

N-酰基苯胍的合成及其对孔雀石浮选性能*

荣洋, 卢宇熙, 王帅, 钟宏

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:采用酰化法合成了N-乙酰基苯胍(简称APA)和N-丁酰基苯胍(简称BPA)捕收剂,研究了两种捕收剂对孔雀石的浮选行为及作用机理。浮选试验结果表明,在APA浓度为200 mg/L、pH=7的条件下,孔雀石的回收率可达80%;在BPA浓度为150 mg/L、pH=7的条件下,孔雀石的回收率可达85%,均优于苯甲羟肟酸。采用Zeta电位测试、XPS分析和红外光谱分析等研究了两种捕收剂与矿物表面的作用机理,结果表明,两种捕收剂与孔雀石表面的吸附主要为化学吸附。

关键词:N-酰基苯胍;孔雀石;浮选;吸附机理;XPS

中图分类号:TD923+.13;TD952.1 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)04-0109-06

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.03.033

Synthesis of the N-acetyl Phenyl Hydroxylamines and Their Flotation Properties on Malachite

RONG Yang, LU Yuxi, WANG Shuai, ZHONG Hong

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

Abstract: N-acetyl benzodiamide (APA) and N-butyl benzodiamide (BPA) collectors were synthesized by acylation method. The flotation behavior and mechanism of the two collectors on malachite were studied. Flotation experiments showed that the malachite can be obtained with 80% recovery at APA concentration of 200 mg/L and pH = 7, and 85% at BPA concentration of 150 mg/L and pH = 7, which were superior to benzohydroxamic acid. Zeta potential test, XPS analysis and infrared spectroscopy were used to investigate the interaction mechanism between the two collectors and mineral surface. The results showed that the adsorption of the two collectors on malachite surface was mainly chemical adsorption.

Key words: N-acetyl phenyl hydroxylamine; malachite; flotation; adsorption mechanism; XPS

引言

铜是一种非常重要的金属,铜资源是我国重要的战略性矿产资源^[1]。随着国民经济以及新技术的发展,铜的需求量日益增加,易选的硫化铜矿和氧化铜矿资源日益减少,造成我国铜资源严重短缺。

因此,贫矿和大量难选氧化铜矿石亟待开发利用^[2]。浮选是处理氧化铜矿的重要方法,利用浮选技术对氧化铜矿进行分离富集是提高资源利用效率、减少处理成本和冶金废渣排放的有效途径。孔雀石是一种常见的氧化铜矿物,其主要成分为碱式碳酸铜[$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$]。以孔雀石为主要含铜矿

* 收稿日期:2019-02-20

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)(2013AA064102)

作者简介:荣洋(1991-),男,安徽铜陵人,硕士研究生,主要研究方向为浮选药剂的合成与应用,E-mail:ry727548793@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。

物的氧化铜矿的浮选方法主要有直接浮选法和硫化浮选法等,直接浮选法的捕收剂主要为脂肪酸和改性脂肪酸,硫化浮选法的捕收剂主要为高级黄药^[3-8]。羟肟酸又称氧肟酸或异羟肟酸,是近年研究较多的一种阴离子捕收剂,其分子结构通式为 $RC(=O)NHOH$,对金属氧化矿具有良好的选择性^[9-12]。研究羟肟酸捕收剂及其在氧化铜矿直接浮选中的应用具有重要的意义。本试验合成了 N -乙酰基苯胍(N -苯基苯乙酰羟肟酸,简称 APA)和 N -丁酰基苯胍(N -苯基苯丁酰羟肟酸,简称 BPA)两种捕收剂,并与常用药剂苯甲羟肟酸的浮选效果进行对比,同时通过 Zeta 电位测量、XPS 和红外光谱等检测手段对其作用机理进行了探讨。

1 试验矿样、试剂与试验方法

1.1 矿样及主要化学试剂

孔雀石来自于湖北大冶,纯度为 98.10%。矿石经破碎、筛分,挑选出纯矿物,用干净布包裹的铁锤破碎、陶瓷球磨机磨细,筛分,得到粒度为 0.038~0.074 mm 的矿石,装入广口瓶中备用。孔雀石的 XRD 分析图谱如图 1 所示。石英取自长沙黎托采石场,矿物纯度为 99%。

