行业标准

《选矿药剂仲辛基黄药》（送审稿）

编 制 说 明

矿冶科技集团有限公司

二○二四年九月

**《选矿药剂仲辛基黄药》**

**行业标准（预审稿）编制说明**

一、任务来源

工业和信息化部2023年4月17日下发了《工业和信息化部办公厅关于印发2023年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》（工信厅科函〔2023〕18号）文件，由矿冶科技集团有限公司（以下简称矿冶集团）承担《选矿药剂仲辛基黄药》行业标准的制定工作，计划项目代号为2023-0411T-YS，计划完成年限为2024年。

二、 工作简况

2.1标准制定的必要性

世界铜储量约为7亿吨，而我国铜储量仅约为0.3亿吨，占全球储量的4.29%，且有价铜矿资源短缺制约了铜工业的发展。随着我国经济快速发展，铜资源需求逐年增加，铜产品供需缺口不断较大，对外依存度已高达90%。随着硫化矿资源的逐渐枯竭和新矿床勘察难度的增大，氧化矿开发利用成为了必然。随着氧化矿资源需求的增加，这些资源的高效选别利用显得尤为关键。浮选目前仍是这些矿物的优先处理方法，仲辛基黄药是由昆明冶金研究院在1972年合成的用于浮选氧化铜、铅矿石的一种捕收能力较强的捕收剂。仲辛基黄药一般是由仲辛醇、二硫化碳和烧碱在合适的条件下反应制得，对比丁基黄药，捕收力更强，且具有一定起泡性，目前广泛应用于氧化铜、铅矿的浮选作业中。

仲辛基黄药的工业产品一般是微黄白色结晶固体，配制成液体一般为棕黄色液体；有刺激性气味，可溶于水，遇酸或加热易分解。仲辛基黄药在氧化铜、铅矿浮选行业中总用量逾50万吨/年，且由于目前国家和行业内对氧化矿的开采和开发利用逐渐增加，其需求量也在逐年增加，目前现有标准YS/T 355-94 是冶金工业部在1994年制定的行业标准，在近30年的行业发展过程中，产品的生产工艺，检测标准，产品质量也发生了较大的变化和改进，不能满足国内矿山、企业和生产厂家的需求，原标准中规定的含量等指标已不能满足实际生产实践的需要，造成浮选指标低于预期，以及资源的浪费和矿山及企业的经济损失。

本标准的修订有利于规范仲辛基黄药生产行业的健康发展，有利于矿山企业获得稳定可控的选矿指标，有利于提高仲辛基油酸的标准水平，有利于氧化矿资源的综合回收利用，完善选矿药剂标准体系。

2.2申报单位简况

本标准负责起草单位为矿冶科技集团有限公司，是隶属于国务院国资委管理的中央企业，建于 1956 年，属国家首批创新型企业，是我国以矿冶科学与工程技术为主的规模最大的综合性研究与设计机构，具有工程设计、建设项目环境影响评价和地质实验测试甲级资质，拥有先进的大型设备仪器和工程化能力较强的中试及生产装备，拥有2个国家重点实验室、3个国家级工程(技术)研究中心和1个国家重有色金属质量监督检测中心。矿冶集团获得国家和省部级科技成果奖励1100余项，授权专利和制订国家及行业标准1100余项；矿冶集团作为我国历史最久、实力最强的选矿药剂研究开发机构之一，在选矿药剂研发及行业发展起到了积极的促进和引领作用。

铁岭选矿药剂有限公司(原铁岭选矿药剂厂)是由中国有色矿业集团控股，北京矿冶研究总院参股的中央直属企业。始建于1942年，堪称中国选矿药剂行业的鼻祖和摇篮，是中国有色金属工业协会选矿药剂分会常务副会长、秘书长单位，是国家选矿药剂产品标准起草的主要单位，有省、市两级技术研发中心。公司是集生产、研发、营销为一体的选矿药剂生产企业，地处辽宁省铁岭市和沈阳市经济技术开发区。目前公司生产能力5.5万吨/年，60余个品种,主要用于浮选铜、铅、锌、金、银、镍、钴等有色金属硫化矿和氧化矿、稀土金属矿、铜-钼矿、铜-金矿、铜-锌矿、钨矿细泥和铁精矿除硫等，产品包括黄药、黑药、起泡剂、羟肟酸、硫氨酯、黄原酸酯、巯基乙酸钠等，近几年，开发了一系列捕收剂力强、选择性好，可在弱碱性条件下使用的高效低毒特色药剂，曾荣获国家、辽宁省银质奖、优质产品奖、新产品开发奖。

