

京图书馆藏

20139

中文资料

国外浮选药剂

国外金属矿选矿编辑部

前 言

矿石浮选领域内的进步在很大程度上取决于药剂制度的完善，即浮选药剂利用方法的改善，其使用范围的扩大，新型有效药剂及其混合剂的研制和采用等。

因此，对于被认为发明并取得专利权的浮选药剂制度进行研究是十分重要的。对专利进行研究可以弄清最有前途的专利的方向并可分析采用专利药剂的前途，从而在制定新技术、新工艺以及在根据现实问题选择科学的研究工作的方向时考虑相应的发明。

熟悉在此方面已经做过的工作对于研究工作者来说十分重要，因为这样可以避免重复已经走过的独特的解决途径，同时还可以尽可能减少用于实际试验研究阶段的费用。在此意义上，取得专利权的浮选方法在很多情况下可以看做是对研究工作的辅助手段。甚至有关此发明的文献如果不能最终解决实际问题而科学的研究工作者又没有找到解决问题的最终办法时，他还可以利用此文献中所述的思想，而大大减轻他的探索工作。

最终结果是科学的研究工作的效果，在很大程度上取决于科学技术和专利文献的利用情况。同时，据计算，研究者用于查找必要的文献所花费的时间占研究工作时间的30%，而为此而使用的费用是研究工作费用的20%。科学的研究工作者如果有了有关他所研究的问题的现成资料，特别是有了这一方面的系统资料之后，劳动生产率可显著提高。

本资料的编写目的就是研究、总结和系统归纳近15—20年（绝大部分国家的专利期限）以来浮选药剂方面的发明。

本集在很大程度上可以使处于远离专利文献中心的各研究机构和选矿厂更好地利用浮选药剂方面的发明。

TD923

6
2

目 录

前 言

一、以采用各种浮选药剂为基础的浮选过程的进展	(1—18)
二、浮选药剂方面发明的说明	(19)
三、国外专利文献的介绍.....	(20—25)
1.各国浮选药剂专利文献的分类体系和分析研究.....	(26—33)
2.专利文献的分析与发明申请的鉴定等.....	(33—36)
四、浮选药剂专利的趋向和规律性 以及新技术方案的应用	(37—49)
结 語	(49—51)
附 表 (1—30)	(52—260)



A 842902

一、以采用各种浮选药剂为基础的 浮选过程的进展

浮选过程的发展同浮选药剂的寻找和采用有密切关系。在浮选的发展过程中药剂的采用不断地得到完善（改变了药剂的利用方法和目的、药剂品种、单位用量等，而且扩大了药剂的采用范围）。浮选领域里的一切同浮选药剂的使用情况以及药剂制度的改善有关的基本成就都已作为发明创造而记录下来。

尽管采用浮选药剂的方法和目的随着时间的推移而发生了实质性改变，但使用药剂的基础过去是现在仍然是在水介质中影响矿物表面选择性润湿的性能（捕收剂和调整剂）或者是对气泡和泡沫形成起作用的性能（起泡剂）。

早在远古人们在这种性能的基础上确定了用沾了油脂的鹅毛或兽皮从水悬浮液中捕集金砂的方法。而且，两千年以前盖劳道特的著作中就指出，腓尼基人和希腊人就曾用沾了油脂的鹅毛从湖滩里取得了金子。捕集时在沾有油脂的羽毛上选择性地附着了金砂。

十九世纪中叶之前由于在浮选方面缺乏要求，而且因为技术和理论知识的发展有限，没有使油浮选有所发展。

1860年维利亚姆·哈依恩斯用矿石先同油混合然后再同水混合的方法使硫化物与脉石分离，此方法取得了专利（英国专利№ 488）。按照所提出的方法，要把细磨的矿石同相当数量的油混合起来。经选择性润湿之后硫化物同烃油滴结合而形成粗粒结合体，在流动的水中同脉石分离开。作为强极性液体的水，可使脉石矿物润湿良好，但不能使复盖着油膜的硫化物润湿。由于密度较小的关系，油和被油湿润的硫化物浮到矿浆表面上形成矿化层并作为精矿被刮取出来。被水湿润的脉石颗粒沉底并做为废弃尾矿排出。

十九世纪八十年代油浮选方法在乌艾尔赛的“格拉斯基尔”选矿厂选铜矿石时得到了实际应用。矿石磨至0.2—0.5毫米后在混合筒中和油加水搅拌好（矿石与水之比为1：6—10），以后又加硫酸。在筒内分选出精矿（同油一起上浮的硫化物）和尾矿（沉至筒底的脉石）。当时用油浮选方法得到的硫化物精矿质量低，但铜回收率达到85%。选矿厂的烃油采用的是煤油和重油，用量很高（约100公斤/吨矿石）。精矿带走的相当大一部分油则用过滤或离心方法回收并重新返回工艺过程。但是即便这样，油的用量也达15—20公斤/吨。

1877年别赛里兄弟取得了精选石墨精矿方法的专利权。此方法是把矿石与10—100公斤/吨烃油混合并且在加水之后把矿浆加热沸腾，然后以泡沫形式分离出石墨。在沸腾时矿浆里溶解的空气形成细粒气泡，这些气泡也能把油润湿的硫化物矿物带到矿浆表面上来。1886年别赛里又提出在此方法中利用酸对碳酸盐作用时产生气泡的作用（德国专

利39369)。

别赛里兄弟的浮选方法被认为是一种接近于泡沫浮选的容积方法。但是十九世纪八十年代的研究工作主要还是致力于油浮选方法的发展。

1898年艾里莫尔提出了油浮选方法(英国专利 № 21948)。此方法是把等量的矿石和油置于圆筒之中混合并添加大量的水，然后把矿浆排入接矿槽，硫化物精矿即在此槽中浮出于表面。艾里莫尔发现，在此过程中添加酸类可以改善硫化物同石英和长石脉石的分离(美国专利 № 6766679)。1905年以前艾里莫尔的方法被用于处理相当富的矿石，此后真空方法代替了这种方法。

