

羟肟酸类捕收剂浮选锡石研究进展*

蔺慧杰, 蓝卓越, 童雄, 崔永琦

(昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:浮选是回收细粒锡石的有效方法,其中捕收剂的选择对选矿指标有较大的影响。羟肟酸属于螯合类捕收剂,在浮选过程中能够与锡石形成四元或五元环的螯合物实现对锡石的捕收,具有良好的捕收性与选择性。本文综述了羟肟酸类捕收剂的特点及其在锡石浮选中的应用实践,探讨了金属离子活化和药剂协同作用在锡石浮选中的影响,为羟肟酸类捕收剂的研制及其在锡石浮选中的推广应用提供参考。

关键词:锡石; 浮选; 羟肟酸; 捕收剂

中图分类号:TD952.4 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)05-0174-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.05.014

The Research Progress of Cassiterite Flotation with Hydroxamic Acid Collectors

LIN Huijie, LAN Zhuoyue, TONG Xiong, CUI Yongqi

(Faculty of Land Resource Engineering of KUST, Kunming 650093, China)

Abstract: Recovery of fine cassiterite mineral from ores by flotation has been proved an effective process in mineral processing. The collectors determine the quality of the beneficiation index. Hydroxamic acid is a chelating collector of cassiterite with high performance in the flotation process, which form four or five-membered ring chelate with cassiterite. In this paper, the characteristics of hydroxamic acid collectors and their application in cassiterite flotation were reviewed. The effects of metal ion activation and synergistic action of reagents on cassiterite flotation were discussed.

Key words: cassiterite; flotation; hydroxamic acid; collector

引言

锡石浮选技术开始于20世纪30年代,处理对象一般为细粒锡石。1937年德国在阿尔腾贝格建成第一个锡矿泥浮选厂^[1],1947年苏联也在欣一甘建成了锡浮选厂。我国的锡石浮选研究起步于上世纪60年代,1966年云锡公司的黄茅山锡矿泥浮选厂正式投产应用^[2]。

目前我国锡石选矿工艺以重选为主,锡的整体回收率只有70%左右^[3],主要是因为普通的重选方法对20 μm以下的锡石基本无分选能力^[4]。锡石浮选可以有效回收粒径在37 μm以下的锡石,是提

高细粒锡石回收率的主要方法^[5]。但锡石浮选存在成本高的问题,特别是捕收剂价格高,用量大。

自20世纪30年代开始,应用于锡石浮选的捕收剂主要有羧酸类、肟酸类、含磷含氮类及一些组合捕收剂。脂肪酸作为氧化矿的重要捕收剂,是最早应用于锡石浮选的捕收剂,油酸和塔尔油等捕收剂目前仍在氧化矿浮选中广泛应用,由于油酸的选择性较差,对钙和铁离子尤为敏感,一般只适用于锡石—石英型矿泥,不适应复杂矿物组成的矿石,所以在锡石捕收方面并未取得良好的效果^[6]。

对甲苯肟酸在上世纪70年代引入我国后,在锡石浮选中取得了良好的效果^[7],随后肟酸类捕收剂

* 收稿日期:2019-03-19

作者简介:蔺慧杰(1993-),男,硕士研究生,主要从事选矿理论与工艺研究,E-mail:563737738@qq.com。

通信作者:蓝卓越(1976-),男,副教授,研究方向浮选理论与工艺、资源综合利用 E-mail:xingdakg@126.com。

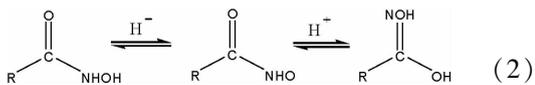
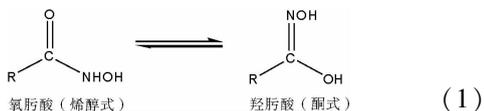
得到迅速的推广,但由于肟酸类毒性较强,目前已被限制使用。我国曾一度尝试使用砷的同族元素磷代替肟酸中的砷,但磷酸类药剂仍然不能解决矿浆中钙铁等离子对浮选影响的问题^[8]。

