

有色金属选矿情报

选矿药剂专辑

冶金工业部有色金属情报网

1981年

一 九 七 六 年

全 国 冶 金 选 矿 药 剂 经 验 交 流 会

论 文 报 告 汇 编

前 言

在冶金部有色司、科技司、矿山司和湖南省冶金局的关怀与指导下，受冶金部有色金属选矿科技情报网委托，由湖南省冶金情报站—冶金部矿冶研究所筹办，于一九七六年九月一日至七日在湖南省株洲市召开了《全国冶金选矿药剂经验交流会》。这是继一九六一年《全国选矿药剂学术讨论会》以来，规模最大的一次会议。参加会议的有：生产选矿药剂的工厂、使用药剂的矿山、研制新药的科研院所、各情报部门以及领导机关等九十四各单位、一百三十七名代表。石油化工部、中国科学院、地质总局所属有关单位也应邀派代表出席了会议。

参加会议的各单位代表向大会提交了论文、报告和交流资料共59篇，其中大会报告的论文题目计有：乙二胺磷酸盐浮选东川氧化铜矿工业试验、仲辛基黄药的合成和应用、硫氨酸(Z-200)分选铜钴矿石的生产实践、酯类捕收剂的合成和应用、异丙苯焦油、环己胺黑药浮选氧化铅矿试验简报、新型捕收起泡剂酯-105的生产试制与应用、应用无毒药剂处理难选硫化铅锌矿的一些体会、苯乙烯膦酸的合成工艺及应用、某些芳香烃磺化缩合物及磺化物作为难选磷块岩矿石浮选抑制剂的研究和应用、黄药废水治理情况、萤石新型捕收剂—微生物石油发酵脂肪酸粗皂液、三线碱渣在浮选赤铁矿中的应用、国内外浮选药剂的现状与发展、浮选药剂结构性能和找药、我国选矿药剂现状及今后发展方向等共二十五篇；分组报告的论文计有：烷基氧膦酸盐浮选丽江氧化铜矿试验研究、钛铁矿浮选药剂的研究、烷基异羟膦酸盐的合成及其作为稀土矿物捕收剂的研究、磺化 C_{10-13} 酸皂小型及工业试验、柴油、塔尔油混合药剂、混合胺浮选氧化锌矿的生产实践、混合胺代替十八胺捕收氯化钾推广应用报告、腐植酸钠的制取及其在选矿工艺中的应用、赤铁矿选择性絮凝剂的研究、我省用混合甲苯膦酸和苯乙烯膦酸浮选黑钨的现状、混合甲苯膦酸在我国锡细泥浮选的应用、浮选新药剂N—烷基磺化琥珀酰胺酸盐、二硫化碳自动加硫控制等十三篇。在大会报告中，对同一类药剂的研制、生产与应用或内容相近的报告等采用了几个单位推选一名代表联合发言的形式。

会议总结交流了我国选矿药剂的生产、科研和应用方面所取得的成果和经验。如选矿药剂厂大搞技术革新，使生产能力成倍增长，药剂品种有了扩大；科研单位研制出一批新药剂，促进了选矿工业的发展；使用药剂的有色金属、稀有金属和黑色金属选厂，在寻找试验新药剂、合理用药、降低药剂用量上取得了宝贵的经验，并在推广无氰工艺、消除环境污染上取得了可喜的成绩。在总结交流经验的基础上，会议还讨论了选矿药剂今后发展方向和途径，一致认为，选矿药剂的科研和生产所用原料，必须以我国丰富的石油资源为基础，以石油化工

产品与付产品为主，研制与生产无毒或低毒、高效的选矿新药剂。

为了进一步扩大经验交流范围，更好地促进科研和生产，会议决定将论文与报告选编出版，编辑组曾组织力量进行了编辑工作，在编辑期间，曾得到各单位的热情支持，在此谨表谢意。现根据情报网指示精神，将论文进行综合编写出版，其编写工作已告完成。

在编写过程中，编者将文章分为综论、捕收剂、抑制剂和絮凝剂、活化剂、起泡剂和其他六类。而每一种选矿药剂又分为药剂制备、性质和选矿试验、应用等几部分进行编写，凡属几个单位提交的同一种药剂的论文，就归并在同一种药剂内。因篇幅所限，故将大部分图省略了。全文共约十万字左右。

