

[文章编号] 1004-0609(2001)04-0693-04

新型捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺 浮选铝硅酸盐类矿物的机理^①

曹学锋, 胡岳华, 蒋玉仁, 李海普
(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘要] 以十二胺和丙烯腈为原料, 常压下合成了阳离子捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺(DN₁₂), 考察了其
对高岭石、叶蜡石、伊利石的浮选行为。结果表明: DN₁₂的捕收性能优于十二胺; DN₁₂的浓度为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
时, 对 3 种铝硅酸盐矿物的浮选回收率均超过 80%, 对 3 种铝硅酸盐矿物的捕收能力顺序为高岭石 > 叶蜡石 > 伊
利石; 浮选 pH 范围为 5~8。动电位和红外光谱说明 DN₁₂与铝硅酸盐类矿物形成了氢键并产生静电吸附, 且作用
较强。

[关键词] N-十二烷基-1,3-丙二胺; 铝硅酸盐矿物; 反浮选; 动电位; 红外光谱

[中图分类号] TD 923; TD 952

[文献标识码] A

铝硅酸盐是铝土矿的主要脉石矿物。“九五”攻
关中, 选用阴离子捕收剂正浮选一水硬铝石, 抑制
铝硅酸盐矿物取得成功, 使“选矿-拜耳法”低成本
生产氧化铝成为可能。但正浮选上浮量大, 精矿含
表面活性剂等问题未能解决, 以致制约新工艺的工
业应用。因此, 开展铝土矿反浮选研究, 寻找铝硅
酸盐的有效捕收剂将为“选矿-拜耳法”成功工业应
用提供新途径。

十二胺是反浮选工艺常用的捕收剂, 如用于反
浮选捕收石英^[1], 但在铝土矿反浮选中效果并不太
明显, 对铝硅酸盐类矿物捕收能力不强^[2]。N-十二
烷基-1,3-丙二胺(以下简称 DN₁₂)是一种阳离子
表面活性剂, 在浮选中主要用于赤铁矿与石英的分
离^[3]和赤铁矿与普通辉石的分离^[4], 也应用于石
英与长石的分离^[5]和重晶石与萤石的分离^[6]。对铝
硅酸盐类矿物捕收作用能力强是解决一水硬铝石与
铝硅酸盐类矿物分离的关键之一。因此, 开发有效
药剂将为铝土矿“选矿-拜耳法”工业应用创造条
件。作者研究了新捕收剂 DN₁₂的合成及其对铝硅
酸盐类矿物的浮选行为, 结果表明 DN₁₂是一种比
十二胺对铝硅酸盐类矿物作用更强的捕收剂。

1 实验

叶蜡石取自浙江青田, 伊利石取自浙江瓯海,

高岭石取自河南平顶山。经锤碎、手选, 瓷球磨
碎, 制成纯矿物矿样, 粒度 < 98 μm, 纯度约 90%。

DN₁₂采用十二胺与丙烯腈加成^[7], 再还原^[8],
用无水乙醇与金属 Na 反应替代在 Raney Ni 催化条
件下的高压氢化反应, 在常压下实验室合成得到。
使用时, 十二胺配成醋酸盐溶液, DN₁₂配成盐酸盐
溶液。pH 调整剂为盐酸和氢氧化钠。

浮选是在 40 mL 挂槽浮选机上进行, 使用一次
蒸馏水, 每次用矿样 3.0 g。矿样加蒸馏水, 搅拌 1
min, 再加 pH 调整剂, 搅拌 2 min, 测 pH 值, 然后
加捕收剂搅拌 2 min, 浮选 5 min。

将单矿物样用玛瑙研钵研磨至 < 5 μm。动电位
测定时, 使用一次蒸馏水, 给矿后矿浆浓度为
0.5%。pH 调整剂为盐酸与氢氧化钠, 捕收剂为
DN₁₂。红外光谱分析时, 将 < 5 μm 的单矿物样用
DN₁₂溶液浸泡 2h, 过滤, 自然风干得药剂与矿物作
用后的矿样, 再与 < 5 μm 的单矿物样和 DN₁₂药剂
固体样一起使用漫反射法测得 DN₁₂与 3 种铝硅
酸盐类矿物作用前后的红外光谱。

2 实验结果

2.1 单矿物浮选

在 DN₁₂浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的情况下, 考

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901-1)
[作者简介] 曹学锋(1964-), 男, 博士。

