

# 浮选药剂性能理论分析

王纪镇, 荆茂晨, 刘睿华, 韩硕

西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054

中图分类号: TD91; TD923<sup>·1</sup> 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)03-0010-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.08.002

**摘要** 研究了浮选调整剂(石灰、硫化钠、氰化钠、金属离子活化剂)对矿物浮选的选择性以及捕收剂烃基结构与性能的关系。研究表明,应用溶度积判据或前线轨道能级参数研究浮选药剂性能或构效关系,应重视矿物表面性质以及矿物—药剂作用机制研究。通过分析矿物表面性质,得出硫化钠、氰化钠、铜铅金属离子对硫化矿的选择性与矿物表面位点的价电子构型存在一定对应关系,与溶度积判据分析结果一致或具有互补性。应用前线轨道能级参数研究黄药结构与活性的关系,结合溶度积判据分析矿物与黄药作用规律,得出了黄药烃基结构影响捕收性能的疏水因素、价键因素以及空间几何效应的主次关系。综上得出,应用单一的理论参数难以全面解释浮选药剂性能,建立相互耦合的药剂性能理论分析体系或是今后研究的重点之一。

**关键词** 浮选药剂性能; 溶度积; 前线分子轨道理论; 价电子构型

浮选药剂是实现矿物高效分选的一个关键因素,如何提高浮选药剂性能是选矿工作者关注的一个重要课题。矿石和矿物的基因特性复杂,药剂作用机制影响因素多,浮选药剂性能的理论研究仍然存在一定的困难。科研工作者提出了溶度积、基团电负性、量子化学参数、极性基断面尺寸等参数衡量药剂性能<sup>[1]</sup>,并通过化学推导得出药剂的“活性—选择性”原理<sup>[2]</sup>。随着分子动力学和量子化学的发展,人们越来越认识到矿物表面性质对浮选药剂性能与构效关系研究的重要性,开始应用矿物—药剂相互作用能评价药剂对矿物的选择性作用及微观机制<sup>[3-4]</sup>。最近,研究者还提出药剂设计应由“浮选药剂分子结构—性能”的二维参数推广至“矿物表面性质—药剂分子结构—性能”的三维参数<sup>[5]</sup>。此外,也有研究者利用数学方法建立浮选药剂结构与性能之间的关系(即 QSAR)<sup>[6]</sup>。

整体来说,浮选药剂性能的理论研究方法可分为药剂量化参数法和矿物—药剂相互作用能判据。前者主要从药剂物理化学性质的量化参数出发,通过一些定性方法分析药剂与矿物的适配关系;后者能够直接反映浮选药剂对矿物的选择性,但由于矿石成因、矿物组成、矿物嵌布粒度、矿浆溶液化学性质等因素的影响,以及矿物晶体各向异性、溶液中矿物表面水化层结构和位点性质等认识还不够全面,给矿物—药

剂相互作用能判据研究带来一定困难。

针对浮选药剂性能和构效关系研究难以量化的特点,本文应用溶度积和前线分子轨道能级参数,结合已有的试验研究成果,探究浮选药剂的作用规律,提出浮选捕收剂烃基结构与性能关系的新认识,为浮选药剂性能理论分析提供借鉴。

## 1 浮选药剂性能的溶度积判据与矿物表面位点性质分析

矿物表面位点性质差异包括表面位点种类、密度、配位性质等,是决定浮选药剂选择性吸附的重要因素。浮选药剂与矿物金属离子反应产物的溶度积也可用于研究浮选药剂性能。下面以溶度积判据为依据,结合矿物表面位点性质,研究石灰、硫化钠、氰化钠、铜铅金属离子对硫化矿浮选的影响规律。

### 1.1 石灰对硫化矿浮选的选择性抑制机制

石灰对黄铁矿和闪锌矿有较强抑制作用<sup>[7-9]</sup>,对黄铜矿和方铅矿的抑制能力较弱。石灰对硫化矿浮选的影响机制复杂,包括电化学作用、改变矿物表面性质等方式。通过电化学方法或表面吸附行为研究石灰对硫化矿的选择性抑制机制较困难。

图1为黄铜矿、方铅矿、闪锌矿和黄铁矿表面金

收稿日期: 2023-01-02

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2021JM394,2017JQ5090)

