

文章编号:1674-2869(2015)07-0024-06

多胺多羧类固废作为磷矿浮选剂的应用

王 亚¹, 王 岩¹, 陈金芳^{2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074

摘 要:为了将噁唑法工艺生产维生素 B6 中的一种难处理固废资源化, 对其分子结构进行了仔细的分析, 并将其用于磷矿浮选实验进行了验证. 红外光谱分析和多种溶剂的溶解实验证实这种固废是一种具有良好表面活性的分子量较大物质, 羧基和氨基是主要亲水基团. 在此基础上, 结合生产工艺和反应机理, 对其分子结构进行了推导. 用黄麦岭磷矿进行了正反浮选试验, 并用常规捕收剂作了对照, 实验结果表明正浮选效果要好于反浮选效果, 说明羧基为主要亲水基团. 磷矿浮选实验结果还表明这种固废作为磷矿捕收剂, 捕收能力要强于油酸钠, 但选择性稍弱. 用选择性较好的捕收剂复配后, 有用作磷矿捕收剂的良好前景.

关键词:固废; 磷矿捕收剂; 浮选

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.07.006

0 引言

维生素 B6 是一种工业上大批量生产的水溶性维生素, 为人体和动物生长所必须^[1]. 目前维生素 B6 主要通过噁唑法工艺进行生产, 生产过程中伴随较严重的三废问题^[2]. 其中 4-甲基-5-乙氧基噁唑 (以下简称噁唑) 和 2-异丙基-4,7-二氢-1,3-二噁庚英 (以下简称七环) 的 Diels-Alder 反应是加成工序的核心反应^[3]. 该工序副产一种黑色膏状物质 (以下简称黑膏), 难以燃烧, 很难处理. 通过简单的水溶性实验, 发现黑膏虽然在水中溶解速率很慢, 但溶解量较大, 在水中分散性很好, 且有较好的起泡性能. 红外光谱检测显示含有氨基和羧基.

我国磷矿石大都属于中低品位磷矿石, 必须经过选矿富集后才能被有效利用^[4]. 在磷矿浮选药剂的开发过程中, 除了努力提高磷矿捕收剂的捕收效率之外, 尽量降低浮选药剂的成本也是必须要考虑的问题. 考虑到磷矿捕收剂大多是脂肪酸及其改性衍生物^[5], 如果黑膏能被证明有作为磷矿浮选剂的潜能, 或经过适当的改性能应用到磷矿浮选中, 那么不仅解决了黑膏的污染问题, 也能节省磷矿浮选的成本, 一举多得. 本研究通过对黑膏的结构进行分析, 并用磷矿浮选实验进行验证的方法

进行了探索.

1 黑膏结构的推断

1.1 黑膏的亲水基团

从黑膏的良好起泡性可以判断出黑膏是一种表面活性剂, 虽然黑膏是一种混合物, 但大多数分子中都应存在相同的亲水基团. 为了弄清黑膏的亲水基团, 做了黑膏的红外光谱实验, 见图 1. 谱图如下: 3 328 cm^{-1} 和 3 239 cm^{-1} 处的峰分别是羧基的 O—H 伸缩振动和氨基的 N—H 的伸缩振动; 2 922 cm^{-1} 的峰是饱和 C—H 的伸缩振动; 2 003 cm^{-1} 处的峰代表的可能是累积双键或烯酮键的伸缩振动; 1 736 cm^{-1} 处的峰是羧基的 C=O 伸缩振动峰; C—O 键的伸缩振动在 1 000—1 300 cm^{-1} 的范围内; C—N 键的伸缩振动在 1 100—1 350 cm^{-1} 的范围内; 综合以上可得黑膏中含有氨基、羧基和羟基.

1.2 黑膏的分子量

黑膏在常温下久置后, 会成为完全没有流动性的固体, 难以变形或分割. 分别用水、乙醇、丙二醇、三乙醇胺做黑膏的溶解实验, 发现在静置的条件下, 都需要一个星期以上的时间才能完全溶解. 黑膏在这些溶剂中的溶解现象符合一般非交联高分子化合物的溶解规律, 说明黑膏是一种分子量较

