

磷矿反浮选脱硅药剂的合成与应用

徐廷航, 龙秉文, 张逸, 邓伏礼, 戴亚芬, 张丽丽, 丁一刚

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430205)

摘要: 针对现有磷矿反浮选脱硅药剂浮选指标不佳、泡沫粘稠等问题, 以脂肪酰氯、N,N-二甲基乙醇胺、溴乙烷为原料, 合成出一种高效、适应酸性矿浆条件且对环境友好的含酯基季铵盐捕收剂 X-12。结果表明: 在单矿物浮选实验中, X-12 捕收剂在矿浆 pH=5 的条件下对石英有很好的分选效果; 用 X-12 捕收剂和抑制剂三聚磷酸钠 (STTP) 对原矿 P_2O_5 品位 25.74%, MgO 品位 2.18%, SiO_2 品位 16.33% 的高硅磷矿直接进行单一反浮选脱硅, 获得了磷精矿中 P_2O_5 品位为 30.42%、回收率 82.21%、 SiO_2 品位 6.59%、脱硅率 69.95% 的指标。通过与自合成的 X-10 和 X-14 的浮选指标对比, 研究不同长度的疏水基团对浮选指标的影响, 发现捕收剂 X-12 具有更好的浮选性能; 与传统捕收剂十二胺、十四烷基三甲基溴化铵 TTAB 的浮选指标对比, 表明在浮选药剂的疏水基团中引入酯基能改善浮选药剂的浮选泡沫性能和浮选指标。

关键词: 磷矿; 脱硅; 合成; 反浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.009

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0057-07

磷矿反浮选脱硅药剂主要为含氮的亲固基团的阳离子捕收剂, 多为脂肪伯胺、醚胺、酰胺、叔胺、季铵捕收剂, 其作用机理是捕收剂分子在矿浆中能产生 $(-NR_3)^+$ 基团吸附在动电位为负的硅酸盐矿物颗粒表面。目前工业上浮选脱硅中运用最多的捕收剂是十二胺, 但由于存在在水中的溶解度小、对矿泥敏感和浮选泡沫发粘等缺点, 因而十二胺在浮选脱硅方面的使用受到局限。后来研究人员发现 $(-O-CH_2-)$ 极性基团插入脂肪胺的长链碳链中可以很好解决在水中溶解度小的问题, 葛英勇等^[1]开发了一系列的醚胺类捕收剂, 通过双反浮选闭路实验, 将 P_2O_5 品位为 25.07% 的磷矿富集, 得到 P_2O_5 品位 32.51%、MgO 品位 0.87% 的磷精矿, 回收率高达 91.23%。然而醚胺捕收剂相较十二胺, 生物降解性能较差, 且合成原料丙烯腈有剧毒。

多胺类捕收剂也被证明可有效浮选硅质矿物, 李信等^[2]设计合成了一种多胺类捕收剂 N, N-二(3-氨基丙基)十二烷基胺, 并应用于 P_2O_5 品位 17.88% 的高硅钙质磷矿的选矿, 经过正反浮选工艺, 获得 P_2O_5 品位为 30.02%, MgO 含量为 0.89% 的磷精矿。但多胺类捕收剂存在浮选选择性有待提高的问题。吴中贤等^[3]对一种自合成名为 KDJ 的磷矿脱硅捕收剂进行反浮选脱硅实验, 研究表明 KDJ 可在酸性矿浆中进行选矿, 在 KDJ 用量为 1.25 kg/t 的情况下, P_2O_5 品位 26.53%、MgO 品位 0.8%、 SiO_2 品位 16.38% 的脱镁磷精矿经一粗两扫的反浮选脱硅闭路实验, 获得了磷精矿 P_2O_5 品位 29.75%、 P_2O_5 回收率 93.37%, SiO_2 品位 12.63% 的指标。精矿 P_2O_5 品位没超过 30%, SiO_2 品位依然很高, KDJ 脱硅效率不够理想。所以, 开发一种

收稿日期: 2020-12-23

基金项目: 湖北省技术创新专项 (2018ACA153)

