

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0702- 05

新型螯合捕收剂 COBA 结构与捕收性能的关系^①

蒋玉仁, 胡岳华, 曹学锋

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 开发合成了一种新型廉价螯合捕收剂 COBA, 研究了它对一水硬铝石和高岭石的捕收活性、结构-性能关系及作用机理。结果表明: COBA 对一水硬铝石的捕收能力强, 而对高岭石的捕收能力弱, 具有比水杨羟肟酸更好的选择性。其性能差异主要是由极性基结构差异即电负性、拓扑连接指数、断面尺寸和疏水性所引起的。COBA 对一水硬铝石的捕收机理为: 其分子中的 3 个 O 原子通过化学成键与矿物表面 Al 原子形成了两环螯合物。

[关键词] COBA; 捕收剂; 一水硬铝石; 高岭石; 结构-性能关系

[中图分类号] TD 923⁺ . 13

[文献标识码] A

我国一水硬铝石型铝土矿贮量丰富, 具有高铝高硅、高铝硅比的资源特点, 主要脉石矿物为铝硅酸盐, 其中又以高岭石为主。国家“九五”攻关期间, 曾进行了阴离子捕收剂浮选分离铝土矿的深入研究^[1, 2], 并成功实现了正浮选分离, 使“选矿-拜耳法”低成本生产氧化铝成为可能。但常规阴离子捕收剂药耗大、选择性差。因此, 进一步完善正浮选工艺, 研制和开发经济实用的新型高效浮选剂, 特别是高选择性捕收剂仍然是铝土矿浮选分离的一个重要课题。

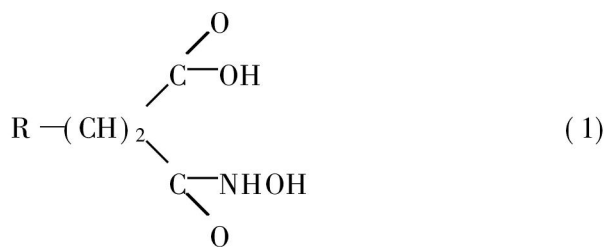
浮选剂结构-性能理论和浮选实践表明^[3~9], 螯合捕收剂是一类选择性较好的药剂, 在氧化矿浮选分离中, 羟肟酸类捕收剂是最成功的一类螯合浮选剂, 其中 C₇~ C₉ 羟肟酸和水杨羟肟酸对氧化铜矿、赤铁矿、黑钨矿、锡石、针铁矿、钙钛矿、铌铁矿和稀土矿等都有很好的浮选效果。本文作者采用 C₇~ C₉ 羟肟酸和水杨羟肟酸浮选分离一水硬铝石和高岭石时, 发现水杨羟肟酸对一水硬铝石有较好的选择性捕收作用。但由于水杨羟肟酸(以下简称 HOBA)的生产原料水杨酸本身就是一种昂贵的精细化工产品, 经过酯化和羟氨亲核取代两个反应步骤后, 其价格已变得十分昂贵, 从而限制了其工业应用。本文作者旨在开发一种价格低廉的铝土矿浮选分离新型螯合捕收剂, 通过选用来源广泛、成本低廉的化工原料, 巧妙地运用一步反应合成了一种含羧基和羟肟基的多官能团有机化合物(以下简称 COBA), 对一水硬铝石和高岭石的浮选性能结果表

明: COBA 具有比 HOBA 更好的捕收选择性。

1 实验

1.1 主要试剂与矿样

COBA 为自制产品, 结构式如式(1)所示。由廉价原料经一步反应合成, 合成产率 86.2%。在 Shimadzu HPLC-6A 型高效液相色谱仪上采用面积归一化方法分析其纯度为 97.8%, 在 Nicolet FTIR-740 型傅立叶变换红外光谱仪上采用 KBr 压片法测定其 IR 谱中出现 3 209 cm⁻¹, 3 011 cm⁻¹(O-H), 3 388 cm⁻¹(N-H), 1 674 cm⁻¹(C=O) 等特征吸收峰。



