

偕氨肟捕收剂对石英和磁铁矿的浮选性能^{*}

张严, 卢宇熙, 王帅, 钟宏

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用羟胺法合成了3-十二烷基氨基丙偕氨肟(简称DAPA)作为铁矿反浮选捕收剂。通过单矿物浮选试验,考察了DAPA和十二胺对石英和磁铁矿的浮选特性,结果表明,在矿浆pH为4~6.5的条件下,DAPA捕收剂对石英的回收率可达到85%以上,同时在此条件下对磁铁矿的回收率均不超过20%,选择性明显优于十二胺。用DAPA对石英和磁铁矿的人工混合矿进行反浮选,在不添加抑制剂的情况下,浮选精矿中TFe品位可达68.78%,可以应用于磁铁矿的脱硅浮选中。Zeta电位测试和红外光谱分析结果显示,DAPA在石英和磁铁矿表面的吸附主要为物理吸附。

关键词:偕氨肟捕收剂;磁铁矿;石英;反浮选

中图分类号:TD923⁺.13;TD951.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)04-0104-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.03.031

Study on the Flotation Performance of Quartz and Magnetite Using Amidoxime as Collector

ZHANG Yan, LU Yuxi, WANG Shuai, ZHONG Hong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: 3-(dodecylamino)-N'-hydroxypropanimidamide (DAPA) was synthesized using hydroxylamine method as a reverse flotation collector for iron ore. Micro-flotation tests were employed to detect quartz and magnetite minerals' flotation behaviors using DAPA and lauryl amine as collectors. The results showed that regulating the pulp pH as 5~6.5, DAPA collector could recover more than 85% of quartz and less than 20% of magnetite, the selectivity was obviously better than dodecylamine. The reverse flotation tests on the artificial mixed ores of quartz and magnetite were made, enhancing the grades of iron to 68.78% without any other reagents added. It could be used in desilicization flotation of magnetite. The Zeta potential measurements and infrared spectroscopy results showed that DAPA adsorption on quartz and magnetite surface is mainly physical absorption.

Key words: amidoxime collector; magnetite; quartz; reverse flotation

我国含有丰富的铁矿资源,总量位居世界前三,但是贫矿占总储量的80%左右,不能直接应用于冶炼,需要进行选别脱除脉石矿物^[1]。铁矿的主要脉石矿物为石英等硅酸盐矿物,因此“提铁降硅”成为铁矿分选的关键。目前铁矿脱硅采用的典型分选工艺是重选—磁选—浮选联合流程,其中浮选阶段主

要采用反浮选的方法^[2-7]。铁矿反浮选分为阴离子反浮选和阳离子反浮选两种,然而阴离子捕收剂存在药剂制度复杂、对温度敏感、需要添加活化剂等缺点,因此应用阳离子捕收剂进行反浮选脱硅具有很好的应用前景并已经投入生产实践中^[8]。其中十二胺因为价格低廉、适用范围广等优点成为铁矿反

* 收稿日期:2019-02-18

基金项目:国家自然科学基金(51774329)

作者简介:张严(1995-),男,河南信阳人,硕士研究生,主要研究方向为选矿药剂的合成与应用,E-mail:162311092@csu.edu.cn。

通信作者:钟宏(1961-),男,浙江龙泉人,教授,博士,主要研究方向为选矿药剂的分子设计与绿色合成,E-mail:zhongh@csu.edu.cn。

浮选中最常用的捕收剂,但是存在选择性较差、泡沫过多等问题^[9-11]。

为了寻找选择性能更好的捕收剂,本研究合成了新型偕氨脒类捕收剂3-十二烷基氨基丙偕氨脒(简称DAPA),并通过单矿物浮选和人工混合矿浮选,考察了DAPA对石英和磁铁矿的浮选分离性能,然后通过一系列表征探讨了DAPA与石英及磁铁矿的作用机理。

1 试验矿样、试剂与试验方法

1.1 矿样和试剂

单矿物及人工混合矿所选用磁铁矿取自辽宁弓长岭铁矿,矿物纯度94.5%;所选用石英取自长沙某石英矿,矿物纯度99.8%。矿样经破碎,手工分选,用研钵磨细后,筛出74~38 mm粒级矿石置于广口瓶备用。

