

●中国博士丛书●

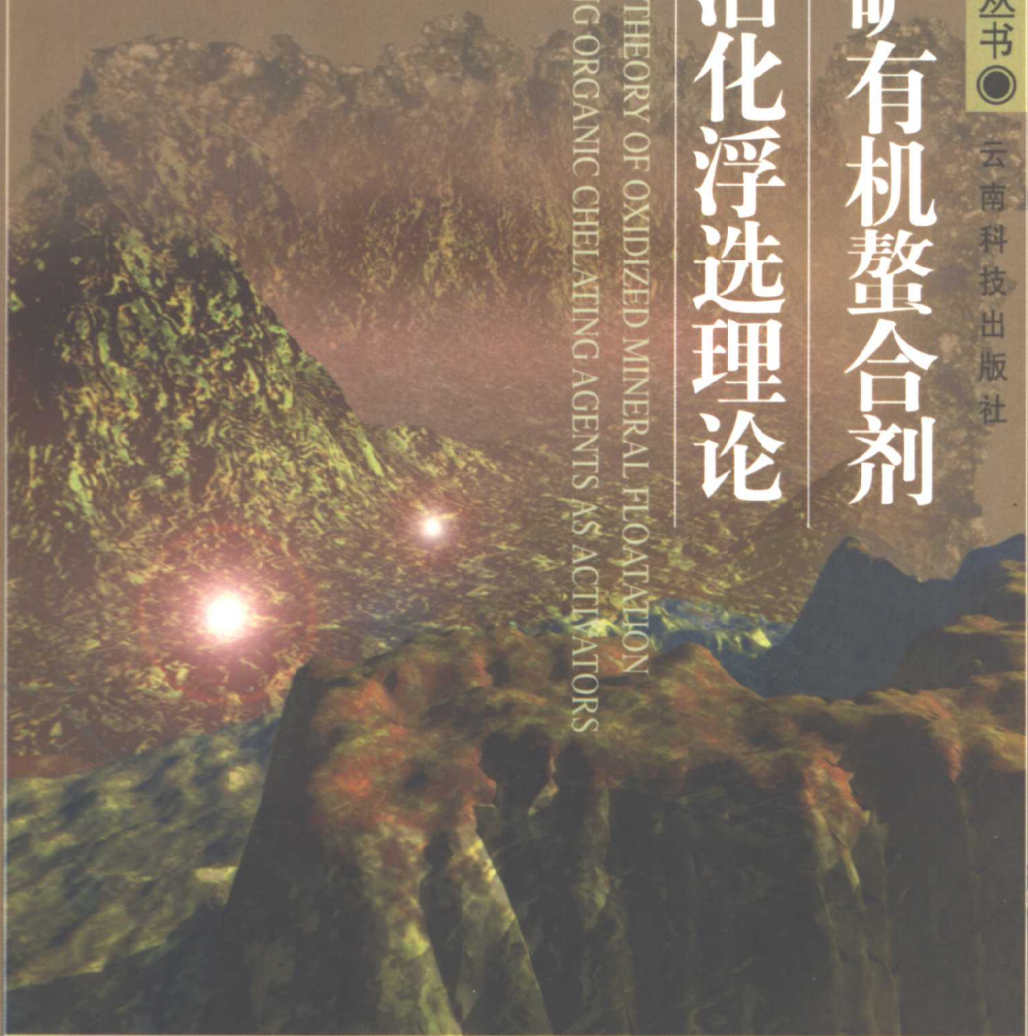
云南科技出版社

氧化矿有机螯合剂

活化浮选理论

徐晓军 著

THE THEORY OF OXIDIZED MINERAL FLOTATION
USING ORGANIC CHELATING AGENTS AS ACTIVATORS



图书在版编目 (CIP) 数据

氧化矿有机螯合剂活化浮选理论/徐晓军著. —昆明:
云南科技出版社, 2000. 11
(中国博士丛书)
ISBN 7-5416-1438-6

I. 氧... II. 徐... III. 螯合剂, 活化剂, 有机试剂-应用-氧化矿-浮游选矿 IV. TD923

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 51887 号

书 名: 氧化矿有机螯合剂活化浮选理论

Yanghuakuang Youjiaohuji huohua fuxuan lilun

作 者: 徐晓军

出 版 者: 云南科技出版社

(昆明市环城西路 609 号云南新闻出版大楼, 邮编 650034)

