

高等学校规划教学参考书

疏水絮凝

理论与分选工艺

宋少先 著

煤炭工业出版社

封面设计：刘 晓 松

ISBN 7-5020-0897-7/TD·832

书号：3662 定价：4.40元

7531
S-766
高等学校规划教学参考书

疏水絮凝理论与分选工艺

宋 少 先 著

煤炭工业出版社

787340-1

(京) 新登字042号

内 容 提 要

本书是一本探讨微粒悬浮体疏水絮凝的专著。书中系统地介绍了疏水絮凝的理论基础,包括水中颗粒间的疏水相互作用、影响疏水絮凝的三大要素(颗粒表面的疏水性、非极性油的强化、机械能量的输入)和外磁场的强化作用;并详细地介绍了几种新的和有效的微细粒煤、铁矿、锰矿、钛矿等的疏水絮凝分选工艺;同时也对现有的各种疏水絮凝分选工艺进行了简要的综述。本书不仅反映了作者的科研成果和学术观点,而且也反映了国外的最新科研成果和工业成就。

本书作为高等院校选矿(煤)、化工、环保和水处理等专业的教学参考书,也可供煤炭加工利用、选矿和有关领域的科技人员参考。

高等学校规划教学参考书

疏水絮凝理论与分选工艺

宋 少 先 著

责任编辑:安 蓉

*

煤炭工业出版社 出版

(北京安定门外和平里北街21号)

煤炭工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本850×1168mm^{1/32} 印张7^{3/4}

字数203千字 印数1—645

1993年12月第1版 1993年12月第1次印刷

ISBN 7-5020-0897-7/TD·832

书号 3662 A0277 定价 4.40元

序

水中微粒的疏水絮凝现象，近年来已经引起了国内外许多科研工作者的极大兴趣，并已经或正在环境工程、生物工程、医学、化学工程、食品工程、海洋工程等领域获得富有成效的实际应用。在选矿和煤炭加工利用领域，为了开发微细粒资源和满足对高纯煤、矿产品的迫切需要，出现了一系列以微粒悬浮体疏水絮凝为基础的微细粒分选工艺，如剪切絮凝浮选、油团聚分选、选择性疏水絮凝磁选，等等。据国内外的著名选矿专家预言，疏水絮凝分选方法是未来选矿的主要发展方向之一。

本书以著者近8年在此领域的科研成果为基础，并结合国外的一些最新科研成果撰写而成。在本书中，著者以影响疏水絮凝的三大要素（颗粒表面的疏水性、非极性油的强化、机械能量的输入）作为主线对疏水絮凝的理论基础进行论述，并用三章的篇幅特别强调了水中颗粒间的疏水相互作用在疏水絮凝中的关键地位，力求系统地、清晰地反映水中微粒疏水絮凝的本质规律。书中还讨论了外磁场对弱磁性微粒疏水絮凝的强化作用。在疏水絮凝分选工艺方面，书中对它的全貌进行了简要的综述，而对几种新的、有效的疏水絮凝分选工艺进行了详细的讨论，特别是对制备高纯煤的选择性疏水絮凝浮选新工艺首次作了详细的报道。

在本书付梓之际，我由衷地感谢中国矿业大学北京研究生部的王祖谟教授。在我从事微粒煤的疏水絮凝研究过程中，他给予了我悉心的指导和各方面的大力帮助。对本书的撰写，他也给予了我极大的关心和鼓励。

我还要感谢我在做硕士生和博士生时的导师卢寿慈教授。正是在他的指导和带领下，我才步入了疏水絮凝的科研领域。本书中介绍的许多科研成果是他和我共同完成的。没有他近十年来对

