

MES的合成及其磷矿浮选性能评价

周 贤¹, 王 华^{1,2}, 彭光菊³, 张泽强^{1*}, 池汝安¹

(1. 武汉工程大学磷资源开发利用教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074;

2. 云南省化工研究院, 云南 昆明 650228;

3. 桂林地质矿产研究院, 广西 桂林 541004)

摘 要:以油酸为原料,经酯化、磺化及中和处理制得了脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)。通过考查捕收剂、抑制剂和调整剂用量对其浮选性能的影响,表明其用作磷矿捕收剂的浮选性能与油酸钠基本相当,不同的是其选择性更好,抗硬水能力更强,因此可以减少浮选所需的水玻璃和碳酸钠用量。但其捕收能力相对较弱,所需用量较大,浮选泡沫量较多,会对磷矿浮选产生不利影响。

关键词:MES;合成;捕收剂;磷矿浮选

中图分类号:TD923

文献标识码:A

0 引 言

中国的磷矿资源80%以上都属中低品位磷矿,通常要用选矿来富集磷酸盐矿物才能达到制取高效磷肥的原料标准。浮选是磷矿选矿最为重要的方法,全球有一半以上的磷精矿都是采用浮选法获得^[1]。

迄今为止,磷矿浮选主要仍用脂肪酸类捕收剂。由于磷矿中磷酸盐矿物与碳酸盐和硅酸盐等杂质矿物具有性质相同或相似的阳离子如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,以及大小相近的阴离子如 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 和 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 等,它们的物理化学性质十分接近,因而用脂肪酸类捕收剂浮选的性能也相近^[2]。特别是当磷酸盐矿物的磷酸根 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 被碳酸根 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 类质同象替代变为碳磷灰石后,磷矿物与其它杂质矿物的浮选分离更为困难^[3]。除此之外,用脂肪酸类捕收剂还存在一些其它的弊端:如矿浆中溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 易与捕收剂生成难溶于水的皂盐,降低其浮选活性;高级脂肪酸尤其是饱和脂肪酸凝固点较高,在矿浆中的溶解和分散性能不好等^[4,5]。因此,长期以来国内外研究者一直都在致力于研制新的高效磷矿捕收剂。脂肪酸甲酯磺酸盐(简称MES)是近几年来研制开发的一种新型阴离子表面活性剂,据文献报道^[6]它具有优良的抗硬水性、乳化性、增溶性、低毒性和生物降解性,可广泛应用于印染剂、皮革脱脂剂、润湿剂、

分散剂和日化品的生产,也可用作赤铁矿、白钨矿和磷矿浮选的捕收剂等。为评价这种新型表面活性剂浮选磷矿的性能,本文以油酸为原料,经酯化和磺化处理,再用氢氧化钠中和,制得了脂肪酸甲酯磺酸钠。通过将其用作捕收剂进行宜昌胶磷矿浮选试验,并与油酸钠捕收剂进行比较,考查了MES浮选磷矿的性能。

1 脂肪酸甲酯磺酸钠的合成

a. 酯化反应:称取24.55 g油酸、20 mL甲醇置于250 mL四口烧瓶,加入1 mL浓硫酸,搅拌开始反应,保持反应体系在80℃左右回流20 h,停止反应,用热水洗涤数次,用 Na_2CO_3 调节pH值至7~8,冷却得产物A。

b. 磺化反应:将产物A、12 mL氯仿和2 g Na_2SO_4 置于四口烧瓶中,加热至35~40℃,使A溶解,搅拌并缓慢滴加氯磺酸,滴加温度不超过50℃,滴加完毕后,缓慢升温至70℃,搅拌反应1 h,然后停止反应,继续加入6 mL甲醇进行二次酯化,直至基本无气体生成,冷却得到磺化产物。

c. 中和反应:控制温度为40℃~50℃,用质量分数为20%的NaOH溶液中和磺化产物,使其pH值控制在8~9,之后加入磺化物质量分数为20%的次氯酸钠,加热水搅拌进行漂白,然后出锅,最后得到淡黄色膏状产品。合成过程的主要化

