

● 国家“九五”规划重点图书 ●

浮选药剂的化学原理

(修订版)

朱玉霜 朱建光 编著

● 中南工业大学出版社 ●

74.4-2
226(2)

浮选药剂的化学原理

(修订版)

朱玉霜 朱建光 编著

中南工业大学出版社
1996

浮选药剂的化学原理(修订版)

朱玉霜 朱建光 编著

责任编辑:肖梓高

*

中南工业大学出版社出版发行

中南工业大学出版社印刷厂印装

湖南省新华书店经销

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 24.75 字数: 625 千字

1996年12月第2版 1996年12月第1次印刷

印数: 3001—5100

*

ISBN 7-81020-936-1/TD·042

定价: 50.00 元

本书如有印装质量问题, 请直接与生产厂家联系解决

厂址: 湖南长沙

邮编: 410083

序

著者从1955年开始,从事浮选药剂研究,1956年在《有色金属》,No.11,53~57发表“加工蓖麻油作为起泡剂的研究”一文,利用蓖麻油裂解成仲辛醇的化学原理,研究起泡剂的合成及起泡性能;1956~1957年研究大孤山铁矿新捕收剂时,发现松香钠皂用空气氧化后,能很好地捕收赤铁矿,即是说,利用共轭双键加氧的原理,研究将松酯酸合成氧化矿捕收剂并研究其捕收性能;1957年从矿物表面金属离子与药剂成键(化学吸附)及药剂与水分子形成氢键的观点,研究了单宁酸、没食子酸抑制方解石的作用机理;1962年研究了有机化合物分子结构与起泡剂性能的关系及N-萘甘氨酸、N-萘甘氨酸螯合捕收剂,提出氨基酸的碱性越强则生成的螯合物越稳定、捕收能力越强的论点。1964年总结自己的科研成果,写成《有机浮选药剂》一书,由中国工业出版社出版,书中论述了利用化学原理研究浮选药剂的合成和浮选性能,这是我国自己出版的第一本较完整的浮选药剂专著。

《湖南省志》第十八卷科技志下册,第373页写道:“中南矿冶学院朱建光从20世纪70年代末,开始将有机化学原理用于浮选药剂”。此话有误,应改为20世纪50年代中期。并且研究工作不是朱建光一人所为,发表的专著及论文也不是朱建光一人的。

70年代末,著者从浮选药剂的同系列同分异构原理观点出发,与株洲选矿药剂厂部分同志在工业上成功地合成了甲苯胂酸的同分异构体——苄基胂酸,并在广西大厂长坡选厂、云锡新冠选厂、江西游坑钨矿、铁山垅钨矿等选厂浮选锡石或黑钨矿,获得成功。从此,苄基胂酸在选矿工业上得到推广应用,直至今日,浮选锡石细泥、黑钨矿细泥、金红石细泥的选厂仍在使用该药剂作为捕收剂。1981年通过部级鉴定,1982年分别获湖南省、冶金部四等奖。1983年,我们将研究锡石与黑钨浮选药剂的数据与文献资料汇总,写成《黑钨与锡石细泥浮选药剂》一书,由冶金工业出版社出版。

1987年,用《黑钨与锡石细泥浮选药剂》一书和《一种新的浮选黑钨与锡石细泥的捕收剂》等26篇论文,作为“浮选药剂结构理论及找药分子设计”项目的实践部分,与别人合作申请国家教委科技奖,获一等奖,申请国家自然科学基金,获三等奖。

在研究苄基胂酸的合成及选矿性能时,著者即在研究报告及当时使用的教材中表明用同分异构原理寻找新药剂的论点。接着在此论点指导下研究了浮锡灵、亚磷酸脂、两性捕收剂和苯甲氧胂酸等一系列氧化矿捕收剂,逐步充实浮选药剂的同分异构原理。此理论研究结果,于1993年通过部级鉴定并获中国有色金属工业总公司1993年科技进步三等奖。1995年《矿冶工程》第15卷第2期发表代子林等的论文^[8],该文应用这一原理,在工业上合成了苯甲氧胂酸,用于柿竹园“八·五”攻关项目,浮选黑钨细泥工业试验获得成功。进一步证明浮选药剂的同分异构原理的正确。

混合用药是浮选药剂的研究方向之一,著者在浮选锡石细泥和黑钨细泥时,所用捕收剂药方均为混合药剂,共用过F₂₀₃-TBP、苄基胂酸-黄药等八组混合捕收剂,其中四组做了工业试验,效果均比单一用药佳,并对混合药剂的协同效应机理进行研究。

著者在起泡剂方面研究了加工蓖麻油、甘苄油、W-O₂、RB系列药剂等,均做了工业浮选试验,取得良好效果。加工蓖麻油(仲辛醇)在有色矿山选厂用得少,在选煤行业用得较多。甘苄

