

● MINERAL FLOTATION AND
REAGENT

—PRINCIPLE AND APPLICATION—

● WANG DIANZUO

矿物浮选和浮选剂

—— 理论与实践 ——

■ 王淀佐

■ 中南工业大学出版社

■ 王 淀 佐

■ WANG DIANZUO

矿物浮选和浮选剂

—理论与实践—

● MINERAL FLOTATION AND
REAGENT

—PRINCIPLE AND APPLICATION—

● 中南工业大学出版社

矿物浮选和浮选剂

——理论与

王淀佐

责任编辑：雷丽



*
中南工业大学出版社出版
湖南省新华书店发行

中南工业大学出版社印刷厂印刷
湖南省新华印刷三厂封面印刷
长沙市百花装订厂装订

*
开本850×1168毫米 1/32 印张15.1875 字数367千字
1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷
印数0001 - 3000册
统一书号：15442·004 定价：(精)5.70元(平)3.90元

矿物浮选和浮选剂

——理论与实践——

王淀佐 著

责任编辑：雷丽云

*

中南工业大学出版社出版

湖南省新华书店发行

中南工业大学出版社印刷厂印刷

湖南省新华印刷三厂封面印刷

长沙市百花装订厂装订

*

开本850×1168毫米 1/32 印张15.1875 字数367千字

1986年7月第一版 1986年7月第一次印刷

印数0001 - 3000册

统一书号：15442·004 定价：(精)5.70元(平)3.90元

前 言

本世纪初开始应用的浮选方法，是矿物工业发展史上最大的科技成果之一。这种利用表面化学原理分选矿物的工艺，耗药少、可以处理细物料、分选指标很高，有时甚至接近理论的完全分离，难怪有人称之为技术史上的“奇迹”。

浮选过程涉及一系列复杂的理论问题，已经出版了不少这方面的著作。我们这本小书如果还有一些特色，那就是针对我国资源和生产发展中的问题，介绍作者多年的实际研究结果。本书采用分专题编排的形式，不仅为了尽快出书、缩短周期，同时每篇论文只涉及一个问题，也使叙述、讨论更加集中，便于阅读。各篇论文按照内容之间的联系排列，使全书保持系统性和连贯性。这些写于不同时期或工作阶段的论文汇集起来，还可以从中看到研究工作和学术讨论的发展历程，这对于青年学生和开始从事研究工作的人员也许不无裨益。

全书内容分为三个部分。第一部分是浮选药剂，介绍浮选工艺及浮选药剂的分类、应用、发展趋势和一些新概念，浮选剂结构——性能理论以及在新药剂开发分子设计中的应用等；第二部分是硫化矿浮选，主要介绍黑钨矿泥回收及难分脉石分离的理论与工艺研究、氧化铅锌矿浮选及螯合捕收剂理论与实践问题；第三部分是硫化矿浮选，包括使用新药剂、新流程提高分选指标的研究、浮选厂合理用药的分析计算及多金属硫化矿选矿技术的发展等。其中关于浮选剂结构理论的研究，我们的工作比较早，比较系统和较有特色。我们高兴地看到，目前在国外也已经比较广泛地开展这个领域的工作，许多学校以此作为研究生论文课题，

还召开了一些专门的学术会议。

重新看过文稿之后，作者感到这些论文都没有写好，许多地方很不成熟。如果有机会重新研究撰写，也许能更好一些，然而目前只能稍作个别修改，否则在排版编辑方面会遇到较大的困难。本书选入的论文中，一部分当初是以本书作者为主，并有其他同志参加完成和发表的，在每篇之后都加以说明，同时对合作者表示感谢！作者还要对帮助搜集资料的邱冠周、胡岳华同志表示感谢！

恳切希望得到同行和读者的指正意见。

王 浣 佐

一九八六年

目 录

浮选工艺及浮选剂的发展和新概念·····	(1)
----------------------	-------

I. 浮选药剂

浮选捕收剂发展的三个阶段及其特征规则·····	(15)
浮选药剂性能的电负性计算·····	(30)
浮选药剂性能的 CMC 计算·····	(49)
浮选药剂性能的 HLB 计算·····	(59)
浮选起泡剂性能的等张比容计算·····	(71)
浮选药剂分子几何大小与选择性·····	(77)
分子轨道理论在浮选药剂研究中的应用·····	(94)
含硫非离子型极性捕收剂的结构与性能·····	(116)
浮选有机抑制剂的结构与性能·····	(132)
浮选剂分子亲水-疏水平衡·····	(146)
浮选剂的结构与性能·····	(154)
浮选剂结构模型、性能判据和分子设计·····	(183)
一百种含硫有机浮选剂的分子设计·····	(193)
几种新捕收剂的结构与性能评述·····	(215)

