

# 第八篇

## 选矿药剂使用技术

# 第一章 选矿用表面活性剂概述

## 第一节 浮选剂的作用

### 一、表面活性剂吸附形式

#### (一) 吸附形式

表面活性剂在矿物/溶液界面上的吸附就其本质而言,只有物理吸附和化学吸附两种形式。若在吸附过程中无电子迁移发生,则过程被看作是物理吸附,此过程是可逆的,无选择性的;若在吸附过程中发生电子迁移,则为化学吸附,是不可逆的,有极大选择性的。用红外光谱研究吸附系统,对鉴别吸附过程中是否有电子迁移发生是极其有用的。若研究的组分是物理吸附,则吸附剂-吸附质系统的谱图只不过是吸附剂和吸附质各自图谱的叠加,没有新的吸附带出现。但对化学吸附组分,可以得到一定变化的图谱(与代表吸附剂的图谱加吸附质图谱的组合相比),能观察到新的谱带和吸附质其他一些谱带的一定位移。

#### 1. 物理吸附

物理吸附主要通过静电力(离子吸附)及范德华力(分子吸附)发生作用。当离子吸附发生在 Stern 层时,为特性吸附,此吸附要引起动电位变号;发生在扩散层时为扩散层吸附,此时表现为压缩双电层;发生在双电层内时为双电层内吸附。当分子吸附是以非极性基与非极性表面吸附,称疏水性吸附,属弱分子吸附,为分子间的色散力吸附;当分子以极性基与极性表面吸附时,为偶极分子吸附,属较强分子吸附;当分子以氢键吸附时

则为强分子吸附,具有向化学吸附过渡的性质,如中性聚丙烯酰胺对颗粒的吸附。

离子表面活性剂在矿粒表面上的吸附通常可有四种类型:①静电吸附;②特性吸附;③化学吸附;④疏水吸附。前三种吸附均发生在荷电的极性表面,后一种吸附则发生于疏水(非极性)表面。

当浓度很低时,烷基磺酸离子、烷基硫酸离子及胺离子在氧化矿物表面的吸附均属于静电吸附。如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在磷酸盐矿物及方解石表面的吸附,由于在方解石表面荷负电的活性点远少于磷酸盐矿物,所以紧密排列的吸附单分子层仅在磷酸盐表面出现,吸附及解吸实验表明,此种吸附有很好的可逆性。随着浓度的增加,离子表面活性剂在带相反电荷表面的吸附会由静电离子交换吸附变为半胶束吸附和双层吸附,此时固体表面由疏水性转为亲水性。

聚醚类非离子表面活性剂在非极性矿物表面上的吸附,是分子间的色散力起作用的典型实例。由图8-1-1可见,壬基酚聚氧乙烯醚( $NPE_n$ )在非极性表面上吸附等温线属Langmuir型,即单分子吸附,聚醚分子主要靠疏水作用以碳氢链吸附,以聚氧乙烯链朝水,并且吸附量随亲水链增长而降低。此外,温度也影响非离子表面活性剂的吸附量,升温则有利于提高吸附量。

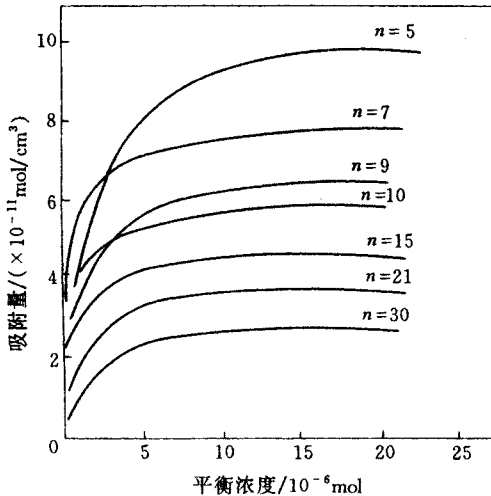


图8-1-1 壬基酚聚氧乙烯醚( $NPE_n$ )在非极性表面的吸附等温线

## 2. 化学吸附

表面活性剂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共用,在矿物表面形成离子键、共价键或配位键等强键结合的吸附为化学吸附。由于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。多数情况下需要一定的活化能,也有不需要活化能的情况。一般化学吸附在矿物表面产生单分子层表面化合物,改变矿物表面的性质。

表面活性剂在矿粒表面进行化学吸附的实例已被大量吸附膜的红外吸收光谱所证明,如萤石-油酸钠、赤铁矿-油酸钠、氧化铜-油酸钠、赤铁矿-羟肟酸等。油酸阴离子在萤石表面的吸附被认为是一种离子交换吸附, $\text{RCOO}^-$ 取代表面上的 $\text{F}^-$ 而与 $\text{Ca}^{2+}$ 缔合生成油酸钙皂,羟肟酸在赤铁矿等铁氧化物表面进行化学吸附而生成螯合物。

表面活性剂化学吸附的主要研究手段是红外光谱。有人曾对此提出质疑,认为不能排除在光谱样的制备过程中可能发生的变化。另外,表面活性剂在溶液中的物理化学状态在一定条件下可能成为影响吸附的重要因素。

### 3. 表面胶束

许多研究表明,长链表面活性剂的浓度较低时,是以单个离子状态在矿物表面吸附,当浓度较高时,被吸附的表面活性剂离子烃链之间靠疏水作用缔合,但这时的浓度还低于溶液中的临界胶束浓度( $\text{cmc}$ ),并非形成了胶束,而称之为形成了半胶束,在浮选中则称为半胶束吸附。

早在20世纪50年代,Gaudin和Fuerstenau根据对离子在石英表面吸附的研究结果提出了半胶束理论,并指出当表面活性剂离子的吸附浓度达到 $\text{cmc}$ 时,在颗粒表面形成二维的半胶束,进一步增大浓度还可导致表面第二个单分子层的出现(双层吸附)。不过,此时极性基朝向溶液,矿粒表面由疏水性向亲水性转化。

如图8-1-2所示,阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠在表面荷正电的刚玉上的吸附过程有三阶段:第一阶段是以静电吸附力为主的静电吸附,随浓度增加,由于表面活性剂碳氢链缔合作用,形成了半胶束,导致在矿物表面上的吸附密度迅速增大,电位经历了正值减少到电性中和、改号、负值增大的三个阶段,出现特性吸附。当十二烷基磺酸钠浓度进一步增大时,形成了半胶束和胶束状态,表面活性剂负离子间的静电斥力增加,于是造成吸附密度升高,但负电位升高速度大为减慢。

当表面活性剂烃链之间相互吸引力不能克服带电离子基之间排斥力时(如烃链太短或者表面活性剂有二个或多个带相同电荷的离子基团且其水溶液中离子强度很低的情况)则不能形成半胶束的结构,因此,第二阶段的吸附不再存在。此时,由于第一阶段仍以离子交换和离子对吸附进行到表面电性为零,吸附等温线为Langmuir型,即开始时较陡,吸附后期趋于平缓。如果水溶液的离子强度很高,则第一和第三阶段吸附都很弱,斜率相近,吸附等温线接近成一直线。

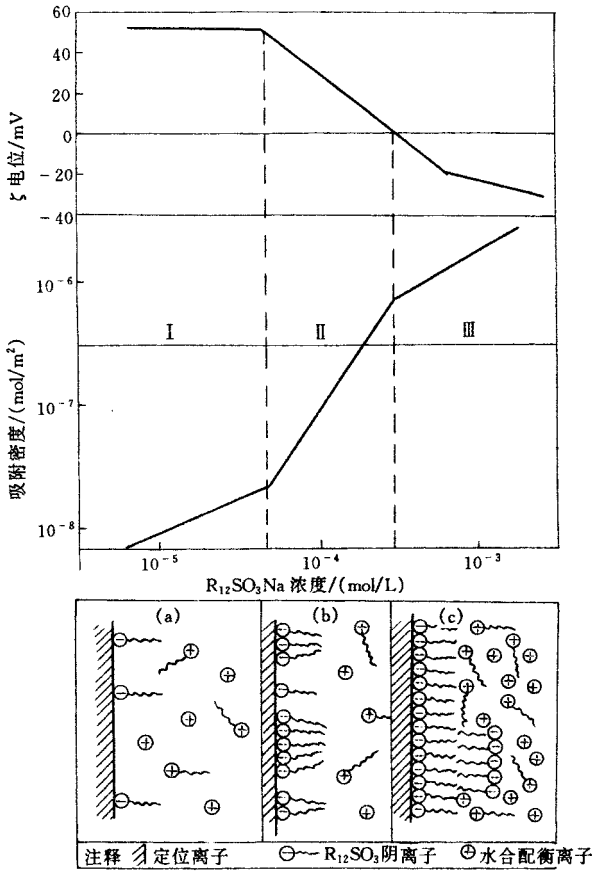


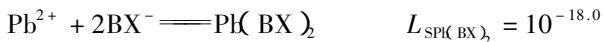
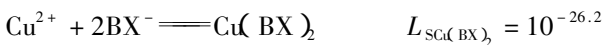
图 8-1-2 表面活性剂吸附示意图与吸附等温线和相应的  $\zeta$  电位

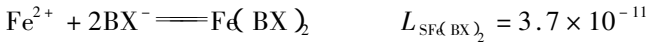
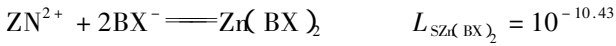
#### 4. 吸附双对数图

浮选剂与矿物相互作用的化学吸附双对数图 ( $pM^{n+} - pH$  图) 是瑞典学者 Du Rietz 在 Bjerrum 图的基础上经过改进提出来的, 其计算基础是用溶度积大小反映药剂作用能力。纵坐标是药剂离子与矿物金属离子反应生成沉淀物时, 所需金属离子浓度的负对数  $pMe^{n+}$  横坐标是  $pH$ 。它反映了各种药剂对矿物金属离子相对作用能力大小及作用的  $pH$  上限, 如例 1。此种  $pM^{n+} - pH$  双对数图还可推广到  $pM^{n+} - pC$  双对数图, 由此, 可确定捕收剂浮选某一矿物所需的浓度, 如例 2。

##### 例 1 多金属硫化矿分选时优先浮选条件的确定

以丁黄药 (KBX) 作捕收剂为例, 其作用按下列反应进行:

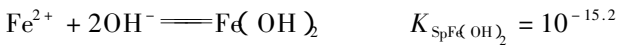
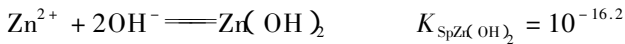
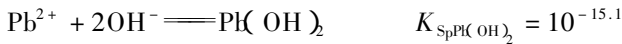
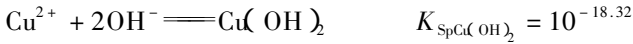




设  $[\text{BX}^-] = 10^{-3} \text{ mol/L}$  则

$$\text{pCu}^{2+} = 20.0 \quad \text{pPb}^{2+} = 12.0 \quad \text{pZn}^{2+} = 4.43 \quad \text{pFe}^{2+} = 4.0 \quad (1-1)$$

这些离子与  $\text{OH}^-$  反应生成氢氧化物沉淀反应为：



则

$$\text{pCu}^{2+} = -9.68 + 2\text{pH} \quad \text{pPb}^{2+} = -12.9 + 2\text{pH} ,$$

$$\text{pZn}^{2+} = -11.8 + 2\text{pH} \quad \text{pFe}^{2+} = -12.8 + 2\text{pH} \quad (1-2)$$

由方程组 (1-1) 和 (1-2) 绘出图 8-1-3, 在下面的横线表示形成丁黄药所需金属离子浓度小, 易起作用。横线与斜线的交点表示该金属离子的矿物浮选 pH 的上限。可以看出, 丁黄药与这些离子作用的大小顺序为：

$$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} \sim \text{Zn}^{2+}$$

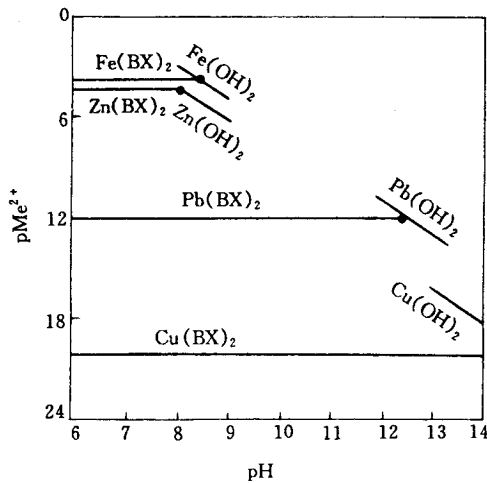


图 8-1-3 丁黄药与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$   
 $\text{Fe}^{2+}$  作用的双对数图

黄铁矿和闪锌矿在  $\text{pH} 8.5$  就受到抑制, 而抑制方铅矿需要调  $\text{pH}$  到  $12.5$ , 硫化铜矿

则在整个 pH 范围不受抑制。

上述结果可以说是高碱流程用药的基础。一些选矿厂,例如凡口铅锌矿,采用高碱流程,成功地优先浮选分离 Pb-Zn 和 Zn-Fe。先将 pH 调节到 12,闪锌矿、黄铁矿被抑制,浮出方铅矿,同时还加入 ZnSO<sub>4</sub> 以防止 Pb<sup>2+</sup> 对 ZnS 的活化。然后,仍在高 pH 下,用 CuSO<sub>4</sub> 活化浮选闪锌矿,黄铁矿仍被抑制,从而实现 Pb、Zn、Fe 硫化矿的选择性分离。

例 2 闪锌矿浮选时黄药浓度的确定

图 8-1-4 绘出了不同链长黄药同闪锌矿作用时,所需金属离子浓度与药剂离子浓度的关系( $pZn^{2+} - pc$ )图。所用平衡关系及常数如下:

$$pZn^{2+} = pL_{sznX_2} - 2pc$$

碳数 $n$	2	3	4	5	6	7	8
$pL_{sznX_2}$	8.3	9.5	10.43	11.8	12.9	13.9	15.8

由此得图 8-1-4 中的各条斜直线。

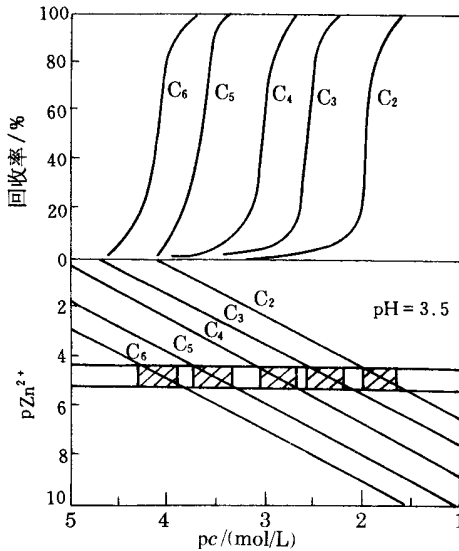


图 8-1-4 黄药浓度及链长对闪锌矿浮选的影响

又在 pH = 3.5 ZnS 溶解产生的 Zn<sup>2+</sup> 离子浓度为  $pZn^{2+} = 4.3 \sim 5.2$  (依溶度数据不同略有差别)。在图 8-1-4 中,画出这两条横线,两交点之间的阴影部分即为在 pH = 3.5 时,浮选闪锌矿所需黄药的浓度范围,从乙黄药的 10<sup>-2</sup> mol/L 下降到己黄药的 5 × 10<sup>-5</sup> mol/L 左右。对照图 8-1-4 闪锌矿浮选回收率迅速上升所需的浓度,对应于计算所需浓度,可见与实验结果有很好的对应关系。

## (二) 吸附的强化

大量研究表明,只要一种表面活性剂吸附于固/液界面上,任何其他添加剂,不管是表面活性剂或非极性油,将趋于共吸附在预先处理过的固/液界面上。共吸附已是一个普遍现象。共吸附的程度取决于两种组分之间键合的性质以及固体吸附基的性质。

### 1. 非极性油

非极性油已在细粒选别工艺中得到应用,它可以直接加入,也可以乳化后使用。因其疏水性,它与表面活性剂捕收剂共用,会强化表面活性剂在固/液界面上的吸附。非极性油分子与吸附在无机矿物表面的捕收剂非极性烃链缔合,增大了矿物表面疏水性。当非极性油用量较大时,它在疏水化矿粒表面吸附铺展,形成“油桥”,使细粒矿物疏水凝聚作用增大,随用量增大,细粒矿物在油/水界面比在气/水界面更易富集并进入油相。按油用量不同,发展了各种疏水聚团分选工艺,如乳化浮选、油团聚分选、两液分离等。将矿粒用表面活性剂水溶液(捕收剂)调浆后,加入非极性油再经调浆,强烈搅拌下,形成乳状液,然后进入分离器,破乳,形成油/水分离层,过滤或采用其他方法分离,亲油矿粒进入油相这就是乳化浮选(液/液界面萃取工艺)。在这种体系中,捕收剂与矿物表面的作用一般不受烃油的影响,烃油可能是增加了捕收剂非极性基的疏水能力。用油酸与煤油、重矿物油及乳化剂月桂醇硫酸钠制成乳状液,已成功地选别粒径为 $10\mu\text{m}$ 的黑钨矿。

### 2. 无机电解质

由于电解质提高溶液的离子强度,压缩扩散双电层,使粒子表面电荷降低;另外,使离子表面活性剂解离度降低,因而会强化离子型表面活性剂在带相同电荷的固体颗粒表面上的吸附,降低在带相反电荷的固体颗粒表面上的吸附。

当固体颗粒表面呈电中性时,无机电解质的加入促使离子表面活性剂解离度降低,也会增加离子型表面活性剂在固/液界面上的吸附,因为它会减少相同电荷表面活性剂离子间的相互排斥力,使吸附层结构更致密。

### 3. 复合表面活性剂

阳、阴离子表面活性剂混合后,由于二者间存在着强烈的相互作用,包括异性离子静电作用及烃链的疏水相互作用,因而会增加它们的表面吸附,使混合表面活性剂在固/液界面上的吸附优于任何单一表面活性剂的吸附,具有明显的协同效应。但是切记两种离子是等摩尔浓度而引起沉淀。如将少量阳离子表面活性剂加入阴离子表面活性剂水溶液中能使其吸附量明显增加,将少量羧酸盐加入到阳离子表面活性剂中也会促进吸附。

研究表明,阳、阴离子碳氢与碳氟链表面活性剂混合体系也具有全面增效作用,其最大吸附量比单一表面活性剂都大,而且比一般碳氢阳、阴离子混合体系也大得多。

当两种不同表面活性剂之一吸附于固/液界面上时,第二种表面活性剂单独存在于

溶液中时,正常情况下不应大量吸附于该固/液界面上)的添加将会使这第二种表面活性剂大量地共吸附。如用做起泡剂的表面活性剂明显吸附于已为捕收剂覆盖的固体上。

## 二、聚合物在界面上的吸附

### (一) 吸附种类

高分子吸附主要是凭借其结构单元上的极性基团(—O—、—COOH、—CONH<sub>2</sub> 等官能团)同表面活性点的作用而实现在矿粒表面的吸附,从而对其絮凝、分散或抑制性能产生影响。吸附主要有静电作用、氢键及共价键三种。对于不同的矿粒—高分子表面活性剂,起主要作用的吸附类型不尽相同。

#### 1. 氢键吸附

氢键吸附是聚丙烯酰胺、淀粉、糊精等非离子型表面活性剂在矿物表面吸附的主要方式。如聚丙烯酰胺的—CONH<sub>2</sub>,可以藉—NH<sub>2</sub> 和—C—O 与矿粒表面的相应元素生成氢键。如在磷灰石上的吸附,如图 8-1-5 所示,吸附自由能约为 -24kJ,与氢键能大小相近,表明是靠氢键在矿物表面发生吸附。再如水解聚丙烯酰胺在 TiO<sub>2</sub> 表面主要也是氢键吸附。

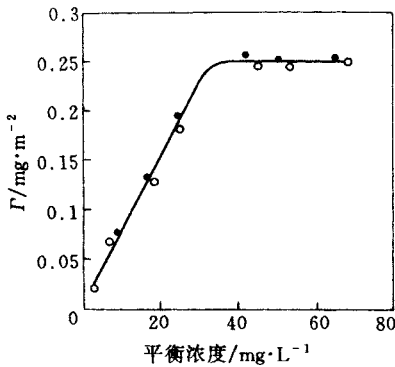


图 8-1-5 聚丙烯酰胺在羟基磷灰石(·)和氟磷灰石(°)上的吸附量

#### 2. 静电吸附

静电吸附是一些离子型表面活性剂与荷电粒子表面作用的主要形式。可以认为,离子型聚合物一般均可以在电荷符号相反的矿粒表面吸附。如在自然 pH 条件下聚乙烯吡啶在荷负电石英表面上的吸附、聚苯乙烯磺酸盐在荷正电的赤铁矿粒上的吸附等。

然而,大量实验结果表明,甚至当离子型聚合物与矿粒表面同号时,也可能产生吸附。如聚苯乙烯磺酸盐及聚丙烯酸可在荷负电的赤铁矿粒上吸附。这说明,在有些情况

下,静电键对离子型高分子的吸附并不起支配作用,此时氢键或者更强的共价键可能成为主要因素。

### 3. 化学吸附

一些含有化学活性较高官能团的聚合物,如含 $-\text{COOH}$ 的水解聚丙烯酰胺、含 $-\text{C}(\text{—S})-$ 的纤维素黄原酸盐等,可通过其高活性官能团与矿物表面进行化学键合,发生吸附。如磺化聚丙烯酰胺的阴离子活性基团与锡石表面的锡离子生成化学键,部分水解的带羧基的聚丙烯酰胺与钛铁矿生成共价键、配位键以及氢键等。由于化学键力作用强,选择性好,这类聚合物浮选剂的发展很有前途,在聚合物型浮选剂中引入化学活性官能团是提高其作用选择性的的重要途径。

### 4. 疏水吸附

聚合物链段中的疏水部分(烃链)有可能与非极性固体表面发生疏水作用而吸附于其上。例如,经过表面净化(脱除氧或者杂质阳离子)的炭黑,表面通过疏水作用与聚苯乙烯磺酸作用,使其吸附于其上。Rubio 通过实验证明,用  $\text{Na}_2\text{S}$  或戊基黄原酸钾使硅孔雀石或孔雀石表面疏水化后,聚氧乙烯可作用其上而使矿粒絮凝,而不经疏水化处理的矿粒则无絮凝发生。

### (二) 吸附状态

由于聚合物浮选剂分子链中有多处吸附在矿物或溶液表面,且分子链较长,未吸附的部分卷曲或成环状伸入溶液中,如图 8-1-6 所示,不能形成紧密定向排列的吸附层。表 8-1-1 的数据表明,十六烷基聚氧乙烯醚在溶液表面吸附,每个分子占的面积大于烷基链的截面积( $22\text{nm}^2$ ),也就是说,它在溶液表面不是紧密定向排列的。像聚丙烯酰胺这样的大分子在矿物表面的吸附分数往往只有 1%。吸附在矿物表面的聚合物表面活性剂分子有多种构型,如环式、尾式、卧式等,以何种构型为主,主要取决于分子中亲水基团的位置。

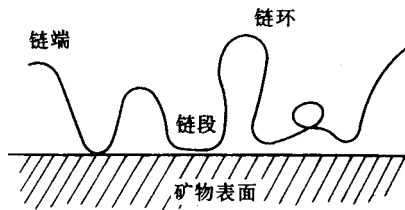


图 8-1-6 聚合物表面活性剂在矿物表面吸附示意图

表 8-1-1 十六烷基聚氧乙烯醚  $C_{16}(EO)_n$  吸附分子面积

$C_6(EO)_n$	$C_6(EO)_{17}$	$C_6(EO)_{32}$	$C_6(EO)_{44}$	$C_6(EO)_{33}$
$A/nm^2$	60	80	107	137

聚合物在矿粒表面的吸附,导致矿粒表面性质的改变,例如表面电性质、溶剂化性质、界面层的流变性质以及润湿性均发生相应的变化。

对于非离子型聚合物,一般推断它对矿粒的表面电性不产生明显的影响。许多实验数据也证明了这一点。例如,尽管单宁对赤铁矿的凝聚及分散行为有明显作用,却不改变矿粒的动电位。但是,事实上非离子型聚合物在矿粒表面的吸附往往引起双电层结构的变化,这些变化包括:①链序对特性吸附离子的置换;②链序对部分定向水分子的置换;③链序引起双电层外层的介电常数的变化;④聚合物的吸附导致双电层厚度的改变。

非离子型聚合物在荷电表面的吸附使溶液中反离子外移,甚至使一些特性吸附的同号离子在 Stern 层中的浓集距离也向外推移一个  $\delta$  (高分子吸附层厚),即引起亥姆霍兹面(OHP)外移。即使在不改变电位分布的情况下,双电层的厚度相应增大  $\delta$ ,这将对矿粒的粒间作用产生影响。

溶液中电解质总浓度较小时,离子型聚合物对矿粒表面性质的影响主要表现为对表面电性的影响,其作用与简单离子相仿;当总电解质浓度增大时,离子型聚合物的性质将发生一系列变化,主要使聚合物中离子基团解离度降低,影响分子链的伸展强度,即聚合物形态变化,因此在吸附层中出现链环及链尾,聚合物吸附层的流变性质发生变化,矿粒界面的位阻效应增强等效应逐渐显现出来,从而影响矿粒的相互作用。

由于聚合物链上的多个极性基的存在,它的吸附往往引起矿粒表面亲水性的增大。因此,聚合物可以看作某种意义上的表面润湿剂(对水言)。

### 三、 $\Delta G - \text{pH}$ 图和 $\lg\beta'_n - \text{pH}$ 图

#### (一) $\Delta G - \text{pH}$ 图

用药剂与矿物金属离子反应的标准自由能变化  $\Delta G^\ominus$  及自由能变化作为判据,计算其与 pH 值的关系并作图,用以解释浮选机理,确定浮选最佳条件。进而可以用来选择矿物浮选分离的方案。还可用于讨论矿物浮选机理。计算时,若同时考虑阴离子的加质子反应,阳离子的水解反应,矿物溶解或氧化等,可使计算结果与实验结果更符合。

白钨矿萤石浮选的关键是找到一种高效的抑制剂。单矿物试验,混合矿试验及实际矿石分选结果表明,柠檬酸在白钨矿萤石浮选分离中,能够有效地抑制萤石,从而实现白钨矿萤石的分离。用柠檬酸为抑制剂、 $F_{306}$  为捕收剂经一次粗选即可达到品位为 3.24%,

回收率为 88.45% 的优异指标,表明柠檬酸在白钨矿浮选中是有实际意义的。根据溶液化学原理,通过考察柠檬酸在白钨矿、萤石表面生成亲水配合物的生成自由能变化可以解释柠檬酸的选择性抑制机理。

在整个矿浆体系中,存在如下反应:

柠檬酸 ( $H_3L$ ) 与水的作用



白钨矿与萤石的溶解



$Ca^{2+}$  的水解反应



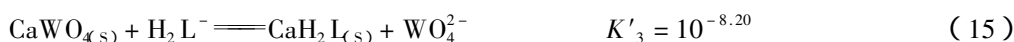
$WO_4^{2-}$  与水的作用



柠檬酸与萤石的表面反应



柠檬酸与白钨矿的表面反应



对于表面反应(11)(12)(14)(15)来说,因为  $K$  值太小,反应可以忽略不计,在此只讨论反应(10)(13)。它们的表面反应的自由能变化分别表示为  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$ :

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_1 + RT \ln [F^-]^2 [L^{3-}]$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K_1 + RT \ln [WO_4^{2-}] [L^{3-}]$$

反应初始

$$\alpha_{Ca^{2+}} = 1 + K''_1 [OH^-] + K''_2 [OH^-]^2$$

$$\alpha_{\text{WO}_4^{2-}} = 1 + K_{1\text{W}}^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_{1\text{W}}^{\text{H}} K_{2\text{W}}^{\text{H}}[\text{H}^+]^2$$

$$\alpha_{\text{L}} = 1 + K_1^{\text{H}}[\text{H}^+] + K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}}[\text{H}^+]^2 + K_1^{\text{H}} K_2^{\text{H}} K_3^{\text{H}}[\text{H}^+]^3$$

$$[\text{F}^-] = \sqrt[3]{2K_{\text{SP}_1} \alpha_{\text{Ca}^{2+}}}$$

$$[\text{WO}_4^{2-}] = \sqrt{\frac{K_{\text{SP}_2} \alpha_{\text{Ca}^{2+}}}{\alpha_{\text{WO}_4^{2-}}}}$$

$$[\text{L}^{3-}] = \frac{c_{\text{T}}}{\alpha_1}$$

$$\Delta G_1 = -RT \ln K_1 + \frac{2}{3} RT \ln 2K_{\text{SP}_1} + \frac{2}{3} RT \ln \alpha_{\text{Ca}^{2+}} + RT \ln \alpha_2 - RT \ln c_{\text{T}} + \frac{2}{3} RT \ln 4$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K'_1 + \frac{1}{2} RT \ln K_{\text{SP}_2} + \frac{1}{2} RT \ln \alpha_{\text{Ca}^{2+}} + RT \ln \alpha_{\text{L}} - \frac{1}{2} RT \ln \alpha_{\text{WO}_4^{2-}} - RT \ln c_{\text{T}}$$

上述计算中柠檬酸总浓度为  $c_{\text{T}}$ ,  $\alpha$  为副反应系数, 若  $c_{\text{T}}$  分别为  $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-2}$  mol/L, 则由  $\Delta G_1$ 、 $\Delta G_2$  方程可绘出白钨矿和萤石的  $\Delta G$ -pH 图, 如图 8-1-7 所示。

由图 8-1-7 可知,  $c_{\text{T}} = 10^{-5}$  mol/L,  $\text{pH} < 8.5$  时,  $\Delta G_1$  为负,  $\Delta G_2$  为正, 也就是说在萤石表面生成柠檬酸钙的反应可以自发进行, 而对白钨矿则不能自发进行, 从而萤石受到抑制, 实现优先浮选分离, 随着  $c_{\text{T}}$  的增大,  $\Delta G_1$  和  $\Delta G_2$  逐渐变负, 当  $c_{\text{T}} = 10^{-2}$  mol/L,  $\text{pH} < 8.5$  时,  $\Delta G_2$  也变为负值, 因而此时白钨矿也受到抑制。

上述溶液化学计算表明, 在较宽的柠檬酸浓度范围内, 柠檬酸在萤石表面生成亲水配合物的自由能变化  $\Delta G_1 < 0$ , 而只有当柠檬酸浓度大于  $10^{-2}$  mol/L 时, 白钨矿表面生成亲水配合物的自由能变化  $\Delta G_2 < 0$ 。因此, 柠檬酸在萤石表面更容易生成亲水配合物, 从而使其受到抑制。

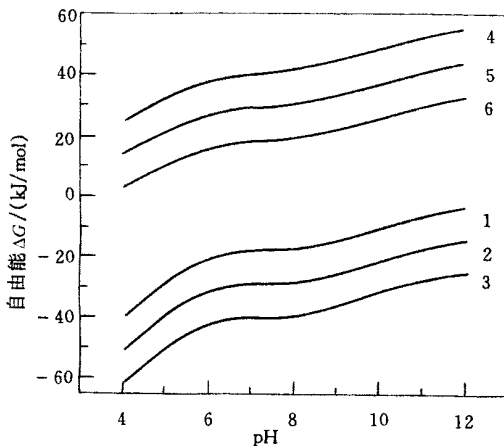


图 8-1-7 白钨矿萤石与柠檬酸生成柠檬酸钙的  $\Delta G$ -pH 图

1 2 3 为白钨矿,  $c_{\text{T}}$  依次为  $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-2}$  mol/L

4 5 6 为萤石,  $c_{\text{T}}$  依次为  $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$ 、 $10^{-2}$  mol/L

(二)  $\lg\beta'_n - \text{pH}$  图

$\beta'_n$  是金属离子浮选剂络合物的条件稳定常数,用它作为判据反映金属离子与药剂形成络合物的能力大小,可预测浮选条件。

例 1 金红石、赤铁矿浮选时络合捕收剂的选择

意大利学者 Marabini 等人用条件稳定常数大小选择矿物浮选的各种捕收剂并确定浮选条件。图 8-1-8 及图 8-1-9 分别是计算的水杨酸及 *N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺(NBNPH)与  $\text{TiO}^{2+}$  及  $\text{Fe}^{3+}$  络合反应的条件稳定常数。可见,在  $\text{pH} = 3$  左右,  $\lg\beta'_n$  最大,预示此时金红石( $\text{TiO}^{2+}$  及赤铁矿)可浮性最好,且由于药剂与  $\text{TiO}^{2+}$  的  $\beta'_n$  大于与  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\beta'_n$ ,所以金红石应显示比赤铁矿更好的可浮性。正如图 8-1-10 及图 8-1-11 所表明的结果一样。

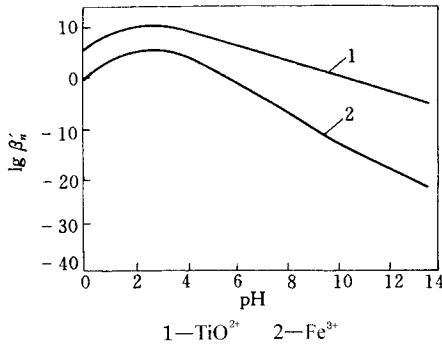


图 8-1-8  $\text{TiO}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  与水杨酸络合反应的  $\lg\beta'_n - \text{pH}$  图

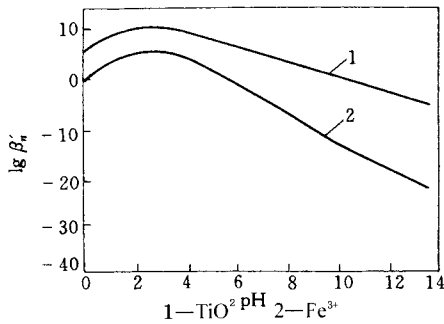


图 8-1-9  $\text{TiO}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  与 NBNPH 络合反应的  $\lg\beta'_n - \text{pH}$  图

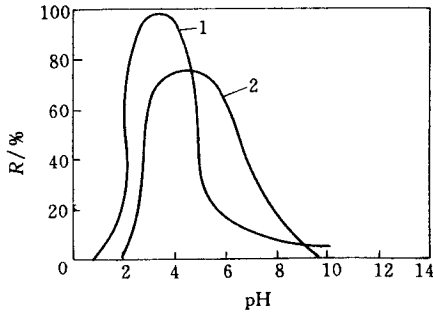


图 8-1-10 金红石(1)与赤铁矿(2)  
浮选回收率  $R$  与  $\text{pH}$  的关系(水杨酸作捕收剂)

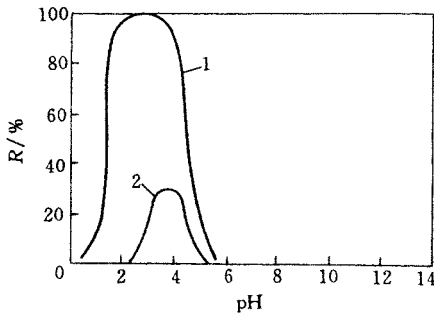


图 8-1-11 金红石(1)与赤铁矿(2)  
浮选回收率  $R$  与  $\text{pH}$  的关系(NBNPH 作捕收剂)

#### 四、表面活性剂的吸附对悬浮粒子和悬浮体系性质的影响

##### (一) 表面润湿性

表面活性剂在固/液界面的吸附,可以改变固体表面的润湿性,使亲水性表面疏水化或使疏水性表面亲水化。对极性固体表面,表面活性剂以亲水基吸附于固体,亲油基朝向水中,使表面的疏水性增加,易为油所润湿。表面活性剂在非极性固体表面上吸附时,其亲水基朝向水溶液,因而增加了吸附剂表面的亲水性(对于离子表面活性剂,还同时增加了表面电荷),使之更容易为水所润湿。

##### (二) 改变矿粒机械强度

表面活性剂分子在颗粒上吸附引起表面层晶格的位错迁移,产生点或线的缺陷,促进裂缝的产生和扩展,从而降低颗粒的强度和硬度。

##### (三) 改变聚集/分散状态

在固/液悬浮体系中加入表面活性剂,由于表面活性剂在固/液界面上的吸附,使固/

液界面张力降低,大大降低表面自由能,减少了固体颗粒相互聚结的趋势。同时,由于表面活性剂吸附,在颗粒表面形成吸附膜,因空间位垒而阻碍颗粒相互靠拢。如果是离子表面活性剂,则由于它的吸附还会使颗粒表面带电,产生静电斥力位垒,进一步阻碍颗粒的相互靠拢,从而起到阻止重新聚结的作用。

在以水为分散介质的体系中,如果固体表面是亲水的,则加入表面活性剂后,由于其亲水基会吸附在固体上,疏水链定向排列伸向水中,使原来亲水性固体表面变成疏水性表面,固/液界面张力增加,水与固体表面接触角增大,结果会导致固体颗粒从水中聚沉或被排挤到气/液界面处,长链的表面活性剂比短链的起到更大的聚沉作用。反之,表面活性剂的吸附改变在油分散介质中的亲油性固体颗粒的表面,使之从油相中析出或聚沉。

在固/液分散体系中加入适量聚合物,由于一分子中有多个亲水基吸附到固体颗粒上起搭桥作用,从而使颗粒相互聚集,发生聚沉或絮凝。若高聚物浓度过大,它把悬浮粒子包覆起来,使悬浮体系更稳定。

#### (四) 悬浮体的流变性

在固/液悬浮体系中,表面活性剂吸附于固/液界面,相应地会影响悬浮体系的流变性。悬浮液的流变特性是指该悬浮液对剪切的响应,而影响这种流变性的主要指标是悬浮体系的粘度。在没有表面活性剂时,悬浮体系中的固体颗粒很容易呈聚结状态,遭受剪切时,剪切平面必然会通过这些聚结体,引起较大的机械阻力。同时受机械剪切作用使悬浮粒子分成更多的小粒子,产生许多新的相界面,使体系的自由能增加,相应地要消耗外加的剪切功(单位容积流体上的剪切功是剪切速率与剪切应力的乘积),使切应力和流体的粘度增高。而当表面活性剂使固体颗粒呈良好分散状态时,颗粒间彼此分离,颗粒外表有吸附的表面活性剂界面膜和水化膜,剪切时不产生新的相界面,颗粒之间的摩擦力也小多了,因此,会使悬浮体系的粘度降低。

#### (五) 对高聚物桥连作用的影响

表面活性剂与高聚物复合作用,有利于提高絮凝体系和浮选体系的选择性。在絮凝中,先加入表面活性剂,由于它在某一矿物颗粒上的优先吸附使颗粒表面具有疏水性,加强粒子间疏水作用,此时,再加入聚合物絮凝剂,由于絮凝剂自身的桥连作用及与优先吸附于矿物表面的表面活性剂疏水基的疏水作用,使絮团易于产生,从而提高了对矿物的选择性絮凝。如阴离子型聚合物絮凝剂具有较强的絮凝能力,但选择性往往不足,为提高其选择性,可复合使用表面活性剂。对赤铁矿与石英 1:1 混合矿样的絮凝分离试验结果表明,水解聚丙烯酰胺(HPAM)与油酸钠复合使用,比单独使用 HPAM 时的絮凝分离指数可提高 0.085。当油酸钠浓度为  $5 \times 10^{-4}$  mol/L,HPAM 浓度为 2mg/kg 时,絮凝剂一

次加入,经三次脱泥,可获得铁品位 62.7%,回收率 97.0%的絮凝产品。卢寿慈教授认为,表面活性剂的添加可先使分散的赤铁矿粒子形成疏水小絮团,加入絮凝剂后,高分子通过桥连作用,连结多个疏水小絮团而形成大絮团。而絮凝剂与疏水絮团的作用,则归因于絮凝剂长碳链与吸附在矿物表面的表面活性剂烃链之间发生的疏水作用。