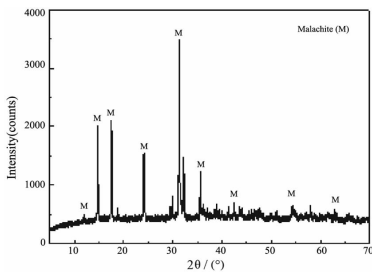


图 1 孔雀石单矿物的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD diffraction of the malachite single mineral

试验所用的苯甲羟肟酸^[13]来自于实验室的合成,用作捕收剂;所用的乙酰氯和丁酰氯为分析纯,用作酰化试剂。

1.2 试验方法

1.2.1 N -酰基苯胍的合成原理与方法

合成过程如图 2 所示,图中 R 为乙基(APA)或丁基(BPA)。

称取 20 g 硝基苯、320 mL 水和 10 g 氯化铵于烧瓶中,温度控制在 60~65 °C,分批加入 22.23 g (95%) 锌粉,继续搅拌 20 min,趁热过滤,用 40 mL

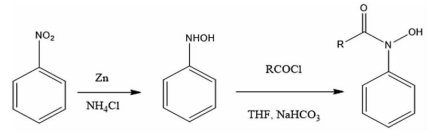


图 2 酰化法合成 N -酰基苯胍的反应方程式

Fig. 2 The synthesis route of the N -acyl phenyl hydroxylamines by acylation method

水洗涤,滤液加入 120 g NaCl,冷冻结晶,用石油醚和二氯甲烷重结晶两次,真空干燥,得到干燥苯胍^[14]。在烧瓶中加入 9 g 苯胍和 50 mL 四氢呋喃(预先冷却至 0 °C)以及 15 g 碳酸氢钠和 10 mL 水的糊状液,装上机械搅拌机、温度计和滴液漏斗,调节搅拌速度使碳酸氢钠在反应液里分散尽量均匀。控制反应温度在 -5~0 °C。然后逐滴加入酰化试剂(苯胍与酰基试剂摩尔比为 1:1.05)。继续搅拌 20 min,然后在反应液中加入 50 mL 10% 的氢氧化钠溶液及 40 mL 石油醚,待分层后分出氢氧化钠溶液相和有机相。用 25 mL 10% 的氢氧化钠溶液洗涤两次有机相,分出氢氧化钠溶液。将上述氢氧化钠溶液合并,用二氯甲烷萃取,再用盐酸将氢氧化钠溶液的 pH 调整到 6.0,然后用二氯甲烷抽提三次,将二氯甲烷溶液浓缩至五分之一,然后加入石油醚,经冰冻,产物结晶析出。并用二氯甲烷和石油醚进行重结晶三次,干燥备用^[15-16]。

1.2.2 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在吉林省探矿机械厂 XFGC II 5~35 g 的充气挂槽浮选机上进行。每次称取 2 g 矿样放入浮选槽中,加入一定量的水,在 1 650 r/min 转速下搅拌 1 min,然后采用 NaOH 或 HCl 溶液调整矿浆 pH,搅拌 2 min 后加入一定量的捕收剂继续搅拌 2 min,然后加入起泡剂搅拌 1 min,刮泡 5 min,对精矿进行干燥后称量,计算浮选回收率。

1.2.3 分析与测试方法

采用美国 Brookhaven 公司 Zeta PALS 型 Zeta 电位分析仪测量矿物与捕收剂作用前后的 Zeta 电位,每个样测 10 次,取平均值;采用天津瑞岸科技有限公司 IR-960 型红外光谱仪进行矿物与捕收剂作用前后的红外光谱测定;采用 Thermo Scientific 公司 ESCALAB 250Xi 型 X-射线光电子能谱仪进行 XPS 分析。

