

文章编号:1674-2869(2016)01-0001-09

基于脂肪酸的磷矿捕收剂的研制与应用进展

潘志权^{1,2}, 沈博玮^{1,2}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074;
2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074

摘 要:对近年来以脂肪酸为基础开发磷矿选矿药剂的研究进展进行了论述. 系统地介绍了以脂肪酸为原料研制的四类磷矿捕收剂, 即: 混合脂肪酸皂化类、脂肪酸衍生物类、脂肪酸转化类和羟肟酸类. 从脂肪酸出发, 对脂肪酸皂化、改性、羧基转化和羟肟化的合成方法及捕收剂的选矿效果进行了概述, 分析了各改性捕收剂的选矿原理, 对这些捕收剂的进一步开发提出了相应的建议. 指出了根据工艺矿物学特征开发多功能基的选矿药剂是提高选矿效率的关键, 因此, 对价廉的原料进行化学改性, 开发高效催化剂提高捕收剂的合成效率是以脂肪酸为基础开发磷矿选矿药剂的有效途径.

关键词:捕收剂; 磷矿; 脂肪酸

中图分类号: TD923 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.01.001

Research and Application Progress in Flotation Collectors Based on Fatty Acids for Phosphorus Ores

PAN Zhiquan^{1,2}, SHEN Bowei^{1,2}

1. Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology School, Wuhan 430074, China;
2. National Engineering Technology Research Center of Development and Utilization for Phosphorus Resources, Wuhan 430074, China

Abstract: The recent research developments of phosphate flotation collectors based on fatty acids were reviewed. There are four types phosphorous ore collectors: mixed fatty acid saponated substances, fatty acid derivatives, fatty acids conversion products and hydroxyl oxime acids. The synthetic methods of the collectors, such as saponification, derivatization, transformation and hydroxyl oximation of fatty acid, and the effects of collector used for separating phosphorous ore were introduced, and the flotation principles of the collectors were analyzed. Furthermore, the research directions in future of phosphorus ore flotation collectors were proposed. It was suggested that the key approach to improving mineral processing efficiency is to develop multi-functional beneficiation reagents according to the technological mineralogy characteristics. To develop the beneficiation reagents of phosphate rock based on fatty acids, we should use cheap raw materials for chemical modification to reduce the cost and develop effective catalysts to increase the synthesis efficiency of collectors.

Keywords: collectors; phosphorus ores; fatty acids

1 引言

磷矿采选与磷肥、磷化工产业发展以及粮食生产息息相关. 在我国磷矿资源中, 中低品位磷矿占80%以上, 这些磷矿必须通过选别富集后才能

达到酸法加工的要求^[1]. 随着磷矿制备的捕收剂研究不断深入, 笔者对其进行综述, 以期对磷矿捕收剂设计与合成提供参考, 促使磷矿选矿药剂开发资源的消耗(包括擦洗脱泥和重选的选别方法很难达到使现有中低品位磷矿富集使用的要求)达

收稿日期: 2016-01-22

作者简介: 潘志权, 博士, 教授. E-mail: yuliand@126.com

到中低品位磷矿富集使用的要求。因此,浮选选别成为当前最重要的选别富集方法。而浮选方法的关键是浮选捕收剂的研制和开发。对于磷矿选矿捕收剂的研究,脂肪酸占有核心的位置。本文也可作为脂肪酸类化合物研究提供一些借鉴。

磷矿捕收剂种类很多,分类方法各异^[2-4],按本项目组研究思路,将目前文献报道的以脂肪酸为原料研制的磷矿捕收剂分为4类,即:混合脂肪酸皂化类、脂肪酸衍生物类、脂肪酸转化类和羟肪酸类。笔者从脂肪酸出发,从脂肪酸皂化、改性、羧基转化和羟肪化等方法进行介绍。

2 脂肪酸皂类捕收剂

由于脂肪酸来源广,价格相对低,而且其皂化反应投资少,反应条件温和,操作简单,因此脂肪酸皂是一类非常经典的浮选捕收剂,广泛应用于磷矿的浮选^[5-7],如氧化石蜡皂、塔尔油等脂肪酸及其皂类捕收剂。然而,传统的脂肪酸类捕收剂的选择性、适应性差,在使用和推广过程中受到很大的限制,特别是针对低品位($\leq 20\% \text{P}_2\text{O}_5$)的胶磷矿。另外,正是上述的这些优势,浮选药剂生产企业纷纷上马,造成浮选药剂市场的恶性竞争,也带来了脂肪酸皂类捕收剂的科技进步。现在该类浮选药剂正在朝着低成本,高分散性和高选择性方向发展。利用动植物油脂化工废弃副产品为原料,进行复合/混合捕收剂研究,通过降低浮选温度,优化配方提高浮选效果、节约选矿成本。吴艳妮等^[8]利用油脂化工废弃副产品复合适当的增效剂,改善其增溶、乳化、润湿、助悬、起泡等性能,提高脂肪酸的分散性和渗透性。开发出用于北方低品位磷灰石磷矿浮选的捕收剂AW-25,取得了较满意的结果。陈南华用天然脂肪酸通过复配改性,研制的K-04应用于湖北南漳磷矿、宜昌黑良山磷矿、宜昌肖家河磷矿、宜昌花果树磷矿、四川雷波卡哈洛磷矿、雷波牛牛寨磷矿和雷波小沟磷矿的选矿,获得了不错的效果^[9]。阮自斌等用混合脂肪酸及其盐复配,研制的FB-1捕收剂,应用于湖南石门低品位磷矿获得了较好的选矿指标^[10]。黄齐茂等^[11-13]利用工业棉籽油酸为原料,经高温高压使脂肪酸皂化,与助剂按比例复配得到一种高效反浮选捕收剂HY,用于宜昌某高镁磷矿浮选试验,获得精矿五氧化二磷品位34.59%,磷回收率96.46%,氧化镁品位0.28%的良好浮选指标,氧化镁脱除率高达95%;利用棉子油残渣与高级脂肪酸混合物皂化,加入非离子表面活性剂,得到一种胶磷矿正选

