

偶氮类有机抑制剂对硫化矿的抑制性能

陈建华¹, 梁梅莲¹, 蓝丽红^{2,3}

(1. 广西大学 资源与冶金学院, 南宁 530004; 2. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004;
3. 广西民族大学 化学与生态工程学院, 南宁 530006)

摘要: 考察偶氮类药剂对方铅矿、脆硫锑铅矿、铁闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿的抑制作用。浮选试验结果表明: 单偶氮类药剂对硫化矿无抑制作用, 双偶氮药剂的抑制作用较弱或无抑制作用, 三偶氮类药剂对硫化矿具有很强的抑制作用。偶氮类药剂的前线轨道能量计算及分子结构与抑制性能关系的分析表明: 药剂与矿物的前线轨道能量差值可作为偶氮类药剂抑制性能的一个初步定量判据, 偶氮类药剂的抑制性能取决于其分子结构。

关键词: 偶氮类药剂; 有机抑制剂; 硫化矿; 浮选试验; 前线轨道能量

中图分类号: TD 952

文献标志码: A

Depression effect of azo organic depressants on sulphide minerals

CHEN Jian-hua¹, LIANG Mei-lian¹, LAN Li-hong^{2,3}

(1. College of Resources and Metallurgy, Guangxi University, Nanning 530004, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China;
3. College of Chemistry and Ecoengineering, Guangxi University for Nationalities, Nanning 530006, China)

Abstract: The depression effects of azo organic depressants on galena, jamesonite, marmatite, pyrite and chalcopyrite were investigated by flotation test. The flotation results indicate that single-azo compounds have no depression effect on sulphide minerals, the double-azo compounds have no or weak depression effect, and the triple-azo reagents have a good depression effect on sulfide minerals. The frontier molecular orbital energy calculation and analysis of relationship between molecular structure and azo reagents depressing effect indicate that the frontier orbital energy differences between reagents and minerals can be a preliminary quantitative analysis criterion. The depressing ability of azo reagents is determined by their molecular structures.

Key words: azo reagent; organic depressant; sulphide mineral; flotation test; frontier orbital energy

对于硫化矿的浮选分离, 由于无机抑制剂种类有限, 难以开发出新药剂, 并且部分抑制剂对环境还有严重的污染, 与无机抑制剂相比, 有机抑制剂具有来源广、种类多、污染少, 并能根据矿物的性质及实际需求灵活设计药剂的分子结构及官能团等优点, 近年来受到国内外学者的广泛关注^[1-3]。因此, 开发高效、选择性强的有机抑制剂提高硫化矿物浮选分离技术成为浮选研究的重点和难点之一。

偶氮化合物^[4], 即分子结构中含有偶氮基团(—N=N—)的一类化合物, 它们被广泛地应用于纺

织、油漆、涂料、食品及印刷等行业中。根据所含偶氮基团的数目可以分为: 单偶氮类、双偶氮类及多偶氮类化合物。除了偶氮基团(—N=N—)外, 偶氮化合物还含有多个分子极化率大和电化学活性较强的苯环或萘环。根据研究^[5-6], 分子结构中苯环的大 π 键可以和矿物表面空轨道相互重叠, 改变矿物表面的电子能级, 降低捕收剂膜的稳定性; 另外, 偶氮化合物分子中还含有极性基团—SO₃Na、—NH₂、—COONa 和—OH 等, 能够满足其作为有机抑制剂的亲水性要求。为了证实偶氮化合物作为硫化矿浮选抑制剂的可能

性,本文作者筛选了12种不同分子结构的偶氮化合物进行浮选试验研究,考察不同结构的偶氮化合物对方铅矿、脆硫锑铅、铁闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿的抑制性能,并采用前线轨道理论探讨分子结构对偶氮化合物抑制性能的影响。

1 实验

1.1 试验药剂

考察12种不同结构的偶氮类药剂对5种硫化矿的抑制作用,其分子结构见表1。如无特别说明,下文中的药剂名称均以英文代号的形式出现。

1.2 矿样制备

以方铅矿、脆硫锑铅、铁闪锌、黄铁矿和黄铜矿这5种典型硫化矿物为研究对象。硫化矿矿样均经过破碎、手选除杂后,再经过瓷球磨矿、筛分提纯,取尺寸在74~147 μm 的颗粒为试验矿样。方铅矿纯度为95.87%,脆硫锑铅纯度为96.60%,铁闪锌纯度为95.00%,黄铁矿纯度为95.01%,黄铜矿纯度为94.65%。

1.3 试验方法

浮选试验均在有效容积为50 mL的XFGC-80型充气挂槽浮选机中进行。称取2.2 g矿样,加入50 mL蒸馏水置于超声波清洗器中清洗5 min,静置5 min后,倒掉上层清液,然后,加蒸馏水将矿样移入浮选槽进行浮选。首先,加入偶氮类抑制剂,搅拌2 min;再加入丁基黄药,搅拌2 min;最后,加入起泡剂2号油,搅拌1 min,浮选刮泡5 min。将所得产品过滤、烘干、称取质量并计算回收率。