我的悉心关怀和指导，完成此书是不大可能的。在本书的撰写过程中，也得到了他的许多帮助和指导。

本书的第五章是由我的好朋友郭敬永博士完成的，他贡献出了他在疏水絮凝动力学方面的研究成果。

由于疏水絮凝是一个新的科研领域，加上我自己的水平有限，书中的错误肯定存在，我真诚地欢迎来自各方面及不同角度的质疑、批评和建议。

作 者

1993年7月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 引言	1
第二节 疏水絮凝的分类和特征	3
第三节 疏水絮凝的应用	5
第二章 颗粒间的疏水相互作用	10
第一节 颗粒表面的疏水性	10
第二节 疏水作用	24
第三节 颗粒间的疏水作用力	28
第四节 颗粒间的疏水作用势能	39
第三章 矿物微粒的诱导疏水絮凝	44
第一节 诱导疏水絮凝的产生	44
第二节 疏水作用在诱导疏水絮凝中的地位	47
第三节 诱导疏水絮凝的其它影响因素	54
第四节 诱导疏水絮凝的聚团粒度及结构	60
第五节 微粒诱导疏水絮凝体系的稳定性	64
第四章 煤微粒的天然疏水絮凝	81
第一节 煤微粒天然疏水絮凝的特征	81
第二节 煤微粒天然疏水絮凝的影响因素	85
第三节 微粒天然疏水絮凝体系的稳定性	90
第五章 疏水絮凝动力学	97
第一节 搅拌槽中悬浮液流态特性	97
第二节 疏水絮凝过程中光浊度测试系统	101
第三节 疏水絮凝过程动力学	104
第六章 非极性油强化疏水絮凝	121
第一节 非极性油珠的产生和性质	122
第二节 非极性油珠与疏水颗粒间的相互作用	128
第三节 非极性油强化疏水絮凝的特征	135

第四节	非极性油强化疏水絮团的粒度与结构	146
第五节	非极性油强化疏水絮凝的机理	153
第七章	外磁场中的疏水絮凝	166
第一节	外磁场中颗粒间相互作用能和磁絮凝	166
第二节	弱磁性矿物微粒在外磁场中的疏水絮凝	176
第八章	矿物微粒的疏水絮凝分选工艺	183
第一节	疏水絮凝浮选工艺	183
第二节	疏水絮凝磁选工艺	190
第三节	外磁场中的疏水絮凝脱泥分选工艺	201
第九章	煤粒的疏水絮凝分选工艺	205
第一节	疏水絮凝浮选法制备超净煤工艺	205
第二节	油团聚分选工艺	222
第三节	煤金团聚分选法	230
参考文献		234

第一章 绪 论

第一节 引 言

微细颗粒或胶体颗粒在水中形成聚团，是日常生活和工农业生产中大量存在的现象。根据聚团产生的机理，可以把它们划分为以下四种类型：

(1) 电解质凝聚。由于向体系中添加电解质，使颗粒表面电位的绝对值降到很小，甚至为零，导致颗粒间相互排斥的趋势骤减甚至消失，从而产生颗粒之间的聚团。如添加 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进入 AgI 溶胶中，导致 AgI 溶胶迅速产生聚沉的现象。

(2) 高分子絮凝。向体系中添加高分子絮凝剂，在体系中的高分子絮凝剂浓度较稀时，吸附在颗粒表面上的高分子长链同时会吸附在另一颗粒的表面上；这样，通过“搭桥”的方式，将两个或更多的质点拉在一起，从而导致颗粒之间的强烈聚团。如在水处理中加入聚丙烯酰胺，使水中悬浮的微细颗粒迅速絮凝、沉降到底部。

(3) 疏水絮凝。悬浮在水中的疏水性颗粒，由于相互之间的疏水作用，而互相吸引、聚集成团的现象。

(4) 磁絮凝。置于外磁场中的磁性颗粒被磁化后，在颗粒之间存在着磁相互吸引作用，导致它们互相靠拢、聚集成团的现象。如磁铁矿微粒在一低场强磁场中，就可产生强烈的聚团。

疏水絮凝现象可以通过一个简单的试验清楚地观察到。将纯净的石英微粒与水配制成悬浮体，此时石英颗粒表面是完全亲水的，悬浮体处于稳定的分散状态。但是，将这些石英微粒置于二氯二甲基硅烷蒸气中，就会在石英微粒表面上覆盖一层甲基硅烷，使它的表面具有很强的疏水性。由这种疏水性石英微粒与水