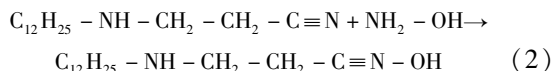
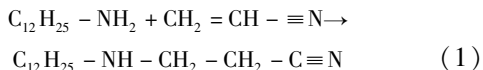
人工混合矿按照磁铁矿和石英单矿物质量比1:1混合制成。

试验所用十二胺为分析纯,用作捕收剂;氢氧化钠和盐酸为分析纯,用作pH调整剂。本试验用水均为一次蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 捕收剂的合成原理与方法

对伯胺进行氰乙基化得到氨基丙腈,随后采用腈基-羟胺法进行偕氨脒类化合物的合成^[12]。合成反应方程式为:



将十二胺18.54 g(0.1 mol)、丙烯腈5.84 g(0.11 mol),和催化剂50%碳酸钾水溶液(碳酸钾水溶液质量为十二胺质量的2%)加入100 mL三颈烧瓶,70℃下反应5 h。将所得液体80℃减压旋转蒸馏1 h,得到清亮无色透明液体3-十二烷基氨基丙腈。称取盐酸羟胺6.95 g(0.1 mol)于100 mL三颈烧瓶中,加入溶剂乙醇30 mL,在冰水浴中缓慢加入氢氧化钠4 g(0.1 mol)进行中和,随后加入无水硫酸镁3 g,搅拌1 h。用布氏漏斗过滤得到无色透明羟胺乙醇溶液。将所得羟胺乙醇溶液、3-十二烷基氨基丙腈加入100 mL三颈烧瓶,在反应温度为80℃的条件下搅拌反应10 h。将所得产物65℃减

压蒸馏2 h,最后得到黄褐色固体。将所得固体用乙酸乙酯和正己烷重结晶三次得到白色粉末状晶体,即为3-十二烷基氨基丙偕氨脒。

1.2.2 浮选试验

单矿物浮选试验在XFGII-5-35型挂槽式浮选机上进行,主轴转速为1 650 r/min。每次称取2.0 g矿物放入40 mL浮选槽中,加入30 mL蒸馏水,搅拌调浆2 min后,用一定浓度的盐酸或氢氧化钠溶液调节pH值后搅拌2 min,最后加入捕收剂,搅拌3 min,浮选5 min,将精矿和尾矿分别过滤、烘干、称重并计算回收率。

人工混合矿的浮选流程同单矿物浮选,矿样为2.0 g的人工混合矿(磁铁矿和石英各1.0 g)。浮选结束,测量精矿与尾矿的质量、铁的品位以及SiO₂的含量,计算铁和硅的回收率。

1.2.3 Zeta 电位分析

在玛瑙研钵中将矿样研磨至5 μm以下,在100 mL锥形瓶中加入一定量矿样和30 mL蒸馏水,调节pH值后加入一定浓度的捕收剂或等量蒸馏水,于恒温振荡器中震荡30 min,采用美国Brookhaven公司生产的ZetaPALS动电位仪进行Zeta电位测量。每次试验重复三次,取三次试验的平均值。

1.2.4 红外光谱分析

在玛瑙研钵中将矿样研磨至5 μm以下,在100 mL锥形瓶杯中加入一定量矿样和50 mL蒸馏水,调整矿浆pH值后加入一定浓度的捕收剂或蒸馏水,于恒温振荡器中震荡6 h。将矿样过滤并用蒸馏水洗涤3次,然后真空干燥24 h。采用KBr压片法在美国Nicolet公司生产的AVATAR360型傅立叶变换红外光谱仪上测定。

2 试验结果与讨论

2.1 捕收剂的结构表征

2.1.1 红外光谱分析

图1为偕氨脒捕收剂DAPA的红外光谱图。其中,3 480.48 cm⁻¹处的峰应归属于-NH₂的伸缩振动峰;3 363.36 cm⁻¹应归属于-NH-、-NH₂的基团伸缩振动峰;3 270.93 cm⁻¹处的峰应归属于-OH的伸缩振动峰;2 922.96 cm⁻¹和1 383.82 cm⁻¹处的峰应归属于-CH₃的伸缩振动峰;2 851.41 cm⁻¹和1 472.32 cm⁻¹处的峰应归属于-CH₂的伸缩振动