2 试验结果与讨论

2.1 N-酰基苯胺的结构表征

N-酰基苯胺 APA 及 BPA 为白色晶体,其红外光谱分析结果如图 3 所示。在 BPA 的红外图谱中,3 297 cm^{-1} 和 3 166.68 cm^{-1} 可能归属于 O-H 的伸缩振动峰,2 923.47 cm^{-1} 和 2 874.17 cm^{-1} 应归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,1 625.91 cm^{-1} 归属于 C=O 的伸缩振动,1 575 cm^{-1} 归属于 C-N 的弯曲振动,1 483.69 cm^{-1} 归属于苯环骨架振动峰,1 268.16 cm^{-1} 归属于 C-N 伸缩振动峰。在 APA 的红外图谱中,3 138.38 cm^{-1} 归属于 O-H 的伸缩振动峰,2 910.58 cm^{-1} 应归属于 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰,1 639.35 cm^{-1} 归属于 C=O 的伸缩振动,1 575 cm^{-1} 归属于 C-N 的弯曲振动,1 487.14 cm^{-1} 归属于苯环骨架振动峰,1 268.87 cm^{-1} 归属于 C-N 伸缩振动峰^[17]。

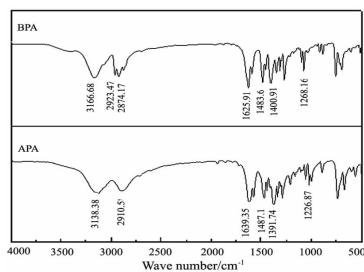


图 3 APA 和 BPA 的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectra of the APA and BPA

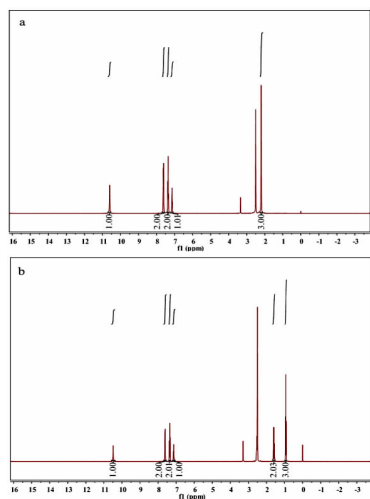


图 4 APA(a)和 BPA(b)的¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectra of the APA(a) and BPA(b)

图 4 为 APA 及 BPA 的¹H NMR 谱,图 4(a)中,各质子化学位移及归属如下:2.50 ppm 和 3.30 ppm 的峰为氘代 DMSO 的溶剂峰;7.0 ppm ~ 7.8 ppm 的

峰归属于苯环上间位和对位的 H;10.50 ppm 的峰归属于 $-\text{OH}$ 上的 H;2.15 ppm 处的峰归属于 $-\text{CH}_3$ 上的 H。图 5(b)中,7.0 ppm ~ 7.8 ppm 的峰归属于苯环上间位和对位的 H;10.50 ppm 的峰归属于 $-\text{OH}$ 上的 H;0.8 ppm ~ 1.6 ppm 处的峰归属于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 上的 H。

2.2 浮选试验

以 APA、BPA 和 苯甲羟肟酸(BHA)为捕收剂,直接用水进行溶解配置溶液,用量为 200 mg/L 时,矿浆 pH 对孔雀石浮选回收率的影响如图 5。由图 5 可知,两种 N-酰基苯胺和苯甲羟肟酸对孔雀石的浮选最佳 pH 均为 7,此时,APA、BPA 和 BHA 对孔雀石的回收率分别为 80%、85% 和 30%。APA 和 BPA 对孔雀石的浮选性能均优于 BHA,具有良好的浮选性能。

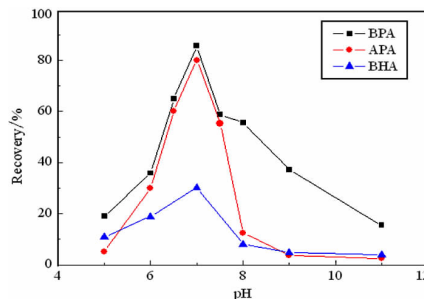


图 5 矿浆 pH 值对孔雀石浮选回收率的影响

Fig. 5 Effect of pulp pH on the flotation recovery of malachite

在 pH = 7 的条件下,APA、BPA 和 BHA 浓度对回收率的影响如图 6 所示。APA 在浓度为 200 mg/L 的条件下,回收率达到最大值 80%,BPA 在浓度为 150 mg/L 时,回收率达到最大值 85%,而 BHA 在浓度达到 400 mg/L 时,回收率依旧不是很理想。