[收稿日期] 2001-02-20; [修订日期] 2001-03-12

察了矿浆 pH 值的变化对 3 种铝硅酸盐矿物浮选回收率的影响, 结果见图 1。DN₁₂ 在较宽的 pH 值范围对高岭石、叶蜡石、伊利石有较好的捕收作用, 特别是对高岭石捕收作用明显。

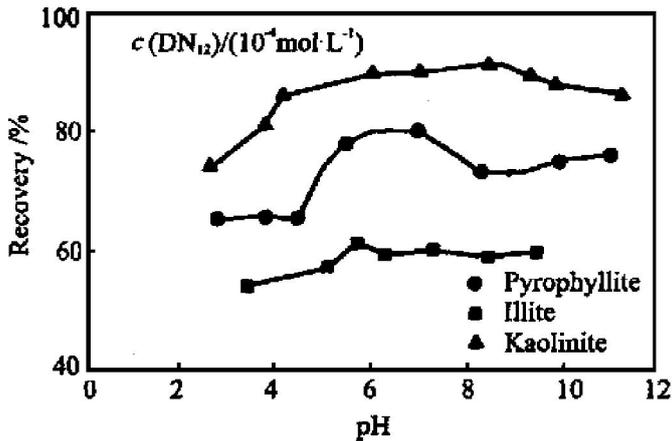


图 1 矿浆 pH 值对 3 种铝硅酸盐矿物浮选回收率的影响

Fig. 1 Effects of pH value on flotation recoveries of three aluminium silicate minerals with DN₁₂ as collector

保持 pH 值约为 7.0, 考察 DN₁₂ 浓度变化对 3 种铝硅酸盐矿物浮选回收率的影响, 其结果见图 2。可见当 DN₁₂ 的盐酸盐浓度为 3 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹ 时, 3 种矿物浮选回收率均较高, 达到 80% 以上。对 3 种铝硅酸盐矿物的捕收能力顺序为高岭石 > 叶蜡石 > 伊利石。

2.2 DN₁₂ 与十二胺浮选性能的比较

固定十二胺的添加浓度为 2 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹, 在不同 pH 值条件下, 十二胺对铝硅酸盐矿物的浮选行为见图 3。

比较图 1 和图 3, 可以看出, DN₁₂ 的捕收性能

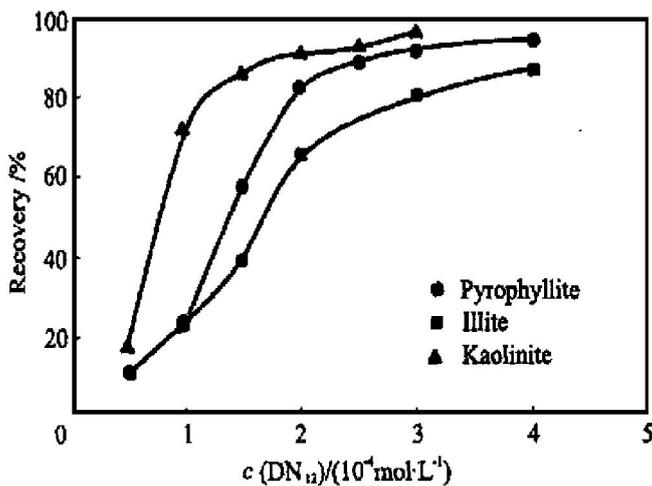


图 2 DN₁₂ 浓度对 3 种铝硅酸盐矿物浮选回收率的影响

Fig. 2 Effects of DN₁₂ concentration on flotation recoveries of three aluminium silicate minerals around pH 7.0

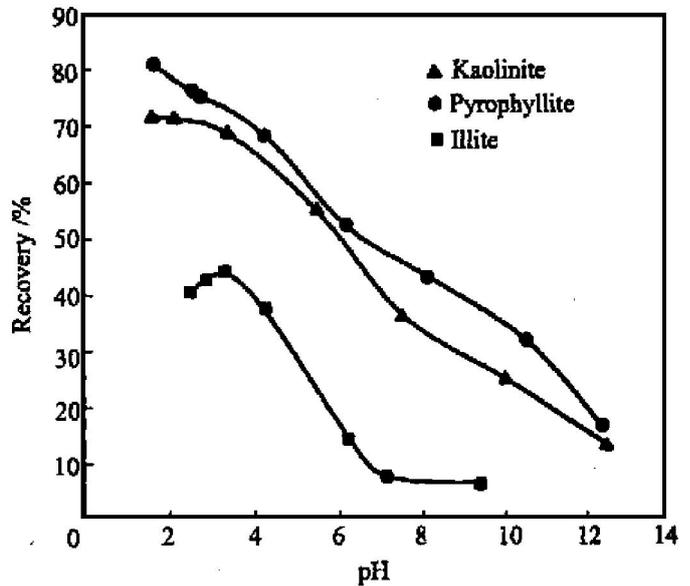


图 3 不同 pH 值条件下, 十二胺对 3 种铝硅酸盐类矿物浮选回收率的影响

Fig. 3 Effects of pH value on flotation recoveries of three aluminium silicate minerals with dodecyl amine as collector (Dodecyl amine concentration 2 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹)