含氮类捕收剂主要指羟肟酸与胺类捕收剂,其中羟肟酸类药剂独特的螯合能力,使其对含钙和镁等矿物的捕收能力较弱,而对锡、钨和铌等稀有金属矿物的捕收能力较强,加之其毒性较低,是目前比较理想的锡石捕收剂^[9]。黎全^[10]对比了多种锡石捕收剂的浮选效果,其顺序大致为:苄基肟酸 \approx 水杨羟肟酸 $>$ 苯乙烯磷酸 $>$ A-22 $>$ 油酸 $>$ 烷基硫酸盐。

1 羟肟酸类捕收剂性能特点

1.1 分子结构

羟肟酸及其盐类捕收剂属于螯合类捕收剂,化学式表示为 $R-COONH_2$,其中R基可以是烃基也可为芳香基。应用于锡石浮选的烃基羟肟酸有 C_5 、烃基异羟肟酸和环烷基异羟肟酸;芳香烃类羟肟酸有苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸和3-羟基-2-萘基羟肟酸(H_{205})等^[11]。 $R-COONH_2$ 存在有天然的同分异构现象,按其结构不同又可分为羟肟酸和氧肟酸,其中羟肟酸为酮式结构,氧肟酸为烯醇式结构^[12]。其同分异构结构关系如化学式(1)所示:



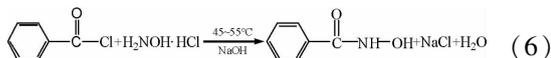
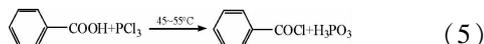
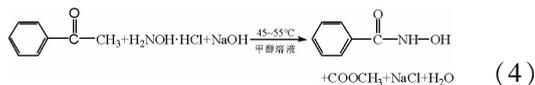
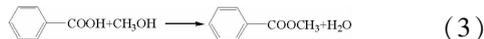
在实际应用中可把这两种酸当作一种物质,一方面因为其化学性质基本相同,另一方面在浮选过程中起捕收作用的是 $R-COONH^-$ 。化学式(2)表明了氧肟酸与羟肟酸的解离平衡结构,无论是氧肟酸还是羟肟酸其离子结构是相同的^[13]。羟肟基中有着距离相近的氧与碳,在去氢离子后羟肟基的极化作用进一步减弱,碳氮氧的电子重叠程度进一步加强,更利于形成稳定的螯合物。

1.2 合成方法

有关羟肟酸的合成方法已有许多报导,常用的方法有羟胺法、硝基烷烃还原法、胺类氧化法、硝基烷烃重排法和亚硝基化合物与醛反应制取法等^[14]。目前实际生产中使用的羟肟酸类捕收剂多是通过羟

胺法合成。

羟胺法的原料一般为羧酸及其衍生物($R-CO-L$)与羟胺盐 $NH_2OH \cdot HCl$,通过缩合反应生成羟肟酸($R-CO-NHOH$),反应可以分为羟胺游离与羟肟化两个过程^[15]。以苯甲羟肟酸为例,使用脂肪酸酯与脂肪酸酰氯分别与羟胺反应制备而成。



反应式(3)和式(4)是以苯甲酸为原料经过酯化反应后与羟胺反应合成苯甲羟肟酸的过程。反应式(5)和式(6)是苯甲酸经酰氯化后与羟胺反应生成苯甲羟肟酸的过程^[16]。锡石浮选中应用的羟肟酸类捕收剂大多都可以采用上述方法合成。把苯甲酸原料更换为邻羟基苯甲酸(水杨酸),反应可生成水杨羟肟酸,更换为1-羟基-2-萘甲基时反应可生成 H_{203} ,更换为3-羟基-2-萘甲基反应可生成 H_{205} 。

