

# $\alpha$ -磺酸基棕榈酸捕收剂的合成及其对白云石和氟磷灰石的分选性能研究

梁欢\*, 代典, 何东升, 潘志权

武汉工程大学, 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430073

中图分类号: TD923+.1; TD971+.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0023-07  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.003

**摘要** 通过对棕榈酸进行结构功能修饰和功能团的衍生, 合成了 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠(SPA)捕收剂, 其对白云石和氟磷灰石具有显著的分选差异性。实验结果表明单矿物浮选中当pH值接近于5, 该新型捕收剂用量为 $6 \times 10^{-5}$  mol/L时, 其对白云石的回收率为87.65%, 而对氟磷灰石仅为35.63%。采用Zeta电位、SEM、EDX和XPS等多种分析手段探讨了该捕收剂与矿物表面的作用机理, 论证了该捕收剂在白云石和氟磷灰石表面的吸附属于化学吸附。

**关键词** 磷矿; 氟磷灰石; 白云石; 磺酸基脂肪酸; 浮选

## 引言

磷矿是重要的不可再生矿产资源, 是合成农业肥料和含磷化学品的重要组成部分<sup>[1]</sup>。我国磷矿富矿少, 中低品位矿多, 杂质矿物中碳酸盐矿物是磷酸生产中关键技术难点, 碳酸盐中以白云石形式存在的MgO, 它形成的凝胶对磷酸的过滤速度和处理能力具有负面影响<sup>[2-5]</sup>。因此, 必须经过选矿脱镁后才能满足磷酸和高浓度磷复肥生产的要求<sup>[6]</sup>。我国磷矿资源禀赋差, 选矿难度大, 特别是对于钙镁质胶磷矿的开发利用, 寻找高效的反浮选脱镁捕收剂成为亟待解决的重要问题, 对我国磷矿资源的可持续发展具有重要意义。

虽然钙镁质胶磷矿的反浮选工艺已经实施了几十年, 但对于实现磷矿各组分分选的最佳技术方法仍存在许多分歧<sup>[7-10]</sup>。目前报道的钙镁质胶磷矿反浮选捕收剂多为羧酸类捕收剂, 主要油酸及其盐类为主, 油酸作为一种传统的捕收剂, 在钙镁质胶磷矿反浮选脱镁中得到了广泛的应用, 但其具有水溶性差、不耐低温的缺点<sup>[11-13]</sup>, 导致生产实践中由于温度变化而出现磷精矿指标不稳定的现象。本研究对一种饱和脂肪酸棕榈酸进行结构修饰和功能基团的衍生, 从浮选药剂分子设计理论出发, 强化亲固基团的选择性和亲水基团的极性<sup>[14-17]</sup>, 合成了一种新型磺酸基脂肪酸捕收剂, 同时具备高选择性和强捕收性的特点。通过红外光谱和

核磁共振对其结构进行表征, 同时进行了单矿物浮选试验考察其浮选性能, 采用Zeta电位、SEM和EDX等多种分析手段探讨了新型捕收剂对矿物表面的作用机理。

## 1 试验部分

### 1.1 试验矿样、试剂、仪器

#### 1.1.1 单矿物

试验中所用的氟磷灰石纯矿物和白云石纯矿物购于广东深圳宝石市场, 属于宝石级矿物, 纯度为90%以上, 经过手工挑选除杂后, 钢锤捶碎至-3 mm, 再用陶瓷球磨磨至+0.038-0.074 mm区间, 矿石粉末烘干后置于磨口瓶中备用。

#### 1.1.2 试验试剂

棕榈酸( $C_{16}H_{32}O_2$ ), 氯磺酸( $HCl \cdot SO_3$ ), 油酸( $C_{18}H_{34}O_2$ ), 氢氧化钠(NaOH), 硫酸( $H_2SO_4$ ), 全部为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 试验室自制去离子水。