作者简介: 王纪镇(1985—),男,山东聊城人,博士,讲师,主要从事矿物浮选理论与工艺研究。

属位点(以 M 表示)分别与乙黄药(以 X 表示)和 OH<sup>-</sup>作用产物的溶度积负对数值。由图 1 可知, Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>与乙黄药的作用能力强于 OH<sup>-</sup>, 而 Fe<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>与黄药反应作用能力弱于 OH<sup>-</sup>, 因而高碱度条件下 OH<sup>-</sup>对黄铁矿和闪锌矿有抑制作用, 对黄铜矿和方铅矿抑制能力较弱。由此可见, 应用溶度积判据能比较直观地解释石灰对铜铅锌硫化矿的选择性抑制机制。

### 1.2 氰化钠和硫化钠对硫化矿的选择性抑制

根据金属氰化物与金属黄原酸盐的溶度积差异, 可将金属硫化矿金属元素分为三类<sup>[10]</sup>: 第一类元素包括 Fe、Ni、Pd、Au、Zn, NaCN 对这些元素的硫化矿抑制能力最强, 如黄铁矿、闪锌矿; 第二类是 Cu、Ag、Cd、Hg、Pt, NaCN 对这些元素的硫化矿也具有较强的抑制能力, 但弱于第一类; Tl、Pb、Sn、As、Sb、Bi 属于第三类元素, NaCN 对这些元素的硫化矿物抑制能力最弱, 如方铅矿。

基于上述分析可得出, 氰化钠对硫化矿的选择性抑制作用与矿物表面位点性质差异相关。如表 1 所

表 1 硫化矿晶格金属离子周期表分布与氰化钠抑制强弱顺序关系

Table 1 Relationship of the periodic table distribution of metal ions in sulfide crystal lattice and the depressing performance order of sodium cyanide

元素周期	d区元素				ds区元素				p区元素		
	VB	VI B	VII B	VIII B	I B	II B	III A	IV A	VA		
第四周期	V		[Fe]	Co	[Ni]	(Cu)	[Zn]	Ga	Ge	{As}	
第五周期		Mo	Ru	Rh	[Pd]	(Ag)	(Cd)	In	{Sn}	{Sb}	
第六周期		W	Re	Os	(Pt)	[Au]	(Hg)	{Tl}	{Pb}	{Bi}	

注: []表示NaCN抑制能力最强; ( )表示NaCN抑制次之; {}表示NaCN难以抑制。

元素周期表中 d 区、ds 区、p 区的划分主要依据原子核外电子分布规律, 其中, d 区和 ds 区为过渡金属区, 其核外电子构型分别为 (n-1)d<sup>1-8</sup>ns<sup>2</sup>(个别例外, 如 Cr 3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>, Pd 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>), (n-1)d<sup>10</sup>ns<sup>1-2</sup>; 而 p 区价电子构型为 ns<sup>2</sup>np<sup>1-6</sup>。价电子在化学反应中是最活泼的因素, 氰化钠对硫化矿的抑制作用与表面金属位点化学活性密切相关, 因此, 硫化矿表面金属位点的原子价电子构型差异性与氰化钠选择性抑制作用存在一定关联性。

硫化钠对硫化矿的抑制强弱顺序为方铅矿>闪锌矿>黄铜矿、斑铜矿、铜蓝>黄铁矿, 此外, 辉钼矿具有天然可浮性, 硫化钠对辉钼矿几乎无抑制作用, 常用于辉钼矿与其他硫化矿分离<sup>[11]</sup>。根据表 2 可知, 金属硫化物和乙基黄盐溶度积差值(pK<sub>s</sub>和 PL<sub>s</sub>)大小顺序与硫化钠对闪锌矿、硫化铜矿和黄铁矿作用强弱顺序一致, 但难以解释硫化钠对方铅矿作用最强的原因, 可能与硫化矿的硫诱导浮选特性以及浮选药剂吸附机制相关, 如黄药主要通过生成黄原酸铅在方铅矿表面吸附, 而以双黄药的形式在黄铁矿和黄铜矿表面吸附<sup>[12]</sup>。

