



捕收剂的分子设计与绿色合成

贾 云, 钟 宏, 王 帅, 曹占芳, 马 鑫, 刘广义

(中南大学 化学化工学院, 锰资源高效清洁利用湖南省重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 捕收剂是矿物浮选分离过程中必不可少的药剂, 研究捕收剂的分子设计与绿色合成对于提高浮选技术水平具有重要意义。综述近年来中南大学钟宏教授课题组在捕收剂的分子设计、绿色合成与浮选机理研究方面的系列成果。研究开发溶剂法合成黄原酸盐等硫化矿捕收剂的绿色合成技术, 提高合成效率, 改善生产环境。设计并合成异丁基黄原酸苯甲酰基酯等多种新型硫化矿捕收剂、Gemini 双季铵盐等多种新型非硫化矿捕收剂及 N,N-二丁基二硫代氨基甲酸乙羟肟酸等硫化-氧化矿双功能捕收剂, 此外还研究选矿药剂之间的组合用药。

关键词: 浮选; 捕收剂; 设计; 合成

文章编号: 1004-0609(2020)-02-0456-11

中图分类号: TD923; O61

文献标志码: A

捕收剂是一类矿用精细化学品, 它一般具有异极性的分子结构, 分子一端为亲矿物的极性基, 另一端是疏水的非极性基。捕收剂通常分为硫化矿捕收剂和非硫化矿捕收剂两大类。硫化矿捕收剂主要用于浮选硫化铜矿、钼矿、铅锌矿、伴生稀贵金属等, 也用于氧化矿的硫化浮选。传统硫化矿捕收剂存在着药剂用量大、生产和使用过程污染严重、资源综合回收率低等问题。近年来, 国内外学者设计并合成了种类众多、性能各异的新型捕收剂。盛忠义等^[1]研究了新型高效捕收剂 Y-89 对含次生铜矿物难选硫化铜矿石的浮选行为, 与丁基黄药相比, 获得了较高的铜回收率和铜品位。NATARAJAN 等^[2]制备了几种芳基异羟肟酸, 它们对黄铜矿具有很强的捕收能力, 而对锌和铁的捕收能力较弱, 其中丁酰基苯基羟肟酸浮选性能最好, 浮选铜精矿品位可达 32%, 回收率可达 93%。非硫化矿捕收剂主要用于浮选各种氧化矿、金属盐类矿物、可溶盐等, 可分为阴离子捕收剂、阳离子捕收剂和两性捕收剂。常见的非硫化矿捕收剂有脂肪酸、有机磷(膦)酸、羟肟酸、脂肪胺等。胡瑞彪等^[3]用油酸钠浮选方解石型萤石矿, 精矿品位可达 73.12%, 回收率达 93.17%。CAO 等^[4]将乙基引入烷基胺的 N 原子上, 合成 N,N-二乙基十二叔胺捕收剂, 将其用于人工混合铝土矿的反浮选分离, 所得精矿的铝硅比在 40 以上。

针对我国矿产资源“贫、细、杂”化, 资源尤其是伴生资源利用率低, 生产过程污染严重等问题, 利用量子化学计算、计算机辅助分子设计方法和浮选药剂同分异构原理等理论和方法, 建立捕收剂的分子结构-浮选性能的定量构效关系, 开发新型高效的浮选捕收剂及绿色制备技术, 对于提高浮选技术水平具有重要意义。密度泛函理论(DFT)是一种被广泛接受的可靠且实用的计算方法, 已被应用于研究各种化学物质的电子结构和性质^[5-7]。利用 DFT 方法能够研究化学反应与分子结构的关系, 对化学作用机理的探讨也有一定的帮助^[8-10]。通过 DFT 计算可以方便地研究捕收剂分子结构的化学反应活性、与矿物的结合能、疏水性等, 了解捕收剂与矿物的相互作用机制, 可以在捕收剂的设计和开发中实现捕收剂的快速、准确筛选。

近年来, 本课题组在硫化矿捕收剂、非硫化矿捕收剂、硫化-氧化矿双功能捕收剂的分子设计与绿色合成, 以及选矿药剂的组合用药等方面进行了系统的研究, 设计并合成了异丁基黄原酸苯甲酰基酯、羟肟羧基硫脲、对叔丁基苯甲羟肟酸等新型捕收剂, 研究开发出黄原酸盐、硫氢酯、二异丁基二硫代次膦酸钠等捕收剂的合成新技术, 同时, 对选矿药剂的组合用药也进行了研究。其中, 多项研究成果已在江西铜业、云南铜业等厂矿企业实现产业化和工业应用, 有力地

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774329); 国家高技术研究发展计划项目(2013AA064102); 国家科技支撑计划项目(2015BAB17B01); 湖南省科技计划项目(2016TP1007)

收稿日期: 2019-03-13; **修订日期:** 2019-09-02

通信作者: 钟 宏, 教授, 博士; 电话: 0731-88836263; E-mail: zhongh@csu.edu.cn;

王 帅, 教授, 博士; 电话: 0731-88879616; E-mail: wangshuai@csu.edu.cn

促进了矿物捕收剂行业的发展。

1 硫化矿捕收剂的分子设计与合成

硫化矿浮选捕收剂,无论在使用范围、种类、数量及质量,还是在药剂筛选、合成、作用机理方面均取得了长足的发展,其特点是分子内部含有硫原子。近年来,本课题组以提高效率、降低药耗、增加经济效益、减少污染为出发点,研究了传统的黄药、硫氢酯、黑药等药剂的改性及绿色合成技术,同时对设计与合成新型、高效、低毒的硫化矿捕收剂也进行了深入的研究。

1.1 黄药

黄药学名为黄原酸盐,它是应用最广泛、用量最大的硫化矿浮选捕收剂,具有捕收能力强、普适性广、价格低等优点。工业上一般采用混捏机法制备黄药,该法具有工艺简单、无废水排放等优点,但存在着反应体系不均匀、副反应多、生产和使用过程臭味严重等问题。MA等^[11]研发出自溶剂法黄药制备新工艺,该法以二硫化碳为溶剂制备黄药,产品纯度可达90%,收率95%以上,该技术在陕西华光实业有限责任公司建成1万t/年的生产线,并于2016年正式投产。与混捏机法相比,自溶剂法可强化传质、传热,使反应体系更加均匀可控,提高了反应效率;此外,该法革除了粉碱工序,合成过程在密闭条件下进行,生产环境清洁。

1.2 异丁基黄原酸苯甲酰基酯

黄原酸酯是黄药的衍生物,它的最大特点是选择性好,其选择性优于黄药、黑药等离子型捕收剂。MA等^[12]设计了一种异丁基黄原酸苯甲酰基酯(BIBX)捕收剂。以异丁醇、二硫化碳、氢氧化钠和苯甲酰氯为原料,采用“一锅法”合成了BIBX。与异丁基黄药和乙硫氢酯相比,BIBX对黄铜矿具有更强的捕收能力和选择性。BIBX在黄铜矿表面可能存在两种吸附构型:一种是BIBX分子中的羰基硫和羰基氧与黄铜矿表面上同一个铜原子作用形成六元环结构;另一种是BIBX分子中的羰基硫和羰基氧与黄铜矿表面上两个相邻的铜原子作用形成七元环结构,如图1所示。

