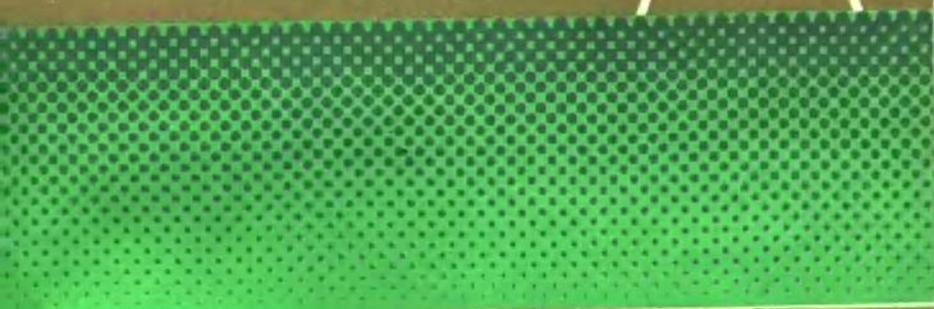


黑钨与锡石细泥 浮选药剂



金工业出版社

TD954

3

3

黑 钨 与 锡 石 细 泥

浮 选 药 剂

朱建光 朱玉霜 编

6814/51

冶金工业出版社

B 043556

内 容 简 介

这本小册子是作者根据多年教学、开展科研工作经验和现场调查编写而成。全书综合地介绍了浮选黑钨与锡石细泥所用的捕收剂和抑制剂；介绍了苧基肿酸的制法和用它作捕收剂对我国一些钨矿黑钨细泥的浮选、精矿中铅锡的分离、中矿中钨锡的分离、高钨锡矿中钨锡的分离的实践数据。书中并附有浮选锡石细泥或黑钨细泥常用的抑制剂。

本书可供选矿技术人员、选矿药剂研究人员、院校有关专业师生参考。

黑钨与锡石细泥

浮选药剂

朱建光 朱玉霜 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张 8 3/8 字数 185 千字

1983年7月第一版 1983年7月第一次印刷

印数00,001~1,300册

统一书号：15062·3930 定价0.90元

目 录

概述.....	1
第一章 锡石与黑钨细泥捕收剂	7
第一节 脂肪酸类捕收剂.....	7
第二节 烷基硫酸钠.....	27
第三节 磺丁二酰胺酸.....	36
第四节 烃基膦酸.....	50
第五节 烃基肿酸.....	71
第六节 各类锡石捕收剂的评价.....	88
第二章 苄基肿酸和甲苄肿酸.....	97
第一节 苄基肿酸的制法.....	97
第二节 苄基肿酸对浒坑黑钨细泥的捕收性能试验.....	107
第三节 苄基肿酸和氧化石蜡皂混合剂对浒坑黑钨细泥的精选 性能试验.....	116
第四节 苄基肿酸对瑶岗仙宝塔溪黑钨原生细泥浮选试验.....	126
第五节 苄基肿酸对汝城钨矿细泥的浮选试验.....	129
第六节 金属阳离子活化黑钨矿机理的探讨.....	132
第七节 苄基肿酸对长坡锡石细泥的捕收性能试验.....	147
第八节 水质对苄基肿酸浮选长坡锡石细泥的影响.....	157
第九节 苄基肿酸浮选长坡锡石细泥几个问题的探讨.....	171
第十节 苄基肿酸对期北山重选锡铅精矿的分选试验.....	182
第十一节 苄基肿酸作捕收剂分离水岩坝钨锡中矿试验.....	186
第十二节 苄基肿酸作捕收剂分离湘源高钨锡砂试验.....	195
第十三节 甲苄肿酸对浒坑黑钨细泥的捕收性能的试验.....	197
第十四节 甲苄肿酸对锡石细泥的捕收性能.....	203
第三章 浮选黑钨细泥或锡石细泥常用的抑制剂	213
第一节 水玻璃.....	213

第二节	六偏磷酸钠.....	225
第三节	氟硅酸钠.....	232
第四节	羧基甲基纤维素(钠)	246
第五节	亚硫酸和亚硫酸氢钠.....	255

概 述

我们知道，由于黑钨和锡石的比重较大，用重选方法处理，粗粒的黑钨和锡石，可以得到很高的指标，但它们都比较脆，在采选过程中容易产生矿泥，而重选法又受到粒度限制，处理细泥时所得指标较低，因此钨锡选厂有相当一部分金属从细泥流失。

实践证明，为了解决这个问题，选矿工作者进行了许多研究工作。用浮选法处理黑钨和锡石细泥所得指标比重选法要高得多，因此采用重选法处理粗粒矿砂，浮选法处理细泥的重浮联合流程，对提高钨锡的回收率是有效的。

然而，采用浮选法处理黑钨和锡石细泥必须解决浮选药剂问题。从锡石浮选的发展过程看，每取得一步进展都与锡石捕收剂的研究有着密切的关系，甚至有人说，锡石浮选的研究就是锡石捕收剂的研究，这种说法未免有些过分，但足以说明捕收剂对锡石浮选的重要性。用浮选法处理黑钨和锡石细泥，在我国还不普遍。有鉴于此，为了更好地推广用浮选法处理黑钨和锡石细泥的经验，回收更多的钨锡金属，为我国四化服务，我们编写了这本小册子。

实践表明，能够用来捕收锡石的捕收剂往往也能用来浮选黑钨。比较重要的锡石捕收剂有脂肪酸、烷基硫酸钠、A-22、膦酸、羟肟酸、肟酸等六类。浮选指标的好坏除了与矿石性质、浮选流程等因素有关之外，使用什么捕收剂也是个重要因素。例如使用油酸为捕收剂，因为油酸的捕收能力强，羧基能与许多金属离子作用，选择性不好，故精矿品位

低,而回收率高,因此油酸适宜用来浮选以石英为脉石、组成比较简单的黑钨或锡石矿泥。又如肼酸,因为它的选择性好,不论用来浮选黑钨或锡石都能得到较高的浮选指标,据有关资料报导从使用油酸改为使用肼酸作为浮选捕收剂后,浮选指标大幅度提高。上述药剂的制法、性质及捕收性能等,将在本书第一章介绍。

在锡石或黑钨的浮选过程中,影响浮选指标的重要因素除了捕收剂外,与捕收剂同时使用的调整剂也是很重要的。捕收剂与调整剂必须配合适宜,才能取得良好的浮选指标。实践证明,用油酸作捕收剂浮选锡石细泥,同时用六偏磷酸钠抑制氢氧化铁、方解石、石灰石;用A-22或苯乙 烯磷 酸作捕收剂浮选黑钨、锡石细泥,同时用氟硅酸钠抑制硅酸盐脉石;用甲苯肼酸或苄基肼酸作捕收剂浮选锡石细泥,同时用羧基甲基纤维素抑制方解石,都可以得到较好的浮选效果。可见捕收剂和调整剂配合使用是很重要的。本书第三章对浮选黑钨和锡石细泥常用的调整剂作了介绍。

在以上提到的六类黑钨和锡石细泥捕收剂中,以甲苯肼酸的选择性为最好,特别适用于大厂长坡类型含方解石很高的锡石细泥的浮选。使用油酸、A-22、磷酸等捕收剂浮选长坡类型细泥必须首先浮选脱钙然后浮锡,否则锡石和含钙矿物一起进入精矿,精矿品位偏低,在脱钙过程中,锡石在含钙泡沫中损失很大,一般为10~30%。因此用油酸、A-22、磷酸作捕收剂处理长坡类型锡石细泥,不但操作麻烦而且回收率低。采用混合甲苯肼酸作捕收剂则不相同,因混合甲苯肼酸选择性好,对萤石、方解石的捕收能力很弱,无须脱钙,只需加入100~200克/吨羧基甲基纤维素作抑制剂进行浮选,就可以得到合格指标,其它捕收剂无法与它相比。

但混合甲苯胂酸价格较高并有毒性，尾矿废水必须认真处理，否则容易造成环境污染。

苄基胂酸是甲苯胂酸的同分异构体，甲苯胂酸的胂酸根能吸附在黑钨和锡石矿物表面上，烃基疏水但对黑钨和锡石矿物起捕收作用。苄基胂酸的胂酸根与甲苯胂酸的胂酸根相同，也能吸附在黑钨和锡石矿物表面上，苄基疏水，所以也能捕收黑钨和锡石矿物。我们合成了苄基胂酸并在几个矿山的选厂进行了小型浮选试验或工业试验，试验结果列于表1。从表1看出，苄基胂酸和混合甲苯胂酸对黑钨和锡石细泥的捕收性能极为相似。

关于混合甲苯胂酸和苄基胂酸的毒性，株洲选矿药剂厂对这两种工业产品做了毒性试验，结果如下：

1. 鱼类毒性试验

苄基胂酸 鲢鱼48小时半致死浓度为510.5毫克/升；安全浓度为51.05毫克/升。

混合甲苯胂酸 鲢鱼 48 小时半致死浓度为 497.6 毫克/升；安全浓度为49.76毫克/升。

2. 小白鼠急性中毒半数致死量的测定

苄基胂酸LD50 117.32毫克/公斤±17.46毫克/公斤；

混合甲苯胂酸LD50 30.02毫克/公斤±5.835毫克/公斤。

从试验结果看出，这两种药剂对鲢鱼都是低毒药剂，对小白鼠的毒性较大，比较起来混合甲苯胂酸对小白鼠的毒性比苄基胂酸高约4倍。

用迈耶法合成苄基胂酸工艺简单，因此价格较低，在生产过程中，药剂厂无三废污染。为了发展药剂品种，推广新的药剂，本书特将苄基胂酸作了重点介绍。

应该指出，本书介绍的黑钨和锡石细泥捕收剂只适宜于

表 1 苯基胂酸和混合甲苯胂酸浮选黑钨和锡石细泥结果

矿山及矿石名称	捕收剂名称	试验规模	原矿品位 (%)	精 矿 指 标	
				品 位 (%)	回 收 率 (%)
1 瑶岗仙黑钨细泥 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	0.59 WO ₃	17.0 WO ₃	77.0 WO ₃
	苯基胂酸	同上	0.58 WO ₃	16~18.0 WO ₃	71~73 WO ₃
2 浒坑黑钨细泥 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	0.26 WO ₃	32.16 WO ₃	81.43 WO ₃
	苯基胂酸	同上	0.25 WO ₃	32.68 WO ₃	81.22 WO ₃
3 浒坑黑钨细泥 同上	混合甲苯胂酸	单槽工业精选	3.28 WO ₃	52.62 WO ₃	83.18 WO ₃
	与731混用 苯基胂酸与 731混用	试验 同上	3.76 WO ₃	50.81 WO ₃	84.78 WO ₃
4 汝城黑钨细泥 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	0.253 WO ₃	15.75 WO ₃	73.86 WO ₃
	苯基胂酸	同上	0.254 WO ₃	20.37 WO ₃	81.79 WO ₃
5 长坡锡石细泥 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	1.31 Sn	44.68 Sn	86.07 Sn
	苯基胂酸	同上	1.31 Sn	45.33 Sn	88.32 Sn
6 长坡锡石细泥 同上	混合甲苯胂酸	工业试验	1.405 Sn	30.86 Sn	90.17 Sn
	苯基胂酸	同上	1.01 Sn	30.85 Sn	87.88 Sn

续表 1

矿山及矿石名称	捕收剂名称	试验规模	原矿品位 (%)	精 矿 指 标	
				品 位 (%)	回 收 率 (%)
7 期北山精矿的 铅锡分离 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	—	—	—
	苺基胂酸	同上	9.3 Sn 38.35 Pb	铅精矿47.34 Pb 锡精矿36.58 Sn	铅精矿94.13 Pb 锡精矿94.32 Sn
8 期北山精矿的 铅锡分离 同上	混合甲苯胂酸	1979年4月生产 累计指标	10.25 Sn 33.74 Pb	铅精矿40.28 Pb 锡精矿31.71 Sn	铅精矿85.09 Pb 锡精矿88.83 Sn
	苺基胂酸	工业试验	9.54 Sn 35.57 Pb	铅精矿41.32 Pb 锡精矿32.32 Sn	铅精矿85.98 Pb 锡精矿88.39 Sn
9 水岩坝中矿钨 锡分离 同上	混合甲苯胂酸	小型试验	41.56 Sn 11.86 WO ₃	锡精矿63.68 Sn 钨精矿19.60 WO ₃	锡精矿98.19 Sn 钨精矿54.49 WO ₃
	苺基胂酸	同上	40.0 Sn 11.82 WO ₃	锡精矿68.78 Sn 钨精矿23.42 WO ₃	锡精矿98.66 Sn 钨精矿81.64 WO ₃
10 湘源高钨锡砂 同上	混合甲苯胂酸	—	—	—	—
	苺基胂酸	小型试验	7.33 WO ₃ 58.87 Sn	钨精矿32.33 WO ₃ 锡精矿71.22 Sn	钨精矿64.09 WO ₃ 锡精矿96.85 Sn

