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）亚硝基苯胲及亚硝基萘胺的铵盐（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）三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）氨基羧酸类……156
第六节　S.O型螯合捕收剂……160

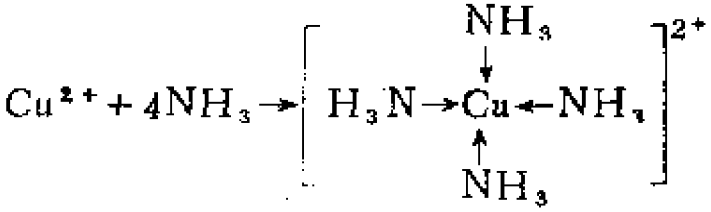
第五章　有机螯合调整剂的螯合特性与浮选性能…… 168
第一节　草酸的螯合性能与浮选抑制作用…… 168
第二节　乳酸及柠檬酸的螯合性能与浮选抑制作用… 172
第三节　氨基酸类的螯合性能与浮选抑制作用…… 174
第四节　多羟基葸醌类的螯合性能与浮选抑制作用… 180
第五节　乙二胺、丙二胺及其无机酸盐的螯合性能
与浮选活化作用…… 184

第一章　螯合作用概念

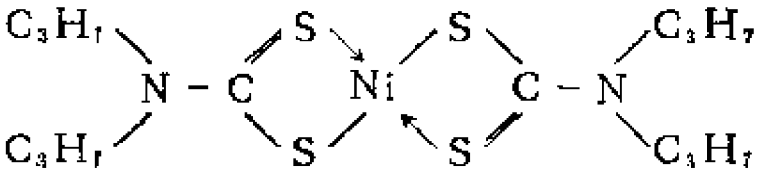
第一节　名词定义

当一种金属离子与一电子给予体结合时，生成物称为络合物或配位化合物。如果与金属相结合的物质（分子或离子）含有两个或更多的给电子基团，以致于形成具有环状结构的络合物时，则生成物不论是中性的分子或是带有电荷的离子均称为螯合物或内络合物，这种类型的成环作用称为螯合作用，而电子给予体则称为螯合剂。

络合作用可举铜离子与氨分子的结合成铜氨络离子为例，氨分子只含一个给电子基团，因而只能按下列形式与金属离子配位，它无法与金属离子形成具环状结构的螯合物。

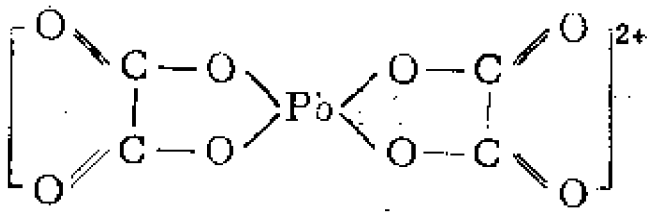


螯合作用可用下列几个例子加以说明：（1）镍离子与N,N-二丙基二硫代氨基甲酸（它是一种浮选捕收剂）根离子结合成非离子型的内络盐如式(1-1)[1]。



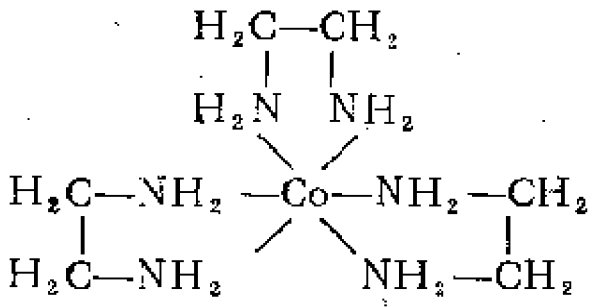
(1-1)

（2）铅离子与草酸（它是一种浮选抑制剂）根离子结合成双草酸根络铅螯合阴离子如式(1-2)。



(1-2)

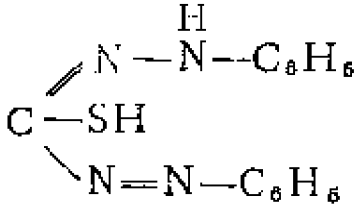
（3）钴离子与乙二胺分子（它也可用作浮选剂）结合成三乙二胺络钴螯合阳离子如式(1-3)。



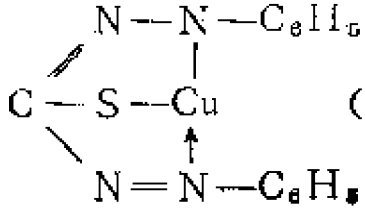
(1-3)

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螯合剂称为二合螯合剂，而生成的螯合物则称为二合螯合物。

有些螯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腙，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，$-\overset{|}{\underset{H}{N}}-$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）的螯合物[2,3]。这种通过三个给电子基团形成的螯合物称为三合螯合物，而提供三个给电子基团的螯合剂就称为三合螯合剂。依此类推，也有四合螯合剂及四合螯合物。

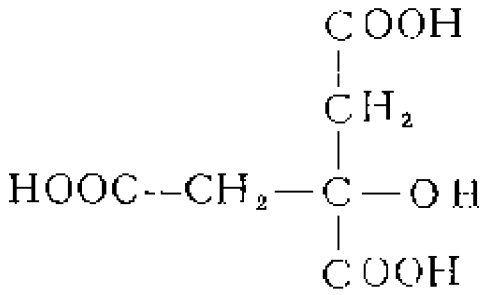


(1-4)

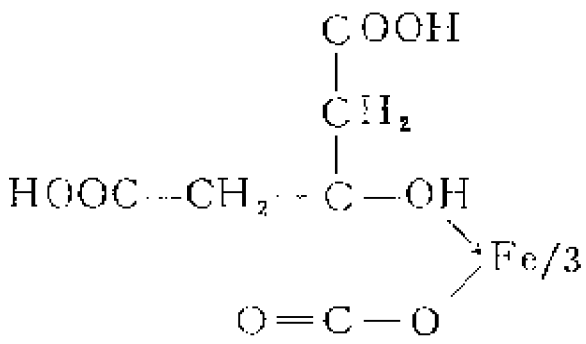


(1-5)

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。



(1-6)



(1-7)

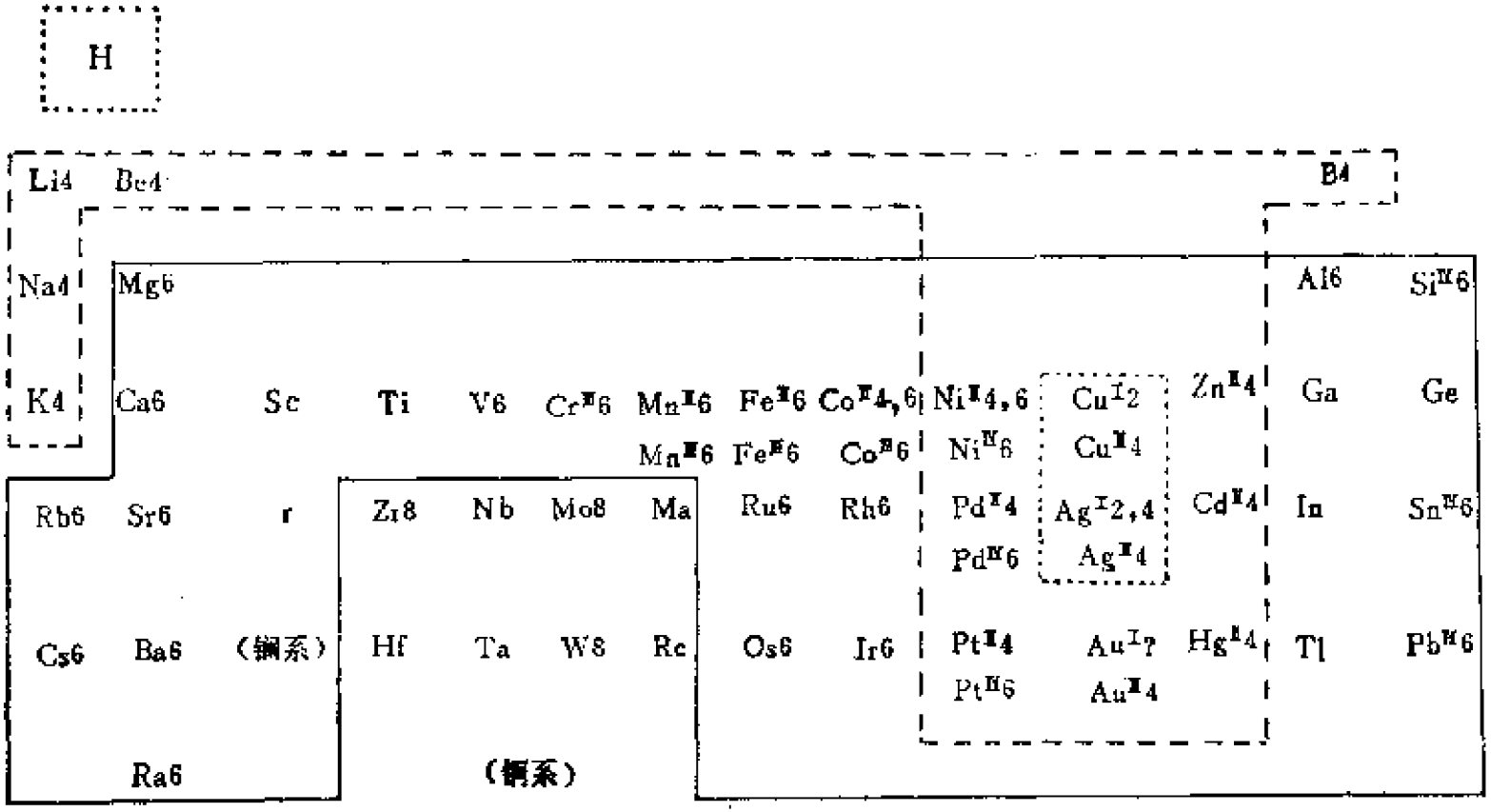
（Fe／3表示一个Fe^{3+}离子与三个柠檬酸离子相结合）

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

表1-1


H
Li4 Be4
B4
Na4 Mg6
Al6 Si^{IV}6
K4 Ca6 Sc Ti V6 Cr^{III}6 Mn^{II}6 Fe^{II}6 Co^{II}4,6 Ni^{II}4,6 Cu^{I}2 Zn^{II}4 Ga Ge
Mn^{III}6 Fe^{III}6 Co^{III}6 Ni^{IV}6 Cu^{II}4
Rb6 Sr6 r Zr8 Nb Mo8 Ma Ru6 Rh6 Pd^{II}4 Ag^{I}2,4 Cd^{II}4 In Sn^{IV}6
Pd^{IV}6 Ag^{II}4
Cs6 Ba6 (镧系) Hf Ta W8 Re Os6 Ir6 Pt^{II}4 Au^{I}? Hg^{II}4 Tl Pb^{IV}6
Pt^{IV}6 Au^{III}4
Ra6
(锕系)

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+}与烯醇式双硫腙形成结构如式（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，其中最常见的只有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—$P(O)(OH)_2$

砷酸基—$As(O)(OH)_2$

伯胺基—$\overset{H}{\underset{}{N}}-H$

仲胺基—$\overset{R}{\underset{}{N}}-H$

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：

$$-COOH + M^{2+} \longrightarrow [-COO-M]^{+} + H^{+}$$

（M代表金属）

（2）配位基团，常见的有：

羰基 $\rangle C=O$　　硫醚基 $\rangle S$

伯胺基 $-N\langle^{H}_{H}$　　硫酮基 $\rangle C=S$

仲胺基 $-\overset{|}{N}H$　　肟基 $=NOH$

叔胺基 $-\overset{|}{N}-$　　醇式羟基 $-OH$

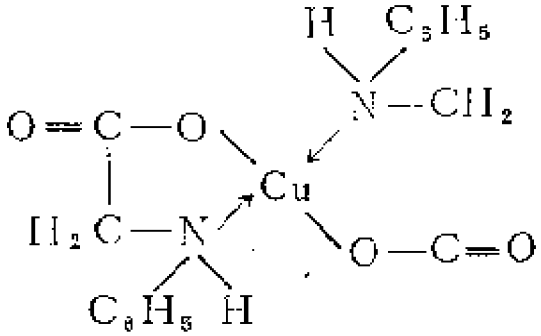
亚胺基 $\diagdown\!\!\diagup N \diagup\!\!\diagdown$

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

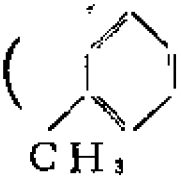
$$-\overset{H_2}{N}: + M^{2+} \rightarrow [-\overset{H_2}{N} \rightarrow M]^{2+}$$

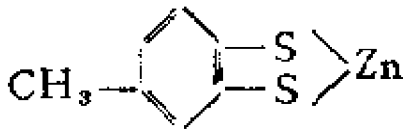
应当注意，共价键与配价键都是靠电子对把两个原子结合起来，在主价力和副价力之间并无原则性的区别（维尔纳在提出主价和副价的概念时也没有认为这两种价键之间有很大的原则性区别），而螯合物一经形成之后，更是无法区分配价键与共价键。但为了便于核对氧化数的满足情况，本书在以后的章节中，仍将以“—”表示主价键，以“→”表示副价键加以区分。

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$\rangle C=S$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$C_6H_5NHCH_2COOH$含有酸性基—COOH及配位基$-\overset{H}{N}-$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)。



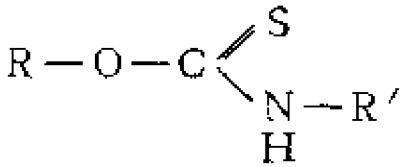
(1-8)

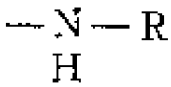
（2）含两个酸性基的二合螯合剂。前述草酸含两个—COOH基就属这一类。又如可作为氧化锌矿捕收剂的4甲基—1,2—二巯基苯  ，含有两个—SH基也属此类，它与Zn^{2+}作用生成不溶于水的螯合物如式（1-9）。

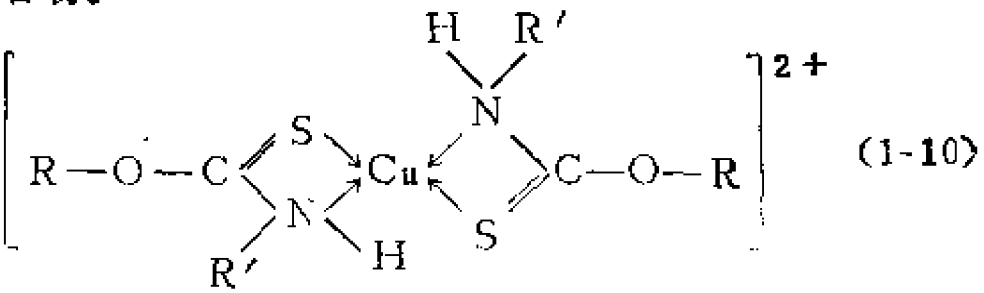


(1-9)

（3）含两个配位基的二合螯合剂。前述乙二胺含两个$-NH_2$基就属此类。又如捕收剂硫代氨基甲酸酯

 ，配位基除$\rangle C=S$外，在一定条件下

 也参加配位，它与Cu^{2+}可能形成结构如式(1-10)的螯合物。



(1-10)

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，这取决于所含有的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，它也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关重要。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合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：

$$M + A \rightleftharpoons MA$$
$$MA + A \rightleftharpoons MA_2$$
$$MA_{N-1} + A \rightleftharpoons MA_N$$
$$M + NA \rightleftharpoons MA_N$$

螯合物的形成常数（亦即平衡常数）则为：

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

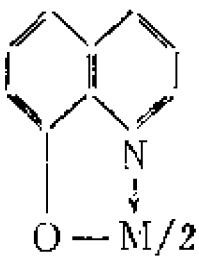
$$K_2 = \frac{(MA_2)}{(MA)(A)}$$

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

$$K = \frac{(MA_N)}{(M)(A)_N} = K_1K_2\cdots\cdots K_N$$

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)

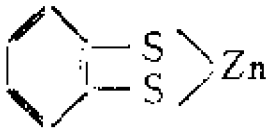
金属离子	测定方法	温度	平衡常数的对数值	
Mg^{2+}	玻璃电极法	20℃	K_1	3.27
Ca^{2+}	玻璃电极法	20℃	K_1	4.74
Ba^{2+}	玻璃电极法	20℃	K_1	2.07
Pb^{2+}	玻璃电极法	25℃	K_1	9.02
Zn^{2+}	分光光度法	20℃	K_1	8.56

从以上数据可以推断：（1）8-羟基喹啉对Pb^{2+}、Zn^{2+}生成的螯合物均较稳定（$\log K_1$值较高），对含铅或锌的矿物应均有较强的捕收能力。但Pb^{2+}及Zn^{2+}的$\log K_1$值相近，故铅矿物及锌矿物不易用它加以分选。（2）对Mg^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}虽也可以生成螯合物，但稳定性较差，对碱土金属矿物的捕收能力应较弱。（3）用8-羟基喹啉作捕收剂从碱土金属矿物中选出铅锌矿物时，应具有一定的选择性。实验资料[5,6]表明，8-羟基喹啉的浮选性能正与上述推断相符。

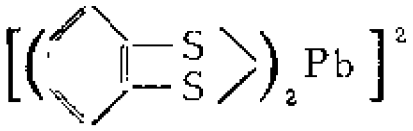
螯合物在水溶液中是否易于发生酸解离或碱解离也是螯合物稳定性的一个重要方面。各螯合物的稳定状态均有其一定的pH范围，超过此pH范围，螯合物将进行酸解离或碱解离。例如上述的8-羟基喹啉能与多种金属离子生成难溶的内络盐沉淀，但是各金属盐不仅在水溶液中的稳定常数不同，而且其完全沉淀的pH值也不同，举几个数据如下：

金属离子	被8-羟基喹啉完全沉淀的pH值范围
Ca^{2+}	9.2～13
Pb^{2+}	8.4～12.3
Zn^{2+}	4.6～13.4
Cu^{2+}	5.3～14.6
Fe^{3+}	2.8～12

由于一个螯合剂与各种金属离子形成稳定螯合物的pH范围不同，因此可借pH值的调节来增大螯合剂的作用选择性。举可作为捕收剂的二巯基苯为例，它与Zn^{2+}在弱碱性溶液中生成结构如式（1-12）的螯合物沉淀；它与Cu^{2+}、Pb^{2+}虽在酸性溶液中生成结构类似的沉淀，但这一沉淀溶于氨水或其它碱类生成结构如式（1-13）的水溶性化合物[7]。因此，二巯基苯可在弱碱性矿浆中浮选锌矿物，但在碱性矿浆中对铅矿物及铜矿物却无捕收作用。

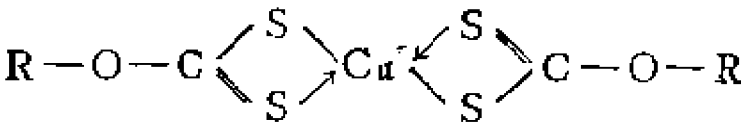


(1-12)

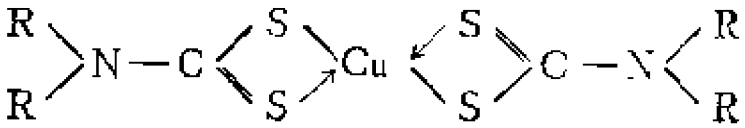


(1-13)

有的螯合物虽可在水溶液中生成，但却极易受到还原或氧化，稳定性极差。例如Cu^{2+}与黄药虽可生成结构如式（1-14）的不溶性黄酸高铜螯合物，但在水中却极易还原为非螯形的黄酸亚铜[4]。Cu^{2+}与N,N二烷基二硫代氨基甲酸盐生成结构如式（1-15）的不溶性螯合物，它的结构虽与黄酸高铜类似，但在水溶液中却很稳定，不易被还原。从这种易否被氧化或还原的角度来看，可以说二硫代氨基甲酸盐对Cu^{2+}的螯合能力要比黄药强得多。



(1-14)



(1-15)

第四节　影响螯合物稳定性的因素

影响螯合物稳定性的因素很多，现分述如下：

（一）金属离子作为螯合物形成体能力的强弱

梅勒（Mellor）和马雷（Maley）[9,10]，根据各种络合物（包括螯合物）的稳定常数作出一项总结，就是二价金属离子所成的各种络合物的稳定性，不论配位体是什么，总是符合下列顺序的：Pd>Cu>Ni>Pb>Co>Zn>Cd>Fe>Mn>Mg。举螯合捕收剂8-羟基喹啉及各种金属离子所成螯合物的稳定常数的对数值[4]为例：

金属离子	logK	金属离子	logK
Pd	—	Zn	17.56
Cu	25.38	Cd	17.11
Ni	20.40	Fe	16.83
Pb	18.70	Mn	15.45
Co	—	Mg	9.33

注：各数据均为用玻璃电极法测得，温度为20°～50℃介质均为50%二恶烷。

上列稳定常数大小的顺序正与前述规律相符。其他很多已有较完整数据的二舍螯合剂如水阳醛、乙二胺、甘氨酸等，其各种二价金属螯合物的稳定性大致均符合上列顺序。从这个顺序可以看出，稳定性是随金属碱性的增加而减弱。弱碱性的Pd、Cu所形成的螯合物最稳定，而相比较之下，碱性最强的Mg则形成的螯合物最不稳定。我们在第二节中已经谈到，金属离子与配合体之间的键可分为“基本上共价性”的及“基本上离子性”的。共价键强于离子键。过渡金属多形成共价型的键，故其螯合物也较稳定。但是共价键也会有一定的极

性，无极性的纯共价键称为“无极键”。金属的碱性越弱越趋向于生成无极键，生成的螯合物也愈稳定。

无极键的形成和金属原子的 d 电子轨道有关，因此具有 d 电子轨道的过渡金属所成螯合物的稳定性应该和它们的第二电离势有关。过渡金属的第二电离势如下：

离子	第二电离势，伏
Mn^{2+}	15.7
Fe^{2+}	16.2
Co^{2+}	17.3
Ni^{2+}	18.2
Cu^{2+}	20.2
Zn^{2+}	17.9

上列金属第二电离势顺序与前述金属螯合物的稳定性顺序基本一致，即除 Zn^{2+} 之外，金属第二电离势越大，所成螯合物也愈稳定。Zn 的不一致是有原因的，因为它不属于第一过渡系列，其 d 轨道不能参与形成无极键。

对于基本上为离子键型的螯合物，例如碱土金属及碱金属的螯合物，键的强度（亦即螯合物的稳定性）是随金属离子及给予体电荷的增加以及金属离子的半径的减小而增加，即电荷^2/半径值越大所成螯合物越稳定。表 1-2 给出碱土金属及碱金属的电荷^2/半径值以及它们和几种螯合抑制剂所成螯合物的稳定常数。表 1-2 中数据说明了上述规律性。

（二）螯合剂的碱性强弱及键合原子的性质

一物质的碱性强弱标志着该物质对质子亲合力的大小，碱性愈强则愈容易接受质子或对质子的亲合力愈大。同时亲质子的能力又是和亲核的能力一致的，亲质子的能力愈强也就是亲核的能力愈强。以螯合剂离子 A^- 与质子 H^+ 及二价金

草酸、柠檬酸、三偏磷酸与碱金属及碱土金属所成螯合物的稳定常数 表1-2

离子	电荷²/半径	稳定常数的对数值		
		草酸	柠檬酸	三偏磷酸
Mg^{2+}	4.9	3.4	3.2	—
Ca^{2+}	3.4	3.0	3.2	3.48
Sr^{2+}	3.0	2.5	2.8	—
Ba^{2+}	2.6	2.3	2.1	3.35
Li^{+}	1.7	—	—	—
Na^{+}	1	—	—	1.17

属离子M^{2+}的作用为例：

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \qquad K_H{}^+ = \frac{[HA]}{[H^+][A^-]}$$

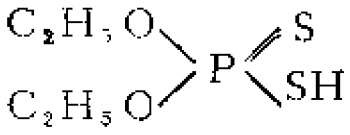
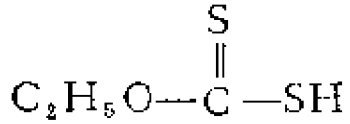
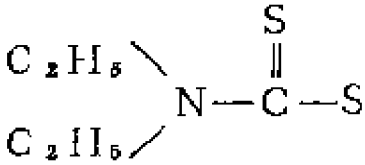
$$M^{2+} + 2A^- \rightleftharpoons MA_2 \qquad K_M{}^{2+} = \frac{[MA_2]}{[M^{2+}][A^-]^2}$$

$K_H{}^+$——该螯合剂解离常数K_a的倒数（$\log K_H{}^+ = -\log K_a = pK_a$），它是衡量螯合剂离子$A^-$亲质子能力大小的尺度。

$K_M{}^{2+}$——螯合物的稳定常数，它是衡量A^-亲核(M^{2+})能力强弱的尺度。

很多实验数据表明[11,12]，除成螯基团的酸性因素之外，其他影响螯合作用的因素——如金属离子的本性，环的大小和数目，给电子原子的负电性等——都保持恒定时，$K_H{}^+$与$K_M{}^{2+}$之间有着相当一致的平行关系，$\log K_H$与$\log K_M{}^{2+}$具有一个接近常数的比例。这就是说，螯合剂的碱性越强，形成

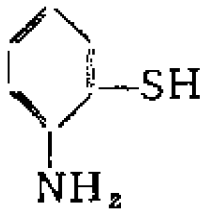
的螯合物的稳定性也越高。因此，在缺乏螯合物稳定常数的情况下，对于结构类似的螯合剂可根据其pK。值的大小来评比它们的螯合能力的强弱。以乙基黄原酸、二乙基二硫代磷酸及N,N-二乙基二硫代氨基甲酸三种捕收剂为例，它们的pK。值分别为：

药剂名称	结构	pK。	测定人及测定方法
二乙基二硫代磷酸		1.62	Кобэуник，紫外法
乙基二硫代碳酸（乙基黄原酸）		1.7	Iwasaka，紫外法（235℃）
		2.52	Last紫外线（18℃）
二乙基二硫代氨基甲酸		6.8	Cook，紫外法

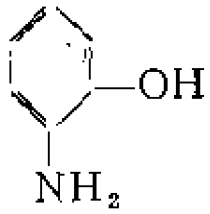
这三种药剂当与某一金属离子形成螯合物时，均是通过其中的二个硫原子形成四节环。从它们的pK。值可以估计到，其螯合能力为：二乙基二硫代氨基甲酸＞乙基二硫代碳酸＞二乙基二硫代磷酸。磁矩的测定也表明，金属的二硫代氨基甲酸盐确实是较黄原酸盐更完全地螯合着[13]。

键合原子的性质也影响着螯合物的稳定性，主要是键合原子的电负性在起着作用。S、N、O三种不同的键合原子的电负性分别为2.5、3、3.5。电负性较小的硫及氮，趋向于形成共价性比较显著的键，因而形成的螯合物比较稳定，而电负性稍高的氧则趋向于形成离子性占优势的键，因而所生成的螯合物的稳定性要差一些。以可能作为浮选捕收剂的邻氨基硫酚如式(1-16)邻氨基酚如式(1-17)为例，邻氨基酚的碱性虽然比邻氨基硫酚强，但由于S的电负性较O为低，因

而邻氨基硫酚形成的螯合物要稳定一些。



(1-16)



(1-17)

它们与Zn^{2+}、Pb^{2+}所形成螯合物的稳定常数的对数值如下：

	邻氨基酚	邻氨基硫酚
$\log K_{Zn}^{2+}$	10.95	14.10
$\log K_{Pb}^{2+}$	10.34	15.37

但是键合原子的性质不会孤立地影响螯合物的稳定性，还要牵涉到中心离子的性质。目前实验数据尚不足以细致地比较金属与N、O、S原子配位的相对倾向，下面仅对氧与氮，氧与硫作些一般性的比较。

赛得维克 (Sidgwick)[14]将金属按照与氧及氮结合的相对倾向分为三类：

$\overline{O}>N$ Mg、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Tl、Ti、Zr、Th、Si、Ge、Sn、V^5、V^4、Nb^5、Ta^5、Mo^5、U^6、U^4、Fe^3、Co^3

$\overline{O}\cong N$ Be、Cr^3、Fe^2、铂族金属

$\overline{O}<N$ Cu^1、Ag^1、Au^1、Cu^2、Cd、Hg、V^3、Co^3、Ni^2

这里是以带有阴电荷的氧$\overline{O}$和氮原子作比较的。这是因为含氧原子的给电子基团在螯合时多是以带有阴电荷的氧去与金属离子键合，例如第二节中谈到的各种含氧原子的酸性基团(如—COOH、—OH、$—SO_3H$、$—As(O)(OH)_2$等)在与金属离子键合时，就是由金属离子取代氢而与$\overline{O}$去键合；而含氮原子的给电子基团在螯合时多是以中性的氮原子去与金属离子

键合如第二节中谈到的胺氮（$-\overset{H}{\underset{|}{N}}-$、$-\overset{R}{\underset{|}{N}}-H$、$-\overset{R}{\underset{|}{N}}-R$）

$\overset{OH}{\underset{|}{=N}}$

和肟氮（$=N$）等。赛得维克还指出，氧和氮都是随着取代基的增多而配位倾向减弱，即

$$H_2O>ROH>ROR$$

$$H_3N>RNH_2>R_2NH>R_3N$$

对于硫及氧，赛得维克给出如下比较：

$S>O$ Cu^1、Ag^1、Au^1、Hg^1

$S<O$ Be、Cu^2、Au^3以及大多数的其他金属

他还指出，取代作用的影响与氧及氮的情况相反，硫原子上取代基愈多，则其给电子能力愈强，即：

$$R_2S>RSH>H_2S$$

以金属硫化物相对不溶性为依据也可以粗略作些比较：那些形成不溶性硫化物的金属，看来就是能形成包括有金属-硫键螯合物的那些金属（如Cu、Pb、Ni、Zn等），至于那些形成可溶性硫化物的金属（如Mg、Ca、Sn、Ti等）则与氧给予体形成螯合物的能力要比与硫给予体形成螯合物的能力大得多。从这个角度来看，也可以说那些与氧结合能力很强的金属，常以天然氧化矿物形态存在，而与硫结合倾向较大的金属，则常以天然硫化矿物形态存在，当然这个分界不是十分明显的。

（三）螯合物结构对稳定性的影响

这里所指的螯合物结构包括给予体在中心离子周围的空间排列情况，空间张力及空间位阻是否存在，螯合环的大小，螯合环的数目等。

1．给电子基团在中心离子周围的空间排列及位阻效应

在第一节中曾谈到金属的配位数，最普通的是4和6，也有少数金属具有的配位数是2和8。在各种配位数之下，给电子基团在中心离子周围的配布均有一定的几何构型。例如配位数为4的金属，给电子基团在中心离子周围的几何构型可以是平面正方形（四个给电子基团位于平面正方形的四个顶角），也可以是四面体形（四个给电子基团位于四面体的四个顶角）；配位数为6的金属，给电子基团在中心离子周围的几何构型为八面体形（6个给电子基团位于八面体的6个顶角）。

给电子基团在中心离子周围的空间排列情况（即几何构型）除受配位数的影响外，还要受中心离子与给电子基团间键的性质的影响。前已指出，螯合物中金属离子和给电子基团之间的键可分为“基本共价型的”和“基本离子型的”两种。对于离子键来说，给电子基团必带有负电荷，故它们彼此排斥，各给电子基团将均匀地配布于中心离子的周围，故四个这样的基团在中心离子周围必然趋向于占据一个四面体的关系，而六个这样的给电子基团则趋向于排成八面体。但对于基本上为共价性的键来说，给电子基团在中心离子周围的空间配布则决定于金属离子的成键轨道的配布角度。我们遇到的最普通的金属价键轨道组合为：sp型（如Ag^{+}、Cu^{+}、Hg^{+}、Au^{+}等）sp^{3}型（如Be^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+}等）dsp^{2}型（如Ag^{2+}、Cu^{2+}、Ni^{2+}、Pd^{2+}、Pt^{2+}、Au^{3+}等）$d^{2}sp^{3}$型（如Fe^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{3+}、Cr^{3+}、Co^{2+}、Co^{3+}、Pt^{4+}等）和$sp^{3}d^{2}$型（如Al^{3+}、Sn^{4+}、Pb^{4+}、Si^{4+}等）。上述各价键轨道组合的杂化结果，使杂化轨道具有一定的配布角度：如sp为直线型，即两个杂化轨道之间的键角为180°；sp^{3}为四面体型，即

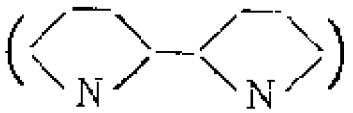
四个杂化轨道指向四面体的四个顶角，键角为109°；dsp^2为平面正方型，即四个杂化轨道指向平面正方形的四个顶角，键角为90°；d^2sp^3及sp^3d^2均为八面体型即六个杂化轨道指向八面体的六个顶角，键角亦为90°。当给电子基团与中心离子按共价结合而形成螯合物时，给电子基团将按各中心离子的成键轨道的方向配布于中心离子四周形成相应的几何构型。对于sp^3(四面体)，d^2sp^3(八面体)和sp^3d^2(八面体)，无极键和离子键在定向上没有区别。

决定螯合物结构的主体因素是由金属离子和给予体两者的要求所确定。一般说来，当金属离子和给予体两方面的要求能够互相满足到最大程度时，螯合作用的倾向也就达到最高，生成的螯合物也就最为稳定。当给予体的结构不能使给电子原子排列在最适于和一给定金属结合的位置（即正方平面形、四面体、八面体）时，常常不能发生螯合作用，即使发生了化合作用，金属的键的位置也要由其正常位置偏离，而有机给予体中，各原子也偏离了其正常的键角，使螯合环中有着较大的张力。这一现象称为位阻效应，这种螯合物就具有所谓“强制构型”。在这种情况下，螯合物的稳定性一般要比张力较小的结构低得多。先用Ag^+与乙二胺形成的乙二胺络银螯合离子如式（1-18）为例来说明。

$$\left[\begin{array}{c} H_2N\rightarrow Ag\leftarrow NH_2 \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array}\right]^+ \qquad (1\text{-}18)$$

乙二胺络银螯合离子很不稳定，其稳定常数反低于Ag^+与NH_3所形成的非螯形络离子的稳定常数。其所以如此，是由于Ag^+是使用其sp直线形轨道(键角成180°)来与给予体键合，但在Ag^+与乙二胺结合成螯合环时，由于氮原子的一个未共享电子对与三个共享电子对的成键取向是四面体的四个

顶点[15]，即N$\nearrow$键角应为109°，致使N原子不能排列在Ag^+的成键方向上，结果必然使Ag^+偏离了自己的键角，而在螯合环中产生了严重的张力，故而Ag-N之间的键大为减弱[16]。

配位体或螯合剂中代入一个“基”团后，往往在形成的螯合物中，由于这个“基”的存在使配位的螯合剂分子（或离子）互相推斥，不能形成螯合物或者使键角变形、空间张力过大，从而降低了螯合物的稳定性。例如 2,2′-联吡啶  可以与某些金属离子（如Cu^{+2}）形成比较稳定的螯合物如图1-1 *a*，这时氮原子与金属离子之间的键的方向是在螯合环的平面上，但如在联吡啶的3,3′位置上代入甲基，则由于甲基的互相推斥（见图1-1 *b*的甲基位置重叠的阴影部分），使两个吡啶环不能在同一平面上，使氮的共

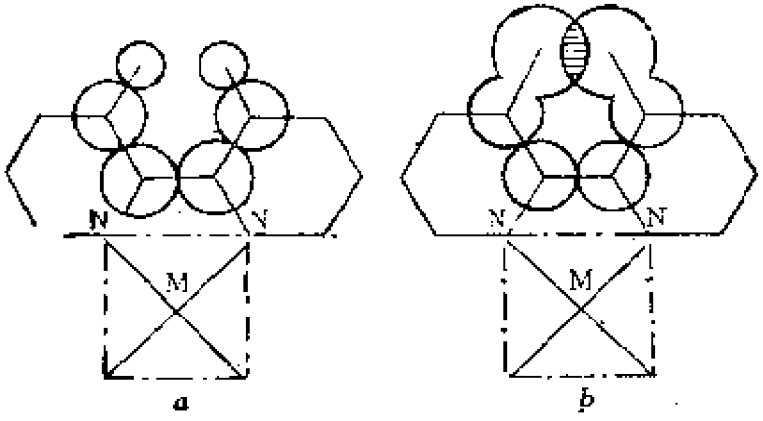
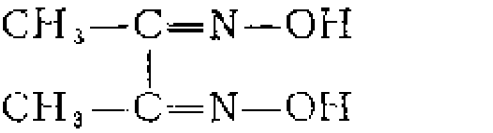


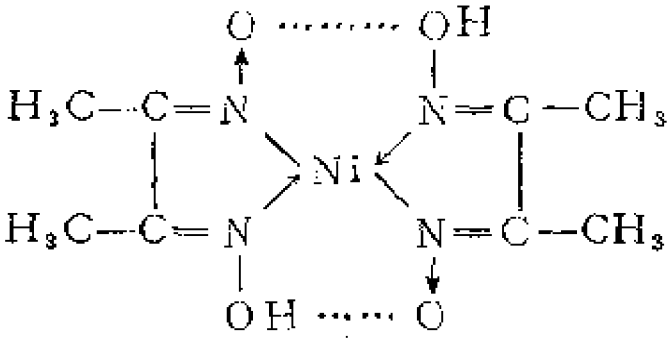
图1-1 取代的2,2′-联吡啶的位阻现象

a—2,2′-联吡啶（未取代的）； *b*—3,3′-二甲基-2,2′联吡啶

价键离开了由两个原子和中心离子所决定的平面，即由甲基的位阻效应使氮原子和金属原子之间的键产生了张力，从而妨碍了螯合物的形成[17]。又如可作为氧化镍矿捕收剂[18]的丁二酮二肟式(1-19)与Ni^{2+}离子作用生成一种鲜红色的内络盐沉淀式（1-20）。



(1-19)



(1-20)

但如在一个肟基上取代上一个甲基，则由于$-OCH_3$的存在产生了位阻效应，另方面又不能形成氢键，使它和Ni^{2+}离子形成螯合物的能力大为减弱，它的螯合物和丁二酮二肟相应的螯合物比较，稳定常数相差很大。从这里可以推断，它不能作为镍矿石的有效捕收剂。

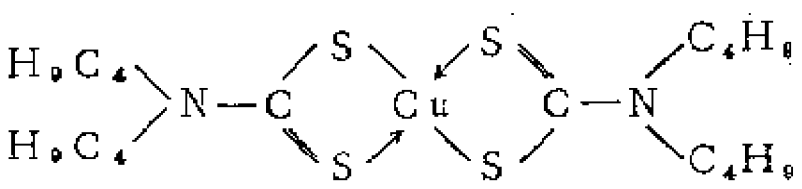
2．螯合环的大小及数目

螯合环的大小是指环状结构中的原子数目，它决定于螯合剂的结构。当螯合剂的两个给电子原子间隔着一个其它原子，则这两个给电子原子与金属离子结合成四元环（或四节环），若两个给电子原子间隔着两个、三个或四个其他原子，则形成的螯合物为五元环、六元环或七元环。

螯合物之所以比较稳定是由于螯合环的形成。然而环的大小对稳定性有着重要的影响。一般而言，五元环及六元环的螯合物最为稳定，在已知的螯合物中，五元环六元环也最

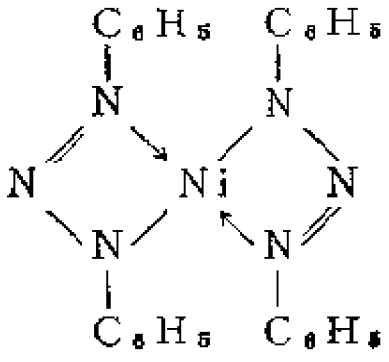
多，四元环的螯合物较少，比六元环更大的螯合物（七元环、八元环）也较少。这一现象是与螯合环中空间张力的大小有关的。

四元环内四个内角之和为360°（平均角为90°），但组成螯合环的各原子的键角之和往往远超过360°，在这种情况下，空间张力很大，致使螯合物不能形成，即便形成了，螯合物也极不稳定。这就是四元环较少的原因。四元环螯合物只在成键轨道为平面正方形（键角为90°）的金属离子（如Ni^{2+}、Cu^{2+}、Pd^{2+}、Pt^{2+}等）中较多，而且又以给电原子为S（键角为92°）的螯合剂与这种金属离子所形成的四元环螯合物较为稳定。其所以如此，也正是在这种情况下空间张力较小的缘故。以Cu^{2+}与N,N-二正丁基硫代氨基甲酸所形成的四环螯合物如式(1-21)为例，由于Cu^{+2}的键角为90°，S的键角为92°，故而空间张力不大，较为稳定，其$\log K_1$值为15.2，



(1-21)

$\log K_2$值为14.2[17]。但是重氮氨基苯与Ni^{2+}所形成的四元环螯合物如式（1-22）中，镍的平面正方型结构使镍的共



(1-22)

价键角约等于 90°，这就使结构中的氮原子N的键角有很大的张力，虽然能够形成螯合物，但很不稳定。

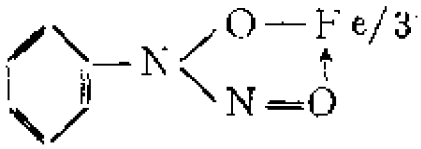
五元环或六元环的螯合物最为稳定，在已知的螯合物中大多数均为五元环或六元环。其所以如此，还是因为在五元环或六元环中，各原子的键角得以适应，张力较小的原故。超过六元子环的大环（七环、八环），则使环中各原子超过了固有的键角，张力亦大，因而也不稳定。

螯合物中环的数目，对稳定性亦有影响。在一种特定螯合物的结构中，环的数目愈多，螯合物也就愈稳定。这个问题与螯合浮选剂的关系较少，这里不多述。

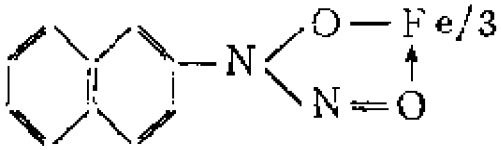
第五节　螯合物的溶解度

金属螯合物的溶解度对于浮选来说是一个很重要的问题。例如螯合捕收剂就是要在矿物表面形成一种稳定的、疏水性的、在水中不溶的或溶解度很小的金属螯合物；而螯合抑制剂则是要与金属离子形成稳定的、亲水性强或易溶于水的螯合物。因此专作一节介绍。

一般说来，如果一个内络盐（非离子型螯合物）相对地不含有可被水化的基团，就不溶于水。这种水化基团愈少，则螯合物溶解度愈小。有人曾引入过“加重”效应这个概念，即增大螯合物中不能被水化的基团，便可增加其不溶性。螯合剂中所含烃基愈大，则其与金属离子所形成的内络盐在水中的溶度愈低，但在极性较弱的溶剂中的溶解度却愈高。例如铜铁试剂（苯基亚硝基羟氨的铵盐）和新铜铁试剂（萘基亚硝基羟氨的铵盐）与铁分别形成结构如式（1-23）及如式（1-24)的螯合物。由于在这两种螯合物中均不含有强烈水



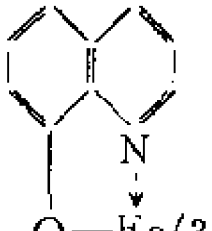
(1-23)



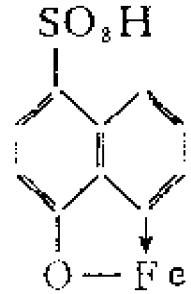
(1-24)

化的基团故均难溶于水，但新铜铁试剂所形成的螯合物中烃基更大，故溶解度更小。铜铁试剂及新铜铁试剂皆可作为金属矿(如硅孔雀石、锡石、黑钨矿和钽铌矿等)的捕收剂，但新铜铁试剂所生成的金属螯合物溶解度更小，疏水性更强，故其捕收能力更强一些。

但是在螯合剂的结构中如果引入高度水化的基团，如磺酸基、氨基、酚基等，则至少可部分地抵销这个“加重”效应。比较8-羟基喹啉和5-磺酸基-8-羟基喹啉与铁生成的螯合物的溶解度就能清楚地说明问题。这两种螯合物的结构分别为式（1-25）及式（1-26）。在8-羟基喹啉的情况下，



(1-25)



(1-26)

它与铁生成螯合物之后，原来螯合剂中的羟基及叔氮原子这两个水化基团都因与金属直接地化合而被掩蔽住了，因而生成的螯合物(1-25)是一种强烈疏水的不溶性物质。8-羟基喹啉可用来作为金属矿物的捕收剂。5-磺酸基-8-羟基喹啉与铁生成螯合物，由于有一完整的、未被掩蔽的亲水基团$-SO_3H$，故而是水溶性的螯合物。这个螯合物(1-26)也非常稳定，其溶解度并非由于螯合物的解离，而是由于三个磺酸基(Fe^{3+}

的配位数为6，一个Fe^{3+}离子与三个5-磺酸基-8-羟基喹啉相结合，故生成的螯合物分子中含有三个磺酸基）在水中的溶剂化所造成。从这里也可估计到5-磺酸基-8-羟基喹啉不能作为金属矿物的捕收剂。

许多非离子型的螯合物在水中的溶解度极低，但在有机溶剂中却有着很高的溶解度。一般而言，含有极性基团最少或极性很弱的螯合物，则在非极性或低极性溶剂中的溶解度很大。至少可以这样说，只有不含酸或碱性基团的非离子型螯合物才会在象氯仿、四氯化碳或苯等这样的溶剂中有显著的溶解度。小心地对这些原则加以应用，可以根据在低极性溶液中的溶解度作为螯合作用的证明[20]。

参 考 文 献

[1] F.P.Dwyer, D.P.Mellor, «Chelating Agents and Metal Chelates», 1964, p.31.

[2] F.Feigl, «Specitic, Selective and Sensitive Reactions», 1949, p.245.

[3] John C.Bailar, «Chemistry of the Coordination Compounds», 1956, p.692.

[4] Arthur E.Martell, «Stability Constants of Metal-Ion Complexes», Section II, 1964, p.597.

[5] H.Erlenmeyer, J.Vonsteiger, W.Theilheimer, «Helvetica Chimica Acta», 1942, 25, p.241.

[6] G.Rinelle, A.M.Marabini, «国外金属矿选矿», 1975, 7～8期。

[7] 同[2], p.229.

