

十二系列叔胺捕收剂对高岭石的浮选研究

曹学锋, 刘长森, 胡岳华

(中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

[摘要] 研究4种十二取代叔胺(DRN, DEN, DPN和DBN)对高岭石的浮选行为。发现4种叔胺对高岭石的浮选捕收能力都较好,其中DEN最好,浮选回收率最高可达92%以上。4种叔胺主要依靠静电引力吸附在高岭石表面,在酸性pH范围内,浮选高岭石的回收率较高,随着pH的增大,叔胺的阳离子组分减少,使得浮选回收率下降。Zeta电位研究表明,高岭石在整个pH范围内,表面主要带负电,4种叔胺与高岭石作用后,能显著增加高岭石的Zeta电位。红外光谱研究表明,4种叔胺主要与高岭石表面发生了电性作用的物理吸附。叔胺中N原子上的取代基的给电子效应和空间位阻效应是造成4种叔胺浮选能力差异的主要原因。

[关键词] 叔胺;高岭石;浮选;静电作用;电子效应;空间效应

[中图分类号] O623.731 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2011)01-0093-05

1 前言

铝土矿是生产氧化铝的主要原料,而我国拥有大量的一水硬铝石型铝土矿,其主要脉石矿物为高岭石、叶腊石等;铝硅比 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 普遍较低,一般仅在4~6之间^[1],低于8,不能满足当今流行的高效拜耳法生产氧化铝的最低要求。因此,近年来国内外在铝土矿选矿脱硅提高铝硅比方面研究开展较多,研究主要集中在浮选捕收剂开发和选矿工艺研究两方面,其中铝土矿捕收剂研究方面进展较为迅猛,涌现出了很多新型高效捕收剂。张国范等人^[2]详细研究了油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收剂机理,取得了较好的效果。赵世明等^[3-5]使用一系列酰胺类捕收剂,对铝硅矿物的分离进行研究,取得了不错的研究结果。蒋昊等^[6]着重进行了直链伯胺对铝硅分离的研究;曹学锋等^[7,8]进行了多胺和醚胺类捕收剂在铝硅分离方面的研究,发现多胺是一种高效的反浮选脱硅捕收剂,能够以多

吸附点的优势来增强对高岭石的强化捕收。而叔胺作为胺类捕收剂中的一种,却在铝硅选矿中鲜有报道,因此笔者在实验室条件下合成提纯制得一个系列的叔胺捕收剂——N,N-二取代基-十二烷基胺,取代基分别为:甲基,乙基,丙基,苄基等,详细研究了它们对高岭石的浮选效果,并尝试进行了作用机理研究。

2 实验

2.1 单矿物和试剂

实验用高岭石矿样取自陕西省孝义县矿区。原矿捣碎后,经多次手选,再以瓷球磨磨细,制成粒度为-200目(-0.074 mm)的矿粉备用。

浮选用捕收剂为叔胺系列捕收剂,共有4种,4种药剂皆为实验室合成,提纯后配制合适浓度的水溶液供浮选使用;实验中以合适浓度的氢氧化钠溶液和盐酸溶液为pH调整剂。所用药剂的详细信息见表1。

[收稿日期] 2009-09-30

[作者简介] 曹学锋(1964-),男,湖南澧县人,中南大学副教授,研究方向为选矿药剂和选矿工艺;E-mail: caoxuefeng64@126.com

表 1 试验用试剂的详细信息

Table 1 Details of reagents used in flotation tests

药剂名称及缩写	分子式	基本性状	纯度/%	产地
N,N-二甲基十二烷基胺 DRN	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	黄色透明液体	>90	实验室合成
N,N-二乙基十二烷基胺 DEN	$C_{12}H_{25}N(C_2H_5)_2$	暗红色液体	>85	实验室合成
N,N-二丙基十二烷基胺 DPN	$C_{12}H_{25}N(C_3H_7)_2$	棕色液体	>70	实验室合成
N,N-二苄基十二烷基胺 DBN	$C_{12}H_{25}N(C_7H_7)_2$	黄色液体	>50	实验室合成
氢氧化钠	NaOH	白色固体	分析纯	天津
盐酸	HCl	淡黄色液体	分析纯	天津

2.2 实验方法

2.2.1 浮选实验

单矿物浮选实验在 XFG 挂槽浮选机上进行,主轴转速为 1 230 r/min。每次称取 3.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽中,加 30 mL 蒸馏水,调浆 1 min 后;用 HCl 或 NaOH 溶液调节 pH 值,稳定搅拌 1 min 后,测定 pH 值;接着加入一定量的捕收剂溶液,搅拌 3 min;浮选 4 min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称重,并计算回收率。