在浮选中,当聚合物与捕收剂的电性相反时,则可活化捕收剂的浮选,反之则起抑制作用。如阳离子聚合物 PAMA(甲基丙烯酰胺-丙基三甲基氯化铵的共聚物)与十二烷基苯磺酸钠(NaDDS)共用,可活化十二烷基苯磺酸钠对石英的浮选,这是因为阳离子 PAMA 在带负电的石英表面吸附形成第一吸附层,十二烷基苯磺酸钠再通过静电力吸附于石英表面的阳离子基团上,形成第二吸附层,使矿粒表面变得疏水上浮;反之,若捕收剂用的是十二胺(DDA)则由于 PAMA 在带负电的石英表面吸附,遮盖了吸附的十二胺分子,使表面变得亲水,从而抑制了对石英的浮选,如图 8-1-12、图 8-1-13、图 8-1-14。

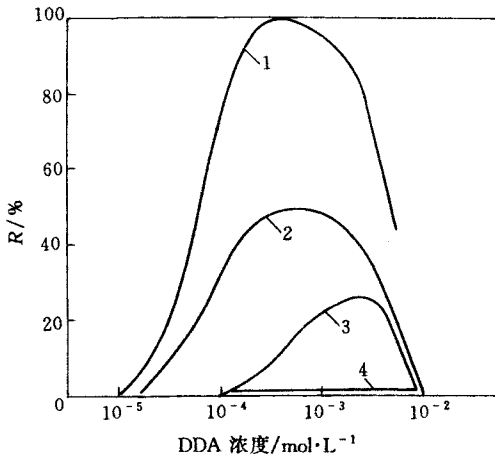


图 8-1-12 阳离子聚合物 PAMA 浓度对十二胺浮选石英的影响( $\text{pH} = 6.5 \pm 0.3$ )

1—无 PAMA 2—0.5mg/kg PAMA ;

3—1.0mg/kg PAMA 4—10.0mg/kg PAMA

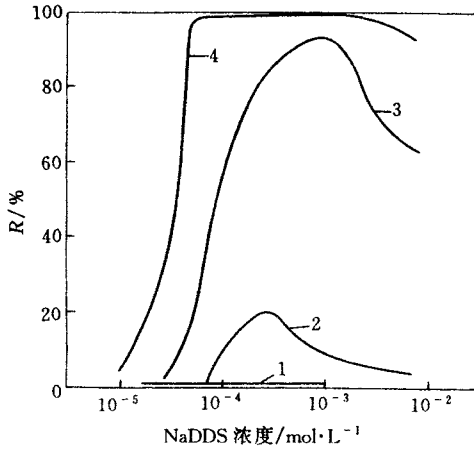


图 8-1-13 阳离子聚合物 PAMA 浓度对十二烷基苯磺酸钠浮选石英的影响 ( $pH = 6.1 \pm 0.6$ )

1—无 PAMA 2—1.0mg/kg PAMA ;

3—10.0mg/kg PAMA 4—100.0mg/kg PAMA

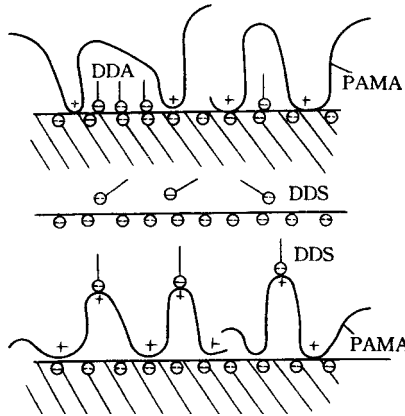


图 8-1-14 阳离子聚合物 PAMA 与 DDA 及 NaDDS 在石英表面相互作用的示意图

## 第二节 浮选剂溶液性质

### 一、浮选剂分类

常用浮选剂除无机酸、碱、盐外,主要就是表面活性剂。表面活性剂在浮选中起双重

作用 吸附在固/液界面上,使特定矿物表面呈疏水性(作为捕收剂)或使特定表面呈亲水性(起抑制或絮凝作用);其次,它们对泡沫-矿物附着动力施加影响。后一类表面活性剂习惯上称为起泡剂。

由于浮选表面活性剂一般来说是通过水溶液相而转移到界面,在浮选中应用的主要是那些或多或少溶于水的药剂。在某些情况下必须使用不溶的碳氢化合物或其他油类,为了使它们能在较短时间内到达界面,这些液体借助于可溶的表面活性剂在水相中分散为乳状液。

浮选药剂主要分为表面活性剂和聚合物。

(一)表面活性剂

这一类浮选剂常用的主要是硫代表表面活性剂和碳氢系表面活性剂,用做煤和矿物的捕收剂、起泡剂、抑制剂、絮凝剂及乳化剂等。

硫代表表面活性剂是硫化矿的主要浮选药剂,其极性基至少含有一个不与氧联结的硫原子。通常是从含氧的母体化合物通过以硫代氧衍生而成,如硫醇、硫代碳酸盐(黄药等)、硫代磷酸盐等。此外,还有品种繁多的硫代酸(RCOSH)、硫代酰胺(RCS·NH<sub>2</sub>)等。硫代表表面活性剂的非极性基主要是短链的烃基:乙基至己基、酚基、环己基和烷基-芳基的各种组合。黄药、黑药和DOW公司的Z-200是浮选中最常用的硫代化合物。

大多数硫代化合物的共同特性为:对酸、氧化剂和金属离子有很高的化学活性,当不同的金属离子与极性基作用时,硫代化合物的疏水-亲水性能剧烈地变化。因此,尽管许多不溶的黄原酸或二硫代磷酸的金属盐有很强的偶极矩,而这些盐的短链同系物却是憎水性的。

非硫代表表面活性剂主要为各类型表面活性剂。如磺酸盐/硫酸酯盐型、羧酸盐型、磷酸酯盐型及胺盐与季铵盐型等,可用于各种矿物的浮选。表8-1-2为20世纪90年代研究与应用的典型浮选剂。

表 8-1-2 20 世纪 90 年代研究与应用的典型浮选剂

类型	药 剂	浮 选 用 途
黄药类	异丁基黄药	价格低,已取代丁黄药,工业浮选指标优于正丁基黄药
	己黄药	浮选铜矿,品位、回收率均高于丁基、异丙基黄药混用
	O-苄基-3-甲基黄药	浮选黄铜矿,效果优于异丙基黄药甲酸酯
	单黄药+双黄药	浮选自然铜效果优于单用单黄药或双黄药

类型	药 剂	浮 选 用 途
黑药类	MA <sub>1012</sub> 烷基(C <sub>10-12</sub> 混合醇)黑药 己黑药 IM <sub>409</sub> 丁铵黑药 + 苯胺黑药 + 丁黄药	已在俄罗斯工业生产,与丁黄药混用使铜回收率比原用丁黄药与异丙基黄药混合剂提高 2.61% 与乙黄药或丁黄药混用浮选回收率比原用丁黄药和异丙基黄药混合液提高 3.9% 西林铅锌矿采用此药剂,铅回收率达 91.8%
硫醇类	R < C <sub>12</sub> 烷基或烷氧基)取代巯基苯并噻唑 甲基或壬基苯并噻唑 6-乙氧基-2-巯基苯并噻唑 甲基巯基苯并噻唑(MMBO) 6-正丙基巯基苯并噻唑(PMBT)	良好的 Cu、Pb、Zn 硫化矿捕收剂和氧化矿螯合捕收剂 良好的 Cu、Pb、Zn 硫化矿和氧化矿捕收剂,捕收效果优于黄药 浮选铅锌矿、金矿效果显著 对铜和锌矿有特殊作用 对硫化铅矿有特殊作用
磷酸酯盐类	二乙基磷酸酯基二硫代甲酸钠 二异丁基二硫代亚磷酸盐 硫化磷酸氯	方铅矿、黄铁矿捕收剂,性能优于丁黄药 为硫化铜矿的有效捕收剂,也能捕收金、银,用量比常用药剂低 20%~50%,溶于水 对黄铜矿捕收能力最强,方铅矿次之,闪锌矿稍次,对黄铁矿和毒砂的捕收较弱,对铜-砷、铜铅有较好的分选效果
改性羧酸类	2-乙酰基棕榈酸 十二烷酰胺基己酸 醚酸 R <sub>1</sub> OR <sub>2</sub> COOH 酯基柠檬酸钠	浮选锡石、赤铁矿、方解石、石英单矿物优于棕榈酸 浮选萤石自然矿优于油酸 适用于萤石、方解石、重晶石分离,耐低温、对 Ca <sup>2+</sup> 、Mg <sup>2+</sup> 离子不敏感,用量少,捕收选择性优于油酸 浮选磷矿,优于脂肪酸
其他	烷基硫酸单乙醇胺盐 醚多胺 苯甲羟肟酸	稀土和锡石捕收剂,可使钨铁矿和锡石品位和回收率有较大提高 对磁铁矿浮选回收好 对菱锌矿浮选效果优于水杨醛肟,还能浮选硫酸铅

## (二) 聚合物

在浮选中,聚合物主要用做絮凝剂、分散剂及抑制剂,抑制剂主要是使非目的矿物粒子表面成为亲水的而不是疏水的。常用聚合物有阴离子型、阴离子型及非离子型,如表 8-1-3 所示。

表 8-1-3 聚合物浮选剂分类

类 型		主 要 用 途
天然聚合物	天然淀粉	赤铁矿等的抑制剂和絮凝剂
	阳离子淀粉	硅酸盐脉石的抑制剂
	聚合淀粉	将淀粉用 NaOH 处理( pH 12 ~ 14 )与聚丙烯酸( 相对分子质量 3000 ~ 4000 )及木质素磺酸钠交联制得 ,用做铁硫化矿浮选的抑制剂
	纤维素黄原酸盐	硫化矿絮凝剂
	羧甲基纤维素	辉石、闪石、粘土等硅酸盐矿物的抑制剂
	二羟丙基纤维素	作铅锌矿浮选时脉石矿物及黄铁矿的抑制剂
	细菌纤维素	作金浮选时硅酸盐矿物的抑制剂
	铵化羧甲基纤维素	对硫酸铜活化后的辉锑矿具有络合抑制作用
合成	木质素磺酸盐	是粘土 - 硅酸盐矿物的有效抑制剂 ,用于钾盐矿浮选效果良好
	二羟基烷基多糖	能抑制滑石、硅酸盐和黄铁矿 ,适合于浮选 Ni、Pt、Au、Cu、Zn、Pb 矿
	聚丙烯酰胺	大多数矿物的絮凝剂
	水解聚丙烯酰胺	赤铁矿、钛铁矿等的絮凝剂
	磺化聚丙烯酰胺	钛铁矿、高岭土等的絮凝剂
	聚丙烯酸	絮凝剂、抑制剂
聚合物	聚苯乙烯磺酸钠	赤铁矿等的絮凝剂
	聚氧乙烯醚	孔雀石、赤铁矿、粘土絮凝剂 ,浮选的辅助捕收剂
	聚己二烯二甲基铵	煤粉的助滤剂、高岭土的絮凝剂
	聚乙烯吡啶卤化物	絮凝剂、分散剂
	聚乙烯亚胺	絮凝剂、分散剂

作絮凝剂使用时 ,一般说来 ,分子量愈大 ,分子链愈长 ,架桥作用愈强 ,效果愈好。但分子量过大 ,不仅溶解困难 ,分子运动迟缓 ,而且吸附的固体粒子距离太远 ,不易聚集 ,絮凝效果变差。一般相对分子质量在  $10^5 \sim 10^7$  ,实际使用浓度一般为 0.05% ~ 0.2%。研究表明 ,在相同的分子量下 ,直链型 PAM 比支链型的絮凝效果要好 ,而同样直链型 PAM ,水解度为 30% 左右时 ,因有适量的  $-\text{COO}^-$  ,各基团之间静电斥力增大 ,使分子链伸直 ,有利于架桥 ,絮凝效果更好。虽然分子量过大的絮凝剂不仅有溶解度低的缺点 ,而且粘度较大 ,在溶液中运动迟缓 ,影响其絮凝效果。但另一方面 ,分子量大 ,分子链长 ,桥连作用大。所以 ,为了改善絮凝剂的性能 ,需要研制分子量大 ,而其溶液粘度又较低的大分子絮凝剂。据报道 ,用一种丙烯酰胺单体和 HLB 值较小的表面活性剂 ,经油包水型聚合 ,使用时转变为水包油型 ,可制得一种分子量大、粘度较低、溶解性能好的大分子絮凝剂。

作为抑制剂、分散剂使用时 ,其分子量则应该小些。它在矿物表面吸附后 ,由于分子

链不太长,不足以产生桥连作用,而多个亲水基使矿物表面亲水,受到抑制或分散,且支链的大分子药剂往往比直链的好。

## 二、浮选剂溶液中平衡

浮选剂在溶液中的平衡包括浮选剂在溶液中的酸碱平衡、解离平衡、缔合平衡、在各界面的吸附平衡、无机离子的水解水化平衡及聚合物浮选剂在溶液中的平衡。

通过酸碱平衡计算,可以知道浮选剂溶液的 pH 值,便于 pH 调节和控制。由浮选剂的解离平衡可以知道浮选剂的  $pK_a$  值与浮选行为的关系,浮选剂在不同条件下起浮选作用的活性组分。由缔合平衡可以讨论半胶束吸附,离子-分子复合物在浮选中的作用,浮选剂的亲水-疏水平衡关系等。

### (一)浮选剂酸碱平衡

对于离子型浮选,由于它在水溶液中发生水解或解离反应,使介质 pH 值发生变化,从而会影响到药剂对被浮矿物的作用及药剂之间的相互作用。因此,预先了解一定浓度的某种药剂对介质 pH 值改变的大小,对于研究和生产中矿浆 pH 调节及药剂相互作用的调节控制非常重要。对于简单的一元酸、碱及盐类药剂溶液的 pH 值可由解离平衡计算,对于多元酸、碱及盐类浮选药剂溶液的 pH 值则采用各种图解法。主要有  $\phi$ -pH 图解法(浮选剂组分分布系数  $\phi$  随 pH 值变化图解法)和浓度对数图即  $\lg c$ -pH 图解法(各组分浓度  $c$  随 pH 变化的图解法)。

黄药在水中水解形成黄原酸 HX,然后解离成  $X^-$  和  $H^+$ 。在研究黄药的作用机理中,曾经提出过分子吸附和离子吸附假说。按照分子吸附假说, HX 是有效作用形式,则由图 8-1-15 可知,浮选液 pH 应为  $pH < pK_a$ ,如图 8-1-16 曲线 2 闪锌矿的浮选。当浮选液 pH 小于 4 时,黄药主要以 HX 形式存在,此时闪锌矿浮选效果在 pH 为 2~4 最好。但图 8-1-15 不能说明  $pH < 1$  后,闪锌矿不浮的原因,虽然这时黄药 100% 是 HX。按照离子吸附假说,浮选液 pH 应为  $pH > pK_a$ ,如图 8-1-16 中曲线 1,当 pH 大于 4 时,方铅矿的浮选效果最好,此时黄药主要以  $X^-$  形式存在,但当 pH 大于 11 时,方铅矿可浮性下降,这可能是因为存在  $OH^-$  的竞争吸附之故。

当黄药原始加入浓度有限时,讨论药剂的作用,不仅要考虑解离情况,而且要考虑绝对浓度是否达到有效作用范围。通常黄药对硫化矿作用需要的浓度在  $10^{-5}$  mol/L 以上才能显著有效,若以  $X^-$  为有效组分,则要求:

$$\lg c_T - \lg(K_a + [H^+]) + \lg K_a > 10^{-5}$$

若以 HX 为有效组分,则要求:

$$\lg c_T - pH - \lg(K_a + [H^+]) > 10^{-5}$$

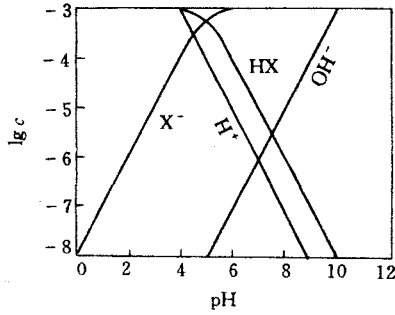


图 8-1-15 黄药溶液各组分的浓度对数图(黄药浓度  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L)

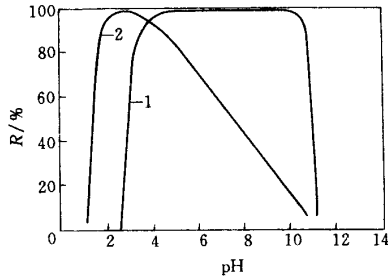


图 8-1-16 铅锌硫化矿浮选回收率与 pH 的关系

1—方铅矿,  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L EX(乙黄药)

2—闪锌矿,  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/L AmX(戊黄药)

## (二) 缔合平衡

非硫化矿捕收剂,如长链脂肪酸盐、长链脂肪胺盐及磺酸盐等浮选剂,因疏水烃链较长,链间作用力较强,可以发生疏水缔合;亲水基中若含氢氧原子,还可以发生氢键合。因而这一类药剂在低浓度时呈单个分子或离子状态,一定浓度下,会形成二聚物、离子-分子缔合物(低度缔合),在较高浓度下,则形成半胶束或胶束(高度缔合)。其次因疏水链水中溶解度有限,还应考虑其溶解平衡对解离平衡的影响。浮选时可根据不同结构缔合物的浮选活性不同,通过控制介质条件,使浮选活性高的组分占优势,有利于改善浮选过程。如油酸盐与十二胺溶液表面张力最低的 pH 值与形成离子-分子缔合物最大的 pH 值(此 pH 值由相应浮选剂溶液解离-缔合平衡的浓度对数图获得)相对应,表明在各种组分中,此种组分的表面活性最大,而浮选研究也表明,分子-离子缔合物的形成,对浮选过程也有重要影响。因此,可控制药剂的浓度和浮选溶液 pH 值以实现较佳浮选。

### 三、浮选剂物化性质与浮选的关系

#### (一) 种类

浮选剂的种类与其对矿物的浮选性是相关的。如硫化矿常用硫代表表面活性剂,氧化矿常用羧酸盐、磺酸盐等表面活性剂,硅酸盐类矿物则常用胺类捕收剂,非极性矿物使用烃类捕收剂即可。

#### (二) 相对分子质量

普通低相对分子质量表面活性剂,主要起捕收剂与起泡剂的作用,其相对分子质量与浮选性能关系不很大。但对大相对分子质量( $> 10^3$ )的聚合物,如聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠,其浮选性能与相对分子质量有很大关系,作抑制剂时,相对分子质量较小;作分散剂,一般相对分子质量约为 $10^4$ ;作絮凝剂,则相对分子质量为 $10^5 \sim 10^6$ 。

#### (三) 分子结构

浮选剂的分子结构中需要有一定大小的亲水基和疏水基,亲、疏水基的种类、几何大小及亲、疏水性的比值都将影响浮选剂的浮选性能。对捕收剂而言,当用于硫化矿时,其亲水基(或亲矿基)中常含二价硫的基团如 $-\text{SH}$ 及 $-\text{S}$ 等,如用于非硫化矿时,则一般为含氧、氮的基团如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 及 $-\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等。对于起泡剂、抑制剂、分散剂等,其亲水基常见者有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等。

药剂分子大小与对矿物选择性密切相关。选择性高的硫化矿捕收剂分子截面积都较大( $6.2 \sim 12\text{nm}$ )。在同类捕收剂中,通常也是分子截面积大者选择性更好。如黄药与其酯相比,酯的宽度比黄药的大,酯的选择性也较高。当它们浮选闪锌矿-黄铁矿及黄铜矿-黄铁矿时,若用两种矿物回收率之比表示浮选的选择性,则:

$$S_1 = \frac{R_{\text{ZnS}}}{R_{\text{FeS}_2}}: \text{异丙黄原酸丙烯酯} > \text{乙黄原酸丙酯} > \text{异丙黑药} > \text{丁黄原酸丙烯酯} > \text{丁黄}$$

药;

$$S_2 = \frac{R_{\text{CuFeS}_2}}{R_{\text{FeS}_2}}: \text{异丙黄原酸丙烯酯} > \text{丁黄原酸丙烯酯} > \text{丁黄原酸丙酯} > \text{丁黄原酸丙酯}$$

> 丁黄药;

这个顺序也大致就是几何大小(分子截面积)的顺序。

同样,选择性差的氧化矿捕收剂的分子截面积则较小。

#### 1. 捕收剂

①用于有色金属硫化矿。基团电负性( $X_g$ )较小,非极性基部分分子量(或碳原子数 $n$ )不需很大,极性基的 $-\text{C}-\text{B}-\text{A}$ 结构中,A原子(键合原子)多为硫,B原子可为电负性

较大的氧、氮等原子,  $C$  为电负性小的碳、磷等原子, 极性基直径  $d_g$  可较大;

②用于非金属氧化矿。  $X_g$  较大,  $n$  较大,  $cmc$  及 HLB 较小,  $-C-B-A$  中  $A$  多为氧原子,  $B$  为碳、磷、砷、硫等,  $C$  为氮、硫、氧等,  $d_g$  较小;

③用于黑色、稀有金属非硫化矿。  $X_g$  中等,  $n$  中等,  $cmc$  及 HLB 较小,  $A$  为氧、氮等原子;

减少  $X_g$  使捕收性加强时可保持选择性, 加大  $n$  使捕收性加强时降低选择性。

## 2. 抑制剂

①极性基要求与捕收剂相同, 但极性基数量(比例)越多越好, 并遍布于分子中;

②  $n$  值一般较小, 或  $X_g/n$  的比值大。

## 3. 起泡剂

①  $X_g$  适当大时, 溶解度和极性均较好;

②有一定双键时较好, 但叁键不好;

③有一定支链较好。

## (四) 临界胶束浓度

临界胶束浓度  $cmc$  是表征表面活性剂表面活性大小的量度, 因此对浮选有重要意义。影响  $cmc$  的因素也会影响浮选剂的浮选性质。

许多研究表明, 表面活性剂的浓度不很大, 而且没有其他添加剂时, 胶束大多呈球状。在浓度  $> 10cmc$  时, 胶束是非球形的, 一般呈棒状。但在矿物表面吸附的表面活性剂分子, 不可能像溶液中那样形成胶束, 而是形成二维的半胶束。这在浮选研究中称为半胶束吸附, 对浮选过程有重要意义, 见图 8-1-17。

$cmc$  越小, 药剂的疏水性越大, 表明表面活性剂分子中非极性基比例较大, 揭示有可能作为捕收剂, 捕收性较强;  $cmc$  较大, 说明药剂分子中亲水性强, 极性基比例较大, 不能成为捕收剂, 但有可能作为起泡剂使用; 若  $cmc$  值很大, 药剂在水中溶解分散性能好, 有可能作抑制剂。

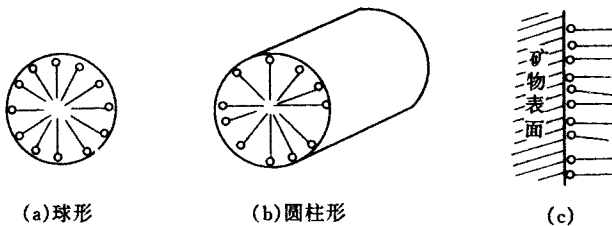


图 8-1-17 表面活性剂在溶液中和在矿物表面的胶束化

利用  $cmc$  值还可估计浮选药剂用量范围。若把开始浮选和形成半胶束的浓度  $HMC$

看作浮选所需捕收剂起始的浓度,则对于靠静电作用为主的捕收剂,可近似地将  $c_{mc}$  的  $1/100 \sim 1/10$  作为捕收剂用量的下限。

另一方面,浮选时,捕收剂用量超过某一限度后,可使浮选回收率下降,甚至使浮选不发生,此时的药剂浓度称为“临界抑制浓度”,以  $CDC$  表示。据研究, $CDC$  与  $c_{mc}$  也有一定关系, $CDC$  约为  $c_{mc}$  的 4 倍。捕收剂用量很大后,矿物浮选回收率反而下降,研究认为这是由于捕收剂与金属离子形成的难溶盐沉淀能溶解在胶束中。当捕收剂浓度很大时,如达到  $CDC$ ,则在溶液中形成很多胶束,使吸附在矿物表面的捕收剂及其金属盐沉淀物溶解在胶束中,矿物表面恢复亲水性,失去可浮性。因而可近似地把  $4c_{mc}$  作为捕收剂用量的上限。

当表面活性剂浮选剂在矿物表面吸附时,加入醇等极性有机物,会降低表面活性剂离子间的静电斥力,使表面活性剂分子在矿物表面容易达到  $HMC$  而发生半胶束吸附,增大浮选效果。而对于离子型表面活性剂溶液,当加入与其有相同离子的无机盐时,如在  $RSO_4Na$  溶液中加入  $NaCl$ ,溶液表面活性将提高, $c_{mc}$  降低。这可提示人们在用离子表面活性剂浮选时,加入一定浓度的无机离子将有利于药剂的作用,降低药剂用量。

### (五)表面张力

浮选是在固-液-气三相界面分选矿物的过程。因此,界面张力对浮选过程具有重要意义。矿物可浮性好坏的最直观的标志是其润湿性,易被水润湿的矿物,亲水难浮;不易被水润湿的矿物,疏水易浮。通过浮选剂在液/气界面和液/液界面吸附,研究界面张力在浮选中的作用,可以实现“ $\gamma$ -浮选”分离矿物。对于矿物-浮选剂溶液体系,若浮选剂溶液的表面张力大于矿物的  $\gamma_c$ (此固体的临界表面张力,以同系物液体的表面张力与其在同一固体上的接触角  $\theta$  作  $\cos\theta - \gamma_L$  图,将所得直线延长至  $\cos\theta = 1$  处,相应的表面张力即为此固体的临界表面张力),则矿物不被润湿,上浮,即可浮选;反之矿物被润湿,则不能上浮。由此,根据浮选剂的表面张力与矿物临界表面张力大小关系,或人为调节浮选剂溶液的表面张力,可经浮选分离矿物。如对于具有不同润湿临界表面张力的两种矿物  $\gamma_{c1}$  和  $\gamma_{c2}$ ,在  $\gamma_{c1} < \gamma_{LG} < \gamma_{c2}$  的条件下,矿物 2 将被溶液润湿,而矿物 1 将上浮,实现分离。

### (六)HLB 值

HLB 值是表征表面活性剂亲水亲油性大小的指标。HLB 不同会直接影响浮选剂的浮选性质。在捕收剂、起泡剂和调整剂三大类药剂中,对分子极性基和非极性基的比例要求不同。因此,可利用 HLB 值判断浮选药剂的可能用途或估计药剂分子中极性基和非极性基的比例。

捕收剂的作用是使矿物表面呈疏水性,故非极性基比例较大,HLB 值较小;抑制剂是

使矿物表面呈亲水性,极性基比例较大,HLB 值较大;起泡剂主要是在液/气界面吸附,HLB 值介于中间,并且极性基主要是—OH、—O—等与矿物不发生亲固作用的基团。三类浮选药剂酸式分子式的 HLB 值范围如表 8-1-4 所示。

表 8-1-4 浮选药剂的 HLB 值范围

药剂	种类	HLB(加和法)	HLB(比值法)
捕收剂	氧化矿	1~4	3~7
	硫化矿	4~7	8~12
起泡剂		5~7	6~10
抑制剂		8 以上	35 以上

注:比值法,HLB=[ $\sum(\text{有机性})/\sum(\text{无机性})$ ] $\times k$ , $k$ 为常数,约为 10;加和法,HLB= $\sum(\text{HLB}_i) \cdot w_i$ , $w_i$ 为混合表面活性剂中  $i$  的质量分数。

欲得到一定用途的药剂,即进行“结构设计”时,分子中极性基与非极性基应用何种比例,或对一特定的药剂原料经过加工后能够获得何种用途的药剂,这是研制药剂时常碰到的问题。

当准备制造既定极性基的药剂,例如制造用于捕收剂的烷基膦酸时,通过计算可知,要使药剂具有一定的捕收性,需使 HLB 约小于 4,此时非极性基至少需为辛基才行。可见此时如想制得较强的捕收剂,必须选用含有烃链长度大于辛基以上的表面活性剂。

### (七) 疏水缔合能

疏水缔合能  $\phi$  值的大小对于捕收剂同矿物的相互作用有重要意义,如半胶束吸附,捕收剂分子中亲水-疏水基团的配比关系等。同一类型的表面活性剂,在不同的缔合过程中,求出的  $\phi$  值存在着差别。烃链的疏水缔合能  $\phi$  与浮选剂及其他表面活性剂的表面活性间有密切关系,且在正构同系物中随碳原子数成加和性变化,研究表明,每一摩尔—CH<sub>2</sub>—的能量( $\phi$ )为 1254~4180J;对浮选剂, $\phi$  值在 1672~3344J。根据非极性基的总表面能  $n\phi$  值( $n\phi$  表示疏水能力, $n$  为 CH<sub>2</sub> 数, $\phi$  值一般取 0.6~1.0)及电负性差  $\Delta X$  可由下式确定药剂亲水/疏水指数  $i$ :

$$i = \frac{\sum \Delta X^2 - \sum n\phi}{\sum \Delta X^2}$$

不言而喻, $i$  值可以作为选矿药剂分类及估计能大小的判据;捕收剂  $i$  小时疏水能力较强,抑制剂  $i$  大时亲水能力较强;当  $i$  值一定时,即可确定非极性基的定量关系,这对设计药剂结构是有帮助的。对捕收剂而言,若使之吸附于矿物后产生足够疏水性,以达到浮选,非极性基除克服自身极性基亲水性之外,还要克服矿物的亲水性。若矿物的亲水性用其组成成分的  $\Delta X_M^2$ ( $X_M^2$  是矿物成分 AB 的电负性差平方  $(X_A - X_B)^2$  衡量,则捕收剂分子中对非极性基的要求是  $n\phi = \Delta X_R^2 + \Delta X_M^2$ (式中  $\Delta X_R^2$  是药剂与矿物成分键合时价

键极性特征( $X_g - X_M$ )。若令  $\phi = 1$  对常见捕收剂在各种用途中算出的非极性关系,与药剂实际情况相符。

### 第三节 泡 沫

泡沫是浮选的重要组成部分,矿物就是随同泡沫一起浮出的。

#### 一、泡沫形成和性质

##### (一)形成原因

泡沫是以气体为分散相,固相或液相为分散介质的粗分散体系,本节主要讨论分散介质为水溶液的泡沫。由于气体与液体的密度相差很远,所以,在液体中形成的气泡很快上升至液面,形成以一定厚度液膜所包围的气泡聚集体,这就是泡沫。但在纯净水中很难形成泡沫,即使形成也会立即破裂消失。产生泡沫的液体必须有两种以上的成分。要使泡沫容易生成并能稳定存在,就必须在纯水中加入添加物,通常称为起泡剂,多为表面活性剂,其作用是吸附在气泡外面液膜表面上,形成较牢固的膜,延缓膜中液体排液速度以增加泡沫寿命。

泡沫生成时,伴随着液体表面积增加,体系能量也相应增加,泡沫破坏时,体系能量也相应下降。因此,从能量观点考虑,低表面张力对于泡沫形成比较有利(就是说,生成相同总表面积的泡沫,可以少作功),但不能保证泡沫有较好稳定性。只有当表面膜有一定强度、能形成多面体泡沫时,低表面张力才有助于泡沫稳定。因为根据 Laplace 公式,液膜 Plateau 交界处与平面膜之间的压差与表面张力成正比,表面张力低则压差小,因而排液速度较慢,液膜变薄较慢,有利于稳定。

很多现象均说明,液体表面张力与泡沫稳定性并无确定的相应关系。如浮选起泡剂萘烯醇及松油能显著降低溶液表面张力,相应的起泡能力大;而浮选油比这两种起泡剂使溶液表面张力降低更多,但起泡能力却小,相反,甲酚不能明显降低溶液表面张力,却也有较好的起泡性。另外,一些蛋白质水溶液表面张力也比表面活性剂水溶液高,但却有较高的泡沫稳定性。

Marangoni 认为,当泡沫液膜受外力冲击时,会发生局部变薄现象,变薄之处表面积增大,表面吸附分子密度减少,表面张力升高。因此表面活性剂分子力图向变薄部分迁移,使表面吸附密度增大,表面张力又降至原来水平。与此同时,表面分子迁移时,会带

动邻近薄层液体一起移动,使变薄的液膜强度恢复,表现为泡沫具有良好稳定性,此即为表面张力的“修复”作用。因此,表面活性剂吸附于表面液膜,有反抗液膜表面扩张或收缩的能力,即使界面膜具有膜弹性。纯液体没有表面弹性,其表面张力不会随面积变化,因而不能形成稳定的泡沫。

对于 Marangoni 效应,应考虑两种不同的过程。一为自低表面张力区域迁移表面活性剂分子至高表面张力区域的过程(如上所述);另一为由溶液中的分子吸附至表面上的过程。此过程的结果亦可使受冲击液膜的表面张力恢复至原值,同时恢复了表面吸附分子的密度。但若后一过程进行较快(吸附速度快),则在液膜扩张部分所需表面活性剂分子将大部分由溶液中提供来补足,而不是通过表面迁移。于是,受冲击处的表面张力和吸附分子密度虽可复原,但变薄的液膜并未重新变厚(因无迁移分子带来溶液)。这样的液膜,其强度显然较差,泡沫稳定性也因此较差。

### (二)泡沫性质

泡沫是由许多单个气泡堆集起来的集合体,一般都是五角十二面体的结构,它们包含大、小不同的气泡,而且泡与泡之间形成棱界面,最小泡沫的尺寸是几微米,而最大的可达几十毫米。视其膜厚不同,泡沫的密度有的和连续相自身密度差不多,有的则和泡沫内部气体密度接近。

泡沫有弹性和刚性之分。泡沫的破坏主要是由液膜排液变薄至难以恢复和泡内气体扩散所引起,当液膜减薄到 $5\sim 10\text{nm}$ 时,泡沫破坏。

泡沫稳定性是泡沫最主要的性能。此外,表面活性剂的起泡能力亦属于泡沫有关的重要性质,因而一般泡沫性能的测量,主要是对稳定性及起泡性进行研究。起泡力是指泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少,而泡沫稳定性是指泡沫存在“寿命”的长短。就其本质而言,泡沫是一种热力学上的不稳定体系,不可能是稳定的。

泡沫稳定性的测定方法很多,根据成泡方式主要分为两类:气流法及搅动法,其中罗氏泡沫(Ross Miles)法已被许多国家采用为工业标准法,可以比较方便而且准确地测量泡沫的起泡性和稳定性。一般以试液流下 $5\text{min}$ 后的泡沫高度( $\text{mm}$ )作为泡沫稳定性的量度,但也常以起始泡沫高度及泡沫破坏一半(即泡沫高度为起始高度的一半)所需的时间,表示起泡性及泡沫稳定性。

## 二、影响泡沫稳定性因素

泡沫破坏的过程,主要是隔开气体的液膜由厚变薄,直至破裂的过程。因此,泡沫的稳定性主要取决于排液快慢和液膜强度。

影响泡沫稳定性的主要因素,亦即影响液膜保持厚度和表面膜强度的因素,比较复

杂。

### (一) 液膜及其透气性

一般形成的泡沫其大小总是不均匀的,由于曲面压力的结果,小泡中的气压比大泡中的大,气体自高压的小泡中透过液膜扩散至低压的大泡中,造成小泡变小(直至消失),大泡变大,最终泡沫被破坏。整个过程中,液膜是依赖于气体穿过液膜能力大小而存在的,这叫液膜的透气性。这种气体透过液膜的扩散,在浮于液面的单个气泡中清楚地表现为:气泡随时间逐渐变小,以致最终消失。通常以液面上气泡半径与时间变化率作为衡量液膜透气性的标准,见式(1-3)。

$$r^2 = r_0^2 - \frac{3k\gamma t}{p} \quad (1-3)$$

式中  $r_0$ —— $t = 0$  时的气泡半径, cm ;  
 $r$ ——时间  $t$  时的半径 ;  
 $p$ ——大气压力 ;  
 $\gamma$ ——溶液的表面张力 ;  
 $k$ ——透气性常数。

以  $r^2$  对  $t$  作图,可得一直线,其斜率为  $-\frac{3k\gamma t}{p}$ ,由此可求出常数  $k$ 。研究表明:透气性低者,表面粘度高,泡沫稳定性也好,反之亦然。

液膜透气性与表面上吸附分子排列紧密程度有关,排列越紧密,气体越不易通过,液膜越稳定。在十二烷基硫酸钠中加入少量十二醇后,表面形成的混合吸附膜中即含有大量十二醇分子,该分子对表面活性剂离子电荷起着屏蔽效应,因此,分子间引力加强,分子排列更紧密,透气性降低。

### (二) 表面粘度和溶液粘度

表面粘度是指液体表面上单分子层的粘度,是由表面活性剂分子吸附在表面构成单分子层产生的。表 8-1-5 是几种常见表面活性剂水溶液的表面张力、表面粘度和泡沫寿命三者之间的关系。这些数据表明,凡是表面粘度比较高的体系,所形成泡沫的寿命也较长,而溶液表面张力与泡沫稳定性并无确定的相应关系。

因此,起泡剂分子吸附在溶液表面使其表面粘度增大,膜强度增大,形成稳定泡沫。表面膜的强度与吸附分子间引力有关,引力大者,膜强度也大。

一般蛋白质分子较大,分子间作用较强,故其水溶液所形成的泡沫稳定性亦比较高。一般疏水基中分支较多的表面活性剂,其分子间作用较直链者差,因而溶液的表面粘度较小,泡沫稳定性亦差。一些离子型表面活性剂吸附分子间存在斥力,这时加入一些中性的极性物质,可提高泡沫稳定性,就是因为这种中性分子插入表面吸附层内,减弱了同

性离子间的斥力,有利于增加膜的强度和表面粘度,见表 8-1-6。

表 8-1-5 一些表面活性剂的表面张力、表面粘度与泡沫寿命的关系(0.1%浓度)

表面活性剂	表面张力 ( $\text{mN/m}$ )	表面粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	泡沫寿命 ( $\text{min}$ )
TX-100	30.5		60
Santomerse 3	32.5	3	440
E607L	25.6	4	1650
月桂酸钾	35.0	39	2200
十二烷基硫酸钠	23.5	55	6100

表 8-1-6 十二醇对十二烷基硫酸钠(纯)水溶液的表面粘度及泡沫寿命的影响

十二烷基硫酸钠浓度 ( $\text{mg/ml}$ )	十二醇浓度 ( $\text{mg/ml}$ )	表面粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	泡沫寿命 ( $\text{min}$ )
1	0	2	69
1	0.01	2	825
1	0.03	31	1260
1	0.05	32	1380
1	0.08	32	1590

可以肯定一点:表面粘度过低(气膜)或过高(固膜)都不可能形成稳定的泡沫。前者是由于形成液膜不牢固,后者主要是膜弹性太低,膜流动困难,难以修复局部膜的薄化之缘故。

溶液的粘度也是影响泡沫稳定性的原因之一。较粘稠的液膜,有助于吸收对液膜的冲击,起到缓冲作用,而且也会减缓排液速度。但应注意,液体内部粘度仅为辅助因素,若没有表面膜形成,即使内部粘度再大也不一定能形成稳定的泡沫。

### (三)表面电荷

离子型表面活性剂在水溶液中离解成带电的表面活性剂离子及反离子,它吸附在液膜表面上形成扩散双电层结构。如图 8-1-18 所示,负离子吸附于气泡表面形成一层带负电的表面,反离子  $\text{Na}^+$  则分散于液膜溶液中,构成表面双电层。当液膜变薄至一定程度,液膜的两个表面将互相排斥,防止液膜进一步变薄。此种电性相斥作用在液膜较厚时,影响不大,且受溶液中电解质浓度的影响,电解质浓度高时压缩双电层,电相斥作用减小,膜变薄。

