

文章编号:1674-2869(2018)04-0430-05

新型复合棉油脂肪酸捕收剂的制备及其浮选性能

刘连坤^{1,2}, 罗惠华^{*1}, 李成秀³, 程仁举³, 刘 星³, 陈炳炎³

1. 武汉工程大学兴发矿业学院, 湖北 武汉 430074;

2. 宜都兴发化工有限公司, 湖北 宜都 443311;

3. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041

摘 要:以碘值为135的棉油脂肪酸与苹果酸为原料,合成一种含有多官能团的药剂,皂化后与不同表面活性剂复配,获得的产物做为捕收剂,用于四川清平地区的胶磷矿的浮选分离。试验结果表明,苹果酸与棉油脂肪酸的质量比、反应温度、反应时间对药剂的浮选性能有影响,通过试验确定了苹果酸与棉油脂肪酸的质量比、反应温度、反应时间分别为0.06、100℃~110℃、45 min,同时在合成药剂中复配不同的表面活性剂对浮选产生不同的效果。以NP-4和OP-4为混合表面活性剂,其复配比分别为6.25%,复配在合成药剂中,获得的捕收剂称为MPON-135,在原矿品位(P_2O_5)为21.78%、浮选温度为10℃的条件下,采用正浮选一粗一精一扫,反浮选一粗一扫的工艺流程,获得了最终磷精矿 P_2O_5 品位30.70%,精矿产率62.90%,精矿回收率88.66%浮选指标。通过化学改性及与混合表面活性剂NP-4和OP-4复配,有效改善了棉油脂肪酸皂的浮选性能。

关键词:合成;复配;脂肪酸类捕收剂;正-反浮选;胶磷矿

中图分类号:TD952 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.016

Synthesis and Flotation Performance of Novel Cottonseed Oil Fatty Acid Composite as Collophanite Collector

LIU Liankun^{1,2}, LUO Huihua^{*1}, LI Chengxiu², CHENG Renju², LIU Xing², CHEN Bingyan²

1. School of Xingfa Mining Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Yidu Xingfa Chemical Co., LTD, Yidu 443311, China;

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

Abstract: A multifunctional reagent was synthesized with esterification of cottonseed oil fatty acid (an iodine value of 135) with malic acid followed with saponification and compounding with different surfactants. The obtained reagent was used as a collector of collophanite in Qingping area, Sichuan Province. The results indicated that the mass ratio of malic acid to cottonseed oil fatty acid, reaction temperature and reaction time had impacts on the flotation performance of reagent. These parameters were optimized as 0.06, 100℃~110℃, 45 min, respectively. The addition of various surfactants in synthesized reagent also affected the flotation performance. NP-4 and OP-4 mixed surfactant were optimized at a mass ratio of 6.25%, and the composite collector, namely MPON-135 was used in floatation of collophanite with 21.78% P_2O_5 . By the flotation process composed of one roughing, one cleaning and one scavenging in direct flotation and one roughing and one scavenging in reverse flotation at 10℃, the final concentrate was obtained with P_2O_5 grade of 30.70%, yield of 62.90% and recovery ratio of 88.66%. Therefore, the chemical modification and compounding NP-4 and OP-4 mixed surfactant of cottonseed oil fatty acid soap can effectively improve its flotation performance.

Keywords: synthesis; compounding; fatty acid collector; direct and reverse flotation; collophanite

收稿日期:2017-11-23

基金项目:湖北省技术创新重大项目(2017ACA187)

作者简介:刘连坤,硕士研究生。E-mail:656764163@qq.com

*通讯作者:罗惠华,硕士,教授。E-mail:luohh68@sina.cn

引文格式:刘连坤,罗惠华,李成秀,等. 新型复合棉油脂肪酸捕收剂的制备及其浮选性能[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(4): 430-434.

我国磷矿资源总体上具有以下几个主要特点:①分布地区广,但不均匀,主要分布在云南、贵州、四川、湖北和湖南五省,储量约占全国总量的77%^[1-4],东北、华北和华东地区则较少;②易选的磷灰石占总储量的比例不足20%,而难选的胶磷矿却占总储量的80%以上^[5];③多数矿石品位低,中低品位磷矿占总储量的绝大部分,分化矿少,铁、镁、铝等有害杂质含量高,且嵌布粒度极细,造成选别困难;④具有工业价值的大型磷矿以沉积磷块岩为主,占总储量约69%^[6]。研制出低毒、低成本且具有高效能的浮选药剂对我国磷矿资源的可持续发展具有重要意义^[7]。