作者简介: 徐廷航 (1997-), 男, 硕士研究生, 主要研究磷矿浮选药剂合成。

通讯作者: 丁一刚 (1963-), 男, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为磷化工。

选择性好、捕收性强、绿色环保的反浮选药剂对中低品位胶磷矿资源的高效利用意义重大。

捕收剂分子一般由非极性的碳长链和极性的亲固基构成。在一定范围内,非极性基的加大会提高药剂的捕收性能,但过度的加大非极性基会导致药剂的选择性下降;同时极性基团过多的加入,比如胺基(-NH₂)、羟基(-OH),会增大药剂分子的临界胶团浓度(CMC),虽然增加了药剂分子的溶解性,但减弱捕收剂的疏水能力,使得泡沫稳定性降低,从而降低捕收剂的捕收性能^[4-5]。

Swagat S. Rath 等^[6]基于密度泛函理论(DFT)的方法来研究胺类捕收剂与石英表面的相互作用,通过 DFT 计算得出的氢键几何形状和吸附能,表明与醚胺和脂肪伯胺相比,酯胺是更强的表面活性剂。而且由于酯基的特性,在碳长链中引入酯基可以增强阳离子捕收剂的生物降解性能^[7]。李光音等^[8]采用分子动力学的方法研究了不同条件下胺类捕收剂石英的吸附行为,并对吸附过程进行了量子计算,研究表明季铵捕收剂的浮选石英效果较优。

基于上述的理论研究,本研究设计合成一种含酯基季铵盐阳离子捕收剂,通过单矿物浮选实验验证其效果,再对中低品位硅镁质胶磷矿进行反浮选脱硅浮选实验,通过矿物颗粒粒度、抑制剂、捕收剂用量、pH 值、药剂碳长链长度等单因素条件实验,并与传统捕收剂进行浮选性能和泡沫性能比较,评估酯基季铵盐捕收剂对磷矿反浮选脱硅性能。

1 实 验

1.1 实验试剂及原料

实验用化学试剂主要有脂肪酰氯、N,N-二甲基乙醇胺、溴乙烷、二氯甲烷、无水硫酸镁、碳酸氢钠、三聚磷酸钠(STTP),氢氧化钠、盐酸、十二胺、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)、乙酸

乙酯、异丙醇,冰乙酸均为外购。

实验用石英砂(分析纯)由郑州派尼化学试剂厂生产。石英砂首先用陶瓷球磨机进行细磨,再用 0.074 mm 和 0.037 mm 筛子湿筛分离出 -0.074+0.037 mm 粒径的样品,用盐酸浸泡一天后洗涤,再用乙醇浸泡,过滤,烘干备用。

胶磷矿的单矿物样品为实验室自制,全元素分析结果分别见表 1、2。

表 1 胶磷矿单矿物化学组成分析/%

Table 1 Chemical composition analysis of pure cellophane minerals

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
36.18	46.01	0.41	3.57	1.13	0.62	0.35	0.52	0.142

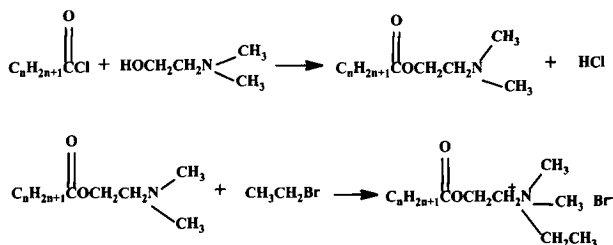
表 2 硅镁质胶磷矿化学组成分析/%

Table 2 Analysis of magnesia siliceous collophane chemical composition

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	F	Na ₂ O	TiO ₂
25.74	43.73	2.18	16.33	4.29	1.99	1.84	1.47	0.634	0.368

1.2 浮选药剂的合成

以脂肪酰氯、N,N-二甲基乙醇、溴乙烷为反应物,在一定条件下合成产物,再经过提纯得到目的产物。反应原理为:



具体步骤:将一定量的 N,N-二甲基乙醇胺倒入三口烧瓶中,加入 50 mL 的二氯甲烷作为溶剂,量取 n(C₁₂H₂₃ClO):n(C₄H₁₁NO)=1:2 的十二酰氯于恒压漏斗中,在冰水浴下缓慢滴加脂肪酰氯,搅拌回流 4 h。反应完,用 70 mL 质量分数为 5% 的碳酸氢钠洗涤,再用分液漏斗分液,重复三次,除去反应混合物中的 N,N-二甲基乙醇胺和盐酸。将分液后的下层油相用无水硫酸镁除水,然后再旋蒸去除油相中的二氯甲烷溶剂,最后得到无色无味的中间产物酯胺。

