

浮选捕收剂的结构及其作用机理研究^{*}

陈建华

(广西大学 资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 浮选药剂在矿业发展中具有非常重要地位, 直接导致了浮选工业的发展和低品位有色金属矿的大规模开发利用。以有色金属矿浮选药剂为主要代表, 论述了浮选捕收剂结构及其作用的进展, 重点讨论了矿物结构和性质对浮选捕收剂作用的影响, 指出了浮选药剂结构和机理研究的发展方向。

关键词: 捕收剂; 矿物性质; 药剂结构; 量子化学; 微量热

中图分类号: TD923⁺.13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2017)04-0098-09

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2017.04.020

Structure and Mechanism of Flotation Collectors

CHEN Jianhua

(College of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 53004, Guangxi, China)

Abstract: Flotation collectors play the important role in the development of mining industry, resulting in the emergence of flotation industry and low-grade non-ferrous metal mine large-scale development and utilization. In this paper, taking the non-ferrous metal flotation agents as the main representative, the progress of the flotation collector structure and its mechanism have been discussed at home and abroad. The effects of mineral structure and its properties on the interaction of collectors were mainly discussed. The future development direction of flotation collectors was pointed out.

Key words: flotation collectors; mineral properties; collector molecular structure; quantum chemistry; microcalorimetry

前言

浮选是矿物加工最主要的方法之一, 自从1911年在美国蒙大拿州的 Basin 建立了第一座浮选厂后, 到1980年全世界主要的239座浮选厂共处理了414亿t矿石, 消耗了7 712万t浮选药剂^[1]。目前全世界每年经浮选处理的矿石和物料超过20亿t, 按每吨矿石消耗500g药剂计算, 每年矿石浮选消耗的药剂量超过了100万t。据统计有100多种矿物能够采用浮选法进行回收, 几乎所有的有色金属

硫化矿都用浮选法回收, 其次是磷矿和铁矿, 非金属矿、贵金属、冶炼渣以及煤等资源 and 物料也部分采用浮选法回收。

浮选药剂在矿物浮选中具有不可替代的地位和重要性, 正如 Srdjan M. Bulatovic 在《Handbook of Flotation Reagents》中的序言中所提到“没有浮选药剂就没有浮选, 也就没有今天我们所看到的浮选工业, 选矿药剂是浮选过程不可分割的一部分”^[2]。早期浮选的主要发展都是来自于浮选新药剂发现和使用, 1922年用氰化物抑制闪锌矿和黄铁矿, 发展

^{*} 收稿日期: 2017-06-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574092)

作者简介: 陈建华(1971-), 男, 四川西昌人, 教授, 博士生导师, email: jhchen@gxu.edu.cn。

了优先浮选工艺,1925年凯勒和路伊斯发现黄药可以作为硫化矿物的浮选捕收剂后^[3],大规模低品位有色金属硫化矿从此被开发利用,药剂用量由全油浮选矿石量的1%~10%降至矿石量的万分之几,被认为是现代浮选技术的开端。同时,浮选理论的研究也迅速发展,1932年美国高登出版了《浮选》,1933年前苏联列宾捷尔出版了《浮选过程的物理化学》,1938年澳大利亚瓦克出版了《浮选原理》等。在20世纪30年代,浮选技术推广到处理非金属矿物,开发出皂类捕收剂和阳离子胺类捕收剂,一直到今天非金属矿浮选捕收剂仍以皂类捕收剂和阳离子胺类捕收剂为主。20世纪50年代,哈里斯发明了Z-200新型浮选捕收剂,在低品位铜矿浮选中获得广泛应用,据报道1979年消耗了4 500 t Z-200,铜回收率提高了两个百分点,仅这一年全世界就增加了4万t铜金属^[1]。1949年以前中国只有为数不多几个浮选厂,经过60多年的发展,中国已经成为世界选矿大国,在浮选装备、浮选药剂和浮选工艺方面都具有明显的特色和影响力。我国铜、铝、铅、锌等十种常用有色金属产量在2002年就已经超越美国,成为世界有色金属生产第一大国,2016年全国十种有色金属产量合计5 283万t,占世界产量的40%以上。我国科研人员在铁矿浮选捕收剂、铜矿浮选捕收剂、微细粒锡石捕收剂以及铝土矿浮选捕收剂等方面做了大量的研究工作,促进了低品位、复杂难选矿的高效回收^[4-6]。本文主要从浮选药剂结构和作用机理两个方面来论述浮选药剂研究现状,并重点介绍矿物结构和性质对浮选药剂作用的影响。

1 浮选捕收剂结构及其性能研究

现代浮选技术主要是利用捕收剂调整矿物表面的亲水性和疏水性,从而实现矿物的选择性分离。浮选发展史表明,浮选理论研究大多数都涉及到矿物与捕收剂间的相互作用,捕收剂与各种矿物界面间的相互作用决定了矿物能否成功地实现浮选分离,因此浮选捕收剂分子结构与性能的研究一直是浮选研究的热点和重点。

1.1 浮选捕收剂的结构

早在1917年著名的表面化学家朗格缪尔就注意到矿物表面结构与接触角的关系,创建了矿物表面疏水/亲水的概念^[7]。在上世纪30年代初,塔加尔特发现^{万方数据}所有捕收剂分子中均有极性基团和非极

