

铝土矿选矿药剂苯甲羟肟酸生产工艺的优化与探讨

左林举 陈晓静

(中铝中州铝业有限公司, 河南 焦作 454174)

[摘要] 羟肟酸在铝土矿浮选中对提高精矿品位起着非常重要的作用。本文讨论了苯甲羟肟酸合成生产工艺的影响因素,通过调整物料添加比例、优化冷却系统、延长反应时间等措施优化苯甲羟肟酸合成工艺。优化后,苯甲羟肟酸含量提高,同时盐酸羟胺的用量也降低了约17%,不仅降低生产成本,改善工作环境,而且选矿指标也显著提高。由于合成盐酸羟胺的原料有剧毒,且合成率低,价格高,探讨了硫酸羟胺替代盐酸羟胺的可行性,并对硫酸羟胺合成苯甲羟肟酸工艺进行了优化。结果表明,硫酸羟胺生产的苯甲羟肟酸指标达标,且满足铝土矿选矿需要,可以替代盐酸羟胺合成苯甲羟肟酸,缓解了产品紧张局面,降低了生产成本。

[关键词] 铝土矿; 苯甲羟肟酸; 盐酸羟胺; 硫酸羟胺

[中图分类号] TF821

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-2423(2024)04-0073-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2024.04.013

0 前言

随着铝土矿资源日益紧缺,矿石品位不断下降,液碱价格长期处于高位,中低品位铝土矿选矿脱硅对拜耳法生产工艺尤为重要。某铝业公司2002年建设了世界第一条铝土矿选矿脱硅生产线,采用铝土矿选择性磨矿微泡浮选技术。铝土矿浮选的关键是药剂的选择,适合的药剂可提高氧化铝回收率。实际生产中,要求药剂不影响赤泥沉降分离,而且绿色环保、易降解,不会对周围环境造成影响。

目前,铝土矿浮选药剂以脂肪酸类药剂为主,并添加一定量的苯甲羟肟酸以提高选矿的回收率。从实际生产情况看,苯甲羟肟酸在铝土矿浮选中对提

高精矿品位起着非常重要的作用^[1]。苯甲羟肟酸配位活性良好,可以与多种金属形成稳定的螯合物,是一种高效螯合剂,对氧化类矿物有优良的捕收效果。影响苯甲羟肟酸合成的因素较多,苯甲酸甲酯含量、盐酸羟胺用量、激发剂浓度、反应温度等因素均会对苯甲羟肟酸合成造成影响。苯甲羟肟酸含量会影响后续捕收剂质量控制指标及药剂生产成本。优化苯甲羟肟酸生产工艺、降低生产成本对铝土矿选矿非常重要。本文从某企业选矿工艺入手,结合该企业苯甲羟肟酸现有合成工艺的特点,提出优化改进措施,并对其应用效果进行验证。

1 铝土矿磨矿浮选

铝土矿选矿主要是将普通铝碎矿(Al_2O_3 含量57%~60%,铝硅比A/S为3.5~4.5)经磨矿分级处理后,送浮选脱硅系统,再通过浮选机分选得到铝土矿选精矿(A/S为7.5~9.0)和尾矿(A/S为1.40左右)。

磨矿在球磨机内进行,目的是将有用矿物和脉石矿物进行单体解离,被磨碎的矿石与水混合形成料浆,在连续加入的矿石和水形成的压力推动下,料浆不断通过中心轴颈从排矿端排出。磨矿的分级设备包括高堰式螺旋分级机和水力旋流器。一段分级设备为高堰式螺旋分级机,磨机排出的矿浆进入高堰式螺旋分级机后,一部分粗颗粒沉至底部,被螺旋

[收稿日期] 2024-02-03

[作者简介] 左林举(1982—),男,河南焦作人,高级工程师,主要从事氧化铝生产及工艺优化工作。

[通信作者] 陈晓静(1983—),女,河南焦作人,高级工程师,主要从事氧化铝生产及工艺优化工作。

[引用格式] 左林举,陈晓静. 铝土矿选矿药剂苯甲羟肟酸生产工艺的优化与探讨[J]. 绿色矿冶,2024,40(4):73-77.

ZUO Linju, CHEN Xiaojing. Optimization and discussion on the production process of Benzoic hydroxamic acid for bauxite beneficiation [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2024, 40(4):73-77.