#### 1.1.3 试验仪器

试验中所用到的仪器为恒温加热磁力搅拌器(DF-101S), 上海精宏公司; 挂槽浮选机(XFG-35),

收稿日期: 2020-02-11

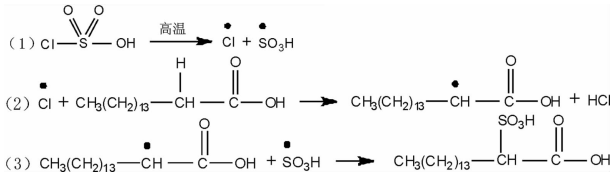
基金项目: 湖北省技术创新专项对外科技合作类(X19S012); 湖北省尾矿(渣)资源化利用工程技术研究中心项目(ZYYD201900072)

作者简介: 梁欢(1986-)男, 湖北武汉人, 讲师, 博士, 主要研究方向为矿物分离过程强化, E-mail: Zfslianghuan@163.com。

陶瓷球磨机(ZQM),真空过滤器(ZX-4),武汉洛克粉末设备制造有限公司。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 反应机理



### 1.2.2 捕收剂的合成试验

(1)称量 16.31 g 棕榈酸置于装有回流冷凝管、搅拌器、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,调节温度为 60 ℃,均匀搅拌,逐滴加氯磺酸,棕榈酸与氯磺酸的摩尔比为 1.0 : 1.4,氯磺酸滴加完毕后,快速升温至 90 ℃,磺化反应 3 h,恒温陈化 1 h,降温至 60 ℃,得到产物为黏稠褐黄色液体。

(2)再加入水-丙酮混合液于磺化产物溶液中,水与丙酮按体积比为 1.0 : 2.0,加热溶解后静置冷却,析出晶体后倾滤液,反复用水-丙酮混合液洗涤,直到晶体呈现白色为止,自然干燥后,得  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸。

(3)称取一定量的  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸置于圆底烧瓶中,调节温度为 60 ℃,恒压滴液漏斗缓慢滴加浓度为 40% 的氢氧化钠溶液进行中和反应,调整 pH = 7 后反应 2 h,即得到捕收剂产品。

### 1.2.3 单矿物浮选试验

单矿物浮选试验在 XFG-35 型挂槽式浮选机中进行,主轴转速为 2 000 r/min,称取单矿物 2 g,放入 40 mL 的浮选槽内,加入适量去离子水,固定浮选槽搅拌 3 min,再加入 pH 调整剂控制矿浆 pH 值,搅拌 3 min;加入捕收剂,搅拌 3 min,最后手工刮泡 5 min,所获得的泡沫产品和槽内矿物分别过滤、烘干称重、推算其回收率。

## 1.3 分析方法及表征

### 1.3.1 傅立叶红外光谱(FT-IR)

红外谱带的特征频率来测定捕收剂成分,根据谱带强度来测量样品中某个组分的含量,鉴定分子结构(官能团、化学键),从而判断捕收剂的结构。IR 测试采用美国 Nicolet 公司 IS50 型傅里叶变化红外光谱仪。试验中矿石样品于玛瑙研钵中研磨 5  $\mu\text{m}$  以下,再将 0.5 g 白云石和 0.5 g 氟磷灰石分别置于浓度为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的捕收剂溶液进行搅拌 30 min,过滤后不洗涤,直接真空干燥 24 h,采用 KBr 压片法进行红外光

谱测量。

### 1.3.2 场发射扫描电子显微镜(FESEM)

利用场发射扫描电子显微镜,对物质进行表面形貌观察,同时结合能谱仪 EDX 对物体进行微区成分分析,所用仪器为 SU8010 场发射扫描电子显微镜。

### 1.3.3 接触角的测定

矿物的可浮性与润湿性密切相关,通过测定矿物与药剂作用前后的接触角进行量化分析。试验中挑选出 20 mm  $\times$  20 mm 的块状矿物于抛光机下进行抛光,置于浓度为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L 的捕收剂溶液中浸泡 30 min,搅拌后取出自然晾干,置于 SL200C 型接触角测量仪进行接触角测量。

### 1.3.4 Zeta 电位的测定

Zeta 电位的测定是分析矿物疏水性产生原因不可或缺的手段。本试验使用的是电泳测定白云石和氟磷灰石表面的 Zeta 电位,所用仪器为美国布鲁克海文仪器公司 Zeta 电位测定仪。

