

非硫化矿捕收剂的研究进展

彭静¹, 钟宏^{1,2*}, 王帅^{1,2}, 唐清¹

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南长沙410083;
2. 有色金属资源化学教育部重点实验室, 湖南长沙410083)

摘要: 综述了非硫化矿捕收剂的合成及应用现状, 以及捕收剂在矿物表面的作用机理, 重点介绍了羟肟酸和阳离子反浮选捕收剂的应用。研究捕收剂与矿物表面的作用机理, 为非硫化矿新药剂的开发和应用提供理论指导。

关键词: 非硫化矿; 阴离子捕收剂; 阳离子捕收剂; 浮选

中图分类号: TQ225; TQ226.3; TD952

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0039-04

Research progress on non-sulfide ore collectors

PENG Jing¹, ZHONG Hong^{1,2*}, WANG Shuai^{1,2}, TANG Qing¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

Abstract: The synthesis and application of the new non-sulfide ore collectors, as well as the surface interaction mechanism of minerals and collectors, are reviewed. The application of hydroxamic acids and cationic reverse flotation collectors are highlighted. The investigation of the interaction between minerals surface and collectors will provide theoretical guidance for the development and application of new collectors.

Key words: non-sulfide ore; anionic collector; cationic collector; flotation

非硫化矿捕收剂主要用于浮选各种氧化矿、碱土金属成盐矿物、铝硅酸盐矿物和可溶盐等, 包括铝土矿、钨矿、钛铁矿、孔雀石、菱锌矿、磷灰石、锂辉石、萤石、稀土矿等。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, 使非硫化矿浮选成为一个技术难题。因此, 研究新型高效捕收剂以及微细粒矿物浮选工艺对提高非硫化矿资源的综合利用率具有重大作用。本文中主要对近几年非硫化矿阴、阳离子捕收剂研究现状进行综述。

1 阴离子捕收剂的合成与应用研究

阴离子捕收剂主要包括含脂肪酸(皂)、羟肟酸、烃基磺酸盐和烃基硫酸盐、烃基磷酸(酯)、烃基膦酸等, 主要用于浮选各种金属氧化矿及可溶盐类矿物——钨、锡及稀有金属矿物和非金属矿等。

1.1 脂肪酸(皂)及其衍生物

脂肪酸及其皂类在赤铁矿、白钨矿、黑钨矿、萤石、锡石等矿物的浮选中得到广泛应用, 是用量最大的阴离子浮选捕收剂。脂肪酸(皂)捕收能力较强, 但其选择性差、用量大、低温浮选性能差。因此, 对

脂肪酸类药剂进行改性, 开发应用脂肪酸类衍生物, 制备各种取代酸, 提高脂肪酸的捕收性和选择性, 是目前选矿药剂工作者的研究重点。

Barros等^[1]浮选某火成岩磷灰石矿时用油酸钠作捕收剂, 玉米淀粉为脉石矿物抑制剂, 在pH=9~10取得了较好的浮选效果。

Rai等^[2]通过油酸对锂辉石与长石、白云母等铝硅酸盐矿物选择性浮选实验和分子动力学模拟发现, 锂辉石不同解离面Al—O键断裂数不一样, 断裂键多的面与油酸作用更强, 而白云母解离面不存在Al—O断裂键, 白云母解离面与油酸基本上不作用。这主要是由于活性铝离子与油酸分子产生配位作用, 也是油酸选择分离锂辉石的主要原因。

烃基硫酸盐(ROSO₃Na)和烃基磺酸盐(RSO₃Na)为烃类油或醇与浓硫酸反应制得。该类药剂的浮选性质与烃基碳链长度相同的脂肪酸相比, 其抗硬水能力、水溶性和耐低温性能较好, 起泡性较强, 捕收能力比同碳链长的脂肪酸弱, 但选择性较强。

余侃萍等^[3]设计出铁矿高效反浮选脱磷捕收剂分子SNA, 该分子极性基部分含有磺酸基, 非极性基中有不饱和键, 在碱性条件下, 该分子与胶磷矿

收稿日期: 2013-08-01

基金项目: 国家“863”计划(2013AA064102)

作者简介: 彭静(1989-), 女, 硕士生; 钟宏(1961-), 男, 博士, 教授, 主要从事浮选药剂分子设计、合成与应用研究, 通讯联系人, 0731-88830654, zhongh@mail.csu.edu.cn.