油和 RB 系列起泡剂通过部级鉴定,甘苳油在桃林铅锌矿选厂使用过多年。RB 系列起泡剂现在桃林矿选厂、黄沙坪铅锌矿选厂、宝山矿选厂、水口山铅锌矿选厂使用,并获中国有色金属工业总公司 1995 年四等奖。

著者研究了 FX-127 和新 FX-127 两种选煤油,前者在云南田坝煤矿选煤工业试验成功,后者在邯郸选煤厂选煤工业试验成功,均在工业生产上应用。

著者在带研究生期间,均为研究生开设《选矿药剂》课程,使用的教材就是以《浮选药剂的化学原理》为主。这次中南工业大学出版社为该书出修订版,在 1987 年版的基础上,补充作者近几年的研究成果,比原书多了第 6 章两性捕收剂(一)、第 7 章两性捕收剂(二)、第 8 章混合用药、第 12 章浮选药剂的同分异构原理;其它章亦有修改。

著者水平有限,错漏之处请读者指正。

在写作本书过程中,朱一民在收集资料 and 资料整理归类方面做了许多工作,同时提了许多意见。在此予以说明。

著 者

1996 年 8 月

目 录

绪 言	(1)
1 烃油捕收剂	(3)
1.1 概述	(3)
1.2 煤油	(5)
1.3 选煤油	(8)
参考文献	(11)
2 硫化矿捕收剂	(12)
2.1 黄药	(12)
2.2 双黄药	(18)
2.3 黄原酸酯类捕收剂	(21)
2.4 O-烷基-N-烷基硫逐氨基甲酸酯——简称“硫氨酯”	(23)
2.5 黑药	(26)
2.6 双黑药	(31)
2.7 烃基二硫代磷酸硫醚酯——“黑药酯”	(33)
2.8 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸盐——“硫氮”类捕收剂	(34)
2.9 N,N-二烷基二硫代氨基甲酸酯——硫氮酯	(37)
2.10 胺醇黄药	(40)
2.11 硫醇类捕收剂	(41)
2.12 其它硫化矿捕收剂	(47)
参考文献	(53)
3 羧酸类捕收剂	(55)
3.1 怎样从动植物油中提取脂肪酸	(55)
3.2 脂肪酸的捕收机理	(56)
3.3 脂肪酸烃基的结构与捕收性能的关系	(62)
3.4 油酸	(66)
3.5 氧化石蜡皂	(68)
3.6 碱渣	(74)
3.7 癸二酸下脚	(75)
3.8 妥尔皂——硫酸法纸浆废液	(77)
3.9 醚酸及其它	(81)
参考文献	(84)
4 含硫、磷、砷的氧化矿捕收剂	(85)
4.1 烃基磺酸钠和烷基硫酸钠	(85)
4.2 磷酸酯	(87)

4.3	烃基膦酸	(88)
4.4	烷基- α -羧基 1,1-二膦酸	(94)
4.5	烷基- α -氨基 1,1-二膦酸	(99)
4.6	烷基胂酸和甲苯胂酸	(101)
4.7	甲苄胂酸	(105)
	参考文献	(110)
5	含氮的氧化矿捕收剂	(112)
5.1	胺类捕收剂	(112)
5.2	醚胺捕收剂	(113)
5.3	含胍基的捕收剂	(114)
5.4	亚硝基苯胍铵盐	(122)
	参考文献	(126)
6	两性捕收剂(一)——N-烷基氨基酸	(127)
6.1	两性捕收剂概述	(127)
6.2	N-苯甘氨酸和 N- α -萘甘氨酸	(128)
6.3	N-烷基氨基二乙酸	(131)
6.4	N-烷基氨基乙酸	(134)
6.5	N-烷基氨基乙酸浮选水锌矿	(138)
6.6	N-烷基氨基丁酸, N-烷基氨基己酸	(141)
6.7	其它烷基氨基酸	(146)
	参考文献	(150)
7	两性捕收剂(二)——N-烷酰基氨基酸	(151)
7.1	N-烷酰基氨基乙酸	(151)
7.2	N-烷酰基丁酸	(157)
7.3	N-烷酰基氨基己酸	(163)
7.4	N-烷酰基氨基乙酸、N-烷酰基氨基丁酸、N-烷酰基氨基己酸 浮选水锌矿	(166)
7.5	N-烷酰基氨基乙酸浮选含钙矿物	(169)
7.6	N-烷酰基氨基丁酸浮选含钙矿物	(174)
7.7	N-烷酰基氨基己酸浮选含钙矿物	(178)
7.8	其它烷基酰胺类氧化矿捕收剂	(181)
	参考文献	(185)
8	混合捕收剂浮选黑钨和锡石细泥协同效应	(186)
8.1	概说	(186)
8.2	胂酸与煤油或羧酸混用浮选黑钨和锡石细泥	(188)
8.3	胂酸与黄药混用浮选黑钨细泥和协同机理研究	(190)
8.4	F ₂₀₃ -水杨氧胍酸混合捕收剂浮选锡石细泥和作用机理	(194)
8.5	F ₂₀₃ -TBP 混合捕收剂浮选锡石细泥和作用机理	(200)
8.6	水杨氧胍酸和 P-86 混用浮选锡石的捕收剂机理	(205)
8.7	水杨氧胍酸与铜铁灵浮选锡石的协同作用及机理研究	(209)

