

关于浮选药剂的梦想

——浮选药剂结构 - 性能关系和分子设计

王淀佐^{1,2,3}, 姚国成^{2,4}

(1. 中南大学, 长沙 410083; 2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 3. 中国工程院, 北京 100088;

4. 北京科技大学土木与环境工程学院, 北京 100083)

[摘要] 泡沫浮选技术从20世纪初开始规模工业应用,是矿产资源高效利用的重要手段。浮选药剂是这一技术的科学基础和关键。文章介绍并讨论了浮选药剂的结构-性能定量关系及药剂分子设计的研究历程和新进展。

[关键词] 选矿;浮选药剂;结构性能;分子设计

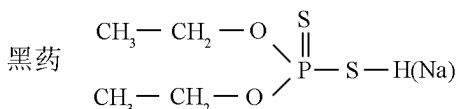
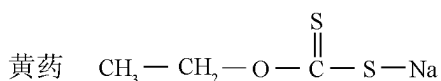
[中图分类号] TD923 [文献标识码] A [文章编号] 1009-1742(2011)03-0004-08

1 前言

60年前,笔者作为一名年轻的实习技术员,在选矿药剂制造厂工作,首次与浮选和浮选药剂接触。这个厂生产浮选捕收剂:黄药、黑药和起泡剂松油醇。

泡沫浮选是19世纪末开始工业应用的一种矿物加工(分离和富集)技术。利用矿物颗粒表面的亲水-疏水性差别,在化学品捕收剂的作用下,使含金属的有用矿物粘附于气泡上,达到与无用矿物分离,富集成为精矿产品,满足金属冶炼的需求。

其中两种硫化矿物捕收剂分子式如下:



以下几个问题是我当时想不明白的。

1) 为什么上面列出的有机分子能使硫化矿浮选发生?

2) 这些药剂分子中各个不同原子对矿物浮

选过程分别起什么作用?

3) 怎样认识浮选药剂分子的结构-性能关系?

揭开这些神秘的面纱,从此成为我半个世纪以来的梦想。

2 浮选剂结构 - 性能关系的电负性方法研究

到20世纪70年代,经过大约20年的工作,我对梦想解决的问题给出了初步的阐述和回答。相关文献报道过许多关于有机分子结构-性能研究的经验、半经验计算方法,诸如药剂与金属化合物的溶度积研究;表面活性剂研究的临界胶团浓度(CMC)计算;表面活性剂的水油度(HLB)判据,各种诱导效应指数和电负性(χ)的计算等。

我们的计算和试验结果表明,电负性和基团电负性的计算比较适用于浮选药剂的研究。

2.1 浮选捕收剂的结构模型^[1]

以硫化矿捕收剂黄药分子为代表,是异极性的分子,分子中有极性基和非极性基两个部分。药剂在水溶液中作用时,极性基朝向矿物表面,产生亲矿作用,非极性基朝向水相,产生疏水作用,如图1所示。

[收稿日期] 2010-12-20

[作者简介] 王淀佐(1934—),男,辽宁凌海市人,中国工程院院士,中国科学院院士,主要从事矿物与材料加工药剂的分子设计和应用表面化学,矿物与材料加工过程溶液化学,矿物浮选电化学和硫化矿电位调控浮选技术,有色金属矿物湿法冶金,铝土矿的浮选脱硅和有效利用,固体颗粒的相互作用和细粒技术等方面的研究;E-mail:wangdz@cae.cn

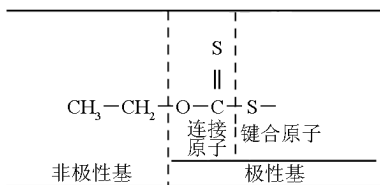


图1 捕收剂分子结构

Fig.1 Molecular structure of xanthate collector

2.2 元素电负性和基团电负性

元素电负性是元素性质的定量标度,表示分子中一种原子将电子引向自己的能力,表示元素非金属性的大小。根据化学家 L. Pauling 的定义,A 与 B 两原子键合成 AB 时,键能值(kcal/mol)可由式(1)给出^[2]。

$$D(A-B) = \{ D(A-A) \cdot D(B-B) \}^{\frac{1}{2}} + 30(\chi_A - \chi_B)^2 \quad (1)$$

