

有机磷选冶药剂的合成与应用

王帅, 王明月, 杨佳, 钟宏

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, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD923⁺.1; TF803.2⁺4 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0001-09
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.001

摘要 有机磷选冶药剂具有灵活多变的极性基和非极性基,使其具有可调可控的性能与广阔的应用前景。介绍了磷酸酯、烷基磷酸、烷基磷酸酯、烷基亚磷酸、二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯、三烷基氧化膦、二烷基二硫代磷酸、二烷基硫代次磷酸及其衍生物等有机磷药剂的结构特点、合成方法以及其在矿物加工、冶金中用作捕收剂、萃取剂、缓蚀剂、抑制剂和浸出剂的研究进展,为有机磷药剂的发展提供了思路。

关键词 有机磷;捕收剂;萃取剂;缓蚀剂;合成;应用

引言

磷元素在元素周期表里,位于第五主族第三周期,原子的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 外层电子数为 5, 常见化合价为 +3 和 +5。磷原子 p 轨道的电子分布在 p_x 、 p_y 、 p_z 三个轨道, p 轨道为半充满状态。磷原子外层价电子从 3s 到 3d 轨道的激发能仅为 16.5 eV, 因此易于利用其空的 d 轨道参与杂化, 形成杂化轨道。磷原子轨道的特殊性使其具有多变的价态和配位形式, 为磷化学的发展提供了广阔的空间。

磷元素是第一个从有机体中提取的元素, 它广泛存在于人类生产生活中。磷是生命体中必须的元素, 它与糖一起构成核酸 RNA 和 DNA 的基本骨架, 磷脂是细胞膜的重要组成部分, 三磷酸腺苷(ATP)是储存和传递化学能的重要载体^[1]。磷化合物在化肥、农药、医药、表面活性剂、助剂与添加剂等领域都有广泛的应用, 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。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 年黑药被用作浮选捕收剂以来, 有机磷选冶药剂在矿物加工和冶金领域得到了广泛应用^[2]。随着有机磷化学的不断发展, 出现了种类多样、性能各异的有机磷化合物, 发展出了很多绿

色高效的合成方法, 推进了有机磷选冶药剂的研究与应用。本文遴选一些结构和功能有代表性的有机磷选冶药剂进行评述, 以期理清其发展脉络, 为今后的研究与应用提供借鉴。

1 有机磷药剂的结构、分类与特点

1.1 有机磷药剂的结构与分类

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。

按照化学结构, 有机磷药剂主要可分为磷酸酯、烷基磷酸、烷基磷酸酯、烷基亚磷酸(烷基次磷酸)、二烷基次磷酸、二烷基次磷酸酯、三烷基氧化膦、二烷基二硫代磷酸、二烷基硫代次磷酸等, 常见的有机磷药剂的化学结构如图 1 所示。根据酯基的个数, 磷酸酯可分为磷酸单酯、磷酸二酯和磷酸三酯, 烷基磷酸酯可分为烷基磷酸单酯和烷基磷酸二酯。根据 S 原子取代 O 原子的个数, 二烷基硫代次磷酸可分为二烷基单硫代次磷酸和二烷基二硫代次磷酸。烷基亚磷酸与烷基次磷酸是互变异构体, 烷基次磷酸表现为一元酸的性质, 它比烷基亚磷酸的结构更加稳定, 是互变异构体中存在的主要形式。

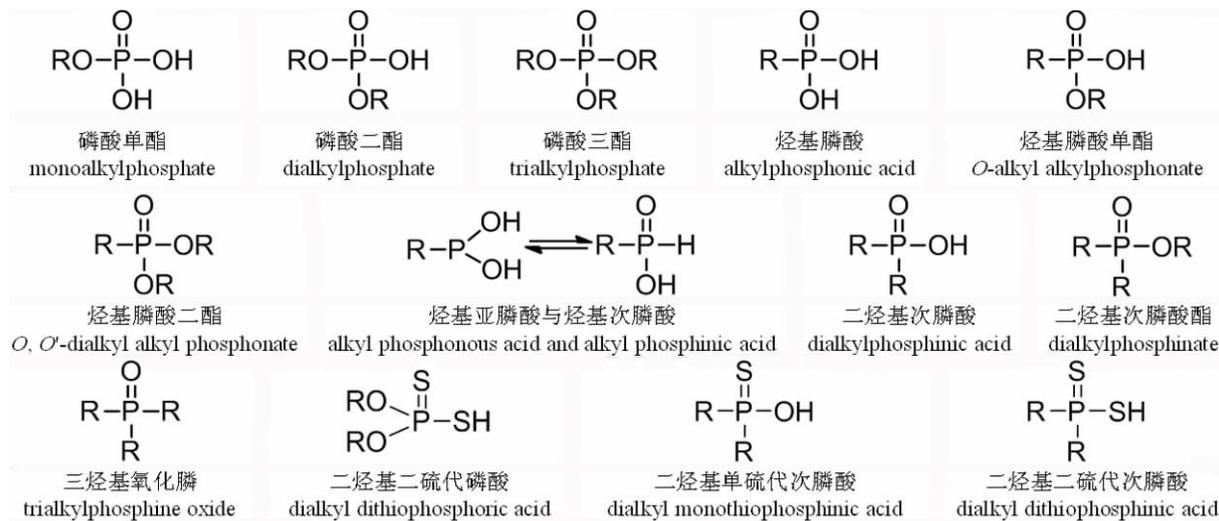


图1 常见有机磷药剂的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of common organophosphorus reagents

根据有机磷药剂的酸碱性,可分为酸性有机磷药剂和中性有机磷药剂。有机磷药剂的烃基上如果连接有其他酸碱功能基,也会呈现出相应的性质。例如氨基膦酸既有碱性的氨基,也有酸性的膦酸基,属于两性有机磷药剂。

