

## 十二烷基胍对铝硅矿物的浮选分离

夏柳荫<sup>1,2</sup>, 刘广义<sup>2</sup>, 钟宏<sup>2</sup>, 王帅<sup>2</sup>, 赵声贵<sup>2</sup>

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300072

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用含有胍基的长碳链季铵盐作捕收剂, 研究一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石单矿物的浮选行为、铝硅人工混合矿样的浮选分离以及河南铝土矿的精选。结果表明: 在捕收剂用量为  $2 \times 10^{-4}$  mol/L 条件下, 在广泛的 pH 范围内, 十二烷基胍对硅酸盐矿物具有较好的捕收能力, 平均浮选回收率可达 80%; 强碱性条件下, 一水硬铝石的浮选回收率从 80% 急剧下降至 20%, 与高岭石、叶腊石和伊利石之间形成较大差异; 以十二烷基胍为捕收剂可望实现铝硅矿物反浮选分离; 实际铝土矿(原矿铝硅比为 5.70)经过反浮选脱硅, 精矿铝硅比达 11.08, 铝浮选回收率为 75%; 与传统的阳离子捕收剂十二胺相比, 胍类阳离子捕收剂对硅酸盐矿物浮选能力强、受 pH 的影响小, 是一种新型高效的铝硅矿物浮选分离捕收剂。

**关键词:** 十二烷基胍; 一水硬铝石; 硅酸盐矿物; 浮选; 分离

中图分类号: TD 923; TD 925

文献标识码: A

## Flotation separation of diaspore from aluminosilicates by using dodecylguanidine

XIA Liu-yin<sup>1,2</sup>, LIU Guang-yi<sup>2</sup>, ZHONG Hong<sup>2</sup>, WANG Shuai<sup>2</sup>, ZHAO Sheng-gui<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** The flotation behaviors of diaspore and aluminosilicate minerals including kaolinite, pyrophyllite and illite, the flotation separation of artificial mixed minerals with diaspore and aluminosilicates were all investigated, and the flotation of one bauxite ore by using a guanidine cationic surfactant dodecylguanidine sulfate was also studied. The results show that with  $2 \times 10^{-4}$  mol/L dodecylguanidine collector, the floatabilities of kaolinite, pyrophyllite and illite are good, with average recovery rates of about 80%. Whereas the flotability of diaspore is pH-dependent in alkaline region, and the recovery rate drops from 80% to 20%. So the flotation separation of diaspore against the aluminosilicates is feasible by using guanidine collector in high alkaline. When the bauxite ore has the mass ratio of Al to Si of 5.70, the obtained concentrate has the mass ratio of Al to Si of 11.08, and the recovery rate of Al is 75%. Comparing with dodecylamine, the dodecylguanidine is an effective collector because of its strong collecting power and pH-independence.

**Key words:** dodecylguanidine; diaspore; aluminosilicate; flotation; separation

我国铝土资源丰富, 但多为一水硬铝石型, 脉石矿物主要是高岭石、伊利石和叶蜡石等, 铝硅比在 4~6 之间, 平均品位不高<sup>[1]</sup>。为给拜耳法氧化铝生产工艺提供铝硅比大于 8.0 的优质原料, 铝土矿石需要进行

**基金项目:** 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623701); 全国博士学位论文作者专项资金资助项目(2007B52); 国家自然科学基金资助项目(50874118); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目

**收稿日期:** 2008-09-05; **修订日期:** 2008-11-05

**通讯作者:** 刘广义, 副教授, 博士; 电话: 0731-8879616; E-mail: guangyi.liu@163.com

预处理,以降低或脱除铝土矿中的含硅组分,提高原矿的铝硅比。目前应用正浮选脱硅方法处理我国较低品位的铝土矿后,已基本满足拜耳法生产用原矿要求<sup>[2]</sup>。但正浮选工艺存在上浮量大、药耗高、精矿中含有大量表面活性剂、脱水困难等不足。根据“浮少抑多”的浮选原则,反浮选工艺比正浮选脱硅更具发展前景。开展铝土矿反浮选脱硅研究,开发出能够实现铝硅矿物的选择性分离的高效捕收剂,为“选矿-拜耳法”成功应用于工业生产提供新途径。

十二胺(DDA)是反浮选工艺常用的阳离子捕收剂,曾被用于反浮选捕收石英,同时也被应用在铝土矿反浮选中。郭键等<sup>[3]</sup>详细研究了一水硬铝石和高岭石的浮选行为,并以十二胺盐酸盐作为捕收剂,在酸性介质(pH=3.5)及中性介质(pH=7.5)中添加调整剂ATNO进行反浮选分离研究,得到较好的分离效果,得到的精矿铝硅比大于11.0。但也有报道表明<sup>[1]</sup>,以DDA作为硅酸盐矿物捕收剂时,伊利石的可浮性相对较低(即使在pH=2时,回收率也低于60%),在pH值高于3.5后,伊利石的可溶性显著下降。为全面提高硅酸盐矿物的可浮性,近年来大量的阳离子表面活性剂被用于铝硅矿物的浮选<sup>[4-6]</sup>。例如,在捕收剂浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L时,N-(2-胺基乙基)-十二酰胺(AEDA)对高岭石表现出较强的浮选能力,回收率达到98%。对叶蜡石和伊利石的回收率约为80%。但AEDA对硅酸盐矿物的浮选受pH影响较大,随着矿浆pH的增加,浮选回收率迅速下降。一些季铵盐也被应用到铝土矿反浮选中。赵声贵等<sup>[7]</sup>考察了十二烷基三甲基氯化铵(1231)、十六烷基三甲基溴化铵(1631)和十八烷基二甲基苄基氯化铵(1827)对铝硅酸盐矿物的浮选行为。结果表明,十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基二甲基苄基氯化铵对硅酸盐矿物均具有较好的捕收性能,平均浮选回收率保持在80%以上且受pH值的影响较小。解决一水硬铝石与铝硅酸盐矿物的分离关键就在于开发出新型高效的捕收剂,能够实现对硅酸盐类矿物的

