

文章编号:1674-2869(2016)01-0068-06

一种新型两性捕收剂的制备及其浮选性能

杨 婕¹, 罗惠华^{1*}, 饶欢欢¹, 李成秀², 陈炳炎²

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041

摘 要:为研究捕收剂的浮选性能,以十二胺和丙烯酸甲酯为原料合成一种两性捕收剂SB-116,并用于四川清平中低品位磷矿浮选试验.考察了物料比、反应时间、反应温度对药剂合成的影响,并通过红外光谱和浮选试验分析合成药剂的浮选性能.结果表明:反应物的物料配比、反应时间、反应温度对反应产物的浮选性能具有一定的影响,最佳的合成条件为十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比1:1.6、反应时间45 min、反应温度68 ℃.合成药剂与原料的红外光谱分析证明十二胺和丙烯酸甲酯发生了化学反应,生成了十二烷基丙氨酸甲酯.单一反浮选、双反浮选以及正反浮选三种工艺流程的对比说明两性捕收剂SB-116在正反浮选中可以得到理想的选矿指标.

关键词:两性捕收剂;合成;SB-116;磷矿浮选

中图分类号:TD923⁺.1 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.012

Preparation and Flotation Performance of Amphoteric Collector

YANG Jie¹, LUO Huihua¹, RAO Huanhuan¹, LI Chengxiu², CHEN Bingyan²

1. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041, China

Abstract: To study the performance of amphoteric collector in phosphate flotation, we synthesized a SB-116 by using dodecylamine and methyl acrylate as raw materials and used it in the flotation of Sichuan Qingping mid-low grade phosphate rock. Effects of the ratio of materials, reaction time and temperature on reagent synthesis were investigated, and the flotation performance of synthetic reagent was analyzed by infrared spectrum and flotation tests. The results indicate that the parameters of the ratio of materials, reaction time and reaction temperature have certain influences on the flotation performance of reaction products, and the optimal synthetic condition is determined at the ratio of dodecylamine and methyl acrylate of 1:1.6, reaction time of 45 min and reaction temperature of 68 ℃. The infrared spectra analysis of synthetic reagent and raw materials proved that dodecylalanine methyl ester was generated through the chemical reaction of dodecylamine and methylacrylate. Compared the three processes of single reverse flotation, double reverse flotation and direct-reverse flotation, we obtained the ideal beneficiation index in direct-reverse flotation by using the amphoteric collector SB-116.

Keywords: amphoteric collector; synthesis; SB-116; phosphate flotation

1 引 言

四川清平磷矿属于中低品位难选硅钙质胶磷矿,这类矿石之所以难选是因为在选矿过程中必须

同时脱除碳酸盐和硅酸盐杂质,才能满足磷肥加工的要求^[1].两性捕收剂是在羧酸分子中引入—NH₂或者是在胺分子中引入—COOH,因而既具有阴离子官能团又具有阳离子官能团,具有良好的水溶性

收稿日期:2015-11-17

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(12120111308750);十二·五科技支撑项目(2013BAB07B01)

作者简介:杨 婕,硕士研究生. E-mail:1241299478@qq.com

*通讯作者:罗惠华,教授. E-mail:luohh68@sina.cn

和抗低温性的特点^[2].之所以认为它的浮选性能较好,主要有两方面的原因:一是其容易与矿物表面的金属原子发生配位而生成具有疏水性的螯合物;二是氨基酸型两性捕收剂具有较高的偶极矩,因而生成与矿物吸附非常牢固的化合物^[3].因此,本研究采用1种简单的合成工艺介绍了1种新型两性捕收剂的合成及其用于四川清平中低品位磷

矿浮选试验的浮选性能.

2 试验部分

2.1 矿样性质

清平磷矿具有典型的四川磷矿石的特征,其倍半氧化物含量较高.其原矿化学多元素分析结果见表1.

表1 清平磷矿原矿化学多元素分析结果
Tab. 1 Multi-elements analysis of Qingping collophanie %

成分	CO ₂	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O
质量分数	3.99	1.98	0.13	3.610	6.096	17.14	22.06	1.99	0.017	0.759
成分	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO
质量分数	38.09	0.247	0.068 1	2.180	0.012	0.017 2	0.516 7	0.020 0	0.016 6	0.10

从原矿性质可以看出,Al₂O₃和Fe₂O₃的质量分数大于8%.针对这类含高倍半氧化物的磷矿石,必须要有选择性更好的捕收剂进行浮选,以降低精矿中倍半氧化物的质量分数,有利于后期磷化工的加工.

