

文章编号:1674-2869(2012)2-0001-05

α -磺酸基油酸皂捕收剂的应用

黄齐茂¹,蔡坤¹,王巍¹,罗伍容¹,潘志权^{1*},罗惠华²,池汝安¹

(1. 武汉工程大学磷资源开发利用教育部工程研究中心,湖北武汉430074;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北武汉430074)

摘要:以大豆油酸化油为原料,经磺化、皂化等单元反应合成了 α -磺酸基油酸皂浮选捕收剂,用于四川某中低品位胶磷矿的浮选试验.结果表明,该捕收剂实现了胶磷矿与白云石的有效分离,入选原矿 P_2O_5 品位23.80%, MgO 质量分数6.54%;获得磷精矿 P_2O_5 品位33.88%,回收率85.37%, MgO 含量1.50%.

关键词:胶磷矿;捕收剂;合成;反浮选

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.001

0 引言

我国磷矿资源世界排名第三^[1],但品位普遍偏低,大部分为中低品位胶磷矿,有害杂质含量高,必须经过选矿富集除杂后才能被有效利用.在中低品位胶磷矿中,又以 MgO 含量高的难选胶磷矿占绝大多数.因此,如何通过简单工艺合成高效浮选捕收剂,富集中低品位胶磷矿、降低 MgO 含量,是制约中低品位胶磷矿开发利用的关键^[2].

近年来,通过 α 位取代基化研制的浮选捕收剂由于其浮选性能好、耐低温性能强,得到了广泛关注.黄齐茂等以 α 位氯代脂肪酸为主体,合成了一系列磷矿浮选捕收剂,结果表明, α -取代基化,可以提高捕收剂的成螯能力, α 位引入亲水极性基后,增强了化合物的溶解度和对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子的适应性^[3].本研究以大豆油酸化油为原料,经磺化、皂化处理,得到了一种碳酸盐反浮选捕收剂 α -磺酸基油酸皂,该捕收剂通过在脂肪酸 α 位引入极性基团来增加其溶解度、离解度,提高药剂离子的活性,提高浮选性能.试验结果表明,该捕收剂在四川某中低品位胶磷矿的浮选试验中,表现出了较好的分选性能.

1 实验部分

1.1 合成实验仪器和试剂

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, CL-200);无极调速搅拌器(D-971);旋转蒸发

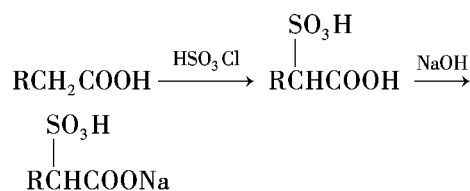
仪(RE52-89).大豆油酸化油(工业品);氯磺酸(化学纯);氯仿(化学纯);氮气(工业品);烧碱(工业品).

1.2 捕收剂的制备

磺化单元称取大豆油酸化油约70 g,置于250 mL三口烧瓶中,加入适量氯仿作为溶剂,机械搅拌下升温至70℃,用恒压滴液漏斗滴加氯磺酸约35 g(反应物质的摩尔比约为1:1.3),滴加速度以每分钟6至12滴为宜,滴加过程中通入氮气以驱除反应时生成的大量氯化氢气体,滴加完毕后经老化反应5 h,冷却后旋蒸除去氯仿及过量的氯磺酸.

皂化复配 将上述磺化产物于40~50℃时用NaOH水溶液(质量分数约为40%)皂化,皂化度以pH=7~8为宜,皂化完成后升温至90℃左右,加入适当量助剂,再充分搅拌一段时间,冷却得红褐色膏状产品 α -磺酸基油酸皂(HY-2B).

捕收剂合成步骤如下图:



1.3 浮选实验设备及试剂

棒磨机(XMB-70);单槽浮选机(XFD-3-63);湿式分样机(XSHF-3);循环泵抽滤机(RK/ZL-Φ260/Φ200).硫酸(化学纯);磷酸(化学

收稿日期:2011-11-16

基金项目:湖北省自然科学基金重大项目(2008CDA031);国家支撑计划项目(2007BAB08B08)

作者简介:黄齐茂(1974-),男,湖北汉川人,教授,博士.研究方向:浮选药剂合成.

*通信联系人:潘志权,教授,博士,博士研究生导师.研究方向:磷化工.

纯); α -磺酸基油酸皂(自制).

