

有机磷化合物选冶领域的应用研究现状

陶均¹, 葛英勇^{1,2}, 刘顺兵¹, 高钦¹, 方纪¹

(1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 2. 矿物资源加工与环境
湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 有机磷化合物在工业生产, 日常生活中有着广阔的应用前景, 其灵活多变的极性基, 非极性基, 使之具备了可调控的性能。有机磷化合物及其衍生物的种类繁多, 物化性能也不尽相同, 使得有机磷化合物在生产生活中特别是在选冶药剂方面的用途越来越广泛, 文章通过列举一些在实验室实验过程中取得良好数据或在工业应用上表现优异的有机磷药剂, 以及一些极具代表性的磷化合物选冶药剂, 参考目前的一些研究成果, 结合生产实践, 对其进行具体的分类研究, 对其今后的发展和应用趋势进行了展望。

关键词: 有机磷化合物; 应用; 研究现状; 展望

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.017

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0127-06

磷元素作为生命体中的必需元素, 磷化合物在农业, 医药, 工业以及日常生活中的方方面面都有着广泛的应用, 几乎渗透到国民经济的各个领域。

有机磷化合物是指磷酸的有机衍生物或含有C—P键的有机物, 其中含有C—P键的有机物称为有机磷^[1]。它们具有多变的极性基、非极性基及其组合, 表现出灵活可调的性能。自1925年第一个有机磷浮选剂—黑药(二硫代磷酸)用于选矿以来, 经过几代人的努力, 几百种不同类型、不同用途(捕收剂、抑制剂、活化剂、絮凝剂等)含磷有机浮选剂, 使其无论是在硫化矿选矿还是在非硫化矿选矿中都得到了广泛的应用^[2]。本文通过有机磷化合物在选冶及其他领域的一些具体的应用, 探究了其今后的发展趋势, 以期今后的研究与应用提供借鉴。

1 有机磷化合物作为选冶药剂的应用

1.1 有机磷化合物的特点及分类

有机磷化合物种类繁多, 用作选冶药剂的有机磷分子一般由含磷功能基和疏水基构成, 功能基和疏水基通过P—O、C—P键等连接。

根据用途, 有机磷药剂可分为捕收剂、萃取

剂、缓蚀剂、阻垢剂、钝化剂、抑制剂、浸出剂等, 其中在捕收剂、萃取剂、缓蚀剂和阻垢剂方面的应用较为广泛^[1]。

1.2 有机磷化合物捕收剂(磷酸类捕收剂)

有机磷化合物作为捕收剂以磷酸类捕收剂为主, 在选矿过程中, 使用此类药剂可以使金属元素得到更好的利用。这样不仅减少了资源的浪费, 降低了成本, 同时, 也因其产品低毒或无毒化的特点, 对生态环境的保护起到了重要作用。大量研究表明, 磷酸类药剂可作为氧化矿的优良捕收剂。有研究表明^[3]: 磷酸基是收集黑钨矿和锡石的极性官能团。磷酸捕收剂与锡石作用时, 磷酸单阴离子与锡原子之间主要以化学吸附形式存在。1-羟基-1, 3-二甲基丁基磷酸是一种白色的实验室合成产品, 不仅可以用来捕收锡石, 还可以作为铅矿物的有效捕收剂^[4]。有机磷酸类化合物也是稀土矿的优良捕收剂, 此类药剂与稀土有较强的亲和力, 目前已经广泛应用于稀土的萃取分离, 工业中这类药剂作为稀土矿物捕收剂, 但还只处于实验室研究阶段, 大规模的工业化应用尚未见报道。

1.2.1 苯乙烯磷酸

苯乙烯磷酸(SPA, 图1)用于锡石浮选, 可以

收稿日期: 2020-12-23

作者简介: 陶均(1994-), 男, 硕士研究生。研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 葛英勇(1961-), 男, 教授, 博士研究生导师。研究方向为矿物加工工程。

与 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 形成难溶盐, 两者均能取得良好的选矿指标。其捕收能力强, 药剂成本低, 毒性小, 然而对 $-10\ \mu\text{m}$ 的锡石浮选效果极差, 且在使用过程中对其药剂纯度要求较高。该药剂同时也是黑钨矿石浮选已经应用的很好的捕收剂。它特别适合浮选从重选厂来的含泥黑钨矿, 因为重选摇床有利的粒度范围是 $>30\ \mu\text{m}$, 而 SPA 浮选是 $<30\ \mu\text{m}$ ^[5]。此外, 该药剂也是一种新型的稀土矿物捕收剂^[6], 但目前只是用于实验阶段。