脂肪酸皂类捕收剂常用于磷矿选矿中,但该类型捕收剂溶解度小、分散性差、耐低温性能差,浮选矿浆时需要加温,不仅增加能耗,而且会降低捕收剂的选择性^[8]。实现磷矿常温浮选和低温浮选一直是磷矿选矿的研究课题。实现磷矿低温浮选的主要途径是对该类型药剂进行改性改型,有合成和复配两种,其中以复配表面活性剂最为常见,通过添加表面活性剂,不仅使捕收剂的水溶性和分散性得到提高,还降低了浮选温度,增强捕收能力^[9-11]。

饶欢欢等^[12]以脂肪酸和柠檬酸为原料合成新型捕收剂柠檬酸酯基脂肪酸,对一元脂肪酸进行改性,并将改性脂肪酸皂化后用于磷矿浮选,在常温20℃的条件下,精矿的产率和回收率均得到了提升。复配表面活性剂对捕收剂具有增效作用,当某些药剂按一定比例复配后,由于药剂分子间的协同效应,复配药剂的浮选效果不是单一药剂浮选效果的简单加和,而是产生了“1+1>2”的效果,因此,复配表面活性剂来改善脂肪酸及其皂类捕收剂的浮选性能受到越来越多的关注^[13-15]。罗

惠华等^[16]探究了表面活性剂Tween80、Tween-80与十二烷基硫酸钠(sodium dodecylsulfate, SDS)的混合物(1:1)、OP-10及脂肪酸甲酯 α -磺酸钠盐对磷矿捕收剂H-2的增效作用,发现捕收剂H-2复配上上述表面活性剂后不仅可以提高捕收剂的选择性,精矿的品位、回收率及选矿效率也均有所提高。

本文以碘值为135的棉油脂肪酸和无水苹果酸为原料,将棉油脂肪酸和苹果酸在一定条件下酯化反应制备出含棉油脂肪酸苹果酯的反应产物,经皂化后复配一定量的混合型烷基聚氧乙烯醚,得到一种新型的改性脂肪酸类捕收剂,并应用于磷矿浮选中。

1 试验部分

1.1 原料及药剂

原料:棉油脂肪酸(工业级)、无水苹果酸(化学纯)、氢氧化钠(化学纯)、壬基聚氧乙烯醚(polyoxyethylene nonyl phenyl ether, NP-4)(工业级)、辛基聚氧乙烯醚(octylphenol polyoxyethylene ether, OP-4)(工业级)。

药剂:碳酸钠(化学纯),配制成质量分数为10%水溶液;水玻璃(工业级),配制成质量分数为5%水溶液;硫酸(工业级),配制成质量分数为10%水溶液;柠檬酸(工业级),配制成质量分数为2%水溶液。

1.2 矿样性质

试验矿样来自我国四川省清平地区,属于什邡磷矿,该硫磷锶铝矿是一种变种的含硫和钙的磷矿。磷块岩、磷锶铝石岩、水云母黏土岩及含磷的高岭石组成其岩系。矿样X射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)多元素分析结果见表1。

表1 矿样XRF多元素分析结果

Tab.1 XRF mulit-element analysis of raw ore

(质量分数:%)

(mass fraction:%)

| P ₂ O ₅ | MgO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | K ₂ O | Na ₂ O | F | S | TiO ₂ | V ₂ O ₅ | Cr ₂ O ₃ | CuO | ZnO | SrO | MnO | 其他 |
|-------------------------------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-------------------|------|------|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 22.02 | 4.14 | 16.15 | 4.89 | 1.20 | 35.87 | 0.53 | 0.10 | 0.98 | 0.91 | 0.14 | 0.013 | 0.007 | 0.005 | 0.009 | 0.315 | 0.05 | 12.67 |

1.3 试验设备

单槽浮选机(XFD-0.5L型)、多功能真空过滤机(RK/ZL- Φ 260 mm/ Φ 200 mm型)、棒磨机(XMB-67型200 mm×240 mm)、电热鼓风干燥箱(101-4A型)、控温磁力搅拌器(HJ-6型)、恒温水浴锅(HH-6)和湿式分样机(XSHF-2-3型)。

1.4 试验方法

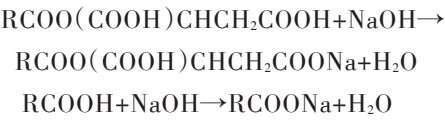
1.4.1 药剂的制备 取一定质量比的苹果酸和碘值为135的棉油脂肪酸于100 mL的锥形瓶中,在

