

浮选药剂

冶金工业出版社

浮选药剂

见百熙编

冶金工业出版社

浮 选 药 剂

见百熙 编

*

冶金工业出版社出版

(北京灯市口74号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/16 印张 31 1/2 字数 756 千字

1981年8月第一版 1981年8月第一次印刷

印数 00,001~2,400 册

统一书号: 15062·3669 定价3.20元

前 言

本书是根据二十年来国内外有关浮选药剂资料编写的。全书共分十九章。书中较全面地、系统地介绍了有关浮选药剂，特别是有机浮选药剂的物理化学性质、制造方法、使用范围和使用条件以及国内外发展概况等。本书可供选矿工作者、浮选药剂研究和生产人员以及高等院校有关专业师生参考。

在编写过程中，陶敏、张宏福、王其昌、赵康、阙焯兰、韦群宗等同志参加了部分工作。在定稿时，北京矿冶研究院、中南矿冶学院及云南锡业公司等兄弟单位提出了不少宝贵意见，在此一并表示感谢。

编 者
1979年12月

目 录

前言

第一章 绪论	P
第一节 浮选药剂及其分类	1
第二节 我国浮选药剂的发展概况	3
第三节 浮选药剂的历史发展	4
第四节 选择浮选药剂的基本条件	5
第五节 浮选药剂的发展方向与途径	6
第六节 浮选工艺在其他学科领域中的应用	9
第二章 脂肪烃类化合物	12
第一节 脂肪烃与石油产品	12
第二节 脂肪烃在浮选上的应用	15
第三节 卤代烷烃与硝化烷烃	20
第三章 芳香烃、酚与煤焦油	23
第一节 芳香烃	23
第二节 酚类化合物	25
第三节 甲酚油	29
第四节 焦馏油类	31
第五节 煤焦油及其硫化产物在浮选上的应用	34
第四章 萜类化合物——天然起泡剂	46
第一节 松油与黄浮选油	47
第二节 2号浮选油(松油醇)	52
第三节 得自干馏松树明子或松枝的浮选油	55
第四节 松节油	56
第五节 其他萜类氧化物	59
第六节 松针油	60
第七节 樟油	60
第五章 人工合成起泡剂——醇和醚类化合物	63
第一节 醇类的物理化学性质及起泡性能	63
第二节 醇类的主要合成方法	68
第三节 醇类起泡剂	69
第四节 醚醇类起泡剂	78
第五节 醚类起泡剂	83
第六节 其他类型的合成起泡剂	88
第六章 脂肪酸(一)	90
第一节 概说	90
第二节 脂肪酸及其皂类的物理化学性质	91
第三节 脂肪酸的制备及其工业生产方法	95

第四节	低级脂肪酸在浮选上的应用	97
第五节	高级脂肪酸在浮选上的应用	101
第六节	油酸等不饱和脂肪酸在浮选上的应用	103
第七节	脂肪酸类捕收剂的代用品	107
第七章	脂肪酸(二)	110
第一节	我国野生植物油脂肪酸在浮选上的应用	110
第二节	海洋动物油脂肪酸	111
第三节	塔尔油	113
第四节	环烷酸	117
第五节	氧化石蜡	119
第六节	氧化煤油	123
第八章	脂肪酸不饱和键对浮选性能的影响	129
第一节	油酸与异油酸	129
第二节	不饱和脂肪酸浮选性能的比较	137
第九章	脂肪酸类衍生物	146
第一节	概说	146
第二节	硫酸与脂肪酸的反应产物	146
第三节	美地亚兰——脂肪酸与氨基酸的缩合产物	153
第四节	含氧桥脂肪酸的浮选性能	156
第五节	松脂酸及其衍生物	158
第十章	有机硫化物(一)	164
第一节	硫醇、硫酚及硫醚	164
第二节	烷基硫酸盐	169
第三节	烷基磺酸盐	175
第四节	在疏水基团中含氧、氮原子的烷基磺酸	180
第五节	芳香烃基磺酸盐	185
第十一章	有机硫化物(二)——黄药及其衍生物	192
第一节	黄药的物理性质	193
第二节	黄药的化学性质	195
第三节	黄药的制造方法与生产	198
第四节	黄药在浮选上的应用	202
第五节	黄药衍生物在浮选上的应用	205
第六节	其他黄药类型浮选剂	215
第十二章	阳离子捕收剂——胺类化合物及两性捕收剂	227
第一节	脂肪胺及其季铵盐	227
第二节	用氯化氯代烷烃法制备脂肪胺	234
第三节	季铵盐类	237
第四节	松香胺	238
第五节	其他脂肪胺类	240
第六节	脂肪胺类捕收剂的分子结构及其作用机理	242
第七节	芳香族胺及硫脲类(白药)	244
第八节	两性捕收剂	247

