脱落功的计算相当繁琐，对不同的矿粒(ρ_p，R_p及θ角不同)、在不同的γ_{sl}情况下的脱落功有现成的表可查[132]。

在浮选矿浆的湍流运动下，矿粒脱落的必要条件是，矿浆的运动使矿粒获得数量上大于脱落功的动能。

下面具体分析在湍流场中可能赋与矿粒的动能E_{kin}。

流体作湍流运动时其中任意点的速度和压力均随时间作连续脉动[125]，其实际运动速度v表现为具有流体平均速度$\overline{v}$及与之叠加的附加脉动速度v'之和($v=\overline{v}+v'$)。令$v_l=\overline{v_l'^2}$为附加脉动速度的均方值，它代表湍流的强度。脉动可以被看做是不同尺度涡旋同时存在的结果，即存在着尺度在区间(λ_0，L_0)的连续涡旋谱。L_0称为湍流的外尺度，指与流体整体特征(如搅拌器大小等)尺寸相当的大涡旋；λ_0称湍流的内尺度或微尺度，它决定最小涡旋的尺寸。湍流中涡旋不断消失又不断产生，它们的运动相互交联叠加。正是由于涡旋的尺度不同，决定了脉动速度的

量级不同。

对于局部各向同性的湍流，v_t可用下式求出[132]：

$$v_t = 0.33 \frac{\varepsilon^{1/9}(2R_{agr})^{7/9}}{\nu^{1/3}} \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_l}\right)^{2/3} \tag{8-26}$$

式中 ν——动粘度，Pa·s；

$\Delta\rho = \rho_s - \rho_l$，$g/cm^3$；

R_{agr}——矿化气泡的半径，cm；

ε——平均能量耗散。

一旦矿粒所获的动能E_{kin}等于或大于脱落功E_{det}即$E_{kin} \geqslant E_{det}$时，矿粒将从液面脱落。具体计算式如下：

$$\frac{2}{3}\pi R_p^3 \Delta\rho v_t^2 \geqslant \frac{2}{3}\pi R_p^3 \rho_l g \int_{heq}^{hcr} \left[\frac{2\rho_p}{\rho_l} - 1 + \cos^3\omega - \frac{3h}{2R}\sin^2\omega + \frac{3}{a\ R_p^2}\sin\omega\sin(\omega+\theta)\right] dh \tag{8-27}$$

如ρ_p和γ_{gl}一定时，按上式可求得R、θ、v_t之间的关系，计算结果示于图8-13。

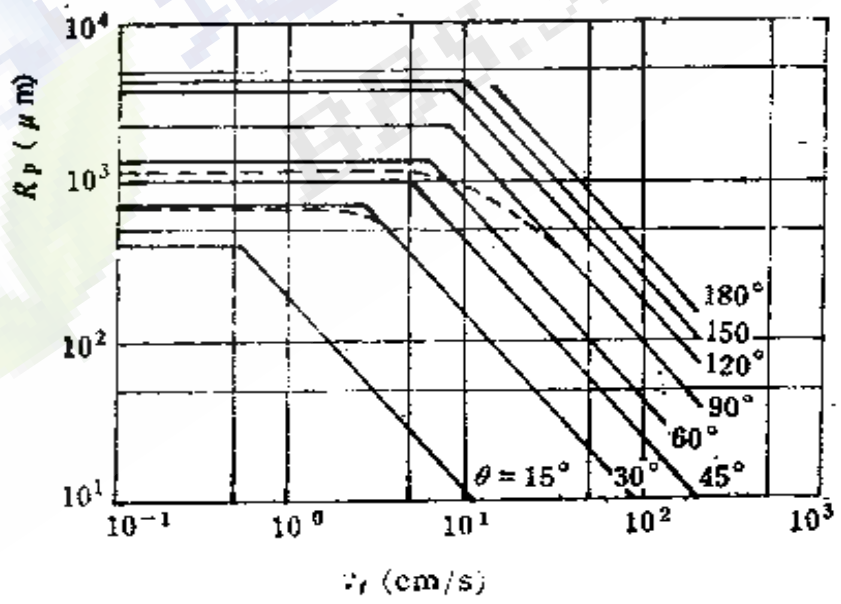


图 8-13 球状颗粒的粒度上限与平均脉动速度v_t之关系

$v_t < 5\times10^{-1}cm\cdot s^{-1}$为静态($\rho_p = 2.5g/cm^3$，$\gamma_{gl} = 71.5mN/m$)。

虚线，考虑到气泡（$R_b = 5\times10^{-2}cm$）的毛细压力的计算结果

除上述的能量平衡计算法外，还可以用力的平衡法计算。矿粒在湍流场中获瞬时加速度a_p，当惯性力F_6一旦等于或超过ΣF_{max}时，矿粒脱落，方程式为：

$$\frac{4}{3}\pi R_p^3(\rho_p-\rho_l)a_p \geqslant \frac{2}{3}\pi R_p^3\rho_l g\left(1-\frac{2\rho_p}{\rho_l}-\cos^3\omega'+\frac{3h}{2R_p}\sin^2\omega'-\frac{3}{a^2R_p^2}\sin\omega'\sin(\omega'+\theta)\right) \quad (8\text{-}28)$$

式中 ω' —— ΣF_{max}处的中心角。

8.4.3 粘着牢固度的影响因素

根据以上讨论及计算可知粘着牢固度的影响因素有：矿粒的密度ρ_p、粒度R_p、润湿性θ、液体的密度ρ_l、气—液界面张力γ_{gl}及

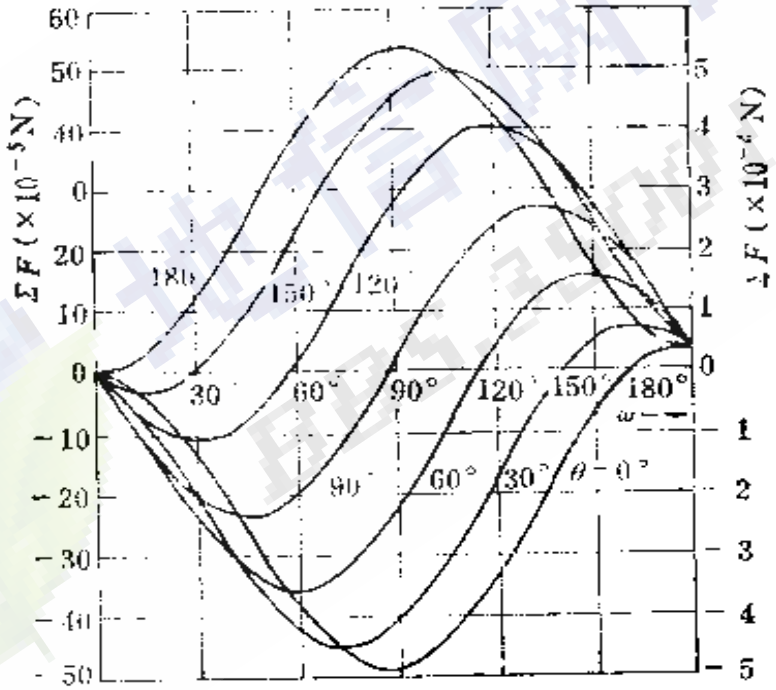


图 8-14 矿粒在液气界面的各个不同位置上所受的力与接触角的关系（θ值在曲线上给出）

$R_p=0.1$cm；$\gamma_{gl}=71.5$mN·m^{-1}；$\rho_p=2.5$g·cm^{-3}；$\Sigma F=F_1+F_2+F_3$

矿浆的平均脉动速度v_t。对于给定的矿粒及液体体系，可以通过添加不同的表面活性剂来改变矿粒的润湿性θ及气—液界面张力

γ_{gl}、从而调剂矿粒与气泡的粘着牢固度。

图8-14表示不同位置的矿粒的受力大小($\Sigma F=F_1+F_2+F_3$)与接触角之间的关系。可见，当$\theta=0°$时，矿粒被推入液相内部时无反抗力，而被拉出液相时有最大的反抗力；反之，当$\theta=180°$时矿粒被推入液相内部时产生最大的反抗力，而被拉出液相时无反抗力。换言之，随着矿粒接触角的增大，矿粒从液气界面脱落的可能性减小。

此外，随着矿粒的密度增大、粒度增大，粘着牢固度相应减小。在静力学条件下，矿粒脱落是由于作为脱落力的重力增大的缘故；在湍流条件下，矿粒质量的增大或者平均脉动速度v_i的增大，均导致矿粒惯性脱落力的增加。

8.5 气泡在矿粒表面上的析出[198,200]

除了气泡—矿粒在矿浆中的接触、粘着外，气泡矿化的另一个重要途径是气泡在矿粒表面上的析出。

突然减压可使溶于液相的气体发生过饱和现象，这是液相中气泡析出的直接原因。在机械搅拌式浮选机中，由于叶轮的高速旋转而在叶轮区形成负压，溶于矿浆中的气体在疏水矿粒表面析出、长大，形成矿化气泡或成为矿粒与其他气泡粘着的媒介。这是浮选机中气泡矿化的另一种重要形式，有人甚至认为这是气泡矿化的必要条件。

气泡析出过程示于图8-15。从图中可见，突然减压造成溶解气体在矿浆中过饱和，在随后很短的一瞬间（曲线的Ⅰ段），这些溶解气体分子克服水分子间的引力开始在某些地点浓集；气体分子浓集到一定数量后即进行分子合并而突然从矿浆中析出，形成气泡胚，半径为R_{min}(曲线中第Ⅱ段)，此段时间很短，约10^{-12}s；形成气泡胚后，气体分子继续向气泡胚扩散，气泡长大直至达到平衡（曲线第Ⅲ段）。

R_{min}是不再溶于水而能稳定地存在于矿浆中的气泡胚的最小半径。小于此值，由于毛细压力过大，气体分子复溶于水。R_{min}

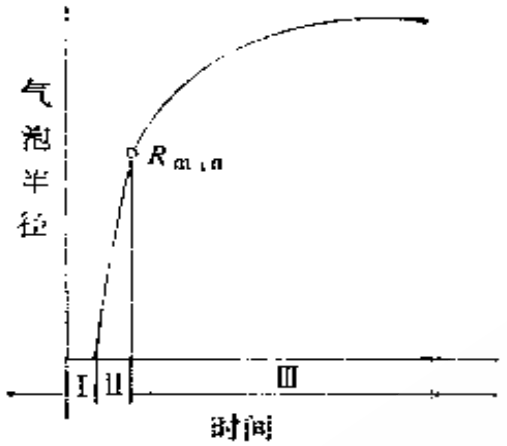


图 8-15　气泡析出动力学

由下式计算：

$$R_{min}=\frac{2\gamma_{gl}}{K(c-c_1)}=\frac{2\gamma_{gl}}{p-p_1} \tag{8-29}$$

式中　γ_{gl}——气液界面张力，J/m；

K——亨利常数；

$c-c_1$——溶液中气体的过饱和量，mol/m³；

$p-p_1$——减压数值（以气体溶解饱和压为起点），Pa。

可见，气液界面张力越小，减压幅度越大，气泡的最小稳定半径越小，气泡胚越易存在。

气泡析出量及析出速度除了与减压数值（通常情况下即真空度）有关外，还与起泡剂添加量有密切关系：起泡剂用量增加，气体析出量及析出速度也相应增加（图8-16）。

实验观察及理论计算都证明，在减压过程中，气泡易于在接触角大于0的固体表面析出，而不直接从水溶液中析出。设从液相中析出气泡所需之功为W_1，在固体表面析出气泡所需之功为W_2，两者比值$\frac{W_1}{W_2}$与固体接触角θ有如下关系[198]：

$$\frac{W_1}{W_2}=\frac{1+\tan^2\frac{\theta}{2}}{\sqrt[3]{3\tan^2\frac{\theta}{2}+1}} \tag{8-30}$$

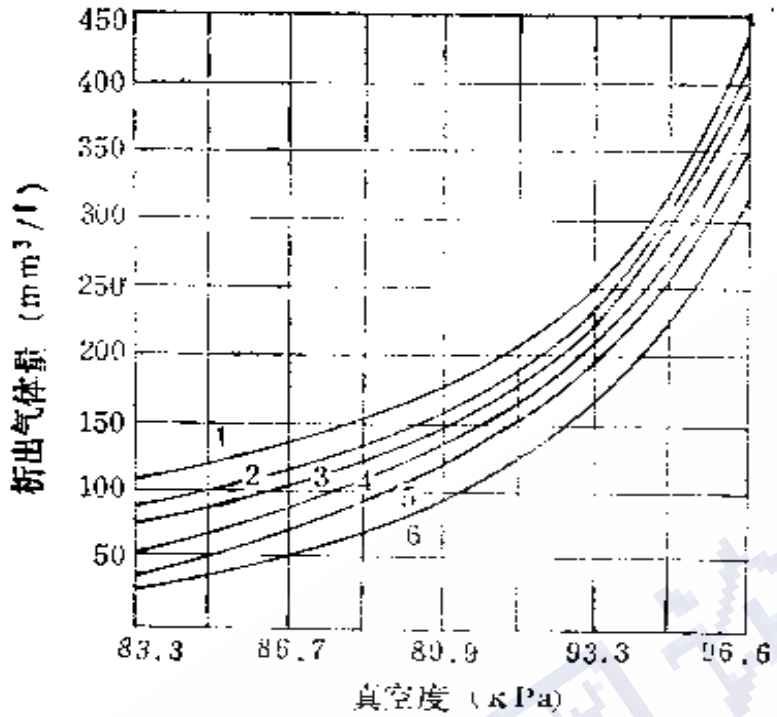


图 8-16　真空度、松油浓度对气体析出量的影响

1—水中气体含量；2—理论析出气体量；3、4、5、6—松油浓度为100、30、15、0mg/L时相应气体析出量

实验观察表明，矿粒的疏水性越强，气泡在表面的析出越明显。

通常气体析出产生大量微细气泡，这些小气泡在疏水化的微细矿粒上析出，可以显著提高细矿粒的浮选效果。

8.6　矿化气泡的形成

在浮选矿浆中气泡的矿化，总是矿粒群和气泡群之间的群体行为。由于干涉现象的存在，气泡的矿化有别于单一矿粒和气泡的情况，例如，碰撞概率将显著提高等等。

根据观察，矿化气泡的形式有三种(图8-17)：

（1）气泡运动时，粘着的矿粒群往往聚集于气泡尾部，形成所谓气泡的矿化尾壳（图8-17a）。矿化尾壳占据气泡总表面积的百分比因浮选条件不同而异：对扫选作业或贫矿的粗选作业只

占1～2%；对于煤泥浮选或硫化矿的精选作业可高达20～30%。

（2）许多气泡共同粘着在一个矿粒上，是矿化气泡的第二种形式（图8-17*b*）。此种矿化形式对于粗矿粒浮选具有重要意义[230]。

（3）矿化气泡常见的第三种形式是气浮团。气浮团由许多气泡和许多矿粒互相粘着形成（图8-17*c*）[231]。如前所述，形成疏水絮凝体是微细矿粒浮选的先决条件，此种疏水矿粒群的絮凝体往往以气浮团形式浮出。另外，当浮选大量强疏水性矿粒时，如充气条件良好，也可能出现气浮团。

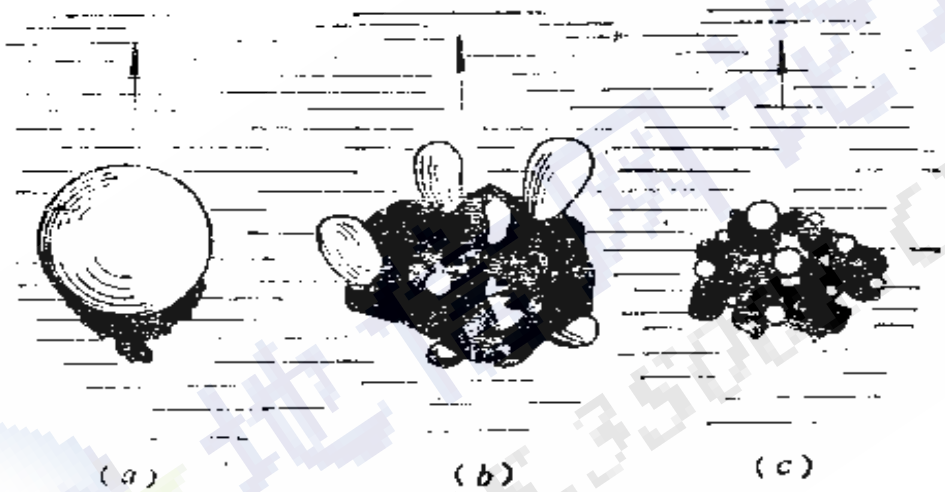


图 8-17 矿化气泡的三种形式

8.7 泡 沫 层

8.7.1 两相泡沫

两相泡沫实质上是气相在液相中的分散体的另一种形式，其特点是气相体积远大于液相体积，故液相呈薄层状分隔气体。一般液相中的气泡分散体浮升至液面稳定聚集即成泡沫。没有固相参与的泡沫叫两相泡沫。浮选中形成的含有大量矿粒或其他第三相物质者称作三相泡沫。两相泡沫比较简单，在评价及研究起泡剂及泡沫过程时经常用到。

图8-18[53]表示两相泡沫的纵剖面结构。在相邻气泡大小相

差不悬殊的情况下，往往形成水层夹角互为120°的三气泡结构单元，由三义水层分隔。此种三义水层结构又称普兰台边界。普兰台边界对泡沫的脱水所起的作用。将在后面述及。

泡沫层的三维空间结构，从理论上说应是十四面体的气泡集合体。实际上，泡沫中的气泡从八面体到十八面体都有，但是以十二到十五面体为主。气泡剖面的形状以五角形为主[53]。

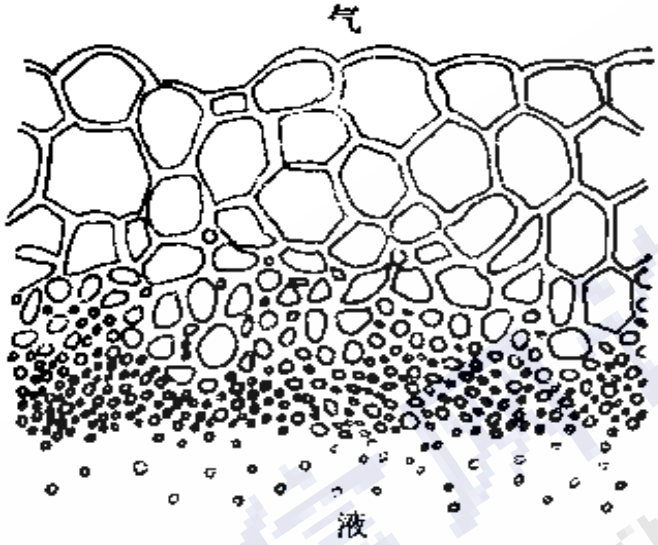


图 8-18　两相泡沫剖面图

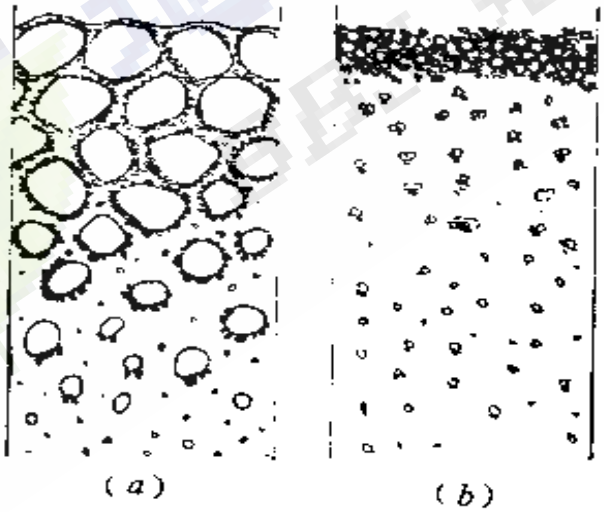


图 8-19　三相泡沫纵剖面图

(a) 膜状泡沫；(b) 聚集状泡沫

图8-19是三相泡沫层的纵剖面图。在泡沫层的下部以圆球状的小气泡为主，分隔水层很厚，含水较多；泡沫层上部水层逐渐

变薄，气泡逐渐变大，主要由多面体的大气泡组成，水层很薄，含水很少。三相泡沫除分隔水层中有大量矿粒外，其结构与两相泡沫相似。

同其他的二元分散体系（如乳浊液、气溶胶）一样，泡沫是不稳定体系。泡沫层总是处于表层的老气泡不断破灭及从下部不断补充新鲜气泡的动平衡状态。泡沫层中气泡破灭的主要原因如下[1,9,20]：

（1）脱水作用。泡沫层中分隔气泡的水层，由于受重力作用、蒸发作用及表面张力作用而逐渐变薄。重力作用使泡沫层上部的水向下流动，最终进入液相。在泡沫层表面上的水层又因水分不断蒸发而进一步变薄。表面张力的作用示于图8-20。在普兰台边界的交界处（标以x）形成凹面，按曲面压力公式$\Delta p=\frac{2\gamma}{R}$（液相与气相界面的压力差为$\Delta p$，液面的曲率半径为$R$），凹液面处$\Delta p$为负值，而平液面$y$处$\Delta p$为零，故水层在$x$处的压力小于$y$处，使$y$处的水向$x$处汇集，$y$处水层变薄[19,20]。

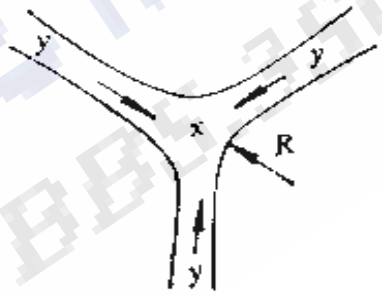


图 8-20　普兰台三角区

（2）泡沫层中气泡的兼并。泡沫中相邻气泡直径不同时，气泡内的毛细压力p不同$\left(p=\frac{4\gamma}{R}\right)$[9]，小气泡的毛细压力$p_1$大于大气泡的毛细压力$p_2$，压力差为$p_1-p_2=4\gamma\left(\frac{1}{R_1}-\frac{1}{R_2}\right)$，使小气泡内的空气透过水层向大气泡扩散，最终导致小气泡被大气泡兼并。

（3）分隔水层的破裂。泡沫层的脱水作用使分隔水层变薄到极限厚度（10～15nm）[3]，此时的水膜叫黑斑（*Black Spot*）或黑膜。由于两气液界面非常靠近，位于界面层的起泡剂分子及水分子以氢键及分子力互相吸引加之界面双电层的静电斥力的作用，使黑膜变得极为稳定，如无外力作用，可继续存在很长一段时间。一旦受外力或化学药剂的作用，顷刻破裂。

气泡的接近，水层变薄，黑斑的形成，可用图8-21所示的6个阶段描述[7,8]。图(*a*)：两气泡受外力作用互相接近；(*b*)：接近到一定距离$h(0)$时，两气泡接触处的气泡壁的曲率变号，形成半径为R_d的饼状区域；(*c*)：饼状区的中心厚度减小至h_1；(*d*)：由于分子热波动等因素，在膜表面出现折皱（波纹），其振幅为ξ。气泡接近到厚度为h_{cr}（$h_{cr}=2\xi$）时水层或者破裂或者形成黑斑；(*e*)：局部黑斑(h_2)与水层(h_1)之间产生压力差$\Delta_1-\Delta_2$，范围为R_2的黑斑以速度$v_2=\frac{dR_2}{dt}$扩展，直到水层全变为黑斑($h_1\rightarrow h_2$)为止；(*f*)：黑斑继续扩展，气泡表面变形，形成平衡的二次膜(黑斑)。

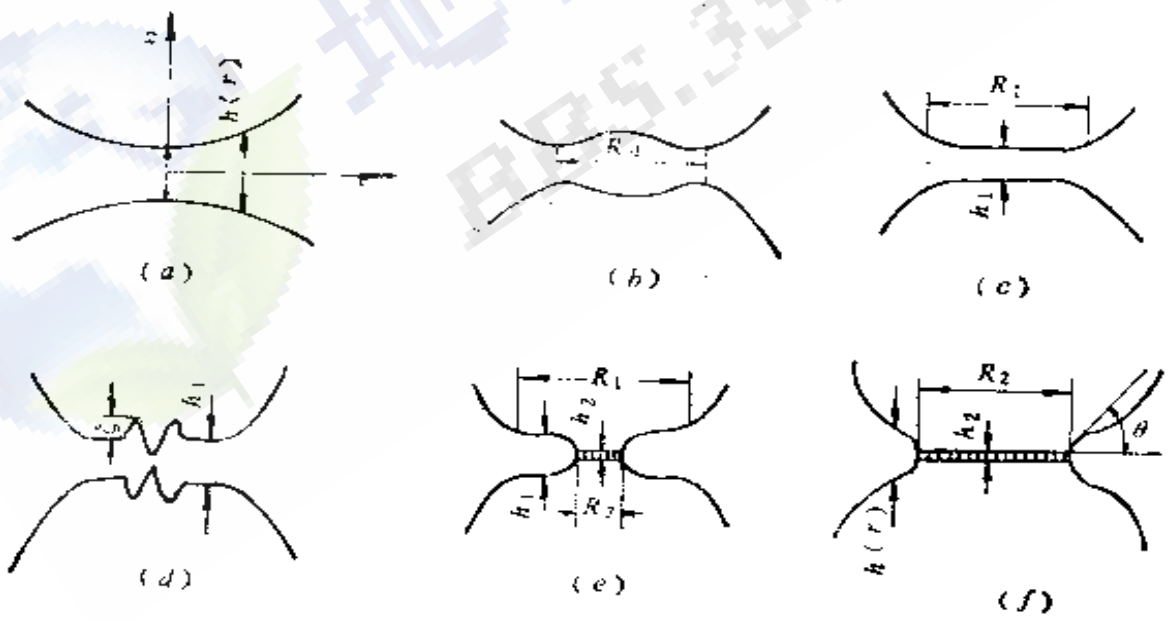


图 8-21 气泡互相接近的详细过程

由此可见，两相泡沫层的破灭，可分为分隔水层变薄到h_{cr}和黑膜破裂两段。泡沫的寿命也由这两段的进展状况而定，往往

黑膜的破裂速度起决定性作用。

8.7.2 三相泡沫——矿化泡沫层

如上所述，含有矿粒或第三相的泡沫层就是三相泡沫。三相泡沫，有许多与两相泡沫相似之处，如泡沫层中的气泡自上而下由大变小，分隔水层自上而下由薄变厚，泡沫层上部的大气泡显著变形等。浮选过程中常见的矿化泡沫层的结构示于图8-19。

浮选过程中理想的三相泡沫由矿化充分的、大小适度的气泡组成，泡沫层面上的气泡直径约为1～3cm，而不形成大量的粘滞的大泡（>5cm），不发粘，有较好的流动性，除气泡顶端外，其他气泡表面均被矿化。有时在浮选过程中可以观察到由疏水絮凝体和许多小气泡形成的矿化泡沫，这种泡沫含大量的疏水矿粒和少量的水，有较高的稳定性，不易破裂。在扫选过程中经常碰到“水泡”，此种泡沫矿化程度较差，含大量的水，气泡较大且易碎。有时，在泡沫层上出现喷水雾现象，此种现象多半是由于起泡剂用量过多引起，使气泡变脆，水分增高，这种脆泡往往矿化极差，说明浮选药剂使用不当，浮选过程失调。

泡沫层中的固体颗粒强烈地影响泡沫的稳定性。对于充分矿化的泡沫层，矿粒在气液界面密集排列，相当于给泡沫“装甲”，气泡兼并时需要消耗额外的能量以使粘附的矿粒脱落，兼并难以发生；再者，由于在气液界面有矿粒粘附，分隔水层产生一种毛细作用力，此种力使水层厚度保持一定[234]。当矿粒的接触角介于0°～90°时，随着接触角增大，矿粒在气泡上的粘着变得更加牢固，泡沫层的稳定性亦相应增大。但是如果矿粒的接触角大于90°时，疏水矿粒反而成为沟通水层两边空气的媒介，促使气泡兼并。

矿粒的形状及大小对泡沫的稳定性也有显著影响。矿粒过粗，稳定作用减小。例如，添加0.1mm的方铅矿矿粒可使异戊醇溶液的泡沫层寿命由17s增加到几小时，而0.3mm的方铅矿只能使泡沫层寿命由17s增至60s[9]。小于0.1μm的疏水胶粒破坏泡沫的稳定性。矿粒的形状也很重要，一般扁平矿粒产生较稳定的泡

沫。

前面提到，浮选泡沫层的形成和破灭乃是一个动平衡过程。气泡带着一定厚度的矿浆层上浮，到达泡沫层时逐步密集并互相干扰，并以一定速度继续上升；与此同时，由于泡沫层的脱水作用，进入泡沫层的一部分水挟带未粘着或粘附不牢的矿粒下落并返回矿浆。

