

国际矿业药剂会议论文选编

中国选矿科技情报网

一九八五年



编 者 的 话

我们参加了1984年9月在意大利罗马召开的国际矿业药剂会议。此次会议由英国矿冶学会及意大利国立选矿研究所共同主持，与会国21个。会上宣读论文四十篇，涉及面广，计有硫化矿及氧化矿浮选药剂、水冶萃取剂、絮凝剂、矿物电选药剂、助磨剂等。我们选择其中十八篇译出，希望能对国内从事矿业药剂工作的同志有所裨益。译文中如有错误，由编者负责。

广州有色金属研究院 陈尧清
西北矿冶研究院 马继武

目 录

浮选和絮凝中螯合剂的化学和应用.....	(1)
新浮选药剂——起泡剂.....	(17)
矿物电选药剂.....	(23)
烷基取代苯对硫逐氨基甲酸酯作为硫化铜和黄铁矿浮选捕收剂性能的影响.....	(30)
用计算机计算黄铜矿—乙基黄原酸盐体系的热力学平衡.....	(41)
用羧膦酸盐捕收剂浮选矿物.....	(60)
脂肪酸浮选萤石中聚氧乙烯化合物的应用.....	(69)
重晶石和氧化矿的捕收剂.....	(78)
方解石、磷灰石及白云石浮选的抑制作用.....	(81)
浮选非硫化矿的新有机磷捕收剂.....	(93)
选矿工业中各种合成絮凝剂的类型、用途和优点.....	(101)
长石类和铁矿物与石英的浮选分离新工艺.....	(109)
从硫化矿的氯化物浸取溶液中回收铜的新型浮选萃取剂.....	(124)
用于溶剂萃取铜的改进型膦醇萃取剂.....	(134)
淀粉在低品位赤铁矿及高灰分煤的选择性絮凝方面的应用.....	(147)
表面活性剂在细磨中的作用.....	(159)
沸石提高浮选的选择性和回收率.....	(164)
煤的乳化浮选.....	(171)

浮选和絮凝中整合剂的化学和应用

P. Somasundaran, D. R. Nagaraj (美国)

矿物相互间用浮选方法和絮凝方法进行分离主要取决于表面活性剂和聚合物在这些矿物上的选择性吸附。虽然许多试剂已长时期在实践中用于矿物浮选,但大多数试剂并不是选择性的,特别是细粒矿物和超细粒矿物缺乏有效分离所需要的选择性。最近几年不断被认识的在分析分离中展现出优异金属选择性的具有整合官能团的试剂作为上述的用途日益受到注意。许多整合试剂已被试用作为各种矿物体系的捕收剂,并且某些情况下已获得了优异的分离。然而,有关它们的捕收作用的机理还没有被充分认识,尤其是它们在矿物表面上和在主体内作用方式的差异还没有完全被阐明,因此基于其在分析分离中用途的捕收剂的研制并不那么易于实现。关于这一方面要注意到整合捕收剂很少是金属—特效的或是矿物—特效的,并且整合剂和矿物两者的性质在确定其捕收作用时都是重要的。除了与矿物种类有关外,在整合剂上的给予体原子在它们表面上相互作用方面起支配作用。本篇文中整合剂在选矿系统中的应用是根据整合基团中给予体的性质和金属种类进行评论的,并简要地讨论了了解整合作用的一些最新方法,着重在整合剂作为各种矿物捕收剂的选择数据,以及对给定的矿物系统来说,整合剂特性的可预测性。

整合剂

整合剂是能形成具有图1中例举的环状结构特点的金属络合物的那类化合物。式I中金属配位于两个乙二胺分子的四个氮原子,得到以氯化物中和两个电荷的带电双环络合物。其他型式整合物包括型式II带有一个内分子氢桥和型式III(含有多核卤桥)。

整合剂可按照含有给予体原子(O-O, N-O, N-N, S-O, S-S, S-N)或是环的大小(4-, 5-或6元环)或是络合物上的电荷(阴, 阳, 中性)或是每个整合分子键合

