

不同饱和度十八碳脂肪酸钠作为捕收剂浮选 Ca^{2+} 活化石英

彭丽群^{1,2}, 刘润哲^{1,2}, 吕兰¹, 方舒¹, 李宁¹, 刘丽芬^{1,2}

(1. 云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600; 2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。以不同饱和度硬脂酸钠, 油酸钠, 亚油酸钠为捕收剂对 Ca^{2+} 活化石英进行了浮选实验研究。浮选实验表明亚油酸钠对 Ca^{2+} 活化石英具有较好的捕收剂能力, 油酸钠次之, 而硬脂酸钠几乎没有捕收能力。通过 Zeta 电位、红外光谱、游离 Ca^{2+} 浓度测定, 表面张力测定, 对 Ca^{2+} 活化石英不同浮选行为的机理进行了研究。Zeta 电位研究表明, 亚油酸钠使 Ca^{2+} 活化石英表面电位向负方向移动较多, 油酸钠次之, 硬脂酸钠对石英表面电位改变较小; 红外光谱测试表明, 三种脂肪酸钠均能够与矿物表面 Ca^{2+} 反应生产脂肪酸钙, 说明化学反应发生; 三种脂肪酸钠与 Ca^{2+} 反应后溶液游离 Ca^{2+} 浓度测试和表面张力测试表明, 三种脂肪酸钠抗硬水离子能力分别为亚油酸钠>油酸钠>硬脂酸钠。三种脂肪酸钠的抗硬水能力的差异性, 以及由此而引起的矿物表面电位和溶液表面张力的差异性, 是引起三种脂肪酸钠捕收能力差异性的原因。

关键词: 矿物加工工程; 石英; 浮选; 脂肪酸; 钙离子活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.006

中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2023)06-0036-05

作为地壳中含量最为丰富的矿物之一, 石英也是许多矿物浮选体系中典型的脉石矿物, 例如绿柱石、红柱石、闪锌矿、磷灰石, 蓝晶石以及其他矿物浮选体系^[1]。虽然石英是天然亲水性矿物不能被阴离子捕收剂浮选, 但浮选体系中存在多价金属离子时, 由于多价金属离子的活化作用, 石英可以与阴离子捕收剂发生吸附作用而具有可浮性^[2]。以油酸钠作为捕收剂, 碱性 pH 值 (pH 值>10) Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均对石英具有活化作用^[3]。研究表明, 多价金属离子能够活化石英的原因在于, 在特定的 pH 值范围金属离子水解后在矿物表面生成金属离子羟基络合物, 该络合物能够与油酸钠等阴离子捕收剂发生吸附反应而使矿物表面变得疏水而具有可浮性^[4]。虽然, 以油酸钠作为捕收剂浮选金属离子活化石英的研究较多^[5]。但在工业上以纯的油酸钠浮选是不经济的, 来自于植物油的

混合脂肪酸是工业上常用的捕收剂。植物油的混合脂肪酸通常包括棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸, 亚麻酸等^[6], 其中硬脂酸, 油酸和亚油酸占比较大, 但对亚油酸钠和硬脂酸钠的研究相对较少。

本研究以硬脂酸钠、油酸钠、亚油酸钠为捕收剂, 研究不同饱和度脂肪酸钠对 Ca^{2+} 活化石英的浮选差异性。并通过理论研究, 对三种脂肪酸钠产生浮选差异性的机理进行了探讨。

1 实验

1.1 矿样

石英纯矿物采购至长沙矿石粉厂, 纯度大于 98%, XRD 分析见图 1。

1.2 实验试剂与仪器

试剂: 硬脂酸 (99%)、油酸 (99%)、亚油

收稿日期: 2021-11-16

基金项目: 十三五国家重点研发计划 (2018YFC1900200)

作者简介: 彭丽群 (1979-), 女, 硕士, 选矿工程师, 主要从事磷矿选矿技术研究。

通信作者: 刘润哲 (1984-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事磷矿选矿技术研究。

酸(99%)，实验用NaOH和HCl为分析纯，KBr为光谱纯，EDTA分析纯，实验用水为高纯去离子水(18MΩ)。实验用脂肪酸钠为以上三种脂肪酸分别与氢氧化钠反应所得。