2.2 药剂

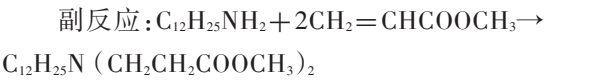
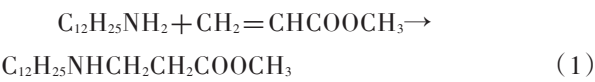
试验的主要药剂:十二胺(化学纯)、丙烯酸甲酯(化学纯)、氢氧化钠(化学纯)、碳酸钠(工业级)、水玻璃(工业级)、硫酸(化学纯)、磷酸(化学纯)、柠檬酸(工业级)、OY-68(武汉工程大学生产)、MXO-135(武汉工程大学生产)、自来水(武汉市).

2.3 仪器

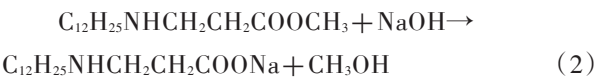
试验的主要仪器设备:XMB-67型200×240棒磨机、XSHF-2-3湿式分样机、XFD3-63型单槽浮选机、XTL2φ260 / φ200多用水环式真空过滤机、101-4A型电热鼓风干燥箱、HJ-6多头恒温磁力搅拌器、Nicolet6700型傅立叶红外光谱仪.

2.4 制备机理

新型两性捕收剂采用丙烯酸甲酯法^[4]即十二胺C₁₂H₂₅NH₂放入烧杯中在60~70℃下加热熔融,一边搅拌一边缓慢滴入1.0~1.6 mol的丙烯酸甲酯CH₂=CHCOOCH₃,反应生成十二烷基丙氨酸甲酯C₁₂H₂₅NHCH₂CH₂COOCH₃,属于放热反应.反应方程式如下^[5]:



在温度为90~100℃的条件下,一边搅拌一边向反应生成的产物中缓慢加入与十二胺摩尔数相同的氢氧化钠水溶液进行皂化反应,反应生成十二烷基丙氨酸钠C₁₂H₂₅NH(CH₂)₂COONa,反应方程式如下:



2.5 合成条件试验

条件试验采用一次一因素法,确定磨矿细度为-0.074 mm质量分数91.6%,采用双反浮选工艺研究丙烯酸甲酯法在不同条件下合成两性捕收剂的浮选性能,由此确定合成的工艺.第1次反浮选条件为硫酸用量12 kg/t,磷酸用量1.5 kg/t,OY-68阴离子型捕收剂用量0.9 kg/t,第二次反浮选条件为只加两性合成药剂,用量为1.2 kg/t,试验流程如图1.

3 结果与讨论

3.1 物料对比对合成药剂浮选性能的影响

为了研究不同配比的丙烯酸甲酯与十二胺所获得的两性捕收剂的浮选性能,控制反应温度为68℃,将丙烯酸甲酯滴加到十二胺中搅拌,十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比分别为1:1、1:1.3、1:1.6、1:2.搅拌反应时间为45 min,在90~100℃条件下进行皂化,配成质量分数2%水溶液进行浮选试验.试验流程如图1,试验结果如图2.