8.8	铜铁灵 - 苯甲氧肟酸混用浮选锡石细泥	(211)
	参考文献	(215)
9	起泡剂	(216)
9.1	松油	(216)
9.2	松醇油	(217)
9.3	樟脑油	(222)
9.4	从低温焦油中提取酚作起泡剂	(225)
9.5	醇类	(227)
9.6	酯类	(233)
9.7	RB 系列起泡剂	(236)
9.8	醚类起泡剂	(242)
9.9	醚醇起泡剂	(246)
	参考文献	(251)
10	有机抑制剂	(253)
10.1	羧基酸、羧基胺、多元醇	(253)
10.2	草酸	(257)
10.3	硫代酸盐	(261)
10.4	巯基化合物	(264)
10.5	萘磺酸及苯磺酸	(267)
10.6	单宁	(272)
10.7	氯化木素与木素磺酸	(282)
10.8	羧甲基纤维素和羟乙基纤维素	(285)
10.9	腐植酸	(289)
10.10	淀粉	(291)
	参考文献	(297)
11	无机调整剂	(298)
11.1	硫酸铜	(298)
11.2	氢氟酸和氟化钠	(300)
11.3	硫化钠	(301)
11.4	硫酸锌	(305)
11.5	氰化钠和氰化钾	(307)
11.6	硫酸亚铁	(312)
11.7	二氧化硫、亚硫酸和亚硫酸钠	(314)
11.8	石灰和二氧化碳	(317)
11.9	重铬酸盐	(320)
11.10	五硫化二磷和氢氧化钠混合抑制剂	(323)
11.11	水玻璃	(324)
11.12	氟硅酸钠	(329)
11.13	六偏磷酸钠	(332)
	参考文献	(334)

12	浮选药剂的同分异构原理.....	(336)
12.1	同系列同分异构原理在研究苜基肿酸中的应用.....	(336)
12.2	在浮选药剂同分异构原理指导下,合成捕收剂浮锡灵.....	(340)
12.3	利用同分异构体功能团相似浮选性能相似的论点研究烷基麟酸的 异构体亚麟酸酯.....	(349)
12.4	浮选药剂的同分异构原理在合成两性捕收剂中的应用.....	(358)
12.5	浮选药剂的同分异构原理在合成苯甲氧肟酸中的应用.....	(360)
12.6	苯甲氧肟酸浮选细粒黑钨矿试验.....	(364)
12.7	同分异构原理在整个有机浮选药剂领域均客观地存在.....	(367)
	参考文献.....	(369)
13	絮凝剂.....	(370)
13.1	絮凝剂在固体表面的吸附机理.....	(370)
13.2	聚丙烯酰胺及改性聚丙烯酰胺.....	(372)
13.3	苯乙烯-马来酸酐聚合物及其它絮凝剂.....	(380)
13.4	絮凝浮选剂.....	(383)
	参考文献.....	(386)

绪 言

什么是浮选药剂？在浮游选矿过程中，用来改变矿物表面物理化学性质或创造条件调节矿物可浮性的药剂，称浮选药剂。例如，某铅、锌、萤石矿选厂所处理的矿石中，含方铅矿、闪锌矿、萤石等有用矿物，脉石主要是石英。将矿石破碎并磨至有用矿物单体解离后，调成矿浆，采用优先浮铅抑锌的方法浮选，浮铅时先用碳酸钠调整矿浆 pH 值为 7~7.5 后，用硫酸锌和氰化物抑制闪锌矿，用黑药和黄药捕收方铅矿，加松醇油使鼓入空气时产生的气泡稳定，首先将方铅矿浮出。浮方铅矿以后的尾矿，用碳酸钠将矿浆 pH 值调至 8 左右，加入硫酸铜活化闪锌矿，再加黄药并加松醇油浮选闪锌矿。浮闪锌矿后的尾矿，用碳酸钠调 pH 值为 8~9，加水玻璃抑制石英，用油酸捕收萤石，浮出萤石，脉石从尾矿排掉。在这个例子中要解决的问题是：有用矿物和脉石分离，有用矿物各个分离。解决的方法是优先浮选法。浮选过程中用到的黄药、黑药、油酸、松醇油、硫酸锌、氰化钠、水玻璃、碳酸钠、硫酸铜等化合物都是浮选药剂。

