

硫化矿有机抑制剂结构与活性研究现状

赵军伟^{1,4}, 唐志中^{1,2}, 姚卫红³

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

(2. 河南省岩矿测试中心, 河南 郑州 450053)

(3. 桃冲铁矿, 安徽 繁昌 241233)

(4. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006)

摘要: 论述了硫化矿浮选分离时有机抑制剂结构对其性能的影响; 从软硬酸碱理论、分子极化理论、量子化学理论等方面论述了浮选过程中有机抑制剂分子设计概况, 并提出了硫化矿浮选时有机抑制剂分子设计需要解决的几个问题。

关键词: 硫化矿; 有机抑制剂; 结构; 抑制性能; 分子设计

中图分类号: TD923⁺.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2002)05-0041-05

有机化合物的活性取决于其分子结构。在浮选中所有捕收剂和大多数抑制剂都是有机化合物, 由于有机化合物种类繁多、结构复杂多样, 因此在矿物浮选中具有潜在的开发优势和不可替代的作用。为了使有机化合物在浮选中得到更广泛的应用, 对其结构和性能以及浮选药剂分子设计理论等的研究就具有重要的理论和实践意义。本文从软硬酸碱理论、分子极化理论以及量子化学理论几个方面介绍了浮选用有机抑制剂的分子结构和性能的研究现状。

1 有机抑制剂的结构与活性关系

首次对有机抑制剂的作用机理做出较为详细阐述的人是高特柴特^[1](1946)。H. Baldauf & Schubert^[2]曾经研究过浮选用有机抑

制剂的结构与吸附的关系, 于1991年提出了用作有机抑制剂的化合物所必须具备的条件:

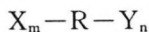
(1) 分子结构应带有多个(至少两个)极性基团;

(2) 带有与矿物表面作用比捕收剂更强的极性基;

(3) 它的吸附必须有选择性;

(4) 必须带有使矿物表面呈亲水的其他极性基。

王淀佐教授定量研究了有机抑制剂的结构和活性关系, 根据他的理论^[3], 有机抑制剂的模型为:



X 为矿物亲固基, Y 为亲水基, R 为烃骨架; 药剂在矿物表面吸附能力取决于 X 基, 当 X

phosphorus slag in the cement industry, brick-making production, chemical fertilizer and white carbon black was discussed. Moreover, a new technology for producing glass-ceramics through molten phosphorus slag directly shaped process was described.

Key words: Yellow phosphorus slag; Recycling technology; Glass-ceramics

收稿日期: 2001-06-04; 修订日期: 2002-04-15

作者简介: 赵军伟(1969—), 男, 工程师, 中国地质大学在读工程硕士, 主要从事矿业科技信息与选矿研究。

是比捕收剂更强的单个基团时, $m=1$ 即可满足需要;若 X 是比捕收剂更弱或相同的基团时, 只有 $m \geq 2$ 方可形成更强的络合基团。亲水基 Y 的极性越大, 数量越多, 药剂的抑制能力越大。 R 骨架的分子量越小, 并为芳香基时, 药剂抑制活性越大。有机抑制剂活性计算判据为:

$$i_1 = \Sigma(\Delta X)^2 / \Sigma n\phi$$

$$\text{或 } i_2 = \Sigma(\Delta X)^2 - \Sigma n\phi$$

其中 ΔX 是药剂基团电负性 X_g 与氢的电负性 X_H 之差, 代表极性基极性大小, $(\Delta X)^2$ 则与极性基亲水能量大小相当; n 是药剂分子烃架中饱和及不饱和的碳氢基单元的数目; ϕ 是与烃架结构有关的每个碳氢基疏水性大小的常数, 其值为 $0.4 \sim 1.0$ 。

2 有机抑制剂与硫化矿表面作用机理

由于有机抑制剂种类多, 结构变化大, 分子量可以从几十到几百万, 因此它们和矿物表面作用的机理也可能存在多种形式, 其作用方式包括以下几类: 螯合作用、化学作用、电化学作用、物理作用等。有机抑制剂对硫化矿的抑制机理可能有 3 种方式:

(1) 竞争吸附。有机抑制剂在吸附于矿物表面的同时解吸捕收剂;

(2) 共吸附。有机抑制剂和捕收剂在矿物表面共吸附, 靠有机抑制剂的亲水性和疏水性的竞争来抑制矿物;