到金属小的数目(二配位基 $1:1$ $M \begin{smallmatrix} \diagup A \\ \diagdown A \end{smallmatrix}$ 二配位基 $1:2$ $\begin{pmatrix} A \\ A \end{pmatrix} M \begin{pmatrix} A \\ A \end{pmatrix}$, 三配位基 $1:1$ $M \begin{pmatrix} A \\ A \\ A \end{pmatrix}$ 来分类。

整合剂的特性取决于给予体原子和颗粒表面物种之间的相互作用。给予体原子和

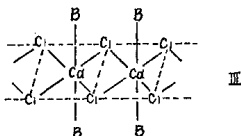
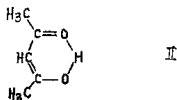
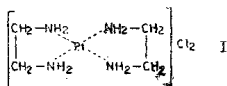


图1 整合剂的一般结构

含有四个主要原子(N, O, P和S)的官能团编目列入表1。卤原子(Cl, Br和I)在桥接多核络合物中参予螯环形成的络合物在选矿中并不重要。As和Se只形成少量有用的络合物, 因此也极少应用。

表1

给予体原子和含有主要给予体原子的官能团

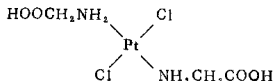
C			H
	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

主要给予体原子	官能团 酸性 (失去一个质子)	砷性 (给出电子对)
N		-NH ₂
O	-COOH -OH (烯醇或酚) -P(O)(OH) ₂	=O -OH (醇类)
S	-SH	-S-R

对整合剂的要求:

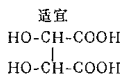
主要有两项基本要求, 即整合剂必须满足形成金属整合物; 分子应有适宜的官能团并且官能团必须处于能与一种金属形成一个闭合环的位置。

这两个条件是需要的, 但对于形成一个整合物环来讲还不够。例如在某些条件下和在足够低的PH值下, 一个潜在整合分子仅仅通过一个配位原子就可以把自己连接到一个金属原子上;



通常已注意到对于选矿应用来说, 整合剂必须满足某些附加要求: 如果整合剂是起一种扑收剂作用的话, 整合物应该(最好)是中性的。如果整合剂是起一种抑制剂作用的话, 整合物应该(最好)是带电的和极亲水的。对于一种聚合的抑制剂或是一种絮凝剂来说, 只要骨架上有其他的新水基, 这种要求就不严谨(见后)。

作为抑制剂的要求: 离子整合物, 例如 $[\text{CO}(\text{DMG})_2(\text{H}_2\text{O}_2)]^+$, 和在分子上有新水基的化合物。



通常中性络合物在水中是不溶的，因而促进疏水性。然而对于在水中的不溶性来说，螯合物仅是一种中性络合物是不够的。一个典型的例子是二甲基乙二脒 (DMG) 的螯合物 (见图 2)。镍与 DMG 的 1:2 络合物是水不溶的，相反铜的络合物是比较水溶的。这是由于两个分子形状的微妙差别，以及在它们各自晶体中两个分子填充形成的重大差别引起的 (图 2)。镍的化合物是平面的，并且分子在晶体中被重叠，那么 Ni 原子是共线的，并且它们之间有一个弱的键合。然而，在铜络合物中，螯合物环不是共面的，而是相互间成一个 28° 的小角并且没有金属—金属键合。四方锥体的铜螯合物分子在结晶中以下述方式即每个铜原子有

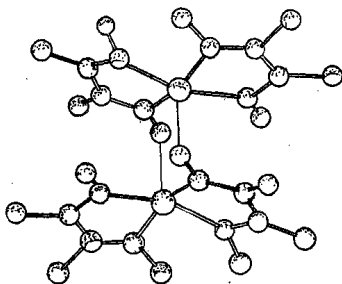
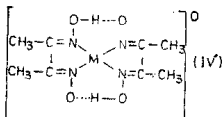


图2 Ni(C)的DMG螯合物的几何结构

一个来自其相邻的,即其紧邻的五个分子中的一个分子的氧原子成对。在Ni络合物中—OH和—O是强的内氢键合,因此不大会溶解。实际上铜络合物的稳定常数比镍络合物的稳定常数高,但是因为可能没有内氢键合,所以容易溶解。