[8] П.М.Соложенкин, Н.И.Копиця, «Ж Между-

ародный конгресс по обогащению полезных ископаемых», Том II, 1969, стр.224.
[9] D.P.Mellor, L.Maley, «Nature», 1947, 159, p.370.
[10] 同[9], 1948, 161, p.436.
[11] A.E.马特耳, M.卡耳文,《金属螯合物化学》, 科学出版社, 1964, 162页。
[12] 严志弦, 《络合物化学》, 人民教育出版社, 1960, 100页。
[13] A.M.Gaudin, «Flotation», 1957, p.209.
[14] N.V.Sidgwick,«J.Chem.Soc», 1941, p.433～443.
[15] L.鲍林, 《化学键的本质》, 上海科学技术出版社, 1966, 168页。
[16] Lloyd N.Ferguson, «The Modern Structure Theory of Organic Chemistry», 1963, p.86.
[17] 同[11], 338页。
[18] B.W.Holman, «Bull.I.M.M», 1930, №314.
[19] 同[4], p.607.
[20] 同[11], 48页。

第二章　有机螯合剂在浮选中的应用

现代浮选中应用的有机药剂，按其结构来说，有很多是属于螯合剂。捕收剂中属于螯合剂的最多，调整剂（包括抑制剂和活化剂）中也有很多是有机螯合剂。

第一节　应用有机螯合剂作捕收剂的概况

浮选中用来作为捕收剂的都是有机化合物，它附着在矿物表面之后起到疏水化的作用。本世纪二十年代以前，浮选中所用的捕收剂都是非极性的烃类油。

二十年代初，发现非油性的有机化合物也具有捕收性能，人们开始寻找具有化学活性的离子型捕收剂。1925年黄药被用来浮选金属硫化矿，效果良好，它原是一种分析试剂，由此引起人们的注意，开始有意识地将有机的特效分析试剂试用于浮选，其中有很多就属于螯合剂。1927年亚硝基苯胲铵（铜铁灵）被试用来浮选锡石[1]，1-苯基2-巯基苯骈咪唑被用来试浮氧化铜矿[2]。1928年苯基甘氨酸被试用来浮选金属氧化矿[3]。巯基苯骈噻唑类及其衍生物[4]以及具有同样反应基团的巯基硫代重氮盐类[5]和硫代四氢化甘恶啉[6]等亦都先后被试用作捕收剂。1930年丁二酮二肟被试用来浮选镍的氧化矿物而氨基乙磺酸被建议用来浮选氧化铅矿[7]。上述这些被试用作捕收剂的药剂均含有为形成螯合物所需的位于适当空间位置上的给电子基团。按照塔加尔特（A.F. Taggart）等人[8]在1930年所作的统计，当时在已知的非

起泡性捕收剂中，螯合剂占绝大多数。

三十年代及四十年代，应用螯合剂作捕收剂的研究继续发展。氨基甲酸酯与二硫代氨基甲酸盐类，硫脲类以及它们的衍生物[9]皆先后被试用作捕收剂。1936年二苯硫脲被证明具有良好的捕收性能而著名的分析试剂双硫腙也被建议用作捕收剂[10]。1939年水杨醛肟及庚肟、辛肟等正链肟类被试用来浮选硫化铜及氧化铜矿物[11]。1942年有人[12]研究了8-羟基喹啉对菱锌矿、白铅矿等金属氧化矿物的捕收性能；1943年又有人[13]研究了8-羟基喹啉对方铅矿、闪锌矿和辉锑矿等金属硫化矿物的捕收性能。1946年 O-氧化喹啉、苯异硫脲醋酸以及类似的化合物被试用作捕收剂[14]。1947年各种酸性染料、盐基性染料和媒料染料也被试用作浮选捕收剂[15]，它们也都是螯合剂。

以上新发现的属于螯合剂的捕收剂，种类如此之多，使人想到药剂的螯合性能与捕收性能之间一定有着某种联系。1946年高特柴特（G.Gutzeit）[14]提出，矿物表面上的金属离子可以通过“场价”与螯合剂形成螯合物，而疏水化作用（即捕收效应）是由于螯合剂与矿物表面上的金属离子形成了闭合环、满足了剩余电场而取得的。1957年高登(A.M.Gaudin）在其著作中[16]已特别对各种捕收剂的螯合性能作了叙述。尽管当时由于研究方法所限，对螯合捕收剂与矿物表面的作用机理以及捕收剂的螯合性能与捕收性能之间的关系尚不清楚，但显然是已经注意到药剂的捕收性能是与其螯合性能有着密切关系的。

从五十年代后的二十余年间，应用螯合剂作浮选捕收剂的研究更加发展。很多原已试用过或提出过的螯合捕收剂又被反复试验，考查它们的浮选特性。丁二酮二肟又被试用

来浮选铜及铁矿石[17]。巯基苯骈噻唑被用来试浮硅孔雀石[18,19]和白铅矿[20]。咪唑类捕收剂被用来浮选氧化铅矿和氧化铜矿[21,22,23]。8-羟基喹啉又被试用来浮选钽、铌矿[24]。铜铁灵又被用来试浮含钛矿物、铜矿物、锡石、黑钨矿和钽铌矿等[26,26,27]。氧肟酸浮选性能的研究特别受到各国的重视，被用来浮选硅孔雀石[28]、钙钛矿[29]、针铁矿和红铁矿[30,21]、烧绿石、榍石、钛铌钙铈矿和锡石等[32]。在此期间，除了对上述药剂继续进行研究之外，又试用了很多新的螯合捕收剂。肿酸[33,34,35]、膦酸[36,37,38]和水杨醛[39]被用来浮选锡石等矿物。有机二硫醇类化合物被用来浮选闪锌矿[40]。胺基羧酸(如十六胺基乙酸$C_{16}H_{33}NHCH_2COOH$)及其衍生物(如美地亚兰型捕收剂$R—CO—N(CH_3)—CH_2COOH$和豪斯塔明型捕收剂$RCO—N(CH_3)—CH_2CH_2—SO_3H$)被试用来浮选赤铁矿、锡石、萤石、重晶石、白钨矿、黑钨矿等氧化矿物[41,42,43]，这类捕收剂既属于两性捕收剂，也属于螯合捕收剂。α-羟基棕榈酸钾[$CH_3(CH_2)_{13}CH(OH)COOK$]被用来试浮锆英石[44]。在此期间，各种非离子型的极性捕收剂（如复黄药类、黄酸酯类、烃基氨基硫逐甲酸酯类)的应用逐渐广泛，其中有很多也具有螯合能力。其他试用过的具有螯合能力的捕收剂尚多，不胜枚举。可以说，最近二十余年间新发现或新提出的捕收剂绝大多数仍为螯合剂。

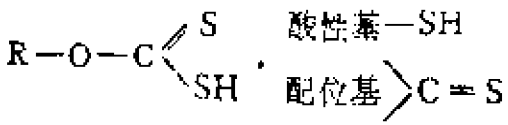
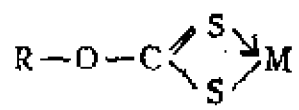
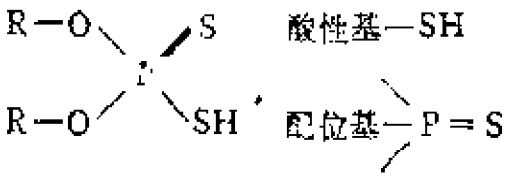
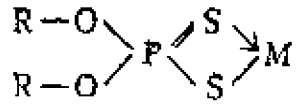
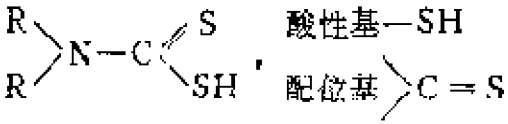
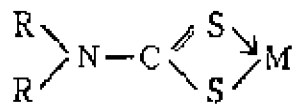
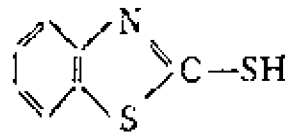
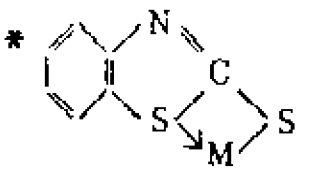
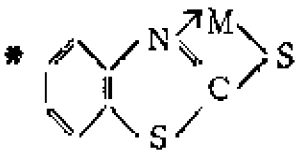
最近十多年来，在研究药剂与矿物表面的作用方面，由于应用了红外光谱及电子顺磁共振光谱(简称ЭПР方法）等

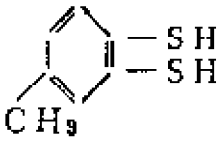
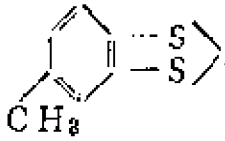
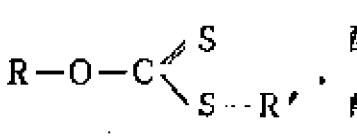
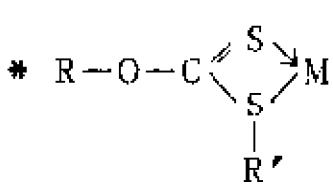
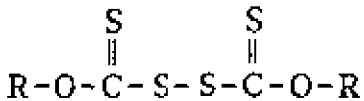
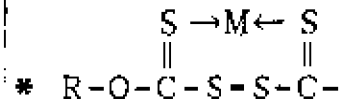
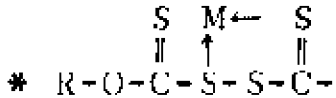
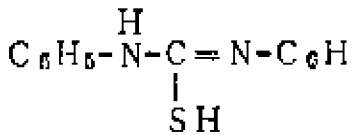
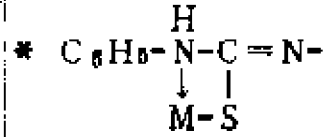
研究手段，对螯合剂与矿物表面的作用机理以及药剂的螯合性能与捕收性能的关系均开始有了一些了解。一些研究结果表明，螯合捕收剂的浮选特性正是它的螯合特性的反应。因此，应该从螯合剂的螯合特性去研究它的浮选性能。对此问题将在以后的章节中再作讨论。

我国十多年来新研制的各种捕收剂也大都为螯合剂。北京矿冶研究院研制出的N,N-二乙基二硫代氨基甲酸钠（硫氮9号），该院及株洲选矿药剂厂均组织了生产，已正式投入银山、东坡等有关矿山使用[45]。长沙矿冶研究所研制出混合甲苯胂酸，株洲选矿药剂厂组织了生产，已在广西大厂锡矿、江西钨矿等地生产上使用[46,47]。氧肟酸的研究受到很多单位的重视，北京有色金属研究院、包头冶金研究所、辽宁冶金研究所、东川矿务局等单位均先后进行了氧肟酸的研制工作，沈阳选矿药剂厂组织了生产，已在东川矿务局选矿生产上试用[48]。辽宁冶金研究所进行了咪唑的研制工作，白银药剂中间试验厂建成了咪唑试制生产车间，五龙金矿、华铜铜矿、东川矿务局等单位都在生产上试用过此药剂[49,50,51]。昆明冶金研究所研制出丁黄酸烯丙酯、乙黄酸氯乙酯、丁黄酸氯乙酯、甲氨基二硫代甲酸烯丙酯等多种酯类捕收剂，并在中条山有色金属公司和金堆城钼矿进行了小型试验和工业试验[52,53,54]。辽宁省冶金研究所研制出O-异丙基N-乙基硫逐氨基甲酸酯（Z-200），组织了生产并已在中条山有色金属公司胡家峪选厂生产中正式使用[55]。目前我国某些单位正在研究的膦酸类捕收剂、硫脲类捕收剂、N-烷基硫代氨基甲酸酯类捕收剂也都属于螯合捕收剂。

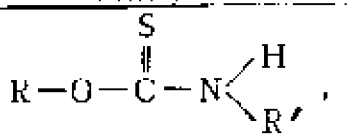
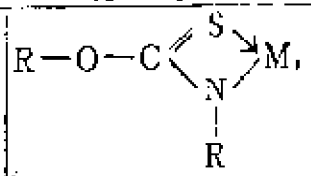
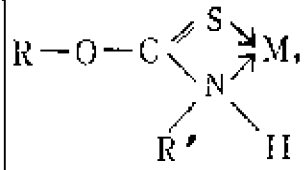
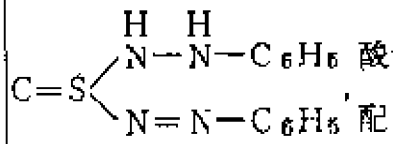
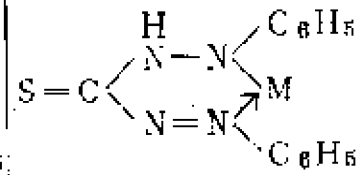
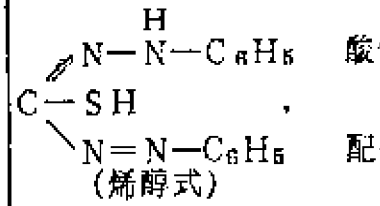
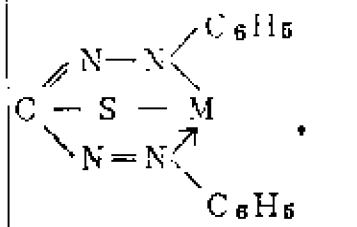
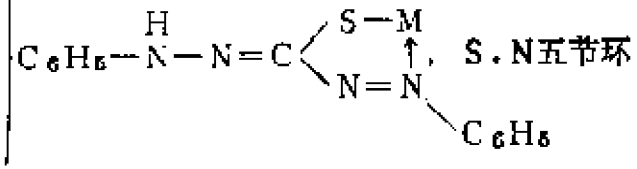
各种主要的螯合捕收剂的组成、结构、给电子基团和所形成的金属螯合物结构特征列于表2-1。

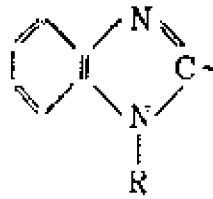
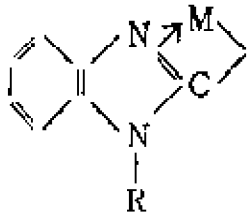
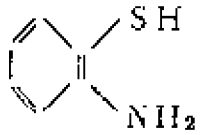
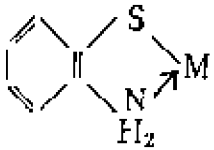
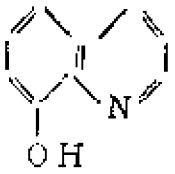
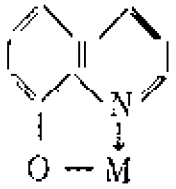
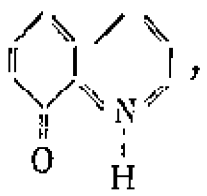
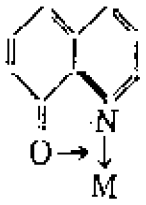
主要螯合捕收剂的分子结构、给电子基团和其金属螯合物的结构与特征　　表2-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备　注
黄　药	 酸性基—SH 配位基 >C=S	 ，S.S四节环	R代表烃基，M代表金属。所示结构只是一个螯合剂离子(或分子)用其给电子基团与金属离子螯合的情况，未反映与金属离子析键合的药剂离子（或分子)的数目。下同。
黑　药	 酸性基—SH 配位基 >P=S	 ，S.S四节环	
二烷基二硫代氨基甲酸	 酸性基—SH 配位基 >C=S	 ，S.S四节环	
巯基苯骈噻唑	 酸性基—SH 配位基 >S >N	*  ，S.S四节环 *  ，S.N四节环	*号表示药剂能否与金属离子成螯或整合物结构如何尚不能完全肯定者。下同。

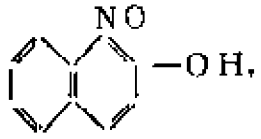
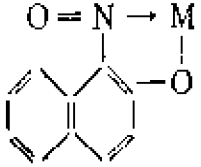
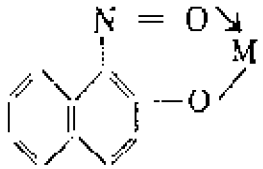
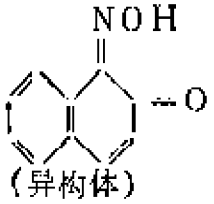
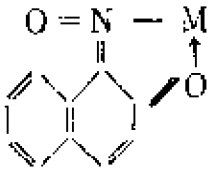
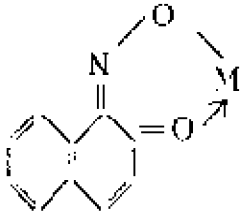
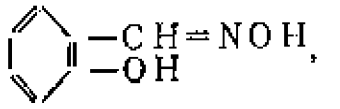
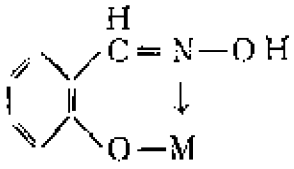
4-甲基-1,2-二巯基苯		酸性基—SH 酸性基—SH	 ， S.S五节环	代表有机二硫醇类。
黄原酸酯		配位基>C=S 配位基>S	*  ，S.S四节环	
复黄药		两个>C=S 两个>S	*  ，S.S七节环 *  ，S.S五节环 *  ，S.S四节环	复黑药情况类同。
均二苯硫脲		酸性基—SH 配位基—N—	*  ，S.N四节环	

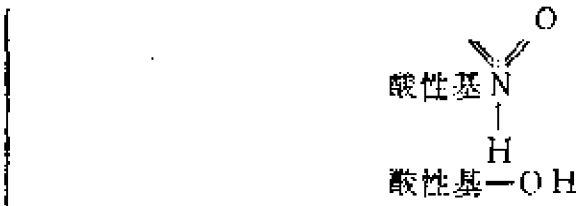
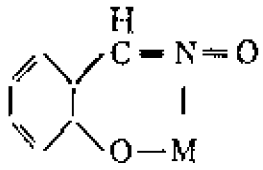
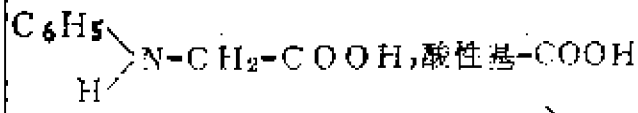
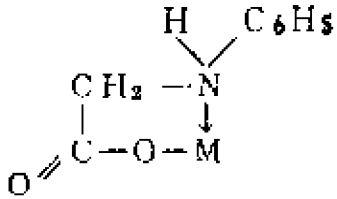
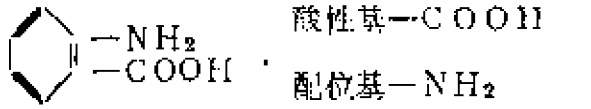
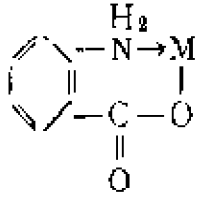
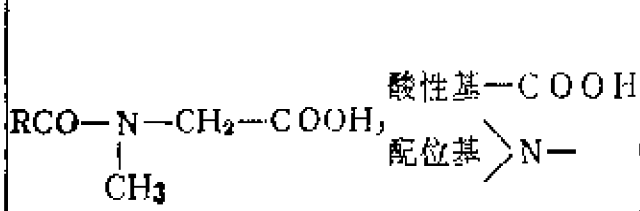
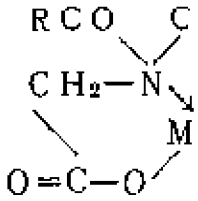
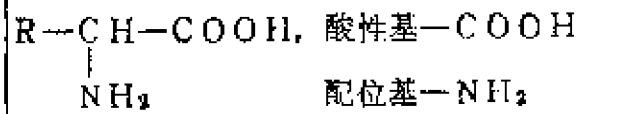
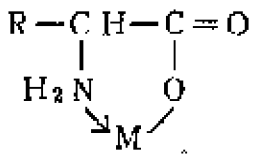
续表2-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备　注
硫化氨基甲酸酯	 配位基 $>C=S$，酸性基或配位基 $-N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}$	 S、N四节环	$-N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}$ 作用如酸性基。
		 S、N四节环	$-N\begin{matrix}H\\R'\end{matrix}$ 作用如配位基。
双硫腙	 酸性基 $-N\cdots$，配位基 $=N-C_6H_5$	 N、N六节环	
	（酮式）		
	 酸性基 $-N-C_6H_5$ $-SH$，配位基 $=N-C_6H_5$	 S、N五节复环	
	（烯醇式）	 S、N五节环	

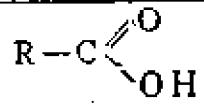
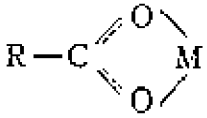
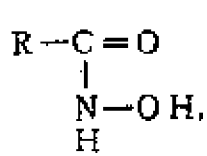
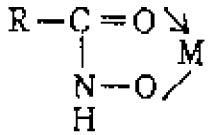
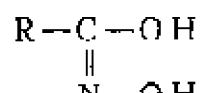
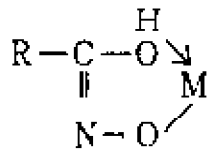
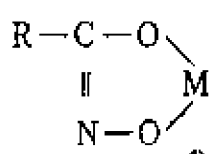
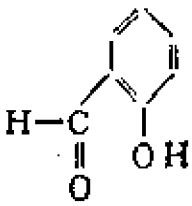
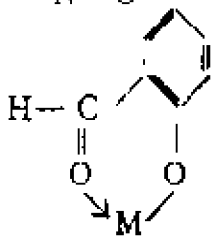
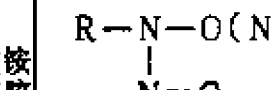
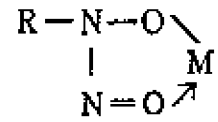
巯基苯骈咪唑		—SH酸性基—SH 配位基>N	*  ，S.N四节环
胺基苯硫酚		酸性基—SH 配位基—NH_2	 ，S.N五节环
8-羟基喹啉		，酸性基—OH 配位基>N	 ， N.O五节环
	 ， （醌型异构体）	酸性基>N—H 配位基>C=O	 ， N.O五节环

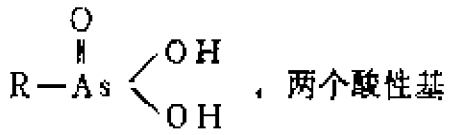
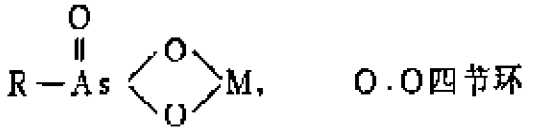
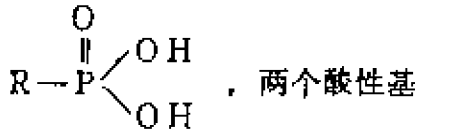
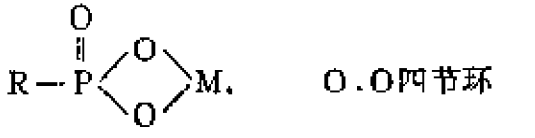
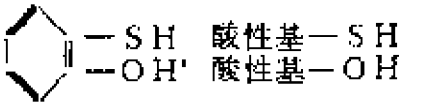
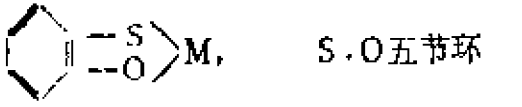
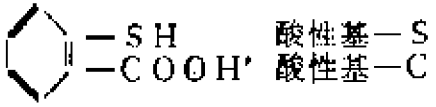
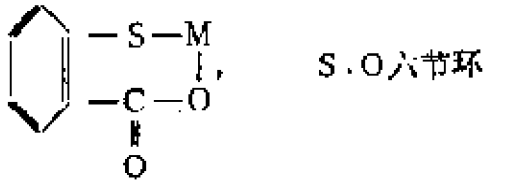
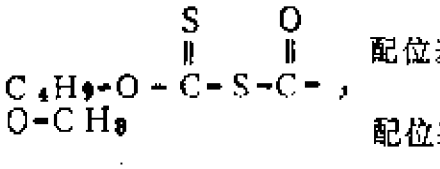
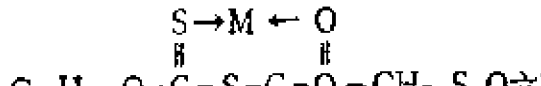
续表2—1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备　注
α-亚硝基β-萘酚	 酸性基—OH 配位基—NO	 ，N.O五节环	
		 ，O.O六节环	
	 （异构体） 酸性基—NOH 配位基 $>C=O$	 ，N.O五节环	
		 ，O.O六节环	
水杨醛肟	 酸性基—OH 配位基=NOH	 ，N.O六节环	

			，N.O，六节环
苯基甘氨酸			，N.O五节环
邻氨基苯甲酸			，N.O六节环
美地亚兰			，N.O五节环
氨基乙酸			，N.O五节环

续表2-1

药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备　注
脂肪酸		 O.O四节环	羧基中的两个氧，原子是等当的，//代表两个C—O键的平均化。
氧肟酸	 酸性基 $\rangle$N—OH 配位基 $\rangle$C=O	 O.O五节环	
	 酸性基=N—OH 配位基或酸性基 $\rangle$C—OH (烯醇式异构体)	 O.O五节环  O.O五节环	=N—OH及 $\rangle$C—OH均作用如酸性基
水杨醛	 酸性基—OH 配位基 $\rangle$C=O	 O.O六节环	
亚硝基苯胺铵及亚硝基萘胺铵	 酸性基—OH 配位基—N=O	 O.O 五节环	R为苯基或萘基

胂　酸	 ，两个酸性基	 O.O四节环
膦　酸	 ，两个酸性基	 O.O四节环
羟基苯硫酚	 酸性基—SH 酸性基—OH	 S.O五节环
羧基苯硫酚	 酸性基—SH 酸性基—COOH	 S.O六节环
巯基醋酸异丙脂	 酸性基—SH 配位基 $>C=O$	 S.O五节环
丁黄酸胺甲氧脂	 配位基 $>C=S$ 配位基 $>C=O$	*  S.O六节环

续表2-1

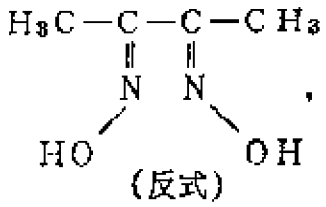
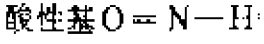
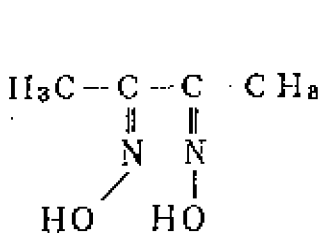
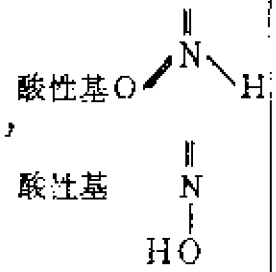
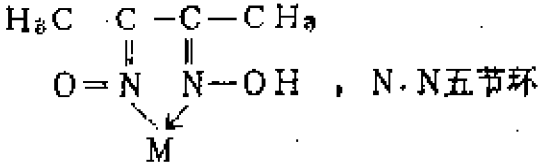
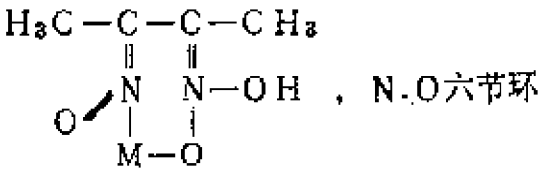
药剂名称	药剂分子结构及给电子基团	形成的金属螯合物的结构与特征	备　注
丁二酮二肟	 （反式） 酸性基  配位基   （对式） 酸性基 	 ，N.N五节环  ，N.O六节环	

表 2-1 所列螯合捕收剂中，有一些只在实验室中试用过，有一些尚在试验研究阶段未在浮选生产中正式使用或只是有限地使用于某些烯贵金属的选矿生产。这主要是个经济成本问题。随着化工工业的发展，有些药剂的生产成本可望降低，今后有可能在浮选生产上加以使用。无论如何，从螯合作用特性去研究这些捕收剂的性能，以便从中总结归纳出螯合捕收剂作用机理方面的普遍规律，对于深入了解各种螯合捕收剂的浮选性能及采觅、设计新的浮选捕收剂都是十分必要的。

第二节　应用有机螯合剂作调整剂的概况

浮选所应用的调整剂中，也有很多是螯合剂，其中有的是无机化合物，有的是有机化合物。在无机的螯合调整剂方面，常用的有碳酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐、硫代硫酸盐、重铬酸盐等，它们的浮选性质和应用情况是众所熟知的，这里不再赘述。本书各章节以讨论有机螯合剂为主。

在浮选中，有机的螯合调整剂主要是用来对不欲浮起的矿物起抑制作用；也有用来作活化剂的情况，但不多见。

浮选中发现有些有机螯合剂对脉石矿物有抑制作用约在三十年代末期，当时发现了水杨醛肟对硅酸盐类脉石矿物有很强的抑制作用[56]。有意识地将形成可溶性螯合物的有机药剂用来作浮选抑制剂约开始于四十年代中期。乳酸及柠檬酸之类的有机含氧酸被用来抑制硅质脉石[57]，这类有机含氧酸是可以与铜、铁及其他金属形成可溶性螯合物的药剂，它们对于抑制含铁的硅酸盐矿物(角闪石、辉石、黑云母等)也都特别有效。形成可溶性或亲水性螯合物的茜素、萘茜、

红紫素等被用来抑制含铁和其它金属的矿物[58]。但是，当时对它们的作用机理则未曾作过明确的阐述。

首次对有机的螯合抑制剂的作用机理作出较为详细阐述的人，要算高特柴特[14](1946)。他列举了试用乳酸、茜素、茜素红-S、天冬氨酸、谷氨酸、乙二胺四乙酸等螯合抑制剂在浮选各种实际矿石中所取得的效果，来说明有机螯合抑制剂须具备的结构特征，作为抑制剂的有机螯合剂在结构上除了含有用以成螯的基团外，还必须含有促进溶解的基团如磺酸基、氨基、羟基、羰基等，同时在这些亲水性基团与烃基的分子量之间应有适当的平衡。

五十年代初，有人研究了用油酸分别浮选锡石、萤石和为钡离子活化了的石英时，茜素、茜素红、醌茜素、蒽兰等茜素染料的抑制作用[59]。研究结果表明，不论有无钡和钙离子存在，上述几种茜素染料对锡石、萤石和石英均有抑制作用。五十年代中期，有人试用茜素红-S作氧化铍矿的抑制剂，也有一定的效果[60]。

六十年代初，有人发现在一定的pH条件下，刚果红染料对于方铅矿、黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿和闪锌矿等矿物都是有效的抑制剂[61]；而在一定的pH条件下，用黄药浮选闪锌矿时，适量的刚果红可以有选择地抑制斑铜矿，利用这一特性，可将铜锌混合精矿中的铜和锌分选开来[62]。六十年代中期，有人研究了乙二胺四乙酸对于被活化了的石英的抑制作用，证明乙二胺四乙酸可以完全地抑制石英的浮选[63]。

最近的二十多年中，国外应用各种染料作抑制剂的专利非常之多，这里不一一详述，可参阅有关资料[64]。

试用过的有机螯合抑制剂虽然很多，但目前生产实践中实际应用的并不多。这是因为很多有机螯合抑制剂迄今仍未

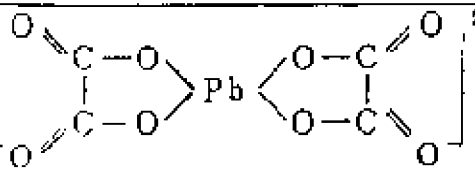
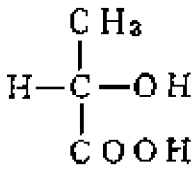
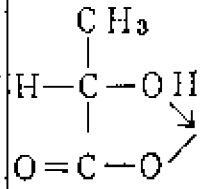
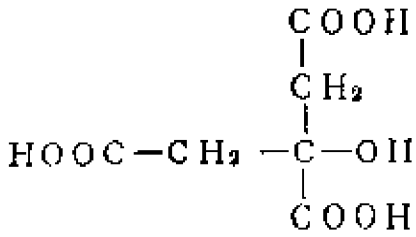
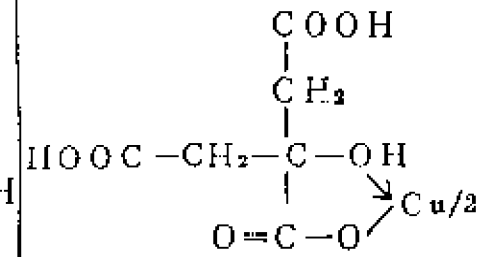
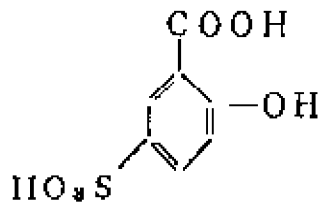
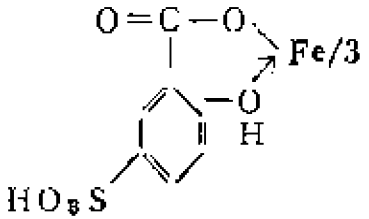
大量生产，药剂价格过高的原故。然而，由于有机螯合剂的作用有效性和选择性较高，故用来作抑制剂是有发展前途的，值得注意研究。同时，随着化工生产技术的改进，有些过去不能大量生产的药剂现在已能大量生产，例如乙二胺四乙酸现已能大量生产，价格降低了很多，已用于水的软化，可期望在浮选生产中加以应用。又如多羟基蒽醌和多羟基萘醌是染料生产的中间产品，可大规模生产，当它们带有磺酸基、羧基、氨基等附加的亲水基团时，所生成的金属螯合物在碱性矿浆中是亲水的，而在酸性矿浆中则是可溶的，适宜于作抑制剂之用，值得注意。

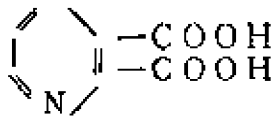
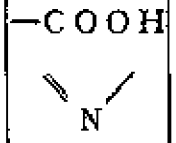
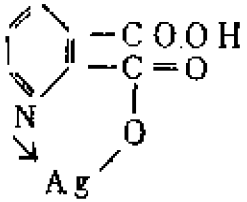
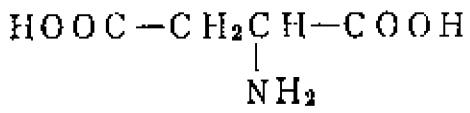
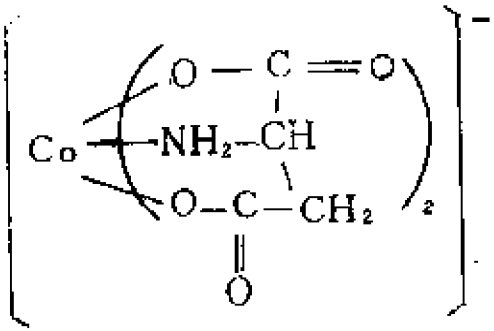
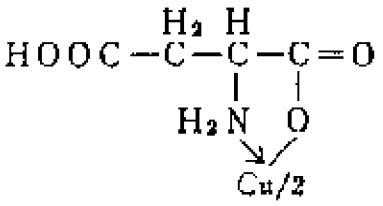
浮选中应用有机螯合剂作活化剂的实例不多。比较突出的例子是我国东川矿务局在浮选氧化铜矿时应用乙二胺的无机酸盐作调整剂的研究。小型试验及工业试验[65, 66]表明，应用乙二胺磷酸盐作调整剂，可使氧化铜矿的回收率大幅度提高。其作用机理现虽不完全清楚，但试验资料表明，它在浮选中起到了活化作用则是可以肯定的，而活化作用之所以发生可能与它对矿物表面金属成分的溶解能力有关（对其作用机理将在第三章和第五章中再加探讨）。这一发现不仅对东川氧化铜矿的浮选起到了良好作用，而且还初步揭示了有机螯合剂起活化作用的可能机理，为活化某些难浮矿物提示了新的途径，值得进一步加以研究。

一些有代表性的螯合调整剂的分子结构、成螯基团、所形成的金属螯合物结构和亲水基团或亲水结构特征示于表2-2。

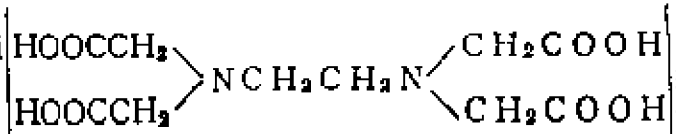
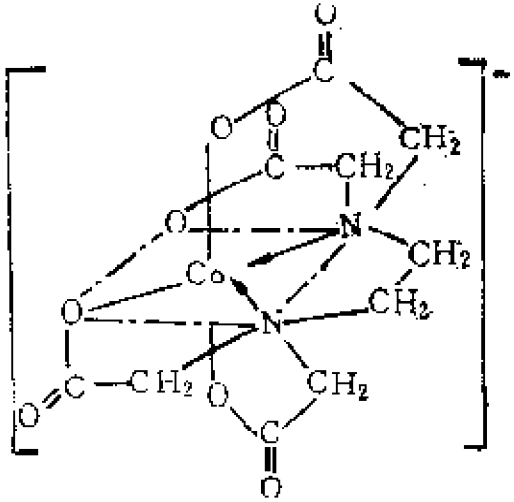
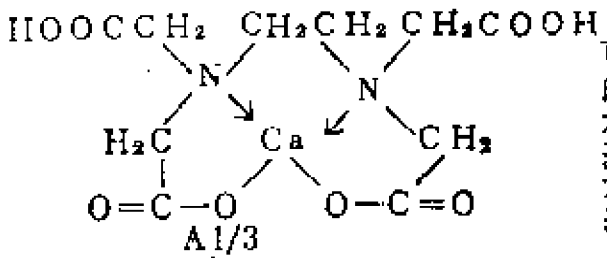
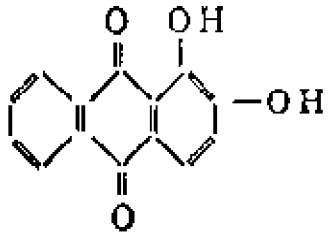
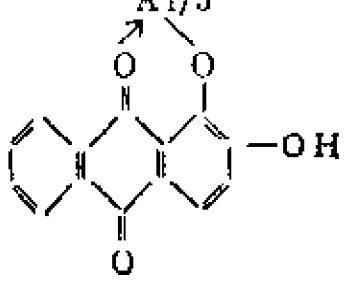
有代表性的螯合调整剂的分子结构、成螯基团、所形成的螯合物结构及亲水结构特征

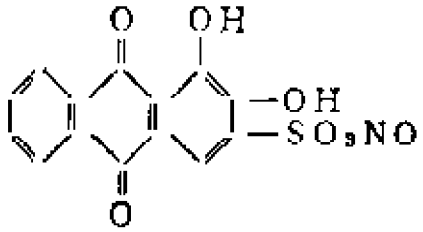
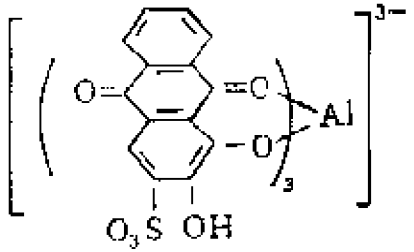
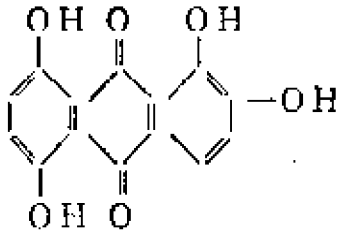
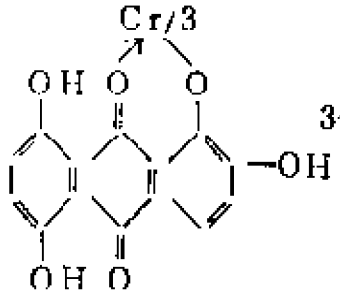
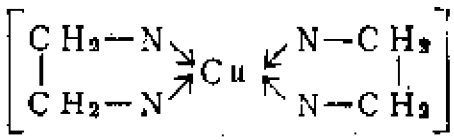
表2-2

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
草酸	HOOC—COOH	—COOH —COOH	 水溶性螯合离子
乳酸		—OH —COOH	 短碳链，亲水的羟基
柠檬酸		—OH —COOH	 可电离的，亲水的羧基(—COOH)，亲水的羟基及，羰基
磺基水杨酸		—COOH —OH	 可电离的，亲水的磺酸基，(—SO_3H)，亲水的羰基

喹啉酸			 可电离的，亲水的羧基，亲水的羰基
天冬氨酸		作用为三合螯合剂时：—COOH —COOH —NH₂	 水溶性螯合离子
		作用为二合螯合剂时：—COOH —NH₂	 亲水的羧基、羰基与氨基

续表2-2

药剂名称	分子结构	成螯基团	所形成的金属螯合物结构(例)及亲水结构特征
乙二胺四乙酸		作用为六合螯合剂时： 4个 —COOH 2个 —N<	 水溶性螯合离子
		作用为四合螯合剂时： 2个 —COOH 2个 —N —OH >C=O	 可电离的，亲水的羧基，亲水的羰基
茜素			 亲水的羟基与羰基

茜素红S		—OH >C=O	 水溶性螯合离子
阻蒽素		—OH >C=O	 3个亲水的羟基，1个亲水的羧基
乙二胺及其无机酸盐	$H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$ $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \cdot H_3PO_3$ $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2 \cdot H_2SO_4$	—NH_2 —NH_2	 水溶性螯合离子

參 考 文 献

[1] A.C.Vivian, «Min.Mag.», 1927, 36,p.348.

[2] U.S.Pat.1631871(1927).

[3] U.S.Pat.1952907(1928).

[4] U.S.Pats.1716104, 178000, 1847664、1852107, 1806632, 1807859.

[5] U.S.Pats.1801317, 1807860,1894344, 1801318.

[6] U.S.Pats.1801317, 1825501,1801320.

[7] B.W.Holman,«Bull. I.M.M.», 1930.№314.

[8] A.F.Taggart, T.C.Taylor, C.R.Ince,«Trans. A.I.M.E.», 1930, 87, p.285.

[9] U.S.Pats.1364308,1364859, 1438436,1497699, 1640218, 1879871, 1972297, 2029156, 2043192, 2052274, 2180926, 2248912.

[10] W.Peterson, «Schwimmanfbercitung, Dresden and Leipzig», 1936.

[11] C.C.Dewitt, F.VonBatchelder, «J.Am.Chem. Soc.», 1939.61, p.1247.

[12] H.Erlenmeyer.J.V.Steiger.W.Theilheimer, «Helvetica Chimica Acta», 1942, 25, p.241～245.

[13] J.V.Steiger, O.Bayramgil, «Helvetica Chimica Acta», 1943, 26, p.112～116.

[14] G.Gutzeit, «Trans.A.I.M.M.E.»1946, 169, p.272.

[15] М.Б.Завадинский, «Цветные металлы»,

1947, 2, стр.28～31.
[16] A.M.Gaudin, «Flotation», 1957.
[17] Г.Б.Делицина, «ин-та цвет.мет.и золота», 1954, 24, стр.40～55.
[18] U.S.Pat.2829770(1958).
[19] J.A.Jackel, «Mining World», 1959, 8, p.44.
[20] В.В.Рубкина, «Обога.р.у.д.»1957, 1, стр. 44～45.
[21] И.А.Каковский, «Изв. Вуз. Цветная металлургия», 1963, 47, стр.47.
[22] 同[21], 1965, 1, стр.21.
[23] Г.Н.Тюренков, «Цветные металлы», 1963, 2, стр.77.
[24] U.S.Pat.2825896(1959).
[25] «C.A.»,54, 15150(1960).
[26] И.Х.Влодавский, «Обога.р.у.д», 1961, 31.
[27] С.И.Горловский, «VI Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых», том I,1969,стр.398.
[28] H.D.Peterson et al,«Min.Eng.»,1966,4,p.81.
[29] А.М.Клюуникова и др,«Цветная Металлургия», 1968, 3.
[30] M.C.Fuerstenau et al, «Trans.SME/AIME», 1967, 238, p.200.
[31] 同[30], 1970, 247, №1.
[32] 同[27], стр.398～413.
[33] «Trans.I.M.M.», 1967,c76, 9,p.192～195.