II. 非硫化矿浮选

黑钨矿泥浮选实践和工艺改进·····	(257)
捕收剂与黑钨矿作用的紫外吸收光谱研究·····	(273)

黑钨矿螯合剂中性油浮选研究·····	(290)
黑钨矿浮选中螯合捕收剂的作用·····	(302)
黑钨矿的组成与其可浮性·····	(312)
黑钨矿与脉石矿物浮选分离的研究·····	(325)
氧化铅锌矿浮选的理论与实践问题·····	(337)
螯合捕收剂浮选的理论与实践问题·····	(367)

III. 硫化矿浮选

几种药剂对黄铜矿和方铅矿捕收性的研究·····	(381)
硫羧基捕收剂分选硫化矿的研究·····	(397)
锑-砷分离浮选研究·····	(410)
浮选剂合理使用及降低用量的探讨·····	(425)
有色金属矿选厂药剂合理用量的探讨·····	(439)
铅锌浮选溶液平衡——铅锌浮选药剂制度计算分析 ·····	(450)
铅锌多金属矿浮选技术·····	(465)

浮选工艺及浮选剂的发展和新概念

一、浮选工艺的发展

自 1860 年前后，浮选开始工业应用。百多年来，特别是泡沫浮选应用后的近七十年来，浮选工业已有很大发展。形成了各种有独特技术内容及各种用途的浮选工艺。各种浮选过程的总定义可概括为：由于物料自身具有表面活性，或经药剂处理后获得疏水亲气（或亲油）特性，在相界面（水-气或水-油界面）聚集，或发生气泡吸附分离，达到物料的富集和纯化。按照主要工

表 1 浮选工艺及应用分类

物料粒度特征	工 艺 特 征		
	泡 沫 浮 选 分 离		无泡沫吸附分离
	三相泡沫浮选	二相泡沫分离	
颗 粒 物 料 （ 目 见）	1. 泡沫浮选，主要用于矿物浮选（用常规药剂）。 2. 絮凝浮选，包括选择性絮凝和剪切絮凝等，用于细粒处理（用絮凝剂）。 3. 载体浮选，用于从细粒物料脱除杂质（用特殊调浆工艺）。 4. 团絮浮选或乳化浮选，应用同 2 项（用烃油及乳化剂）。		1. 表层浮选，早期回收疏水矿物（不用药）。 2. 全油浮选，早期处理金银及有色金属硫化矿（用大量油类）。 3. 台浮，脱除粗粒硫化矿（用药量大，常用酸碱处理）。 4. 球絮团分离（大量烃油）。 5. 油壁膜粘附（用油膏）。

续表 1

物料粒 度特征	工 艺 特 征		
	泡 沫 浮 选 分 离		无泡沫吸附分离
	三相泡沫浮选	二相泡沫浮选	
微细粒及 胶体（镜 见）	1. 超细浮选，包括上栏 2, 3, 4 项（用螯合捕收剂及絮凝剂）。 2. 浮渣浮选，用于废水处理 and 金属离子回收（用沉淀剂及捕收剂）。	1. 泡沫分离，用于纸浆蛋白质回收。 2. 生物浮选，用于细菌分离等。	1. 气泡分离，用于水净化。（常不用药）。 2. 电解浮选，回收微细粒。 3. 二液浮选，回收锡石细泥。（用萃取介质及捕收剂）。 溶媒浮选或二液浮选，富集，分离水中成分。
离 子 分 子	1. 浸出-沉淀-浮选，用于处理有色金属氧化矿等（用溶剂及沉淀剂）。 2. 交换树脂浮选，回收水中离子及油污（用交换树脂及聚合物）。	1. 离子浮选，用于回收废水及海水中的金属离子（用长链电解质或非离子型表面活性剂）。 2. 分子浮选，回收水中可溶性分子等。 3. 泡沫分离，用于脂肪，表面活性剂净化回收（自身有活性）。	