为什么这些药剂能将有用矿物与脉石及有用矿物之间彼此浮选分离呢？因为，这些药剂能改变矿物表面的物理化学性质，调节矿物的可浮性，创造条件使目的矿物易浮而另一些矿物不易浮，从而达到分选的目的。

矿物的可浮性决定于两个因素，一是内因，即决定于矿物的组成和结构，有些矿物由于本身的组成和结构的亲水性大，天然可浮性小，如石英、云母等；有些矿物亲水性小，天然可浮性大，如石墨、辉钼矿、自然硫等。仅利用矿物天然可浮性的差别是难于达到分选目的的。另一个因素是外因，是人为的创造条件，改变矿物表面的物理化学性质，调整其可浮性，从而达到分选的目的。使用浮选药剂的目的是改变矿物表面的物理化学性质，调节矿物的可浮性。浮选药剂对矿物分选起着重要的作用。

从上述实例看，没有黄药、黑药的捕收作用，方铅矿和闪锌矿就不能很好浮游；没有油酸的捕收作用，萤石也不能浮游；没有水玻璃对石英的抑制作用，被污染了的石英就会在油酸的捕收作用下与萤石一道浮游，达不到分选目的；没有硫酸铜对闪锌矿的活化作用，被硫酸锌和氰化物抑制过的闪锌矿就不能浮出，而松醇油则是使矿浆产生较稳定的泡沫，这种泡沫能将浮游的矿物带出矿浆表面，使有用矿物与脉石分离。

浮选技术和浮选药剂的发展是互相联系的。20 年代浮游选矿发展的初期，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。待到黄药、黑药、氰化物等药剂发现和应用后，就使复杂的硫化矿分选发展起来，随着生产的需要，各种比较特效的药剂不断出现，浮选矿物的类型及分选效果也不断增加和改善。

要提高浮选指标，合成更有效的浮选药剂是途径之一。熟悉浮选药剂的来源、性能和作用机理，一方面可以更好地使用药剂，帮助掌握和调整浮选工艺，另一方面可以寻找或合成新的药剂，为选矿事业作出贡献。

在浮选工业中，曾经试验作为浮选药剂并有一定效果的物质有 8000 种以上，用得较多的约有 100 多种，本书基本上包括了常用的浮选药剂。这些浮选药剂，在选矿过程中，按其作用划分，可分为如下几类：

捕收剂——在矿浆中能够吸附(物理吸附或化学吸附)在矿物表面，形成疏水薄膜，使矿物的疏水性增大，从而增加矿物的浮游性的药剂，称为捕收剂，如黄药、黑药、油酸等。

起泡剂——在矿浆中能使气泡稳定的药剂,如松醇油、酚、醇等。

pH 值调整剂——调整矿浆 pH 值的药剂,如硫酸、石灰、碳酸钠、氢氧化钠等。

抑制剂——在矿浆中使矿物表面生成亲水薄膜而降低矿物的可浮性的药剂称为抑制剂,如硫酸锌、氰化钠、淀粉等。

活化剂——能改变矿物表面性质,促进矿物与捕收剂发生作用的药剂称活化剂,如硫酸铜是闪锌矿和黄铁矿的活化剂。

絮凝剂——使细粒矿物絮凝,以便于浮选或脱水的药剂称为絮凝剂。絮凝剂的功能在于降低或中和矿粒的表面电性,或起“桥链”作用使细粒絮凝。

同一种药剂在不同浮选条件下,往往有不同作用,例如水玻璃对矿泥有分散作用,对石英有抑制作用,也能调整矿浆的 pH 值。所以,药剂的分类有它的灵活性,水玻璃既可作抑制剂又可作为分散剂。

pH 值调整剂、抑制剂、活化剂、絮凝剂、分散剂通称调整剂,总的来说,浮选药剂其作用可分为捕收剂、起泡剂、调整剂三大类,本书按这种分类法编写。

1 烃油捕收剂

1.1 概述

烃油捕收剂亦称中性油捕收剂,以下简称烃油,主要是指煤油、柴油、变压器油、太阳油及焦油等,其中以煤油、柴油的应用较为普遍。

一、烃油的主要成分及其基本性质

烃油的主要成分是脂肪烃、脂环烃及芳香烃等,然而不同来源的烃油在组成上往往存在很大差别。例如,从石油中提取的烃油,其主要成分即常随石油产地而异,如我国大庆石油的主要成分为烷烃,玉门石油则含有环烷烃,属烷-环混合型,印尼的石油属芳香型,而前苏联巴库的石油则属环烷烃型。又如,从炼焦工业副产品所获得的煤焦油,其主要成分是芳香烃,并含少量的酚、醇、有机酸和有机碱等极性化合物。