1.4 矿石特性和化学组成

该矿石属于四川某中低品位碳酸盐型磷块岩,矿石结构主要呈混晶结构,其中以泥晶为主,有微量的纤维晶.主要脉石矿物有白云石、方解

石、石英、玉髓和褐铁矿,次要脉石矿物有水云母和黄铁矿.碳酸盐矿物以白云石为主,主要存在于顶板、胶体结构以及星点状分布于泥晶磷灰石中.矿石化学组成见表 1.

表 1 原矿化学多元素分析

Table 1 Results of multi-elements chemical analysis

项 目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F
质量分数/%	23.80	6.54	43.20	6.89	6.62	0.91	1.01	1.49

从以上化学组分看,该矿物应为胶质碳氟磷酸钙, SiO₂ 含量较低,而 MgO 含量较高,属高镁磷块岩^[4]. 因此,拟对该矿采用反浮选排镁以得到优质的低镁磷精矿.

2 结果与讨论

2.1 粗选实验

为了找出粗选的最佳药剂制度,进行了粗选单因素浮选试验,浮选流程见图 1.

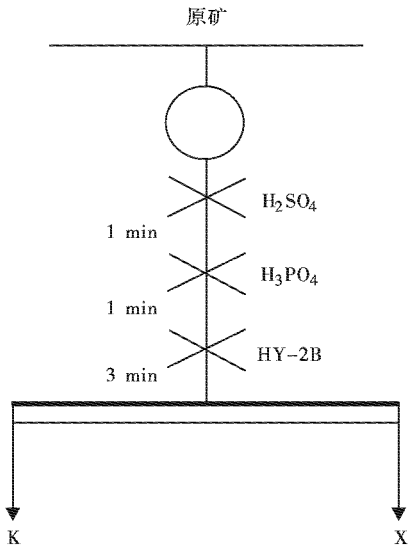


图 1 粗选工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the roughing flotation process

2.1.1 磨矿细度对浮选指标的影响 在选矿工艺中,目标矿物的单体解离是进行选别的先决条件,适合的入选粒度是选别的基本要求^[5],因此确定合适的磨矿细度对浮选具有重要意义.本试验硫酸用量为 15.75 kg/t,磷酸用量为 4.00 kg/t,捕收剂 HY-2B 用量为 0.50 kg/t,改变磨矿细度,试验结果见表 2.

从表 2 可知,随着磨矿细度的增加,精矿的品位不断提高,但回收率基本呈下降趋势.当磨矿细度为 -0.074 mm 占 92.11% 时,精矿 P₂O₅ 品位为 32.57%,回收率为 79.87%,选矿效率最高.因此确定磨矿细度为 -0.074 mm 占 92.11%,磨矿时

间为 8.5 min.

表 2 磨矿细度与精矿指标的关系

Table 2 Emendation test for the best grinding fineness

磨矿时间 /min	-0.074 mm 磨矿质量 分数/%	精矿产 率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回 收率/%	选矿效 率/%
7.0	84.38	63.03	31.97	83.54	20.51
7.5	87.33	61.44	31.41	81.77	20.33
8.0	90.96	60.13	32.00	81.77	20.80
8.5	92.11	58.21	32.57	79.87	21.66
9.0	93.54	57.23	32.49	78.43	21.20

2.1.2 调整剂硫酸用量对浮选指标的影响 硫酸是一种重要的 pH 调整剂,也有一定的抑制作用,它所形成的酸性环境使碳酸盐表面形成 CO₂ 微泡,增加浮选时气泡粒子的附着,有利于反浮选.本试验磨矿时间为 8.5 min,磷酸用量为 4.00 kg/t,捕收剂 HY-2B 用量为 0.50 kg/t,改变硫酸用量,试验结果见表 3.

表 3 硫酸用量与精矿指标的关系

Table 3 Emendation test for the best dosage of sulphuric acid

硫酸用量/ (kg/t)	精矿 产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%	选矿效 率/%
11.25	59.87	32.19	79.86	19.99
13.50	58.58	32.92	79.09	20.24
15.75	56.06	33.07	77.31	21.25
18.00	56.71	33.07	77.13	20.43
20.25	55.79	32.79	75.45	19.66

从表 3 可知,随着硫酸用量的增加,精矿品位呈先上升后下降的趋势,而回收率则呈下降趋势,当硫酸用量为 15.75 kg/t 左右时,精矿品位和回收率达到最优值.这可能是因为在此 pH 条件下,胶磷矿和白云石的 Zeta 电位差值达到最大,分选效果最佳.