责任编辑: 李永丽

责任校对: 唐 金

印 刷 者: 昆明新星印刷厂

发 行 者: 云南科技出版社

开 本: 850×1168 1/32

印 张: 6

字 数: 150 千字

版 次: 2000 年 11 月第 1 版

印 次: 2000 年 11 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-5416-1438-6/TD·14

定 价: 18.00 元

若发现印装错误请与承印厂联系

序

目前，自然界有许多难浮矿物尚不能用常规浮选法有效地加以回收利用，应用有机螯合剂作活化剂，为这些难浮矿物的浮选回收开辟了新的解决途径，并已成为矿物浮选发展的一个新的领域，但在理论上还无系统深入的研究报道。该书的出版无疑为这方面的理论发展奠定了一定的基础，对矿物浮选和矿物表面改性理论的发展也会起到积极的推动作用。

该书所建立的理论体系主要为：(1) 矿物难浮有两种不同的原因：一是矿物表面虽亲水，但过于稳定难溶，捕收剂难以与矿物表面的金属离子作用在矿物表面形成足够数量的疏水性吸附层；二是矿物表面亲水易溶，捕收剂难以在矿物表面形成足够稳定的疏水性吸附层。(2) 有机螯合活化剂可分为两类：一类是与矿物表面金属离子相作用，在矿物表面形成稳定难溶的表面疏水性螯合物，对矿物表面形成初步疏水性活化作用，为捕收剂进一步吸附创造条件；另一类是与矿物表面金属离子作用形成可溶性产物，对矿物表面起微溶解活化作用，主要是增加矿物表面的金属离子浓度形成“相转移活化作用”，使捕收剂易于在矿物表面发生疏水性吸附。(3) 对于易溶难浮的矿物可采用上述第一类有机螯合剂加以活化；对于难溶难浮的矿物可采用第一类或第二类有机螯合剂加以活化。(4) 有机螯合剂的活化效果与其化学活性、矿物表面性质、螯合活化剂与金属离子作用所形成的螯合物的性质等诸多因素密切相关。这些理论不但为应用有机螯合剂活化难浮

矿物的浮选实践，而且为矿物和颗粒表面改性提供了一定的理论指导作用。

为了表示对青年教师徐晓军的大力支持，我特为该书作了序，以表达真诚的支持和衷心的祝贺。

中国工程院院士

戴永年

2000年10月26日

2000年11月于昆明理工大学

内容提要

本书根据有机螯合剂结构和活性,矿物溶解作用特性及捕收剂浮选矿物本质,提出了用有机螯合剂活化氧化矿物的两种方法——微溶解活化作用和初步疏水性活化作用,并且详细研究了这两种活化方法对易溶难浮和难溶难浮矿物的活化作用效果和机理,揭示了有机螯合剂、捕收剂和矿物表面性质三者之间的某些联系和规律。研究结果表明,具有不同溶解特性的金属氧化矿均可用适当结构和活性,对矿物具有微溶解作用或产生初步疏水性活化作用的有机螯合剂进行活化。其最大优点是能大幅度提高矿物的浮选回收率或降低药耗。活化效果与有机活化剂和捕收剂的活性及矿物表面溶解特性有关,溶解作用活化矿物的主要机理是增加了矿物表面活性金属离子浓度或产生了新生表面;初步疏水性活化作用活化矿物的主要机理是活化剂和捕收剂之间的协同作用,有效地增加了捕收剂的吸附活性。这两种活化作用的最终结果是使捕收剂易于在矿物表面形成浮选所需的、较紧密的疏水性不均匀多层吸附。

本书还介绍了有机螯合剂活化硅孔雀石、菱锌矿、异极矿、钛铁矿和黑钨矿细泥等矿物浮选的一系列新的有效方法,提出了有机螯合剂活化矿物浮选的某些新的见解。本书对进一步的理论研究和生产实践具有一定的指导作用。

