



## 温度对油酸钠在一水硬铝石表面的 吸附量的影响

冯其明, 肖亚雄, 卢毅屏

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

**摘 要:** 通过吸附量的测定、热力学分析及单矿物浮选试验, 揭示温度对油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量及其浮选的影响。结果表明: 在 15 ℃ 时, 油酸钠在一水硬铝石表面的吸附等温线为 L-S 型吸附曲线; 在 32 ℃ 时, 其为 L 型吸附曲线。初始浓度在 2 mmol/L 以下时, 油酸钠在一水硬铝石表面为单分子层吸附, 吸附热约为 -89.31 kJ/mol, 属化学吸附, 32 ℃ 时的吸附量高于 15 ℃ 时的,  $\Delta G_{15}^{\ominus} < \Delta G_{32}^{\ominus}$ , 温度的降低导致油酸钠的吸附量减少, 主要是油酸钠的溶解度降低所致; 低温下, 增加矿浆温度比增大捕收剂用量能更有效地提高油酸钠吸附量及浮选回收率。

**关键词:** 温度; 油酸钠; 吸附量; 吸附热力学

**中图分类号:** TD95

**文献标志码:** A

## Effects of temperature on adsorption amount of sodium oleate on surface of diaspore

FENG Qi-ming, XIAO Ya-xiong, LU Yi-ping

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The effects of temperature on the adsorption amount of on the surface of diaspore and its floatation efficiency were revealed by adsorption measurement, thermodynamical analysis and single mineral flotation. The results indicate that, when temperature is 15 ℃, the adsorption isotherm of sodium oleate on aluminum-silicate minerals is L-S type, while it transfers to L type when temperature is 32 ℃. When the initial concentration is less than 2 mmol/L, the adsorption of sodium oleate on diaspore is monolayer adsorption with about -89.31 kJ/mol adsorption heat, which belongs to the chemical adsorption. The adsorption quantity of sodium oleate at 32 ℃ is higher than that at 15 ℃. However,  $\Delta G_{15}^{\ominus} < \Delta G_{32}^{\ominus}$ , it can be inferred that the decrease of the adsorption amount of sodium oleate might be caused by the reduced solubility of sodium oleate at low temperature. At low temperature, raising the pulp temperature is more effective than raising the collector dosage to improve the adsorption amount of sodium oleate and the recovery rate of diaspore flotation.

**Key words:** temperature; sodium oleate; adsorption concentration; adsorption thermodynamics

油酸钠是铝土矿浮选中最主要的捕收剂之一。许多非硫化矿的浮选实践表明, 以油酸钠作为捕收剂时, 矿浆温度在 20 ℃ 以上的浮选效果较好, 而当温度过低时, 浮选回收率则急剧降低<sup>[1]</sup>。我国的主要铝土矿产区在长江以北, 冬天温度普遍较低, 这势必会对油酸钠在铝土矿浮选中产生不利的影响。HUANG 等<sup>[2]</sup>研

究表明, 在温度较低时, 铝土矿的浮选回收率较低, 铝土矿的浮选回收率随着温度的提高而增加。张国范等<sup>[3]</sup>认为, 温度影响油酸钠捕收能力的主要原因是温度的降低减小了油酸钠在水溶液中的溶解度, 导致溶液中浮选活性组分分布率降低, 从而影响油酸钠的捕收能力。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174229); 湖南省战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心支持

收稿日期: 2014-11-27; 修订日期: 2015-03-09

通信作者: 卢毅屏, 教授, 博士; 电话: 0731-88830913; E-mail: feng\_309@csu.edu.cn

目前,关于油酸钠在矿物表面的吸附机理研究主要是通过红外光谱测试,主要的认识有油酸钠与矿物表面可能以氢键方式相互作用<sup>[4-6]</sup>,也可能与矿物表面的活性质点产生化学作用而吸附<sup>[4,7-8]</sup>。通过吸附等温线可以直观地研究温度对捕收剂在矿物表面吸附的影响,并且可以根据吸附等温线进行热力学计算,探究捕收剂在矿物表面的吸附机理。这种通过吸附热力学来分析吸附机理的方法广泛应用于环境科学等领域<sup>[9-11]</sup>。在选矿方面,朱玉霜等<sup>[12]</sup>在 12~55 的条件下测试辛基羟肟酸在锡石表面的吸附量,并通过计算出的吸附热判断出辛基羟肟酸在锡石表面的吸附过程为化学吸附。目前,通过吸附热力学来分析油酸钠在一水硬铝石表面的吸附机理的研究很少。