1.4 计算方法

前线轨道能量计算采用Material Studio 4.2软件在DMol³模块中完成。在对偶氮类药剂构型进行几何优化和分析计算时,交换关联函数采用广义梯度近似(Generalized gradient approximation, GGA)^[7]下的PW91(Perdew Wang(1991)^[8])梯度修正函数,自洽场收敛阈值设为 1.0×10^{-6} eV/atom。优化后的几何构型,在基组DNP下对各偶氮类药剂的前线分子轨道进行分析计算。

2 结果与讨论

2.1 偶氮类药剂用量试验

在自然pH值下,固定捕收剂与起泡剂的用量(丁

黄药用量为 5×10^{-5} mol/L,起泡剂2号油用量为16 mg/L),考察12种偶氮药剂用量对方铅矿、脆硫锑铅、铁闪锌矿、黄铁矿和黄铜矿浮选回收率的影响,试验结果如图1~5所示。

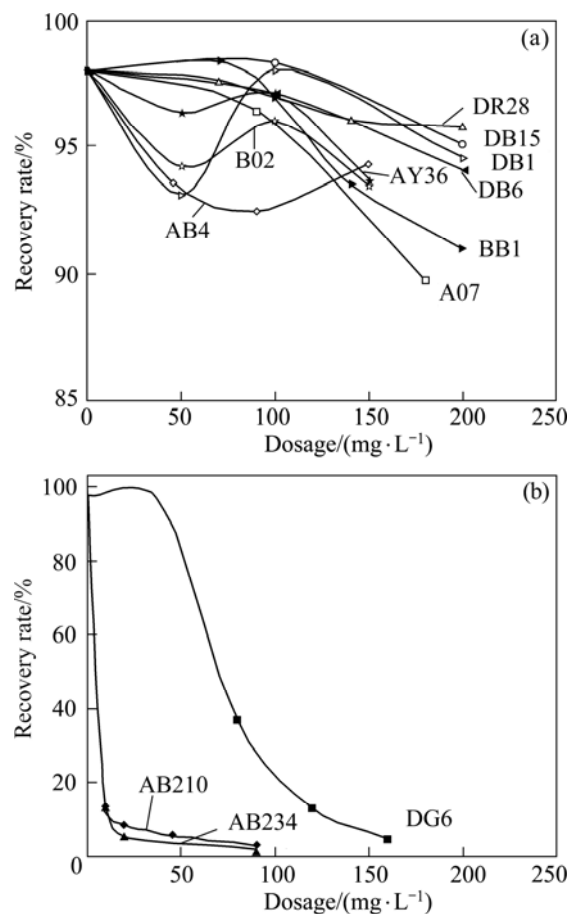


图1 偶氮药剂对方铅矿浮选回收率的影响

Fig.1 Effect of dosages of azo reagents on recovery rate of galena

由图1可知,在较大用量下,单偶氮类和双偶氮类药剂对方铅矿没有抑制作用,回收率均在90%以上。随着药剂用量的增加,三偶氮类中除了DB95外,其它药剂对方铅矿的抑制作用逐渐增强。例如:随着药剂用量的增加,DG6对方铅矿的抑制效果逐渐增强,当用量大于120 mg/L时,方铅矿的回收率降到12.97%。当AB234与AB210用量小于20 mg/L时,随着用量的增加,方铅矿的回收率急剧下降;当AB234与AB210的用量大于20 mg/L时,回收率变化不大,且这2种药剂对方铅矿的抑制行为相近;而DB95对方铅矿没有抑制作用。

由图2可知,随着药剂用量的增加,单偶氮类药剂对脆硫锑铅矿没有抑制作用。双偶氮类药剂的抑制作用较弱。如当DR28的用量很大时,即大于140 mg/L

表1 偶氮类药剂的分子结构

Table 1 Molecular structures of azo reagents

Depressant	Structure	Type
Acid orange 7 (AO7)		1
Acid brown 4 (AB4)		1
Basic orange 2 (BO2)		1
Acid yellow 36 (AY36)		1
Direct red 28 (DR28)		2
Direct blue 6 (DB6)		2
Direct blue 15 (DB15)		2
Basic brown 1 (BB1)		2
Direct green 6 (DG6)		3
Acid black 234 (AB234)		3
Acid black 210 (AB210)		3
Direct brown 95 (DB95)		3

Type 1—single azo; Type 2—double azo; Type 3—triple azo.