收稿日期: 2015-07-29

基金项目: 湖北惠生药业三废处理工艺

作者简介: 王 亚 (1990-), 男, 湖北天门人, 硕士研究生. 研究方向: 化工废物资源化. * 通信联系人

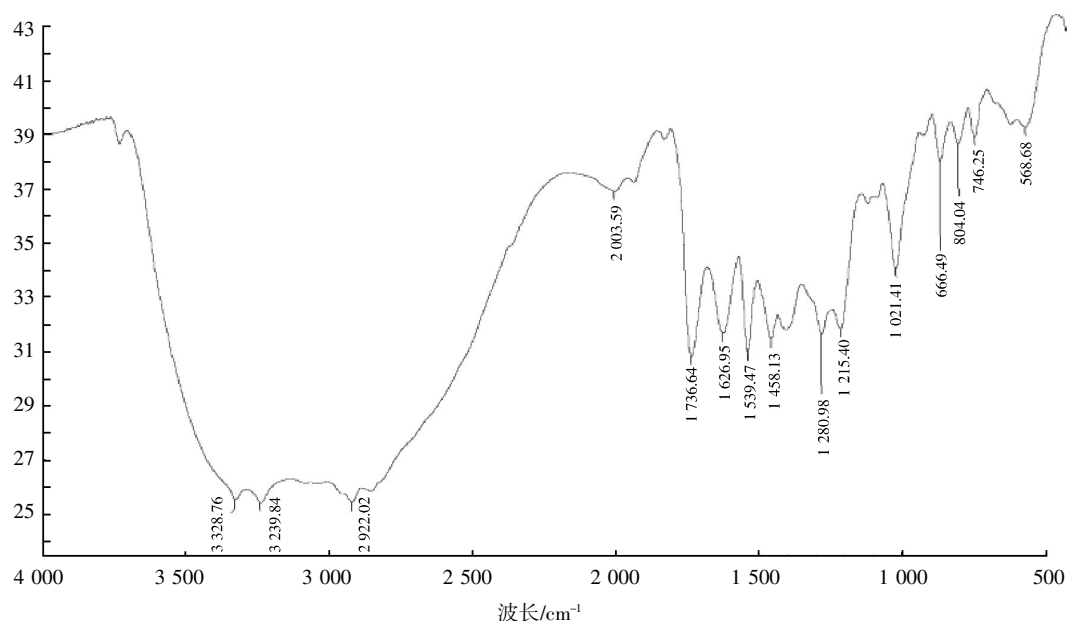


图 1 黑膏的红外光谱图

Fig.1 Infra-red spectrogram of black paste

大的混合物。

1.3 黑膏的可能结构

在维生素 B6 的原料和产品中都没有分子量较大的物质,并且大分子量的物质只可能在官能度大于或等于二的物质间生成。

七环是由 1,4-二醇丁烯和正丁醛在酸的催化下脱水缩合制得。考虑到七环原料中不可避免的含有原料物质以及在运输、反应过程中可能发生的分解,尤其是 Diels-Alder 反应是在加热和酸催化下进行的,因而一部分 1,4-二醇丁烯的生成是不可避免的。

噁唑是在上一个工序通过环合脱羧得到的产物,没有进行严格的精制,不可避免的含有未经环合的 N-草酰物。此外噁唑在酸的催化下也会发生分解。

如图 2 所示,七环的分解产物和噁唑的分解产物之间发生的缩聚反应,可能是黑膏形成的主要原因。羧基是主要的亲水基团,氨基和羟基强化了黑膏分子的亲水性。另外黑膏中有较多的不饱和基团,这些不饱和基团容易被氧化,这可能是黑膏之所以显黑色的原因。