特性和选择性

大多数螯合基团可与几乎是全部的过渡金属和许多非过渡金属形成络合物,因此特性并不像它们在矿物上选择性吸附到需要的那样绝对。实际上选择性可运用稳定常数的差别和在不同溶液条件下螯合物的形成来实现。正如早先所指出的,给予体的作用(例如它们位于矿物的晶格中)在获得选择性方面应予考虑。并且矿物的溶解度还有金属螯合物的溶解度对于螯合剂的选择性和扩散力也都有明显的影响。

络合物的稳定性

确定稳定常数的一些主要因素,按其重要性递减排列是配位分子的 pK_a 、取代基、给予体原子的属性、中心金属原子和环的大小、环的数目。前面四个因素是很重要的,因为它们确定键合的性质和强度。螯合剂的 pK_a 值对螯合物的形成有直接的影响,因为它表示给予体原子提供电子给金属原子(或是在某些情况下从金属接受)的倾向并因此形成一种螯合物。在螯合分子上的取代有两个重要影响:它改变 pK_a 值并(或)导致对螯合物形成的位阻因素。

给予体原子和中心金属原子性质的影响,因为它们性质之间的相互联系应该共同考虑(后见)。

接受体的性质

接受体可简便地按照单配位基配位体分成主要两类:(a)与N, O和F形成极稳定络合物的接受体;(b)与P, S和Cl形成极稳定络合物的接受体(表2)

属于此两类的金属络合物的稳定常数遵循以下概括的顺序 $N \gg P > As > Sb$; $O > S$; $F > Cl > Br > I$,以及类似的配位体 $N > O > F$,发现 $P > S > Cl$ 系列的差别不大明显。已知绝大多数元素属于(a)组,即它们优先与含O和N-的配位体络合。

此外一定金属可以属于(a)组或(b)组,这取决于其氧化状态;例如Cu(I)属于(b)组而Cu(II)属于(a)和(b)的重叠区。

以上分组的主要不足之处是基于单配位基配位体;当包括螯合物(或二配位基者)时,情况就复杂了。这种情况下就必须考虑螯合剂中的给予体原子是相同的(例子是乙二胺,草酸盐或二硫逐草酸盐)和螯合剂中给予体原子是不同的(例子是邻氨基苯酚)。对镍来说,二硫逐草酸根离子被认为比草酸根离子形成更稳定的镍螯合物。对锌来说,邻氨基苯酚和邻氨基苯硫酚络合物的稳定常数表明S取代O对稳定性确有明显的影响。

一个更有用的分组法是基于金属的电子配置。这样金属能够分类成三组——含有惰性气体型配置的那些金属为(a)组,(b)组为部份填满a或f轨道的和(c)组填满d轨道的金属离子(Ag^+ , Zn^{2+} ,等)。

(a)组的金属优先与含O-配位体,例如羧酸根离子,脲菌素及 β -二酮的阴离子反应。

N以及处于零氧化状态金属这些新电子的试剂。砑（或是新质子试剂）是非金属阴离子、中性原子和分子。应该指出给予体O和N是硬砑；给予体S和P是软砑。

表3 硬、软酸和硬、软砑的特性

硬（酸或砑）	软（酸或砑）
体积小	体积大
含有大间距能量的轨道	轨道能量接近
离子键合库伦吸引	共价键合
高电荷离子	高电荷离子
不可极化	可极究
	砑有低质子新合力
硬新硬	软亲软
高电负性	低电负性

在表3中给出了这些基团的键合特性。通常硬砑优先与硬酸反应，软砑优先与软酸反应。前者的相互作用特点是离子键合，因为所包含的轨道能量间距大，因此促进库伦吸引。另一方面，软砑与软酸之间的相互作用特点是共价键合，因为所包含的轨道能量接近。