HJ-6多头恒温磁力搅拌器的搅拌下控制合适的温度,反应一定时间,待反应完成后,加入与之等质量的质量分数为20%的氢氧化钠溶液,在80℃~90℃下搅拌反应20 min,发生的酯化反应与皂化反应如下:

酯化反应:



皂化反应:



将皂化产物与表面活性剂按一定质量比混合均匀后,加热搅拌直至性状不再变化,称取一定质量将其配制成质量分数为2%的水溶液,用于胶磷矿的浮选试验。

1.4.2 浮选性能研究 在温度为20℃、磨矿细度为-0.074 mm 92.6%、碳酸钠用量为6.0 kg/t、水玻璃用量为2.0 kg/t、捕收剂用量为0.9 kg/t的浮选条件下,在单槽浮选机中进行常规单一正浮选试验,探究药剂合成的条件。在最佳药剂合成条件下复配混合型表面活性剂,探究其在10℃的低温浮选性能。

2 结果与讨论

2.1 原料比对浮选指标的影响

控制反应温度为120℃,反应时间为60 min,研究苹果酸与棉油脂肪酸的质量比对浮选试验结果的影响,如图1(a)所示。

由图1(a)可以看出,苹果酸与棉油脂肪酸的质量比对精矿品位和选矿效率没有明显的影响;但随着质量比的增加,精矿的回收率先呈增大后减小的趋势,在苹果酸与棉油脂肪酸质量比为0.06时,回收率达到了最大值79.82%,较质量比为

0.04、0.08时分别高6.45%、1.19%。因此,确定苹果酸与棉油脂肪酸的质量比为0.06。

2.2 反应温度对浮选指标的影响

控制苹果酸与棉油脂肪酸的质量比为0.06,研究在不同反应温度反应60 min对浮选试验结果的影响,如图1(b)所示。

由图1(b)可以看出,苹果酸与棉油脂肪酸的合成温度对精矿品位的影响不大;随着合成温度的升高,精矿回收率先呈增大后减小的趋势。当苹果酸和棉油脂肪酸合成温度在100℃~110℃和120℃~130℃时各项浮选指标基本相同。合成温度为100℃~110℃时,产率和回收率分别为70.50%、79.64%,较120℃~130℃时分别提高了0.6%、0.5%;精矿品位和选矿效率分别为24.41%、9.14%,较120℃~130℃分别仅下降了0.13%、0.1%。考虑到合成温度越高合成能耗也会越高,因此,合成药剂的温度确定为100℃~110℃。

2.3 反应时间对浮选指标的影响

控制苹果酸与棉油脂肪酸的质量比为0.06,在100℃~110℃反应不同时间,研究反应时间对浮选试验结果的影响,如图1(c)所示。

从图1(c)可以看出,合成时间对浮选指标的影响不明显。合成时间为45 min时,精矿品位24.67%、精矿回收率81.24%、选矿效率9.74%为较高值,因此,确定45 min为药剂的合成时间。

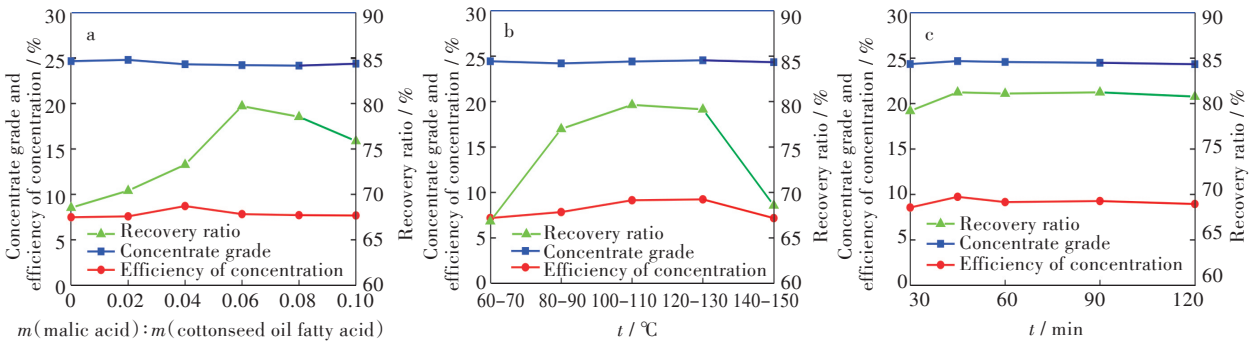


图1 合成条件对浮选指标的影响:(a) $m(\text{苹果酸}):m(\text{棉油脂肪酸})$, (b)反应温度, (c)反应时间
Fig. 1 Effects of synthesis conditions on flotation performance: (a) $m(\text{malic acid}):m(\text{cottonseed oil fatty acid})$, (b)reaction temperature, (c)reaction time