捕收剂,进行正选脱硅,获得了很好的选矿指标。利用棉子油残渣与高级脂肪酸混合,经加压皂化后,加入阴离子表面活性剂,得到一种胶磷矿反选捕收剂,用于品位20%~23% P_2O_5 胶磷矿反浮选,获得良好的效果。杨稳权等在脂肪酸皂中加入激活剂,开发出PZJ捕收剂^[14],用于晋宁矿区硅质胶磷矿的选矿,获得了较好的选矿指标;利用地沟油为原料^[15],通过皂化反应获得反选捕收剂,用于22% P_2O_5 胶磷矿的脱镁,获得脱镁率大于80%的浮选指标。利用硬脂酸占65%~90%的混合脂肪酸与混合醇混合^[16],在110℃皂化后得到磷矿反选捕收剂,用于选矿作业,使精矿 P_2O_5 的回收率提高4%以上。黄泽华^[17]利用棉子油皂化物加入磺化琥珀酸二钠盐作为捕收剂,在磷矿品位不低于品位24% P_2O_5 的情况下,浮选精矿中 P_2O_5 达到37%。熊良峰等^[18]利用混合脂肪酸与萜类化合物混合,制备的捕收剂,用于品位21% P_2O_5 的胶磷矿的选矿,获得精矿品位34% P_2O_5 以上,回收率达到90%。刘养春^[19]等利用油酸皂、脂肪酸多元醇酯和烷基磺酸盐为原料,制备了一种磷矿反选捕收剂,用于品位20% P_2O_5 的胶磷矿的选矿,获得26% P_2O_5 以上的精矿。他们还利用地沟油为原料,通过脱臭脱色后与脂肪酸单乙醇胺以及非离子表面活性剂混合研制出一种磷矿正浮选捕收剂,通过对比试验,证实了该捕收剂优于现有产品。王华等^[20]利用橡胶籽油脂脂肪酸与塔尔油混合,加入磷酸三丁酯、吐温-80和十二烷基苯磺酸为激活剂,制备了一种新型捕收剂,获得了较好的选矿指标。罗廉明等^[21]也用橡胶籽油脂脂肪酸加入醇类物质作为激活剂,获得精矿品位大于26% P_2O_5 以上的指标。王仁宗等^[22]利用混合脂肪酸皂化物与十二烷基硫酸酯混合,制备了一种正-反选捕收剂,用该捕收剂对15.3% P_2O_5 的胶磷矿进行处理,获得精矿品位达到30% P_2O_5 的技术指标。李成秀等^[23]利用混合脂肪酸皂化物与非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂混合,得到一种胶磷矿浮选捕收剂,对品位25% P_2O_5 左右的胶磷矿进行浮选,获得良好的效果。

从以上的文献报道和实际应用看,国内大部分企业和选矿厂采用的是23%~26% P_2O_5 的胶磷矿,所以脂肪酸皂类捕收剂占有非常重要的地位,具有明显的优势。但是,由于该类捕收剂的技术含量低,生产简单,投入少,造成市场竞争激烈,产能过剩,价格一降再降,利润空间更小。目前该类捕收剂的研究主要集中于利用油脂下脚料来降低成本、利用激活剂来提升选矿性能。因此,植物油脚、

地沟油和毛油的改性利用将是这些捕收剂的研究重点. 激活剂在这类捕收剂研究中占有重要地位. 激活剂一般根据不同的矿物选择主要有:阴离子表面活性剂,如:改性脂肪酸,烃基磺酸盐、烃基硫酸盐,有机磷酸盐等;非离子表面活性剂,如聚乙二醇单醚、烷基酚聚氧乙烯醚、改性脂肪酸酯,磷酸酯等.

3 改性脂肪酸类捕收剂

脂肪酸的改性主要围绕两方面进行,一是提高脂肪酸的分散性和溶解性,二是要提高其对不同矿物的捕收选择性. 提高捕收剂的分散性方面一般采用在脂肪酸 α -位碳原子上引入强拉电子基团,提高其亲水端的极性,或是在分子中引入亲水基团,提高其溶解性;提高捕收剂的选择性方面一般采用改造亲水端的配位基团,使其与矿物表面离子形成螯合作用,增加其对不同矿物作用能力差别. 脂肪酸改性在胶磷矿选矿捕收剂研究中显示越来越重要的作用.

3.1 α -卤代脂肪酸捕收剂

α -卤代脂肪酸是重要的有机合成中间体,其中, α -卤代乙酸是最简单的 α -卤代脂肪酸,其工业化生产已经成熟. 由于溴素的化学活性远大于氯气, α -溴代反应相对容易,但由于溴素价格昂贵,一般用氯气进行氯化. 脂肪酸 α -氯化反应最早报道是在1940年^[24],随后人们进行了较多的合成方法和应用研究^[25-31]. 然而,长链脂肪酸的氯化的研究报道相对较少. 王泽云等^[32]研究了十二酸的氯化反应,利用氯磺酸为催化剂,用氯气和氧气(体积比为2:1)为氯化试剂,产率达到96%,但没有报道其用作捕收剂的情况. 蒋忠文等^[33]利用 SOCl_2 为催化剂,NCS为氯化试剂,合成了 α -氯代癸酸. 利用 α -氯代癸酸为捕收剂,对26% P_2O_5 的胶磷矿进行反浮选,获得了精矿品位30% P_2O_5 . 黄齐茂等^[34-35]利用 SOCl_2 为催化剂,氯气作为氯化试剂,对混合脂肪酸和进行氯化,得到了 α -氯代脂肪酸和油酸捕收剂,用于品位20% P_2O_5 胶磷矿浮选,获得精矿品位28% P_2O_5 ,回收率94%选矿指标. 另外,利用类似的方法合成了 α -氯代油酸捕收剂,对晋宁胶磷矿进行浮选,选矿指标优于传统捕收剂.

总之,脂肪酸卤代改性所用的氯化试剂均为氯气,只是催化剂略有不同,在所用的催化剂中,主要有 SOCl_2 ,黄磷、 P_2O_5 ,氯磺酸, POCl_3 等. 由于氯原子的拉电子效应,使亲水端的极性增加,提高了其在水溶液中的分散性和溶解性,降低了胶束浓

度,在选矿过程中能降低药剂用量,提高选择性. 这类捕收剂一般用于胶磷矿的正选.