2.2.2 Zeta 电位测试试验

单矿物用玛瑙研钵磨成粒度为 $-5 \mu\text{m}$ 左右的矿粉,然后用一次蒸馏水配成浓度大约为 0.01 % 的矿浆。用适宜浓度的 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆至合适 pH 后,用使用 DEL SA 公司生产的 DELSA 440SX 精密电位测定仪测定单矿物在该 pH 下的 Zeta 电位。

2.2.3 红外光谱测定

将单矿物用玛瑙研钵研磨至 $-2 \mu\text{m}$ 的粉末,并使单矿物与药剂作用,经低温烘干后,加入 KBr 粉料,继续研磨至磨细并混合均匀,然后制成压片。然后在美国 Thermo Nicolet 公司制造的 NEXUS 470 - FT - IR 红外光谱仪上测定矿物在 $4\ 000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 附近范围内的红外吸收光谱。

3 实验结果及讨论

3.1 浮选研究

通过浮选实验来研究十二系列叔胺对高岭石的浮选性能,了解体系 pH 值和捕收剂用量对浮选性能的影响。图 1 给出了以 4 种叔胺为捕收剂时,高岭石的浮选回收率与体系 pH 之间的关系曲线。

在整个实验中,4 种叔胺对高岭石的浮选捕收能力,在酸性条件下比碱性条件下明显要好一些。在 pH 3 ~ 4 区域中,DRN, DEN 和 DPN 对高岭石的浮选回收率都在 80 % 以上, DEN 达到了 90 % 以

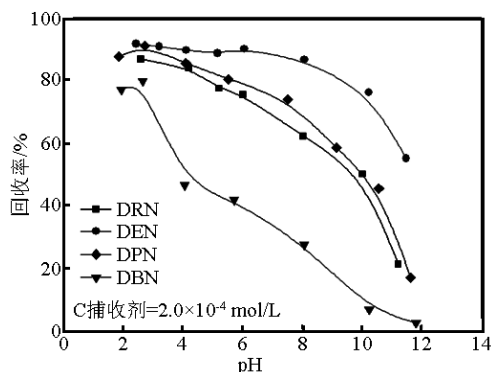


图 1 矿浆 pH 值对叔胺浮选高岭石回收率的影响

Fig. 1 Recovery of kaolinite as a function of pH using dodecyl tertiary amines

上;而 DBN 在此区域中,对高岭石的浮选回收率低一些,少于 80 %。从整体上看,在整个 pH 范围内,4 种叔胺对高岭石的捕收能力顺序是: DEN > DPN > DRN > DBN。

图 2 给出了 4 种叔胺捕收剂的用量对高岭石浮选回收率影响。从图 2 可看出,随着药剂用量的增加,4 种药剂的捕收能力都有所增强,除了 DBN 以外,其他 3 种叔胺对高岭石的浮选回收率达到了很高的程度,高岭石的回收率最高可以达到 96 % 以上。同时,常规的胺类捕收剂十二胺 (DDA) 浮选高岭石的回收率一般在 80 % 左右,与之相比, DEN, DPN, DRN 都高过了十二胺的回收率,因此可见,除了 DBN 外,其他 3 种叔胺都是高岭石的优良捕收剂。

3.2 Zeta 电位和红外吸收光谱研究

图 3 是以 4 种叔胺作捕收剂时,高岭石矿浆的 Zeta 电位与矿浆 pH 之间的关系曲线。由图 3 可看出,从 pH 较小的酸性体系到 pH 较大的碱性体系中,高岭石的 Zeta 电位均呈负值,这与前人的研究^[4-8]都是一致的。这说明在较大的 pH 范围内,矿物颗粒的表面都是呈负电性的,从而易于和阳离

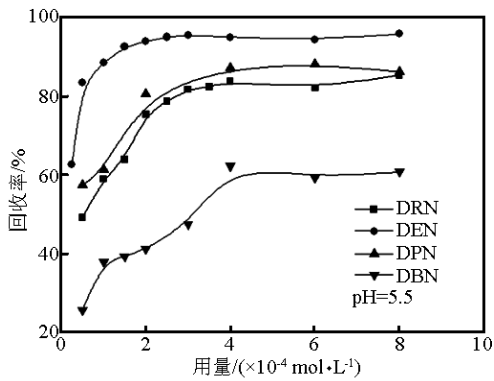


图2 叔胺药剂用量对高岭石浮选回收率的影响

Fig.2 Recovery of kaolinite as a function of collector dosage using dodecyl tertiary amines