(3) 电化学还原。依靠有机化合物的电化学特性解吸黄药, 抑制矿物。

2.1 大分子聚合物有机抑制剂作用机理

关于大分子阴离子聚合物在硫化矿表面的作用机理, 有人研究了低浓度溶液中 CMC 在硫化矿(斑铜矿、黄铜矿、方铅矿、磁黄铁矿)表面吸附的情况^[4], 发现 CMC 的吸附具有以下的特点:

(1) 这种阴离子聚合物在所有硫化矿物表面都能发生无选择的吸附; 各种矿物的吸

附量都是相同的; CMC 甚至在滑石上也能吸附。这种无选择的吸附作用在低浓度($10 \sim 50 \text{g/t}$)下对各种不同矿物悬浮液的共同絮凝作用是一致的。

(2) CMC 的吸附量同捕收剂的吸附无关, 也不受添加顺序的影响。

(3) 尽管 CMC 的吸附是无选择性的, 但它对矿物浮选活性的影响却有选择性。

И. И. 瓦列也夫和 С. И. 戈尔洛夫斯基研究了聚合物的选择性作用机理, 认为: 聚合物覆盖了各种矿物表面的差不多相当的部分, 使其亲水; 但捕收剂的附着却是具有选择性的, 因此造成了 CMC 的选择性抑制。

2.2 小分子有机抑制剂作用机理

小分子有机抑制剂与硫化矿的作用机理研究报道最多的是巯基乙酸与黄铜矿的作用机理^[5,6], 研究表明巯基乙酸的亲固基为巯基, 亲水基为羧基, 由于巯基乙酸具有较强的还原性, 因此其对黄铜矿的抑制作用有两个方面: 一是造成较负的矿浆电位, 解吸黄铜矿表面的黄药; 二是巯基乙酸以化学吸附形式固着在矿物表面。

D. R. Nagaraj 研究了黄铜矿有机抑制剂的结构与性能的关系^[7], 认为适合黄铜矿的有机抑制剂应具备三个条件:

(1) 分子结构中必须有合适的亲固基, 如巯基;

(2) 分子结构中除亲固基外, 还要有其他极性基作为亲水基;

(3) 具有一定的还原性, 还原性越强, 则抑制性能越好。

3 有机抑制剂分子设计的理论

3.1 软硬酸碱理论(HSAB)

Lewis 1923 年提出了广义的酸碱定义, 提供电子对的物质为碱, 接受电子对的物质为酸; Pearson 发展了上述概念, 把电子的给予体和接受体分为硬的和软的两类, 而处在中间的则是过渡类型; 它们之间的作用规

则为:硬亲硬,软亲软,软硬交界都不管。软硬酸碱的特点是:

硬酸:体积小,正电荷高,不易极化;

软酸:体积大,正电荷低,容易极化;

硬碱:电负性高,难氧化,难极化;

软碱:电负性低,易氧化,易极化。

值得一提的是,软硬酸碱原理的提出完全是经验的总结。1968年,Klopman应用微扰理论研究溶液中A、B两种物质的相互作用,对软硬酸碱原理的本质,做出了较好的理论说明^[8]。应用微扰法得到的体系总能量变化为:

$$\Delta E_{\text{total}} = -\frac{q_B q_A}{R_{AB} \epsilon} + \Delta_{\text{solv}} + \frac{2 \sum (C_A^m)^2 \sum (C_B^n)^2 \beta^2}{(E_m^* - E_n^*)}$$

(静电项) (共价项)

式中 E_m^* 和 E_n^* 分别是酸和碱的最高填充轨道能量和最低空轨道的能量, q_B 、 q_A 分别为两原子的电荷数, R_{AB} 为作用距离, ϵ 为溶剂的介电常数, Δ_{solv} 为水化能, β 为共振积分, C_A^m 和 C_B^n 分别为两分子的轨道系数。当差值 $(E_m^* - E_n^*)$ 很大时,方程中第三项近似为0,因此主要是库仑作用(第一项),属于电荷控制反应,即硬亲硬;反之当 $(E_m^* - E_n^*)$ 很小时,则方程中以第三项作用为主。