3.2 磺基脂肪酸捕收剂

磺化脂肪酸及其酯类是近年来发展的高效表面活性剂,它具有优良的抗水性、乳化性、增溶性、低毒性和生物降解性,除广泛地用于印染剂、皮革加脂剂、分散剂和日化产品生产外,还可用作赤铁矿、白钨矿和磷矿等氧化矿的高效捕收剂. 磺基脂肪酸的合成方法概括起来有4种,第一种方法是用硫酸进行磺化^[36],这种方法得到的产物磺化深度不够,副反应多. 第二种方法是用氯磺酸进行磺化^[37],得到的产物颜色较浅,可以通过漂白获得无色的产品. 第三种方法是用 SO_3 或发烟硫酸进行磺化^[38],这种方法转化率高,产品色泽浅. 第四种方法是用不饱和脂肪酸氧化磺化作用进行磺化,刘养春等^[39]利用生物柴油经过氧化、磺化和皂化反应得到了含有羟基的磺化脂肪酸捕收剂,用于氧化矿物的浮选,得到了很好的选矿指标. 黄齐茂等^[40]以大豆油为原料,经磺化、皂化等单元反应合成了 α -磺酸基油酸皂浮选捕收剂,用于胶磷矿的反浮选,在入选原矿品位23.8% P_2O_5 , MgO 质量分数6.54%;获得磷精矿品位33.88% P_2O_5 ,回收率85.37%, MgO 含量1.50%的选矿指标. 近期还复配了磺化硬脂酸(已申报专利),用于宜昌胶磷矿的浮选,获得了良好的选矿指标. 由于磺基脂肪酸具有水解稳定性高、溶解性能好、起泡性强,合成方法相对简单,对开发磷矿浮选药剂具有很好的应用前景.

3.3 羟基脂肪酸捕收剂

羟基脂肪酸(HFA)是一类重要的化工产品,它的品种较多,用途较广,HFA可以作为精细化工中间体,除了应用于工业和医药行业外,也作为螯合捕集剂大批量用于矿物浮选^[41-43]. 合成羟基脂肪酸有以下几种方法:1)脂肪酸直接转化法,如用二异丙基胺基锂(LDA)催化脂肪酸羟基化^[44],用芽孢杆菌体内的CypC酶催化脂肪酸合成(S)- α -羟基脂肪酸. 2) α -取代脂肪酸水解法,起始物可以是 α -卤代脂肪酸^[45], α -氨基脂肪酸^[46]或 α -硝基脂肪酸^[47]等. 3)环氧水合法,用氧化剂使脂肪酸的双键环氧化,再使环氧结构水合成羟基,这种方法合成的羟基脂肪酸羟基的位置不确定. 黄齐茂以 α -氯代油酸为原料,用强碱作催化剂进行水解,得到 α -羟基油酸,用其作为捕收剂^[48]对宜昌高镁胶磷矿进行反浮选,得到精矿品位34.86% P_2O_5 ,0.28% MgO ,回收率达到91.81%;用于云南海口高钙镁胶

磷矿的选矿,得到精矿品位 30.02% P_2O_5 , 0.69% MgO ,回收率达到 88.22% 的优良选矿指标. 以 α -氯代硬脂酸为原料,用强碱作催化剂进行水解,得到 α -羟基硬脂酸,用其作为捕收剂^[38]对云南海口矿区高镁胶磷矿进行反浮选,得到精矿品位 29.79% P_2O_5 , 0.72% MgO ,回收率达到 92.51%. 陈文福用 α -氯代脂肪酸为原料,通过水热法中性水解合成了一系列 α -羟基脂肪酸,产品纯度达到 99%. 日本《精细化工》杂志发表了羟基脂肪酸生产方法的综述^[49],用牛脂为原料通过环氧化反应和水合,制取 9,10-二羟基硬脂酸. 黄齐茂等用酸性油为原料,以硫酸作催化剂,用 H_2O_2 为氧化剂,制备了一种含多羟基的捕收剂,用于胶磷矿的正反浮选捕收剂,对湖北放马山低品位胶磷矿进行浮选,取得了较好的效果.

3.4 氨基脂肪酸捕收剂

氨基脂肪酸型表面活性剂不仅具有优良的表面活性,而且对人体刺激性极低、易于生物降解、与其他类型表面活性剂复配均能增效,因而被广泛应用于日用化工、纺织、食品和制药等领域. 由于其价格昂贵,用于磷矿选矿不具备竞争力. 然而随着科技的进步,由天然脂肪酸氯化得到 α -氯代脂肪酸变得容易且廉价,使得 α -氯代脂肪酸表面活性剂用于磷矿选矿变为可能. 夏咏梅等^[50]利用混合脂肪酸通过氯代得到 α -氯代混合脂肪酸,再通过氨化得到 α -混合长链烷基甜菜碱. 王泽云等^[51]利用类似的方法合成 α -癸基甜菜碱. Sis 等^[52]合成了烷基-N-甲基甘氨酸两性捕收剂,从方解石、白云石和云母中浮选磷灰石,对含 4% P_2O_5 的原矿,经三次精选获得含 P_2O_5 35% 的精矿. 黄齐茂^[53]设计合成了 α -氨基脂肪酸捕收剂,通过菜籽油皂化和盐析和酸化,得到脂肪酸. 再经过氯化、氨解得到 α -氨基脂肪酸捕收剂,用于云南品位为 21% P_2O_5 、1.45% MgO 的胶磷矿的浮选,获得精矿品位达到 28.54% P_2O_5 、 $MgO \leq 2.00\%$,回收率达到 78%. 以十二胺为原料,通过与丙烯腈加成,再与氯乙酸发生取代反应,最后用催化加氢得到一种 W-2 捕收剂^[54],利用双反选矿工艺,对入选原矿 P_2O_5 品位 17.45% 选矿后闭路精矿品位达 28.5% P_2O_5 ,回收率 80.2%,在低品位胶磷矿选矿方面获得较强的应用优势;利用大豆油油酸,通过氯化、酯化、氨解反应,得到季铵盐脂肪酸酯,并用其制备出季铵盐脂肪酸羟胺^[55],对湖北低品位胶磷矿的浮选,经过一粗两精一反粗一反扫的工艺流程得到了精矿产率 51.01%, 28.31% P_2O_5 ,回收率 82.86%,

MgO 1.91% 的选矿指标. 最近史翔^[56]、蒋良宇^[57]和梁刚^[58]等合成了一些氨基脂肪酸表面活性剂,这些均能作为磷矿浮选捕收剂进行开发. 丁浩等^[59]用十二烷基亚氨基二次甲基磷酸(C112)捕收剂,并对其进行了磷灰石方解石分选性能的研究,确定了分选的工艺条件.