高效浮选,从而为铝土矿“选矿-拜耳法”的工业应用创造条件。

本文作者以含有胍基的长碳链化合物为阳离子捕收剂,系统地研究一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为,浮选分离了一水硬铝石与硅酸盐矿物的人工混合矿,并精选了河南铝土矿。同时,利用红外光谱研究分析胍类捕收剂与矿物表面的吸附机理,结合矿物晶体学、溶液化学和量子化学计算充分地讨论胍类捕收剂对矿物的浮选特点。

## 1 实验

### 1.1 矿样与试剂

一水硬铝石和高岭石单矿均取自河南矿床,伊利石和叶蜡石单矿分别取自浙江瓯海和青田选矿厂,各单矿物纯度均在90%以上,主要化学成分见表1。矿块被破碎后,人工选出纯净的单矿物用实验室型球磨机磨细,制成粒度小于76 μm的矿粉保存备用,部分矿粉继续用玛瑙研钵磨细至粒径小于5 μm供红外光谱分析。实际矿石来自河南某矿床,经化学分析,实际矿石的铝硅比为5.70。本研究中用到的胍类捕收剂为本实验室自行合成的十二烷基胍硫酸盐(DDGS)。NaOH和HCl均为分析纯,配制药剂及调浆时均使用一次蒸馏水。

### 1.2 实验方法

单矿物浮选试验在XFG5-35型挂槽式浮选机(吉林省探矿机械厂)上进行,主轴转速为1550 r/min。首先称取3.0 g矿物放入40 mL浮选槽中,加入30 mL蒸馏水。调浆1 min后,用HCl或NaOH调节pH值。再加入捕收剂搅拌3 min,浮选5 min。泡沫产品和槽底产品分别烘干称量并计算回收率,浮选流程如图1所示。实验用铝土矿矿样破碎至小于2 mm,混匀后

表1 铝硅单矿物的化学组成

Table 1 Chemical compositions of pure minerals

Mineral	Mass fraction/%								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	TFe	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Diaspore	1.61	77.87	0.099	0.830	0.44	3.28	0.013	0.014	0.19
Kaolinite	44.22	37.66	0.093	0.074	0.54	0.22	0.064	0.049	1.19
Illite	50.86	32.93	0.300	0.800	0.29	0.36	7.520	0.180	0.63
Pyrophyllite	61.57	31.10	0.013	0.810	0.18	0.19	0.049	0.120	0.35

备用。每次磨矿 500 g, 磨矿浓度为 50%, 在 XMB d 200 mm×400 mm 型球磨机中磨矿 11 min, 保证磨矿粒度小于 76 μm 的数量达 80%。精选时用 1.5 L XFD-63 型单槽浮选机, 具体浮选流程如图 2 所示。

单矿物的红外吸收光谱用 KBr 压片法测定。把 1 mg 的粒度小于 5 μm 矿粉与 200 mg KBr 粉末均匀混合, 压成薄片, 再用 AVATAR360 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)测定矿物压片的红外吸收光谱, 记录 4 000~500 cm<sup>-1</sup> 范围的光谱数据。

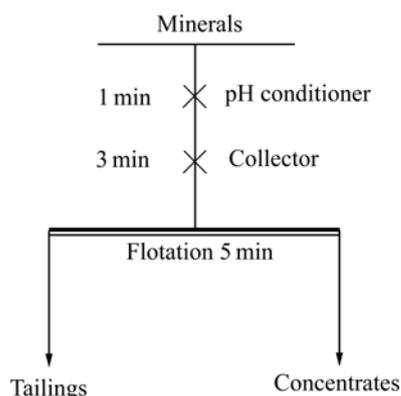


图 1 实验室单矿物浮选流程图

Fig.1 Flow sheet of forth micro-flotation of pure minerals

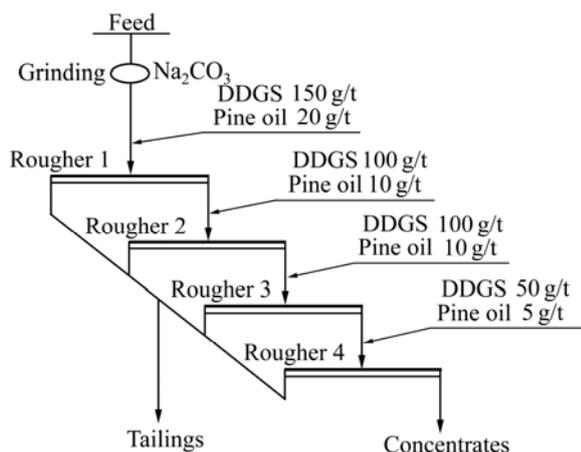


图 2 河南铝土矿反浮选流程图

Fig.2 Flow sheet of reverse flotation of bauxite ore

### 1.3 计算模型与方法

本文作者基于计算精确度和所耗机时的考虑, 采用了 DFT/B3LYP 方法进行模型优化和单点能计算<sup>[8-9]</sup>。首先, 从初始构型出发, 在 6-31G(d)基组水平上进行构型能量最小化, 再对已优化构型进行振动分析, 直至结果显示振动光谱中没有出现虚频率, 表明其对应势能面上极小点, 得到最优构型。最后利用最优构型计算能量、荷电、键长和键角等。量子化学计算使用 Gaussian 03 软件<sup>[10]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 浮选实验

