

铁矿反浮选脱磷捕收剂分子设计及其作用机理

余侃萍^{1,2}, 余永富^{1,2,3}, 杨国超²

- (1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
2. 长沙矿冶研究院 有限责任公司, 长沙 410012;
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 武汉 430070)

摘 要: 从常用浮选捕收剂的捕收性能与其结构关系入手, 分析捕收剂分子中极性基、非极性基结构对铁矿和胶磷矿捕收能力的影响, 提出铁矿反浮选脱磷捕收剂分子的设计构想, 认为新型捕收剂分子中极性基部分应含有磺酸基, 非极性基中应有不饱和键。通过高斯软件计算得到设计分子的净电荷分布、偶极距及前线轨道能量和组成, 并与常用捕收剂进行比较, 证明设计得到的捕收剂分子对胶磷矿的捕收能力。从机理分析得出: 在特定的 pH 条件下, 该反浮选捕收剂分子与胶磷矿表面的 Ca^{2+} 发生螯合作用, 形成稳定六元环, 从而实现与铁矿的分离。

关键词: 脱磷捕收剂; 分子设计; 浮选机理; 铁矿

中图分类号: TD923

文献标志码: A

Designing and mechanism of dephosphorization collector molecular of iron ore reverse flotation

YU Kan-ping^{1,2}, YU Yong-fu^{1,2,3}, YANG Guo-chao²

- (1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd, Changsha 410012, China;
3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The influences of polar and non-polar groups of collectors on dephosphorization from iron ore were investigated by analyzing the collecting ability and structural relationship of common flotation collectors, and a conceptual design of collector molecular was provided further. The new-type collector molecular contains sulfonic acid group and non-polar group does not contain unsaturated bond. With the Gaussian computation, the net charge distribution, dipole moment and orbital energy and compositions of the frontier orbital are obtained. The collecting ability of the collector on mineral was proved and molecular structure was optimized by comparing it with the common collector like oleic acid from the perspective of related quantum chemistry parameters derived by Gaussian software. The mechanism analysis results show that chelation will happen between the collector and Ca^{2+} on the surface of collophane under the given pH condition to form a stable six-member circle and separate the dephosphorization from iron ore.

Key words: dephosphorization collector; molecule design; flotation mechanism; iron ore

商业上大部分成功的浮选药剂多是根据已有知识的推断或经验, 通过试验方法筛选而发现的。浮选药剂几何分子设计理论研究和方法的发展^[1-3], 以及越来越多的量子化学软件的开发和应用^[4-7]为指导浮选新药剂的设计、改造和合成提供了新的途径, 将浮选药

剂分子设计引入定量设计的阶段。且无论是矿物本身的微观研究还是与捕收剂、抑制剂、活化剂之间的分子作用, 都已成为目前浮选研究的热点^[8-13]。但由于研究人员经验的局限性和相关专利、技术的保密性, 增加了新药剂研发的难度。特别是针对选别多组分、

基金项目: 国家基础研究发展计划资助项目(2007CB61350X); 湖南省科技项目(2010FJ3069)

收稿日期: 2012-05-06; **修订日期:** 2012-12-01

通信作者: 余侃萍, 高工, 博士研究生; 电话: 13973164033; E-mail: yukpp@126.com

高度浸染及难处理矿石，常规的药剂设计和选择方法已明显不适用。特殊应用的高选择性浮选药剂的设计和选择目前仍然是一个具有挑战性的任务。

本文作者依据捕收剂与矿物作用的特性，结合浮选药剂分子设计等相关理论，讨论并归纳常用阴离子捕收剂在浮选中的结构性能以及与赤铁矿、胶磷矿作用的关系，并通过计量化学软件的辅助计算，筛选、设计铁矿高效反浮选脱磷捕收剂分子，并与常用药剂进行分子电负性、轨道能量等相关量子数据的比较，验证新型捕收剂的捕收能力，探讨捕收剂分子与胶磷矿作用的机理。本论文的研究不仅为合理开发利用高磷铁矿资源提供新思路，并且为其他难选矿物捕收剂分子的设计提供借鉴。

1 实验

1.1 矿石性质及浮选方法

试验所用铁矿石取自齐大山铁矿，胶磷矿取自湖北宜昌，其物相成分及主要元素分别见表 1 和 2。

表 1 赤铁矿单矿物物相组成

Table 1 Hematite mineral phase composition (mass fraction, %)

Iron grade of iron carbonate	Iron grade of iron sulfide	Iron grade of magnetite
0.33	0.01	0.02
Iron grade of hematite (Limonite)	Iron grade of iron silicate	TFe
67.98	0.33	68.67

表 2 胶磷矿多元素成分

Table 2 Chemical composition of collophane (mass fraction, %)

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	F	Cl
38.09	53.19	0.79	2.35	3.23	0.57
Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	CO ₃ ²⁻	
0.78	0.18	0.35	0.27	0.12	

浮选方法及试验条件如下：在室温下进行，设备为主轴转速为 1 900 r/min 的 30 mL SFG-挂槽浮选机。试验采用单因素法，每次称取 2.0 g 矿样置于浮选槽中，加适量蒸馏水，固定转速搅拌 1 min 后用 H₂SO₄ 或 Na₂CO₃ 调节至所需矿浆 pH 值，继续搅拌 1 min 后

加抑制剂搅拌 1 min 后加捕收剂搅拌 2 min，充气(充气量为 0.6 mL/min)浮选 3 min，收集泡沫产品和槽内产品，过滤、烘干、称取质量并计算回收率。

1.2 试验药剂

试验中主要药剂有油酸钠、月桂酸钠、十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、苯基异羟肟酸、顺式十四碳烯酸、顺式十六碳烯酸、十八碳磺化环烷酸、硫酸和碳酸钠等。

1.3 计算方法

本文作者采用 Gaussian09 程序包，结合 Gaussian View 图形转化软件，采用 CNDO(全略微分重叠计算法)密度泛函理论方法，计算设计的捕收剂分子以及常用浮选捕收剂的电子结构、前线分子轨道组成及能量，全部计算在 DELL E6410 上进行。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂结构变化对浮选性能的影响

浮选捕收剂的捕收性能与其结构密切相关。一方面，极性基的反应活性决定着捕收剂与矿物表面相互作用方式和强弱；另一方面，非极性基的结构及其空间位阻效应决定着捕收剂的疏水能力大小。本研究通过一些常用捕收剂的浮选评价试验来总结不同基团对赤铁矿和胶磷矿选择和捕收的影响，以期筛选和获得实现两种矿物分离的捕收剂分子结构的基本类型。

2.1.1 极性基的作用

捕收剂分子中极性基团为亲固基，其结构与活性是药剂与矿物发生吸附的主要影响因素。图 1 所示为不同极性基结构的常用阴离子捕收剂对赤铁矿单矿物的浮选性能评价。

从图 1 可以看出，对赤铁矿捕收性能最强的为油酸钠，其次为苯基异羟肟酸，然后是十二烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠，最差的为月桂酸钠。5 种捕收剂基本显示为酸性条件下对赤铁矿的浮选回收率高于碱性条件。在 pH 值为 3.5~6.5 时，含不同类型极性基的捕收剂对赤铁矿的浮选捕收能力由大到小顺序为不饱和脂肪酸盐、烷基羟肟酸盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、直链烷基羧酸盐。

不同极性基结构的常用阴离子捕收剂对胶磷矿单矿物的浮选性能评价如图 2 所示。

从图 2 可以看出，十二烷基磺酸钠对胶磷矿捕收性能明显优于其他捕收剂的，捕收性能其次为十二烷

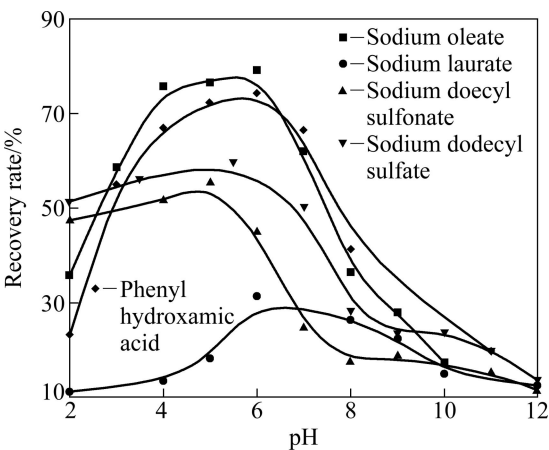


图 1 不同极性基团捕收剂对赤铁矿可浮性的影响

Fig. 1 Effect of different polar groups of collectors on flotation of hematite (dosage of collector: 1.0×10^{-4} mol/L)

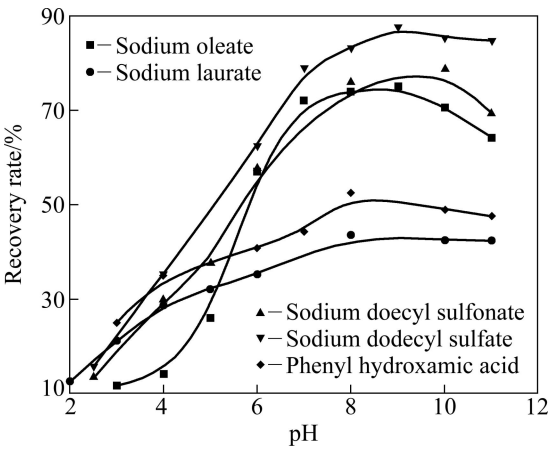


图 2 不同极性基团捕收剂对胶磷矿可浮性的影响

Fig. 2 Effect of different polar groups of collectors on flotation of collophane (dosage of collector: 1.0×10^{-4} mol/L)

基硫酸钠, 然后是油酸钠、苯基异羟肟酸, 最差的为月桂酸钠。在各类捕收剂的作用下胶磷矿的浮选收率随着 pH 值的提高逐渐增大, 到 pH 值 10 以后开始有所下降, 且均表现出胶磷矿的浮选在 pH 值碱性条件下强于酸性条件。在 pH 大于 8 后, 含不同类型极性

基的捕收剂对胶磷矿的浮选捕收能力由大到小顺序为烷基磺酸盐、烷基硫酸盐、不饱和脂肪酸盐、烷基羟肟酸盐、直链烷基羧酸盐。

在 pH 值为 9 的条件下 5 种捕收剂对赤铁矿和胶磷矿的捕收力如表 3 所列。

从表 3 中数据可知, 在 pH=9 的条件下, 同等浓度的捕收剂中十二烷基磺酸钠对两种矿物的分选性最强。在此条件下, 十二烷基磺酸钠对胶磷矿的浮选回收率为 87.60%, 而赤铁矿只有 23.50%, 回收率的差值可达 64.10%。因此, 捕收剂分子的极性基团部分存在磺酸基, 有利于实现赤铁矿和胶磷矿分选。

2.1.2 非极性基的作用

非极性基对浮选药剂的性能有多方面的影响, 非极性基的组成和结构决定了矿浆中药剂的溶解分散能力。通常认为非极性基相互间的缔合作用能影响药剂在矿物表面吸附的牢固程度, 它的极性效应(诱导效应和共扼效应)间接影响药剂极性基的反应活性, 它的体积大小还能影响药剂向矿物表面的接近程度, 最重要的是它的结构和碳链长度决定了药剂是否有足够的疏水能力使浮选发生。

为了证实非极性基碳链的长短以及不饱和度对浮选捕收能力的影响, 开展了浮选评价试验, 具体实验数据如图 3 所示。

图 3 中对赤铁矿的浮选试验结果表明: 1) 随着非极性基部分碳链的增长, 十四碳烯酸、十六碳烯酸、油酸钠(十八碳烯酸)对赤铁矿的可浮性明显增强, 可见由于疏水性增大造成的捕收性能增强; 2) 含有双键的油脂酸的浮选性能比硬脂酸好很多, 可以认为非极性基中的双键在此担当了十分重要角色。这是由于非极性烃基的不饱和程度较高, 在矿浆中使药剂易于溶解和分散, 捕收能力更强; 此外, 随着双键数目增多, 烃基横断面积增大, 有利于扩大药剂在矿物表面的吸附罩盖范围, 增强捕收作用。

且磺化环烷酸钠的捕收性能最强, 不仅因为磺化环烷酸钠的非极性基部分存在一个五元碳环, 其碳链异构导致分子一定程度上的不饱和性, 且磺酸基的引

表 3 不同捕收剂对赤铁矿和胶磷矿浮选性的影响

Table 3 Effect of different collectors on hematite and collophane collecting ability

Feed	Recovery rate of different collector/%				
	Sodium oleate	Sodium laurate	Sodium dodecyl sulfate	Sodium dodecyl sulfonate	Penzyl hydroxamic acid
Hematite	28.00	22.60	18.80	23.50	23.40
Collophane	75.04	43.10	77.05	87.60	47.30

Collector concentration: 1×10^{-4} mol/L; pH=9

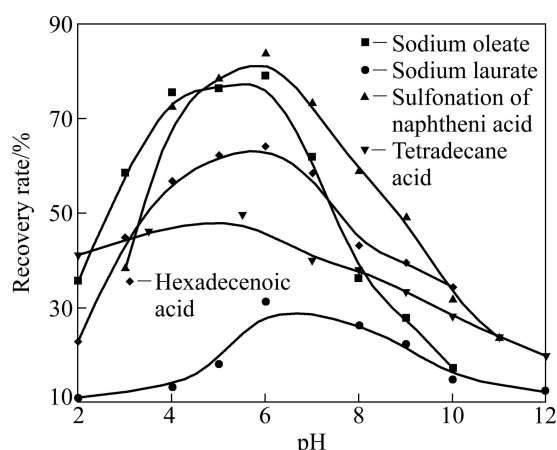


图3 捕收剂非极性基团不饱和度对赤铁矿可浮性的影响

Fig. 3 Influence of nonpolar groups of unsaturation collector on hematite flotation (Collector concentration: 1.0×10^{-4} mol/L)

入增强了分子的酸性, 在较宽的 pH 值范围内都显示出对矿物较好的可浮性。

另外, 碘值是鉴别油脂的重要参数, 它反映了脂肪酸的不饱和度, 即不饱和脂肪酸中不饱和键的数量。同时, 不饱和程度越高, 在矿浆中的临界胶束浓度值越大, 则在矿浆中羧酸以胶束形式存在的数目越少, 有利于发挥药效。表4所列测得以及查到的一些常用油脂(均含有十八个碳原子)的碘值以及临界胶束浓度。

从表4可得, 磺化环烷酸的 CMC 与油酸钠、油酸钾的比较接近, 碘值也较为接近, 由此在非极性基部分有环状结构的磺化环烷酸对分子的不饱和度贡献相当于会有双键的油酸。

为了进一步明确极性基部分的磺酸基、非极性基部分的碳链环状异构对捕收剂分子各种性质的影响, 以及设计分子的非极性基碳链长短, 结合量子化学计算来进行讨论与判断。

2.2 新型捕收剂的量子化学设计与计算

前线轨道理论认为: 分子中存在一系列能级从低到高排列的分子轨道, 其中被占轨道中能级最高轨道称为最高占据轨道(HOMO), 空轨道中能级最低的轨道称为最低空轨道(LUMO)。HOMO 和 LUMO 是非常重要的分子轨道, 它们的能量大小能够反映出分子的化学性质。分子总能量是重要的分子轨道指数, 它可以反映分子的稳定程度, 能量越低分子越稳定。根据前线轨道理论, HOMO 与 LUMO 能级差 ΔE ($\Delta E = E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$) 表示化合物的稳定性和化

学反应活性。 ΔE 值越大, 化合物稳定性越高, 反应活性越低; 反之, ΔE 值越小, 化合物稳定性越低, 反应活性越高。因此通过能级差 ΔE 的计算结果来度量药剂与矿物的化学反应能力, 其值越小说明药剂与矿物亲固能力越强。

通过使用 Gaussian 09 软件计算, 表5所列不同碳原子饱和脂肪酸分子及离子氧原子电荷(氢原子电荷并入相邻原子)及其轨道能量, 脂肪酸 $\text{R}-\text{COOH}$, 与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的羰基氧原子记为 O_I , 单键相连的羟基氧原子记为 O_{II} 。不同碳链长度的碳烯酸和环烷酸分子及离子轨道能量计算结果见表5和6。

从计算结果可知: 不论是碳烯酸还是环烷酸, 随着烃基碳链的增长, 对于同一类型的捕收剂中羧基氧原子电荷基本保持不变, 说明捕收剂烃基碳原子数在 10~18 之间时对捕收剂的静电反应活性没有显著影响; 但是, 从前线轨道能量差可以看出, ΔE 的计算结果随着碳原子数的增加差值减小, 说明药剂与矿物的亲固能力越强, 从而捕收剂烃基长短对捕收剂的化学反应活性存在一定程度的影响, 并且显示为化学活性增强的趋势。因此, 随着饱和脂肪酸的烃基长度的增长, 其捕收能力增强, 一方面是由于烃基长度的增长增加了其疏水性, 更易于与矿物表面疏水上浮, 另一方面烃基的增长在一定程度上增强了捕收剂的亲固能力。

在浮选常用脂肪酸类捕收剂中, 烃基碳链增长, 分子的疏水能力增强, 提高了对矿物的捕收能力, 但分子中羧基氧原子静电荷的没有显著变化的趋势说明, 烃基碳链增长对分子的静电反应活性的影响不明显; 烃基碳链长时, 同碳原子数的异构烃基比正构烃基的捕收能力较强; 为了提高药剂的药效, 改善浮选效果, 在原有药剂分子非极性基部分进行适宜的碳链异构, 或者加成引入不饱和键, 以谋求得到疏水性更

表4 油脂的临界胶束浓度及碘值

Table 4 Critical micelle concentration and iodine value of some surfactant

Agent	$c(\text{CMC})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	Iodine value/g
Potassium stearate (A.R.)	4.5×10^{-4}	—
Potassium oleate (A.R.)	1.2×10^{-3}	45.31
Sodium oleate (A.R.)	2.1×10^{-3}	46.82
Sodium alkyl sulfonate (A.R.)	7.5×10^{-4}	—
Sulfonated alkyl sodium naphthenate (synthetic)	1.05×10^{-3}	49.33

表 5 脂肪酸分子不同碳链长度对羧基氧原子静电荷及分子轨道能量的影响

Table 5 Effect of different carbon chain lengths of fatty acid molecules on carboxyl oxygen atom electrostatic charge and molecular orbital energies

Collector	Molecular charge		Molecular orbital energy/eV		
	O _I	O _{II}	E(HOMO)	E(LUMO)	ΔE
Dodecanedioic acid	-0.323 43	-0.114 54	-13.100 40	4.513 65	17.614 06
Hexadecenoic acid	-0.323 54	-0.115 31	-12.877 53	4.523 72	17.401 53
Octadecenoic acid	-0.323 28	-0.114 98	-12.835 90	4.519 37	17.355 27
Ten carbon naphthenic acid	-0.323 53	-0.114 57	-12.937 95	4.519 10	17.457 04
Twelve carbon naphthenic acid	-0.322 07	-0.114 50	-12.697 66	4.414 06	17.111 72
Fourteen carbon naphthenic acid	-0.321 87	-0.114 71	-12.511 53	4.408 07	16.919 61
Sixteen carbon naphthenic acid	-0.321 65	-0.114 85	-12.365 13	4.401 27	16.766 40
Eighteen carbon naphthenic acid	-0.321 44	-0.114 93	-12.248 39	4.394 74	16.643 13

表 6 脂肪酸离子不同碳链长度对羧基氧原子静电荷及离子轨道能量的影响

Table 6 Effect of different carbon chain length of fatty acid ions on carboxyl oxygen atom electrostatic charge and ion orbital energies

Collector	Ionic charge		Ion orbit energy/eV		
	O _I	O _{II}	E(HOMO)	E(LUMO)	ΔE
Dodecanedioic acid	-0.507 08	-0.619 87	-3.454 84	6.938 52	10.393 62
Hexadecenoic acid	-0.507 52	-0.620 56	-3.420 55	6.370 87	9.791 42
Octadecenoic acid	-0.507 41	-0.620 55	-3.425 99	6.155 35	9.581 35
Ten carbon naphthenic acid	-0.507 08	-0.620 02	-3.433 88	8.211 49	11.645 38
Twelve carbon naphthenic acid	-0.506 00	-0.618 95	-3.447 49	7.751 07	11.198 55
Fourteen carbon naphthenic acid	-0.505 94	-0.619 12	-3.443 68	7.451 19	10.894 87
Sixteen carbon naphthenic acid	-0.505 84	-0.619 22	-3.441 77	7.243 56	10.685 34
Eighteen carbon naphthenic acid	-0.505 72	-0.619 34	-3.439 60	7.084 64	10.524 24

强、溶解及分散效果更好、选择性更高的药剂。烃基碳链的长短对环烷酸分子偶极矩与电负性的影响如表 7 所示。

从表 7 中数据可见, 随着环烷酸碳原子数的增加, 环烷酸的分子电负性逐渐增强, 偶极矩增大, 分

表 7 不同碳链长度环烷酸分子的偶极矩与电负性

Table 7 Dipole moment and electronegativity of naphthenic acid molecules with different carbon chain lengths

Carbon atom number	Calculation method	E(RCNDO)/eV	Dipole moment/(C·m)
10	RCNDO	-3 323.00	$4.876\ 5\times 10^{-30}$
12	RCNDO	-3 796.16	$4.934\ 6\times 10^{-30}$
14	RCNDO	-4 269.09	$5.094\ 7\times 10^{-30}$
16	RCNDO	-4 742.03	$5.259\ 2\times 10^{-30}$
18	RCNDO	-5 214.97	$5.427\ 7\times 10^{-30}$

子轨道能量增加。由于同时兼顾到碳链增长对分子溶解度的影响, 因此, 对于脂肪酸类捕收剂, 非极性基部分合适的碳链长度为 14~18。

同时还计算和对照环烷酸和油酸分子在引入极性基团后羧基氧原子净电荷及离子轨道能量的变化, 如表 8 所示。

从计算结果看出, 环烷酸与油酸离子在引入极性基团进行改性后无论是羧基的氧原子净电荷还是轨道能量都发生了明显的变化, 其中氧原子电荷变负, 是由于引入能吸电子氯原子和磺酸基, 从而降低了羧酸氧原子上的电子云密度; 同时轨道能量差也变得更负, 说明脂肪酸极性基团的引入致使分子化学活性增强, 更易于和矿物作用, 从而捕收能力增强, 这与之前的浮选评价数据十分吻合; 且磺化环烷酸与氯代油酸的离子轨道能量也十分的接近, 因此两种药剂的化学反应活性和捕收能力同样十分接近。

另外, 电负性也是分子非金属性的定量标度, 电

表 8 不同取代基脂肪酸离子中羧基氧原子净电荷及离子轨道能量

Table 8 Carboxyl oxygen atom and ion track energy in substituent fatty acid ion with different net charge

Collector	Ionic charge		Ion orbit energy/eV		
	O _I	O _{II}	E(HOMO)	E(LUMO)	ΔE
Oleic acid	-0.507 42	-0.620 55	-3.425 99	6.155 35	9.581 35
Chlorinated oleic acid	-0.495 25	-0.590 62	-3.429 80	5.722 96	9.152 76
Naphthenate	-0.505 72	-0.619 34	-3.439 60	7.084 64	10.524 24
Sulfonation naphthenate	-0.473 39	-0.588 85	-4.422 49	4.956 94	9.379 43

负性越大，得电子的能力越强；反之，失去电子的能力越强。为此，计算了常用脂肪酸的电负性和分子的偶极矩，数据如表 9 所示。

表 9 不同取代基环烷酸及油酸分子极性与电负性数据

Table 9 Molecular polarity of naphthenic acid with different substituents and oleic acid and electronegativity data

Collector	Calculation method	E(RCNDO)/eV	Dipole moment/(C·m)
Oleic acid	RCNDO	-5 208.20	4.852 5×10 ⁻³⁰
Chlorinated oleic acid	RCNDO	-7 136.23	8.504 0×10 ⁻³⁰
Linoleic acid	RCNDO	-5 160.39	5.132 9×10 ⁻³⁰
Naphthenate	RCNDO	-5 214.97	5.427 7×10 ⁻³⁰
Sulfonation naphthenate	RCNDO	-7 009.48	8.139 8×10 ⁻³⁰

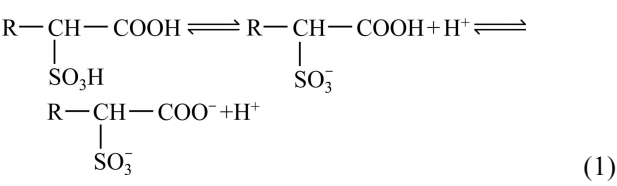
从数据显示出各种常用捕收剂的反应活性与稳定性的差别，氯代油酸分子的活性最强，其次为磺化环烷酸，再为环烷酸、亚油酸、油酸。就是说，磺化环烷酸比环烷酸更容易失去电子，氯代油酸比油酸更容易失去电子，改性后的脂肪酸更易于吸附在矿物表面，与矿物表面的金属离子螯合。

进行脂肪酸极性基团的改性是提高脂肪酸捕收能力的有效方法，纵观上述浮选评价与分子轨道的软件计算，可以筛选并设计出，胶磷矿与赤铁矿有效分子的脂肪酸类捕收剂分子中——非极性基团部分碳链长度为 14~18，并考虑直链的异构成环，极性基团部分则进行磺化改性是最有效分选的措施。因此，得到的降磷捕收剂分子为一类带有碳环的磺化改性脂肪酸——磺化环烷酸(SNA)。

3 脱磷捕收剂分子的浮选机理探讨

磺化环烷酸(SNA)分子中既含有磺酸基也含有羧酸基，为二元酸，其中磺酸为强酸，在水溶液中首先

发生电离，研究表明 pH≥3 时其磺酸根上的 H⁺几乎全部电离^[13]，磺化环烷酸的第二步电离为环烷酸上的羧酸根的电离，环烷酸的离解常数为 pK_a=8.4，即 K_a=3.98×10⁻⁹。存在的平衡反应如式(1)：



通过溶液化学计算，在 5×10⁻⁵ mol/L 的 SNA 溶液中，各组分分布系数(φ)与溶液 pH 的关系如图 4 所示。

由图 4 可以看出：在酸性介质中，pH 值小于 3 时，SNA 主要以分子形式存在，则环烷酸分子与磺酸分子共吸附于矿物表面；在溶液 pH 值为~8.4 时，溶液中存在磺酸根和环烷酸分子，存在酸-皂二聚体，显示较为复杂的吸附状态；在 pH 值大于 8.4 的碱性介质中，磺化环烷酸上 2 个 H⁺完全电离，而在溶液中同时存在磺酸根和羧酸根。两种基团的复合作用是 RFP-138 的主剂 SNA 使矿物浮游的关键因素。

由此，α-磺化羧酸(SNA)，这种二元羧酸熔点较同碳链的一元羧酸的高，且解离度高于一元酸，临界

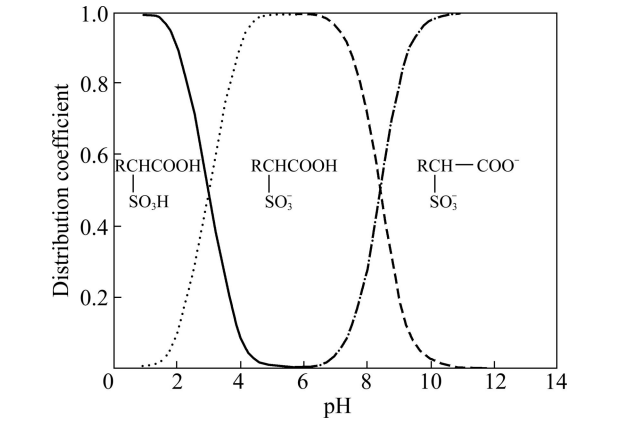
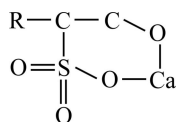


图 4 SNA 溶液中各组分分布系数与 pH 值的关系

Fig. 4 SNA solution distribution coefficient and pH value of each component

胶团浓度(CMC)也比一元羧酸的大,水溶性好,浮选时受 Ca^{2+} 影响较小,不易生成沉淀,与矿物晶格离子形成基团化合键,在本研究中,在 pH 为 8.5~9 的条件下,赤铁矿的解离面上只有水合离子,而胶磷矿表面存在大量的 Ca^{2+} ,SNA 的羧酸根以及磷酸根与 Ca^{2+} 发生螯和作用,形成稳定的六元环,分子结构如下:



从而展现出较强的对胶磷矿的捕收能力,实现了与赤铁矿的分选。

4 结论

1) 适当引入杂原子进行改性(这些杂原子一般电负性比碳原子的大,加大极性基的极性),可以提高药剂的捕收能力;杂原子一般都具有较大的电子诱导效应,影响药剂键合原子的配位能力,从而提高要药剂的选择性。

2) 通过单矿物的试验与浮选药剂分子设计理论的结合,确定高磷铁矿新型反浮选降磷药剂分子的最佳碳链长度为 14~18,亲固基团的部分为磺酸基,设计合成的分子为一类碳链异构的磺化改性羧酸。

3) 通过高斯分子计量软件进行了相关分子的电负性、偶极距及分子轨道能量的计算,将设计的新型脱磷捕收剂与常用药剂进行比较,认为该药剂的各项参数均与氯化油酸的相近似,从而在对矿物的捕收能力上也应相当。

4) 在 pH 值为碱性条件下,SNA 阴离子捕收剂中磺酸根上的氧原子以及羧酸根上的氧原子与胶磷矿表面钙离子产生化学作用而形成六元螯合物,从而较好地实现与赤铁矿的分离。

REFERENCES

[1] 王淀佐,姚国成. 关于浮选药剂的梦想—浮选药剂结构-性能关系和分子设计[J]. 中国工程科学, 2011, 13(3): 4-11.
WANG Dian-zuo, YAO Guo-cheng. A dream of flotation reagents—Study on relationship between structure and property of flotation reagents and molecular design[J]. Engineering Science, 2011, 13(3): 4-11.

[2] CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, LONG Qiu-rong. Molecular structures and activity of organic depressants for marmatite, jamesonite and pyrite flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(10): 1993-1999.

[3] 钟建莲, 陈建华, 李玉琼, 郭进. 硫铁矿晶体化学及前线轨道研究[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2011, 36(3): 404-410.
ZHONG Jian-lian, CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, GUO Jin.

Study on crystal chemical and frontier orbital of sulfurous iron minerals[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2011, 36(3): 404-410.

[4] 王福良, 孙传尧. 利用分子力学分析黄药捕收剂浮选未活化白铅矿的浮选行为[J]. 国外金属矿选矿, 2008(6): 25-27.
WANG Fu-liang, SUN Chuan-yao. Using molecular mechanics analysis yellow medicine of collector not activate the white lead flotation behavior[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2008(6): 25-27.

[5] LI Yu-qiong, CHEN Jian-hua, CHEN Ye, GUO Jin. Density functional theory study of influence of impurity on electronic properties and reactivity of pyrite[J]. Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21: 1887-1895.

[6] HU Song-Qing, MI Si-Qi, JIA Xiao-Lin, GUO Ai-Ling, DHEN Sheng-hui, ZHANG Jun, LIU Xin-yon. 3D-QSAR study and molecular design of benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(10): 2402-2409.

[7] 冯其明, 席振伟, 张国范, 卢毅屏, 欧乐明. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 46-49.
FENG Qi-ming, XI Zhen-wei, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, OU Le-ming. Collecting performance of fatty acid as collector for ilmenite[J]. Metal Mine, 2009(5): 46-49.

[8] 陈建华, 陈晔, 李玉琼. 氧化锌浮选中伯胺阳离子捕收剂的密泛函理论计算[J]. 广西大学学报: 自然科学版, 2009, 34(1): 67-72.
CHEN Jian-hua, CHEN Ye, LI Yu-qiong. DFT calculation of amine cation collectors for zinc oxide flotation[J]. Journal of Guangxi University: Natural Science Edition, 2009, 34(1): 68-72.

[9] CHEN Jian-hua, CHEN Ye. A first-principle study of the effect of vacancy defects and impurities on the ad-sorption of O_2 on sphalerite surfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 363(1): 56-63.

[10] 杨刚, 杨高文, 徐桦, 侯文华. 巯基苯并类浮选剂的浮选作用机理及其分子设计[J]. 化学学报, 2004, 62(2): 153-159.
YANG Gang, YANG Gao-wen, XU Hua, HOU Wen-hua. Flotation mechanism and molecular design of mercaptobenzo flotation reagents[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, 62(2): 153-159.

[11] WANG Dian-duo, SUN Chuan-yao, WANG Fu-liang, ZHANG Li-cheng, HUA Long. Molecular mechanics analysis of flotation behavior in chalcopyrite or malachite-xanthates system[C]// Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress. Beijing: Science Press, 2008: 914-923.

[12] 邵福国, 王福良. 黄铜矿和黄铁矿高选择性捕收剂计算机辅助分子设计[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010(2): 41-44.
SHAO Fu-guo, WANG Fu-liang. Computer aided molecular design for the high selectivity collectors of chalcopyrite and pyrite[J]. Nonferrous Metals: Dressing Portion, 2010(2): 41-44.

[13] 张载锡, 张余善, 王多闻, 郭曼君, 张荣华. 阴离子表面活性剂[M]. 北京: 轻工业出版社, 1983: 116.
WANG Zai-ju, ZHANG Yu-shan, WANG Duo-wen, WU Man-jun, ZHANG Rong-hua. Anionic surfactant[M]. Beijing: Light Industry Press, 1983: 116.

(编辑 李艳红)