2 浮选实验

2.1 黑膏作为捕收剂的初步探索实验

2.1.1 原材料 实验选用的磷矿来自黄麦岭磷化集团的风化浅粒磷灰岩,脉石矿物主要包括石英、长石、白云母、褐铁矿、粘土矿物等,其化学成分见表 1。

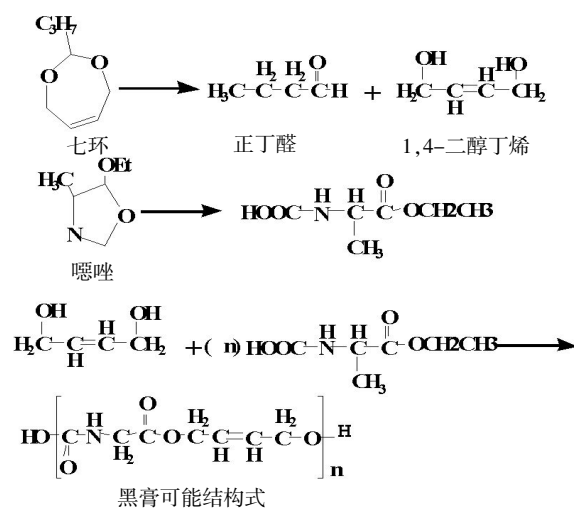


图 2 黑膏的结构示意图

Fig.2 Framework diagrammatic sketch of black paste

表 1 矿石化学成分

Table1 Chemical composition of the ore

成分	P ₂ O ₅	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
W/%	15.52	1.74	18.14	3.67	2.25	48.25	0.35	3.08

2.1.2 矿粉制作 黄麦岭矿样最大直径达 150 mm,在实验室中首先将矿样破碎至 2 mm 以下,然后在球磨机中磨至所需粒度。具体方法是在球磨机中加入 300 g 破碎矿样,500 mL 水和适量研磨介质,磨矿一定时间,然后将球磨机内物质倒出,取上层悬浊液过滤即得实验矿粉。

2.1.3 浮选药剂 将黑膏用蒸馏水直接配成质量分数为 1%的黑膏溶液,作为捕收剂和起泡剂,将

NaCO₃ 配成质量分数 5% 的溶液作为介质调整剂。

2.1.4 实验方法 考虑到探索性实验起泡情况可能比较复杂,用刮板不方便,实验室用的是自制的仿 XFD-63 型单槽浮选机。经测试搅拌情况和充气情况符合浮选实验要求,浮选槽容积为 350 mL,简明实验流程见图 3。初步探索阶段通过单因素实验依次探索了磨矿细度、矿浆浓度、浮选时间、充气和搅拌强度、药剂制度对黑膏浮选磷矿的影响。

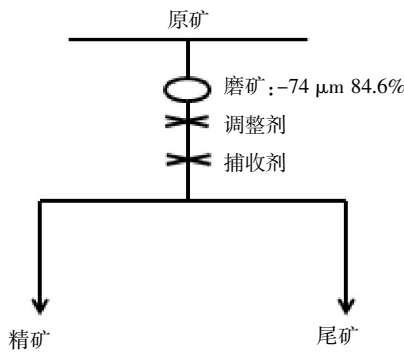


图 3 浮选条件实验流程图

Fig.3 Flowsheet of the experiment of flotation condition

2.2 黑膏作为捕收剂的正反浮选实验

在初步探索的基础上,为了验证黑膏的分子结构和探究黑膏的磷矿捕收性能,进行了黑膏作为磷矿捕收剂的正反浮选实验。如果羧基是主要亲水基团,那么正浮选效果要相对好一些,反之如果氨基是主要的亲水基团,则反浮选效果要好一些。

2.2.1 黑膏的正浮选实验 在初步探索的基础上,用模数为 2.4 的硅酸钠和淀粉作为硅酸盐矿物的抑制剂,进行了黑膏的正浮选试验。试验中采用的是一粗、一精、一扫的实验开路流程,原矿统一用量 50 g。同时,为了评估黑膏的捕收效果,用常规捕收剂油酸钠做了对照试验,浮选流程见图 4。

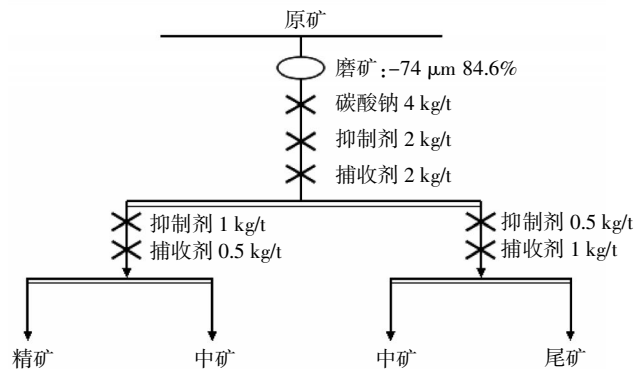


图 4 正浮选工艺流程图

Fig.4 Process flowsheet of direct flotation

2.2.2 黑膏的反浮选实验 在初步探索的基础

上,用磷酸作为磷灰石矿物的抑制剂,用硫酸作为介质调整剂,在 pH5~6 的弱酸性环境中,用黑膏反浮选黄麦岭磷矿。实验采用的是一粗、一精、一扫的开路流程。同时,为了评估黑膏的捕收效果,用十二烷基硫酸钠作为反浮选捕收剂做了对照试验,浮选流程见图 5。