• 气泡指单个或数个气泡聚集，泡沫指多个气泡聚集成泡沫层或流体。

表 2 泡沫浮选与泡沫分离的区别

技术特征	泡 沫 浮 选	泡 沫 分 离	无泡沫吸附分离
1. 泡沫组成	三相泡沫， 泡沫含水较少	二相泡沫， 泡沫含水较多	无泡或单泡
2. 流体力学特征	矿浆紊流搅拌	低流速高充气	低流速
3. 药剂特征	一般需药剂处理	自身具表面活性或与长链电解质缔合	多油（或不用药）
4. 产品处理	脱水（浓密，过滤，干燥）。	破泡（机械，化学，加热），浓缩。	脱油

艺的特征及处理物料的特征，可摘要列举如表 1。

表 1 中列举的无泡沫吸附分离，目前只有某些特殊应用，泡沫浮选和泡沫分离二项，在各种浮选工艺中应用较广，在工艺技术上它们的区别主要如表 2。

其他种浮选工艺只有个别应用。上述各种浮选工艺所用浮选药剂理论基础相同，但依工艺特征而略有差异。

二、浮选剂的发展

由于浮选工艺的扩展，处理原料的变化以及对浮选分离指标及环境保护等方面提出的高要求，浮选剂的理论和实践也不断发展。根据现有浮选剂的结构、性能及应用，分类如下。

(一) 捕收剂

功能是与被浮物料作用（吸附、缔合），提高其疏水性（即亲气、亲油性，或称可浮性）。按结构及应用分类如表 3。

表 3 捕收剂分类及应用

结 构 特 征		典 型 实 例	应 用
非 极 性		各种中性油（如煤油）	全油浮选 泡沫浮选 溶媒浮选等
极	离 子 型	长链 阴离子，脂肪酸钠 磷酸盐 阳离子，脂肪胺 两性型，氨基酸	泡沫浮选 离子浮选及 泡沫分离等
	$K_a = 10^{-1.5} - 10^{-9}$	短链 阴离子，黄药 黑药 膦酸	泡沫浮选 浮渣浮选等
性	过 渡 型	各 种 硫 胺 脂 各 种 螯 合 剂	泡沫浮选 二液浮选
	$K_a = 10^{-12} - 10^{-16}$	各种长链醇、烯、炔及 各种磷酸酯类	泡沫浮选 二液浮选

(二) 起泡剂

功能是提高发泡能力，帮助获得特定性能（寿命、粒度组成、含水率等）的泡沫。起泡剂的新发展有表面活性型及非表面活性型之分，它们的溶液组成，对表面张力的改变，泡沫特征及用途各不相同。列举如表 4。

表 4 起泡剂分类及应用

种类	溶液特性	典型实例	表面张力改变	泡沫特征	应用
表面活性型	胶体溶液	长链脂肪酸皂、磺酸皂、脂肪胺	显著降低	三相，二相，寿命长，含水高	泡沫浮选 泡沫分离 离子浮选
	分子溶液	脂肪醇、松油醇	降低	三相，二相，寿命中等	泡沫浮选
	离子溶液	甲酚酸（碱性中），重吡啶碱（酸性中）	稍有降低	同上	同上
非表面活性型	分子溶液	二 酮 醇	不降低	仅与疏水矿粒成三相泡沫	硫化矿浮选
	离子溶液	海水、电解质	提高	同上	硫化矿及滑石等浮选

(三) 调整剂

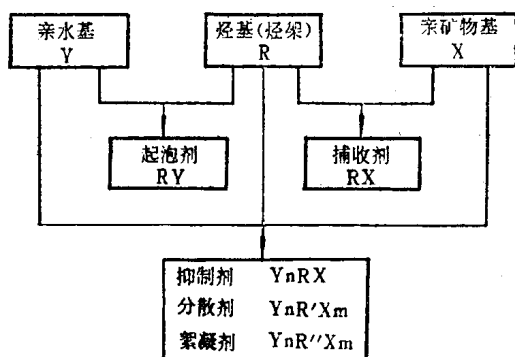
按不同应用及不同功能列举如表 5。

表 5 调整剂应用分类

分类	分子大小	实例	功能	用途
无机物	常分子量的分子、离子	酸、碱、盐、	pH调整剂、抑制剂、活化剂	各种浮选过程
	胶 体	铝矾、铁矾、聚磷酸盐、聚硅酸盐	絮凝剂、分散剂	泡沫浮选、沉降分离
	微细颗粒	高岭土、膨润土	分散剂、絮凝剂	泡沫浮选、沉降
有机物	常分子量	多羧酸、多磺酸等	抑制剂	泡沫浮选
	大分子量 (<10 ⁴)	木质素磺酸盐、烤胶等	抑制剂、分散剂	同上
	高分子量 (>10 ⁵ -10 ⁶)	淀粉、纤维素、聚丙烯酰胺等	絮凝剂、抑制剂	絮凝浮选、脱水