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。

1.2 有机磷药剂的特点

有机磷的特殊结构使其在选冶药剂领域展现出独特的性能,主要特点包括:

(1)有机磷药剂中的P原子可与O、C、S、H等原子连接,形成多种多样的结构,为有机磷药剂的性能调控提供了基础。极性基的性质是影响药剂的关键因素,它决定了药剂的反应活性;非极性基主要影响药剂的疏水性,P原子附近基团的电子效应和空间位阻效应对有机磷药剂的性质也有较大的影响。

(2)有机磷药剂一般是通过P=O、P=S、P-OH、P-SH基上的O或S与金属原子(离子)发生配位作用,配位数和配位能力可以调节。如磷酸单酯有三个氧原子可与金属离子配位,磷酸三酯只有一个氧原子可与金属离子配位。

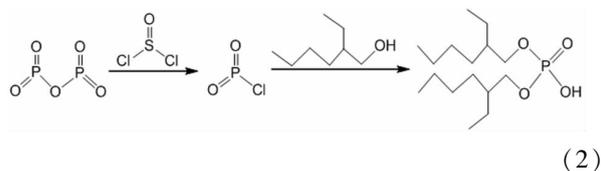
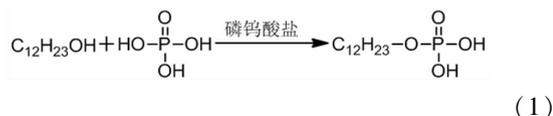
(3)有机磷药剂有酸性药剂和中性药剂,酸性药剂又有一元酸和多元酸之分,可适应不同pH条件的应用需求。酸性药剂还可以皂化为盐,在中性和碱性条件下使用。

2 有机磷化合物的制备

随着有机磷化合物应用领域的不断拓展,其需求量也在不断增加,因此对有机磷化合物的合成方法研究也越来越受到重视。

2.1 磷酸酯

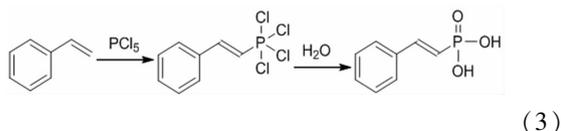
磷酸酯可由脂肪醇、醚醇或酚与磷酰化剂通过酯化反应制得,常用的磷酰化试剂有磷酸、五氧化二磷、三氯氧磷、三氯化磷、聚磷酸等。酯化反应的产物通常是磷酸单酯、磷酸二酯及少量磷酸三酯的混合物,一般采用控制反应物比例和使用催化剂的方法控制各种产物的比例。师亚宁^[3]采用十二醇和磷酸为原料,磷钨酸盐为催化剂合成十二烷基磷酸单酯,反应方程式如式(1)所示。张辉等^[4]采用五氧化二磷和二氯亚砷反应制备脱水磷酰氯,再与异辛醇反应制得二(2-乙基己基)磷酸酯(磷酸二异辛酯,简称DEHPA或D2EHPA,国内商品名为P204),反应方程式如式(2)所示。Suresh等^[5]采用脂肪醇与三氯氧磷为原料,吡啶为催化剂,合成了一系列磷酸三酯。



2.2 烷基膦酸与亚膦酸

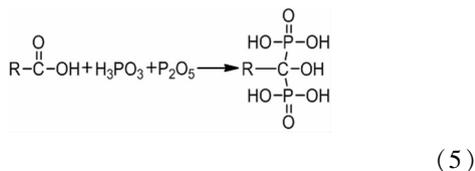
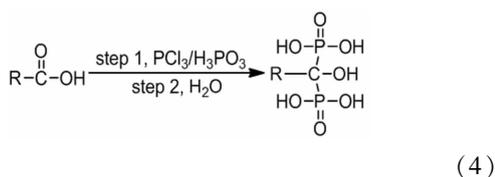
2.2.1 苯乙烯膦酸

苯乙烯膦酸(SPA)是最早得到广泛应用的烷基膦酸捕收剂。Maranescu等^[6]采用五氯化磷与苯乙烯进行加成反应,然后进行水解、酸化得到苯乙烯膦酸,反应方程式如式(3)所示。



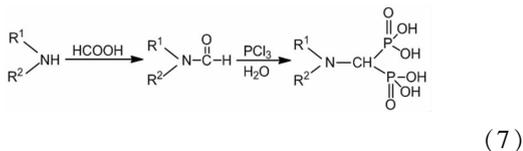
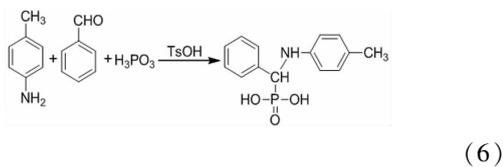
2.2.2 二磷酸

二磷酸是一类具有两个烃基磷酸功能基的药剂,它制备主要通过使用三氯化磷或亚磷酸与羧酸、醛类、胺类化合物进行加成反应获得。以羧酸和三氯化磷或亚磷酸为原料制备二磷酸的反应方程式如式(4)所示^[7]。Neu等^[8]报道了以羧酸、亚磷酸和五氧化二磷为反应物,甲磺酸为溶剂反应合成二磷酸,反应方程式如式(5)所示,该方法收率较高,产物纯度能达到99.9%。



2.2.3 氨基磷酸

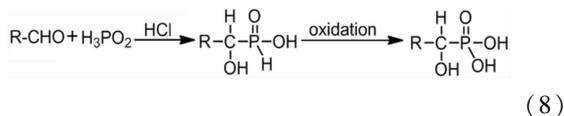
氨基磷酸是具有氨基和磷酸双功能基的两性药剂,它通常以胺、醛或脂肪酸以及亚磷酸或三氯化磷为原料合成。邓晓洋等^[9]采用Mannich法,以对甲苯胺、苯甲醛和亚磷酸为原料,对甲苯磺酸为催化剂,合成*N*-(4-甲基苯基)- α -氨基苄基磷酸,反应方程式如式(6)所示。Wu等^[10]报道了胺与甲酸反应、再与PCl₃反应后水解制备氨基烷基二磷酸,反应方程式如式(7)所示。