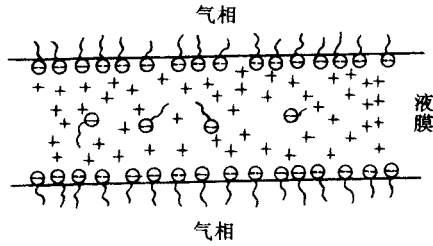


图 8-1-18 液膜双电层

#### (四) 表面活性剂的作用

表面活性剂类型是决定起泡力的主要因素,而环境条件也很重要。一般阴离子表面活性剂起泡力最大,许多两性表面活性剂的泡沫性能非常理想,聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂次之,脂肪酸酯型非离子表面活性剂起泡力最小。而烷基醇酰胺类和氧化胺类既有很好的起泡性,同时又具有很好的稳泡作用,常作为稳泡剂。肥皂、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子表面活性剂适宜用做起泡剂。

酰胺( $\text{RCONH}_2$ )、乙醇酰胺( $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )、 $N,N$ -二醋酸钠胺[ $\text{RN}(\text{CH}_2\text{-COONa})_2$ ]、 $N$ -烷基、 $N$ -乙基、 $N$ -丙撑磺酸胺盐[ $\text{RN}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ ]是常用的泡沫稳定剂。

与阴离子表面活性剂吸附膜具有相互静电作用的阳离子表面活性剂对泡膜的稳定化也具有同样的效果。如十九烷基硫酸盐和十八烷基三甲基铵盐能形成寿命很长的泡沫。

#### (五) 聚合物的作用

聚合物比低分子化合物及链状化合物所形成的泡沫具有较好的弹性和刚性。这是因为这些聚合物形成的泡沫不仅表面粘度大,且溶液粘度也大,阻止了泡沫的排液及泡沫的流动兼并。在制造肥皂时,加入少量阿拉伯胶或羧甲基纤维素,就是利用这种性质使肥皂具有形成稳定泡沫的性能。高分子物质,如蛋白质、皂角苷、淀粉、阿拉伯胶、琼胶、合成高分子等能形成凝胶膜,它们稳定泡沫的性能极好。

在表面活性剂溶液中加入胶、蛋白质、卵磷脂等能起到增加泡沫稳定性的作用。蛋白质,特别是蛋白质水解物,是阴离子型或聚氧乙烯型非离子表面活性剂的常用泡沫稳定剂。蛋白质泡沫稳定剂的原料主要是廉价的动物废弃物(骨、角、蹄、皮、羽毛、鳞、血等),将这些原料在常压或高压下煮沸并使之溶于碱中即可。

胶状硅酸盐、皂角、木质素磺酸盐等都是十分理想的泡沫稳定剂。

#### (六) 有机物

一般能降低  $\text{cmc}$  的有机物,由于降低了活性剂的单分子分散浓度而使表面张力达到

平衡的时间增长,但有也例外。相反,提高  $c_{mc}$  的有机物能缩短表面张力达到平衡的时间,因而具有破坏泡沫稳定性的作用。提高泡沫稳定性最有效的有机物是水溶性差且具极性的长烃链有机物。

有时,吸附在泡膜上的活性剂分子,其极性基呈伞状,电荷间的排斥使得膜中各分子排列间隙增多,膜的粘性低,泡膜排液早,因而泡沫稳定性下降。在这类泡膜中,当添加水溶性不大的非离子表面活性物质( $C_{12} \sim C_{16}$  醇等)时,能形成比单独离子性表面活性剂更紧密的混合凝聚膜,膜机械强度和表面粘性随之提高,排液速度减缓,使膜趋于稳定。若不扰乱其各向异性,除曲率不同外,因吸附膜和胶束都是类似的结构体,所以可以认为,这一过程促进了胶束的形成,降低了  $c_{mc}$ ,这类添加剂也是泡膜的稳定剂。稳定化作用随有机物极性基的种类而不同,一般按下列顺序变化:

$N$  - 极性取代酰胺 > 未取代酰胺 > 硫酰醚 > 甘油醚 > 伯醇

综上所述,虽然影响泡沫稳定性的因素多种多样,但其中最重要的因素是表面膜的强度。对于表面活性剂作为起泡剂及稳定剂的一般情况而言,表面吸附分子排列的紧密、结实性为最重要的因素,亦即泡沫稳定性决定于表面吸附分子的表面结构与相互作用。表面吸附分子结构紧密、相互作用强时,不仅表面膜本身具有较大强度,还能使表面层下面邻近的溶液层不易流动(因表面粘度大),排液相应地比较困难,液膜厚度较易于保持,此外,排列紧密的表面分子还能减少气体的透过性,从而增加泡沫的稳定性。因此,欲获得稳定的泡沫或欲破坏不需要的泡沫时,应该首先考虑组成表面膜物质的分子结构或性质,分析具体情况,采取必要措施。

## 第二章 选矿药剂

### 第一节 概 述

凡在选矿过程中,为提高该作业的效率而加入的化学添加剂,统称为选矿药剂。按选矿过程,主要包括助磨剂、浮选药剂、助滤剂、表面改性剂等。

1925年黄药和1926年黑药的出现,大大促进了选矿工业的发展。随后氧化矿捕收剂及胺类捕收剂的出现,使浮选处理矿石类型大大扩展,也促使浮选药剂品种逐年增多。20世纪60年代,除继续以黄药、黑药及脂肪酸皂为主外,陆续出现硫氨酯、黄原酸酯及双黄药等非离子型捕收剂及各类典型螯合捕收剂,如8-羟基喹啉、羟肟酸及二苯硫脲等。其特点是选择性更好,可以少用抑制剂完成优先浮选;用量更小,许多具有起泡性,使一些大型选厂的起泡剂单耗不断降低。与此同时,开始了浮选理论的研究,20世纪70~80年代,王淀佐等提出的浮选剂结构理论与分子设计的研究,使新药剂的研制工作,愈来愈有科学性、预见性。

随着资源的贫、杂、细化,矿物浮选难度与日俱增。为提高复杂共生矿物的分离精度,要求浮选药剂具有良好的选择性。细、泥矿物及对精矿质量的要求,也促使了助磨剂、助滤剂的出现与发展,助滤剂(也称脱水剂)的发展尤为迅速。同时对环保及生态环境的重视,也对选矿药剂提出了无毒、低毒化的要求。化工产品开发技术与药剂测试技术的不断创新也促使选矿药剂的发展。

在传统药剂的基础上,新型药剂的研究不断出现,其主要特点①改性药剂:即在现有药剂的基础上,引入各类选择性强或亲和性强的基团。如在小分子表面活性剂中引入强

亲和性基团提高其捕收选择性,在大分子聚合物表面活性剂中引入选择性强的基团以提高其絮凝选择性。②复配药剂:利用药剂合理复配所产生的协同效应,来提高各类选矿作业效率,是目前药剂高效能、低成本的有效途径和发展趋势。③开发新型表面活性剂:研究新型聚合物表面活性剂和特殊类型表面活性剂。④螯合药剂:开发能与金属发生螯合作用的药剂以提高选择性。

## 第二节 助磨剂

研究和实践表明,在湿式或干式磨矿过程中添加化学药剂将对磨矿过程发生某些影响。凡是在细微粉碎过程中能够提高粉碎效率或降低能耗的化学物质(固态、液态或气态化学物质)称为助磨剂。由于超细粉碎的能耗较高,能量利用率又很低,因此,助磨剂的研究具有重要的理论和实际意义。

### 一、助磨剂类型

研究表明,许多物质都有助磨作用。从化学结构上看,助磨剂应具有选择性与良好的分散作用,能够调节料浆的粘度,具有较强的抗  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的能力,受 pH 值的影响较小等。也就是说,助磨剂的分子结构要与磨矿系统复杂的物理化学环境相适应。在具体应用中必须根据被磨物料性质,通过试验对助磨剂类型进行必要的筛选。

本节主要介绍以表面活性剂为主的湿式助磨剂,常用类型如表 8-2-1 所示。

表 8-2-1 湿式助磨剂

助磨剂名称	研磨对象	用量/%	效 果
磺化聚苯乙烯及其衍生物(相对分子质量 5000 ~ 20000)	铜、铁矿石	0.02	矿浆粘度下降 30% ~ 50%,产品中 小于 325 目的增加 3% ~ 5%
顺丁烯二酸酐和苯乙烯共聚物	矿石和煤	0.01 ~ 0.04	矿浆粘度下降 23%
磺化聚乙基甲基丙烯酸盐	矿石和煤	—	—
聚丙烯酸盐	石灰石	0.1 ~ 0.6	细度改善
木质素衍生物(磺酸、羧酸等)	水泥生料	0.02 ~ 0.1	矿浆粘度由 1000mPa·s 降到 100mPa·s
多糖(CMC 羧化淀粉,藻朊酸钠等)	—	—	提高磨矿效率,产品粒度均匀
二羟基二硫磷酸钠	含铁石英岩	—	提高赤铁矿效率,降低石英效率

助磨剂名称	研磨对象	用量/%	效 果
C <sub>4-6</sub> 羧酸钠盐	炉渣	0.035 ~ 0.05	提高磨矿效率
油酸	赤铁矿	—	降低矿浆粘度 提高磨矿浓度
脂肪酸钙盐	石灰石	0.1 ~ 1	新生表面增加 14 倍
环烷酸钠	石英岩	1	新生表面增加 18 倍
硫代环烷酸钠	石英岩	1	—
十二烷基氯化铵	石英岩	—	碱性提高矿效率

研究表明,表面活性剂可以起助磨作用,且具有助磨作用的表面活性剂均有很好的分散性,但必须有合适的用量。一般是随药剂用量增加,小于 500 目产率增加,达到最佳值后,增加药剂用量后反而使磨矿效果变坏。不同药剂对磨矿浓度的适应性不一样,如石油磺酸钠在磨矿浓度由 70.2% 降低为 61.5% 时,同样用量(0.155%)时,小于 500 目产率则增加 8.6%;而油酸钠则相反,当磨矿浓度由 70.2% 降低为 61.5% 时,最佳用药量(0.0875%)条件下小于 500 目产率降低 4.9%。几种表面活性剂对石灰石白土矿的助磨效果如表 8-2-2 所示。

有人研究了油酸在不同 pH 条件下对赤铁矿磨矿的影响,见表 8-2-3。由表中可明显看出 pH = 8.7 时,磨矿效果提高显著。这可能是因为在这个 pH 值范围内形成的酸—皂络合物最多。显然,表面活性剂对磨矿的影响与溶液中表面活性离子—分子络合物的形成存在密切关系。

表 8-2-2 几种表面活性剂对石灰石白土矿的助磨效果

药剂名称	用量/%	小于 500 目产率增加量/%	药剂名称	用量/%	小于 500 目产率增加量/%
三乙醇胺	0	0	石油磺酸钠	0	0
	0.025	+41		0.066	-25
	0.050	+60		0.111	-22
	0.100	+42		0.155	+52
	0.150	-33		0.222	+34
TF-279	0	0	油酸钠	0	0
	0.05	+43		0.0125	+5
	0.15	+45		0.0375	+25
	0.20	+65		0.0625	+68
	0.25	+71		0.0875	+135
	0.50	+52		0.125	+66
			0.150	+54	

表 8-2-3 油酸在不同 pH 值条件下对赤铁矿磨矿的影响

油酸浓度( mol/L )	小于 400 目产率变化/%			
	pH = 3.0	pH = 6.6	pH = 8.7	pH = 11.0
$3 \times 10^{-7}$	+1.0	-2.8	+9.0	-1.0
$3 \times 10^{-5}$	+2.3	+7.8	+9.0	+4.5

对凡口铅锌矿选厂矿石,广西冶金研究所进行了添加胺类表面活性剂的磨矿试验,结果表明,磨矿效果随疏水基碳链不同而不同,碳链太短和太长都会使助磨效果下降,以癸胺的助磨作用较好。其最佳药剂用量为 175g/t。单位时间磨矿处理量提高 12% 或磨机能力或磨机能耗降低 10.2%,起到了良好的助磨效果。

## 二、助磨剂的作用机理

由于助磨剂的作用很复杂,又受磨矿过程中很多因素的制约,因此,其作用机理目前尚处于研究阶段,还没有统一的观点,仍处在多种假设之中。这些假说的提出者,各自提出自己的论据证明自己的假设,目前这些假设尚不能达到统一,但他们均能对一些现象作出解释。主要有 Rehbinder 的吸附降低表面能假说、Westwood 等的吸附对近表面位错迁移、R. Klimpel 的以降低矿浆粘度为主导的流变学理论及吴明珠的综合假说。

笔者倾向于吴明珠提出的综合假说,认为助磨剂在助磨过程中的作用机理主要以两大学派为主导,即吸附降低硬度学说及以降低矿浆粘度为主导的流变学理论。这两个理论虽各有其局限性,但它们分别代表不同的磨矿阶段。由于影响粉碎效率的因素是很复杂的,除应力施加的方式外,还有物料的性质、表面性质、矿浆的粘度、颗粒的絮凝和分散状态等。因此,可以将上述两种理论看成是统一的,在一定条件下可能某一种作用机理是主要的,另一种居次要地位,但从整个粉碎工艺过程来看,这两种作用机理是同时存在的,助磨剂的作用无疑是这些作用效果的叠加。粗磨时,吸附降低硬度学说起主导作用,宜用降低硬度型药剂;细磨时,流变学理论占主导地位,宜用降低粘度型药剂。较理想的助磨剂应是既能降低硬度,又兼有分散作用的药剂。试验证明,将降低硬度的药剂与分散剂配合使用,如使用得当,会得到好的助磨效果。

因此,助磨剂在助磨过程中的主要作用有:

①影响物料的程度(硬度)。Rehbinder 认为,一切固体都可以看成是由超显微裂缝所组成的缺陷网包割着的独特的胶体结构。这些独特的超显微裂缝的平均间距为 0.01 ~ 0.1 $\mu\text{m}$ 。当固体受力发生形变时,新表面即以它们为基础逐渐发展形成,在缺陷最多的地方发生破坏。倘若卸载,在分子力的作用下,已经扩展的微裂缝又会重新愈合。当加入助磨剂,由于两亲结构特征,表面活性剂渗透到微裂缝的表面上,引起表面层晶格的位

错迁移,产生点或线的缺陷,不仅降低粒子的表面能,阻止新增加裂缝的结合,而且可向微粒间隙及裂纹渗透,增加形变,从而使固体强度和硬度降低。

②改变磨机中矿浆的流变特性。此时,助磨剂就起分散剂的作用。由于助磨剂吸附在固体微粒上,改进了它和分散介质的润湿,微粒外面包裹的一层分散剂分子吸附膜,使颗粒间相互排斥,减少了剪切摩擦,从而减少了矿浆的粘度,提高矿浆的流动性,阻止颗粒与颗粒之间、颗粒与磨矿介质及衬板之间的团聚。R. Klimpel 认为助磨剂主要是控制矿浆的粘度和流动性。假塑性矿浆的磨矿速率最高,膨胀型矿浆次之,有屈服值的假塑性最低。为使磨矿机有最高的处理能力,操作中应将磨机内的矿浆浓度控制在假塑性区内,但因该区域的范围很狭窄,生产实践中难以控制。使用某些助磨剂,在一定程度上可改变假塑性区的位置,并扩大该区的范围,以便提高磨矿速率,从而达到提高磨矿效率的目的。Fuerstenau 等认为,在高矿浆浓度下,矿浆难以流动。如果没有添加剂,粘性矿浆罩盖在磨机壁和钢球上,并把钢球粘在磨机上。磨机转动时,钢球被带起,若矿浆粘结力足够大,钢球将难于与壁分离而作离心运转,这时磨机就像一个飞轮一样,其牵引动力(扭矩)也减小。因此认为很可能存在一个临界粘度,超过此值磨矿介质即作离心运动,这个临界值取决于磨矿操作条件,如磨机的转速、尺寸、钢球的大小、矿浆粘度等等。矿浆浓度较低时,粘度较小,添加剂不起作用。通过磨矿介质的受力分析可以估算临界粘度。一定的添加剂可以把矿浆粘度控制在临界值以下,使大部分钢球作泻落和抛落运动,增加细粒产量。

因此,助磨剂的用量很关键,过多或过少都起不到理想效果。曾凡在对石灰石白土矿的助磨工艺研究中,也发现六偏磷酸钠等在最佳用量范围内,可起到分散细泥、降低矿浆粘度、增加流动性的作用。

### 三、影响助磨剂应用的因素

在磨矿作业中添加某些化学药品能够提高磨矿效果的事实,已逐步为人们所确认,由于磨矿对能源和材料的消耗量大,助磨剂的研究和磨矿设备、磨矿工艺的研究一样,为人们所重视。在对助磨剂的研究和应用中,应注意以下各点:

#### 1. 与其他作业的关系

就磨矿而言,不论是什么药品,凡能提高磨矿效率者,只要经济上许可,就能作为助磨剂使用。但考虑到整个选矿回路,必须认真研究助磨剂对后续作业的影响。

一般说助磨剂不会对重选和磁选的分选效率带来不良影响。对于浮选,助磨剂与矿物表面或与其他浮选药剂作用可能产生好的影响,也可能产生坏的影响。对脱水作业也可能有不利影响。凡是对磨矿后的作业带来较大不利影响,其后果又难以克服的,不能

作为助磨剂使用。

同时也应注意到,某些药品虽然并不具有直接提高磨矿效率的能力,但它能改善分级过程而达到提高磨矿效率的结果,从广义的角度讲,这也是一种助磨剂。

助磨剂只有在它提高的磨矿效率能补偿药剂费用,且还有余时才会使用,有些合成助磨剂比较贵,往往限制了它的应用,但从助磨剂机理的研究中可以发现,许多药品都可能起助磨作用,因此注意现有浮选药剂对磨矿的影响是很有意义的。如关于胺、油酸等捕收剂和一些分散剂对铁矿石湿式磨矿的影响的研究,就是企图通过一般浮选药剂加入磨矿机以达到提高磨矿效率的实例之一。

## 2. 环境的影响

磨矿作用是在复杂的物理化学条件下进行的,助磨剂可以影响矿浆的各种参数(如 $\zeta$ 电位、pH值、表面张力、粘度……),矿浆的某些参数必然也会影响药剂的磨矿效应。已有许多试验指出了药剂在不同pH值时有不同的磨矿效果,特别对离子型药剂来说,其最佳解离情况又与pH值有关,因此在选用药剂时应作全面的考虑。

## 3. 助磨剂所带电荷

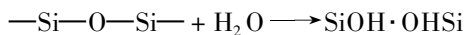
在添加助磨剂时要特别注意,应尽量不加与矿物电荷相反的助磨剂,即使量少,对磨矿也有害。这是由于吸附使矿物颗粒的 $\zeta$ 电位降低,因而造成絮凝的加强,试验结果证明,絮凝程度愈高,磨矿速率愈低。

## 4. 表面活性剂起泡性的影响

由于颗粒上吸附表面活性剂而使颗粒疏水化,结果使颗粒吸附到表面活性剂所产生的稳定气泡上,如果足量的气泡附着到颗粒上,颗粒可以浮起,而使其逃避磨矿介质的作用,结果间接地造成磨矿效率的降低。

## 5. 水的作用

磨矿过程中最普遍的介质效应是水的存在,水与矿石颗粒的润湿,增加了水对颗粒的多孔区域的渗透作用,从而促进了矿粒碎裂。P. Somsundaran等认为水的作用可能主要由于不饱和的表面键与水分子间的可逆反应。二氧化硅、硅氧烷和水之间的下列反应可能影响两个硅原子之间氧联的断开,因而促进碎裂:



一般而言,湿磨的效率较干磨要高。HEL - Shall等建议,磨矿前矿石预先与水接触一段时间,能够改善磨矿效果。

## 6. 助磨作用的选择性

有的添加剂可能对矿石中不同成分产生不同的磨矿效果,如已发现三聚磷酸钠在碱性条件下对赤铁矿助磨效果显著优于石英。

因此,如果助磨剂对不同矿物磨碎效率存在很大差异,就可能利用此差异来促进某种矿物分选效率和助磨效率进一步提高。在研究助磨剂时,不能简单地用筛分检查磨矿效果,还需借助其他手段以获得正确结论。

### 7. 大型与小型磨矿机的差异

工业磨矿情况与实验室有很大差别,因此国外出现了不少不能重复实验室结果的工业磨矿试验。原因主要是工业规模磨矿机往往“处于动力学不稳定的状态”,变化多端的各种因素易于使添加剂的作用抵消。这是一个值得注意的倾向。因而必须找准原因加以克服,才能得以正确使用,发挥药剂的真正效果。

## 第三节 微细粒选矿药剂

选矿过程中的微细粒,来源于矿石的泥化,由于原生和次生的原因,产生矿泥实际是不可避免的。所谓原生矿泥即由于地质成矿作用矿床自然形成的泥质矿物;次生矿泥即矿物原料在加工过程中产生的矿泥,如矿石细磨过程中所产生的不利于常规物理分选工艺的超细颗粒。

大量实验及生产数据分析表明,泡沫浮选的最佳粒度范围的下限为 $3\sim 7\mu\text{m}$ ,一般易浮的硫化矿较低,为 $3\sim 5\mu\text{m}$ ,氧化矿较高,为 $5\sim 7\mu\text{m}$ , $0.1\mu\text{m}$ 以下属于胶粒分散体,介于 $5\sim 7\mu\text{m}$ 与 $0.1\mu\text{m}$ 之间的称之为微细粒。微细粒有两大特征:一是质量小,二是比表面大。这些特征引起它在介质中的物理化学行为的一系列变化,从而导致微细粒浮选恶化。微细粒的物理化学特征及对浮选的影响,综合示于图8-2-1。

为了克服微细粒的一系列引起浮选恶化的特性,改善微粒浮选,选矿工作者们研究了一系列微细粒浮选的特效工艺方法。根据微粒浮选动力学原理,增大浮选粒度可以大大提高浮选速度。使微粒选择性聚团即可增大微粒浮选粒度。使矿物微粒选择性聚团的途径有二:一是采用聚合物表面活性剂选择性絮凝浮选,二是疏水聚团。以疏水聚团为基础的微粒分选工艺有很多,例如乳化浮选,载体浮选,球团浮选,两液分离等。

微细粒浮选的前提是使目的矿粒表面有选择地疏水化。因此,研究微细粒表面疏水化的特效药剂及最佳条件有重要意义。

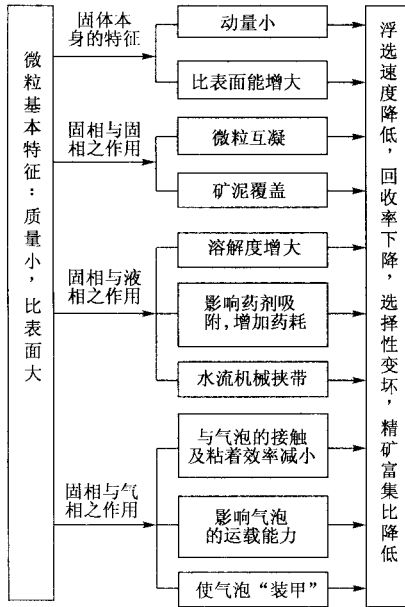


图 8-2-1 微细粒的物理化学特性对浮选的影响

### 一、选择性絮凝药剂

选择性絮凝是指通过絮凝剂从稳定分散的悬浮液中选择性絮凝其中某一组分,而与其他仍处于分散状态的组分分离,从而达到分选的目的。该工艺大体包括:①矿浆分散;②絮凝剂选择性吸附及形成絮团;③絮团的调整。其目的在于形成符合后续分离过程所要求的絮团,并使絮团中夹杂物减至最小;④从悬浮液中分离絮团。其中矿浆分散是该工艺过程的先决条件,絮凝剂的选择性吸附及形成絮团是工艺过程的主体和关键,而絮团的调整及有效地与悬浮体分离,也是保证过程顺利进行并获得好的分选指标所不可忽视的工艺因素。

矿浆间无选择性的互凝是微细粒选择性絮凝分选的重要障碍,为克服此障碍,必须对矿浆预先进行分散处理。实践中采用添加分散剂使矿浆分散。常用的分散剂有聚偏磷酸钠、水玻璃、氢氧化钠、碳酸钠和氟化钠等,一些抑制剂如单宁、木质素磺酸盐、腐殖酸钠和聚丙烯酸酯等,在一定条件下,也均有明显的分散作用。分散剂的选择视矿石类型、矿物组成、被分散的对象、水质、所选用的絮凝剂类型、以及药剂来源等具体条件而定。除化学分散法外,也可采用强烈机械搅拌和超声波分散等物理方法,其中后者更为有效,已在实验室条件下广为应用,但由于受能耗和分散作用条件苛刻的限制,工业化应用尚有一定困难。

选择性絮凝分选工艺能否彻底分离有用矿物和脉石矿物,关键在于寻找有效的选择

性絮凝剂和分散剂。该工艺的优势表现在过程简单、分离彻底,缺点是易受水中溶解离子的影响,难以控制。因此,寻求有效的辅助药剂减弱水中溶解离子对絮团的干扰将是选择性絮凝分选工艺工业化的重要研究领域。

### (一) 选择性絮凝剂

选择性絮凝剂与普通絮凝剂不同的是,不仅要有絮凝性,同时必须要有选择性,否则是不能从稳定的悬浮液中分选某一矿物的。絮凝剂的选择性是选择性絮凝的关键。具有絮凝性的聚合物表面活性剂种类很多,但受选择性和成本限制,已用于工业化的并不多,已获实际应用的有聚丙烯酰胺类、淀粉及衍生物等。不同矿石所需选择性絮凝剂不同,即使是同一种矿石,其杂质组成也不相同,若仍用同一絮凝剂,则相应的分散剂与调整剂均需作相应的变化,以提高絮凝剂的选择性。常用做选择性絮凝剂的主要有聚丙烯酰胺及其水解物与改性物、聚氧乙烯、聚丙烯酸盐类、聚乙烯吡啶盐与各种聚多胺等合成的与淀粉及衍生物、羧甲基纤维素、腐殖酸钠、明胶、蛋白及单宁等天然的聚合物表面活性剂,详见表9~6。以往天然絮凝剂受原料来源与产量等影响使发展受限制,随着对环境和毒理性的重视,以天然可再生原料衍生的选择性絮凝剂必将受到重视。

目前,选择性絮凝分选已有很多实验室的半工业化试验成果,部分已获得工业应用,其分选范围涉及铁矿、铜矿、煤、钾盐、锡矿、硅铝酸盐、磷酸盐和锰矿等,表8-2-4为各种混合矿物的选择性絮凝分选工艺。

表 8-2-4 各种矿物混合物的选择性絮凝分离

矿物混合物		絮 凝 剂	辅 助 剂	分离方法
被絮凝	被分散			
赤铁矿	石英	淀粉、石膏粉、腐殖酸钠	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ( NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(1)
赤铁矿	硅酸盐 硅铝酸盐	强水解聚丙烯酰胺	NaF 或 NaCl ( NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(1)
硅酸盐	赤铁矿	弱水解聚丙烯酰胺	NaF 或 NaCl ( NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(1)
TiO <sub>2</sub> 杂质	高岭土	聚丙烯酰胺	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , NaCl ( NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(1)
磷酸盐矿物	石英、粘土	阴离子淀粉	NaOH	(1)
黄铁矿	石英	聚丙烯酰胺(聚丙烯腈)		(1)
闪锌矿	石英	聚丙烯酰胺(聚丙烯腈)		(1)
菱锌矿	石英	聚丙烯酰胺(聚丙烯腈)		(1)
氧化镁、碳酸盐	脉石	聚丙烯酰胺硫酸铝	(聚丙烯腈)	(1)
滑石、铁矿	细粒黄铁矿	聚乙烯氧化物	起泡剂	(2)
脉石	铬铁矿	羧甲基纤维素	NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	(3)
方铅矿	石英	水解聚丙烯酰胺		(4)
方铅矿	方解石	弱水解聚丙烯酰胺	( NaOH, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(4)

矿物混合物		絮凝剂	辅助剂	分离方法
被絮凝	被分散			
方解石	石英	水解聚丙烯酰胺		
方解石	金红石	强水解聚丙烯酰胺	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(4)
铝土矿	石英	强水解聚丙烯酰胺	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(4)
煤	页岩	聚丙烯酰胺	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> + Ca <sup>2+</sup>	(4)
重晶石	萤石、石英	玉米淀粉	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	(4)
硅孔雀石	石英	纤维素黄药	NaOH, Na <sub>2</sub> S, NaCl	(4)
硅孔雀石	石英	非离子型聚丙烯酰胺	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> , NaCl	(4)
氧化铜、硫化铜	白云石、方解石、石英	聚丙烯酰胺 - 双乙羟基乙二醚	(NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> , NaCl	(4)
钛铁矿	长石	水解聚丙烯酰胺	NaF	(4)
褐铁矿	石英、粘土	水解聚丙烯酰胺	NaOH (NaPO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	(4)
锡石	石英	水解聚丙烯酰胺	CuSO <sub>4</sub> , Pt(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(4)

注(1)为絮凝脱泥浮选,用 NaOH、Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 分散赤铁矿絮凝下沉,脱出脉石,阳离子捕收剂浮选火杂脉石;

(2)为选择性絮凝后,用浮选法浮去被絮凝的无用脉石矿物,然后再用浮选分离呈分散状态的有用矿物,如絮凝粘土,用浮选将粘土絮凝浮去,然后进行钾盐浮选;

(3)为絮凝脉石,然后浮选有用矿物,如铬铁矿在 pH = 11.5 用羧甲基纤维素絮凝脉石,油酸浮选铬铁矿;

(4)为在浮选前进行粗细粒分级,粗粒浮选,细粒选择性絮凝。

### 1. 铁矿石的选择性絮凝剂

在选择性絮凝工艺中研究最多、最成熟、并已有工业实践的是铁矿石。随着美国 Tilden 选矿厂用选择性絮凝工艺处理难选氧化铁燧岩的成功,铁矿石选择性絮凝的应用研究,无论在国内还是国外都受到了普遍重视。

1974 年建立的美国蒂尔登选矿厂用木薯淀粉作絮凝剂,处理矿石为难选细粒嵌布的非磁性铁燧岩,其主要铁矿物为赤铁矿和假象赤铁矿,脉石矿物主要是石英、燧石和其他硅酸盐矿物,铁矿物平均嵌布粒度为 10 ~ 25 μm,原矿磨至小于 25 μm(500 目)达 85%,才能达到充分解离。选择性絮凝处理后可从给矿中脱除 15% ~ 30% 的矿泥,而铁的损失只有 5%。年处理含铁 36% 的矿石 1000 万 t,可生产含铁 65% 的球团矿 400 万 t,其选矿流程图如图 8-2-2 所示。1979 年扩建到年处理原矿 2100 万 t,年产 810 万 t 球团矿的新规模。

用木薯淀粉为絮凝剂成功的关键在于有效地调节矿物表面电性,为矿浆分散和淀粉在铁矿物表面选择性吸附创造良好条件。用氢氧化钠、硅酸钠和三聚磷酸钠调整矿浆 pH 值到 11,氧化铁燧岩矿浆中所有矿物都具有高负电性而被分散,石英(或燧石)硅酸盐和氧化铁的等电点分别为 pH = 2、5、7 左右。当矿浆 pH = 11 时,在没有 Ca<sup>2+</sup> 存在的条件下,石英表面具有非常负的 ζ 电位(-120mV),而氧化物的电位也接近 -60mV。石英

表面的高负电性,促使它高度分散,并阻止淀粉与石英相作用,从而提高了过程的选择性,如图 8-2-3 所示。

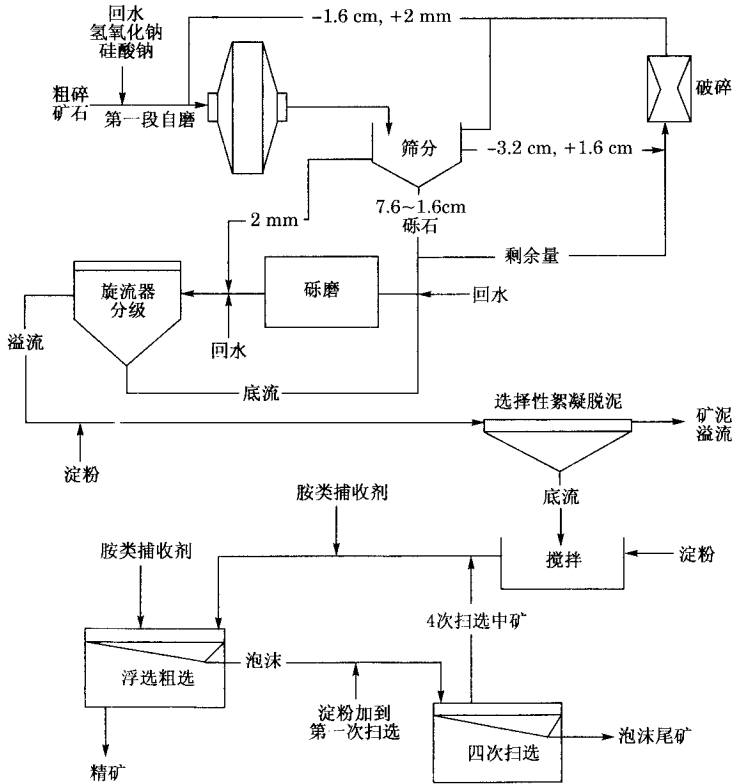


图 8-2-2 美国蒂尔登选矿厂流程图

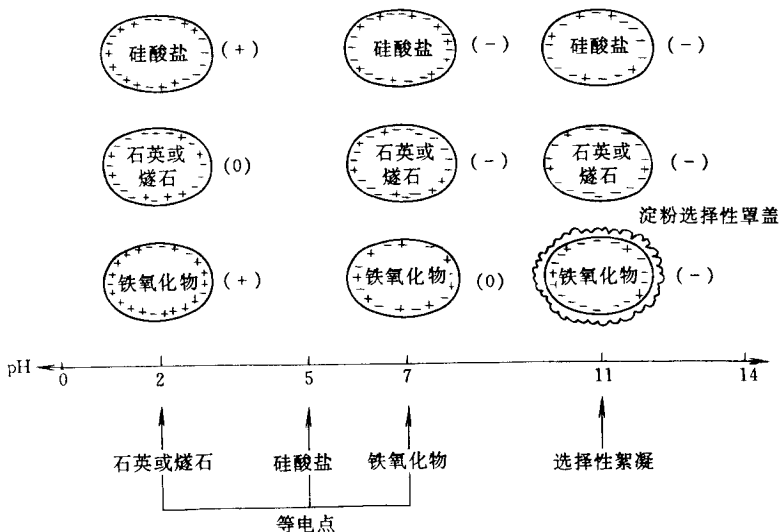


图 8-2-3 在典型铁燧岩悬浮液中矿物的电性质

为了强化分散作用,将分散剂加在磨矿机中,然后在浓密机中加入少量苛性木薯淀粉,即能有效地选择性絮凝氧化铁。淀粉选择性吸附于氧化铁矿物上,同时起选择性絮凝作用及抑制作用,为从絮凝物中进一步用反浮选脱除硅酸盐脉石矿物创造了有利条件。

由于淀粉在氧化铁矿物上的吸附是不可逆的,故絮凝物脱硅浮选可直接用阳离子胺类捕收剂浮选脉石矿物,若用阴离子捕收剂浮选,则需用钙离子活化石英。这两种方案可以得到相似的指标,由于前一方案工艺简单,蒂尔登选矿石采用阳离子反浮选石英来提高铁精矿质量。药剂用量为:氢氧化钠 1kg/t,三聚磷酸钠 0.136kg/t,硅酸钠 0.408kg/t,苛性木薯淀粉 0.136kg/t,精选加入苛性糊精 0.272kg/t,阳离子捕收剂 0.09kg/t。该矿还成功地用石灰及聚丙烯酰胺为絮凝剂处理尾矿水,使 95% 的回水得以利用,降低了药耗的成本,同时减少了对环境的污染。

近年美国蒂尔登选矿厂又在  $\text{pH} > 11$  的条件下,用水玻璃和(或)三聚磷酸钠作分散剂,木薯淀粉作絮凝剂,采用阴离子捕收剂(皂化塔尔油脂脂肪酸 Acintol FA-2),用氯化钙活化石英,在  $\text{pH} 11.5 \sim 12$  的条件下对含大量方解石硅酸盐和磷灰石的氧化铁燧岩矿进行阴离子反浮选(此时,因钙离子的干扰不宜用阳离子反浮选)。

与蒂尔登工艺不同,加拿大杰尔顿矿床铁矿石的选择性絮凝-脱泥工艺,采用两段磨矿四段选择性絮凝-脱泥,用玉米淀粉作絮凝剂,可直接获得含铁 65% 的精矿。该矿石原矿主要含有赤铁矿,其次为磁铁矿,赤铁矿的嵌布粒度为  $5 \sim 30\mu\text{m}$ ,磁铁矿较粗。为  $20 \sim 200\mu\text{m}$ 。脉石矿物主要为石英、硅酸盐和氯化物。半工业试验典型结果如表 8-2-5 所示。

表 8-2-5 杰尔顿铁矿半工业试验典型结果

产品名称	产率/%	Fe 含量/%	Fe 分布率/%	药剂条件/(kg/t)
精矿絮团	34.1	65.0	74.6	玉米淀粉 0.272 硅酸钠 0.557
尾矿泥	65.9	11.4	26.4	石灰 2.179 苏打 1.770
给矿	100.0	27.7	100.0	$\text{pH} 9.5$

目前,除淀粉作为铁矿石选择性絮凝剂外,较多研究的是各种聚丙烯酰胺类型的合成有机絮凝剂。Read 等在这方面作了较多的工作,他们用不同水解度的阴离子聚丙烯酰胺为絮凝剂,在不同条件下选择性絮凝赤铁矿或者硅酸盐,发现在有 NaF 存在的条件下,强阴离子型聚丙烯酰胺可有效地选择性絮凝赤铁矿,中等阴离子型聚丙烯酰胺对该体系的絮凝没有选择性,而弱阴离子聚丙烯酰胺在添加六偏磷酸钠的情况下,则优先絮凝硅

酸盐。

Sresty 等的研究表明,用聚苯乙烯磺酸盐从赤铁矿-石英混合物中絮凝赤铁矿也是可能的。研究表明,用磺化聚丙烯酰胺和天然淀粉分别絮凝氧化铁矿,在选择性能上,前者略差于后者,但絮凝能力强,药剂用量少,是后者的几十分之一。磺化聚丙烯酰胺用于东鞍山铁矿絮凝-脱泥-浮选试验,与不脱泥的全浮选相比,可提高精矿品位 0.27%,提高回收率 3.92%。在江西铁坑铁矿的强磁-絮凝-强磁流试验研究中,用磺化聚丙烯酰胺絮凝剂,可使磁选难以回收的微细粒铁矿物选择性絮凝,在原矿和精矿品位相近的情况下,铁精矿回收率提高 8.17%。

长沙矿冶研究院用腐殖酸作选择性絮凝剂,通过絮凝脱泥,可使祁东矿磁重工艺流程中铁精矿品位从 55% 以下提高到 62%~65%,回收率从 70% 左右提高到 72% 左右。该院将近来研究的 SP404 絮凝剂与分散剂 SPC-08 混用,研究关门山细粒铁矿选择性絮凝脱泥-反浮选工艺,结果表明,当原矿品位为 32.74% 时,可获得品位 65.33%,回收率 87.78% 的铁精矿。

## 2. 铜矿的选择性絮凝

在有色金属硫化矿中,曾研究过方铅矿、闪锌矿和黄铁矿等的选择性絮凝,但目前研究较多和较成熟的仍是铜矿的硫化物和氧化物。

用一般聚丙烯酰胺选择性絮凝铜矿物的效果不明显。用阴离子型、阳离子型和非离子型聚丙烯酰胺研究石英和硅孔雀石混合物的选择性絮凝发现,只有非离子型絮凝剂在有六偏磷酸钠为分散剂的条件下,可以选择性絮凝硅孔雀石,但当浓度高时,由于絮闭内石英的混杂,分离效果降低。