将一定量的上述中间产物倒入三口烧瓶中,

加入 50 mL 异丙醇作为溶剂，在通氮气的条件下，缓慢滴加与中间产物摩尔比为 n （中间产物）： n （ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ ）=1:2 的溴乙烷，反应温度 50°C ，搅拌 6 h，将反应混合物旋蒸除去异丙醇和未反应完的溴乙烷，用乙酸乙酯洗涤，然后过滤，干燥，最终得到白色固体 2-（十二酰氧基）-N,N,N-二甲基乙基溴化铵，以 X-12 命名。

同样，不同脂肪酰氯合成季铵盐捕收剂的步骤也按上述的流程来进行，并根据合成原料酰氯的碳链的长短，依次用代号 X-10、X-14 来命名合成的酯基季铵盐产物。

X-12 捕收剂红外分析见图 1。

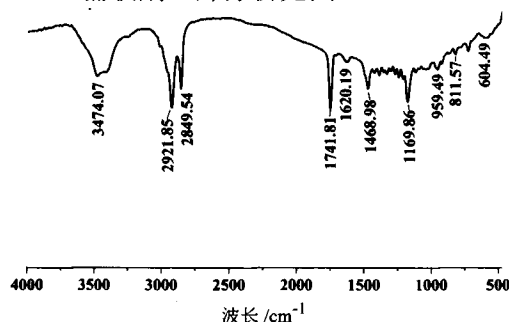


图 1 X-12 的红外谱图分析

Fig. 1 Infrared spectrum analysis of X-12

图 1 中 3474.07cm^{-1} 是水峰， 2921.85cm^{-1} 、 2849.54cm^{-1} 为 $(-\text{CH})$ 的伸缩振动峰， 1741.81cm^{-1} 处为羰基 $(\text{C}=\text{O})$ 的伸缩振动吸收峰， 1169.86cm^{-1} 为醚键 $(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ 的伸缩振动峰， 1468.98cm^{-1} 是 $(\text{C}-\text{N})$ 的伸缩振动吸收峰， 975.25cm^{-1} 、 684.33cm^{-1} 是 $(-\text{N}+(\text{CH}_3)_2)$ 的特征吸收峰。这些峰与目标产物的基团结构基本一致。

1.3 实验方法

1.3.1 单矿物浮选实验

使用 SFG 挂式浮选机浮选，转速 1800 r/min ，通气量 0.45 L/min 。称取 3.0 g 石英砂或胶磷矿单矿物置于浮选槽中，加入 50 mL 蒸馏水，搅拌 1 min ，用 HCl 、 NaOH 溶液调节 pH 值，再搅拌 1 min ，再加入 X-12 捕收剂溶液，搅拌 3 min ，浮选刮泡，泡沫产品进行烘干、称重并计算回收率。

1.3.2 硅镁质胶磷矿浮选实验

将 1 kg 硅镁质胶磷矿与 1 kg 水加入 XMB-67 球磨机细磨，再用湿式分样机 XSHF-2-3 进行分样。使用 XFD 0.75 L 单槽浮选机来进行浮选，转速调至 2100 r/min ，取 166 g 矿样置于浮选槽中，加入自来水，制成含固比 22% 的矿浆，进行浮选脱硅实验。调浆 3 min ，加入抑制剂三聚磷酸钠（STTP）溶液，再迅速加入盐酸溶液调整 pH 值，搅拌 2 min ，加入脱硅捕收剂，脱硅捕收剂为合成的酯基季铵盐、十四烷基三甲基季铵盐（TTAB）和质量分数为 2% 的十二胺醋酸盐溶液，再搅拌 5 min ，打开气阀开关，刮泡。浮选后的精矿和尾矿进行抽滤、烘干、称重、取样操作，最后化验 P_2O_5 品位和 SiO_2 含量，计算产率、回收率和脱硅率。

本实验以某湖北磷矿公司提供的磷矿为实验对象，以精矿 P_2O_5 品位 $>30\%$ 、 P_2O_5 回收率 $>80\%$ 为标准，探究 X-12 捕收剂的较佳浮选条件。

