

螯合浮选剂

冶金工业出版社

螯合浮选剂

昆明工学院 刘邦瑞 编

冶金工业出版社

螯合浮选剂

昆明工学院 刘邦瑞 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 1/32 印张 6 1/8 字数 133 千字

1982年5月第一版 1982年5月第一次印刷

印数 0,001~1,700 册

统一书号: 15062·3547 定价0.66元

前 言

浮选中所应用的药剂有很多是螯合剂。一些研究及实践的资料表明，螯合剂的浮选性能与它们的螯合特性是密切相关的。但是，根据螯合剂的螯合特性，从理论上去分析它们的浮选效能和作用机理的著述却属空阙。而这方面的理论对于在浮选实践中正确选择和使用现有药剂以及探寻或设计新的浮选药剂，均有其重要意义。因此，编者在收集、整理有关资料的基础上，着重从理论上对螯合剂的螯合特性与其浮选效能的关系进行分析和探讨，编写成书。希望它能对大专院校选矿专业的师生和从事浮选科学研究或生产的工程技术人员起些参考作用。

本书共分五章。首先，按照浮选这门应用科学所涉及的范围，结合浮选药剂的实例，对螯合作用的基本概念作了阐述。其次，对浮选中应用螯合剂的概况作了介绍。然后，按照螯合作用的特性，分析、探讨螯合浮选剂在浮选中的作用机理。最后，根据药剂的螯合特性分别对各类螯合捕收剂和螯合调整剂的浮选性能做了分析和阐述。

由于编者水平所限，加之资料零散不全，书中难免有缺点和错误，希望读者批评指正。

编者

1978年8月

36725

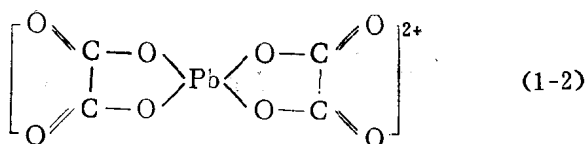
目 录

前 言

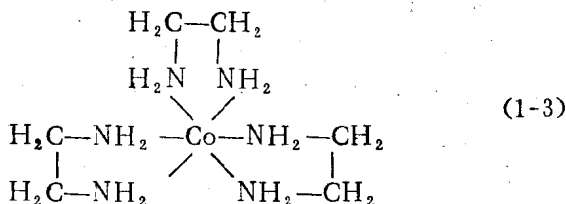
第一章 螯合作用概念	1
第一节 名词定义.....	1
第二节 螯合剂的给电子基团.....	5
第三节 螯合物的稳定性与稳定常数.....	8
第四节 影响螯合物稳定性的因素.....	13
(一) 金属离子作为螯合物形成体能力的强弱.....	13
(二) 螯合剂的碱性强弱及键合原子的性质	14
(三) 螯合物结构对稳定性的影响	18
第五节 螯合物的溶解度.....	24
第二章 有机螯合剂在浮选中的应用	28
第一节 应用有机螯合剂作捕收剂的概况.....	28
第二节 应用有机螯合剂作调整剂的概况.....	41
第三章 螯合浮选剂的作用机理	53
第一节 螯合剂在浮选矿浆中的作用型式.....	53
(一) 螯合剂与矿浆(溶液)内金属离子的作用	53
(二) 螯合剂与矿物表面金属离子的作用	54
第二节 螯合捕收剂的螯合性能与捕收性能的关系.....	60
(一) 螯合性能与疏水化作用	60
(二) 螯合性能与捕收作用的选择性	67
第三节 螯合性能与调整作用.....	71
(一) 螯合性能与抑制作用.....	71
(二) 螯合性能与活化作用.....	75

