

全国浮选药剂会议论文集

· 1961 ·

中国科学院技术科学部
中国金属学会 主編

内部資料 · 注意保存

118

中国工业出版社

500
1
2

全国浮选药剂会议论文集

· 1961 ·

中国科学院技术科学部
中国金属学会 主編

中国工业出版社

本文集是1961年12月在长沙召开的全国浮选药剂会议上的論文汇编。

文集中共选了31篇有代表性的論文，論述了各种类型的药剂，如脂肪酸类捕收剂、煤焦油类浮选剂、凝聚剂、抑制剂、起泡剂等。有些論文还論述了我国的生产和科研情况。

本文集适用于从事选矿药剂的工程技术人员和研究人員。

全国浮选药剂会议论文集

1961

中国科学院技术科学部 主編
中国金属学会

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊編輯室編輯

(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ ·印张 $15^{1/2}$ ·插頁2·字数360,000

1964年10月北京第一版·1964年10月北京第一次印刷

印数0001—1,330·定价(科七)2.40元

*

統一书号: 15165·3082(冶金-506)

序 言

浮游选矿法是近代选矿方法中应用最广和最有发展前途的方法之一；而浮选药剂的研究与生产是推动浮选工业发展的主要关键。建国以来，在中国共产党和人民政府的英明领导下，我国选矿工业获得了很大的发展，浮选药剂的研究与生产已经提到首要的日程上来。但无论药剂的数量、质量以及品种等方面都还存在着很多问题，迫切需要解决。

为了总结解放后在浮选药剂研究方面已取得的成就，以及推动浮选药剂的科学研究及工业生产，中国科学院矿冶研究所和湖南省金属学会在中国科学院技术科学部和中国金属学会的领导下，于一九六一年十二月在湖南长沙市举行了为时十天的第一届全国浮选药剂学术会议。

会上共提出论文及工作报告 59 篇。为了满足广大读者需要，大会主席团根据大会的要求提名选出了编辑委员，成立编辑委员会负责会议报告的编辑出版事宜。会后编辑委员会对各篇论文均进行了详细的审稿工作，选出了具有代表性的论文 31 篇。经原作者修改补充后，又经过编委会审查。全集包括评论二篇、脂肪酸类捕收剂八篇、煤焦油类浮选剂七篇、凝聚剂及抑制剂五篇、起泡剂二篇、浮选研究五篇以及生产情况报导二篇，共三十一篇。上述报告基本上总结并反映了我国解放以来浮选药剂的科学研究和生产状况，为今后选矿药剂的研究及生产提供了有益的参考资料。

本论文集能够顺利出版，是与各作者及其所属单位的大力协助分不开的，为此，谨代表编委会向各有关单位及作者致以衷心的感谢。

中国科学院矿冶研究所所长

周行健

1962年11月

编辑委员会委员名单

周行健 (主编)	中国科学院矿冶研究所
苏仲平	冶金工业部矿山研究院
梁楨祥	冶金工业部有色金属研究院
張学成	中国科学院矿冶研究所
钟 灵	北京矿业学院
俞其型	中国科学院昆明冶金陶瓷研究所
罗荣昌	中南矿冶学院
梁 弘	东北工学院

目 錄

序言

- 我国浮选药剂的现状及其存在的问题.....张卯均 (1)
- 国内外浮选药剂的发展概况及对我国浮选药剂工作的几点意见.....张学成 (4)

一、脂肪酸类捕收剂

- 氧化石蜡皂的性质及其在浮选赤铁矿过程中的作用和影响.....苏仲平 (22)
- 石蜡深度氧化制取贫赤铁矿浮选剂
- 的选矿研究.....錢汝婉、許維玲、程继芬 (32)
- 提高煤油氧化率以改善其捕收性能的研究.....见百熙、刘源森 (36)
- 松脂与脂肪酸混合捕收剂
- 的研究科矿—1号.....王其昌、刘源森、刘达新、王采辉 (44)
- 几种非食用植物油制备的浮选药剂及其捕收性能.....俞其型、张維霖、陈景 (51)
- 利用海产动物油脂制取浮选药剂的研究.....周进映 (59)
- 阳离子捕收剂脂肪胺的合成研究.....任慧珍 (68)
- 利用樟树子油合成阳离子捕收剂月桂胺的研究.....见百熙 (73)

二、煤焦油类浮选剂

- 混合酚油在贫赤铁矿浮选上的应用.....吴启慧 (79)
- 煤焦油及其几种主要组份简单硫化加工对其浮选性能
- 的影响.....陈璧芳、王殿佐 (92)
- 利用褐煤焦油制备浮选药剂的研究.....张維霖、謝修品 (104)
- 硫化重油、硫化煤焦油代替丁基黄药浮选铜矿的試驗
- 和使用簡要总结.....东川矿务局中心試驗所 (113)
- 用于辉钼矿的几种新药剂的选择.....唐广潤、回經达、中学朴 (117)
- 再残油用作浮选药剂的研究.....吴伯爵、洪敏英、韓樹山、李素霞、王素芝 (124)
- 酚类氯化制环醇的研究.....温宝礼、张华邦 (137)

