

• 高等学校教学用书 •

浮选药剂

GAODENG XUEXIAO JIAOXUE YONGSHU



冶金工业出版社

PDG

(京)新登字036号

高等学校教学用书

浮选药剂

中南工业大学 朱建光 主编

*

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街著祝院北巷39号)

新华书店总店科技发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张 7.125 字数 181 千字

1993年 4 月第一版 1993年 4 月第一次印刷

印数00,001~15,00册

ISBN 7-5024-1140-2

TD·183 (课) 定价2.30元

前 言

本书是根据冶金工业部和有色金属工业总公司所属高等院校“八五”教材出版规划编写的，由中南工业大学朱建光主编。编者根据选矿专业教学计划和浮选药剂课程的教学要求，制订出教学大纲，在此基础上写成了初稿。由长沙矿冶研究院见百熙、武汉钢铁学院邓玉珍、中南工业大学陈荃组成的审稿小组对初稿进行了审查，主编根据审稿小组意见做了最后修改定稿。

东北工学院魏克武编写第六、七、九章和第十章的第四节；北京科技大学黄和慰编写第一、二、四、八章；朱建光编写第三、五章和第十章的第一、二、三节。

审稿小组对本书初稿提出了许多宝贵意见。对此，编者表示感谢。由于编者水平有限，错漏之处，敬请读者指正。

编 者
1992年3月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 浮选药剂的意义	1
一、浮选药剂的概念.....	1
二、浮选药剂在矿物浮选中的地位和作用.....	2
第二节 浮选药剂的产生和发展	3
一、油类捕收剂时期.....	4
二、离子型水溶性捕收剂时期.....	4
三、非离子极性特效捕收剂时期（又称络合捕收剂时期）.....	4
第三节 浮选药剂的分类	5
第二章 烃油捕收剂	8
第一节 概论	8
一、烃油的主要成分及其基本性质.....	8
二、烃油在矿物浮选中的应用与捕收机理.....	8
三、烃油的组成对捕收性能的影响.....	11
第二节 煤油	12
一、煤油各馏分的捕收性能.....	12
二、同一沸程馏分煤油中正构烷烃的捕收能力.....	12
三、煤油与松醇油不同配比的浮选效果.....	13
四、煤油与硫酸铜及黑药混合的浮选效果.....	14
第三节 焦油	15
第三章 硫化矿捕收剂	17
第一节 黄药及其衍生物	17
一、黄药.....	17
二、双黄药.....	21
三、黄原酸酯.....	22
四、硫氢酯.....	25
五、胺醇黄药.....	26
第二节 黑药及其衍生物	27

一、黑药	27
二、双黑药	29
三、黑药酯	30
四、磷胺黑药	31
第三节 “硫氮”捕收剂	31
一、“硫氮”	31
二、硫氮酯	34
第四节 硫醇(酚)及其衍生物	37
一、硫醇和硫酚	37
二、三硫代碳酸酯(盐)	38
三、其它巯基化合物	39
第五节 其它硫化矿捕收剂	44
一、环硫烯胺混合剂	44
二、烷基醚醇硫酸钠	46
三、椰子油单甘硫酸酯	47
四、带快功能团的捕收剂	47
五、二苯胍	48
六、二烷基二硫代次膦酸	49
第四章 羧酸类捕收剂	51
第一节 羧酸类捕收剂的通性	51
一、分子组成与结构	51
二、羧酸类捕收剂的捕收机理	52
三、烃基长度对脂肪酸捕收性能的影响	53
四、烃基不饱和程度与熔点的关系及其对捕收性能的影响	56
五、引入硫酸根对脂肪酸捕收性能的影响	57
第二节 羧酸类捕收剂各论	58
一、油酸	58
二、氧化石蜡皂	59
三、妥尔油	61
四、碱渣(环烷酸)	63
五、癸二酸下脚	63
六、二元酸捕收剂	64