2.1.3 抑制剂磷酸用量对浮选指标的影响 磷酸加入矿浆后,导致矿浆中磷酸二氢根质量分数大大增加^[6],它易于吸附到磷矿物的表面,增加磷矿物的亲水性,从而起到良好的抑制作用.本试验

磨矿时间为 8.5 min,硫酸用量为 15.75 kg/t,捕收剂 HY-2B 用量为 0.50 kg/t,改变磷酸用量,试验结果见表 4。

从表 4 可知,随着磷酸用量的增加,精矿产率呈先增加后减少再增加的趋势,这可能是由于磷酸抑制磷矿物后,多余的磷酸开始抑制白云石的浮选所造成的,综合考虑精矿品位和回收率,选择磷酸用量为 4.00 kg/t。

表 4 磷酸用量与精矿指标的关系

Table 4 Emendation test for the best dosage of orthophosphoric acid

硫酸用量/ (kg/t)	精矿 产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%	选矿效 率/%
3.00	57.03	33.14	77.84	20.81
4.00	57.76	33.19	78.75	21.08
5.00	58.30	32.96	79.32	21.02
6.00	56.24	32.84	77.31	21.07
7.00	57.11	32.73	78.16	21.05

2.1.4 捕收剂用量对浮选指标的影响 捕收剂用量的大小直接关系到选矿效率的高低。药剂用量太小,脉石矿物得不到充分的分离,品位提升缓慢;药剂用量过大,不仅浪费药剂,还使得浮选过程中杂质的上浮量增大^[7],对浮选造成了负面影响。本试验磨矿时间为 8.5 min,硫酸用量为 15.75 kg/t,磷酸用量为 4.00 kg/t,改变捕收剂 HY-2B 用量,试验结果见表 5。

表 5 HY-2B 用量与精矿指标的关系

Table 5 Emendation test for the best dosage of HY-2B

HY-2B /(kg/t)	精矿 产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%	选矿 效率/%
0.30	64.08	30.80	82.70	18.62
0.40	59.41	31.72	78.70	19.29
0.50	60.55	32.26	81.24	20.69
0.60	55.41	33.52	77.09	21.68
0.70	52.44	33.56	73.27	20.83

从表 5 可知,当捕收剂 HY-2B 用量为 0.60 kg/t 时,磷精矿的品位和回收率都较高,用量进一步增加后,捕收剂可能在矿浆中形成胶束,不利于浮选。因此,确定捕收剂 HY-2B 用量为 0.60 kg/t。

2.2 精选试验

为了进一步降低粗选精矿中 MgO 的含量,使其达到 MgO/P₂O₅ ≤ 5% 的酸法加工用磷矿石一等品的标准,对其进行了一次精选。浮选流程见图 2,试验结果见表 6。

当硫酸用量为 2.25 kg/t,捕收剂 HY-2B 用量为 0.40 kg/t 时,得到的磷精矿已能达到 MgO/P₂O₅ ≤ 5% 的优质磷精矿指标,且拥有较高的回收率。因此,确定精选硫酸用量为 2.25 kg/t,捕收剂 HY-2B 用量为 0.40 kg/t。

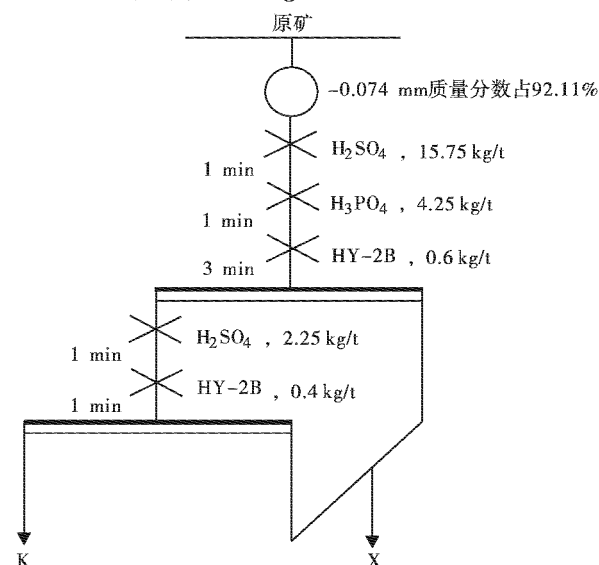


图 2 精选工艺流程图

Fig.2 Flow chart of the cleaning flotation process

表 6 硫酸及 HY-2B 用量与精矿指标的关系

Table 6 Emendation test for the best dosage of sulphuric acid and HY-2B

硫酸用 量/(kg/t)	HY-2B /kg/t	精矿产 率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回 收率/%	选矿效 率/%
1.50	0.20	55.94	33.63	77.34	21.40
2.25	0.40	54.30	34.16	77.88	23.58
3.00	0.60	45.84	35.25	66.41	20.57