1903年—1904年阿尔吐尔·卡特尔莫尔(英国专利 № 26295 和美国专利 № 763259)提出了油浮选方法，在此方法中硫化物不是浮于表面而是沉于底部。此方法几乎没有得到实际应用。卡特尔莫尔方法的实质是在矿浆搅拌时借助于药剂(油用量40—60公斤/吨矿石，皂类—20公斤/吨)的作用把硫化物收集于团块之中。沾油的矿粒聚团由于其重量大而沉于底部，脉石颗粒则借助于上升水流的作用浮于表面。

1901年至1905年间在油浮选方法得到完善的同时，泡沫浮选方法也得到了发展。这种情况是艾里莫尔和卡特尔莫尔的方法促成的。

艾尔莫尔的油浮选方法在澳大利亚的应用实践中证明，部分矿物飘浮并收集于矿浆充气搅拌时所形成的泡沫表面上。此时油用量愈少泡沫愈多。当油用量降低到2公斤/吨时，起泡情况良好而且稳定。

卡特尔莫尔的方法，对于现代浮选方法的出现，也起了促进作用。为降低卡特尔莫尔方法的油用量而做的试验，显示了一种奇异的现象：硫化物不是集合成团块而是同带有最细硫化物颗粒的油气泡构成的泡沫层一起浮于表面；泡沫很稳定并能保持几天之久。

气泡能够从矿浆中把硫化物，一般把疏水矿物带到表面上来的这一性能至今仍被用于现代泡沫浮选法中，只是现在的药剂用量已减少至几公斤/吨。

意大利的阿尔吐尔·费劳门特为了在硫化矿物、水和油的混合物中获得气泡，提出了在矿浆中添加酸和碳酸盐矿石的方法(英国专利 № 12778)这样就根本改变了艾尔莫尔方法的状态。在碳酸盐和硫酸相互作用时形成了大量小的碳酸气泡。这些气泡同硫化矿物的油湿润颗粒相接触并把它们带到矿浆表面上来。矿化泡沫集聚成薄层状。费劳门特方法实质上是别赛里兄弟法在选别硫化矿方面的推广。

1904年艾里莫尔的新浮选方法取得了专利，按照此方法，硫化物的浮起是借助于电解水时得到的气泡(英国专利 № 13578)。此方法没有得到实际应用，因为不久艾尔莫尔又发明了真空方法(英国专利 № 17816)。此方法在当时得到了广泛应用。

在真空方法中，矿浆中的气泡是由减少矿浆上的内层时溶解于水中的空气形成的。在此过程中为了同碳酸盐相互作用并获得碳酸气泡还添加了硫酸(用量约4公斤/吨)，因而矿化泡沫的形成一方面由于空气泡，同时也由于碳酸气泡。

最初艾尔莫尔的真空方法要用大量药剂，但是当浮选方法开始用于浓度较低的矿浆(固:液=1:4)之后，混合药剂(重油、脂肪和油酸，比例为6:2:1)的用量显著降低(约2—3公斤/吨)。因此，随着浮选过程中使用气体、浮选药剂(主要是非极性油)

的单位用量显著降低，因为此时固体颗粒已不在水-油界面上（或在油层上集聚、而是在水-气界面上集聚）。

1906年萨尔门、皮卡尔和巴洛提出了用一种在矿浆中转动的叶轮把气体（空气）引进矿浆的方法（美国专利№835120），后来又提出了通过矿浆中的多孔隔板（开洛鸟、美国专利1104755）和通过沉没于矿浆中的管子等充气的方法。

无机药剂（酸、碱、金属盐类）对矿物的选择性分离有调节作用的发现，对于泡沫浮选方法在工业上的进一步发展具有很重要的意义。

早在1886年，艾维尔松取得了专利权的方法是：在硫化物油浮选的过程中添加硫酸促使硫化物同脉石分离；即在硫酸介质中能使浮游分离的情况改善。

1905年士瓦尔茨的专利（美国专利№807501）提出，在有色金属氧化矿石浮选之前用硫化物或多硫化物处理矿石，因为已经确定，采用碱金属硫化物有助于油性物质在某些氧化矿物上附着。最近的研究工作表明，碱金属硫化物（例如，硫化钠）的浮游作用同氧化矿物表面的硫化情况有关。硫离子能进入矿物晶格取代硫酸盐离子或碳酸盐离子，而使矿物变成表面水化性能低的硫化物。士瓦尔茨的发明在很大程度上提高了入选矿物的综合利用，同时也扩大了浮选的使用范围。

1912年劳乌里和格林外伊的专利提出用重铬酸盐做方铅矿浮选的抑制剂（澳大利亚专利№5065）。1913年布莱德费尔德发现，含硫气体对闪锌矿的浮选有抑制作用而硫酸铜对此矿物有活化作用*，从而实现了铅锌矿石的优先浮选。

20年代初期，矿石的浮选开始在碱介质中进行，同时还发现了石灰对黄铁矿的抑制作用。

1922年舍里丹和格里资沃尔得的专利（美国专利1421585和1427235）采用氰化物抑制闪锌矿和黄铁矿。此方法在浮选铜-锌矿石和铅-锌矿石时在工业上得到了广泛的应用。

1920年—1921年以前仍然把有机化合物中组成不定的非极性油做为泡沫浮选过程中的基本浮选药剂，同时发现，浮选时并非全部油类都作用相同。不能形成泡沫**但是能收集起矿物颗粒的油类是在1915年开始被称为捕收油或捕收剂的。在浮选发展的这一阶段中，做为浮选药剂的非极性油的作用已经不是在油浮选过程中的作用。现在其作用是加速和加固疏水颗粒及其结合体在气泡上的吸附。