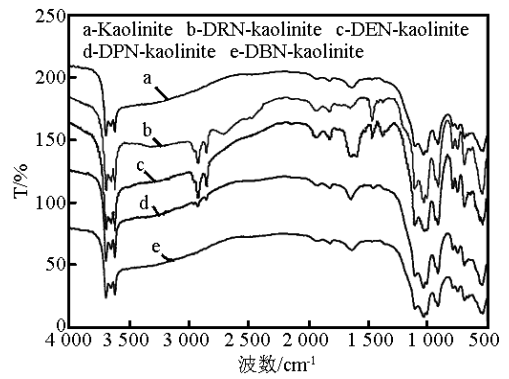


图4 高岭石与叔胺作用前后的红外吸收光谱图

Fig.4 FT-IR spectra of kaolinite without tertiary amines and with dodecyl tertiary amines

子胺类捕收剂(极性基端一般荷正电)发生作用,而这点可以从图3得到证明,4种叔胺捕收剂与高岭石作用后,均使高岭石的Zeta电位增大,使电位增大的大小顺序与前面的浮选结果保持一致,顺序为: DEN > DPN > DRN > DBN。

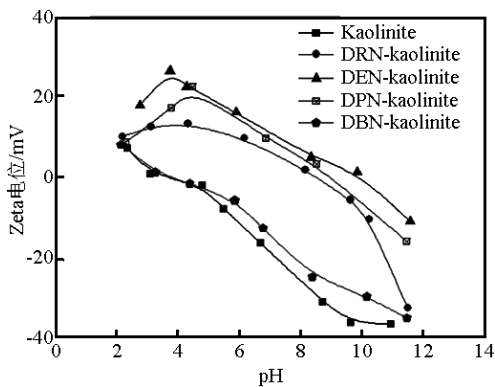


图3 叔胺与高岭石作用前后,高岭石的Zeta电位与矿浆pH值的关系

Fig.3 Effect of dodecyl tertiary amines on the zeta potential of kaolinite

图4给出了高岭石与4种叔胺药剂作用前后的红外吸收光谱图。高岭石的红外吸收光谱中,位于 3670 cm^{-1} 附近的吸收峰是O-H键的伸缩振动吸收峰^[9]。 $1200\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是Si-O-Si的伸缩振动吸收峰。 500 cm^{-1} 附近的吸收峰是O-Si-O, O-Al-O和O-H键弯曲振动引起的。而在 16200 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是样品中的游离态水造成的。高岭石表面上大量O-H的存在,O-H键电离失去氢离子后,容易造成高岭石表面电荷损失,这可能是高岭石表面动电位为负的主要原因^[3]。

高岭石与4种叔胺作用后,除了DBN以外,其他3种叔胺都使高岭石的红外吸收光谱在 $2700\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ 附近发生了明显的变化,其中 2750 cm^{-1} 附近的吸收峰是叔胺分子中C-N键的弯曲振动引起的,而 2850 cm^{-1} 附近的吸收峰则是与N相连的C-H键的伸缩振动引起的^[10],说明叔胺与高岭石表面产生了作用,吸附在其表面,由于没有发现有成键而生成的新的吸收峰,因此可以确定这种吸附是物理吸附。

3.3 作用机制研究

叔胺分子中氮原子为 sp^3 杂化,外层有一对孤对电子,孤对电子有对质子产生吸引的诱导效应,使氮原子容易结合具有空轨道的氢离子。而且,氮原子的半径很小,电负性很大,使C-N和N-H键上的电子云都严重偏向N原子核,因此氮原子带有一定的负电,有比较强的获取质子的能力,根据Lewis酸碱理论,叔胺可以看作是一个Lewis碱。在酸性条件下,矿浆中有大量的氢离子,而氢离子是一个Lewis酸。而酸碱相互作用以后,就形成了带正电的阳离子捕收剂。由Zeta电位研究可知,矿物表面带负电,因此叔胺药剂的阳离子就通过静电引力吸附在了矿粒表面,再形成疏水膜,使矿粒具有疏水性,从而上浮。在碱性条件下,随着pH的不断增大,之所以4种叔胺浮选高岭石的效果都是逐渐变差,这可能主要是因为,随着矿浆中氢离子浓度不断减小,叔胺中的阳离子组分不断减少,从而使高岭石的浮选效果逐渐变差。当pH增加到10以上时,4种叔胺对高岭石的浮选体系中,阳离子组分已变得极少,导致浮选效果都变得很差。