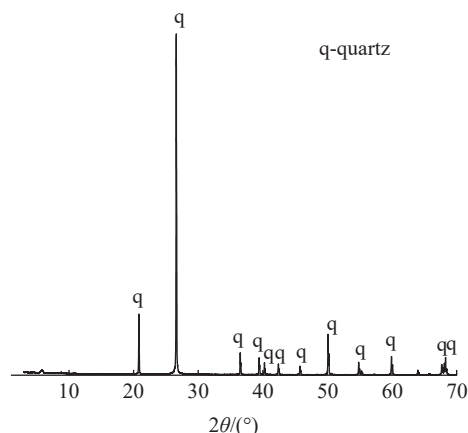


图1 石英 XRD

Fig.1 XRD pattern of quartz sample

仪器：XFD 40 ml 单矿物浮选机，IRTracer-100 红外光谱仪，Metrohm905 Titrand 电位滴定仪，Brookhaven ZetaPlus 电位滴定仪，DataPhysics DACT11 表面张力仪，X'Pert Pro X 射线衍射仪，电子天平。

1.3 实验方法及内容

1.3.1 浮选实验

浮选温度 25 °C，浮选机转速 2 500 r/min。将 2 g 石英添加到装有 38 mL CaCl₂ 溶液的浮选槽内，通过 NaOH 调节 pH 值并保持 2 min，然后向浮选槽内添加 2 mL 4×10⁻³ mol/L 脂肪酸钠并保持 2 min，记录此时 pH 值作为浮选 pH 值，开始浮选实验，浮选时间 4 min。泡沫产品和槽内产品分别为精矿和尾矿，烘干后称重用于计算浮选回收率。

1.3.2 Zeta 电位测试

石英样品在玛瑙研钵内磨至 -3 μm 用于 Zeta 电位测试。40 mg 石英样品添加到 5.5×10⁻⁴ mol/L CaCl₂ 溶液 (25 °C) 并搅拌 30 min，然后添加脂肪酸钠溶液使脂肪酸钠溶液浓度为 3×10⁻⁵ mol/L (矿浆溶液总体积为 200 mL)，继续搅拌 30 min，通过 HCl 或 NaOH 调节 pH 值后用于 Zeta 电位测试。

1.3.3 红外光谱测试

0.5 g 石英样品添加到去离子水或含有 Ca²⁺ 离子的溶液中，使用 NaOH 调节至 pH 值=10±0.2，然后添加脂肪酸钠至石英溶液并搅拌 30 min，最后矿物溶液被过滤和真空干燥箱内干燥 (60 °C)，

干燥后的矿物粉末用来红外光谱测试。

1.3.4 表面张力测试

应用铂片法对溶液表面张力进行测试，测试前使用乙醇和去离子水对测试玻璃皿进行清洗，直至测定去离子水表面张力为 72±0.2 mN/m。通过 NaOH 调节 38 mL CaCl₂ 溶液 pH 值，2 mL 4×10⁻³ mol/L 脂肪酸钠溶液被添加到 CaCl₂ 溶液并搅拌 2 min，测量并记录 pH 值，然后测量溶液表面张力。

1.3.5 游离 Ca²⁺ 浓度测定

将 2 mL 1.1×10⁻² mol/L CaCl₂ 溶液添加到 36 mL 去离子水中，使用 HCl 或 NaOH 对溶液 pH 值进行调节并保持 2 min，将 2 mL 脂肪酸钠溶液 (4×10⁻³ mol/L) 添加到溶液中并继续搅拌 2 min，测量并记录 pH 值，然后通过电位滴定仪对溶液中游离 Ca²⁺ 浓度进行测定。

2 结果和讨论

2.1 纯矿物浮选

通过纯矿物浮选实验探讨了硬脂酸钠、油酸钠、亚油酸钠对 Ca²⁺ (5.5×10⁻⁴ mol/L) 活化石英的捕收能力差异性，实验结果见图 2、3。

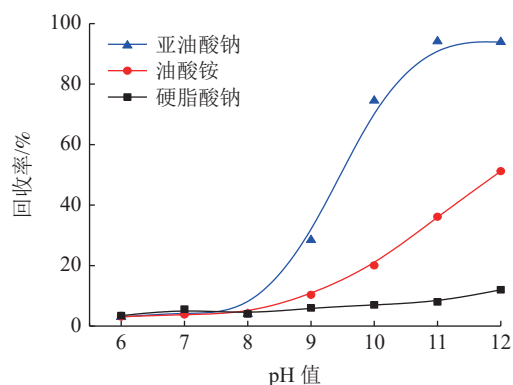


图2 5.5×10⁻⁴ mol/L Ca²⁺ 存在时石英回收率与 pH 值的关系

Fig.2 Flotation recovery of quartz as a function of solution pH value by different collectors with 5.5×10⁻⁴ mol/L Ca²⁺

