

2025年是黄药应用于浮选100周年,值此重要时刻,对黄药的发展历史和现状进行总结,以期为黄药研发和应用提供借鉴。
编者按

百年黄药:产品设计、合成与应用研究进展

谭俊,黄苗苗,马鑫,钟宏,肖凤,王帅

中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083

中图分类号:TD923+.13 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2025)03-0013-12
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.03.002

摘要 黄药是一类重要的有机化合物,被广泛应用于选矿、环境保护和化学合成等领域。系统地介绍了黄药的结构、理化性质和产品设计策略,深入探讨了分子结构组装、量子化学计算以及定量构效关系研究在新型黄药研发中的应用,并分析了通过黄药混合与组合用药实现性能优化的途径。阐述了直接合成法和溶剂法两种黄药合成方法,总结了其他合成方法的工艺原理和优缺点。归纳了黄药在浮选、废水处理和精细化学品合成中的应用情况,并介绍了化学沉淀法、吸附法、化学氧化法、微生物法及联合处理法等黄药废水处理技术,展望了黄药的开发和应用发展方向。

关键词 黄药; 分子设计; 合成; 捕收剂

引言

黄药的化学名为黄原酸盐或烃基二硫代碳酸盐,其英文名“xanthate”的词根“xanth-”源于希腊语,意为“黄色”。早在1815年,Zeise就首次合成出黄药^[1]。然而,直到20世纪20年代,黄药在工业领域的应用才开始起步。1925年,Keller和Lewis发明了将黄药用作硫化矿浮选捕收剂的方法,并获得了美国专利^[2]。这一创举被视为黄药应用于浮选领域的起点,具有标志性的意义。正如富尔斯特璠^[3]所述:“1925年科勒尔发现黄药(黄原酸盐)可以作为硫化矿物的浮选捕收剂,其影响之大是不言而喻的,它是现代浮选技术的伟大开端。”黄药捕收剂具有浮选效率高、普适性强、使用方便以及生产工艺简单、合成反应效率高、原料来源丰富、成本低廉等优点,在浮选药剂领域占据极为重要的地位。时至今日,黄药依然是用途最广、用量最大的硫化矿浮选捕收剂^[1]。

百年来,随着产品设计和合成技术的进步以及应用领域的拓展,黄药研究取得了诸多重要的进展。本文主要从黄药的结构与性质、产品设计、合成方法、应用和黄药废水处理5个方面进行综述,以期为黄药研发与应用提供借鉴和指导。

1 黄药的结构与性质

1.1 化学结构

黄药分子可以看作是碳酸盐中两个氧原子被硫原子取代、一个一价金属离子被烃基取代后的产物。黄药的化学式为 $ROC(=S)SM$,式中R一般为脂肪烃基(C_nH_{2n+1} , n 为1~8)、芳香基、环烷基等烃基,也可为烷氨基等;M通常为Na或K。根据烃基长度,黄药可分为低级黄药和高级黄药,其中 C_{1-3} 黄药属于低级黄药, C_4 及以上的黄药属于高级黄药。最常见的黄药是 C_{2-6} 脂肪烃基黄药,其化学结构如图1所示^[4-6]。

收稿日期:2025-04-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52074354);中央引导地方科技发展资金项目(23ZYQD296);湖南省大学生创新训练计划项目(S202510533393);中南大学研究生创新项目(2023XQLH112)

作者简介:谭俊(2002—),男,江西赣州人,硕士研究生,主要从事资源化工技术研究, E-mail: 242312132@csu.edu.cn。

通信作者:王帅(1978—),男,河南南阳人,博士,教授,博士生导师,主要从事资源化工技术研究, E-mail: wangshuai@csu.edu.cn。

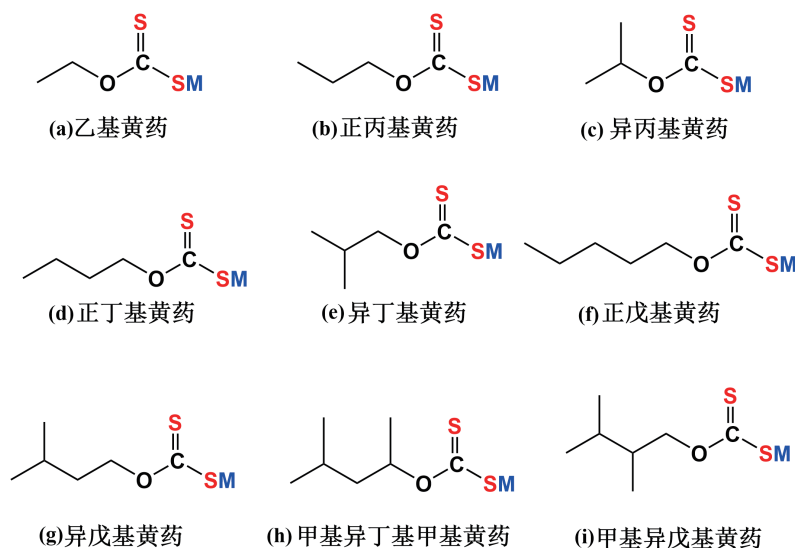


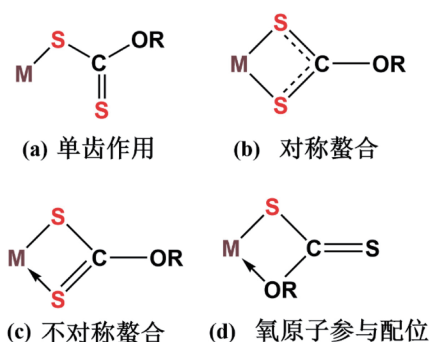
图1 常见黄药的结构式

Fig. 1 Structural formula of widely used xanthates

1.2 物理化学性质

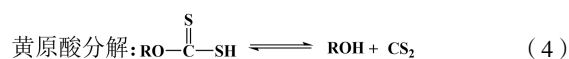
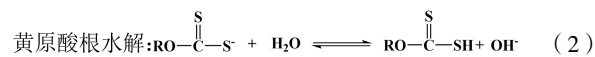
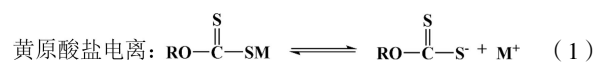
黄药一般为淡黄色至橘红色粉末或颗粒,有刺激性臭味和中等毒性。其嗅觉阈值为 0.05 mg/L,味觉阈值为 0.1 mg/L。易溶于水、乙醇、丙酮等极性溶剂,不溶于乙醚、石油醚等非极性溶剂。短烷基黄药易燃且化学稳定性较差,存放过久会结块变质。

黄药易与重金属离子反应生成沉淀,其作用模式如图 2 所示。它通常以其硫原子与重金属离子作用,作用模式包括单齿作用、对称螯合和不对称螯合;其结构的旋转也会导致氧原子参与配位^[7]。

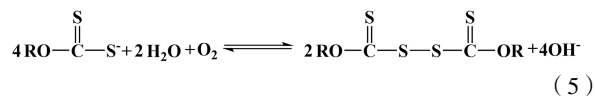
图2 黄药与重金属离子的作用模式^[7]Fig. 2 Interaction modes of xanthates and heavy metal ions^[7]

