

有机浮选药剂

朱建光 編著
朱玉霜

中国工业出版社

有机浮选药剂

朱建光 編 著
朱玉霜

中国工业出版社

有机浮选药剂

朱建光 編著
朱玉霜

*

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

(北京市灯市口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 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $5^{13/16}$ ·字数 149,000

1964年9月北京第一版·1964年9月北京第一次印刷

印数0001—1,640·定价(科七) 1.10元

*

統一书号: 15165·2913 (冶金-485)

前 言

本书分四部份：1.有机浮选药剂的分子结构及其选矿性能的关系，这部份集中通过第一章和第六章第四节各种浮选药剂的作用机理进行讨论；2.二、三、四、五各章讨论捕集剂；3.第六章讨论起泡剂；4.最后一章讨论抑制剂。

本书在编写过程中，试图用有机化学的结构理论去研究浮选药剂的性能，总结出规律，作为选矿工作者在选择和合成新型浮选药剂时参考，并提出了研究方向。

本书对用之有效的浮选药剂作了简明的介绍。而对作者在近几年来进行研究的新浮选药剂，如捕集剂方面有氧化松香钠皂，硫酸化松香钠皂，达尔皂，十五碳硫醇，各种高级黄药等；起泡剂方面如从蓖麻油制成辛醇-〔2〕和辛酮-〔2〕（即加工蓖麻油）等；抑制剂方面如单宁酸、没食子酸的抑制机理等都作了比较详尽的讨论，以供读者参考。

浮选药剂的研究是一门新兴的科学，介于有机化学和浮游选矿两门学科之间，目前还没有定型的科学系统，作者这次尝试，是否恰当，尚希国内化学家、浮选专家以及广大读者予以指正。

作 者

1963年5月

于长沙

07491

目 录

第一章 有机浮选药剂的分子结构与浮选性能的关系	1
§ 1-1 浮选药剂分类	1
§ 1-2 羟基的结构对选矿性能的影响	3
I 具有同碳原子数的芳香基和脂肪基比较	3
II 具有同碳原子数的脂肪羟基与脂环羟基, 芳香羟基比较	6
III 芳香基中萘环和苯环比较	6
§ 1-3 脂肪羟基的结构对浮选性能的影响	7
I 脂肪族羟基长短的影响	7
II 羟基饱和与不饱和的影响	10
§ 1-4 官能团在羟基位置的不同对浮选效果的影响	12
I 用三种甲酚黑药的浮选性能为例, 并用定位效应作解释	12
II 氨基位置不同对浮选性能的影响	14
§ 1-5 多官能团捕集剂, 官能团位置的不同对选矿性能的影响	15
I 捕集剂固着于矿粒表面, 借生成螯合物而固着时, 应能生成五节环或六节环才有捕集能力	15
II 如不生成螯合物的多官能团捕集剂, 它的官能团在羟基上的位置没有严格的要求	16
§ 1-6 结论	16
第二章 硫化矿捕集剂	19
§ 2-1 黄药黑药白药的制法和性质	19
I 黄药制法, 性质及其分析方法	19
II 黑药、白药的制法及性质	29
§ 2-2 黄药类捕集剂的捕集机理	30
I 黄药离子怎样固着在硫化矿表面	30
II 黄药离子固着速度, 固着层厚度, 黄药过量对浮选的影响	33
III 黄药离子怎样固着于氧化矿表面的研究及其羟基长短与 捕集性能的关系	35
§ 2-3 黄药的代用品	37
I 硫化葱油、硫化柴油、硫化重油等在	

