

文章编号: 1004-0609(2004)06-1042-05

温度对油酸钠在一水硬铝石矿物表面吸附的影响^①

张国范¹, 陈启元², 冯其明¹, 张平民²

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用红外光谱和光电子能谱检测, 研究了不同温度条件下油酸钠在一水硬铝石矿物表面吸附, 并分析了温度影响油酸钠捕收一水硬铝石能力的根本原因。结果表明: 在一定温度范围内(10~45℃), 油酸钠对一水硬铝石的捕收能力随温度的升高而提高; 在常温或相对低温条件下, 油酸钠在一水硬铝石表面没有呈现明显的化学吸附形式, 只有在较高药剂浓度和较高温度下, 油酸钠在一水硬铝石表面才发生明显的化学吸附。温度影响油酸钠捕收能力的主要原因, 可能是温度的不同导致了油酸钠在溶液中的各组份分布率的差异, 从而影响油酸钠的捕收能力。

关键词: 温度; 油酸钠; 一水硬铝石; 吸附; 铝土矿

中图分类号: TD 91

文献标识码: A

Influence of temperature on absorption of sodium oleate on surface of diaspore

ZHANG Guo-fan¹, CHEN Qi-yuan¹, FENG Qi-ming², ZHANG Ping-min²

(1. School of Resources Processing and Bioengineering,

Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The absorption of sodium oleate on the surface of diaspore was investigated under different temperature by IR spectroscopy and XPS. The results show that the collecting capacity of sodium oleate on diaspore increase with the increasing of temperature during the appropriate temperature range. Chemisorption on the diaspore/oleate interface does not take place at the room temperature or lower temperature, but there can be measured obviously at higher concentration of sodium oleate and higher temperature. The main cause to influence the collecting capacity of sodium oleate on diaspore attributes to the decrease of oleate solubility, which results from the decrease of temperature.

Key words: temperature; sodium oleate; diaspore; absorption; bauxite

浮选捕收剂在矿物表面的化学吸附是指捕收剂与矿物表面以离子键或共价键的形式相互作用, 且相互间存在电荷转移。在硫化矿浮选过程中, 这种捕收机理是比较常见的, 甚至有些硫化矿浮选过程还发生了化学反应(由于此化学反应过程存在新相

生成, 因而不属于简单地化学吸附过程)。而在氧化矿浮选中, 油酸及其盐在金属氧化矿表面的化学吸附机理, 已经有大量文献报道。Fuerstenau 等^[1]通过红外光谱研究, 揭示了油酸在方解石表面上的吸附机理, 其中包括油酸根离子与矿物表面之间的

① 收稿日期: 2003-10-13; 修订日期: 2004-01-05

作者简介: 张国范(1971-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 张国范, 博士; 电话: 0731-8830913; E-mail: Zhangguofan@sohu.com

化学作用, 在矿浆的 pH 值为 12 左右时, 油酸根离子与溶液中钙离子的羟基配合物发生作用, 生成油酸钙沉淀, 且油酸根离子与矿物表面的钙离子也可能发生类似的化学作用, 导致油酸根离子吸附在矿物表面。在油酸-赤铁矿浮选体系中, Peck^[2]通过红外光谱测试, 发现油酸盐在赤铁矿表面形成了 Fe-油酸根离子的化学吸附, 且在红外光谱图中还发现了油酸分子的物理吸附。Fuerstenau 研究了油酸对氧化锰矿的捕收机理, 在中性 pH 值条件下, 油酸以油酸分子和油酸根离子共吸附的方式使氧化锰矿表面疏水, 其吸附为物理吸附; 而在碱性 pH 值条件下, 油酸在氧化锰矿表面发生化学吸附^[3]。

温度是影响化学吸附过程的一个重要因素。Cook 等研究了温度对油酸浮选萤石的影响, 在室温条件下, 油酸在萤石表面以物理吸附为主, 当温度升高至 45~60 °C 时, 化学吸附会明显发生, 温度的提高使化学吸附速度加快^[4]。且捕收剂浓度对化学吸附过程也有影响, 随着油酸浓度的增大, 油酸在矿物表面发生化学吸附的趋势增强^[5]。