2.4 合成药剂的复配

2.4.1 表面活性剂对浮选指标的影响 为进一步提高药剂的浮选性能,在合成药剂中复配OP系列、NP系列、Tween系列^[16]等表面活性剂,将其均以12.5%的质量分数复配到合成药剂中,搅拌均匀后,配成质量分数为2%的水溶液,用于四川胶磷矿的浮选试验,试验结果见表2。

从表2可看出,在OP系列中复配OP-4的浮选

指标最好,精矿产率和回收率均最高,尾矿品位也很低;NP系列中复配NP-4的浮选指标无论是精矿产率、精矿品位、尾矿品位还是精矿回收率等均优于NP-7;Tween系列的表面活性剂与合成药剂复配,浮选性能均在较低的水平,说明Tween系列表面活性剂对合成药剂没有增效作用。比较OP-4和NP-4的浮选指标可知,OP-4的精矿产率要高些,捕收性能要强;NP-4的精矿品位要高一些,选择性好。

表2 表面活性剂对浮选指标的影响

| Tab. 2 Effects of surfactant on flotation performance | | | | |
|---|----------|--------|-----------|----------|
| 表面活性剂 | 精矿产率 / % | 品位 / % | 精矿回收率 / % | 选矿效率 / % |
| OP-10 | 70.99 | 25.97 | 84.50 | 13.51 |
| OP-7 | 74.49 | 25.72 | 86.54 | 12.05 |
| OP-4 | 75.68 | 25.45 | 88.19 | 12.51 |
| NP-7 | 71.38 | 25.38 | 83.97 | 12.59 |
| NP-4 | 72.01 | 25.66 | 85.79 | 13.78 |
| Tween-80 | 63.05 | 25.11 | 74.04 | 10.99 |
| Tween-60 | 65.05 | 24.01 | 72.21 | 7.16 |

2.4.2 混合表面活性剂对浮选性能的影响 表面活性剂OP-4的捕收能力强,而表面活性剂NP-4的选择性好,探究OP-4和NP-4联合复配是否会产生“1+1>2”的效果。将OP-4和NP-4均以6.25%的质量分数复配到合成药剂中,探究其浮选性能,并与同等复配条件下单独复配OP-4和NP-4进行对比,试验结果见表3。

表3 单一和混合型表面活性剂对浮选指标的影响

| Tab. 3 Effects of single or mixed surfactants on flotation performance | | | | | |
|--|------|--------|--------|-----------|----------|
| 复配类型 | 产品名称 | 产率 / % | 品位 / % | 精矿回收率 / % | 选矿效率 / % |
| OP-4 | 精矿 | 75.68 | 25.12 | 87.04 | 12.51 |
| | 尾矿 | 24.32 | 11.63 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 21.84 | | |
| NP-4 | 精矿 | 72.01 | 25.66 | 85.79 | 13.78 |
| | 尾矿 | 27.99 | 10.94 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 21.54 | | |
| OP-4和NP-4各占50% | 精矿 | 76.61 | 25.20 | 89.35 | 12.74 |
| | 尾矿 | 23.39 | 9.85 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 21.60 | | |

由表3可以看出,表面活性剂质量复配比相同时,同时复配OP-4和NP-4,精矿产率和回收率均得到了提升,尾矿品位下降,精矿品位在两者之间,说明复配OP-4和NP-4产生了“1+1>2”的效果。将同时复配OP-4和NP-4的捕收剂命名为MPON-135。

采用Impact 420型傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR)检测棉油脂肪酸、棉油脂肪酸与苹果酸合成的药剂及MPON-135的FTIR,如图2所示。

由图2可以看出,3种药剂的FT-IR特征曲线均存在3 440 cm⁻¹~3 459 cm⁻¹、3 050 cm⁻¹~2 850 cm⁻¹、1 400 cm⁻¹~1 500 cm⁻¹及720 cm⁻¹~731 cm⁻¹范围的峰。3 440 cm⁻¹~3 459 cm⁻¹在吸收峰位于羟基O—H的伸缩振动吸收带内;3 050 cm⁻¹~2 850 cm⁻¹