#### 2.1.1 胍类捕收剂对矿物的浮选行为

图 3 所示为 DDGS 为捕收剂时矿浆 pH 对铝硅矿物回收率的影响。由图可见, 在较宽的 pH 值范围内, DDGS 对高岭石、叶腊石和伊利石表现出较强的捕收能力, pH=3.5~12 范围内, 平均浮选回收率在 80% 左右, 且受 pH 变化的影响较小, 即使在矿浆强碱性的条件下, 硅酸盐矿物的浮选回收率依然都保持在 70% 以上。然而, DDGS 对一水硬铝石的浮选受 pH 影响很大, 在酸性或弱碱性(pH<8)条件下, 一水硬铝石的平均回收率约为 86.4%, 而在强碱性(pH>8)条件下, 一水硬铝石的浮选回收率由原来的 80% 大幅降到 20%。此时, 不添加任何调整剂, 应用 DDGS 即可能实现一水硬铝石与高岭石、叶腊石、伊利石的浮选分离。

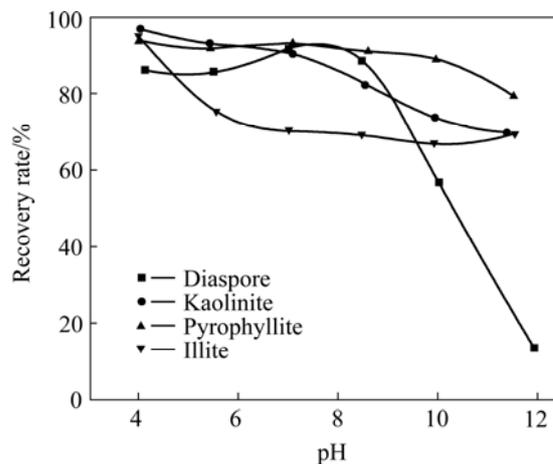


图 3 DDGS 为捕收剂时矿浆 pH 对铝硅矿物回收率的影响

Fig.3 Effect of pH on flotation recoveries of aluminosilicate minerals with  $2 \times 10^{-4}$  mol/L DDGS

研究胍类捕收剂浮选铝硅矿物的同时, 本实验还选用 DDA 作为阳离子捕收剂, 在相同试验条件下进行单矿物浮选实验, 结果如图 4 所示。由图可见, 在矿浆 pH 值小于 5 时, DDA 能有效浮选出铝硅矿物, 但与 DDGS 相比, 各矿物的浮选回收率相对较低。例如, DDGS 在 pH<5 时对高岭石的平均浮选回收率为 93.8%, 而用 DDA 则为 82.5%。当矿浆 pH 值大于 8.0 后, DDA 对铝硅矿物的浮选回收率显著下降。一水硬铝石回收率的下降速率稍大于硅酸盐矿物, 例如在

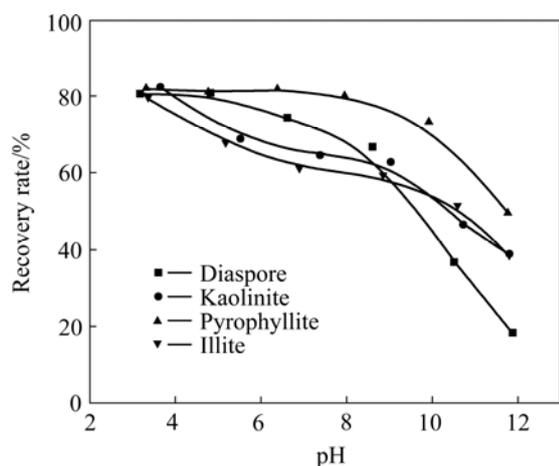


图4 DDA为捕收剂时矿浆pH对铝硅矿物回收率的影响

Fig.4 Effects of pH on flotation recoveries of aluminosilicate minerals with  $2 \times 10^{-4}$  mol/L DDA

pH=11.0时,一水硬铝石的回收率下降到40%左右,而高岭石、叶蜡石、和伊利石的回收率也分别下降为55%、62%和54.7%,这种情况下很难实现铝硅的浮选分离。总之,DDGS比DDA浮选硅酸盐矿物的效率高,pH变化对其影响小,尤其是在碱性条件下,依然能够保持对高岭石、伊利石和叶蜡石较高的浮选回收率,为铝硅矿物的浮选分离提供了有力保障,是一种新型高效的阳离子捕收剂。

### 2.1.2 胍类捕收剂对人工混合矿的浮选分离

图5所示为pH在8~12范围内, $2 \times 10^{-4}$  mol/L的胍类捕收剂对一水硬铝石和硅酸盐矿物的人工混合矿(质量比1:1)浮选分离。人工混合矿中硅酸盐矿物的浮选行为与单矿物的浮选行为基本一致,随着矿浆pH的增加,高岭石的浮选回收率从80%下降到70%,伊利石和叶蜡石的浮选回收率基本保持不变。一水硬铝石的浮选回收率也随着pH值的增加而有所降低。从图5中可以明显地看出,在碱性条件下,胍类捕收剂对一水硬铝石和3种硅酸盐矿物存在显著的浮选差异:高岭石、伊利石和叶蜡石的平均浮选回收率均在70%左右,而一水硬铝石的回收率却仅有20%,因此,DDGS能够有效地将一水硬铝石从铝土矿中选择性分离出来。

### 2.1.3 胍类捕收剂对铝土矿的精选

图2所示为胍类捕收剂对河南铝土矿的浮选分离流程,实验结果见图6。当pH值在9.5~11范围时,精矿的铝硅比可达到10.0以上,尤其当pH值为10.3左右时,精矿铝硅比呈现最大值为11.08,此时 $Al_2O_3$ 的回收率也可达到75%以上。可见,胍类捕收剂在