第十三章 含磷、砷、硅、氟的有机化合物及其在浮选中的应用	251
第一节 黑药类	251
第二节 磷酸酯类	264
第三节 有机胂化物	272
第四节 有机氟化物	277
第五节 有机硅化物	282
第十四章 杂环化合物及螯合试剂	286
第一节 杂环化合物——重吡啶	286
第二节 螯合试剂在浮选中的应用	289
第三节 丁二酮二肟、水杨醛肟与“铜铁灵”试剂	293
第四节 乙二胺四乙酸(EDTA)	296
第五节 巯基苯骞噻唑	297
第六节 1-苯基-2-巯基苯骞咪唑	301
第七节 染料	302
第八节 8-羟基喹啉	306
第九节 烷基异羟肟酸(或氧肟酸)	310
第十节 其他螯合试剂	315
第十五章 高分子化合物在浮选中的应用——抑制剂、絮凝剂与选择性絮凝剂	317
第一节 淀粉与糊精	317
第二节 纤维素衍生物	326
第三节 单宁(栲胶)	330
第四节 木质素与腐殖酸	333
第五节 其他天然高分子物质	338
第六节 絮凝剂与选择性絮凝剂	340
第七节 人工合成高分子化合物——聚丙烯酰胺	343
第八节 胺与脂肪酸缩合产物	347
第九节 其他合成高分子化合物	348
第十节 树脂与离子交换树脂	351
第十六章 在浮选工艺中使用混合药剂的效果	353
第一节 不同黄药的混合使用或黄药与其他药剂的混合使用	353
第二节 脂肪酸类捕收剂的混合使用	359
第三节 脂肪酸与矿物油的混合使用	368
第四节 脂肪酸与烷基磺酸盐或烷基硫酸盐的混合使用	370
第五节 脂肪酸与酚类混合使用	374
第六节 阳离子型胺类捕收剂与其他药剂混合使用	374
第七节 其他类型的混合药剂	377
第八节 小结	382
第十七章 放射能及放射性同位素在选矿方面的应用	383
第一节 在浮选研究工作中使用的放射性同位素	383
第二节 一些含放射性同位素浮选药剂的合成方法	388
第三节 放射性同位素在选矿中的应用	392
第十八章 添加浮选药剂时,提高药剂效能、节约药剂用量的物理方法	397

第一节	乳化	397
第二节	加温浮选	400
第三节	气溶胶	401
第四节	电场影响	402
第五节	磁场影响	403
第六节	利用高能辐射, 强化浮选过程及浮选药剂的作用	405
第七节	紫外光的影响	411
第十九章	环境污染与浮选药剂的毒性问题	413
第一节	金属矿山、冶炼厂对环境造成的污染	413
第二节	浮选药剂对于鱼类及水生动植物的毒性	414
第三节	一些浮选剂对人及哺乳动物的毒性	418
第四节	多金属硫化矿无氰抑制剂	426
第五节	消除浮选药剂对环境的污染	429
附表 1	西文浮选药剂名词表	433
附表 2	俄文浮选药剂名词简表	468
附表 3	常用调整剂用量表	488
附表 4	常用絮凝剂用量表	490
附表 5	一些选矿用重介质的物理常数表	491
附表 6	国内部分选矿药剂及原料价格表	493
附表 7	浮选工艺中国际度量衡制度换算表	495

第一章 绪 论

第一节 浮选药剂及其分类

在选矿方法中，利用矿物疏水性的差异从矿浆中浮出矿物的富集过程，叫做浮游选矿法或简称为浮选。在这种过程中，磨细的矿石经过一些有机或无机化学药剂处理，并在矿浆中加以搅拌、充气，易于与气泡粘附的矿物随气泡上浮，不与气泡粘附的矿物则留在矿浆中，达到有用矿物的分离或富集的目的。在浮选工艺中所使用的各种药剂，总称之为浮选药剂。

浮选药剂很多属于有机化合物。浮选是二十世纪初发展起来的选矿方法，到目前为止，相当大的部分矿石是用浮选方法处理的。浮选时，每吨矿石的加药量很小，药剂的总用量则很大。例如表1-1，一个日处理500吨的铜铅锌浮选厂，每年浮选药剂的消耗量即达765吨；日处理量为625吨氧化铁矿浮选厂，每年药剂的消耗量则达945吨；每天处理上万吨的铜钼矿的浮选厂，每年将消耗14000吨药剂。但是这还不是最高的数字，如果就一个国家消耗的浮选药剂来统计，那么，数字就更大得可观了。

在矿冶工程中，还有一个使用化学药剂较多的工艺，这就是水冶，它的药剂消耗量也是很大的（见表1-2）。值得注意的是，很多稀有元素的湿法冶金，所用的萃取剂常常也是浮选工艺中的浮选药剂。

浮选药剂的特点——用量大，在品种上大部分属于有机化合物，这就规定了浮选药剂生产的性质一般是属于基本有机合成工业的范畴。许多化工产品，包括烃类、醇类、卤素衍生物、羰基化合物、酸类、含氮及含硫的脂肪族有机化合物，其中有很多与浮选药剂有着密切联系。