第五章 含硫、磷、砷的氧化矿捕收剂	65
第一节 烷基磺酸钠和烷基硫酸钠	65
一、烷基磺酸钠和烷基硫酸钠的结构.....	65
二、烷基磺酸钠和烷基硫酸钠的性质.....	66
三、烷基磺酸钠和烷基硫酸钠的捕收性能.....	66
第二节 磷酸酯和膦酸	68
一、磷酸酯.....	68
二、烷基膦酸.....	69
三、烷基亚膦酸酯.....	72
四、多膦酸.....	73
第三节 烷基胂酸	76
一、烷基胂酸.....	76
二、甲苯胂酸.....	76
三、苯基胂酸.....	79
第六章 含氮的氧化矿捕收剂	81
第一节 胺类捕收剂	81
一、胺的制法.....	82
二、胺的性质.....	82
三、胺的捕收性能.....	83
第二节 醚胺捕收剂	84
一、醚胺的合成.....	84
二、醚胺的捕收性能.....	84
第三节 两性捕收剂	84
一、两性捕收剂的一般性质.....	84
二、N-苯甘氨酸和N- α -萘甘氨酸.....	86
三、烷基氨基乙酸.....	86
四、烷基氨基丙酸.....	87
第四节 羟肟酸类捕收剂	87
一、烷基羟肟酸.....	88
二、水杨羟肟酸.....	90
第五节 酰胺羧酸类捕收剂	91
一、磺丁二酰胺酸四钠盐.....	91

二、美达伦 (Medialan)	93
三、酰胺羧酸捕收剂	94
第七章 起泡剂	96
第一节 天然起泡剂	96
一、松油	96
二、松醇油 (也称二号油)	97
三、樟脑油	98
四、甲酚酸	99
第二节 合成醇类起泡剂	101
一、混合六碳醇	102
二、 $C_6 \sim C_8$ 混合醇	103
三、 $C_6 \sim C_7$ 混合仲醇	104
四、 $C_5 \sim C_6$ 混合醇	104
五、仲辛醇	105
六、甲基异丁基甲醇	105
第三节 酯类起泡剂	105
一、 $C_5 \sim C_8$ 混合脂肪酸乙酯和 $C_5 \sim C_8$ 混合脂肪酸乙酯	105
二、W-02 起泡剂	107
三、邻苯二甲酸二乙酯	107
第四节 醚类起泡剂	108
一、1,1,3-三乙氧基丁烷	108
二、聚乙二醇二苄基醚 (甘霖油)	111
第五节 醚醇起泡剂	113
第八章 调整剂	115
第一节 调整剂概述	115
一、调整剂在矿物浮选中的作用与意义	115
二、调整剂的分类	116
第二节 无机调整剂	117
一、常用无机调整剂简表	117
二、水玻璃	117
三、氟硅酸钠	125
四、六偏磷酸钠	126

第三节 有机抑制剂	129
一、羟基羧酸	129
二、有机硫代羧酸盐与巯基化合物	132
三、单宁和合成单宁	136
四、木素磺酸和铬铁木素	142
五、羧甲基纤维素和羟乙基纤维素	145
六、腐植酸	149
七、淀粉	151
第九章 絮凝剂	156
第一节 絮凝剂在固体表面的吸附机理	156
一、物理吸附	157
二、化学吸附	157
三、絮凝剂吸附的选择性	158
第二节 天然高分子絮凝剂	159
一、淀粉	159
二、其它天然絮凝剂	159
第三节 人工合成高分子絮凝剂	160
一、聚丙烯酰胺	160
二、改性聚丙烯酰胺	165
三、阳离子高分子絮凝剂	171
四、其它合成高分子絮凝剂	174
第十章 浮选药剂分子设计和混合用药	176
第一节 用高等药物化学原理探讨浮选药剂分子设计	177
一、利用同系原理研究和认识浮选药剂	177
二、利用同烯系原理研究和认识浮选药剂	177
三、利用同电异素原理研究和认识浮选药剂	178
四、利用同分异构原理研究和认识浮选药剂	179
五、利用同型原理研究和认识浮选药剂	180
六、利用拼合原理研究和认识浮选药剂	181
第二节 应用同分异构原理合成氧化矿捕收剂	182
一、同分异构原理的提出和发展	182