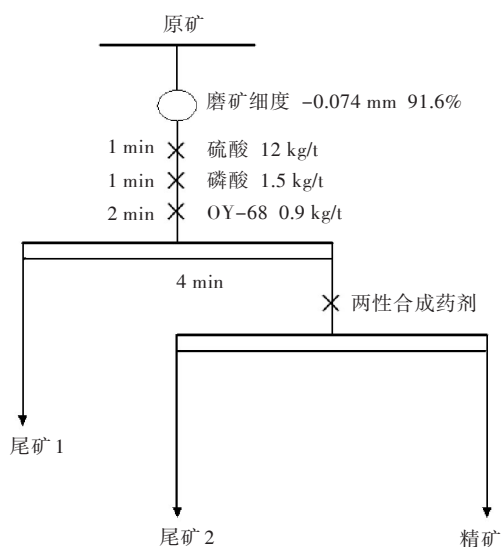


图1 双反浮选试验流程图

Fig. 1 Flowchart of double-reverse flotation test

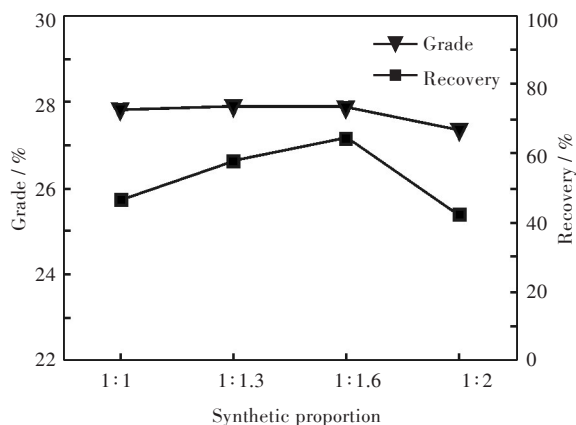


图2 合成比例的影响

Fig. 2 Effects of synthetic proportion on the grade and recovery of concentrate

由试验结果可知,随着合成比例中原料丙烯酸甲酯的增加,精矿品位基本没有变化,仅当十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比为1:2时,精矿品位略有下降,精矿回收率先上升后下降.当十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比为1:1.6时,精矿品位为27.88%,回收率为64.55%,较摩尔比为1:1.3提高了6.82%,较摩尔比为1:2提高了22.65%.当两者的摩尔比为1:1和1:1.3时可能反应程度不够,而当摩尔比为1:2时反应生成的副产物较多,导致浮选效果较差.因此确定十二胺和丙烯酸甲酯摩尔比1:1.6.

3.2 反应时间对合成药剂浮选性能的影响

为了研究不同反应时间所获得的两性捕收剂的浮选性能,控制反应温度为68℃,十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比为1:1.6,改变合成时间,试验流程如图1,试验结果如图3.

由试验结果可知:随着合成时间的延长,精矿

品位在28%~29%之间波动,精矿回收率整体呈现为先上升后下降的趋势.当合成时间为45 min时精矿品位为28.78%,精矿回收率为45.34%.当合成时间为15、45、90 min时比其他合成时间精矿品位较高,但相差不大,合成时间为45 min比合成时间为15 min时回收率提高了5.29%,较合成时间为90 min时提高了6.04%.因此确定合成药剂的反应时间为45 min.

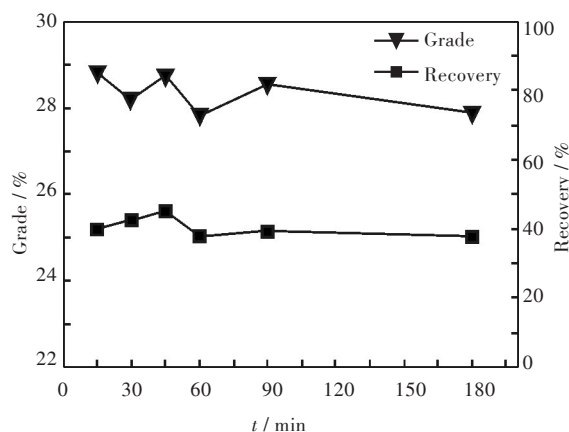


图3 合成时间的影响

Fig. 3 Effects of synthetic time on the grade and recovery of concentrate

3.3 反应温度对合成药剂浮选性能的影响

为了研究不同反应温度所获得的两性捕收剂的浮选性能,控制反应时间为45 min,十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比为1:1.6,改变合成温度,试验流程如图1,试验结果见图4.

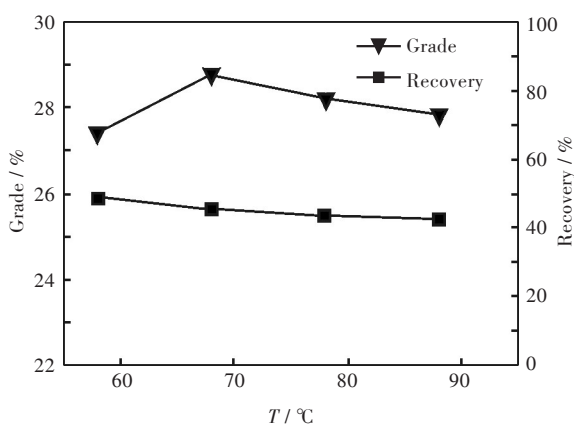


图4 合成温度的影响

Fig. 4 Effects of synthetic temperature on the grade and recovery of concentrate

由试验结果可知:随着合成温度的升高,精矿品位先上升后下降,精矿回收率逐渐降低.当合成温度为68℃时精矿品位最高为28.78%,回收率为45.34%,较合成温度为58℃时精矿品位提高了

1.36%,而回收率仅降低了3.46%,如果再提高合成温度,回收率以及品位呈下降趋势.因此,确定合成药剂的反应温度为68℃.