关键词 有机螯合剂 微溶解活化作用 初步疏水性活化作用 浮选 氧化矿物

ABSTRACT

Two activation ways of organic chelating reagents on minerals have been put forward, which are slightly dissolving activation and initially hydrophobic activation, according to the structure-activity of chelating reagents, the solubility of oxidized minerals and the nature of oxidized mineral floatation with collectors. The effects and mechanisms have been in detail investigated that the chelating reagents activate the soluble and insoluble minerals with these two activating ways. The results obtained show that the oxidized minerals having different solubility can be activated by means of chelating reagent with suitable structure and activity, which can impart slight solubility or initial hydrophobicity to the mineral surface. It is the best advantage that using chelating reagents as activators can increase the floatation recovery or decrease the consumption of collectors sufficiently. The activating efficiency of oxidized mineral floatation is dependent on the structure-activity of chelating activators and collectors and the solubility of mineral surface. The slightly dissolving activation of chelating reagents mainly increases the concentration of activated metal ions or forms the new surface on the mineral surface. The initially hydrophobic activation of chelating reagents effectively increases the collector adsorption activity on the mineral surface by the synergetic effect between chelating activator and collector. Both the slightly dissolving activation and

the initially hydrophobic activation make it possible that collector forms more easily the hydrophobic multi-layer adsorption on the mineral surface.

This book also introduces many new effective methods using organic chelating reagents to activate the floatation of copper-oxidized minerals, zinc-oxidized minerals, ilmenite, wolframite, and so on. Some new points have been brought up on the activation of organic chelating reagent on mineral floatation. This book can be available for the reference of further theory research and for the commercial production in Plants.

Keywords organic chelating reagent, slightly dissolving activation, initially hydrophobic activation, floatation, oxidized mineral.

前 言

应用有机螯合剂作矿物浮选的活化剂,文献上已有一些报道。诸如,乙二胺磷酸盐^[42]、D₂药剂^[58,59]、8-羟基喹啉和苯并三唑等活化氧化铜矿^[38~55]的浮选,草酸活化独居石^[38]的浮选,丁二酮肟活化硅镁镍矿^[39]的浮选等。这些结果表明,对于某些矿物,可以应用特定结构和活性的有机螯合剂加以活化;同时也说明了应用有机螯合剂,有可能为解决某些难选氧化矿的浮选问题开辟新的途径,但目前还尚无有关这方面的专著报道。

大多数氧化矿表面亲水性较强,捕收剂浮选这类矿物的必要条件是:①捕收剂需在矿物表面形成较为紧密的多层吸附,这已被众多试验研究所证实^[9~14],刘邦瑞教授^[1]在《螯合浮选剂》一书中也作了详细论述。②捕收剂要在矿物表面形成多层吸附,这不仅要求捕收剂具有一定的化学活性,也要求这些氧化矿物表面电双层内必须存在适当浓度能与捕收剂作用的活性金属离子。易浮矿物是表面具有适当溶解度的矿物,它的表面既有适当浓度的活性金属离子,同时捕收剂在矿物表面吸附也较稳定,不易脱落。矿物表面溶解性过大或过小,都不利于捕收剂在矿物表面形成较为牢固的多层吸附,在实践中,常需用活化的方法来提高或改善这些矿物的浮选效果。

难溶性氧化矿物,表面金属离子较难溶解,同时亲水性又强,捕收剂难以和表面金属离子作用在矿物表面形成多层吸附。在这种情况下,需通过活化剂增加矿物表面活性金属离子浓度或提高表面疏水性,以提高捕收剂在矿物表面的吸附能力。易溶性氧化矿物,主要为盐类矿物,具有表面亲水性强、可溶性好的特点。捕

收剂虽在矿物表面易于发生吸附，但溶液中金属离子浓度过高会大量消耗捕收剂，且表面吸附的捕收剂易于脱落，矿物也难以被有效浮选。在这种情况下则需通过降低矿物表面可溶性和提高表面疏水性来增强捕收剂在矿物表面的吸附。这两类矿物被活化的共同特点是使矿物表面具有合适的溶解度或使表面具有一定的初步疏水性，从而使捕收剂易于吸附。

按照活化作用的不同有机螯合剂可分为两类：一类是与金属离子作用形成疏水性化合物的螯合剂，它吸附于矿物表面，对矿物产生初步疏水性活化作用；另一类则是与金属离子作用形成可溶性化合物的螯合剂，它与矿物表面金属离子作用，对矿物表面金属离子产生溶解活化作用。按照矿物表面性质和活化作用要求的不同，采用结构和活性合适的有机螯合剂，能够对矿物的浮选起活化作用。但是，这两类螯合剂对不同类型的氧化矿物可能存^在在不同的适用性和活化机理。

要在生产上大规模地推广应用有机螯合剂活化浮选难选氧化矿，就必须知道有机螯合剂活化矿物浮选的适用性、机理与规律，以及矿物性质、螯合剂结构与活化作用三者之间的内在关系等理论和实际问题。

