

低分子有机浮选抑制剂

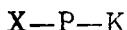
湖南有色金属研究所 朱一民

· 提要 · 本文分羟基羧酸、硫代酸盐、硫基化合物、萘磺酸及苯磺酸介绍了近年来在浮选工业上应用的十七种有机低分子抑制剂，并介绍了其中部分抑制剂的抑制机理。

· 关键词 · 浮选，低分子，抑制剂。

引言

浮选工业使用的有机抑制剂越来越多。能用作抑制剂的有机物必须具备下述条件：①有选择性好，能在被抑制矿物表面强烈吸附的极性基团。②必须具有使矿物亲水的亲水基团。由此可见，有机抑制剂应具有如下结构。



式中X为一个或几个能选择性地固着在被抑制矿物表面的官能团，P为极短的烃链，K是一个或多个亲水基团。一般来讲，X、K应是 $-\text{OH}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $>\text{NH}$ ， $-\text{C}\diagup\text{O}$
 $\diagdown\text{OH}$ ，

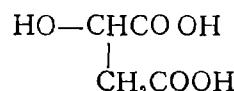
$-\text{SO}_4\text{H}$ ， $-\text{SO}_3\text{H}$ ， $-\text{C}\diagup\text{S}$
 $\diagdown\text{S}^-$ ， $-\text{SH}$ 等等。下

面介绍近年来国内外报导的一些低分子有机浮选抑制剂，希望有助于我国的矿物浮选工业的发展。

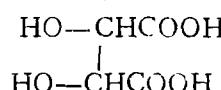
羟基羧酸

羧酸羟基上的氢原子被羟基取代后就得到羟基羧酸。羟基羧酸分子中可以含一个或几个羟基，也可以含一个或几个羧基，可作有机抑制剂的短碳链羟基酸有下列几种：

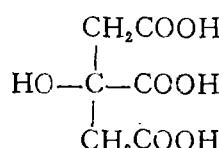
2—羟基丁二酸（苹果酸）



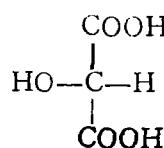
2，3—羟基丁二酸（酒石酸）



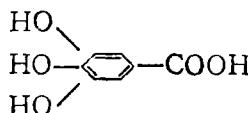
3—羟基—3—羧基戊二酸（柠檬酸）



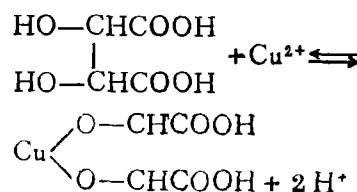
2—羟基丙二酸（丙醇二酸）

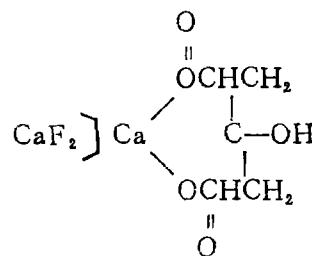
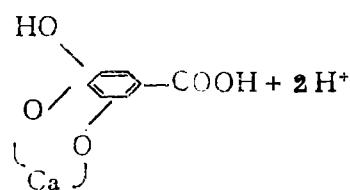
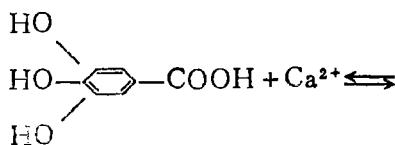


3、4、5—三羟基苯甲酸（未食子酸）



在络合物化学中短碳链羟基羧酸是一种螯合剂，容易与金属离子络合，形成溶于水的螯合物。例如：



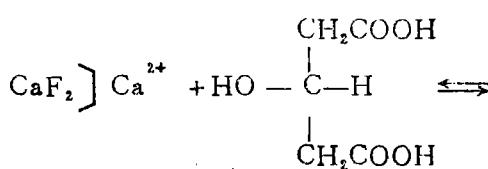


形成螯合物的难易程度和螯合物的稳定性，除了与决定于螯合剂的结构因素有关外，还取决于金属离子的特性。金属离子的正电荷越多，半径越小，外层电子结构为非8电子构型的，其极化作用越强，螯合物越易生成，越稳定。重晶石具有Ba²⁺，萤石具有Ca²⁺，同属碱土金属的正二价离子，但Ca²⁺的半径大于Ba²⁺的半径，所以Ca²⁺的螯合物比相应的Ba²⁺螯合物更为稳定，导致萤石比重晶石更容易形成亲水螯合物而受到抑制。