二、甲苯膦酸的同分异构体苯基膦酸·····	182
三、 α -氨基-1,1-亚烷基二膦酸的同分异构体烷基亚氨基二次甲基膦酸·····	184
四、烷基膦酸的同分异构体亚磷酸酯·····	186
五、烷基水杨醛肟的同分异构体烷基苯羟膦酸·····	188
第三节 用基团电负性为判据进行捕收剂分子设计·····	189
一、元素电负性的概念及计算·····	189
二、捕收剂基团电负性的计算·····	191
三、根据捕收剂基团电负性讨论结构与性能·····	196
四、用基团电负性研究捕收剂分子中羟基的长短·····	201
五、运用基团电负性理论计算设计JG系列捕收剂·····	203
第四节 混合用药·····	205
一、混合用药效果·····	206
二、混合用药的配方类型·····	207
三、混合用药的机理·····	207
附 录·····	210
主要参考文献·····	215

第一章 绪 论

第一节 浮选药剂的意义

一、浮选药剂的概念

在矿物浮选过程中，为了改变矿物表面的物理化学性质，提高或降低矿物的可浮性，以扩大矿浆中各种矿物可浮性的差异，进行有效地分选，所使用的各种有机和无机化合物，称为浮选药剂。浮选药剂或用于调节矿浆的浮选性质，或用来改善气泡的浮选性质，为矿物的分选创造有利条件。

例如，某硫化铅锌矿，主要含有方铅矿、闪锌矿及萤石三种有用矿物，脉石主要为石英。为了获得三种精矿，该矿采用了优先浮选流程，具体步骤如下：矿石经破碎磨矿后，使有用矿物达到单体解离，先用碳酸钠将矿浆pH值调至7~7.5，加硫酸锌和氰化钠抑制闪锌矿，用黄药和黑药捕收方铅矿，并加松醇油使矿浆中形成比较稳定的气泡，于是方铅矿便可选择性地粘附在气泡表面并成为泡沫产物浮出；然后用碳酸钠将矿浆pH值调至8左右，加硫酸铜活化闪锌矿，再用黄药和松醇油使闪锌矿成为第二种泡沫产物浮出；最后用碳酸钠将矿浆pH值调至8~9，加水玻璃抑制石英等脉石矿物，用油酸捕收萤石，使萤石成为第三种泡沫产物浮出，而石英等脉石矿物则从浮选机组末槽的尾部经控制闸门排出，于是完成三种有用矿物之间及有用矿物与脉石矿物的有效分离，最终获得铅精矿、锌精矿、萤石精矿三种产品。

在上述铅锌矿浮选实例中，所用的黄药、黑药、油酸、松醇油、碳酸钠、硫酸锌、氰化钠、硫酸铜及水玻璃等有机和无机化合物，就是浮选实践中比较常见的一些浮选药剂。理论研究和生

产实践均已证明，如果没有硫酸锌和氰化钠对闪锌矿的抑制作用以及黄药和黑药对方铅矿的捕收作用，方铅矿就不能选择性地粘附在气泡上成为第一种泡沫产品浮出，铅锌就不能分离。如果没有硫酸铜的活化作用和黄药的捕收作用，被硫酸锌和氰化钠抑制过的闪锌矿就不能成为第二种泡沫产品浮出。同理，如果没有油酸的捕收作用，萤石就不能成为第三种泡沫产品浮出，如果没有水玻璃的抑制作用，被金属离子污染的石英就会在油酸的捕收作用下与萤石一道浮游，影响萤石精矿质量。在整个浮选过程中，如果没有碳酸钠对矿浆的调节作用，就不能创造有利于矿物分选的介质条件。如果没有松醇油对气泡的调节作用，就不能提供足够的液-气分选界面和粘附运载疏水矿物的适宜气泡。这就是说用浮选法分离各种矿物，只有在各种有机和无机浮选药剂的协同作用下，才有可能顺利地完成。