我国选矿厂的应用情况	37
II 葱油、柴油、重油与硫混合加热过程的讨论	38
III 焦油各种馏份对硫化矿的捕集机理	40
IV 对今后用焦油各种馏份作硫化矿浮选药剂的意见	40
§ 2—4 以煤焦油成份为原料合成新药剂	41
第三章 油酸及其代用品	44
§ 3—1 脂肪酸类捕集剂	44
I 从动植物油中提取脂肪酸的方法	44
II 脂肪酸的捕集机理	45
III 脂肪酸烃基的结构与捕集性能的关系	46
IV 脂肪酸分子中引入羟基对浮选的影响	51
V 脂肪酸分子中引进硫酸基对浮选效果的影响	52
VI 脂肪酸的分析方法	53
§ 3—2 达尔皂——硫酸法纸浆废液	56
I 达尔皂的来源	56
II 增加达尔皂产率的方法	57
III 达尔皂的主要成份及其浮选效果	58
IV 达尔皂的分析方法	60
§ 3—3 氧化松香钠皂及硫酸化松香钠皂	64
I 氧化松香钠皂的制法, 捕集机理及分析方法	64
II 硫酸化松香钠皂的制法, 捕集机理及分析方法	71
§ 3—4 氧化煤油及氧化石蜡	78
I 氧化机理	78
II 浮选效果	82
III 改进氧化石蜡皂的方向	83
第四章 用石油产品为原料合成的新型浮选药剂	85
§ 4—1 十二烷基苯磺酸钠的制法及浮选试验	85
I 十二烷基苯磺酸钠的制法 (一) ——氯化煤油法	85
II 十二烷基苯磺酸钠的制法 (二)	88
III 烷基苯磺酸钠的浮选试验	89
§ 4—2 十五碳烷基磺酸钠制法及浮选试验	90
I 十五碳烷基磺酸钠制法	90
II 十五碳烷基磺酸钠浮选试验	91

§ 4—3	十五碳硫醇的制法及浮选試驗	94
I	十五碳硫醇的制法	94
II	浮选試驗	95
§ 4—4	十二碳烷基硫酸鈉的制法及选矿效果	98
I	从醇制取	98
II	从页岩油制仲烷基硫酸鈉	100
III	烷基硫酸鈉的选矿效果	103
§ 4—5	二甲基乙二肟的制法及浮选試驗	104
I	二甲基乙二肟的制法	104
II	二甲基乙二肟对含銅矿物的捕集机理	106
III	二甲基乙二肟浮选銅矿的試驗	108
第五章	胺类捕集剂	110
§ 5—1	胺类捕集剂的制法	111
I	从脂肪酸制取	111
II	从石油产品制胺	113
III	用石油产品及煤焦油产品制胺	116
§ 5—2	胺类捕集剂的性质及其捕集机理	116
I	胺类的性质	116
II	胺类捕集剂的捕集机理	118
§ 5—3	使用阳离子捕集剂时应注意事项	121
第六章	起泡剂	124
§ 6—1	从松节油制造起泡剂	124
I	制法	124
II	松油的分析方法	127
§ 6—2	从低温焦油中提取酚	131
I	酚的提取	131
II	酚类的一般性质及其在选矿中的应用	134
§ 6—3	从脱酚油中提取重吡啶及重吡啶在选矿中的应用	135
I	重吡啶的提取	135
II	重吡啶的主要性质及其在选矿中的应用	136
§ 6—4	有机物分子结构与起泡性能的关系	137
I	研究方法	138
II	研究結果	139

II	結果分析	150
§ 6—5	从蓖麻油制起泡剂辛醇-〔2〕及辛酮-〔2〕——加工蓖麻油	153
I	加工蓖麻油的制法	154
II	加工蓖麻油的性质測驗	154
III	加工蓖麻油起泡能力与二号油起泡能力的比較	162
IV	用二号油及加工蓖麻油作起泡剂浮选人工混合方鉛矿，閃鋅矿与天然銅矿的比較	162
第七章	有机抑制剂	166
§ 7—1	淀粉和纖維	166
I	淀粉	166
II	纖維素及其衍生物	167
§ 7—2	单宁酸、沒食子酸等抑制剂的抑制机理	170
I	研究方法	171
II	研究結果	172
III	結果分析	174
IV	結論	176
§ 7—3	寻找有机抑制剂的規律	176

第一章 有机浮选药剂的分子结构 与浮选性能的关系

概 要

矿物的可浮性和一切事物的发展一样，决定于两个因素，一是本身因素，即决定于矿物的结构本质，有些矿物由于其本身结构的关系是难浮或不浮的，有些是易浮的。这种因素我们无法改变，因为这是属于物质的结构本质问题，是客观规律，不随人们的意志转移的。另一个因素是人为的给它创造条件，增加它的浮游力，这个因素对浮选矿石的过程来说，是客观因素，将这个因素改变，能使不浮或难浮的矿物达到满意的浮选结果。在后一个因素中，存在着两个问题：一是浮选机械，二是浮选药剂，浮选机械的好坏给浮选带来不同的结果；浮选药剂的选择同样对浮选结果有着重要的影响。在本章中企图通过有机浮选药剂的分子结构说明药剂与浮选的关系，从而提出选择有机浮选药剂的规律。