由此可见, $\Delta\chi^2$ 可以表示该键对生成热的贡献大小,即可以近似地作为键能的判据。

将电负性用于计算分子中键的“极性”或称离子性百分数:

$$P = 100[1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}] \quad (2)$$

式(2)中, χ_A, χ_B 分别为 A-B 分子中 A、B 原子的电负性; e 为自然对数之底。

但是分子或基团中某一原子的电负性并不是一个不变的常数,它将受到相邻原子甚至间隔原子的影响而改变,由此对于组成复杂的基团,将其中某一原子(键合原子)作为基团的代表,计算出受到连接原子的影响之后的电负性的修正值,并将其看作基团电负性。由此基团电负性的计算过程可以指示分子或基团内部结构对分子或基团性能的影响。对于硫化矿捕收剂如黄药、黑药等,它们与矿物的作用主要是由共价键组成的化学吸附或表面化学反应,因此基团电负性计算更为适用。

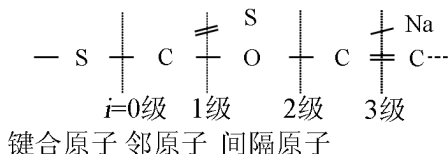
基团电负性计算已有许多报道(如 Wilmshurst、Himee、Müller、Clifford、Dailey、Mc Danie 和 Gordy 等)^[3,4]。针对浮选捕收剂的特点,经过反复研究试算,我们提出下面的计算式:

$$\chi_g = 0.31\left(\frac{n^* + 1}{r}\right) + 0.5 \quad (3)$$

式(3)中, n^* 为药剂分子中键合原子的有效(或修正后的)价电子数; r 为键合原子的共价半径。

$$n^* = (N - P) + 2 \sum m \frac{\chi_A}{\chi_A + \chi_B} + \sum \frac{1}{\alpha_i} (m_i + s_i) \delta_i \quad (4)$$

式(4)中, α 为隔离系数($=2.7$); i 为分子中对应相邻原子的号数; N 为自由原子中的价电子数; P 为被 B 原子键合的电子数; m 为连接原子的成键电子的诱导效应; s 为连接原子的未成键电子的诱导效应; δ 为因诱导作用产生的部分电荷。以乙黄药为例:



计算 n^* 时,令与 S 键合原子直接相连的 C=S 键为 0 级,再向右依次为 1、2、3 级。在我们的研究中,只计算到 2 级键,距离更远的修正作用,由于隔离的原因,略去不计。

2.3 χ_g 计算的可信度^[5,6]

已知分子的 χ_g 与其吸收光谱的最大波峰波长有直线关系:

$$\lambda_{\max} = (a - \sum \chi_g) / b \quad (5)$$

式(5)中, λ_{\max} 为最大波峰波长; a, b 为常数。

图 2 给出了三种黄药衍生物的 χ_g 与 λ_{\max} 对应图。表 1 给出了三种黄药衍生物的 χ_g 与 λ_{\max} 对应值。

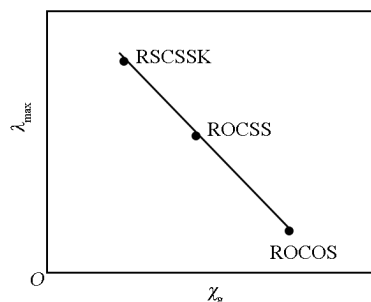


图2 三种黄药衍生物的 λ_{\max} 与 χ_g 对应图

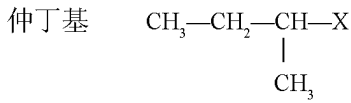
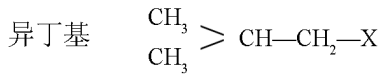
Fig.2 Correlation of χ_g and λ_{\max} for three xanthate derivatives