黄药在水中会发生电离、水解、分解等反应,其稳定性受溶液 pH 值和氧化作用影响(式 1~5)。黄药在酸性溶液中会生成黄原酸,其解离常数(pK_a)为 2~3。黄原酸不稳定,可快速分解为醇和二硫化碳,其分解过程遵循一级反应动力学方程,分解速率与黄药浓度成正比^[8]。因此,黄药应避免在强酸

性条件下使用。在碱性条件下,黄药分解速度相对较慢,但会被氧化成双黄药,过渡金属离子和硫化矿物对氧化反应具有催化作用。双黄药是一种难溶于水的黄色油状液体。它在酸性介质中比黄药稳定,随着溶液 pH 值升高,会逐渐分解为黄药。



氧化反应:



2 黄药的产品设计

新药剂研发是浮选等工业创新的源头之一,产品设计是新药剂研发的重要手段。黄药的产品设计方法主要包括分子设计、混合黄药和组合用药等方面。

2.1 分子设计

分子设计是化学品创新研究的基础。黄药分子由功能基与疏水基构成,因此,对功能基与疏水基的结构组装与修饰是黄药分子设计的基本方法。随着计算方法和计算软件的进步,发展出了量子化学计算、定量构效关系(QSAR)等计算机辅助分子设计方法,为黄药分子的创新设计提供了工具和理

论支持。

2.1.1 分子结构组装

黄药具有典型的异极性分子结构(R—X), 其黄原酸基为极性基(X), 烃基(R)为非极性基。极性基是其与金属离子(原子)等作用的主要基团, 因此常被视为功能基, 在用作捕收剂时也称亲固基。非极性基主要起到疏水作用, 在用作捕收剂时也称疏水基。极性基、非极性基及其组装形式决定了黄药分子的物理化学性质和应用性能。因此, 对黄药分子结构进行设计组装, 是黄药分子设计和性能调控的重要策略。

烃基长度调节和同分异构原理在黄药分子设计领域应用最为广泛。随着烃基的增长, 黄药的疏水性和捕收能力增强, 但选择性会有所下降。带有支链的异构体通常比直链黄药的捕收能力更强, 如异丁基黄药(IBX)的捕收性能优于正丁基黄药。李西山等^[6]研究了 Y-89 捕收剂与其同分异构体甲基异戊基黄药的浮选性能, 证明利用同分异构原理寻找新药剂是可行的。钟宏等^[9]在黄药中引入芳香基, 设计了两种互为同分异构体的芳香基黄药——苯甲基黄原酸钾(BzX)和对甲基苯基黄原酸钾(MPX), 发现 BzX 对黄铜矿的捕收能力优于 MPX, 说明异构现象对黄药的浮选性能有一定影响。

黄药的刺激性臭味是困扰黄药生产和浮选行

业的难题。造粒、添加香料等策略只能部分减轻臭味, 而对黄药进行分子修饰是从源头消除臭味的根本方法。Lin 等^[10]开发的 O-(2-(叔丁氧基) 乙基) 黄药(TBOEX)引入了醚基结构, 可促进黄药分子的自组装, 削弱黄药的气味扩散。与 IBX 相比, TBOEX 产生的挥发性含硫有机物和挥发性碳氢化合物显著减少, 臭味明显减弱。Wang等^[11]开发的 O-(6-(丁基氨基)-6-氧代己基) 黄药(PBAHX)引入了酰氨基, 增强了黄药的分子间作用力, 减弱了黄药的气味。钟宏等^[12]在黄药分子上引入硫脲基, 得到了硫脲基黄药, 不仅减少了臭味, 还提高了黄药的选择性与捕收能力。

近年来研究人员开发的新型黄药如表 1 所示。这些药剂均具有双极性分子结构(R¹—X—R²—Y), 其 R¹、R² 为非极性基, X、Y 为极性基(亲水基或亲固基), 且至少一个为亲固基。双极性基黄药可以通过两个非极性基和两个极性基的协同作用强化捕收性能, 更好地实现捕收剂的疏水-亲水平衡调控, 并利用黄药的分子间作用力减小其臭味。

2.1.2 量子化学计算

长期以来, 研究者一直在寻找能够定量判断浮选药剂性能的分子结构及物理化学性质等参数。早期浮选药剂分子设计的判据有电负性、油水分配系数(log*P*)、拓扑指数等, 这些判据的应用推动了浮选药剂性能由定性评估向定量预测发展。随着

表 1 近年来开发的双极性基黄药
Table 1 The bipolar xanthates developed in recent years

黄药种类	结构式	参考文献
醚基黄药		[10]
硫醚基黄药		[13]
酰氨基黄药		[11,14]
硫脲基黄药		[12]
硫氨基酯基黄药		[15]

量子化学方法的不断发展,研究人员运用量子化学计算工具对黄药分子进行计算,通过前线分子轨道、电子态密度、电荷密度、静电势(MEP)等量子化学参数评估黄药的捕收性能,为黄药分子设计提供了更为便捷、准确的方法^[4-5]。曹飞等^[5]采用量子化学密度泛函理论(DFT)计算发现,C₁₋₆直链黄药的最高占据分子轨道能量(E_{HOMO})随烃基的增长而增大,提供电子的能力逐渐增强,黄药的捕收能力相应增强;对于烃基碳原子数相同的异构体,其烃基上支链越多,烃基给电子诱导效应越强,捕收能力越强。Lin 等^[10]计算了 IBX 和 TBOEX 的电子结构,结果表明,TBOEX 的 E_{HOMO} 和最低未占据分子轨道能量(E_{LUMO})均低于 IBX,且 TBOEX 中引入的氧原子会使分子表面增加带负电的活性中心。Wang 等^[11]对 PBAHX 进行量子化学 DFT 计算,结果如图 3 所示。 $-\text{OC}(=\text{S})\text{S}-$ 是 PBAHX 与矿物作用的主要反应位点, $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ 起调节作用。PBAHX 通过氢键和范德华力形成二聚体,有利于减弱臭味,并促使 PBAHX 在矿物表面定向排列,强化浮选效果。通过以上分析可以看出,量子化学计算丰富了捕收剂分子设计理论,在预测捕收剂性能、揭示捕收剂与矿物作用机理方面,起到了重要的作用。

2.1.3 定量构效关系

定量构效关系(QSAR)是一种在药剂分子设计中广泛应用的方法。它通过分析药剂的理化性质和结构特征,确定药剂活性与化学结构参数之间的关系。近年来,QSAR 被引入捕收剂分子设计领域,在黄药分子设计方面也得到了应用。Yang 等^[16]采用遗传函数近似(GFA)算法对黄药及其衍生物进行 QSAR 研究,发现 YZ 平面分子投影面积分数、羰基氧原子的最低未占据分子轨道(LUMO)密度和硫羰基硫原子的 Hirshfeld Fukui 指数(+)是影响选择性的关键参数。Xiong 等^[17]选取分子结构描述符、静电势描述符和概念密度泛函描述符,构建了黄药的 QSAR 模型。研究结果表明,IBX 和酰氨基黄药的预测浮选指数 FI 均大于 0.7,相对误差小于 8%。QSAR 为分子性能预测提供了有效工具,显著提升了分子设计的效率。近年来,随着人工智能技术尤其是机器学习的飞速发展,有望对大量的分子结构、量子化学计算参数及物理化学性质、浮选性能与毒性等进行高效分析与处理,推进分子设计从经验驱动、理论驱动走向数据驱动新时代。

