

目 录

绪 论	(1)
1 表面活性与表面活性剂	(10)
1.1 表面活性与表面活性剂的一般概念	(10)
1.2 表面活性剂的分类和化学结构	(12)
2 表面活性剂的化学结构与性质的关系	(17)
2.1 表面(界面)张力的降低	(17)
2.2 表面活性剂的亲水性	(31)
3 表面活性剂的作用与应用性能	(40)
3.1 润湿作用	(40)
3.2 起泡与消泡	(43)
3.3 乳化与增溶	(44)
3.4 洗涤作用	(47)
4 螯合作用的概念	(53)
4.1 配合物的一般概念	(53)
4.2 螯合物的稳定性与稳定常数	(59)
4.3 影响螯合物稳定性的因素	(62)
5 螯合浮选剂	(69)
5.1 概 述	(69)
5.2 螯合性能与捕收作用	(86)
5.3 螯合性能与调整作用	(91)
5.4 螯合性能与选择性絮凝作用	(94)
6 分散剂与絮凝剂	(97)
6.1 分散剂	(97)
6.2 絮凝剂	(101)
7 助磨剂	(115)
7.1 概 述	(115)

7.2	助磨剂的作用原理	(117)
7.3	助磨剂应用中的影响因素	(124)
8	脱水剂	(127)
8.1	概 述	(127)
8.2	助凝剂	(127)
8.3	助滤剂	(135)
8.4	不同助凝剂、助滤剂混合用药的协同效应	(142)
9	细粒选矿新药剂的研究与应用实例	(145)
9.1	细粒贫赤铁矿浮选生产实践中药剂的研究	(145)
9.2	新型表面活性剂类浮选药剂的研制与应用实例	(148)
9.3	新型螯合浮选剂的研究与应用实例	(152)
9.4	我国助磨剂应用实例	(155)
9.5	助滤剂的研究与应用实例	(157)
10	微粒浮选工艺中的药剂应用	(165)
10.1	概 述	(165)
10.2	高分子絮凝浮选	(166)
10.3	疏水聚团分选	(173)
	附 表	(176)
	参考文献	(187)

绪 论

选矿药剂的概念及其与选矿的关系 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。

为选矿工作者所熟知，选矿过程是由选前的矿石准备作业、选别作业、选后的脱水作业三部分组成。

选前准备作业的目的是为了使有用矿物和脉石矿物达到单体解离。它由破碎筛分及磨矿分级作业组成。由于有用矿物与脉石矿物单体解离的程度直接影响分选指标，而选矿厂的破碎和磨矿设备的基建费、能耗等均占全厂的一半以上，因此如何提高磨矿效率对提高选矿指标、节约能耗、降低成本均具有重要意义。在采取的众多措施中，使用化学添加剂助磨，可以达到提高磨矿效率的目的。我们称这种化学添加剂为助磨剂。

选别作业可以由不同的选矿方法组成。主要的机械选矿法有浮选、重选、磁选、电选等。其中药剂应用得最早，最重要的是浮选。所谓浮选，是利用矿物疏水性的差异，从矿浆中分出泡沫产品，以达到有用矿物和脉石矿物分离并富集的过程。由于自然界自然疏水性好的矿物极少，因而不同矿物的疏水性差异，完全依靠不同的药剂来调节。在浮选过程中，所使用的为改变矿物表面物理化学性质而添加的各种药剂，总称为浮选药剂。它包括捕收剂、起泡剂、调整剂在内的众多药剂。这些药剂的应用，目前已不完全局限在浮选这一选别方法。如磁选，本是利用矿物的磁性差异来选别的，但对微细粒矿物，为提高选别效果，事先加分散剂处理，以保证矿粒的充分松散，提高磁选的选择性。

脱水的目的是脱除湿式选矿所得产品的水分，以利于运输及下步烧结及冶炼。它包括浓缩、过滤和干燥三阶段。对于细、泥

的矿浆，要脱除水分非常困难，细粒精矿容易从浓缩、过滤的溢流水中流失，造成资源的浪费及环境的污染。在浓缩过滤工序中添加化学助剂，就是改变这一状况的有力措施之一。通过药剂的作用，能帮助提高浓缩、过滤的效率，降低脱水产品的水分。在浓缩过程添加的帮助颗粒絮凝、沉降的药剂，称之为助凝剂；在过滤过程中添加的提高过滤速度、降低滤饼水分的药剂称之为助滤剂。有时习惯将这两种助剂合称为助滤剂或脱水助剂。

由上所述可以看出，药剂的应用已不象传统的那样，只限于在浮选过程中，它已扩展到各种选矿方法及选矿的 各道工序中。

这一发展过程，是由于自然界易选的富矿日益减少；难选的、共生关系复杂的贫、细矿日益增多，使选矿各道工序都出现困难。同时为了回收工业废渣中的有用成分，使得选矿入选原料更加复杂多样、性质各异，如高硬度的炼钢炉渣等。选矿用于废水处理时，被处理物料的粒径更细，使得固液分离更加困难。为解决这些问题应运而生的药剂许多已不在浮选作业之列了。

选矿药剂的分类及其作用 按上述药剂与选矿的关系，可将药剂分为三大类：

(1) 粉碎助剂：主要指助磨剂。其作用是通过添加药剂改变磨矿环境或物料表面的物理化学等方面的特性，以达到提高磨矿效率的目的。除助磨剂外，还有助破剂、粉尘控制剂等。

(2) 浮选剂，主要可分为三大类：

1) 捕收剂：主要作用是使目的矿物表面疏水，增加可浮性，使其易于向气泡附着。

2) 起泡剂：主要作用是促使泡沫形成，使产生浮选所必须的大量而稳定性适中的气泡。

3) 调整剂：主要用于调整捕收剂的作用及介质条件，其中促进目的矿物与捕收剂作用的，为活化剂；抑制非目的矿物可浮性

的为抑制剂；调整介质酸碱度的称为pH调整剂；调整矿浆中细泥的分散或选择性絮凝的，称为分散剂或絮凝剂。其他尚有一些特殊作用的药剂，如乳化剂、增溶剂、洗涤剂、润湿剂、消泡剂等，也都属调整剂之列。

(3) 脱水剂：包括助凝剂、助滤剂，有时也统称为助滤剂。

1) 助凝剂：在浓缩过程中帮助增大细粒物料的团聚，以增快沉降速度。

2) 助滤剂：在过滤过程中有助于增大过滤速度，降低滤饼水分的作用。

按上述分类，将常用各类药剂列表于表0-1。

表0-1 常用选矿药剂分类表

药剂类型	药剂名称
助磨剂	三聚磷酸钠、油酸、环烷酸钠、胺等
浮选剂	捕收剂 黄药、黑药、脂肪酸、脂肪胺、矿物油等
	起泡剂 松油、甲酚油、醇类等
	调整剂 pH值调整剂：石灰、碳酸钠、硫酸、二氧化硫等 活化剂：硫酸铜、硫化钠等 抑制剂：石灰、黄血盐、硫化钠、氰化钠、重铬酸钾、淀粉、单宁等 絮凝剂：淀粉、聚丙烯酰胺等 分散剂：水玻璃、六偏磷酸钠等 其它：乳化剂、增溶剂、消泡剂、润湿剂、洗涤剂
助滤剂	聚铝、聚铁、三氯化铁、硫酸铝、聚丙烯酰胺、酸化油、硅藻土等

对于助磨剂、助滤剂，我们将在具体的章节中系统作介绍；对于浮选剂，在本书中没有安排单独的章节介绍，只在药剂的作用原理中分别提及，故在此列表0-2，表0-3，表0-4分别对捕收剂、起泡剂、调整剂的概况作一简介。

表0-2

捕收剂分类表

分类	药剂的化学类别	典型代表	通式	主要用途
阴离子型	硫代化合物	黄药	$R-O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SM \end{matrix}$	硫化矿捕收剂
		黑药	$(RO)_2P \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SM \end{matrix}$	
硫氮		$R_2N-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SM \end{matrix}$		
非离子型	羧基酸及皂	脂肪酸	$R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	非硫化矿捕收剂
		羟肟酸	$R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NHOH \end{matrix}$	
		磺酸盐	$R-SO_3Na$	
阳离子型	胺类衍生物	混合胺等	$R_1R_2R_3NHX$ $X: Cl^-, CH_3COO^-$	有色金属氧化矿、石英、长石、云母等铝硅酸盐和钾盐的捕收剂
两性捕收剂	胺基酸	N-烷基氨基醋酸	$RNHCH_2COOH$	通过调节 pH, 使其产生不同的捕收作用
非离子型	硫代化合物	丁黄烯酯	$R-O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S-X \end{matrix}$ $X: CH_2-CH=CH_2$	选择性能良好的硫化矿捕收剂
		硫胺酯	$R-O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown N-R' \\ \\ H \end{matrix}$	
非极性油类	碳氢化合物	柴油、煤油	C_nH_{2n+2}	天然可浮性好的非极性矿物捕收剂及辅助捕收剂

表0-3

起泡剂分类表

分 类	药剂的化学类别	典型代表	分 子 式
表面活性物	羟基化合物	高级醇及烯醇	ROH
	醚醇类	聚丙二醇甲醚	$\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_n\text{OH}$
		烷基多丙二醇醚	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{H}$ CH_3
	酯类	$\text{C}_5 \sim \text{C}_9$ 的脂肪酸乙酯	RCOOC_2H_5
	醚类	丁醚油	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} \right. - \text{CH}_2 - \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array} - \text{CH}_3$ OC_2H_5
	磺酸盐	烷基磺酸钠	RSO_3Na
烷基芳基磺酸钠		$\text{R} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na}$	
硫酸酯	烷基硫酸盐	RSO_4Na	
非表面活性物	酮醇类	二酮醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$

选矿药剂发展趋势 选矿药剂的发展与选矿技术的发展相互关联，药剂的发展，促进了工艺的发展，选矿工艺的发展又带动了选矿药剂的发展。因此二者互相促进、互为因果。

20年代浮选发展的初期，只有几种矿物油和焦油作浮选药剂使用，药剂简单，能分选的矿物种类也不多。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，反过来，又促使浮选药剂品种逐年增多。

表0-4

调整剂分类表

类别	实 例	主 要 用 途		
无机 化合物	酸	硫酸、盐酸	酸性pH调整剂	
		氢氟酸	酸性调整剂及锂、铍、钛、铬氧化矿物活化剂，云母抑制剂	
		SO ₂ 或亚硫酸	铜、锌硫化矿分离时抑制闪锌矿	
		CO ₂ 或碳酸	酸性调整剂，黄铁矿活化剂	
	碱	氢氧化钠（钾、铵）	pH调整剂（碱性）	
		石灰	碱性调整剂、黄铁矿抑制剂	
		苏打（碳酸钠）	碱性调整剂、水质软化剂	
	阴离子 调整剂	氰化钠（钾）及其它氰化物	黄铁矿、闪锌矿及其它硫化矿抑制剂，大量时抑制硫化铜矿物	
		亚硫酸盐及硫代硫酸盐	闪锌矿抑制剂	
		重铬酸钾	方铅矿抑制剂	
		高锰酸钾	磁黄铁矿、砷黄铁矿抑制剂	
		氟硅酸钠	酸性调整剂；脉石矿物抑制剂	
		硫化钠、硫氢化钠	碱性调整剂；硫化剂；硫化矿（方铅矿、黄铜矿等）抑制剂，混合硫精矿的脱药剂	
		聚偏磷酸钠	碱性调整剂，分散剂，某些钙镁矿物的抑制剂	
		水玻璃	碱性调整剂，脉石矿物及某些钙镁矿物的抑制剂	
		阳离子 调整剂	硫酸铜	闪锌矿、黄铁矿活化剂
			硫酸锌（与OH ⁻ 或CN ⁻ 配合）	闪锌矿抑制剂
	硫酸亚铁（与亚硫酸钠配合）		方铅矿的抑制剂（铜铅分离时）	
	多价重金属盐（铁、铝、钡、钙等的氯化物）		脉石矿物的活化剂（用阴离子捕收剂时），破坏选择性；用阳离子捕收剂时为抑制剂	

续表0-4

类别	实 例	主 要 用 途	
无 机 化合物	盐阳离子 硫酸铵	氧化铜矿的硫化促进剂	
	调整剂 氯石灰 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$	复杂硫化矿及菱镁矿浮选调整剂	
	其 他 活性炭	脱药剂	
	其 他 Noke试剂(五硫化二磷加氢氧化钠)	铜钼分离时铜、钼的抑制剂	
有 机 化合物	淀粉类 (多羟基 化合物)	淀粉、糊精	自然疏水性矿物(如辉钼矿、滑石等)的抑制剂; 氧化铁矿物的抑制剂及选择性絮凝剂
	单宁类 (多羟基 芳酸)	栲胶、单宁	硅酸盐矿物(含铁、锰等)的抑制剂, 亦可抑制碱土金属矿物
	木质素类	木质素磺酸盐、氯化木质素	同上
	纤维素类	羧基甲酸纤维素	抑制脉石矿物及铁矿物, 对滑石、绢云母、绿泥石、页岩等有抑制作用; 亦可作絮凝剂
	其 他	草酸	抑制钙、镁矿物
		乙二胺四乙酸 ($\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{COOH})_2$)	黄铁矿抑制剂
		乙二胺磷酸盐 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}_2 \backslash \\ \quad \quad \quad \text{HPO}_3 \\ \text{CH}_2-\text{NH}_2 / \end{array}$	氧化铜矿物活化剂
聚丙烯酸 (分子量 $< 10^4$)		脉石及钙镁矿物的抑制剂	
腐植酸钠		铁矿物抑制剂及选择性絮凝剂	

与此同时，开始了浮选理论的研究。这表明有关浮选药剂的研究工作已达到一个比较成熟的新阶段。值得提出的是70~80年代，王淀佐教授及其同事的“浮选剂结构理论与分子设计”的研究，使新药剂的研制工作，愈来愈具有科学性、预见性。

资源的贫化，迫使矿物原料处理面的扩大及物料性质的逐渐恶劣。为了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。为此选矿工作者们近年来特别注重具有特殊性质的螯合药剂的研制。

细、泥矿物促使了助磨剂与助滤剂的出现与发展。助滤剂的发展尤为迅速。为适应国民经济发展对矿物资源的大量需求及对环境保护的需要，助磨剂与助滤剂的研究与发展将会更为迅速和深入。

药剂的另一发展趋势是从工业副产品中提取可用的成分合成新的药剂。其中最重要的来源是石油工业的副产物及化学工业的副产物或废物。随着化工产品的开发，特别是表面活性剂的增多，使有可能在选矿实践中逐渐引入更为众多类型的化工产品，增进矿物加工不同工序的需要。利用石油或化工副产品的另一好处是成本低，一般无需加工或稍加加工就可以直接利用，同时还解决了对环境的污染问题，因而为选矿药剂的一重要发展方向。

在使用方面，为了适应难处理矿物的选别及提高作业效率，使用组合药剂是目前使用药剂的重要趋势。实践证明，按一定比例组合两种（或两种以上）药剂，其作用常常比单独使用其中任何一种的作用效果都好。这种作用被称为协同效应，这种组合称为协同组合。组合用药的方式很多，我们将在以后的有关章节中作介绍。协同作用自50年代发现以来，到目前已被国内外广大选矿工作者所接受。在实际应用中取得了良好的效果。目前正在实际应用及机理研究方面作更深入的探讨。

最后还应提出的是，现有的选矿药剂中，仍有一部分或多或少

地帶有一定的毒性，對人身和環境造成一定的危害。我國在有毒藥品的代用品研究方面已取得很大成就。但今後更有待進一步做工作；更重要的是在新藥劑研製時，除了要求其高效、特效外，還應切實要求做到無毒或低毒，以適應環境保護的要求。

1 表面活性与表面活性剂

1.1 表面活性与表面活性剂的一般概念

1.1.1 界面与界面现象

界面是指两相间接触的交界部分。处于两相间的部分仍是一个具有一定厚度的界面层。界面层的结构和性质与相邻两侧体相的性质都不一样。如浮选理论中所介绍的水化膜即属此类。按热力学处理时，应将这部分视为一个特殊的相，即所谓“界面相”。界面相很薄，据量子力学估计，最多不过几个分子厚，故从宏观上将其忽略。

按气、液、固三相的组合方式，可将宏观界面分成如下五种类型：固-气界面；固-液界面；固-固界面；液-气界面；液-液界面。由于气体与气体可完全混合，所以气体间不存在界面。习惯上将固-气及液-气界面叫作固体及液体表面。

物质的聚集形成物相。气、液、固三态的纵横交错，构成了整个物质世界的一部分。凡是有物相存在的地方，就有界面。界面性质的变化和由此而产生的界面现象，广泛存在于自然界之中。界面现象举目皆是，如雨滴、薄雾、彩虹等自然现象及工业上纤维能染色、塑料能防水、捕收剂、起泡剂能粘着矿粒等。这些现象都与界面性质有关，因此均称之为界面现象。

1.1.2 表面活性与表面活性剂

界面性质决定着界面现象，界面性质改变了，界面现象也就相应发生变化。人们在长期生产实践中发现，某些物质的水溶液，甚至在其浓度很小时，即能使溶剂的表面化学性质大为改变，使之适合于生产上的某些要求；如降低溶剂的表面张力和与

其它液体之间的界面张力、增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等。

我们从大量的实验结果，可以把各种物质的水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三种类型（图1-1）。第1类是表面张力在稀浓度时随浓度急剧下降（曲线1）；第2类是表面张力随浓度逐渐下降（曲线2）；第3类则为表面张力随浓度增加而稍有上升（曲线3）。

第1类还有一个特点，即表面张力降至一定程度后（此时溶液浓度仍很小）便下降很慢或不再下降（有时在溶液中含有某些杂质时，可能出现表面张力最低值——如图1-1中虚线所示。）一般洗涤剂、油酸钠等物的水溶液有曲线1的性质；乙醇、丁醇、醋酸等物的水溶液有曲线2的性质；而NaCl, KNO₃, HCl, NaOH等无机物的水溶液则有曲线3的性质。

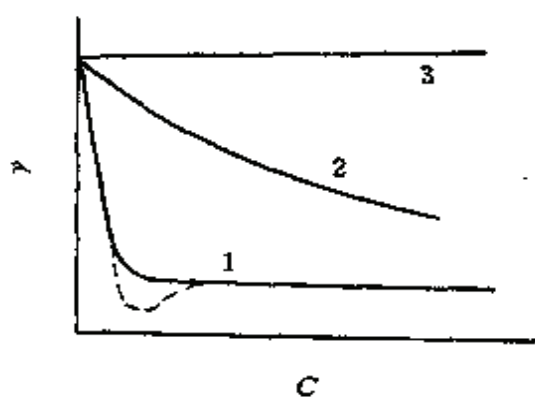


图1-1 各类物质水溶液的表面张力

若仅自降低表面张力此一特性而言，我们将能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性（对此溶剂而言）。对于水这一广泛使用的、极其重要的溶剂，上述第1,2类物质即具有表面活性，而第3类物质无表面活性。因此我们把1, 2两类物质称为表面活性物质；第3类则为非表面活性物质。但1, 2两类物质又有不同特点。具有1型曲线的表面活性物质称之为表面活性剂，以与具有2型曲线的表面活性物质相区别。它们的区别在于：第1类物质它在加入量很少时即能大大降低溶剂（一般为水）表面张力（或界面张力）值，且还具有其它一些生产中所要求的特性，如润湿、乳化、起泡、洗涤等作用。同时，第1类物质在水溶液中，分子能发生缩合而生成“胶团”，而第2类物质则不能。

综上所述，对表面活性剂，可作如下定义：它在加入量很少时即能大大降低溶剂（一般为水）表面张力（或液/液界面张力），改变体系界面状态，从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡以及加溶等一系列作用，以达到实际应用要求（这些作用将在以后作进一步的讨论）的某种物质。

1.2 表面活性剂的分类和化学结构

1.2.1 表面活性剂的分类

实际应用的表面活性剂品种繁杂，分类方法也有多种，但根据表面活性剂的化学结构特点，可作如下分类：

(1) 按离子类型分类：按离子类型分类为最常用和最方便的分类方法。它是指表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂，凡不能电离不生成离子的叫非离子型表面活性剂。而离子型的还要按生成的离子种类再进行分类。其分类和说明见图1-2。

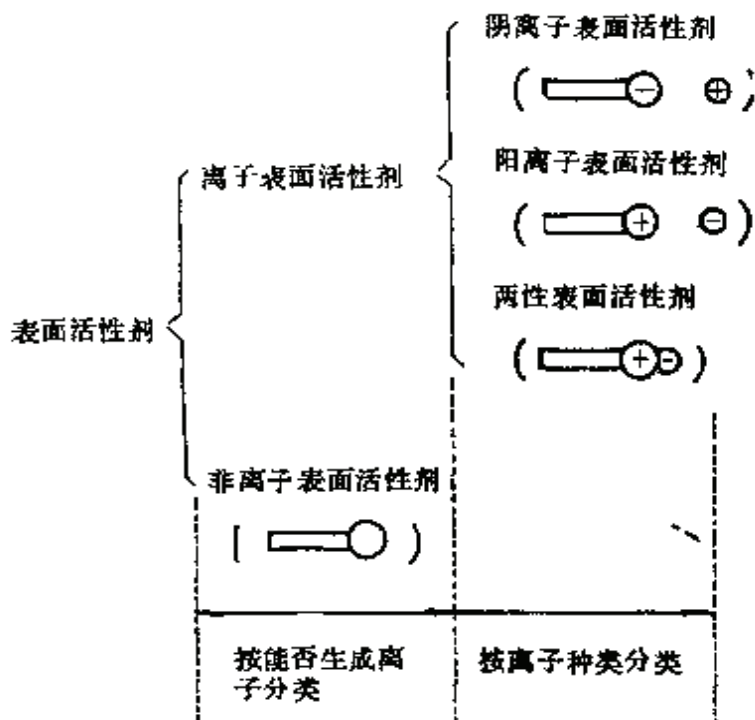
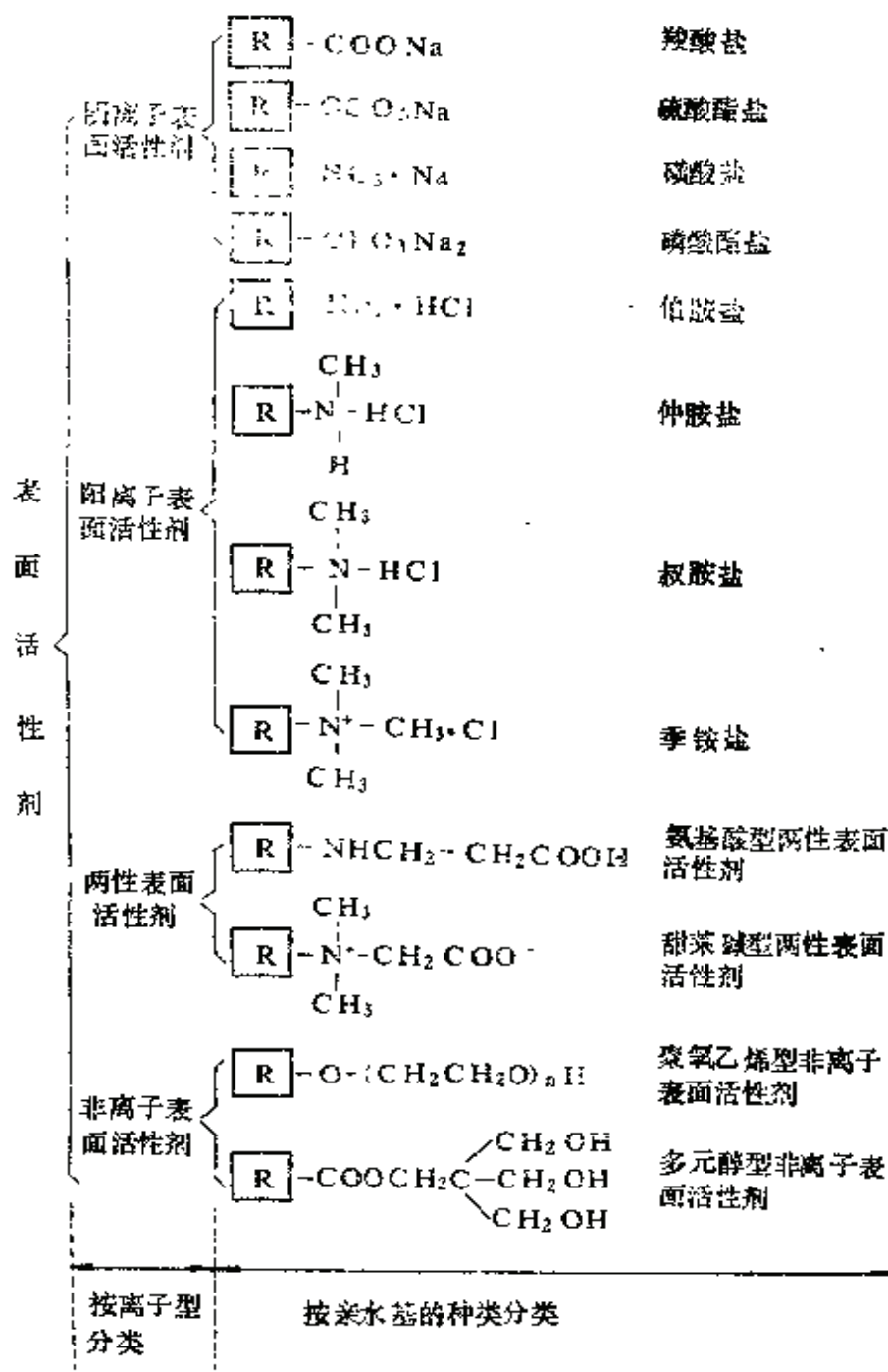


图1-2 表面活性剂分类(按离子类型分类)

(2) 按亲水基种类分类：所谓按亲水基种类分类亦即按极性基种类分类。如最常用的氧化矿捕收剂油酸 $R-COONa$ ，其极性基为 $COONa$ ，它就是属于羧酸盐类，再如十二烷基磺酸盐类



· 11-3 按亲水基种类分类

等等。亲水基的种类较繁多，工业上应用的，较重要的亲水基见图1-3。

1.2.2 表面活性剂的结构

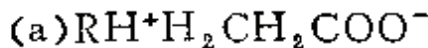
化学结构属于两亲分子的表面活性剂，其亲油基一般由不同结构碳氢链组成，亲油基的原子团则种类繁多，所以表面活性剂的分类一般也就以亲水基团的结构为依据。

1.2.2.1 离子型表面活性剂

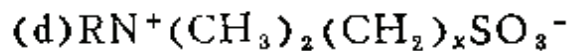
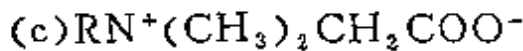
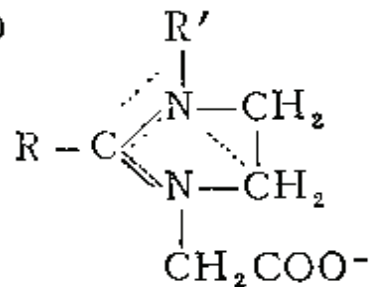
离子型表面活性剂中，作为捕收剂的阴离子表面活性剂如脂肪酸皂、磺酸盐等；阳离子表面活性剂季胺盐等。这些化合物的结构从“浮选”中已熟知，在此不再赘述，仅就接触较少的两性表面活性剂作一介绍。

两性表面活性剂的分子结构与蛋白质中的氨基酸相似，在分子中同时存在酸性基和碱性基，易形成内盐。这种物质很早就被发现，但作为表面活性剂在生产中应用，还是近些年的事。

两性表面活性剂中的碱性基主要是胺基或季胺基，酸性基主要是羧基和磺酸基（也有磷酸基等），一些典型的化合物是



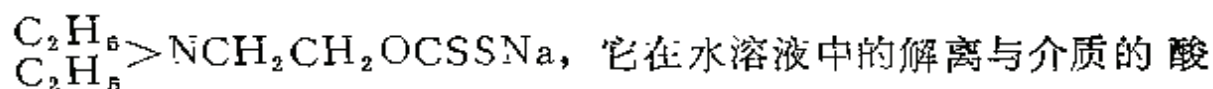
(b)



其中一类两性表面活性剂，如 (a)、(b)、(c) 其性质是随溶液pH值而改变的。而 (a)、(b) 类化合物（当 $R' = H$ 时），在pH值较低时（小于等电点）呈阳离子性；在pH值较高时（大于等电点），则呈阴离子性。(c) 类化合物为甜菜碱型，其在等电点以下呈阳离子性，而在等电点以上则成“内盐”，不显示阴离子性质。(b) 类表面活性剂亦有同样性质。(d) 类

化合物为另一类两性表面活性剂，其性质与溶液pH值无关。这种表面活性剂的阳离子部分是季铵离子，阴离子部分是强酸根，酸、碱强度相当，所形成的“内盐”呈中性，在任何pH值皆处于电离状态，故其性质基本不受pH值影响。

如作为镍及次生铀矿捕收剂的二乙胺乙黄药



碱度有关：

在酸性介质中，二乙胺黄药呈阳离子



在碱性介质中，则呈阴离子



等电点时，不解离而呈中性分子



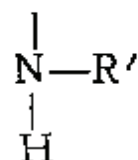
因此可通过调整矿浆pH，使其产生不同的捕收作用。

1.2.2.2 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂是较晚应用于生产中的一类表面活性剂，但自30年代开始应用以来，发展非常迅速，应用也非常广泛，很多性能超过离子表面活性剂。随着石油工业的发展，原料来源丰富，工艺不断改进，成本日渐降低，其产品占表面活性剂总产量的百分率愈来愈高，逐渐有超过其它表面活性剂的趋势。

非离子表面活性剂在水溶液中不电离，其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团（一般为醚基和羧基）构成。正是这一特点决定了非离子表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂优越。因为在溶液中不是离子状态，所以稳定性高，不易受强电解质无机盐存在的影响，也不易受酸、碱的影响。与其它类型表面活性剂的相容性好，能很好地混合使用。在水及有机溶剂中皆有较好的溶解性能。由于在溶液中不电离，故在一般固体表面上亦

不易发生强烈吸附。这一性能，在浮选捕收剂中就形成具有明显特性的捕收剂，即具有良好的选择性。如目前为国内外广泛应用的硫酯型捕收剂-硫胺酯(硫逐氨基甲酸酯) $R-O-C=S$



即属此类。(该药剂美国代号Z-200)。由于它对黄铜矿、辉铜矿和被活化的闪锌矿具有较强的捕收作用，却不浮黄铁矿，因而可使铜、铅、锌等硫化矿与黄铁矿的分离浮选过程中，降低抑制黄铁矿的石灰量。因而常用在铜-硫分离中代替黄药。

表面活性剂的上述分类，基本上是按其亲水基团性质进行的。不同分类的药剂具有指定性的用途。但在生产应用实践中，往往希望品种不要过于繁杂特殊，而希望合成出具有多功能、高效基团的表面活性剂。但这又在生产合成上带来一定困难，至少是工艺复杂，成本较高。因而提出寻求适当的，不同类型表面活性剂的混合物以及表面活性剂与其它物质的混合物，即通过不同形式的混合用药，通过相互作用而表现出特殊性质，达到多效与高效的目的。混合后的表面活性剂的性质，往往并非原组分性质的简单加合，而是有相互促进或出现与原组分性质完全不同的情况。例如某些阴离子表面活性剂(如油酸)在水中低溶解度的缺点，往往与非离子表面活性剂混合后得到克服，同时表面活性也有所增加。研究这些分子间相互作用的关系和规律，对发展表面活性剂的理论并扩大其实际应用，均具有重大作用。

2 表面活性剂的化学结构 与性质的关系

现代生产不断发展，表面活性剂科学也不断发展，表面活性剂的品种日益增多，应用范围逐渐扩大。与选矿专业关系较密切的作用主要有润湿、乳化、分散、起泡、洗涤等作用，此外还有一些特殊性质如毒性、杀菌作用、生物降解、纤维处理等作用。这些主要性能与表面活性剂的结构和基本物理化学性质有密切关系。不同的结构有不同的性质（内因），性质的变化则与物质所处的条件（外因）有关。本章将对这些关系进行讨论。

2.1 表面（界面）张力的降低

2.1.1 表面活性剂水溶液浓度与表面张力变化的关系

从如前所述表面活性剂的概念可知，当它在加入量很少时即能大大降低溶剂表面张力，不论哪种表面活性剂均具此相同规律。然而为什么表面张力开始时急剧下降，后来又保持恒定？观察当逐渐增加表面活性剂的浓度时水溶液中表面活性剂分子的情况（如图2-1所示），能说明这一问题。

图2-1 (a) 为极稀溶液，它相当于纯水的表面张力，即刚开始要下降时的示意图。在浓度极低时，空气和水的界面上还没有聚集很多的表面活性剂，空气和水几乎还是直接接触着，水的表面张力下降不多，接近于纯水状态。

图2-1 (a) 比 (b) 的浓度稍有上升，相当于图1-1上表面张力急剧下降部分。此时只要稍微再增加少许表面活性剂，它就会很快地聚集到水面，使空气和水的接触面减少，从而使表面张力

按比例地急剧下降。与此同时，水中的表面活性剂分子也三三两两地聚集到一起，互相把憎水基靠在一起，开始形成所谓胶束

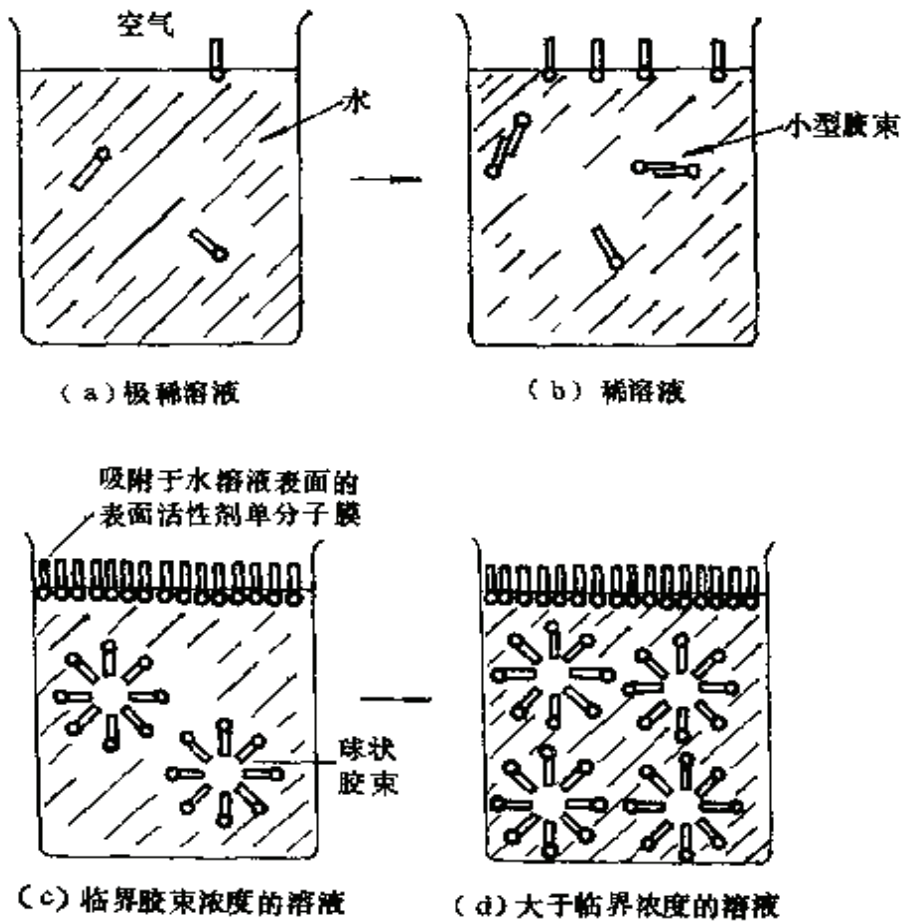


图2-1 表面活性剂的浓度变化和表面活性剂的活动情况的关系

(或胶团)。

图2-1 (c) 表示表面活性剂浓度逐渐升高，水溶液表面聚集了足够量的表面活性剂，并毫无间隙地密布于液面上形成所谓单分子膜。此时空气与水完全处于隔绝状态，此状态相当于图1-1中表面张力曲线停止下降，即水平状态。如再提高浓度，则水溶液中的表面活性剂分子就各自以几十、几百地聚集在一起，排列成憎水基向里，亲水基向外的胶束。这里所示的是球状胶束。表面活性剂形成胶束的最低浓度叫临界胶束(团)浓度 (cmc)。

图2-1 (d) 表示浓度已大于临界胶束浓度时的表面活性剂分子状态。此时，如再增加表面活性剂，胶束虽然随之增加，但水溶液表面已经形成了单分子膜，空气和水的接触面积不会再缩小，因此也就不能再降低表面张力，此状态相当于图1-1曲线1上的水平部分。

以上从表面活性剂的浓度变化与表面张力下降的变化过程的分析，提出了临界胶束浓度的概念。临界胶束浓度是一个重要的界限。

当表面活性剂以单分子状态溶于水时，它完全被水所包围，因此，憎水基一端被水排斥，亲水基一端被水吸引。表面活性剂在水中为了使憎水基不被排斥，它的分子不停止地转动，通过两个途径以寻求成为稳定分子。第一个途径是把亲水基留在水中，憎水基伸向空气；第二个途径是让表面活性剂分子的憎水基互相靠在一起，尽可能地减少憎水基和水的接触面积。前者就是表面活性剂分子吸附于界面（如水面）形成定向排列的单分子膜；后者就形成了胶束。（如图2-1 (b) 中所示情况）。此表示的仅仅是由两个分子组成的胶束的最初形式。如果增加水中的表面活性剂浓度，胶束就渐渐增加到几十至几百个分子，最终形成了正规的胶束。胶束的形状有多种多样，如球状、棒状或层状等。如图中所示的球状胶束，此时憎水基完全被包在球的内部，几乎和水脱离接触。这样的胶束，由于只剩下亲水基方向朝外，因此，可以把它看成只是由亲水基组成的球状高分子，它与水没有任何相斥作用，所以使表面活性剂分子溶于水中。

由此我们认识到：表面活性剂分子的憎水基和亲水基是构成界面吸附层（其结果是降低界面张力）、分子定向排列以及形成胶束等现象的根源。

2.1.2 临界胶束浓度值

表面活性剂水溶液的浓度达到临界胶束浓度时，原先以低分

子状态存在的表面活性剂分子，立刻形成很大的集团，成为一个整体，因此以临界胶束浓度为界限，在高于或低于此临界浓度时，其水溶液的表面张力或界面张力以及其它许多物理性质都有很大的差异。如电阻率、渗透压、冰点、蒸气压、粘度、密度、增溶性、洗涤性、光散射以及颜色变化等在临界胶束浓度时都有显著的变化。所以通过测定发生这些显著变化时的转变点，就可以得知临界胶束浓度。如图2-2及表2-1所示用不同方法测得的临界胶束浓度虽有一些差异，但大体上还是比较一致的。严格地说，临界胶束浓度并非一个点，它有一定的幅度。因此称之为临界胶束浓度范围或许更恰当一些。各种临界胶束浓度测定方法所测得的数据不完全一样，这也是原因之一。

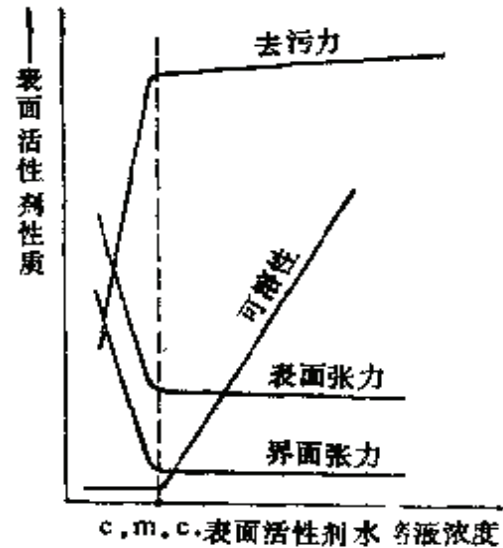


图2-2 临界胶束浓度和表面活性剂各种作用的关系

由表2-1可看出，表面活性剂的临界胶束浓度都很低，一般在 $0.001 \sim 0.02 \text{ mol/L}$ ，即 $0.02 \sim 0.4\%$ 左右。在使用表面活性剂时，浓度一般要比临界胶束浓度稍大，否则其性能不能充分发挥。由图2-1可以说明未用大于临界胶束浓度的重要性。

2.1.3 表面活性剂活性大小的量度

在水溶液中，表面活性剂使溶剂（一般为水）的表面张力（或油/水界面张力）降低是表面活性的标志，此乃其最重要的性质之一，故溶液表面张力的降低，可作为表面活性剂表面活性大小的量度。

表面张力降低的标准应包括二方面：一是降低溶剂表面张力至一定值时所需表面活性剂的浓度；二是表面张力降低所能达到的最大程度（即溶液表面张力所能达到的最低值，而不管表面活

表2-1

表面活性剂的临界胶束浓度测定

表面活性剂	测定方法	测定温度 (°C)	临界胶束浓度 (mol/L)
棕榈酸钠盐 $C_{15}H_{31}COONa$	电导度	52	0.0032
月桂醇硫酸酯钠盐 $C_{12}H_{25}O SO_3Na$	电导度	25	0.0081
	渗透压	21	0.0070
	折光率	35	0.010
	表面张力	20	0.0069
	粘度	20	0.009
十二烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$	电导度	60	0.0012

性剂的浓度如何)。前一种量度称为表面活性剂表(界)面张力降低的效率,后一种量度则称为表面活性剂表(界)面张力降低的能力。表面活性剂的效率与能力不一定平行,效率高者可以是能力强,也可以是能力较差者。例如,对于表面活性剂同系物,若以cmc的倒数代表降低表面张力的效率,则随亲油基碳原子数的增加,其效率亦增加,(即cmc下降),但降低表面张力的能力(以cmc时表面张力的降低值表示)则基本不变。以 $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ 系列($n=8, 10, 12, 14, 16$)为例,其cmc值随碳原子数的增加而规律地减少,每增加一个碳原子,则cmc减少一半,而溶液在cmc时的表面及界面张力则差别不大。当 $n=8, 10, 12, 14, 16$ 时,该烷基硫酸钠系列在cmc时的庚烷/水溶液的界面张力分别为12、12、10、8、 $8 \times 10^{-3} N/m$ 。

2.1.4 表面活性剂的化学结构与临界胶束浓度 (cmc)

的关系

表面活性剂的化学结构是影响临界胶束浓度的内在因素。

2.1.4.1 非极性基碳氢链长度的影响

表面活性剂在水溶液中的cmc值，总是随其憎水性的增加而下降，即碳氢链愈长，cmc值愈小。

在水溶液中，离子型表面活性剂碳氢链的碳原子数在8到16范围内，cmc随碳原子数变化呈现一定的规律，即在同系物中，一般碳原子数增加一个，cmc下降约一半。对于非离子表面活性剂，则增加憎水基原子数引起cmc下降的程度更大，一般每增加两个碳原子，cmc下降十分之一（参考表2-2中序号43-4）。此规律可用下述经验公式表示。

对于一同系物系列而言：

$$\lg \text{cmc} = A - Bn \quad (2-1)$$

式中 A、B——经验常数；

n——碳氢链的碳原子数。

据式(2-1)得出一些表面活性剂的A及B值，列于表2-3中。从所列数据可以看出，1-1型离子表面活性剂的B值在0.3附近，非离子型的B值则在0.5附近；A值与表面活性剂的极性有关，其数值变化无明显规律。

2.1.4.2 碳氢链分支的影响

由有关表面活性剂的cmc数值与相同碳原子数（相同CH₂基团数目）的支链及直链化合物的cmc比较，则直链化合物的cmc值要小得多，例如表2-4列出的二正丁基琥珀酸酯磺酸钠的cmc为0.2M，而由表2-2序号14可查得C₁₀H₂₁SO₃Na的cmc则要小得多。

这是因为支链时的烃链不能彼此象正构物那样靠紧，缔合能较低的缘故。

2.1.4.3 非极性基中其它取代基的影响

表2-2

一些表面活性剂的临界胶团浓度

序号	化 合 物	温度 (°C)	cmc(mol)
1	$C_{11}H_{23}COONa$	25	2.6×10^{-2}
2	$C_{12}H_{25}COOK$	25	1.25×10^{-2}
3	$C_{15}H_{31}COOK$	50	2.2×10^{-3}
4	$C_{17}H_{33}COOK$	55	4.5×10^{-4}
5	$C_{17}H_{33}COOK$ (油酸钾)	50	1.2×10^{-3}
6	松香酸钾	25	1.2×10^{-2}
7	$C_8H_{17}SO_4Na$	40	1.4×10^{-1}
8	$C_{10}H_{21}SO_4Na$	40	3.3×10^{-2}
9	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	40	8.7×10^{-3}
10	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	40	2.4×10^{-3}
11	$C_{15}H_{31}SO_4Na$	40	1.2×10^{-3}
12	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	40	5.8×10^{-4}
13	$C_8H_{17}SO_3Na$	40	1.6×10^{-1}
14	$C_{10}H_{21}SO_3Na$	40	4.1×10^{-1}
15	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40	9.7×10^{-2}
16	$C_{14}H_{29}SO_3Na$	40	2.5×10^{-2}
17	$C_{16}H_{33}SO_3Na$	50	$.7 \times 10^{-4}$
18	$p-n-C_8H_{13}C_6H_4SO_3Na$	75	3.7×10^{-2}
19	$p-n-C_7H_{15}C_6H_4SO_3Na$	75	2.1×10^{-2}
20	$p-n-C_8H_{17}C_6H_4SO_3Na$	35	1.5×10^{-2}
21	$p-n-C_{10}H_{21}C_6H_4SO_3Na$	50	3.1×10^{-3}
22	$p-n-C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$	60	1.2×10^{-3}
23	$p-n-C_{14}H_{29}C_6H_4SO_3Na$	75	6.6×10^{-4}
24	$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	30	1.4×10^{-2}
25	$C_{15}H_{33}NH_2 \cdot HCl$	55	8.5×10^{-4}
26	$C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$	60	5.5×10^{-4}
27	$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	25	2.6×10^{-1}
28	$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	25	6.8×10^{-2}
29	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	25	1.6×10^{-2}
30	$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	30	2.1×10^{-3}
31	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	25	9.2×10^{-4}
32	$C_{12}H_{25}(NC_5H_5)Cl$	25	1.5×10^{-2}