叶片提升分离,返回磨机入料口;较细颗粒随矿浆溢流至溢流堰,由原矿泵送至水力旋流器;另一部分粗颗粒进入水力旋流器底流,返回磨机入料口;合格的细颗粒进入水力旋流器溢流,被送至浮选。

铝土矿浮选是在磨矿后粒度-200目占90%以上、浓度28%~32%的矿浆中添加碳酸钠,控制矿浆pH值为 9.3 ± 0.3 ,调整矿物表面电性,消除钙、镁离子影响;最后添加捕收剂,将料浆送入浮选系统;在自吸式直流搅拌作用下,通入空气,形成大量气泡,一水硬铝石粘附在气泡上上浮,含硅矿物留在矿浆中,从而实现铝土矿脱硅。

2 苯甲羟肟酸在选矿中的作用

常用的浮选剂羟肟酸主要分为苯甲羟肟酸、对甲苯甲羟肟酸、1-羟基-2-萘甲羟肟酸三种,其中氧化矿选矿以苯甲羟肟酸为主,本文铝土矿选矿脱硅采用的也是苯甲羟肟酸。苯甲羟肟酸与其他一些药剂配合使用,精矿品位和回收率都有较大幅度提高,浮选效果较好^[2]。

该公司铝土矿选矿一直采用以油酸为主,苯甲羟肟酸为辅的混合用药制度,通过选矿能将原矿的A/S由4.0提高到8.0以上,尤其是添加了苯甲羟肟酸后,精矿A/S一直较高,说明苯甲羟肟酸对氧化矿的选择性吸附效果明显,捕收氧化矿的能力较强。

3 苯甲羟肟酸合成工艺

3.1 苯甲酸甲酯反应原理

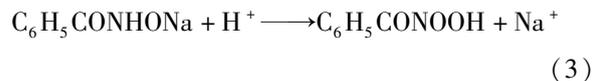
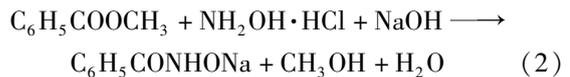
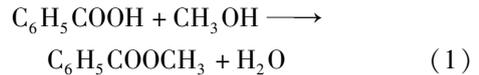
苯甲酸和甲醇在一定条件下进行酯化反应,产物为苯甲酸甲酯。浓硫酸是反应催化剂,加入纯碱,与硫酸反应生成盐溶液。因水比重<苯甲酸甲酯比重<盐溶液比重,而且苯甲酸甲酯和水互不相溶,利用这两个性能,生产的盐溶液及杂质在下层,甲酯在上层,可以高效实现苯甲酸甲酯和硫酸钠的分离。

3.2 苯甲羟肟酸反应原理

烧碱、苯甲酸甲酯、盐酸羟胺三种原料在一定条件下反应生成苯甲羟肟酸的钠盐,再用硫酸将钠盐反应为苯甲羟肟酸,以重结晶的方式使固体析出,然后采用板框压滤机实现固液分离。盐酸羟胺为受热易分解物质,因此需控制反应温度,既要保证反应顺利进行,也要防止盐酸羟胺分解挥发。