图 2 为 pH 值 6~12 范围内 Ca²⁺ 活化石英的浮选实验结果，可见当 pH 值>9 时分别应用三种脂肪酸钠作为捕收剂，石英回收率均随 pH 值的增大而逐渐升高，这是由于在该 pH 值范围内 Ca(OH)⁺ 浓度随 pH 值的增大而逐渐提高^[7] (图 3)。图 4 为 1×10⁻⁴ mol/L 至 5×10⁻⁴ mol/L 浓度范围内，分别应用三种脂肪酸钠作为捕收剂，Ca²⁺ 活化石英回收率与捕收剂浓度的关系。可见当亚油酸钠浓度低于 5×10⁻⁴ mol/L 时，随着亚油酸钠浓度的增大石

英的回收率从 62.7% 提高到 93.0%，然后随着亚油酸浓度的增大石英回收率不再有明显的变化。以油酸钠为捕收剂时，随着油酸钠浓度的提高石英回收率从 13.0% 逐渐提高到 56.65%。而当以硬脂酸钠为捕收剂时，石英的回收率小于 10.0%，可见实验条件下硬脂酸钠对石英的捕收能力较弱。综合图 3、4 可见，三种脂肪酸钠对 Ca^{2+} 活化石英的捕收能力次序为亚油酸钠>油酸钠>硬脂酸钠。

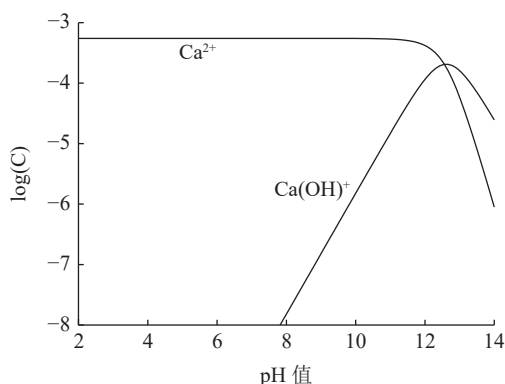


图 3 不同 pH 值时 2×10^{-4} mol/L Ca^{2+} 组分组成
Fig.3 Species distribution of Ca^{2+} at 2×10^{-4} mol/L

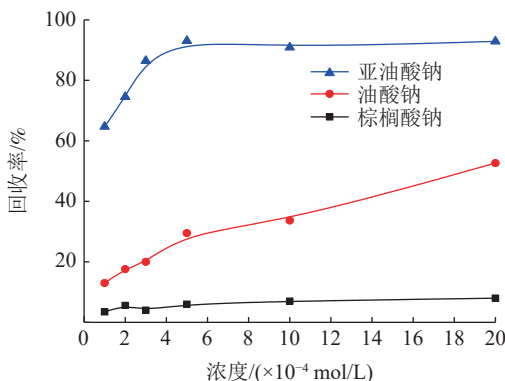


图 4 5.5×10^{-4} mol/L Ca^{2+} 存在时石英回收率与捕收剂浓度的关系 (pH 值=10)

Fig.4 Flotation recovery of quartz as a function of collectors concentration with 5.5×10^{-4} mol/L Ca^{2+} at pH value=10

2.2 Zeta 电位测试

由图 5 可见，石英 Zeta 电位随着 pH 值的增加逐渐向负电方向移动。当 pH 值>4 时，添加 Ca^{2+} 后随着 pH 值的提高石英 Zeta 电位明显向正电方向移动，表明荷正电的 Ca^{2+} 在石英表面的吸附。当亚油酸钠和油酸钠添加到含有 Ca^{2+} 的石英溶液后，石英电位明显向负电方向移动，而当硬脂酸钠添加到石英溶液后，石英电位没有明显的变化。说明亚油酸钠和油酸钠比硬脂酸钠在 Ca^{2+} 活化石英表面具有更强的吸附性。硬脂酸钠