一水硬铝石为我国常见的含铝矿物, 在铝土矿浮选过程中常采用羧酸类物质作为捕收剂。1999 年和 2001 年, 在河南小关铝矿处理量为每天 50 t 的实验厂, 分别针对郑州铝厂和中州铝厂提供的矿样进行了工业实验。2001 年, 在中南大学资源加工与生物工程学院连选实验室进行了规模为每天 1 t 的扩大连选实验, 实验结果获得了比较满意的指标。但在实验过程中发现, 温度对浮选脱硅效果影响较大, 当在温度较低时, 捕收剂的捕收能力明显降低。而在我国北方, 冬天的温度较低, 这将很大程度上影响脂肪酸类捕收剂在铝土矿浮选脱硅过程中的使用。本文通过研究温度对捕收剂在矿物表面吸附方式的影响, 揭示温度-药剂吸附方式-捕收能力三者之间的关系, 为提高低温条件下脂肪酸类捕收剂在铝土矿浮选脱硅中的捕收能力奠定研究基础。

1 实验

一水硬铝石取自河南登封, 经化学分析, 其中氧化铝含量为 77.33% (质量分数), 二氧化硅含量为 2.91% (质量分数)。一水硬铝石经瓷球磨磨细, 并筛分成 0.074~0.1 mm, 0.045~0.074 mm, 0.038~0.045 mm, <0.038 mm。其中以 0.045~0.074 mm 粒级矿作为本实验样品。其它粒级作为研究粒级大小对可浮性影响的试样。

浮选实验每次称取 5.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽内, 加适量蒸馏水, 在挂槽浮选机上进行实验。

药剂在矿物表面吸附产物的红外光谱测试采用美国 Nicolet 公司 740FT-IR 红外光谱仪。将一定量的蒸馏水 (不超过 40 mL) 加入到装有 5.0 g 矿样的烧杯中, 用氢氧化钠 (或盐酸) 调节溶液 pH 值, 搅拌 3 min, 加入所需药剂, 再调节 pH 值为所要求的 pH 条件, 搅拌 5 min, 然后离心 3 min, 用吸管吸出上层清液, 加入一定的蒸馏水溶液洗涤矿物两次, 固液分离后自然晾干, 送红外检测。

XPS 能谱测定采用 KRATOS 公司 XSAM800 能谱仪。其样品制备过程与红外检测样品制备过程相同。

2 结果与讨论

2.1 温度对油酸钠捕收能力的影响

图 1 所示为在不同温度条件下, 一水硬铝石回收率与 pH 值的关系曲线图。结果表明, 随着温度的降低, 油酸钠对一水硬铝石的捕收能力下降。

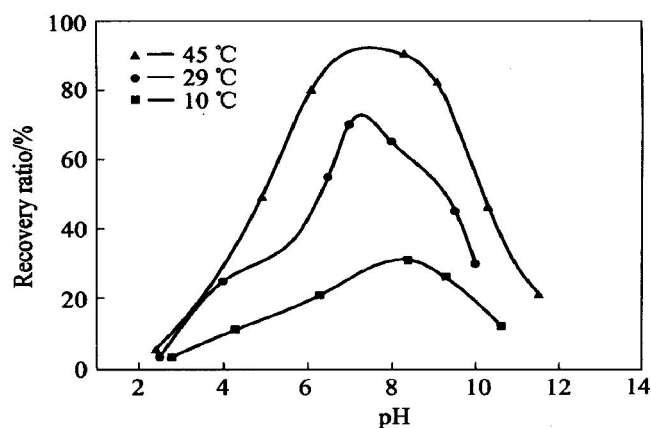


图 1 不同温度下一水硬铝石回收率与 pH 值的关系

Fig. 1 Plot of recovery ratio of diasporite and pH at different temperatures
(Concentration of sodium oleate: 1×10^{-4} mol/L)