本书研究的目的，就是根据有机螯合剂的结构特性和矿物表面的溶解性质，结合实际生产问题，从有机螯合剂对矿物表面金属离子的溶解作用和有机螯合剂在矿物表面产生疏水作用两个方面，通过对典型难溶和易溶性氧化矿物的活化浮选试验和研究，探讨有机螯合剂活化矿物浮选的一些理论和应用问题，为有机螯合剂活化矿物浮选理论的发展和应用奠定基础。

本书通过两类十几种有机螯合剂对孔雀石、硅孔雀石、菱锌矿、异极矿、钛铁矿和黑钨矿等矿物的活化作用研究和综合分析讨论，较为详细地探讨了微溶解作用和表面初步疏水化作用对难溶和易溶性矿物的活化作用及机理，揭示了有机螯合剂、捕收剂

和矿物性质三者之间的某些内在联系和规律，提出了有机整合剂活化矿物浮选的某些新见解，为有机整合剂活化矿物浮选的深入研究创造了良好条件，对生产实践具有一定指导作用。

本书可供矿物加工工程专业及相关专业教师和研究生，科研部门和生产厂矿的科研人员使用，同时也希望本书能为有机整合剂活化矿物浮选理论与实践的发展起到抛砖引玉的作用。

由于作者水平有限，对本书中错漏之处，敬请批评指正，并欢迎共同探讨问题。

本书是以作者的博士论文为基础进一步撰写而成的，书中还引用了有关工作者所发表论文的数据。博士论文的研究工作是导师刘邦瑞教授的国家自然科学基金项目“有机整合剂活化难浮矿物的理论与应用研究”（项目编号 5870151）的一部分。刘邦瑞教授对本书的出版给予了热情的鼓励和指导，戴永年院士专门为本书作了序。本书的出版得到了云南省学术著作出版基金的部分资助，得到了云南省科委基础研究处李村生处长，刘家培副处长和武卫等同志的热情支持；在成书的前后过程中卢寿慈教授、钱鑫教授、张文彬教授、汪廷煌教授和冷娥副教授提出了许多宝贵意见，在此表示衷心的感谢。朱丽云同志对本书的目录和摘要作了英文翻译，蒋金娥、孟运生、朱丽云和徐美娣等同志对最初的书稿作了部分校对工作，在此一并表示感谢。并对本书所引用文献的原作者表示衷心的感谢。

作者

2000 年 10 月 6 日

目 录

第一章 概 述	1
第一节 矿物表面浮选化学特性	1
第二节 矿物活化浮选方法	5
第三节 矿物有机活化浮选研究现状	7
第四节 有机螯合剂的化学特性和有机活化剂的选择 ..	15
第五节 小 结	27
第二章 有机螯合剂对氧化铜矿物的微溶解活化作用	34
第一节 乙二胺磷酸盐对氧化铜矿物浮选的活化作用 ..	35
第二节 三乙醇胺对氧化铜矿物浮选的活化作用	41
第三节 其他含氮有机螯合剂对氧化铜矿物浮选的活化 作用	46
第四节 乙二胺磷酸盐活化氧化铜矿物的机理研究	51
第五节 三乙醇胺活化氧化铜矿物的机理研究	66
第六节 其他含氮有机螯合剂活化氧化铜矿物的机理 研究	78
第七节 微溶解活化作用对氧化铜矿物浮选分离的影响	83
第八节 小 结	85
第三章 有机螯合剂对氧化铜矿物的初步疏水性活化作用 ..	87
第一节 亲铜螯合剂活化孔雀石的浮选研究	87
第二节 亲铜螯合剂活化硅孔雀石的浮选研究	100
第三节 亲铜螯合剂活化氧化铜矿物的机理研究	106
第四节 初步疏水性活化作用对氧化铜矿物浮选分离	

的影响.....	122
第五节 小 结.....	124
第四章 有机整合剂活化氧化锌矿物浮选的研究.....	126
第一节 有机整合剂对氧化锌矿物浮选的微溶解活化 作用.....	126
第二节 有机整合剂对氧化锌矿物浮选的初步疏水性 活化作用.....	134
第三节 小 结.....	141
第五章 有机整合剂对其他矿物浮选的初步疏水性活化作用	143
第一节 有机整合剂活化黑钨矿细泥的浮选研究.....	143
第二节 有机整合剂活化钛铁矿的浮选研究.....	150
第三节 有机整合剂活化锡石的浮选研究.....	157
第四节 小 结.....	161
第六章 主要结论及需进一步研究的主要问题.....	162
第一节 主要结论.....	162
第二节 需进一步研究的主要问题.....	165
参考文献.....	166