三、浮选剂结构模型及识别判据

浮选剂种类日趋繁多，应用日益广泛复杂，因而需有统一、简明的结构模型及识别判据，方能正确选择应用。依据表面作用独立性原理及浮选剂作用特征，各类浮选剂分子可由三种基本基团（或称药剂组合部件）组拼而成，结构模型如下图。



浮选剂结构模型框图

识别标志概括如下。

1. 亲固基 X

硫化矿以—SH（硫醇）、=S（硫逐）为主，如—OCSSH（黄药）、=NCSSH（硫氮）、=O₂PSSH（黑药）。

非硫化矿以—OH及—NH₂为主，如—COOH（脂肪酸）、—SO₂OH（磺酸）、—AsO(OH)₂（砷酸）、—NH₂（脂肪胺）、—CONH₂（酰胺基）。

2. 亲水基 Y

常以—COOH、—OH、—SO₃H为主。

3. 烃基 R

烷基、烯基、环烷基、苯基等。

捕收剂：硫化矿 C_2-C_6 ，以烷基为主；

非硫化矿约 C_7-C_{20} ，常用烷、烯基。

起泡剂： C_6-C_7 ，常用异构烷基及萜烯基、苯基、烷氧基。

有机抑制剂、分散剂：通常分子量小于 10^4 ，常用芳香环及葡萄糖甙链，图中 Y_nRX （抑制剂）中 $n \geq 2$ ， $Y_nR'X_m$ （分散剂）中 n 及 m 值更大。

有机絮凝剂：分子量 10^5-10^6 的长链或大分子，直链，支链及芳香环结构，图中 $Y_nR'X_m$ 中 n 及 m 高达数百。

在各类药剂分子中，起疏水作用的烃基（也称作非极性基）与起亲水作用的亲水基及亲矿基（统称极性基）之间能力大小平衡值有显著差别，其亲水-亲油平衡（HLB）依次减低顺序为：

抑制剂—絮凝剂—起泡剂—捕收剂—中性油

这种亲水-疏水平衡关系已有定量研究和计算的报导。在结构与性能定量关系的研究中，将影响性能的结构因素分为三类：键能因素（电子因素）主要包括亲固基的性能；亲水-疏水因素（表面因素）主要包括非极性基的特性，已讨论如上；空间因素（几何因素）是研究药剂分子几何尺寸与空间构形对性能的影响。大体说来极性基尺寸较大者对矿物表面的作用常具有较大的选择性。药剂分子几何大小已有测定及计算数据的报导。

四、高效捕收剂的新概念

由于处理贫、细粒、复杂原料，综合利用及环境保护的新需要，对药剂性能提出更高的要求。高效捕收剂应该具备用量小、能力强，特别是选择性高，兼具多种性能（如兼起泡性），从而使药方简化（如少用或不用抑制剂）等性能。传统的离子型捕收

剂,如黄药、黑药、脂肪酸皂等难以满足这些要求。自六十年代以来,陆续使用一批新药剂,主要有硫酯类硫化矿捕收剂及用于氧化矿浮选的各种络合捕收剂等。几种典型的药剂结构及性能如表6。

表6 几种高效捕收剂的结构与性能

名称	结构	应用与性能
1. 胺基硫逐甲酸脂	$RNHC(S)OR$	硫化矿分选, 选择性高, 兼起泡性
2. 胺基二硫代甲酸脂	$R_1R_2NC(S)SR_3$	硫化矿分选, 选择性较好
3. 双黄药	$ROC(S)S-S(S)COR$	硫化矿、自然金属分选、有选择性
4. 羟肪酸	$RC(O)NHOH$	氧化矿分选, 选择性较好