2 结果与讨论

2.1 单矿物实验

在中性蒸馏水中，研究捕收剂 X-12 用量对石英可浮性的影响，实验结果见图 2。

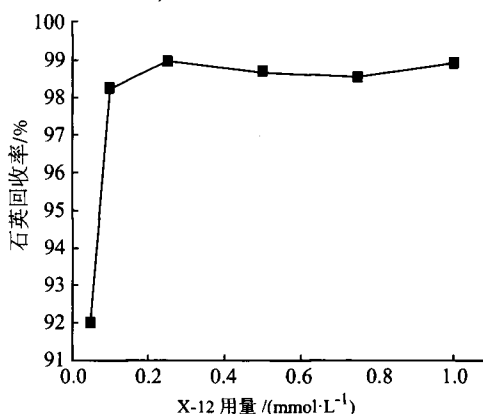


图 2 X-12 用量对石英回收率的影响

Fig. 2 Effect of X-12 usage on the recovery rate of quartz

从图 2 中可以看出，在中性矿浆中，X-12 捕收剂的用量由 0.05 mmol/L 增加至 0.1 mmol/L ，石英的回收率从 92.01% 增加到 98.26% ，当 X-12 捕收剂的用量升至 0.25 mmol/L 时，回收率高达

99.01%，再增加 X-12 捕收剂的用量，石英回收率曲线基本达到平缓，都保持在 98% 以上。说明在中性条件下，X-12 捕收剂对石英有着不错的浮选效果。固定 X-12 捕收剂用量为 0.1 mmol/L

当 X-12 捕收剂用量在 0.1 mmol/L 时，研究不同 pH 值矿浆下 X-12 捕收剂对石英和胶磷矿单矿物回收率的影响，实验结果见图 3。

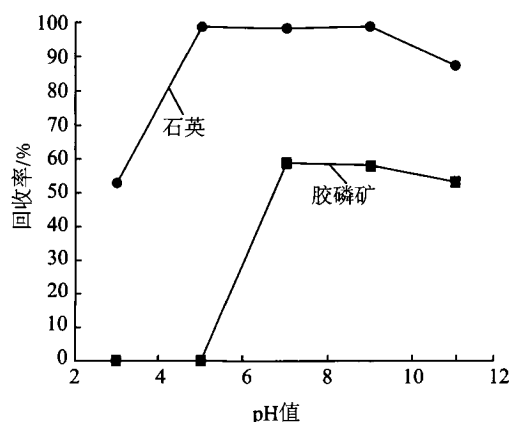


图 3 不同 pH 值条件下 X-12 对单矿物浮选的影响
Fig. 3 Effect of X-12 on the flotation of pure minerals under different pH value conditions

从图 3 中可知，当矿浆 pH 值在 3 时，石英的回收率为 52.59%，矿浆的 pH 值增至 5 时，石英回收率上升至 98.32%，石英回收率的变化是由于纯水中石英的零电点在 2~3.7，在 pH 值 <3 的纯水中，石英矿物表面荷正电，捕收剂的阳离子亲固基团无法作用在其表面^[9]。继续增加 pH 值，石英的回收率基本保持不变，当 pH 值增加到 11 时，石英回收率又出现下降。这是由于 X-12 捕收剂的酯基在强碱条件下容易被亲核基团进攻，从而水解断裂，失去捕收效果，这也是酯基季铵盐易降解的原因^[10]。而胶磷矿单矿物在矿浆 pH 值 3~5 之间回收率接近于 0，矿浆 pH 值在 5 以上时，胶磷矿单矿物的回收率出现上升，但都低于 60%。说明该类型胶磷矿单矿物在纯水中出现零电点时的 pH 值在 5~6 之间，这与前人对某磷矿 zeta 电位的研究结果类似^[11]。所以，理论上，酯基季铵盐更适合 pH 值 =5 的矿浆条件下浮选，在该条件下石英和胶磷矿单矿物能达到很好的分选效果。

2.2 硅镁质胶磷矿脱硅条件实验

2.2.1 磨矿细度实验

在三聚磷酸钠 (STTP) 用量为 4 kg/t，矿浆 pH 值 =5.6，X-12 捕收剂的用量 0.9 kg/t 的药剂制度下，做磨矿细度因素的浮选实验，实验结果见图 4。