本文作者通过不同温度下的吸附量测试分析温度对油酸钠在矿物表面吸附量的影响,并且通过吸附等温线及吸附热力学研究油酸钠在一水硬铝石表面的吸附机理,旨在揭示温度和油酸钠在矿物表面吸附量之间的关系,为改善低温条件下铝土矿的浮选效果提供理论研究基础。

## 1 实验

### 1.1 试验原料

一水硬铝石单矿物取自河南小关。按如下方法制备:人工选取块矿,手工破碎、挑选,入瓷球磨干磨,筛分,混匀,装入广口瓶中备用。

一水硬铝石的主要成分、含量及其比表面积如表 1 所列。

表 1 一水硬铝石的成分、含量及其比表面积

Table 1 Chemical composition, content and specific surface area of diaspore

| Mass fraction/%                |                  | A/S   | Specific surface area/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------------|------------------|-------|--------------------------------------------------------------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |       |                                                              |
| 75.72                          | 1.65             | 45.89 | 1.01                                                         |

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 吸附量测定试验

称取 2.0 g 矿物加入油酸钠后,调节溶液 pH 值至 9。将调节好的矿浆与捕收剂混合溶液置于 SHZ-52 型气浴恒温振荡仪中,在 15 和 32 下时振荡 8 h。振荡后离心,取上清液,使用 TOC 测定仪测定残余有

机碳浓度,计算出残余油酸钠浓度,根据初始油酸钠浓度,用式(1)<sup>[9]</sup>计算油酸钠在单矿物表面的吸附量绘出吸附曲线。

$$\Gamma = \frac{V(c_0 - c)}{mA} \quad (1)$$

式中:  $\Gamma$  为吸附量;  $V$  为溶液体积;  $c_0$  为油酸钠的初始浓度;  $c$  为残余油酸钠浓度;  $m$  为矿物质量;  $A$  为矿物的比表面积。

#### 1.2.2 单矿物浮选试验

浮选试验是在浮选槽容积为 40 mL 的 XFD 型挂槽式浮选机中进行。每次试验称取矿样 2.0 g,加水搅拌 1 min,用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值至 9,调浆搅拌 2 min,加入捕收剂油酸钠搅拌 2 min,浮选刮泡 4 min,浮选过程采取手工刮泡,浮选完成后将所得的泡沫产品烘干,称取质量,计算产率,取回收率等于产率。试验在 15 和 32 水温条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附等温线

为了研究不同温度条件下油酸钠在一水硬铝石表面的吸附强弱,分别在 15 和 32 条件下测量了一水硬铝石表面油酸钠的吸附等温线,如图 1 所示。

在 15 时,油酸钠在一水硬铝石表面的吸附等温线为典型的 L-S 型(即双平台型)吸附曲线<sup>[11,13]</sup>。文献[14]中显示,油酸钠的临界胶团浓度为 2.1 mmol/L(20 ),当初始浓度小于 2 mmol/L 时,油酸钠的吸附形式为单分子层吸附;当初始浓度大于 2 mmol/L 时,油酸钠以胶束的形式吸附在一水硬铝石表面<sup>[15]</sup>。在 32 时,油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量随着初始油酸钠浓度的增加而增加,当油酸钠初始浓度超过 3 mmol/L 时,油酸钠吸附量增加的趋势减缓,这是典型的 L 型吸附曲线<sup>[11,13]</sup>。