性基团,初步建立了浮选捕收剂分子结构模型^[8]。王淀佐采用等张比容法、CMC法、HLB法、基团电负性等方法对浮选药剂分子和结构进行参数化,提出了浮选捕收剂亲水疏水性指数,从理论上建立了浮选捕收剂分子结构模型^[9-13]。李仕亮、王毓华研究了方解石浮选中三种胺类捕收剂与HLB的关系,发现HLB值越大,药剂的捕收能力越差^[14]。见百熙采用《高等药物化学》中的同系原理、同烯系原理、同电异素原理、同分异构原理、同型原理及拼合原理分析了浮选药剂分子结构与性能的关系^[15]。钟宏应用药物化学中的拼合原理探讨了多功能浮选捕收剂分子设计的可行性^[16]。王纪镇、印万忠采用酸碱软硬度的势标度来表示捕收剂的结构和性能^[17]。朱建光、朱一民采用同分异构原理研究捕收剂结构和性能的关系,认为具有相同分子式的异构体的捕收性能相似^[18-21]。周国华、孙伟等提出用化学反应电子转移数来表示捕收剂的分子结构和性能^[22]。林强采用分子碎片法和分子连接性指数研究了浮选分子结构与其性能的关系^[23]。冯其明等采用油水分配系数研究了几种脂肪酸浮选钛铁矿的性能^[24]。

在捕收剂选择性方面,王淀佐研究了捕收剂分子结构几何大小与其选择性的关系,认为极性基断面越大,捕收剂的选择性越高^[25]。Natarajan研究了17种羟肟酸浮选某铜锌矿的浮选分离系数和土壤有机碳吸附常数的关系^[26],发现二者具有正相关性。林强等人采用有机化学中的Hammond假说研究了捕收剂分子活性和选择性的关系,认为活性低的捕收剂具有较高的选择性,而活性高的捕收剂选择性差^[27]。钟宏、刘广义等人^[28-33]在以炔氧羰基异硫氰酸酯为中间体,合成了系列新结构的硫氨酯、硫脲、硫氮酯捕收剂,发现这些捕收剂是硫化铜矿物和金的优良捕收剂,可实现硫化铜矿物和硫化铁矿物的中低碱度浮选分离;他们还设计并合成出双硫氨酯、双硫脲、硫氨酯-硫脲等双配体表面活性剂,通过双中心吸附在矿物表面上,强化螯合吸附。他们也将醚基疏水链引入捕收剂,提高硫化矿捕收剂的可溶性,增强其在矿浆中的分散能力,显著提升捕收剂的浮选性能。张景来等人研究了含非极性基团浮选药剂在煤浮选中的性能^[34]。

目前国内浮选捕收剂结构与其性能的研究大多集中在捕收剂结构参数与其性能的关系上,试图通过简单的参数化,找出某一个或几个结构参数与捕

收剂性能的相关性,从而为新捕收剂开发提供依据。该方法的优点是参数容易获得,计算量小,建立模型容易;缺点在于部分药剂的参数不全,只针对特定的体系有效。

1.2 捕收剂结构的量子化学研究

采用量子化学计算方法可以准确获得捕收剂的结构和各种化学性质参数,是目前捕收剂分子结构与性能研究中比较好的方法。在量子化学参数研究方面,王淀佐最早采用分子轨道理论研究了捕收剂分子结构与浮选性能的关系^[13],曹飞、孙传尧等人采用前线轨道理论和软硬酸碱理论等研究了捕收剂非极性基结构与性能的关系^[35],陈建华等人采用分子轨道理论研究了分子结构和离子状态对黄药性能的影响^[36]。孙伟等人采用前线轨道理论对不同结构的黄铜矿捕收剂分子进行计算,建立了黄铜矿捕收剂分子结构与选择性的关系^[37]。Sarvaramini 等人采用密度泛函理论研究了硫代磷酸浮选捕收剂结构及其性能的关系^[15-16]。刘广义和钟宏等^[38-42]采用密度泛函理论系统研究了浮选捕收剂分子结构与性能的关系,考察了 N-取代基对硫氨酯捕收剂捕收能力和选择性的影响,研究了十二烷基胺、十二烷基胺阳离子、十二烷基三甲基季铵盐和十二烷基胍的前线轨道性质、基团电荷密度、偶极矩等量化参数对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石、伊利石浮选回收的影响。还研究了 2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑和 2-巯基苯并恶唑捕收剂分子结构与其捕收性能的关系,系统考查了二(单)硫代磷(膦)酸捕收剂的结构与捕收性能的关系。

浮选捕收剂分子结构及其性能的研究有助于加深对捕收剂的认识,这些研究试图将捕收剂分子结构参数化,建立捕收剂分子物性指数与结构性能的关系,为浮选捕收剂开发提供依据。然而,这些研究忽略了电子的精细结构和轨道杂化作用的影响,无法深入细致的分析捕收剂分子空间结构对其电子性质和吸附活性的影响。陈建华等采用固体物理中的电子态密度研究了黄药、黑药和硫氨酯等硫化矿浮选捕收剂的电子精细结构与其性能的关系,研究结果表明电子态密度的离域性和轨道杂化作用可较好地反映浮选药剂的捕收性和选择性,这对于精确研究浮选捕收剂性能的基因结构提供了可能^[43]。