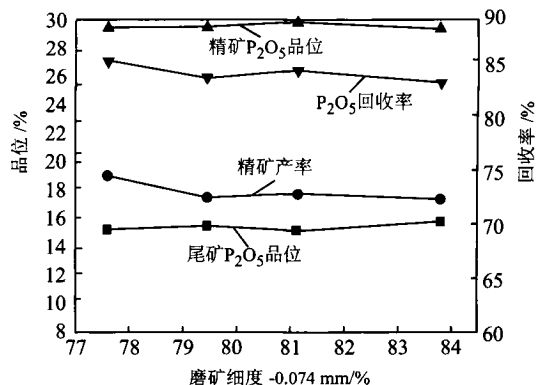


图 4 磨矿细度对 X-12 浮选指标的影响
Fig. 4 Effect of grinding fineness on X-12 flotation index

从图 5 中可以看出，磨矿细度从 -0.074 mm 粒径质量分数占 77.60% 增加到 -0.074 mm 81.13%，精矿 P₂O₅ 品位从 29.46% 增大到较高值 29.85%，继续增大磨矿细度到 -0.074 mm 83.80%，精矿 P₂O₅ 品位减小到 29.38%，尾矿 P₂O₅ 品位增大到最高的 15.80%，同时精矿产率、P₂O₅ 回收率出现了下降，这可能与泡沫粘附挟带有关。综上所述，较佳磨矿时间为 16min，磨矿细度为 -0.074 mm 粒径下矿物质量分数占 81.13%。

2.2.2 X-12 捕收剂用量实验

确定磨矿时间为 16min，在三聚磷酸钠 (STTP) 用量为 4 kg/t，矿浆 pH 值 =5.6 的条件下，进行捕收剂的用量实验。实验结果见图 5。

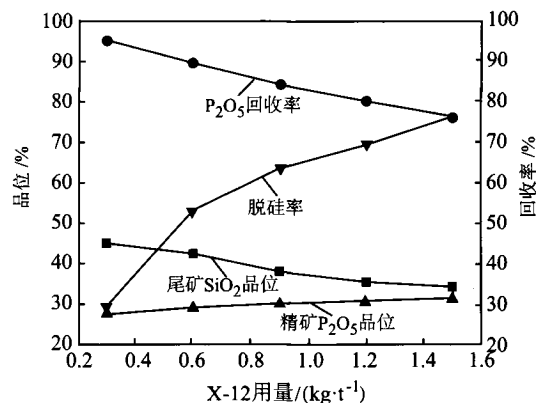


图 5 X-12 用量对浮选指标的影响
Fig. 5 Effect of X-12 dosage on flotation index

由图5可知,当X-12捕收剂用量从0.3 kg/t增至1.5 kg/t,精矿 P_2O_5 品位从27.48%增加到31.09%, P_2O_5 回收率从94.83%降至76.00%,尾矿 SiO_2 品位从44.77%下降至33.70%,而脱硅率从29.24%提高到76.41%。在1.2 kg/t的X-12捕收剂用量下,精矿 P_2O_5 品位已超过30%,达到30.43%,所以综合考虑,确定X-12捕收剂用量为1.2 kg/t。

2.2.3 三聚磷酸钠 STTP 用量实验

为了研究三聚磷酸钠(STTP)用量对浮选指标的影响,固定磨矿时间为16 min,矿浆pH值=5.6,捕收剂用量1.2 kg/t,实验结果见图6。

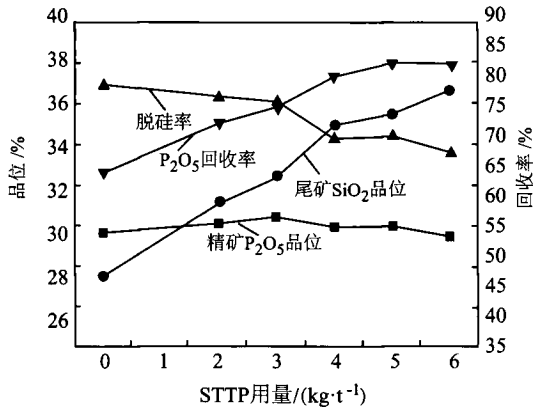


图6 STTP 用量对浮选指标的影响

Fig. 6 Effect of STTP dosage on flotation indexes

与不加入STTP的实验组中尾矿 SiO_2 品位28.21%对比,STTP用量为2 kg/t时,尾矿中 SiO_2 品位为31.51%,继续增大STTP用量到6 kg/t,尾矿 SiO_2 品位从31.51%增至36.60%,说明STTP的加入有效的抑制了X-12对磷酸盐矿物的浮选;但脱硅率随STTP用量的增大而下降,脱硅率从78.48%降至67.28%,用量在5 kg/t出现了极值点,脱硅率为69.95%。