这些药剂与传统的捕收剂(以黄药、脂肪酸为代表)对比,在结构与性能方面有显著差异(如表7)。

表7 高效捕收剂的结构与性能比较

结构与性能	黄药、脂肪酸类	新型捕收剂
1. 解离特性	离子型	非离子型(或 K_a 很小)
2. 亲固基	-SH(硫醇), -COOH(羧酸)	=S(硫逐), -CONHOH(氧肪酸)
3. 疏水基	多数带一个疏水基	多数带二个, 位于两端
4. 化学活性	反应活性较强	较低, 但选择性较好
5. 表面活性	较低	较高, 常具起泡性
6. 分子尺寸	较小	较大
7. 水溶性	多为易溶固体	常为油状水不溶物

新型捕收剂的优良性能,可从表7的比较中,获得初步解释。

1. 选择性 由结构中键能因素及空间因素所决定。例如硫脂类捕收剂的硫逐基电子密度低于离子型捕收剂的硫醇基，在硫逐基附近具有给电子能力的硫、氧、氮原子，易于同硫化矿金属（含d电子）形成反馈键，从而提高成键反应的选择性，这一观点，已经被分子轨道及配位场理论的计算与讨论所证实。

药剂分子断面尺寸较大，形成对矿物作用的选择性，在此也有一定的影响。

2. 用量小 黄药类捕收剂的消耗分配比例，通常吸附于被浮矿物上不到五分之一，因为化学活性被难离离子及矿泥所消耗高达一半以上。硫酯捕收剂化学活性较低，此种消耗较少。硫酯捕收剂断面较大，根据计算，同样单耗时可覆盖较多矿物表面，这意味着用量可以降低。

对用量省的原因，还可用所谓“吸附迁移学说”解释。按此学说，水溶性黄药是在固-液界面发生向矿物表面吸附，具表面活性的硫酯是首先吸附于气泡表面，再由液-气界面迁移吸附于矿物表面。这种固-气界面吸附据认为强于固-液界面吸附。气溶胶加药的效果是这个学说的佐证。

3. 兼起泡性 由于具有多个非极性基，水溶性低，表面活性较高，因而具有一定起泡性，可以节省起泡剂用量。

根据上述讨论，可见高效捕收剂结构特征有下列要点：

(1) 具有非离子型（或解离极弱）极性结构，水溶性常常不高，由于解离常数 K_a 值很小，也即亲质子常数 K^H 较大，易于形成同矿物金属之间的络合配价键，提高亲固力和选择性；

(2) 在硫逐或肟基等键合原子附近有氮、氧、硫等给电子原子，利于形成反馈键，提高选择性；

(3) 较低的化学反应活性减少药剂的额外消耗，利于降低用量；

(4) 多个烃基带来药剂的表面活性，兼具起泡性能，同时增

大分子尺寸对提高选择性有利。

这些概念尚待进一步在药剂开发的实践中加以验证和充实。

五、联合用药和混合药剂的新概念

联合用药及混合药剂早有研究应用，近年来又有新的发展及新概念出现，并在应用中取得良好效果。

传统的混合剂及联合用药配伍主要有：

1. 同系药剂混合或联合使用 如低基黄药与高基黄药共用；不同黑药的混合剂，208号黑药是二乙基与仲丁基钠黑药1:1混合剂等等。

2. 与溶剂、乳化剂、润湿剂混合 如239号黑药是戊基铵黑药中加入10%的乙醇或异丙醇的合剂，易同水成乳液；15及25号黑药中都含有多量游离甲酚作为溶剂；固体不溶性白药中混入木质素磺酸盐等，作为润湿剂以改善分散润湿性能；以及浮选辉钨矿时煤油与乳化剂辛太克斯的共用等。

3. 同类药剂的混用 常见的各种硫化矿捕收剂的混用，包括强捕收性与弱捕收性药剂的混合，可溶与不可溶药剂的混合，价昂与价廉药剂的混合等。如31号黑药是25号甲酚黑药中溶入6%的不溶性固体白药的合剂，400号系列是在价廉的黑药水溶液中溶入价较高而捕收性较强的巯基苯骈噻唑钠盐的合剂，4037号药剂是黑药中加入Z-200号硫胺酯的合剂等。

近年来，联合用药的方式更多，概念更新，出现各种不同类药剂的混合使用，主要有：

4. 氧化矿与硫化矿捕收剂共用 如氧化石蜡皂与黄药共用提高氧化泥化铜矿回收率。

5. 阳离子与阴离子捕收剂共用 如报导了十二胺与油酸钠