

脂肪酸结构对胶磷矿表面润湿性的影响研究*

沈智慧^{1,2,3}, 张覃^{1,2,3*}, 卯松^{1,2,3}, 谢俊^{1,2,3}, 杨婷婷^{1,2,3}, 徐怀玉^{1,2,3}

(1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:不同结构的脂肪酸在胶磷矿表面润湿程度对浮选有直接的影响。通过动态浮泡法测定接触角, 研究了脂肪酸碳链长度、双键个数、羟基引入、碳链异构对胶磷矿表面润湿性的影响。结果表明, pH 在 8 ~ 10 范围内, 胶磷矿疏水性较好。饱和脂肪酸疏水能力为: 棕榈酸 > 肉豆蔻酸 > 硬脂酸 > 月桂酸, 碳原子数在 12 ~ 16 范围内, 胶磷矿疏水性随碳链长度增加而增强。不饱和脂肪酸的疏水能力为: 亚麻酸 > 亚油酸 > 油酸, 不饱和程度越高, 胶磷矿表面疏水性越强。脂肪酸烃基中引入羟基和异构的疏水能力为 蓖麻油酸 > 硬脂酸 > 异硬脂酸, 脂肪酸中同时含双键和羟基可提高胶磷矿疏水性, 烃基正构碳链较异构疏水能力强。

关键词: 胶磷矿; 脂肪酸; 润湿性; 结构特性; 浮选; 捕收剂

中图分类号: TD923⁺.13 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2018)03-0105-07

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.03.019

Effects of Structure of Fatty Acid Collectors on Wettability of Collophane

SHEN Zhihui^{1,2,3}, ZHANG Qin^{1,2,3*}, MAO Song^{1,2,3}, XIE Jun^{1,2,3}, YANG Tingting^{1,2,3}, XU Huaiyu^{1,2,3}

(1. College of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China)

Abstract: The wettability of fatty acids with different structures on the surface of collophane directly affects the flotation. In this paper, the effects of carbon chain length, double bond number, adding hydroxyl and carbon-chain isomerism on the surface wettability of collophane were investigated by measuring the contact angle with the aid of dynamic captive bubble method. The experimental results show that: the hydrophobicity of collophane is better in the range of pH 8 to 10. The hydrophobic ability order of saturated fatty acids is: palmitic acid > myristic acid > stearic acid > lauric acid. When the carbon number is in the range of 12 to 16, the hydrophobicity of collophane increases with the increase of carbon chain length. The hydrophobic ability order of unsaturated fatty acids is: linolenic acid > linoleic acid > oleic acid. The higher the unsaturated fatty acid unsaturation degree, the better the hydrophobicity of collophane. When hydroxyl group and isomer are introduced into the hydrocarbon group of fatty acids, the hydrophobic ability order is: ricinoleic acid

* 收稿日期: 2018-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(51474078); 贵州省科学技术基金(黔科合JZ字[2014]2009号)

作者简介: 沈智慧(1990-), 女, 实验师, 硕士, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用, E-mail: shen_zh9009@163.com。

通信作者: 张覃(1967-), 女, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用, E-mail: qzhang@gzu.edu.cn。

> stearic acid > isostearic acid. Double bonds and hydroxyl groups in fatty acids can improve the hydrophobicity of collophanite. The hydrophobic ability of unsaturated fatty acid with normal hydrocarbon chain is better than that with isomeric carbon chain.

Key words: collophanite; fatty acid; wettability; structural properties; flotation; collector

引言

磷矿是生产磷肥和制取磷酸的工业基础原料,是重要的矿产资源,对工业和农业具有重要作用^[1]。世界磷矿石储量约为 670 亿 t,主要分布在非洲、北美、亚洲、中东、南美等 60 个国家和地区。按基础储量排名,摩洛哥和西撒哈拉位居第一位,中国第二位^[2]。截止 2016 年底,全国磷矿查明资源储量 244.1 亿 t,同比增长 5.6%^[3]。我国磷矿石资源特点主要表现为:(1) P_2O_5 含量小于 30% 的中低品位磷矿储量为 182.4 亿 t,占 93%,其中 P_2O_5 含量小于 25% 占约 80%;(2) 磷灰石嵌布粒度细,呈均质胶体或隐晶、微晶质;集合体多为鲕粒、假鲕粒结构,鲕粒之间和内部,常混入数量不等的碳酸盐、硅质等泥质矿物;(3) 脉石矿物种类多、含量高,共伴生资源丰富。以上“贫、细、杂”的磷矿资源特点,使得中低品位磷矿石的选矿成为中低品位磷矿绿色开发与利用的关键技术。浮选是磷矿石主要的选别工艺^[4],矿石性质、浮选药剂、工艺流程等因素都会影响浮选指标,其中浮选药剂尤其是捕收剂的影响最大。目前多采用脂肪酸类捕收剂对钙镁质磷矿石进行浮选,通常是在酸性条件下反浮选脱除白云石,或在碱性条件下正浮选富集胶磷矿。