浮选药剂就其主要用途来说，基本上可以归纳成为三大类（表1-3）：

表 1-1 在浮选工艺中各种药剂的消耗量

矿石类别	每天处理矿石 吨数	起 泡 剂 (公斤/吨)	捕 收 剂 (公斤/吨)	调 整 剂 (公斤/吨)	总 量 (公斤/吨)	每年药剂消耗量 (吨)
铅-铜-锌	500	0.035	0.35	3.875	4.265	765
氧化铁	625	—	2.85	1.35	4.20	945
铜-铅-锌	750	0.065	0.085	3.115	5.265	880
钨	875	0.0015	0.14	10.40	10.54	3305
氧化锰	1000	—	92.00	8.00	100.00	36000
铅-锌	1200	0.05	0.075	1.65	1.775	765
铜-锌-铁	2000	0.13	0.17	5.68	5.975	4320
镍-铜	2500	0.025	0.075	0.785	0.885	800
铁	3800	0.075	0.54	—	0.60	825
铜-钼	10000	0.10	0.04	3.81	3.95	14200
铜	12000	0.065	0.415	2.25	2.73	11800
钼	25000	0.455	0.815	0.055	1.325	12000

1. 起泡剂——分布在水气界面上的有机表面活性物质，例如常用的松油、甲酚油、醇类等；

2. 捕收剂——它的作用是改变矿物表面的疏水性，使浮游的矿粒粘附在气泡上。根据它们的作用性质又可分为非极性捕收剂（烃），阴离子捕收剂（如脂肪酸等），阳离子捕收剂（如脂肪胺等）（表1-4）。

表 1-2 矿石浸出工艺（水冶）中药剂的消耗量

矿 石 名 称	每天矿石处理量 (吨)	药 剂 名 称	每年药剂消耗吨数	每年总计 (吨)
铜矿 (酸浸)	10000	硫 酸	47000	105000
		铁 屑	58000	
铀矿	3000	硫 酸	40500	74070
		氯 酸 钠	2200	
		石 灰	27000	
		胶 质	810	
			60	
		树 脂	—	
镍矿(氨浸) 镍铜浮选精矿	6500 300	硝 酸	2400	39800
		苛 性 钠	1100	
		氨	6500	
		氨	25200	
		硫 酸	7200	
铀矿 (碳酸盐浸出)	500	硫 化 氢	180	3150
		氢 气	720	
		碳 酸 钠	1350	
		苛 性 钠	1800	

3. 调整剂——包括活化剂与抑制剂，改变矿粒表面的性质，影响矿物与捕收剂的作用，调整剂也有用于改变水介质的化学或电学性质的，例如改变矿浆pH值和其中捕收剂的状态。

但是从浮选药剂本身的性质来看，可分为无机物与有机物两个基本类型。无机化合物主要应用为调整剂，常用的有酸（硫酸、二氧化硫等）、碱（苛性钠、碳酸钠、碳酸铵、石灰、等）及盐类（硫酸铜、硫酸锌、硫化钠、氰化钠、黄血盐、重铬酸钾、水玻璃等）。至于有机化合物，无论在起泡剂、捕收剂以及调整剂中都有所应用；所包括的类型更加复杂，由烃类开始，包括醇、醛、酮、醚、酸、酯、酚等类型的含碳、氢、氧化合物，除此以外，还包括含硫含氮直链的、苯环的以及杂环化合物，也包括含磷、含硅、含氟、含砷等元素有机化合物、高分子化合物、含放射性同位素的有机化合物。

在详细讨论浮选药剂的时候，如果将这些类型的有机化合物(不包括无机化合物在内)，仅仅按用途分为起泡剂、捕收剂、调整剂三大类别，显然是有困难的。很多有机浮选药剂，常是同时具有起泡与捕收两种性质，一个药剂在这一个过程中用作起泡剂，而在另一个过程中可能又以捕收剂的形式出现，如果按用途分类必然会造成混乱，因此，我们认为在专门讨论或介绍有关浮选药剂问题的时候，按有机化学的基本分类，或者说按有机化合物的功能团分类，并适当照顾它们在浮选实践上的用途是比较合适的。