[34] 《Trans.I.M.M》, 1968, c77, 9, p.179～184.
[35] 《Цветные металлы》, 1959, 10, стр.11.
[36] 《Р.Ж., Обог.полезных ископаемых》, 2Д139 (1965).
[37] 《The Mining Mag.》, 1966, 115, 6, p.502.
[38] 《Trans.I.M.M.》, 1967, c76, p.77.
[39] 《Trans.I.M.M.》, 1975, c84, p.1.77.
[40] 北京矿冶研究院情报组，《国外浮选药剂生产和研究概况》，1972
[41] S.A.Wrobel,《Mining and Minerals Eng.》,1969, 5, 4, p.35.
[42] 同[41], 1970, 6, 1, p.43.
[43] 《日本矿业会志》，1970,86,991,p.27.
[44] А.В.Глембоцкий и др.《Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых》, 1975, 4, стр.104.
[45] 白银矿冶研究所情报资料室，《矿冶情报》，试刊7 (1973)。
[46] 广西大厂矿务局等单位，《广西大厂矿务局长坡选矿厂锡石浮选工业投产试验报告》，1976。
[47] 株洲选矿药剂厂，长沙矿冶研究所，《混合甲苯胂酸扩大试验工作总结报告》，1971。
[48] 东川矿务局汤丹矿选厂，《羟肟酸钠浮选汤丹难选氧化铜矿工业试验》，1974。
[49] 辽宁冶金研究所，《捕收剂咪唑在矿山浮选试验情况》，1972。
[50] 五龙金矿四道沟分矿，辽宁冶金研究所，《咪唑选金

工业试验报告》，1973。
[51] 东川矿务局中心试验所，《咪唑对东川各地区矿石的试验情节》，1972。
[52] 昆明冶金研究所，《浮选新药剂-丁黄酸烯丙酯》，1974。
[53] 中条山有色金属公司铜矿峪试验室，《四种浮选新药剂小型试验报告》，1974。
[54] 金堆城矿选矿厂、昆明冶金研究所三结合试验组，《丁黄酸烯丙酯浮选金堆城辉钼矿第一、二阶段工业试验》，1975。
[55] 中条山有色金属公司胡家峪矿选矿厂，《选矿新药剂Z-200号在我厂的应用结果》，1975。
[56] 同[11]。
[57] U.S.Bur.of Mines, R.I.3239 and R.I.3223.
[58] U.S.Pat.2395866(1946).
[59] R.Schuhmann,Jr.Brahm prakarh,《Min.Eng.》, 1950, 5.
[60] 《C.A.》, 3945(1957).
[61] В.А.Глембоцкий,М.М.Сорокин, 《Доклады ан СССР》, 1960, 134, стр.1146.
[62] М.М.Сорокин,В.А.Глембоцкий, Авторское свидетельство №129574(1960).
[63] C.B.Daellanbach, T.D.Tiemann,《Trans.A.I.M.E.》, 1964, 229, p.59.
[64] 长沙矿冶研究所，《浮选药剂参考资料》(讨论稿)，中册，14～34页(1977)。
[65] 东川矿务局革命委员会，《乙二胺磷酸盐浮选东川氧

化铜矿石的工业试验》，1976。
[66] 东川矿务局汤丹矿浪田坝选厂，东川矿务局中心试验所，《新型有机调整剂乙二胺磷酸盐浮选汤丹难选氧化铜矿工业试验报告》，1975。

第三章　螯合浮选剂的作用机理

第一节　螯合剂在浮选矿浆中的作用型式

螯合剂在浮选矿浆中是通过各种不同的作用型式来影响浮选的：有的螯合剂是与溶解于矿浆（液体）内的金属离子相作用而发生影响；有的螯合剂是与矿物表面上的金属离子（晶格离子或自溶液中吸附的其他金属离子）相作用并附着在矿物表面而发生影响；有的则是与矿物表面的金属离子相作用加以溶解而发生影响。

（一）螯合剂与矿浆（溶液）内金属离子的作用

螯合剂与溶液内金属离子的作用是完全按照第一章中所叙述的规律性来进行的。按照螯合剂结构的不同又有两种不同的情况。

1．形成沉淀的作用

当螯合剂与溶液中的金属离子结成非离子型的螯合物，且分子中不存在另外促进溶解的结构或官能团时，则形成的螯合物将是难溶解于水的沉淀。第二章所叙述的各种螯合捕收剂就可以与溶液中的某些金属离子发生这种作用，但这并不是我们所期望的。捕收剂的效用是与矿物表面起作用后附着在矿物表面造成矿物表面的疏水性。如果捕收剂与矿浆中的金属离子形成了沉淀，将使捕收剂白白消耗，这对矿物的浮选是不利的，应在添加捕收剂之前设法先将矿浆中这些有害的金属离子消除掉。

2．形成可溶性螯合物的作用

当螯合剂的结构中除了形成螯合环的给电子基团外，还

有着其他强烈水化的基团时，就与溶液中的金属离子形成了可溶性的螯合物（多为螯合离子）。浮选中有目的地使用这种螯合剂多是用来作抑制剂，它可以与溶液中的某些金属离子形成稳定的螯合离子，从而把这些金属离子“束缚”起来，防止这些金属离子对脉石矿物起活化作用，另一方面也可避免捕收剂与这些金属离子相作用而白白消耗。第二章中所列举的草酸、乳酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸、茜素等螯合抑制剂的作用均属此类。

（二）螯合剂与矿物表面金属离子的作用

目前在探讨螯合剂与矿物表面金属离子（晶格离子或吸附于矿物表面的外来离子）的作用都是基于以下假设：螯合剂与矿物表面金属离子的作用规律性是同螯合剂与溶液中金属离子作用的规律性完全一样的。这一假设现在虽然缺乏直接的证明，但它仍然可作为探讨螯合剂与矿物表面作用的可靠理论基础。

螯合剂与矿物表面金属离子作用的结果，按照螯合剂结构的不同，可以形成疏水的不溶性产物附着于矿物表面，也可以形成亲水性的产物附着于矿物表面或进而溶解于液相内。

1．螯合剂与矿物表面金属离子形成不溶性产物附着于矿物表面。这里又有两种不同情况：

（1）在矿物表面形成表面化合物　物理化学上所谓的表面化合物是在固体表面上形成的一种特殊形态的化合物。位于固体表面的离子或原子仅以其键能的一部分与药剂相作用，而同时仍保持着与晶格成分的联系。因此，表面化合物并不是一个单独存在的固相，它不超过单分子层的厚度，只能与表面共同存在。在表面化合物中，药剂与晶格离子（或原子）之间的量的关系无法确定。可以将表面化合物看作是

化学吸附的一种形态。罗伯逊（Robertson）在研究包括固相的化学反应时，按照固体数量很大，其数量的改变可以忽略不计的情况（浮选中矿物表面的反应也是这种情况），从质量作用定律出发，导出了弗兰得里胥吸附方程式（$x=\beta c^{1/n}$）[1]。这说明生成表面化合物的表面化学反应（或化学吸附）实际上是遵循质量作用定律的，因而可以通过药剂浓度的控制来造成药剂在不同金属矿物表面上形成表面化合物的作用选择性。

浮选中有很多螯合捕收剂就是通过形成表面化合物（可称之为表面螯合物）而附着在矿物表面的。例如格列姆鲍茨基（А.В.Глембоцкий）等人[2]用电子顺磁共振光谱法（ЭПР方法）研究了二乙基二硫代氨基甲酸钠与被Cu^{2+}离子活化的SnS_2表面作用产物的结构。用Cu^{2+}离子活化SnS_2表面时，在SnS_2表面出现了Cu—Sn交换反应，而在用二乙基二硫代氨基甲酸钠处理后，表面产生了疏水性可以浮选。然后使用氯仿洗涤七次，虽有二乙基二硫代氨基甲酸铜的容积化合物被解吸（溶解）下来，但仍有不被氯仿溶解的表面化合物附着在矿物表面，因而矿物仍保持一定的疏水性。这些事实及ЭПР光谱参数的研究证明：二乙基二硫代氨基甲酸钠与被吸附于SnS_2表面的Cu^{2+}形成了结构如式（3-1）的表面螯合物：

$$\left[\ SnS_2\ \right]Cu\begin{matrix}\swarrow S\\ \searrow S\end{matrix}\rangle C-N\begin{matrix}\nearrow C_2H_5\\ \searrow C_2H_5\end{matrix} \qquad (3\text{-}1)$$

即在不被氯仿解吸的表面化合物中，Cu一方面与二乙基二硫代氨基甲酸盐螯合着，一方面又与SnS_2化学键合着。Cu^{2+}的配位数为4，分别为SnS_2中的两个硫及二乙基二硫代氨基甲酸盐的两个硫所满足。

表面螯合物往往并不是作用的最终状况。当药剂浓度高，作用时间长时，作用还可继续深入。

（2）在矿物表面形成容积化合物（亦称表膜）药剂与矿物表面作用也可以在矿物表面形成具有一定厚度的表膜。这种表膜是具有三度空间的容积相，它具有一定的化学组成，是独立存在的一个固相，可以脱开矿物主体单独存在。这一点是与表面化合物完全不同的。

矿物表面形成表膜有下列两种不同的过程：一种情况是药剂离子（或分子）首先吸附于矿物表面（形成表面化合物）。在药剂浓度足够大及作用时间足够长的情况下，由于药剂离子（或分子）向矿物内部扩散或晶体内部质点向表面扩散，作用不断深入，形成了一定厚度的作用产物。在这种情况下作用速度（表膜增长速度）主要决定于药剂或矿物成分在矿物晶体内及表膜内的扩散速度[3]。另一种情况是矿物成分溶解后在矿物表面形成了扩散层，药剂与扩散层中的矿物成分相作用，形成的不溶性产物在矿物表面重新结晶成为表膜。发生这一过程的热力学前提是新固相的晶核在矿物表面发生较之在溶液中发生更为容易。在这种情况下，表膜的生成速度依赖于药剂在溶液中的浓度、矿物成分在扩散层中的浓度以及二者相互作用的速度[3]。表膜在矿物表面附着的强度决定于表膜晶格构造与矿物晶格构造的类似性，二者的晶格构造愈相近则附着愈牢，愈不易机械地脱落。

浮选中有很多螯合捕收剂是以形成金属螯合物表膜的形式附着于矿物表面的。研究证明，按照药剂与矿物具体情况的不同，上述两种形成表膜的过程皆可能在浮选中出现。

用巯基捕收剂（二烷基二硫代氨基甲酸盐、黄药、黑药等螯合捕收剂）浮选某些金属硫化矿时，会在矿物表面形成

金属螯合物表膜这一事实已为很多研究者[2, 4, 10]所证实。由于各种金属硫化矿（未受到深入氧化时）在水中的溶解度很低，通过药剂与溶解于矿物表面扩散层中的矿物成分相作用形成表膜的可能性很少，故而巯基捕收剂在金属硫化矿表面形成的金属螯合物表膜可能是捕收剂与矿物表面金属离子形成表面化合物之后，作用继续深入而形成的最后阶段产物[2]。例如黄药与辉铜矿作用时，如黄药浓度低，则在矿物表面只生成表面化合物；而在黄药浓度高、作用时间长时，由于铜在辉铜矿中极易扩散，不断地由内部扩散至表面，因而作用不断深入，在矿物表面形成了表膜[5]。

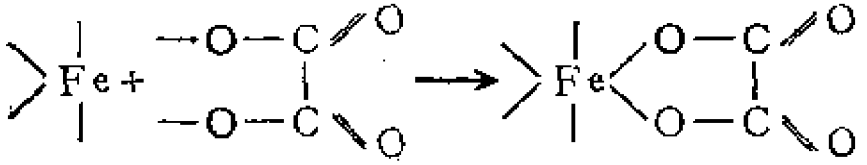
通过表面化合物然后形成表膜这一过程的特点是表面化合物作为一个过渡阶段，始终存在于表膜与固体之间。随着作用的深入，表膜厚度增长，而表面化合物（单分子层）的位置也向内推移。换言之，即表膜与表面化合物过渡层同时存在于矿物表面。但表膜可以脱开矿物表面单独存在，而表面化合物则只能附生于矿物表面。正如极性很弱的金属螯合物可溶解于非极性的有机溶剂中一样（参阅第一章第五节），以表膜形式附着于矿物表面的金属螯合物可以为有机溶剂所解吸；但表面螯合物不是独立存在的一个固相，螯合剂与矿物表面之间的化学键合极为坚强，是不为有机溶剂所解吸的。利用这一特性可以判明某些螯合捕收剂与矿物表面作用的结果同时存在着表面化合物与表膜。例如黄药与辉铜矿相作用时，在黄药浓度高，作用时间长的情况下，则在矿物表面生成的作用产物中，有一部分是可以为有机溶剂所解吸的表膜，但仍有一部分是不为有机溶剂所解吸的表面化合物[5]。又如二乙基二硫代氨基甲酸钠与被Cu^{2+}活化的SnS_2表面相作用，也是同时存在着表面化合物与容积化合物[3]。

螯合捕收剂与溶解于矿物表面附近（扩散层中）的矿物成分相作用，形成不溶解产物附着于矿物表面，这种情况在浮选中也是很多的。例如弗斯坦纳（M.C.Fuerstenau）等人[6]在研究用氧肟酸钾浮选赤铁矿的作用时，发现矿物的微量溶解，以及所溶解的铁离子的水解是用氧肟酸钾浮选赤铁矿的必要条件。浮选时最合宜的pH值为9，在此pH值下，所溶解的铁是以$Fe(OH)_3$、$Fe(OH)_2^+$、$Fe(OH)_4^-$的形式存在。用红外吸收光谱的研究证明，加入氧肟酸钾后，矿物表面生成了碱性氧肟酸高铁的多分子层容积化合物，使矿物表面改变了颜色。氧肟酸高铁是可溶于水的红色螯合物，只有三价铁的碱性氧肟酸盐才是不溶于水的。延长搅拌时间和提高温度有利于矿物的溶解及铁离子的水解，因而有利于浮选。以上各种事实说明，赤铁矿表面上的碱性氧肟酸高铁表膜，是由于氧肟酸与溶解于矿物表面附近的铁离子水解产物相作用所生成的不溶性碱性氧肟酸高铁在矿物表面结晶而成。

2．螯合剂与矿物表面金属离子形成亲水性产物附着于矿物表面或溶解于液相

第一章第五节中曾谈到，一个螯合剂如果除了用以成螯的基团之外尚含有其它亲水性基团，则它与金属离子生成的螯合物就是亲水的或水溶性的。这种螯合剂与矿物表面上的金属离子相作用，同样也可以以表面化合物的形式附着于矿物表面。但这种表面化合物由于含有亲水性基团，因此药剂附着的结果是使矿物表面亲水性增强。很多螯合抑制剂的作用就包含着这种形式。例如有人测定出草酸（HOOC—COOH）在电气石、假象赤铁矿等含铁矿物表面上有一定的吸附量[7]由于草酸的吸附（在矿物表面形成表面化合物）使矿物表面

亲水并阻碍了捕收剂的附着，因而对含铁矿物起到了抑制作用。可以把草酸在含铁矿物表面上形成的表面化合物按式（3-2）加以表示。

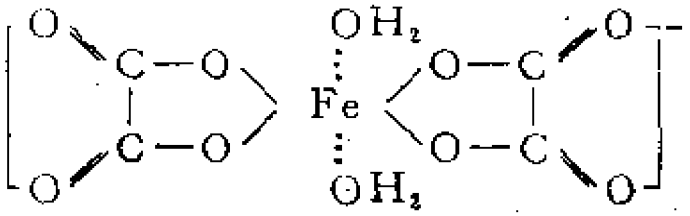


(3-2)

矿物表面　溶液中的草酸离子　草酸离子与矿物表面上的铁形成表面螯合物

这种表面化合物之所以亲水是由于草酸分子中除了成螯基团外还有着亲水性基团 $\diagup C=O$。而这种表面化合物之所以亲水同时又不脱开矿物表面，是由于表面上的铁一方面与草酸坚固地联结着，一方面又与矿物内部其它质点联结着，故而不得脱开表面。

但是，形成这种亲水性的表面化合物往往并不是终了状态。仍以草酸与铁矿物表面的作用为例，形成表面化合物之后，作用可继续深入，形成了含水的双草酸络铁螯合离子如式（3 3），其结构与草酸与 Mn^{3+} 所形成的含水螯合离



(3-3)

子一样[6]。这种螯合离子是水溶性的，它不是表面化合物，可脱开矿物表面进入液相，因而使矿物表面的一部分铁因形成了螯合离子而溶解进入液相。据测定[7]，用草酸溶解矿物表面的铁要比硫酸及盐酸快三倍，而且由于生成的螯合离子极为稳定，故可以用它从矿物表面排除与晶格联系最牢固的铁离子，这是硫酸、盐酸等一般的酸所不能达到的。

另外，吸附于矿物表面的外来金属离子，同样也可以与这种螯合剂形成水溶性的螯合物。倘这种外来金属离子与矿物晶格的联系不是很强，则螯合剂也可以不经过形成表面化合物的阶段而与之直接形成水溶性的螯合物加以溶解。

总之，螯合剂结构中如果除了用以成螯的基团外，尚含有其它亲水性基团，则这种螯合剂或者与矿物表面的金属离子形成亲水性的表面化合物附着于矿物表面，使矿物表面亲水，或者与矿物表面的金属离子形成水溶性的螯合物进入液相，也有时两种情况同时存在，即既形成亲水性的表面化合物附着于矿物表面，又有因药剂作用深入而产生的溶解作用。

第二节　螯合捕收剂的螯合性能与捕收性能的关系

现代浮选中所应用的捕收剂绝大多数均为螯合剂。非螯合的捕收剂虽然也有，但就一般而言其捕收性能是不如螯合捕收剂的。其所以如此，根据现有资料分析，不外乎两方面的原因：一是螯合捕收剂所造成的疏水化作用更好；一是螯合捕收剂的作用选择性更高。现对这两方面的问题分别加以探讨。

（一）螯合性能与疏水化作用

捕收剂的作用在于它能附着于矿物表面起到疏水化作用。化学捕收剂是一种含有烃基及亲固基的复极性药剂。通过亲固基与矿物表面成分的化学作用形成难溶的产物附着于矿物表面，而由烃基造成矿物表面的疏水性。从捕收剂在矿物表面附着的要求出发，捕收剂与矿物表面金属成分应能形成难溶的化合物。就一般而言，作用产物的溶解度愈低，则捕收剂愈易在矿物表面附着。前面曾多次谈到，螯合剂如

果在结构中除了用以成螯的基团之外，不含有其它可被水化的基团，则它与金属离子形成的非离子型内络盐就不溶于水，或溶解度很小。作为捕收剂的螯合剂正具有这种特点，它与金属离子如能形成螯合物时，其溶解度是很小的。这可能是捕收剂中多数是螯合剂的原因之一。但是捕收剂在矿物表面的附着只是造成疏水化作用的前提，捕收剂与矿物表面作用产物的溶解度只与捕收剂是否容易在矿物表面附着有关，这里并未涉及到捕收剂附着以后所引起的疏水化程度问题。

螯合捕收剂与非螯合捕收剂在附着于矿物表面之后，在所起的疏水化作用方面究竟有何不同，是浮选理论及实践上一个极为重要的问题。这个问题由于研究方法所限，一直是很不清楚的。

高特柴蒂[9]在一九四六年曾提出螯合捕收剂与矿物表面作用时是与矿物表面上的金属离子形成了螯合物，而其疏水性是由于形成了螯合闭环而取得的。但这只是一般的推理，并无实验的依据。首次用实验证明螯合捕收剂是与某些矿物表面金属离子形成了金属螯合物，并证明捕收剂与矿物表面金属离子成螯与不成螯时浮选效果（亦即所起的疏水化作用）有所不同的，那要算梭罗任肯（П.М.Соложенкин）与考皮齐亚（Н.И.Копиця）[6]（1969）的研究了。他们用ЭПР方法研究巯基捕收剂（黑药、黄药、二烷基二硫代氨基甲酸盐）与硫化矿物表面作用产物的结构，证明当用黑药（二烷基二硫代磷酸盐）及其复硫化物浮选黄铜矿以及用黑药浮选受硫酸铜活化的辉锑矿时，浮选矿物的表面形成了不同比例的一价与二价铜的二硫代磷酸盐，控制条件使二价铜化合物的比例增高则矿物回收率亦增加。在用黄药及复黄酸浮选被硫酸铜活化的闪锌矿时，亦有类似的依赖关系。用二

硫代氨基甲酸盐浮选含铜硫化矿物时，矿物表面只有二价铜的化合物形成，浮选效果最好。巯基捕收剂所形成的二价铜化合物为螯合物，而一价铜化合物并非螯合物（这是因为Cu^+的成键轨道为SP直线型，它与巯基捕收剂的两个硫形成四节环时，键角张力太大，故不能形成），因而认为巯基捕收剂在矿物表面形成二价铜化合物时，由于它是带引伸构造的螯合结构，故较矿物表面形成一价铜化合物时更完善地为烃基所覆盖，致使所起的疏水化作用更强，浮选效果更好。这种解释并不否定成螯的捕收剂可以通过定向附着使亲固基指向矿物而烃基朝外面，从而对矿物表面起到一定的疏水化作用，只是说明如果捕收剂是与矿物表面金属离子形成螯合物，则矿物表面更完善地为烃基所覆盖，所起的疏水化作用更强。

为了进一步阐明问题，现根据上述结论试对螯合捕收剂在矿物表面的可能附着状态作一些探讨。

首先应当说明，在浮选条件下捕收剂不论是否成螯，在矿物表面的附着状态实际上都是呈多分子层覆盖的状态。以黄药类捕收剂来说，里佳(J.Leja)等人[10]应用紫外与红外光谱进行的研究表明：在硫化矿物表面上形成的黄酸盐吸附层至少有两种而经常是三种的附着形式，即不被有机溶剂浸洗的最初单层（表面化合物），以及最初单层上面粘附着的物理吸着的金属黄酸盐和复黄酸分子。金属黄酸盐是由黄酸根离子与硫化矿表面因氧化而进入溶液（矿物表面扩散层内）的金属离子相作用而成。如果没有黄药最初以表面化合物形式造成的初步疏水性，这种金属黄酸盐是不能固定在矿物表面上的。金属黄酸盐共吸着在最初单层上之后，在很大程度上增进了矿物表面的疏水性。阿布拉莫夫（A.A.

Vbramov）等人[11]的研究也有完全相同的结论。甫拉赛德（M.S.Prasad）[12]等人更提出了黄药及复黄酸在方铅矿表面上的吸附机理模型（图3-1），说明了一定数量的复黄酸可加强矿物疏水性，有利于捕收。

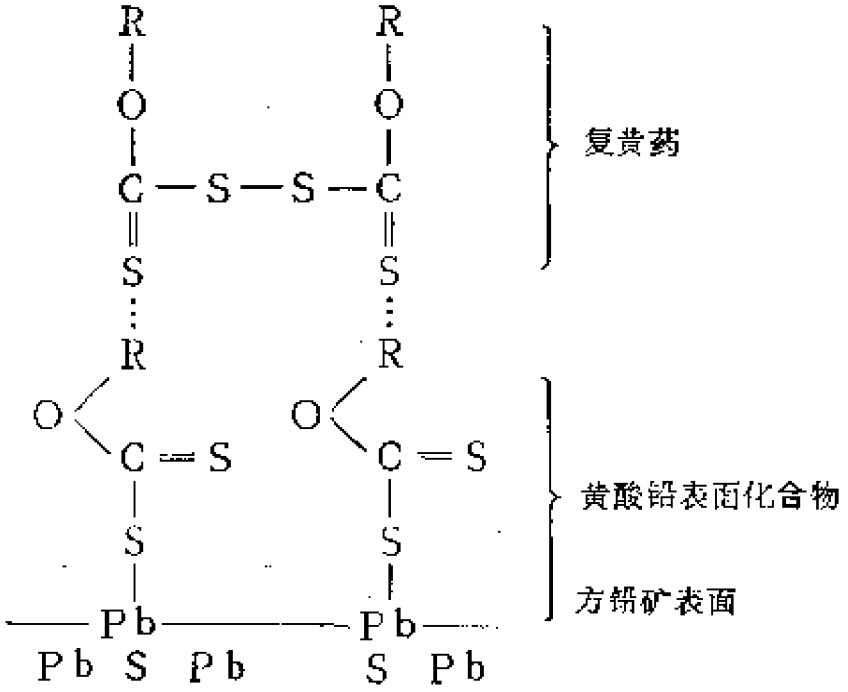


图3-1　黄药及复黄药在方铅矿表面上的吸附机理模型

其他捕收剂如油酸钠在矿物表面上也是呈多分子层覆盖状态。按照波立金（С.И.Полькин）的研究[13]，油酸钠在方解石上的附着状态可示意如图3-2，并认为这种多分子层附着状态较之单分子层附着更易克服水化物质的阻碍，使矿物易于附着在气泡上，其情况比较示于图3-3。

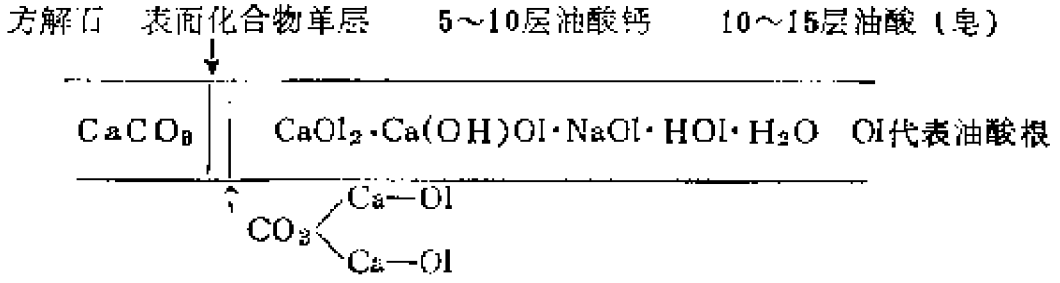


图3-2　油酸多分子层在方解石表面的附着状态

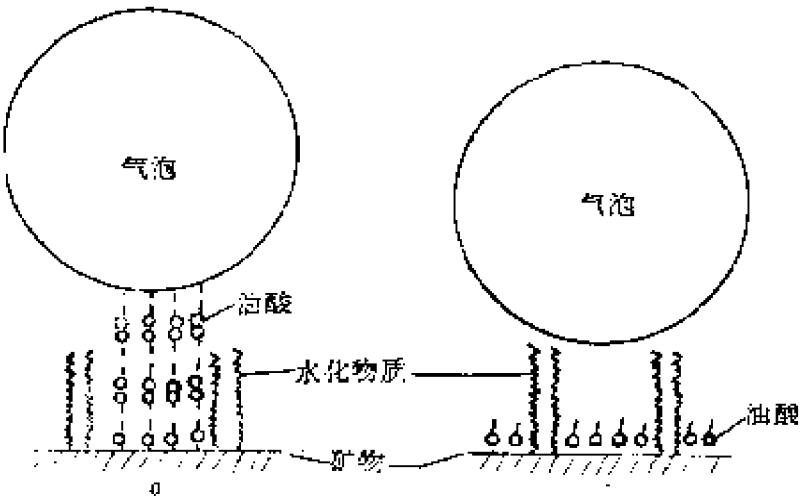


图 3－3　油酸多层吸附及单层吸附情况下，矿物附着于气泡的可能性比较

a—油酸在矿物表面多层吸附；

b—油酸在矿物表面单层吸附

从上面的论述可以看出，捕收剂在矿物表面的多分子层覆盖是实现良好浮选所必需的。

现在再以黄药类捕收剂为例比较成螯与不成螯时在矿物表面的附着情况。在形成表面化合物最初单层时，成螯与不成螯的情况可表示如图 3－4。在不成螯的情况下，$\rangle C=S$ 基中的硫是空闲着的，这个硫具有一定的配价能力，对于极性的水分子有一定的亲合力。在成螯的情况下 $\rangle C=S$ 中的

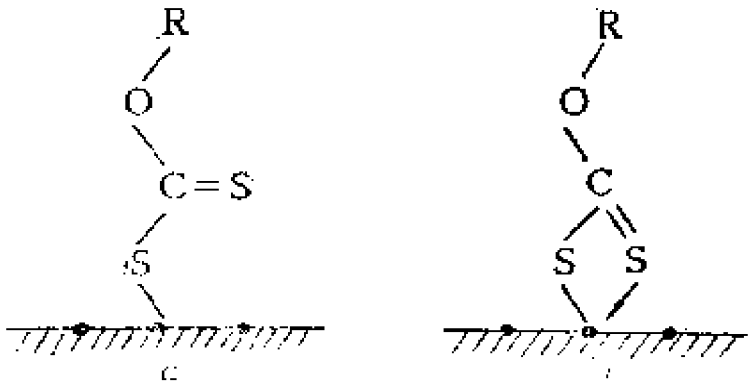


图 3－4　黄药在矿物表面形成表面化合物单层的附着情况

a—不成螯的情况；　　*b*—成螯的情况

• 代表矿物表面上的金属离子

硫用于与金属离子配价，不再裸露于外，不能再吸引水分子。因此，黄药在矿物表面上形成表面化合物的最初单层时，如果是与矿物表面金属离子形成螯合物，则所引起的疏水化作用要比不成螯时为高。

当金属黄酸盐再附着于表面化合物所造成的初具疏水性的矿物表面时，金属黄酸盐如果是螯合物又与不是螯合物的情况有所不同。以黄药与铜矿物的作用为例，黄酸铜（螯合物）与黄酸亚铜（非螯合物）在矿物表面的附着状态见图3-5及图3-6。黄酸高铜由于螯合环的闭合其本身就是疏

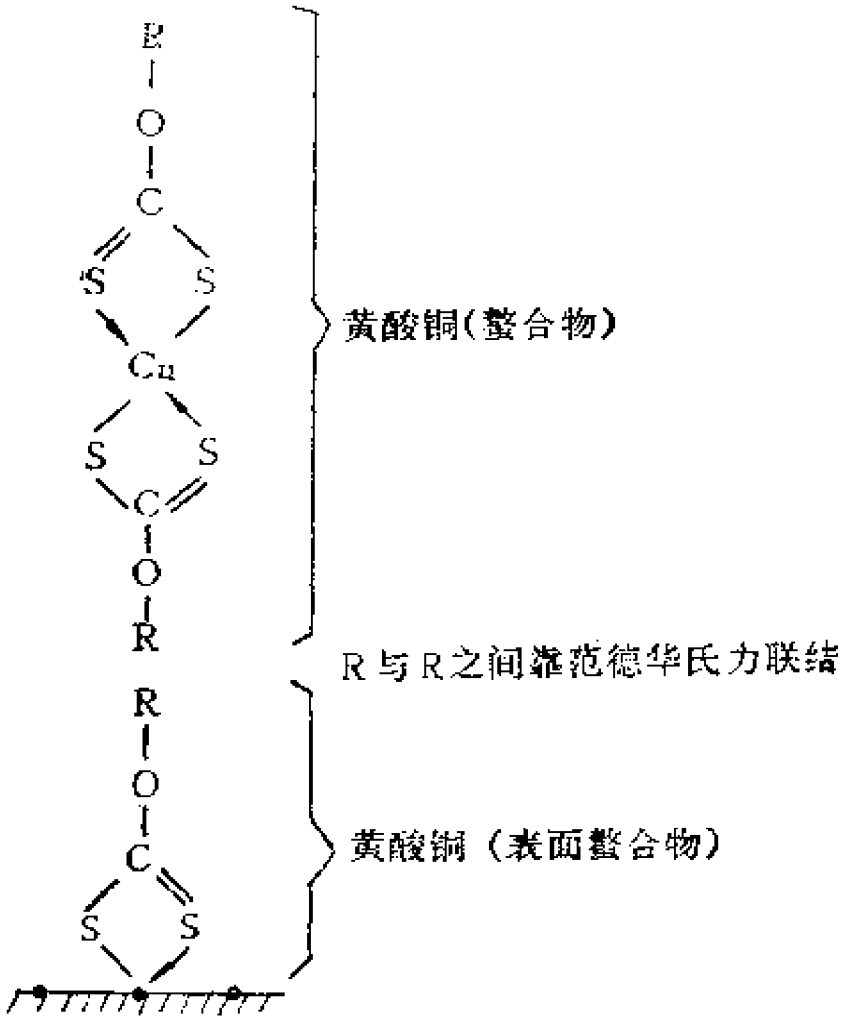


图3-5　黄酸铜（螯合物）在表面化合物上的附着状态

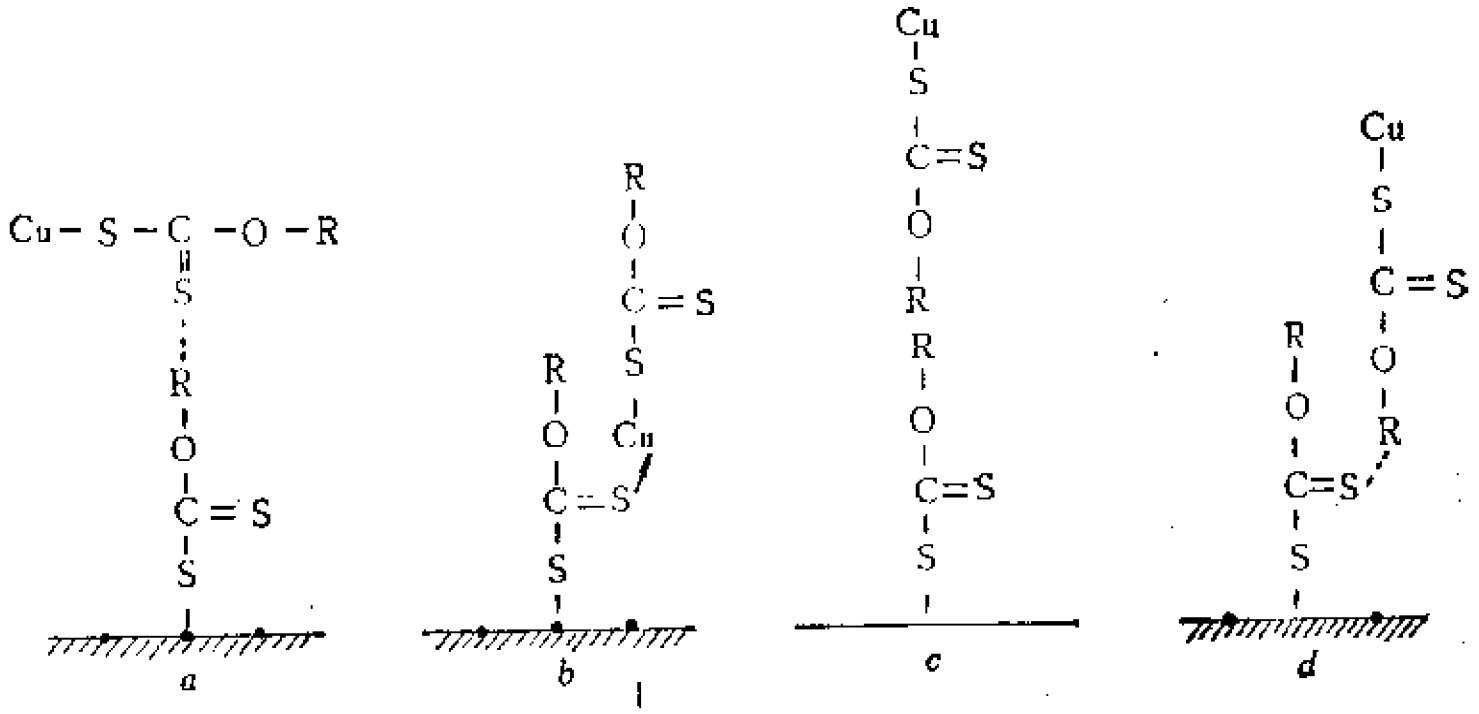


图 3-6　黄酸亚铜（非螯合物）在矿物表面多层覆盖的几种可能状态
• 代表矿物表面上的铜，---代表氢键

水的，它在黄药单分子吸附层（表面螯合物）上的附着只能按图 3－5 的形式，不论吸附多少层，其结果总是烃基朝向外面，但吸附层厚度增加，且 $\rangle C=S$ 基中的硫用于成螯，不再空闲。这些都是有利于疏水化程度的提高，有利于矿粒对气泡的附着。再看图 3-6 不是螯合物的黄酸亚铜的附着可能状态，c 与 d 两种可能状态均不是烃基向外，且 $\rangle C=S$ 基中的硫空闲着，皆不利于疏水化作用，只有 a 式及 b 式状态稍好，但烃基的指向仍不理想，当再附上第三层时，情况可能更差，其疏水化作用显然不如螯合物黄酸铜的状态。这可能就是黄酸亚铜的溶度积尽管很小（乙基黄酸亚铜的溶度积为 5.2×10^{-20}），但在矿物表面形成黄酸亚铜时矿物可浮性并不很好的原因。

综上所述，可以认为螯合捕收剂之所以捕收性能较强，就在于当它能与矿物表面上的金属离子形成螯合物时，所造成的疏水化作用最好。

螯合捕收剂常与非极性的烃类油混合使用。这是由螯合捕收剂在矿物表面生成表面螯合物，造成疏水性，再由烃类油覆盖于上，造成疏水的多分子层覆盖状态。这样既避免了由螯合剂造成表膜的困难，又减少了螯合剂的消耗，而由价廉的烃类油形成浮选所需的多层覆盖状态。

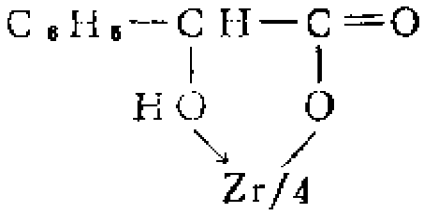
（二）螯合性能与捕收作用的选择性

螯合剂对溶液中金属离子作用的选择性问题在第一章中已经叙述过了。某一给定螯合剂对不同金属离子作用的选择性是由金属碱性的强弱，金属的第二电离势，金属离子的电荷及半径，金属离子成键轨道的配布角度等因素所决定的。另外，某一给定螯合剂与不同金属所生成的螯合物在溶液中发生酸解离或碱解离的倾向不同，因此可以借助 pH 值的调

节来影响螯合剂作用的选择性。螯合物的稳定性要受结构因素的影响，这是螯合剂作用选择性较一般药剂为高的原因。

浮选实践中，要求捕收剂具有良好的选择性，而捕收剂是与矿物表面离子相作用并附着于矿物表面而发生影响的。因此，螯合剂对溶液中金属离子的作用选择性究竟在浮选过程中是否也同样出现在矿物表面这一问题，不仅关系到对现有螯合捕收剂浮选性能的了解，而且对于设计、合成新的选择性捕收剂也很重要。大量浮选实践资料表明（尽管不是直接的证明）螯合剂与溶液中金属离子作用的选择性在很大程度上也同样出现在矿物浮选过程中。

举一个比较典型的例子来作说明。苯乙醇酸[$C_6H_5CH(OH)COOH$]可以在溶液中与Zr^{4+}形成结构如式（3-4）的稳定螯合物，将Zr^{4+}定量地沉淀出来，而Ti^{4+}及Fe、Cr、Cd、Sn等金属离子均无干扰[14]，分析化学中常用它在有Ti^{4+}存在时有选择性地沉淀Zr^{4+}。这也就是说α-羟基羧酸基[—CH(OH)COOH]对Zr^{4+}是特效的或作用选择性极高的。格列姆鲍茨基等人[2]用棕榈酸钾[$CH_3(CH_2)_{14}COOK$]及α-羟基棕榈酸钾[$CH_3(CH_2)_{13}CH(OH)COOK$]分别浮选锆英石（$ZrO_2$）及金红石（$TiO_2$）所得结果示于图3-7。



(3-4)

α-羟基棕榈酸钾对Zr^{4+}是螯合剂，故在浮选锆英石时捕收能力远较棕榈酸为高。但α-羟基棕榈酸钾对Ni^{4+}不是螯合剂，用它来浮选金红石时，其中的羟基未用于成螯，反增加了亲水性，故其对金红石的捕收能力反不如棕榈酸。

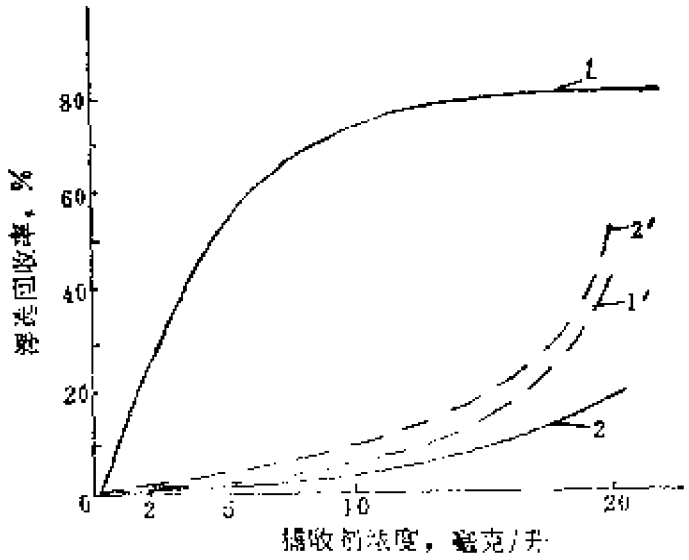


图3-7　棕榈酸钾及α-羟基棕榈酸钾浮选锆英石及金红石的结果（pH=6.5）

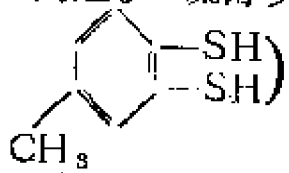
实线—α-羟基棕榈酸钾；　　虚线—棕榈酸钾

1、1'—锆英石；　　2、2'—金红石

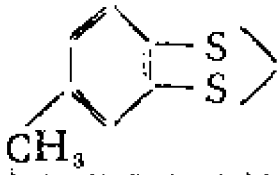
α-羟基棕榈酸钾对锆英石捕收作用的选择性正如它在溶液中对Zr^{4+}离子作用的选择性一样。

黄药类捕收剂捕收作用的选择性在某种程度上也是它的螯合性能的反映。黄药是通过其结构中的两个硫与金属离子形成四节环。由于受构造因素的限制，它只能与成键轨道为dsp^2型的Pt^{2+}、Pd^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+} Ag^{2+}等金属离子以及成键轨道为d^2p^2型的Pb^{2+}离子形成平面正方型螯合物，但不能与Zn^{2+}之类成键轨道为SP^3型的金属离子形成螯合物。以Pb^{2+}与Zn^{2+}的情况为例，它们的黄酸盐虽然都可通过在溶液中与黄药的简单复分解反应制备出来[15]，但根据它们的物化性质来判断，黄酸铅是螯合物而黄酸锌只是一般的正盐（详见第四章第一节的讨论）。黄酸铅在水中的溶解度很小，乙基黄酸铅的溶度积为6.7×10^{-19}，而黄酸锌在水中却

有相当的溶解度，其溶度积为5.3×10^{-8}，这就是说，黄药对溶液中的Pb^{2+}及Zn^{2+}是有作用选择性的，Pb^{2+}能成螯，而Zn^{2+}不能成螯。黄酸锌虽也可以以正盐的形式沉淀出来，但其溶度积要比黄酸铅大得多，当溶液中Pb^{2+}与Zn^{2+}的离子浓度在一定比例范围内时，可以控制黄药用量使铅生成黄酸铅螯合物沉淀出来，而Zn^{2+}却仍在溶液中。黄药对方铅矿有很强的捕收作用，但对闪锌矿（当其表面未被其他金属离子活化时）则捕收能力很弱，这种捕收作用的选择性，正是黄药螯合性能的反应。

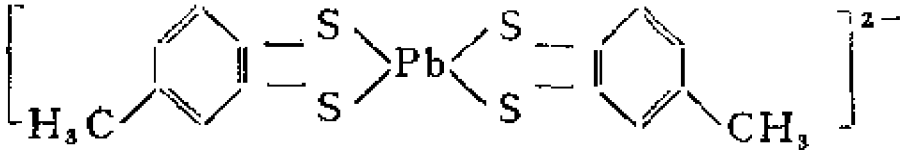
不同的金属离子与某给定螯合剂所生成的螯合物在酸分解或碱分解的性质上是不一样的，因此pH值对某些螯合捕收剂的作用选择性有着显著的影响。现以通式为$R\begin{cases}SH\\SH\end{cases}$的二硫醇类螯合捕收剂为例，来说明这一问题。二硫醇类药剂的性质可以4-甲基-1,2-二巯基苯（  ）为代表。

Pb^{2+}可与这一药剂在酸性溶液中生成结构如式（3-5）的螯合物沉淀。铅的这种在酸性溶液中生成的沉淀，可溶于



（M代表二价金属）　　(3-5)

氨水或碱类形成水溶性的螯合阴离子如式（3-6）。



(3-6)

然而，Zn^{2+}却可与这一药剂在弱碱性溶液中生成结构同式(3-5)的螯合物沉淀[16,17]。二硫醇类捕收剂在pH7.5～9.0的弱碱性范围内对闪锌矿有良好的作用选择性，可以不

用硫酸铜活化直接浮选，而在此 pH 值下方铅矿却不能浮选[18]。二硫醇类捕收剂对锌和铅矿物的这种捕收作用选择性正是由于它在弱碱性矿浆中与闪锌矿表面的离子生成了难溶的螯合物，但与方铅矿表面的 Pb^{2+} 却生成了亲水性的螯合阴离子所致。这说明由金属螯合物在溶液中的酸分解或碱分解性质不同所引起的螯合作用选择性，也同样在矿物的表面反应中出现。

综合以上所述可以看出，螯合剂与溶液中金属离子作用选择性的有关规律，同样出现于对矿物表面的作用中。这不仅对了解螯合捕收剂的性能是重要的，而且对寻找、设计新的选择性螯合捕收剂也是十分重要的。

第三节　螯合性能与调整作用

浮选中所应用的调整剂有不少是螯合剂，其中作为抑制剂来使用的较多，作为活化剂使用的较少。现对螯合剂的螯合性能与抑制作用及活化作用的关系分别加以阐述。

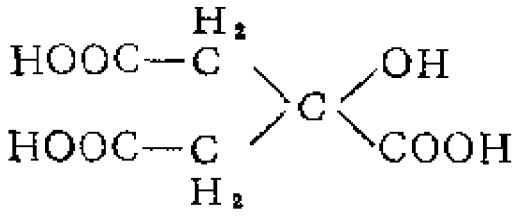
（一）螯合性能与抑制作用

螯合剂作为抑制剂来使用时，其作用也与其螯合性能密切相关。

1．对矿浆中金属离子的束缚作用。

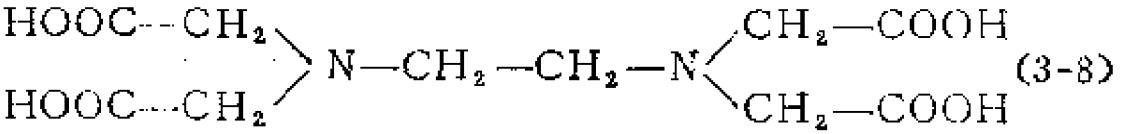
浮选中的脉石矿物，按其本身性质来说，大多是天然亲水性较强，且不被捕收剂作用，但它们的表面在被金属离子活化之后也可为捕收剂作用而浮起。例如用脂肪酸类捕收剂浮选金属氧化矿物时，石英及其他硅酸盐脉石矿物，可被少量的Fe、Cu、Zn、Pb、Ni、Sn、Ti、Ba 等金属离子所活化。如果能用一种药剂将这些外来的起活化作用的金属离子束缚起来，使它们不能再在脉石矿物表面吸附，这就消除了

它们的有害影响。螯合抑制剂的构造中，含有两类官能团：既含有与金属离子成螯的官能团，又含有促进水溶性的官能团。由于螯合物的稳定性，金属离子在所形成的螯合物中被结合得十分完全，所有过量的金属离子均被束缚起来，故而应用螯合抑制剂来达到这一目的时，往往有一般抑制剂所不能达到的特殊效果。例如柠檬酸如式（3-7）含有三个羧基和一个羟基，用一个羟基和一个羧基去与金属离子成螯，另



(3-7)

外的两个羧基促进亲水性，故它与Cu^{2+}、Fe^{3+}等金属离子均可生成稳定的水溶性螯合物。它与Cu^{2+}1:1螯合物的$\log k$值为14.21，与Fe^{3+}1:1螯合物的$\log k$值为12.5，对矿浆中Cu^{2+}、Fe^{3+}等金属离子的束缚作用很强，用来抑制硅质脉石效果很好[19]。又如乙二胺四乙酸如式(3-8)不仅对Fe、Co、Mn、Cu、Zn等金属离子有很强的螯合能力，而且与Ca、Mg等碱



(3-8)

土金属离子也能形成稳定性很高的水溶性螯合物，它与Ca^{2+}螯合物的$\log k$值为10.59，与Mg^{2+}螯合物的$\log k$值为8.69。达伦贝克（C.B.Daellanbach）等人的研究表明[20]，由于乙二胺四乙酸对起活化作用的金属离子的螯合作用，石英的浮选可以完全受到抑制。

为了将矿浆中对脉石矿物起活化作用的金属离子束缚起来这一目的，并不需要螯合剂具有高度的作用选择性。相反，由于矿浆中往往是各种金属离子同时存在，它应能与大多

数常在矿浆中碰到的离子（如 Ca、Mg、Fe、Cu、Pb 等）形成稳定的水溶性螯合物，以便达到应用一种螯合抑制剂即能束缚多种起活化作用的金属离子的目的。上述的乙二胺四乙酸就属于这种类型。

2．增大矿物表面亲水性的作用

螯合抑制剂也可以附着于矿物表面，增大矿物表面亲水性并阻碍捕收剂的附着，从而对矿物起抑制作用。通过这种方式对矿物起抑制作用时，需要螯合抑制剂对不同的矿物有较高的作用选择性，即它只附着于需要抑制的矿物表面而不附着或少附着于要浮起的矿物表面。

螯合抑制剂在结构中除了成螯基团之外还有着促进水溶性（或亲水性）的基团。与以前所讨论的情况一样，螯合抑制剂对矿物表面金属离子作用的选择性是与它对溶液中金属离子作用选择性的规律基本一致的。以葡萄糖酸钾$CH_2OH—(CHOH)_4—COOK$的抑制作用为例，它的成螯基团与本章第二节讨论过的苯乙醇酸一样是 α- 羟基羧酸基，故其螯合性质也与苯乙醇酸一样只能与Zr^{4+}成螯而不能与Ni^{4+}成螯。所不同的是它除α位置上的羟基外，还有其它的羟基，因而形成的螯合物是亲水性的。格列姆鲍茨基等人[2]研究了在以油酸钠浮选金红石（TiO_2）及锆英石（ZrO_2）时，葡萄糖酸钾抑制作用的选择性。葡萄糖酸钾与金红石表面的镍不能成螯，它在金红石表面虽可吸附，但与油酸钠一样只是靠分子中羧基的作用。二者在金红石表面进行吸附竞争，各自吸附量的大小决定于各自在水中的浓度及溶解度（浓度大吸附量大，溶解度小的吸附量大），因此，当葡糖酸钾与油酸钠同时加入矿浆或在油酸钠之后加入矿浆时，对金红石的抑制作用皆不明显，只有在先加入葡糖酸钾，后加入油酸时，由于油

酸钠不易取代已经附着于矿物表面的葡糖酸钾，才有一定的抑制作用。葡糖酸钾对锆英石的抑制作用则完全不同，由于它能与锆英石表面的Zr^{4+}离子形成表面螯合物N（α-羟基也参与了吸附键的形成），故它附着于锆英石表面的能力远较油酸钠为强，因此对锆英石有很强的抑制作用，甚至在先加入捕收剂然后再加葡糖酸钾的情况下，由于葡糖酸钾吸附能力强，可以部分地取代原已附着的油酸，仍表现出明显的抑制作用。其浮选结果示于图3－8。以上结果说明，由于葡萄糖酸钾对Zr^{4+}及Ni^{4+}离子的作用有选择性，因而对锆英石及金红石的抑制作用也有选择性。

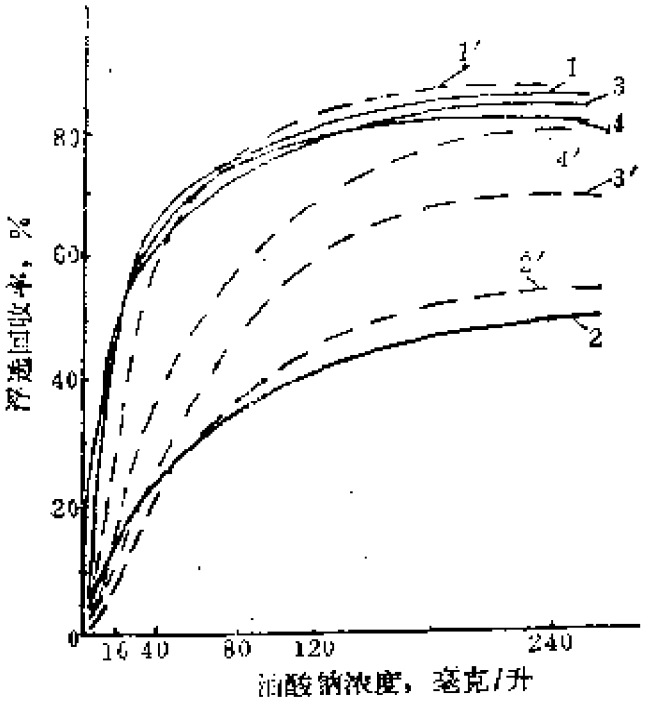


图3－8　葡糖酸钾对油酸钠浮选金红石及锆英石的影响
（pH=6.5，葡糖酸钾用量300毫克/升）
实线—金红石；　　虚线—锆英石；
1、1′—只加捕收剂，不加抑制剂；
2、2′—先加抑制剂，后加捕收剂；
3、3′—抑制剂，捕收剂同时加入；
4、4′—加入捕收剂之后，再加抑制剂

由于螯合物的稳定性很高，故而矿物一经螯合剂形成表面螯合物附着于矿物上起到抑制作用之后，就不易再加活化浮选。因此实践中只对不再进行浮选的脉石矿物或混合精矿的分选才采用由螯合抑制剂附着其表面增大表面亲水性并阻碍捕收剂附着的抑制办法。

（二）螯合性能与活化作用

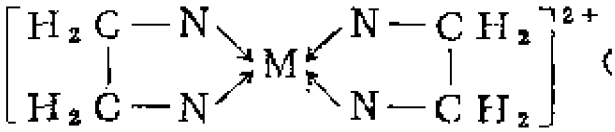
本章第二节曾经谈到，化学捕收剂在矿物表面的最初单层吸附只能造成矿物表面的初步疏水性，需要在其上再粘附捕收剂与矿物表面金属离子所形成的疏水性容积化合物，成为多层吸附状态，矿物才易于浮选。药剂在矿物表面形成容积化合物而附着于矿物表面，可以通过两种不同的过程来实现。一种过程是药剂首先吸附于矿物表面，由于药剂向矿物内部扩散或晶体内部质点向表面扩散，作用不断深入，形成了容积化合物；另一种过程是矿物成分溶解后在矿物表面形成了扩散层，药剂与扩散层中的矿物成分相作用，所形成的不溶性产物粘附于已经初具疏水性的矿物表面。前一过程在一般情况下进行比较缓慢，在浮选条件下往往不易实现，后一过程需要矿物有一定的溶解度。已有实验资料表明：矿物的轻微溶解是捕收剂起到良好效果的必要条件[4]。当矿物本身溶解度过小或溶解过慢时，可采用某种对矿物表面金属成分有溶解作用的药剂来加大或加速矿物表面金属成分的溶解以促进捕收剂多层吸附的形成。这时，促使矿物溶解的药剂对矿物浮选来说就是起到了活化作用。

应用有机螯合剂来实现溶解矿物表面金属成分而起活化作用的目的，较之应用无机酸来实现这一目的，有着很多优点。选择适当的有机螯合剂，可以对金属矿物表面的溶解既快速有效又有较高的作用选择性（例如，不溶解碱土金属脉石矿

物）。另外，应用有机螯合剂不会象无机酸那样造成强酸性矿浆。但应注意，所应用的有机螯合剂既要对矿物表面金属成分有足够的溶解能力，但所生成的可溶性金属螯合物又不能过于稳定，否则将不利于捕收剂再与它形成不溶性产物的作用。

我国东川矿务局在氧化铜矿的浮选中应用乙二胺的无机酸盐作调整剂，显著地提高了浮选效果。按照矿石性质的不同，每吨矿石添加乙二胺磷酸盐80～160克/吨，在精矿品位基本一致的情况下，回收率可提高 2.23～9.24 %（绝对值）[23, 24]。这可作为有机螯合剂对矿物的浮选起活化作用的例子。

乙二胺$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$可与Pt^{2+}、Pd^{2+}、Cu^{2+}等金属离子生成稳定的带色的结构如式（3-9）的螯合离子[21]。



（M代表二价金属离子）(3-9)

它与Cu^{2+}所生成的螯合离子为紫色[22]。乙二胺可以制成各种无机酸盐来使用，其性质与乙二胺相近。例如，乙二胺磷酸盐可以溶解孔雀石和硅孔雀石等氧化铜矿物，溶液也呈紫色[23]。这说明乙二胺磷酸盐与Cu^{2+}离子的作用结果也是生成了乙二胺络铜螯合离子。关于乙二胺无机酸盐的化学性质，将在第五章第五节再详细介绍。这里只是说明，乙二胺或其无机酸盐由于与矿物表面的金属离子生成了水溶性的螯合离子，因而可对矿物表面的金属成分起溶解作用。

东川矿务局的研究查明[24]，被乙二胺磷酸盐所溶解的铜可以直接用黄药加以沉淀后浮选，也可以用硫化钠加以沉淀后再用丁黄药浮选。这表明乙二胺磷酸盐在氧化铜矿石浮选中所起作用的一个方面，就是促进铜矿物表面的溶解，有

利于捕收剂在矿物表面呈多分子层覆盖状态（虽然这不一定是它作用的唯一方面，它也可能对脉石矿物表面有着清洗作用）。关于乙二胺无机盐对实际矿石浮选所起的作用也将在第五章第五节中再做详细分析。

参 考 文 献

[1] С.М.李帕托夫，《胶体物理化学》，高等教育出版社，1958，上册，155页。

[2] А.В.Глембоцкий и др.，《Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых》，1975，4，стр.104。

[3] В.И.Классен，В.А.Мокроусов，《Введение в теорию флотации》，1959，стр.224。

[4] П.М.Соложенкин，Н.И.Копиця，《Ⅷ Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых》，том Ⅱ，1969，стр.224。

[5] A.M.Gaudin，《Flotation》，1957，p.241。

[6] M.C.Fuerstenau，R.W.Harper，J.D.Miller，《Trans.SME/AIME》，1970，247，№1。

[7] С.И.Горловский，《Ⅷ Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых》，1969，том Ⅰ，стр.398。

[8] А.Е.马特耳，М.卡尔文，《金属螯合物化学》，科学出版社，1964，64页。

[9] G.Gutzeit，《Trans.A.I.M.M.E》，1946，169，p.272。

[10] J.Leja, 《Ⅶ Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых》, 1969, том Ⅱ, стр.215.