二、浮选药剂在矿物浮选中的地位和作用

浮选是利用不同矿物表面的物理化学性质差异，在固-液-气三相界面分选各种矿物的工艺过程，所以固、液、气的界面性质及其调节，对这一分选过程将产生深刻的影响，特别是固相即矿物的界面性质及其调节将具有决定性的影响。

矿物的化学组成与晶体结构特点决定了矿物表面的物理化学性质，因而决定了矿物的可浮性，这是决定矿物可浮性的内在因素。所以自然界有些矿物，例如辉钼矿、石墨以及自然硫等，它们的解理面常表现出较强的疏水性，天然可浮性较好；而绝大多数常见的矿物则表现出较强的亲水性，天然可浮性很差，或表现出可浮性相似。利用天然可浮性的差异，虽然也可以分选少数几种可浮性较好的矿物，但为了提高分选效率，通常仍须通过外因条件，人为地调节和控制矿物的浮选行为。至于绝大多数常见的矿物，则更需要通过外因条件，人为地提高它们的可浮性或扩大它们之间可浮性的差异，只有这样，才有可能实现各种矿物的有效分离。

调节和控制矿物浮选行为的方法大体可分为两类，一是物理

方法，例如加温以及高能辐射等；二是化学方法，即在浮选过程中加入各种浮选药剂。实践证明，化学方法简便易行，灵活有效，所以在矿物浮选过程中使用各种浮选药剂乃是人为调节和控制矿物浮选行为的基本手段。例如，对于天然可浮性较好的辉钼矿，在破碎磨矿过程中鳞片状晶体的端头可能断裂暴露出强键，或由于表面的污染和氧化等原因而降低了可浮性，但用某些浮选药剂处理后，便可显著增强矿物表面的疏水性，使之有效地进行浮选。又如，许多天然可浮性很差的或可浮性相似的矿物，或根据工艺流程的选别顺序，欲使某种矿物在不同的选别作业循环具有不同的可浮性，在所有这些情况下，都可以通过加入不同浮选药剂比较简便地进行适当的调节和控制。例如，若不让某些矿物浮游时，可加入某种浮选药剂进行处理，便可人为地降低它们的可浮性，使之不与气泡发生粘附；当需要它们浮游时，则可加入另一种药剂，人为地提高它们的可浮性，使之容易与气泡发生粘附。

由上可见，浮选药剂是浮选法分离各种矿物的关键性因素。一个浮选厂生产技术指标的好坏，与能否灵活地正确配合使用好各种药剂密切相关。另一方面，浮选技术的进步与发展，在很大程度上还依赖于浮选药剂的发展与应用，因为伴随高效浮选药剂的出现，往往使浮选技术出现新的突破，所以优良浮选药剂的出现与应用，往往可以大大推动浮选工艺的发展和水平的提高，而浮选技术的发展与进步反过来又促进和推动浮选药剂的研究和探索，二者相互促进、相互依存、共同发展。

第二节 浮选药剂的产生和发展

浮选药剂的产生和发展与浮选工艺紧密相连，二者基本是同步进行的，可认为它经历三个历史阶段，即早期的混合油类捕收剂时期，中期的离子型水溶性捕收剂为主时期和近期正在发展中的非离子极性特效捕收剂时期。