表面的 Ca^{2+} 发生螯合作用,形成稳定六元环,实现与赤铁矿的分离。

为了改善选矿指标,浮选时可以组合用药。Ibrahim^[4]使用 Cyanamid 公司生产的阴离子表面活性剂 Aeropromoters 石油磺酸盐与脂肪酸复配作为捕收剂浮选钛铁矿也获得了良好的浮选指标。

1.2 烃基膦酸(酯)和烃基胂酸

膦酸和磷酸酯在浮选非硫化矿时,尤其是磷灰石、氧化铁矿(如赤铁矿)、磁铁矿、磷酸单酯和磷酸二酯都可以用,可以单独或混合使用。

烷基亚胺基二次甲基膦酸(代号为 IMPA)是萤石与其他含钙矿物浮选分离的高选择性捕收剂。Brai 等^[5]用其做单矿物浮选实验,IMPA 浓度为 10^{-7} mol/L 时便能完全浮起萤石,对其他含钙矿物则要较高浓度才能浮起。萤石在 pH = 5 ~ 10 浮得很好,而方解石在碱性条件下浮得很好,因此控制合适的 pH 可以浮选萤石矿。例如,辛基 IMPA 在 pH = 6,十二烷基 IMPA 在 pH = 8 ~ 10 时,浮选萤石可取得较好结果。

烃基胂酸类药剂和膦酸药剂一样主要用作锡石和黑钨矿的捕收剂,也可浮选铌、钽等矿物。

陈勇等^[6]对某含稀土、锆复杂铌矿进行了工艺矿物学研究,用苄基胂酸浮选稀土尾矿浮选铌,随着捕收剂用量的增加,铌的回收率上升,品位下降,铌精矿中带走的锆变化不大。经过一粗一扫四精-磁选精选,得到铌精矿 Nb_2O_5 品位 53.04% (质量分数,若无特别说明,精矿品位均为质量分数),回收率 68.88%。

1.3 羟肟酸

近年来,研究较多的阴离子捕收剂为羟肟酸。羟肟酸因其独特的分子结构对许多金属离子具有较强的螯合活性,能形成稳定的杂环化合物,是一种具有高捕收性和高选择性的螯合药剂,在金属矿物浮选领域发挥着重要作用,尤其在钛铁矿、钨矿、稀土矿等浮选中应用广泛^[7-9]。近年来选矿工作者在羟肟酸的分子设计和作用机理的研究方面取得了一定的成果。

Lee 等^[10]使用 *N*-辛基羟肟酸浮选由质量分数为 70% 的硫化矿和 30% 的氧化矿组成的混合矿,浮选结果表明,它能在不影响硫化矿回收率的前提下,有效地捕收孔雀石和蓝铜矿等氧化矿。

高玉德等^[11]对苯甲羟肟酸浮选黑白钨矿进行了较为系统的研究,溶液化学和量子化学的研究表明,苯甲羟肟酸对黑白钨矿的捕收是通过与矿物表

面的金属离子发生螯合形成五元环化合物而进行的。

针对苯甲羟肟酸捕收能力较弱的缺点,利用分子设计理论对其改性,合成出一系列新型羟肟酸捕收剂,如对叔丁基苯甲羟肟酸和环己甲基羟肟酸等。

Zhong 等^[12]以对叔丁基苯甲酸为原料,通过与甲醇以及盐酸羟胺等一系列反应,改进羟肟酸合成工艺,合成出对叔丁基苯甲羟肟酸,并研究了其对钛铁矿的捕收性能。结果表明,在最优 pH 下对叔丁基苯甲羟肟酸对钛铁矿的浮选回收率高于辛基羟肟酸、苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸。同时,钛铁矿和石英的浮选分离实验显示了对叔丁基苯甲羟肟酸的高选择性,在最佳 pH 下,捕收剂对钛铁矿的浮选回收率可以达到 90% 以上,而对石英的回收率低于 10%;红外光谱分析结果表明,对叔丁基苯甲羟肟酸在钛铁矿表面的吸附为化学吸附。