2.3 扫选试验

为了提高回收率,对尾矿进行了三次扫选,简单的考察了硫酸用量对浮选指标的影响。浮选流程见图 3,试验结果见表 7。

表 7 硫酸用量与尾矿指标的关系

Table 7 Emendation test for the best dosage of sulphuric acid

硫酸用量/(kg/t)			尾矿		
粗扫	精扫 1	精扫 2	尾矿产 率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回 收率/%
4.00	2.00	2.00	37.28	8.50	13.03
4.50	2.25	2.25	36.69	8.22	12.31
5.00	2.50	2.50	36.23	8.16	12.17

在扫选中加入硫酸的主要目的是调节矿浆 pH 值,使其有利于胶磷矿和白云石的分选。由表 7 可知,当三次扫选硫酸用量分别为 4.50、2.25、2.25 kg/t 时,矿浆 pH 值达到分选的最佳值。

2.4 闭路试验

根据循序返回的原则,将每次浮选所得的中

矿依次返回前一级进行再选. 闭路试验流程见图

3. 试验结果见表 7.

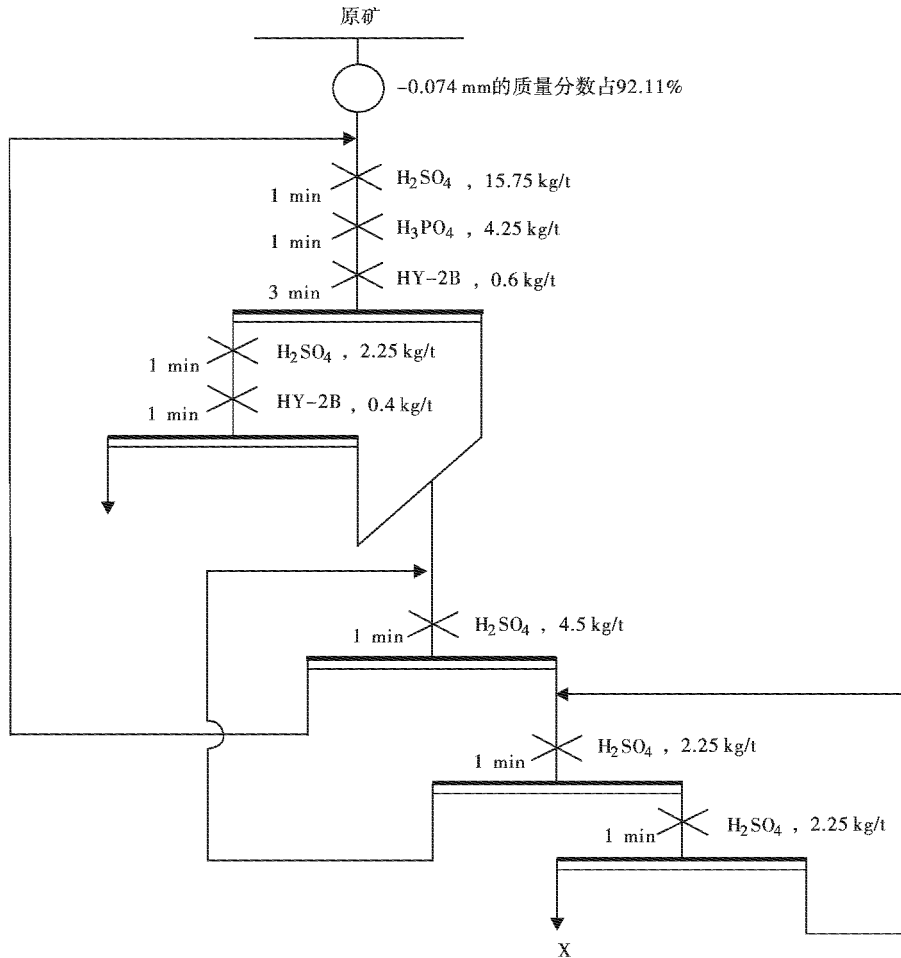


图 3 闭路浮选工艺流程图

Fig. 3 Flow chart of closed - circuit flotation process

表 7 闭路试验结果

Table 7 Results of closed - circuit flotation test

产品名称	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%	MgO 品位/%	MgO 回收率/%
精矿 K	60.31	33.88	85.37	1.50	13.66
尾矿 X	39.69	8.82	14.63	14.33	86.34
原矿	100.00	23.93	100.00	6.59	100.00

由图 3 和表 7 可得,在磨矿细度为 -0.074 mm 质量分数占 92.11%,硫酸用量 27.00 kg/t,磷酸用量 4.25 kg/t,捕收剂 HY - 2B 用量 1.00 kg/t 的条件下,闭路实验结果为:磷精矿产率 60.31%,精矿 P₂O₅ 品位 33.88%、P₂O₅ 回收率 85.37%、MgO 品位 1.50%,MgO 排除率 86.34%,选矿指标较好,精矿达到优质磷矿的要求.