烃类的基本特点是整个分子的碳氢原子都通过共价键结合,化学活性很低,与偶极水分子基本不发生作用,表现出明显的疏水性和难溶性,同时也不能电离为离子,故通常称烃油为中性油捕收剂,或称为非极性油捕收剂。

二、烃油在矿物浮选中的应用与捕收机理

烃油在浮选中的应用,一是作为极性捕收剂的辅助性捕收剂或难溶性药剂的溶剂;二是作为非极性矿物的主要捕收剂。

烃油作为辅助性捕收剂,在国外较为普遍,并取得良好效果,应引起重视。因为,将适量的烃油与极性捕收剂混合使用,可以增强极性捕收剂在矿物表面的吸附强度,增强矿物表面的疏水性,提高极性捕收剂的捕收能力。因而,可加强对粗矿粒的捕收,提高浮选的粒度上限,并可降低极性捕收剂的用量。对于微细粒矿物而言,辅加适量的烃油,常有利于形成疏水性絮团,可加强对微细粒矿物的回收。此外,当浮选多孔性的细粒矿物时,辅加适量的烃油使矿粒表面吸附形成油膜,既可堵塞孔洞降低极性捕收剂的消耗,又可降低矿浆中难免离子的浓度,故常可获得较好效果。

烃油作为矿物浮选的主要捕收剂,起始于浮选发展初期的所谓“全油浮选”时期,当时曾用焦油作为硫化矿物的捕收剂,其中,所含的少量极性化合物,是起捕收剂作用的有效成分。然而,由于烃油的主要成分烃类仅起辅助性捕收作用,同时药剂条件简单,故用油量很大,后被人工合成的水溶性捕收剂,如黄药等所取代。用烃油作主要捕收剂能有效浮选的矿物为数不多,通常是用于浮选表面呈非极性,因而,具有良好天然可浮性的一些所谓“非极性矿物”,如辉钼矿、石墨、天然硫、滑石及煤等。其中,以煤油或柴油浮选辉钼矿的研究较多。

烃油在矿物表面的附着过程,可用图 1-1 示意如下,对于天然可浮性较好的非极性矿物而言,烃油与矿物表面的作用过程,大体可分解成如下几个步骤。

1. 油滴在矿物表面粘附 在强烈机械搅拌下, 烃油在矿浆中, 被分散成微细的油滴, 与此同时, 微细的油滴与矿粒发生碰撞和接触, 于是在范德华力作用下, 使油滴粘附在矿物表面, 如图 1-1(a)所示。

2. 油滴在矿物表面展开 由于非极性矿物表面的疏水性较强, 亲油性较大, 被粘附的油滴容易沿矿物表面逐渐展开, 如图 1-1(b)所示。

3. 形成疏水性油膜 被粘附的油滴沿矿物表面继续展开, 结果在矿物表面形成一层薄薄的疏水性油膜, 如图 1-1(c)所示。

对于天然疏水性不太强, 亲油性不太大的矿物, 油滴在矿物表面粘附后虽不易展开, 但在强烈的机械搅拌下, 矿浆中存在剩余油滴, 不断与矿粒发生碰撞和接触, 使矿物表面粘附的油滴增多, 或由于油滴的兼并作用, 使矿物表面粘附为数不多的油滴兼并成不连续的油团, 如图 1-1(d)所示, 结果使矿粒也具有一定的疏水性和可浮性。

总之, 除了极少数完全亲水、润湿接触角等于零的矿物外, 多数矿物都或多或少具有一定程度的亲油性。然而, 由于表面疏水性越强的矿物, 亲油性越大, 烃油的附着越容易, 吸附的量也越多, 吸附速度也越快, 所以, 对不同的矿物而言, 烃油的捕收作用亦能呈现出一定的选择性, 尤其是在分离极性矿物与非极性矿物时, 用烃油作捕收剂仍可获得良好的分离效果。

当非极性矿物与气泡接触时, 矿物表面所形成的烃油疏水膜, 在三相界面力作用下, 或浓集于固-液-气三相接触周边, 或介于非极性矿粒与气泡之间, 见图 1-2。所有这些均有利于提高矿粒与气泡粘附的牢固程度, 并大提高矿物的可浮性。