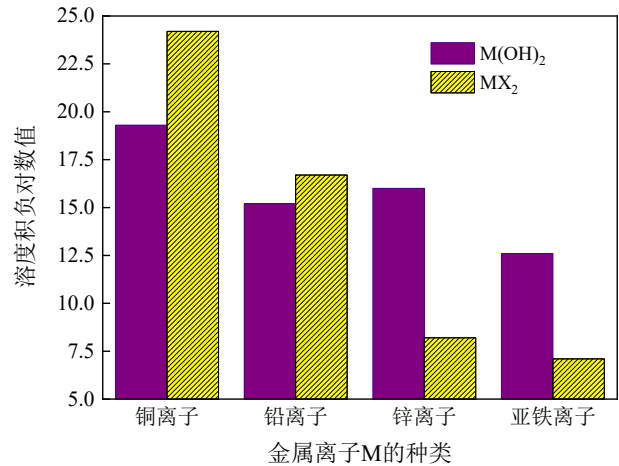


图 1 硫化矿表面金属位点与黄药和氢氧根离子作用产物的溶度积

Fig. 1 Solubility product of metal site on sulfide ore surface with xanthate and hydroxide ion

示, 受氰化钠抑制最强的硫化矿表面金属元素分布在 d 区和 ds 区, 其中第一类元素在 d 区和 ds 区均有分布, 第二类元素主要分布在 ds 区(除 Pt 外), 而氰化钠抑制最弱的硫化矿表面金属元素均分布在 p 区。

表 2 乙基黄原酸金属盐以及金属硫化物的溶度积

Table 2 Solubility product of metal-ethylxanthate and metal sulfide

金属离子	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Sb <sup>3+</sup>
乙基黄原酸金属盐溶度积 PL <sub>s</sub>	16.7	8.2	24.2	7.1	24.0
PL <sub>s</sub> /m	8.35	4.1	12.1	3.55	8.0
硫化物溶度积 pK <sub>s</sub>	27.5	22.5	36.1	18.1	92.7

注: m 为金属阳离子电荷量。

同时, 根据表 1 的元素周期表发现, 方铅矿、闪锌矿、硫化铜矿、黄铁矿和辉钼矿的表面金属位点在元素周期表中按照由右向左的顺序排列, 依次分布在 p 区、ds 区和 d 区, 与硫化钠的抑制强弱顺序一致。因此, 硫化矿表面金属位点的原子价电子构型差异性与硫化钠选择性抑制作用也存在一定关联性。

### 1.3 铜铅金属离子对硫化矿浮选活化规律

铜离子、铅离子可活化闪锌矿、黄铁矿和辉钼矿,

与表 2 中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  离子与黄药作用产物的当量溶度积 ( $\text{PL}_s/\text{m}$ ) 大于  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$  相符。还有研究报道,  $\text{Cu}^{2+}$  离子对闪锌矿的活化能力强于  $\text{Pb}^{2+}$  离子<sup>[10]</sup>, 可由黄原酸铜溶度积  $\text{PL}_s$  大于黄原酸铅解释, 而对于辉锑矿则是  $\text{Pb}^{2+}$  离子活化作用强于  $\text{Cu}^{2+}$  离子, 难以用金属黄原酸盐溶度积解释<sup>[13-14]</sup>。有研究认为,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  离子在辉锑矿表面吸附机制不同而导致铅离子吸附量大于铜离子, 进而使铅离子对辉锑矿的活化作用更强<sup>[13]</sup>。由此可见, 溶度积判据对药剂性能预测结果的准确度会受浮选药剂吸附机制的影响。

本文还发现, Cu、Zn 元素同处于元素周期表的 ds 区且两者相邻, 而 Pb、Sb 元素均处于元素周期表的 p 区(如表 1 所示), 浮选实践中常以铜离子活化闪锌矿、铅离子活化辉锑矿。由此可见, 金属离子活化剂与矿物表面金属位点的原子价电子构型相似性程度(简称价电子构型相似性规律)可能与金属离子活化性能有一定关联性。此外, 雌黄浮选中  $\text{Pb}^{2+}$  离子活化性能强于  $\text{Cu}^{2+}$ , 也符合价电子构型相似性规律<sup>[15]</sup>。