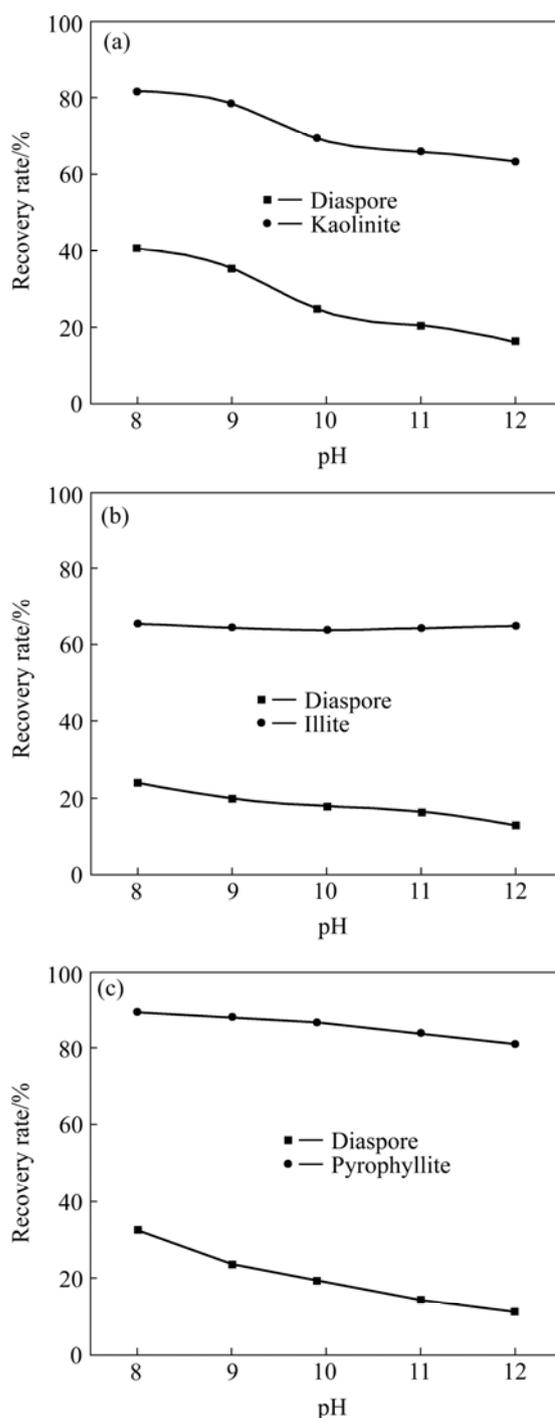


图5 碱性条件下胍类捕收剂对一水硬铝石与硅酸盐矿物人工混合矿的浮选分离

Fig.5 Flotation separation of diaspore and aluminosilicate in artificial mixed minerals using DDGS as collector at alkaline condition

pH $\approx$ 10.3时,对一水硬铝石的分离效果最好。以 $2 \times 10^{-4}$  mol/L的DDGS为捕收剂,精选河南铝土矿的实验结果进一步证实了DDGS是一种高效的铝土矿浮选脱硅捕收剂。

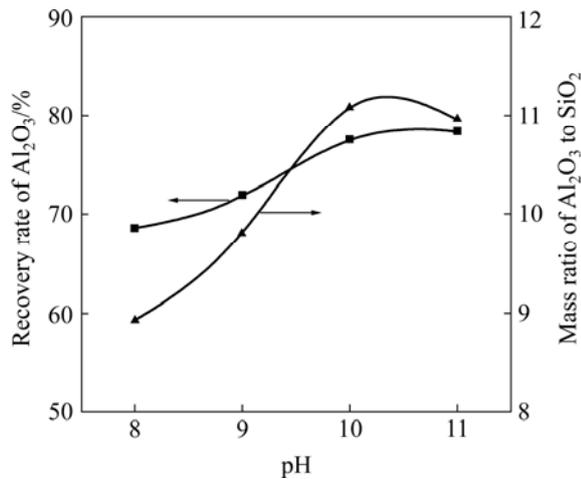


图 6 胍类捕收剂浮选河南铝土矿时 pH 对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率和精矿铝硅比的影响

Fig.6 Effects of pH on recovery rate and mass ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to SiO<sub>2</sub> of bauxite concentrates using DDGS as collector

### 2.2 吸附机理

图 7 所示为一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石在 DDGS 作用前后的红外吸收光谱。一水硬铝石与硅酸盐矿物的红外光谱差别较大, 主要是由于一水硬铝石为两性氧化矿物, 其氢键较短, 且等价的 OH 基之间缺少直接键合。从图 7(a)中可以看到, 其 OH 键伸缩振动于 3 000~2 900 cm<sup>-1</sup> 处形成一宽峰, OH 键面外摆动在 2 108.21 cm<sup>-1</sup> 和 1 982.76 cm<sup>-1</sup> 处形成吸收特征峰。高岭石、叶腊石和伊利石均为硅酸盐矿物, 因此, 在 1 150~1 000 cm<sup>-1</sup> 波长范围内均出现一个或多个不同振动模式的 Si—O 吸收峰。另外在 3 700~3 600 cm<sup>-1</sup> 波长范围也分别出现 OH 的特征伸缩振动峰, 这一范围内的吸收峰是其特征吸收峰, 这与文献[11]中的红外吸收谱图基本相符。

铝硅矿物与捕收剂作用后的吸收谱图与原矿的相比, 均在 2 928.33 cm<sup>-1</sup> 和 2 855.49 cm<sup>-1</sup> 附近出现 2 个