表1 三种黄药衍生物的 λ_{\max} 与 χ_g 数据

Table 1 χ_g and λ_{\max} value for three xanthate derivatives

药剂	分子式	χ_g	λ_{\max}/nm
一硫代碳酸盐	$\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$	3.1	222
二硫代碳酸盐	$\text{RO}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$	2.7	301
三硫代碳酸盐	$\text{RS}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{SH}$	2.6	330

上述结果表明, χ_g 计算值与系列药剂的吸收光谱的最大波峰波长值之间为线性关系。



$$I=2I^1 \frac{1}{(2.7)^2} = 0.28I^1$$

$$I=I^1 \frac{1}{(2.7)^2} + I^1 \frac{1}{2.7} = 0.51I^1$$

由此可以得出几点看法:

1) 对于短链(如 C4 以下)的异构烃基, I 增大的效应明显, 使药剂作用高于正构烃基。

2) 对于复杂结构的异构烃基, 当较多甲基靠近极性基时, 诱导效应明显。在浮选实践中, C3 ~ C5 异构黄药捕收性略高于正构, 是典型事例。

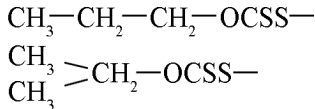


图3、图4 是著名选矿学家 Wark 和 Gaudin 对此的研究结果。

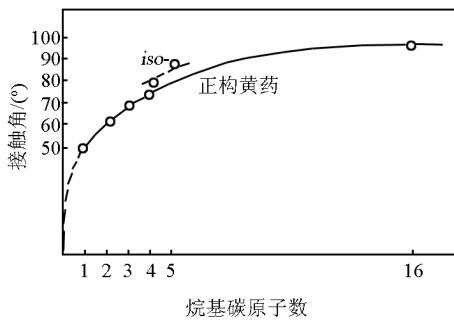


图3 接触角和烃链长度的关系^[7]

Fig. 3 Dependence of contact angle on the length of the xanthate's hydrocarbon chain^[7]

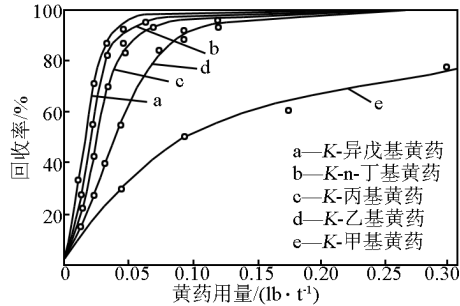


图4 黄药浮选方铅矿实验结果^[7]

Fig. 4 Relation between galena flotation and xanthate dosage^[7]

2.4.4 用浮选剂特性指数界定药剂的用途和能力大小

浮选剂特性指数(i)的计算式是

$$\text{商值式} \quad i_1 = \frac{\sum(\chi_{\text{E}} - \chi_{\text{H}})^2}{\sum n\varphi} \kappa \quad (6)$$

$$\text{差值式} \quad i_2 = \sum(\chi_{\text{E}} - \chi_{\text{H}})^2 - \sum n\varphi + \kappa \quad (7)$$

式(7)中, n 为烃链中 $-\text{CH}_2-$ 基数量; φ 为每个 $-\text{CH}_2-$ 基的疏水缔合能; κ 为计算的常数。

式(6)和式(7)表示药剂分子中极性基的亲水性和非极性基的疏水性的平衡关系。

1) 表3 是用 i_2 值界定浮选剂的分类。

2) 图5 是用 i_1 值表征各种脂肪胺类阳离子捕收剂作为高岭石浮选捕收剂的结果。由此可见, 浮选剂特性指数可用于表征捕收剂结构-性能。

表3 浮选剂分类的 i_2 值

Table 3 i_2 value on classification of flotation reagents

捕收剂	i_2 值	起泡剂	i_2 值	抑制剂	i_2 值
乙黄药	0.33	C ₆ -C ₈ 醇	0.38	草酸	3.1
己黑药	0.20	IMBC	0.54	乳酸	3.1
癸酸	0.44	萜烯醇	0.32	淀粉	2.7
十八酸	0.24	phanol	0.54	CMC	3.0
	$i \leq 0.5$		$i = 0.3 \sim 1.2$		$i > 3$