优于十二胺。十二胺在酸性条件下才对铝硅酸盐类矿物有一定捕收作用, 而且浮选 pH 值范围较窄, 但 DN₁₂ 则在广泛的 pH 值范围内均有优良的捕收性能, 并且浮选回收率有较大幅度的增加。DN₁₂ 对高岭石捕收能力最强, 这有利于对脉石矿物以高岭石为主的铝土矿的反浮选。而且, 对伊利石捕收能力远比十二胺强, 故用 DN₁₂ 作捕收剂, 有利于伊利石的上浮, 减少伊利石结疤对拜耳过程的影响。

3 DN₁₂ 的作用机理

3.1 动电位测定结果

在与浮选实验条件一致情况下, 测得 DN₁₂ 与 3 种铝硅酸盐类矿物作用前后的动电位如图 4~ 6 所示。

从图 4~ 6, 可看出:

1) 高岭石的等电点为 4.32, 与药剂作用后变为 5.23。DN₁₂ 对高岭石表面电性影响大, 尤其在碱性条件下。所以, DN₁₂ 在高岭石表面吸附量大, 作用甚强, 与十二胺相比, DN₁₂ 可大大提高高岭石的浮选回收率。

2) 伊利石的等电点为 3.64, 与 DN₁₂ 作用后变为 4.34。在 pH 6 左右, DN₁₂ 对伊利石表面电性影响大一些, 因而在此 pH 值条件下, DN₁₂ 对伊利石捕收能力也较强。