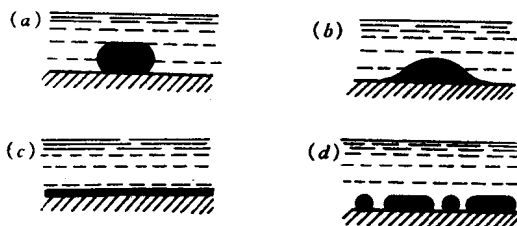


图 1-1 烃油在矿物表面附着示意图

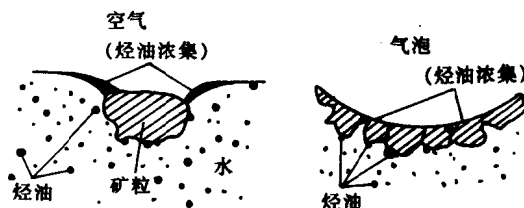


图 1-2 烃油浮选非极性矿物在相界面浓集示意图

三、烃油的组成对捕收性能的影响

1. 烃油的组成和化学结构与捕收性能的关系 烃油的捕收性能与其组成、化学结构密切相关, 其中用单环芳烃(苯、甲苯、二甲苯)、双环芳烃(萘)、三环芳烃以及煤油作捕收剂浮选辉钼矿的结果表明^[1], 单环芳烃的捕收能力很弱; 双环芳烃由于分子增大, 捕收能力增强, 但比煤油弱; 三环芳烃则呈现出更强的捕收能力, 且优于煤油。可见, 在提炼煤油的残余物中, 含有一定数量分子较大的芳香烃, 很适宜于用作辉钼矿的捕收剂。

2. 烃油所含表面活性物质对捕收性能的影响 表 1-1 列出三种烃油的碘值、酸值及辉钼矿与这

些烃油作用后所测得的接触角数值。

表 1-1 辉钼矿与几种烃油作用所测得的接触角数值^[2]

捕收剂名称	与水接触界面上表面张力 ($10^{-5}\text{N}/\text{cm}^2$)	碘 值	酸 值	平面的润湿接触角	
				解理面	垂直解理面
变压器油	45	8.70	0.63	50	60
煤油	30	11.23	0.82	45	65
机油(V型)	29	11.97	1.65	50	78

酸值增大,说明烃油中所含酸性物质增多,碘值增大说明烃油的不饱和程度增大,含不饱和和碳氢化合物增多。由表 1-1 可见,随着烃油碘值和酸值的增大,辉钼矿垂直断裂面的接触角亦随之增大,而鳞片状解理面上的接触角数值,则与烃油碘值和酸值的变化无关。因为垂直断裂面呈现为共价键并暴露出钼原子,与酸性表面活性物质和不饱和烃双键发生作用,使之在垂直断裂面上吸附,增强疏水性使接触角增大,而且烃油中所含酸性表面活性物质和不饱和碳氢化合物越多,接触角数值的增大亦越显著。

3. 烃油的粘度对捕收性能的影响 用不同粘度的烃油,如煤油、重柴油、未氢化热裂轻柴油等低粘度的油和太阳 DX 汽油、100/100 马达油、100/100HVI 中性油等高粘度的油,浮选辉钼矿试验研究表明^[3],使用低粘度油作捕收剂时,所得辉钼矿精矿品位高,但回收率低;使用高粘度油时,则所得精矿品位低,但回收率高。因为,粘度高反映其分子大,捕收力强,使微细粒辉钼矿易与气泡粘附,同时可增强对粗粒辉钼矿及其连生体的捕收作用。可见在回收率达到规定指标的情况下,选用低粘度油作辉钼矿捕收剂较为适宜。

1.2 煤油

一、煤油各馏分的捕收性能

将辉钼矿单矿物分别置于不同馏分煤油的乳化液中,所测得的接触角数值见表 1-2。由表 1-2 看出,沸程较高的煤油馏分与辉钼矿作用后,形成较大的接触角,其中高于 220℃ 的煤油馏分,可使接触角数值最大。浮选试验也证明,表 1-2 所列接触角数值越大的煤油馏分,其浮选效果亦越好。

表 1-2 辉钼矿在煤油各馏分乳化液中的接触角^[4]

药 剂	接触角(θ)
蒸馏水	59.5
初级煤油	60.3
150℃ 馏分煤油	63.1
150~180℃ 馏分煤油	73.2
180~220℃ 馏分煤油	76.0
高于 220℃ 馏分煤油	84.5

二、同一沸程馏分煤油中正构烷烃的捕收能力

我国石油五厂沸程为 180~310℃ 馏分煤油,其主要成分是烷烃、环烷烃和芳香烃的混合物,用尿素与之作用所脱出的液态石蜡简称重蜡,重蜡中的正构烷烃含量约占 90% 以上,组分分析结果如表 1-3 所示。用重蜡浮选杨家仗子钼矿的小型试验结果见表 1-4。试验室小型

试验和生产实践均已证明,在该沸程范围内,正构烷烃比煤油对辉钼矿具有更强的捕收能力。与煤油相比,使用以正构烷烃为主的重蜡作捕收剂,粗选回收率可提高1%~2%,总回收率可提高1%以上,松醇油用量可减少10g/t,但黄铁矿上浮率稍有增加,须稍增大氰化钠用量。

表 1-3 重蜡组分分析结果^[4]

