

第二届全国选矿药剂学术讨论会

# 論文选集

中国金属学会选矿学术委员会

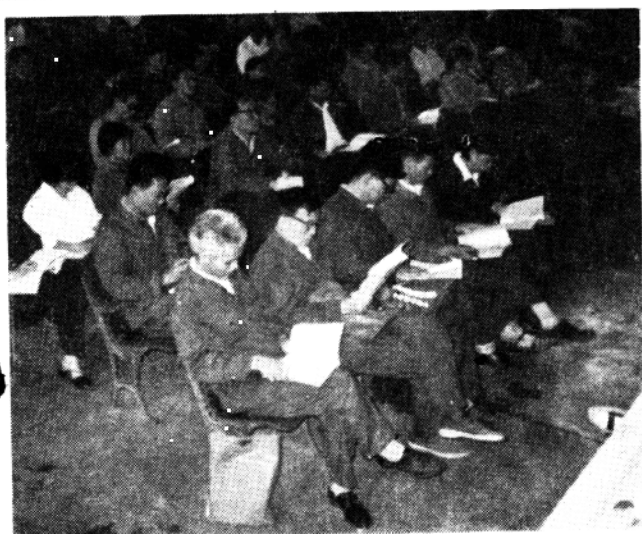
1982. 11.



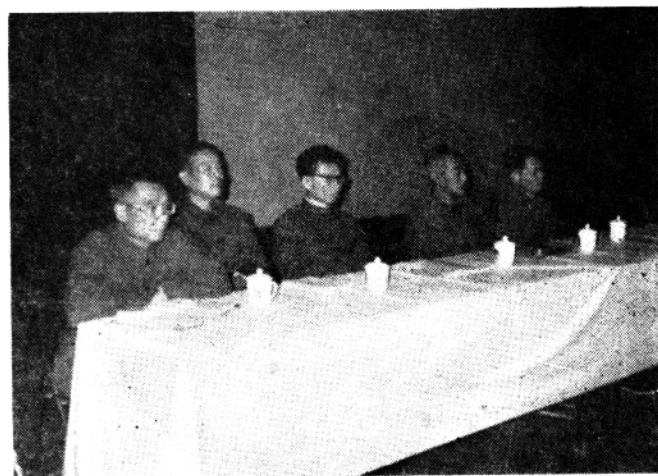
中国金属学会  
第二届全国造  
矿药剂学术讨  
论会开幕式



苏仲平同志致开幕词

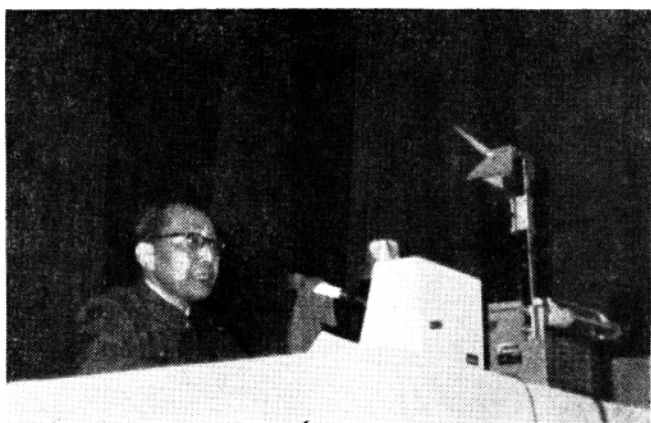


大会会场一角



大会主席团

AWT/1550/67



中国金属学会  
代表余兴远  
同志讲话

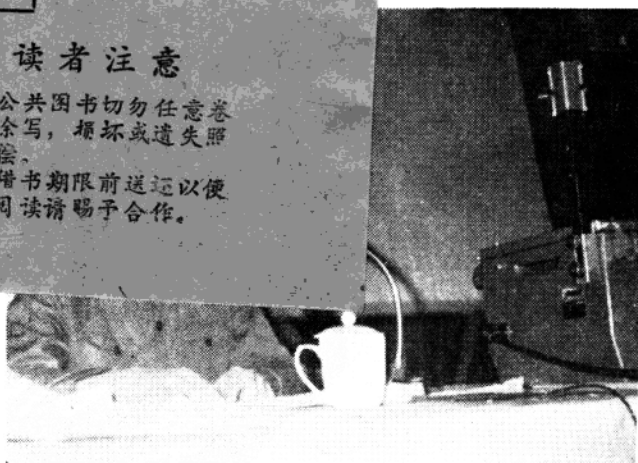


|       |     |
|-------|-----|
| 分 类   | 编 号 |
|       |     |
| 登 记 号 |     |

### 读者注意

1. 爱护公共图书切勿任意卷折和涂写，损坏或遗失照章赔偿。
2. 请在借书期限前送还以便他人阅读请赐予合作。

成1106-1



## 目 录

|                                  |           |
|----------------------------------|-----------|
| 1. 第二届全国选矿药剂学术讨论会开幕词 .....       | 苏仲平 (1)   |
| 2. 第二届全国选矿药剂学术讨论会纪要 .....        | (2)       |
| 3. 螯合物捕收剂—异羟肟酸 .....             | 魏克武 (5)   |
| 4. 黑液在锂铍矿石浮选中的应用 .....           | 丁锦云 (9)   |
| 5. 水杨羟肟酸钾浮选稀土矿物的研究 .....         | 王化智 (17)  |
| 6. 两种新的赤铁矿捕收剂—PAM和B8-13 .....    | 宋忠德 (24)  |
| 7. 塔尔油脂脂肪酸的制备及其小型选矿试验 .....      | 管凤池 (33)  |
| 8. 利用石油化工废渣—酸渣制备浮选捕收剂的试验研究 ..... | 熊敬国 (40)  |
| 9. 游坑黑钨矿泥捕收剂探讨 .....             | 朱玉霜 (47)  |
| 10. 难选氧化矿捕收剂—THA的研究 .....        | 宋文才 (54)  |
| 11. 矿用苯并三唑合成研究 .....             | 汪兆龙 (61)  |
| 12. 硫氮酯生产工艺方法述评 .....            | 吴伯爵 (66)  |
| 13. 硫氮酯与松醇油的混用实践 .....           | 逢本春 (71)  |
| 14. PF—100浮选药剂的研制和使用 .....       | 黄济存 (77)  |
| 15. 新型胶磷矿浮选捕收剂—环烷基磷酸酯的研究 .....   | 王治平 (84)  |
| 16. 淀粉的代用品—红矿抑制剂T2-5的研究 .....    | 岳珥祖 (91)  |
| 17. 磺化酚焦油甲醛缩合物对石英抑制作用的研究 .....   | 黄宗枋 (99)  |
| 18. 聚丙烯酸调整剂的研制 .....             | 任慧珍 (103) |
| 19. 选矿药剂的环境污染与危害 .....           | 张迎生 (110) |
| 20. 选矿废水中黄药的测定方法—硫酸镍比色法 .....    | 刘治成 (114) |
| 附录: 第二届全国选矿药剂学术讨论会论文目录 .....     | (118)     |
| 第二届全国选矿药剂学术讨论会大会领导小组成员 .....     | (120)     |
| 论文编审委员会 .....                    | (120)     |