### 1.3.5 X 射线光电子能谱(XPS)

X 射线光电子能谱(XPS)主要应用于药剂在矿物表面吸附的微观信息,首先检测矿物表面的谱图,然后检测吸附药剂后矿物表面的谱图,分别对矿物表面的钙、镁、氧、硫等元素的光谱进行拟合,XPS 测试仪器是美国的 VG MultiLab 2000 的 X 射线光电子能谱仪。X 射线源为 Al  $k\alpha$  射线( $h\nu = 1\,486.6$  eV),采用 C 1s ( $E_b = 284.6$  eV)进行能量校正。

## 2 结果与讨论

### 2.1 捕收剂的结构表征

#### 2.1.1 捕收剂的红外光谱分析

棕榈酸(a)和 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠(b)的FT-IR

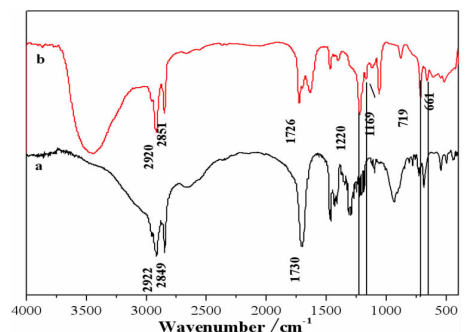


图1 棕榈酸(a)和 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠(b)的FT-IR图谱  
Fig. 1 FTIR spectra of palmitic acid (a) and sodium  $\alpha$ -sulfonate palmitate (b)

图谱如图 1 所示。由于棕榈酸中存在长链烷基,谱带 a 中  $2920\text{ cm}^{-1}$  处和  $2851\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $-\text{CH}_2-$  的 C-H 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰,  $1726\text{ cm}^{-1}$  处的强峰对应的是 C=O 伸缩振动峰;由谱带 b 可知,棕榈酸磺化后,谱带中在  $719\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的吸收峰,属于 C-S 的伸缩振动峰,又在  $1220\text{ cm}^{-1}$  处和  $1169\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $-\text{SO}_3$  的反对称伸缩振动和对称伸缩振动谱带,在  $661\text{ cm}^{-1}$  处出现了 S=O 的伸缩振动谱带,验证了目标产物中存在磺酸基。

### 2.1.2 捕收剂的核磁共振分析

核磁共振的方法作为解析物质质子结构的有效手段,具有高效、准确、量化等特点。为了更好地判断合成固体的分子结构,我们对合成的产物  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠进行了  $1\text{H-NMR}$  分析,结果如图 2 所示。

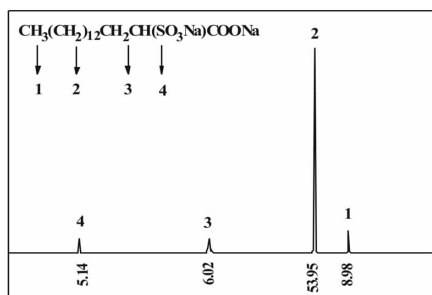


图 2  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的  $1\text{H-NMR}$  谱图

Fig. 2  $1\text{H-NMR}$  spectra of sodium  $\alpha$ -sulfonate palmitate

表 1  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的  $1\text{H-NMR}$  谱图解析结果

Table 1  $1\text{H-NMR}$  spectra analysis results of sodium  $\alpha$ -sulfonate palmitate

编号	化学位移	分裂峰	质子数目
1	0.876	单峰	3
2	1.252	单峰	24
3	2.237	三重峰	2
4	3.545	单峰	1

根据  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的分子结构,对其自旋系统进行分析,解析目标产物的质子分布结果如表 1 所示。

通过上述分析可以看出,合成的产物为  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠,其分子式为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$ 。

## 2.2 捕收剂的单矿物浮选试验

### 2.2.1 pH 值对氟磷灰石与白云石的可浮性影响

浮选过程中矿浆 pH 值是影响矿物浮选指标的重要因素,由于磷矿反浮选中矿浆介质处于酸性条件,本试验只在酸性条件下改变矿浆 pH 值,通过加入质量浓度为 2% 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液进行调节,加酸反应 3 min 后

测定矿浆 pH 值,固定油酸浓度和  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠用量为  $5.0 \times 10^{-5}\text{ mol}$ ,分别考察氟磷灰石和白云石在油酸(OA)和  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠(SPA)体系中的可浮性,浮选回收率结果如图 3 所示。