油酸钠初始浓度在 2 mmol/L 以下时,15 时油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量整体小于 32 时油酸钠的吸附量,这可能是温度降低导致油酸钠的溶解度降低所致,或者是温度的改变导致油酸钠吸附的吉布斯自由能改变量不同,从而影响吸附的进行。

当油酸钠的初始浓度超过 3 mmol/L 时,15 时油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量反而整体大于 32 时油酸钠的吸附量。这是由于温度越低表面活性剂的临界胶团浓度越低<sup>[16-17]</sup>,15 时油酸钠分子以胶束形式吸附在一水硬铝石表面,从而导致吸附量增大,

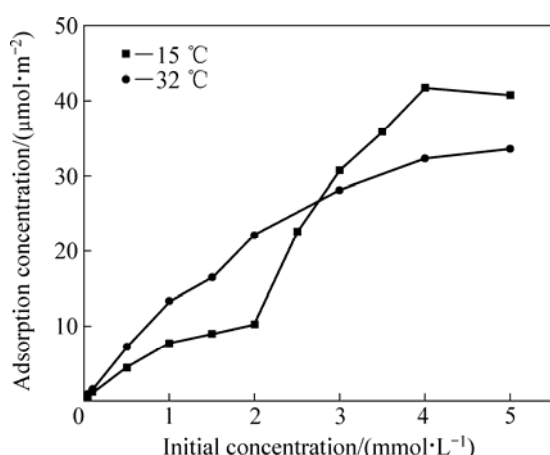


图 1 油酸钠在一水硬铝石表面的吸附曲线

Fig. 1 Adsorption curves of sodium oleate on surface of aluminum-silicate minerals

根据高浓度区域的吸附曲线可以得知,在 32 °C 时,油酸钠在矿物表面并未形成半胶束吸附。

在浮选中油酸钠用量是在 0~2 mmol/L 的范围内(一般为 100~1500 g/t),在此范围内,15 °C 时油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量总是较 32 °C 时的小。因此,在温度较低时,为提高油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量,提高矿浆温度比增大捕收剂用量更有效。

## 2.2 吸附热力学

### 2.2.1 吸附等温线的拟合

油酸钠的临界胶团浓度为 2.1 mmol/L(20 °C),油酸钠的多层吸附并不利于一水硬铝石的浮选<sup>[18]</sup>,并且 Langmuir 方程只适用于单分子层的吸附形式<sup>[13]</sup>,因此,截取油酸钠初始浓度为 0~2 mmol/L(浮选中油酸钠的用量)的曲线,以平衡浓度为横坐标做出吸附等温线,进行吸附等温线的拟合:

有机物在矿物表面的吸附等温线主要用以下 3 种方程拟合:

Linear 方程,

$$Q = Kc + b \quad (2)$$

Freundlich 方程,

$$Q = Kc^n \quad (3)$$

Langmuir 方程,

$$Q = n_m^s c / (K + c) \quad (4)$$

式中:  $c$  为油酸钠平衡浓度;  $Q$  为油酸钠在矿物表面的吸附量;  $K$  为平衡吸附系数;  $n_m^s$  为极限吸附量;  $b$ 、 $n$  为常数。

分别用 3 种方程拟合油酸钠在一水硬铝石表面的吸附等温线(见表 2)。结果表明:相对于其他两种方程,Langmuir 方程能较好地拟合油酸钠在一水硬铝石表面的吸附(拟合度  $r > 0.98$ ),这表明 Langmuir 方程最符合油酸钠在一水硬铝石上的吸附行为。

采用 Langmuir 方程的拟合曲线如图 2 所示。

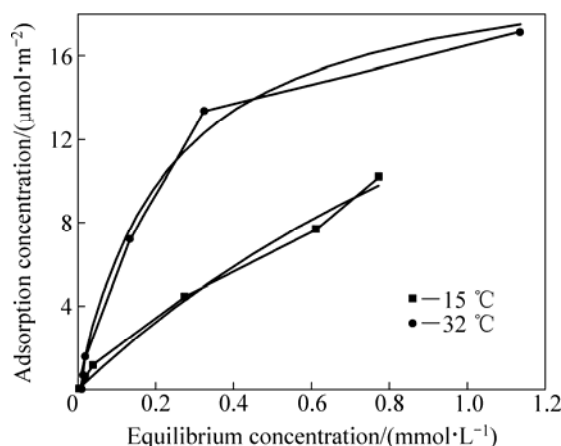


图 2 油酸钠在一水硬铝石表面的吸附等温线

Fig. 2 Adsorption isotherm of sodium oleate on surface of diaspor

### 2.2.2 吸附热计算

应用吉布斯方程可以计算温度对平衡吸附系数的影响:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K \quad (5)$$