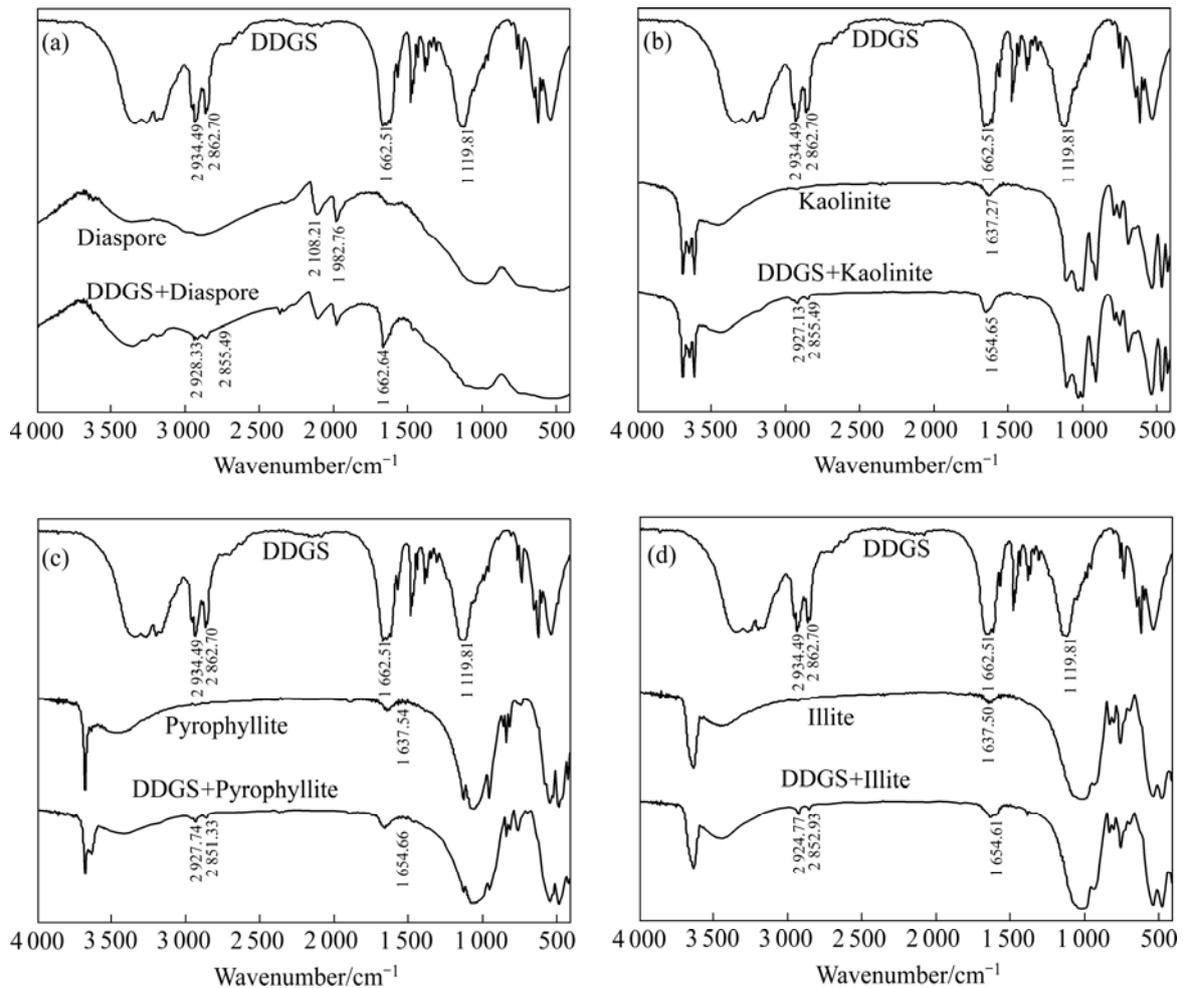


图 7 铝硅矿物与 2×10<sup>-4</sup> mol/L 胍类捕收剂作用前后的红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of aluminosilicate minerals in presence and absence of 2×10<sup>-4</sup> mol/L DDGS

新吸收峰, 被判断为甲基和亚甲基的伸缩振动峰。此外, 在  $1\ 662.64\ \text{cm}^{-1}$  附近出现的胍基  $\text{NH}_2$  剪式弯曲振动吸收峰, 也证明了捕收剂阳离子吸附在一水硬铝石、高岭石等矿物表面。但是, 各矿物本身的  $\text{OH}$  峰和  $\text{Al—O}$  峰没有发生变化, 因此推测, 捕收剂分子在矿物表面没有发生化学反应, 胍类捕收剂与铝硅矿物表面的吸附以物理作用为主。基于已有文献[4-6]对阳离子捕收剂与铝硅矿物作用机理的分析, 本文作者也认为, 胍类捕收剂与矿物之间的物理作用包括静电吸附作用和氢键作用两方面。

### 2.3 铝硅矿物浮选特点

DDGS 对铝硅矿物的单矿浮选研究表明, 矿浆 pH 值的增加对一水硬铝石的浮选影响较大, 强碱性条件下一水硬铝石的浮选回收率骤降, 且在此条件下能实现铝硅分离。但是, 铝土矿铝硅分离的溶液化学研究表明, 阳离子反浮选分离一水硬铝石的最佳 pH 范围应该在 3~6 之间, 即介于硅酸盐矿物等电点与一水硬铝石的等电点之间。以下作者将从矿物晶体学及溶液化学角度出发, 讨论捕收剂对一水硬铝石和硅酸盐矿物颗粒的浮选差异, 进一步解释 DDGS 的浮选特点。

