



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103990550 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 25

(21) 申请号 201410229945. 0

CN 103350035 A, 2013. 10. 16,

(22) 申请日 2014. 05. 28

CN 102744152 A, 2012. 10. 24,

(73) 专利权人 中蓝连海设计研究院

任金菊等. 某硅钙质及硅酸盐胶磷矿选矿工艺试验研究.《中国矿业》. 2009, 第18卷 262-265, 280.

地址 222000 江苏省连云港市新浦区朝阳西路 51 号

张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍.《盐湖研究》. 2007, 第15卷 (第2期), 34-37.

(72) 发明人 刘养春 宋文义 刘升林

审查员 梁磊

(74) 专利代理机构 连云港润知专利代理事务所

32255

代理人 刘喜莲

(51) Int. Cl.

B03D 1/01(2006. 01)

B03D 1/02(2006. 01)

B03D 101/02(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4701257 A, 1987. 10. 20,

权利要求书1页 说明书4页

CN 102029226 A, 2011. 04. 27,

CN 20120711 A, 2012. 07. 11,

(54) 发明名称

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

(57) 摘要

本发明是一种胶磷矿正浮选捕收剂,该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂,其重量比为 75~80:10~15:3~8;所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。本发明还公开了一种捕收剂的制备方法,用地沟油为原料,经脱臭脱色后加工制得。本发明捕收剂选择好,捕收能力强,本发明方法利用对环境有害的地沟油为原料,变废为宝,制备出一种含有羟基和酰胺极性基团的羧酸衍生物捕收剂,对我国中低品位胶磷矿的开发利用具有很大的实际意义。

1. 一种胶磷矿正浮选捕收剂,其特征在于:该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂,其重量比为75~80:10~15:3~8;所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的胶磷矿正浮选捕收剂,其特征在于:该捕收剂以脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物为原料,经部分酰胺化后皂化并添加非离子表面活性剂制成;所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物是将采集的地沟油经过蒸馏脱臭和吸附脱色后所得的主要成份为脂肪酸甘油酯和脂肪酸的混合物。

3. 根据权利要求2所述的胶磷矿正浮选捕收剂,其特征在于:所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物的酸值不大于80。

4. 根据权利要求2所述的胶磷矿正浮选捕收剂,其特征在于:所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物的酸值为5~35。

5. 根据权利要求1或2或3或4所述的胶磷矿正浮选捕收剂,其特征在于:所述的脂肪酸单乙醇胺是通过部分脂肪酸甘油酯与脂肪酸混合物、单乙醇胺在氢氧化钾的作用下反应所得。

6. 一种如权利要求1或2或3或4所述的胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法,其特征在于,其步骤如下:按重量份计,将40~45份脱臭脱色的地沟油与1份的单乙醇胺混合,加入0.4~0.45份的催化剂氢氧化钾,在60~90℃下反应4~6h,用质量浓度为30~50%的氢氧化钠溶液将pH调8~12,在50~80℃下皂化1~2h后加入2~5份非离子表面活性剂混合均匀后得到胶磷矿浮选捕收剂。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于:用质量浓度为40%的氢氧化钠溶液将pH调10。

8. 如权利要求1或2或3或4或5所述的胶磷矿正浮选捕收剂,或者如权利要求6或7所述的制备方法所制得的捕收剂在中低品位的胶磷矿正浮选中的用途。

9. 根据权利要求8所述的用途,其特征在于:捕收剂的用量为2~4kg/t。

10. 一种应用权利要求1或2或3或4所述的捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法,其特征在于,其步骤是:将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆,加入用量为1~4kg/t的Na₂CO₃,用量为3~7kg/t的Na₂SiO₃,加入用量为2~4kg/t的捕收剂,通气,泡沫浮选回收磷精矿。

11. 一种应用权利要求6或7所述方法制得的捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法,其特征在于,其步骤是:将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆,加入用量为1~4kg/t的Na₂CO₃,用量为3~7kg/t的Na₂SiO₃,加入用量为2~4kg/t的捕收剂,通气,泡沫浮选回收磷精矿。