2.2 混合黄药和组合用药

在浮选过程中,常采用不同烃基黄药复配成混

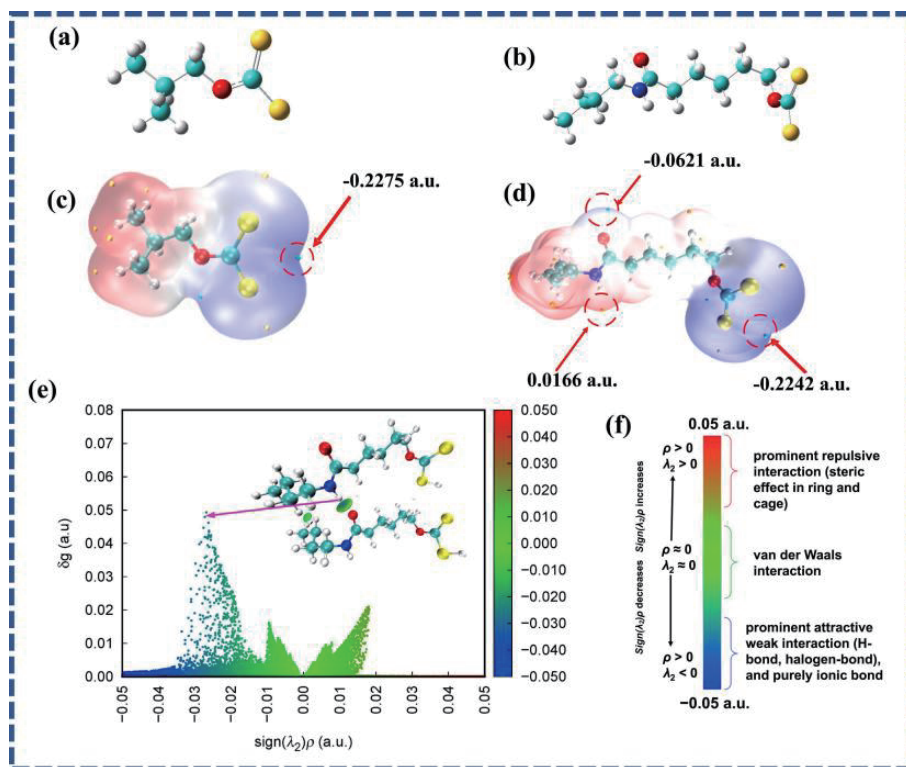


图3 IBX(a)和PBAHX(b)的优化结构,IBX(c)和PBAHX(d)的MEP图,PBAHX的IGMH图(e)和IGMH图的比例尺(f)^[11]
Fig. 3 Optimized structures of IBX (a) and PBAHX (b), MEP plots of IBX (c) and PBAHX (d), the IGMH map of PBAHX (e) and the scale of IGMH map (f)^[11]

合黄药,或将黄药与其他药剂进行组合。这种做法不仅可以提高浮选效果,实现“1+1>2”的协同增效目标,还能降低工艺成本^[18]。

2.2.1 混合黄药

一般来说,短烃基黄药的选择性强,在矿浆中的分散性好,但捕收能力弱;长烃基黄药的捕收能力强,但选择性和分散性差。将不同长度烃基的黄药组成混合黄药,可适应不同矿石的特性,优化浮选指标。对于烃基长度相近、合成反应动力学差异小的混合黄药,可以采用混合醇为原料来生产。作亚妮等^[19]以乙醇和丁醇组成的混合醇为原料,制备乙基-丁基混合黄药,并将其应用于钼矿浮选。当乙醇与丁醇质量比为1:1时,混合黄药含量及浮选钼精矿品位最高。对于烃基长度及合成反应动力学差异较大的黄药,一般是先分别合成,然后再进行混合。朱继生^[20]将甲基异戊基黄药与丁基黄药混合,得到甲基异戊基-丁基混合黄药,其性能优于单一黄药,成本低于甲基异戊基黄药。

2.2.2 组合用药

黄药与其他药剂的组合用药可以发挥各类药剂的功能优势,实现药剂的性能互补,降低药剂成本,提高技术经济指标。马英强等^[21]将异戊基黄药与水杨羟肟酸组合使用,发现组合药剂可使硅孔雀石表面的接触角增大,电位向负方向移动,说明组合药剂在硅孔雀石表面具有协同吸附作用。曾茂青等^[22]将丁基黄药、航空煤油和变压器油复配后,对氧化铜矿进行浮选,发现航空煤油和变压器油不仅起辅助捕收剂作用,还对脉石矿泥起选择絮凝作用,可有效减小捕收剂用量,降低药剂成本。

3 合成方法

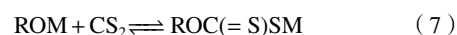
黄药的合成方法有多种,主要包括直接合成法、溶剂法、蒸气法、润湿剂法和碱金属醇盐法等。

3.1 直接合成法

直接合成法是在冷却条件下,将醇、苛性碱与二硫化碳按照化学计量比混合后进行反应的合成方法。根据加料顺序的不同,直接合成法分为正加料法和反加料法。在混捏机中进行反应的直接合成法,也称混捏机法。该法具有生产工艺简单、效率高等优点,是工业上最常用的合成方法^[23-24]。

3.1.1 正加料法

正加料法是先将醇和粉状氢氧化钠(氢氧化钾)混合,反应生成醇钠(醇钾),再加入二硫化碳的黄药合成方法。其反应方程式为:



1950年,李东英和苏仲平等将化纤厂的混捏机引入黄药生产,采用正加料法合成出国内第一批固体黄药^[23]。该法延长了黄药的保质期,为黄药的存储和运输提供了便利。自此,该法在国内逐步推广,1959年起,开始成为黄药的主要合成方法^[24]。然而,由于该法需要粉碱作业,反应在混捏机的敞开体系中进行,存在强碱性粉尘污染、二硫化碳和臭味挥发等问题。

3.1.2 反加料法

反加料法是先将醇与二硫化碳混合,再分批加入粉状氢氧化钠(氢氧化钾)的黄药合成方法。该法反应原理与正加料法相同,因其先将两种液体加入反应容器中,并控制了加碱速度,可更好地控制反应温度,提高反应效率,减少副反应的发生。1972年,沈阳冶金选矿药剂厂采用反加料法生产黄药,发现该法反应速度快,转化率较高,原料消耗有所降低^[23]。然而,反加料法仅改变了加料顺序,并未改变正加料法的反应体系,仍然存在粉尘和挥发物污染问题。

3.2 溶剂法

溶剂法是用水或有机溶剂作为溶剂合成黄药的方法。该法具有物料易于混匀、热交换充分、反应效率高等优点,该法还可免除粉碱作业,避免了强碱性粉尘污染。根据溶剂种类的不同,可分为水溶液法和有机溶剂法。有机溶剂法又称结晶法,它可分为外加有机溶剂法和自溶剂法。