峰;1 664.41 cm^{-1} 处的峰应归属于 C = N 基团的伸缩振动峰;933.70 cm^{-1} 处的峰应归属于 N - O 伸缩振动峰^[13,14]。由红外结果可知,合成了氨基脒氨脒类目标产物。

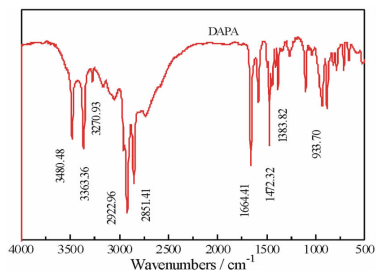


图1 DAPA 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrogram of the DAPA

2.1.2 核磁共振分析

以氘代 DMSO 为溶剂,对 3 - 十二烷基氨基丙脒进行了核磁共振氢谱 (^1H NMR) 分析。DAPA 捕收剂 ^1H NMR 谱图中各质子的化学位移 (δ) 及其归属具体如下:0.86 (t, 3H, $J = 7.2$ Hz), 1.22 ~ 1.39 (m, 20H), 2.08 (t, 2H), 2.41 ~ 2.49 (m, 2H), 2.59 ~ 2.70 (m, 2H), 3.33 (m, 1H), 5.39 (s, 2H), 8.72 (s, 1H)。

2.2 单矿物浮选试验结果

2.2.1 pH 条件试验

在捕收剂用量为 20 mg/L 的条件下,考察不同矿浆 pH 条件下 DAPA 和传统阳离子捕收剂十二胺 (以下简称 DDA) 对石英和磁铁矿的浮选性能,试验结果如图 2 所示。

由图 2 可知,脒氨脒化合物 DAPA 对石英的回收率随着 pH 的增加先增加后减小,在 pH = 6 时,达到最大值,在 pH > 8 或者 pH < 4 时,回收率急速下降。在 pH = 4 ~ 6.5 的情况下,DAPA 对石英有着良好的浮选性能,回收率可以达到 85% 以上。在 pH = 6 的情况下,DAPA 捕收剂对石英的浮选性能最强,回收率可以达到 90%。DDA 对石英也具有良好的浮选性能,在 pH = 6.5 时,DDA 对石英的回收率可以达到 86%,但是在偏酸性条件下,DDA 对石英的浮选性能明显弱于 DAPA 捕收剂。DDA 和 DAPA 对磁铁矿的回收率都随着 pH 的增加而先增加后减小,分别在 pH 值为 6 和 8 时达到最大值。在 pH 值为 6 ~ 8 的情况下,DDA 对磁铁矿有着较强的捕收性能,其浮选回收率保持在 80% 以上。而在整个试验 pH 值范围内,DAPA 对磁铁矿的回收率均不超过 20%。

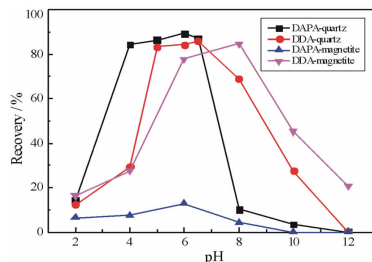


图2 矿浆 pH 对两种捕收剂浮选的影响

Fig.2 The effect of slurry pH on flotation with two collectors

由试验结果可知,在 pH 值为 4 ~ 6.5 的条件下,DAPA 对石英的浮选性能优于 DDA,同时对石英 - 磁铁矿体系的选择性优于 DDA。考虑到试验结果,选择 pH = 6 作为 DAPA 选择性浮选石英的最优 pH 值条件。