三、凝聚剂及抑制剂

- 三号凝聚剂的制造研究及其效果試驗.....高仪卿、齐大衡 (142)
- 高分子有机抑制剂羧基甲基纖維素之制造与性能
- 及其在煤矿浮选上之应用.....苏仲平 (150)
- 利用橡子淀粉作为浮选抑制剂的研究.....见百熙、謝土堃、王采辉 (155)

- 橡子壳对钙镁脉石的抑制性能及应用.....俞其型、谢修品、陈 景(160)
 酸漿草作为钙镁脉石抑制剂.....东川矿务局中心試驗所(165)

四、起 泡 剂

- 利用东北地区松节油制备浮选油的研究.....洪敏英、卜俊义、张华邦(171)
 利用粗松节油及其蒸馏残液-黄油作为浮选药剂的試驗秦而中(183)

五、浮 选 研 究

- 紫外光对浮选药剂性能的影响.....梁经终、谢土垣(188)
 松油及煤油在赤铁矿物浮选中的影响.....毛鉅凡、孟庆丰(198)
 硅孔雀石浮选的研究.....刘邦瑞(207)
 从焦油产品合成赤铁矿浮选剂的探討.....东北工学院选矿教研室(212)
 月桂酸-1-C¹⁴的合成赵 康(222)

六、生产情况报导

- 几种浮选药剂的生产技术状况.....王英魁、王永孚(225)
 改进浮选剂质量、使用凝聚剂提高金属回收率.....馬俊武(231)

我国浮选药剂的现状及其存在的问题

張 卯 均

我国浮选药剂的生产，随着祖国浮选工业的发展也取得了很大的成就。解放以前，日本帝国主义者为了掠夺我国东北地区的资源，建设了铜、铅、锌等有色金属浮选厂，并在沈阳开设了浮选剂工厂，生产黄药与起泡剂。

解放以后，我国选矿工业有了很大发展，浮选厂增加很多，矿石处理量成倍增长，浮选剂的生产能力也相应的提高，如有色金属选矿厂的几种主要药剂，有了显著的发展（如下表）。选矿剂工厂，除了沈阳外，于1960年又在白银厂和昆明等地建了厂，生产丁醇、黄药、2号油和二硫化碳。

药 剂 名 称	产 量 增 长 百 分 数				备 注
	1957	1958	1959	1960	
黄 药	100	133	243	345	(包括丁基与乙基)
黑 药	100	118	434	844	
2 号 油	100	110	199	195	

浮选剂的生产虽然有很大的发展，但是无论品种或者是产量都不能满足要求。原料也供不应求，代用品的质量不稳定，满足不了浮选厂的生产要求。

为了解决浮选药剂的品种和质量问题，几年来各科学单位、生产企业以及高等院校都进行了不少工作，取得了很多成绩，如大豆油 脂 肪 酸、硫酸化皂、氧化石蜡皂、硫化蒽油、脱酚油、重吡啶等已经用于生产。但是一方面由于可资利用的原料种类很多，另一方面又因为原料来源往往与其它工业发生矛盾，所以研究浮选剂的工作不知采取怎样的途径。这次全国浮选剂学术会议的召开，对和缓当前浮选剂供不应求的状态和指出一个研究工作的正确方向具有十分重大的意义。

一、我国生产上使用的浮选剂品种

我国有色金属和黑色金属浮选厂目前使用的浮选剂品种主要有（这里没有统计选煤方面的浮选剂品种）：

I. 属于阴离子捕收剂类型的有黄药（包括丁基与乙基）、黑药、硫酸化皂、氧化石蜡皂、油酸、纸浆废液、环烷酸皂等。

II. 属于油类捕收剂的有硫化蒽油、硫化重油、煤油等（硫化蒽油也有认为是阴离子捕收剂的）。

III. 属于起泡剂类型的有2号油、重吡啶、高级酚、脱酚油和再残油等多种。

IV. 属于调整剂类型的（包括抑制剂、活化剂）有碳酸钠、氢氧化钠、石灰、硫酸、

水玻璃、氰化物、硫化鈉、硫酸銅、硫酸鋅、亞硫酸鈉、重鉻酸鉀等等；个别稀有金属选矿厂用糊精作抑制剂，但用量极少，未計算在內。

上述浮选剂中应用最广、耗量最大，也是有色金属及黑色金属选矿厂的主要药剂，如黄药（包括丁基和乙基）、黑药、2号油、氧化石蜡皂及紙浆废液等5种。

大跃进以来，选矿厂的生产能力激增，浮选剂的供应，特别是有色金属浮选剂黄药、2号油的供应，远不能适应选矿厂生产能力增长的需要，因此1959年以后，各厂普遍采用重吡啶、高級酚、硫化蒽油、硫化重油、脫酚油、再残油等新药剂代替2号油及黄药或与黄药合用节省黄药用量，但是代用品的质量不稳定，性质沒有摸清，影响选矿厂的指标。虽然如此，代用品的使用，使选矿厂的生产得以繼續維持，保证了大部分选矿厂生产任务的完成。