续表2-2

序号	化 合 物	温度 (°C)	cmc(mol)
33	$C_{14}H_{29}(NC_5H_5)Br$	30	2.6×10^{-3}
34	$C_{16}H_{33}(NC_5H_5)Cl$	25	9.0×10^{-4}
35	$C_{18}H_{37}(NC_5H_5)Cl$	25	2.4×10^{-4}
36	$C_8H_{17}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$	27	2.5×10^{-1}
37	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	9.7×10^{-2}
38	$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	60	8.6×10^{-2}
39	$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-2}
40	$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	27	1.3×10^{-3}
41	$C_8H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	20	7.4×10^{-2}
42	$C_8H_{13}(OC_2H_4)_6OH$	40	5.2×10^{-2}
43	$C_8H_{17}(OC_2H_4)_6OH$	—	9.9×10^{-3}
44	$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_6OH$	—	9×10^{-4}
45	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$	—	8.7×10^{-5}
46	$C_{14}H_{29}(OC_2H_4)_6OH$	—	1.0×10^{-5}
47	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_6OH$	—	1×10^{-6}
48	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH^*$	25	4×10^{-5}
49	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_7OH^*$	25	5×10^{-5}
50	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$	—	2×10^{-4}
51	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{12}OH$	—	1.4×10^{-4}
52	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{14}OH$	25	5.5×10^{-5}
53	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{23}OH$	25	6.0×10^{-5}
54	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_{31}OH$	25	8.0×10^{-5}
55	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_7OH$	25	1.7×10^{-6}
56	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_8OH$	25	2.1×10^{-6}
57	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{12}OH$	25	2.3×10^{-6}
58	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{15}OH$	25	3.1×10^{-6}
59	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_{21}OH$	25	3.9×10^{-6}
60	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_2H$	25	1.3×10^{-4}
61	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_3H$	25	9.7×10^{-5}
62	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_4H$	25	1.3×10^{-4}
63	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_5H$	25	1.5×10^{-4}
64	$p-t-C_8H_{17}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H$	25	2.1×10^{-4}

表2-3

各种表面活性剂的A、B值

表 面 活 性 剂	温 度 (°C)	A	B
C_mCOONa	20	2.41	0.341
C_mCOOK	25	1.92	0.290
	45	2.03	0.292
C_mSO_2Na	40	1.59	0.294
	50	1.63	0.294
	60	1.42	0.28
C_mSO_4Na	45	1.42	0.265
C_mNH_3Cl	25	1.25	0.295
	45	1.79	0.296
$C_mN(CH_3)_3Br$	60	1.77	0.292
	25	1.72	0.300
$C_mO(C_2H_4O)_5H$	25	2.32	0.554
$C_mO(C_2H_4O)_6H$	25	1.81	0.488
烷基葡萄糖甙	25	2.64	0.53
$C_mN(CH_3)_2O$	27	3.3	0.5
2-正烷基苯磺酸钠	55	—	0.292
$C_mCH(COOK)_2$	25	1.54	0.220
$C_mCH(COOK)-CH(COOK)_2$	25	1.70	0.226
$C_m(NC_6H_5)Br$	30	1.72	0.31

注： C_m 表示碳原子数为 m 的烷基。

在憎水基中除饱和碳氢链外，还有其它基团时，必然影响表面活性剂的疏水性，从而影响其cmc值。例如，在憎水基中有苯基时（烷基苯磺酸钠即是此类），一个苯基大约相当于3.5个 CH_2 基。例如 $p-n-C_8H_7C_6H_4SO_3Na$ 虽有十四碳原子，但却只相当于有11.5个碳原子的烷基磺酸钠，即cmc为 $1.5 \times 10^{-2}M$ （参考表2-2）。

在非极性基中引入极性基（如—O—或—OH等）时，cmc值增大。

由表2-5中所列有极性基团化合物cmc与同碳原子数，同类

表2-4 二烷基琥珀酸酯磺酸钠(BO)及氯化二烷基二甲基铵的cmc

化 合 物	cmc(mol/L)
$n-C_4H_9OCOCH_2$ $n-C_4H_9OCOCHSO_3Na$	0.20
$n-C_5H_{11}OCOCH_2$ $n-C_5H_{11}OCOCHSO_3Na$	0.053
$n-C_8H_{13}OCOCH_2$ $n-C_8H_{13}OCOCHSO_3Na$	0.0124
$n-C_8H_{17}OCOCH_2$ $n-C_8H_{17}OCOCHSO_3Na$	0.00068

表2-5 增加极性基团对cmc的影响

化 合 物	温度(°C)	cmc(mol)
9, 10-二羟基硬脂酸钾	55	8×10^{-8}
蓖酸钾(18个C, 含-羟基, -双键)	55	3.6×10^{-8}
$C_{12}H_{25}OC_2H_4SO_4Na$	50	4.8×10^{-8}
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_2SO_4Na$	50	3.0×10^{-8}
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3SO_4Na$	50	2.0×10^{-8}
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_4SO_4Na$	50	1.3×10^{-8}
$C_8H_{17}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	4.6×10^{-2}
$C_{10}H_{21}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	1.1×10^{-2}
$C_{12}H_{25}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	30	2.2×10^{-8}
$C_{14}H_{29}OOC(CH_2)_2SO_3Na$	40	9×10^{-4}

型的表面活性剂的cmc相比较可看出, 加入极性基团后, cmc均有不同程度的增加, 即加入极性基团, 使疏水性能减弱。

2.1.4.4 非极性基中不饱和度的影响

一般说来, 非极性基中带有一个双键, 与完全饱和的化合物

相比，cmc值大为提高。一个明显的例子是油酸与硬脂酸的对比：前者的cmc为 $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ (55°C)，后者的cmc为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (50°C)。

这是由于双链可以使药剂的溶解分散性能显著改善，因此对分子量大的非硫化矿捕收剂，不饱和物性能较好，但对分子量较小的硫化矿捕收剂，非极性基中带双链则不但没有好处，反而降低疏水性能。

2.1.4.5 极性基位置的影响

极性基在碳氢链中的位置越靠近中间者，cmc越大。以硫酸基位置不同的烷基硫酸钠的cmc为例（参看表2-6）可以看出，当极性基处于分子的一端时，cmc减少；当极性基位置向分子中间移动时，则cmc增大。这是由于前者分子缔合能力相对较大，

表2-6 链长和硫酸基位置不同的烷基硫酸钠的cmc(40°C)

硫酸基位置 (在碳氢链上)	碳氢链 碳原子数	cmc(mol)	硫酸基位置 (在碳氢链上)	碳氢链 碳原子数	cmc(mol)	
1	8	0.136	4	14	0.00515	
	12	0.00865		16	0.00172	
	14	0.00240		18	0.00045	
	2	16	0.00358	5	14	0.00675
		18	0.000165		15	0.0034
3		8	0.180	6	19	0.00033
		10	0.0495		11	0.083
	13	0.00650	16		0.00235	
	4	14	0.00330	7	18	0.00072
		15	0.00171		13	0.0193
		17	0.00049		14	0.00970
5	18	0.00026	8	15	0.00665	
	6	11		0.0289	16	0.00425
		14	0.00430	17	0.00235	
		15	0.00220	19	0.00094	
			10	19	0.00094	
			15	29	0.00008	

后者分子缔合能力减小。

2.1.4.6 极性基类型和数目的影响

在水溶液中，离子型表面活性剂的cmc远比非离子型的大。憎水基团相同时，离子表面活性剂的cmc大约为非离子表面活性剂（聚氧乙烯基为亲水者）的100倍。两性表面活性剂的cmc则与有同碳原子数憎水基的离子表面活性剂相近。

对于单极性基分子，离子型表面活性剂中亲水基团的变化对其cmc影响不大。非离子表面活性剂中亲水基团的变化，即聚氧乙烯单元的数目变化对cmc的影响也不很大（参看表2-2中有关数据）。

对多极性基分子，由于极性基的亲水性或它们之间的静电斥力增大，阻止药剂离子（分子）形成胶束的能力加大，因而使cmc加大，此时cmc的增加，大于下述关系：

$$C_j = icmc \quad (2-2)$$

表2-7 多极性基化合物的 cmc

化 合 物	测 定 值	计 算 值	比 值
R ₈ CH(COOK) ₂	0.35	0.33	3.5
R ₁₀ CH(COOK) ₂	0.13	0.12	5.2
R ₁₂ CH(COOK) ₂	0.048	0.044	7.7
R ₁₄ CH(COOK) ₂	0.017	0.0016	10
R ₁₆ CH(COOK) ₂	0.0063	0.0058	(15)
R ₁₈ CH(COOK) ₂	0.0023	0.0021	(23)
R ₈ CH(COOK)CH(COOK) ₂	0.79	0.79	4.0
R ₈ CH(COOK)CH(COOK) ₂	0.23	0.26	5.6
R ₁₀ CH(COOK)CH(COOK) ₂	0.095	0.094	7.3
R ₁₂ CH(COOK)CH(COOK) ₂	0.034	0.034	(10)
R ₁₄ CH(COOK)CH(COOK) ₂	0.012	0.012	(15)
R ₁₂ CH(CSO ₃ H)(COOH)	0.0024		
R ₁₄ CH(CSO ₃ H)(COOH)	0.0006		

式(2-2)中*i*为极性基数目。由此可见,在药剂分子中引入多极性基,可导致药剂溶解分散性能的改善,疏水性能的降低。表2-7是几种多极性基有机物的cmc和相应的1:1型皂的比较。

2.1.5 浮选药剂性能的cmc值计算

由于cmc值与表面活性剂的结构性能有密切关系,因此可利用cmc的计算来推测浮选药剂的浮选性能,帮助找药。下面分述。

2.1.5.1 估计药剂的类别和能力大小

由上述表面活性剂的化学结构对cmc的影响因素的研究可知,碳氢链愈长,非极性基所占比例愈大,则cmc值愈小,因而cmc值小,表明药剂分子中非极性基比例较大,药剂疏水性较强,提示其捕收性较强,有可能作为捕收剂使用,cmc值较大,说明药剂极性基比较大,亲水性强,有可能作为抑制剂使用;而当cmc处于某一中间值时,则可能成为起泡剂。必须指出,实际上除了分子量较大的非硫化矿捕收剂,例如脂肪酸皂类,烷基磺酸皂、脂肪胺类等之外,分子量小的起泡剂及抑制剂在水溶液中一般是不会发生胶团现象的,因此也就没有临界胶束浓度可言,在此只是借用cmc这一概念和标度,来表征药剂的性能而已。

2.1.5.2 估计药剂的用量范围

在鉴定药剂性能时,常因用量范围不当,而使实验数据不正确或造成实验工作量很大。研究表明,浮选捕收剂的cmc值与浮选时用量间存在一定的关系。例如当用脂肪胺醋酸盐浮选石英时,捕收剂阳离子在矿物表面发生吸附,从而中和矿物表面的负电性。当捕收剂用量逐渐增大至某一小于cmc值但与之保持一定比值的浓度时,药剂开始以“半胶束”状态显著发生吸附,此时矿物表面电动电位 $\xi = 0$,而浮选也在此浓度下开始发生。此浓度即浮选必须的起始浓度,称为“半胶束浓度”以HMC表示。其数据大约为cmc的1/100。下面是文献报导的一些测定数据(mol/L):

胺盐烃链大小	HMC	cmc
C ₁₀	6×10^{-4}	4×10^{-2}
C ₁₂	1×10^{-4}	1.3×10^{-2}
C ₁₄	3×10^{-5}	4×10^{-3}
C ₁₅	8×10^{-6}	8×10^{-4}

浮选时捕收剂过量达一定浓度时，会造成浮选不发生，这一现象早为浮选工作者所熟知。此药剂浓度称为“临界抑制浓度”以CDC表示之。CDC与cmc也有一定的比例关系。

用脂肪酸类捕收剂浮选方解石时，CDC约为cmc的4倍，下面为一组测定数据（浓度单位为克/升）：

脂肪酸种类	cmc	CDC
油酸钠	0.25	1.0
亚油酸钠	0.15	0.64
亚麻酸钠	0.20	0.90
蓖麻酸钠	0.45	2.0
塔油皂	0.50	2.0

2.1.5.3 分析两种基团的配比关系

在研制新药时，有时需推测对某一结构的非极性基（或极性基）的原料，应引入何种极性基（或非极性基），才能得到预期性能的药剂，cmc的计算可以给我们以启示。

例如RCOOK作为氧化矿捕收剂，当 $n=15$ ，此时 $\log cmc = -2.76$ ，以此为基准数，可以算出其它药剂的 n 值（即烃链大小）如下：

RCOOK	$n = 15$
RSO ₃ Na	$n = 14.6$
RSO ₄ Na	$n = 14.2$
RNH ₃ Cl	$n = 15.3$
RN(CH ₂) ₃ Br	$n = 15.6$

RCH(COOK)₂

$n = 20$

从以上讨论可见，cmc法可用于研究浮选药剂的性能，优点是计算方法简单明了，能说明一定的问题，特别是对于非硫化矿捕收剂和部分起泡剂等较为适用。此法的局限性是cmc计算公式中的A、B常数包括的化合物范围较小，以及应用于分子量较小的浮选药剂时缺乏实验基础等。但计算常数的不足，常可采用与其它方法互相转换计算的办来补救，例如可以同HLB（水-油平衡度）法互相计算。

2.2 表面活性剂的亲水性

2.2.1 亲水、亲油平衡值及计算方法

表面活性剂是否易溶于水，即所谓亲水性的大小是非常重要的性质。此处所说的亲水性，虽指是否易溶于水，但实际上是指从表面活性剂的基本分子结构—亲水、亲油基的相互关系所导出的性质。因而也就是讨论的化学结构与性质之间的关系。这种极性基的亲水性和非极性基的亲油性和疏水性之比，是一项重要指标，如果用一数值表示，即为亲水—亲油平衡值，或简称水油度（Hydrophile-Lipophile Balance，简称为HLB）。每种表面活性剂都有它的HLB值，以代表它们的亲油、亲水特征。

表面活性剂的HLB值可用实验方法及计算方法求出，测定HLB值的实验，时间长且麻烦，人们曾总结导出许多种计算HLB值的方法适于不同类型的表面活性剂，这些方法的实质都是对构成表面活性剂分子各基团给以一固定的数值，以代表它们的亲油、亲水特性，再根据分子结构特征用一定的数学关系将这些数值结合成一计算公式。

最为通用的一种方法被称之为“加合法”的计算公式，为戴维斯（Davies）所提出，故文献上有时称之为戴维斯式。戴维斯将HLB值作为结构因子的总和来处理，把表面活性剂结构分解

为一些基团，每一基团对HLB值均有确定的贡献。从已知实验结

表2-8 一些HLB基团数

亲水的基团数		亲油的基团数	
-SO ₃ Na	38.7	-CH-	
-COOK	21.1	-CH ₂ -	0.475
-COONa	19.1	-CH ₃	
-SO ₃ Na	11	=CH-	
-N(叔胺)	9.4	-(C ₃ H ₆ O)-	0.15
酯(失水山梨醇环)	6.8	(氧丙烯基)	
酯(自由)	2.4	-CF ₂ -	0.870[30]
-COOH	2.1	-CF ₃	
-OH(自由)	1.9		
-O-	1.3		
-OH(失水山梨醇环)	0.5		
-(C ₂ H ₄ O)-	0.33		

果，可得出各种基团的HLB数值，称其为HLB基团数。一些HLB基团数列于表2-8中。将HLB基团数代入下式，即可算出表面活性剂的HLB值：

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{亲水的基团数}) - \Sigma(\text{亲油的基团数}) \quad (2-3)$$

用加合法算出的HLB值具有加合性，故几种表面活性剂混合时，混合物的HLB等于单独组分的加合。例如A与B按W_A + W_B的重量混合时：

$$HLB = \frac{(W_A \times HLB_A) + (W_B \times HLB_B)}{W_A + W_B} \quad (2-4)$$

表面活性剂的HLB与临界胶团浓度cmc间存在着一定的关系。对于一般表面活性剂，其亲油基为碳氢链，故Σ(亲油的基团数)可写为0.475n (n为亲油基的碳原子数)。

对于亲水基相同的表面活性剂同系物,式 (2-3) 可写为:

$$\text{HLB} = 7 + \Sigma (\text{亲水基团数}) - 0.475n \quad (2-5)$$

由式 (2-5) 可求得 n 值:

$$n = \frac{7 + \Sigma (\text{亲水基团数}) - \text{HLB}}{0.475}$$

而对此类同系物,胶团形成浓度 (cmc) 与直链的碳原子数 n 有直接关系 (式 (2-1)):

$$\lg \text{cmc} = A - Bn \quad (2-6)$$

将 n 代入式 (2-1) 则得:

$$\lg \text{cmc} = A - \frac{B[7 + \Sigma (\text{亲水基团数})]}{0.475} + \frac{B(\text{HLB})}{0.475}$$

$$\text{令 } A - \frac{B[7 + \Sigma (\text{亲水基团数})]}{0.475} = C$$

$$\text{则 } \lg \text{cmc} = \frac{B(\text{HLB})}{0.475} + C \quad (2-7)$$

式2-7即为HLB与cmc的关系式。即cmc的对数与HLB成直线关系 (C 为一常数)。

应用HLB基团数的方法,只要对表面活性剂的化学结构有所了解,就可方便地计算出HLB值。且利用式 (2-7) 可进行HLB与cmc的转换运算。

除加合法外,尚有一些其它计算HLB的系列公式,如比值法 (文献上有时称小田法):

$$\text{HLB} = \frac{\Sigma (\text{有机性})}{\Sigma (\text{无机性})} \times k \quad (2-8)$$

上式中 k 为常数（约为10），常见基团的无机性和有机性数可由有关表查得。比值法的优点是给出的基团数据较多，可用以计算较多种结构的药剂，缺点是计算不如加合法简便，且通用性较差。

此外，还有用于计算多元醇脂肪酸脂的公式：

$$\text{HLB} = 20 \left(- \frac{S}{A} \right) \quad (2-9)$$

其中 S 为脂的皂化价， A 为脂肪酸脂值。对于皂化数不易测定的表面活性剂（如塔油、松酯等）则采用以下关系：

$$\text{HLB} = \frac{(E + P)}{5} \quad (2-10)$$

其中， E 代表加进去的环氧乙烷（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ）的重量百分数， P 代表多元醇的重量百分数。对于只用（ $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ）为亲水基的表面活性剂，则可用下式：

$$\text{HLB} = E / 5 \quad (2-11)$$

对于一些结构复杂、含其它元素（如氮、硫、磷等）的非离子表面活性剂或离子表面活性剂，式（2-9）（2-10）（2-11）都不能适用，而应采用加合法或比值法。

不同方法算出的HLB值，在数值上并不相等，它们各自组成系列，只有同一系列内才能在数值上比较，因而应用过程中，应注意各参考书中所列HLB值的计算方法，以免得出错误结论。

HLB值表征了不同表面活性剂亲油、亲水的结构上的区别，因而用它大致能表征表面活性剂性能上的差异。

HLB范围	性能
1~3	消泡作用
3~6	乳化作用（W/O）油包水型
7~9	润湿作用

8~18	乳化作用 (O/W) 水包油型
13~15	去污作用
15~18	增溶作用

故由HLB数值即可知活性剂的适当用途。但这是早期(1949年)的一种经验估计,实际上在具体问题中往往出现较大的偏离,特别是对于O/W乳状液,作为乳化剂的HLB值之范围可以很大,甚至只要HLB值在8以上者皆可作为乳化剂。洗涤剂及增溶剂的HLB也不仅限于上述数值范围内。

在实际应用中盲目地绝对地依赖HLB与其性质的关系是不可靠的,因为确定HLB的方法很粗糙,而表面活性剂的性质也不仅单纯地根据HLB值这一点来确定。

但是,当不知用何种表面活性剂而举棋不定时,似可用HLB来帮助思考,在需要认真选择最合适的表面活性剂时还要多方全面加以考虑,单靠HLB是不够的。

2.2.2 HLB值在浮选药剂上的应用

2.2.2.1 利用HLB值判断浮选药剂的可能用途

在捕收剂、起泡剂和调整剂三大类药剂中,分子极性基和非极性基的比例不同:

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。

用加合法计算出的常用药剂的HLB值列于表2-9;用比值法计算出的HLB值列于表2-10。综合表2-9和表2-10,三类浮选药剂酸式分子的HLB值范围分别如下:

利用这个HLB范围,再参照极性基的种类,便可判断一种药剂的用途。

表2 9 常见浮选药剂的HLB值

药	剂	HLB	药	剂	HLB
十八酸	$C_{17}H_{33}COOH$	1.0	聚丙烯乙二醇醇	$C_2H_5(OC_3H_7)_nOH$	5.9
癸酸	$C_9H_{19}COOH$	4.8	萜烯醇	$C_{10}H_{17}OH$	4.6
十六胺	$C_{16}H_{33}NH_2$	1.0	油酸钾	$C_{17}H_{33}COOK$	20.0
辛胺	$C_8H_{17}NH_2$	4.8	油酸钠	$C_{17}H_{33}COONa$	18.0
二十二烷磺酸	$C_{22}H_{45}SO_3H$	1.0	十二烷磺酸钠	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	40.0
十四烷基磺酸	$C_{14}H_{29}SO_3H$	4.8	苯二酸	$C_6H_4(COOH)_2$	8.4
十五烷基膦酸	$C_{15}H_{31}PO_3H$	1.0	草酸	$(COOH)_2$	11.2
辛基膦酸	$C_8H_{17}PO_3H$	4.3	乳酸	$C_2H_5OHCOOH$	10.0
十四烷基砷酸	$C_{14}H_{29}AsO_3H$	1.0	柠檬酸	$C_3H_4OH(COOH)_3$	13.8
庚基砷酸	$C_7H_{15}AsO_3H$	4.3	淀粉	$C_6H_{10}O_4OH$	11.3
甲基异丁基甲醇	$C_8H_{19}OH$	5.9	羧甲基纤维素	$C_7H_{11}O_6COOH$	12.3
$C_6 \sim C_8$ 醇	$C_7H_{15}OH$	5.6	单宁	$C_6H_2(OH)_3COOH$	12.0
丁醇	C_4H_9OH	6.8			

药 剂	种 类	HLB (加合法)	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

加合法的计算结果因为具有算术加合性质，用于估计已知组成的混合物的可能用途颇为便利。例如某一含硬脂酸及C₆~C₈酸各50%的混合物，欲估计它的可能浮选性质，可计算如下：

已知硬脂酸HLB = 1.0，C₆~C₈酸的平均HLB为5.7，再按公式计算混合物的HLB为：

$$HLB = \frac{1.0 \times 0.5 + 5.7 \times 0.5}{0.5 + 0.5} = 3.35$$

可见此混合物能作为一种捕收剂使用，其捕收性大小与月桂酸相当。

但若混合物中含硬脂酸30%，C₆~C₈酸70%时，同样的计算结果表明，此时混合物的HLB = 4.3，可见此混合物基本上是一种起泡剂并具有一定的捕收性能。

若产品不含硬脂酸，仅由C₆~C₈酸混合组成，HLB = 5.7，则属于起泡剂的范围；如果其中含有其它羧酸如乳酸，其与C₆~C₈酸比例为53%比47%时，则由计算可知，HLB = 8，此时已属抑制剂的范围，也就是说当乳酸含量约一半以下时，仍可考虑作为起泡剂使用（但具有一定的抑制作用），乳酸含量在一半以上时，则只能考虑作为抑制剂使用了。

2.2.2.2 利用HLB对乳化剂、分散剂的选择

有许多药剂不溶于水或溶解性很差，使用时不易配制成水溶液，而需采用乳化、分散等方式。根据对多数表面活性剂的实验和计算，其HLB值（加合系列）与溶解、分散性能间有下列关

表2-10

比值法计算系列的HLB值

药	剂	HLB	药	剂	HLB
辛酸	$C_7H_{15}COOH$	10.7	戊基黄原酸	$C_5H_{11}OCSSH$	8.4
癸酸	$C_9H_{19}COOH$	8.3	二乙基二硫代磷酸	$(C_2H_5O)_2PSSH$	14.4
月桂酸	$C_{11}H_{23}COOH$	6.8	甲酚黑药	$(CH_3C_6H_4O)_2PSSH$	12.3
豆蔻酸	$C_{13}H_{27}COOH$	5.7	丁基黑药	$(C_4H_9O)_2PSSH$	10.0
棕榈酸	$C_{15}H_{31}COOH$	5.0	二乙基氨基荒酸	$(C_2H_5)_2NCSSH$	10.0
硬脂酸	$C_{17}H_{35}COOH$	4.4	二丙基氨基荒酸	$(C_3H_7)_2NCSSH$	8.0
油酸	$C_{17}H_{33}COOH$	4.5	二丁基氨基荒酸	$(C_4H_9)_2NCSSH$	6.7
癸基磺酸	$C_{10}H_{21}SO_3H$	12.4	戊醇	$C_5H_{11}OH$	10
十四烷基磺酸	$C_{14}H_{29}SO_3H$	9.0	己醇	$C_6H_{13}OH$	8.3
十八烷基磺酸	$C_{18}H_{37}SO_3H$	7.0	庚醇	$C_7H_{15}OH$	7.1
二十二烷基磺酸	$C_{22}H_{45}SO_3H$	5.7	辛醇	$C_8H_{17}OH$	6.2
二十六烷基磺酸	$C_{26}H_{53}SO_3H$	4.8	草酸	$(COOH)_2$	75
三十烷基磺酸	$C_{30}H_{61}SO_3H$	4.2	乳酸	$CH_3CHOHCOOH$	62
辛酸胺	$C_8H_{17}NH_2$	4.4	没食子酸	$(OH)_3C_6H_2COOH$	37
癸酸胺	$C_{10}H_{21}NH_2$	3.5	淀粉	$(C_6H_{10}O_5)_n$	36
月桂酸胺	$C_{12}H_{25}NH_2$	2.9	油酸钠	$C_{17}H_{35}COONa$	19
十四酸胺	$C_{14}H_{29}NH_2$	2.5	月桂酸钠	$C_{11}H_{23}COONa$	27
乙基黄原酸	C_2H_5OCSSH	12.4	十四烷基磺酸钠	$C_{14}H_{29}CSO_3Na$	27
丙基黄原酸	C_3H_7OCSSH	10.8	十八烷基磺酸钠	$C_{18}H_{37}SO_3Na$	21
丁基黄原酸	C_4H_9OCSSH	9.3			

系:

HLB范围	在水中溶解分散性质
1~4	不分散
3~6	分散不好
6~8	激烈振荡后成乳状分散体
8~10	稳定分散体
10~13	半透明到透明分散体
>13	透明溶液

当药剂的HLB值较小,不能直接在水中溶解分散时,通常采用皂化、使用溶剂、增溶剂及乳化等办法解决。选择适当的乳化剂、增溶剂、润湿剂时,可借助如前所述各种表面活性剂显示其特征的HLB范围加以选择参考。

在浮选工业实践中已有采用的如各种烃基磺酸钠、烃基膦酸钠作难溶性脂肪酸捕收剂的乳化剂;又如用醇类或松油类起泡剂作为脂肪胺类捕收剂的乳化剂或增溶剂等在文献中均有报导。

有关乳化、增溶、分散等作用应用性能,在第3章中还将进一步讨论。

2.2.2.3 用HLB估计药剂分子中极性基和非极性基的比例
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,或对一个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,必须选用辛基以上的原料。

3 表面活性剂的作用 与应用性能

3.1 润湿作用

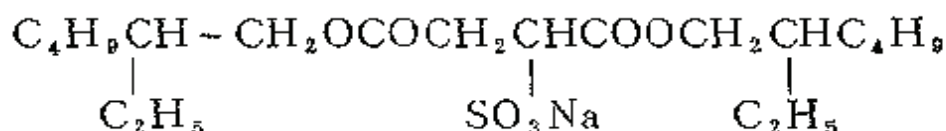
润湿，从最普遍的意义而言，是表面上的一种流体被另一种流体所取代的过程。在一般实践中，润湿是指固体表面上的气体被液体取代。因而矿物被水润湿的程度不同，即成为矿物可浮性好坏的最直观的标志。为此，润湿作用在浮选的基本理论中已被研究得较多。

表面活性剂改变固-液体系润湿性质，主要起以下二方面的作用：

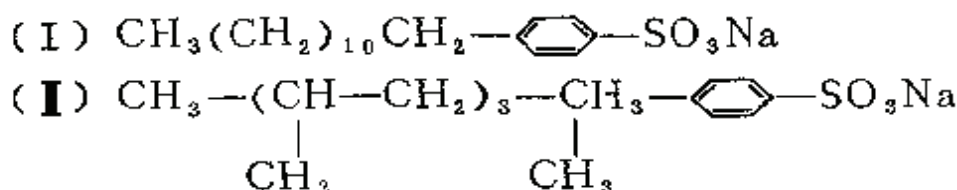
(1)表面活性剂在固体表面的吸附：表面活性剂的两亲分子吸附于固体表面，形成定向排列的吸附层，降低界面自由能，从而有效地改变固体表面润湿性质。对捕收剂而言，此时，表面活性剂以极性基朝向固体，非极性基朝向液体，带有吸附层的固体表面裸露出的是碳氢等疏水基团，具有低能表面的特性，使润湿性大大降低，易于附着而浮起。这种表面活性剂的吸附作用可以是物理吸附，也可以是化学吸附。

(2)提高液体的润湿能力：在水与低能固体表面组成的体系中，由于水的表面张力比固体临界表面张力高，不能铺展。为改善体系的润湿性质，而在水中加入起润湿作用的表面活性剂——润湿剂，使水能很好润湿固体。作用的实质是降低液相的表面张力，使之小于固体的临界表面张力而满足铺展发生的条件。因此，降低水的表面张力最强的表面活性剂也只有最好的湿润作用。在浮选过程中，则是起到抑制剂的作用。

在表面活性剂的分子中，不同的极性基与非极性基的结构，对其润湿性能有不同的影响，表面活性剂的亲水基在分子中间（亲油基链的中间）者，比在末端的润湿性能强，如有名的润湿、渗透剂琥珀酸二异辛酯磺酸钠



由于其极性基 SO_3Na 在中间，使其具有优良的润湿、渗透性能；此外，如果表面活性剂的种类相同，分子大小相同，则一般有分支结构的表面活性剂具有较好的润湿、渗透性能。如正十二烷基苯磺酸钠(I)与四聚丙烯基苯磺酸钠(II)相比，则后者为有分支结构，其润湿、渗透能力较强。



同时，表面活性剂分子的大小对润湿性也有影响。一般分子较小的，其润湿、渗透能力较好。

以上为极性基对润湿性的影响，就其非极性基而言，对表面活性剂的亲油性（疏水性）的大小有不同的影响。

表面活性剂的亲油基一般为长条状的碳氢链。但实际上，在“长条状”这一总性质下，亲油基具有千变万化的细致结构。根据一般实际应用情况，可以把亲油基大致分为以下几种：

(1) 脂肪族烃基：如十二烷基（月桂基）、十六烷基、十八烷基（油基）等。

(2) 芳香族烃基：如萘基、苯基、苯酚基等。

(3) 脂肪烃芳香烃基：如十二烷基苯基、二丁基萘基，辛基苯酚基等。

(4)环烃基：主要是环烷酸皂类中的环烷烃基，松香酸皂中的烃基亦属此类。

(5)亲油基中含有弱亲水基：如蓖麻油酸（一个OH基）、油酸丁脂及蓖麻油酸丁酯的硫酸化钠盐（—COO—基）、聚氧丙烯及聚氧丁烯（含醚键—O—）等。

(6)其它特殊亲油基：如全氟烷基或部分氟化烷基、硅氧烷基等。对于此类基团，用“疏水基”更为恰当。因为此类基团，特别是全氟烷基，不但不亲油（油是指一般碳氢化合物），反而有“疏油”的性质。

其疏水性的大小大致可排成下列顺序：

全氟烷基 > 硅氧烷基 > 脂肪族烷烃 > 环烷烃 > 脂肪族烯烃 > 脂肪基芳香烃 > 芳香烃 > 带弱亲水基的烷基。

由于目前在捕收剂的新进展中，出现研制有机硅、有机氟捕收剂的动向，故在此对氟表面活性剂及硅表面活性剂略作介绍。

氟表面活性剂：在表面活性剂的碳氢链中，氢原子全部被氟原子取代者，称全氟表面活性剂。这是氟有机化学发展进程中出现的产物。此类表面活性剂的碳-氟链与一般碳-氢链不同：首先，其疏水作用要比碳-氢链强。这表现在对于相同碳原子数，相同极性基的两类表面活性剂，氟化合物的表面活性比一般化合物大得多；其次，碳-氟链不但疏水，而且疏油（此处的“油”是泛指非极性碳-氢化合物液体）。表现在全氟表面活性剂在固体表面的单分子层不能被烷烃液体所润湿，而且它不但能大大降低水的表面张力，也能降低碳-氢化合物液体（或其它有机溶剂）的表面张力；再次，氟表面活性剂的化学性质极其稳定，耐高温，不怕强酸、强碱，甚至强氧化剂也不能将其破坏。典型的氟表面活性剂如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-\text{Na}^+$ ， $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}_2\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ 等。

硅表面活性剂：它是属聚硅氧烷化合物（如硅油、硅树脂等）。

这类化合物的疏水性能非常突出，正由于其疏水性强，不长的硅氧烷链就能使化合物具有较高的表面活性。如 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-\text{Si}-\text{CH}_2\text{COOH}$ 。

由于氟表面活性剂与硅表面活性剂强烈的疏水性，便有可能被作为浮选矿物的捕收剂。

3.2 起泡与消泡

3.2.1 起泡

泡沫是许多气泡被液体分隔开的体系，即为气体分散于液体中的一种分散体系。气体是分散相（不连续相），液体是分散介质（连续相）。由于气体与液体的密度相差很大，故在液体中的气泡总是很快上升至液面，形成以少量液体构成的液膜隔开气体的气泡聚集物，即通常所说的泡沫。

纯液体不能形成稳定的泡沫，如纯水。只有加入适当的表面活性剂，才能形成稳定的泡沫。起泡性能好的物质即为所称的起泡剂。

起泡剂的起泡性能包含两方面的含意，即“起泡力”和“泡沫稳定性”。前者是指泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少；后者是指生成泡沫的持久性——消泡的难易程度，亦即指泡沫“寿命”的长短。

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的强度，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。这些因素主要包括表面张力、表面粘度、溶液粘度、表面张力的“修复”作用等。一般分子较大者，分子间作用较强，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。例如，不饱和烯烃硫酸化合物制得的

表面活性剂（SO₄基在碳氢链的中间），其水溶液的泡沫稳定性差，而月桂酸钾、十二烷基硫酸钠等直链表面活性剂水溶液的泡沫稳定性就较好。

3.2.2 消泡

起泡是工业生产部门的需要，而在某些场合，泡沫的生成及过于稳定在生产中可能带来不少麻烦，因此如何消泡也同时成为一大研究课题。

工业中常用的消泡剂都是易于在溶液表面铺展的液体，此种液体在溶液表面铺展时，会带走邻近表面的一层溶液，使液膜局部变薄，造成液膜破裂，从而泡沫破坏。乙醚、异戊醇等均属于此类消泡剂。因此消泡的原因一方面在于易于铺展，吸附的消泡剂分子取代了起泡剂分子，形成强度较差的膜。同时在铺展过程中带走邻近表面层的部分溶液，使泡沫液膜变薄，降低了泡沫的稳定性，使之易于破坏。

3.3 乳化与增溶

3.3.1 乳化

3.3.1.1 乳化的原理

互不混合的两液相中的一相以微粒状分散于另一相中，所形成的乳状物系称为乳液或乳浊液。牛奶为最典型的乳液。

两液相中的一相大多是水，另一相是和水不能混合的液相，一般为油。使不能混合的两液相中的一相在另一相中分散时，由于两液相的界面积增大，引起体系的热力学不稳定，为了使这种热力学不稳定体系稍许稳定，需要添加具有提高稳定性作用的某种第三成分，这种第三成分称为乳化剂。一般使用的乳化剂是分子内有对水和油都有亲和性基的活性剂。

乳液是根据连续相是水相还是油相而分为水包油型(O/W)和油包水型(W/O)两类。

生成乳液时是成为O/W型还是W/O型，虽然取决于水和油的容积比、温度、乳化时的机械条件、乳化容量对水或油润湿的难易程度等，但影响最大的是乳化剂的种类。一般能溶解乳化剂较多的液相容易形成连续相。这是很早就知道的班克罗夫特法则。

当将油和水一同搅拌时，由于界面不断分裂，界面面积急剧增大，界面能形成极大的力，聚结的速度也急剧加快。由于乳化剂具有表面活性，它向油-水界面吸附，使界面能降低，防止油或水回复原状。此外，因乳化剂分子膜将液滴包住，可防止碰撞的液滴彼此合并。同时，由于形成表面双电层，当两个液滴互相接近时，因电的相斥作用而防止了凝聚。乳化剂的这种作用，使原来热力学不稳定体系的乳液可保持为准稳定体系。

3.3.1.2 乳化剂的选择

如前所述，作为乳化剂使用的活性剂的亲水亲油平衡值HLB是制取稳定乳液的重要因素。即利用其HLB值具有加合性的性质而得，

$$HLB_{AB} = [(HLB_A) W_A + (HLB_B) W_B] / (W_A + W_B)$$

但要注意其应用要点：

- (1)适用范围为酯和聚氧乙烯类非离子型的乳化剂。
- (2)在此范围内规定的HLB为0~20。
- (3)主要是对油相设定所需要的HLB。
- (4)构成乳化剂HLB和油相所需要的HLB的共同加合性。
- (5)HLB值相同，必须选择最佳化学结构的乳化剂。即应考虑乳化剂亲油基与油的亲合性与相容性。考虑亲油基的结构与作用物的相似性影响非常重要。如果亲合性差，二者不甚相容，则表面活性剂分子容易脱离油相（即不易吸附于界面），这时油珠往往容易失去保护膜，发生聚结而乳状液被破坏。一般的经验是亲油基与油分子的结构越相近，则亲合性与相容性越好。

因此，对矿物油（煤油之类）的乳化，以带脂肪族烃基或脂

肪烃基芳香烃基的表面活性剂为宜；而对于染料或颜料的分散，则以带芳香族烃基较多的或带弱亲水基的表面活性剂为宜。

格里芬提出的HLB体系由于能给出乳化剂分子的特性值，故能广泛地利用它选定乳化剂。然而，其它因素尤其是温度对选定乳化剂的影响也是很大的，如对非离子活性剂，由于温度上升，切断氢键逐渐失去亲水性，其性质随着发生变化。因此，未考虑温度对选定乳化剂的影响，是格里芬提出的HLB体系的重大缺点之一。由筱田提出的转相温度法（简称PIT法），则能克服这一缺点。

所谓转相温度法是利用乳化体系中乳化剂的亲水性和疏水性的平衡温度，即利用乳化体系 $O/W \rightleftharpoons W/O$ 的转相温度作为HLB的指标。实测值证明，这种方法可以正确掌握反映油的种类、水溶液的性能、温度，相容性等的影响。此外，测定油所需要的HLB值时，用HLB体系需要时间长，精确度差，而用PIT法则时间短、精确度高。

根据肉眼观察，电导率、浊度等测定可求得PIT。尽管乳化剂是相同的，由于油的种类不同，PIT也不同，越容易溶解非离子活性剂的油，PIT越低；一般油的亲油性越强，PIT越高；活性剂的亲水性越强，PIT越高。在PIT时的表面张力显示最小值，乳化粒子也微细，所以在比PIT还低的 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ 的温度下，稳定性为最好。

3.3.2 增溶

水溶液中表面活性剂的存在能使不溶或微溶于水的有机化合物的溶解度显著增加，即为表面活性剂的增溶作用。

增溶作用与溶液中胶团的形成有密切关系：在临界胶团浓度到达以前并没有增溶作用，只有在cmc以后增溶作用才明显表现出来。

微溶物溶度的增加是由于胶团形成。表面活性剂浓度越大

(大于cmc)，胶团就形成的越多，微溶物也就溶解得越多。增溶是不溶于水的物质溶于活性剂的胶束中的一种现象，所以促进了胶束的生成，增溶量增大是使胶束变大的因素。也就是说形成胶束的活性剂的亲油基越长，增溶量也越大。

由于被增溶物质的化学结构不同，增溶量也不同。一般同系化合物中分子越大的增溶量越小，而烷基链长度相同的，极性的比非极性化合物的增溶量大。

关于分散与凝聚，因在以后的章节中将要详述，为避免重复，在此不作论述。

由以上各节可知，起泡、乳化、分散、增溶都是指将非水溶物质在水中形成为多相高度分散物系时的作用。四者的区别在于：

起泡——是气体在液相中的分散。

乳化——是液滴在液相中的分散。

分散——是固体微粒在液相中的分散。

增溶——是乳化、分散的极限状态。当分散度增高到宏观透明的程度时（形成溶胶），称之为增溶。

有助于上述过程的活性物质就称之为起泡剂、乳化剂、分散剂或增溶剂。

3.4 洗涤作用

从固体表面除掉异物的过程统称为洗涤。洗涤过程也许被认为不象上述各过程与选矿的关系那么密切，但事实却不然。如采用浮选方法处理轧钢废水污泥时，由于铁泥表面裹有轧机润滑油，为脱除铁泥表面的润滑油，则在处理的过程中，需添加具有强烈洗涤作用的表面活性剂。以使获得合乎要求的高品位铁精矿。因而，洗涤过程在选矿和环保过程中也占有重要的地位。

洗涤作用（或去污作用）是由于表面活性剂降低界面张力而

产生的润湿、渗透、乳化、分散等多种作用的综合结果。

洗涤作用与表面活性剂的全部性能有关。但这不等于说，一个去污性能好的表面活性剂，它的各种性能（如润湿、乳化等）必然都好，只能说它是上述各种性能协同配合的结果。

由于洗涤过程及体系的高度复杂性（体系是复杂的多相分散体系，分散介质又是含有各式各样组分的复杂溶液，体系中涉及的表面或界面，以及污垢的性质也极其复杂），因而至今对其本质尚未彻底了解清楚，但洗涤作用一直在广泛地被应用着，除了大量地在日常生活中应用外，也越来越多地应用于各种工业生产中。因而对于洗涤过程的规律，作用原理的研究显得更为必要了。

3.4.1 洗涤作用的基本过程

洗涤剂的作用，一是除去物品表面的油污，二是对油污的分散、悬浮作用，使之不易在物品表面上再沉积。因此，用下列关系式可表示洗涤作用：

物品·污垢 + 洗涤剂

\rightleftharpoons 物品·洗涤剂 + 污垢·洗涤剂

当然，整个过程是在介质（一般即水）中进行。洗涤剂与物品及污垢的结合，反映了洗涤过程的主要作用：即污垢与物品分开，脱离物品表面，进而被分散、悬浮于介质中，经冲洗后除去，完成了洗涤过程。上列关系式中的平衡双向箭头符号表示存在污垢再沉积于物品表面的可能性：即是说，若洗涤剂性能甚差（一是使污垢与物品表面分离的能力差；二是分散、悬浮污垢的能力差，易于再沉积），则洗涤过程不能很好完成。

一般的污垢可分为液体污垢和固体污垢两类。前者包括一般的动植物油以及矿物油（如原油、燃料油、煤焦油等）；后者主要为尘土、泥、灰、铁锈、炭黑等。液体污垢和固体污垢经常出现在一起，成为混合污垢，往往是液体包住固体微粒，粘附于物

品表面，因而这种混合污垢与物品表面粘附的本质，基本上与液体油类污垢的情形相似。液体污垢和固体污垢在物理性质和化学性质上存在较大差异，故二者自表面上除去的机理也不相同。两类污垢与表面粘附主要通过范德华引力；在水介质中，静电引力一般要弱得多。污垢与表面一般无氢键形成；但若形成时，则污斑难以去除。

3.4.2 影响洗涤作用的因素

洗涤作用涉及的体系复杂多样，其过程也极为复杂，因而影响洗涤作用的因素几乎遍及各方面。通常，有助于洗涤作用的主要因素有以下三方面：

(1)表面活性：表面活性剂所产生的洗涤作用的各种物性之统称。

(2)界面电：配入洗涤剂中的碱和聚磷酸盐等无机助剂所发生的作用，现认为与界面双电层有密切关系。

(3)机械力和流水力：许多研究工作者常忽略的一个因素。对于洗涤系统，机械作用的影响是不可忽略的。且常发现，在某些条件下，机械因素和几何因素甚至比物理化学的因素更为重要些。因此机械作用的研究是不可缺少的，应予以重视。

在此主要是对一些主要的物理化学因素进行讨论，因在实际应用中，则需全面考虑。

3.4.2.1 表面张力

大多数优良的洗涤剂溶液，均具有较低的表面张力。根据固体表面润湿原理，对于一定的固体表面，较低表面张力的液体有较好的润湿能力，从而才可能进一步起洗涤作用；此外较低的表面张力有利于液体油污的清除。这是由于液体油污原来是以一铺开的油膜存在于表面的，后在洗涤剂优先润湿的作用下，油膜逐渐卷缩成为油珠，最后被冲洗以至脱离固体表面。从固体与水溶液及固体与油之间的粘附功的研究，可以得出如下关系式：

$$A_{sw} - A_{so} \geq \gamma_{wo}$$

式中 A_{sw} 、 A_{so} ——分别为固体与水溶液，固体
与油的粘附张力；

γ_{wo} ——表示油-水界面张力。

即若洗涤液对固体的粘附功超过油对固体的粘附功之量，大于（至少是等于）水溶液与油的界面张力，则油污将被洗涤液彻底洗去。亦即若能满足上式条件，则固体表面的液体油污就有可能完全被清除。显然， γ_{wo} 即油水界面张力愈小，愈有利于液体油污的清除。

同时，较低的表面，界面张力有利于油污的乳化，因而有利于洗涤作用。正离子表面活性剂虽然也有不差的表面活性，其水溶液的表面张力也可达到较低的数值，但在很多情况下易吸附于固体表面，使表面疏水，反而易粘附油污，故正离子表面活性剂不是好的洗涤剂。

3.4.2.2 加溶作用

表面活性剂胶团对油污的加溶作用可能是自固体表面去除少量液体污垢的最重要的机理。不溶于水的种种物质，因其性质各异而加溶于胶团的不同部位，形成透明、稳定的溶液。因此，去除油污的加溶作用，实际上就是油污溶解于洗涤液中，从而油污不可能沉积，大大提高洗涤效果。

然而，加溶作用必须发生于表面活性剂的cmc以上，就是说溶液中必须有胶团存在。溶液浓度若在cmc以下，应该洗涤作用很小。但事实上，在一般洗涤过程中，表面活性剂的用量比较少，浓度往往达不到cmc值。由此可见，在许多情况下，在去除表面油污的洗涤过程中，加溶作用可能不是一个主要因素，重要因素乃是表面活性——在cmc以下，表面活性随浓度变大而增加（表现于表面张力及界面张力之下降），洗涤作用也增加。但对于某些非离子表面活性剂作为洗涤剂的洗涤过程中，油

污的去除程度随表面活性剂的浓度（在cmc以上）增加而显著地增加，从而表明了洗涤过程中的加溶作用。

3.4.2.3 表面活性剂疏水基长度

在表面活性剂同系物中，碳氢链长与洗涤性能的关系，一般说是碳氢链较长者，洗涤性能较好；疏水基较长者，洗涤性能较好。

3.4.2.4 乳化与起泡

乳化作用在洗涤过程中为相当重要的一环。当加入高表面活性的表面活性剂时，能最大限度地降低界面张力。这样，加之略加搅拌，便使乳化顺利进行。在降低界面张力的同时，界面吸附伴随发生，形成有一定强度的界面膜，有利于乳状液的稳定，油污质点也就不易再沉积于固体表面。