由于编写的时间紧迫、篇幅的限制和编者的水平有限，以及对作者的主题思想理解不深，编写中的错误和缺点在所难免，敬请批评指正。

一九七六年《全国冶金选矿药剂经验交流会》

论文汇编编辑组

目 录

前 言	1
甲、综 述	1
乙、捕 收 剂	2
一、黑药类捕收剂	2
(一) 丁基铵黑药	2
(二) 环己胺黑药	3
(三) 磷胺类药剂	12
(四) 复黑药	14
二、黄药及其衍生物类捕收剂	15
(一) 硫氨酯 (Z-200)	15
(二) 酯-105	17
(三) 黄酸丙腈酯	21
(四) 丁黄酸烯丙酯	24
(五) 仲辛基黄药	26
三、S-烯丙基异硫脲盐酸盐	28
四、多异丙苯焦油	29
五、羟肟酸类捕收剂	30
六、混合甲苯胂酸	34
七、苯乙烯膦酸	41
八、N-烷基磺化琥珀酰胺酸盐	46
九、脂肪酸及其衍生物类捕收剂	48
(一) 碱渣	48
(二) 磺化C ₁₀ -C ₁₃ 饱和脂肪酸皂	55
(三) 氮氧一号	58
(四) 石油微生物发酵产物	59
(五) 粗塔尔油柴油混合药剂	63
十、磷酸酯	66
十一、混合胺	68
十二、石油磺酸及其钠盐	75
丙、抑 制 剂 和 絮 凝 剂	79
一、腐植酸钠	79
二、芭蕉芋淀粉	85
三、粉状聚丙烯酰胺的新工艺	87
四、田菁胶	90

目 录

五、芳香炔磺化缩合物及磺化物.....	93
丁、活 化 剂.....	95
乙二胺磷酸盐.....	95
戊、起 泡 剂.....	97
四号油.....	97
己、其 他.....	100
一、铅锌无氰浮选工艺.....	100
二、黄药废水的治理.....	101
附录：会议报告目录.....	103

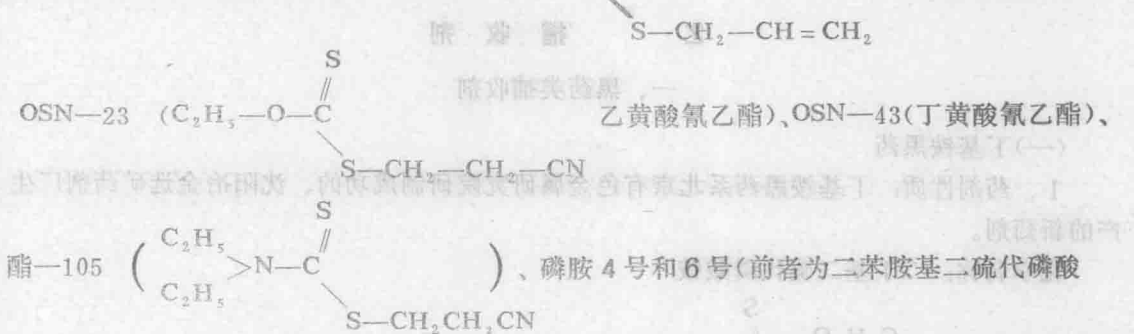
1	蒽基磺基丁 (一)
2	蒽基磺基丁 (二)
3	蒽基磺基丁 (三)
4	蒽基磺基丁 (四)
5	蒽基磺基丁 (五)
6	蒽基磺基丁 (六)
7	蒽基磺基丁 (七)
8	蒽基磺基丁 (八)
9	蒽基磺基丁 (九)
10	蒽基磺基丁 (十)
11	蒽基磺基丁 (十一)
12	蒽基磺基丁 (十二)
13	蒽基磺基丁 (十三)
14	蒽基磺基丁 (十四)
15	蒽基磺基丁 (十五)
16	蒽基磺基丁 (十六)
17	蒽基磺基丁 (十七)
18	蒽基磺基丁 (十八)
19	蒽基磺基丁 (十九)
20	蒽基磺基丁 (二十)
21	蒽基磺基丁 (二十一)
22	蒽基磺基丁 (二十二)
23	蒽基磺基丁 (二十三)
24	蒽基磺基丁 (二十四)
25	蒽基磺基丁 (二十五)
26	蒽基磺基丁 (二十六)
27	蒽基磺基丁 (二十七)
28	蒽基磺基丁 (二十八)
29	蒽基磺基丁 (二十九)
30	蒽基磺基丁 (三十)