北矿化学科技（沧州）有限公司成立于2017年7月，2019年7月建成试生产。北矿化学科技（沧州）有限公司作为矿冶集团矿山化学品研发与生产基地，是一座功能齐备的万吨级现代化选矿药剂生产基地，建有硫氨酯、巯基乙酸钠、羟肟酸、硫氮酯等生产线，生产各类BK系列起泡剂、捕收剂、调整剂。形成了以提供选厂药剂整体配送服务为主的运营方式，为用户提供定制工艺与药剂相结合的选矿药剂应用技术专属方案。

沈阳有研矿物化工有限公司隶属于中国有色矿业集团公司，公司前身为沈阳有色金属研究院化工厂，始建于1978年，堪称国内最早从事研发和生产第三代高效环保选矿药剂专业厂家。2007年4月搬迁，2009年10月重组扩建，2013年按照“做大做强”药剂板块战略，与铁岭选矿药剂有限公司高度融合，实现两个专业生产选矿药剂企业资源共享和优势互补。公司现有生产能力8000吨，主导产品三大系列即：硫氨酯系列、烷基黄原酸酯系列和巯基乙酸钠系列。公司秉承“以科技为先导”的发展理念，被辽宁省认定为高新技术企业和沈阳市小巨人培育入库企业。

青岛联拓化工有限公司2004年在青岛市黄岛区成立。目前职工共70余人，其中各类专业和技术人员23人。公司主要从事硫氨酯，硫代磷酸盐和巯基乙酸及其盐类系列产品的开发、生产和经营。年产各类助剂产品8000吨。公司拥有占地面积3.6万平方米的生产车间两座，标准分析化验室、实验室各一个。2011年，高含量巯基乙酸生产线投入生产，填补了国内高含量巯基乙酸的生产空白，所采用的工艺为国际首创并获国家发明专利。与国外进口的巯基乙酸相比,大大降低了成本，并得到广大巯基乙酸客户的认可。巯基乙酸系列产品主要用于冷烫剂，塑料热稳定剂，混凝土减水剂，油田钻探缓蚀剂和鞣革脱毛剂等产品的生产原料。公司生产的选矿药剂产品，包括捕收剂、促进剂、起泡剂及抑制剂。其中捕收剂及促进剂系列产品已广泛使用到南美洲、大洋洲、南部非洲、欧洲及亚洲地区的矿山用户。

云南铁峰矿业化工新技术有限公司（曾用名为“云南云铜铁峰矿业化工新技术有限公司”）成立于2010年，位于云南省楚雄彝族自治州禄丰县勤丰镇省级化工工业园，注册资本为2800万元，总资产8000余万元，现有员工100余人，是一家集选矿药剂研发、生产、销售及选矿技术综合服务于一体的国家高新技术企业、国家科技型中小企业、云南省专精特新“小巨人”企业，国家级专精特新“小巨人”企业，云南省知识产权优势企业。公司历史悠久，前身系始建于1958年的云南冶炼厂选矿药剂分厂,是西南地区创建最早、规模最大的选矿药剂企业，历经60年的发展，具有年生产各类选矿药剂2万吨的综合生产能力。公司具有年生产各类选矿药剂2万吨的综合生产能力，产能规模居国内行业前6名，主要产品为捕收剂、起泡剂、调整剂三大类选矿药剂，主产品为各类黄药、自主研发的新型高效环保DF系列药剂、松醇油、2号油等。黄药类产品约占60%、DF系列产品约占30%、其它产品约占10%，同时为客户提供全面的选矿药剂和选矿工艺技术咨询服务。公司自主研发的自动化黄药生产线，成为目前国内自动化程度最高、具有良好安全、环保效益的先进生产线，国内选矿药剂行业唯一一家实现了自动化生产的企业。