3.2.1 水溶液法

以水为溶剂的黄药合成方法称为水溶液法。该法一般是将醇和二硫化碳加入氢氧化钠溶液中进行反应,得到的产品是液体黄药。水溶液法是中国最早独立生产黄药的方法。1949年,苏仲平和李东英等采用该法生产出黄药水溶液,首次实现了国内黄药的自主合成^[23]。杨晓玲等^[25]采用水溶液法合

成液体异丙基黄药,在反应时间为 2.5 h、反应温度为 30 ℃、氢氧化钠溶液浓度为 40% 时,异丙基黄药的平均产率可达 92.0%。水溶液法适合在矿山附近进行生产,其成本低,操作简便,无需冷冻设备,产品游离碱含量低、使用方便,但产品稳定性较差、不宜长期储存。

3.2.2 外加有机溶剂法

外加有机溶剂法是以二氯甲烷、苯、甲苯等为溶剂的黄药合成方法。有机溶剂的选择与优化在黄药的合成中具有重要作用,直接影响黄药的合成效率。马鑫等^[26]以二氯甲烷作为溶剂合成异丁基黄药,在异丁醇、氢氧化钠、二硫化碳的物质的量之比为 1 : 1 : 1.05、二氯甲烷用量为醇体积的 2.5 倍、反应温度为 25 ℃、反应时间为 4 h 的优化工艺条件下,异丁基黄药的产率可达 93.92%,纯度为 87.78%。施先义等^[27]以苯为溶剂,在正丁醇、氢氧化钠、二硫化碳的物质的量之比为 1 : 1 : 1.05、反应时间为 1 h、反应温度为 25~30 ℃ 时,正丁基黄药收率达到 83.5%,优于以甲苯为溶剂时的反应效率。

3.2.3 自溶剂法

以醇或二硫化碳兼作反应原料和溶剂的黄药合成方法,称为自溶剂法。该法所用的醇或二硫化碳的量远超反应所需的量,因此,也称为过量醇法或过量二硫化碳法。据田双喜等^[24]报道,采用过量醇法合成液体黄药,再经耙式干燥机干燥得到干燥黄药,产品含量可达 90%~94%。Ma 等^[28]采用二硫化碳自溶剂法合成异丁基黄原酸钠,产品的收率大于 95%,纯度大于 90%,该反应的机理如图 4 所示。钟宏等人^[9]采用二硫化碳自溶剂法,以苯甲醇或对甲基苯酚、二硫化碳和氢氧化钾为原料合成芳香基黄药 BzX 和 MPX,收率分别达到 93.46% 和 85.42%。自溶剂法的反应体系更加均匀可控,有利

于强化传质与传热,提升反应效率与产品质量。该法在密闭条件下进行,可以减少二硫化碳挥发损失,生产环境清洁。陕西华光实业有限责任公司采用此技术建成了全球第一条 1 万 t/a 黄药生产线,并于 2016 年正式投产^[1]。

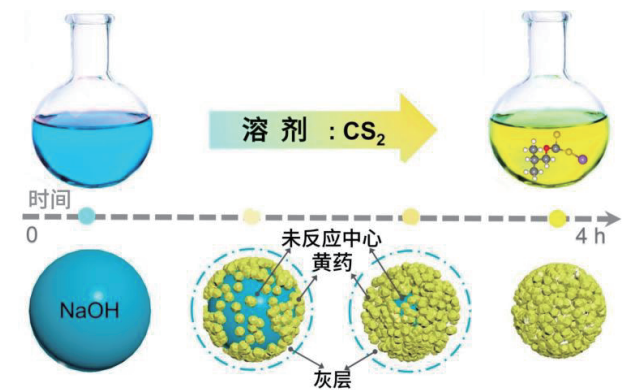


图4 二硫化碳自溶剂法合成黄药的反应机理^[28]
Fig. 4 Mechanism of xanthate synthesis by carbon disulfide self-solvent method^[28]

3.3 其他合成方法

黄药的合成方法还包括蒸气法、润湿剂法、碱金属醇涂法等,其合成原理和优缺点如表 2 所示。

4 黄药的应用

黄药具有特殊的化学结构、优异的配位能力和表面活性,使其在浮选、废水处理、精细化学品合成等领域发挥着重要的作用。

4.1 在浮选和废水处理中的应用

黄药的主要应用领域是矿物浮选和废水处理,它在浮选中被用作捕收剂,在废水处理中被用作重金属离子的吸附剂和沉淀剂。

4.1.1 捕收剂

黄药作为一种高效的浮选捕收剂,被广泛应用

表 2 黄药的其他合成方法

Table 2 Other synthesis methods of xanthates

合成方法	合成原理	优点	缺点
蒸气法	在高温条件下使二硫化碳蒸气与苛性碱、醇反应	无需额外冷却,二硫化碳循环回用可减少其用量	副反应多,产率低(50%~81%)
润湿剂法	采用少量的水、苯或其他有机溶剂润湿苛性碱,再与醇和二硫化碳反应。以水为润湿剂时,称为湿碱法;以有机溶剂为润湿剂时,称为干燥法	防止苛性碱结块,游离碱含量低,润湿剂用量少	反应体系不均匀,需干燥流程
碱金属醇涂法	先用金属钠或钾与醇反应,再与二硫化碳反应合成黄药	反应活性高,产品纯度>90%,副反应少	需严格隔绝水和氧气,原料成本高

于硫化铜矿、硫化铅锌矿、黄铁矿等硫化矿以及氧化铜矿等氧化矿的浮选。全球黄药的使用量可达30万t/a,每年可浮选约20亿t矿石^[1,29]。硫化矿浮选中应用较多的黄药是丁基黄药,尤其是异丁基黄药应用最广。在处理氧化矿、硫化-氧化混合矿、多金属矿等复杂难选矿时,需采用C₅及以上烷基黄药进行浮选,或通过硫化浮选、组合用药等方式强化浮选效果。王帅等^[30]以丁基黄药为捕收剂、环己二醇单戊醚为起泡剂对硫化铜矿进行浮选,可以得到Cu品位为8.91%的粗精矿,回收率可达92.86%。张帅等^[31]采用丁基黄药浮选黄铁矿,发现对丁基黄药进行气溶胶化处理,可使黄铁矿回收率提高16.47个百分点。王传龙等^[32]以丁基黄药和乙硫氨酸(Z-200)为硫化铜矿捕收剂、戊基黄药为氧化铜矿捕收剂,采用硫化铜矿优先浮选-氧化铜矿硫化浮选工艺处理混合铜矿,得到硫化铜精矿和氧化铜精矿,其中硫化铜精矿的Cu品位和回收率分别为22.72%和64.12%,氧化铜精矿的Cu品位和回收率分别为25.15%和20.00%。

近年来开发的醚基黄药、酰氨基黄药、硫氨酸基黄药等双极性基黄药展示出良好的浮选性能。Lin等^[10]采用醚基黄药TBOEX浮选黄铜矿,在pH值为8、TBOEX浓度为 4×10^{-5} mol/L的条件下,对黄铜矿的浮选能力显著高于IBX,而对黄铁矿的浮选回收率远低于IBX,表现出更好的选择性。Wang等^[11]采用酰氨基黄药PBAHX浮选黄铜矿,在pH值为9.0、PBAHX浓度为 4×10^{-5} mol/L时,对黄铜矿的浮选回收率达到89.41%,而对黄铁矿的回收率仅为24.75%。Lin等^[15]采用O-(2-(O-异丁基)硫氨酸基)乙基黄药(BETX)对云南普朗硫化铜矿进行浮选,当BETX用量为32 g/t时,粗精矿的Cu品位为6.49%、回收率为86.47%,优于IBX和O-异丁基-N-乙基硫氨酸(IBETC)的浮选指标。