在 Ca^{2+} 活化石英表面比较弱的吸附特性，应是其对石英捕收能力弱的原因之一。

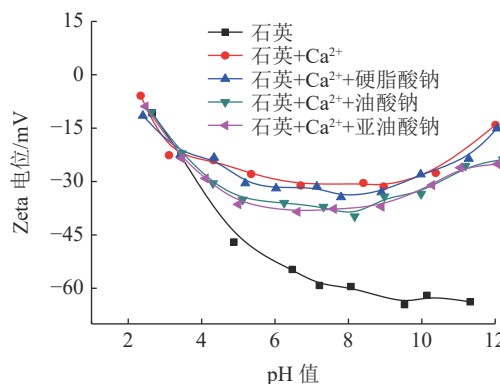
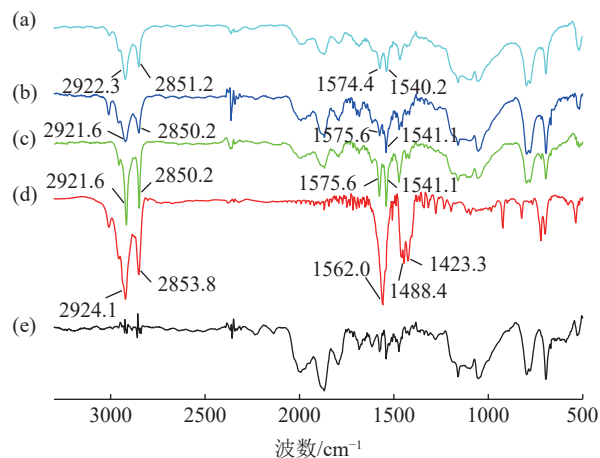


图 5 不同 pH 值石英与 3×10^{-5} mol/L 脂肪酸钠和 5.5×10^{-4} mol/L Ca^{2+} 作用前后 Zeta 位

Fig.5 Zeta potential of quartz as a function of pH value before and after reacting with different sodium fatty acids at the concentration of 3×10^{-5} mol/L with and without 5.5×10^{-4} mol/L Ca^{2+}

2.3 红外光谱测试

图 6 为 Ca^{2+} 活化石英分别与三种脂肪酸钠作用前后红外光谱图。由于三种脂肪酸钠具有相同的官能团 (COO^-)，图 6 中仅列出了油酸钠红外光谱。



(a) 与硬脂酸钠作用后 Ca^{2+} 活化石英; (b) 与油酸钠作用后 Ca^{2+} 活化石英; (c) 与亚油酸钠作用后 Ca^{2+} 活化石英; (d) 油酸钠; (e) 石英

图 6 石英与 Ca^{2+} 和脂肪酸钠作用前后红外光谱

Fig.6 Infrared spectra of quartz before and after interaction with Ca^{2+} and sodium fatty acids

由图 6 可见，油酸钠在 2924.1 cm^{-1} 和 2853.8 cm^{-1} 波数的吸收峰是 CH_2 的对称伸缩震动和非对称伸缩震动峰， 1562.0 cm^{-1} 波数的吸收等是 COO^- 的非对称伸缩震动峰， 1450 cm^{-1} 波数是 CH_3 非对称形变峰^[8]。当 Ca^{2+} 活化石英分别与三种脂肪酸钠反应后，三种脂肪酸钠在 1562.0 cm^{-1} 波数的吸收峰消失，而在 1540 cm^{-1} 和 1570 cm^{-1} 波数附近出

现了两个新峰，这两个吸收峰是脂肪酸钙的特征吸收峰^[9]，说明在石英表面三种脂肪酸钠与Ca²⁺发生了化学反应。

2.4 游离Ca²⁺浓度测定

应用电位滴定仪对5.5×10⁻⁴ mol/L CaCl₂溶液分别与硬脂酸钠，油酸钠和亚油酸钠反应后的游离Ca²⁺浓度进行了测试，以验证三种脂肪酸钠的抗硬水能力即与Ca²⁺的反应活性，实验结果见图7。

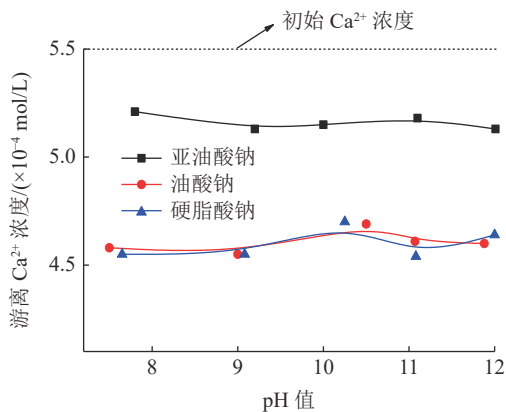


图7 不同pH值三种脂肪酸钠分别与Ca²⁺反应后溶液中游离Ca²⁺浓度

Fig.7 Free Ca²⁺ concentration of the sodium fatty acid solution as a function of pH value