一水硬铝石具有一种双链结构, 由六方紧密堆积的氧层与充填了  $2/3$  八面体间隙位置的铝原子组成。每个所占据的八面体与邻近的铝八面体共享 4 个边, 并在  $c$  轴方向形成双链, 这些单元通过共享的顶端氧原子连在一起, 铝原子以形成八面体带的方式占据层之间的八面体配位位置。当磨矿时, 一水硬铝石沿结合最弱的(010)晶面破裂, 每平方纳米范围内  $\text{Al—O}$  键断裂数为 38, 氢键断裂数位 15, 导致生成一个离子性质的不饱和残留键的表面<sup>[12-13]</sup>。高岭石是二层结构的铝硅酸盐, 这两个层是通过公共的氧原子共价结合在一起, 形成一个层状结构的重复单元, 八面体氢氧化铝的羟基离子和四面体硅酸盐的氧原子之间的氢键使两层重复单元聚于一起。叶蜡石则是一种三层结构的铝硅酸盐, 在两个四面体硅酸盐层之间夹一个八面体铝氢氧化物层。这种三层结构由公共的氧原子共价结合而成, 这些夹层结构则由相对弱的范德华力聚集在一起。伊利石具有与叶蜡石类似的晶体结构, 也是一种三层结构的硅酸盐。然而, 在伊利石中, 随着水对晶格氢氧化物取代程度的变化, 铝类质同象取代了四面体硅酸盐的一些晶格硅, 补偿离子通常是钾、钠, 它桥键连结了两个邻近的夹层结构, 在这种情况下下层间力为离子性质。当硅酸盐矿物被破碎时, 粒子沿弱

结合的(001)基面裂开, 伊利石每平方纳米范围内被破坏  $\text{Al—O}$  键数为 25, 高岭石和叶蜡石解理时, 则仅破裂氢键和分子键。因此从矿物晶体学角度来说, 叶蜡石的可浮性最好, 其次是高岭石、最后是伊利石, 而一水硬铝石天然可浮性较差<sup>[14-15]</sup>。

在矿浆溶液酸性条件下,  $\text{H}^+$  与表面活性剂的阳离子竞争向荷负电的矿粒表面靠近和吸附。但此时表面活性剂分子质子化程度高, 阳离子的浓度 ( $2 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$ ) 显然高于溶液中  $\text{H}^+$  的浓度 ( $10^{-4} \sim 10^{-7}\ \text{mol/L}$ )。因此,  $\text{H}^+$  的存在基本没有影响捕收剂与矿粒之间的静电吸附作用。红外光谱对吸附机理的分析表明, 胍类捕收剂与矿物之间还存在氢键的作用, 一水硬铝石表面主要存在的是  $\text{Al—O}$  键, 而硅酸盐矿物表面存在大量的  $\text{Si—O}$  键和少量的  $\text{Al—O}$  键。有研究表明<sup>[16]</sup>, 铝、硅、氧的电负性分别为 1.50、1.80 和 3.50, 这就意味着  $\text{Al—O}^-$  基团中氧原子的电荷密度高于  $\text{Si—O}^-$  基团中氧原子的电荷密度,  $\text{Al—O}^- \cdots \text{H—N}$  氢键的作用比  $\text{Si—O}^- \cdots \text{H—N}$  强。因此, pH 小于一水硬铝石等电点 (pH=5.5~6.5) 时, 捕收剂主要依赖氢键作用吸附于一水硬铝石表面, 而此时硅酸盐矿物表面已经荷负电, 主要依赖静电作用吸附捕收剂阳离子, 浮选效果为: 叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石 > 一水硬铝石。随着 pH 逐渐增加, 一水硬铝石表面开始荷负电, 捕收剂阳离子也与一水硬铝石矿粒之间存在静电吸附作用, 此时一水硬铝石的浮选回收率增加, 浮选顺序变为: 叶蜡石 > 高岭石 > 一水硬铝石 > 伊利石。当 pH 再增加, 溶液呈中性, 此时最有利于一水硬铝石与捕收剂之间氢键的形成, 一水硬铝石浮选回收率继续增加, 此时浮选顺序为: 一水硬铝石  $\approx$  叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石。

碱性条件下, 阳离子捕收剂质子化的程度开始逐渐减弱, 通过静电吸附在矿粒表面上的捕收剂越来越少, 捕收剂阳离子泡沫浮选性能下降显著。同时, 矿浆中大量存在  $\text{OH}^-$ , 优先与捕收剂阳离子作用, 从而大大地削弱了捕收剂分子与矿物之间的氢键作用。此时的硅酸盐矿物, 尤其是叶蜡石, 天然可浮性好, 因此在吸附较少捕收剂的时候也能保持一定的浮选效果。但是一水硬铝石天然可浮性差, 在静电吸引与氢键作用被同时削弱的情况下, 浮选回收率大幅下挫, 在 pH=12 附近, 回收率不及 20%(见图 3)。

### 2.4 十二烷基胍与十二胺

十二烷基胍与十二胺均是胺类捕收剂, 其键合原子是 N。当 N 原子上的净电荷增加时, 共价半径变小,

易于通过离子键的形式与电负性较小、共价半径较大的原子发生键合, 或通过静电力在矿物表面双电层外层的紧密层中发生吸附。因此, 通过量子化学计算得到不同捕收剂上 N 原子上的电子密度, 就能更加直观的分析捕收剂分子(离子)的亲固机理, 判断捕收剂的捕收能力。单矿物浮选实验表明, 在酸性条件下十二烷基胍对 4 种矿物都比十二胺浮选能力强, 在碱性条件下, 十二烷基胍对硅酸盐矿物仍然具有较好的浮选能力。本文作者应用量子化学计算的方法, 分别对十二烷基胍和十二胺的分子、离子进行能量计算和布局分析, 得到了捕收剂阳离子的前线轨道能量、原子电荷密度和部分键的键长。通过量化性质的分析, 解释捕收剂捕收能力强弱的原因, 为今后捕收剂的设计开发提供理论基础。计算模型见图 8, 计算结果见表 2。