浮选主要根据矿物表面润湿性差异实现分选,加入捕收剂可以扩大有用矿物和脉石矿物之间润湿性差异。脂肪酸类捕收剂属羧酸化合物,化学结构通式为 $R-COOH$,R 是由碳氢组成的烃基^[5]。按烃基饱和程度可将脂肪酸分为饱和脂肪酸(烃基为单键)和不饱和脂肪酸(烃基含不饱和键)。脂肪酸中羧基作为亲固基,能在矿物表面发生吸附、化合或与矿物表面离子生成络合物,非极性烃基朝向溶液,使矿物表面具有疏水性^[6]。

近年来,针对脂肪酸对胶磷矿和其他矿物浮选性能影响的相关研究较多。刘润哲等^[7]研究了亚油酸钠、油酸钠与胶磷矿的作用特性,表明亚油酸钠捕收能力大于油酸钠。罗惠华等^[8]研究了棉油、豆油、米糠油、棕榈酸、硬脂酸等植物脂肪酸组成对胶磷矿常温浮选的影响,表明脂肪酸中亚油酸/油酸比

值越大,浮选效果越好,双键数目越少,浮选性能越差。谢俊等^[9]研究了不同碳链长度脂肪酸在磷灰石表面的吸附能,表明碳链长度在一定范围内,吸附能随碳链长度增加而增大。祁宗等^[10]以脂肪酸类药剂为捕收剂,研究酸碱性条件下白云石浮选规律及脂肪酸在白云石表面的作用机理。张庆鹏等^[11]研究不同结构脂肪酸捕收剂对白钨矿捕收性能的影响,结果表明脂肪酸不饱和程度越大,浮选效果越好。以上研究表明,脂肪酸烃基中的碳链长度、双键个数、羟基引入、碳链异构等结构特性会影响脂肪酸捕收性能。

表面润湿性属于矿物表面性质,不同药剂作用体系中矿物表面润湿性差异和变化规律反映了矿物可浮性及矿物与药剂作用的程度。目前脂肪酸对胶磷矿的浮选性能研究较多,但脂肪酸类捕收剂结构与胶磷矿表面润湿性之间关系还缺乏系统研究。本文选取不同结构脂肪酸,研究脂肪酸捕收剂结构特性对胶磷矿表面润湿性的影响,从润湿理论的角度理解磷矿石浮选机理,为磷矿石浮选实践奠定一定的理论基础。

1 试样、药剂及方法

1.1 试样

试样采自贵州某典型磷矿区,经手选挑出胶磷矿纯矿物,试验所用胶磷矿的 X 射线衍射分析结果如图 1 所示。

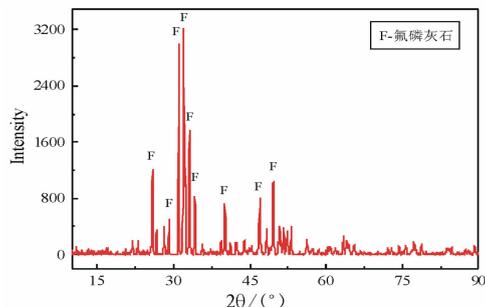


图 1 胶磷矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of collophanite

化学分析结果表明:试样中 P_2O_5 含量为

36.33%, F 含量为 3.14%, 经计算其纯度达到 90% 以上。胶磷矿纯矿物经切片成 1 cm × 1 cm × 1 cm 块矿, 并经打磨和抛光得到光滑表面, 用于测定接触角。

1.2 试验药剂

试验所用捕收剂为脂肪酸类, 化学结构通式为 R-COOH。按烃基中碳链长度、双键数目、羟基引入、碳链异构等结构特性, 选择了月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸等 9 种脂肪酸捕收剂, 其化学式和结构式列于表 1。试验采用 HCl 和 NaOH 作为调整剂。试验所用药剂均为分析纯, 所用水均为超纯水。