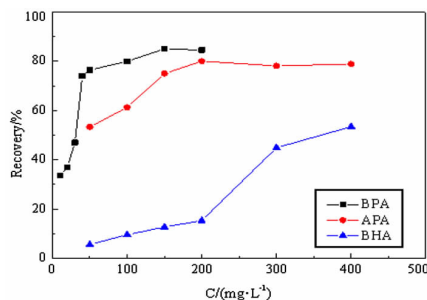


图 6 捕收剂浓度对孔雀石浮选回收率的影响

Fig. 6 Effect of the collector concentration on the flotation recovery of malachite

以 APA 和 BPA 为捕收剂,用量 200 mg/L 时,矿浆 pH 值对孔雀石脉石矿物石英的浮选性能如图 7; pH = 7 时,捕收剂用量对石英的浮选性能如图 8。由两图可以看出,APA 和 BPA 对石英的捕收效果均很差,故两种药剂对孔雀石 - 石英体系具有良好的分离效果。

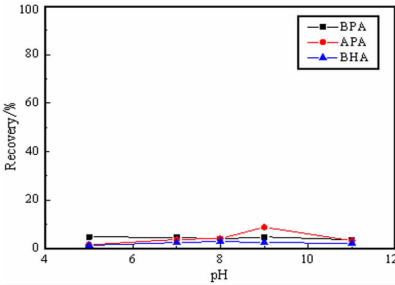


图 7 矿浆 pH 值对石英浮选回收率的影响

Fig. 7 Effect of the pulp pH on the flotation recovery of quartz

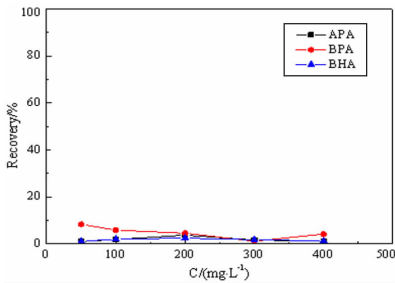


图 8 捕收剂浓度对石英浮选回收率的影响

Fig. 8 Effect of the collector concentration on the flotation recovery of quartz

2.3 捕收剂在孔雀石表面的作用机理

2.3.1 Zeta 电位测量

图 9 为不同矿物与不同捕收剂作用前后 Zeta 电位与矿浆 pH 值的关系。由图 9 可知,孔雀石原矿物表面 Zeta 电位随着矿浆 pH 值增大而降低,等电点出现在 pH = 6.7 左右。孔雀石与 APA 和 BPA 分别作用后,其表面 Zeta 电位均发生了不同程度的负移,等电点均消失,而其表面 Zeta 电位在 pH = 5 ~ 11 范围内均为负值,由此可见,捕收剂阴离子均与孔雀石表面发生了吸附作用。在 pH < 6.7 时,捕收剂与孔雀石作用后 Zeta 电位负移的程度为: APA > BPA。随着矿浆 pH 值增加,捕收剂对孔雀石表面 Zeta 电位的影响逐渐减弱,当 pH > 6.4 时,捕收剂对单矿物 Zeta 电位的影响仍发生了较大程度的负移,可以推断,捕收剂克服静电力,在孔雀石表面发生了化学吸附。

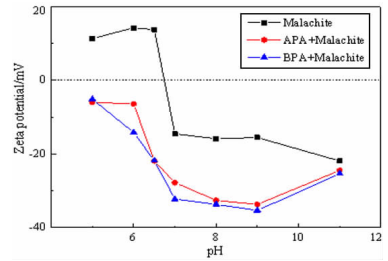


图 9 孔雀石与 APA 和 BPA 作用前后的 Zeta 电位
Fig. 9 Zeta potential of the malachite in the presence and absence of APA and BPA

相较于孔雀石,捕收剂与石英作用前后的这种 Zeta 电位位移变化相对较小,如图 10。可以推断,捕收剂几乎不与石英作用,与浮选结果一致。

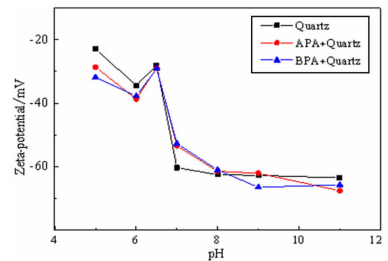


图 10 石英与 APA 和 BPA 作用前后的 Zeta 电位
Fig. 10 Zeta potential of quartz in the presence and absence of APA and BPA