综上所述, 应用溶度积判据可直观地分析药剂对

矿物的选择性, 但应注意药剂作用机制的影响。应用溶度积判据可寻找浮选药剂选择性与表面位点价电子构型的关联性, 对药剂筛选与性能研究有一定启示作用, 此外, 通过分析矿物表面位点性质可一定程度上完善溶度积判据预测结果。作者认为, 矿物表面位点性质的定性/定量描述是药剂性能研究的一个重要环节, 例如, 通过分析矿物表面位点配位性质可推测铜铅锌氧化矿硫化浮选机制合理性, 分析矿物表面位点酸碱性可解释淀粉对石英和赤铁矿的选择性抑制机制。因此, 在药剂性能研究中, 应对表面位点的存在形态、转变规律以及性质表征给予足够重视。

## 2 浮选药剂性能的前线分子轨道能级参数研究

前线轨道能级对浮选药剂化学活性具有重要意义, 是判断浮选药剂构效关系的重要参数。表 3 为烷氧羰基黄原酸酯(XF)和烷氧羰基硫氨酯(CTC)结构式及非极性基组成, 表 4 和表 5 为药剂前线轨道能级和性能的浮选试验结果。

表 3 药剂化学式及非极性基结构

Table 3 Chemical formula and its nonpolar structure

药剂代号	$\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{OR}^2$	药剂代号	$\text{R}^1\text{C}(\text{S})\text{SC}(\text{O})\text{OR}^2$
IBECTC	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	EXF	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$
NBECTC	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	PXF	$\text{R}^1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$
AECTC	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	BXF	$\text{R}^1 = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$
IPECTC	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	IBXF	$\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
EECTC	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$	BeXF	$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$
		sBSF	$\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3), \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$
		XBF	$\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
		IPXF	$\text{R}^1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}, \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{CH}_3$

表 4 烷氧羰基硫氨酯(CTC)类药剂的前线轨道能级与选择性指数

Table 4 Frontier orbital energy level and selectivity index of CTC-type reagents

药剂代号	HOMO/eV	LUMO/eV	回收率/%		R	$\Delta\epsilon/\%$
			黄铜矿	黄铁矿		
EECTC	-6.724 7	-1.614 9	83.2	38.2	2.178 (1)	45 (1)
NBECTC	-6.723 0	-1.612 4	88.2	49.6	1.778 (2)	38.6(2)
AECTC	-6.721 7	-1.612 1	91.1	58.3	1.563 (3)	32.8 (3)
IPECTC	-6.683 9	-1.589 6	90.8	67.3	1.349 (4)	23.5 (4)
IBECTC	-6.713 2	-1.607 2	90.6	81.3	1.114 (5)	9.3 (5)

注: 黄铜矿和黄铁矿回收率数据引自文献[16]。R为黄铜矿与黄铁矿回收率比值, 括号中数据为R和 $\Delta\epsilon$ 由大到小排序的序号。

表 4 和表 5 中浮选药剂的 HOMO(最高占据分子轨道)能级高表示药剂活性强。根据浮选药剂的活性—选择性原理<sup>[9]</sup>, HOMO 能级高的药剂选择性一般较低。 $\text{Cu}^{2+}$ 比  $\text{Fe}^{2+}$ 更容易与药剂形成反馈键, 药剂的 LUMO(最低未占分子轨道)能级降低更有利于形成反

馈键, 有利于提高药剂的选择性。综上分析, HOMO 能级和 LUMO 能级低的药剂对黄铜矿和黄铁矿有较强的选择性。

表 4 和 5 中黄铜矿和黄铁矿回收率的差值( $\Delta\epsilon$ )及其比值 R 表示捕收剂的选择性, 其值越大表明捕收

表 5 EXF 类前线轨道能级及其选择性指数  $R$ 

Table 5 Frontier orbital energy level and selectivity index of EXF-type reagents

药剂代号	HOMO/eV	LUMO/eV	黄铜矿/黄铁矿回收率比值 $R$			
			pH=5	pH=5	pH=8.5	pH=10.5
EXF	-6.884 6	-1.987 2	1.692 (2) *	3.5 (3)	2.9 (4)	10.0 (3)
PXF	-6.847 6	-2.055 5	/	2.4 (4)	4.9 (3)	19.9 (1)
BXF	-6.842 7	-2.060 7	/	3.7 (2)	5.0 (1)	10.2 (2)
IBXF	-6.836 7	-2.053 3	2.224 (1) *	/	/	/
BeXF	-6.818 2	-2.094 9	/	8.0 (1)	5.0 (1)	7.3 (4)
sBSF	-6.805 7	-2.013 6	/	1.8 (5)	1.5 (7)	2.4 (6)
IPXF	-6.803 0	-2.024 8	1.316 (4) *	1.3 (7)	1.9 (5)	2.4 (6)
XBF	-6.801 4	-2.027 2	1.373 (3) *	1.5 (6)	1.9 (5)	5.2 (5)

