

浮选剂技术丛书

浮选剂制造法

第一輯

冶金工業部
有色金屬研究院 著

冶金工業出版社

74.9.22
241.5
132

浮选剂技术丛书

浮选剂制造法

第一輯

冶金工业部有色金属研究院 著

冶金工业出版社

浮选剂的生产在旧中国几乎是个空白点，解放后浮选剂研究和生产随着选矿工业的发展有了很大发展。特别是由于我国矿石性质复杂和矿石综合利用工作的开展，对浮选剂的要求日益扩大。

几年来我国生产单位和研究部门都积累了一些经验，为交流和推广这些经验，我们准备陆续出版一套浮选剂技术丛书，以促进浮选剂工作的进一步发展。

本书的内容包括黄药、白药、重吡啶、桉叶油、一号乳化剂、戊硫醇、松节油制造起泡剂等。

浮选剂制造法 第一卷

冶金工业部有色金属研究院 著

冶金工业出版社出版（地址：北京市灯市口甲45号）

北京市书刊出版业营业许可证出字第093号

冶金工业出版社印刷厂印 新华书店发行

1960年2月第一版

1960年2月北京第一次印刷

印数 2,520 册

开本 850 × 1168 · 1/32 · 60,000字 · 印张 2 $\frac{20}{32}$ ·

统一书号 15002 · 2030 定价 0.37元

緒 言

解放以來隨着冶金工業的蓬勃發展，對浮選劑的需要日益增長，浮選劑的研究和生產都有了很大的發展。幾年來，由於黨的正確領導和浮選劑工作者的共同努力，已研究和製造出大批浮選劑，其中如黃原酸鹽類，黑藥類，脂肪酸類，松油類等等已經大量生產，供應各選礦廠及研究部門使用，基本上解決了硫化礦和一部分氧化礦的浮選需要。

我國礦產資源豐富，礦石性質也極其複雜，因此對浮選劑的要求無論在品種上和數量上將日益擴大，今後必須針對我國的礦石特點及各地浮選劑原料的資源情況，利用工業廢料或副產品研究製造出新的、高效能而又價格低廉的浮選劑，以適應選礦工業日益增長的需要。

由於浮選劑方面的資料比較少，有些經驗需要彼此交流，因此我們把幾年來的工作經驗加以總結，分冊陸續出版，以冀對從事浮選劑研究工作和生產工作的同志有所裨益。由於水平所限，書中錯誤之處在所難免，希讀者多予指正。

著 者

目 录

绪言

I	黄药	1
✓I	松节油制造起泡剂	22
✓II	重吡啶	48
IV	白药	51
V	戊硫醇	57
✓VI	桉叶油的提取	63
✓VII	一号乳化剂的制造	74

03061

I 黃 藥

一、黃藥的合成

黃原酸鹽是一類有機化合物的總稱，通稱黃藥。其示性式為 $RO \cdot CS \cdot SMe$ 。根據式中烷基 R 的不同可以分為乙基黃藥、丁基黃藥、戊基黃藥、雜黃藥、辛基黃藥等。

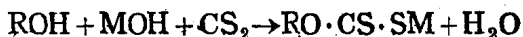
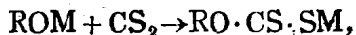
生產部門製造的黃藥都是鈉鹽，一般砷金屬黃藥的純產品為白色或淡黃色，略帶刺激性的嗅味、有毒，極易溶于水、丙酮及酒精中，難溶于醚內。重金屬的黃藥不溶于水，在醇及醚中也很難溶解，很多重金屬的黃藥能溶解于二硫化碳中。所有的黃藥加熱時容易分解，黃藥與無機酸作用析出黃原酸。黃原酸是透明油狀液體，不溶于水，比重比水大，黃原酸極不穩定在室溫下就能分解。砷金屬黃藥易吸收水份而潮解及分解，故產品應放在陰涼乾燥的地方。

黃藥的用途很廣，乙基黃藥是硫化之加速劑，其廣泛被採用于橡膠工業。在分析化學方面，用黃藥可以檢查銅離子是否存在，色層分析中，可用黃原酸化反應檢查高級及低級醇。冶金工業中鋅電解時，用乙基黃藥除鎳及鈷。多元醇的黃藥如：纖維素黃原酸鈉 $(C_6H_9O_4)_O \cdot CS \cdot SNa$ 是粘液法人造絲工業的命脈。世界各國早已大量生產，在選礦工業上，黃藥是一種優良便宜的陰離子捕收劑，廣泛被採用于有色金屬礦的浮選中。黃藥是對金屬硫化礦及某些氧化礦的有效捕收劑，對一般脈石不起作用，捕收劑的碳氫鏈愈長，它的活性就愈大，故高級黃藥比低級黃藥捕收能力較強，可以用來浮選某些難浮游的氧化礦，而低級黃藥則適于選硫化礦。

反应原理

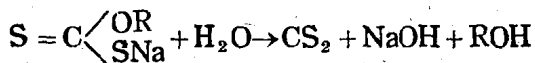
黄药制造的基本原理如下：

醇脞^①与二硫化碳起加成反应生成黄药，或者将醇类、碱金属之氢氧化物与二硫化碳作用生成黄药，反应式如下：

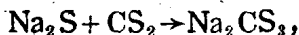
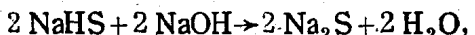
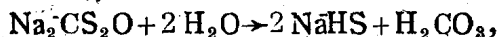
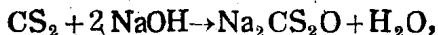


可能产生的副反应^{②③}：

① 当有水份存在时，温度较高，黄药即易分解：



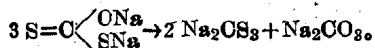
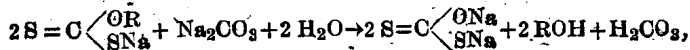
② 分解出来的以及未参加反应的二硫化碳和氢氧化钠又相互反应生成杂质：



③ 游离碱存在也能促使黄药分解：

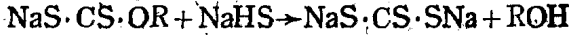
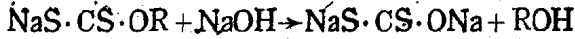
① 醇脞（音干），现场所说的醇钠即为醇脞的一种。

② 含碳酸钠时，温度 40°C 没有甚么副反应，但在较高温度而且经长时间作用下，则分为两层，上层主要为醇，下层主要是硫代碳酸盐的水溶液。



③ 原料中含硫时，易与硫代碳酸盐反应生成硫代硫酸钠：





④ 原料中不純物的存在也促使产生副反应，氢氧化鈉中主要雜質为碳酸鈉及氯化鈉。二硫化碳中之雜質为硫、硫化氢及有机硫化物。

由以上副反应知道黃葯中可能存在的雜質为硫代硫酸鈉、硫化鈉、碳酸鈉、硫代碳酸鈉、游离碱等。

黃葯合成时产生放热反应，故在低溫下合成較好，在較高溫度下，只利于雜質的生成。合成溫度一般不超过35°C。低級黃葯合成时不能超过40°C。

醇浸可用醇类与碱金屬作用，或者用醇类与碱金屬之氢氧化物作用而制成^①，因碱金屬（如：鈉、鉀）价值昂貴，故工业上都采用氢氧化鈉、醇及二硫化碳合成黃葯。

現場合成的黃葯一般为黃色，有时由于原料含有雜質或因操作溫度沒有很好掌握发生了副反应或因設備材料等因素影响，生产的黃葯常常带有其他顏色。如：液体黃葯呈橘紅色，因液体黃葯在合成时，有大量的水存在，反应不完全，游离的碱及二硫化碳結合生成了很多硫代碳酸盐，硫代碳酸盐本身为橘紅色。一般用銅槽或銅混捏机合成的黃葯，顏色极黃，其中有部分的黃原酸銅生成，黃原酸銅为黃色。又如合成丁級黃葯时，产品顏色有时呈褐色，是由于发酵丁醇中含有少量丙酮的关系。

由于醇的分子結構不同，影响黃葯的合成。其中以伯醇最容易制成黃葯，仲醇次之，而叔醇最难；直鏈醇較支鏈醇容易合成黃葯；低級醇比高級醇容易合成黃葯。黃葯分子中碳氢鏈长短及結構不同，其浮选效能也有些差異。用支鏈醇合成的黃葯，由于其橫断面积大，在浮选中表现了独特效能；直鏈醇合成的黃葯也

① 此法制得的醇浸不純，其中有游离碱及游离醇。

有其特殊作用，因此我們應該合成結構不同的各種黃葯，以適應選礦的需要。黃葯分子中碳氫鏈愈長，疏水性愈大，氣泡附着于礦物顆粒上的速度也愈快，同時也愈牢固，特別是對於難浮游的礦物，也有很大效能，但選擇性差是其缺點。

黃葯合成方法的研究

根據黃葯反應原理，合成黃葯關鍵性問題是：

- ① 黃葯合成時產生放熱反應，宜於在較低溫度下進行。
- ② 黃葯合成時是三分子反應，應設法增加分子間的接觸機會。
- ③ 在較高溫度下黃葯易分解，而黃葯生成反應又是放熱反應，故在合成時，應及時地移去生成熱，避免局部過熱而導致黃葯分解。
- ④ 根據一般化學平衡原理，增加反應物的濃度或逐步移去生成物，可使反應完全。

從這幾個原則出發，合成黃葯曾採用過：水溶液法、稀釋劑法、濕鹼法、濕醇法、直接法、醇水法及無水醇鹼法七種方法。現分別介紹如下：

水溶液法 是用 40% 氫氧化鈉的水溶液與醇及二硫化碳作用合成黃葯，這是我國生產上最早採用的方法，產品為粘稠狀液體，俗稱液體黃葯。此法優點是合成時呈液體狀態，分子間接觸好，便於熱交換，生成的熱能夠及時移走，無局部過熱分解情況發生，但此法最大的缺點是有大量水存在，增加了生成物（水）的濃度，反應達到一定程度即停止進行，使反應不完全，同時有水存在有利於雜質的生成，並加速黃葯分解，所以這種黃葯不易保管，運輸的成本也高。

稀釋劑法 此法是將水溶液法改進一下，是在汽油或苯等惰性有機溶劑中合成黃葯。此法除了避免水溶液法中所產生的缺點外，同時生成的黃葯不溶於（或極少溶於）此類有機溶劑中，可

經過滤、干燥手續制得固体黃葯，我国現場是采用汽油为稀釋剂，此法的缺点是操作麻煩，需要过滤及干燥，且在母液中不免要溶解少量黃葯，由于步驟多、机械損失大，因此实收率低，成本高。

湿碱法 过去現場是用攪拌槽合成黃葯，后来采用制取纖維素黃原酸鈉的設備——混捏机合成黃葯。混捏机具有强烈的攪拌及粉碎能力，現場配合此設備又安装了冷冻机，用循环盐水冷冻，因此再沒有必要采用大量的稀釋剂了，只需要加少量的汽油或水，产品不要过滤，又便于干燥，实收率也相应地提高了。

直接合成法 比上面方法更进一步，我們利用强烈攪拌的混捏机及冷冻机等設備，并在實驗室經過氢氧化鈉細度試驗，証明氢氧化鈉細度在30网目以下，其中120网目以下的占60%，可以用来直接合成黃葯。将理論量的醇与氢氧化鈉相互作用，再慢慢加入理論量的二硫化碳，即得到粉末狀的黃葯，不需要干燥。此法工艺过程非常簡單，合成結果也較好，目前現場采用此法，其缺点是在合成高級黃葯时（如：戊基黃葯及杂黃葯），醇鹼制取阶段有結块現象，需要加溫到60°C，比較麻煩。

湿醇法 此法适用于制造戊基黃葯及杂黃葯，在合成醇鹼阶段，加入占醇量6—11%的水，这样在合成过程中形成漿狀，沒有結块現象，也不需要加热，但最終黃葯产品含少量水份，要經過真空干燥。

醇水法 先将氢氧化鈉配成水溶液，然后加过量300~400%的醇，醇鹼制成后，再加二硫化碳合成黃葯，減压蒸餾，蒸去水及过剩的醇，醇可以回收再用。此法是苏联有色金属研究院研究出来的，得到产品的品位及实收率都很高，特别是对合成低級黃葯有效，苏联正准备将此法推广到大型生产中。

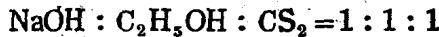
无水醇鹼法 此法也是苏联有色金属研究院研究出来的。在制取醇鹼阶段，有水生成，为了将生成的水不断移去，使反应完全，則在合成时，加入一定量的苯，加溫合成醇鹼，此时苯、水

及醇成三元恒沸点，在合成阶段慢慢蒸出，其中苯及醇可以回收再用。将制得的无水醇淦再与二硫化碳作用即生成質量較好的黃葯。此法的缺点是設備复杂，还有苯及醇回收等一系列問題。

我們合成黃葯，开始是采用水溶液法，以后提高一步改用稀釋剂法，这两个方法都有缺点，經過繼續研究得出較好的直接法及湿醇法。合成四个碳以下的黃葯，用直接法，手續簡單，質量也不低，乙基黃葯品位达到82%，实收率为98%；丁基黃葯品位为85%，实收率为96%。合成戊基黃葯及杂黃葯采用湿醇法，戊基黃葯品位为80%。

黃葯合成的优良条件

直接法：合成乙基黃葯：配料比（公斤分子比或克分子比）：



醇淦生成溫度为35°C左右。

黃原酸化溫度为25°C左右，最高40°C。

合成丁基黃葯：配料比：NaOH : $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$: $\text{CS}_2 = 1 : 1 : 1$

醇淦生成溫度为25°C左右。

黃原酸化溫度25°C—35°C。

湿醇法：合成戊基黃葯

配料比：NaOH : $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$: H_2O : $\text{CS}_2 =$

1.0 : 0.9 : 0.3 : 0.95

醇淦生成溫度最高为36°C。

黃原酸化溫度为15°C左右，最高不超过35°C。

干燥溫度不超过70°C。

干燥真空度为20毫米汞柱以下。

利用工业副产品合成黃葯

(一) 用杂醇油合成杂黃葯。

杂醇油是由醱酵法制造酒精的副产品。它含有戊醇、丁醇、

丙醇和少量的雜質，根據文獻介紹，由於採用原料的不同，所獲得的雜醇油中含有各種醇的量也稍有差異。

成 份	雜醇油的百分組成，%			
	穀 物	糖 蜜	馬 鈴 薯	裸 麥
異 丙 醇	—	0.6	—	—
正 丙 醇	20.4—11.7	24.3	6.85	—
異 丁 醇	23.9—12.2	7.4	24.35	15.7
正 丁 醇	—	8.1	—	—
活性戊醇	14.6—23.4	55.3	68.78	79.8
異 戊 醇	36.3—59.7	—	—	—
正 戊 醇	—	4.3	—	—
未測定物	4.8—3.0	—	0.04	6.5

雜醇油是幾種醇的混合物，制得的黃藥也是一種混合物，故稱為雜黃藥。雜醇油中主要含戊醇，其次還有一部分較低級的醇類。雜黃藥的捕收力介於戊基黃藥及丁基黃藥之間。

去年農業大躍進以來，糧食豐收，各地大辦釀酒工業，因此雜醇油到處都有，可以就地取材，極方便地用來小規模製造高級黃藥。

雜醇油是一種混合物，合成黃藥時，配料及產品實收率的計算都有困難。關於雜醇油分析方面我們曾找到了一些資料，但用簡單設備沒有獲得正確分析結果，後來從黃藥反應原理方面考慮，每一個一元醇分子中含一個羥基，理論上只能與一個分子的氫氧化鈉及一個分子的二硫化碳反應，生成一個分子的黃藥，那麼我們首先測定雜醇油中羥基的含量百分數，即可以解決配料及計算實收率的問題。

產品的羥基含量和實收率的計算公式：

產品羥基含量

$$\% = \frac{\text{測定黃藥消耗的标准液毫升數} \times \text{當量} \times \frac{17}{1000}}{\text{試樣重}} \times 100$$

因为一个分子的黄药 \ominus 一个羟基。

产品实收率

$$\% = \frac{\text{产品重量} \times \text{羟基含量百分数}}{\text{配料所用杂醇油的重量} \textcircled{1} \times \text{该杂醇油的羟基含量}} \times 100$$

近似值的配料及算法。

测定杂醇油的羟基含量后，可以求得杂醇油的近似平均分子量（将醇以外的少量杂质忽略不计算），有了平均分子量就可以配料及计算产品的品位及实收率。

（二）利用煤焦油中二硫化碳合成黄药。

煤焦油是炼焦化学工厂中由粗煤气分离出来的最重要的产物之一，其产量为被加工煤的重量的2—4%；煤在低温干馏时（半炼焦），制得的焦油比炼焦时多得多，占煤重的10%或10%以上，在煤焦油中含有二硫化碳。

1954年现场曾采用鞍钢炼焦副产品中二硫化碳合成黄药，用硫酸处理后的二硫化碳制得的黄药颜色正常，未处理的颜色发黑。

用煤焦油中二硫化碳合成的黄药在浮选效能方面与合成二硫化碳制得的黄药差不多，去年全国工业大跃进，低温炼焦在全国每一个角落都有，利用这种便宜的二硫化碳合成黄药是最好的。

（三）利用合成橡胶中的丁醇废品制造黄药。

在合成橡胶工业中，制造二乙烯时，其中有丁醇馏份，馏份中虽含有若干不饱和醇，仍可以用来代替醇酐丁醇合成黄药。目前我国尚未利用这种丁醇，随着我国橡胶事业的发展，合成橡胶的丁醇将来有利用的价值。

二、黄药杂质对浮选的影响

从黄药的全面分析中，我们知道黄药中主要的杂质有硫化物、硫代碳酸盐、硫代硫酸盐、硫酸盐、亚硫酸盐及碳酸盐六种。为

① 即理论羟基总量，配料也是按羟基百分数配的。

了解这些杂质在浮选上有何影响，我们曾采取芙蓉氧化铜矿为对象，用精制的丁基黄药添加以上杂质进行浮选试验。首先是在比较优良的浮选条件下进行六种杂质分别变更用量的试验。以后又在不加石灰和硫化钠的浮选条件下，进行添加杂质的试验，结果如下：

(1) 在比较优良的条件加杂质试验。

固定条件：

石灰	1200克/吨
乙基黄药	300克/吨
硫化钠	1100克/吨
二号油	51.48克/吨
丁基黄药	150克/吨
浮选时间	20分钟
矿液浓度	26%
杂质用量变更	150克/吨, 300克/吨, 450克/吨。

试验结果：(见表1)

由表1知道：丁基黄药中单独含任何一种杂质，杂质量为150克/吨以下时，对芙蓉氧化铜矿浮选无显著影响；添加硫化钠、硫代碳酸钠时，用量在300克/吨以上，pH值由11.4增高到12.4，精矿实收率逐渐下降，原因是矿液pH值过高，产生了抑制作用，使精矿实收率逐渐降低。

(2) 不加石灰及硫化钠分别加杂质试验

固定条件：

乙基黄药	300克/吨
丁基黄药	100克/吨
二号油	51.48克/吨
杂质	300克/吨
浮选时间	20分钟
矿液浓度	26%

试验结果：(见表2)

由实验知道在不加石灰及硫化钠的浮选条件下，只有添加硫化钠及硫代碳酸钠杂质时，使精矿品位及实收率大大提高，原因是硫化钠及硫代碳酸钠一方面使矿浆的pH能适当提高，另一方

試驗

添加雜質數量 添加雜質種類	精制丁基黃藥 (未加雜質)				丁基黃藥加雜質150克/噸				
	品 位 %			精礦實收率 %	pH 范 圍	品 位 %			精礦實收率 %
	原礦	精礦	尾礦			原礦	精礦	尾礦	
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.13	13.42	0.39	67.37	9.2	1.14	13.15	0.38	68.71
Na_2SO_3	1.11	13.78	0.36	69.24	9.7—11.1	1.14	14.35	0.38	68.53
Na_2SO_4	1.17	12.61	0.40	67.88	9.6—11.2	1.12	13.6	0.38	67.95
Na_2CO_3	1.11	14.28	0.39	66.27	9.1—11.0	1.11	13.63	0.38	67.69
Na_2S	1.13	13.69	0.39	67.24	9.1—11.2	1.14	12.61	0.39	67.63
Na_2CS_3	1.10	13.74	0.37	68.13	9.2—11.2	1.10	12.81	0.37	68.32

試驗

項 目		丁基黃藥未加雜質	丁 基 黃 藥 加 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	丁 基 黃 藥 加 Na_2SO_3
結 果	品 位	1.13	1.13	1.15
	精 礦	10.36	9.88	10.17
	% 尾 礦	0.782	0.796	0.776
精礦實收率%		33.21	32.95	35.23
pH 范 圍		7.7—7.8	7.9—8.0	7.8—7.9

面使氧化礦的表面硫化了，因而提高了精礦的實收率。其他四種雜質在此種浮選條件下對芙蓉銅礦的浮選過程無影響。

通過黃藥添加雜質的浮選試驗知道，黃藥中的雜質，除了硫化鈉及硫代碳酸鈉以外，其他幾種雜質的存在，對黃藥浮選性能方面無多大影響。

三、黃藥安定度的測定

為了了解現場生產的乙基黃藥及丁基黃藥在貯存期間的變化情況，曾採取工業合成二硫化碳，煉焦副產品二硫化碳所生產的乙基及丁基黃藥分別在密閉、開蓋及太陽光曝曬等條件下進行保

結果

表 1

丁基黃葯加雜質300克/噸					丁基黃葯加雜質450克/噸					
pH 范围	品位 %			精矿实收率 %	pH 范围	品位 %			精矿实收率 %	pH 范围
	原矿	精矿	尾矿			原矿	精矿	尾矿		
11.2	1.10	13.46	0.37	67.98	9.4—11.0	1.11	13.38	0.37	68.52	9.4—11.0
9.2—11.2	1.11	14.42	0.38	67.42	9.2—11.4	1.11	14.25	0.38	67.56	11.2
9.2—11.4	1.10	12.33	0.39	66.61	9.2—11.2	1.13	12.55	0.39	67.57	9.2
9.2	1.12	13.9	0.39	67.05	9.3—11.3	1.15	13.79	0.40	67.25	9.3—11.3
9.3—11.4	1.12	12.84	0.42	64.80	9.0—12.3	1.10	12.13	0.45	63.59	9.1—12.4
9.3—11.9	1.15	12.55	0.44	63.99	9.3—11.4	1.10	12.38	0.45	62.44	9.4—12.4

結果

表 2

丁基黃葯 加 Na ₂ SO ₄	丁基黃葯 加 Na ₂ CO ₃	丁基黃葯 加 Na ₂ S	丁基黃葯 加 Na ₂ CS ₃
1.14	1.14	1.17	1.12
9.75	9.35	13.17	12.85
0.776	0.779	0.50	0.470
34.45	34.22	59.66	60.19
7.8—7.8	7.8—8.4	7.8—8.7	7.9—8.4

存,用苏联的黃葯全面分析法,分別于每月或每季度測定一次。分析产品中的黃葯、硫化鈉、硫代碳酸鈉、硫代硫酸鈉、亞硫酸鈉、硫酸鈉、磷酸鈉、游离碱和水份揮发份八个主要成份的含量,共經過了十个月的时间,九次的測定,結果如下:

試样的种类、编号及包装情况。

2001——干燥乙基黃葯,产品放在小鉄桶中,桶上盖有帶小孔的紙盖。

4001——干燥丁基黃葯,包装条件同2002。

4002——干燥丁基黃葯,包装条件同2001。

以上試样每月分析一次。

2003——干燥乙基黄药，密封保存。

4003——干燥丁基黄药，保存条件同2003。

以上试样从5月份至9月份每月分析一次。

2002——干燥乙基黄药，密封贮存，每季分析一次。

试样贮存环境如表3。

表 3

編 号 时 間	第一种环境现场仓库		第二种环境烈日下曝晒		备 注
	平均温度, °C	平均相对 湿度, %	平均温度, °C	平均相对 湿度, %	
5月份下半年	15	78	—	—	第一种环境
6月份	24	77	—	—	2001 2002 4001 4002
7月份	27	87	28	84	
8月份	28	83	29	70	
9月份	22	86	上旬24	79	2003 4003 (5月)
10月份	11	85	—	—	第二种环境6月份以后
11月份	4	83	—	—	2003 4003

測定結果：

① 各试样中黄药測定結果(见图1)。由上面曲线可以明显地看到黄药不安定，在贮存期間，品位逐漸降低，特别是在天气炎热时(5月份至9月份)，品位下降更快。

在一般情况下，丁基黄药比乙基黄药不安定，容易变质，如：同样贮存時間，4003号比2003号的品位降低較多。

包装严密与否对黄药的安定度有很大的影响，包装严密时黄药質量較稳定，反之黄药易分解，如：2002号，4001号分別比2001号，4002号变质較厉害。

② 各试样中杂质測定結果。

亚硫酸鈉及硫酸鈉經過測定，在贮存期間沒有甚么变化。

游离碱含量的变化：在这六个试样中有的沒有游离碱存在，某些含有游离碱，含量仅为0.05~0.16%，經過贮存后，游