3) 叶蜡石的等电点小于 2.00, 与 DN₁₂ 作用后为 2.78, 在 pH 5~ 7 时, DN₁₂ 对叶蜡石表面电性影

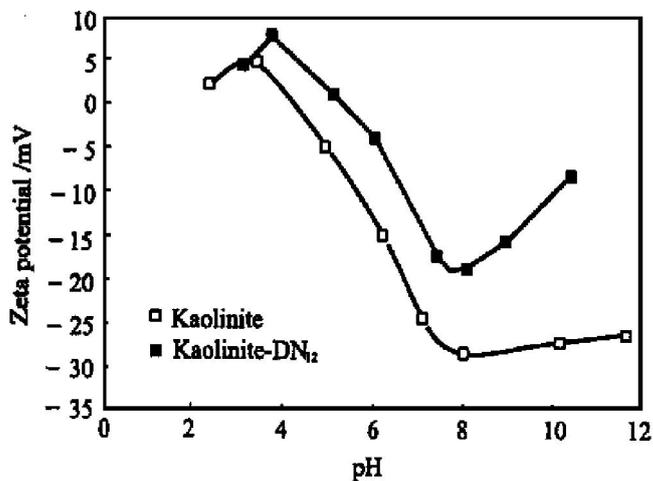


图 4 DN₁₂对高岭石作用前后的动电位

Fig. 4 Zeta potential of kaolinite as function of pH value

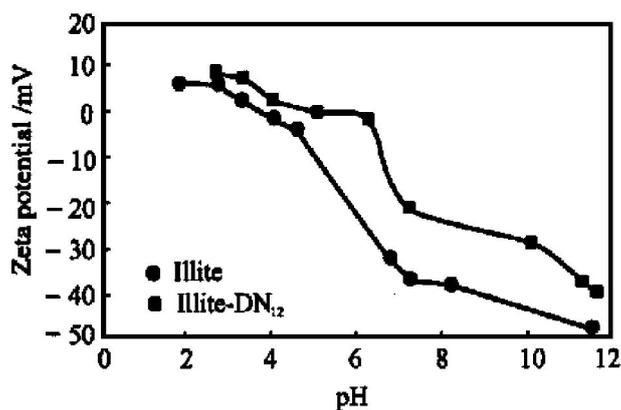


图 5 DN₁₂对伊利石作用前后的动电位

Fig. 5 Zeta potential of illite as function of pH value

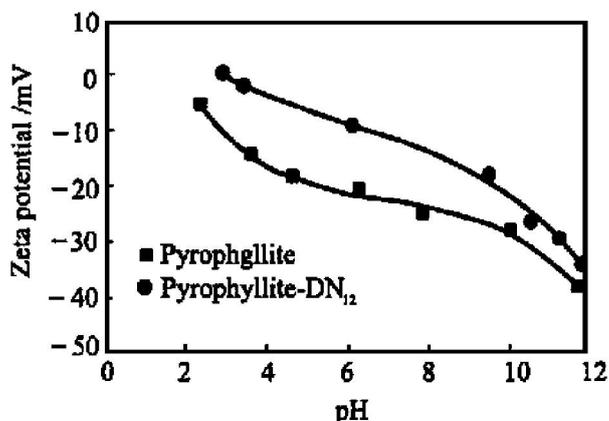


图 6 DN₁₂对叶蜡石作用前后的动电位

Fig. 6 Zeta potential of pyrophyllite as function of pH value

响很大, 这体现在此 pH 值范围, DN₁₂对叶蜡石捕收作用强, 回收率高。与前两者相比, DN₁₂对叶蜡石表面电性影响相对小一些。

3.2 红外光谱分析

从图 7 观察, 特征峰发生了细微位移, 如 DN₁₂对高岭石、叶蜡石、伊利石作用后 C—N—H 的弯曲振动峰由 1 573. 507 cm⁻¹ 分别变为 1 567. 449 cm⁻¹, 1 579. 117 cm⁻¹, 1 571. 898 cm⁻¹, 体现了 DN₁₂与铝硅酸盐类矿物发生了作用不太强的氢键, 但该作用强度已远大于静电引力作用, 因此, 铝硅酸盐类矿物表面即使荷正电时, DN₁₂也能对它们有较好的捕收能力, 故而浮选回收率较高。

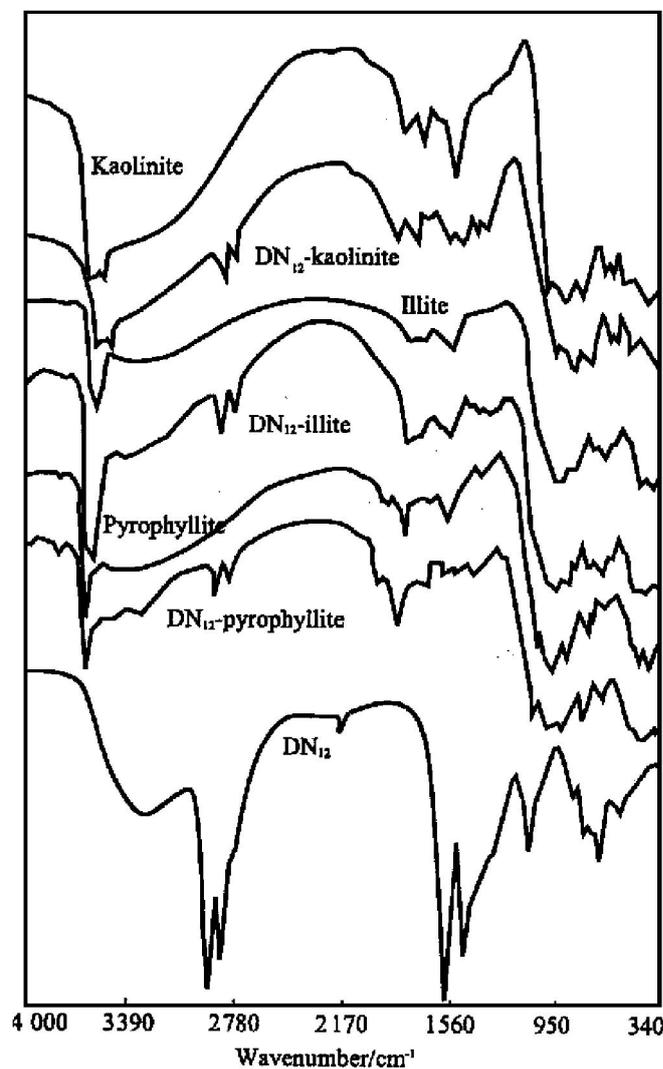


图 7 铝硅酸盐类矿物、DN₁₂和 DN₁₂对铝硅酸盐类矿物作用的红外光谱

Fig. 7 IR spectra of aluminium silicate minerals, DN₁₂ and DN₁₂-(aluminium silicate)

3.3 阳离子化程度分析

烷基是供电子基团, 氮原子上所连烷基愈多, 氮原子上电子密度将会越大, 自然碱性愈强。所以, 第二胺的碱性强于第一胺。在 DN₁₂分子中同时含有 1 个亚胺基和 1 个—NH₂, 在溶液中存在二级解离。文献[9]和[3]报道的十二胺和 DN₁₂的解离