从上述例子看出羟基酸的一部分官能团是与金属离子形成螯合物的，另一部分则为未与金属离子络合的亲水基团。若羟基羧酸的部分基团与矿物表面的金属离子成键螯合，另一部分基团则与水生成水膜，使矿物受到抑制。如苹果酸、酒石酸、柠檬酸、未食子酸等在萤石与重晶石分离浮选时，可作为萤石的抑制剂。

应该指出的是，浮选介质pH值，捕收剂种类诸多因素对低分子有机抑制剂抑制萤石的效果有显著的影响。如在酸性条件下，多数有机物对萤石的抑制作用降低，这是由于“酸效应因素”(1)的作用。如使用阳离子捕收剂时，低分子有机酸对矿物有活化作用。

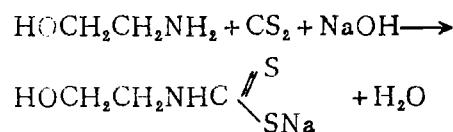
有人根据吸附和解吸性质的研究，认为柠檬酸可大大降低阴离子捕收剂(如烷基硫酸钠、羧酸盐)在萤石上的吸附，但不影响捕收剂在重晶石上的吸附(2)。因此柠檬酸作为萤石与重晶石的浮选分离抑制剂是可行的。柠檬酸在萤石表面的吸附主要是生成螯合物所致：



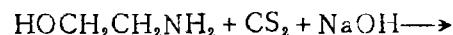
硫代酸盐

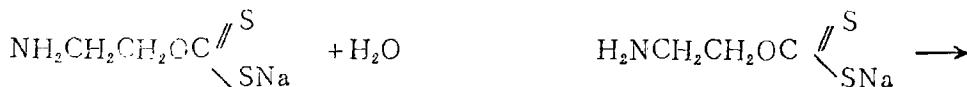
作为抑制剂的有机硫代酸盐有羟基烷基二硫代氨基甲酸盐HO(CH₂)_nNHC(=S)SNa⁺，(n=1-2)，多羟基烷基黄原酸盐HOCH₂(CHOH)_nCH₂OC(=S)SNa⁺，(n=2-7)等。它们的分子结构也符合X-P-K的通式。

羟基烷基二硫代氨基甲酸盐是用羟胺、二硫化碳和苛性钠反应制得：

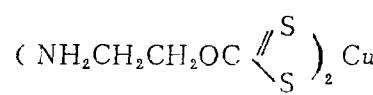
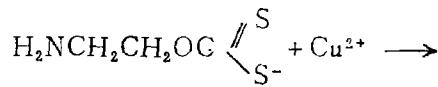
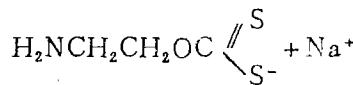
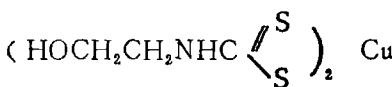
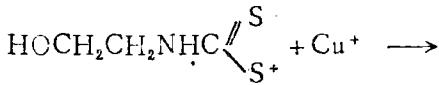
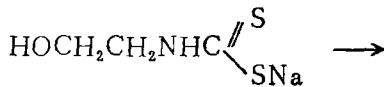


副反应为：





故反应产品为一混合物，但两个产品均为低分子有机抑制剂。该混合物在水中电离，与重金属离子作用生成亲水的重金属盐：



代号为 $\Delta-1$ 和 $\Delta-2$ 的羟基烷基二硫代氨基甲酸盐用于铜钼混合精矿分离浮选。在碱性矿浆中可抑制黄铜矿和黄铁矿，浮出辉钼矿，试验结果见表1。

表1 用 $\Delta-1$ 和 $\Delta-2$ 与 Na_2S 分离科翁拉德混合精矿结果(3)