[11] A.A.Abramov, P.M.Solozhenkin, 《国外金属矿选矿》, 1974, 4, 9页.

[12] M. S. prasad, S.R. Rao, 《Ⅺth International Mineral Processing Congress Proceedings》, 1971, p.157.

[13] С.И.полькин, 《Флотация руд редких металлов и олова》, 1960, стр.161 и.193.

[14] F.Feigl, 《Specific, Selective and Sensitive Reactions》, 1949, p.213.

[15] 同[5], p.201～303.

[16] 同[14], p.226～230.

[17] W.C.Johnson, 《Organic Reagents for Metals》, 1964, v.2, p.85～91.

[18] 北京矿冶研究院情报组, 《国外浮选药剂生产和研究概况》, 1972。

[19] Arthur E.Martell, 《Stability Constants of Metal－Ion Complexes》, 1964, Section Ⅱ, p.479.

[20] C.B.Daellanbach, T.D.Tiemann, 《Trans. A.I.M.E.》, 1964, 229, p.59.

[21] 同[8], 11页和65页。

[22] В.И.库兹涅佐夫等, 《化学试剂与制剂手册》, 化学工业出版社, 1958, 203页。

[23] 东川矿务局革命委员会, 《乙二胺磷酸盐浮选东川氧化铜矿石的工业试验》, 1976。

[24] 东川矿务局汤丹矿浪田坝选厂，东川矿务局中心试验所，《新型有机调整剂乙二胺磷酸盐浮选汤丹难选氧化铜矿工业试验报告》，1975。

第四章　各类螯合捕收剂的螯合特性与捕收性能

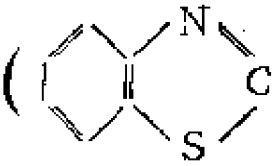
螯合捕收剂的螯合性能和捕收性能与药剂中给电子原子的种类和性质有关。本章是按照给电子原子种类和性质对螯合捕收剂加以分类并阐述其螯合特性与捕收性能。

第一节　S.S型螯合捕收剂

（一）给电子硫原子的类型及配位能力

螯合剂中的给电子硫原子，按照它们的配位能力，可分为三种类型：（1）硫醇或硫醇盐型物质所产生的带负电荷的硫（$-S^-$）。这种硫的配位能力很强，它与金属离子结合之后二共价的，性的分布为"V"型[1]。（2）硫醚型的硫（$>S$）。这类硫以配价键与金属离子相结合之后成为三共价的，键的分布为角锥型[1]。硫醚型的硫除对Pd、Pt、Hg外，对其它金属的配位能力不强，但如形成螯合环时，其配位能力有所增长[1]。（3）硫酮型的硫（$>C=S$，亦称硫基硫）。早经证明，这类硫对重金属离子有颇强的配位能力[2,3]，它的配位能力高于硫醚型的硫，但低于失去质子后的硫醇型硫（即带负电荷的硫）。

S.S型螯合捕收剂按照其中给电子硫原子的类型可分为三类：（1）含两个硫醇型硫原子的螯合捕收剂。属于这一类的捕收剂有二硫醇类（$R\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$）。由于硫醇型的硫在失去质子后配位能力很强，故此类药剂的螯合能力也较强。（2）

含一个硫醇型硫原子和一个硫酮型或硫醚型硫原子的螯合捕收剂。属于这一类捕收剂的，有黄药（$R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH$）、黑药（$\begin{matrix}R-O\\R-O\end{matrix}\!\!>\!\!\overset{\overset{S}{\|}}{P}-SH$）、二烷基二硫代氨基甲酸盐（$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-SH$）及巯基苯骈噻唑（  ）。就一般而言，这类药剂的螯合能力不如二硫醇类强。这类药剂中的各种药剂，由于彼此的结构和酸性强弱有所不同，它们的螯合能力也不相同。（3）含一个（或两个）硫酮型硫原子及一个（或两个）硫醚型硫原子的螯合捕收剂。属于这一类的，有黄原酸酯（$R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-R'$）、烃基二硫代磷酸酯（$\begin{matrix}R-\\R-\end{matrix}\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!\!\overset{\overset{S}{\|}}{P}-S-R'$）、烃基二硫代氨基甲酸酯（$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-R'$）、复黄药（$R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-\overset{\overset{S}{|}}{S}-C-O-R$）等。这类捕收剂是通过硫酮型硫原子及硫醚型硫原子去配价成螯，因而螯合能力最弱。

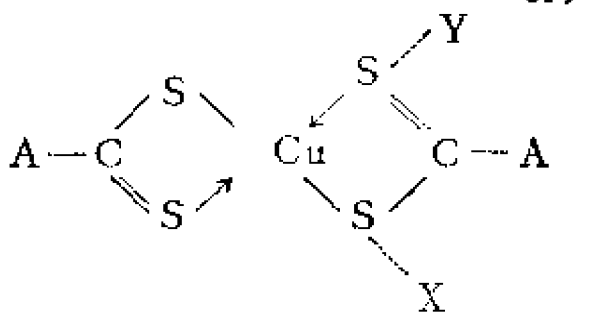
由于各类 S．S 型螯合捕收剂中给电子硫原子的类型不同，螯合特性不同，因而浮选时的捕收能力亦不相同。

（二）黄药、黑药、二硫代氨基甲酸盐、巯基苯骈噻唑

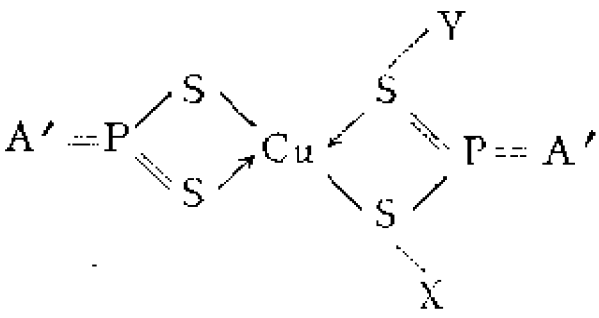
1．与各种金属离子形成螯合环的倾向

黄药、黑药、二硫代氨基甲酸盐这三种药剂可以与某些金属离子形成不溶于水的螯合物，这是已经研究证实了的。

例如，二丙基二硫代氨基甲酸铜$[(C_3H_7)_2NCSS]_2Cu$和二丙基二硫代氨基甲酸镍$[(C_3H_7)_2NCSS]_2Ni$皆曾用X射线法证明为螯合物[4]；乙基黄酸镍$(C_2H_5OCSS)_2Ni$用键型的磁性判断证明为螯合物[5,6]。二价铜的黄酸盐、二硫代磷酸盐和二硫代氨基甲酸盐用电子顺磁共振光谱法(ЭПР)证明为正方平面形四环螯合物[7]，其结构通式被表示为式(4-1)和式(4-2)，其中A代表$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!\!>\!N$或R—O；A′



(4-1)



(4-2)

代表$\begin{matrix}R-O\\R-O\end{matrix}$；Y及X代表Cu(Ⅱ)的成键轨道方向，X与Y互相垂直，S位于正方平面形的四个顶点。以上事实说明，由于这三种药剂是以两个硫原子去与金属离子键合而硫的键角为92°且形成的又是四节环，因此成键轨道为dsp^2平面正方形且与硫亲合力较强的Pd^{2+}、Pt^{2+}、Ni^{2+}、Cu^{2+}等金属离子可以满足成螯条件形成螯合物（参阅第一章第四节）。

这三种药剂还可以与很多其它金属离子形成难溶的化合物，但它们是不是螯合物现尚缺乏直接的测定证明。然而可以根据螯合作用的一般原理以及所形成的难溶化合物的物化性

质加以判断。

黄药与水溶液中的Pb^{2+}离子通过简单的复分解反应，生成淡黄色的黄酸铅（R—O—C S S）$_2$Pb沉淀。黄酸铅在水中的溶解度很低，其溶度积为6.7×10^{-16}，但却可溶于丙酮及苯等有机溶剂中；黄酸铅也不能与吡啶形成配位化合物[8]。从这些性质来看，黄酸铅应该是螯合物，因能溶于有机溶剂是螯合物的特性之一（参阅第一章第五节）；而如果黄酸铅不是螯合物则Pb^{2+}的配位数4并未满足，应该能与配位能力很强的吡啶形成配位化合物。d^2p^2型的杂化轨道也是平面正方形[9]，而资料表明Pb^{2+}是可以形成平面正方形螯合物的[10]。按照Pb^{2+}的电子构型来看，它可能是通过d^2p^2型成键轨道与两个黄酸根离子形成了黄酸铅螯合物。

成键轨道为sp型的Cu^+、Ag^+和Au^+以及成键轨道为sp^3型的Zn^{2+}，由于其键角过大，故不能与这三种药剂中的硫原子（键角92°）形成四环螯合物。以Cu^+离子为例，虽然Cu^+与这三种药剂均可形成难溶的1：1化合物，但这些化合物几乎在所有的有机溶剂中皆不溶解，而且它们可再与吡啶形成1：1的配位化合物[8]，故可间接证明这些化合物不是螯合物。乙基黄酸锌为白色丝状沉淀，在水中有相当的溶解度（270毫克／升），可以再与两分子的吡啶形成配位化合物[8]，故也可间接证明它不是螯合物。

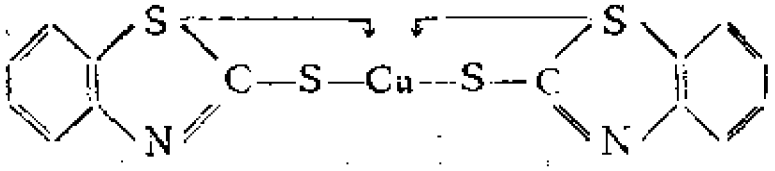
Fe^{3+}和Fe^{2+}的成键轨道为d^2sp^3或sp^3d^2型，成键方向指向八面体的六个顶点，键角为90°。但是Fe与S的亲合力较弱，特别是Fe形成配价键的能力很弱（参阅第一章第四节），故而与这三种药剂所生成的化合物可能都不是螯合物。以黄酸高铁为例。一分子的黄酸高铁可与三分子的吡啶形成配位化合物，黄酸高铁虽可溶于苯，但溶解时实际已分解[8]，据

此可以判断黄酸高铁不是螯合物（或者是极不稳定的螯合物）。

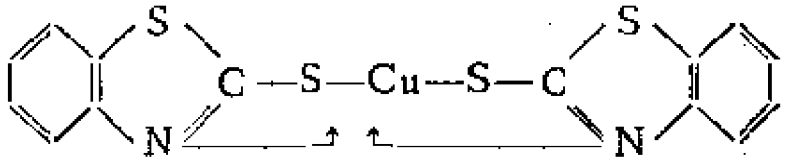
上面所述是黄药、黑药和二硫代氨基甲酸盐三种药剂的螯合共性。由于这三种药剂的碱性强弱不同，它们的螯合能力是不相同的（参阅第一章第四节）。总的来说，当烃基大小相同时，这三种药剂的螯合能力顺序为：二硫代氨基甲酸盐＞黄药＞黑药。

在这一类 S，S 型螯合捕收剂中，还列上了巯基苯骈噻唑，但是实际上巯基骈噻唑究竟是不是螯合剂现尚未完全肯定。

巯基苯骈噻唑可与溶液中的 Au、Ag、Hg、Cu、Bi、Pb、Cd、Tl等多种金属离子生成沉淀，其中除Cu与Bi的沉淀为黄色外，其余的沉淀皆为白色。金属螯合物沉淀一般皆具有特征性的颜色，因此有人[11]根据巯基苯骈噻唑的铜盐为黄色且它不能再与氨分子形成氨合物（配位化合物）从而认为它是结构如式（4-3）或式（4-4）的螯合物。但

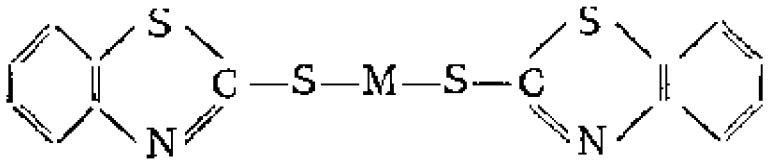


(4-3)



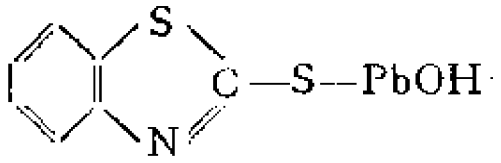
(4-4)

是，根据法埃格罗（F.Feigl）[12]的研究，巯基苯骈噻唑的各种金属盐均不是螯合物，他将巯基苯骈噻唑与二价金属(M)所生成的沉淀的结构表示为式（4-5），并且查明，有些金属离子如 Pb^{2+} 还有生成结构如式（4-6）的碱式盐的强



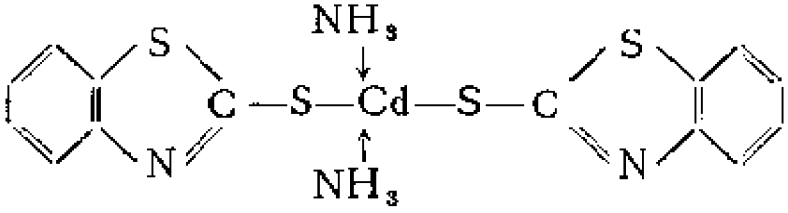
(4-5)

烈趋势。有些金属离子如Cd^{2+}所生成的盐在氨液中还生成结



(4-6)

构如式（4-7）的氨合物。他还进一步研究确定，Cu^{2+}与巯基苯骈噻唑所生成的沉淀并非 $Cu(SR)_2$（SR代表巯基苯



(4-7)

骈噻唑的阴离子）而是低铜盐 $Cu_2(SR)_2$ 与复硫化物（R—S—S—R）的混合物，即

$$2R—S^- + 2Cu^{2+} \longrightarrow 2Cu^+ + R—S—S—R$$

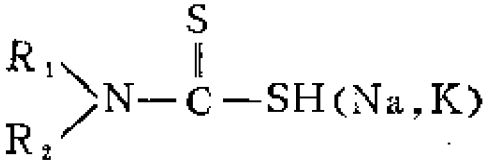
$$2R—S^- + 2Cu^+ \longrightarrow R—S\cdots Cu\cdots Cu—S—R$$

一价铜的配位数为2，在$Cu_2(SR)_2$中其配位数已经满足，故$Cu_2(SR)_2$不能再与氨分子形成配位化合物；$Cu_2(SR)_2$不是螯合物，故不溶于有机溶剂。根据上述种种事实，法埃格罗认为巯基苯骈噻唑根本不是螯合剂。这一判断是较为可信的。硫醚型硫的配位能力很弱，而且在巯基苯骈噻唑中的硫醚型硫已经结合于杂环之中，再以配价键与金属离子结合成四元环时，键角很难适应，这可能是它不能与金属离子成螯的原因。

2．二硫代氨基甲酸盐的浮选性能

上面所叙述的几种药剂中，巯基苯骈噻唑可能不是螯合剂，加之这一药剂已逐渐为巯基苯骈咪唑取代，很多国家已停止生产使用，故这里不再讨论它的浮选性能。在黄药、黑药和硫代氨基甲酸盐三种可与某些金属离子成螯的药剂中，黄药与黑药的浮选性能是众所熟悉的，这里不再赘述。现只对硫代氨基甲酸酯的浮选性能结合它的螯合特性作些阐述。

二硫代氨基甲酸盐的通式为：



其中R_1为烃基，R_2为烃基或氢。在这类药剂中，较普通的有N，N－二乙基二硫代氨基甲酸钠（北京矿冶研究院生产牌号为“硫氮九号”）与N，N－二丁基二硫代氨基甲酸钠（北京矿冶研究院牌号为“硫氮十号”）。

（1）二硫代氨基甲酸盐对Cu^{2+}、Pb^{2+}等金属离子的螯合能力比黄药和黑药强，因此它对铜、铅硫化矿物的捕收能力比黄药和黑药强，而且对铜、铅氧化矿物也有较强的捕收能力[13]。不论是否添加硫化剂，二烷基二硫代氨基甲酸盐对孔雀石的捕收能力均比黄药强。对于孔雀石及石英的人工配料，二环己基二硫代氨基甲酸盐在每吨矿样1.5克分子的用量下，不添加硫化剂即可使孔雀石全部浮起，而在同一条件下丁基黄药则需每吨矿样4.5克分子的用量才能使孔雀石全部回收。在用二环己基二硫代氨基甲酸盐浮选白铅矿时，提高硫化钠的用量白铅矿仍能浮选良好。这是由于二环己基二硫代氨基甲酸铅的溶度积（10^{-30}）比硫化铅的溶度积更小的缘故。

二硫代氨基甲酸盐能与Pt^{2+}、Pd^{2+}、Ag^{2+}等金属离子

成螯，且螯合能力较黄药为强，因此它对含有贵金属的硫化矿物的捕收能力也较黄药为强。

（2）二硫代氨基甲酸盐对方铅矿的捕收能力较黄药为强；但对闪锌矿由于它不能与锌成螯，捕收能力不高。因此，在铅锌矿石的优先浮选中，二硫代氨基甲酸盐的作用选择性较黄药好，国内外的选矿实践充分证明了这一点。

我国银山硫化铅锌矿的工业试验证明：在高碱度下应用硫氮九号作选铅的捕收剂，对铅、锌分离具有良好效果，不仅可以在少用或不用氰化物抑制硫化锌的条件下显著地提高铅精矿的选矿指标，而且可以使处理每吨原矿的选铅成本降低50～60%[14]。其对比试验结果示于表4-1。

硫氮9号及黄药浮选银山铅锌矿石的对比试验结果　表4-1

选铅捕收剂种类	铅精矿品位，%		铅在铅精矿中的回收率，%	锌在铅精矿中的回收率，%
	Pb	Zn		
硫氮9号	67.14	3.46	91.84	7.77
黄　药	64.09	5.79	90.12	10.79

印度某硫化铅锌矿石含Pb15.5%、Zn11.6%、Fe6.7%。用二硫代氨基甲酸盐浮选铅的部分试验结果[15]示于表4-2。所得结果表明，二硫代氨基甲酸盐对方铅矿有很强的捕收能力，每吨矿石23克的用量就可以使铅的回收率达到91%左右；但对闪锌矿即使不用任何抑制剂，捕收能力也很微弱，浮起者仅为1.5～1.7%。如在方铅矿浮选之后，用910克/吨用量的硫酸铜活化闪锌矿，然后再用二乙基二硫代氨基甲酸盐进行浮选，可得到含锌品位为57.3%，锌回收率为92.2%的锌精矿。这表明二硫代氨基甲酸盐对Cu^{2+}离子的螯

二硫代氨基甲酸盐浮选印度某硫化铅锌矿石的试验结果　　表4-2

捕收剂种类	用量 克/吨	pH	硫酸锌用量，克/吨	铅精矿品位，%			铅在铅精矿中的回收率，%	锌在铅精矿中的回收率，%
				Pb	Zn	Fe		
二甲基二硫代氨基甲酸盐	23	8	0	76.3	1.6	1.1	90.0	1.7
二乙基二硫代氨基甲酸盐	23	9	0	78.2	1.3	1.2	91.2	1.5
同上	23	8	230	78.4	1.4	2.0	90.7	1.6
同上	45	8	0	78.6	1.5	2.5	91.8	1.8

合能力很强，所以对为铜离子所活化后的闪锌矿有着很强的捕收能力。

（3）二硫代氨基甲酸盐不能与Fe^{2+}或Fe^{3+}成螯，故对硫化铁矿捕收能力很弱。在硫化铜矿物和硫化铁矿物的分离浮选中，用它作铜的捕收剂选择性良好，铜精矿质量较应用黄药时大为提高。这可以胡家峪铜矿石的试验结果为证，其对比试验结果[14]示于表4-3。

硫氮9号及黄药浮选胡家峪铜矿石的对比试验结果　表4-3

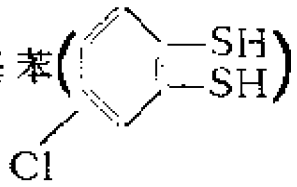
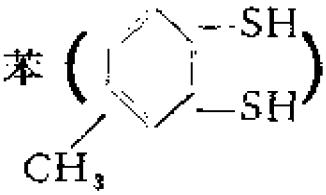
药剂用量，克/吨				精矿品位，%		回收率，%	
丁基黄药	硫氮9号	石灰	2#油	Cu	S	Cu	S
40	0	1500	58	7.17	20.93	95.69	80.93
0	40	1500	58	12.16	13.79	95.56	30.43

（4）二硫代氨基甲酸盐对Ni^{2+}离子有很强的螯合能

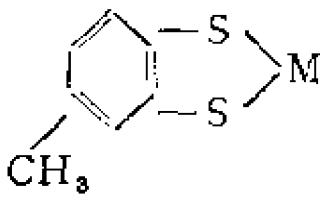
力，但不能与Zn^{2+}离子成螯。因此，可用二乙基二硫代氨基甲酸盐从含有$NiSO_4$和$ZnSO_4$的水冶溶液中将Ni^{2+}离子沉淀为疏水的螯合物而加以浮选，锌则仍停留于溶液中[10]。这也是二硫代氨基甲酸盐螯合特性的具体浮选应用。

（三）二硫醇类

1．二硫醇类药剂的螯合特性

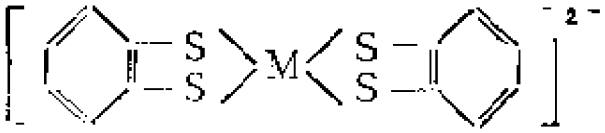
二硫醇类的通式为$R\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$，R为$C_5\sim C_{18}$的烃基（包括环烷基）。分析试剂4-氯基-1,2-二巯基苯  和4-甲基-1,2-二巯基苯  均属于这一类，可以通过这两个试剂的化学性质来了解二硫醇类药剂的螯合特性。

这类药剂是通过两个失去质子后的硫醇型硫原子（$-S^-$）去与金属离子键合成螯，因此它的螯合能力很强。在酸性溶液中的Ag、Hg、Pb、Bi、Cu、Cd、As、Sb、Sn^{II}、Co、Ni、Mo等金属离子均可与这种试剂生成带特征颜色的沉淀，而Zn^{2+}与Fe^{2+}离子则可在弱碱性溶液中生成沉淀[12、3]。这些沉淀的结构为一个五节环螯合物如式（4-8）。这种螯合物为主价化合物，其中两个硫原子与金属M的结合都


（或2/3M‴）　　（4-8）

是靠主价键，而金属的配位数并未满足。

Cu、Pb、Hg、Ni等金属离子在酸性溶液中与这类药剂所生成的螯合物沉淀可溶于氨水或其它碱类形成了结构如式（4－9）的水溶性化合物，原来的螯合物沉淀转化为螯合阴离子[12]。以铜为例，Cu^{+}离子与这类药剂在强酸性溶液中生成灰色沉淀，Cu^{2+}离子在稍弱的酸性溶液中生成黑色沉淀，但Cu^{+}与Cu^{2+}离子在碱性溶液中均不能生成沉淀，只在较强的碱性溶液中，由于生成了螯合阴离子而使溶液呈橙黄色[17]。



(4-9)

2．二硫醇类药剂的浮选性能

应用二硫醇类药剂作浮选捕收剂是国外最近提出的专利[18,19]。据报导[20]，国外目前已制成并在浮选中试用过的二硫醇类药剂，有1,6己烷二硫醇、1,2己烷二硫醇、2,5二甲基已烷2,4二硫醇、1,8辛烷二硫醇、1,9壬烷二硫醇、1,12十二烷二硫醇、1,2十四烷二硫醇以及芳基和烷基芳基二硫醇等多种，其中以双戊烯二硫醇（$C_{10}H_{20}S_2$）的浮选性能最好。各种二硫醇类药剂中，由于烃基种类不同和硫醇基所处的位置不同，其浮选性能也是不相同的。

二硫醇类药剂对闪锌矿有良好的选择性捕收能力。浮选时pH值以7.5～9.0的弱碱性范围为宜，可以不用硫酸铜活化而直接浮选。国外某硫化铅锌矿石用二戊烯二硫醇与乙基黄药作捕收剂的对比试验结果[20]示于表4－4。表中数据虽不完全（缺少锌精矿中铁与铅的品位及回收率），但可大致看出：用乙基黄药作捕收剂时，锌浮起甚少，而铅与铁大量上浮，故锌精矿含锌品位甚低，回收率亦甚低；用二戊烯二

二戊烯二硫醇及乙基黄药浮选国外某硫化铅锌矿石的对比试验结果　　表 4-4

原矿品位，%	药剂及用量，克/吨	锌精矿含锌，%	锌在锌精矿中的回收率，%
Pb 0.5	乙基黄药 29	5.1	19.5
Zn 2.0			
Fe 0.5	二戊烯二硫醇 27	37.2	95.0

硫醇作捕收剂时，锌浮选良好，锌回收率达95%，而铅与铁浮起不多，锌精矿含锌品位大大提高，达到37%。这个试验结果充分说明了二硫醇类药剂对闪锌矿的捕收有良好的选择性。

根据二硫醇类药剂的螯合特性来看，可以认为它对闪锌矿的选择性捕收能力正是它螯合特性的反映。因为它在碱性矿浆中能与锌矿物表面上的以及表面扩散层内的锌离子生成难溶的五节环螯合物附着于矿物表面，因而对锌矿物有较强的捕收能力。然而，在碱性矿浆中铅矿物表面上的以及表面扩散层内的铅离子与它生成的却是亲水性的或水溶性的螯合阴离子，因此它对铅矿物的捕收能力很差。二硫醇类药剂虽可在碱性溶液中与 Fe^{2+} 离子生成难溶的黑色螯合物沉淀，但却不能与 Fe^{3+} 生成沉淀[17]。在碱性矿浆中黄铁矿表面上的亚铁离子会非常快地氧化为高铁离子[21]，因此在碱性矿浆中，二硫醇类药剂对黄铁矿的捕收能力也很微弱。

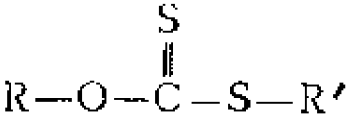
由于各种金属离子与二硫醇类药剂在溶液中生成螯合物沉淀的pH值范围不同，因此在应用二硫醇类捕收剂浮选某一金属矿物时，pH值的调节控制应是十分重要的。例如 Cu^{+} 和 Cu^{2+} 在酸性溶液中能够与二硫醇类药剂生成螯合物沉淀，但

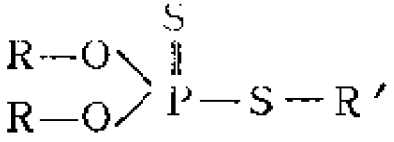
不能在碱性溶液中生成沉淀，因此在用二硫醇类浮选含铜矿物时，应该在酸性矿浆中为好。按照同理，在碱性矿浆中用二硫醇类药剂浮选闪锌矿时，Cu^{2+}离子对闪锌矿的浮选是否会起活化作用很成问题。在这方面现尚缺乏实际试验数据可资说明，需待进一步探讨。

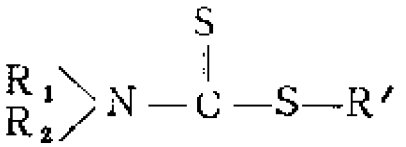
（四）黄原酸酯、烃基二硫代磷酸酯、烃基二硫代氨基甲酸酯、复黄药、复黑药

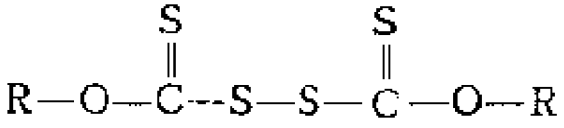
1．药剂与金属离子成螯的可能性

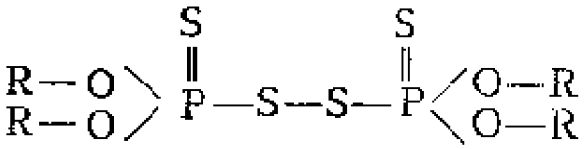
这里所要讨论的药剂是：

黄原酸酯类 

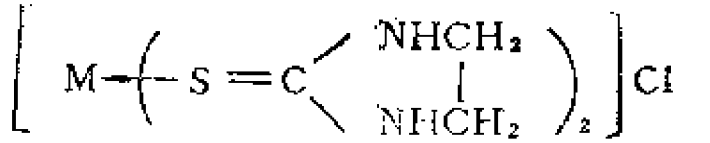
烃基二硫代磷酸酯类 

烃基二硫代氨基甲酸酯类 

复黄药类 

复黑药类 

这几种药剂中都含有硫酮型的硫(=S)和硫醚型的硫(>S)。这两种类型的硫原子与金属离子形成配价键的能力虽然较弱，但与极化能力较强的金属离子仍能形成配位化合物。例如，含一个硫铜型硫原子的乙撑硫脲可以通过其中的=S与极化能力较强的Ag^+或Au^+形成非螯性的络合物[4]



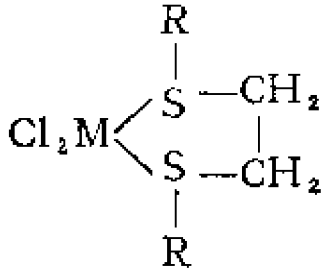
(4-10)

如式（4-10）。金属离子电荷多、半径小者，对配位体的极化作用较强，故形成的配价键也较稳定。对于二价金属离子来说，形成配价键能力的次序如下：

$$Pd>Cu>Ni>Pb>Co>Zn>Cd>Fe>Mn>Mg$$

硫醚基的配位能力与硫原子上取代基的多少有关，取代基愈多则其给电子能力愈强，亦即：$R_2S>RSH>H_2S$。这是由于取代基对化合物偶极矩的影响而造成的，偶极矩愈大，配位能力也愈强。贝勒（Bailar）[22] 所给出的偶极矩数据为：$(C_2H_5)_2S>(CH_3)_2S>C_2H_5SH>H_2S$。其配位能力也是按照上列顺序。

上述几种药剂中都含有两个或两个以上的给电子硫原子，如果其中的两个硫原子能同时与金属离子配位就成为螯合物。按照文件记述，乙撑二硫醚类 $RS(CH_2)_2SR$ 能借其中的两个硫醚型硫原子与 Pt^{2+}、Cu^{2+} 等金属离子形成结构如式（4-11）的螯合物[1, 23]。根据这一情况来分析，上



(4-11)

述几种药剂也应能借其中的硫原子与金属离子配位成螯。但是，由于硫醚型硫原子的配位能力较弱，借硫醚型硫原子所形成的螯合物能承受的空间张力较小，因此只有当螯合环中的各原子不过多地偏离各自的键角时，螯合物才较稳定。在通式为 $RS(CH_2)_nSR$ 的二硫醚类中，只有 n 为 2 的乙撑二

硫醚所形成的五节环螯合物较为稳定[23]，就是这个原故。

综合以上讨论，可以估计只有极化能力强且成键轨道为平面正方形的Pt^{2+}、Pd^{2+}、Cu^{+2}、Ni^{2+}、Pb^{2+}等金属离子有可能与上述几种药剂成螯，黄原酸酯、烃基二硫代磷酸酯和烃基二硫代氨基甲酸酯只可能形成四节环螯合物。复黄药与复黑药含有两个硫酮型硫原子及两个硫醚型硫原子，可以通过位置不同的硫原子来配位，故还有形成五节环或七节环的可能，但根据键角数值来判断，形成五节环时空间张力最小，可能性最大。

这几种药剂是通过硫原子与金属离子配位成螯，只满足金属离子的配位数并不改变金属离子的氧化数，故螯合环中的金属离子还可以与Cl^-之类的阴离子键合。

2．黄原酸酯类药剂的浮选性能

黄原酸酯、烃基二硫代磷酸酯和烃基二硫代氨基甲酸酯都是含一个硫醚型硫原子和一个硫酮型硫原子的酯类药剂，它们的浮选性质相近，而目前以黄原酸酯类应用最为普遍，故这里只对黄原酸酯类的浮选性能作些讨论。

黄原酸酯的结构通式为：$R-O-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-R'$。其中R一般为乙基、异丙基、丁基、戊基或已基；R′一般为烯丙基（$CH_2{:}CHCH_2-$）或丙烯基（$CH_3CH{:}CH-$），也可为氰乙基（$-CH_2CH_2CN$）或氰乙烯基（$-CH{:}CHCN$）。它们都是在水中溶解度甚小的油状液体，通常皆配成乳油液使用。戊基黄原酸烯丙酯，商品名称为S-3302，最近已在国外浮选生产中用作辉钼矿和硫化铜矿的捕收剂。

黄原酸酯属于极性非离子型捕收剂，它在水中不电离，而是通过其中极性的硫原子去与矿物表面的金属离子配位键

合从而附着在矿物表面。这就决定了它的捕收特性。由于它所含的硫醚型及硫酮型硫原子的配位能力弱于可电离的、失去了质子的硫醇基(—S⁻)，因此它的捕收能力弱于含硫醇基的黄药，甚至弱于黑药。它只对含有极化能力很强的金属离子的那些矿物才有捕收能力；而当矿物表面上的金属离子不仅极化能力强而且还可以与它成鳌时，捕收能力才较高，硫化铜矿物、硫化铅矿物就属于这种情况。当矿物表面上的金属离子极化能力既不强又不能与它成鳌时，则它对这种矿物的捕收能力就很微弱，黄铁矿和未被活化的闪锌矿均属于这类情况。这也就是说，由于黄原酸酯对不同金属离子的配位与成鳌能力不同，因此它对不同的金属矿物有着较高的捕收选择性。国内外的浮选试验考查均表明了黄原酸酯这种浮选特性。

里弗希茨(А．В．Лившиц)[24]等人的实验研究表明，黄原酸烯丙酯可以有效地浮选黄铜矿和被铜离子活化了的闪锌矿，但对黄铁矿的捕收能力则很微弱，其结果示于图4-1及图4-2。由图4-1可以看到，黄原酸酯类的捕收性能随着烃基的增大而增长；丁黄酸烯丙酯和丁黄酸丙烯酯对所试验的三种矿物来说捕收能力相同，说明双键的位置不影响药剂的捕收性能。在5～10毫克/升的浓度范围内，用烃基黄原酸烯丙酯可有效地浮选黄铜矿和活化了的闪锌矿，但捕收能力弱于黄药。它对黄铁矿的捕收能力则很弱，远不如黄药；乙基或异丙基黄原酸酯对黄铁矿的捕收能力甚至还不如异丙基黑药。由图4-2可以看到，在用黄原酸酯类药剂浮选黄铜矿和活化的闪锌矿时，可容忍较高的pH值，当pH值上升到9.5～10时，矿物可浮性降低甚微；但黄铁矿的浮选受pH的影响极为敏锐，pH超过8，黄铁矿实际上已完全不能用黄原酸酯浮选。这也反映了黄原酸酯对黄铁矿捕收能力的微弱，同时也说明

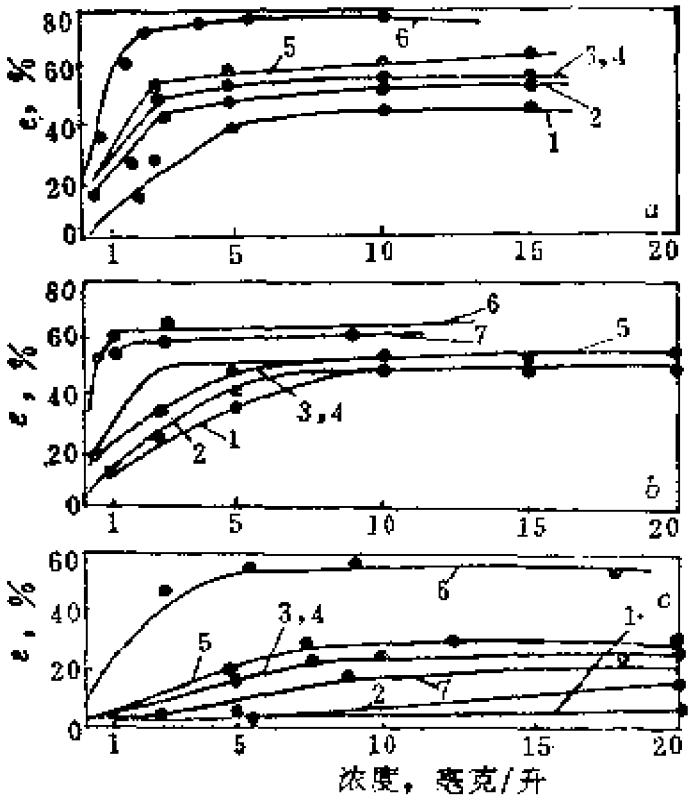


图 4－1 各种捕收剂的用量对浮选硫化矿物的影响（pH＝6.8）

a—黄铜矿；b—活化的闪锌矿；c—黄铁矿

1—乙基黄原酸烯丙酯；2—异丙基黄原酸烯丙酯；

3—丁基黄原酸烯丙酯；4—丁基黄原酸丙烯酯；

5—已基黄原酸烯丙酯；6—丁基黄药；

7—异丙基黑药

在用黄原酸酯作捕收剂分选黄铜矿与黄铁矿时可以有较高的捕收选择性。

我国昆明冶金研究所试制了丁黄酸烯丙酯（代号 OS-43）、戊黄酸烯丙酯（代号 OS-53）、乙黄酸氰乙酯（代号

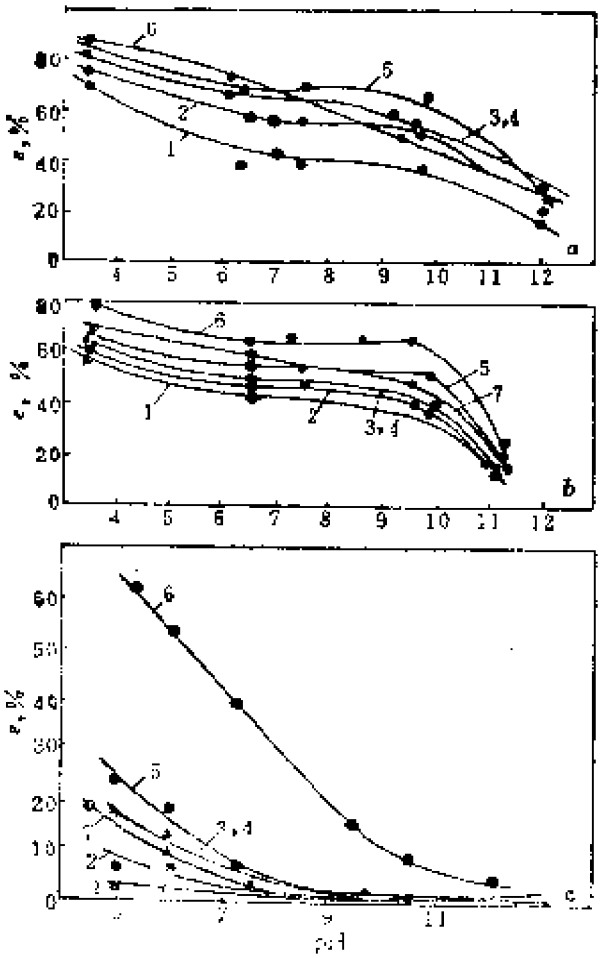


图 4－2　介质pH对各种捕收剂浮选硫化矿物的影响
（标志同图 4－1）

OSN-23）、丁黄酸氯乙酯（代号 OSN-43）及甲氨基二硫代甲酸烯丙酯（代号NS-103）五种黄原酸酯类。试验结果亦表明[25, 26]，黄原酸酯类药剂对于黄铁矿（包括含钴黄铁矿）、磁黄铁矿、未活化的闪锌矿等矿物的捕收能力很弱，远较相应的黄药为低；对于黄铜矿有足够的捕收能力，但不如黄药；对于方铅矿和活化了的闪锌矿则与黄药相差不多。

试验结果还表明黄原酸氰乙酯的捕收能力稍强于黄原酸烯丙酯，但选择性不如黄原酸烯丙酯[26]。这可能是由于黄原酸氰乙酯中含有氰(—CN)，增强了配位能力所致。中条山铜矿用丁黄酸烯丙酯分选硫化铜矿与含钴黄铁矿获得了良好的效果[25,26]。该矿的含铜矿物以黄铜矿为主，在用黄药直接优先浮选黄铜矿时，为了抑制含钴黄铁矿，每吨矿石须用石灰6～8公斤。石灰用量大，不仅操作管理不便，对于其后含钴黄铁矿的浮选也有不良影响。在用丁黄酸烯丙酯作捕收剂直接优先浮选黄铜矿时，每吨矿石只需1公斤石灰就能获得良好的分选效果，显然这是由于丁黄酸烯丙酯捕收作用的选择性高，对黄铁矿的捕收能力弱不需强烈抑制所致。丁黄酸烯丙酯与丁黄药浮选该矿石的对比试验结果[25]示于表4-5。该矿石中的钴完全赋存在黄铁矿中，故铜粗精矿中钴的品位

丁黄酸烯丙酯及丁黄药浮选中条山铜矿石的对比试验结果 表4-5

药剂用量，克/吨		原矿品位，%		粗精矿产率 %	粗精矿品位，%		回收率，%	
捕收剂	石灰	Cu	Co		Cu	Co	Cu	Co
丁黄药								
80	2000	0.46	0.039	8.99	4.94	0.24	95.69	55.91
50	3000	0.47	0.039	5.71	7.76	0.17	94.76	24.51
50	4500	0.47	0.037	5.58	7.98	0.091	94.92	13.66
50	6000	0.46	0.036	5.89	7.31	0.069	94.04	11.26
OS—43								
10	0	0.45	0.039	4.09	9.63	0.079	85.00	7.99
10	500	0.46	0.038	3.54	11.85	0.067	90.84	5.22
10	1000	0.45	0.038	3.84	10.95	0.049	92.39	4.89
20	1000	0.45	0.037	4.05	10.41	0.051	93.04	5.57

及回收率反映了丁黄酸烯丙酯对黄铁矿的捕收能力。表中数据充分表明黄原酸酯对黄铜矿有足够的捕收能力，但对黄铁矿的捕收能力要比黄药弱得多，因此它的捕收选择性要比黄药好。

黄原酸酯类药剂对于方铅矿与未被活化的闪锌矿的分选也有很高的捕收选择性。这可以会泽五星硫化铅锌矿石的浮选试验结果为例[25]。该矿石含铅0.34%，含锌1.7%。在用乙基黄药作捕收剂直接从矿石中优先浮选硫化铅矿时，如不加任何药剂抑制锌矿物，则铅粗精矿中含锌在8%以上；单加$ZnSO_4$，铅粗精矿含锌仍高达7～8%；同时添加$ZnSO_4$与Na_2SO_3，铅粗精矿含锌仍有5%。但在用丁黄酸烯丙酯作捕收剂直接优先浮选硫化铅矿物时，即使不加任何抑制剂，铅精矿含锌也不超过3%。其试验数据示于表4-6。前面曾经谈到，硫原子对铅的配位能力强而且黄原酸酯有可能与Pb^{2+}成螯；硫原子对锌的配价能力弱而且由于Zn^{2+}的键角过大，黄原酸酯不可能与Zn^{2+}成螯。这里，黄原酸酯对铅矿物与锌矿物捕收能力的差异又是黄原酸酯配价能力与螯合特

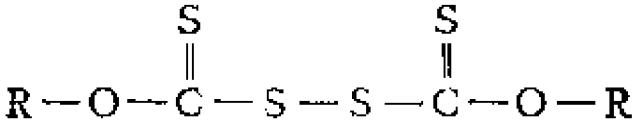
丁黄酸烯丙酯及黄药浮选五星硫化铅锌矿石的对比试验结果 表4-6

铅浮选药剂用量，克/吨			铅精矿产率 %	铅精矿品位，%		回收率，%	
$ZnSO_4$	Na_2CO_3	捕收剂		Pb	Zn	Pb	Zn
0	0	乙黄药40	2.28	11.3	8.07	82.42	10.61
2000	0	乙黄药40	2.74	10.14	7.72	83.38	11.93
500	500	乙黄药40	2.06	11.78	4.98	80.88	5.80
0	0	OS-4340	1.96	12.58	2.99	77.94	3.42