## 第二届全国选矿药剂学术讨论会开幕词

苏 仲 平

代表们！同志们！

中国金属学会第二届全国选矿药剂学术会议现在开幕了，我代表金属学会，对大会的召开表示热烈的祝贺！

参加这次会议的，有冶金部有关司局、学会的领导同志，部分在京的选矿学术委员会委员以及参加大会宣读和交流的论文作者，此外还邀请了一些长期从事选矿药剂科技工作的专家、教授和工程技术人员。到会的正式代表98人，邀请代表46人，代表们分别来自全国17个省市和冶金部、化工部、地质部、二机部、科学院、煤炭部、高等院校系统的67个科研、设计、生产和教育单位、企事业管理机关。我代表金属学会，向出席这次会议的全体代表和同志们，表示热烈的欢迎。

同志们，我们这次会议是在全党工作着重点转移到社会主义建设上来以后，各条战线都取得了巨大成就的大好形势下召开的。前年党的十一届三中全会，党中央做出了工作着重点转移的伟大战略决策，今年的六中全会又作出了关于建国以来党的若干历史问题的决议，为全党全国人民建设社会主义指明了前进的方向。决议指出：“中国共产党在中华人民共和国成立以后的历史，总的来说，是我们党在马克思列宁主义、毛泽东思想指导下，领导全国各族人民进行社会主义革命和社会主义建设并取得巨大成就的历史”。尽管在这期间我们党的工作发生过偏差，后来又发生了“文化大革命”这样全局性的、长时间的严重错误，但是，三十多年来我们取得的成就还是主要的，是我们继续前进的基础。我们的选矿药剂事业也是一样，在三十多年的科研和生产建设中，为冶金矿山建设事业的发展，为贯彻精料方针，为提高处理难选矿物的技术水平，发展新的药剂品种作出了显著的成绩，不少科研成果达到了一定水平。特别是选矿药剂科研队伍进一步发展壮大，二十年前第一届选矿药剂学术会议时，从事选矿药剂工作的还不足200人，现在从事本专业的人员成倍增加，科研手段逐步完善，研究水平不断提高，研究周期进一步缩短。特别是粉碎“四人帮”以后，广大科技人员精神振奋，思想解放，选矿药剂科研工作进入了新的发展时期，新的科研成果正在不断涌现。但是，我们还必须看到，我们的研究水平、成就和贡献，同国家的任务、人民的要求相比，还很不相称，和国外先进水平相比，还有不少的差距。我们必须在四个现代化进程中，振奋精神，努力攀登科学技术新高峰。我们这次会议的基本任务，就是要遵循党的六中全会为我们制定的理论、方针和政策，根据国民经济调整期间，冶金工业对选矿药剂生产和科研的要求，从我国资源特点和冶金矿山的实际情况出发，认真总结交流近年来我国选矿药剂生产和科研工作的新经验和新成果，虚心学习外国的先进技术和经验，探讨发展我国选矿药剂事业的新途径；以及在发展冶金工业科研和生产建设中，金属学会如何更好的发挥作用，希望大家提出宝贵意见和建议。为了完成上述要求，我们必须坚持毛主席提倡的“百花齐放、百家争鸣”的方针，充分发扬学术民主活跃学术空气，提倡不同学派和不同学术观点和自由

争论,允许发表不同意见,畅所欲言。通过交流和讨论,加强单位与单位、个人与个人之间的了解和联系,促进科研工业和生产建设的紧密结合,为提高我国选矿药剂的科技水平,为实现“四化”发展冶金矿山建设作出新的贡献。

同志们,我们这届选矿药剂学术会议,是去年第四季度报请科协批准的,今年年初发出了征文通知。在征文过程中,得到了广大选矿药剂学术界、广大科技工作者的积极支持,先后收到论文81篇,七月下旬在北京召开的论文审评会议上,对征集到的论文进行了认真的审评,确定在大会上宣读的论文有25篇,另外43篇作为会议资料散发交流。对于广大选矿药剂科技工作者对这次会议的支持和协助,我代表金属学会向你们并通过你们向没有到会的同志表示感谢。

最后祝全体代表同志身体健康,预祝会议取得圆满成功!

## 中国金属学会全国第二届选矿药剂

### 学术讨论会纪要

遵循党的十一届三中全会的路线、方针和政策,坚决贯彻科学技术首先要促进国民经济发展的方针,中国金属学会第二次全国选矿药剂学术讨论会议于1981年9月23日~28日在北京召开。

参加会议的正式代表98名,邀请代表46名,共144名。他们来自全国17个省、市、自治区,来自冶金部、地质部、煤炭部、化工部、科学院、建材部、二机部等七个部委所属的87个科研、设计、教学、生产及编辑出版等单位。

这次大会由中国金属学会选矿学术委员会委员、药剂组组长、冶金部矿冶研究总院副总工程师苏仲平同志主持。中国金属学会、冶金部有关司、局派同志参加了大会。

这次会议收到的论文,内容丰富,涉及面广,学术空气浓厚。论文内容包括国内外选矿药剂发展概况、药剂理论研究及药剂分析、稀土金属捕收剂、铁矿捕收剂、氧化矿捕收剂、有色金属硫化矿捕收剂、磷矿捕收剂、起泡剂、抑制剂、絮凝剂、环境保护及废水处理等。

与会代表根据我国国情与资源特点认真总结和交换了看法,虚心学习外国的先进经验,充分发扬学术民主,提倡不同学派和学术观点的自由争论,大家畅所欲言,心情舒畅。通过交流和讨论,促进了各单位之间、个人之间的相互了解和协作关系,互相学习、取长补短,共同提高。促进了科研工作 and 生产紧密结合,深受代表们的欢迎。