起泡作用与洗涤作用的关系，不像乳化作用与洗涤作用那样直接，但在某些场合下，泡沫有助于去除油污。如泡沫可将洗下来的油滴带走，另外，泡沫的存在，有时可作为洗涤液尚为有效的标志，因为脂肪性油污对洗涤剂的起泡力往往有抑制作用。

3.4.2.5 助洗剂

在一般的洗涤剂配方中，除了作为重要成分的表面活性剂外，还含有大量无机盐，少量的其它有机添加剂。这些物质在洗涤过程中各有其特殊作用，但其共同目的是提高洗涤效果，故统称为助洗剂。

一般洗涤剂中，表面活性剂约占10~30%，助洗剂约占30~80%。助洗剂主要是无机盐，如磷酸钠类、碳酸钠、硫酸钠及硅酸钠等，还有少量有机助洗剂，如羧甲基纤维素钠盐及烷基单乙醇胺等（后者也可归于表面活性剂中）。

磷酸钠盐中常用者为三聚磷酸钠（ $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ）、焦磷酸钠（ $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ）、也有时用玻璃状的多聚偏磷酸钠（ NaPO_3 ）_n。磷酸盐助洗剂的作用主要是：1)与水中的多价金属离子螯合，以

避免这些金属离子与离子表面活性剂作用生成不溶物污垢，沉积于洗涤剂表面；2)本身也有一定的洗涤作用及质点悬浮作用，即使无表面活性剂存在时，也有助于洗涤过程进行。磷酸钠盐容易吸附于质点及洗涤剂表面，大大增加其表面荷电（多磷酸根的负电荷数较多），从而有利于质点悬浮，防止了质点发生沉积，故对于洗涤有利。

硫酸钠常常是合成洗涤剂的副产物。如在烷基硫酸钠及烷基苯磺酸钠的合成过程中，多余的硫酸与碱中和即得硫酸钠。与其它无机盐一样，硫酸钠有降低表面活性剂的cmc、提高表面活性的作用，并促使表面活性剂易吸附于质点及洗涤剂表面，增加质点的分散稳定性，进而防止沉积。应注意的是，无机盐的作用是随其浓度而变化的，若浓度过高，则往往适得其反，即其助洗作用反而下降。这是由于表面活性剂的吸附达到饱和以后，再增加无机盐浓度只会引起表面电势降低，不利于洗涤作用。

碳酸钠的主要作用是调节pH。高pH值可增加表面负电荷，有利于洗涤。硅酸钠的主要用途是防腐蚀，同时也有提高pH的作用。

羧甲基纤维素钠盐是一种很好的防质点沉积剂，一般通过一氯醋酸钠与碱纤维素作用制成。用于洗涤剂中的羧甲基纤维素钠盐是高分子电解质，容易吸附于固体质点表面上，并使表面电荷密度大为增加，从而增加质点的分散稳定性，防止其再沉积于表面。因而，羧甲基纤维素也有去除污垢的作用。

其它有机物添加剂，如月桂酰单乙醇胺、月桂酰二乙醇胺，以及常在十二烷基硫酸钠中加入的月桂醇，其作用主要是增加起泡性能。同时，由于能提高表面活性剂的表面活性，这些添加剂必然也具有助洗作用。此类添加剂，大多数为水溶性甚差的极性有机物，它们与表面活性剂相似，具有“两亲分子”结构。

4 螯合作用的概念

4.1 配合物的一般概念

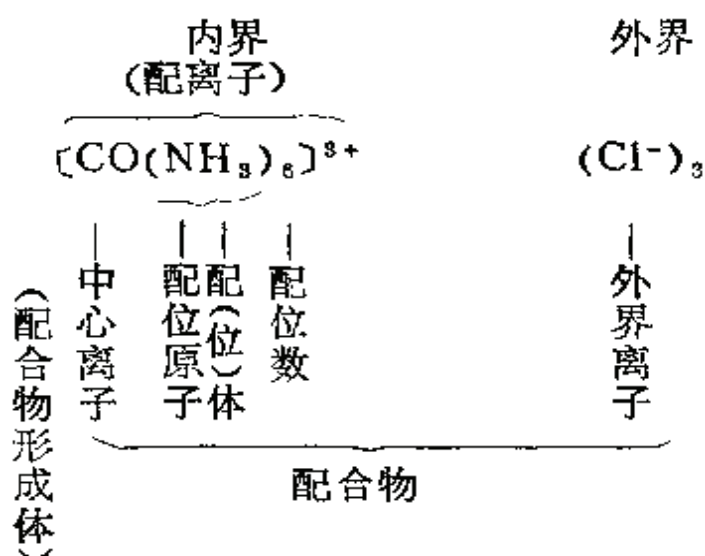
4.1.1 配合物的组成与定义

配位化学的诞生和发展与其它学科一样，也是人类通过生产活动逐渐了解到某些自然现象和规律，加以总结发展的结果，历史上有记载的最早发现的第一个配合物是普鲁士兰。化学家们为了解释像 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 这样由化合价已经饱和的 CoCl_3 和 NH_3 组成的新的稳定化合物，先后提出了许多新理论，其中较成功的是维尔纳 (Werner A.) 的配位理论。其基本要点如下：

- (1) 大多数元素表现有两种形式的价，即主价和副价。
- (2) 每一元素倾向于既要满足它的主价又要满足它的副价。
- (3) 副价指向空间的确定位置。

配位理论的主价和副价的概念后来被“配位数”的概念所代替。

按照维尔纳的配位理论，以配合物 $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ 为例，其组成可表示为：



按照配位理论，在一般的配合物中，有一个称为中心离子（或中心原子，也称配合物形成体）的金属阳离子（在少数情况下，也可能是电中性的原子）。在中心离子的周围，有一定数目的阴离子或分子，称为配位体（简称配体）。配体与中心离子直接较紧密地结合着，这种结合称为配位。中心离子与配体一起构成配合物的内界，书写配合物的化学式时，一般用方括号表明内界，在方括号的外面，可能还有一定数目的离子，距中心离子较远，构成配合物的外界，与整个内界相结合着，而使整个配合物呈电中性。在个别的配合物中，内界的电荷已等于零，那么就没有外界。在配合物中，与中心离子直接相结合的、由配体提供的原子称为配位原子，如 NH_3 配体中的N原子。与中心离子直接相结合的配位原子的总数，称为中心离子的配位数。如 $[\text{CO}(\text{N}-\text{H}_3)_6] \text{Cl}_3$ 中 CO^{3+} 的配位数为6。应注意的是配位原子的总数，不一定是配体的总数。从本质上来讲，中心离子的配位数是中心离子接受孤对电子的数目或是形成 σ 配键的数目。

由上组成可知配合物具有如下特点：

- (1)中心离子（或原子）有空的价电子轨道。
- (2)配体分子或离子含有孤对电子或 π 键电子。
- (3)配合物形成体与配体可形成具有一定空间构型和一定特性的复杂化学质点。

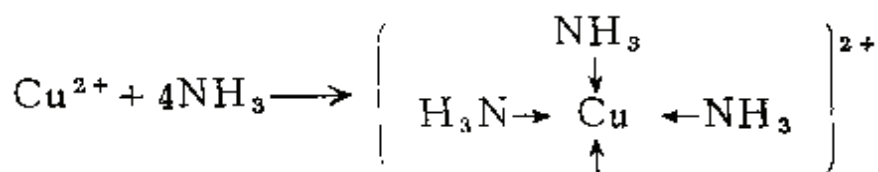
根据配合物的特点，可对配合物下一较精确的定义：以具有接受配体的孤对电子或 π 键电子的空轨道的原子或离子为中心作为配合物形成体（也称为中心离子或中心原子），在其周围排列有给出孤对电子或 π 键电子的一定数目的离子或分子作为配体；配合物形成体和配体形成具有一定的空间构型和特性的化学质点，这样形成的带电荷的复杂质点称为配离子，配离子与带异电荷的离子组成电中性化合物称为配合物。实际上通常把配离子也称为配合物。

当以上概念很清楚的情况下，简而言之，可将配合物定义为：当一种金属离子与一电子给予体结合时，生成物称为配位化合物（或称络合物）。

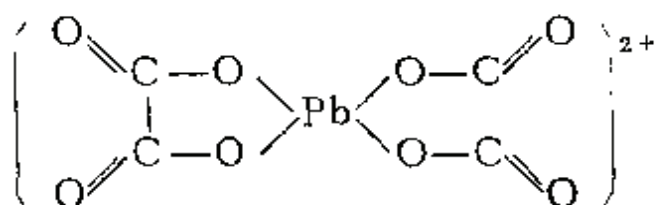
4.1.2 螯合物的定义与螯合作用

如果与金属相结合的物质（分子或离子）含有两个或更多的给电子基团，以致于形成具有环状结构的配合物时，则生成物不论是中性的分子或是带有电荷的离子均称为螯合物或内络合物。这种类型的成环作用称为螯合作用。而电子给予体则称为螯合剂。

如铜离子与氨分子可结合成铜氨络离子，氨分子只含一个给电子基团，它无法与金属离子形成环状结构的螯合物，只能按下列形式与金属离子配位：



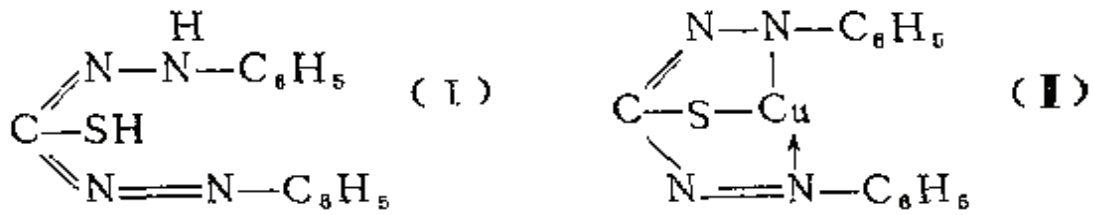
而铅离子与草酸根离子结合成双草酸根络铅螯合阴离子：



草酸是通过其离子中的两个给电子基团去与金属离子键合生成闭合的环状结构物即螯合物，称之为二合螯合物，此螯合剂称为二合螯合剂。

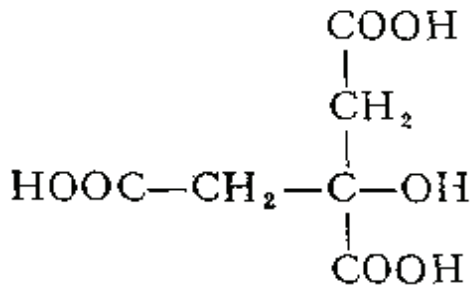
有些螯合剂分子中所含有的能与金属离子键合的给电子基团不止两个，例如可作为捕收剂的双硫脲，其烯醇式异构体的结构式为 (I)。

它含有三个给电子基团即—SH， $\text{—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$ 及 $\text{=}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$ 。它可以通过这三个给电子基团与二价金属离子如 Cu^{2+} 键合生成结构如式 (II) 的螯合物。这种通过三个给电子基团形成的螯合物称为三合

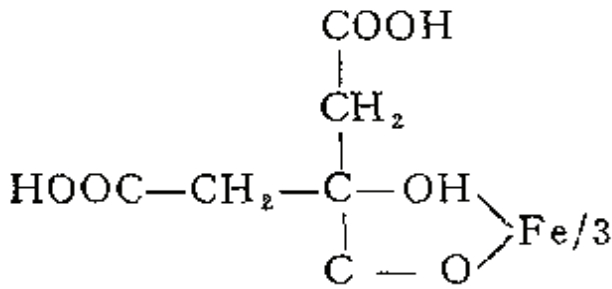


螯合物，而提供三个给电子基团的螯合剂就称为三合螯合剂。依此类推，还有四合螯合剂及四合螯合物。

有些螯合剂，虽然含有多个给电子基团，但只以其中的一部分去与金属离子键合，浮选中的螯合抑制剂多为这种情况。例如柠檬酸，其结构式为



其含有四个给电子基团，即三个—COOH基与一个—OH基，它与 Fe^{3+} 生成结构式为，



的螯合物，其中每一个柠檬酸离子只用两个给电子基团去与 Fe^{3+} 键合，生成的是二合螯合物，而这时的柠檬酸的作用为二合螯合剂。

由于金属的配位数是指能和一给定的金属离子同时生成共价键的给电子基团的数目，故大多数金属在一特定的价态时，具有一个仅有的特征配位数，但有几种金属也常见到具有两种不同的配位数，各金属形成螯合物的特征配位数列于表4-1。

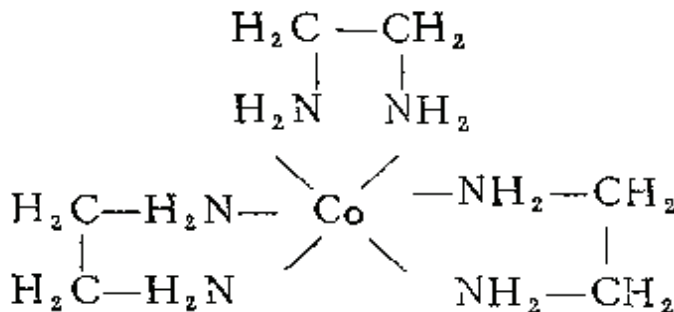
表4-1

金属的配位数

H													
Li4 Be4													
Ba													
Na4	Mg4											Al4	Si4,6
K4	Ca4	Sc	Ti	V6	Cr4,6	Mn4,6	Fe4,6	Co4,6	Ni4,6	Cu2	Zn4	Ga	Ge
								Mn4,6	Fe4,6	Co4,6	Ni4,6	Cu2	
Rb4	Sr4		Zr4	Nb	Mo4	Mn	Ru4	Rh4	Pd4	Ag2,4	Cd4	In	Sn4,6
			(镧系)										
Cs4	Ba4	(镧系)	Hf	Ta	W4	Re	Os4	Ir4	Pt4	Au2	Hg4	Tl	Pb4,6
			(镧系)										
Es4													

由表4-1可以看到，最普通的配位数是4和6，也有少数金属具有配位数2和8。表中用点线，断线和实线分别把配位数为2、4、6的金属圈起来，在这些线外边的金属通常配位8个基团。

与一个金属离子相结合的螯合剂分子和离子的数目决定于该金属离子的配位数。一个配位数为4的金属会结合住两个二合螯合剂分子或离子，如前例中Pb²⁺与草酸结合成的双草酸根络铅螯合阴离子。一个配位数为6的金属就能结合住三个二合螯合剂分子或离子，如Co³⁺的配位数为6，它结合三个乙二胺分子（二合螯合剂）形成结构如



的螯合阳离子。一个配位数为4的金属只能与一个三合螯合剂分子或离子相结合，如Cu²⁺与烯醇式双硫脲形成的结构如前式(II)的

螯合物,就属于这种情况,这时 Cu^{2+} 的配位数尚未完全满足,按理它还可以再与一个单合络合剂相键合。

4.1.3 螯合剂的给电子基团

螯合剂的给电子基团是通过其中的给电子原子提供电子对去与金属离子相作用。虽然已知的螯合剂为数甚多,但给电子原子却只限于第五及第六族非金属性强的元素,其中最常见的只有氮、氧和硫。

按照给电子基团与金属离子键合方式的不同,可将给电子基团分成两类:(1)含有可取代氢的酸性基团,常见的有:

羧基— COOH

磷酸基— $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

烯醇式羟基— OH

砷酸基— $\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$

硫醇基— SH

磺酸基— SO_3H

伯胺基— $\overset{\text{H}}{\text{N}}-\text{H}$

肟基— NOH

仲胺基— $\overset{\text{R}}{\text{N}}-\text{H}$

(2)配位基团,常见的有:

羰基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$

硫醚基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array}$

伯胺基— $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$

硫酮基 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$

仲胺基— $\overset{|}{\text{N}}\text{H}$

肟基— NOH

叔胺基— $\begin{array}{c} | \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

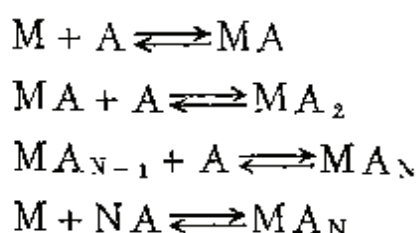
醇式羟基— OH

4.2 螯合物的稳定性与稳定常数

螯合物的稳定性包括热稳定性（加热是否容易分解），在水溶液中的稳定性，（包括在水溶液中的酸解离、碱解离、氧化、还原等方面的稳定性）。对螯合浮选剂而言，由于浮选过程是在水溶液中进行，故金属螯合物在溶液中的稳定性问题最为重要。故在此讨论的就是螯合物在水溶液中的稳定性。

金属螯合物较之一般非螯性的络合物有着更高的稳定性，例如铝、锡、铅、铋、铊等金属，虽然它们的非螯性配位化合物的稳定性一般比较差，但是它们却能形成相当稳定的螯合物，碱金属和钙、锶、钡等碱土金属虽然还未发现它们的非螯形配位化合物，但是它们可以形成螯合物，有些还是相当稳定的。这充分说明螯合剂对于金属离子比单合络合剂具有更强大的亲合力。螯合物的这种特殊稳定性是环状结构的形成带给它们的特征之一。通常所称的“螯合效应”就是指由于螯合而具备的特殊稳定性。

螯合物在水溶液中的稳定性直接由它的稳定常数反映出来。当一个金属离子M同N个螯合剂分子或离子A相结合时，其间的平衡关系为：



螯合物的形成常数（亦即平衡常数）则为：

$$K_1 = \frac{(MA)}{(M)(A)}$$

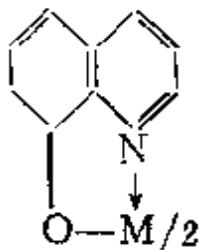
$$K_2 = \frac{(MA_2)}{(MA)(A)}$$

$$K_N = \frac{(MA_N)}{(MA_{N-1})(A)}$$

$$K = \frac{(MA_N)}{(M)(A)_N} = K_1 K_2 \cdots K_N$$

总反应的平衡常数 K 即为螯合物 MA_N 的稳定常数。

以上所说的稳定常数是螯合剂与水溶液中的金属离子相作用所形成的螯合物的平衡常数。而螯合剂与矿物表面上的金属离子的作用有着基本上相同的规律性。因此可以根据螯合剂与水溶液中的金属离子所形成的螯合物的稳定常数（或阶段平衡常数）来判断它们对矿物表面金属离子作用的有效性：稳定常数愈大表示药剂与矿物表面上金属离子的亲合力也愈强；稳定常数差别愈大，则该药剂对不同的金属矿物的作用选择性愈大。如螯合捕收剂8-羟基喹啉与 Pb^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} 几种金属离子均可生成结构如



的螯合物，其平衡常数分别为：

金属离子	测定方法	温度	平衡常数对数值
Mg^{2+}	玻璃电极法	20°C	3.27
Ca^{2+}	玻璃电极法	20°C	4.74
Ba^{2+}	玻璃电极法	20°C	2.07
Pb^{2+}	玻璃电极法	20°C	9.02
Zn^{2+}	分光光度法	20°C	8.56

从以上数据可以推断：（1）8-羟基喹啉对 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 生成的螯合物均较稳定（ $\log K_1$ 值较高），对含铅或锌的矿物应均

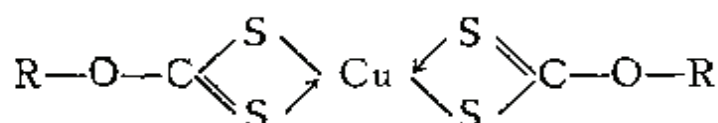
有较强的捕收能力，但 Pb^{2+} 及 Zn^{2+} 的 $\log K_1$ 值相近，故铅矿物及锌矿物不易用它加以分选。(2)对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 虽也可以生成螯合物，但稳定性较差，对碱土金属矿物的捕收能力应较弱。(3)用8-羟基喹啉作捕收剂从碱土金属矿物中选出铅锌矿物时，应具有一定的选择性。实验结果表明，8-羟基喹啉的浮选性能正与上述推断相符。

螯合物在水溶液中是否易于发生酸解离或碱解离也是螯合物稳定性的一个重要方面。各螯合物的稳定状态均有其一定的pH范围，超过此pH范围，螯合物将进行酸解离或碱解离。例如上述的8-羟基喹啉能与多种金属离子生成难溶的内络盐沉淀，但是各金属盐不仅在水溶液中的稳定常数不同，而且其完全沉淀的pH值也不同，如对几种金属离子的测定值如下：

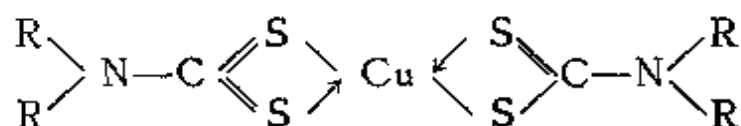
金属离子	被8-羟基喹啉完全沉淀的pH值范围
Ca^{2+}	9.2~13
Pb^{2+}	8.4~12.3
Zn^{2+}	4.6~13.4
Fe^{2+}	2.8~12

因此可借pH值的调节来增大螯合剂的作用选择性。

有的螯合物虽可在水溶液中生成，但却极易受到还原或氧化，稳定性极差。例如 Cu^{2+} 与黄药虽可生成结构为



的不溶性黄酸高铜螯合物，但在水中却极易还原为非螯形的黄酸亚铜。 Cu^{2+} 与N,N-二烷基二硫代氨基甲酸盐生成结构如式



的不溶性螯合物，它的结构虽与黄酸高铜类似，但在水溶液中却很

稳定，不易被还原。从这种是否易被氧化或还原的程度而言，二硫代氨基甲酸盐对 Cu^{2+} 的螯合能力要比黄药强得多。

4.3 影响螯合物稳定性的因素

影响螯合物稳定性的因素很多，下面作简单分述。

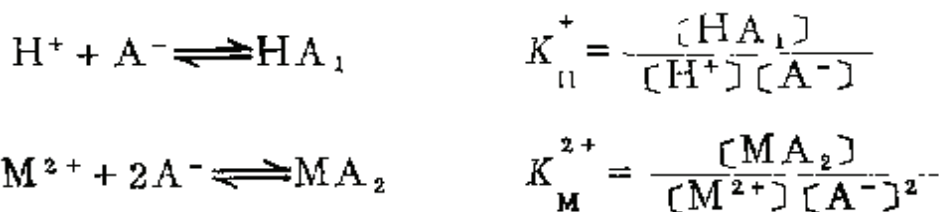
4.3.1 金属离子作为螯合物形成体能力的强弱

对二价金属离子所成的各种配合物(包括螯合物)的稳定性，不论配体是什么，总是符合下列顺序， $\text{Pd} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Mg}$ 。从这个顺序可以看出，稳定性是随金属碱性的增加而减弱。弱碱性的钯、铜所形成的螯合物最稳定，这是由于如上述稳定性顺序中所列金属，除镁为碱金属外，其它碱性最强的镁则形成的螯合物最不稳定。金属均为过渡金属。过渡金属通常与给予体形成共价型的键；碱土金属及碱金属则形成离子型占优势的键。共价键强度大于离子键，故而过渡金属形成的螯合物的稳定性强于碱金属及碱土金属所形成的螯合物。

对于上述稳定性顺序中未列之碱金属及碱土金属所形成螯合物的稳定性(即键的强度)则随金属离子及给予体电荷的增加以及金属离子的半径的减小而增加。即稳定常数 $K_{\text{M}^{2+}} \propto \text{电荷}^2 / \text{半径}$ 。

4.3.2 螯合剂的碱性强弱及键合原子的性质

某物质的碱性强弱标志着该物质对质子亲合力的大小，碱性愈强则愈容易接受质子或对质子的亲合力愈大。同时亲质子的能力又是和亲核的能力一致的，亲质子的能力愈强也就是亲核的能力愈强。以螯合剂离子 A^- 与质子 H^+ 及二价金属离子 M^{2+} 的作用为例：



式中 K_{H^+} ——该螯合剂解离常数 K_a 的倒数 ($\log K_{H^+} = -\log K_a = pK_a$)，它是衡量螯合剂离子 A^- 亲质子能力大小的尺度；

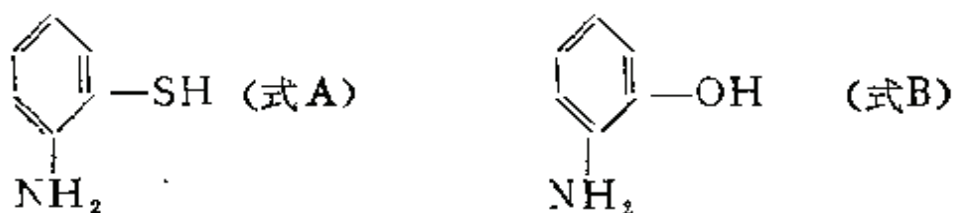
K_M^{2+} ——螯合物的稳定常数，它是衡量 A^- 亲核 (M^{2+}) 能力强弱的尺度。

实验数据表明，除成螯基团的酸性因素之外，其他影响螯合作用的因素，（如金属离子的本性，环的大小和数目，给电子原子的负电性等）都保持恒定时， K_{H^+} 与 K_M^{2+} 之间有着相当一致的平行关系， $\log K_H$ 与 $\log K_M^{2+}$ 具有一个接近常数的比例。这就是说，螯合剂的碱性越强，形成的螯合物的稳定性也越高。因此，在缺乏螯合物稳定常数的情况下，对于结构类似的螯合剂可根据其 pK_a 值的大小来衡量它们的螯合能力的强弱。以乙基黄原酸、二乙基二硫代磷酸及N，N-二乙基二硫代氨基甲酸三种捕收剂为例，它们的 pK_a 值分别为：

药剂名称	结构	pK_a	备注
二乙基二硫代磷酸	$\begin{array}{c} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_2H_5O \\ C_2H_5O \end{array}} \right\} P \begin{array}{l} \diagup S \\ \diagdown SH \end{array}$	1.62	
乙基二硫代碳酸 (乙基黄原酸)	$C_2H_5O - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C} - SH$	1.7	235°C
二乙基二硫代氨基甲酸	$\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}} \right\} N - \overset{\overset{S}{\parallel}}{C} - SH$	2.52	18°C

这三种药剂当与某一金属形成螯合物时，均是通过其中的二个硫原子形成四节环。从它们的 pK_a 值可以估计到，其螯合能力为二乙基二硫代氨基甲酸 > 乙基二硫代碳酸 > 二乙基二硫代磷酸。磁矩的测定也表明，金属的二硫代氨基甲酸盐确实是较黄原酸盐更完全地螯合着。

键合原子的性质对螯合物稳定性的影响主要是键合原子的电负性起作用。硫、氮、氧三种不同的键合原子的电负性分别为2.5、3、3.5。电负性较小的硫和氮，趋向于形成共价性比较显著的键，因而形成的螯合物比较稳定，而电负性稍高的氧则趋向于形成离子性占优势的键，因而所生成的螯合物的稳定性要差一些。以可能作为浮选捕收剂的邻氨基硫酚（式A）与邻氨基酚（式B）为例，



邻氨基酚的碱性虽然比邻氨基硫酚强，但由于硫的电负性较氧为低，因而邻氨基硫酚形成的螯合物要稳定一些。它们与锌离子，铅离子所形成螯合物的稳定常数的对数值如下：

	邻氨基酚	邻氨基硫酚
$\log K_{Zn^{2+}}$	10.95	14.10
$\log K_{Pb^{2+}}$	10.34	15.37

但是键合原子的性质不会孤立地影响螯合物的稳定性，还牵涉到中心离子的性质，在此不作详细讨论。

4.3.3 螯合物结构对稳定性的影响

这里所指的螯合物结构包括给予体在中心离子周围的空间排列情况，空间张力及空间位阻是否存在，螯合环的大小，螯合环的数目等。

4.3.3.1 给电子基团在中心离子周围的空间排列及位阻效应

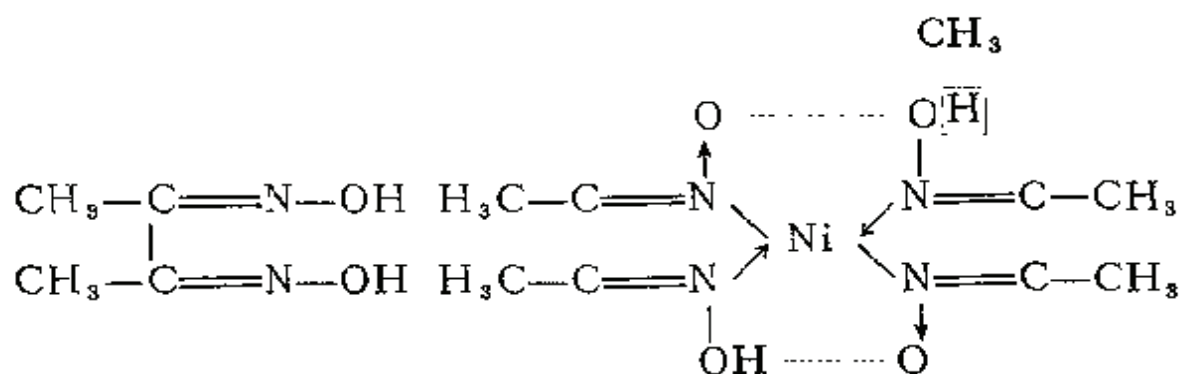
如前所述，金属的配位数，最普遍的是4和6，也有少数金属具有的配位数是2和8。在各种配位数之下，给电子基团在中心离子周围的配布均有一定的几何构型。例如配位数为4的金属，给电

子基团在中心离子周围的几何构型可以是平面正方形（四个电子基团位于四面体的四个顶角），配位数为6的金属，给电子基团在中心离子周围的几何构型为八面体形（6个给电子基团位于八面体的6个顶角）。

除受配位数的影响外，还受中心离子与给电子基团间键的性质的影响。由于螯合物中金属离子和给电子基团之间的键可分为“基本共价型的”和“基本离子型的”两种。对于离子键来说，给电子基团必带有负电荷，它们彼此排斥，各给电子基团将均匀地配布于中心离子的周围，故四个这样的基团在中心离子周围必然趋向于占据一个四面体的关系；而六个这样的给电子基团则趋向于排成八面体。但对于基本上为共价性的键来说，给电子基团在中心离子周围的空间配布则决定于金属离子的成键轨道的配布角度。如 sp 为直线型，即两个杂化轨道之间的键角为 180° ； sp^3 为四面体型，即四个杂化轨道指向四面体的四个顶角，键角为 109° ； dsp^2 为平面正方形，即四个杂化轨道指向平面正方形的四个顶角，键角为 90° ； d^2sp^3 及 sp^3d^2 均为八面体型，即六个杂化轨道指向八面体的六个顶角，键角亦为 90° 。给电子基团将按各中心离子的成键轨道的方向配布于中心离子四周形成相应的几何构型。

决定螯合物结构的主体因素是由金属离子和给予体两者的要求所确定。一般说来，当金属离子和给予体两方面的要求均能达到最大程度的互相满足时，螯合作用的倾向性也就最大，生成的螯合物也就最稳定。当给予体的结构不能使给电子原子排列在最适于和一定金属结合的位置时，常不能发生螯合作用，即使发生了化合作用，金属的键的位置也要偏离其正常位置，而有机给予体中，各原子也偏离了其正常的键角，使螯合环中有着较大的张力。这一现象即为位阻效应。这种螯合物就具有所谓“强制构型”。在这种情况下，螯合物的稳定性一般要比张力较小的结构低得多。

如配位体或螯合剂中代入一个“基”团后，往往在形成的螯合物中，由于这个“基”的存在使配位的螯合剂分子(或离子)互相排斥，从而产生了位阻效应而降低了螯合物的稳定性，如作为氧化镍的捕收剂的丁二酮二肟，当在其一个肟基上取代上一个甲基，则由于—OCH₃的存在产生了位阻效应：



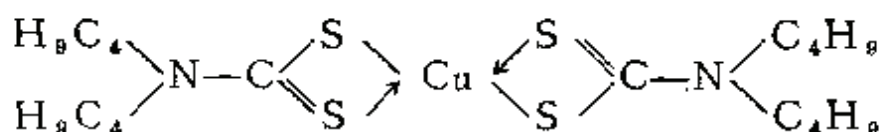
另一方面又不能形成氢键，使它和Ni²⁺形成螯合能力大为减弱，它的螯合物和丁二酮二肟相应的螯合物比较，稳定常数相差很大，从此推断它不能作为镍矿石的有效捕收剂。

4.3.3.2 螯合环的大小及数目

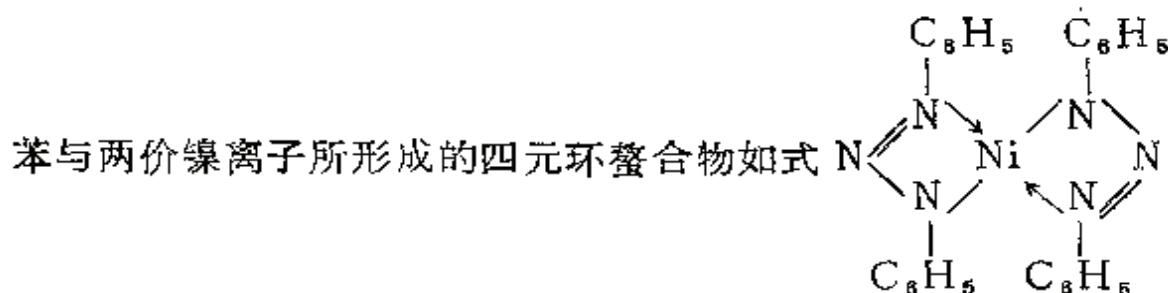
螯合环的大小是指环状结构中的原子数目，它决定于螯合剂的结构。当螯合剂的两个给电子原子间隔着一个其它原子，则这两个给电子与金属离子结合成四元环（或四节环）；若两个给电子原子间隔着两个、三个或四个其他原子，则形成的螯合物为五元环、六元环或七元环。环的大小对稳定性有着重要的影响。一般而言，五元环及六元环的螯合物最为稳定。在已知的螯合物中，五元环及六元环也最多。四元环的螯合物较少，比六元环更大的螯合物（七元环、八元环）也较少。这一现象是与螯合环中空间张力的大小有关。

四元环内的四个内角之和为360°（平均角为90°），但组成螯合环的各原子的键角之和往往远超过360°，在这种情况下，空间张力很大，致使螯合物不能形成，即便形成了，螯合物也极不稳

定。这就是四元环较少的原因。四元环螯合物只在成键轨道为平面正方形（键角为 90° ）的金属离子（如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 等）中较多，而且又以给电子原子为硫（键角为 92° ）的螯合剂与这种金属离子所形成的四元环螯合物较为稳定。其所以如此，也正是在这种情况下空间张力较小的缘故。以二价铜离子与N,N-二正丁基硫代氨基甲酸所形成的四元环螯合物为例，其结构为



由于二价铜离子的键角为 90° ，硫的键角为 92° ，故而空间张力不大，较为稳定，其 $\log K_1$ 值为15.2， $\log K_2$ 值为14.2。但是重氮氨基



所示，镍的平面正方形结构使镍的共价键角约等于 90° ，这就使结构中的氮原子N的键角有很大的张力，虽然能够形成螯合物，

但很不稳定。

如前所述，在已知的螯合物中，大多数为五元环或六元环，因为这类螯合物最稳定。其所以如此，还是因为在五元环或六元环中，各原子的键角得以适应，张力较小的缘故。超过六元环的大环（七环、八环），则使环中各原子超过了固有的键角，张力亦大，因而也不稳定。

螯合物中环的数目，对稳定性亦有影响。在一种特定螯合物的结构中，环的数目愈多，螯合物也就愈稳定，在此不作多述。

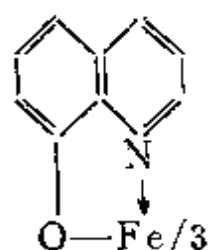
4.3.4 螯合物的溶解度

金属螯合物的溶解度对于浮选来说是一个很重要的问题。如

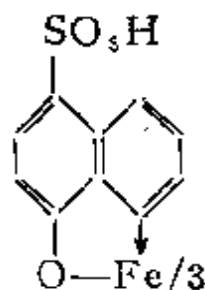
螯合捕收剂就是要在矿物表面形成一种稳定的、疏水性强的、在水中不溶解的或溶解度很小的金属螯合物，而螯合抑制剂则是要与金属离子形成稳定的亲水性强或易于溶解于水的螯合物。

一般来说，一螯合物如相对地不含有可被水化的基团，就不溶于水。这种水化基愈少，则螯合物溶解度愈小。增大螯合物中不能水化的基团，便可增加其不溶性，有人将此性质称之为“加重”效应。但是在螯合剂的结构中如果引入高度水化的基团，如磺酸基、氨基、酚基等，则至少可部分地抵销这个“加重”效应。

比较8-羟基喹啉和5-磺酸基-8-羟基喹啉与铁生成的螯合物的溶解度就能清楚地说明问题。在8-羟基喹啉(式A)的情况下，它与铁生成螯合物之后，原来螯合剂中的羟基及叔氮原子这两个水化基团都因与金属直接地化合而被掩蔽住了，因而生成的螯合物是一种强烈疏水的不溶性物质。8-羟基喹啉可用来作为金属矿物的捕收剂，5-磺酸基-8-羟基喹啉与铁离子生成螯物，由于有



(式A)



(式B)

一完整的、未被掩蔽的亲水基团— SO_3H 。故而是水溶性的螯合物(式B)也非常稳定，其溶解度并非由于螯合物的解离，而是由于三个磺酸基(Fe^{3+} 的配位数为6，一个 Fe^{3+} 离子与三个5-磺酸基-8-羟基喹啉相结合，故生成的螯合物分子中含有三个磺酸基)在水中的溶剂化所造成。由此可估计到5-磺酸基-8-羟基喹啉不能作为金属矿物的捕收剂。

5 螯合浮选剂

5.1 概述

现代选矿药剂中，无论捕收剂、抑制剂、活化剂、絮凝剂，从结构上言，许多均属于螯合剂，其中以捕收剂的数量为多。

5.1.1 有机螯合捕收剂

从本世纪20年代发现黄药以来，直至50年代以后，发现和新提出的捕收剂绝大多数均属于螯合剂。

60年代以来，我国新研究的各种捕收剂，如O-异丙基N-乙基硫逐氨基甲酸酯（Z-200）、N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠（硫氮9号）、氧肟酸、磷酸类、硫脲类等都属于螯合捕收剂。各种主要的螯合捕收剂及其特征列于表5-1。

表5-1所列螯合捕收剂中，有一些仅在实验室中试用，有些只在某些稀贵金属选矿生产中有限地使用，其主要原因在于药剂成本过高。随着化工工业的发展，某些药剂的生产成本可望降低，则有可能逐步应用于浮选工业生产中。

5.1.2 有机螯合调整剂

在浮选中，有机螯合调整剂主要用作抑制剂，用于活化剂的情况不多。

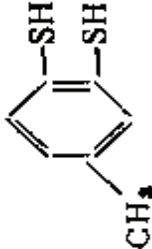

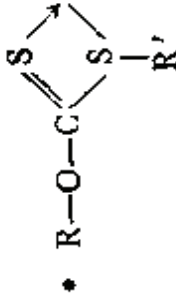
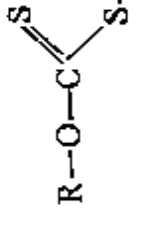
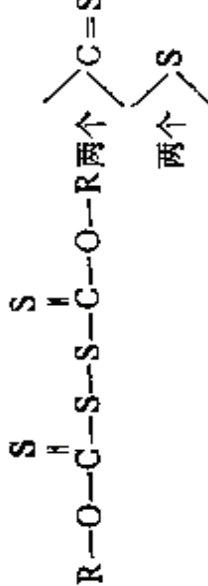
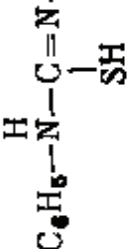
发现有机螯合剂对脉石矿物有抑制作用大约是在30年代末期。当时发现水杨醛肟对硅酸盐类脉石矿物有很强的抑制作用。以后的几十年中，相继发现了多种有效的、高选择性的螯合抑制剂，如乳酸、柠檬酸、茜素、乙二胺四乙酸等。

试用过的有机螯合抑制剂虽然很多，但目前生产实践中实际应用的并不多。正如前节所述，这是由于很多有机螯合抑制剂价格过高，迄今仍未大量生产。但由于有机螯合剂的作用有效性和

表5-1 主要螯合捕收剂的分子结构、给电子基团和其金属螯合物的结构与特征

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
黄药			<p>R代表烃基，是金属离子，属的或数，是金属离子，属的或数</p> <p>M表示一个（其子用团整未离药分子）</p> <p>• 号表示药剂能否与金属离子成螯合物结构如何尚不能完全肯定者，下同</p>
黑药			
二烷基二硫代氨基甲酸			
巯基苯吡啶			

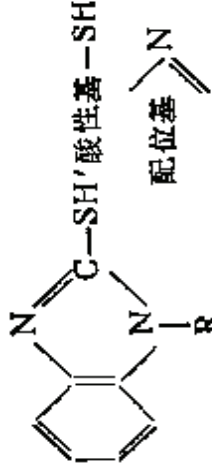
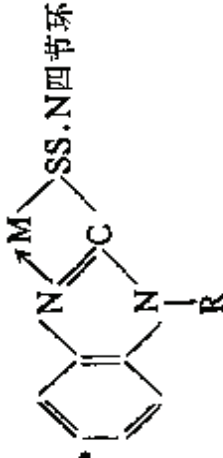
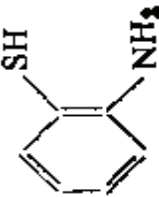
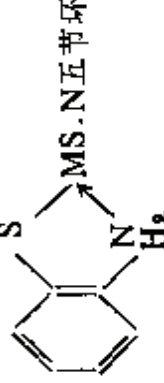
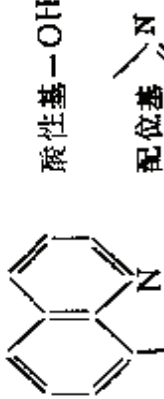
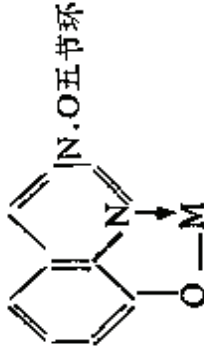
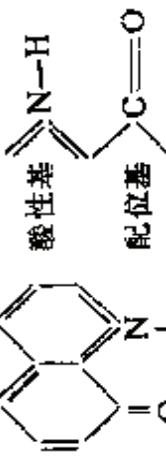
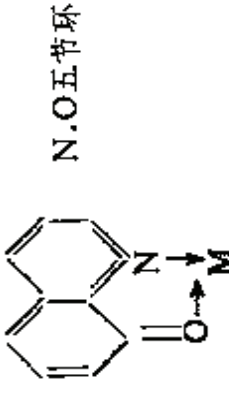
续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
4-甲基-1, 2-二巯基苯	 <p>酸性基—SH 酸性基—SH</p>	 <p>M, S.S五节环</p>  <p>M, S.S四节环</p>	代表有机二硫醇类
黄原酸酯	 <p>配位基 C=S 配位基 S</p>  <p>两个 S</p>	<p>S → M ← S</p> <p>R-O-C(=S)-S-C(=O)-R, S.S七节环</p> <p>S M ← S</p> <p>R-O-C(=S)-S-C(=O)-R, S.S五节环</p>	复黑药情况类同
均二苯硫脲	 <p>酸性基—SH 配位基—N—</p>	<p>S M ← S</p> <p>R-O-C(=S)-S-C(=O)-R, S.S四节环</p> <p>H C6H5-N-C(=S)-N-C6H5, S.N四节环</p> <p>M ← S</p>	

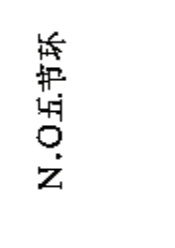
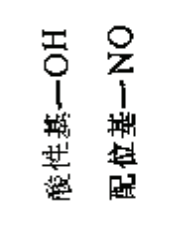

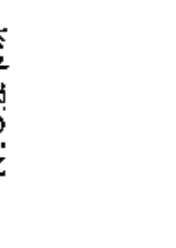
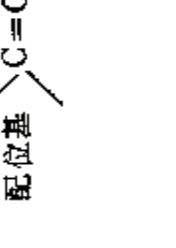

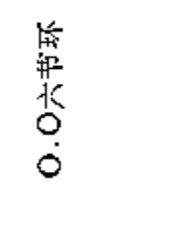

续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
硫化氨基甲酸酯 酸酯	$ \begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \\ \begin{array}{l} \text{配位基} \\ \text{酸性基或配} \\ \text{位基} \end{array} \begin{array}{l} \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{S} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}-\text{O}-\text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \quad \text{R} \\ \text{S.N四节环} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} $ 作用 如酸性基
双硫脲	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{酸性基} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{S} \quad \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{配位基} \\ \text{(酮式)} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S}=\text{C} \quad \text{N}=\text{N} \\ \text{N.N六节环} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}' \end{array} $ 作用 如配位基
	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{酸性基} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \quad \text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{配位基} \\ \text{(烯醇式)} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{S} \quad \text{N}=\text{N} \\ \text{S.N五节复环} \end{array} $	
		$ \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \quad \text{M} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{N} \quad \text{N}=\text{C} \quad \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{S} \quad \text{M} \\ \text{S.N五节环} \end{array} $	

续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
巯基苯吡啶唑	 <p>酸性基-SH 配位基 N</p>	 <p>SS.N四节环</p>	
胺基苯硫酚	 <p>酸性基-SH 配位基-NH₂</p>	 <p>MS.N五节环</p>	
8-羟基喹啉	 <p>酸性基-OH 配位基 N</p>	 <p>N.O五节环</p>	
	 <p>酸性基 配位基</p>	 <p>N.O五节环</p>	


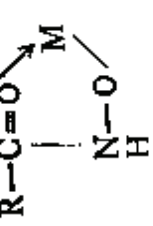
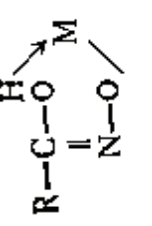
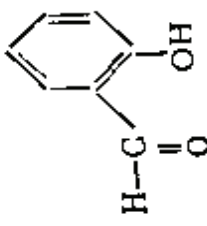
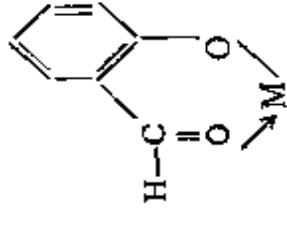
续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
<p>α-亚硝基 β-萘酚</p>	 <p>酸性基—OH 配位基—NO</p>	 <p>N,O五节环</p>  <p>O,O六节环</p>	
	 <p>酸性基=NOH 配位基—C=O</p>	 <p>N,O五节环</p>  <p>O,O六节环</p>	
水杨醛脎	 <p>酸性基—OH 配位基=NOH</p>	 <p>N,O六节环</p>	