碳链长度	C ₁₂ 烷以下	C ₁₃ 烷	C ₁₄ 烷	C ₁₅ 烷	C ₁₆ 烷	C ₁₇ 烷	C ₁₈ 烷	C ₁₉ 烷	C ₂₀ 烷
试样 1(%)	微量	8.73	19.27	22.20	21.35	15.87	—	3.7	微量
试样 2(%)	2.96	9.61	18.81	21.61	20.38	16.27	7.93	2.47	—

表 1-4 用重蜡和煤油浮选辉钼矿结果对比^[4]

矿 样	药剂用量(g/t)		精矿品位(%)	回收率(%)	回收率 提高幅度(%)
	煤 油	重 蜡			
给矿品位 0.11%	160		3.63	93.10	
		160	3.48	94.22	1.12
给矿品位 0.11%	155		5.28	84.52	
		155	5.36	85.85	1.33

三、煤油与松醇油不同配比的浮选结果

煤油与松醇油不同配比,总用量为1400g/t,矿浆pH值为6.4~6.6,温度15.7~17.0℃,浮选辉钼矿试验结果如图1-3所示。从图1-3看出,在煤油和松醇油总用量为1400g/t的条件下,随着煤油配比百分数的增大,辉钼矿和铁(黄铁矿)的回收率亦随之下降。但辉钼矿回收率降低较少,而黄铁矿的回收率则急剧下降;另一方面,当煤油的百分比大于松醇油时,即可显著改善浮选过程的选择性。例如,当煤油的配比百分数大于80%时,浮选精矿中辉钼矿的品位可获得显著提高,而铁品位则明显下降。

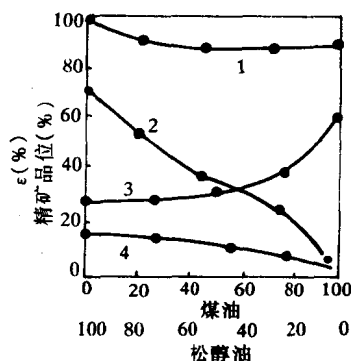


图 1-3 煤油与松醇油不同对比对辉钼矿浮选指标的影响

1——辉钼矿回收率;2——铁回收率;3——辉钼矿品位;4——铁品位。

四、煤油与硫酸铜、黑药混合的浮选结果

对某矽卡岩型钼矿石的试验研究表明,将煤油与硫酸铜和黑药混合使用,与只用煤油和松醇油相比,钼精矿回收率提高4.5%、品位提高0.47%,试验结果如表1-5所示。

表 1-5 煤油、松醇油、硫酸铜、黑药混用浮选某钼矿指标^[6]

试验号	药剂用量(g/t)				钼精矿指标(%)		
	煤油	松醇油	硫酸铜	黑药	产率	品位	回收率
1	120	40			1.75	2.40	83.03
2	120	20	100	46.5	1.62	2.70	87.22
3	120	20	200	46.5	1.84	2.87	87.53

用放射性同位素 Cu^{64} 研究表明,铜离子可以吸附在辉钼矿表面,且在 pH 值为 7 时,吸附量最大。铜离子的吸附使辉钼矿表面带正电,有利于阴离子捕收剂(如黑药)的吸附。

配合使用阴离子捕收剂可以改善浮选指标的原因,还应该结合具体情况进行具体分析,一般可从辉钼矿的鳞片晶体可能出现断裂端头暴露出钼原子、或矿石氧化、伴生某些重金属硫化矿物及连生体颗粒等,多方面进行分析。

此外,煤油难溶于水,在矿浆中呈分子聚合物(油滴)存在,为了改善煤油的浮选性能提高药效,有的浮选厂还使用了乳化剂。例如,表 1-6 是用各种乳化剂将煤油与松醇油的混合物乳化后浮选辉钼矿的结果,从表 1-6 可以概括这些乳化剂浮选效果的一般趋势。

表 1-6 乳化剂及其浮选结果^[5]

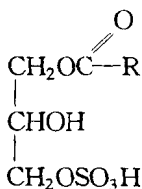
乳 化 剂	化 学 式	乳化剂名称 或商品名称	纯度 (%)	精矿品位(%)		回收率(%)	
				MoS_2	Fe	MoS_2	Fe
I 芳烷基磺酸盐	$\text{R-SO}_3\text{Me}$	芳烷基磺酸钠	特纯	34.52	11.71	91.2	42.3
		Nerger 粉剂	35	34.32	11.74	93.0	45.9
II 脂肪醇硫酸盐 十二烷基硫酸盐	$\text{R-OSO}_3\text{Me}$	十二烷基硫酸钠	特纯	35.18	11.92	93.3	43.2
		Monogen 粉剂	35	32.24	11.83	94.6	47.4
		Monogen 糊	27	35.19	11.56	94.6	42.5
III 硫酸化单甘酯	$\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Me}$	土耳其红油	46	30.27	12.83	91.1	52.7
IV 脂肪醇聚乙二醇脂	$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Noigen ET80	99	39.89	11.38	90.7	35.3
		Noigen ET143	99	40.04	11.29	90.1	34.7
		Noigen ET190	99	41.10	10.84	90.4	32.6
		Noigen ES90	99	41.46	11.38	92.8	35.9
V 脂肪酸聚乙二醇酯	$\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Noigen ES120	99	41.22	11.13	93.2	33.7
		Noigen ES160	99	39.70	11.56	95.1	37.9
		Noigen EA80	99	45.44	11.71	93.3	32.8
		Noigen EA120	99	38.4	12.65	95.3	42.9
VI 烷基酚聚乙二醇醚	$\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Noigen EA160	99	39.01	12.65	94.0	41.6
无	—	—	—	39.24	9.57	88.3	29.4