性的反映。

3．复黄药类药剂的浮选性能

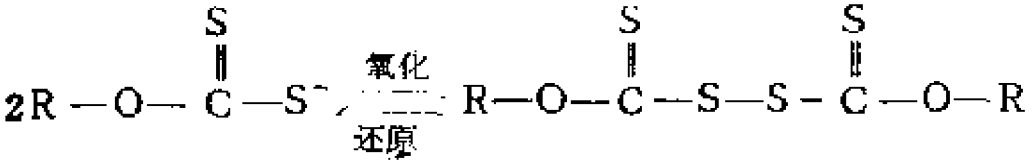
复黄药类药剂的结构通式为：



复黑药与复二硫代氨基甲酸在极性基的结构上与复黄药相同，它们的浮选性能与复黄药相近，但研究较少，实际应用也不多，故这里只讨论复黄药的浮选性能。

复黄药与黄原酸酯一样，也是含有硫酮基与硫醚基的极性非离子型药剂，其配位与螯合特性是与黄酸酯类药剂相近的。但是，它的可还原性与黄原酸酯不同，因而它在矿物表面的附着状态以及浮选性能也与黄原酸酯有所不同。

复黄药是由黄药氧化而成，但在一定条件下，复黄药又可被还原成为黄药。在浮选中，矿物表面上黄药与复黄药之间的这种氧化-还原反应与矿物的表面电位有关，如果矿物表面电位超过了生成复黄药的值，则矿物表面上的复黄药将被还原；另外，由 Na_2S 生成的还原性硫也可使复黄药还原[27]。可以将这一氧化-还原反应写成：



这种氧化-还原特性是黄原酸酯类药剂所没有的。

复黄药的浮选性能是由上述物化特性所决定的，主要有以下几点：

（1）复黄药在水中呈不电离的分子状态。它可以不受矿物表面电荷的影响，凭借其中硫原子的配价能力化学地吸附于矿物表面（形成表面化合物，如果矿物表面上的金属离子能够与药剂成螯，则形成的是表面螯合物）。这与黄药的情况不同。硫化矿物的表面，在溶液中缺氧、表面氧化不足的情况下，有着明显的负值电极电位，约为100～300毫伏

（负值）。对于这样的矿物表面，黄药阴离子受电性斥力的阻止不能附着于它上面，因而也不能加以浮选；但是复黄药在水中是电中性的分子，不受矿物表面电荷的影响，能够附着于矿物表面，因而能直接作为捕收剂加以浮选[27]。在这一点上，黄原酸酯与复黄药的性能相同。

（2）虽然复黄药最初是以分子状态通过其中的硫原子对矿物表面金属离子的配价能力而吸附于矿物表面（成螯或不成螯），但吸附于矿物表面后受矿物表面电位的影响被还原、解离，最后在矿物表面生成了近乎单分子层的金属黄酸盐表面化合物。以方铅矿为例，复黄药最后是在矿物表面生成了黄酸铅化合物，其中铅与黄酸根离子的比例为1:1[27]。红外光谱的研究证明了这一点，在脱氧系统中（矿物表面氧化极为轻微）复黄药吸附于矿物表面后所显现出的吸收带光谱具有金属黄酸盐表面化合物的特征[27]。在这一点上，复黄药又不同于黄原酸酯，黄原酸酯吸附于矿物表面后是不能转化成为金属黄原酸盐的。

（3）在矿物表面生成了金属黄酸盐表面化合物单层之后，复黄药可以通过物理吸附再在上面附着，成为多分子层附着状态，从而增大矿物的可浮性（参阅第三章第二节）。因此，当矿浆中黄药与复黄药成一定比例时，浮选效果较好。以方铅矿为例，据研究报导，当黄药与复黄药的克分子比为3:1时，浮选效果最佳[28]。

第二节　O,O型螯合捕收剂

（一）给电子氧原子的类型及配位能力

O,O型螯合捕收剂中的给电子氧原子有以下几种类型：

1．羰基（$\rangle C=O$）中的氧

羰基中的氧对金属离子的配位能力较弱，但仍能与一些金属离子形成配位化合物。例如，醛（$R-\overset{H}{\underset{|}{C}}=O$）可通过其中的氧与某些轻金属（如 Be、Mg）及某些弱碱性金属（如 Sn、Sb）形成配位化合物。酯类与脂族酮类中的羰基的配位能力也较弱，与醛中的羰基的配位能力相近。

2．醇类（R—OH）及醚类（R—O—R）中的氧

醇类及醚类都是水分子的有机衍生物。水分子中的氧原子对于金属离子是有较强的配位能力的，所有的金属离子在水溶液中都要成为水化离子就是这个缘故。水中的氢原子被烃基取代后，氧原子的配位能力减弱。取代基愈多，配位能力愈弱，所以醚中的氧原子的配位能力弱于醇中的氧原子。醇及醚的配位能力都是随烃基的加大而减小。

3．有机阴离子中的氧

有机阴离子中的氧这类给电子氧原子又有很多不同的类型，常见的有：

羧酸基 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O^-$　　羟基 $R-O^-$

磷酸基 $R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{OH}{\underset{|}{P}}}}-O^-$　　胂酸基 $R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{OH}{\underset{|}{As}}}}-O^-$

磺酸基 $R-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{O}{\underset{|}{S}}}}-O^-$　　氧肟酸基 $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-O^-$

这些阴离子中的带有阴电荷的氧（$-O^-$）配位能力一般均很强。当然，基团中其它部分的组成与结构是会影响这个带

有阴电荷的氧的配位能力的，对于某些基团（如羧酸基）来说，烃基加长，配位能力急剧下降[29]。

总的说来，上述几种给电子氧原子中，除有机阴离子中的氧（$-O^-$）之外，其它各种类型的氧原子的配位能力均不强。因此，作为捕收剂的O,O型螯合剂至少要含有一个酸性基团来提供带有阴电荷的氧，才能有较强的螯合能力与捕收能力。

（二）脂肪酸类

脂肪酸的结构通式为$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$，其中R为脂肪族烃基，在羧基中含有两个有配位能力的氧原子。在这一类捕收剂中应用最广泛的是油酸[$CH_3(CH_2)_7CH{:}CH(CH_2)_7COOH$]或其钠盐，它们的浮选性能已是大家所熟悉的。这里，只对它的作用机理作些阐述。

1．油酸与水溶液中金属离子的作用

低级羧酸（甲酸、草酸）在与金属离子作用时，可以有

$$M^+\left[\begin{matrix}O\\ \diagup\\ O\end{matrix}\!\!>C-R\right] \qquad (4\text{-}12)$$

$$M-O\diagdown\!\!>C-R \qquad (4\text{-}13)$$

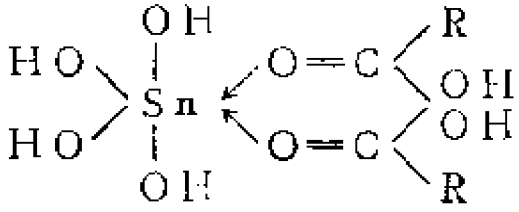
$$M\!<\!\begin{matrix}O\\ \diagdown\\ O\end{matrix}\!\!>C-R \qquad (4\text{-}14)$$

$$\begin{matrix}M-O\\ \diagdown\\ M-O\end{matrix}\!\!>C-R \qquad (4\text{-}15)$$

式（4-12）到式（4-15）的四种不同形式[30,31]。即羧酸根离子可作用为单合配位基，以离子键如式（4-12）或共价

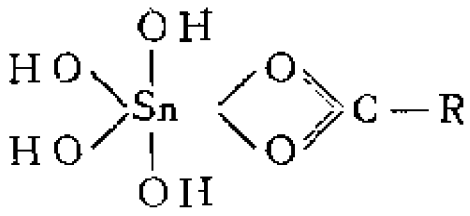
键如式(4-13)与金属(M)相键合；也可以作用为二合配位基与金属离子形成O.O四节环螯合物如式(4-14)，或用两个给电子氧原子分别与两个金属离子相键合如式(4-15)形成"桥"型化合物。当按式(4-14)形成螯合环时，由于形成的是四节环，而且C及O的键角均较大，因此空间张力较大，只有键角为90°且与氧原子亲合力很强的金属才可能形成螯合环。实际上，能够与羧基形成螯合环的金属是极少的。

油酸与水溶液中的金属离子的作用型式基本上与上述低级羧酸的作用型式相同。油酸的pK。值为5，故在弱酸性及碱性溶液中以油酸离子形式与金属离子相作用的可能性最大。Fe、Ni、Co、Mn等多种金属离子均可与油酸离子生成非晶质的油酸盐沉淀，其中金属与羧基之间是按式(4-13)的共价键结合。在不同的介质pH之下，生成不同形式的化合物，如三价金属离子可生成$M(Ol)_3$，$MOH(Ol)_2$或$M(OH)_2Ol$，二价金属离子可生成$M(Ol)_2$或MOHOl(Ol代表油酸离子)。第四族的Zr、Hf、Th、Sn等金属离子由于水化趋势极为强烈，不能在水溶液中与油酸离子直接生成油酸盐，这些金属的油酸盐需用特殊方法在高温下才能制得。以锡与油酸的化合物为例，$SnCl_4$在水中沉淀出的氢氧化锡与油酸分子相作用生成了吸附型络合物[30]，其结构如式(4-16)。其中的油酸为假酸型式，乃是通过>C=O基中的



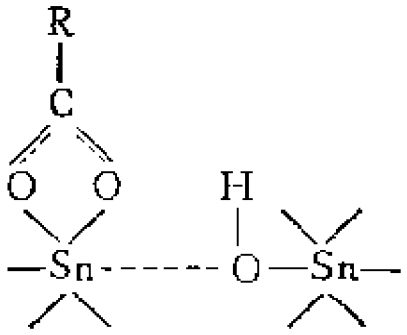
(4-16)

氧去与Sn配位(Sn^{4+}的成键轨道为sp^3d^2八面体型，配位数为6)。在脱水过程中，改变了油酸与锡的键合性质，析出了油酸而形成了结构如式(4-17)的化合物，其中羧基与

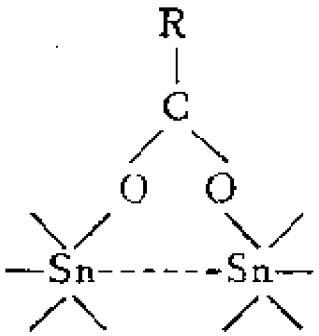


(4-17)

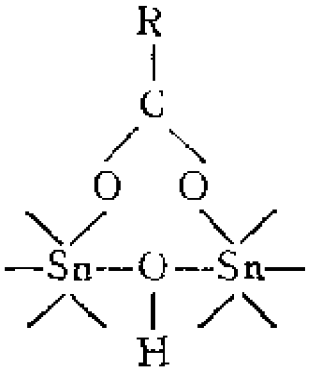
锡形成了螯合环，同时还伴随着聚合物的形成，其结构可能有式（4-18）至式（4-20）几种形式。红外吸收光谱的



(4-18)



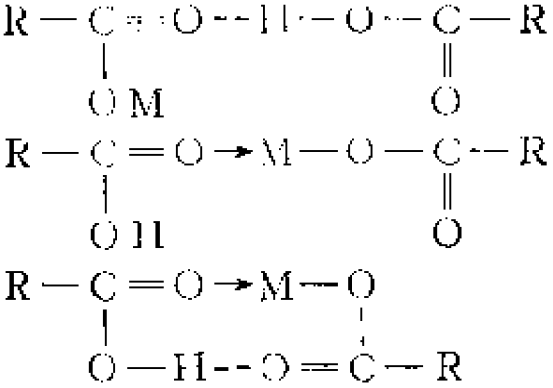
(4-19)



(4-20)

研究证明，按上述方法制造出来的锡与油酸的化合物为复杂的络合物与聚合物，其中羧基与锡的结合主要为式（4-17）的型式，即油酸离子与锡成O,O 四节环螯合结构，而锡原子与锡原子之间则靠“氧桥”如式（4-18）连接成共聚物。

油酸为弱电解质，其 pK_a 值为 5，故在一般 pH 值下，油酸水溶液中总有相当一部分油酸呈未解离的分子状态存在。在水溶液中形成的一般金属油酸盐与未解离的油酸分子之间可以按式（4-21）至式（4-23）几种形式结合成结构不同的吸附络合物[32]，亦即油酸除了化学地键合于金属



(4-21)

(4-22)

(4-23)

油酸盐中之外，还要再吸附于所形成的金属油酸盐上。氯化铁与油酸在水中所生成的油酸铁中含有可被酒精洗去的游离油酸就是例证。这种特性关系着油酸的浮选性能。

2.油酸与矿物表面的作用

油酸在绝大多数矿物表面均能进行吸附，但吸附能力有所不同，吸附作用的机理也不相同。

一般而言，油酸在含铁矿物表面的吸附能力较强，在石英、锡石等矿物表面的吸附能力较差。由图 4-3 可以看出，油酸在石英与锡石上的吸附量较之在含铁矿物上的吸附量约低十倍。

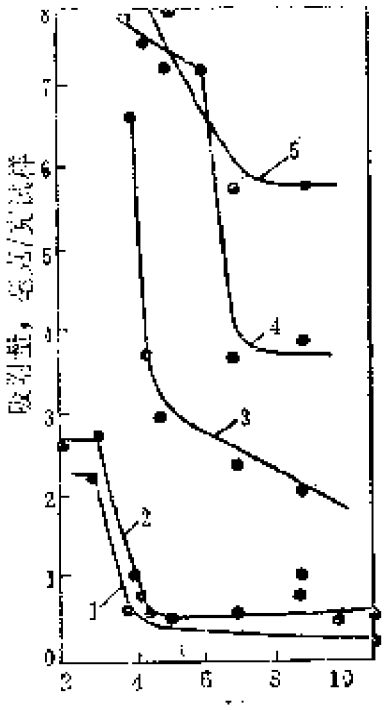


图4-3 在不同pH下，油酸在矿物上的吸附量；

1—石英；2—锡石；3—赤铁矿；4—褐铁矿；5—菱铁矿

红外光谱的研究表明，油酸在各种矿物表面的吸附均为多层吸附，其中包括两种吸附型式即油酸的表面化学吸附（包括表面化合物）和金属油酸盐及油酸分子的物理共吸附[27, 30]。前面谈到金属油酸盐与油酸分子之间可以形成吸附络合物，正是这种特性使矿物表面化学吸附的油酸初单层之上再附上金属油酸盐及油酸分子的多分子层覆盖物，而这种多层吸附状态是实现良好浮选所必需的（参阅第三章第二节）。

但是，油酸在矿物表面形成化学吸附的最初单层的作用机理却是随矿物的种类而不同。红外光谱的研究表明[30]，油酸在氧化铝矿物上是形成了油酸铝的表面化合物；在赤铁矿和含铁的天然锡石表面是生成了油酸铁的表面化合物。红外光谱数据表明，对于用硝酸除去了铁的锡石表面，在pH为2时，由于油酸的解离受到抑制，发生的是物理吸附；pH提高到3以上时，光谱中出现了反映化学吸附的谱带。锡石浮选回收率对pH的依赖关系以及油酸在锡石上化学吸附与物理吸附对pH的依赖关系示于图(4-4)。前面曾谈到，在水介质中四价锡化合物的水化趋势极强，不能生成油酸锡。因此，在水介质中油酸在亲水的锡石表面生成油酸锡的可能性也极小。油酸在锡石表面的化学吸附状态可能是类似于式(4-16)所示的油酸与氢氧化锡形成吸附络合物的状态。

曾经有人研究油酸在各种矿物上的吸附量与浮选之间的关系，得出的结论为：不论溶液的pH值是多少，油酸在矿物表面的化学吸附密度和浮选回收率之间都有着相当一致的对应关系[27]。图4-4所示曲线也反映了这种对应关系。但这只能表明油酸的最初化学吸附单层对于疏水化作用的重要性，并不能否定捕收剂多层覆盖状态对实现良好浮选的重

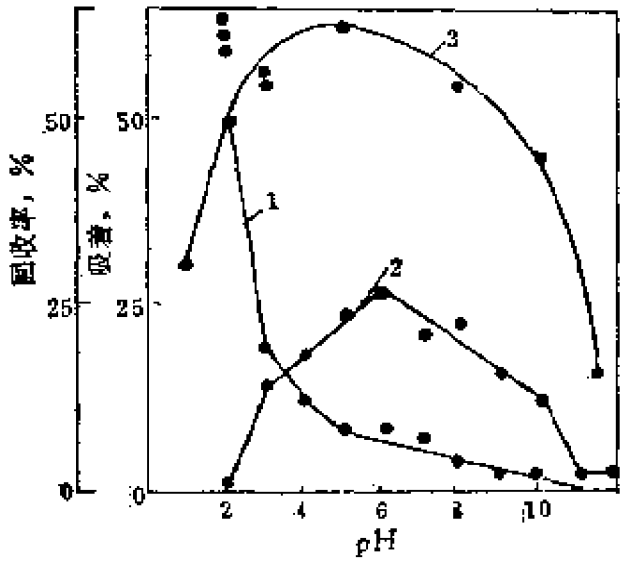


图4-4　油酸钠在锡石上的吸附及浮选回收率对pH的依赖关系
1—物理吸附；2—化学吸附；3—浮选回收率

要性。没有化学吸附的油酸，物理吸附的油酸不能牢固地附着在矿物表面；单有化学吸附的油酸而没有一定厚度的捕收剂多分子层覆盖物，浮选效果也不会好。由图4-4中也可以看到，在pH为3和pH为10时，锡石上化学吸附的油酸量相近，但在pH值为10时，由于油酸的充分解离，物理吸附的油酸分子很少，故回收率比pH为3时要小得多。

综合以上所述，油酸虽可能与个别金属离子形成螯合物，但现尚无在浮选条件下与矿物表面金属离子形成了表面螯合物的肯定例子。油酸可通过不同的作用方式化学地吸附于各种矿物表面，而油酸又具有可以形成吸附络合物的特性。因此，油酸在各种矿物表面于一定条件下都可形成多层吸附状态。这就使油酸对很多种矿物都可以捕收浮选，而选择性很差。油酸的捕收性能与它的螯合特性无关。

（三）氧肟酸

1．氧肟酸的螯合性能

氧肟酸的结构通式为 $R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-OH$。现已确证氧肟酸有互变异构体存在，即

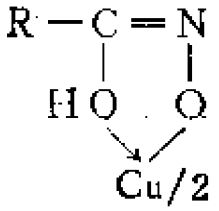
$$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{\overset{H}{|}}{N}-OH \underset{\text{互变}}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{OH}{|}}{C}=NOH$$

故氧肟酸亦称羟肟酸。这两种互变异构体是不可能分离的，其作用可归诸于两种异构形式中的任何一种。

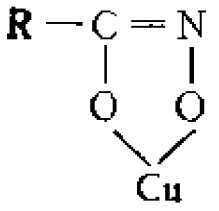
氧肟酸式异构体中对金属离子有配位能力的基团为羰基（$\rangle C=O$）及胺基（$\rangle NOH$），后者多是以酸性基团形式在失去质子后，以带阴电荷的氧（$\rangle NO^-$）去与金属离子配位。羟肟酸式异构体中有配位能力的基团为羟基（—OH）及肟基（=NOH），其中的羟基多以未解离的形式去与金属离子配位，但在一定条件下也可以在失去质子后用 $-O^-$ 的形式去与金属离子配位；其中的肟基的配位形式更为繁多，它可以酸性基团的形式在失去质子后通过带阴电荷的氧（$=NO^-$）与金属离子配位，也可以未解离的形式通过其中的三价氮去与金属离子配位，还可以异构体 $=N\overset{O}{\diagdown\!\!\diagup}H$ 的形式作用如酸性基团，在失去质子后以带阴电荷的氮去与金属离子配位[33]。氧肟酸和羟肟酸这两种异构体在水溶液中是同时存在的，这就使它能与Cu、Co、Ni、Mo、Mn、Zr、Hg、Fe、Ti、Nb、Ta、Ce、La、Th等多种金属离子以不同的方式形成配位化合物，其中有很多是通过两个配位基团形成的螯合物。至于螯合物的结构，则随金属离子的种类及作用条件而有所不同，多数可能是O.O五节环，对于某些金属也有人认为可能

形成O.N四节环，但从氧及氮的键角来看，似乎形成O.N四节环的可能性较小。迄今为止，文献中所给出的各种金属氧肟酸盐的整合结构都是根据它的物化性质所作的推断，并非用可靠的研究方法得出的肯定的结构证明。

氧肟酸的铜盐呈绿色，在水中极难溶解，可应用此特性来离析、提纯氧肟酸。据测定，水溶液中的Cu^{2+}离子在 pH 为 4 ～10的范围，可完全地为氧肟酸所沉淀。氧肟酸与铜离子除形成中性盐外，也可形成碱性盐[34]。有人[35]认为氧肟酸铜具有式（4-24）的结构，其中羟基以未解离的形式与铜配位，而肟基作用为酸性基，Cu:R为1:2（克分子比）。但后来有人[34]测定出氧肟酸铜沉淀中Cu:R之比为1:1，因此，认为氧肟酸铜的构型应如式（4-25），即肟基和羟基的作用皆为酸性基团。只有这样，在Cu:R为1:1时，Cu^{2+}的



(4-24)

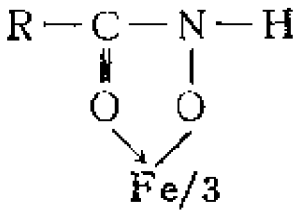


(4-25)

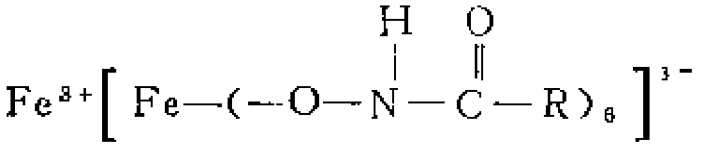
氧化数才能满足。

水溶液中的Fe^{3+}离子与氧肟酸作用生成中性盐[$(RCONHO)_3Fe$]或碱性盐[$(RCONHO)_2FeOH$]，中性盐是水溶性的，碱性盐是难溶于水的[34, 37]。中性盐的水溶液具有深红色的特征颜色。由于通式为RCONHOR′或RC(OH)=NOR′的化合物与氯化高铁水溶液得不出显色的反应，而结

构为$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N\begin{matrix}OH\\R'\end{matrix}$及$R-\overset{R'O}{\overset{\|}{C}}=NOH$的化合物则可得出显色反应，故知=NOH基或>NOH基是形成配位化合物所必需的。据此推断，氧肟酸高铁的结构可能为式（4-26）或式（4-27）[34]，即可溶性的氧肟酸高铁可能是螯合物，

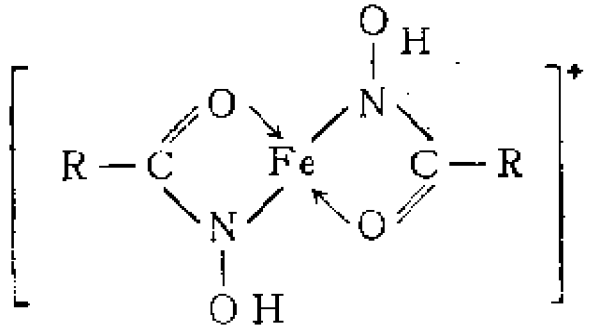


(4-26)



(4-27)

也可能是非螯形的配位化合物，不论是那种形式，Fe：R均为1：3。有人[38]在pH为6～7的范围制出了疏水的、溶解度很小的氧肟酸高铁沉淀，其中的Fe：R为1：2，同时，它的红外光谱中出现了有可能是属于Fe-N离子键的506cm^{-1}谱线。据此，认为N参加了配位，并认为所制出的氧肟酸高铁沉淀具有式（4-28）的结构。这一结构推断并不可

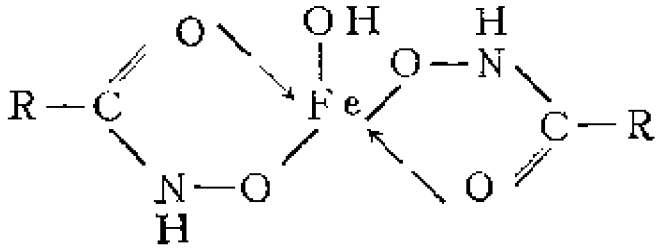


(4-28)

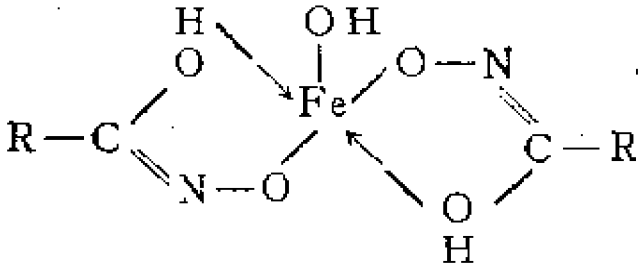
靠，因为（1）>N—H的振动问题是比较复杂还未经充分研究过的，506cm^{-1}的谱线并不能肯定是形成了N···Fe键。

(2)$-\overset{H}{N}-OH$基的酸性应更容易从氧上面的氢（—OH）

体现出来，很难解释为什么这里是由氮上的氢（>NH）来体现。（3）N与Fe的亲合力很弱，当羟肟酸式异构体中的肟基=NOH又以异构体=N—H的形式作用时，虽有可能出现Fe—N的键合，但式(4-28)所表示的并非这种情况。（4）按照式（4-28）所给的结构，形成的是螯合离子，与所得沉淀的疏水、难溶等性质不符。按照分析，在pH6～7下所形成的疏水的、难溶的氧肟酸高铁化合物的结构可能如式（4-29）或式（4-30）。这就是氧肟酸高铁的碱性化合



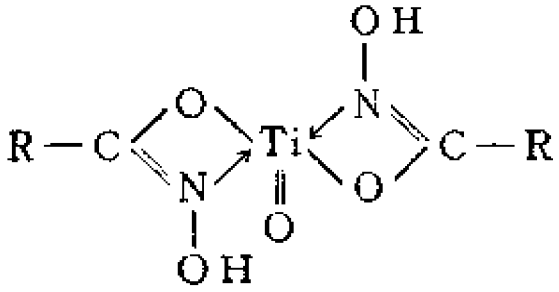
(4-29)



(4-30)

物。如前所述，只有碱性氧肟酸高铁才是难溶于水的。

钛与羟肟酸在pH为5时形成的化合物中，Ti：R为1：2，据判断其结构可能如式（4-31）[59]其中羟基作用如



(4-31)

酸性基，肟基则通过N与Ti配位，Ti^{4+}的配位数为6，故尚能与另一氧原子成双键结合以满足Ti^{4+}的氧化数。

按照氧肟酸及羟肟酸给电子原子的特性来分析，可能与它形成螯合物的还有Co、Ni、Zr、Hg、Ta、Nb等多种金属离子，但是对这些金属氧肟酸盐的结构则还很少进行研究。

2．氧肟酸的捕收性能

用作捕收剂的氧肟酸中烃基R多为C_7～C_{12}的烷基。氧肟酸的钠、钾及铵盐易溶于水，宜于捕收剂之用。

氧肟酸对难选氧化铜矿物（如硅孔雀石）、钙钛矿、针铁矿及红铁矿、锡石、烧绿石及其它含钽和铌的矿物等多种金属氧化矿物都有较强的捕收能力（参阅第二章第一节）。这显然是与它能和多种金属离子形成稳定的螯合物有关的。但是，在另一方面，它的螯合特性也决定了它的捕收作用选择性较差。应用氧肟酸来浮选某种矿物时，为了获得较高的作用选择性，需要严密控制pH值及氧肟酸用量，有时还需添加对共生矿物有特效的抑制剂。现结合氧肟酸与矿物表面的作用机理，对氧肟酸的捕收性能及其使用上的一些问题综述如下：

（1）氧肟酸与矿物表面上的某些金属离子可以形成表面螯合物。对于不同的金属矿物，形成表面螯合物的最适宜pH值不同，这是由于矿物表面金属离子的特性所决定的。一般而言，形成表面螯合物的最适宜pH值也就是最佳的浮选pH值。

根据研究[36]，用辛基氧肟酸钾浮选硅孔雀石时，最佳的pH值在6左右，其结果示于图4-5。铜离子在水中会发生水解，按照计算，当pH值为6.0～6.2时，水解所产生的$CuOH^+$离子浓度最大[36]，而正是在此pH值下硅孔雀石浮

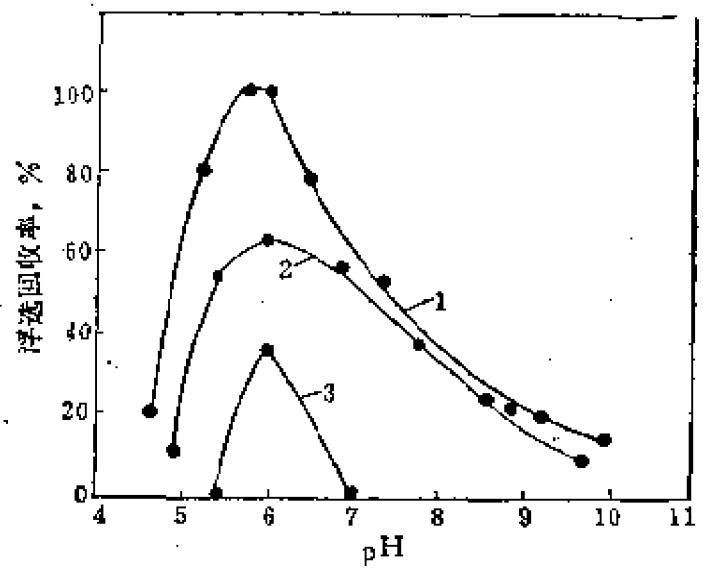
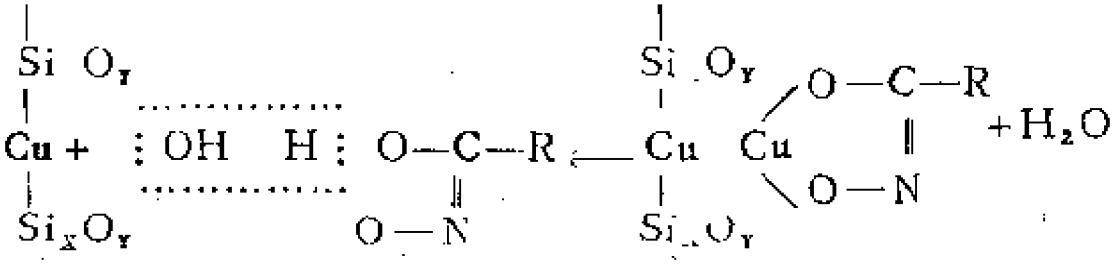


图 4-5　用辛基氧肟酸钾浮选硅孔雀石时，回收率与浮选 pH 值之间的关系
1—辛基氧肟酸钾在矿浆中的浓度为3.3×10^{-4}克分子浓度(23℃)；
2—辛基氧肟酸钾在矿浆中的浓度为5×10^{-5}克分子浓度(49℃)；
3—辛基氧肟酸钾在矿浆中的浓度为5×10^{-5}克分子浓度(22℃)

选最好，因此认为氧肟酸与硅孔雀石表面的作用是按式（4-32)的方式来进行，即先在矿物表面上形成 $CuOH^+$ 然后氧肟酸再与之作用，形成氧肟酸铜表面螯合物。



(4-32)

氧肟酸对氧化铁矿物的作用也有类似的情况。浮选 pH 值以在 9 左右时结果最佳[87]，此pH值亦在矿物表面铁离子发生水解的 pH 范围内。铁离子的水解状态较为复杂。在不同的pH下，与固体红铁矿处于平衡状态的水溶液中所包

含的各种形态的三价铁的浓度示于图4-6[37]。由图

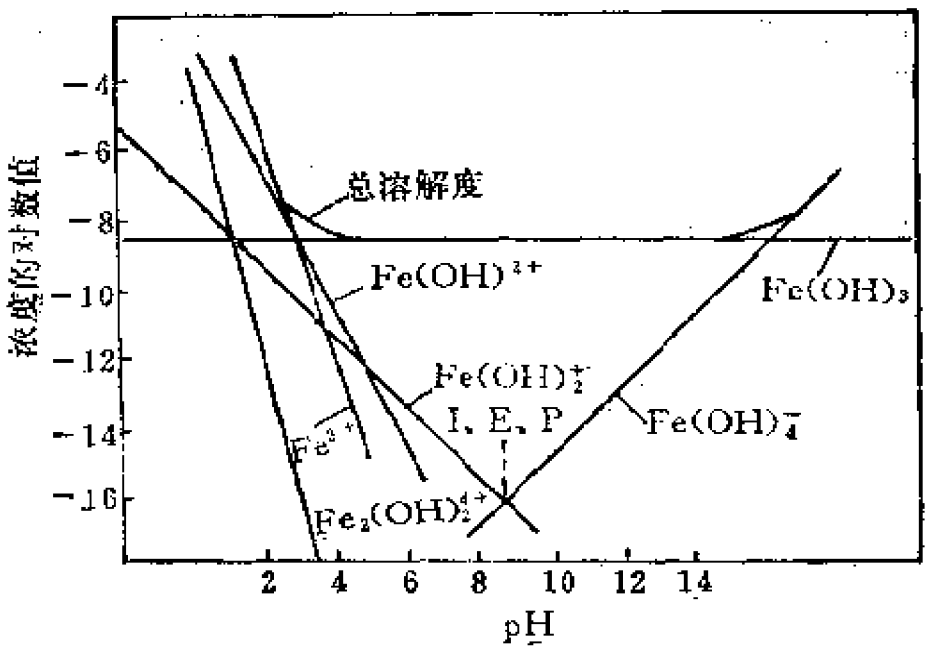
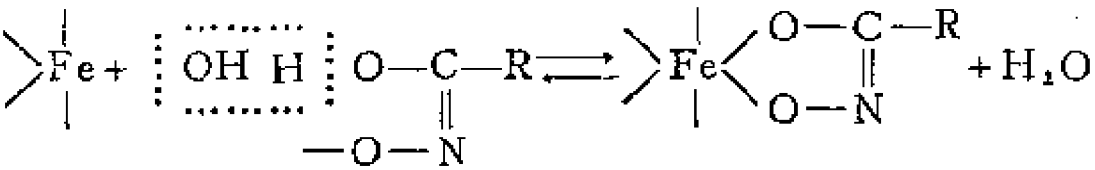


图4-6 在不同的pH下，红铁矿溶于水中所产生的各种形态的三价铁的浓度

中可以看到，在pH为9时，所溶解的铁中以Fe(OH)$_3$形态存在者浓度最大，另外还有以Fe(OH)$_2^+$及Fe(OH)$_4^-$两种形态存在者，但浓度较低。对于铁矿物的浮选来说，溶液中Fe(OH)$_3$的存在是必须的，这将在下面讨论。这里只是说明，在pH为9时，矿物表面的铁离子也将水解而有Fe(OH)$_2^+$之类的三价铁的羟基络合物形成。氧肟酸在矿物表面形成表面螯合物的作用可以式(4-33)加以表示[40]：



(4-33)

红铁矿表面　　溶液中的氧肟酸离子　　氧肟酸在红铁矿表面形成的表面螯合物

不同矿物在用氧肟酸作捕收剂时，最合宜的pH值不同，故严格控制pH值可以增进氧肟酸捕收作用的选择性。

（2）捕收剂在矿物表面形成表面螯合物（不超过单分子层的化学吸附）只是使矿物表面初具疏水性，而要实现良好的浮选必须在初具疏水性的矿物表面再附上捕收剂与矿物晶格离子所产生的难溶并疏水的作用产物，成为多层覆盖状态。为了造成这种捕收剂多层覆盖的状态，需要矿物的金属成分能够微量溶解（参阅第三章第一节）。对于难溶或溶解度极小的矿物，如何造成矿物足够的微量溶解是浮选技术操作上的一个重要问题。用氧肟酸浮选某些难溶或溶解度极小的矿物时，也要注意这个问题。

赤铁矿就是一种很难溶的矿物。弗斯坦纳等人[37]在研究氧肟酸与赤铁矿的作用时也发现了矿物的微量溶解对氧肟酸的捕收作用是不可缺少的。他们研究了在不同pH值下，搅拌时间及温度对赤铁矿浮选的影响，其结果示于图4-7和图4-8。由图4-7可以看到，增加调浆时间或提高温度，可在较宽的pH范围得到良好的浮选结果。由图4-8则可以看到，在未加捕收剂之前搅拌较长的时间（7分钟）亦可明显地改善浮选结果。延长搅拌时间和提高温度都可加速或加大矿物表面铁的溶解，这就有利于在矿物表面形成捕收剂多层覆盖物，因此也就有利于浮选。前曾谈到，只有三价铁的碱性氧肟酸盐才是不溶于水的，由图4-6则可看到在最佳浮选pH值9时，所溶解的铁主要是以$Fe(OH)_3$的形态存在。这也就是说，在pH为9时，加到矿浆中的氧肟酸会与所溶解的$Fe(OH)_3$形成不溶于水的、具有疏水性的碱性氧肟酸高铁。红外光谱的分析表明，在红铁矿表面上确实存在着碱性氧肟酸高铁多分子层覆盖物[37]。这些事实一

方面证明了矿物金属成分的微量溶解对形成捕收剂多分子层覆盖物的重要性，另方面也从旁证明了加强搅拌及提高温度的作用在于促进矿物表面金属成分的溶解。

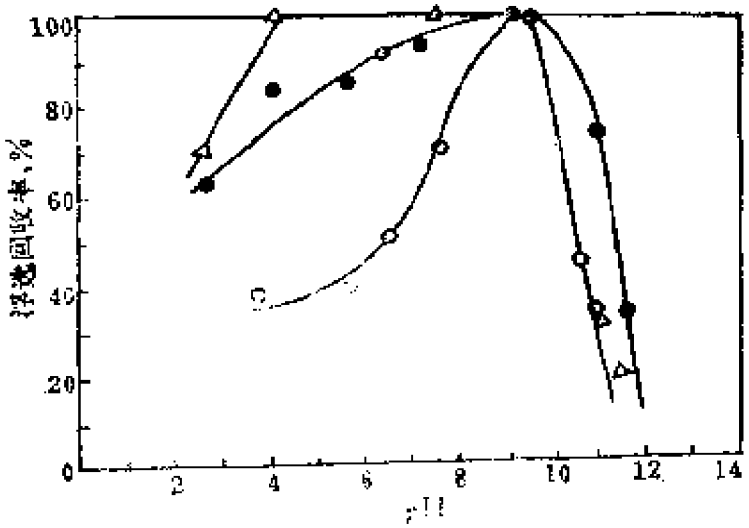


图 4-7　在不同的调浆时间和温度下，红铁矿的浮选回收率与pH的关系

（辛基氧肟酸盐的用量为 5×10^{-4} 克分子/升）

○—在25℃下调浆 3 分钟；

·—在25℃下调浆10分钟；

△—在50℃下调浆 3 分钟

以上虽是从氧肟酸这个具体药剂对红铁矿这个具体矿物的作用所得出的结论，但捕收剂要起到良好的捕收作用，需要矿物金属成分有适度的微量溶解，这一点则是一种普遍性的规律。对于难溶的或溶解度过小的矿物的浮选来说，为了造成所需要的微量溶解，除了用药剂促进其溶解外，加强搅拌或加温的方法是值得注意的。

（3）氧肟酸可以与很多种金属离子形成螯合物，这就使它对很多种金属矿物都能捕收浮选，捕收作用选择性较差。但是，氧肟酸对于不同的金属离子的螯合能力应该是有

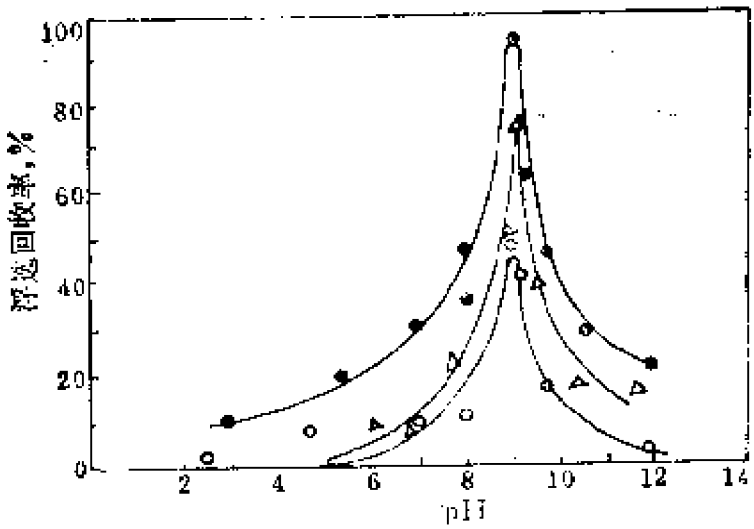


图 4-8　在不同的调浆时间下（25℃），
红铁矿浮选回收率与pH的关系
（辛基氧肟酸盐的用量为 2×10^{-4} 克分子/升）
●—加入氧肟酸后搅拌10分钟；
△—加入氧肟酸前搅拌 7 分钟；
○—加入氧肟酸后搅拌 3 分钟

所不同的（虽然现在还缺乏氧肟酸与各种金属离子所成螯合物的稳定常数数值）。在氧肟酸用量很少时，只有形成最稳定螯合物的金属离子可以成螯，亦即含有螯合能力最强的金属离子的那些矿物可被浮选。当氧肟酸浓度达到一定数值后，某些低稳定性的螯合物也将生成，其它金属矿物也将浮起，浮选的选择性就会受到破坏。因此，浮选中对氧肟酸的用量应严加控制。氧肟酸与钙、镁离子虽不一定成螯，但氧肟酸至少可以单合络合剂的形式与钙、镁离子形成配位化合物则是无疑的[84]，因此氧肟酸对于钙、镁碳酸盐矿物具有较高的吸附活性。在浮选含有钙、镁碳酸盐脉石矿物的矿石时，不仅氧肟酸用量稍大就可使绝大部分碳酸盐脉石矿物浮起，在氧肟酸一般用量下亦需添加钙、镁碳酸盐脉石矿物的

抑制剂，才能获得较好的结果。

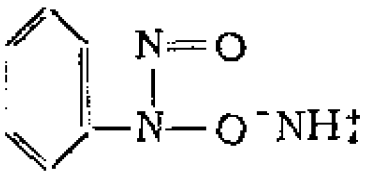
（4）氧肟酸捕收能力强、选择性差，对于一般的金属硫化矿物，它的浮选效果并不比黄药好。氧肟酸主要适宜用于常规药剂浮选效果不佳的金属氧化矿上。以云南一矿某旧尾矿的浮选为例[41]，该旧尾矿含铜约1.14%，矿物组成大致为：氢氧化铁59%，方解石35.5%，石英1.2%、闪石及云母少量、砷钙铜矿1.1%、臭葱石0.62%、孔雀石0.3%、铜泡石0.23%。铜物相分析，结合氧化铜（包括铜的砷酸盐矿物）的含量高达75～80%。用黄药浮选时，铜回收率仅15～20%，精矿中的铜矿物主要是孔雀石，结合铜含量只8%，铜的砷酸盐矿物大都进入尾矿，尾矿含铜高达1%。在用$C_{8\sim9}$烷基氧肟酸代替黄药浮选时，铜回收率提高到35～40%，尾矿含铜降到0.7%，精矿中结合氧化铜含量达60%，其中主要铜矿物为砷钙铜矿及铜泡石等铜的砷酸盐矿物。在用氧肟酸浮选时，添加了碳酸钠（pH 8～9）抑制氢氧化铁，并添加了六偏磷酸钠以抑制方解石。以上结果对比表明，难浮的铜的砷酸盐矿物不能被黄药所捕收，但能被捕收能力强的氧肟酸所浮选，只是氧肟酸对方解石及氢氧化铁也有一定的捕收能力，需添加六偏磷酸钠等药剂以抑制之。

（5）当矿石中含有某种需用氧肟酸来浮选的难浮矿物，但同时还含有其它可为氧肟酸浮选的共生矿物，不易抑制选分时，常采取先用其它捕收剂除去某些共生矿物的方法。例如[42]，国外某含铌矿石中主要含铌矿物为烧绿石及钛铁金红石，需用氧肟酸加以浮选，但矿石中的方解石及金属硫化物（黄铁矿、磁黄铁矿、闪锌矿等）亦易为氧肟酸所捕收，不易抑制。采取先用黄药和羧基捕收剂浮去方解石和金属硫化物，然后再用氧肟酸浮选含铌矿物的工艺流程，可

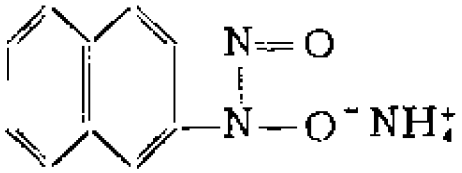
获得较好的结果。另外在浮选钛铌钙铈矿及钙钛矿时，也采用了先用羧基捕收剂除去方解石或磷灰石的办法。

（四）亚硝基苯胲及亚硝基萘胺的铵盐（铜铁灵及新铜铁灵）

亚硝基苯胲铵及亚硝基萘胺铵的结构分别示于式(4-34)及式（4-35）[43]。它们是著名分析药剂亚硝基芳基胺系列中的两种，最初被用来将酸性溶液中的铜及铁离子加以沉淀，故被称为铜铁灵及新铜铁灵。这两种药剂在结构上均含有酸性胲基电离后的$>N-O^-$基团及亚硝基团$-N=O$，



(4-34)



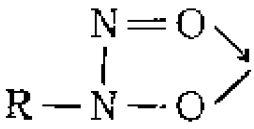
(4-35)

它们的化学性质基本上是一样的，只是新铜铁灵的作用比铜铁灵更为灵敏。

但是能被铜铁灵和新铜铁灵定量地加以沉淀的并不单是铜及铁离子。很多其它金属离子，特别是3～5价的能形成不溶性水合氧化物的金属（如钛、锆等）几乎也都能在酸性溶液中被这种试剂定量地加以沉淀（铝与铬除外），另外也有很多金属离子能在中性溶液中与它生成沉淀[33, 44]。

铜铁灵及新铜铁灵与很多金属离子生成的沉淀虽不溶于水，但可溶于非极性的有机溶剂。例如铜铁灵的铜盐为白灰色的沉淀，溶于氯仿后呈鲜黄色；铜铁灵的铁盐为黄色的沉淀，溶于氯仿后呈红色，锡盐为白色沉淀，亦可溶于氯仿。铜铁灵的二价镉盐及六价铀盐在氯仿中的溶解度虽然有限，但镉及铀与新铜铁灵所生成的盐却可溶解于有机溶剂[33, 43]。从螯合物的溶解特性来看，铜铁灵及新铜铁灵与很多金属所生成的不溶于水却溶于有机剂的盐，显然均是螯合物，它们

的结构被认为是如式（4-36）所示的O,O五节环[44]。



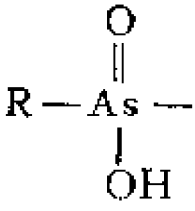
（R为苯基或萘基）　　（4-36）

铜铁灵曾被试用来浮选锡石、氧化铜矿物、黑钨矿、钛铁矿和钽铌矿等[45, 46, 47, 48]。铜铁灵对很多种矿物都有捕收能力，这显然是它的螯合特性所造成的，但可估计到它的作用选择性是较差的。关于铜铁灵的浮选性能以及用它浮选各种矿物时的控制条件还研究得很不够，这里不再多述。

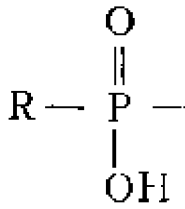
（五）肿酸与膦酸

1．肿酸与膦酸的螯合特性

肿酸与膦酸的结构分别示于式（4-37）及式（4-38），其中的R为烷基或芳基。这两类药剂结构相似，均含有两个可电离的酸性—OH基及一个=O配位基，它们有与金属离子形成螯合物的能力，分析中成为一类以氧为给电子原子的重要螯合离子交换剂[49]。



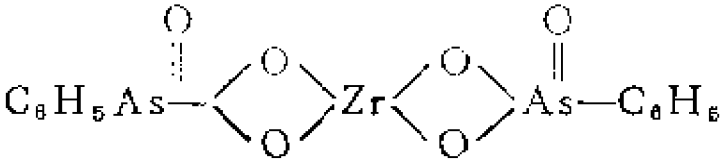
（4-37）



（4-38）

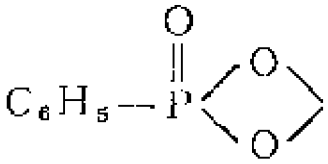
苯肿酸及其衍生物可以与很多种金属离子形成难溶于水的沉淀，它与Zr^{4+}形成的沉淀在强酸溶液中亦不溶解，其结构为式（4-39）所示的O,O四节环螯合物[50]。分析化学中，常用苯肿酸及其衍生物作锆的定量试剂（重量法）。苯肿酸与Ba、Ca、Sr等碱土金属离子亦生成不溶于水的四环螯合物[50]。苯肿酸及其衍生物对Fe^{3+}及Bi^{3+}离子有很强的亲合力，可自弱酸性溶液中将Fe^{3+}及Bi^{3+}离子沉淀出来，Bi^{3+}甚至在强酸溶液中亦可沉淀[51]。稀土金属的苯肿酸盐