甲 综 论

冶金部长沙矿冶研究所在“国内外选矿药剂发展概况”中总结了国内外浮选药剂发展的趋势^[1]。指出国内已生产的用于有色金属矿的选矿药剂有乙基黄药、丁基黄药、仲辛基黄药、异戊基黄药、25号黑药、31号黑药、正丁基铵黑药、硫氮九号、硫氮酯(Z-200)、混合甲苯胂酸、异羟胂酸钠(铵)、3*凝聚剂、2*油、4*油、起泡剂56和起泡剂59等；其中硫氮九号选择性好、浮选速度快、用量低、无臭味，应用在东川铜矿取得良好的指标；正丁基铵黑药性能稳定、无臭、捕收力强，很受工人欢迎，在广西东南金矿浮选铅、锌、铜矿以及在大厂、河北铜矿、金川等选厂的实际应用中，取得了良好的效果；仲辛基黄药的使用提高了选矿指标，节约了粮食；混合甲苯胂酸的生产，为我国锡石浮选提供了有效的选择性好的捕收剂。

用于黑色金属矿及其他氧化矿的选矿药剂有粗硫酸盐皂(塔尔油)、氧化石腊皂、混合胺等，沈阳冶金选矿药剂厂改进了制造黄药的加料顺序，使原有设备的生产能力提高了一倍。

新药剂合成的研究取得了一定的进展，已进行工业试验的有：三线碱渣、石腊发酵制取脂肪酸、黄原酸酯类捕收剂如OS-43($C_4H_9-O-C \begin{matrix} // \\ S \end{matrix}$)、丁黄酸烯丙酯)、



(C_6H_5NH)₂PS₂H, 后者为二甲苯胺基二硫代磷酸($CH_3C_6H_4NH$)₂PS₂H)、苯乙烯磷酸、磺化脂肪酸C₁₀₋₁₃、柴油与塔尔油混合使用、乙二胺磷酸盐、腐植酸钠、粗菲和粗蒽磺化物等以及无氰浮选等。

对国外的选矿药剂分为黄原酸类、黑药类、羧酸类、磺酸和硫酸盐类、其他阴离子捕收剂、阳离子捕收剂、有机抑制剂、絮凝与选择性絮凝剂、起泡剂等九类分别进行了介绍，并对今后选矿药剂的发展提出了意见。

东北工学院选矿教研室在“有色金属浮选药剂的现状及其进展”一文^[2]中指出：“浮选工业的发展，在很大程度上取决于浮选药剂的进展”。1904年泡沫浮选法的兴起，1905年发现添加硫化钠可进行有色金属氧化矿的浮选，1912年发现重铬酸盐抑制方铅矿，1913年发现硫酸铜活化闪锌矿，1921—1922年先后发现石灰抑制黄铁矿和氰化物抑制闪锌矿及黄铁矿以及1924年黄药捕收性能发现，极大地促进了浮选工业的发展就是例证。

对浮选药剂的分类认为按照它们的化学组成及结构，并联系其作用和用途进行分类，对了解药剂的衍生情况和探索新品种有一定帮助。

我国有色金属浮选捕收剂的使用情况，根据对59个主要有色金属浮选厂的统计如下：

单独使用丁基黄药	21个选厂
单独使用乙基黄药	10个选厂
丁基黄药和乙基黄药混合使用	14个选厂
黄药和非极性油(煤油、柴油、变压器油)混合使用	4个选厂
单独使用丁基铵黑药	2个选厂
59个主要有色金属浮选厂起泡剂使用情况统计如下:	
使用2#油	42个选厂
使用松油	11个选厂
使用重吡啶	1个选厂
不用起泡剂	5个选厂

对有色金属选矿药剂的发展提出了“重视改进和提高现有浮选剂(特别是捕收剂)的作用性能;加强老药新用、组合配方的研究;重视辅助捕收剂的试验研究和应用;提倡和试验加药的谨慎的亏量制度”。

中南矿冶学院王淀佐在“浮选药剂的结构性能和找药”一文中,详细地讨论了通过对键能因素、表面作用因素和空间结构因素进行计算,为寻找合成新的浮选药剂指出了某种途径^[3]。

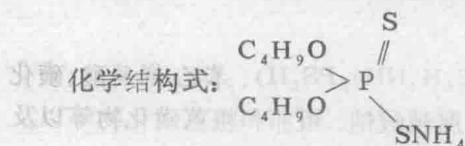
乙 捕 收 剂

一、黑药类捕收剂

(一)丁基铵黑药

1、药剂性质:丁基铵黑药系北京有色金属研究院研制成功的、沈阳冶金选矿药剂厂生产的新药剂。

化学名称:二丁基二硫代磷酸铵



正丁基铵黑药为白色固体粉末,无味,易溶于水,潮解后变黑。通常情况下,产品稳定,不易变质。具有一定的起泡性能。在酸性溶液中,铵盐转化为磷酸酯,易与重金属离子形成难溶性盐类。适用于铜、铅、锌和镍等硫化矿物的浮选,捕收力强,对轻微氧化和难选的墨铜矿也有捕收作用;选择性好,在低碱度下,对黄铁矿、磁黄铁矿捕收力弱。