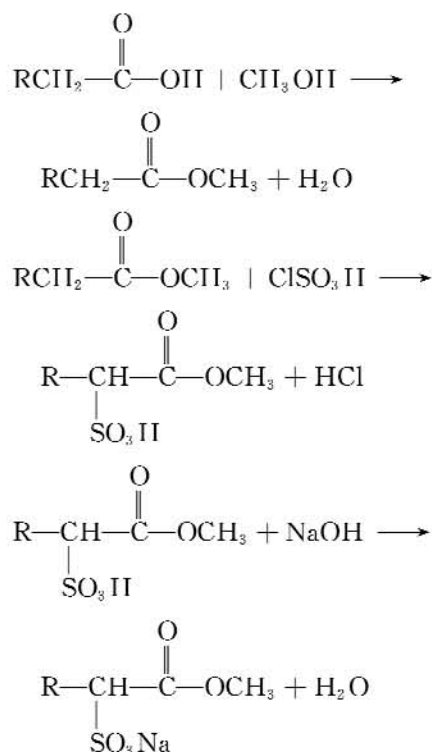
收稿日期:2009-08-30

基金项目:国家自然科学基金重点项目(508834006)

作者简介:周 贤(1984-),女,湖北武汉人,硕士研究生,研究方向:矿物加工。

指导老师:张泽强,男,博士,教授,研究方向:矿物材料,*通讯作者

学反应为:



合成产物的红外谱图见图 1,由红外图谱可以看出,2 916 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动,1 704

cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,1 173 cm^{-1} 为磷酸钠伸缩振动,说明所得产物主要是 MES。

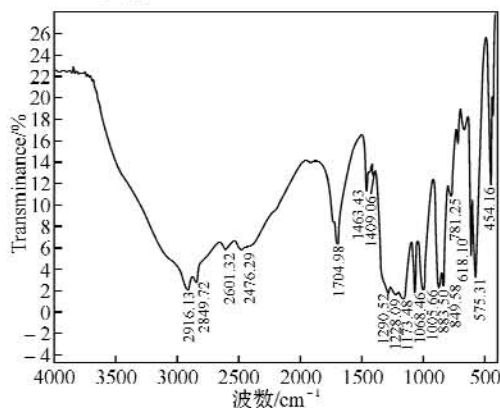


图 1 脂肪酸甲酯磷酸钠红外谱图

Fig. 1 FI-TR of MES

2 磷矿浮选试验

2.1 试验原矿样品

试验原矿样品取自湖北省宜昌磷矿丁家河矿区,属硅-钙(镁)质胶磷矿,矿石中含磷矿物主要为胶磷矿,脉石矿物主要有石英、白云石、斜长石、岩屑、粘土以及少量碳酸岩和褐铁矿等。原矿多元素化学分析结果见表 1。

表 1 原矿化学多元素分析结果

Table 1 Main composition of ore

组分	P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	CO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	酸不溶物	灼减量
$w/\%$	19.22	16.65	32.92	3.12	11.09	1.36	0.31	1.75	31.44	8.71

2.2 试验设备和药剂

试验所用的主要设备有: XMB-67 型 200×240 棒磨机, RK/FD-0.5 型单槽浮选机, XSHF2-3 湿式分样机和 RK/ZLΦ260/Φ200 多用水环式真空过滤器等。

试验所用浮选剂如下。

a. 捕收剂: 包括合成的 MES 和用于试验对比的分析纯油酸钠, 使用时均配制成质量分数为 2% 的水溶液。

b. 抑制剂: 模数为 2.5 的工业水玻璃, 使用时配制成质量分数为 5% 的水溶液。

c. 调整剂: 分析纯碳酸钠, 使用时配制成质量分数为 10% 的水溶液。

2.3 试验方法

浮选评价试验采用正浮选一次粗选开路流程, 在其它浮选条件一定时, 通过比较不同捕收剂在不同用量条件下的浮选效果, 来评价捕收剂的磷矿浮选性能。采用一次粗选开路流程, 是为了最大限度地消除操作因素对浮选效果的影响。浮选效果用浮选效率 E 来表征, 浮选效率 E 按道格拉斯公式计算。

$$E = \frac{(\epsilon - \gamma)(\beta - \alpha)}{(100 - \gamma)(\beta_m - \beta)} 100(\%) \quad (1)$$