表 1 试验所用脂肪酸类捕收剂
Table 1 Fatty acid collectors used in the test

捕收剂	化学式	结构式	碳链长度	双键数目
月桂酸	C ₁₂ H ₂₄ O ₂		C ₁₂	0
肉豆蔻酸	C ₁₄ H ₂₈ O ₂		C ₁₄	0
棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		C ₁₆	0
硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		C ₁₈	0
异硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		C ₁₈	0
油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂		C ₁₈	1
亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂		C ₁₈	2
亚麻酸	C ₁₈ H ₃₀ O ₂		C ₁₈	3
蓖麻油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₃		C ₁₈	1

1.3 接触角测定方法

接触角 θ 是衡量矿物表面润湿性的物理量。将块状胶磷矿纯矿物经 YMP-2B 金相试样磨抛机磨平抛光获得光滑表面, 将光滑面置于不同捕收剂溶液中, 采用 SPCAX3 接触角测定仪测定矿物表面接触角 θ 变化, 反映捕收剂在矿物表面吸附情况^[12]。试验采用动态俘泡法测定接触角, 测试步骤: 测量前将胶磷矿纯矿物用无水乙醇和超纯水清洗, 经打磨、抛光、超声波清洗后得到光滑表面。测量过程中将矿物置于加有药剂溶液的测量池中静置 5 min, 通过鼓气针头鼓出气泡, 气泡在浮力作用下上升, 吸附于矿物表面, 测定其接触角 θ 。动态俘泡法和 θ 示意图如图 2 所示。

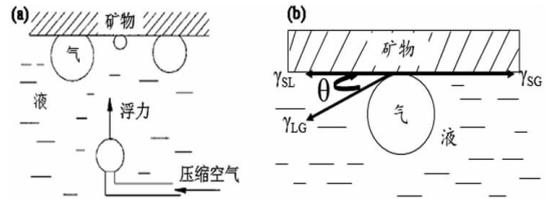


图 2 动态俘泡法 (a) 和接触角 θ (b) 示意图
Fig. 2 Schematic diagram of dynamic capture method (a) and contact angle θ (b)

2 结果与讨论

2.1 脂肪酸碳链长度对胶磷矿表面润湿性的影响

选取月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸等不同碳链的饱和脂肪酸捕收剂, 通过测定这几种捕收剂溶液中矿物表面接触角 θ , 考察饱和脂肪酸分子中不同碳链对胶磷矿表面润湿性的影响, 结果如图 3 所示。

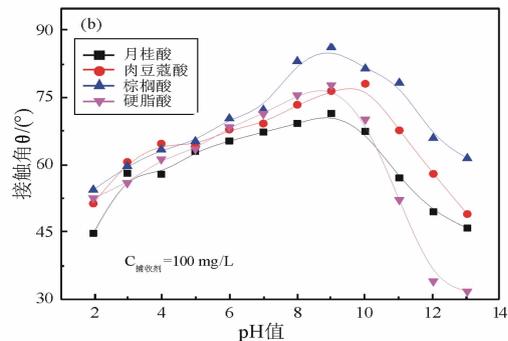
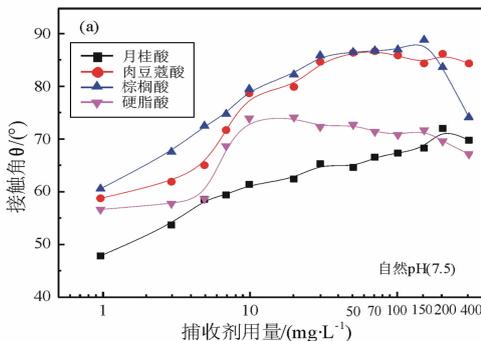


图 3 不同 C 链长度脂肪酸用量和 pH 值对胶磷矿接触角的影响 (a: 捕收剂用量; b: pH 值)

Fig. 3 Effect of dosage (a) of fatty acid with different carbon chain lengths and pH value (b) on the contact angle of colophane