2.2.4 α -羟基烃基磷酸与 α -羟基烃基亚磷酸

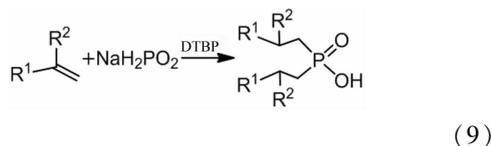
α -羟基烃基磷酸与 α -羟基烃基亚磷酸是一类在 α -位有一个-OH基的有机磷化合物。钟宏等^[11]使用醛与次磷酸或次磷酸盐在浓盐酸的催化下进行加成反应,合成了 α -羟基烃基亚磷酸,再进一步氧化即

可得到 α -羟基烃基磷酸,反应方程式如式(8)所示。



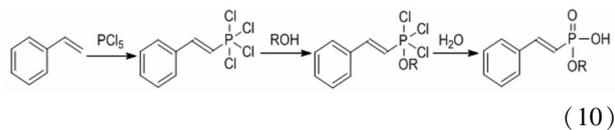
2.3 二烃基次磷酸

二烃基次磷酸的合成方法主要有烯烃与次磷酸盐加成法,烯烃与磷化氢自由基加成法、格氏试剂法等。烯烃与次磷酸盐加成法反应条件更加温和,合成收率较高,副反应少,是一条经济环保的合成路线,其反应方程式如(9)所示。Li等^[12]以过氧化二叔丁基(DTBP)作引发剂,通过烯烃和次磷酸钠自由基加成反应合成二烷基次磷酸,反应温度为130℃时可获得较高产率。



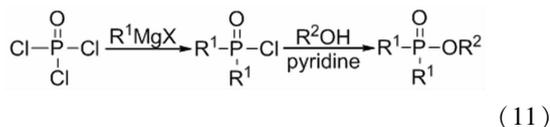
2.4 烃基磷酸酯

烃基磷酸酯的合成经常使用磷卤试剂作为反应原料,磷卤试剂反应活性非常高,反应十分迅速。Huang等^[13]以五氯化磷、苯乙烯和脂肪醇为原料合成了苯乙烯磷酸单酯,合成路线如式(10)所示。该反应的产物是单酯和双酯的混合物,通过控制脂肪醇的用量等条件,可以调节单酯和双酯的比例。



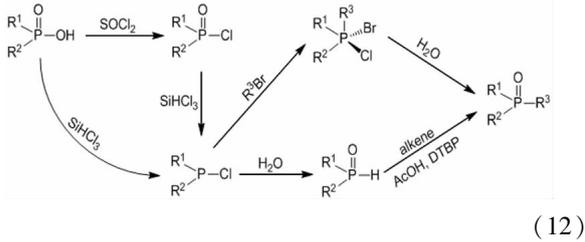
2.5 二烃基次磷酸酯

二烃基次磷酸酯的合成,一般是先合成二烃基次磷酸,然后再酯化得到二烃基次磷酸酯,该法比较复杂。Verbelen等^[14]以三氯氧磷与格氏试剂反应,然后再进行酯化得到二烃基次磷酸酯,合成路线如式(11)所示。



2.6 三羟基氧化磷

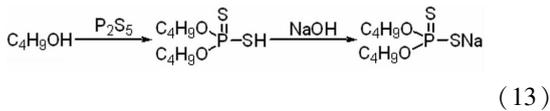
三羟基氧化磷的合成方法主要有格氏试剂法和磷氢反应法,虽然格氏试剂和磷化氢试剂活性较大,但副反应较多,对于实验操作要求苛刻。王颖等^[15]开发了多条以二烷基次磷酸为初始原料合成三烷基氧化磷的路线,合成路线如式(12)所示。



(12)

2.7 二烷基二硫代磷酸(盐)

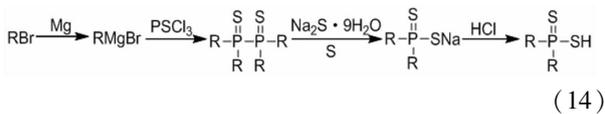
二烷基二硫代磷酸(盐)在矿物加工中称为黑药,它是金矿及银、铜、锌硫化矿的有效捕收剂。徐庆华^[16]以异丁醇、五硫化二磷为原料等反应生成二异丁基二硫代磷酸,再与氢氧化钠反应得到二异丁基二硫代磷酸钠,其反应方程式如式(13)所示。



(13)

2.8 二烷基硫代次磷酸

二烷基硫代次磷酸的制备方法主要有磷化氢法、亚磷酸二乙酯法、格氏试剂法和五硫化二磷法。于奉先等^[17]采用格氏试剂法制备了一系列二烷基二硫代次磷酸,合成路线如式(14)所示。



(14)

3 有机磷类化合物的应用

3.1 捕收剂

有机磷捕收剂主要为酸性有机磷化合物,包括磷酸单酯、磷酸二酯、烃基磷酸、烃基亚磷酸、烃基磷酸单酯、二烷基二硫代次磷酸(盐)、黑药等,它们在水中具有电离能力,易与矿物表面作用,具有良好的捕收能力。中性有机磷药剂与矿物的作用能力相对较弱,一般不用作捕收剂。