整个生产工艺为:苯甲酸和甲醇在浓硫酸催化下进行酯化反应生产苯甲酸甲酯,苯甲酸甲酯直接

与盐酸羟胺在碱性条件下进行反应,得到苯甲羟肟酸钠,酸化提纯后得到苯甲羟肟酸。



3.3 羟肟酸合成反应步骤

苯甲羟肟酸的生产工艺流程如图1所示。

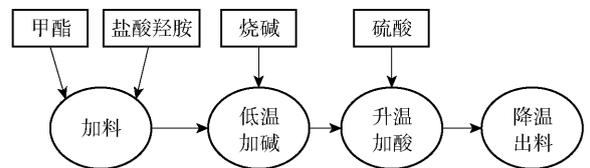


图1 固体苯甲羟肟酸生产工艺

1) 打开反应釜,按要求加入一定的水量,将盐酸羟胺迅速加入反应釜;然后打开甲酯计量罐,量取一定的甲酯,将其放入反应釜。

2) 启动冷却水系统进行间接换热降温,控制烧碱计量罐放料阀门,将烧碱缓慢放入冷釜内,控制反应温度 $\leq 42^\circ\text{C}$ 。

3) 反应时间2h,生产中根据反应温度情况,实时调整烧碱加入量,确保整个反应温度不大幅波动。

4) 加碱反应结束后,均匀加入稀释的硫酸进行酸化,利用硫酸自身温度和反应热,将溶液温度控制在 60°C ,时间2h。

5) 加酸反应后,开启冷冻系统迅速降温,利用苯甲羟肟酸低温不溶解性,将温度降至 30°C ,苯甲羟肟酸以颗粒或片状的形式析出。

6) 析出的苯甲羟肟酸固体含量较低,不方便运输,将苯甲羟肟酸溶液通过板框进行压榨过滤,得到含水18%的苯甲羟肟酸固体。

如果不存在酸化和运输问题,无需进行上述(5)、(6)步骤;只有当苯甲羟肟酸需要外销时,才进行酸化和压榨处理。

4 合成工艺优化调整

鉴于物料特性差异较大,连续性生产控制困难,苯甲羟肟酸合成采用单釜、单批生产的模式,要求对原料有精准的计量,严格控制过程参数。为提高反应合成率,同时减少原料消耗,需要对现有合成工艺进行优化调整。

首先,对整个工艺过程物料进行物料平衡计算,确定物料的过量系数,将盐酸羟胺的过量系数由1.3下调至1.1;其次,根据各反应原料及反应产品的理化性质,明确每个反应过程温度控制范围;最后,确定影响因素和改进方向。苯甲羟胺是放热反应,反应温度、物料比例、反应时间对合成产率影响较大,为提高产品合成率,对温度、物料比例等因素进行了优化调整^[3]。

4.1 严格各种原料进厂质量

加强对原料苯甲酸、甲醇、盐酸羟胺的质量监控,对每批原料进行检测,确保质量可控。同时,加强对中间产品的检测,根据检测结果,及时调整各种反应原料的比例,以达到最佳反应效果。

4.2 优化原料苯甲酸甲酯合成条件

细化各项操作条件:苯甲酸甲酯反应回流时间为8 h,温度90~100℃,降低温度60℃;加碱后溶液pH值控制为6~7,升高温度70℃,搅拌时间20 min,静置至第二天再出料,确保苯甲酸甲酯和硫酸钠的彻底分离。实施该项措施后,苯甲酸甲酯含量由之前的88%提高至92%。

4.3 优化冷却系统

对冷却系统进行改造,将冷却水管道管径统一改为50 mm,提高冷却水量;同时,将自然冷却改为强制冷却,新增一套冷冻系统,并对冷却换热后的水进行回收,实现零排放。冷却水流程改造后,反应温度控制在30℃以下,大幅减少了盐酸羟胺的挥发,提高了其反应浓度。

4.4 提高烧碱的反应浓度

在整个反应过程中一直添加烧碱,到反应中后期,烧碱带入的水分对反应浓度影响较大,不利于苯甲羟胺的合成。为提高中后期反应速率,将烧碱浓度由330 g/L提高至360 g/L,减少烧碱带入的水分对合成反应的影响。

4.5 延长反应时间

合成反应是放热反应,若加碱速度过快,反应速度会加快,温度升高,导致部分原料挥发,因此,应严格控制加碱速度,保证合成反应的平稳、充分进行,最大限度减少原料(盐酸羟胺)的挥发导致的浪费。通过摸索,将加碱时间延长为3 h,加碱反应后再搅拌停留1 h,确保原料充分反应。

通过以上几方面的优化、调整,反应合成的苯甲羟胺钠含量由23%提至26%;同时,由于反应温度的降低,整个反应过程均衡稳定,挥发减少,原料

盐酸羟胺的用量由212 kg/批降至175 kg/批,原料消耗减少了17.5%,每月节省费用7万多元,年效益80万元;此外,减少物料挥发,工作环境也得到改善。

由于苯甲羟胺合成含量的提高,生产中配制的捕收剂中苯甲羟胺含量由之前的2.0 g/L提高至2.4 g/L。随着羟胺含量的提高,铝土矿选矿指标也明显优化,精矿A/S由之前的8.0提至8.4。

5 原料盐酸羟胺优化替代

随着环保压力不断加大,传统苯甲羟胺的合成原料盐酸羟胺经常处于断货状态,对苯甲羟胺正常生产造成影响,而且盐酸羟胺价格较高,是硫酸羟胺的1.5倍。考虑硫酸羟胺分子比是盐酸羟胺的1.18倍,利用硫酸羟胺替代盐酸羟胺具有成本优势。为保证苯甲羟胺的正常生产及外销,尝试以硫酸羟胺代替盐酸羟胺作为原料,以满足生产需要^[4]。

5.1 盐酸羟胺合成工艺

盐酸羟胺主要是采用硝基甲烷路线,以硫酸二甲酯作为甲基化剂,由硫酸二甲酯和亚硝酸钠反应生成硝基甲烷,硝基甲烷和盐酸反应生成盐酸羟胺,并放出一氧化碳。其中,硫酸二甲酯有剧毒,受到严格的管控,制约盐酸羟胺的整个生产流程,同时,由于合成环境比较恶劣,合成率偏低,盐酸羟胺价格较高。

