

文章编号: 1003-7837(2001)02-0092-04

苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理的研究

高玉德¹, 邱显扬², 夏启斌¹, 冯其明¹

(1. 中南大学, 湖南长沙 410083; 2. 广州有色金属研究院, 广东广州 510651)

摘 要: 通过红外光谱等手段研究苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理, 认为苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收作用, 主要是与黑钨矿表面的 Mn^{2+} 生成五元环螯合物, 以化学吸附为主, Mn^{2+} 是黑钨矿的主要浮选活性中心。

关键词: 黑钨矿; 羟肟酸; 螯合作用; 吸附机理

中图分类号: TD923

文献标识码: A

我国对羟肟酸的合成和应用研究始于 60 年代后期, 70 年代用于工业生产, 目前已在稀土、锡石、氧化铜矿、铁矿和细粒黑钨矿浮选中推广应用, 是一种有发展前途的氧化矿捕收剂, 因此, 研究分析其捕收机理, 对药剂的推广应用具有重要意义。

1 黑钨矿的结构及其可浮性

黑钨矿的化学式为 $(Fe, Mn)WO_4$, 是由 $FeWO_4$ 和 $MnWO_4$ 组成的完全类质同像矿物。工艺矿物学研究表明, 在黑钨矿晶体结构中 $[WO_4]$ 八面体沿着两个不平行的棱联结成折线形链, 平行 C 轴延伸, 其间由相似的 $[(Fe, Mn)O_6]$ 八面体链填充。Fe—O 和 Mn—O 原子间距比 W—O 原子间距大, 在外力作用下, 黑钨矿晶体往往在 Fe—O 和 Mn—O 键处断裂, 因此, 在矿物表面铁、锰多以离子形式出现, 而钨以钨酸根基团出现, 且由于钨酸根离子 WO_4^{2-} 的半径大, 使它更容易暴露在矿物表面。由于 Mn—O 平均键长 $2.31 \times 10^{-10} m$, 比 Fe—O 平均键长 $2.05 \times 10^{-10} m$ 大, 在浮选溶液中, 黑钨矿断裂面表层锰质点相对容易暴露出来, 因此, Mn^{2+} 成为主要活性中心。

韦巴(Weiba)等人发现黑钨矿中铁和锰含量的变化会引起可浮性的变化, 在纯水中黑钨矿表面 Zeta 电位为负值, 在 $-1 \sim -8 mV$ 之间^[1], 说明黑钨矿表面的 Fe 和 Mn 比较容易溶解, 黑钨矿表面的定位离子以 WO_4 占优势。在实际浮选中, 为了促进阴离子捕收剂与黑钨矿表面更好地作用, 常加酸降低 pH, 以降低黑钨矿表面 Zeta 电位负值或使电位由负变正。

王淀佐、胡岳华^[2]对含锰量不同的黑钨矿的可浮性、吸附行为以及动电现象进行过研究, 发现含锰较高的黑钨矿在纯水中具有较低的负动电位, 其吸附捕收剂的能力较大, 可浮性较

收稿日期: 2001-05-22

作者简介: 高玉德(1963—), 男, 广东揭阳人, 高级工程师, 在职研究生。

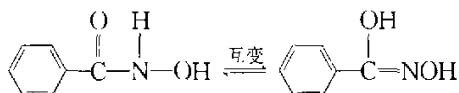
好, 根据试验结果及溶液化学平衡计算表明: 锰离子与药剂分子的相互作用决定了黑钨矿的吸附能力和浮选行为。

李云龙等^[3]在研究黑钨矿晶体结构与其可浮性关系时发现: 黑钨矿润湿各向异性与其(001)、(010)和(100)晶面上单位面积(Mn, Fe)—O键数有关, 且矿物中 MnO/FeO 比越高, 黑钨矿表面动电位越趋向于负值, 可浮性也越好。

另一种观点则认为: 黑钨矿表面的 Fe^{2+} 是与捕收剂作用的主要活性中心。

2 苯甲羟肟酸

苯甲羟肟酸, 也称苯甲氧肟酸或苯甲异羟肟酸, 是两种互变异构体, 即:



这两种产物同时存在, 并以异羟肟酸为主, 但在习惯上人们把它称为苯甲羟肟酸。这两种互变异构体是不可分离的, 其作用可归诸于两种异构形式的任何一种。

羟肟酸或其碱金属盐能与 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子生成螯合物, 螯合物的结构随金属离子的种类及作用条件而有所不同。

3 苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理

3.1 苯甲羟肟酸-黑钨矿的红外光谱

单矿物和实际矿石浮选试验证实苯甲羟肟酸是黑钨矿良好的捕收剂。苯甲羟肟酸捕收黑钨矿的最佳 pH 范围为 4~10。苯甲羟肟酸在黑钨矿表面的吸附量与 pH 关系密切, 在 pH7~10 吸附量最大, 与最佳浮选 pH 范围一致。为了进一步查明苯甲羟肟酸在黑钨矿表面的生成产物及其吸附形式, 本文采用红外光谱法研究苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收作用。

图 1(a) 为苯甲羟肟酸的红外光谱图。图中 3297.43 cm^{-1} 是 N—H 和 O—H 伸缩振动峰相互叠加的结果, 是氧肟酸的特征峰, 3061.37 cm^{-1} 为 N—H 基伸缩振动峰, 2751.90 cm^{-1} 为 O—H 伸缩振动峰。由于共轭效应, 在 1564.94 cm^{-1} 、 1490.20 cm^{-1} 和 1453.38 cm^{-1} 出现苯环骨架特征峰, 1076.42 cm^{-1} 、 1041.22 cm^{-1} 和 1021.07 cm^{-1} 为 N—O 振动分裂的三个吸收峰, 1161.79 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰, 1645.79 cm^{-1} 为 $-\text{HC}=\text{N}-$ 伸缩振动峰, 690.91 cm^{-1} 、 530.72 cm^{-1} 可能为苯环 C—H 的面外弯曲振动产生。

图 1(b) 为苯甲羟肟酸锰盐的红外光谱图。苯甲羟肟酸锰盐是在中性条件下, 苯甲羟肟酸与硫酸锰反应的生成物, 将生成物经去离子水反复冲洗烘干后制得光谱样。图 1(b) 与图 1(a) 对比发现, N—H 和 O—H 伸缩叠加振动峰已移至 3190.48 cm^{-1} , N—H 基伸缩振动峰已移至 2821.32 cm^{-1} , $-\text{HC}=\text{N}-$ 伸缩振动峰明显向低波数位移, 并移至 1566.72 cm^{-1} 处, C—N 伸缩振动峰由 1161.79 cm^{-1} 移至 1150.59 cm^{-1} , 苯环骨架特征峰也明显向低波数移动。测试结果表明苯甲羟肟酸已与 Mn^{2+} 配合生成环状螯合物。

图 1(c) 为黑钨矿的红外光谱图, 与标准谱图相一致^[4], 811.06 cm^{-1} 、 616.34 cm^{-1} 均为钨酸根的特征峰。

图 1(d) 为在中性条件下, 苯甲羟肟酸作用后的黑钨矿红外光谱图。图 1(d) 与图 1(c) 对比

发现,在 $2000 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现三个新的吸收峰 3452.13 cm^{-1} , 2925.46 cm^{-1} 和 2825.91 cm^{-1} , 它们是 N—H 和 O—H 伸缩叠加振动峰,在 $1000 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内也出现两个明显的吸收峰 1572.45 cm^{-1} 和 1467.85 cm^{-1} , 分别为 $-\text{HC}=\text{N}-$ 伸缩振动峰和苯环骨架特征峰。

3.2 螯合作用和产物

红外光谱测试结果表明,苯甲羟肟酸作用后的黑钨矿表面的特征吸收峰与苯甲羟肟酸锰盐基本一致,故认为在 $\text{pH} 5 \sim 6$ 条件下,苯甲羟肟酸首先与黑钨矿表面晶格的 Mn^{2+} 螯合,在黑钨矿表面生成苯甲羟肟酸锰盐吸附层。苯甲羟肟酸在黑钨矿表面发生了化学吸附。根据苯甲羟肟酸与黑钨矿作用产物的红外光谱推断,苯甲羟肟酸与黑钨矿表面的 Mn^{2+} 作用生成环状螯合物。从量子化学的空间因素分析^[9],由于异羟肟酸的空间分布与羟肟酸不一样,为非平面分布,它的两个氧原子 O, O 在空间位置上处于同一侧,空间因素对形成 O, O 螯合有利。异羟肟酸的 O_4-H_6 重叠比羟肟酸中的 N_1-H_6 重叠布局少,更有利于 O_4-H_6 解离出氢,有利于 O 与金属离子的螯合。而羟肟酸中的 O, N 与金属离子螯合,从几何结构上形成四元环螯合物。由于四元环的张力较大,所以形成 O, N 螯合物的稳定性差, O, N 螯合物的趋势较小。而 O, O 螯合物形成的五元环螯合物比较稳定。因此,苯甲羟肟酸与黑钨矿表面金属离子作用,形成五元环螯合物占优势。两异构体与 Mn^{2+} 螯合生成表面化合物结构表示如下:

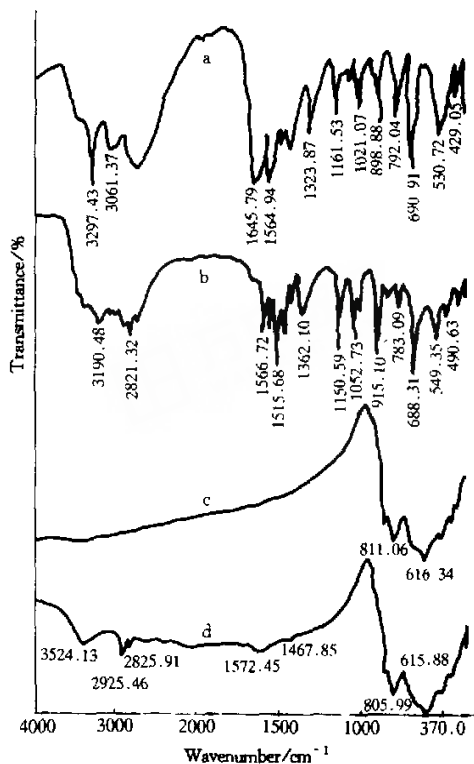
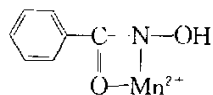
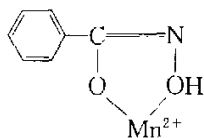


图1 黑钨矿-苯甲羟肟酸的红外光谱图

(a) 苯甲羟肟酸; (b) 苯甲羟肟酸锰盐; (c) 黑钨矿; (d) 苯甲羟肟酸作用后的黑钨矿

Fig. 1 IR spectra of wolframite-benzyl hydroxamic acid

(a) benzyl hydroxamic acid; (b) manganese benzyl hydroxamate; (c) wolframite; (d) wolframite after reaction with benzyl hydroxamic acid



4 结 论

苯甲羟肟酸与黑钨矿表面的羟化锰离子螯合,主要形成五元环螯合物,属表面化学反应及化学吸附。

参考文献：

- [1] 东乃良. 2-苯乙 烯磷酸浮选黑钨矿和锡石的行为[J]. 国外金矿选矿, 1989, (7): 1—2.
- [2] 王淀佐, 胡岳华. 不同组成黑钨矿的可浮性[J]. 中南矿冶学院学报, 1986, (4): 40—45.
- [3] 李云龙, 王淀佐. 黑钨矿可浮性与晶体结构的关系[J]. 有色金属, 1990, 42(4): 38—43.
- [4] 彭世文, 刘高魁. 矿物红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [5] 李士达, 陶元器, 黄前光, *et al.* 浮选药剂异羟肟酸的从头算法的初步研究[J]. 有色金属(选矿部分), 1993, (2): 16—19.

Study on the action mechanism between benzyl hydroxamic acid and wolframite

GAO Yu-de¹, QIU Xian-yang², XIA Qi-bin¹, FENG Qi-ming¹

(1. *Central South University, Changsha 410083, China*; 2. *Guangzhou Research Institute of
Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*)

Abstract: A study on the action mechanism between benzyl hydroxamic acid and wolframite by infrared spectroscopy suggested that the collecting action of benzyl hydroxamic acid to wolframite is based on the formation of a chelate compound with five-membered ring on the surface of wolframite, dominated by chemical adsorption. It is believed that Mn^{2+} is the main flotation active center of wolframite.

Key words: wolframite; hydroxamic acid; chelation; adsorption mechanism