2 浮选捕收剂作用机理研究

2.1 吸附作用

单纯研究浮选捕收剂分子结构与其性能的关系,虽然对浮选新药剂分子结构设计具有一定的参考价值,但是由于在研究过程中没有涉及到矿物体系,不能从根本上阐述清楚浮选药剂分子与矿物表面作用的本质。为了阐述捕收剂在矿物表面的吸附作用机制,国内外学者提出了多种学说。早在 1913 年,Hardy 提出油酸等有机分子能够在表面发生定向吸附,表面液层具有分子构架(molecular architecture)的特性^[44]。Gaudin 和 Wark 早期认为捕收剂的吸附为简单的离子或分子吸附,吸附后不会再发生进一步的反应。Wark 等人发现黄药吸附与其金属离子溶度积之间存在一致性,提出捕收剂作用的溶度积假说,认为捕收剂与金属离子作用的溶度积越小,捕收剂就越容易在矿物表面吸附^[45],目前这理论仍能解释许多浮选药剂的作用机理。Sutherland 和 Wark 提出捕收剂吸附的离子交换假说,他们认为硫化矿物在水中先吸附氢氧根或氢离子,然后黄药离子取代了氢氧根离子使矿物表面疏水^[45]。Cook 等人提出中性分子吸附说,他们认为捕收剂的吸附不是以离子的形式起作用,而是以游离中性分子形式吸附^[46]。Gaudin 则认为捕收剂是化学吸附,即黄原酸阴离子与硫化铅表面铅离子发生化学吸附^[47]。Taggart 则反对吸附假说,认为矿浆中所有溶解药剂与颗粒间发生化学反应导致了矿物的浮选和抑制^[8]。Sutherland 和 Wark 认为捕收剂在矿物表面不需要形成完整的单分子层,就可以将矿物浮起^[45];研究结果表明,浮选金粒所需的丁基双黄药吸附量最小为 0.26 个单分子层^[48]。

在浮选中,通常捕收剂与矿物的作用时间只要 2~3 min,就可以进行浮选,在这么短的时间内药剂分子与矿物表面很难发生彻底的化学反应;而在表面产物检测试验中,由于检测精度的限制或者表面产物太少,需要数十倍的捕收剂浮选浓度和作用时间,才能获得较好的表面检测结果,这与浮选过程中捕收剂和颗粒表面的作用有较大的区别,检测结果只反映了捕收剂作用的趋势,而不是浮选过程中的真实情况。矿物颗粒表面只要一定程度的疏水,浮选就可以发生,而不是彻底的化学作用和饱和吸附。

因此捕收剂在矿物表面的吸附可能是介于物理作用和化学作用之间的过渡作用,或者是多种吸附作用结果,只要捕收剂分子在矿物表面发生有效粘附,浮选就有可能发生。

2.2 捕收剂的选择性作用

在捕收剂选择性作用方面,塔加尔特提出了溶度积学说^[8],认为药剂与矿物金属离子生成的化合物溶解度越低,药剂的捕收剂性能越强。利用这一学说可以解释油酸能够很好捕收钙类矿物,对硅酸盐矿物捕收作用较弱;黄药能够很好捕收有色金属硫化矿,却不能捕收脉石矿物等浮选现象。另外还有捕收剂的化学作用、螯合作用、配位作用等学说,都是用捕收剂和金属离子的作用来解释浮选药剂的选择性。这些学说都没有考虑矿物表面结构对金属离子性质的影响,因此也就不能解释黄药为何能捕收硫化铜、硫化铅和硫化铁矿物,却不能捕收氧化铜、氧化铅和氧化铁矿物。

矿物表面具有一定的空间结构和原子配位数,表面原子的性质取决于矿物表面空间结构和原子配位情况。图1显示了铁原子、黄铁矿表面铁原子以

及赤铁矿表面铁原子的结构。由图1可见,黄铁矿表面铁原子为五配位结构,一个铁原子与五个硫原子相连,赤铁矿表面铁原子具有五配位结构,一个铁原子与五个氧原子相连。这三种铁原子性质也非常不同,自由铁原子活性最强,黄铁矿和赤铁矿表面铁原子的配位数虽然相同,但是与铁原子相邻的配位原子种类不同,表面空间结构也不同,因此黄铁矿表面铁原子和赤铁矿表面铁原子具有完全不同的反应活性。

由以上分析可见,在研究浮选捕收剂作用机理时,需要考虑到矿物表面相邻原子和空间结构的影响。钟宏认为“研究捕收剂分子结构和它们与矿物表面的相互作用,对理解已知的实验事实和指导浮选有重要意义”^[49]。王其昌根据不同类型的浮选捕收剂分子在不同矿物表面吸附的现象,提出浮选捕收剂分子与矿物表面作用的界面原子对映规律,能够合理解释硫化矿捕收剂分子中大都具有硫原子,而氧化矿捕收剂分子中大都含有氧原子这一现象^[50]。

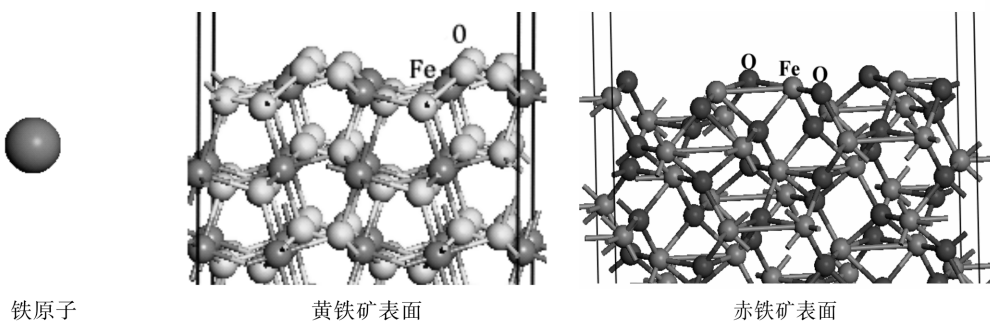


图1 自由铁原子和不同矿物表面的铁原子结构

林强等人采用软硬酸碱理论讨论了氧化矿和硫化矿捕收剂的分子结构特点,认为硫化矿为软酸,倾向于与软碱捕收剂作用,如含硫、磷原子的药剂;氧化矿为硬酸,倾向于与硬碱捕收剂作用,如含氧、氮原子的药剂^[51]。陈建华等人采用热力学理论推导出矿物表面吸附捕收剂的亲固能公式,发现氧化矿需要较大电负性的基团,硫化矿需要较小电负性的基团^[36]。周国华等人采用化学反应电子转移数判据得到相似的结果^[52]。分子轨道研究结果表明黄药只能吸附在共价键矿物表面,而不能吸附在离子键固体表面^[53]。以上这些研究结果说明矿物表面