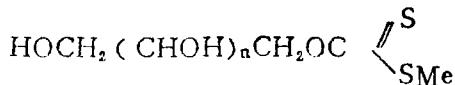
药剂名称	用 量 (千克/吨)	浮选时间 (分)	产 品	产 率 (%)	品 位 (%)		回 收 率 (%)		试验条件
					Mo	Cu	Mo	Cu	
$\Delta-1$	0.5	3.0	精 矿	9.60	1.940	14.85	93.4	7.5	T-66 40g/T
			尾 矿	90.40	0.015	19.40	6.6	92.5	水玻璃 500g/T
			给 矿	100.00	0.200	18.97	100	100.0	煤油 100g/T
$\Delta-1$	1.0	4.0	精 矿	10.20	1.800	17.10	88.9	9.5	pH=10
			尾 矿	89.80	0.026	18.60	11.1	90.5	
			给 矿	100.00	0.207	18.44	100.00	100.0	
$\Delta-2$	0.1	15.0	精 矿	14.97	1.290	15.80	93.0	14.0	T-66 40g/T
			尾 矿	85.03	0.017	17.10	7.0	86.0	煤油 100g/T
			给 矿	100.00	0.210	16.90	100.0	100.0	pH=9
$\Delta-2$	0.2	15.0	精 矿	9.06	1.290	15.80	93.0	14.0	T-66 40g/T
			尾 矿	90.94	0.017	17.10	7.0	86.0	煤油 100g/T
			给 矿	100.00	0.210	16.90	100.00	100.0	pH=10
Na_2S	3.3	3.0	精 矿	8.27	2.680	13.15	90.3	4.9	
			尾 矿	93.33	0.014	18.10	9.7	95.1	
			给 矿	100.00	0.198	17.76	100.00	100.0	

表1的数据说明当 $\Delta-1$ 用量为500克/吨时，已能足够强烈地选择性抑制铜矿物。

研究其抑制机理的结果表明， $\Delta-1$ 抑制剂一方面本身固着在被抑制矿物的表面形成化

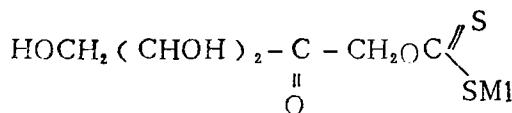
合物，另一方面以铜盐的形式解吸捕收剂，故引起抑制作用。

多羟基黄原酸盐包括下面几种：
多羟基烷基黄原酸盐

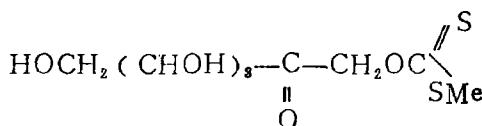


$n = 2 - 7$

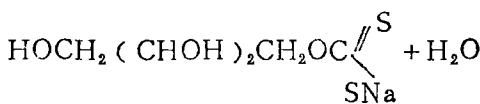
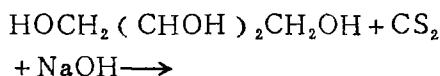
戊糖黄原酸盐



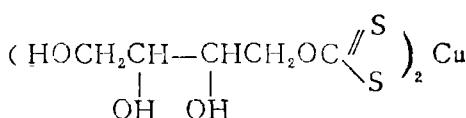
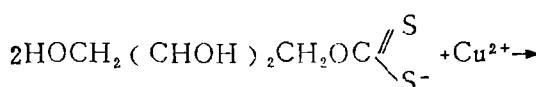
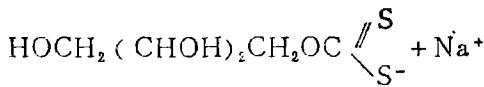
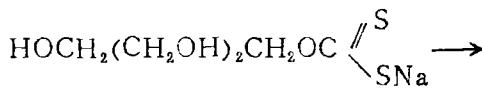
己糖黄原酸盐



上述分子式中 $\text{Me} = \text{K}, \text{Na}$ 。这些多羟基黄原酸盐可用等摩尔数的多元醇（戊糖或己糖）、二硫化碳、苛性钠作用而成。例如：



所得产品是黄色固体，有吸湿性，易潮解，易溶于水，能与重金属离子作用生成可溶性盐。

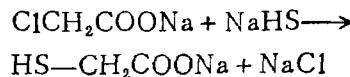


在浮选有色金属硫化矿和煤时，多羟基黄原酸盐用作黄铁矿和白铁矿的抑制剂。据报导，多羟基黄原酸盐可以与黄铁矿、白铁矿等矿物表面发生反应，生成表面亲水膜层，使这些矿物受到抑制。