泡沫层的脱水，气泡互相兼并使气液界面积减少，气泡壁破裂时的颤动等，均使粘附于气液界面的矿粒，根据粘附牢固性大小竞争气液界面。矿粒粘附牢固性主要取决于其疏水性大小及几何形状。疏水性较差的矿粒，粘着不牢，首先脱落，随向下流动的水返回液相。于是，泡沫层中矿粒的矿物组成或品位随泡沫层高度而变化，精矿品位随泡沫层高度而提高，脉石矿物则主要聚集在泡沫层下部。图8-22[90]及图8-23[98]分别表示在现场及实验装置中对浮选泡沫层的测定结果。

目的矿物在泡沫层的富集现象叫二次富集作用。二次富集作用对提高精矿品位有利。为了充分利用此种作用，应注意刮泡方式及刮泡速度，同时应为脉石矿粒在泡沫层中下落创造必要条件。如调正药剂制度，减少泡沫粘性，扩大目的矿物与脉石矿物的可浮性差别等，甚至可在泡沫层上适当喷洒清水。

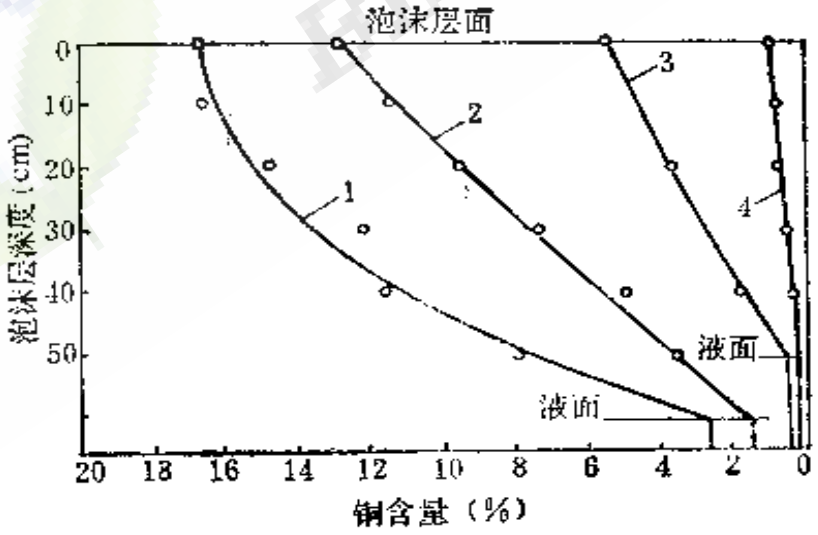


图 8-22　在铜粗选系统中泡沫的铜含量随泡沫深度的变化
1—No.1铜粗选；2—No.2铜粗选；3—No.3铜粗选；4—No.4铜粗选

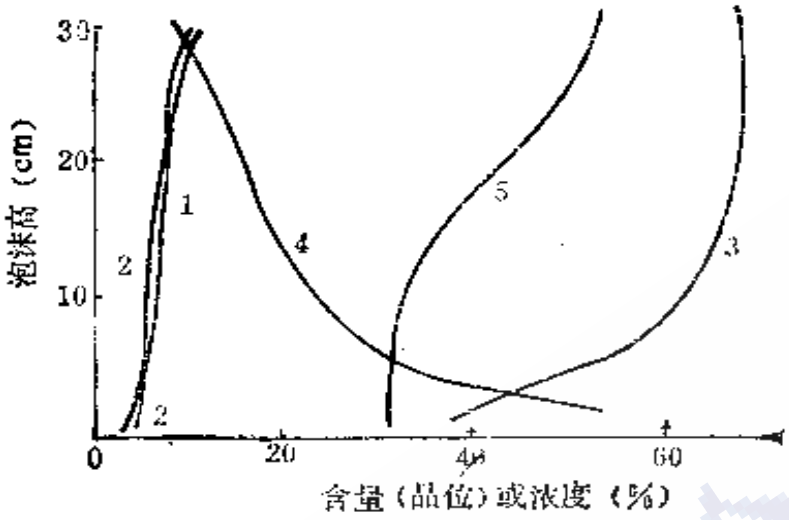


图 8-23　泡沫中矿物含量随泡沫高度的变化

1—黄铜矿含量；2—闪锌矿含量；3—黄铁矿含量；4—脉石含量；5—固体重量百分比

地信网论坛 BBS.3S001.COM

9. 浮选粒度

9.1 粒度对浮选的影响

众所周知，矿物的可浮性随粒度而变化。泡沫浮选的最佳粒度范围因矿物种类及浮选机型式不同而不同，一般而论，最佳粒度大约在75～5μm之间。

澳大利亚埃莎山（Mt·Isa）铅锌选厂铅粗选回路的现场测量数据及球磨机给矿的实验室浮选结果示于图9-1。由图可见，Pb的回收率在粒度大于50μm时急骤下降，当粒度小于5μm时亦出现减小趋势。生产数据及浮选实验结果有很好的吻合性。

英雷尼森(Renisen)锡石浮选厂的生产数据及实验室结果示于图9-2。由图中可见，实验室浮选的粒度上限可达50～70μm，生产中的浮选最佳粒度范围约介于5～25μm。生产数据及实验结果

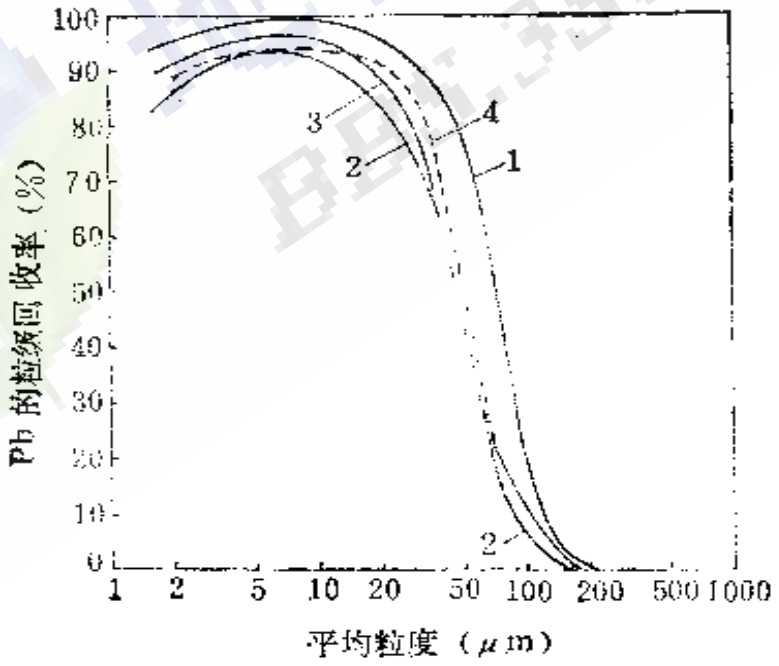


图 9-1 埃莎山选矿厂铅的回收率与粒度的关系[51,53]

1—一次铅浮选；2—二次铅浮选；3—浮铅合回路；4—实验室试验

的浮选粒度上限虽有一定的差距，但最佳粒度也在五至几十微米之间。

大量的生产数据及实验室观察表明，矿物最佳浮选粒度范围受浮选药剂制度及整个矿浆化学环境的影响。随着捕收剂用量的增加，浮选粒度范围逐渐扩大。

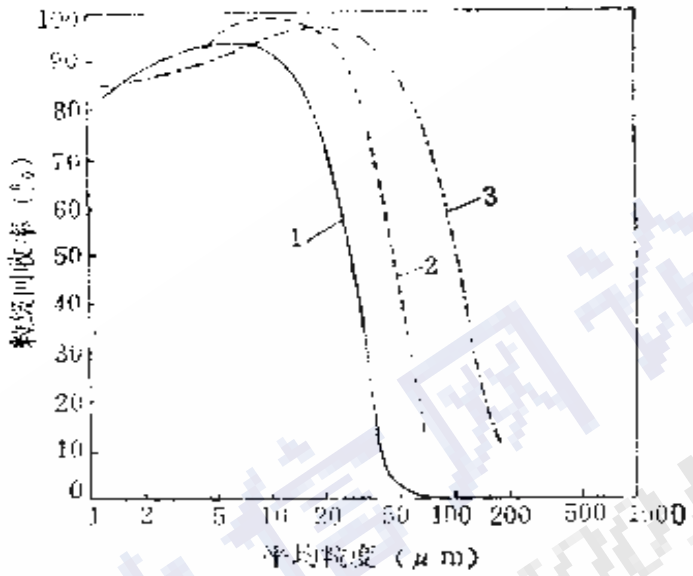


图 9-2　雷尼森选厂锡石浮选回收率与粒度的关系[115]

1—全浮选流程的现场测定数据；2—实验室实验；3—粗选回路测定数据

不同粒级的矿粒具有不同的浮选速率，粒度过大或过小均导致浮选速率系数明显变小。我们在实验室中对东鞍山赤铁矿矿石及赤铁矿纯矿物的浮选速率的研究，进一步证明了这一规律。

粒度对浮选过程的选择性亦有明显的影响。最佳粒度范围以外精矿的粒级富集比显著下降，以惠尔简锡石浮选厂的精矿为例[112]（表9-1）。

以下分别对泡沫浮选的粒度上限及粒度下限进行讨论。

表 9-1　惠尔简锡石浮选厂的精矿粒级富集比

粒级 μm	+45	45～20	20～10	10～7	−7	合　计
富集比	2.12	18.9	11.6	4.62	1.28	6.05

9.2 浮选的粒度上限

9.2.1 浮选粒度上限的理论分析

矿粒粒度过大，可能产生下述三种后果。第一，矿粒不能在气—液界面上稳定漂浮；第二，即使矿粒与气泡粘着，但气泡已不能以一定速度将矿粒运载浮升到液面；第三，在浮选矿浆的流体运动条件下，粘着矿粒可能由于惯性力而从气泡上脱落。

上述三种现象均与粒度过大有关，但是三者的极限粒度却并不相同。

首先分析在气—液界面稳定漂浮的矿粒上限。在静力学条件下颗粒在液面的漂浮问题曾经有过一系列的研究[110，114，132]球形、圆柱形、方形及不对称形颗粒的漂浮粒度均已被计算得到。鉴于计算的复杂性，此处仅引用球形粒子的最大漂浮粒度 $R_{p\max}$ 的简化式[132]：

$$R_{p\max}\approx\sqrt{-\frac{3}{2}\times\frac{\gamma_{gl}\sin\omega^{*}\sin(\omega^{*}+\theta)}{(\rho_p-\rho_l)g}} \qquad (9-1)$$

式中各符号意义同第八章。

该式由式8-23简化而来。计算中假设水静压力项 $F_3=0$，气泡（$R_b\geqslant 0.5$mm）的毛细压力 $F_4=0$。根据验算，计算结果误差不大。

在矿浆的湍流场中，矿粒受到惯性力、流体作用力等外力的作用，矿粒从气泡上脱落的极限粒度受矿浆湍流运动的平均脉动速度、表面润湿性等因素的制约，这在第8章中已有详细讨论。图8-13显示了三者的关系：矿粒在气泡上的最大粘着粒度，随着湍流强度的增大而显著减小。对于接触角为60°的矿粒，在重力场中稳定粘着最大粒度为0.7mm，在 $v_l=20$cm/s及 $v_l=100$cm/s 的湍流场中，最大浮选粒度分别下降为～0.2mm及0.05mm。

最后，计算气泡对矿粒的运载粒度。显然欲使矿化气泡浮升，气泡的浮力 B_b 应大于矿粒在介质中的重量（G_p-G_l）

$$G_l = \frac{4}{3}\pi R_b^3 \rho_l g \tag{9-2}$$

$$G_p - G_l = \frac{4}{3}\pi R_p^3(\rho_p - \rho_l)g \tag{9-3}$$

根据条件

$$\frac{4}{3}\pi R_b^3 \rho_l g \geqslant \frac{4}{3}\pi R_p^3(\rho_p - \rho_l)g \tag{9-4}$$

得到矿粒的最大运载粒度$R'_{p\max}$为

$$R'_{p\max} \approx R_b\left(\frac{\rho_l}{\rho_p - \rho_l}\right)^{1/3} \tag{9-5}$$

从单个气泡矿化后的浮升速度应不低于0.05m/s[124]出发，Schubert H.列出最大浮选粒度$d'_{p\max}$的计算式：

$$d'_p \leqslant d_b\left(\frac{\rho'_l - \Delta\rho'_A}{\rho_p - \rho'_l + \Delta\rho'_A}\right)^{1/3} \tag{9-6}$$

式中 ρ_p，ρ'_l——分别为矿粒及充气矿浆密度；

$\Delta\rho'_A$——保证矿化气泡浮升速度为0.05m/s时的矿化气泡与充气矿浆的密度差。

当气泡直径d_b分别为1.0和0.5mm时，$d'_{p\max}$的计算结果列于表9-2。

表 9-2 ($\Delta\rho'_A$ = 300kg/m³)

矿粒密度ρ_p (kg/m³)	充气矿浆的平均密度ρ'_l (kg/m³)			气泡直径d_b (mm)
	1000	1100	1300	
2000	0.81	0.87	1.0	1.0
3000	0.67	0.71	0.79	
4500	0.57	0.60	0.66	
7000	0.48	0.51	0.55	
2000	0.24	0.28	0.35	0.5
3000	0.21	0.24	0.29	
4500	0.18	0.21	0.25	
7000	0.15	0.18	0.21	

以比重为2.5g/cm³的球形矿粒为例，计算不同的接触角情况

下矿粒的最大漂浮粒度、最大运载粒度及最大脱落粒度，计算结果示于图9-3。由图可见，矿粒稳定在气—液界面的最大粒度，是其最大漂浮粒度（图中曲线1）；如果考虑到气泡的毛细压力（$R_b=0.5\text{mm}$）则最大漂浮粒度略有降低（曲线2）。最大运载粒度示于曲线3。可见在接触角小于30°时，最大漂浮粒度小于最大运载粒度（曲线3中前段）。最大运载粒度与气泡粒度相关，当R_b固定时曲线3基本是一条水平线。曲线4及5分别代表湍流场中的最大脱落粒度，曲线4对应的平均脉动速度为$v_t=20\text{cm/s}$，曲线5为$v_t=100\text{cm/s}$。如图9-3所示，湍流是使浮选粒度上限剧烈下降的重要原因。

图9-4表示矿粒从气泡上脱落的快速摄影图像。它显示了矿粒的脱落伴随着气泡的变形及不断加速的三相接触周边缩小的过程。

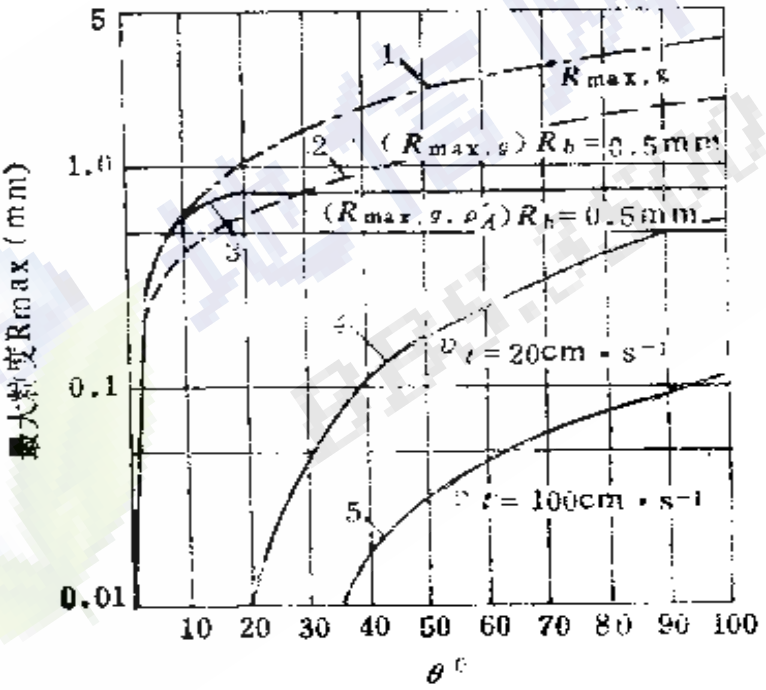


图 9-3　在重力场及湍流场中的粒度上限[132]

$\rho_p=2.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$；$\gamma_{gl}=71.5\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$　$R_{max\cdot g}$在无限延续表面的粒度；$(R_{max\cdot g})$ $R_b=0.5\text{mm}$考虑气泡毛细压的粒度；　$(R_{max\cdot g}\rho'_A)$ 颗粒气泡集合体受本身上浮力所限制的粒限

9.2.2 粗矿粒与气泡相互作用的特点

粒度过大会使矿粒与气泡的接触效率及粘着效率显著降低。

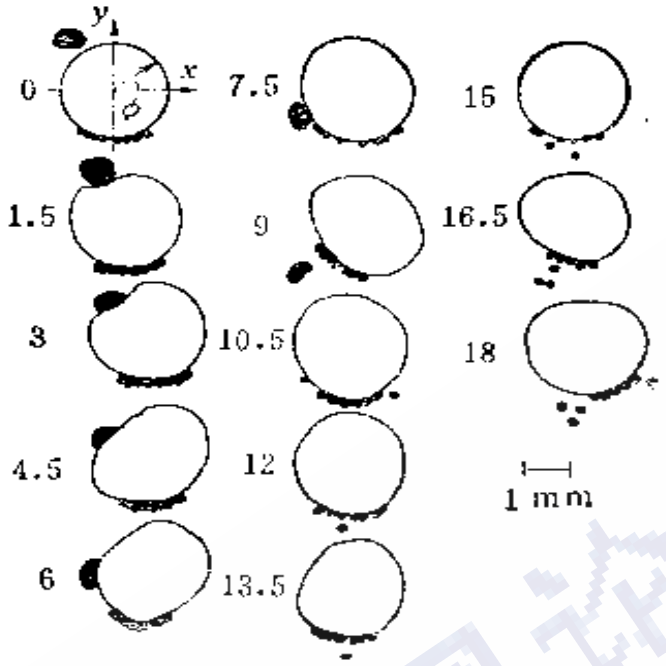


图 9-4 矿粒与气泡作用的快速摄影图象
(时间单位：ms)

通过对粗矿粒的气泡矿化过程的快速摄影观察[83]，发现0.5mm方铅矿矿粒与2mm气泡碰撞时，使气泡显著变形，接触处被压扁，气泡由圆球体变为1.5×3mm的椭圆球体，变形发生在2～3ms之间，随后又在2～3ms内复原。此种弹性振动甚至可将矿粒抛出。

另一观察[23]表明，大矿粒与气泡碰撞时，可使气泡变形。由于接触面积过大，使接触区中心地带的水来不及排出，形成夹心水带，使矿粒与气泡不能真正接触。

已知从矿粒与气泡间的水化膜接触到水化膜变薄、破裂，最终形成三相润湿周边的时间叫感应时间。A.Jowett[81]在对不同粒级硫化矿物的可浮性进行理论分析后指出，粗粒浮选恶化的主要原因是随粒度增大，感应时间亦相应增长，并提出了矿粒—气泡感应时间与矿粒粒度的关系式：

$$t = kd^n \qquad (9-7)$$

式中 t——感应时间，ms；

k——系数；

n——与矿浆的运动状态有关的数值，层流时$n=0$，湍流时$n=1.5$，过渡状态n介于0～1.5；

d——矿粒直径，mm。

当矿粒与气泡的接触时间小于感应时间时，粘着不可能发生，矿化不能实现。粒度越大，随着矿浆运动状态由层流向湍流过渡，感应时间相应增长，而接触时间仅为数毫秒，远远短于感应时间，显然，粘着无法实现。由此，亦可确定浮选给料的粒度上限，如图9-5所示。

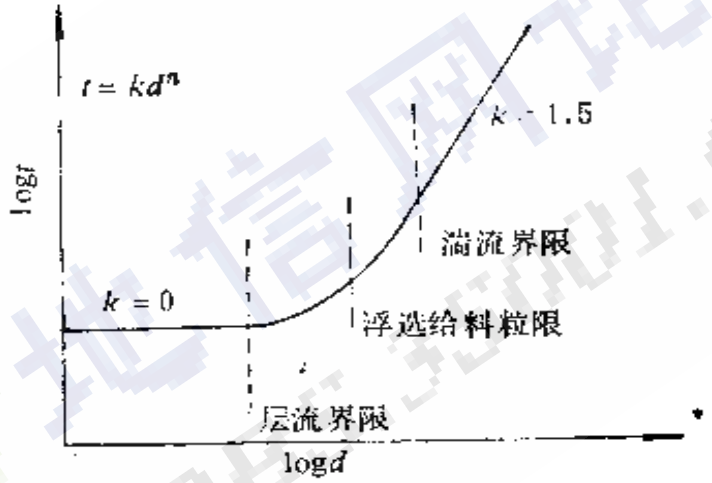


图 9-5 浮选感应时间与粒度之关系

9.2.3 改善粗粒浮选的基本途径

关于粗粒浮选恶化的主要原因，存在着不同的看法。有人主张，矿粒—气泡感应时间的增长是两者不能粘着的根本原因[81]；有人认为恶化的根源在于矿粒极易从气泡上脱落[13, 244]。目前，尚难于下定论。但是从上面的分析可以看出，机械搅拌式浮选机内矿浆的强烈湍流运动，是防碍粗矿粒与气泡粘着及使其从气泡上脱落的基本根源。因此，降低矿浆运动的湍流强度，是保证粗粒浮选的根本措施。

Dedeh F.[23]通过实验观察指出，为了保证板状矿粒与气泡

的接触及粘着，最佳的平均脉动速度应控制在2～10cm/s范围内。这样，可明显提高水化膜破裂及三相润湿周边扩展的速度，从而缩短感应时间。矿粒粘着牢固度的分析亦表明，平均脉动速度由50cm/s降至5cm/s时，最大浮选粒度约增大20倍。

减小平均脉动速度可使矿粒与气泡的相对速度下降，减缓矿粒对气泡的碰撞，从而延长矿粒与气泡的接触时间，并可防止气泡因激烈碰撞而产生弹性抖动。

减弱矿浆的湍流运动的途径有：在机械搅拌式浮选机叶轮区的上方加格筛以平息湍流；使气泡在高浓度矿粒层中运动以延缓其浮升速度；直接将矿粒给入泡沫层中，以充分利用疏水矿粒在气—液界面的较高稳定性。

此外，针对粗粒浮选的特点，还可采取以下措施：

（1）尽量缩短矿化气泡的浮升路程，尽可能及时排出上浮产品，以免矿粒脱落；

（2）应提供较大的充气度，造成多气泡共同运载粗矿粒的有利条件；

（3）适当改进药剂制度，以强化粗粒表面的疏水性并加强矿化气泡的粘着牢固度，如适量添加中性油等辅助疏水药剂等。

综观各种粗粒浮选工艺，几乎均沿这些途径发展。到目前为止出现的各种粗粒浮选新工艺及新设备，例如浅槽充气式粗粒浮选机[19]、流态化浮选机、泡沫分选器等[80, 115]，其工作原理均基于上述原则。

9.2.4 泡沫层对矿粒的支撑作用[240]

矿粒在泡沫层—空气界面上及泡沫层中的受力状况有别于在液—气界面的状况，图9-6表示上述三种状况的对比。

当矿粒处于泡沫层—空气界面上时，作用于矿粒上的力除了重力g外，粘着力（液—气界面张力γ的垂直分力）明显增加，如图9-6b所示。粘着力沿着与矿粒接触的周边，在气泡的外壁及气泡内壁上同时出现，在矿粒与泡沫层的接触面上还出现气泡对矿粒的毛细压力。尽沿着矿粒侧面的毛细压力互相抵

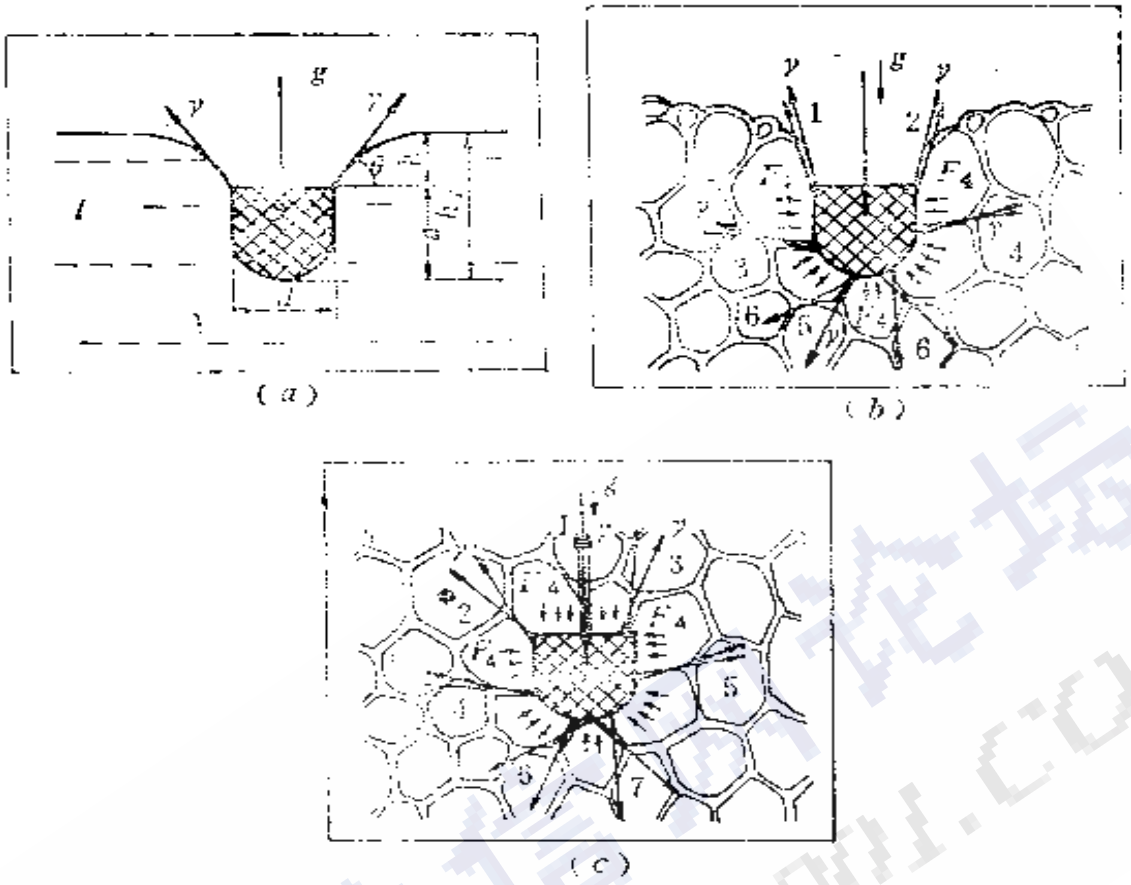


图 9-6 矿粒在液—气界面(a)、泡沫层—空气界面(b)和泡沫层中(c)的受力状况

消、位于矿粒底部的毛细压力的合力垂直向上，构成了泡沫层附加支撑力的主要成份。

当矿粒位于泡沫层中时，情况发生变化。如图9-6c所示，此时液气界面张力的作用方向不定而互相抵消，使得粘着力显著减小，加之在矿粒的上方出现了垂直向下的毛细压力，这些因素均导致泡沫层对矿粒的支撑力减小。

单个矿粒在泡沫层中的受力实验结果示于图9-7。由图可见，矿粒的受力状况与它在泡沫层中的位置密切有关。矿粒位于1处时，泡沫层对它无任何作用力（$F=0$）；一旦矿粒与泡沫层接触，后者对其润湿并将其拉向自身，此时泡沫层对矿粒的支撑力F为负值，且矿粒的亲水性越强，F的负值越大；当矿粒受外力（例如自身重力）而位于泡沫层的弯月面上时（位置3），泡沫层

对其有最大的支撑力（F_{max}），矿粒的疏水性越强，最大支撑力的值越高；当泡沫层的弯月面闭合，矿粒全部没入泡沫层中时，支撑力急骤减小，此种趋势一直延续到泡沫层与液相的交界面上（位置4）；当矿粒穿过泡沫层的下边界面最终脱离泡沫层面进入液相时（位置5），支撑力达到第二个极大值。