在浮选过程中,黄药作用的基本原理是依靠其黄原酸基与目的矿物表面的活性位点发生化学吸附作用,烷基使目的矿物表面呈现疏水性,促使目的矿物与气泡结合后上浮。近年来,研究者对黄药在矿物表面的作用机理进行了更为深入的研究。黄药在矿浆中电离为黄原酸根阴离子,与矿物表面的金属离子(原子)发生键合,形成化学吸附。黄药与目的矿物对应的金属离子所形成的黄原酸盐的溶度积越小,黄药就越容易在矿物表面吸附^[33]。在有氧条件下,黄药可被氧化为双黄药,以双黄药的

形式与矿物表面发生作用。随着量子化学和分子动力学(MD)计算方法的发展,研究者逐渐开始从分子层次认识捕收剂与矿物表面的作用机理。Lin等^[15]通过DFT和MD计算发现,硫氨酸基黄药BETX分子中硫氨酸基与黄原酸基之间的 π - π 堆积效应以及黄原酸基与异丁基之间的静电作用,共同促使BETX分子发生折叠。这种折叠构型有利于硫氨酸基和黄原酸基产生协同效应,增强BETX与Cu²⁺的结合能力,提高BETX的选择性。在浮选过程中,BETX以BETX²⁻的形式与Cu²⁺作用,一个BETX分子能与黄铜矿表面两个Cu-S位点结合。

4.1.2 吸附剂

吸附技术具有效率高、吸附剂可再生、操作方便等优点,被广泛应用于废水处理、分离纯化等领域。黄药对重金属离子和有机物有良好的作用能力,可用作重金属和有机废水的吸附剂。Chaurasiya等^[34]采用 β -环糊精黄原酸盐(β -CDX)处理重金属和造纸废水,对废水中Cu²⁺、Ni²⁺和化学需氧量(COD)的去除率分别可达95.8%、94.1%和89%。张郭阳等^[35]对含Cu²⁺的模拟废水进行吸附,单独使用黄原胶作吸附剂时,Cu²⁺的去除率为87.44%;再加入丁基黄药后,黄原胶与丁基黄药的协同作用可使Cu²⁺的去除率提高到99.86%。

4.1.3 沉淀剂

黄药可以作钴、铜等重金属离子的沉淀剂。Song等^[36]发现乙基黄药可用于从锌冶炼渣浸出液中沉淀Co²⁺,在乙基黄药用量为8 g/L、K₂MnO₄浓度为1 g/L、pH值为4、反应温度为55℃、反应时间为5 h的条件下,Co²⁺的沉淀率几乎达到100%。孙思琦等^[37]采用2,4,6-(N-五羟甲基氨基)-2-(N-甲基黄原酸钠)-1,3,5-三嗪(PMAMXT)处理含Cu²⁺废水,在PMAMXT用量为1.2 g/L、pH值为6、反应温度为25℃、反应时间为30 min的条件下,Cu²⁺的去除率达99.25%。

4.2 在精细化学品合成中的应用

黄药在精细化学品合成中是一种重要的中间体和添加剂,它常被用于合成黄原酸酯和硫氨酸,还被用作硫化促进剂、半导体材料前驱体、氧化还原介体等。

4.2.1 黄原酸酯和硫氨酯的原料

黄原酸酯和硫氨酯是重要的黄药衍生物,也是重要的硫化矿捕收剂。将黄药与氯代烃、丙烯腈、氯甲酸酯等进行酯化反应,即可制得黄原酸酯。以有机胺将黄原酸酯进行氨解,可以得到硫氨酯。蔡春林等^[38]以异丙基黄药与氯甲酸乙酯为原料合成异丙基黄原酸甲酸乙酯,两种原料的物质的量之比为 1.04 : 1.0,反应温度为 25 ℃,反应时间为 200 min 时,产率达到 94% 以上。Ma 等^[39]以异丁基黄药与苯甲酰氯为原料,采用一锅法合成了异丁基黄原酸苯甲酰基酯(*S*-苯甲酰-*O*-异丁基黄原酸酯, BIBX),收率可达 94.26%。Lin 等^[15]采用氯乙酸钠对异丁基黄药进行酯化,再以乙醇胺进行氨解,得到了 *O*-异丁基-*N*-羟乙基硫氨酯。黄原酸酯和硫氨酯均为非离子型捕收剂,与黄药相比,它们与矿物表面发生静电作用能力较弱,配位作用更加突出,选择性更强。因此,黄原酸酯和硫氨酯的设计合成成为选择性捕收剂开发提供了重要途径。

4.2.2 橡胶硫化促进剂

硫化是提高橡胶性能的重要方法,黄原酸盐作硫化促进剂具有低温硫化性能好、工艺简单,适用范围广等优点。Palaty 等^[40]研究发现,乙基、异丙基和丁基黄原酸锌在 30~150 ℃ 的温度下均能促进橡胶的室温硫化,其中以异丁基黄原酸锌为硫化促进剂得到的硫化橡胶的抗拉性能最好。薛丽慧等^[41]考察了正丁基黄原酸锌(促进剂 ZBX)、正丁基黄原酸钠(促进剂 SIX)、乙基黄原酸锌(促进剂 ZEX)对天然浓缩胶乳的促进硫化效果,结果表明,促进剂 ZBX 促进硫化的效果优于其他两种促进剂,说明促进剂中的正丁基比乙基更有利于促进硫化,锌离子比钠离子更利于促进硫化。

4.2.3 半导体材料前驱体

黄原酸盐具有较低的热分解温度,其在 150 ℃ 左右就会发生分解,生成金属硫化物半导体材料。Hu 等^[42]以乙基黄原酸钾制备三价铋和三价锑的黄原酸盐—— $\text{Bi}(\text{S}_2\text{COEt})_3$ 和 $\text{Sb}(\text{S}_2\text{COEt})_3$,再经过溶解、旋涂、退火等工序,制备了具有良好热电性能的 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 薄膜。Vakalopoulou 等^[43]以异丙基黄原酸银盐和铋盐为前驱体、十八烯为溶剂,在无氧无水、反应温度为 200 ℃ 的条件下,合成了 AgBiS_2 纳米晶体。

4.2.4 氧化还原介体

氧化还原介体是一种能在氧化还原反应中接受或提供电子的物质,它能够提升反应的电子传递效率,促进氧化还原反应的进行。Wu 等^[44]以乙基黄原酸锂(LiEX)作氧化还原介体,显著降低了 Li_2S 的氧化过电位。当电流密度为 0.2 mA/cm^2 时, Li_2S - LiEX 正极材料的比容量达 1 100 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,循环寿命达 1 400 次,性能优于其他正极材料。