从图 3(a)可知,在自然 pH = 7.5 条件下,胶磷矿接触角 θ 均随四种捕收剂浓度增加呈现先增大后减小趋势。当以上四种捕收剂浓度依次为 200、70、150、50 mg/L 时,胶磷矿 θ 角最大依次为 72.2°、86.7°、88.8°、72.9°。当溶液中捕收剂超过 150 mg/L 后,胶磷矿 θ 角减小。从图 3(b)可知,当四种饱和脂肪酸捕收剂用量均为 100 mg/L 时,随着矿浆 pH 值增大,胶磷矿接触角 θ 均先增大后减小,胶磷矿疏水性较好的 pH 范围为 8 ~ 10。在相同 pH 条件下,添加四种捕收剂,胶磷矿表面疏水程度从大到小顺序排列为:棕榈酸 > 肉豆蔻酸 > 硬脂酸 > 月桂酸。

从图 3 所示的曲线可以看出,饱和脂肪酸的碳链长度对胶磷矿表面疏水性影响较大,其原因可能是随着捕收剂浓度增大,胶磷矿 θ 角增大,矿物表面对药剂吸附量增大,矿物疏水性增强;捕收剂浓度超过临界胶束浓度后,会形成亲水胶束吸附于矿物表面,造成矿物表面亲水, θ 角减小。随着碳链长度增加,相应脂肪酸钙溶度积减小(表 2),相应脂肪酸越容易在胶磷矿表面吸附,胶磷矿疏水性越好。但含 18 C 原子的硬脂酸熔点为 69.6 °C,高于月桂酸(44.2 °C)、肉豆蔻酸(54.4 °C)和棕榈酸(63.1 °C),表明硬脂酸溶解度低于其他酸,导致硬脂酸溶液中胶磷矿疏水程度较低。当溶液呈酸性时,饱和脂肪酸主要以固体 RCOOH(s)、溶于水但未电离的分子 RCOOH(aq) 形式存在,在胶磷矿表面吸附量

有限,导致胶磷矿表面接触角 θ 较小,疏水性较差。当溶液呈弱碱性(pH 在 8 ~ 10 范围内)时,饱和脂肪酸同时存在离子 RCOO⁻、离子二聚体(RCOO⁻)₂⁻、分子离子络合物 H(RCOO⁻)₂⁻ [13] 等形式,胶磷矿表面溶出的 Ca²⁺ 会与之生成难溶于水的脂肪酸钙固体,脂肪酸可以多种形式稳定吸附于矿物表面,使矿物表面接触角 θ 增大,疏水性增强。当溶液呈强碱性时,高浓度 OH⁻ 与 RCOO⁻ 在矿物表面形成竞争吸附,同时胶磷矿表面 Ca²⁺ 会与 OH⁻、RCOO⁻ 反应生成亲水性碱性羧酸钙 [14],造成矿物疏水性降低,这与强碱性条件下气泡无法在矿物表面黏附,溶液中有大量絮状物生成等试验现象吻合。

表 2 饱和脂肪酸钙溶度积(23°C) [15]

Table 2 Solubility product of saturated fatty acid calcium [15]

饱和脂肪酸中 C 原子数	12	14	16	18
溶度积(K _{sp})	8.0 × 10 ⁻¹³	1.0 × 10 ⁻¹⁵	1.6 × 10 ⁻¹⁶	1.4 × 10 ⁻¹⁸

2.2 脂肪酸双键数目对胶磷矿表面润湿性的影响

选取碳原子数为 18、C = C 双键数目不同的不饱和脂肪酸捕收剂:油酸(含 1 个双键)、亚油酸(含 2 个双键)和亚麻酸(含 3 个双键),考察脂肪酸中双键数目对胶磷矿表面润湿性的影响,结果如图 4 所示。

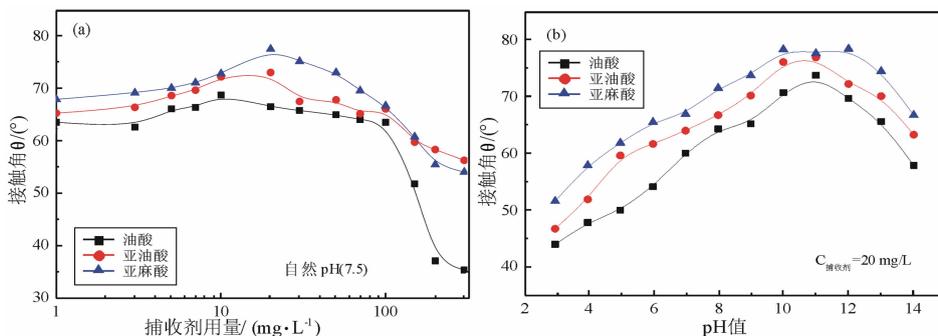


图 4 不同双键数目脂肪酸用量和 pH 值对胶磷矿接触角的影响(a:捕收剂用量;b:pH 值)