大会筹备期间,收到论文82篇。选矿学术委员会邀请有关单位选矿药剂专家、教授组成论文审评小组。于七月下旬在北京进行了认真、细致的审评,推选出25篇论文为大会发言,44篇论文作为会议交流资料。

全国各地的选矿药剂工作者对这次会议热烈响应,积极支持纷纷要求参加大会,但因条件所限,几经努力,仍不能满足广大选矿药剂工作者的要求。经原有关领导同志及大会筹备

组研究决定：参加会议的，原则上只能是论文的作者，学术委员，部、局、院、所有领导同志及少数特邀代表。

## 二

从宣读及交流的论文内容可以看出，浮选药剂越来越成为提高选矿指标的重要手段之一。这就促进了我国浮选药剂事业近年来有了较大的发展，这是我们进一步赶超世界先进水平的基础。

这次大会论文主要涉及到：

### （一）国内外浮选药剂发展概况

有些论文介绍了近年来国内外浮选药剂发展概况。指出国外浮选药剂的研究进展很快，新型捕收剂、起泡剂和调整剂不断出现。

其他药剂如助滤剂已用于选矿实践。助磨剂的研究也已开始，药剂理论研究的论文陆续发表。国外对混合用药十分重视，由于协同效应，混合用药已显示出很大的优越性，成为提高选矿技术指标的重要措施。

我国近年来，选矿药剂的研究和应用有很大的发展。药剂品种逐年增加，主要也集中在捕收剂、起泡剂和调整剂方面的研究。混合用药已引起药剂、选矿工作者的重视。

选矿药剂理论方面的研究，在我国是一个薄弱环节，但近年来，也对这方面逐步开展了一些研究工作，取得了一定的进展。

总的说来，我国选矿药剂近年来的发展是快的，对选矿事业作出了较大的贡献。但我们还必须看到，和世界上较为先进的国家相比，还存在不小的差距。为了社会主义四个现代化的建设，我们必须努力学习国外先进经验，赶上世界先进水平，我们的任务是光荣而艰巨的。

### （二）各种类型浮选药剂的研究和应用

大会有37篇论文论述了近年来我国国内已经使用或正在研究试验的新型浮选药剂。其中有：

#### 1. 稀土金属矿捕收剂：

有用于铈钨分选的造纸废液——黑液及其固形物碱木素、木素磺酸盐，用于微山稀土矿浮选的有机磷酸类药剂；不同结构的羟膦酸等。

#### 2. 铁矿捕收剂

有用于铁矿的捕收剂氨基酰胺（PAM）；烷基磷酸酯（B8-13）；亚磺酸铵、塔尔油混合捕收剂；十六碳烷基亚磺酸盐；石油化工废渣——酸渣，苯乙烯膦酸等。

#### 3. 有色金属硫化矿捕收剂：

有苯胺黑药（PN-4\*）；硫氮酯；硫氮腈酯；异丙基黄原酸腈乙酯，PF-100（类似美国的辛太克斯）。

#### 4. 氧化矿捕收剂：

有羟膦酸及THA（塔尔羟膦酸）、苯并三唑等。

5. 磷矿捕收剂:

有环烷基磷酸酯及炼油厂废液经简单皂化处理的产品等。

6. 起泡剂:

有醚醇及六碳醇 ( $P_{12}$ -MPA)

7. 抑制剂:

有淀粉代用品  $T_2-5$ ; 磺化酚焦油甲醛缩合物; 铁铬盐木质素。

8. 絮凝剂; 调整剂;

有聚丙烯酸(盐); 连二硫酸钠; 磺化聚丙烯酰胺; 六偏磷酸钠。

9. 选煤及其他:

如酯化油190等。

### (三) 浮选药剂作用机理及药剂分析

近年来药剂结构和矿物表面之间的关系研究越来越引起人们的重视。

本次会议有四篇论文研究药剂作用机理, 分别对辛氧基丙胺浮选石英、脂肪醇在十二胺盐酸盐中浮选石英、螯合物羟膦酸浮选氧化铁及稀土矿等的作用机理作了初步探讨, 这对今后合成和寻找新的高效浮选药剂将起一定的指导作用。

会议有七篇药剂分析方面的论文、分别论述了药剂含量、药剂结构的测定方法和选矿废水中残留药剂含量的测定方法。

### (四) 选矿废水处理及环境保护

由于使用浮选药剂, 给环境带来了污染, 尤其是对自然水体的污染危害引起了人们的重视。

从本次会议的论文看出, 国内不少单位已开始了处理“三废”的研究工作。会议有三篇论文论述了选矿废水的处理研究及控制选矿药剂对环境的污染, 并提出了解决污染的办法:

1. 研究使用无毒或低毒的浮选药剂。

2. 从选矿方法上解决污染问题, 采用联合选别流程。从现代化学选矿来看, 对保护环境不受污染是有效的。

3. 采用易分解的选矿药剂, 加强尾矿管理及对尾矿水进行处理。

4. 选矿废水回收利用。

## 三

代表们一致认为这次会开得很成功, 这是一个生动活泼、互相学习、互相促进的大会, 它必将对我国选矿药剂事业的发展产生积极的影响。

代表们经讨论提出:

1. 为促进今后药剂研究工作, 加强学术交流, 建议以后每4~5年举行一届选矿药剂学术讨论会。

2. 建议国家组织选矿药剂研究和生产单位对今后我国药剂的研究和生产进行统筹安排。根据国情制定出切实可行的发展规划, 具体落实、确保实施。

3. 加强选矿药剂的情报交流工作。除经常组织国内选矿药剂专题讨论以外, 建议冶金部和学会组织能邀请国外一些有经验的选矿药剂专家来华讲学, 并组织药剂研究和生产人员有目的地出国学习和考查。针对国外情况组织力量赶超。

4. 充分发挥现有药剂研究和生产的能力, 充实必要的试验和生产设备、分片协作, 建立测试中心。积极创造有利条件, 让一些有经验的药剂专家、教授更好的从事理论研究和培养人材。并有计划的采取各种方法提高现有研究队伍的水平。