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

技术领域

[0001] 本发明涉及一种正浮选捕收剂,特别是一种胶磷矿正浮选捕收剂,本发明还涉及该胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法与用途。

背景技术

[0002] 磷是我国重要的化工原料,随着经济的快速发展,对磷资源的需求也不断增加,而资源又在不断减少,特别是易选别的富矿石。在我国磷资源80%以上的都属于中低品位磷矿,这需要选矿的方法富集磷酸盐矿物才能达到制备磷产品的原料标准。在浮选工艺中浮选药剂对选矿的技术指标起到决定性的作用,目前,国内外普遍采用氧化石蜡皂、塔尔油等脂肪酸类捕收剂回收磷酸盐和碳酸盐。但这类捕收剂用量大,选择性差,对硬水和低温浮选的适用性差。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提供一种高效的胶磷矿浮选捕收剂,以提高中低品位胶磷矿浮选过程中捕收剂的选择性和捕收能力,改善捕收剂的耐低温性。

[0004] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供以地沟油为主要原料制备胶磷矿浮选捕收剂的方法,其原料成本低,工艺简单。

[0005] 本发明所要解决的再一个技术问题是提供一种应用前述捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法。

[0006] 本发明所要解决的技术方案是通过下述技术方式来实现的。本发明是一种胶磷矿正浮选捕收剂,其特点是:该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂,其重量比为75~80:10~15:3~8;所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

[0007] 本发明所述的胶磷矿正浮选捕收剂技术方案中,进一步优选的技术特征是:该捕收剂以脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物为原料,经部分酰胺化后皂化并添加非离子表面活性剂制成;所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物是将采集的地沟油经过蒸馏脱臭和吸附脱色后所得的主要成份为脂肪酸甘油酯和脂肪酸的混合物。所述的蒸馏脱臭和吸附脱色方法采用现有技术中公开的常规方法。一般地,收集的地沟油经过蒸馏脱色和吸附脱色后得到浅黄色液体,其主要成分是脂肪酸甘油酯和脂肪酸,脂肪酸甘油酯约占90%~95%(质量分数),脂肪酸约占5%~10%(质量分数)。

[0008] 本发明所述的胶磷矿正浮选捕收剂技术方案中,进一步优选的技术特征是:所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物的酸值不大于80,最优选为5~35,也可以为蒸馏脱臭和吸附脱色方法处理后的自然酸值。

[0009] 本发明所述的胶磷矿正浮选捕收剂技术方案中,进一步优选的技术特征是:所述的脂肪酸单乙醇胺是通过部分脂肪酸甘油酯与脂肪酸混合物、单乙醇胺在氢氧化钾的作用

下反应所得。

[0010] 本发明所要解决的技术问题还可以通过以下的技术方案来进一步实现。本发明还公开了一种如以上技术方案所述的胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法，其特点是，其步骤如下：按重量份计，将40~45份脱臭脱色的地沟油与1份的单乙醇胺混合，加入0.4~0.45份的催化剂氢氧化钾，在60~90℃下反应4~6 h，用质量浓度为30~50%的氢氧化钠溶液将pH调8~12，在50~80℃下皂化1~2 h后加入2~5份非离子表面活性剂混合均匀后得到胶磷矿浮选捕收剂。

[0011] 以上所述的制备方法技术方案中：优选用质量浓度为40%的氢氧化钠溶液将pH调10。

[0012] 本发明所述的胶磷矿正浮选捕收剂或者所述的制备方法所制得的捕收剂在中低品位的胶磷矿正浮选中的用途。在使用进，捕收剂的用量优选为2~4 kg/t。

[0013] 本发明所要解决的技术问题还可以通过以下的技术方案来进一步实现。本发明还公开了一种应用如以上技术方案所述的捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法，其特点是，其步骤是：将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆，加入用量为1~4 kg/t 的Na₂CO₃，用量为3~7 kg/t的Na₂SiO₃，加入用量为2~4 kg/t的捕收剂，通气，泡沫浮选回收磷精矿。