$$\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus \quad (6)$$

由式(5)和(6)可得

$$\ln K = -\Delta H^\ominus / (RT) + \Delta S^\ominus / R \quad (7)$$

式中:  $\Delta G^\ominus$  为吸附的标准自由能改变量;  $\Delta H^\ominus$  为标准吸附热;  $\Delta S^\ominus$  为吸附的标准熵变值;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度;  $K$  为平衡吸附系数。

若不考虑温度对  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  的影响,通过平衡常数  $K$  和温度  $T$ ,得到线性回归方程:

$$\ln K = 10742.29 / T - 34.38 \quad (8)$$

通过回归方程直线的斜率可求得  $\Delta H^\ominus = -89.31$  kJ/mol。

不同作用力在吸附中所放出的热不同, von OEPEN 等<sup>[19]</sup>测定了各种作用力引起的吸附热的范围(见表 3)。

当温度为 15~32 °C 时,油酸钠在一水硬铝石表面

表 2 不同温度下油酸钠-一水硬铝石表面的吸附拟合方程

Table 2 Fitting equation of adsorption of sodium oleate on surface of diaspore at different temperatures

| Temperature/ | Linear            |       | Freundlich         |       | Langmuir              |       |
|--------------|-------------------|-------|--------------------|-------|-----------------------|-------|
|              | $Q=Kc+b$          | $r$   | $Q=Kc^n$           | $r$   | $Q=n_m^s c/(K+c)$     | $r$   |
| 15           | $Q=12.55c+4.264$  | 0.989 | $Q=19.92c^{0.782}$ | 0.994 | $Q=328.2C/(18.083+c)$ | 0.989 |
| 32           | $Q=14.396c+27.43$ | 0.708 | $Q=58.59c^{0.473}$ | 0.906 | $Q=211.3C/(2.317+c)$  | 0.988 |

表 3 各种作用力引起的吸附热

Table 3 Adsorption heat caused by force (kJ·mol<sup>-1</sup>)

| van der Waals force | Hydrophobic interaction | Hydrogen bond force | Dentate exchange | Dipole bond force | Chemical bond |
|---------------------|-------------------------|---------------------|------------------|-------------------|---------------|
| 4~10                | About 5                 | 2~40                | About 40         | 2~29              | > 60          |

表 4 油酸钠在一水硬铝石表面吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameter of sodium oleate on surface of diaspore

| Temperature/ | Adsorption isotherm   | $r$   | $\Delta G^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta H^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ | $\Delta S^\ominus/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ |
|--------------|-----------------------|-------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 15           | $Q=328.2c/(18.083+c)$ | 0.989 | -6.94                                              | -89.31                                             | -0.29                                                                |
| 32           | $Q=211.3c/(2.317+c)$  | 0.988 | -2.13                                              | -89.31                                             | -0.29                                                                |

的吸附热约为-89.31 kJ/mol(见表 3),推断其通过化学键吸附在一水硬铝石表面,说明此时油酸钠在一水硬铝石表面发生了化学吸附。根据已有研究<sup>[4]</sup>,这种化学键由油酸根与一水硬铝石表面的铝离子所形成。

2.2.3 标准吉布斯自由能

由式(5)可计算得出,在 15 时,油酸钠在一水硬铝石表面吸附的  $\Delta G_{15}^\ominus$  为-6.94 kJ/mol,在 32 时,油酸钠在一水硬铝石表面吸附的  $\Delta G_{32}^\ominus$  为-2.13 kJ/mol。