影响浮选剂不能迅速增长的主要原因之一是原料来源不足，大家知道，黄药的原料是酒精，二硫化碳和氢氧化鈉、2号油的原料是松节油，由于三年来农业歉收，支援农业是我们的首要任务，农村沒有富余的劳动力从事木炭生产或松脂的切割，同时这些产品的运输也受劳动力不足的限制，收购困难，所以1960年黄药和2号油的供应仅分别满足需要量的40%及26%（各生产企业自产黄药及2号油未計算在內），黑色金属选矿厂所用的氧化石蜡皂，也由于撫順頁岩蜡的利用領域扩大，与輕工业肥皂原料发生矛盾，限制了它的增产。

二、目前存在的問題

I. 原料問題不但过去是，而且今后也还是一个阻碍几种主要浮选剂大幅度增加产量的关键問題；农业不过关，酒精、木炭、松节油的供应不会迅速解决；利用植物油脂肪酸代替矿物油脂肪酸的条件也不能寄托很大希望，因此以农业产品作为工业原料的数量不能要求太多，所以要想扩大黄药、氧化石蜡皂等基本浮选剂的产量，必須寻找原料代用品。

II. 新建两个选矿剂工厂的生产技术沒有过关，黄药的成分只有45%~50%，与沈阳选矿剂工厂的黄药产品质量（在80%以上）比較，相差很大，而且只能生产液体黄药，以包米制造丁醇的技术沒有掌握；用电炉合成二硫化碳的产量只达設計能力的33%。

III. 代用品虽然在过去两年中对选矿厂的生产起了很大作用，但是质量不稳定，特别是以煤焦油为原料所制成的代用品成分波动很大，反映在选矿厂的生产上是消耗量大，回收率指标下降，例如以硫化蒽油代替黄药，銅的回收率下降0.5~6%；清遠下降5~6%；銅官山以硫化蒽油与黄药合用，回收率下降2%，硫化蒽油的耗用量較黄药大一倍。桓仁、水口山以硫化蒽油代用黄药，鉛的回收率下降2~3%，鋅的回收率下降9%。以重吡啶代用2号油，消耗量为2号油的1.5~2倍。寿王坟以高級酚代替2号油，消耗量也大一倍。

药剂消耗量大与金属回收率下降意味着选矿成本的增加和国家资源的損失，所以繼續利用药剂代用品急需解决它們的质量問題。

IV. 油类捕收剂和脂肪酸或其它类的捕收剂在大部分选矿厂內有一个共同缺点，即泡沫粘，不易破裂，从而导致精矿过滤作业困难，使精矿流失。因此，加速精矿沉淀，为过滤創造有利条件的凝聚剂，必須迅速地用到工业中去。

V. 品种不多也是我国浮选剂的一个重大問題，在工业上我們还没有使用阳离子捕收

剂、纖維素类型的高分子抑制剂、有效的凝聚剂以及高級醇类的合成起泡剂等国外已經应用的品种，而这些品种在我們試驗室中已經取得了良好的成果，应该进一步研究它們适于国情的工业化生产条件；对脂肪酸类型的氧化矿捕收剂一方面要扩大品种，不能长期处在只有氧化石蜡皂一种的局面。

三、提高成效浮选剂的质量与扩大品种的几点意见

I. 对提高质量方面

1. 对成分比較复杂的浮选剂，不但应该掌握极性基与非极性基的組成成分，同时也要了解在加工合成过程中遗留下来的杂质，研究杂质对选矿效力的影响，改进加工方法，保留其精华，弃其糟粕，提高质量。

2. 新品种（或代用品）的原料必須固定，特别是利用煤焦油为原料的代用品，由于生产煤焦油的煤质不同，即使同一馏分，成分也不一致，所以稳定质量，进一步提高质量的先决条件，不能不严格要求原料固定。

3. 采用煤焦油为原料的浮选药剂还应该特別注意毒性問題，在提高质量的同时，除去毒性也是一个研究的課題。

II. 在扩大新品种方面

1. 現有的有限几种成效浮选剂，絕不能滿足我国选矿工业的发展需要，因此必須因地制宜，就地取材，利用广大资源，取得浮选剂的原料，增加新品种。

2. 为了减少利用粮食制作酒精，寻找其它方法合成醇类是当前解决浮选剂原料的一个重要課題，我国利用酚类氢化合成环烷醇的研究已經成功，并将投入生产，这是具有学术意义和經濟意义的工作；除此之外，在条件可能的地方，也可以利用木屑制成乙醇，以石油废气或电石合成丁醇。

3. 焦油系統、石油系統和輕工业系統的副产品可能是扩大浮选剂品种工作中解决原料来源的方向，特别是焦油，因为产量大而且低，溫焦油与中溫焦油的利用与其它工业矛盾少，更值得我們在这方面探索。