3.5 脂肪酸羧酸衍生物捕收剂

脂肪酸羧酸酯是指利用脂肪酸的羧基进行改性的一些具有表面活性的化合物,包括羧酸酯和酰胺类化合物. 一般是非离子表面活性剂、其在水中分散性较差,捕收能力也不强,所以通常只能作为助溶剂. 但如果对其基团进行改性,可提高其在水中的分散性. 黄齐茂利用菜籽油或棉籽油下脚料制备 α -氯代脂肪酸,然后用柠檬酸酯化得到 α -氯代脂肪酸柠檬酸酯,分别再与 α -氯代脂肪酸钠复配得到新型复合浮选捕收剂 HND 和 D-SO-B,用 HND 对云南 20.68% P_2O_5 硅质胶磷矿进行正选脱硅和反选脱镁,通过“一粗一精一扫”的正选操作和“一粗一扫”的反选操作,获得精矿品位达到 29.01% P_2O_5 , 0.8% MgO ,回收率 84.3% 的优良指标^[60];用 D-SO-B 进行正选脱硅浮选实验,与 α -氯代脂肪酸钠和脂肪酸柠檬酸酯的选矿指标对比,分别高出 1~2 个百分点^[61];利用大豆油经过皂化、酸化和氯化得到 α -氯代脂肪酸,再用酒石酸酯化得到 α -氯代脂肪酸酒石酸酯,最后与表面活性剂复合,得到 α -氯代脂肪酸酒石酸酯捕收剂^[62],对湖北大峪口胶磷矿(品位 17% P_2O_5)进行正选一次粗选,获得精矿品位 $\geq 22\%$ P_2O_5 ,回收率 $\geq 80\%$ 的优良指标;与利用菜籽油下脚料同样的方法得到 α -氯代脂肪酸,再与季戊四醇单酯化,得到 α -氯代脂肪酸季戊四醇单酯^[63]. 虽然其单独使用有较高的选择性,但其在水中的溶解性太小,所以造成选矿回收率不高. 如果加入助溶剂,可以大大提高选矿回收率. 对原矿品位为 20.48%, 镁质量分数为 1.45% 的难选胶磷矿采用“一粗两精一反一扫中矿再选”的闭路工艺试验流程,精矿品位提高到 28.74% 以上,回收率高于 80%^[64]. 其他一些在羧基端引入亲水基团的酯类化合物也能用于胶磷矿的选矿^[65-66].

与脂类化合物类似,酰胺类化合物也是非离子表面活性剂. 其溶解性、捕收能力都较差,因此都要进行衍生化以后才能作为捕收剂或激活剂使用. 张覃等^[67]用烷醇酰胺作为 TS 捕收剂的激活剂,能大大提高 TS 对白云石和磷灰石的分选效果. 杨松等合成了一种双酰胺,用其配制了 LF 反选捕收剂^[68],对品位为 25~26% P_2O_5 , 1% MgO 的胶磷矿,通

过双反浮选,使精矿品位达到 31% P_2O_5 , 0.38% MgO . 刘养春等^[64]用脂肪酸乙醇基酰胺作为脂肪酸皂捕收剂的激活剂,采用正选粗选操作,获得精矿为 29.32% P_2O_5 的选矿指标.

4 脂肪酸转化类捕收剂

脂肪酸经过适当的化学反应,能够得到具有表面活性的其他类别的化合物.例如,通过酯化、还原可以得到脂肪醇,通过酰胺化、高温脱水和加氢反应可以得到脂肪胺.它们都是捕收剂或生产捕收剂的原料.

4.1 醚胺类捕收剂

醚胺类捕收剂是在脂肪伯胺的 R 基团和 NH_2 极性基之间插入一个或多个 $O-CH_2$ 基团.由于该基团能与水形成氢键,改善了药剂在水中的分散性,使亲水端容易进入固体矿物表面,也影响极性基团的偶极矩^[70].高级脂肪醇与丙烯腈通过加成反应得到醚腈,醚腈通过加氢还原可以得到醚胺^[71].卢惠民等^[72]用其浮选硅酸盐和石英矿物,取得了良好的效果.郭芳等^[73]对醚胺与季铵盐反选胶磷矿中的石英和硅酸盐进行了比较研究,发现醚胺比季铵盐的效果好.用醚胺和脂肪胺对比研究美国西部磷矿的浮选效果证明,醚胺的效果优于相应的脂肪胺.葛英勇等^[74]用醚胺阳离子捕收剂作为脱硅捕收剂,对硅钙质胶磷矿进行双反浮选实验,获得精矿品位 32.51% P_2O_5 , 0.87% MgO ,回收率达到 91.23% 的优良指标.

4.2 胺及多胺捕收剂

由于胺类物质含有一 NH_2 基团,能接受溶液中的质子形成阳离子,能与表面带负电荷的矿物形成静电作用.另外一 NH_3^+ 也能与水形成氢键而提高其在溶液中的分散性,可以用于反选脱除胶磷矿中的石英和硅铝酸盐矿物. Hanna^[75]研究了溴化十六烷吡啶(CPB)和溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)两种季铵盐以及十二烷基伯胺醋酸盐(DAA)和十六烷基伯胺醋酸盐(CAA)两种伯胺盐的浮选性能对磷灰石、方解石和石英的捕收能力,发现季铵盐捕收剂对石英等的硅质脉石有较好的选择性,适应于磷矿反选脱硅. Suarez^[76]研究了十二烷基氯化铵和醚椰油酸脂胺反浮选脱硅的浮选效果,获得了较好的选矿指标.黄齐茂等^[77]以十二胺为原料,通过与丙烯腈加成在加氢还原,得到一种新型捕收剂,用其对湖北品位为 17.48% P_2O_5 的胶磷矿进行双反浮选,获得精矿为 28.5% P_2O_5 的选矿指标.李松清^[78]利用甜菜碱作为捕收剂,磷酸三

丁酯为抑制剂,对胶磷矿进行反浮选脱除硅铝酸盐,获得良好的脱铝指标.姜小明^[79]等利用乙二醇为原料,通过与丙烯腈加成反应得到 N, N'-二丙腈基乙二醇,再与烷基溴反应后加氢还原,得到多胺捕收剂,据介绍该捕收剂对硅酸盐矿物具有强选择性,而且泡沫易碎,易消泡.