续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
苯基甘氨酸	<p>酸性基 $\text{N}=\text{O}$ 酸性基 —OH</p>		N.O, 六节环
邻氨基苯甲酸	<p>配位基 N—H</p>		N.O五节环
美地亚兰	<p>酸性基 —COOH 配位基 —NH_2</p>		N.O六节环
氨基乙酸	<p>酸性基 —COOH 配位基 —NH_2</p>		N.O五节环
			N.O五节环

续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
脂肪酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$		<p>羧基中的两个氧原子是等价的，两个C-O键的平均化</p>
酰胺	$\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ \backslash \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{N-OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p>酸性基 N-OH 配位基 C=O</p>		
水杨醛	$\begin{array}{c} \text{N-OH} \\ \backslash \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{N-OH} \end{array}$ <p>酸性基 N-OH 配位基或酸性基 C-OH (烯醇式异构体)</p>		<p>=N-OH及 $\text{<C-OH}>$均 作用如酸性基</p>
水杨醛	 <p>酸性基 -OH 配位基 $\text{<C=O}>$</p>		

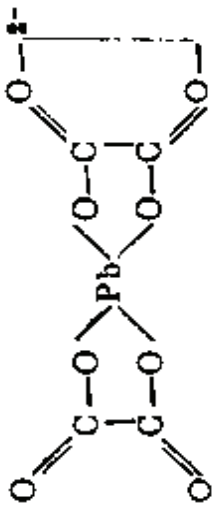
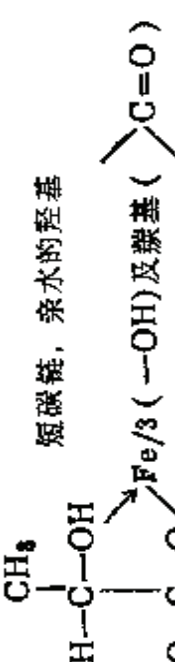
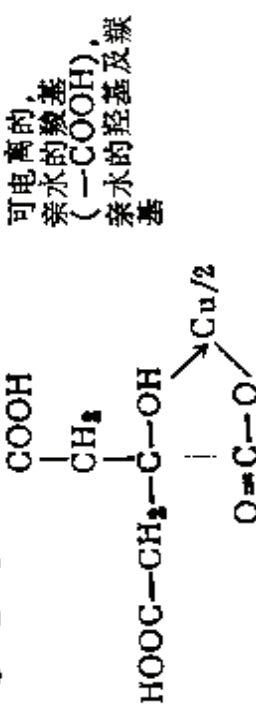
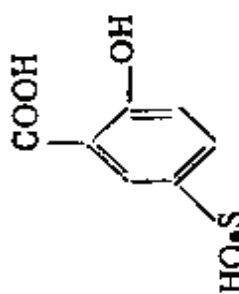
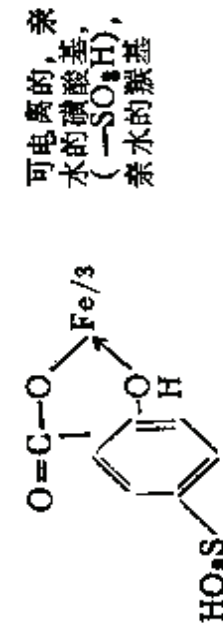
续表5-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
亚硝基苯胺 及亚硝基萘胺	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{O}(\text{NH}_2) \\ \\ \text{N}=\text{O} \end{array}$ 酸性基—OH 配位基—N=O	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{O} \\ \\ \text{M} \\ \\ \text{N}=\text{O} \end{array}$ O.O五节环	R为苯基或萘基
砷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{As} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 两个酸性基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{As} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{M} \end{array}$ O.O四节环	
磷酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 两个酸性基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{P} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{M} \end{array}$ O.O四节环	
羟苯硫酚	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ 酸性基—SH 酸性基—OH	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{M} \end{array}$ S.O五节环	
羧苯硫酚	$\begin{array}{c} \text{SH} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{COOH}' \end{array}$ 酸性基—SH 酸性基—COOH	$\begin{array}{c} \text{S}-\text{M} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \end{array}$ S.O六节环	

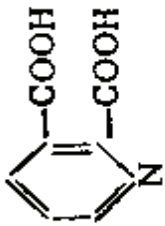
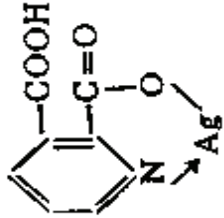
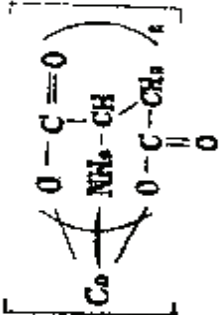
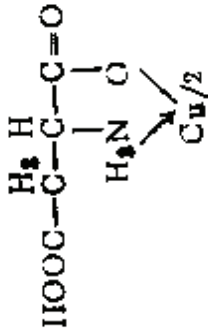
药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备注
巯基醋酸异丙脂 $\text{HS}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HS}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{酸性基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{配位基} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{M} \leftarrow \text{O} \\ \parallel \\ \text{S}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{S.O 五节环} \end{array}$	
丁黄酰甲氧脂 $\text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \text{C}=\text{S} \\ \text{配位基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{配位基} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \rightarrow \text{M} \leftarrow \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O}-\text{C}-\text{S}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{S.O 六节环} \end{array}$	
丁二脲二胍 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}=\text{N} \\ \text{酸性基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}=\text{N}-\text{H} \\ \text{配位基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{配位基} \end{array}$ <p>(反式)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \text{O}=\text{N} \quad \text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M} \\ \text{N.N 五节环} \end{array}$	
$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}=\text{N} \\ \text{酸性基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}=\text{N}-\text{H} \\ \text{酸性基} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \text{配位基} \end{array}$ <p>(对式)</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \text{O} \quad \text{N}-\text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{M}-\text{O} \\ \text{N.O 六节环} \end{array}$	


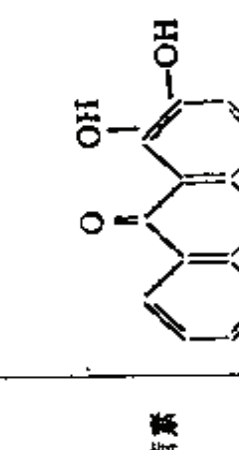
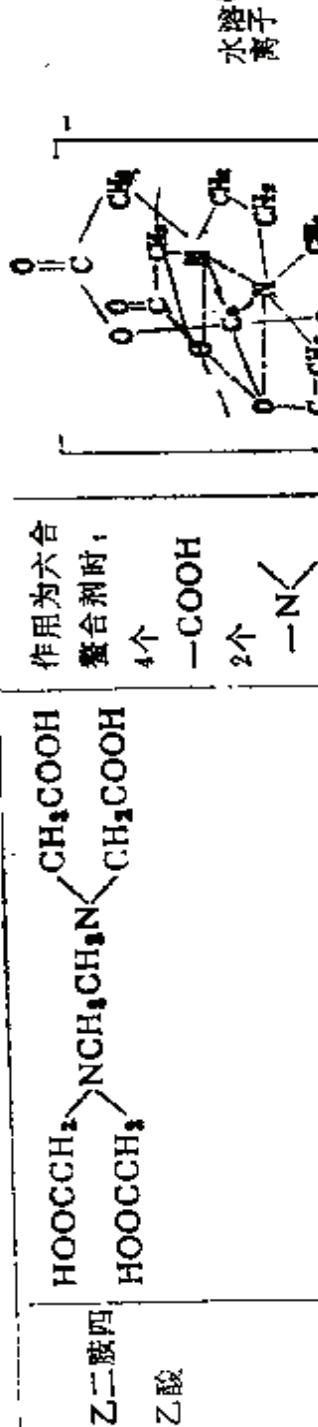
表5-2

有代表性的螯合调整剂的分子结构、成螯基团、
所形成的螯合物结构及亲水结构特征

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
草酸	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$	 水溶性螯合离子
乳酸	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$-\text{OH}$ $-\text{COOH}$	 短碳链, 亲水的羟基
柠檬酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$-\text{OH}$ $-\text{COOH}$	 可电离的, 亲水的羧基 (-COOH), 亲水的羟基及羧基
磺基水杨酸		$-\text{COOH}$ $-\text{OH}$	 可电离的, 亲水的磺酸基 (-SO ₃ H), 亲水的羧基

续表5-2

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
羧咪酸		$\begin{array}{c} \text{---COOH} \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$	 <p>可电离的, 亲水的羧基, 亲水的羧基</p>
天冬氨酸	$\text{HOOC---CH}_2\text{CH---COOH}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{NH}_2$	作用为三合 螯合剂时: ---COOH ---COOH ---NH_2	 <p>水性螯合离子</p>
		作用为二合 螯合剂时: ---COOH ---NH_2	 <p>亲水的羧基、羧基 与氨基</p>

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
乙二胺四乙酸	$\begin{array}{c} \text{HOOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HOOCCH}_2 \quad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	作用为六合螯合剂时: 4个 $-\text{COOH}$ 2个 $-\text{N}<$	
茜素		作用为四合螯合剂时: 2个 $-\text{COOH}$ 2个 $-\text{N}<$ $-\text{OH}$ $\text{C}=\text{O}$	

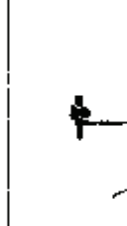
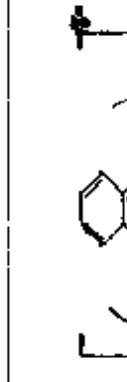

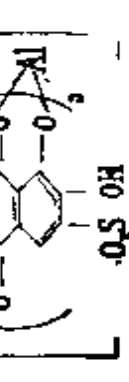

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
茜素红-S		-OH >C=O	 <p>水溶性螯合离子</p>
靛茜素		-OH >C=O	 <p>3个亲水的羟基, 1个亲水的羰基</p>
乙二胺及其无机盐	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ $\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	-NH_2 -NH_2	 <p>水溶性螯合离子</p>

表5-3 具有螯合官能团的聚合物用于矿泥的选择性絮凝：聚丙烯酰胺

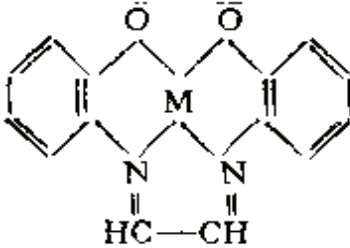
聚合物	结构	矿物/矿石
PAMX (聚丙烯酸盐)	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad 69\%$	锡石/石英
	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \quad 23\%$	
	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \end{array} \quad 8\%$	
PAMG (巴二醛双 氨缩苯胺)		氧化铜矿石
PAMS (磺化的)	---SC_3	赤铁矿
PAAX (黄原酸化的 聚丙烯酸)	$\begin{array}{l} \text{S} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{S} \end{array}$	黑钨矿粉矿/石英 煤/黄铁矿
PAMX (聚丙烯酸盐)	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad 68.7\%$	赤铁矿/高岭土 和铁矿石矿泥
	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array} \quad 23.0\%$	
	$\begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C} \\ \backslash \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \end{array} \quad 8.3\%$	

表5-4 具有螯合官能团的聚合物用于矿泥的选择性絮凝：
淀粉和纤维素衍生物

聚合物	结构	矿物/矿石
荷化的淀粉		铁矿石 (铁燧岩) 针铁矿/石英
多黄药 (纤维素)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	硫化物 黄铜矿/石英
纤维素 昔药 直链淀粉 黄药 含有螯合官能团 的交链淀粉	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	硅孔雀石矿石
亚双醋酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ $-\text{CH}_2\text{N}$	各种硫化矿物
黄药	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ -\text{O}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$	赤铁矿
乙二醇胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \\ -\text{N} \\ \diagup \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	针铁矿 铅铁矿
羧甲基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	赤铜矿 软锰矿
碳酸胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	石英与锡石分离
纤维素 羟脲酸盐	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$	与Fe、Cu、Ni Co、Zn的螯合作用
淀粉 硫醇	$-\text{SH}$	铁矿石矿泥

表5-5 具有螯合官能团的聚合物用于矿泥的选择性絮凝：新型聚合物

聚合物	结构	矿物/矿石
聚(乙烯基吡啶硫化物) 3-乙烯基-1,2,5-硫代二唑	$\begin{array}{c} \text{HC}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \end{array}$	MnO ₂ /石英和 紧接地表的岩层 辉铜矿/石英
甲基丙烯酸 共聚物	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
聚(巯基胺)	---	辉铜矿/石英
共聚物 1.3并苯二氧化物 1.4苯并二氧杂环乙烷 4-乙烯基吡啶 4-乙烯基苯甲酸		铜、铁、钛矿石
聚(甲基乙烯基吡啶) (PMVOX)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{C}=\text{N} \quad \diagdown \\ \quad \quad \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	锡石/电气石 石英
羟肟酸聚合物 (在羟肟酸盐基团 间含有 spacings)	$\left[\begin{array}{c} -\text{C}=\text{O} \\ \vdots \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	铁的良好螯合剂

选择性较高，还是有发展前途的。随着化工生产技术的改进，有些过去不能大量生产的药剂现已能大量生产。如乙二胺四乙酸，价格已降低了很多，现已用于水的软化，可望能在浮选中应用。

有机螯合剂作为活化剂实例不多。比较突出的例子是我国东川矿务局应用乙二胺的无机盐作活化剂使氧化铜的回收率大幅度提高。目前对其作用机理还在进一步探讨之中。

一些有代表性的螯合调整剂的分子结构、成螯基团、所形成的金属螯合物结构和亲水基团或亲水结构特征列于表5-2。

5.1.3 有机螯合剂在选择性絮凝中的应用

将螯合官能团用于矿物的选择性絮凝，自1975年以来，已为许多研究人员论证过，但是至今还没有有关根据这种原理进行过工业生产的报导。未进行工业生产的原因主要在于选择性絮凝方法本身的应用还存在着一定的争议，因而这种产品尚无必需的市场。但是应该认识到，有许多长期存在的选矿问题，其中最主要的细泥问题，不适用于常规方法处理，具有高选择性的螯合官能团在分子聚合物中的结合，使选择性絮凝工艺的效率提高，因而即是成本较高也是合算的。可以预料，在今后几十年中，许多经过实验室实验和半工业试验的药剂，其工业应用也将能得到发展。

将螯合官能团用于矿物选择性絮凝的聚合物，其结构及分离矿物实例列于表5-3、5-4、5-5。

5.2 螯合性能与捕收作用

5.2.1 螯合性能与疏水化作用

螯合剂如果在结构中除了用以成螯的基团外，不含有其它可被水化的基团，则它与金属离子形成的非离子型内络盐就不溶于水或溶解度很小，具有这一特点的螯合剂与金属离子如能形成螯合物时，则有可能作为捕收剂。但是捕收剂与矿物表面作用产物的溶解度只是捕收剂是否容易在矿物表面附着有关，而并未涉及

到捕收剂附着以后所引起的疏水化程度的问题。

对螯合捕收剂与非螯合捕收剂在附着于矿物之后，在所起的疏水化作用方面究竟有何不同这一问题，1946年高特柴蒂 (G. Gutzeit) 曾提出螯合捕收剂的疏水性是由于形成了螯合闭环而取得的。他的这一推理，在1969年由梭罗任肯 (П.М. Соложенкин) 与考皮齐亚 (Н.И. Колиця) 的研究所证实。

他们用电子顺磁共振光谱法 (简称 ЭПР 法) 研究巯基捕收剂 (黑药、黄药、二烷基二硫代氨基甲酸盐) 与硫化矿物表面作用产物的结构证明当用黑药浮黄铜矿以及用黑药浮选硫酸铜活化了的辉锑矿时，浮选矿物的表面形成了不同比例的一价与二价铜的二硫代磷酸盐。控制条件使二价铜化合物的比例增高，则矿物回收率也增加。

当用黄药及复黄药浮选被硫酸铜活化的闪锌矿时，也有类似的结果。

当用二硫代氨基甲酸盐浮选铜硫化矿物时，矿物表面只有二价铜的化合物形成，浮选结果最好。

这是由于巯基捕收剂所形成的二价铜化合物为螯合物，而一价铜化合物为非螯合物。螯合物的特殊稳定性，致使所起的疏水化作用更强，浮选效果最好。

为了进一步阐明问题，现再以黄药类捕收剂为例，比较成螯与不成螯时在矿物表面的附着情况。

在形成表面化合物最初单层时，成螯与不成螯的情况，可表示如图5-1。在不成螯的情况下， $>C=S$ 基中的硫是空闲着的，这个硫具有一定的配价能力，对于极性的水分子有一定的亲合力。在成螯的情况下， $>C=S$ 中的硫用于与金属离子配价，不再裸露于外，不能再吸引水分子。因此，黄药在矿物表面上形成表面化合物的最初单层时，如果是与矿物表面金属离子形成螯合物，则所引起的疏水化作用要比不成螯时为高。

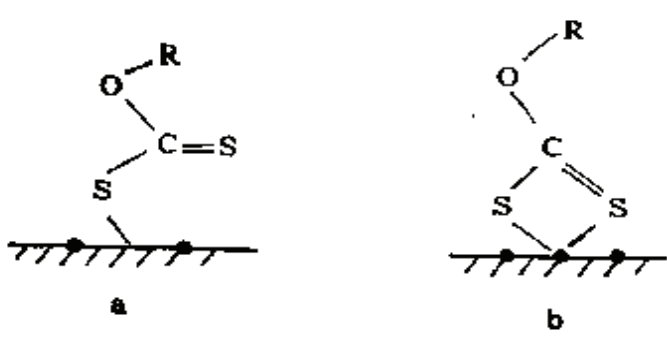


图5-1 黄药在矿物表面形成表面化合物单层的附着情况

a—不成螯的情况；b—成螯的情况
·代表矿物表面上的金属离子

当金属黄酸盐再附着于表面化合物所造成的初具疏水性的矿物表面时，金属黄酸盐如果是螯合物又与不是螯合物的情况有所不同。以黄药与铜矿物的作用为例，黄酸铜(螯合物)与黄酸亚铜(非螯合物)在矿物表面的附着状态见图5-2及图5-3。黄

酸高铜由于螯合环的闭合其本身就是疏水的，它的黄药单分子吸

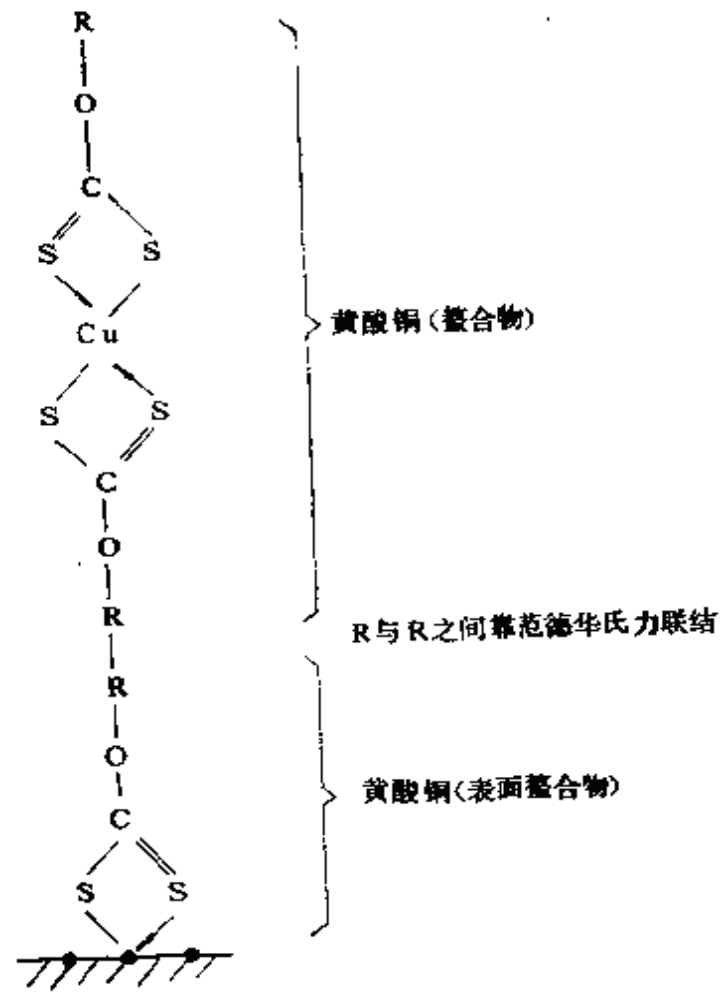


图5-2 黄酸铜(螯合物)在表面化合物上的附着状态

附层(表面螯合物)上的附着只能按图5-2的形式, 不论吸附多少层, 其结果总是羟基朝向外面, 但吸附层厚度增加, 且 $>C=S$ 基中的硫用于成螯, 不再空闲。这些都是有利于疏水化程度的提高, 有利于矿粒对气泡的附着。

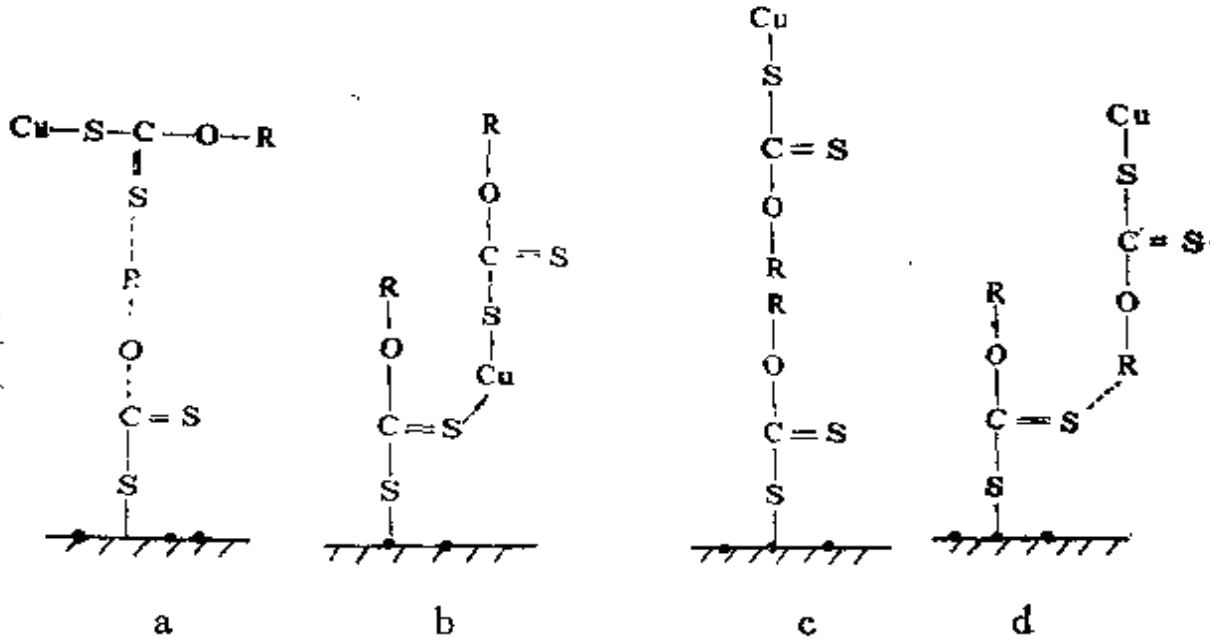


图5-3 黄酸亚铜(非螯合物)在矿物表面多层覆盖的几种可能状态
·代表矿物表面上的铜, ····代表氢键

图5-3所示的不是螯合物的黄酸亚铜的附着可能状态, c与d两种状态均不是羟基向外, 且 $>C=S$ 基中的硫空闲着, 皆不利于疏水化作用, 只有a及b状态稍好, 但羟基的指向仍不理想, 当再附上第三层时, 情况可能更差, 其疏水化作用显然不如螯合物黄酸铜的状态。这可能就是黄酸亚铜的溶度积尽管很小(乙基黄酸亚铜的溶度积为 5.2×10^{-20}), 但在矿物表面形成黄酸亚铜时矿物可浮性并不很好的原因。

综上所述, 螯合捕收剂之所以捕收性能较强, 就在于当它能与矿物表面上的金属离子形成螯合物时, 所造成的疏水化作用最好。

5.2.2 螯合性能与捕收剂的选择性

在第4章中介绍螯合物稳定性时曾介绍, 螯合物的稳定性受

螯合物结构因素、以及螯合物酸解离与碱解离性质等的影响。浮选实践证明，这些因素正是螯合剂作用选择性较一般药剂为高的原因。

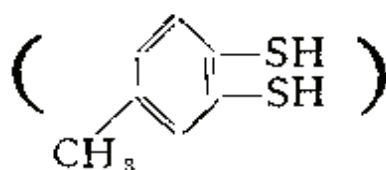
5.2.2.1 结构因素的影响

以黄药对铅锌的捕收为例，由于受结构因素的限制，黄药能与成键轨道为 d^2p^2 型的 Pb^{2+} 离子形成平面正方型螯合物，但不能与 Zn^{2+} 之类成键轨道为 sp^3 型的金属离子形成螯合物，因而与黄药反应的产物黄酸铅是螯合物而黄酸锌只是一般的正盐。

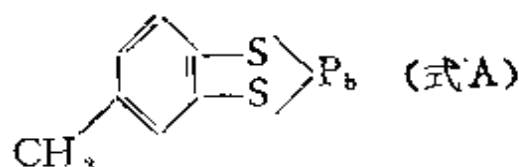
5.2.2.2 酸碱度的影响

由于不同金属离子与某给定螯合剂所生成的螯合物在酸分解或碱分解的性质上不一样，因此pH值对螯合捕收剂的作用选择性存在着显著的影响。

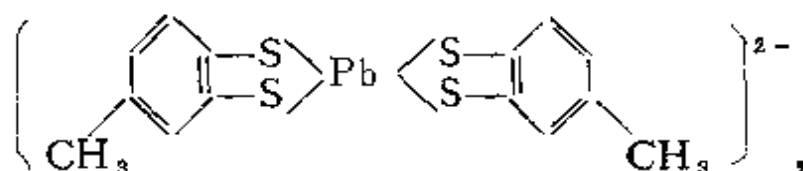
如二硫醇类螯合捕收剂，以4-甲基-1,2-二巯基苯



为例。它与 Pb^{2+} 可在酸性溶液中生成



的螯合物沉淀，但此产物可溶于氨水或碱类，形成水溶性的螯合阴离子：



而 Zn^{2+} 却可与这一药剂在弱碱性溶液中生成结构同(式A)的螯合物沉淀。

浮选实践证明,二硫醇类捕收剂在pH7.5~9.0的弱碱性范围内对闪锌矿有良好的作用选择性,可不用硫酸铜活化直接浮选,而在此pH值下,方铅矿则不浮。

二硫醇类捕收剂对铅和锌矿物的这种捕收作用选择性,正是由于它在弱碱性矿浆中与闪锌矿表面的锌离子生成了难溶的螯合物,但与方铅矿表面的铅离子却生成了亲水性的螯合阴离子所致。

5.3 螯合性能与调整作用

5.3.1 螯合性能与抑制作用

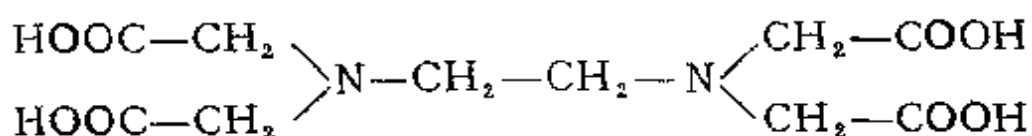
螯合剂作为抑制剂使用,其作用也与其螯合性能密切相关。

5.3.1.1 对矿浆中金属离子的束缚作用

矿浆中金属离子对脉石矿物的活化作用,是使有用矿物和脉石矿物分离不好的原因之一。如能使用某种药剂将这些溶液中起活化作用的金属离子束缚起来,使它们不能再在脉石矿物表面吸附,从而消除它们的有害影响,则有用矿物与脉石矿物得以有效的分离。

螯合抑制剂的构造中,含有两类官能团,既含有与金属离子成螯的官能团,又含有促进水溶性的官能团。由于螯合物的稳定性,金属离子在所形成的螯合物中被结合得十分完全,所有过量的金属离子均被束缚起来。故应用螯合抑制剂来达到这一目的时,往往有一般抑制剂所不能达到的特殊效果。

同时,将矿浆中对脉石矿物起活化作用的金属离子束缚起来,并不要求螯合剂具有高度的作用选择性。由于矿浆中往往是各种金属离子同时存在,反而希望它能与大多数常在矿浆中碰到的离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 等)形成稳定的水溶性螯合物,以便达到应用一种螯合抑制剂即能束缚多种活化作用的金属离子的目的。如乙二胺四乙酸就属于这类理想的药剂:



乙二胺四乙酸不仅对铁、钴、锰、铜、锌等金属离子有很强的螯合能力,而且与钙、镁等碱土金属离子也能形成稳定性很高的水溶性螯合物。达伦久克 (C·B·Dallanbach) 等人的研究表明,由于乙二胺四乙酸对起活化作用的金属离子的螯合作用,石英的浮选可以完全受到抑制。

5.3.1.2 增大矿物表面亲水性的作用

螯合抑制剂也可以附着于矿物表面,增大矿物表面的亲水性并阻碍捕收剂的附着,从而对矿物起抑制作用。因而螯合抑制剂在结构中除了成螯基团外还应有促进水溶性(或亲水性)的基团。通过这种方式对矿物起抑制作用时,需要螯合抑制剂对不同的矿物有较高的作用选择性,即它只附着于需要抑制的矿物表面而不附着或少附着于要浮起的矿物表面。

以葡萄糖酸钾 $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOK}$ 的抑制作用为例,它的成螯基团是 α -羟基羧酸基,其螯合离子只能与 Zr^{4+} 成螯而不能与 Ti^{4+} 成螯,由于它具有除 α 位置上的羟基以外,还有其它的羟基,因而形成的螯合物是亲水性的。格列姆鲍茨基 (A. В. Гле Бмоцкий) 等人在以油酸钠浮选金红石 (TiO_2) 和锆英石 (ZnO_2) 时,研究了葡萄糖酸钾抑制作用的选择性。

葡萄糖酸钾与金红石表面的 Ti^{4+} 不能成螯,它在金红石表面虽可吸附,但与油酸钠一样,只是靠分子中羧基的作用,两种药剂在金红石表面进行吸附竞争。只有在先加入葡萄糖酸钾,后加入油酸时,由于油酸钠不易取代已附着于矿物表面的葡萄糖酸钾,才有一定的抑制作用。而葡萄糖酸钾对锆英石的抑制作用则完全不同。由于它能与锆英石表面的 Zr^{4+} 离子形成表面螯合物,故它附着于锆英石表面的能力远较油酸钠强,因此对锆英石有很强的抑制作用。甚至在先加入捕收剂然后再加入葡萄糖酸钾的情况下,

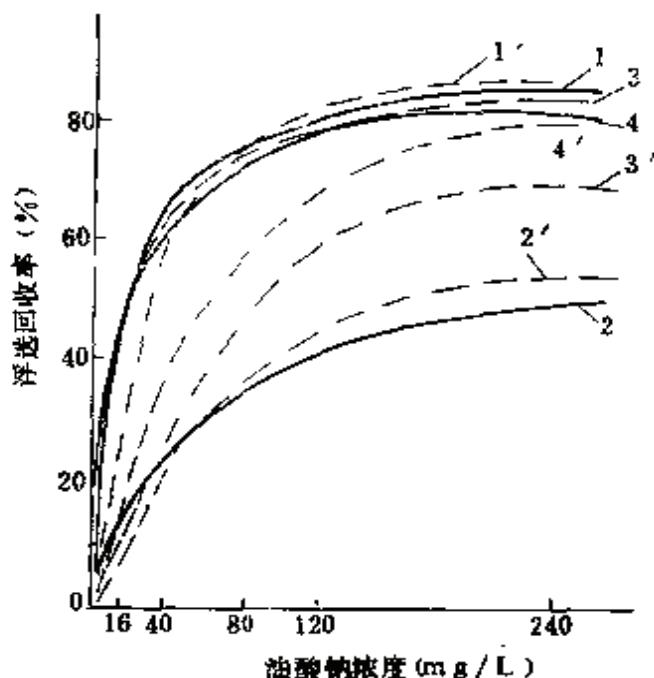


图5-4 葡萄糖酸钾对油酸钠浮选金红石及锆英石的影响

实线—金红石；虚线—锆英石；1、1'—只加捕收剂，不加抑制剂；2、2'—先加抑制剂，后加捕收剂；3、3'—抑制剂，捕收剂同时加入；4、4'—加入捕收剂之后，再加抑制剂
($\text{pH}=6.5$, 葡萄糖酸钾用量300毫克/升)

由于葡萄糖酸钾吸附能力强，可以部分地取代原已附着的油酸而表现出明显的抑制作用。如图5-4所示。

由于螯合物的稳定性很高，故而矿物一经螯合剂形成表面螯合物附着于矿物上起到抑制作用之后，就不易再加活化浮选。因此实践中只对不再进行浮选的脉石矿物或混合精矿的分选才采用由螯合抑制剂附着表面增大表面亲水性并阻碍捕收剂附着的抑制办法。

5.3.2 螯合性能与活化作用

捕收剂与矿物表面作用时，在矿物表面的最初单层吸附只能造成矿物表面的初步疏水性。需要在其上再粘附捕收剂与矿物表面金属离子所形成的疏水性容积化合物成为多层吸附状态，矿物才易于浮选。药剂在矿物表面形成化合物而附着于矿物表面，可

以通过两种不同的过程来实现。一种过程是药剂首先吸附于矿物表面,由于药剂向矿物内部扩散或晶体内部质点向表面扩散,作用不断深入,形成容积化合物;另一种过程是矿物成分溶解后在矿物表面形成扩散层,药剂与扩散层中的矿物成分相作用,所形成的不溶性产物粘附于已经初具疏水性的矿物表面。前一过程在一般情况下进行比较缓慢,在浮选条件下往往不易实现;后一过程需要矿物有一定的溶解度。

已有实验资料表明,矿物的轻微溶解是捕收剂起到良好效果的必要条件。当矿物本身溶解度过小或溶解过慢时,可采用某种对矿物表面金属成分有溶解作用的药剂来加大或加速矿物表面金属成分的溶解,以促进捕收剂多层吸附的形成。这时,促进矿物溶解的药剂对矿物浮选来说就是起到了活化作用。

应用有机螯合剂来实现溶解矿物表面金属成分而起活化作用的目的,较之应用无机酸来实现这一目的有着很多优点。选择适当的有机螯合剂,可对金属矿物表面的溶解既快速有效又有较高的作用选择性(例如不溶解碱土金属脉石矿物)。另外,应用有机螯合剂不会象无机酸那样造成强酸性矿浆。但应注意,所应用的有机螯合剂既要使对矿物表面金属成分有足够的溶解能力,但所生成的可溶性金属螯合物又不能过于稳定,否则将不利于捕收剂再与它形成不溶性产物的作用。

我国东川矿务局在氧化铜矿的浮选中,应用乙二胺的无机盐作活化剂,显著地提高了浮选效果。

5.4 螯合性能与选择性絮凝作用

将螯合官能团用于矿物的选择性絮凝,高分子聚合物中的选择性官能团的结合可由以下方法实现:

(1) 通过适当的反应,使原聚合链得到改型,例如,聚丙烯酰胺、淀粉、纤维素等的改型。

(2) 使具有期望官能团的单体聚合。

显然，第二种方法更复杂些，尽管人们能控制最终的合成产品。同样，在进行改型反应时，分解原聚合链也存在着困难。

使用螯合剂进行选择性的絮凝时，发生在表面的化学现象及化学过程与浮选的情况很类似。但在制订选择性絮凝方案时，还必须考虑一些辅助参数。絮凝过程对聚合物的性能十分敏感，如官能团种类及其酸碱电离常数，分子量、多分散性及其结构（直链还是支链）。此外，药剂用量、pH值、离子强度、加药顺序和加药速度以及在絮凝物形成和生长期间所受剪切的类型等，这些操作参数也都起着重要的作用。

表5-6列出了在氧化铁/高岭土体系中使用改进型聚丙烯酰胺以改善絮凝选择性的研究结果。原矿品位为50%Fe₂O₃，只用硅酸钠作分散剂，由于高岭土在此条件下得到良好的分散，可回

表5-6 用带有羟酸盐官能团的改进型聚丙烯酰胺进行选择性的絮凝的结果 (Ravishankar等, 1987)

	药 量 (mg/L)	pH	精矿(沉降部分)	
			品 位 Fe ₂ O ₃ (%)	回 收 率 (%)
无絮凝剂	—	10	91	50
聚丙烯酰胺 PAM(-CONH ₂)	1	9.0	73.3	57.5
聚丙烯酸 PAA(-COOH)	2	9.0	88	74
改进型聚丙烯酰胺 8.3%(-CONHOH)	5	9.2	95.1	72
23%(-COOH)	1 ^①	8.6	85.2	92

硅酸钠分散剂，40mg/L 1%固体；1:1混合(50%Fe₂O₃)。

①在硅酸钠分散剂为80mg/L的条件下。

收50%的氧化铁（品位为91%）。聚丙烯酰胺絮凝剂完全没有选择性，而聚丙烯酸具有官能团—COOH，可提高 Fe_2O_3 的回收率。但是，高岭土仍絮凝，因此品位降低。使用含有8.3%左右的铁螯合羟肟酸盐官能团的改进型絮凝剂，回收率和品位都得到改善。因此可以断定，欲使 Fe_2O_3 在高岭土中选择性絮凝，带有一COOH和一CONHOH基团的聚合物优于带有丙烯酰胺基团的聚合物。这是由于对于铁离子，羟肟酸盐是选择性较高的螯合基团之故。

6 分散剂与絮凝剂

在本章以前的各章节中，从总体上介绍了选矿药剂的基本作用原理。但不同的药剂，还有其各别的个性。因而，以下将逐章分类对一些具体药剂的作用原理进行介绍。由于捕收剂、起泡剂接触较多，在前面的章节中，也多以捕收剂为例进行介绍，为了避免重复，本书不再对捕收剂、起泡剂单独再作讨论；另一方面，本书的重点，是侧重讨论细粒矿物选别的用药问题。因而，所讨论的药剂均与细粒矿物选别有关。本章首先讨论分散剂与絮凝剂。

6.1 分散剂

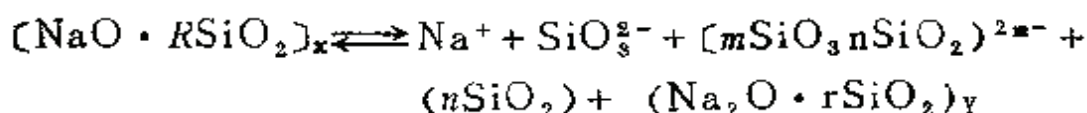
矿物微粒的主要特征是比表面大，质量小。微细矿粒由分散状态转为聚团，以减少表面自由能，是属于热力学自发现象。因而互凝是极为普遍的现象，矿物微粒的互凝现象，必然影响矿物的分选过程，降低甚至破坏分选的选择性，理论和实践证明，无论采用何种选别工艺，对抗互凝，使矿粒处于最佳分散状态是所有微粒分选成功的必要前提。因而对于分散剂的研究与应用均较以往更为深入与广泛。

作为分散剂的药剂有多种，针对不同的矿物，各自有效的分散剂不尽相同。但水玻璃和六偏磷酸钠则是广为适用且对多种矿物有效的分散剂，故对此二种药剂加以讨论。

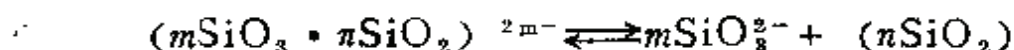
6.1.1 水玻璃

选矿用水玻璃一般是采用模数（水玻璃中 SiO_2 与 Na_2O 的比值）高于2的工业水玻璃。其溶液是一复杂的胶体-分子-离子体系。这一体系中含有 OH^- 、 Na^+ 、 HSiO_3^- 、 SiO_3^{2-} 等离子，

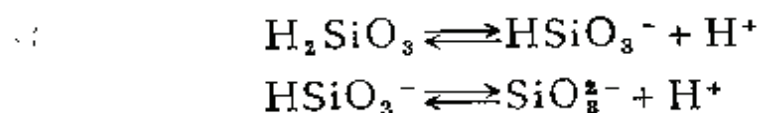
H_2SiO_3 分子以及由胶核和包围在胶核周围的硅酸和氢氧化物的分子和离子组所成的胶团。因而水玻璃是一混合物，而不是纯粹的 Na_2SiO_3 ，应以 $[\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{RSiO}_2]_x$ 表示。在水中可电离如下：



当溶液稀释时，复合的硅酸根会再电离：



以上二式中，括号内的物质都表示胶态物，硅酸根水解产生 HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 。硅酸是二元酸，又可分二步电离：



所以水玻璃的稀溶液被认为含有 SiO_3^{2-} 、 HSiO_3^- 和 $(m\text{SiO}_3 \cdot n\text{SiO}_2)^{2m-}$ 的复合硅酸根阴离子， H_2SiO_3 、胶态 SiO_2 和 $\text{Na}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2$ 等。

有人测出了不同pH条件下 $1\text{mg/L Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ 溶液中水玻璃解离产物的数量。其结果是：pH < 8时，未解离的 H_2SiO_3 占优势；pH = 9时， HSiO_3^- 和 H_2SiO_3 约各占一半；pH = 10时，以 HSiO_3^- 为主；pH > 13时，则主要是 SiO_3^{2-} 。由此看出，当pH = 10左右时，是以 HSiO_3^- 为主的负离子吸附于矿物表面上，增加矿物表面的负电荷而被分散。如图6-1的实测结果，证实了这一推断。

由图6-1可见，添加水玻璃，可使石英、玉髓的动电位负向绝对值增大，又使菱铁矿的动电位迅速由正变负，从而使菱铁矿与石英、玉髓均可因产生静电互斥而分散。由测定知，此时pH = 9.45。这正是由于水玻璃在pH = 10左右时，解离产物以 HSiO_3^- 为主，而使矿物表面吸附了 HSiO_3^- 所致。

同时，由于 $(m\text{SiO}_3 \cdot n\text{SiO}_2)^{2m-}$ 、 $(\text{Na}_2\text{O} \cdot r\text{SiO}_2)_y$ 等荷负电及电中性的胶体组成的存在，同时吸附于矿物表面，一方面进一步

提高矿物动电位的负值；另一方面聚合物或胶体吸附膜使增大矿

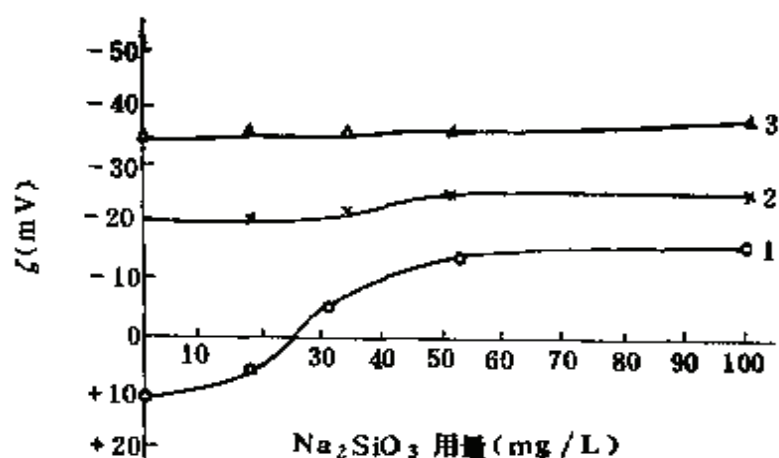


图6-1 Na₂SiO₃用量与ζ-电位的关系 (pH = 9.45)

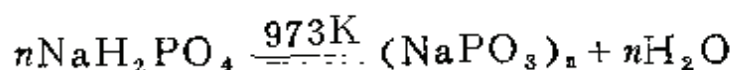
1—菱铁矿；2—玉髓；3—石英

物表面水化膜强度而产生位阻效应。

当两粒子的吸附层接触时，可能引起吸附层中吸附物的互相压缩，使吸附物在空间的自由排列受到进一步的限制。此种限制意味着排列混乱度的减少或熵值的降低，使体系自由能增大，产生排斥势能，即 $\Delta G = -T\Delta S$ 。此种作用即为熵效应或位阻效应。产生位阻效应的结果，即产生排斥势能。从而有助于矿粒间的分散。

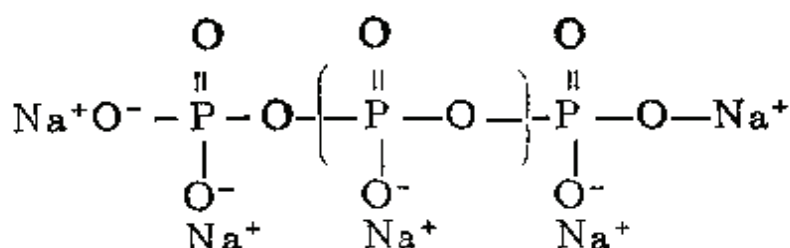
6.1.2 六偏磷酸钠

六偏磷酸钠是把磷酸二氢钠加热到973K，然后骤冷缩合而得的直链多磷酸盐的玻璃体，即所谓的格式盐。

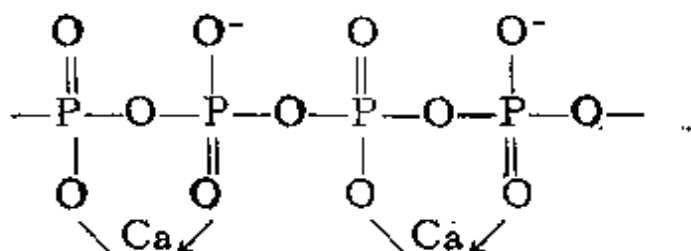


过去曾把格氏盐看成是具有 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的组成，因而被称为六偏磷酸钠。实际上格式盐并不存在 $(\text{PO}_3)_6^-$ 这样一个独立单位，而是一个长链的聚合物。

这个化合物的链长约达20~100个 PO_3^- 单位。



六偏磷酸钠的阴离子在空间呈螺旋式链状结构。其中磷氧四面体通过共用角顶的氧原子呈链状相连接，磷氧四面体可绕P-O-P链自由地旋转。这种结构使得六偏磷酸钠分子中的几个 PO_3^- 单位可同时与一个金属阳离子螯合成稳定的胶态多磷酸根阴离子：



此螯合物吸附于矿物表面，使矿物表面荷大量负电，从而提高矿物动电位的负绝对值。图6-2的测定结果证明了这一推断。由图6-2看出，随着六偏磷酸钠用量的增加，方解石动电位向负