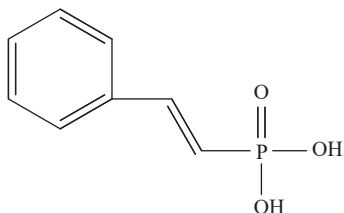


图 1 苯乙烯膦酸

Fig.1 Styrenephosphonic acid

1.2.2 双膦酸

烷胺双甲基膦酸 (图 2) 是一种两性化合物, 对铁、锡、铜、锰等多价金属离子具有良好的络合作用, 是锡石和黑钨矿浮选的优良捕收剂。钟宏^[7]研究发现, 烷胺双甲基膦酸与锡石作用时主要发生化学吸附, 对锡石有很好的捕收效果, 但在使用时因价格偏高需要考虑成本问题。劳晓峰等^[8]采用油酸与亚磷酸、三氯化磷反应合成的含羟基烷叉双膦酸与脂肪酸的捕收剂, 对钛铁矿具有较好的选择捕收性能, 是一种优良的钛铁矿捕收剂。

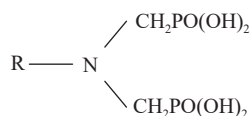


图 2 烷胺双甲基膦酸

Fig.2 Alkanide dimethylphosphonic acid

1.2.3 有硫代膦酸

有机硫代膦酸主要是指 4 种物质: 二硫代膦酸, 单硫代膦酸, 二硫代次膦酸, 单硫代次膦酸。该类化合物因其独特的分子结构、良好理化性能以及广泛的生物活性, 一直以来是人们研究的热点。如今, 这类化合物的研究已经广泛涉足于冶金业、采矿业、石油工业、橡胶工业、生命科学、农业、环境保护等领域。

1.2.3.1 单硫代膦酸

单硫代膦酸与金属离子的配位, 按配位原子的不同大概可以分成图 3 所示 4 类: (Ia) 硫醇式; (Ib) 硫酮式; (Ic) 二齿配体; (Id) 桥配体^[9]。

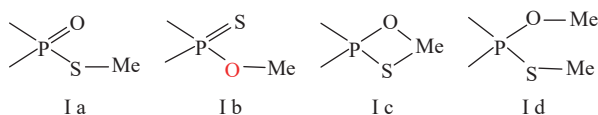


图 3 单硫代膦酸四种配位形式

Fig.3 Four coordination forms of monophosphonic acid

单硫代膦酸分子中存在硫醇式—硫酮式异构平衡。对于硫酮式异构体, 配位原子是氧, 可以用作非硫化矿浮选剂; 硫醇式异构体的配位原子是硫, 可以浮选硫化矿, 因此, 单硫代膦酸可以用于硫化矿浮选, 也可以用于非硫化矿浮选, 对于那些伴有次生氧化矿矿石的浮选尤为合适^[10]。单硫代膦酸盐也用于 Cu-Fe、Cu-Zn 非硫化矿的分选, 特别是与黑药混合使用时效果更佳^[11]。

1.2.3.2 二硫代膦酸

二硫代膦酸是有机硫代膦酸浮选剂中应用最早、也是最主要的品种。黑药就是其中最具有代表性的药剂。有报道用二烷基二硫代次膦酸钠浮选黄铜矿, 使铜获得回收率 86.4% 的良好指标^[12]。

1.2.3.3 单硫代次膦酸

与单硫代膦酸一样, 分子中存在硫醇式-硫酮式异构平衡, 因此, 单硫代次膦酸可以用于硫化矿浮选, 也可以用于非硫化矿浮选^[13]。单硫代次膦酸是一种很新颖的浮选药剂, 被认为是目前最具发展前途的一类药剂^[14]。单硫代次膦酸对孔雀石、菱锌矿、白铅矿等多种非硫化矿物也有优良的捕收性, 对硬酸型矿物如方解石等捕收能力较弱, 单硫代次膦酸可选择性实现孔雀石-赤铁矿的浮选分离^[15]。