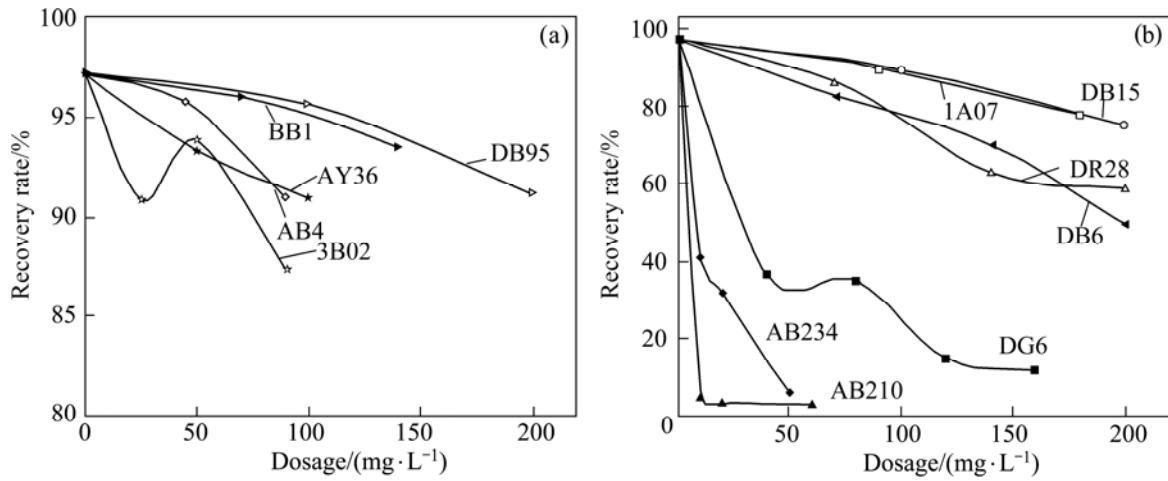


图2 偶氮药剂对脆硫锑铅矿浮选回收率的影响
Fig.2 Effect of dosages of azo reagents on recovery rate of jamesonite

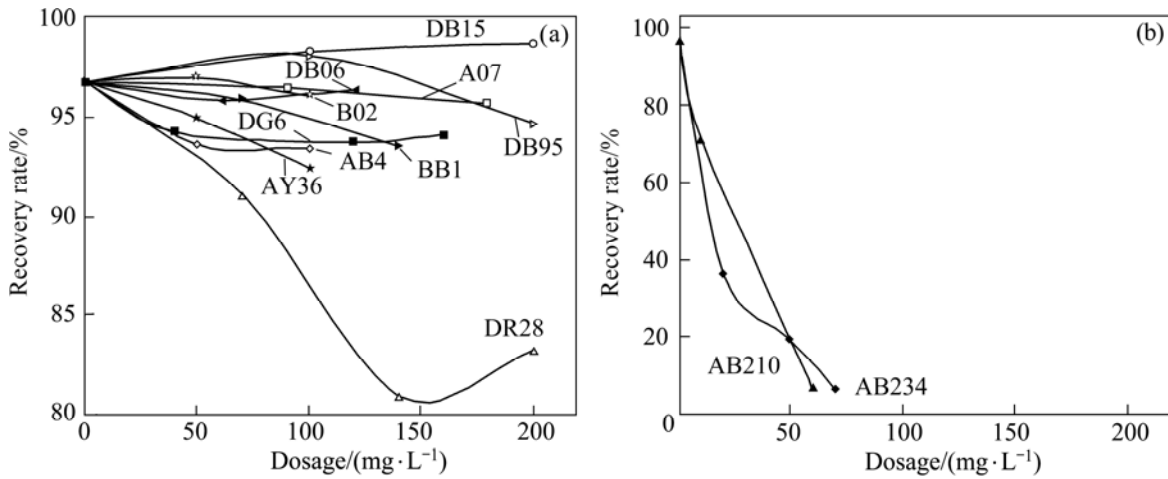


图3 偶氮药剂对铁闪锌矿浮选回收率的影响
Fig.3 Effect of dosages of azo reagents on recovery rate of marmatite

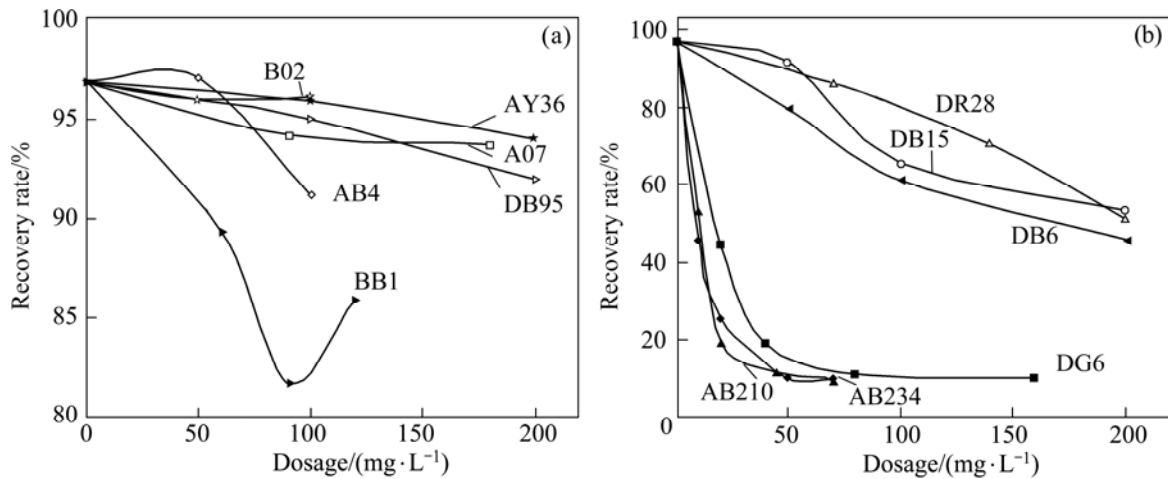


图4 偶氮药剂对黄铁矿浮选回收率的影响
Fig.4 Effect of dosages of azo reagents on recovery rate of pyrite