不溶于水，但可溶于强醋酸，唯钍的苯肿酸盐在强醋酸溶液中亦不溶解。Sn^{4+}亦可为苯肿酸加以沉淀[62]。



(4-39)

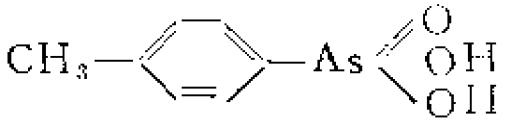
膦酸与肿酸的结构相似。化学性质亦相似，但膦酸较相应的肿酸更易电离一些，膦酸与金属离子的结合能力也就较相应的肿酸要弱一些，金属膦酸盐的溶解度较之相应的金属肿酸盐要大。例如，碱土金属苯基膦酸盐的结构与肿酸盐相似亦为O.O四环螯合物（4-40）。但碱土金属苯基肿酸盐不溶于水，而碱土金属苯基膦酸盐却溶于水[50]。



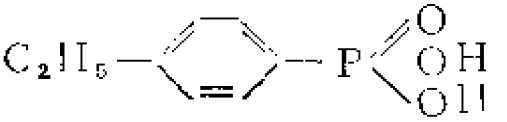
(4-40)

2．肿酸与膦酸的浮选性能

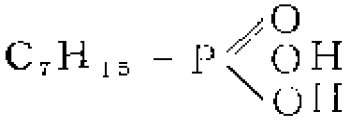
这一类药剂中，用来作捕收剂的主要有对位甲苯肿酸如式(4-41)、对位乙苯膦酸如式(4-42)、庚基膦酸如式(4-43)、苯乙烯膦酸如式(4-44)等。它们对锡石有较好的捕收性能，



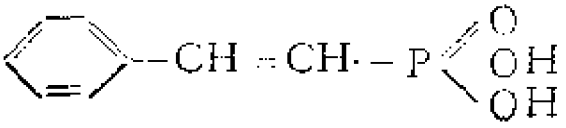
(4-41)



(4-42)



(4-43)



(4-44)

作用选择性较脂肪酸为高，最初就是应用在锡石的浮选上，但它们对黑钨矿、锆英石等也都有很强的捕收能力，应用范围逐渐加广。

寇林斯（D.N.Collins）[53]曾用真空浮选法研究过膦酸与肿酸对锡石矿物的捕收性能。不同地区的锡石矿物因晶格中所含杂质不同，浮选性质亦有差异。试验应用了两个不同的锡石矿物试样，一个试样含锡69.6%，其中含铁较少（0.16%）称为低铁试样；另一个试样含锡64.1%，其中含铁较高（>0.76%），称为高铁试样。用庚基膦酸、对位甲苯肿酸和对位乙苯膦酸对上述两个锡石试样分别进行真空浮选试验，所得的浮选临界图曲线示于图4-9和图4-10。图中，曲线以上为可浮区，曲线以下为不可浮区。从上列临界浮选曲线中，也可看到肿酸和膦酸的浮选性能是与它们的整合特性有关的：

（1）用肿酸及膦酸作捕收剂时，高铁锡石的浮选范围

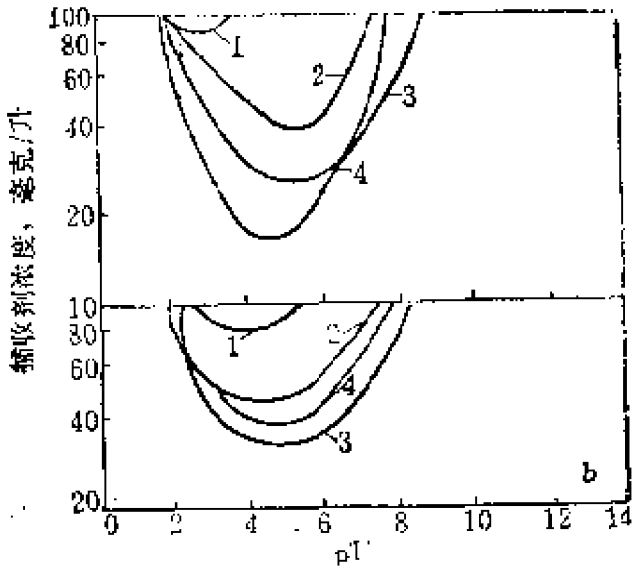


图4-9 用庚基膦酸浮选锡石的曲线

a—高铁锡石；b—低铁锡石

1—Fe^{3+} 10ppm；2—Fe^{3+} 1 ppm；3—无阳离子；4—Ca^{2+} 10ppm

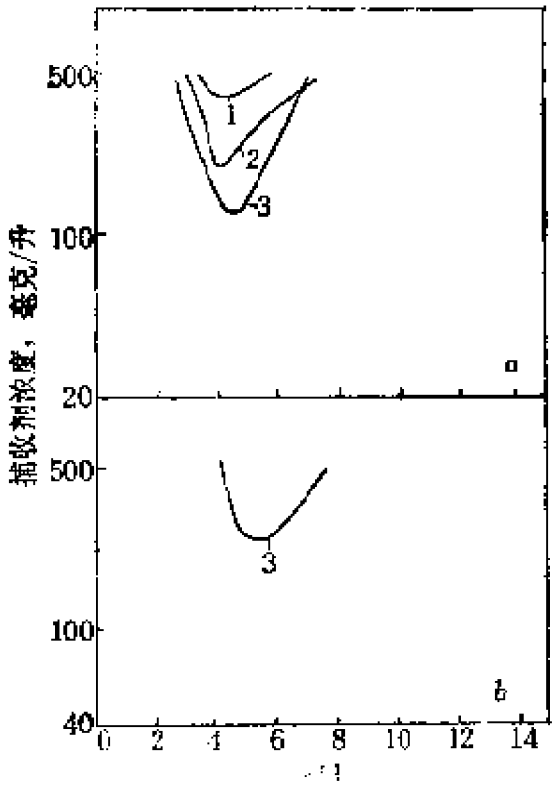


图4-10　用对位甲苯胂酸及对位乙苯膦酸浮选锡石的曲线

a—高铁锡石；b—低铁锡石

1—对位乙苯膦酸（未加阳离子）；

2—对位甲苯胂酸（Ca^{2+} 10ppm）；

3—对位甲苯胂酸（未加阳离子）

注：浮选高铁锡石时，如添加10ppm Fe^{3+}，则对位甲苯胂酸用量高达500ppm时，锡石仍不能浮选。在浮选低铁锡石时，对位乙苯膦酸用量为500ppm时，锡石仍不能浮选。

较低铁锡石更为宽广，亦即高铁锡石较低铁锡石易浮。胂酸与膦酸对铁的亲合力较对锡的亲合力为高，与铁生成的螯合物更为稳定，这可能就是它们对高铁锡石捕收能力更强一些的原因。

（2）对位甲苯胂酸与对位乙苯膦酸需要较高的浓度（>100毫克/升）才能浮选锡石，而庚基膦酸的浮选范围较

为宽广，在浓度较低时(＜100毫克/升)就可浮选锡石。对位甲苯肿酸的浮选范围较对位乙苯膦酸广，亦即对位甲苯肿酸对锡石的捕收能力较对位乙苯膦酸为强。对于低铁锡石，对位乙苯膦酸的浓度在500毫克/升时仍不能浮选，但在此浓度下对位甲苯肿酸却可加以浮选。前面曾叙述过，肿酸比相应的膦酸（当烃基相同时）螯合能力要强，金属肿酸盐螯合物的稳定性要更高一些，这就使得对位甲苯肿酸虽然烃基小于对位乙苯膦酸，但捕收能力却超过了它。至于庚基膦酸，则可能是由于它的烃基结构更长的缘故，其捕收能力超过了对位甲苯肿酸。

（3）溶液中的Ca^{2+}离子对庚基膦酸浮选锡石无甚影响，但对于用对位甲苯肿酸浮选锡石却有较强烈的抑制作用。这显然是因为Ca^{2+}离子不会沉淀膦酸却可沉淀肿酸从而减低了溶液中肿酸的有效浓度的缘故。

（4）溶液中的Fe^{3+}离子对各种膦酸与肿酸的捕收能力均有强烈的抑制作用，当溶液中Fe^{3+}离子的浓度仅为1 ppm时即有明显的影响。这是因为Fe^{3+}离子对膦酸与肿酸的亲合能力均很强，在酸性溶液中膦酸与肿酸均被较完全地沉淀下来，溶液中捕收剂的浓度大为降低之故。

用肿酸浮选锡石的工业运用始于五十年代（东德阿登堡锡石浮选车间）。我国现已制成混合甲苯肿酸并在广西大厂用来浮选细粒锡石。小型试验及工业试验[54]皆表明，应用混合甲苯肿酸浮选大厂锡石时，必需长时间(50分钟)的激烈搅拌，浮选效果才好。这种长时间的激烈搅拌对于大厂锡石的浮选来说，是一个关键性的技术控制因素。但是，对于云南个旧地区的锡石浮选来说，却并非如此，小型试验结果表明[56]，用混合甲苯肿酸浮选云锡黄茅山选厂细粒锡石时，搅拌

时间5分钟就足够了，从5分到60分，搅拌时间越长效果越差。这个搅拌时间问题对锡石的浮选既重要又有趣，但对其机理则还不了解，估计可能是与锡石的纯度以及混合甲苯胂酸在矿物表面的附着状态有关。大厂锡石较纯，含铁较少，为了形成浮选所需要的捕收剂多层覆盖状态，需要锡石微量溶解，但锡石纯矿物是极为难溶的，这可能是大厂锡石需要长时间激烈搅拌的原因。黄茅山锡石（矿物）含铁较高，覆盖于锡石表面或混在锡石晶格中的铁较易溶解，胂酸与所溶解的、位于矿物表面扩散层内的铁相作用，形成胂酸铁并附着于锡石矿物表面，造成了捕收剂在锡石矿物表面的多层覆盖状态，这可能是黄茅山锡石浮选时不需长时间搅拌的原因。究竟如何，还需进行专门的机理研究后才能确定。

用胂酸浮选锡石时，如果混合使用非极性油类，则可使矿粒与气泡的附着时间缩短，增大矿粒在气泡上附着的稳定性并减少胂酸用量[58]。在混合使用胂酸与非极性油的情况下，是由胂酸在锡石矿物表面形成表面螯合物，造成初步疏水性，再由非极性油覆盖其上，造成浮选所需的疏水的多分子层覆盖状态。没有胂酸所造成的矿物表面初步疏水性，非极性油是不能直接粘附于矿物表面的，而单用胂酸则不易造成浮选所需的捕收剂多层覆盖状态。基于同一道理，在应用其它螯合捕收剂浮选别的矿物时，也常混合使用非极性油类。

膦酸的浮选性能与胂酸相近。用膦酸浮选锡石等矿物可以达到与胂酸相同的结果，但价格则比胂酸便宜得多，而且还具有无毒、对钙离子不敏感等优点。因此，由胂酸到膦酸是合乎逻辑的发展。六十年代末，膦酸已在英国开始用于工业规模的锡石浮选。我国现已研制成了苯乙烯膦酸[57]。试

验结果表明[57,58]，苯乙烯膦酸不仅是锡石的有效捕收剂，而且对黑钨矿、金红石等矿物也有良好的捕收性能。这与膦酸的螯合特性是一致的。

第三节　N.N型螯合捕收剂

（一）给电子氮原子的类型及配位能力

螯合剂中的给电子氮原子主要有以下几种类型：

1．胺氮型

这是最常见的类型。随取代基的增多，其中氮的配位能力减弱，即

$$RNH_2 \rangle \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle NH \rangle \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \end{matrix} \rangle N$$

叔胺中的氮几乎已无配位能力。伯胺中的氮配位能力虽弱于氨，但仍能形成相当稳定的配位化合物，特别是当形成螯合环时，化合物的稳定性大为增强。

应当特别注意，当伯胺或仲胺中引入一个负性基团时，它们的碱性就大为减弱。$-NH_2$或$\rangle NH$如与酰基（RCO—）相连，则使H与N的连接大为减弱，结果成为酸性基团[59]。$\rangle NH$基团如直接与CS基相连，也变为酸性基。以$HN\langle \overset{=}{\underset{=}{|}} |$形式存在的$\rangle NH$基也是酸性基。

2．氮苯型及氮萘型

氮苯（吡啶）中的氮配位能力较强，故吡啶络合物非常之多。当药剂中含有两个这种类型的氮（例如联吡啶）与金属离子形成螯合环时，则这种氮原子的配位能力更为增强，

一些通常不能与氮配价的金属却能与联吡啶之类含两个这种类型氮的药剂形成稳定的螯合物。氮萘（喹啉）中的氮的给电子能力较弱[60]，但适当的引入某种基团（例如8-羟基喹啉）则成为很强的螯合剂。可以形成稳定的配位化合物。

3．肟氮型

肟基可以通过其中的氧或氮去与金属离子配位（参阅本章第二节中氧肟酸的螯合性能部分）。一个单独肟基中的氮配位能力并不强，但它成为螯合环的一部分时，则有很强的给电子能力。

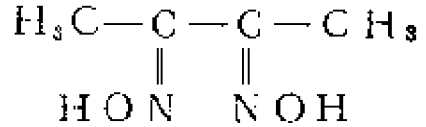
4．腈氮型

有机腈（RCN）中的氮原子有相当强的配位能力，特别对重金属。

（二）丁二酮二肟

1．丁二酮二肟的螯合性能

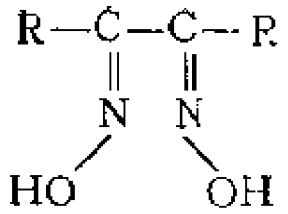
丁二酮二肟的结构示于式（4-45）它是一种白色结晶，



（4-45）

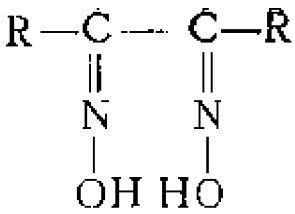
可溶于水，水溶液呈弱酸性（pK＝10.54），它与很多其它的α-二肟类在分析化学中是镍与钯的特效试剂，它与镍离子在碱性溶液中生成红色的沉淀，与钯离子在弱酸性溶液中生成蛋黄色的沉淀，而任何其它金属离子皆不能生成沉淀。

α-肟类有结构如式（4-46）到式（4-48）的三种同分异构体，而肟基本身又可按式（4-49）互变，具有两种异构形态[53,61]。在丁二酮二肟的三种同分异构体中，只有反式者（4-46）能与镍离子（Ni^{2+}）形成红色的、不溶于水的化合物，其结构示于式（4-50）。顺式者不能与



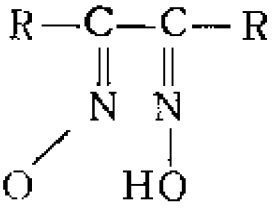
(4-46)

反式



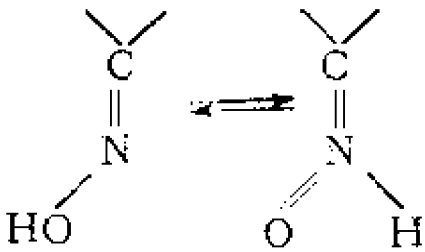
(4-47)

顺式



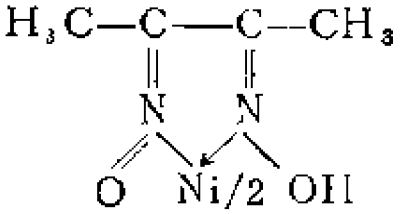
(4-48)

对式



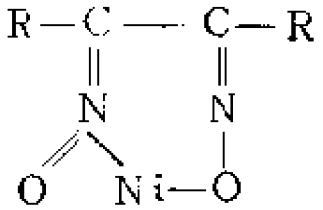
(4-49)

金属离子相作用。对式者与Ni^{2+}离子形成黄色或绿黄色的化合物，其中一个二肟分子与一个镍离子相结合，亦即两个



(4-50)

肟基中的氢皆被取代，所生成的螯合物结构为N，O六元环如式（4-51）。



(4-51)

丁二酮二肟只能沉淀Ni^{2+}与Pd^{2+}离子，但这并不意味它只能与Ni^{2+}和Pd^{2+}相作用。相反，它也可与Cu^{2+}、Fe^{2+}、Co^{2+}等金属离子相作用，只不过是作用方式与产物性质不同而已。这可由这些金属离子与丁二酮二肟的显色反应加以证明[33]。Fe^{2+}离子与丁二酮二肟及氨在水溶液中作用显红色，作用产物虽未分离出来，但据信它是丁二酮二肟化铁螯

合物与两分子氨的加合化合物，即 $Fe(DH)_2 \cdot 2NH_3$（DH_2代表丁二酮二肟，DH代表一价酸根）。铜的氨溶液与丁二酮二肟在水溶液中作用显红褐色，这说明是生成了水溶性的化合物。

2．丁二酮二肟的捕收性能

由于丁二酮二肟具有与Ni^{2+}离子生成不溶于水的螯合物的特性，它很早（1930年）就被试用来浮选氧化镍矿[62]。试验证明，丁二酮二肟以及其它α-二肟类是氧化镍矿的有效捕收剂。丁二酮二肟对镍矿物的这种捕收性能显然是它与矿物表面的镍离子形成了不溶性螯合物所造成的。

丁二酮二肟与水溶液中的Cu^{2+}及Fe^{2+}离子的作用产物虽是水溶性的，然而试验证明[63, 64]，它也是铜矿物及亚铁矿物的有效捕收剂。例如，用它来浮选氧化铜矿（孔雀石）时，效果比丁黄药好[63]。应当看到，表面化合物的溶解性能与容积化合物的溶解性能是根本不同的。药剂与矿物表面的金属离子如有化学亲合力，它可以化学地吸附于矿物表面（形成表面化合物）。这时矿物表面的金属离子一方面与晶体内部质点连接着，一方面与药剂连接着。这种表面化合物是不能溶解于水的（除非矿物表面金属离子与内部质点的连接大为削弱以至该金属离子脱开了矿物的表面）。这就是为什么很多药剂与溶液中的金属离子的作用产物虽是水溶性的，但它却可通过与矿物表面上该种金属离子的化学亲合力化学地吸附于矿物表面的原因。丁二酮二肟与溶液中Cu^{2+}及Fe^{2+}的作用产物虽是水溶性的，但它却可化学地吸附于含Cu^{2+}或Fe^{2+}的矿物表面起到捕收作用，可能也就是这个原因。

丁二酮二肟不能与溶液中的Zn^{2+}、Pb^{2+}及Fe^{3+}离子发生作用（无化学亲合力，水溶性作用产物也不能生成），因

此它对含有锌、铅及高铁离子的矿物都无捕收作用[64]。

丁二酮二肟价格较贵，对它应用于浮选的研究还做得很少。

第四节　S.N型螯合捕收剂

给电子硫原子和给电子氮原子的各种类型和配位能力，在前几节中已经叙述过了。这里将对含有给电子硫原子和氮原子的S.N型螯合捕收剂的螯合特性和捕收性能加以阐述。

（一）硫脲衍生物类

1．硫脲及其衍生物与金属离子的成螯可能性。

硫脲本身的结构为：$H_2N-\underset{\underset{S}{\|}}{C}-NH_2$。它可以与很多金属形成性质复杂的络合物。据记述[8]，在硫脲中原子间的结合并非固定不变的，而是按式（4-52）在几种结构之间进行着共振，有的结构呈酸性，有的结构呈碱性。硫脲及其

$$\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!\rangle C=S \rightleftarrows \begin{matrix}H_2N\\HN\end{matrix}\!\!\rangle C-SH \rightleftarrows HN=C\langle\begin{matrix}NH_3\\|\\S\end{matrix} \rightleftarrows$$

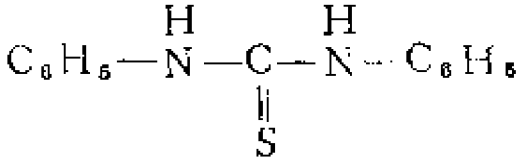
$$+\left[\begin{matrix}H_2N\\H_2N\end{matrix}\!\!\rangle CS\right]^- \qquad (4-52)$$

被烃基取代的同系物既可以提供巯基（—SH）或硫基（$\rangle C=S$）与亲硫的金属离子相结合，也可以通过氮与亲氮的阴离子相结合。正是这种特性，使它具有两性离子的性质，这可用HgT_4Cl_2的形成来说明（T表示硫脲两性离子），反应及生成物的结构示于式（4-53）。所生成的化合物为一种“桥型”构造，其中硫脲一方面与Hg^{2+}连接着，另一

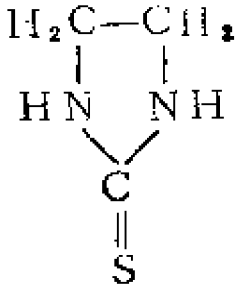
$$Hg^{2+} + 2Cl^- + 4[T] \rightleftarrows Cl\begin{matrix}T\\T\end{matrix}Hg\begin{matrix}T\\T\end{matrix}Cl \quad (4\text{-}53)$$

方面又与阴离子Cl^-连接着，但这种“桥型”构造的生成物并非螯合物。有人[5]认为硫脲也存在通过其中的硫及氮与一金属离子形成四节螯合环的可能。但是，按照贝勒[65]的意见，硫脲的配位能力主要是通过硫而不是通过氮，它只具有一个配位位置，亦即它不能与金属离子形成螯合物。这一说法较为可信。根据现有资料，还找不到硫脲能与某种金属离子形成螯合物的肯定证明。相反，从硫脲与一些金属离子所成络合物的稳定常数均很低这一点来看，它所形成的可能是一般非螯形配位化合物，而不是螯合物。例如，它与Cu^{2+}的化合物$\log K_1$值为1.38，它与Pb^{2+}的化合物的$\log K_1$值为0.6[66]，螯合物的稳定常数一般是不会这样低的。

均二苯硫脲（4-54）、N,N乙撑硫脲（4-55）和N,N甲

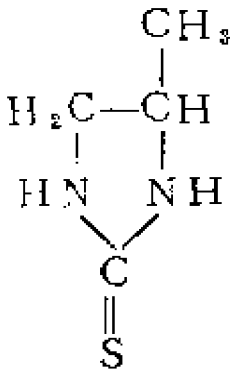


(4-54)



(4-55)

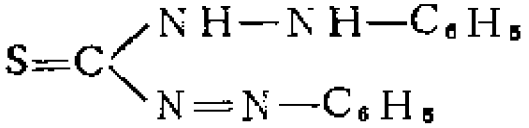
代乙撑硫脲（4-56）这三种可作为捕收剂的硫脲衍生物，与金属离子成螯的可能性也很小。有人[67]根据锇（Os）与钌（Ru）这两种金属与硫及氮的配位能力均很强，而且这两种金属与均二苯硫脲所生成的化合物又是深颜色并可为乙醚萃取的，因而认为所生成的化合物是螯合物，但尚未经



(4-56)

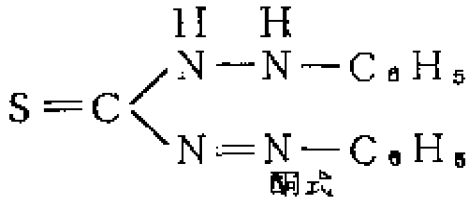
较可靠的研究方法加以证明。氮的配位能力是随取代基的增多而减弱，倘硫脲不能形成螯合物，则均二苯硫脲似更不能形成螯合物。照此推理，N,N′ 乙撑硫脲及 N,N′甲代乙撑硫脲成螯的可能性也很小。

双硫腙也是一种可作为捕收剂的硫脲衍生物，它的结构示于式（4-57）。它可与很多种金属离子形成带有特征深



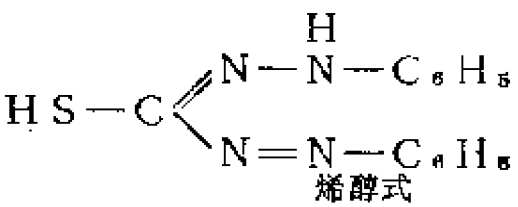
(4-57)

颜色的、难溶于水但易溶于有机溶剂的双硫腙金属盐。X射线测定研究已经肯定这种双硫腙金属盐是螯合物。双硫腙具有式（4-58）和式（4-59）所示的两种同分异构体。它



(4-58)

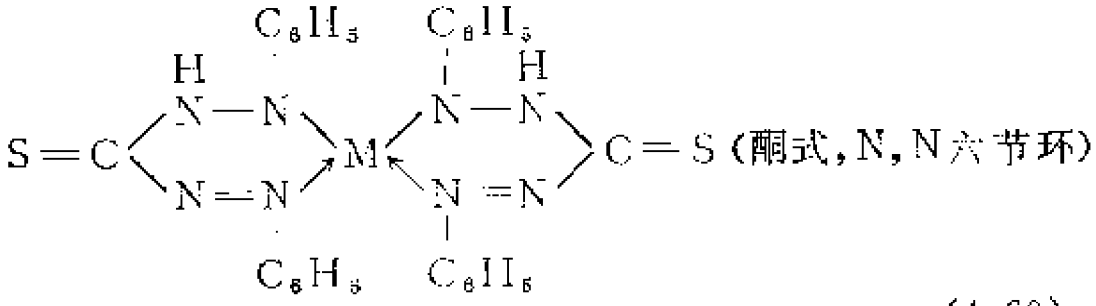
酮式



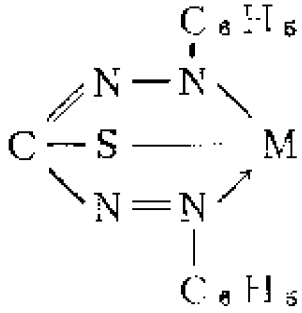
(4-59)

烯醇式

对金属既可作用如一元酸，亦可作用如二元酸。对于二价金属，它可以形成式（4-60）和式（4-61）两种不同结

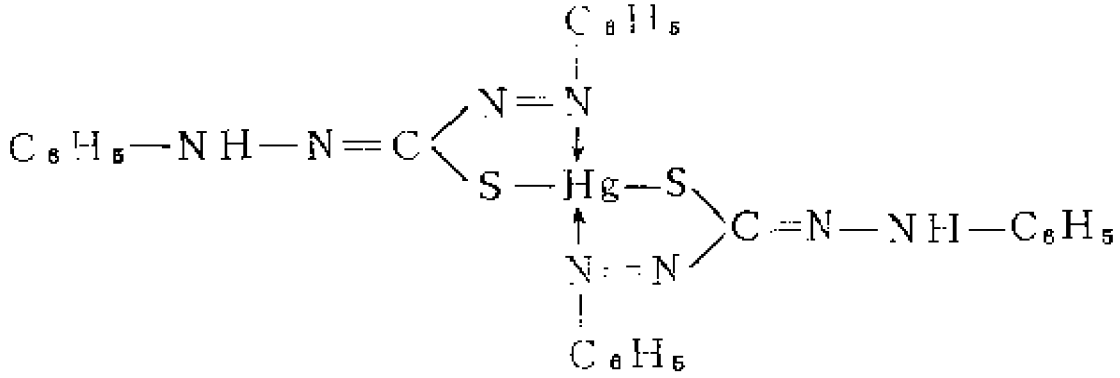


(4-60)



(烯醇式，S，N五节复环) (4-61)

构的螯合物[67, 68]。烯醇式的双硫腙也可以只用一个硫原子和一个氮原子去进行螯合。例如，X射线的研究证明[69]，双硫腙汞盐的结构如式（4-62）所示。其中汞原子与每一



(4-62)

双硫腙官能团中的一个硫原子以正常的共价距离相结合，但偶氮基中的氮原子与汞原子间的距离较Hg—N共价键要长，为较弱的配价键，这样使整个分子成为扭曲的四面体结构。X射线研究也证明，双硫腙的铜盐中配位体是以硫及氮按正方平面型结构配位于铜原子。

所有能与双硫腙成螯的金属离子都能在酸性或中性溶液

中形成酮式螯合结构，但其中只有那些与硫配位能力强的金属离子如Cu、Ag、Au、Hg、Pd、Co、Ni、Cd等才能在碱性溶液中形成烯醇式的螯合结构[67,68]，而且不同的金属离子生成烯醇式螯合结构的最合适碱性pH范围也不一样。

2．乙撑硫脲的捕收性能

N,N′乙撑硫脲及N,N′甲代乙撑硫脲这两种环形衍生硫脲是1969年才被试用于浮选的。尽管它们可能并不是螯合剂，但作为一种新药剂，仍将其浮选性能略作介绍。

有人[70]用铜钼矿样为试样，对各种硫脲及黄药的浮选性能作了比较试验。该矿样硫化矿物主要为黄铁矿、铜矿物为黄铜矿及铜蓝，钼矿物为辉钼矿，围岩为石英和铝氧土。浮选药剂条件除捕收剂（硫脲类或黄药类捕收剂30克/吨，煤油100克/吨）与起泡剂外，尚用有氰化物25克/吨、石灰0～1300克/吨、硫化钠40克/吨、水玻璃40克/吨。所得结果示于图4-11和图4-12。

由图4-11可以看出，应用甲代乙撑硫脲（曲线5）来代替丁黄药，在金属回收率相同的情况下，可使过程选择性显著提高。乙撑硫脲的作用选择性与丁黄药没有区别，但采用乙撑硫脲时，铜的最终回收率要比用黄药时稍低。

由图4-12可以看出，甲代乙撑硫脲对黄铁矿的捕收能力较丁黄药弱，故而对硫化铜矿有较大的捕收选择性，实验也表明，在用甲代乙撑硫脲浮选铜和钼时，可以不用石灰来抑制黄铁矿，所得精矿中的黄铁矿含量要比在石灰介质中用黄药浮选时显著减少。这是甲代乙撑硫脲较为突出的特点。

以上试验结果，是在混合使用了煤油并且是在混合浮选铜与钼的情况下取得的。因此，各种硫脲本身对各种单一矿物的捕收性能显示得并不清楚，不能将药剂的化学性质与捕收

性能联系起来加以分析。

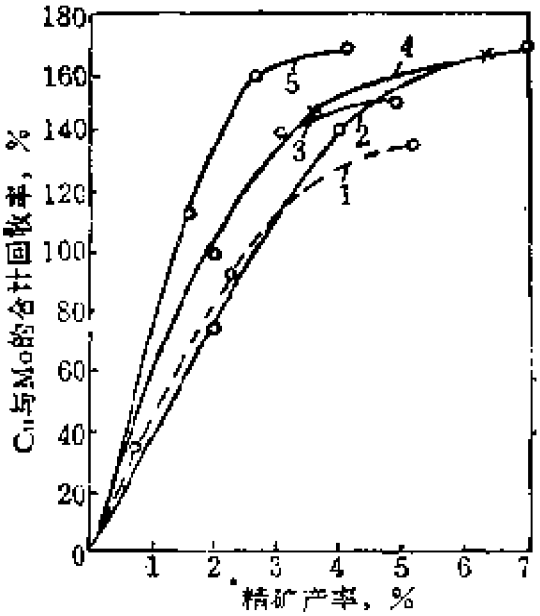


图 4-11　铜钼矿石可选性曲线

1—硫脲，pH=8.2；　　2—二苯硫脲，pH=9.7；
3—乙撑硫脲，pH=6.8；　　4—丁基黄药，pH=9.7
5—甲代乙撑硫脲，pH=6.8

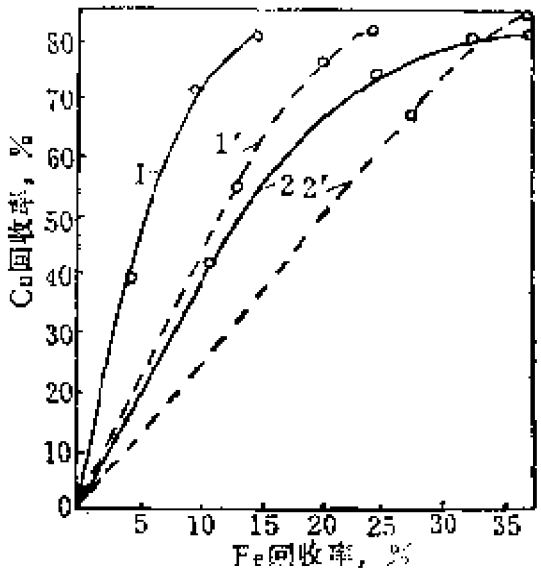


图 4-12　用甲代乙撑硫脲（1）与丁基黄药（2）浮选铜钼矿石的混合精矿中，铜回收率与铁回收率的相互关系

1、2—pH=9.7；　1′、2′—pH=6.8

3．双硫脲的浮选性能

双硫脲可以作为浮选捕收剂，但对其浮选性质则还研究得很不够。据报导[71]，二苯基硫代卡巴脲[其成分为$(C_3H_5.NH\cdot NH)_2\cdot C=S$，在空气中即氧化成双硫脲]可以在有铜和铁的硫化矿物存在时，用作镍与钴矿物的捕收剂。又据报导，双硫脲用于铜、锌分离，其选择性比黄药高。双硫脲的上述浮选性能与它在不同 pH 值下对各种金属离子的螯合能力不同有关，但是对各种条件与其捕收性能的关系还研究得很不够。双硫脲现尚未在生产中使用。

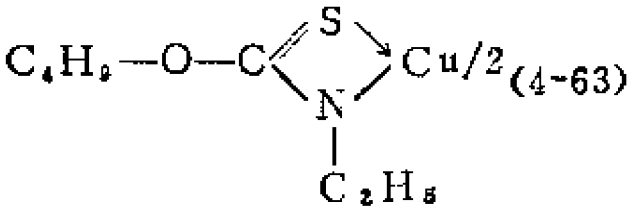
（二）二烷基硫代氨基甲酸酯类

这类捕收剂的结构通式为：$R-O-C\begin{matrix}S\\ \diagup\\ \diagdown\\ N\\ H\end{matrix}-R'$。其中R及R′为烷基，R可为乙基、异丙基、丁基等，R′可为甲基、乙基、丁基等。国外商品牌号称为Z-200的药剂就属于这一类，其主要成分为O-异丙基N-乙基硫代氨基甲酸酯。最近国外还研制出R′为苯酰基（$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5$）的药剂。

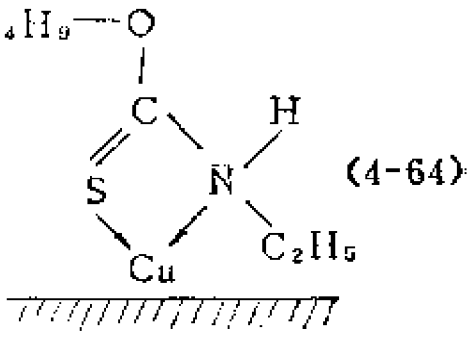
1．二烷基硫代氨基甲酸酯的螯合性能

从药剂的结构来看，其中的$R-O-$基，$\rangle C=S$基与$-\underset{H}{N}-R'$基均对金属离子有配价能力，但$R-O-$基中的氧配价能力很弱，实际上可以与金属离子键合的只有其中的硫基硫与氮氮。硫与氮对铜的亲合力均很强，故Cu^{2+}离子可以与此类药剂成螯。按照波格丹诺夫（О.С.Богданов）等人[72]用ИК-光谱的研究，O-丁基N-乙基硫代氨基甲酸

酯（БЭТК）的铜盐的结构如式（4-63），在天然黄铜矿



(4-63)



(4-64)

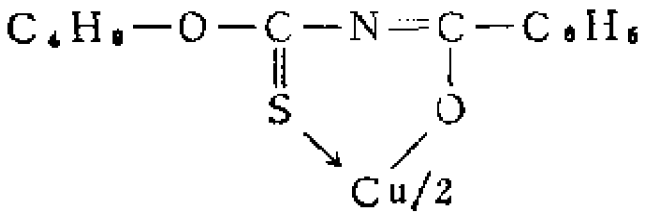
表面（pH＝6.3；10.2）生成的表面螯合物结构如式（4-64）。

在（4-63）中—N—R′作用如酸性基，在式（4-64）中
H

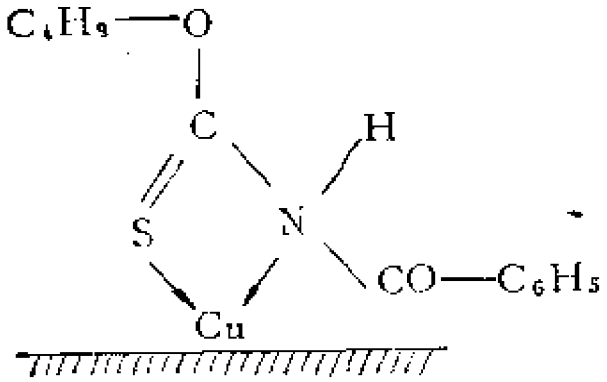
—N—R′作用如配位基，生成的都是S.N四环螯合物。脂
H

肪族氨氮对Fe^{3+}的亲合力很弱，分光光度法的研究表明，БЭТК与水溶液中的Fe^{2+}及Fe^{3+}均不能形成螯合物[72]。此类药剂在黄铁矿表面的化学吸附能力很微弱，正是它与Fe^{3+}亲合力很小的表现。

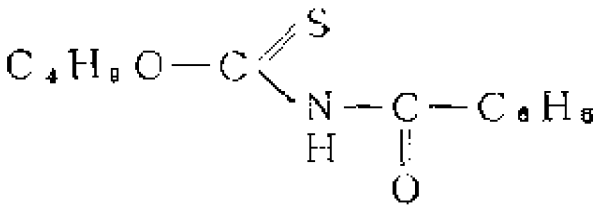
当此类药剂结构中的R′为苯酰基时（例如O-丁基N-苯酰基硫代氨基甲酸酯，简称ББТК），药剂的酸性增强（ББТК是较БЭТК为强的酸），同时与金属离子所成螯合物的结构亦有所不同。ББТК铜盐（pH＝6～7，8～9）的结构示于式（4-65）[72]。其中是由硫及氧与铜键合着，成为S.O六节环。ББТК在受了部分氧化的天然黄铜矿（pH＝6.5；10.3）表面所生成的表面螯合物也是这种S.O六节环结构；但在Na_2S处理过的黄铜矿表面却是生成S.N四节环表面螯合物如式（4-66）。这表明ББТК是有着式（4-67）和式（4-68）的两种异构体存在。ББТК在与Cu^{2+}离子



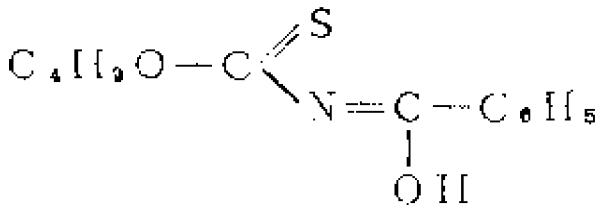
(4-65)



(4-66)



(4-67)



(4-68)

生成式（4-65）的S,O六节螯合环时，显然是以式（4-68）的异构体形式通过其中的酸性羟基的解离，以离子状态去与Cu^{2+}离子键合的结果。可能是由于在用Na_2S处理过的黄铜矿表面上带有负电，致使ББТК只能以分子状态按式(4-66)的结构附着于矿物表面，而不能以阴离子状态去与之作用。ББТК的铜盐较БЭТК的铜盐更为稳定：ББТК在黄铜矿表面的附着也比БЭТК稍牢固[72]。这种性能上的差异应从这两种药剂所成螯合物结构上的差异去找原因。

2．二烷基硫代氨基甲酸酯的捕收性能

此类捕收剂已在国外的浮选生产中广泛使用。我国也已制成了O-异丙基N-乙基硫代氨基甲酸酯（200号药剂），在中条山胡家峪选厂应用效果良好[73]。这类药剂的主要特点是对硫化铜矿物的捕收较相应的黄药更为有效，而对黄铁矿的捕收能力很弱，亦即捕收作用的选择性较黄药为高。有人[74]对O-异丙基N-甲基硫代氨基甲酸酯（简称ИТК)的作用选择性作了专门的试验研究。试验是以黄铜矿与黄铁矿的人工混合试样(重量比为1:3)在不同pH下分别用ИТК及异丙基黄药进行浮选试验。结果表明，在所有的实验pH下，ИТК的作用选择性均远较黄药为高（图4-13)。ИТК的这种作用选择性在很宽的浓度范围内都能保持，但随着ИТК用量的增大，选择性逐渐减小(图4-14)。ИТК的这种浮选特性已为生产实践所证实。

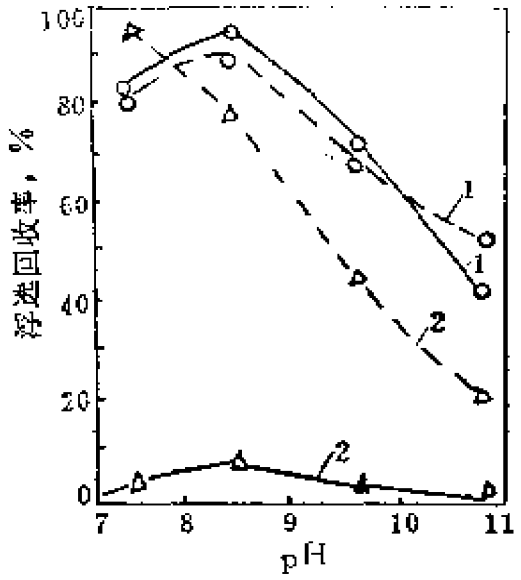


图4-13 用ИТК（4毫克／升）及异丙基黄药（4毫克／升）由人工混合试料中浮选硫化矿时，pH值的影响

1—黄铜矿；2—黄铁矿；实线—ИТК；虚线—黄药

为了查明硫代氨基甲酸酯类药剂的作用具有良好选择性

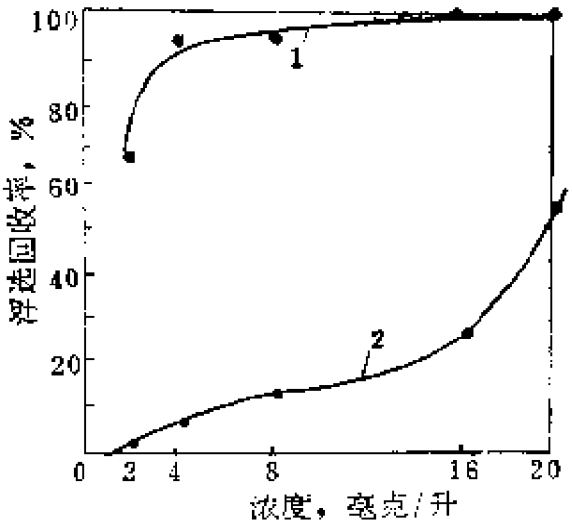


图 4-14　ИТК用量对硫化矿浮选的影响（pH=8.4）

1—黄铜矿；　　2—黄铁矿

的原因，研究者还测定了在接近浮选的条件下ИТК及异丙基黄药在黄铜矿和黄铁矿表面的吸附情况(图4-15)。结果表明，矿物浮选回收率与 pH 的关系曲线和捕收剂在矿物表面的吸附之间有着一定的对应关系。ИТК在黄铁矿表面的吸附量较之异丙基黄药要小 4 ～ 5 倍。这就解释了硫代氨基甲酸酯对黄铁矿的捕收能力远较黄药为弱的原因。另外，这两种药剂在黄铁矿表面的吸附本性也不相同。已经吸附于黄铁矿表面的ИТК用水洗涤后，可完全自表面脱除，这表明ИТК 在黄铁矿表面吸附很不稳固，它是可逆的物理吸附；但黄药在黄铁矿表面却附着很牢；虽经四次洗涤只有很少部分被洗去，这表明它是化学吸附，有关的解吸试验结果示于图 4-16 。ИТК在黄铜矿表面的吸附也大部分是稳定的不可逆的化学吸附。БЭТК和 БЭТК 在 黄铜矿表面的吸附也绝大部分是稳定的不可逆的化学吸附[72]。

ИТК与 БЭТК 是同一类的药剂，它们的螯合特性 基本相同，浮选性能也基本相同。ББТК在结构上有所不同，其R′

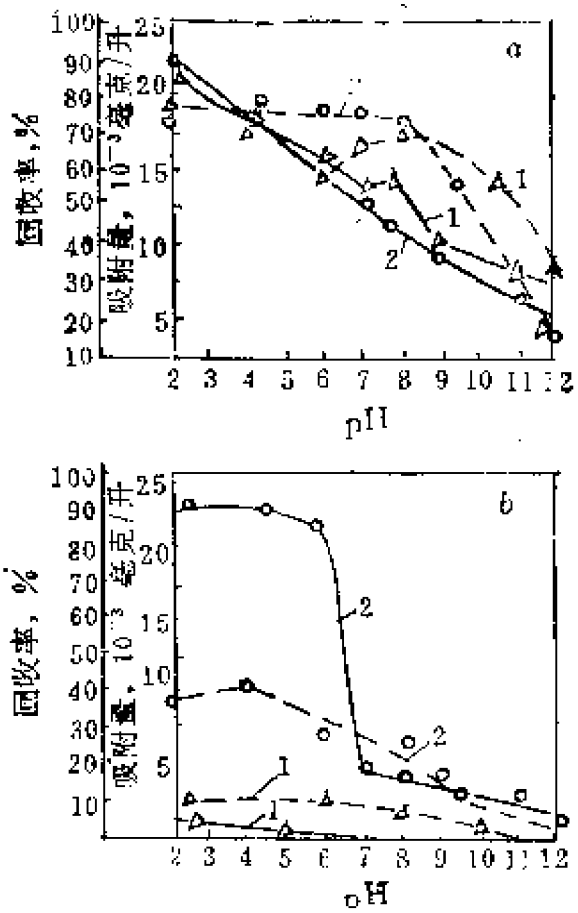


图 4-15　在不同的pH值下，ИТД 及异丙基黄药在硫化矿上的吸附
（固液比=1:25，初始浓度=50毫克/升）

a—黄铜矿；　　b—黄铁矿

1—ИТК；　2—黄药；实线—浮选；虚线—吸附

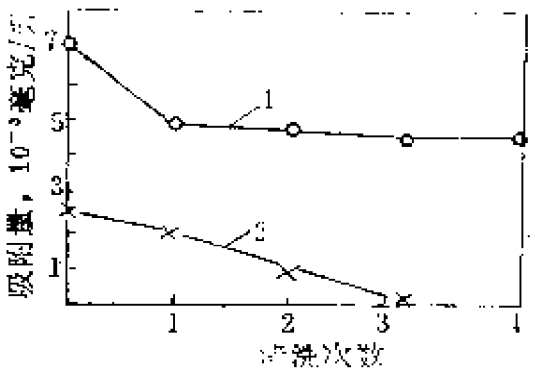


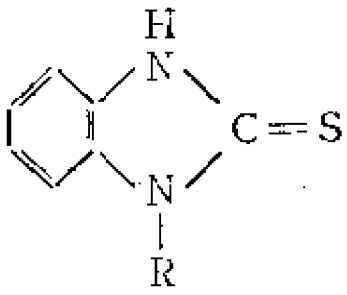
图 4-16　用水自黄铁矿表面解吸捕收剂的曲线
（固液比=1:25，初始浓度=50毫克/升）

1—黄药；　　2—ИТК

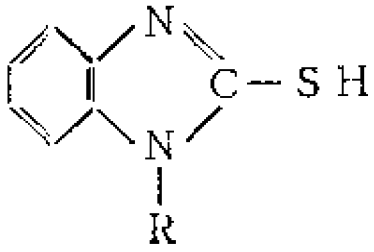
为苯酰基，由于酰基的引入使其酸性有所提高，并可通过氧的配价来形成螯合环，因而它的浮选性能亦稍有不同。ББТК对黄铜矿的捕收能力较БЭТК及ИТК稍强，不亚于丁基黄药；但对黄铁矿的捕收能力比БЭТК及ИТК还要弱[72]，这可能与ББТК的酸性较强有关。

（三）N-取代的巯基苯骈咪唑类

这类药剂的结构通式示于式（4-69），其中的硫基可烯醇化而生成结构如式（4-70）的异构体。当R为H时，



(4-69)



(4-70)