3.1.1 磷酸酯

磷酸酯捕收剂主要有磷酸单酯和磷酸二酯,它们不仅具有捕收能力,还具有一定的起泡性。磷酸三酯的捕收能力较弱,一般不用作捕收剂。

(1) 磷酸单酯

十二烷基磷酸酯钾具有较低的表面张力,泡沫丰富细腻,是一种优良的表面活性剂。孙青^[18]等研究了十二烷基磷酸酯钾对菱锌矿的浮选效果及其作用机理,通过 Zeta-电位分析、红外光谱分析(FTIR)、X-射线光电子能谱分析(XPS)以及浮选试验,推断十二

烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面发生了化学吸附,可能形成了如图2所示的螯合物。美国 Colonial 化学公司生产的 Cola[®] Fax PME 表面活性剂是含 30% 十二烷基磷酸酯钾的水溶液。Liu 等^[19]研究了它对菱锌矿的浮选性能,结果表明,在 pH = 3 ~ 6 时对菱锌矿的浮选性能较好。德国 Hoechst Aktiengesellschaft 公司生产的 SM-15 是烷基聚乙二醇醚磷酸单酯和二酯的混合物。Srinivas 等^[20]采用 SM-15 浮选黑钨矿,对原矿 WO₃ 品位为 0.2% 的黑钨矿,浮选回收率可达 68%,精矿 WO₃ 品位可达 8%,富集比高达 40。

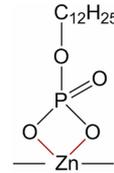


图2 十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面的吸附模型

Fig. 2 Adsorption model of dodecyl phosphate ester potassium on smithsonite surface

(2) 磷酸二酯

DEHPA 主要用作萃取剂,最近也被用作捕收剂。Fan 等^[21]通过浮选试验考察了它们对孔雀石、方解石和石英的浮选性能。在 pH = 6.0 ~ 9.0 的范围内,DEHPA 对孔雀石的浮选回收率较高。FTIR 和 XPS 等分析结果表明,DEHPA 与孔雀石发生了化学吸附,形成如图3所示的 Cu(II) - DEHPA 配合物。

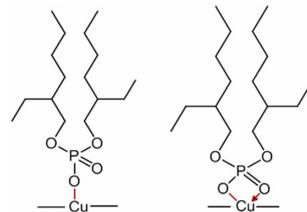


图3 DEHPA 在孔雀石表面的吸附模型

Fig. 3 DEHPA adsorption model on malachite surface

3.1.2 烃基磷酸

烃基磷酸是应用较早的一类有机磷捕收剂,主要有苯乙烯磷酸、二膦酸、氨基膦酸等。

(1) 苯乙烯磷酸

苯乙烯磷酸的捕收能力强,原料来源广,合成方法简单,可替代毒性较强的苜基膦酸(BAA),用于锡石、钨矿、稀土矿、钛铁矿的浮选。苯乙烯磷酸是二元酸,在水溶液可以发生二级电离,电离平衡常数的负对数分别为 $\text{p}K_{a1} = 1.77$, $\text{p}K_{a2} = 6.91$ ^[22]。宫贵臣等^[23]采用苯乙烯磷酸为捕收剂浮选锡石单矿物,苯乙烯磷酸用量为 100 mg/L,在 pH = 4 时回收率最高,说明起捕收作用的主要是苯乙烯磷酸发生一级电离后形成的一价阴离子。Liu 等^[24]以苯乙烯磷酸与辛醇复配作为组合

捕收剂,对原矿 TiO_2 品位为 8.78% 的金红石进行一次粗选,浮选回收率可达 81.6%,精矿 TiO_2 品位可达 71.3%。

(2) 二磷酸

二磷酸的选择性和捕收能力比单磷酸更高,是一种性能优良的捕收剂。Zheng 等^[22]研究了 1-羟基辛基-1,1-二磷酸(DPA)对在铌钙矿的浮选性能,结果表明,DPA 对铌钙矿的选择性优于 BAA、苯乙烯膦酸等捕收剂。DPA 分子有 4 个 -OH 基,在水溶液可以发生四级电离, $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.56$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 3.00$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 7.03$, $\text{p}K_{\text{a}4} = 11.01$ 。DPA 的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 、 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 小于苯乙烯膦酸,酸性比苯乙烯膦酸更强。Tan 等^[25]研究了 1-羟基十二烷基-1,1-二磷酸(HDDPA)对异极矿的浮选性能与机理,结果表明,HDDPA 对异极矿的浮选性能优于月桂酸,HDDPA 在异极矿表面的吸附以化学吸附为主。

(3) 氨基膦酸

氨基膦酸对萤石、方解石、重晶石、白钨石和磷灰石表现出很好的浮选性能。邓晓洋等^[9]研究了 *N*-(4-甲基苯基)- α -氨基苄基膦酸对萤矿石的捕收性能,在 $\text{pH} = 10$ 左右,萤石单矿物的浮选回收率可达 91% 以上,实际矿石的一次粗选回收率可达 97.66%,精矿 CaF_2 品位可达 82.11%。

3.1.3 α -羟基烷基亚膦酸

近年来, α -羟基烷基亚膦酸开始用于氧化矿物浮选。Li 等^[26]采用 α -羟基辛基亚膦酸(HPA)为捕收剂,对孔雀石进行浮选。在 $\text{pH} = 5 \sim 10$ 时,HPA 对孔雀石的回收率可达 80% 以上。据推测,HPA 在孔雀石表面的吸附过程中,可能发生如图 4 所示的吸附作用。