盐酸和氢氧化钠为化学纯试剂, 用作 pH 调整剂; 松醇油和 HOBA 均为工业品, 前者用作起泡剂, 后者作为与 COBA 性能对比的捕收剂。

实验所用单矿物样为一水硬铝石和高岭石, 均取自河南小关。块矿经锤碎、手选和瓷球磨, 制成粒度小于 104 μm 的单矿物样。一水硬铝石含 79.22% Al₂O₃, 2.55% SiO₂; 高岭石含 37.70% Al₂O₃, 48.81% SiO₂。

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901-1)和国家自然科学基金资助项目(59904006)

[收稿日期] 2001- 02- 28; [修订日期] 2001- 03- 16

[作者简介] 蒋玉仁(1967-), 男, 副教授, 博士。

1.2 研究方法

浮选试验在 XFG 挂槽浮选机中进行, 浮选槽容积为 30 mL, 每次用矿样 3.0 g, 使用一次蒸馏水调浆, 起泡剂用量固定为 50 mg/L。试验过程为: 在浮选槽中加入矿样和水, 搅拌 1 min, 调节矿浆 pH 至所需值后, 依次加入捕收剂搅拌 2 min、加入松醇油搅拌 1 min, 然后浮选收集泡沫产品 5 min。泡沫产品和槽内产品分别经过滤、烘干和称重后, 按泡沫产品质量占泡沫产品和槽内产品质量和的百分比计算矿物回收率。

动电位采用 Zeta plus 动电位测定仪进行测量。测量过程为: 将单矿物样用玛瑙研钵研磨至 5 μm 左右, 用一次蒸馏水配成 0.5% 左右的矿浆溶液, 搅拌 5 min, 调节矿浆 pH 至所需值后, 取 5 次样进行测量。取 5 次测量结果的平均值作为该 pH 值下的动电位值。

2 实验结果与讨论

2.1 浮选性能

COBA 用于一水硬铝石和高岭石两种矿物浮选时, 回收率与矿浆 pH 值及与其用量之间的关系分别如图 1 和图 2 所示。

从图 1 可知, 对一水硬铝石, COBA 的捕收能力在酸性矿浆中随 pH 值的升高而增加, 在碱性矿浆中随 pH 值的升高而降低, 在中性 pH 条件下最强, pH 6 左右时一水硬铝石的浮选回收率达到 95%。对高岭石, COBA 在碱性矿浆中捕收能力略强于酸性矿浆, 但在整个 pH 范围内, 高岭石的浮选回收率均不超过 25%, 反映了 COBA 对高岭石

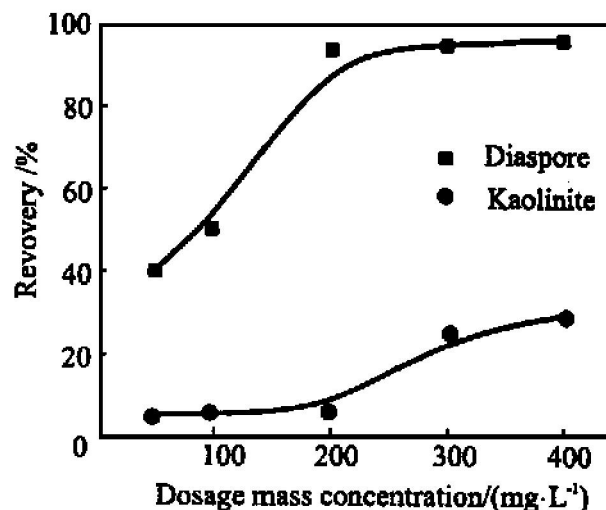


图 2 COBA 用量对矿物浮选回收率的影响

Fig. 2 Effects of COBA concentration on flotation recoveries of two minerals at pH 6.2

