

铝硅酸盐矿物浮选中捕收剂的设计合成 及浮选机理的研究

谭凯旋¹, 曹 杨¹, 王清良^{1,2}, 曹学锋²

(1. 南华大学 核资源工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 铝土矿中脉石主要为高岭石、伊利石和叶蜡石等铝硅酸盐矿物, 可以采用反浮选脱硅即通过选用合适的捕收剂将这些脉石矿物浮出. 本文针对某铝土矿, 结合 Curis² 软件中的高岭石晶体模型分析, 从亲矿物基和非极性基两方面设计合成多胺类捕收剂 DN₁₂. 通过浮选实验、浮选溶液化学计算、动电位测定和红外光谱测定研究该新型药剂对铝硅酸盐矿物的浮选作用及其机理. 该捕收剂相对于常规捕收剂对铝硅酸盐矿物有更好的捕收效果, 有效浮选 pH 区间为 4~10. 该捕收剂与铝硅酸盐矿物的作用以静电作用为主, 同时也有氢键作用, 从而增强了对矿物的捕收能力.

关键词: 铝土矿; 铝硅酸盐矿物; 捕收剂; 反浮选

中图分类号: TD952; TD923 **文献标识码:** B

Design and Synthesis of Collectors for Flotation of Aluminosilicate Minerals and Flotation Mechanism

TAN Kai-xuan¹, CAO Yang¹, WANG Qing-liang^{1,2}, CAO Xue-feng²

(1. School of Nuclear Resources Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: The gangues in bauxite are mainly aluminosilicate minerals such as kaolinite, illite and pyrophyllite. Reverse flotation is adopted to remove silicon, i. e., these gangue minerals are floated using suitable collectors. Aimed to some bauxite mine, and based on analysis of crystal model of kaolinite using Curis² software, Polyamines collectors DN₁₂ were designed and synthesized from two aspects of mineral group and non-polar group in the paper. The effects of this new collectors on flotation of aluminosilicate minerals and the flota-

tion mechanisms were studied by flotation experiments, chemical calculation of flotation solutions, zeta potential, and infrared spectrum, respectively. The new collectors have a better effectiveness for catching aluminosilicate minerals than conventional collectors, and the pH ranges of effective flotation are 4 ~ 10. The action of DN₁₂ on aluminosilicate minerals was mainly electrostatic adsorption, and also hydrogen bonding which increase the catching capacity to minerals.

key words: bauxite; aluminosilicate minerals; collectors; reverse flotation

0 前言

我国铝土矿中普遍含有较高的铝硅酸盐脉石矿物,反浮选是目前这类铝土矿脱硅和开发利用的最有效的方法^[1-5]. 对某铝土矿的矿石进行多元素分析、含铝矿物的物相分析、矿物组成及含量分析表明,该矿主体矿物是一水硬铝石,主要脉石矿物是高岭石、伊利石和叶蜡石等铝硅酸盐矿物. 研究该铝土矿的反浮选脱硅,主要是研究一水硬铝石与高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选分离. 本文在研究主要脉石矿物高岭石、伊利石和叶蜡石的晶体结构、表面性质和浮选行为之间的关系的基础上,进一步研究铝硅酸盐矿物有效捕收剂的设计和合成及其捕收机理.

1 铝硅酸盐矿物捕收剂的分子设计

对一水硬铝石型铝土矿捕收剂进行设计之前,我们通过分子模拟以及对大量基础研究的总结研究了高岭石、伊利石和叶蜡石的晶体结构、表面性质和浮选行为之间的关系. 从而提出浮选脱硅新捕收剂的设计路线.

1.1 亲矿物基设计

在反浮选体系中,捕收剂的作用是浮出铝硅酸盐矿物,即与铝硅酸盐矿物作用. 从铝硅酸盐矿物的荷电性质可知,选取阳离子捕收剂对浮选出铝硅酸盐矿物有利. 那么,以 N 原子为亲固原子的捕收剂应为一水硬铝石型铝土矿反浮选捕收剂设计的首选. 由于我国一水硬铝石型铝土矿资源中主要含硅矿物是高岭石和叶蜡石,而叶蜡石的可浮性强于高岭石,所以以叶蜡石为例.

我们利用计算机工作站上的 Curis² 软件中的高岭石晶体模型,计算出主要解理面(001)晶面上部分原子的态密度(图 1)来进一步确定亲矿物基.

由图 1 可知,高岭石(001)晶面的 HOMO 主要是由氧原子的 P 轨道组成,那么,在高岭石与亲电性药剂作用时,参与反应的是氧原子. 对捕收剂,若亲固原子为 N 时,其捕收剂易成为阳离子

(如 RN⁺H₃),或本身就是阳离子(如季胺盐),易与氧形成氢键或静电吸附,对浮选有利.

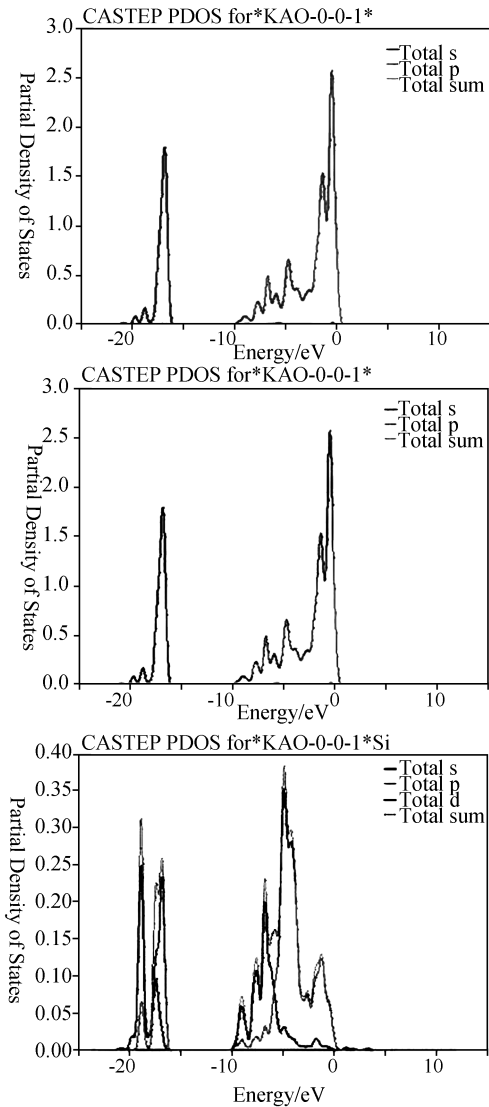


图 1 高岭石{001}表面原子的部分态密度
Fig.1 Density of states of atoms in {001} surface of kaolinite

十二胺是常用的阳离子捕收剂,图 2 是用十二胺(DDA)浮选一水硬铝石型铝土矿中三种主要脉石矿物的回收率与 pH 值关系图. 可见,十二胺对铝硅

酸盐矿物捕收力都不强. 因此, 加强新捕收剂的选择性和对铝硅酸盐特别是高岭石的捕收能力是一水硬铝石型铝土矿反浮选新捕收剂的设计方向, 矿物新型捕收剂的结构特点应能增加捕收剂的吸附活性点或增加亲固基团的电子效应, 使其更易阳离子化.

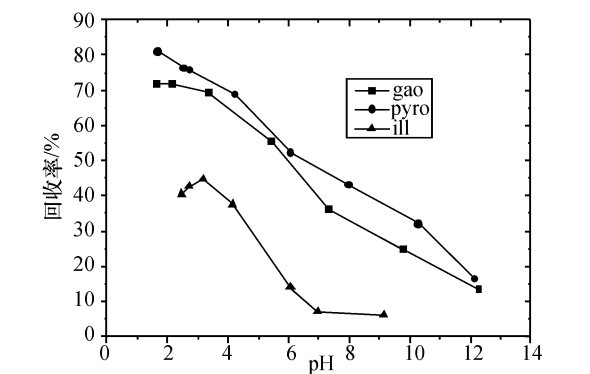
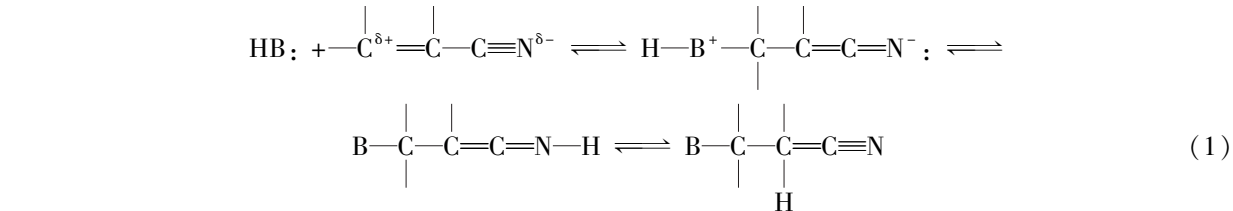


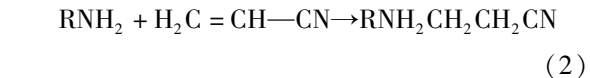
图 2 DDA 的捕收性能与 pH 值的关系
($c_{\text{DDA}} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

Fig.2 The catching capacity of DDA as a function of pH

基于以上观点, 本文选定多胺来增加吸附活性点. N 原子的加入, 将增加捕收剂的吸附活性点, 增加捕收性, 但 N 原子数不宜过多, 否则, 亲水性增强, 起到的是抑制作用. 因此, 设计为两个氮原子, 为合成方便, 本论文选用了 1, 3 - 丙二胺型, 结构为: $\text{—NH—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NH}_2$.



式中, HB 是亲核试剂, B: 为亲核原子.
反应的结果, 亲核反应物加成到上.
丙烯腈正是活化后的烯烃, 能发生插烯作用. 脂肪胺是碱, 是亲核试剂, 两者在一定条件下易发生亲核加成反应^[7], 生成 3 - 取代氨基 - 丙腈. 主反应式为:



可能发生的副反应是:
1) 丙烯腈的聚合反应, 反应式为:
$$n\text{H}_2\text{C} = \text{CH—CN} \rightarrow \left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH} \\ | \\ \text{CN} \end{array} \right\}_n \quad (3)$$

2) 脂肪胺对碳 - 氮三键的亲核加成, 反应

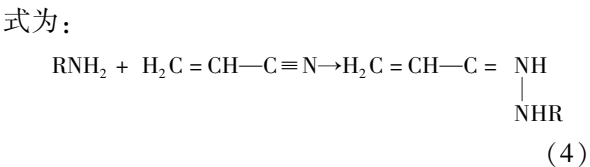
1.2 非极性基设计

非极性基对浮选药剂的性能有多方面的影响^[2]: 非极性基的组成和结构决定了浮选药剂在矿浆中溶解分散能力; 非极性基相互间的缔合作用能影响药剂在矿物表面吸附牢固程度; 非极性基的极性效应 (诱导效应和共轭效应) 间接影响极性基键合原子的配位能力; 非极性基的体积大小还能影响药剂向矿物表面的接近. 其中最最重要的一项是 非极性基的结构和大小决定了药剂是否有足够的疏水能力使浮选发生. 因此, 在进行非极性基设计时, 主要考虑非极性基键的长短.

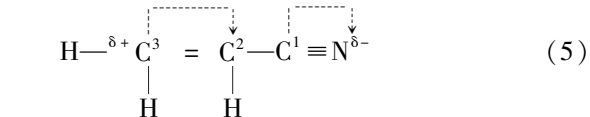
研究表明, 阳离子捕收剂 (如十二胺) 与硅酸盐矿物作用是物理吸附^[3] 为主, 由于吸附方式多样性 (可单分子层吸附, 也可多分子层吸附), 加上吸附的可逆性, 非极性基链长的量化非常困难. 但由于氧化矿及硅酸盐矿物的亲水性强, 捕收剂的疏水链宜采用长链^[4]. 本论文选定十二烷基、十四烷基、十六烷基和十八烷基为研究的捕收剂的非极性基链长.

1.3 DN₁₂ 的合成

烯烃具有碱性, 在一般情况下不能与亲核试剂发生加成反应^[5]. 但当双链上碳链有强吸电子基团, 如 —CN 、 —F 、 —COOR 等时, 由于诱导效应与共轭效应, 发生插烯作用, 结果导致插烯系统的末端碳原子能象羰基碳原子一样的方式与碱发生反应^[6]:



对丙烯腈 ($\text{H}_2\text{C}^3 = \text{C}^2\text{H} - \text{C}^1\equiv\text{N}$), C^1 与 C^2 和 $\text{C}^3\text{p} - \pi$ 共轭, 由于 N 原子的吸电子效应, 共轭体系的电子云向 N 上转移:

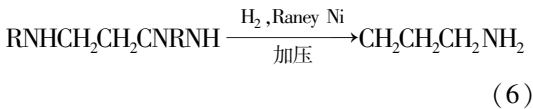


因此, 丙烯腈分子中三个碳原子上的电子密度顺序为 $\text{C}^1 > \text{C}^2 > \text{C}^3$. 当在丙烯腈分子上发生亲核加成反应时, C^3 的活性远强于 C^1 . 所以, 发生如

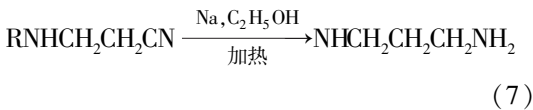
式(4)的副反应很少.

从上面分析得知,脂肪胺与丙烯腈加成,主要副反应是丙烯腈的聚合反应,控制该反应的发生,将有利于脂肪胺对丙烯腈的亲核加成反应.

腈的还原,通常采用催化氢化,反应式为^[8]:



催化氢化反应产率高,但存在许多弊端,如:催化剂制备困难,且易中毒;需在高压釜中加压进行;操作麻烦等.如使用活泼金属(如钠、钾)与供氢化合物(通常用醇)反应产生质子氢还原,可使还原反应在常压下进行,操作易控制. 本论文选用金属钠与乙醇作还原剂来还原腈^[9-10],也可较高产率制备 N-烷基-1,3-丙二胺类化合物,反应式为:



2 合成捕收剂 (DN₁₂) 与十二胺 (DDA) 的浮选性能比较

在不同的 pH 条件下分别对新捕收剂 DN₁₂ 对高岭石、叶蜡石和伊利石的捕收性能进行了实验,为了对比同时还对传统的捕收剂 DDA 对这三种矿物的捕收性能进行了实验. 结果(图 3)表明, DN₁₂ 的浮选性能明显优于 DDA. DN₁₂ 对高岭石、叶蜡石和伊利石具有很强的捕收能力,在较宽的 pH 值(4~10)范围内,都能对高岭石较好地捕收;DDA 浮选趋势是随 pH 值的升高而下降, DDA 与 DN₁₂ 相比,对高岭石的捕收除在强酸性条件下较好外,其它条件下均不算好. 因此,选取一水硬铝石的优良抑制剂作配合, DN₁₂ 将可能成为用于铝土矿反浮选,有效分离一水硬铝石和铝硅酸盐矿物的优良捕收剂.

3 DN₁₂ 的浮选机理研究

浮选试验在 SFG 挂槽浮选机上进行,使用电泳仪测量药剂与矿物作用后的动电位,并使用 Nicolet FTIR-740 型傅立叶变换红外光谱仪上用漫反射法测定药剂作用前后的红外光谱.

3.1 电化学讨论

测得的高岭石、叶蜡石和伊利石在纯水水中的 ζ-电位随 pH 值变化的关系,三种矿物在纯水水中的等电点(IEP)分别为:高岭石 3.6,叶蜡石 1.8,伊利石 3.4.

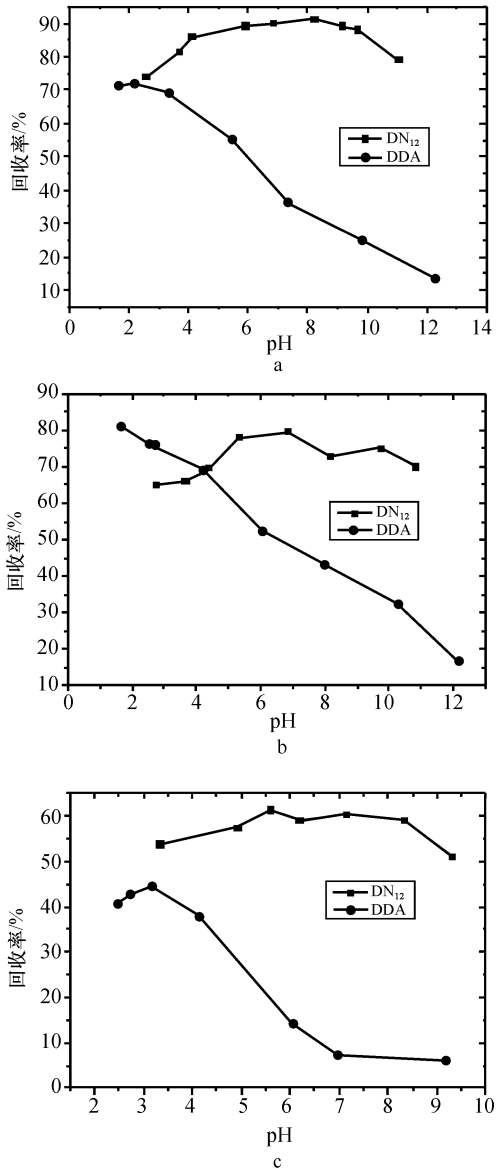


图 3 DN₁₂ 浮选高岭石 a、叶蜡石 b 和伊利石 c 的性能比较
Fig.3 The flotation capacity of kaolinite a, pyrophyllite b and illite c by DN₁₂ and comparing with DDA

在广泛的 pH 值范围, DN₁₂ 可使三种单矿物的 ζ-电位有不同的升高,高岭石、叶蜡石和伊利石的等电点由 3.6、1.8 和 3.4 分别变为 5.4、3.2 和 4.6,说明该药剂在矿物表面发生了吸附.

图 4 是 DN₁₂ 对铝硅酸盐矿物作用前后,在不同 pH 条件下矿物表面动电位的变化差值与 pH 值的关系曲线. 可以看出: DN₁₂ 作用后,叶蜡石的表面 ζ-电位变化最大,高岭石次之,伊利石的 ζ-电位变化最小,表明, DN 系列药剂在三种矿物表面静电吸附能力可能是叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石,这正是 DN 系列药剂对三种铝硅酸盐矿物的

捕收顺序. 而且, DN 系列药剂作用后, 三种铝硅酸盐矿物的 ζ -电位变化均在 pH4 ~ 8 范围出现极大值, 说明在该 pH 范围内 DN 系列药剂在矿物表面的吸附能力强, 捕收能力强.

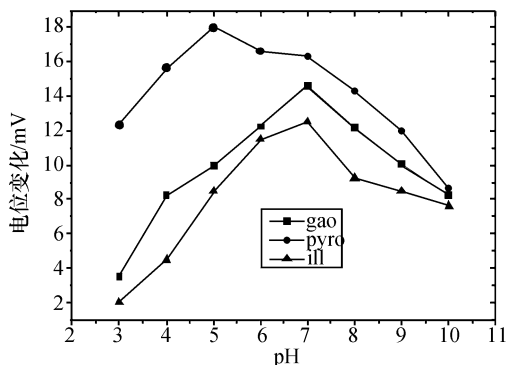


图4 DN₁₂对高岭石、叶蜡石和伊利石作用前后的动电位差值

Fig.4 The differences of zeta potential of kaolinite, pyrophyllite and illite between after and before action by DN₁₂

3.2 溶液化学讨论

通过大量的浮选溶液化学计算可以作出 DN₁₂ 的 lg C—pH 图, 结果示于图 5.

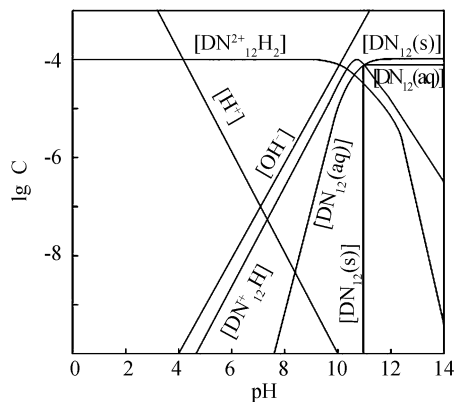


图5 DN₁₂溶液各组分的浓度对数图

Fig.5 Thediagram of concentration of components in DN₁₂ solutions vs pH

从图 5 可看出: 当 DN₁₂ 的初始浓度大于 S 时, 会产生 DN₁₂ 的分子沉淀; 当 pH > pH_s 后, [DN₁₂²⁺·H₂] 和 [DN₁₂⁺H] 都会急剧下降. 因此, 对矿物产生静电作用的有效 pH 范围应是 pH_{iep} ≤ pH ≤ pH_s. 图 6 是使用 DN₁₂ 为捕收剂, 浮选铝硅酸盐矿物的回收率—pH 曲线图. 用 DN₁₂ 的溶液化学行为结合矿物的晶体特性可很好地解释这种浮选现象:

实验测得铝硅酸盐矿物的等电点是叶蜡石 1.8, 高岭石 3.6 和伊利石 3.2, 在 4 < pH < 9 之间, 药剂以二价阳离子 [DN₁₂²⁺·H₂] 为主要组成部分, 静电吸附作用占其主要地位, 因矿物的表面电位随 pH 值的升高而变得更负, 静电吸附效果也随之加强, 故捕收效果随 pH 值的升高而变好; 当在 pH_s > pH > 9 之间, 二价阳离子 [DN₁₂²⁺·H₂] 的浓度随 pH 值的升高而开始减少, 即静电吸附的有效成分减少, 捕收效果开始变差, 回收率回落, 在 pH > pH_s 后, DN 系列药剂形成分子沉淀, 静电吸附的有效成分急剧减少, 浮选回收率将随 pH 值的升高而急剧下降. 图 6 的铝硅酸盐矿物的浮选回收率—pH 曲线正是如此. 同时, 对高岭石和叶蜡石, 与 DN 药剂的作用除了静电吸附作用外, 氢键作用仍起着重要的促进捕收作用, 在静电有效作用区间 4 < pH < 10.9, 氢键作用促进了高岭石和叶蜡石的捕收, 因此, 高岭石和叶蜡石的浮选回收率都很好.

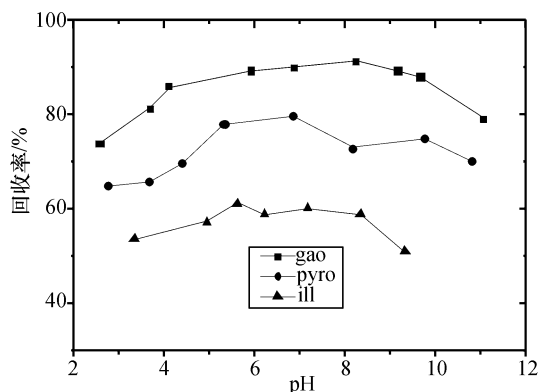


图6 DN₁₂的捕收性能与 pH 值的关系

(c_{DN12} = 2 × 10⁻⁴ mol/L)

Fig.6 The catching capacity of DN₁₂ as a function of pH

3.3 多胺类化合物与矿物作用的红外光谱

图 7 是 DN₁₂ 高岭石作用前后的红外谱图. 图中, 高岭石的 O—H 键特征伸缩振动吸收峰在 3 671.19 和 3 619.683 cm⁻¹ 处, 另两重峰 (在 3 668 和 3 526 cm⁻¹) 被覆盖, 不明显; Si—O 键特征伸缩振动吸收峰在 1 113.585 和 1 010.824 cm⁻¹ 处; Al—O 键特征伸缩振动吸收峰在 914.910 cm⁻¹ 处; H—O—H 键的特征弯曲振动吸收峰在 1 639.253 cm⁻¹ 处; 在 1 933.742 和 1 824.355 cm⁻¹ 处的两个吸收峰可能是硅氧四面体的伸展振动吸收峰的反映. 在 DN 与高岭石作用后的红外图谱中, 由于合成胺均配成胺盐, 胺离子上 N 原子的配位数发生改变, 在 3 400 cm⁻¹ 附近的 N—H 键伸缩

振动吸收峰消失,在 $3\,000 \sim 2\,800\text{ cm}^{-1}$ 间出现了两处 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,在 $1\,600 \sim 1\,400\text{ cm}^{-1}$ 间出现了胺盐态的 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动吸收带,覆盖了硅氧四面体的伸展振动吸收峰,说明高岭石表面有胺离子吸附存在,体现了多胺类捕

收剂与高岭石发生了静电吸附作用,同时,高岭石的 $\text{O}-\text{H}$ 键在 $3\,671.19\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰在与多胺类捕收剂作用后向低波数方向移动变为 $3\,651.207\text{ cm}^{-1}$,说明多胺类捕收剂与高岭石有氢键作用。这种氢键作用增强了药剂对矿物的捕收。

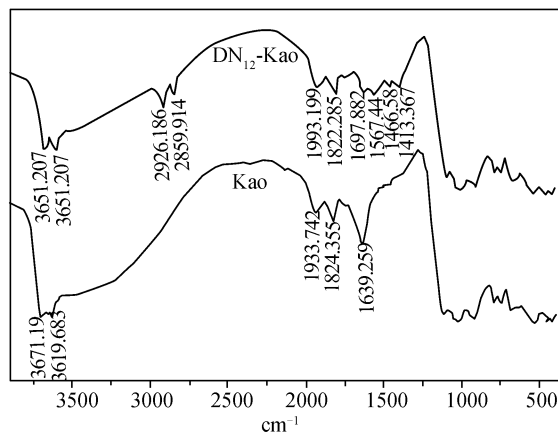


图 7 DN_{12} 对高岭石作用前后的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of kaolinite treated before and after action by DN_{12}

4 结 论

1) 根据矿物晶体特性及表面性质,确定捕收剂的极性基团设计以 N 为主体,并从增加捕收剂的吸附活性点和增加亲固基团中 N 原子的电子效应出发,选定了 $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2-$ 作为极性基团;从矿物的亲水性强,药剂的疏水能力要强等方面着手,选定 $n-\text{C}_{12}\text{H}_{25}-$ 作为非极性基链。

2) 多胺类化合物 DN_{12} 的合成采用脂肪胺或脂肪醇对丙烯腈的亲核加成,再在金属钠与乙醇存在条件下还原而成。

3) 合成的三类药剂均能显著改变铝硅酸盐矿物表面的 ζ -电位,体现了这三类药剂与矿物发生了作用,与常规捕收剂 DDA 比较,合成的阳离子捕收剂 DN_{12} 浮选铝硅酸盐矿物,捕收能力明显优于 DDA 。用 DN_{12} 浮选铝硅酸盐矿物,有效浮选 pH 区间是 $\text{pH } 4 \sim 10$ 。

4) 合成的药剂与矿物作用前后的红外光谱以及结合说明: DN_{12} 与铝硅酸盐矿物的作用以静电作用为主,同时与矿物发生了氢键作用,从而增强了药剂对矿物的捕收。

参考文献:

[1] 方启学,黄国智.我国铝土矿资源特征及其选矿脱硅

技术[J].国外金属矿选矿,2000(5):11-16,44.

[2] 胡岳华,蒋昊,邱冠周,等.一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学[J].中国有色金属学报,2001,11(1):125-130.

[3] 凌石生,张文彬.铝土矿反浮选脱硅药剂研究概述[J].国外金属矿选矿,2008(2):20-24.

[4] Guan F,Zhong H,Liu G Y,et al. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China,2009,19(1):228-234.

[5] Huang C B,Zhang L,Wang Y H,et al. Separation of aluminosilicates and diaspore from diasporic-bauxite by selective flocculation[J]. Journal of Central South University of Technology,2008,15(4):520-525.

[6] 周瑜林,王毓华,胡岳华,等.金属离子对一水硬铝石和高岭石浮选行为的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2009,40(2):268-274.

[7] 洪汉烈,铁丽云,闵新民,等.高岭石矿物表面化学的量子化学研究[J].武汉理工大学学报,2005,27(1):25-29.

[8] 彭兰,曹学锋,杜平.铝硅酸盐矿物捕收剂的设计研究[J].广西民族学院学报:自然科学版,2005,11(2):90-93.

[9] WANG D Z. Mineral processing and metallurgical reagent design [M]. Changsha: Central south university press,1996:271.

[10] 范新刚,王海华,胡志华,等. $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (或 $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$) 催化剂催化丙烯腈聚合反应[J].高分子材料科学与工程,2004,20(1):94-96.