1.3 硫氢酯

硫氢酯是一类硫代氨基甲酸酯化合物,最具代表性的硫氢酯捕收剂是O-异丙基-N-乙基硫代氨基甲酸

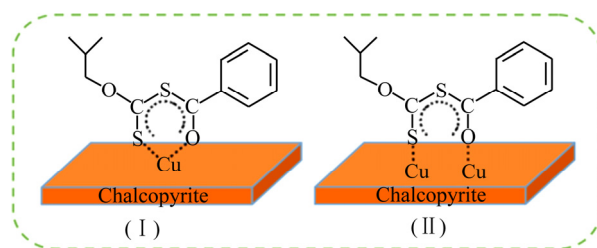


图1 BIBX在黄铜矿表面可能的吸附模型

Fig. 1 Schematic of a possible model of BIBX adsorbed onto chalcopyrite surfaces

酯(简称乙硫氢酯,中国商品代号为Z-200)。目前,工业上主要采用一氯乙酸酯化法生产硫氢酯,该法收率较高,但生产过程中产生的含巯基乙酸钠和氯化钠的暗红色碱性溶液难于处理。钟宏等^[13]公开了一种合成硫氢酯并联产二苄基二硫醚的方法,该法是将烷基黄原酸盐与苄基卤进行反应,得到的烷基黄原酸苄基酯与脂肪胺进行氨解反应得到硫氢酯与苄基硫醇的混合物,将此混合物与双氧水反应,得到硫氢酯和二苄基二硫醚。钟宏等^[14]还公开了一种制备硫氢酯并联产三硫代羧酸盐的方法,该方法在生产硫氢酯的同时还可得到另一种高效捕收剂三硫代碳酸盐,该方法产品易于分离,原子经济性高。

炔氧羰基硫氢酯(CTC)是一类新型硫氢酯捕收剂,在硫氢酯分子中引入 $-C(=S)N(O=C)-O-$ 官能团,既可通过烷氧羰基的吸电子效应降低活性中心硫代羰基硫原子的电子密度,又可通过 $-C(=S)N(O=C)-O-$ 官能团的共轭效应增加硫原子中电子的流动性,使CTC给电子的能力减弱和接受反馈电子的能力增加,同时提高CTC对硫化铁矿物的选择性能和对硫化铜矿物的捕收性能。LIU等^[15]设计并合成了乙氧羰基硫氢酯(ECTC)捕收剂,将其应用到硫化铜矿浮选中。研究发现ECTC通过化学吸附与黄铜矿作用且具备良好的选择性。

ZHAO等^[16]以N-乙氧羰基异硫氰酸酯为中间体,设计并合成了3种新型醚基硫氢酯捕收剂 $CH(CH_3)_2-OC(S)NH[C(O)OC_2H_5]$ (IBECTC)、 $C_4H_9OCH_2CH(CH_3)-OC(S)NH[C(O)OC_2H_5]$ (BIPECTC)、 $C_4H_9OCH_2CH(CH_3)OCH(CH_3)OC(S)NH[C(O)OC_2H_5]$ (BBIPECTC),并与乙硫氢酯(IPETC)作对比研究了捕收剂对黄铜矿的浮选性能及其作用机理。采用DFT方法优化四种捕收剂的分子式结构,计算得到它们的静电势能图,如图2所示,从而得知4种硫氢酯的活性中心主要集中在 $C=S$ 和 $C=O$ 键附近。通过计算结合能(E_B)、最高占据轨道(HOMO)、最低未占据轨道(LUMO)及能量

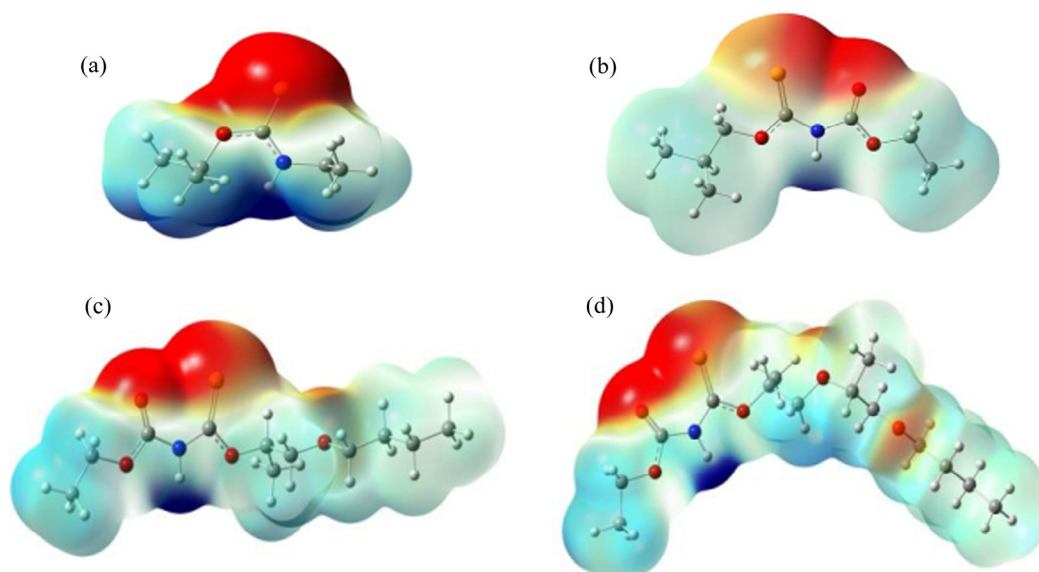


图2 IPETC、IBECTC、BIPECTC 和 BMIPECTC 的静电势能图

Fig. 2 Molecular electrostatic potential maps for IPETC(a), IBECTC(b), BIPECTC(c) and BMIPECTC(d)

差值($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$),发现 BMIPECTC 的结合能最小, HOMO 值最大且能量差最小,因此预测其捕收能力最强,与实验室实验结果相符。

1.4 炔氧羰基硫脲

硫脲是一类配位能力较强的化合物,二苯基硫脲通常称为白药,它是应用较早的一类硫化矿捕收剂之一,捕收选择性较强但是捕收能力弱。鉴于双配体的优良选择螯合特性以及硫脲捕收剂的选择浮选性能,合成了具有双配体结构的新型捕收剂,以满足日趋贫化的矿产资源高效利用的需求。XIAO 等^[17]设计并合成了 N-丁氧基异丙基-N'-乙氧羰基硫脲(BOPECTU),通过吸附热力学和动力学等研究了 BOPECTU 在黄铜矿表面的吸附机理,发现 BOPECTU 在黄铜矿表面的吸附是一种自发放热的化学吸附过程。YUAN 等^[18]以 N-炔氧羰基异硫氰酸酯为中间体,合成了 N,N'-二乙氧羰基-N'',N'''-(1,2-亚丙基)双硫脲,研究了新型捕收剂对黄铜矿和黄铁矿的捕收性能和作用机理,并用 DFT 计算分析了不同捕收剂的捕收性能和选择性能,与实验结果相符。刘广义等^[19]设计并合成了新型捕收剂 3,3'-二乙基-1,1'-一缩二乙二醇二羰基双硫脲(DEOECTU),将其应用到硫化矿浮选中,发现 DEOECTU 对黄铜矿具有优良的捕收性能和选择性,而对黄铁矿、闪锌矿和方铅矿的捕收能力弱。