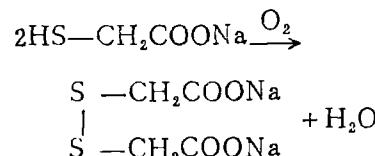
巯基化合物

作为浮选有机抑制剂的巯基化合物有巯基乙酸和巯基乙醇。它们可以抑制硫化铜矿和黄铁矿，抑制效果与氯化钠及硫氢化钠相当。其毒性比氯化钠大为降低，能减少对环境的污染。

巯基乙酸是合成Z-200捕收剂的副产品，亦可用一氯乙酸钠水溶液与硫氢化钠水溶液反应制得。



巯基乙酸特别是它的钠盐在碱性溶液中非常容易被空气氧化生成双巯基乙酸盐。当少量铜、锰、铁离子存在时，反应更快：



根据动物试验结果，巯基乙酸具有中等程度的毒性。家鼠口服试验半致死量是250—300毫克/公斤。由于易受空气氧化，在环境中不会引起累积毒性。美国氰氨公司称巯基乙酸钠为Aero666。

在铜钼分离浮选中，过去一般采用氰化物和巯基化物作为铜矿物和黄铁矿的抑制剂。用巯基乙酸钠及三硫代碳酸钠代替氰化物和硫氢化物也得到相近的结果。表2是用Aero 666作为铜矿物和黄铁矿的抑制剂分选铜钼精矿的结果。从结果可以看出，加入0.05克/公斤巯基乙酸盐或每升矿浆中含巯基乙酸盐0.12克就可以达到满意的抑制效果。

巯基乙酸抑制硫化铜矿及黄铁矿的机理是它的分子中一端有 $-SH$ 基团能强烈地与该两种矿物发生化学反应而吸附在矿物表

表2 用巯基乙酸盐抑制铜矿物，回收钼矿物的试验结果

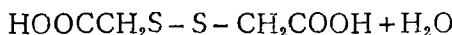
铜钼粗精矿品位(%)		Aero666用量	活性炭用量	钼 精 矿 (%)			
Cu	Mo			品 位		回 收 率	
	(克/公斤)	(克/公斤)	Cu	Mo	Cu	Mo	
1.70	12.2	0.025	0.1	0.15	67.5	1.4	88.3
		0.05	0.5	0.08	66.9	0.7	89.6
		0.05	0.25	0.39	55.7	3.4	88.7
		0.05	0.10	0.23	57.2	2.3	86.1
		0.10	0.13	0.11	57.6	1.6	86.7

面，另一端有 $-COOH$ 基团亲水，且该抑制剂碳链短、分子小而表现出亲水性形成水化膜。

还有研究表明：巯基乙酸先通过巯基迅速地吸附在辉铜矿表面然后再与溶液中的巯基乙酸反应生成双巯基乙酸：

$$\frac{1}{2}O_2 + HSCH_2COOH + HSCH_2COOH \rightarrow$$

吸附 溶液



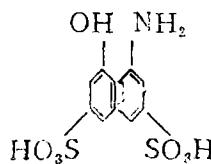
在辉铜矿表面的巯基乙酸或双巯基乙酸都是亲水的，使矿物被抑制。

巯基乙醇的结构是 $HSCH_2CH_2OH$ 。浮选辉钼矿时作为硫化铜矿物和黄铁矿的抑制剂。例如用石灰作pH调整剂、柴油作捕收剂、松油作起泡剂，巯基乙醇作抑制剂作为铜钼混合精矿浮钼抑铜、铁的药方时，可以得到钼回收率97.2%，尾矿中铜、铁含量为29.9%和93.8%的结果。

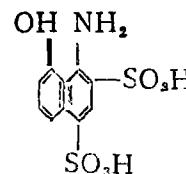
萘磺酸及苯磺酸

萘磺酸及苯磺酸类抑制剂是萘环上或苯环上连有一个或几个磺酸根或其它极性基团(如 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-COOH$)的化合物。这类化合物中较重要的有下列几种⁽⁴⁾：

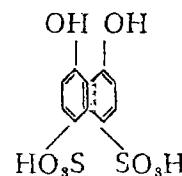
1-氨基-8-萘酚-3、6-二磺酸(H酸)



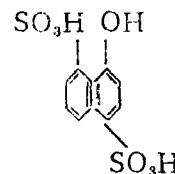
1-氨基-8-萘酚-2、4-二磺酸(芝加哥酸)



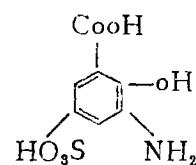
1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸(铬变酸)



1-萘酚-3,8-二磺酸(ε -酸)