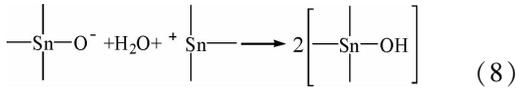
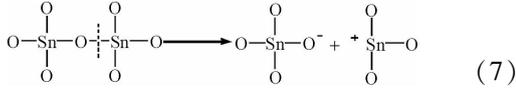
羟胺法合成羟肟酸的优点是工艺简单,生产技术难度小,并且对设备的要求不高,缺点是羟胺价格高,反应中的酸和碱耗量大,增大了羟肟酸的生产成本。目前锡石浮选一般用于处理重选尾矿或上世纪的锡老尾矿,经济效益相对较低,对捕收剂的成本特别敏感。从捕收剂的合成过程看,廉价的生产原料或提高羟胺法反应的产率均可降低药剂的生产成本。Chin等人研究发现,在羟胺反应中加入适量的 CN^- 离子可进一步提高产物的回收率^[17],但在生产中很难解决氰根离子的污染问题。

2 锡石捕收剂研究进展

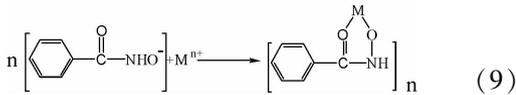
2.1 捕收机理

锡石的可浮性很差,其表面电性与石英相似,在水中表面带负电荷,脂肪酸类捕收剂难以在其表面发生吸附作用。锡石在破碎后露出新鲜表面,在纯水中的水解反应如式(8)和式(9)所示。在实际矿石中,锡石一般都会掺杂有部分铁和锰等杂质元素,这些元素可以与捕收剂发生作用,使其表现出一定的可浮性。通过活化剂改变锡石表面的离子组成和

表面电性,营造良好的浮选环境,这也是锡石浮选的一个重要研究方向。



锡石浮选中羟肟酸在锡石上的吸附被普遍认为认为是化学吸附与物理吸附的双重作用结果^[18]。羟肟酸分子的肟基上有相邻的氮原子和氧原子,氮氧原子上的孤对电子可以与 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ti^{4+} 和 Sn^{4+} 等金属离子发生螯合反应,生成五元或四元环,如反应式(9)所示。



螯合作用使羟肟酸捕收剂具有更好的选择性,因为只有元素序数较大的金属离子才容易发生螯合反应(原子序数高的原子拥有更多的轨道容易提供空轨道),所以羟肟酸对原子量小的元素形成的矿物捕收能力较弱,从而很好地解决了硅酸盐类和氧化钙镁类等脉石矿物对锡石浮选的影响问题。张周围^[19]等人在探究锡石可浮性的试验中,使用苯甲羟肟酸浮选分离锡石、石英和方解石的混合矿,结果表明羟肟酸对石英的回收率不到 10%,方解石在 20% 左右,最佳条件下锡石回收率能达到 80%。改变试验条件石英的回收率基本不变,方解石的回收率有较小的波动。试验研究和生产实践表明,羟肟酸对硅酸盐与碳酸盐类矿物捕收能力弱,对锡石捕作用强,是一种选择性能和捕收性能都良好的锡石捕收剂。

2.2 活化剂与捕收剂的协同作用

金属离子活化是矿物浮选中备受关注的课题之一^[20]。部分学者认为在矿物浮选过程中真正起捕收作用的是捕收剂与金属离子的配合物,这一观点是上世纪 60 年代 M·C·Fuerstenau 在脂肪酸与石英的浮选体系中提出的^[21]。我国的选矿学者近年来研究了 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 和 Pb^{2+} 等金属离子对不同捕收剂浮选锡石的影响,在常见的金属离子中只有铅离子在适当浓度下对锡石有明显的活化效果^[22]。基于金属离子配位调控分子组装的理念,中南大学首次提出了 Pb-BHA (苯甲羟肟酸) 金属有机配合物作为一种新型捕收剂的理念。

红外光谱和量子化学计算结果表明,BHA 与金属离子形成的五元环配合物^[23-26]如图(1)所示。配合物的最终形态受溶液的 pH 值影响较大,pH 值在 8~10 的范围内活性成分以(a)为主,pH 值在 6~8 的范围内活性成分以(b)为主^[27]。

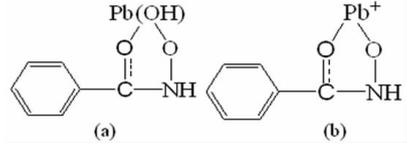


图1 Pb-BHA 金属有机配合物捕收剂的活性成分
Fig. 1 The active constituent of Pb-BHA metal organic complexes collector