注: 括号中数据为  $R$  由大到小排序的序号, \*数据引自文献[16], 其他引自文献[17]。

剂的选择性越强。表 4 中烷氧羰基硫氨酯 CTC 的 HOMO 能级和 LUMO 能级随着碳链长度和支链靠近极性基的程度增加而提高, 与碳链供电子效应强弱顺序一致。烷氧羰基硫氨酯 CTC 的 HOMO 能级和 LUMO 能级变化规律与黄铜矿-黄铁矿回收率的差值  $\Delta\epsilon$  及比值  $R$  的变化顺序基本一致, 表明烷氧羰基硫氨酯的选择性与前线轨道能级存在对应关系。此外, IPECTC 和 IBECTC 的选择性与前线分子轨道能级大小顺序不一致, 可能是由于碳链长度的差异所致。

表 5 包含 8 种不同烷基结构的烷氧羰基黄原酸酯类(EXF)捕收剂。表 5 的前线分子轨道能级计算结果表明, 药剂的 HOMO 能级大小顺序为: EXF<PXF<BXF<IBXF<BeXF<sBSF<IPXF<XBF; LUMO 能级大小顺序为: BeXF<BXF<PXF<IBXF<XBF<IPXF<sBSF<EXF。由表 5 的选择性指数  $R$  可知, 除 BeXF 外, pH=10.5 时 EXF 类药剂的选择性强于 pH=8.5 和 5, 与黄铁矿在碱性条件下更容易被抑制相关。含支链结构的烷氧羰基黄原酸酯 HOMO、LUMO 能级较高, 其选择性一般弱于直链结构和带苯甲基结构的烷氧羰基黄原酸酯。

值得注意的是, 不同 pH 下 EXF 类药剂的选择性指数  $R$  大小顺序发生了变化。综合分析选择性指数  $R$  和前线分子轨道能级可知, pH=5 时 LUMO 能级最低的 BeXF、BXF 或 IBXF 选择性最好, 而不是 HOMO 能级最低的 EXF; pH=8.5 时也是 LUMO 能级最低的两种药剂(BEXF、BXF)选择性最好; pH=10.5 时则是 HOMO 能级较低的 PXF、BXF 选择性最好, EXF 的 HOMO 能级最低, 但 LUMO 能级较高, 因此选择性不如 PXF。由此可见, 不同 pH 下 EXF 类药剂选择性与前线分子轨道能级的对应关系发生了变化, 这主要是由于浮选药剂 HOMO 和 LUMO 能级分别具有电子给予体和接受体的性质, 代表了浮选药剂与矿物表面的两种不同性质的相互作用, 不同矿浆 pH 值下黄铜矿和黄铁矿表面性质变化程度不同, 干扰了药剂与矿物

表面的适配关系, 进而影响前线轨道能级对药剂性能预测结果的准确性。

同时, 表 5 还表明, EXF 类药剂选择性顺序与 HOMO、LUMO 能级大小顺序存在一定偏差。其主要原因是捕收剂的前线分子轨道能级主要由极性基决定, 非极性基通过诱导效应、共轭效应影响浮选药剂前线分子轨道能级, 除此之外, 非极性基还可通过疏水效应、疏水性缔合以及空间位阻等改变捕收性能, 因此, 仅以前线分子轨道能级评价捕收剂烷基结构与捕收性的关系, 会存在一定偏差。

综上所述, 应用前线分子轨道能级研究浮选药剂性能, 对矿物表面性质、药剂非极性基疏水效应和空间效应的涉及较少, 会一定程度上影响浮选药剂性能预测结果的准确性和普适性, 在浮选药剂构效关系研究中值得重视。