2.3.2 红外光谱分析

孔雀石及经过 APA 和 BPA 处理后的孔雀石的红外光谱如图 11 (a) 所示。从图 11 (a) 可以看出,孔雀石特征官能团的特征峰(OH⁻和 CO₃²⁻),分别

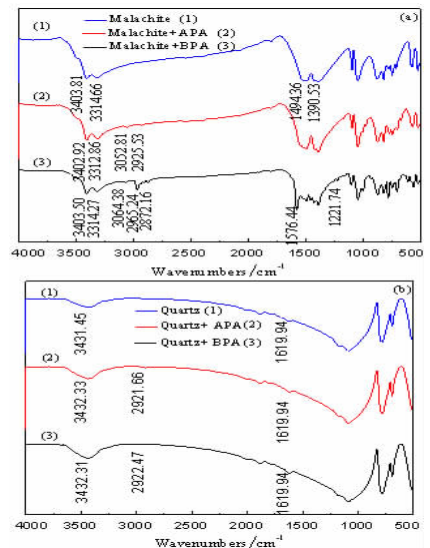


图 11 孔雀石(a)和石英(b)与 APA 和 BPA 作用前后的红外光谱图
Fig. 11 The FTIR spectra of the malachite (a) and quartz (b) and treated by APA and BPA

位于 3 403.81、3 314.66 cm^{-1} (- OH) 和处于 1 494.36、1 390.53 cm^{-1} (CO_3^{2-})。和 BPA 作用后,出现了 BPA 的特征峰。其中 3 064.38 cm^{-1} 属于苯环上的 C - H; 2 965.24 cm^{-1} 和 2 872.16 cm^{-1} 属于 - CH_3 和 - CH_2 - ; 1 576.44 cm^{-1} 属于 C = O; 1 221.74 cm^{-1} 属于 C - N。值得关注的是, BPA 药剂分子吸附在孔雀石后, C = O 所属峰发生了红移现象。而孔雀石经过 APA 处理后, 其表面出现 APA 的 CH_3 - 和苯环上的 C - H 峰, 除此之外并没有其它明显的峰生成及变化。

根据上述分析, 可以推断 N - 酰基苯胺捕收剂分子与孔雀石表面的活性位点发生了化学反应, 其中 BPA 与孔雀石表面的反应要明显强于 APA。

石英及经过 APA 和 BPA 处理后的石英的红外光谱如图 11 (b) 所示。从图 11 (b) 可以看出, 经 APA 和 BPA 作用后的石英红外谱图没有明显的变化, 可以推断 APA 和 BPA 与石英之间几乎没有发生吸附作用。

2.3.3 XPS 分析

图 12 显示了孔雀石表面与 APA 和 BPA 作用前后的 XPS 全谱。图 12 (a) 全谱图中显示了孔雀石的所有组成元素, 包括 Cu、C 和 O; 在图 12 (b) 全谱图中除了孔雀石的组成元素, 同时还检测出了归属于 BPA 的 N1s 轨道信号, 说明 BPA 在矿物表面发生了化学吸附, 而 APA 与孔雀石表面吸附要明显弱于 BPA。接下来对吸附捕收剂前后的孔雀石表面进行微区分析, 以考查捕收剂的吸附对孔雀石表面元素组成和含量的影响, 结果如表 1 所示。

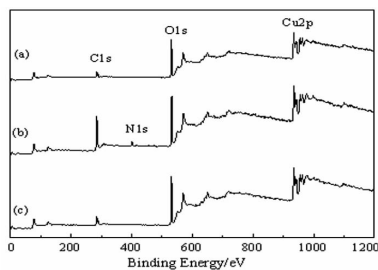


图 12 孔雀石 (a)、经 BPA 处理后孔雀石 (b) 和经 APA 处理后孔雀石 (c) 的 Cu2p 的 XPS 谱图

Fig. 12 The Cu2p XPS spectra of the malachite (a) and that treated by BPA (b) and APA (c)