第四章 各类螯合捕收剂的螯合特性与捕收性能	80
第一节 S.S型螯合捕收剂	80
(一) 给电子硫原子的类型及配位能力	80
(二) 黄药、黑药、二硫代氨基甲酸盐、巯基苯骈噻唑	81
(三) 二硫醇类	89
(四) 黄原酸酯、烃基二硫代磷酸酯、烃基二硫代氨基甲 酸酯、复黄药、复黑药	92
第二节 O.O型螯合捕收剂	101
(一) 给电子氧原子的类型及配位能力	101
(二) 脂肪酸类	103
(三) 氧肟酸	109
(四) 亚硝基苯胍及亚硝基萘胍的铵盐(铜铁灵及新铜铁 灵)	120
(五) 肿酸与膦酸	121
第三节 N.N型螯合捕收剂	127
(一) 给电子氮原子的类型及配位能力	127
(二) 丁二酮二肟	128
第四节 S.N型螯合捕收剂	131
(一) 硫脲衍生物类	131
(二) 二烷基硫代氨基甲酸酯类	137
(三) N-取代的巯基苯骈咪唑类	143
第五节 O.N型螯合捕收剂	147
(一) 8-羟基喹啉	147
(二) 水杨醛肟	152
(三) α -亚硝基 β -萘酚	154
(四) 氨基酸类	156
第六节 S.O型螯合捕收剂	160

第五章 有机螯合调整剂的螯合特性与浮选性能 ·····	168
第一节 草酸的螯合性能与浮选抑制作用·····	168
第二节 乳酸及柠檬酸的螯合性能与浮选抑制作用··	172
第三节 氨基酸类的螯合性能与浮选抑制作用·····	174
第四节 多羟基蒽醌类的螯合性能与浮选抑制作用··	180
第五节 乙二胺、丙二胺及其无机酸盐的螯合性能 与浮选活化作用·····	184

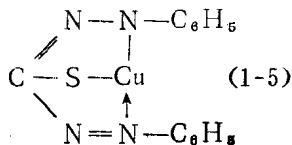
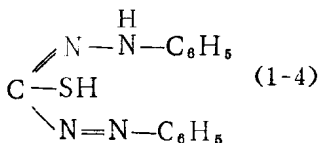


(3) 钴离子与乙二胺分子(它也可用作浮选剂)结合成三乙二胺络钴整合阳离子如式(1-3)。

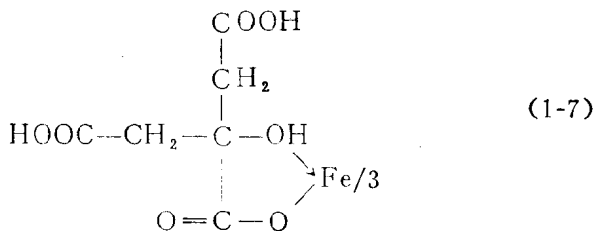
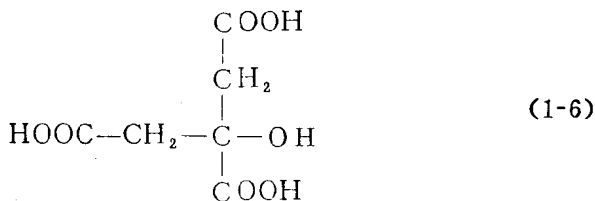


在上述三个例子中,N,N-二丙基二硫代氨基甲酸、草酸及乙二胺三种药剂均是通过其分子或离子中的两个给电子基团去与金属离子键合生成闭合的环状结构物。这种用两个给电子基团去与金属离子键合的整合剂称为二合整合剂,而生成的整合物则称为二合整合物。

有些整合剂分子中所含有的能与金属离子键合的给电子基团不止两个,例如可作为捕收剂的双硫脲,其烯醇式异构体的结构如式(1-4),含有三个给电子基团即—SH, $\text{—}\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{—}$ 及 =N— 。它可以通过这三个给电子基团与二价金属离子如 Cu^{2+} 键合生成结构如式(1-5)的整合物^[2, 3]。这种通过三个给电子基团形成的整合物称为三合整合物,而提供三个给电子基团的整合剂就称为三合整合剂。依此类推,也有四合整合剂及四合整合物。