图中给出了液相对矿粒的浮力F_A及液气界面对矿粒的支撑力F_n以资对比。由此可以看出，矿粒在泡沫层的上边界面所受的支撑力，甚至超过了液—气界面对它的支撑力。

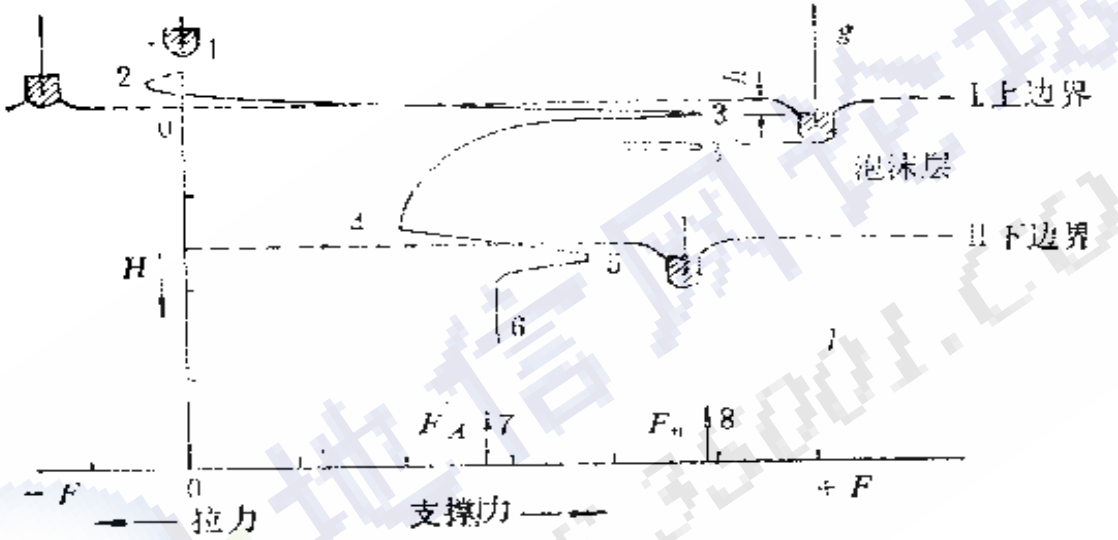


图 9-7　矿粒处于泡沫层的不同位置处的受力状况

决定泡沫层对矿粒的支撑力的因素除了矿粒的粒度，比重外，就是矿粒的润湿性。随着矿粒疏水性的提高以及润湿阻滞性的增大，气泡壁沿着三相润湿边界的移动受阻，在外力作用下气泡壁在矿粒上部几乎呈垂直状，可显著地增大作为粘着力的液气界面张力的垂直分量。

泡沫分选法，就是充分利用泡沫层对疏水矿粒的支撑作用及对亲水矿粒的过滤作用而发展起来的粗粒分选新工艺。泡沫分选法目前已经获得工业应用，它对各种矿物分选的最大粒限为：磷酸盐矿物——2mm以下，锰矿物——1mm以下，硫化矿物——0.5mm以下，自然金——0.5mm以下，比泡沫浮选粒度上限约大

5～7倍[92]。

泡沫分选法主要特点是：（1）原矿在泡沫层上水平给入，以保证疏水矿粒与大量密集的气泡充分地长时间接触，造成气泡矿化的良好条件；（2）泡沫层无湍流脉动，显著减弱矿粒从气泡脱落的可能性；（3）泡沫层对矿浆起过滤作用，保证疏水矿粒与亲水矿粒的良好分离；（4）泡沫分选法具有极高的分选速度，疏水矿粒可在3～5s内回收；（5）适于处理不同浓度（固液比由1:1～1:100）的矿浆。

泡沫层是泡沫分选法的关键因素，泡沫层的厚度一般为200～1000mm。

9.3 浮选的粒度下限及微粒浮选

对大量实验及生产数据的分析表明，泡沫浮选的最佳粒度范围的下限约为3～7μm。一般硫化矿物较低（3～5μm）；氧化矿物较高（5～7μm），3～7μm以下直到0.1μm为微粒范围，0.1μm以下属于胶粒范围。

9.3.1 矿物微粒的物理化学特性及其对浮选的影响

微粒有两大特征：一是质量小，例如，边长1mm的方铅矿立方体的质量是7.5mg，而边长1μm者仅为7.5×10^{-9}mg。质量的骤减使重力及其他体积力的影响减弱，小于1～3μm的微粒开始受液体分子热运动的作用而产生布朗运动；二是比表面增大。仍以方铅矿为例，在同样重量下，边长为1μm比边长为1mm的比表面增大1000倍。比表面的增大引起表面能增大，使表面特性的影响骤增。对石盐比表面能❶的计算表明[1]，边长1mm者为4.2×10^{-4}J/g；而1μm者为4.2×10^{-1}J/g；10nm者高达42J/g。由于破碎时棱角的大量增加同时引入应力，使矿粒富有裂纹、位错等高能区，因此微粒的表面能一般超过理论值。

矿物微粒的上述特点引起它在介质中的物理化学行为的一系列变化。从固液两相的作用看，微粒的比表面大，活化表面发育

❶ 比表面能指单位质量的表面能(J/g)。

（晶格缺陷增多），使微粒有较高的药剂吸附能力，吸附选择性差，表面溶解加速。实验表明[18]，当赤铁矿表面的捕收剂覆盖度达0.5～1.0mg/m²时，方能较好地浮选，而欲达到同样的覆盖度，微粒需要消耗更多的药剂。此外，微粒易受运动介质的粘滞力作用而被上升水流夹带进入泡沫层，脉石微粒的无选择性夹带导致分选选择性降低。从固相与固相的作用看，比表面增大引起微粒表面力显著增强，使不同矿物微粒相互作用而互凝，也使微粒在粗矿表面粘附形成矿泥覆盖。互凝及矿泥覆盖对浮选有害，需采取防治措施。从固相与气相的作用看，微粒与常规浮选气泡之间的接触概率及粘着概率较低，使气泡矿化不易。一旦微粒粘着于气泡表面，不但影响气泡的正常运载量，又使气泡表面形成“矿泥装甲”而妨碍正常浮选粒度的矿粒与气泡的粘着。

上述种种因素均导致微粒浮选恶化，使微粒浮选速度降低，

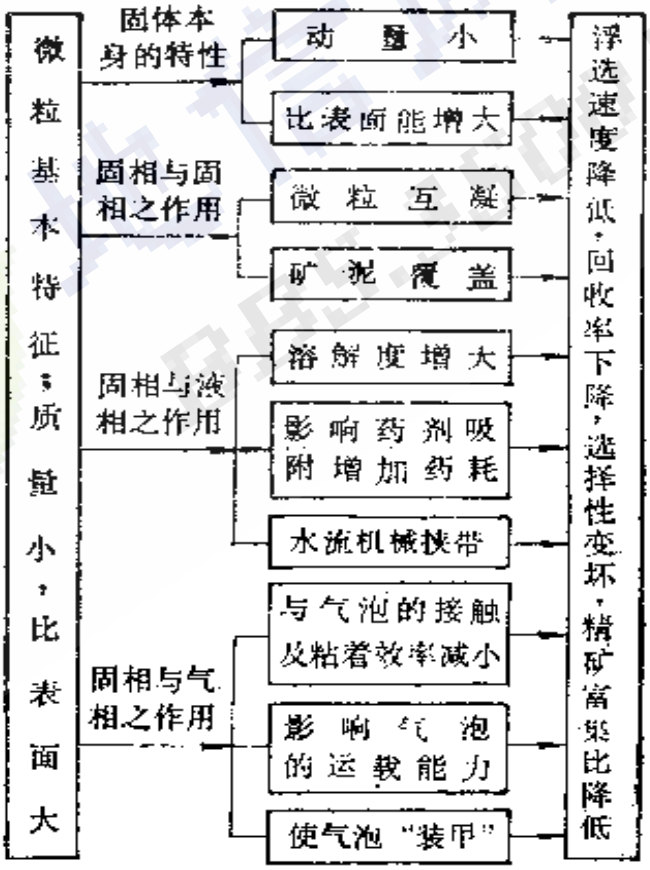


图 9-8　微粒的物理化学特性对浮选的影响

回收率下降；使浮选过程的选择性变坏，影响精矿质量的提高。微粒的物理化学特性及其对浮选的影响，综合示于图9-8。

9.3.1.1 矿物微粒间的非选择性互凝

根据互凝理论，两矿粒的表面电位异号或绝对值相差较大时，均可能发生互凝。只有两矿粒的表面电位绝对值足够大且数值相等或接近时，互凝方可避免。

矿浆是含多种矿物颗粒的复杂体系。多种或两种矿物颗粒表面电位大小、电荷符号相同且数值相近的情况是很难碰到的，因此，在实际情况下总能观察到矿粒的互凝现象。这种不同矿物颗粒间的非选择性互凝，是破坏微粒分选的主要原因之一。

第7章中对一系列矿物组合的实验研究(图7-3)表明，氧化物类型的有用矿物与酸性脉石矿物、碱性脉石矿物间的互凝发生在不同的pH范围内。基本规律是：零电点在中性或弱酸性范围的金属氧化物矿物，易于在酸性介质中与硅酸盐脉石矿物互凝，而在碱性介质中与碱性脉石矿物（如方解石、白云石等）互凝。如矿浆

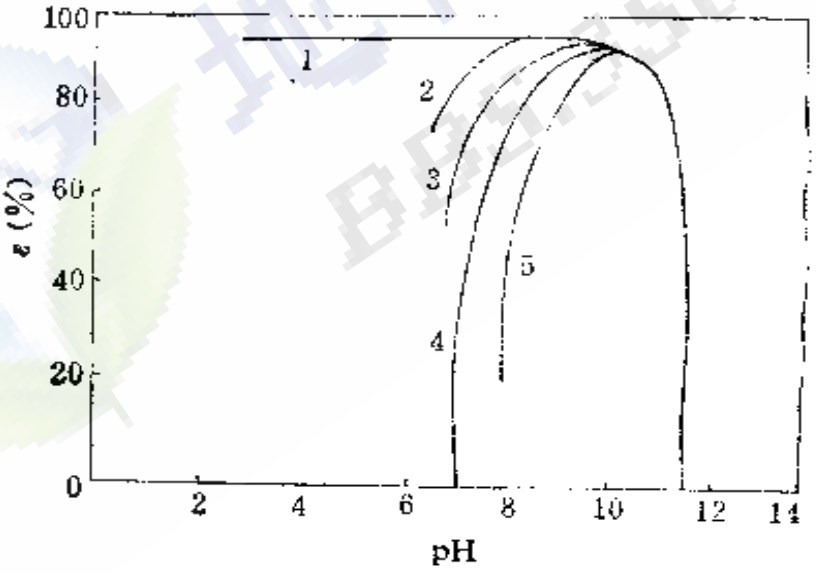


图 9-9 氧化铝矿泥对方解矿浮选之影响

(乙黄药25mg/L)

(ε为回收率)

氧化铝含量：1—0；2—0.1g/L；3—0.2g/L；4—0.3g/L；5—0.5g/L

中同时存在硅酸盐脉石矿物与碱性盐类矿物时，互凝将在跨越酸性、碱性的广泛pH范围内发生。

9.3.1.2 矿泥覆盖

表面力同样引起微粒在粗粒表面的粘附（或称矿泥覆盖）。实验证明，当微粒矿物与粗粒矿物表面电位异号时，微粒在粗粒表面粘附。例如，在pH<9情况下，氧化铝微粒表面带正电，方铅矿表面带负电，两矿物表面电位异号，在方铅矿表面产生明显的氧化铝矿泥罩盖，导致方铅矿浮选变坏；当pH>9时，两矿物均荷负电，由于静电排斥力的作用，矿泥覆盖减弱，氧化铝矿泥对方铅矿浮选的影响消失（图9-9）[97]。

电子显微镜照片清晰地表明矿物微粒罩盖的存在[34]。照片显示，30μm左右的细粒矿物，形状不规则，带各种棱角、沟槽、大多呈分散状态；而小于7μm的矿物微粒的棱角明显减少，呈砾石状，且大量地粘附在粗粒表面形成矿泥覆盖。

9.3.1.3 微粒的机械夹带

微粒的机械夹带，是影响微粒浮选选择性的重要因素之一。

表9-3列举粒度对石英的机械夹带产率的影响。实验表明，在浮选中加与不加黄铜矿及黄铜矿的捕收剂，并不影响石英夹带产率的基本规律。

机械夹带对浮选选择性的影响示于图9-10及图9-11。

表 9-3 石英粒度对机械夹带进入精矿泡沫的影响[136]

平均粒度(μm)	石英对水(进入精矿泡沫中)的相对回收率（%）	平均粒度(μm)	石英对水(进入精矿泡沫中)的相对回收率（%）
40	4	14	15
29	18	9	59
20	35	3.5	72

图9-10表明，当浮选时间由1min延长到16min时，微粒石英的回收率由10%增至58%，使铜精矿品位显著降低。

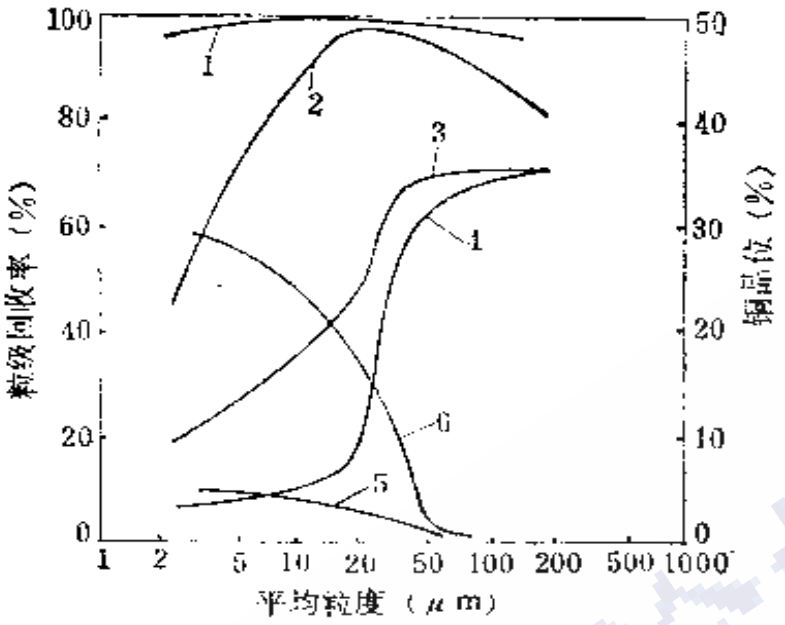


图 9-10　石英的机械夹带对黄铜矿精矿品位的影响
（pH11，不加捕收剂）

1—黄铜矿回收率（16min）；2—黄铜矿回收率（1min）；3—黄铜矿精矿品位（Cu）(1min)；4—黄铜矿精矿品位（Cu）（16min）；5—石英回收率（1min）；6—石英回收率（16min）

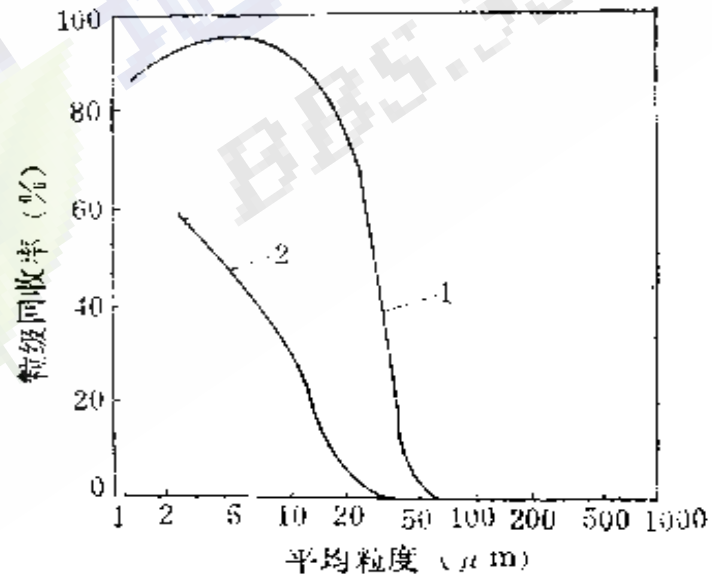


图 9-11　雷尼松选厂最终精矿中锡石及菱铁矿（脉石）的粒级回收率

1—锡石；2—菱铁矿

对锡石及其伴生矿物菱铁矿的浮选分离试验及雷尼松选厂最终精矿的逐级分析（图9-11）表明，在微细粒级中菱铁矿的机械夹带很严重，是微粒级精矿质量变坏的重要原因。

9.3.1.4 微粒与气泡的接触及粘着

在第8章已讨论了矿粒与气泡的接触及粘着的一般规律。微粒与气泡的作用除遵循一般规律外，还具有一系列特点。正常浮选粒度的矿粒，靠运动惯性与气泡接触，而后形成三相接触周边。矿物微粒的惯性随粒度的三次方衰减，靠惯性已不足以使矿粒气泡接触，但由于微粒矿物的比表面很大，表面力开始显现作用。因此，互凝(异凝聚)理论适用于微粒—气泡体系。从互凝理论出发，大体上可得出关于微粒—气泡作用的如下规律：

（1）通常情况下，气泡表面荷负电[19,190]；如果矿物微粒表面也荷负电，则二者接近至双层交叠范围内，将产生排斥力。

（2）矿物微粒与气泡有可能在作用势能曲线上的能谷处形成气泡—微粒"聚团"。但此种"聚团"形成后，在矿粒—气泡之间仍有一定厚度的水膜分隔两者。由于没有三相接触周边，实际上是所谓的"无接触粘着"。无接触粘着既可以通过加无机电解质，减小矿粒表面电位，使静电排斥作用减弱而产生，也可以通过添加阳离子表面活性剂改变气泡表面的电荷符号(由负变正)，使静电作用由排斥变为吸引而产生。无接触粘着是矿物微粒非选择地向气泡粘着从而破坏微粒浮选选择性的重要原因之一，因为只要条件适当，无论疏水性或亲水性矿物微粒均可能与气泡"聚团"而浮入泡沫层。在微粒浮选中应尽可能防止矿粒与气泡的无接触粘着。

（3）添加捕收剂以改变矿粒表面的水化膜结构，使矿粒与气泡发生疏水絮凝作用以实现矿粒—气泡的真正接触，是形成稳定的高选择性的气泡—微粒聚团的唯一途径。

微粒与气泡的接触概率的定量研究[190,80,19,115]表明，接触概率与矿粒的粒径、气泡的直径均密切关系。

Collins等[19]通过实验证明，当$d_p=4\sim30\mu m$，$d_b\leqslant100\mu m$

时

$$E \approx E_c \propto \frac{d_p^{1.5}}{d_b^2} \tag{9-8}$$

当$d_p = 10 \sim 50\mu m$，$d_b = 600 \sim 1000\mu m$时

$$E \approx E_c \propto \frac{d_p^2}{d_b^{1.67}} \tag{9-9}$$

式中，E为气泡对矿粒的捕获概率，是接触效率E_c与粘着效率E_a的乘积，($E = E_c E_a$)；当矿物表面充分疏水时，假定$E_a \to 1$，因而$E \approx E_c$。

其它符号意义同前。

Рулев Н.Н.等[190]在考虑到近流体动力作用力及分子作用力的情况下通过理论分析，进一步导出粘性流体运动（气泡的$Re < 20$)及位势流体运动（无粘性流体运动）下接触效率的近似公式：

$$E_{cs} \approx 0.11 \frac{R_p^{1.5}}{R_b^2} \times A^{1/6} \tag{9-10}$$

$$E_{cp} \approx 1.1 \frac{R_p^{1.5}}{R_b} \times A^{1/15} \tag{9-11}$$

式中 E_{cs}、E_{cp} 分别为粘性流及位势流接触效率；

A 哈马克（Hamaker）常数。

A的影响不大，其作用仅在于表示接触以及浮选是否可能发生。当$A < 0$时，介质有效地对抗气泡—矿粒互相接近，接触将不可能发生。

在不考虑A的情况下，式9-8与9-10基本一致，即在粘性流体运动下$E_{cs} \propto \frac{R_p^{1.5-1.0}}{R_b^2}$。可见，随着矿粒粒度的减小，它与气泡的接触效率急骤下降(图9-12)。

对小于0.1μm的矿粒，因布朗运动的扩散效应可使胶态矿粒偏离流线而不规则运动，从而增大气泡与矿粒的接触效率。此时，接触效率P_c将随粒度减小而增大。

对粘性流　　$E_{rs} \propto R_p^{-2/3}$　　(9-12)

对位势流　　$E_{rp} \propto R_p^{-1/2}$　　(9-13)

图9-12[80,227]综合不同作者计算或测得的接触效率E_r与矿粒粒度的关系。图中所有曲线一致表明，微粒区域正是接触效率最低的区域。

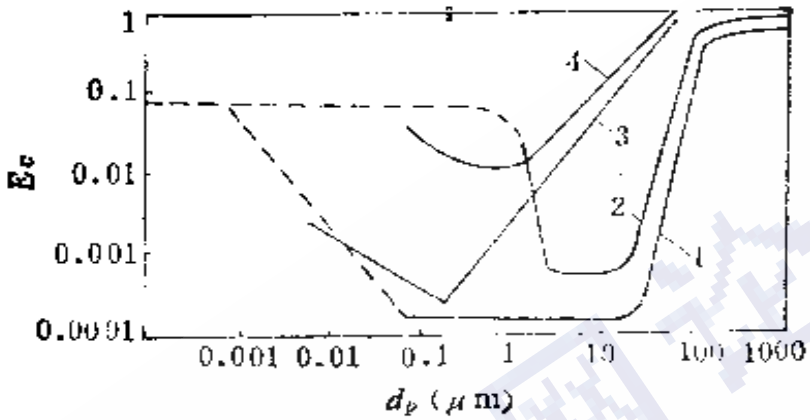


图 9-12　E_r与d_p的关系图

1—$Re<1$, [Самыгин]; 2—$Re>1$, [Самыгин];
3—[Reay]; 4—[Collins]

9.3.2　矿物微粒的浮选途径

为了克服微粒的一系列引起浮选恶化的特性，改善微粒浮选，可以采取的主要措施有：（1）防止微粒矿物互凝，保证矿浆充分分散；（2）采用适于选别微粒的浮选药剂，以使欲浮矿物表面选择性地疏水化；（3）使微粒选择性聚团，以增大其浮选粒径；（4）减小浮选气泡粒径，以实现微泡浮选。

添加分散剂是防止微粒互凝的有效手段。常用的分散剂主要是水玻璃、聚偏磷酸钠、氢氧化钠（或苏打）加水玻璃等。分散剂可使各种矿物的表面电位趋于某较高的负值，而防止互凝；又可以亲水胶体或聚合物形式固着于矿物表面而产生位阻效应[273]。见于报导的铬铁矿、绿柱石、锂辉石不预先脱泥、高碱性(pH=11～12）浮选流程，便是充分运用分散作用的实例。

Fuerstenau D.W.[251]认为，采用化学吸附的捕收剂有助于提高微粒浮选回收率，因为化学吸附可保证较高的选择性及较低

的药剂消耗。例如用辛基羟肟酸盐可不脱泥成功地浮选赤铁矿，用8-羟基喹啉浮选含24.5%-12μm的氧化铅锌矿等。笔者曾分别用混合胺、烷基磺酸盐、氧化石蜡皂及混合甲苯胂酸浮选不同粒级的黑钨矿，发现不同的捕收剂对-10μm粒级的浮选效果差别很大：氧化石蜡皂等效果不佳，甲苯胂酸却无明显恶化。可见，研究微粒捕收剂及微粒调整剂是一项有意义的工作。

目前微粒浮选新工艺的研究，主要集中在增大微粒浮选粒径及减小浮选气泡大小两方面。

9.3.2.1 微粒选择性聚团以增大粒径

由公式9-8推断，当d_b一定时，增大浮选粒度可大大提高浮选速度（$k \propto d_p^3$）。

使矿物微粒选择性聚团的途径有二：

（1）疏水聚团[277]。以疏水聚团为基础的微粒分选工艺很多，例如乳化浮选、载体浮选、球团分选、两液分离（浮油提取）剪切絮凝—浮选等，在一定的适用范围内均有良好的分选效果。

对于弱磁性微粒矿物，近来发展出结合疏水聚团及矿物磁性的分选方法，例如团聚磁种分选法、磁粘附法、复合絮凝法等。

所有上述方法的工序均是：添加药剂，适当搅拌，形成疏水聚团，进行分离。

这些方法的技术要点及实例，汇总列于表9-4。

表9-4所列的许多分选方法已经工业使用或进行过半工业或工业试验。例如，剪切絮凝—浮选法在埃及曾进行半工业试验[13]，结果表明，对-15μm占40%～70%的白钨矿试料，采用剪切絮凝浮选工艺比单用浮选工艺可提高粗选精矿品位1%，提高粗选回收率9%。

1961年美国便在工业上采用了载体浮选法进行高岭土的脱钛提纯[56]。

瑞典Yxsijöberg选矿厂在白钨矿的直接浮选中观察到强烈的絮凝，被认为是剪切絮凝[51]。

事实上在浮选过程中，只要条件适当，常可观察到絮团的形

表 9-4 疏水聚团分选工艺方法一览表

序号	工艺方法名称	对象	工艺要点								实例及规模	文献来源
			药剂			搅拌方式			分选方法			
			捕收剂	其他	中性油	设备	强度	时间(min)	运载体	分离方式		
1	油粒浮选	锡石	甲苯胂酸	羟甲基纤维素		浮选槽	5～6m/s	30～50	气泡	浮选	大厂锡矿工业试验	[293]
		白钨矿	脂肪酸	水玻璃		调浆槽	中等		气泡	浮选	瑞典，Yxsi-jöberg工业	[51]
2	剪切絮凝—浮选	白钨矿(9μm)	油酸	水玻璃 Na_2CO_3		搅拌槽	700 r/min	60	气泡	浮选	实验室	[87]
3	油药混合浮选	钛铁矿	塔尔油	乳化剂	柴油	调浆槽	5kW/t	80	气泡	浮选	芬兰Otanmáki，工业	[223]
4	乳化浮选	锰矿	脂肪酸	磺酸盐	煤油	调浆槽	1100 r/min	10	气泡	浮选	实验室	[31]
5	载体浮选	高岭土脱锐钛矿	油酸钠		柴油	调浆槽	1600～2000 r/min		粗粒方解石，气泡	浮选	美McIntyer，工业	[56]
6	球团聚分选	铁矿脱磷煤脱灰分、硫分	脂肪酸	NaOH CaCl Na_2SiO_3	中性油	混合成球机或球磨机			中性油	筛分、淘析	加，实验室	[145]
					中性油	混合成球机或球磨机			中性油	筛分或过滤	实验室	[14]
7	两液分选	锡石、高岭土脱杂	磺化丁二酸脂油酸		汽油	调浆槽			中性油	相分离	半工业实验	[174]
				水玻璃氨	煤油	调浆槽	3×10^4～30×10^4 J/t	8	中性油	相分离	半工业实验	[134]
8	团聚磁种分选	假象赤铁矿	油酸钠		中性油	搅拌槽		10～15		磁选	实验室	[294]
9	磁粘附法	高岭土脱杂	脂肪酸	胺盐	中性油		2050 r/min		导磁介质	磁选	实验室	[237]
10	复合絮凝	菱锰矿	油酸钠	水玻璃		搅拌槽				磁场下吸浮	实验室	[277]

成。

仔细分析表9-4中所列的各种分选方法，可以看出，尽管工艺各不相同，所有这些方法均包括以下要素：

1）添加必要的药剂（捕收剂以及调整剂）以使矿粒表面选择性地疏水化；

2）在调浆槽或其他搅拌器中进行中等或强力搅拌，搅拌时间通常大于10min；

3）通过搅拌使某种矿物微粒形成疏水聚团，而其他矿物微粒保持分散；

4）疏水聚团和分散矿粒的分离。分离方式多种多样，如浮选、磁选、脱泥、筛分、相分离等；

5）搅拌时往往添加中性油，以强化疏水聚团的形成。

如表9-4所示，中性油在疏水聚团分选工艺中有极为重要的作用。除剪切絮凝—浮选工艺外，其他工艺均添加中性油，且根据中性油添加量之不同，区分为不同的工艺方法。

不添加中性油时，疏水絮团较小，可以观察到大量的双粒、三粒絮团，絮团结构松散，呈枝链状[165]。

当添加少量中性油时，例如某些氧化矿浮选中捕收剂与中性油之比接近1：1，此时中性油的作用主要在于增强矿粒的疏水性，从而增强矿粒间或矿粒—气泡间的结合牢固度。在这种情况下形成的疏水聚团，多数为松散的枝链状结构，称为悬摆结构。

进一步增加中性油用量，除了可增强矿物表面的疏水性外，中性油主要作为桥联介质分布在矿粒间的结合处，显著增强疏水聚团的强度。此时聚团的结构开始向团粒状过渡，称之为纤维结构，矿粒间仍有许多空隙未被中性油充填；若粒间空隙全部被中性油充填，此种结构称为毛细结构，这时可形成致密的球状聚团。中性油作为桥联介质提高聚团的作用力分析，可参阅文献[174，134]。

当中性油用量超过油水比10%，作为单独分散相的中性油滴从水中吸收疏水矿粒，矿粒进入油滴中并在油中分散，继而被油

输运载进入油相。

综上所述，可见中性油的作用有三；第一，增强矿粒疏水性；第二，作为粒间桥联介质；第三，作为疏水矿粒的运载工具。随着中性油用量的增加，中性油的功能依次显现出来。

除用量外，中性油的品种及乳化条件也是影响聚团形成及结构的重要因素。Capes[14]曾对此有详细的叙述，他认为中等密度的中性油效果最好。

（2）高分子絮凝浮选。添加高分子絮凝剂，使微粒形成絮团，再加捕收剂使絮团疏水化，然后浮出。

由于絮凝时高分子在矿物表面的覆盖度往往不大于50%，因此在表面仍有可供捕收剂吸附的场所。Usoni等[238]曾用此方法分离闪锌矿—石英、菱锌矿—石英。只要适当控制高分子絮凝剂的用量，随后加入戊基黄药，便可明显地提高闪锌矿及菱锌矿的回收率。