有争议的是这种分类对于矿物类是否会有效，虽然文献中有一些证明即优先与氧给予体先吸附含氧-扑收剂。同样硫给予体优先与硫化矿物反应。已经指出金属离子与软砑之间的键合使金属离子成为软酸，并且反之亦然。这对于边缘阳离子来说特别重要。按照这种见解，氧化矿的硫化应该导致其与巯基扑收剂反应的反应中心容量增加。因此必须注意在矿物表面上给予体对矿物与螯合剂之间相互作用所起的重要作用。软酸金属离子的氧化矿（有O给予体）应优先吸附含O和N的扑收剂，而其相应的硫化物将优先吸附含硫的扑收剂。

给予体原子的性质

O和N给予体属于周期表中元素的第一并遵循具有2和3价的八隅体定则。P和S给予体属于第二排并且也遵循具有3和2价的八隅体规则，然而P和S不能保持较高的价态，因为它们有容易接近的3d空轨道。在（靠近）原子和离子表面的那些电子在确定其化学和物理性质方面是最重要的，这对P和S给予体以及过渡金属离子特别正确，后者有未完全填满的d轨道。该轨道有其靠近离子表面的总容量的十分大的百分数，因此它们极便于键的形成。另外d轨道更容易极化，引起一个极有利的轨道重叠。

四个给予体O，N，S和P的重要性质汇总于表4中。

O和N有2P电子并且没有可接近的d空轨道。S和P有3P电子，此外它们还有极易接近的3d空轨道。电负性按以下顺序递减。



(3.5) (3.07) (2.44) (2.06)

所以O总是与周期表中大多数元素形成离子键，因此具有O-O给予体的螯合剂常常与大多数金属形成螯合物，所以选择性差。一般说来，选择性应由O到P而递增。

O，N，S和P的正价分别为2，3，2和3。O有两个未成对的电子或是可给出两个电子对，但是它极少给出两对；只有一对是活性的。它最高能形成4个键，但很少4个键全部实现（三个键是常见的），氧形成多键。N有五个价电子，但只有四条轨道，因此最多能形成四

个键。当三个电子对键形成时，它有一个孤电子对可给出。与其邻近的C和O一样，N也易形成多键，在这点上N与P，S，As，Sb和Bi不同。S有两个价电子其正常价是2，但是它有四条轨道和易接近的d轨道，因此S能形成二到六个键。同样P虽然其正常价是3，但能形成三到六个键，并且有五个价电子。所有这四个给予体都有一个活性的孤电子对。尽管O和N表现出强的 $P\pi-P\pi$ 成键（由于P外轨道和无d轨道），但S和P表现出极少或没有 $P\pi-P\pi$ 的可能。另一方面，只有S和P表现强的 $d\pi-d\pi$ 成键。另外S和P表现 $d\pi-P\pi$ 成键（或反成键），因为它们能够在其空d轨道上接纳来自金属的电子，P和S的这种反成键能力确实是把这些给予体归入特殊一类的一个重要特徵。在这些给予体上的孤电子对的可极化性遵循与电负性顺序几乎是相反的顺序，因此可极化性为：

$$O < N \ll S-P$$

表4

给予体原子O、N、S和P的主要性质

	O	N	S	P
配置	$1S^2 2S^2 2P^4$	$1S^2 2S^2 2P^3$	$[NE] 3S^2 3p^4 3D^0$	$[NE] 3S^2 3p^3 3D^0$
电负性	3.5	3.07	2.44	2.06
价电子	2	5	2	5
正常价	2	3	2	3
轨道数	4	4	4 + D	4 + D
成键数（价扩展）	3	4	2-6	3-6
孤电子对	2	1	1	1
$p\pi-p\pi$	强	强	弱	无
$D\pi-p\pi$ （反成键）	无	无	强	强
可极化性	无	良	强	良
H-键	强	强	很弱	无
键	较多离子键	较少离子键	共价键	共价键
空间可亲性	低	低	高	高