2.2.2 捕收剂用量条件试验

固定矿浆 pH 为 6,考察两种捕收剂的浓度对石英和磁铁矿浮选性能的影响,试验结果如图 3 所示。

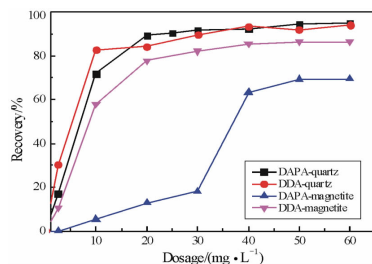


图3 捕收剂浓度对两种捕收剂浮选的影响

Fig.3 The effect of collector concentration on flotation by two collectors

由图 3 可知,在 pH = 6 的情况下,两种捕收剂对石英和磁铁矿的浮选性能都随着浓度增加而增加。其中,DAPA 对石英的回收率在浓度大于 20 mg/L 后趋于稳定,且超过 90%。在浓度为 50 mg/L 时,DAPA 对石英的回收率达到 95.08%。DDA 对石英的回收率在浓度大于 10 mg/L 时趋于稳定,且超过 80%。在浓度较高的情况下,DAPA 对石英的浮选性能优于 DDA。DAPA 对磁铁矿的回收率在试验范围内均明显低于 DDA 对磁铁矿的回收率,说明 DAPA 有着更好的选择性浮选性能。考虑到药剂成本,选择 20 mg/L 作为 DAPA 选择性浮选石英的最佳浓度条件。

单矿物浮选试验说明脒氨脒类捕收剂 DAPA 有着比 DDA 更好的对石英的选择性捕收能力。DAPA 在矿浆 pH 值为 6、捕收剂浓度为 20 mg/L 时,对石英的浮选性能最好,且此时 DAPA 对磁铁矿的捕收

性能较弱。考虑到经济成本以及强酸性条件下设备的腐蚀,选取矿浆 pH 值为 6、捕收剂浓度为 20 mg/L 作为 DAPA 选择性浮选石英的最佳条件。

2.3 人工混合矿浮选试验结果

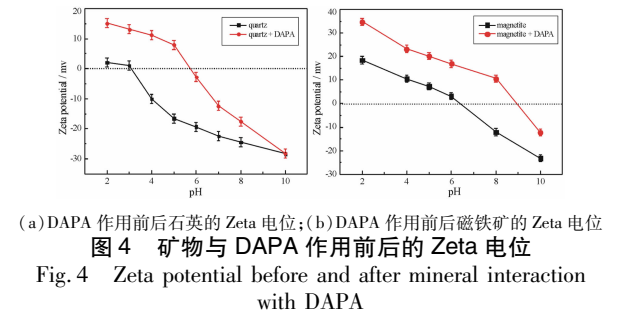
根据单矿物浮选试验结果,在矿浆 pH 为 6、捕收剂 DAPA 浓度 20 mg/L 条件下对人工混合矿进行浮选分离试验,试验为一次精选,结果如表 1 所示。

表 1 人工混合矿浮选试验结果 /%					
Table1 Flotation test results of the artificial mixed ore					
Product	Weight	Grade		Recovery	
		TFe	SiO ₂	TFe	SiO ₂
Tailings	61.23	12.65	79.71	22.50	97.61
Concentrates	38.77	68.78	5.02	77.50	3.39
Feed	100.00	34.41	50.00	100.00	100.00

表 1 数据表明,单一使用 DAPA 作为石英的捕收剂,在不添加起泡剂及抑制剂的条件下,即可实现磁铁矿与石英的分离。反浮选后精矿中 TFe 品位达到 68.78%,说明 DAPA 可以用于磁铁矿的反浮选。

2.4 Zeta 电位测试结果

石英和磁铁矿与 DAPA 作用前后的动电位与 pH 的关系如图 4 所示。



由图 4 可知,不添加捕收剂的情况下石英与磁铁矿的 Zeta 电位随着 pH 值的增大而较小,零电点分别为 3.09 和 6.37,与文献报告的数值相符^[15]。当 pH 值大于零电点时,矿物的 Zeta 电位为正,矿物表面带正电;当 pH 值小于零电点时,矿物的 Zeta 电位为负,矿物表面带负电。