CONTENTS

Chapter 1 Introduction	1
Section 1.1 Property of floatation chemistry on mineral surface	1
Section 1.2 Activating method of mineral floatation ...	5
Section 1.3 Current research situation of mineral floatation using organic chelating reagent as activator ...	7
Section 1.4 Chemical property of organic chelating reagents and selection of floatation activator	15
Section 1.5 Brief summary	27
Chapter 2 Slightly-dissolving activation of organic chelating reagents on copper-oxidized minerals	34
Section 2.1 Activation of ethylenediamine phosphate on copper-oxidized mineral floatation	35
Section 2.2 Activation of triethanolamine on copper-oxidized mineral floatation	41
Section 2.3 Activation of other organic chelating reagents containing-nitrogen on copper-oxidized mineral floatation	46
Section 2.4 Mechanism of activation of ethylenediamine phosphate on copper-oxidized mineral floatation	51
Section 2.5 Mechanism of activation of triethanolamine on copper-oxidized mineral floatation	66
Section 2.6 Mechanism of activation of other organic	

chelating reagents on copper-oxidized mineral floatation	78
Section 2.7 Influence of slightly-dissolving activation of organic chelating reagents on flotation separation of copper-oxidized ores	83
Section 2.8 Brief summary	85
Chapter 3 Initially-hydrophobic activation of organic chelating reagents on copper-oxidized minerals	87
Section 3.1 Activation of chalcophile organic chaleting reagents on malachite floatation	87
Section 3.2 Activation of chalcophile organic chaleting reagents on chrysocolla floatation	100
Section 3.3 Mechanism of activation of chalcophile organic chaleting reagents on copper-oxidized mineral floatation	106
Section 3.4 Influence of initially-hydrophobic activation on flotation separation of copper-oxidized ore	122
Section 3.5 Brief summary	124
Chapter 4 Activation of organic chelating reagents on floatation of zinc oxidized minerals	126
Section 4.1 Slightly-dissolving activation of organic chelating reagents on zinc-oxidized minerals	126
Section 4.2 Initially-hydrophobic activation of organic chelating reagents on zinc-oxidized minerals	134
Section 4.3 Brief summary	141
Chapter 5 Initially-hydrophobic activation of organic chelating reagents on other minerals	143
Section 5.1 Activation of organic chaleting reagents	

on fine wolframite floatation	143
Section 5.2 Activation of organic chaleting reagents	
on ilmenite floatation	150
Section 5.3 Activation of organic chaleting reagents	
on tin floatation with xanthate	157
Section 5.4 Brief summary	161
Chapter 6 Main conclusion and main problem needing	
to be solved	162
Section 6.1 Main conclusion	162
Section 6.2 Main problem needing to be solved	165
Reference	166

第一章 概 述

第一节 矿物表面浮选化学特性^[1~8]

在自然界，矿物相互混杂共生，工业使用时，首先需要进行矿物分离，其中浮选是目前最重要的矿物分离技术之一。要使矿物能够被气泡携带上浮，矿物必须具有良好的疏水性，即矿物浮选时，矿物表面具有良好的疏水性是矿物上浮的必要条件。

矿粒在水中，表面由于受到水偶极子的定向极化作用，形成水化双电层，其厚度和稳定性由水偶极子与矿物晶格的集合体相互作用效应所决定，并影响着矿物表面组分的溶解吸附特性，以及与药剂的键合特性。

矿物与气泡发生接触，矿粒表面的水化膜必须能自动破裂，矿粒才能被携带上浮。因此，矿粒表面水化层结构的有序性和厚度对矿物浮选起着重要作用，只有表面水化作用很弱的矿物才能粘附于气泡表面。矿物表面水化程度虽由矿物组成、晶体结构、表面键能以及水分子作用特性等因素所决定，但可通过吸附有关物质加以改变，其中矿物表面的疏水性，可通过吸附疏水性物质，即捕收剂来强化。

捕收剂目前主要有油类、离子型水溶性和非离子型极性捕收剂三大类，应用最广泛的是后两类化学螯合捕收剂。矿物浮选时，对于纯净的矿物表面，要使矿物表面疏水，捕收剂的多层吸附并