一、油类捕收剂时期

在浮选工艺发展的初期，当时人们只知道使用几种烃类油（如柴油等）作为浮选药剂，因药剂条件简单，分选效率不高，能分选的矿物种类不多，尤其是不能使共生的各种有用矿物彼此分离，而且耗油量巨大（高达每吨矿几十至几百千克）。随后焦油与硫磺一起加热或用酸碱加热处理，或用二硫化碳进行处理等，加工后，油中含有一定数量的水溶性有机硫化物以及酚类和吡啶等，这些成分与矿物的作用活性较强，与未经加工的焦油相比，具有更好的捕收性能，所以在使用油类捕收剂的后期，便开始认识到油类中所含的可溶性“杂质”及含有硫、氮的有机物常具有良好的捕收性能。

二、离子型水溶性捕收剂时期

1909年发现可以用松油、醇类作为起泡剂；1924年脂肪酸皂被用于浮选氧化矿；特别是1925年发现用黄药作为硫化矿捕收剂可显著地提高浮选效果，且单耗仅为几十克/吨，使浮选工艺出现重大突破。1922~1929年间又相继发现可以使用氰化钠、硫酸锌、硫酸铜及酸、碱作为调整剂，于是大大推动了各种复杂硫化矿物浮选的发展，使各种共生的硫化矿物彼此能有效地实现分离；烃基含氧酸类和胺类的出现，使浮选工艺从原来主要用于分选硫化矿物逐渐发展到分选各种金属氧化物、硅酸盐矿物、盐类矿物及其它非金属矿物等。

这一时期所使用的浮选药剂，大多都是人工合成（或天然产物经加工制成）的有机和无机化合物，它们大都具有较好的水溶性（或具有一定的水溶性），而且有效成分含量较高、用量较少、作用活性较强。这些药剂的出现及其在浮选工业中的应用，便结束了油类捕收剂时期，并使浮选工艺迅速发展成为一种分选效率高、适应性强、耗药量低的最重要的选矿方法。此外，这一时期人们还提出了按药剂的不同作用对其进行分类，并提出各种药剂的作用机理，借以指导改进浮选工艺和寻找新的浮选药剂。

三、非离子极性特效捕收剂时期（又称络合捕收剂时期）

60年代以来,除继续以黄药、黑药、脂肪酸皂作为主要捕收剂之外,相继出现硫酸酯、硫氮脂酯、黄原酸酯及双黄药等非离子型极性捕收剂,也包括各种典型络合捕收剂,如8-羟基喹啉、羟肟酸、二苯硫脲等。它们的特点是选择性更好,可以用少量抑制剂即可完成优先浮选;其次是用量更少,许多具有起泡性能或在常温下为液状,易于添加。60年代以后,国外捕收剂和起泡剂单耗不断下降,下面是部分大型选厂的统计数字。

年	1960	1965	1970	1975
捕收剂(g/t)	82	60	50	28
起泡剂(g/t)	60	38	30	23

这些药剂常以黄药、黑药类离子型捕收剂为中间体,进一步反应制得,虽然合成方法较复杂,价格较高,但因单耗降低,同时减少配合使用的其它药剂,因此,药剂总费用仍有可能降低。这一时期浮选理论和浮选药剂理论发展也比较快,国内外出版了不少专著。例如在浮选药剂方面,国内出版了见百熙编著的《浮选药剂》,王淀佐编著的《浮选剂作用原理及应用》,朱玉霜、朱建光编著的《浮选药剂的化学原理》等。

第三节 浮选药剂的分类

经试验研究并具有一定效果的化合物约8000种以上,而使用较多的约有100种。对浮选药剂进行分类的目的,主要是为了比较系统地、科学地认识药剂的共性和个性,以利于正确地选择和配合使用好各种药剂。由于研究角度不同,文献所载有不同的分类方法。本书拟按药剂在浮选中的用途并结合药剂的属性以及解离性质等分为捕收剂、起泡剂、调整剂三大类,详见表1-1所列。为了章节的合理安排,将调整剂中的絮凝剂部分另作一章叙述。