5. 建议有关部门对一些卓有成效的药剂, 迅速组织生产推广, 使科研成果尽快转化为生产力。并加强冶金、化工等部门的协作, 使药剂生产有可靠的原料来源。

本次会议在冶金部和金属学会选矿学术委员会的关怀下, 在全体与会同志的努力下已胜利结束, 会议决定成立编委会将本次会议论文选编成集。

## 螯合物捕收剂—异羟肟酸

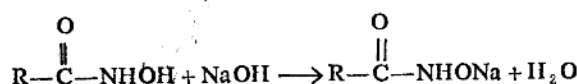
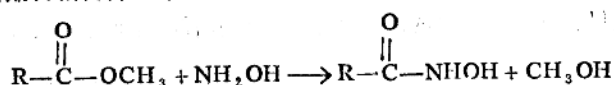
魏克武

(东北工学院)

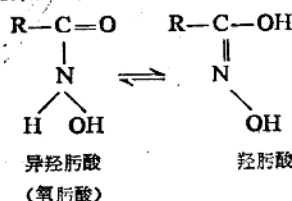
异羟肟酸或其碱金属盐是一种氧化矿捕收剂。早在40年代初已试用于浮选氧化矿, 以后陆续应用于浮选氧化铜矿物、氧化铁矿物、稀有金属和稀土金属矿物的实践中; 工业浮选实践表明: 异羟肟酸是一种选择性较好的捕收剂。如果使用得当能获得较好的浮选效果。

### 异羟肟酸的性质

羟肟酸可以用很多方法制取, 其中常用的方法如用羧酸酯和羟胺作用而制成。此法采用羟胺或羟胺的盐与酯在碱性介质中进行肟化反应而制取异羟肟酸。其反应为:



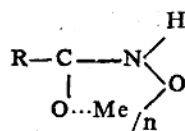
异羟肟酸有互变异构现象<sup>[1]</sup>:



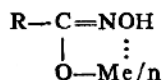
实践上是两种互变异构的形式同时存在。在通常的条件下, 上述平衡趋向于有利于异羟肟酸的方向进行。

异羟肟酸中和氮原子连结的一OH中的氢原子可以被金属离子取代形成难溶性化合物,

和 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 及 $\text{Hg}^{2+}$ 形成络合物或螯合物；在弱酸性溶液中和 $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{U}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ce}$ 及 $\text{La}$ 等也能生成络合物。例如和金属离子可以构成五元环的金属螯合物（式I），某些报导认为：羟肟酸和某些金属离子可以构成四元环的金属螯合物（式II）。



（式I）



（式II）

Me—金属离子  
n—金属离子的价数

螯合极性基特有的螯合能力，在大多数情况下具有较强的亲合力和较高的选择性。

异羟肟酸和金属离子形成的螯合物，由于pH值不同而具有不同的组成。

异羟肟酸为较弱的有机酸（ $\text{pK}_a = 9 \sim 10$ ），是不稳定的化合物，在无机酸存在下，容易水解成脂肪酸和羟胺，羟胺会自行分解成 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 等。

工业用浮选剂异羟肟酸的钠盐为白色或黄色蜡状固体，由于含有大量的水，常为红棕色液体，易溶于热水。药剂有刺激性的氨味，有腐蚀性。不宜长期存放，温度较高可加速水解反应进行，甚至发生分子重排反应，以致降低浮选活性或失效。

国产工业浮选剂异羟肟酸为 $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ 异羟肟酸或它的钠盐、胺盐。以钠盐为例其大约成分为 $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ ：异羟肟酸钠25~35%； $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ 脂肪酸钠皂15~25%；水分及杂质大约为50%。

苏联的异羟肟酸类捕收剂的牌号为NM-50系列〔2〕，其成份为 $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ 异羟肟酸65~70%； $\text{C}_7 \sim \text{C}_8$ 羧酸7~17%；水份10~20%； $\text{Fe}^{3+} 0.07 \sim 0.1\%$ 。

具有碳原子数为5—10的芳基或烷基异羟肟酸及其碱金属盐，特别是钾盐和钠盐〔8〕，因其水溶性好，常较异羟肟酸优越。当烷基化合物的碳原子数小于5时，无浮选效果，而当碳原子数超过10时，由于其在水中的溶解度太小以致难以获得较好的浮选效果，此时可加乳化剂乳化，以提高其在矿浆中的分散程度。

异羟肟酸浮选时，在适当的pH条件下〔4〕，能和矿浆中的钛、铁、钙离子生成相应的异羟肟酸盐，这些盐尽管它们在水中的溶解度很低，但在浮选条件下是足够稳定的，当它们的

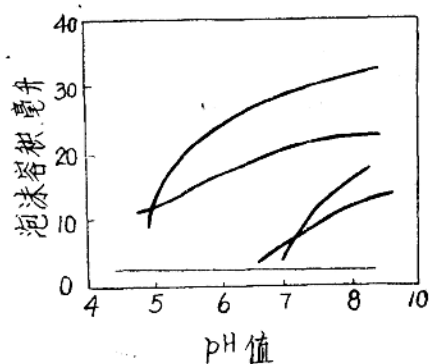


图1 起泡作用和pH值的关系  
1-NM-50的铁盐 2-羧酸铁  
3-NM-50的钙盐 4-羧酸钙 5-NM-50

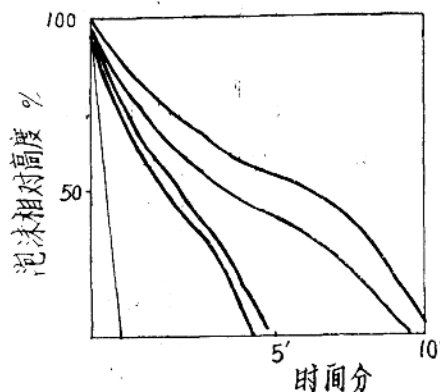


图2 pH=8时泡沫相对寿命  
1-5同图1

浓度足够大时，也能够浮选钙钛矿、方解石、闪石和辉石等氧化矿物，使浮选过程的选择性降低。

同时还发现IM-50浮选时，在一定的pH范围内，具有强烈的起泡作用，有时甚至导致浮选过程的破坏。研究表明：浮选过程中的起泡作用和矿浆中生成的异羟肟酸铁，异羟肟酸钙、羧酸铁及羧酸钙有关。其起泡能力的强弱和矿浆pH值的关系见图1及2。