1.5 二异丁基二硫代次膦酸钠

Aerophine 3418A 是含二异丁基二硫代次膦酸钠

(DTPiNa)50%的水溶液,它的捕收能力相当于黄药,选择性相当于黑药,是一类良好的硫化矿选择性捕收剂。NTPiNa 的制备方法主要有二烷基膦法、四烷基二硫联膦法、二烷基氯硫膦法和五硫化二磷法等。这些方法存在的主要问题是反应条件苛刻,副反应多,产品收率低。ZHONG 等^[20]以氯代异丁烷、镁粉、三氯硫磷、升华硫和硫化钠为原料合成了 DTPiNa,产品收率可达 80.20%。DTPiNa 对黄铜矿、方铅矿具有较强的捕收能力和选择性。在 DTPiNa 浓度为 12 mg/L, pH=8.0 时,对黄铜矿和黄铁矿的回收率分别为 96.20%和 13.50%。在 DTPiNa 浓度为 50 mg/L, pH=11 时,对方铅矿和闪锌矿的回收率分别为 91.70%和 16.90%。红外光谱分析表明, DTPiNa 的硫原子与硫化矿表面的金属原子键合,发生了化学吸附。

1.6 S-苯甲酰基-N,N-二硫代氨基甲酸酯

二硫代氨基甲酸酯对铜、铅及伴生贵金属具有良好的选择性,与黄药类捕收剂相比,具有用量低、浮选速度快等优点。MA 等^[21]设计并合成了新型硫化矿捕收剂 S-苯甲酰基-N,N-二硫代氨基甲酸酯(BEDTC)。在 pH=6~10 之间,与二乙基二硫代氨基甲酸酯和异丁基黄药相比, BEDTC 对方铅矿具有更好的选择性和捕收能力。采用红外光谱、XPS 检测和 DFT 计算对 BEDTC 与方铅矿的相互作用机理进行研究,发现 BEDTC 与方铅矿发生了化学吸附,主要作用机理是通过硫醇硫原子和羰基氧原子与铅原子形成一种双齿配体。

2 非硫化矿捕收剂的分子设计与合成

非硫化矿捕收剂主要用于浮选各种氧化矿、铝硅酸盐矿物等,在非硫化矿浮选体系中,有用矿物和脉石均为非硫化矿物,它们之间的表面性质仅有细小区别,且在开采和粉碎过程中易于过粉碎,增加了系统的复杂性,使非硫化矿浮选分离成为一个技术难题。因此,设计合成新型高效捕收剂对提高非硫化矿资源的综合利用率具有重大意义。

2.1 新型羟肟酸捕收剂

羟肟酸是一类重要的金属络合剂,由于其结构特殊性及其相应的物化性能,羟肟酸螯合金属离子的能力已被生物、药物及化工领域广泛研究。苯环向环己基或烷基苯基的转变,能够提高分子的疏水性能,对叔丁基特有的伞状结构有利于提高羟肟酸分子在水中的分散特性,如图3所示。ZHAO等^[22]合成并研究了对叔丁基苯甲羟肟酸(TBHA)对菱锰矿的浮选性能,与苯甲羟肟酸相比, TBHA对菱锰矿具备更强的亲和力,当TBHA的浓度为 75 mg/dm^3 , pH值为6.5时,对菱锰矿的回收率可达99.00%。黄建平^[23]研究了环己基羟肟酸(CHA)对黑钨矿的浮选行为与吸附机理,通过浮选实验和吸附量测定发现,在pH=4~12范围内CHA对黑钨矿的捕收能力强于苯甲羟肟酸,采用Zeta电位和红外光谱测试发现,CHA在黑钨矿表面发生了化学吸附。

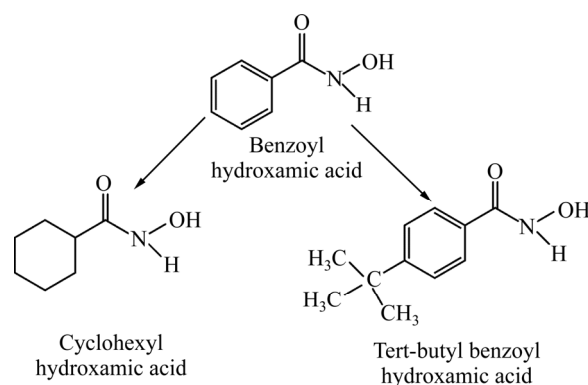


图3 新型羟肟酸捕收剂的分子设计

Fig. 3 Molecular design of novel hydroxamic acid collectors

采用单一脂肪酸将一水硬铝石从脉石中分离出来比较困难,选择性较差,浮选性能也一般,为了增强脂肪酸的选择性, DENG等^[24]在脂肪酸分子中引入酰胺基团,通过双极性基团和双疏水基团来提升捕收剂的浮选性能和对铝土矿的选择性,合成并研究了6-癸酰氨基己基羟肟酸(NHOD)对一水硬铝石的浮选性能。NHOD对一水硬铝石的吸附机理图如图4所示。在不同的pH值条件下, NHOD与矿物表面的作用机理不同,在pH=7时, NHOD对一水硬铝石表现出最好的捕收性能。NHOD利用官能团 —C(=O)NHOH 在一水硬铝石表面与铝原子螯合,包覆在一水硬铝石表面的相互临近的NHOD分子之间形成分子间相互作用的氢键。当pH>9时,一水硬铝石表面主要为 —Al(OH)O^- 和 —AlO_2^{2-} , NHOD主要通过 —C(=O)NHO^- 与 —C(=O)NH— 两个基团与 —Al(OH)O^- 间的双氢键发生螯合作用。

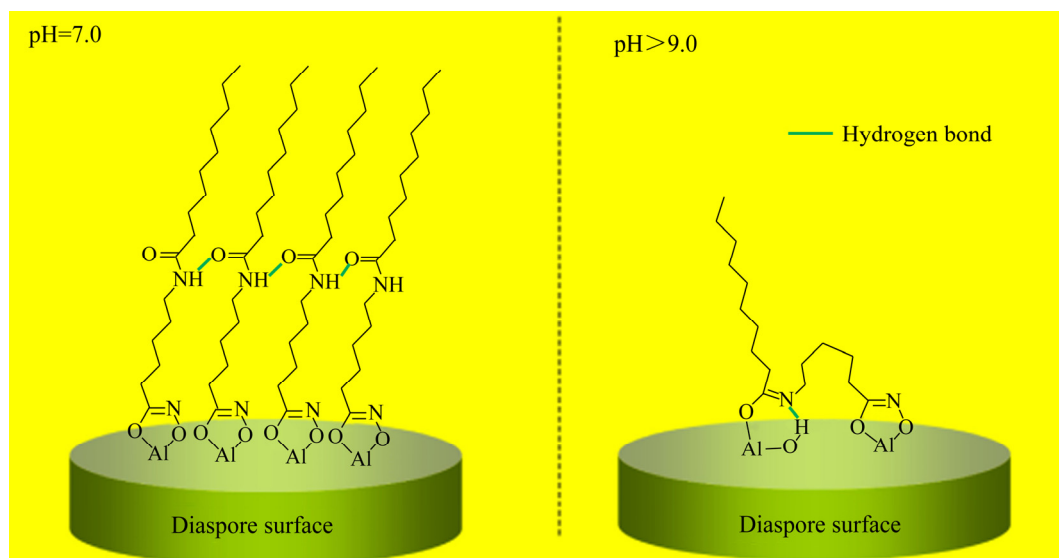


图4 NHOD在一水硬铝石表面可能的吸附模型

Fig. 4 Schematic view on potential interaction within layer of NHOD adsorbed on diasporite