2.2 温度对油酸钠在一水硬铝石表面吸附形式的影响

为了研究温度对油酸钠在一水硬铝石表面吸附的影响, 对不同温度条件下油酸钠在一水硬铝石矿物表面的吸附产物进行了红外光谱检测。

在红外光谱图 2 中, 2 119.742 和 1 989.316 cm^{-1} 为 —OH 键伸缩振动吸附峰, 945.445 cm^{-1} 为 —OH 弯曲振动吸收峰。Al—O 伸缩振动峰为 746.050、633.171 和 613.875 cm^{-1} ^[6]。在光谱图 3 中, 2 920.640 和 2 851.222 cm^{-1} 为 —CH— 的伸缩

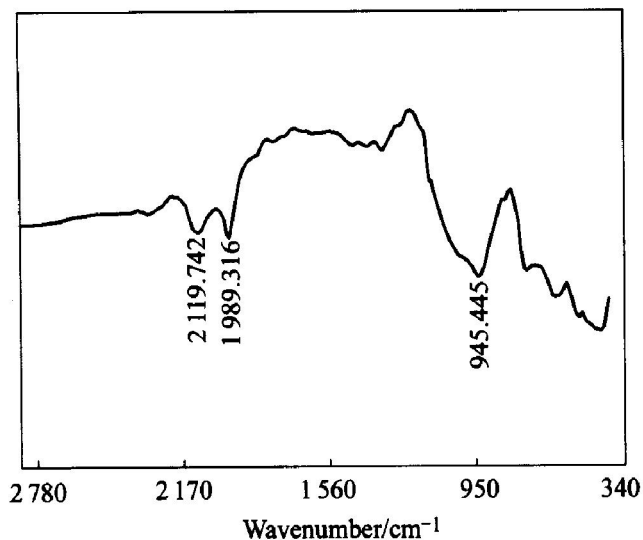


图 2 一水硬铝石红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of diaspore

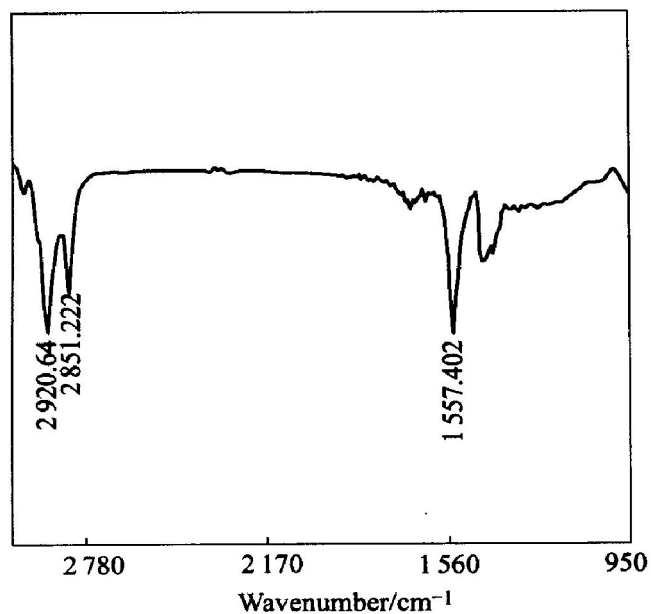


图 3 油酸钠红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of sodium oleate

振动峰, 1557.402 cm^{-1} 为油酸根离子的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰^[7]。

图 4 所示为室温下油酸钠在一水硬铝石表面吸附后的红外线光谱图。除了一水硬铝石的谱峰外, 没有出现明显的油酸根离子特征峰, 表明在此条件下, 油酸钠在一水硬铝石矿物表面的吸附强度较弱, 大部分药剂经水冲洗而从矿物表面脱附。图 5 和 6 所示分别是温度为 40 和 70 °C 时, 油酸钠在一水硬铝石表面吸附产物红外光谱图。与图 3 相比, 分别在 1588.230 和 1587.191 cm^{-1} 处出现了油酸盐中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 与油酸钠的红外光谱图相比, $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰出现了较大偏移。文献[8]表明, 油酸钠在刚玉表面发生化学吸附时, $\text{C}=\text{O}$