5.2 硫酸羟胺合成工艺

将亚硝酸钠稀释后加入一定量的亚硫酸氢铵,然后通入二氧化硫气体磺化,达到一定pH后加热水解,得到硫酸羟胺和硫酸钠的混合溶液,经过分离、干燥后得到固体硫酸羟胺成品。

5.3 采用硫酸羟胺合成苯甲羟胺

从盐酸羟胺和硫酸羟胺的合成工艺看,硫酸羟胺合成较为简单,成本也低于盐酸羟胺。目前,采用盐酸羟胺生产苯甲羟胺工艺较为成熟,而采用硫酸羟胺生产苯甲羟胺工艺资料涉及较少。为实现硫酸羟胺替代盐酸羟胺,对产品理化性质进行对比,并进行了实验室实验,并开展工业实验。

5.3.1 理化性质对比

盐酸羟胺和硫酸羟胺的理化性质见表1。

从表1可知两种原料性质基本相同,生产苯甲羟胺主要利用羟胺盐中的胺。

5.3.2 实验室实验

采用硫酸羟胺生产固体苯甲羟胺,并进行实验室实验。因生产条件控制差别,硫酸羟胺生产的

表1 两种原料理化性质对比

原料	NH ₂ OH·HCl	2NH ₂ OH·H ₂ SO ₄
分子量	69.49	164.133
熔点/℃	152(分解)	170(分解)
密度/(g·cm ⁻³)	1.67	1.204
性质	白色针状结晶,易潮解,溶于水、乙醇和甘油	白色结晶,无色溶于冷水、乙醇和甲醇

固体苯甲羟肟酸含量为40%~44%,较盐酸羟胺生产的固体苯甲羟肟酸含量低6%左右,说明采用硫酸羟胺生产固体酸具有可行性。两个工艺的产品颜色基本一致,硫酸羟胺生产的固体酸呈颗粒状,盐酸羟胺生产的产品为片状,这可能与温度控制和溶液中硫酸钠含量偏高有关。

5.3.3 工业实验

为验证实验结果,共实施了三次工业实验,具体情况见表2。第一批生产按原料控制,物料温度控制太低,加酸后温度不达要求,产品颜色为白色,且结晶析出较少,生产了0.55 t;第二批生产物料温度达到要求,加酸后温度没达到要求,生产了0.65 t产

品;第三批,生产物料温度和加酸后温度达到要求,生产了0.80 t产品。经过三次现场生产实验,实现了硫酸羟胺替代盐酸羟胺生产固体苯甲羟肟酸,但单批产能较低。

表2 工业实验情况对比

批次	物料温度/℃	加酸后温度/℃	产量/t	产品特点
第一批	40	63	0.55	白色、产量低
第二批	45	65	0.65	微红、产量低
第三批	45	68	0.80	金黄、产量适中

为了解决产能较低的问题,对苯甲羟肟酸生产工艺进行摸索,制定了苯甲羟肟酸操作标准,对生产过程的时间、温度等条件进行严格要求,苯甲羟肟酸单批产能由800 kg/批提升至900 kg/批以上,当批产量与采用盐酸羟胺基本一致。

5.3.4 产品结果和指标对比

对采用盐酸羟胺和硫酸羟胺两种原料生产的苯甲羟肟酸进行分析检测,并对比产品的外观和质量,结果见表3。

表3 两种原料生产的苯甲羟肟酸指标对比

产品指标	合格产品要求	NH ₂ OH·HCl生产的产品	2NH ₂ OH·H ₂ SO ₄ 生产的产品
外观	橙色片状或颗粒状	橙色片状	淡黄色颗粒
羟肟酸含量/%	>50	>50	>50
盐含量/%	<10	5~6	7~8
不溶弱碱性杂质含量/%	≤0.1	≤0.1	≤0.1
水分/%	16±2	16±2	16±2