配制的悬浮体，将产生剧烈的聚团现象，使颗粒迅速沉向容器底部，而容器上部为清水，这就是典型的疏水絮凝。

尽管疏水絮凝是一个普遍存在的现象，但长期以来人们没有对它给予足够的重视，而是把它与电解质凝聚混为一体。这严重阻碍了疏水絮凝在科学技术领域的应用。

泡沫浮选是一个与颗粒表面疏水性有着密切联系的工艺，这使得浮选工作者有可能观察到矿粒的疏水絮凝现象，并对它产生兴趣。早在本世纪30年代，高登 (Gaudin)^[1]就发现黄药对细粒方铅矿有聚团作用；米特罗凡诺夫 (Митрофанов)^[2]等人也指出，硫化矿颗粒的絮凝和其浮选行为之间有一定的内在联系。然而，一些科研工作者没能认识到疏水絮凝与电解质凝聚的本质区别，耗费精力寻找电解质凝聚与浮选的关系，却无收获。1950年，列宾捷尔 (Ребиндер)^[3]首次指出了电解质凝聚与疏水微粒所产生的絮凝之间的本质不同。他指出，矿粒疏水化后在水中必然会“形成一定的接触角及疏松的、大的矿粒聚团”，“而由添加电解质引起的凝聚现象从本质上看与矿粒表面的疏水化无关”。他还通过试验研究发现，方铅矿的润湿接触角、浮选回收率及絮凝程度随乙黄药用量的变化曲线，有着良好的一致性。然而，他却未对产生疏水絮凝的机理进行深入的探讨。

随后20余年中，浮选工作者提出了2个处理微细粒矿物选别的工艺：乳化浮选工艺和载体浮选工艺。前者是在常规浮选中加非极性油乳状液进入调浆搅拌槽，使矿浆中的微粒聚集成团和强化矿粒与气泡的粘着牢固度的浮选新工艺；后者是指在常规浮选中加入适当的粗粒矿粒，使矿浆中的微粒以粗粒为核心聚集成团，然后浮选的新工艺。从现在的观点看，这两种微细粒浮选工艺都是以目的矿物微细粒形成疏水絮凝为基础的。但是，由于当时人们没有对上述工艺进行深入的理论研究，因而疏水絮凝未引起重视。

1975年，沃伦 (Warren)^[4]通过对白钨矿微粒间聚团行为的研究，提出了剪切絮凝的概念。他指出，剪切絮凝是一种通过施

加足够大的剪切力场而使悬浮在表面活性剂溶液中的微细固体颗粒 ($0.5\sim 10\mu\text{m}$) 产生聚团的现象。在随后的研究中^[5], 沃伦进一步指出, 固体颗粒表面的疏水性是剪切絮凝的基础, 剪切絮凝是一种有别于电解质凝聚的微粒聚团现象。在剪切絮凝中, 机械搅拌赋予微粒足够大的动能, 以克服粒间相互作用的能垒, 使微粒互相靠近; 而颗粒聚团的形成则要依赖于疏水微粒直接接触时产生的“疏水缔合”能。同其它粒间作用能相比, 疏水缔合能的数值极大。从此, 人们对由疏水颗粒在水中产生聚团的现象及其原理的认识进入了一个新阶段。

80年代以后, 微粒的疏水絮凝在许多领域得到了普遍的重视和越来越多的应用^[6~8]。在选矿界, 开发了一些以疏水絮凝为基础的微细粒分选工艺。逐渐地, 研究工作者对微粒疏水絮凝现象的本质规律和内在联系有了一个比较深入的认识, 并建立了微粒疏水絮凝体系的定量化理论^[9~10]。近十几年来, 微粒疏水絮凝研究的兴起和发展, 已经使疏水絮凝成为一种重要的微粒聚团手段, 特别是选择性聚团的手段。

第二节 疏水絮凝的分类和特征

一、疏水絮凝的分类

颗粒表面的疏水性是导致颗粒在水中产生疏水絮凝的主要原因。根据颗粒表面疏水化的起因, 疏水絮凝可分为两类:

(1) 天然疏水絮凝。它是指天然疏水颗粒在水中产生聚团的现象。如: 聚四氟乙烯微粒、石墨微粒和煤微粒悬浮体的疏水絮凝^[11~13]。这类疏水絮凝可在不添加任何药剂的情况下发生。

(2) 诱导疏水絮凝。由表面活性剂分子在颗粒表面的吸附导致疏水化的颗粒被称为诱导疏水颗粒; 而由诱导疏水颗粒在水中产生聚团的现象称之为诱导疏水絮凝。如: 加十二胺进入石英微粒悬浮体和加油酸钠进入锡石微粒悬浮体中, 使体系原来稳定分散的状态被急剧破坏掉、微粒形成聚团的现象^[14~15]。在诱导疏水絮凝过程中, 必须添加一定量的、适当的表面活性剂到微粒悬

浮体中。

二、疏水絮凝的特征

1. 疏水絮凝的特点

与其它聚团方法相比，疏水絮凝具有以下特点：

(1) 高选择性。在由多种物质颗粒组成的悬浮体中，只有表面疏水的物质颗粒才能产生疏水絮凝，而其它表面亲水的物质颗粒仍保持分散状态。因此，疏水絮凝具备良好的选择性。更进一步地，通过添加抑制剂可选择性使某些物质颗粒亲水化，而目的物质颗粒仍保持疏水化，从而使疏水絮凝的选择性进一步得到提高。

(2) 可通过添加非极性油来强化疏水絮凝的聚团程度。

(3) 聚团结构比较致密。与另三种聚团方法所形成的聚团相比，疏水絮团结构的空隙最小，强度最大。

(4) 絮凝过程具有可逆性。被强烈外界作用力破坏掉的疏水絮团，可在适当的湍流条件下重新聚集成团。

(5) 聚团是疏水的，对聚团产品的脱水作业有利。与其它聚团方法相比，疏水絮凝的聚团产品的水分含量最低。

2. 疏水絮凝的三大要素

影响微粒悬浮体的疏水絮凝的三大要素是：微粒表面疏水、非极性油的强化、高剪切力场或高机械能量的输入。

微粒表面疏水是疏水絮凝产生的基础和关键。微粒的疏水性越强，所产生的疏水絮凝的聚团程度就越强。

向疏水微粒悬浮体中添加非极性油，使它在疏水微粒表面上铺展，增强了微粒的疏水性，从而强化了聚团程度；非极性油在聚团中的颗粒之间形成“油桥”，显著提高了聚团的抗碎裂能力，达到对疏水絮凝的强化作用。