2.3主要工作过程

2.3.1立项过程

2023年矿冶科技集团有限公司接到有色金属行业标准《仲辛基黄药》制定任务后成立了标准编制工作组，确定了各成员的工作职能和任务，制订了工作计划和进度安排。

为了做好本标准的制订工作，编制小组通过相关标准、资料查询、市场调研，调研了青岛鲁东金宏实业有限公司、青岛君邦化工有限公司、湖南同聚化工有限公司、云南铁峰矿业化工新技术有限公司、铁岭选矿药剂有限公司、北矿化学科技（沧州）有限公司、青岛联拓化工有限公司等部分企业和用户，充分听取用户建议，结合我国的实际生产状况和用户需求，认真收集、整理、分析、研究技术资料，确定标准的主要技术指标内容，编制小组对技术要素、性能指标进行了确定。

2.3.2主要起草过程

标准讨论会：在经过了充分调研和试验的基础上，矿冶科技集团有限公司与三家参与单位经过修改、讨论于2023年11月完成了行业标准《仲辛基黄药》（讨论稿），形成了讨论稿编制说明，在充分吸收专家意见基础上进一步修改形成了《选矿药剂仲辛基黄药》标准文件与编制说明的预审稿。

三、标准编制原则

标准编制工作组负责调研、收集数据、市场需求及客户要求等信息，确定了《仲辛基黄药》行业标准的编制原则和编制依据：

1）符合《中华人民共和国产品质量法》、《中华人民共和国安全生产法》等有关法律、法规、政策和标准；

2）标准制订工作按国家标准GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草，并符合《国家、行业标准编写模板》的电子文本要求；

3）为适应推荐性标准体系，标准制订过程中注重市场属性，强调供需方的协调一致，把产品标准与销售、贸易紧密结合，提高了标准的市场适应性。

4）随着设备的更新、生产工艺的改进及节能减排、减污增效，主要技术指标的确定科学、经济、合理，生产技术和产品质量指标都可以有一定程度的提高，根据国内外用户的需求，可以满足用户更高的产品技术指标及包装的需求。