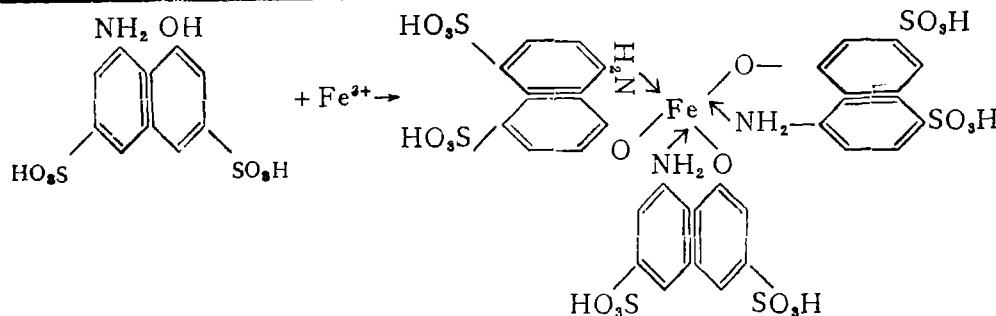


2-氨基-4-磺酸基-6-羧基苯酚



这类化合物与 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等能生成螯合物，以H酸为例，它与 Fe^{3+} 或 Al^{3+} 在水溶液中有下列反应：

3

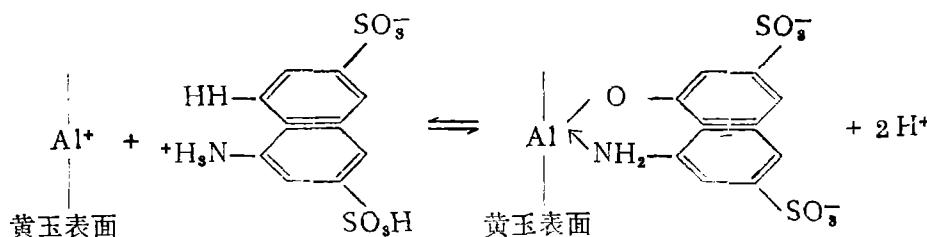


所生成的螯合物结构中有多个亲水基团 $-SO_3H$ ，故该螯合物易溶于水。上述反应中若将 Fe^{3+} 换成 Al^{3+} ，则生成相似结构的螯合物，其配位数也是6。

用十一烷基-1,1-二羧酸钠作捕收剂在哈里蒙德管中浮选锡石和黄玉的单矿物结果表明，无论锡石还是黄玉，均可用十一烷基-1,1-二羧酸钠顺利地浮起。在不加抑制剂的条件下，捕收剂浓度为 $10^{-4}M$ 时，黄玉的回收率达98%，锡石回收率达90%。在哈里蒙德管中加入H酸、芝加哥酸或 ϵ -酸等，能对黄玉产生特殊的抑制作用，而它们

对锡石浮选没有或稍有影响，因此用它们作抑制剂可将锡石和黄玉浮选分离。

实践证明，这类抑制剂的分子结构对抑制作用起着重要的影响。一般来说，萘基芳香族化合物比单环芳香族化合物抑制效果好。抑制剂与矿物表面发生交互作用的极性基团种类与排列方式也很重要。当 $-NH_2$ 基与 $-OH$ 基在萘环上的1, 8位时，控制效果特别好。这种排列方式能与连接在矿物表面与晶格上的金属阳离子（如黄玉中的 Al^{3+} ）形成稳定的螯合物。H酸在黄玉表面的吸附机理可由下式表示。



从上式中看出，黄玉表面的 Al^{3+} 与H酸生成螯合物时，形成稳定的六员环化合物。

结语

通过前面的介绍，选择低分子有机抑制剂时应注意下面几点：

1. 低分子有机抑制剂必须具备 $X-P-K$ 的通式。

2. 要找到选择性好的低分子有机抑制剂，可将选择性好的捕收剂基团引进抑制剂分子中的一端作为亲固基，而另一端引入亲

水基团。

3. 在低分子有机物一端引进能与被抑制矿物金属离子生成稳定螯合物的基团，另一端引入亲水基团，对提高低分子有机抑制剂也是可行的。

参考文献

1 武汉大学等编. 分析化学. 人民教育出版社, 1980

2 H. Baldauf, H. Schubert. *Fine Particle Processing*.

1980. 1, Chapter 39, 767—786

3 孙付尧译. 国外金属矿选矿. 1984年; 第7期: 16—20

4 赵宝根译. 国外金属矿选矿. 1982年; 第1期: 1—11