1.2.3.4 二硫代次膦酸

二硫代次膦酸是一类典型的硫化矿浮选药剂。20 世纪 50 年代就有专利报道二芳基二硫代次膦酸的合成。用二苯基二硫代次膦酸钠浮选铅矿时, 能获得含铅 56.4%、回收率 94.20% 的铅精矿, 与用黄药相比, 在精矿品位提高的同时, 铅回收率提高 2.21%^[16]。二异丁基二硫代次膦酸钠也可用于浮选含黄铁矿高的铅铜矿石和贵金属矿石^[17]。

1.2.4 新型膦酸捕收剂

HEPA (1-羟基-2-甲基-2-羟辛基膦酸) 可以用作锡石的捕收剂, 捕收过程主要发生化学吸附, HEPA 单阴离子比苯乙烯膦酸单阴离子具有更高的 HOMO 能量, 它对锡石的捕收能力更强^[18]。Huang K^[19] 首次将膦酸苯乙烯酯 (SPE108) 作为孔雀石浮选的捕收剂。SPE108 主要以阴离子的形式与孔雀石表面相互作用, 与 SPA 相比对孔

雀石表面 Cu^{2+} 的亲合力更强，显著提高了其表面疏水性。

1.3 有机磷萃取剂

有机磷类萃取剂广泛用于湿法冶金、环境科学和原子能工业等领域，并且在金属萃取方面占有重要地位^[20]。有机含磷萃取剂主要包括中性含磷萃取剂和酸性含磷萃取剂，这是一类研究较多、应用较广、种类多样的萃取剂。

1.3.1 中性含磷萃取剂

中性含磷萃取剂一般对金属离子具有较高的萃取选择性和一定的化学稳定性及辐射稳定性。这类萃取剂都含有磷酰基 (=P=O)，这是起萃取作用的官能团^[21]。目前核工业中在铀的纯化及热铀处理工艺中普遍应用的磷酸三丁脂和甲基磷酸二异戊酯。中性含磷萃取剂也被应用于萃取分离锆铪的研究，并取得了很好的分离效果，主要有：磷酸三丁酯 (TBP)、磷酸三异戊酯 (TIAP)、氧化三辛基磷 (TOPO，也称 P201)、三烷基氧化磷混合物 (Cyanex923)、二 (2-乙基己基) -1- (2-乙基己基氨基) 磷酸丙酯 (BEAP) 等^[22]。

1.3.2 酸性含磷萃取剂

由于萃取机理的不同，中性萃取剂和碱性萃取剂对金属的萃取需要在较高的水相酸度下进行，大量酸的加入不仅经济性较差且会造成酸的过度浪费，污染环境，因此，这种情况下采用酸性萃取剂就能很好的解决这一类问题。这类萃取剂可看成是磷酸分子中一个或两个羟基被酯化或被烷基取代后的产物。对于含有 =P(O)OH 基的磷 (膦) 酸萃取剂来说，随着它们的酸性增强其萃取能力增强；对于含有 =P(O)OH 基的酸性磷 (膦) 酸酯的萃取剂，它们的离解常数是决定萃取能力的主要因素^[21]。吕天然等^[23] 研究发现三种酸性含磷萃取剂 (D2EHPA、PC88A、Cyanex272) 基本可以实现对盐酸溶液中镓的完全萃取，且萃取能力遵循萃取剂的酸度顺序：D2EHPA (99.2%) > PC88A (98.3%) > Cy-anex272 (76.9%)。

1.4 有机磷作为抑制剂

植酸作为有机磷的一种因其特殊的结构和极强的螯合能力使其在浮选抑制剂领域有着独特的优势。Chen 等^[24] 研究了白钨矿与方解石浮选分离过程中植酸钠的抑制作用，结果表明，植酸钠可以有效地抑制方解石，而不影响白钨矿的浮选。同时，由于有机含磷化合物在抑制碳氢火焰燃烧方面的优越表现，也可生产制备成火焰抑制剂，

它具有绿色环保、清洁高效，低烟、无毒、无刺激性气味，极少含有卤素，且有很好的阻燃效果等优点，符合当前火焰抑制剂的发展方向。

1.5 缓蚀剂、阻垢剂及钝化剂

有机磷药剂具有良好的配位能力，使其可以附着于金属表面，形成一层保护膜而具有保护金属表面的能力，可被用于钢、铜、铝、镁及其合金的防腐蚀、防结垢和表面钝化处理领域。用作缓蚀剂、阻垢剂或钝化剂的有机磷药剂，一般是酸性有机磷化合物的盐类。