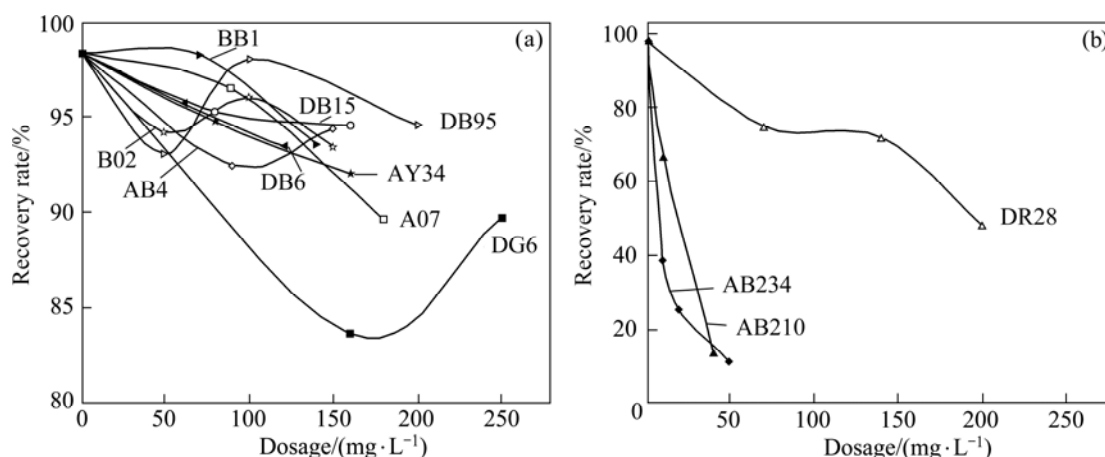


图5 偶氮药剂对黄铜矿浮选回收率的影响

Fig.5 Effect of dosages of azo reagents on recovery rate of chalcopyrite

时,回收率仍在60%左右;当DB6的用量达200 mg/L时,脆硫锑铅的回收率仍在50%左右;BB1和DB15没有抑制作用。三偶氮类药剂,除了DB95药剂对脆硫锑铅没有抑制作用外,DG6、AB234和AB210的抑制作用很强,且随着药剂用量的增加,脆硫锑铅的回收率迅速下降。其中:AB210抑制能力最强,在用量为10 mg/L时,回收率就降到5%;AB234的抑制能力次之,当AB234用量达50 mg/L时,脆硫锑铅的回收率也降至5.77%;而DG6的抑制能力比前两者弱,但当DG6的用量大于120 mg/L时,回收率也降至11.85%。

由图3可知,单偶氮类与双偶氮类药剂对铁闪锌均没有抑制作用,三偶氮类药剂,DG6与DB95对铁闪锌没有抑制作用,而AB234和AB210则表现出很强的抑制能力。随着这2种药剂用量的增加,铁闪锌的回收率迅速下降,当AB234与AB210用量大于60 mg/L时,铁闪锌的回收率降到10%以下。

由图4可知,单偶氮类药剂对黄铁矿均没有抑制作用,双偶氮类药剂BB1对黄铁矿没有抑制作用;而DR28、DB6与DB15的抑制作用较弱,随着用量的增加,黄铁矿的回收率有小幅度的下降,但当用量达到200 mg/L时,黄铁矿的回收率仍在50%左右。在三偶氮类药剂中,除了DB95药剂没有抑制作用外,DG6、AB234与AB210的抑制作用很强,随着用量的增加,黄铁矿的回收率迅速下降,且这3种药剂对黄铁矿的抑制行为相似。

由图5可知,单偶氮类药剂对黄铜矿没有抑制作用。在双偶氮类药剂中,当DR28用量很大时,对黄铜矿有较弱的抑制作用,即当用量达到200 mg/L时,回收率仍为48.15%,而DB6、DB15与BB1均没有抑

制作用。在三偶氮类药剂中,DG6和DB95对黄铜矿没有抑制作用,AB234和AB210对黄铜矿具有强烈的抑制作用,随着用量的增加,黄铜矿的回收率迅速下降,当用量达50 mg/L时,回收率降到10%左右。

由图1~5可知,单偶氮类药剂对硫化矿都没有抑制作用。在双偶氮类药剂中,DR28对脆硫锑铅、黄铁矿与黄铜矿有较弱的抑制作用;DB6对脆硫锑铅与黄铁矿的抑制作用较弱;DB15对黄铁矿有较弱的抑制作用,BB1没有抑制作用。在三偶氮类药剂中,DB95对硫化矿没有抑制作用;DG6对方铅矿、脆硫锑铅与黄铁矿具有很强的抑制作用;AB234和AB210在用量很少时对5种硫化矿就有很强的抑制作用。