浮选 $-0.074\sim 0.010$ 毫米的粒级，对 -0.010 毫米的细泥效果较差。根据调查，从 -0.010 毫米细泥中损失的黑钨和锡石还不少，因此研究和制造能回收 -0.010 毫米粒级的黑钨和锡石细泥捕收剂或絮凝剂，是急待解决的问题。

本书对每种药剂一般分制法、性质、选矿性能和分析方法进行介绍，以便于阅读和查找。

第一章 锡石与黑钨细泥捕收剂

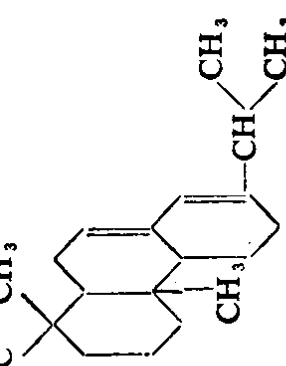
浮选锡石细泥用的捕收剂，一般亦可用来浮选黑钨细泥，例如油酸很早就用于浮选锡石，云南锡业公司黄茅山从六十年代中期起曾连续使用了十多年，江西浒坑钨矿浮选车间亦用油酸或氧化石蜡皂来浮选黑钨。A-22是锡石的捕收剂，用来浮选广东、湖南、江西等矿山一些以石英和硅酸盐为脉石的黑钨矿也得到比较好的结果。甲苯胂酸是锡石的有效捕收剂，江西不少黑钨矿用它作捕收剂浮选细泥亦得到较好的结果。苯乙烯膦酸既是锡石的有效捕收剂，又可浮选黑钨。可见锡石的捕收剂也是黑钨的捕收剂。

随着科学研究的发展和生产实践经验的积累，已研制了不少锡石和黑钨细泥捕收剂，其中比较常见的列于表2。在表2的捕收剂中，有六类比较重要的捕收剂，它们是：脂肪酸、烷基硫酸钠、A-22、胂酸、膦酸、羟肟酸。考虑到羟肟酸类在我国虽然进行了研究并已生产，但并未用于浮选锡石，而是用于浮选稀土或氧化铜矿，因此，关于羟肟酸，本书不作介绍。为了节省篇幅，对表2中其它五类药剂对锡石和黑钨矿细泥的浮选性能仅就有代表性的加以介绍。

第一节 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸的通式为 RCOOH ，其烃链R所含的碳原子数在10以上的几种饱和的和不饱和的脂肪酸，如月桂酸($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$)、油酸($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$)，很早以前就用于浮选氧化矿，特别是油酸使用最广。用作锡石和黑钨细泥的

表 2 锡石、黑钨细泥捕收剂一览表

类 别	药剂名称	结 构 式	官 能 团
脂肪酸类	油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$-\text{COOH}$ (皂)
	精制塔尔油	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$-\text{COOH}$ (皂)
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
	塔尔油	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	
		 + 精制塔尔油成分	$-\text{COOH}$ (皂)
	氧化石蜡皂	RCOONa	$-\text{COONa}$
	氧化煤油	$\text{RCOOH} + \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	$-\text{COOH}$ (皂)
	磺化羧酸	RCHCOOH SO_3H	$-\text{SO}_3\text{H}$
		$\text{RCH}-\text{COOH}$ $\text{RCH}-\text{COOH}$	$-\text{COOH}$
	RM-1	$\text{R} = \text{C}_8, \text{C}_9, \text{C}_{10}, \text{C}_{12}$	$-\text{COOH}$