铜矿物选择性絮凝的有效药剂是各种含有巯基或其他能与重金属离子形成络合物或螯合物基团的水溶性聚合物,如由纤维素及其衍生物合成的黄原酸盐,可从石英中选择性絮凝硅孔雀石,同时还发现,溶解的  $\text{Cu}^{2+}$  可能活化石英,而使絮凝失去选择性,但是添加少量硫化钠和氯化钠,可使选择性得以改善。前者可消除  $\text{Cu}^{2+}$  对石英的活化作用,后者可以增加离子强度,降低硅孔雀石和聚合黄原酸盐之间负电荷的静电排斥势能。其他如用羟丙基纤维素可从石英中有效絮凝黄铜矿,用直链淀粉黄原酸盐选择性絮凝硅孔雀石等。

Attia 研制的聚丙烯酰胺-乙二醛-双-羟基缩苯胺(PAMG)是铜矿物的有效选择性絮凝剂,用于细粒浸染的复杂铜矿证明在技术上是可行的。为保证精矿质量,须经过多段絮凝和分散以排除混杂的脉石矿物,同时还要选择有效的分散剂,如六偏磷酸钠和 Dispex N40 混合剂。

### (二) 提高絮凝剂的选择性

选择性絮凝工艺类似于泡沫浮选,其总的原则在于提高过程的选择性。因此,从混

合的悬浮液中优先絮凝何种矿物,是选择性絮凝工艺设计中首先要考虑的问题。原则上,可以优先絮凝有用矿物,也可优先絮凝脉石,但两种方法的选择应以保证过程的最大选择性和技术经济上的合理性为依据。实际上,这两种方法在工业中均已有成功的应用。一般为了减少絮凝物的夹杂,常使含量多的矿物处于分散状态,而絮凝含量少的矿物。

絮凝时,应根据被絮凝和被分散矿物之间在表面性质上的差异,使絮凝剂与矿物之间的相互作用具有最大的选择性,主要有如下方法:

### 1. 矿浆的预先调整

调整悬浮介质的 pH 值、离子组成,调节矿粒界面性质(如表面电性等),以利于絮凝选择性吸附。

矿浆的预先调整对选择性絮凝工艺是不可缺少的,尤其对采用普通的不具特殊选择性的絮凝剂来说,显得尤为重要。为此,往往采用调整矿浆 pH 值的办法,赋予矿粒以某种电荷,以利于絮凝剂与矿粒相互作用。选择性絮凝前预先添加 pH 调整剂和分散剂,即属此目的。

此外,絮凝剂的絮凝活性,如基团的解离度、分子链的伸展状态及分子链上的电荷和活性基团的数量等,在很大程度上也取决于水介质的 pH 值和离子组成。由于选择性絮凝对矿物表面污染和介质的离子组成十分敏感,往往使实验室研究成果很难向工业化过渡。研究表明,矿浆中含有高浓度的多价离子时,会使絮凝剂卷绕或产生盐析,还会使细粒凝聚,使脉石矿物无规律活化等,这些都会影响絮凝剂的选择性吸附。例如用聚丙烯酸选择性絮凝与石英混合的赤铁矿时,如果溶液中含有铁离子,由于石英被铁离子活化而吸附聚丙烯酸,可使絮凝过程失去选择性。不过这种活化可以通过添加乙二胺四醋酸钠、六偏磷酸钠或氯化钾而消除。此时即使有铁离子存在,也能从石英混合物中选择性絮凝赤铁矿。

### 2. 在聚合物表面活性剂中引入具有特殊选择性的官能团

向聚合物表面活性剂分子中引入与矿物表面相应金属离子具有特殊吸附活性的官能团,从而提高药剂与矿物表面作用的选择性。

曾研制出许多含有巯基或其他与重金属离子形成络合物或螯合物基团的聚合物表面活性剂,如用纤维素或纤维素衍生物合成的纤维素黄原酸盐对铅、铜、锌的硫化矿和铜的氧化矿具有很好的选择性,而对方解石、石英、长石和高岭土等,则很少或没有絮凝作用。用这种絮凝剂可有效地从石英中选择性絮凝硅孔雀石,从方解石中选择性絮凝方铅矿。

已知乙二醛-双-羟基缩苯胺基团是铜离子的选择性络合剂,便可将该基团引入长

链的水溶性聚合物中。如引入聚丙烯酰胺中,就得到对铜矿物能有效选择性絮凝剂聚丙烯酰胺-乙二醛-双-羟基缩苯胺。

在聚丙烯酰胺中引入羟肟酸基得到的改性聚丙烯酰胺(含 69% 链式酰胺聚合物, 23% 羧基和 8% 羟肟酸基团)提高了对锡石作用的选择性。如在 pH 3.5~7 的条件下,从含锡石石英的混合物中选择性絮凝锡石,效果很好。

Rinelli 依据单宁和氨基吡啉能从酸溶液中选择性沉淀钛的原理,就利用这两种药剂研究从金红石-石英及金红石-赤铁矿混合物中分离金红石,结果表明,单宁能与钛形成稳定的络合物,而氨基吡啉对已絮凝的金红石絮团又起稳定作用,用这两种药剂混合可从上述混合物中有效地絮凝金红石。

### 3. 絮凝剂与其他药剂复合使用

为提高絮凝剂的选择性,可将几种絮凝剂复配使用或将絮凝剂与捕收剂、抑制剂和活化剂等药剂混用。某些组合絮凝剂也比单独使用一种时的效果好。

#### (1) 絮凝剂与捕收剂复配

聚合物絮凝剂与小分子捕收剂的复配是提高絮凝选择性有效途径之一。原因是聚合物絮凝剂通过其烃链与吸附在矿物表面的捕收剂非极性基发生疏水缔合,起架桥作用,产生疏水絮凝。由于可先选择某一种矿物的特效捕收剂使矿物表面预先疏水,所以这类疏水絮凝是有选择性的。水解聚丙烯酰胺与油酸钠使用,可强化对赤铁矿的选择性絮凝作用,效果优于单独使用油酸钠或水解聚丙烯酰胺。

孔雀石与硅孔雀石不能用聚氧乙烯(PEO)絮凝,但先用戊基黄原酸钾使这两种矿物疏水后,PEO 可有效絮凝这两种矿物,如图 8-2-4 所示。

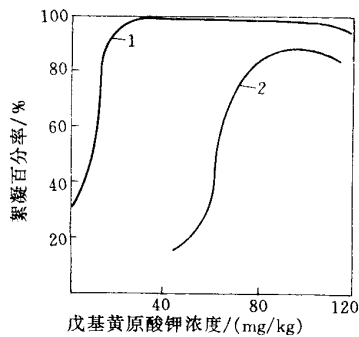


图 8-2-4 用 PEO (3mg/kg) 絮凝铜矿物,戊基黄原酸钾用量的影响

1—硅孔雀石; 2—孔雀石

中南工业大学在进行黑钨矿和石英的絮凝行为的研究时,考察了苄基胍酸或苯乙烯膦酸捕收剂与絮凝剂  $CF_1$  (PAMS:HPAM = 1:1)、 $CF_2$  (PAMS:PAM = 1:1) 复配物和

PAMS 对单矿物的絮凝能力,其中 PAMS 和 HPAM 分别为聚丙烯酰胺的磺化物和部分水解物。通过试验得出,絮凝能力次序为  $CF_1 > CF_2 > PAMS$ ,同时也说明  $HPAM > PAM > PAMS$ ,即水解度越大,絮凝能力越强。三种絮凝剂的有效用量在  $2 \sim 80\text{mg/L}$ ,用量过大时,由于高分子的蜷伏使絮凝能力减弱。由于纯净的石英表面活性点少,所以絮凝剂对石英无絮凝作用,高用量时反而有分散现象。PAM 和 PAMS 除含酰胺基以外,分别含有羧基和磺酸基等活性基团,对黑钨矿有一定的选择性。故  $CF_1$  选择性较好,最佳用量仅为  $5\text{mg/kg}$ 。用纤维素或羧甲基玉米淀粉作絮凝剂、分散剂,使微细粒磷灰石絮凝,方解石分散,然后用肌氨酸钠及壬基酚聚氧乙烯醚混合作捕收剂,选别 Jacupiranga 磷酸盐矿石,原矿含  $5.8\% P_2O_5$ 、小于  $6\mu\text{m}$  矿粒含量  $4.2\%$ ,经过一次粗选、二次精选,可得到含  $35\% P_2O_5$ 、回收率  $65\%$  的精矿。

此外,聚合物絮凝剂与油类捕收剂共用也是回收细粒的途径之一。据报道用纤维素黄原酸盐稳定的油(异辛烷)乳浊液,在  $\text{pH}11$ 、矿浆浓度为  $5.1\%$  的条件下,可从细粒石英脉石中有效地分选小于  $2\mu\text{m}$  黄铜矿,使它与聚合物稳定的油珠形成聚团,从而与石英分离。此时,聚合物黄原酸盐起到了捕收、絮凝和乳化的多重作用,而油珠除捕收作用外,还是被回收矿粒的载体。然而在其他  $\text{pH}$  值条件下,由于铜离子对石英表面的活化,而使该过程失去选择性。

### (2) 与活化剂或抑制剂复配

用阴离子聚合物作絮凝剂时,多价金属阳离子往往可以起到活化作用,其选择原则与浮选类似,应视具体情况而定。絮凝剂与抑制剂联合使用,可以阻止聚合物在非目的矿物表面上的吸附。常用的分散剂,如水玻璃、六偏磷酸钠等,在分散脉石矿物的同时,对它们也有抑制作用。

总之,使用抑制剂和活化剂,可增大被分离矿物间表面性质的差异,从而提高絮凝剂选择性吸附的可能性。

### 4. 絮凝剂的合理添加

在了解絮凝剂性能的基础上,合理添加絮凝剂也是提高絮凝效果及其选择性的重要因素。如絮凝剂的絮凝效果与絮凝剂的浓度有关。一般在较低用量下即能保证有效的絮凝,过量的絮凝剂反而导致微粒分散。对选择性絮凝而言,絮凝剂用量比固液分离中的絮凝要少许多,适宜用量应视具体情况通过试验确定。一般当分子量相同时,分子量越大沉降速度也越大。若以达到同样沉降速度作比较,则聚合物分子量越大其用量也就可相应减少。当聚合物用量超过最佳浓度时,絮凝沉降速度反而降低,出现颗粒的再分散现象。絮凝剂的添加方式和顺序对絮凝效果也有一定影响。絮凝剂常配成较稀的溶液添加。一般先添加  $\text{pH}$  调整剂、分散剂或其他辅助药剂,然后添加絮凝剂。辅助药剂可

提前加入磨矿系统。絮凝应考虑分批添加,或逐步稀释添加。

此外,添加絮凝剂时必须控制搅拌强度,因为絮凝剂分子链长,不能经受强烈的剪切作用,易造成断裂,引起絮凝剂的降解作用,使悬浮液重新分散。适度的搅拌,以不出现湍流为准。

### (三) 絮凝机理

聚合物表面活性剂絮凝是极其复杂的物理化学过程,对其作用机理目前尚多局限于定性的解释。一般认为是一种如图 8-2-5 所示的架桥机理。

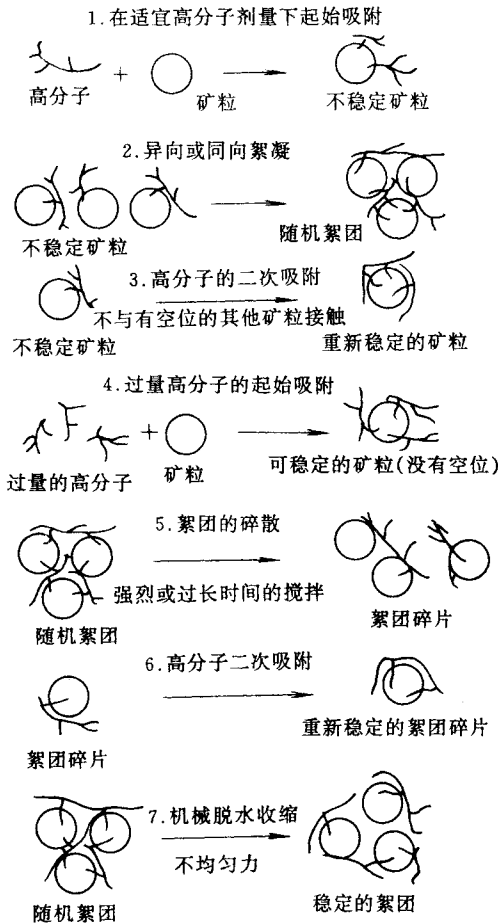


图 8-2-5 絮凝剂架桥模式

聚合物表面活性剂均是高分子量的长链大分子,具有多个重复的亲水基、疏水基结构单元。当一个聚合物表面活性剂分子与一个颗粒相互碰撞时,分子中的某些官能团就会吸附在颗粒表面上,其他部分伸向溶液中。如果第二个具有一些吸附空位的颗粒接触到聚合物分子的外伸部分,就会发生同样的附着。这样两个颗粒借助于聚合物分子形成

聚集体,此时聚合物分子如同起到桥连作用,如图 8-2-5 中 2。如果未碰到第二个颗粒,该聚合物分子的外伸部分可能吸附到原先被吸附颗粒的其他位置上,此时聚合物分子不再起到桥连作用,如图 8-2-5 中 3。当絮凝剂添加过量时,颗粒表面被聚合物分子所饱和,颗粒表面已无吸附空位而使聚合物失去架桥作用。同时由于聚合物分子吸附膜的空间位阻效应使颗粒间互相排斥,颗粒又重新处于稳定分散,如图 8-2-5 中 4。在某些情况下,强烈或长时间搅拌使絮团断裂,聚合物分子的外伸部分反过来又吸附到原吸附颗粒表面的其他空位上,从而使颗粒又重新分散,如图 8-2-5 中 5 和 6。

桥连作用的实质是絮凝剂分子同时在两个以上的颗粒表面吸附,借助自身的长链特征把颗粒连结在一起。其必要的条件是:①聚合物有足够的吸附基团,分子链依靠本身电荷进行伸展;②矿物粒子表面有足够的可供进一步吸附的空位;③聚合物浓度要适当,过大会保持粒子悬浮稳定性。桥连作用的一个重要特点是在适当条件下,吸附聚合物分子可以跨越两颗粒间的双电层而实现桥连。但不同类型的表面活性剂由于组成和结构的不同,其絮凝机理存在一定的差别。

非离子型聚合物表面活性剂分子链上的 $-\text{CONH}_2$ 基彼此间易靠氢键相吸引,因而其分子在水中易呈弯曲扭转状态存在。由于它的分子链上没有解离的离子基团,故它和颗粒无特殊静电作用,而是靠搅拌与颗粒相互接近,靠酰胺基与颗粒形成氢键而结合。非离子型聚合物分子在颗粒表面多呈环状吸附,当和颗粒接近时,迅速桥连而形成絮团。由于链尾状桥连作用较少,故颗粒彼此靠得更近些,易形成小而紧密的絮团。颗粒表面的电性对絮凝效果有一定影响,如在高 pH 值时,由于颗粒表面负电荷增加,颗粒间的排斥作用增大,彼此难以接近,而不利它们之间的架桥絮凝。

阴离子聚合物表面活性剂的形态有所不同,由于在非极性聚合物分子链中引入了荷负电的阴离子基 $-\text{COO}^-$ 、靠阴离子基团间的静电排斥作用使分子链伸展,并以伸展状态固着在颗粒表面。这种链尾状固着比起链环和链序状,更易使颗粒接触,实现架桥絮凝。但研究表明,介质 pH 值对阴离子高聚物絮凝有重要影响。此外,水解聚丙烯酰胺因含有羧基,可通过化学吸附与颗粒相互作用,故其絮凝效果还与水解度有关。

阳离子聚合物主要以其在水中解离的阳离子基团与颗粒表面的负电荷靠静电吸附作用使颗粒与聚合物,以及颗粒之间相互结合而絮凝。首先一部分高聚物吸附于颗粒表面,使颗粒电位降低,使粒间作用距离缩短,然后与其他未反应的高聚物通过桥连而实现絮凝。因为阳离子聚合物对颗粒的吸附具有降低表面电荷、压缩双电层的作用,因此,阳离子聚合物引起桥连作用所需的分子长度,比非离子型聚合物可小一些,即分子量可小些。相反,阴离子型聚合物对荷负电的颗粒,由于静电相斥作用,分子量必须大才行。

对分子链长相对于颗粒较短的阳离子高聚物, Gregory 提出在颗粒表面呈镶嵌式、链

序状的固着模型。这种固着的结果,造成颗粒表面电荷的不均匀分布,与邻近相反电荷颗粒互相吸引而絮凝。这种作用类似于压缩双电层而使胶体颗粒凝聚,称为静电合并模型。

## 二、疏水聚团分选药剂

对于颗粒粒度小于  $10\mu\text{m}$  的微细粒物料,采用常规的浮选方法进行分离的效果不佳,往往采用选择性疏水聚团法分选才能取得良好效果。

凡是矿物颗粒表面经选择性疏水化形成疏水聚团,然后用适当物理方法分离的工艺,均称疏水聚团分选法。例如乳化浮选、球团聚分选、两液分离、剪切絮凝-浮选、载体浮选等均属疏水聚团分选范畴。其中剪切絮凝-浮选和载体浮选都不能从根本上有效分选微细粒矿物,故不作介绍。

### (一)疏水聚团分选特点

疏水聚团分选的各种分选工艺尽管特点各异,但均有如下共同特征:

- ①借助添加必要的表面活性剂及调整剂,以使矿物颗粒表面选择性疏水化;
- ②通过搅拌使某种矿粒形成具有一定强度的疏水聚团,而其他矿物微粒仍保持分散,需中等或强力搅拌以使矿浆处于强湍流状态,搅拌时间通常大于  $10\text{min}$ ;
- ③用适当的物理手段分离疏水聚团和分散矿粒,分离方式可以是浮选、磁选、脱泥、筛分、相分离等;
- ④搅拌时往往添加中性油以强化疏水聚团。

所有工艺方法均具有相似的基本工序:添加药剂、强烈搅拌、形成疏水聚团、聚团分离。它们之间的区别仅在于:非极性油的添加量不同(从零到矿浆体积的  $10\%$  以上)及分离工序中使用的物理手段不同。

不用非极性油而仅用表面活性剂是剪切絮凝的情况,油水比在  $0.1\%$  左右时是油药混合浮选,此时非极性油与表面活性剂的比例在  $1:1$  左右,油水比进一步增大为  $1.0\%$  左右时,对应于乳化浮选的情况,球团聚分选的油水比约为  $5\%$ ,对于两液分离,则油水比可高达  $10\% \sim 20\%$ 。已经证明非极性油对疏水颗粒形成聚团有强化作用,且非极性油应以乳化形式使用方能获得良好分选结果。

疏水聚团过程不遵循 DLVO 理论。颗粒聚团的形成主要依赖于疏水微粒直接接触时产生的“疏水缔合能”。卢寿慈教授于 1983 年研究了石英-十二胺、菱锰矿-油酸钠、赤铁矿-油酸钠体系的疏水性变化与絮凝的关系,并运用近代水结构理论及胶束形成原理,首次提出疏水作用能的定量化理论。他指出,矿物微粒间疏水作用能有两个组成部分,即基于界面水结构变化的疏水作用能和基于烃链穿插缔合作用的疏水缔合能。

### (二)表面活性剂在疏水聚团分选中的作用

表面活性剂在疏水聚团分选工艺中主要起捕收剂和乳化剂的作用。

#### 1. 用做捕收剂

疏水聚团分选原理是利用具有疏水表面的颗粒之间在水中的作用。如前所述,当疏水性颗粒进入水中时,必然引起体系自由能的增大。疏水矿粒将要受到周围水分子的强烈排斥作用,迫使它们相互靠拢,形成聚团,以减少固-液界面积的方式降低体系的自由能,这就是疏水作用的实质所在。因此,在疏水聚团分选之前,必须使矿物表面选择性疏水化。

对于表面亲水的矿物微粒,就要借助表面活性剂的作用。所选用表面活性剂要能优先吸附在需疏水聚团分选的矿物微粒,使微粒表面疏水化。表面活性剂的选用与浮选用捕收剂相似。

为了强化疏水聚团,还要加入非极性油和调整剂。非极性油的作用有三:一是增强颗粒的疏水性;二是形成油桥,增强颗粒聚团的强度;三是作为疏水颗粒的运载工具。随着油量的增加,它的上述功能逐步依次显现出来。许多实验表明,非极性油在两疏水颗粒之间的粘附可形成油环,油环的产生要进一步提高疏水聚团的强度,使聚团尺寸明显增大。调整剂主要有硅酸钠、淀粉、糊精等常用浮选调整剂。

#### 2. 用做乳化剂

单一捕收剂形成的疏水聚团,尺寸小,不均匀,同时聚团结构松散,稳定性差,实践中常用添加非极性油的方法来强化捕收剂形成的疏水聚团。根据非极性油添加量的不同,可将添加非极性油的疏水聚团浮选区分为油药混合浮选(油水比大致为0.03~0.15)和乳化浮选(油药比大致为0.6~2.0)。两种方法都是通过添加适量的乳化剂把非极性油乳化分散,以分散的油珠为桥连介质,实现矿粒之间的聚团,而后用气泡浮选,才最为有效。所不同的是乳化浮选更适合于微细粒物料。由于微细粒物料比表面很大,因而乳化浮选的非极性油用量也相应增大,而且必须与捕收剂或/和乳化剂制成乳浊液使用。该法除用于天然疏水性矿物,如石墨、自然硫、辉钼矿和煤以外,在磷矿和锰矿方面已有工业应用。

常用乳化剂有非离子和阴离子型表面活性剂。非离子型表面活性剂常用聚氧乙烯醚型,以烷基酚聚氧乙烯醚最有效。

### (三)乳化浮选

乳化浮选(Emulsion flotation)又称团聚浮选(Agglomeration flotation),油药比为0.6~2.0。将非极性油乳化分散,以分散的油珠为桥连介质,实现矿粒之间的团聚,然后再用气泡浮选分离。乳化浮选很适合于微细粒和微粒物料,适宜的矿石种类较多,易于实

现工业化,生产过程易于控制,分选指标稳定。目前,该工艺除用于天然疏水矿物,如石墨、自然硫、辉钼矿和煤以外,在磷矿和锰矿方面已有工业应用。唯一不足的是能耗高和药剂用量大,因而生产成本高。

由于微细粒物料比表面很大,因而乳化浮选的非极性油用量也相应增多,而且必须与捕收剂或/和乳化剂制成乳浊液使用。乳浊液中主要药剂用量视矿石类型不同而不同。乳化剂的添加量约占油用量的3%,可用聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂和石油磺酸盐类阴离子型乳化剂。乳化剂对非极性油的乳化效果对分选效果至关重要。

#### (四)油团聚分选

选择性油团聚分选(Oil agglomeration)又称球团聚分选(Spherical agglomeration),是处理细粒物料的有效方法之一。该法的原理是细磨矿石,使矿物解离,用调整剂和捕收剂处理矿浆,使某些矿物选择性疏水,然后添加非极性油,使其润湿疏水性矿粒,在机械挤压和捏和作用下,覆盖油的颗粒互相粘附并形成球团,最后可用物理方法将球团与仍处于分散状态的亲水性颗粒分开。球团与分散矿物的分离方法有筛分和水洗法,前者适用于粒度较粗的球团,后者适用于较小的球团。由于球团聚法能获得粒度较大、强度较高的球团,通过用简单的筛分即能达到分选目的。

油团聚分选工艺的优点是在分离细粒矿物的同时,也进行了脱水。因此可简化固液分离工艺。其缺点是药剂用量较大,因而导致生产成本的增高,当非极性油的捕收剂不能循环再用时,该工艺的应用前景便受到一定限制。因此,该工艺目前只能用于选别处理选矿产品的价值较高,或用其他方法选别效果不佳的难选矿石。为降低成本,需考虑设置药剂回收系统。

所用捕收剂需能使目的矿物表面高度疏水化以保证桥连液体能自发地润湿,一般用量是常规浮选的10~100倍。对钛铁矿石分选研究表明,当桥连液体混合物中含约20%捕收剂时,球团中杂质MgO含量最低,此时,球团中水分也最低。过量的捕收剂所引起的乳化作用,会使球团中水分和亲水性矿物夹杂增多。所用油多为石油产品,与水不混溶。为提高分选选择性而加入的调整剂与常规浮选调整剂的作用不尽相同。

韦大为曾对微细粒黑钨矿(15 $\mu\text{m}$ )的人工混合矿进行了球团聚分选,在pH=7.3,原矿含6.83%WO<sub>3</sub>的条件下,可获得品位为70.65%WO<sub>3</sub>,回收率为91.62%的黑钨精矿。

影响油团聚分选工艺的主要因素有:调整剂、矿浆浓度和温度、捕收剂用量、搅拌时间和搅拌速度(1800r/min)、油在疏水性矿粒孔隙中充填率(60%~80%)等。油团聚分选工艺已用于多种矿石的分选,如煤、铁矿、钛铁矿、锡石、重晶石及金矿等。其中煤的油团聚分选已有成功的工业实践,目前英国、美国及加拿大等都有不同规模的相应装置。

#### (五)两液分离

两液分离法就是向经过调整剂调整后的矿浆中加入捕收剂,使目的矿物表面疏水

化,再注入非极性油,在剪切力场中,使疏水颗粒粘附于油珠上并形成稳定的乳浊液,然后送至分离装置使覆盖疏水颗粒的油珠上升至矿浆上部,形成有疏水矿物富集的油层,然后采用相分离方法,使疏水性矿物与亲水性矿物分离。该法的分选效果与矿浆 pH 值、矿浆浓度、捕收剂类型和用量、油的类型及油水比和油药比、搅拌方式与强度有关。两液分离法已应用于锡石、高岭土、赤铁矿、萤石及重晶石的分选研究,有的已用于工业实践,所处理物料的粒度大多数都小于  $10\mu\text{m}$ 。

### 三、新药剂研究与应用

#### (一)利用同分异构原理寻找新药剂

用同分异构原理寻找新药剂的观点是朱建光提出的。其论点是有相同官能团的同分异构体,化学性质十分相似,有相似官能团的同分异构体,化学性质也相似,浮选药剂的选矿特性,是它化学性质和物理性质的综合反映。因此有相同官能团的同系列同分异构体捕收性能十分相似,有相似官能团的同分异构体,捕收性能也相似。寻找新捕收剂时,可设计合成良好捕收剂的易于合成的同分异构体,后者会是比较理想的新捕收剂,且易合成、价格会比较便宜。这种观点在捕收剂、起泡剂、调整剂等各领域均适用。用异丁基黄药代替正丁基黄药用于工业生产,是同分异构原理论点的应用实例。如东川矿务局所属各选厂均用异丁基黄药取代正丁基黄药,并取得优于正丁基黄药的浮选指标,而降低了选矿作业成本,经济效益显著。从 1980 起至今仍在使用的黑钨矿和锡石捕收剂苯基胍酸也是应用该论点指导合成的典型例子。

苯甲羟肟酸与水杨醛肟是同分异构体,根据同分异构原理它们应有相似的捕收性能,因此合成了苯甲羟肟酸并用来浮选柿竹园有色金属矿黑钨细泥,工业试验结果表明对含  $\text{WO}_3$  1.94% 给矿,采用苯甲羟肟为主的混合捕收剂 BH,组合抑制剂 AD 可获得含  $\text{WO}_3$  52.77%、作业回收率 62.38% 的黑钨精矿。

#### (二)聚合物 - 表面活性剂复聚物

近年来,大分子聚合物 - 小分子表面活性剂复聚物及其浮选性能的研究越来越受到浮选工作者的重视,已成为新型高效絮凝剂、捕收剂开发的途径。主要包括两类:

①将小分子浮选剂中的化学活性官能团经化学方法引入大分子链中,形成既具有小分子的化学活性,又具有大分子特性的复聚物,可单独用做选择性絮凝剂和絮凝浮选的絮凝剂 - 捕收剂。如黄药是黄铜矿的有效捕收剂,由它与羟丙基纤维素制得的复聚物可选择性絮凝黄铜矿,对石英不产生絮凝作用。再如为了降低煤中含硫量,需将细粒煤与黄铁矿分离,用 PAM 作絮凝剂时,若以聚丙烯酸 PAA 作分散剂,煤和黄铁矿都将分散,没有选择性,而改用聚丙烯酸黄原酸盐 PAAX 作分散剂,则黄铁矿保持分散状态,煤粒形

成絮团。

②顺序将聚合物和表面活性剂加入溶液,两者在溶液中或在矿物表面,发生相互作用,使矿物的絮凝或浮选行为得到改善。如将聚乙烯醋酸酯(PVAC)直接加入十二胺盐酸盐(DDA)或十二烷基磺酸钠(DDSDa)的水溶液中,对磁铁矿进行浮选,所得指标均优于单独使用DDA或DDSDa,而且浮选pH值范围增宽,受金属离子及矿物表面电位影响较小。

### (三)生物表面活性剂絮凝剂

生物表面活性剂与合成表面活性剂相比,因具有低毒性、自然生物降解性、生态安全性及高表面活性和生理活性等优点而越来越受到青睐。大多数生物表面活性剂具有脂质体的结构,同合成表面活性剂一样,生物表面活性剂为既含亲水基又含疏水基的双亲性。疏水基一般是脂肪酸或烃类,而亲水基则为糖、多元醇、多糖及肽等。在适当条件下,微生物菌体外可大量产生和积聚生物表面活性剂。结合有多糖、蛋白质及脂类核酸的表面活性剂,它们与颗粒表面相互作用,可导致絮凝的发生。Tenney、Busch认为这种生物表面活性剂通过桥连作用使悬浮物絮凝时,可在絮凝剂分子与颗粒之间以离子键结合而促使絮凝发生。Lyons和Hough指出絮凝是由于细胞表面上的磷酸二脂的搭桥作用,而有人认为起这种搭桥作用的是羧基,并且絮凝的效果和细胞表面上暴露的羧基的多少有直接关系。众多的研究表明, $Ca^{2+}$ 在絮凝中起到架桥作用,增强絮凝效果,但其用量有一临界值,超过此值,絮凝减弱。

目前,生物表面活性剂已可用来处理高岭土、赤铁矿、膨润土等多种矿物。Smith等人的研究表明,草分枝杆菌(*M. phlei*)是一种表面高度荷负电而又高度疏水的微生物,其表面有多种基团,可作为磷矿、赤铁矿、煤、方解石及高岭石等矿物的絮凝剂。用该菌处理佛罗里达州的磷酸盐矿泥,效果明显。当加入该菌后 $A_{min}$ 即可产生明显絮凝沉降效果,而不加该菌 $A_{5min}$ 也达不到这种沉降效果。用该菌处理铁矿时 $A_{min}$ 内赤铁矿可明显沉降,而不加时 $A_{30min}$ 也达不到同样的效果。可见这种生物表面活性剂可作为良好的选择性絮凝剂,同时絮凝后的沉淀物过滤性能明显提高。采用聚丙烯酰胺絮凝物料,当浓度达到 $400mg/kg$ 时沉降后的物料很粘,难以进一步脱水,而草分枝杆菌由于具有疏水性,絮凝后的物料脱水较容易。

## 第四节 矿物表面改性剂

矿物的表面处理往往都有其特定的应用背景和应用领域。作填料和颜料用的矿物,

如碳酸钙、高岭土、云母、石英、滑石、硅灰石等,常混入塑料、橡胶、树脂、油漆、涂料等聚合物中。但因前者是极性或强极性的亲水矿物,后者具有非极性的疏水表面,彼此相容性差,混为一体时,难于均匀分散而导致材料性能下降或充填量大受限制。因此,需将矿物表面改性,提高矿物表面疏水性,改善它在有机基体中的分散性、稳定性和被覆盖性,从而提高材料或制品的性能或降低生产成本。

矿物表面改性为非金属矿物深加工提供了广阔的开发利用前景,它的研究与应用极大地推动了化工、材料、矿业等学科领域的技术进步,创造了巨大的经济和社会效益。目前已开发出不同类型的改性药剂和改性设备,对改性过程的机理也有了新的认识。今后将进一步开发新型、高效、价格低的表面改性剂;采用现代分析测试手段,深入研究改性剂与矿物表面和有机基体之间的作用机理,以指导改性效果的提高和开发新型复合材料。

### 一、分类与机理

矿物表面改性,主要是通过化学改性剂在矿粒表面吸附、包覆等方式来实现的。因此,化学改性剂对矿粒表面改性处理起着决定性的作用。可作矿物表面改性剂的物质有很多,本节主要介绍以表面活性剂为主的表面改性剂。表面活性剂因具有双亲结构,其亲水基可与无机填料的表面发生物理、化学吸附,定向吸附于界面,形成疏水基朝外的单分子膜,使矿物表面得以改性,由亲水性变为疏水性。这种物质主要分两大类:一类是普通表面活性剂,主要包括各类阴、阳及非离子表面活性剂等。另一类是反应型表面活性剂,如含硅表面活性剂和钛酸酯类、锆铝酸盐等金属烷氧化物类偶联剂。其分子中的一部分基团可与粉体表面的各种官能团反应,形成强有力的化学键合,另一部分可与有机高聚物发生某些化学反应或物理缠绕,从而将两种性质差异很大的材料牢固地结合起来,产生具有特殊功能的“分子桥”。因此,常称此类表面改性剂为偶联剂。不同矿物对偶联剂要求也不同,其性能主要取决于偶联剂的亲水基种类。

#### (一)阴离子表面活性剂

脂肪酸盐类表面活性剂是应用最早、最广泛的一种阴离子表面改性剂。日本商品名为“白艳华”的碳酸钙系列产品,就是采用脂肪酸进行表面改性、取得成功的例证。

无机填料或颜料常用的脂肪酸盐类表面改性剂有:油酸及其钠盐、硬脂酸及其钠盐、铵、钙、锌盐等。被改性矿物除轻质和重质碳酸钙外,还有硅灰石、凹凸棒石以及无机氧化物等。用量为填料或颜料质量的0.5%~3%。使用时可直接与无机填料、颜料混合分散均匀,也可将硬脂酸稀释后喷洒在无机填料或颜料表面,搅拌均匀后再烘干,除去水分。

羧酸盐系列中还有一族前景较好的新型改性剂——短碳链不饱和羧酸。它们含有不饱和双键,对含碱金属、碱土金属离子的矿物有较好的改性效果,而且价格较便宜,来源广泛,处理效果好,是一种新型表面改性剂。常见有丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸、醋酸乙烯、醋酸丙烯、山梨酸、马来酸等改性剂。含有上述金属的矿物如膨润土、云母、陶土、蓝石棉、长石等,矿物表面上的活泼金属离子和改性剂亲固基以离子键形式稳定存在,而且酸性越强,越容易形成离子键,构成单分子层,把矿物表面包裹。另一方面,由于这些改性剂都含不饱和双键,和基体混合时,在残余引发剂、热及机械力作用下,双键打开,和基体树脂发生接枝、交联等化学反应,更进一步提高改性剂桥连作用,从而达到改性的目的。

此外,聚氧乙烯醚磷酸酯也可用于无机粉体的表面处理,如用烷基酚聚氧乙烯醚单磷酸酯对滑石粉表面包覆,可改进其与聚丙烯等高聚物的界面亲和性,改善其在有机高聚物基料中的分散状态,并提高高聚物基料对填料的吸附能力。

## (二)阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂主要是用来对膨润土、海泡石或蒙脱石型粘土进行覆盖处理以制备有机土。利用阳离子交换的原理可使粘土矿物达到有机化的目的。双十八烷基二甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、双烷基甲基苯基二氢化牛脂氯化铵、甲基苯基椰子油酸氯化铵、溴代十六烷基吡啶等都是国内外常用的制备有机土的改性剂。这些改性剂可单独使用,也可混合使用,近年来的研究表明,混合使用改性剂较单独用的效果要好。

有机土的制备比较简单,将干法粉碎矿粉(Na基)在去离子水中充分悬浮后,按适当比例加入改性剂,充分混合后在室温条件下过夜,或加热到40℃左右,反应1h后,过滤、干燥即可。

## (三)非离子表面活性剂

非离子型表面活性剂对填料的作用机理与各类偶联剂相似。它们能分别与填料和高聚物基料发生相互作用,从而提高体系的相容性和均匀性,赋予体系韧性和流动性,使体系粘度下降,改善加工性能。如用高级脂肪醇聚氧乙醚类对硅灰石粉进行的表面改性,结果表明,大大提高了硅灰石在PVC电缆料中的填充性能。

## (四)含硅表面活性剂

这是最早开发、应用最广的一类偶联剂。在日本,硅烷系表面改性剂占偶联剂用量的80%。这类表面改性剂既具有与聚合物分子有亲和力或反应能力的活性疏水性官能团,如氨基、巯基、乙烯基、环氧基、酰胺基、氨基丙基等;又具有能与无机物结合的亲水基,如烷氧基、卤基、酰氧基等易于水解的基团。它们能与无机矿物表面进行某种反应而结合在粒子表面上。

由于硅烷对填料的选择性大,且价格较高,因而应用受到一定限制。它们对具有活性羟基的硅石、玻璃、粘土、二氧化硅等有良好的偶联效果,对滑石、氧化铝、云母、氢氧化铝的效果一般,而对不含游离酸的碳酸钙、二氧化钛、石墨、氮化硼等则无效或效果极差。

### 1. 作用机理

硅烷改性剂对无机物的作用机理主要有化学反应、物理吸附、氢键形成和可逆平衡等理论,各有各的特点,至今尚未形成定论。比较接近实际、较好地解释了硅烷改性剂与无机物之间作用的是 Arkles 理论。

根据这个理论,硅烷首先接触空气中的水分,发生水解反应,继而颗粒表面的羟基与硅烷的水解物缩合、脱水,同时硅烷之间缩聚成低聚合物,低聚合物和无机表面的羟基形成氢键,通过加热干燥,发生脱水反应,使颗粒表面极性较高的羟基转变成极性较低的醚键(共价键),于是颗粒表面为烷基(-R)所覆盖,形成界面区域。

界面区域通常仅以有机硅烷的每个 Si 在基质表面形成一个醚键,其余的两个硅羟基或是与其他偶联剂的硅原子联结或是以自由形式存在,如图 8-2-6 所示。

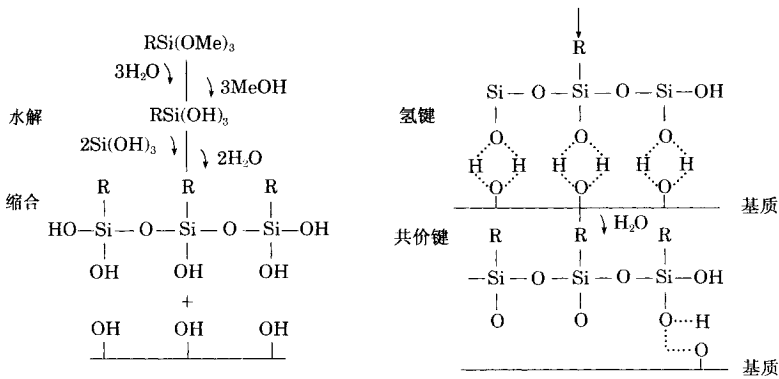


图 8-2-6 有机硅烷改性剂对无机矿物表面处理过程的化学反应

可见,硅烷和无机矿物的结合,是从硅烷的低聚物同矿物表面的羟基作用开始,所以对表面含羟基的颗粒,硅烷的作用效果显著,否则就难以发挥作用,这已为实验所证明。现代表面分析技术(如红外光谱分析)证明,在颗粒表面(如玻璃纤维)的硅烷改性剂具有多层结构特征,它包含有化学键合的硅烷聚合物和硅烷的低聚体的化学吸附和物理吸附。