2.2 分子结构与偶氮类药剂抑制性能的关系

有机抑制剂的活性取决于其分子结构,当官能团相同而分子骨架不同(如苯环或直链),或分子骨架相同时,官能团在环上的连接方式不同,其抑制性能也会相差很大^[6,9]。另外,前线分子轨道理论认为:参与反应的药剂分子,最活泼的电子是最高占据轨道(HOMO)上的电子,HOMO电子云密度愈大的地方,给出电子几率也愈大,反应也易发生在这些HOMO电荷密度最大的原子上。而HOMO形状则直观地反映了最高占据轨道上电子在各原子上的分布情况^[10-12],揭示分子的反应活性中心。由表1分子结构可知,这12种偶氮类药剂的分子结构中都含有苯环,部分药剂还含有萘环,或在相同的分子骨架中,其环上官能团的种类与数量也不相同。为了进一步研究偶氮类药剂的分子结构与其抑制性能之间的关系,本文作者对12种偶氮药剂的分子结构及其HOMO进行分析。12种偶氮类药剂分子的HOMO形状见图6所示。

由表 1 所列的药剂分子结构与图 6 所示的 HOMO 形状可得, 12 种药剂分子结构及其 HOMO 分布特点

如表 2 所列。

由图 6 可知, 偶氮药剂的 HOMO 主要分布在偶

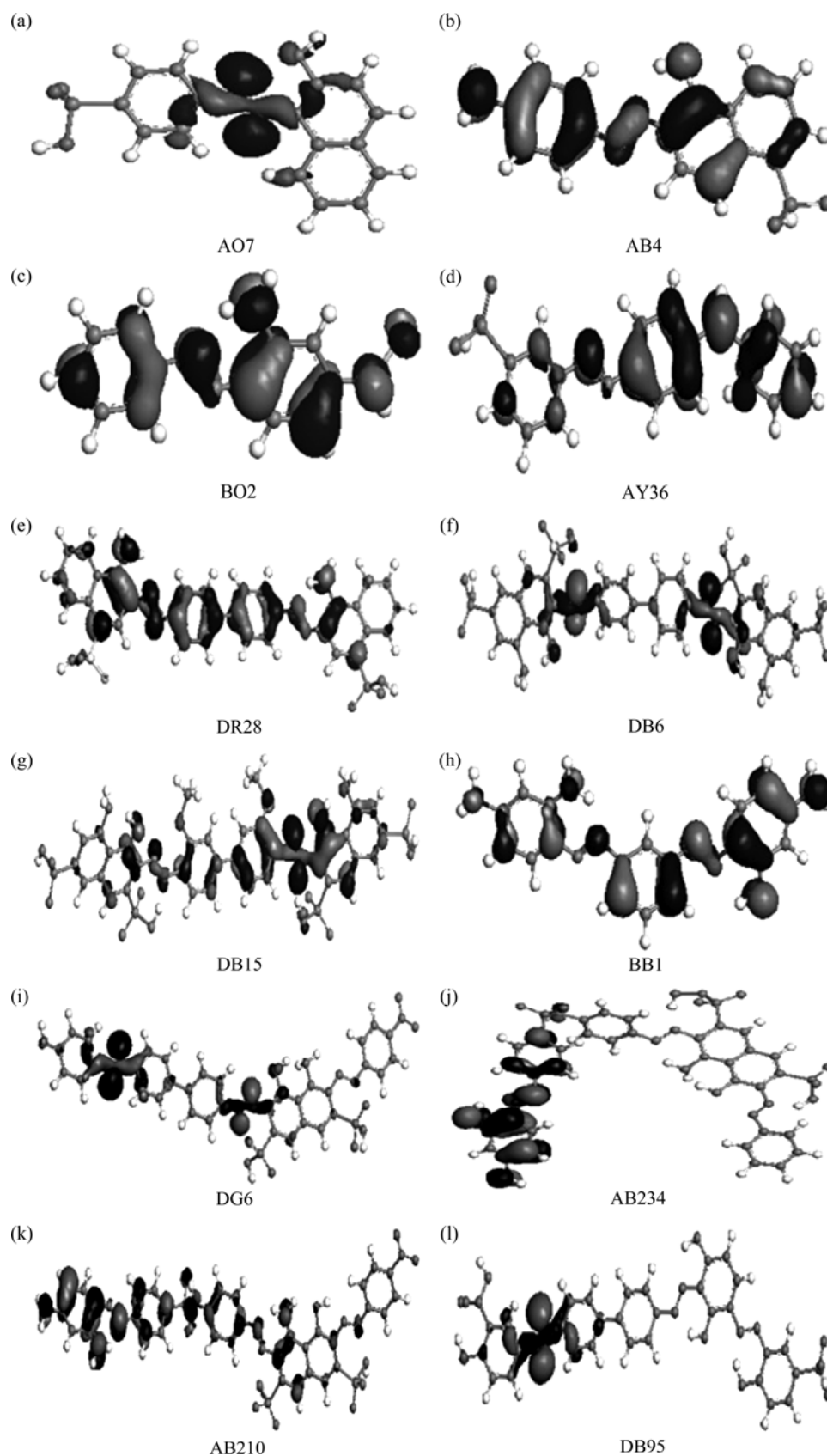


图 6 12 种药剂的分子轨道 HOMO 图

Fig.6 HOMO of 12 kinds of azo dye reagents

表 2 偶氮类药剂分子结构与前线轨道 HOMO 组成

Table 2 Molecular structures and HOMO composition of azo reagents

Type	Depressant	Molecular framework	HOMO composition	Depression
Single azo	AO7	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	No
	AB4	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	No
	BO2	Phenyl	Azo group, phenyl	No
	AY36	Phenyl	Azo group, phenyl	No
Double azo	DR28	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	Jamesonite(w), Pyrite(w), Chalcopyrite(w)
	DB6	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl naphthyl	Jamesonite(w), Pyrite(w)
	DB15	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	pyrite(w)
	BB1	Phenyl	Azo group, phenyl	No
Tripple azo	DG6	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl naphthyl	Galena(s), Jamesonite(s), Pyrite(s)
	AB234	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	All (s)
	AB210	Phenyl, naphthyl	Azo group, phenyl, naphthyl	All (s)
	DB95	Phenyl	Azo group, phenyl	No

Note: w—weak depressing action; s—strong depressing action.