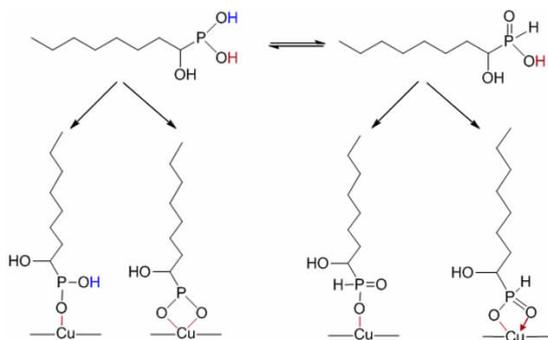


图 4 HPA 在孔雀石表面的吸附模型

Fig. 4 Adsorption model of HPA on malachite surface

3.1.4 羟基膦酸单酯

羟基膦酸单酯近年来也被用作捕收剂。Huang 等^[27]采用苯乙烯膦酸单异辛酯(SPE108)对锡石进行浮选。结果表明,SPE108 对锡石的捕收能力优于苯乙烯膦酸和苯甲羟膦酸(BHA),比苯乙烯膦酸和苯甲羟膦酸更容易吸附在锡石表面。SPE108 在锡石表面的吸附作用形式有两种,如图 5 所示。通过量子化学密

度泛函(DFT)计算表明,SPE108 对锡石的供电子能力强于捕收剂苯乙烯膦酸和苯甲羟膦酸。

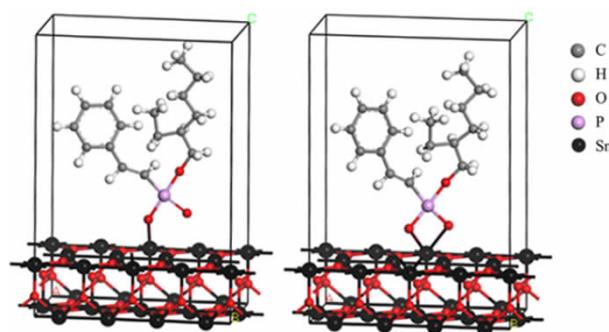


图 5 SPE108 在锡石表面的吸附模型

Fig. 5 Adsorption model of SPE108 on cassiterite surface

3.1.5 二烷基二硫代次膦酸(盐)

二异丁基二硫代次膦酸钠(DTPiNa)是 Aero-phine3418A 的主要成分,主要用于铜和硫化铅矿的浮选。Zhong 等^[28]采用 DTPiNa 对黄铜矿、方铅矿进行浮选,在捕收剂浓度为 12 mg/L、 $\text{pH} = 8$ 时,黄铜矿的回收率可达 96.2%,而黄铁矿的回收率只有 13.5%;当捕收剂浓度为 50 mg/L、 $\text{pH} = 11$ 时,方铅矿的回收率可达 91.7%,而闪锌矿回收率仅有 16.9%。红外光谱分析表明,DTPiNa 中 $\text{P} = \text{S}$ 和 $\text{P} - \text{S}^-$ 的 S 原子均有可能与硫化矿表面的金属原子发生化学作用。

3.2 萃取剂

有机磷化合物作为萃取剂具有萃取性能好、选择性高及易反萃取等优点,在金属的分离和提纯方面得到了广泛应用。有机磷萃取剂主要分为酸性磷萃取剂和中性磷萃取剂。

3.2.1 酸性磷萃取剂

酸性磷萃取剂主要包括磷酸单酯、磷酸二酯、苯乙烯膦酸单酯和二烷基次膦酸和羟基膦酸等。酸性磷萃取剂分子的 -OH 基在水中能电离出 H^+ ,一般其酸性越强,萃取性能就越好。

(1) 磷酸单酯

P538 萃取剂是一种烷基为 C_{12-18} 的磷酸单酯,它对金属离子具有很强的螯合能力。沈纬等^[29]采用 P538 萃取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的铁,经三级逆流萃取,可使 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 纯度达到优级品级别。

(2) 磷酸二酯

磷酸二酯的代表产品有 D2EHPA 和磷酸二丁酯(DBP)等。D2EHPA 最早被应用于提取铀,目前 D2EHPA 还被用于萃取稀土、锰等元素。Khaironie 等^[30]以 D2EHPA 为萃取剂从硝酸和硫酸溶液中萃取稀土离子,发现萃取率随着 D2EHPA 浓度的增加而增加,D2EHPA 对 La(III)、Nd(III)和 Ce(IV)的萃取率分

别可达 99.4%、99.7% 和 100%。

(3) 苯乙烯膦酸单酯

Huang 等^[13]研究了苯乙烯膦酸单异辛酯对稀土离子的萃取性能,通过量子力学计算,发现该化合物分子具有较高的 HOMO 能量,分子中的诱导效应更强,它对 La(III) 有更好的萃取效果。

(4) 二烷基次膦酸

Wang 等^[31]研究了不同官能团取代的二烷基次膦酸从 HNO₃ 溶液中对 Tm、Yb 和 Lu 的萃取性能。研究发现,二烷基次膦酸分子中支链越靠近 P 原子,萃取能力降低越大,无支链的次膦酸具有更强的萃取能力,说明空间位阻对次膦酸的萃取性能影响较大。Ahmadi-pour 等^[32]研究了二(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸(Cyanex 272)和 D2EHPA 对锌和锰的协同萃取和分离,结果表明协同萃取剂可以提高其萃取能力。

(5) 二烷基硫代次膦酸

Cyanex 301 和 Cyanex 302 是两种商品化烷基硫代次膦酸萃取剂,Cyanex 301 为二(2,4,4-三甲基戊基)二硫代次膦酸,Cyanex 302 为二(2,4,4-三甲基戊基)单硫代次膦酸。Modolo 等^[33]采用 Cyanex 301 从 NaNO₃ 水溶液中萃取分离铜系元素和镧系元素,结果表明,未纯化的 Cyanex 301 对高浓度的 Ln(III) 可以有效分离,但对低浓度的 Ln(III) 分离效果较差。将 Cyanex 301 纯化后,在 pH = 3 ~ 4 时,它对 An(III)/Ln(III) 的分离因子可达 1 000 以上。Devi 等^[34]采用 Cyanex 302 萃取 Mn(II),结果表明,Mn(II) 的萃取率随着平衡 pH 以及 Cyanex 302 浓度的增大而增加,Cyanex 302 中 S 和 O 原子对 Mn(II) 均有配位作用。