又有些螯合剂，虽然含有多个给电子基团，但只以其中的一部分去与金属离子键合，浮选中的螯合抑制剂多为这种情况。例如柠檬酸，其结构如式（1-6），含有四个给电子基团，即三个—COOH基与一个—OH基，它与 Fe^{3+} 离子生成结构如式（1-7）的螯合物，其中每一个柠檬酸离子只用两个给电子基团去与 Fe^{3+} 离子键合，生成的是二合螯合物，而这时的柠檬酸的作用为二合螯合剂。



（ $\text{Fe}/3$ 表示一个 Fe^{3+} 离子与三个柠檬酸离子相结合）

金属的配位数是指能和一给定的金属离子同时生成共价键的给电子基团的数目。大多数金属在一特定的价态时，具有一个仅有的特征配位数，但有几种金属也常见到具有两种不同的配位数。各金属形成螯合物的特征配位数列于表1-1中。

由表中可以看到最普通的配位数是4和6，也有少数金属具有配位数2和8。表中用点线、断线和实线分别把配位数为2、4、6的金属圈起来，在这些线外边的金属通常配位8个基团。

金属的配位数

[illegible]

与一个金属离子相结合的螯合剂分子和离子的数目决定于该金属离子的配位数。一个配位数为 4 的金属会结合住两个二合螯合剂分子或离子，例如 Ni^{2+} 的配位数可以为 4，它结合两个 N,N-二丙基二硫代氨基甲酸（二合螯合剂）根离子形成结构如式（1-1）的内络盐。一个配位数为 6 的金属就能结合住三个二合螯合剂分子或离子，例如 Co^{3+} 的配位数为 6，它结合三个乙二胺分子（二合螯合剂）形成结构如式（1-3）的螯合阳离子。一个配位数为 4 的金属只能与一个三合螯合剂分子或离子相结合，例如 Cu^{2+} 与烯醇式双硫脲形成结构如式（1-5）的螯合物，就属于这种情况，这时 Cu^{2+} 的配位数尚未完全满足，按理它还可以再与一个单合络合剂相键合。

第二节 螯合剂的给电子基团

螯合剂的给电子基团是通过其中的给电子原子提供电子对去与金属离子相作用。虽然已知的螯合剂为数甚多，但给电子原子却只限于第五及第六族非金属性强的元素，其中最常见只有 N、O 和 S。

按照给电子基团与金属离子键合方式的不同，可将给电子基团分成两类：（1）含有可取代氢的酸性基团，常见的有：

羧基— COOH

烯醇式羟基— OH

硫醇基— SH

磺酸基— SO_3H

肟基— NOH

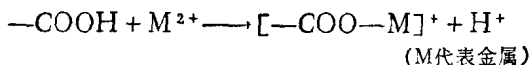
磷酸基— $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$

砷酸基— $\text{As}(\text{O})(\text{OH})_2$

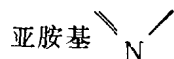
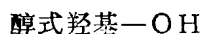
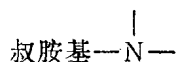
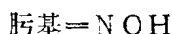
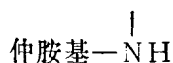
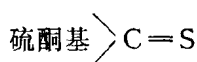
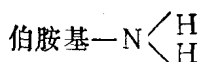
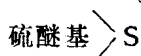
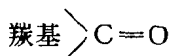
伯胺基— $\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{H}$

仲胺基— $\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{H}$

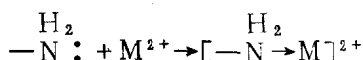
金属离子可以取代上述基团中的氢而与给电子原子(S、O或N)成共价键结合,在结合时金属的氧化数和配位数同时得到满足,这就是所谓的主价键,以短线“—”表示,例如:



(2) 配位基团,常见的有:

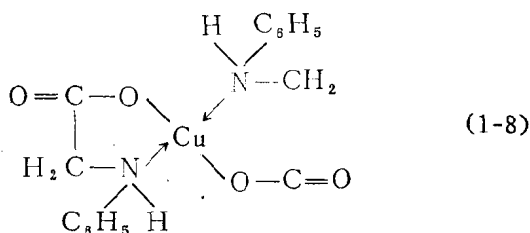


这些基团中的给电子原子(O、N或S)与金属离子成配价键结合,这种键合仅能满足金属的配位数而并未满足金属的氧化数,这就是所谓的副价键,常以箭头“→”表示,如

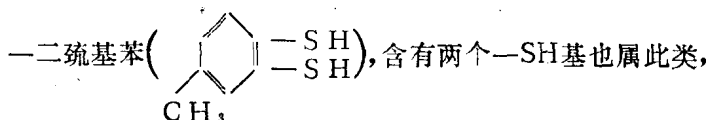


应当注意,共价键与配价键都是靠电子对把两个原子结合起来,在主价力和副价力之间并无原则性的区别(维尔纳在提出主价和副价的概念时也没有认为这两种价键之间有很大的原则性区别),而螯合物一经形成之后,更是无法区分配价键与共价键。但为了便于核对氧化数的满足情况,本书在以后的章节中,仍将以“—”表示主价键,以“→”表示副价键加以区分。

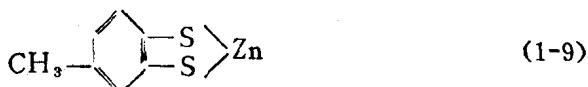
浮选中所遇到的螯合剂绝大多数为二合螯合剂。按照所含给电子基团的情况，二合螯合剂可分为三类：（1）含一个酸性基和一个配位基的二合螯合剂。第一节所述N,N-二丙基二硫代氨基甲酸含有酸性基—SH及配位基 >C=S 就属于这一类。又如可作为金属氧化矿捕收剂的苯基甘氨酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{COOH}$ 含有酸性基—COOH及配位基 —N— 也属此类，它与 Cu^{2+} 离子作用生成不溶于水的苯基甘氨酸铜螯合物如式(1-8)。



（2）含两个酸性基的二合螯合剂。前述草酸含两个—COOH基就属这一类。又如可作为氧化锌矿捕收剂的4-甲基-1,2-

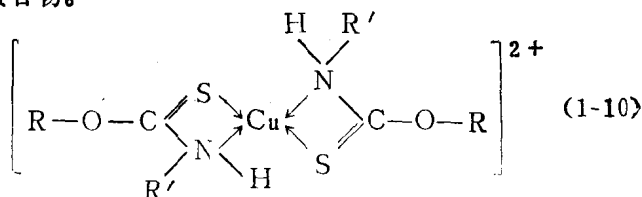


它与 Zn^{2+} 作用生成不溶于水的螯合物如式(1-9)。



（3）含两个配位基的二合螯合剂。前述乙二胺含两个—NH₂基就属此类。又如捕收剂硫代氨基甲酸酯

$\text{R}-\text{O}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{S} \\ \searrow \text{N}-\text{R}' \\ \text{H} \end{array}$, 配位基除 $\text{C}=\text{S}$ 外, 在一定条件下
 $\text{H}-\text{N}-\text{R}'$ 也参加配位, 它与 Cu^{2+} 可能形成结构如式 (1-10)
 的螯合物。



前面谈过, 螯合物一经形成之后, 就无法在其中再区分共价键与配价键。这样, 在一个螯合物内, 金属离子与各给电子原子之间, 由电子对形成的键由于键的极性大小不同, 可以分为“基本上离子型”的或“基本上共价型”的, 这取决于所含有金属和给电子原子的种类。一般而言, 过渡金属通常与给予体形成共价型的键, 而碱土金属及碱金属所形成的螯合物则是离子型键占优势。另外, 给电子原子的本性也有一定的影响, 给电子氧原子多形成离子型键, 而氮和硫给电子原子则多形成共价型键。