### 3 浮选药剂性能的溶度积判据和前线分子轨道能级互补性研究

黄药捕收能力与烷基结构关系密切。直链黄药的碳链越长捕收性越强, 对于同分异构的黄药, 异丁基、异丙基黄药捕收剂能力一般强于相应的正构体黄药, 而异戊基黄药捕收能力低于正戊基黄药<sup>[18-19]</sup>(也有研究发现异戊基黄药捕收能力更强<sup>[20]</sup>)。直链和含支链的黄药捕收性分析较复杂, 黄铁矿、含镍矿石浮选试验表明<sup>[20-21]</sup>, 不同结构的黄药捕收能力强弱顺序为戊基黄药>异丁基黄药>异丙基黄药>乙基黄药。

黄药烷基结构对捕收性的影响与疏水因素、价键因素、空间几何因素相关。所谓疏水因素主要是指黄药在矿物表面吸附后使矿物表面疏水而上浮, 且吸附的黄药碳链之间还会发生疏水性缔合, 强化捕收剂吸附。价键因素指黄药极性基与矿物的亲固作用, 主要与黄药的化学活性相关; 空间几何因素是黄药非极性基空间结构对药剂吸附的影响。其中, 黄药捕收剂性能的价键因素研究较多, 包括前线轨道能级、电子态

密度等<sup>[18-19]</sup>。

溶度积参数是一种综合性判据,与浮选药剂极性基活性、非极性基烃链缔合作用以及空间位阻效应等多种因素相关,因此溶度积参数具有其他量化参数所不具备的优势。图2为金属黄原酸盐溶度积与黄药前线分子轨道能级的关系。图2中金属黄原酸盐的溶度积负对数值( $PL_s$ )随着烃基碳原子数增加而增加,与黄药捕收能力相对应,说明黄药与矿物金属离子生成产物的溶度积大小决定了黄药的捕收能力。

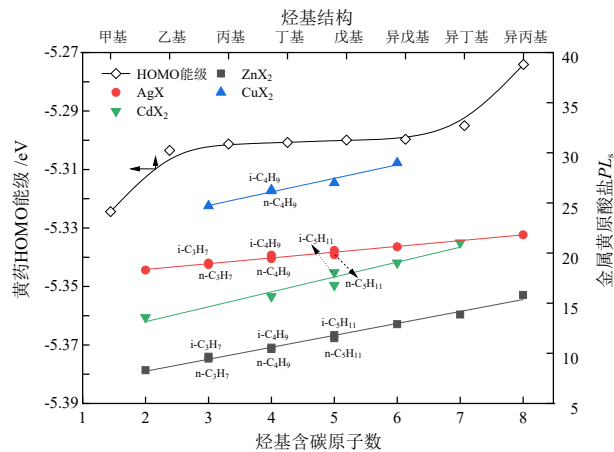


图2 黄药的前线分子轨道能级以及金属黄原酸盐的溶度积  
Fig. 2 Frontier molecular orbital energy level of xanthate and solubility product of metal-xanthate

图2还表明,烃基碳原子数大于2的直链黄药HOMO能级相差较小,而异丙基黄药、异丁基黄药的HOMO能级明显高于直链黄药,这与非极性基的诱导效应强弱顺序一致,因此,前线轨道能级可衡量烃基对黄药极性基的电子效应。理论上讲,黄药HOMO能级越高其活性一般越强,由此可得异丙基黄药、异丁基黄药的极性基活性强于直链黄药,但与烃基结构对捕收性能的影响规律不符。其主要原因是异构黄药侧链靠近极性基,诱导效应强、HOMO能级高,但同时药剂吸附的空间位阻也越大。换言之,异构黄药的空间位阻效应抵消了部分诱导效应对捕收性能的影响,仅以价键因素或前线分子轨道能级不足以全面分析黄药捕收性能,因此所得结论会与浮选实践不一致。

基于上述讨论可分析黄药烃基结构对捕收性的影响机制。同分异构黄药的烃基疏水效应差异较小,支链诱导效应对捕收性的影响大于位阻效应时,可以用前线分子轨道能级解释黄药捕收性能;直链黄药的空间位阻效应差异较小,烃基对HOMO能级与疏水效应的影响规律一致,HOMO能级可一定程度上解释黄药捕收性能,但直链黄药的HOMO能级相差较小,与碳链增加捕收性明显增强的规律不符,因此烃基疏水效应及烃链缔合作用是决定直链黄药捕收与吸附性能的主要因素。对于结构差异明显的黄药,如戊基