Fig. 4 Effect of dosage (a) of fatty acid with different number of double bonds and pH value (b) on the contact angle of colophane

从图 4 可知,在自然 pH 条件下,随着三种捕收剂浓度增大,胶磷矿接触角 θ 均先增大后减小,当捕收剂浓度为 20 mg/L 时,胶磷矿接触角 θ 较大,依次为 66.3°、72.7° 和 77.1°,捕收剂浓度增大,溶解度降低,接触角 θ 减小;随着矿浆 pH 值增大,胶磷矿

接触角 θ 均先增大后减小,胶磷矿疏水性较好的 pH 范围为 9 ~ 11。pH 值较小时,捕收剂主要以分子形式物理吸附在胶磷矿表面,接触角较小;pH 值过大时,OH⁻ 与 RCOO⁻ 产生竞争吸附,且捕收剂主要以脂肪酸二聚体吸附在胶磷矿表面,亲水基团朝向溶

液中,从而降低接触角 θ 。在捕收剂用量或pH值相同条件下,胶磷矿表面接触角 θ 从大到小顺序排列为:亚麻酸>亚油酸>油酸。其原因可能是相同碳原子数的脂肪酸,双键越多,不饱和程度越大,熔点越低(油酸 $16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,亚油酸 $-6.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,亚麻酸 $-12.8\text{ }^{\circ}\text{C}$),在水中越容易溶解和弥散,在胶磷矿表面吸附量大,胶磷矿疏水性好,且亚油酸和亚麻酸均属于非共轭体系,与胶磷矿作用后的接触角明显高于油酸。

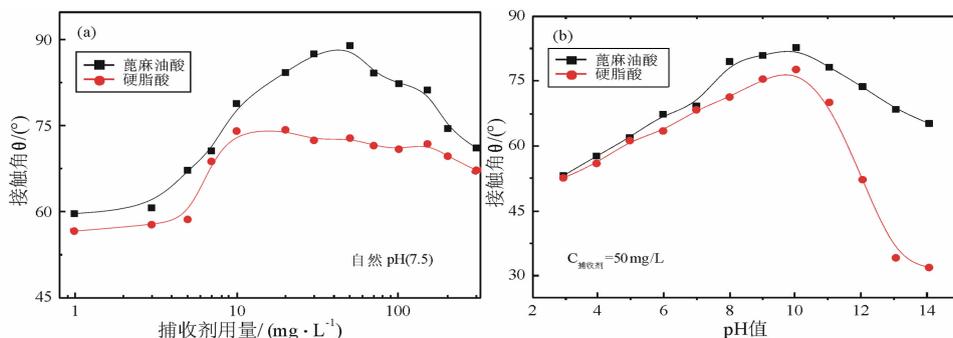


图5 不同羟基数目脂肪酸用量和pH值对胶磷矿接触角的影响(a:捕收剂用量;b:pH值)

Fig. 5 Effect of dosage(a) of fatty acid with different number of hydroxyl and pH value(b) on the contact angle of collophane

从图5可知,在自然pH条件下,随着蓖麻油酸和硬脂酸捕收剂浓度增大,胶磷矿接触角 θ 均先增大后减小,当捕收剂浓度均为 50 mg/L 时,胶磷矿表面接触角 θ 分别为 88.7° 和 72.9° ;随着矿浆pH值增大,胶磷矿接触角 θ 均先增大后减小,胶磷矿疏水性较好的pH范围为 $8\sim 10$,当 $\text{pH}=10$ 时,胶磷矿表面吸附蓖麻油酸和硬脂酸后的接触角分别为 82.5° 和 77.5° 。捕收剂浓度和pH增大,溶解度降低,接触角 θ 减小。整体看来,胶磷矿吸附蓖麻油酸后的接触角大于硬脂酸,表明蓖麻油酸对胶磷矿的疏水能力比硬脂酸好。脂肪酸中有羟基和无羟基带来的胶磷矿润湿性差异,其主要原因可能是引入羟基后,脂肪酸分子通过羟基产生氢键,分子间引力增加,熔