表面能理论认为,矿物填料属高能表面,为提高它和高聚物基体的相容性,必须借助偶联剂的疏水基(R)降低基质的表面能。理论和实践证明:-R基中含有极性基(如-NH<sub>2</sub>、-OH和环氧基)时,改性后的基质有较高的表面能;若-R基含不饱和双键,则可使基质有中等的表面能,若-R为饱和碳氢键,则可使表面能最低。由于色散力具有加

和性,长链烃基较短链烃基有较高的表面能。当偶联剂和树脂基体相匹配时,树脂液就能润湿基质,这就是制备性能良好复合材料最基本的热力学条件。因此,选择不同偶联剂处理矿粒,改变其表面能和树脂的润湿、吸附、粘结性能是复合工艺中的重要问题。

## 2. 结构和性能

当含硅表面活性剂的疏水基 R 为乙烯基和甲基丙烯酰基时,它们对不饱和聚酯和丙烯酸树脂特别有效;当 R 为环氧基团时,对环氧树脂效果特好,同时也适用于不饱和树脂;当 R 含氨基时,能和环氧树脂、聚氨酯发生反应,对酚醛树脂和三聚氰胺树脂的固化也有催化作用,故适用于环氧、酚醛、三聚氰胺、聚氨酯等树脂;当 R 含有巯基时,对硫磺硫化橡胶的偶联效果最佳,因此是橡胶工业中应用最广的品种。

硅烷改性剂的亲水基也称水解性基团,在进行处理时,该亲水基团 X 遇水可分解形成活性基团硅醇( $\text{Si}-\text{OH}$ ) ,然后通过硅醇再与无机矿物填料表面上的羟基反应,形成氢键并缩合成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{M}$  共价键(M 表示无机填料表面)。同时,在填料表面硅烷各分子的硅醇又相互缔合齐聚形成网状结构的覆盖膜,使无机填料或颜料有机化。

当 X 为 $-\text{OCH}_3$  和 $-\text{OC}_2\text{H}_5$  时水解速度缓慢,且水解产物醇为中性物质,因此可用水为介质进行表面改性,乙氧基的体积比甲氧基的大,乙氧基硅烷在水中的溶解度较小,目前趋向采用含乙氧基类硅烷偶联剂。此外,还以 $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$  作 X 基团,不仅保留其水解性,而且还能提高水溶性、亲水性,应用时更为方便。

为满足新型材料不断发展的需要,近几十年来国内外开发了一批性能更优的新型硅烷偶联剂。其主要特点如下:

### (1) 环氧型

与同类型产品相比,新产品的间隔基链更长,因而具有应用缓和性,同时由于不含醚氧结合键,有优良的耐热、耐水性。主要牌号为 X-12-692 和 X-12-699。

### (2) 异氰酸酯型

因分子中含有反应性极强的异氰酸根,用于树脂可提高其粘结性能。主要牌号为 KBM-9007、KBE-9007、KBM-9207 及 KBME-9207。

### (3) 螯合型

这种硅烷偶联剂分子中含有  $\beta$ -酮酯结构,具有与金属配位的能力,期望用于金属离子定位或用做定位金属触媒,如 X-12-715。

### (4) 含氟型

因为疏水基中引入不同数量的氟,能赋予材料表面润滑性、防水性、防污性,同时对含氟树脂有强的亲和力,期望作含氟树脂粘接底层的涂料用,如 KBM-7103、KBM-7803。

(5) 乙烯型

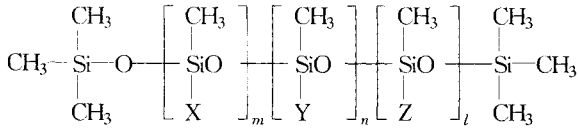
和常见乙烯基型相比,新产品具有不同间隔基链长或不同官能团。目的是赋予有机树脂室温固化性、粘着性、耐候性和耐溶剂性。主要牌号有 KBM - 1063、1103、1203、1303、1403、5102、5103 及 5403。

(6)  $\alpha$  - 官能团硅烷

国内外目前采用的硅烷偶联剂是  $\gamma$  - 官能团型,即硅原子和有机官能团之间相隔三个甲撑。一般认为此类偶联剂的热稳定性优于  $\alpha$  - 官能团型,但后者的合成方法简单,原料易得,而且热稳定性好。如果在合成和使用过程中避免强碱介质,稳定性也能满足要求,如 NS 及南大 - 42、73、24。

(7) 聚合物型硅烷

如日本的 MMCA :



其中 X 为烷氧基甲硅烷基;Y 为环氧基、羟基等反应性有机官能团;Z 为聚醚、烷基等与有机物相容性好的基团。这类改性剂可根据需要,改变结构,从而使它具有某些独特的性能。因此,它除具有常规硅烷偶联剂功能外,还具有无机 - 有机界面粘接助剂的功能,可赋予复合材料硅酮特有的耐热性、耐磨性、耐腐蚀性、防水性等。

(五) 金属烷氧化物类改性剂

这类表面改性剂包括钛酸酯、铝酸酯、锡酸酯、锆酸酯、锆铝酸酯以及磷酸酯与硼酸酯等系列。其中广泛应用的是钛酸酯和铝酸酯等。

1. 作用机理

(1) 改性剂和无机矿物的作用

关于金属烷氧化物和无机矿物的作用机理研究远不如硅烷系改性剂,相关报道也比较少。总体上,钛、铝系改性剂和矿物的作用类似硅烷,即改性剂亲无机端和矿物表面的羟基发生反应。对原本不含羟基的矿物(如碳酸钙),Solomon 等人认为:碳酸钙表面的  $\text{Ca}^{2+} \text{CO}_3^{2-}$  可以和附着在其表面的水分作用,并发生水解,产生一层具有碱性、亲水含羟基的表面。

表面上的羟基和钛系(或铝系等)改性剂分子的亲无机端发生键合作用,生成改性的碳酸钙粒子。

用钛酸酯类改性剂 KRTTS 处理过的硅灰石表面,经热重分析测定发现,KRTTS 在 150℃ 附近慢慢开始加热减量,而用 KRTTS 表面处理的硅灰石加热减量是从 230℃ 附近

才开始的,这表明硅灰石表面的 KRTTS 已不同于原来的 KRTTS 了,证明 KRTTS 和硅灰石表面结合很牢固。对铝系改性剂 DL-411-A 处理的碳酸钙进行差热分析也表明,铝系改性剂在碳酸钙表面的附着不仅是物理作用,而且也有化学作用。Calvert 等人通过 X 光电子能谱等测量发现钛酸酯改性的填料表面上确实有钛存在。

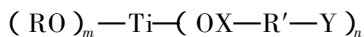
## (2) 改性剂与有机基体的作用

与硅烷改性剂不同,金属烷氧化物和大多数树脂基体之间是靠范德华力作用的。当表面附着有机基团的颗粒和树脂共混时,这些有机基团(亲有机端)和树脂发生缠结或交联,从而达到对树脂增强和改性的目的。实际应用时,对疏水性高的树脂应选用疏水性高的改性剂,反之,应选用疏水性低的改性剂。钛系改性剂中的羧酸型疏水性好,于是树脂中疏水性高的聚烯烃大多选用 KRTTS,中等程度润湿性的丙烯酸系树脂、PVC 和环氧树脂等大多用亚磷酸酯、焦磷酸酯型。具有高亲水性的聚酰胺则多用含氨基的钛酸酯 KR44,因氨基型有机官能团的末端有氨基,故亲水性高。这种规则同样适用于其他类型的改性剂。

## 2. 钛酸酯系

钛酸酯类改性剂是美国 Kenrich 石油化学公司在 20 世纪 70 年代开发的一类新型产品,具有独特的结构,至今已有几十个品种,是广泛应用的无机填料和颜料等表面改性剂。

这类改性剂的通式如下:



式中 R——短碳链烷基;

$(\text{RO})_m$ ——改性剂和矿物表面结合的基团, $m$  是该基团数, $1 \leq m < 4$ ;

Ti——改性剂分子的核心,  $-\text{TiO}-$  为酯基转移和交换功能基团,是钛酸酯的有机骨架和聚合物羧基间进行交换,起酯基和烷基转移反应。钛和氧的结合松弛,体系中的有机酸容易游离出来作催化剂或缓效剂影响反应;

X——C、N、P、S 等元素;

R'——长碳链烷基,碳数常为 12~18。它和聚合物的链发生缠绕作用,借助分子间的力结合在一起,从而可传递应力,提高冲击强度、剪切强度和伸长率。此外,长链烃还可改变矿物的表面能,降低体系粘度,使高充填聚合物也能显示出较好的熔融流动性,所以这种偶联剂特别适用于聚烯烃之类的热塑性树脂;

Y——氨基、羟基、双键、环氧基或末端氢原子等。当这些活性基团连接在钛

的有机骨架上,能使改性剂和有机聚合物进行化学反应,通过偶联剂使矿物和有机基体相结合;

$n$ ——官能团数目,当  $n > 2$  时,为多官能团的钛酸酯,但  $m + n < 6$ 。

根据分子结构和矿物表面偶联剂的构型,此类改性剂有以下类型。

### (1) 单烷氧基型

这一类型品种最多,具有各种功能基团和特点,适用范围极广,价格适中,广泛应用于塑料、橡胶、涂料、胶粘剂工业。除含乙醇胺基和焦磷酸酯基的单烷氧基型外,大多数品种(如羟酸型 TTS)耐水性差,只适用于处理干燥的填料和颜料,如碳酸钙、水合氧化铝、二氧化钛等,而焦磷酸酯基型如 KR-38S,则适合于含湿量高的体系,如滑石粉、高岭土等矿物,它除以单烷氧基和矿物表面的羟基反应外,焦磷酸酯基还可分解形成磷酸酯基,结合一部分水,所以其耐水性能好,适合于含湿量大的矿物。

### (2) 螯合型

螯合型钛酸酯改性剂具有良好的水解稳定性,适用于高温和高含水量的填、颜料表面处理。按螯合环的不同,有 100 型和 200 型两种。螯合 100 型含有氧乙酸螯合基,螯合 200 型含有乙二醇螯合基。水解稳定性 100 型比 200 型更好,体系粘度下降 200 型比 100 型更有效。

由于螯合型钛酸酯耐水性好,它可以溶解在有机溶剂中包覆粉体物料,也可以在水相中包覆粉体物料。但它大多不溶于水,通常可用助溶剂、表面活性剂或高速搅拌等方法使其乳化分散在水中。含磷酸基、焦磷酸基及磺酸基的钛酸酯可用胺类试剂使之季铵化后溶解于水。如用 KR-138S 螯合型改性剂对碳酸钙粉进行改性时,将 1 份 KR-138S 和 0.5 份三乙胺混合制成季铵盐,并分散到 600 份的水中,然后加入 200 份碳酸钙,充分搅拌均匀,脱水、烘干即可。

### (3) 配位型

配位型钛酸酯偶联剂是为避免四价钛酸酯在某些体系中的副反应,如在聚酯中的酯交换反应、在环氧树脂中与羟基反应等而研制的,适用多种矿物和聚合物,对矿物的作用类似单烷氧基型钛酸酯。钛原子由 4 价键转变为 6 价键,降低了钛酸酯的反应活性,提高了耐水性,可在溶剂型涂料或水溶性涂料中使用。这类改性剂多数不溶解于水,可以直接高速研磨使之乳化分散在水中,也可加普通表面活性剂或亲水性助溶剂使它分散在水中,对填料、颜料进行表面处理。

### (4) 季铵盐水溶性型

含磷酸基、焦磷酸基及磺酸基螯合型钛酸酯和胺类反应便得到季铵盐水溶性型偶联剂。它具有适用面广和使用方便的优点。

钛酸酯改性剂的用量是矿料质量的 0.5% ~ 3% ,在使用过程中应特别注意以下几个问题 :

① 严格控制使用温度 ,防止钛酸酯分解。

② 钛酸酯改性剂应尽量避免与具有表面活性的助剂并用 ,因为它们会干扰钛酸酯界面处的偶联反应 ,如果必须使用这些助剂时 ,应在填料、偶联剂和聚合物充分混合作用后再加入这些助剂。

③ 多数钛酸酯都不同程度地与酯类增塑剂发生酯交换反应。因此 ,加料顺序应注意 ,首先与这些物质接触 ,以免发生副反应而失效。

④ 注意分散均匀。因钛酸酯偶联剂一般用量为 0.5% ~ 3% ,不易与大量填料或颜料均匀混合 ,可采用适量稀释剂及喷雾等方法使其均匀分散混合。

⑤ 注意技术结合 ,提高偶联效果。如钛酸酯与硅烷偶联剂并用能产生协同效应。

### 3. 铝酸酯系

铝酸酯类是我国福建师范大学于 20 世纪 80 年代开发出的新型表面改性剂 ,其成本不仅较钛系低 ,而且无毒、热稳定性也较好 ,其他性能与钛系相近 ,优于硬脂酸类 ,适用面广 ,可用于提高各种填料、颜料的分散性和颜料的鲜艳度 ,增强光泽和粘接性等。如果该产品与钛酸系或硬脂酸系复配使用 ,产生协同效应 ,可进一步提高产品性能和降低成本。

铝酸酯系改性剂的通式为  $RO-Al-(OR')_2$  ,其中 R 和 R' 为烃基 ,RO—是亲无机端 ,Al 是中心原子 ,—OR' 是亲有机端。

目前福建师范大学和江苏天苏化工厂等单位生产的这类改性剂商品牌号为 :DL - 412、DL - 411 - A、DL - 881、DL - 482、NC - 1、DL - 812 等。除此之外还合成了大分子铝酸 ,具有表面活性剂性能 ,可作矿物表面改性剂 ,预期还可用作制备高聚合物合金的共混增溶剂及高分子相转移催化剂等。

### 4. 锆铝酸盐偶联剂

锆铝酸盐是美国 Cavedon 化学公司于 20 世纪 80 年代初开发的一类改性剂 ,商品名称为 Cavco Mod。锆铝酸盐类改性剂性能较好 ,价格也较便宜 ,在很多情况下可代替硅烷类改性剂。锆铝酸盐是以水合氯化氧锆、氯醇铝、丙烯醇、羧酸等为原料合成的。其分子结构见图 8 - 2 - 7 ,分子式中 X 为有机官能团。

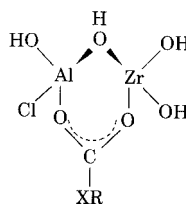


图 8 - 2 - 7 Cavco Mod 锆铝酸盐偶联剂的分子结构

由于在锆铝酸盐改性剂分子中含有两个无机部分(锆和铝)和一个有机功能配体,因此,与硅氧烷改性剂相比锆类改性剂的一个显著特点是,分子中无机特性部分的比重大,一般为 57.7%~75.4%,而硅烷类则除 A-100 外,其余均小于 40%。因此,与硅烷相比,锆类改性剂分子具有更多的无机反应点,可增强与无机填料或颜料表面的作用。

通过氢氧化锆和氢氧化铝基团的缩合作用,锆铝酸盐类改性剂与羟基化的表面可形成共价键联结。更为重要的是它与金属表面形成氧络桥联的复合物。根据分子中的金属含量(即无机特性部分的比例)和有机配位基的性质,锆铝酸盐可分为 7 类,分别适用于填充聚烯烃、聚酯、环氧树脂、尼龙、丙烯酸类树脂、聚氨酯、合成橡胶等的无机填料的表面处理。

锆铝类改性剂均为液态,使用时,可直接加入到填料的水浆或非水浆料中,用高速剪切机械搅拌混合;或先将改性剂溶解到溶剂中或直接加到基体树脂中再与无机矿物填料等复合。

## 二、矿物填料和表面改性工艺

### (一) 碳酸钙

碳酸钙是目前用量最大的无机填料,据统计,在塑料工业中约占 70%。其优点是来源广泛、价格便宜、无毒性。碳酸钙有轻质碳酸钙和重质碳酸钙两种。未经表面处理的碳酸钙一般与有机高聚物的亲和性较差,容易造成在高聚物基料中分散不均匀而造成两种材料的界面缺陷。随着填充量的增加,这些缺点更加明显。因此,为了改进碳酸钙的填充性能和耐酸性,要对其进行表面改性处理。对于轻质碳酸钙,改性可在碳酸钙制备过程中同时完成。

碳酸钙的表面改性方法主要是化学包覆改性,使用的表面改性剂包括脂肪酸(盐)、钛酸酯偶联剂、锆铝酸盐偶联剂及聚烯烃低聚物等。

#### 1. 硬脂酸(盐)处理法

硬脂酸(盐)处理法是碳酸钙填料最常用的表面改性方法。一般先将碳酸钙进行干燥,除去水分,然后在高速捏合(或混合)机中进行。干燥温度控制在 100~110℃,时间 0.5~1.0h 即可,视碳酸钙含水情况而定。然后将硬脂酸直接加入高速捏合机中。硬脂酸的用量一般为碳酸钙加入量的 0.8%~1.0%,反应温度控制在 100℃左右。在捏合(或混合)机中高速强烈搅拌 15~30min,即可出料包装。

用硬脂酸处理后的轻质碳酸钙的商品名称为活性碳酸钙或白艳华。与未进行表面改性处理的碳酸钙相比,白艳华可以较好地改善高聚物基复合材料的流变性能,物理性能及机械力学性能等也有所提高。

除了用硬脂酸盐外,其他脂肪酸盐或酯,如磷酸盐和磺酸盐等也可用于碳酸钙的表面改性处理。据报道,混合使用硬脂酸和十二烷基苯磺酸钠对轻质碳酸钙进行表面处理,可以提高表面改性的效果。硬脂酸与十二烷基苯磺酸钠的比例为2:1,用量分别为碳酸钙量的2.5%~3%和1.25%~1.5%,反应温度90℃。

用硬脂酸盐处理后的改性碳酸钙主要应用于填充聚氯乙烯塑料、电缆材料、胶粘剂、油墨、涂料等。还可部分代替炭黑、白炭黑补强填料和钛白粉。

## 2. 钛酸酯类改性剂

与硬脂酸及盐相比,用钛酸酯处理碳酸钙,其制品性能可进一步提高,不仅与聚合物分子有较好的相容性,而且由于钛酸酯能在碳酸钙分子和聚合物分子之间形成分子架桥,增加了有机高聚合物或树脂与碳酸钙之间的相互作用,因而相应提高了复合材料的力学性能,如冲击强度、拉伸强度、弯曲强度以及伸长率等。

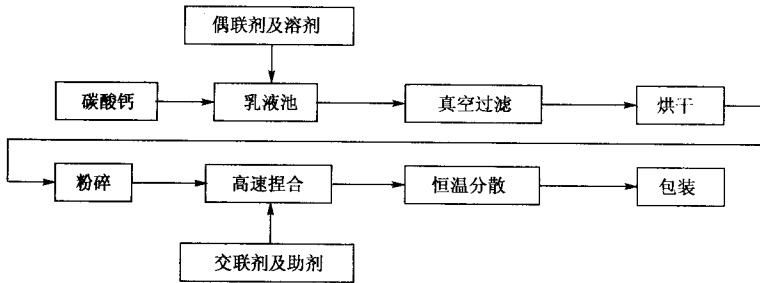


图 8-2-8 碳酸钙复合偶联体系工艺流程图

图 8-2-8 为碳酸钙复合偶联体系工艺流程图。该复合体系是以钛酸酯偶联剂为基础,结合其他表面处理剂、交联剂、加工改性剂对碳酸钙粒子表面进行综合技术处理(改性)的工艺。表面处理剂为硬脂酸,单独用硬脂酸处理碳酸钙,效果并不理想,将硬脂酸与钛酸酯偶联剂混合使用,可以收到较好的协同效果。硬脂酸的加入基本上不影响钛酸酯的偶联作用,同时还可以减少偶联剂的用量,从而降低生产成本。交联剂双马来酰亚胺可使无机填料通过交联技术与基体树脂更紧密地结合在一起,进一步提高复合材料的各项机械力学性能,这是白艳华或简单的钛酸酯表面改性处理难以达到的。表面改性剂为各种高分子化合物,如 80-树脂。它的加入可以显著改善树脂的熔流动性能、热变形性能及制品表面的光泽等。为了使所有碳酸钙粒子表面都能包覆一层偶联剂分子,可用改喷或滴加的方法作为乳液浸渍的方法,再经过滤、烘干、粉碎后与交联剂等助剂高速捏合(或混合)均匀分散。经这种复合偶联处理后的碳酸钙为白色粉末,密度  $2.7 \sim 2.8 \text{g/cm}^3$ ,  $\text{pH}7 \sim 8$ ,疏水性能好。

对于同一种无机填料、颜料,使用不同改性剂处理,填充效果也有所不同,应选择合

适的表面改性剂以使使用效果最佳。

## (二)高岭土

高岭土属于层状硅酸盐矿物,表面带有羟基和含氧基团,具有酸性,经过煅烧的高岭土酸性更强,因此用做填料时需要进行表面改性处理。高岭土颗粒表面经过改性处理后,能达到防水、降低表面能、改善分散性和提高塑料、橡胶等制品性能的目的。改性高岭土主要用于尼龙的增强材料、聚氨酯和聚酯等极性聚合物中的相容填料、橡胶填料及电绝缘材料的填料等。高岭土用途不同,所用的表面改性剂的种类也有所不同。主要有硅烷类、有机硅(硅油)、钛酸酯、硬脂酸盐和阳离子表面活性剂等。处理工艺比较简单,一般是将矿物和配制好的药剂一起加入高速混合机中进行。被处理高岭土的表面性质、颗粒粒度、改性剂种类和用量以及表面处理时间、温度等是影响改性效果的主要因素。

### 1. 用硅烷处理

硅烷是处理酸性高岭土填料最常用和最有效的表面改性剂。用途不同,对高岭土的应用性能要求也不同,因此所选用硅烷的种类也不同,且用量一定要适当,过大的用量可能导致多层包覆,不仅没有必要,而且使处理成本上升。一般用量为0.5%~3.0%。最佳用量要根据待处理物料的粒度、比表面积及表面特性等通过试验确定。

用于高压电缆绝缘材料填料的煅烧高岭土不仅要能改善材料的机械强度,还要有较高的电绝缘性,而且这种电绝缘性在潮湿环境下不下降,这就要求选择硅烷时不仅要考虑其疏水性,即在高岭土表面包覆后透水性差,还要有较高的体积电阻率或较低的介电常数,因此常用硅油处理。试验表明,用国产202、256、1、3、6号硅油等对煅烧高岭土粉进行表面处理时,在相同条件下,硅油用量和处理时间增加,高岭土的疏水性变好。过量会增加成本,因此,一般用量不超过填料用量的3%。

在橡胶中用高岭土填料,其表面改性用的硅烷可根据橡胶的硫化机理选择。当采用过氧化物催化时,采用带乙烯基(或不饱和键)的硅烷;当采用硫或金属氧化物作催化剂时,则宜采用氨基或硫醇类硅烷。

高岭土的粒度越细,比表面积越大,暴露的羟基基团也越多,达到相同包覆率所需表面改性剂的用量无疑较粒度粗的高岭土要大。此外,粒度越细,其综合应用性能也越好。用乙烯基硅烷改性的不同粒径煅烧高岭土用于三元乙丙橡胶填料的结果表明,最终制品的抗拉强度、300%定伸强度、抗撕裂强度以及电绝缘性能等都说明细粒高岭土填料明显好于中粒径煅烧高岭土填料。

英国瓷土公司的研究表明,在粘土表面吸附或反应的硅烷形态取决于表面上羟基的浓度。表面羟基浓度高的地方,生成如同硅烷层一样的二维薄层,如果表面的羟基浓度低,那么供硅烷反应的活性点数就减少,并且形成硅烷分子的第二桥连层;当处于临界浓

度时,第二层硅烷分子就进一步推动桥连作用。三维结构对改进橡胶的增强作用更加有效。因此,如果硅烷吸附在已加热到脱羟基温度(550℃)的高岭土表面时,用硅烷处理会取得更加显著的效果。经硅烷处理的煅烧(脱羟基)高岭土与未煅烧高岭土相比,有更高的硬度和模量,但其永久变形性、抗拉和抗剪强度均较低,这种差异可能是脱羟基化过程中高岭土粒度变化而导致的。

有报道采用胺化(氨气)处理后,再用乙二酸、癸二酸、二羧基酸等对胺化高岭土等硅酸盐矿物进行表面处理。用此法处理的改性高岭土用做尼龙66的填料,其性能优于1%氨基硅烷处理的高岭土。

此外,用硅烷包覆处理时,适当添加其他表面改性(处理)剂不仅可以减少价格较贵的硅烷的用量,降低成本,而且还可增强表面处理效果。在一定范围内,较高的处理温度可以加快硅烷分子与高岭土表面的化学反应。但是,物料的最佳处理时间和处理温度依硅烷不同有所不同。因此,选定硅烷后,最好通过试验来确定最佳处理时间和处理温度。

## 2. 阳离子表面活性剂

用十八胺对高岭土表面改性处理后,可增强其表面疏水性,但用量不宜过大。用季铵盐类聚合物(如一种氯化二烯丙基二甲甲基季铵盐的聚合物DADMAC)对高岭土粉进行表面处理,可改进高岭土在涂料中的应用性能。

### (三) 硅灰石

硅灰石是一种无机针状矿物,因其无毒、耐化学腐蚀、热稳定性及尺寸稳定性良好,力学性能及电性能优良以及具有补强作用等优点,广泛用做高聚物基复合材料的增强填料。但天然硅灰石表面具有亲水性,与有机聚合物的相容性差,因而直接添加分散性不好,必须经过表面改性处理,以改进与聚合物的相容性,增强其补强作用,使填充硅灰石粉的高聚物基复合材料的力学性能更好。例如,用硅烷改性剂处理的硅灰石填充聚碳酸酯后,其弹性模量是未填充时的三倍,强度大约增加15%;填充到聚乙烯中,能改善其强度和电绝缘性能,而且优于滑石和云母粉。

用硅烷偶联剂处理硅灰石,可大大改善其与聚合物的相容性,增强填充效果,但硅烷偶联剂价格较贵。因此,在某些应用条件下,用较便宜的普通表面活性剂,如硬脂酸(盐)、季铵盐、聚乙二醇、脂肪醇聚氧乙烯醚等对硅灰石粉进行表面改性处理更合适。这些表面活性剂通过极性基团与颗粒表面的作用,覆盖于颗粒表面,可大大增强硅灰石填料的疏水性。

使用硬脂酸处理,当用量1.0%时,它在硅灰石表面的覆盖率可达到77.43%,使硅灰石表面由亲水性变为疏水性。

用相对分子质量为2000~4000的聚乙二醇(PEG)包覆硅灰石,可有效地提高填充

聚丙烯(PP)的缺口冲击强度和低温性能。使用前将聚乙二醇溶于一定量的无水乙醇中,配成一定浓度的溶液。硅灰石经此溶液处理后再进行过滤和烘干。用X射线光电子谱仪(XPS)测定不同用量聚乙二醇包覆处理硅灰石的C/Ca数据,结果发现,硅灰石表面的C/Ca比1.60,用4%PEG包覆处理硅灰石表面的C/Ca比为6.30,经2000ml无水乙醇和2000ml80℃热水抽洗后的4%PEG包覆硅灰石表面的C/Ca比为2.91。这说明有一部分PEG已牢牢地包覆在硅灰石颗粒的表面,即使用大量的无水乙醇和热水抽洗也不会脱落。这层PEG包覆层对于提高填充PP的缺口冲击强度和低温性能关系极大。研究表明,在相同条件下,随着PEG溶液浓度的增大,硅灰石颗粒表面包覆的PEG量也逐渐增大。当PEG的量占硅灰石的6%时,再增大PEG的浓度,包覆在硅灰石表面的PEG也不再增大,说明包覆已达到平衡。处理时间与表面包覆量的关系研究表明,经过约45min后,聚乙二醇在硅灰石粉体表面的包覆达到平衡。

用脂肪醇聚氧乙烯醚型对硅灰石粉体进行表面处理,结果表明,其效果也较好。非离子型表面活性剂对填充体系的作用机理与各类偶联剂相似,亲水基团和亲油基团分别与填料和聚合物发生相互作用,加强二者的联系,提高了体系的相容性和均匀性。两性基团之间的柔性碳链起增塑润滑作用,赋予体系韧性和流动性,使体系粘度下降,改善了加工性能。

采用十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDB)和柔软剂SQ(硬脂酸与环氧乙烷的缩合物)复配改性剂处理的改性硅灰石可部分代替昂贵的钛白粉用于涂料中。处理过程如下:称重后的硅灰石粉投入水浸罐,按水:矿粉=3:1的质量比加水,将矿粉浸24h,水浸后的物料投入反应釜,以矿粉:盐酸(32% HCl)=3.1:1的质量比加入盐酸,再加入0.02% DDB和0.5%~1%的柔软剂SQ(加入量均以矿粉质量为基准),然后加温到70~80℃,保持该温度搅拌2h。最后过滤、水洗(除去物料中残余的Cl<sup>-</sup>)、烘干、粉碎。

### (四)云母

用表面活性剂改性的云母矿物作为高聚物基复合材料的增强填料,不仅提高其强度,而且能降低模塑收缩率等。常用的表面改性剂为硅烷、锆铝酸盐等。研究表明,用于进行表面改性处理的云母最好是湿磨云母粉,最有效的表面改性剂是氨基硅烷。混合两种表面改性剂,往往效果更好,特别是可以大大改善云母聚丙烯复合材料的机械物理性能和耐老化特性。但是,改性剂的最佳用量选择应综合考虑云母的比表面积、产品的质量要求和处理成本等。此外,改性剂的品种也影响云母表面处理后的使用效果。商品牌号为LICA(一种新烷氧基型钛酸酯)对云母填充PBT及PP的改性效果较好。而KR12或KRTS(单烷氧基型钛酸酯)效果欠佳。

改性云母增强填料主要应用于聚烯烃、聚丙烯、聚乙烯、聚酰胺和聚酯等。其中,聚

烯烃是最大的应用领域。

### (五)其他矿物填料

滑石粉填充聚丙烯已广泛应用于汽车工业及日常用品,与未填充滑石的聚丙烯相比具有良好的表观质量、低的收缩率和较高的热变形温度。然而,由于两相界面的亲和性不强,滑石粉的填入往往也导致一些力学和加工性能的下降。从而使复合材料的应用受到限制。对其进行表面改性处理可有效地改进滑石粉与聚合物的界面亲和性,提高聚合物对滑石粉的润湿能力,改善滑石粉填料在高聚物基料中的分散状态,从而提高复合材料的物理性能,如抗冲强度等。

用于滑石粉的表面改性剂主要有各种表面活性剂、钛酸酯、锆铝酸盐及磷酸酯等。用硅烷处理的滑石粉可使填料材料 ABS 的各种性能有不同程度的提高,尤其是耐热老化性能提高幅度较大。用磷酸酯改性处理的滑石粉填充材料性能研究表明,磷酸酯用量对填充聚丙烯的拉伸和弯曲影响很大。当烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯的用量为 0.5% 时,材料出现最大的拉伸断裂强度和拉伸屈服强度。继续增加用量,强度值反而下降,至 6% 以后基本不再改变。该处理过程为:先将滑石粉于 80℃ 及搅拌下在磷酸酯水溶液中预处理 1h,接着于 95℃ 左右干燥,最后再升高温度至 125℃ 热处理 1h 即可。

为提高石英及其他形式二氧化硅粉体表面与聚合物的相容性,常用含氨基、环氧基、甲基丙烯、三甲基、甲基和乙烯基等有机官能团的硅烷进行表面处理。因为这类粉体在水和空气中,表面可能出现  $\text{Si—OH}$ 、 $\text{Si—O—Si}$ 、 $\text{Si—OH}\cdots\cdots\text{O}$  (表面吸附自由水) 等官能团,很容易接受上述硅烷中的官能团。但由于硅烷的疏水基 R 对树脂之类的材料具有选择性,因此,选择硅烷改性剂量应考虑石英粉所要填充的树脂种类,硅烷的用量则可根据石英填料的比表面积或由试验来确定。处理工艺有两种即湿混法和干混法。湿混法为用适当的稀释液和助剂与硅烷改性剂强制混合配成处理液,对石英粉进行浸泡,然后脱去水分。此法处理较完全,但处理成本较高;而干混法则是加入少量稀释液与硅烷配成处理剂,在高速搅拌混合机中于一定温度下,将处理剂以喷雾状加入石英粉中,经搅拌处理一定时间后出料,此法不需脱水干燥,处理成本低。

经硅烷改性后的二氧化硅粉通常用于环氧塑料、高聚物基电气材料、防腐材料及核技术实验室地板涂料中。

## 三、表面改性效果的评定

评定矿物表面改性效果最可靠的办法是进行直接应用试验,考察产品性能(如拉伸强度、冲击强度、延伸率等)的变化。但这毕竟是既费时又费力的工作。因此,通常是对改性物进行若干物理化学性质和表面特性的测量,比较改性前后指标的变化,以达到预

先评价改性效果的目的,基本方法如下:

### (一)润湿性

对作填料或颜料用的矿物表面进行改性,最为重要的是使原来亲水性表面变为疏水性表面。原则上测量固体表面润湿性的方法,如润湿平衡接触角、润湿平衡高度(爬高法)、浸湿法、对水蒸气和气体吸附量的测定等都适用。但更为方便、常用的是测量吸油率或渗透速度和吸水率的变化。测定吸油率的方法已在生产中得到广泛应用。

### (二)分散性

颗粒在不同介质中的分散性是表征其性能的重要指标之一。测量分散性的方法很多,常用的方法有粘度法和沉降法。

粘度法一般是选择某种有机液体,加入定量被考察的粉末,经充分搅拌后,用旋转粘度计在恒温下(通常是 $25^{\circ}\text{C}$ )测定悬浮体的粘度。如果所得的粘度值较低,说明该液体能较好地润湿此矿物的表面。

沉降法是选择某种或某几种液体,将改性和未改性的粉料配成相同浓度的悬浮液,进行沉降试验,或测量澄清界面向下移动速度、或在相同时间里从固定位置抽取定容悬浮液测量浓度或测量沉积物体积变化来鉴别矿物的改性效果。

### (三)红外光谱(IR)

红外光谱在矿物表面改性研究中是极重要的手段。因为只要表面存在某种官能团或键,在矿物谱图中就有相应的特征峰,所以对改性前后以及改性后经各种处理的矿物样品进行红外光谱分析,根据对应特征峰的变化,便可揭示表面改性剂的作用和机理。

### (四)X光衍射

研究固体物质结构,X光衍射无疑是最重要的方法之一。对多晶样品可用来作物相鉴定和晶格参数测定,对单晶体可用X光作结构和晶体完善性的研究。

有些矿物如蒙脱石、海泡石、煅烧高岭土等经改性剂处理或采用机械力化学改性法等进行表面改性后,矿物不仅表面性质发生变化,其内部结构或晶型也会随之而变。此时采用X光衍射分析来研究改性效果,便可获得有关信息。如钠基蒙脱石经阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和十六烷基吡啶(CPB)改性后作吸附剂,以除去水中苯、甲苯和乙苯污染物,发现吸附容量大增。X光衍射实验表明,有机铵的嵌入导致粘土层间距大幅度加宽,而且被吸附的有机物分子进入粘土层间后进一步扩大层间距离,这一结果较好地说明了改性粘土的作用机理。

### (五)热分析

矿物表面改性产物,相当一部分用做橡塑或油漆(熬漆)填料,均涉及改性剂的热稳

定性问题,因此,对改性产物要进行热分析,该工作的意义还在于从中可获得许多更深层次的信息。

热分析主要包括差热(DTA)和热重(TGA)分析。差热分析可用于考察物质在加热过程中,达到某温度时,由于相变或某些化学反应而产生的热效应,在分析曲线上出现放热峰或吸热峰,峰面积的大小反映了热效应的强弱。分别对改性前后矿物作差热分析,对比其变化,可分析矿物表面改性效应及其机理;热重分析可测量作为温度或时间函数的物质质量的变化。热分析时,通过将上述两种热分析方法联合应用,即在测量差热曲线的同时,记录热重曲线,在差热曲线上出现放热峰(或吸热峰)的温度范围恰好是热重曲线上热失重的温度范围。据此,可直接确定有机物的总失重率、改性剂的吸附量和它在矿物表面上的覆盖率等。

#### (六)表面分析新技术

固体表面分析技术是近十年来发展起来的高新技术,如电子能谱、二次离子质谱等,其类型不下几十种,但广泛应用的不过四五种。这些技术的共同基础是低能初级粒子(光子、电子、离子)和固体表面相互作用,产生散色或发射出次级粒子。通过分析射出粒子的能谱、质谱或光谱,可得到有关的表面信息。各种常用方法的测量深度、参数及特点见表8-2-6。

表8-2-6 常用表面谱学分析法一览

方法名称	入射/出射粒子	近似测量深度/nm	测量参数	特点
AES( Auger )电子能谱	电子/Auger 电子	10	组成、离子价态	应用最广,但对样品的损伤大,尤其对有机物
ISS( 离子散射谱 )	离子/离子	0.3	组成、离子重新定位	灵敏度最高
ESD( 电子或紫外光诱导脱附 )	电子或紫外光/离子	0.3	组成、键方向	实际是 SAM 和 SIMS 的组合,能直观探测吸附标本,是研究吸附的好方法
SAM( 扫描 Auger 电子探针 )	电子/Auger 电子	0.1 ~ 1	组成和价态	不仅得到能谱,还能得到直观的元素分布图
SIMS( 二次离子质谱,离子微观探针质谱分析 )	离子/离子	5.0	组成	高灵敏度,高分辨率,痕量分析,机制复杂,谱图定量分析难度大
XPS = ESCA( X 光电子能谱 )	X 光/内层电子	> 10.0	组成、价态、分子中原子的电荷分析、结构	对样品辐射损伤效应小,应用广泛

方法名称	入射/出射粒子	近似测量深度/nm	测量参数	特 点
UPS(紫外光电子能谱)	紫外光/电子	5.0	表面态、键方向、离子价态	类似 XPS

由表可见,应用这些表面谱学分析技术可以提示固体表面的成分、离子价态和有关化学键等许多信息。大量事实表明,表面分析新技术的应用,在对深层次的理论研究方面,在提示改性剂和矿物表面作用机理等方面均具有独到的优越性。但因设备复杂,操作水平高,目前这些新技术还难以普遍应用。

## 第三章 浮选药剂使用技术

### 第一节 起泡剂

起泡剂系指能降低水的表面张力形成泡沫,使充气浮选矿浆中的空气泡能附着于选择性上浮的矿物颗粒上的一类表面活性剂。与此相反,所谓消泡剂系指能够破坏或阻止泡沫形成的药剂。

在浮选过程中,加入起泡剂,能够防止气泡的兼并;也能够适当地延长气泡在矿浆表面的存在时间。

一般起泡剂具有如下几种共同性质(1)起泡剂的分子构造常是异极性有机物质,一端是极性基,另一端为非极性基;极性基亲水,非极性基亲气,这样就可以使起泡剂分子在空气与水的界面上产生定向排列。(2)起泡剂是表面活性物质,能够降低水的表面张力。此处所谓表面活性系指在溶液中由于增加单位起泡剂浓度而引起的表面张力的降低数值。就一般说,同一系列的有机表面活性剂,其表面活性按“三分之一律”(也叫做“特鲁贝规律”)递增,其溶解度按同样规律递减。以醇类为例,由乙醇起,任何一个醇的表面活性强度都是它的最邻近的低级醇的三倍,也是它的最邻近的高级醇的三分之一。而溶解度则按同样规律渐减。(3)一般的起泡剂要求有中等的溶解度,0.2~5克/升。如上所述,在同系物中表面活性随分子量增大而增强,但同时溶解度则随分子量增大而减小。浮选实践证明:由于这两种因素作用的结果,常见的起泡剂,其分子中的碳原子数一般为5至11个较为适合。