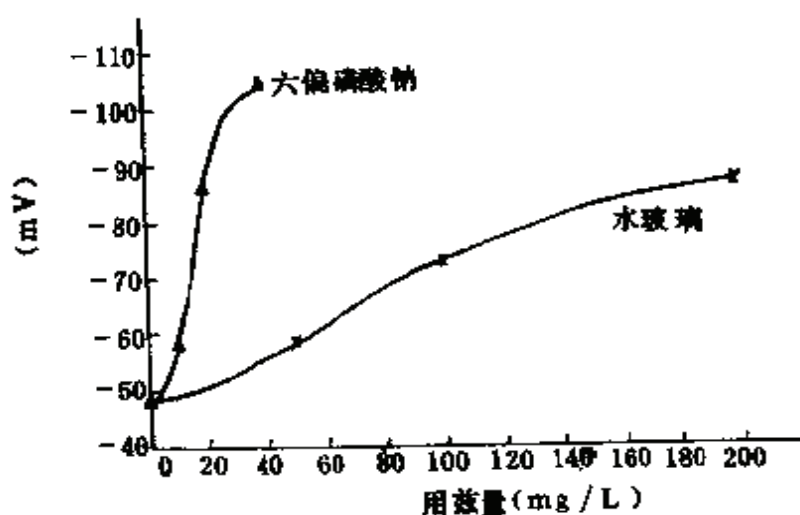


图6-2 水玻璃和方偏磷酸钠与方解石 ζ -电位的关系

值方向骤增，从而提高矿物微粒的静电排斥势能而被分散。

同时由于六偏磷酸钠在矿物表面生成的稳定胶体吸附膜，增大了水化膜强度，而产生了位阻效应。同样由于位阻效应的结果，产生排斥势能而有助于矿粒的分散。

由图6-2还可看出，当六偏磷酸钠用量较小时，即能使方解石动电位向负值方向骤增。这可能由于六偏磷酸钠可与金属阳离子成螯。由于螯合物的特殊稳定性，使其能在矿物表面牢固固着所致。

通过以上讨论可见，无论水玻璃还是六偏磷酸钠，均是通过静电因素及位阻效应的机理来达到分散的目的。

对于其它某些具有分散性能的有机高分子聚合物如单宁、木质素等也均为通过自身特有的结构，构成上述二方面之一或二者皆具的特性而起分散作用。

因而也可认为，防止矿粒互凝，并保证其稳定分散可采用的途径是：

(1) 采取措施，改变矿物表面电性，使各种矿物微粒的动电位同号，并大大提高其绝对值，从而使静电因素变为强排斥，克服粒子的互凝。

(2) 通过添加亲水性无机或有机聚合物，强化矿物表面的亲水性，使矿物表面覆盖亲水性吸附层，借溶剂化膜及吸附层的位阻效应对抗粒子的互相靠拢。

当然，除以上二方面外，还有通过物理或机械作用破坏聚团，迫使矿粒分散的，如利用超声波。因物理或机械作用不属于药剂作用范畴，故不作讨论，但实践中应注意到物理与化学的方法联合作用的更佳效果。

6.2 絮凝剂

絮凝剂以往主要用于选矿过程中浓缩、沉降等工序，随着大分子量有机絮凝剂，特别是有选择性作用的有机絮凝剂的出现，

其应用范围已由单纯加速矿粒沉降逐渐发展为各种特殊的选别工艺，由此引起了对絮凝作用及絮凝剂研究的重视。处理细粒氧化铁矿的絮凝脱泥浮选工艺中及其它一些工业中的应用已取得较大成功。按目前的发展趋势，在解决细粒难选物料处理方面，絮凝和絮凝剂的研究与应用将是很有前途的。

在使用上，许多絮凝剂同时又是抑制剂，或者说许多大分子量的有机抑制剂均具有絮凝作用。如淀粉、羧甲基纤维素等。

6.2.1 团聚作用与分类

按过程的原因和作用的不同，选矿过程中遇到的使矿粒联合变大过程，可分为以下四种：

(1) 电解质凝聚。这是由于子颗粒表面双电层中的静电作用而产生的。当矿粒在水中表面形成双电层时，由于静电斥力的存在，表面 ζ -电位达一定值后，可使矿粒彼此不能靠近联合，形成相对稳定的悬浮液。向此液中加入电解质，使颗粒表面 ζ -电位降低，达到所谓“不稳电位”时（通常在 $10\sim 40\text{mV}$ ），斥力减少到开始发生矿粒合并、沉降加快、悬浮液不再稳定、产生这种作用的药剂多为无机电解质。

(2) 矿粒的疏水絮凝。在表面活性物质（主要是捕收剂）及非极性油的作用下，表面呈疏水性的矿粒，因药剂烃链间的缔合力，发生合并成为大颗粒团。当不溶于水的油用量较大时，表面呈疏水性的矿粒被油润湿包围，形成“有机桥液”，而使矿粒联合成油团。疏水性联合不但使颗粒增大，同时也使疏水性提高。

这种主要由外加表面活性剂（如捕收剂）在矿粒表面形成疏水膜，而各矿粒表面间疏水膜中的非极性基互相吸引、缔合而产生的絮凝即为疏水絮凝。其示意如图6-3所示。

(3) 有机高分子絮凝。大分子量的有机聚合物具有较长的分子链，且在链上带有多个能与矿物表面亲固的极性基，可使多个矿粒联合起来，这种作用称为“桥连”或“架桥”。利用高分子

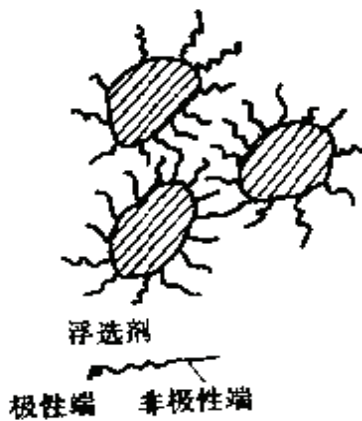


图6-3 矿粒疏水絮凝示意图

聚合物的线性大分子实现粒间桥连的聚团现象称之为高分子絮凝。其示意如图6-4所示。

(4) 磁力团聚。在不加絮凝剂的情况下，细粒磁性矿物彼此由磁力作用团聚起来。为增强弱磁性矿物的磁团聚而加外磁场或磁种的作用下进行的这一过程，称为磁力团聚。由于不涉及药剂的作用，在此不作讨论。

按上述的三种靠药剂发生的凝聚过程，在作用机理，药剂结构、应用上各有其特点：

(1) 凝聚过程。使用的电解质如无机酸： HCl 、 H_2SO_4 ；无机盐： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 、 FeCl_3 ；以及近年来新合成并已广泛使用的无机高分子聚合物 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_{6-n}]_m$ 、

$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_{3-\frac{n}{2}}]_m$ 等。这类药无选择性作用，故

主要用于浓缩、过滤、净化水时加速颗粒沉降。这类药剂将在第八章中进行讨论。

(2) 疏水絮凝。使用烃类油及异极性捕收剂，如油酸、烃基磺酸、高级黄药等与柴油、煤油混合使用。主要用于乳化浮选、载体浮选、两液分离、剪切絮凝等。此类药剂已为大家所熟



图6-4 矿粒高分子絮凝示意图

知，在此不再作介绍。而疏水絮凝各工艺过程的药剂应用特点将在第十章中讨论。

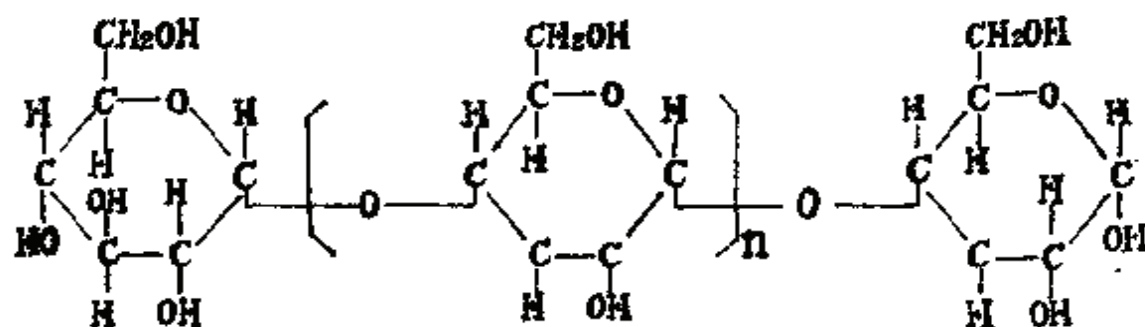
(3) 高分子絮凝。使用的有机聚合物如聚丙烯酰胺、淀粉、羧甲基纤维素等。这类药剂在一定条件下对矿物颗粒的絮凝具有很强的选择性，因而应用这类药剂，产生了一类对细粒矿物选别极为有效的新工艺——选择性絮凝-脱泥工艺。本章所介绍的絮凝剂，即主要为此类药剂。

6.2.2 淀粉

淀粉是重要的天然高分子絮凝剂，属非离子型絮凝剂。其主要来源是木薯、土豆、红薯、米、麦等。

淀粉受淀粉酶作用，可水解成麦芽糖，受无机酸作用，最终水解成 α -葡萄糖。因此淀粉可看作是一种由葡萄糖单元构成的高分子聚合物。分子式可简化为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。

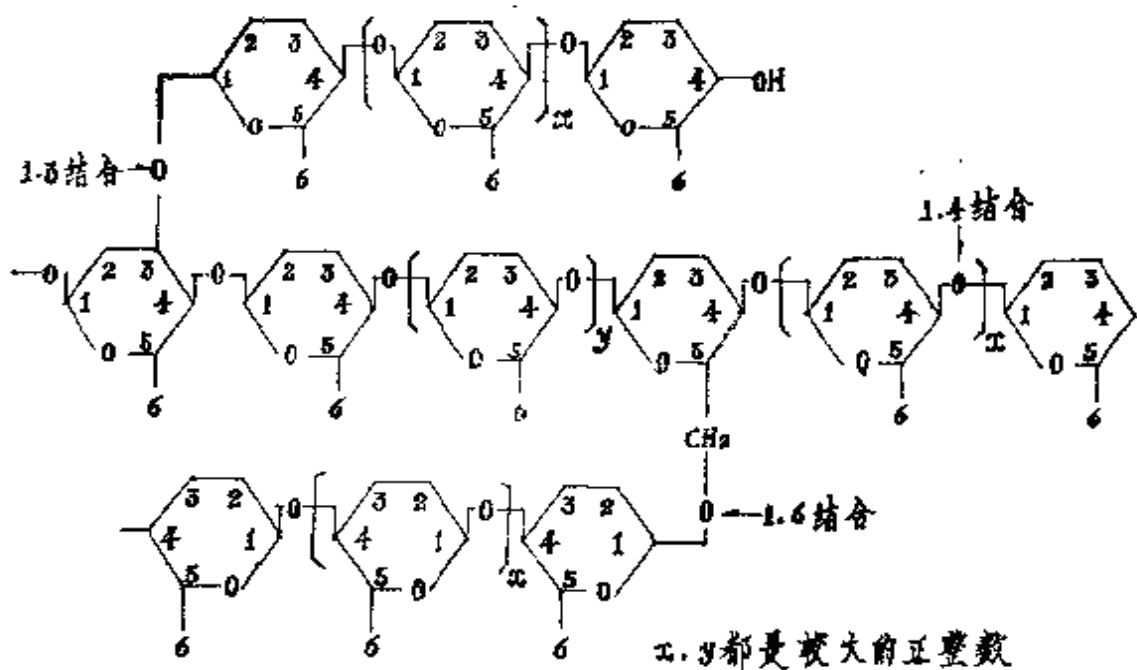
淀粉分子有两种不同的结构：一种是含有直链的、可溶性直链淀粉，也叫颗粒淀粉；另一种是含支链的仅能糊化的胶淀粉，也叫皮质淀粉。颗粒淀粉中的 α -葡萄糖是通过1, 4碳上的羟基脱水结合而成的。其结构如下：



式中的 n 是一个很大的正整数。

皮质淀粉分支很多，在它的分子中，葡萄糖单位除1, 4结合外，其它的羟基如2, 3, 6位上的也参加缩合，从而形成支链，其分子中的葡萄糖可能有各种结合方式。其结构示意图如下：

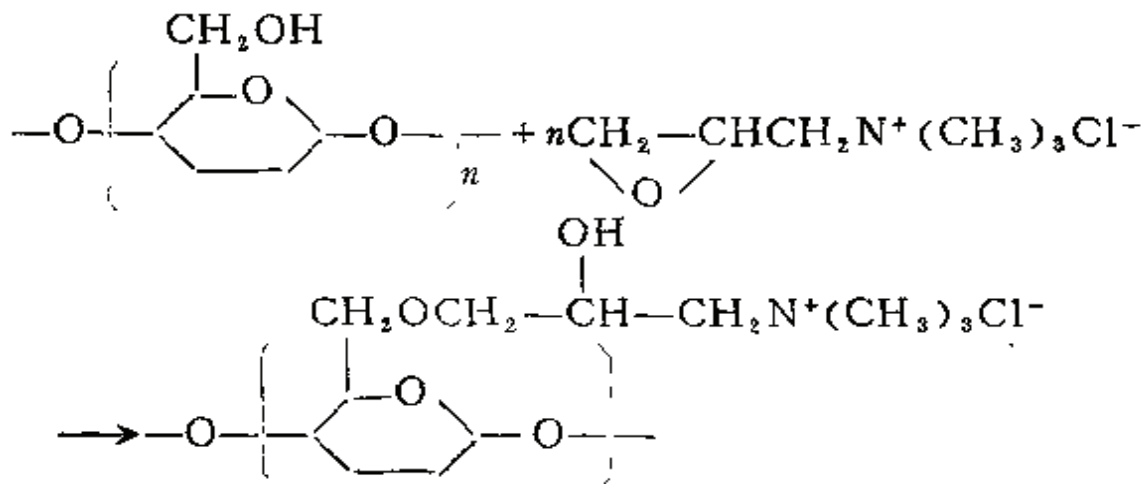
直链淀粉约含200~980个葡萄糖单元，分子量在3.2~16万，



支链淀粉约含600~5000个葡萄糖单元，分子量达10~100万。

淀粉的大分子结构特性，使其能成为良好的高分子絮凝剂。

淀粉最主要的性质是生成多种淀粉的衍生物。这是由于在淀粉的分子中，每个葡萄糖单元经缩合后还有三个羟基，在2、3和6位上，特别是第6位碳原子上的羟基，因其伸出环外，受到的位阻效应很少，比较容易与其它试剂反应，使羟基醚化生成各种变性淀粉，即衍生物。加工处理不同，可以有多种衍生物或多种变性淀粉。如淀粉与氯化三甲环氧丙基铵作用，可醚化生成氯化三甲基β-羟基丙基铵淀粉，是一种阳离子变性淀粉；



粒上，使之受到抑制或絮凝。因而，淀粉变性后，一方面可增加它在水中的溶解度；另一方面能增强其对矿物作用的选择性。

由以上淀粉的作用机理可知，淀粉借助于自身大分子上的亲水基团对矿物产生吸附，同时借助于药剂的桥连作用使小矿粒吸附在其上变成大颗粒团，从而加速沉降。桥连作用本身常常也使矿物失去可浮性，此时两作用兼有。因而有机絮凝剂与大分子有机抑制剂往往不能清楚区分。

淀粉颗粒中，仅在热水中可溶的链淀粉占25%左右，75%左右的部分为不溶于水但能在水中膨润的胶淀粉，因而淀粉的溶解性极差。如何正确配制使用，直接影响其使用效果。对此曾有许多经验介绍。

据报导，将马铃薯淀粉样品用各种比例的NaOH在不同温度及搅拌时间下溶解，在选煤厂废水澄清时作絮凝剂，结果0.5% NaOH、5%淀粉水溶液，煮沸15分钟制备的所谓“苛性淀粉”效果最好。与不加NaOH未经苛化淀粉相比，用量减少一半。

另据报导，使用玉米淀粉时，先将淀粉搅入冷水中，然后加热煮沸15分钟，再稀释至浓度为1.25%，加入1%NaOH，以使其能够保存。经这样制备后的玉米淀粉及其它淀粉，都具有木薯淀粉的良好性能。

笔者在实验中使用的制备方法是：称取淀粉1克，NaOH0.25克，置于100克烧杯中，加少量冷水，搅拌分散，再加水适量，然后加热至沸，稀释至100毫升，浓度为1%备用。实验时再稀释至0.5%使用，效果良好。

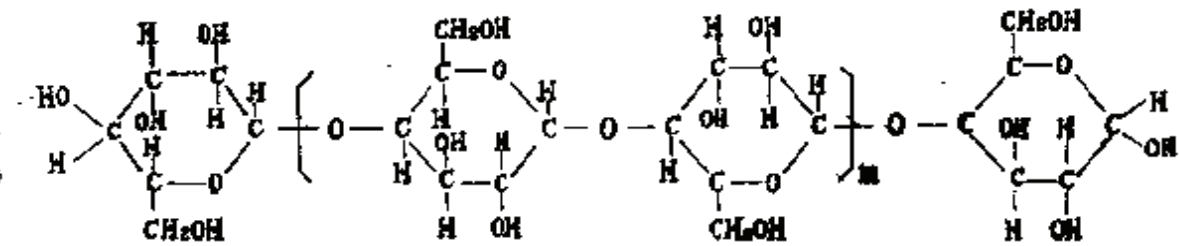
经验证明，淀粉溶液的制备方法，在使用中是一相当重要的因素，应给予必要的重视。

6.2.3 羧甲基纤维素

纤维素是自然界分布很广的一种多糖。棉花和麻差不多是纯的纤维素。木材含纤维素40~50%。将木材用强碱或 H_2SO_4 处

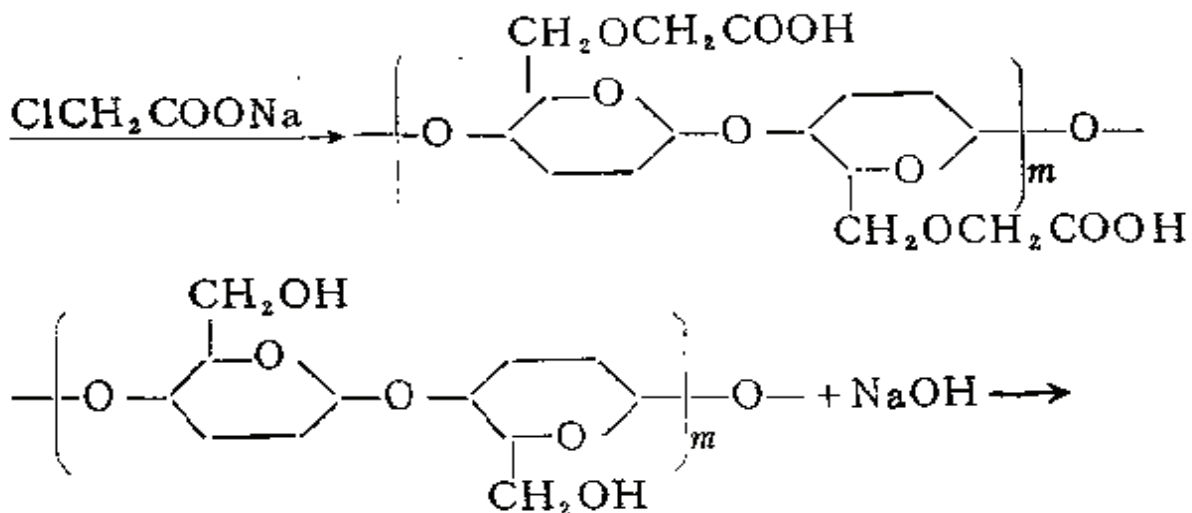
理，将木素溶解除去，即得相当纯的纤维素。亦可用同样的方法从芦苇、稻草、甘蔗渣、高粱秆、玉米秆提取纤维素。

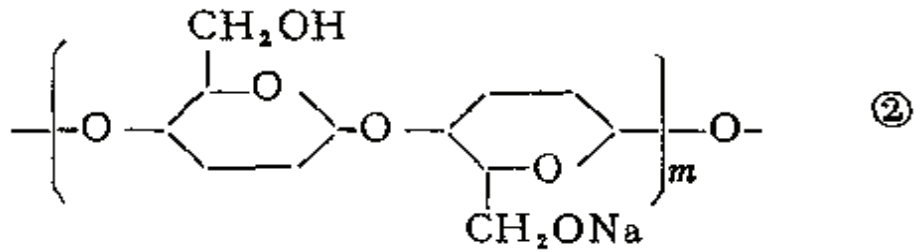
把纤维素和无机酸共煮，得到理论产量的葡萄糖；若用高浓度的HCl水解，可生成纤维二糖，纤维三糖和纤维四糖等。这说明纤维素是由多个纤维二糖聚合而成的高聚体。在纤维二糖中，两个β-葡萄糖1、4脱水相连，并扭转180°则可得到纤维素的



由此可见，纤维素分子是由 $2m$ 个葡萄糖单位结合而成的。分子量由几千至几十万单位。纤维素的分子是一条螺旋状的长链，再由100~200条这样彼此平行的长链通过氢键结合而成纤维束。纤维素是不溶于水的，但经过化学加工，纤维素得到改性成为水溶性的纤维衍生物。

纤维素分子中的伯醇基与一氯醋酸缩合成醚链，即伯醇基的氢原子被羧甲基取代，即得羧甲基纤维素：





在羧甲基纤维素结构式中， m 是正整数，称为聚合度。 m 的数值，表示羧甲基纤维素分子的大小。纤维素分子中每个葡萄糖残基有三个羟基，其中以第六碳原子上的伯羟基最活泼，这些基团被羧甲基醚化的多少称为醚化度（或称为取代度）。据研究认为，醚化度高，则水溶性好，抑制能力强。

羧甲基纤维素的抑制机理被认为是羧甲基纤维素的羟基阴离子与矿物晶格表面的阳离子发生静电吸引；羧甲基纤维素分子中的羟基与水通过氢键而形成水化膜。这种因异性电而发生的静电引力可达到形成化学键的程度，故在一定程度上发生化学吸附。另有研究认为，羧甲基纤维素在水介质中不完全电离成为羧甲基纤维素阴离子，而是呈分子胶絮状态，这种胶束是带负电的，容易与带正电性的矿物发生静电吸引，因而矿物被吸附到胶束内而受到抑制。由于羧甲基纤维素庞大的结构，并具有一定的选择性，因而也可作为选择性絮凝剂。

上述两种天然有机高分子化合物均为有效抑制剂。由于具有大分子的网络架桥作用，又为有效的高分子絮凝剂，因而在选择性絮凝工艺中可作为选择性絮凝剂。

属于这类药剂的还有腐植酸、木质素衍生物等。

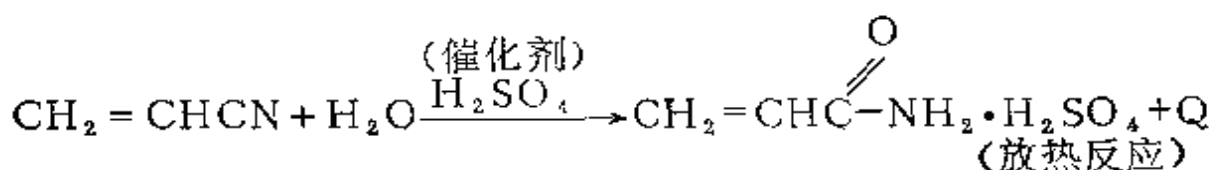
6.2.4 聚丙烯酰胺

聚丙烯酰胺是目前应用最广的有效人工合成高分子絮凝剂。1955年美国首先实现了聚丙烯酰胺的工业化生产。随着絮凝技术在石油钻井、采矿、化工、建材、选矿等部门的广泛应用，合成高分子絮凝剂聚丙烯酰胺产量骤增，1980年西方国家的15家大

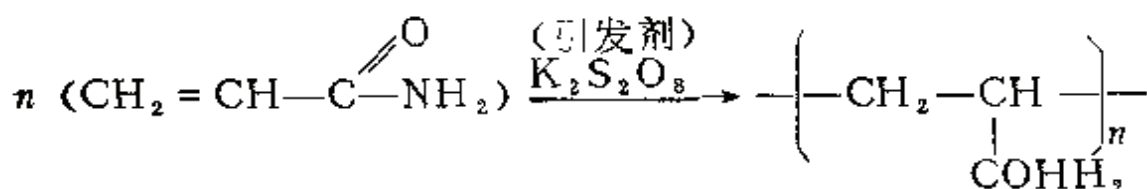
公司的总产量为4.5万吨,1983年世界聚丙烯酰胺系列聚合物的产量约12万吨。

聚丙烯酰胺是以丙烯腈为原料制得的。首先制造单体丙烯酰胺,再将其聚合成聚丙烯酰胺,分二步制成。

(1) 水解反应:



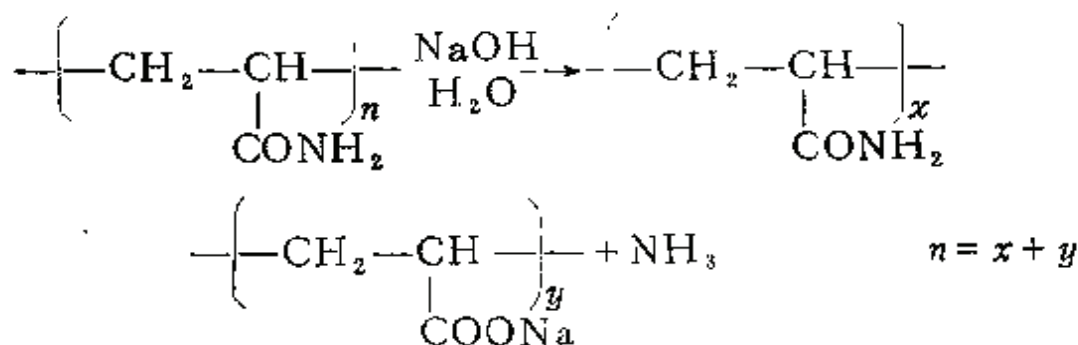
(2) 聚合反应



聚丙烯酰胺

(1) 阳离子型聚丙烯酰胺:用聚丙烯酰胺为原料可制成各种不同类型的阳离子型絮凝剂。如以聚丙烯酰胺为原料与甲醛和伯胺作用生成阳离子型絮凝剂——聚[N-(烷基胺甲基)丙烯酰胺]。

(2) 阴离子型聚丙烯酰胺:聚丙烯酰胺最重要的性质是易水解。这是由于其活性基团为酰胺基,酰胺基水解的结果变为羧基,其水解反应为:



由反应式可见，用非离子型聚丙烯酰胺加碱水解生成阴离子型的聚丙烯酸钠。阴离子型聚丙烯酰胺不是完全的水解体，而是在一个高聚物的分子中同时带有两个不同性质的官能团。不同水解度的阴离子型聚丙烯酰胺其分子链上羧酸的含量不同，引起链上电荷排斥力不同，使分子链伸展程度不同，因而絮凝效果不同。图6-5所示水溶液中不同水解度的聚丙烯酰胺分子，从中可以看出聚丙烯酰胺水解的特性反应：

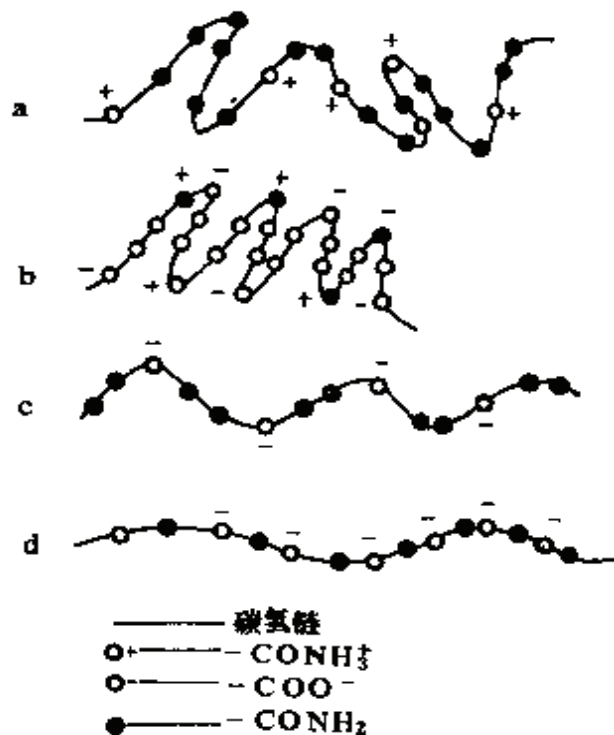


图6-5 水溶液中不同水解度的聚丙烯酰胺分子

a—非离子型分子的形状；b—水解度为10%时分子的形状；c—水解度为33%时分子的形状；d—水解度为67%时分子的形状

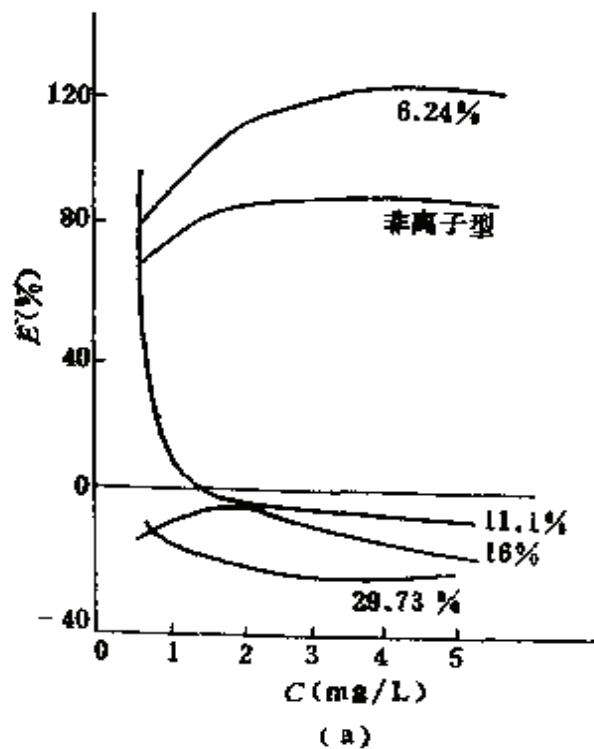
(1) 没有水解的非离子型聚丙烯酰胺分子中的官能团为一CONH₂，由于有小部分酰胺基与水中的H⁺作用而生成少量带正电的—C(=O)—NH₃⁺，这种基在分子中互相排斥，使聚丙烯酰胺分子有一定的伸展，故具有一定的絮凝能力。

(2) 水解度为10%左右的聚丙烯酰胺分子中的少量酰胺基水解为 $-COOH$ ，羧酸能电离成带负电荷的 COO^- 基，与带正电荷的 $-CONH_3^+$ 电荷相当，互相吸引，使分子高度卷伏收缩，此时絮凝能力最小。

(3) 当水解度达到33%左右时，溶液中 $-COO^-$ 的负电排斥超过 $-CONH_3^+$ ，负电互相排斥的力量增大，使分子达到相当伸展，此时具有较好的絮凝能力。

(4) 当分子中有2/3 (67%) 酰胺基水解后，分子中羧基占了官能团数目的2/3，带负电的羧基互相排斥，使分子基本上完全伸开，絮凝能力更强。

许多研究的测定数值证实了这一规律。图6-6为絮凝菱铁矿和石英的测定结果。由曲线可看出，菱铁矿的絮凝效率随着水解度的增加而增加；石英的絮凝效率随水解度的增加而降低。尤其对石英，当水解度大于11.1%以后，絮凝效率出现负值。即添加絮凝剂，反较未加絮凝剂之前的分散状态更为分散。这说明此时絮



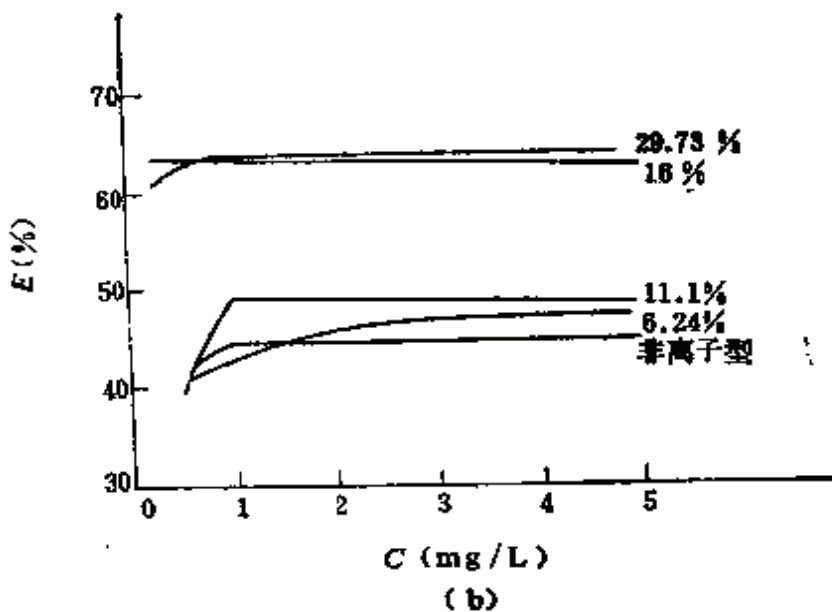


图6-6 聚丙烯酰胺水解度对不同矿物絮凝的影响

(a)一石英; (b)一菱铁矿

$$\text{絮凝效率 } E = \frac{g - g_0'}{g_0} \times 100\%$$

式中 g_0 —原矿重; g_0' —最佳分散状态下沉物重; g —加絮凝剂后沉物重

凝剂反转为起分散作用。

出现上述情况的原因在于,在弱碱性及中性介质中,菱铁矿表面荷正电,石英表面荷负电,水解度愈高,聚丙烯酰胺溶液中 $-\text{COO}^-$ 离子愈多,与表面荷正电的菱铁矿静电相吸得愈完全,因而絮凝得愈好;相反,与表面荷负电的石英粒子静电相斥得愈利害,从而分散得愈好。此时静电因素起主要作用。

适宜水解度的聚丙烯酰胺对菱铁矿,石英的良好选择性,使对菱铁矿—石英组合矿物可得以良好的分选,即可作为这类矿物的选择性絮凝剂。

一般合成的聚丙烯酰胺分子量都很大,最高分子量可达2000万,一般在400~800万。其絮凝能力随分子量的增加而增加,因

而在选用这类药剂时，应根据其具体用途对不同分子量的产品进行选用。由于聚丙烯酰胺分子量大的特点，使得它更多地是被应用在水处理工艺中作为助凝剂与助滤剂，因而关于聚丙烯酰胺在实际应用中应注意的问题将在第八章中介绍。

以上介绍了目前工业上应用较为广泛和成熟的几种有机高分子絮凝剂。此外获得专利的产品还很多，可参阅有关书刊。

有必要指出的是，某些有机高分子聚合物如羧甲基纤维素、木质素以及腐植酸盐等，有的著作中归于分散剂，有的将其归于絮凝剂，其实并不存在什么矛盾。问题的实质是：

(1)有机高分子聚合物的电性及矿物表面电性起作用。如上例中的水解聚丙烯酰胺对菱铁矿为有效的絮凝剂，而对石英则可视为有效的分散剂。

(2)有机高分子聚合物的浓度起作用。高分子絮凝剂对矿物微粒的絮凝作用随絮凝剂浓度而变化。一般情况下，对应于出现强絮凝现象的絮凝剂浓度往往很小，大量添加絮凝剂反而导致微粒分散。拉默 (LaMer) 提出，当絮凝剂在颗粒表面吸附量达50%单分子层覆盖率时，絮凝最好。此时，外伸的高分子环和尾可以在其它粒子表面上未被高分子占用的位置吸附；当覆盖率接近100%时，由于颗粒表面已无吸附空位，桥联作用无法实现，此时吸附层的接近反而引起空间压缩作用，使颗粒因位阻效应较大而分散。因而絮凝剂在使用时要特别注意使用浓度。

因此，相同的药剂、不同的用途（分散或絮凝），针对不同的矿物，其用量应根据具体要求由试验确定。

7 助 磨 剂

7.1 概述

在选矿厂中，为使有用矿物达到必须的单体解离度所付出的代价是十分惊人的。在选矿厂，磨矿工序的电耗一般占全厂用电量的50%以上，占生产成本的10~20%。因此，提高磨矿效率，对减少能耗、降低选矿成本具有重大意义。

近年来，为提高磨矿效率，发展了一种新的磨矿工艺，即助磨工艺。它是在磨矿中添加化学药剂，通过药剂改变磨矿环境或物料表面的物理化学等方面的特性，达到提高磨矿效率的目的，为达到此目的，在磨机内添加的化学药剂称之为助磨剂。

关于助磨剂的研究，最初始于本世纪30年代。1931年，H. A. 列宾捷尔在测定物料硬度时，发现固体表面覆有薄膜后，其硬度小于表面光滑的固体。于是他系统地考查了周围介质对物料破坏过程中力学性能的影响。对水、无机盐、表面活性剂的试验研究表明：方解石硬度降低程度与加入物浓度的关系曲线，具有吸附等温线特征。他还着重研究了表面活性剂的吸附对降低固体强度的效应。列宾捷尔的这一研究成果，奠定了一门新型边缘学科——物理化学力学基础。继此之后，很多研究者先后开展了各种化学药剂对固体力学性能影响的探讨。并对其作用机理及应用条件等方面进行了研究。其中最为突出的是1965年A. R. 韦斯特伍德 (Westwood) 及其同事研究了水、甲苯、庚烷直至十六烷的同系物和氯化铝水溶液对合金扁钻头穿透新劈开的MgO和CaF单晶速率的影响，认为硬度的变化是由于吸附引起近表面电子状态的变化。这种变化导致晶格中位错和缺陷点之间特殊的相互作用。

1972年有报导说，西德和南斯拉夫成功地在生产上使用助磨

剂，使磨矿机生产能力显著增加。

1975年十一届国际选矿会议上发表了前苏联与保加利亚共同对保加利亚乌尔梯诺夫矿床铁矿石进行的研究，用低分子脂肪酸作助磨剂、促进了中矿颗粒的解离，有利于选择性磨矿，使精矿铁含量增加1~1.5%，回收率增加2~3%，同时还提高了磨矿机的处理能力。

1977年在十二届国际选矿会议上公布了R.克里帕尔(Klimpel)使用助磨剂XF-4272的研究结果。他全面地考查了助磨剂与矿浆浓度、矿浆粘度和磨矿速率之间的关系。

XF-4272为一种聚合物类型，具有分散作用的化合物。该药剂已在美国、智利和加拿大一些铜矿和铁矿完成工业试验。试验结果证明它是一种效果好、适应性强、对浮选、脱水、直至精矿烧结、团矿均无不利影响的助磨剂。助磨剂XF-4272的工业磨矿试验结果见表7-1所示。

表7-1 XF-4272 工业试验结果

实验矿山	XF-4272用量 (g/t)	效 果
美国亚利桑那铜矿	136	提高磨矿机处理能力10%或提高磨矿细度7.5% ^①
加拿大白马铜矿		提高磨矿机处理能力5%
美国明尼苏达铁燧石	182	提高磨矿机处理能力11.4%

①磨矿细度每提高4%，浮选回收率提高1%。

据报导，上述三个试验中，使用XF-4272后，磨机处理能力增加，未引起磨矿动力的任何增长，经初步经济估算，在经济上，使用XF-4272是可行的。

此外，还有许多学者从不同角度对助磨剂进行了研究。日

本、苏联均发表了一批专利。

我国对助磨剂的应用研究始于六十年代。杨家杖子钼矿选厂于1967年始，将水玻璃加到与原矿磨矿机组成闭路的分级机返砂中，使提高了磨矿分级效率，改善了浮选指标。其应用效果如表7-2所示。

表7-2 杨家杖子钼矿选厂试验结果

矿 石	水玻璃用量 (g/t)	磨矿浓度 (%)	分 级 溢 流		粗选回收率 εMo (%)
			浓度 (%)	细度 (+0.2 mm%)	
L 坑	1900	84	46-49	12.7	94.49
	0	82	43-44	15.8	91.51
S 坑	800	77-78	32-33	5.97	88.18
	200	73-75	28-30	8.37	83.53

此外还有广东凡口铅锌矿选厂，荆襄矿务局王集磷矿选厂等均进行工业、半工业性试验，取得良好的指标。

在助磨剂作用机理方面，我国昆明工学院、昆明冶金研究所等作了大量的试验研究工作，探索了一些规律，取得初步成果，湖南化工研究所也以胶磷矿为对象进行了助磨剂的试验研究，也取得明显效果。

目前，关于助磨剂无论从作用机理及实际应用方面，均还处于进一步研究、完善之中，但从实际需要出发，助磨剂的研究与应用都是亟待解决的问题。

表7-3中汇集了70年代以来，国外研究的一些湿式磨矿助磨剂及已发现可做为湿式助磨剂的一些药品。

7.2 助磨剂的作用原理

关于助磨剂的作用机理，至目前为止，没有统一的观点，仍

表7-3 湿式助磨剂汇总表

助磨剂名称	研磨对象	用量(%)	效果
有机聚合物			
磺化聚苯乙烯及其衍生物(M5000—20000)	铜、铁矿石	0.02	矿浆粘度下降30~50%产品中-325目增加3~5%
N-磺烷基丙烯酰胺及其衍生物(M5000-20000)	金、铜、铁矿石	0.02	矿浆粘度下降40~60%产品中-325目增加10±%
顺丁烯二酸酐和苯乙烯共聚物	铁矿石和煤	0.01~0.04	矿浆粘度下降23%
磺化聚乙烯基丙烯酸盐	铁矿石和煤		
聚丙烯酸盐(M5000士)	石灰石	0.1~0.6	细度改善
天然高分子化合物或其衍生物			
木素衍生物(磺酸, 羧酸等)	水泥生料	0.02~0.1	矿浆粘度由1000cp降至100cp 提高磨矿效率, 产品粒度均匀
多糖(CMC羧化淀粉, 藻朊酸钠等)			
酸及盐			
二羟基二硫磷酸钠	含铁矿石英岩		提高赤铁矿效率, 降低石英效率
三聚磷酸钠	赤铁矿-石		提高磨矿浓度
三聚磷酸钠一磷酸钠	石灰石	0.035~	细度改善
C4-6羧酸钠盐	炉渣	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
脂肪酸钙盐或氯化钙①	石灰石	0.1~1	新生表面增加1.4倍
环烷酸钠②	石英岩	1	新生表面增加1.8倍
硫代环烷酸钠②	石英岩	1	
其他			
胺(如十二烷基胺)	石英		碱性提高磨矿效率
TKX-10或94去污剂	锆石	0.2	磨矿时间减少2/3
二氧化碳②	石英岩	0.03	新生表面增加1.55倍

①作者认为, 凡代有含研磨成分的普通阳离子作为磨矿添加剂, 都能使研磨得以改进。

②引自G.C.Lowrison《破碎和磨碎》。

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，但它们均能对一些现象作出解释。故下面将分别对各假设作介绍。

7.2.1 吸附降低表面能假说

吸附降低表面能假说是以列宾捷尔为首的学者提出的。

列宾捷尔认为，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约 $0.01\sim 0.1$ 微米。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。当固体周围有表面活性剂时，活性剂就会吸附在微裂缝的表面上，降低物体的表面自由能，因而固体强度降低，形变增加。周围介质形成的吸附层，沿形变的固体的缺陷表面以二维移动的方式透入，延缓了这些缺陷在卸载时的愈合过程，这就降低了固体的强度及周期性载荷下的韧性。从而增加了它的形变。

7.2.2 吸附对近表面位错迁移影响

此假设是由A.R.韦斯特伍德及其同事提出的。A.R.韦斯特伍德和同事在水、甲苯、庚烷直到十六烷的同系物和氯化铝的水溶液存在的情况下，通过测定硬质合金扁钻头穿透新劈开的 MgO 和 CaF_2 单晶速率的现象进行研究，得出结论认为：观察到的硬度变化是由于吸附所引起的表面位错迁移，或者是固体化学组成的迁移，而不是由于界面能的变化。他们认为，添加剂对表面的吸附，引起点和线的缺陷和表面电子状态的变化。这些变化影响位错和点缺陷之间的特定相互反应，因此，可以通过控制晶格中位错的迁移率来改变硬度。他们还发现硬度的变化随溶液中 ζ -电位不同而不同。

如他在合适的界面电性条件下，加入添加剂于玻璃表面。由于钠离子从体相扩散到表面，结果导致玻璃硬度降低。

某些添加剂由于局部侵蚀可以促进新裂隙的形成，而这些侵蚀，在表面缺陷区最显著。体系的温度或压力急速变化也会促进裂隙的形成和扩展。

7.2.3 以降低矿浆粘度为主导的流变学理论

这一类机理的解释者，是以R·克里帕尔为代表的学者。R·克里帕尔在研究矿浆的流变特性和磨矿效果二者关系的基础上，从宏观的角度出发，认为添加化学药剂不是由于吸附引起岩矿力学性能的改变，而是导致磨机内矿浆粘度的改变，助磨剂主要是控制矿浆的粘度和流动性。

R·克里帕尔全面地考查了助磨剂与矿浆浓度，矿浆粘度和磨矿速率之间的关系。他将磨机中的矿浆流变特性划分为三种类型，即膨胀型、假塑性型和有屈服限的假塑性型。基于假塑性矿浆的磨矿速率最高，膨胀型矿浆次之，有屈服限的假塑性最低，为使磨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，生产实践中确难以控制。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

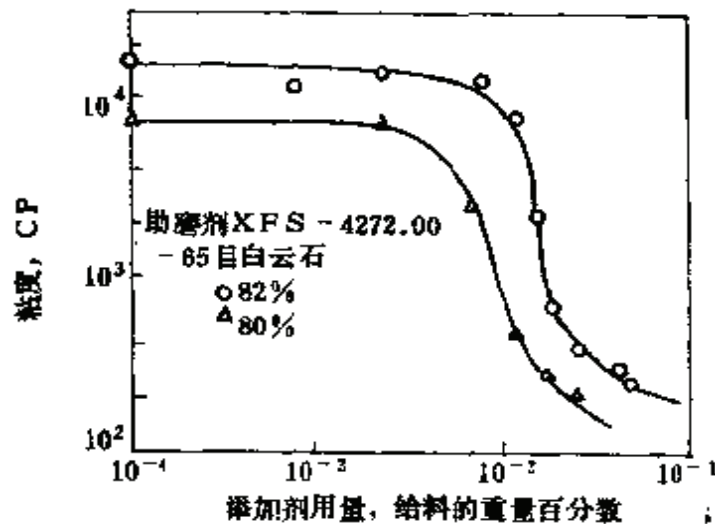


图7-1 助磨剂用量对粘度的影响

目的。XF-4272的使用效果证实了他的论点。

D.W.富尔斯特瑙 (Fuerstenau) 等的研究进一步充实了这一理论。D.W.富尔斯特瑙等采用高浓度矿浆, (重量百分浓度82.80%和76%)。所做的试验(图7-1)表明添加剂(XF-4272)能显著降低高浓度矿浆的粘度。在添加剂用量为0.012~0.24wt%的狭窄范围内, 矿浆粘度急剧降低。这是由于XF-4272是阴离子聚羧酸聚合物, 吸附在固体表面, 使颗粒间互相排斥, 减少了剪切摩擦, 从而减少了粘度。