常数分别是 4.3×10^{-4} 和 2.0×10^{-3} 。因此,可推算出初始浓度和 pH 值相同时, DN₁₂ 的阳离子化程度远大于十二胺的阳离子化程度。由于 DN₁₂ 解离度大,在广泛 pH 范围内都能有较高浓度的阳离子产生,因而,有效浮选 pH 范围也就很宽。

4 结论

1) DN₁₂ 对铝硅酸盐类矿物在广泛的 pH 值范围具有很强的捕收能力,尤其是对高岭石,在 pH 值为 4~10 时,浮选回收率可超过 85%;对叶蜡石、伊利石的捕收能力也强于十二胺。这可实现中性或微碱性条件下捕收铝硅酸盐类矿物,避免酸性条件下产生异性电荷之间的吸引而发生凝聚的现象,为实现铝土矿反浮选创造条件。

2) DN₁₂ 与铝硅酸盐类矿物作用后,大大改变了矿物的表面电性,其中对高岭石影响最大,对伊利石影响稍小,而对叶蜡石影响最小。因此, DN₁₂ 对 3 种铝硅酸盐类矿物捕收,其浮选回收率(与十二胺相比)均明显提高,其中对高岭石提高最多,伊利石次之,而叶蜡石最少。

3) R-NH₂ 和 R-NH-R' 的基团电负性值 χ_g 相差较小,但极性基断面大小 d_g 相差甚大, R-NH-R' 的 d_g 大,它的选择性也就强一些,因此, DN₁₂ 的选择捕收性也将强于十二胺。

[REFERENCES]

- [1] SONG Gang-gong (松冈功). 氧化物的浮选 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1986 (2): 30- 36.
- [2] SONG Quar yuan (松全元). 浮选铝土矿时胺类捕收剂的作用原理 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1976 (8- 9): 47- 49.
- [3] WANG Zhe-en (王者恩). 使用伯胺、仲胺、叔胺从赤铁矿中脱硅浮选的研究 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1985 (5): 26- 32.
- [4] Cronberg A D, Impola C N, Lentz T H. US3363758, 1968.
- [5] Elsalmawy M S. 石英与长石浮选分离的新药剂制度 [J]. *Metallic Ore Dressing Abroad* (国外金属矿选矿), 1997 (9): 23- 28.
- [6] MAO Ju-fan (毛钜凡), ZHENG Xiao-qian (郑晓倩), ZHANG Zhi-jing (张志京). 萤石与重晶石浮选分离中混合捕收剂的研究 [J]. *Mining and Metallurgical Engineering* (矿冶工程), 1995 (2): 28- 32.
- [7] JIANG Yu-ren (蒋玉仁). 黄金浮选剂设计与合成及结构性能关系 [D]. Changsha : Central South University of Technology, 1994.
- [8] MEI Guang-jun (梅光军), XUE Yu-lan (薛玉兰), YU Yong-fu (余永富). 捕收剂 N-十二烷基-1, 3-丙二胺的合成与应用 [J]. *Mining and Metallurgical Engineering* (矿冶工程), 1999 (4): 26- 28.
- [9] WANG Dian-zuo (王淀佐), HU Yue-hua (胡岳华). *Solution Chemistry of Flotation* (浮选溶液化学) [M]. Changsha: Hunan Science Technology Press, 1988. 18 - 19.

Flotation mechanism of aluminium silicate minerals with N-dodecyl-1, 3-diaminopropane

CAO Xue-feng, HU Yue-hua, JIANG Yu-ren, LI Hai-pu

(Department of Mineral Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The flotation behaviors of kaolinite, pyrophyllite and illite have been investigated using N-dodecyl-1, 3-diaminopropane (DN₁₂) as a collector. The results indicate that the DN₁₂ is a better cationic collector than the dodecyl amine. When $c(DN_{12}) = 3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, the recoveries of flotation of the three aluminium silicate minerals are all over 80%. In wide pH region, DN₁₂ exhibits strong collection ability on the three aluminium silicate minerals. FTIR-DRIR results provide some evidences of existence of hydrogen bonding between polar group of DN₁₂ and the surface of silicate minerals. DN₁₂ may become a new type of selective collector for reverse flotation to remove aluminium silicate minerals from bauxite.

[Key words] N-dodecyl-1, 3-diaminopropane; aluminium silicate minerals; reverse floatation; zeta potential; FTIR

(编辑 吴家泉)