2、选矿试验

(1)中条山有色金属公司篦子沟铜矿石选矿试验^[4]

该矿主要以黄铜矿为主,采用优先浮铜,再从浮铜尾矿中回收钴的流程。从1961年投产以来,一直使用高石灰、大黄药量的优先选铜药剂制度,每天耗用石灰高达30多吨,劳动强度大,卫生条件不好,还经常发生石灰烧伤事故,影响工人身体健康。而且铜尾矿需经浓密机脱水,每吨尾矿需加5公斤硫酸,才能选钴。因此,减少选铜石灰用量,改革选钴工艺流程,已成为生产中的关键问题。为此于1973年试用丁基铵黑药代替黄药,进行了小型试验、工业试验和扩大工业试验,其结果如下:

①矿石性质：主要矿物以黄铜矿为主，其共生矿物有辉铜矿、黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿等。非金属矿物主要为方解石、石英、黑云母等。

钴金属呈类质同象存在于磁黄铁矿、黄铁矿和黄铜矿中。

②小型试验：对篦子沟矿的几种矿石类型进行了中性条件下丁基铵黑药单用，丁基铵黑药与丁黄药混用以及在弱碱性条件下丁基铵黑药单用的试验。试验结果表明：丁基铵黑药在低碱度下（1—2公斤/吨）对铜捕收性强，可获得较好的铜指标；而对含钴黄铁矿，含钴磁黄铁矿捕收性弱，可见其选择性较好。但丁基铵黑药对石灰用量很敏感，正确掌握石灰添加量，是指标好坏的关键。

③工业试验：进行了不加石灰，丁基铵黑药与黄药混合使用和加小量石灰用丁基铵黑药浮选铜的工业试验。试验表明，前者回收率和精矿品位均稍低于加石灰、用丁黄药浮铜的指标。后者试验的选矿指标和药剂耗量分别见表1和表2。

从工业试验结果看出：加小量石灰（1—2公斤/吨）和53—55克/吨丁基铵黑药与使用黄药选铜相比，试验指标（2号）与对比（1号）指标回收率一样，精矿品位高2.70%；与对比的1号、3号、4号总指标比较，回收率高0.10%，精矿品位高0.928%。

同时，钴的问题也得到了很好的解决，11月份试验系统铜尾矿中钴占有率为79.08%，12月份为69.11%（同期黄药对比为80.00%和61.47%）。吡啶用量比用黄药时减少了三分之二。

74—75年选铜生产指标 表 3

年 月	药剂制度	原矿品位 (Cu%)	精矿品位 (Cu%)	尾矿品位 (Cu%)	回收率 (Cu%)	备注
74年 1月	丁基铵黑药	1.095	17.965	0.054	95.38	
2月	黄 药	0.899	16.800	0.060	92.98	
3月	黄 药	0.955	18.238	0.080	92.04	有部分氧化矿
4月	黄 药	1.025	18.755	0.083	92.30	有部分氧化矿
5月	丁基铵黑药	0.989	17.427	0.069	93.36	有部分氧化矿
6月	丁基铵黑药	0.793	15.555	0.054	93.56	有部分氧化矿
7月	丁基铵黑药	0.932	17.447	0.096	90.18	有部分氧化矿
8月	丁基铵黑药	0.949	16.881	0.074	92.58	有部分氧化矿
9月	丁基铵黑药	1.060	19.289	0.082	92.62	有部分氧化矿
10月	黄 药	0.914	16.720	0.076	92.14	有部分氧化矿
11月	丁基铵黑药	1.213	19.335	0.046	96.43	
12月	丁基铵黑药	1.049	18.714	0.042	96.15	
75年	丁基铵黑药	0.972	18.689	0.064	93.51	有部分氧化矿

1973年11月份加小量石灰、丁基敏黑药选铜工业试验总结结果

表 1

系 统	日 期	班次	开动时间 (小时)	矿 量 (吨)	台 效 (吨/时)	造 铜 指 标 (%)				估 的 分 布 率 (%)			
						原矿品位	精矿品位	尾矿品位	回收率	原矿品位	铜精矿品位	铜尾矿品位	铜尾矿含铜
试验指标	11至17日	17	130.8	5257	40.2	1.18	19.317	0.037	96.80	.0163	0.061	0.0131	79.08
1*对比指标	11至17日	16	112.5	1453	39.6	1.547	16.521	0.037	96.83	0.0167	0.051	0.0117	80.00
1*、2*、3*同期对比	11至17日	65	478.4	18890	39.5	1.192	18.386	0.042	96.70				