3.2.2 中性磷萃取剂

中性磷萃取剂一般是含 P=O 基但不含 P-OH 的化合物,包括磷酸三丁酯、烷基膦酸二酯和三烷基氧化膦等。

(1) 磷酸三丁酯

磷酸三丁酯(TBP)有磷酸三正丁酯(TnBP)、磷酸三仲丁酯(TsBP)和磷酸三异丁酯(TiBP)三种同分异构体(图 6),最常用的是 TnBP。Chandrasekar 等^[35]研究了 TnBP 和 TsBP 对 Ce(IV) 的萃取行为,结果表明,TsBP 的萃取率更高,这可能归因于 TsBP 分子异丁基支链中甲基的诱导作用使磷酰氧的碱度更高。崔涛

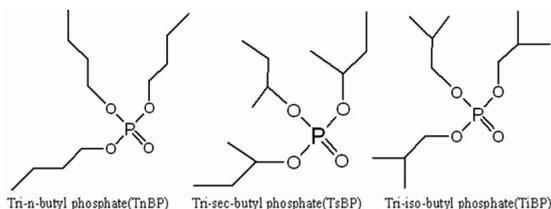


图 6 TBP 的三种同分异构体
Fig. 6 Three isomers of TBP

等^[36]采用 TBP 为萃取剂,航空煤油为稀释剂,从含锌烟尘氯化浸出液中萃取锌,萃取率能够达到 70.43%。石成龙等^[37]以 TBP 为萃取剂,丁酸乙酯(EB)和 FeCl₃ 为协萃剂,煤油为稀释剂,从盐湖卤水中进行了萃取锂,单级萃取率可达 87.12%。

(2) 烷基膦酸二酯

烷基膦酸二酯萃取分离铀和钍的能力优于磷酸三烷基酯。烷基膦酸二酯的化学结构对其在硝酸体系中萃取铀和钍的能力影响较大,当酯基是仲烷基时,萃取铀的分配比明显提高,而萃取钍的能力显著降低;与 P 直接相连的烷基如果是支链,则对铀和钍的萃取能力均低于直链烷基。李树森^[38]采用分子力学计算研究了取代基对烷基膦酸二酯萃取铀和钍效果的影响,认为空间结构对萃取性能造成影响的主要原因是分子内空间张力能的变化。

(3) 二烷基次膦酸酯

Li 等^[39]合成了一种新型萃取剂 2-乙基己基-二(2-乙基己基)次膦酸酯(EHBEHP),用于从硝酸介质中萃取 Ce(IV) 和 F(I)。实验结果表明,EHBEHP 具有很强的萃取能力,可以分离回收混合稀土精矿浸出液中的 Ce(IV) 和 F(I)。

(4) 三烷基氧化膦

三烷基氧化膦(TRPO)最初用于核燃料的萃取,随后被用于稀有金属的萃取领域。Iyer 等^[40]采用二(2,4,4-三甲基戊基)正辛基氧化膦(商品名为 Cyanex 925)萃取 Ga(III)、In(III) 和 Tl(III),其中 Ga(III)、In(III) 可在 pH = 4.0 ~ 5.0 时萃取,Tl(III) 可在 pH = 2.0 ~ 4.0 时萃取。

3.3 缓蚀剂、阻垢剂与钝化剂

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,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。

植酸(PhA)化学名称为环己六醇六磷酸酯,结构式如图 7 所示。它的分子中含有 6 个磷酸酯基(12 个

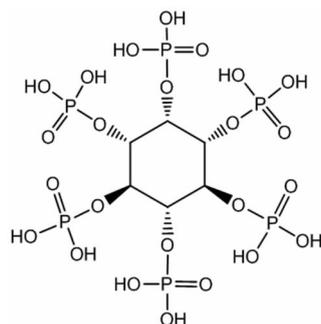


图 7 植酸的化学结构
Fig. 7 Chemical structure of phytic acid

-OH基,6个P=O基),具有极强的螯合能力,并且其毒性极低,被认为是绿色的有机磷药剂。Notoya等^[41]对植酸的缓蚀机理进行了研究,认为植酸在铜表面与Cu原子配位形成了疏水膜,保护铜表面,抑制铜的腐蚀。植酸钙和植酸镁的缓蚀效果较好,适合用作铜的缓蚀剂,而钠盐则需要较高的浓度才能起到缓蚀作用。

将氨基、羟基等功能基引入有机磷分子中,可以提高药剂的配位能力。郑细鸣等^[42]研究了*N*-芳基- α -氨基苄基磷酸的缓蚀性能,结果表明,*N*-芳基- α -氨基苄基磷酸能够在金属表面形成一层致密的保护膜,从而抑制金属的腐蚀;并且当苯环上有供电子基时,可以提高其缓蚀性能。

3.4 抑制剂

植酸特殊的结构和极强的螯合能力使其在浮选抑制剂领域也有独特的优势。Chen等^[43]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。经过Zeta电位分析和FTIR分析,认为植酸分子可与方解石表面的Ca原子发生了化学吸附作用,而不与白钨矿中的Ca原子作用,这主要是两种矿物表面性质不同造成的。

3.5 浸出剂

Zhu等^[44]将植酸钠用作白钨矿的浸出剂,浸出过程如图8所示。在优化的条件下,植酸钠对两个矿样的浸出率分别可达96.89%和97.12%。浸出过程中植酸钠与白钨矿中的Ca发生离子交换形成植酸钙沉淀,同时将 WO_4^{2-} 溶解转移至液相。植酸钙经 H_2SO_4 和NaOH处理后,可以循环利用。