5）充分考虑生产企业的产品质量和相关单位的意见，以及用户的需求，为用户提供满意的产品。

6）坚持以生产实际和可操作性为前提，以满足其实践性、适应性、先进性等需要为原则，做到科学合理、切实可行。

四、确定标准主要内容

本标准是对原标准《仲辛基黄药》（YS/T355-94）的修订，标准内容主要与原标准对比修改进行对比。

------编写格式按 GB/T 1.1—2000《标准化工工作导则 第一部分：标准的结果和编写规则》；

------增加了标准的适用范围、规范性引用文件、产品对应的牌号；

------产品的技术指标部分增加了外观、游离碱含量和含水量指标要求；

------修改了有效成分含量的指标要求。

------增加了有效成分含量、游离碱含量、含水量的检验方法；

五、标准验证试验

5.1、重复性、再现性实验

5.1.1同一实验室重复性、再现性实验

试验内容：考察行业标准《选矿药剂仲辛基黄药》对产品含量进行检测。

试验方法：参考行业标准YS/T 271《黄药化学分析方法》进行仲辛基黄药主成分的检测。

方法提要：

（1）方法提要

以亚硝基铁氰化钠为指示剂，用铁氰化钾将黄药中的碱金属硫化物等杂质氧化成单体硫以消除其干扰。化学反应为：

S2-+2〔Fe(CN)₆〕3-→S↓十2〔Fe(CN)₆〕4-

然后以玫瑰红酸钠为指示剂，用乙酸铅标准溶液滴定黄原酸盐。化学反应式为：

2ROCSS-+Pb2+—→(ROCSS)2Pb↓

（2）试剂

①盐酸(比重1.19)。

②盐酸(6N)。

③冰乙酸。

④氨水溶液(10%)。

⑤氨-氯化铵缓冲溶液：按GB 603—77《制剂及制品制备方法》中的第38条(1)配制。

⑥六次甲基四胺-盐酸缓冲溶液：将300g六次甲基四胺溶于500ml水中，加30ml盐酸(①)，加水稀释至1000ml。

⑦铁氰化钾溶液(1%)：贮于棕色瓶中，用时现配。

⑧铬黑T指示剂溶液(0.5%)：称取0.5g铬黑T和2g盐酸羟胺溶于100ml乙醇中。用时现配。

⑨二甲酚橙指示剂溶液(0.2%)。

⑩亚硝基铁氰化钠指示剂溶液(2%)：用时现配。

⑪玫瑰红酸钠指示剂溶液(0.1%)：用时现配。

⑫氯化铵。

⑬氧化锌：基准试剂。

⑭乙酸铅。

⑮乙二胺四乙酸二钠(EDTA) 标准溶液(0.0125M)。

A：配制：称取5g 二水合乙二胺四乙酸二钠，加热溶于1000ml 水中，冷却，摇匀。

B：标定：称取1.0000g 于800℃ 灼烧至恒重的氧化锌(⑬)，用少许水湿润，加5ml 盐酸(②)至氧化锌溶解。移入500ml 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。取30.00～35.00ml,加20m1水，用氨水溶液(④)中和至pH7～8，加10ml氨-氯化铵缓冲液(⑤)，加5滴铬黑T指示剂溶液(⑧)，用EDTA标准溶液(⑮)滴定至溶液由紫色变为纯蓝色。同时作空白试验。

C：计算：EDTA标准溶液摩尔浓度M 按下式计算：



式中：G——氧化锌重量，g;

V1——EDTA标准溶液的用量，ml;

V2——空白试验EDTA标准溶液用量，ml;

0.08138——每毫升摩尔氧化锌克数。

⑯乙酸铅标准溶液(0.025N)。

A配制：将4.75g乙酸铅〔Pb（C2H3O2）2·3H2O〕溶于500ml水中，加6m1乙酸(②)，用水稀释至1000ml。摇匀。

B标定：准确取出30.00~35.00ml 乙酸铅标准溶液(⑯)于烧杯中，加30ml水和10ml六次甲基四胺缓冲溶液(⑥)，再加5滴二甲酚橙指示剂溶液(⑨)，用已知浓度EDTA标准溶液(⑮)滴定至亮黄色为终点。

C乙酸铅标准溶液的当量浓度N 按下式计算：



式中：V1——滴定时消耗的EDTA 标准溶液，ml;

M——EDTA标准溶液的摩尔浓度；

V2———取出乙酸铅标准溶液，ml;

2——1摩尔的EDTA相当于乙酸铅的当量数。

标定三份，极差应不大于0.00005N。

（3）分析步骤

①分析用蒸馏水或去离子水。用氢氧化钠溶液调至pH6～7。

②黄药试样保存条件防潮防热，瓶盖盖紧。分析时尽量缩短揭盖时间。

③用带盖的称量瓶称取试样10.000g，用水移入500ml容量瓶中，稀释至刻度，摇匀后，准确取5.00ml于250ml烧杯中，加2滴亚硝基铁氰化钠指示剂溶液(⑩)，如试样中含碱金属硫化物等杂质，溶液呈蓝紫色，此时不断摇动烧杯，逐滴加入铁氰化钾(⑦)，直至试样溶液的蓝紫色消失，再过量加1 滴，以保证氧化完全。如果铁氰化钾(⑦)加入量超过1ml，需另取5.00ml试样溶液，于250ml烧杯中，加入约0.2g氯化铵，再按上述操作除去硫化物杂质。往烧杯中加入100ml水，在不停的搅拌下用乙酸铅标准溶液(⑯)滴定，接近终点时加1～2ml玫瑰红酸指示剂溶液(⑪)，继续滴定至肉红色突然出现为终点。

（4）分析结果的计算

按下式计算黄原酸盐的百分含量：



式中：N——乙酸铅标准溶液的克当量浓度；

V——滴定时消耗的乙酸铅标准溶液，ml;