虽然脂肪酸转化类捕收剂有不少研究,而且对硅酸盐矿物的选择性也较好,但真正用于胶磷矿选矿工业生产的例子很少.主要原因是这类捕收剂的成本较高,在选矿操作的过程中泡沫流动性不好,再加上泡沫不易破碎,造成选矿时发生冒槽现象.因此这类捕收剂应在降低泡沫黏度,提高泡沫流动性和缩短泡沫破碎时间上进行改性,才能适应工业选矿的要求.

5 羟肟酸类捕收剂

羟肟酸又称为异羟肟酸或氧肟酸,结构通式为 $RC(O)NHOH$.长链羟肟酸是很好的捕收剂,具有选择性良好、捕收性能优良、环境友好、毒性较低、浮选效率高等众多优点,在氧化矿石的浮选生产工业中具有较大的应用前景.然而,由于羟肟酸价格昂贵,用于磷矿选矿的实例较少.如果合成的羟肟酸能减少选矿操作的流程,降低药剂用量,在胶磷矿选矿也会有一定的应用前景.葛英勇等^[80]合成了一种长链羟肟酸 YH-2 捕收剂,用其对湖北大峪口三层矿进行浮选实验,经过“一粗一精”的简单流程,闭路试验获得精矿 31.16% P_2O_5 , 1.31% MgO ,回收率达到 90.27% 的优秀指标,而且实现了常温浮选;他们还进行了烷基羟肟酸浮选胶磷矿和白云石性能比较研究,发现羟肟酸对胶磷矿的捕收能力高于对白云石的捕收能力,证明可以用羟肟酸分选胶磷矿和白云石.潘行等^[81-82]利用工业硬脂酸经过氯化、酯化和羟肟化合成了 α -氯代硬脂酸羟肟酸,与脂肪酸复配得到 HP-2,对硅质胶磷矿进行浮选,入选矿品位为 22.64% P_2O_5 ,通过“一粗一精”的常温选矿作业,闭路试验获得 30.73% P_2O_5 , 0.67% MgO ,回收率达到 91.27% 的优秀指标;利用 α -氯代大豆油油酸甲酯与叔胺反应后再进行羟肟化 α -季铵盐羟肟酸,用其作为正选捕收剂, α -磺基油酸钠作反选捕收剂,对大峪口三层矿进行常温正反浮选,获得精矿 28.31% P_2O_5 , 1.91% MgO ,回收率达到 82.86% 的选矿指标.

6 结 语

随着应用研究的不断深入和有机合成技术的

发展,各种磷矿选矿药剂不断涌现.面对我国磷资源禀赋不断下降的趋势,高效、无毒和环境友好的选矿药剂成为选矿工作者和选矿行业的开发目标.根据工艺矿物学特征开发多功能基的选矿药剂是提高选矿效率的关键.然而开发多功能基选矿药剂存在着合成过程复杂、成本较高等问题,因此必须用价廉的原料进行化学改性来降低成本,同时开发高效催化剂以提高捕收剂的合成效率.

参考文献:

- [1] 朱建光,周艳红,周菁. 2012年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2013(3):1-10.
ZHU J G, ZHOU Y H, ZHOU J. The progress of the flotation reagents in 2012[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2013(3):1-10.
- [2] 李成吾,李勇,左继成,等. 磷矿捕收剂研究进展[J]. 有色矿冶, 2007, 23(2):26-28, 48.
LI C W, LI Y, ZUO J C, et al. Development of collectors for phosphorous ore[J]. NON-ferrous mining and metallurgy, 2007, 23(2):26-28, 48.
- [3] 周杰强,陈建华,穆泉,等. 磷矿浮选药剂的进展(上)[J]. 矿产保护与利用, 2008(2):47-51.
ZHOU J Q, CHEN J H, MU Q, et al. Progress of flotation reagents for phosphorus ores[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2008(2):47-51.
- [4] 朱建光. 2002年浮选药剂的进展[J]. 国外金属选矿, 2003(2):7.
ZHU J G. The progress of the flotation reagents in 2002[J]. Metallic ore dressing abroad, 2003(2):7.
- [5] 郑居然. 脂肪酸类捕收剂对大峪口磷矿选别效果的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003, 32(6):8-10.
ZHENG J R. Study on beneficiation effect of phosphate rock with fatty acids collector[J]. Technology of chemical industrial minerals, 2003, 32(6):8-10.
- [6] MOHAMMADKHANI M, NOAPARAST M, SHAFAEI S Z, et al. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate[J]. International journal of mineral processing, 2011, 100: 157-165.
- [7] LI G S, LIU J T, CAO Y J. Effect of a cyclonic flotation column on the separation of magnesium from phosphate ore[J]. Mining science and technology (China), 2011, 21:647-650.
- [8] 吴艳妮,魏祥松,陈南华,等. 北方低品位磷矿浮选捕收剂的研制与应用[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3):59-60, 64.
WU Y N, WEI X S, CHEN N H, et al. Development and application of flotation of flotation process collector for north low-grade phosphate ore[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2011, 33(3):59-60, 64.
- [9] 陈南华. 磷块岩反浮选的新型高效捕收剂 K-04[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(3):72-73, 78.
CHEN N H. A new type of phosphate reverse flotation collector K-04[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2011, 33(3):72-73, 78.
- [10] 左大学,王仁宗,阮自斌. 高镁中低品位胶磷矿反浮选研究[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(5):29-31.
ZUO D X, WANG R Z, RUAN Z B. Study on reverse flotation of medium and low-grade collophanite ore with high magnesium content[J]. Phosphate and compound fertilizer, 2011, 26(5):29-31.
- [11] 黄齐茂,潘行,张明,等. 高效反浮选捕收剂的合成与应用[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(4):43-47.
HUANG Q M, PAN H, ZHANG M, et al. Synthesis and application of efficient reverse flotation collector[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2013, 35(4):43-47.
- [12] 黄齐茂,刘璇,潘志权. 一种胶磷矿正选捕收剂及其制备方法:中国,103341415 B[P]. 2013-10-09.
- [13] 刘璇,黄齐茂,潘志权. 一种碳酸盐磷矿反浮选捕收剂及其制备方法:中国,103331212A[P]. 2013-10-02.
- [14] 杨稳权,罗廉明,夏敬源,等. 云南晋宁矿区硅质胶磷矿捕收剂改性研究[J]. 化工矿物与加工, 2011(9):6-8, 17.
YANG W Q, LUO L M, XIA J Y, et al. Modification of collector for siliceous collophanite in Yunnan Jinning mine area[J]. Technology of chemical industrial minerals, 2011(9):6-8, 17.
- [15] 黄泽华. 胶磷矿反选捕收剂:中国,1721079A[P]. 2006-01-18.
- [16] 熊良峰,王仁宗,刘裕. 一种胶磷矿低温反选捕收剂及其制备方法:中国,101983776 A[P]. 2010-11-10.
- [17] 李耀基,方世祥,杨稳权,等. 用地沟油制备胶磷矿反选捕收剂的方法:中国,103394414 A[P]. 2013-01-28.
- [18] 李耀基,杨稳权,方世祥,等. 一种胶磷矿反选捕收剂及其制备方法:中国,103657862 A[P]. 2014-03-26.
- [19] 刘养春,宋义文,刘升林. 一种胶磷矿组合浮选捕收剂及其制备方法与用途:中国,103920596 A[P]. 2014-07-16.
- [20] 王华,曾波,刘江林,等. 一种胶磷矿浮选捕收剂及其制备方法:中国,101797536 B[P]. 2010-08-11.
- [21] 罗廉明,何太国,梁永忠,等. 橡胶籽油制备的胶磷矿浮选捕收剂及其方法:中国,102205278 B[P]. 2011-10-05.