性质和捕收剂性质之间存在相互匹配,捕收剂和矿物的性质相近和结构相似更容易发生作用,这与化学中“相似相溶”原理有类似的机制。

向并滋等人从矿物表面上固体物理性质变化的观点研究了硫化矿物与黄药的作用,认为黄药吸附在矿物界面的金属或空穴上,增加了电子的表面态^[54],Plaksin等人考察了晶格缺陷等矿物性质及界面结构对捕收剂反应的影响^[55]。Takahashi用分子轨道理论讨论了乙黄药在离子型和共价型固体表面的吸附作用,发现氧使乙黄药在共价型硫化物上吸附更为容易^[56]。王淀佐等人采用普遍化的微扰理

论研究了浮选捕收剂与矿物的作用,提出了浮选捕收剂活性能量方程与能量判据^[57]。杨刚等人采用量子化学理论研究了黄药及巯基类捕收剂与金属离子和硫化矿物表面的作用^[58-59]。刘广义等人采用前线轨道理论研究了硫化铜矿物与捕收剂分子作用的能量,并用前线轨道能量讨论了捕收剂的选择性^[60]。普拉蒂普等人采用分子动力学方法研究了烷基羟肟酸在稀土矿物、含钙矿物以及铜铅锌矿物等表面的吸附,发现捕收剂分子在矿物表面的吸附能够表征药剂的选择性作用^[61]。罗思岗、王福良采用分子力学研究了常见矿物与药剂的作用能^[62]。

陈建华等人采用密度泛函理论系统研究了硫化矿物表面吸附捕收剂和抑制剂的微观结构和吸附机制,提出了黄药在黄铁矿表面形成双黄药的固体物理机制,发现黄药分子在矿物表面的吸附作用不同于化学作用和螯合作用,矿物表面空间结构决定了药剂分子的吸附构型和吸附机理^[63-64]。对石灰在黄铁矿表面吸附研究发现,羟基钙在黄铁矿表面同时与硫原子和铁原子作用,对黄药和铜离子的吸附有阻碍作用。近年来陈建华等人发现矿物表面水化膜对浮选药剂的作用具有显著的影响,密度泛函理论计算结果表明,不考虑水分子的影响,捕收剂在亲水矿物表面的吸附作用与实际情况不符合,只有考虑矿物表面水化膜的影响才能获得与实际相一致的结果。而这一现象最早可以追溯到上世纪 60 年代对闪锌矿表面铜活化机理的争论,有人提出闪锌矿表面铜活化机理主要是改变闪锌矿表面的亲水性,从而有利于捕收剂的吸附,陈建华等人计算结果证实了这一猜测^[65]。

3 药剂吸附微量热研究

微量热技术是近年来快速发展起来的界面研究方法,能够精确检测出纳瓦级的热功率和 10^{-7} J 数量级的能量变化值,温度可控精度达 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ °C,能够准确获得矿物表面药剂吸附的热力学和动力学参数,由获得的热效应、动力学参数变化规律推测出过程的反应机理。

国外早在上世纪 60 年代就开始进行矿物表面吸附热的测试研究,Mellgren 采用量热计测量了乙黄药在方铅矿表面的吸附热^[66],Haung 和 Miller 测量了戊基黄药在黄铁矿和白铁矿表面的吸附热和动力学常数^[67]。陈建华等人在国内最早开展矿物浮

选微量热研究,采用微量热技术研究了硫化矿物表面润湿过程的热力学和动力学行为,获得了硫化矿物表面的润湿热和动力学参数,发现疏水矿物表面具有较小的润湿热和具有较大的反应级数和速率常数,对矿物天然可浮性和捕收剂在固液界面的吸附具有重要的参考价值^[68]。

陈建华等人采用微量热技术获得了含晶格杂质方铅矿与黄药作用的吸附热(图 2),研究发现吸附热与含杂质方铅矿的浮选回收率具有很好的一致性,表明采用吸附热能够表征捕收剂与矿物表面的作用强弱和浮选性能^[69]。

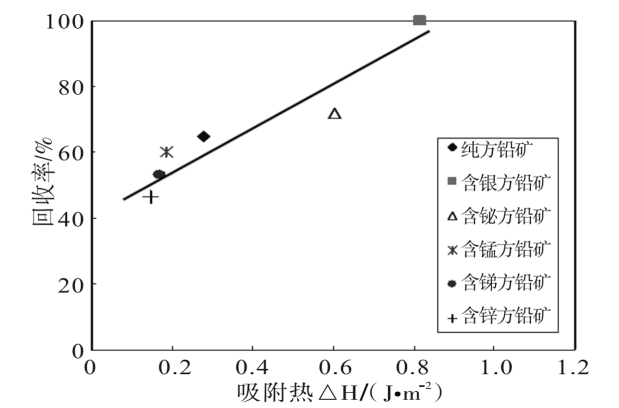


图2 黄药在含杂质方铅矿表面上的
吸附热与浮选回收率的关系^[69]

丁基黄药、丁铵黑药和乙硫氮三种捕收剂在方铅矿和黄铁矿表面作用微量热测试结果如表 1 所示^[63],由表可知,黑药吸附热最小,乙硫氮吸附热最大,二者在方铅矿和黄铁矿表面的吸附都有显著差异,因此黑药具有弱作用的选择性特点,适合弱碱