氮基团($—N=N—$)和与之相连的苯环或萘环上。除此之外, $—NH_2$ 基团中的 N 原子与 AB234 与 AB210 药剂分子中 $—SO_2NH$ 基团中的 N 和 O 原子对分子的 HOMO 也有贡献, 基团中的 N 与 O 原子含有孤对电子, 能够与矿物表面的金属离子形成配位键^[13-14]。另外, 从图 6 也可看出, 连接在苯环或萘环上的极性基团, 如 $—OH$, $—SO_3H$, $—NO_2$, $—COOH$, 对分子的 HOMO 没有贡献。因此, 可认为这些官能团与矿物表面的金属离子没有发生电子转移或反应, 只起到亲水的作用。

由浮选试验结果和表 2 偶氮类药剂分子结构与前线轨道 HOMO 组成特点可知: 对于单偶氮类药剂, 分子骨架只含苯环而无萘环(如 BO2 和 AY36)或同时含有苯环和萘环(如 AO7 和 AB4)时, 不论其分子的苯环或萘环对 HOMO 的贡献强弱如何, 其对硫化矿都没有抑制作用。因此, 单偶氮类药剂不适合作为硫化矿浮选的抑制剂。

对于双偶氮类药剂, 当分子骨架只含苯环不含萘环时(如 BB1), 其对硫化矿没有抑制作用; 当分子骨架同时含有苯环与萘环时(如 DR28, DB6 与 DB15), 其能对硫化矿产生一定的抑制作用, 且苯环与萘环同时对分子的 HOMO 有贡献, 且贡献越大, 抑制作用越强。从图 6 可知, DR28 分子中的苯环与萘环对 HOMO 的贡献大于 DB6 和 DB15 的, 因此, DR28 除了对脆硫锑铅和黄铁矿有一定的抑制作用之外, 对黄铜矿也有较弱的抑制作用, 而 DB6 和 DB15 对黄铜矿没有抑制作用。

对于三偶氮类药剂, 其分子结构与抑制性能的关系与双偶氮类药剂类似。当分子骨架只含苯环时(如

DB95), 三偶氮类药剂对硫化矿没有抑制作用; 当分子同时含有苯环与萘环时(如 DG6、AB234 与 AB210)时, 三偶氮类药剂能对部分或全部的硫化矿具有很强的抑制作用, 且苯环与萘环对分子的 HOMO 贡献越大, 其抑制作用越强。由图 6 可知, AB234 与 AB210 中的苯环与萘环对 HOMO 的贡献均大于 DG6, 所以, DG6 的抑制性能小于 AB234 与 AB210 的。

依据以上分析可得, 偶氮类药剂对硫化矿的抑制能力取决于其分子骨架和偶氮基团数。分子结构中苯环和萘环同时存在是偶氮类药剂作为硫化矿抑制剂的必要条件。单偶氮类药剂对硫化矿物没有抑制作用, 不适宜作为硫化矿抑制剂。对于双偶氮类和三偶氮类药剂, 当分子骨架只含苯环无萘环时, 偶氮类药剂对硫化矿没有抑制作用; 当分子结构同时含有苯环和萘环时, 偶氮类药剂对硫化矿有抑制作用, 且苯环和萘环对分子的 HOMO 贡献越大, 药剂的抑制作用越强。偶氮类药剂的抑制性能随着其分子中偶氮基团数目的增加而增强。

2.3 偶氮类药剂与矿物作用的前线轨道能量

前线轨道理论提出, 分子之间的最高占据分子轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)的能量之间的差值(ΔE)应足够小, 以利于分子之间容易发生相互作用; 化学反应是在一个反应物的最高占据轨道(HOMO)与另一个反应物的最低空轨道(LUMO)能够产生最大重叠的位置及方向上发生的。从图 6 可知, 偶氮类药剂的主要反应活性基团是偶氮基($—N=N—$)与极性基团氨基($—NH_2$), 分子结构中的偶氮基与氨基能矿物表面的金属离子发生螯合作用, 从而起到抑制作用。

从前面的偶氮药剂分子结构与其抑制性能关系的分析中已经得出,单偶氮类药剂不适宜作为硫化矿的抑制剂;对于双偶氮类和三偶氮类药剂,当分子骨架只含苯环无萘环时,药剂对硫化矿没有抑制作用。表3所列对硫化矿有抑制作用的6种偶氮类药剂(双偶氮类的DR28、DB6和DB15,三偶氮类中的DG6、AB234和AB210)与5种硫化矿物作用的前线轨道能量差。