不论是 15 还是 32 时,  $\Delta G^\ominus < 0$ ,油酸钠在一水硬铝石表面的吸附是一个自发的过程。 $\Delta G_{15}^\ominus < \Delta G_{32}^\ominus$ ,从热力学的角度来说,15 时油酸钠在一水硬铝石表面吸附的趋势强于 32 时的,即温度较低时,油酸钠单分子更容易在一水硬铝石表面产生吸附。但是,15 时,油酸钠的一水硬铝石表面的吸附量比 32 时的小,这说明吸附过程的标准自由能改变并不是温度影响吸附量的主要原因。温度影响油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量主要还是因为温度的改变影响了油酸钠的分子运动、溶解及分散。

2.3 单矿物浮选

图 3 所示为在不同温度条件下一水硬铝石的回收

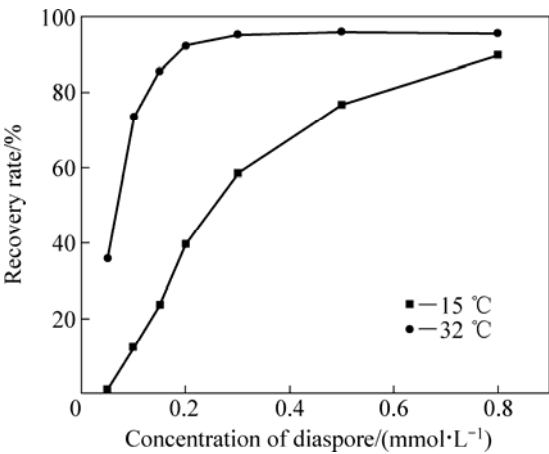


图 3 温度与一水硬铝石浮选回收率的关系  
Fig. 3 Relationship between temperature and recovery rate of diaspore

率与油酸钠用量关系曲线。由图 3 可知,温度的降低会导致一水硬铝石的回收率减少。结合吸附等温线可知,在浮选的油酸钠用量范围内,温度的降低使油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量减少,从而导致一水硬铝石的回收率降低。

在 32 时,油酸钠浓度为 0.15 mmol/L 时,一水硬铝石的回收率即可达到 90%左右;而在 15 时,

要使一水硬铝石的回收率达到 90%，则需要 0.8 mmol/L 的油酸钠。进一步说明在温度较低时，为提高一水硬铝石的回收率，增加矿浆温度比增大捕收剂用量更有效。

### 3 结论

1) 15 ℃ 时，油酸钠在一水硬铝石表面的吸附等温线为 L-S 型，32 ℃ 时吸附等温线为 L 型。油酸钠初始浓度在 2 mmol/L 以下时，15 ℃ 时油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量小于 32 ℃ 时油酸钠的吸附量；当油酸钠的初始浓度超过 3 mmol/L 时，15 ℃ 时油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量大于 32 ℃ 时油酸钠的吸附量。

2) 当初始浓度在 2 mmol/L 以下时，油酸钠在一水硬铝石表面为单分子层吸附，服从 Langmuir 方程，吸附热  $\Delta H^\ominus$  约为 -89.31 kJ/mol，油酸钠以化学吸附的形式吸附在矿物表面。不同温度下标准自由能的改变不是引起吸附量变化的主要原因，而是温度的改变影响了油酸钠的分子运动、溶解及分散等。

3) 在浮选的油酸钠用量范围内(0~2 mmol/L)，油酸钠在一水硬铝石表面的吸附量与一水硬铝石的回收率呈正相关。为提高油酸钠的吸附量及浮选回收率，增加矿浆温度比增大捕收剂用量更有效。