5 黄药废水处理技术

黄药及其水解产生的二硫化碳、醇等具有一定的毒性,会对人类、水生物、微生物等的健康及生存产生不良影响^[29]。此外,黄药的嗅觉阈值较低,且在水中易分解,即使浓度很低的黄药废水,也会散发出恶臭,进一步加剧其环境影响风险。因此,开发黄药废水高效处理技术对于环境保护具有重要意义。目前,黄药废水的处理方法主要有化学沉淀法、吸附法、化学氧化法、微生物法、联合处理法等。

5.1 化学沉淀法

利用黄药易与重金属离子生成沉淀的特点,可以采用化学沉淀法去除废水中的黄药。李海洋等^[45]以硫酸亚铁为沉淀剂处理异丁基黄药废水,在黄药废水浓度为 20.08 mg/L 、硫酸亚铁用量为 1800 mg/L 、反应时间为 2 h 时,黄药的去除率高达 100%。在此过程中,硫酸亚铁不仅可与黄药生成沉淀,而且其本身具有絮凝作用,可以促进沉淀的凝聚和沉降,增强处理效果。祝瑄等^[46]采用解淀粉芽孢杆菌产生的微生物絮凝剂(MBF)和 Pb^{2+} 处理黄药废水,黄药去除率可达 98.5%,明显优于未添加 Pb^{2+} 时的处理效果,说明 MBF 和 Pb^{2+} 具有协同作用。

5.2 吸附法

以活性炭等为吸附剂,可以将黄药中的废水去除。吸附法对低浓度废水处理效率较高,但在吸附质浓度较高时,其去除效果会受到吸附剂吸附容量和吸附—脱附平衡的限制。李海洋等^[45]采用活性炭吸附法处理质量浓度为 19.92 mg/L 的异丁基黄药废水,在活性炭用量为 1 g/L 、吸附时间为 2 h 时,黄药可以被完全去除。Salarirada 等^[47]以活性炭处理乙基黄药废水时发现,当乙基黄药质量浓度不超过 268 mg/L 时,乙基黄药的去除率可达 99% 以上;当乙基黄药浓度更高时,则难以被完全吸附。

5.3 化学氧化法

根据氧化剂的不同,化学氧化法可分为臭氧氧化法、Fenton 氧化法和过硫酸盐降解法等。采用光催化、电化学等手段对氧化过程进行强化,还发展出了光催化氧化法、电化学氧化法等。吴永明等^[48]采用臭氧氧化—活性炭吸附(O_3/AC)耦合工艺处理丁基黄药废水,在丁基黄药初始质量浓度为 400 mg/L、反应时间为 60 min 的条件下,丁基黄药的去除率可达 99.9%。García-Leiva 等^[49]采用模拟太阳光辐射—Fenton 氧化法处理黄药废水,在 pH 值为 5、 Fe^{2+} 与 H_2O_2 物质的量之比为 1 : 40、太阳辐照度为 30 mW/cm²、反应时间为 2 h 的条件下,黄药的去除率可达 98.6%。Bao 等^[50]采用电化学氧化法处理黄药废水,结果表明,该法可在 1 h 内完全去除黄药,且黄药的烃基越长,其降解速度越快。

5.4 微生物法

微生物法是一种通过微生物的代谢过程,将黄药降解为无毒或低毒物质的废水处理方法。姜彬慧等^[51]采用膜生物反应器(MBR)处理丁基黄药废水,黄药降解率大于 99.7%,出水黄药质量浓度为 1.048~2.101 mg/L。Lin 等^[52]构建一个细菌联合体(SDMC),对废水中的丁基黄药和 Cd^{2+} 进行同步处理,在 pH 为 6~9,反应时间为 4 h 的条件下,丁基黄药降解率可达 100%, Cd^{2+} 的生物矿化率可达 99%。微生物法具有效率高、环境友好等优点,但微生物对酸碱、重金属环境的耐受性有待进一步考察。

5.5 联合处理法

联合处理法结合多种方法的优势,可提高黄药去除率,降低处理成本,是黄药废水处理的重要发展方向。彭映林等^[53]对比了 Fenton 氧化法和 Fenton 氧化—磁絮凝法对丁基黄药废水的处理效果,前者对黄药和化学需氧量(COD)的去除率分别为 91.03% 和 60.66%,后者对黄药和 COD 去除率分别可达 97.32% 和 85.10%,处理效果明显提升。

6 结论与展望

黄药是历史最久、应用最广、用量最大的硫化矿浮选捕收剂。新型黄药的设计、混合黄药与组合用药丰富了浮选药剂的品种和用法,提升了浮选效果。二硫化碳自溶剂法提高了黄药的合成效率,减少了环境污染,成为最有发展潜力的工业合成方法。

黄药除应用于浮选外,还在废水处理领域用作吸附剂和沉淀剂,在精细化学品合成中用作黄原酸酯和硫氨酯的原料、硫化促进剂等,展现出广阔的应用前景。针对黄药废水处理难题,研究者开发了化学沉淀法、吸附法、化学氧化法、微生物法和联合处理法等方法,为黄药污染治理提供了有力支持。

未来,黄药的开发和应用发展方向主要包括如下几个方面:

(1)结合量子化学计算和机器学习算法,推动黄药设计向数据驱动转型;加强黄药的配方产品设计研究,为矿石提供“一矿一药”的解决方案,实现低品位复杂矿石的精细分离和矿产资源的高效回收利用。

(2)开发环保型黄药及黄药合成新方法,减少原料、能源消耗,开展新型黄药的合成与应用的工程化研究,实现黄药的绿色高效生产与应用。

(3)加强黄药全生命周期评估和黄药废水处理技术研究,实现从生产、使用到废弃处理的全过程绿色化和可持续性,推动黄药及其下游产业的高质量发展。

参考文献:

- [1] 马鑫,王帅,林奇阳,等.黄药捕收剂的分子设计与绿色合成技术[J].*有色金属(选矿部分)*, 2025(2): 87-95+116.
MA X, WANG S, LIN Q Y, et al. Molecular design and green synthesis of xanthate collector[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2025(2): 87-95+116.
- [2] PEARSE M J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(2): 139-149.
- [3] 富尔斯特瑙 D W, 魏明安, 李长根. 浮选百年[J]. *国外金属矿选矿*, 2001(3): 2-9.
FUERSTENAU D W, WEI M A, LI C G. The froth flotation century[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2001(3): 2-9.
- [4] 刘岱昕, 陈远林, 丁鸣援, 等. 碳链结构对黄药捕收剂分子量子化学性质的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2025, 45(2): 84-92.
LIU D X, CHEN Y L, DING M Y. Effect of carbon chain structure on the quantum chemical properties of xanthate collector molecules[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2025, 45(2): 84-92.
- [5] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J]. *北京科技大学学报*, 2014, 36(12): 1589-1594.
CAO F, SUN C Y, WANG H J, et al. Effect of alkyl structure on the flotation performance of xanthate collectors[J]. *Journal of University of Science and*