应当指出,由于同一种药剂往往具有多重作用,所以药剂的分类有它的灵活性和相对性,常须结合具体条件进行分析和讨论。

表 1-1 浮选药剂的分类及典型实例简表

浮选药剂类别			典型实例	
捕收剂	极性型	阴离子型	硫代化合物 黄药类 黑药类 硫氮类 硫醇及其衍生物 硫脲及其衍生物	乙基黄药、丁基黄药 25号黑药、丁基钨黑药 乙硫氮、丁硫氮 苯骈噻唑硫醇 二苯硫脲
		烃基含氧酸及其皂类	羧酸及其皂 烷基硫酸酯 烷基磺酸及其盐 烷基磷酸 烷基胂酸 羟膦酸	油酸、氧化石蜡皂、妥尔油 十六烷基硫酸钠 石油磺酸钠 苯乙烯磺酸、浮锡灵 混合甲苯胂酸、苄基胂酸 异羟膦酸
	阳离子型	胺类	脂肪胺 醚胺 吡啶盐	月桂胺、混合脂肪胺 烷氧基正丙基胺 烷基吡啶盐酸盐
	非离子型	硫代化合物的酯 多硫代化合物		Z-200 双黄药
	非极性型	烃油		煤油、柴油
起泡剂	烃基化合物	脂环醇、萜烯醇 脂肪醇 酚	松醇油 甲基异丁基甲醇、C ₆ ~C ₈ 混合醇 甲酚、木馏油	
	醚及醚醇	脂肪醚 醚醇	三乙氧基丁烷 乙基聚丙醚醇	
	吡啶类		重吡啶	
	酮		樟脑油	
调整剂	抑制剂	无机化合物（其中石灰，硫化钠、水玻璃等具有多重作用）	硫酸锌、氯化钠、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、重铬酸盐、硫化钠、水玻璃、氟硅酸钠、六偏磷酸钠、石灰	
		有机化合物（大分子有机化合物多兼絮凝作用）	单宁、淀粉、糊精、木素磺酸钠、羧基甲基纤维素、腐植酸	

续表 1-1

浮选药剂类别		典型实例
调 整 剂	活化剂	硫酸铜、碱土金属及重金属离子的可溶性盐
	pH(值)调整剂	无机酸碱(常与抑制作用、活化作用交织在一起)
	分散剂	水玻璃、六偏磷酸钠
	絮凝剂	高分子化合物(兼抑制作用)
		聚丙烯酰胺、聚丙烯酸

第二章 烃油捕收剂

第一节 概 论

烃油捕收剂主要是指脂肪烃和芳香烃的液体部分，并且沸点不能太低，常温下不挥发，例如煤油、柴油、变压器油、太阳油等即属此类，其中以煤油、柴油的应用较为普遍。

一、烃油的主要成分及其基本性质

烃油的成分主要是脂肪烃，脂环烃及芳香烃等，然而不同来源的烃油在组成上往往存在着很大的差别。例如，从石油中提取的烃油，其主要成分常随石油产地而异，如我国大庆的石油，主要成分为烷烃，玉门石油则含有环烷烃，属烷-环混合型，印尼的石油属芳香型，而苏联巴库的石油则属环烷烃型。从炼焦工业副产品所获得的煤焦油，其主要成分是芳香烃，并含有少量的酚、醇、有机酸和有机碱等极性化合物。

烃油的基本特点是整个分子的碳氢原子都通过共价键结合，化学活性很低，与偶极水分子基本不发生作用，表现出明显的疏水性和难溶性，同时也不能解离成离子，故也可将烃油捕收剂称为中性油捕收剂。

二、烃油在矿物浮选中的应用与捕收机理

烃油在浮选中的应用，一是作为非极性矿物的主要捕收剂；二是作为极性捕收剂的辅助性捕收剂或难溶性药剂的溶剂。

烃油作为矿物浮选的主要捕收剂，起始于浮选发展初期的所谓“全油浮选”时期，当时曾用烃油等作为硫化矿的捕收剂，其中所含的少量极性化合物是起捕收作用较有效的成份。然而，由于其主要成分是烃油，所以用油量很大，后来被人工合成的水溶性