有机磷缓蚀剂能抑制或减少金属材料的腐蚀速度的物质，且用量比较少，使用方法便捷，只需要直接加入到水溶液中即可，这种物质在大多数情况下是对金属活性溶解过程的抑制。与之结合的药剂即阻垢缓蚀剂，这种药剂分子中一般含有多种官能团，能够在水介质中发生吸附、螯合、分散的作用，具备阻垢和缓蚀两方面的功能。

磷酸化合物作为钝化剂可以用来解决面积性土壤重金属污染问题，磷酸二氢钠 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 就是其中比较典型的代表物质。

2 有机磷化合物的在其他领域的一些应用

2.1 有机磷酸类化合物在混凝土工程的缓凝作用

有机磷酸类化合物具有较强的阳离子螯合能力，在合适范围内可极大地降低硅酸盐水泥胶凝材料的水化放热量和放热速率，进而极大地延缓硅酸盐水泥的水化进程。同时，有机磷酸对环境温度适应性强，在较高温度下仍能保持较强的缓凝作用。基于上述特征，有机磷酸常被作为缓凝材料应用于工民建、油田固井和一些有特殊要求的混凝土工程中。

有文献^[25] 报道了有机磷酸类化合物对硅酸盐水泥的缓凝作用和水化热抑制作用，这比其他许多外加剂更为有效。林炎坤^[26] 指出丁烷三羧酸 (PBTC)、氨基三亚甲基磷酸 (ATMP) 和乙烯二胺一四甲基磷酸 (EDTMP) 复合制备的缓凝剂与聚羧酸减水剂具有良好的适应性。掺加该复合缓凝剂的混凝土经长时间缓凝后，增强了水泥耐久性，虽然早期强度略有降低，但后期强度却有不同程度的提高。

2.2 膦酸酯类药剂应用

膦酸酯盐包括单酯盐和双酯盐，其具有良好

的洗涤性、发泡性、分散性和良好的表面活性，可用在工业清洗剂、干洗型洗涤剂和液体洗涤剂中。

作为乳化剂，磷酸酯^[27-29]具备稳定性比非离子好、乳化体系中样品的粒径分布较均匀、与油相具有很好的相容性及有较好的乳化能力等优点。主要是被用在化妆品中的乳液、膏霜中；作为抗静电剂，烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯和烷基磷酸酯是织物的优良抗静电剂^[30]，市场中的磷酸酯，多是由单双酯按照一定比例混合，不仅可以减少织物静电的产生和积累，还可以降低摩擦系数，赋予织物优良的平滑性；因磷酸酯表面活性剂的乳化性极强，且稳定性较好，起泡性低，在农药中被用作乳化剂，形成的乳液稳定性好，抗菌，可以被用在杀虫剂中；经研究发现磷酸酯类表面活性剂中，醇醚磷酸酯的渗透性较好，对油墨有着较强的分散能力，可以用于废纸造纸工业中，作为脱墨剂使用；作为皮革加脂剂，磷酸酯分子中的磷酸根离子可以与皮革中的铬离子络合形成磷酸酯铬盐，使得皮革中的铬盐分布更加均匀，从而更有弹性光泽，且有一定的防水和抗静电性^[31,32]；磷酸酯在涂料工业中被用作分散剂，涂料中加入磷酸酯表面活性剂后润湿性明显的提高，可以更有效地涂抹在墙体的表面，且墙体更有光泽，有更好的视觉感。

3 总结及展望

(1) 有机磷化合物在选矿及冶金方面的有着广泛的应用，随着新药剂的不断研发，各类有机磷选冶药剂在对应的某一类具体矿物都有着很好的分选效果，虽然某些药剂尚处于实验室阶段，随着时间的推移，必将有着广阔的应用前景。

(2) 有机磷化合物因其具有多变的结构产生了不同的性能，越来越多的新型的有机磷化合物在农业，工业，医药甚至日常生活中得到应用。然而，在选冶药剂方面的研究还远远不够，开展有机磷药剂的构效关系研究及新药剂开发，发展出更多、性能更加优异且对环境友好的选冶药剂具有重要意义。