的捕收能力弱。图 2 中, 增大 COBA 用量, 两种矿物的回收率均有不同程度的增加, 一水硬铝石在 COBA 用量 200 mg/L 左右、高岭石在 300 mg/L 左右时浮选回收率不再增加。图 1 和图 2 的结果表明: COBA 对一水硬铝石和高岭石两种矿物显示出良好的捕收选择性。

为比较 COBA 和 HOBA 的性能, 考察了 HOBA 浮选一水硬铝石和高岭石两种矿物时, 矿物回收率与矿浆 pH 值及与其用量之间的关系, 结果分别示于图 3 和图 4。

对比图 3 和图 1 及图 4 和图 2 的结果可知, HOBA 对两种矿物的浮选行为与 COBA 大致相同, 不过 HOBA 对一水硬铝石的可浮 pH 值区间相对较宽, 同时它对高岭石也具有较强的捕收能力(浮选

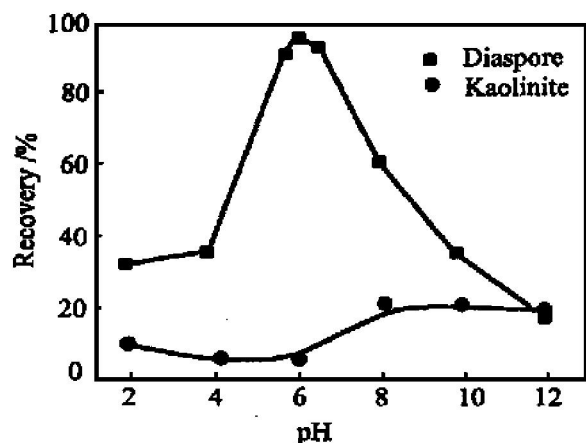


图 1 COBA 对矿物的浮选回收率与 pH 的关系

Fig. 1 Effects of pH value on flotation recoveries of two minerals with COBA as collector at concentration of 200 mg/L

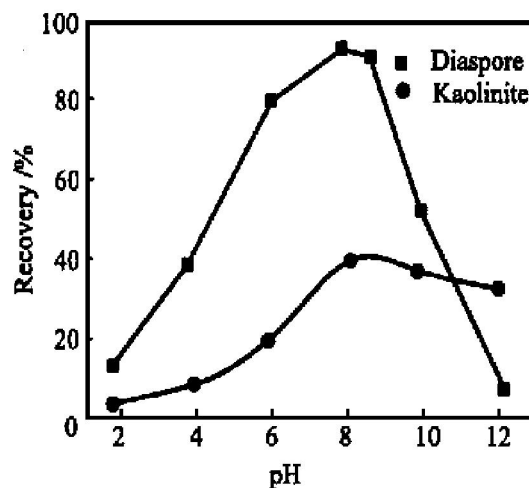


图 3 HOBA 对矿物的浮选回收率与 pH 值的关系

Fig. 3 Effects of pH value on flotation recoveries of two minerals with HOBA as collector at concentration of 200 mg/L

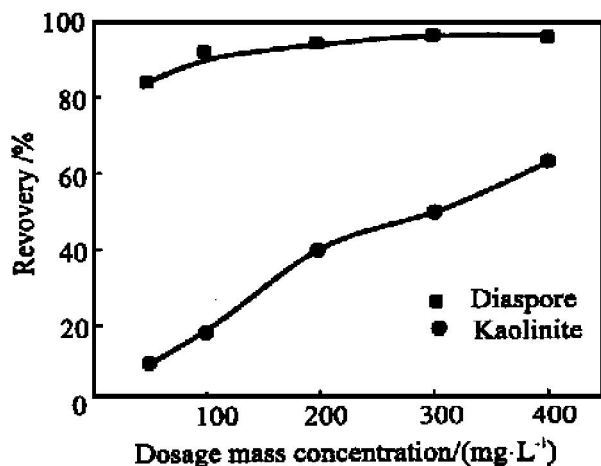


图4 HOBA用量对矿物浮选回收率的影响

Fig. 4 Effects of HOBA concentration on flotation recoveries of two minerals at pH 8.0