式(1)中: γ —磷精矿的产率, α —原矿 P_2O_5 品位, ϵ —精矿 P_2O_5 回收率, β —实际精矿 P_2O_5 品位, β_m —理论精矿 P_2O_5 最高品位。

3 试验结果及分析

3.1 捕收剂用量对 MES 浮选性能的影响

捕收剂用量对 MES 浮选性能影响的试验结果见图 2。可见, MES 浮选宜昌胶磷矿的性能总体上与油酸钠相当, 都是在一定捕收剂用量范围内, 随着捕收剂用量增大, 浮选的分选效率提高。然而, 就捕收能力而言, MES 相对较弱, 表现在用量低时分选效率较油酸钠低。随着用量增大, 虽然用 MES 的分选效率与用油酸钠相当, 但试验过程发现 MES 用量大, 其起泡能力强, 泡沫量较大, 对浮选不利。

3.2 抑制剂用量对 MES 浮选性能的影响

抑制剂用量对 MES 浮选性能影响的试验结果见图 3。可见, 与油酸钠相比, MES 浮选的选择性更好, 所需加入的抑制剂用量较小。但由于 MES

的捕收能力较弱,增大水玻璃用量,磷酸盐矿物更容易被抑制,因此随着水玻璃用量增大,其分选效率降低更迅速。

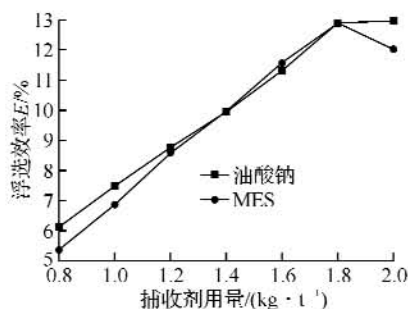


图 2 捕收剂对浮选效率的影响

Fig. 2 Effect of collector on flotation efficiency

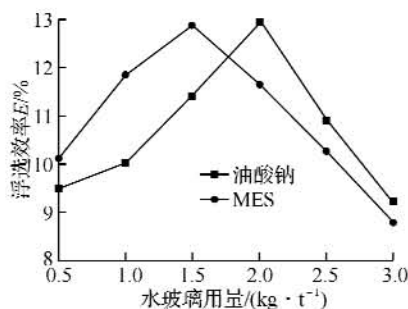


图 3 抑制剂对浮选效率的影响

Fig. 3 Effect of depressing agent on flotation efficiency

3.3 调整剂用量对 MES 浮选性能的影响

调整剂用量对 MES 浮选性能影响的试验结果见图 4。可见,与油酸钠相比,MES 抗硬水性能较好,浮选时受矿浆中溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子影响较小,不需大量碳酸钠来沉淀 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子。试验发现,用 MES 浮选,其分选效率主要取决

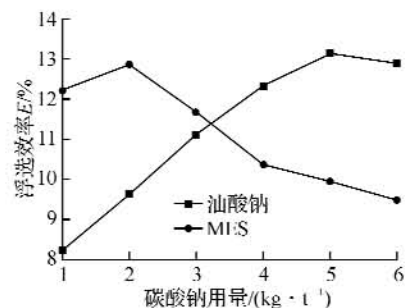


图 4 调整剂用量对浮选效率的影响

Fig. 4 Effect of conditioning agent on flotation efficiency

于矿浆的 pH 值,最佳 pH 值在 9 左右。加入更多的碳酸钠,矿浆 pH 值提高,其分选效率反而降低。

4 结 语

a. 以油酸为原料,经酯化、磺化及中和处理得到的 MES,其磷矿浮选性能总体上与油酸钠相当。

b. 相比之下 MES 的选择性更好,抗硬水能力更强,浮选时受矿浆中溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子影响较小,因此可以降低抑制剂水玻璃和调整剂碳酸钠的用量。

c. 试验表明,用 MES 浮选宜昌胶磷矿,其适宜的 pH 值在 9 左右。

d. 由于 MES 的捕收能力相对较弱,因此要获得与油酸钠相同的分选效果,其用量相对要大一些,但用量大其起泡能力强,泡沫量较大,对浮选不利。

参考文献:

- [1] Sis H, Chander H. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review [J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 577-585.
- [2] Balakrishnan Nanthakumar, Dennis Grimm, Marck Pawlik. Anionic flotation of high-iron phosphate ores-Control of process water chemistry and depression of iron minerals by starch and guar gum [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(1/2): 49-57.
- [3] Abouzcid A Z M, Ncgma A T, Elgillani D A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 90(1): 81-89.
- [4] El-Shall H, Zhang P, Khalck NA, et al. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions [J]. Minerals & Metallurgical Processing, 2004, 21(1): 17-26.
- [5] 黄齐茂,邓成斌,潘志权,等. 新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂(I) [J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 15-17.
- [6] 杜巧云,葛虹. 表面活性剂基础及应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004: 150-152.

(下转第 54 页)

北兴发化工集团节能减排的实际经验,大力开展磷化工节能减排工作,则经济效益将相当可观。

b. 从湖北兴发化工集团的实践证明,开展节能减排,有效拉长了企业产品链条,可形成“自然资源→清洁生产→绿色消费→再生资源”的循环经济模式。

参考文献:

[1] 陈嘉甫. 中国磷化工生产现状及前景展望[J]. 无机

盐工业,2006,38(3):1-4.

[2] 寇丽华,陈嘉甫. 中国磷化工面临的困难、机遇和发展建议[J]. 无机盐工业,2007,39(9):1-4.

[3] 林友,黄德镛,叶加冕,等. 基于 BP 网络的磷炉工艺参数优化系统建模研究[J]. 2007,23(3):10-13.

[4] 华小西. 磷渣专利文摘[J]. 磷酸盐工业,2006(1):30-45

[5] 闫久智. 磷石膏制硫酸联产水泥工艺[J]. 磷肥与复肥,2004,19(3):53-55.

Effective way of energy-saving and pollutant emission reduction in phosphorus chemical industry

YANG Jia-mo, HU Ling, CHEN Yuan-yuan

(Engineering Research Center of Phosphorus Resource Exploitation, Ministry of Education, Wuhan 430074, China)

Abstract: There are many important factors of restricting development for phosphorus chemical industry in our country, such as resources waste and serious environment pollution, production cost and high energy consumption. This paper proposed effective ways of energy saving and pollutant emission reduction, through the investigation of energy-saving and pollutant emission reduction for Hubei Xingfa Chemical Group. Research results has a practical guide for sustainable development of phosphorus chemical industry in our country.

Key words: phosphorus chemical industry; energy saving; pollutant emission reduction; Xingfa Chemical Group

本文编辑:萧宁



(上接第 50 页)

Synthesis of MES and evaluation of its flotation properties to phosphate ores

ZHOU Xian¹, WANG Huan^{1,2}, PENG Guang-ju³, ZHANG Ze-qiang¹, CI Ru-an¹

(1. Engineering Research Center of Phosphorus Resource Exploitation, Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

2. Yunnan Chemical Research Institute, Kunming 650228;

3. Guilin Research Institute Geology for Mineral Resources, Guilin 541004, China)

Abstract: MES was prepared by esterification, sulfonation and neutralization using oleic acid as raw material. The effect of the factors such as the dosage of Collector, depressing agent and conditioning agent on the flotation ability of MES were studied. The results showed that the MES as a flotation collector of phosphate ores had nearly the same flotation ability as the sodium oleate. The difference was that the selectivity and the anti-hard water ability of MES were better. So the dosage of sodium silicate and sodium carbonate could be reduced in the flotation. But the collecting power of MES was worse and the dosage of it was more, which led to increase of flotation foam and was harmful to the flotation of phosphate ores.

Key words: MES; synthesis; collector; phosphate ores flotation

本文编辑:萧宁