



N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂对 低品位碳酸锰矿的浮选作用及机理

陈珈琪^{1,2}, 周俊¹, 邹义坤¹, 万艳艳¹, 陈浩¹, 周晨晖¹, 陈婷^{1,2}, 严春杰^{1,2}

(1. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 武汉 430074;

2. 中国地质大学(武汉) 教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 武汉 430074)

摘要: 设计并合成 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂, 分别为 N-羟乙基亚油酸酰胺(ELOA)、N-羟乙基油酸酰胺(EOA)、N-羟乙基蓖麻油酸酰胺(EROA)、N-羟乙基硬脂酸酰胺(ESOA)。考察 4 种捕收剂对湖南凤凰-花垣地区低品位碳酸锰矿的浮选行为。锰品位为 11.49% 的原矿, 通过一次粗选工艺后, 捕收能力顺序为: ELOA \approx EOA $>$ EROA $>$ ESOA。其中, 经过化合物 ELOA 和 EOA 浮选后的精矿中锰的品位分别为 14.86%、14.69%, 回收率分别为 81.85%、83.54%。通过表面张力、Zeta 电位、IR 及量子化学计算探究捕收剂与锰矿之间的作用机理。结果表明: 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物和锰矿之间是化学吸附作用; 捕收剂能明显地降低溶液的表面张力, 降低矿物表面的动电位; 分子中的负电荷主要集中在 N, O 原子上, 分子与矿物表面的 Mn 具备多个作用位点及多种作用模式。

关键词: N-羟乙基脂肪酸酰胺; 低品位; 碳酸锰; 浮选

文章编号: 1004-0609(2018)-05-1059-08

中图分类号: TD91

文献标志码: A

锰在环境、医疗、化工、电池等各个领域广泛应用, 90% 以上的锰用于冶金工业中。锰矿已经成为了一种重要的战略资源。全世界锰矿分布极不平衡, 大多数为品位较高的氧化锰矿^[1]。我国的锰矿则存在“贫、细、杂”的特点。开展低品位锰矿的选矿研究具有重要的意义^[2-3]。浮选是实现低品位锰矿富集的有效方法。在浮选技术中, 捕收剂的研发是众多研究者关注的焦点。传统的脂肪酸类捕收剂虽然具有价格低廉、适用范围广的优点^[4], 但是选择性差、用量大等弊端也限制了其在工业中的发展^[5-6]。因此, 新的捕收剂研究主要集中在对传统脂肪酸类捕收剂的结构修饰和复配、增效剂等方面^[7-8]。近年来, 鲜见有新型锰矿浮选捕收剂的研究报道。本课题组曾对湖南省凤凰-花垣矿区的低品位碳酸锰矿的综合利用进行了系统研究, 研发了新型亚油酸羟肟酸捕收剂^[9]。该化合物可使品位为 10%~11% 的原矿, 富集为 18.3% 的精矿, 回收率达 90% 以上。但是该化合物生产成本较高, 也限制了在工业中的应用。考虑到羟肟酸可以看成是一类 N-羟基酰胺类化合物, 本课题通过对系列 N-酰胺类化合物的筛选, 发现了一类具有良好浮选效果的 N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂。N-羟乙基脂肪酸酰

胺类化合物因具有较好的表面性能, 已在化妆品、清洁用品行业广泛应用^[10-11], 却鲜见将其作为矿石捕收剂的研究。本文作者报道系列结构类似的碳-18 长链脂肪酸 N-羟乙基酰胺浮选低品位碳酸锰矿的研究结果。

1 实验

1.1 实验药剂及仪器设备

油酸、亚油酸、硬脂酸、蓖麻油酸、二氯亚砷、单乙醇胺、氯仿、甲醇、石油醚、松油为化学纯, 碳酸钠为工业级, 硅酸钠为工业级, 高模数(2.9~3.4)。

RK/FD-0.75L 型单槽浮选机(武汉洛克粉磨设备制造有限公司), JK99B 型全自动张力仪(上海中晨数字技术设备有限公司), Nano ZS90 纳米粒径电位分析仪, FW-4A 型压片机, Nicolet6700 型傅立叶变换红外光谱仪(美国赛默-飞世尔有限公司), XPM-d120 mm \times 3 mm 三头研磨机, XPCd250 mm \times 150 mm 型密封式对辊破碎机, RK/PEF 60 mm \times 100 mm 颚式破碎机, XRM-d160 mm \times 200 mm 棒磨机。

基金项目: 国家级大学生创新创业计划项目(201610491210)

收稿日期: 2017-03-06; 修订日期: 2017-05-27

通信作者: 陈婷, 副教授, 博士; 电话: 027-67883731; E-mail: chen3510@163.com

1.2 捕收剂的合成

以4种碳-18脂肪酸(硬脂酸、油酸、亚油酸和蓖麻油酸)、二氯亚砷和单乙醇胺为原料,参考文献[12]方法合成4种N-羟乙基脂肪酸酰胺,其化学结构及合成路线如图1所示。

将4种脂肪酸分别与 SOCl_2 反应,生成脂肪酸酰氯 RCOCl [13]。再进一步与单乙醇胺反应,可顺利得到ELOA、EOA、EROA和ESOA。产物经二氯甲烷萃取后用饱和食盐水洗涤,无水硫酸镁干燥,脱溶后得到粗产品。将粗产品用乙醇重结晶。采用红外光谱(Nicolet 6700)表征结构。

1.3 浮选实验

实验矿样来自于湖南省凤凰-花垣矿区。扫描电镜结果显示(见图2),菱锰矿主要有两种分布形态。一种微细晶粒菱锰矿呈条纹状分布,与石英互层(见图2(a)),另外一种呈豆夹状、团粒状分布在白云母中,晶粒间为白云母充填(见图2(b))^[8]。X射线衍射分析(XRD)结果显示,原矿的组成为菱锰矿(20%~22%,质量分数)、石英(26%~28%)、伊利石(29%~31%)、钠长石(12%~14%)、黄铁矿(5%~7%)、石膏(3%~5%)和软锰矿(2%~4%)。菱锰矿以细微粒不均匀嵌布,主要粒度范围为2~160 μm 。采用国家标准GB/T1506—2002测得矿样中含锰11.49%。矿样经钢锤锤碎并用鄂式破碎机破碎至粒径4000 μm ,过孔径2000 μm 筛;然后用对辊破碎机破碎筛下样,过孔径420 μm 筛。待所有样品破碎完毕,再用棒磨机湿磨筛下样至74 μm 组分达到91%以上,过孔径74 μm 筛,备用。

浮选实验在0.75 L的单槽浮选机(RK, XFD-0.75 L, 中国)中进行,浮选机搅拌速度设置在2000 r/min。矿浆质量分数为25%,加入调节剂10%碳酸钠溶液调节 $\text{pH}=10$,调浆2 min后加入抑制剂硅酸钠溶液(1000 g/t),搅拌2 min后加入20 mL的捕收剂(1250 g/t)溶液,

立即加入起泡剂松油(120 g/t),开始有气泡出,打开空气阀门鼓气刮泡,浮选8 min。上浮的泡沫产品和浮选槽内产品被分别过滤和干燥。其中泡沫产品为浮选所得到的锰矿精矿,浮选槽内产品为锰矿尾矿。在80℃下将精矿和尾矿干燥、称量,计算其产率和回收率。计算公式如下:

$$\eta = m_c c / [(m_c + m_t) f] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为回收率; m_c 和 m_t 分别为精矿和尾矿的质量,g; c 和 f 分别为精矿和原矿Mn品位,%。计算出浮选精矿的品位和回收率,以商品化的油酸钠为对照。

1.4 表面张力测试

采用Wilhimy铂吊片法进行表面张力测定。打开表面张力仪预热0.5 h,用清水清洗长度为0.2 mm宽度为19.9 mm的铂片,接着用酒精灯烧至微红,然后用乙醇洗后在酒精灯上冷却至室温,测定水的表面张力并校正仪器;取出铂片用清水洗涤并烧至微红,冷却至室温。在温度为(20±0.2)℃的室温下,测定4种捕收剂溶液的表面张力,每种溶液重复测试3次取平均值。在每次实验前,铂片需用去离子水和乙醇进行清洗并灼烧,保证去除残余的乙醇溶液。

1.5 Zeta 电位测试

在玛瑙研钵里将矿物磨至小于5 μm 并取少量分散在烧杯中15 min,加入捕收剂溶液。 pH 调整剂为NaOH和HCl,浓度均为 1×10^{-2} mol/L。经过测量 pH 值后,在磁力搅拌条件下搅拌20 min分散,用Zeta电位仪对不同 pH 值下的不含捕收剂溶液的矿浆和含捕收剂溶液的矿浆进行测试,所有测试样品在同样的条件下制备,并且测量3次取平均值。

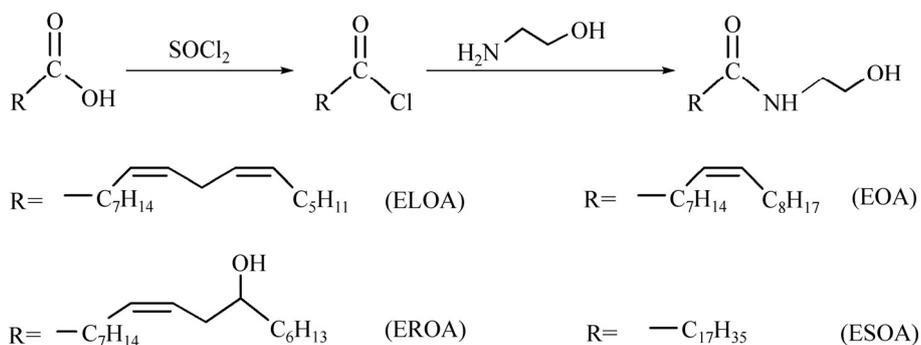


图1 N-羟乙基脂肪酸酰胺的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of N-hydroxyethyl fatty acid amides

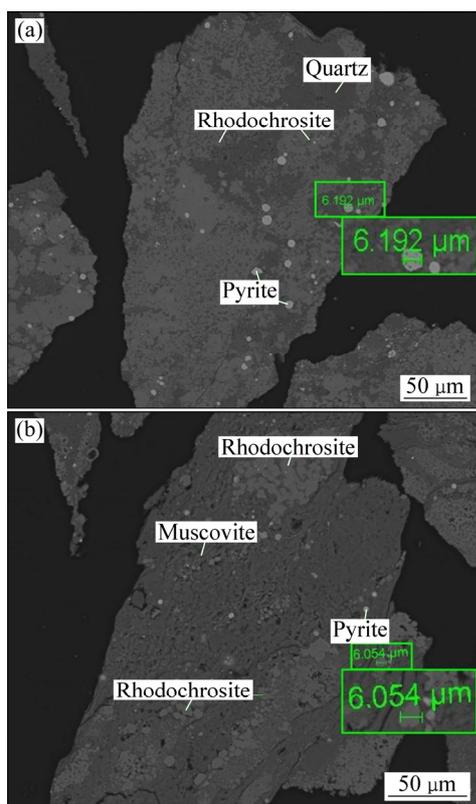


图 2 菱锰矿 SEM 像

Fig. 2 SEM images of rhodochrosite particles: (a) Perthitic particle; (b) Podiform chromitite

1.6 红外光谱分析

采用 Nicolet-6700 型傅立叶变换红外光谱仪红外光谱。锰矿样粒径被研磨至 $5\ \mu\text{m}$, 加入 $30\ \text{mL}$ 的 $2.0 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ 捕收剂溶液, 搅拌 $30\ \text{min}$, 过滤, 将所得固体在真空烘箱中于 35°C 下干燥 $24\ \text{h}$, 即可得到测试样品。将 $5\ \text{mg}$ 的样品与 $500\ \text{mg}$ 在 70°C 下干燥 $3\ \text{h}$ 的 KBr 混匀, 压成直径 $1\ \text{cm}$ 的薄片。先测试不加样品的 KBr 片为空白背景光谱图, 再测试捕收剂或锰矿样品的红外谱图。

1.7 量子化学计算

采用密度泛函 B3LYP/6-31G(d)方法对化合物进行几何构型全自由度优化, 确定化合物的最优构象。频率分析表明无虚频, 为势能面上的稳定驻点。

2 结果和讨论

2.1 捕收剂的合成

采用图 1 所示的合成路线, 可顺利合成目标化合

物。4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺的红外光谱如图 3 所示。所得化合物的结构与其红外图中的特征吸收峰均有良好对应关系。具体表征如下:

ELOA, IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): $3380\ \text{s}(\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动), 2925 、 $2854\ \text{vs}(\text{饱和烃 C}-\text{H}$ 伸缩振动), $1561\ \text{s}(\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), $1406\ \text{s}(\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动), $1073\ \text{m}(\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)。

EOA, IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): $3288\ \text{vs}(\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动), 2924 、 $2853\ \text{vs}(\text{饱和烃 C}-\text{H}$ 伸缩振动), $1553\ \text{vs}(\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), $1426\ \text{s}(\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动), $1115\ \text{m}(\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)。

EROA, IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): $3247\ \text{vs}(\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动), 2926 、 $2854\ \text{vs}(\text{饱和烃 C}-\text{H}$ 伸缩振动), $1553\ \text{vs}(\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), $1426\ \text{s}(\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动), $1062\ \text{m}(\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)。

ESOA, IR(KBr, $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): $3284\ \text{vs}(\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动), 2920 、 $2849\ \text{vs}(\text{饱和烃 C}-\text{H}$ 伸缩振动), $1559\ \text{vs}(\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动), $1420\ \text{s}(\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动), $1070\ \text{m}(\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动)。

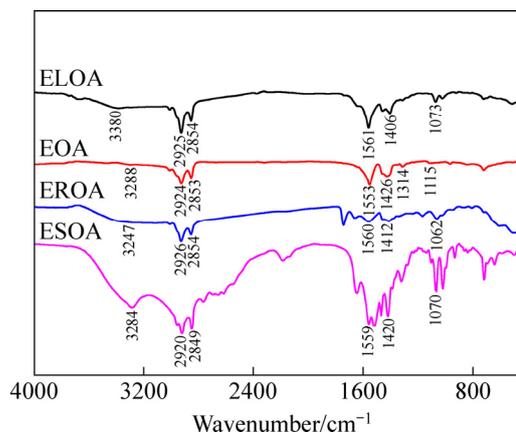


图 3 ELOA、EOA、EROA 和 ESOA 的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of ELOA, EOA, EROA and ESOA

2.2 浮选实验

图 4 给出了 ELOA、EOA、EROA 和 ESOA 对碳酸锰矿的浮选结果, 其中, ONa 为对照物油酸钠。从图 4 中可以看出, 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺化合物对碳酸锰的捕收能力差别较大。ELOA、EOA、EROA 能将品位为 11.49% 的原矿富集, 经过一次粗选后, 精矿中锰的品位可以分别达到 14.86% 、 14.69% 、 13.63% , ESOA 几乎没有捕收能力。经过 ELOA、EOA、EROA 富集后的精矿品位和对照物油酸钠(ONa)相比较, 没有明显差别。但是相对于油酸钠(ONa)的回收率 (62.8%), ELOA、EOA、EROA 可以分别将回收率提

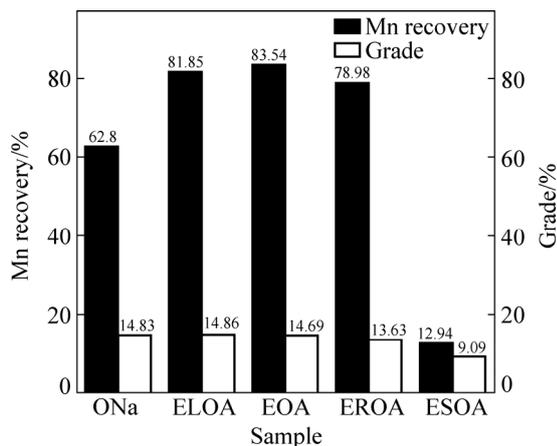


图4 ELOA、EOA、EROA、ESOA 和 ONa 的浮选结果
Fig. 4 Flotation results of ELOA, EOA, EROA, ESOA and ONa

高 19.05%、20.74%和 16.18%。综合考虑回收率和精矿品位,不难看出,在相同条件下,4 种化合物中,ELOA 与 EOA 对碳酸锰的捕收能力较强,均优于油酸钠,而 ESOA 对碳酸锰的捕收能力最差。4 种 N-羟乙基亚油酸酰胺化合物对碳酸锰的捕收性能顺序为: ELOA \approx EOA>EROA>ESOA。

捕收剂的捕收能力与其结构密切相关^[14-15]。而捕收剂结构的不同,会引起捕收剂在表面性质、溶解性、起泡性等方面性质的差异。在浮选实验中,4 种 N-羟乙基酰胺类化合物在水中的溶解性和起泡性能差别较大。ELOA 和 EOA 在水溶液中能良好分散并产生大量均匀、稳定的气泡,ESOA 在水中溶解性非常差,EROA 在水溶液中的溶解度最好但起泡性差。KOWALCZUK 等^[16]曾通过研究认为,捕收剂分子中的碳碳双键的数量影响其在水溶液中的溶解性和分散性,长链中碳碳双键数越多,表面活性越好。本课题组 ZHOU 等^[17]在研究系列碳-18 脂肪酸羧酸类化合物对碳酸锰的浮选时也发现,碳-18 脂肪酸链的不饱和程度越高,相应化合物的浮选能力越强。本研究中的 4 种 N-羟乙基酰胺类化合物,具有相同的 N-取代基,只是长链脂肪酸部分的不饱和程度和取代基不同。从长链脂肪酸的不饱和程度来看,具有不饱和链的 ELOA、EOA、EROA 都表现出较好的捕收性能,而具有完全饱和和长链的 ESOA 的捕收能力非常差。这可能是由于具有不饱和链的化合物能在水中良好地分散的缘故,这与 KOWALCZUK 及周凤等的研究结果基本一致。ELOA、EOA 之间的捕收能力差异并不明显,则可能是由于在两个化合物均具有不饱和链的前提下,N-羟乙基取代基的存在弱化了不饱和链对捕收能力的影

响。EOA、EROA 在结构上只相差一个羟基,而浮选结果显示,在长链结构中羟基的引入并不能有效的改善浮选性能,这可能与羟基更容易使分子间形成氢键,从而影响了分子在水溶液中的分散性有关。

2.3 表面张力测试

图 5 所示为 pH 为 10 时捕收剂溶液的表面张力测试结果,其中对照组为蒸馏水。由图 5 可以看出,4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物均能明显地降低溶液的表面张力。溶液的表面张力由小到大的顺序为: ELOA、EOA、EROA、ESOA。结合 4 种捕收剂的结构,可以看出,随着分子中双键数目的增加,捕收剂溶液的表面张力基本上是呈下降的趋势,即分子中双键数目越多,表面张力越小。捕收剂溶液表面张力的降低,将会减小接触角,增强捕收剂在矿物表面的润湿、展布及附着能力,从而提高捕收剂的捕收能力^[18-19]。图 4 表明,4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物表面张力测试结果与其浮选结果基本吻合。

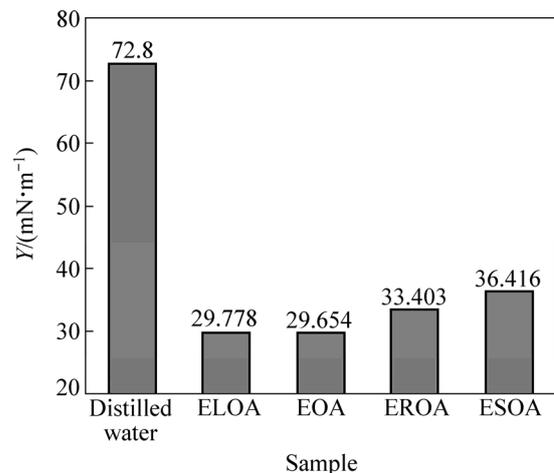


图5 捕收剂在 pH=10 时的表面张力
Fig. 5 Surface tension of collectors at pH=10

2.4 Zeta 电位测试

在不同 pH 下,锰矿与 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺作用后溶液的 Zeta 电位测试结果如图 6 所示。结果显示,锰矿的 PZC 约为 pH=4.7。锰矿与 ELOA、EOA、EROA 和 ESOA 作用后,溶液的 Zeta 电位发生负移。N-羟乙基脂肪酸酰胺是一类非离子型表面活性剂。有文献^[20]表明,非离子型表面活性剂在水溶液中不易电离,但是容易乳化,易与溶液中的 OH⁻形成稳定的氢键,此时,会造成乳液本身的 Zeta 电位下降。即 N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物在水中表面会带少量负电荷。随着 pH 的增大,Zeta 电位逐渐下降,在整

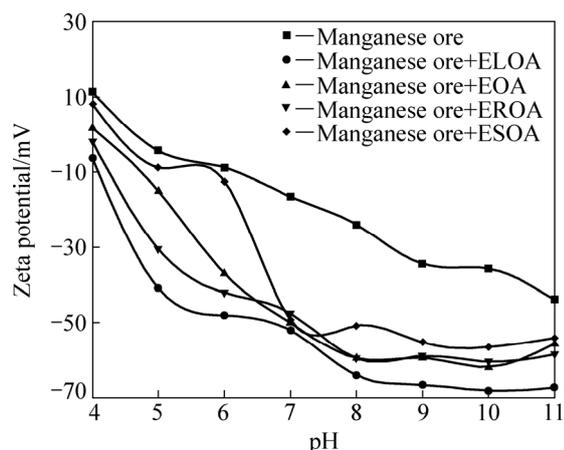


图 6 锰矿与 N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂作用后溶液的 Zeta 电位与 pH 的关系

Fig. 6 Zeta potential of manganese ores as a function of pH in absence and presence N-hydroxyethyl fatty acid amides

个 pH 范围内锰矿的表面电荷进一步负移。pH > ZPC 时, 菱锰矿表面荷负电, 此时与捕收剂作用, 表面电荷仍在负移, 表明锰矿与捕收剂之间不是简单的物理吸附, 而是存在更为复杂的化学吸附作用。

2.5 锰矿与 ELOA、EOA、EROA、ESOA 作用前后的红外光谱测试

锰矿与 ELOA、EOA、EROA、ESOA 作用前后的红外谱如图 7 所示。曲线 1 中, 797 cm^{-1} 、 869 cm^{-1} 、 1429 cm^{-1} 处为菱锰矿的特征吸收峰^[21], 797 cm^{-1} 处吸收峰是 CO_3^{2-} 的面内弯曲振动峰, 869 cm^{-1} 为 CO_3^{2-} 面外弯曲振动峰, 1429 cm^{-1} 是 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动峰。曲线 2, 3, 4, 5 和曲线 1 相比, 在 2925 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 明显出现了新吸收峰。此处烷基链的

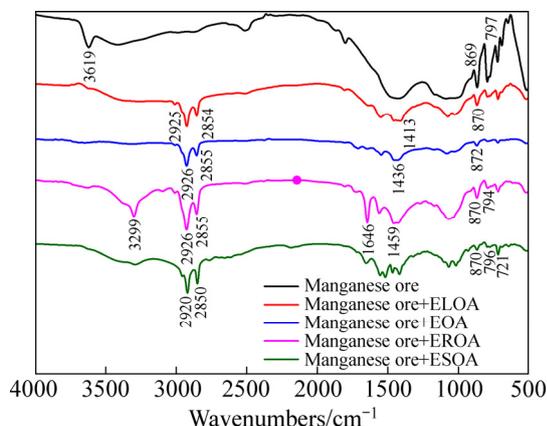


图 7 菱锰矿与捕收剂作用前后的红外光谱

Fig. 7 IR spectra of rhodochrosite before and after interaction with collectors

$-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 特征峰的出现, 说明在锰矿表面有捕收剂吸附。也与本实验中 Zeta 电位测试结果中的推论一致。

2.6 量子化学计算

量子化学计算有助于在微观层面了解捕收剂的空间结构、电荷分布及前线轨道能级等信息。所得到的量子化学参数将会为分析捕收剂-矿物相互作用提供一定的参考。如量化计算得到的原子电荷, 可以帮助研究者分析由于电性作用而可能产生的捕收剂-矿物表面微作用, 从而进一步研究捕收剂的浮选性能; 而前线轨道理论中的部分参数也可以帮助分析捕收剂分子的活性^[22]。B3LYP/6-31G(d)方法下计算得到的部分结果见表 1。包括最高占据轨道能级(E_{HOMO}), 最低空轨道能级(E_{LUMO}), HOMO-LUMO 之间的能级差 $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ 及 N 原子的 Mulliken 电荷。

表 1 N-羟乙基脂肪酸酰胺的量子化学计算结果

Table 1 DFT calculation results of N-hydroxyethyl amides

Collector	Atom charge/N	E_{HOMO} / a.u.	E_{LUMO} / a.u.	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ / a.u.
ELOA	-0.26625	-0.23055	0.01506	0.24561
EOA	-0.26620	-0.23422	0.01523	0.24945
EROA	-0.26365	-0.23843	0.01786	0.25629
ESOA	-0.268166	-0.23841	0.03848	0.27689

N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物分子中存在 N, O 原子, 而这些原子可以与金属原子形成配位键。量子化学计算结果显示, 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺分子中的负电荷主要集中在羰基及 N-羟乙基的 N, O 原子上。图 7(a)给出了 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺中部分电荷分布结果。负电荷集中在羰基和 N-羟乙基上, 这为捕收剂分子和矿物表面的锰原子之间形成配位键提供了可能。图 7(b)给出了 N-羟乙基脂肪酸酰胺和锰原子相互作用的 3 种可能的作用模式。如图 7(b)所示, N-羟乙基脂肪酸酰胺可以分别以 C-O-Mn-N、C-O-Mn-N-C、C-O-Mn-O-C-C-N 的方式形成四元环、五元环和七元环。即锰矿中的锰原子与 N-羟乙基脂肪酸酰胺的作用位点可能为羰基中 O 原子、酰胺 N 原子, 也可能仅为 N-羟乙基中的 N, O 原子, 也有可能是羰基和 N-羟乙基中所有的 N, O 原子。目前文献中对浮选领域里广泛应用的羟肪酸类化合物的浮选机理的解释, 多以 C-O-Mn-N 四元环理论为主。N-羟乙基脂肪酸酰胺相对于羟肪酸而言, 显然具备丰富的成环方式。N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂与锰矿之间的这种多个作用位

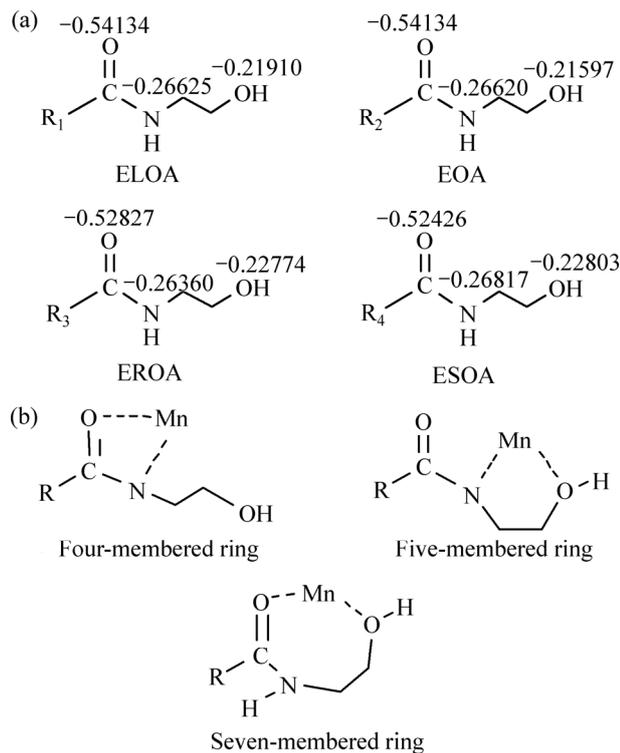


图8 捕收剂分子中的原子电荷及与锰矿的可能成环方式
Fig. 8 Atomic charge in collector molecules (a) and possible ring form of manganese ore (b)

点及多种作用模式为其良好的捕收性能给出了合理的理论解释。

前线轨道理论中的部分参数也可以帮助分析捕收剂分子的活性。根据前线轨道理论, HOMO-LUMO 之间的能级差 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 越小, 相应分子的活性越高。对于捕收剂分子而言, $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 越小, 活性越高, 捕收性能也就越好^[23]。从表 1 的数据看出, 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺的 $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ 由小到大的顺序为: ELOA、EOA、EROA、ESOA, 那么其捕收活性应该由大到小的顺序为: ELOA、EOA、EROA、ESOA, 这与其浮选实验结果基本一致。

3 结论

1) 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类捕收剂对碳酸锰矿的捕收能力顺序为: ELOA \approx EOA>EROA>ESOA。N-羟乙基酰胺是一个较好的碳酸锰矿捕收剂母体结构, 在对其进行长链脂肪酸的结构修饰时, 长链中碳碳双键数越多, 表面活性越好, 捕收能力越强。但是在不饱和链中, 进一步引入羟基, 不能增强其捕收性能。

2) 4 种 N-羟乙基脂肪酸酰胺类化合物均能明显地降低溶液的表面张力, 促进捕收剂在碳酸锰矿表面的吸附, 使矿物表面的电动位降低。溶液的表面张力降低得越多, 相应化合物的捕收能力越强。溶液的表面张力与其捕收性能之间有良好的对应关系。

3) N-羟乙基酰胺类化合物在矿物表面可能发生了化学吸附。

4) N-羟乙基酰胺分子中的负电荷主要集中在羰基及 N-羟乙基的 N、O 原子上。分子与矿物表面的 Mn 具备多个作用位点及多种作用模式。

5) N-羟乙基亚油酸酰胺(ELOA)和 N-羟乙基油酸酰胺(EOA)是本实验中筛选出来的两种较好的捕收剂。以 ELOA 和 EOA 为捕收剂, 经过浮选工艺和药剂制度的优化后, 有望使最终的精矿达到工业生产的要求。ELOA 和 EOA 可作为锰矿或其它矿物的备选捕收剂进一步深入的研究。

REFERENCES

- [1] 朱志刚. 中国锰矿资源开发利用现状[J]. 中国锰业, 2016, 34(2): 1-3.
ZHU Zhi-gang. Exploitation and utilization of resources of Mn ore[J]. China's Manganese Industry, 2016, 34(2): 1-3.
- [2] 毛莹博, 方建军, 文书明, 张铁民, 王 珊, 文 娅, 蒋太国. 碳酸锰矿选矿工艺研究进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2014, 39(6): 25-31.
MAO Ying-bo, FANG Jian-jun, WEN Shu-ming, ZHANG Tie-min, WANG Shan, WEN Ya, JIANG Tai-guo. Research progress in process technology for manganese carbonate ore[J]. Journal of Kunming University of Science & Technology, 2014, 39(6): 25-31.
- [3] 滕 青, 冯雅丽, 李浩然, 杨志超. 十二胺浮选分离菱锰矿与方解石及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(10): 2676-2683.
TENG Qing, FENG Ya-li, LI Hao-ran, YANG Zhi-chao. Dodecylamine flotation separation of rhodochrosite from calcite and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(10): 2676-2683.
- [4] 危流永, 罗海燕, 刘子帅, 蔡振波. 钛铁矿浮选研究现状及进展[J]. 现代矿业, 2014, 539(3): 20-24.
WEI Liu-yong, LUO Hai-yan, LIU Zi-shuai, CAI Zhen-bo. Research status and development for ilmenite flotation[J]. Modern Mining, 2014, 539(3): 20-24.
- [5] 阮耀阳, 肖春桥, 张泽强, 罗惠华, 周 芳, 池汝安. 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, LUO Hui-hua, ZHOU Fang, CHI Ru-an. Review of flotation reagent for phosphate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015,

- 37(5): 1-5.
- [6] 潘志权, 沈博玮. 基于脂肪酸的磷矿捕收剂的研制与应用进展[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(1): 1-9.
PAN Zhi-quan, SHEN Bo-wei. Research and application progress in flotation collectors based on fatty acids for phosphorus ores[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2016, 38(1): 1-9.
- [7] 罗惠华, 饶欢欢, 李成秀. 新型胶磷矿复合脂肪酸阴离子型捕收剂的合成与浮选性能研究[J]. 现代矿业, 2016, 561: 67-70.
LUO Hui-hua, RAO Huan-huan, LI Cheng-xiu, CHEN Bing-yan, LIU Lian-kun, ZHU Dao-peng. Synthesis and flotation performance of a new composite fatty acid anionic collophanite collector[J]. Modern Mining, 2016, 561: 67-70.
- [8] 邹义坤, 陈婷, 周凤, 严春杰, 杨祥, 葛文. Tween-80对低品位碳酸锰矿的浮选增效作用[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(9): 2551-2557.
ZOU Yi-kun, CHEN Ting, ZHOU Feng, YAN Chun-jie, YANG Xiang, GE Wen. Synergistic effect of Tween-80 on flotation of low grade manganese carbonate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(9): 2551-2557.
- [9] ZHOU Feng, CHEN Tao, YAN Chun-jie, LIANG Huan, CHEN Ting, LI Dan, WANG Qun-ying. The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid[J]. Colloids & Surfaces A, Physicochemical & Engineering Aspects, 2015, 466: 1-9.
- [10] RAIS F, BAATI R, DAMAK N, KAMOUN A, CHAAHOUNI M. The use of a eutectic mixture of olive pomace oil fatty amides to easily prepare sulfated amides applied as lime soap dispersants[J]. Journal of Oil & Fat Industries, 2008, 85(9): 869-877.
- [11] KOLANCILAR H. Preparation of laurel oilalkanolamide from laurel oil[J]. Journal of Oil & Fat Industries, 2004, 81(6): 597-598.
- [12] ASTARITA G, GIACOMO B D, GAETANI S, OVEISI F, COMPTON T R, RIVARA S, TARIZIA G, MOR M, PIOMELLI D. Pharmacological characterization of hydrolysis-resistant analogs of oleoylethanolamide with potent anorexiatic properties[J]. Journal of Pharmacology & Experimental Therapeutics, 2006, 318(2): 563-570.
- [13] GIBSON S. Process for the preparation of saturated or unsaturated primary fatty amines: US, US 20090105504 A1[P]. 2009.
- [14] JIANG Yun-ren, Li Xin-xin, FENG Rui, CHEN Dan, LI Jun-chuan. Novel alkyl bis(hydroxycarbamoyl) propionic acids for flotation separation of diaspore against aluminosilicate minerals[J]. Separation & Purification Technology, 2012, 87(10): 135-141.
- [15] JIANG Yun-ren, WEI Li, FENG Rui. Preparation and performance of 4-alkyl-4,4-bis(hydroxycarbamoyl) carboxylic acid for flotation separation of diaspore against aluminosilicates[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(14): 1571-1579.
- [16] KOWALCZUK P B, DRZYMALA J. Surface flotation of particles on liquids. Principles and applications[J]. Colloids & Surfaces A, Physicochemical & Engineering Aspects, 2012, 393(1): 81-5.
- [17] ZHOU Feng, YAN Chun-jie, WANG Hong-quan, SUN Qi, WANG Qun-ying, ALSHAMERI A. Flotation behavior of four C18 hydroxamic acids as collectors of rhodochrosite[J]. Minerals Engineering, 2015, 78: 15-20.
- [18] FRANCISCO P, REGINA M D, TITO T, ARMANDO D. Determination of anionic surface active agents using silica coated magnetite nanoparticles modified with cationic surfactant aggregates[J]. Journal of Chromatograph A, 2013, 1299(7): 25-32.
- [19] ELIF C S, MEHMET M. Equilibrium and kinetic adsorption of drugs on bentonite of surface active agents effect[J]. Applied Clay Science, 2014, 101(11): 381-389.
- [20] MARINOVA K G, ALARGOVA R G, DENKOV N D, VELEV O D, PETSEV D N, IVANOV I B, BORWANKAR R P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions[J]. Lagmuir, 1996, 12(8): 2045-2051.
- [21] NASSRALLAH N, BOUGHRIET A, GENGEMBRE L, ABOUKAIS A. Manganese(II)/vaterite/water systems spectroscopic and thermodynamic study[J]. Journal of the Chemical Society Faraday Transactions, 1998, 94(94): 2399-2405.
- [22] KLOPMAN G. Chemical reactivity and the concept of charge-and frontier-controlled reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 90(2): 223-34.
- [23] LIU Run-qing, SUN Wei, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. New collectors for the flotation of unactivated marmatite[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2): 99-103.

Flotation behavior and mechanism of low-grade manganese ore using N-hydroxyethyl fatty acid amide

CHEN Jia-qi^{1,2}, ZHOU Jun¹, ZOU Yi-kun¹, WAN Yan-yan¹, CHEN Hao¹,
ZHOU Chen-hui¹, CHEN Ting^{1,2}, YAN Chun-jie^{1,2}

(1. Faculty of Material Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China;

2. Engineering Research Center of Nano-Geo Materials,

Ministry of Education China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: Four N-hydroxyethyl fatty acid amide collectors were designed and synthesized. They were N-hydroxyethyl linoleic acid amide (ELOA), N-hydroxyethyl oleic acid amide (EOA), N-hydroxyethyl ricinoleic acid amide (EROA) and N-hydroxyethyl stearic acid amide (ESOA). Using the raw ore with 11.49% manganese in Fenghuang-Huayuan, Hunan Province, through one rougher flotation, the connections of four collectors' abilities are ELOA≈EOA>EROA>ESOA. The concentrates with 14.86%, 14.69% in manganese grade and 81.85%, 83.54% in recovery rate are obtained after using ELOA and EOA, respectively. The interaction mechanism between collector and mineral was studied by the surface tension test, Zeta potential test, IR and quantum calculation. The results show that chemical adsorption occurred between collectors and the manganese ore. Besides, the collectors can reduce the surface tension and the Zeta potential. Moreover, the negative charge focuses on the nitrogen and oxygen atoms and there are a number of sites and a variety of action patterns between molecules and Mn on the mineral surface.

Key words: N-hydroxyethyl fatty acid amide; low-grade; manganese; flotation

Foundation item: Project(201610491210) supported by National Innovation and Entrepreneurship Training Programs for University Students, China

Received date: 2017-03-06; **Accepted date:** 2017-05-27

Corresponding author: CHEN Ting; Tel: +86-27-67883731; E-mail: chen3510@163.com

(编辑 王超)