### REFERENCES

- [1] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992: 58-59.  
ZHU Jian-guang. Flotation reagent[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992: 58-59.
- [2] HUANG G, ZHOU C, LIU J. Effects of different factors during the de-silication of diaspore by direct flotation[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2012, 22(3): 341-344.
- [3] 张国范, 陈启元, 冯其明, 张平民. 温度对油酸钠在一水硬铝石矿物表面吸附的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1042-1046.  
ZHANG Guo-fan, CHEN Qi-yuan, FENG Qi-ming, ZHANG Ping-min. Influence of temperature on absorption of sodium oleate on surface of diaspore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1042-1046.
- [4] 张国范. 铝土矿浮选脱硅基础理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001.  
ZHANG Guo-fan. Theory and technology of floatation on bauxite desilicate[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [5] 陈远道. 高效铝土矿浮选捕收剂的研究与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2006.  
CHEN Yuan-dao. Study and application of high efficiency collector in bauxite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2006.
- [6] 刘晓文. 一水硬铝石和层状硅酸盐矿物的晶体结构与表面性质研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.  
LIU Xiao-wen. Crystal structure and surface property of diaspore and phyllosilicate minerals[D]. Changsha: School of Minerals Processing and Bioengineering, 2002.
- [7] XU L, HU Y, DONG F, GAO Z, WU H, WANG Z. Anisotropic adsorption of oleate on diaspore and kaolinite crystals: Implications for their flotation separation[J]. Applied Surface Science, 2014, 321: 331-338.
- [8] 冯其明, 赵岩森, 张国范. 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 Qi-ming, ZHAO Yan-sen, ZHANG Guo-fan. Adsorption mechanisms of sodium oleate on surfaces of hematite and apatite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2902-2907.
- [9] 朱利中, 杨 坤, 许高金. 对硝基苯酚在沉积物上的吸附特征—吸附等温线和吸附热力学[J]. 环境科学学报, 2001, 21(6): 674-678.  
ZHU Li-zhong, YANG Kun, XU Gao-jin. Characters of p-nitrophenol sorption in sediments-sorption isotherms and sorption thermodynamics[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2001, 21(6): 674-678.
- [10] 尤翔宇, 杨 杰, 王云燕, 苏艳蓉, 柴立元, 舒余德. 苯酚在活性炭上的吸附模型[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2924-2929.  
YOU Xiang-yu, YANG Jie, WANG Yun-yan, SU Yan-rong, CHAI Li-yuan, SHU Yu-de. Adsorption model of phenol on activated carbon[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2924-2929.
- [11] PARIA S, KHILAR K C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2004, 110: 75-95.
- [12] 朱玉霜, 朱 丹. 辛基羟肟酸在锡石表面吸附的热力学研究[J]. 有色金属, 1994, 46(1): 24-28.  
ZHU Yu-shuang, ZHU Dan. Adsorption thermodynamics of octyl hydroxamic acid on cassiterite[J]. Nonferrous Metals, 1994, 46(1): 24-28.
- [13] 赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.  
ZHAO Guo-xi, ZHU Bu-yao. Principles of surfactant action[M].

- Beijing: China Light Industry Press, 2003.
- [14] FUERSTENAU D W. 浮选(纪念 A.M.高登文集)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982.
- FUERSTENAU D W. Flotation (memory of A. M. Gordon.)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [15] SAYILGAN A, AREL A L. Effect of carbon ode alkalinity on flotation behavior of quartz[J]. Intentional Journal of Mineral Processing, 2004, 74: 233–238.
- [16] CHAUHAN S, SHARMA K. Effect of temperature and additives on the critical micelle concentration and thermodynamics of micelle formation of sodium dodecyl benzene sulfonate and dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous solution: A conductometric study[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2014, 71: 205–211.
- [17] KUMAR B, TIKARIHA D, GHOSH K K, BARBERO N, QUAGLIOTTO P. Effect of polymers and temperature on critical micelle concentration of some gemini and monomeric surfactants[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 62: 178–185.
- [18] 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 Dian-zuo, HU Yue-hua. Flotation solution chemistry[M]. Changsha: Hunan Science & Technology Press, 1988.
- [19] von OEPEN B, KORDEL W, KLEIN W. Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurement and experience with the applicability of the modified OECD-guideline[J]. Chemosphere, 1991, 22: 285–304.
- (编辑 李艳红)