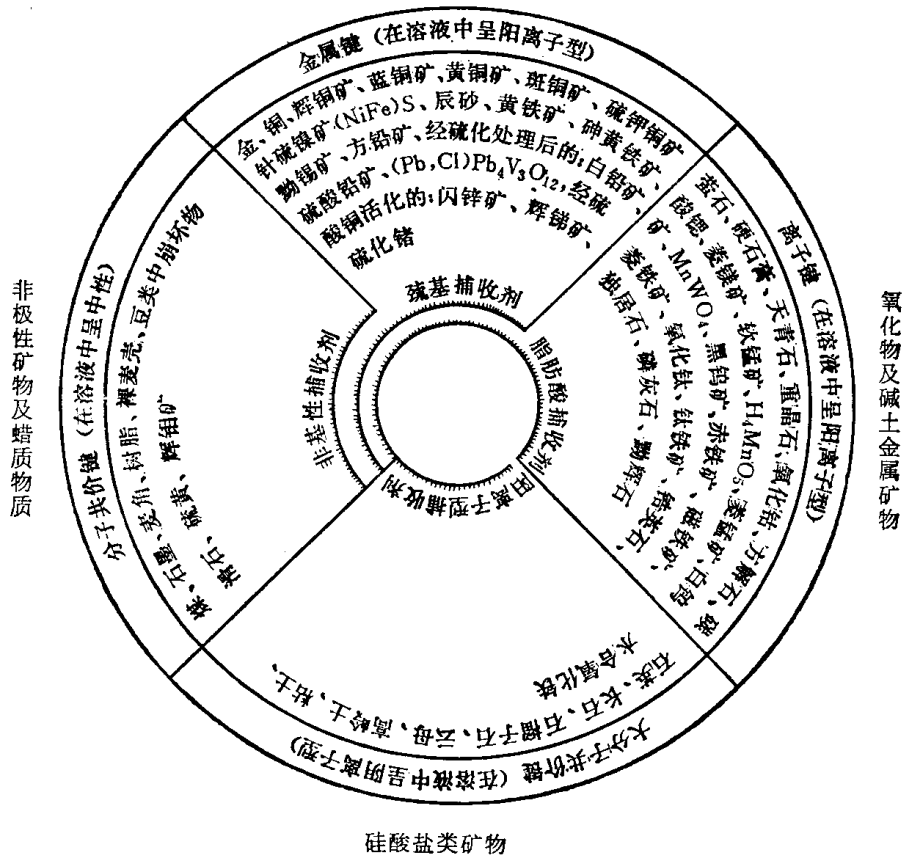
表 1-3 浮选工艺中常用的药剂

药剂类型	药剂名称
起泡剂	松油、甲酚油、醇类等。
捕收剂	黄药、黑药、白药、脂肪酸、脂肪胺、矿物油等。
调整剂	1. pH 值调节剂：石灰、碳酸钠、硫酸、二氧化硫； 2. 活化剂：硫酸铜、硫化钠； 3. 抑制剂：石灰、黄血盐、硫化钠、二氧化硫、氰化钠、硫酸锌、重铬酸钾、水玻璃、单宁、可溶性胶质、淀粉、人工合成高分子聚合物； 4. 其他：润湿剂、乳化剂、增溶剂等。

其次，在讨论各个类型浮选药剂的过程中，对于已经行之有效的比较成熟的浮选药剂，尽量将它们的理化性质，小型的以及工业规模的制造方法，在浮选上多方面的应用，予以较详细的介绍；一些已经有人作过研究，但不够成熟或远还不够成熟的新药剂则适当地加以介绍，希望这样可以提供直接从事浮选药剂研究和选矿工作人员作为参考资料，吸取经验，启发思考。

表 1-4 捕收剂的应用范围

天然金属及近似金属矿物



第二节 我国浮选药剂的发展概况

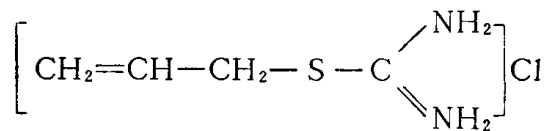
建国以来，在五十年代即生产了液体乙基黄药、固体乙基黄药、液体丁基黄药和白药、2号浮选油、固体丁基黄药及25号黑药、精制大豆油脂肪酸、戊基黄药及混合基黄

药、31号黑药、二硫化碳等。在六十年代生产了磺化蒽油、仲丁基黄药、异丙基黄药和丁基铵黑药等。在七十年代生产了阳离子型捕收剂——混合脂肪胺、试生产了羟肟酸钠、新型酯类起泡剂——56号、59号起泡剂等。

到目前为止，我国已建有一些选矿药剂厂生产、研制的选矿药剂品种有：乙基黄药，丁基黄药，异丙基黄药，异丁基黄药，仲丁基黄药，异戊基黄药，仲辛基黄药，25号黑药，丁基铵黑药，硫氮9号，23硫氨酯，混合脂肪胺，混合甲苯胂酸，羟肟酸钠，2号浮选油，4号油，56号起泡剂（5—6酸乙酯），59号起泡剂（5—9酸乙酯），松油醇、3号凝聚剂、硫化钠等。

我国选矿药剂工作者在研制、合成选矿新药剂方面也进行了大量的工作。结合我国铁矿资源丰富，矿石类型及组成复杂，矿物颗粒嵌布细，金属含量低等情况，对弱磁性的贫红铁矿石，研制了大豆油脂肪酸硫酸化皂，氧化石蜡皂等作铁矿浮选捕收剂，应用于生产现场，取得了较好的选矿指标。另外，氯代酸等作铁矿捕收剂也进行了工业试验。在充分利用我国丰富的石油资源，从精制石油的酸渣及碱渣中，制取铁矿、磷矿的捕收剂，取得了较好的试验效果。同时利用磺化……等方法加工氧化石蜡皂，改善药剂的捕收性能和选择性能，提高浮选指标，也获得一定的成效。在铁矿石反浮选工艺方面，以氯化木素作为褐铁矿的抑制剂，进行铁矿石反浮选，获得较好的选别指标。