与 DAPA 捕收剂作用后,在整个 pH 值范围内磁铁矿与石英的 Zeta 电位明显正方向移动,引起石英和磁铁矿表面正电荷大幅度增加,零电点分别右移至 8.92 和 5.72。说明 DAPA 主要是以带正电荷的阳离子形式吸附于石英与磁铁矿表面,并且与矿物表面发生静电作用。在 pH 值大于零电点时,矿物表面带负电,此时 DAPA 仍然能使石英与磁铁矿

的 Zeta 出现正方向移动,说明 DAPA 与磁铁矿作用时,可能产生了氢键作用和键合作用^[16]。

2.5 红外光谱分析结果

图 5 为偕氨脒类捕收剂 DAPA 作用前后石英的红外光谱图,图 6 为 DAPA 作用前后磁铁矿的红外光谱图,与文献中报道结果相符^[17,18]。

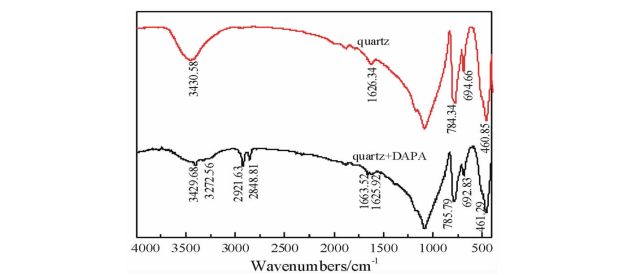


图 5 DAPA 作用前后石英的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of quartz before and after action of DAPA

由图 5 可知,在石英红外光谱的 1 088.61 cm^{-1} 处为 Si - O 反对称伸缩振动峰,784.34 cm^{-1} 和 694.66 cm^{-1} 处为 Si - O - Si 对称伸缩振动吸收峰,是四面体聚合的结果,460.85 cm^{-1} 处为 Si - O 弯曲振动峰,3 430.58 cm^{-1} 和 1 626.34 cm^{-1} 处为 H₂O 的收缩振动峰(水峰为矿石在空气中吸水所致,下同)^[13,19]。石英与 DAPA 作用后,其红外光谱中除了出现相应矿物的谱带外,在 3 272.56 cm^{-1} 处出现捕收剂 DAPA 中 -OH 的收缩振动峰,在 1 663.52 cm^{-1} 处出现 DAPA 中 C = N 的收缩振动峰,表明 DAPA 已经在矿物表面发生了吸附;在 2 921.63 cm^{-1} 和 2 848.81 cm^{-1} 处的峰可能是 DAPA 中 -CH₃ 和 -CH₂- 的收缩振动峰偏移所形成的,其他峰位置未见明显变化,说明 DAPA 与石英作用时并没有生成新的物质,应属于物理吸附。同时因为 DAPA 中 -CH₃ 和 -CH₂- 的峰位置出现偏移,结合 Zeta 电位结果分析,认为 DAPA 与石英可能产生氢键作用^[3]。

从图 6 可知,在磁铁矿的红外光谱中,572.30 cm^{-1} 处出现 Fe - O 的收缩振动峰,3 436.63 cm^{-1} 和 1 631.27 cm^{-1} 处为 H₂O 的收缩振动峰^[13,20]。磁铁矿与 DAPA 作用后,除了磁铁矿本身的峰外,在 2 921.54 cm^{-1} 和 2 852.25 cm^{-1} 处还出现了 DAPA 中 -CH₃ 和 -CH₂- 的收缩振动峰,说明 DAPA 捕收剂在磁铁矿表面发生了吸附作用。其他峰位置未见明显变化,说明磁铁矿与 DAPA 作用后没有生成

新的物质,应该属于物理吸附。

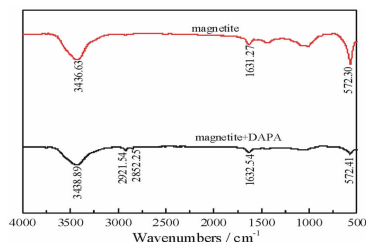


图6 DAPA作用前后磁铁矿的红外光谱图

Fig. 6 Infrared spectra of magnetite before and after action of DAPA

3 结论

针对传统阳离子捕收剂十二胺选择性差的问题,本文合成了一种新型偕氨肟类捕收剂。考察了其与石英和磁铁矿的浮选行为,并与十二胺进行对比;应用该捕收剂实现了石英与磁铁矿的分离;探究了其对于石英和磁铁矿的作用机理。