表1 常见物质软硬酸碱分类

项目	硬	中间	软
酸类	$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Al^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Si^{4+}$	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Bi^{3+}$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Tl^+, Hg^+, Pd^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$
碱类	$H_2O, OH^-, F^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, CH_3CO_2^-, ROH, RO^-, R_2O, NH_3, RNH_2$	$C_6H_5NH_2, C_6H_5N, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}$	$R_2S, RSH, RS^-, SCN^-, S_2O_3^{2-}, R_3P, (RO)_3P, CN^-, RNO, C_6H_6$

从表1物质软硬酸碱划分可见,和硫化矿有关的药剂为软碱,和氧化矿有关的药剂为硬碱。不考虑分子量的影响,利用软硬酸碱理论研究有机抑制剂,有可能实现硫化矿小分子有机抑制剂的官能团的分子设计。

3.2 分子极化理论

从软硬酸碱原理中可见,物质的极化率对其性质有很大影响,软酸和软碱都容易极化,因此软酸和软碱容易作用,分子极化率理论在配位化学和有机化学中得到较好的应用。以氨分子和水分子为例^[9],在水溶液中,碱金属和碱土金属的阳离子氨络合物不稳定,但其水合物稳定,这是因为水分子的偶极矩为1.84,大于氨分子的偶极矩(1.44),离子对分子的吸引力由中心离子所形成的静电场以及配位分子或基团的总偶极矩决定,而总偶极矩由其永久偶极矩P和诱导偶极矩P'之和决定。碱金属的阳离子产生较弱的静

电场,因此可配位的就只是永久偶极矩大的分子,所以碱金属能生成稳定的水合物。

而氨分子的偶极矩比水小,但极化率大,因此在强电场作用下,可产生比水大的偶极矩,导致高价阳离子容易和氨分子配位。

极化率和折射度的关系为^[10]:

$$\alpha = \frac{3}{4} \frac{R}{\pi N_0}$$

α 为极化率,R为摩尔折射度, N_0 为阿弗加德罗常数,对不同键型化合物的研究结果表明:原子和离子的折射度遵循加和规律,因此我们可根据分子结构计算任一物质的极化率,关于原子和离子的折射度的数据比较全面,103种原子的折射度数据都能查到。对于有机化合物,其计算简单些,只要将各个原子或官能团的折射度相加即可;对于矿物,由于离子间的相互极化,其折射度的计算有点变化:

$$\sqrt{R_A} = \sqrt{R_A^a} - (\sqrt{R_A^a} - \sqrt{R_A^{i+}}) \Delta Y$$

$$\sqrt{R_B} = \sqrt{R_B^a} - (\sqrt{R_B^a} - \sqrt{R_B^{i-}}) \Delta Y$$

$$R_{\text{comp}} = nR_A + mR_B$$

R_A 和 R_B 为化合物组分 A 和 B 的有效折射度。

大分子有机抑制剂由于受分子量的影响,官能团的作用已被分子作用所掩盖,分子作用更显著,因此有可能应用极化率理论进行大分子有机抑制剂的分子设计,对有机化合物的计算表明;分子量越大,其分子极化率越大;含芳环化合物的极化率较大;对矿物的极化率计算结果表明,用硫原子替代氧原子矿物分子极化率增大。

3.3 量子化学理论

应用量子化学理论可以全面、清晰和定量地解释药剂分子结构,便于说明药剂特性和作用机理。王淀佐教授在这方面做了较多的研究^[11],提出可以从电荷密度、净电荷方面进行药剂的研究及分子设计;蒋玉仁等人从分子轨道入手,应用 GPT 理论提出了浮选药剂性能的能量判据的量子化学公式^[12],其公式总能量由三部分组成:

$$\Delta E_{\text{总}} = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3$$

ΔE_1 为静电作用对总能量的贡献; ΔE_2 为正配键共价作用对总能量的贡献; ΔE_3 为反馈键共价作用对总能量的贡献。利用这一公式可以对药剂与矿物表面的作用进行定量说明,以及进行浮选药剂的分子设计。

用量子化学虽可实现浮选药剂的定量研究和分子设计,但计算工作量大,并且需要较丰富的量子化学和有机化学知识,在选矿中的应用还有待进一步普及。

4 小 结

1. 浮选用有机抑制剂的研究和应用对硫化矿浮选分离具有重要意义,可以实现低碱度浮选分离,这类抑制剂具有无毒、选择性抑

制等优点。

2. 硫化矿浮选用有机抑制剂可分为大分子聚合物和小分子化合物两类,由于这两类抑制剂分子量的不同,其结构和性质也有所不同。选择有适当分子量的亲固基团和分子结构是有机抑制剂分子设计的重点。

