

文章编号:1004-4736(2008)02-0015-03

新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂(I)

黄齐茂,邓成斌,潘志权*,马雄伟

(武汉工程大学化工与制药学院,省部共建绿色化工过程教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以工业棉子油为原料经简单路线合成了含多个羧基的 α -氯代脂肪酸酯浮选捕收剂,用于云南某磷矿的浮选试验;结果表明 α -取代基团和多羟基的引入改善了浮选捕收剂的选择性和水溶性,获得了较好的浮选效果。

关键词:磷矿浮选;捕收剂; α -取代脂肪酸衍生物

中图分类号:TD 923

文献标识码:A

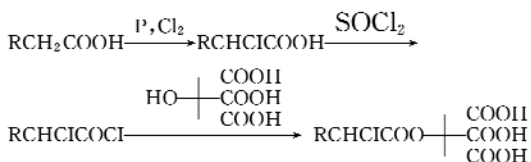
0 引言

磷酸盐矿石的浮选多采用脂肪酸类捕收剂^[1],常见脂肪酸浮选捕收剂的缺点是选择性差、对浮选温度敏感、温度低时浮选指标低,尤其是浮选中低品味磷矿时,加温增加大量能耗而导致磷精矿价格不具备竞争力。针对脂肪酸浮选的这些缺点,国内外浮选研究工作者做了不少工作,其中衍生化以改善浮选捕收剂水溶性及选择性是磷矿浮选重要的一个进步^[2],其主要趋向是研制或选用多官能团化合物^[3],如通过 α -取代基化、异极性化等手段合成具有多官能团的捕收剂,引入适当极性基团后,有利于降低浮选温度、增强药剂的选择性,降低磷矿浮选成本。因此研究一种较适合工业化生产低成本浮选的 α -取代脂肪酸衍生物磷矿浮选捕收剂,具有广阔的市场前景和社会意义。本文研究进行了一种 α -取代脂肪酸衍生物磷矿浮选捕收剂的合成与浮选性能测试。

1 捕收剂的合成

以工业棉子油或其下脚料为原料经碱炼提纯得到高级脂肪酸,再进行氯代,酰化,酯化后转化成钠盐得最终产品。

其合成路线如下:



具体合成路线为:

a. 将棉子油或其下脚料经皂化得到淡黄色皂化物 A,将 A 酸化得到深棕色油状高级脂肪酸 B。

b. 将 B 置于三口烧瓶中加入催化量的红磷,

100℃机械搅拌下通氯气进行 α -单氯代,通过转子流量计控制通入氯气的量至反应结束得黑色粘稠膏状物 C。

c. 将 C 冷却至室温,剧烈搅拌下缓慢滴加 SOCl_2 进行酰化,滴加完毕升温至 75℃继续反应 1 小时,用水泵抽气至无明显气体冒出,再用油泵抽气半小时得酰化产物 D。

d. 用环己烷溶解无水柠檬酸,搅拌下加入到 D 中,升温回流反应至无明显酸性气体冒出,结束反应,加少量水溶解剩余的柠檬酸,分液除去水层。蒸出环己烷得棕色粘稠膏状物 D-SO-A,用 NaOH 可将其皂化得其钠盐 D SO B。

2 实验

2.1 药剂和仪器

浮选捕收剂(自制),碳酸钠(分析纯),硅酸钠(分析纯),六偏磷酸钠(分析纯),XFD 3 63 型单槽浮选机。

2.2 矿石特性和化学组成

矿石采自云南某矿,该矿石属硅质磷矿,矿石自然类型为层纹状含水云母硅质磷块岩,脉石矿物主要为泥质白云岩、含水云母粉砂、泥质岩、页岩石。矿石化学组成见表 1。

表 1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 Chemical composition of the ore

组分	质量分数
P_2O_5	0.203 9
MgO	0.025 6
SiO_2	0.263 4
Al_2O_3	0.030 8
Fe_2O_3	0.025 0

2.3 浮选条件试验

针对云南某磷矿的开路粗选实验,在磨矿细

收稿日期:2008-03-04

基金项目:云南省校企合作项目(2000YM-01),武汉工程大学研究生创新基金资助项目

作者简介:黄齐茂(1974-),男,湖北汉川人,副教授,博士。研究方向:有机合成。* 通讯联系人

度—0.074 mm 为 75% 条件下, XFD-3-63 型单槽浮选机中进行浮选条件试验。

2.3.1 碳酸钠用量

碳酸钠用于调整矿浆的 pH 值, 抑制矿浆中钙、镁等离子对浮选有害影响^[4]。如图 1 所示, 碳酸钠用量在 5~7 kg/t 时, 精矿品位和回收率较高, 用量小于 5 kg/t 时, 精矿品位及回收率低, 用量大于 6 kg/t 时, 精矿品位下降, 大于 8 kg/t 时, 抑制浮选, 浮选回收率下降, 精矿品位增加, 综合精矿品位和回收率考虑, 碳酸钠最佳用量确定为 7 kg/t。