药 剂 名 称	按稳定的不纯大理石		高品位矿石		使用清水时		有部分回水时		平 均	
	试 验	对 比	试 验	对 比	试 验	对 比	试 验	对 比	试 验	对 比
丁基敏黑药 (克/吨)	55.6	0	52.0	0	53.7	0	51.7	0	53.1	0
黄 药 (克/吨)	0	230.4	0	160.3	0	228.8	0	205.3	0	207.7
吨 吨 (克/吨)	26.2	85.8	26.3	62.6	26.7	87.3	233	65.3	25.5	78.3
石 灰 (克/吨)	1049	16477	741	13689	1337	17255	609	15920	1083	16700

* 因使用清理现场的残余石灰，用量较高，所以实际有效用量更低一些。

石灰用量更是大大减少了。

在工业试验和扩大工业试验取得明显效果的基础上，从七四年元月开始，全厂用丁基铵黑药取代丁基黄药选铜，其74年至75年的选矿指标见表3。

由于使用丁基铵黑药作捕收剂后，药剂耗量明显降低，因此降低了选矿成本。以75年与73年相比，每处理一吨原矿，其选矿药剂费用减少了0.47元/吨，选矿总成本降低了1.37元/吨。75年已为国家节约选铜费用113万元。73年至75年选矿药剂消耗及选矿成本见表4。

73年至75年选矿药剂消耗及选矿成本 表 4

药剂名称	单价 (元/吨)	73年单耗 (克/吨)	74年单耗 (克/吨)	75年单耗 (克/吨)
丁基铵黑药	4.50	0	58.1	62.0
黄药	3.40	165	205.1	0
吡啶	1.20	99	66.5	20
石灰	0.025	300	3207	1500
每处理一吨原矿之药剂成本 (元/吨)		0.81		0.34
每处理一吨原矿之选矿总成本 (元/吨)		6.31	5.81	4.94

④技术经济指标比较：由于选铜指标基本相同，只对药剂成本作一核算，列于表5。

选铜药剂成本核算对比 表 5

药剂名称	单价 (元/公斤)	2号试验		1号同期实测		年初至试验前全厂 平均	
		单耗 (克/吨)	金额 (元/吨)	单耗 (克/吨)	金额 (元/吨)	单耗 (克/吨)	金额 (元/吨)
丁基铵黑药	4.00	53.1	0.212	0	0	0	0
丁基黄药	3.40	0	0	207.7	0.706	150	0.510
吡啶	1.20	25.5	0.031	78.3	0.094	110	0.132
石灰	0.025	1083	0.027	16706	0.418	8920	0.223
合计			0.270		1.218		0.865

用黄药选铜后，按选钴原流程选不出钴来，而用丁基铵黑药选铜后，比黄药选铜少用石灰6—7公斤/吨，矿浆pH值也由12—13降至7—8，使选钴取消了浓密机和硫酸，简化了选钴流程，且可得到品位0.265—0.327%、回收率为31.93的钴精矿。选出了国家急需的钴金属，填补了该矿的空白。而且药剂消耗也大为降低。选钴成本核算见表6。

选钴药剂消耗成本核算

表 6

药剂名称	单价 (元/公斤)	选钴新流程		原设计流程	
		单耗 (克/吨)	金额 (元)	单耗 (克/吨)	金额 (元)
黄 药	3.40	127.1	0.43	220	0.75
吡 啶	1.20	23.1	0.28	40	0.48
硫 化 钠	0.10	21.1	0.02	80	0.08
硫 酸	0.15	0	0	5000	0.75
羧甲基纤维素	4.50	42.1	0.19	0	0
合计金额 (元/吨)			0.91		2.06

由表6可知,用新流程每处理一吨原矿比原设计流程药剂费用降低了1.15元,如每年处理原矿100万吨,可节约115万元。

此外,在使用丁基铵黑药后,由于减少了石灰和起泡剂用量,使泡沫不粘和精矿矿浆粘度低,提高了过滤效率和降低了滤饼水份含量。而且减轻了工人的劳动强度,改善了工业卫生条件。

(2)桃林铅锌矿选矿厂^[5]属中温热液充填型矿床,主要有用金属矿物以方铅矿和闪锌矿为主,并含有少量的黄铜矿和黄铁矿;非金属矿物为萤石,脉石矿物主要是石英。

金属矿物以块状构造为主,有用矿物呈粗粒不均匀嵌布,属低品位矿床,目前铅平均品位0.7—0.8%,锌平均品位1.4—1.6%,萤石平均品位13—14%。易选。

72年开始使用丁基铵黑药,浮选流程与原来相同,即原矿经一段闭路磨矿,磨细至-200目占50%左右,采用直接优先浮选流程,铅经一粗一扫二精得铅精矿;其扫选尾矿选锌,经一粗三精得锌精矿;锌尾矿送去选萤石,得萤石精矿和最终尾矿。

该矿在小型试验的基础上,进行了二次工业试验,第一次工业试验于1971年5月进行,目的是想用丁基铵黑药代替25*黑药、乙黄药和丁黄药浮选硫化铅锌矿。试验结果与同期生产指标相比不够理想,主要是铅的回收率下降。

第二次工业试验于当年12月进行,用丁基铵黑药与黄药配合使用浮选,经过61个生产班的连续试验,取得了较好的指标。对比试验条件如表7,试验结果列于表8。

试验表明,丁基铵黑药与少量的乙、丁混合黄药配合使用,在保证精矿质量的前提下,回收率提高了1.94%,并且省用了25*黑药、乙黄药,减少了硫酸锌、氰化钠的用量。

经过小型试验和两次工业试验后,于72年起在桃林铅锌矿投产使用,效果是明显的。其工艺流程和药剂条件见图1。生产指标见表9。

生产指标表明,使用丁基铵黑药后,不仅铅指标较好,而且药剂消耗特别是氰化钠和硫酸铜的用量也大量降低。药剂耗量比较见表10。

结语:丁基铵黑药具有性能稳定,易溶于水,起泡性和选择性较好,泡沫稳定,臭味小等优点。浮选硫化铅矿效果较好,但对闪锌矿的捕收力较弱。并能大幅度降低用于抑制和活

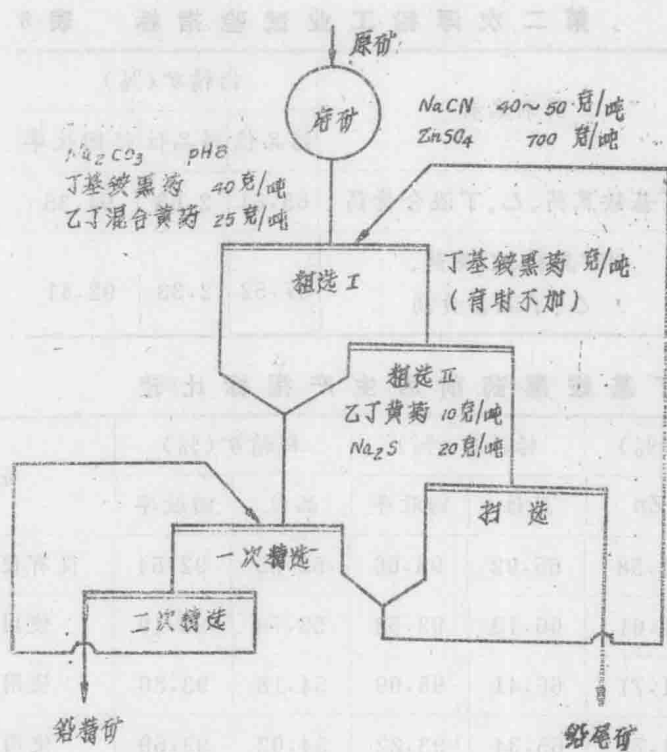


图 1 桃林铅锌矿选铅工业生产流程图

选矿对比条件表

磨矿细度 (-200目)		50%	50%
粗选浓度		42—45%	42—45%
粗选	碳酸钠	pH 8~8.5	7.5~8.0
	硫酸锌	585克/吨	580克/吨
	氯化钠	27克/吨	47克/吨
	丁基铵黑药	46克/吨	
	25*黑药		40克/吨
	乙、丁混合黄药	10克/吨	10克/吨
	乙黄药		50克/吨
铅扫选	硫化钠	微量	微量
	乙、丁混合黄药	20克/吨	20克/吨
铅精选	硫酸锌	39克/吨	60克/吨
	氯化钠	18克/吨	32克/吨

第二次浮铅工业试验指标 表 8

药剂名称	铅精矿(%)		
	铅品位	锌品位	铅回收率
丁基铵黑药、乙、丁混合黄药	65.61	2.63	94.35
25#黑药、乙黄药、 乙、丁混合黄药	67.52	2.33	92.41