O和N有形成很强H键能力的特性，而S和P表现出极少或没有上述的倾向。因为P和S有d轨道和大的容积，这些给予体对于键的形成比O或N是更具空间可亲性的。

S在其耦合能力方面（与自身成键）是唯一的，经常发生在形成八元环中。也已知S形成高聚物。在所有它的相互作用中S的这种唯一的特点是很重要的。

O和S能通过成是醚，或是硫醚形式参与螯合作用（R-O-R，R-S-R或是R-OH，R-SH）。-SH基团比-OH酸性更强，并且是高度可极化的，但是没有有一个有效的接受体。R-S-R基团形成棱锥体键并且是一个有效的 $d\pi$ 接受体。R-SH表现出一种强烈的单配位体键的倾向，R-S-R表现出一种强烈的形成螯合物环的倾向。C=S是更可离子化的，并且比C=O有一个较大的容积。就共享或是供给孤电子对来说，S是比O更好的给予体，同样，N也是比O更好的给予体。

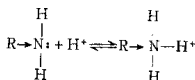
从上面的讨论中不难看出每个给予体都有一些独特的性质。接受体也属于某些易辨认的类型。给予体对任何一个给定接受体的一种适当结合，考虑到接受体和给予体两者的性质

(在矿物及螯合剂上)，应提供在选矿应用中所需要的选择性。

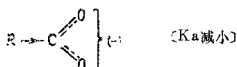
分子轨道计算法在了解给予体—接受体相互作用中是一种有力的工具。在此计算法中各个原子及其核都被配置于适当的位置，并且所有与成键有关的电子都被配置于各个分子轨道，可是这种方法才刚刚用于认识在矿物上的吸附机理。

取代基效应

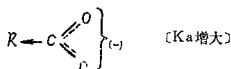
有机基团电子给予或是吸收的倾向将影响给予体原子的电子密度和分子的pKa值。诱导效应起源于电负性的差异。电子密度的剧烈变化和电子的不定位是共振效应或中介效应的结果。例如烷基胺，烷基对氮发生诱导效果，使其未共享的电子对更可能成键，并且因而增大碱性。



在羧酸中一个烷基的诱导效应降低酸性；甲酸离解常数 $k_a = 17.7 \times 10^{-8}$ ，而醋酸 $k_a = 1.75 \times 10^{-8}$ 差不多是酸的十分之一。

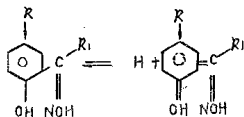


另一方面，如果R基团由于在其上有某个取代基，如Cl或NO₂，而发生反诱导效应，那么羧酸的酸性增强。



在芳香化合物中电子效应更强烈得多。一个苯环可以发生电子给予和吸电子两种效应。苯甲酸中的芳香环发生吸电子效应，所以它有一个比醋酸高得多的k_a。在环的对位上有一个烷基发生电子释放效应，例如-OH或是-OCH₃基团由于共振是释放电子的，尽管该基团能够被表明具有电负性氧和吸电子诱导效应。

在芳香环上电子活性取代基的效应，芳香基羟肟是极好的说明例子。对于一个电子释放的R基团来说(例如-CH₃或-OCH₃)，其酸性降低并且k_a增大，由于释放电子而使酚基不稳定(N上的电子密度也可能增大)。



取代基R = Cl, NO₂等等有相反的效应。增大给予体的电子密度能够 (a) 增大σ性和 (b) 从而增大O键的稳定性, 但是 (c) 它也可能减低π接受体的配位能力和 (d) 因而减低给予体π-键的稳定性。

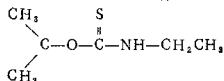
效应 (c) 和 (d) 对给予体来说 (例如S), 由于在金属和有机试剂之间形成给予体π-键 (或是配价键) (除了配位的或是s-键外) 可以加强。这是电子从金属的d轨道进入给予体的空d轨道传递的一种结果。一种增强σ键的配位键的形成, 对金属来说在其低氧化态因为比其在较高氧化态时将有更多的电子而更可能。另一个重要的要求是给予体原子应有极易接近的空d轨道 (S)。O和N没有这些d轨道, 所以不能形成一种配位键。然而在胍中氮形成一个给予体-π键, 所以胍是一个例外。这阐明对取代水醛脒 (SALO) 与Cu, Ni及Co之间的螯合物所观测的配位场稳定化效应的序列 (表5)。