- [22] 王仁宗,熊良峰.一种胶磷矿正-反浮选捕收剂及其制备方法:中国,102259063 B[P]. 2011-11-30.
- [23] 黄齐茂,张成秀.一种胶磷矿常温正浮选捕收剂的制备方法:中国,103056036 B[P]. 2014-02-22.
- [24] KHARASCH M S, BROWN H C. Chlorinations with sulfuric chloride: III. (a) The peroxide catalyzed chlorination of aliphatic acid and acid chlorides. (b) The photochemical sulfonation of aliphatic acids[J]. Journal of the American oil chemists society, 1940, 62: 925-928.
- [25] HARWOOD H J. Reactions of the hydrocarbon chain of fatty acids[J]. Chemical reviews, 1962, 62: 99-154.
- [26] RODIN R L, GERSHON H. Photochemical α -chlorination of fatty acid chlorides by thionyl chloride[J]. Journal of organic chemistry, 1973, 38:3919-3921.
- [27] OGATA Y, HARADA T, MATSUYAMA K, et al. α -Chlorination of aliphatic acids by molecular chlorine[J]. Journal of organic chemistry, 1975, 40:2960-2962.
- [28] OGATA Y, HARADA T, SUGIMOTO T. Formation of ketenes from carboxylic acids in strong acids: intermediacy of ketenes in the acid α -catalyzed α -chlorination of carboxylic acids[J]. Canadian journal of chemistry, 1977, 55:1268-1271.
- [29] OGATA Y, ADACHI K. Monoacyl sulfates as intermediates for α -halogenation of aliphatic acids[J]. Journal of organic chemistry, 1982, 47:1182-1184.
- [30] PAATERO E, SALMI T, FAGEERSTOL K. Selective synthesis of α -chlorocarboxylic acids[J]. Industrial and engineering chemistry research, 1992, 31: 2425-2437.
- [31] OGATA Y, SUGIMOTO T, INAISHI M. α -Chlorination of long-chain aliphatic acids[J]. Bulletin of the chemical society of Japan, 1979, 52:255-256.
- [32] 王泽云,张淑芬,王义友,等.氯磺酸催化合成 α -氯代脂肪酸的工艺研究[J].现代化工,2007,27(7): 35-37.
- WANG Z Y, ZHANG S F, WANG Y Y, et al. Synthesis of α -chlorination of dodecanoic acid catalyzed by chlorosulfuric acid[J]. Modern chemical industry, 2007, 27(7):35-37.
- [33] 蒋忠文,姜小明,胡宗超. α -氯代癸酸磷矿捕收剂的合成及其浮选性能[J]. 贵州科学, 2012, 30(1): 46-49.
- JIANG Z W, JIANG X M, HU Z C. Synthesis and flotation performance of capric acid phosphate collector substituted by α -chloride[J]. Guizhou science, 2012, 30(1):46-49.
- [34] 黄齐茂,潘志权,邓成斌,等.氯代脂肪酸钠/钾盐浮选剂及其制备方法:中国,101429114 B[P], 2009-05-13.
- [35] 黄齐茂,张秀成,潘志权,等.一种胶磷矿正选捕收剂及其制备方法:中国,1013357510 A[P]. 2013-10-23.
- [36] 夏纪鼎. α -磺基脂肪酸甲酯钠盐的研制性能与应用[J]. 表面活性剂工业, 1995(2):33-42.
- XIA J D. Study on properties of α -sulphonated fatty acid methyl ester[J]. The surfactant industry, 1995(2): 33-42.
- [37] 刘达,薛伟,杨松,等. α -氯磺酸制备脂肪酸甲酯磺酸盐的研究[J]. 广州化学, 2010, 38(3):62-64.
- LIU D, XUE W, YANG S, et al. Study on preparing for sodium α -sulfo fatty acid methyl ester (MES) with Chlorosulfonic Acid[J]. Guangzhou chemistry, 2010, 38(3):62-64.
- [38] 凌荣君.磺基脂肪酸盐的开发与应用[J]. 江苏化工, 1991(3):35-37.
- LING R J. The development and application of sulfo fatty acid salt[J]. Jiangsu chemistry, 1991(3):35-37.
- [39] 刘养春,钟宏,王帅,等.磺化脂肪酸盐捕收剂的合成及浮选性能[J]. 精细化工, 2012, 29(9): 855-859, 865.
- LIU Y C, ZHONG H, WANG S, et al. Synthesis of sulphonated fatty acid salt surfactants and their flotation performance for fluorite[J]. Fine chemicals, 2012, 29(9): 855-859, 865.
- [40] 黄齐茂,蔡坤,王巍,等. α -磺酸基油酸皂捕收剂的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(2):1-5.
- HUANG Q M, CAI K, WANG W, et al. Synthesis and application of α -sulfonic acid fatty acid soap collector[J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2012, 34(2):1-5.
- [41] 罗伍容,张晖,潘行,等.胶磷矿反浮选脱镁捕收剂合成及应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2013(2): 5-8.
- LUO W R, ZHANG H, PAN H, et al. Synthesis and application of a new demagnesium reverse flotation collector[J]. Technology of chemical industrial minerals, 2013(2):5-8.
- [42] 李锋,凌济锁,何茂方,等.一种新型磷矿反浮选捕收剂的合成与机理研究[J]. 化工矿物与加工, 2014(6):3-5, 48.
- LI F, LING J S, HE M F, et al. Synthesis and mechanism of a new collector for carbonate flotation in phosphate ore reverse flotation[J]. Technology of chemical industrial minerals, 2014(6):3-5, 48.
- [43] 宋仁峰,李维兵,王忠红,等.一种铁矿物浮选整合捕收剂:中国,101543805[P]. 2009-09-30.
- [44] MURALIDHARAN F N, MURALIDHARAN V B. A