富尔斯特瑙等进一步解释了添加剂改变矿浆粘度对磨矿介质动力学的影响。在高矿浆浓度下, 矿浆难于流动。如果没有添加剂, 粘性矿浆罩盖在磨机壁和钢球上, 并把钢球粘在磨机壁上。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, 这时磨机就象一个飞轮一样, 其牵引动力(扭矩)也减小。他们认为, 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。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。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。克里帕尔对高浓度煤浆磨矿的研究指出, 助磨剂有助于稳定一级磨矿动力学, 富尔斯特瑙等研究的结果说明, 聚合物添加剂减小了矿浆粘度, 有效地利用了磨矿介质, 但同时也伴随能耗的升高。因此他们认为, 从比能耗的观点来说, 助磨剂是没有什么意义的。但从综合的经济估算, 在经济上, 使用助磨剂是可行的。

7.2.4 助磨剂作用机理的综合假说

我国的吴明珠等认为, 助磨剂作用机理的解释大体上可分为两大学派: 第一大类是以列宾捷尔的吸附降低硬度和韦斯特伍德的吸附对近表面位错迁移影响为主要内容的吸附降低硬度学说;

第二大类是以克里帕尔、富尔斯特璘等的降低矿浆粘度为主导的流变学理论。

来源于固体物理和胶体化学的吸附降低硬度学说是历经测定检验过的，也是为凿岩等工业生产应用实践证明了的，而磨矿时矿浆性质的作用也是公认的和以胶体化学为根据的，并通过流体力学、动力学计算验证过的。那么，为什么会产生这二种截然不同的论点呢？

为研究这一问题，他们考查了添加十二胺磨细石英和加入油酸磨细磁铁矿时各指定粒级产率的变化情况（图7-2、图7-3表7-4）。试验结果得到：在稀矿浆中，油酸和十二胺都可改善磁铁矿和石英的磨矿效果；高浓度下，二者都会恶化磨矿过程。这是由于这两种药剂都各自对被磨物料起团聚和粘附作用，使矿浆的粘度增加、流动性降低，随着磨矿浓度的增加，加入药剂不但无助磨效果，反而变得有害，使二者的细级别产率都有不同程度的下降。

添加药剂对流动度的影响见图7-2，7-3所示。

表7-4 十二胺用量为 2×10^{-3} mol/L时磨细石英指定粒级的产率变化

指定粒级 (目)	未加药			加入十二胺		
	-100	-200	-400	-100	-200	-400
60	85.50	63.40	35.20	91.74	67.65	38.37
65	90.90	68.90	41.60	96.16	71.38	40.38
70	94.40	64.90	40.40	99.97	64.55	38.32
80	66.50	47.60	31.60	73.21	—	31.08

为了改善矿浆的流动特性，添加某些分散剂，考查其助磨情况。表7-5列出了添加不同用量的丙酮和木素磺酸钙对石英指定粒级的产率影响。对比表7-4，表7-5可以看出，在碱性矿浆中，

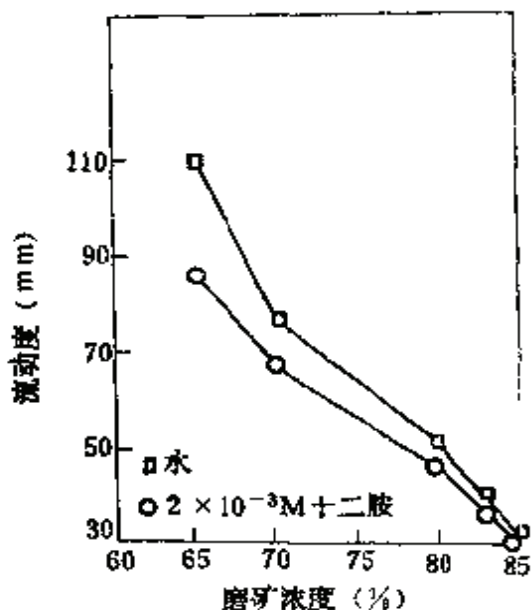


图7-2 添加十二胺对磨细石英时流动度的影响

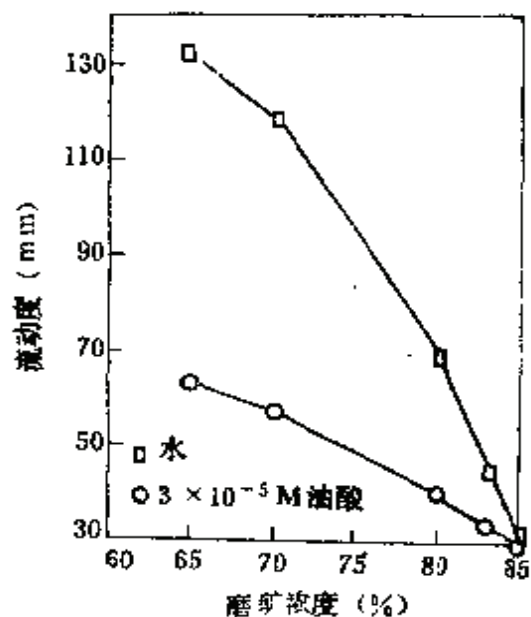


图7-3 添加油酸对磨细磁铁矿时流动度的影响

任一用量的丙酮和木素磺酸钙都能提高石英的磨矿速率，有助磨作用，尤其是对-400目的作用效果较好。

为了解释上述试验药剂对矿物的不同作用，进行了矿物的显

表7-5 丙酮和木素磺酸钙用量对石英指定粒级的产率影响

粒 级 (目)	丙酮 (ml/L)			木素磺酸钙 (g/t)		
	10	20	40	200	300	400
-200	68.83	70.47	69.33	66.23	66.92	69.15
-400	47.91	52.12	53.03	43.00	44.02	46.07

微硬度，矿浆的流动度，透光率以及表面 ζ -电位变化规律的测定。测定结果说明，油酸和十二胺主要是降低了矿物的显微硬度，适宜分散剂则能改善矿浆的流动度，它们分别能在不同的阶段发挥助磨作用。从而他们得出结论。吸附降低硬度学说和流变学理论，虽各有其局限性，但它们分别代表不同的磨矿阶段。

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。他们的试验证明，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。

以上分别介绍了助磨剂作用机理的不同论点。这些论点尽管目前仍处于有争议的阶段，但对指导研究与生产仍具有重要的指导作用，因而具有现实意义。随着细粒矿物处理量的逐年增多，细磨的问题会更为突出，助磨剂的研究与应用也相应更会被人们所重视，对其机理的研究也将会发展得更加深入和完善。

7.3 助磨剂应用中的影响因素

在磨矿作业中添加某些化学药品能够提高磨矿效率的事实，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，应注意如下各点：

(1) 与其它作业的关系。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，就能做为助磨剂使用。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它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，其后果又难于克服的，不能做为助磨剂使用。

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，但它确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，这也是一种磨矿助剂。

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，因为有些人工合成的助磨剂比较贵，往往限制了它的应用。但从助磨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，就是企图通过将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。磨矿作业是在复杂的物理化学条件下进行的，助磨剂既可以影响矿浆的各种参数（如 ζ -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，因此在选用药剂时都应作全面的考虑。

(3) 助磨剂所带电荷。在添加表面活性剂时要特别注意，如在磨矿机中添加与矿物电荷相反的表面活性剂，即使量少，对磨矿也有害。这是由于吸附与矿物电荷相反的表面活性剂，使矿物颗粒的 ζ -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，结果使颗粒吸附到由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. 萨姆逊克策恩(P. Somasundaran)等进而认为水的作用可能主要由于不饱和的表面键与水分子之间的可逆反应。对二氧化硅，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：



因而，一般言，湿磨的效率较干磨要高。伊尔-歇尔，(H.El-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石英、赤铁矿的情况，列于表7-6。

表7-6 三聚磷酸钠在碱性条件下对石英、赤铁矿的磨矿效果

三聚磷酸钠 kg/T	产品中-400目级别变化(%)	
	石 英	赤 铁 矿
0	0	0
0.05	-5.1	1
0.1	1	+4.9
0.23	-5.7	+4.4
0.45	1	+4.5
1.36	-5.8	+4.6

因此可见，某些药剂助磨作用的选择性是一个值得十分注意的现象。如果它对不同矿物磨碎效率存在很大差异，人们就可能利用来促进某种矿物分选效率和磨碎效率进一步提高。要求研究助磨剂时，不能简单地用筛分进行检查磨矿效果，还需借助其它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。

8 脱水剂

8.1 概述

随着矿物资源的不断开采和利用，矿石日趋“贫、细、杂”、有用矿物经选别作业后的后期处理日渐困难。许多选矿厂通过助磨剂的添加等措施，解决了微细矿粒的单体解离问题，前段选别作业也能够很好地回收有用矿物，而后期则大大地损失了有用矿物。如东鞍山铁矿浓缩机溢流跑浑最高达到5%的固体含量，其结果一是损失严重；二是给附近造成环境污染。为了解决这一问题，选矿工作者对选矿过程中固液分离技术的研究越来越引起重视。微细粒的固液分离问题，除涉及到微细矿粒的处理，它还牵涉到生活用水、工业污水的净化处理。为了提高过滤效果，一般采取的办法有：（1）采用高效浓缩机；（2）采用过滤新工艺；（3）采用或改进过滤新设备；（4）添加助滤剂。

添加助滤剂的办法耗资少、见效快。特别对已投产的选矿厂，该法可以不必更动现有的过滤设备和流程，就能达到提高过滤效果的目的。

广义而言，固液分离过程中加入的有利于提高分离效率的药剂均可称之为脱水剂。但细分起来，固液分离一般包括浓缩和过滤两个阶段，因而也可将加在浓缩过程的药剂称之为助凝剂或混凝剂；把加在过滤过程的药剂称之为助滤剂。下面介绍这两类助剂。

8.2 助凝剂

8.2.1 助凝剂分类

助凝剂可分为无机凝聚剂和有机絮凝剂两大类。无机凝聚剂

又可分为低分子和高分子两类。低分子无机凝聚剂可分为酸、碱、盐等，但低分子无机凝聚剂助凝效果较差。70年代以后，发展出一类效果高的高分子无机凝聚剂，如聚铝、聚铁等。有机高分子絮凝剂可分为天然高分子絮凝剂与人工合成高分子絮凝剂。天然高分子絮凝剂一般聚合度较低；人工合成高分子絮凝剂聚合度较高，可根据需要聚合成不同聚合度产品，同时可以在碳氢链上引入不同性质的各种官能团。根据官能团的性质，有机絮凝剂可以分为阳离子、阴离子和非离子三种类型。人工合成高分子絮凝剂品种繁多，但在工业上应用效果好、价格又便宜的则为数不多，目前主要以聚丙烯酰胺类为主。表8-1列出助凝剂的分类及主要助凝剂产品。

表8-1 助凝剂分类表

分 类		助 凝 剂 名 称
无 机 凝 聚 剂	低 分 子 凝 聚 剂	无机盐: $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $NaAlO_2$, $FeCl_3$ $KAl(SO_4)$ 酸: H_2SO_4 , HCl 碱: Na_2CO_3 , $NaOH$, $Ca(OH)_2$ 金属电解质: $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$
	高 分 子 凝 聚 剂	聚合氯化铝: $[Al_n(OH)_m(H_2O)_x] \cdot Cl_{3n-m}$ 聚合硫酸铁: $\left[Fe_2(OH)_2(SO_4)_3 - \frac{n}{2} \right]_n$
有 机 凝 聚 剂	天 然 高 分 子 凝 聚 剂	海藻酸、腐植酸、淀粉、明胶、蛋白素等
	人 工 合 成 高 分 子 凝 聚 剂	聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、磺化聚乙烯苯、聚乙烯硅等

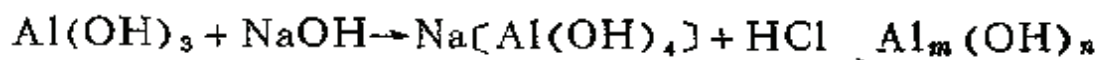
8.2.2 无机高分子助凝剂

8.2.2.1 聚合氯化铝 (简称聚铝)

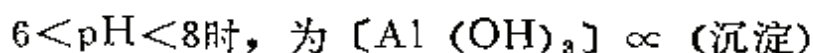
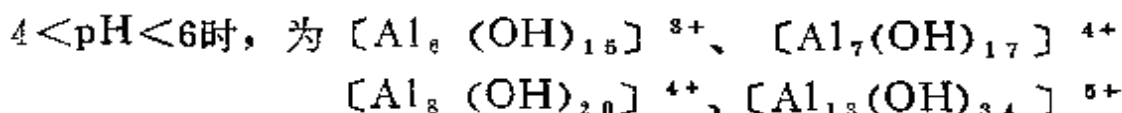
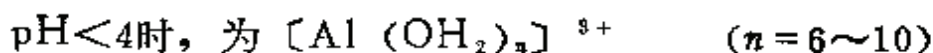
聚合氯化铝是70年代以来在工业发达国家得到广泛应用的一种新型高效助凝剂,是一类以金属铝离子为中心体、羟基和水分子为配位体、氯离子为平衡离子的多核配位化合物。因而确切讲,应称之为聚羟基氯化铝。习惯上称之为聚合氯化铝或碱式氯化铝。化学式通常可表示为: $[Al_m(OH)_n(H_2O)_x] \cdot Cl_{3m-n}$ 其中 $m = 2 \sim 13$ 、 $n < 3m$

聚铝的制造方法多种,目前国内采用得较广的方法是铝灰“酸溶一步法”制聚铝。铝灰是一种工业废渣,从中提出铝后进行聚铝的制取。但铝灰的来源有限,为了扩大原料来源,降低产品成本,目前已有许多直接利用铝土矿、高岭土矿、粘土矿和煤矸石、霞石为原料生产聚铝的方法。

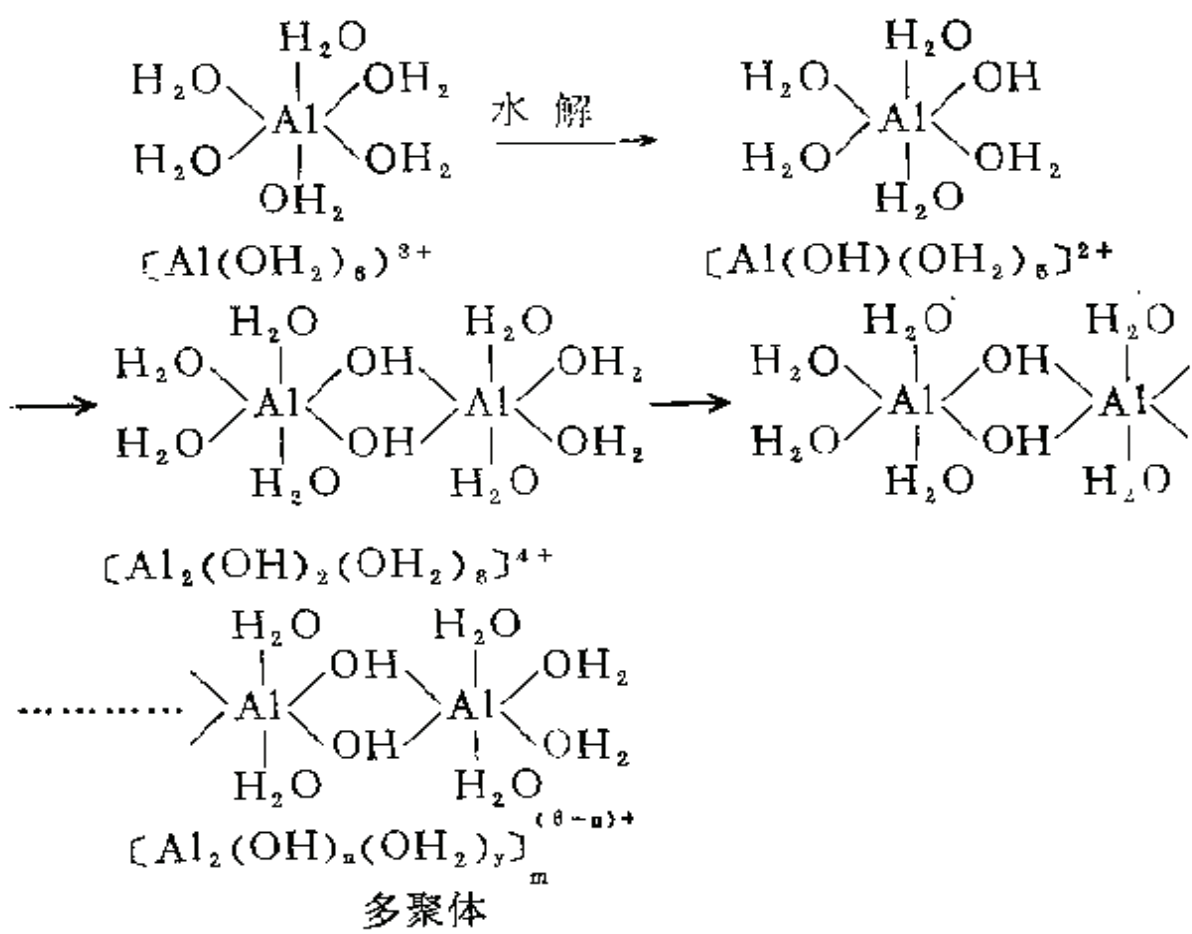
以含铝矿物为原料的方法与用 $Al(OH)_3$ 或氧化铝为原料的方法相近。针对各矿物特点,采用不同分解方法,分离出矿物中大量存在的硅和少量其它金属组分,而求得某种矿物的最高氧化铝溶出率。从而制得聚合氯化铝:



铝盐是一种两性电解质,极易水解。铝在酸性范围内以正铝离子形态存在;在碱性范围内以负的铝离子存在。根据许多学者的研究,对应不同的pH值范围,铝有如下主要形态:



在 $pH < 4$ 时,铝的形态是稳定的单核络合物; pH 增高后,随着 OH^- 浓度提高,一部分配位水发生水解,并在两个 OH^- 离子间发生架桥聚合其结构为:



水解生成的聚合体 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n(\text{OH}_2)_y]_{(6-n)^+}^m$ 与作为外配位体的 Cl^- 离子结合，即为聚铝的组成 $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$ （式中未写出配位水）。

水解和聚合过程是交替进行的。在相应的pH值下，水解、聚合产物不是单一的形态，而是各种形态的混合平衡。在不同pH条件下生成的不同形态的聚羟基铝配离子，强烈地吸附水中带负电荷的悬浮胶体粒子，混凝生成较大的絮凝体，在水中相互碰撞聚集沉降下来。因此铝盐理想的混凝过程是“水解-聚合-絮凝”三个分过程的总和。

对聚合氯化铝，其重要的质量指标为“盐基度”。它直接决定产品的化学结构形态和许多特性，如聚合度、分子电荷量、混凝能力、贮存稳定性，pH值等。

目前国内外统一使用的“盐基度”概念，定义为氢氧根与铝

的当量百分比，用符号“B”来代表盐基度百分数，

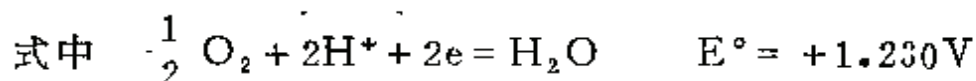
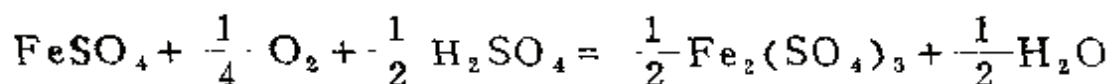
$$B = \frac{1[\text{OH}]}{3[\text{Al}]} \times 100\%, \text{ 式中 } [\text{OH}]、[\text{Al}] \text{ 为 OH、Al 的摩尔数。}$$

盐基度与凝聚效果有十分密切的关系。对同一原水浊度的原水，在相同投药量下，盐基度越高，混凝沉淀效果越好。一般要求产品盐基度控制在50~80%。经验表明，盐基度在60%时具有较高的净水效果和较低的原料消耗。这是由于此时聚羟基氯化铝在溶液中的优势形态为高聚物，所以具有最佳混凝性能。

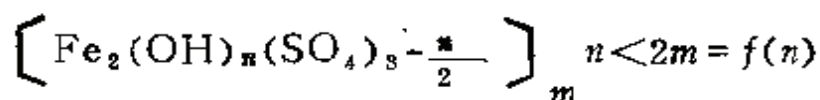
聚合氯化铝大量应用于饮用水，工业用水以及污水处理过程中的凝聚，还广泛应用于采煤、选矿、石油开采、化工、冶金、造纸、医药等工业部门。

8.2.2.2 聚合硫酸铁（简称聚铁）

聚合硫酸铁是继聚铝之后又一种有效的无机高分子凝聚剂。将硫酸亚铁于硫酸溶液中与氧气反应生成硫酸铁：



当反应物料溶液的酸度控制在一定范围时，反应过程中生成的Fe(II)部分水解，由此导致水分子(H₂O)中的羟基(OH⁻)进入硫酸铁分子间，并经羟基桥联聚合反应生成多核羟基络合物聚电解质——聚合硫酸铁。其分子示性式为：



聚铁大分子中，碱式硫酸铁分子穿插在硫酸铁分子之间，其

分子具有多核络合离子的立体聚合结构，在水中能快速水解，产生高能的 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+(3+n)}$ 多核羟基络合正离子。因此，聚铁在水的净化过程中既有强烈的中和悬浮物体表面电荷的能力，又有在悬浮粒子间起架桥的作用，凝聚效果好、净水能力强、用药量少。由于中和悬浮胶粒表面电荷能力强、胶粒脱稳速度快、絮凝体颗粒比重大、沉降快、絮凝泥浆压缩紧密、澄清水余浊度低，不产生铁离子后移，腐蚀性小，适宜水质pH值范围广（ $\text{pH} = 6 \sim 11$ ），聚铁被广泛应用于各种工业用水的原水净化处理，矿山、煤泥水的排水去浊处理以及选矿水、各种工业废水的处理。

马鞍山矿山研究院环保研究所近几年来对新型铁系净化剂——聚合硫酸铁进行了研制。以采用废硫酸、废铁屑（刨花铁）和液体氧化剂为主要原料，生产出Ⅰ型聚合硫酸铁，以工业品浓硫酸、硫酸亚铁和固体氧化剂为主要原料，生产出Ⅱ型聚合硫酸铁。该工艺生产流程短，操作简便，设备少、投资小，不耗电，无三废污染，因而被推广建议选厂自行组织生产。现已知的生产单位如武钢供水厂、大冶有色金属公司铜录山矿选厂均已自建聚合硫酸铁生产厂，取得良好效果。

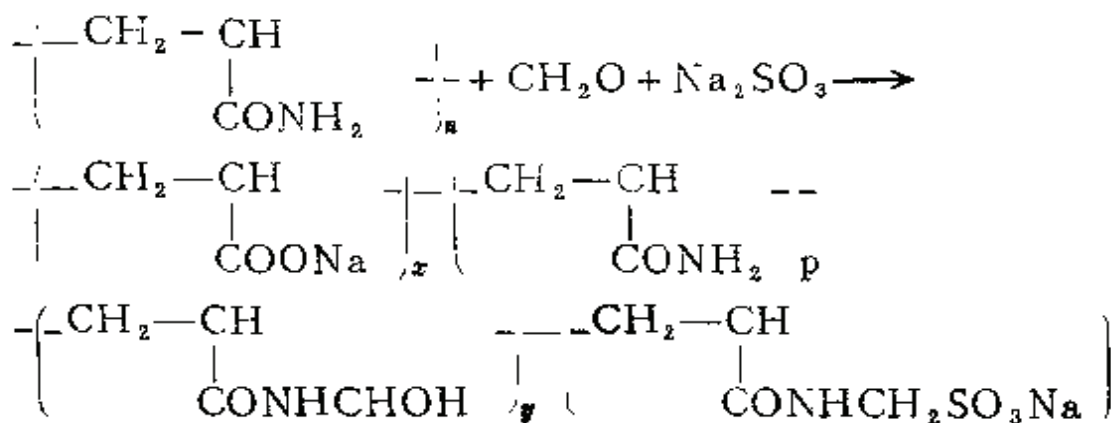
8.2.3 有机高分子助凝剂

有机高分子助凝剂有天然和人工合成两类，品种繁多，但目前国内应用得最为广泛和有效的是聚丙烯酰胺类合成高分子絮凝剂。有关聚丙烯酰胺的制法、主要性质，已在第六章中作过介绍，本章主要讨论有关聚丙烯酰胺在作为助凝剂、助滤剂时实际应用中应注意的问题。

固液分离常用的聚丙烯酰胺的分子量有资料介绍可达2000万。浓缩用分子量较高的，过滤用分子量较低的。我国目前市场上销售的商品聚丙烯酰胺分子量多为500万左右。

非离子型聚丙烯酰胺（代号PAM）的溶解和絮凝效果都比较差，用作矿浆的絮凝剂之前，常先将其部分水解或磺化，变

成阴离子型的絮凝剂再用。常用的水解方法是加碱处理，获得具有羧基的衍生物（代号HPAM）。其反应已如前所述。常用的磺化方法是加甲醛和亚硫酸钠进行磺化，获得具有磺甲基的衍生物（代号PAMS）：



适宜的磺化度通过小型试验决定，一般以 $40 \pm 2\%$ 为宜。

经部分水解或磺化后的聚丙烯酰胺在水中的溶解度略有增高。

聚丙烯酰胺的配制是使用过程中最重要的环节。由于其大分子量的线性结构特点，要使聚丙烯酰胺充分发挥作用，首先要做到使其分子充分伸展，并做到不使长链条被打断，为此聚丙烯酰胺在制备和使用过程中应注意：

(1) 聚丙烯酰胺的配制、使用浓度。为使聚丙烯酰胺的线性大分子充分伸展，能与微粒充分接触，使用时应配成稀溶液。一般配成 $0.02 \sim 0.1\%$ 浓度为宜。

(2) 防止聚丙烯酰胺降解。粉末状聚丙烯酰胺在保存的过程中，没有日分解现象，但将它配制成稀溶液时，经一段时间放置，溶液的絮凝效果就会逐渐下降。为此，在配制溶液时，可分阶段进行。首先配制成 $0.25 \sim 1\%$ 的溶液，在使用时再将其稀释至 $0.02 \sim 0.1\%$ 。这样，供使用的时间可相对长些。即是如此，已溶解于水的聚丙烯酰胺也应在数日内用完，而不宜放置太久，以免影响使用效果。

(3) 注意药剂的完全溶解与活化。配制溶液时，粉末撒入水中后，应使粉末得到充分的润湿；在达到良好的分散之后，仍应较长时间的搅拌混合，使达到充分的溶解和活化。活化的目的同样是为了使其分子在稀溶液中充分地伸展。应该注意的是，通常粉末加入水中搅拌不久，混合物就变清了，但聚合物实际上并未完全溶解，更未活化。

(4) 溶液配制时适宜的搅拌强度。搅拌混合均匀可促使絮凝剂的溶解，但搅拌不宜过强，因为强剪切力会切断高分子的长链，引起聚合物的部分降解，造成分子量降低而影响絮凝效果。因而，在制备工作溶液时要注意较低的搅拌速度，同时要注意不使用带有剪切性能的搅拌桨。

(5) 絮凝过程中搅拌速度的控制。搅拌的目的是增加微粒与絮凝剂的接触碰撞机会，但必须注意掌握搅拌速度，以不破坏已形成的絮状物为前提。一般先用较快速度进行搅拌，使絮凝剂与微粒能充分混合接触，一旦絮凝作用产生，搅拌速度就应该降低，避免破坏已形成的絮团。

(6) 配制溶液的用水水质要求。一般非离子型或阳离子型高分子絮凝剂对配制溶液的水质要求并不严格。阴离子絮凝剂因分子上带有羧酸官能团，羧基在碱性溶液中解离度较好，酸性越强解离度越低，在含有钙、镁的硬水中，由于形成溶解度极差的羧酸钙和羧酸镁而影响了吸附性能，从而降低絮凝效果，因此配制溶液应使用中性无离子软水。

(7) 加温有助溶解。适当提高水温至 $45\sim 55^{\circ}\text{C}$ 可缩短所需的搅拌时间和降低所需的搅拌强度。

(8) 妥善储存保管。储存粉末和装料的容器应保持干燥，否则粒状的聚丙烯酰胺因吸水性很强、遇水迅速膨胀而形成胶团，其溶解速度更慢，溶解时间将增至 $6\sim 24\text{h}$ 。

(9) 添加用量适当。由于高分子絮凝剂对矿物微粒的絮凝

作用对应于出现强絮凝现象的絮凝剂浓度均很小，大量添加高分子絮凝剂反而导致微粒分散。拉默提出，当絮凝剂在颗粒表面吸附量达50%单分子层覆盖率时，絮凝最好。此时，外伸的高分子环和尾可以在其他粒子表面上未被高分子占用的位置吸附。当覆盖率接近100%时，由于颗粒表面已无吸附空位，桥联作用无法实现，此时吸附层的接近反而引起空间压缩作用，使颗粒因位阻效应较大而分散。适宜的聚丙烯酰胺用量应由实验来确定。

为了解决粉末聚丙烯酰胺溶解困难的问题，最近一些国家制造出易溶产品和速溶产品。这些产品具有独特的分散和溶解性能，溶解速度以秒计。所谓高浓度聚丙烯酰胺乳胶就是这种速溶产品的例子。它由聚丙烯酰胺的微小粒子分散在烃类溶剂中组成，可以在瞬间溶解，无需特殊的设备和操作。这种烃乳胶预计不久将会占领粉末聚丙烯酰胺的大部分市场。

以上讨论了目前应用最广而有效的助凝剂。尚有如表8-1中所列多种药剂，未在此讨论。其中部分药剂，如无机低分子助凝剂，单独使用效果较差，且用量大，目前已很少单独使用，但某些情况下，与其它药剂混合使用，仍能发挥其作用。另有部分药剂，如聚乙烯类有机高分子絮凝剂，目前尚未大量普及应用。但有专著〔62〕对其应用作介绍，需要时可供参考。

8.3 助滤剂

8.3.1 助滤剂的分类及作用方式

助滤剂可分为三种类型：

(1) 粗粒型：能增加滤饼的疏松性，如硅藻土、石棉、木质纤维等。可将其加入矿浆中或作预涂层。

这种类型对化工部门粘性，胶体溶液最有效，适用于最终需要得到的是滤液，滤渣为废弃者，如水冶中对萃取液的过滤。如滤渣为精矿，则要考虑是否影响滤渣的质量。

(2) 絮凝型：目的使微粒变大，与助凝剂的作用相同，特别适用于具有压榨作用的过滤机，如带式压滤机。可使用的有聚合电解质，如中等分子量（500万左右）的聚丙烯酰胺。要在过滤前添加到矿浆中。

(3) 表面活性剂型：通过降低滤液表面张力，使滤液易于流动排出。可使用的有各种离子型和非离子型表面活性剂，如长沙矿冶研究院研制的SP505。

以上三类助滤剂中，絮凝型药剂的作用原理及代表性药剂聚丙烯酰胺的使用等内容已在前面有关章节中讨论过，在此不必重复，必须注意的是，为了降低滤饼的水分，聚丙烯酰胺需选用分子量偏小的产品，以免聚丙烯酰胺的大分子中包裸水分难于过滤脱除而影响滤饼水过高。现对其它二类助滤剂作一介绍。

8.3.2 粗粒型助滤剂

粗粒型助滤剂或称之为固体助滤剂。它主要靠物理或机械作用来改善过滤过程。最具代表性的产品为硅藻土。

硅藻土是生长在海水和淡水中的一种单细胞藻类，它能分泌硅质而形成坚固外壳，硅藻土即此种植物死后留下的遗骸。它是 SiO_2 的一种形式，带负电。宁波天然硅藻土系圆盘状，其结构是盘与盘相叠而形成不可压缩的多孔性滤饼。由于滤饼的这种性质，使它既可通过溶液，又为捕集悬浮固体准备了空间。

硅藻土助滤有两种方式：(1)预涂层；(2)助滤（即将硅藻土掺入料浆中一起过滤）。其共同特点是保持大的孔隙率。预涂层空隙率为85~90%，可防止胶体粘附于滤布上而堵塞滤孔和防止固体微粒嵌入滤孔而引起滤速很快下降。助滤可使滤饼不断保持35~40%空隙率，使过滤在8~9h周期始终保持较为恒定的流速，以满足生产的需要。

硅藻土所以能保持多孔性，是与其结构有关。外形主要分蜂窝形与盘形两种，而且有内孔，孔径约 $1\mu\text{m}$ ，间孔即靠硅藻土

之间和硅藻土与固体粒子变化万千的堆积而成，形成无数显微水渠，以保持较大的空间。

不同产地的硅藻土，物理、化学性能稍有异样，下列宁波向阳染化厂生产的工业级硅藻土化学成分和物理常数见表8-2。

表8-2 硅藻土化学成分

成分	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
%	75.0	0.81	0.32	2.16	7.7

表8-3 硅藻土物理常数

硬度	比重	容重		孔隙率 (%)	比表面积 (cm ² /g)
		干块	粉状		
1~1.5	2.1~2.5	0.45	0.2~0.35	85.0	10500

硅藻土由于其结构的特性而具有不可压缩性，当过滤压力逐步升高至 3.63×10^5 Pa时仍保持较大滤速，这种网状的水渠使流体自由通过，也为悬浮子准备了截留、沉积和附着的足够空间。因而被广泛应用。

8.3.3 表面活性剂型助滤剂

8.3.3.1 表面活性剂型助滤剂的作用原理

矿物粒度细微，使矿物颗粒之间形成微细毛细管，而毛细管的气-液弯曲界面存在阻碍液体流动的基本因素——附加压强，同时滤液又具有表面张力，这两个因素直接影响过滤效果。由拉普拉斯 (Laplace) 方程求得附加压强如下：

$$\Delta P = \sigma \frac{1}{R'} + \frac{1}{R''}$$

式中 ΔP ——指任一毛细管弯曲液面的附加压强；

R' 和 R'' ——为通过曲面上同一点的任一一对应互相垂直正切口的曲率半径；

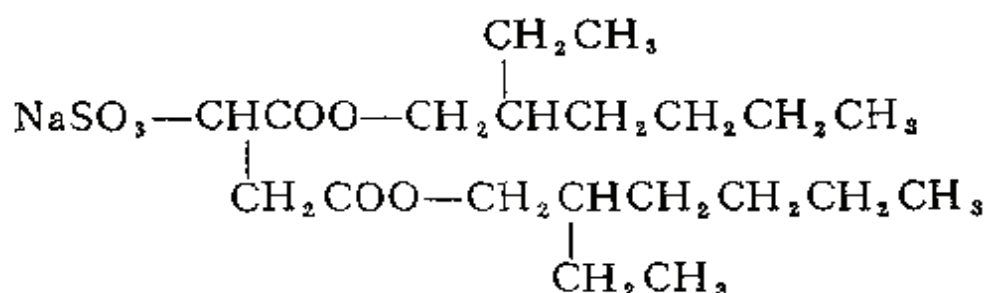
σ ——液体表面张力。

减少滤液的表面张力，并使其附加压强 ΔP 最小而使毛细管中的水能够顺利地流出，可通过两个途径：一是改变 R' 和 R'' ，使二曲率半径增大。如添加絮凝剂，使细颗粒聚成为大颗粒，但絮凝的结果，在大颗粒中容易包裸水分。二是改变 σ ，使液体表面张力减小。如加入表面活性剂，能促使界面之表面张力降低。如长沙矿冶研究院研制的 SP505 是一种阴离子表面活性剂，它的亲水端和矿物表面产生化学和静电吸附；另一端疏水，伸在毛细管中，降低滤液表面张力，产生排挤中的趋势，从而达到降低滤饼水分的目的。

8.3.3.2 阴离子表面活性剂型助滤剂

A 磺基琥珀酸二(α-乙基己基)酯钠盐及高级同系物

早在三十年代，磺基琥珀酸二(α-乙基己基)酯钠盐



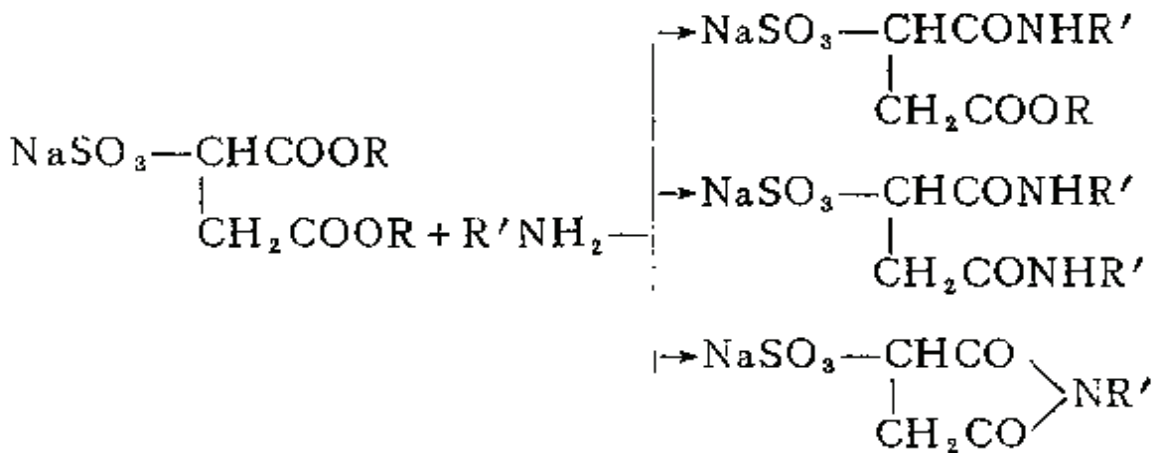
就以 AEROSOL OT 商标（氰胺公司）、广泛应用于印染、化工行业。四十年代 AEROSOL OT 作为润湿剂列于氰胺公司浮选药剂产品手册，开始注意到这种化合物的助滤性能。六十年代中期，以该化合物为基本活性成分的助滤剂 AERODRI100、AERODRI104 等，先后投入市场。此外，助滤剂 NaLCO5、WM-436 也具有相同的活性成分。这些助滤剂，又称为“OT 助滤

剂”。

但这类化合物还存在一些问题，如起泡性过于强烈，对滤饼有明显的减薄作用。而且，由于这类化合物具有很强的润湿能力，以及一定条件下对矿浆中矿泥具有分散作用，滤液作为回水使用时，给浓缩、浮选作业都可能带来不良影响。为消除滤液中残留的OT助滤剂、通常用石灰对滤液进行处理。S.S.王(Wang)等人最近提出用OT助滤剂的高级同系物——烷基含碳原子10~24（最好是12~16）的磺基琥珀酸二烷基酯盐代替OT助滤剂，可以避免助剂进入滤液。

B 磺基琥珀酰胺酸酯盐

OT助滤剂高级同系物的使用，明显地减少了助剂在滤液中的残留率，但其它性能并没有提高，而OT助滤剂胺解后的某些产物，助滤性能更好。OT助滤剂胺解，可以得到如下的各种生成物：



这类化合物的压滤试验结果表明，与OT助剂比较，滤饼水分明显下降（表8-4）。

C 烷基或烷芳基磺酸盐

昆明冶金研究所对一系列烷基、烷芳基磺酸盐表面活性物质的助滤特性进行过系统的研究，典型的试验结果见表8-4。

表8-4 铁精矿压滤试验结果

助 滤 剂	用 量 (kg/t)	滤饼水分 (%)
—	—	18.1
磺基琥珀酸二(2-乙基己基)酯 钠盐……………40% 2-乙基己醇……………10% 水……………50%	0.2	17.4
	0.3	16.3
	0.4	16.1
	0.5	16.3
	0.6	16.6
	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH} \\ \\ \text{NaSO}_3-\text{CHCONH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \end{array}$	0.2
0.3		16.3
0.4		15.8
0.5		15.6
0.6		15.0

注：添加聚己二烯二胺11g/t，压强 $6.9 \times 10^4 \text{Pa}$ ，压滤时间100s。

表8-5 黄铜矿精矿真空抽滤试验结果

助 滤 剂 (1.5kg/t)	真 空 度 ($\times 10^4 \text{Pa}$)	滤饼厚度 (mm)	滤饼水分 (%)
不加药	7.3	14	14.5
	6.0	14	14.6
	4.7	13	15.1
磺基琥珀酸二仲辛基酯钠盐	7.3	12	11.7
	6.0	12	12.6
	4.7	12	12.9
十二烷基苯磺酸钠	7.3	12	11.9
	6.0	12	12.6
	4.7	12	12.9

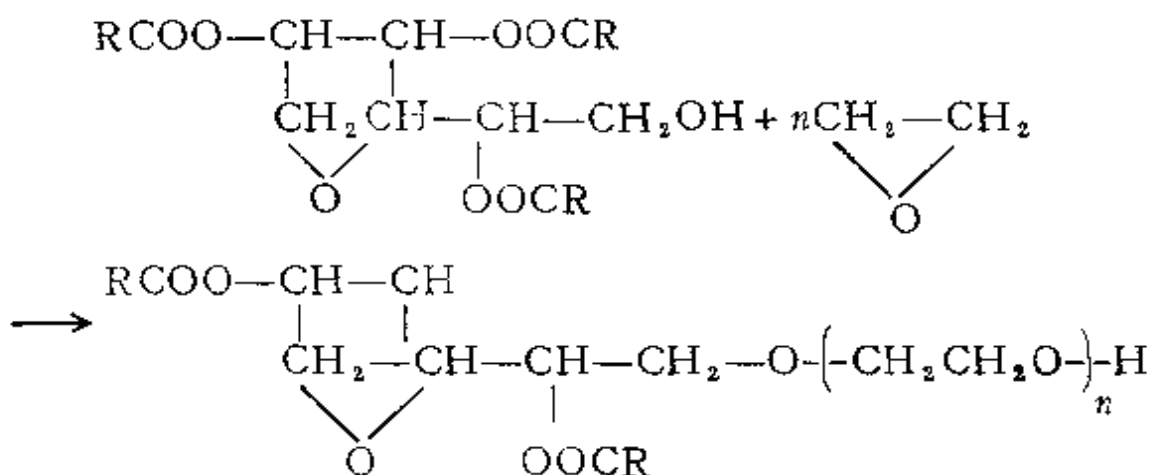
8.3.3.3 非离子表面活性剂型助滤剂

这类助剂的使用，稍晚于阴离子型助滤剂。添加此类助剂，不仅降低了溶液的表面张力，同时还增大了固体颗粒表面的疏水

性。后者对于减少滤饼水分，也将产生一定影响。

A 特温 (Tween) 型助滤剂

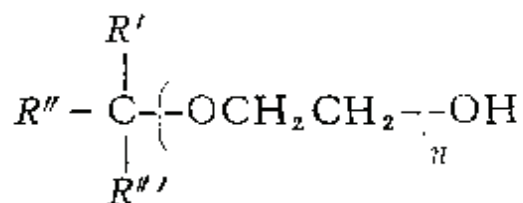
斯通曼 (Stoneman) 等人早在五十年代就提出，用特温型表面活性剂作助滤剂。所谓特温型表面活性剂，是指各种称为斯潘 (Span) 型多元醇表面活性剂 (如失水山梨醇的脂肪酸酯)，与环氧乙烷的加成物，如



由于失水位置不同，失水山梨醇有不同的异构体，而且只有 1~2 个羟基被酯化，所以这类制品多半是混合物。这类化合物助滤效果与 OT 助滤剂大致相同。

B 高级醇与环氧乙烷的加成物

高级醇与环氧乙烷的加成物——聚乙二醇醚，也是一种助滤剂。J.E. 奎因 (Quinn) 等人推荐使用通式如下的化合物：



式中 R' 、 R'' 、 R''' 为 H 或烷基 (含碳原子总数平均为 5~17)， $n=1\sim7$ (一般 1~5)。

这类助剂添加量小于阴离子型助滤剂，一般为 45~450g/t。加药后滤饼疏松，易于处理，滤液进入回水系统，无影响。许

多以工业混合高级醇为原料的这类化合物，如含碳原子6~18的醇，特别是含碳原子9~14的醇与环氧乙烷的加成物，都是性能良好的助滤剂。

8.4 不同助凝剂、助滤剂混合用药的协同效应

无论是助凝剂还是助滤剂，其中部分药剂单独使用效果较差，且用量大。某些药剂目前尚未大量普及应用是由于其成本较高。但如通过混合用药，则可减少昂贵药剂的用量，以降低成本。更重要的是混合用药能发挥各种药剂的自身特点，以取得最佳沉降、过滤效果。混合用药，往往并非两种药剂作用的简单加合，而是两种药剂混合后产生的协同增效作用。

8.4.1 无机凝聚剂与有机絮凝剂配合使用

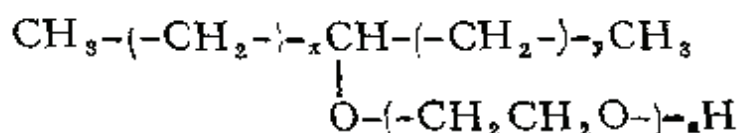
无机凝聚剂与有机絮凝剂的性能各有利弊。有机絮凝剂的絮凝速度快、生成絮团大，作用时不但有架桥作用，而且兼有电性中和作用。无机凝聚剂凝聚作用慢，凝聚强度大，絮团小，含水率低，其作用是通过减少表面电排斥而使微粒凝聚。当微凝聚物逐渐加大，达到一定程度以后加速了沉降。在过滤脱水过程中，往往希望既能在短时间内达到过滤脱水的目的，又能获得含水率低的滤饼。如果单纯使用无机凝聚剂，虽然可以获得含水率低的滤饼，但过滤时间长，设备利用率低，无法达到缩短时间的目的。为了达到上述两个目的，将两种性能不同的药剂配合使用，可以获得良好的效果。不仅过滤脱水时间短，而且滤渣含水率低。在凝结过程中，先用价格低廉的无机凝聚剂降低微粒电荷使之逐渐形成能够自由沉降的悬浮物，然后再加入高分子絮凝剂，使形成大块絮团以加速沉降和过滤速度，从而获得较佳的技术经济效果。

8.4.2 混合型表面活性助滤剂

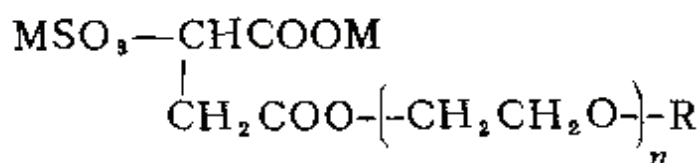
8.4.2.1 非离子型和阴离子型助滤剂混用

非离子型和阴离子型助滤剂混用，也能起到助滤效果，如，仲

醇聚氧乙烯醚5~98.9%、OT助滤剂1~94.9%、磺化琥珀酸聚氧乙烯醇单酯盐0.1~10%混用。仲醇聚氧乙烯醚通式如下：



式中 $n=1\sim 10$ （一般 $1\sim 5$ ）， $X+Y=7\sim 23$ 。磺化琥珀酸聚氧乙烯醇单酯，包括通式如下的一系列化合物：

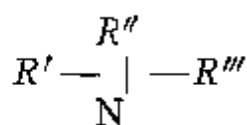


式中R（烷基）含碳原子8~20（最好10~12），M为 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 或者 NH_4^+ ， $n=1\sim 10$ 。