在有色金属选矿药剂方面，新药剂的研制合成有了很大进展。合成了各种黄原酸酯类及硫代氨基甲酸酯类等选择性捕收剂，出现了不少新品种，通过选矿试验和生产试用，获得了较高的浮选指标。例如：黄酸丙烯酯类——非离子“油”型极性硫化矿捕收剂。丁黄酸丙烯酯43为铜、铅、钼硫化矿的选择性捕收剂，对硫化铁的捕收力弱；黄酸氰乙酯类，乙黄酸2-氰乙酯（23黄氰酸）可作为铜、铅、锌硫化矿的选择性捕收剂，对黄铁矿捕收力弱；磷胺类捕收剂，二苯基氨基二硫代磷酸——磷胺4号为方铅矿的选择性捕收剂，对黄铁矿的捕收力弱；二乙胺基二硫代甲酸氰乙酯为硫化铜矿的捕收剂，捕收力强，选择性好，起泡能力强，药剂用量低；硫代氨基甲酸酯类，N-乙丙醚基—O—丁基硫代氨基甲酸酯（OSNO-234）对硫化锌矿浮选效果好，对方铅矿较差，不浮黄铁矿；环己铵黑药，为硫化铅和氧化铅的矿浮选捕收剂；S-丙烯基异硫脲氮



浮选辉钼矿；磺化烷基琥珀酰胺酸钠盐，为锡石浮选捕收剂；苯乙烯膦酸，为钨、锡等氧化矿的捕收剂……等等。

我国在有色金属选矿药剂方面取得又一较大成果，这就是无氰工艺在生产实践中的推广应用。生产实践证明：采用无氰浮选工艺解决了一些多金属硫化矿的分选问题，综合回收了矿产资源，对于改善水质，消除氰害，保护环境，支援农业，作出了贡献。

第三节 浮选药剂的历史发展

浮选工艺的采用只有六十余年的历史。浮选药剂的发展是与浮选生产工艺的发展分不开的。浮选的生产实践，促进了浮选药剂的研究；而优良浮选药剂的应用，又常常促进浮选技术的发展。

早在公元前400年，就有人用粘有油脂的鹅毛从含金的砂矿中提选砂金。1898年以后开始在工业中应用全油浮选。这个方法的最大缺点是药剂（石油）的消耗量大，开始时每吨硫化矿要加石油1~3吨，其后虽有改进，但耗油量仍在2~4%并附加2%的皂类。在1886年开始引入磺化脂肪油及无机酸类药剂。

1902~1912年期间与全油浮选出现的同时，又出现了新的表层浮选和泡沫浮选，在当时都得到了工业的应用。在此期间广泛地进行了对于泡沫浮选法的探寻。1905年建议用硫化钠回收氧化碱金属矿物。1906年出现用强烈搅拌导入空气的办法，降低了油（包括矿物油、植物油及动物油）的用量（1%）。1909年发现用松油、桉叶油及油酸作为可溶性起泡剂，用桉叶油浮选闪锌矿，每吨用量只要250克左右。

1912年至1925年在发展泡沫浮选法的过程中，又开始研讨优先浮选法。1912年发现重铬酸盐对方铅矿具有抑制作用。1913年发现二氧化硫对闪锌矿的抑制作用，同时也发现硫酸铜可作为闪锌矿的活化剂。

1921年发现含有三价氮和两价硫原子的可溶性有机化合物，可代替油类作为矿物的捕收剂。但是直到1925年才真正引用黄药作为硫化矿的捕收剂，1926年引用黑药作为捕收剂。黄药和黑药的出现大大促进了浮选工业的发展，使硫化矿的回收率大为提高，药剂用量也大为减少，减低了加工成本，从而降低了金属的价格；为贫矿资源的综合利用开辟了道路。

另一方面就是逐渐向优先浮选发展。1922年发现氰化物可以抑制闪锌矿和黄铁矿，浮选方铅矿，用硫酸铜可以活化闪锌矿，提高锌的回收率；加石灰可以抑制黄铁矿，这就为浮选复杂的硫化铅-锌-铁矿石打下了基础。

1924年还发现了用脂肪酸皂类浮选金属氧化矿及非金属矿物，浮选工业也随之进一步推广和扩大到非金属及碱土金属矿物。

1925年以后，全浮选和优先浮选法就更加成熟，从而开始出现有关浮选理论的研究。1934年又引入烷基硫酸钠作为捕收剂；1935年引入了阳离子型脂肪胺类作为捕收剂。总的趋势是油类起泡剂虽然仍在继续使用，但是用量减少了；油类捕收剂也逐渐为合成捕收剂所取代。药剂消耗量也下降了，一吨矿石消耗药剂的量最低可降到10~30克。使用各种化学药剂控制浮选过程，可以有效地分离复杂的金属和非金属矿物。药剂的品种逐渐增多，常用的起泡剂、捕收剂、抑制剂或活化剂以及各种辅助药剂已经超过250种以上。在寻求浮选药剂的研究过程中，试用过的化学药品更多。专门介绍浮选药剂的书籍也开始出现，大约在1960年前有关浮选药剂的叙述，都是附在浮选书籍中作为一个章节出现。1960年以后到1974年，据初步不完全统计，至少已有30余部专门介绍浮选药剂的书出版。这就说明有关浮选药剂的研究工作已达到一个比较成熟的新阶段。