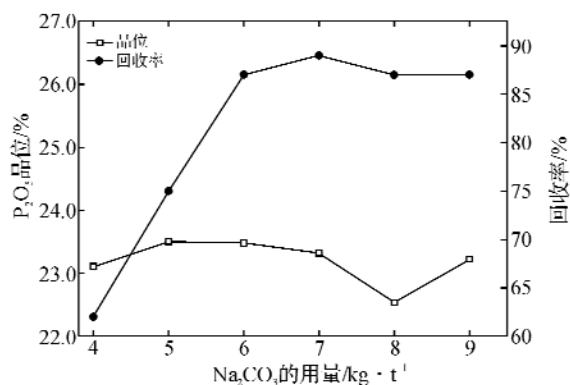


图 1 碳酸钠用量对浮选影响

Fig. 1 Emendation test for the best dosage of Na₂CO₃

2.3.2 硅酸钠用量

如图 2 所示, 用于抑制硅酸盐的硅酸钠用量从 1 kg/t 到 4 kg/t 精矿的品位上升, 回收率稍有上升, 超过 4 kg/t 品位和回收率都有下降, 大于 5 kg/t 对磷矿浮选起抑制效果, 回收率下降, 但精矿品位上升, 综合精矿品位和回收率考虑, 抑制剂硅酸钠用量定为 4 kg/t。硅酸钠是硅酸盐类矿物的有效抑制剂, 对碳酸盐类矿物也有一定的抑制作用, 同时对矿泥具有良好的分散效应。

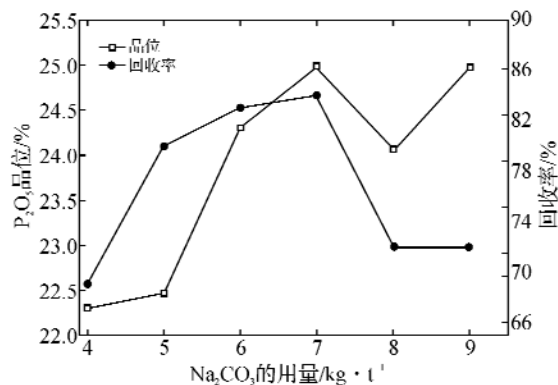


图 2 硅酸钠用量对浮选影响

Fig. 2 Emendation test for the best dosage of Na₂SiO₃

2.3.3 六偏磷酸钠用量对浮选影响

如图 3 所示, 六偏磷酸钠对品位的上升作用效果不是很明显, 但抑制浮选作用比较明显, 特别是当用量大于 1.5 kg/t 时回收率急剧下降。抑制

剂六偏磷酸钠用量定为 1.5 kg/t。分析其原因主要是因为六偏磷酸钠能与 Ca²⁺、Fe²⁺、Mg²⁺、Ni²⁺等反应生成亲水而稳定的络合物, 使它能对晶格中含有这些金属阳离子的矿物产生抑制作用。六偏磷酸钠吸附在矿物的表面后还能增加表面的负电性, 使矿物与荷负电的其他矿物在静电斥力的作用下相互分离^[6]。可使带负电的矿泥处于悬浮分散状态, 避免对其他矿物可浮性的影响。

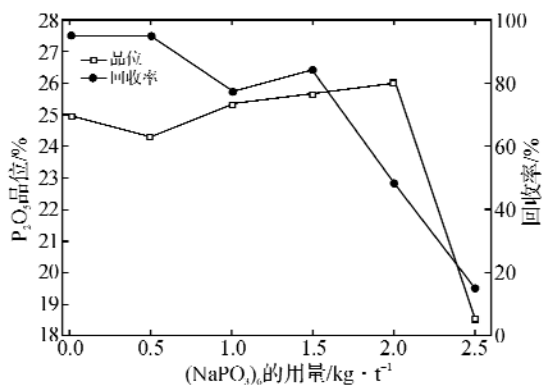


图 3 六偏磷酸钠用量对浮选影响

Fig. 3 Emendation test for the best dosage of (NaPO₃)₆

2.4 浮选温度

为了找出 α 位取代脂肪酸衍生物捕收剂的最佳效果, 在最优条件下进行浮选温度试验。如图 4, 在磨矿细度—0.074 mm 为 75%; pH 调节剂碳酸钠 7.0 kg/t, 抑制剂硅酸钠和六偏磷酸钠分别为 4.0 kg/t 和 1.5 kg/t, 捕收剂用量 2.6 kg/t。