2.3 脂肪酸羟基引入对胶磷矿表面润湿性的影响

选取含18个碳原子的羟基脂肪酸—蓖麻油酸作为捕收剂,测定蓖麻油酸溶液中胶磷矿表面接触角 θ 的变化,并与含18个碳原子、不含羟基的硬脂酸作对比,考察脂肪酸分子中引入羟基对胶磷矿表面润湿性的影响,结果如图5所示。

点升高(不含羟基的油酸熔点为 $16.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,蓖麻油酸 $17\text{ }^{\circ}\text{C}$)。但蓖麻油酸中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键,熔点升高不多,且远低于硬脂酸($69.6\text{ }^{\circ}\text{C}$)。因此蓖麻油酸的溶解度高于硬脂酸,对胶磷矿的疏水能力比硬脂酸好。

2.4 脂肪酸C链异构对胶磷矿表面润湿性的影响

选取含18个碳原子、碳链异构的异硬脂酸作为捕收剂,测定异硬脂酸溶液中胶磷矿表面接触角的变化,并与含18个碳原子、直链的硬脂酸作对比,考察脂肪酸分子中碳链异构对胶磷矿表面润湿性的影响,结果如图6所示。

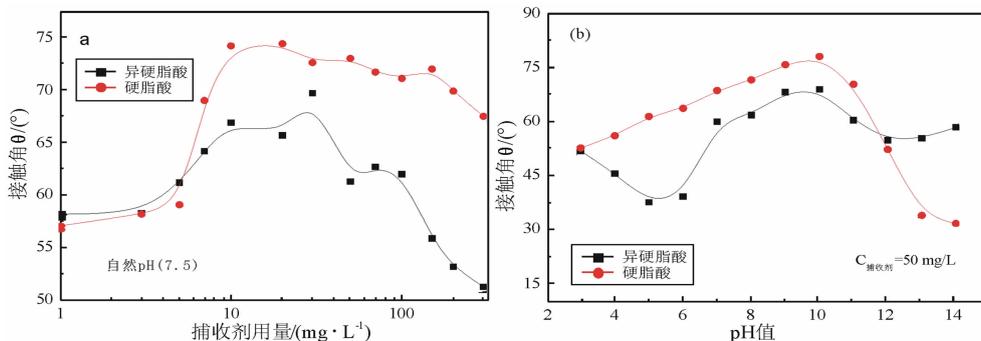


图6 不同碳链异构脂肪酸用量和pH值对胶磷矿接触角的影响(a:捕收剂用量;b:pH值)

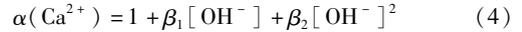
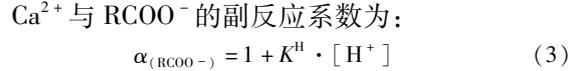
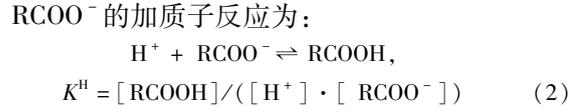
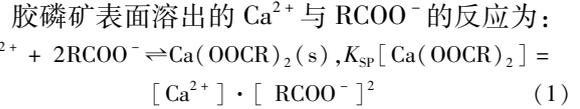
Fig. 6 Effect of dosage(a) of fatty acid with different isomeric carbon chains and pH value(b) on the contact angle of collophane

从图 6 可知,异硬脂酸捕收剂溶液中,随着异硬脂酸浓度和 pH 值的增大,胶磷矿表面接触角 θ 呈先增大后减小趋势,但变化较紊乱。当异硬脂酸和硬脂酸浓度为 50 mg/L 时,在自然 pH 条件下,胶磷矿接触角 θ 分别为 61.2° 和 72.9°;异硬脂酸和硬脂酸溶液中胶磷矿疏水程度较好的 pH 范围分别为 7~11 和 8~10,当 pH = 10 时,胶磷矿接触角 θ 分别为 68.6° 和 77.5°。可以看出,在捕收剂用量或 pH 值相同条件下,胶磷矿表面接触角 θ 从大到小顺序排列为:硬脂酸 > 异硬脂酸,因此碳原子数相同的直链和支链脂肪酸对胶磷矿表面润湿性有一定影响。其原因可能是支链妨碍了烃基间的相互靠拢,支链的范德华作用力比直链弱,产生的断面积大于直链,导致支链脂肪酸在矿物表面的选择性和疏水性降低,接触角 θ 减小。