最高回收率达到60%)。由此可见, HOBA 对一水硬铝石和高岭石两种矿物的捕收选择性较COBA差。

2.2 结构与性能关系

浮选剂性能取决于价键因素、亲水-疏水因素和立体因素等三方面的结构因素。影响价键的主要因素是极性基, 极性基和非极性基对亲水-疏水因素和立体因素都有影响。在 COBA 和 HOBA 分子中, 两者的非极性基所折合的直链碳原子数相当, 没有差别。存在差别的是极性基, 前者极性基为 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CONHOH}$, 后者为 $-\text{OH}$ 及 $-\text{CONHOH}$ 。因此, 在这里主要讨论由极性基结构所引起的两种药剂的价键因素、立体因素和亲水-疏水因素的差异。

2.2.1 价键因素和立体因素差异—捕收活性和选择性的讨论

按照基团电负性 x_g 计算公式^[5]、浮选剂基团拓扑连接性指数 1G_g 计算公式^[10]和基团断面尺寸 d_g 计算方法^[4], 计算了这两种药剂极性基的性质, 结果列于表1。

表1 两种药剂的价键因素和立体因素差异

Table 1 Differences of two collectors between bonding property and steric one

Flotation reagent	x_g	1G_g	d_g/nm
COBA	4.1(-COOH) 3.8(-CONHOH)	0.86	87
HOBA	3.9(-OH) 3.8(-ONHOH)	0.80	73

从 x_g 和 1G_g 看, 两种药剂的 x_g 和 1G_g 值较大, 且 COBA 的 x_g 和 1G_g 比 HOBA 更大, 表明两种药剂对氧化矿捕收活性均高, 而且 COBA 的捕收活性略高于 HOBA。

从软硬酸碱原理分析, 这两种药剂均属于硬碱型浮选剂, 一水硬铝石和高岭石均属于硬酸型矿物, 但由于高岭石比一水硬铝石相对较软, 因此这两种药剂对酸性相对较硬的一水硬铝石的活性较高, 而对酸性相对较软的高岭石的活性相对较弱。从而表现出两种药剂对一水硬铝石捕收能力强而对高岭石捕收能力弱的实验结果。

另外, 从 d_g 看, COBA 具有比 HOBA 更大的断面尺寸, 表明其选择性比 HOBA 更好。

价键因素和立体因素的研究结果说明了 COBA 和 HOBA 对一水硬铝石和高岭石捕收性能的差异, 得到与浮选试验一致的结果。

2.2.2 亲水-疏水因素讨论

表2所列是 COBA 和 HOBA 两种药剂亲水-疏水性质的计算值, 同时也列出了它们浮选一水硬铝石所需的最小直链碳原子数 N' 。从表中结果可以看出, COBA 的 $\lg P$ (分配系数) 和 N (药剂相当的直链碳原子数) 都明显大于 HOBA, 表明 COBA 药剂自身的疏水能力比 HOBA 大。也就是说, 当药剂极性基对矿物的成键能力相当时, COBA 应具有更强的捕收能力。因而, 从药剂的亲水-疏水因素分析, 也得到与浮选试验一致的结果。

表2 两种药剂的亲水-疏水性质的比较

Table 2 Comparison of two collectors on hydrophobic-hydrophilic property

Flotation reagent	$\lg P$	N	N'
COBA	1.01	1.2	9.3
HOBA	0.60	0.5	9.3

值得注意的是, 两种药剂所相当的直链烷基碳原子 N 均较小, 与它们浮选一水硬铝石所需的最小直链碳原子数 N' 间存在较大差距, 反映出它们用作捕收剂时疏水能力不够, 这与它们均能良好地浮起一水硬铝石的实验事实不符。其原因是, $\lg P$ 和 N 反映的只是药剂分子自身的亲水-疏水性, 当极性基与矿物键合后, 浮选剂-矿物体系的疏水性将增加。实际上, 这两种药剂均含2个以上的键合原子, 它们均可与矿物作用时形成多环螯合物, 使浮选剂-矿物体系的疏水能力增加。