最后，在技术力量方面还想补充一点意見。

浮选药剂是一門邊緣的学科，从事药剂研究的技术干部不但要有基本的选矿知識，更需要熟悉有机化学与物理化学，但是我們目前的浮选药剂工作者能够滿足上述要求的很少，大部分只擅长一方面的知識，缺乏另一方面的知識，所以在工作中費力大，成效小；今后在有关高等院校中是否可以考慮專門培养这方面的人才。

再从現有的技术力量上看，專門研究浮选药剂的技术干部实在覺得太少了，远不能与选矿工艺的技术力量相比。研究机关中設立选矿药剂研究室或組的仅有有色研究院、矿冶研究院、科学院矿冶研究所、科学院昆明冶陶所等几处，人数不过四、五十，即使将高等院校的教師們和生产企业的有关研究人員統計进去，也为数不多，依靠現有的技术力量解决浮选药剂的复杂問題是有困难的，当此成效浮选剂的原料来源十分紧张，要求迅速增加新品种之际，增加技术力量，扩大研究范围，已經刻不容緩了，希望有关部門給予应有的重視。

国内外浮选药剂的发展概况及对我国 浮选药剂工作的几点意见

張 学 成

(中国科学院矿冶研究所)

一、引 言

浮游选矿作为一种重要的选矿方法在近三十多年来得到了很大的发展。在现代矿物原料加工工业中,用浮游选矿法几乎能精选所有的硫化矿、大部氧化矿和混合矿以及非金属矿。现在全世界90%以上的常用金属是从浮选精矿中冶炼出来的。近来不用来选别某些稀有金属与可溶性盐类矿物以及某些冶金过程的中間产品等。正因为浮选药剂在矿物原料加工工业中,特别是冶金工业中有着特殊的重要性,国外許多国家都非常重視这方面的研究,例如,苏联于1958年10月在表面化学学会常务委员会中成立了浮选药剂专业組来加强这方面的学术組織领导工作。在美国等資本主义国家的一些大公司的有关研究机构中,进行着浮选药剂的商业竞争。浮选药剂作为浮选工艺学、矿物結構、有机化学与表面化学等学科之間的边缘学科在近十余年来有了比較迅速的发展。关于国外的进展成就,近年来也有些綜合性报导。

浮选药剂通常按其浮选过程中基本作用的不同而分为若干类。在水介质中,絕大多數矿物的矿粒表面是亲水性的,因而不能附着在矿浆中的气泡上。当一組或一种矿粒表面具有疏水性的时候,同时矿粒大小又在适于它浮选的粒度范围内,就可能附着在气泡上,随气泡上浮,达到与其它矿物粒子分离的效果,这是浮选的基本科学。凡加入药剂使某一种或某一組矿物粒子由原来亲水性的表面变为疏水性的表面,或者直接增加它們的表面疏水性,就称为捕收剂。反之,凡降低矿粒表面疏水性或增加其亲水性也就是避免或減弱捕收剂时,矿粒表面吸附的药剂称为抑制剂。凡能改变矿粒表面亲水性质,也就是使矿粒表面能吸附捕收剂而增加其表面疏水性的物质即为活化剂。通常将抑制剂、活化剂与調节矿浆酸硷度的pH調节剂、分散矿浆中固相粒子的分散剂統称为調整剂。凡药剂用来改变矿浆中液-气相界面性质,使充入空气后能促进气体弥散,产生泡沫的称为起泡剂;用来团聚矿浆中固体悬浮粒子,加速固体沉降速度,强化固液分离过程的称为絮凝剂或凝聚剂,这是浮选药剂习惯的傳統分类。

I. 捕收剂

捕收剂基本可分三个主要类型。第一类是含二价硫阴离子捕收剂类,通常用于浮选自然金属、金属銅粉与重金属硫化矿以及一些有色金属氧化矿的硫化浮选;第二类捕收剂为含羧基、磺酸基及有机硫酸盐类捕收剂。通常用于浮选氧化物、硅酸盐、鋁硅酸盐。碱土金属盐类矿物;第三类为阳离子捕收剂。一般用于浮选石英、长石、云母、鹼金属可溶性盐类以及某些氧化鋅矿。

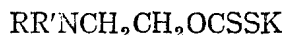
1. 含二价硫阴离子捕收剂类.