2.5 脂肪酸与胶磷矿表面 Ca^{2+} 相互作用的 $\Delta G - \text{pH}$ 图

胶磷矿表面定位离子为 Ca^{2+} ,其零电点在 4.2 左右,Ca 原子在氟磷灰石晶格中表现出较强的金属活性^[16],导致胶磷矿表面溶出的 Ca^{2+} 易与脂肪酸类捕收剂作用。不同 pH 条件下脂肪酸因水解和电离作用在溶液中的存在形式不同,与 Ca^{2+} 的反应不同。采用胶磷矿表面 Ca^{2+} 与脂肪酸捕收剂中 RCOO^- 的反应吉布斯自由能变化值 ΔG ,计算标准

吉布斯自由能变化值 ΔG^0 与捕收剂溶液 pH 的关系,从而解释胶磷矿和脂肪酸的作用机理。



式中: $K_{\text{SP}}[\text{Ca}(\text{OOCR})_2]$ 为脂肪酸钙的溶度积, K^{H} 为 RCOO^- 的加质子常数, β_1, β_2 分别为 Ca^{2+} 的羟基络合物稳定常数 ($\lg\beta_1$ 为 1.4, $\lg\beta_2$ 为 2.77)。 $\alpha_{(\text{RCOO}^-)}$ 和 $\alpha_{(\text{Ca}^{2+})}$ 分别为脂肪酸根离子和钙离子的副反应系数,令 K_{SP}' 代表条件溶度积,则式 (1) 和 (2) 反应的标准自由能变化为:

$$\Delta G^0 = RT \cdot \ln K_{\text{SP}}' = RT \cdot \ln [K_{\text{SP}}[\text{Ca}(\text{OOCR})_2] \cdot \alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{RCOO}^-}^{-2}] \quad (5)$$

表 3 RCOO^- 的加质子常数
Table 3 Protonation constants of RCOO^-

脂肪酸	月桂酸	肉豆蔻酸	棕榈酸	硬脂酸
RCOO^- 的加质子常数 K^{H}	8.33×10^4	7.94×10^4	2.09×10^5	2.22×10^5

表 4 脂肪酸钙的溶度积 $K_{\text{SP}}[\text{Ca}(\text{OOCR})_2]$ ^[17]
Table 4 Solubility product of fatty acid calcium ^[17]

脂肪酸	月桂酸	肉豆蔻酸	棕榈酸	硬脂酸	油酸
$K_{\text{SP}}[\text{Ca}(\text{OOCR})_2]$	$1 \times 10^{-12.16}$	$1 \times 10^{-14.66}$	$1 \times 10^{-17.42}$	$1 \times 10^{-19.69}$	$1 \times 10^{-15.4}$

由式 (1) ~ (5)、表 3 和表 4 中数据及 Ca^{2+} 的羟基络合物稳定常数,可分别算出 Ca^{2+} 和月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸和油酸在不同 pH 条件下反应的 $\Delta G^0, \Delta G^0/RT$ 与 pH 的关系如图 7 所示。

从图 7 可知,在整个 pH 范围内, ΔG^0 均为负值,说明 Ca^{2+} 与脂肪酸能不同程度地反应,当 pH 范围为 7~12, ΔG^0 有较大负值,表明在该 pH 范围内,胶磷矿表面 Ca^{2+} 与脂肪酸反应生成脂肪酸钙沉淀容易自发进行,捕收剂在胶磷矿表面吸附量较大,胶磷矿疏水性较好,这与上述 pH 在 7~11 范围内,胶磷矿接触角 θ 较大的试验结果比较一致。在相同 pH 值条件下,随饱和脂肪酸碳链长度增加, ΔG^0 值减小,说明碳链长度增加,脂肪酸钙越容易生成,胶磷

矿疏水性越好,这与图 3 (b) 中胶磷矿接触角试验结果比较吻合。

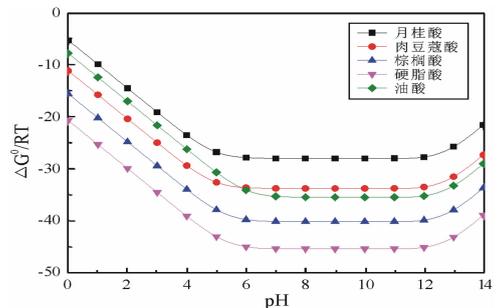


图 7 Ca^{2+} 与 RCOO^- 反应的 $\Delta G^0/RT$ 与 pH 值关系
Fig. 7 The $\Delta G^0/RT$ of the reaction of Ca^{2+} and RCOO^- as a function of the slurry pH