(3) 有机磷广泛应用于医药、农药、表面活性剂、金属防腐剂、高分子材料、工业软水剂等化工领域。当前的趋势是高效节能药剂的开发利

用，且新型药剂的开发要建立在不会对环境造成不利影响的基础上。

参考文献：

- [1] 王帅, 王明月, 杨佳, 等. 有机磷选冶药剂的合成与应用[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2):1-9.
WANG S, WANG M Y, YANG J, et al. Synthesis and application of organophosphorous dressing agents[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(2):1-9.
- [2] 林强, 王淀佐. 有机磷浮选剂[J]. *湖南有色金属*, 1989, 5(1):16-20.
LIN Q, WANG D Z. Organophosphorus flotation agents[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 1989, 5(1):16-20.
- [3] 谭鑫. 钨锡矿物螯合捕收剂靶向性分子设计及其作用机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017.
TAN X. Molecular design and mechanism of targeting of tungsten and tin mineral chelating collectors[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017.
- [4] 许宜蔚, 阙焯兰. 锡石的新捕收剂——1-羟基-1, 3-二甲基丁基磷酸浮选锡石试验[J]. *矿冶工程*, 1983(1):24-27.
XU Y W, JUE X L. Flotation of stannate by a new collector, 1-hydroxy-1, 3-dimethyl-butylphosphonic acid[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1983(1):24-27.
- [5] 王孝愈. 苯乙烯磷酸浮选锡细泥工业试验[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1980(3):42-44.
WANG X Y. Industrial test of styrene phosphonic acid flotation tin fine sludge[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 1980(3):42-44.
- [6] 东乃良. 2-苯乙烯磷酸浮选黑钨矿和锡石的行为[J]. *国外金属选矿*, 1989(7):1-4.
DONG N L. Flotation of wolfram and cassiterite with 2-styrenephosphonic acid[J]. *Foreign Mineral Processing*, 1989(7):1-4.
- [7] 钟宏, 朱建光. 浮锡灵对锡石的捕收性能和作用机理[J]. *有色金属*, 1985(4):37-45.
ZHONG H, ZHU J G. Collection performance and mechanism of the FXL[J]. *Nonferrous Metals*, 1985(4):37-45.
- [8] 王钊军, 劳晓峰. 一种含羟基烷叉双膦酸钛铁矿捕收剂的合成及浮选性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(4):24-26.
WANG Z J, LAO X F. Study on synthesis and flotation performance of a collector containing hydroxy alkane forkbisphosphonate ilmenite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010(4):24-26.
- [9] 王勇泉, 刘广义, 任恒, 等. 有机单(双)硫代磷(膦)酸类化合物的研究进展[J]. *化工进展*, 2013(2): 433-440.
WANG Y Q, LIU G Y, REN H, et al. Progress in studies on organic single (double) phosphorous acid compounds[J]. *Chemical Industry Progress*, 2013(2): 433-440.
- [10] 杨晓玲, 林强. 浮选剂二烷基二硫代磷酸盐类化合物的研制及应用[J]. *广西化工*, 1996, 25(4):17-25.
YANG X L, LIN Q. Preparation and application of flotation