一些硬水离子如Ca²⁺, Mg²⁺等常常通过与阴离子捕收剂反应，使得浮选体系捕收剂消耗量过大和选择性下降^[10]。因此，阴离子捕收剂的抗硬水能力是评价其应用效果的一项重要指标。脂肪酸钠易于与浮选体系中的硬水离子反应而生成脂肪酸金属盐沉淀，进而影响其浮选性能。由图7可知，硬脂酸钠同油酸钠和亚油酸钠相比，其与Ca²⁺反应后溶液中游离Ca²⁺浓度较低，可见其较易与溶液中Ca²⁺反应且反应量较大，即其抗硬水能力较弱。硬脂酸钠较弱的抗硬水能力，应是其与油酸钠和亚油酸钠相比对Ca²⁺活化石英捕收能力较弱的原因。同时，硬脂酸钠作为长碳链脂肪酸钠，其常温下较弱的溶解和分散能力是其对Ca²⁺活化的石英捕收能力较弱的另一原因^[11]。

2.5 表面张力测试

通过表面张力仪对与Ca²⁺反应前后，三种脂肪酸钠溶液表面张力进行了测试，实验结果见图8。

由图6、7可知，脂肪酸钠可以与Ca²⁺反应生成没有表面活性的脂肪酸钙沉淀。因此，当脂肪酸钠与Ca²⁺反应后，溶液表面张力将发生变化。由图8可知，硬脂酸钠和油酸钠与Ca²⁺反应后溶

液表面张力明显升高，但亚油酸钠与Ca²⁺反应后，溶液表面张力在所测试的pH值范围内却降低。亚油酸钠与Ca²⁺反应后溶液表面张力降低的原因，推测是由于亚油酸分子中含有两个双键，分子不对称性较高，使得其在溶液中的溶解度较大，对新生成的亚油酸Ca²⁺产生了增溶作用，进而使得气水界面表面活性物质的静电斥力下降和吸附浓度的提高。由于溶液表面张力与溶液的起泡能力具有一定的一致性，因此虽然油酸钠和亚油酸钠与Ca²⁺具有相似的反应活性，但油酸钠与Ca²⁺反应后较高的溶液表面张力以及由此而因起的较弱的起泡能力，应是其对Ca²⁺活化石英捕收能力弱于亚油酸钠的原因。

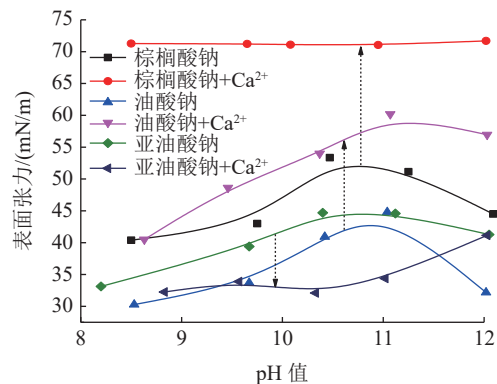


图8 2×10⁻⁴ mol/L 脂肪酸钠与5.5×10⁻⁴ mol/L Ca²⁺反应前后溶液表面张力

Fig.8 Surface tension of sodium fatty acid solution (2×10⁻⁴ mol/L) before and after reacting with Ca²⁺ (5.5×10⁻⁴ mol/L)

3 结论

(1) 三种常见18碳脂肪酸钠对Ca²⁺活化石英的捕收能力次序为亚油酸钠>油酸钠>硬脂酸钠，与三者的不饱和度一致。

(2) Zeta电位测试表明，三种脂肪酸钠可以吸附在Ca²⁺活化的石英表面。红外光谱测试表明，三种脂肪酸钠可以在Ca²⁺活化的石英表面通过与Ca²⁺发生化学反应而发生吸附。

(3) 游离Ca²⁺浓度测定表明，亚油酸钠和油酸钠具有相似的抗硬水能力，而棕榈酸钠的抗硬水能力较弱。表面张力测试表明，三种脂肪酸钠与Ca²⁺反应后的溶液的表面张力次序为亚油酸钠<油酸钠<硬脂酸钠。

(4) 机理研究表明，三种脂肪酸钠的抗硬水能力以及由此而引起的溶液表面张力和矿物表面电位变化的差异性引起三种脂肪酸钠浮选差异性的主要原因。

参考文献:

- [1] 张钊, 冯启明, 王维清, 等. 十二胺和十二烷基磺酸钠在长石石英表面的吸附[J]. *非金属矿*, 2012, 35(4):8-12.
ZHANG Z, FENG Q M, WANG W Q, et al. Adsorption of dodecylamine and sodium dodecyl sulfate on feldspar quartz surfaces[J]. *Nonmetallic Mining*, 2012, 35(4):8-12.
- [2] 周海玲, 刘永胜. 油酸钠在红柱石与粉石英表面的吸附机理[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):198-202.
ZHOU H L, LIU Y S. Adsorption mechanism of sodium oleate on andalusite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):198-202.
- [3] 李冬莲, 张亚东. 钙镁离子对胶磷矿浮选影响的溶液化学分析[J]. *矿产保护与利用*, 2013(4):41-46.
LI D L, ZHANG Y D. Solution chemical analysis of the effect of calcium and magnesium ions on the flotation of colophony[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2013(4):41-46.
- [4] Sun Z, Willis F, Chen J. The SiO₂-H₂O interface and effects on quartz activation in flotation system[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 1992(2):16-22.
- [5] Kou J, Tao D, Xu G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D[J]. *Int J Miner Process*, 2010, 95(1-4):1-9.
- [6] 毕艳兰. 油脂化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
BI Y L. *Oleochemistry* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [7] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
WANG D Z, HU Y H. *Chemistry of flotation solutions* [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [8] 冯其明, 赵岩森, 张国范, 等. 油酸钠在赤铁矿及磷灰石表面的吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(10):2902-2907.
FENG Q M, ZHAO Y S, ZHANG G F, et al. Adsorption mechanism of sodium oleate on the surface of hematite and apatite[J]. *China Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(10):2902-2907.
- [9] Lu Y, Drelich J, Miller J D. Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 202:462-476.
- [10] 李冬莲, 黄星, 张亚东. 钙镁离子对胶磷矿浮选影响机理探讨[J]. *中国矿业*, 2013, 22(12):6-8.
LI D L, HUANG X, ZHANG Y D. Discussion on the mechanism of calcium and magnesium ions' influence on the flotation of colophony[J]. *China Mining Industry*, 2013, 22(12):6-8.
- [11] 黄齐茂, 马雄伟, 肖碧鹏, 等. 氨基酸型磷矿低温浮选捕收剂的合成与应用[J]. *化工矿物与加工*, 2009(7):1-4.
HUANG Q M, MA X W, XIAO B P, et al. Synthesis and application of amino acid-type phosphorite low-temperature flotation traps[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2009(7):1-4.

Different Flotation Behaviors of Ca²⁺-Activated Quartz in the Presence of 18-Carbon Fatty Acids with Different Saturation

Peng Liquan^{1,2}, Liu Runzhe^{1,2}, Lyu Lan¹, Fang Shu¹, Li Ning¹, Liu Lifan^{1,2}

(1. Yunnan Phosphate Chemical Group Co. Ltd, Kunming, Yunnan, China; 2. National Engineering Research Centre for Phosphorus Resources Development and Utilisation, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. In this study, sodium palmitate, sodium oleate and sodium linoleate were applied as collectors for the flotation of Ca²⁺-activated quartz. Results indicate that the three different sodium fatty acids have different flotation performances for Ca²⁺-activated quartz. It was found that the sodium linoleate was a better collector for collecting Ca²⁺-activated quartz than sodium oleate and sodium palmitate. To understand the different flotation behaviors of the three fatty acids, a comprehensive investigation has been conducted through zeta-potential measurements, FTIR characterization, free Ca²⁺ concentration measurement, surface tension measurement, and quantitative adsorption determination. It was found that the addition of sodium fatty acids decreased (more negatively charged) the zeta potentials of Ca²⁺-activated quartz, suggesting the adsorption of sodium fatty acids occurred on the collophanite surfaces. Characterization by FTIR spectra indicates that the calcium fatty acids are generated in the mineral pulp. The free Ca²⁺ concentration measurement and the surface tension measurement show that the sodium linoleate is not as sensitive to Ca²⁺ as sodium oleate and sodium palmitate, the good ability of resistance to hard water of sodium linoleate should be the reason that the sodium linoleate could float Ca²⁺-activated quartz better.

Keywords: Mineral processing engineering; Quartz; Flotation; Fatty acid; Ca²⁺-activated