2.3 COBA 与一水硬铝石的作用机理

一水硬铝石在二次蒸馏水中动电位的测量结果与 pH 值的关系如图 5 所示, 可见其零电点为 pH 6.1。比较图 1 和图 5 发现: COBA 对一水硬铝石的最佳浮选 pH 区间正好对应于一水硬铝石的零电点。这表明 COBA 与一水硬铝石的作用是一种化学成键作用。

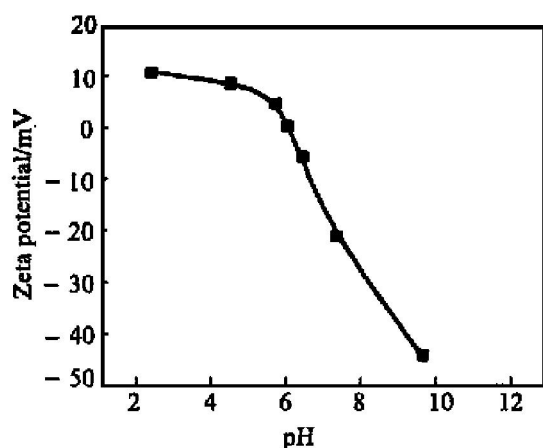
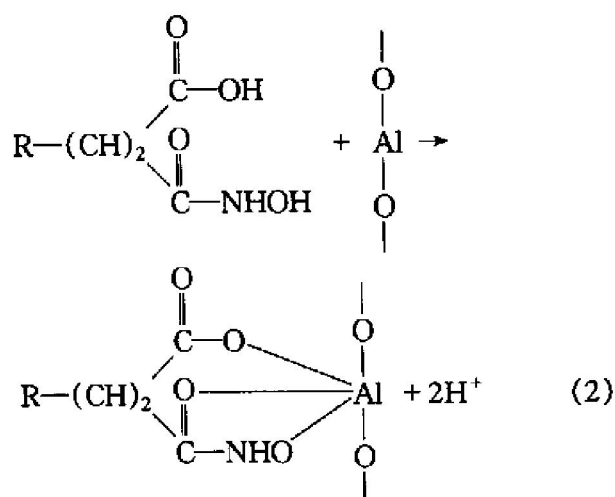


图 5 一水硬铝石动电位与 pH 值的关系

Fig. 5 Zeta potential of diaspore as function of pH value

在 COBA 的极性基中, 羧基 $-\text{COOH}$ 的 O 原子、羟肟基 $-\text{C}(\text{O})\text{NHOH}$ 中 $>\text{C}-\text{O}$ 的 O 原子和 $-\text{NHOH}$ 的 O 原子均含有未成键电子, 净电荷的负值均较大, 孤立分子中净电荷分别为 -0.7236 , -0.7876 和 -0.9244 ^[4], 表明这 3 个原子均是 COBA 参与对矿物作用的可能键合原子。同时这些原子间正好相隔 4~6 个原子, 符合形成五元或七元环的空间条件。结合前面的 COBA 自身疏水能力小及能良好浮起一水硬铝石的实验事实, 推断 COBA 对一水硬铝石的捕收机理为 O 原子与矿物表面 Al 原子通过化学成键形成了两环螯合物, 可表示为:



3 结论

1) 以来源广泛、价格低廉的化工原料, 运用一步反应合成了一种含羧基和羟肟基的多官能团新型螯合捕收剂 COBA。

2) COBA 对一水硬铝石的捕收能力强, 而对高岭石的捕收能力弱。与 HOBA 比较, COBA 对一水硬铝石和高岭石两种矿物显示出更好的捕收选择性, 可作为铝土矿正浮选脱硅的捕收剂。

3) COBA 与 HOBA 的性能差异主要由极性基结构差异引起, 即更高的电负性、更大的拓扑连接指数、更大的断面尺寸和更强的疏水性能。

4) COBA 对一水硬铝石的捕收机理为其分子中的 3 个 O 原子通过化学成键与矿物表面 Al 原子形成了两环螯合物。

[REFERENCES]