当STTP的用量从0 kg/t增至3 kg/t时,精矿中 P_2O_5 品位从30.13%增大到最大值30.86%,继续加大STTP的用量,精矿中 P_2O_5 品位开始下降,到6 kg/t时,精矿中 P_2O_5 品位仅30.01%;与STTP的用量增加趋势对应,STTP用量从0 kg/t增至5 kg/t, P_2O_5 回收率从63.96%增大到82.21%,

但STTP用量继续增大到6kg/t时, P_2O_5 回收率出现下降,这是由于STTP用量过大抑制了X-12捕收剂对硅酸盐矿物的浮选。总体来说,X-12捕收剂用量为1.2 kg/t,精矿 P_2O_5 品位都大于30%,达到了理想指标。

综合考虑,STTP的较佳用量为5 kg/t,在此药剂制度下,能获得精矿 P_2O_5 品位30.42%, P_2O_5 回收率82.21%, SiO_2 品位6.59%,脱硅率69.95%的良好指标。

2.2.4 矿浆 pH 值实验

表3 pH 值对浮选指标的影响

Table 3 Effect of pH value on flotation index

序号	STTP 用量/(kg·t ⁻¹)	pH 值	X-12 的用量/(kg·t ⁻¹)	精矿 P ₂ O ₅ 品位/%	精矿 SiO ₂ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%
1	5	4.5	1.2	30.52	6.44	78.31
2	5	5.6	1.2	30.42	6.59	82.21
3	5	6.5	1.2	29.80	8.65	82.78

从表3看出,随着矿浆酸性从pH值=6.5下降到pH值=4.6,精矿 P_2O_5 品位从29.8%增加到30.52%,精矿 SiO_2 品位从8.65%减小到6.44%,然而 P_2O_5 回收率从82.78%下降到78.31%。总体来说,X-12捕收剂在pH值=4.6~6.5的酸性条件下能有效的进行浮选脱硅,矿浆较佳pH值为5.6,这正好在磷矿反浮选脱镁工艺较佳的矿浆pH值=5.5~6区间内^[12]。所以使用酯基季铵盐捕收剂脱硅可减少磷矿双反浮选工艺中脱镁后调节矿浆pH值为碱性的步骤,节约选矿成本,也便于选矿场的回水利用。

2.2.5 不同碳链长度的酯基季铵盐捕收剂选矿实验

研究同类型捕收剂的捕收性能时,由于不同碳链长度的酯基季铵盐的相对分子质量不同,考虑到矿浆中捕收剂分子数量对药剂性能对比的干扰,所以固定矿浆中酯基季铵盐捕收剂的分子摩尔量,使得矿浆中捕收剂分子数量相同。

在矿浆pH值=5.6、STTP用量为5 kg/t的药剂制度下,固定捕收剂摩尔用量,即X-12捕收剂的用

量在 1.2 kg/t, X-10 用量 1.11 kg/t, X-14 用量 1.29 kg/t, 实验结果见图 7。

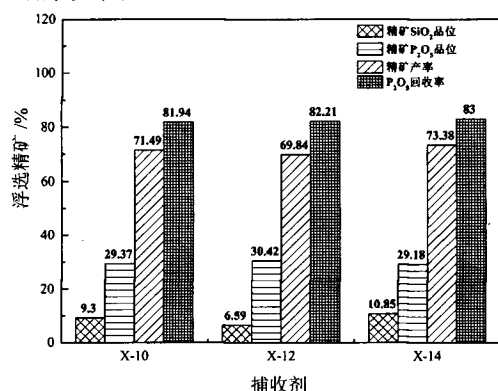


图 7 不同碳链长度的酯基季铵盐捕收剂的浮选指标
Fig.7 Flotation indexes of ester quaternary ammonium salt collectors with different carbon chain lengths