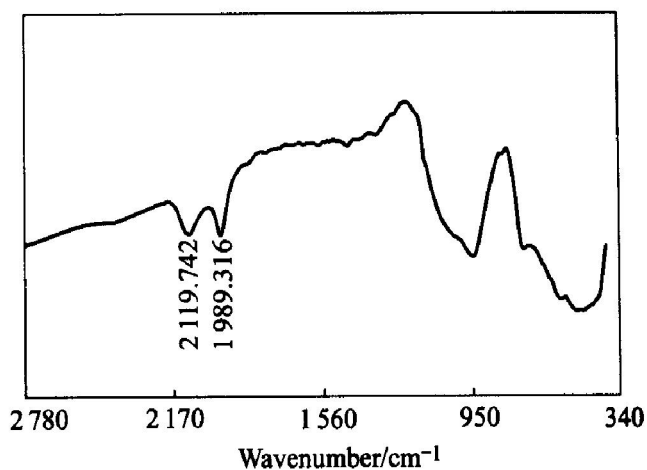


图 4 25 °C 时油酸钠与一水硬铝石作用红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of diaspore after absorbed sodium oleate at 25 °C

(Concentration of sodium oleate: $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$)

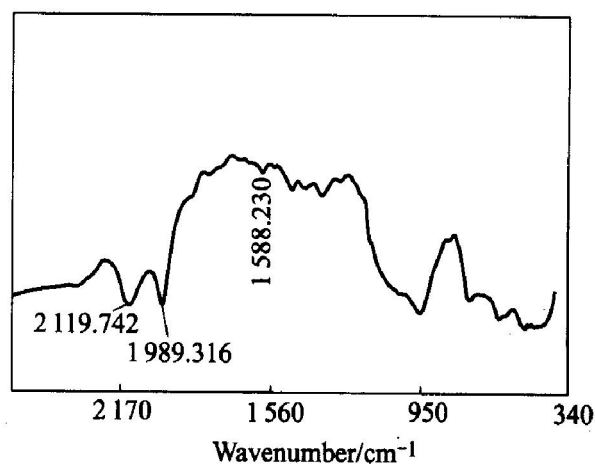


图 5 40 °C 时油酸钠与一水硬铝石作用红外光谱图

Fig. 5 IR spectrum of diaspore after absorbed sodium oleate at 40 °C

(Concentration of sodium oleate: $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$)

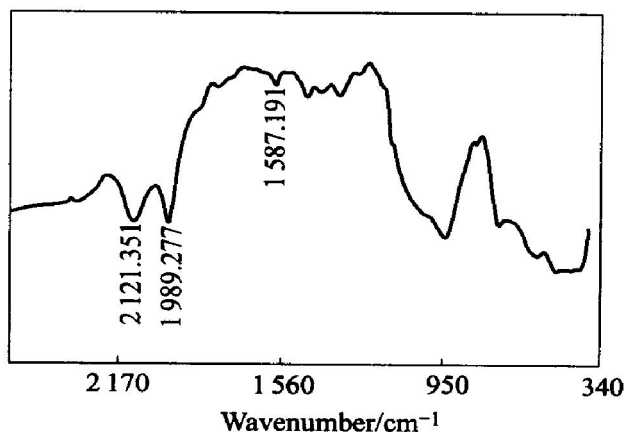


图 6 70 °C 时油酸钠与一水硬铝石作用红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of diaspore after absorbed sodium oleate at 70 °C

(Concentration of sodium oleate: $1 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$)

伸缩振动峰为 $1\,585\text{ cm}^{-1}$ 左右。由此可见, 此时油酸钠在一水硬铝石表面发生了明显的化学吸附。对比图 4、5 和 6, 发现随着温度的升高, $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰由弱逐渐变强, 可见温度对油酸钠在一水硬铝石表面的吸附有很大的影响, 在常温条件下难以形成明显的化学吸附。

图 7 和 8 是在温度为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 不同药剂浓度条件下, 油酸钠在一水硬铝石表面吸附产物的红外光谱图。对比图 4, 当油酸钠浓度不高时, 即使加热, 也没有出现由于化学吸附而产生的谱峰。