2.2 有机磷(膦)酸捕收剂

膦酸酯和磷(膦)酸盐类表面活性剂作为捕收剂被广泛应用于金属氧化矿的浮选。这类分子具有非极性的碳链基团和极性的膦酸基团。分子中的亚膦酸/膦酸为其活性基团,可以与矿物表面的 Lewis 酸位点直接键合或者与 $M-OH$ 经过脱水反应而形成 $P-O-M$ 键,从而固定在矿物表面。近年来, α -羟基羟基亚膦酸/膦酸被合成出来并应用于氧化矿物浮选。LI 等^[25]合成了 α -羟基辛基膦酸(HPA)用来浮选钛铁矿、锡石、孔雀石。HPA 在钛铁矿表面的吸附模型如图 5 所示,膦酸上的三个氧原子作为药剂分子的活性中心,和钛铁矿表面的铁活性物种和钛活性物种发生化学反应固定在矿物表面。同时疏水性的矿物表面和溶液中的气泡作用,使得矿物被浮选回收,分子间的氢键促使药剂分子在矿物表面排列更加紧密。邓晓洋等^[26]采用 Mannich 反应合成了 N-(4-甲基苯基)- α -氨基苄基磷酸捕收剂,它对萤石的浮选回收率可达 97.66%,精矿品位比使用油酸时提高了 0.83%。

2.3 以辛烯醛为原料设计、合成的新型捕收剂

辛烯醛化学性质活泼,利用辛烯醛为反应原料可以合成出具有 $C=C$ 不饱和键的捕收剂。许海峰等^[27-30]以辛烯醛为反应原料,设计合成了 2-乙基-2-己烯醛肟、2-乙基-2-己烯基羟肟酸、环状不饱和羧酸和席夫碱类脂肪酸钠 4 种含 $C=C$ 不饱和键的新型捕

收剂,合成路线如图 6 所示。采用环状不饱和羧酸对萤石进行浮选,与传统油酸捕收剂相比,环己烯羧酸浮选 CaF_2 的回收率提高了 16.09%。采用 2-乙基-2-己烯醛肟对孔雀石进行浮选,在 pH 值为 11.5、捕收剂浓度为 250 mg/L 时,孔雀石的回收率为 90.56%。采用 2-乙基-2-己烯基羟肟酸(EHHA)对钛铁矿进行浮选,与异辛基羟肟酸(IOHA)和正辛基羟肟酸相比,EHHA 对钛铁矿具备更好的浮选性能。在 pH=8~10 时,EHHA 在钛铁矿表面发生分子-离子的共吸附作用,EHHA 中的 $-C(=O)NHOH$ 官能团在钛铁矿表面与 Fe/Ti 原子形成五元环结构。

2.4 Gemini 双季铵盐捕收剂

Gemini 表面活性剂易于在溶液中形成聚集体,具有较低的临界胶束浓度,较好的增溶性、泡沫性及润湿性,易于在界面上吸附,能有效降低界面张力。针对我国铝土矿资源的特点,HUANG 等^[31]设计并合成出含双疏水基和双亲矿基结构的 Gemini 双季铵盐和 Gemini 有机硅双季铵盐阳离子捕收剂,将十二烷基二甲基氯化铵(EBAB)应用于石英和磁铁矿的分离。结果表明,与传统捕收剂十二烷基氯化铵(DAC)相比,EBAB 对石英具备更好的捕收性能和选择性能。随着 EBAB 浓度的增加,其在石英表面的吸附可分为 4 个阶段,如图 7 所示。当 EBAB 浓度较低时,其与石英的吸附主要由静电作用控制,随着 EBAB 浓度的增大,