从图 7 中看出, X-12 捕收剂浮选的精矿指标为 P_2O_5 品位 30.42%、精矿 SiO_2 品位 6.59%, 明显优于 X-10 的精矿指标 (P_2O_5 品位 29.37%, SiO_2 品位 9.3%) 和 X-14 的精矿指标 (P_2O_5 品位 29.18%、 SiO_2 品位 10.85%), 三种酯基季铵盐的浮选效果差异可能与捕收剂的疏水碳长链疏水有关, 碳链越长选择性越差, 碳链越短, 捕收性能越差。在该药剂条件下, X-12 酯基季铵盐浮选性能较好, 酯基前最佳碳个数为 12。

2.2.6 3 种不同捕收剂的浮选指标和泡沫性能对比

(1) 3 种不同捕收剂的浮选指标

为了研究药剂的浮选性能, 固定 3 种药剂的摩尔量, 即矿浆中捕收剂分子数量相同, 以精矿 P_2O_5 品位 >30% 为标准, 由于十二胺的相对分子质量 185.35 g/mol、十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB) 相对分子质量 336.40 g/mol, 所以这两种药剂用量分别为 0.59 kg/t、1.06 kg/t, 通过单一反浮选脱硅实验确定这 3 种捕收剂各自的较佳浮选药剂条件, 最终结果见表 4。

表 4 3 种药剂在各自较佳药剂制度下的浮选指标

Table 4 Flotation indexes of three types of different reagents under their best reagent system

捕收剂	STTP 用量 (kg·t ⁻¹)	pH 值	捕收剂 用量 (kg·t ⁻¹)	精矿 P_2O_5 品位 /%	精矿 产率 /%	P_2O_5 回收率 /%
TTAB	5	5.6	1.06	30.26	66.74	78.47
X-12	5	5.6	1.20	30.42	69.84	82.21
十二胺	6	10.2	0.59	30.12	72.61	85.15

从表 4 中可以看出, X-12 捕收剂与十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB) 的较佳药剂制度基本相同, 均可以在酸性条件下进行浮选; 3 种捕收剂中, X-12 捕收剂的磷精矿 P_2O_5 品位指标较好, 且 P_2O_5 回收率 82.21% 的指标明显高于 TTAB 的 78.47%。X-12 与 TTAB 同为季铵盐, 但在疏水长链上, X-12 比 TTAB 多一个酯基, 说明酯基的加入改善了季铵盐捕收剂的捕收性能和选择性。

(2) 3 种不同捕收剂的泡沫性能

在上述较佳药剂制度下的 TTAB、X-12、十二胺捕收剂在矿浆中作用 5 min 后的泡沫显示, 相比 TTAB, X-12 浮选泡沫饱满、稳定、夹带液体较少, 说明 X-12 的泡沫性能要优于 TTAB; 与十二胺相比, X-12 捕收剂的泡沫显得比较细小, 分布均匀, 而且泡沫没有十二胺的粘稠。从图中可以看出, X-12 明显改善了浮选的泡沫粘稠现象。

3 结 论

(1) 在单矿物浮选中, 酯基季铵盐对石英单矿物有较好的捕收性能, 且酯基季铵盐在 pH 值 =5 的矿浆条件下能有效的分选石英和胶磷矿单矿物。

(2) 实际矿物浮选中, 以酯基季铵盐 X-12 为捕收剂, 三聚磷酸钠 (STTP) 为抑制剂, 在硅镁质胶磷矿磨矿细度 -0.074 mm81.13%、X-12 捕收剂用量 1.2 kg/t、STTP 抑制剂用量 5 kg/t 和 pH 值为 5.6 时, 仅一次单反浮选脱硅便能从原矿 P_2O_5 品位 25.74%、 SiO_2 品位 16.33% 的高硅磷矿中, 获得精矿 P_2O_5 品位 30.42%、 P_2O_5 回收率 82.21%、 SiO_2 品位 6.59%、脱硅率 69.95% 的分选指标, 且较佳矿浆 pH 值在反浮选脱镁工艺的较佳 pH 值区间内, 所以对于高硅镁磷矿双反浮选, 脱镁后可以直接脱硅, 节省了选矿成本, 便于回水利用。