吸附了 BPA 之后, 孔雀石表面微区的元素含量发生了明显变化, 新出现的 N 元素的浓度为 4.09%; C 元素的浓度明显升高, Cu 和 O 元素的浓度均降低。

表 1 药剂作用前后孔雀石表面微区原子相对组成 /%
Table 1 The elemental composition of the selected malachite micro - area surface

矿样	C1s	O1s	N1s	Cu2p	Total
孔雀石	30.28	47.03	0.85	21.84	100.00
孔雀石 + APA	28.33	48.41	1.03	22.23	100.00
孔雀石 + BPA	51.82	31.05	4.09	13.04	100.00

捕收剂分子中同时含有 C 和 O 元素, 吸附的结果是矿物表面 C 元素含量上升而 O 元素含量下降, 这是由于 BPA 分子中 C 元素的比例远高于 O, 所以 BPA 在矿物表面的吸附导致了以上结果。图 13 为孔雀石的 Cu2p 精细 XPS 图谱分析。

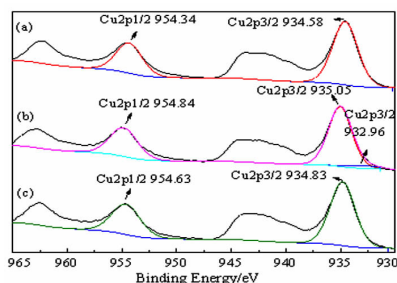


图 13 孔雀石 (a)、经 BPA 处理后孔雀石 (b) 和经 APA 处理后孔雀石 (c) 的光电子能谱图

Fig. 13 The XPS of the malachite (a) and that treated by BPA (b) and APA (c)

由图 13 可知, 孔雀石的 Cu2p3/2 和 Cu2p1/2 分别出现在 934.58 eV 和 954.34 eV。在和 BPA 作用后, 孔雀石表面的 Cu2p3/2 发生了劈裂现象。它们的峰出现在 932.96、935.05 eV, 说明 BPA 捕收剂与孔雀石表面发生了化学吸附。

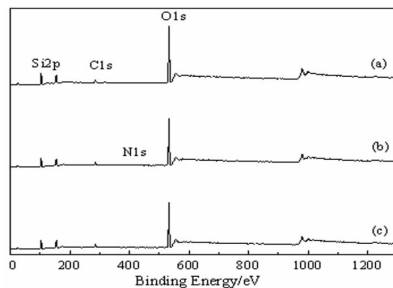


图 14 石英 (a)、经 BPA 处理后石英 (b) 和经 APA 处理后石英 (c) 的 Si2p 的 XPS 谱图

Fig. 14 The Si2p XPS spectra of quartz (a) and that treated by BPA (b) and APA (c)

图 14 显示了石英表面与 APA 和 BPA 作用前后的 XPS 全谱, 图 15 为石英的 Si2p 精细 XPS 图谱分析。石英矿吸附 APA 和 BPA 前后矿物表面元素组成

见表2,可以发现石英与 APA 和 BPA 作用后表面元素及原子轨道并没有发生明显变化,可以认为捕收剂和石英表面并没有发生相应的特征化学吸附,这与之前的浮选结果及 Zeta 电位和红外光谱分析相一致。

表2 药剂作用前后石英表面微区原子相对组成 /%
Table 2 The elemental composition of the selected quartz micro-area surface

矿样	C1s	O1s	N1s	Si2p	Total
石英	8.84	61.81	0.57	28.78	100.00
石英 + APA	11.48	59.47	0.71	28.34	100.00
石英 + BPA	11.89	59.14	0.69	28.28	100.00

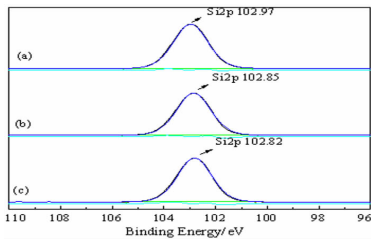


图15 石英(a)、经BPA处理后石英(b)和经APA处理后石英(c)光电子能谱图

Fig. 15 The XPS of the quartz (a) and that treated by BPA(b) and APA(c)