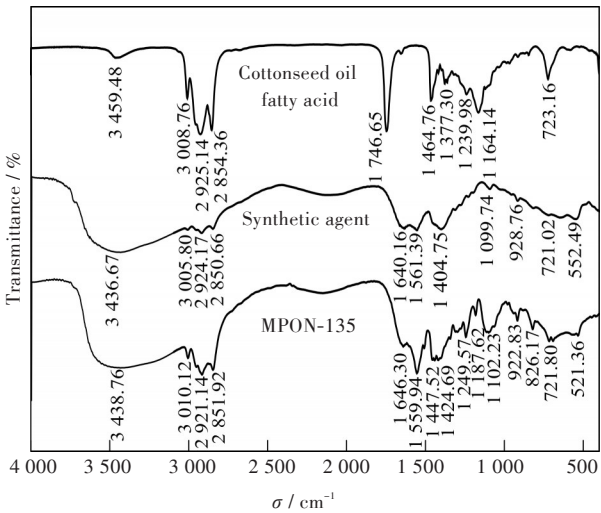


图2 棉油脂肪酸、合成药剂和MPON-135的FT-IR图

Fig. 2 FT-IR spectra of cottonseed oil fatty acid, synthetic agent and MPON-135

范围的峰在烷基的C—H键伸缩振动吸收带内;波数为1 400 cm⁻¹~1 500 cm⁻¹之间的峰,来自—CH₂—的剪切式振动和—CH₃—的反对称变形;723.16 cm⁻¹附近的吸附带是n>4的长链—(CH₂)_n—的平面内摇摆振动吸收带。理论上羧酸基团的羰基C=O吸收带出现在1 750 cm⁻¹~1 650 cm⁻¹之间,但吸收峰的位置因分子结构的差异会有所偏移。合成药剂的FT-IR曲线中新出现的1 099.47 cm⁻¹及MPON-135的FT-IR中新出现的1 102.23 cm⁻¹是酯基的C—O键振动吸收带,MPON-135的FT-IR中新出现的1 187.62 cm⁻¹位于醚基的振动吸收带内。由此可以确定,苹果酸与棉油脂肪酸发生酯化反应生成脂肪酸苹果酯。

2.5 MPON-135低温浮选闭路试验

闭路试验条件:磨矿细度-0.074 mm占91.6%;正浮选采用一粗一精一扫工艺流程,碳酸钠用量为6.0 kg/t、水玻璃用量2.0 kg/t、粗选捕收剂MPON-135用量为1.3 kg/t、扫选捕收剂MPON-135用量为0.3 kg/t,正浮精选不加药,浮选温度10℃;反浮选采用一粗一扫工艺流程,粗选硫酸用量6.0 kg/t、柠檬酸用量0.6 kg/t、MPON-135用量为0.45 kg/t,扫选硫酸用量为3 kg/t。闭路试验流程见图3,闭路数质量流程见图4。

闭路试验结果表明,合成及复配的捕收剂MPON-135在正浮选温度为10℃的低温下,原矿P₂O₅品位21.78%的胶磷矿,经过正浮一粗一精一扫,反浮一粗一扫,中矿顺序返回的闭路试验,可获得精矿P₂O₅品位30.70%,精矿产率62.90%,精矿磷的回收率88.66%,正浮选尾矿品位8.61%,反浮选尾矿P₂O₅品位4.50%的浮选指标。