在此理念的指导下,中南大学进行了苯甲羟肟酸-锡石体系的浮选研究,在无铅离子的条件下锡石的最大回收率只有 35.37%,经过铅离子活化后锡石的回收率达到 72.3%^[28]。以 Pb-BHA 金属有机配合物为锡石捕收剂,在湖南柿竹园进行了 200 t/d 的工业试验,浮选 pH 值 8~9 的范围时达到最佳的浮选效果,锡石浮选回收率达到 87.7%,综合回收率提高 10% 左右。

3 羟肟酸的应用及发展

3.1 羟肟酸在生产中的应用

锡石浮选主要是从重选尾矿或早期选厂的尾矿中尽量回收锡石,所以浮选给料的泥化程度普遍偏高,品位普遍偏低,锡石粒度也普遍较细。试验研究和生产实践表明,羟肟酸类捕收剂对矿泥有比较好的适应性,从而减少药剂用量和简化药剂制度,实际生产中也更便于浮选操作。

目前锡石浮选捕收剂有很多种,基本分为脂肪酸、膦酸、磷酸、烷基硫酸盐、烷基磺化琥珀酰胺酸盐、羟肟酸、苯基羟胺等几大类^[29]。其中膦酸类捕收剂浮选锡石的效果比较好,但由于其毒性较高,目前工业生产中已限制其使用。羟肟酸类捕收剂是膦酸类捕收剂的良好替代品。在香花岭选厂的工业试验中用水杨羟肟酸替代苯基膦酸,最终的浮选指标相近。在车河选厂浮选锡石中使用也取得良好的指标,并且较苯基膦酸毒性更小,对设备腐蚀程度低^[30]。

何明飞等人^[31]对蒙自矿冶公司白牛厂矿区的磁选尾矿进行了浮选锡石的试验研究,尾矿中 SnO_2 品位 0.31%,在 +0.037 mm 的粒级范围内锡含量很低,

因此试验中采用了预先分级工艺。在锡石浮选阶段,使用BY-9(水杨羟肟酸)为捕收剂,辅助捕收剂为P86,经过一次粗选三次精选两次扫选的浮选流程后得到锡精矿 SnO_2 品位8.56%、回收率83.22%的指标。农升勤等人^[32]在对蒙自矿冶白洋矿段的磁选尾矿进行了类似的锡石回收试验,同样使用水杨羟肟酸和P86的药剂制度,在尾矿泥化比较严重的情况下得到锡精矿 SnO_2 品位为10.41%、总回收率为59.13%的良好指标。

云锡集团在锡石浮选方面也做了大量研究工作。云锡的锡石重选尾矿含 SnO_2 0.2%~0.3%左右,为回收这部分锡石,仇云华等人^[33]选取重选流程中 $\Phi 500$ 旋流器的溢流即矿泥为原料,进行细粒锡石回收试验,采用广州院研发的GY-C3与P86作混合捕收剂,在给矿 SnO_2 品位0.6278%的条件下,经过一次粗选三次精选一次扫选的浮选流程,得到 SnO_2 品位6.0%、回收率76.28%的锡精矿。云锡集团的平福先在回收尾矿库中的锡石浮选试验中,以水杨羟肟酸为捕收剂,最终得到 SnO_2 品位4.28%、回收率46.71%的锡精矿^[34]。

3.2 新型羟肟酸捕收剂开发

羟肟酸类捕收剂的应用极大地提高了锡石浮选的效率,其改性和优化也是浮选药剂研究的重要方向。目前新药剂的开发方向主要有两个:一是优化芳香类羟肟酸中的R基团,如图2(a)所示,把苯基改成萘基或蒽基等基团,R基为邻对位定位基,合成后反应物的结构更容易确定;二是设计烃类羟肟酸中的R基,如图2(b)所示,相比于芳香类羟肟酸拥有更多的同分异构体,找到高效捕收剂的可能性更大。