3. 在以后的研究中还应解决和进一步研究以下几个问题:(1)矿物亲固基团的定量设计;(2)有机抑制剂分子量和结构对抑制性能的影响;(3)有机抑制剂分子设计方法及应用程序;(4)开发硫化矿的高效有机抑制剂,降低硫化矿浮选分离矿浆碱度,提高资源综合利用率。

参考文献:

- 1 G. Gutzeit. Trans. A. I. M. M. E., 1946, 169: 272 ~ 273.
- 2 H. Baldauf and H. Schubert. Fine Particles Processing, 1980, 1(39): 767 ~ 786.
- 3 王淀佐,等. 浮选有机抑制剂的结构与性能[J]. 有色金属(选矿部分), 1983(2): 47.
- 4 M. A 爱格列斯著. 张文彬,等译. 浮选调整剂[M]. 北京:冶金工业出版社, 1982.
- 5 张文钰. 巯基乙酸钠抑制黄铜矿[C]. 中国有色金属学会第一届全国选矿学术讨论会论文集, 1986.
- 6 赵镜,等. 巯基乙酸钠抑制黄铜矿机理的研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1988(3): 42 ~ 45.
- 7 Nagaraj, D. R., et al. Copper Depressants: Correlation Between Structure and Activity, 112th SME-AIME Annual Meeting, 1982, 89 ~ 93.
- 8 G. Klopman. J. Amer. Chem. Soc., 1968, 303(2).
- 9 B. A. 格列姆博茨基著. 郑飞,等译. 浮选过程物理化学基础[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985.
- 10 杨频. 不同键型化合物折射度的统一计算方法[J]. 科学通报(数理化学专辑), 1980, 275.
- 11 王淀佐. 分子轨道理论在浮选药剂研究中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 1978(8): 32.
- 12 蒋玉仁. 黄金浮选药剂设计与合成及结构性能关系研究[D]. 中南工业大学博士论文, 1994.

磷矿尾砂微晶玻璃的试验研究

刘心宇^{1,3}, 陈国华^{2,3}

(1. 邵阳学院, 湖南 邵阳 422004)

(2. 中南大学材料科学与工程系, 湖南 长沙 410083)

(3. 桂林电子工业学院材料科学与工程研究中心, 广西 桂林 541004)

摘要:介绍了以磷矿尾砂为主要原料制备微晶玻璃的方法。用 DTA、XRD、SEM 等方法研究了微晶玻璃的晶化制度、析出晶相及显微结构,探讨了基础玻璃的组成、晶核剂的选择、使用等问题。对其主要性能进行了测试。阐述了其应用领域。

关键词:磷矿尾砂;微晶玻璃;晶核剂;环保

中图分类号:X754 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2002)05-0045-06

1 前言

矿渣微晶玻璃自 20 世纪 60 年代问世以来,由于其具有优异的机械强度和耐腐蚀性而受到人们的关注和重视,近几十年来在用高炉渣、钢渣、灰渣、有色金属尾矿和硼镁矿渣等制造微晶玻璃方面,国内外已做了大量

研究工作^[1~9]。本研究用江苏省连云港磷矿石的副产品——磷矿尾砂为主要原料,添加其他辅助原料,利用整体析晶研制出材质均匀、性能优良的微晶玻璃。通过大量的试验研究,优选出一种合理的配方以及玻璃的熔制和晶化工艺。本研究对于开发新材料品种、合理利用工业废渣及综合治理环境具有重要的

Present Situation of Research on the Structure and Activity of Organic Depressants in Sulfide Flotation

ZHAO Jun-wei^{1,4}, TANG Zhi-zhong^{1,2}, YAO Wei-hong³

(1. China University of Geosciences, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Effects of the structure of organic depressants in sulfide separation on its depressing are discussed in this paper. Contents of molecular design of organic depressants in sulfide separation are discussed on the basis of theory of HSAB, theory of molecular polarization and theory of quantum chemistry. In addition, some suggestions and directions on future study are proposed for molecular design of organic depressants in sulfide separation.

Key words: Sulfide minerals; Organic depressant; Structure; Depressing; Molecular design

收稿日期: 2002-02-25

作者简介: 刘心宇(1957—), 男, 教授, 博士生导师。