(1)DAPA对石英有着良好的捕收性能,且对石英的选择性捕收能力优于十二胺。

(2)在不添加其它药剂的情况下,使用DAPA作捕收剂即可实现磁铁矿-石英的分离,分离后精矿中TFe可达到68.78%。

(3)Zeta电位和红外光谱结果表明:DAPA在石英表面可以产生吸附作用,吸附后红外光谱中无新峰生成,证明吸附形式应为物理吸附,考虑到矿物与药剂作用后Zeta电位上升,证明吸附应以静电吸附为主,可能有氢键吸附;DAPA在磁铁矿表面也产生了物理吸附,其红外光谱也没有新峰生成,证明吸附形式同样应为物理吸附。

参考文献:

- [1] 余永富. 我国铁矿矿冶形势及技术发展现状[J]. 矿产保护与利用, 2005(6): 43-46.
- [2] A·c·阿鲁吉欧,周廷熙,李长根. 铁矿浮选药剂[J]. 国外金属矿选矿, 2006, 43(2): 4-7.
- [3] 任建伟. 铁矿石高效反浮选药剂理论和应用研究[D]. 长沙:

中南大学, 2004.

- [4] Vieira A M, Peres A E C. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz[J]. Minerals engineering, 2007, 20(10): 1008-1013.
- [5] 张勇, 贺慧军, 王伟. 弓长岭矿山公司铁精矿提铁降硅工艺的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(1): 34-37.
- [6] 董颖博, 林海, 傅开彬, 等. 某复杂难选铁矿石提铁降硅工艺研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(6): 36-38.
- [7] 罗良飞. 袁家村闪石型磁铁矿选矿技术开发[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 61-65.
- [8] 高林章, 王义达, 马厚辉. 提高铁精矿铁品位降低SiO₂含量的研究及应用[J]. 金属矿山, 2004(3): 17-19.
- [9] 邹文博. 几种阳离子捕收剂对氧化铁矿的反浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [10] 邱廷省, 张卫星, 方夕辉, 等. 铁晶石阳离子反浮选技术研究进展及应用现状[J]. 金属矿山, 2012, 41(2): 89-93.
- [11] 蔡振波. 阳离子捕收剂用于铁矿石反浮选提铁降硅的研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2010.
- [12] 张慧丽. 苯基偕胺肟的合成与性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.
- [13] Long D A. Infrared and Raman characteristic group frequencies; Third Edition [M]. Chichester: George Socrates John Wiley and Sons, Ltd., 2001.
- [14] 蒋玉仁, 薛玉兰. 甲基苯基偕胺肟合成及其捕收性能研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2000, 8(3): 230-235.
- [15] Huang Z G, Zhong H, Wang S, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1, 2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide)[J]. Chemical engineering journal, 2014, 257(6): 218-228.
- [16] Luo B, Zhu Y, Sun C, et al. The flotation behavior and adsorption mechanisms of 2-((2-(decyloxy)ethyl)amino)lauric acid on quartz surface[J]. Minerals engineering, 2018, 117: 121-126.
- [17] 伍喜庆, 刘长森, 黄志华. 石英浮选的新型捕收剂—N-十二烷基-β-氨基丙酰胺[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(3): 412-416.
- [18] Li W, Wei S, Liu R Q. Mechanism of separating muscovite and quartz by flotation[J]. Journal of central south university. 2014, 21(9): 3596-3602.
- [19] 贾静文. 几种不同类型捕收剂对石英的捕收性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [20] 王义刚, 聂小安. 磁性固体酸催化剂S₂O₈²⁻/ZrO₂-TiO₂-Fe₃O₄的制备及其催化合成乙酰丙酸[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(1): 26-32.

引用格式: 张严, 卢宇熙, 王帅, 等. 偕氨肟捕收剂对石英和磁铁矿的浮选性能[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 104-108.

ZHANG Yan, LU Yuxi, WANG Shuai, et al. Study on the flotation performance of quartz and magnetite using amidoxime as collector [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4): 104-108.