表 1 丁基黄药、丁铵黑药和乙硫氮对方铅矿和黄铁矿表面的吸附热数据(负号为放热)^[63]

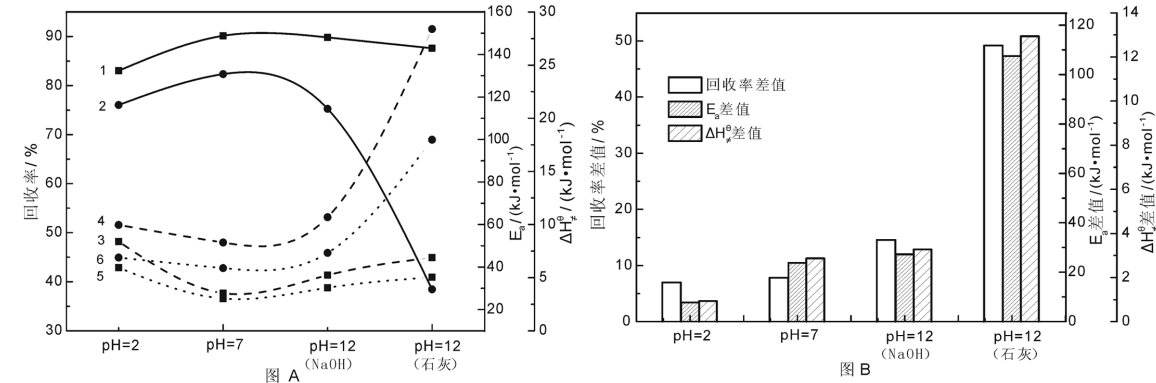
	吸附热 $\Delta H/(J \cdot m^{-2})$		
	丁基黄药	丁铵黑药	乙硫氮
方铅矿	-2.976	-2.122	-3.219
黄铁矿	-1.985	-1.089	-1.681
吸附热之差	0.991	1.033	1.538

度浮选,乙硫氮具有强作用的选择性特点,适合高碱度浮选;而黄药在黄铁矿和方铅矿表面的吸附热差异较小,说明黄药选择性较差。

严华山、邱廷省采用微量热技术研究了丁基黄药与黄铜矿、黄铁矿作用的热力学参数^[70],图 3 是黄铜矿、黄铁矿表面吸附丁基黄药的反应热力学参

数与浮选回收率的关系,结果表明,在用石灰调 pH = 12 环境下,黄铜矿与黄铁矿之间各反应的热力学参数差值最大,最有利于黄铜矿与黄铁矿的浮选分离,这为铜硫浮选分离高碱工艺提供了热力学依据。

然而目前浮选领域缺乏大量基础热动力学数据,如吸附热、吸附熵以及吸附速率常数和吸附反应级数等基础数据,微量热技术为矿物浮选界面物理化学基础数据库的建立提供可能。

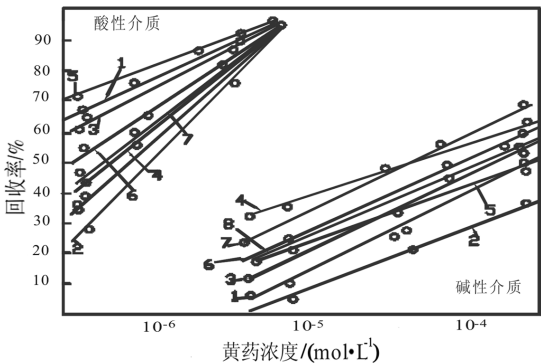


1—黄铜矿回收率;2—黄铁矿回收率;3—黄铜矿表面活化能;4—黄铁矿表面活化能;5—黄铜矿表面活化焓;6—黄铁矿表面活化焓
图3 黄铜矿、黄铁矿表面吸附丁基黄药的反应热力学参数与浮选回收率的关系^[70]

4 矿物性质对浮选捕收剂作用的影响研究

在硫化矿物浮选实践中,常常发现不同矿床或同一矿床不同区段的同一种矿物,其浮选行为存在着很大的差异。例如对于黄铁矿,原田中臣研究了日本九种产地黄铁矿的可浮性差异^[71],陈述文等人研究了国内八种不同产地黄铁矿的可浮性差异^[72],而今泉常正则研究了日本堂屋敷矿床不同地段的十个黄铁矿样品的可浮性差异^[73],发现即使是同一矿床不同地段的黄铁矿其浮选行为也有很大的差异。图4给出了国内八种产地黄铁矿的浮选回收率与黄药浓度的关系。

人们在工业实践中发现不同矿床或同一矿床不同矿段的闪锌矿由于杂质不同而具有不同的颜色,从浅绿色、棕褐色和深棕色直至钢灰色,各种颜色的闪锌矿可浮性差别比较大,含镉的闪锌矿可浮性比较好,而含铁的闪锌矿可浮性较差。对于方铅矿,银、铋和铜杂质可提高其可浮性,锌、锰和锑杂质则可降低其可浮性^[74]。图5是人工合成不同杂质含量对闪锌矿的浮选回收率的影响。



1—湖南上堡;2—湖南东坡;3—江西东乡;4—湖南水口山;
5—安徽铜官山;6—广东英德;7—湖南七宝山;8—江西德兴铜矿
图4 国内八种产地黄铁矿的浮选回收率与黄药浓度的关系^[72]