具有起泡性质的有机化合物很多,在浮选工艺中常用的是醇类、酚类、酮类、醛类、醚

类及酯类。优良的起泡剂不应同时具有捕收性。有机酸及胺类化合物虽然也具有起泡性质,但是它们的捕收性更加突出,一般列入捕收剂考虑。在有机化合物中还有一大类植物皂苷物质具有强起泡性质,由于它们的有机胶体性质突出,在浮选工艺中也不作为起泡剂使用。

从历史的发展来看,在浮选工艺中,对于起泡剂的注意力远不如对捕收剂。在早期,各国常因地制宜,就地取材。例如我国多用松油,澳洲多用桉叶油,日本多用樟脑油;其共同特点则都是属于萜类天然植物产品,其缺点是成份因制造方法不同及季节不同而有变化。近年来在基本有机合成工业获得飞跃发展之后,人工合成的起泡剂已有取代天然起泡剂的趋势,其特点是质量稳定,有效成份含量高,例如异丁基甲基苄必醇(MIBC)。70年代以后,又出现一类在分子中含有氮、硫、磷、硅等元素的新型起泡剂,目前仍处于试验阶段。

至于测定起泡剂水溶液的起泡性能,主要有四种基本方法:

- (1)用手或机械方法搅动起泡剂水溶液数分钟,然后测量泡沫层的体积。
- (2)用旋转的搅拌器或者上下移动的多孔盘,在起泡剂水溶液中搅拌,然后测量泡沫体积。
- (3)在带有砂芯细孔底板的玻璃管内,将空气或其他气体的小气泡鼓入被测试的水溶液中,然后测量泡沫高度。
- (4)从一定高度将起泡剂水溶液滴下,然后对所产生的泡沫进行测量。

上述四种基本方法,都是在一定时间内或者测量所产生的泡沫高度,或者测量泡沫层中所含有的液体重量。这些方法的共同特点都是在没有固体颗粒存在的条件下,在两相体系内测量泡沫的体积,一般来说,只适用于测试表面活性剂。用上述方法比较不同起泡剂的优劣是否与浮选实践所得的结论相符,是值得考虑的。1972年,曾有人用浮选法与上述方法进行了比较,证明用上述方法所测得起泡剂的优劣次序与用直接浮选法所测得的优劣次序是有一定差距的,其中只有气泡法与浮选法最为接近。

鉴定起泡剂的好坏,取决于起泡能力、泡沫的稳定性,即已形成的泡沫消失的快慢。此外,泡沫的大小,泡沫的比表面积(可用显微镜或光的透射进行测量)以及泡沫的粘度、弹性、抗张强度也具有重要意义,但一般很少测量。

## 一、松油与松醇油(二号油)

天然起泡剂,包括松油、樟脑油、桉叶油、松针油,其主要成份都属于萜类化合物。其中松油在目前浮游选矿中仍然是应用最广泛的起泡剂。松油由于来源不同又分为“天然松油”与“合成松油”两类。由松木经过萃取或分馏直接得到的叫做“天然松油”,组成变

化较大,松油醇含量少;由松节油或松节油中的蒎烯为原料经过化学处理得来的叫做“合成松油”。天然松油与合成松油的主要成份都是萜烯醇。在我国,直接用优级松节油经过化学加工制成的合成松油,即是松醇油(俗称二号油),是当前我国使用最多的重要起泡剂。年用量约数千吨,占起泡剂总用量的95%以上。生产松油的原料示意于图8-3-1。

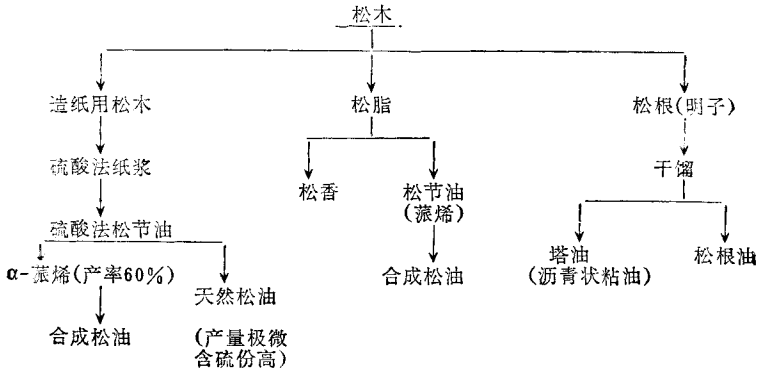


图 8-3-1 大规模松油生产原料来源示意图

新中国成立以来,我国的科学工作者曾对森林资源进行了广泛的探索。例如:用干馏松根制成沸点在160℃以上的松根油直接作为选铜、选煤的起泡剂;用造纸所得的松节油(沸点在170℃以上馏分,俗名黄浮选油)选煤;用飞松松针油作为起泡剂;用提炼龙脑后的樟油残液浮选硫化矿等,都获得一定的成功。

我国研制松醇油(二号油)的目的是为了填补松油生产的空白。其浮选效果超过天然松油,许多矿山都普遍加以采用。我国的选矿药剂厂生产松醇油的原料—优级松节油系由各省的松脂厂供应。

我国冶金工业部 YB501—65 号标准,松醇油(二号油)按照萜烯醇的含量分为下列两个等级,见表 8-3-1。

表 8-3-1 松醇油等级标准

指标名称	指 标	
	一级品	二级品
外观	黄棕色油状透明液体	黄棕色油状透明液体
密度(20/4℃),g/cm	0.900~0.915	0.900~0.915
萜烯醇含量,不小于%	48	44

除此之外,松醇油中不得有其他外来夹杂物。

20年来我国选矿药剂生产厂的技术水平已大有提高,上述1965年的部颁标准要求

萜烯醇的含量已经偏低,选矿厂为了提高选矿指标,降低尾矿水对环境的污染,要求提高松醇油(二号油)中萜烯醇的含量。目前国内一些选矿药剂厂已经试制成功含萜烯醇浓度高的“浓70”、“浓80”松醇油起泡剂(50年代称为1号油)。

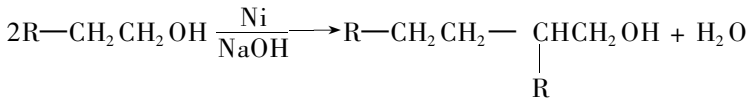
此外,1982年前后,株洲选矿药剂厂还推出价格低廉的“新松油”产品投放市场。白银公司试用“双戊烯油”作为起泡剂或辅助起泡剂取得效果。

## 二、醇类起泡剂

醇类化合物对矿物作用的活性远不如羧酸类活泼,一般不具有捕收性而只有起泡性。就直链醇类的同系物比较,随分子中碳原子数的增多,在水中溶解度逐渐变小,而起泡能力则随之增大,至戊醇、己醇、庚醇、辛醇达于极大点。

与醇类在分子结构上相似的酸性苯酚类化合物“甲酚油(又名甲酚酸)”以及含有酚类的浮选起泡剂,包括木焦馏油、煤焦馏油,曾经作为起泡剂,在浮选工艺中广泛地发挥了较大作用,近年来由于此类药剂毒性大,对河水污染严重,使用量已逐渐减少或禁止使用。饮用水中如果含有微量酚类物质,当自来水通入氯气灭菌时,会产生多氯苯酚恶臭味,败坏水质。

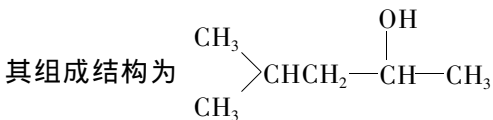
用醇类作为起泡剂,由于近代有机化学工业的兴起,来源比较广泛。北京有色研究总院曾利用酒精厂的蒸馏残液“杂醇油”,通过碱性催化缩合方法制成“高级混合醇”:



选矿试验证明,它可以代替松油用于硫化矿浮选。辽宁省冶金研究所曾利用电石厂的副产品 $C_4 \sim C_8$ 混合醇为原料分馏为 $C_6 \sim C_8$ 混合醇,用于浮选硫化铜矿、闪锌矿及辉钼矿。开滦煤炭研究所1972年曾直接使用上述电石厂的副产品选煤。

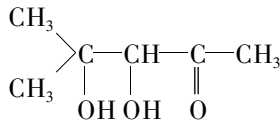
由异丁烯及甲醛制造4,4-二甲基-1,3-二噁烷的副产品,是一类可溶性的混合醇,苏联商品名“T-66”,已广泛应用于有色金属矿浮选,作为松油的代用品。

在醇类起泡剂中,当前最突出的是甲基戊醇(又名异丁基甲基苄必醇,简称MIBC),纯品为无色液体,折光指数1.409,密度 $\delta_4^{20} 0.813$ 克/厘米<sup>3</sup>,沸点为131.5℃,每100毫升水可以溶解1.8克,工业上已大量生产,在国际市场上已占起泡剂总用量的一半。MIBC在我国早已小批量生产作为溶剂使用,但作为起泡剂使用,价格偏高。



1982年北京矿冶研究总院与大连化学物理研究所协作,利用丙烯为原料,试制成一

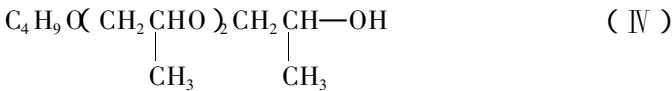
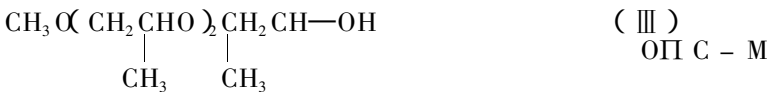
种商品名为 P-MPA 的混合六碳醇, 试用于多种有色金属矿工业浮选, 都取得良好效果, 目前正进行工业试生产。长沙矿冶研究院还试制成功另一种六碳醇起泡剂“双羟基 MI-BK”, 已批量应用于工业选矿。其组成结构为



### 三、醚醇类起泡剂

这一类起泡剂是首先由美国道化学公司和氰胺公司同时开发的。它们的特点是全部能溶于水中。开始时它们是作为生产刹车油的副产品, 而后转为起泡剂的。此类起泡剂道化学公司的商品名为“Dowfroths”, 氰胺公司的商品名为“Aerofroths”, 英国帝国化学公司商品名为“Teefroths”, 苏联商品名为“OP C 类”, 我国商品名为“醚醇油类”。国际市场上醚醇类与 MIBC 两种起泡剂的生产量约占金属矿浮选起泡剂总用量的 90%。

属于这一类的起泡剂包括: 二聚乙二醇甲醚 (I) \ 二聚乙二醇丁醚 (II) \ 三聚丙二醇甲醚 (III) \ 三聚丙二醇丁醚 (IV)。



在我国, 北京有色金属研究总院及广东有色金属研究院曾进行了长时间的广泛研究, 并已批量生产。

纯二聚乙二醇甲醚系无色液体, 分子量为 120.09, 密度  $\delta_4^{20}$  1.0354 克/厘米<sup>3</sup>, 沸点 193.2℃, 可与水成任意比例混合, 易溶于酒精, 难溶于乙醚。二聚乙二醇丁醚也是无色液体, 分子量为 162.14, 密度  $\delta_4^{20}$  0.9553, 沸点 231.2℃, 易溶于水。

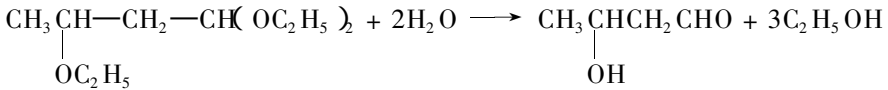
此类起泡剂可用于多种类型的硫化矿浮选, 其特点为用量小, 最低用量为 3.5 克/吨, 最大用量为 75 克/吨, 平均用量为 25 克/吨。

湖南省株洲选矿药剂厂生产一种叫做“甘苳油”的起泡剂, 也属于醚醇类起泡剂, 是一种混合物, 主成份为聚乙二醇苳基醚, 外观为棕黄色油状液体, 其特点为微溶于水, 易溶于有机溶剂, 用于浮选硫化矿, 用量比松醇油小, 起泡性能较强, 浮选速度快, 价格比松醇油低。

#### 四、醚类起泡剂

在醚类起泡剂中最突出的是三乙氧基丁烷,其结构式为 1,1,3-三乙氧基丁烷,英文缩写名称为“TEB”。1964年北京矿冶研究院试制成功,随后白银选矿药剂厂投入生产,商品名为“丁醚油”,俗名“4#油”。

纯品为无色透明液体,密度  $\delta_4^{20}$  0.875,折光率  $n_4^{20}$  1.4080,沸点为 87℃,工业品由于含有杂质,色棕黄,在 20℃时水中溶解度为 0.8%,在弱酸性介质中可以水解成羟基丁醛及乙醇:



三乙氧基丁烷是已知起泡剂中毒性最小的一种,起泡力强,泡沫量大,适用 pH 值广。其缺点为浮选速度过快,有时不易控制。

#### 五、酯类起泡剂

不少的脂肪酸或芳香酸经过简单的酯化作用后,可成为有用的浮选起泡剂。其中较突出的为邻苯二酸二乙酯及混合低碳脂肪酸乙酯等。

原苏联用邻苯二酸二乙酯作为起泡剂使用,其商品名为 II-3 起泡剂。昆明冶金研究所研制成功并投入生产的同一产品,商品名为“苯乙酯油”。

苯乙酯油无毒无臭味,起泡力强。用于铅锌矿浮选,铅精矿回收率可达 79~83%,锌精矿回收率达 71~73%。试用于中条山有色金属公司铜矿峪,当用量为松醇油一半,黄药用量减少 20%时,可获得与松醇油相近、优于醚醇起泡剂的技术指标。


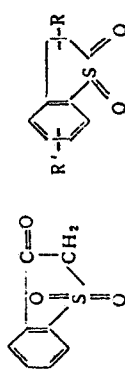
沈阳冶金选矿药剂厂生产的 56 号及 59 号起泡剂系用不同馏份的低碳脂肪酸与乙醇酯化而得。前者的原料为  $\text{C}_5 \sim \text{C}_6$  混合酸,后者的原料为  $\text{C}_5 \sim \text{C}_9$  混合酸。这些酸都来自氧化石蜡皂的混合低碳脂肪酸副产品。适用于铅锌矿浮选分离,起泡性好并且容易操作。上述两种起泡剂外观为淡黄透明液体、易燃。

#### 六、含硫、氮、磷、硅的起泡剂

过去常用的起泡剂都是含碳、氢、氧的化合物,不含有其他杂原子;只有重吡啶含有氮原子且具有恶臭,已逐渐淘汰。目前在国内只有中条山有色金属公司使用。

国际上近年来在起泡剂方面发展的新趋势是研究含杂原子的合成起泡剂,包括硫、氮、磷、硅;同时还引入高分子化合物作为起泡剂使用,都获得了不同程度的引人注目的好效果,开拓了起泡剂的新品种、新类型。总结如表 8-3-2 所示。

表 8-3-2 新型起泡剂

起泡剂名称	分子结构	含杂原子	专利来源	用途
三氯乙醛脒素 三氯乙醛异硫脒 水合三氯乙醛 苏氨酸 乙二氮丁基醛醇 2-氨基乙基丙烯醛	$CCl_3-CHO \cdot NH_2 \cdot C(O)NH_2$ $CCl_3-CHO \cdot NH_2 \cdot C(SR) \rightarrow NH_2$ $CCl_3-CHO \cdot H_2O$ $CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$ $C_4H_9OCH(CH_3)O(CH_2)_2OCH_2CH(OH)CH_2N(C_2H_5)_2$ $CH_2=CH-O-CH_2CH_2-NH_2$	N N N N N N	苏 398,277(1973年) 苏 398,278(1973年) 苏 398,279(1973年) 苏 521,930(1976年) 苏 624,656(1978年) 苏 1,036,390(1983年)	多金属矿 同上 同上 同上 同上 同上
硫化醛醇 聚烷氧硫脒 硫化环氧丙烷 含硫丁酮 含硫噻苄满 含硫噻苄满酮 烷基噻苄满	$S(-CH(CH_3)CH_2O-)_nH_2$  $-CH(S(CH_2CH_2O)_nH)_3$ $(-CH_2-S-(\text{环氧丙烷})_nH)_2$ $C_4H_9-S-CH_2CH(CH_3)C(O)CH_3$ 2-噻苄满-5-磺酰肼-2,2-氧化物 	S S S S S S	美 4,122,004(1978年) 美 4,130,477(1978年) 南非 77,07510(1978年) 苏 657,853(1979年) 苏 684,035(1979年) 苏 676,342(1979年) 苏 694,220(1979年)	铜-钼矿 铜矿 铜或铜钼矿 多金属矿 方铅矿 方铅矿 辉铋矿
羟丁基-辛基亚砷 高硫石油氧化物	$C_3H_7-S(O)-(CH_2)_4-OH$ 含亚砷基	S S	苏 757,197(1980年) CA.90, 155035; 97, 185, 916; 98, 201890	硫化矿 多硫化矿
硫磺醇酯(即酯-105) 异丁基-氧乙基硫脒 TEM-rM 四甲基二甲硅醚类 氮甲基树脂 吡咯酮与四氢吡咯共聚物 聚乙二醇	$(CH_3CH_2)_2N-C(S)S-CH_2CH_2-CN$ $(CH_3)_2CH_2CH_2S-CH_2CH_2-CN$ $HO(CH_2)_2-N(CH_2CH_2O)_2P(O)R$ 大分子 高分子化合物与 MIBC 混用 高分子化合物分子量 15000 泡沫稳定剂,分子量大于 400	N, S N, S N, P Si	白银选矿药剂厂 美氰胺公司 苏 519,221(1976年) 苏 652,974(1979年) 美 4,125,475(1979年) 苏 923,624(1982年) CA, 97, 201148(1982年)	铜矿 铜钼矿 辉铋矿 多金属矿 铜矿 多金属矿 铜矿

## 七、消泡剂

泡沫浮选的特点是利用矿化的泡沫将有价矿物浮出与脉石分离,但在浮选过程中,泡沫过多常会出现跑槽,已浮出的精矿在流入浓缩机时,泡沫过多,会使已得到的精矿又随泡沫层溢流而丢失,为此在必要时需添加消泡剂,以便适当控制泡沫量。在化学工业方面,消泡剂的应用范围更为广泛,该行业已提供很多种成分各异的消泡剂。消泡剂的效用常是有针对性,不同特性的泡沫必须使用某类的药剂,才会有效。大多数消泡剂是不溶于水的,且多数以乳化剂形式使用。常用的消泡剂有(按其化学名称排):活性碳、疏水性石英粉、硅酸铝粉、水玻璃、三聚磷酸钠、六偏磷酸钠、有机硅氧烷、二甲基硅氧烷聚合物、植物油、动物油、蓖麻油、2-乙基己醇、二异丁基甲醇、松醇油、脂肪酸、脂肪酸金属皂、脂肪酸酯(例如 Spans,司潘)、乳酸烷基酯、磺化塔尔油、磺化油、聚酰胺类、聚醚类、聚烷氧化的聚合物、聚环氧丙烷聚胺类、羧酸-N-烷基酰胺、聚丁烯消泡剂、高分子量的聚乙二醇。

## 第二节 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸及其皂类在浮选工艺中是一类很重要的捕收剂,它在浮选上最重要的用途是作为氧化矿物(例如赤铁矿、萤石矿等)的捕收剂。由于脂肪酸具有很活泼的羧基官能团,几乎可以浮选所有的矿物。就一般说,在溶液中呈阳离子状态的具有离子键的矿物,包括所有的氧化矿,例如赤铁矿、钛铁矿、硫酸盐矿、碳酸盐矿、磷酸盐矿以及萤石等;在溶液中呈阳离子状态的具有金属键的矿物,包括所有的硫化矿以及金、铜等天然金属;具有分子共价键的矿物或有机物,包括石墨、煤、硫磺、辉钼矿、滑石等,都可以用脂肪酸或其皂类作为捕收剂进行浮选。只是对于大分子共价键化合物,在溶液中呈阴离子状态的,包括石英、长石、石榴石、粘土、高岭土、云母等硅酸盐类等矿物不如用胺类捕收剂的效果好。

引用脂肪酸及其皂类作为氧化矿捕收剂是选矿工业的重大成就之一,其应用范围之广,也是一般浮选药剂比不上的,但是这类药剂的最大弱点是选择性很差、在用量上也较高。

### 一、脂肪酸及其皂类的物化性质

脂肪酸的重要来源之一是天然的动植物油脂,一分子油脂经过水解处理之后产生一

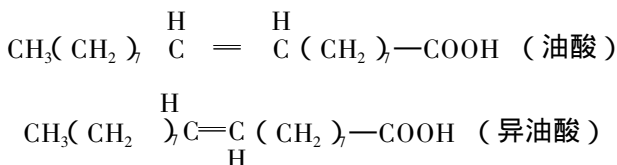
分子甘油及三分子的脂肪酸。天然存在的脂肪酸所含有的碳原子数都是偶数,并且绝大多数所含的烷基都是直链。脂肪酸按其碳链的饱和程度又分为饱和脂肪酸与不饱和脂肪酸两大类。在浮选工业应用上,后者又远比前者重要。

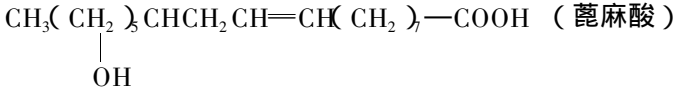
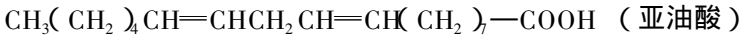
在动植物油脂中比较常见的饱和脂肪酸有己酸(C<sub>6</sub>)、辛酸(C<sub>8</sub>)、癸酸(C<sub>10</sub>)、月桂酸(C<sub>12</sub>)、豆蔻酸(C<sub>14</sub>)、软脂酸(C<sub>18</sub>)及硬脂酸(C<sub>18</sub>)等。自癸酸以下的,习惯上又称为低级脂肪酸,月桂酸以上的又通称为高级脂肪酸。各种饱和脂肪酸的物理性质如凝固点、熔点、沸点、折光率等按照有机化合物的同系原理,随着分子量的增加而增高,但是它们在水、甲醇、乙醇、丙酮或苯等溶剂中的溶解度则随着分子量的增加而降低。一些饱和脂肪酸的物化常数可参考表 8-3-3。

表 8-3-3 一些饱和脂肪酸的物化常数(R—COOH)

脂肪酸名称	己酸	辛酸	癸酸	月桂酸	豆蔻酸	软脂酸	硬脂酸
烷基(R)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> —	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> —	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> —	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> —	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> —	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> —
分子量	116.09	144.12	172.16	200.09	228.22	256.25	284.28
凝固点,℃	-3.2	16.3	31.2	43.9	54.1	62.8	69.3
熔点,℃	-3.4	16.7	31.6	44.2	53.9	63.1	69.6
密度,g/cm <sup>3</sup> (80℃)	0.8751	0.8615	0.8531	0.8477	0.8439	0.8414	0.8390
折光率 n <sub>D</sub> <sup>80°</sup>	1.3931	1.4049	1.4130	1.4191	1.4236	1.4272	1.4299
沸点,℃(266.6Pa(2mmHg))	71.9	97.6	121.1	141.8	161.1	179.0	195.9
1066.4Pa(8mmHg)	94.6	121.3	145.5	167.4	187.6	206.1	224.1
101308Pa(760mmHg)	205.8	239.7	270.0	298.9			
水溶度,μmol/L	8.3 × 10 <sup>-2</sup>	4.7 × 10 <sup>-3</sup>	8.7 × 10 <sup>-4</sup>	2.7 × 10 <sup>-4</sup>	8.8 × 10 <sup>-5</sup>	2.8 × 10 <sup>-5</sup>	1.0 × 10 <sup>-5</sup>
临界胶团浓度,μmol/L	1.0 × 10 <sup>-1</sup>	1.4 × 10 <sup>-1</sup>	2.4 × 10 <sup>-2</sup>	5.7 × 10 <sup>-2</sup>	1.3 × 10 <sup>-2</sup>	2.8 × 10 <sup>-3</sup>	4.5 × 10 <sup>-4</sup>
		(27℃)	(27℃)	(27℃)	(27℃)	(27℃)	(27℃)
同上(钠盐)	7.3 × 10 <sup>-1</sup>	3.5 × 10 <sup>-1</sup>	9.4 × 10 <sup>-2</sup>	2.6 × 10 <sup>-2</sup>	6.9 × 10 <sup>-3</sup>	2.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.8 × 10 <sup>-3</sup>
	(20℃)	(25℃)	(25℃)	(250℃)	(25℃)	(50℃)	(50℃)
同上(钾盐)	1.49 × 10 <sup>-3</sup>	0.4 × 10 <sup>-3</sup>	0.97 × 10 <sup>-4</sup>	0.24 × 10 <sup>-4</sup>	0.6 × 10 <sup>-5</sup>		
HLB值(亲水亲油平衡)	6.7	5.8	4.8	3.8	2.9	2.0	1.0
钙盐的溶度积(K <sub>SP</sub> )		2.7 × 10 <sup>-7</sup>	3.8 × 10 <sup>-10</sup>	8.0 × 10 <sup>-13</sup>	1.0 × 10 <sup>-15</sup>	1.6 × 10 <sup>-6</sup>	1.4 × 10 <sup>-18</sup>

在动植物油脂中比较常见的不饱和脂肪酸包括油酸、异油酸、亚油酸、亚麻酸、蓖麻酸。其分子结构为





油酸分子中含有一个不饱和双键,异油酸是油酸的几何异构体,亚油酸含有两个双键,亚麻酸含有三个双键。蓖麻酸是蓖麻油中特有的脂肪酸,分子中除含有一个双键外,还有一个羟基。一些不饱和脂肪酸及其可溶性盐的物化常数见表 8-3-4。

表 8-3-4 一些不饱和脂肪酸的物化常数(R—COOH)

不饱和脂肪酸的名称	油 酸	异油酸	亚油酸	亚麻酸	蓖麻酸
分子中含碳原子数	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub>
烯羟基(R)	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> —	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> —	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> —	C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> —	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> (OH)—
分子量	282.44	282.44	280.44	287.42	298.45
熔点,℃	13.4(α)16.3(β)	40.7	-5 ~ -5.2	-11 ~ -11.3	5
酸值	198.63	198.63	200.06	201.51	187.98
理论碘值	89.87	89.87	181.03	273.51	85.04
折光率 n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1.45823		1.4699	1.4780	1.4716
拂点(℃)汞柱压力,mm	166/0.25mm 234 ~ 235/15mm	266/60mm	229/16mm	157 ~ 158/0.001mm 230 ~ 2/17mm	
冰溶度,μmol/L					
临界胶团浓度,μmol/L	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>			
同上(钠盐)	2.1 × 10 <sup>-3</sup> 2.7 × 10 <sup>-3</sup> (25℃)	1.4 × 10 <sup>-3</sup> 2.5 × 10 <sup>-3</sup> (40℃)	0.15g/L	0.20g/L	0.45g/L
同上(钾盐)	8.0 × 10 <sup>-4</sup> (25℃)				
HLB 值(亲水-亲油平衡)	19 <sup>4.5</sup> (钠盐)				
PLCaA <sub>2</sub> (20℃)	12.4	14.3	12.4	12.2	

## 二、浮选实践中常用的脂肪酸捕收剂

在浮选工艺中,脂肪酸类捕收剂的用量远比黄药的用量大,一般都不使用纯品,以便降低药剂的成本。它们最明显的缺点是对矿物的选择性差,不耐硬水,对温度较敏感。

### 1. 油酸

油酸提纯很困难。浮选厂所使用的工业油酸其油酸含量一般不超过 75%,由于其中还含有差不多等量的亚油酸及饱和酸,如果测定它的碘值,几乎与纯油酸的理论碘值很

接近。1961年曾有人用气相色谱方法抽查了九个工业油酸样品,其分析结果很有参考意义,见表8-3-5。

表8-3-5 工业油酸样品组成分析(气相色谱法)

样品编号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
成分	百分含量%								
十二碳酸(月桂酸)	0.1	0.4	0.2	0	0.2	0	0	0.2	0
十四碳酸(豆蔻酸)	2.8	3.0	4.0	1.0	3.1	0.6	0.7	3.7	3.2
十四碳烯酸(含一个双键)	2.7	3.0	3.0	0.8	2.8	0.1	0.4	3.2	2.1
个六碳酸(软脂酸)	4.8	4.8	2.8	3.3	4.0	4.5	1.6	3.3	2.7
个六碳烯酸(含一个双键)	12.5	12.9	12.6	6.8	12.3	5.9	5.7	13.0	11.3
十七碳烯酸(含一个双键)	1.7	1.9	1.4	1.4	1.8	0.2	0.7	1.8	0.8
十八碳酸(硬脂酸)	0.4	0.4	0.8	1.0	0	0.3	0	0	0
油酸(含一个双键)	70.5	71.0	73.2	73.8	68.6	75.8	77.8	70.9	74.7
十八碳烯酸(亚油酸)	2.2	2.6	1.9	8.2	4.6	12.6	6.5	3.6	5.2
十八碳三烯酸(亚麻酸)	1.2	0	0	3.4	1.8	0	0	0.3	0
过氧化物值	2	0	8	11	4	6	2	3	3
环氧乙烷结构中的氧,%	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.06	0.14	0.00	0.01
碘值(韦氏法)	91.3	87.6	87.6	92.2	94.0	91.6	94.0	92.6	93.2
不皂化物,%	0.44	0.22	0.29	0.33	0.30	0.35	0.25	0.41	0.28

注:油酸的理论碘值为89.8。

油酸的分子量为282.44,解离常数为 $1 \times 10^{-6}$ ,亲水性亲油性平衡为45。由于测量临界胶团浓度的方法多种多样,不同的测定者所得的数据常常差异较大,油酸钠的临界胶团浓度(CMC 摩尔/升)值有 $2.7 \times 10^{-3}$ (20℃)、 $2.1 \times 10^{-3}$ (25℃);油酸钾的临界胶团浓度(CMC 摩尔/升)值有: $8.0 \times 10^{-4}$ (25℃)、 $7.12 \times 10^{-4}$ (25.8℃);异油酸钠为: $2.5 \times 10^{-3}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$ (40℃);异油酸钾为 $1.5 \times 10^{-3}$ 。

油酸在浮选工业上的主要用途是浮选碱土金属的碳酸盐、金属的氧化矿物,碳酸盐矿以及重晶石等。浮选东鞍山贫赤铁矿石时,与石英分选的最好条件为pH值8~9。用油酸或油酸钠浮选锡石,我国在这方面曾做了大量工作,并取得较好的生产效果。

## 2. 塔尔油

塔尔油是脂肪酸与松脂酸的混合物,系硫酸法造纸厂生产纸浆时所得的副产物纸浆废液(又名黑液皂)经过酸化后的产物。含脂肪酸约40%、松脂酸约40%、不皂化物约5~20%。塔尔油中的脂肪酸又以油酸(~45%)及亚油酸(~48%)为主要成份;在松脂酸部份中其主要成份是松脂酸(30~40%)、新松脂酸(10~20%)。粗制塔尔油的一般性质列于表8-3-6。

表 8-3-6 粗制塔尔油的一般性质

名 称	最低值	最高值	名 称	最低值	最高值
密度 $\rho/\text{cm}^3$	0.95	1.024	不溶于石油醚物质, %	0.1	8.5
酸值	107	179	脂肪酸含量, %	18	60
皂化值	142	185	松脂酸含量, %	28	65
碘值	135	216	非酸性物质, %	5	24
灰分, %	0.39	7.2	粘度(18℃), Pa·s	0.760	$15 \times 10^3$

作为浮选药剂, 塔尔油的应用范围与脂肪酸类药剂的应用范围基本上是一致的, 但塔尔油的价格远比油酸便宜。当前无论在国内或国外, 塔尔油是很重要的氧化矿捕收剂, 特别是用于浮选氧化铁矿及磷矿。

浮选经验证实, 用塔尔油作捕收剂可以浮选赤铁矿、褐铁矿、磁铁矿、磁选尾矿、含钛铁矿、铁燧岩、细粒嵌布的铁矿、锰矿及锰矿泥。浮选磷灰石、铁矿脱磷。浮选白铅矿、氧化铬矿。浮选重晶石、萤石、石灰石、锂辉石以及铀矿等。

总之, 塔尔油是动植物油脂脂肪酸最好最便宜的代用品, 其缺点仍然是选择性不强, 当前对塔尔油的研究工作重点是如何利用混合使用的方法与其他类型的药剂制成混合捕收剂, 特别是与石油磺酸盐类配合使用, 用以提高塔尔油的选择性。

### 3. 氧化石蜡

用石蜡为原料经过人工的催化氧化反应制成的  $C_{10} \sim C_{22}$  混合脂肪酸, 叫做“氧化石蜡”。它的钠皂即氧化石蜡皂。60年代初我国已经用氧化石蜡皂作为贫赤铁矿捕收剂应用于东鞍山铁矿的浮选, 代替大豆脂肪酸供应之不足, 获得成功。它是我国重要的氧化矿捕收剂。

我国石油工业部部颁标准, 氧化石蜡须符合表 8-3-7 所列要求:

表 8-3-7 氧化石蜡质量指标

项 目	质量指标	试验方法
颜色	淡黄到淡褐	目测
皂化值 $\text{mg} \cdot \text{KOH}/\text{g}$	140 ~ 160	石油 2604—66
酸值 $\text{mg} \cdot \text{KOH}/\text{g}$	75 ~ 90	国标 264—64
灰分, 不大于 %	0.25	石油 2703—66
灰分中的铁含量, 不大于 %	痕迹	注

注: 参照国家标准 534—64“工业硫酸”的规定进行测定, 其结果在 0.01% 以下时作为痕迹。

目前我国已有许多生产氧化石蜡的化工厂, 包括营口化工厂、抚顺化工三厂、阜新化工厂、山西长治化工厂、武汉化工二厂、上海制皂厂等。

所谓的“731”氧化石蜡皂系用大连石油化工七厂常压三线—榨蜡为原料制成的氧化

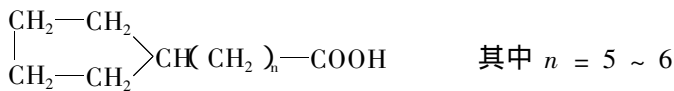
石蜡皂。氧化石蜡的馏程为 262 ~ 350℃( 馏出 40% ) ,熔点 39.7℃ ,含烃油量为 20.07% ,正构烷烃含量 84.10% ,异构烷烃含量为 14.8%。由该氧化石蜡加工成的氧化石蜡皂含羧酸 31.5% ,羟基酸 10.22% ,不皂化物 16.71% ,游离碱 0.397% ,水份 22.0% ,碘值 3.46%。

多年来浮选经验证实 ,用氧化石蜡皂作捕收剂可应用于贫赤铁矿、萤石矿、磷矿和一些稀有金属氧化矿的浮选 ;重晶石矿、氧化钛锆矿石( 钛铁矿、金红石、锆英石 )、氧化钼矿、钨矿等的浮选。

总之 ,氧化石蜡及其钠皂的优点是原料来源量大、价格便宜、选择性比植物油脂肪酸稍强 ;它的缺点是 :浮选速度不如植物油脂肪酸快 ,用量高。改进氧化石蜡浮选性能的工作 ,今后应当在磺化方面着手 ,用以提高其选择性能。

#### 4. 环烷酸

环烷酸是石油炼制工业的副产品 ,石油的不同馏分用苛性钠洗涤精制时 ,碱洗液( 碱渣 )中含有的石油酸性成份 ,即所谓的环烷酸 ,其一般分子结构式为 :



由石油轻馏分洗出来的环烷酸为无色液体 ,分子量也低 ,自润滑油馏分得到的为微具色泽的液体 ,分子量较高 ,馏分愈高所得的环烷酸愈不易提纯。我国新疆产的石油含环烷酸量较高。

环烷酸钠皂的分子量愈大 ,愈易形成胶团 ,见表 8-3-8 所列。

表 8-3-8 环烷酸钠皂的临界胶团浓度

环烷酸钠皂的分子量	216	222	244	270	312	334
临界胶团浓度 ,g/L	14.5	9.8	4.5	2.1	0.7	0.36

石油工业部所颁标准 ,环烷酸须符合表 8-3-9 所列要求。

表 8-3-9 环烷酸质量指标

项 目	质量 指 标			试验方式
	1 级	2 级	3 级	
外观	膏状物质	同前	同前	目测
颜色	由草黄到淡褐	同前	同前	目测
石油酸 ,%	43	43	43	石油 2912—59
不皂化物(以有机物计算) ,不大于 %	9	13	15	石油 2912—59
酸值 ,mg·KOH/g 不小于	220	210	190	石油 2912—59
无机盐 ,不大于 %	4.0	4.0	6.0	石油 2912—59
其中氯化物不大于	2.0	2.0	2.0	石油 2012—59

在浮选工艺中,环烷酸可以作为油酸的代用品使用。它是捕收剂同时也是起泡剂。环烷酸目前国内市场供应量还不够多,石油炼制厂本身常用环烷酸钠皂洗涤炼制设备,有一定消耗。

### 5. 其他脂肪酸衍生物

其他脂肪酸衍生物列于表 8-3-10。

表 8-3-10 其他脂肪酸衍生物

名称	化学组成	浮选效果
1. 米糠油皂脚	精制米糠油时所得的液体脂肪酸,主要成分为油酸,另含有亚油酸约 20%	目前主要用于桃林铅锌矿,作为萤石捕收剂,效果比油酸好,来源长沙油脂厂
2. 癸二酸下脚	裂解蓖麻油脂脂肪酸制造癸二酸时所得的一种副产物,黑棕色油状液体	主要用于萤石浮选,及钽土矿浮选
3. 坪塘“油酸”	提出挥发油后的山苍子油酸残液,经蒸馏后所得的混合脂肪酸,俗称“油酸”	生产厂为长沙坪塘化工厂,供湘西金矿使用,捕收由钨矿,效果优于油酸,含有十二烯酸等
4. 松脂酸钠皂	用松香为原料,经皂化而成	很少单独使用,泡沫粘;多与脂肪酸混合使用
5. 氧化松脂钠皂	松香皂化时,同时通空气氧化	浮选效果比松脂钠皂好,很少单独使用

## 第三节 烃基磺酸盐及烃基硫酸盐

### 一、烷基磺酸盐及芳基磺酸盐

烷基磺酸盐是一类有效的表面活性剂及氧化矿捕收剂。它们的特点是来源广泛、制造容易、成本低廉,因而也是一类重要的浮选药剂。精炼石油所得的磺酸盐叫做石油磺酸盐,它又分为两类:水溶性石油磺酸盐和油溶性石油磺酸盐,前者分子量较小,后者分子量较大。浮选用的石油磺酸盐实质上是长碳链烷基磺酸盐与芳香基磺酸盐的混合物。

石油磺酸盐包括中等分子量的水溶性、油溶性盐及高分子量的油溶性盐,可在酸性矿浆中浮选赤铁矿、铬铁矿、蓝晶石、烧绿石、石榴石以及从石英砂中脱铁,在碱性矿浆中浮选重晶石。添加浓度为 20% 溶液。一般而言,石油磺酸类捕收力不如脂肪酸强,但选

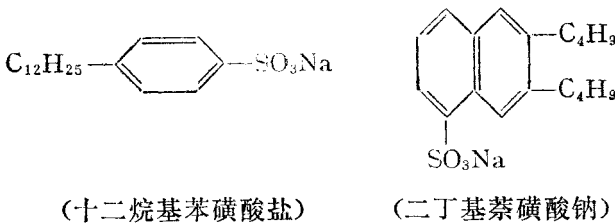
择性则常比脂肪酸强。可以作为脂肪酸捕收剂的代用品,或与脂肪酸皂混合使用常能得到比单独使用更好的浮选效果。