3 结论

(1)以硝基苯为原料,锌粉还原合成苯胺,并经过酰化试剂酰化后制备 N-酰基苯胺 APA 和 BPA。APA 和 BPA 均为白色晶体。

(2)单矿物浮选试验结果表明,APA 和 BPA 对孔雀石的浮选性能均优于苯甲羟胺酸。其中 APA 的最佳浮选条件为 pH = 7,浓度为 200 mg/L;BPA 的最佳浮选条件为 pH = 7,浓度为 150 mg/L,同时 BPA 对孔雀石的浮选效果要优于 APA。

(3)对捕收剂与孔雀石的作用机理进行了研究,结果表明,APA 和 BPA 在孔雀石表面发生化学吸附,能明显地改变矿物的疏水性,而对石英基本不发生反应,因此对矿物具有良好的选择性,同时,BPA 对孔雀石的化学吸附作用明显强于 APA,与浮选结果相一致。

参考文献:

- [1] 贾振宏,胡凤英.低品位铜矿资源开发利用状况和选矿工艺技术综述[J].有色矿冶,2014(2):22-24.
- [2] 王鹏程,陈志勇,曹志明,等.氧化铜矿石的选矿技术现状与展望[J].金属矿山,2016(5):106-112.
- [3] 熊望.高泥赤铜矿型氧化铜矿浮选试验及理论研究[D].昆明:昆明理工大学,2011.
- [4] 肖静晶,刘广义,钟宏.N-丁氧基丙基-S-[2-(酚基)丙基]二硫代氨基甲酸酯浮选孔雀石的疏水机理[J].中国有色金属学报,2018(2):416-424.
- [5] 田锋,胡保栓,孙运礼,等.难选铜硫矿石部分优先浮选新工艺研究[J].矿产综合利用,2012(3):10-14.
- [6] 胡本福.微细粒孔雀石硫化一浮选的强化研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [7] 程琼,库建刚,刘殿文.氧化铜矿浮选方法研究[J].矿产保护与利用,2005(5):32-35.
- [8] 白洁,艾晶,张行荣.氧化铜矿浮选药剂研究与应用进展[J].现代矿业,2014(12):48-51.
- [9] Li Fangxu, Zhong Hong, Xu Haifeng, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. Minerals engineering, 2015, 71:188-193.
- [10] Gang Zhao, Hong Zhong, Xianyang Qiu, et al. The DFT study of cyclohexyl hydroxamic acid as a collector in scheelite flotation[J]. Minerals engineering, 2013, 49: 54-60.
- [11] Deng Lanqing, Wang Shuai, Zhong Hong, et al. A novel surfactant 2-amino-6-decanamidoheptanoic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to diaspora[J]. Minerals engineering, 2016, 93:16-23.
- [12] 吴霞,罗琳,罗丕,等.青海某氧化铜矿选矿工艺研究[J].矿冶,2009,18(1):15-18.
- [13] 孙传尧.选矿工程师手册(第1册)[M].北京:冶金工业出版社,2015.
- [14] 傅时雨,李静,詹怀宇,等.苯基羟胺的合成及其波谱分析[J].广州化学,1999(4):10-13.
- [15] 付时雨,詹怀宇,余惠生.N-酰基苯胺衍生物的合成[J].化学试剂,2000,22(2):118,127.
- [16] Nakamura I, Jo T, Ishida Y, et al. Cationic N-heterocyclic carbene copper-catalyzed [1,3]-alkoxy Rearrangement of N-alkoxyanilines[J]. Organic letters, 2017, 19(12):3059-3062.
- [17] Organo V G, Ye W, Agarwal P K, et al. Biotinylation of aminopyridine-based macrocycles and metallomacrocycles and inclusion of biotinylated iron(II) complex in avidin[J]. Journal of inclusion phenomena & macrocyclic chemistry, 2009, 64(1): 15-21.

引用格式:荣洋,卢宇熙,王帅,等.N-酰基苯胺的合成及其对孔雀石浮选性能[J].矿产保护与利用,2019,39(4):109-114.

RONG Yang, LU Yuxi, WANG Shuai, et al. Synthesis of the N-acyl phenyl hydroxylamines and their flotation properties on malachite [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):109-114.