药剂为巯基苯骈咪唑。R也可以是CH_3、C_6H_5、对位-$C_6H_4OCH_3$、邻位-$C_6H_4OCH_3$，对位-C_6H_4Cl等，这时的药剂即为N-取代的巯基苯骈咪唑。

1．与金属离子成螯的可能性

这类药剂与水溶液中的Ag^+、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Cu^+等重金属离子均能生成难溶的盐。它与Cu^{2+}形成的盐是一种很稳定的化合物，在通常条件下不会象黄酸高铜那样被还原成一价铜盐及复硫化物。曾有人[77]用ИК-吸收光谱法研究了N-苯基巯苯骈咪唑的钠盐在氧化铜矿物表面作用的情况，证明它在孔雀石、硅孔雀石等矿物表面是发生了化学反应，生成了该药剂的铜盐，并证明该药剂是通过其中的—SH基的化学活性来与矿物表面的Cu^{2+}离子相作用的。

这类药剂除含有—SH基外，尚含有另一可配位的 N

基。分析化学中将这类药剂列为S.N型螯合剂[76]，用来作成离子交换树酯（称为螯合的离子交换树酯），据说对Pt^{2+}、Pd^{2+}、Ag^{+}、Au^{3+}、Co^{2+}、Hg^{2+}、Cu^{2+}等金属离子的作用有一定的选择性。但是，它与溶液中的金属离子所生成的难溶化合物究竟是不是螯合物，现尚无可靠的研究证明。本章第一节中曾经谈到，巯基苯骈噻唑由于立体因素的影响不能成螯。巯基苯骈咪唑的结构与巯基苯骈噻唑相似，据此推理，它似乎也不能与金属离子成螯。这一问题尚待测定资料加以证实。

2．N-取代的巯基苯骈咪唑的浮选性能

尽管现在对这类药剂与Cu^{2+}、Pb^{2+}等金属离子所生成的化合物是否为螯合物尚不能肯定，但它们在水中的溶解度极小则是肯定的事实。这也就是说这类药剂对Cu^{2+}与Pb^{2+}离子有很高的作用活性，因而它对铜及铅的氧化矿物均有很强的捕收能力。

卡阔夫斯基（И.А.Каковский）等人[77]研究了各种N-取代的巯基苯骈咪唑的浮选性能。当用以浮选方铅矿时，pH值对浮选的影响示于图4-17。由图中曲线可以看出，4、5、6三种药剂对方铅矿有很强的捕收能力，而且临界pH值达13，远较用黄药浮选方铅矿的临界pH值要高。这表明这几种药剂对铅的作用活性要比黄药高得多，而且对OH^{-}离子有很强的竞争与抵抗能力。

对于较难浮的孔雀石、白铅矿等铜铅氧化矿物，一些N-取代的巯基苯骈咪唑也有良好的捕收能力，可以不经硫化直接浮选。捕收剂用量与浮选回收率之间的关系示于图4-18及图4-19。由图中可以看到，取代基团R的种类对药剂浮选性能的影响甚为重要。卡阔夫斯基[77]计算了各种N-取代的巯基苯骈咪唑的有关物理化学常数，表明取代基

的种类不同，影响了药剂的电离常数等物化常数，因而也影响

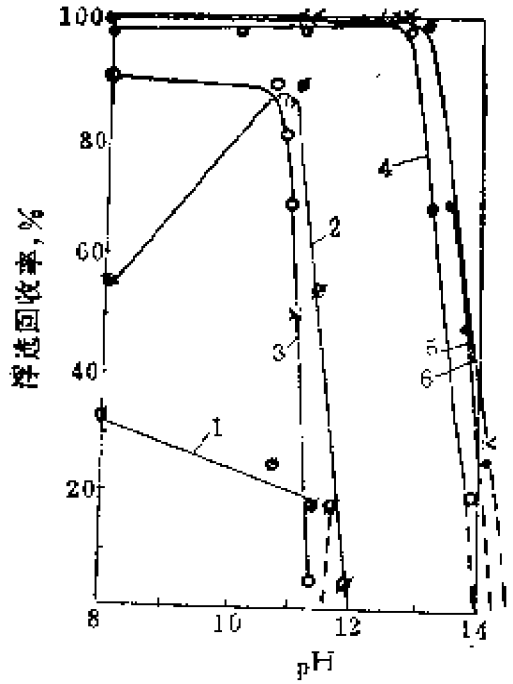


图 4-17　pH值对方铅矿浮选的影响（捕收剂用量=0.5克分子/吨）

1 —巯基苯骈咪唑；

2 —N-甲基巯基苯骈咪唑；

3 —N-邻位甲氧苯基巯基苯骈咪唑；

4 —N-苯基巯基苯骈咪唑；

5 —N-对位甲氧苯基巯基苯骈咪唑；

6 —N-对位溴苯基巯基苯骈咪唑

了药剂的浮选性能。

我国现已试生产的这类药剂为N-苯基2-巯基苯骈咪唑（简称咪唑）。它是一种灰色粉末状固体，有臭味，较安定，不易分解变质，难溶于水，易溶于丙酮、乙醇、热碱及热醋酸中。使用时通常以热碱溶解后配成1～2%的水溶液使用。我国很多选矿场试验过咪唑的浮选效果，结果表明咪唑对难选氧化铜矿确有较强的捕收能力。以东川矿务局汤丹氧化矿为例，其试验结果[78]如表4-7所示。由表中结果可

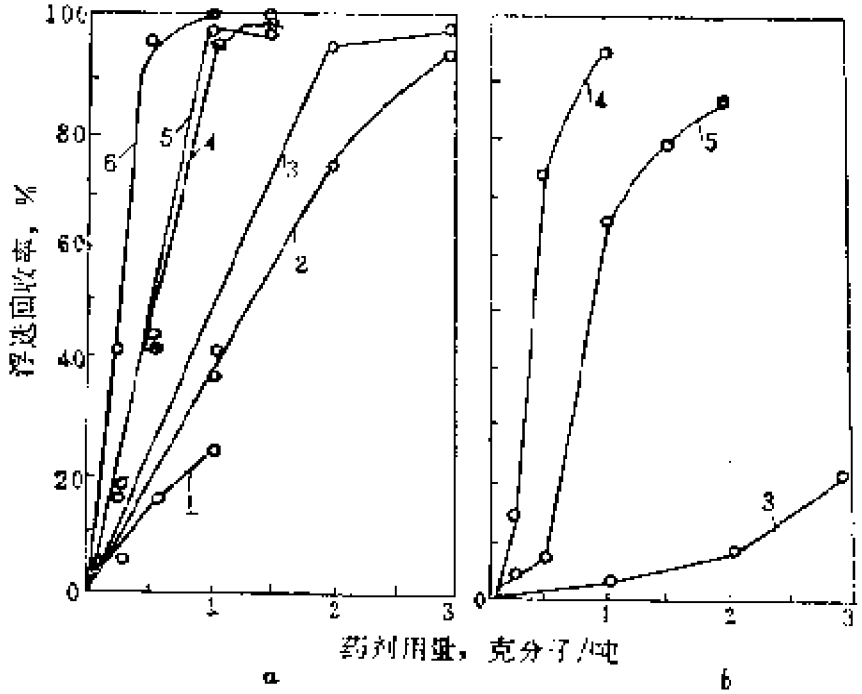


图 4-18　N-取代的巯基苯骈咪唑的结构对孔雀石 a 和白铅矿 b 浮选回收率的影响（一）（符号同图 4-17）

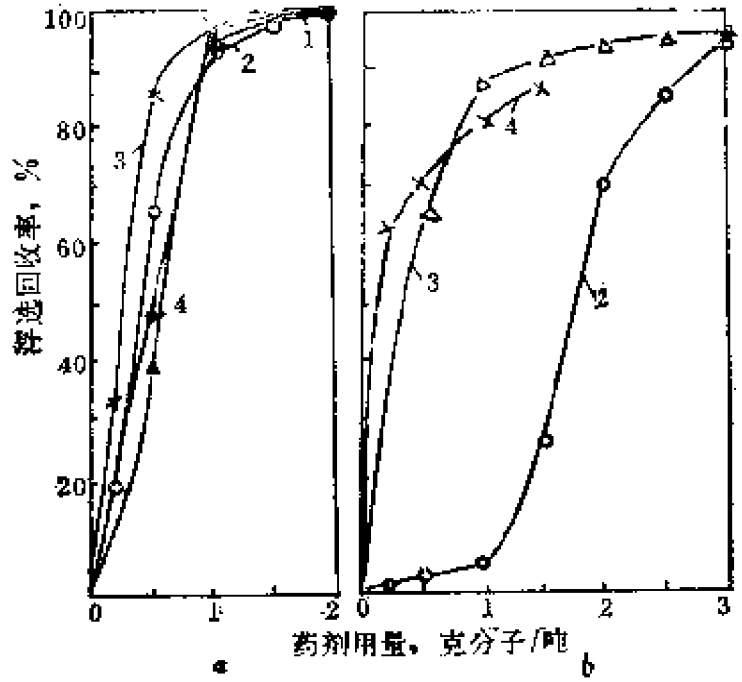


图 4-19　N-取代的巯基苯骈咪唑的结构对孔雀石 a 和白铅矿 b 浮选回收率的影响（二）

1—N-丁基巯基苯骈咪唑；　2—N-苯基巯基苯骈咪唑；
3—N-对位甲苯基巯基苯骈咪唑；　4—N-邻位甲基苯巯基苯骈咪唑

以看出，咪唑对氧化铜矿的捕收能力较丁黄药为高，提高回收率比较显著；但是，咪唑的用量较大，成本较高，且难于溶解，操作较困难，投入生产使用还需再作研究。

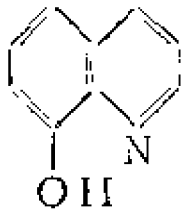
咪唑及丁黄药浮选湯丹氧化铜矿石的对比试验结果　表4-7

试验规模	捕收剂		原矿			精矿品位	回收率，%		
	名称	用量，克/吨	品位，%	氧化率，%	结合率，%	%	全铜	氧化铜	硫化铜
小型闭路	丁黄药	680	1.054	70～71	25～27	11.04	79.15	67.40	99.03
	咪唑	770	1.034	70～71	25～27	11.57	84.48	76.85	97.84
扩大连续试验	丁黄药	730	1.206	70.43	25～27	11.616	78.60	72.85	92.93
	咪唑	836	1.21	70.25	25～27	11.267	81.42	75.10	94.38

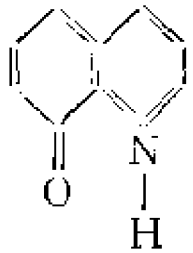
第五节　O。N型螯合捕收剂

（一）8-羟基喹啉

8-羟基喹啉是一个著名的分析试剂，其结构如式（4-71），为一种无色结晶，微溶于水。它在无水的有机溶剂中为无色的溶液，但添加很少量的水就会使溶液变成黄色，这是因为形成了结构如式（4-72）的醌型异构体的缘故[79, 80]。通常是将8-羟基喹啉溶于醋酸或酒精或丙酮中加以应用。



(4-71)

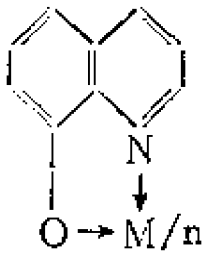


(4-72)

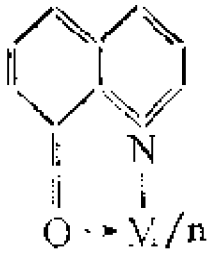
1。3-羟基喹啉的螯合性能

8-羟基喹啉可以与三十余种金属离子形成不溶于水的、带有一定颜色的沉淀，绝大多数的沉淀皆可溶于有机溶剂特

别是溶于氯仿。这些现象表明，8-羟基喹啉与各种金属离子所生成的沉淀大多数均是螯合物。由于8-羟基喹啉具有同分异构体，因此所形成的螯合物也可有两种不同的N，O五节环结构，如式（4-73）和式（4-74）所示。两价金属（Be、



(4-73)



(4-74)

Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Cd、Mn、Fe、Co、Ni、PdCu等）与三价金属（Al、La、Ce、Pr、Ga、In、Tl、V、Cr、Fe、Sb、Bi等）所形成的螯合物沉淀均是如式（4-73）及式（4-74）所示的结构，且其沉淀中常含有结晶水。例如X射线的研究证明[81]，Cu^{2+}与8-羟基喹啉所生成沉淀含有两分子结晶水，组成为$CuQ_2 \cdot 2H_2O$（Q代表8-羟基喹啉阴离子），沉淀的结构为两个螯合基团绕金属原子呈反式平面结构，而两个水分子完成六共价结构，但在高温时结晶水逸去。

在四价金属中，只有钍是按照式（4-71）或式(4-72)的结构取代药剂中的四个氢；而其它四价金属如钛则是以TiO^{2+}的形式取代式（4-71）中酚型的氢、形成金属酚酯型的螯合物。六价的Mo、W、Nb、Ta可能与钛的情况相类似。

由以上所述可以看出，8-羟基喹啉的作用选择性是很差的。但是，各种金属离子被8-羟基喹啉完全沉淀的pH范围不同，因此可以通过pH的调节适当地提高它的作用选择性（参阅第一章第三节）。除pH的调节外，还可配合使用掩蔽剂使8-羟基喹啉的作用选择性进一步提高[79,80]。

2．8-羟基喹啉的捕收性能

8-羟基喹啉能与水溶液中的很多种金属离子生成难溶的螯合物。可以估计，在适当的pH值下，它与矿物表面的金属离子同样也能生成表面螯合物，从而附着于矿物表面起到疏水化作用。正是根据这一估计，8-羟基喹啉被用来试浮某些难浮的金属氧化矿物。试验结果表明，它的确是很多种金属矿物的有效捕收剂。

（1）8-羟基喹啉是菱锌矿($ZnCO_3$)，白铅矿($PbCO_3$)等氧化铅、锌矿的有效捕收剂。早在本世纪四十年代初期，就曾有人[82]考查了8-羟基喹啉对菱锌矿和白铅矿的捕收性能。试验是以菱锌矿-石英、白铅矿-石英、菱锌矿-毒重石($BaCO_3$)三种人工混合试样分别进行。试验结果表明，8-羟基喹啉对菱锌矿和白铅矿均有较强的捕收能力，可不经硫化、不经铜离子活化直接加以浮选；它对石英基本不能捕收；对毒重石的捕收能力也很微弱。

8-羟基喹啉与Pb^{2+}和Zn^{2+}均能生成稳定的螯合物，其稳定常数的对数值分别为：

Pb^{2+}	$\log k_1$	10.61	$\log k_2$	8.09
Zn^{2+}	$\log k_1$	9.96	$\log k_2$	8.90

Ba^{2+}虽也可与它成螯，但很不稳定，其稳定常数k_1的对数值为2.07[82]；它与Si^{4+}或SiO^{2+}则根本不能成螯。它的捕收性能是与它的螯合特性相符合的。

1973年有人[84]再次考查了用8-羟基喹啉浮选菱锌矿、白铅矿等矿物时，pH值及混合使用燃料油的影响。pH值的影响分别示于图4-20和图4-21。溶液中的锌离子与8-羟基喹啉作用时，是在pH2.8下开始沉淀，在pH4.6～13.4之间沉淀完全；铅离子是在pH4.8时开始沉淀，在pH8.4～12.3

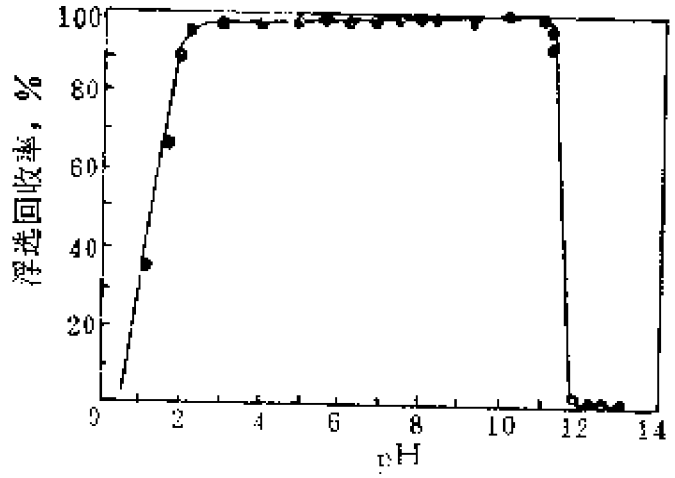


图4-20 菱锌矿的回收率和pH的关系

8-羟基喹啉浓度170毫克/升；　燃料油的浓度100毫克/升

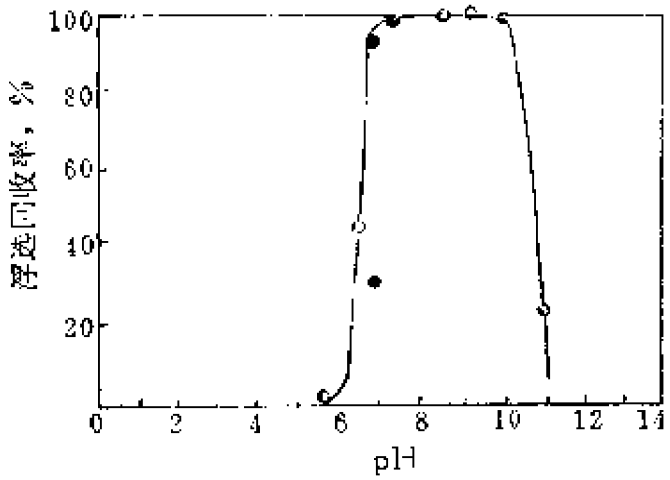


图 4-21　白铅矿的回收率和pH的关系

8-羟基喹啉的浓度330毫克/升；　燃料油的浓度100毫克/升

之间完全沉淀。由上图可以看到菱锌矿和白铅矿全部浮选回收的pH范围是与Zn^{2+}和Pb^{2+}被8-羟基喹啉所沉淀的pH范围基本一致的。在用8-羟基喹啉作捕收剂浮选金属矿时，混合使用中性油有着非常明显的作用。以菱锌矿的浮选为例，添加及不添加燃料油的结果比较示于图4-22。由图中曲线可以看到，当混合使用燃料油100毫克/升时，8-羟基喹啉用量只要超过50毫克/升菱锌矿即可全部浮选回收；但在不添

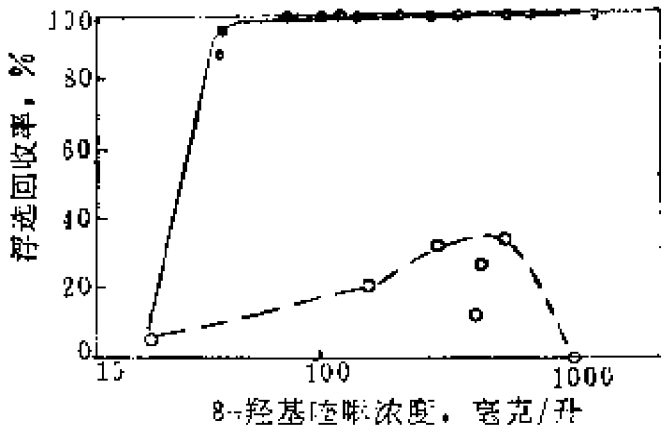


图 4-?? 菱锌矿回收率和8-羟基喹啉浓度的关系(pH= 7)

实线—添加燃料油100毫克/升；虚线—不添加燃料油

加燃料油单用8-羟基喹啉时，浮选效果不佳。燃料油的作用在于：当矿物表面已经为8-羟基喹啉所形成的表面整合物覆盖之后，燃料油可再附着其上成为多层覆盖状态而有利于浮选（参阅第三章第二节）。

（2）8-羟基喹啉可以与铌形成难溶的整合物，故它也是含铌矿物的有效捕收剂。8-羟基喹啉价格昂贵，用来浮选一般金属矿物在经济上是不合算的，但可用来浮选含铌之类的稀有金属矿物。据报导[85]，用8-羟基喹啉与少量燃料油混合用来浮选铌矿石，不仅有效而且在经济上也合算。由于很多种其它矿物也可为8-羟基喹啉所捕收，因此在浮选含铌矿物之前，先用脂肪酸类捕收剂浮出原矿中的方解石、磷灰石等碱土金属矿物，并用磺化煤油及黄药浮出云母和硫化矿物。国外某一铌矿石原含Nb_2O_5 0.6%，经预先处理除去碱土金属矿物及硫化矿物等后，Nb_2O_5 含量提高到 2.36%，然后再用8-羟基喹啉浮选含铌矿物，得出表 4 - 8 所列的令人满意的结果。

（3）钽也可以与8-羟基喹啉形成难溶的整合物（作用

8-羟基喹啉浮选国外某含铌矿石的结果　表4-8

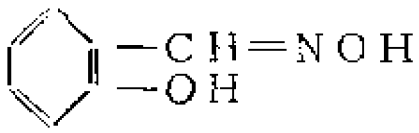
	重量，%	Na_2O_5%	分布率，%
精　矿	21.4	9.72	88
尾　矿	78.6	0.36	12
给　矿	100.0	2.36	100

型式和前述TiO^{2+}的作用型式类似），故8-羟基喹啉也可浮选含钽矿物。含铌矿物烧绿石[$(Na_2, CaCl\cdots)_2Nb_2O_6(OH、F)$]常与含钽矿物微晶石[$(Na_2,Ca\cdots)_2Ta_2O_6(OH、F、O)$]成类质同象系列混生在一起。据报导[86]，对这类含钽铌矿物的矿石，可用醋酸调节pH为微酸性，以8-羟基喹啉混用石脑油作捕收剂加以浮选。钙与8-羟基喹啉形成不溶性沉淀的pH范围为9.2～13，故在微酸性矿浆中浮选烧绿石与微晶石时，含钙的脉石矿物不易浮起，效果较好。

（二）水杨醛肟

1．水杨醛肟的螯合性能

水杨醛肟的结构示于式（4-75）。它可与Cu^{2+}离子生

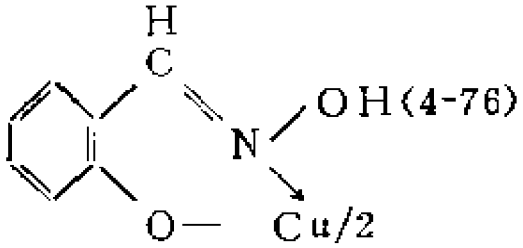


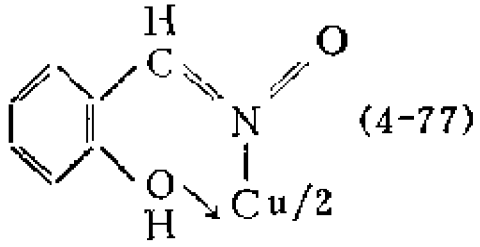
(4-75)

成难溶于醋酸或稀盐酸的黄绿色沉淀，与Pd^{2+}离子在弱酸性溶液中亦可生成沉淀，而与Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}及Pb^{2+}等金属离子则可在中性溶液中生成带色的沉淀[88]。在分析化学中，水杨醛肟被称为铜的特效试剂，因为通过pH的调节，在较强的醋酸溶液中只有铜可定量地被水杨醛肟所沉淀，钯盐在醋酸中也是可溶的。除铅盐以外，其它金属离子与水杨醛肟所生成的盐在氨水中皆可溶解。

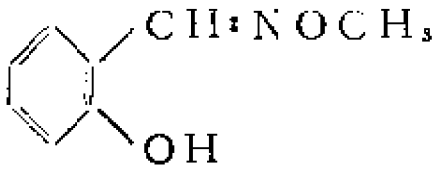
在酸性溶液中，水杨醛肟系以单元酸的形式去与Cu^{2+}离

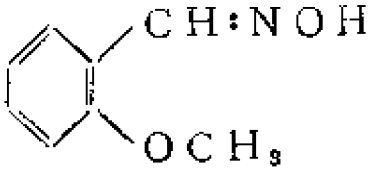
子相作用，因此在形成螯合环时，羟基中的氢与肟基中的氢将只有一个显示酸性，其结构有式（4-76）及式（4-77）


(4-76)

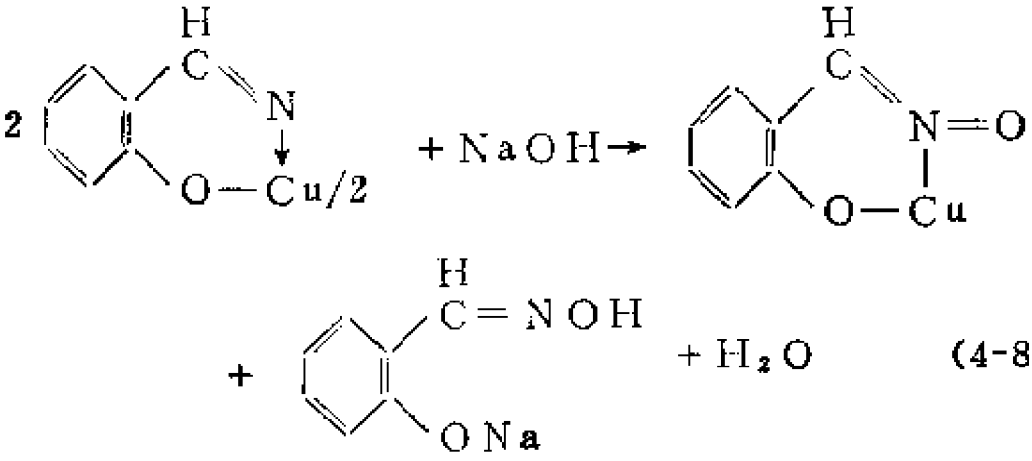

(4-77)

两种可能。但根据水杨醛肟甲基酯的两种异构体式（4-78）及式（4-79）中。只有式（4-78）的异构体可与 Cu^{2+}，


(4-78)


(4-79)

离子形成具有螯合结构的盐的这种事实，可以认为水杨醛肟铜盐的结构应为式（4-76）[89]。在碱性溶液中，水杨醛肟也可以二元酸的形式去与Cu^{2+}离子作用。水杨醛肟铜用氢氧化钠处理时，按式（4-80）进行反应。其中肟基也是以


(4-80)

$=N\begin{matrix}O\\ \diagup\\ H\end{matrix}$ 的酸性基形式去作用，结果形成的是如式（4-80）所示的六节环螯合物。

2．水杨醛肟的捕收性能

根据水杨醛肟对Cu^{2+}离子的螯合特性，有人[87]研究过它对辉铜矿、靛铜矿、蓝铜矿、孔雀石和赤铜矿等多种硫化铜矿物和氧化铜矿物的捕收性能。试验结果表明，在矿浆pH 4～5的条件下，水杨醛肟对所试验的各种铜矿物均有良好的捕收能力，而对硅酸盐脉石矿物则无捕收作用。另外，也用结构如式（4-79）的水杨醛肟甲酯进行了试验，它对各种铜矿物的捕收能力则很微弱，不能达到与脉石矿物分选的目的。前面谈到，水杨醛肟可以在酸性溶液中与Cu^{2+}离子生成螯合物沉淀而水杨醛肟甲酯则不能。这就表明，水杨醛肟的浮选性能是它的螯合特性的反映。

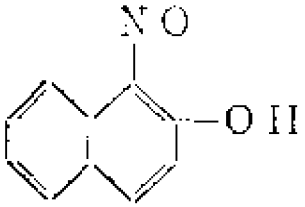
从水杨醛肟的螯合特性来看，在不同的pH条件下用它来浮选别的金属矿物也是有可能的。但这方面现还很少研究。

（三）α-亚硝基β-萘酚

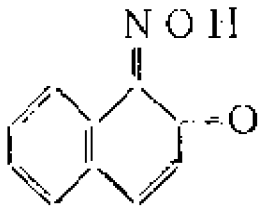
1．螯合性能

α-亚硝基β-萘酚的成分为$C_{10}H_7O_2N$，它可在弱酸性或中性溶液中将钴离子沉淀出来，分析化学中最初就是用它来作钴的试剂。实际上，在弱酸性溶液中它还可以沉淀Fe^{3+}、Cu、Zr、Pd等金属离子。经研究确定，其金属盐沉淀的成分分别为：$Co[C_{10}H_6(NO)O]_3\cdot 2H_2O$；$Pd[C_{10}H_6(NO)O]_2$；$ZrO[C_{10}H_6(NO)O]_2$。这些盐均不溶于水，但可溶于有机溶剂，并具有一定的特征性颜色（不同于原来的药剂及金属离子的颜色）。这些特性表明这些盐是螯合物[33]。

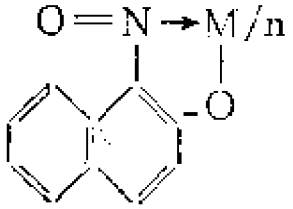
α-亚硝基β-萘酚有两种异构体，其结构如式（4-81）和式（4-82）。因此其金属螯合物也有式（4-83）到式（4-86）的几种可能结构。在式（4-83）和式（4-84）中，此药剂是以酚基为成盐基，而以亚硝基（—NO）为配



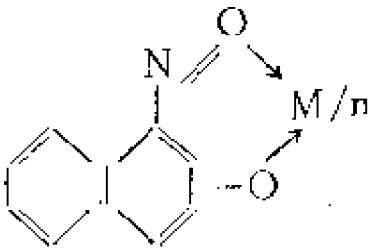
(4-81)



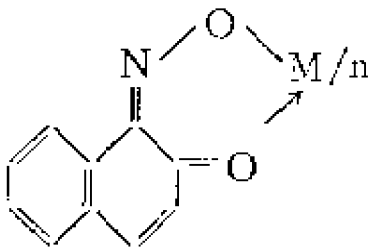
(4-82)



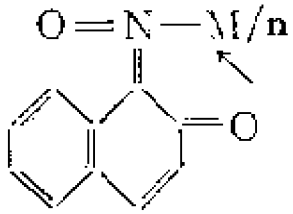
(4-83)



(4-84)



(4-85)



(4-86)

位基。在式（4-85）和式（4-86）中，药剂的亚硝基烯醇化成为邻-羟肟基，以—NOH为成盐基而以$\rangle C=O$为配位基。由于在强酸性溶液中，此药剂不能与钴离子生成沉淀，因此多数人均认为此药剂是以式（4-82）的异构体与钴形成式（4-85）和式（4-86）的可能居多[88]，而尤以按式（4-86）形成N,O五节环最为可能。

2．捕收性能

应用α-亚硝基β-萘酚作浮选捕收剂的研究资料不多。据报导[88]，由于它对钴的作用有较高的选择性，且生成的螯合物较为稳定，有人曾用它与石脑油混用来浮选辉砷钴矿（CoAsS），结果表明它对辉砷钴矿有一定的捕收选择性。又据报导[89]，α-亚硝基β-萘酚可用来浮选黑钨矿细泥，最适宜的pH值为6左右。黑钨矿含铁，前曾谈到，α-亚硝基β-萘酚可在弱酸性介质中与铁离子生成沉淀，它对黑钨矿的捕收能力可能是它与矿物表面的铁离子生成了螯合物所致。

还有报导[90]，α-亚硝基β-萘酚可作为沉淀银的捕收剂，亦可与苯酮混用浮选沉淀铀。

（四）氨基羧酸类

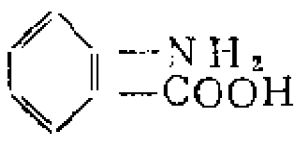
1．氨基羧酸类的螯合能力与两性特征

所有的α-及β-氨基羧酸，由于其中可配位的氮与羧基位置相近，当羧基中的氢为金属所取代，且氮对该金属也有较强的亲合力参与配位时，就形成了N，O五节或六节螯合环。例如氨基已酸（4-87）与中性溶液中的 Cu^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 等离子作用，生成结构如式（4-88）的难溶于水的螯合物沉淀，它是N，O五节环结构[91]。又如邻氨基苯甲酸（4-89）可在中性或弱酸性溶液中与很多种金属离子生成结构如式(4-90)的沉淀，它是N，O六节环结构[91]。很多金属氨基羧酸盐的螯合结构是经X射线研究证实了的[94]。

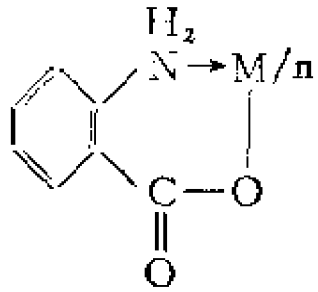
$$CH_3(CH_2)_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad (4\text{-}87)$$

$$CH_3(CH_2)_3-\underset{\displaystyle H_2N\quad O}{\underset{|\qquad\diagdown}{CH}}-\underset{\displaystyle\diagup}{C=O} \qquad (4\text{-}88)$$

$$M/2$$



(4-89)



(4-90)

几乎所有的金属氨基羧酸盐沉淀均易为无机酸或碱所分解，只有二价铜的芳族氨基羧酸盐对酸、碱均较稳定，它可

由碱性溶液中沉淀出来，且在pH为2.1时亦不分解。芳族氨基羧酸对金属离子的螯合能力比脂族氨基羧酸要强，而后者对金属离子的作用选择性则比前者强得多。

可作为捕收剂的氨基羧酸类药剂很多，例如：

苯基甘氨酸 $C_6H_5-\overset{H}{N}-CH_2-COOH$

十六胺基乙酸 $C_{16}H_{33}-\overset{H}{N}-CH_2-COOH$

N-十二烷基β-胺基丙酸 $C_{12}H_{25}-\overset{H}{N}-CH_2-CH_2-COOH$

脂肪酸酰基N-甲基氨基乙酸钠 $R-CO-N(CH_3)-CH_2COONa$

（美地亚兰型捕收剂）

这些捕收剂都是能与某些金属离子生成N，O五节环或六节环螯合物的药剂。

氨基羧酸类的捕收剂又是所谓的“两性捕收剂”。这是因为它在水溶液中，按照pH值的不同，可以成为阴离子，也可以成为阳离子。pH值超过一定的范围，药剂中的—COOH基电离，使药剂主要以阴离子的形态出现；pH低于某一定数值，溶液中的氢离子与药剂中可提供独对电子的N原子以配价键形式相键合，使药剂主要以阳离子的形态出现。在

$$R\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{N}}CH_2CH_2COOH \rightleftarrows R\overset{H}{\underset{\cdot\cdot}{N}}CH_2CH_2COO^- \rightleftarrows$$
$$H^+ \qquad\qquad H^+$$

低于等电点pH值时，主要以阳离子形态出现

在等电点pH值下，为电中性的偶极子

$$R\overset{H}{N}CH_2CH_2COO^- \qquad (4\text{-}91)$$

超过等电点pH值时，主要以阴离子形态出现

一定的pH值下，上述两个过程达到动平衡，捕收剂的总电荷为零，药剂成为电中性的偶极子，这时的 pH 值称为等电点pH值。这种药剂的两性情况可用式（4 -91）加以表示。

2．捕收性能

氨基羧酸类捕收剂可与某些金属离子在一定的 pH 范围内形成难溶的螯合物；对于不能成螯的金属阳离子以及一般的阴离子，它又可按照溶液的pH值的不同分别以阴离子或阳离子的形态去与之键合。这就使它的浮选性质表现得比较错综复杂，它可以浮选很多种矿物，而对于不同的矿物其作用机理以及最合宜的浮选pH值均是截然不同的。

苯基甘氨酸可用来浮选铜的氧化矿物[93]。由于Cu^{2+}可与苯基甘氨酸在很广的pH范围内（甚至pH低至 2.1 时）生成稳定的螯合物，因此可以认为苯基甘氨酸是在铜矿物的表面生成了表面螯合物，从而附着于矿物表面起到捕收作用。

N-十二烷基β-胺基丙酸钠对赤铁矿、方解石等矿物皆有捕收能力，但 pH 的影响截然不同，其结果示于图 4-23[94]。由图中可以看到，方解石要在 pH 较高（大于 5）时才能浮选良好；赤铁矿要在 pH 较低（小于 4）时才能浮选良好。这一现象似与药剂的等电点 pH 以及矿物表面的带电情况有关。方解石为离子晶体，其表面电性与 pH 值的改变无关，在任何 pH 值下其表面均带微弱的正电[95]。N-十二烷基β-胺基丙酸的等电点pH值为4.3，pH值高时其羧基电离更完全，也就更便于药剂以阴离子状态通过羧基去与方解石表面的Ca^{2+}相键合。这可能就是方解石在 pH 大于 5 的介质中才能浮选良好的原因。赤铁矿的情况则与方解石不同，它的表面电性是受pH值影响的，它本身的等电点pH值为6.7[96]，pH值高于6～7时表面带负电，而在此pH下药

剂主要也是以阴离子状态出现，药剂与矿物电荷符号相同，

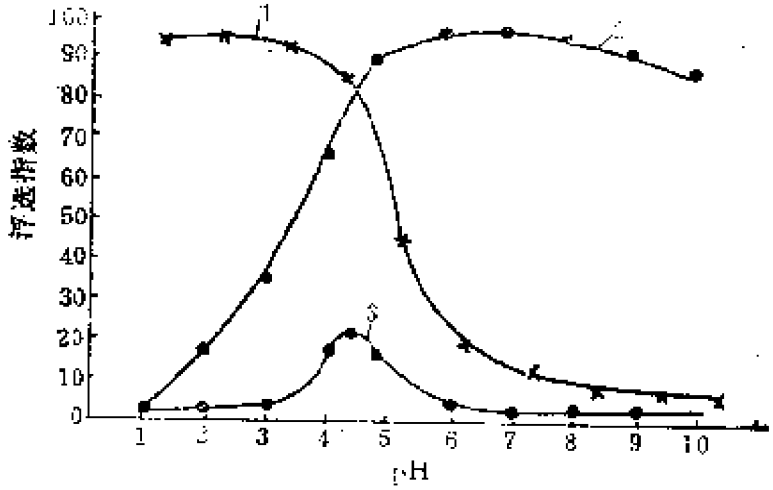


图 4-23　pH值对N-烷基β-胺基酸钠浮选各种矿物的影响

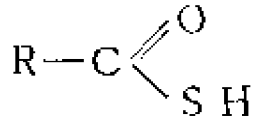
1—赤铁矿；2—方解石；3—石英

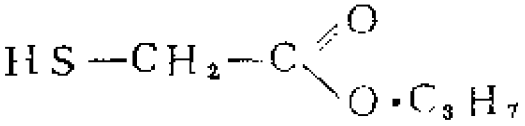
这可能就是赤铁矿在碱性介质中不能为药剂阴离子所作用，因而不能浮选的原因。在酸性介质中，赤铁矿表面带正电，pH 愈低，表面正电性愈强，在此情况下，可能仍是通过药剂的羧基与矿物表面上的铁相作用，使药剂得以附着在矿物表面。N对 Fe与Ca 的亲合力均较弱，似未参与对矿物表面金属的键合，这也就是说药剂并未在矿物表面成螯。这可由赤铁矿及方解石分别在较强的酸性及碱性介质中浮选的事实加以证明，因为在这样酸性或碱性的介质中，金属氨基羧酸盐螯合物沉淀是要被分解的。

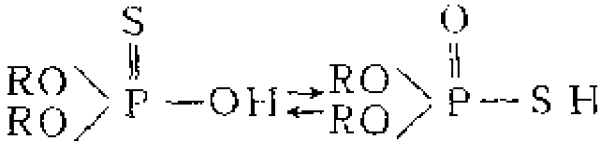
美地亚兰型捕收剂的性能与上述 N-烷基 β-胺基丙酸钠的浮选性质很相似。它可以在酸性矿浆中浮选赤铁矿，在中性或碱性矿浆中浮选碳酸钙矿物。它还可以浮选黑钨矿、白钨矿、锡石等矿物。锡石只能在酸性矿浆中浮选，而白钨矿则在酸性或碱性矿浆中均能很好的浮选，因此在对锡石和白钨矿的混合精矿进行分选时，将pH控制在 9～9.5之间，可以获得较好的结果[973]。

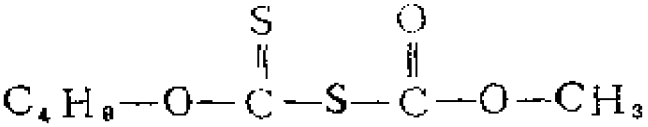
第六节　S,O型螯合捕收剂

从结构上来看，下例几种捕收剂含有可提供电子对的硫原子和氧原子，它们有可能与某些金属离子成螯：

硫代羧酸　 

硫基醋酸异丙酯　 

二烷基单硫代磷酸　 

丁黄酸酰甲氧脂　 

但是这些药剂中，有的是对它的螯合特性还不够清楚；有的是对它的浮选性能尚未很好地研究过。因此，现在还不能从它们的螯合特性去分析讨论它们的浮选性能。

$C_{5\sim6}$的硫代羧酸曾被用来浮选硫化铜矿石[98]，但并未显示比黄药类捕收剂有何优越性。这一药剂中的硫基肯定是与矿物表面铜离子起键合作用的基团；至于药剂中的羰基氧虽有配位能力，但是否也参与了对铜离子的键合而形成螯合环则尚缺乏资料说明。

硫基醋酸异丙酯曾被用来浮选未经铜离子活化的闪锌矿[99]，其结果与用180克/吨$CuSO_4\cdot5H_2O$活化后用异丙基钠黑药浮选的结果相当，锌回收率为98.8%。这表明此药剂对锌离子有很强的亲合能力，单靠药剂中的硫基是达不到这种程度的，可以估计到这是由于药剂中的羰基氧也参与了

配位，在矿物表面形成了S.O五节环表面螯合物所致。

二烷基单硫代磷酸的钠盐曾被用来浮选硫化铜矿石[100]，但未显示有何优越性。这一药剂有两种异构体：$(RO)_2P(=S)$—OH可提供=S及—O⁻两个给电子原子；$(RO)_2P(=O)$—SH可提供=O及—S⁻两个给电子原子。它们与金属离子成螯的可能性均不大，但现尚缺乏证明资料。

丁黄酸酰甲氧脂是通式为 RO—C(=S)—S—C(=O)—R′（商品名称为Minerec）的药剂系列中的一种。它是一种非离子型的酯类捕收剂，据报导[101]，用来浮选沉淀铜效果较好。这一药剂中含有具配价能力的硃基硫（>C=S）和羰基氧（>C=O），有可能与矿物表面的金属离子生成S.O六节螯合环。

参 考 文 献

[1] F.P.Dwyer, D.P.Mell or,《Chelating Agents And Metal Chelates》, 1964, p.120.

[2] C.Deniges,《Bull.Trav.Sos.Phram.》, 1938, 76, p.13.

[3] G.Gutzeit,《Trans.A.I.M.M.E.》, 1946, 169, p.272.

[4] John C.Bailar,《Chemistry of the Coordination Compounds》, 1956, p.371～383.

[5] L.鲍林，《化学键的本质》，上海科学技术出版社，1966，101～133页。

[6] A.E.马特耳，M.卡尔文，《金属螯合物化学》，

科学出版社，1964，18～23页。
[7] П.М.Соложенкин, Н.И.Копиця, «Ⅶ Международный конгресс по обогащению полезижх ископаемых», 1969, том Ⅱ, стр.224～236.
[8] A.M.Gaudin, «Flotation», 1957, p.199～210.
[9] 同[4], p.359.
[10] 同[4], p.370, p.374.
[11] Prodinger, «Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis», 1940, p.17～19.
[12] F.Feigl, «Specific, Selective and Sensitive Reactions», 1949, p.226～230.
[13] И.А. Каковский и др., «Изв. Вуз, Цветная металлургия», 1962, 4, стр.33～45.
[14] 白银矿冶研究所情报资料室，《矿冶情报》，试刊7，1973。
[15] K.Ravindranath, C.C.Patel, «Trans.Soc.Min. Engrs.A.I.M.E.», 1971, 250, 3, p.217.
[16] С.И.Митрофанов, «Цветные металлы», 1973, 12, стр.72～74.
[17] W.C.Johnson, «Organic Reagents for metals», 1964, v.2, p.85～91.
[18] U.S.Pat. 3469692.
[19] Brevet d' Invention No.1544443.
[20] 北京矿冶研究院情报组，《国外浮选药剂生产和研究概况》，1972。
[21] С.И.Митрофанов, «Селлективная флотация», 1958, стр.286.

[22] 同[4], p.129
[23] 同[4].p.48～50.
[24] А.К.Дившиц, Н.Б.Китаева,《Цветные Металлы》, 1969, 6.
[25] 昆明冶金研究所,《浮选新药剂——丁黄酸烯丙酯》, 1974.
[26] 中条山有色金属公司铜矿峪试验室,《四种浮选新药剂小型试验报告》, 1974。
[27] J.Leja, 同[7], стр.215～223.
[28] M.S.Prasad, S.R.Rao, 《Xth International Mineral Processing Congress Proceedings》, 1971, p.157.
[29] 同[4], p.20～47.
[30] С.И.Полькин, С.Ф.Лантев, 《Обогащение Оловянных руд и россыпей》, 1974, стр.297～314.
[31] 同[1], p.97.
[32] 同[12], p.55
[33] 同[12], p.251～275.
[34] Harry L.Yale, 《Chemical Reviews》, 1943, p.241.
[35] I.Mellan, 《Organic Reagents In Inorganic Analysis》, 1941, p.192.
[36] H.D. Peterson et al, 《Trans. SME/AIME》, 1965, 232, p.388～392.
[37] M.C.Fuerstenau et al, 《Trans. SME/AIME》, 1970, 247.

[38] А.М.Ключникова и др.,《Цветная металлургия》,1968,3.

[39] I.Xavier et al, 《Sci.and Kulture》, 1954, 20, p.146.

[40] M.C.Fuerstenau et al, 《Trans.SME/AIME》, 1967,238,p.200.

[41] 昆明冶金研究所，《云南一矿重选尾矿中氧化铜矿物的综合回收》，1970。

[42] С.И.Горловский и др.,《Ⅶ Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых》,1969,TOMI,стр.398～413.

[43] Jiri stary, 《The Solvent Extraction of Metal chelates》,1964,p.115～121.

[44] 同[12], p.49.

[45] A.C.Vivian,《Mining Magazine》,1927,36p.348.

[46] И.Х. Влодавский и др., 《Обогащениеруд》, 1961.

[47] О.С.Богданов,《С.А.》, 1960,54,15150.

[48] U.S.S.R.No.98,944(1958).

[49] H.A.Flaschka,《Chelates in Analytical Chemistry》,1967,v.1,p.66～67.

[50] 同[12],p.428.

[51] 同[12],p.294.

[52] W.Prodinger, 《Organic Reagents Used in Quantitative Inorganic Analysis》,1940,p.52.

[53] D.N.Collins, 《Trans.I.M.M.》, 1967,c76,p.77～93.

[54] 广西大厂矿务局等单位，《广西大厂矿务局长坡选矿厂锡石浮选工业投产试验报告》，1976。
[55] 云锡黄茅山选厂等单位，《黄茅山细粒锡石浮选初步试验报告》，1977。
[56] 《Trans.I.M.M》,1967,c76,p.192～195.
[57] 冶金部矿冶研究所，《钨锡细泥等氧化矿浮选的新型捕收剂——苯乙烯膦酸》，1976。
[58] 江西有色冶金研究所，《苯乙烯膦酸浮选西华山钨细泥试验报告》，1977。
[59] 同[12]，p.304～305。
[60] 同[4]，p.72。
[61] 同[4],p.673～677。
[62] B.W.Holman,《Bull.I.M.M.》,1930,№ 314.
[63] Г.Б.Деничына и др.《Ин-та Цвет.Мет.и Золота》,1954,24,стр.40～55.
[64] Г.В.Д еличина,《冶金文摘(苏)》，1957，№ 13896。
[65] 同[4],p.53.
[66] Arthur E.Martell,《Stability Constants of Metal-Ion Complexes》,1964, Section Ⅱ, p.358～359.
[67] 同[4],p.692～694.
[68] 同[12],p.242～248.
[69] 同[1],p.127～128.
[70] Л.Я.Шубов,《Цветные металлы》，1969,1.
[71] В.А.Глембоцкий,В.И.Классен, И.Н.Плаксин,《Флотация》,1961,стр.110.