由表 2 可知, DDA、DDA<sup>+</sup>和 DDG<sup>+</sup>的最高占据轨道与最低空轨道能量均比较稳定, 因此捕收剂分子(离子)很难与矿物表面的铝或硅原子形成离子键或共价键, 这与红外光谱分析的吸附机理一致, 捕收剂与

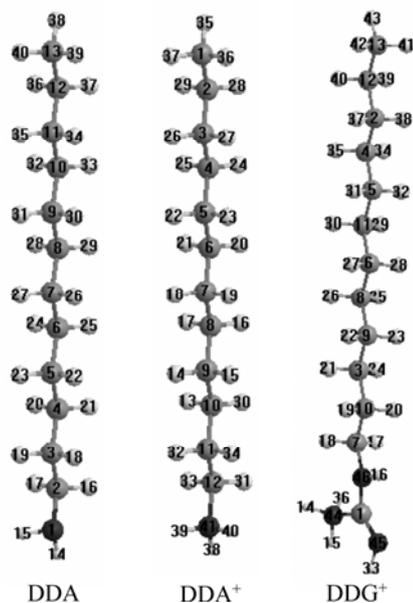


图 8 用 B3LYP 方法在 6-31G(d)基组下进行量化计算的优化构型

Fig.8 Optimized geometries of collector cations at B3LYP/6-31G(d) level

表 2 捕收剂分子(离子)量化计算结果

Table 2 DFT calculation results of collector and their cations

Reagent	Bond	Bond length/Å	$E_{HOMO}/a.u.$	$E_{LUMO}/a.u.$	Mulliken charge/e	
					Group	Atom
DDA	<sup>1</sup> N— <sup>14</sup> H	1.020	-0.228 1	-0.085 2	—CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> : -0.020 9	<sup>41</sup> N: -0.715 8
	<sup>1</sup> N— <sup>14</sup> H	1.020				<sup>2</sup> C: -0.133 1
	<sup>16</sup> H— <sup>2</sup> C	1.098				<sup>14</sup> H: 0.293 5
	<sup>1</sup> N— <sup>2</sup> C	1.469				<sup>15</sup> H: 0.289 8
DDA <sup>+</sup>	<sup>41</sup> N— <sup>38</sup> H	1.028	-0.351 6	-0.166 4	—CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> : 0.815 5	<sup>16</sup> H: 0.136 5
	<sup>41</sup> N— <sup>39</sup> H	1.028				<sup>41</sup> N: -0.731 8
	<sup>41</sup> N— <sup>40</sup> H	1.028				<sup>1</sup> C: -0.442 6
	<sup>31</sup> H— <sup>12</sup> C	1.093				<sup>38</sup> H: 0.433 4
	<sup>41</sup> N— <sup>12</sup> C	1.535				<sup>39</sup> H: 0.428 9
DDG <sup>+</sup>	<sup>44</sup> N— <sup>36</sup> H	1.028	-0.345 9	-0.165 4	—CH <sub>2</sub> NHC(NH)N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> : 0.869 9	<sup>1</sup> C: 0.581 6
	<sup>44</sup> N— <sup>14</sup> H	1.029				<sup>44</sup> N: -0.788 2
	<sup>44</sup> N— <sup>15</sup> H	1.026				<sup>45</sup> N: -0.543 0
	<sup>45</sup> N— <sup>33</sup> H	1.015				<sup>46</sup> N: -0.572 1
	<sup>46</sup> N— <sup>16</sup> H	1.016				<sup>14</sup> H: 0.436 2
	<sup>18</sup> H— <sup>7</sup> C	1.099				<sup>15</sup> H: 0.436 2
	<sup>46</sup> N— <sup>7</sup> C	1.478				<sup>16</sup> H: 0.387 9
						<sup>33</sup> H: 0.334 8
						<sup>36</sup> H: 0.432 8
						<sup>18</sup> H: 0.159 2

矿物之间主要是物理作用。DDA<sup>+</sup>基团的电子云密度小于 DDG<sup>+</sup>, 因此与十二胺相比, 十二烷基胍做捕收剂时表现为碱性增强, 阳离子化程度增加, 对铝硅酸盐矿物的有效吸附增多, 捕收能力更强。

通过比较捕收剂分子(离子)的部分键长可知, DDA<sup>+</sup>、DDG<sup>+</sup> 阳离子中—NH<sub>3</sub>(或—NH<sub>2</sub>)的 N—H 键键长为 1.028 Å, 比 DDA 分子的 N—H 键长大 0.008 Å, 说明 DDA<sup>+</sup>、DDG<sup>+</sup> 阳离子中—NH<sub>3</sub>的 N—H 键稍弱, 其中的 H 可能会与矿物表面裸露的氧原子形成氢键(N—H···O)。相对而言, DDG<sup>+</sup> 阳离子中的 <sup>45</sup>N—<sup>33</sup>H 和 <sup>46</sup>N—<sup>16</sup>H 键的键长为 1.016 Å, 比 DDA 分子的 N—H 键长小 0.004 Å, 所以这两个位置的 H 不容易形成氢键。从各原子所带净电荷的分析上也可以看出, DDA<sup>+</sup>和 DDG<sup>+</sup>的 N<sup>41</sup>、N<sup>44</sup> 电子密度为-0.731 8 和 -0.788 2, 明显比 DDA 中 N<sup>41</sup>(-0.715 8)大。而 DDG<sup>+</sup>的 N<sup>45</sup>、N<sup>46</sup> 上净电荷为-0.543 0 和-0.572 1, 明显比 DDA 中 N<sup>41</sup>(-0.715 8)小。因此, DDGS 与 DDA 都能够与矿物表面形成氢键作用。从以上分析可见, DDGS 与矿物表面形成氢键的可能性与氢键的强度都比 DDA 大。