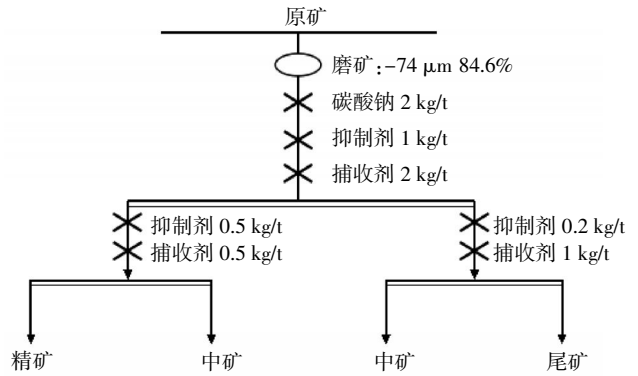


图 5 反浮选工艺流程图

Fig.5 Process flowsheet of reverse flotation

3 结果与讨论

3.1 黑膏的浮选条件试验

3.1.1 磨矿细度和矿浆浓度 磨矿的目的是让胶磷矿充分解离,同时避免过度泥化对浮选造成的不利影响^[6]。如表 2 和图 6 所示,当磨矿时间为 3 h 时,磷精矿品位和回收率都较高。当磨矿时间不足 3 h 时,回收率较低,当磨矿时间大于 3 h 时,虽然回收率上升,但磷精矿品位受到较大影响。综合考虑,磨矿时间定为 3 h。当矿浆质量分数太低时,单位质量的原矿需要消耗较多的药剂,当矿浆浓度太高时,磷精矿品位会降低,综合考虑实验中的矿浆质量分数为 20% 时较为理想,此时不仅单位质量原矿的药剂消耗量在合理区间,而且磷精矿品位相对较高,见图 7。

3.1.2 捕收剂用量和浮选时间 在磨矿时间为 3 h,矿浆质量分数为 20% 的条件下,进行了捕收剂用量优化的实验。黑膏在磷矿的浮选试验中,同时被用作捕收剂和起泡剂。在黑膏用量不足的情况下,对胶磷矿的捕收不充分,正常起泡时间过短,磷精矿上浮率较低。在黑膏过量的情况下,则会出现泡沫过多,起泡时间过长,精矿品味下降。

表 2 磨矿时间和颗粒大小的关系

Table 2 Relationship between ore grinding time and grain size

磨矿时间/h	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
-74 μm/%	71.5	78.4	84.6	86.5	89.4

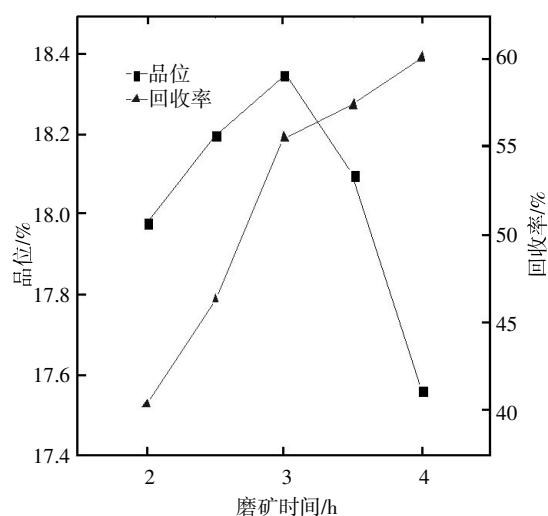


图 6 磷精矿品位和回收率随磨矿时间变化规律

Fig.6 Effects of ore grinding time on the phosphor concentrate grade and percent recovery