2.5 对比试验

为了证明 α - 磺酸基油酸皂捕收剂 (HY - 2B) 的优越性,在其他条件相同的情况下,将其与

高纯油酸钠做了对比试验. 对比试验以简单的粗选试验为主,由表 8 可知,油酸钠在达到与 HY - 2B 捕收剂类似效果时,用量比 HY - 2B 捕收剂多出约 30%;HY - 2B 捕收剂与油酸钠用量相同时,其选矿效率比油酸钠要高得多.

表 8 对比试验结果

Table 8 Results of the flotation at different collector

捕收剂	捕收剂用量/(kg/t)	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%	选矿效率/%
HY - 2B	0.60	55.41	33.52	77.09	21.68
高纯油	0.60	66.78	30.08	83.81	17.03
酸钠	1.00	57.42	33.04	78.17	20.75

3 结 语

a. 针对本胶磷矿 SiO₂ 含量较低,而 MgO 含量较高的特点,合成了一种碳酸盐反浮选捕收剂 α - 磺酸基油酸皂 (HY - 2B),在大豆油 α 位引入磺酸基并将其皂化应用于磷矿浮选未曾见到报

道. 试验结果表明,长链脂肪酸上磺酸基的引入改善了捕收剂的浮选性能,使得该捕收剂用量较小,且对白云石的选择性较高.

b. 经过系统的药剂制度试验,得到反浮选工艺流程的最佳工艺条件:磨矿细度为 -0.074 mm 质量分数占 92.11% ;硫酸用量为 27.00 kg/t ,磷酸用量为 4.25 kg/t ,捕收剂HY-2B用量为 1.00 kg/t .通过采用上述反浮选工艺流程,获得了较满意的浮选指标:磷精矿产率 60.31% ,精矿 P_2O_5 品位 33.88% 、 P_2O_5 回收率 85.37% 、 MgO 品位 1.50% , MgO 排除率达 86.34% .

c. 合成捕收剂 α -磺酸基油酸皂的原料为常规脂肪酸,来源广泛,绿色无污染;且捕收剂的生产工艺简单,符合低碳经济的要求,有广阔的开发应用前景.

参考文献:

[1] 钟本和,吴德桥,方为茂,等. 大型磷肥企业应向高纯

磷化工方向发展[J]. 现代化工,2008,28(12):7-12.

[2] 赵凤婷. 双反浮选工艺在胶磷矿选别中的应用[J]. 磷肥与复肥,2010,25(2):70-71.

[3] 黄齐茂,邓成斌,潘志权,等. 新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂[J]. 武汉工程大学学报,2008,30(2):15-17.

[4] 黄志良,罗惠华. 磷灰石矿物材料[M]. 北京:化学工业出版社,2008:92.

[5] 唐云,张覃. 磷矿石浮选中磨矿细度的确定[J]. 贵州工业大学学报,1998,27(3):92-93.

[6] 谢国先,罗廉明,夏敬源,等. 钙(镁)质胶磷矿脱镁反浮选酸的作用机理探析[J]. 化工矿物与加工,2010(10):9-13.

[7] 黄齐茂,向平,罗惠华,等. 氯代脂肪酸季戊四醇单酯浮选剂的合成与应用[J]. 现代化工,2009,29(6):49-51.

Synthesis & application of α -sulfonic acid fatty acid soap collector

HUANG Qi-mao¹, CAI Kun¹, WANG Wei¹, LUO Wu-rong¹, PAN Zhi-quan¹,
LUO Hui-hua², CHI Ru-an¹

(1. Engineering Research Center of Phosphorus Resource Exploitation, Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A floatation collector, α -sulfonic acid fatty acid soap, was prepared by steps of sulfonated, saponification with soybean oil as raw material. It was used in the floatation of low-and-middle grade Sichuan phosphate ores. Test results show that the collector realizes the effective separation of phosphate and dolomite, the P_2O_5 content goes up to 33.88% from 23.80% of run-of mine with a recovery of 85.37% , and the MgO content goes down to 1.50% from 6.54% .

Key words: colophane; collector; synthesis; reverse flotation

本文编辑:张 瑞