

文章编号:1674-2869(2015)12-0021-06

几种柠檬酸改性脂肪酸的浮选性能

饶欢欢¹,罗惠华^{1*},杨 婕¹,李成秀²,陈炳炎²,张泽强¹,池汝安¹

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所,四川 成都 610041

摘 要:为了研究柠檬酸对脂肪酸的改性效果,以柠檬酸和不同种类的脂肪酸反应生成柠檬酸改性脂肪酸类捕收剂,并用于四川某中低品位胶磷矿的浮选试验,浮选试验在 20℃下进行.结果表明,采用柠檬酸对脂肪酸进行改性,不同脂肪酸的改性效果不同.棉油脂肪酸表现出良好的捕收能力,但未表现出显著的改性效果.椰油脂肪酸、棕榈油脂肪酸和硬脂酸未表现出好的改性效果;纯油酸、低冻点棉籽油脂肪酸和米糠油脂肪酸的改性效果相似,产率和回收率均得到 12%~15% 的提高,改性效果较好;豆油脂肪酸经过柠檬酸改性后,精矿产率、回收率、选矿效率分别提高了 25.96%、30.80%、4.84%,浮选指标得到较大提高,改性效果良好.柠檬酸对几种脂肪酸的改性效果为豆油脂肪酸>纯油酸/低冻点棉籽油脂肪酸/米糠油脂肪酸>棉油脂肪酸>椰油脂肪酸>棕榈油脂肪酸/硬脂酸.

关键词:脂肪酸;柠檬酸;改性;捕收剂;胶磷矿

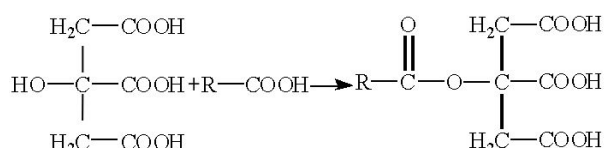
中图分类号:TD923+.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.005

0 引 言

目前,磷矿浮选捕收剂仍以脂肪酸及其皂类为主^[1-2],但该类捕收剂存在溶解性能差、低温浮选性能差等缺点,常需要加温浮选^[3].对脂肪酸捕收剂进行改性,如引入极性基团、多官能团化、官能团中心多样化等,可以提高其溶解度或分散性或选择性,从而改善其浮选性能^[4].有学者认为脂肪酸类捕收剂的作用机理^[5-6]是脂肪酸及其皂类解离产生的脂肪酸阴离子 RCOO⁻与矿物晶格上的阳离子作用,在矿物表面产生比较稳定的脂肪酸盐,由于脂肪酸非极性基的疏水作用而使矿物可浮性增大,从而富集于矿浆表面泡沫层被浮选刮出.理论上,柠檬酸上的羟基可以与脂肪酸上的羧基反应^[7-9],主反应为:



柠檬酸中的羟基与脂肪酸上的羧基发生酯化反应,生成柠檬酸酯基脂肪酸,相当于向脂肪酸上

引入酯基的同时引入三个羧基,极性基团的引入可以增加药剂的溶解度、离解度和耐盐性.副反应为柠檬酸的分子间加聚反应.

本研究以脂肪酸和柠檬酸为原料合成新型捕收剂,对一元脂肪酸进行改性,并将改性脂肪酸产物皂化后用于磷矿浮选试验.

1 试验部分

1.1 矿石性质

试验所用矿样取自我国四川省清平地区,属于什邡磷矿,该矿石中含有一类很罕见的磷矿类型,磷锶铝石矿,其理论化学式为 $\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$,什邡磷矿中的硫磷锶铝是一种含硫和钙的变种.该岩系主要包括磷块岩、磷锶铝石岩、含磷的高岭石和水云母粘土岩.矿样 X 射线荧光光谱分析结果见表 1.