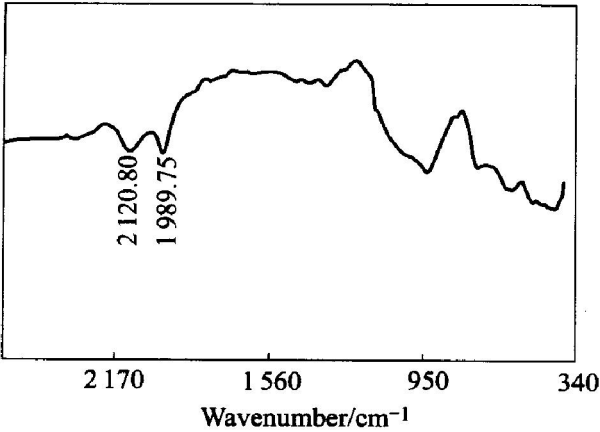


图 7 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时油酸钠与一水硬铝石作用红外光谱图
Fig. 7 IR spectrum of diasporite after absorbed sodium oleate at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Concentration of sodium oleate: $5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

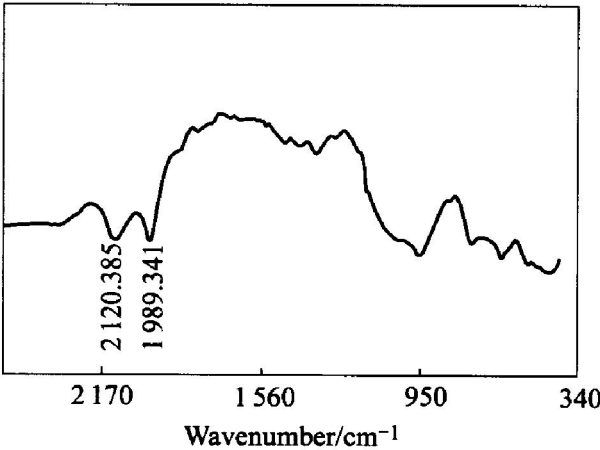


图 8 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时油酸钠与一水硬铝石作用红外光谱图
Fig. 8 IR spectrum of diasporite after absorbed sodium oleate at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$
(Concentration of sodium oleate: $1 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$)

2.3 油酸钠在一水硬铝石表面吸附产物的 XPS 测试结果

为了进一步揭示常温 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) 条件下, 油酸钠在一水硬铝石表面的吸附本质, 对吸附样品进行了光电子能谱测试。实验结果见表 1。

表 1 一水硬铝石光电子能谱测试结果

Table 1 XPS results of diasporite		
Sample	O _{1s} /eV	Al _{2p} /eV
Diasporite	531.6	74.1
Diasporite(adsorbed sodium oleate at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)	531.7	74.2

考虑到仪器的误差^[9], 从测试结果来看 Al_{2p} 结合能在油酸根离子吸附前后几乎没有变化, 不能确定油酸根离子与矿物表面铝离子是否存在化学键相互作用。

2.4 讨论

吸附产物红外光谱和光电子能谱的测试结果表明, 在常温条件下不能确定油酸根离子是否直接与一水硬铝石表面的铝离子以化学键的形式吸附, 随着温度的升高, 这种吸附形式变得比较明显; 药剂浓度也是影响油酸钠在一水硬铝石表面吸附的重要因素, 在相对较低浓度下, 即使温度较高, 油酸钠在一水铝石矿物表面仍不能产生明显的化学吸附。

图 9 表明, 在室温条件下, 当油酸钠的用量为 $1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时, 一水硬铝石的回收率可以达到 90% 以上。可见, 即使油酸钠在一水硬铝石表面并不能呈现明显的化学吸附, 但其对一水硬铝石已具有较强的捕收能力。油酸钠在水溶液体系中主要为不溶于水的油酸分子、溶解的油酸分子、油酸根离子和油酸根离子-分子缔合物^[10]。研究表明, 油酸根离子-分子缔合物是油酸钠在浮选过程的活性组分, 油酸钠对矿物的捕收能力与油酸根离子-