1921年别尔钦斯和赛依艾尔的发现表明，不仅非极性油可以做为捕收剂，看来，在组成中包含有三价氮和二价硫的非油性有机化合物也具有捕收性能。（美国专利№1364304和1364307）。这些化合物在水中的可溶性很小，但是不久以后，可溶于水的有机物质也显示了捕收性能。从此以后，做为捕收剂的非极性油退到了次要地位，人们开始寻找并在浮选中采用具有化学活性的（离子型）捕收剂。

1924年—1926年在浮选药剂领域内有了最大的发现。1924年采用了皂类浮选氧化矿物（萨尔门和艾德赛尔，美国专利№1492904），1925年采用了碱金属黄原酸盐浮选硫

* 有意思的是这一发现虽在浮选领域内意义极大（能选自然状态下分离能力很弱的闪锌矿，是世界实践中获得锌的主要来源），却并未载入专利。

** 可溶性捕收剂从1909年开始采用（美国专利№962678）

化矿物（凯列尔，美国专利 №1554216），而 1926 年采用了二硫代磷酸盐（维特伏尔特，美国专利 №1593232）。到目前为止这些药剂无论在数量需要方面还是在采用规模方面都是浮选有色、稀有和黑色金属以及浮选许多非金属有用矿物的主要捕收剂。

1925 年就报道过采用阳离子捕收剂（胺）浮选硅酸盐（其中包括石英）的方法。

新捕收剂不同于以前的捕收剂的特点首先是明显地表现了对于一定矿物的选择作用，这种作用是由捕收剂的极性部分对于这些矿物的亲合力构成的。

附着于矿物一水界面上的捕收剂，其极性基指向水相，构成疏水作用。由于疏水作用使得分离矿物颗粒与气泡的水化层的稳定性降低而且为形成气泡的润湿与吸附的三相周边创造了条件，同时使颗粒向空气泡附着的速度和稳定性显著增长。

因此，随着泡沫浮选方法的形成，显著扩大了所采取的浮选药剂的品种并且提高了此方法的选择性。结果，人们已不仅用浮选来分离脉石，而且也用于分离硫化矿物，同时也用于把非硅酸盐矿物同硅酸盐矿物分离。

泡沫浮选方法的形成和在工业上的广泛采用是选矿工艺的一次质量跃进，是生产上的一次革命，它展现了重工业和轻工业许多部门发展的潜在的可能性。

最初几年浮选最广泛地使用于选别有色金属硫化矿物。选择性浮选之所以能够得以推广，其前提是纯铜黄铁矿矿石资源有限但却有大的铜斑岩矿床（含硫含铜量低，不能用鼓风炉熔炼）；另外，生产中还须处理铜-锌矿石和其他多金属矿石。以后，含有氧化矿物的混合矿石和氧化矿石也开始用浮选方法处理。

以后的年代直到现在，浮选发展的基本工艺方向是改善浮选过程的选择性、制定获得有价值的精矿的浮选条件和药剂制度（扩大处理有用矿物的种类、改善矿物原料综合利用情况）、提高所浮选组分的回收率和精矿质量。在解决这些问题的过程中，浮选药剂、药剂制度及工艺制度起着决定性作用。这时人们对于由采用药剂所决定的浮选方法的经济性给予很大的注意。

现在已经制定了五十多种矿物的浮选条件，而且仅工业用的浮选药剂就有 100 种以上。

30 年代，托姆斯克工学院在 B.R. 莫斯托维奇教授的领导下制定了以浮选和水治为基础的选别氧化铜矿的联合方法（把磨细的矿石用硫酸浸出、加铁置换溶解的铜并在酸性介质中浮选置换沉淀的铜）。这种方法得到了工业应用而且为了使指标高并稳定，要求寻找用于置换沉淀铜的特殊的捕收剂。

30 年代中期，列宁格勒矿业学院的工作人员 И.Н. 马斯列尼茨基和 Д.А. 克里契夫斯基制定了把铜-镍二次冰铜分离成铜精矿和镍精矿的浮选方法。不久此方法在诺里尔斯克矿冶公司和北方镍公司得到应用；1947 年同样的方法在美国取得专利（美国专利 №2419973）。

1933 年制定了浮选明矾岩（碱式铝钾硫酸盐）的方法（日本专利 №100390）。

1931 年找到了实际实现从胶质矿床的复杂矿石中浮选磷灰石的方法。原矿经脱泥和擦洗之后，把药剂加到浓矿浆中去，稀释后用皂类浮选磷灰石（特劳泰尔，美国专利 №1795100）。不久以后又出现了添加非极性油的方法（克列高乌，美国专利 №1912433），此方法有助于改善脂肪酸类捕收剂浮选磷灰石矿石的结果，浮选过程的进一步改善是

要利用更为便宜的长碳链羧酸做为药剂来源，以求降低药剂成本。结果推荐了塔尔油、鱼脂脂肪酸、植物油脂肪酸以及石油磺酸。上述工业产品中的某些产品除含有羧酸外、有些产品还含有一定量的碳氢化合物，同样这有助于取得更高的工艺指标。

应当指出，采用水溶性捕收剂和起泡剂代替组成不定的油类捕收剂，显著地限制了浮选时烃油的使用。从此就开始了一个很长的时期，即非极性油在浮选时只是作为辅助药剂，同某些工业杂质的组分一样（松油和杂酚油等）。非极性油（润滑油）本身甚至已被认为是浮选硫化矿和其他矿石时的有害物质。但是后来非极性油在浮选中的应用又得到了推广。

30年代到四十年代浮选时开始采用碳氢化合物做为特殊的药剂—辅助药剂，虽然其作用并不是处处都搞得清楚，但有助于改善浮选结果。

30年代初期在用皂类浮选磷灰石矿石时采用了非极性（燃料）油做添加剂有助于减少过分的起泡作用并能提高浮选指标。对于添加非极性油的效果，当时未搞清楚。据推测，碳氢化合物减低了起泡作用，从气-液界面的表面上驱逐了皂类离子和分子，而沿着湿润的三相周边固着在矿物颗粒上从而提高了接触角。此外，油类把矿物表面的孔隙填满，从而促进了浮选作用。