这类药剂的结构特点是分子有机酸基团中的氢原子或是相当盐类的碱金属原子与烃基或疏水基团之间是由二价硫原子连接起来的, 如黄原酸盐(黄药)、二硫代磷酸盐(黑药)、二硫代氨基甲酸盐、巯基苯腈噻唑、均二苯硫脲等以及它们的同类衍生物, 这类药剂一般用于浮选硫化矿。国外常用于生产的黄药有乙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基和异戊基黄药。二烷基与二芳基二硫代磷酸盐是用得较多的黑药。美国与加拿大还用均二苯硫脲(白药)在甲酚基黑药中的溶液, 称为31号黑药(Aeroflot 31)。在苏联则多用甲酚、二甲酚和丁醇为原料制得的黑药来浮选铅锌矿、铜锌矿与铜镍矿。在美国还应用自乙醇、异丙醇及异丁醇制得的黑药。几种典型的黄药与黑药已经是浮选工业中应用最成熟的药剂, 但是为了提高药剂的质量、稳定性与捕收活性, 并适用于浮选氧化的混合矿以及强酸性矿浆中浮选, 降低药剂用量, 寻找更廉价的代用品以及为了硫化矿更有效的分离等目的, 曾对这类捕收剂进行了研究, 取得了一些成绩:

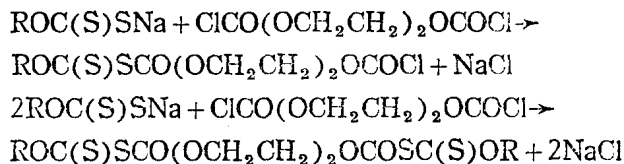
(1) 干式黄药连续生产的工艺过程获得了改进, 提高了反应器生产率与黄药出量, 水分含量降低到1%以下, 生产中避免了过滤分离, 改善了劳动条件。这些新的生产方法主要是无水醇化物法及醇水介质中硫化法, 因为干式黄药中含水分过高, 就易于分解失效, 不能长时间保存。新方法生产的黄药据报导能降低含水量到1%以下, 甚至达到0.2~0.5%, 就这一点来看, 也是黄药生产技术上上有意义的成就。

(2) 近年来在研究引用不同分子结构的黄药方面有所发展, 如长链黄药用于硫化矿与氧化矿的浮选。这类药剂采用一般的黄药制备方法, 而在黄药合成之前, 在原料醇或酚的分子上导入聚乙二醇, 这类黄药的通式为: $MSCSO(CHR'CH_2O)_nR$, R 为烷基、芳基、烷芳基或环烷基, 含有6个以上碳原子, R' 为氢或含1~2个碳原子的烷基。 n 为一简单整数。

带有2-二烷基氨基乙醇的黄药是镍矿的有效捕收剂。其通式为:



及以2-羟基乙基氢氧化烷基铵为基团的黄药, 也是镍矿的有效捕收剂, 其通式: $RR'R'NCH(OH)CH_2OCSSK$, $RR'R'$ 为含2~8个碳原子的烃基。适用于酸性介质中浮选, 例如浮选经浸取一沉淀后的金属铜粉、双黄药类是很有效的, 它的制备是以乙二醇氯甲酸酯与1~2克分子黄原酸盐的反应产物, 用它作为硫化铜矿捕收剂时, 据报导能获得比戊基黄药较优的回收率指标。这种药剂的反应式为:



关于置换一沉淀铜粉的浮选药剂, 在苏联进行过较为系统的比较试验, 工厂实践也证明双黄药米列涅克A(minerec A)是最有效的。

美国专利还介绍使用乙二醇双-(羧乙基黄药) [ethylene glycol bis-(carbonyl ethyl xanthate)]、二缩乙二醇双-(羧乙基黄药) [diethylene glycol bis-(carbonyl ethyl xanthate)]及二缩乙二醇双-(羧丁基黄药) [diethylene glycol bis-(carbonyl butyl xanthate)]在用量8~34克/吨时浮选铜矿可以获得良好指标。

S.柯克与E.塔尔波特用三氟乙基黄原酸钾从石英中浮选黄铁矿, 在矿浆pH<5时, 药

剂用量仅 9 克/吨，而回收率达到 95%。

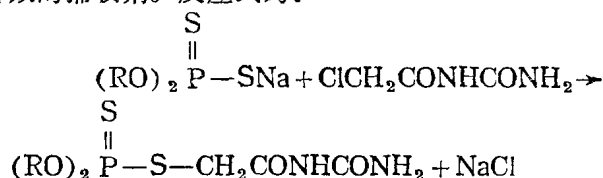
关于不同分子结构的黄药方面的记载是比较多的。从工业的观点看，意义可能不甚重要。

(3) 含有一 $\text{P}-\text{SH}$ 基的硫代磷酸酯黑药在工业上用得比黄药少些，然而也有若干发展。如药剂的热稳定性的提高，据报导以烷基卤化物与酚反应，在有 AlCl_3 催化剂参加下得到的烷基酚的二硫代磷酸酯比用其他方法得到的具有较高的热稳定性，加热到 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 还不致有硫化氢逸出。

以二缩乙二醇氯甲酸酯与黑药作用得到二缩乙二醇双-(羧乙基黑药) 用来浮选硫化矿。

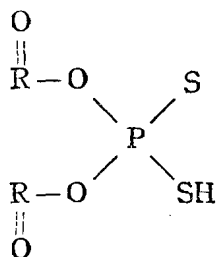
这类黑药用碘氧化所得的四烷基四硫代二磷酸酯也用来浮选硫化矿。

二烷基二硫代磷酸钠与卤酰脲 (Haloacylurea) 在溶剂里与 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 温度下反应所得的产物也是有效的捕收剂。反应式为：