烷基磺酸盐类药剂还可以包括磺化羧酸类(表 8-3-11)。

表 8-3-11 磺化羧酸类药剂

药剂名称	化学结构	在浮选中的应用
$\alpha$ -磺化脂肪酸钠	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-\text{CH} \begin{matrix} \text{SO}_3\text{Na} \\ \text{COOH} \end{matrix}$	氧化铁矿等捕收剂,缺点成本高
209 洗涤剂(即伊基朋 T)	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CON} \begin{matrix}   \\ \text{CH}_3 \end{matrix} -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{Na}$	上海洗涤剂三厂产品,赤铁矿强捕收剂
A-22(磺化丁二酰胺酸四钠盐)	$\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH} \begin{matrix}   \\ \text{CH}_2\text{COONa} \end{matrix} -\text{CON} \begin{matrix}   \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{matrix} -\text{CH} \begin{matrix}   \\ \text{CH}_2-\text{COONa} \end{matrix} -\text{COONa}$	相当于 Aerosol22 钨锡矿捕收剂
磺化丁二酸-2-乙基己酯	$\text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}_2\text{COOCH}_2-\text{CH} \begin{matrix}   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ $\text{CHCOOCH}_2-\text{CH} \begin{matrix}   \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	相当于 Aefosol OT 铬铁矿捕收剂,氧化铁矿活化剂

芳基磺酸盐类最著名的代表是十二烷基苯磺酸钠及丁基萘磺酸盐。十二烷基苯磺酸钠是一种洗涤剂,作为选矿捕收剂可以捕收萤石及石英,浮选软锰矿时作为润湿剂,还可从黄铁矿中浮选



重晶石。亦用于浮选钾盐矿。二丁基萘磺酸钠,上海助剂厂商品名拉开粉 BX(英文名 Nekal BX),作为浮选药剂,它对于易溶性矿物有足够的选择性,可以由石膏中分出水方硼石,从石盐中浮选分离钾盐矿等。

## 二、烃基硫酸盐

浮选实践常用的长链烷基硫酸钠盐(R-OSO<sub>3</sub>Na)为十二烷基硫酸钠及十六烷基硫酸钠。由于烷基硫酸盐制造的原料为长链烷醇,它们的价格远比相应的烷基磺酸盐高。

有关的物理性质如表 8-3-12 所列。

表 8-3-12 一些烷基硫酸钠的物理性质

药剂名称	分子结构式	溶解度 g/L	CMC mmol/L	0.1%水溶液(25℃)	
				表面张力 Pa	界面张力 Pa
十二烷基硫酸钠	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	>280(25℃)	6.8	4.90	2.03
十四烷基硫酸钠	$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	160(35℃)	1.5		
十六烷基硫酸钠	$C_{16}H_{33}OSO_3Na$	525(55℃)	0.42	3.50	0.75
十八烷基硫酸钠	$C_{18}H_{37}OSO_3Na$	50(60℃)	0.11	3.58	0.58

烷基硫酸盐是弱捕收剂也是起泡剂,可用于浮选硝酸钠、硫酸钠、氯化钾、硫酸钾、萤石、重晶石、磷酸盐、烧绿石、针铁矿、黑钨矿、锡石等。

1970 年以来还发现十六烷基硫酸钠也是多金属硫化矿的优良捕收剂,可以选择性地捕收黄铜矿,不捕收黄铁矿。用量为 ~30 克/吨。

## 第四节 黄药及其衍生物与黑药类

### 一、黄原酸盐

黄原酸( $R-O-CSSH$ )本身是一种不安定的无色或黄色的油状液体,微溶或难溶于水,分解时可能引起强烈的爆炸。但它们的碱金属盐类却是相当安定的固体。钠盐易潮解生成二水合物,钾盐不潮解。都易溶于水、酒精及丙酮。

黄药在复杂多金属硫化矿浮选中的捕收性能,就一般说,分子中的碳链愈长,其捕收作用也愈强,与此相反,短碳链的黄药选择性强,长碳链的黄药选择性差。例如,乙基钠黄药的选择性最强,异丙基钠黄药在国外由于生产成本低,捕收力和选择性都比较好,应用也最广。异丁钠黄药成本也较低,捕收力更强。戊基钾黄药捕收力最强但选择性也最差,常将黄铁矿一起捕收上来,除非再添加适当的抑制剂。黄药一般的给药浓度为 10~20%,避免在强酸性矿浆中使用,防止黄药分解。黄药的一般用量为 23~90 克/吨矿石。

常用黄原酸钾钠盐的溶解度及润湿接触角数据列于表 8-3-13。

### 二、黄原酸酯类

黄原酸酯类的特点是性质比较稳定,可以真空蒸馏,常温下为油状物,不溶于水,一

般添加在球磨机中使用,是铜矿物的有效捕收剂,在添加石灰的矿浆中也是锌的良好捕收剂。不捕收黄铁矿。常能提高硫化矿中金、银的回收率。常见黄原酸酯类见表 8-3-14。

表 8-3-13 常用黄原酸钾钠盐的溶解度及润湿接触角 R-O-CSSM

商品名称	R	M	溶剂	每百克溶剂溶解的克数		润湿接触角 ;	
				0℃	35℃		
正丙基钾黄药 正丙基钠黄药	$n-C_3H_7-$	K Na	水 水	43.0 17.6	58.0 43.3	68	
异丙基钾黄药 异丙基钠黄药	$i-C_3H_7-$	K Na	水 水	16.64 12.1	37.15 37.9		
正丁基钾黄药 正丁基钠黄药	$n-C_4H_9-$	K Na	水 水	32.4 20.0	47.9 76.2	74	
异丁基钾黄药 异丁基钠黄药	$i-C_4H_9-$	K Na	水 水	10.7 11.2	47.67 33.37		
异戊基钾黄药 异戊基钠黄药	$i-C_5H_{11}-$	K Na	水 水	28.4 24.7	53.3 43.5	86	↓
正丙基钾黄药 正丙基钠黄药	$n-C_3H_7-$	K Na	丙醇 丙醇	1.9 10.16	8.9 22.5		
异丙基钾黄药 异丙基钠黄药	$i-C_3H_7-$	K Na	异丙醇 异丙醇		2.0 19.0	注： 甲基黄药接触角为：50,乙基黄药为：60,正己基黄药为：-,十六烷基黄药为：96	
正丁基钾黄药 正丁基钠黄药	$n-C_4H_9-$	K Na	丁醇 丁醇		36.5 39.2		
异丁基钾黄药 异丁基钠黄药	$i-C_4H_9-$	K Na	异丁醇 异丁醇	1.6 1.2	6.2 20.5		
异戊基钾黄药 异戊基钠黄药	$i-C_5H_{11}-$	K Na	异戊醇 异戊醇	2.0 10.9	6.5 15.5		

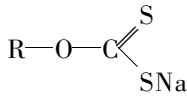
表 8-3-14 黄原酸酯及其甲酸酯

药剂名称	化学结构	用量 g/t	国外商品名称
1. 乙基黄原酸甲酸乙酯	$C_2H_5OC(=S)-COOC_2H_5$	~ 9	美 Minefec A B 748 苏 CLIM-2
2. 丁基黄原酸甲酸甲酯	$C_4H_9OC(=S)-COOCH_3$		
3. 乙黄烯酯 (乙基黄原酸丙烯酯)	$C_2H_5O-C(=S)-CH_2CH=CH_2$	15~20 (Mo 矿)	

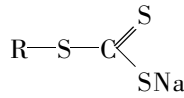
药剂名称	化学结构	用量 g/t	国外商品名称
4. 丁黄烯酯 (正丁基黄原酸丙烯酯)	$C_4H_9O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown \end{matrix} -CH_2CH=CH_2$	10~50 (Mo矿)	
5. 异戊基黄原酸丙烯酯	$C_5H_{11}O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown \end{matrix} -CH_2CH=CH_2$	~9	美 Cyanamid 公司 Ap330X 3461)
6. 丁黄腈酯 (正丁基黄原酸丙烯腈酯)	$C_4H_9OC \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown \end{matrix} -CH_2CHCN$	~5 (Cu矿)	
7. 乙黄腈酯 (乙基黄原酸丙烯腈酯)	$C_2H_5OC \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown \end{matrix} -CH_2CH_2CN$	~8 (Cu矿)	

### 三、三硫代碳酸盐类

黄原酸分子中的氧为硫所代替,即成为三硫代碳酸盐,也是硫化矿的有效捕收剂,由于它们的生产成本高于相应的黄药,在

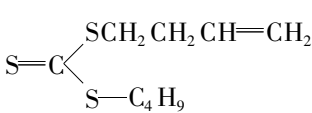


(黄药(钠盐))

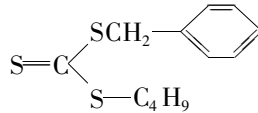


(三硫代碳酸钠)

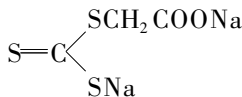
工业上一直未获得应用和重视。1970年曾试用十二烷基三硫代碳酸钠(或钾)作为硫化镍矿及磁黄铁矿的捕收剂获得好效果,仍未引起注意,直至1982年比利时等国专利提出用三硫代碳酸酯类(如下式)浮选辉钼矿可获得良好效益,才在浮选工业中使用。



(S—丁烯基—S—正丁基—  
三硫代碳酸酯)



(S—正丁基—S—苄基—  
三硫代碳酸酯)



(S—羧甲基—  
三硫代碳酸钠)

## 四、硫代氨基甲酸酯类

黄原酸分子中的氧为氮原子置换,即构成硫代氨基甲酸酯。它们是一类优良的黄药代用品,选择性比黄药高,用量低(5~20克/吨),在酸性矿浆中使用也不易分解。详见表8-3-15。

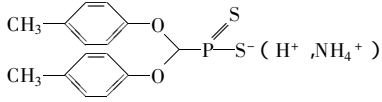
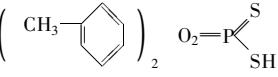
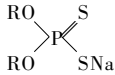
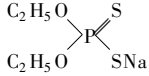
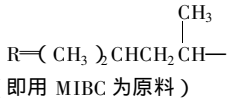
表 8-3-15 硫代氨基甲酸酯类药剂

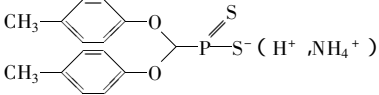
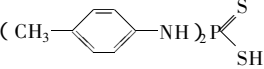
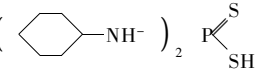
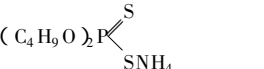
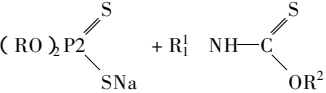

药剂名称	化学结构	用量 g/t
1. 乙硫氨酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	~ 15
2.(丙)乙硫氨酯	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	6.5 ~ 15
3. 丙硫氨酯	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$	~ 15
4. 丁硫氨酯	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\text{OC}_4\text{H}_9$	~ 15
5. 乙硫氨(SN-9 <sup>#</sup> )	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SNa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	4.5
6. 硫氮腈酯(酯 105)	$\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{N}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	~ 15
7.(丁戊)醚氨硫酯	$\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{NHC}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_4\text{H}_9$	

## 五、黑药及其衍生物

黑药是硫化矿的优良捕收剂,其重要性仅次于黄药。它包括甲酚基黑药与醇基黑药两大类。与黄药比较,甲酚黑药在碱性矿浆中不易浮黄铁矿、磁黄铁矿及未活化的闪锌矿,甲酚黑药在酸性矿浆中稳定,在此条件下黄铁矿也同时浮起。此外,甲酚黑药的铵盐起泡性较弱。醇基黑药在碱性矿浆中也不浮黄铁矿。其中,钠黑药、208<sup>#</sup>、211<sup>#</sup>、238<sup>#</sup>黑药不易浮方铅矿,因而它们也是铜-铅分选的良好选择性捕收剂。表8-3-16列出了常用黑药类药剂。

表 8-3-16 黑药类药剂

甲酚黑药类	 $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{(CH}_3\text{)-O-P(=S)(S}^-\text{)-O-C}_6\text{H}_3\text{(CH}_3\text{)-CH}_3$	选矿应用
15# 黑药	 $\left( \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4 \right)_2 \text{O}_2\text{P(=S)(SH)}^-$	含过量甲酚 起泡性强
25# 黑药	同上	选择性强 不浮黄铁矿
31# 黑药	25# 黑药 + 6% 白药	捕收闪锌矿, 方铅矿、银矿、硅孔雀石
33# 黑药	同上	同上
241# 黑药	25# 黑药的铵盐	选择性最好, 在铅锌矿中浮铅, 也是浮铜的辅助捕收剂
242# 黑药	31# 黑药的铵盐	广泛用于从铅锌矿中浮铅或铜铅锌矿中浮铜铅, 并同时改善此类矿中银的回收率
醇基黑药类	 $\text{RO-P(=S)(SNa)-OR}$	选矿应用
钠黑药	 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-P(=S)(SNa)-OC}_2\text{H}_5$	主要用于锌浮选 不浮硫化矿
208# 黑药	R=C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> —加 i—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	为铜矿选择性捕收剂及自然金、银矿优良捕收剂
211# 黑药	R=异丙基( i—C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> —)	主要用于锌浮选, 捕收力比钠黑药强
238# 黑药	R=仲丁基( Sec. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —)	广泛应用于铜浮选, 不浮硫化铁矿, 选择性捕收性都好
249# 黑药	 $\text{R}=\left( \text{CH}_3 \right)_2\text{CHCH}_2\text{CH}-$ <p>(即用 MIBC 为原料)</p>	强铜矿捕收剂, 兼有起泡性, 用于浮选粗中矿
异丁基黑药 (Aero 3477#)	R=i—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> —	铜和锌矿物强而有选择性的捕收剂, 同时改善贵金属回收率(例如铂), 铜、锌捕收剂, 特别是用于粗中矿
异戊基黑药 (Aero 3501)	R=i—C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —	

<p>甲酚黑药类</p>		<p>选矿应用</p>
<p>其他黑药类药剂</p>	<p>化学结构</p>	<p>选矿应用</p>
<p>环烷酸黑药 苯胺黑药 苯胺黑药 环己胺黑药 丁胺黑药</p>	<p>75 份环烷酸与 25 份 <math>P_2S_5</math> 反应产物</p>   	<p>不溶于水,溶于酒精,有起泡性,可用于捕收锆英石、锡石</p> <p>白色粉末,捕收力、选择性比乙基黄药强</p> <p>适于选氧化铅矿</p> <p>捕收力强,适于浮选铜、铅、锌、镍等硫化矿</p>
<p>194<sup>#</sup> 黑药</p>	<p>钠黑药 + <math>(C_2H_5O)_2P(S)ONa</math></p>	<p>在酸性矿浆中浮铜矿,又用于浸出一沉淀—浮选(LPF)回路</p>
<p>美 Aero 4037<sup>#</sup></p>		<p>铜矿捕收剂,优于 Z-200,只部份溶于水,不浮硫铁矿</p>
<p>美 Aerophine 3418A</p>		<p>用药量为黄药的 30 ~ 50%,选铜铅锌硫化矿,不浮硫铁矿,水溶</p>
<p>美 Aero 404<sup>#</sup></p>	<p>巯基苯吡啶唑 + <math>(RO)_2P(S)SNa</math></p>	<p>广泛用于部分氧化的铜矿,在酸性矿浆中浮选黄铁矿</p>
<p>美 Acro 407<sup>#</sup> 美 Aero 412<sup>#</sup></p>	<p>同 上 同 上</p>	<p>捕收力比 404 强,主要用于难选铜矿</p> <p>捕收力比 407 强,最适于在酸性矿浆中浮选铜镍矿</p>

## 第五节 阳离子型氧化矿捕收剂胺类及两性捕收剂

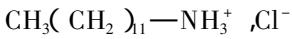
### 一、脂肪胺及其季铵盐

氧化矿和硅酸盐矿物的亲水性比硫化矿物强,在浮选过程中,它们要求具有较强的疏水性捕收剂,脂肪酸钠皂及磺酸盐都属于阴离子型捕收剂;脂肪胺类及其季铵盐则属于阳离子型捕收剂,两类的共同点是都具有疏水性强的长碳链结构,都是表面活性剂。



(月桂酸钠)

(十二烷基磺酸钠)



(月桂胺盐酸盐)

长碳链脂肪胺不溶于水,与无机酸或醋酸作用则变为水可溶性的相应盐类。脂肪胺为强碱性物质,季铵盐的碱性更强。它们的物化性质见表 8-3-17。不同类型胺及季铵型捕收剂商品名称列于表 8-3-18。

表 8-3-17 脂肪胺及其季铵盐物化性质 (R-NH<sub>2</sub>)

药剂名称	碳原子数	凝固点 醋酸盐, °C	临界胶团浓度 (CMC), mol/L
月桂胺	12	68.5 ~ 69.5	(盐酸盐) $9.38 \times 10^{-2}$
肉豆蔻胺	14	74.5 ~ 76.5	$2.8 \times 10^{-3}$
软脂胺	16	80.0 ~ 81.5	$8.0 \times 10^{-4}$
硬脂胺	18	84.0 ~ 85.0	$3.0 \times 10^{-4}$

表 8-3-18 不同类型胺及季铵型捕收剂(商品)

商品名称	化学组成	生产厂商	备注
合成十二胺	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ , $n = 10 \sim 13$	大连油脂化学厂	全胺价不小于 265
椰油胺	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ , $n = 8 \sim 18$	大连油脂化学厂	全胺价不小于 260
十八胺(即硬脂胺)	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ , $n = 16, 18$	大连油脂化学厂 上海吴泾化工厂	全胺价不小于 185
合成十八胺	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ , $n = 17 \sim 19$	大连油脂化学厂	全胺价不小于 180

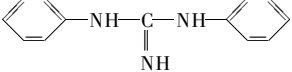
商品名称	化学组成	生产厂商	备注
三(C <sub>8-10</sub> )烷基胺	R <sub>3</sub> N, R = C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> , n = 8 ~ 10	大连油脂化学厂	分一级品, 二级品金 属萃取剂
混合胺	C <sub>n</sub> H <sub>2n+1</sub> NH <sub>2</sub> , n = 10 ~ 20	沈阳冶金选矿药剂厂	选矿用
ИМ-11	C <sub>12-15</sub> 混合伯胺盐酸盐	苏联产品	用煤油氯化氮化, 褐色液体
ИМ-12	同上的醋酸盐	苏联产品	
ИМ-13	C <sub>12-15</sub> 混合伯胺	苏联产品	比重(d <sub>4</sub> <sup>20</sup> ) 0.840
氯化硝基胺 (АИЦ)	C <sub>14-15</sub> 胺	苏联产品	硝基烷烃氯化产品
变性松香胺醋酸盐 (RADA)	用松香为原料的合成胺		
塔尔油胺	用塔尔油为原料的混合胺	美国产品	
醚胺, Arosurf	RO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 醋酸盐	美国产品	R = C <sub>8</sub> ~ C <sub>14</sub>
MG83A			
醚胺, Arosurf	RO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 醋酸盐	同上	同上
MG98A			
醚胺, Arosurf	RO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> 醋酸盐	同上	同上
MG84A3			
季铵盐	氯化十八烷基二甲基苄基铵	大连油脂化学厂	纯度不小于 80%
十六烷基溴化吡啶盐	$R-\overset{+}{N} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Br}^-$ R = C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>		萤石、重晶石、铁矿捕收剂

## 二、白药衍生物及两性捕收剂

白药衍生物及两性捕收剂列于表 8-3-19。

表 8-3-19 白药衍生物及两性捕收剂

药剂名称	化学组成	在浮选中的应用
白药(均二苯硫脲)		与其他药剂混合使用捕收方铅矿
S-丙烯基异硫脲	$\text{NH}_2-\underset{\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{NH} \cdot \text{HCl}$	浮选辉钼矿, 含铜黄铁矿等 (昆明冶金所曾试生产)
S-氯丁烯异硫脲	$\text{NH}_2-\underset{\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}-\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{NH} \cdot \text{HCl}$	浮选含铜黄铁矿

药剂名称	化学组成	在浮选中的应用
S-乙基异硫脲	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HCl} \\   \\ \text{S}-\text{CH}_3\text{H}_2 \end{array}$	黄铁矿捕收剂, 硫化铜矿捕收剂
S-丁基异硫脲	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HCl} \\   \\ \text{S}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	捕收金(比丁黄药好), 浮选铜-钼矿
二苯基胍		铅锌矿捕收剂, 比乙基黄药强
两性捕收剂	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OCH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\overset{+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}}\text{HCH}_3-\text{COO}^-$	捕收磷酸钙, 用量 0.1g/t 1982 年美专利 4358368 号

## 第六节 调整剂

在浮选过程中, 在添加捕收剂之前、之后或同时, 再添加一些能够改变矿物表面性质或矿浆性质, 有助于矿物分选的无机或有机药剂, 统称为调整剂。这类药剂主要包括抑制剂、活化剂以及矿浆 pH 值调整剂等。

凡是能够提高矿物表面亲水性的药剂称之为抑制剂; 提高矿物表面疏水性的药剂称之为活化剂; 改变矿浆 pH 值的药剂称为 pH 值调整剂。某些抑制剂能够降低或消除捕收剂对矿物表面的吸附作用, 在一定情况下也起着提高矿物表面亲水性的作用。

常用的无机调整剂包括: 各种多价阳离子, 例如钙离子、铁离子; 各种阴离子, 例如氟化物、氟硅酸盐、硫化物、磷酸盐、铬酸盐、氰化物等的阴离子以及 pH 值调整剂无机酸和碱。

常用的有机调整剂包括多种络合剂, 例如柠檬酸及其盐类, 用量最大的是栲胶、单宁产物, 各种淀粉、糊精、动植物胶以及人工合成的水溶性高分子聚合物等。

活化剂与抑制剂之间并没有严格的划分, 有些调整剂由于使用的条件不同可以是抑制剂, 也可以是活化剂。例如氟化钠, 与阴离子型捕收剂配合使用时, 对于硅酸盐类矿物则表现为抑制剂; 与阳离子型捕收剂配合使用时, 对于硅酸盐类矿物则表现为活化剂。个别的调整剂, 例如硝酸铁和硫酸锰在用油酸钠浮选赤铁矿时, 用量少时表现为活化作用, 用量大时表现为抑制作用。

## 一、无机和有机抑制剂

## 1. 无机抑制剂

抑制剂及被抑制的矿物见表 8-3-20。

表 8-3-20 无机抑制剂

药剂名称	一般用是 $\mu\text{g}/\text{t}$	被抑制矿物举例
1. 氧化钙	250 ~ 2500	黄铁矿,大量时也抑制其他硫化矿
2. 氢氧化钙	同 上	同 上
3. 碳酸钠	同 上	脉石细泥分散剂,白云石
4. 碳酸氢钠	200 ~ 400	抑制脉石
5. 苛性钠	250 ~ 2000	方铅矿,白云石(与菱镁矿分选)
6. 水玻璃	250 ~ 2000	石英,硅酸盐脉石
7. 硫酸	250 ~ 2500	石英
8. 亚硫酸		闪锌矿(活化铜矿)
9. 二氧化硫	450 ~ 4500	闪锌矿,黄铁矿(活化氧化镍矿)
10. 亚硫酸钠	250 ~ 2000	同 上
11. 硫代硫酸钠	~ 30	闪锌矿(活化铜矿)
12. 连二亚硫酸钠		同 上
13. 硫化钠	250 ~ 2500	闪锌矿、黄铁矿、金矿、银矿
14. 硫氢化钠	250 ~ 2500	同 上
15. 氢氟酸	250 ~ 2000	石英,铯榴石,硅酸盐(对原硅酸盐矿物最有效)
16. 氟化钠		同上,磷酸盐矿,冰晶石。石英
17. 氟硅酸钠		硅酸盐矿、(石英、长石、蛇纹石、电气石、霞石)、锆英石、磷灰石
18. 氰化钠	5 ~ 250	闪锌矿、黄铁矿
19. 黄血盐	50 ~ 1000	同 上
20. 赤血盐	50 ~ 1000	同 上
21. 高锰酸钾(钠)	50 ~ 1000	砷黄铁矿,磁黄铁矿,闪锌矿
22. 重铬酸钾(钠)	100 ~ 2500	方铅矿、方解石
23. 磷酸	250 ~ 2000	
24. 六偏磷酸钠	200 ~ 1000	含钙,镁的脉石矿,方解石,石灰石,重晶石,硅酸盐脉石、分散矿泥
25. 磷酸三钠	200 ~ 1000	同上,抑制方铅矿
26. 磷酸氢二钠	200 ~ 1000	同 上
27. 焦磷酸钠		同 上
28. 诺克斯药剂		(Nokes reagent) 辉铜矿
29. 含砷诺克斯		(Anamol-D) 辉铜矿
30. 硫酸锌	45 ~ 1300	闪锌矿

药剂名称	一般用是 $g/t$	被抑制矿物举例
31. 氯化钙		黄铁矿
32. 次氯酸钙(钠)	250 ~ 1000	硫化铜、铁矿
33. 硫酸亚铁	50 ~ 500	同 上
34. 硫酸铁	50 ~ 500	同 上
35. 硫酸铝	50 ~ 1000	同 上

## 2. 有机抑制剂

抑制剂与被抑制的矿物见表 8-3-21。

表 8-3-21 有机抑制剂

药剂名称	一般用量 $g/t$	被抑制的矿物举例
1. 草酸	25 ~ 500	脉石(硅酸盐)、石英、白云石
2. 丁二酸		同 上
3. 天冬氨酸		脉 石
4. 柠檬酸、钠盐	250 ~ 1000	脉石矿泥、白云石(浮重晶石时)、石英
5. 水杨酸钠		长 石
6. 淀粉	25 ~ 1000	石墨、石英、铁矿、锰矿、石膏、方解石
7. 磷酸化淀粉	25 ~ 1000	氧化铁矿
8. 磺化淀粉	25 ~ 1000	同 上
9. 糊精	250	脉石、云母岩、辉钼矿、白云石、方解石、炭质页岩
10. 羧甲基纤维素	25 ~ 50	脉石矿泥、钙、镁矿物、硅酸盐矿物
11. 羟乙基纤维素		赤铁矿、脉石、钙镁矿物、硅酸盐矿物
12. 单宁、栲胶	150 ~ 200	同上,选择性抑制方铅矿
13. 合成单宁—2		石英、方解石、氧化铁矿,不抑制重晶石
14. 木素磺酸盐	5 ~ 200	碳质脉石、石英、赤铁矿、镓矿、钼矿
15. 腐殖酸钠	100 ~ 500	磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿
16. 海藻酸		脉石、方解石
17. 磺化粗蒎(或粗菲)		浮选磷矿时,作为方解石、白云石、石英抑制剂
18. 古耳胶		脉 石
19. 乳酸	250 ~ 1000	硅质脉石

## 二、无机及有机活化剂

无机及有机活化剂与被活化的矿物见表 8-3-22。

表 8-3-22 无机及有机活化剂与被活化的矿物

药剂名称	一般用量 g/t	被活化的矿物举例
1. 氯化钙	50	石英、黑云母
2. 氯化钡		石英、蛇纹石
3. 氯化镁		石 英
4. 硫酸铜	50 ~ 1000	闪锌矿、黄铁矿、辉砷钴矿
5. 氯化铜	50 ~ 1000	同 上
6. 硫酸锰		二氧化锰矿
7. 活性炭	35 ~ 250	硫化矿
8. 硝酸铝		石英、白云石
9. 硫酸镍		硫化矿
10. 铁盐	50 ~ 1000	石英、锆石
11. 硫酸	50 ~ 1000	未经氧化的硫化铜矿
12. 盐酸		绿柱石、锂辉石
13. 硝酸铅	45 ~ 900	闪锌矿、云母岩、辉铋矿
14. 硫酸铵		(已被抑制的)黄铁矿及磁黄铁矿
15. 碳酸铵		同 上
16. 氯化铵		同 上
17. 硝酸铵		同 上
18. 过硫酸铵		与硫酸铜合用活化被抑制的闪锌矿
19. 氢氧化铵		同上、硫化矿(氰化物抑制之后)
20. 硫酸亚铁	45 ~ 900	同 上
21. 亚铁氰化钾	45 ~ 900	同 上
22. 过氧化钡		同 上
23. 亚硫酸		同 上
24. 亚硝酸钠		氧化铜矿
25. 硫化钠或硫化钙	250 ~ 2500	白铅矿、孔雀石、菱锌矿
26. 硫氢化钠	250 ~ 2500	同 上
27. 硫化氢	100 ~ 1000	同 上
28. 碳酸氢钠(铵)		(用胺捕收时)砷矿
29. 醋酸铅	45 ~ 900	闪锌矿、辉铋矿、辉砷钴矿
30. 硝酸铅	45 ~ 900	同 上
31. 氯化钠		硅酸盐脉石、长石、黑云母、绿泥石、铬铁矿
32. 氢氟酸	200 ~ 900	同 上
33. 氟硅酸钠		氧化铁矿、铬铁矿、含镍磁黄铁矿活化被石灰抑制的黄铁矿
34. 胶状二氧化硅		氧化铁矿

药剂名称	一般用量 g/t	被活化的矿物举例
35. 柠檬酸	50 ~ 900	白云母
36. 草酸		(被石灰抑制的)黄铁矿、磁黄铁矿
37. 次硫酸氢钠甲醛	80 ~ 160	同 上
38. 乙二胺磷酸盐		氧化铜矿
39. 乙醇胺磷酸盐		同 上
40. 乙 炔		氧化铜矿、锡石
41. 糊精 + 磷酸三钠		石英(浮萤微辉石时)
42. 亮绿		赤铁矿
43. 脂肪酸烷基酯		硫化矿
44. Aerosol - 18 ; -22		氧化铁矿
45. 磷酸酯类		硫化矿
46. 四氯化碳		石 墨
47. 糊 精		白云母(酸性矿浆时)
48. 二甲苯	钾盐矿	
49. 聚乙二醇	脉 石	

## 第七节 絮凝剂、选择性絮凝剂和分散剂

### 一、絮凝与凝结

在固 - 液悬浮体系中,形成聚集体(Aggregates)的过程叫做絮凝或絮凝作用。如此所形成的聚集体就叫做絮凝物。能够促进絮凝过程的化学药品就叫做絮凝剂。

但是长期以来由于历史的原因,在目前的文献资料中“絮凝(Flocculation)”与“凝结(Coagulation)”这两个名词常常混淆不清或者互相通用。只是近年来,在文献中根据不同角度的认识才逐渐有比较明显的区别(1)根据悬浮液“去稳定作用(Destabilization)”的机理,或者形成聚集体的形态划分:“絮凝”意味着形成松散的开网式的聚集体;“凝结”意味着形成紧密的聚集体(2)按照所用的化学药剂不同,絮凝用的是有机高分子聚合物,凝结用的是无机化学药剂(3)根据工程操作步骤的不同,絮凝是通过颗粒的机械迁移步骤导致形成聚集体(调浆后颗粒之间的碰撞);凝结是通过化学药品调整颗粒(4)根据某些工程的应用,絮凝仍然是颗粒迁移的步骤,而凝结则显示为总体的聚集作用过程。

简而言之,由絮凝所形成的聚集体,能够被相当微弱的机械力,或者由于固体和悬浮介质的界面上物理力的变化而受到扰乱和崩解,例如生成的絮凝体只要经过搅拌就能使它破碎,当搅拌一旦停止,又会重新形成絮凝体。按照较新的定义,絮凝是指使用高分子絮凝剂(例如淀粉或聚电解质)所产生的作用,它以线状的高聚物形式通过“桥联作用(Bridging)”把固体微粒连接在一起,形成一种任意的、具有三度空间的、松散的、多孔性的结构。也就是说,只有通过高聚物的“桥联作用”生成絮凝体的作用才能称作“絮凝”或“絮凝作用”。

絮凝剂的应用在浮选工艺中占有相当重要的作用。矿石细粒。在浮选过程中与气泡粘附之前就包含着一个絮凝过程;为了防止精矿的流失,在精矿浓缩机中加速精矿细粒的沉降,必要时添加絮凝剂,以减少浓缩机溢流中精矿的损失;有的精矿矿浆很难过滤,添加絮凝剂可以大大提高过滤速度,减少滤饼中的水份。更重要的应用还在于尾矿水的净化,防止尾矿水对厂矿周围环境的污染,净化后的水可返回再利用,节约用水,降低生产成本。至于絮凝剂在其他化学工业方面的应用,其范围就更加广泛了。

## 二、无机盐絮凝剂

严格地说,无机盐类应属于凝结剂,习惯上常常也包括在絮凝剂分类之中。

铝盐:包括硫酸铝、多氯化铝、铝酸钠等。铝盐一般多制备成浓溶液储存,在使用时再临时稀释。

商品硫酸铝含结晶水 14 个,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , 性质稳定,可长期储存不变质,多用于水的净化。

多一氯化铝是三氯化铝部分水解产物,简称 PAC,其实验分子式为  $\text{Al}(\text{OH})_{1.5}(\text{SO}_4)_{0.125}\text{Cl}_{1.25}$ ,商品为溶液状态。一般认为它的絮凝效果比硫酸铝强而快速。

铁盐:水合三价铁离子的酸性比铝离子强,作为絮凝剂使用的主要为三氯化铁、硫酸铁及硫酸亚铁。

活性二氧化硅可用为阴离子型絮凝剂。石灰可以促进絮凝,常称为辅助絮凝剂。碳酸氢镁用于回水系统,添加膨润土及其他粘土类可作为絮凝助剂。

## 三、有机高分子絮凝剂

高分子絮凝剂都是水溶性聚合物,平均分子量范围在约  $10^3 \sim 5 \times 10^6$  之间,最高的可达  $20 \times 10^6$ 。聚合物分子中如果有些亚基带有电荷则称为聚电解质。亚基带正电荷,例如聚胺盐,称为阳离子型聚合物;亚基带负电荷,例如聚丙烯酸钠,称为阴离子型聚合物;在分子中同时具有两种正负电荷的亚基,称为两性聚合物。不带电荷亚基的,例如聚氧

乙烯 纯聚丙烯酰胺,则称为非离子型聚合物。

人工合成的高分子絮凝剂在外观上可以是粉末、颗粒、珠状、水溶液、水溶胶、水-油乳剂。它们的分子量愈高,其水溶液的粘度也愈大。

阳离子型高分子絮凝剂主要是季铵盐类。含有有机四价硫化物(硫)或含有磷铍( $PR_4^+$ )基团的阳离子型高分子絮凝剂虽已有报告,但尚未见应用。

阴离子型高分子絮凝剂主要是含羧酸基团。一般要求分子量愈高愈好,强阴离子型而分子量低的高聚物反而具有分散剂的作用性质。

非离子型的高分子絮凝剂的主要代表是纯聚丙烯酰胺,或者含有羧基小于1%的聚丙烯酰胺。

在我国目前已经投入生产的人工合成絮凝剂有:聚丙烯酰胺、聚氧乙烯、聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚乙烯基吡咯烷酮等。在选矿工艺中使用最广泛的仍然是聚丙烯酰胺,产品有胶状液、粉末两种。

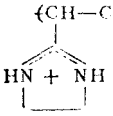
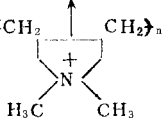
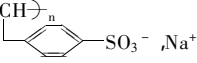
常用絮凝剂的应用范围,列于表8-3-23。比较著名的合成有机絮凝剂,列于表8-3-24。国外合成絮凝剂商品牌号,列于表8-3-25。

表 8-3-23 常用絮凝剂应用范围举例

类 型		应 用 范 围	
无机盐	铝 盐	城市供水澄清,脱色沉淀-絮凝,工业用水澄清,工业、城市废渣沉淀,磷酸盐沉淀-絮凝	
	铁 盐	磷酸盐沉淀-絮凝;工业及城市废渣污泥沉淀及脱水	
	石 灰	pH 值调整(水、废水,矿浆等),碳酸盐沉淀(供水软化),制糖精制辅助絮凝剂,污泥处理中磷酸盐沉淀,辅助絮凝剂等	
合成有机高聚物	离子化程度	分 子 量	
	阳离子型(40~80%)	$1 \sim 5 \times 10^6$	工业及城市废渣污泥脱水,制造 $TiO_2$ 时黑液澄清
	阳离子型(40~80%)	$10^5 \sim 10^6$	铁精矿及尾矿的浓缩,煤渣的浓缩(作为辅助絮凝剂),工业及城市废渣脱水
	阳离子型(40~80%)	$10^3 \sim 10^5$	铁精矿及尾矿的浓缩,城市及工业废渣污泥脱水
	阳离子型(1~10%)	$1 \sim 5 \times 10^6$	城市及工业废渣、污泥脱水,活性污泥微泡浮选,造纸厂白水微泡浮选
	阴离子型(10~40%)	$1 \sim 5 \times 10^6$	煤渣浓缩及脱水,铝污泥脱水,制糖工业糖浆净化
	阴离子型(80~100%)	$> 5 \times 10^6$	
	阴离子型(1~10%)	$1 \sim 5 \times 10^6$	化学沉淀后使用的絮凝剂,钾盐尾矿(粘土细泥)浓缩,选矿絮凝剂
	$> 5 \times 10^6$		
非离子型	同 上	选矿絮凝剂,酸性矿浆及精矿浓缩,弱酸性废渣浓缩,铀萃取液沉降	

类 型		应 用 范 围
天 产 品 淀 粉	淀粉	铝厂红泥(氧化铁)浓缩,石英铁燧岩选择性絮凝
	古耳胶	铀萃取液沉降剂,金矿、铀矿萃取残渣助滤剂
	蛋白胶	铀酸性萃取液沉降,酒、酒精饮料澄清剂

表 8-3-24 著名的合成有机絮凝剂结构

絮凝剂名称	分子结构	离子型	附 注
聚乙烯胺	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{NH)}_n$	阳	均聚物,电荷密度与 pH 值有关
聚(乙-羟丙基)-1-N-氯化甲铵	$\text{-(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{)}_n, \text{Cl}^-$	阳	同上,同上
聚(乙-羟丙基)-1-1-N-氯化二甲铵)	$\text{-(CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{)}_n, \text{Cl}^-$	强阳	均聚物,强阳离子型,对 pH 值不敏感,耐氯
聚[N-(二甲氨基甲基)丙烯酰胺]	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ $\text{O=C-NHCH}_2\text{N(CH}_3)_2$	阳	溶液平衡化,电荷密度与 pH 值有关;
聚(2-乙烯咪唑鎓盐,硫酸氢盐)	$\text{-(CH-CH}_2\text{)}_n, \text{HSO}_4^-$ 	阳	均聚物,电荷密度与 pH 有关
聚(双丙烯二甲基氯化铵)	$\text{-(CH}_2\text{)}_n$ 	强阳	均聚物,强阳离子型,对 pH 值不敏感,耐氯
聚(N,N-二甲基氨基乙基-甲基丙烯酸)	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{)}_n$ $\text{O-OCH}_2\text{CH}_2\text{N(CH}_3)_2$	阳	均聚物
聚[N-(二甲氨基丙基)-甲基丙烯酸酯]	$\text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{)}_n$ $\text{O=C-NH(CH}_2)_3\text{N(CH}_3)_2$	阳	抗水解
聚(丙烯酸钠或铵盐)	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n$ $\text{COO}^-, \text{Na}^+ \text{ 或 } \text{NH}_4^+$	阴	均聚物
聚(苯乙烯磺酸钠) (PSS)	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ 	强阴	均聚物,对 pH 值不敏感
聚丙烯酰胺(PAM)	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ $\text{O=C-NH}_2$	非	著名非离子型絮凝剂
聚氧乙烷(PEO)	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$	非	有效非离子型絮凝剂


絮凝剂名称	分子结构	离子型	附注
聚乙烯吡咯烷酮	$\left( \text{CH}_2\text{CH} \begin{array}{c}   \\ \text{N} \\   \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \right)_n$ 	非	