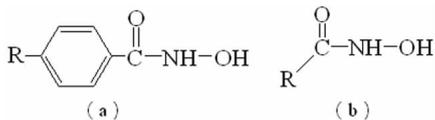


图2 芳香类羟肟酸和烃类羟肟酸结构式

Fig. 2 The structural formula of aromatic hydroxy oxime acid and hydrocarbon hydroxyl oxime acid

任浏祯等人^[35]检验了辛基羟肟酸、苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸对锡石的捕收效果,锡石单矿物吸附量测定结果表明,辛基羟肟酸的吸附量要高于苯甲羟肟酸与水杨羟肟酸。辛基羟肟酸、苯甲羟肟酸和水杨羟肟酸对锡石单矿物的回收率分别为91.79%、57.19%和72.96%,辛基羟肟酸表现出了更好的捕

收效果。

朱建光等人^[36]进行了水杨羟肟酸与H205浮选锡石的对比试验,其中H205与水杨羟肟酸结构相似,即把水杨羟肟酸中的苯基更换为萘基。使用 H_{205} 为捕剂,TBP(磷酸三丁酯)为辅助捕收剂浮选大厂车河选厂的锡石细泥时,可从含 SnO_2 1.36%的给矿,经过一次粗选二次精选的浮选流程后得到含 SnO_2 37.39%、回收率91.21%的锡精矿,效果很好。

4 结论

羟肟酸类捕收剂通过螯合作用吸附在锡石表面上,表现出良好的选择性和捕收性。虽然羟肟酸类捕收剂的价格偏高,但因其选择性好,性质稳定,安全低毒等优点,在锡石浮选中应用日趋广泛。目前苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸及其衍生物在锡石浮选中应用较多, C_{5-9} 烷基羟肟酸在其他氧化矿的浮选中也有应用。如何降低羟肟酸类捕收剂的合成成本,而且不断优化羟肟酸类捕收剂的性能,是锡石浮选药剂研究的重要方向。在组合药剂的使用上,使用活化剂或辅助捕收剂,通过金属离子的活化作用和药剂的协同作用,可以大幅度改善羟肟酸对锡石的浮选效果,并且一定程度上降低了羟肟酸的用量。

参考文献:

- [1] 东乃良. 民主德国阿尔腾贝格锡选厂考察[J]. 有色金属: 选矿部分, 1988(3): 55-56.
- [2] 杨金林, 周文涛, 蒋林伶, 等. 锡石选矿研究概述[J]. 现代矿业, 2016(5): 83-85.
- [3] 李瑞生. 锡石浮选工艺试验与应用情况[J]. 锡业科技, 2001(1): 57-61.
- [4] 姚建伟, 袁经中, 汪泰. 云锡卡房铜硫浮选尾矿中细粒锡石的回收[J]. 金属矿山, 2015(7): 159-163.
- [5] Yongcheng Zhou, Xiong Tong, Shaoxian Song, et al. Beneficiation of cassiterite fines from a tin tailing slime by froth flotation[J]. Separation science, 2014, 49(3): 6.
- [6] 周士强, 石志强, 周红勤. 从浮选尾矿中回收白钨矿试验研究[J]. 中国钨业, 2004, 19(1): 23-25.
- [7] Author N. 混合甲苯甲酸浮选锡石的研究[J]. 金属学报, 1978, 14(1): 17-26.
- [8] 吴桂叶, 刘龙利, 张杰, 等. 锡石捕收剂研究现状及展望[J]. 现代矿业, 2014(8): 47-50.
- [9] 彭伟, 童雄, 张自江, 等. 锡石浮选药剂的现状与发展[J]. 价值工程, 2017(8): 234-237.
- [10] 黎全. 大厂100(105)号锡石多金属矿选矿关键技术研究及应用[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [11] 黄林旋, 吴祥林. 羟肟酸类型捕收剂的研制与浮选稀土矿物试验[J]. 稀土, 1985(3): 1-7.