§ 1—1 浮选药剂分类

在浮选过程中，各种药剂起着不同的作用，可分为下面几类：由于添加某种药剂而在有用矿物表面生成疏水薄膜，使矿物能浮游者，称捕集剂；如有机酸，高级胺等。添加的药剂使矿物表面生成亲水薄膜，而降低矿物的可浮性者，称抑制剂，如单宁酸，淀粉等。浮选时须用大量的气泡将有用矿物浮起来，由于添加了某种药剂而使气泡稳定者称起泡剂，如松油，甲酚等。由于在浮选过程中要求矿浆有一定的pH值，以及使捕集剂分散或使矿泥在某种程度上分散或凝聚，从而增加有用矿物的浮选性能，添加的药剂称调整剂。在所有这些药剂中，有机化合物占不少，尤其在起泡剂、捕集剂和抑制剂方面更多。为明确起见，将各种药剂列表如下：

表 1-1 浮选药剂分类表

門(大类)	綱(細分)	类(化学成份)	目(典型例子)	活性基团
捕集剂	阴离子捕集剂	硫代化合物	黄药 $\text{ROC} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{Sme} \end{matrix}$ 黑药 $\begin{matrix} \text{RO} \\ \text{RO} \end{matrix} > \text{P} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{Sme(H)} \end{matrix}$ 白药 $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{N} \end{matrix} \text{C}=\text{S}$ 硫醇及其衍生物 RSH	$-\text{OC} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}$ $=\text{P} \begin{matrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{S} \end{matrix}$ $-\text{SH}$ $-\text{SH}$
		羧基酸及其皂	飽和及不飽和脂肪酸及其皂 $\text{RCOOH}(\text{Me})$ 环烷酸	$-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$
	阳离子捕集剂	胺类及吡啶衍生物	第一胺盐酸盐 RNH_3Cl 氯化烷 基吡啶 $[\text{R}-\langle \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \rangle]^+\text{Cl}^-$	$-\text{NH}_3^+$ 五价的氮
	生成絡合物捕集剂	胺类 丁酮二肟	第一胺 RNH_2 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{NOH})_2-\text{C}(\text{NOH})_2-\text{CH}_3$	$-\text{NH}_2$ $\text{C}=\text{NOH}$ $\text{C}=\text{NOH}$
	油类捕集剂	无极性油及焦油	煤油 煤焦油	
起泡剂		羟基化合物	高級醇及萜醇 ROH	$-\text{OH}$
		酚类		$-\text{OH}$
		羰基化合物	醛酮类, 如樟腦及脂肪酮	>C=O
		含氮基化合物	吡啶及其衍生物 脂环基胺	>N< $-\text{NH}_2$
		磺酸类	脂肪族磺酸 RSO_3H	$-\text{SO}_3\text{H}$
	硫酸氢酯	硫酸烷基氢酯 ROSO_3H	$-\text{OSO}_3\text{H}$	

續表 1-1

門(大类)	綱(細分)	类(化学成份)	目(典型例子)	活性基团
調整剂	抑制剂 活化剂 pH調整剂	电解质	砷酸 无机盐 金属阳离子: Cr^{++} Pb^{++} , Al^{+++} , Fe^{+++} , Zn^{++} 阴离子: CN^- , HS^- , CrO_4^{2-} , F^- , HSiO_3^-	
		有机化合物	醚, 淀粉 单宁 动植物胶	
	其他	气体	氧, 氮, 二氧化碳	

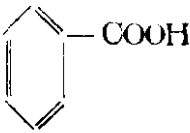
有机物之所以有捕集、起泡、抑制等作用，是与它们的分子结构有着密切的关系，在这里将扼要地讨论一下，至于各种药剂的特有性能，将在以后各章中详细讨论。就捕集剂和起泡剂来说，它们必定是复极性分子，即一端带有极性基团，能固着于矿粒表面，另一端是非极性的烃基向外，使得整个矿粒疏水而起捕集作用；起泡剂的极性基亲水，烃基疏水，于是当起泡剂分散在水中时，它的分子便在水面成定向排列，降低水的表面张力，当鼓入空气时，则能生成较稳定的泡沫。有机抑制剂必须是多官能团的有机物，并且这些官能团与烃基的两端相连接，一端官能团附着于矿物表面，另一端官能团亲水性很大，一般是通过氢键与水结合，形成水膜，于是使得整个矿粒亲水，而被抑制。