[72] О.С.Богданов и др., «Цвет.мет.», 1976,4, стр.72～80.
[73] 中条山有色金属公司胡家峪矿选矿厂，《选矿新药剂-200号在我厂的应用结果》，1975。
[74] А.В.Глембоцкий и др.,«Цвет.мет.»,1968,7.
[75] Г.Н.Тюренкова, и др.,«Цвет.мет.»,1963,2.
[76] H.A.Flaschka,«Chelates in Analytical Chemistry»,1967,v.1,p.65.
[77] И.А.Каковский и др.,«Изв.ВУЗ,Цвет.металлургия»,1965,1.
[78] 东川矿务局革委会，《东川氧化铜矿新浮选剂的应用和研究》，1973。
[79] 同[11],p.103.
[80] 同[12],p.181.
[81] 同[1],p.48,p.119.
[82] H.Erienmeyer et al,«Helvetica Chimica Acta», 1942,25,p.241～245.
[83] 同[66],p.597～599.
[84] G.Rinelli, A.M.Marabini,《国外金属矿选矿》，1975,7～8期。
[85] «C.A.»,1959,53,9014.
[86] 同[12],p.196～200.
[87] C.C.Dewitt,«J.Am.Chem.Soc.», 1939, 61,p. 1247～1249.
[88] «C.A.»,72,48496n(1971).
[89] «C.A.»,56,5696(1962).
[90] «C.A.»,70,59807s(1969).

[91] 同[12],p.215～225.
[92] 同[1],p.118.
[93] U.S.Pat.1952907(1928).
[94] S.A. Wrobel, 《Mining and Mineral Eng.》, 1969,4,p.35.
[95] B.Yarar, J.A.Kitchener, 《Trans.I.M.M.》, 1970,c79.
[96] D.W.Fuerstenau,《Froth Flotation 50th Anniversary volume》,1962,p.180.
[97] 冶金部长沙矿冶研究所,《浮选药剂参考资料》（讨论稿）中册，9-15～9-20页（1977）。
[98] 《C.A.》71,52403(1968).
[99] U.S.Pat.3235007.
[100] U.S.Pat.3317040.
[101] 《C.A.》,66,87756k(1967).

第五章　有机螯合调整剂的螯合特性与浮选性能

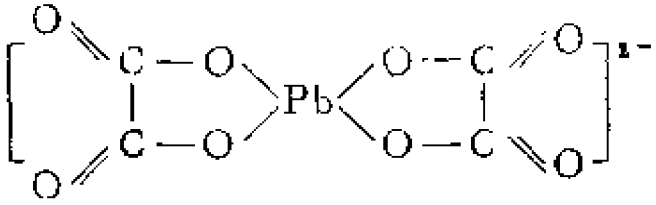
浮选中作为调整剂（抑制剂、活化剂）来应用的有机螯合剂多是以氧或氮为给电子原子的螯合剂。其结构中除了用以成螯的基团之外，尚含有其它亲水基团，因此它们与金属离子所形成的螯合物是亲水的或水溶性的。螯合调整剂的一般原理已在第二章及第三章中叙述过，给电子氧原子和氮原子的类型及配位能力亦在第四章列述过，这里只对一些有代表性的螯合调整剂的螯合特性与浮选性能进行阐述。

第一节　草酸的螯合性能与浮选抑制作用

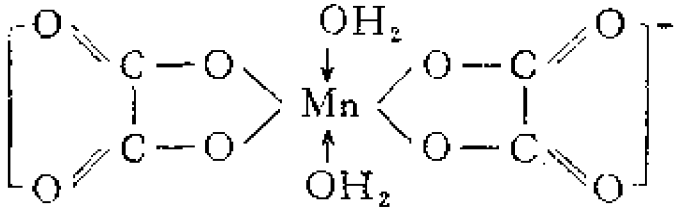
草酸（乙二酸）的结构为：HOOC—COOH，它是一种二元羧酸。常见的是含有二分子结晶水的单斜晶体，含水的草酸晶体在常温的干燥空气中能慢慢失去水分。草酸在水中的溶解度不大。

在草酸分子中两个羧基直接相连，表现出一些比较特殊的性质。它的酸性比其它的二元羧酸都强，与一元羧酸相比较，则它的酸性更为显著（它的解离常数$K_1=3.6\times10^{-2}$），这是因为两个羧基直接相连，一个羧基对另一个羧基发生了诱导影响的缘故。

草酸离子可与很多金属离子生成螯合离子，例如它与Pb^{+2}离子生成结构如式（5-1）的双草酸根络铅离子[1]，又如在浓度高时，它与Mn^{3+}离子生成结构如式（5-2）的



(5-1)



(5-2)

含水的螯合离子[1]。它与Fe^{3+}、Fe^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Al^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}等金属离子均可形成螯合物，各种金属离子所成的螯合物的稳定常数对数值示于表5-1[2]。

草酸与各种金属离子所形成的螯合物的稳定常数的对数值 表5-1

金属离子	logK	金属离子	logK
Mg^{2+}	3.43(K_1)	Fe^{3+}	10(K_1)
Ca^{2+}	3.00(K_1)	Co^{2+}	18($K_1K_2K_3$)
Sr^{2+}	2.54(K_1)		4.7(K_1)
Ba^{2+}	2.31(K_1)		6.7(K_1K_2)
Mn^{2+}	3.89(K_1)	Ni^{2+}	5.3(K_1)
Mn^{3+}	9.98(K_1)	Cu^{2+}	8.29(K_1K_2)
	16.57(K_1K_2)	Zn^{2+}	7.04(K_1K_2)
Fe^{2+}	4.7(K_1)	Cd^{2+}	5.66(K_1K_2)

表5-1的数据表明，草酸与很多种金属离子均能生成稳定的螯合物，特别是与Fe^{3+}及Mn^{3+}离子生成的螯合物（亲水的螯合离子）更为稳定。因此在金属氧化矿的浮选中（用脂肪酸或羟肟酸之类的强捕收剂时）为了抑制铁锰矿物或受铁锰及其它金属离子活化的脉石矿物，应用草酸作调整剂往往是特别有效的。它的作用一方面是以生成稳定的可溶

合离子的方式从脉石矿鳌的物表面排除与晶格联系最牢固的铁锰离子，去掉其所受的活化作用（这在用硫酸、盐酸等一般的酸时是不可能达到的，据测定用草酸浸出铁要比硫酸及盐酸快三倍）；另一方面，草酸还可吸附于铁、锰矿物之上，增大矿物表面的亲水性，并阻碍捕收剂的附着。按照测定[3]，草酸在矿物表面的吸附量与矿物表面含铁量的关系如图 5-1 所示。由图中可以看到由于草酸对铁的螯合能力很强，它在含铁矿物（假缘赤铁矿、电气石）和被铁所活化的锡石表面吸附能力很强，但草酸对锡无螯合能力，因此它在纯净的未被铁所活化的锡石表面上的吸附能力很弱。

在实际应用方面，可举草酸在锡石浮选中的应用为例。用氧肟酸（HM-50）浮选锡石时，主要的困难在于矿石中存在着与锡石浮选性质相接近的矿物，特别是电气石和铁矿物（氧化物和氢氧化物）。锡石中往往含有各种型式的铁杂质

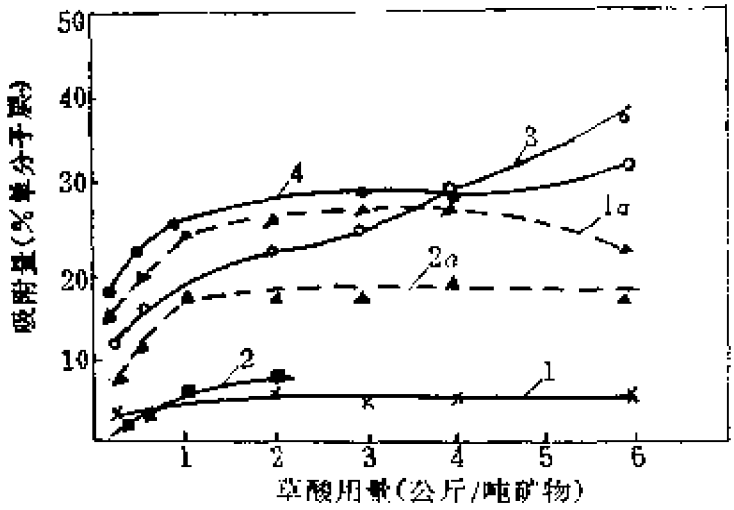


图5-1 草酸在锡石，假像红铁矿及电气石上的吸附（pH=3.1～3.3）

1 —锡石$_1$（未被铁活化的）；1a----锡石$_1$（被铁活化了的）；
2 —锡石$_2$（未被铁活化的）；2a----锡石$_2$（被铁活化了的）；
3 —电气石；
4 —假像红铁矿

（从固溶体到表面覆盖）致使锡石与铁矿物的浮选性质更为相似，因而更加剧了锡石浮选的困难。但如锡石表面纯净（人工锡石或表面清洗过的天然锡石），则用草酸作调整剂可使氧化铁矿及电气石均受到抑制，而锡石仍能浮选良好。这可由图 5－2 和图 5－3 中所示结果明显看到。

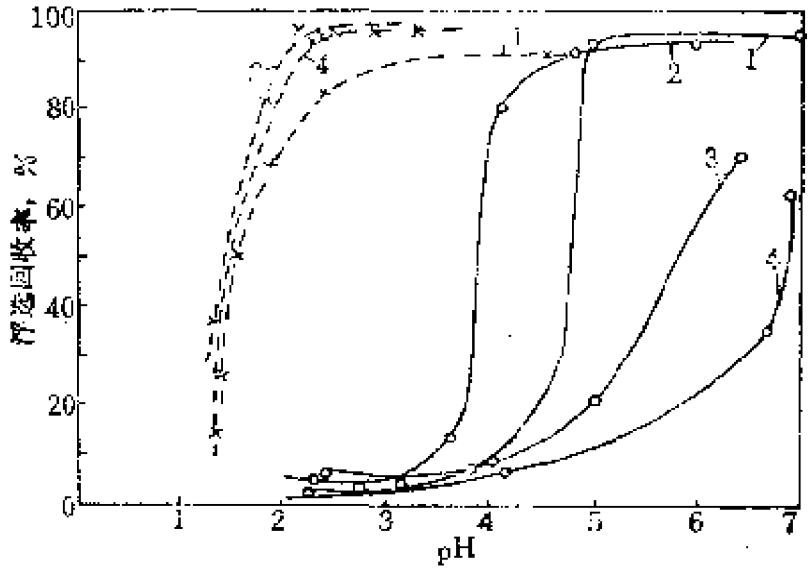


图 5－2　用盐酸及用草酸调浆时，HM-50（1 公斤／吨）对锡石、电气石及假像赤铁矿的浮选回收率与介质pH的关系

----×----盐酸；——○——草酸

1—天然锡石；2—清洗过的锡石；3—电气石；4—假像赤铁矿

用草酸作调整剂时，含铁矿物受到抑制，而锡石仍能浮选良好，显然是由于草酸在含铁矿物上吸附能力强，在锡石表面吸附能力弱所造成的。用草酸作调整剂对锡石与含铁矿物的人工配料进行浮选试验，分离效率可达70～75%，对某实际矿石的试验亦得到了较好的效果[3]。

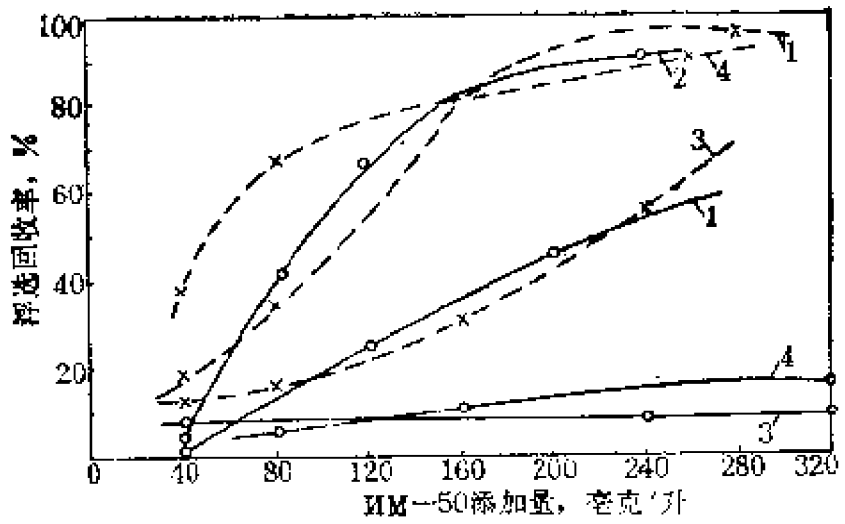


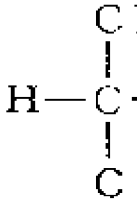
图5-3 用盐酸调浆(pH=1.1～1.3)及用草酸调浆（pH=3.1～3.3）时，HM-50用量对锡石，电气石及假像赤铁矿浮选回收率的影响

----×----盐酸；——○——草酸

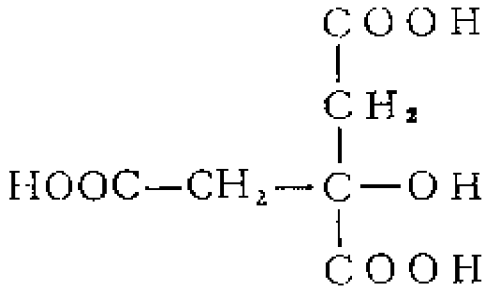
1—天然锡石；2—清洗过的锡石；3—电气石；4—假像赤铁矿

第二节　乳酸及柠檬酸的螯合性能与浮选抑制作用

乳酸的结构示于式（5-3），柠檬酸的结构示于式(5-4）。二者都属羟基羧酸类，分子中都含有羟基和羧基，所不同的是柠檬酸中有三个羧基，而乳酸中只有一个羧基。

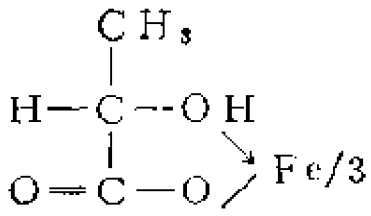


(5-3)

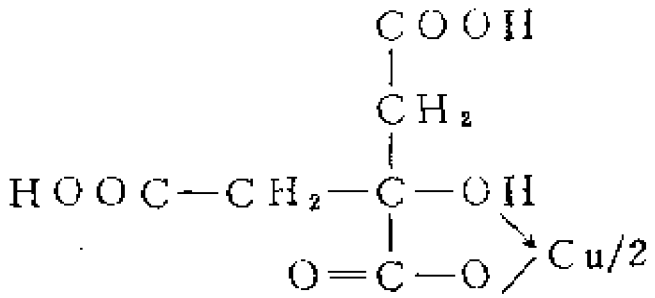


(5-4)

这两种酸与铜、铁、镁、钙等一些金属可以形成水溶性的螯合物，例如乳酸与Fe^{3+}离子作用生成结构如式（5-5）的螯合物，其中因含羰基和完整的羟基等亲水基团，故而亲水。又如柠檬酸与Cu^{2+}离子作用，生成的螯合物结构



(5-5)



(5-6)

如式（5-6）。因其中含有羧基及羟基等亲水基团，故而亲水。这两种酸与铜及铁所形成的螯合物特别稳定，故而在以脂肪酸为捕收剂的浮选中，它们对于抑制含铁的硅酸脉石矿物如角闪石、辉石、黑云母等是特别有效的。它们对这些矿物之所以产生较强的抑制作用，就因为它们凭借着对矿物晶格中的铁有着较强的螯合能力（对晶格中的镁、钙等也有一定的螯合能力），因而吸附于矿物表面，使矿物表面亲水性增强并阻止捕收剂的吸附。

文献中[4]有过用乳酸、柠檬酸抑制硅质脉石的记载。在锡石浮选工艺流程的研究中[5]，柠檬酸曾被用作调整剂。下面举一个应用乳酸作脉石抑制剂的浮选试验数据。有人[6]在用油酸从石榴石、长石、辉石、角闪石、黑云母等硅质矿石中浮选钛铁矿时，应用乳酸作为脉石抑制剂，获得了较好的结果。试验是以国外某生产现场－48目的分级器沉砂为物料，经过脱泥后稀释到2.5：1的液固比，在实验室浮选机中用油酸（0.3公斤/吨）进行粗选。粗精矿中加入浓度为72%的乳酸0.35公斤/吨在pH5.5下进行精选。所得结果示于表5－2。

国外某钛矿石用油酸作捕收剂乳酸作脉石抑制剂所得的浮选试验结果　　表5-2

产　品	产量，%	TiO_2%	回收率，%
精矿	39.62	10.4	88.09
精选尾矿	10.03	7.1	3.92
粗选尾矿	47.64	2.0	5.24
矿泥	2.71	18.4	2.75
	100.00	18.2	100.00

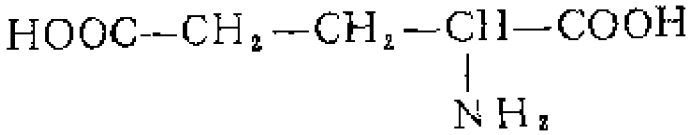
如对表5-2所述精矿再次进行精选，可得到含TiO_2为44.5%的精矿，而回收率为78%，应用一般非螯合的脉石抑制剂是得不到上述这样良好的结果的。

第三节　氨基酸类的螯合性能与浮选抑制作用

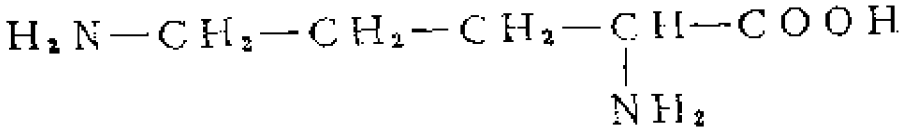
在第四章中曾经谈到在α或β位置上与羧基连接着的氨基氮是形成螯合闭环的有效基团。羧基与氨基这两种基团都是亲水的，如果在用以成螯的基团之外尚有多余的羧基或氨基，就能形成水溶性螯合物。因此，多羧基单氨基酸、单羧基多氨基酸以及多羧基多氨基酸均能形成水溶性螯合物，可以作为脉石的有效抑制剂。

这一类化合物有的是由天然蛋白质水解产物中分离出来的，例如含一个氨基二个羧基的天冬氨酸如式（5-7）及谷氨酸如式（5-8）含两个氨基一个羧基的乌氨酸如式(5-9)及精氨酸如式（5-10)等；有的则是由合成法制出，如乙二胺四乙酸如式（5-11）等。

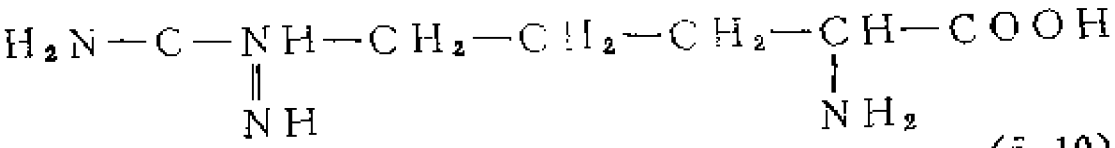
$$HOOC-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH \qquad (5\text{-}7)$$



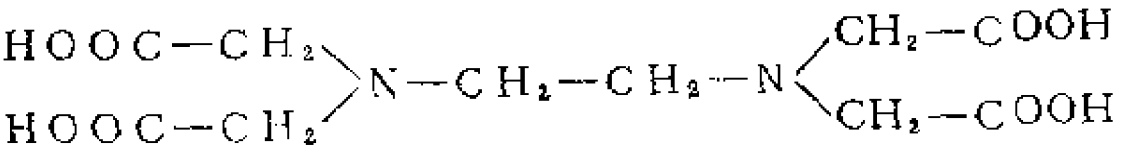
(5-8)



(5-9)

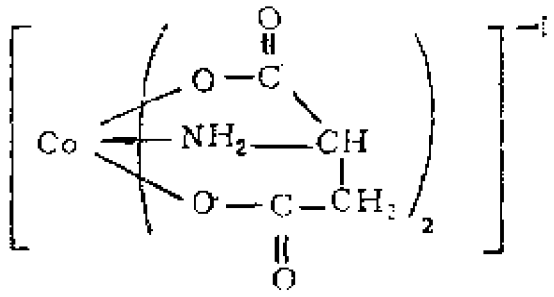


(5-10)



(5-11)

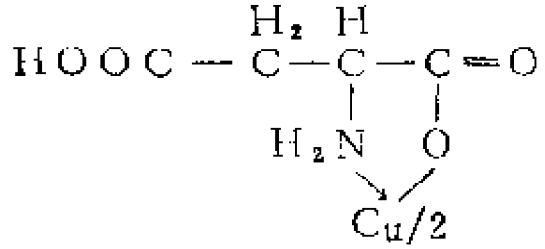
上述各种氨基酸均能与金属离子形成螯合物，但螯合物的结构则因氨基酸及金属离子种类不同而不同。例如天冬氨酸与Co^{3+}离子形成结构如式(5-12)的螯合阴离子[7]，其中天冬氨酸除以两个羧基与Co^{3+}离子结合外，还以其氨基中的氮与Co^{3+}成配价键结合。因此，在这里天冬氨酸是一个三合螯合剂，所形成的螯合离子为三合结构。Co^{3+}的



(5-12)

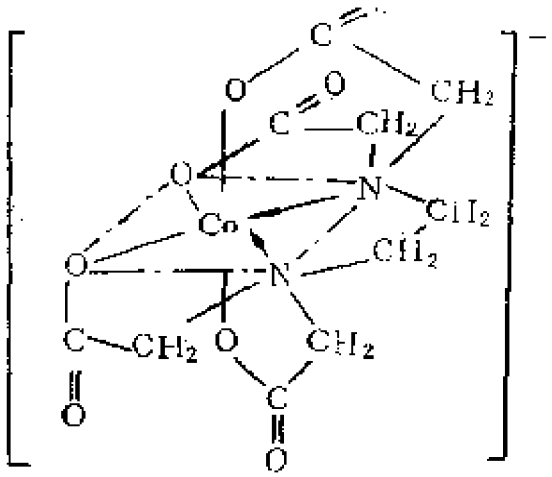
配位数为6，故需两个天冬氨酸分子与一个Co^{3+}离子结合，而所形成的螯合离子为－1价。天冬氨酸还可能以它的一个羧基与一个氨基去与某些金属离子形成二合结构的螯合物，例如它与Cu^{2+}离子作用，生成的螯合物结构示于式(5-

13)。这一螯合物因含有可电离的亲水基团—COOH，故也是高度亲水的或水溶性的。



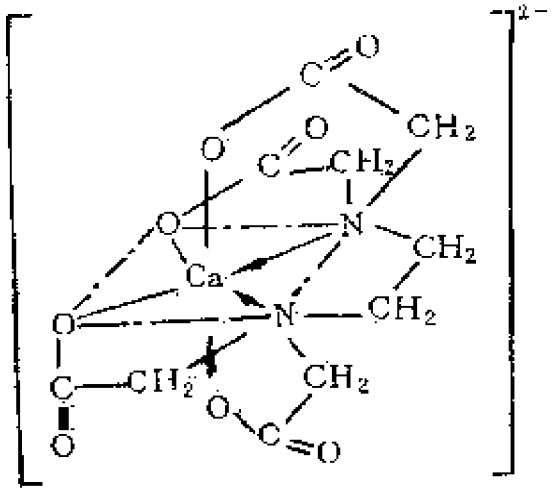
(5-13)

再来看看乙二胺四乙酸的情况。乙二胺四乙酸(EOTA)是一个著名的螯合剂，它能与多种金属生成稳定的水溶性的螯合物，与Ca^{2+}、Mg^{2+}等碱土金属离子也能生成非常稳定的水溶性螯合物，因此它在水的软化、去垢、纤维染色以及分析等方面用途极为广泛。它目前已在工业上大量生产，价格大降，是首屈一指的有机掩蔽剂。乙二胺四乙酸与Co^{3+}离子作用时是一个六合螯合剂，其结构如式(5-14)[8]。乙二胺

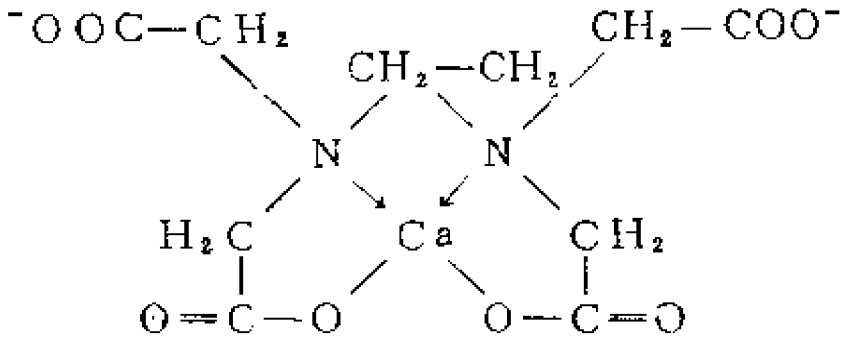


(5-14)

四乙酸阴离子（四价）与Ca^{2+}离子形成非常稳定的螯合物，但至今还不知道其结构究竟如何，可能Ca^{2+}离子的配位数是6，而螯合剂是六合的，形成结构如式（5-15）的螯合离子[9]，也可能Ca^{2+}的配位数为4，而螯合剂是四合的，形成结构如式（5-16）的螯合离子[9]。近来发表的文献似乎多倾向于六合结构，但由于所形成的盐是水化的，



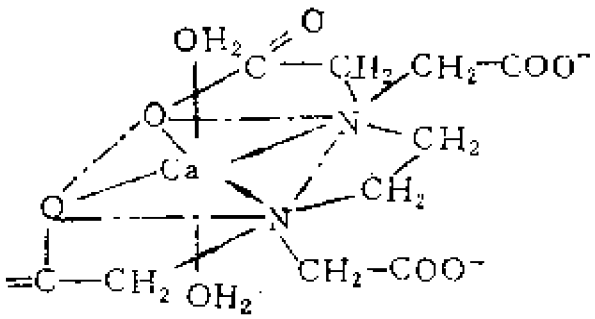
(5-15)



(5-16)

所以也可能螯合剂是四合，而钙离子是六配位的[9]，即形成结构如式（5-17）的化合物。

(5-17)



从以上的例子可以看出，羧基及氨基总数大于2的氨基酸类与金属离子所形成的螯合物，或为溶于水的螯合离子，

或螯合物中带有亲水的基团，因此也是水溶性的或强烈亲水的。这种特性使它可以在浮选中用来作为抑制剂。

不同的氨基酸对金属离子所生成的螯合物的稳定性不同，因此作为抑制剂时，浮选性能也不完全相同。现将天冬氨酸、谷氨酸、乙二胺四乙酸几种螯合剂与金属离子所形成螯合物的稳定常数的对数值[10]示于表5-3。由表5-3所列数据可以看出，天冬氨酸与谷氨酸的螯合能力相近，而乙二胺四乙酸的螯合能力则比天冬氨酸与谷氨酸要强得多。最为突出的是乙二胺四乙酸对Ca^{2+}和Mg^{2+}离子亦有很强的螯合能力。

不同的氨基酸与各种金属离子所形成的螯合物的稳定常数对数值　　表5-3

螯合剂 / logK / 金属离子	天冬氨酸	谷氨酸	乙二胺四乙酸
Mg^{2+}	2.43	2.43	8.69
Ca^{2+}	1.60	1.60	10.59
Mn^{2+}	3.90	—	13.40
Fe^{2+}	—	—	14.45
Fe^{3+}	—	—	25.10
Cu^{2+}	8.40	—	18.30
Co^{2+}	5.60	—	16.10
Ni^{2+}	6.90	—	18.40
Zn^{2+}	5.60	—	16.10
Pb^{2+}	—	—	18.20

高特柴特[63]曾用人工配料及天然矿石进行浮选试验以考察上述几种氨基酸作为抑制剂的效果。现将其人工配料铜矿样的试验结果摘列如下：

为了突出螯合剂的抑制作用，选用了本身极无选择性的

乳化捕收剂。这种乳剂的配比为：2 毫升油酸，1.5 毫升重液体石蜡，0.5毫升煤油，3 毫升 1 %的十二烷基硫酸钠溶液，2 毫升 3 %的乳化剂 x_1 溶液，21毫升水。

比较各种氨基酸对脉石抑制效果的对比试验条件及结果 表5-4

编号	药剂条件	产品	重量，克	含铜品位，%	回收率，%
1	0.1毫升10%的苏打溶液，0.2毫升10%的硅酸钠溶液，搅拌4分钟，1.3毫升乳化捕收剂，搅拌2分钟，0.01 毫升 B_{18} 起泡剂。	精矿	14.73	7.21	95.08
		尾矿	14.84	0.37	
		原矿	29.51	3.78	
2	同试验 1，但在添加苏打之前先添加 0.15 毫升 1 %浓度的天冬氨酸并搅拌 3 分钟。	精矿	7.61	13.80	94.45
		尾矿	21.75	0.28	
		原矿	29.36	3.78	
3	同试验 1，但在添加苏打之前先添加 0.15 毫升1%浓度的谷氨酸并搅拌 3 分钟。	精矿	5.24	19.70	93.31
		尾矿	23.85	0.31	
		原矿	29.09	3.80	
4	同试验 1，但在添加苏打之前先添加0.15毫升 1 %浓度的乙二胺四乙酸并搅拌 3 分钟。	精矿	4.31	24.92	95.89
		尾矿	25.39	0.18	
		原矿	29.70	3.77	
5	同试验4，但乙二胺四乙酸系在添加捕收剂之后再行加入。	精矿	12.35	8.53	94.18
		尾矿	17.23	0.38	
		原矿	29.58	3.78	

“人工配料铜矿样”系10%的孔雀石，30%的石灰石与60%石英的混合物(含铜3.77～3.8%)，粒度均小于 60 目。浮选试验用30克矿样在小型实验室浮选机（容积 150 毫升）

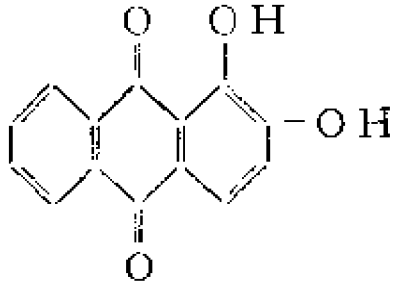
内进行。所得试验结果列于表5-4。表中所列的试验结果表明，氨基酸类螯合剂在浮选中作为脉石抑制剂有着突出的效果。在所用的几种氨基酸中，乙二胺四乙酸的效果比天冬氨酸和谷氨酸更好，这是由于乙二胺四乙酸对金属离子的螯合能力比另两种氨基酸更强的原故。乙二胺四乙酸不仅对铁、钴、锰、铜、锌等金属离子有很强的螯合能力，而且对钙、镁等碱土金属离子也有很强的螯合能力，它可以消除这些离子对脉石矿物的活化作用，同时还可以吸附于石灰石之类的碱土金属矿物表面，增加其亲水性并阻止捕收剂附着，故而抑制效果特别好。其它人的试验研究[11]也表明，由于乙二胺四乙酸对活化离子的螯合作用，石英的浮选可以完全地受到抑制。应当注意，为了有效地抑制脉石，乙二胺四乙酸应在捕收剂之前给入矿浆，否则在捕收剂已经附着于脉石矿物表面之后，则不易再被乙二胺四乙酸脱除。这可由表5-4中实验4与实验5的结果对比明显看到。还应注意，乙二胺四乙酸的用量不能过高，否则对欲浮矿物的浮选也会有不良影响。

乙二胺四乙酸现已能在工业上大量生产，它在浮选中是可能有实用价值的，值得注意。

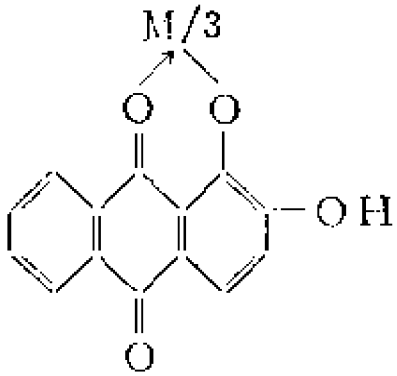
第四节　多羟基蒽醌类的螯合性能与浮选抑制作用

带有磺基、羟基、羧基、氨基等附加亲水基团的这种醌类，大多数均能生成亲水性或水溶性的螯合物。这种醌类是染料生产中的中间产品，可大规模生产，故从实践观点来看，它们是适宜于用作浮选抑制剂的。例如1,2-二

羟基蒽醌（5-18），商品名称为茜素。它与 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}等离子均能生成结构如式（5-19）的螯合物。此螯合物中，因含有空闲着的亲水的羟基与羰基。故而是亲水性

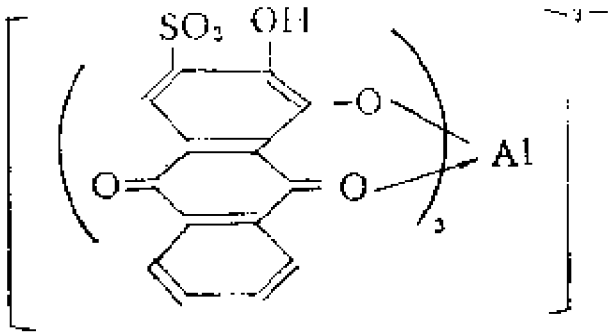


(5-18)



(5-19)

的(茜素是所谓媒染染料，在染色时须用铝、铁或铬的醋酸盐作媒染剂，正是因为 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+} 与茜素生成各种具有不同鲜艳颜色的螯合物的原故)。在茜素中再引入一个能增加水溶性的基团，则可与金属离子生成水溶性的螯合离子。例如茜素中引入磺酸根成为茜素磺酸，它与铝形成水溶性的螯合离子[12]，其结构如式（5-20）。许多茜素的衍生物也可以

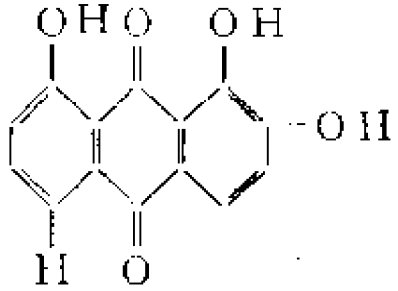


(5-20)

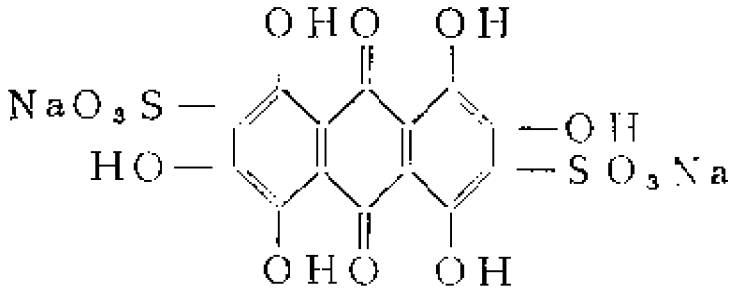
作为染料，总称为茜素染料。茜素磺酸钠的商品名称为茜素红-S，也是茜素染料的一种。

应用这一类螯合剂作脉石抑制剂时，合宜的操作手续是首先加入这种螯合抑制剂，用量约为每吨矿石 0.02～0.04 公斤，搅拌数分钟后，在酸性矿浆中进行浮选。这种螯合剂对铁、铬等金属的螯合能力较强，故用来消除 Fe^{3+}、Cr^{3+}等离子对脉石矿物的活化作用是比较有效的。曾有人[6]在用油酸作捕收剂浮选赤铁矿及铬铁矿时，用茜素及茜素红-S作脉石抑制剂取得了较好的结果。

应当注意的是，茜素染料不仅因消除活化离子而对脉石矿物有良好的抑制作用，而且对某些金属矿物也有抑制作用，特别是当用量较高时，抑制作用就更强。例如，曾经研究证明[13]，在用油酸作捕收剂时，茜素、茜素红-S、醌茜素如式(5-21)及蒽蓝如式(5-22)对锡石、萤石、石英等矿物



(5-21)

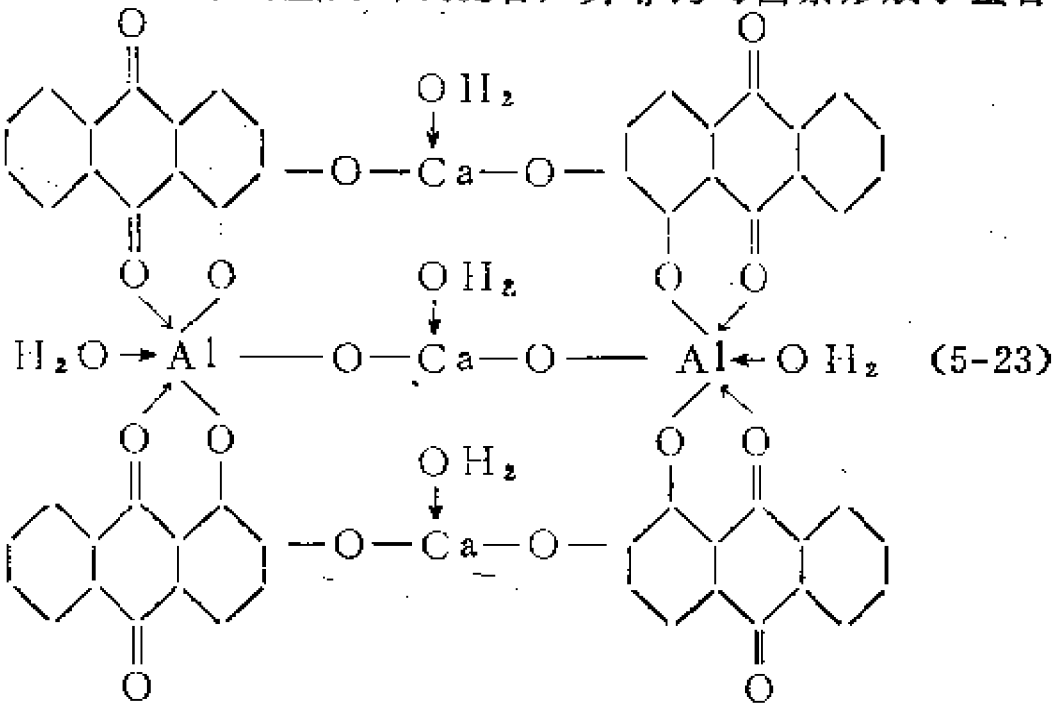


(5-22)

的浮选皆有抑制作用。在有些情况下，添加金属盐可明显增强茜素染料的抑制作用。例如钡可增强茜素红-S及醌茜素对锡石的抑制，而钙可增强醌茜素及茜紫对锡石的抑制。用50毫克/升的 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$及10毫克/升的茜素红-S可以在所有的pH值下使锡石完全受到抑制，而在不加 Ba^{2+}时，则

需200毫克/升的茜素红-S才能完全抑制锡石。钡在增强茜素红-S抑制效果方面的作用相似于钡在其它浮选系统中将捕收剂连接于矿物所起的活化作用，所不同的是在此系统中钡是将染料连接于矿物上，因而促进了抑制作用。

关于茜素染料对金属离子的螯合特性还是研究得很不够的。它们对某些金属离子虽有亲合力。但不一定形成螯合物，可以通过其中的羟基或羰基以单合络合剂的形式去与金属离子键合。例如，上述几种茜素染料对锡的亲合力均不强，需要较高的浓度（200～300毫克/升）才能使锡石完全受到抑制，估计这几种茜素染料均不能与锡成螯。各种茜素对钙、钡的亲合力较强，但也不能肯定是形成了螯合闭环，例如茜素可以形成结构如式（5-23）的化合物[14]，其中钙是取代羟基中的氢而与氧键合，并非钙与茜素形成了螯合闭

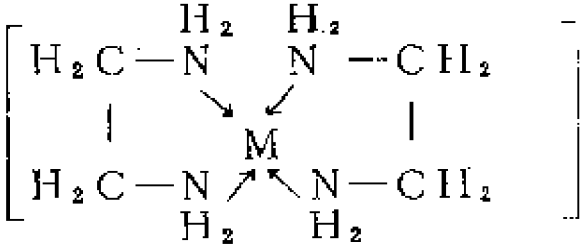


(5-23)

环。按此推理，各种茜素与吸附于矿物表面的钙、钡的作用，也可能是通过一个羟基去键合，而并非形成了螯合闭环。但是无论如何，所形成的化合物总是亲水性的。

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

乙二胺（$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$）可与Pt^{2+}、Pd^{2+}、Cu^{2+}等金属离子生成稳定的水溶性螯合离子[15,16]，其结构如式（5-24），其中乙二胺是以它所含的两个氮去与金属离子



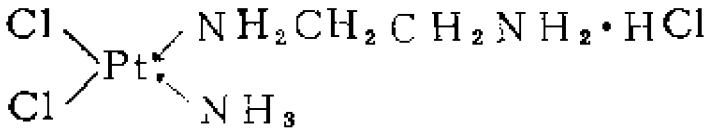
M代表二价金属离子　(5-24)

子配位，此时乙二胺的作用为二合螯合剂，乙二胺与Ag^+、Tl^+等金属离子则是以单合络合剂的形式去结合（只以其中的一个氮去与金属离子键合）形成的是非螯形络合物[18]。

丙二胺（$H_2N—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$）的性质与乙二胺相似，它也可与Pt^{2+}、Pd^{2+}、Cu^{2+}等金属离子形成螯合离子，所不同的是丙二胺形成的是N，N六节环，而乙二胺形成的是N，N五节环。丙二胺的螯合能力不如乙二胺强，丙二胺与金属形成的螯合离子的稳定性不如乙二胺所形成的高。以它们对Cu^{2+}的结合为例，乙二胺的$\log K_1$值为10.72，$\log K_1K_2$值为20.1，而丙二胺的$\log K_1$值为9.77，$\log K_1K_2$值为16.9[17]。

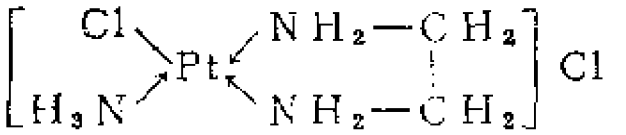
乙二胺及丙二胺均可与多种无机酸形成盐。例如，乙二胺与盐酸形成$NH_2CH_2CH_2NH_2\cdot 2HCl$[18]；与硝酸形成$NH_2CH_2CH_2NH_2\cdot 2HNO_3$[19]。同理，乙二胺与硫酸可形成$NH_2CH_2CH_2NH_2\cdot H_2SO_4$；与磷酸可形成$NH_2CH_2CH_2NH_2\cdot H_3PO_4$[20]。乙二胺及丙二胺的各种无机酸盐水溶性良好。乙二胺及丙二胺的无机酸盐在与金属离子结合

时，是用其中未与酸分子相结合的那个氨氮去与金属离子配位。例如，Pt^{2+}所形成的化合物 $Pt(en,HCl)\cdot NH_3\cdot Cl_2$ 中（en代表乙二胺），乙二胺盐酸盐（en,HCl)就是通过其中的氨氮与 Pt^{2+} 键合[9]，其结构示于式（5-25）。这种化合物不稳定，通过弱碱的作用形成螯环化合物



(5-25)

$[Pt\ enNH_3Cl]\ Cl$[18,19]，其结构如式（5-26)所示。这就是说，乙二胺或丙二胺的无机酸盐在碱性溶液中，实际上



(5-26)

仍是通过乙二胺或丙二胺的两个氨氮去与金属离子键合，形成的仍是金属乙二胺或丙二胺的螯合离子。

乙二胺（或丙二胺）及其无机酸盐均可溶解位于矿物表面上的可与之成螯的金属离子。例如，按照东川矿务局的试验[20]，乙二胺磷酸盐可以溶解孔雀石及硅孔雀石等含铜矿物，溶液呈紫色。这表明乙二胺磷酸盐是通过形成双乙二胺络铜螯合离子而对矿物起溶解作用，因为双乙二胺络铜螯合离子在水溶液中就是呈紫色[18]。

应用乙二胺或丙二胺的无机酸盐作浮选调整剂是我国东川矿务局首创的。由于乙二胺不便使用，故作成乙二胺或丙二胺的无机盐来使用。目前制作的是乙二胺或丙二胺磷酸盐和硫酸盐，二者效果基本一致。几个选厂的工业试验结果表明[20,21]，每吨矿石添加乙二胺磷酸盐80～160克，在精矿品位基本一致的情况下，按矿石性质的不同回收率可提高2.23%～9.24%(绝对值)，而硫化钠用量降低22%～34%，

丁黄药用量降低8%～43%。

应用乙二胺磷酸盐作调整剂所取得的效果是十分显著的，但对它的作用机理则还不够清楚。估计它的作用可能有两方面：（1）清洗脉石矿物的表面，从而对脉石矿物起抑制作用。这是由于乙二胺可与脉石矿物表面起活化作用的金属离子（如Cu^{2+}离子）形成了水溶性的螯合离子，使之脱离了矿物表面，因而清除了这些金属离子对脉石矿物的活化作用；（2）乙二胺使硅孔雀石等难溶的矿物表面得以微量溶解，从而对这些因为难溶而难浮的含铜矿物起活化作用。这是由于增进含铜矿物表面的铜微量溶解之后，得以在含铜矿物表面造成捕收剂的多层覆盖状态，有利于浮选（参阅第三章第二节）。

关于乙二胺对难浮的含铜矿物起活化作用的估计，可由应用乙二胺作调整剂后回收率大幅度提高的事实加以证明。浮选总回收率的提高主要是由于提高了结合氧化铜及游离氧化铜的回收率，对硫化铜的回收率影响不大。以汤丹矿选厂的工业试验结果[20]为例，使用乙二胺磷酸盐和不使用乙二胺磷酸盐时，精矿中各铜相的回收率结果示于表5-5。汤丹选矿目前所处理的矿石结合率为30～40%，氧化率为75～85%，故应用乙二胺磷酸盐后总回收率提高较大，绝对值提高了9.24%[21]。

乙二胺磷酸盐对汤丹铜精矿中各铜相回收率的影响 表5-5

药剂条件	铜精矿中各铜相的回收率，%			
	结合氧化铜	游离氧化铜	活性硫化铜	惰性硫化铜
不用乙二胺磷酸盐	25.14	74.66	79.15	54.56
使用乙二胺磷酸盐	40.79	86.28	79.2	53.53

汤丹难选氧化铜矿石中含有相当数量的硅孔雀石。众所周知，硅孔雀石在水中极难溶解，在碱性矿浆中亦不能硫化，故不能为黄药所捕收。用少量的乙二胺磷酸盐使硅孔雀石表面上的铜微量溶解，对硅孔雀石的浮选应是有利的。在物相分析中，硅孔雀石的一部分进入结合氧化铜，其余部分进入游离氧化铜。应用乙二胺磷酸盐使精矿中结合氧化铜与游离氧化铜的回收率大幅度增长，其原因可能是在此条件下硅孔雀石受到活化所致。但这只是根据乙二胺的化学性质和浮选试验结果对作用机理所作的推断，并非直接的证明。进一步弄清楚这个问题，需要用纯矿物再作试验、考查。

东川矿务局应用丙二胺磷酸盐作调整剂与乙二胺磷酸盐的效果基本一致。

应用有机螯合剂作活化剂的实例不多，东川矿务局的发现是有启发性的，在其它难浮矿物的浮选中，值得应用这一原理进行研究。

参 考 文 献

[1] A.E.马特耳，M.卡尔文，《金属螯合物化学》，科学出版社，1964，64～65页。

[2] 同[1]，545～546页。

[3] С.И.Горловский，« Ⅷ Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых»，1969，том Ⅰ，стр，398～413。

[4] U.S.Bur.Mines R.I.3239 and R.I.3223。

[5] 《冶金文摘》，1961，第一分册，第4、5期。

[6] G.Gutzeit，«Trans.A.I.M.M.E.»，1946，169，p.272～286。

[7] 同[1],69页。
[8] 同[1],22页。
[9] 同[1],14页。
[10] 同[1],563～564页,567～568页,581～582页。
[11] C.B.Daellanbach, T.D.Tiemann, «Trans.A.I.M.E.», 1964, 229, p.59.
[12] 严志弦,《络合物化学》,人民教育出版社,1960,266页。
[13] R. Schuhmann, Jr. Brahm Prakarh, «Mining Engineering», 1950, 5.
[14] John C.Bailar, «Chemistry of The Coordination Compounds», 1956, p.750.
[15] 同[1],11页。
[16] 同[14],p.65～66。
[17] 同[1],550页,554页。
[18] B.И.库兹涅佐夫等,《化学试剂与制剂手册》,化学工业出版社,1958,703～704页。
[19] Raymond E.Kirk, Donald F.Othmer, «Encyclopedia of Chemical Technology», 1950.5, p.900.
[20] 东川矿务局革命委员会,《乙二胺磷酸盐浮选东川氧化铜矿石的工业试验》,1976。
[21] 东川矿务局汤丹矿浪田坝选厂,东川矿务局中心试验所,《新型有机调整剂乙二胺磷酸盐浮选汤丹难选氧化铜矿工业试验报告》,1975。