- facile preparation of α -hydroxy fatty acids[J]. Chemistry and physics of lipids, 1984, 34:257-263.
- [45] LE S, HENRY R. The effect of heat on α -hydroxy carboxylic acids [J]. Journal of the chemical society, transactions, 1905, 87:1888-1906.
- [46] CHIOU A, VERGER R, KOKOTOS G. Synthetic routes and lipase-inhibiting activity of long-chain-keto amides[J]. Lipids, 2001, 36(5):535-542.
- [47] STERN G, MUELLER W, WEINROTTER F. α -Hydroxyalkanoic acids from α -nitroalkanoic acids: DE, 2046626[P]. 1972-09-11.
- [48] 张明, 黄齐茂, 潘志权. 一种胶磷矿反浮选捕收剂及其制备方法: 中国, 103357509 A[P]. 2013-10-23.
- [49] 李志生. 羧基脂肪酸的制法与应用[J]. 湖南化工, 1993(1):58-59.
- Li Z S. The method and application of hydroxy fatty acids[J]. Hunan chemical industry, 1993(1):58-59.
- [50] 夏咏梅, 方云, 何家荣, 等. 天然油脂基两性表面活性剂的合成和性质: α -混合长链烷基甜菜碱的合成和性质[J]. 日用化学工业, 1994(6):1-4.
- XIA Y M, FANG Y, HE J R, et al. Natural oils base the synthesis and properties of amphoteric surfactants: α -mixed long chain alkyl betaine synthesis and properties [J]. China surfactant detergent cosmetics, 1994(6):1-4.
- [51] WANG Z Y, ZHANG S F, FANG Y, et al. Synergistic behavior between zwitterionic surfactant-decylbetaine and anionic surfactant sodium dodecyl sulfate [J]. Journal of surfactants and detergents, 2009(12): 4.
- [52] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review [J]. 2002 (16): 577-585.
- [53] 黄齐茂, 马雄伟, 肖碧鹏, 等. α -氨基酸型磷矿低温浮选捕收剂的合成与应用[J]. 化工矿物与加工, 2009, 38(7):1-4.
- HUANG Q M, MA X W, XIAO B P, et al. Synthesis and application of a new α -amino acid based low temperature flotation collector [J]. Technology of chemical industrial minerals, 2009, 38(7):1-4.
- [54] 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]. Technology of chemical industrial minerals, 2012(4): 1-4.
- [55] 郭磊, 陈云峰, 冯程, 等. 羧基磷矿浮选捕收剂的设计合成及应用研究[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(12):31-33, 42.
- GUO L, CHEN Y F, FENG C, et al. Study on design synthesis and application of hydroxamic acid phosphate flotation collector[J]. Chemistry and bioengineering, 2012, 29(12):31-33, 42.
- [56] 史翔, 齐丽云, 方云. α -氯代十二酸氨解合成 α -氨基十二酸工艺研究[J]. 精细化工, 2013, 30(8): 911-914.
- SHI X, QI L Y, FANG Y. Study on the synthetic technology of α -amino dodecanoic acid from α -chloro dodecanoic acid [J]. Fine chemicals, 2013, 30(8): 911-914.
- [57] QI L Y, FANG Y, WANG Z Y, et al. Synthesis and physicochemical investigation of long alkylchain betaine zwitterionic surfactant [J]. Journal surfactant and detergent, 2008, 11(1): 55-59.
- [58] 梁刚, 蒋良宇, 方云, 等. 通过动力学控制增强 α -氯代十二酸与三甲胺的氨解反应[J]. 精细化工, 2010, 27(12):1180-1183.
- LIANG G, JIANG L Y, FANG Y, et al. Strengthen amination of α -chlorododecanoic acid with trimethylamine by means of kinetic control [J]. Fine chemicals, 2010, 27(12):1180-1183.
- [59] 丁浩, 崔林. C_{112} 作捕收剂浮选磷灰石和方解石及其作用机理的研究[J]. 化工矿山技术, 1991, 20(4): 20-23, 25.
- DING H, CUI L. C_{112} as a flotation collector apatite and calcite and its mechanism of action research [J]. Chemical mining technology, 1991, 20(4): 20-23, 25.
- [60] 黄齐茂, 邓成斌, 向平, 等. α -氯代脂肪酸柠檬酸单酯捕收剂合成及应用研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2):31-34.
- HUANG Q M, DENG C B, XIANG P, et al. Synthesis and application of α -chloro fatty acid monoester of citric acid as a phosphate ore collector [J]. Mining and metallurgical engineering, 2010, 30(2):31-34.
- [61] 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.
- HUANG Q M, DENG C B, PAN Z Q, et al. Novel collector of α -substituted fatty acid ester collector for phosphate ore (I) [J]. Journal of Wuhan institute of technology, 2008, 30(2):15-17.
- [62] 黄齐茂, 潘志权, 黄晶晶, 等. 氯代脂肪酸酒石酸酯浮选剂及其制备方法: 中国, 101856636 B [P]. 2010-10-13.
- [63] 黄齐茂, 向平, 罗惠华, 等. 氯代脂肪酸季戊四醇单酯浮选剂的合成与应用[J]. 现代化工, 2009, 29(6): 49-51, 53.
- HUANG Q M, XIANG P, LUO H H, et al. Synthesis of chlorinated fatty acid pentaerythritol monoester and