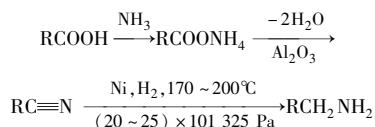
Zhao 等^[13]通过分子设计、量子化学计算和单矿物实验研究了环己甲基羟肟酸对白钨矿的浮选行为。量子化学计算研究结果表明,与苯甲羟肟酸相比,环己甲基羟肟酸活性基团上分布更多的负电荷,具有更高的 HOMO 值(即具有较强的给电子能力),与白钨矿的作用能力更强,羟肟酸与钙离子的结合能的计算也验证了这一点;苯环上加氢提高了捕收剂的疏水性,增强了捕收剂的浮游性能;单矿物实验、动电位和吸附量测定都证明了量子化学计算的结果,因此环己甲基羟肟酸比苯甲羟肟酸具有更强的捕收能力。

2 阳离子捕收剂的合成与应用研究

阳离子型浮选药剂的重要性仅次于阴离子型,主要包括含氮的烷基胺类和季铵类化合物等。胺类阳离子捕收剂对石英、硅酸盐和铝硅酸盐等矿物具有很强的捕收能力,在铁矿石、铝土矿的反浮选脱硅以及氯化钾浮选中应用广泛。

2.1 脂肪酸

我国脂肪酸生产主要以脂肪酸为原料,经与氨作用后再用氧化铝催化加热脱水成脂肪腈,然后在催化剂作用下加氢还原成胺^[14]:



根据脂肪酸原料的不同可生成单一的脂肪酸,如以硬脂酸为原料生产十八胺;也可以以混合脂肪酸为原料生产混合胺,如以椰子油脂脂肪酸为原料,则

可生成以十二胺为主要成分的混合脂肪酸。

Du 等^[15]通过分子动力学模拟滑石分别与水分子、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)的吸附作用,发现滑石的端面具有亲水性而底面具有疏水性;亲水的滑石端面吸附 DTAB 通过静电作用,其中 Br 起桥联作用;疏水的滑石底面吸附 DTAB 通过疏水缔合作用;端面与 DTAB 作用之后疏水性增大,而底面与 DTAB 作用之后疏水性反而下降。

Liu 等^[16]用 *N*-十二烷基乙二胺(ND)反浮选铁矿石,结果表明,与十二胺相比,ND 对石英有更强的捕收能力和更好的选择性。人工混合矿分选实验结果表明,在矿浆 pH 为 7.27、捕收剂用量为 41.7 mg/L、抑制剂用量为 3.33 mg/L 时取得较好的分选效果,此时精矿中的铁品位为 59.92%、回收率为 88.85%。Zeta 电位测试和红外光谱分析结果表明,ND 与石英表面发生静电和氢键吸附。

Liu 等^[17]用 *N,N*-二丙基十二烷基胺(DPN)浮选分离高岭石和一水硬铝石,高岭石和一水硬铝石的最高回收率分别为 90%、50%,选取合适的抑制剂抑制一水硬铝石即可有效分离铝硅矿物。通过 Zeta 电位和红外光谱分析^[18],十二叔胺系列捕收剂对高岭石的浮选主要是因为药剂与高岭石作用后,在矿物表面发生了由静电力造成的物理吸附。

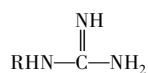
Mehdilo 等^[19]用 2 种脂肪胺药剂(Armac C + Armac T)混合浮选氧化锌矿石,Armac C 捕收性能较好,而 Armac T 选择性较好,两者组合大大降低了药剂用量,在 pH = 11, $n(\text{Armac C}) : n(\text{Armac T}) = 1 : 6$ 时,可获得品位 42.3% 的锌精矿,回收率 94.4%。

胺类捕收剂比脂肪酸类有更强的起泡性,使用时不用另加起泡剂,但用量不能太大。矿泥多时,胺类捕收剂吸附在矿泥上,能形成大量黏性泡沫,选择性降低,如此既降低精矿质量,又增大了药剂消耗,因此使用胺类捕收剂要预先脱泥。

2.2 新型阳离子捕收剂

为了改善胺类阳离子捕收剂的性能,近年来选矿工作者成功研制出几种新型的阳离子捕收剂,如烷基胍类捕收剂、Gemini 阳离子捕收剂、有机硅阳离子捕收剂等,这几种捕收剂是目前反浮选捕收剂研究的热点。

Guan 等^[20]研究了一种新型阳离子捕收剂烷基胍,分子中有三个氨基,结构式如下:

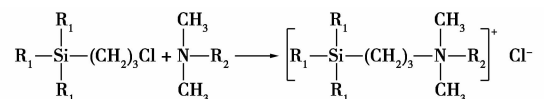


单矿物浮选实验表明,十二烷基胍对硅酸盐矿

物具有较好的捕收能力,平均回收率高达 80%;在强碱性条件下,一水硬铝石的平均回收率降至 20%,其他几种矿物的平均回收率均在 70%,因此,十二烷基胍能有效地将一水硬铝石从铝土矿中浮选分离。与传统的阳离子捕收剂十二胺相比,胍类阳离子捕收剂受 pH 影响小,对硅酸盐矿物捕收能力强,是一种高效的铝硅矿物反浮选捕收剂。

Xia 等^[21]研究了 Gemini 阳离子捕收剂对高岭石、伊利石、叶腊石和一水硬铝石的浮选行为,研究表明,捕收剂摩尔浓度为 3.5×10^{-4} mol/L 时,几种铝硅酸盐矿物的回收率达到 90% 以上,若以淀粉作抑制剂,一水硬铝石的浮选回收率急剧下降,可有效实现铝硅矿物的浮选分离,其反浮选脱硅效果优于传统捕收剂十二胺和十二烷基三甲基溴化铵。红外光谱、电位分析和密度泛函理论计算结果表明^[22], Gemini 阳离子捕收剂与铝硅矿物的作用主要为静电吸附和氢键作用。

有机硅表面活性剂以聚二甲基硅氧烷为疏水主链,表面张力低,润湿和铺展性好,乳化作用大,用作捕收剂可以提高矿物表面的疏水性。Yu 等^[23]用无水乙醇作溶剂,以有机硅氧烷和叔胺为原料,碘化钾为催化剂,采用一步法合成有机硅 QAS 系列产品。基本反应式如下:



Yu 等^[24]用 QAS222 对高岭石、伊利石、叶腊石和一水硬铝石进行浮选,实验结果表明,在 pH 2 ~ 10,捕收剂 QAS222 能较好吸附于这几种矿物表面,当 pH > 10 时,高岭石、叶腊石、伊利石 3 种矿物表面 Zeta 电位增值大于一水硬铝石,即矿物表面吸附的捕收剂量明显多于一水硬铝石,铝硅矿物之间的可浮性差得到增强,在 pH = 11 时可以有效地反浮选分离不同铝硅比的铝硅矿物。QAS222 通过静电作用、氢键作用和化学吸附与高岭石、叶腊石、伊利石 3 种矿物表面裸露的 Si、O、Al 等原子作用,牢固地吸附于矿物表面,大大改善了矿物表面的可浮性。

3 展望

高效低毒捕收剂的研发对于提高我国矿产资源利用率以及环境保护具有重要意义。通过对现有药剂的结构与性能的理论 and 实验研究,形成定量构效关系,揭示捕收剂与矿物作用机理,建立捕收剂与矿物表面的吸附模型,能够为非硫化矿捕收剂的开发