大概正是此时，在赤铁矿、磁铁矿和氧化铜矿皂浮选的过程中开始采用烃类（润滑油）做为起泡作用的调整剂，同时还在用脂肪酸类化合物浮选锰矿泥用烃类做絮凝剂。

1940年美国的“克莱马克斯”选矿厂采用烃油做辉钼矿的捕收剂（在此之前辉钼矿浮选用的是一种起泡剂），可提高钼的回收率。1943—1944年库特别尔特松确定，“克莱马克斯”选矿厂采用烃油提高了钼回收率是由于改善了粗粒级（+0.15毫米的浮选效果，这些粗粒是辉钼矿与脉石的连生体。

此后不久巴尔哈什选矿厂实行了用变压器油做烃油捕收剂的钼矿石浮选药剂制度，从而显著提高了回收率。

在硫化铜和铅矿石用黄药浮选时，矿浆中添加的烃油可使粗粒矿石和金属矿石同脉石的连生体的浮选强化（浮选辉钼矿也如此）。在此事实确定之后许多选矿厂开始广泛采用烃油，同时把油本身以细分散的乳化状态添加到矿浆中去。

浮选技术的最大成就应当是制定了可溶性盐选择性浮选的方法，这种方法代替了笨重而繁长的盐类分离作业，其中包括工业上实现盐类分步结晶的复杂方法。在这种情况下可见，药剂制度使浮选成为这样一种巧妙的方法，即可能分离那些只是阳离子不同的矿物（例如氯化钠和氯化钾）。

1934年制定了浮选分离可溶性盐类（氯化铵和碱金属硝酸盐）的方法此时用脂肪物质浮选氯化铵（涅斯列尔，美国专利№1967897；安德莱，法国专利№769914）。

1936年苏联在用羧酸浮选分离石盐同钾盐时提出了用重金属盐（例如铅或铋的盐类）活化石盐的方法（C.A.库普，苏联发明证书№52456）。美国1937年取得专利的浮选分离钾盐和石盐的方法是采用烷基胺（基尔比，美国专利№2088325），1939年取得专利的方法是采用胺基磺酸的碱性盐（哈里斯，美国专利№2182845）。1943年浮选分离硫酸钠和氯化钠（帕依，美国专利№2310315）。

1939年至1940年实际上解决了含硼矿石的选矿问题。C.A.库普（苏联发明证书

N_o56694) 制定了用环烷酸混合物做捕收剂浮选分离硼酸盐和其他盐类的方法。马洛则莫夫取得专利权的方法是用钡盐做活化剂，用羧酸浮选硼酸盐(美国专利N_o2184558)。

1935年苏联制定了以采用硫化钠为基础的铜钼精矿分离的独特方法(K.T.瓦尔塔尼扬、H.F.戈米拉乌里，苏联发明证书N_o48010)。40年代初期此方法就在巴尔哈什钼选矿厂得到应用，而现在已在苏联的全部铜选矿厂得到应用，后来在60年代中期此方法在美国的米森选矿厂亦得到应用。

高登利用了硫化钠在一定浓度条件下对硫化矿物的抑制作用，在1941年以此取得了用浮选方法把非硫化矿物同硫化矿物分离的专利权(美国专利N_o2231265)。

因此，实践表明，同一种药剂在用量、条件和选别对象不同的情况下可能具有活化作用，也可能具有抑制作用。采用效果不同的已知药剂解决新的问题被认为是发明新的浮选方法，因为按照新的要求采用已知的手段可以达到新的有益的效果。硫化钠做为氧化矿物的硫化剂(活化剂)早在1905年就已取得专利。经过几十年之后，硫化钠又在选择性分离辉钼矿和非硫化矿物时作为硫化物的抑制剂而取得专利。此外，不同矿物硫化作用的许多方法单独取得了专利，这些方法的特点是，选择了不同的硫化剂和捕收剂(或其他药剂)的组合、不同的pH值、药剂浓度，采纳不同的辅助作业(脱泥、预热)以及不同的加药顺序和加药点等。例如1939年苏联的安德列耶娃提出了在50—60℃条件下在矿浆中对菱锌矿进行硫化的方法，此方法包括硫化后用巯基捕收剂进行浮选(苏联发明证书N_o57961)。1942年肯纳提出用长硅链胺型阳离子捕收剂浮选硫化后的氧化锌矿物的方法(美国专利N_o2482859)。后来A.A.阿布拉莫夫和Г.И.培士考采用硫化剂与脂肪族第一胺的乳状混合剂在不同脱泥条件下从矿石中回收锌矿物，取得了专利权。(苏联发明证书N_o187683)。此后，A.C.考涅夫制定了一种已得到广泛实际应用的方法(苏联发明证书N_o106785)，此方法是把混合精矿表面的巯基捕收剂仍然用分离之前的那些硫化钠进行解吸。列宁诺戈尔斯克选矿厂首先采用(1951年)的方法可以有效地选择性分离多金属精矿。1947年B.A.格列姆鲍茨基提出在浮选非金属矿物时利用硫化钠抑制石英(显然，这是被重金属离子活化的石英)(苏联发明证书N_o71685)。后来С.И.米特罗法诺夫和Д.В.索洛古布取得了专利权的方法是在用方铅矿的抑制剂—重铬酸钠处理铜—铅精矿之前添加硫化钠，使介质的pH值为8.0—8.6以于改善选择性(苏联发明证书N_o202805)。在任何情况下已知手段(浮选药剂)的新用途都可根据它所起的作用很容易地得到评价。

优先浮选的发展方向不仅是制定和改善有价组分选择性的方法以便最大限度地把这些有价组分回收到单独的精矿中去，而且还应抑制脉石矿物的可浮性，从而在主要组分的品位方面提高精矿质量。水玻璃(用于抑制脉石的标准抑制剂)并非在任何情况下都能有效地抑制脉石，因此，从某些矿石(例如钨矿、铜—镍矿石、许多稀有金属矿石等)中获得质量合格的精矿是困难的。