- agent dihydroalkyl dithiophosphates[J]. *Guangxi Chemical Industry*, 1996, 25(4):17-25.
- [11] 杨晓玲, 林强, 王淀佐. 二烷基硫代磷酸铵的捕收性能[J]. *山东冶金*, 1997, 19(4):32-34.
- YANG X L, LIN Q, WANG D Z. Collection performance of ammonium dialkyl thiophosphate[J]. *Shandong Metallurgy*, 1997, 19(4):32-34.
- [12] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理 (修订版)[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 50-51.
- ZHU Y S, ZHU J G. Chemical principles of flotation reagents (revised edition)[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 50-51.
- [13] 杨晓玲, 林强. 新型捕收剂二烷基硫代次膦酸的合成及起泡性能[J]. *广西化工*, 1997, 26(2):27-31.
- YANG X L, LIN Q. Synthesis and foaming properties of a new collector, dihydroalkyl thiophosphonic acid[J]. *Guangxi Chemical Industry*, 1997, 26(2):27-31.
- [14] 朱建光. 2005年浮选药剂的进展[J]. *国外金属矿选矿*, 2006(3):8-9.
- ZHU J G. Progress of flotation reagents in 2004[J]. *Foreign Metal Ore dressing*, 2006(3):8-9.
- [15] 杨晓玲, 林强, 王淀佐. 新型捕收剂二烷基硫代次膦酸的结构设计及浮选非硫化矿物性能[J]. *有色金属*, 1999(3):30-35.
- YANG X L, LIN Q, WANG D Z. Structural design and flotation performance of a new collector, dihydroalkyl thiophosphonic acid[J]. *Nonferrous Metals*, 1999(3):30-35.
- [16] 朱建光. 2003年浮选药剂的进展[J]. *国外金属矿选矿*, 2004(2):4-11.
- ZHU J G. Progress of flotation reagents in 2003[J]. *Foreign Metal Ore Beneficiation*, 2004(2):4-11.
- [17] 朱建光. 2004年浮选药剂的进展[J]. *国外金属矿选矿*, 2005(2):5-12.
- ZHU J G. Progress of flotation reagents in 2004[J]. *Foreign Metal Ore Beneficiation*, 2005(2):5-12.
- [18] Tan X, He F Y, Shang Y B, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-octenyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(9):2469-2478.
- [19] Huang K, Cao Z, Wang S, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of styryl phosphonate mono-iso-octyl ester to malachite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019(579):1-8.
- [20] 马田, 魏添昱. 重金属离子萃取剂的研究进展[J]. *江西化工*, 2015(5):25-30.
- MA T, WEI T Y. Research progress of heavy metal ion extractants[J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2015(5):25-30.
- [21] 马荣骏. 萃取冶金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009:131.
- MA R J. Extractive metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 131.
- [22] 李红喜, 杨卉, 温慧霞, 等. 有机含磷及含氮萃取剂萃取分离锆铪的研究进展 [J] *稀有金属*, 2014, 28(6): 283-291.
- LI H X, YANG H, WEN H X, et al. Progress in the separation of zirconium and hafnium with organic phosphorus and nitrogen extractors[J]. *Rare Metals*, 2014, 28(6): 283-291.
- [23] 吕天然, 王凌云, 周海涛, 等. 酸性有机磷萃取剂对铈的萃取研究[J]. *山东化工*, 2019, 48(12):9-12.
- LU T R, WANG L Y, ZHOU H T, et al. Study on extraction of gallium by acid organophosphorus extraction agent[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2019, 48(12):9-12.
- [24] Chen W, Feng Q M, Zhang G F, et al. Investigations on flotation separation of scheelite from calcite by using a novel depressant: Sodium phytate[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 126:116-122.
- [25] Ramachandran V S, Lowery M S, Wise T, et al. Materials and Structures, 1993, 26(7), 431.
- [26] 林炎坤, 张德琛, 许建钊. 磷酸盐/膦及其盐缓凝剂的作用机理及性能[J]. *商品混凝土*, 2018(8):25-28.
- LIN Y K, ZHANG D S, XU J Z. Mechanism and Properties of Phosphate/phosphine and its salt retarders[J]. *Commercial Concrete*, 2018(8):25-28.
- [27] 李学静, Olga Gey, Christian Quellet, 等. 工艺参数对层状液晶乳液结构的影响[J]. *日用化学工业*, 2006, 36(3):143-147.
- LI X J, Olga Gey, Christian Quellet, et al. Effect of process parameters on the structure of layered liquid crystal emulsion[J]. *Journal of Daily-use Chemical Industry*, 2006, 36(3):143-147.
- [28] 张婉萍, 陈雪清. 含液晶结构固体脂质微粒的制备技术研究[J]. *日用化学工业*, 2012, 42(6):436-439.
- ZHANG W P, CHEN X Q. Research on preparation technology of solid lipid particles with liquid crystal structure[J]. *Daily Chemical Industry*, 2012, 42(6):436-439.
- [29] Carnali J O. Personal care compositions comprising alkyl phosphate surfactants and selected auxiliary surfactants[Z]. US, 2007.
- [30] Miller D, Vollmer A, Feustel M, et al. Synergistic mixtures of phosphoric esters with carboxylic acids or carboxylic acid derivatives as asphaltene dispersants[Z]. US, 2001.
- [31] 王学川, 张铭让. 磷酸酯的合成及其在皮革加脂剂中的应用[J]. *皮革科学与工程*, 2002, 12(1):26-29.
- WANG X C, ZHANG M R. Synthesis of phosphate ester and its application in leather fatliquors[J]. *Leather Science and Engineering*, 2002, 12(1):26-29.
- [32] 曹向禹, 兰云军. 磷酸酯加脂剂合成过程中若干问题的探讨[J]. *皮革科学与工程*, 2004, 14(2):49-52.
- CAO X Y, LAN Y J. Discussion on some problems in the synthesis of phosphate ester fatliquor[J]. *Leather Science and Engineering*, 2004, 14(2):49-52.

Application and Research Status of Organophosphine Compounds in Beneficiation and Metallurgy

Tao Jun¹, Ge Yingyong^{1,2}, Liu Shunbing¹, Gao Qin¹, Fang Ji¹

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei, China; 2.Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing & Environment, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Organophosphine compounds have broad application prospects in industrial production and daily life. Their flexible polar and nonpolar groups make them have adjustable properties. There are many kinds of organic phosphine compounds and their derivatives, and their physical and chemical properties are also different, which makes organic phosphine compounds more and more widely used in production and life, especially in beneficiation and metallurgy. This paper lists some organic phosphine agents that have obtained good data in laboratory test or excellent performance in industrial application, and some representative phosphorus compound beneficiation and metallurgy reagents. Referring to some current research results and combined with production practice, this paper makes a specific classification research on them, and looks forward to their future development and application trend.

Keywords: Organophosphorus compounds; Application; Research status; Forecast

[35] 陈晨, 贡伟亮, 李琴, 等. 粉煤灰碱浸出体系反应过程分析: II 反应动力学[J]. 环境科学与技术, 2013, 36(12):6-9.

CHEN C, GONG W L, LI Q, et al. Analysis of reaction process of fly ash in alkali system: reaction kinetics[J]. Environmental Science and Technology, 2013, 36(12):6-9.

[36] 胡朋朋. 高铝粉煤灰中锂的赋存状态及预脱硅过程浸出规律研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.

HU P P. Occurrence of lithium in high-alumina-coal fly ash and its leaching behaviors during pre-desilication[J]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

[37] 张建波, 李占兵, 杨晨年, 等. 粉煤灰中非晶态硅赋存形态及定量分析方法研究[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3):116-121.

ZHANG J B, LI Z B, YANG C N, et al. Investigation on the occurrence morphology and quantitative analysis of amorphous

silicon in coal fly ash[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(3):116-121.

[38] 张谦, 何涌, 吕彦杰, 等. 微晶玻璃中物相含量的回归分析计算[J]. 分析测试学报, 2008, 4(27):415-418.

ZHANG Q, HE Y, LV Y J, et al. Quantitative analysis of crystal phases in glass ceramics by linear regression method[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2008, 4(27):415-418.

[39] 马领军, 石鹏程, 韩丽娜, 等. 粉煤灰的水热预处理联合酸浸过程元素溶出行为研究[J]. 太原理工大学学报, 2020, 51(3):338-344.

MA L J, SHI P C, HAN L N, et al. Dissolution rule of elements of hydrothermal pre-activation combined with acid leaching of fly ash[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2020, 51(3):338-344.

Research Progress of Quantitative Determination of the Amorphous Phase in Fly Ash

Nie Yimiao, Chen Yang, Zhai Peixin, Liu Panpan, Wang Ling, Liu Shuxian

(School of Mining Engineering, North China University of Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The main parameters in the control of the preparation mineral polymer using fly ash, as a by-product of coal-fired steam powder plants, is the composition and the content of the amorphous phase in the fly ash. The popular methods to quantitative determination of the amorphous phase were summarized, especially the Rietveld X-ray powder diffraction (XRPD) method and selective chemical treatments, including their principles, merits and demerits, respectively. On the describes of these methods and its applications, the major questions and development directions were put forward, which sorting out the amorphous phase research thoughts and providing the basic direction for the amorphous phase determination of fly ash.

Keywords: Fly ash; Amorphous phase; Quantitative determination; Rietveld X-ray powder diffraction (XRPD) method; Selective chemical treatments