与优化提供理论基础。

参考文献

- [1] Barros Luiz Af, Ferreira Eliomar E, Peres Antonio Ec. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(12): 994 - 999.
- [2] Rai Beena, Sathish P, Tanwar Jyotsna, et al. A molecular dynamics study of the interaction of oleate and dodecylammonium chloride surfactants with complex aluminosilicate minerals [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 362(2): 510 - 516.
- [3] 余佩萍, 余永富, 杨国超. 铁矿反浮选脱磷捕收剂分子设计及其作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 585 - 591.
- [4] Ibrahim S S. Refining of silicates by flotation to meet glassmaking applications [J]. Tenside Surfactants Detergents, 2003, 40(3): 135 - 138.
- [5] Brai Trau, Jmielcarsk Jcases, Praidip. Effect of pH and chain length on the flotation separation of fluorite from its synthetic mixture with calcite and dolomite with gmino-bismethyl phosphonic acid [C]. XXV International Mineral Processing Congress (IMPC), Brisbane, Australia, 2010.
- [6] 陈勇, 宋永胜, 温建康, 等. 某含稀土、锆复杂钨矿的选矿试验研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(3): 429 - 436.
- [7] Buckley Alan N, Parker Gretel K. Adsorption of *n*-octanohydroxamate collector on iron oxides [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 121: 70 - 89.
- [8] Ni Xiao, Parrent Marc, Cao Mingli, et al. Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores [J]. Minerals Engineering, 2012, 36/37/38: 111 - 118.
- [9] 张宝元, 钟宏. 羟胺法合成羟肟酸类捕收剂的研究进展 [J]. 现代化工, 2010, 30(4): 11 - 15.
- [10] Lee K, Archibald D, Mclean J, et al. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 395 - 401.
- [11] 高玉德, 邱显扬, 钟传刚, 等. 羟肟酸类捕收剂性质及浮选钨矿物特性 [J]. 中国钨业, 2012, 27(2): 10 - 14.
- [12] Zhong Hong, Zhang Baoyuan, Liu Guangyi, et al. An investigation of ilmenite flotation using tert-butyl benzoic hydroxamic acid (TBHA) [C]. New Delhi: XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC), 2012.
- [13] Zhao Gang, Zhong Hong, Qiu Xianyang, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation [J]. Minerals Engineering, 2013, 49(8): 54 - 60.
- [14] 刘振泊, 魏代军, 余庆海. 脂肪伯胺的清洁生产 [J]. 现代化工, 2008, 28(4): 57 - 58, 60.
- [15] Du Hao, Miller J D. A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces [J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 84(1): 172 - 184.
- [16] Liu Wen-gang, Wei De-zhou, Cui Bao-yu. Collecting performances of *N*-dodecylethylene-diamine and its adsorption mechanism on mineral surface [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(5): 1155 - 1160.
- [17] Liu Changmiao, Hu Yuehua, Feng Ansheng, et al. The behavior of *N,N*-dipropyl dodecyl amine as a collector in the flotation of kaolinite and diasporite [J]. Minerals Engineering, 2011, 24(8): 737 - 740.
- [18] Liu Changmiao, Hu Yuehua, Cao Xuefeng. Substituent effects in kaolinite flotation using dodecyl tertiary amines [J]. Minerals Engineering, 2009, 22(9/10): 849 - 852.
- [19] Mehdilo A, Zarei H, Irannajad M, et al. Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors [J]. Minerals Engineering, 2012, 36/37/38: 331 - 334.
- [20] Guan Feng, Zhong Hong, Liu Guangyi. Flotation of aluminosilicate minerals using alkyguanidine collectors [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 228 - 234.
- [21] Xia Liu-yin, Zhong Hong, Liu Guang-yi, et al. Comparative studies on flotation of illite, pyrophyllite and kaolinite with Gemini and conventional cationic surfactants [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 446 - 453.
- [22] Xia Liuyin, Zhong Hong, Liu Guangyi, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(1/2): 74 - 83.
- [23] Yu Xinyang, Xia Liuyin, Wang Shuai, et al. The synthesis of novel organosilicon collector qAS222 and its flotation performance on aluminosilicate minerals [J]. Advanced Materials Research, 2011, 233/234/235: 2113 - 2118.
- [24] Yu Xinyang, Zhong Hong, Liu Guangyi. Reverse flotation of diasporite from aluminosilicates by a new cationic organosilicon, quaternary ammonium collector [J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2010, 27(3): 173 - 178. ■

中国石化武汉乙烯首次产出高端塑料专用料

国内中高档汽车装备专用料依靠进口的历史有望改变。2014年12月25日,武汉乙烯首批2000 t中高档车装备专用料产品通过性能测试,结果表明该产品性能达到国际先进水平,可替代同类进口产品,为国内首次生产。

这批牌号为NBC03HRA的产品,同时具有高抗冲击性和高刚性,可用于生产中高档汽车的保险杠、仪表盘、内饰件等。对于下游企业而言,该产品还具有容易成形、可少添加掺混料等特点,既容易加工又能有效降低生产成本。目前,已有数家下游厂商表达了购买该产品

的意向。

据悉,生产此批专用料的武汉乙烯20万 t/a JPP聚丙烯装置,引进的是国外专利技术。目前,美国、新加坡、中国台湾等均有同类装置批量生产,国内另有一套同类装置刚建成尚未开工。该类装置以生产具有高抗冲击性和高刚性的NEWCON系列专用料为特色,NEWCON系列专用料共有9个牌号,武汉乙烯此次生产的NBC03HRA产品仅为其中一个牌号,其他8个牌号的产品将陆续试产。(张力)