- [1] JIANG Yu-ren (蒋玉仁), XUE Yu-lan (薛玉兰), ZHANG Li-ren (张立人). 铝土矿浮选产品中捕收剂的分析 [J]. Journal of Central South University of Technology (中南工业大学学报), 2000, 31(6): 493-496.
- [2] LIU Guang-yi (刘广义), ZHANG Guo-fan (张国范), LU Yir-ping (卢毅屏). 捕收剂 RL 浮选铝土矿研究 [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources (矿产保护与利用), 2000(2): 33-36.
- [3] ZHU Yu-shuang (朱玉霜), ZHU Jian-guang (朱建光). Chemical Principle for Flotation Reagent (浮选药剂的化学原理) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1986. 176-185.
- [4] WANG Dian-zuo (王淀佐). Flotation Reagents Fundamentals and Applications (浮选剂作用原理及应用) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982. 50-169.
- [5] WANG Dian-zuo (王淀佐), LIN Qiang (林强), JIANG Yu-ren (蒋玉仁). Molecular Design of Regents for Mineral and Metallurgical Processing (选矿与冶金药剂分子设计) [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996. 52-204.
- [6] JIANG Yu-ren, XUE Yu-lan. Behavior of surface action between ethyl thiourea and chalcopryrite [J]. Trans Non-ferrous Met Soc China, 2000, 10(5): 687-690.
- [7] JIANG Yu-ren (蒋玉仁), XUE Yu-lan (薛玉兰). 甲基苯甲脒胺脒合成及其捕收性能研究 [J]. Journal of Basic Science and Engineering (应用基础与工程科学学报), 2000, 8(6): 230-235.
- [8] JIANG Yu-ren (蒋玉仁). Molecular Design and Structure Activity Relationships of Regents for Gold Flotation

- (黄金浮选剂设计与合成及结构性能关系研究) [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1994. 34– 56.
- [9] JIANG Yu-ren, XUE Yu-lan, Toyohisa Fujita, et al. Studies on synthesis of new collectors and their effects on gold [J]. Resource Processing, 1993, 40(4).
- [10] CAO Yu-cai, JIANG Yu-ren, XUE Yu-lan, et al. Quantitative correlation between group connectivity index and property of flotation reagent [J]. Journal of Central South University of Technology, 2000, 7(1): 25– 28.

Synthesis and structure—activity relationships of carboxyl hydroxidoxime in bauxite flotation

JIANG Yu-ren, HU Yue-hua, CAO Xu-feng

(Department of Mineral Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] Carboxyl hydroxidoxime (COBA), a new cheap chelating collector, was synthesized and characterized. Its collecting effect on oxide minerals such as diasporite and kaolinite, structure—activity relationship were studied, and collecting mechanism was also investigated. Carboxyl anhydride, hydroxylamine and sodium hydroxide were mixed in mixture solvent of methanol and water, stirred at 40~ 45 °C for 6~ 8 h, and separated by distillation, acidification and recrystallation to obtain COBA in 86.2% yield with purity of 97.8%. The flotation tests show that the collecting ability of COBA is strong for diasporite than for kaolinite, and it possesses higher selectivity of collecting on comparison with *o*-hydroxyl benzohydroxidoxime (HOB) as a collector. The reason of which is that COBA has higher group electronegativity, larger topological connectivity index, larger polar group diameter and stronger hydrophobicity comparing to HOB. Furthermore, some evidence indicates that double ring chelating compound is formed by chemical adsorption between the three oxygen atoms in COBA and the aluminium atom on the surface of diasporite. Thus, COBA may become a new type of selective collector for obverse flotation to remove Al-Si minerals from bauxite.

[Key words] carboxy benzohydroxidoxime; collector; diasporite; kaolinite; structure and activity relationship

(编辑 龙怀中)