二烷基二硫代磷酸部分水解所得的单价盐作为硫化矿的捕收剂。它的浮选效果与黄药相当而价格较廉。

近来提出的环烷酸黑药在苏联称为弗斯弗膦 (фосфотон)，是用 25% 按重量计的五硫化二磷和 75% 环烷酸混合加热制成，可用于浮选锆英石、锡石等氧化矿物，其生产成本远比油酸与油酸钠低，其结构式为：



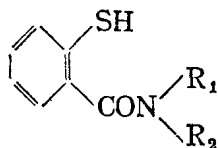
这种药剂不溶于水，而溶于醇。

还有其他一些黑药衍生物的报导。

关于黑药的分析，合成与性能比较，苏联的 M. M. 依捷里逊等做了较为系统的研究。

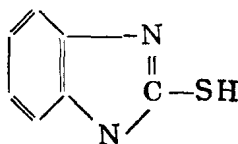
(4) 其他硫醇 (Thiols) 的研究值得注意的有：

环萜类 (Cyclic Terpenes) 与硫进行接触加氢反应制得的硫醇是有效的捕收剂。根据资料介绍，在这类药剂的分子上引入酰胺基可以降低毒性，并提高浮选活性。如在硫代水杨酸分子上引入酰胺基，用通式表示：



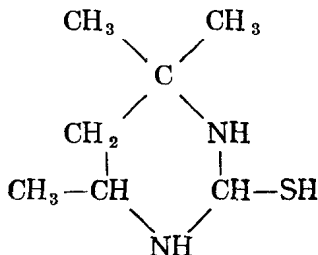
R_1, R_2 为烷基、芳基、烷芳基。

类似的咪唑类药剂用于浮选铜、锌、锡等多金属硫化矿。如 2-巯基苯并咪唑 (2-mercapto arylimidazol)，其结构式为：



用来优先浮选含锡与锌的硫化矿，用量为 50 克/吨，锌的回收率达到 97.5%；从含铜 3.4% 的硫化矿石中浮选铜矿物，铜的回收率达到 96~98%。

咪啉衍生物也是硫化矿的有效捕收剂，如 2-巯基-4,4,6-三甲基，1-3,4-二氢咪啉 (2-Mercapto-4,4,6-Trimethyl, 1-3,4-dihydropyrimidine)，它的结构式为：



二烯类与一硫代羧酸的反应产物也可用作硫化矿的捕收剂。

文献报导，萘硫酚 (Thionaphthol) 特别是两种同分异构物的捕收性能更活泼一些，4-氨基与 4-硝基-1-萘硫酚较未取代的更有效，它们的浮选活性高于丁基与戊基黄药。

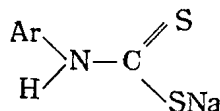
最近报导，用胍化合物作为硫化矿的捕收剂。

(5) 近几年来用二硫代氨基甲酸类化合物作为硫化矿与非硫化矿的捕收剂。这方面的发展特别值得注意。

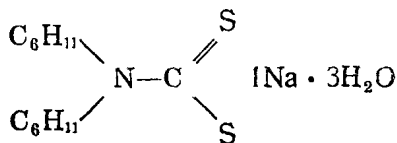
A. 格特与 Fr. 肯里希按结构推演的原则探索制备新的浮选药剂。找到二硫代氨基甲酸类药剂具有捕收氧化的硫化铜铅锌矿的特点。它的结构式为： $R-NH-CSSNa$ ，在它的同系物中以 R10 为最好，在浮选硫化矿时，能获得与黄药一致的指标。

文献记载二乙基二硫代氨基甲酸为铀矿，特别是铀云母的有效捕收剂。

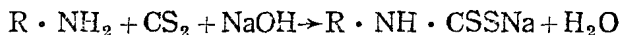
较早已有报导：一元芳烃基二硫代氨基甲酸盐用于硫化矿与氧化矿的浮选，其结构式为：



И. А. 卡可夫斯基与 А. Н. 格列伯雅夫用二环己基二硫代氨基甲酸钠直接浮选孔雀石及白铅矿，得到比硫化矿浮选更高的回收率，而且简化了工艺流程。这种药剂的商品代号 (德意志民主共和国) 为 R10，结构式为：



据悉，德意志民主共和国选矿研究所用 R10 浮选含硫化铋与砷化物的锡石重选所得的混合初精矿，可以选出其中 88% 的铋及 95% 的砷。R10 已在工厂中应用。并且正从事制备丙基、丁基、异戊基的二硫代氨基甲酸盐，其反应式为：



(6) 从以上有关药剂的进展情况来看，基本上是在典型药剂的分子上导上其他有机基团，从而改变药剂的性能。但是理论基础的研究还很不夠。

卡可夫斯基研究过硫代药剂的选择性问题。他通过实验提出一种观点，即“硫代药剂的捕收性愈弱，它们在酸性介质中的选择性就愈高”。因此，他建议使用增加药剂有机基团的弱捕收剂。这一建议与以上硫代药剂的发展情况是有联系的，但是这种观点与建议还远不是本质性的。