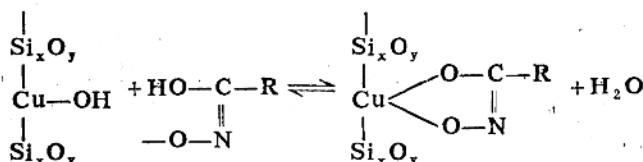
还发现IM-50和溶液中的铁、钙离子生成的铁盐和钙盐的泡沫稳定性均较IM-50本身的泡沫稳定性大，其中铁盐形成的泡沫稳定性最大。随着pH值的降低，泡沫容积降低，起泡作用减弱。从而提出在使用异羟肟酸浮选的过程中，如果使用返回水时，应该有一个能够排除异羟肟酸和羧酸的铁、钙盐的措施，降低pH值，加入能破坏上述盐的药剂，加入乳化剂将药剂乳化后使用等，借以降低起泡作用，改善过程的选择性。

### 异羟肟酸（盐）捕收作用的研究

用壬基异羟肟酸钾浮选钨锰矿和萤石时<sup>[5]</sup>考查异羟肟酸盐在矿物表面的固着稳定性较脂肪酸差。

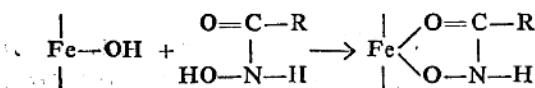
研究了伯胺、异羟肟酸和油酸钠在钙钛矿上的吸附稳定性。结果发现异羟肟酸在矿物表面的吸附稳定性高于伯胺而低于油酸钠。据认为伯胺在矿物表面是静电吸附，其稳定性较低。而异羟肟酸和油酸钠和矿物表面的作用是和矿物表面阳离子形成化合物的溶解度不同而造成的。例如辛基异羟肟酸铁和辛基异羟肟酸钙在碱性介质中的溶解度为  $2.46 \times 10^{-15}$  和  $0.37 \times 10^{-10}$ ，而油酸铁和油酸钙分别为  $10^{-34}$  和  $10^{-14} \sim 10^{-15}$ 。

辛基异羟肟酸浮选硅孔雀石的研究表明<sup>[6]</sup>，pH为6左右时可以获得较好的浮选效果，据报导，在pH值为6或大于6时硅孔雀石表面的某些铜离子发生水解生成  $\text{CuOH}^+$  离子和异羟肟酸可能发生下列形式的吸附：



在加入黄药的情况下硅孔雀石表面的OH离子的反应当有助于“Cu—羟肟酸—黄药”螯合物的形成，其稳定性较“Cu—羟肟酸盐”更大。这种三元螯合物的存在可能促使浮选过程中药剂更强的反应能力和更高的选择性。

异羟肟酸盐对赤铁矿的作用<sup>[7-8]</sup>，异羟肟酸盐是对三价铁选择性能好的整合剂，浮选氧化铁矿物的实践，也证实了这一点，同时指出异羟肟酸在赤铁矿表面的吸附和溶液的pH值有关，当pH值接近于赤铁矿零电点时吸附密度最高。其原因可能在于当赤铁矿接近零电点时，表面的一FeOH区的比例将具有最大值，此时将发生下述反应：



pH增高吸附密度可能减小（见图3），这是由于表面一FeOH区的比例下降以及带负电的异羟肟酸盐离子会趋向于与带负电的表面相排斥。

矿物表面异羟肟酸和铁的螯合物形成后, 还可能通过下列形式的物理吸附导致吸附密度的增加。

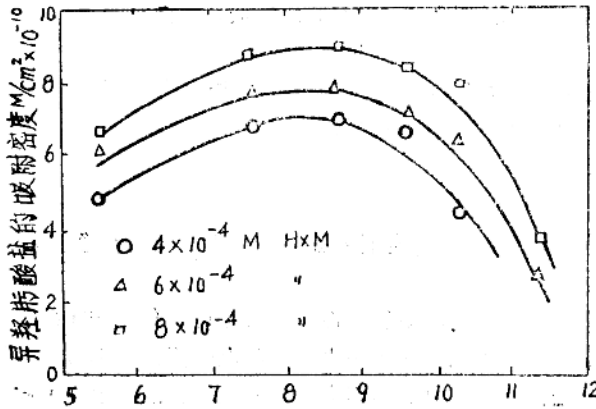
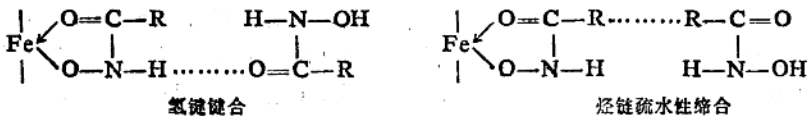


图3 异羟肟酸盐 ( $\text{H} \times \text{M}$ ) 不同浓度时在赤铁矿上的吸附密度与pH关系

异羟肟酸浮选稀土矿和钽铌矿的研究表明<sup>[9]</sup>它对于稀土矿物具有良好的选择性捕收作用, 尤其是对于氟碳铈矿更显得突出。

如采用苯羟肟酸代替 $\text{C}_7$ - $\text{C}_8$ 烷基异羟肟酸浮选稀土矿物<sup>[10]</sup>, 具有良好的选择性。显然, 苯羟肟酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$ ) 和 $\text{C}_7$ - $\text{C}_8$ 烷基异羟肟酸相比较, 前者非极性基较后者短 (一般认为从非极性基的疏水能力而言, 一个苯基约相当于一个丙基或丁基) 因而捕收性能较弱而选择性较好,

工业上应用时显示出脉石抑制剂用量可以大大降低, 过程的选择性得到显著的改善, 操作稳定, 指标提高。

环烷基异羟肟酸铵<sup>[11]</sup> ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{C}(\text{O})\text{NHOH}_4$ ) 浮选稀土矿物, 也可以获得满意的指标, 但由于烃链碳原子数较大, 溶解度较低, 浮选活性较差, 用量较高。

从国内已经应用过的几种异羟肟酸的情况看出, 各种非极性基的异羟肟酸配合以相应的调整剂组合, 都能获得较好的浮选效果, 各种非极性基的异羟肟酸的作用机理的研究可以归结为主要是和矿物表面金属阳离子进行化学作用, 形成难溶的金属螯合物。浮选实践中反映出来的差别, 原因是多方面的, 特别是矿石性质, 捕收剂有效成份的含量及其结构, 羧酸及其它杂质的含量等。