使用丁基铵黑药前后生产指标比较

表 9

年度	原矿品位(%)		铅精矿(%)		锌精矿(%)		备 注
	Pb	Zn	品位	回收率	品位	回收率	
1971	0.92	1.58	65.92	93.66	52.55	92.54	没有使用丁基铵黑药
1972	0.82	1.61	66.19	93.58	53.78	93.19	使用丁基铵黑药
1973	0.88	1.71	66.41	95.09	54.18	93.80	使用丁基铵黑药
1974	0.78	1.79	65.34	93.22	54.02	93.59	使用丁基铵黑药
1975	0.75	1.66	62.44	92.99	54.19	93.05	使用丁基铵黑药

使用丁基铵黑药前后药剂单耗比较

表 10

年度	药剂名称 单耗 (克/吨)	药剂名称						
		乙基黄药	丁基黄药	氰化钠	硫酸铜	硫酸锌	25#黑药	丁基铵黑药
1971		59	61	104	820	600	45	
1972		61	59	54	764	647		35
1973		62	54	57	510	680		41
1974		54	50	74	540	780		52
1975		45	48	67	440	812		39

化锌的药剂消耗,如氰化钠用量由104克/吨降为54克/吨,硫酸铜由820克/吨降为764克/吨,从而降低了药剂成本。

(二)环己胺黑药(简称环黑药、以下同)

环黑药是有色金属研究院广东分院于1975年左右研制出的新产品,并于1975—1977年对泗顶铅锌矿的混合铅锌矿石和地表深度氧化铅锌矿石做了浮铅的小型及工业试验,对柴河铅锌矿氧化铅浮选作业做了工业试验,湖南冶金研究所还利用环黑药对硫化铋粗精矿进行了脱

SiO₂小型浮选试验^[6,7]。

试验表明：使用环黑药或与丁黑药、25*黑药混合使用，可以达到降低铅精矿中锌含量，简化浮选流程，提高铅的回收率及降低铋精矿中SiO₂含量的目的。

1. 药剂制备：

环黑药是用轻汽油作溶剂，以环己胺与五硫化二磷合成之产物，其基本反应式如下：



环己胺 五硫化二磷 二环己胺基二硫代磷酸

生产流程见图2。

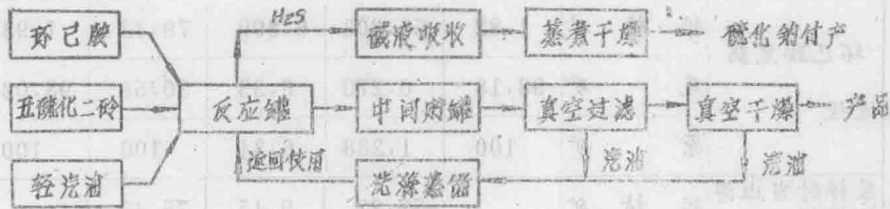


图 2 环己胺生产流程

在沈阳冶金选矿药剂厂进行了环黑药的工业生产试验，生产操作如下：

先将一定量的汽油加入反应罐，在搅拌下真空吸入规定量的五硫化二磷，然后加温，待反应液温度升至65℃时，向反应罐中滴加环己胺，加完料后，温度升至75—80℃，并保持反应罐内呈负压，搅拌反应10小时，冷却至近室温，将反应物吸入贮料罐，然后进行真空过滤，过滤后的滤饼置于耙式真空干燥器内，在真空度680毫米汞柱以上，温度80—90℃时烘干5—6小时，产品冷却至室温即可出料。

2. 药剂性质：

环黑药产品为白色或微黄色固体，略臭，在空气中较稳定，不溶于水、汽油和苯中，可溶于1%氢氧化钠溶液中。

产品纯度约70—80%，熔点178—185℃。此外，还含有过量的五硫化二磷、二环己胺基二硫代磷酸的氧化物、环己胺、氢硫酸盐等。产品质量以含氮量为标准，一般产品含氮量在7%以上。每吨产品原料费估计为8135元/吨。

3. 选矿试验：

(1) 酒顶混合铅锌矿小型浮选试验^[7]曾用试验产品对酒顶铅锌矿的A、B、C、5*、6*和E六种矿样做了试验，除6*外，铅的氧化率都在25%以上。试验与25*黑药和黄药混合使用的闭路指标进行了对比。浮选流程为：使用25*黑药和黄药混用时是二段流程（即硫、氧矿分选），使用环黑药或与25*黑药、丁基铵黑药混用时采用一段流程（即硫、氧矿同时浮选）。

试验结果表明：环黑药可使流程简化，铅精矿中含锌明显降低（达到合格标准），铅回收率有所提高，且对氧化铅中的PbSO₄、PbCO₃有较好的捕收能力。对A、B、C和5*矿样的选矿试验结果列于表11。

A、B、5#、C四种矿样两种药剂制度选矿试验结果

表 11

矿样	流程方案	产品名称	产率 (%)	品位 (%)		回收率 (%)	
				Pb	Zn	Pb	Zn
A 矿	25#黑药、丁 黄药流程	硫化铅精矿	1.29	60.50	9.80	67.97	1.96
		氧化铅精矿	0.53	19.39	17.33	8.95	1.43
		铅精矿	1.83	48.53	11.99	76.92	3.39
		尾矿	98.18	0.27	6.33	23.08	96.61
		原矿	100	1.15	6.43	100	100
样	环己胺黑药 流程	铅精矿	1.82	56.203	6.899	79.42	1.98
		尾矿	98.18	0.270	6.33	20.58	98.02
		原矿	100	1.288	6.34	100	100
	采样时当班浮 铅指标	铅精矿		57.27	9.15	75.45	
B 矿	25#黑药、丁 基铵黑药、黄 药浮选流程	硫化铅精矿	1.86	56.06	12.50	76.62	3.20
		氧化铅精矿	0.71	6.13	6.25	3.19	0.61
		铅精矿	2.57	42.27	10.78	79.81	3.81
		尾矿	97.43	0.281	7.15	20.19	96.19
		原矿	100	1.361	7.271	100	100
矿	环己胺黑药、 25#黑药浮选 流程	铅精矿	1.91	53.34	7.50	76.46	2.00
		尾矿	98.09	0.320	7.14	23.54	98.00
		原矿	100	1.322	7.154	100	100
样	环己胺黑药、 丁基铵黑药浮 选流程	铅精矿	1.77	53.53	8.70	77.09	2.20
		尾矿	98.23	0.286	7.10	22.91	97.80
		原矿	100	1.228	7.13	100	100
	采样时当班浮 铅指标	铅精矿		59.237	12.424	73.03	
5# 矿	25#黑药、黄 药浮选流程	硫化铅精矿	1.23	63.79	6.66	60.89	1.35
		氧化铅精矿	0.77	21.81	11.67	13.03	1.48
		铅精矿	2.00	47.63	8.58	73.92	2.83
		尾矿	98.00	0.343	6.026	26.08	91.17
		原矿	100	1.289	6.077	100	100

续表 11

样	环己胺黑药浮选流程	铅精矿	1.67	56.49	9.89	76.42	2.75
		尾矿	98.33	0.296	5.937	23.58	97.25
		原矿	100	1.234	6.003	100	100
C	采样时当班浮铅指标	铅精矿	1.49	54.24	13.82	68.42	3.70
		硫化铅精矿	0.78	65.01	8.82	63.27	0.86
		氧化铅精矿	0.30	28.30	14.23	10.54	0.53
	25*黑药、黄药浮选流程	铅精矿	1.08	54.81	10.34	73.81	1.39
		尾矿	98.92	0.212	8.017	26.19	98.61
		原矿	100	0.800	3.042	100	100
样	环己胺黑药、25*黑药浮选流程	铅精矿	1.11	56.66	6.87	76.17	0.87
		尾矿	98.89	0.199	8.83	23.83	99.13
		原矿	100	0.825	8.812	100	100

另又对泗顶铅锌矿的地表深度氧化铅锌矿进行了工业浮选试验, 试样原矿含铅0.5—0.7%, 含锌5.5—7%, 铅氧化率75—83%, -13微米矿泥占20%左右, 试验结果列于表12。

深度氧化铅锌矿工业试验结果 表 12

药剂条件	原矿铅品位 (%)	铅精矿品位 (%)		铅回收率 (%)
		铅	锌	
25*黑药、丁黄药混用	0.71	51.79	6.12	37.96
环黑药	0.60	58.01	5.65	46.25
环黑药、25*黑药混合使用	0.62	54.75	8.27	54.04

对四个矿样、两种药剂制度的六个方案的小型试验结果表明: 在铅精矿中铅的回收率相近的情况下, 用环己胺黑药作捕收剂(或环己胺黑药与25*黑药、或与丁基胺黑药配合使用)时, 其铅精矿质量较好, 铅品位提高3—9%, 铅精矿含锌有较大的降低, 都能达到合格精矿; 环己胺黑药对氧化铅中的 $PbSO_4$ 、 $PbO \cdot PbCO_3$ 部分捕收力较强, 而对 $Pb \cdot Fe$ 矾部分和 PbS 则和25*黑药的捕收力相当, 因而能使浮铅作业由两段浮选并为一段浮选, 简化了工艺, 降低了药剂耗量, 但是环己胺黑药本身的耗量是较大的(有的达300克/吨)。

对深度氧化的地表氧化矿的工业浮选表明, 使用环黑药与25*黑药混合使用能显著提高铅的回收率。