共价键强度显然是强于离子键。通常认为, 中心金属离子与配合体形成的键共价性较强时, 则形成的螯合物也较稳定。价键特性是决定螯合物稳定性的一个重要的 (可能是最重要的) 因素, 这是无可怀疑的。但是螯合物的稳定性还受一些其它因素 (特别是立体化学特性) 的影响, 不能认为稳定性与键型之间存在着完全对应的关系。

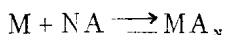
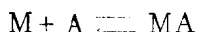
第三节 螯合物的稳定性与稳定常数

稳定性这一名词的含义相当广泛。螯合物加热后是否容

易分解，这是螯合物的热稳定性。螯合物在水溶液中是否解离或解离的程度如何是螯合物在水溶液中的稳定性，它包括了螯合物在溶液中是否进行酸解离或碱解离，以及螯合物在溶液中是否容易被氧化或还原等方面的稳定性。对于螯合浮选剂来说，因为浮选过程是在水溶液中进行的，因此它与矿物表面金属成分所生成的螯合物在溶液中的稳定性问题最重要。这里讨论的就是螯合物在水溶液中的螯定性。

金属螯合物较之一般非螯形的络合物有着更高的稳定性，例如Al、Sn、Pb、Sb、Bi等金属，虽然它们的非螯形配位化合物的稳定性一般比较差，但是它们却能形成相当稳定的螯合物；碱金属和Ca、Sr、Ba等碱土金属虽然还未发现它们的非螯形配位化合物，但是它们可以形成螯合物，有些还是相当稳定的。这充分说明螯合剂对于金属离子比单络合剂具有更强大的亲合力。螯合物的这种特殊稳定性是环状结构的形成带给它们的特征之一。通常所称的“螯合效应”就是指由于螯合而具备的特殊稳定性。

一种螯合物在水溶液中的稳定性直接由它的稳定常数反映出来。当一个金属离子M同N个螯合剂分子或离子A相结合时，其间的平衡关系为：



螯合物的形成常数（亦即平衡常数）则为：

$$K_1 = \frac{(MA)}{(M)(A)}$$

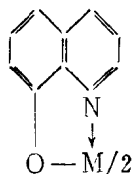
$$K_2 = \frac{(MA_2)}{(MA)(A)}$$

$$K_N = \frac{(MA_N)}{(MA_{N-1})(A)}$$

$$K = \frac{(MA_N)}{(M)(A)_N} = K_1 K_2 \cdots K_N$$

总反应的平衡常数K即为螯合物 MA_N 的稳定常数。各阶段的平衡常数及总反应的平衡常数均有很多方法加以测定，它们对螯合物的研究是极为重要的。

上面所说的稳定常数是螯合剂与水溶液中的金属离子相互作用所形成的螯合物的平衡常数。很多研究表明，螯合剂与矿物表面上的金属离子的作用有着基本上相同的规律性，因此可以根据螯合剂与水溶液中的金属离子所形成的螯合物的稳定常数（或阶段平衡常数）来判断它们对矿物表面金属离子的作用有效性：稳定常数愈大表示药剂与矿物表面上金属离子的亲合力也愈强。另外，浮选药剂的作用选择性对于实现良好的分选至为重要，药剂作用的选择性也可以根据它对不同的金属离子所成螯合物的稳定常数来加以判断，稳定常数差别愈大，则该药剂对不同的金属矿物的作用选择性愈大。现以螯合捕收剂 8-羟基喹啉为例加以说明。8-羟基喹啉与 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 几种金属离子皆可生成结构如式(1-11)的螯合物，其平衡常数分别为^[4]：



(1-11)