研究^[15]发现,当机抑制剂(Y)与硫化矿物(MS)前线轨道能量差值($|\Delta E(Y-MS)|$)接近或小于黄药(X)与硫化矿物(MS)前线轨道能量差值($|\Delta E(X-MS)|$)时,机抑制剂能对硫化矿产生抑制作用。

从表3可知,6种偶氮药剂与黄铁矿的前线轨道能量差都小于黄药与黄铁矿的前线轨道能量差,因此,这6种偶氮药剂对黄铁矿都有抑制作用。对于脆硫锑铅矿,DR28、DB6、DG6、AB234与AB210这5种偶氮类药剂与脆硫锑铅作用的前线轨道能量差接近或小于黄药与脆硫锑铅的轨道能量差,这5种偶氮药剂对脆硫锑铅都有一定的抑制作用。而DB15与脆硫锑铅的前线轨道能量差值大于黄药与脆硫锑铅的前线轨道能量差值,对脆硫锑铅没有抑制作用。

对于铁闪锌矿,AB324与AB210与矿物的 $|\Delta E|$ 接近或小于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,对铁闪锌矿有抑制作用;药剂DB15与矿物的 $|\Delta E|$ 大于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,没有抑制作用。而DR28、DB6和DG6这3种偶氮药剂却不符合上述规律。从分子结构上分析,AB324与AB210药剂中对HOMO有贡献的偶氮基与氨基主要连接在苯环上,而DR28、DB6和DG6中对HOMO有贡献的偶氮基与氨基连接在萘环上,在形成螯合物过程中,萘环比苯环的空间位阻大,不利于反应的进行。因此,虽然DR28、DB6和DG6与矿物间的轨道能量差

小于黄药与矿物的轨道能量差,但对铁闪锌没有抑制作用。所以,在抑制剂与硫化矿物之间发生相互作用时,除了两者之间的前线轨道能量需要相互匹配外,还要考虑到分子结构的影响。

对于方铅矿,DG6、AB234与AB210这3种药剂与矿物的 $|\Delta E|$ 接近或小于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,对方铅矿有抑制作用;药剂DB15与矿物的 $|\Delta E|$ 大于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,对方铅矿没有抑制作用。而DR28和DB6与方铅矿的 $|\Delta E|$ 小于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,但没有抑制作用。除了考虑DR28和DB6分子结构的空位阻情况之外,方铅矿中的铅离子半径相对较大,极化率较小,这对反应也有影响。

对于黄铜矿,DR28、AB324与AB210与矿物的 $|\Delta E|$ 接近或小于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,对黄铜矿有抑制作用;DB15与矿物的 $|\Delta E|$ 大于黄药与矿物的 $|\Delta E|$,对黄铜矿没有抑制作用。DB6与DG6不符合此规律,可能原因是:DB6分子结构中的氨基与偶氮基相离较远而引起空间位阻。另外,DB6和DG6分子结构中氨基与氨基相连接的萘环上还含有多个磺酸基,且与氨基不对称分布,在一定程度上影响了萘环的电子密度分布。从图6也可看出,DB6与DG6中的苯环和萘环对分子的HOMO贡献较弱,因此,DB6和DG6与黄铜矿的 $|\Delta E|$ 小于黄药与黄铜矿的 $|\Delta E|$,但对黄铜矿也没有抑制作用。

以上分析可知,在偶氮类药剂与硫化矿物之间发生相互作用时,除了两者之间的前线轨道能量需要相互匹配外,还要考虑到分子结构的影响。从这层面来讲,药剂与矿物的前线轨道能量差 $|\Delta E|$ 可作为一个初步定量判据,而分子结构才是主要决定因素,即偶氮类药剂的抑制性能取决于其分子结构。

表3 药剂与矿物的前线轨道能量差值

Table 3 Frontier orbital energy differences between reagents and minerals

Reagent	$ \Delta E = E_{\text{reagent, HOMO}} - E_{\text{mineral, LUMO}} / \text{eV}$				
	Pyrite	Jamesonite	Marmatite	Galena	Chalcopyrite
Xanthate	0.485	1.520	1.900	1.64	0.540
DR28	0.405 (w)	1.375 (w)	1.755 (n)	1.495 (n)	0.395 (w)
DB6	0.439 (w)	1.341 (w)	1.721 (n)	1.461 (n)	0.361 (n)
DB15	0.168 (w)	1.612 (n)	1.992 (n)	1.732 (n)	0.632 (n)
DG6	0.288 (s)	1.492 (s)	1.872 (n)	1.612 (s)	0.512 (n)
AB234	0.252 (s)	1.528 (s)	1.908 (s)	1.648 (s)	0.548 (s)
AB210	0.310 (s)	1.470 (s)	1.850 (s)	1.590 (s)	0.490 (s)

Note: n—no depressing action; w—weak depressing action; s—strong depressing action.