- [12] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 中南工业大学出版社, 1987.
- [13] 高玉德, 邱显扬, 夏启斌, 等. 苯甲羟肟酸与黑钨矿作用机理的研究[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11(2): 92-95.
- [14] 唐清, 钟宏, 王帅, 等. 羟肟酸类化合物的合成与应用研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(3): 703-709.
- [15] Mathew CT, Ulmer HE. Preparation from hydroxylammonium sulfate of alcoholic hydroxylamine solutions and of oximes, hydroxamic acids and other hydroxylammonium salts via alcoholic hydroxylamine solutions, CA1204914[P]. 1986-05-27.
- [16] 符剑刚, 钟宏, 吴长永, 等. 羟胺法合成羟肟酸的研究进展[J]. 广东有色金属学报, 2005, 15(1): 65-69.
- [17] Chih Y H, Eric D S. Preparation of hydroxamic acids from esters in solution and on the solid phase: US, 0009658A1[P]. 2006-01-12.
- [18] Marabini AM, Ciriachi M, Plesciap, et al. Chelating reagents for flotation [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 1014-1025.
- [19] 张周位. 锡石浮选体系中金属离子作用机理及其应用[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
- [20] 高跃升, 高志勇, 孙伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017(4): 859-868.
- [21] Miller JD, Pray RE. Metal ion activation in xanthate flotation of quartz [J]. Trans. Am. Inst. Min. Eng., 1965(235): 359-365.
- [22] C. E K, 邱京旺, 巴森. 某些离子和药剂对锡石浮选的影响[J]. 矿产综合利用, 1989(3): 27-32.
- [23] Zhao G, Wang S, Zhong H. Study on the activation of scheelite and wolframite by lead nitrate [J]. Minerals, 2015, 5(2): 247-258.
- [24] Deng L, Zhao G, Zhong H, et al. Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016, 33: 131-141.
- [25] Farkas, Etelka, Batka, et al. Synthesis and characterization of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} binding capability of some amino- and imidazole hydroxamic acids: Effects of substitution of side chain amino-N for imidazole-N or hydroxamic-N-H for -N- CH_3 on metal complexation [J]. Polyhedron, 2007, 26(3): 543-554.
- [26] Qiu XY, Cheng DM, Wang DZ. Reaction mechanism between benzoylhydroxamic acid and scheelite [J]. Mining & Metallurgical Engineering, 2001, 21: 39-42.
- [27] Tong Y, Han H, Hu Y, et al. New insights into the role of Pb-BHA complexes in the flotation of tungsten minerals [J]. The Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2017, 69(11): 2345-2351.
- [28] 胡岳华, 韩海生, 田孟杰, 等. 苯甲羟肟酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 42-47.
- [29] 有平. 《浮选剂作用原理与应用》评介 [J]. 有色金属(选矿部分), 1983(3): 63.
- [30] 陈竞清, 赖景陀, 叶少岐, 等. 锡石捕收剂—水杨羟肟酸 [J]. 有色金属(选矿部分), 1987(3): 26-32.
- [31] 何名飞, 罗朝艳, 陈玉平, 等. 细粒锡石浮选研究 [J]. 矿冶工程, 2008, 28(4): 29-31.
- [32] 农升勤, 邓位鹏, 姚贵明, 等. 低品位细粒锡石浮选试验研究 [J]. 有色金属(选矿部分), 2014(3): 37-40.
- [33] 仇云华, 黄勇彬. 云锡某低品位难选锡矿泥重选—浮选联合选矿工艺试验研究 [J]. 有色金属: 选矿部分, 2016(1): 31-35.
- [34] 平福先, Fuxian P. 云锡某尾矿重选精矿再选试验 [J]. 金属矿山, 2012, 41(7): 161-164.
- [35] 任浏祎, 邱航, 覃文庆, 等. 辛基羟肟酸浮选锡石的机理 [J]. 中国矿业大学学报, 2017(6): 187-194.
- [36] 朱建光. 利用浮选药剂的同分异构原理发展新型锡石捕收剂 [J]. 有色矿山, 2003, 32(5): 27-30.

引用格式: 蒯慧杰, 蓝卓越, 童雄, 崔永琦. 羟肟酸类捕收剂浮选锡石研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 174-178.

LIN Huijie, LAN Zhuoyue, TONG Xiong, CUI Yongqi. The research progress of cassiterite flotation with hydroxamic acid collectors [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(5): 174-178.