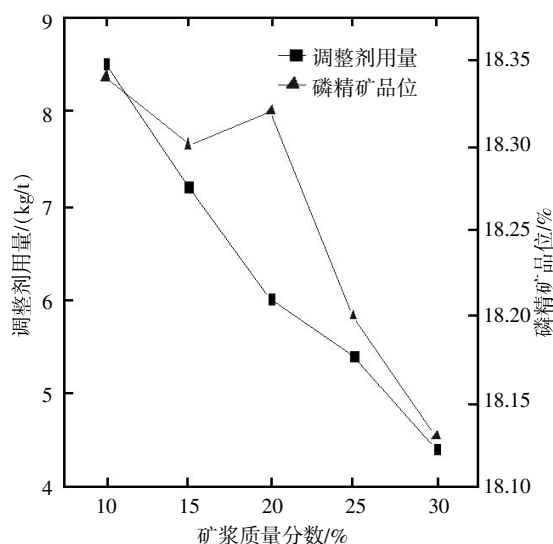


图 7 调整剂用量和磷精矿品位随矿浆质量分数的变化规律

Fig.7 Effects of pulp concentration on phosphor concentrate grade and the regulator dose

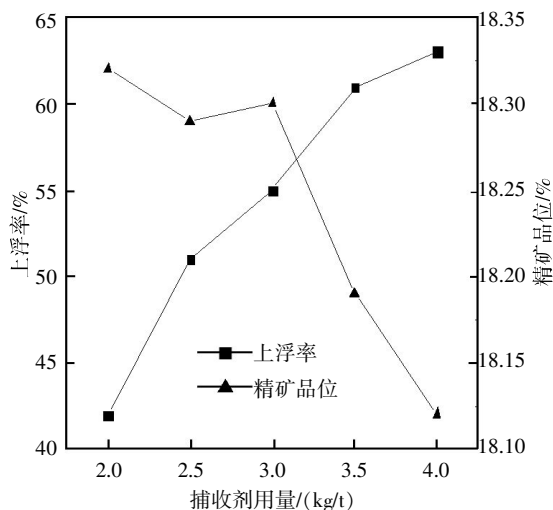


图 8 捕收剂用量对上浮率和精矿品位的影响

Fig.8 Effects of collecting agent dose on phosphor concentrate grade and flotation rate

由图 8 可知,当捕收剂用量在 3 kg/t 原矿时,磷精矿上浮率和品位都在理想范围内,对应浮选时间为 25 min.

3.1.3 调整剂用量 调整剂 Na_2CO_3 主要用来调整矿浆的 pH 值,同时在一定程度上减轻硬水中 Ca、Mg 离子的影响,在一定的 pH 范围内,能使胶磷矿和其它脉石矿物产生较大的浮选差异^[7].如图 9 所示,当 NaCO_3 用量在 4 kg/t 时,磷精矿品位和回收率较高,当 NaCO_3 用量小于 4 kg/t 时,磷精矿品位和回收率较低,当 NaCO_3 用量大于 4 kg/t 时,磷精矿品位和回收率变化不大.综合浮选效果和药剂成本考虑, NaCO_3 用量定位在 4 kg/t.

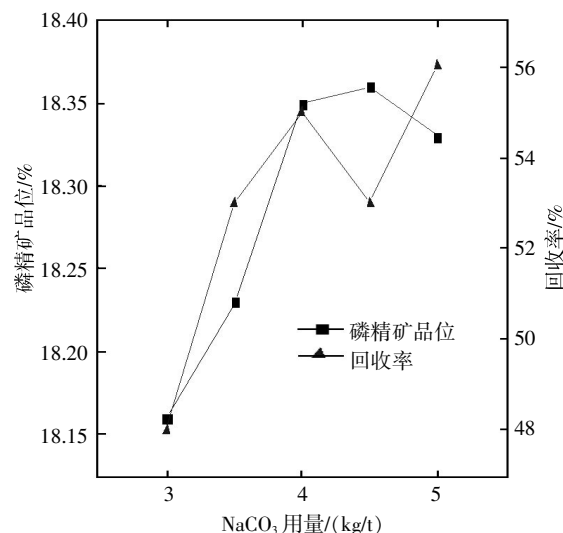


图 9 调整剂用量对磷精矿品位和回收率的影响

Fig.9 Effects of regulator dose on phosphor concentrate grade and recovery rate

3.2 黑膏在不同浮选工艺下的浮选效果

3.2.1 黑膏在正浮选工艺下的浮选效果 分别用模数为 2.4 的硅酸钠和淀粉作为硅酸盐(含碳酸盐)抑制剂,对黄麦岭磷矿进行了正浮选,并用常规捕收剂油酸钠作为对照进行了实验^[8].如表 3 所示,实验结果表明,与油酸钠相比,黑膏的精矿品味要低 3.5 个百分点,同时尾矿品位要高 5 个百分点左右,说明黑膏的选择性明显没有油酸钠的好.但在相同质量原矿的条件下,黑膏最终得到的精矿质量要高一些,说明黑膏的捕收能力很强.同时