8.4.2.2 阳离子和阴离子型助滤剂混用

由于价格昂贵，目前还没有大量使用阳离子表面活性剂作助滤剂的实例，但含碳5~30的脂肪胺与OT助滤剂混用，无须将OT助剂胺解，也能达到减弱助剂起泡性，提高助凝的效果。例如前苏联一个粒度 $-32\mu\text{m}$ 占95%、比表面积2600厘米²/克的褐铁矿样，常温条件下添加1:1的2-乙基己胺和OT助滤剂，滤饼水份降至9.8%。如果单加OT助滤剂，只有将矿浆加温到70°C，滤饼水分才能降至9.8%。

适用的胺包括通式如下的一系列化合物：



式中 R' 为烷基中含有5~12碳原子的烷基、烷氧乙基、烷氧丙基； R'' 、 R''' 为H或碳原子数1~12的烷基，胺分子中碳原子总数5~30。

8.4.3 絮凝剂型与表面活性剂型助滤剂混用

表面活性剂型助滤剂常与絮凝剂型助滤剂混用，也可有助滤作用，如同时添加聚丙烯酰胺，水解聚丙烯酰胺或某些阳离子型絮凝剂，这样可明显地改善过滤效果。

添加少量分子量 12×10^6 的水解聚丙烯酰胺，对于褐铁矿精矿滤饼含水并没有任何影响，再加入OT助滤剂，滤饼含水可以由14.2%降到12.8%；若添加OT助滤剂的同时，加入少量2-乙基己胺及水解聚丙烯酰胺，滤饼含水将降低到10.2%。

8.4.4 不同品种高分子絮凝剂混合使用

在絮凝过程中，如何选择高分子絮凝剂才能充分发挥药剂的效果，应根据絮凝对象和使用设备型号，同时还要经过试验才能决定。实践证明，单独使用不如按比例混合使用或顺序添加的效果好。例如在处理纺织厂洗涤羊毛后的含泥污水时，单独使用聚合度为 $5 \sim 6 \times 10^6$ ，水解度为30%的阴离子型聚丙烯酰胺，不如使用聚合度为 $5 \sim 6 \times 10^6$ 的非离子型加上聚合度为 $5 \sim 6 \times 10^6$ 、水解度为40%的阴离子型聚丙烯酰胺的混合物（混合比为1:3）的过滤效果好。

9 细粒选矿新药剂 的研究与应用实例

9.1 细粒贫赤铁矿浮选生产实践中药剂的研究

9.1.1 概述

我国红铁矿矿石占铁矿石总储量的三分之一，95%以上是贫矿，铁矿物嵌布粒度细，多属难选矿石。自70年代以来，对贫、细铁矿选矿开展了大量科研工作。以下仅为部分工作。

东鞍山是我国最大的赤铁矿矿床之一，随着开采年限的增加，矿石性质日渐复杂，出现选别指标低、精矿含水分大等一系列问题。有关细粒贫铁矿浮选生产实践中选矿药剂的研制，多以该矿石为对象进行。

东鞍山铁矿石类型复杂。氧化带矿石构造类型有条带、胶状、蜂窝状和土状交代残余等构造，使得矿浆细和泥化严重。选厂浮选精矿中， $-10\mu\text{m}$ 一般为10~12%， $-13\mu\text{m}$ 约占16%， $-18\mu\text{m}$ 约占25%。嵌布细的成矿特性和现有磨矿工艺制度（二段磨矿）的固有弱点致使矿浆泥化更为突出。当使用氧化石蜡皂和塔尔油脂肪酸类捕收剂时，由于是在碱性介质中使用（ $\text{pH}=9.3\sim 9.5$ ），造成矿泥表面强亲水性，致使矿浆发粘，泡沫坚韧而不易破裂。携带的精矿颗粒易随浓缩机的溢流流失掉。这种精矿在过滤时，过滤效率低，滤饼水分高。

我国有关红铁矿的捕收剂研制工作，总结“六五”期间的工作，大致可分为二类。一类是马鞍山矿山研究院研制的合成石油磺酸盐型系列产品，如MPC、MPA、MPD等；另一类是长沙矿冶研究院研制的原氧化矿捕收剂改性药剂，如改性氧化石蜡皂T-

41及改性塔尔油酸化油—AB，现对以上药剂作一介绍。

9.1.2 合成石油磺酸盐型捕收剂

9.1.2.1 新型捕收剂MPC

MPC主要原料是一种石油化工废渣。该药剂最大的优点是选择性好，耐泥。粗选介质可为弱碱性（ $\text{pH} = 8.5$ 左右），精选介质弱碱、弱酸均可，浮选泡沫矿化较好，刮泡不拖泥带水，消泡干脆利落。因而能解决东鞍山现存的问题。但该药剂的捕收能力较差，故粗选时必须混合用药，试验表明，混用少量的石蜡皂、碱渣或塔尔油，粗选混合用药效果都很好。精选作业为了提高精矿品位，则不宜混用。连续性试验，当一段磨矿—200目占85%，原矿含铁30.10%，可得到精品65%、回收率75%的好指标（当与碱渣混用，精矿指标为 $\beta_{\text{Fe}} = 64\%$ ； $\epsilon_{\text{Fe}} = 80\%$ ）。

MPC药剂尚存在药剂用量大（2000g/t）、使用浓度低、稳定性差的缺点，还有待进一步研究解决。

9.1.2.2 捕收剂MPA

MPA是马鞍山矿山研究院研制的另一种石油磺酸盐类捕收剂。该药剂由石油磺酸的钙盐和钠盐组成。磺酸钙不溶于水，使用时用钠盐将其乳化分散于水中。磺酸钙与磺酸钠的配比（简称钙比）是该药剂浮选效果的主要影响因素。原料油的不同、药剂中含油量、无机盐含量以及浮选用水的水质等的变化，都对钙比有直接的影响。因而MPA在使用时应首先进行该条件下合适钙比的选择试验。如在采用锦西石油五厂生产13号压缩机的抽出油为原料油生产的MPA捕收剂进行东鞍山贫赤铁矿选矿攻关试验时的钙比试验，结果选定钙比为1.5:1为宜。

MPA捕收剂使用时的药剂浓度需加以注意药剂浓度高时选矿使用困难。随着药剂浓度的提高，回收率下降。但由于药剂的使用量较大，浓度不宜太低，试验结果以3%浓度为宜。

MPA与氧化石蜡皂混用进行连选试验，得到当原矿品位含

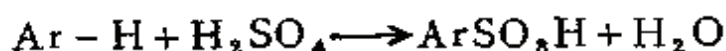
铁29.56%时，铁精矿品位64.23%回收率81.40%的好指标。

MPA捕收剂具有选择性好、适宜于在弱碱性介质、并可在常温下使用的特点。但在药剂制备时如何保证每批药剂性能的稳定性、药剂的配制使用方法及进一步减少药剂用量方面尚有待进一步改进。

9.1.2.3 捕收剂MPD

合成MPD型捕收剂的主要原料为石油原油的“渣油”。这种“渣油”实际上是减压蒸馏大庆原油时得到的渣油再经丙烷脱沥青、酚，精制得到的渣油抽出油。平均分子量530，在其可磺化芳烃中，轻芳烃和中芳烃占60%以上。在相应的条件下，以这种原料合成的MPD型药剂，油溶性磺酸钠含量较高，因此产品的选择性和耐泥性较强。

合成MPD浮选剂，以渣油抽出油为原料，经磺化剂磺化，再用碱皂化而制成：



MPD磺酸盐浮选剂是复杂的混合物，其浮选的主要活性物是油溶性和水溶性石油磺酸盐，此外还含有中性油和少量的无机盐。

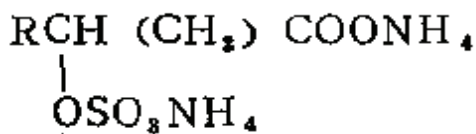
在司家营贫赤铁矿石简化选别工艺流程中，对原矿品位30.70%的原矿，采用“弱磁-强磁-正浮选”流程。在浮选入选粒度-270目占80%时，使用MPD捕收剂，最终得到铁精矿品位为65.47%，回收率为82.74%的良好指标。

9.1.3 改性氧化石蜡皂T-41及酸化塔尔油

AB的研制与试验

改性氧化石蜡皂T-41是将氧化石蜡皂酸化、氧化、硫酸化、

盐析和皂化而得的成品:



T-41外观为棕色粘稠状,溶于冷水呈均匀液体,用于铁矿浮选能在硬度较大的水质条件下和低于30℃的矿浆温度下使用,浮选泡沫性质优于氧化石蜡皂,具有较好的选择性。

酸化油-AB是将塔尔油加硫酸反应再经盐析和水洗加碱进行皂化,再经适当加工处理而得。

酸化油-AB为棕色糊状物,它的加工工艺简单,易于工业化生产。用酸化油-AB为捕收剂,在流程相同的情况下,选别效果比塔尔油-氧化石蜡皂混合捕收剂优越,不仅精矿品位及回收率较高,而且药剂耗量低,精矿易于过滤。

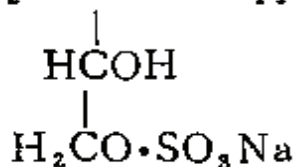
采用T-41和酸化油-AB对东鞍山红矿单一浮选流程进行工业性试验,可获得精矿品位63%理论回收率75%的选矿指标。

T-41与酸化油-AB是以氧化石蜡皂、塔尔油为原料经过深加工而制得,因此来源广,有供应保证,同时具有选择性好、对温度要求不严、泡沫稳定,对于难选矿石较未改性药剂适应性强、岗位工人易于操作掌握等特点,但药剂用量较大、成本较高,有待进一步改进。

9.2 新型表面活性剂类浮选药剂的研制与应用实例

9.2.1 浮选药剂里F-100的研究

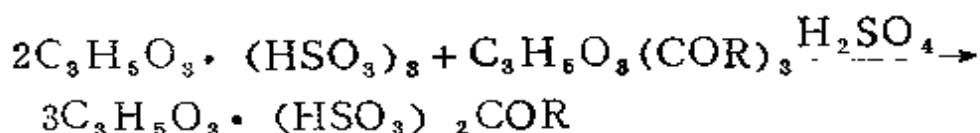
PF-100药剂学名为甘油单月桂酸酯单硫酸酯钠盐。化学结构式为 $\text{H}_2-\text{CO}\cdot\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$,



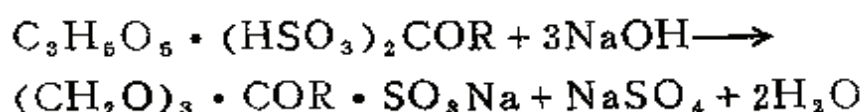
它的制备方法有多种,经典的制备途径可分为三步。第一步,合成甘油三硫酸酯。即用甘油与发烟硫酸反应:



第二步,甘油三硫酸酯与椰子油进行酯交换反应:



第三步,用氢氧化钠水溶液中中和酯交换产物,得到PF-100粗产品:



式中R为 $-C_{11}H_{23}$

制得固体PF-100的有效成分约为85%,杂质主要是硫酸钠、脂肪醇及它的硫酸化物,少量水和乙醇等。

PF-100是水溶性阴离子表面活性剂,外观呈蜡片状或颗粒状,有油脂润滑手感,颜色为乳酪至黄褐色。无味,无毒,不刺激皮肤、粘膜。

PF-100是辉钼矿油类捕收剂的乳化剂兼有起泡性能。用量小,一般仅5~20克/吨。通过多种矿物不同捕收剂添加PF-100的试验表明,PF-100对长直链烷基捕收剂有促进效果,而对带芳基或环烷基的捕收剂几乎没有这种促进作用。具体言,即对油类、黄药类或脂肪酸类捕收剂有促进效果,而对黑药和环烷基羟肟酸则没有促进作用。用红外光谱证明,其主要成分与国外的辛太克斯(Syntex)一致。

工业试验证明,PF-100具有浮选速度快的特点,能增强捕收能力,能捕收大量连生体,故可实现粗磨作业,节省磨矿费用;具有起泡性能,因而节省起泡剂用量,从而节省总的药剂费用。对钼矿、铜钼矿的工业试验及稀土矿的试验中均获得满意结果,一般粗选回收率提高3~5%。对小寺沟铜矿进行的工业试验,钼的

最终回收率提高2.13%。浮选粗粒的辉钼矿效果尤其显著。

9.2.2 浮选药剂CZS的研制

CZS是从某些植物的籽、根、茎、叶中提取出来的糖苷化合物，具有乳化、分散、起泡等多种性能。它无毒、无气味、易溶，加工使用方便，是一种性能优良的表面活性剂。

CZS属五环三萜类，分子量稍大于1000，水溶液pH=6.5。CZS具有很强的起泡能力，与松油相当，所不同的是CZS产生的气泡直径较大，粘度比松油小，起泡能力受pH值变化影响小，抗硬水能力强。

CZS与氧化石蜡皂混用，能改善氧化石蜡皂在水中的分散性能，起到良好的乳化作用。用CZS对W-03皂液进行乳化前后浮选效果如表9-1所示。

表9-1 W-03乳化前后的浮选结果

药剂名称	用量(kg/t)	浮选温度(°C)	产率(%)	P ₂ O ₅ 含量(%)	回收率(%)
W-03	0.4	25	8.44	29.83	14.92
W-03	0.4	38	75.23	23.03	91.13
W-03 CZS	0.4 0.1	25	64.92	23.49	90.02

湖北省放马山磷矿三层矿磨矿细度-200目87%，原矿含P₂O₅16.68%，矿浆温度25°C，经一粗二精浮选流程，可获得精矿品位29.43%，收率87.3%的选别指标，与40°C时加温浮选指标相近。这无疑对降低成本、节省煤耗有现实意义。

CZS还具较强的起泡能力。安徽向山硫铁矿矿样，磨矿细度-200目占57%，添加乙基黄药150g/t，石灰6.5kg/t，28°C时添加CZS与2*油的对比结果如表9-2所示。可见CZS与2*油的起泡性能相近。

表9-2

CZS与2*油对比结果

药 剂	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
CZS	硫精矿	27.83	36.81	89.30
2*油	硫精矿	28.42	35.47	88.03

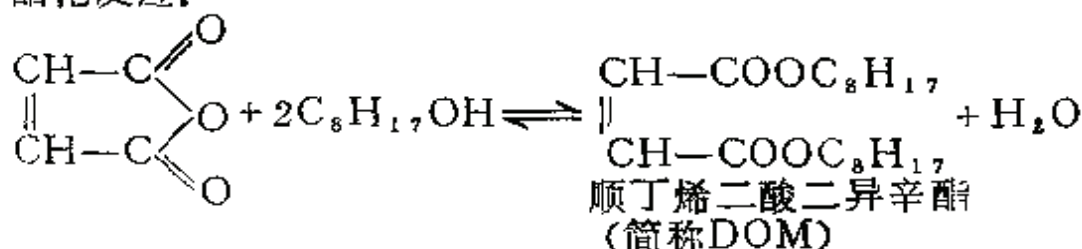
试验证明, CZS是性能优良的天然表面活性剂, 可作为乳化剂、起泡剂使用, 提取残渣还可作轻工原料。CZS资源丰富, 提取工艺简单, 使用方便。它的推广应用, 对降低选矿成本, 改善操作条件, 减少环境污染具有积极意义。

9.2.3 XP-1消泡剂的合成及应用试验

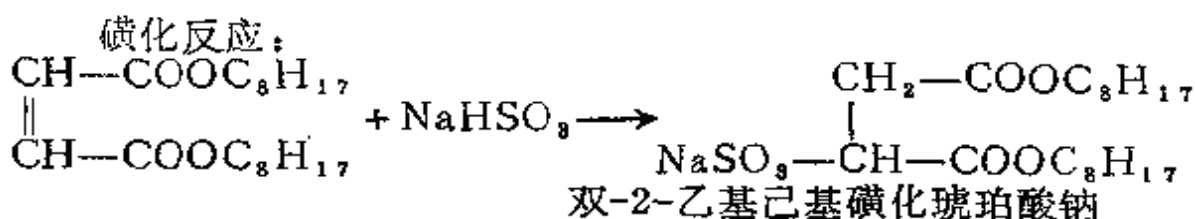
XP-1消泡剂是一种阴离子型表面活性剂, 化学名为双-2-乙基己基磺化琥珀酸钠, 示性式为 $C_{26}H_{57}NaSO_7$ 。它是由顺丁烯二酸酐(马来酸酐)、2-乙基己醇(异辛醇)以及亚硫酸氢钠等原料经反应而制得的一种乳白色膏状物。它易溶于水及其它有机溶剂中, 具有很强的润湿性和渗透性。国外曾用它作为润湿剂、助滤剂、消泡剂及分散剂。

XP-1消泡剂的合成首先是马来酸酐与异辛醇在催化剂存在下进行酯化反应, 然后再用亚硫酸氢钠磺化, 二段反应如下:

酯化反应:



磺化反应:



XP-1消泡剂是一种阴离子表面活性剂，具有比浸出液更低的表面张力。实验测得：1%的XP-1水溶液的表面张力为 $2.53 \times 10^{-2} \text{N/m}$ (14°C)，而浸出液的表面张力则为 $5.30 \times 10^{-2} \text{N/m}$ (14°C)。当加入XP-1消泡剂后，浸出液表面张力可降至 $2.84 \times 10^{-2} \text{N/m}$ ，这是引起泡沫破裂的主要原因。另外，由于消泡剂本身具有很强的润湿力和渗透性，能使微细的矿粉易被水润湿而分散，这就等于“疏通”了气体的通路，使空气等气体容易从液体中逸出，不会造成气体积聚，也不会引起产生大量泡沫。

XP-1消泡剂在金川二期工程高冰镍精炼联动试验中加于高冰镍选择性浸出槽内获得良好的效果。试验还表明，使用XP-1消泡剂后，对浸出液的净化，不溶阳极电积镍等后处理没有任何不良影响。

试验证明，XP-1消泡剂性能稳定、无毒、无臭。它的合成工艺简单可靠。原料易得，价格低廉。生产时不会造成环境污染，是一种有发展前途的消泡剂。

9.3 新型螯合浮选剂的研究与应用实例

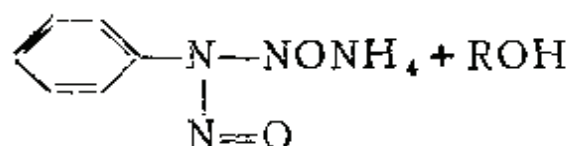
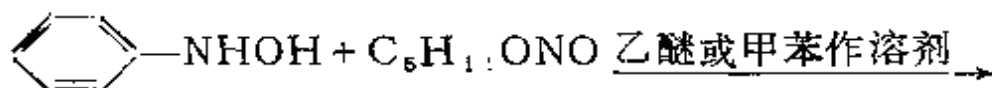
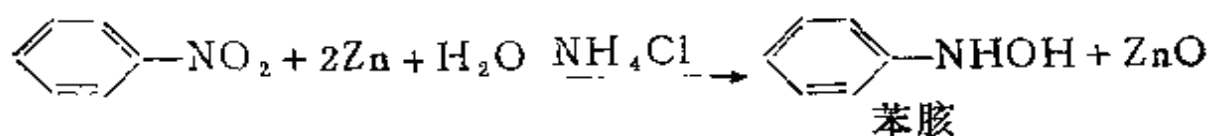
由于螯合剂具有独特的稳定性，在解决有色多金属共生矿物的分离问题时，寻找新型浮选药剂趋向于多从螯合剂着手。如在我国研制成功并已投产应用的8-羟基喹啉、羟肟酸盐、混合甲苯砷酸、苯乙烯膦酸等均属于螯合捕收剂。以下再介绍两例新型螯合捕收剂的研究与应用实例。

9.3.1 亚硝基苯胍铵

亚硝基苯胍铵为中南工业大学朱建光等研制的有效锡石细泥的新型螯合捕收剂。

亚硝基苯胍铵的合成分两步进行。第一步用锌和氯化铵将硝基苯还原为苯胍；第二步用亚硝酸戊酯（丁酯，乙酯亦可）和氨

与苯胍作用，生成亚硝基苯胍铵盐。其反应式如下：



溶剂和反应生成的醇可以回收。

亚硝基苯胍铵

用亚硝基苯胍铵为捕收剂浮选大厂车河选厂锡石细泥，在自然pH条件下，不加任何调整剂，可以从1.07%Sn的给矿，得到 $\beta_{\text{Sn}} = 27.89\%$ ， $\epsilon_{\text{Sn}} = 91.80\%$ 的锡精矿。

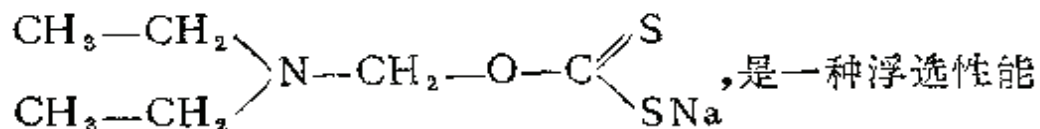
用测定 ζ -电位、红外光谱、计算基团电负性等方法研究亚硝基苯胍铵的浮选作用机理得知：捕收剂在矿物表面的吸附是捕收剂基团中的两个氧原子与矿物表面的金属离子发生螯合作用而固着于矿物表面，烃基疏水而起捕收作用。

这类捕收剂在锡石和方解石表面均能发生螯合作用，但由于亚硝基苯胍铵在水中特别是热水中的溶解度大，并且是含结晶水的化合物，而锡盐的溶解度小，因此，对锡石的捕收能力强；而对方解石捕收能力弱。试验证明，单用亚硝基苯胍铵和2号油，在自然pH条件下，就能使方解石和锡石分离。特别是经过40分钟的调浆，温度可升高8~10°C，方解石表面亚硝基苯胍铵的溶解度增加，从而方解石受到抑制，使两矿物更好分离。

由于亚硝基苯胍铵生产过程仍存在毒性问题，其推广使用会受到影响。但药剂的效果说明螯合剂的特殊性能保证了药剂的选择性。

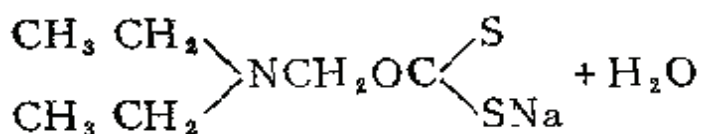
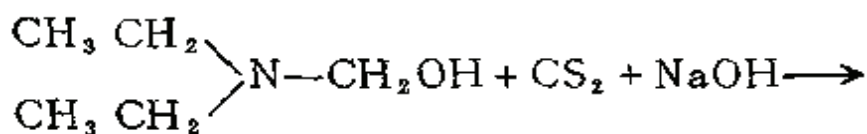
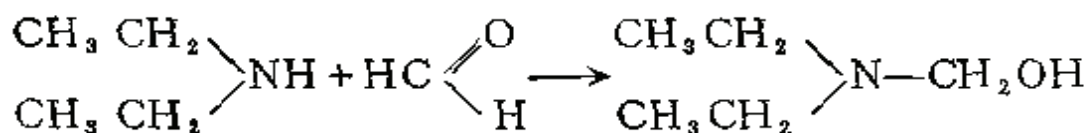
9.3.2 二乙基胺甲醇黄药

二乙基胺甲醇黄药简称胺醇黄药，结构式为



优良的硫化矿捕收剂。现在我国株洲选矿药剂厂生产。

二乙基胺甲醇黄药可用二乙胺与甲醛缩合成二乙基胺甲醇，再与CS₂和NaOH作用制得。反应式如下：



二乙基胺甲醇黄药对铜铅锌等硫化矿，特别是对硫化镍矿物有较好的选择性和一定的捕收能力，对辉锑矿的浮选更为有效，能在较宽的pH值范围捕收辉锑矿，是锑砷矿物浮选分离的有效药剂。在浮选过程中能提高伴生贵金属的回收率。通过几种矿石的浮选试验指标的统计，可以得出：胺醇黄药的捕收性能优于普通烷基黄药，与其它捕收剂配合使用能改善选矿指标，提高选别效率。如胺醇黄药作为捕收剂浮选衡东铅锌矿，试验表明胺醇黄药能使铅锌回收率在原药剂制度的基础上分别提高7%和13%。再如胺醇黄药应用于金川硫化镍矿的浮选工业试验，在两种药剂制度的黄药总用量相当条件下，能使镍精矿品位提高0.5%左右，而对回收率影响不大。

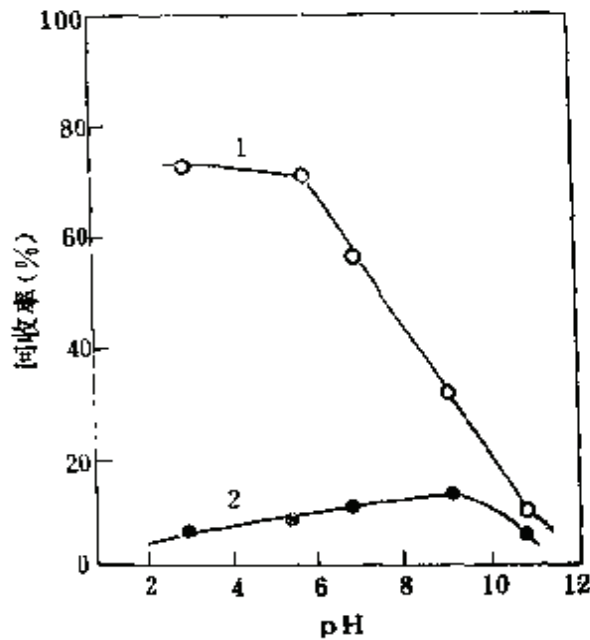


图9-1 胺醇黄药10mg/L时辉锑矿(1)和砷黄铁矿(2)的回收率-pH关系

胺醇黄药从其分子结构分析，与乙硫氮具有相似的疏水基。在酸性介质中N原子的孤对电子对以配位键形式给予溶液中的氢离子，形成带正电荷的离子，而分子的另外一端电离后带负电，因此在介质中呈现两性结构，在浮选过程中能与矿物表面的金属离子形成络合吸附或螯合吸附，增强其捕收及选择性。如对辉锑矿和砷黄铁矿的浮选分离(图9-1)，砷黄铁矿在整个pH值范围内可浮性极差，而辉锑矿在pH值小于6的介质中则有很好的可浮性。

胺醇黄药气味小，水溶性好，比烃基黄药稳定。这种药剂用量少，能减少废水的污染。

9.4 我国助磨剂应用实例

9.4.1 胺对凡口铅锌矿助磨效应的研究

广西冶金研究所对凡口铅锌矿选厂矿石进行添和胺类表面活性剂的磨矿试验，从而筛选出该矿矿石的有效的胺类助磨剂。

试验结果如图9-2, 9-3所示。

由试验结果可见, 筛选出的胺类表面活性剂中, 癸胺对凡口铅锌矿矿石有较好的助磨作用。最佳药剂用量为175g/t。单位时间磨矿处理量提高12%或磨机能耗降低10.2%。起到了良好的助磨效果。

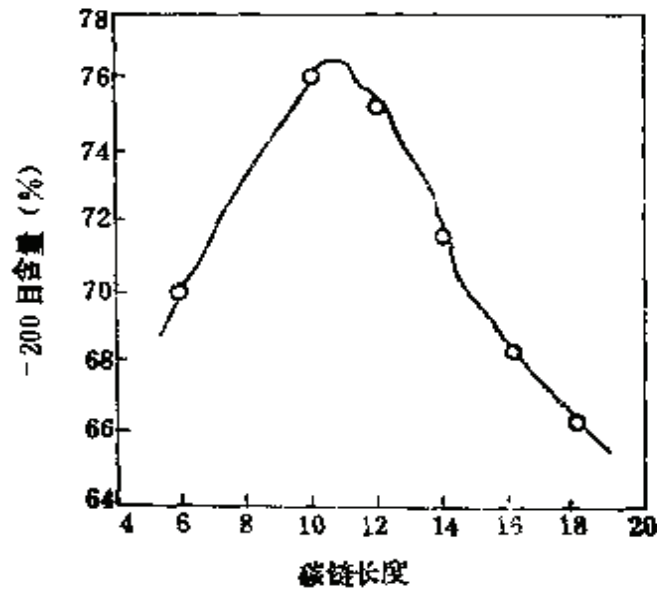


图9-2 不同碳链的胺的助磨效果

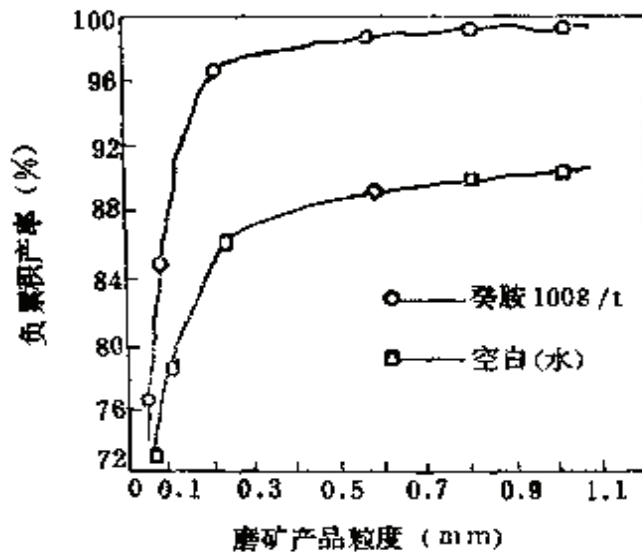


图9-3 磨矿产品的粒度特性

9.4.2 化学添加剂对胶磷矿的助磨作用

选用浏阳磷矿的灰矿、王集三层矿矿石为对象进行研究。胶磷矿选矿一般磨矿细度在-200目90%以上。浏阳、王集矿样均属难磨难选的胶磷矿。由动力学方程计算,浏阳磷矿-200目92%,添加助磨剂N-02,可提高处理量约33%;王集磷矿-200目93%时,当添加助磨剂M-03、N-02、S-01时,磨矿处理量可分别提高约10%、8%、6%。

为了考查添加剂对浮选作业的影响,采用简单的浮选流程进行对比试验。结果说明选用的助磨剂对浮选作业没有坏的影响。

试验结果表明:

(1) 在胶磷矿湿磨作业中添加合适的助磨剂,对提高磨矿效率、减少能耗、降低磨矿成本是行之有效的。

(2) 在磨矿细度-200目70~95%范围内,助磨效果显著,在低细度区域效果差一些,随着磨矿浓度的增加,助磨剂的作用增强。

(3) 筛选出的助磨剂S-01、N-02、M-03对浏阳灰矿和王集三层矿的助磨效果明显。在保持产品细度一致的情况下,磨矿浓度可提高7~15%,磨机处理能力可提高6~33%。

(4) 选用的助磨剂为常规药剂,廉价易得,无环境污染,对浮选无坏的影响。

9.5 助滤剂的研究与应用实例

9.5.1 表面活性剂型助滤剂

9.5.1.1 聚醚

聚醚是一种非离子表面活性剂,规格200060,表示分子量为2000,环氧丙烷为60。

在铀水冶控制过滤过程中,聚醚能与浸出液中高聚硅酸分子形成较大的絮团。该絮团比重小,不易沉降。由于絮团半径大,

易被滤饼中固体截留或附着，改变了滤饼性质，形成许多活性表面，当料液通过时，其中悬浮的固体粒子在滤饼中沉积，附着和截留的机会增多，从而克服了穿滤现象。

此外，经1小时老化后，聚醚絮团生成一种质地疏松的片状渣，它与硅藻土相类似，其硬度不如硅藻土，但富于弹性，与料液混合注入，可保持滤饼的多孔性，使过滤速度比较稳定。

9.5.1.2 CM-1助滤剂

CM-1助滤剂是一种混合的表面活性剂型助滤剂，具有化学性质稳定、水溶性好、低毒、原料来源广、生产工艺简单等优点。

在精矿过滤作业中添加CM-1，具有促进滤饼疏松、降低滤饼水分的作用。这种作用产生的原因，作者认为，是由于CM-1助滤剂在矿物表面吸附，改变了矿物表面分子所受的不对称力，降低表面过剩自由能（即表面张力），使粘滞功 W_a 降低。根据T. Young方程，可导出 $W_a = \sigma_{液气} (1 + \cos\theta)$ ，式中 W_a 为粘滞功，是粘附过程体系对外所能做的最大功，也即将固/液接触自分界面拉开外界要做的最小功，因此能在给定的真空度条件下，使滤饼中的残留水分减少。

由试验考察矿浆表面张力与滤饼含水量的关系可知，CM-1用量增加，在一定范围内，表面张力降低，滤饼水分减少；表面张力降低的最低点与滤饼残留水分最少点相吻合。

CM-1用于德兴铜矿工业过滤试验，当纯品用量为100g/t时，取得了滤饼水分从12.95%降到10.74%的指标。

CM-1用于金川镍矿镍精矿小型脱水试验，与有利于加快细粒沉降速度的絮凝剂型助滤剂SD-24配合使用，使镍精矿水分从27.30%降到24.76%。

9.5.1.3 酸化油

酸化油是一种混合石油烃的磺化物。制取它的主要原料是石

油化工产品中的3*油。3*油是由石油中的适当馏分经过一定加工处理而得到的，它的沸程为200~300°C，碳数变化范围为C₁₄~C₂₄。3*油与硫酸进行反应后经过适当加工处理即得酸化油。产品外观为黄棕色油状物，具有易溶于水、无毒和使用方便等特点。系列产品有酸化油-3132和酸化油4041，分别在我国鞍钢东鞍山烧结厂和酒钢选矿厂作为铁精矿的助滤剂。

作为东鞍山细粒铁精矿过滤的助滤剂，与不加药过滤相比，可使滤饼水分降低3%以上，这说明酸化油是细粒铁精矿有效的助滤剂。

9.5.2 无机高分子聚合物的研究与应用

9.5.2.1 聚铝在水处理中的研究与应用

聚铝70年代在我国正式投入生产后，首先在给水净化中得到广泛应用，是目前我国各大城市自来水厂应用得最多的净化水处理剂。同时也是废水处理中有效的助凝剂。

鞍钢设计院等单位用聚铝处理鞍钢赤铁矿浮选产生的污染危害较大的被称之为“红水”的尾矿水。经过混凝沉淀处理，在聚铝投加量为0.53~0.67%时，净化率可达99.6~99.8%，剩余浊度在10mg/L以下，净化水可作工业用水返回使用。

聚铝应用于武钢净化水处理收到良好效果。武钢供水厂净化水站肩负着供应武钢工业用净化水及厂区生活水水源的任务。净化水站原水为长江水及电厂冷却水排水。当长江高浊度原水（浊度320~860mg/L）时，使用聚铝5.03~5.98mg/L能得到合格净化水（剩余浊度12.8~15.0mg/L）。

其它如聚铝处理含金属离子废水、印染废水等众多实例不在此详述，可参考有关专著及资料。

9.5.2.2 复合型聚羟基氯化铝的研制与应用——聚硫氯化铝

由于聚铝的净水混凝性能好，絮凝体大，用量少，效率高，

沉降快，适用范围广，加之能除去水中铬、铅等有害杂质，故发展尤为迅速。为了有效地利用生产聚铝原料，提高药剂的使用效率，在聚铝的基础上研制出复合型聚羟基氯化铝。

由杭州硫酸厂研制的新型净水剂聚硫氯化铝为含有二价 SO_2-4 酸化基的化合物(缩写为PACS)。其稳定性、混凝效果都优于纯的聚合氯化铝。该厂利用原有生产硫酸铝的条件，选用硫酸铝溶液作原料，通过水解、聚合，制取了带硫酸根的聚硫氯化铝。日本是采用在纯的聚合氯化铝中加入适量的硫酸作为重新聚集的促进剂制取PACS。经过多次应用表明，它的混凝效果优于硫酸铝和聚合氯化铝。

聚硫氯化铝分子式为 $[\text{Al}_4(\text{OH})_{2n}\text{Cl}_{10-2n}\text{SO}_4]_M$ 。

($M \leq 5$; $n = 2 \sim 6$)。

其组成中具有一定的 SO_4/Cl 摩尔比。产品组成不是某一种单一形态，而是在一定条件下保持某种平衡的各种络合物。当加水稀释后，生成具有络离子结构的碱性多核络合物或桥架络合物。最终生成氢氧化铝沉淀析出。在水解过程中伴随着凝聚吸附和沉淀等物理化学过程，从而达到净水的目的。产品分子结构中含有硫酸根离子，不仅使其稳定性好，而且净水效果更佳。

山东大学环境科学中心也对PACS的性能及影响因素进行了研究。他们的研究表明： SO_4^{2-} 的含量对PACS的絮凝效果有明显的影响。当 $\text{Al}^{3+}/\text{SO}_4^{2-}$ 的摩尔比为15~17时，絮凝效果最佳；絮凝效果随碱化度的增加而增加，达75%时效果最佳，超过75%效果反而下降。这是由于碱化度太高，部分絮凝剂水解造成的。

上海同济大学环境工程系环保研究所使用杭州硫酸厂生产的PACS作净水效果试验表明，聚硫氯化铝的药剂效果是聚合氯化铝的2~3倍，因此可减少投药量。

9.5.2.3 聚铁在水处理中的研究应用

聚铁的性质与应用范围均与聚铝相似，由于聚铁的制造过程本身就是以废治废、变废为宝彻底清除环境污染的积极有效措施，能取得良好的社会效益和经济效益，因而值得推广应用。

A 聚铁在武钢净化水处理上的应用

武钢供水厂净化水站原使用聚铝进行水处理，84年始由天津化工研究院提供聚铁的生产技术及设计资料就地组织生产，85年进行工业化应用试验并于86年始投入正常工业性应用。经多年实践证明，用聚铁代替聚铝能取得良好的净化效果。

此外，聚铁还在武钢高炉煤气洗涤水处理上取代聚丙烯酰胺，显示其良好的混凝作用和脱硫作用。悬浮物脱除率为90%以上；硫化物脱除率为77.1%。

用聚铁代替聚丙烯酰胺，能改善污泥的脱水性能，降低滤饼含水率。在相同的条件下使用这两种药剂，聚铁比聚丙烯酰胺使含水率降低2.8%。

B 用聚铁处理选矿厂废水

铜录山铜铁矿的氧化铜铁矿石性质复杂，风化严重，氧化率高达90%以上，胶体矿泥含量大，选矿厂采用常规的硫化浮选法选氧化铜，一般硫化钠用量3~5kg/t。在浮选过程中，矿泥与硫化钠作用，形成红色胶体状高pH值的矿浆水，其排放水包括三股：铜精浓密池溢流水、铁精浓密池溢流水及尾矿水。三股废水主要有害成分为重金属离子如 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd 、 As 等，残存选矿药剂黄药、松油等，以及大量的悬浮颗粒。废水最后汇合排入大冶湖，水量达640万 m^3/a ，给大冶湖水体带来严重污染。十几年来该矿进行了大量的净化和利用工作，其中聚铁被认为是应用最好的净化剂。

使用聚铁后，最难处理的铜精矿溢流水可使悬浮颗粒含量降至10mg/L左右， $\text{pH}=7$ 左右，满足规定要求（浮选介质要求 $\text{pH}=7\sim 8$ 、浊度在80mg/L以下）。但聚铁对废水中的选矿药剂

没有明显的降解作用。

聚铁还对炼油厂含油废水、印染废水等有良好的净化效果，在此不多举例。

聚铝和聚铁均为目前水处理技术中广泛使用的无机高分子混凝剂，两种药剂的应用广泛性、效果均相当。该选用哪种，应根据本厂的具体情况而定。如使用厂家本厂就有副产品硫酸或硫酸酸洗废液，则具备自制聚铁的生产能力。这样既可降低水处理的成本，又能达到以废治废的目的，则当然选用聚铁为宜。

9.5.3 有机高分子聚合物的应用

以聚丙烯酰胺为代表的有机高分子聚合物在水处理中有着广泛的应用。目前世界上生产的高分子絮凝剂，大多是聚丙烯、聚乙烯类化合物，其中聚丙烯酰胺类占有机絮凝剂总生产量的80%以上。如前所述，聚丙烯酰胺本身是非离子型的，加入NaOH后，非离子型聚丙烯酰胺部分水解，控制NaOH的加入量，可以制成不同水解度的阴离子型高分子絮凝剂；引入胺基或其它化合物共聚后，可制成阳离子型絮凝剂。因而聚丙烯酰胺可根据处理各种工业水的需要制成阴、阳、非离子型絮凝剂而应用。

应该注意的是，聚丙烯酰胺的毒性问题。聚丙烯酰胺本身是无毒的。但在合成时所用的原料单体丙烯酰胺则有毒，它能使神经肌肉功能失调，对皮肤有刺激性。作为处理饮用水使用的聚丙烯酰胺的单体含量应在0.05%以下。而目前国产胶体聚丙烯酰胺中单体的含量为0.2~0.3%，故降低聚丙烯酰胺中单体含量是作为改进产品质量的一个目标。

聚丙烯酰胺作为助凝剂、助滤剂范围相当广泛。下面仅以遵义锰矿精矿脱水中的应用为例介绍其在选矿水处理中的应用。

遵义锰矿选矿厂处理碳酸锰矿石，由于磨矿粒度细，矿石易泥化，又由于浓缩面积不足和过滤效率低等原因，大量微细粒锰精矿随浓密机溢流损失，损失率约占原矿的2.4%。若能采取措

施，将其回收并入精矿，相当提高锰精矿产率1.5~2.2%，将为企业带来很大的经济效益。

武汉钢铁学院使用聚丙烯酰胺对该厂精矿溢流水进行处理，取得良好的絮凝效果。在自然pH条件下，添加分子量介于600~1000万、水解度为20~30%的阴离子聚丙烯酰胺（适宜用量为15~30g/t），在保持相同给矿量的条件下，添加与不添加絮凝剂相比，浓密机溢流损失减少65~92%（不同流量下，降低值不同）。

9.5.4 混合用药的应用实例

如前所述，不同类型药剂的混合使用，可发挥不同类型药剂的优点，扬长避短，互相补充，同时由于产生的协同效应，往往得到的效果超出二者的机械混合的效果。下面仅列举几例。

9.5.4.1 复方磺酸盐（简称SLS）与无机盐氯化钙混用

东北工学院对东鞍山烧结厂浮选车间一段浓密机底流即过滤机给矿进行试验。试样浓度70%，pH=8.5~8.9。采用表面活性剂复方磺酸盐（SLS）进行助滤试验。试验结果表明：

(1) 当SLS单独使用时，虽能降低滤饼水分，但未能达到降低2%以上的要求。

(2) 无机盐 CaCl_2 作为助滤剂使用，在矿粒表面 ζ -电位为负值时能压缩双电层使 ζ -电位提高，促使矿粒间相互凝结，加快过滤速度。

(3) CaCl_2 与SLS联合使用，使滤饼含水量进一步降低，这被认为是无机阳离子促进了阴离子型SLS在矿粒表面的吸附。

当 CaCl_2 用量为120g/t，SLS为400g/t，在常温自然pH下可使滤饼含水量下降2.05%。

9.5.4.2 改性聚丙烯酰胺与三氯化铁混用

有机高分子絮凝剂分子量大，所产生的沉淀仍为悬浮状，难以沉降分离。华东化工学院混合使用三氯化铁无机凝聚剂与改性

聚丙烯酰胺高分子絮凝剂处理含锌含硫废水，结果表明沉淀性能改善，处理后的沉淀物呈粒状紧密结构，沉降速度快，便于过滤，处理后排放水能达到国家排放标准。

试验最佳用药量为：当废水中含 Zn^{2+} 量为 $450mg/L$ ，每 $100mL$ 加入 $1\% FeCl_3$ $1.6mL$ 、 12^*PAM $0.4ml$ ，加碱中和至 $pH8.8$ 即使 Zn^{++} 含量降至允许含量以下（ $2\sim3mg/L$ ）。

本工艺经生产单位一年多运行经测定表明，处理后的废水含锌量可由处理前的 $2000\sim200mg/L$ 降至 $2mg/L$ ；含硫量可由 $200\sim5mg/L$ 降至 $0.5mg/L$ ； pH 值 $7.5\sim9$ ，均能达到国家排放标准。

10 微粒浮选工艺中的药剂应用

10.1 概述

选矿过程中的微粒，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约为 $3\sim 7\mu\text{m}$ ，一般易浮的硫化矿较低，为 $3\sim 5\mu\text{m}$ ；氧化矿较

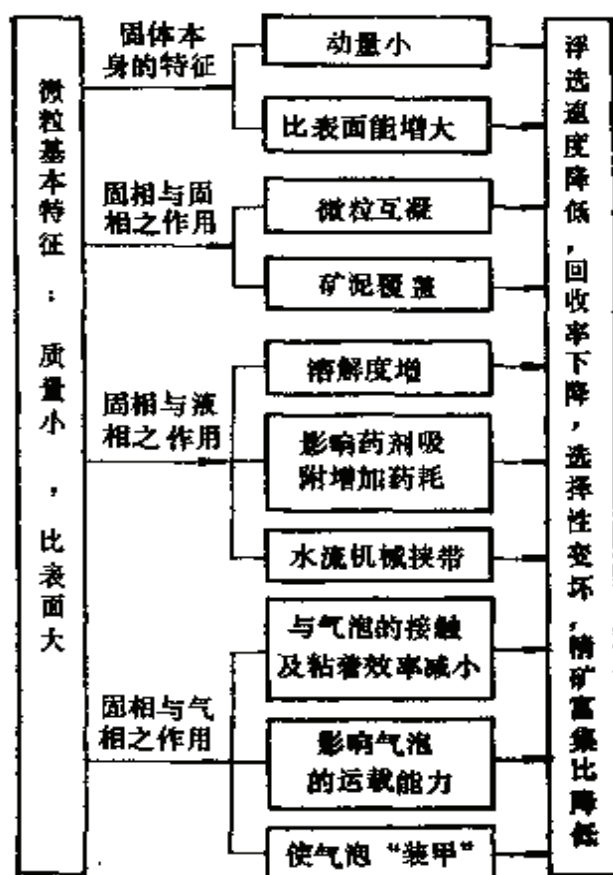


图10-1 微粒的物理化学特性对浮选的影响

高，为 $5\sim 7\mu\text{m}$ 。 $0.1\mu\text{m}$ 以下则属于胶粒分散体。介乎 $5\sim 7\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 之间的粒度范围，我们称之为微粒，也就是本章讨论的矿粒对象。

微粒有两大特征：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，从而导致微粒浮选恶化。微粒的物理化学特性及对浮选的影响，综合示于图10-1。

为了克服微粒的一系列引起浮选恶化的特性，改善微粒浮选，选矿工作者们研究了一系列微粒浮选的特效工艺方法。他们研究的共同点是从微粒浮选动力学出发。反映微粒浮选动力学的微粒浮选速率常数 K 与 d_p^n/d_b^m 成正比，即 $K \propto \frac{d_p^n}{d_b^m}$ （式中 d_p 、 d_b 分