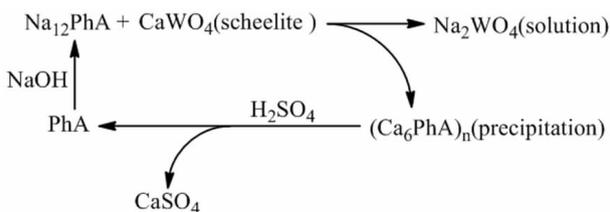


图8 植酸钠浸出白钨矿及其循环利用过程

Fig. 8 Leaching process of scheelite using sodium phytate as lixiviant and recycling of sodium phytate

4 结论与展望

本文主要介绍了有机磷选冶药剂的结构特点、合成方法及其在矿物加工和冶金中的应用,并展望了有机磷今后的发展趋势。

(1)有机磷化合物在矿物加工和冶金中取得了广泛的应用,发展出了磷酸酯、羟基磷酸、羟基亚磷酸、二羟基次磷酸、羟基磷酸酯、三羟基氧化磷、二羟基二硫代磷酸、二羟基硫代次磷酸等选冶药剂。有机磷化合

物种类繁多,合成方法多样,并且仍在不断发展之中,因此,有机磷药剂发展前景十分广阔。

(2)有机磷化合物多变的结构为其性能调控提供了充分的空间,在药物、农药、阻燃剂等领域已经发展出了多种新型有机磷化合物,但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,有望发展出更多、性能更加优异的选冶药剂。

(3)传统有机磷的合成方法以磷卤试剂为主要磷源,磷卤试剂的优点是反应活性高,但其污染较大,发展不需要磷卤试剂的合成方法是有机磷药剂绿色合成的重要发展方向。

参考文献:

- [1] Pasek M A, Gull M, Herschy B. Phosphorylation on the early earth [J]. *Chemical Geology*, 2017, 475: 149 - 170.
- [2] 林强,王淀佐. 有机磷浮选剂[J]. *湖南有色金属*, 1989, 5(1): 16 - 20.
- [3] 师亚宁. 十二烷基磷酸单酯的合成与性能研究[D]. 太原: 中国日用化学工业研究院, 2018.
- [4] 张辉,李效军. 脱水磷酰氯法合成磷酸二异辛酯[J]. *化学试剂*, 2017, 39(9): 1003 - 1006.
- [5] Suresh A, Srinivasan T G, Vasudeva Rao P R. The effect of the structure of trialkyl phosphates on their physicochemical properties and extraction behavior [J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2009, 27(2): 258 - 294.
- [6] Maranescu B, Visa A, Ilia G, et al. Synthesis and structural characterization of 2 - D layered copper (II) styrylphosphonate coordination polymers [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67(9): 1562 - 1572.
- [7] Kieczkowski G R, Jobson R B, Melillo D G, et al. Preparation of (4 - amino - 1 - hydroxybutylidene) bisphosphonic acid sodium salt, MK - 217 (alendronate sodium). An improved procedure for the preparation of 1 - hydroxy - 1, 1 - bisphosphonic acids [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1995, 60(25): 8310 - 8312.
- [8] Neu J, Fischer J, Fodor T, et al. Industrial process for the synthesis of 2 - substituted 1 - (hydroxy - ethylidene) - 1, 1 - bisphosphonic acids of high purity and the salts thereof: US20060122395 [P]. 2006 - 06 - 08.
- [9] 邓晓洋,王微宏,郭丹峰,等. *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.
- [10] Wu M S, Chen R Y, Huang Y. Convenient synthesis of analogs of aminomethylene gem - diphosphonic acid from amines without catalyst [J]. *Synthetic Communications*, 2004, 34(8): 1393 - 1398.
- [11] 钟宏,李方旭,王帅,等. 一种 α - 羟基不饱和烷基磷酸及其制备方法与浮选应用: 201310571656. 4 [P]. 2014 - 03 - 05.
- [12] Li L Y, Xu S M, Ju Z J, et al. Dialkyl phosphinic acids: Synthesis and applications as extractant for nickel and cobalt separation [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(S1): 205 - 210.
- [13] Huang K H, Jia Y, Wang S, et al. A novel method for the synthesis of styryl phosphonate monoester and its application in La (III) extraction [J]. *Journal of Rare Earths*, 2020, 38(6): 649 - 656.
- [14] Verbelen B, Dehaen W, Binnemans K. Selective substitution of POCl_3 with organometallic reagents: Synthesis of phosphinates and phosphonates [J]. *Synthesis*, 2018, 50(10): 2019 - 2026.
- [15] 王颖. 二烷基次磷酸及三烷基氧化磷合成方法的改进[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.

- [16] 徐庆华. 二异丁基二硫代磷酸钠的合成研究[J]. 山东化工, 2019, 48(22): 20-21.
- [17] 于奉先, 贾彩, 吴王锁, 等. 二烷基二硫代次膦酸的合成[J]. 合成化学, 2008, 16(5): 558-560.
- [18] 孙青, 冯其明, 石晴. 十二烷基磷酸酯钾在菱锌矿表面的吸附机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(8): 1845-1850.
- [19] Liu W P, Wang Z X, Wang X M, et al. Smithsonite flotation with lauryl phosphate[J]. Minerals Engineering, 2020, 147: 106155.
- [20] Srinivas K, Sreenivas T, Padmanabhan N P H, et al. Studies on the application of alkyl phosphoric acid ester in the flotation of wolframite[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2004, 25(4): 253-267.
- [21] Fan H L, Qin J Q, Liu J, et al. Investigation into the flotation of malachite, calcite and quartz with three phosphate surfactants[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(6): 5140-5148.
- [22] Zheng X P, Misra M, Smith R W, et al. Fersmite flotation with diphosphonic acid and other collectors[J]. Minerals Engineering, 1996, 9(3): 331-341.
- [23] 官贵臣, 刘杰, 韩跃新, 等. 苯乙烯膦酸在锡石(100)表面吸附的密度泛函理论研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2018, 49(12): 2901-2907.
- [24] Liu Q, Peng Y J. The development of a composite collector for the flotation of rutile[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(12): 1419-1430.
- [25] Tan W, Liu G Y, Qin J Q, et al. Hemimorphite flotation with 1-hydroxydodecylidene-1,1-diphosphonic acid and its mechanism[J]. Minerals, 2018, 8(2): 38.
- [26] Li F X, Zhong H, Xu H F, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to malachite[J]. Minerals Engineering, 2015, 71: 188-193.
- [27] Huang K H, Huang X P, Jia Y, et al. A novel surfactant styryl phosphonate mono-iso-octyl ester with improved adsorption capacity and hydrophobicity for cassiterite flotation[J]. Minerals Engineering, 2019, 142: 105895.
- [28] Zhong H, Huang Z R, Zhao G, et al. The collecting performance and interaction mechanism of sodium diisobutyl dithiophosphate in sulfide minerals flotation[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2015, 4(2): 151-161.
- [29] 沈纬, 王英, 傅洵. 硫酸铝生产过程中的萃取法除铁[J]. 应用化学, 2002, 19(5): 464-467.
- [30] Khaironie M T, Masturah M, Meor Yusoff M S, et al. Solvent extraction of light rare earth ions using D2EHPA from nitric acid and sulphuric acid solutions[J]. Advanced Materials Research, 2014, 970: 209-213.
- [31] Wang J L, Xu S M, Li L Y, et al. Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction-separation performance of heavy rare earths from HNO_3 solutions[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137: 108-114.
- [32] Ahmadipour M, Rashchi F, Ghafarizadeh B, et al. Synergistic effect of D2EHPA and Cyanex 272 on separation of zinc and manganese by solvent extraction. [J]. Separation Science and Technology, 2011, 46(15): 2305-2312.
- [33] Modolo G, Odoj R. Influence of the purity and irradiation stability of Cyanex 301 on the separation of trivalent actinides from lanthanides by solvent extraction[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1998, 228(1-2): 83-89.
- [34] Devi N B, Mishra S. Solvent extraction equilibrium study of manganese (II) with Cyanex 302 in kerosene[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1-4): 118-123.
- [35] Chandrasekar A, Sivaraman N, Ghanty T K, et al. Experimental evidence and quantum chemical insights into extraction and third phase aggregation trends in Ce(IV) organophosphates[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 217: 62-70.
- [36] 崔涛, 徐庆鑫, 袁野, 等. 采用磷酸三丁酯(TBP)从含锌烟尘氯化浸出液中萃取锌[J]. 矿冶, 2019, 28(5): 65-68, 102.
- [37] 石成龙, 宋桂秀, 秦亚茹, 等. 磷酸三丁酯/丁酸乙酯体系协同萃取提锂的研究[J]. 化学工程, 2020, 48(2): 16-19, 73.
- [38] 李树森, 袁承业. 烷基膦酸二烷基酯萃取铀、钍反应中取代基效应的分子力学研究[J]. 原子能科学技术, 1989, 23(6): 38-46.
- [39] Li K, Chen J, Zou D, et al. A novel extractant 2-ethylhexyl bis(2-ethylhexyl)phosphinate for cerium(IV) and fluorine extraction from nitric acid system[J]. Hydrometallurgy, 2019, 186: 143-150.
- [40] Iyer J N, Dhadke P M. Liquid-liquid extraction and separation of gallium (III), indium (III), and thallium (III) by Cyanex-925 [J]. Separation Science and Technology, 2001, 36(12): 2773-2784.
- [41] Notoya T, Otieno - Alego V, Schweinsberg D P. The corrosion and polarization behaviour of copper in domestic water in the presence of Ca, Mg and Na - Salts of phytic acid[J]. Corrosion Science, 1995, 37(1): 55-65.
- [42] 郑细鸣, 涂伟萍. 膦酸缓蚀剂的合成及其缓蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(10): 422-425.
- [43] 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.
- [44] Zhu X R, Liu X H, Zhao Z W, et al. A green method for decomposition of scheelite under normal atmospheric pressure by sodium phytate [J]. Hydrometallurgy, 2020, 191: 105234.

Synthesis and Application of Organophosphorus Reagents For Mineral Processing and Metallurgy

WANG Shuai, WANG Mingyue, YANG Jia, ZHONG Hong

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

Abstract: Organophosphorus mineral processing and metallurgical reagents have flexible and variable polar and nonpolar groups, which makes them have adjustable and controllable performance and wide application prospects. The structural characteristics and synthesis methods of organophosphorus reagents, including alkylphosphate, alkylphosphonic acid, alkylphosphonate, alkylphosphonous acid, dialkylphosphinic acid, dialkylphosphinate, trialkylphosphine oxide, dialkyl dithiophosphoric acid, dialkyl thiophosphinic acid and their derivatives, were introduced. The applications of the organophosphorus reagents in the field of mineral processing and metallurgical engineering, including collector, extractant, corrosion inhibitor, depressant and lixiviant, were also discussed. The ideas for the development of organophosphorus reagents were provided.

Key words: organic phosphorus; collector; extractant; corrosion inhibitor; synthesis; application

引用格式:王帅,王明月,杨佳,钟宏.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 MY, Yang J and Zhong H. Synthesis and application of organophosphorus reagents for mineral processing and metallurgy [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 1-9.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn