对氯甲基苯甲羟肟酸的合成及其对黑钨矿的浮选性能①

韩雷[1,2,3], 罗云波[1,2,3,4], 陈锐鹏[1,2,3], 张发明[1,2,3], 谢臻璇[1]

(1.广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广东 广州 510650; 2.广东省科学院资源利用与稀土开发研究所, 广东 广州 510650; 3.稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东 广州 510650; 4.郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 针对现有羟肟酸类捕收剂捕收能力不足、用量大等问题,合成了对氯甲基苯甲羟肟酸,并考察了其对黑钨矿的浮选性能。以对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠为原料,合成对氯甲基苯甲羟肟酸的适宜条件为:对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比 1∶1.2∶2.35,反应温度 35 ℃,反应时间 4 h,酸化终点 pH 值为 5。黑钨矿浮选试验结果表明,对氯甲基苯甲羟肟酸对黑钨矿的浮选性能优于苯甲羟肟酸,在浮选指标相当的情况下,对氯甲基苯甲羟肟酸比苯甲羟肟酸用量更低。

关键词: 对氯甲基苯甲羟肟酸; 合成; 黑钨矿; 钨; 浮选; 捕收剂

中图分类号: TD923 **文献标志码**: A doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2026.04.022

文章编号: 0253-6099(2026)04-0145-05

Synthesis of 4-(Chloromethyl) Benzohydroxamic Acid and Its Flotation Performance for Wolframite

HAN Lei[1,2,3], LUO Yunbo[1,2,3,4], CHEN Ruipeng[1,2,3], ZHANG Faming[1,2,3], XIE Zhenxuan[1]

(1.*Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co., Ltd.*, *Guangzhou* 510650, *Guangdong*, *China*; 2.*Guangdong Institute of Resources Utilization and Rare Earth Development*, *Guangdong Academy of Sciences*, *Guangzhou* 510650, *Guangdong*, *China*; 3.*State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization*, *Guangzhou* 510650, *Guangdong*, *China*; 4.*School of Chemical Engineering*, *Zhengzhou University*, *Zhengzhou* 450001, *Henan*, *China*)

Abstract: Conventional hydroxamic acid collectors suffer from weak collecting capacity and high dosage consumption. To address these drawbacks, 4-(chloromethyl) benzohydroxamic acid was synthesized, and its flotation performance for wolframite was systematically investigated. With methyl 4-(chloromethyl) benzoate, hydroxylamine hydrochloride and sodium hydroxide as raw materials, the optimal synthesis conditions were determined as follows: methyl 4-(chloromethyl) benzoate, hydroxylamine hydrochloride and sodium hydroxide in a molar ratio of 1∶1.2∶2.35, reaction temperature of 35 ℃, reaction time of 4 h, and pH of 5 at the terminal acidification. Tests on flotation of wolframite indicate that 4-(chloromethyl) benzohydroxamic acid outperforms benzohydroxamic acid in collecting ability. To achieve equivalent flotation indices, the required dosage of the synthesized reagent is lower than that of benzohydroxamic acid.

Key words: 4-(chloromethyl) benzohydroxamic acid; synthesis; wolframite; tungsten; flotation; collector

钨是一种稀有金属,也是重要的战略金属,具有硬度大、密度大、沸点高等优点,广泛应用于国防科技、冶金机械、石油化工、电子工业、航空航天等多个领域[1-3]。我国钨资源储量丰富[4],随着钨矿石逐步开采利用,我国钨资源呈现贫、细、杂的特点,且回收困难[5-6]。针对微细粒级钨矿物,主要采用浮选法进行回收,而捕收剂在浮选过程中起着十分重要的作用[7-8]。

钨矿浮选的主要捕收剂羟肟酸是一类相对活泼的羧酸衍生物,结构通式为 RC(=O)NHOH,具有选择性好、捕收能力强、适应性强及对环境友好等优点[9-10]。因其极性基团含有 N、O 元素,可与钨、钽、铌、锡、钛等金属阳离子发生配位反应形成稳定的四元或五元环状金属螯合物而吸附在矿物表面,而非极性基团 R 具有很好的疏水作用,利用其疏水性使矿物上浮,起到捕收剂的作用[11]。工业上应用较多的羟肟酸仍以短链烷基羟肟酸及苯甲羟肟酸为主,均存在捕收

① **收稿日期**: 2026-02-15
作者简介: 韩雷(1987—),男,安徽亳州人,硕士,工程师,主要从事选矿药剂与工艺开发工作。E-mail:489449170@qq.com
通信作者: 罗云波(1987—),男,湖南永州人,博士研究生,高级工程师,主要从事选矿工艺与药剂研发工作。E-mail:luoyunbo19871114@126.com

能力不足、用量大等问题[12]。目前对羟肟酸的研究包括在羟肟酸上引入新基团、改变羟肟酸结构等方面,同时归纳出羟肟酸分子结构与浮选性能的构效关系,以提升其浮选性能[13]。本文在苯甲羟肟酸基础上引入氯甲基,合成对氯甲基苯甲羟肟酸,并探讨了其对黑钨矿浮选性能的影响,借此为羟肟酸类捕收剂发展提供一定的参考。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

实验试剂包括分析纯对氯甲基苯甲酸甲酯、浓硫酸、盐酸羟胺、氢氧化钠和工业品碳酸钠、水玻璃、硝酸铅、苯甲羟肟酸、BK205 等。

1.1.2 实验仪器

实验仪器包括电子分析天平(FA1042B)、集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S)、低温循环水真空泵(DLSZ-ll)、真空干燥箱(DZF-6020)、旋转蒸发仪(RE-52AA)、pH 计(PHS-3C)、凯氏定氮仪(JC-NY8A)、实验室用单槽浮选机(XFD-0.5)等。

1.2 实验方法

1.2.1 对氯甲基苯甲羟肟酸合成实验

采用羟胺法制备对氯甲基苯甲羟肟酸。合成路线如图 1 所示。

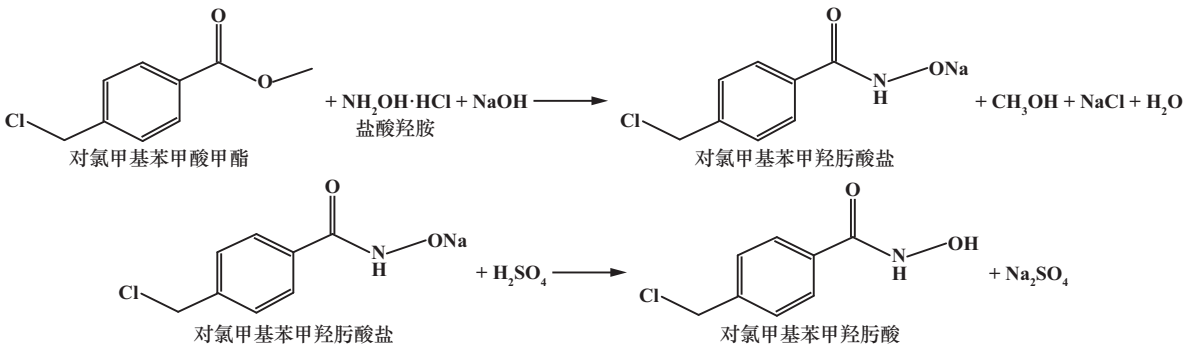


图 1 对氯甲基苯甲羟肟酸合成路线图

Fig. 1 Synthetic route of 4-(chloromethyl) benzohydroxamic acid

具体合成步骤为:将一定浓度的盐酸羟胺水溶液注入三口烧瓶中,加入对氯甲基苯甲酸甲酯并放入恒温加热磁力搅拌器中开启搅拌,待体系分散均匀后,按原料比在搅拌条件下缓慢滴加一定浓度的氢氧化钠水溶液至三口烧瓶中,达到反应温度后,持续反应一段时间,滴加浓硫酸酸化至 pH 值 5 左右,过滤、干燥、提纯后即得对氯甲基苯甲羟肟酸产品。所得产品采用凯氏定氮法测定氮含量,计算收率。

1.2.2 黑钨矿浮选试验

浮选试验用黑钨矿取自湖南某地区,其 WO_3 品位为 0.23%,物相分析结果显示,黑钨矿占比为 92.05%。黑钨矿化学多元素分析结果见表 1。

表 1 黑钨矿化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Multi-elemental analysis of wolframite %

WO_3	Fe	S	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	$CaCO_3$	CaF_2
0.23	10.54	4.51	1.63	1.15	0.19	49.54	5.51	7.04
Bi	Pb	Zn	MgO	TiO_2	Ag[1)]	Cu	Mn	
0.067	0.01	0.020	1.24	0.27	5.37	0.17	0.62	

1) 单位为 g/t。

黑钨矿磨矿至-0.074 mm 粒级占 79.56%后进行硫化矿浮选,硫化矿浮选尾矿作为本次浮选试验的给矿。浮选试验在 XFD-3 型实验室用单槽浮选机(0.5 L)中进行。调整矿浆 pH 值至 7~8,在活化剂硝酸铅用量 800 g/t、起泡剂 BK205 用量 25 g/t 条件下,进行一粗一扫浮选试验,考察对氯甲基苯甲羟肟酸与苯甲羟肟酸对黑钨矿浮选性能的影响。浮选试验流程见图 2。

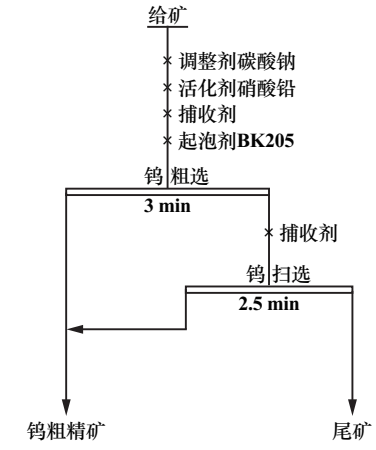


图 2 黑钨矿浮选试验流程

Fig. 2 Flowchart for wolframite flotation

2　结果与讨论

2.1　对氯甲基苯甲羟肟酸合成

2.1.1　盐酸羟胺用量对产品收率的影响

肟化反应过程中原料配比是决定羟肟酸产品质量的第一要素。盐酸羟胺浓度过高,反应生成的羟肟酸盐容易变硬,影响反应搅拌效果;盐酸羟胺浓度过低,反应所需原料量增大,生产成本较高。经实验验证,控制盐酸羟胺浓度 40%较为合适。羟胺法制备羟肟酸的过程中,一般会加入过量的盐酸羟胺促进肟化反应的进行,同时还要加入过量的碱以中和盐酸羟胺中的盐酸及为肟化反应提供高碱环境。对氯甲基苯甲酸甲酯、氢氧化钠物质的量比 1∶2.35,反应温度 35 ℃,反应时间 4 h,考察了盐酸羟胺用量对对氯甲基苯甲羟肟酸产品收率的影响,结果见图 3。由图 3 可知,对氯甲基苯甲羟肟酸收率随着盐酸羟胺用量增加先大幅增加后趋于平稳。盐酸羟胺用量较少时,由于加碱游离出羟胺以及肟化反应放热使部分羟胺分解,反应体系中羟胺浓度较低,从而影响对氯甲基苯甲羟肟酸的合成。对氯甲基苯甲酸甲酯与盐酸羟胺适宜的物质的量比为 1∶1.2,此时对氯甲基苯甲羟肟酸收率为 90.12%。

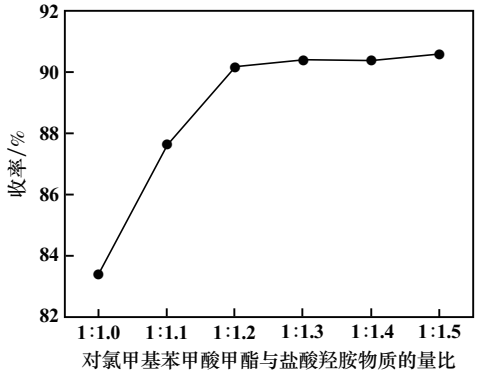


图 3　盐酸羟胺用量对产品收率的影响

Fig. 3　Effect of hydroxylamine hydrochloride dosage on product yield

2.1.2　氢氧化钠用量对产品收率的影响

肟化反应需要在高碱体系下进行,碱性体系中氢氧化钠既是反应原料也是肟化反应的催化剂,它不仅能将反应合成的羟肟酸中和成盐溶解进反应体系以防止羟肟酸影响搅拌效果,还可加快肟化反应的进程,故而羟胺法制备羟肟酸的过程中,一般会加入过量的氢氧化钠促进肟化反应的进行。另外,氢氧化钠浓度也是决定羟肟酸收率的重要因素,氢氧化钠浓度过高,易致加料不均匀,影响肟化转化率;氢氧化钠浓度过低,溶液中生成的羟肟酸溶解度增大,造成产品损失、收率低,经实验验证,控制氢氧化钠浓度 30%较为合适。对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺物质的量比为 1∶1.2,反应温度 35 ℃,反应时间 4 h,考察了氢氧化钠用量对对氯甲基苯甲羟肟酸产品收率的影响,结果见图 4。由图 4 可知,对氯甲基苯甲酸甲酯与氢氧化钠物质的量比从 1∶2.1 减小至 1∶2.35 时,对氯甲基苯甲羟肟酸收率大幅增加,之后再增加氢氧化钠用量,对氯甲基苯甲羟肟酸产品收率趋于平稳。适宜的对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比为 1∶1.2∶2.35。

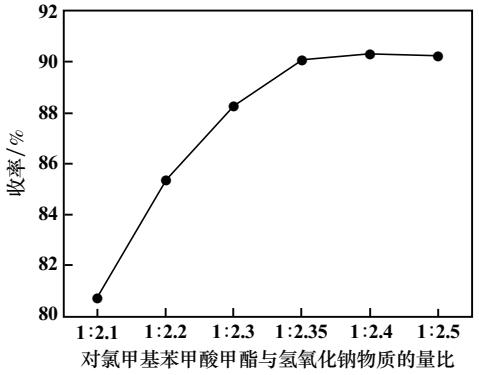


图 4　氢氧化钠用量对产品收率的影响

Fig. 4　Effect of sodium hydroxide dosage on product yield

2.1.3　反应温度对产品收率的影响

反应温度是影响肟化反应较为关键的因素之一。对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比为 1∶1.2∶2.35,反应时间 4 h,考察了反应温度对对氯甲基苯甲羟肟酸产品收率的影响,结果见图 5。由图 5 可以看出,随着肟化反应温度升高,对氯甲基苯甲羟肟酸收率先升高后降低。反应温度较低时,肟化反应的活性不高,反应收率较低。反应温度过高时,一方面盐酸羟胺分解加剧,另一方面也有大量副产物产生。另外,碱性、高温条件下,酯的水解程度加大,羧酸向羟肟酸转化的难度增加,羟肟酸收率也会降低。适宜的对氯甲基苯甲羟肟酸合成反应温度为 35 ℃。

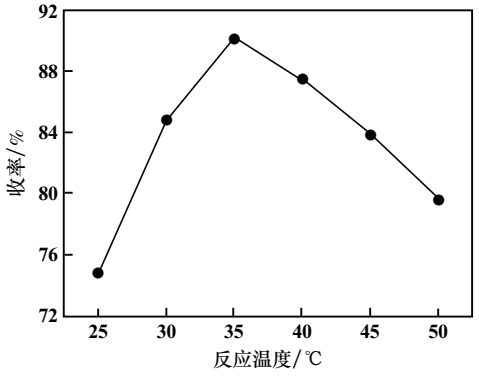


图 5　反应温度对产品收率的影响

Fig. 5　Effect of reaction temperature on product yield

2.1.4 反应时间对产品收率的影响

对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比为1∶1.2∶2.35,反应温度35 ℃,考察了反应时间对产品收率的影响,结果见表2。由表2可以看出,连续反应25 h,对氯甲基苯甲羟肟酸收率稳定在90%左右。反应3 h时,对氯甲基苯甲羟肟酸收率为83.95%,表明在适宜的温度下,反应速度较快;反应4 h时,对氯甲基苯甲羟肟酸收率达到了90.12%,之后继续延长反应时间,对氯甲基苯甲羟肟酸收率变化很小。反应时间以4 h为宜。

表2 反应时间对产品收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on product yield

反应时间/h	收率/%
2	71.63
3	83.95
4	90.12
5	90.13
10	90.26
15	90.39
20	90.41
25	90.45

2.1.5 合成实验

对氯甲基苯甲羟肟酸的合成条件为:对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比1∶1.2∶2.35,反应时间4 h,反应温度35 ℃,该条件下对氯甲基苯甲羟肟酸收率为90.12%。

2.2 黑钨矿浮选试验

按照图2所示流程,进行了浮选试验,结果见表3。以对氯甲基苯甲羟肟酸为捕收剂,粗选+扫选用量为(480+96) g/t时,获得了WO_3品位0.98%、作业回收率89.69%的钨粗精矿;以苯甲羟肟酸为捕收剂,粗选+扫选用量(560+112) g/t时,获得了WO_3品位0.93%、作业回收率89.15%的钨粗精矿。在回收率相当的情况下,对氯甲基苯甲羟肟酸用量相比苯甲羟肟酸用量减少了14.29%。同样的,获得80%左右的回收率,苯甲羟肟酸用量为(400+80) g/t,而对氯甲基苯甲羟肟酸用量为(320+64) g/t,对应的钨粗精矿WO_3品位分别为1.07%和1.15%,对氯甲基苯甲羟肟酸用量相比苯甲羟肟酸用量减少了20%。在相同药剂用量情况下,对氯甲基苯甲羟肟酸对黑钨矿的捕收性能显著强于苯甲羟肟酸。

与苯甲羟肟酸相比,对氯甲基苯甲羟肟酸在对位引入氯甲基,碳氯键虽具有极性,但其中氯原子无电离能力,且—CH_2—部分为疏水基团,氯甲基整体表现为疏水特性,使羟肟酸中疏水基团占比增大,导致其亲水性下降。因此,对氯甲基苯甲羟肟酸与黑钨矿表面金属离子螯合后的上浮能力增强,使其对黑钨矿的捕收性能强于苯甲羟肟酸。

表3 浮选试验结果

Table 3 Flotation test results

捕收剂名称	用量/(g·t^{-1})	产品名称	产率/%	WO_3品位/%	作业回收率/%
对氯甲基苯甲羟肟酸	320+64	钨粗精矿	16.13	1.15	80.67
		尾矿	83.87	0.053	19.33
		给矿	100.00	0.23	100.00
	400+80	钨粗精矿	18.72	1.05	85.51
		尾矿	81.28	0.041	14.49
		给矿	100.00	0.23	100.00
	480+96	钨粗精矿	20.99	0.98	89.69
		尾矿	79.01	0.03	10.31
		给矿	100.00	0.23	100.00
苯甲羟肟酸	400+80	钨粗精矿	17.15	1.07	79.83
		尾矿	82.85	0.056	20.17
		给矿	100.00	0.23	100.00
	480+96	钨粗精矿	19.17	1.01	84.54
		尾矿	80.83	0.044	15.46
		给矿	100.00	0.23	100.00
	560+112	钨粗精矿	22.02	0.93	89.15
		尾矿	77.98	0.032	10.85
		给矿	100.00	0.23	100.00

3 结论

1) 适宜的对氯甲基苯甲羟肟酸合成条件为:对氯甲基苯甲酸甲酯、盐酸羟胺、氢氧化钠物质的量比1∶1.2∶2.35,反应时间4 h,反应温度35 ℃,该条件下对氯甲基苯甲羟肟酸收率在90%左右。

2) 与苯甲羟肟酸相比,对氯甲基苯甲羟肟酸与矿物表面金属原子的结合能力和捕收能力更强。对黑钨矿浮选而言,在相同药剂用量条件下,对氯甲基苯甲羟肟酸比苯甲羟肟酸对黑钨矿有更优的浮选性能;浮选指标相当时,对氯甲基苯甲羟肟酸用量更少。

参考文献(References):

[1] 张泽宇,梅波,刘孟涵,等. 白钨矿浮选中捕收剂与抑制剂的研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2025(3):99-110.
Zhang Zeyu, Mei Bo, Liu Menghan, et al. Research progress on collectors and depressants for scheelite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(3):99-110.

[2] 袁代军,郭江旭,曾志飞,等. 湖南某钨矿山中部采集样重介质预抛及白钨常温浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):59-62.
Yuan Daijun, Guo Jiangxu, Zeng Zhifei, et al. Pre-discarding by heavy medium separation plus ambient temperature flotation for

scheelite sample from middle-layer mining zone of a tungsten mine in Hunan province[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(1):59-62.

[3] 唐丽敏,覃文庆,姚华辉,等. 瑶岗仙黑钨矿采矿废石资源化利用研究[J]. 矿物学报, 2024,44(4):539-548.
Tang Limin, Qin Wenqing, Yao Huahui, et al. A research on the wolframite resource utilization of mining waste rock in the Yaogangxian mine, Hunan, China[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2024,44(4):539-548.

[4] 余泽全,苏刚,田雪芹. 2021 年中国钨工业发展报告[J]. 中国钨业, 2022,37(2):1-8.
Yu Zequan, Su Gang, Tian Xueqin. Developement report of China tungsten industry in 2021[J]. China Tungsten Industry, 2022, 37(2):1-8.

[5] 杨博皓,胡海祥,余策恩,等. 江西某钨尾砂中微细粒钨矿物的回收试验[J]. 金属矿山, 2024(8):119-123.
Yang Bohao, Hu Haixiang, Yu Ceen, et al. Recovery test of micro-fine tungsten minerals from tungsten tailings of Jiangxi province[J]. Metal Mine, 2024(8):119-123.

[6] 孙文娟,韩海生,邹勤,等. 钙离子对白钨矿浮选行为的影响及其调控研究[J]. 金属矿山, 2023(9):90-97.
Sun Wenjuan, Han Haisheng, Zhou Qin, et al. Study on the effect of calcium ion on the flotation behaviors of scheelite and its regulation[J]. Metal Mine, 2023(9):90-97.

[7] 罗良飞,刘忠义,赵文坡,等. 湖南某难选高钙白钨矿选矿技术研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):84-88.
Luo Liangfei, Liu Zhongyi, Zhao Wenpo, et al. Beneficiation technology for refractory high-calcium scheelite ore from Hunan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(6):84-88.

[8] 李晓波,王航,徐宝金,等. 某低品位含铜白钨矿石浮选试验研究[J]. 中国钨业, 2022,37(2):23-28.
Li Xiaobo, Wang Hang, Xu Baojin, et al. Experimental study on flotation of a low-grade copper-containing scheelite[J]. China Tungsten Industry, 2022,37(2):23-28.

[9] 汪泰,刘殿文,王成行,等. 水杨羟肟酸体系中铜离子活化浮选锡石作用机制[J]. 中国有色金属学报, 2023,33(9):3013-3022.
Wang Tai, Liu Dianwen, Wang Chenghang, et al. Effect mechanism of copper ion on cassiterite flotation behavior in salicylic hydroxamic acid system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(9):3013-3022.

[10] 车丽萍,余永富,庞金兴,等. 羟肟酸类捕收剂的合成、性质及在稀土矿物浮选中的作用机理[J]. 稀土, 2004,25(6):74-79.
Che Liping, Yu Yongfu, Peng Jinxin, et al. Synthesis, properties and role mechanism of hydroximic acid as collectors of RE mineral flotation[J]. Chinese Rare Earths, 2004,25(6):74-79.

[11] 曾勇,程恺,韩海生,等. 苯甲羟肟酸在浮选中的应用及作用机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2024,34(3):877-898.
Zeng Yong, Chen Kai, Han Haisheng, et al. Research progress on application and mechanism of benzohydroxamic acid in flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2024,34(3):877-898.

[12] 刘硕,李方旭,戴子林. 新型双极性捕收剂烷基羟肟酸磺酸对白钨矿的浮选性能及吸附机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(5):11-18.
Liu Shuo, Li Fangxu, Dai Zilin, et al. Floatation performance and adsorption mechanism of a novel bipolar collector alkyl hydroxamic acid sulfonate for scheelite[J]. Conservation and Utilization of Mineral, 2023,43(5):11-18.

[13] 赵刚,周晓彤,李方旭,等. 环己羟肟酸的催化合成及其对钨锡矿物的浮选性能研究[J]. 中国钨业, 2020,35(2):29-35.
Zhao Gang, Zhou Xiaotong, Li Fangxu, et al. The catalytic synthesis of cyclohexyl hydroxamic acid and its flotation properties for tungsten and tin ores[J]. China Tungsten Industry, 2020,35(2):29-35.

引用本文:韩雷,罗云波,陈锐鹏,等. 对氯甲基苯甲羟肟酸的合成及其对黑钨矿的浮选性能[J]. 矿冶工程, 2026,46(4):145-149.
Han Lei, Luo Yunbo, Chen Ruipeng, et al. Synthesis of 4-(chloromethyl) benzohydroxamic benzohydroxamic acid and its flotation performance for wolframite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(4):145-149.