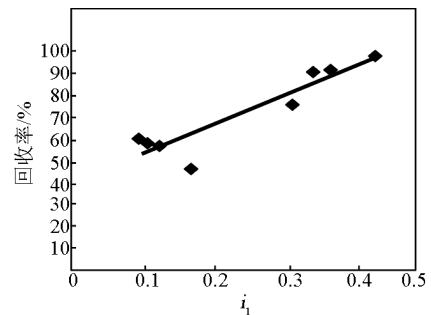


图5 高岭石浮选回收率与胺类捕收剂 i_1 值的关系

Fig. 5 The relationship between kaolinite flotation recovery and i_1 value of amine collector

3) 浮选抑制剂的结构-性能。通过浮选实验, 实际确定每个药剂的抑制能力。图6 是分别用 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 活化的石英矿物发生 90% 抑制时所用抑制剂的浓度, 表4 是计算得到的有机抑制剂的 i_2 值。

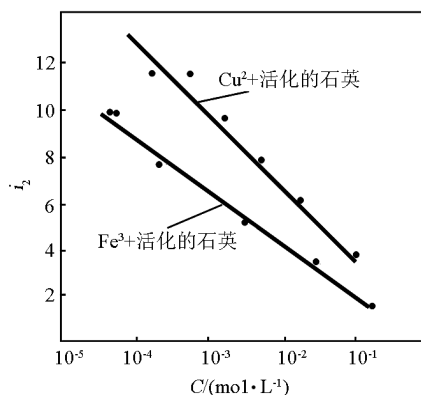


图6 石英浮选90%被抑制的药剂浓度与抑制活性指数 i_2 的关系

Fig. 6 Characteristic index value (i_2) of depressants dependence with concentration of reagents when 90% of quartz have been depressed in flotation

表4 有机抑制剂特性指数

Table 4 Characteristic index calculation of depressants

药剂	i_1	i_2
柠檬酸	8.4	11.9
酒石酸	7.8	11.0
乙二胺四乙酸(EDTA)	4.1	15.0
草酸	6.2	4.3
丁烯二酸	4.5	5.6
琥珀酸	4.5	5.6
乳酸	3.9	4.7
乙酸	4.5	2.8

表4、图6表明有机抑制剂特性指数的计算值与浮选实验结果一致。

2.5 小结

将研究异极性有机分子结构-性能关系的基团电负性半经验计算方法用于浮选剂研究,包括理论计

算和实验研究,初步回答了浮选药剂的各种神秘不解的问题。这些工作推动了浮选剂结构-性能关系的研究步入半定量-定量的阶段。

3 浮选剂结构-性能的量子化学研究

3.1 从20世纪60年代末至70年代末,关于认识浮选剂性能的梦想得到进一步实现,这就是将量子化学理论引入浮选剂研究

大家知道,量子化学用于有机化学有两个理论:共振理论和分子轨道(MO)理论。我们的工作主要是MO法,用于定量描述和解释浮选药剂的结构-性能关系等有关问题。

早期计算是Hückel于1931年提出的处理 π 电子的方法,文献上称为HMO法。此理论的依据是求解著名的Shrödinger方程:

$$\nabla^2 \psi + \frac{\epsilon \pi^2 m}{h} (E - V) \psi = 0 \quad (8)$$

式(8)中, E 为离子本身的能量; V 为描述势场的函数; ψ 为微观粒子状态的波函数; ∇ 为拉普拉斯算子。

之后MO计算发展出许多方法,用于计算 π 电子、 σ 电子等价电子直到全电子的计算,计算机和软件技术的不断发展,使今天的应用比较方便。

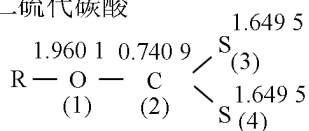
用MO法求取各种理论指数,包括分子轨道能量 E 、键能 W_B 、电子密度 $q_r^{(i)}$ 、静电荷 Q_r 、键级 Q_{r-s} 、电负性 χ 、前线电子密度(包括最高HOMO和最低LUMO),布居分析(population analysis)包括AOP(atomic orbital population)、AP(atomic population)、AOBP(atomic orbital bond population)、ABP(atomic bond population)等。