与此同时，由于浮选理论的发展，新型浮选药剂的发掘研究工作，已不再是全凭经验、盲目的摸索，而是愈来愈具有科学性。对贫矿石中 useful 矿物的充分综合回收，以及新的稀有元素矿物的开采，都促使浮选药剂的用量与品种迅速增长。

第四节 选择浮选药剂的基本条件

在浮选工艺中，浮选药剂是浮选过程最重要的因素。但是在浮选实践上，并不是所有具有浮选作用的化学品都可以用作浮选药剂，而是受着多方面条件的限制。可用作矿物捕

收剂的化合物，经过研究的大约在2000种以上，实际上常用的不过几十种。常用的起泡剂，抑制剂、絮凝剂，每类最多也不过十余种。

一般说，优良的浮选药剂必须符合下列条件的要求：

1. 原料来源充足，易于获得；不与食用的粮食争原料；
2. 成本低廉；
3. 浮选活性强；
4. 便于使用；
5. 毒性低或无毒等。

第五节 浮选药剂的发展方向与途径

浮选工艺本身是一种复杂的物理化学过程，它的理论基础直接建立在表面化学、胶体化学、结晶学与物理学之上。而浮选药剂则是建立在浮游选矿与化学(更确切地说应当是基本有机化学)之间的一种边缘学科。二十世纪以来，浮选药剂在国际上的发展，如果仔细加以分析，是有一定“来龙去脉”的。就国外研究捕收剂的线索来分析，可以看出：很多浮选剂常常是与分析化学有着密切的关系，它们常是首先用于分析试剂。在分析化学上已经行之有效的金属离子定量试剂，然后再引用到浮游选矿工艺中作为浮选药剂使用。

以常用的硫化矿捕收剂黄药为例，在有机化学中，黄药很早(1815年)就已被合成出来。1876年就已应用在分析化学上作为测定镍离子的试剂。1884年发现乙基黄药与碘作用定量转变而成双黄药的反应。1902年用于定量地测定铜离子，随后又陆续发现它可用作测定钴、钼及砷的试剂；而黄药引用为硫化矿的捕收剂已经是迟迟在1925年左右的事了。纤维素黄药1930年用于测定钼，它们在以后也曾被用作硫化矿捕收剂。

白药(二苯基硫脲)也是如此，1849年合成，1924年用于分析钨，随后用作硫化矿的捕收剂。

2-巯基苯骈噻唑1891年合成，1935年开始用于分析和铜、铝、锌、钴、镍、铋、锡、金、汞、铊的测定。

二硫代氨基甲酸盐，1853年合成，1908年用于测定铜、铁，1924年用于分析铜、砷。其中二乙基二硫代氨基甲酸盐，1935年用于分析试剂，近年来也已用作硫化矿捕收剂。

α -硝基- β -萘酚，1871年合成，1931年用于测定钴，近年来也试用为捕收剂。

对-甲苯胂酸在浮选上用作锡石捕收剂的例子更为明显。甲苯胂酸1922年合成，1926年用于分析锆、镍，1933年用于分析锡。正是根据这一线索，1941年前后用作捕收锡石的选择性浮选剂并已在1959年投入生产。

8-羟基喹啉也是大家所熟知的分析化学络合试剂，1930年以后已试用于浮选，近年来由于稀有金属浮选问题，已引起多方面的重视。

以上这些例子，说明了浮选药剂与分析化学的密切关系；也就是说，研究浮选药剂的同时，不能不重视分析化学上的动态。

研究浮选药剂的另一个重要问题是洗涤剂的合理利用，其中关系最密切的是氧化矿捕收剂。脂肪酸钠皂及松脂酸钠皂是很古老的洗涤剂。1925年以来已用作为重要的捕收剂。化工上研究氧化石蜡的主要目的是为了制造肥皂的代用品，目前已成功地用作氧化矿捕收剂。其次如伊基朋、爱柔索尔、美地亚兰等开始时都是有效的洗涤剂，目前也纷纷引入到

浮选工业中来，作为新型的氧化矿捕收剂或起泡剂。

另一方面，由于浮选工艺是一种极复杂的物理化学过程，属于实用的技术科学。因此，物理化学的一些新成就常常是直接推动着浮选实践与理论的发展。同样，由于基本有机化学的不断发展，也给浮选药剂带来了新的内容与关键性的影响。具体来说，在浮选药剂应用方面，有机化合物有逐渐取代无机药剂的趋势，人工合成有机物质有逐渐取代天然有机药剂的趋势(参考表1-5、1-6、1-7)。

表 1-5 由石油工业原料出发合成的浮选药剂

		浮选药剂	
石油	煤油	辅助捕收剂	
	氧化煤油	氧化矿捕收剂	
	苯	烷基苯磺酸钠	
	硫酸		
	烷基苯磺酸钠	起泡剂	
	燃料油	辅助捕收剂	
	石油精制副产品	环烷酸	捕收剂
		烷基磺酸(油溶性及水溶性)	起泡捕收剂
	石蜡	氧化	氧化矿捕收剂
		副产物	C ₅ ~C ₉ 低碳酸 → 异羟肟酸 高级混合醇
		副产物	氧化矿捕收剂
		副产物	起泡剂
		热解	轻柴油(高级烯烃) → 仲烷基磺酸钠 石油废气 { 乙烯 → 环氧乙烷 丙烯 → 环氧丙烷 } 续见下表
	重油(或轻油)		
		起泡捕收剂	