高机械能量的输入赋予疏水颗粒足够的能量以越过颗粒相互作用的能垒使之相互接触，形成聚团。它还迫使聚团中的颗粒紧密排列，使聚团结构致密，聚团表面比较光滑。

图1-1示意了上述三大要素对微粒疏水絮凝的作用，以及三

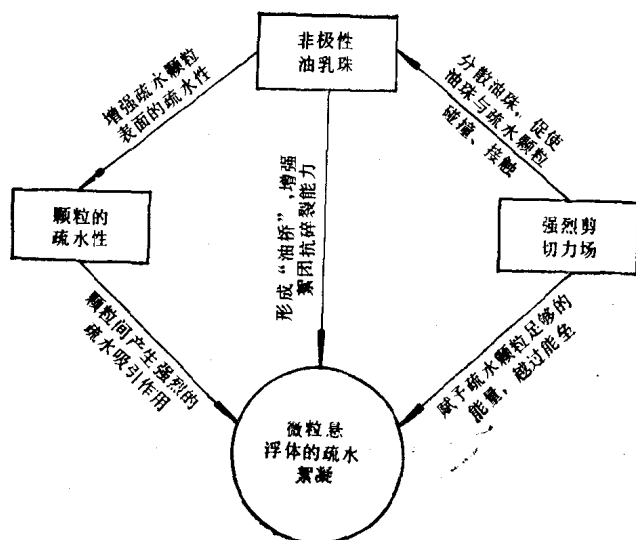


图 1-1 微粒悬浮体的疏水絮凝与三大要素的示意图

大要素之间的相互影响。

第三节 疏水絮凝的应用

与高分子絮凝、电解质凝聚一样，疏水絮凝也是一种重要的微细颗粒或胶体的聚团方法，在科学和工业技术领域中被广泛应用，特别是在需要选择性聚团的领域，尤显它的优越性。

一、在微细粒选矿中的应用

科学技术和经济的高速发展，与地球上矿产资源的开发和利用是分不开的。随着大规模开采的延续，矿产资源的原矿品位变得越来越贫，性质越来越复杂，有用矿物的嵌布粒度越来越微细。特别是近几十年，这种趋势非常显著。专家们预测，为了满足物质文明高速发展和人口迅速增长对矿产资源的需求量和种类急剧增长的需要，在下个世纪，选矿工作者所面临的资源是：

(1) 品位低、共生关系复杂、微细粒嵌布的难选矿石；(2) 老尾矿；(3) 各种废渣、废料等工业固体废弃物。这些矿产资

源存在着一个共同的特点,就是必须把原矿石或原料细磨至很细的粒度,才有可能使有用矿物颗粒单体解离。

另一方面,随着材料工业和能源技术等迅速发展,对超纯矿产品的需求量和种类的急剧增大。选矿工作者面临一个新的课题,即怎么用低成本的物理分选方法提供优质的超纯矿产品。由于矿物中总是或多或少地存在着各种微粒嵌布杂质,因此要制备超纯矿产品,就必须细磨原矿,使杂质颗粒单体解离出来。

由此可见,有效地进行微细粒矿物的分选是选矿工作者将面临的挑战。

从国内外研究工作的趋势来看,微细粒选矿的发展方向有三个:超导高梯度磁选^[16]、复合力选矿^[17]和选择性絮凝分选。其中,选择性絮凝分选方法以工艺设备简单、成本低和分选效果好,引起了最广泛的重视。

选择性絮凝分选法是:将悬浮体中的一种或几种矿物微粒选择性地絮凝成聚团,而另一些矿物微粒仍保持分散状态,然后用常规分选方法将聚团与分散微粒分离。由于疏水絮凝具备许多独特的优点,特别适合于选择性絮凝的场合。因此,疏水絮凝分选法是一种很有前途的絮凝分选法,也是一种主要的微细粒选矿方法。

1. 疏水絮凝分选工艺

疏水絮凝分选工艺的研究十分活跃,其新工艺不断涌现。现将迄今为止,在工业实践和实验室中出现的疏水絮凝分选工艺描述如下:

(1) 剪切絮凝浮选。它是在常规浮选的调浆作业中采用高强度机械搅拌使疏水微粒聚团,然后浮选的方法^[18]。

(2) 载体浮选^[19]。

(3) 乳化浮选^[20]。

(4) 油团聚分选法。它是通过非极性油作桥连液,使疏水微粒聚集成粒度大、结构坚固的球状聚团,然后用筛分法或重选法将球团与分散颗粒分离的方法^[21]。

(5) 浮油萃取。将大量的非极性油加入矿浆中并强烈搅

拌，使非极性油被切割成细小油珠；而矿浆中的疏水微粒覆盖在油珠表面，并起到稳定油珠的作用。然后，将此矿浆移至分离装置。覆盖疏水微粒的油珠将上升至矿浆面，形成有疏水矿粒富集的油层。随后将油水相分离，以实现矿浆中的亲水和疏水微粒分离〔22〕。

（6）疏水絮凝磁选。它是使弱磁性矿物微细粒在矿浆中选择性地形成疏水絮团，然后用强磁选机回收聚团的方法〔23〕。

（7）磁罩盖分选法。它是使强磁性微粒（磁铁矿）选择性地与目的矿物微粒产生疏水絮凝，形成聚团（此聚团具有磁性）。然后，用磁选机回收聚团，达到与非目的矿物微粒分离的目的〔24〕。