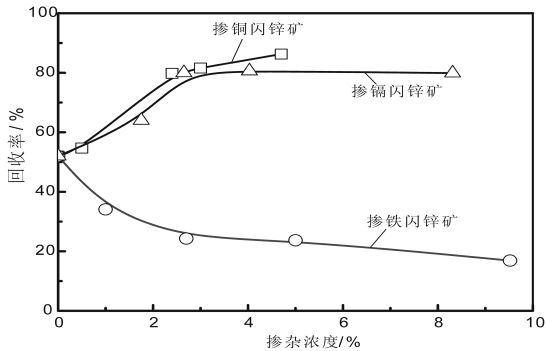


图5 不同杂质含量对闪锌矿可浮性的影响^[75]

由以上结果可知,浮选实践中矿物的可浮性不是一成不变的,而是随着产地、成矿类型和晶格杂质而发生变化,浮选药剂与矿物表面的作用与其结构和晶格缺陷有关^[74]。王淀佐发现当矿物晶格中质点间距离较大或组成矿物的离子半径较大时,可以允许较宽范围几何大小的捕收剂分子与之作用,捕

收剂的选择性差;当此距离较小或离子半径小时,则只能与较小断面的捕收剂与之作用,此时断面大的捕收剂则表现出选择性^[13]。陈晔等人采用水浴法合成了含杂质闪锌矿,研究了杂质对闪锌矿铜活化和黄药作用的影响,发现杂质不仅影响闪锌矿的浮选行为,还影响黄药在闪锌矿表面的产物,含铜和含镉闪锌矿表面形成了双黄药,含闪锌矿表面则主要形成金属黄原酸盐^[75]。陈建华、柯宝霖等人采用循环伏安方法研究了含杂质方铅矿表面吸附黄药的电化学行为,发现晶格杂质能够影响方铅矿半导体能带结构,对黄药的电化学吸附产生促进和抑制作用^[76]。

蓝丽红、陈建华等人讨论了杂质对方铅矿表面吸附丁基黄药反应级数和速率常数的影响^[69],发现晶格杂质对方铅矿吸附黄药的动力学参数具有显著的影响,不同的杂质原子表现出不同的影响。由表2可见,含杂质方铅矿的反应级数都比纯方铅矿要大,说明杂质能够提高方铅矿的反应级数,而不同杂质的速率常数最大的达到 $5.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,最小的只有 $0.019 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,差距相当大。从表中数据来看,动力学常数基本可以分为两组,即以纯方铅矿、含银方铅矿和含铋方铅矿为一组的大速率常数,小反应级数;另外以含锰方铅矿、含锑方铅矿和含锌方铅矿为一组的小速率常数,大反应级数。

表2 丁基黄药在含不同杂质方铅矿表面
吸附动力学常数^[69]

样品	速率系数 $k/(10^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	反应级数 n
纯方铅矿	5.22	0.278
含银方铅矿	5.87	0.93
含铋方铅矿	5.36	0.75
含铜方铅矿	0.021	1.32
含锰方铅矿	2.92	1.11
含锑方铅矿	0.583	1.24
含锌方铅矿	0.019	1.30

从以上结果来看,矿物晶体中杂质原子的存在对浮选药剂的作用和产物都有显著影响,因此在实际矿石浮选中,浮选捕收剂的作用及其作用机制会与理论发生较大的偏差,这就要求选矿工作者根据具体的矿石性质和矿物晶体性质来调整 and 开发浮选捕收剂。矿物结构及其性质对浮选捕收剂的影响需要从晶体结构、表面性质以及表面缺陷状态等方面来研究捕收剂作用机理,采用固体物理、晶体化学、界面结构以及配位化学等学科能够有效解决浮选捕收剂与矿物表面的作用基础理论问题^[77]。

5 展望

Furstenau 在《浮选百年》中写到“我们现在处于这样一个阶段,即浮选过程进一步完善需要对其基本理论要有一个更深刻的了解时期;显然,浮选法最大的潜力只有在对矿物组分的表面化学有了彻底研究后才能了解”。普拉蒂普也认为浮选药剂的选择性取决于捕收剂分子和矿物表面结构之间的“空间结构化学相容性”^[61]。浮选捕收剂一方面需要对分子结构—性能进行精细化研究,确定浮选捕收剂性能的结构基因图谱,这可能需要从原子轨道作用的微观层次来研究浮选捕收剂结构—性能关系;另一方面需要考虑矿物的性质,研究浮选捕收剂与矿物表面的作用,传统的浮选捕收剂分子设计“药剂分子结构—性能”二维参数需要开展到“矿物表面结构—药剂分子结构—性能”三维参数,建立矿物表面性质和捕收剂作用数据库,为浮选药剂分子靶向设计提供依据。

另外浮选捕收剂的作用发生在固液界面上,在浮选捕收剂的研究中需要考虑水分子作用和影响,有必要把水分子的氢键作用纳入到浮选捕收剂的作用机理研究中,从化学作用、范德华力以及氢键作用等多力场来研究浮选捕收剂与矿物表面的作用机制。

参考文献:

[1] 富尔斯特瑙 DW,魏明安,李长根. 浮选百年[J]. 国外金属矿选矿,2001(3):2-9.

[2] Srdian M, Bulatovic. Handbook of flotation reagents[M]. Amsterdam:Elsevier Science & Technology Books, 2007.

[3] C. H. Keller, C. P. Lewis. U. S. Pat. , 1,554,216 1,554,220, 1925.

[4] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.

[5] 朱玉霜,朱建光. 浮选药剂的化学原理(修订版)[M]. 长沙:中南大学出版社,1996.

[6] 胡岳华,王毓华,王淀佐. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅[M]. 北京:科学出版社,2004.

[7] Langmuir I, The constitution and fundamental properties of Solids and liquids. Ii. Liquids[J] Journal of the American Chemical Society. 1917, 39: 1848-1853.

