

● 王淀佐 林强 蒋玉仁 著

选矿与冶金 药剂分子设计



Molecular Design of Reagents
for Mineral and Metallurgical Processing

By Wang Dianzuo Lin Qiang Jiang Yuren

● 中南工业大学出版社

第 1 章 概论

1.1 浮选药剂及其发展简史

选矿(矿物加工)与冶金过程使用的多种化学药剂,统称为选矿、冶金药剂。浮选是分离工程中的一种重要方法,用于医药、环保、农副产品加工等各领域,尤其在矿物加工领域中得到广泛应用。浮选过程中使用的药剂又称为浮选剂。

浮选剂在浮选工艺中起关键作用,在矿物浮选过程中,常用浮选药剂包括捕收剂、起泡剂、调整剂等,用以增大或减小矿物表面疏水性,调整、控制矿浆化学条件和矿物的浮选行为,以获得较好的分离结果。按全世界每年生产煤、金属矿和非金属矿的数量估算,全球每年消耗的浮选药剂价值可达数十亿美元。

浮选药剂从开始投入工业应用距今已有一百多年历史,其发展过程我们曾经提出可以划分为三个阶段,即油类捕收剂时期、离子型水溶性捕收剂时期、非离子型特效捕收剂时期^[1]。表 1.1 列出了这三个时期划分及各自的特征。

油类捕收剂时期(1860~1924 年) 主要处理硫化矿,浮选工艺以全油浮选为主,并向泡沫浮选转变。浮选剂主要是直接使用动物油、植物油、矿物油(煤焦油、石油等)及其粗加工物。这些油类产品是些功能不一、组成极其复杂的混合物,而且其中的活性成分含量极少,这就造成了这类药剂在使用上表现出用量大,起泡作

用与捕收作用不分,无法分别调整的缺点,从而限制了浮选工艺的大规模应用及取得高指标。

表 1.1 浮选药剂的三个发展阶段

发展阶段	典型药剂	性 能 特 点	应 用	现状及前景
混合捕收油时期(1860~1924年)	动、植物油及矿物油粗加工其物	1. 水不溶性的多成份混合物 2. 捕收剂与起泡剂无明显区别 3. 用量大	组成简单、品位高的硫化矿	现在少用,可通过加乳化剂提高性能,用来选煤、钨矿等
离子型水溶性捕收剂时期(1925~1960年)	黄药、油酸、胺	1. 水溶性 2. 捕收能力强,选择性较差 3. 单耗少	不十分复杂的硫化矿和金属矿	在将来相当长的一段时期内将是主要的浮选药剂
极性非离子型捕收剂时期(1960年~)	Z-200 酯 105 QS-43 8-羟基喹啉	1. 水溶性差 2. 多兼有起泡性 3. 选择性好 4. 单耗少 5. 品种多样	适用复杂矿石分离	迅速发展,在复杂矿石处理中逐渐代替离子型水溶性捕收剂

离子型水溶性捕收剂时期(1925~1960年左右) 黄药的应用是这一时期的标志,泡沫浮选工艺也因这一时期的到来而大规模成熟地应用于矿物加工工业。作为这一时期代表的、并且迄今仍在工业中大量使用的浮选药剂如黄药、黑药、羧酸、胺等等,其应用效果与油类捕收剂时期相比是十分显著的:回收率和精矿品位显著提高,捕收作用和起泡作用可以分别加以控制,用药量降低到油类捕收剂时期的百分之一,甚至千分之一,从而使浮选厂规模扩大,成本降低,能处理的矿石也扩展到各种非硫化矿。在此时期,由于各种仪器分析方法的出现以及使用了成分和结构明确的浮选药剂,人们对浮选药剂与矿物作用机理有了较深入的研究,对浮选

药剂结构与性能关系也产生了初步的认识。

非离子型极性捕收剂时期(1960年以后) 随着矿产资源不断被开采,矿石原料日渐贫、细、复杂化,对浮选药剂的性能,特别是对选择性提出了更高的要求。在这种情况下,60年代以后,除继续以黄药、黑药及羧酸皂为主外,极性非离子型捕收剂如硫氨酯、黄药酯、黑药酯等等,以及各种络合捕收剂如羟肟酸、丁二酮肟、8-羟基喹啉、 α -亚硝基- β -萘酚等等相继研究应用,这些化合物在工业应用的浮选药剂中所占比例迅速增大。以国内矿山对Z-200(O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸酯)捕收剂的需求为例,1989年约为80吨/年,1990年达到120吨/年,1991年增加到200吨/年以上。这些药剂的基本特点是:选择性好、用量极小,许多兼有起泡性,不过水溶性较差,价格偏高,尤其是络合捕收剂价格高,给推广带来一些困难,但大多数药剂由于单耗低并且可以减少别种药剂用量,有时总用药成本反而降低,经济上是合算的。

浮选药剂发展所经历的从混合捕收油时期到离子型水溶性捕收剂时期及至今天的极性非离子型特效捕收剂时期的转变,与选矿工业所面临的矿石原料从简单——较复杂——复杂的过程是吻合的,与各个时期人们对浮选药剂的认识水平也是一致的。早期人们对浮选药剂的认识比较模糊,只猜测到混合捕收油中可能存在某些活性组份对矿石的浮选起了作用。这种作用的机理直到离子型水溶性捕收剂出现并且 Taggart 提出著名的“溶度积假说”之后才趋于清楚;而品种多样、结构各异的极性非离子型捕收剂的产生又给人们提供了研究和认识浮选药剂结构与性能关系的机会,为合理地开发浮选药剂、建立分子设计理论和方法奠定了基础。

1.2 浮选药剂分子设计

浮选药剂的分子设计是针对目的矿石的组成和分离要求,通过理论推导和计算确定出浮选分离该矿石高效的浮选药剂(捕收

剂、抑制剂、活化剂等)的分子结构或组成。浮选药剂分子设计理论包含了浮选药剂结构与性能关系、浮选药剂极性基选择、浮选药剂非极性基结构设计、配方设计等方面的内容。

过去,人们研制开发新型浮选药剂的过程通常是按浮选药剂结构选择—系列药剂合成—筛选—应用的模式进行。首先凭籍经验挑选一大批可能有效的各种结构的化合物,然后加以合成,再通过浮选实验将合成的化合物逐一进行筛选,以期从中寻找到浮选性能较好的药剂。这个研制过程周期长、耗费人力物力多,而且往往难于获得具有满意效果的新型浮选药剂,事倍功半,致使选矿药剂多年来仍以“老三样(黄药、黑药、二号油)”为主,新药剂的开发工作进展十分缓慢。

随着入选矿石品位越来越低,嵌布粒度越来越细并且复杂化,对选矿药剂的性能提出了更高的要求,对新型高效浮选药剂的需求也变得十分迫切,传统的研制开发新型浮选药剂的方式已远远不能满足现代矿物加工工业的要求,需要有一套能与之相适应的更有效的研制方法。

很早以来,特别是从 60 年代开始,国内外学者作了大量的有关浮选药剂结构与性能关系研究的基础工作,研究键合原子性质、极性基几何尺寸、空间位阻、极性基在分子中位置和数目、非极性基链长、非极性基结构对极性基的诱导效应和共轭效应、非极性基空间位阻等等各种结构因素对浮选药剂性能的影响,并相继提出了一些进行浮选药剂结构选择和设计的原则和方法。Taggart 于 30 年代提出的浮选药剂与矿物作用的“溶度积假说”可以说是最早的选择浮选药剂的原则^[2],提出按照化合物与金属离子作用形成沉淀的溶度积的大小来选择适合各种矿物分离的浮选药剂。以后,发展出利用配合物稳定常数、解离常数判断浮选药剂性质、选择浮选药剂,其中最有代表性的是意大利学者 A. M. Marabini 等于 1983 报道的工作^[3];在寻找 Ti-Fe 矿分离的浮选药剂时,利用

配合物条件稳定常数,并充分考虑 Ti^{4+} 和 Fe^{3+} 的溶液化学行为,通过计算,选定 N-苯基羟胺作 Ti-Fe 矿选择性捕收剂,并得出浮选 pH 范围,与实验结果十分吻合。Marabini 的工作是具有一定程度定量的计算方法,但需要大量热力学数据(配合物稳定常数)。另一项十分有意义的工作是 1982 年我国长沙矿冶研究院见百熙把药物设计原理引入浮选药剂分子设计和选择,提出浮选药剂分子设计的同系原理、同烯系原理、同电异素原理、同分异构原理、同型原理和拼合原理^[4]。从相似结构的化合物应当具有相似物理化学性质这一线索来寻找和设计新型浮选药剂,加深了我们对浮选药剂结构和性能关系的认识。

本书作者从 70 年代起,通过进行大量关于浮选药剂结构与性能关系的研究工作^[5,6],在相继提出多种浮选药剂结构性能判据如 CMC 判据、HLB 判据、等张比容判据、基团电负性判据、分子轨道指数判据等等的基础上,总结出一套适合分子设计的理论和方法,把浮选药剂分子设计引入定量设计的阶段。浮选药剂分子设计的过程通常包括:首先,根据目的矿石组成、性质的要求,按照药剂在浮选过程的用途和功能,确定分子结构模块,例如分子中的极性基团和非极性基团的种类、数量、拼接方式等,再通过量子化学计算、基团电负性计算设计合适的极性基结构,然后,通过基团电负性方法、碎片计算方法和亲水-疏水平衡计算确定最佳的非极性基链长和结构,再通过空间效应计算,综合得到一个符合处理目的矿石的浮选药剂分子结构,再进行合成,应用于选矿实践。与传统的经验找药方法相比,分子设计方法可以避免大量的合成实验和浮选筛选实验,从而缩短新型浮选药剂的研制周期,提高寻找新型浮选药剂的命中率。

不过,应当说明,浮选药剂分子设计虽然已经建立并且形成了较为系统的理论和方法,但目前仍有许多方面的内容需要继续完善,例如配方设计刚刚起步,目前认为比较成熟的极性基选择、非

极性基设计等方面许多计算需要进一步完善,许多影响因素尚未全面考虑,这些因素对分子设计的准确性和定量化程度有一些影响,需要在今后的工作中逐渐完善和发展。

参 考 文 献

- [1] 王淀佐, 中南矿冶学院学报, 1983(增刊 1), 31~40.
- [2] A. F. Taggart, T. C. Taylor, C. R. Ince, Trans. AIME. 1930(87), 285.
- [3] A. M. Marabini, et al. Trans. IMM, 1983(C20), 92.
- [4] 见百熙, 国外金属矿选矿, 1983(1), 8~16.
- [5] 王淀佐, 矿物浮选和浮选剂, 中南工业大学出版社, 1986.
- [6] 王淀佐, 浮选剂作用原理及应用, 冶金工业出版社, 1986.

第 2 章 浮选药剂分子设计基础

2.1 浮选药剂作用原理及结构特征

按功能不同,浮选药剂可以分为捕收剂、抑制剂、起泡剂、活化剂、分散剂、絮凝剂、pH 调整剂等多种类型,其中,捕收剂、抑制剂和起泡剂是最具分子设计意义的,也是最重要的三类浮选药剂。图 2.1 描述了这三类浮选剂在浮选过程中的行为和作用机理。

起泡剂排列在气-液界面,通过降低溶液表面张力和其它功能,使气泡易于产生并且稳定化;抑制剂吸附在被抑制矿物表面使其亲水而不被气泡粘附;捕收剂亲矿物基与浮选矿物作用,疏水的非极性基朝外使矿物表面疏水化,被气泡捕捉而浮起。

从图 2.1 中可以看出,无论是哪类浮选药剂,总是由几种基本单元组成的,这些单元是:亲水基、亲矿物基和烃基。由此,我们得到构成浮选药剂的结构模型图^[1],如图 2.2 所示。

亲水基和亲矿物基都具有亲水作用,又统称为极性基,烃基是疏水性的,又称为非极性基,各类浮选药剂的基团组成和特点简述如下。

(1) 亲矿物基

浮选药剂通过它的亲矿物基与矿物表面作用而吸附在矿物表面上,这种吸附有三种形式:其一是物理吸附,其特点是吸附热低,吸附不牢固,且没有选择性或选择性较差;其二是化学吸附,化学

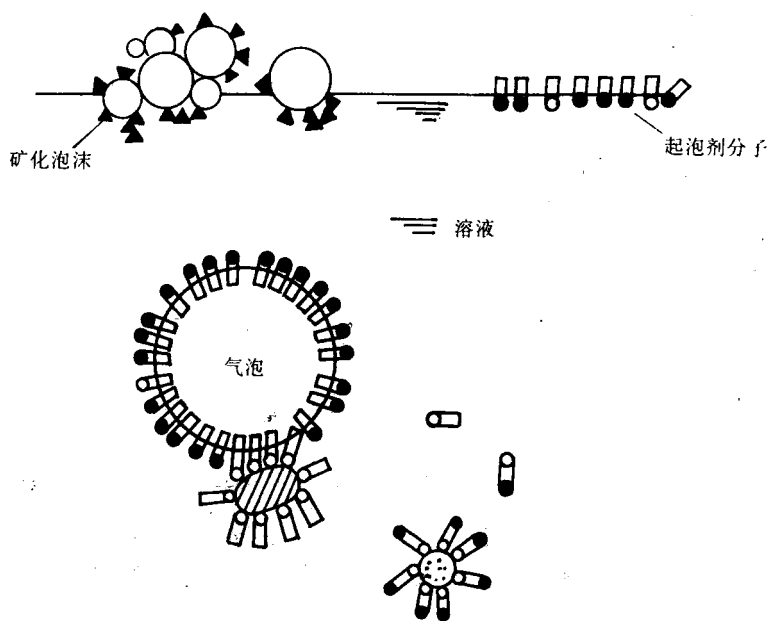
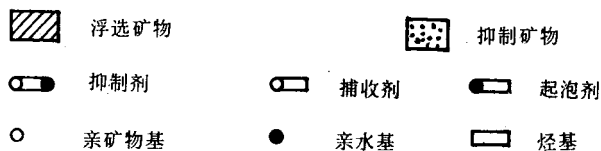


图 2.1 浮选剂作用原理示意图



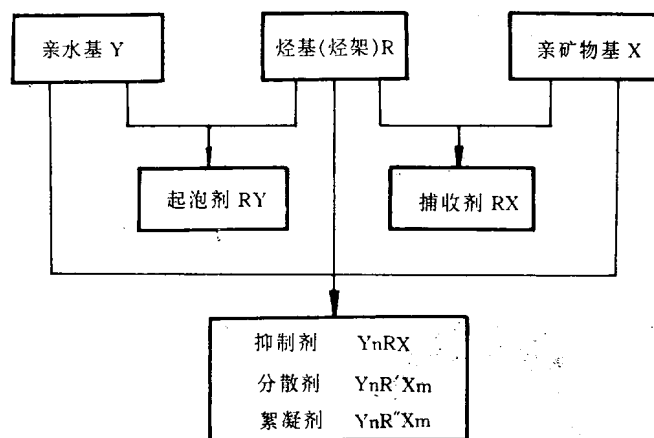


图 2.2 浮选剂结构模型框图

吸附的特点是吸附热高,吸附牢固,通常选择性较好;其三是表面化学反应,为化学吸附的进一步发展,在矿物表面形成了新的独立的相。化学吸附和表面化学反应是浮选过程中最重要、最常见的两种方式。

浮选硫化矿的药剂亲矿物基以巯基-SH、硫羰基C=S为主,如-C(S)SH(黄药)、=NC(S)SH(硫氮类)、=O₂P(S)SH(黑药)、-OC(S)N=(硫氨酯)等等。

非硫化矿浮选剂亲矿物基以羟基及氨基为主,如-C(O)OH(羧酸)、-SO₃H(磺酸)、-AsO₃H₂(胂酸)、-NH₂(胺)、-C(OH)·NOH(羟肟酸)、-PO₃H₂(膦酸)等。

(2) 亲水基

亲水基是一些极性较大的基团,常见的如羧基-C(O)OH、羟基-OH、磺酸基-SO₃H、醚氧基-O-等等。

(3) 烃基

主要有烷基、烯烃基、环烷基、苯基、含杂原子烃基等等。对于

硫化矿捕收剂, 烃基约为 2~6 个碳原子。并且以烷基为主, 对于非硫化矿捕收剂, 烃基长度达 7~20 个碳原子, 常用烷基和烯烃基。

起泡剂一般用异构烷基、萜烯基、苯基和烷氧基作烃基, 碳数多在 6~7 左右。

抑制剂和分散剂分子量通常小于 10^4 。抑制剂 Y_nRX 中, $n \geq 2$; 分散剂分子中带有更多亲水基和亲矿物基, $Y_nR'X_m$ 的 n 和 m 值较大; 絮凝剂往往与分散剂有类似的结构, 但分子量更大, 达 $10^5 \sim 10^6$, $Y_nR''X_m$ 中的 n 和 m 可高达数百。

浮选药剂结构模型图为浮选药剂的分子设计提供了基本思路和方法, 即先进行拆解的单元设计, 再作组合优化。以捕收剂分子设计为例, 可以根据矿石性质选择设计一个合适的亲矿物基结构, 然后根据亲水—疏水平衡关系确定一个与亲矿物基相匹配的疏水烃基结构, 便得到一符合选矿要求的完整的捕收剂分子。

2.2 矿物结构与浮选剂作用的价键特性

2.2.1 矿物的地球化学分类^[2]

充分认识药剂与矿物的作用规律是进行浮选药剂分子设计的基础, 而药剂与矿物间的作用除与浮选药剂结构有关外, 还与矿物的结构和价键特性有关。

根据矿物元素的原子和离子的电子结构、化学亲合力以及成矿特性, 在地球化学中通常将矿物元素分为三种类型:

(1) 亲石元素 包括主要组成岩石的元素, 阳离子的电子结构近于惰性气体, 外层电子为 2 或 8 个, 电离时失去的是 s 、 p 电子, 如:

电子配置为 $1s^2$ 的 Li^+ 、 Be^{2+}	为 He 型
电子配置为 $1s^2 2s^2 2p^6$ 的 Na^+ 、 Mg^{2+}	为 Ne 型
电子配置为 $(Ne) 3s^2 3p^6$ 的 K^+ 、 Ca^{2+}	为 Ar 型

Al、Ba, 以及 Cl、Si、B 等均属此类。集中于岩浆作用晚期, 伟晶岩形成体主要由此类组合。易于同氧、氯化合, 形成电负性差(ΔX)大的离子键型化合物, 化学性质稳定, 在自然界保存长久, 分布广泛。此类元素组成的矿物与捕收剂的作用, 在许多情况下是物理吸附(包括双电层吸附), 只有由原子序数较大、原子价数较高的钙、钡等组成的矿物, 才发生典型的化学吸附。

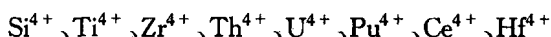
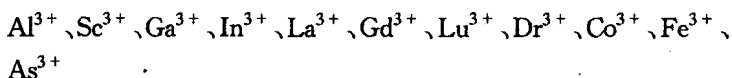
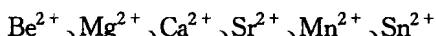
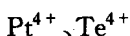
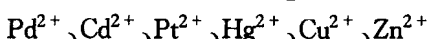
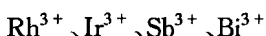
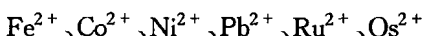
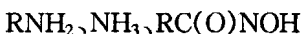
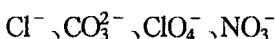
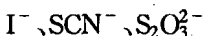
(2) 亲铜元素 包括组成重有色金属和贵金属矿物的元素, 阳离子的电子结构特点是有 d^{10} 或 $d^{10}s^2$ 型电子配置, 如 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Au^+ , Hg^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} 等, 非金属阴离子则有 S, Se。集中于热液阶段, 多金属矿床主要由此类矿物元素组合。易于同硫化合形成电负性差小的共价键(有的包括金属键)型化合物, 化学性质不稳定, 易于风化及生成次生矿床。此类矿物与捕收剂的作用, 在许多情况下是以化学吸附为主。

(3) 亲铁元素 主要包括过渡金属, 特别是离子有 d^x 型电子配置, x 为 0~8, 如 Ti, V, Cr, Mn, Zr, Ta, Nb, Fe, Co, Ni, Mo 等; 非金属为 C, P, As 等。集中于地核及岩浆早期, 易与碳、氮、磷化合, 化合物电负性差值中等。此类矿物与捕收剂的作用可为物理吸附及化学吸附。

2.2.2 软硬酸碱划分^[3,4]

矿物元素的地球化学分类说明了矿物成因和浮选药剂与矿物作用(物理吸附或化学吸附)的一般规律。更进一步, 浮选药剂与矿物作用的专属性以及作用强弱还可以根据软硬酸碱原理对各种元素(离子)和配位体划分得到较好的理解。

所谓“酸”、“碱”分别是指化合成键时电子的“受体”和“给予体”(Lewis 酸碱), 这样浮选药剂与矿物作用时, 矿物中的金属元素可以看作是酸, 而浮选药剂的键合原子则可以看作碱。根据 Pearson 的软硬酸碱划分原则, 酸可以划分为硬酸、软酸和交界酸三类, 而碱也可以相应地划分为硬碱、软碱和交界碱。

硬酸**软酸****交界酸****硬碱****软碱****交界碱**

按照 Pearson 软硬酸碱定则：软碱亲软酸，硬碱亲硬酸，软酸型矿物（对应于亲铜元素组成的矿物），容易与软碱型浮选药剂（如黄药、黑药等巯基类药剂、 CN^- 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子）作用；硬酸型矿物

(对应于亲石元素)易于与硬碱型浮选药剂如羧酸、膦酸、肼酸、硫酸酯作用;交界酸(对应于过渡金属矿)如亲铁元素形成的矿物则很难与浮选药剂产生专属性很高或很强烈的作用。软硬酸碱划分事实上是按软硬程度将药剂对矿物作用能力和专属性进行了划分,酸碱软硬划分的标准可以采用各种原子键参数表示,如 Z^*/r (电荷半径比)、 x_g (基团电负性)等,在此不多述。

2.2.3 根据矿物性质划分浮选药剂类型

按照矿物元素的地球化学划分和按软硬酸碱原理对矿物和浮选药剂类型的划分思路,可以根据浮选用途,简捷地把浮选药剂主要是捕收剂和调整剂分为硫化矿浮选药剂、过渡金属非硫化矿浮选药剂、碱金属和碱土金属非硫化矿浮选药剂和天然可浮矿浮选药剂四类,见表 2.1。

表 2.1 浮选药剂分类

类 型	与矿物 作用键型	典型矿物	典型药剂
A. 硫化矿浮选 药剂	主要是共价键	黄铜矿、闪锌 矿、方铅矿等	黄药、黑药、 Z-200
B. 过渡金属非 硫化矿浮选药 剂	共价键 + 离子 键	赤铁矿、锆英 石、锡石、黑钨 矿、金红石	羟肟酸
C. 非硫化矿浮 选药剂	主要是离子键	方解石、重晶 石、萤石	油酸、磺酸
D. 天然可浮矿 浮选药剂	范氏力或氢键	石墨、辉钼矿、 硫磺、滑石	煤油、煤焦油

第一类硫化矿浮选药剂对硫化矿的作用,主要以化学吸附(以及表面化学反应)的方式,价键属于共价键类型,这类药剂多为含

硫键合原子的有机物,容易同带 $d^6 \sim d^{10}$ 电子的电负性较大的金属硫化矿反应,包括铜、铅、锌、铋、镍、汞、铁、金、银等金属硫化矿及自然金属。第二类过渡金属浮选药剂,多为含氮、氧等键合原子的有机物,易于同 d 电子数较少的过渡金属矿物(亲铁元素形成的矿物)作用,如钛、铬、铁、钽、铌、锰等金属氧化矿。这类药剂与矿物作用一般是化学吸附(以及表面化学反应),并且具有共价键成分和离子键成分的过渡型键合。第三类非硫化矿浮选剂多为含氧键合原子有机物,容易同电负性较小具有惰性气体的电子结构的金属矿物作用,包括钙、镁、钡、钾、钠等矿物,作用的方式包括靠静电力的双电层吸附、离子键型的化学吸附(及表面化学反应)等。第四类天然可浮矿浮选药剂,多为烃类化合物和长碳链非离子型化合物,如煤油等。这种药剂在矿物表面通过分子间引力(范氏力)吸附,增大矿物疏水性使其浮选。

药剂在矿物表面通过形成共价键产生的吸附选择性较好,吸附牢固、亲水性小。而通过形成离子键产生的吸附,选择性不如共价键吸附,并且由于键的极性较大,亲水性大,非极性基一般较大。因此,高选择性的非硫化矿浮选药剂较少,而选择性较好的硫化矿浮选药剂相对较易找到。

2.3 浮选药剂结构与性能关系

2.3.1 极性基结构与性能

(1) 键合原子

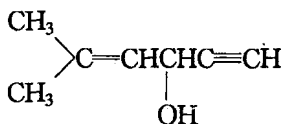
键合原子的性质决定浮选药剂对矿物的选择性好坏和在矿物表面吸附的强弱程度,因此键合原子是浮选药剂中最为主要的部分。各种键合原子列在表 2.2 中。除表 2.2 中所列的元素外,烯烃、炔烃和芳香烃的 π 键有时也可能提供 π 电子与金属成键,例如乙炔基甲醇、1-丁氧基-2-乙烯氧基乙烷、异丁烯基乙炔基甲醇等就被报道用作硫化矿捕收剂^[5,6]。



乙炔基甲醇



1-丁氧基-2-乙炔基乙醇



异丁烯基乙炔基甲醇

在表 2.2 所列的各种键合原子中,以 N、O、S 为选矿药剂所常用, N、O、S 的一些重要的性质列于表 2.3^[3]。

表 2.2 浮选药剂组成元素

			H
			F
C		N	O
		P	S
Si		As	Se
		Sb	Te
			Br
			I

注:表中全部元素为构成浮选药剂的可能元素,虚线范围内元素为可能的键合原子,实线内 N、O、S 为常见浮选药剂的键合原子,虚线外元素为非极性部分的组成元素

根据表中所列的性质,键合原子可分为两种不同的类型, N、O 是一类, S 是一类。

N、O 原子的电子构型分别是 $1s^2 2s^2 2p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^4$, 价态分别是 3 和 2; S 是第三周期的元素, 电子构型是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, 与 N、O 不同, S 除了可以形成正常的 2 价化合物以外, 它还可以有其他更高的价态, 使 S 在配位性能上与 O 或 N 有较大区别, 这是由 S 的 d 轨道性质所决定的。S 的 3d 轨道与 3s 或 3p 轨道的能量差