综上所述, DDGS 在静电吸附和氢键作用两方面均优于 DDA, 因此在以静电吸附为主的硅酸盐矿物浮选中, 尤其是在碱性条件下, DDGS 的浮选能力高于 DDA。对于一水硬铝石, 在酸性条件下, DDGS 的静电吸附和氢键作用均强于 DDA, 因此, DDGS 浮选效果优于 DDA。在碱性条件下, 静电吸附和氢键作用随着 pH 的增加而被大幅削弱, 此时 DDGS 与 DDA 一样很难在矿物表面形成吸附层, 因此, 天然可浮性差的一水硬铝石的浮选回收率骤然下降。

### 3 结论

1) 十二烷基胍对高岭石、叶腊石和伊利石具有较好的捕收能力, 且受矿浆 pH 变化的影响较小, 浮选回收率大小次序为: 叶腊石>高岭石>伊利石。对一水硬铝石的捕收受矿浆 pH 的变化影响大, 碱性条件下浮选回收率迅速下降, 与硅酸盐矿物的浮选形成较大差距。人工混合矿的浮选分离和实际铝土矿的精选表明, 十二烷基胍是一种新型高效的阳离子捕收剂, 在强碱性条件下可以实现铝硅分离。

2) 单矿物红外光谱的分析表明, 烷基胍捕收剂与矿物之间主要存在物理作用。矿物晶体学研究表

明, 导致一水硬铝石天然可浮性最差, 因此在物理作用较弱的强碱性条件下, 一水硬铝石难于上浮。量子化学的计算结果表明, DDG<sup>+</sup>基团的电荷密度大于 DDA<sup>+</sup>, 且烷基胍中键合 N 原子的电子密度大于烷基胺中 N 原子, 在静电作用能力和氢键强度两方面, DDGS 均优于 DDA。

### REFERENCES

- [1] 蒋昊, 胡岳华, 覃文庆, 王毓华, 王淀佐. 直链烷基胺浮选铝硅矿物机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 688-692.  
JIANG Hao, HU Yue-hua, QIN Wen-qing, WANG Yu-hua, WANG Dian-zuo. Mechanism of flotation for diasporite and aluminum-silicate minerals with alkylamine collectors[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 688-692.
- [2] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 298-301.  
ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Mechanism on diasporite and kaolinite collected by sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298-301.
- [3] 郭键, 任爱军, 方启学, 胡永平. 一水硬铝石与高岭石反浮选分离研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2003(3): 1-5.  
GUO Jian, REN Ai-jun, FANG Qi-xue, HU Yong-ping. A study on separation diasporite and kaolinite by reverse floatation[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing, 2003(3): 1-5.
- [4] ZHAO S M, WANG D Z, HU Y H, BAO X S, XU J. Flotation of aluminosilicates using N-(2-aminoethyl)-1-naphthaleneacetamide [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(10): 1031-1033.
- [5] ZHAO S M, WANG D Z, HU Y H, LIU B D, XU J. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(12): 1391-1395.
- [6] ZHAO S M, WANG D Z, HU Y H, XU J, ZHAO X L. A series of aminoamides used for flotation of kaolinite[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2005, 12(3): 208-212.
- [7] 赵声贵, 钟宏, 刘广义. 季铵盐捕收剂对铝硅矿物浮选行为的研究[J]. 金属矿山, 2007(2): 45-47.  
ZHAO Sheng-gui, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. Quaternary ammonium salts collector for flotation of aluminosilicate minerals[J]. Metal Mine, 2007(2): 45-47.
- [8] CORRAL I, GONZALEZ L. The electronic excited states of a model organic endoperoxide: A comparison of TD-DFT and ab initio methods[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 446(4): 262-267.
- [9] 张骥, 肖鹤鸣, 姬广富. 多氧基立方烷生成热的 DTF—B3LYP 和半经验 MO 研究[J]. 化学学报, 2001, 59(8):

- 1230–1235.
- ZHANG Ji, XIAO He-ming, JI Guang-fu. Studies on heats of formation for polycyanocubanes with density functional theory B3LP method and semiempirical MO method[J]. *Acta Chemica Sinica*, 2001, 59(8): 1230–1235.
- [10] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. *Gaussian 03*[M]. Revision B.01, Pittsburgh PA: Gaussian Inc., 2003.
- [11] 闻 轶. 矿物红外光谱学[M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1989: 94–95.
- WEN Lu. *Mineral spectra*[M]. Chongqing: Chongqing University Press, 1989: 94–95.
- [12] XU Z H, PLITT V, LIU Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores-A Chinese experience[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 17(9/10): 1007–1015.
- [13] HU Y, LIU X, XU Z H. Role of crystal structure in flotation separation of diasporic from kaolinite, pyrophyllite and illite[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(3): 219–227.
- [14] TOURNASSAT C, GAILHANOU H, CROUZET C, BRAIBANT G, GAUTIER A, LASSIN A. Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(5): 1098–1114.
- [15] ZHOU J M, HUANG P M. Kinetics of potassium release from illite as influenced by different phosphates[J]. *Geoderma*, 2007, 138(3): 221–228.
- [16] PAULING L. *The nature of the chemical bond*[M]. 3rd ed. New York: Cornell University, 1960.

(编辑 龙怀中)