1.2 设备和药剂

试验设备:XMB-67 型 200×240 棒磨机、XSHF-2-3 型湿式分样机、XFD-0.5 型单槽浮选机、RK/ZLΦ260/Φ200 多功能真空过滤机、101-4A 型电热鼓风干燥箱、HH-6 恒温水浴锅、HJ-6 多头恒温磁力搅拌器、Nicolet6700 型傅立叶红外光谱仪.

收稿日期:2015-11-03

基金项目:十二·五科技支撑项目(2013BAB07B01);中国地质调查局地质大调查项目(12120111308750)

作者简介:饶欢欢(1991-),女,湖北黄冈人,硕士研究生.研究方向:选矿理论、工艺及浮选药剂.* 通信联系人

表 1 清平磷矿 XRF 分析结果
Table 1 Result of XRF analysis of qingping collophanie %

成分	CO ₂	F	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl	K ₂ O
质量分数	3.99	1.98	0.13	3.610	6.096	17.14	22.06	1.99	0.017	0.759
成分	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	SrO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO
质量分数	38.09	0.247	0.0681	2.180	0.012	0.0172	0.516 7	0.020 0	0.016 6	0.10

试验药剂:Na₂CO₃(工业级)配成质量分数10%水溶液、水玻璃(工业级)配成质量分数 5%水溶液、氢氧化钠(化学纯)、各种脂肪酸(工业级)、柠檬酸(工业级)。

1.3 试验方法

控制浮选温度为 20 ℃,采用一次一因素法研究了磨矿细度、调整剂碳酸钠用量、抑制剂水玻璃用量对清平磷矿浮选效果的影响,所用捕收剂为 TSM-46,用量为 1.2 kg/t,试验采用单一正浮选流程,确定该矿石浮选适宜的磨矿细度为-0.074 mm 百分含量 91.6%、碳酸钠用量为 6.0 kg/t、水玻璃用量为 2.0 kg/t,在此条件下研究了不同脂肪酸及其柠檬酸改性脂肪酸产物的浮选性能。

2 结果与讨论

2.1 不同种类脂肪酸浮选性能试验

对几种植物脂肪酸采用 GC-102AF 气相色谱仪进行了分析,用归一法进行处理,分析结果见表2。

表 2 几种植物脂肪酸组成成分
Table 2 Components of fatty acids of several plant %

脂肪酸名称	C ₆₋₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀
棉油脂肪酸	0.15	8.45	3.55	27.92	57.32	2.61	-
豆油脂肪酸	0.27	17.68	2.48	24.88	49.03	5.05	0.61
米糠油脂肪酸	0.92	23.16	1.93	39.87	30.69	0.86	2.57
低冻点棉籽油	-	3.60	2.16	29.86	61.84	1.31	1.23
椰油脂肪酸	82.02	10.38	1.64	5.96	-	-	-
棕榈油脂肪酸	≥95						
植物硬脂酸	≥90						
分析纯油酸	≥90						

从表 2 分析结果可以看出,低冻点棉籽油脂肪酸中亚油酸含量高达 61%,其次为棉油脂肪酸的 57%,再次是豆油脂肪酸和米糠油脂肪酸,椰油脂肪酸、棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸主要成分为饱和脂肪酸.分别称取 10 g 上述脂肪酸加热至 70~90 ℃,加入 10 g 质量分数 20%的氢氧化钠溶液进行皂化,完全皂化之后的产物全部溶解并定容至

1 000 mL 的容量瓶中,得到质量分数 2%的水溶液作为捕收剂进行浮选试验. 试验条件为磨矿细度-0.074 mm 质量分数91.6%、碳酸钠用量 6.0 kg/t、水玻璃用量 2.0 kg/t、捕收剂用量 0.9 kg/t,浮选温度为 20 ℃,试验结果见表 3。

表 3 几种脂肪酸的浮选效果对比
Table 3 Comparison of flotation efficiency of several fatty acids %

脂肪酸	精矿			尾矿		选矿效率
	产率	品位	回收率	产率	品位	
棉油脂肪酸	73.23	24.78	83.33	26.77	13.56	10.10
豆油脂肪酸	34.84	24.56	39.30	65.16	20.29	4.46
低冻点棉籽油	54.10	25.05	62.21	45.90	17.93	8.11
米糠油脂肪酸	30.91	25.23	35.81	69.09	20.23	4.90
椰油脂肪酸	38.04	23.87	41.69	61.96	20.50	3.65
分析纯油酸	49.51	25.52	58.02	50.49	18.10	8.51

浮选试验过程中,棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸基本不产生浮选泡沫,即使添加起泡剂,浮选过程也不能顺利进行,说明棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸不宜直接作为该磷矿浮选捕收剂使用.从表 3 的试验数据可知,在相同的捕收剂用量条件下,棉油脂肪酸的捕收性能最强,精矿产率、回收率均显著高于其余脂肪酸捕收剂,尾矿品位也明显较低,表现出较为良好的浮选性能,这可能与其不饱和双键成分含量高且饱和脂肪酸含量较低有关^[10].而低冻点棉籽油脂肪酸的亚油酸含量最高,浮选性能却比棉油脂肪酸差,这可能是与其成分含量变化和低冻点的性能有关。

2.2 不同种类脂肪酸柠檬酸酯浮选性能试验

以纯油酸和柠檬酸为原料,通过大量的前期探索试验,确定了柠檬酸和脂肪酸改性反应的合成条件,合成比例为柠檬酸:脂肪酸摩尔比 0.4:1,合成温度为 130~150 ℃,合成时间为 45 min.然后在相同的合成反应条件下,对上述脂肪酸进行柠檬酸改性,合成反应产物为棕红色液态混合物,经皂化后配制成质量分数 2%的水溶液作为捕收剂用于浮选试验,试验结果见表 4.由表 3、4 数据作脂肪酸与改性脂肪酸回收率对比图如图 1。

表 4 几种脂肪酸柠檬酸改性产物的浮选效果对比

脂肪酸	精矿			尾矿			选矿效率
	产率	品位	回收率	产率	品位		
改性棉油脂肪酸	73.62	24.88	83.74	26.38	13.43		10.12
改性豆油脂肪酸	60.80	25.10	70.10	39.20	16.60		9.30
改性低冻点棉籽油	67.50	24.98	77.45	32.50	15.09		9.95
改性米糠油脂肪酸	43.49	25.46	50.85	56.51	18.93		7.36
改性椰油脂肪酸	34.68	24.87	39.60	65.32	20.13		4.92
改性纯油酸	61.34	25.79	72.67	38.66	15.38		11.33

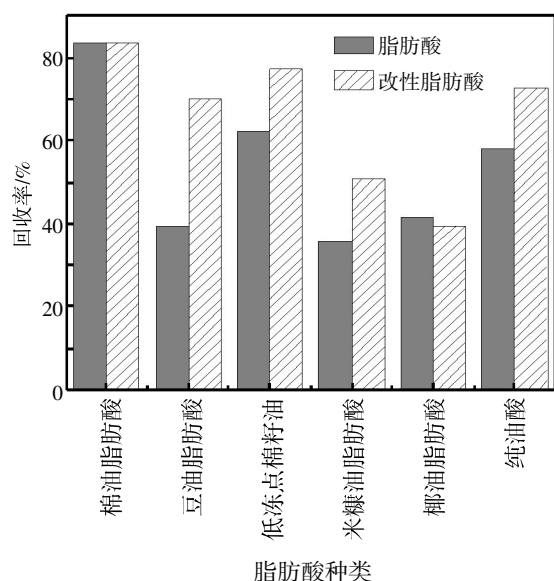


图 1 脂肪酸与改性脂肪酸回收率对比图

Fig.1 Comparison diagram of recovery of fatty acids and fatty acids modified with citric acid

对比表 3 与表 4 数据可知,纯油酸经过柠檬酸改性后,合成改性产物比纯油酸的浮选精矿产率、回收率、选矿效率分别提高 11.83%、14.65%、2.82%,尾矿品位从 18.10%降至 15.38%,通过改性后改善了油酸对磷矿的浮选效果.综合表 3、4 及图 1,柠檬酸对棉油脂肪酸的改性效果不明显但浮选指标最优,这可能与棉油酸组成及自身捕收能力较好有关;椰油脂肪酸经柠檬酸改性后浮选效果恶化,可能与椰油脂肪酸中 C_{6-14} 饱和脂肪酸质量分数高达 82%有关,饱和脂肪酸质量分数达 90%以上的棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸未经柠檬酸改性时泡沫现象很差,基本浮不出泡沫产物,经改性后的产物用于磷矿浮选,浮选现象的改变并不明显,说明柠檬酸改性不适用于饱和脂肪酸含量较高的椰油脂肪酸、棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸;柠檬酸对豆油脂肪酸、低冻点棉籽油脂肪酸和米糠油脂肪酸均有不同程度的改性促进效果,对脂肪酸的改性效果豆油脂肪酸优于低冻点棉籽油脂肪酸和米糠油脂肪酸.豆油脂肪酸经过柠檬酸改性后,改性脂肪酸比豆油脂肪酸的浮选精矿产率、回收率、选矿效率分别提高 25.96%、30.80%、4.84%,尾矿品位从 20.29%降至 16.60%,浮选指标明显得到改善,说明柠檬酸对豆油脂肪酸的改性促进作用显著.

2.3 纯油酸及其柠檬酸改性合成药剂红外分析

对纯油酸及其柠檬酸改性合成药剂进行了红外特征峰检测,如图 2.

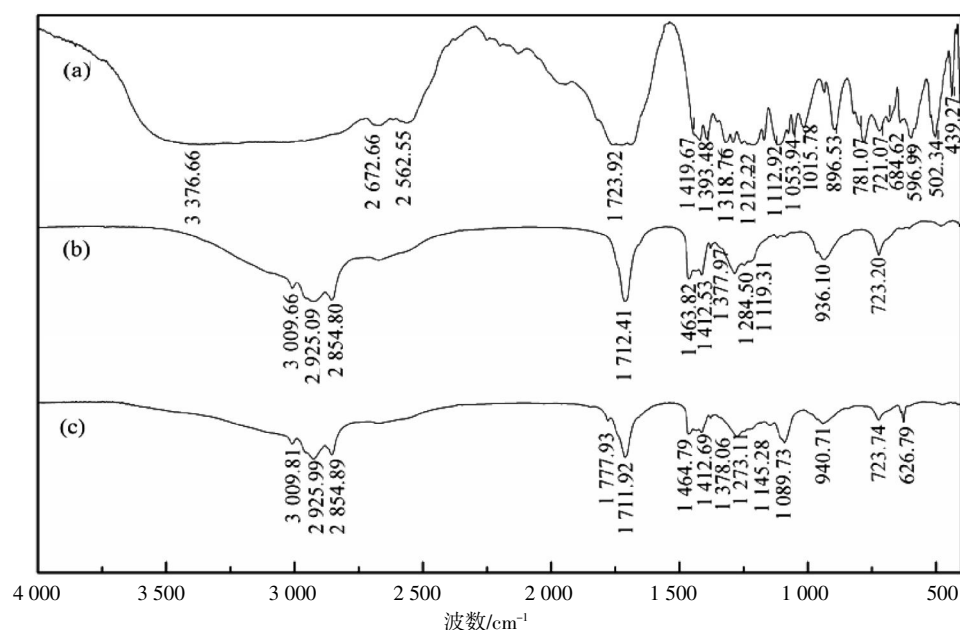


图 2 药剂红外光谱图(1).(a)柠檬酸;(b)纯油酸(c);合成药剂

Fig.2 IR spectra of different collectors(1).(a)Citric acids;(b)Pure oleic acids;(c)Synthetic drugs

分析图 2 中曲线 (b) 纯油酸红外光谱, $3\,009.66\text{ cm}^{-1}$ 是甲基 ($-\text{CH}_3$) 中的 C—H 键伸缩振动吸收峰, $1\,463.82\text{ cm}^{-1}$ 是甲基的反对称弯曲振动, $1\,377.97\text{ cm}^{-1}$ 是甲基的对称弯曲振动的特征吸收峰; $2\,854.80\text{ cm}^{-1}$ 是亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的 C—H 键对称伸缩吸收, 在 $2\,925.09\text{ cm}^{-1}$ 是亚甲基的 C—H 键反对称伸缩; $1\,712.41\text{ cm}^{-1}$ 位于羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的红外吸收峰最常出现的区域 $1\,755\sim 1\,670\text{ cm}^{-1}$ 内, 且由于 $\text{C}=\text{O}$ 的偶极矩较大, 一般吸收都很强烈, 常成为 IR 光谱中的第一强峰, 具有非常的特征性, 因此, $1\,712.41\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰可以判别有羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 存在; 723.20 cm^{-1} 是一个弱吸收峰, 对于分子中含有 $(-\text{CH}_2-)_n$ 链节, 当 $n \geq 4$ 时才会出现. 柠檬酸改性合成药剂的红外光谱 (c) 中, 纯油酸特征吸收峰均会存在, 但峰 936.10 cm^{-1} 偏移至

940.71 cm^{-1} 和峰 $1\,119.31\text{ cm}^{-1}$ 偏移至 $1\,145.28\text{ cm}^{-1}$, 出现 $1\,777.93$ 、 $1\,145.28$ 、 $1\,089.73\text{ cm}^{-1}$ 和 626.79 cm^{-1} 四个新的吸收峰, 此四个新的吸收峰在柠檬酸的红外光谱 (a) 中并未出现, 基本可排除柠檬酸原料的干扰, 且 $1\,145.28\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,089.73\text{ cm}^{-1}$ 在酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$) 的吸收峰 $1\,300\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 说明可能发生化学反应生成了多元羧基酯基羧酸. 因为柠檬酸发生自聚反应生成的短链环酯理论上对浮选药剂性能没有促进效果, 而本试验合成药剂的浮选性能得到较大改善, 结合红外光谱分析, 故推断生成了目标产物柠檬酸酯基羧酸.

2.4 棉油酸及其柠檬酸改性合成药剂红外分析

对棉油酸及其柠檬酸改性合成药剂进行了红外特征峰检测, 如图 3.

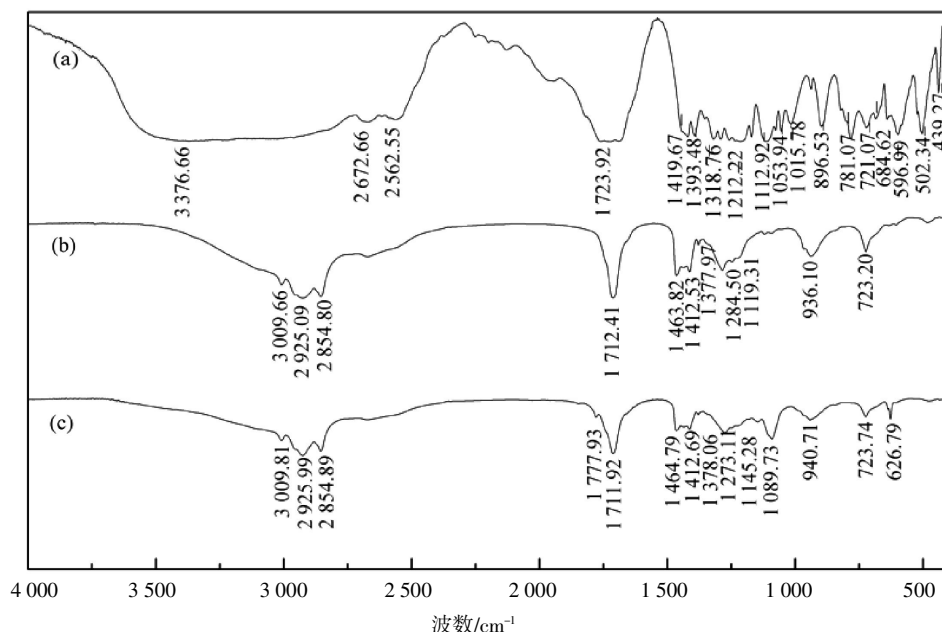


图 3 不同药剂红外光谱图(2). (a)柠檬酸; (b)棉油酸; (c)合成药剂

Fig.3 IR spectrum chart of different collectors(2). (a)Citric acids; (b)Cotton oil fatty acid; (c)Synthetic drugs

对比图 2 和图 3, 两种合成药剂的红外光谱图曲线十分相似, 棉油酸与柠檬酸改性合成药剂的红外光谱中, 棉油脂肪酸的特征吸收峰均存在, 同时出现了 $1\,777.93$ 、 $1\,145.28$ 、 $1\,089.73\text{ cm}^{-1}$ 和 626.79 cm^{-1} 四个新的吸收峰, 且 $1\,145.28\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,089.73\text{ cm}^{-1}$ 在酯基 ($-\text{CO}-\text{O}-$) 的吸收峰 $1\,300\sim 1\,050\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 证明经化学反应生成了柠檬酸酯基脂肪酸.

3 结 语

1) 棉油脂肪酸的捕收性能较强, 精矿产率、回

收率均显著高于其余脂肪酸捕收剂, 尾矿品位也明显较低, 表现出较为良好的浮选性能, 且来源广泛, 绿色无污染, 可将棉油酸作为磷矿浮选捕收剂的来源.

2) 柠檬酸对不同脂肪酸改性效果不同. 棉油脂肪酸由于自身较好的捕收性能, 未表现出显著的改性效果; 低于十六碳链脂肪酸含量较高的椰油酸及饱和脂肪酸含量较高的棕榈油脂肪酸和植物硬脂酸, 不适宜作为该磷矿常温浮选捕收剂, 未表现出好的改性效果; 纯油酸、低冻点棉籽油脂肪酸和米糠油脂肪酸的改性效果相似, 产率和回收率

均得到 12%~15% 的提高,改性效果较好;豆油脂肪酸经过柠檬酸改性后,浮选精矿产率、回收率、选矿效率分别提高了 25.96%、30.80%、4.84%,浮选指标明显得到改善,改性效果良好.柠檬酸对几种脂肪酸的改性效果为豆脂肪酸>纯油酸/低冻点棉籽油脂肪酸/米糠油脂肪酸>棉油脂肪酸>椰油脂肪酸>棕榈油脂肪酸/硬脂酸.

3) 棉油酸及其柠檬酸改性合成药剂的红外光谱分析结果表明,经过柠檬酸改性后,棉油脂肪酸的特征吸收峰均存在,且出现了 1 777.93、1 145.28、1 089.73 cm^{-1} 和 626.79 cm^{-1} 这四个新的吸收峰,且 1 145.28 cm^{-1} 和 1 089.73 cm^{-1} 在酯基(—CO—O—)的吸收峰 1 300~1 050 cm^{-1} 范围内,从而说明改性过程经过化学反应生成了柠檬酸酯基脂肪酸.

致 谢

感谢中国地质调查局和科技部对本研究提供了资助!