1939年—1941年J.A.艾格列斯和M.A.莫克洛乌索夫为了改善水玻璃在碱性介质中对方解石、石灰石、铝代硅酸盐、硅酸盐和氧化物等的抑制作用提出了在矿浆中添加铝盐的方法(苏联发明证书N_o59660和64500)。在添加糊精的条件下能使水玻璃对方解石以及重晶石的抑制作用加强(M.A.艾格列斯，苏联发明证书N_o58390)。为了不使多

价阳离子对于亚硫酸盐纸浆废液抑制脉石的作用受到影响，M.A.艾格列斯提出在矿浆中添加与这些阳离子有关的化合物（氨、苛性钠、苏打、氯化物、磷酸盐）（苏联发明证书№62813）。

在许多情况下选择性的分离可浮成分和脉石矿物是一个复杂的（常常是到目前为止尚未解决的）问题。

40年代初期苏联的提尔内阿乌兹选矿厂应用了H.C.彼特洛夫和Д.И.格鲁斯曼提出的制取白钨矿粗精矿的方法，用同名阳离子（萤石等）把白钨矿同其伴生钙矿物和其他矿物解离。此方法包括，为了有效地抑制方解石和白云石，把被羧酸或皂类浮起的粗精矿在精选之前用2—4%的水玻璃溶液在固液比=1:1和80—85℃温度条件下处理30—40分钟（蒸汽加热）。最近的研究工作表明，在蒸汽加热过程中水玻璃可以增大钙矿物的溶解性，因此，脂肪酸型的捕收剂优先固着在白钨矿上，这也就保证了白钨矿的选择性浮选。在美国的选矿实践中为了白钨矿粗精矿中除去方解石和白云石采用了对精矿进行酸处理的方法。

做为脉石的抑制剂，开始采用木素衍生物（包括木素磷酸盐）、含丹宁酸的物质和栲胶（Б.И.罗佐夫、Г.А.米亚斯尼科娃、Н.И.巴兹罗娃，苏联发明证书№67082）以及其他药剂。

50年代中期在工业上开始把有效的比水玻璃更强的抑制剂用于浮选铜—镍矿石时抑制易浮的硅酸盐脉石，即羧甲基纤维素（Н.В.查希金、И.И.万尼耶夫、С.Н.戈尔罗夫斯克，苏联发明证书№110039）和焦磷酸盐—古阿尔特克（Гуартек）合剂（列基纳尔德·德拉开，美国专利№2919802）。

60年代初期A.И.别尔林斯基指出，比硅酸钠更为有效的抑制剂是“酸性”水玻璃，即往水玻璃中添加酸或酸式盐，使硅酸凝胶析出。

此后不久H.A.阿列依尼科夫及其同事们确定，在采用水玻璃、淀粉、盐和羟乙基羧酸混合剂时，对同磷灰石伴生的矿物的抑制作用有显著增长（苏联发明证书№190830）。

1947年B.A.格列姆博茨基提出了在浮选时对矿物进行“离子”抑制的一种独特方法，在此方法中采用电解质实现对矿物的抑制，在这种电解质的组成中具有同被抑制矿物的阴离子或阳离子同名的阴离子（采用阴离子捕收剂时）或阳离子（采用阳离子捕收剂）。这些离子在矿物上固着而且构成了矿物的晶格，从而复盖了捕收剂固着得最多的位置。正如后来的研究（В.И.列夫尼夫采夫、А.М.普特宁等）所表明，此方法用于浮选分离长石同晶形组矿物是很有前途的；采用食盐做钠长石的抑制剂可以实现用胺类阳离子捕收剂选择性浮选钾长石。60年代中期离子抑制的方法在卡拉—塔乌选矿厂选别磷钙土时得到了工业应用（抑制磷钙土和用脂肪酸型捕收剂对用游离磷酸或其盐类碳酸盐进行反浮选）。

尽管已经提出了大量的抑制脉石矿物的方法，但到目前为止浮选选择性的一个严重问题仍然是稀有（和某些有色）金属矿物同脉石的分离，因为作为氧化物、硅酸盐、铝硅酸盐、碳酸盐等的脉石矿物和金属矿物的表面物理化学性质具有一致性。

虽然对一系列的稀有金属矿石的工业浮选已实现了1/4个世纪之久，对许多非硫化

矿（钽铌矿、锡矿、钼矿、锌矿）而言，至今仍然没有制订出一种有效的工业流程和选择性浮选的制度。

通常，稀有金属矿石的浮选采用羧酸及其皂类或阳离子捕收剂，其选择性都不高而且还会使许多脉石矿物浮游*。为了保证选择性，矿浆在浮选之前通常用酸碱或其它药剂处理，以便清除矿物表面的杂质并改变其表面层的化学性质。结果使得那些用一定捕收药剂能使之吸附在泡沫产品上的矿物的浮游活性提高。

三十年代末在什维尔茨瓦赛尔选矿厂（现在东德的阿尔特思别尔克选矿厂）首次实现了锡石的工业浮选。药剂制度包括油酸、水玻璃、盐酸、皂角甙和氟硅酸（后者用于抑制石英和黄玉）。最初选矿厂的锡回收率是60—70%，但后来由于把油酸更换成选择性更好的捕收剂（苯胂酸衍生物），锡的回收率提高到80—85%。

五十年代初期C.И.波立金和И.П.萨克萨干斯卡娅制定了一种浮选—水治方法处理复合钖锂矿石（苏联发明证书№102592）。按照这种方法要把钖—锂混合精矿在900—950℃温度下加硫酸钾烧结。为了回收锂要把烧结块用水浸出（锂在水溶液中可能沉淀成各种盐类）浸出之后的滤饼用盐酸或硫酸处理、清洗并用油酸和煤油的混合剂浮选钖石。