续表 2

类 别	药剂名称	结 构 式	官 能 团
	RM-2	$ \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{RC}-\text{Br} \quad \text{R} = \text{C}_{10} \\ \diagdown \\ \text{COOH} \end{array} $	—COOH
烷基硫酸钠	十六烷基硫酸钠 十二烷基硫酸钠	$ \begin{array}{l} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na} \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na} \end{array} $	—OSO ₃ Na —OSO ₃ Na
石油磺酸盐	R-801	RSO ₃ Na	—SO ₃ Na
烷基磺化琥珀酸盐	A-22 AP-845	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{CH}-\text{COONa} \\ \\ \text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{N} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}-\text{COONa} \\ \\ \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}-\text{C} \quad \text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{array} $	—SO ₃ Na —COONa
	ДНС A-18	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COONa} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{NaO}_3\text{S}-\text{CH}-\text{C} \quad \text{NH}-\text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{array} $	—COONa —SO ₃ Na

类 别	药剂名称	结 构 式	官 能 团
烃基胂酸类	苯胂酸		-AsO ₃ H ₂
	对-甲苯胂酸		-AsO ₃ H ₂
	邻-甲苯胂酸		-AsO ₃ H ₂
	混合甲苯胂酸		-AsO ₃ H ₂
	苄基胂酸		-AsO ₃ H ₂
	甲苯胂酸		-AsO ₃ H ₂
	己基胂酸		-AsO ₃ H ₂
	庚基胂酸		-AsO ₃ H ₂
烃基膦酸类	己基膦酸		-PO ₃ H ₂
	庚基膦酸		"
	辛基膦酸		"

续表 2

类 别	药剂名称	结 构 式	官 能 团
	对-乙苯膦酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—PO}_3\text{H}_2$	$\text{—PO}_3\text{H}_2$
	苯乙烯膦酸	$\langle\bigcirc\rangle\text{—CH=CH—PO}_3\text{H}_2$	"
	羟基双膦酸	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R—C—PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array} \quad \text{R} = \text{C}_6\sim 8$	"
	氨基双膦酸	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R—C—PO}_3\text{H}_2 \\ \\ \text{PO}_3\text{H}_2 \end{array} \quad \text{R} = \text{C}_5\sim 8$	"
磷酸氢酯类	辛基磷酸单酯	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{—O—P} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{—PO}_3\text{H}_2$
	辛基磷酸二酯	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{—O—P} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{—O—P} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\text{>PO}_3\text{H}$

续表 2

类 别	药剂名称	结 构 式	官 能 团
胺类	十二烷胺	$C_{12}H_{25}NH_2$	$-NH_2$
	混 合 胺	$RNH_2 \quad R=C_{12\sim 18}$	"
	三甲基十六烷基溴化铵	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C_{16}H_{33}-N-Br \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} $	$-N(CH_3)_3^+$
羟 肪 酸	ИМ-50	$ \begin{array}{c} O \\ \\ RC-NHOH \quad R=C_{7\sim 10} \end{array} $	$-C(=O)NHOH$
美 狄 蓝	N-油酰 N-甲基甘氨酸	$ \begin{array}{c} O \\ \\ CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7C-N-CH_2COOH \\ \\ CH_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} O \\ \\ -C-NCOOH \\ \\ CH_3 \end{array} $
烷基氨基磺酸	AM-21	$ \begin{array}{c} CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH-N \begin{array}{l} (CH_2)_n SO_3H \\ (CH_2)_n SO_3H \end{array} \\ n < 3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} (CH_2)_n SO_3H \\ \diagup \quad \diagdown \\ -N \begin{array}{l} (CH_2)_n SO_3H \\ (CH_2)_n SO_3H \end{array} \\ " \end{array} $
	AM-20	$ \begin{array}{c} C_{18}H_{37}N \begin{array}{l} (CH_2)_n SO_3H \\ (CH_2)_n SO_3H \end{array} \\ n < 3 \end{array} $	"