M——黄原酸盐分子量；

W——称取试样重量，g。

本方法的平行测定允许差不得大于0.5%。

（5）试验结果

**试验结果**：对仲辛基黄药进行了测定，每个样品分别测定4次。结果见表5-1.

表5-1 仲辛基黄药测定结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **序号** | **试验样品/%** | 平均值（%） | SD | RSD(%) |
| 1 | 60.50 | 60.50 | 0.0909  | 0.1503  |
| 2 | 60.35 |
| 3 | 60.55 |
| 4 | 60.59 |

 由表5-1可以看出，检验分析60%品位的仲辛基黄药测试结果方差为0.0909，相对标准偏差为0.1503。

5.1.2不同实验室间对比

试验内容：考察不同时空条件下，不同实验室间试验结果。邀请湖南同聚化工有限公司、云南铁峰矿业化工新技术有限公司、北矿化学（沧州）科技有限公司作为验证单位，对该方法进行验证，按起草标准制定的试验方法对提供的试验样品进行了验证工作，并考察了该方法的精密度。

试验方法：试验方法同上。

试验结果：

湖南同聚化工有限公司按本标准测定试验结果详见表5-2和5-3。

表5-2 湖南同聚化工有限公司二级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 60.60 | 60.49 | 0.1117 | 0.1847% |
| 2 | 60.30 |
| 3 | 60.52 |
| 4 | 60.52 |

表5-3 湖南同聚化工有限公司一级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 81.45 | 80.97 | 0.5123 | 0.6327% |
| 2 | 80.65 |
| 3 | 81.36 |
| 4 | 80.42 |

云南铁峰矿业化工新技术有限公司按本标准测定试验结果详见表5-4和5-5。

表5-4 云南铁峰矿业化工新技术有限公司二级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 60.47 | 60.64 | 0.2886 | 0.476% |
| 2 | 60.96 |
| 3 | 60.26 |
| 4 | 60.88 |

表5-5 云南铁峰矿业化工新技术有限公司一级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 82.50 | 81.30 | 0.8668 | 1.0662% |
| 2 | 81.35 |
| 3 | 80.05 |
| 4 | 81.29 |

北矿化学（沧州）科技有限公司按本标准测定试验结果详见表5-6和5-7。

表5-6 北矿化学（沧州）科技有限公司二级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 60.41 | 60.48 | 0.0926 | 0.1530% |
| 2 | 60.38 |
| 3 | 60.53 |
| 4 | 60.61 |

表5-7 北矿化学（沧州）科技有限公司一级品测试结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 滴定结果/% | 平均值/% | SD | RSD |
| 1 | 80.77 | 60.48 | 0.3301 | 0.4094% |
| 2 | 80.28 |
| 3 | 80.36 |
| 4 | 81.10 |

**试验结论：**三家公司按照本文件的检测方法进行了验证工作。结果表明该方法再现性好，精密度好，满足测定要求，三家验证单位均同意推荐为有色金属行业标准。

六、标准水平

（1）采用国际标准和国外先进标准的程度

未查到仲辛基黄药的国际标准或国外先进标准，所以本标准没有采用其他国际或国外标准。

（2）该标准与国内相关标准间的关系

未查到相关的国家或行业标准，该标准具有主导地位。

七、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准的制定过程、技术指标的选定、检验项目的设置符合现行法律、法规和强制性国家标准的规定。

八、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、标准作为强制性或推荐性标准的建议

本标准建议作为推荐性行业标准。

十、贯彻标准的要求和措施建议

建议相关生产及使用单位组织专项标准宣贯会进行系统学习。本标准发布后，各企业应积极宣传和贯彻，并按照新标准进行组织生产，以保证产品质量，满足国内、外市场及用户的需要。

十、废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，不涉及其他标准废止。

十一、预期效果

本标准是在国内生产企业及国内外用户需求的基础上制定，技术指标先进，具有普遍性、广泛性、适用性、科学性和先进性。本标准发布后，将更好的规范仲辛基黄药的技术要求，提高选矿药剂在国内、外市场上的竞争力，为生产企业带来较大的效益。

矿冶科技集团有限公司

2024.9.22