(3) 在相同的药剂制度的情况下, X-12 与 X-10、X-14 酯基季铵盐捕收剂进行选矿实验比较, 发现 X-12 捕收剂浮选性能较好, 说明酯基季铵盐捕收剂的酯基前最佳碳个数为 12。

(4) 与 TTAB 和传统药剂十二胺相比, 说明酯

基的加入改善了季铵盐捕收剂的捕收性能和选择性,同时,X-12捕收剂明显改善了浮选的泡沫粘稠现象。

参考文献:

- [1] 葛英勇. 新型捕收剂烷基多胺醚(GE-609)的合成及浮选性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
GE Y Y. Synthesis and flotation performance of a new collector alkyl polyamine ether (GE-609)[D]. Wuhan University of Technology, 2010.
- [2] 李信. 磷矿浮选与捕收剂的合成[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2018.
LI X. Phosphate flotation and synthesis of collectors[D]. Wuhan University of Technology, 2018.
- [3] 吴中贤, 姜效军, 陶东平. 新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):92-100.
WU Z X, Jiang X J, Tao D P. Experimental Study on a Novel Cationic Collector for Reverse Flotation of Collophane for Silica Removal[J]. Comprehensive utilization of minerals, 2020(05):92-100.
- [4] 余俊. 胶磷矿醚胺反浮选脱硅过稳定泡沫形成机理及调控研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
YU J. Reverse flotation desilication of collophane ether amine over-stable foam formation mechanism and regulation [D]. Wuhan University of Technology, 2017.
- [5] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
WANG D Z. The principle and application of flotation agent [M]. Beijing: Zhijin Industry Press, 1982.
- [6] Rath S S, Sahoo H, Das B, et al. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz[J]. Minerals Engineering, 2014, 69: 57-64.
- [7] Tehrani-Bagha A R, Holmberg K, Van Ginkel C G, et al. Cationic gemini surfactants with cleavable spacer: Chemical hydrolysis, biodegradation, and toxicity[J]. Journal of colloid and interface science, 2015, 449: 72-79.
- [8] 李光音. 硅酸盐矿物浮选过程中胺类捕收剂捕收性能的量子化学分析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
LI G Y. Quantum chemical analysis of the collection performance of amine collectors in the flotation process of silicate minerals[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [9] Fuerstenau D W. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals[J]. Advances in colloid and interface science, 2005, 114: 9-26.
- [10] Tehrani-Bagha A R, Oskarsson H, Ginkel C G V, et al. Cationic ester-containing gemini surfactants: Chemical hydrolysis and biodegradation[J]. Journal of Colloid and Interface ence, 2007, 312(2):444-452.
- [11] Kawatra S K, Carlson J T. Beneficiation of phosphate ore[M]. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2013.
- [12] Abouzeid A Z M, Negm A T, Elgillani D A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics[J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 90:81-89.

Synthesis and Application of Silicon Removal Reagent for Reverse Flotation of Phosphate Rock

Xu Tinghang, Long Bingwen, Zhang Yi, Deng Fuli, Dai Yafen, Zhang Lili, Ding Yigang
(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: In view of the problems of poor flotation index, sticky foam of the existing phosphate rock reverse flotation reagent for silicon removal, a fatty acyl chloride, N,N-dimethylethanolamine, and Bromoethane were used as raw materials to synthesize one efficient, suitable for acid slurry conditions and environmentally friendly ester-containing quaternary ammonium salt collector X-12. The results show that in the single mineral flotation test, X-12 collector has a good separation effect on quartz under the condition of slurry pH value as 5. Using X-12 collector and inhibitor sodium tripolyphosphate (STTP), a single reverse flotation process was carried out for desilication of high silicon phosphate ore with P_2O_5 grade of 25.74%, MgO grade of 2.18% and SiO_2 grade of 16.33%. The indexes of phosphorus concentrate with P_2O_5 grade of 30.42%, recovery of 82.21%, SiO_2 grade of 6.59% and desilication rate of 69.95% were obtained. Compared with the flotation indexes of self synthesized X-10 and X-14, the effect of hydrophobic groups with different lengths on flotation indexes was studied, and it was found that X-12 had better flotation performance. Compared with the traditional collectors Dodecylamine and TTAB, it shows that the introduction of ester group into the hydrophobic group of flotation reagents can improve the flotation foam performance and flotation indexes of flotation reagents.