参考文献:

- [1] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review [J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(7): 577–585.
- [2] 阮耀阳,肖春桥,张泽强,等.磷矿浮选药剂研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2015, 37(5): 1–5.
RUAN Yao-yang, XIAO Chun-qiao, ZHANG Ze-qiang, et al. Review of flotation reagent for phosphate [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2015, 37(5): 1–5. (in Chinese)
- [3] 李冬莲,卢寿慈,谢恒星.磷灰石常温浮选溶液化学的研究[J]. *矿冶工程*, 1999, 19(1): 35–37.
LI Dong-lian, LU Shou-ci, XIE Heng-xing. Solution chemistry in flotation of apatite at normal temperatures [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1999, 19(1): 35–37. (in Chinese)
- [4] 陈云峰,黄齐茂,潘志权.磷矿浮选捕收剂的研究进展[J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(2): 76–80.
CHENG Yun-feng, HUANG Qi-mao, PAN Zhi-quan. Progress of flotation collector for phosphorus ores [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(2): 76–80. (in Chinese)
- [5] 朱玉霜,朱建光.浮选药剂的化学原理[M].长沙:中南工业大学出版社,1996:56–62,67,253–255.
ZHU Yu-shuang, ZHU Jian-guang. The chemical principle of flotation reagents [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996: 56–62, 67, 253–255. (in Chinese)
- [6] KOU J, TAO D, XU G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 95: 1–9.
- [7] 黄齐茂,马雄伟,黄晶晶,等.新型表面活性剂的合成及浮选应用[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2010(5): 33–36.
HUANG Qi-mao, MA Xiong-wei, HUANG Jing-jing, et al. Synthesis and flotation application of a novel surfactant [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2010(5): 33–36. (in Chinese)
- [8] 黄齐茂,邓成斌,向平,等. α -氯代脂肪酸柠檬酸单酯捕收剂合成及应用研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(2): 31–34.
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, XIANG Ping, et al. Synthesis and application of α -chloro fatty acid monoester of citric acid as a phosphate ore collector [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2010, 30(2): 31–34. (in Chinese)
- [9] 罗廉明,华萍,胡健.一种新型磷矿浮选捕收剂[J]. *武汉化工学院学报*, 1996, 18(1): 35–38.
LUO Lian-ming, HUA Ping, HU Jian. A new collector of flotation for phosphorus ore [J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 1996, 18(1): 35–38. (in Chinese)
- [10] 钟康年,罗惠华,姚杨.捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J]. *IM&P 化工矿物与加工*, 2003(11): 1–3.
ZHONG Kang-nian, LUO Hui-hua, YAO Yang. Effect of fatty acids with different ratio of linoleic acid/oleic acid on flotation of phosphate rock [J]. *IM&P Industrial Mineral and Processing*, 2003(11): 1–3. (in Chinese)

Flotation performance of citric acid modified with citric acid

*RAO Huan-huan*¹, *LUO Hui-hua*¹, *YANG Jie*¹, *LI Cheng-xiu*², *CHEN Bing-yan*²,
*ZHANG Ze-qiang*¹, *CHI Ru-an*¹

1. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041, China

Abstract: To study the modification effect of fatty acids modified with citric acid, we prepared collectors by reaction of citric acid with different fatty acids, and used them in the flotation test of low-and-middle grade collophanite in Sichuan at 20 °C. The results show that the fatty acids have different modification effects after modification by citric acid. Cotton oil fatty acid does not show great modification effect, but shows excellent collecting ability. Coconut oil fatty acid, palm oil fatty acid and stearic acid did not exhibit positive modification effect. The modification effects of the pure oleic acid, low freezing point cottonseed oil acid and rice bran oil acid are good, and the yield and recovery increase 12%–15%. Soybean oil fatty acid shows impressive modification effect with great flotation index improvement, and the yield, recovery and beneficiation efficiency boost 25.96%, 30.80% and 4.84%, respectively. The strong-to-weak sequence of modification effects of different fatty acids is soybean oil fatty acid > pure oleic acid/low freezing point cottonseed oil fatty acid/rice bran oil fatty acid > cotton oil fatty acid > coconut oil fatty acid > palm oil fatty acid/stearic acid.

Keywords: fatty acid; citric acid; modification; collector; collophanite

本文编辑:张 瑞