为使高分子絮凝浮选成功，应严格控制以下条件：1）控制絮凝剂在低浓度下使用，以免影响随后的捕收剂的吸附及疏水作用；2）控制高分子絮团的大小，使其不致过重而无法被气泡浮出；3)絮团易受机械力破坏，不宜在机械搅拌式浮选机浮选，应采用充气式浮选机。

9.3.2.2 减小气泡粒径以实现微泡浮选

从式9-8可以看出，当浮选矿粒粒度不变时，$E_c \propto \frac{1}{d_b^2}$。显然，减小气泡粒径可提高浮选速度。近来有人甚至提出，对于微粒浮选，矿粒与气泡粒径比应保持1:1[219]。实际经验也表明，微粒浮选需要微泡。

在第8章中曾经讨论过，条件一定时，机械搅拌式浮选机产生的气泡尺寸在0.2～2.0mm范围内，大多数则集中在0.5～1.0mm。充气式浮选机的气泡尺寸随型号而不同，有的接近机械搅拌式，有的更大，平均粒径可达2.0mm。因此，为了产生微泡，须采用新的工艺及设备。

目前使用的可大量产生微泡的方法，主要是真空法及电解法。用不同方法产生的气泡粒径列于表9-5。

表 9-5　各种方法产生的气泡粒径

方　式	充气式浮选机	机械搅拌式浮选机	真空浮选	电解浮选
气泡平均粒径 (mm)	2	0.5～1.0	0.1～0.5	0.02～0.06

（1）真空浮选。它是利用减压方法使溶于水的气体从中析出，形成细小气泡以浮选矿粒。

如第8章所述，气泡析出过程大体上分三段：突然减压使溶解气体在矿浆中过饱和，气体分子突破水分子间的缔合力而在某处浓集、合并并突然从矿浆中析出，形成泡胚；气体分子继续向气泡胚扩散；气泡长大直到平衡。

在减压过程中，气泡在接触角大于零的固体表面析出，比直接从水溶液中析出来得容易，矿粒的疏水性越强越有助于气泡析出。因此，真空浮选除了析出气泡细小外，气泡与矿粒粘着选择性较强。

图9-13为方铅矿—石英混合试料（－30～＋10μm与－10μm

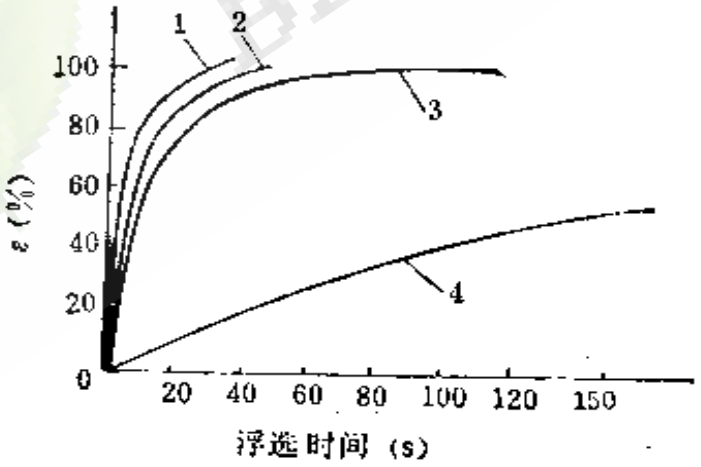


图 9-13　方铅矿—石英混合物的常规及真空浮选结果[214]

方铅矿—石英混合物100%—30μm，48%—10μm

1—真空度99.3kPa；2—真空度72.9kPa；3—真空度55.7kPa；4—常压

各半）的常规浮选和真空浮选结果。由图可见，真空浮选处理微粒有明显的优越性。芬兰曾成功地进行了硫化铜、镍矿真空浮选的工业试验。

（2）电解浮选。电解浮选是靠外加电场使浮选介质（水）电解，析出氧气及氢气微泡，作为微粒矿物浮选的运载工具或辅助运载工具，这是新近发展起来的微粒乃至胶粒的浮选工艺[206]。

水的电解过程反应式如下：

$$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^- \qquad (9\text{-}14)$$

在阴极：$H^+ + e \longrightarrow H$；$2H \longrightarrow H_2\uparrow$ (9-15)

在阳极 $2OH^- - 4e \longrightarrow 2H_2O + O_2\uparrow$ (9-16)

电解浮选的关键，是电解气体发生器。到目前为止，气体发生器已发展到十多种结构[187]。从无隔膜、氢气氧气混用型，发展到采用隔膜、单用某种气体或双槽分用不同气体等分用型。目前提出，对于矿石的电解浮选，应设计工作电极不与处理矿浆接触的新型装置，即根据电解的要求提供适合的电解液以产生微泡，而不直接电解矿浆，以避免电导率不足、磨损、杂质干扰及电极纯化等缺点。

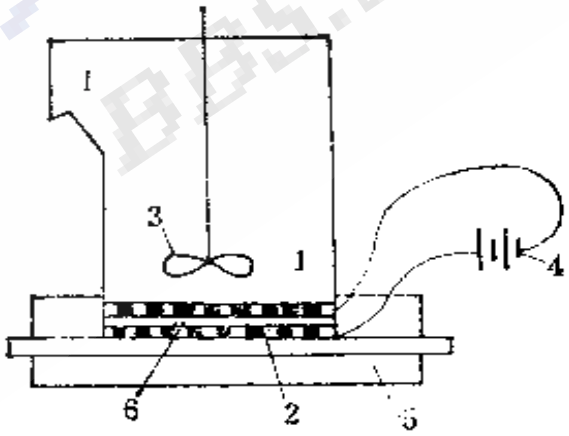


图 9-14 电解浮选实验装置

1、2—上下电极；3—搅拌叶轮；4—电源；5—冷却系统；6—隔膜

带隔膜的气体分用型实验室电解浮选装置示于图9-14。浮选机槽底安装用薄膜隔开的电极对，薄膜还起分隔气体的作用。阳极产生氧气微泡，阴极产生氢气微泡。可根据需要决定隔膜上电

极及下电极的极性。

实验时，阴极材料用不锈钢、铂等金属网，阳极材料用石墨或不锈钢网或板，以不被很快腐蚀溶解为原则。由于电解时发热，故在底部加冷却水套以导出气体及热量。隔膜采用厚0.8～0.9mm，比电导率为$5\sim6\times10^{-3}\ \Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$的离子交换膜；电流密度在100～400A/m²范围内变化。由于电极间距很小，电能消耗可大大减少。

电解浮选可产生极细的微泡，当电流密度为100～400A/m²时，H_2泡粒径为15～30μm，O_2泡粒径为45～60μm，比真空浮选的气泡要细小得多。气泡的大小尚可通过调节电解参数如电解电流、电极材料及几何形状、介质的pH值等进行控制。pH值对氢

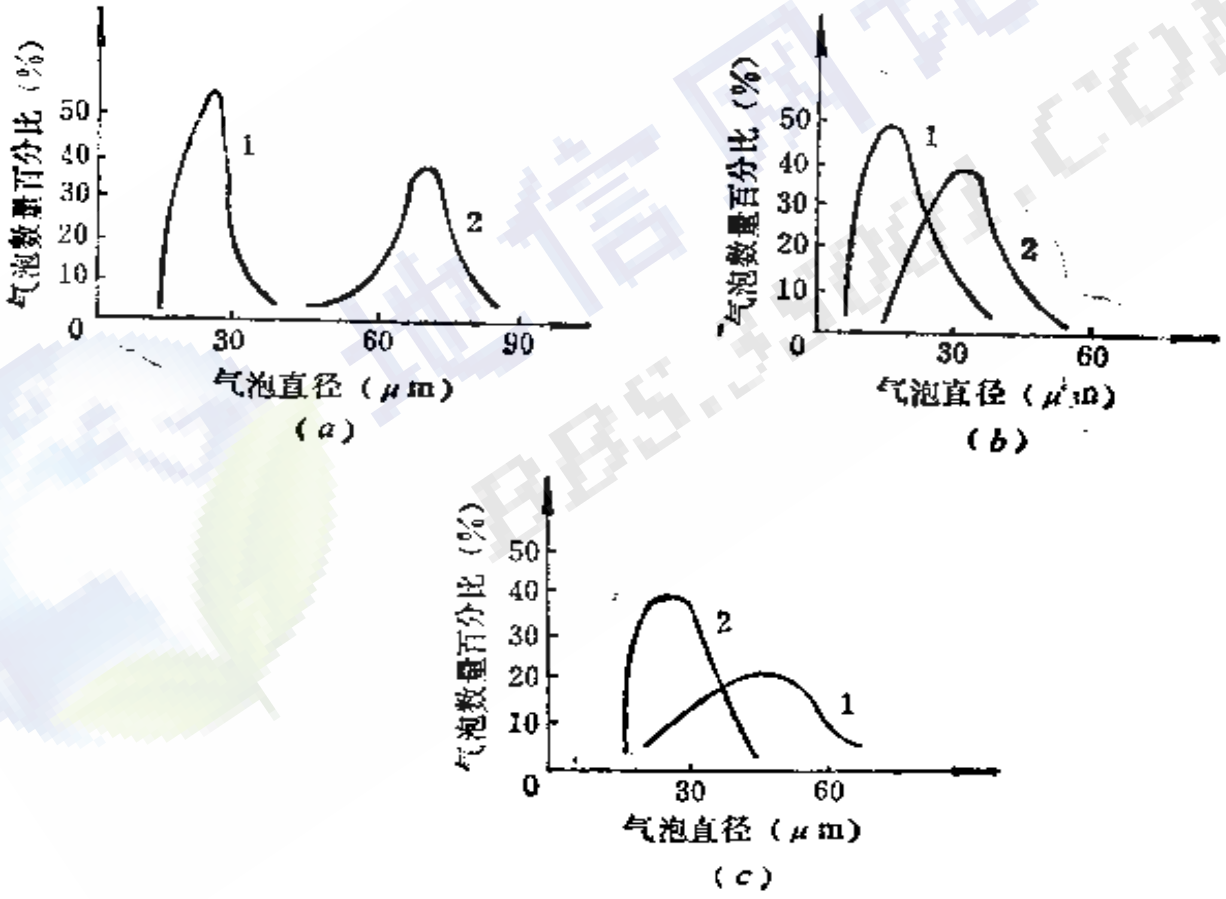


图 9-15 pH对电解气泡大小的影响

电流密度250A/m²，电极直径0.2mm

1—氢，2—氧

(a) pH=2，(b) pH=7，(c) pH=12

及氧泡大小的影响示于图9-15。

电解浮选除了产生微泡外，电解气体本身是一种活泼的调整剂。它们刚从电极表面析出时呈原子状态，时间虽短，但可对矿物表面及浮选药剂产生显著影响，有时可大大提高选择性。

实验证明，电解浮选对许多微粒矿物如软锰矿、重晶石、金刚石等有良好效果（图9-16）。苏联尼科波里（Никополь）锰矿泥的电解浮选扩大试验进一步证明，电解浮选可作为锰矿泥选收中的辅助手段[188]。

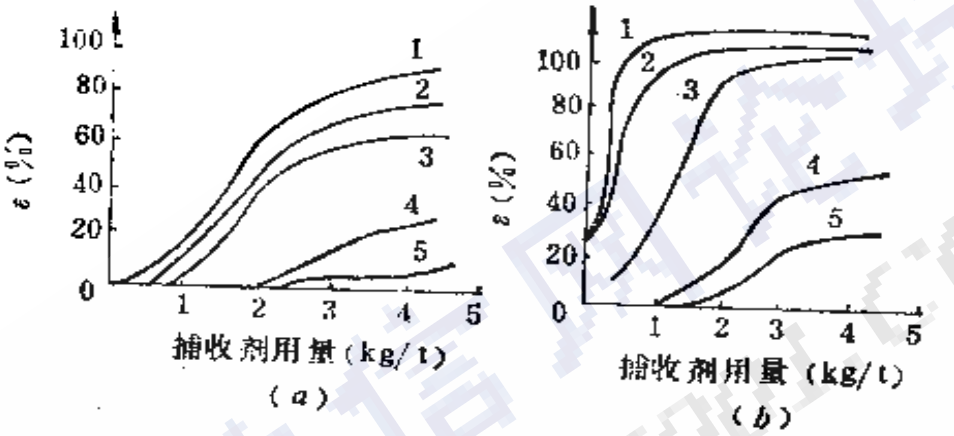


图 9-16 软锰矿常规浮选(a)与电解浮选(b)之对比粒度(μm)：
1—10～40；2—40～70；3—70～100；4—100～140；5—140～250

此外，电解浮选在工业废水处理、某些轻工业及食品工业产品的净化方面也取得很大进展，已获工业采用。

9.3.2.3 小结

（1）微粒浮选的前提是使目的矿粒表面有选择性地疏水化。因此，研究微粒表面疏水化的特效药剂及最佳条件有重要意义。

（2）微粒浮选动力学的研究表明，微粒浮选速率常数$K \propto \frac{d_p^n}{d_b^m}$（式中$d_p$、$d_b$分别为微粒及气泡粒径，$n=2$，$m=2.67\sim3$）。因此，微粒浮选的主要途径之一是，通过微粒的选择性聚团以增大浮选粒径；之二，是通过减小气泡粒径以实现微泡浮选。

目前改善微粒浮选的工作主要集中这两个方面。根据微粒的聚团状况及气泡粒径，可将目前应用或研究之微粒浮选工艺归纳示于图9-17。

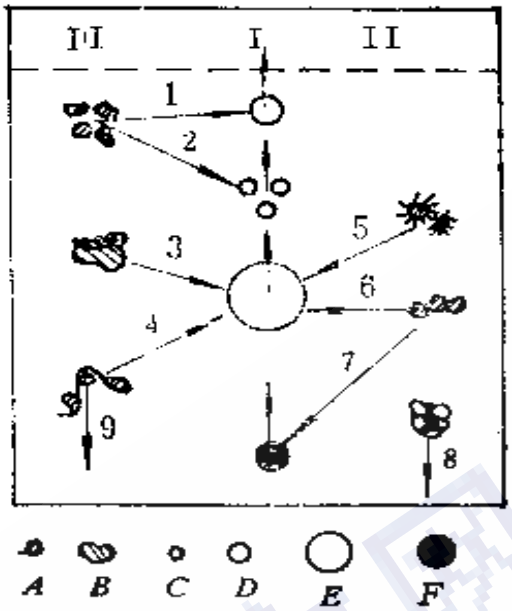


图 9-17　微粒浮选工艺一览图

1—真空浮选；2—电解浮选；3—载体浮选；4—高分子絮凝浮选；5—单一捕收剂絮凝；6—油药混合物浮选、乳化浮选；7—浮油萃取；8—球团聚分离；9—高分子选择性絮凝；

A—矿物微粒；*B*—载体矿物；*C*—电解气泡；*D*—真空气泡；*E*—正常浮选气泡；*F*—中性油滴；Ⅰ—运载体；Ⅱ—微粒或絮团

10. 机械搅拌式浮选机

浮选机是实现浮选的工具，在浮选机中进行如下浮选分过程：（1）气泡的发生和弥散；（2）矿粒在浮选矿浆中的悬浮和运动；（3）气泡和矿粒的碰撞和矿化；（4）矿化气泡的浮升；（5）形成泡沫层并排出精矿泡沫。这些作用在浮选机中的分布区域示于图10-1中。

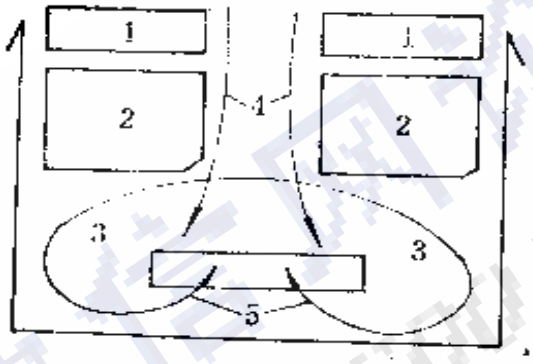


图 10-1 浮选机内各作用区的分布

1—刮泡区；2—浮选区；3—混合区；4—充气路线；5—矿浆循环路线

优良的浮选机应具备如下性能：（1）良好的充气性能；（2）足够的搅拌强度，以保证矿浆循环、矿粒悬浮、气泡与矿粒的碰撞；（3）矿浆通过能力足够大，以保证高的处理量；（4）及时而平稳地排出精矿泡沫；（5）结构简单，维修方便。

10.1 浮选机的分类

目前工业使用的浮选机，分为机械搅拌式及无搅拌器式两大类。

利用叶轮定子系统作为机械搅拌器实现搅拌，并使空气分散成气泡的浮选机，统称机械搅拌式浮选机。根据供气方式不同又

细分为机械搅拌自吸式及机械搅拌压气式两种。前者的搅拌器旋而完成吸入空气及分割空气双重任务；后者的搅拌器仅用于分割空气，空气靠外部压风设备强制供入。

利用专门设备从浮选机外部强制吸入或压入空气，而不具有叶轮一定子系统作为搅拌器的浮选机，统称为充气式浮选机，又称为无搅拌器式浮选机。此种浮选机分割空气的方法有几种，例如，使空气通过微孔而强制弥散，或用喷射、旋流等手段产生强烈涡流以分割空气，或用真空减压法使气泡从矿浆中析出。

据此，可把国内外常用的浮选机分类列表如下（表10-1）。

机械搅拌式浮选机与无搅拌器浮选机各有长处，各有特点，可以适用于不同的矿石对象及作业条件。目前，机械搅拌式浮选

表 10-1 浮选机分类表

类别	充气方式	浮选机型号及产地
机械搅拌式	自吸式	矿用型、棒型、XJM型（中国）、丹佛Sub A型（Denver Sub-A）（美）、布斯型（Booth）（美）、瓦尔曼型（Warman）（澳）*、法格吉轮（Fagergren）（美）、米哈诺巴型（Механобр）（苏）、ФМ-2.5型（苏）、维姆科型（Wemco 1÷1）（美）、米涅迈型（Minemet）（法）、V F型（日）、洪保尔（Humboldt）（德）、维达格型（Wedag）（德）
	压气式	阿基太尔型（Agitair）（美）、丹佛D-R型（Denver D-R）（美）、马克斯韦尔型（Maxwell）（加）、O·K型（芬）、萨拉BFP型（Sala BFP）（瑞典）、波立登BFR型（Boliden BFR）（瑞典）、Aker型（挪威）
无搅拌器式	压气式	浮选柱（中），柱型浮选机（加、苏、西德等）
	喷射式 旋流式	维达格旋流浮选机（Wedeg）（德） ЭРМ-ДГИ喷射浮选机（苏）、 达夫克勒浮选机（Davcra）（澳）、 TA浮选机（匈）、喷射旋流式浮选机（中）
	真空减压式	真空浮选机（芬）

* 为自吸和充气两用浮选机。

机的采用较为普遍，但是无搅拌器浮选机也在迅速发展。概括起来看，机械搅拌式浮选机有如下优点：

（1）选别难选矿石或复杂矿石，或者欲获高品位精矿时，可保证有较好较稳定的技术指标；对优先浮选较为适用。

（2）机械搅拌自吸式浮选机靠叶轮或装在同轴上的吸浆轮实现中矿返回，可以省掉大量砂泵，这一点对于选别多金属矿石的复杂流程很有意义。

（3）矿浆搅拌强烈，可以保证比重较大、粒度较粗的矿粒悬浮。

（4）由于搅拌作用较强，可以促使难溶药剂在矿浆中均匀分散及乳化，有利于药剂与矿物表面作用，因此往往可节省用药。

机械搅拌式浮选机的不足之处是：

（1）结构较复杂，单位处理量的设备费用较高。

（2）处理每吨矿石的动力消耗较大。

（3）运转部件（叶轮—定子系统）的磨损严重，维修费用高。

（4）需要较大的厂房安装面积。

充气浮选机具有结构简单、单位生产面积的处理量较大、基建投资较小等优点。但是充气器易堵塞，不易得到均匀充气，且由于搅拌不足，粗粒重粒浮选不好。喷射旋流浮选机在某种程度上克服了上述缺点，但是喷射器、旋流器的磨损和堵塞有时又成为问题。

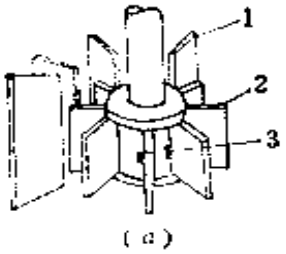
10.2 机械搅拌式浮选机的结构特点

不同型号浮选机结构各异，但均由两大部分组成：叶轮—定子系统和槽体。

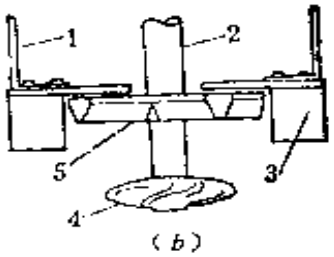
10.2.1 叶轮—定子系统

叶轮—定子系统，乃实现浮选的搅拌、混和、充气、矿化等分过程的关键部件。

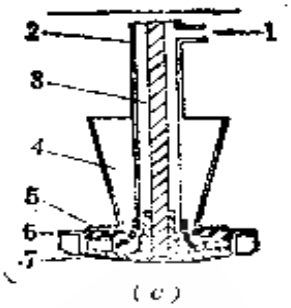
图10-2[68,126,172,234,295]表示通用及有发展潜力的各种型号



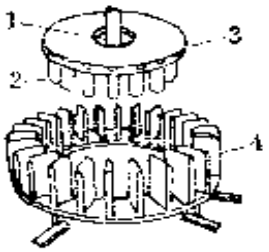
(a)



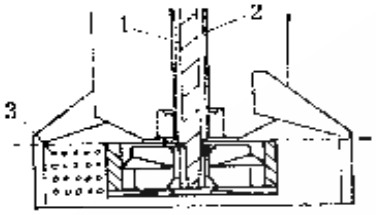
(b)



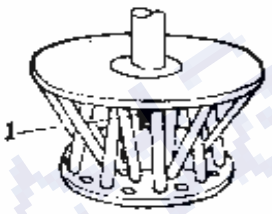
(c)



(d)



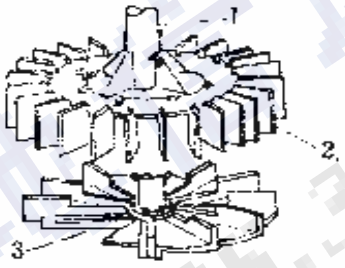
(e)



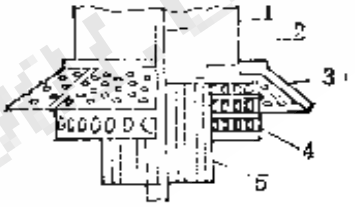
(f)



(g)



(h)



(i)

图 10-2　各种型号浮选机的叶轮—定子系统

(a) Aker型：1—扩散片；2—叶轮；3—进气孔

(b) Booth型：1—立管；2—轴；3—扩散片；4—叶轮；5—充气叶轮

(c) Denver D-R型：1—进气孔；2—立管；3—轴；4—循环管；5—进入管；6—扩散片；7—叶轮

(d) Agitavr型：1—矿浆进入孔；2—棒条；3—PIPSA叶轮；4—扩散片；

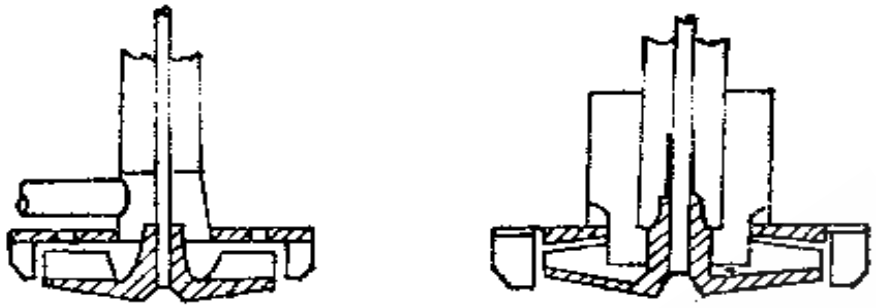
(e) Wedag型：1—轴；2—立管；3—稳定区

(f) BCS型：1—进气孔

(g) OK型：1—叶轮；2—扩散片

(h) Sala型：1—立管；2—扩散片；3—叶轮

(i) Wemco型：1—轴；2—立管；3—分散器罩；4—分散器；5—转子



(a)　　(b)

图 10-3　单面叶轮示意图

(a) 矿浦型叶轮；(b) 丹佛D-R型叶轮

浮选机的叶轮一定子系统及在槽体中的位置。

浮选机的叶轮一定子系统其结构多种多样，概括起来，大体上可分为片状离心叶轮及棒条叶轮两大类。

片状离心叶轮由叶轮圆盘和6～12个辐射状叶片组成。根据圆盘和叶片的相对位置，可以分为三种情况。(1)叶片呈辐射状布置于叶轮圆盘面上者为单面叶轮，许多浮选机如矿用型、丹佛Sub-A型、丹佛D-R型、萨拉BFP型均采用此种叶轮(图10-2*h*，10-3)；V-flow型浮选机使用单面叶轮，但叶片为弯曲叶片，位于叶轮圆盘之下，八片叶片与径向呈一定角度排列〔图10-4 *a*〕[268,269]。(2) 叶轮圆盘的上下两面均有叶片者为双面叶轮，此种叶轮的搅拌力较强，塞温尼特S型及洪堡型采用此种叶轮；洪堡型浮选机的叶轮盘与水平面呈5°～15°夹角[147]倾斜安装(图10-4*b*，*c*)，此种不对称结构的叶轮可以赋与矿浆以一种脉动转动，增强搅拌能力，加大充气量。(3)叶片布置的第三种情况是叶片位于上下两圆盘之间，且叶片多为弯曲叶片，此种叶轮与离心泵的叶轮相似，对精矿量大、矿石质软的物料如煤泥等较为适用，如XJM型、ΦM-2.5型、米涅迈型等 (图10-5*a*，*b*，*c*)。除上述三种情况外，近来采用没有圆盘的开启叶片的叶轮逐渐增多。如维姆科型浮选机的星形叶轮是由鼠笼式叶轮演化而来，叶片末端突然变厚，如图10-2(*i*)所示，兼有棒条叶轮及离心叶轮的特点；马克斯韦

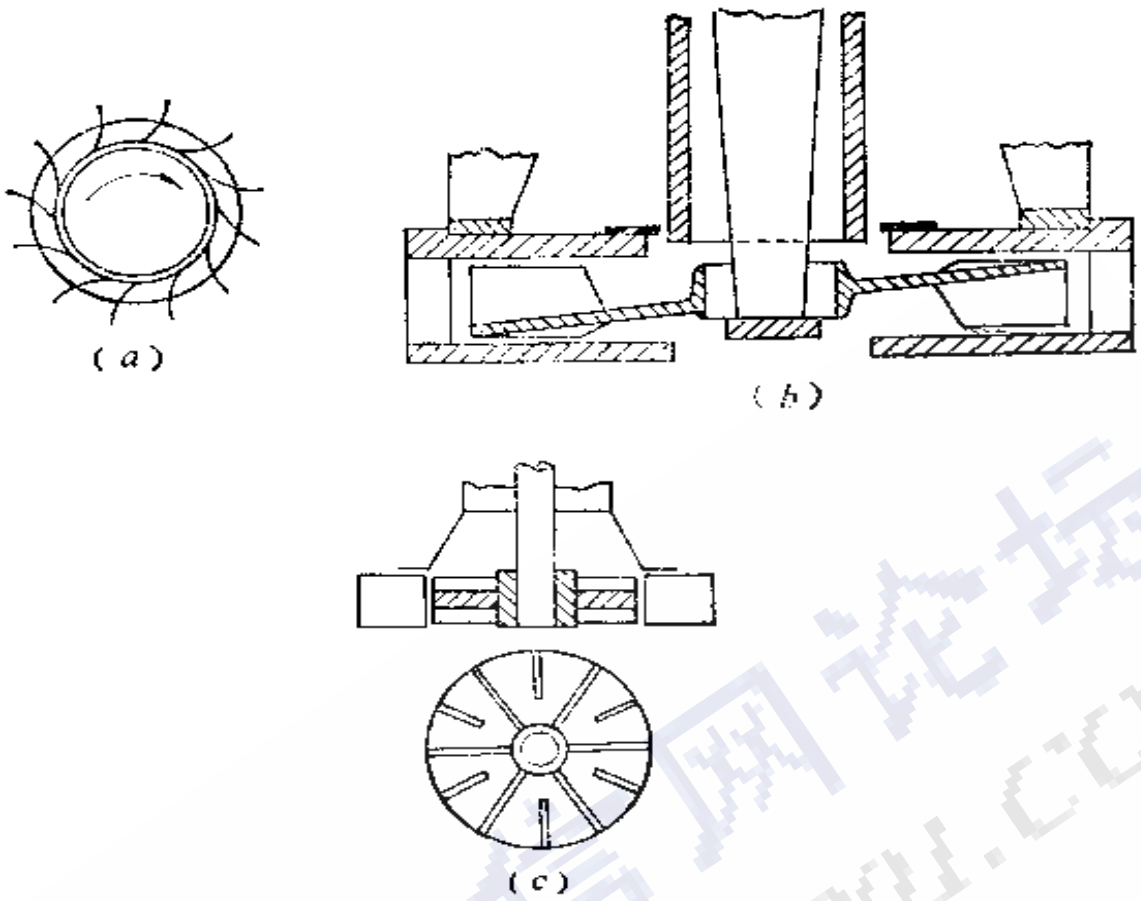


图 10-4　双面叶轮示意图

(a) V-*flow*型叶轮；(b) 洪堡型叶轮；(c) 塞温尼特型叶轮

尔型浮选机的叶轮实际上类似螺旋桨，由六片开启式叶片与轴向呈一定角度倾斜安装（图10-6*a*）；OK型浮选机的叶轮按叶片和圆盘的相对位置看，属于单面叶轮，但是它有如下特点：叶轮厚度很大，远非其他单面叶轮可比拟；叶片中空，用以充气；叶轮上大下小，呈鸡心形（图10-2*g*）。最近出现的ΦMT-3.2型浮选机采用具有独特形状的弯曲叶片（图10-6*b*）。