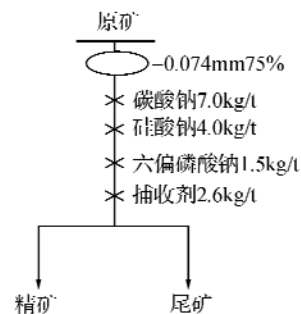


图 4 粗选流程图

Fig. 4 Opened circuit flow of experiment

表 2 为不同浮选温度下, D SO B 磷矿浮选剂粗选结果, 精矿品位, 产率和回收率均随温度的上升而提高, 温度在 35℃ 时品位和收率最佳, 低温浮选效果有待改善。

表 2 不同浮选温度试验结果

Table 2 Result of the floatation at different temperature

捕收剂	t/℃	精矿 品位/%	尾矿 品位/%	回收率/%
1	20	23.33	19.39	22.2
2	25	24.84	18.30	35.9
3	30	26.63	15.90	52.7
4	35	27.45	14.78	62.7
5	40	27.37	12.67	60.5

2.5 不同捕收剂对比试验

为了考察 α 位取代脂肪酸衍生物的浮选性能,矿浆温度为35℃,其他试验条件同2.4,选择没进行 α 取代的同类脂肪酸衍生物M以及没有和柠檬酸进行脂化反应的产物C的钠盐HP-1做对比试验,结果如表3所示。由表3可知有 α 位取代的捕收剂D-SO-B比M高1个百分点,比IIP-1多2个百分点,但回收率相对低一些。

表3 不同捕收剂对比试验结果

Table 3 Result of the floatation at different collector

捕收剂	$t/^\circ\text{C}$	精矿 品位/%	尾矿 品位/%	回收率/%
M	35	26.4	11.8	75.4
D-SO-B	35	27.45	14.8	62.7
IIP 1	35	25.02	12.4	75.54

3 结语

a. α 取代脂肪酸衍生物磷矿浮选捕收剂有比较好的分散性和水溶性,精矿品位高于 α 位未取代的其他长链脂肪酸类捕收剂,在中低品位磷矿的浮选方面有广阔的应用前景。

b. 浮选捕收剂原料来自棉子油及其下脚料,价格低廉,物尽其用,对于资源的合理利用有实际的意义。捕收剂生产工艺简单,成本低,易实现工

业化,有广阔的开发前景。

c. α -取代脂肪酸衍生物磷矿浮选捕收剂之所以取的较好的效果,原因可能在于 α -取代基化,可提高捕收剂的成螯能力, α 位引入亲水极性基后,增加了化合物的溶解度和对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等离子的适应性,目标药剂分子中含有两个以上极性基,可增强药剂的选择性。

致谢:参加本研究的还有吴元欣、向平、罗惠华等人,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 彭儒,罗廉明. 磷矿选矿[M]. 武汉:武汉测绘科学出版社,1992.
- [2] Little J C, Sexton A R, Chang Tong Y L, et al. Chlovination. II. Free radical vs. Hell-Volhard-Zelinsky chlorination of cyclohexanecarboxylic acid [J]. J Am Chem Soc, 1969, 91(25): 7098-7103.
- [3] 骆兆军,钱鑫,王文潜. 磷矿捕收剂的发展动向[J]. 云南冶金, 1999, 28(2): 19.
- [4] 谢恒星. 无机调整剂碳酸钠和水玻璃对磷灰石分选特性的影响研究[J]. 中国矿业, 1998, 7(2): 56-59.
- [5] 刘莉君,荣国强,刘■天,等. 水玻璃和六偏磷酸钠在制备洁净煤过程中作抑制剂的试验研究[J]. 选煤技术, 2007, (1): 12-14.

Novel collector of α -substituted fatty acid ester collector for phosphate ore

HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, PAN Zhi-quan, MA Xiong-wei

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology,

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new collector for phosphate ore flotation was prepared with plant oil foots as the raw material. Flotation experiments were carried out, and the results show that the efficiency of the compound is obviously better than that of fatty acid. Ideal indices were achieved: grade of P_2O_5 in concent rate 27.45 %, and the recovery of P_2O_5 in concent rate 95 %.

Key words: floatation for phosphate ore; collector; α substituted fatty acid derivatives

本文编辑:陈晓苹