钖石优先浮选遇到困难大部分是由于电气石造成的，因为钖石和电气石在浮游性质上的差别甚微。浮选钖石时对于电气石有效的抑制剂有以下几种药剂组合：硅氟酸钠—焦磷酸；水玻璃—六聚偏磷酸盐；水玻璃—硫酸铝。在采用脂肪酸类捕收剂从电气石中选择性浮选钖石时也要调整pH值（在3—4.5范围内），此时用塔尔油、钾皂、氧化循环油和其他药剂代替油酸（苏联诺沃西比尔斯克钖冶金厂的选矿厂和鲁德耶夫斯克选矿厂）。为了实现钖石同含铁矿物（含铁石英绢云母岩）的选择性分选，B.Г.斯特列尔茨恩提出（苏联发明证书№234270）用ИМ-50（烷基氧肟酸）做捕收剂，用草酸做抑制剂。

近年来国外制定了适用于玻利维亚矿石选矿的钖石优先浮选的方法。在pH=7的条件下用油酸从脱泥的矿石中浮选钖石，精矿经精选之后进行热处理，其温度稍高于油酸的沸点（300—325℃），然后再调浆，添加石灰、苛性钠在pH=11的条件下浮选石英和其他硅酸盐矿物，此时还添加高粱淀粉抑制钖石。反浮选的尾矿即含锡40—60%的高品位钖石，回收率占原矿的60—75%。

四十年代中期制定了浮选铍矿的药剂制度而且还得到了工业应用。在找到了有效的活化剂一氢氟酸和苛性钠之后铍的浮选才成为可能。这些方法之一（吉普斯和斯皮金、美国专利№2395475）是首先在硫酸介质中从铍矿石中用阳离子捕收剂浮选云母然后在弱碱介质中用脂肪酸类捕收剂浮选铍（在用氢氟酸处理云母浮选尾矿并清洗之后）。另一种方法（拉姆布和班宁克，美国专利№2385819）是在磨矿时加苛性钠处理，脱泥之后把矿浆加热至60—80℃用油酸浮选铍。

* 仅仅在最近不久才找到了选择性好的特殊药剂——用于钖石的烷基磷酸（东德专利№31537）、用于钽矿和烧绿石的烷基氧肟酸（苏联发明证书№135431；用于烧绿石的磷苯二酚（美国专利№2975895）；用于稀有金属，特别是用于铁矿石的维特鲁加油（带有支链的高分子三元酚）（苏联发明证书№156499）。

1943年钛铁矿的浮选实现了工业化。此方法是用酸处理之后用油酸、“乳化剂X—1”和水玻璃浮选钛铁矿。后来又制定了浮选分离钛矿物（金红石和钛铁矿）和锆石的方法。选择性浮选或者在硫酸介质中用氟硅酸钠抑制锆石的条件下实现或者在碱性介质中用水玻璃或淀粉或者用吹入氮气的方法抑制钛矿物的情况下实现。

在两种情况下被浮选成分的捕收剂都采用脂肪酸化合物。钛矿物的最有效的捕收剂是油酸同二环己胺的混合剂（И.А.卡科夫斯基等，苏联发明证书№135041）。苏联还制定了处理独特的原料—亚列格斯克矿床的石油饱和铁砂岩的选矿工艺。选矿厂为了从砂岩中回收白钛石，利用了砂岩中所含的石油的浮游性能，结果获得了石油钛混合精矿。

浮选已成为锂矿石选矿的主要方法，而且可以用锂矿物正浮选的方法实现（在用苛性钠处理浓矿浆之后，在碱性介质中用羧酸或其皂类浮选），也可以用脉石矿物反浮选的方法实现（用石灰和糊精抑制锂辉石，在碱性介质中用阳离子捕收剂浮选脉石）。

与稀有金属矿石不同，在浮选有色金属矿石时，阳离子捕收剂没有得到推广，尽管在这方面的先决条件已经具备。在意大利的“高诺”选矿厂制定了采用胺类浮选氧化锌矿石的药剂制度。此药剂制度的特点是矿浆按下列顺序处理：在50℃温度下在水玻璃存在下加硫化钠；加戊基黄药和非极性油；加硫酸铜和松油。异极矿的浮选在pH = 11.5的条件下进行，扫选作业添加硫化钠和胺，异极矿的回收率为80%。看来，阳离子捕收剂在有色金属矿的选矿厂今后会得到较为广泛的应用。

为了提高氧化矿浮选过程的选择性，采用脂肪酸类和胺类捕收剂的方法不断得到改善，而胺类应同乳化剂配合使用。在皂类浓度高的情况下出现的形成胶束的有害影响在添加了某些表面活化剂（其中包括烷基硫酸钠），使皂溶液的分散性能提高后才得以消除（П.А.巴尔斯基、И.Н.普拉克辛、В.И.丘尔尼科娃）。发明了脂肪酸皂在添入浮选过程之前用水玻璃预先处理的方法（А.А.日尔宁、П.А.奥特劳日金诺娃等，苏联发明证书№192709）还发明了油酸钠同烷基苯磺酸钠混合使用的方法（И.К.普拉克萨、Б.Н.马特温科等，苏联发明证书№137072）。提出了在油酸乳浊液中吹入氧气或空气使其中形成过氧化物基团并提高乳浊液分散性的方法（И.Н.普拉克辛、С.И.道罗赫依纳）以及提高这些捕收剂浮选作用的其他一些方法。

同时，在浮选许多氧化矿物时鉴于低质精矿的回收率不高，到目前为止对选择性好的特效的捕收剂仍感缺乏。人们对出现这种药剂的可能性进行探讨仍以А.В.格列姆博茨基的下列概念为基础，即在分子中含有特征原子团的有机药剂相互作用的选择性同溶液中和矿物晶格之中的金属阳离子之间有一种相似关系。

表1是已有分析药剂对一些元素的特征原子基团。由表可见，许多原子基团构成了已知的和工业浮选中已采用的捕收剂的基础，这些捕收剂是黄药(28)；黑药(29)；二烷基硫代氨基甲酸盐(23)；硫脲(24)；维特鲁加油(3)等等。看来，合成一些分子中带有疏水基及对某些金属阳离子为特征原子基团的药剂，可以用作表面上具有相应阳离子的那些矿物的选择性捕收剂。

由表1可见，能够决定药剂在矿物表面上选择固着的大多数已知的特征原子基团都是对稀有金属(Zr、Nb、Ta、Ti、Sn等离子)的特征的原子基团。由此可见，有色金

已知有机分析药剂中对某些元素的特性原子基团

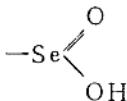
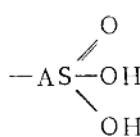
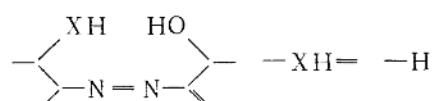
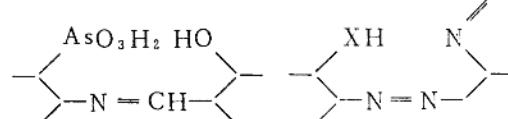
表1

1.	2.	3.
$-C \equiv CH$ Ag, Cu	$-C \begin{cases} / \\ \backslash \end{cases} C-OH$ Fe II	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad OH \end{array}$ Al, In, Ga, Ge, Ti, V Sb, Bi, Mo, Fe, Ba, Pb
4.		5.
$\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad OH \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(=O) \end{array}$ Li, Cu, Ca, Be, Mg, Al, Ga, Ti, U, Fe		$\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad O \end{array}$ B, Al, Ga, Ge
6.	7.	8.
$\begin{array}{c} \diagup \\ C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad O \end{array}$ Tl	$\begin{array}{c} \diagup \\ N \end{array}$ Cu 及其它能生成氨络物的元素	$-NO_2$ 或活性态氢 K, Rb, Cs, NH ₄ ⁺
9.	10.	11.
$\begin{array}{c} \diagup \\ -N-OH \\ NO \end{array}$ 具有易水解阳离子的多种元素	$\begin{array}{c} \diagup \\ C-NO \\ + R_2N-C \diagdown \end{array}$ Pd	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \\ \\ HO \quad NO \end{array}$ Co, Zr, U
12.	13.	14.
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-C \\ \quad \\ N \quad N \end{array}$ Fe II	$\begin{array}{c} (O=)C-C \\ \quad \\ HO \quad N(H_2) \end{array}$ Cu, Ni	$\begin{array}{c} (O=)-C-C \\ \quad \\ HO \quad N \end{array}$ Cu, Zn, Cd 及其它
15.	16.	17.
$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C-C \\ \quad \\ O \quad N-OH \end{array}$ Fe II, Co, Ni	$\begin{array}{c} C-C \\ \quad \\ HO \quad N-OH \end{array}$ Cu, Mo	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ -C-C- \text{ 或 } -C-C- \\ \quad \\ NO-N \quad NOH \quad N \quad N \end{array}$ Ni, Pd

续表 1

18.		19.		20.	
	Cu. Zn. Cd. Hg. Pb. Co. Ni		Cu. Zn. Cd. Pb. Fe. Ni		Ag. Cu. Ni. Pd
21.		22.		23.	 Hg. Ag. Cu 及 其它 H2S. (NH4)2S 元素
24.		25.		26.	
	Bi. Ru. Os		Cu. Cd. Hg Ti. Pb. Bi		Fe. U 及 H2S 及 (NH4)2S 组元素
27.		28.		29.	
	H2S 及 (NH4)2S 组元素		Cu. 及其它 H2S 及 (NH4)2S 组元素		Mo. Bi. Ru. Os
30.		31.	 或 		Si. Bi. Mo. W Bi. Sb

续表 1

32.	33.	34.
 Zr, Fe	 Zr, Hf, Nb Ta, Ti, Sn	$-N=N- + -SO_3H$ 或COOH Zr, Hf
35.	36.	
 CO, Cr, Pd	$-XH = -H$ Co, Mg, Zn, Cd, Cu. 及多种元素	$-XH = -OH$
37.	38.	39.
$-XH = -COOH$ Al, Cu等	$-XH = -SO_3H$ Ba, Sr, Pb	$-XH = -AsO_3H_2$ Al, Pb, Zr, Th, U
40.	41.	
 Sc, Th, U	$XH = -H$ Cu	
42.	43.	44.
$-XH = -OH$ Cu, Ni	$-XH = -COOH$ Cu, Ni	$-XH = -SO_3H$ Cu, Ni

属(Cu、Pb、Zn等)矿石的高选择性的基本捕收剂主要是依靠修改已知的疏逐类浮选药剂(黄药、黑药等)来形成。

长时期以来浮选厂所用的起泡剂只采用了松油和酚类药剂(主要是甲酚)。近20年

以来合成起泡剂得到了广泛的应用，在许多情况下取代了传统的甲酚、二甲酚、松油、萜烯醇等等。浮选各类矿石时应用最广泛的是甲基异丁基甲醇、“阿艾劳弗罗斯”类药剂（无支链结构的高级醇）和“道弗劳斯”（聚丙烯乙二醇醚）、甲基戊醇、二烃基苯磷二（甲）酸盐以及其它药剂。

愈来愈多的起泡剂是采用各种化学工业的副产品和废料，其特点首先是便宜。例如，在苏联的选矿厂用重油（生产丁醇的废料）特别是T-66药剂（合成橡胶生产的副产品）得到了良好的结果。几种起泡剂配合使用的情况愈来愈多，因为这样可以保证工艺过程进行的更精确。对于同一种矿石的药剂配合或者是两种药剂用于一个回路中，或者在不同的浮选回路中采用这些药剂。特别应当指出的是合成起泡剂同泡沫调整剂配合使用的规模愈来愈大；这种泡沫调整剂有木质杂酚油、巴列特油、烃油、药剂Exfoam-636（聚乙二醇和煤油，比例1:1）。泡沫调整剂的用量一般不超过5—20克/吨。通常，合成起泡剂的用量总计为10—30克/吨（比松油、甲酚等少至多）。在优先浮选时减少起泡剂的用量是很重要的，为此，A.K.里夫什茨和C.B.杜金考夫发明并在工业上应用了一种方法，即用被浮游矿物的抑制剂对矿物进行预先处理（苏联发明专利书№125773）。

应当指出，由很易溶于水的合成起泡剂所提供的良好的起泡作用的条件为更广泛地采用具有强消泡作用的烃油创造了先决条件。但是在添加碳氢化合物的情况下新起泡剂的起泡作用不会显著降低，而且在采用松油、异萜烯醇和某些其它药剂时非极性油的用量仍然有限，甚至在起泡剂用量很大时亦如此。

50年代初人们开始重视把烃油用做浮选细粒矿物时的有效辅助捕收剂。

1952年苏联选矿研究设计院O.C.博格丹诺夫等人确定，在黄药中添加少量煤油有助于细粒方铅矿和黄铜矿的絮凝，而此时石英的絮凝情况仍然同使用单一黄药时一样。同时还发现，往主要捕收剂中添加煤油甚至在主要捕收剂（其中包括乙基黄药）完全不会影响颗粒的絮凝程度时也可加强絮凝作用。根据O.C.博格丹诺夫的意见，细粒的絮凝作用会提高其浮选速度，因为使这些细粒增加了同气泡接触的机会。

1958年芬兰的奥塔马基选矿厂在塔尔油中添加碳氢化合物浮选含泥多的钛铁矿。因此该选矿厂开始采用浮选前矿石不经脱泥的流程，这样在精矿质量相同的条件下可使钛铁矿的回收率提高10%（84%提高到94%）。在挪威的吉坦尼亚选矿厂采用塔尔油同石油的混合剂之后也改善了钛铁矿浮选的指标。正如研究工作所表明，烃油的良好作用同含泥颗粒的选择性絮凝有关，而这种絮凝作用保证了这些颗粒的下一步浮选。

1960年崩盖和普柯尔尼契提出了采用烃油不预先脱泥进行含泥氧化铁矿石浮选的方法（美国专利№2944666）。当矿石磨到浮选所要求的粒度时，在添加羧酸和烃油的条件下细粒铁矿物可以絮凝，从而使浮选指标得到改善（回收率由65%提高到86%）。

苏联有色金属研究院1962年—1965年的研究工作证明，在浮选细粒沉淀铜时采用烃油做辅助捕收剂是合理的。

为了改善粗粒和细粒矿物的浮选效果，碳氢化合物做为主要捕收剂的辅助药剂已取得专利并在不同有用矿物的浮选中得到应用。同时在采用脉石矿泥的胶化剂（其中包括六聚磷酸钠）时，有用矿物的浮选效果也得到改善（A.K.里夫什茨，苏联发明专利

书№128617）。胶化剂防碍着脉石矿泥在油乳化液滴上的附着。

除烃油之外，开始采用特别是近10年来开始采用其他非离子的油性捕收剂，例如黄原酸烯丙酯、聚硅氧烷等等，这些药剂能够提高选择性的原因至今尚未得到研究。

因此，根据所采用的药剂和药剂制度对浮选的进展情况进行大概的研究并对取得的主要工艺成就进行分析就可看清浮选方法发展的过程并预计其发展的趋势。研究浮选技术的进化及其发展趋势以及它同邻近工业和学科（有机合成、分析化学、物理化学）之间的联系，对于正确估计浮选过程进一步发展的前景和主要的发展方向具有很重要的意义。

对近30—40年浮选实践的发展进行分析指出，浮选有色金属的主要捕收剂仍然是1925—1926年就已使用的黄药（主要乙基、异丙基、丁基和戊基黄药）和黑药（主要是乙基、仲丁基和伯丁基黑药）；用这些药剂处理绝大部分有色金属矿石。选矿厂采用硫基捕收剂的主要趋势是愈来愈多的采用混合捕收剂——已知的各种黄药和黑药中的一种弱的和强的捕收剂的组合。例如乙基黄药或黑药同戊基黄药的组合等等。显然，以采用黄药和黑药不同组合为基础来改善工艺的可能性尚未完全实现。在已经得到工业应用的几种新的基本捕收剂中，最引人注意的是异丙基乙基硫逐氨基甲酸盐，其特点是在黄铁矿存在下对硫化铜的选择性强。

同时捕收剂不能保证把有色金属矿石分离成几种成分。浮选过程的选择性在很大程度上取决于正确使用捕收剂（种类、组合、用量）而且也主要由采用有抑制作用的调整剂来保证。

无论是现有的浮选实践还是以分析化学和有机化学的成就为基础的现代理论都不能提供出现那样一些捕收剂的可能性，即这种捕收剂在其他硫化物存在对一种硫化物特别具有选择性而且可以保证分选出各硫化物的单一矿物的精矿。有色金属矿石选择性浮选的进一步发展主要关系到探求一种以利用新调整剂或已知药剂的组合为基础的分选制度。在泡沫浮选方法发展的60多年的历史过程中，硫化矿物优先浮选的方法显著地发展了。仅工业上应用的硫化矿分选的方案就有九十种（表2—6）。但是到目前为止，个别矿床的矿石的物质组成的特点要求单独研究从这些矿石中浮选出有价成分的方法，而且并不是经常都能成功地采用已知的方法进行矿物分选的（例如某些乌拉尔的铜—锌矿石和哲兹卡兹干的铜—铅矿石、日本的矿床的多金属矿石等）。此外，当工业上应用的

工业上应用的铜—钼精矿优先分选的方法

表 2

抑 制 剂	国 家、选 矿 厂	被 抑 制 矿 物
糊 精	美国，“阿图尔”；“马格纳”；“西里维尔·别尔”	辉 钼 矿
硫 化 钠	苏联，“巴尔哈什”；“卡德扎兰斯克”；“索尔斯克”；“图姆斯克”；美国，“米森”	