从表3可以看出,用硫酸羟胺替代盐酸羟胺生产苯甲羟肟酸,产品满足客户要求。

5.3.5 产品验证实验

利用两种原料生产的苯甲羟肟酸进行铝土矿选矿实验,结果见表4。从表4可知,两种产品质量没有差别,可以满足铝土矿选矿需求。为进一步验证硫酸羟胺的替代性,开展了工业试验,从近半年的时间看,两种产品浮选的精矿品位和回收率与之前基本保持一致。从铝土矿选矿阴离子看,Cl⁻、PO₄³⁻等电荷极限较强,会对脂肪酸的捕收性产生影响,而SO₄²⁻电荷极限较弱,不会对脂肪酸的捕收性造成影响。同时,使用盐酸羟胺后选矿系统中Cl⁻会富集,不容易去除。由于两者分子比的差别,硫酸羟胺用量是盐酸羟胺的1.18倍,但矿石中氧化钙会与

SO₄²⁻发生反应,对SO₄²⁻起到净化作用。

表4 工业实验情况对比

苯甲羟肟酸原料	原矿铝硅比	精矿铝硅比	尾矿铝硅比	选矿回收率/%
盐酸羟胺	3.72	7.35	1.31	78.84
硫酸羟胺	3.72	7.37	1.31	78.82

5.3.6 工艺升级

对于贵金属及一些环境比较恶劣的选矿,盐含量要求比较严格,这主要是因为冬天环境温度低,硫酸盐含量升高会增加矿浆黏度;此外,在很多重金属选矿中,硫酸盐容易会发生积累,影响选矿指标。

为减少产品中盐含量,开发了以盐酸羟胺和硫酸羟胺共同作原料的生产工艺,通过调整两者的比

例,适当调整控制参数,生产出的苯甲羟肟酸含量、硫酸盐含量均满足要求,该产品已成功推向钨矿、铅锌矿等贵金属选矿行业。

6 结束语

随着贫化日趋严重,中低品位铝土矿选矿脱硅势在必行,选矿脱硅药剂中的苯甲羟肟酸的合成工艺对药剂质量和成本影响较大。通过对苯甲羟肟酸合成工艺的优化调整,溶液苯甲羟肟酸钠含量由23%提至26%,同时,盐酸羟胺的用量也降低了约17%,不仅降低生产成本,而且减少过程中物料的挥发,改善了工作环境。

通过硫酸羟胺合成苯甲羟肟酸的工艺开发,实现了盐酸羟胺的全替代。通过不断工艺优化,生产的苯甲羟肟酸产品指标达标,满足市场需要,缓解了原料紧张的局面,降低了生产成本,丰富了原料种

类,为今后羟肟酸类产品生产提供了宝贵经验。同时,为了适应不同行业选矿的需求,开发了盐酸羟胺+硫酸羟胺为原料的生产工艺。通过对羟肟酸工艺的不断完善和优化,产品个性化、多元化日趋形成,为今后羟肟酸类产品的生产提供的宝贵经验。

[参考文献]

- [1] 阎波,周长春,赵锡容,等.羟肟酸类捕收剂在中低品位铝土矿中的性能研究[J].轻金属,2011(4):7-10.
- [2] 张强.选矿概论[M].冶金工业出版社,2011:109-117.
- [3] 刘子恩,吴红,杜文涛.苯甲羟肟酸与水杨羟肟酸的合成与表征[J].化工中间体,2012,9(7):43-45.
- [4] 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.

Optimization and Discussion on the Production Process of Benzoic Hydroxamic Acid for Bauxite Beneficiation

ZUO Linju, CHEN Xiaojing

(Zhongzhou Aluminum Co., Ltd., Aluminum Corporation of China Limited, Jiaozuo 454174, China)

Abstract: Hydroxamic acid plays a very important role in improving concentrate grade in bauxite flotation. In this paper, the influencing factors of the synthesis process of benzohydroxamic acid were discussed. The synthesis process of benzohydroxamic acid was optimized by adjusting the proportion of material addition, optimizing the cooling system and prolonging the reaction time. After optimization, the content of benzohydroxamic acid is increased, and the dosage of hydroxylamine hydrochloride is also reduced by about 17%, which not only reduces the production cost, improves the working environment, but also significantly improves the beneficiation index. Because the raw materials for the synthesis of hydroxylamine hydrochloride are highly toxic, and the synthesis rate is low and the price is high, the feasibility of replacing hydroxylamine hydrochloride with hydroxylamine sulfate was discussed, and the process of synthesizing benzohydroxamic acid from hydroxylamine sulfate was optimized. The results show that the index of benzohydroxamic acid produced by hydroxylamine sulfate meets the standard and meets the needs of bauxite beneficiation. It can replace hydroxylamine hydrochloride to synthesize benzohydroxamic acid, alleviate the product tension and reduce the production cost.

Key words: bauxite; benzohydroxamic acid; hydroxylamine hydrochloride; hydroxylamine sulfate