（8）疏水与磁复合絮凝分选法。将矿浆搅拌槽置于一外磁场中。矿浆中的疏水的弱磁性矿物微粒在疏水和磁吸引力的双重作用下，选择性地产生疏水与磁复合絮凝。然后，用重选法将聚团与分散微粒分离〔25〕。

（9）疏水与高分子复合絮凝分选法。将表面活性剂和高分子絮凝剂同时加入矿浆中，使某种矿物微粒选择性疏水化，在疏水作用和高分子的桥连作用下产生疏水与高分子复合絮凝，然后用重选法将聚团与分散微粒实现分离〔26〕。

2. 疏水絮凝分选工艺的应用

由于疏水絮凝的选择性可通过添加抑制剂和活化剂达到很高的程度，因此疏水絮凝分选工艺可应用于各种矿石的微细粒选矿中，如贵金属矿石、稀有金属矿石、黑色金属矿石、有色金属矿石、非金属矿石和煤等。表1-1列出了一些应用的例子。

从理论的角度看，通过选择高效的表面活性剂、抑制剂和活化剂，辅以非极性油、物理场等各种强化手段，疏水絮凝分选法可适应于任何微细粒矿石的选别，这是其它微细粒选矿方法所不能比拟的。

二、在其它科学技术领域中的应用

环境工程。水中固体微粒的脱除，水中有机分子和颗粒的脱

表 1-1 微细粒矿石疏水絮凝分选工艺的应用举例

工艺名称	处理对象	表面活性剂	非极性油	调整剂	分选方式	试验规模	参考文献
油团聚分选	黄金矿石	丁基黄药	石油蒸馏残渣		筛分	实验室	[27]
剪切絮凝浮选	白钨矿石	油酸		水玻璃 Na_2CO_3	浮选	工业生产	[28]
浮油萃取	锡石矿石	磺化丁二酸酯	汽油		相分离	半工业实验	[29]
油团聚分选	黑钨矿	油酸钠	柴油	FeCl_3	筛分	实验室	[30]
浮油萃取	磷钇矿	烷基胺	异辛烷		相分离	实验室	[31]
剪切絮凝浮选	孔雀石	戊黄药			浮选	实验室	[32]
载体浮选	铅锌矿石	黄药			浮选	实验室	[33]
载体浮选	高岭土中锐钛矿石	塔尔油	燃料油		浮选	工业生产	[34]
乳化浮选	铜硫混合精矿石	黄药	变压器油	淀粉	浮选	实验室	[35]
剪切絮凝浮选	磷灰石	油酸钠		水玻璃 Hr-85	浮选	实验室	[36]
油团聚分选	石墨		硝基苯		筛分	实验室	[37]
油团聚分选	重晶石矿石	十二烷基硫酸钠	石油蒸馏残渣	硅酸钠	筛分	实验室	[38]
乳化浮选	氧化锰矿石	塔尔油	煤油	二氧化硫	浮选	实验室	[39]
载体浮选	赤铁矿	十二烷基硫酸钠		NaCl	浮选	实验室	[40]
油团聚分选	针铁矿石	油酸	石油粗产品		筛分	实验室	[41]
磁罩盖分选	菱锰矿	油酸钠	煤油	水玻璃 硫化钠	磁选	实验室	[42]
油团聚分选	烟煤		煤油		筛分	工业生产	[43]
油团聚分选	钛铁矿	油酸钠	煤油	草酸	筛分	实验室	[44]

除，水包油型乳状液的破乳与油水分离，等等。

生物工程。各种生物高分子物之间的分离^[45, 46, 47]，生物分析技术，等等。

基因工程。分离技术。

医学。细胞分离，免疫检查，等等。

化学工程。微细固体颗粒的过滤，造粒技术，各种有机化合物的分离技术，等等。

食品工程。溶液中固体杂质微粒的脱除，有机和生物杂质的脱除，等等。

材料工程。制备粒度均匀、结构严实的颗粒，等等。