3 结论

1) HOMO 分析表明, 偶氮基团($-\text{N}=\text{N}-$)和与之相连的苯环或萘环及极性基团 $-\text{NH}_2$ 是偶氮药剂反应活性基团, 极性基团 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{COOH}$ 对 HOMO 无贡献, 只起亲水作用。

2) 偶氮类药剂对硫化矿的抑制能力取决于其分子结构。单偶氮类药剂对硫化矿物没有抑制作用, 不适宜作为硫化矿抑制剂。对于双偶氮类和三偶氮类药剂, 当分子骨架只含苯环无萘环时, 偶氮类药剂对硫化矿没有抑制作用; 当分子结构同时含有苯环和萘环时, 偶氮类药剂对硫化矿有抑制作用, 且苯环和萘环对分子的 HOMO 贡献越大, 药剂的抑制作用越强。偶氮类药剂的抑制性能随着其分子中偶氮基团数目的增加而增强。

3) 偶氮类药剂与矿物前线轨道能量计算表明, 轨道能量差值可作为一个定量判据, 偶氮类药剂的抑制性能取决于分子结构。

4) 偶氮类药剂种类多, 结构多样, 对硫化矿具有较强的抑制能力, 是硫化矿浮选中值得关注和开发的有机抑制剂。

REFERENCES

- [1] 熊道陵, 胡岳华, 覃文庆. 一种新型有机抑制剂对铁闪锌矿与毒砂浮选分离的影响[J]. 矿冶工程, 2006, 26(3): 23-26.
XIONG Dao-ling, HU Yue-hua, QIN Wen-qing. Selective flotation separation of marmatite and arsenopyrite by a new organic depressant[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2006, 26(3): 23-26.
- [2] BULATOVI C S, WYSLOUZIL D M. Selection and evaluation of different depressants systems for flotation of complex sulphide ores[J]. Minerals Engineering, 1995, 8: 63-76.
- [3] PAUGH P J. Macromolecular organic depressants in sulphide flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1989, 25: 101-146.
- [4] 赵琼, 阮班锋, 吴杰颖, 田玉鹏. 新型偶氮化合物的合成及其光学性质[J]. 合成化学, 2009, 17(4): 450-452.
ZHAO Qiong, RUAN Ban-feng, WU Jie-yin, TIAN Yu-peng. Synthesis of a novel azo compound and its optical activity[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2009, 17(4): 450-452.
- [5] 龙秋容, 陈建华, 李玉琼, 王景双. 铅锌浮选分离有机抑制剂的研究[J]. 金属矿山, 2009(3): 54-58.
LONG Qiu-rong, CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, WANG Jing-shuang. Research on the organic depressant for lead and zinc flotation separation[J]. Metal Mine, 2009(3): 54-58.
- [6] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 硫化矿有机抑制剂分子结构设计与作用原理[J]. 广西大学学报, 2002, 27(4): 276-280.
CHEN Jian-hua, FENG Qi-ming, LU Yi-ping. Molecular structure design and interaction principle of sulphide mineral organic depressant[J]. Journal of Guangxi University, 2002, 27(4): 276-280.
- [7] PERDEW J P, BURKE K, ERNEZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [8] PERDEW J P, CHEVARY J A, VOSKO S H, JACKSON K A, PEDERSON M R, SINGH D J, FIOLEHAIS C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Physical Review B, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [9] 张剑峰, 胡岳华, 徐兢, 王淀佐. 苯氧乙酸类浮选抑制剂性能的量子化学计算[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(8): 1437-1441.
ZHANG Jian-feng, HU Yue-hua, XU Jing, WANG Dian-zuo. Quantum chemical calculation on properties of phenoxy acetic depressants[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Minerals, 2004, 14(8): 1437-1441.
- [10] ISRAELACHVILI J N, ADAMS G E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO_3 solutions[J]. Nature, 1976(262): 774-776.
- [11] LI Y, EVANS J N S. The hard-soft acid-base principle in enzymatic catalysis: Dual reactivity of phosphoenolpyruvate[J]. Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of American, 1996, 93: 4612-4616.
- [12] 孙伟, 杨帆, 胡岳华, 何国勇, 刘文莉. 前线轨道在黄铁矿捕收剂开发中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1524-1532.
SUN Wei, YANG Fan, HU Yue-hua, HE Guo-yong, LIU Wen-li. Application of frontier orbital in developing new collectors of chalcopyrite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(8): 1524-1532.
- [13] 刘文刚, 魏德洲, 周东琴, 朱一民, 贾春云. 螯合捕收剂在浮选中的应用[J]. 国外金属选矿, 2006(7): 4-8.
LIU Wen-gang, WEI De-zhou, ZHOU Dong-qin, ZHU Yi-ming, JIA Chun-yun. Application of chelate collectors in flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2006(7): 4-8.
- [14] 吴卫国, 孙传尧, 朱永楷. 有机螯合抑制剂在浮选中的应用[J]. 有色金属, 2006, 58(4): 81-85.
WU Wei-guo, SUN Chuan-yao, ZHU Yong-kai. Application of organic chelating depressants in flotation[J]. Nonferrous Metals, 2006, 58(4): 81-85.
- [15] CHEN Jian-hua, LI Yu-qiong, LONG Qiu-rong. Molecular structures and activity of organic depressants for marmatite and pyrite flotation[J]. Transactions of Nonferrous Metals society of China, 2010, 20(10): 1993-1999.

(编辑 杨华)