## 结语

异羟肟酸及其碱金属盐是一种有效的氧化矿捕收剂, 能够成功的浮选多种金属氧化矿和氧化-硫化混合矿。

异羟肟酸能和多种金属阳离子生成 $\text{N}=\text{O}$  (或 $\text{O}=\text{O}$ ) 型的四元环或五元环的金属螯合物, 具有良好的选择性。

异羟肟酸同被浮矿物金属阳离子形成的化合物, 较相应的油酸盐的溶解度高, 所以, 异羟肟酸盐比较容易从矿物表面清洗掉, 因而它是一种较脂肪酸的捕收性能弱, 选择性强的捕收剂。

氧化铜矿浮选时, 异羟肟酸和黄药混用, 有助于改善浮选效果。

浮选氧化矿时,和中性油类混合使用,可降低捕收剂用量,提高异羟肟酸在矿浆中的分散性,控制其起泡作用,提高泡沫产品的质量和回收率。

矿浆中游离的铁、钙离子和异羟肟酸生成异羟肟酸的铁盐及钙盐,它们吸附于矿物表面时,使浮选选择性降低,泡沫稳定性增加,不利于分离,应采取措施控制矿浆中的有害离子的影响。

目前生产中应用的异羟肟酸类捕收剂都是异羟肟酸(或其碱金属盐)和碳原子数相同的脂肪酸的混合物,对其在浮选中的作用需要进一步研究,以便阐明其成分对浮选性能的影响,以期提出合适的组成,稳定药剂质量,提高药效降低成本。

关于药剂的生物化学性质研究得很少,应对其毒性进行认真的考查。

### 参 考 文 献

1. Наифонов Т. Б. Флотация Титановых Минералов При Обогащении Комплексных Титан-содержащих руд "Наука" 1979 pp-110.
2. Полуаков О. И. Изв. ВУЗ. Цветная Металлургия 1976 №2 6-7.
3. Fuerstenau M. C. 等 U. S. pat. №3438494 1969.
4. Горловский С. И. Изв. ВУЗ. Горный Журнал 1975 №8 137-138.
5. Bordanov C. S. 等 X<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress 1973.
6. Peterson H. D. 等 Trans. AIME., 1965 232 4 388.
7. Palmer B. R. 等 Trans. AIME., 1975 258 251-263.
8. Raghavan S. 等 "浮选理论—润湿与絮凝" 湖南省科技情报所编印 1981. 6.
9. 广东有色金属研究院,《稀有金属》1977 №1.
10. 包头钢铁公司选矿厂,“选别稀土矿物新型捕收剂—苯羟肟酸的研究和试验”1980.
10. 黄林旋 “不同结构异羟肟酸(盐)对包头矿稀土矿物的浮选性能探讨”。

## 黑液在锂铍矿石浮选中的应用

丁 锦 云

(新疆冶金研究所)

### 前 言

造纸工业生产在我国有悠久的历史。造纸工业的付产品塔尔油、硫酸化皂、松油等早就用来作浮选药剂。然而造纸工业的大量废液即黑液,长期以来,流放农田、江河,对环境造成严重污染。为了化害为利,变废为宝,积极寻找综合利用造纸废液的有关途径具有重大的现实意义。根据对黑液成份的分析<sup>[2]</sup>,揭示在其复杂组份中含有不少如木质素、无机盐等化合物。诸化合物均具有浮选调整剂的功能。因此以造纸废液作为调整剂,在锂辉石、绿柱

石的浮选工艺中开展了试验研究工作，取得显著成效。继而又以其固形物—硷木素、木素磺酸盐类开展应用研究，并且在工业生产实践中获得成功，这就为扩大选矿药剂来源、进一步降低生产成本，提供了可靠的技术依据。

### 选 矿 试 验

选矿试验系采用新疆可可托海矿和柯鲁木特矿的矿石。原矿中有用矿物主要为锂辉石和绿柱石等；脉石矿物有石英、长石、白云母及少量的角闪石、电气石、磷灰石和石榴子石等。分别以黑液、硷木素、木素磺酸盐类作为调整剂进行试验。黑液、硷木素和木素磺酸盐类的生产工艺流程见图1。

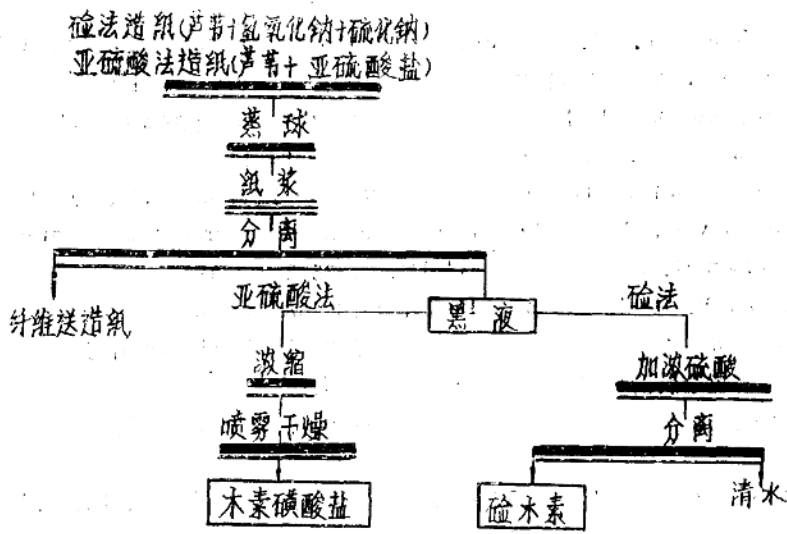


图1 黑液、硷木素、木素磺酸盐类生产工艺流程

#### 一、黑液试验

硷法造纸黑液的主要成份见表1。

黑液主要成份

表1

| 项 目   | 含 量    | 项 目  | 含 量     | 项 目   | 含 量     | 项 目  | 含 量      |
|-------|--------|------|---------|-------|---------|------|----------|
| 总硷度pH | 11     | 水份   | 89.11%  | 碳酸钠   | 0.58克/升 | 木素   | 20.45克/升 |
| 比重    | 1.05   | 氢氧化钠 | 5.62克/升 | 亚硫酸钠  | 0.38克/升 | 液体树脂 | 2.31克/升  |
| 固形物   | 10.89% | 硫化钠  | 1.09克/升 | 硫代硫酸钠 | 2.84克/升 | —    | —        |

从表1可知，黑液的pH值为11，主要成份除木素外，还含氢氧化钠、硫化钠、碳酸钠等无机盐，这些成份均可作为锂辉石硷法浮选的调整剂。锂辉石粗选试验结果分别列于表2、3、4，黑液用于不同矿石的锂辉石粗选试验结果见表5。