- its application as a flotation collector [J]. Modern chemical industry, 2009, 29(6):49-51, 53.
- [64] 黄齐茂,向平,罗惠华,等.新型复合捕收剂常温浮选某胶磷矿试验研究[J].化工矿物与加工,2010(4):1-4.
- HUANG Q M, XIANG P, LUO H H, et al. Flotation of phosphate rock at normal temperature using composite collectors [J]. Technology of chemical industrial minerals, 2010(4):1-4.
- [65] 李喜敏,张跃军,曲文超.壬基酚聚氧乙烯醚(*n*)磺基琥珀酸单酯二钠盐[J].石油化工,2001,30(8):628-630.
- LI X M, ZHANG Y J, QU W C. Synthesis structure and properties of disodium nonylphenyl polyoxyethylene (*n*) ether sulfosuccinates [J]. Petroleum chemical industry, 2001, 30(8):628-630.
- [66] 陈红.十三醇聚氧乙烯(5)醚琥珀酸单酯磺酸钠的合成与性能探讨[J].山东化工,2001,30:1-3.
- CHEN H. Study on the synthesis and properties of disodium sulfosuccinate of mono tridecanol polyoxyethylene (5) ether [J]. Shandong chemical industry, 2001, 30:1-3.
- [67] 唐云,张覃.烷醇酰胺在胶磷矿和白云石浮选分离中的作用[J].矿产综合利用,2003(4):7-10.
- TANG Y, ZHANG Q. The function of alkylolamide in flotation separation of collophanite and dolomite [J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2003(4):7-10.
- [68] 杨松,兰丰,宋宝安,等.沉积型硅钙质胶磷矿脱硅捕收剂及其制备方法:中国,102205276 B[P]. 2011-10-05.
- [69] 刘养春,宋义文,刘升林.一种胶磷矿正浮选捕收剂及其制备方法与用途及应用方法:中国,103990550 A[P]. 2014-08-20.
- [70] ARAUJO A C, VIANA P R M., PERES A E C, et al. Reagents in iron ores flotation [J]. Minerals engineering, 2005, 18:219-224.
- [71] 北京矿冶研究院药剂研究室.醚胺的合成及浮选试验[J].有色金属,1979(1):1-6.
- Beijing General Research Institute of Mining & Metall. Synthesis and ether amine flotation test [J]. Non-ferrous metals, 1979(1):1-6.
- [72] 卢惠民,薛问亚.醚胺浮选菱镁矿新工艺的研究[J].有色金属,1993(1):9-12,32.
- LU H M, XUE W Y. Ether amine flotation magnesite new technology research [J]. Nonferrous metals, 1993(1):9-12,32.
- [73] 郭芳,李军,李维,等.反浮选法提高细粒硅钙质磷矿品位[J].北京科技大学学报,2010,32(11):1388-1392.
- GUO F, LI J, LI W, et al. Improving the grade of a siliceous-calcareous phosphate ore with fine size by reverse flotation method [J]. Chinese journal of engineering, 2010, 32(11):1388-1392.
- [74] 葛英勇,甘顺鹏,曾小波.胶磷矿双反浮选工艺研究[J].化工矿物与加工,2006(8):8-10.
- GE Y Y, GAN S P, ZENG X B. Double reverse flotation process of separating phosphate rock [J]. Technology of chemical industrial minerals, 2006(8):8-10.
- [75] HANNA H. S. Role of cationic surfactants in the selective flotation of phosphate ore constituents [J]. Powder technology, 1975, 12(1):57-64.
- [76] SUAREZ, M V, SUAREZ, J, MIRANDA, S. Reverse froth flotation of phosphatic sand ores using cationic collectors [J]. Information technologica, 1997, 8(4):133-139.
- [77] 黄齐茂,王巍,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.
- HUANG Q M, WANG W, CAI K, et al. Research on application of a new cation collector for collophanite [J]. Technology of chemical industrial minerals, 2012(4):1-4.
- [78] 李松清,魏明安,任爱军,等.一种硅钙质胶磷矿反复选捕收剂及其制备方法:中国,103289007A[P]. 2013-09-11.
- [79] 姜小明,丁宁,宋磊,等.一种硅酸盐矿物捕收剂:中国,102941160 A[P]. 2013-02-27.
- [80] 葛英勇,张敏,张元龙,等.新型螯合捕收剂YH-2浮选低品位胶磷矿研究[J].矿冶工程,2012,32(1):25-28,35.
- GE Y Y, ZHANG M, ZHANG Y L, et al. Study on flotation of low-grade collophanite with a new chelating collector YH-2 [J]. Mining and metallurgical engineering, 2012, 32(1):25-28, 35.
- [81] 潘行,何太国,罗伍容,等.羟肟酸磷矿捕收剂合成与应用[J].矿产综合利用,2013(4):22-25.
- PAN H, HE T G, LUO W R, et al. Synthesis and application of hydroxamic acid as collector for a phosphate ore [J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 2013(4):22-25.
- [82] 郭磊,陈云峰,冯程,等.羟肟酸磷矿浮选捕收剂的设计合成及应用研究[J].化学与生物工程,2012,29(12):31-33,42.
- GUO L, CHEN Y F, FENG C, et al. Study on design, synthesis and application of hydroxamic acid phosphate flotation collector [J]. Chemistry and bioengineering, 2012, 29(12):31-33, 42.