[8] Taggart AF, Guidice GD, Ziehl OA. The case for the chemical theory of flotation[J]. Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engine, 1934,112: 348-354.

[9] 王淀佐(钟宣笔名). 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂的 HLB 计算法[J]. 有色金属(冶炼部分),1977(7):36-40.

- [10] 王淀佐(钟宣笔名). 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的 CMC 计算法[J]. 有色金属(冶炼部分), 1977(6): 25-28.
- [11] 王淀佐(钟宣笔名). 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的电负性计算法[J]. 有色金属(冶炼部分), 1975(4): 44-51.
- [12] 王淀佐. 浮选药剂的结构与性能——百种含硫有机浮选剂的分子设计[J]. 有色金属, 1979(2): 12-26.
- [13] 王淀佐. 矿物浮选和浮选剂[M]. 长沙: 中南大学出版社, 1986.
- [14] 李仕亮, 王毓华. 胺类捕收剂对含钙矿物浮选行为的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 55-58.
- [15] 见百熙. 浮选药剂的分子结构及其规律性——用高等药物化学原理探讨浮选药剂分子的设计[J]. 有色金属, 1983, 35(1): 48-57.
- [16] 钟宏. 拼合原理在浮选剂分子设计中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 1992(3): 31-42.
- [17] 王纪镇, 印万忠. 酸碱软硬度的势标度在浮选剂结构性能研究中应用[J]. 东北大学学报, 2013, 34(7): 1035-1038.
- [18] 朱一民. 浮选药剂的同分异构原理在研究硫醇捕收剂中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2011(2): 57-59.
- [19] 朱建光. 利用浮选药剂的同分异构原理发展新型锡石捕收剂[J]. 有色矿山, 2003, 2(5): 27-30.
- [20] 朱建光, 朱玉霜. 分异构原理在合成浮选药剂中的应用[J]. 矿产综合利用, 1995(1): 45-49.
- [21] 朱建光, 朱一民. 用浮选药剂的同分异构原理寻找浮选锡石和黑钨矿捕收剂[J]. 矿产综合利用, 2012(2): 10-13.
- [22] 周国华, 孙伟, 薛玉兰, 等. 化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系的应用研究[J]. 有色金属, 2001, 53(1): 19-21.
- [23] 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.
- [24] 冯其明, 席振伟, 张国范. 脂肪酸捕收剂浮选钛铁矿性能研究[J]. 金属矿山, 2009(5): 46-49.
- [25] 王淀佐(钟宣笔名). 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂分子几何大小与选择性[J]. 有色金属(冶炼部分), 1977(10): 15-22.
- [26] Natarajan R, Nirdosh I. Application of topochemical, topo-structural, Mphysicochemical and geometrical parametersto model the flotation efficiencies of N - arylhydroxamicacids [J]. International Journal of Mineral Processing, 2003, 71(1-4): 113-129.
- [27] 林强, 王淀佐. 浮选药剂的活性——选择性原理[J]. 有色金属工程, 1990(4): 34-39.
- [28] Liu GY, Zhong H, Xia LY, et al. Improving copper flotation recovery from a refractory copper porphyry ore by using ethoxycarbonylthiourea as a collector [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 817-824.
- [29] 狄宁, 肖静晶, 刘广义, 等. N - 丁氧丙基 - N' - 乙氧羰基硫脲对硫化矿物的浮选行为与吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(2): 561-568.
- [30] 刘广义, 肖静晶, 王勇泉, 等. 一种双配体捕收剂及其制备和应用; CN103041929A [P]. 2013-04-17.
- [31] 刘广义, 任恒, 肖静晶, 等. 一种双配体硫脲捕收剂及其制备和在金属矿浮选中的应用; CN103071599A [P]. 2013-05-01.
- [32] 刘广义, 钟宏. 硫化矿浮选捕收剂及二酰基双硫脲应用方法和制备方法; CN101337206 [P]. 2009-01-07.
- [33] 刘广义, 任恒, 詹金华, 等. 3,3' - 二乙基 - 1,1' - 一缩二乙二醇二羰基双硫脲的合成、表征与性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(1): 290-296.
- [34] 张景来, 吕朝晖, 王剑波. 含复式非极性基团浮选药剂研究[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(1): 8-10.
- [35] 曹飞, 孙传尧, 王化军, 等. 烃基结构对黄药捕收剂浮选性能的影响[J]. 北京科技大学学报, 2014, 36(12): 1589-1594.
- [36] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 浮选药剂的量子化学研究[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 18-21.
- [37] 孙伟, 杨帆, 胡岳华, 等. 前线轨道在黄铜矿捕收剂开发中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1524-1532.
- [38] Liu GY, Zhong H, Dai TG, et al. Investigation of the effect of N - substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations [J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12): 1050-1054.
- [39] Liu GY, Zhong H, Xia LY, et al. Effect of N - substituents on performance of thiourea collectors by density functional theory calculations [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(4): 695-701.
- [40] 刘广义, 詹金华, 钟宏, 等. 溶液中巯基苯并噻唑、咪唑和恶唑反应性的理论研究[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(11): 2248-2254.
- [41] Liu GY, Zeng HB, Lu QY, et al. Adsorption of mercapto-benzoheterocyclic compounds on sulfide mineral surfaces: A density functional theory study of structure - reactivity relations [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 409: 1-9.
- [42] Liu GY, Xiao JJ, Zhou DW, et al. A DFT study on the structure - reactivity relationship of thiophosphorus acids as flotation collectors with sulfide minerals: Implication of surface adsorption [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 434: 243-252.
- [43] 卢绿荣, 陈建华. 硫化矿浮选捕收剂分子结构与性能的电子态密度研究[J]. 中国有色金属学报, (in press).
- [44] Hardy WB. The Tension of Composite Fluid Surfaces. NO. II [J]. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1913, 88(603): 313-333.
- [45] Sutherland KL, Wark IW. Principles of flotation [M]. Australian Institute Of Mining And Metallurgy Inc, 1955.
- [46] Cook MA, Nixon JC. The theory of water - repellent films