3.2 分子轨道法用于浮选药剂研究的简单介绍

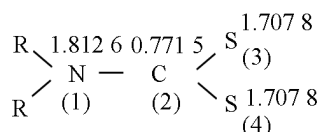
3.2.1 用MO法计算硫化矿捕收剂分子中电子密度 $q_r^{(i)}$ 和静电荷分布 Q_r

电子密度分子图

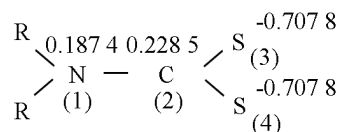
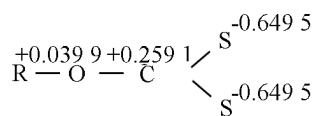
二硫代碳酸



氨基二硫代甲酸



净电荷分子图



剂研发的分子设计。新浮选药剂的研发可以归纳为两种途径(见图 13)。

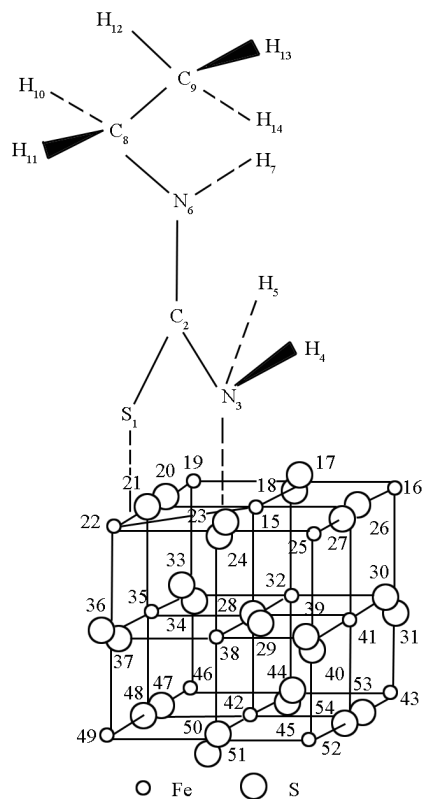


图 9 乙基硫脲与黄铁矿作用的计算模型
Fig. 9 Molecular diagram of reaction of ethyl thiourea collector and pyrite

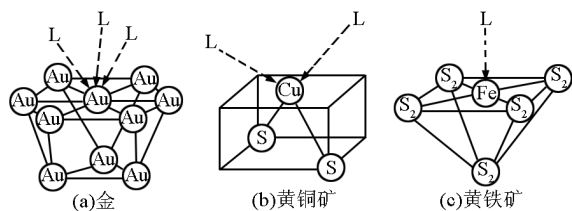


图 10 矿物表面金属离子的剩余成键力
Fig. 10 The remain bonding ability of metal ion in mineral crystal surface

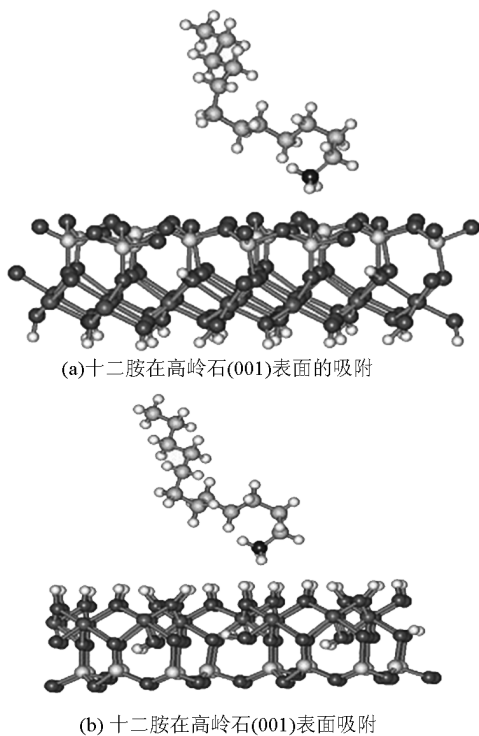


图 11 高岭石表面与十二胺的作用分子模型图
Fig. 11 Molecule diagram of reaction between kaolinite surface and lauryl amine cationic collector

