

邓玉珍 编

选矿药剂概论



冶金工业出版社

选矿药剂概论

邓玉珍 编

冶金工业出版社

(京)新登字036号

内 容 简 介

本书以表面活性剂及螯合剂的理论为基础,讨论了选矿药剂的作用原理、结构与性能的关系,并着重讨论了为适应微细粒选矿应运而生的各种选矿药剂(如分散剂与絮凝剂、助磨剂与助滤剂)的作用原理及应用实践。全书共十章,1~5章为基本原理,6~10章为微细粒选矿常用药剂的作用机理及应用实践。

本书可供选矿及环保专业生产、科研等部门工程技术人员参考,也可供大专院校选矿、环保专业作为教学参考书及选修课“选矿药剂”教材。

选 矿 药 剂 概 论

邓王珍 编

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷5号)

新华书店总店科技发行所经销

北京市海淀区跃华印刷厂印刷



850×1168 1/32 印张6.125 字数160千字

1994年1月第一版 1994年1月第一次印刷

印数1~1000册

ISBN 7-5024-1235-2

TD·202 定价8.00元

前 言

随着工业的高速发展，矿物原料的需求量大增；而随着开采深度的增加，资源的性质愈趋恶劣，“贫、杂、细”即为当今资源面貌的最好概括。为适应这种复杂矿物资源的开采、利用、选矿方法、工艺流程及在其中起重要作用的选矿药剂都有了新的发展。

当前，药剂的品种、应用范围早已超出了“浮选”这一范畴。但至今未能有一本书能概括这一全貌。本书试图在这一方面作一尝试，希望能起到“抛砖引玉”的作用。

本书可供选矿及环保专业生产、科研等部门工程技术人员参考，也可供大专院校选矿、环保专业作为教学参考书及选修课“选矿药剂”教材。

本书在成书的过程中，得到卢寿慈教授的指点和帮助，在此谨表示衷心的感谢。

作者欢迎对本书提出任何建议及批评。

作 者

11/29/05

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	$R_2N-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown SM \end{matrix}$	
阴离子型	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
		羧脂酸	$R-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NHOH \end{matrix}$	
		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	丁黄烯醇	$R-O-C \begin{matrix} \diagup S \\ \diagdown S-X \end{matrix}$ $X: CH_2-CH=CH_2$	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	高级醇及萜烯醇	ROH
	醚醇类	聚丙二醇甲醚 烷基多丙二醇醚	$\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_n\text{OH}$ $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CHO})_n\text{H}$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$
	酯类	$\text{C}_5 \sim \text{C}_9$ 的脂肪 酸乙酯	RCOOC_2H_5
	醚类	丁醚油	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \end{array}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5$
	磺酸盐	烷基磺酸钠 烷基芳基磺酸钠	RSO_3Na $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{Na}$
	硫酸酯	烷基硫酸钠	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Ca(ClO) ₂	复杂硫化矿及菱铁矿浮选调整剂
	其 活性炭	脱药剂
	他 Noke试剂(五硫化二磷加氢氧化钠)	铜铅分离时铜、铅的抑制剂
有机化合物	淀粉类 (多羟基化合物) 淀粉、糊精	自然疏水性矿物(如辉钨矿、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 (HOOCCH ₂) ₂ N—C ₂ H ₄ —N(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

地带有一定的毒性，对人身和环境造成一定的危害。我国在有毒药品的代用品研究方面已取得很大成就。但今后更有待进一步做工作；更重要的是在新药剂研制时，除了要求其高效、特效外，还应切实要求做到无毒或低毒，以适应环境保护的要求。

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 ， KNO_3 ， HCl ， NaOH 等无机物的水溶液则有曲线3的性质。

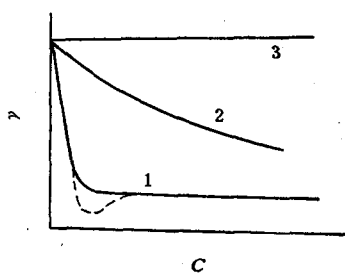


图1-1 各类物质水溶液的表面张力

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，分子能发生缔合而生成“胶团”，而第2类物质则不能。