§ 1-2 烃基的结构对选矿性能的影响

I. 具有同碳原子数的芳香基和脂肪基比较 从浮选药剂的分类表中可以看出，有些药剂是带脂肪族烃基的，有些是带芳香族烃基的，无论在起泡剂或捕集剂中，烃基对浮选的影响是很大的。在捕集性能方面，对羧酸来说，可拿含有七个碳原子的苯甲

酸与庚酸来比較，作者曾用苯甲酸浮选方解石，发现无捕集作用。而庚酸对方解石則有較大的捕集能力，如下表所示：

表 1-2

药剂名称	结构式	对方解石的浮选能力
苯甲酸		不浮
庚酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	用量为 8 公斤/吨时回收率达 95~100%[1]

在苯甲酸中的苯基和庚酸中的己基均有 6 个碳原子，可見同碳原子数的脂肪基較芳香基好。

从同碳原子数的胺类捕集剂来說，也有同样的情况，例如 1-氨基正己烷是含有六个碳原子的脂肪族伯胺，苯胺是含有六个碳原子的芳香族伯胺，它們的捕集性能就有显著的区别；N.M. 貝沙諾娃 (Bazannova) 等用 1-氨基正己烷浮选菱鋅矿証明对菱鋅矿有較弱的捕集能力〔2〕，而作者用苯胺浮选菱鋅矿純矿物証明沒有什么捕集性能。又如 B.И. 克拉辛等用己醇和酚来浮选煤，得到下列結果：

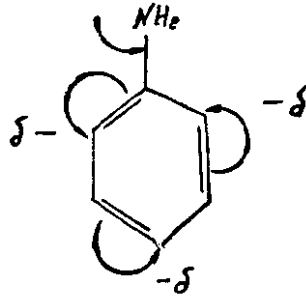
表 1-3 用己醇和酚浮煤的結果

产 物	己醇0.25公斤/吨〔3〕		酚0.25公斤/吨〔4〕	
	产 率	灰份含量	产 率	灰份含量
精 矿	49.22	9.96	30.00	7

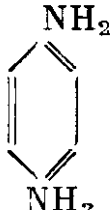
从上述三个例子中，都說明具有同碳原子数的脂肪基比芳香基好。故在捕集剂方面，其烃基一端是脂肪基或芳香基的选择是十分重要的。

为什么脂肪族烃基較芳香族烃基好呢？可用有机結構理論通

过苯胺和己胺的例子解释如下：苯胺的结构式可用下图表示



因苯环是封闭的共轭体系，当 -NH_2 基在苯环上取代形成苯胺时，氮原子上的独对电子与苯环共轭，电子云向苯环流动，结果使氨基上的电子云密度降低，硷性减弱；而苯环上的电子云密度则增大，特别是邻、对位的电子云密度增大得多，于是在邻、对位的地方用 $-\delta$ 表示其电子云密度的增大。由于氨基上电子云密度降低的结果，生成共价配键的能力下降，不易与重金属矿物表面上的金属离子生成络合物〔5〕；于是固着在有用矿物表面的力量减弱；另一方面苯基电子云密度增大，特别在邻、对位，于是增加了苯基的亲水性，因为水是极性分子，会与苯环带 $-\delta$ 负电的邻、对位有一定的吸引能力，从而增加了吸水性。因此苯胺的浮选能力极弱。烷基有输送电子的作用，在1-氨基己烷中，烷基将电子输送到氨基的氮原子上，增加了氨基的电子云密度，硷性增强了，和重金属离子形成共价配键的能力增强，形成的共价络合物较稳定，故能浮选孔雀石。从氨、苯胺和1-氨基己烷的电离常数看来，这种解释是很有理由的。

化合物	电离常数 K_b (25°C)
NH_2  NH_2	3.5×10^{-10}
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	2.0×10^{-5}
	4.4×10^{-4}