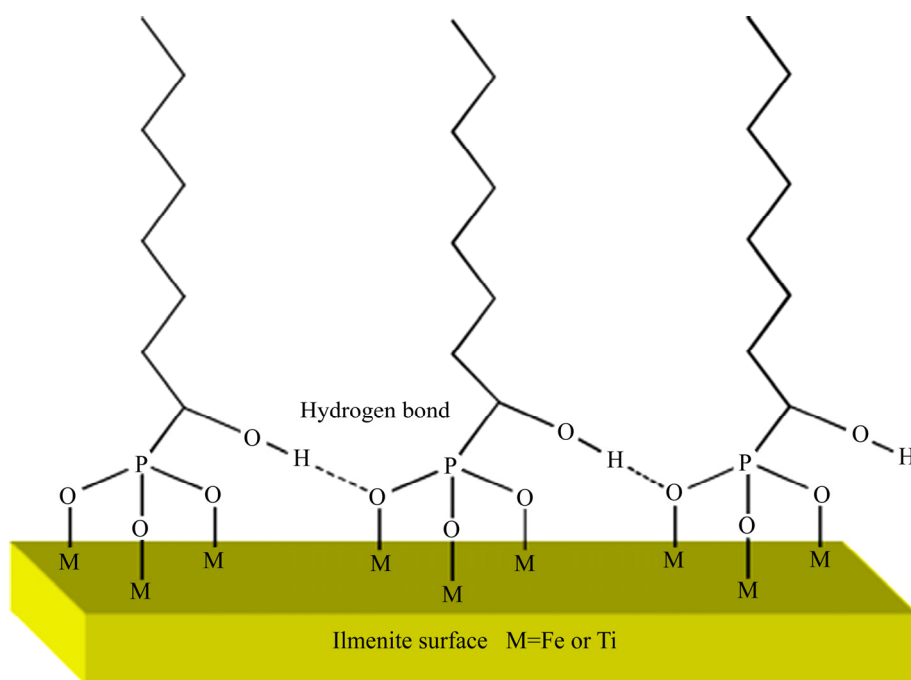


图 5 HPA 在钛铁矿表面可能的吸附模型

Fig. 5 Recommended model of HPA adsorbed on ilmenite surfaces

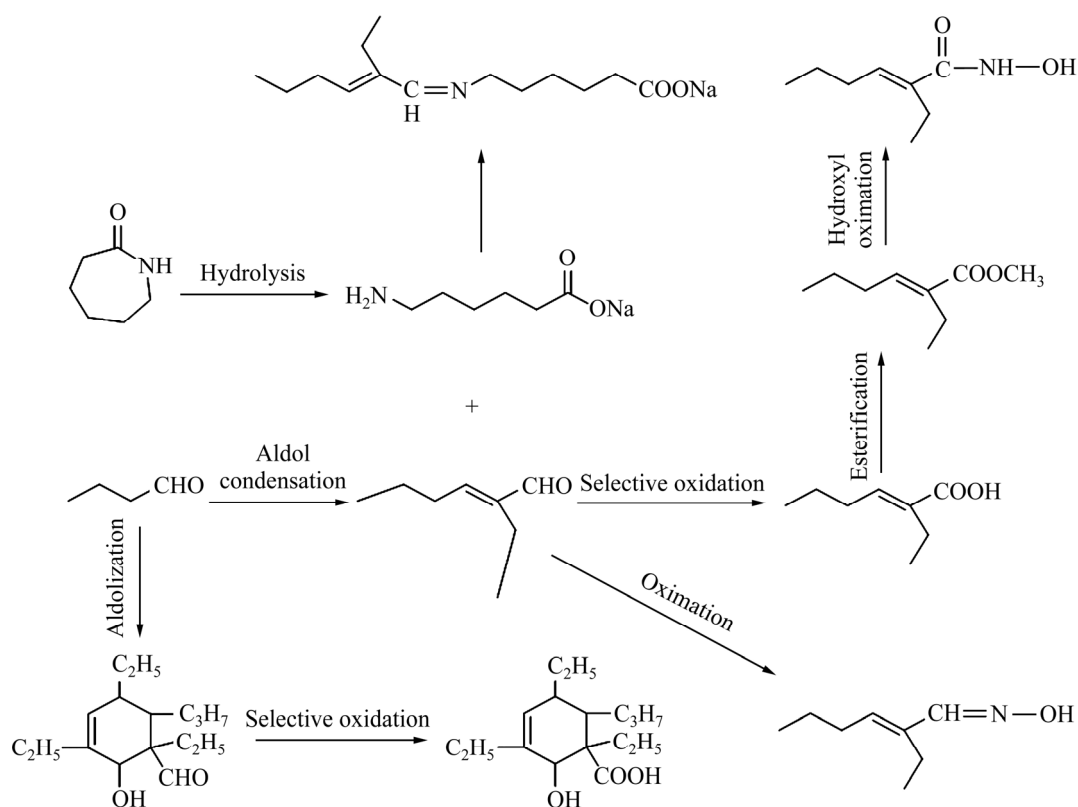


图6 以辛烯醛为原料设计、合成新型捕收剂的路线

Fig. 6 Designed and synthesized novel collectors from octenal

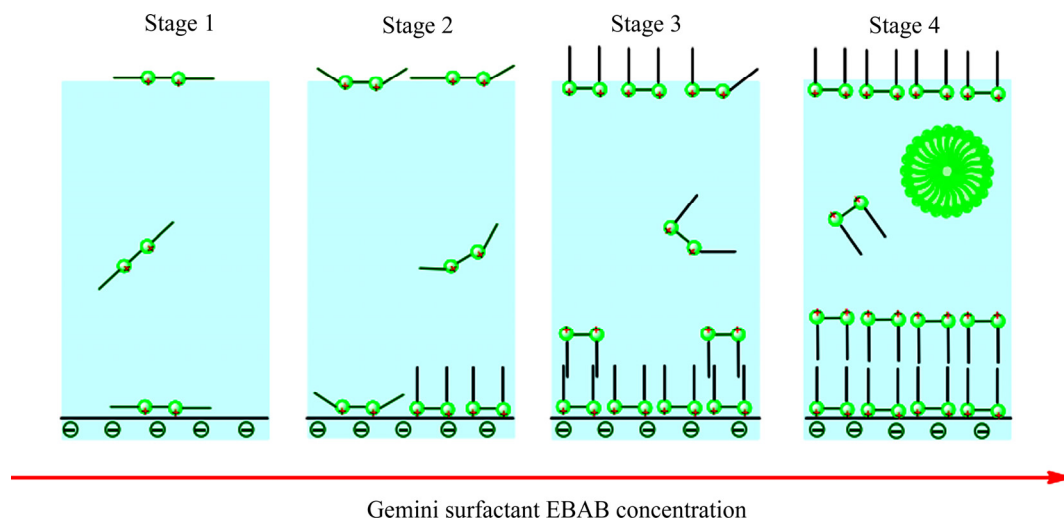


图7 EBAB在石英表面可能的吸附机理图

Fig. 7 Possible schematic model of EBAB adsorbed on quartz surfaces

石英表面的 Zeta 电位由负变正, 吸附过程主要由疏水链的相互作用控制。

HUANG 等^[32]合成了丁烷-1,4-双(3-(N,N-二甲基胺丙基)-胺丙基三硅氧烷基溴化铵)(BBAB), 研究表明, 与传统药剂十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和十二

胺(DDA)相比, BBAB 对三种矿物具备更好的捕收性能。当 BBAB 加入到矿浆后, 分子中的 Si—O 键会在水界面上自由伸展旋转, 疏水链上的大量甲基基团由于与水分子之间的排斥力会伸向空气一端并远离水界面, 在界面上排列成“伞形”构象, 使得 BBAB 吸附

在矿物表面时,会产生良好的疏水作用。

3 硫化-氧化矿双功能捕收剂的分子设计与合成

对于硫化-氧化矿混合矿物,使用单一类型的捕收剂不能实现对矿物的有效浮选,通常需要多种药剂组合浮选。设计与合成对氧化矿、硫化矿都具有强捕收能力和高选择性的新型双功能捕收剂有利于提高矿物资源的综合利用。

3.1 N,N-二丁基二硫代氨基甲酸乙羟肟酸

LIU 等^[33-34]制备了 N,N-二丁基二硫代氨基甲酸乙羟肟酸(HABTC),将其应用于黄铜矿和孔雀石的浮选,发现 HABTC 对黄铜矿和孔雀石都具备良好的捕收性能和选择性能。巯基-肟基捕收剂将巯基和肟基组装于同一捕收剂中,可对硫化-氧化混合矿有良好

的浮选性能。通过红外和 XPS 检测分析, HABTC 通过分子内的 C=S 和 C=N—OH 在黄铜矿及孔雀石表面与亚铜离子和铜离子作用,形成 Cu—S 和 Cu—O 键,如图 9(a)所示。HABTC 与孔雀石作用的吸附模型如图 8(b)所示。

3.2 唑类硫酮浮选捕收剂

唑类硫酮化合物分子结构中包含 S、N 配位原子,可以与软金属原子铜、铂或金形成螯合物,被广泛应用于金属配位化学和防腐领域,其在矿物浮选领域的应用研究鲜有报道。HUANG 等^[35-36]开发出一系列新型唑类硫酮化合物作为硫化铜和氧化铜矿物浮选捕收剂。5-庚基-1,3,4-噁二唑-2-硫酮(HpODT)通过分子内的 —NH—C(=S)—NH— 基团与铜离子作用,形成 Cu—S 和 Cu—N 键吸附在矿物表面(如图 9 所示),对氧化铜和硫化铜矿物都具有良好的捕收能力和选择性,能取得比巯基捕收剂丁黄药更高的铜实际矿浮选回收率,具有广阔的应用前景。