浮选药剂还有一个重要来源就是石油工业的副产物以及化学工业的副产物或废物。利用石油或化工副产物的好处是成本低，一般无需再加工就可以直接利用。石油炼制厂的副产品产量大，来源稳定。化工副产品产量比较小，但可以因地制宜，合理使用。充分利用石油化工副产品作为浮选药剂，不仅符合勤俭办一切事业的原则，还解决了对环境的保护，防止了污染。

利用炼油厂的石油尾气(乙烯、丙烯、丁烯等)可以合成一系列的浮选药剂(参考表1-6)，从酸渣(酸洗液)中可以回收水溶性及油溶性石油磺酸，从碱渣(碱洗液)中可以回收环烷酸。最近马鞍山矿山研究院等单位合理地利用“三线碱渣”作为赤铁矿的捕收剂已获得成功。含硫高的石油馏分可以直接作为硫化矿的捕收剂，包括硫化铜矿、氧化铜矿、硫化铜—铋矿、硫化锑—汞矿、硫化锌矿。合成异辛烷时，聚合残留物可用作选煤药剂。石蜡氧化可以制成氧化石蜡皂，其副产物“不皂化物”可以制造烷基硫酸酯。C₅~7 低碳脂肪可用于氧化铜及硫化铜浮选。石油热解的副产物烯烃，经过烯烃的醛化反应后的残留油，仍然含有约50%的醛，约50%的醇以及酯、缩醛、醚等，可用于浮选煤、硫化矿作为起泡剂。

利用化工副产品作为浮选药剂最典型的例子就是造纸工业的副产品——黑液皂(塔尔油)的利用。造纸工业的另一个副产品木素、木素磺酸钠(或钙)也是重要的浮选抑制剂。木素也是用锯末发酵制造酒精的副产品，也是制造糠醛工业的副产品。生产合成脂肪酸的蒸