3.4 合成药剂的红外光谱表征

以十二胺和丙烯酸甲酯作为原料,控制反应摩尔比为1:1.6,反应时间为45 min,反应温度为68℃,合成新型两性捕收剂,命名为SB-116.将十二胺、丙烯酸甲酯和合成药剂SB-116分别进行红外光谱表征,测试结果如图5.

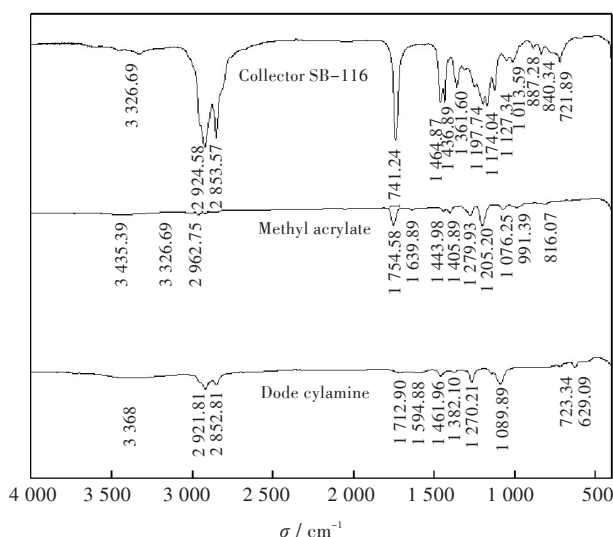


图5 不同药剂的红外光谱图

Fig. 5 FT IR spectra chart of different collectors

十二胺的红外光谱图中 3368.76 cm^{-1} 处是仲胺的N—H伸缩振动吸收峰; 2921.81 cm^{-1} 处和 2852.81 cm^{-1} 处分别是C—H的反对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰; 1594.88 cm^{-1} 处是N—H的变形振动吸收峰; 1461.96 cm^{-1} 和 1382.10 cm^{-1} 处是C—H的弯曲振动吸收峰; 1270.21 cm^{-1} 和 1089.89 cm^{-1} 处是C—N的伸缩振动吸收峰; 723.34 cm^{-1} 是C—H面外弯曲振动吸收峰,对于分子中含有 $(-\text{CH}_2-)_n$ 链节,当 n 大于或等于4时才会出现.

丙烯酸甲酯的红外光谱图中 2925.59 cm^{-1} 处是C—H的对称伸缩振动吸收峰, 1754.58 cm^{-1} 处是酯的C=O振动吸收峰; 1639.89 cm^{-1} 处是C=C的伸缩振动吸收峰; 1443.98 cm^{-1} 和 1405.89 cm^{-1} 处是C—H的弯曲振动吸收峰; 1279.93 , 1205.20 和 1076.25 cm^{-1} 是C—C的伸缩振动吸收峰; 991.39 和 816.07 cm^{-1} 烯烃的C—H面外弯曲振动

吸收峰.

合成药剂SB-116的红外光谱图中特征基团如氨基、酯基、甲基、亚甲基等均存在,只是与原料十二胺和丙烯酸甲酯中键的吸收峰相比有些吸收峰发生了偏移,主要表现为N—H的伸缩振动吸收峰波数下降,C—H的伸缩振动吸收峰波数上升,N—H的变形振动吸收峰波数和C=C的伸缩振动吸收峰消失,证明两者发生了化学反应,生成了十二烷基丙氨酸甲酯.

3.5 合成药剂的浮选性能试验

将合成的两性捕收剂SB-116分别进行单一反浮选、双反浮选和正反浮选的工艺试验对比研究.试验流程及试验结果见表2,反浮选尾矿全元素分析见表3.