别为微粒及气泡粒径， $n=1.5\sim 2$ ， $m=2.67\sim 3$ ）。由此可见，微粒浮选的主要途径，一是增大微粒浮选粒径；另一是减小浮选气泡直径。在此我们主要讨论的是前者。由上式可知，当 d_b 一定时， $K \propto d_p^{1.5\sim 2}$ ，因此，增大浮选粒度可以大大提高浮选速度。

增大微粒浮选粒径即使微粒选择性聚团。使矿物微粒选择性聚团的途径有二：一是高分子絮凝浮选；一是疏水聚团。以疏水聚团为基础的微粒分选工艺很多，例如乳化浮选、载体浮选、球团分选，两液分离等。微粒浮选的前提是使目的矿粒表面有选择地疏水化。因此，研究微粒表面疏水化的特效药剂及最佳条件有重要意义。本章主要即讨论微粒分选工艺中的药剂制度。

10.2 高分子絮凝浮选

高分子絮凝浮选工艺是添加高分子絮凝剂使微粒形成絮团，再加捕收剂使絮团疏水化然后浮出；或加抑制剂使絮团进一步抑制，将分散相浮出。

10.2.1 蒂尔登选矿厂

蒂尔登选矿厂应用选择性絮凝脱泥-反浮选新技术选别低品

位、细粒嵌布赤铁矿矿石的工艺是高分子絮凝浮选最早最成功的实例之一。

关于蒂尔登细粒赤铁矿的选矿方法，克利夫兰-克利夫斯公司于1949年开始试验室研究工作，经历了从磁化焙烧、浮选等方法一直到1961年开始应用选择性絮凝技术的漫长过程，直至1966年开始进行半工业试验，并取得良好效果。1972年蒂尔登选矿厂开始建厂，1975年初投产，至80年代建成第三期工程，生产总能力达12000万t，矿山服务年限35年。

该矿区矿石的特点是，铁矿物为细粒嵌布非磁性氧化铁，主要为假象赤铁矿和燧石与赤铁矿共生，局部地区有土状赤铁矿，一部分针铁矿与赤铁矿构成氧化铁集合体。氧化铁矿物的粒度范围为小于 $1\mu\text{m}$ 到 $100\mu\text{m}$ ，多数在 $10\sim 25\mu\text{m}$ 之间。

针对该矿区矿石性质的特点，采用选择性絮凝脱泥—浮选新技术。这一技术的关键在于将矿石细磨（ $-25\mu\text{m}$ 粒级占85%），使铁矿物与脉石解离；再对赤铁矿进行选择性絮凝，脱出呈分散状态的含硅脉石，并从赤铁矿中用反浮选法进一步脱除含硅脉石。选矿厂简化后的一个系列流程图如图10-2、图10-3所示。选厂设计指标与设计的药剂制度如表10-1、表10-2所示。

蒂尔登选矿厂投产以来，对某些药剂用量作了重大的调整。这是下列因素变化所要求的；

（1）水质。蒂尔登选矿厂对过程用水的质量问题十分关切。从选定的化学和物理特性进行监控的结果了解到，当水中 CaCO_3 的含量超过40ppm时，絮凝出现无选择性，因此必须控制水中的 CaCO_3 含量。

蒂尔登地区水的硬度随季节性而变化；春季和夏季溶化的雪水含 CaCO_3 20ppm；而夏季末到深秋的水则含有60ppm的 CaCO_3 ，所以选矿厂的新鲜补给水只能用溶化的雪水。由于选矿厂使用的水95~97%为回水，新鲜补给水只占3~5%，所占比重不

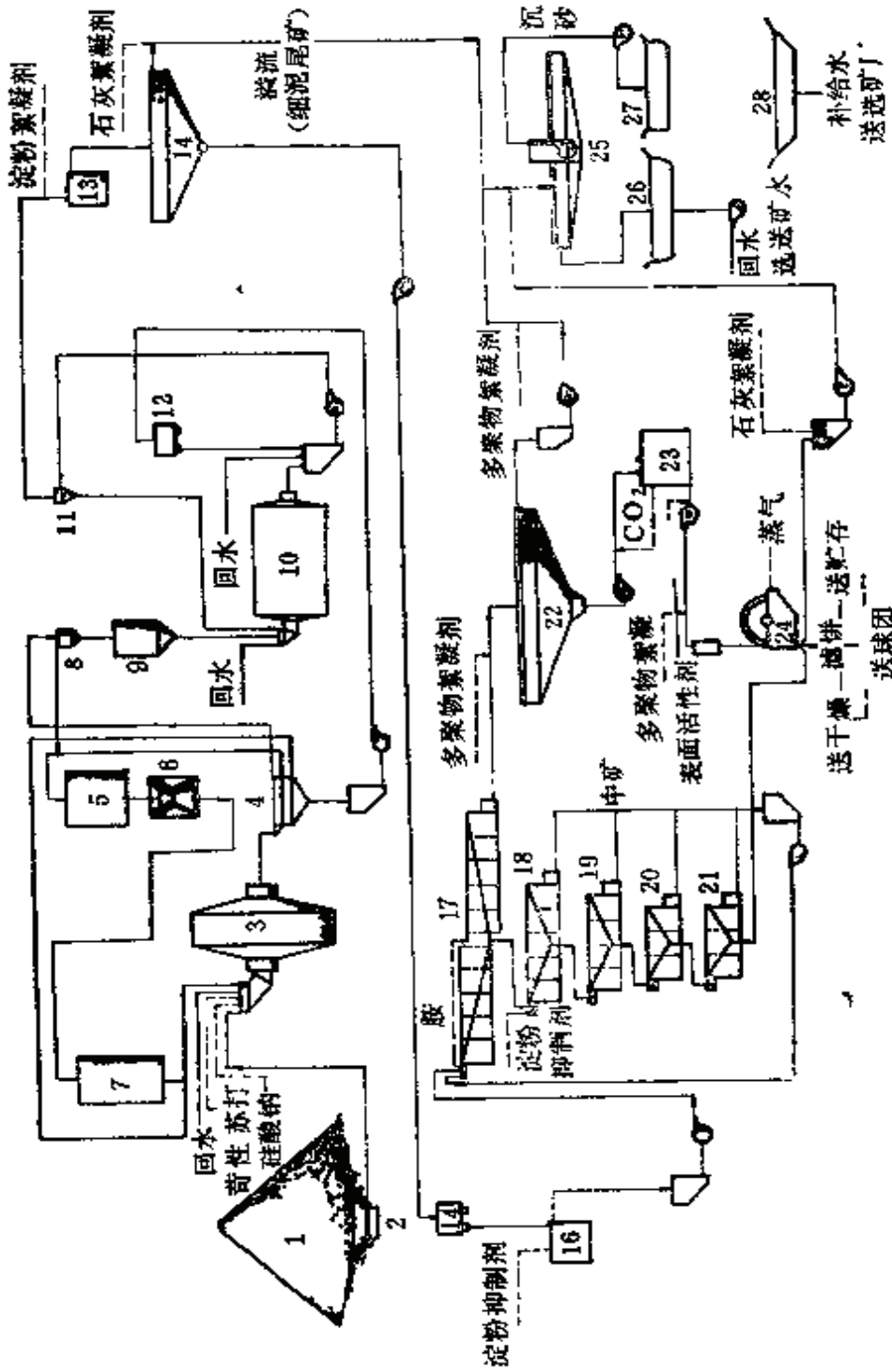


图10-2 蒂尔登选矿厂流程图

1—有盖的原矿储矿场；2—给矿机；3—一段自磨机；4—筛子，一层筛上—76+31.8mm，二层筛上—31.8+15.9mm，三层筛上—15.9+2.0mm，筛下—2mm；5—圆锥碎矿机给矿仓；6—圆锥碎矿机；7—圆锥碎矿机产品；8—砾石收集漏斗；9—砾石仓；10—砾磨机；11—旋流器；12—矿浆分配器；13—搅拌槽；14—脱泥浓缩机；15—浮选给矿矿浆分配器；16—搅拌槽；17—粗选槽；18—一次扫选槽；19—二次扫选槽；20—三次扫选槽；21—四次扫选槽；22—精矿浓缩机；23—矿浆桶；24—过滤器；25—过滤机；26—回水池；27—尾矿坝；28—水库

大，因而决定把春、夏季的雪水在水库储存起来，以备秋、冬二季使用。回水的质量显然是一重要的因素。

在蒂尔登选厂，磨矿和脱泥作业使用大约75%的回水。显而易见，在选择性絮凝脱泥作业中，回水是最大量的“药剂”。表10-3列出了回水药剂的季节性变化。

可以看出，回水中有机物如淀粉和胶的剩余浓度出现季节性

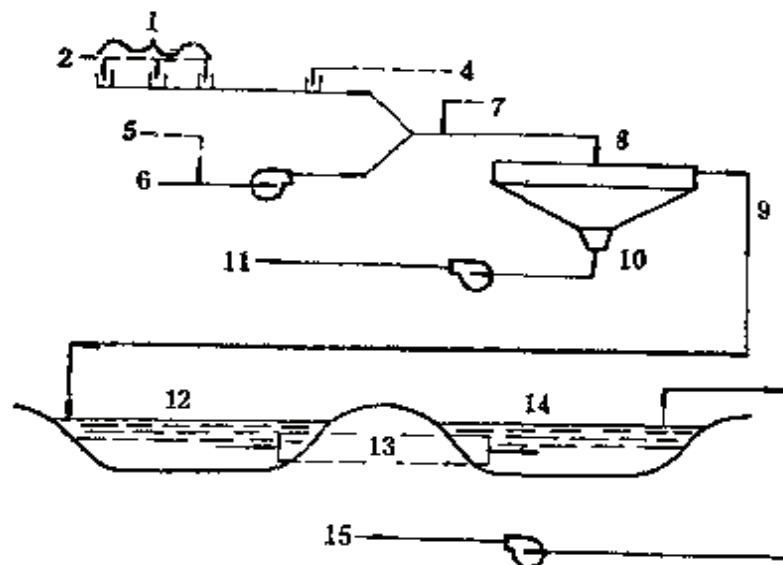


图10-3 配置有总尾矿浓缩机的新回水系统

1—脱泥浓缩机溢流；2—加石灰、多聚物或两种；3—精矿浓缩机溢流；4—加多聚物；5—加石灰、多聚物或两种；6—浮选尾矿；7—如需要，加石灰或多聚物；8—总尾矿浓缩机；9—溢流；10—沉砂；11—至尾矿池；12—从前的尾矿池；13—直径2.3m涵道；14—回水池；15—回水送选矿厂

表10-1 选矿设计指标

产品名称	产率 (%)	铁品位 (%)	铁分布率 (%)
原矿	100.0	35.9	100.0
脱泥浓密机溢流	20.0	12.5	7.0
脱泥浓密机底流	80.0	41.8	93.0
浮选尾矿	41.6	19.7	22.8
浮选精矿	38.4	65.6	70.2
总尾矿	61.6	17.4	29.3

表10-2

药剂制度 (设计)

药 剂	加药点及药量 (g/t矿石)	药剂总量(g/t矿石)
硅酸钠	258.5 自磨机	258.5
氢氧化钠	952.5 自磨机	952.5
淀粉	226.8 脱泥浓密机给矿	816.5
	272.2 浮选搅拌槽	
	317.5 第一次扫选给矿	
胺捕收剂	91.7 第一次粗选槽	136.1
	45.4 第六个粗选槽	
聚合物药剂	43.1 精矿浓密机给矿	64.2
	0.54 精矿浓密机溢流	
	20.7 过滤机给矿	
石 灰	1360.8 脱泥浓密机溢流	1542.2
	181.4 浮选尾矿	

表10-3

蒂尔登回水特性的季节性变化

变 化 的 参 数	平 均	
	高 值	低 值
温度(°C)	23 (七月)	4(十二月)
pH	11.3(一月)	10.7(七月)
剩余淀粉(mg/L)	20 (三月)	2(七月)
剩余胺(mg/L)	3 (一月)	<1(四月~十一月)
钙硬度(mg/LCaCO ₃)	36 (二月)	5(七月)

的变化。在冬季有较高的浓度，这是由于在寒冷的冬天，生物的活性降低，使生物降解作用减弱。

使用的回水，其固体悬浮量必须尽量少。为此添加石灰和有机多聚物絮凝剂。但这样做的结果，Ca²⁺和OH⁻的离子含量又会增加，因此回水中悬浮固体量、Ca²⁺的含量、pH值是相互关联的，必须对石灰和多聚物的添加量进行控制，以保证回水的质量，满足

作业的要求。

(2) 发现矿浆温度与药剂用量有关, 表现在夏天矿浆出现高度分散, 铁矿物絮凝体很少, 而冬季脱泥浓密机的脱泥量始终比夏季要低。为此对分散剂的用量进行了季节性调整: 夏天降低硅酸钠的用量; 冬季增加硅酸钠的用量。同样, 其它药剂也随季节作相应的调整。药剂变化情况如表10-4所示。

表10-4 选矿厂药剂季节性的添加量 (kg/t)

药 剂	月 平 均	
	高 值	低 值
NaOH	0.86(五月)	0.02(十二月)
硅酸钠	0.57(一月)	0(七月)
胺	0.15(十二月)	0.07(八月)
石灰	1.51(九月)	0.65(二月)
多聚物(回水系统)	0.05(八月)	0.02(二月)

表10-5 选择性絮凝脱泥设计的和真实的结果对比

产 品	产率 (%)	品位 (%)	铁的分配率 (%)
原矿:			
夏季	100.0	34.8	100.0
冬季	100.0	34.5	100.0
脱泥浓缩机溢流:			
设计	20.0	12.5	7.0
夏季	28.7	14.2	11.7
冬季	25.7	12.5	9.3
脱泥浓缩机沉砂:			
设计	80.0	41.8	93.0
夏季	71.8	43.1	88.3
冬季	74.3	42.1	90.7

药剂的用量经过调整后, 无论夏季还是冬季, 其脱泥量均比设计的要高, 如表10-5所列。

总之，在蒂尔登选矿厂，为了进行有效的选择性絮凝脱泥，对药剂用量做了某些重大改变。基本上，过程可分为冬季的和夏季的操作：在夏季，不加或少加硅酸钠，多加氢氧化钠，回水系统多加石灰和有机多聚物絮凝剂；在冬季则相反，多加硅酸钠，少加氢氧化钠，在回水系统少加石灰和有机多聚物。蒂尔登选矿厂选择性絮凝脱泥作业的成功应用使原矿品位提高了7~10%，脱出矿泥的产率20~30%，铁的损失率9~12%，大大改善了反浮选的选择性，同时明显地降低了反浮选的药剂用量。

10.2.2 我国的高分子絮凝-浮选实践

我国对高分子絮凝-浮选工艺也有所研究与实践，最成功的实践是包钢白云鄂博矿的铁矿物浮选。

白云鄂博矿是我国特有的大型多金属矿床，矿石性质比较复杂，有用矿物嵌布粒度细，各矿物共生关系密切，矿石中除含氟含磷较高外，还含有相当数量的含铁硅酸盐矿物，铁矿物的选矿和综合回收比较困难。围绕细粒铁矿物和含铁硅酸盐的分离问题，国内有关单位进行了长期研究。北京矿冶研究总院等采用一种不用高分子有机絮凝剂的浮选-选择性絮凝脱泥新工艺，获得了优质铁精矿。

这一新工艺与蒂尔登选厂的不同之处是未加任何高分子絮凝剂，仅加了分散剂水玻璃。曾作过添加玉米淀粉及腐植酸盐的试验，均未获得预期的絮凝效果。

这一新工艺的效果被认为是由于在铁与含铁硅酸盐矿物获得良好分离的pH(9.5~12.0)范围内，水玻璃主要存在形态 HSO_3^- 的作用改变了各种矿物的表面电性——使磁铁矿之间团聚力加强，同时团聚了周围的赤铁矿，形成了磁铁矿-赤铁矿的团聚体而下沉，而含铁硅酸盐矿物则因 OH^- 和 HSO_3^- 的作用，增强了表面负电性，而高度分散于矿浆中，从而造成了铁和含铁硅酸盐矿物的分离。

采用浮选-选择性絮凝脱泥工艺，可从含铁31.31%的混合型中贫氧化矿中获得含铁64.31%铁回收率为77.75%，杂质含量合格的优质铁精矿。现已工业化。

除包头矿外，我国很多研究院、校均作过不同矿物的高分子絮凝试验。纵观国内、外高分子絮凝工艺实例可见，絮凝工艺对选别细粒矿物是有效的，但对于不同矿床、不同矿石类型，采用何种絮凝剂，应由试验决定。

10.3 疏水聚团分选

以疏水聚团为基础的微粒分选工艺很多。为了形成稳定的疏水聚团，往往添加中性油，以强化疏水聚团的形成。中性油在疏水聚团分选工艺中有极为重要的作用，除剪切絮凝-浮选工艺

表10-6 主要疏水聚团工艺参数

工艺方法及实例	油水比(%)	捕收剂浓度(%)	矿浆浓度(%)	其它条件
油药混合浮选				搅拌耗能大于 5kW·h/t高浓度 调浆浮选
1. 钛铁矿	0.03~0.15	0.03~0.15	30~40	
2. 磷酸盐矿	0.03~0.15	0.02~0.08	30~40	
3. 铁矿	0.09~0.13	0.05~0.07	40~50	
4. 长石	0.13	0.07	30	
乳化浮选				高能搅拌调浆浮选
1. 锰矿	0.6~2.0	0.35~0.9	10	
2. 磷灰石	0.35~0.5	0.07~0.1	50~70	
球团聚分选				油药加入磨机，高 浓度矿浆磨矿，稀 释后分离油相球团 粒
1. 沉积铁矿脱磷	1.5~6	0.25	25~33	
2. 金矿	2.3	0.04	33	
3. 含错的镜煤	4.6	0.15	33	
浮油萃取	125~21	0.002~0.025	0.5~2	调浆、相分离或充 分分离

外，其他工艺均添加中性油，且根据中性油添加量的不同，区分为不同的工艺方法，如油药混合浮选、乳化浮选、球团聚分选、浮油萃取。各工艺方法的特征及实例列于表10-6。由表可见，表中由上到下，中性油比例逐渐加大，而矿浆浓度逐渐减小。

下面介绍一下各种工艺方法。（其中油药混合浮选效果较差，在此不作介绍）：

（1）乳化浮选：当不加中性油时，疏水絮团较小，可以观察到大量的双粒、三粒絮团，絮团结构松散，呈枝链状。

当添加少量中性油时，中性油的作用主要在于增强矿粒的疏水性，从而增强矿粒间或矿粒与气泡间的结合牢固度。

对中性油而言，如能将其乳化，其效果较不乳化为好。

在强烈的搅拌下，中性油形成高分散的乳滴，乳滴大小，因搅拌强度、方式、乳化剂效能而异。据测定，中性油乳化液中油滴的大小随搅拌方式、乳化剂效能不同，能获得与矿物微粒基本相当的粒径。

乳化浮选被有效地应用于非硫化矿浮选。

（2）球团聚法：球团聚法主要是用pH调整剂、分散剂及表面活性剂搅拌矿石，然后用油捕收被捕收剂所覆盖的矿物。油在桶中、球磨机或管磨机中混合，机械作用保证了被捕收剂所覆盖的矿粒絮凝或成球。球聚物通过沉积或筛分与其余含水矿浆分开。

球聚法用油量仅占矿浆容积的较小百分率，大约3%左右，一般不作回收。

（3）浮油萃取：当中性油用量极大，油水比超过10%，疏水微粒在强烈持续搅拌的条件下被分散的油滴吸收入内，油滴自身成为疏水矿粒的运载工具，使矿粒上浮而聚集于油相中。

综上所述，可见中性油的作用有三：第一，增强矿粒疏水性；第二，作为粒间桥联介质；第三，作为疏水矿粒的运载工

具。随着中性油用量的增加，中性油的功能依次显现出来。

除用量外，中性油的品种及乳化条件也是影响聚团形成及结构的重要因素。

疏水絮凝除上述工艺外还有剪切絮凝-浮选、载体浮选、团聚磁种分选、磁粘附法及复合絮凝等。这些方法或未添加中性油，或以磁选为主，在此未作讨论。但必须提及的是所有这些方法中，均首先添加分散剂使微粒处于良好的分散状态，再添加捕收剂使矿粒表面疏水化，最后才进入某些特殊力场中进行选别。

附表1

常用浮选药剂性能表

药剂名称	主要成分	制造原料	性能及形态
乙基黄药	乙基黄原酸钠 $C_2H_5OCSSNa$	乙醇、烧碱、二硫化碳	淡黄色粉末结晶，有臭味，遇热易分解，潮解，易溶于水，含量80%以上，有毒，点火燃烧
丁基黄药①	丁基黄原酸钠 $C_4H_9OCSSNa$	丁醇、烧碱、二硫化碳	淡黄色粉末结晶，有臭味，遇热易分解，潮解，易溶于水，含量80%以上，有毒，点火燃烧
戊基黄药	戊基黄原酸钠 $C_5H_{11}OCSSNa$	戊醇、烧碱、二硫化碳	淡黄色粉末结晶，有臭味，遇热易分解，潮解，易溶于水，含量80%以上，有毒，点火燃烧
15*黑药	二甲苯基二硫代磷酸 $(CH_3C_6H_4O)_2P-SSH$	15%五氧化二磷 与甲酚作用生成	暗绿色油状液体，有臭味，遇热分解，微溶于水，有腐蚀性
25*黑药	二甲苯基二硫代磷酸 $(CH_3C_6H_4O)_2P-SSH$	25%五氧化二磷 与甲酚作用生成	暗绿色油状液体，有臭味，遇热分解，微溶于水，有腐蚀性，含量65%以上
31*黑药	二甲苯基二硫代磷酸 $(CH_3C_6H_4O)_2P-SSH$	在25*黑药中加入6%的白药制成	暗绿色油状液体，有臭味，遇热分解，微溶于水，有腐蚀性，含量65%以上
铵黑药	二丁基二硫代磷酸铵 $(C_4H_9O)_2PSSNH_4$	丁醇，五硫化二磷，氨	灰白色固体粉末，略有刺激性味，遇热加速分解，易潮解，易溶于水，含量95%以上
白药	二苯硫脲 $(C_6H_5NH)_2CS$	苯胺，二硫化磷	白色片状晶体，微溶于水，溶于有机溶剂，熔点150°C
混合第一胺	脂肪酸 $C_nH_{2n+1}NH_2$ $n=10\sim 20$	氧化石蜡，氨	黄油状固体，有刺激性味，微溶于水，较稳定，含量90%以上

①异丁基黄药的性能、用途与丁基黄药相同。

②也含有一定量的羧基酸。

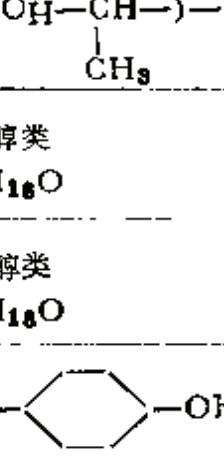
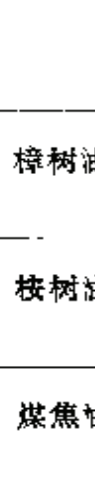
(目前国内有生产, 可以工业应用)

用 途	加 药 方 式	一般用量 (g/t)	备注
有色金属硫化矿捕收剂	配成10%水溶液	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 捕收性大于乙基黄药	配成10%水溶液	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 捕收性大于丁基黄药, 选择性较差	配成10%水溶液	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 选择性较好, 有起泡性	直接加入球磨机或调整槽	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 选择性较好, 有起泡性	直接加入球磨机或调整槽	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 选择性较好, 有起泡性	直接加入球磨机或调整槽	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
有色金属硫化矿捕收剂, 选择性较好, 有起泡性, 捕收性较强	配成5~10%水溶液	50~200 (有时可降至50以下)	贮存阴凉, 干燥处, 桶装
多金属硫化矿优先浮选捕收剂, 对黄铁矿捕收性弱	直接加入球磨机或溶于苯胺、黑药中使用	50~200 (有时可降至50以下)	桶装
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂	(1)配成羧酸盐或醋酸盐溶液; (2)溶于煤油、松油、酒精等中使用; (3)低浓度时可直接用热水溶解	35~200	

药剂名称	主要成分	制造原料	性能及形态
油酸	不饱和脂肪酸 $C_{17}H_{33}COOH$	动、植物油脂如 米糠油、棉籽油等	棕色粘状液体，微溶 于水
油酸钠	不饱和脂肪酸钠 $C_{17}H_{33}COONa$	油酸，烧碱	黄白色固体，溶于热 水
氧化石蜡皂	饱和脂肪酸钠 ^② $C_nH_{2n+1}COONa$ $n=10\sim 20$	矿物蜡，烧碱 (随所用原料蜡不 同而有各种牌号的 产品)	棕色固体，溶于热水
纸浆废液	分别含14~25%的脂肪酸 (以不饱和酸为主)及树脂酸	以木材为原料， 碱法造纸的废液	黑色水溶液
粗制矿尔油	分别含30~40%的脂肪酸 及树脂酸	纸浆废液用硫酸 处理的精制的产品	棕黑色油状液
皂脚类	含饱和及不饱和脂肪酸	油脂、肥皂工业 的废脚料	液体
煤油	中性脂肪烃类 C_{14} 左右	石油	液体
中油	萘，苯酚，甲酚，吡啶等	煤焦油分馏产品	油状液体，不溶于水
重油	萘、蒽、菲、吡啶，喹啉 等	煤焦油分馏产品	油状液体，不溶于水
2*油	萜烯醇类 $C_{10}H_{17}OH$	松根油，硫酸	深黄色油状液体，不 溶于水，有松木香味， 含萜烯醇50%以上

续附表1

用 途	加 药 方 式	一般用量 (g/t)	备注
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂	(1)加水加温(常加碳酸钠)配成水溶液；(2)溶于煤油中；(3)直接使用	数百克至数千克以上	桶装
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂	(1)加水加温(常加碳酸钠)配成水溶液；(2)溶于煤油中；(3)直接使用	数百克至数千克	桶装
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂，赤铁矿浮选广泛采用	(1)加水加温(常加碳酸钠)配成水溶液；(2)溶于煤油中；(3)直接使用	数百克至数千克	桶装
泊酸的代用品，有起泡性	用水稀释至一定浓度	数百克至数千克	桶装
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂，有起泡性，捕收性优于纸浆废液	加水加温(通常加入碳酸钠)配成水溶液	数百克至数千克	桶装
非金属矿、金属氧化矿的捕收剂，有起泡性，捕收性优于纸浆废液	配成热皂溶液		
煤、辉钼矿、石墨等的捕收剂及用作辅助捕收剂	直接使用	100~500	
选煤用捕收剂及用作辅助捕收剂	直接使用		
选煤用捕收剂及用作辅助捕收剂	直接使用		重油、葱油等经硫化后，可作为黄药类的代用品
起泡剂	直接使用	10~100	桶装

药剂名称	主要成分	制造原料	性能及形态
醇醚	乙醇聚丙醚 C_2H_5- $(-O-CH_2-CH_2-)_n-OH$	环氧丙烷, 乙醇	淡黄色油状液体, 无毒, 易溶于水, 有芳香性气味
樟脑油	桉树醇类 $C_{10}H_{18}O$	樟树油	白色油状液体, 不溶于水
桉树油	桉树醇类 $C_{10}H_{18}O$	桉树油	白色油状液体, 不溶于水
甲酚	CH_3-  $-OH$	煤焦油产品	油状液体, 有腐蚀性, 不溶于水, 弱酸性
重吡啶	吡啶类, 喹啉类 	煤焦油产品	油状液体, 不溶于水, 弱碱性
杂醇油	各种脂肪醇的混合物	制醇工业的副产品	油状液体, 不溶于水
氰化钠或氰化钾	$NaCN$ KCN	碳化钙	白色块状, 有剧毒, 易溶解贵金属, 易溶于水
重铬酸钾(钠)	$K_2Cr_2O_7$		桔黄色结晶, 易溶于水
硫酸锌	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$		白色或土黄色结晶, 易溶于水
亚硫酸钠	Na_2SO_3 或 $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$		白色粉末, 易溶于水
硫酸铜	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$		蓝色块状结晶, 溶于水
硫化钠	Na_2S 或 $Na_2S \cdot 9H_2O$		黄绿色固体, 溶于水

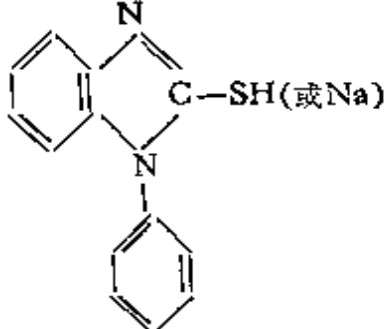
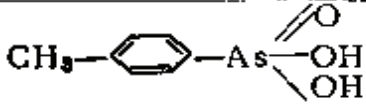
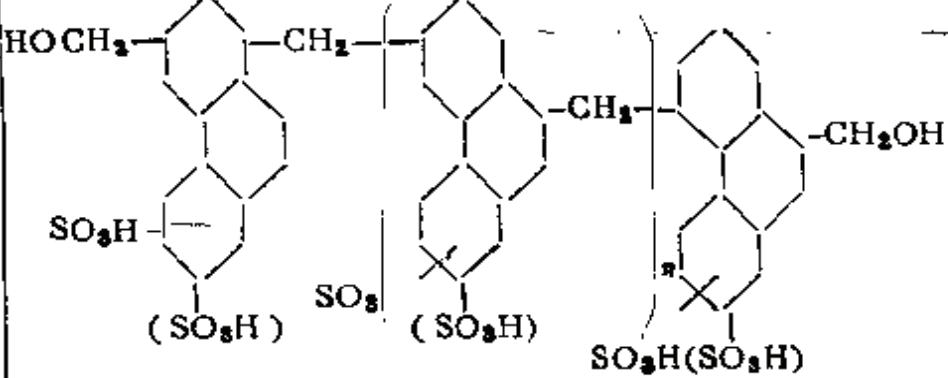
续附表1

用 途	加 药 方 式	一般用量 (g/t)	备注
起泡剂	配成水溶液使用		
起泡剂	直接使用		
起泡剂	直接使用		
起泡剂	直接使用	25~150	
起泡剂，对硫化矿有一定的捕收性	直接使用		
起泡剂	直接使用		
多种有色金属的硫化矿的抑制剂，常用抑制闪锌矿、黄铁矿	配制成5~10%的溶液	5~500	桶装
铜、铅、锌硫化矿分离时抑制方铅矿	配成5~20%的水溶液	500~2500	桶装
抑制闪锌矿，常与氰化物共用	配成5~20%的水溶液	50~2500	桶装
抑制闪锌矿	配成5~20%的水溶液		桶装
活化剂，常用于活化闪锌矿、黄铁矿、镍硫化矿等	配成5~20%的水溶液	100~1500	桶装
硫化剂，用于活化铜、铅、锌氧化矿，也用作硫化矿抑制剂(脱药)	配成5~20%的水溶液常分段添加	1500~2500	

药剂名称	主要成分	制造原料	性能及形态
硫酸	H_2SO_4		无色油状液体，易溶于水，强酸，可严重烧伤皮肤
盐酸	HCl		无色油状液体，易溶于水，强酸，可严重烧伤皮肤
水玻璃	$mNa_2O \cdot nSiO_2$ $\frac{n}{m}$ (模数) = 2~3		一种无机胶体，黄色半透明糊状，有粘性
硅氟酸钠	Na_2SiF_6		白色结晶状固体，微溶于水，呈弱酸性
偏磷酸钠	$(NaPO_3)_n$		粒状固体
苏打	碳酸钠 Na_2CO_3		白色粉末，溶于水，呈碱性
烧碱	氢氧化钠(苛性钠) NaOH		白色块状，溶于水，强碱性，有腐蚀性
石灰	氧化钙 CaO		白色块、粉、碱性
活性炭	C		黑色粉末
烤胶	单宁类 $C_{70}H_{52}O_{40}$	用含单宁的植物浸熬制成	黑棕色膏状，溶于水
3*絮凝剂	聚丙烯酰胺 $(C_2H_5CONH_2)_n$	丙烯腈，丙烯酸	粘稠状透明胶体，溶于水
羧基甲基纤维素	$(C_6H_7O_5CH_2-COOH)_n$	纤维素(废棉、稻草等)及烧碱、氯醋酸	淡黄色絮状物，溶于水

续附表1

用途	加药方式	一般用量 (g/t)	备注
用于复活被石灰抑制的黄铁矿，并作降低pH调整剂	配成5~20%的水溶液		
用pH调整剂	配成5~20%的水溶液		
脉石抑制剂，对石英、硅酸盐等脉石有抑制作用	配成10%水溶液	200~300	
抑制剂，可抑制石英、长石，与水玻璃共用抑制萤石、方解石、石英等。也可活化被石灰抑制的黄铁矿等	配成水溶液使用浓度5%以下	200~ 1500	
抑制剂，用作方解石等脉石抑制剂；及用作分散剂	配成水溶液使用		
pH调整剂，可用于多金属硫化矿浮选时的脱药剂及用作分散剂	配成水溶液使用常加于球磨	500~ 4000	
pH调整剂和分散剂	配成水溶液使用	200~ 1500	
pH调整剂，对黄铁矿、磁硫铁矿等有抑制作用	加固体或配成乳浊液常加于球磨	400~ 4500	
脱药用	加干固体		
氧化矿浮选时抑制脉石，如白云石，方解石等	配成水溶液		
矿泥絮凝剂	配成水溶液		
矿泥絮凝剂及用作含镁矿物如蛇纹石、绿泥石、辉石等的抑制剂	配成水溶液		

药剂名称	主要成分
硫氮九号	二乙基二硫代氨基甲酸钠 (C ₂ H ₅ N) ₂ CSSNa
巯基苯骈 苯基咪唑	
混合甲苯砷酸	
异羟肟酸钠	$\text{R}-\underset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{NONa}$ <p style="text-align: right;">R为C₇~C₉的羟基</p>
酰基肌氨酸类	$\text{RCO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{N}}-\text{CN}_2-\text{COONa}$ <p style="text-align: right;">R—烷基</p>
烷基磷酸脂	$\text{R}-\text{O}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{P}}}-\text{OH}$
氯代酸	$\text{R}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{COOH}$ <p style="text-align: right;">R—烷基</p>
S-804 合成单宁	
四号油	1-1,3三乙氧基丁烷

续附表1

制造原料	性能及形态	用途	加药方式	一般用量 (g/t)	备注
二乙胺, 二硫化碳, 烧碱	灰白色粉末, 易潮解, 溶于水, 性质较稳定, 含量85%以上	有色金属硫化矿捕收剂, 捕收性较强	配成5~10%水溶液	5~50	国内研制
邻硝基氯苯, 苯胺, 硫化钠, 二硫化碳	灰白粉末, 其钠盐溶解于水, 酸式化合物溶于碱溶液或醋酸中	有色金属硫化矿捕收剂, 对有色金属氧化矿的捕收性高于黄药类	加温溶于氢氧化钠溶液中, 5%浓度		同上
甲苯胺, 砷酸	黄白色固体, 溶于热水, 呈弱酸性	氧化矿捕收剂, 用于锡石、钽、铌矿浮选等			同上
脂肪酸, 甲醇, 盐, 羧胺	白色固体, 溶解于水	氧化矿捕收剂, 用于氧化铁矿、氧化铜矿浮选	配成溶液		同上
脂肪酸, 氨基酸	白色固体, 溶解于水	氧化矿捕收剂, 用于氧化铁矿、黑钨、白钨矿浮选	配成溶液		同上
脂肪酸, 五氧化二磷		氧化矿捕收剂, 用于浮选锡石等	配成溶液		同上
氧化石蜡皂, 氯气	油状液体, 不溶于水	氧化矿捕收剂, 用于浮选氧化铁矿	溶于煤油		同上
菲, 甲醛, 硫酸	固体, 溶于水	脉石抑制剂, 用于磷矿浮选时抑制碳酸盐, 硅酸, 盐矿物			同上
巴豆醛, 酒精, 盐, 酸	无色或橙黄色液体, 部分溶于水, 在酸性水中易水解并氧化, 为无毒起泡剂	起泡剂	直接使用	10~100	同上

疏水聚团分选工艺方法一览表

附表2

186

序号	工艺方法名称	对象	药剂			工艺要点			实例及规模		
			捕收剂		其他		搅拌方式	分选方法		分离方式	
			具	他	中性油	设备					强度
1	细粒浮选	锡石	甲苯腈酸	羧甲基纤维素		浮选槽	5~6m/s	30~50	气泡	浮选	大厂锡矿工业试验
2	剪切絮凝-浮选	白钨矿	脂肪酸	水玻璃		调浆槽	中等		气泡	浮选	瑞典Yxsi-joberg, 工业实验室
3	油药混合浮选	白钨矿 (9μm) 钛铁矿	油酸	Na ₂ CO ₃	乳化石	调浆槽	700 r/min 5kW/t	60 80	气泡	浮选	芬兰Otan-maki, 工业实验室
4	乳化浮选	锰矿	脂肪酸	磷酸盐	煤油	调浆槽	1100 r/min	10	气泡	浮选	工业实验室
5	载体浮选	高岭土脱泥 褐铁矿	脂肪酸 油酸钠		煤油 柴油	调浆槽	1600~2000 r/min		粗粒方解石, 气泡	浮选	美McIntyer工业
6	球团聚分选	铁矿脱磷 煤分, 硫分	脂肪酸	NaOH CH ₂ Na ₂ SiO ₃	中性油 中性油	混合成球磨机 或成球磨机	r/min		中性油	筛分、淘析	加, 实验室
7	两液分选	锡石, 高岭土, 脱泥	脂肪酸 油酸 油酸钠	水玻璃 氮	汽油 煤油 中性油	调浆槽 调浆槽	3×10 ⁶ ~ 30×10 ⁴ J/t	8 10~15	中性油 中性油	筛分或过滤	实验室
8	团聚磁种分选	假象赤铁矿	脂肪酸		中性油	调浆槽	2050 r/min		磁性介质	相分离 相分离 磁选 磁选	半工业实验 半工业实验 实验室 实验室
9	磁粘附法	高岭土脱泥	脂肪酸	胶盐	中性油	调浆槽					实验室
10	复合絮凝	高岭土脱泥 赤铁矿	油酸钠	水玻璃	中性油	调浆槽				磁场下脱泥	实验室

参 考 文 献

- 〔1〕 见百熙, 浮选药剂, 冶金工业出版社, 1981。
- 〔2〕 朱建光, 朱玉霜, 浮选药剂的化学原理, 中南工业大学出版社, 1987。
- 〔3〕 E. Wottgen等, 国外金属矿选矿, 1980, No7, 31-34。
- 〔4〕 张惠宗等, 冶金矿山第二届选矿技术进展报告会论文集, 冶金部黑色金属矿山情报网、冶金部马鞍山矿山研究院, 1991.6.190。
- 〔5〕 朱建光, 国外金属矿选矿, 1988, No11, 43。
- 〔6〕 孙玉波, 国外金属矿选矿, 1988, No11, 21。
- 〔7〕 Richard, R. Klimpel, 国外金属矿选矿, 1991, No2, 31。
- 〔8〕 《日本专利》, 特开平2-298366。
- 〔9〕 《西德专利》, No3517154。
- 〔10〕 赵援, 国外金属矿选矿, 1975, 7-8, 12。
- 〔11〕 武汉钢铁学院选矿教研室, 浮选, 1975, 15~24。
- 〔12〕 杨祖武, 化工矿山技术, 1986, No1, 9。
- 〔13〕 见百熙, 顾煊兰, 第五届选矿年评报告会文集, 中国选矿科技情报网等, 211。
- 〔14〕 黄枢, 第五届选矿年评报告会文集, 中国选矿科技情报网等, 275。
- 〔15〕 赵援, 国外金属矿选矿, 1979, No6, 23。
- 〔16〕 《美国专利》, 4231868。
- 〔17〕 《美国专利》, 4, 229, 293。
- 〔18〕 《加拿大专利》, 1,087,133。
- 〔19〕 卢寿慈, 矿物浮选原理, 冶金工业出版社, 1988。
- 〔20〕 胡为柏, 浮选, 冶金工业出版社, 1983。
- 〔21〕 北原文雄等, 表面活性剂, 化学工业出版社, 1984。
- 〔22〕 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 1984。
- 〔23〕 矶田幸一, 藤本武彦, 界面活性剂, 三洋化成工业株式会社, 1967年第五版(中译本)。
- 〔24〕 E.H. 卢开森-闰德斯, 表面活性剂作用的物理化学, 轻工业出版社, 1988, 75~81。
- 〔25〕 王淀佐, 矿物浮选和浮选剂——理化与实践, 中南工业大学出版社, 1986。
- 〔26〕 戚文彬 表面活性剂与分析化学(上册)中国计量出版社, 1986。

〔27〕 藤本武彦,全订版,新表面活性剂入门,三洋化成工业株式会社,昭和56年第一刷发行。

〔28〕 J·赖亚,泡沫浮选表面化学,冶金工业出版社,1987。

〔29〕 王淀佐、胡岳华,浮选溶液化学,湖南科学技术出版社,1988。

〔30〕 段世铨,谭逸玲,界面化学,高等教育出版社,1990。

〔31〕 张祥麟、康衡,配位化学,中南工业大学出版社,1986。

〔32〕 刘邦瑞,螯合浮选剂,冶金工业出版社,1982。

〔33〕 Pradip,国外金属矿选矿,1990, No4, 16

〔34〕 Richard, R.Klimpel,国外金属矿选矿,1991, No2, 31。

〔35〕 东川矿务局中心试验所,有色金属(选冶部分),1977, No2, 8。

〔36〕 文丰,有色金属(选矿部分),1980, No4, 53。

〔37〕 A.E.马特耳, M.卡耳文,金属螯合物化学,科学出版社,1964, 162。

〔38〕 A.M.Gaudin, Flotation, 1957, 209。

〔39〕 邓玉珍,武钢矿山科技,1988, No4, 53。

〔40〕 梁为民,凝聚与絮凝,冶金工业出版社,1985。

〔41〕 邓玉珍等,菱铁矿与石英、玉髓的高分子絮凝分选,1980,待发表著作。

〔42〕 G.C.Sresty等,国外金属矿选矿,1979, No1, 42。

〔43〕 “欠署”,国外金属矿选矿,1979, No1, 4。

〔44〕 O. Lauer, Augsburg, AUFBEREIT.—Nr10/1985, 569。

〔45〕 H.EL-SHALL, et al,中南矿冶学院学报选矿译文专辑,1983,增刊2, 152。

〔46〕 H.EL-Shell, et al,同上, 159。

〔47〕 P.Somasundaran, et al,同上, 172。

〔48〕 P.Somasundaran,同上, 185。

〔49〕 吴明珠,化工矿山技术,1987,第16卷No1, 28。

〔50〕 王聘仪、汤新林、化工矿山技术,1986, No1, 35。

〔51〕 宋长松,化工矿山技术,1989, No1, 20。

〔52〕 吴明珠、王喜良,有色金属,1989, No4, 22。

〔53〕 D.W.Fuerstenau等,国外金属矿选矿,1990, No4, 36。

〔54〕 吴明珠,化工矿山技术,1987, No1, 28。

〔55〕 L.斯瓦洛夫斯基等,固液分离,原子能出版社,1982。

〔56〕 B.C.加敏斯基等,强化脱水过程,煤炭工业出版社,1990。

- [57] 李润生, 水处理新药剂碱式氯化铝, 中国建筑工业出版社, 1981。
- [58] 文摘《粉体和工业》, 1987, No7, 41~47, 国外金属矿选矿, 1985, No2, 54。
- [59] 武钢供水厂, 聚合硫酸铁在武钢净水处理的工业性应用, 1986, 待发表著作。
- [60] 陈耐生、刘尔生, 化工时刊, 1989, No5, 13。
- [61] L. 斯瓦洛夫斯基等, 固液分离, 原子能出版社, 1982。
- [62] B.C. 加敏斯基等, 强化脱水过程, 煤炭工业出版社, 1990。
- [63] 刘孟星等, 固液分离技术, 全国首届固液分离技术会议文集, 中国选矿报网固液分离网, 1987, 6~9。
- [64] 刘明德, 同上, 115。
- [65] 赵援, 全国矿山, 1984, No6, 38。
- [66] 马鞍山矿山研究所, “六五”期间贫红铁矿选矿技术攻关研究报告摘要, 冶金工业部科技司, 1986, 205。
- [67] 马鞍山矿山研究院, 同上, 211。
- [68] 长沙矿冶研究院, 辽阳白塔化工厂, 同上, 230。
- [69] 长沙矿冶研究院, 阜新市有机化工厂, 同上, 225。
- [70] 马鞍山矿山研究院, 同上, 337, 340。
- [71] 黄济存, 有色金属, 1986, No6, 28。
- [72] 陈定渊, 戚巧云, 有色金属(选矿部分), 1986, No6, 12。
- [73] 罗廉阳、王玉林, 化工矿山技术, 1991, 第20卷, No1, 45。
- [74] 朱建光, 浮选理论与实践学术会议论文集, 中国有色金属学会选矿学术委员会等, 1988, 206。
- [75] 廖威, 有色金属(选矿部分), 1991, No6, 27。
- [76] 谢营邦, 全国青年选矿学术会议论文集, 中国金属学会选矿学会, 243。
- [77] 王世杰, 有色金属(选矿部分), 1989, No1, 1。
- [78] 林祥辉等, 矿冶工程, 1985, 第5卷, No4, 27。
- [79] 陈文音, 工业水处理, 1988, Vol.8, No1, 42。
- [80] 高宝三等, 环境科学, 第11卷, No3, 34。
- [81] 何伟光等, 工业水处理, 1987, Vol.7, No1, 40。
- [82] 尚玉玲等, 全国选铜会议, 1990。
- [83] 丁忠浩等, 武汉钢铁学院学报, 14(1991), No1, 45~47。
- [84] D. W. Fuerstenau, 国外金属矿选矿, 1980, No6, 75。

- [85] A.D.Paananen, W.A.Turcotte, 国外金属矿选矿, 1981, No8, 1.
- [86] “欠器”国外金属矿选矿, 1976, No11~12, 15.
- [87] 卢寿慈, 国外金属矿选矿, 1936, No7, 13.
- [88] L.A.M.Fayad, 国外金属矿选矿, 1966, No1, 12.
- [89] A.L.穆拉尔, I.E.帕丁唐, 矿山情报, 1974, No3, 1.
- [90] J.A.巴特尼克, C.F.吉尔马克, 矿山情报, 1974, No3, 27.
- [91] H.L.Shercold, 国外金属矿选矿, 1978, No1, 13.
- [92] R.P.Allen等, 国外金属矿选矿, 1989, No11, 12.
- [93] A.D.Read, C.T.Hollick, 国外金属矿选矿, 1978, No9, 1.
- [94] 丘继存, 国外金属矿选矿, 1980, No7, 10.
- [95] 《西德专利》No.3517, 154.
- [96] 邵孝峰, 冶金矿山第二届选矿技术进展报告会论文集, 冶金黑色金属矿山情报网, 冶金部马鞍山矿山研究院, 1991, 251.
- [97] 罗家珂、陈祥滢, 第十五届国际选矿会议论文集, 中国选矿科技情报网, 1986, 10, 470~474.