棒条叶轮是应用较广的另一类叶轮。棒条叶轮通常由12根或更多的棒条固定在叶轮圆盘的周边而组成。根据棒条与圆盘的相对位置的不同，也可分为三种。第一种，其棒条位于圆盘之下，如阿基太尔型浮选机的叶轮棒条垂直向下（图10-2*d*），瓦尔曼型、棒型浮选机的叶轮棒条向下又向外扩散，呈伞状；第二种，圆盘上下均装有棒条者　如德国的司开特型叶轮（图10-7）；第三

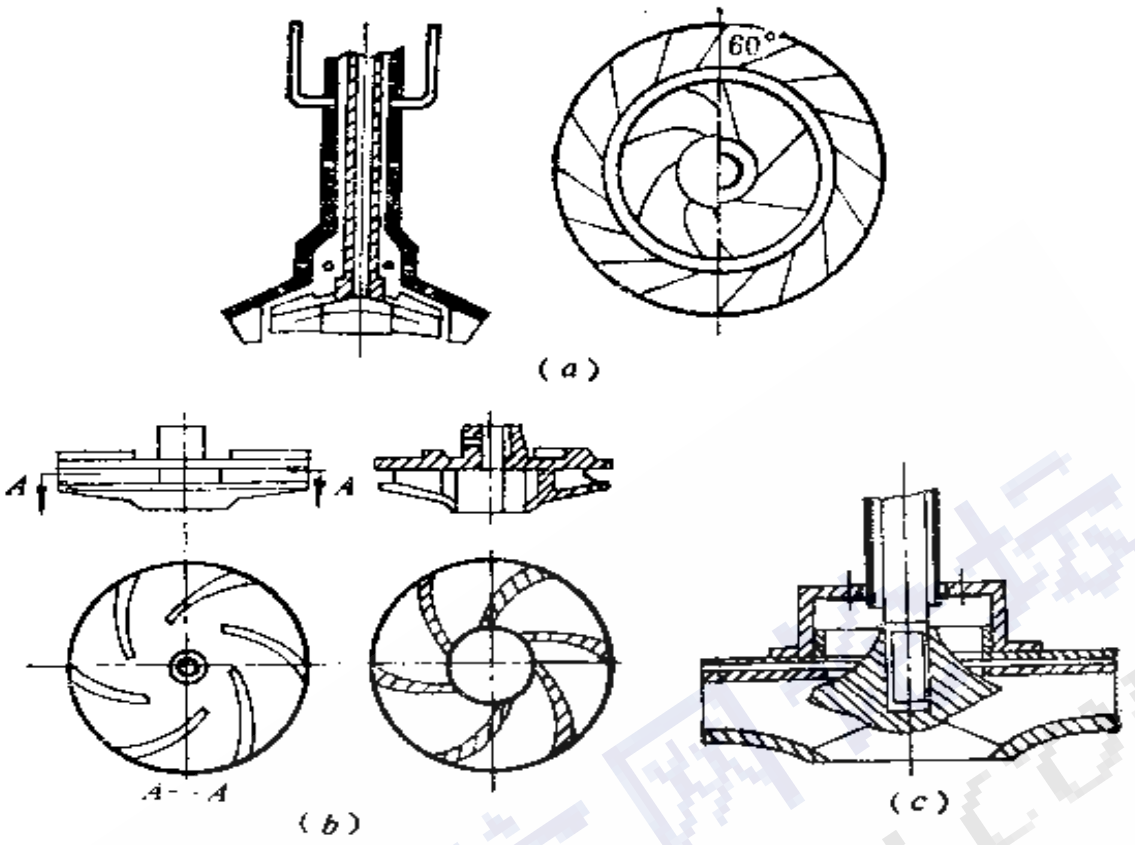


图 10-5　离心泵似叶轮示意图

(a) XJM型叶轮；　(b) ΦM-2.5型叶轮；　(c) 米涅迈型叶轮



图 10-6　马克斯威尔型和ΦMT3.2型浮选机叶轮

(a) 马克斯威尔型叶轮；　(b) ΦMT-3.2型叶轮

种是双圆盘叶轮，棒条位于上下圆盘之间，又称鼠笼式叶轮；如法格古轮型浮选机，其转子由16根棒条及上下叶轮环(中空圆盘)组成，叶轮环中空部装有四片叶片，上下圆环的叶片的安装倾角

相反，以保证由上叶轮环吸入空气，由下叶轮环吸入矿浆，空气与矿浆在转子内充分混合。法国米涅迈公司的BCS型浮选机也采用鼠笼式转子，上圆盘较下圆盘稍大，棒条呈倾斜交错排列（图10-2*f*）[172]。

片状离心叶轮和棒条叶轮在外形尺寸上很不相同：离心叶轮一般较薄，叶轮厚度 b 与直径 d 的比例 b/d 较小，约为0.2左右，如丹佛Sub-A型为0.15，塞温尼特S型较大，为0.28；棒条叶轮的 b/d 值一般较大，约在0.5以上，法格齿轮型可达1.0。近来出现的OK型浮选机虽为离心叶轮，其 b/d 值高达0.61，较为独特；而维姆科型的开启叶片星形叶轮，其 b/d 值仍保持为1.0。

离心叶轮的外围均有定子，棒条叶轮的外围大多也有定子。仅伞状棒条叶轮用槽底的稳流板代替定子，这是因为此种叶轮造成了向下的矿浆运动所致。通常，定子由在叶轮盖板或浮选槽

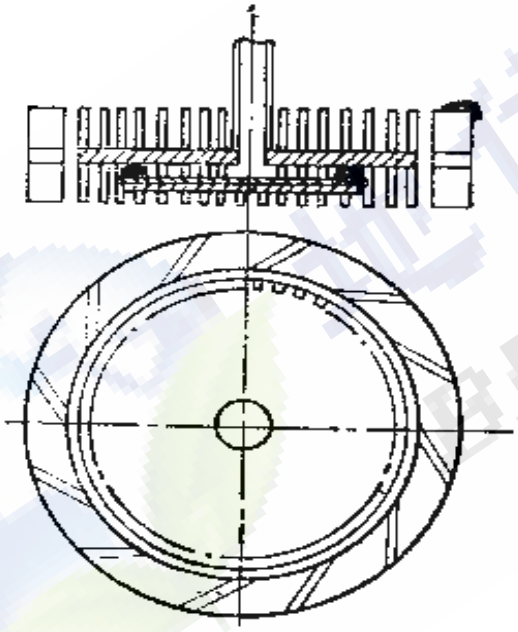


图 10-7　司开特双面棒条叶轮

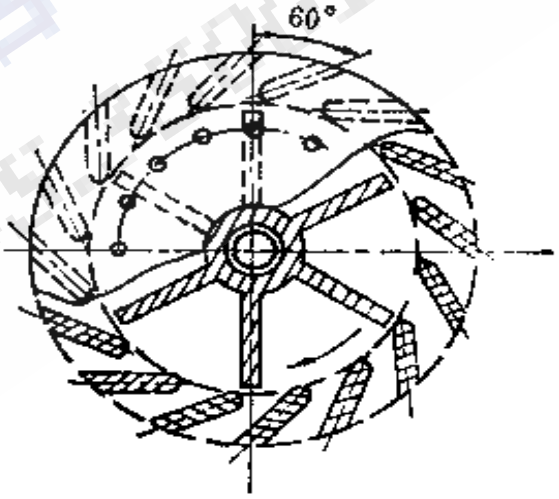


图 10-8　米哈诺巴型叶轮—定子系统

底安装一定数量的固定叶片构成。定子的主要作用是把被叶轮甩出的矿浆的切向运动变为轴向运动，使叶轮周围的矿浆迅速扩散开去而不随叶轮转动，以保证叶轮出口处矿浆与叶片末端之相对速度为最大（基本上为叶轮周速），从而获得最大的充气量；

定子的另一作用是对被叶轮甩出的浆气流起导向作用。

定子叶片大都呈辐射状，也有沿叶轮旋转方向成60°～70°角安装的，例如矿用型（图10-8），米哈诺巴型及V-flow型。斜角安装可以保证与被叶轮甩出的浆气流的主流方向一致，从而减少流体出口时的水头损失，使浆气流畅通地扩散出去[215]。

定子对浮选矿浆中的气泡大小不起决定作用，但直接影响充气量。随着叶轮、定子的逐渐磨损，叶轮与定子间隙逐渐增大，使浮选机的充气量显著减小，严重时可使浮选机不能正常工作。叶轮与定子的间隙对米哈诺巴型浮选机性能的影响，示于表10-2[215]。

表 10-2　叶轮定子间隙对浮选机性能的影响

间隙（mm）	充气量（m^3/min）	动力（kW）	单位动力消耗（kW·h/m^3*）
8	0.95	3.20	3.37
12	0.70	2.60	3.71
16	0.70	2.90	3.14
22	0.45	2.50	5.51
∞（无定子）	0.42	2.41	5.74

*指充气1m^3时消耗的动力。

综上所述，可见，浮选机叶轮—定子系统的设计是极其多样化的。

目前，根据新型浮选机的结构特点，可以看出叶轮—定子系统的发展趋势是：

（1）　改善矿流和气流的运动路线。多数机械搅拌式浮选机的叶轮完成既吸浆又吸气双重任务，矿浆和空气在叶轮腔内混和。但是叶轮的吸浆及吸气容易互相影响，降低了浮选机的工作效率。目前的趋势是设计吸浆和吸气分工化的叶轮以及矿浆流和空气流沿各自独立的路线进入叶轮腔内，而在叶轮—定子间隙及整个叶轮区内进行充分而有力混和的叶轮。

矿浆和吸气的彻底分工的实例，是机械搅拌压气式浮选机：空气由专门设备压入，叶轮的作用仅限于搅拌和弥散空气，使吸浆和吸气互不干扰，叶轮可以低速运转（6.0～6.8m/s），工作稳定，磨损很小，但需要压气及中矿矿浆扬送设备。阿基太尔型、丹佛D-R型、萨拉BFP型、波立登BFR型、马克斯韦尔型、BCS型等均为机械搅拌压气式浮选机。苏联的许多选厂把原来使用的米哈诺巴型机械搅拌自吸式浮选机改为机械搅拌压气式，从而提高了浮选的技术经济指标[207,193]。矿浆流和气流可在叶轮腔内混合如丹佛D-R型、萨拉BFP型等，亦可在叶轮区混合如波立登BFR型等。

机械搅拌自吸式浮选机实现吸浆吸气分工化的方式之一，是在浮选机主轴上安装两个叶轮，一上一下，上叶轮吸气，下叶轮进浆。例如棒型、XJM型的进浆槽均装有单独的吸浆轮；再如布斯型浮选机（图10-2*b*），利用十字形上叶轮5浸水深度较浅的优点，用以充气，而螺旋桨状的下叶轮4主要用以搅拌，保证矿粒的充分悬浮。第二种方式是用同一叶轮的不同部位分别完成吸浆和吸气，矿浆流和气流沿各自的路线进入叶轮腔，并立即在叶轮外围混和。例如维姆科的星形叶轮即利用其很大的厚度，上部吸气，下部吸浆以实现槽内矿浆循环；洪堡型及塞温尼特S型的双面叶轮利用叶轮圆盘的分隔作用，上部进气并进行矿浆循环，下部吸浆并兼有搅拌作用；环射式浮选机，利用叶轮上部形成的负压区吸入矿浆及部分空气，进行矿浆循环，利用叶轮下部甩出环射流面形成另一负压区，卷吸空气，用以充气。OK型浮选机的心形叶轮则靠叶片的空心夹缝充气，V形空间实现矿浆循环[32]。

（2） 大叶片叶轮的采用。根据对洪堡型浮选机的研究，叶轮的排液能力与叶轮转数，叶片数及叶片有效面积等有关[147]。排液能力可用下式表示：

$$V_{sp}=2\pi nFzS\cos\alpha \qquad (10-1)$$

式中 V_{sp}——比排液能力（m^3）；

S——叶片重心到转轴的距离（m）；

F——叶片面积（m^2）；

z——叶片数；

n——叶轮转数（r/min）；

α——叶轮圆盘的斜度（°）。

由上式可见，增大叶片有效面积可以增大叶轮的排液能力，这一点对于大型浮选机至关重要。

法格古轮型浮选机发展成现在的维姆科型（1+1）浮选机，就是一个典型例子。除了可简化加工及维修外，由鼠笼式叶轮变为辐射状大叶片叶轮，使叶片有效面积大增，b/d值达1.0，显著增强了排液能力，因此可在低速（周速为6.6m/s，比鼠笼式叶轮降低约1/3）下，达到相同的浮选效果，叶轮的磨损和维修费亦明显减少。

OK-16型浮选机的叶轮高为0.46m，直径为0.76m[89]，b/d值为0.61，远远超过一般片状离心叶轮的b/d值；再如Aker型的开启离心叶轮等，都反映了此种趋势。

（3） 采用圆台状（伞状）叶轮。所谓圆台叶轮，是指叶轮的上底及下底直径不等的叶轮，近来在叶轮设计中多有采用。此种叶轮又可以分为上底直径小于下底直径正圆台及上底直径大于下底直径倒圆台两种情况。

正圆台叶轮的主要特点是，叶轮旋转时形成倾斜向下的浆气混合流，此浆气流被叶轮倾斜向下甩出直至稳流板，再被稳流板反射向上，整个浮选槽内形成了浆气混合流的“W”形的运动路线（图10-9b）。此种“W”形运动路线同矿用型，丹佛型的“U”形运动路线（图10-9a）相比，有一定的优点：它可以防止槽底沉积矿砂及产生死角，可以保证矿浆循环只在叶轮区进行，使矿浆面较为稳定；还可以保证气泡有足够的矿化路线，易于实现浅槽作业。一般情况下，正圆台叶轮与浅槽浮选机及槽底的稳流板是相互配合采用的，稳流板具有定子的某些作用，因此可以不装定子。我国近来出现的一些新型浮选机，如XJM型、棒型、环射式

浮选机（图10-10），国外的瓦尔曼型浮选机均采用此种结构。

倒圆台叶轮（又称尖缩叶轮）的工业实例是OK型及BCS型浮选机（图10-2 f 、 g ）（OK型浮选机的叶轮近似于一抛物线的旋转体）。为了使叶轮具有最大的弥散空气面积，应保证在矿浆中叶片空心夹缝从顶端到末端承受相同的压力，根据此原则通过流体力学计算设计出OK型叶轮的独特几何形状。倒圆台叶轮的浆气混合流方向为倾斜向上，较适用于深槽浮选机；它的另一优点是，不怕突然停机造成的压槽。

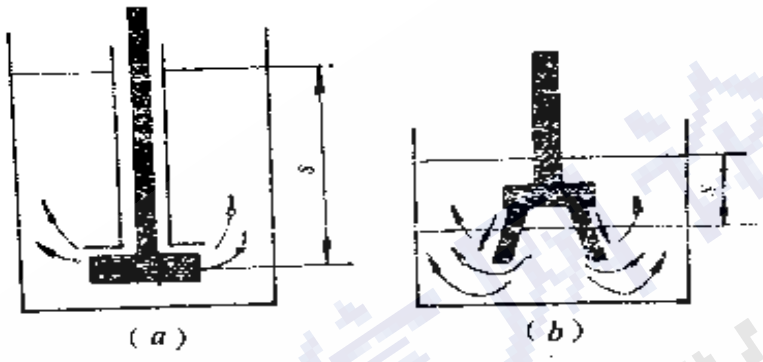


图 10-9　两种不同的矿浆运动路线
(a)"U"形运动路线；(b)"W"形运动路线

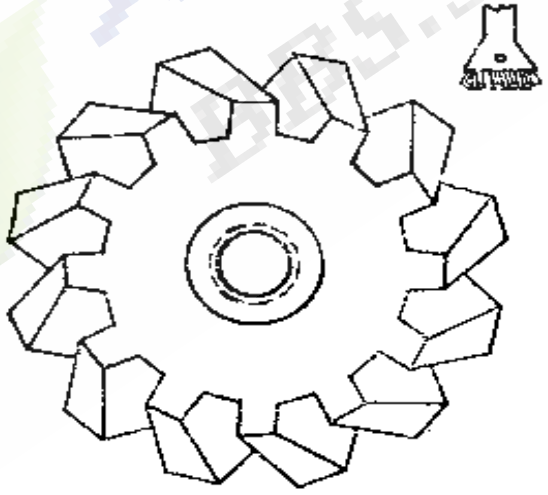


图 10-10　环射式浮选机叶轮

（4）　突破片、棒叶轮的明显差异，设计混合型叶轮。如由法格齿轮型的棒条叶轮发展为Wemco型的星形叶轮，由Warman

叶轮发展而来的环射式叶轮；Agitair型的叶轮是典型的棒条叶轮，但是改进后的Pipsa Agitair叶轮在叶轮圆盘上增加了一个封闭的矿浆循环叶轮（图10-2d）从而向混合型过渡。

10.2.2 槽体

槽体几何形状以方形为主，亦有U形或上方下圆形者。

槽体几何尺寸可用两个数据表示，即槽宽L（通常以槽宽L与叶轮直径d之比L/d表示）以及槽深H与槽宽L之比H/L表示。

常用浮选机之L/d介于2.0～4.0之间，例如[172,297,298]：

Agitair48——1.56
矿用型——2.5
棒　型——3.57
XJM型——3.57
Wemco型——4～5
Aker型——4.3～5.0
Denver D-R型——2.56～3.2
BCS型——1.75～2.38（个别2.7）
Sala型——2.25

一般情况下，随着叶轮的b/d值的增大，L/d值亦相应有所增大。

槽子深宽比H/L，是代表槽体设计的重要特点。某些浮选机的H/L接近于1，称为深槽，如矿用型、丹佛Sub-A型等；另一些浮选机的H/L则在0.5以下，为浅槽型，如瓦尔曼型。随着浮选机的大型化，趋向于减少H/L。许多浮选机放大时，往往只增加槽体断面，而不增加槽深，如丹佛DR-300、DR-500、DR-600之容积分别为8.5、14.0和17.0m^3，而槽深H不变，均为1980mm[39]。这样，可以减小叶轮浸水深度，增大充气量，减小动力消耗。浅槽的缺点是影响处理量的提高，易造成泡沫层的不稳定，因此设计合理的浆气流运动路线至为重要。例如采用圆台状叶轮，如前所述，可使浆气流扩散向下，再反射而上，从而

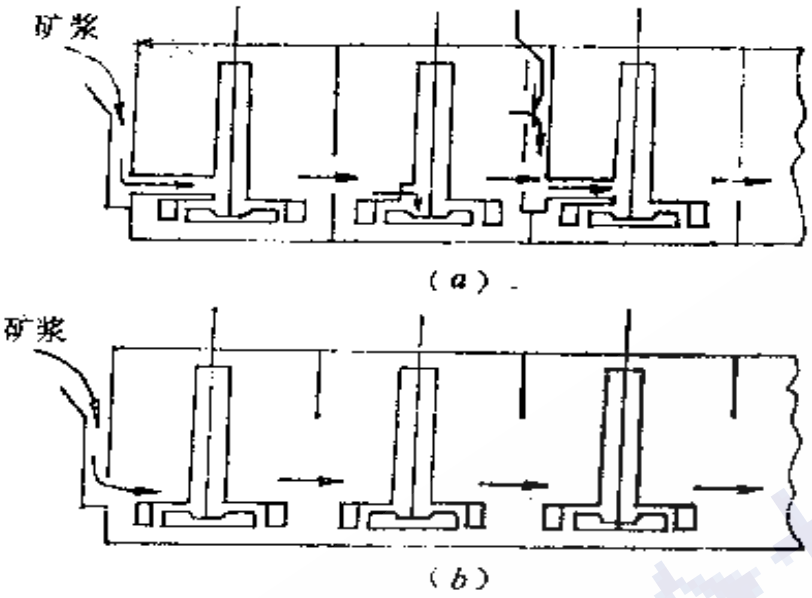


图 10-12 槽体连结方式
(a) 隔槽式， (b) 直流式

隔槽式是槽与槽之间用中矿箱隔开，矿浆由中矿箱的溢流堰经管路流向下一个浮选槽，再由叶轮吸入，故同一排中各槽可控制不同的矿浆面，可以实施不同的浮选条件，机动性、灵活性较好，又可保证矿浆中油药、空气的混和，适于精选作用。

直流式又叫通槽式，其浮选槽互相连通，因此可以显著提高矿浆的通过能力，加之结构简单，因此，大型浮选机均采用此种结构。直流式的缺点是易形成矿浆及药剂的短路现象，粗重矿粒易于在槽中分层或沉积，从而增加动力消耗及磨损。Denver D-R成功地采用了在叶轮盖板上加循环筒的办法克服这种缺点[39]。

10.3 机械搅拌式浮选机的工作原理

浮选槽中叶轮高速旋转，矿浆由于叶轮旋转时产生的惯性离心力而被甩出叶轮区。矿浆排出量的多少取决于叶轮旋转时产生的压头。

叶轮旋转时产生的理论压头与旋转速度之间的关系，可由角动量守恒原理导出[157]。具体说就是：通过叶轮的流体角动量的时间变化率，应等于叶轮表面给予流体的转矩或等于转动叶轮所

需的转矩。假设进入叶轮的流体角动量为零，则：

$$T_f = Q\rho\omega K r^2/g \tag{10-2}$$

式中 T_f——转矩，N·m；

Q——叶轮的排液量，m^3；

ρ——流体密度，kg/m^3；

ω——叶轮角速度；

r——叶轮半径，m；

K——叶轮周边的流体切向速度与叶轮周速之比，无稳流板时$K\to 1$，有稳流板时$K<1$，最小的K值可达0.1。

式10-2两端乘ω，即得：

$$T_f\omega = Q\rho K\omega^2 r^2/g \tag{10-3}$$

式中$T_f\omega$为叶轮旋转所需之动能P。已知，当流体的摩擦损失为零时，P可用下式表示：

$$P = Q\rho H \tag{10-4}$$

式中 H——叶轮旋转时所产生的理论压头。

故可得：

$$Q\rho H = Q\rho K\omega^2 r^2/g \tag{10-5}$$

$$H = K\omega^2 r^2/g = K\pi^2 d^2 n^2/g \tag{10-6}$$

由式（10-6）可见，当叶轮直径d一定时，H与n^2成正比（$H\propto n^2$）。这一结论在以后的讨论中要多次用到。

按涡轮机原理，可进一步求出曲面叶轮所产生的流体径向分速度v_r[157]。

$$v_r = \omega r\sqrt{2K(1-K)} \tag{10-7}$$

式中 v_r——叶片顶端与叶轮周速矢量间之夹角。显然，对平直叶片$\beta = 90°$。

其它符号意义同前。

求得流体径向速度v_r，则浮选机叶轮的排液能力Q_L可由下式计算：

$$Q_L = 2\pi b r v_r$$

$$= 2\pi b\omega r^2\sqrt{2K(1-K)}$$

$$= \pi^2 b n d \sqrt{2K(1-K)} \qquad (10-8)$$

式中 b——叶轮的轴向厚度，m。

叶轮旋转时矿浆进入叶轮区又被叶轮排出。如图10-13所示，进入叶轮区的矿浆量包括从叶轮上部给入的给矿（Q_1）及循环矿浆（Q_2）。据测定[220]，当叶轮直径大于600mm时，Q_1+Q_2约为100～200m^3/h；有从叶轮侧面沿盖板与叶轮圆盘间隙h，由于水静压力而理应流入的矿浆（Q_3）（图中未标出），其流量约为（Q_1+Q_2）的9～10倍。显然，叶轮的浸水深度H_{im}支配Q_3的大小。叶轮正常工作时，必须克服矿浆阻力而排出$Q_1+Q_2+Q_3$的矿浆量。换句话说，只有当$Q_i > Q_1+Q_2+Q_3$时，矿浆才可能被完全排出于叶轮区之外，在叶轮区形成空穴。当空穴区扩展到叶片端部时，矿浆仅从叶片末梢掠过而不能进入叶轮区，此时正常的充气作用才成为可能。图10-14表示片状叶轮（a）和棒条（b）叶轮的空穴区的形状[54,222]。

进一步分析浮选机叶轮充气原理。图10-15表示叶片端部的速度变化及压力分布曲线[221]。由于稳流板的作用，矿浆与叶片端部的相对速度可以近似地看作叶轮周速v；在旋转叶片的正面点A处，矿浆与叶片的相对速度$v_A=0$，在叶片末梢B点处，矿浆流速最大，$v_B \simeq 2v$。压力分布恰好相反，点A处最大，点B处

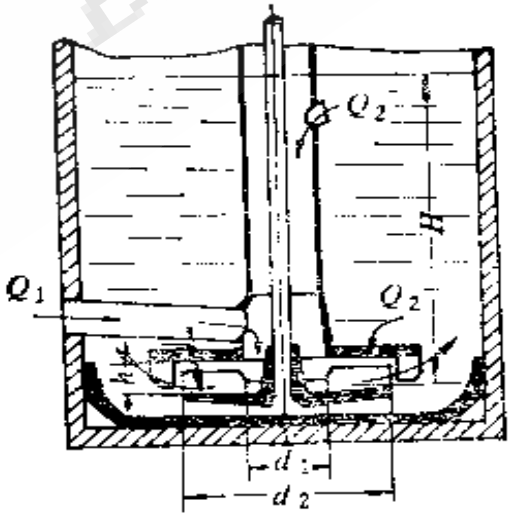


图 10-13 矿浆运动方向

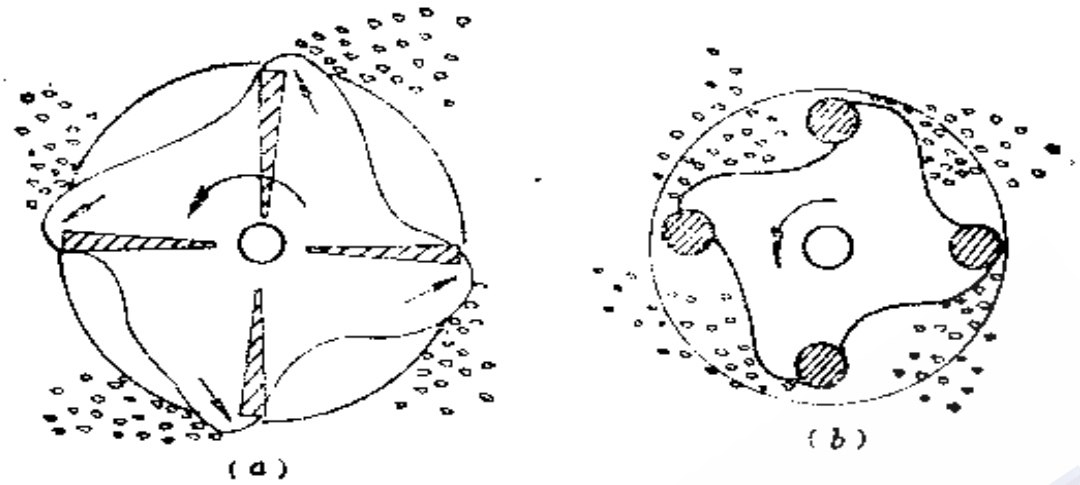


图 10-14　叶轮的空穴区

(a) 片状叶轮的空穴区；(b) 棒条叶轮的空穴区

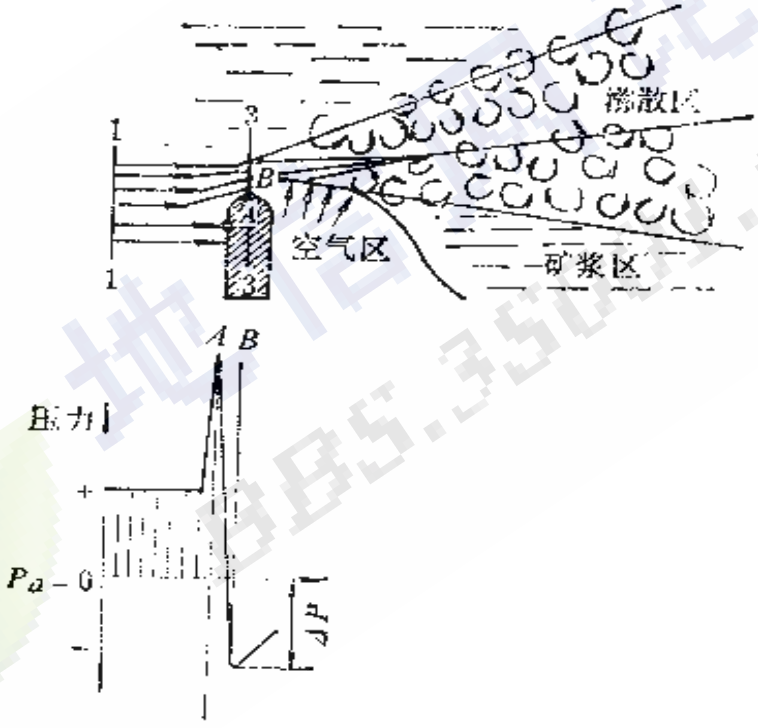


图 10-15　叶轮充气原理图

最小。根据伯努利方程式，取1-1、3-3截面，可列式如下：

$$Z_1+\frac{P_1}{\rho}+\frac{v_1^2}{2g}=Z_3+\frac{P_3}{\rho}+\frac{v_3^2}{2g}+hw_{1-3} \tag{10-9}$$

式中　Z_1、Z_3——分别为1-1、3-3截面的位势头；

P_1、P_3——分别为1-1、3-3截面处的压力；

v_1、v_3——分别为1-1、3-3截面处的流速，其中v_1等于v，v_3等于$2v$；

ρ——矿浆重度；

hw_{1-3}——压头损失。

已知$Z_1=Z_3$，hw_{1-3}不计入，得：

$$\frac{P_1}{\rho}+\frac{v^2}{2g}=\frac{P_3}{\rho}+\frac{(2v)^2}{2g} \qquad (10-10)$$

式中 P_1——浮选机叶轮水平面的绝对水静压力，已知$P=P_a+\rho H_{im}$，P_a为大气压，H_{im}为叶轮浸水深度；

P_3——3-3截面的绝对水静压力，$P_3=P_a+\Delta P$。

代入上式，得：

$$\frac{\Delta P}{\rho}=H_{im}-\frac{3v^2}{2g} \qquad (10-11)$$

由式10-11可见，叶轮周速越大，ΔP越小。当$H_{im}=\frac{3v}{2g}$时，ΔP等于零，此时$P_3=P_a$；当$\frac{3v^2}{2g}>H_{im}$时，ΔP为负值，$P_3<P_a$，叶片端部形成负压，浮选机开始吸气。可见，$\Delta P\leqslant 0$乃浮选机充气的必要条件。代入式10-11，得：

$$\frac{3v^2}{2g}\geqslant H_{im} \qquad (10-12)$$

或

$$v\geqslant kH_{im}^{1/2},\quad k=\sqrt{\frac{2}{3}g} \qquad (10-13)$$

上式表明，叶轮周速一定要大于临界值（$k\sqrt{H_{im}}$），充气才成为可能。而该临界值与叶轮的浸水深度H_{im}的平方根成正比。浸水深度越大，开始充气的叶轮临界周速亦需相应提高。

已知，浮选机叶轮正常工作时，矿浆处于完全的湍流状态（雷诺数Re介于$2\times10^6\sim7\times10^6$之间），当叶片掠过矿浆时形成包

含大量强烈旋涡的湍流边界层（图10-15），湍流边界层始于叶片末梢的气流吮入处；由于气流和矿浆相界面受湍流边界层中大小和方向瞬时变化的剪切力的作用，遂使气流被撕碎成气泡。叶轮周围的湍流边界层，乃是使空气分割成气泡的主要原因。

剪切力将气泡撕碎，但气泡的毛细压力则对抗此种作用，使气泡兼并$\left(\text{毛细压力 } P_c=\frac{2\gamma_{gl}}{d_b}\right)$，当该两种作用达到平衡时，气泡即达稳定尺寸$d_b$。此种关系可用无因次准数韦伯数$N_{We}$表示[86]：

$$N_{We}=\frac{\rho\overline{v_t^2}d_{b\,\max}}{\gamma_{gl}} \tag{10-14}$$

式中 ρ、γ_{gl}——分别为矿浆密度及气-液界面张力；

$\overline{v_t}$——在气泡周边各点的脉动速度均方值。

根据湍流理论[126]，对于局部各向同性的湍流：

$$\overline{v_t^2}=C_1(\varepsilon d_b)^{2/3} \tag{10-15}$$

式中 ε——湍流中的平均能量耗散，相当于单位质量和单位时间供给的能量，对于机械搅拌式浮选机，能量的局部耗散$\overline{\varepsilon}$介于2.1～6.6m^2/s^3之间[99]。

将$\overline{v_t^2}$代入式10-14中，得：

$$N_{We}=C_1\frac{\rho}{\gamma_{gl}}\varepsilon^{2/3}d_b^{5/3} \tag{10-16}$$

对于给定的两相系统，N_{We}为常数，式10-16变为：

$$d_b\left(\frac{\rho}{\gamma_{gl}}\right)^{3/5}\varepsilon^{2/5}=C_2 \tag{10-17}$$

式中 C_1、C_2——均为无因次常数，C_1介于1～2之间，当$C_1=1.71$时$C_2=0.725$[86]。

式10-17表示气泡尺寸、γ_{gl}及ε三者间的关系。γ_{gl}由浮选药剂支配，而ε取决于湍流的结构，后者则受叶轮的构造和工作状态的制约。

按式10-17，设矿浆密度为1.24g/cm^3，γ_{gl}分别为72.5×10^{-5}、

60×10^{-5}、50×10^{-5}N/cm，计算出$d_{b\,max}$及ε的关系，示于图10-16。由图中曲线可见，当平均能量耗散从1m²/s³提高到3m²/s³时，气泡的最大稳定尺寸由2mm降至1mm。

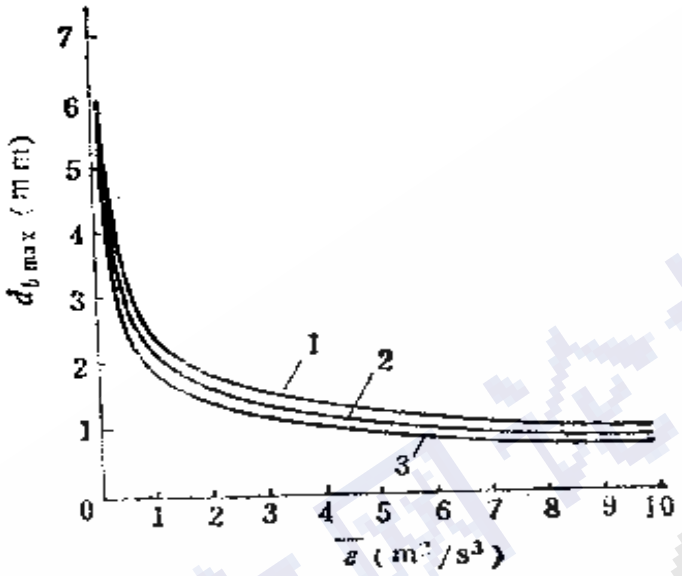


图 10-16　最大气泡直径d_b与液体表面张力γ_{gl}、平均能量耗散$\bar{\varepsilon}$之关系

1—$\gamma_{gl}=72.5\times10^{-5}$N/m；2—$\gamma_{gl}=60\times10^{-5}$N/m；3—$\gamma_{gl}=50\times10^{-5}$N/cm

10.4 工艺性能

决定浮选机工作好坏的最重要的工艺性能是：充气性、搅拌强度及矿浆槽内循环、动力消耗及处理量。

10.4.1 充气性

充气性包含充气量及气泡分散度两个方面。充气量反映浮选机充气的多少，只说明充气性的数量的一面。

充气量通常用Q/V或Q/A表示（Q——单位时间充入空气量（m³/min），V——浮选槽有效容积（m³）；A——浮选槽横截面积（m²）），浮选机的充气量范围约为0.6～1.8m³/min·m³。我国常用的矿用型浮选机的充气量的测定值为0.8～0.9m³/min·m³；棒型浮选机，为1.1～1.2m³/min·m³。

气泡分散度，表示矿浆中气泡的粒度组成及其弥散均匀度，是反映充气质量的重要数据。据研究表明，浮选机的结构及工作状态决定充气量及气泡的弥散均匀度，而气泡的粒度组成主要由化学因素如起泡剂的添加量等所决定。设气泡的平均上升速度为 u，气泡在槽中停留时间 $t=H/u$，则矿浆中气泡的体积浓度 C_q 由下式计算：

$$C_q=\left(\frac{Q}{V}\right)t \text{ 或 } C_q=\frac{Q}{Au} \qquad (10\text{-}18)$$

式中 t ——气泡在槽中停留时间（min），与气泡大小及矿浆运动状况直接有关；

H ——槽中矿浆高度，m。

可见，C_q 不仅与充气量有关，还取决于气泡的上升速度。从第 8 章已知，气泡的上升速度主要取决于气泡的平均尺寸，也与矿浆的运动状态有关。因此，C_q 实际上是反映浮选机充气性的质和量两方面的综合性指标。正常情况下，浮选机的 C_q 值在 15% 左右[68]。

应当指出，分散空气的供给应恰好适应于所处理的矿石及作业。一般，粗选及扫选作业要求较大的充气量及较强的搅拌，精选或优先分选作业的充气量则不宜过大。

充气量过大，矿浆中气泡过密，气泡兼并加速，空气以大泡形式向外逃逸，大泡增多，使矿浆的流动性减弱，易引起粗矿粒沉积。对于棒条叶轮，此种现象尤为明显。因此对于粗粒浮选应适当降低充气量，并增强搅拌强度[5]。可见充气量与叶轮转速（搅拌强度的决定性因素）必须适当配合，才能达到最好的浮选效果。此种配合可以用一无因次准数 N_Q —充气准数来表示[69,116]，N_Q 的定义为：

$$N_Q=\frac{Q}{n\cdot d^3} \qquad (10\text{-}19)$$

式中 Q ——充气量（m^3/s）；

n ——叶轮转数（s^{-1}）；

d ——叶轮直径（m）。

经过改写：

$$N_Q = \frac{Q}{d} \times \frac{1}{nd} = \frac{Q}{d^2} \times \frac{\pi}{v} \qquad (10\text{-}20)$$

可见N_Q实质上反映浮选机的充气量(Q/A)与叶轮周速（v）之间的配合关系。

图10-17定性地反映了N_Q对浮选效果及矿粒悬浮的影响[6]。物料粒度越粗，对应于浮选最佳值的N_Q范围越窄。例如，对巴尔麦特（Balmat）选厂粗磨锌矿石的浮选实验表明，从实验室的2L浮选机到60立方英尺的法格古轮浮选机，对应于最佳回收率的充气准数N_Q值，大体上集中在$2\times10^{-2}\sim3\times10^{-2}$这一很窄的范围[5]。

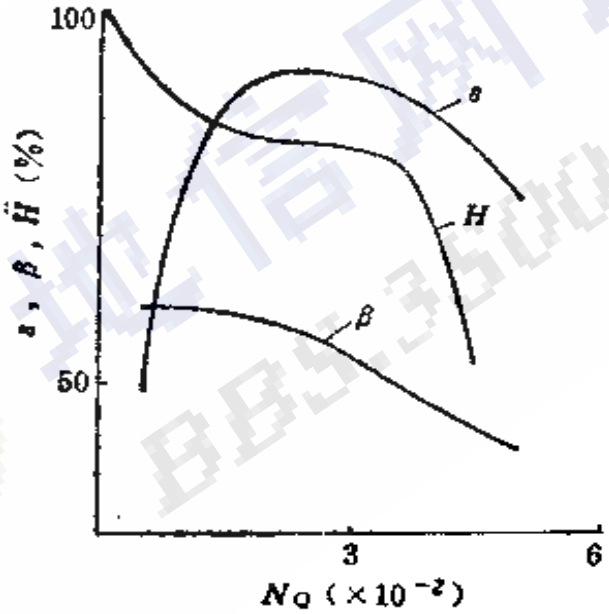


图 10-17　充气准数对矿粒悬浮及浮选精矿品位、回收率的影响

（H——相对悬浮高度）

10.4.2 搅拌强度及矿浆的槽内循环

浮选机通过叶轮搅拌使矿粒悬浮并均匀分散，使气泡在槽内均匀弥散，以保证矿粒、气泡及浮选药剂之间的互相充分混合。

使矿粒悬浮的必要条件，是流体的垂直向上的分速度应大于矿浆中最大矿粒的重力沉降速度。流体的垂直向上分速度取决于

叶轮转速，因此叶轮转速应大于临界悬浮转速n_c。n_c与两相矿浆的平均比重$\overline{\rho}$（$\overline{\rho}$为固体及液体全重除以矿浆体积之商）及固体颗粒粒度的关系示于图10-18[299]。

矿粒悬浮，是指浮选槽底没有沉积，并不等于固相全部均匀地分布于液相中。要达到矿粒的均匀分散，叶轮转速必须在n_c之上。在浮选槽中应要求矿粒均匀分散。表10-3列举法格古轮60型浮选机浮选低品位铅矿石时，对矿浆中矿粒悬浮状态的取样考查结果[297]。由表列数据可知，在适当的条件下，除了靠近泡沫层

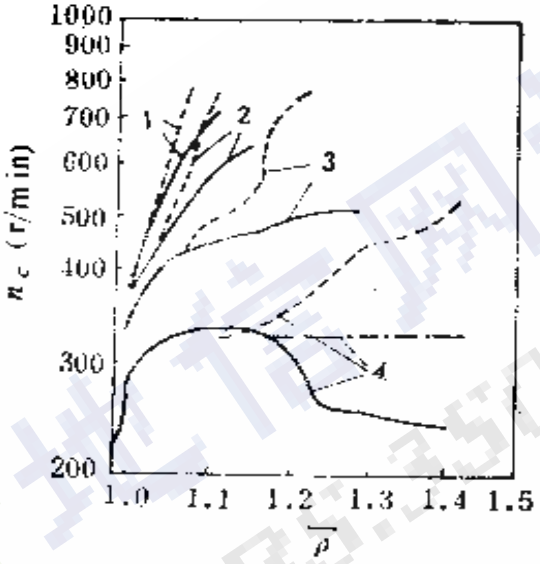


图 10-18 叶轮的矿浆悬浮临界转速n_c与矿浆的平均比重、矿粒粒度之关系

实线：中央部分；点划线：大部分颗粒；虚线：沿壁部分；
1—45～60目；2—60～80目；3—80～150目；4—200～300目

处出现不均匀现象外，矿粒在矿浆中的分布基本均匀。

搅拌强度可以用功率强度P/V表示。功率强度即单位体积矿浆所消耗的功率数。例如，欲获表10-3所示的矿粒均匀分散状态，功率强度大约在6.6kW/m³左右。用同样槽子浮选粗磨硫化铜矿石时，如功率强度为4kW/m³，可以观察到明显的矿粒分层和沉积。随着矿粒沉降末速的增大和固一液比重差的增大，矿粒悬浮所需功率强度也直线增加。

表 10-3 浮选槽中固体的悬浮状态

取样点距槽底高度(cm)	固体含量(%)	固体中>100目			固体中<400目		
		γ(%)	ε_{Pb}(%)	ε_{Cu}(%)	γ(%)	ε_{Pb}(%)	ε_{Cu}(%)
5.08	31.0	20.2	3.7	4.3	39.0	79.4	58.6
11.18	31.0	19.4	3.3	4.5	39.6	78.3	57.7
17.28	30.1	18.0	2.7	3.8	41.2	79.1	56.5
23.38	30.3	19.2	2.8	3.9	41.0	77.1	56.2
29.48	30.7	20.0	3.4	3.8	40.0	78.2	57.7
35.58	30.4	20.0	2.8	4.2	40.4	79.9	60.4
41.68	25.7	12.6	1.7	2.4	47.0	81.3	57.5

另外两个无因次准数：雷诺准数及悬浮准数，也经常用来表示矿浆的流动及悬浮状态。雷诺准数$N_{Re}=\rho nd^2/\eta$（ρ及η分别为矿浆重度和粘度）代表矿浆中的搅拌作用力和矿浆粘滞力之比，表示矿浆流动状态，也可用以衡量矿浆的搅拌强度。一般情况下，工业浮选机的N_{Re}值均大于4×10^5[71]，有的计算表明N_{Re}值介于$2\times10^5\sim7\times10^5$[127]，即处于发育的湍流状态中。

悬浮准数$N_{Fr}=\frac{n^2d}{g}$代表矿浆中搅拌作用力与重力之比，表征矿浆的悬浮状态。一般情况下，工业浮选机的N_{Fr}值介于0.3～2之间[116]。

上述几个衡量悬浮状态的数值：P/V、N_{Re}、N_{Fr}在工业搅拌器的设计中已成功地得到应用，并作为比拟放大的标准。但是，对于浮选机，由于对象是三相矿浆，问题进一步复杂化。例如，矿浆充气引起矿粒，特别是粗粒矿粒的沉积等现象应该考虑等等。目前对于浮选过程，这些数值的应用尚处于研究阶段。

还应当指出，过于强烈的搅拌是不希望的，因为它增加矿粒从气泡上的脱落力，影响矿浆面的稳定，增加动力消耗及机件磨损。据测定，浮选槽中矿浆的湍流上升流速应小于2.0m/s，否则矿化气泡的脱矿化作用骤增，对大于0.2mm的粗粒尤甚[208,209]。

浮选槽搅拌的一个特点是，必须实现矿浆的槽内循环。一般

情况下矿浆在浮选槽中停留时可实现全部循环数次。这种通过浮选机叶轮的循环，既可保证获得较大的充气量，又可保证矿浆和空气、矿浆和浮选药剂的充分而有效的混合，还可以防止矿浆在直流槽中短路。

不同型号的浮选机实现矿浆槽内循环的方式不同。矿用型浮选机通过在叶轮盖板及中心套管上开孔实现矿浆循环；棒型浮选机通过斜棒旋转而在叶轮附近形成矿浆循环流；丹佛D-R型浮选机则在叶轮盖板上安装矿浆循环筒而形成强烈的垂直循环流（图10-2c）；维姆科型浮选机通过星形叶轮下部经过吸浆管从假底抽吸矿浆而实现循环，据测定，此种循环方式可以保证矿浆循环量为浮选槽容积的6～8倍，即矿浆在浮选槽中停留期间可以循环6～8次[109]。

10.4.3 动力消耗

浮选机的动力消耗，主要用于使叶轮克服矿浆阻力而高速旋转。通过叶轮旋转赋于矿浆以动能，使矿浆产生强烈的湍流运动，通过矿浆与定子、稳流板、浮选槽槽壁的作用及矿浆自身的摩擦，动能最终转化为热能而耗散。此外，浮选机的刮泡机构、机械搅拌压气式浮选机的压气系统也消耗部分能量。

叶轮旋转所需的动力主要用于：

（1）把从给矿管及矿浆循环孔进入叶轮区的矿浆（包括给矿及循环矿浆）甩出叶轮区，这部分动力消耗为P_1：

$$P_1=\frac{Q_p\rho H}{102\eta_1\eta_2} \tag{10-21}$$

式中 Q_p——叶轮吸入的矿浆量（m^3/s）；

H——叶轮产生的压头即矿浆柱高（m）；

ρ——矿浆重度（kg/m^3）；

η_1、η_2——叶轮的水力效率和机械效率。

（2）旋转叶轮克服矿浆阻力，把受水静压力作用而从叶轮侧面进入叶轮区的矿浆排斥于叶轮区之外，所需动力用P_2表示，

$$P_2=\frac{\varphi\pi Zd\ nIlb\rho}{120\times 102} \tag{10-22}$$

式中 φ——叶轮叶片正阻力系数；

Z——叶片数；

b——叶片高度（m）；

n——叶轮转速，r/min；

d——叶轮直径（m）；

其他符号意义同前。

在叶轮正常工作情况下，P_2约占叶轮总动力消耗的90%左右，而P_1约占10%[220]。

浮选机的动力消耗通常用处理1t矿石所耗电能来表示，简称为耗电量（kWh/t）。这是生产实践中比较不同型号浮选机的技术经济性能的常用指标。例如，我国设计的XJM型浮选机与ΦM-2.5型浮选机在现厂比较使用表明，前者耗电量为2.2～2.7kWh/t，后者为5～6kWh/t[297]；美国三种有代表性的浮选机的耗电量如下：法格占轮型和阿基太尔型一般在2kWh/t以下，丹佛Sub-A往往在2.5～4.0kWh/t范围内[113]。

表征浮选机的结构特点及工艺性能，用功率强度（或比动力消耗）及功率准数较为适宜。

功率强度（比动力消耗），是指单位体积矿浆所消耗的功率，用P/V表示。如前所述，功率强度实际上反映了浮选机的工作强度或搅拌强度。

综合各种浮选机的实际操作数据（表10-4），可以看出，功率强度一般波动在1.3～5.3kW/m³范围内；随着浮选机容积的增大，功率强度（P/V值）明显减小；只有容积在0.2m³以下的小型、超小型浮选机，其P/V值大于10。功率强度与浮选机的结构及工作状态（如转速等）密切有关。

功率准数N_p，是表征浮选机性能的又一个重要的无因次准数。其数值由下式表示：

$$N_p=\frac{Pg}{\rho n^3 d^5} \tag{10-23}$$

式中 P——叶轮在矿浆中旋转的输入功率，W；

ρ——矿浆重度，kg/m^3；

其余符号同前。

功率准数N_p的意义与物体在流体中运动的阻力系数相似，它表示流体的阻力和惯性作用力之比。功率准数与雷诺准数有函数关系[157]：

$$N_p=K_1 N_{Re}^{a} \tag{10-24}$$

式中，K_1，a均为常数，与叶轮形状有关。

当$N_{Re}\geqslant 1\times 10^4$时，$N_p$接近一常数，不再随$N_{Re}$而变化（图10-19）。此时的$N_p$值，当其他状态固定时，实际上反映了叶轮-定子系统及稳流板等的结构特点，例如，叶轮的b/d值、叶片数、叶片（或棒条）的形状及材料、定子及稳流板的结构、L/d值等等。转速固定，叶轮直径不变的情况下，增大叶轮的b/d值，即加大叶片，可对矿浆产生较大的推力，N_p也相应增大。甚至棒条叶轮的棒条截面形状的改变及棒条所用材料等，都对N_p产生影响[5]。

目前趋向于设计具有高功率准数的叶轮。如法格古轮型的鼠笼叶轮的功率准数为1.38，改为维姆科型的星形叶轮，N_p值增至3.05[82]。

在结构特点确定后，浮选机的动力消耗取决于叶轮转数及叶轮在矿浆中的浸水深度等工艺因素。关于这些影响因素的作用，将在下节中叙述。

浮选机工艺性能之间往往互相影响、相互制约。例如，矿浆的槽内循环及悬浮状态显著影响浮选机的动力消耗及处理量。对丹佛D-R型浮选机的测定结果（图10-20）表明，在没有矿浆循环的情况下，浮选机在清水中及25%固体含量的矿浆中的动力消耗差别很大；在有矿浆循环的情况下，两者的差别显著缩小[255]。对于机械搅拌自吸式浮选机，充气量取决于叶轮转速及浸水深

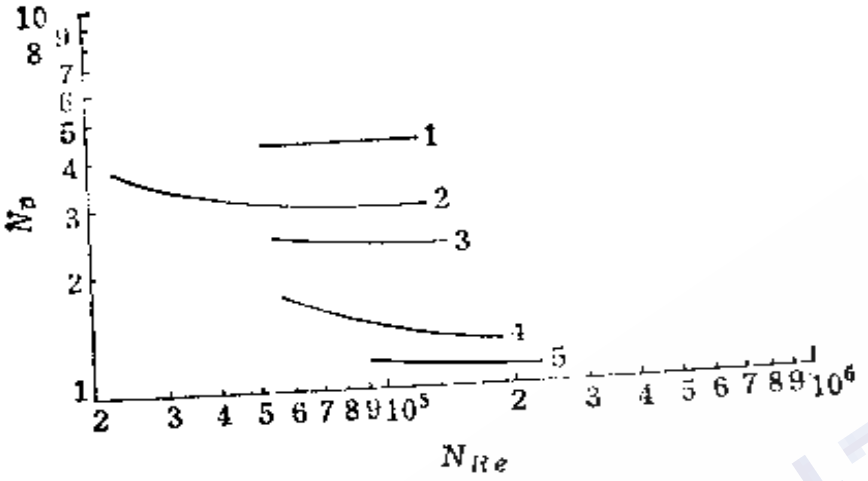


图 10-19　功率准数N_p与雷诺准数的关系（实验室型浮选机在水中）

1—阿基太尔（楔形柱）；2—法格古伦；3—阿基太尔（圆柱）；4—维达格；5—丹佛

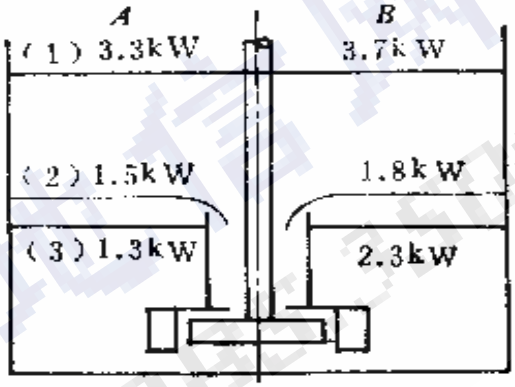


图 10-20　矿浆的槽内循环及悬浮状态对丹佛 D-R 浮选机动力消耗的影响

A—在清水状态；*B*—在25%浓度的矿浆中

度，而充气量又显著影响浮选机的动力消耗、处理量及矿浆的悬浮状态。对于机械搅拌压气式浮选机，则充气量应独立作为一工艺因素考虑，其重要性不亚于叶轮转速。例如，对OK-16型浮选机的测定结果说明（图10-21），随着充气量的增大，浮选机的动力消耗明显降低[89]。

矿浆充气使浮选机动力消耗下降的原因是，叶轮旋转时形成空穴使其所受阻力大大降低，同时叶轮区内及整个矿浆的平均密

度因充气也有所减小[68]。

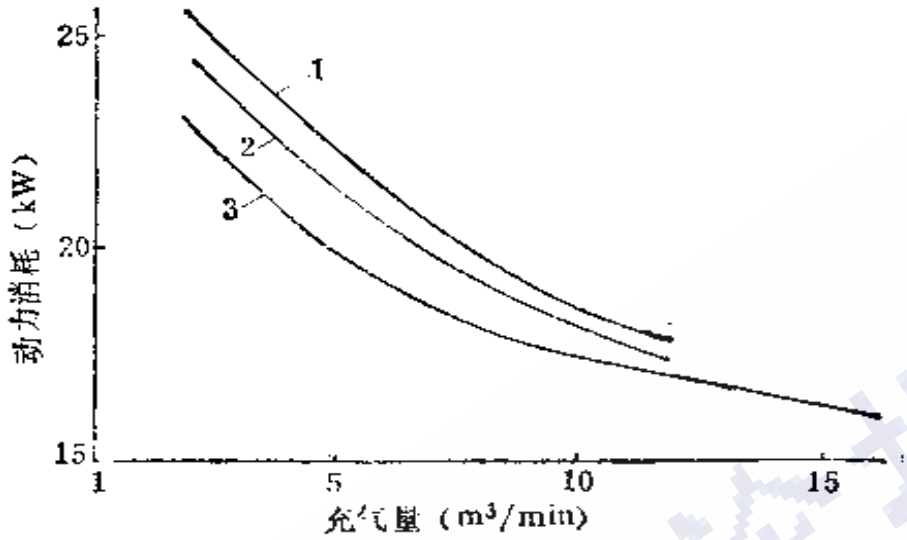


图 10-21 充气量对OK-16型浮选机动力消耗的影响

1—固体含量$C=40\%$；2—$C=20\%$；3—$C=0$

10.4.4 处理量

浮选机的处理量，用单位时间内所处理的矿浆量或干矿石量来表示。为了便于比较不同容积的浮选机，常用单位处理量表示，其单位为$t/d\cdot m^3$（指干矿量）或$m^3/min\cdot m^3$（指矿浆体积）。

综合各种型号浮选机的生产数据（表10-4）按干矿量计的单位处理量大体在28～70$t/d\cdot m^3$或1.2～2.9$t/h\cdot m^3$范围内[71]。

矿石及浮选药剂制度一定时，浮选机的充气性、搅拌强度以及矿浆通过能力，均影响其处理量。例如，浮选槽的有效容积系数（充气容积占槽子总容积的百分数）愈大，其单位处理量相应增大。

研究表明，提高浮选槽的矿浆通过能力可以加快浮选速度，从而提高浮选机的处理量。设矿浆在槽中的停留时间为τ，$\tau=V/Q_p$（Q_p——每分钟给入槽中的矿浆容积；V——浮选槽容积），则浮选时间t与τ的关系示于图10-22[210]。图中浮选时间t指回收率为80%时的t，并设τ为1min时的t为100%。由图可见，τ越小，所需的浮选时间越短。根据实践经验，τ值一般应小于1min，

即最好每分钟的矿浆通过量应相当于浮选槽几何容积的1.2～2.0倍[234]。苏联的西哈利（Сихали）选厂，对原有浮选机进行改装，将隔槽式改为直流式，增大吸浆管及尾矿排出孔，提高叶轮转速及充气量，加大槽间高差等，实现了τ为0.2min的所谓快速浮选，提高了处理量[182]。

但矿浆停留时间仅是影响矿浆处理量的因素之一，应与其他因素综合考虑，不宜不看具体条件单方面强调。最近在加拿大奥佩米斯卡选厂使用的马克斯韦尔型浮选机（图10-6a），矿浆的停留时间很长，粗选为14min，扫选为10min，仍可获良好的技术经济指标[194]。

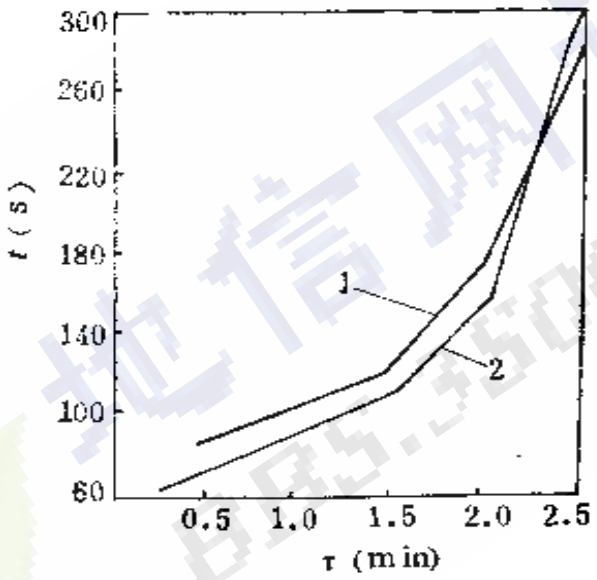


图 10-22　浮选时间 t 与矿浆在槽中停留时间τ的关系

1—易浮矿；2—难浮矿

10.4.5 机械搅拌式浮选机工艺性能综合数据

常见浮选机的工艺性能数据列于表10-4中[71,302]。

10.5　影响浮选机性能的因素

影响浮选机性能的因素很多。浮选机叶轮—定子系统的结构、叶轮底距、空心轴或充气管孔径大小、矿浆循环孔的大小、稳流板的形状和分布等是结构因素；叶轮周速、叶轮浸水深度、

表 10-4 浮选机的几项工艺性能数据

型号	$V(m^3)$	P/V (kW/m³)	Q/V (m³/min·m³)	Q/A (m³/min·m²)	C/V (t/d·m³)
棒型	1.0	4		1.1～1.2	21～33
矿用型	0.14～0.75	3.74～6.37	1.0	0.8～0.9	
	1.30～6.20	3.25～3.16	1.0	0.8～0.9	17.7～56.8
阿基太尔	0.0085～0.045	13.25～21.2	6～7	1.22～1.53	24.7～211
	0.255～1.70	2.38～5.83	1.9～2.2	1.37～1.53	31.8～116
	2.83～18.40	1.85～2.65	0.7～1.7	0.92～1.71	70.6～116
丹佛Sub-A	0.0071～0.078	9.28～26.5	1.25		63.5～194
	0.28～2.83	2.65～5.3	1.25		70.6～424
丹佛D R	0.011	16.6	12.5	1.53	
	0.2～2.83	2.38～11.1	1.3～8.3	1.53	
	8.5～14.15	1.54～1.7	0.74～0.87	1.56～1.59	
Wemco	0.0258～1.44	4.25～12.5	1.1～2.4	0.458～1.22	56.5～70.6
	240～1200	2.12～2.38	0.8～0.9	1.1～1.19	67～70.6
Maxwell	4.25～5.66	0.425～0.636	0.15～0.33	0.599～0.73	60
OK	3～16	1.3～1.85	0.9～1.56		70～990
Sala	2.68～1.07	1.3～2.4	0.6～0.8	0.76～0.89	740～1980
米涅迈	0.65～2.63	2.65～3.14	0.8～1.6	0.76～1.74	95～138
BOS	4.25～11.78	1.3～2.1	0.5～1.2	0.85～2.2	106～127

矿浆浓度、药剂制度、充气量（对压气式浮选机）等是工艺因素。当浮选机的结构确定后，工艺因素对浮选机工作优劣起决定性作用。以下主要讨论叶轮周速、叶轮浸水深度及叶轮底距等工艺因素。

10.5.1 叶轮周速（v）

通过对叶轮工作原理的分析，已知当其他条件一定时由于叶轮旋转而产生的理论压头H与叶轮转数n的平方成正比，即$H \propto n^2$；而叶轮的排液能力$Q_l \propto n$。因此，叶轮周速或转数乃是很关

键的因素。叶轮周速对浮选机的充气量（自吸式浮选机）、矿浆悬浮状态、动力消耗等均有直接影响。图10-23表示四者之间的定性关系。由图可知，在临界周速以上随着叶轮周速v的增大，

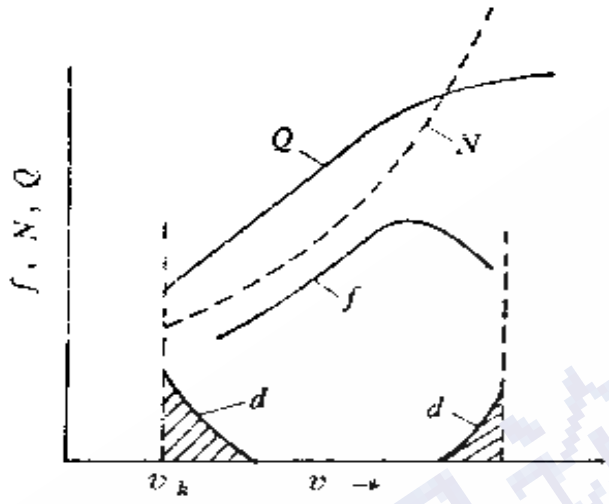


图 10-23 叶轮周速v对充气量Q，动力消耗N及悬浮状态f的影响(d:沉积)

充气量Q和动力消耗N均急剧上升；当v继续增大并超过一定值时，Q上升变缓，而N则加速增长。

据测定，当叶轮周速在10m/s以内时，充气量$Q\propto v^n$，此处$n>1$；当周速超过10m/s时，$Q\propto v$。而动力消耗N则基本上与v的平方成正比，即$N\propto v^2$，故N的增长幅度远大于Q[303]。图中曲线基本上符合上述规律。

关于叶轮周速与矿浆悬浮状态的关系，在上一节中已有讨论。显然，叶轮的临界悬浮转速n_c就是下限。

叶轮周速不宜过高，过高的转速不仅使动力消耗猛增，加剧机件磨损，同时也显著增大了矿粒从气泡上脱落的惯性力（见第9章）而不利于气泡矿化；还导致矿浆的上升湍流流速过高，引起矿浆面“翻花”，破坏泡沫层的稳定。因此趋向于适当降低叶轮周速。

目前，绝大多数机械搅拌式浮选机的叶轮周速介于5.6～10m/s之间。一般地说，机械搅拌压气式浮选机的叶轮周速较低，约为6～7m/s，如OK-16型及OK-3型浮选机的叶轮周速分别为

6.35m/s(转速160r/min)及5.23m/s(转速200r/min)[89]；机械搅拌自吸式浮选机的叶轮周速较高，约为8～10m/s，但是随着叶轮结构的改进，周速也在降低，如维姆科浮选机的叶轮周速一般不超过7m/s。

表10-5列举各种型号浮选机的叶轮周速，以便分析比较。

表 10-5 各种型号浮选机的叶轮周速（v）

自吸式		压气式	
型号	V (m/s)	型号	V (m/s)
矿用型1A	6.3	Denver D-R	
2A	6.5	21～23	6.35～6.6
3A	7.6	200～300	7.1～7.5
4A	7.3	Agitair 24	5.1～7.3
5A	8.6	36	4.6～7.5
6A	8.8	60×60	5.3～6.4
7A	9.4	60×100	6.0～6.4
	8.8		
塔型 1.0	9.45(吸浆槽)	78×150	6.0～6.4
2.0	10	90A×300	6.1～7.4
Wemco 36	5.34	120A×400	6.1～7.4
44	5.64	OK-3	5.23
56	6.16	OK 16	6.35
66	6.33	Sala BFP	7.5～7.9
84	5.5～6.82	Maxwell	6.5～6.7
120	6.7～7.45	Boliden BFR	7.0
144	6.6～7.8		
XJM-4 型	9.0～9.5		
Booth	9.1～11.2		
Humboldt	7.8～9.6		

从表中数据可见，同一浮选机系列，随着槽体增大，叶轮周速也相应有所增大。对于浮选机的比拟放大，如N_{Fr}为不变量，则v应与叶轮直径d的平方根成正比，即$v \propto d^{0.5}$；实际上仅OK型浮选机接近此值$v \propto d^{0.47}$。近来提出，叶轮周速应按$v \propto d^{a}$进行放大，式中$a \simeq 0.2 \sim 0.3$[68]。叶轮周速随槽体增大而相应增大的原

因，可用保持矿浆悬浮状态加以解释。因为矿浆运动速度随着矿浆与叶轮的距离增大而减弱，在大槽中要保持相同的矿粒悬浮状态，必须适当增大从叶轮排出的矿浆流的速度，故而叶轮周速必须增大。

10.5.2 叶轮浸水深度（$H_{i\,m}$）

已知，叶轮充气的必要条件是：

$$\frac{3v^2}{2g}\geqslant H_{i\,m} \tag{10-12}$$

显然，当v值一定时H_{im}越小，$3v^2/2g-H_{im}$的差值就越大，充气量也越大，因此，减小叶轮浸水深度（$H_{i\,m}$）可以增大叶轮的充气量。

另外，减小浸水深度$H_{i\,m}$，使叶轮盖板上的水静压头随之减小，导致矿浆循环量Q_2及矿浆侧流量Q_3的减小，而Q_2+Q_3的减小可降低动力消耗N。再者，随着浸水深度$H_{i\,m}$的减小，保持充气量不变的叶轮转速亦可相应降低，这也导致动力消耗N的减小。因此，减小叶轮浸水深度$H_{i\,m}$可以降低浮选机的动力消耗。

以棒型浮选机的试验数据为例说明此点。图10-24表示1m³棒型浮选机的充气量Q及动力消耗N与叶轮浸水深度的关系。可见，随着$H_{i\,m}$的增大，Q有所降低，而动力消耗N则显著增加。

由以上分析可以看出，减小叶轮浸水深度$H_{i\,m}$是大有好处的。通常采用浅槽或适当提高叶轮的位置以达此目的。布斯浮选机采用上下双叶轮，上叶轮吸气，下叶轮搅拌（图10-25），亦可达到此目的。

当然，$H_{i\,m}$亦不宜过小，否则，气泡矿化路程过短，降低空气利用效率。如果浆气混合流的运动路线设计不当，矿浆的向上流动过猛，将引起矿浆面翻花，破坏泡沫层。

10.5.3 叶轮与槽底的距离或底距（h）

一般情况下，随着底距的增加，充气量相应提高，动力消耗略有下降。文献[5]考察了h/d（底距与叶轮直径比）对浮选机悬浮性能及充气性的影响，指出h/d值应控制在0.56以下。实验表明，当h/d过低时，矿粒的悬浮高度随之减小；对于丹佛型片状

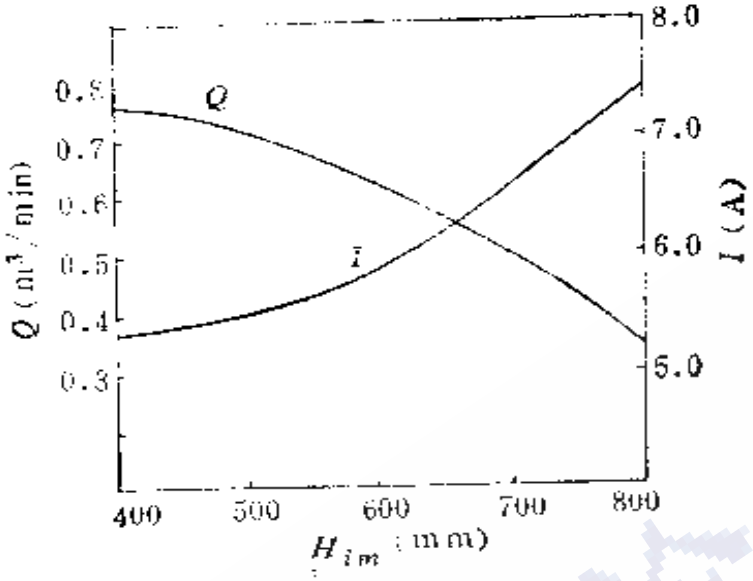


图 10-24 棒型浮选机的充气量Q、动力消耗N（以电流I表示）与叶轮浸水深度H_{im}之关系

离心叶轮，h/d值超过一定范围时又引起矿粒在槽底沉积。对于自吸式浮选机，当h/d值小于0.16时，导致充气量的减少，大于此值后，充气量不发生显著变化。但是h与H_{im}有连带关系，增加h意味着减小H_{im}。因此，当h/d值增大并超过一定范围时，由于H_{im}的减小，将引起充气量的增大。

10.6 浮选机的比拟放大

随着选厂规模的不断扩大，加之大型浮选机具有一系列优点，如单位处理量大、动力消耗少、生产费用低、占地面积少等等，因此，大型化是浮选机发展的一大趋势。对于日处理量达10万吨的大型浮选厂，如采用容积为2～3m^3的浮选机，需安装1000～2000槽，这将使基建、操作、控制、维修均成了问题。

表10-6表示浮选机大型化的基本趋势。现在OK型浮选机已放大到60m^3，而Dorr-Oliver浮选机的容积达到70.8m^3。

同类型号浮选机的放大，迄今为止主要靠经验与实验。对浮选机内发生的物理及物理化学综合过程进行理论分析，找出浮选机系列放大的准则和依据，是浮选机比拟放大的基本任务。

表 10-6 浮选机大型化的进程[328,329]

型号	年代				
	1965	1970	1975	1980	1983
	槽容积 (m^3)				
Denver	2.8	2.8	17.0	36	36.0
Galigair	2.83	7.1	11.3	28.0	42.5
Wemco	1.73	8.5	14.2	28.0	42.5
Maxwell	4.2	19.6	56.6	56.6	56.6
Sala	3.2	3.2	7.9	11.0	
OK		3.0	16.9	38.0	38.0

根据相似理论[272, 280]，浮选机按比例放大应遵循下面几条基本原则：

（1）浮选机中流体运动及动力现象相似，并被完全相同的方程组所描述。

（2）单值条件相似，包括几何条件相似，即参加浮选过程的浮选槽中各部件的几何形状和大小相似；物理条件相似，即浮选槽中三相组分的物理性质及比例相似；边界条件相似，即浮选槽的进口、出口处的矿浆流动状况相似等。

（3）由单值条件的物理量所组成的无因次数群——相似准数在数值上相等，相似现象被同一准数方程式所描述。

由于浮选过程的复杂性，对过程的微观结构了解甚少，未能建立描述浮选矿浆运动及浮选动力学的方程组，浮选机的比拟放大尚难按上述原则进行。目前主要是借鉴化学工业中对搅拌器比拟放大的研究成果，加以推广。但是，由于浮选是三相过程，此种推广应用也并非易事[68]。

10.6.1 浮选机几何尺寸的比拟放大

理论上讲，同系列浮选机的几何尺寸应保持相似性。如用叶轮直径d表示浮选机的其他几何尺寸，则槽宽L，槽深H，叶轮厚度b及叶轮底距h等可表示为：

L/d、H/d、b/d、h/d……

这些比值不论槽子大小如何，在放大过程中均应保持不变。

对现有的浮选机系列考察结果表明，同系列浮选机之L/d值基本为不变量，b/d值亦然（见本章第一节），但H/d有很大变化（H/L值可以换算为H/d值）。从H/L值看，阿基太尔型从24型的1.13减至120型的0.25～0.4；矿用型从0.62型的0.94减至5.8型的0.55，这反映浮选槽的槽深H随槽体加大而变浅，原因如前所述。目前尚缺乏h/d的系统资料。

浮选槽有效容积V与槽宽L或叶轮直径d之间的关系可用下式表示[170]：

$$V=kL^n\propto d^n,\quad 2<n<3 \tag{10-25}$$

当$n=3$时满足几何相似条件，$n=2$时表示随着槽体放大，槽深保持不变。大多数浮选机的n值介于2.5～2.7之间，k值在0.6～1.3之间，平均为0.9。

10.6.2 浮选槽的矿浆运动及动力学相似

浮选槽中矿浆运动及动力学相似条件，要求槽内所有对应的力的比值相等，槽内各对应点的速度的方向一致、比值相等。具体说应有相同的搅拌强度、相同发育程度的相界面。由于不能写出浮选槽中矿浆运动方程式，一般采用因次分析法求出相似准数关系式，然后再确定比拟放大所应遵循的相似准数[174]。

描述浮选机内矿浆状态的物理量计有：用叶轮直径d表示的浮选机的几何尺寸——L/d、H/d、b/d、h/d；矿浆中矿粒的平均粒度d_p及含量φ；矿粒密度ρ_s；流体的密度ρ_l；运动粘度η；及表面张力γ_{sl}；动力学数据如叶轮转数n；固体矿粒在流体中的重度差$\Delta\rho g=g(\rho_s-\rho_l)$；充气量$Q$等。机械搅拌压气式浮选机的充气量$Q$，乃是独立的过程参数，在列无因次数群的方程式时必须考虑在内；对于机械搅拌自吸式浮选机，Q不是独立的过程参数，而由n、d及充气管的几何尺寸如孔径、长度等决定，故可不计入。

对于机械搅拌压气式浮选机，描述浮选矿浆流体动力状态的无因次量群关系式可表述如下：

$$\Pi = d^a \bar{d}_p^b \varphi^c \rho_s^d \rho_l^e \eta^f \gamma_{gl}^g n^h Q^i g \Delta \rho^j \qquad (10-26)$$

按因次分析 π 定理，可得 7 个相似准数。通过求解、分析及必要的实验，最终得到[174]：

$$N_{Fr} \sim n^2 d = \text{不变量 (idem)} \qquad (10-27)$$

对于具有几何相似的两台浮选机中的水—矿粒两相系统来说，N_{Fr} = idem表示流体动力学相似。但是对于有固体矿粒、水、空气三相体系而言，仅N_{Fr} = idem并不能保证相似。

通过方铅矿—石英人工混合矿物的浮选试验研究，建立了另一个相似方程式[289]：

$$N_{Fr} Q \sim nq/d = \text{idem} \qquad (10-28)$$

式中 q—— 空气耗量，L/h；其他符号同前。

在上式给出的条件下，可保证大浮选机获得实验室型浮选机的相近指标。

由此可见，因次分析法的准确性源于对浮选矿浆中发生的过程及涉及到的物理量的充分而准确的研究和理解。当表征浮选现象的物理量确定得不正确或不充分时，将得出错误的或不全面的结果。

10.6.3 相似准数

在上节中曾提到，目前用来描述浮选机性能的相似准数有：

气流准数 $N_Q = Q/nd^3$

雷诺准数 $N_{Re} = \rho n d^2/\eta$

悬浮准数 $N_{Fr} = n^2 d/g$

功率准数 $N_p = Pg/\rho n^3 d^5$

根据相似理论[280]，当雷诺准数大于某一定值时，流体运动进入第二自模状态，此时流体的紊动程度及流速分布不再随N_{Re}而变化，保持彼此相似，不再与N_{Re}值有关。对应于第二自模区的N_{Re}值应大于10^4，而工业浮选机的N_{Re}值一般在4×10^5以上，处于发育的湍流状态中，显然是在第二自模区中。因此，浮选机系列的N_{Re}值并不要求相同，只要大于一定值即可。考察工业浮选机的N_{Re}值表明，随着浮选机的增大，N_{Re}值有增大的趋势。

例如，米哈诺巴型浮选机的N_{Re}值由1A的0.61×10^6增至7A的3.36×10^6；丹佛D-R21、24、30型的N_{Re}值相应为2.9×10^6、3.3×10^6、4.1×10^6。

悬浮准数（弗劳德准数），是浮选机比拟放大的重要标准，但如前所述，N_{Fr}保持不变尚不足以成为浮选机放大的唯一依据，而应使$N_{Fr}Q=$idem。

实际考查各种型号浮选机的N_{Fr}值（表10-7）发现，对于小槽，随槽体的放大，N_{Fr}有所减小；对于容积大于5～10m³的大槽，悬浮准数基本保持不变。

表 10-7 阿基太尔[174,296]、维姆科[174]、米哈诺巴型[232]之N_{Fr}值

Agitair系列	36	48	60	78	90	102	144	165
N_{Fr}	0.61～1.37	0.54～0.81	0.41	0.437	0.455	0.426	0.449	0.429
Wemco系列	66	84	120	144	164	190	—	—
N_{Fr}	1.32	1.21	1.03	0.689	0.738	0.733	—	—
米哈诺巴型系列	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	—
N_{Fr}	2.0	1.76	1.99	1.61	1.55	1.34	1.23	—

气流准数N_Q。对于米哈诺巴型浮选机，N_Q值基本上保持在4.1×10^{-2}上下，但是在5A及7A处有明显的波动（表10-8）。

当浮选机由小型向大型过渡时，气流准数N_Q明显增大，但是对大型机系列，N_Q基本上保持不变（表10-8）。

功率准数N_p。功率准数N_P也是经常引用的无因次数群。由公式$N_p=K_1(N_{Re})^a(N_{Fr})^b$，可见$N_p$是由$N_{Re}$及$N_{Fr}$决定的非定性准数，且在全稳流板搅拌器的场合$b=0$，$N_p=K_1(N_{Re})^a$；当$N_{Re}\geqslant10^4$时，$N_p=K'$，不再与$N_{Re}$有关[167]。维姆科浮选机系列基本上保持了$N_p$值为不变量（表10-9）；而米哈诺巴型浮选机系列的N_p。值却有很大波动，如表10-10所示。

Harris[81]对现有浮选机的主要相似准数进行研究并加以综合，找出了各准数的大致范围，结果列于表10-11中。

表 10-8 米哈诺巴系列[232]、阿基太尔系列[174,235]、维姆科系列[174]之N_O值

米哈诺巴	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	
$N_O\times10^2$	5.2	4.5	4.4	4.5	5.2	4.1	9.3	
阿基太尔	36	48	60	78	90	102	141	165
$N_O\times10^2$	3.4-5.2	3.2 3.8	7.2	10.7	10.4	11.9	10.3	10.3
维姆科	66	114	164	190				
$N_O\times10^2$	13.9	12.8	14.9	12.3				

表 10-9 维姆科浮选机系列的N_p值[82]

尺寸	36	44	56	66	84	120	144
转数r/min	572	500	420	380	310～325	225～250	190～225
N_f	3.889	3.306	3.822	3.462	3.675～3.594	4.415～3.777	4.477～3.269

表 10-10 米哈诺巴型浮选系列的N_p值[232]

尺寸	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
N_f	2.37	2.39	1.23	1.74	7.85	8.19	1.44

10.6.4 浮选机的放大方程组

综上所述可见，浮选机的比拟放大方法可分为三种：

（1）纯经验法：一切通过试验，这是早先浮选机放大的常用方法；

（2）半经验法：在一定的理论分析的基础上，通过对浮选机主要工艺性能的研究和测定，反复验证修改，以求找出可据以进行放大的标准。这是目前浮选机放大的常用方法。例如对Wemco浮选机系列[256]，通过试验找出四个随槽体放大而有规律地变化的基本标准：比空气流量、矿浆循环强度、矿浆上升速度及功率强度。只要前三个确定，便可求出浮选槽的其他各种参

数。Denver D-R浮选机系列〔107〕的放大大体上也采取此种方法。

表 10-11 浮选机的相似准数

准数名称	计算式	数值（大致范围）	备注
流准数N_Q	Q/nd^3	$1\sim7\times10^{-2}$	丹佛：$1\sim2\times10^{-1}$ 法格吉拉$4\sim7\times10^{-2}$
雷诺准数N_{Re}	$\rho nd^2/\eta$	$8\times10^4\sim2\times10^6$	实验室浮选机：$\sim10^5$ 工业浮选机：$\sim10^6$
悬浮准数N_{Fr}	n^2d/g	0.1～5	实验室浮选机：～5 工业浮选机，0.3～2
功率准数N_P	$P/\rho n^3d^5$	0.5～5	随D/d增大而增大

（3）理论分析法：通过对槽内矿浆运动的流体动力学规律的研究和认识，列出流体动力学方程式，用理论计算选定各种参数。严格地说，目前尚无用理论分析法进行放大的实例，芬兰对OK型浮选机的放大提出了一系列方程组〔33〕，可以算在这方面的重要进展。

1）湍流方程式

$$u'\propto n^{3/2}d\left(\frac{d}{L}\right)^{3/2}=\text{const} \qquad (10\text{-}29)$$

基于浮选槽内气泡尺寸及矿化气泡的稳定性与矿浆的湍流强度有关，从而要求矿浆的湍流运动的微观现象相似。式中u'为湍流的脉动速度。

2）悬浮状态方程式

$$nd^a\left(\frac{d}{L}\right)^b=\text{const} \qquad (10\text{-}30)$$

上述悬浮状态方程式是在不考虑空气给入的情况下建立的。式中$a<1$，$b=1\sim1.5$。

实际上这就是搅拌器的悬浮方程式，它保证了槽内悬浮状态

相似。

3）弗劳德准数

$$n^2 d = \text{const} \tag{10-31}$$

根据对OK型浮选机的研究，弗劳德准数虽可不必苛求，但不能低于能使空气从整个叶轮夹缝中分散所需的数值。弗劳德方程式主要保证叶轮区矿浆运动及矿浆与空气在叶轮区内混和的相似性。

4）空气流量准数

$$Q_a / nd^3 = \text{const} \tag{10-32}$$

对于几何相似的浮选槽，Q_a/nd^3等于从叶轮抛出的空气流量与液体量之比。在一定的空气流量下，在叶轮周边上气泡的形成需要有足够大的液体流量，否则不利于气泡的形成。空气流量方程式保证浮选槽内具有相似的空气含量。

所有四个方程并不能同时得到完全满足。首先以湍流方程式及悬浮状态方程式为准，以确定n及d；弗劳德方程式不要求精确满足。对OK浮选机系列，在一定的N_A范围内，均可获得相似的结果。

最后，需要指出，深入研究浮选槽矿浆运动的基本规律，并在此基础上找出浮选槽的放大方程组是件很有意义的工作。大型浮选机的制造和试验费用很大，如能通过放大方程组算出大槽的主要参数而直接提供设计，则可大大节约研制费用，促进浮选机大型化的进程。

参 考 文 献

[1] Adamson A. W., Phys. Chem. of Surfaces, 3rd Ed., 1976 New York, Wiley.

[2] Ahmed S.I., Separation Science, Vol. 10, №6, 1975, 649—673.

[3] Ahmed S.M., Oxide and Oxide Films, Vol.1, 1972. New York, Dekker, 320—499.

[4] Ananthapadmmanabhan K. P., Sumasundaran P., Oleat Chem. & Hematite Flo., in Bakiyarav (Ed). Interfacial Phenomena in Miner. Process., 1981, 207—227.

[5] Arbiter N., et. al., Trans. Soc. Min. Engrs. AIME, Vol. 244, March, 1969. 142.

[6] Arbiter N., et. al., 8th IMPC, 1968, 717.

[7] Baldauf H., Freib. Forsch., A619, 1981, 7—84.

[8] Ball B., Rickard R. S., Flotation, Vol. 1, Chapter15, New York, 1976, 458—484.

[9] Bikerman G. G., Surface Chem., 2nd Ed., Academic Press Inc, Publishers, New York, 1958.

[10] Bockris J. O. M., Drazic D. M., Electro-Chemical Sci., Tayler & Francis LTD, 1972, 64—69.

[11] Bochenham M. H., Schulman J. H., Trans. AIME, Vol. 266, 1963, 1.

[12] Boulter G. N., et al., 11th IMPC, 1973, Vol. 1, 22.

[13] C. A., 95: 207270.

[14] Capes C. E., et. al., Phys. Cleaning of Coal, 1982, New York, Dekker, 458—484.