锂辉石粗选PH值试验

表 2

| pH  | 调整剂用量<br>(克/吨) |                                 |      | 原矿品位<br>(%)       |       | 粗精矿品位<br>(%)      |       | 尾矿品位<br>(%)       |       | 回收率<br>(%)        |       | 备注       |
|-----|----------------|---------------------------------|------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|----------|
|     | NaOH           | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 黑液   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   |          |
| 11  | 1400           | 1800                            | 0    | 1.43              | —     | 3.50              | —     | 0.58              | —     | 71.32             | —     | 均未强化搅拌作业 |
| 10  | 500            | 0                               | 1200 | 1.39              | —     | 4.95              | —     | 0.62              | —     | 63.49             | —     |          |
| 9.2 | 0              | 1800                            | 800  | 1.49              | —     | 5.22              | —     | 0.64              | —     | 65.06             | —     |          |
| 8.5 | 0              | 600                             | 2800 | 1.30              | 0.044 | 4.25              | 0.045 | 0.18              | 0.036 | 90.66             | 33.22 |          |
| 8   | 0              | 0                               | 1400 | 1.47              | —     | 4.15              | —     | 0.38              | —     | 81.68             | —     |          |

锂辉石粗选黑液搅拌强度试验

表 3

| 搅拌强度      |             | 原矿品位<br>(%)       |       | 粗精矿品位<br>(%)      |       | 尾矿品位<br>(%)       |       | 回收率<br>(%)        |       | 备 注                                                                                             |
|-----------|-------------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 时间<br>(分) | 转速<br>(转/分) | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   |                                                                                                 |
| 0         | 1440        | 1.29              | —     | 3.40              | —     | 0.34              | —     | 82.04             | —     | 搅拌投备为<br>12cm×12cm 的<br>塑料板方槽, 内<br>加1.2cm隔板,<br>水轮直径为8<br>cm, 搅拌浓度42<br>%以上; 2. 黑<br>液2800克/吨。 |
| 40        | 1440        | 1.28              | 0.045 | 3.55              | 0.11  | 0.22              | 0.021 | 88.30             | 71.02 |                                                                                                 |
| 80        | 1440        | 1.22              | 0.046 | 3.45              | 0.095 | 0.17              | 0.024 | 90.51             | 64.07 |                                                                                                 |
| 30        | 2300        | 1.33              | 0.040 | 4.35              | 0.028 | 0.30              | 0.044 | 83.27             | 17.92 |                                                                                                 |
| 30        | 2120        | 1.30              | 0.037 | 4.85              | 0.034 | 0.17              | 0.038 | 90.23             | 22.63 |                                                                                                 |
| 30        | 1600        | 1.30              | 0.044 | 4.25              | 0.045 | 0.18              | 0.036 | 90.66             | 33.22 |                                                                                                 |
| 30        | 1200        | 1.28              | 0.040 | 4.75              | 0.068 | 0.38              | 0.033 | 76.57             | 35.02 |                                                                                                 |

锂辉石粗选黑液添加地点试验

表 4

| 磨矿机<br>(克/吨)                    |      | 搅拌槽<br>(克/吨)                    |      | 原矿品位<br>(%)       |       | 粗精矿品位<br>(%)      |       | 尾矿品位<br>(%)       |       | 回收率<br>(%)        |       |
|---------------------------------|------|---------------------------------|------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|-------|
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 黑液   | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 黑液   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   |
| 0                               | 0    | 600                             | 3600 | 1.25              | 0.05  | 5.36              | 0.059 | 0.13              | 0.046 | 91.84             | 28.56 |
| 200                             | 3600 | 400                             | 0    | 1.24              | 0.049 | 5.36              | 0.046 | 0.13              | 0.048 | 91.75             | 23.95 |

注: 矿浆pH<8.5, 搅拌时间30分, 搅拌转速2100转/分, 氧化石蜡皂2100克/吨, 环烷酸皂80克/吨, 柴油117克/吨。

黑液用于不同矿石时锂辉石粗选的试验结果

表 5

| 矿 石 来 源 | 原矿品位<br>(%)       |       | 粗精矿品位<br>(%)      |        | 尾矿品位<br>(%)       |       | 回收率<br>(%)        |       | 备注 |
|---------|-------------------|-------|-------------------|--------|-------------------|-------|-------------------|-------|----|
|         | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO    | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO   |    |
| 新疆可可托海矿 | 1.30              | 0.037 | 4.85              | 0.034  | 0.17              | 0.038 | 90.23             | 22.63 |    |
| 新疆柯鲁木特矿 | 0.942             | 0.050 | 4.75              | 0.0725 | 0.12              | 0.054 | 92.14             | 26.49 |    |

以上研究工作表明,在pH为8.5左右的弱碱性矿浆中<sup>[1]</sup>,磨矿细度-200目70%左右,以黑液和碳酸钠作混合调整剂,同时强化搅拌作业,采用氧化石蜡皂、环烷酸皂以及柴油作混合捕收剂,经锂辉石粗选即可使尾矿中的氧化锂含量降低到0.13—0.18%,而氧化铍的含量则为0.038—0.048%,就锂辉石中的氧化铍而言,基本上保证了原矿入选前的水平,有利于下一步对氧化铍的回收。从表3和表4说明了在pH为8.5的特定条件下,锂辉石表面经过充分擦洗,有利于捕收剂在矿物表面上的吸附,而绿柱石则不然,从而扩大了锂辉石和绿柱石的浮游速度差,有利于铍的浮选分离。在黑液成份中,由于含有木素,它有助于分散矿泥和降低浮选泡沫的粘性,这样既提高了锂的粗精矿品位,使 $\text{Li}_2\text{O}$ 达4.85—5.36%,又保证了锂的粗选回收率使其达到90.23—91.75%。为制订全优先选锂而后选铍的简易浮选工艺提供了可行的技术依据。从而成功地实现了不需对锂尾矿浆作出其它的任何特殊处理,而是直接添加氢氧化钠、硫化钠作进一步调浆,使矿浆的pH值由选锂时的8.5提高到11以上,再以脂肪酸皂类作捕收剂,绿柱石即可得到很好的浮游,获得高质量的绿柱石精矿。流程和技术指标分别见图2和表6。