[0014] 本发明所要解决的技术问题还可以通过以下的技术方案来进一步实现。本发明还公开了应用如以上技术方案所述方法制得的捕收剂进行一种中低品位的胶磷矿正浮选方法，其特点是，其步骤是：将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆，加入用量为1~4 kg/t 的Na₂CO₃，用量为3~7 kg/t的Na₂SiO₃，加入用量为2~4 kg/t的捕收剂，通气，泡沫浮选回收磷精矿。

[0015] 本发明由地沟油制备胶磷矿浮选捕收剂的方法，其生产工艺简单，原料成本低，生产过程中无三废排出，属于绿色环保工艺。制备出的胶磷矿浮选捕收剂具有良好的选择性和捕收性，可在常温或低温浮选环境下使用。对于不同类型的胶磷矿，可通过改变工艺条件，制备出脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂之间不同比例的混合捕收剂。在脂肪酸分子中引入极性基团可使得脂肪酸衍生物的溶解性和耐盐性得到增加，从而提高了捕收剂的活性和分散性。

[0016] 本发明利用对环境有害的地沟油为原料，变废为宝，制备出一种含有羟基和酰胺极性基团的羧酸衍生物捕收剂，该捕收剂选择好，捕收能力强，对我国中低品位胶磷矿的开发利用具有很大的实际意义。

具体实施方式

[0017] 本发明由下列实施例进一步说明，但不受这些实施例的限制。实施例中所有份数和百分数除另有规定外均指质量。

[0018] 实施例1，一种胶磷矿正浮选捕收剂，该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂，其重量比为75:10:3；所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

[0019] 实施例2，一种胶磷矿正浮选捕收剂，该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂，其重量比为80: 15: 8；所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

[0020] 实施例3,一种胶磷矿正浮选捕收剂,该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂,其重量比为80:10:3;所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

[0021] 实施例4,一种胶磷矿正浮选捕收剂,该捕收剂含有脂肪酸皂、脂肪酸单乙醇胺和非离子表面活性剂,其重量比为78:12:5;所述的非离子表面活性剂选自辛基酚聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚中的一种或几种。

[0022] 实施例5,实施例1—4任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂中:该捕收剂以脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物为原料,经部分酰胺化后皂化并添加非离子表面活性剂制成;所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物是将采集的地沟油经过蒸馏脱臭和吸附脱色后所得的主要成份为脂肪酸甘油酯和脂肪酸的混合物。

[0023] 实施例6,实施例1—5任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂中:所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物的酸值不大于80。

[0024] 实施例7,实施例1—5任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂中:所述的脂肪酸甘油酯和脂肪酸混合物的酸值为5—35。

[0025] 实施例8,实施例1—4任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂中:所述的脂肪酸单乙醇胺是通过部分脂肪酸甘油酯与脂肪酸混合物、单乙醇胺在氢氧化钾的作用下反应所得。

[0026] 实施例9,一种如实施例1—8任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法,其步骤如下:按重量份计,将40份脱臭脱色的地沟油与1份的单乙醇胺混合,加入0.4份的催化剂氢氧化钾,在60℃下反应4h,用质量浓度为30%的氢氧化钠溶液将pH调8,在50℃下皂化1h后加入2份非离子表面活性剂混合均匀后得到胶磷矿浮选捕收剂。

[0027] 实施例10,一种如实施例1—8任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法,其步骤如下:按重量份计,将45份脱臭脱色的地沟油与1份的单乙醇胺混合,加入0.45份的催化剂氢氧化钾,在90℃下反应6 h,用质量浓度为50%的氢氧化钠溶液将pH调12,在80℃下皂化2 h后加入5份非离子表面活性剂混合均匀后得到胶磷矿浮选捕收剂。

[0028] 实施例11,一种如实施例1—8任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂的制备方法,其步骤如下:按重量份计,将42份脱臭脱色的地沟油与1份的单乙醇胺混合,加入0.42份的催化剂氢氧化钾,在70~80℃下反应5h,用质量浓度为40%的氢氧化钠溶液将pH调10,在60~70℃下皂化2 h后加入3份非离子表面活性剂混合均匀后得到胶磷矿浮选捕收剂。