表5 SALO的p_{ka}和配位场稳定化

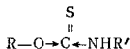
P _{ka} ,	CH ₃ SALO,	SALO,	ClSALO,	NO ₂ SALO,
±0.05	11.06	10.70	10.25	8.72
金属ΔB ₂				
Cu	7.5	8.4	10.1	--
Ni	0.9	1.5	2.9	3.8
CO	0.8	1.1	2.4	3.5

对于每种金属来说配位场稳定化 (LFS) 随着P_{ka}的降低而增大, 即随着给予体原子上电子密度的降低而增大。这种LFS的增大被认为是取代基对配位体π-接受体容量的效应。

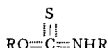
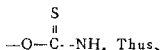
硫逐氨基甲酸酯 (Z-200型) 不仅是优异的硫化物扑杀剂, 而且也给研究提出了一种有兴趣的情况, 即分子中含有三个重要给予体O, N和S。O和N是硬珩, S是软珩。



O和N施加一种吸电子诱导效应。

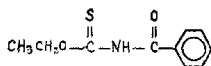


同时, RO和R'NH基团能够施加一种电子给予效应, 因为C—S比C=S更稳定。这种互变异构现象与诱导效应一起将不受电子位置的限制而布满整个活性基团。

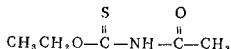


电子密度的顺序如下S>O>N, 并且就给予体的大小、给予体的可极化性、空间可亲和性而论, 将遵循如下顺序S>N, O。S也能呈现出一种与硫化物表面上的S键合的倾向。因此S是硫逐氨基甲酸酯分子中一个很具活性的给予体。

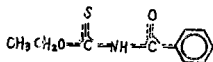
引入到分子中的取代基影响电子的配置,因而产生一些值得注意的效应。苏联研究者们已经对取代硫逐氮基甲酸酯—特别是苯取代基进行了一些广泛的研究。对N-苯酰基硫逐氮基甲酸酯研究得最多。



这种芳香环与一个烷基同系物相比则着重在电子的效应。



另外还有C=O的O产生某些吸电子效应,因为是强的电负性,电子的不定域更明显。S上的电子密度和pKa减小。



苯基代替苯甲酰基取代可以导致不同的电子效应,因为苯基能够要么给电子,要么吸电子。

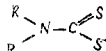
对于硫醇类扑收剂来说(二硫代磷酸盐,黄原酸盐和二硫代氨基甲酸盐),在活性S给予体上的电子密度取决于分子中的诱导效应。



DTP



黄药

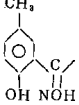
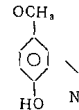


DTC

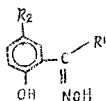
在DTP中的两个RO基团由于氧原子的较高电负性而产生吸电子诱导效应。这将使电子不定域并稳定阴离子。此外P比黄原酸盐中的C更具正电性。DTP中S上的电子密度将降低,因此DTP是一种较强的酸,较弱的扑收剂,比黄原酸盐更具选择性。这些电子效应在黄原酸盐中是不大明显的,因为少一个RO基团并且C比P的正电性小。DTC中的N比O电负性小并有较高的给予电子的倾向。因此DTC会是一种较强的扑收剂,较弱的酸并且比DTP的选择性差(DTC < x < DTP)。

表6

各种羟肟的结构及水溶解度

名 称	分 子 量	水溶解度M	储液M
 SALD (水杨醛肟)	137.1	2×10^{-1}	10^{-2}
 OHAPO (邻-羟基乙酰苯肟)	151.2	4.5×10^{-8}	2×10^{-8}
 CH₂OHBuPO (邻-羟基-2-丁基苯肟)	179.2	5.0×10^{-4}	3×10^{-4} 5×10^{-4}
 OHBePO (邻-羟基二苯肟)	213.2	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4} 2×10^{-4} (1.2% 丙酮)
 2H5MeAPO (2-羟基-5-甲基乙酰苯肟)	166.2	3×10^{-4}	3×10^{-4}
 2H5MBAO (2-羟基-5-甲氧基苯肟)	168.2	5×10^{-8}	5×10^{-8}
 2HNAO (2-羟基-1-萘甲醛肟)	189.2	1×10^{-4}	1.25×10^{-4}
 OHCHO (邻-羟基苯肟)	129.0	~ 1.0	5×10^{-1}