表 3 正浮选工艺浮选结果

Table 3 Results of direct flotation

捕收剂	抑制剂	精矿品味/%	尾矿品位/%	精矿质量/g
黑膏	硅酸钠	19.34	9.74	21.3
黑膏	淀粉	19.25	9.86	20.5
油酸钠	硅酸钠	22.82	4.88	18.9

也说明黄麦岭磷矿适合用正浮选工艺进行浮选。

3.2.2 黑膏在反浮选工艺下的浮选效果 用硫酸作为介质调整剂,用磷酸和六偏磷酸钠作为抑制剂,对黄麦岭磷矿进行了反浮选。并用十二烷基硫酸钠作为对照捕收剂进行了实验^[9]。如表 4 所示,实验结果表明,与原矿 P_2O_5 的质量分数 15.52% 相比,无论是黑膏还是十二烷基硫酸钠,用反浮选工艺对品位的提升都相当有限,都没有超过 3 个百分点,其中黑膏的精矿品位更低。实验结果表明黄麦岭磷矿并不适合用反浮选工艺进行浮选,是一种以硅酸盐为主的磷矿。同时也说明黑膏并不是一种性能较好的反浮选捕收剂。

表 4 反浮选工艺浮选结果

Table 4 Result of reverse flotation

捕收剂	抑制剂	精矿品位/%	尾矿品位/%	精矿质量/g
黑膏	硅酸钠	16.53	13.52	15.6
黑膏	淀粉	16.78	13.67	16.4
十二烷基硫酸钠	硅酸钠	18.23	12.11	18.3

4 结语

黑膏的浮选实验结果表明,黑膏作为正浮选捕收剂的性能明显好于作为反浮选捕收剂的性能。表明在黑膏的亲水基团中其主要作用的是羧基,氨基和羟基起到了辅助作用。这证明了本研究第一部分对黑膏的结构推断基本合理。

黑膏作为磷矿的正浮选捕收剂,在浮选过程中展现了较强的捕收性和较弱的选择性,如果能和合适的选择性较强的捕收剂复配,有作为磷矿捕收剂利用的良好前景。

致 谢

在该项目进行过程中,得到湖北惠生药业的帮助,在此表示感谢。

参考文献:

- [1] 徐勇智,范卫东,党登峰,等.维生素 B6 的合成研究进展[J].广州化工,2012,40(6):50-51.
XU Yong-Zhi,FAN Wei-Dong,DANG Deng-feng,et al.Process in synthesis of vitamin B6 [J]. Guangzhou Chemical Industry,2012,40(6):50-51.(in Chinese)
- [2] 陈金芳,万革枝,陈启明,等.湖北某厂以清洁生产为目标的污水治理方案 [J]. 武汉工程大学学报,2014,36(8):1-9.