表 8-3-25 国外合成絮凝剂商品牌号

商品牌号	厂 商	类 型
Accofloc	1. Mitsui - Cyanamid Ltd( 日本 )	a
Amerfloc	2. Drew Chemical Corp( 美 )	a b c
Aquafloc	3. Dearborn chemical( 美 )	a
Aronfloc	4. Toagosei chemical Industry Co. ( 日本 )	a
Betz Polymer	5. Betz Laboratories ,Inc ( 美 )	
Bozefloc	6. Nobel - Hoechs( 法 )	a
Calgon	7. The Calgon Corp( Merck & Co. ( 美 )	} a b c
Catfloc	同 上	
Coagulant Aid	同 上	
Cyfloc	8. Ametlean Cyanamid Co.( 美 )	a b c
Drewfloc	同 2	a b c
Diaclear	9. Mitsubishi Chemical Industriet( 日本 )	a
Fennofloc	10. KEMIRA O <sub>Y</sub> ( 芬兰 )	a
Flocogil	11. Rhone - Poulenc( 法 )	a
Floerger	12. Floerge( 法 )	a b c
Hercofloc	13. Hercules ,Inc.( 美 )	a b
Himoloc	14. Kyoritsu Yuk( 日本 )	a
Hi-Set	15. Dai - Ichi Kogyo Seiyuku Co.( 日本 )	a
Magnafloc	16. Allied Colloids Ltd.( 英国 )	a
Magnifloc	同 8	a b c
Montrek	17. The Dow Chemical Co.( 美 )	a b
Nalco	18. Nalco Chemical Co.( 美 )	a b
Nalcolyte	同 上	a b
Nopcofloc	19. Dialmond Shamrock( 美 )	a b c
PEI	同 17	a b
Percol	同 16	a
Polyfloc	同 7	a b
Polyox	20. Union Carbide Corp( 美 )	C
Praestol	21. Chemische Fabrik Stockhausen & Cie( 西德 )	a b c

商品牌号	厂 商	类 型
Primaflor	22. Sando(美)	b
Puriflor	同 17	a b
Rohafloc	23. Rohm G. m. b. H(西德)	a b
Sandolec	同 22	b c
Sanfloc	24. Sanyo Chemical Industries(日本)	a b
Sanpjoy	25. Sankyo chemical Industries ,Ltd(日本)	a b
Sedipur	26. BASF A. G.(西德)	a b
Separan	同 17	a b
Sumifloc	27. Sumitomo Chemical Co. Ltd.(日本)	a b
Superfloc	同 8	a b c
Versa - TL	28. Natioaal Starch Corp(美)	c
Zetag	同 16	a

注 :a——非离子型、阴离子型及阳离子型聚丙烯酰胺 ;

b——聚胺类、季铵类 ;

c——环氧化聚合物 (POE) 及其他。

#### 四、天然高分子絮凝剂

最早用于净化饮用水的絮凝剂是来自天然产物(杏仁、豆类及核果),当前使用的天然高分子絮凝剂包括淀粉、多种类型的淀粉衍生物、植物胶、海藻萃取物、纤维素衍生物、蛋白质及单宁等,其中最重要、用量最大的是淀粉,其次是古耳胶(Guargum)。天然絮凝剂比人工合成的絮凝剂便宜,但用量偏高,储存易变质。目前合成絮凝剂已逐渐取代天然絮凝剂。例如在铀萃取工艺中,聚丙烯酰胺取代了蛋白胶体絮凝剂。

淀粉含两种“聚糖”,即直链淀粉与歧链淀粉。一般含歧链淀粉较多,其分子量也较高,可达 $10^6$ ,可用于制铝厂作为红泥的絮凝剂。由玉米、小麦、高粱、稻米、土豆、木薯制成的淀粉都可以作为絮凝剂。淀粉经过加工还可以制成阳离子或阴离子型多种多样的絮凝剂。

羧甲基纤维素钠,其取代度一般为 $0.4 \sim 1.5$ ,其特点是性质稳定,不易被生物降解或水解。

单宁据报告也是一种絮凝剂,见英国1973年1310491号专利。

#### 五、选择性絮凝剂

在一个含有两种以上组分的稳定悬浮液中,当加入某种高分子絮凝剂之后,由于两种组分的表面性质不同,这种絮凝剂在不同组分之间产生了有选择性的吸附作用,通过

“桥联”产生絮凝物而沉降,而另一种组分仍然分散在悬浮液中不受影响,从而达封使两种组分分离的目的,这种作用就叫做选择性絮凝(也叫做“优先絮凝”),能够起这种作用的絮凝剂就叫做选择性絮凝剂。

在浮选工业中,有关选择性絮凝的研究自从20世纪初以来断断续续已将近60年,直至1974年才获得应用,美国克利夫兰-克利夫斯钢铁公司,在研究时用木薯淀粉,后在投产时改用玉米淀粉作为选择性絮凝剂,处理极细粒嵌布的石英铁燧岩获得成功,于1974年建立了一个年产400万吨精矿的选矿厂并投产。

部分水解的聚丙烯酰胺进行选择选择性絮凝,可以使极细粒长石-赤铁矿人工混合物达到分离的目的。变换聚丙烯酰胺的阴离子性能,可以从一种混合物中优先絮凝赤铁矿或者优先絮凝硅酸盐。例如,强阴离子型聚丙烯酰胺促进赤铁矿的选择性絮凝,而弱阴离子型的则优先絮凝硅酸盐。聚丙烯酰胺还可以选择絮凝锡石,选择絮凝石英与方铅矿的人工混合矿,选择絮凝硅孔雀石与石英。还试用于高岭土与粘土的分选。水解聚丙烯酰胺试用于高岭土与铝土矿的选择性絮凝。

羧甲基纤维素钠、聚丙烯酰胺、合成单宁等可用于锰矿泥的选择性絮凝。羧甲基纤维素还可用于铬铁矿的选择性絮凝及铅、锌硫化矿的选择性絮凝,木薯粉还可用于粘土质含铁物料的选择性絮凝脱泥。用聚甲基丙烯酸钠选择性絮凝煤与粘土。用聚氧乙烯选择性絮凝铜铀云母。

近些年来,在我国已有不少单位对选择性絮凝剂及其作用进行了研究并取得成绩。所用絮凝剂包括:腐殖酸钠、腐殖酸铵,硝化腐殖酸、水解聚丙烯酰胺,磺化聚丙烯酰胺、淀粉、橡子淀粉、芭蕉芋粉等。

## 六、分散剂

与絮凝剂相对应的是分散剂。凡是能够在浮选矿浆中使固体细粒悬浮的药剂都可以称为分散剂。它们必须能够吸附在作用物上进行分散作用,并给予负电荷。分散剂主要包括缩聚磷酸盐(多磷酸盐)、有机聚合物、无机盐及有机化合物。一些常见的分散剂见表8-3-26。

表 8-3-26 分散剂

无机分散剂	有机分散剂	有机聚合物分散剂
氢氧化钠	柠檬酸钠	葡糖醛酸
水玻璃	葡萄糖酸钠	海藻酸
硅酸铝 $Al_2(SiO_3)_3$	草酸钠	干酪素
三聚磷酸钠 (STPP)	酒石酸钠	明胶、阿拉伯胶

无机分散剂	有机分散剂	有机聚合物分散剂
六偏磷酸钠 $\text{NaPO}_3)_6$ 焦磷酸四钠 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 氟化钠 碳酸钠 硼酸钠(硼砂) 铝酸钠 $\text{NaAlO}_2$ 或 $\text{Na}_3\text{AlO}_3$	抗坏血酸 多胺类 氨基醇类 膦酸盐 磺酸盐	卵磷脂 单宁酸盐 木素磺酸盐 降解的聚糖类 多种人工合成的高聚物

## 第四章 选矿药剂的组合使用

以油类捕收剂作为主要捕收剂目前虽已很少用,但作为历史的发展过程,它是组合用药的孕育期,它的实践和发展,为以后的组合用药提供了启迪。

随着 1924~1926 年浮选药剂领域内的重大突破,皂类捕收剂(1924 年),黄药捕收剂(1925 年)和二硫代磷酸盐捕收剂(1926 年)等离子型捕收剂的出现,离子型捕收剂与烃油的组合使用增多,捕收剂的组合使用也开始由自发阶段走向自觉阶段。30 年代初用皂类浮选磷灰石时,用燃料油作添加剂使过分的起泡作用减小,浮选指标提高。在用黄药浮选硫化铜和铅矿石时,添加烃油可强化粗粒矿石和金属矿与脉石连生体的浮选,此后烃油与离子型捕收剂组合增多,至今仍然是捕收剂组合使用研究和应用较多的一个方面。

40 年代至 50 年代初,离子型捕收剂的组合成为捕收剂组合使用研究的主导方面。1957 年斯德哥尔摩国际选矿会议上格林博茨基提出了一篇捕收剂组合使用方面的总结性的报告,报导了当时美国的 29 座铅锌矿选矿厂中的 7 座选厂,使用的都是组合捕收剂,22 座铜选厂中的 2~5 座选厂,使用的都是组合捕收剂。在前苏联有的铜选厂也应用了组合捕收剂。该报告还系统地介绍了他们使用不同黄药组合浮选硫化矿或黄药与油酸钠组合浮选氧化了的硫化矿的试验结果,而且采用了同位素示踪法测定药剂的吸附量与回收率的关系,并用先进的电子仪器测定接触时间以研究组合用药对吸附速率的影响。这篇报告的提出,引起了人们对捕收剂组合使用的广泛兴趣,促进了组合用药研究和应用的发展。

近 30 多年来药剂组合使用进入了蓬勃发展的阶段,并具有以下特点:

(1)浮选剂组合使用的面越来越广,由捕收剂的组合使用发展到抑制剂的组合,起泡剂的组合,絮凝剂的组合,其中以捕收剂的组合使用研究和应用最多,抑制剂次之。组合

体系,也由二元组合体系发展到多元组合体系,药剂组合的类型,也由同型同类药剂的组合,发展到异类药剂的组合使用和异型药剂的组合使用。

据 1976 年东北工学院(现东北大学)对国内 59 座有色金属选厂的统计,捕收剂单独使用的 33 座,组合使用的有 26 座,占选厂总数的 44%。

1978 年英采矿杂志报导了对数十座硫化铜和铜钼选厂的统计,起泡剂组合使用的选厂 1960 年占 26%,1975 年占 41%。

根据我国第五届选矿药剂年评报告所调查的 1986、1987 两年的组合药剂共 81 个组合,其中捕收剂组合 58 个,占 72%;抑制剂组合 19 个,占 23%;起泡剂组合 3 个,占 4%;絮凝剂组合 1 个。在 81 个组合中,二元组合为 73 个占 90%,三元组合 8 个占 10%,其中捕收剂和抑制剂三元组合各 4 个,在捕收剂组合中,除大部分为阴离子型与阴离子型组合的同型捕收剂的组合外,阴离子型与非离子型、阴离子型与非极性型和阴离子型与阳离子型等异型组合数将近 10%。

(2)组合药剂的专利比重相当大,在前述的 81 个组合中专利为 27 个,占 33%。其中 58 个捕收剂组合中,专利为 23 个,占 40%左右。本书作者对前苏联矿业文摘 1977 ~ 1984 年的浮选药剂文献统计,其中专利量约占 42%,即捕收剂组合的专利比重与整个浮选剂研究的专利比重相接近。

(3)出现了组合药剂产品,即生产厂将某些药剂按一定比例组合成为一种混合物产品出售,如 Aerofloat208 药剂即是乙基钠黑药与仲丁基钠黑药按 1:1 组合的药剂,Ucon 290 药剂是 75% MIBC 与 25%艾罗弗路斯-65 的混合物等。

基于以上这些方面,所以药剂组合很多,很难一一列举,只能分类举例简介之。

## 第一节 捕收剂的组合使用

捕收剂的组合使用是浮选剂组合使用最多的一类药剂,表 8-4-1、表 8-4-2、表 8-4-3 的统计,充分展示其涉及面之广、组合之多。表 8-4-4、表 8-4-5、表 8-4-6 和图 8-4-1 是组合捕收剂浮选有色金属硫化矿(铜矿)、稀有金属矿(钨矿)、工业矿物(磷矿)和非金属矿(角闪石)的例示结果。其中浮选角闪石时,是以十八胺作主捕收剂,其他药剂如蒸馏塔尔油(M II TM)、油酸、油酸钠、水杨酸钠、丁醇、辛醇等都是作为有机添加剂添加的,可以视为另一种类型的组合。

表 8-4-1 捕收剂组合分类例示表

混用体系		混用组合类型	符号	举 例
二元组合体系	异型组合体系	阴离子型 + 阳离子型	AiCi	胺与高级黄药组合浮选氧化锌矿
		阴离子型 + 非离子型	AiNi	黄药或黑药与 Z-200 组合浮选硫化铜矿
		阴离子型 + 非极性型	AiNp	黄药与炔油组合浮选铜钼矿
		阳离子型 + 非离子型	CiNi	
		阳离子型 + 非极性型	CiNp	胺与炔油组合浮选钾盐矿
		非离子型 + 非极性型	NiNp	黄原酸酯与炔油组合浮选铜钼矿
	同型异类组合体系	阴离子型 + 阴离子型	AiAi'	黄药与黑药组合浮选含金硫化矿
		阳离子型 + 阳离子型	CiCi'	脂肪胺与醚胺组合浮选硅酸盐
		非离子型 + 非离子型	NiNi'	乙基黄原酸甲酸乙酯与 Z-200 组合浮选硫化铜
非极性型 + 非极性型		NpNp'	石油、页岩油、柴油组合浮选辉锑矿	
同型同类组合体系	阴离子型 + 阴离子型	AiAi	氧化石蜡皂与塔尔油组合浮选铁矿石	
	阳离子型 + 阳离子型	CiCi	高沸点脂肪胺与低沸点脂肪胺组合浮选石英	
	非离子型 + 非离子型	NiNi		
	非极性型 + 非极性型	NpNp	不同粘度的同类炔油组合浮选辉铜矿	
多元组合体系	三元异型组合体系	AiCiNp	伯胺与脂肪酸和煤油组合浮选镍矿	
	三元同型组合体系	AiAiAi	黄药与黑药和 HM-50 组合浮选镍矿	
	三元异型、同型组合体系	AiAiNi	黄药与黑药和 Z-200 组合浮选硫化铜矿	

表 8-4-2 阴离子捕收剂组合分类例示表

类 别	药 剂 组 合	实 例
同类组合	黄药类 + 黄药类	丁基黄药与异丁基黄药组合浮选硫化铜
	黑药类 + 黑药类	25# 黑药与苯胺黑药组合浮选硫化铅
	硫醇类 + 硫醇类	十二烷基硫醇与咪唑硫醇组合浮选金矿石
	烷基磺酸盐类 + 烷基磺酸盐类	水溶性石油磺酸与油溶性石油磺酸组合浮选铁矿
	羧酸类 + 羧酸类	油酸钠与硬脂酸组合浮选锆英石
	羟肟酸类 + 羟肟酸类	C <sub>7-9</sub> 羟肟酸与塔尔油羟肟酸组合浮选铁矿
	有机胂酸类 + 有机胂酸类	对甲苯胂酸与邻甲苯胂酸组合浮选锡石
	有机膦酸类 + 有机膦酸类	磷酸酯与磷酸酯组合浮选分离磷酸盐矿与碳酸盐矿
异类组合	黄药类 + 黑药类	丁基黄药与丁基黑药组合浮选铜镍矿石
	黄药类 + 硫醇类	黄药与十二烷基硫醇组合浮选铜镍矿
	黄药类 + 羧酸类	丁基黄药与低级脂肪酸组合浮选氧化铜
	黄药类 + 烷基磺酸盐类	丁基黄药与烷基苯磺酸钠组合浮选硫化铜
	黄药类 + 羟肟酸	黄药与 HM-50 组合浮选氧化铜
	黄药类 + 有机胂酸类	黄药与苄基胂酸组合浮选钨矿
	黄药类 + 有机膦酸类	
	羧酸类 + 烷基磺酸盐类	油酸与烷基磺酸盐组合浮选氧化铅矿等
	羧酸类 + 羟肟酸类	油酸钠与羟肟酸组合浮选红柱石
	羧酸类 + 有机胂酸类	苄基胂酸 + 氧化石蜡皂浮选锡石
	羧酸类 + 有机膦酸类	1-羟基-辛基-1,1-双膦酸与脂肪酸组合浮选锡石
	羧酸类 + 黑药类	丁胺黑药与氧化石蜡皂组合浮选氧化铜矿
	羧酸类 + 硫醇类	

类别	药剂组合	实例
异类组合	黑药类 + 硫醇类 黑药类 + 烷基磺酸盐类 黑药类 + 羟肟酸类 黑药类 + 有机胂酸类 黑药类 + 有机膦酸类	黑药与巯基苯并噻唑组合浮选铜铅锌矿石  丁铵黑药与 C <sub>7-9</sub> 羟肟酸组合浮选氧化铜
	硫醇类 + 烷基磺酸盐类 硫醇类 + 有机胂酸类 硫醇类 + 有机膦酸类 硫醇类 + 羟肟酸类	
	烷基磺酸盐类 + 羟肟酸类	异羟肟酸与烷基磺酸盐(及非极性油)组合浮选磷矿石
	烷基磺酸盐类 + 有机胂酸类 烷基磺酸盐类 + 有机膦酸类	甲苯胂酸(与煤油)和烷基磺酸盐组合浮选锡石
	羟肟酸类 + 有机胂酸类 羟肟酸类 + 有机膦酸类	
	有机胂酸类 + 有机膦酸类	对甲苯胂酸与对-乙苯膦酸组合浮选锡石

表 8-4-3 捕收剂组合实例统计

组合药剂	实例数 /个	分布率 /%
硫化矿捕收剂组合	190	
黄药类 + 黄药类	39	20.5
黑药类 + 黑药类	4	2.1
黄药类 + 黑药类	37	19.5
黄药类 + 离子型巯基类	12	6.3
黑药类 + 离子型巯基类	2	1.1
黄药类 + 含硫非离子(极性)型类	38	20.0
黑药类 + 含硫非离子(极性)型类	6	3.2
含硫非离子(极性)型类 + 含硫非离子(极性)型类	3	1.6
硫醇类 + 硫醇类, 硫醇类十三硫代碳酸盐或黄药	4	2.1
黄药类 + 烃类	24	12.6
黑药类 + 烃类	3	1.6
黄药类 + 脂肪酸类	4	2.1
黄药类 + 烷基磺酸盐类	3	1.6
黄药类( + 黑药类) + 羟肟酸类	5	2.6
其他:含硫非离子极性型类 + 烃类或硫醇 脂肪酸 + 胺或磺酸盐, 硫醇 + 酚油等	6	3.2

## 第八篇 选矿药剂使用技术

组 合 药 剂	实例数 /个	分布率 /%
有色金属氧化矿捕收剂组合	53	
黄药类( + 黑药类 )+ 螯合试剂类	9	17.0
黄药类( + 黑药类 )+ 羟肟酸	11	20.8
螯合试剂类 + 炔类	7	13.2
羟肟酸 + 炔类 ,黄药 + 炔类( 或再加脂肪酸 )	3	5.7
黄药类 + 脂肪酸类	6	11.3
黄药类 + 黑药类( 或硫醇类 )	6	11.3
有色金属氧化矿捕收剂组合	53	
羟肟酸 + 脂肪酸( 或再加黄药 )	2	3.8
黄药类 + 胺类	3	5.7
胺 + 胺 ,胺 + 脂肪酸	2	3.8
其他 :螯合剂 + 螯合剂、油酸 + 石油磺酸等	4	7.5
稀有金属矿捕收剂组合	47	
脂肪酸类 + 脂肪酸类	12	25.5
脂肪酸类 + 胺类	6	12.8
脂肪酸类 + 炔类	7	14.9
脂肪酸类 + 有机膦酸类	4	8.5
脂肪酸类 + 有机胂酸类	5	10.6
羟肟酸 + 螯合试剂	2	4.3
有机胂酸 + 炔类	2	4.3
羟肟酸 + 炔类	2	4.3
有机胂酸 + 有机胂酸 ,有机膦酸 + 有机膦酸	3	6.4
有机胂酸 + 有机膦酸		
其他 :有机膦酸 + 黄药( 硫脲 )等	4	8.5
黑色金属矿、非金属矿捕收剂组合	148	
脂肪酸类 + 脂肪酸类	35	23.6
脂肪酸类 + ( 磺化、硫酸化、卤代 )脂肪酸	15	10.1
脂肪酸( + 脂肪酸 )+ 助剂	26	17.6
脂肪酸( + 脂肪酸 )+ 炔类	20	13.5
脂肪酸 + 胺类	4	2.7
脂肪酸 + 羟肟酸	4	2.7
烷基磺酸盐 + 烷基磺酸盐	5	3.4
烷基磺酸盐 + 炔类( 或助剂 )	9	6.1
脂肪酸 + 有机膦酸	3	2.0
胺类 + 胺类( 炔类 )	15	10.1

组 合 药 剂	实例数 /个	分布率 /%
烃类 + 烃类	4	2.7
其他 羟肟酸 + 烷基磺酸盐( + 烃类 ),有机磷 酸 + 有机膦酸, 烷基硫酸 + 烷基硫酸等	8	5.4

注:螯合试剂虽然选择性很好,但价格昂贵,目前只能作为某些有色金属氧化矿和稀有金属矿的辅助捕收剂,且由于形成螯合物之后,真与金属键合类型也只能分为“基本上离子型”和“基本上共价型”,故统计表中,暂将此类捕收剂作为有色金属氧化矿一个特殊类别。这类螯合剂目前多未成为浮选剂产品系列。

表 8-4-4 黄药与黑药组合浮选彭县铜矿结果

药 剂	药剂成本/ $\text{元} \cdot \text{t}^{-1}$	原矿品位 /%		铜精矿品位 /%		回收率 /%	
		铜	锌	铜	锌	铜	锌
丁基黄药	13.7	0.76	1.16	14.31	3.45	88.71	14.98
丁基铵黑药	9.58	0.75	1.06	14.51	2.96	90.86	13.54
丁基黄药 + 丁基铵黑药 (2:1)	8.90	0.77	1.14	18.46	2.16	91.67	14.17
丁基黄药 + 丁基铵黑药 (1:1)	8.25	0.74	1.02	20.21	2.34	92.43	13.74

表 8-4-5 苄基胂酸、混合甲苯胂酸、苯乙烯膦酸分别与氧化石蜡皂  
(固定  $0.9\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ )混用精选浒坑黑钨细泥试验结果

捕收剂名称	捕收剂用量 $/\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	精矿/%			尾矿品位/%	原矿品位/%	分选指标/%
		产率	品位	回收率			
苄基胂酸	0.20	11.34	30.30	97.49	0.10	3.520	86.15
混合甲苯胂酸		10.02	33.99	95.71	0.17	3.595	85.69
苯乙烯膦酸		8.87	37.65	95.56	0.17	3.494	86.69
苄基胂酸	0.15	10.61	32.37	96.24	0.15	3.57	85.63
混合甲苯胂酸		10.06	33.24	94.41	0.22	3.54	84.35
苯乙烯膦酸		9.29	36.60	94.19	0.21	3.26	84.88
苄基胂酸	0.10	10.00	30.84	96.62	0.12	3.14	86.62
混合甲苯胂酸		9.97	31.08	95.83	0.15	3.277	85.86
苯乙烯膦酸		9.03	34.57	89.33	0.41	3.495	80.30
苄基胂酸		8.87	30.21	89.96	0.33	3.00	81.09

表 8-4-6 塔尔油脂肪酸单独使用及其与硫酸醚酯组合时浮选磷矿结果

药剂种类	用量/ g·t <sup>-1</sup>	精矿 /% BPL	精矿不溶 物/%	尾矿 /% BPL	尾矿不溶 物/%	回收率 /% BPL
塔尔油	136	35.40	49.56	13.93	79.50	10.56
	273	41.52	42.99	6.56	90.15	64.84
	408	40.86	43.71	3.28	94.55	34.36
脂肪酸	544	36.27	49.66	1.97	94.66	90.28
	136	55.06	23.65	7.05	86.54	57.34
	273	53.97	25.09	3.06	94.55	83.00
塔尔油脂肪酸 与硫酸醚酯 (2:1)	408	52.88	26.99	2.40	95.86	89.02
	544	53.53	25.20	1.75	96.39	92.29

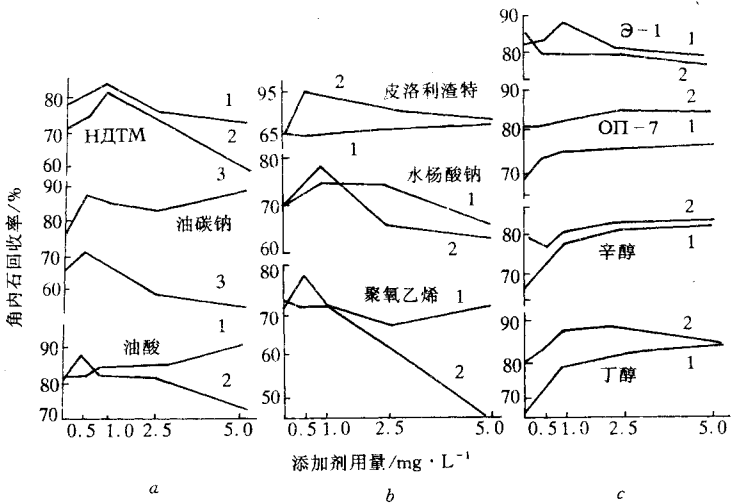


图 8-4-1 pH=6.5(1)和9.5(2)和6.0(3)用十八烷基胺作捕收剂, 脂肪酸类(a)酚和聚乙炔(b)和醚醇(c)用量对角闪石浮选的影响

## 第二节 抑制剂的组合使用

抑制剂组合虽远不及捕收剂组合多,但仍属不少。其组合类型有:

## 一、硫化矿含氰抑制剂组合

此类组合如：

- 石灰与氰化物组合；
- 石灰与二氧化硫和锌氰络合物组合；
- 硫酸锌与氰化物组合；
- 氧化锌与氰化物组合；
- 钙盐与氰化物和氧化锌组合。

## 二、硫化矿非氰抑制剂组合

此类组合如：

- 石灰与硫化钠组合；
- 石灰与亚硫酸组合或与二氧化硫组合；
- 石灰与硫化钠和硫酸锌组合；
- 石灰与硫化钠和亚硫酸组合；
- 石灰与硫化钠、二氧化硫和硫酸锌组合；
- 石灰与高锰酸钾组合；
- 石灰与硫酸锌组合；
- 碳酸钠与硫酸锌组合；
- 碳酸钠与硫酸锌和硫化钠组合；
- 硫酸锌与硫化钠组合；
- 硫酸锌与亚硫酸(钠)组合；
- 硫酸锌与硫酸亚铁组合；
- 硫化钠与硫酸亚铁组合；
- 硫化钠与亚硫酸组合；
- 硫代硫酸钠与亚硫酸组合；
- 硫代硫酸钠与硫酸亚铁组合；
- 硫代硫酸钠与硫酸锌或硫酸铝组合；
- 硫代硫酸钠与硫酸锌和硫酸高铁组合；
- 重铬酸钾与水玻璃组合；
- 重铬酸盐与亚硫酸盐组合；
- 重铬酸盐与硫酸锌组合；

硫化钠与石灰、硫酸锌和水玻璃组合。

### 三、非硫化矿无机抑制剂组合

此类组合如：

硅酸钠与硫酸亚铁组合；

硅酸钠与氧化镁组合；

硅酸钠与碳酸钠组合；

硅酸钠与某些多价弱碱性金属阳离子组合。

### 四、有机抑制剂组合

此类组合如：

小麦糊精与白雀树胶和木浆组合；

羧甲基纤维素与淀粉、糊精组合；

羧甲基纤维素与单宁组合；

木素磺酸盐与聚丙烯酰胺组合；

羧甲基纤维素与硫脲组合。

### 五、有机抑制剂与无机抑制剂组合

此类组合如：

水玻璃与羧甲基纤维素组合；

水玻璃与羧甲基纤维素和亚硫酸组合；

水玻璃与氯化木素组合；

水玻璃与羧甲基纤维素和重铬酸钾组合；

羧甲基纤维素与硫酸锌组合；

羧甲基纤维素与水玻璃和硫化钠组合；

羧甲基纤维素与石灰组合；

淀粉与重铬酸盐组合；

淀粉与水玻璃组合；

淀粉与硫化钠组合；

淀粉与二氧化硫和重铬酸盐组合；

淀粉与亚硫酸和硫酸组合；

糊精与白雀树胶、木浆、硫酸锌组合；

古尔胶与二氧化硫组合；

粗菲磺化物(S<sub>808</sub>)与水玻璃组合；

腐殖酸钠与水玻璃组合；

腐殖酸钠与石灰组合。

表 8-4-7、表 8-4-8、表 8-4-9 是不同类型抑制剂组合使用效果的例示。

表 8-4-7 对铜-锌矿石使用石灰-氰化物和石灰-氰化物-亚硫酸得到的浮选结果比较

使用的抑制剂	产 品	质量	品位/%		回收率/%	
			铜	锌	铜	锌
石灰-氰化物	铜精选精矿	9.43	19.50	3.64	83.8	19.3
	锌精选精矿	5.20	1.85	49.50	2.1	70.0
	锌浮选尾矿	75.37	0.84	0.52	14.1	10.7
	原矿(计算的)	100.00	4.52	3.68	100.0	100.0
石灰-氰化物 - 二氧化硫	铜精选精矿	17.38	23.80	1.69	91.5	8.0
	锌精选精矿	5.45	1.60	54.90	1.9	81.3
	锌浮选尾矿	77.17	0.38	0.50	6.6	10.7
	原矿(计算的)	100.00	4.51	3.68	100.0	100.0

表 8-4-8 铜硫浮选分离不同组合抑制剂试验结果

抑制剂名称	产品名称	产率%	品位/%		回收率/%	
			铜	硫	铜	硫
亚硫酸钠+石灰 (2000g·t <sup>-1</sup> + 500g·t <sup>-1</sup> ) (pH=12.7)	铜精矿	10.60	22.23	33.65	96.35	33.39
	硫精矿	16.98	0.21	35.78	1.48	82.16
硫代硫酸钠+石灰 (500g·t <sup>-1</sup> +2000g·t <sup>-1</sup> ) (pH=12.7)	铜精矿	10.10	22.91	33.89	94.37	32.03
	硫精矿	15.50	0.58	37.39	3.65	77.58

表 8-4-9 钨细泥浮选时的组合抑制剂试验结果

药 剂	精矿品位 WO <sub>3</sub> /%	钨回收率/%	分选效率/%
腐殖酸钠	4.68	79.70	69.1
水玻璃	4.24	82.49	70.7
腐殖酸钠+水玻璃	4.64	81.48	70.7

### 第三节 其他药剂的组合使用

其他药剂包括起泡剂、絮凝剂、调整剂(活化剂、硫化剂、pH调整剂等),它们各自组合使用的分类及其例示见表8-4-10。其效果的例示结果见表8-4-11、图8-4-2和表8-4-12。

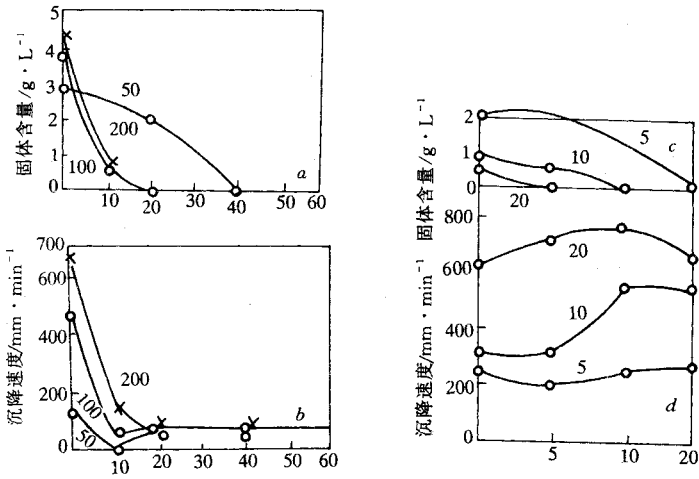
表8-4-10 其他药剂组合分类表

药剂种类	药剂组合类型		实 例
起泡剂	同类组合 异类组合		MIBC与松醇油组合,叔丁醇与杂醇油组合三聚丙二醇丁醚与环己醇组合或与三氧乙基丁烷组合
絮凝剂	同类组合	有机物+有机物	聚丙烯酰胺与5-甲基-2-烯吡啶组合絮凝铁矿泥
	异类组合	无机物+无机物 无机物+有机物	
其他调整剂	酸碱度调整剂组合 硫化剂组合 活化剂组合		苛性钠与碳酸钠组合浮选金矿 硫化钠与硫化钾组合硫化白铅矿 硝酸铅与硫酸铜组合活化金矿浮选

表8-4-11 起泡剂的协同效应

起泡剂种类及组合	起泡剂总 用量/ $g \cdot t^{-1}$	品位 Cu/%			铜回收率 /%
		原矿	尾矿	精矿	
HMMM	11.3			不起泡	
HMMM	28.1	0.28	0.094	5.16	67.58
HMMM + MIBC(1:3)	11.3	0.278	0.018	4.84	93.88
HMMM + MIBC(1:4)	11.3	0.284	0.050	6.06	83.08
MIBC	11.3	0.282	0.069	4.09	76.82
松醇油	11.3	0.285	0.069	5.36	76.07
HMMM + 松醇油(1:3)	11.3	0.257	0.056	5.04	79.11
HMMM + 松醇油(1:4)	11.3	0.289	0.056	5.86	81.39
PPG	11.3	0.284	0.069	5.66	76.62
HMMM + PPG(1:2)	11.3	0.281	0.050	7.07	82.78

注:MIBC—甲基异丁基卡必醇,PPG—聚丙醇乙二醇醚,HMMM—六(甲氧基甲基)密胺。



低分子量的聚 5-甲基-2-乙炔吡啶-HCl 加入量  $m$  g/L

图 8-4-2 絮凝剂组合使用效果

淀粉 (a、b) 或聚丙烯酰胺 (c、d) 与低分子量聚 5-甲基-2-乙炔吡啶-HCl 组合时, 对褐铁矿悬浮液澄清度及沉降速度的影响 (a、b 曲线上或 c、d 曲线上的数字分别为淀粉或聚丙烯酰胺的加入量, mg/L)

表 8-4-12 部分调整剂的组合使用结果

各厂矿石类型 及试验规模	药剂组合	浮选指标/%						
		原矿 品位	原矿 氧化率	铜精矿 品位	尾矿 品位	回收率		
						氧化铜	硫化铜	全铜
汤丹氧化铜矿 工业试验	硫化钠单独使用	0.808	80.46	10.93	0.363	53.70	70.47	56.98
	硫化钠:乙二胺磷酸盐 9:1	0.836	77.74	11.54	0.297	68.94	70.59	66.22
因民混合矿 小型试验	硫化钠单独使用	0.582	53.45	17.84	0.156	57.01	89.36	73.83
	硫化钠:硫酸 1:1 混用	0.596	53.45	17.54	0.140	63.28	89.29	77.13
落雪单铜矿 工业试验	硫化钠单独使用	0.574	39.97	12.06	0.243	53.90	90.46	75.90
	硫化钠:硫化钙 3:7 混用	0.860	37.16	17.91	0.228	52.20	92.43	77.62
汤丹泥质氧化矿 工业试验	硫化钠单独使用	0.838	76.67	9.12	0.380	50.87	77.44	57.03
	硫化钠:碳酸氢铵 1:1	0.970	79.33	12.29	0.405	54.67	81.20	60.24

#### 第四节 组合药剂的功能

药剂组合后所具有的功能有如下几个方面:

(1)提高分选指标。很多实例证明,捕收剂或抑制剂组合使用后,与单独使用相比,或与组合中各药的加合效果相比,有的可以提高回收率,有的可以提高品位,有的可以提高浮选速率。大多数组合是提高回收率,同时还能提高品位的也不少。有的组合获得的效果非常明显,几乎相当于一种高效新药的功能,它与高效新药的研制达到了殊途同归的目的,所以组合药剂专利很多。

(2)强化药剂的适应性。浮选过程要同时达到多个目标时,有时采用单品种药剂,很难达到要求,或虽能达到要求,但过程甚复杂。如果采取组合用药,这种药适应其中的某项要求,另一种药适应另一要求,它们相互结合就可以达到多项目标,甚至还可使过程简化,这种捕收剂或抑制剂组合多适于复杂矿和粒度极不均匀的矿石的浮选。组合用药的适应性,还可表现在药剂对矿浆温度和水质的适应性增强以及提高主捕收剂的分散性能等。

(3)降低药剂消耗量和药剂费用。两种或两种以上捕收剂组合,由于产生了协同效应,使其总用量比其单独使用时的耗量下降,即使没有改善选矿指标,也可使药剂费用降低,同时伴有指标改善者亦不少。两个方面都可产生经济效益。有些药剂(如甲基黄药、低级脂肪酸)单独使用时捕收力很弱,但当与其他药剂(较高级的黄药、油酸)组合时则有实用价值并降低药剂成本。

(4)扩大药剂的品种来源,减少主药的消耗量。在处理铁矿石,磷矿石以及有的大宗有色金属矿石时,所需药剂量很大,使用单品种的药剂,来源受到限制。如果采取组合用药,取代部分原来使用的药剂,而不致使指标变差,这时的组合用药可达到增加药剂品种来源的目的,特别是在取代部分价格较高药剂时,可达到同时降低药剂费用的效果,而且可以因地制宜选择药剂。

(5)可促进改性药剂的研究。在已有的捕收剂中引入新的原子或官能团以改变原有药剂的浮选性能,已成为捕收剂研究的方向之一,药剂改性后,有的性质改善,但可能伴随着有的性能变差,如有的选择性改善了,捕收性可能下降,或者捕收性提高了,选择性变差,虽然各自都有其独特的可取的效果,但单独使用时都达不到预定的要求。这时如果将两种改性药剂进行组合,就可达到良好的效果。显然,捕收剂改性研究成果的应用和扩大,可借助于捕收剂的组合的研究,而捕收剂的改性,又可进一步丰富药剂组合和促进组合效果的提高。组合用药研究和药剂改性研究的结合,可达到相辅相成、相互促进的效果。

(6)有助于高效新药的研究和在生产上推广应用。捕收剂的组合使用大多是建立在各捕收剂具有不同组分、结构和浮选性能的基础上。大量组合实例的出现,必然会出现某些规律性,如什么样的功能团药剂组合较好,则可以启迪人们研制具有这些功能团的

新药,单药功能团的多样化和单功能团药剂的组合使用所达到的效果,是殊途同归,只是前者是各功能团在同一分子中的拼合,后者是各单药的功能团在使用时的组合。显然,不同功能团药剂组合所取得的效果,可以启迪功能团多样化的研究和单药改性的研究,从而获得新功能的药剂。反之,功能团多样化所取得的效果,也可以启迪药剂组合的设计,但如果多功能拼合的新药与这些功能药剂组合使用所获得的效果相近时,则后者似乎更具有优越性,它节省了药剂拼合的费用,还可避免因拼合药剂分子中各功能团的相互制约,影响预期效果。

很多高效新药问世时,往往成本较高,很难在生产上单独使用,但采取现有药剂与之组合使用,往往可以大幅度降低其用量,从而促进新药的逐步走向生产应用。当前螯合剂与中性油的组合,非离子型(极性)捕收剂与其他捕收剂的组合,正是按照这种趋势在迅速增多。

(7)可取代部分有毒药剂改善生态环境。氰化物是闪锌矿典型的抑制剂,但毒性很大,威胁人畜的安全,寻找其替代品已成为浮选领域中一大难题,至今尚未找到一种单独使用就可以替代氰化物的新药。但组合药剂却达到了这一目的,用无毒或低毒药剂为主与之组合以减少其用量,或者用无毒或低毒药剂组合完全取代有毒药剂均已成为生产现实,故无氰抑制组合已成为重要的发展方向。

总之,组合药剂不但有其微妙的增效作用,而且有很多独特的功能,应进一步挖掘和强化这些功能,使组合药剂在浮选药剂的发展过程起着更大的作用。