芳香基脲类的各种水溶性螯合剂的最近的详细研究表现出许多有趣的取代效应。这些化学品，可以用下面的通式来表示，所得的浮选结果列入图3中。



如果 $R_2 = \text{H}$, $R_1 = -\text{H}$, $-\text{CH}_3$ 或是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, 观察到对扑收剂效果的影响按下列顺序增加 $-\text{H} < -\text{CH}_3 < -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

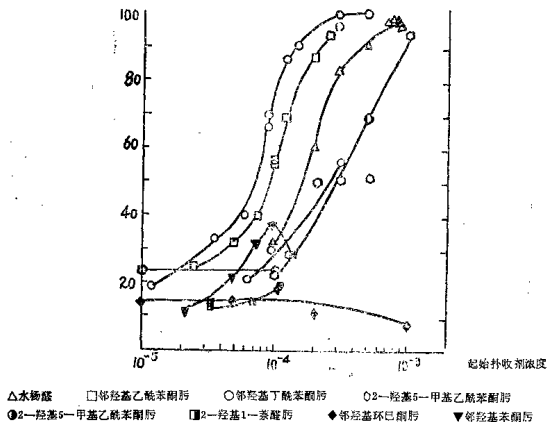


图3 水杨脲及各种取代对硅孔雀石的浮选

在SALO中引入第一个 $-\text{CH}_2$ 与再加两个 CH 基团相比，导致分子极性大得多的变化。这在SALO, OHAPPO和OHBUPO脲水溶解度方面也反映出。而且 CH_3 基团的电子给予倾向也可以促进整合反应。

在 R_1 上的一个苯基取代 ($R_2 = \text{H}$ 会使分子比SALO的极性小得多，正如水溶解度所反映的，根据此可以预测OHBePO有一个比SALO更高的扑收剂效果。然而与预测相反，现实结论是按照存在由于由第二个苯环发生的空间阻碍整合作用和OHBePO的缓慢的吸附动力学而联想的。可是吸附试验表明OHBePO在硅孔雀石上的吸附大大高于SALO在相同脲

浓度下的吸附。因此提出的空间位阻或是缓慢的螯合作用动力学可能不是造成 OHBePO 比 SALO 较低扑收剂效果的原因。浮选期间所观察到的气泡沫变小可能是这种情况下的主要因素。

R_2 用 CH_3 取代($\text{R}_1 = \text{CH}_3$ 或 H , 分别)不仅降低母体矿的水溶解度而且也降低扑收剂效果。根据分子极性因取代的结果而降低, 则在水溶解度方面的降低是预料到的。扑收剂效果的降低被认为是因为在酚基的氧上由亲核取代基引起的电子密度增大而分子的酸强度减低的结果。然而这正像通常所观察到的, 可能增大金属—配位体的稳定性, 因此在环上电子释放基团的效应通常对螯合作用是有利的。此外气泡变小似乎是扑收效果较差的主要因素。这对于在 OHNAO 的情况中所观察到的低扑收剂效果似乎是适用的, 虽然所研究的溶液浓度严格地受到其低溶解度的限制。

表面螯合作用

现在一般认为黄原酸盐在方铅矿上的吸附是由于在方铅矿表面上形成一种 Pb_x 化合物面发生的一与主体 Pb 形成 Pb_x 相。这在方铅矿上的第一层被认为是 Pb_x (具有高的粘性), 过这一基由于纯物理的附着而组成 Pb_x 层。