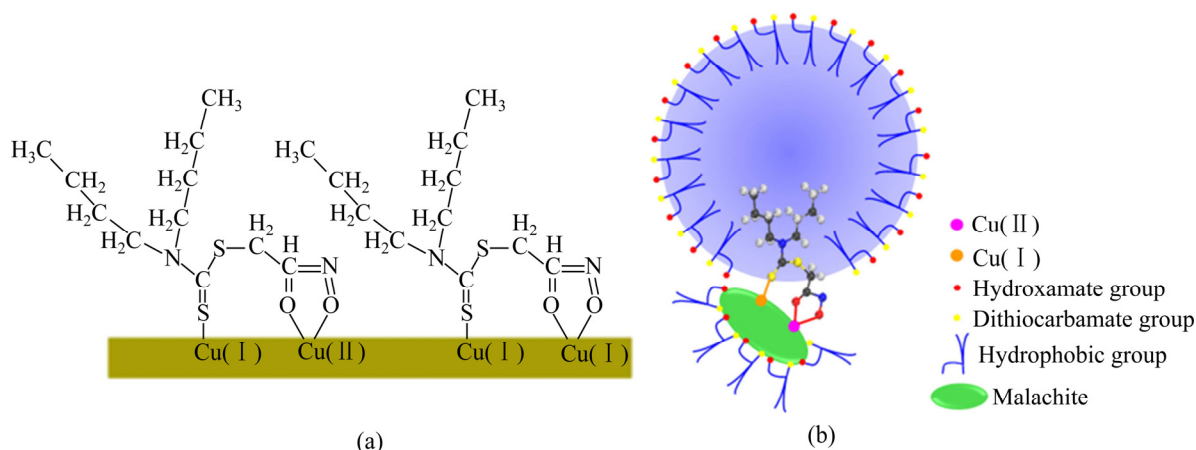


图 8 HABTC 在黄铜矿和孔雀石表面的吸附模型

Fig. 8 Recommended chemisorption model of HABTC on chalcopyrite(a) and malachite(b) surfaces

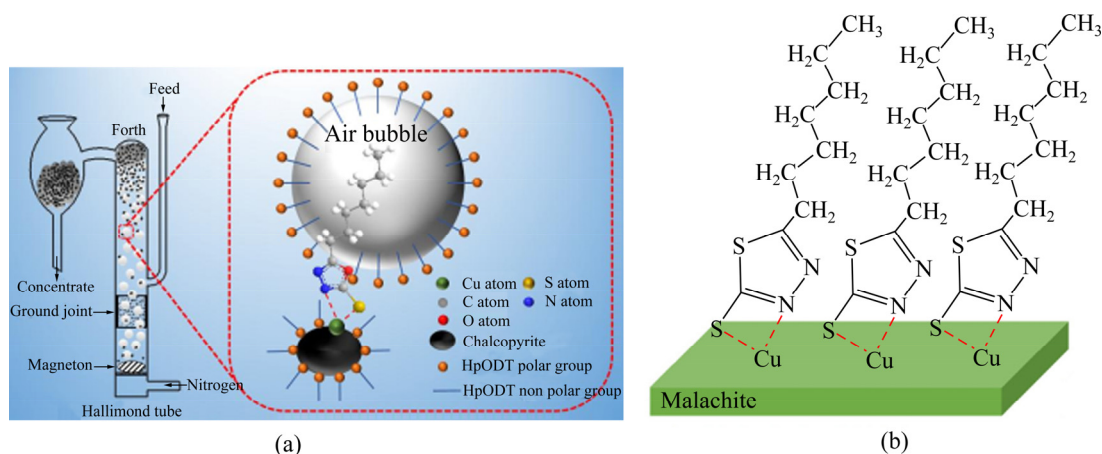


图 9 HpODT 在黄铜矿和孔雀石表面的吸附模型

Fig. 9 Recommended chemisorption model of HpODT on chalcopyrite(a) and malachite(b) surfaces

4 选矿药剂的组合用药

选矿药剂组合用药可综合不同药剂的浮选优势,包括不同药剂间的协同效应、溶剂效应、盐析效应等。选矿药剂复配不仅可以使浮选分离效果增强,而且可以降低成本,使用方便。

4.1 捕收剂的组合用药

CAO等^[37]设计并开发了新型捕收剂 Yb105,以羟肟酸与油酸作为复合药剂对钾长石进行浮选,结果表明,苯甲羟肟酸不仅可以提高铁的去除率,减少油酸捕收剂的消耗,而且可以提高油酸在低温下的捕收能力,实现钾长石在低温下的浮选,得到铁品位 0.23%、 K_2O 品位 12.59%、 Na_2O 品位 0.26%的优质钾长石精矿。MA等^[38]将 4-(叔丁醇)苄基硫醇(BBSH)与乙硫氨酯组合捕收剂应用到实际矿浮选中,发现 BBSH 与乙硫氨酯 1:1 搭配可显著提高浮选的综合性能,Cu 的回收率和品位相对于单独使用 BBSH 和乙硫氨酯有明显提升。刘广义等^[39]对乙氧羰基硫脲和丁黄药组合捕收剂方案浮选德兴铜矿进行了小型和工业试验研究,结果表明,与传统丁黄药(70 g/t)工艺相比,乙氧羰基硫脲和少量丁黄药工艺可显著降低铜铁浮选分离的石灰用量,实现中碱度下铜铁高效浮选分离,铜精矿中铜品位提高了 0.93%,铜回收率提高了 1.03%。

4.2 捕收剂与活化剂搭配

目前某些难选的矿物,比如黄铁矿、闪锌矿、菱锌矿、钛铁矿、黑白钨矿等,需要铜离子或铅离子等作为活化剂来提高其回收率。LI等^[40]以铜离子为活化剂,研究了 α -羟基膦酸对钛铁矿浮选的影响,结果表明,铜离子活化后, α -羟基膦酸对钛铁矿的吸附量增加,钛铁矿表面的电性发生正移,且表面铜含量增加,亚膦酸分子以 $P-M$ 或 $P-O-M$ ($M=Cu$ 或 Fe) 共价键的形式吸附在钛铁矿表面。ZHAO等^[41]研究了硝酸铅对苯甲羟肟酸浮选黑白钨矿的活化作用,结果表明,硝酸铅的加入可以显著的改善黑白钨矿的浮选回收率,通过 DFT 计算发现,苯甲羟肟酸与 $Pb(OH)^+$ 之间的结合能力最强,说明相对于 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} ,苯甲羟肟酸更容易与 Pb^{2+} 结合。

4.3 捕收剂与抑制剂搭配

XIA等^[42]以淀粉为抑制剂考察了 Gemini 捕收剂对铝硅酸盐和一水硬铝石的反浮选行为,单矿物浮选

结果表明,与未加淀粉的工艺相比,淀粉的加入使一水硬铝石的回收率从 75%降低为 10%。实际矿浮选得到的精矿 Al_2O_3 与 SiO_2 质量比为 9.72,Al 回收率达到 81.25%。

黄志强等^[43]研究了淀粉、羧甲基纤维素钠、六偏磷酸钠和水玻璃对一水硬铝石的抑制作用,发现矿浆 pH 值为 5,以 Gemini 双季铵盐表面活性剂 BAB-4 为捕收剂时,淀粉对一水硬铝石具有强烈的抑制作用,当淀粉用量从 0 增加到 100 mg/L 时,一水硬铝石的回收率从 63.37%骤降至 10.93%。