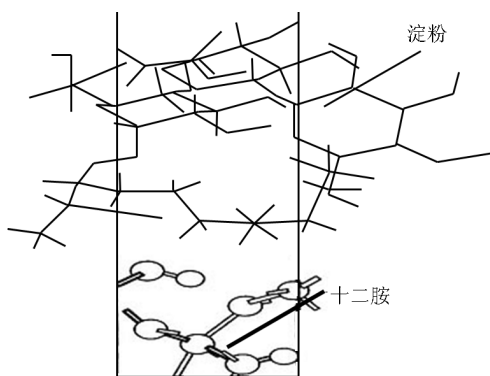


图 12 淀粉与十二胺在一水硬铝石表面共吸附的分子图
Fig. 12 Molecular diagram of coadsorption of starch molecule and lauryl amine on diaspore mineral surface

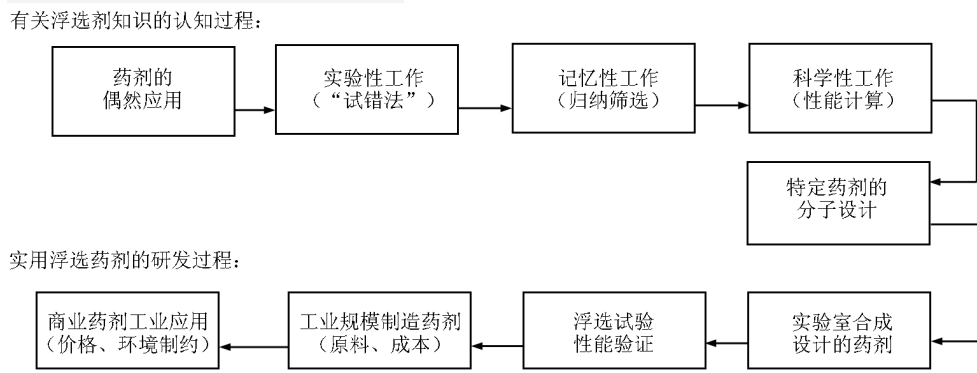


图 13 新浮选药剂研发的两种途径

Fig. 13 Two approaches to develop new flotation reagents

开发商业应用药剂时,上述两过程常常交叉运用。

我们坚信,用于处理未来将遇到的难加工资源(如更贫、更细、组成更复杂的矿物资源)和各种新型资源(如城乡二次资源、海洋资源、水合甲烷资源、地球外资源等)的各种新型高效药剂和化学品,必然将被成功研发和得到实际应用。因此可以说,这些目标实现之时,就是我们的梦想成真之日。

参考文献

[1] 王淀佐,林强,蒋玉仁. 选矿与冶金药剂分子设计[M].

长沙:中南工业大学出版社,1996.

[2] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond[M]. Ithaca: Cornell University Press, 1960.

[3] Wilmshurst J K. J Phys Chem[J]. 1957,27: 1129 - 1131.

[4] Gordy W. Phys Rev[J]. 1946,69: 604 - 607.

[5] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1962.

[6] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂[M]. 长沙:中南工业大学出版社, 1986.

[7] Gaudin A M. Flotation[M]. New York, Toronto, London: McGraw - Hill Book Company Incorporation, 1957.

A dream of flotation reagents

—study on relationship between structure and property of flotation reagents and molecular design

Wang Dianzuo^{1,2,3}, Yao Guocheng^{2,4}

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Beijing General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China; 3. Chinese Academy of Engineering, Beijing 100088, China; 4. The Civil & Environment Engineering School, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

[Abstract] From the early 20th century, the froth flotation technology, which is the important way for efficient utilization of mineral resources, has been used in industry scaly. Flotation reagents are the foundation and the key of the technology. The paper introduced the relationship between structure and property of flotation reagents, and discussed the hisstory and new progress on molecular design of flotation reagents.

[Key words] mineral processing; flotation reagents; structure and property; molecular design