[15] Cecil R., Nature, Vol. 214, 1967, 369.

[16] Choi H. S., et. al., 日本鉱業会誌, 1965, 81, 614—620.

[17] Clays and Clay Minerals, 1975, №6, Vol.23, 468—472.

[18] Clement M., Freib. Forsch., A401, 1966, 53—76.

[19] Collins C. L., Jameson G. L., Chem. Eng. Sci., Vol. 32, 1977, 239—246.

[20] Davis J. T., Rideal E. K., Interfacical Phenomena, 2nd Ed., 1963, Academic Press Inc.

[21] De Bryun P. L., Trans. AIME, Vol. 202, 1955, 291—296.

[22] De Bryun P.L., Agar G. E., Froth Flotation, 50th Anniversary Vol., 1962, 91—138.

[23] Dedeh F., Spacek F., Freib. Forsch., A568, 1977, 73—79.

[24] Degner V. R., 14th IMPC, (中译本), Vol. 9—10, 159.

[25] Derjagun B. V., Dukhin S. S., Trans. Inter. Min. Metall., Vol. 70, 1961, 221—245.

[26] Drost-Hansen W., Ind. Engng. Chem., Vol. 61, №11, 1969,

10—47.

[27] Du Rietz C., 11th IMPC, 1975, 375—403.

[28] Eadington P., Prosser A. P., Trans. IMM, sec. C. June, 1969, 74—82.

[29] Eisenberg D., Kauzmann W., The Structure and Properties of Water, Oxford at the Clarendon Press, 1969, 244.

[30] Elwell & Pointon, Physics for Engineers and Scientists, 2nd Ed., Chichester, Ellis Horwood, 1978.

[31] Fahrenwald A. W., Min. Cong. J., Aug., 1957, 12—24.

[32] Fallenius K., et. al., 12th IMPC, Meeting 6-Pa per 2.

[33] Fallenius K., et. al., 13th IMPC, Vol.2, 1979, 233—256.

[34] Finch J. A., et. al., Miner. Sci. and Eng., Vol.11. №1, 1979, 36—63.

[35] Finkelstein N.P., Mineral Sci. Engng., Vol.9, No.4, Oct., 1977, 177—197.

[36] Finkelstein N. P., et. al., J. I. S. Afr. M. M., July, 1972, 328—342.

[37] Finkelstein N.P., Allison S.A., Flotation, Vol. 1, 1976, 414—457.

[38] Flint L. R., Howarth W. J., Chem. Engng. Sci., Vol. 26, 1971, 1155—1168.

[39] Flint L.R., Miner. Sci. Engng., Vol.5, №3, July, 1973, 232—241.

[40] Fowkes F. M., Ind. Eng. Chem., Vol. 56, №12, 1964, 40.

[41] Frank H. S., Wen W. Y., Discuss. Faraday Soc., Vol. 24, 1957, 133—140.

[42] Freiberg B. M., O Brien B. M., Keck J. W., Quartz Flotation with Branched Chain Amines. in Baki Yarar (Ed), Interfacical Phenomena in Mineral Processing, 1981.

[43] Frommer D. W., Mining Engng., Vol. 16, №4, 1964, 67—71.

[44] Fuerstenau D. W., Yamada B. J., Trans. AIME, Vol. 223, 1962, 50.

[45] Fuerstenau D. W., Rayharan S., 12th IMPC, 1977, San Paulo, Meeting 7, 6.

[46] Fuerstenau D. W., Rayharan S., Flotation. A. M. Gaudin Memorial Volume, Vol. 1, 1976, 21—65.

[47] Fuerstenau D. W., Ranghavan S., Freib. Forsch., A593, 1978, 75—110.

[48] Fuerstenau M. C. Palmer B.R., Flotation, Vol.1, 1976, 148—196.

[49] Fuerstenau M. C., et. al., Trans. AIME, Vol. 247, 1970, 69—73.

[50] Fuerstenau M. C., et. al., Trans. AIME, Vol. 238, 1967, 200—203.

[51] Gräsberg M., et al., 13th IMPC, Vol. 1, 1979. Warsaw, 133—151.

[52] Gaudin A. M., Fuerstenau D. W., Trans. AIME, Vol. 202, 1955, 958—962.

[53] Gaudin A. M., Flotation, 2nd Ed., 1957. Megraw-Hall Book

Company, Inc., New York.
[54] Grainger-Allen T. J. N., Trans. I. M. M., Vol.79, 1970, 15—22.
[55] Granville A., et. al., Trans. I. M. M., Vol.81, 1972, 15—22.
[56] Greene E. W., et. al., Trans. AIME, Vol. 223, 1962, 389.
[57] Gregg S. J., The Surface Chem. of Solids, 2nd Ed., Chapman & Hall LTD, 1961.
[58] Gregory J., from: The Scientific Basis of Flocculation, 101—130.
[59] Guarnaschelli C., Soc. Min. Eng. Trans. AIME, Vol.247, 1970, 324.
[60] Gupta S. C., Smith R. W., American Inst. Chem. Engng. Sym. Series 71 (150), 94, 1975.
[61] Gutierrez C., Mineral Sci. Engng., Vol.5, №2, April, 1973, 108—118.
[62] Gutierrez C., Mining Engng., 1981, 192—194.
[63] Guy P. J., Trahar W. J., Flotation of Sulphide Minerals, Forssberg K. S. E., Ed., Elsevier, 1985, 91—110.
[64] Hamilton I.C., Buckley A. N., Woods R., Flotation, of Sulphide Minerals, Forssberg K. S. E., Ed., Elsevier, 1985, 41—60.
[65] Handelman E. T., The Chem. of The Semiconductor Surface, Recent Progress in Surface Sci., Vol. 1, 1964.
[66] Hanna H. S., Somasundaran P., Flotation, A. M. Gaudin Memorial, Vol. 1, 1976, 197—272.
[67] Hanna H. S., Somasundaran P., Flotation Vol.1, 1976, 148—196.
[68] Harris C. C., Flotation, Vol. 2, 1976, 753—815.
[69] Harris C. C., Lepetic V., Min. Engng., Sept., 1966, 67—72.
[70] Harris C. C., Intern. J. of Mineral Process., 1974, №1, 51—64.
[71] Harris C. C., Min. Magazine, Sept., 1976, 207—212.
[72] Healy T. W., La Mer V. K., 7th IMPC, part 7, 359—365.
[73] Heinisch R., von Szantho E., Aufber. Techn., Nr. 9, 1972, 551—560.
[74] Hiemenz P.C., Principles of Colloid and Surface Chemistry, 1977, Marcel Dekker Inc., 408.
[75] Hoberg H., Schneider F. U., 11th IMPC, 1975, 467—492.
[76] Hunter R. J., Zeta Potential in Colloid Sci., 1981, Academic Press, London.
[77] Iskra J., Trans. I. M. M., sec. C, Vol. 82, 1973, №799, 73—78.
[78] Ivanov J. B., Proceeding Intern. Conference on Colloid and Surf. Sci., 1975. 583—590.
[79] Iwasaki I., et. al., Trans. AIME, vol.233, 1962, 97—108.
[80] Jameson G. J., Nam S., Moo-Young M., Mineral Sci. Engng., Vol.9, 1977, №3, 103—118.
[81] Jowett A., Fine Particles Proc., Chapter 37, 1980.
[82] Kind P., J. S. Afr. I. M. M., March 1976, 345—362.
[83] Kirchberg H., Töpfer Ed., 7th IMPC, 1964, 157—168.

[84] Kitchener J. A., Mineral Sci. Engng., Vol.6, 1974, №4, 245—246.
[85] Kitchener J.A., from: The Scientific Basis of Flocculation 283—323.
[86] Koch P., Freib. Forsch., A546, 1975, 5—80.
[87] Koh P.T. L., et. al., Trans IMM, sec. C, 1977, Vol.86, C94—95.
[88] Lai W. M., Fuerstenau D. W., Trans. AIME, Vol.260, 1976. 104—107.
[89] Leskinen T., Can. Min. J., 1976, №8, 41—47.
[90] Lewis F. M., Morris T. M., Trans. AIME, 1962, 455—481.
[91] Li Chang-gen, Lu Yong-xin, Intern, J. Mineral Processing. Vol.14, №3, 1985.
[92] Malinovsky V. A., et. al., 10th IMPC, 1973, Meeting-5, paper 2.
[93] Marinakis K.I., Shergold H.L., Intern. J. Mineral Processing. Vol. 14, №3, 1985.
[94] Maynard R. N., et. al., Clays and clay Minerals, Vol.17, 1969. 59—62.
[95] Mcewen R., Hansen G. W., and Lee G. F., Trans. AIME. Vol.260, 1976, 97.
[96] Mellgren O., Trans. AIME, March, 1966, 47.
[97] Meloy T. P., Froth Flotation, 50th Anniv. Vol., 1962, 247—257.
[98] Meys M. H., Intern. J. Mineral Process., Vol.5, 1978, 21—38.
[99] Mika T. S., Fuerstenau D. W., 8th IMPC, 1968, Vol.2, 246—269.
[100] Morrison S. R., The Chem. Phys. of Surfaces, New York, Blenum, 1977.
[101] Nemethy G., Scheraga H. A., J. of Chem. Physics, Vol.36, №12, June 1962, 3401—3417.
[102] O'Conner D. J., 2nd. Intern. Congress of Surface Activity, 3: Solid-Liquid Interface, London, 1957.
[103] O. S. Bogdanov, et. al., 12th IMPC, Meeting 7, San Paulo, Brazil, 1977.
[104] Ottewill R. H., Colloid and Interface Sci., Vol.1, 1977, 379—396.
[105] Parks G. A., Chem. Rev., 1965, Vol.65, 177.
[106] Paterson J. G., Salman T., IMM, Vol.79, 1970. 91—102.
[107] Plouf T. M., 13th IMPC, Vol. 1, 1979, 316—350.
[108] Poling G. W., Flotation, Vol. 1, Chapter 11, 1976, 334—363.
[109] Prevett M. J., J. S. Afr. I. M. M., Vol.76, Oct., 1975. 149—152.
[110] Princen H. M., Surface and Colloid Sci., Vol.11, 1969, 34—36
[111] Pugh R. J., Kitchener J. A., J. Colloid and Interface Sci., Vol. 35, №4, April, 1971, 656—664.
[112] Puph P., Stenius P., Intern. J. Mineral Process., Vol.15, №3, 1985.

[113] Rabone P., Flotation Plant Practice, 1957. Mining Publications LTD.

[114] Rapacchietta A. V., et. al., J. Colloid Interface Sci., Vol. 59, №3, May, 1977, 541—567.

[115] Reay D., Ratliff G.A., Can. J. Chem. Engng., Vol.51, 1973. 178—185.

[116] Reuter J. M., Aufb. Techn., 1977, No.2, 80—84.

[117] Richardson P. E., Maust E. E., Flotation, Vol.1, Chapter 12, 364—392.

[118] Richter E., Schneider H. A., Freib. Forsch., A593, 1978, 161—171.

[119] Rinelli G., et. al, Fine Particle Processing, 1980, Chapter 52, 1012—1033.

[120] Rogers J., Froth Flotation, 50th Anniver. Vol., 1962.

[121] Rubio J., Kitchener J.A., Trans. IMM, Vol.86, Sept., 1977, sec. C, 97—100.

[122] Sato T., Ruch R. J., Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Absorption, 1980, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.

[123] Schubert H., Freib. Forsch., A514, 1972.

[124] Schubert H., Aufb. Fester Mineralischer Rohstoffe, Band 2, 1978, 325—331.

[125] Schubert H., Aufb. Fester Mineralischer Rohstoffe, Band 2, 1978, 355.

[126] Schubert H., Aufb. Fester Mineralischer Rohstoffe, 2 Auflage, 1986.

[127] Schubert H., Neue Bergbautechn., 1974, 4, No. 3, 223—228.

[128] Schulman J. H., Leja J., Trans. AIME, Vol. 199, 1954, 221.

[129] Schulze H. J., Freib. Forsch., A593, 1978, 15—47.

[130] Schulze H. J., Freib. Forsch., A568, 1977, 11—38.

[131] Schulze H. J., J. Intern. of Mineral Process., 1977, №4, 241—259.

[132] Schulze H. J., Physico-Chemical Elementary Processes in Flotation, 1984, Elsevier, Amsterdam.

[133] Shaw D. J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2nd Ed., 1970, London, Butterworths.

[134] Shergold H. L., et. al., 12th IMPC, 1977.

[135] Shimoizaka J., et. al., Flotation, Vol.1, 1976, 393—413.

[136] Shimoizaka J., et. al., Joint Meeting MMIJ-AIME, May, 1972, Tokyo, Print №T3.

[137] Shuey R. T., Semiconducting Ore Minerals, Elevier, Amsterdam, 1975.

[138] Smith R. W., Akhtar S., Flotation, Vol.1, Chapter 5, 1976, 87—116.

[139] Smith R W., Haddenham R., Schoroeder C., Trans. AIME,

Vol. 254, 1973, 231

[140] Somasundaran P., et. al., J. Phys. Chem., Vol. 68, 1964, 35—62.

[141] Somasundaran P., Kulkarni R.D., Joint Meeting MMIJ-AIME, 1972, Print №T3 d4.

[142] Somasundaran P., et. al., 12th IMPC, San Paulo, 1977.

[143] Somasundaran P., et. al., Solution Chem. & Surfactants, Plenum, New York, Vol.2, 1979, 777.

[144] Sorensen T. C., (中译文), 14th IMPC, Vol.9—10, 177—189.

[145] Sparks B. D., et. al., Intern. J. Mineral Proc., Vol.5, 1978, №2, 153—162.

[146] Sresty G. C., et. al., Recent Devolopment in Separation Sci., Vol.5, CRC Press, Inc., Florida, 1979, 93—105.

[147] Stöhr R., Szantho E. von, Aufb. Techn., 1974, No.1, 1—15.

[148] Svoboda J., Intern. J. of Miner. Proc., Vol.18, 1981, 359.

[149] Szczypa J., St. Chibowski, Kuspit K., Miner. Process. & Extractive Metall., 1979, №3.

[150] Tanford C., The Hydrophobic Effect, Wiley Interscience, 1973.

[151] Timm W. H. A., CIM Bull., Vol.61, 1968, 519—528.

[152] Tolun R., Kitchener J. A., Bull. Instu. Min. Metall., Vol.687, 1964, №2, 313—322.

[153] Toperi, Tolun R., Trans. Instu. Min. Metall., sec. C, Vol.78, 1969, C191—197.

[154] Trahar W. J., Min. Proc., 1976, №2, 103—131.

[155] Trahar W. J., Intern. J. Miner. Proc., 1976, №2, 103—131.

[156] Trahar W. J., Intern. J. Miner. Proc., 1981, №4, 289—327.

[157] Uhl V. W., Gray J. B., Mixing: Theory and Practice Vol.1, Academic Press, 1966.

[158] Usul A. H., Tolun R., Intern. J. Miner. Proc., 1974, №1.

[159] Van Olphen H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd Ed., Wiley, New York, 1977.

[160] Van Rybinski W., Sdiwager M. I., Aufb. Techn., 1985. No. 5.

[161] Visser J., Surface and Colloid Sci., Vol. 8, 1976, 3—84.

[162] Wakamatsu T., Fuerstenau D. W., Trans. AIME, Vol. 254, June, 1973, 123—126.

[163] Wark I. W., Sutherland K. L. Principles of Flotation, 1955, Australasian Institute of mining and metallurgy (Inc.).

[164] Warren L. J., Trans. IMM, Vol. 82, 1973, C175—181.

[165] Warren L. J., J. Colloid Interface Sci., Vol. 50, №2, 1975, 307—318.

[166] Warren L. J., et. al., Trans. Instu. of Min. Metall., Vol. 84, 1975, 99—104.

[167] Weiser H. B., Colloid Chemistry, 1950.

[168] Whelan P. F., Brow D. J., Bulletin IMM, 1956, №591, 181—

192.

[169] Wie J. M., Fuerstenau D. W., Intern. J. Miner. Proc., 1974, №1, 17—32.

[170] Woods R., Principles of Mineral Flotation, The Wark Symposuim, Ed. Jones M. H. and Woodcock J. T., 1984, 91—115.

[171] Woods R., Flotation, Vol. 1, Chapter 10, 1976, 298—333.

[172] Young P., Mining Magazine, Jan., 1982, 35—59.

[173] Yusa M., Intern. J. Miner. Process., Vol. 4, №4, Dec., 1977, 293—306.

[174] Zlokarnik M., Erzmetall, 1973, №3, 107—113.

[175] Абрамов А. А., Цветные металлы, 1966. №10, 10—12.

[176] Богданов О. С., и. д р., IX IMPC, Vol. 1, 149—155.

[177] Богданов О. С., Теория и Технология Флотации, 1980, Недра,

[178] Богданов О. С., и. д р., Вопросы Теории и Технологии Флотации, 1959, Труды Института "Механобр" Выпуск 124.

[179] Богданов О. С., и. д р., Справочник по Обогащению руд, Том. II, часть 1, 1974.

[180] Богданов О. С., Кизевальдер Б. В., Труды II Научно-Техн. Сессии, ин-та "Механобр", 1952.

[181] Богданов О. С., и. д р., X IMPC, 1973, 7.

[182] Воронихин Г. А., и. д р., Цветн. Металлы, 1971, №1.

[183] Вырбанов Р., и. д р., Цветн. Металлы, 1978, №11, 94—95.

[184] Глазунов Л. А., в сб. "Теоретическое Основы и Контроль Процессов Флотации", 1980, Наука, 70—79.

[185] Глембоцкий В. А., Основы Физ.-Химии Флотационных Процессов, 2 изд, 1980, Недра.

[186] Глембоцкий В. А., Классен В. И., Флотационные Методы Обогащения, 1981, Недра, 114—120.

[187] Гольман А. М., и. д р., сб. "Совершенствование Флотации Руд и Растворенных Вещ," 1976, Наука, 92—103.

[188] Дерягин Б. В., Лившиц А. К., Самыгин В. Д. VIII IMPC, ТОМ II, 674—684.

[189] Дерягин Б. В., и. д р., сб. "Теоретические Основы и Контроль Процессов Флотации", Наука, 1980. 5—21.

[190] Дерягин Б. В., и. д р., Успехи Химии, 1982. Вып. 1, 92—118.

[191] Елисеев Н.И., и. д р., сб "Соврем. Состояние и Перспективы Развития Теории Флотации", Наука, 232—237.

[192] Жуков И. И., Коллоидная Химия, 1949, ИЗД.Ленинградского Университета.

[193] Захваткин В. К., Цветные Металл., 1970, №2.

[194] Захваткин В. К., и. д р., Цветные Металл., 1975, №7, 76—86.

[195] Каковский И. А., Щербаков О. К., Изв. Вуз'ов., Горн. Ж.,

1969, №5, 148—153.

[196] Каковский И. А., и. д р., VIII IMPC. том II, 1968, 300—314.

[197] Классен В. И., и. д р., Введение в Теорию Флотации, 1958, Госгортехиздат.

[198] Классен В. И., Вопросы теории аэрации и Флотации, Госхимиздат, 1949.

[199] Классен В. И., сб. "Физ. Хим. Основы. Действия Аполярн. Собирателей при Флот. Руд и Углей", 1965, Наука, 79—87.

[200] Классен В. И., 5th IMPC, 1960, 192—203.

[201] Кипер Ж., Гютьерез К., VIII IMPC, Vol. 1, 1968, 281—288.

[202] Кроит Г. Р., Наука о Коллоидах, том 1, 1955, Изд. И. Л., 322.

[203] Левин Л. И., Исследования по Физике Грубодисперсных аэрозолей, 1961, изэ. АНСССР, 267.

[204] Леонов С. Б., сб. "Современное состояние и перспективы развития Теорий Флотаций", 1979, Наука, 220—226.

[205] Лу Шоу-Цзы, Полькин С. И., Изв. Вуз'ов, Цветн. М., 1961, №2,27—32.

[206] Мамаков А. А., Соврем. Состояние и Перспективы Применения Электролито-Флотации Вещ., Часть 1, 1975, Изд. "Штиинца".

[207] Маковский Н. Д., Цзетные Металл., 1970, №4.

[208] Митрофанов С. И., Цветн. Металл., 1970, №4.

[209] Митрофанов С. И., Цветн. Металл., 1970, №7.

[210] Митрофанов С. И., Цветн. Металл., 1976, №7.

[211] Митрофанов С. И., Селективная Флотация, 1958, Металлургиздат.

[212] Норникова В. И., и. д р., Изв. Вуз'ов, Цветн. Металл., 1974, №5, 11—15.

[213] Оонааренко О. П., и. д р., Цветн. Металл., 1981, №5, 97—98.

[214] Панухубер, и. д р., VIII IMPC, том. 1, 386—397.

[215] Плаксин И. Н., Классен В. И., Глембоцкий В. А., Флотация, Изд. Литературы по Горному Делу, 1961.

[216] Плаксин И. Н., сб. "Роль Газов В Процессах флотаций", ШИзд. Акад. Наук СССР, 1950, 32—56.

[217] Пчелин В. А., Коллоидн. Ж., 1972, Том 34. 305—306.

[218] Ребиндер П. А., сб. "Роль Газов В Процессах Флотаций", Изд. Акад. Наук СССР, 1950, 13—31.

[219] Ревазашвили И. Б., Рефер. Ж. "Горн. Дело", 1977, №5, 94.

[220] Рожнов В. Е., Изв. Вуз'ов, Горн. Ж., 1968, №.5, 155—160.

[221] Рожнов В. Е., Изв. Вуз'ов, Горн. Ж., 1969, №2, 156—161.

[222] Рожнов В. Е., Изв. Вуз'ов, Горн. Ж., 1969, №3, 173—178.

[223] Ронолина У., 5th IMPC(俄译本), 263—268.

[224] Рыскин М. Я., Митрофанов С. И., Цветн. Металл., 1975, №3, 77—79.

[225] Рябов Ю. В., Мещеряков Н. Ф., сб. "Современное Состояние и Перспективы Развития Теория Флотации", Наука, 186—191.

[226] Рябой В. И., сб. "Вещественный Состав и Обогатимость Минерального Сырья", Наука, 1978.

[227] Самыгин В. Д., сб, "Современное Состояние и Перспективы Развития Теорий Флотаций", Наука, 1979, 5—27.

[228] Синельникова Л. Н., Цветн. Металл., 1980, №6, 15—17.

[229] Синельникова Л. Н., Цветн. Металл., 1981, №10. 97—103.

[230] Славнин Г. П., Изучение Флот. Мелер. Частиц Методом Скоростной Киносъёмки, 1960, Госгортехиздат.

[231] Славнин Г. П., Флотация и Флотогравитация Крупнозернист. Руд, 1960, Госгортехиздат.

[232] Смирнов Ю. Б., и. д р. Цветн. Металл., 1970, №11.

[233] Смит П., 8th IMPC, том 1, 608—618.

[234] Справочник по Обогащению Руд, том 2, часть 1, 1974, Недра, 345—388.

[235] Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В., Физико-Хим. Основы Смачивания и Растекания, 1976, Химия.

[236] Тарасевин Ю. И., сб. "Поверхностные Силы и Граничные Слои Жидкостей", 1983, Изд. "Наука", 147—151.

[237] Тихонов С. А., и. д р., 13th IMPC, 粘土原料选别圆桌讨论会, 1979, 253—275.

[238] Узони Л., и. д р., 8th IMPC, том 1, 386—397.

[239] Ульянов Н. С., Мещеряков Н. Ф., 8th IMPC том 1, 575—587.

[240] Физико-Химические Основы Теории Флотации, М. Наука, 1983, Ответ. Ред. Ласкорин.

[241] Фрибрихеберг Д. А., Курс Коллоидной Химий, 1984, Изд. Ленинград. "Химия", 182—192.

[242] Чантурия В. А., Шафеев Г. Ш, Химия Поверхностных Явлений при Филотации, М. Недра, 1977.

[243] Шафеев Г. Ш.и. д р., Изв. Вуз'ов, Цветн. Металл., 1970, №6, 3—8.

[244] Шахматов С. С., сб. "Современное Состояние и Перспективы Развития Теория Флотации", Наука, 1979, 186—191.

[245] Шуберт Х., Шнейдер В., 8th IMPC, том 2, 1968, Ленинград, 315—324.

[246] Эйгелес М. А., Основы Флотации Несульф. Минералов, Недра, 1964.

[247] Эйгелес М. А., Регуляторы во Флотационном Процессе, Недра 1977.

[248] Эйгелес М. А., Основы Флотации Несульф. Минералов, 1950, Металлургиздат.

[249] Эйгелес М. А., Изв. Вуз'ов, Цветн. Металл., 1974, №1, 8—12.
[250] Finkelstein N. P., et. al., 浮选理论——润湿与絮凝, 1981, 湖南科技出版社, 19—34.
[251] Fuerstenau D. W., 国外金属矿选矿, 1980, №5.
[252] Fuerstenau M. C., 国外金属矿选矿, 1980, №12.
[253] Blazy P., 矿冶译文, 1974, №9.
[254] Collins D. N., 国外金属矿选矿, 1973, №4, 7.
[255] Deco Trefoil, 有色矿山, 1976, №3, 26.
[256] Degner V. R., 国外金属矿选矿, 1979, №12, 1—11.
[257] Плаксин И. Н., 等, 国外金属矿选矿, 1966, №1, 21—22.
[258] 荒川正文, 粉体工学会誌, Vol. 22, №3, 1985, 171—182.
[259] 山田博, 造纸过程中的界面动电现象, 1984, 轻工业出版社.
[260] 石原透, 日本鉱業会誌, Vol. 83, №947, 1967. 532—536.
[261] 原田種臣, 國吉信行, 浮选, Vol. 31, №1, 1984——春, 55—66.
[262] 向井滋等, 日本鉱業会誌, Vol. 87, №995, 1971, 85.
[263] 岩严, 日本鉱業会誌, Vol. 77, №879, 1961 639—645.
[264] 高橋克俏, 日本鉱業会誌, Vol. 101, 1985, №.
[265] 化学便覧, 日本化学会编, 基础编2, 1975, 642—644.
[266] 白井進之助, 国外金属矿选矿, 1981, №4, 12—22.
[267] 石原透, 各务泰道, 浮选, 1967 秋, 29—35.
[268] 佐藤信英, 産業機械, 1972年1月号, 86—88.
[269] 高桑健, 浮选, 1974-春, 23—30.
[270] 卢寿慈, 国外金属矿选矿, 1974, №6, 30—36.
[271] 松冈功等, 日本鉱業会誌, Vol. 87, №1006, 1971, 1053.
[272] 列兹尼亚科夫A. Б., 相似方法, 科学出版社, 1964.
[273] 卢寿慈, 第三届全国选矿学术会议论文集（第三分册）, 1982, 北京, 86—94.
[274] 卢寿慈, 金属矿山, 1981, №6, 36—42.
[275] 卢寿慈, 李国庆, 武汉钢铁学院学报, 1984, №2.
[276] 卢寿慈, 选矿工程, 1981, №1, 1—18.
[277] 卢寿慈, 金属矿山, 1986, №9, 31—35.
[278] 宋少先, 卢寿慈, 矿冶工程, 1988, №1.
[279] 梁鼎鸣, 卢寿慈, 矿产综合利用, 1983, №2, 13—20.
[280] 李之光, 热力设备模型实验研究研究, 国防工业出版社, 1973.
[281] 陈宗淇, 胶体化学, 高教出版社, 1984.
[282] 严继民等, 吸附与凝聚——固体的表面与孔, 第二版, 科学出版社, 1986.
[283] 林兆平等, 中南矿冶学院学报, 1963, 11月.
[284] 黄昆, 韩汝琦, 半导体物理基础, 科学出版社, 1979.
[285] 沃里肯斯坦, Ф.Ф., 半导体催化的电子理论, 1963, 科学出版社.
[286] 国外金属选矿编辑部, 国外浮选药剂, 1977.
[287] 王淀佐, 浮选剂作用原理及应用, 冶金工业出版社, 1982.
[288] 罗义昌, 国外金属矿选矿, 1978, №7, 1—8.

[289] 国外金属矿选矿，1981，№11，51.
[290] 国外金属矿选矿，1976，№11—12，15—22.
[291] 普朗特，L.，流体力学概论，1974，科学出版社.
[292] 袁葆琨，邵全瑜，国外金属矿选矿，1983，№1.
[293] 田忠诚等，选矿及提取冶金国际会议论文集（综合、选矿部分），1984，昆明.
[294] 幸伟中等，国外金属矿选矿，1983，№2，1—6.
[295] 国外选煤设备手册，1981，煤炭工业出版社，249—330.
[296] 选矿机械，冶金工业出版社，1974.
[297] 矿山机械，1974，№5，44—51.
[298] 沈阳矿山机械厂及沈阳选矿机械研究所，选矿机械，机械工业出版社，1974.
[299] 化工部化工设备设计专业技术中心站，搅拌器设计，化工出版社，1969.

地信网论坛 BBS.3S001.COM

地信网论坛
BBS.3500I.COM