再从烃基长短来说：苯基是环状的，己基则是链状的，虽然有相同的碳原子数，而苯基要比正己基短：

正己基长度:	7.56 Å
苯基长度:	2.78 Å

故疏水能力差，捕集能力弱。

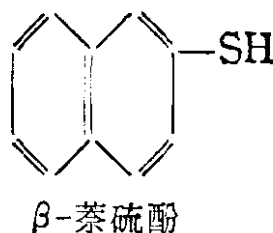
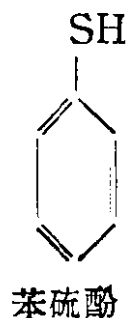
Ⅱ. 具有同碳原子数的脂肪烃基与脂环烃基, 芳香烃基比较
作者选用了正己醇, 环己醇, 苯酚三种起泡剂作比较试验, 测定它们的起泡能力, 并用作起泡剂来浮选方铅矿纯矿物, 在用药量及其他条件均相同时, 得到下列结果:

表 1-4

药剂名称	烃基类别	具有碳原子数	浓度为0.04克/升时的泡沫量	浮选方铅矿回收率 %
苯酚	芳香基	6	40毫升	63
环己醇	脂环基	6	50毫升	70
正己醇	脂肪基	6	50毫升	85

从上表数据证明, 脂肪基比脂环基好, 比芳香基更好。

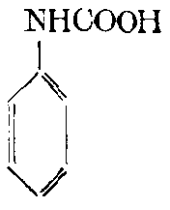
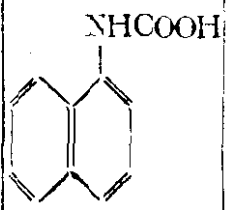
Ⅲ. 芳香基中萘环和苯环比较 关于这方面可举两个例子来作比较: 用硫酚来浮选 CuS 时, 萘硫酚比苯硫酚好得多〔6〕, 特别是 β -萘硫酚更活泼。苯硫酚含有一个苯基, 萘硫酚含有一个萘基, 它们的结构式如下:



又如苯胺不能用作某些含铍矿物的捕集剂, 因无捕集性能, 而萘胺则有较强的捕集性能。又如作者用自己合成的 N-苯基甘氨酸和 N-萘基甘氨酸对一系列氧化矿进行浮选试验, 结果表明后者的捕集性能较前者为佳, 兹择录一些数据如表 1-5〔7〕。

上面所举例子说明, 用芳香基疏水性捕集剂时, 双环较单环好。关于这个问题, 在药剂结构方面, 可以作这样的解释, 从烃

表 1-5

药剂名称	结构式	在浓度为 2 毫克/升时对各种氧化矿純矿物浮选回收率 (%)						
		石英	方解石	孔雀石	硫酸铅	菱锌矿	黑钨	赤铁矿
N-苯基甘氨酸		不浮	5	35	90	5	10	不浮
N-萘基甘氨酸		不浮	10	80	90	10	30	20

基长短来看, 萘基較苯基多了一个苯环, 疏水基增长了一倍, 故增强了捕集能力; 另一方面苯和萘都是芳香族化合物, 在分子结构中它們都是封閉的共軛体系, 在萘中分子的均匀性, 包括价鍵的长短和电子云的密度, 都比不上苯的均匀, 因此, 从它的性质來說, 萘比苯带有較多的脂肪性, 故萘比苯好, 推想蒽核比萘核碳环更多, 疏水性更好, 但由于分子太大, 在水中不易溶解, 会引起选矿效果的降低, 到底蒽核的效果如何, 尚待进一步研究。

§ 1-3 脂肪烃基的结构对浮选性能的影响

I. 脂肪族烃基长短的影响 用脂肪族有机物作起泡剂或捕集剂时, 烃基的长短对浮选性能有很大的影响。先从起泡剂来看, 可用醇类起泡剂为例, 低級醇指甲醇, 乙醇, 丙醇根本没有起泡性能, 随着碳鏈的增长, 到了丁醇、戊醇有微弱的起泡性能, 到六个碳至八个碳原子的醇是最好的起泡剂, 多于九个碳原子以上的醇則起泡性能减弱, 作者曾在这方面作过研究, 詳細內容見第六章, 茲择几个数据如表1-6。