3 结论

(1)在自然 $\text{pH} = 7.5$ 或脂肪酸类捕收剂浓度相同条件下,胶磷矿接触角 θ 随捕收剂浓度或 pH 值增大先增大后减小;在 pH 范围为 $8 \sim 10$ 时,胶磷矿表面 Ca^{2+} 与脂肪酸容易自发反应生成脂肪酸钙沉淀,胶磷矿疏水性较好,与实际磷矿石正浮选 pH 范围一致。

(2)不同结构脂肪酸类捕收剂对胶磷矿表面润湿性存在差异。胶磷矿在不同结构脂肪酸溶液中的疏水程度依次为:棕榈酸 > 肉豆蔻酸 > 硬脂酸 > 月桂酸;亚麻酸 > 亚油酸 > 油酸;蓖麻油酸 > 硬脂酸 > 异硬脂酸。

(3)饱和脂肪酸碳原子数在 $12 \sim 16$ 范围内,胶磷矿表面 Ca^{2+} 与脂肪酸反应的 ΔG^0 值随碳链长度增加而减小,胶磷矿疏水性随碳链长度增加而增强;脂肪酸中双键数目越多,即不饱和程度越高,胶磷矿表面疏水性越强;同时含双键和羟基的脂肪酸对胶磷矿的疏水能力大于饱和脂肪酸;碳链异构脂肪酸疏水能力比正构碳链脂肪酸弱。

参考文献:

- [1] 曹先军,杨小芹,何漪.我国磷资源合理开发利用的分析与建议[J].化工矿物与加工,2005(6):1-4.
- [2] 李维,高辉,罗英杰,等.国内外磷矿资源利用现状、趋势分析及对策建议[J].中国矿业,2015,24(6):6-10.
- [3] 蒋郭吉玛.夯实大国崛起的资源家底[N].中国矿业报,2017-08-25(002).
- [4] 沙惠雨,刘长森,冯安生.阴离子捕收剂对胶磷矿单矿物浮选行为的影响[J].矿产保护与利用,2016(3):26-30.

- [5] 江庆梅.混合脂肪酸在白钨矿与萤石、方解石分离中的作用[D].长沙:中南大学,2009.
- [6] 王淀佐.浮选剂作用原理及应用[M].北京:冶金工业出版社,1982.
- [7] 刘润哲,冯其明,张国范,等.油酸钠和亚油酸钠与胶磷矿作用特性研究[J].非金属矿,2018,41(2):55-57.
- [8] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等.胶磷矿选矿中不同植物脂肪酸的常温浮选性能[J].武汉工程大学学报,2013,35(1):17-20.
- [9] Jun Xie, Xianhai Li, Song Mao, et al. Effects of structure of fatty acid collectors on the adsorption of fluorapatite (001) surface: a first-principles calculations[J]. Appl Surf Sci, 2018, 444:699-709.
- [10] 祁宗,孙传尧.白云石浮选中磷酸根与捕收剂的竞争关系分析[J].有色金属工程,2013,3(1):33-36.
- [11] 张庆鹏,刘润清,曹学锋,等.脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J].有色金属科学与工程,2013,4(5):85-90.
- [12] 李成秀.难选胶磷矿浮选新药剂试验及作用机理研究[D].昆明:昆明理工大学,2014.
- [13] 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(2):462-476.
- [14] 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,1987.
- [15] 朱建光.浮选药剂[M].北京:冶金工业出版社,1993.
- [16] 王贤晨,张覃,陈建华,等.氟磷灰石与石英表面电子性质及胺类捕收剂吸附作用研究[J].贵州大学学报(自然科学版),2017,34(6):21-28.
- [17] 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.

引用格式:沈智慧,张覃,卯松,等.脂肪酸结构对胶磷矿表面润湿性的影响研究[J].矿产保护与利用,2018(3):105-111.

SHEN Zhihui, ZHANG Qin, MAO Song, et al. Effects of structure of fatty acid collectors on wettability of collophane [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3):105-111.