- Technology Beijing, 2014, 36(12): 1589–1594.
- [6] 李西山, 朱一民. 利用同分异构化学原理研究浮选药剂 Y-89 的同分异构体甲基异戊基黄药[J]. 湖南有色金属, 2010, 26(2): 19–21.
- LI X S, ZHU Y M. Use the isomeric chemistry principle to study the isomer of flotation reagent Y-89—methyl iso-penty xanthate[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2010, 26(2): 19–21.
- [7] MCCLEVERTY J A, MEYER T J. Comprehensive coordination chemistry II[M]. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 2003: 349–376.
- [8] SHEN Y, NAGARAJ D R, FARINATO R, et al. Study of xanthate decomposition in aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 2016, 93: 10–15.
- [9] 钟宏, 曾强, 王帅. 芳香基黄原酸盐的合成及其对黄铜矿的浮选性能[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(2): 17–22.
- ZHONG H, ZENG Q, WANG S. Synthesis of two aromatic xanthates and their flotation properties on chalcopyrite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(2): 17–22.
- [10] LIN Q Y, YANG J, WANG J, et al. Water-bridged self-assembly of low-odor xanthate surfactant for selective flotation of chalcopyrite[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 398: 124246.
- [11] WANG W F, MA X, LIN Q Y, et al. A green flotation collector towards efficient separation of chalcopyrite from pyrite with high selectivity[J]. Minerals Engineering, 2023, 201: 108227.
- [12] 钟宏, 吴玉琨, 王帅, 等. 一种硫脲基二硫代碳酸盐捕收剂及其制备方法与浮选应用: CN115945298B[P]. 2025-04-15.
- ZHONG H, WU Y K, WANG S, et al. A thiourea dithiocarbonate collector, its preparation method, and application in flotation: CN115945298B[P]. 2025-04-15.
- [13] HUANG X P, JIA Y, WANG S, et al. Novel sodium *O*-benzythioethyl xanthate surfactant: Synthesis, DFT calculation and adsorption mechanism on chalcopyrite surface[J]. Langmuir, 2019, 35(47): 15106–15113.
- [14] 钟宏, 张湘予, 马鑫, 等. 酰氨基黄药的制备及其对黄铜矿、黄铁矿的浮选性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 13–22.
- ZHONG H, ZHANG X Y, MA X, et al. Study on the preparation of amido xanthate and its flotation performance for chalcopyrite and pyrite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 13–22.
- [15] LIN Q Y, YANG J, WANG S, et al. A novel bipolar surfactant, BETX, for selective flotation of chalcopyrite: Folding-synergistic mechanism based on intramolecular weak interactions[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(7): 3114–3126.
- [16] YANG F, SUN W, HU Y H. QSAR analysis of selectivity in flotation of chalcopyrite from pyrite for xanthate derivatives: Xanthogen formates and thionocarbamates[J]. Minerals Engineering, 2012, 39: 140–148.
- [17] XIONG W, WANG W F, ZHONG H, et al. QSAR study on molecular design and flotation prediction of collectors for copper sulfide[J]. Minerals Engineering, 2025, 222: 109152.
- [18] 钟宏. 浮选药剂的产品设计与工程[J]. 有色金属(选矿部分), 2025(2): 1–7.
- ZHONG H. Product design and engineering of flotation reagents[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2025(2): 1–7.
- [19] 作亚妮, 冯卫国, 吴庆伟, 等. 液体黄药生产工艺的改进及其选矿实验[J]. 化工生产与技术, 2014, 21(4): 17–18+47+10.
- WU Y N, FENG W G, WU Q W, et al. The process improvement and mineral processing experiment of liquid xanthate[J]. Chemical Production and Technology, 2014, 21(4): 17–18+47+10.
- [20] 朱继生. 新型甲基异戊基复合黄药研制及其浮选性能评价[J]. 有色金属(选矿部分), 2006(5): 47–49.
- ZHU J S. New methylic isoamyl multiplex xanthate development and its floatation capability evaluation[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2006(5): 47–49.
- [21] 马英强, 李诗澜, 宋振国, 等. 异戊基黄药与水杨羟肟酸对硅孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. 金属矿山, 2023(4): 117–123.
- MA Y Q, LI S L, SONG Z G, et al. Effect of isoamyl xanthate and salicylhydroxamic acid on sulfurized flotation behavior of chrysocolla[J]. Metal Mine, 2023(4): 117–123.
- [22] 曾茂青, 单勇, 赵培樑. 氧化铜矿浮选复合捕收剂及其制备工艺和应用: CN107350085B[P]. 2019-04-12.
- ZENG M Q, SHAN Y, ZHAO P L. A composite collector for copper oxide ore flotation, its preparation process, and application: CN107350085B[P]. 2019-04-12.
- [23] 刘龙利. 黄药的研究与应用概述[J]. 国外金属矿选矿, 2005(7): 11–12+37.
- LIU L L. Overview of the research and application of xanthates[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2005(7): 11–12+37.
- [24] 田喜双, 王永信. 黄药生产方法探讨[J]. 有色金属(选矿部分), 1991(3): 30–31.
- TIAN X S, WANG Y X. Discussion on the production methods of xanthate[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 1991(3): 30–31.
- [25] 杨晓玲, 张红亮. 液体异丙基黄原酸钠的合成[J]. 应用化工, 2010, 39(6): 895–897.
- YANG X L, ZHANG H L. Synthesis of liquid sodium isopropyl xanthogenate[J]. Applied Chemical Industry, 2010, 39(6): 895–897.
- [26] 马鑫, 钟宏, 王帅, 等. 溶剂法合成异丁基黄原酸钠[J]. 江西理工大学学报, 2012, 33(5): 1–5.