- CHEN Jin-fang,WAN Ge-zhi,CHEN Qi-ming,et al. Wastewater treatment for cleaner production of HuBei factory [J].Journal of Wuhan Institute of Technology,2014,36(8):1-9.(in Chinese)
- [3] 范卫东,章根宝,党登峰,等.维生素 B6 合成中的 Diels-Alder 反应及重排机理研究 [J]. 广东化工,2012,39(12):73-74.
FAN Wei-Dong,ZHANG Gen-bao,DANG Deng-feng. Study on Diels -alder Reaction and Rearrangement Mechanism in Synthesis of Vitamin B6 [J].Guangdong Chemical Industry,2012,39(12):73-74.(in Chinese)
- [4] 李志国,崔周全.我国磷矿资源节约与综合利用现状分析与对策[J].中国矿业,2013,22(11):54-58.
LI Zhi-guo,CUI Zhou-quan.Countermeasures and situation analysis of phosphate resources conservation and comprehensive utilization in China [J].China Mining Magazine,2013,22(11):54-58.(in Chinese)
- [5] 陈云峰,黄齐茂,潘志权.磷矿浮选捕收剂的研究进展 [J].武汉工程大学学报,2011,33(2):76-80.
CHEN Yun-feng,HUANG Qi-mao,PAN Zhi quan. Progress of flotation collectors for phosphorus ores [J]. Wuhan Institute of Technology,2011,33(2):76-80.(in Chinese)
- [6] 韩双双,魏以和.粒度组成对晋宁磷矿浮选的影响[J].化工矿物与加工,2013,20(5):1-5.
HAN Shuang-shuang,WEI Yi-he. Effects of grain size distribution on flotation behavior of Jinning phosphate ore[J]. Industrial Minerals Processing, 2013, 20(5): 1-5.(in Chinese)
- [7] 罗惠华,饶欢欢,杨婕,等.胶磷矿浮选中碱性联合调整剂[J].武汉工程大学学报,2014,36(5):20-24.
LUO Hui-hua,RAO Huan-huan,YANG Jie,et al.Al-kalescent mixed-regulators in collophanite beneficiation [J].Journal of Wuhan Institute of Technology,2014,36(5):20-24.(in Chinese)
- [8] 方舒.云南磷矿正浮选药剂脱硅机制探讨[J].磷肥与复肥,2013,28(5):89-90.
FANG Shu.Discussion on disiliconisation mechanism of flotation reagents on direct flotation of Yunnan phosphate rock [J].Phosphate and Compound Fertilizer,2013,28(5):89-90.(in Chinese)
- [9] 罗惠华,李秀成,陈慧.胶磷矿反浮选抑制剂 PT-4 与磷酸抑制性能对比研究[J].化工矿物与加工,2013,20(3):1-3.
LUO Hui-hua,LI Cheng-xiu,CHENG Hui.Research of suppression capability of reverse flotation depressor PT-4 and phosphoric acid on collophanite[J]. Industrial Minerals and Processing, 2013,20 (3):1-3.(in Chinese)

Solid waste containing amido and carboxyl as phosphate collector

WANG Ya¹, WANG Yan¹, CHEN Jin-fang²

1.School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2.Key Laboratory for Green Chemical Process(Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: To exploit a solid waste which was produced in the manufacture of Vitamin B6 by oxazole method, its structure was carefully analyzed and the solid waste was put in use in the experiments of phosphate flotation. Infrared spectrum analysis and dissolution experiment in various solvents show that the solid waste is a substance whose molecule weight is relatively large and possesses good surface active property. Carboxyl group and amino group are the main hydrophilic groups. Based on production process and reaction mechanism, the molecular structure was carefully inferred. The direct and reverse flotation experiments using Huangmeiling phosphate were conducted. The effect of direct flotation is better than the reverse flotation, which indicates that carboxyl group is the main hydrophilic group. Besides, the results also show that the solid waste as phosphate collector has better collecting property than sodium oleate but weak selectivity. If the solid waste is remixed with a collector which has good selectivity, it will have a good prospect as phosphate collector.

Keywords: solid waste; phosphate collector; flotation

本文编辑:张 瑞

(上接第 23 页)

Synthesis of 6-methyl-8-amino quinoline

DU Zhi-Ping, HU Xing-xing, DONG Peng, LI Lu-yao, CHEN Shi-yuan

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology),
Wuhan 430074, China

Abstract: 6-methyl-8-amino quinoline is the key species in the synthesis of 5-methyl-1,10-phenanthroline organic chelating ligand. 6-methyl-8-amino quinoline was synthesized by two steps after Skraup reaction and reduction with 4-methyl-2-nitro aniline as the material. In the Skraup reaction, the amount of oxidant was greatly reduced using potassium iodine/sulfuric acid instead of iodine as an oxidant because the strong oxidizability of concentrated sulfuric acid resulted in iodine ion in situ redox cycle. The yield of 6-methyl-8-nitro quinoline reaches 73.1% when the reaction was carried out with the molar ratio of 4-methyl-2-nitro aniline, glycerol, concentrated sulfuric acid to potassium iodide of 1:3:3:0.1, reaction time of 3 h and reaction temperature of 140 °C. The yield of 6-methyl-8-amino quinoline is 73.5% using hydrazine hydrate as a hydrogenation reagent, at the conditions of the molar ratio of hydrazine hydrate to 6-methyl-8-nitroquinoline of 2:1, the 10% dosage of 1:10 mass fraction of palladium carbon hydrogenation catalyst and 6-methyl-nitroquinoline, and reaction time of 9 h.

Key words: 6-methyl-8-nitroquinoline; hydrazine hydrate; 6-methyl-8-aminoquinoline; potassium iodide

本文编辑:张 瑞