黄药、异丁基黄药,需综合比较烃基疏水效应、诱导效应和空间位阻效应,一般来说,烃基疏水效应是主要影响因素。

通过综合应用溶度积和前线分子轨道能级参数,得出烃基疏水效应及疏水缔合作用是决定黄药捕收性能的主要因素,烃基诱导效应和空间位阻效应的共同作用决定了异构与正构黄药捕收性能差异。这些对黄药分子药剂设计与性能研究有一定指导意义。

## 4 结论

应用溶度积判据、前线分子轨道理论分析了矿物与药剂的作用机制及药剂构效关系,结论如下:

(1)溶度积判据能比较直观地分析浮选药剂性能,但预测结果的合理性会受浮选药剂吸附机制差异的影响;矿物表面金属位点(或活化剂)的原子价电子构型与氰化钠、硫化钠选择性抑制性能,以及铜铅金属离子对辉锑矿和闪锌矿活化规律存在对应关系,对浮选药剂性能研究有一定指导意义。

(2)前线分子轨道能级能够解释烷氧羰基黄原酸酯和烷氧羰基硫氨酯烃基结构对性能的影响规律,但应考虑矿浆pH值、非极性基疏水效应、矿物表面性质转变等因素。应用量子化学参数分析药剂构效关系时,应重视矿物表面与药剂之间的相互作用研究。

(3)黄药构效关系中溶度积判据与前线分子轨道能级参数具有互补性,证明了黄药捕收能力主要与烃基疏水效应与疏水缔合作用相关,取决于碳原子数,烃基电子效应和空间位阻效应的共同作用决定了异构和正构黄药捕收性能差异。

浮选药剂研究具有复杂性,单一的理论参数很难全面解释浮选药剂性能和构效关系。加强矿物表面位点性质研究,完善药剂与矿物作用的试验性质参数(如溶度积)和理论研究方法,结合系统的浮选试验和仪器检测,建立相互耦合的浮选药剂理论研究体系,对浮选药剂性能研究有重要意义。

## 参考文献:

- [1] 王淀佐. 浮选剂作用原理与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. WANG D Z. Principles and applications of flotation reagents[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [2] 林强, 王淀佐. 浮选药剂的活性—选择性原理[J]. 有色金属, 1990(4): 32-37. LIN Q, WANG D Z. Principle of reactivity and selectivity of flotation reagent[J]. Nonferrous Metals, 1990(4): 32-37.
- [3] PRADIP, RAI B. Molecular modeling and rational design of flotation reagents[J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 72(1/2/3/4): 95-110.
- [4] LIU G, LIU J, HUANG Y, et al. New advances in the understanding and development of flotation collectors: A Chinese experience[J]. Minerals Engineering, 2018, 118: 78-86.
- [5] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利