全优先选锂分离铍开路试验结果

表6

| 试验名称 | 原矿品位 (%)              |       | 锂精矿品位 (%)             |       | 铍精矿品位 (%)             |      | 回收率 (%) |       |
|------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|------|---------|-------|
|      | $\text{Li}_2\text{O}$ | BeO   | $\text{Li}_2\text{O}$ | BeO   | $\text{Li}_2\text{O}$ | BeO  | 锂精矿     | 铍精矿   |
| 开路试验 | 1.24                  | 0.046 | 6.00                  | 0.054 | 1.35                  | 8.30 | 89.24   | 59.13 |

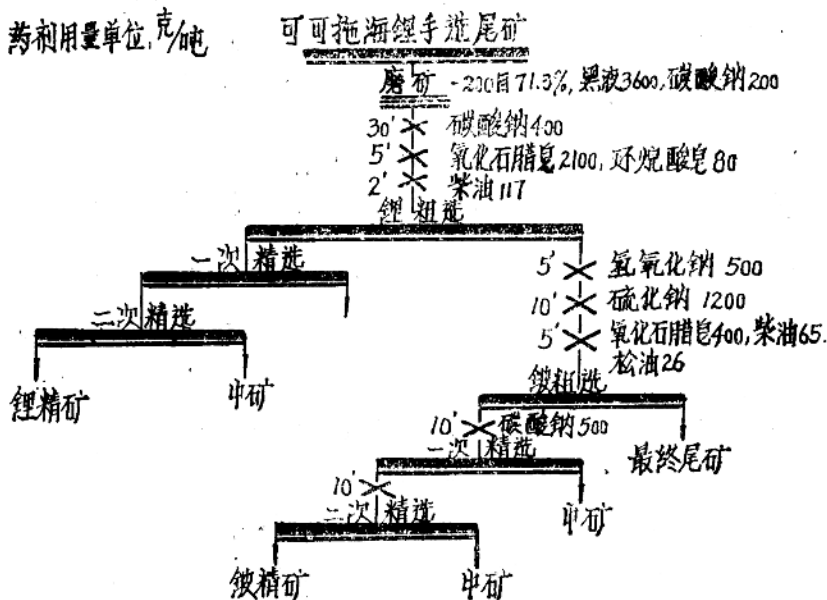


图2 全优先选锂分离铍工艺开路流程

## 二、破木素试验

由于黑液为液体,成份不够稳定,而且运输极不方便,因此以黑液的固形物一破木素取

代黑液进行了试验。硷木素的主要成份见表7。

硷木素主要成份

表7

| 项 目 | 木 素 | 纤维素和泥砂 | 树脂酸和水份   |
|-----|-----|--------|----------|
| 含 量 | 85% | 10%±   | 0.8—6.7% |

试验证明,采用硷木素作为选锂调整剂可获得与黑液相当的技术指标。而且先后在选择厂进行了工业性试验、工业验证试验以及生产试调等,均获得成功。工艺流程如图2、指标见表8。

硷木素试验结果

表8

| 试 料<br>来 源       | 试 验<br>模 式 | 原矿品位<br>(%)       |       | 锂精矿品位<br>(%)      |        | 铍精矿品位<br>(%)      |             | 尾矿品位<br>(%)       |       | 回收率<br>(%) |       |
|------------------|------------|-------------------|-------|-------------------|--------|-------------------|-------------|-------------------|-------|------------|-------|
|                  |            | Li <sub>2</sub> O | BeO   | Li <sub>2</sub> O | BeO    | Li <sub>2</sub> O | BeO         | Li <sub>2</sub> O | BeO   | 锂精矿        | 铍精矿   |
| 可<br>托<br>海<br>矿 | 小型开路       | 1.20              | 0.045 | 6.00              | 0.054  | 1.23              | 8.90        | 0.10              | 0.003 | 88.00      | 55.00 |
|                  | 工业性试验      | 1.097             | 0.045 | 5.67              | 0.0935 | 1.21              | 8.44        | 0.20              | 0.010 | 84.61      | 49.98 |
|                  | 工业验证       | 1.476             | 0.069 | 5.28              | 0.088  | 1.65              | 7.88        | 0.25              | 0.012 | 85.82      | 55.77 |
|                  | 试生产        | 1.13              | 0.047 | 5.16              | 0.083  | 1.25              | 7.90        | 0.305             | 0.017 | 77.39      | 40.14 |
| 柯鲁木<br>特矿        | 小型开路       | 0.0942            | 0.050 | 5.9~<br>6.10      | 0.046  | 1.22              | 8.9~<br>9.5 | 0.05—<br>0.06     | 0.002 | 89—91      | 51—59 |

### 三、木素磺酸盐类试验

生产实践证明,由于硷法造纸黑液经酸中和后得到的硷木素,酸便在一定程度上破坏了其中的有效成份,从而削弱了药剂的特殊功能,另外,在配制硷木素溶液时,还需使其溶于1%的氢氧化钠溶液中,给配制工作带来不便。经过几年的研究,终于找到了造纸黑液最有利于选矿生产的木素产品—木素磺酸盐类。其生产工艺是以亚硫酸法造纸黑液经喷雾干燥得到的固形物。见图1。由于盐基的不同,因而有木素磺酸钙、木素磺酸钠、木素磺酸镁、木素磺酸铁铬以及木素磺酸铵等。亚硫酸法制浆是我国目前推广的造纸新工艺,<sup>[8][4]</sup>因此木素磺酸盐类产品的来源可靠。丹东造纸厂采用亚硫酸法制麦草浆的黑液主要成份(不包括水份)见表9。

亚硫酸法造纸废液中的主要成份

表9

| 分析项目   | 含 量         | 分析项目   | 含 量         | 分析项目   | 含 量         |
|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| 总 硷 度  | 24.07毫克/升   | 活性有机炭  | 5.076—5.928 | 灰分     | 0.90 —1.076 |
| pH     | 6.84 —7.02  | 全 硫    | 1.10        | 有机质及其它 | 13.13—15.60 |
| 比 重    | 1.056—1.083 | 全氮(N%) | 1.027—1.549 | —      | —           |
| 亚硫酸铵残量 | 1.084—1.488 | 铵 态 氮  | 0.90 —1.276 | —      | —           |

木素磺酸铵是一种棕色粉末状有机高分子化合物,其分子量达1000—100000,具有良好的水溶性,对金属离子有交换能力,其化学结构式如图3所示。