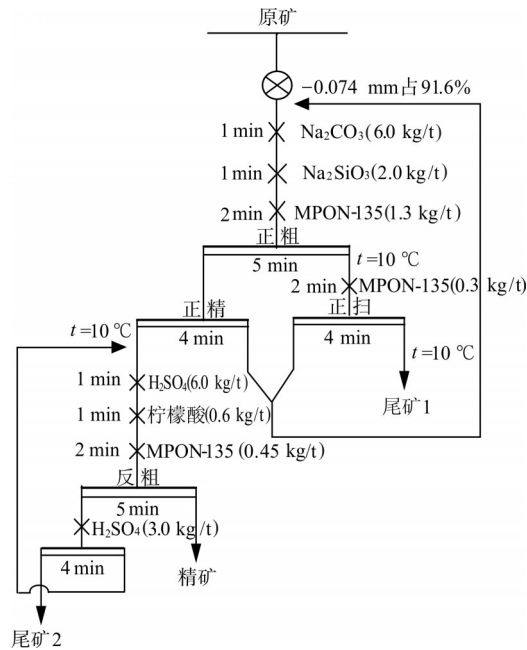


图3 闭路试验流程图
Fig. 3 Flowsheet of closed-circuit flotation

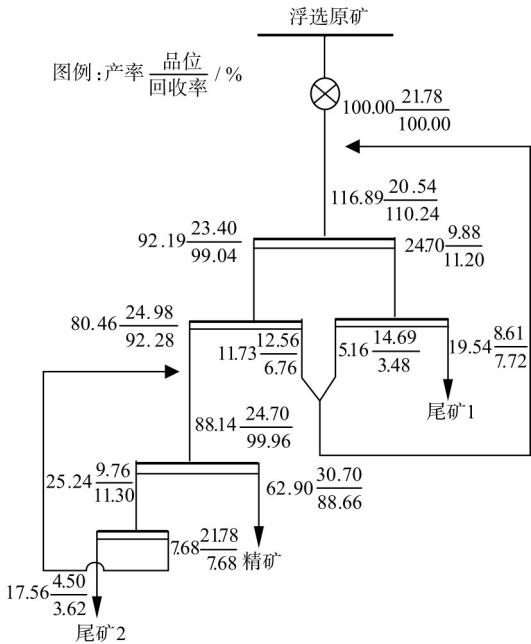


图4 闭路试验数质量流程图
Fig. 4 Closed circuit flotation quantity-quality flowsheet

3 结 语

1)通过单因素试验确定药剂合成的条件为:苹果酸与棉油脂肪酸酸的质量比为0.06,反应时间为45 min,反应温度为100 ℃~110 ℃;合成后的药剂、OP-4、NP-4三者的复配质量比为100:6.25:6.25。
2)原矿 P₂O₅品位为21.78%的四川胶磷矿,经

过正浮一粗一精一扫,反浮一粗一扫的试验流程,经闭路试验可获得精矿 P₂O₅品位30.70%,精矿产率62.90%,精矿磷的回收率88.66%的浮选指标。

3)合成及复配的药剂选择性好且耐低温浮选,既可用做正浮选捕收剂,又可用做反浮选捕收剂,具有很好的工业应用前景。

参考文献:

[1] 尹丽文. 我国磷矿资源开发利用现状及对有关问题的建议[J]. 国土资源情报,2004(10):37-39.
[2] 刘颐华. 我国与世界磷资源及开发利用现状[J]. 磷肥与复肥,2005,20(5):1-5,10.
[3] 陈代农. 展望2000年我国磷资源的开发利用[J]. 矿产综合利用,1984(4):42-45.
[4] 《选矿手册》编辑委员会. 选矿手册:第8卷,第五分册[M]. 北京:冶金工业出版社,1988:14-16.
[5] 曹先军,杨小芹,何漪. 我国磷矿资源合理开发利用的分析与建议[J]. 化工矿物与加工,2005,34(6):1-4.
[6] 金会心,王华,李军旗. 磷矿资源及从磷矿中提取稀土的研究现状[J]. 湿法冶金,2007,26(4):179-183.
[7] 李成秀,文书明. 我国磷矿选矿现状及其进展[J]. 矿产综合利用,2010(2):22-25.
[8] 饶欢欢. 柠檬酸酯基羧酸新型捕收剂的合成及浮选性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2016.
[9] 陈慧,罗惠华. 表面活性剂对棉油皂脚浮选性能的影响[J]. 化工矿物与加工,2008,37(9):1-3.
[10] 罗惠华,朱道鹏,汤家焰,等. 聚氧乙烯烷基酚醚增效酰胺化改性脂肪酸皂的胶磷矿浮选性能[J]. 化工矿物与加工,2017,46(1):8-11.
[11] 陈慧. 复配捕收剂在难选胶磷矿浮选中的性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2010.
[12] 饶欢欢,罗惠华,杨婕,等. 几种柠檬酸改性脂肪酸的浮选性能[J]. 武汉工程大学学报,2015,37(12):21-26.
[13] RAO K H, FORSSBERG K S E. Mixed collector systems in flotation [J]. International Journal of Mineral Processing,1997,51(1/2/3/4):67-79.
[14] SIS H, CHANDER S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants [J]. Minerals Engineering,2003,16(7):587-595.
[15] GUIMARÃES R C, ARAUJO A C, PERES A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation [J]. Minerals Engineering,2005,18(2):199-204.
[16] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等. 不同表面活性剂对改性脂肪酸捕收剂的增效作用[J]. 武汉工程大学学报,2013,35(3):30-33.