从表2和表3中可以看出,单一反浮选精矿品位最高仅为24.26%,反浮选尾矿中MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃的质量分数分别为2.81%, 20.0%, 1.76%, 7.61%,与原矿中分别为3.610%, 17.14%, 2.180%, 6.096%相比并没有太大变化,P₂O₅质量分数为17.6%,相对较高,说明两性捕收剂的分选效果并不明显,想要通过两性捕收剂SB-116一次反浮选同时脱除白云石及硅酸盐等杂质很难实现;双反浮选精矿的最高品位为28.78%,而此时回收率仅仅只有45.34%,反浮选尾矿中MgO的质量分数仅为0.86%,说明第一次反浮选大量脱除了白云石, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃的质量分数分别为20.6%, 2.01%, 6.73%,与原矿相比并没有太大变化,P₂O₅质量分数为22.6%,相对较高,说明两性捕收剂SB-116在酸性条件下脱除硅酸盐矿物和倍半氧化物的效果较差;正反浮选精矿的品位达到30.13%,回收率为77.67%,浮选指标理想且正反浮选中两性捕收剂SB-116用量仅为0.25 kg/t,较单一反浮选和双反浮选中用量均要低很多,反浮选尾矿中SiO₂的质量分数为8.33%,较原矿明显降低,说明正浮选脱除了硅酸盐矿物, Al₂O₃的含量为2.68%, MgO的质量分数为8.31%,较原矿明显提高,说明反浮选大量脱除了白云石, Fe₂O₃的质量分数为1.77%与原矿相比并没有什么变化,P₂O₅质量分数为13.7%,相对较低.因此,以SB-116作为反浮选捕收剂的正反浮选工艺流程在四川清平磷矿选矿中可以得以实现.

表2 试验流程及试验结果
Tab. 2 Test processes and test results

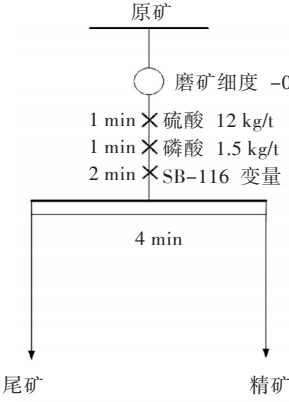
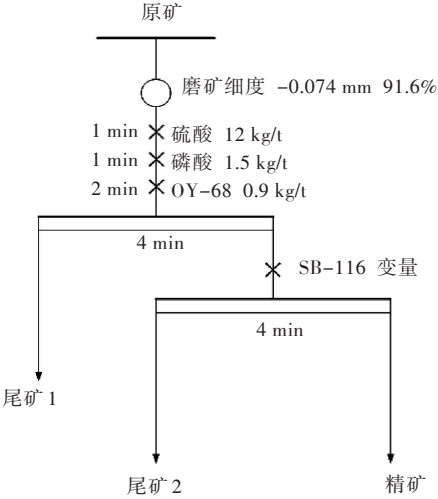
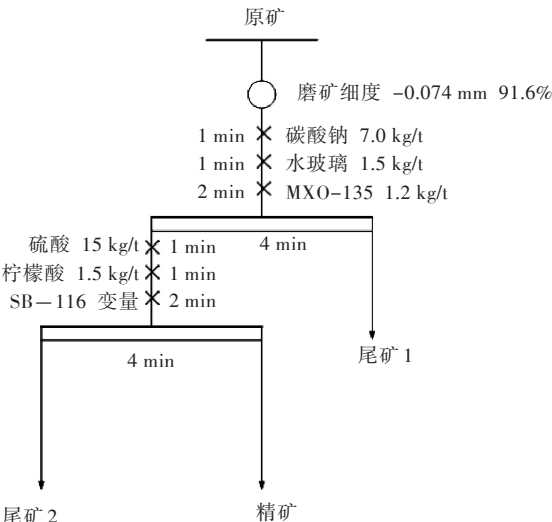
浮选试验流程图	两性捕收剂用量 / (kg/t)	精矿品位 / %	回收率 / %
 <p>原矿</p> <p>磨矿细度 -0.074 mm 91.6%</p> <p>1 min × 硫酸 12 kg/t</p> <p>1 min × 磷酸 1.5 kg/t</p> <p>2 min × SB-116 变量</p> <p>4 min</p> <p>尾矿</p> <p>精矿</p> <p>单一反浮选试验流程图</p>	0.6	23.46	81.05
	0.75	23.87	76.31
	0.9	24.14	73.54
	1.2	24.26	65.52
 <p>原矿</p> <p>磨矿细度 -0.074 mm 91.6%</p> <p>1 min × 硫酸 12 kg/t</p> <p>1 min × 磷酸 1.5 kg/t</p> <p>2 min × OY-68 0.9 kg/t</p> <p>4 min</p> <p>尾矿 1</p> <p>4 min</p> <p>SB-116 变量</p> <p>4 min</p> <p>尾矿 2</p> <p>精矿</p> <p>双反浮选试验流程图</p>	0.6	27.56	60.29
	0.75	28.14	58.38
	0.9	28.20	54.29
	1.2	28.78	45.34
 <p>原矿</p> <p>磨矿细度 -0.074 mm 91.6%</p> <p>1 min × 碳酸钠 7.0 kg/t</p> <p>1 min × 水玻璃 1.5 kg/t</p> <p>2 min × MXO-135 1.2 kg/t</p> <p>4 min</p> <p>硫酸 15 kg/t × 1 min</p> <p>柠檬酸 1.5 kg/t × 1 min</p> <p>SB-116 变量 × 2 min</p> <p>4 min</p> <p>尾矿 1</p> <p>4 min</p> <p>尾矿 2</p> <p>精矿</p> <p>正反浮选试验流程图</p>	0.15	28.90	85.68
	0.2	29.52	82.37
	0.25	30.13	77.67
	0.3	30.29	73.20
	0.4	30.33	69.38