- on solids formed by adsorption from aqueous solutions of heteropolar compounds[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1950, 54(4): 445–459.
- [47] Gaudin AM, Schuhmann Jr R. The action of potassium n-amyl xanthate on chalcocite[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1936, 40(2): 257–275.
- [48] 冯其明, 陈建华. 硫化矿浮选电化化学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.
- [49] 马鑫, 钟宏, 王帅, 等. 硫化矿捕收剂的研究进展[J]. 应用化工, 2012, 40(10): 1791–1795.
- [50] 王其昌. 浮选药剂中捕收剂捕集作用规律性的探讨[J]. 湖南冶金, 1982, 2: 40–47.
- [51] 林强. 第二届中国青年选矿学术会议[C]. 长沙: 中南工业大学, 1991, 12.
- [52] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 浮选药剂的亲固能计算[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 351–356.
- [53] 吕永信, 吕玉秀. 应用推广的休克尔轨道方法对浮选吸附体系成键特性的研究[J]. 国外金属矿选矿, 1983, 6: 30–550.
- [54] 向井滋, 一伊达. 日本矿业会志, 1970, 86(986): 359–365.
- [55] Plaksin I, Shafeev R. Influence of surface properties of sulfide minerals on adsorption of flotation reagents[J]. Trans. Inst. Min. Metall, 1963, 72: 715–722.
- [56] Takahashi K. 由分子轨道能级考察乙基黄原酸盐在固体上的吸附趋势[J]. 国外金属矿选矿, 1993, 7: 28–36.
- [57] 蒋玉仁, 薛玉兰, 王淀佐. 浮选药剂性能的能量判据计[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(5): 481–184.
- [58] 杨刚, 张爱琴, 杨高文, 等. 黄药类浮选药剂电子结构与浮选机理的量子化学研究[J]. 常熟高专学报, 2001, 15(2): 43–46.
- [59] 杨刚, 翔云. 巯基类浮选药剂电子结构及其与金属离子作用的量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(1): 86–90.
- [60] Liu Guangyi, Zhong Hong, Dai Tagen, et al. Investigation of the effect of N-substituents on performance of thionocarbamates as selective collectors for copper sulfides by ab initio calculations[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12–14): 1050–1054.
- [61] 普拉蒂普, 等. 浮选药剂的分子模拟及合理设计[J]. 国外金属矿选矿, 2004, 41(10): 28–34.
- [62] 罗思岗, 王福良. 分子力学在研究浮选药剂与矿物表面作用中的应用[J]. 矿冶, 2009, 18(1): 1–4.
- [63] Jianhua Chen, Lihong Lan, Ye Chen. Computational simulation of adsorption and thermodynamic study of xanthate, dithiophosphate and dithiocarbamate on galena and pyrite surfaces[J]. Minerals Engineering, 2013, 46–47: 136–143.
- [64] Jianhua Chen, Yuqiong Li, Lihong Lan, et al. Interactions of xanthate with pyrite and galena surfaces in the presence and absence of oxygen[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1): 268–273.
- [65] Long Xianhao, Chen Jianhua, Chen Ye. Adsorption of ethyl xanthate on ZnS(110) surface in the presence of water molecules: A DFT study[J]. Applied Surface Science, 2016, 370: 11–18.
- [66] Mellgren O. Heat of adsorption and surface reactions of potassium ethyl xanthate on galena[J]. Transactions Society of Mining Engineers, 1966, 235: 46–59.
- [67] Haung HH, Miller JD. Kinetics and thermochemistry of amyl xanthate adsorption by pyrite and marcasite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1978, 5(3): 241–266.
- [68] Cuihua Zhao, Jianhua Chen, Xianhao Long, et al. Study of H₂O adsorption on sulfides surfaces and thermokinetic analysis[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(2): 605–609.
- [69] Lihong Lan, Jianhua Chen, Yuqiong Li. Microthermokinetic study of xanthate adsorption on impurity-doped galena[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(1): 272–281.
- [70] 严华山. 硫化铜矿抑制及活化过程的热动力学机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2016.
- [71] 原田种臣. 性状不同的黄铁矿可浮性差异比较[J]. 日本矿业会志, 1967, 83(949): 749–753.
- [72] 陈述文. 八种不同产地黄铁矿的晶体特性与可浮性的关系[D]. 长沙: 中南工业大学, 1982.
- [73] 今泉常正. 晶格缺陷对黄铁矿浮选特性的影响[J]. 日本矿业会志, 1970, 86(992): 853–858.
- [74] 陈建华. 硫化矿物浮选晶格缺陷理论[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2012, 12.
- [75] Ye Chen, Jianhua Chen, Jin Guo. A DFT study on the effect of lattice impurities on the electronic structures and floatability of sphalerite[J]. Minerals Engineering, 2010, 23: 1120–1130.
- [76] Jianhua Chen, Baolin Ke, Lihong Lan. DFT and experimental studies of oxygen adsorption on galena surface bearing Ag, Mn, Bi and Cu impurities[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 170–179.
- [77] 陈建华. 硫化矿物浮选固体物理研究[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015, 10.

引用格式: 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 98–106.

CHEN J H. Structure and mechanism of flotation collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(4): 98–106.