[0029] 实施例12,一种如实施例1—8任何一项所述的胶磷矿正浮选捕收剂或者实施例8—10所述的方法制得的捕收剂用于胶磷矿正浮选时,捕收剂的用量为2~4 kg/t。

[0030] 实施例13,一种应用实施例1—8所述的捕收剂或者实施例8—10任何一项所述的方法制得的捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法,其步骤是:将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆,加入用量为1 kg/t 的Na₂CO₃,用量为3kg/t的Na₂SiO₃,加入用量为2 kg/t的捕收剂,通气,泡沫浮选回收磷精矿。

[0031] 实施例14,一种应用实施例1—8所述的捕收剂或者实施例9—11任何一项所述的方法制得的捕收剂进行中低品位的胶磷矿正浮选方法,其步骤是:将胶磷矿磨矿解离至适当细度后调节矿浆,加入用量为4 kg/t 的Na₂CO₃,用量为7 kg/t的Na₂SiO₃,加入用量为4 kg/t的捕收剂,通气,泡沫浮选回收磷精矿。

[0032] 实施例15,应用实验:

[0033] 在反应釜中加入45份脱臭脱色的地沟油,1份的单乙醇胺和0.45份的催化剂氢氧化钾,在75℃下反应6 h,用40%氢氧化钠溶液将pH调至10,在65℃下皂化1 h后加入3份非离子表面活性剂混合均匀后得到磷矿浮选捕收剂PNO-1。

[0034] 反应釜中加入40份脱臭脱色的地沟油,1份的单乙醇胺和0.4份的催化剂氢氧化钾,在80℃下反应6 h,用40%氢氧化钠溶液将pH调至10左右,在70℃下皂化1 h后加入5份非离子表面活性剂混合均匀后得到磷浮选捕收剂PNO-2。

[0035] 磷矿石来自湖北,为中低品位胶磷矿。原矿中P₂O₅的含量为22.78%,SiO₂的含量为17.35%,MgO含量3.67%,矿样破碎至-2mm入棒磨机,所用磨机为XMG—63型三辊四筒磨矿机。每次磨矿样200g,磨矿浓度为60%,磨矿细度-200目为75%。浮选使用0.5LXFDⅢ型单槽浮选机,矿样200g,矿浆浓度为30%,加入浮选调整剂和捕收剂经一次粗选得到粗精矿(泡沫产品)和尾款(槽内矿浆)。捕收剂用量及其浮选结果见表1。

[0036] 表1 不同捕收剂浮选试验结果

	捕收剂	用量/kg/t	粗精矿产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%
[0037]	731	4.5	72.86	24.65	78.83
	油酸皂	4	71.36	25.12	78.69
	PNO-1	2.2	72.56	29.23	93.12

[0038] 磷矿样来自云南某矿山,为中低品位胶磷矿。原矿中P₂O₅的含量为21.13%,SiO₂的含量为19.36%,MgO含量2.25%。矿样破碎至-2mm入棒磨机,所用磨机为XMG—63型三辊四筒磨矿机。每次磨矿样200g,磨矿浓度为60%,磨矿细度-200目为75%。浮选使用0.5LXFDⅢ型单槽浮选机,矿样200g,矿浆浓度为30%,加入浮选调整剂和捕收剂经一次粗选得到粗精矿(泡沫产品)和尾款(槽内矿浆)。捕收剂用量及其浮选结果见表2。

[0039] 表2 不同捕收剂浮选试验结果

	捕收剂	用量/kg/t	粗精矿产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%
[0040]	731	5	72.31	23.76	81.31
	油酸皂	4.5	71.86	23.98	81.55
	PNO-2	2.5	71.87	27.86	94.76

[0041] 由表1和表2可以看出,以地沟油为原料制备的浮选药剂其捕收能力和选择性均优于常规浮选药剂731和油酸皂。