- 用, 2017(4): 98-106.  
CHEN J H. Structure and mechanism of flotation collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 98-106.
- [6] LIU G Y, YANG X L, ZHONG H. Molecular design of flotation collectors: a recent progress[J]. Adv Colloid Interfac, 2017, 246: 181-195.
- [7] 孙伟, 胡岳华, 邱冠周, 等. 闪锌矿(110)表面离子吸附的动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2002(1): 187-190.  
SUN W, HU Y H, QIU G Z, et al. Kinetic simulation of ion adsorption on sphalerite (110) Surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002(1): 187-190.
- [8] 张英, 覃武林, 孙伟, 等. 石灰和氢氧化钠对黄铁矿浮选抑制的电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(3): 675-679.  
ZHANG Y, QIN W L, SUN W, et al. Electrochemical behaviors of pyrite flotation using lime and sodium hydroxide as depressants[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(3): 675-679.
- [9] 薛晨, 魏志聪. 闪锌矿抑制剂的作用机理及研究进展[J]. 矿产综合利用, 2017(3): 38-43.  
XUE C, WEI Z C. Action mechanism and research progress of sphalerite inhibitors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(3): 38-43.
- [10] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.  
ZHU Y S, ZHU J G. Chemical principle of flotation reagent [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [11] 胡岳华, 冯其明. 矿产资源加工技术与设备[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
HU Y H, FENG Q M. Mineral resources processing technology and equipment [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [12] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.  
HU Y H. Mineral flotation [M]. Changsha: Central South University Press, 2014.
- [13] 徐晓军, 胡熙庚, 刘金华. 辉锑矿的活化与浮选特性[J]. 有色金属(选矿部分), 1995(6): 1-4.  
XU X J, HU X G, LIU J H. Activation and flotation characteristics of stibnite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 1995(6): 1-4.
- [14] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.  
HU X G. Beneficiation of non-ferrous sulfide ore [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1987.
- [15] 朱一民, 周菁. 金属阳离子活化雌黄的浮选及机理[J]. 有色矿山, 2001(1): 28-31+36.  
ZHU Y M, ZHOU J. Flotation and mechanism of metal cationic activation[J]. Nonferrous Mines, 2001(1): 28-31+36.
- [16] FU Y L, WANG. S S. Neutral hydrocarboxycarbonyl thionocarbamate sulfide collectors: US4657688[P]. 1987-04-14.
- [17] ACKERMAN P K, HARRIS G H, KLIMPEL R R, et al. Use of xanthogen formates as collectors in the flotation of copper sulfides and pyrite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 58: 1-13.
- [18] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(12): 1589-1594.  
CAO F, SUN C Y, WANG H J, et al. Effect of hydrocarbon group structure on flotation performance of xanthate collector[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014, 36(12): 1589-1594.
- [19] 卢绿荣, 陈建华, 李玉琼. 硫化矿浮选捕收剂分子结构与性能的电子态密度研究[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(7): 1482-1490.  
LU L R, CHEN J H, LI Y Q. Electronic states density study of molecular structures and activity of sulfide flotation collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(7): 1482-1490.
- [20] BULATOVIC S M. Handbook of flotation reagents [M]. Amsterdam: Elsevier, 2007: 235-293.
- [21] YANG X, BORIS A, LIU G, et al. Structure-activity relationship of xanthates with different hydrophobic groups in the flotation of pyrite[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 155-164.

## Theoretical Analysis of Flotation Reagent Performance

WANG Jizhen, JING Maochen, LIU Ruihua, HAN Shuo

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China

**Abstract:** The influence of flotation regulators (such as lime, sodium sulfide, sodium cyanide and metal ion activator) on mineral flotation and the relationship between collector structure and performance were studied. The results showed that solubility product criterion and frontier orbital energy level parameters could be used to analyze the properties or structure-activity relationship of flotation reagents, but should be paid attention to the study of mineral surface properties, non-valence bond factors of flotation reagent properties and mineral-reagent interaction mechanism. By examining mineral surface features, it has been determined that selective depression or activation of minerals by flotation regulator (such as sodium sulfide, sodium cyanide, copper and lead metal ions) had a certain relationship with the valence electron configuration of mineral lattice metal, which was consistent with or supplementary to the results of solubility product criterion analysis. The interaction mechanism between minerals and reagents was examined using the solubility product criterion and frontier orbital energy level parameters were used to study the relationship between hydrocarbon group structure and xanthate properties. As a result, the primary and secondary relationships of hydrophobic factors, valence bond factors and spatial geometric effects of xanthate's alkyl group structure on collecting performance were obtained. In conclusion, it is difficult to fully explain the performance of flotation reagents with a single theoretical parameter. The establishment of the coupled theoretical analysis system for reagent performance should be one of the key focuses of future research.

**Keywords:** flotation reagent performance; solubility product; frontier molecular orbital theory; valence electron configuration

引用格式: 王纪镇, 荆茂晨, 刘睿华, 韩硕. 浮选药剂性能理论分析[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(3): 10-16.

WANG Jizhen, JING Maochen, LIU Ruihua, HAN Shuo. Theoretical analysis of flotation reagent performance[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(3): 10-16.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)



### 作者简介:

王纪镇(1985—), 男, 山东聊城人, 西安科技大学教师, 主要从事矿物分选理论与工艺的研究与教学工作, 研究方向以矿物高效分选为核心, 包括矿物晶体结构与表面性质关系、浮选药剂构效关系、矿物交互影响的溶液化学机制与调控等。近些年设计组装或筛选了钙镁矿物高效分选药剂、提出了混合矿体系矿物交互作用及溶液化学调控机制, 探讨了某些矿物晶体解理/断裂规律。主持陕西省自然科学基金基础研究计划项目(青年、面上)2项, 发表学术论文30余篇, 指导学生获得省级大创3项、全国矿物加工大赛获奖5项, 出版教材1部。