当分子太大时, 难溶于水中或不溶于水中, 則起泡能力消失, 所以用醇作起泡剂, 要有适当的碳原子数, 一般以 $C_5 \sim C_8$ 的

表 1-6

醇 名 称	合 碳 原 子 数	浓 度(毫 克/升)	起 泡 能 力 (在 相 同 条 件 下 测 泡 沫 毫 升 数)
正己醇	6	50	50
正庚醇	7	50	50
异辛醇	8	50	60
正癸醇	10	50	40

醇为最好。作者于 1956 年将蓖麻油皂化干馏得辛醇-[2]和辛酮 [2] 的混合物, 称加工蓖麻油, 是优良的起泡剂 [8], [9], 为什么会产生这种现象呢? 从有机物溶解度看, 低级的醇, 烃基短, 醇分子中的羟基与水分子借氢键缔合, 完全溶解在水中形成真溶液, 而不生成表面的定向排列, 故无起泡性能。醇的分子大了, 因其烃链一端较长, 在水的表面能定向排列, 故有起泡性能, 而分子太大, 烃链一端太长, 羟基在分子中占的比例太少, 便失去醇的性质, 而逐渐趋于烷烃的性质, 故太高级的醇, 不能用作起泡剂。

在捕集剂方面, 不论是胺类、黄药或硫醇, 其脂肪烃基的长短对选矿效果均有显著影响, 低级黄药的捕集能力较差, 高级黄药的捕集能力较强, 作者和同工作者在 1959 年用乙基丁基戊基己基辛基黄药对菱锌矿纯矿物进行浮选试验, 结果表明乙基黄药不浮, 丁基、戊基、己基、辛基四种黄药浮选时, 以 pH=6 时效果最好 (6 以下的 pH 未作试验), pH 值越高, 回收率越低, 成有规则的递减; 在相同的 pH 值下, 丁基和戊基黄药浮选效果基本

表 1-7

黄 药 名 称	pH 值	浮菱锌矿纯矿物回收率 (%)
乙基黄药	6	不浮
丁基黄药	6	16
戊基黄药	6	30
己基黄药	6	75
辛基黄药	6	88

上相同，无显著差别，但己基黄药较戊基黄药好，辛基黄药较己基黄药更好〔10〕。

苏联克拉辛用示踪原子标记的乙基、丁基、异戊基黄药在相同的 pH 值下作试验，对闪锌矿进行浮选，用放射性照相的方法证明在矿物表面单位面积上吸附的具有示踪原子的黄药量随着黄药碳链的增长而增加，丁基和异戊基黄药能在闪锌矿表面比较均匀的吸附〔11〕，这充分说明黄药作为捕集剂无论对氧化矿 ($ZnCO_3$) 或硫化矿 (ZnS) 的浮选，与烃基的增长均有显著的关系，推想是由于分子量大的黄原酸盐溶度积小，易于在矿物表面发生沉积而固着在矿物表面上。烃基长短的因素不但对菱锌矿和闪锌矿有上述作用，而是具有广泛的意义，从各种矿物在黄药溶液中测定接触角的结果，均能说明黄药的脂肪烃基越长，生成的接触角越大，浮选效果越好〔12〕：

表 1-8 烃基长度不同的黄药与矿物作用形成的接触角

接 触 角 矿 物 \ 烃基碳原子	2	3	4	5	6
方铅矿	59	68	74	88	100
黄铜矿	60	69	76	90	94
斑铜矿	60	68	73	86	95
黄铁矿	60	67	74	82	95
平均	60	68	74	86	95

在脂肪酸类型捕集剂方面，低级的脂肪酸无捕集性能，只有起泡性能，分子量越大，则捕集能力增加：到 $C_9 \sim C_{20}$ 的脂肪酸才是优良的捕集剂〔13〕。

在胺类捕集剂方面，与烃基长短也有着很重要的关系。1959年作者与同工作者将乙胺、正丁胺、正戊胺、十二烷胺、十八烷胺等用于我国某地的菱锌矿 ($ZnCO_3$) 纯矿物的浮选，结果表明戊胺以下的胺对菱锌矿根本无捕集作用，以十二烷胺的效果为最好，十八烷胺效果较差，推其原因是由于低级的胺与菱锌矿表面阳离子生成的络合物溶解度大，故不能起浮选作用，而十二烷胺能生