表3 反浮选尾矿全元素分析
Tab. 3 All elements analysis result of tailing of reverse flotation %

成分	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	MnO ₂	CO ₂	TiO ₂	SrO
单反	17.6	2.81	1.76	7.61	32.1	20.0	0.12	1.18	0.04	6.98	1.23	0.33
双反	22.6	0.86	2.01	6.73	31.7	20.6	0.32	0.95	0.02	6.55	1.00	0.45
正反	13.7	8.31	1.77	2.68	43.2	8.33	0.08	0.27	0.09	5.64	1.17	0.20

4 结 语

1)反应物的物料配比、反应时间、反应温度试验表明反应物的物料配比、反应时间、反应温度对反应产物的浮选性能具有一定的影响,并最终确定了最佳的合成条件为十二胺和丙烯酸甲酯的摩尔比1:1.6、反应时间45 min、反应温度68 ℃。

2)合成药剂SB—116的红外光谱图中特征基团如胺基、酯基、甲基、亚甲基等均存在,与原料十二胺和丙烯酸甲酯中键的吸收峰相比有些吸收峰发生了偏移,主要表现为N—H的伸缩振动吸收峰波数下降,C—H的伸缩振动吸收峰波数上升,N—H的变形振动吸收峰波数和C=C的伸缩振动吸收峰消失,证明十二胺和丙烯酸甲酯发生了化学反应,生成了十二烷基丙氨酸甲酯。

3)合成药剂的浮选性能试验即两性捕收剂SB-116的单一反浮选、双反浮选以及正反浮选三种工艺流程的对比说明两性捕收剂SB-116可以在正反浮选中得到理想的选矿指标。

参考文献:

[1] 王巍,黄齐茂,蔡坤,等. 中低品位胶磷矿阳离子捕收

剂应用研究[J]. 化工矿物与加工,2012(4):1-4.

WANG W, HUANG Q M, CAI K, et al. Research on application of a new cation collector for collophanite [J]. Industrial minerals and processing, 2012(4):1-4.

[2] 刘鸿儒,夏鹏飞,朱建光.两性捕收剂的合成[J].湖南化工,1991(2):29-32.

LIU H R, XIA P F, ZHU J G. The synthesis of amphoteric collector[J]. Hunan chemical industry, 1991(2): 29-32.

[3] 吴元欣,张文学,李耀基,等. 云南中低品位胶磷矿加工利用技术方案研究[J]. 武汉工程大学学报,2008, 30(2):1-4.

WU Y X, ZHANG W X , LI Y J, et al. Research on the program of processing and using mid-low grade collophanite ore in Yunnan [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2008, 30(2): 1-4.

[4] BLUESTEIN B R, HITTON C L. Amphoteric surfactants [M]. New York: Marcel dekker incorporated, 1982: 175-228.

[5] 王祖模,徐玉佩.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,1990.

本文编辑:张 瑞