5 结论与展望

针对矿产资源高效清洁利用的技术需求,本课题组开发了黄药、硫氨酯及二异丁基二硫代次膦酸钠等捕收剂的绿色合成工艺,设计并合成新型黄原酸酯基酯、炔氧羰基硫氨酯、炔氧羰基硫脲、二硫代氨基甲酸酯、新型羟肟酸、Gemini 双季铵盐、2-乙基-2-己烯醛肟、2-乙基-2-己烯基羟肟酸、环状不饱和羧酸、席夫碱类脂肪酸钠等含 $C=C$ 不饱和键的捕收剂,以及 N,N -二异丁基二硫代氨基甲酸乙羟肟酸、唑类硫酮双功能浮选捕收剂,此外还研究了选矿药剂之间的组合用药。

捕收剂的结构设计是捕收剂研究的重点,针对现如今选矿面临的问题,通过分子设计和配方设计提出解决方案,将理论计算与实验结果相结合,为矿物浮选基础研究搭建一个新的平台。通过理论计算和现代仪器分析,对捕收剂吸附在矿物表面的吸附机理进行了解释,为了解捕收剂对矿物浮选的吸附模型和疏水机理提供了新的途径。通过 DFT 计算构建药剂分子与矿物表面相互作用的最低能量构型,并计算相互作用能,从药剂分子反应活性官能团的角度出发设计新型矿物捕收剂,预测其浮选性能,在实际实验过程中合成目的捕收剂并用其进行浮选验证实验有望成为未来开发新型捕收剂的发展方向。

REFERENCES

- [1] 盛忠义,邱廷省. Y-89 高效捕收剂对难选铜硫矿石浮选作用研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2006, 4: 44-46.
SHENG Zhong-yi, QIU Ting-sheng. The flotation research on high-effective collector Y-89 to hard-processing copper sulfur ores[J]. Nonferrous Metals (Beneficiation Portion), 2006, 4: 44-46

- [2] NATARAJAN R, NIRDONSH I. N-arylhydroxamic acids as mineral collectors for ore-beneficiation[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2010, 79(6): 941–945.
- [3] 胡瑞彪, 吉红, 陈典助, 荆正强. 湖南某方解石型萤石选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2013, 2(2): 15–18.
HU Rui-biao, JI Hong, CHEN Dian-zhu, JING Zheng-qiang. Test research on beneficiation of calcite type fluorite ore in hunan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013, 2(2): 15–18.
- [4] CAO Xue-feng, ZHANG Li-min, HU Yue-hua, LIU Chang-miao, OU Yang-Kui. Synthesis of N,N-diethyl dodecyl amine and its flotation properties on bauxite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15: 188–192.
- [5] KOHN W, BECKE A D, PARR R G. Density functional theory of electronic structure[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(31): 12974–12980.
- [6] CHERMETTE H. Chemical reactivity indexes in density functional theory[J]. Journal of Computational Chemistry, 2015, 20(1): 129–154.
- [7] SONG W S, MIN H C, LEE J Y, DOO K M. Opto-electrical and density functional theory analysis of poly(2,7-carbazole-alt-thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione) and photovoltaic behaviors of bulk heterojunction structure[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(1): 290–296.
- [8] JAIN V, PRADIP, RAI B. Density functional theory computations for design of salicylaldehyde derivatives as selective reagents in solvent extraction of copper[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2015, 69(1): 1–7.
- [9] OBOT I B, UMOREN S A, GASEM Z M, SULEIMAN R, ALI B E. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21(1): 1328–1339.
- [10] KUMAR S, KRISHNAKANTH S, MATHEW J, POMERANTZ, LELLOUCHE J P. Effect of N- α substitution on the electropolymerization of N-substituted pyrroles: Structure-reactivity relationship studies[J]. The Journal of Physical Chemistry, 2014, 118(5): 2570–2579.
- [11] MA Xin, WANG Shuai, ZHONG Hong. Effective production of sodium isobutyl xanthate using carbon disulfide as a solvent: reaction kinetics, calorimetry and scale-up[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 200: 444–453.
- [12] MA Xin, XIA Liu-yin, WANG Shuai, ZHONG Hong, JIA Hui. Structural modification of xanthate collectors to enhance the flotation selectivity of chalcopyrite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(21): 6307–6316.
- [13] 钟宏, 马鑫, 王帅, 曹占芳, 刘广义. 一种制备硫氨酯并产二苄基二硫醚的方法. 中国: CN106380435A[P]. 2017–02–08.
ZHONG Hong, MA Xin, WANG Shuai, CAO Zhan-fang, LIU Guang-yi. Method for coproducing thionocarbamate and dibenzyl disulfide. China: CN106380435A[P]. 2017–02–08.
- [14] 钟宏, 马鑫, 王帅, 曹占芳, 刘广义. 一种制备硫氨酯并产三硫代碳酸盐的方法. 中国: CN106380434A[P]. 2017–02–08.
ZHONG Hong, MA Xin, WANG Shuai, CAO Zhan-fang, LIU Guang-yi. Method for coproducing thionocarbamate and trithiocarbonate. China: CN106380434A[P]. 2017–02–08.
- [15] LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen. Investigation of the selectivity of ethoxycarbonyl thionocarbamates during the flotation of copper sulfides[J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2008, 25(1): 19–24.
- [16] ZHAO Gang, PENG Jing, ZHONG Hong, WANG Shuai, LIU Guang-yi. Synthesis of novel ether thionocarbamates and study on their flotation performance for chalcopyrite[J]. Minerals, 2016, 6(3): 97.
- [17] XIAO Jing-jing, DI Ning, LIU Guang-yi, ZHONG Hong. The interaction of N-butoxypropyl-N'-ethoxycarbonylthiourea with sulfide minerals: Scanning electrochemical microscopy, diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, and thermodynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 456(20): 203–210.
- [18] YUAN Lu, ZHONG Hong, LI Li-qing. Synthesis, structure characterization and its coordination with metal ions of N,N'-Diethoxycarbonyl-N'',N'''-(1,2-Propyldiene) dithiourea[J]. Advanced Materials Research, 2011, 317: 2306–2309.
- [19] 刘广义, 任恒, 詹金华, 钟宏. 3,3'-二乙基-1,1'-二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.
LIU Guang-yi, REN Heng, ZHAN Jin-hua, ZHONG Hong. Synthesis, characterization and properties of 3,3'-diethyl-1,1'-oxydiethylenedicarbonylbis(thiourea)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(1): 290–296.
- [20] ZHONG Hong, HUANG Zhen-rui, ZHAO Gang, LIU Guang-yi. The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation[J]. Journal of Materials Research & Technology, 2015, 4(2): 151–161.
- [21] MA Xin, HU Yuan, ZHONG Hong, WANG Shuai, LIU

- Guang-yi, ZHAO Gang. A novel surfactant S-benzoyl-N,N-diethyldithiocarbamate synthesis and its flotation performance to galena[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 365: 342–351.
- [22] ZHAO Gang, DAI Ting, WANG Shuai, ZHONG Hong. Study on a novel hydroxamic acid as the collector of rhodocrosite[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54(2): 428–439.
- [23] 黄建平, 钟宏, 邱显杨, 王帅, 赵刚, 高玉德, 戴子林, 刘广义. 环己甲基羟肟酸对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2013, 23(7): 2033–2039.
- HUANG Jian-ping, ZHONG Hong, QIU Xian-yang, WANG Shuai, ZHAO Gang, GAO Yu-de, DAI Zi-lin, LIU Guang-yi. Flotation behavior and adsorption mechanism of cyclohexyl hydroxamic acid to wolframite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2013, 23(7): 2033–2039.
- [24] DENG Lan-qing, WANG Shuai, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl) decanamide collector: Flotation performance and adsorption mechanism to diasporite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 79–87.
- [25] LI Fang-xu, ZHONG Hong, ZHAO Gang, WANG Shuai, LIU Guang-yi. Adsorption of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to ilmenite/water interface and its application in flotation[J]. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 490: 67–73.
- [26] 邓晓洋, 王微宏, 郭丹峰, 黄志强, 钟宏, 刘广义. N-(4-甲基苯基)- α -氨基苄基磷酸的合成及其浮选性能[J]. *应用化工*, 2012, 41(10): 1685–1688.
- DENG Xiao-yang, WANG Wei-hong, GUO Dan-feng, HUANG Zhi-qiang, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. Synthesis of N-(4-methyl phenyl)- α -amino benzyl phosphinic acid and its flotation performance[J]. *Applied Chemical Industry*, 2012, 41(10): 1685–1688.
- [27] 许海峰. 以辛烯醛为原料设计并合成四种新型矿物捕收剂及其浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2015: 39–75.
- XU Hai-feng. Design, synthesis and flotation performances of four novel mineral collectors by using 2-ethyl-2-hexenal as the raw material[D]. Changsha: Central South University, 2015: 39–75.
- [28] 许海峰, 钟宏, 王帅, 黄志强, 赵刚. 一种新型环己烯羧酸的合成及其对萤石的浮选性能[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(11): 2935–2942.
- XU Hai-feng, ZHONG Hong, WANG Shuai, HUANG Zhi-qiang, ZHAO Gang. Synthesis of novel cyclohexene carboxylic acid and its flotation performance for fluorite ore[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2935–2942.
- [29] XU Hai-feng, ZHONG Hong, WANG Shuai, NIU Ya-nan, LIU Guang-yi. Synthesis of 2-ethyl-2-hexenal oxime and its flotation performance for copper ore[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 66–68: 173–180.
- [30] XU Hai-feng, ZHONG Hong, TANG Qing, WANG Shuai, ZHAO Gang, LIU Guang-yi. A novel collector 2-ethyl-2-hexenoic hydroxamic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to ilmenite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 882–889.
- [31] HUANG Zhi-qiang, ZHONG Hong, WANG Shuai, XIA Liu-yin, ZOU Wen-bo, LIU Guang-yi. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 218–228.
- [32] HUANG Zhi-qiang, ZHONG Hong, WANG Shuai, XIA Liu-yin, ZHAO Gang, LIU Guang-yi. Gemini trisiloxane surfactant: Synthesis and flotation of aluminosilicate minerals[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 56: 145–154.
- [33] LIU Sheng, ZHONG Hong, LIU Guang-yi, XU Zheng-he. Cu(I)/Cu(II) mixed-valence surface complexes of S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutyldithiocarbamate: Hydrophobic mechanism to malachite flotation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 512: 701–712.
- [34] LIU Sheng, LIU Guang-yi, ZHONG Hong, YANG Xiang-lin. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopirite flotation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 52: 359–368.
- [35] HUANG Yao-guo, LIU Guang-yi, LIU Jun, YANG Xiang-lin, ZHANG Zhi-yong. Thiadiazole-thione surfactants: Preparation, flotation performance and adsorption mechanism to malachite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 67: 99–108.
- [36] HUANG Yao-guo, LIU Guang-yi, MA Long-qun, LIU Jun. 5-Heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione: Synthesis and flotation mechanism to chalcopirite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 61: 331–339.
- [37] CAO Zhan-fang, QIU Pei, WANG Shuai, ZHONG Hong. Benzohydroxamic acid to improve iron removal from potash feldspar ores[J]. *Journal of Central South University*, 2018, 25: 2190–2198.
- [38] MA Xin, WANG Shuai, ZHONG Hong. A composite thionocarbamate and mercaptan collector: synthesis and flotation performance to chalcopirite[C]// *The 29th International Mineral Processing Congress, Moscow, Russian*, 2018.
- [39] 刘广义, 钟宏, 戴塔根, 夏柳荫. 中碱度条件下乙氧羧

- 基硫脲浮选分离铜硫[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(2): 389–396.
- LIU Guang-yi, ZHONG Hong, DAI Ta-gen, XIA Liu-yin. Flotation separation of Cu/Fe sulfide minerals by ethoxycarbonyl thiourea under middle alkaline conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(2): 389–396.
- [40] LI Fang-xu, ZHONG Hong, WANG Shuai, LIU Guang-yi. The activation mechanism of Cu(II) to ilmenite and subsequent flotation response to-hydroxyoctyl phosphinic acid[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 37: 123–130.
- [41] ZHAO Gang, WANG Shuai, ZHONG Hong. Study on the activation of scheelite and wolframite by lead nitrate[J]. Minerals, 2015, 5: 247–258.
- [42] XIA Liu-yin, ZHONG Hong, LIU Guang-yi, HUANG Zhi-qiang, CHANG Qing-wei. Flotation separation of the aluminosilicates from diaspora by a Gemini cationic collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92: 74–83.
- [43] 黄志强. 新型阳离子捕收剂的合成及其对铝硅矿物的浮选性能与机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2015: 97–100.
- HUANG Zhi-qiang. Synthesis of novel cationic collectors and investigations on their flotation properties and mechanism for aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2015: 97–100.

Molecular design and green synthesis of collectors

JIA Yun, ZHONG Hong, WANG Shuai, CAO Zhan-fang, MA Xin, LIU Guang-yi

(Hunan Provincial Key Laboratory of Efficient and Clean Utilization of Manganese Resources,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Collectors are essential parts in minerals flotation and separation. It is of great significance to study the molecular design and green synthesis technologies of collectors to improve the flotation technology. The new technologies for the design and synthesis of flotation collectors were studied, and the series of research achievements on molecular design, green synthesis and flotation mechanism of collectors by professor ZHONG Hong of Central South University in recent years were summarized. Green synthesis technologies of sulfide ore collectors such as xanthates with solvent method were introduced, which could improve the synthesis efficiencies and production environment. Novel sulfide ore collectors such as S-benzoyl-O-isobutyl xanthate, novel non-sulfide ore collectors such as Gemini collectors, and novel sulfide-oxidized ore collector possessed double-function such as S-[(2-hydroxyamino)-2-oxoethyl]-N,N-dibutyl-dithiocarbamate were designed and synthesized. In addition, the combination of flotation reagents was also studied.

Key words: flotation; collector; design; synthesis

Foundation item: Project(51774329) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(2013AA064102) supported by the National High-tech Research and Development Program of China; Project(2015BAB17B01) supported by the National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China; Project(2016TP1007) supported by the Hunan Provincial Science and Technology Plan, China

Received date: 2019-03-13; **Accepted date:** 2019-09-02

Corresponding author: ZHONG Hong; Tel: +86-731-88836263; E-mail: zhongh@csu.edu.cn;
WANG Shuai; Tel: +86-731-88879616; E-mail: wangshuai@csu.edu.cn

(编辑 王超)