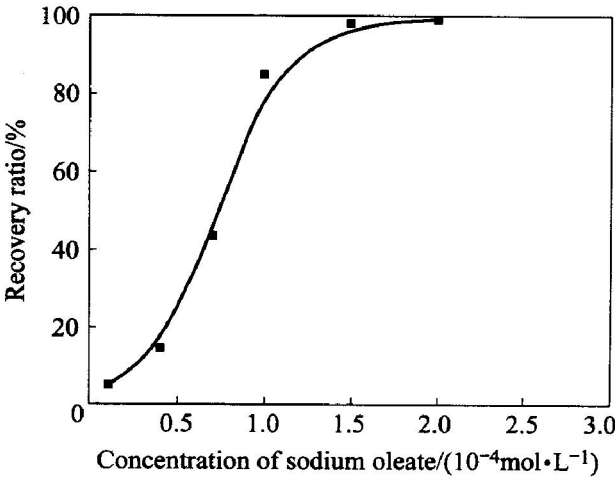


图 9 一水硬铝石回收率与油酸钠用量的关系
Fig. 9 Recovery ratio of diasporite as function of concentration of sodium oleate at room temperature ($\text{pH} = 8.5 - 9.0$)

分子缔合物的浓度有很好的对应关系^[11, 12]。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, 导致了溶液中浮选活性组分分布率的降低, 从而影响了油酸钠的捕收能力。

3 结论

1) 在一定温度范围内(10~45℃), 油酸钠对一水硬铝石的捕收能力随温度的升高而提高。

2) 在常温或相对低温条件下, 油酸钠在一水硬铝石表面没有表现明显的化学吸附, 只有在一定的药剂浓度和一定温度条件下, 才发生明显化学吸附。

3) 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, 导致了溶液中浮选活性组分分布率降低, 从而影响了油酸钠的捕收能力。

REFERENCES

- [1] Fuerstenau M C, Miller J D. The role of the hydric-bond chain in anion flotation of calcite[J]. Trans AIME, 1967, 238(2): 153 - 160.
- [2] Peck A S, Raby L H, Wadsworth M E. An infrared study of the flotation of hematite with oleic acid and sodium oleate[J]. Trans AIME, 1965, 235: 301 - 306.
- [3] Fuerstenau D W, Shibata J. On using electrokinetics to interpret the flotation and interfacial behavior of manganese dioxide[J]. International Journal of Mineral Processing, 1999, 57(3): 205 - 217.
- [4] Fuerstenau D W, Raghavan S. 纪念高登文集(上卷)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [5] Fuerstenau D W, Raghavan S. Memory Corpus of Gaudin[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981.
- [6] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1988.
- [7] WANG Diarr-zuo, HU Yue-hua. Solution Chemistry of Floatation[M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [8] 吕 夏. 河南省中西部碳系铝土矿中硬水铝石的矿物学特征研究[J]. 地质评论, 1988(4): 293 - 300.
- [9] LU Xia. Mineralogy characteristics of diaspore in central-west Henan province[J]. Geology Review, 1988(4): 293 - 300.
- [10] 闻 轲. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989.
- [11] WEN Lu. Mineral Infrared Spectroscopy[M]. Chongqi: Chongqi University Press, 1989.
- [12] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989.
- [13] LU Yong-quan, DUN Zheir-hua. Applied Analysis of Infrared Spectra[M]. Beijing: Electron Industry Press, 1989.
- [14] Briggs D. X 射线与紫外光电子能谱[M]. 桂玲玲, 等译. 北京: 北京大学出版社, 1983.
- [15] Briggs D. X-ray and UV Photoelectron Energy Spectrum[M]. Gui Lirr lin, et al transl. Beijing: Beijing University Press, 1983.
- [16] Ananthapadmanabhan K P, Somasundaran P. Oleate Chemistry and Hematite Flotation[M]. Engineering Foundation, 1982. 207 - 227.
- [17] Somasundaran P, Ananthapadmanabhan K P, Ivanov I B. Dimerization of oleate in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 99(1): 128 - 135.
- [18] Somasundaran P. Role of ionmolecular surfactant complexities in flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3(1): 35 - 40.

(编辑 李艳红)