И.Н. 普拉克辛研究了不同烃基链长度的黄药在闪锌矿表面上的吸附行为，肯定“高级黄药”的吸附更活泼，而乙基黄药的吸附最均匀。

卡可夫斯基曾经比较系统的研究过几种黄药的可色重金属盐的物理化学性质，С.Н. G. 保欧尔研究过黄原酸盐的性质，还有从热力学角度研究浮选药剂的作用。联系捕收剂的分子结构来研究药剂与矿物表面的相互作用机理的工作还是非常少的。

2. 带羧基磺酸基的阴离子捕收剂

这类药剂的结构特点是分子中有机酸基团中的氢原子或相当的碱金属原子与烃基或疏水基团之间是通过氧原子连接起来的，通常包括分子中带有羧基、磺酸基及有机硫酸酯的阴离子捕收剂，其中以羧酸及其碱盐类最为重要。

如前述一些碱土与稀土金属矿、许多氧化矿等的浮选一般都用这类捕收剂。定性的来说，这类药剂的选择性较差，并且都具有起泡性能。以脂肪酸为例：一种矿物能被一种脂肪酸所捕收，在同样条件下也能被类似的脂肪酸所捕收，由于这类药剂在水介质中或是溶解度小，或是游离度小，容易形成胶团，难于扩散等原因，所以在实际浮选过程中的用量较大，处理万吨矿石所需的添加量从数百克到一公斤以上，又由于脂肪酸羧基在水溶液中易与碱土金属离子结合生成难溶皂的性质，以及温度对弱电解质的游离度的影响及其他物理化学性质的影响较大，以致在浮选过程中表现对温度与水质的变化比较敏感，影响非常显著，有些脂肪酸类药剂在空气中容易变质。尾矿水不易净化，吸附后不易脱除等等，这些缺点与问题都需要研究克服与改善。定量的说，事实上同一脂肪酸在同样条件下对不同的矿物颗粒表面，以及不同脂肪酸对同一种矿物颗粒的表面的具体浮选作用是有差别的；有的临界浓度相差几十倍甚至百倍以上，由于适当的加入调整剂，能够形成足够的差别，而达到浮选分离。

近些年来，在研究解决上述缺点，提高选择性，降低用量，寻找廉价的代用品，研究制备高效与特效捕收剂方面的工作，颇有一些值得注意的进展：

(1) 寻找廉价的脂肪酸来源。从浮选的经济观点来看，用矿物油作原料制备的脂肪酸类药剂具有最实际的意义。如研究试验氧化煤油，氧化柴油，氧化石蜡以及石油的磺化加工产品用于铁矿、锰矿、氧化铅矿、碱土金属盐类矿、稀有元素氧化矿的浮选方面，陆续有报导。在应用方面应当介绍的：最近在苏联氧化重整煤油 (окисленный рисайкл) 已用于重晶石矿的工业浮选。这种药剂是 260~350°C 石油馏分的氧化产物，含有 15~22 个碳原子的混合脂肪酸，用量为 400~450 克/吨，经济效果很大。

B. 道比亚斯在研究螢石与重晶石分离的工作中指出, 高級脂肪酸在不使用抑制剂的条件下沒有特別的选择作用。研究的結果, 低級脂肪酸壬酸及ε'-环己基己酸有最好的选择性。氧化煤油对两种矿物都有捕收性, 但临界浓度相差約25倍。当用 165~240° 間餾分的氧化产物时, 則临界浓度相差达100倍。他建議用这种氧化煤油来代替昂貴的含碳原子 $C_8 \sim C_{12}$ 的低級脂肪酸。

米尔佐里雅特C-14(Мерзоят С-14) 是一种从石油制取的磷酸鈉盐与硫酸鈉盐的混合物, 用来浮选赤鉄矿, 可以获得比用油酸更好的技术指标。

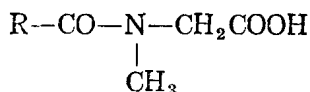
研究用动植物油制取的脂肪酸及其皂作为浮选捕收剂, 仍然是一个重要方面。

(2) 甲基氨基乙酸类捕收剂, 商品名称“米底亚兰”(Medialans)。在染料工业上早有应用。近年来用作矿石捕收剂的結果, 有一些頗有意义的报导: P. 揚在鉄矿泥的浮选研究中找到有效的混合药剂—米底亚兰 KA 与苯磺酸盐 3 : 7, 能够很好地分离赤鉄矿与石英, R. 加森在研究黑錫矿与白錫矿的浮选药剂工作中, 发现十二醯基甲基氨基乙酸鈉在較寬的矿浆 pH 范围内有良好的捕收性能。一个細粒嵌布的黑錫石英脉矿床矿样含 WO_3 0.6~0.8%, 用这种药剂浮选所得精矿含 WO_3 33.6%, 回收率达 82.2%。另一个白錫矿搖床选尾矿中含 WO_3 10~15%, 硫化物 10%, 其他为石英脉石矿物, 在用戊基黃药浮出硫化物后再用米底亚兰 KA 1000克/吨浮选錫矿, 矿浆pH为 2 时, 获得含 WO_3 42.6% 的錫精矿, 回收率达到77.6%。