①没有乳化剂时,泡沫产品的品位是 MoS_2 39.24%、Fe 9.57%,回收率分别是 88.3% 和 29.4%,反之,当使用乳化剂时, MoS_2 和 Fe 的回收率都较高,其中尤以脂肪醇硫酸盐、脂肪酸聚乙二醇酯、烷基酚聚乙二醇醚对提高 MoS_2 回收率有效。

②添加阴离子乳化剂(表 1-6 中的 I、II、III)浮选结果,泡沫产品中 MoS_2 的品位较不加乳化剂时的 MoS_2 品位低,但添加非离子型乳化剂(表 1-6 中的 IV、V、VI)所得泡沫产品

MoS₂ 品位较不加乳化剂时的接近或稍高,特别是使用 Noigen EA80 的泡沫产品,MoS₂ 的品位是45.44%,有明显提高。

我国研究得最多、最有效的乳化剂是椰子油单甘硫酸酯,代号是 PF-100,结构式如下:



红外光谱证明其主要成分与国外的辛太克斯(Syntex)一致,具有表面活性剂的一般性质,浮选钼矿时作为烃油的乳化剂,分散剂,也有一定的起泡性能,无毒无臭易溶于水,能提高浮选速度和钼精矿指标,PF-100 浮选杨家仗子、小寺沟钼矿的效果显著。

1.3 选煤油

煤泥浮选一般用甲基异丁基甲醇(MIBC)、聚丙二醇甲醚(D-200、D-250)、仲辛醇等作起泡剂,烃油(如煤油或柴油)作捕收剂。这些浮选剂一般都能得到较好的指标,但单耗较高,每吨干煤泥需用3~4kg。药剂单耗较高的原因主要是烃油在水中不易分散,若在烃油中添加乳化剂使之浮化,则能充分发挥其捕收作用,降低单耗^[7,8]。

60年代中期^[9],我国选煤厂先后使用有机化工厂的副产品取代松醇油,其中曾使用过杂醇油、仲辛醇、丁辛醇等十多种,使浮选剂单耗降至每吨干煤泥2kg左右。

目前,国内一些选煤厂将起泡剂与煤油混用,使浮选剂单耗降至每吨干煤泥1.5kg左右。为了降低选煤油成本,研究高效、低毒、价廉的选煤油,对提高选煤厂的效益、保护环境是有意义的。下面介绍我们研制的两种选煤油 FX-127 和新 FX-127。

一、FX-127 选煤油的合成和性质

用一种工业副产品和其它原料按一定比例配合,在反应器中连续搅拌至反应完全,2h后出料。产品为淡黄色至暗红色油状液体,密度 $D_{25}^{20} = 0.8650 \sim 0.8700$, 在水中的溶解度为1%~0.5%,溶于多种有机溶剂。FX-127 及其水溶液呈中性反应,对金属无腐蚀性;毒性极低,对小白鼠的半致死剂量 $LD_{50} = 8874 \pm 42\text{mg/kg}$,这个数字说明 FX-127 比常用的浮选剂^[10]的毒性小很多。60kg 的哺乳动物服用 531g 才致死一半,实际上是无毒的。常压下将 FX-127 分馏,105~160℃ 馏分占 25%~30%,180℃~220℃ 馏分占 35%~45% 为合格产品,主要成分为醇类。

二、FX-127 选煤油的两相泡沫性质

FX-127 选煤油的起泡能力和泡沫稳定性是在有刻度的、下端接有玻璃砂过滤漏斗的泡沫管中进行。测定条件是空气流量 30mL/s,气压 16.7kPa,FX-127 浓度为 5~100mg/L, pH 值为 6.3。测得两相泡沫高度与浓度的关系结果如图 1-4 所示;消泡时间与浓度的关系如图 1-5 所示。固定 FX-127 为 50mg/L,在不同 pH 值下,测得两相泡沫高度与 pH 值的关系如图 1-6 所示,消泡时间与 pH 值的关系如图 1-7 所示。