4种叔胺对高岭石的捕收能力存在差异可能是

因为两个方面的原因,一是叔胺分子中 N 原子所连接的取代基的给电子效应存在差异,二是叔胺分子中氮原子上所连取代基产生的空间位阻效应存在差异。一般来说,取代基的给电子效应使氮原子上的电子云密度变大,更容易获得质子,使得叔胺表现出更好的捕收能力;而取代基造成的空间效应刚好相反,取代基的碳链越长,空间体积越大,对叔胺分子结合质子时候造成的阻力就越大,同时对叔胺阳离子与矿物表面作用产生的阻力也越大,使叔胺阳离子的极性基端难以与矿物表面发生吸附,使得叔胺表现出较差的捕收能力。DRN, DEN, DPN 和 DBN 四种叔胺分子中, N 上连接的取代基分别为 CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 和 C_7H_7 , 4 个取代基的给电子效应大小顺序为: $\text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_7\text{H}_7$, 空间位阻效应大小顺序为: $\text{C}_7\text{H}_7 > \text{C}_3\text{H}_7 > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$, 两种效应的综合结果,使得 4 种叔胺的捕收能力表现出应有的差异,大小顺序为: $\text{DEN} > \text{DPN} > \text{DRN} > \text{DBN}$ 。

4 结语

在广泛的 pH 范围(2~10)内,4 种十二系列叔胺对高岭石都表现出优良的捕收性能, DEN 浮选高岭石的回收率最高可达 90% 以上。捕收能力大小顺序为: $\text{DEN} > \text{DPN} > \text{DRN} > \text{DBN}$ 。

Zeta 电位研究表明,在几乎整个 pH 范围内高岭石表面都带负电,4 种十二系列叔胺与高岭石作用后,都可使高岭石的 Zeta 电位增大,这种增大顺序为: $\text{DEN} > \text{DPN} > \text{DRN} > \text{DBN}$ 。

红外光谱研究表明,矿物表面带负电主要是由矿物表面的 O-H 电离和同晶取代造成的。药剂与高岭石作用后,在矿物表面发生了由静电引力造成的物理吸附。

在酸性条件下,叔胺主要是通过静电引力吸附在高岭石表面,随着 pH 的增大,体系中叔胺的阳离子组分减少,使得浮选效果变差。

4 种叔胺捕收剂的捕收能力存在差异,主要是由叔胺分子中氮原子上所连的取代基的电子效应和空间位阻效应不同而造成的。

参考文献

- [1] 顾松青. 我国的铝土矿资源和高效低耗的氧化铝生产技术[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(1): 91-97.
- [2] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 等. 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): 208-301.
- [3] 赵世民, 胡岳华, 王淀佐, 等. N-3-氨基丙基-月桂酰胺对铝硅酸盐矿物的浮选[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1273-1277.
- [4] Zhao Shimin, Wang Dianzuo, Hu Yuehua, et al. The flotation behaviour of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates [J]. Minerals Engineering, 2003, (16): 1391-1395.
- [5] 赵世民, 王淀佐. N-[(3-二甲氨基)丙基]-脂肪酸酰胺泡沫浮选一水硬铝石的研究[J]. 中国矿业大学学报, 2004, 33(1): 70-73.
- [6] 蒋 昊, 胡岳华, 覃文庆, 等. 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.
- [7] Hu Yuehua, Cao Xuefeng, Li Haipu, et al. Synthesis of N-decyl-1,3-diaminopropanes and its flotation properties on aluminium silicate minerals [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(2): 417-420.
- [8] Cao Xuefeng, Hu Yuehua, Xu Jing, et al. Synthesis of γ -alkoxy-propylamines and their collecting properties on aluminosilicate minerals [J]. J Cent South Univ Technol, 2004, 11(3): 280-285.
- [9] Pan Zhaolu. Crystallography and Mineralogy[M]. Beijing: Geology Press, 1994: 164-182.
- [10] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 84-85.

Research on the flotation of kaolinite using a series of dodecyl tertiary amines

Cao Xuefeng, Liu Changmiao, Hu Yuehua

(Institute of Resources and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[**Abstract**] The flotation performances of four tertiary amines (DRN, DEN, DPN and DBN) on kaolinite were studied in this paper. All the four tertiary amines show very good flotation effects on kaolinite, and DEN does the best, with the highest flotation recovery of 92%. In the acid pH scale, four tertiary can float kaolinite well because their cationics absorb onto the surface of kaolinite by electrostatic force; with the increasing of pH, the content of cationics was decreased to result in the lower flotation recovery. On the basis of Zeta potential, the surface of kaolinite is mainly electro-negative in the whole pH region, and its Zeta potential is remarkable increased after kaolinite was affected by four tertiary amines. Both the results of FT-IR spectra and Zeta potential show that four tertiary amines are absorbed onto the surface of kaolinite by electrostatic force. The flotation differences of four tertiary amines are due to the electronic effects and space steric effects of the substituents belonging to N atom in the amine molecule.

[**Key words**] tertiary amine; kaolinite; flotation; electrostatic effect; electronic effect; space steric effect