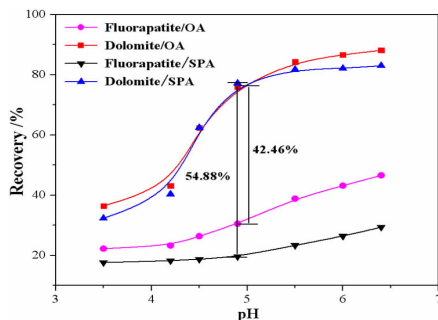


图 3 氟磷灰石和白云石在不同 pH 值下的可浮性

Fig. 3 Floatability of the fluorapatite and dolomite with different pH values

由图 3 可知,在  $\text{pH} = 3.5 \sim 6.5$  的酸性条件下, $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠对氟磷灰石和白云石的可捕收能力稍弱于油酸,但对两种矿物的分选性是明显优于油酸。当  $\text{pH} = 4.9$  时, $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠体系中氟磷灰石与白云石的回收率相差达到 54.88%,而油酸体系中两种矿物的回收率相差仅为 42.46%。由此可知, $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠作为捕收剂具有选择性强的优点,对氟磷灰石和白云石的分离效果显著,推测其在实际矿物浮选中具有潜在分选性。单一使用  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠作为捕收剂,虽能保证氟磷灰石和白云石的高分选性,但白云石的回收率为 78.63%,还达不到强捕收剂的性能要求,因此,需要对  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的药剂用量进一步考察。

### 2.2.2 捕收剂用量对氟磷灰石和白云石的可浮性影响

本节通过改变捕收剂的用量,控制矿浆 pH 为 4.9 左右,分别考察油酸(OA)和  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠(SPA)用量对氟磷灰石和白云石的可浮性影响,浮选回收率结果如图 4 所示。

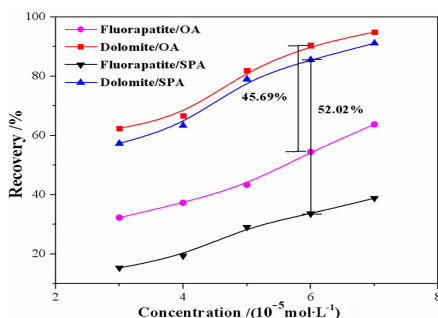


图 4 氟磷灰石和白云石在药剂用量作用下的可浮性

Fig. 4 Floatability of the fluorapatite and dolomite with different reagent dosage

由图 4 可知,随着捕收剂用量的增大,氟磷灰石和白云石的回收率都是逐渐增高;但捕收剂对氟磷灰石和白云石的分选性呈逐渐减小趋势。当  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的药剂用量为  $7 \times 10^{-5}$  mol/L 时,白云石的回收率可达到 91.19%,但白云石与氟磷灰石的分选差异性减小,回收率差减小为 48.35%;降低  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的药剂用量为  $6 \times 10^{-5}$  mol/L 时,白云石与氟磷灰石的回收率差增加为 52.02%,白云石的回收率仍然保持为 87.65%。而当油酸的药剂用量为  $6 \times 10^{-5}$  mol/L 时,虽然白云石的回收率高达 91.03%,但白云石与氟磷灰石的回收率差仅为 45.69%。由此可知,通过适量增加  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的药剂量能显著提高白云石的回收率,同时还能保持氟磷灰石和白云石的分选性。

### 2.3 捕收剂的作用机理研究

#### 2.3.1 接触角的测定

图 5 为矿浆 pH=4.9 时  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠作用前后氟磷灰石(a,b)和白云石(c,d)的润湿接触角。如图所示,在 pH=4.9 的去离子水中,氟磷灰石和白云石的接触角分别为 22.75°和 34.18°,显示说明在酸性条件下氟磷灰石和白云石呈亲水性,可浮性差;但加入  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后,氟磷灰石与白云石的接触角分别增大为 38.06°和 68.12°,两种矿物在  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠作用下疏水性不同程度的增强,其中氟磷灰石的疏水性略微增强,而白云石的疏水性明显增强。由此可以看出,加入  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后,氟磷灰石和白云石的疏水性差异发生了改变,从而容易实现了两种矿物的分离。

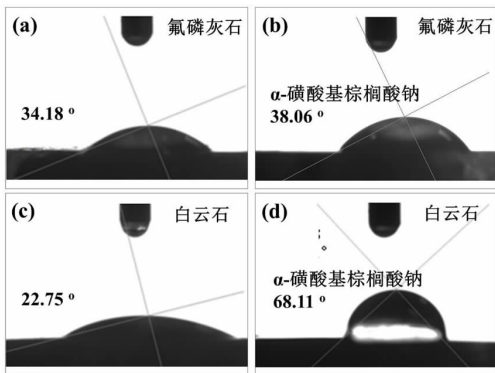


图 5 捕收剂作用前后氟磷灰石与白云石的润湿接触角  
Fig. 5 The wetting contact angle of the fluorapatite and dolomite before and after the function of collector

#### 2.3.2 红外光谱分析

采用红外光谱手段对捕收剂作用前后氟磷灰石和白云石的表面官能团变化展开研究,如图 6 所示。通过曲线 a 和曲线 b 的对比可以看出,曲线 b 中在 2 917

$\text{cm}^{-1}$ 和 2 849  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了  $-\text{CH}_3$  和  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰,但特征峰不明显,说明氟磷灰石表面只吸附了少量的  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠;通过曲线 c 和曲线 d 的对比可以看出,曲线 d 中明显出现了  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的特征峰,如 2 917  $\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰、2 849  $\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{CH}_2-$  伸缩振动吸收峰、1 701  $\text{cm}^{-1}$  的  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰和 1093  $\text{cm}^{-1}$  的  $-\text{SO}_3$

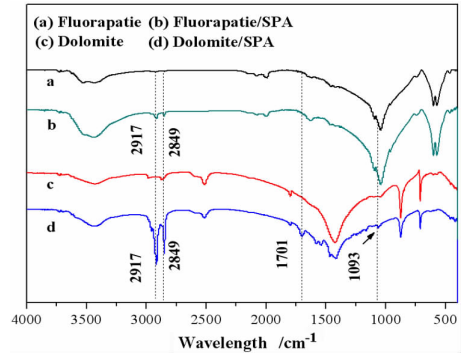


图 6 捕收剂作用前后氟磷灰石和白云石的 FT-IR 图谱  
Fig. 6 FTIR spectra of the fluorapatite and dolomite before and after the function of collector

伸缩振动吸收峰,表明白云石表面吸附了大量的  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠。由此可知,在弱酸性条件下,  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠更容易吸附在白云石表面,使其可浮性好于氟磷灰石而附着于气泡上浮。上述分析结果也与接触角的测定结果保持一致。

#### 2.3.3 Zeta 电位的测定

盐类矿物在水中具有一定的溶解能力,其晶格离子的水化作用会影响矿物的表面性质。氟磷灰石和白云石都具有较大的溶解度,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  在水中溶解时会生成钙盐沉淀和 Mg 镁盐沉淀而附着于矿物表面,引起矿物表面性质的变化,从而改变了矿物的表面电性,而表面电性的变化将直接影响其与捕收剂的吸附作用。因此,研究氟磷灰石和白云石的表面 Zeta 电位对捕收剂的浮选作用机理具有重要意义。

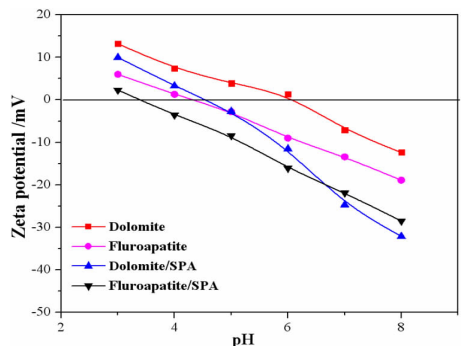


图 7 捕收剂作用前后氟磷灰石和白云石的 Zeta 电位  
Fig. 7 The zeta potential of the fluorapatite and dolomite before and after the function of collector



图7是 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠作用前后氟磷灰石和白云石的Zeta电位变化情况。如图所示,在自然条件下,随着溶液pH值的升高,氟磷灰石和白云石的Zeta电位整体上均呈下降趋势,氟磷灰石的零电点在pH=4~5之间,白云石的零电点在pH=6~7之间,需要注意的是在弱酸性条件下氟磷灰石与白云石的Zeta电位会出现较大差值,因此,钙镁质胶磷矿的反浮选工艺中,矿浆pH值选择在5~6之间。当加入 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后,白云石和氟磷灰石的Zeta电位都明显降低,当pH=5时,白云石的Zeta电位由+5 mV骤降到-29 mV,而氟磷灰石的Zeta电位由-8 mV只降到-10 mV,推测是 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠在白云石表面的吸附量大于在氟磷灰石上的吸附量所致,因为 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠中阴离子官能团更容易吸附在正电荷的白云石上,而不易于吸附在同时负电荷的氟磷灰石上,使得白云石表面吸附大量的 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠阴离子,从而导致白云石的Zeta电位负值很大。同时, $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠的加入明显增大了在弱酸性条件下氟磷灰石和白云石的Zeta的电位差值,从而容易实现两种矿物的分离。

### 2.3.4 SEM图像和EDX分析

采用SEM与EDX相结合的方法对捕收剂作用后的单矿物进行微观形貌的观察,如图8所示。由图a和图b可以看出,由于酸性条件下白云石和氟磷灰石表面都呈现了不同程度的溶蚀现象,白云石表面黏附了一定的微细颗粒,微细颗粒呈团聚状态;而氟磷灰石的表面显得平滑干净,未见明显的微细颗粒黏附现象。再结合EDX对单矿物微区进行面扫描,由图c和图d的分析谱图可知,捕收剂作用后的白云石和氟磷灰石的表面都存在一定量的C元素和S元素的分布,说明 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠对两种单矿物都产生了吸附行为,由此佐证了单矿物浮选试验中 $\alpha$ -磺酸基棕榈

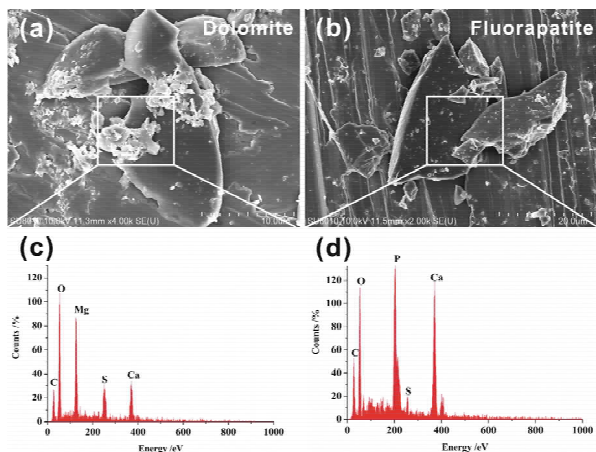


图8 捕收剂作用后的氟磷灰石和白云石的扫描电镜照片  
Fig. 8 Scanning electron micrograph of the fluorapatite and dolomite after the function of collector

酸钠作为捕收剂对白云石和氟磷灰石都具备吸附性。

### 2.3.5 XPS分析

X射线光电能谱可直接反映出矿物组成原子内层电子结合能,由此判断矿物表面电子迁移变化,从而证明捕收剂对矿物组成原子的作用机理。图9和图10分别为捕收剂作用前后氟磷灰石和白云石的XPS宽谱图,由图9和图10可以看出,氟磷灰石和白云石表面在吸附 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后,两种矿物中C1s的结合能都明显上升,而且在160 eV附近都出现S元素的特征峰,说明 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠与两种矿物的吸附状态属于化学吸附。

进一步证实 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠与矿物组成原子的结合状态,我们分别对氟磷灰石中的Ca元素和白云石中Mg元素的窄谱进行扫描分析,如图10所示,由图a可以看出,在自然条件下白云石中Ca 2p<sub>1/2</sub>和Ca 2p<sub>3/2</sub>的结合能分别为350.28 eV和346.98 eV,而矿物吸附 $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后,氟磷灰石中Ca 2p<sub>1/2</sub>和Ca 2p<sub>3/2</sub>的结合能分别提高为350.98 eV和347.18 eV,  $\Delta$ Ca

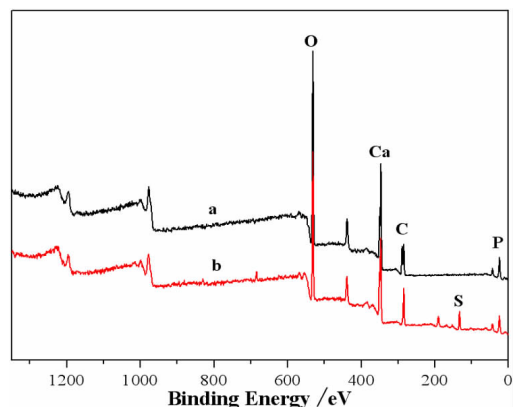


图9 氟磷灰石(a)与捕收剂作用后氟磷灰石(b)的XPS图谱

Fig. 9 XPS spectrum of the fluorapatite before (a) and after (b) the function of collector

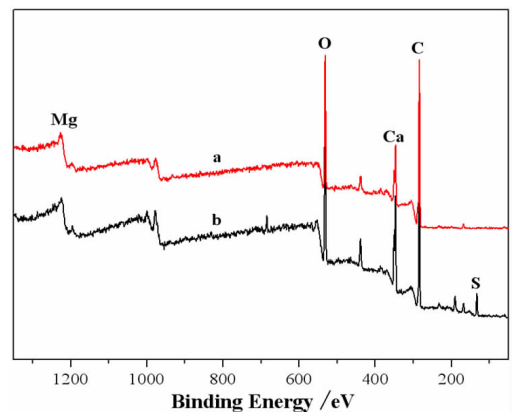


图10 白云石(a)与捕收剂作用后白云石(b)的XPS图谱  
Fig. 10 XPS spectrum of the dolomite before (a) and after (b) the function of collector

$2p_{1/2} = +0.60 \text{ eV}$ ,  $\Delta \text{Ca } 2p_{3/2} = +0.20 \text{ eV}$ ; 由图 b 可以看出, 在自然条件下白云石中 Mg 1s 的结合能为  $1\ 226.08 \text{ eV}$ , 而白云石吸附  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠后, 白云石中 Mg 1s 的结合能分别降为  $1\ 227.38 \text{ eV}$ ,  $\Delta \text{Mg } 1s = +1.30 \text{ eV}$ 。由此可以推测,  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠中的键合原子 O 因为电负性大, 使白云石中 Ca 原子和 Mg 原子的孤对电子向 O 原子方向发生偏移, Ca 原子和 Mg 原子上电子密度降低, 相应的原子核对核外电子的束缚能力加强, 导致了 Ca 原子和 Mg 原子的结合能提高。特别需要注意的是  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠中键合原子 O 对 Mg 原子上的电子吸引力明显强于对 Ca 原子上的电子吸引力, 这一点也解释了  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠对氟磷灰石与白云石的分选差异性。

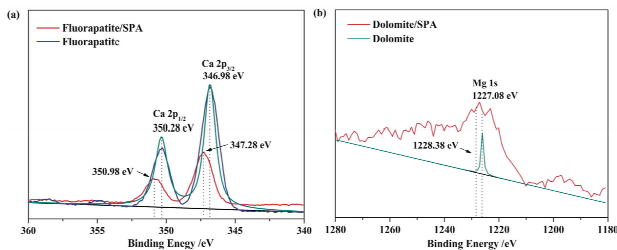


图 11 捕收剂作用前后氟磷灰石 Ca 2p 和白云石 Mg 1s 的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectrum of the fluorapatite Ca 2p (a) and dolomite Mg 1s (b) before and after the function of collector

### 3 结论

(1) 通过对棕榈酸的  $\alpha$  位进行结构功能修饰, 合成了一种高效的  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠捕收剂, 通过红外光谱和核磁共振波谱等分析手段进行结构表征, 研究表明, 根据其分子结构的自旋系统进行分析, 该捕收剂的分子结构式为  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COONa}$ 。

(2) 研究了新型  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠捕收剂对氟磷灰石和白云石的单矿物浮选性能, 试验结果表明了当浮选  $\text{pH} = 4.9$ ,  $\alpha$ -磺酸基棕榈酸钠捕收剂用量为  $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  时, 其对白云石的回收率为  $87.65\%$ , 而对氟磷灰石仅为  $35.63\%$ , 白云石和氟磷灰石回收率差值为  $52.02\%$ , 分选差异性明显优于传统脂肪酸。

(3) 通过测定接触角、扫描电子显微镜、红外光谱及 XPS 等分析手段阐明了新型捕收对氟磷灰石和白

云石的浮选作用, 由于酸性介质中白云石和氟磷灰石表面会呈不同程度的溶蚀现象, 该捕收剂对白云石和氟磷灰石表面阳离子产生的结合力不同, 从而表现出分选性的差异性。

### 参考文献:

- [1] 郭开希. 胶磷矿双反浮选的药剂与工艺研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
- [2] 朱一民, 周菁. 2018 年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2019(4): 1-10.
- [3] 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.
- [4] 甘顺鹏. 难选胶磷矿新型高效复配脱镁捕收剂的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [5] 肖坤明. 胶磷矿与白云石及石英的浮选分离[D]. 赣州: 江西理工大学, 2011.
- [6] 阮耀阳, 罗惠华, 张泽强, 等. 难选硅钙质胶磷矿正反浮选研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 38-41.
- [7] 李冬莲, 邹泽, 李洪强, 等. 胶磷矿同步反浮选的试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 23-27.
- [8] 陈建华. 浮选捕收剂的结构及其作用机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(4): 98-106.
- [9] Feng Zhou, Chunjie Yan, Hongquan Wang, et al. Flotation behavior of four C18 hydroxamic acids as collectors of rhodochrosite[J]. Minerals Engineering, 2015, 78: 15-20.
- [10] T. R. Boulos, A. Yehia, S. S. Ibrahim, K. E. Yassin. A modification in the flotation process of a calcareous-siliceous phosphorite that might improve the process economics[J]. Minerals Engineering, 2014, 69: 97-101.
- [11] 罗惠华, 童义隆, 李成秀, 等. 一种新型磷矿捕收剂的研制与浮选性能[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 23-27.
- [12] 黄齐茂, 邓成斌, 向平等.  $\alpha$ -氯代脂肪酸柠檬酸单酯捕收剂合成及应用研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 31-34.
- [13] Feng Zhou, Tao Chen, Chunjie Yan, et al. The flotation of low-grade manganese ore using a novel linoleate hydroxamic acid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 466: 1-9.
- [14] 王淀佐, 胡岳华. 浮选剂找药分子设计理论的应用与发展[J]. 矿冶工程, 1987, 7(2): 18-23.
- [15] 王淀佐, 姚国成. 关于浮选药剂的梦想: 浮选药剂结构-性能关系和分子设计[J]. 中国工程科学, 2011, 13(3): 4-11.
- [16] 胡岳华, 邱冠周, 王淀佐. 大分子浮选剂的作用原理与应用[J]. 国外金属矿选矿, 1993: 29-51.
- [17] 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, 1996.

# Synthesis of α – sulfonate – palmitic Acid Collector and Its Separation Performance for Dolomite and Fluorapatite

LIANG Huan, DAI Dian, HE Dongsheng, PAN Zhiquan

Wuhan Institute of Technology, National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorus Resources, Wuhan 430073, China

**Abstract:** Based on the modification of the structure and function of palmitic acid and derivation of functional groups, the α – sulfonate – palmitic acid collector (SPA) was synthesized, which showed highly different selectivity for collecting dolomite and fluorapatite. The results of the single mineral flotation test showed that the recovery of dolomite was 87.65% while the recovery of fluorapatite was only 35.63% with the pH value close to 5 and the SPA dosage of  $6 \times 10^{-5}$  mol/L. A variety of analytical methods such as Zeta potential, SEM, EDX and XPS were used to investigate the mechanism of action of the collector on the mineral surface, which confirmed the adsorption of this collector on the surface of dolomite and fluorapatite is chemical adsorption.

**Key words:** phosphate ore; fluorapatite; dolomite; sulfo fatty acid; flotation

引用格式:梁欢,代典,何东升,潘志权. α – 磺酸基棕榈酸捕收剂的合成及其对白云石和氟磷灰石的分选性能研究[J]. 矿产保护与利用, 2020,40(2):23 – 29.

Liang H, Dai D, He DS and Pan ZQ. Synthesis of α – sulfonate – palmitic acid collector and its separation performance for dolomite and fluorapatite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 23 – 29.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)