- MA X, ZHONG H, WANG S, et al. Synthesis of sodium iso-butyl xanthate by solvent method[J]. *Journal of Jiangxi University of Science and Technology*, 2012, 33(5): 1–5.
- [27] 施先义, 覃雪媚, 邓钟燕. 丁基钠黄药合成工艺的改进[J]. *化工技术与开发*, 2006(4): 47–48.
- SHI X Y, QIN X M, DENG Z Y. Improvement on synthesis process of sodium n-butyl xanthate[J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2006(4): 47–48.
- [28] MA X, WANG S, ZHONG H. Effective production of sodium isobutyl xanthate using carbon disulfide as a solvent: Reaction kinetics, calorimetry and scale-up[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 200: 444–453.
- [29] WANG X J, CHEN M X, MA L Y, et al. Degradation of residual xanthates in mineral processing wastewater—A review[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 212: 108717.
- [30] 王帅, 李了艳, 段广宇, 等. 轻质油改性起泡剂环己二醇单戊醚的起泡与浮选性能[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2025(2): 168–174.
- WANG S, LI L Y, DUAN G Y, et al. Foaming and flotation performance of cyclohexanol monoamyl ether frother modified from light oil[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2025(2): 168–174.
- [31] 张帅, 王宇斌, 雷大士, 等. 气溶胶化丁基黄药强化黄铁矿浮选回收机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(1): 53–60.
- ZHANG S, WANG Y B, LEI D S, et al. Flotation mechanism of pyrite enhanced by aerosolized butyl xanthate[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(1): 53–60.
- [32] 王传龙, 于传兵, 康金星, 等. 某氧硫混合型铜矿浮选工艺研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(3): 93–98+103.
- WANG C L, YU C B, KANG J X, et al. Study on flotation process of an oxygen-sulfur mixed copper ore[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2021(3): 93–98+103.
- [33] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2017(4): 98–106.
- CHEN J H. Structure and mechanism of flotation collectors[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(4): 98–106.
- [34] CHAURASIYA A, PANDE P P, DEY K K, et al. Synthesis and characterization of novel β -CD-xanthate and its application in the treatment of heavy metal containing wastewater and lignin enriched paper industry wastewater[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2024, DOI: 10.1080/03067319.2024.2338278.
- [35] 张郭阳, 杨志超, 滕青, 等. 黄原胶-丁基黄药协同去除模拟选矿废水中 Cu(II) 的试验研究[J]. *金属矿山*, 2023(3): 259–265.
- ZHANG G Y, YANG Z C, TENG Q, et al. Experimental study on synergistic removal of Cu(II) in simulated mineral processing wastewater by xanthan gum and butyl xanthate[J]. *Metal Mine*, 2023(3): 259–265.
- [36] SONG S L, SUN W, WANG L, et al. Recovery of cobalt and zinc from the leaching solution of zinc smelting slag[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(1): 102777.
- [37] 孙思琦, 黄齐茂. 新型黄原酸盐重金属离子螯合剂的合成[J]. *工业水处理*, 2020, 40(11): 41–44.
- SUN S Q, HUANG Q M. Synthesis of a novel xanthate heavy metal ion chelating agent[J]. *Industrial Water Treatment*, 2020, 40(11): 41–44.
- [38] 蔡春林, 覃文庆, 邱冠周, 等. 异丙基黄原酸甲酸乙酯的合成及应用[J]. *矿业工程*, 2006(4): 39–40.
- CAI C L, QIN W Q, QIU G Z, et al. Study on synthesis and floatation of isopropyl xanthogen ethyl formate[J]. *Mining Engineering*, 2006(4): 39–40.
- [39] MA X, XIA L Y, WANG S, et al. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(21): 6307–6316.
- [40] PALATY S, JOSEPH R. Xanthate accelerators for low temperature curing of natural rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78(10): 1769–1775.
- [41] 薛丽慧, 程原, 吕明哲, 等. 黄原酸盐类促进剂对天然胶乳硫化和硫化胶膜力学性能的影响[J]. *橡胶工业*, 2019, 66(9): 669–674.
- XUE L H, CHENG Y, LYU M Z, et al. Effect of xanthate accelerators on natural latex vulcanization and mechanical properties of vulcanized film[J]. *China Rubber Industry*, 2019, 66(9): 669–674.
- [42] HU Z Y, DENG L H, WU T J, et al. Compositional engineering of metal-xanthate precursors toward $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{S}_3$ ($0 \leq x \leq 0.05$) films with enhanced room temperature thermoelectric performance[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(5): 1718–1726.
- [43] VAKALOPOULOU E, KNEZ D, SIGL M, et al. A colloidal synthesis route towards AgBiS_2 nanocrystals based on metal xanthate precursors[J]. *ChemNanoMat*, 2023, 9(2): e202200414.
- [44] WU J L, YE H L, HU Y P, et al. Xanthate-mediated oxidation of Li_2S as the lithium-containing cathode in lithium-sulfur batteries with extremely low overpotential[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36: 2411525.
- [45] 李海洋, 吴庆伟. 选矿废水中微量丁基黄药的降解处理研究[J]. *中国钼业*, 2024, 48(5): 38–40+64.
- LI H Y, WU Q W. Degradation treatment of trace butyl xanthate in flotation effluent[J]. *China Molybdenum Industry*, 2024, 48(5): 38–40+64.
- [46] 祝瑄, 杨志超, 滕青, 等. 微生物絮凝剂对废水中黄药和铅离子的去除[J]. *中国矿业大学学报*, 2022, 51(5): 978–987.

- ZHU X, YANG Z C, TENG Q, et al. Removal of xanthate and lead ions from wastewater by microbial flocculant[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2022, 51(5): 978–987.
- [47] SALARIRAD M M, BEHNAMFARD A, VEGLIO F. Removal of xanthate from aqueous solutions by adsorption onto untreated and acid/base treated activated carbons[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2021, 212: 220–233.
- [48] 吴永明, 沈紫飞, 李昆, 等. 基于 O_3/AC 耦合工艺对丁基黄药与 COD 的同步去除性能及降解机理[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(9): 2899–2908.
- WU Y M, SHEN Z F, LI K, et al. Performance and mechanism analysis of simultaneous removal of butyl xanthate and COD based on O_3/AC combined process[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(9): 2899–2908.
- [49] GARCÍA-LEIVA B, TEIXEIRA L A C, TOREM M L. Degradation of xanthate in waters by hydrogen peroxide, fenton and simulated solar photo-fenton processes[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8(6): 5698–5706.
- [50] BAO H J, WU M R, MENG X S, et al. Electrochemical oxidation degradation of xanthate and its mechanism: Effects of carbon chain length and electrolyte type[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 448: 141626.
- [51] 姜彬慧, 黄娅琼, 王宇佳, 等. 采用膜生物反应器处理丁基黄药废水[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2013, 44(7): 3072–3079.
- JIANG B H, HUANG Y Q, WANG Y J, et al. Treatment of butyl xanthogenate wastewater by membrane bioreactor[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2013, 44(7): 3072–3079.
- [52] LIN H, QIN K J, DONG Y B, et al. A newly-constructed bifunctional bacterial consortium for removing butyl xanthate and cadmium simultaneously from mineral processing wastewater: Experimental evaluation, degradation and biomineralization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 316: 115304.
- [53] 彭映林, 余旺, 郑雅杰, 等. 复合磁絮凝剂的制备及其对黄药废水的处理[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(8): 1676–1687.
- PENG Y L, YU W, ZHEN Y J, et al. Preparation of composite magnetic flocculant and its application in treatment of butyl xanthate wastewater[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(8): 1676–1687.

A Hundred Years of Xanthates: Research Progress of Product Design, Synthesis and Application

TAN Jun, HUANG Miaomiao, MA Xin, ZHONG Hong, XIAO Feng, WANG Shuai

College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: Xanthates are a class of important organic compounds that are widely used in fields such as mineral processing, environmental protection, and chemical synthesis. This paper systematically introduces the structures, physicochemical properties, and product design strategies of xanthates, and deeply explores the application of molecular structural assembly, quantum chemical calculations, and quantitative structure–activity relationship studies in the development of novel xanthates. It also analyzes pathways for optimizing reagent performance through mixing xanthates and the combined use of reagents. The paper mainly elaborates on the direct synthesis method and the solvent method for xanthate synthesis, and summarizes the process principles, advantages, and disadvantages of other methods. It provides an overview of the applications of xanthates in flotation, wastewater treatment, and synthesis of fine chemicals. It also introduces various technologies for treating xanthate wastewater, including chemical precipitation, adsorption, chemical oxidation, microbiological methods, and combined treatment methods. In addition, this paper offers a perspective on the development and application direction of xanthates.

Keywords: xanthate; molecular design; synthesis; collector

引用格式: 谭俊, 黄苗苗, 马鑫, 钟宏, 肖凤, 王帅. 百年黄药: 产品设计、合成与应用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2025, 45(3): 13–24.

TAN Jun, HUANG Miaomiao, MA Xin, ZHONG Hong, XIAO Feng, WANG Shuai. A hundred years of xanthates: Research progress of product design, synthesis and application[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2025, 45(3): 13–24.