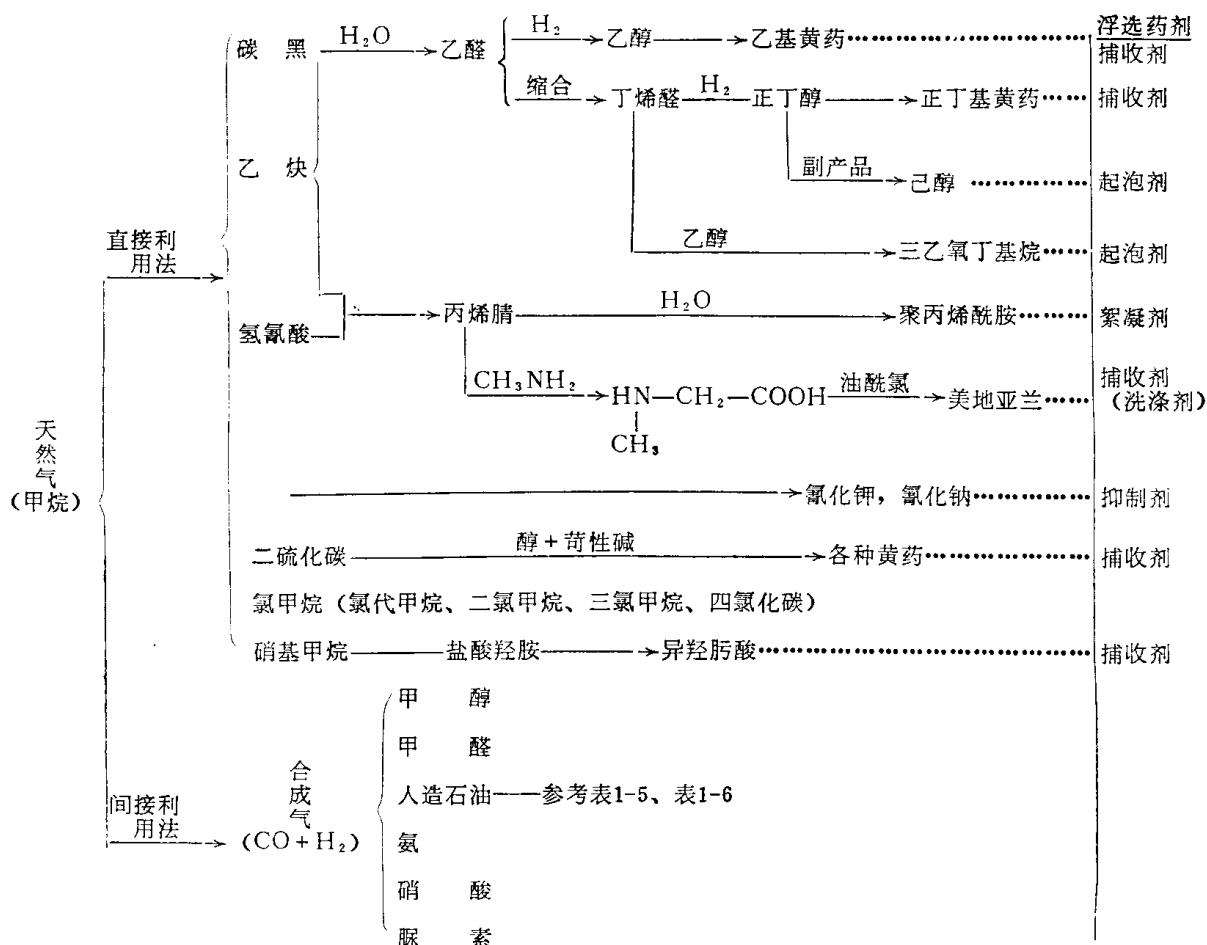
表 1-6 由石油工业废气乙烯及丙烯出发合成的浮选药剂

石油工业废气 (或油田伴生气经过高温热解)		乙烯	丙烯	乙炔 (参见表1-7)	丁烯	浮选药剂		
		硫酸水合法 或 直接水合法 催化氧化 → 乙醇 环氧乙烷				乙基黄药.....		
						捕收剂		
						聚合 甲醇 → 甲基卡必醇.....	起泡剂	
						聚合 丁醇 → 丁基卡必醇.....	起泡剂	
						酚 → 伊基朋.....	捕收剂	
						纤维素 → OP-7, OP-10.....	起泡剂	
						三乙醇胺.....	抑制剂	
						异丙醇.....	乳化剂	
						异丙基黄药.....	捕收剂	
						丙烯腈.....	抑制絮凝剂	
						环氧丙烯.....	道一起泡剂 250 (OPC-M).....	起泡剂
							OPC-B.....	起泡剂
							丙醇→丙基黄药.....	捕收剂
							二甲基苄醇 (<chem>c1ccc(cc1)C(C)(C)O</chem>).....	起泡剂
							聚合 乙烯·庚烯 [O] → [H ₂] → 苏联 НИИСС 醇起泡剂.....	起泡剂
			十二烯 苯, H ₂ SO ₄ → 烷基苯磺酸钠.....	起泡剂				
			羰基合成 (CO+H ₂) → 丁醛 → 2-乙基-己醇 { 爱柔索尔 磷酸酯 }.....	起泡剂				
			仲丁醇 → 仲丁基黄药.....	捕收剂				

表 1-7 由煤出发合成的浮选药剂

煤		乙炔 (电石气)	水煤气 (羰基合成)	煤焦油 (副产物)	浮选药剂	
		H ₂ O → 乙醛 { <ul style="list-style-type: none"> H₂ → 乙醇 → 乙基黄药..... 缩合 → 丁烯醛 → H₂ → 正丁醇 → 正丁基黄药..... 副产品 → 己醇..... 			捕收剂	
					起泡剂	
					三乙氧基丁烷 (B.E.T.).....	起泡剂
					聚丙烯酰胺.....	抑制絮凝剂
					环氧乙烷 (参考表1-6)	(略)
		合成石油 (参考表 1-5)	(略)			
		合成醇.....	(略)			
		戊己庚烯馏分 → 醛 → H ₂ → C ₆ ~8 混合醇.....	起泡剂			
		合成一系列浮选药剂的重要原料	起泡剂			
			(略)			

表 1-8 可以由天然气出发合成的浮选药剂



液，皂化后，可以直接作为铁矿捕收剂，和磷矿捕收剂。生产癸二酸(合成“尼龙”原料)的“下脚”可用于浮选白钨矿、钴土矿的捕收剂以及萤石低温浮选的捕收剂。合成脂肪醇时所得的蒸馏残留物可作为磷矿的捕收剂，及赤铁矿捕收剂，铁矿捕收剂，和白钨及黑钨捕收剂，棉子油的皂脚可用于浮选白钨。

生产乙酸、乙酸酐时所得的副产品乙烯二乙酸酯，亚乙烯二乙酸酯可做硬煤的浮选剂。制造卡普隆，蒸馏环己醇的残渣以及蒸馏二乙烯基苯的残渣可用于浮选煤。生产乙烯乙酸酯的蒸馏残液(聚乙烯醇、聚乙烯乙酸酯乳液)可作为选煤起泡剂。以2-甲基丁二烯合成柠檬醛时的副产品(仲、叔-烯基胺的混合物)也可以作为浮选药剂使用。丁醇及乙二醇进行乙烯化反应时，蒸馏残液可作为选煤的起泡剂及捕收剂。

橡胶聚合反应时，剩下的废水可以代替部分黄药作为硫化矿的捕收剂使用。制皮革时铬鞣的废水可用于钾盐浮选。鱼类加工工厂的废品经水解后，可作为磷矿浮选药剂。生产乙炔时所剩的电石渣(石灰乳)可作为浮选硫化铜矿及黄铁矿时的抑制剂。

第六节 浮选工艺在其他学科领域中的应用

浮选工艺已引起了化学工业及其他学科的广泛注意，它不再仅限于选矿工业方面的应用，而且应用到一些其它工业中，并取得显著的成效。

在浮选操作中，浮选药剂只要能够以单分子层的形式覆盖在某种被浮选物质的表面约