Taggart及其同事们提出表面化合物在其性质上极大地不同于正常预期的主体化合物。这是因为在表面上的晶格离子或原子只有它们的配位区域的一部份提供给络形成表面化合物。另外, 空间效应对于在矿物表面上的反应来说与在主体内的反应相反, 呈现出一种特别重要的作用。因此可以想像在矿物上的第一层化合物可能不同于由主体内反应形成的化合物。如果这证实主体化合物在能量方面更有利的话(即使考虑到扑收剂的吸附一般在能量上是有利的事实之后), 或者扑收剂分子或者包括扑收剂分子和晶格离子或原子在内的表面化合物将被剥落或是脱附。当然起这种脱附作用的也可能来自物理因素。

现在还不知道表面化合物和主体化合物之间是否有一种直接的关系。在许多研究中曾用少量的试验证据假定生成一种1:1的表面螯合物常常是更为复杂的结构(两个例子列于图4中)。

Nagaraj和Somasundaran已清楚地表明在浮选条件下在相同体系中区别表面螯合物和主体螯合物并定量地测定它们的重要性。在某些条件下对表面螯合物有利并且这些条件与用 SALO 得到的黑铜矿浮选的那些条件相一致(图5)。主体螯合物在各种各样条件下形成, 并且这种主体螯合物当分散在大量水相中时, 在导致浮选方面是无效的。然而与硫醇扑收剂在硫化物上一样, 这种螯合物当它仍然附着在矿物的第一层时能够有助于浮选。Chander和Fuerstenau讨论了辉铜矿—DTP体系中表面反应和主体反应的作用。Ananathapadmanabhan和Somasundaran根据有关矿物—扑收剂平衡的详细计算明确地表示文献中的大部份浮选结果都可以根据表面反应或是沉积来解释(与主体反应或沉积相反)。

与表面螯合作用相反, 主体螯合作用的影响对大多数体系来说, 在以往甚至主体螯合作用是很明显时也没有加以考虑。对那些在水中有有限溶解度的矿物来说, 例如金属螯合作用的动力学(或其他络合物形成)是相当迅速的话, 主体螯合作用(或沉积)是必然发生的。任何涉及这种螯合物的扑收剂基本上都可以被认为在浮选体系中是无用的。

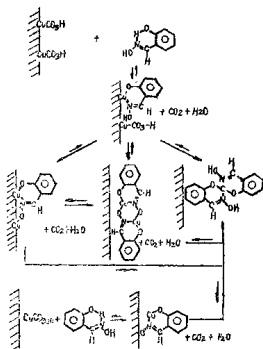
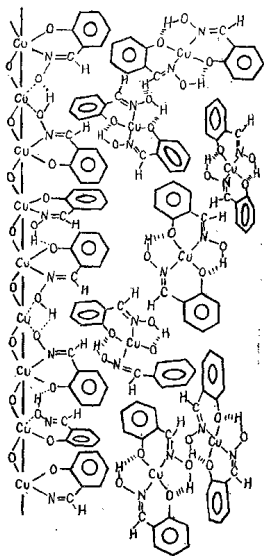


图4 表面螯合作用的图解说明(a)左边(b)右边

选择性絮凝

螯合剂用于选择性絮凝和分散由许多研究工作者予以明确的说明。在某些工作中螯合基团在一个聚合型分子中充当选择性絮凝剂。例如Sresty和Somasundaran注意到含有一个硫醇基团的羟丙基纤维素黄原酯酸对黄铜矿产生良好的絮凝而对石英则极少影响(图6)。

图6 黄铜矿和石英细粒按照在45秒内固体沉降百分数絮凝作用作为羟丙基纤维素黄原酯酸的函数(试剂作用时间), 30秒)³⁷

用这些矿物配制的混合物的试验表明黄铜矿沉积部份的品位和回收率两者可通过增加上述聚合物的浓度来改善,但是在很高用量时,由于大量黄铜矿絮凝物夹带石英而导致品位降低。然而这个问题可以用重新分散继续沉降的办法来提纯产品予以克服。

螯合剂的应用

尽管在工业非含硫捕收剂中螯合型试剂的相对比例并不值得注意,但是已经成功地试验(至少是实验室规模)作为各种矿物体系的捕收剂、抑制剂和絮凝剂的螯合剂的实际数目仍