H. 舒郎茲与 R. 加森用这种类型药剂之一的椰子油醯甲基氨基乙酸鈉在矿浆 pH 9~9.5, 用量 100 克/吨时, 浮选含 WO_3 38%, Sn 20%, 小于 100μ 的白錫錫石重选所得細粒混合精矿, 白錫精矿含 WO_3 73.8%、回收率 80%, 其中含錫 1.7%。

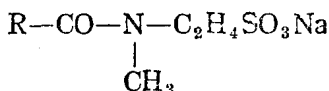
亚塞·伯格曼研究小于 60μ 褐鉄矿泥的浮选工作中用米底亚兰 KA, 也得到良好結果。

这类药剂的通式是:



它是脂肪酸氯化物与氨基乙酸的縮合产物, 能耐硬水与低温, 并且具有良好起泡性能与沒有臭气。

依其朋(Игепон)类捕收剂据报导对赤鉄矿浮选有特別好的选择性, ГИ 尤登尼奇与 З.С. 鮑格丹諾娃在他們研究鉄矿石浮选工作中发现依其朋为赤鉄矿的高效捕收剂, 用量約为油酸的一半, 浮选速度快25~50%, 这种药剂是脂肪酸与甲基牛磺酸的縮合物, 化学分子式为:

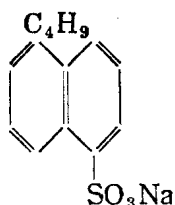


(3) 芳基磺酸及其碱盐用作浮选捕收剂是近年值得注意的发展。

文献記載, 二烷基萘磺酸与高級醇混合剂浮选細粒嵌布的重晶石矿料, 原矿含 $BaSO_4$ 55.60%, $CaCO_3$ 35~42%, 其它主要是石英, 用水玻璃作抑制剂, 在不脫泥的情况下获得重晶石精矿品位94~95%, 回收率85%。

又如異丁基萘磺酸鈉据报导是硼矿的有效捕收剂及可溶性盐类矿物的特效捕收剂, 它

的结构式为:



順便提起, 这种将紡織等工业上应用的洗滌剂用来作浮选药剂的发展趋势似乎是明显的, 苏联的一种“Новости”洗滌剂最近也被用来作螢石与錳矿的捕收剂, 这是一种含碳原子 $C_{12} \sim C_{20}$ 的烷基硫酸盐。工业上已用这种药剂的10%水溶液与油酸150克/吨混合成功地浮选重晶石, 用量少于600克/吨。

曾有关于用烷基硫代磺酸盐作为捕收剂以及用烃基磺酰氯与中性硫化物反应所得的亚磺酸盐作浮选捕收剂的报导:



(4) 关于利用动植物脂肪酸及其皂作为浮选药剂以及作为药剂原料方面的研究是一个非常重要的方面, 因为在现在的浮选工业实践中应用的这种类型捕收剂属于动植物来源的依然最多, 如粗油酸、塔尔油酸、棉子油酸及其皂等。由于这方面的原料来源还比較寬广, 更重要的是浮选实践证明: 饱和和脂肪酸通常具有更好的浮选活性, 这种现象还没有得到很好的理論解释。

文献报导, 混合药剂包含50%松香酸、30%松萜油、20%饱和与不饱和脂肪酸是氧化矿与硫化錳矿的有效捕收剂。

以双键不同环的松香酸为主的松香酸皂是錳矿有效的捕收剂, 用量50~100克/吨。

ИМ-21 捕收剂的成分为亚油酸与亚麻酸, 能很成功的浮选白錳矿、螢石等氧化矿, 可用于5°C的低溫矿浆, 棉子油是 ИМ-21 的原料。

ДС-1是一种魚油脂肪酸, 含有65%的油酸及其同分异构物, 其余25%为不饱和化合物, 可用于低溫矿浆0°C左右浮选錳石。另一种 ДС-15是从二氯硬脂酸制得的, 浮选錳石的效果据报导更好一些。

(5) H.H. 舒茲提出一种脂肪醇磷酸盐作为螢石的捕收剂, 在含螢石、重晶石、石英矿料的浮选試驗中証明这种药剂甚至在不加調整剂的情况下只需控制用量就可以进行优先浮选, 因为这一药剂对三种矿物浮选的临界浓度相差很大, 它們增加的順序是螢石—重晶石—石英。

(6) O. 里荷菲曾根据多极性有机化合物能否与 Sn^{++} 离子生成难溶性化合物的观点出发探索浮选錳石的特效捕收剂, 结果发现对甲苯砷酸具有最好的选择性, 它的分子式为:

