

文章编号: 1004-0609(2003)05-1273-05

N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对铝硅酸盐矿物的浮选^①

赵世民, 胡岳华, 王淀佐, 张岳贵
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了 N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选性能。结果表明: N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对这些铝硅酸盐都有较好的捕收性能, 对高岭石、伊利石和叶蜡石的回收率分别在 91%, 90% 和 96% 以上。矿浆 pH 值对 3 种矿物的可浮性影响较小, 在一个较宽的 pH 范围内, 3 种矿浆的 Zeta 电位均为负值, 矿粒表面荷负电。红外光谱证明, 3 种矿物中均含有一 OH 基。酸性介质中, 捕收剂分子通过静电引力吸附在矿粒表面; 碱性介质中, 捕收剂分子通过氢键吸附在矿粒表面。矿粒的扫描电镜照片表明: 叶蜡石颗粒主要呈薄片状; 伊利石和高岭石颗粒呈不规则形状。

关键词: 铝硅酸盐矿物; N-(3-氨丙基)-月桂酰胺; 浮选; 吸附

中图分类号: TD 923; TD 952

文献标识码: A

我国的铝土矿主要是一水硬铝石, 其中往往含有高岭石、伊利石和叶蜡石等含硅杂质, 矿物的铝硅比 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)/w(\text{SiO}_2)$ 一般在 4~6 之间^[1]。拜耳法生产氧化铝对铝土矿的基本要求是铝硅比要大于 8。为了满足拜耳法生产氧化铝对矿石组成的要求, 可以用浮选的方法预先处理矿石, 以降低或脱除铝土矿中的含硅组份, 提高原矿的铝硅比。浮选脱硅的方法主要包括正浮选和反浮选。正浮选脱硅的基本原理是, 用阴离子捕收剂, 将一水硬铝石作为精矿浮选分出, 铝硅酸盐以尾矿的形式排掉, 从而达到富集提纯一水硬铝石的目的^[2-3]。反浮选脱硅则是使用某种捕收剂, 将原矿中的铝硅酸盐杂质浮出, 留下的是富含一水硬铝石的精矿。一般来讲, 原矿中的含硅杂质与主体成分一水硬铝石相比, 量要少, 如果采用反浮选的方法, 浮出物较少, 减少了后续处理量, 这是反浮选的优点。要实现反浮选, 重要的工作是寻找或合成对铝土矿中的铝硅酸盐有较强捕收性能的捕收剂。含硅矿物的浮选在国内外都有不少研究工作。比如用十二胺浮选石英^[4-5], 用有机胺浮选硅酸盐以及铁矿石反浮选脱硅^[6-7]。Bohnslav 等^[8-12], 较深入地研究了高岭石的浮选问题。Crandall 还研究了伊利石的浮选分离。Shin 等^[13] 对叶蜡石的浮选分离进行了研究。本文作者研究了 N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对高岭石、伊

利石和叶蜡石的泡沫浮选行为, 并讨论了浮选作用机理。

1 实验

1.1 单矿物和试剂

高岭石单矿取自河南省郑县; 伊利石和叶蜡石单矿分别取自浙江瓯海选矿厂和青田选矿厂。矿物捣碎后, 用手选出纯净的单矿物。然后用球磨机研磨, 制成粒度小于 $98\ \mu\text{m}$ (—160 目) 的矿粉, 矿粉在 $95\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥后备用。各单矿物的化学组成见表 1。

N-(3-氨丙基)-月桂酰胺系实验室合成。用乙醇将 N-(3-氨丙基)-月桂酰胺配成质量浓度为 $2\ \text{g/L}$ 的原液备用。矿浆 pH 调整剂为 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{HCl}$ 和 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{NaOH}$, 分别用化学纯浓盐酸和氢氧化钠与一次蒸馏水配制而成。调浆均用一次蒸馏水。

1.2 实验方法

浮选实验在 XFG-1600 型挂槽浮选机中进行。浮选槽的容积为 $35\ \text{mL}$ 。每次用矿量为 $3.0\ \text{g}$, 使用一次蒸馏水调浆, 使矿浆总体积为 $35\ \text{mL}$ 。浮选工

① 基金项目: 国家重点基础发展规划项目(G1999064901-1)

收稿日期: 2002-10-21; 修订日期: 2003-01-20

作者简介: 赵世民(1956-), 男, 博士生研究生。

通讯联系人: 赵世民, 博士研究生, 高级工程师, 电话: 0731-8879815; E-mail: zhaoshimin4603@sina.com

表 1 铝硅酸盐的化学组成

Table 1 Chemical composition of aluminosilicates(mass fraction, %)

Aluminosilicate	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Moisture content	Loss on ignition
Kaolinite	44.22	37.66	0.093	0.074	0.54	0.22	0.064	0.049	1.19	14.79
Illite	50.86	32.93	0.30	0.080	0.29	0.36	7.52	0.18	0.63	5.04
Pyrophyllite	61.57	31.10	0.013	0.081	0.18	0.19	0.049	0.12	0.35	6.53

艺为：首先往浮选槽中加入矿粉和一次蒸馏水，搅拌 1 min，然后加入 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节矿浆的 pH，搅拌 2 min 后用 pH 计测定矿浆 pH 值；接着加入一定体积的捕收剂原液，搅拌 2 min；最后在搅拌状态下浮选 5 min。通过刮泡的方法收集矿浆上层的浮游泡沫，将刮出的泡沫(精矿)和矿浆中的残余物(尾矿)分别烘干，然后称量计算回收率。

单矿物用玛瑙研钵磨成粒度为 5 μm 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 0.1 mol·L⁻¹ HCl 或 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液调节矿浆的 pH 后，用美国 Brookhaven Instruments Corporation 公司制造的 Zeta 电位分析仪测定矿浆的 Zeta 电位。

用 KBr 压片法测定单矿物的红外吸收光谱。将大约 1 mg 矿粉与 200 mg KBr 固体在玛瑙研钵中研磨混匀，然后把混匀的粉体压成薄片，再用美国 Thermo Nicolet 公司制造的 NEXUS 470-FT-IR 红外光谱仪测定矿物压片的红外吸收光谱，记录 4 000 ~ 500 cm⁻¹ 范围的光谱数据。

矿粉表面镀金后置于日本 Jeol 公司的 JSM-5600LV 扫描电镜中观察并拍摄矿粒表面的微观形貌。

2 结果和讨论

2.1 泡沫浮选

图 1 给出了矿浆 pH 与 3 种矿物回收率之间的关系曲线。由图可见：随着矿浆 pH 的增大，高岭石的回收率略微下降，伊利石和叶蜡石的浮选行为与高岭石的相似。N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺对 3 种铝硅酸盐的捕收能力为：对叶蜡石的> 对高岭石的> 对伊利石的。

图 2 示出了 N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺的质量浓度对铝硅酸盐浮选性能的影响。图 2 表明：随着 N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺质量浓度的增大，高岭石、伊利石和叶蜡石的回收率明显提高，回收率都在 90 % 以上，其中叶蜡石的回收率超过 96 %。

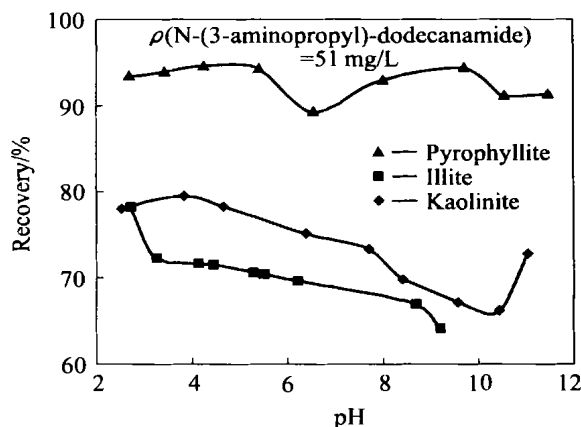


图 1 矿浆 pH 对铝硅酸盐浮选性能的影响

Fig. 1 Effect of pulp pH on flotation of aluminosilicates

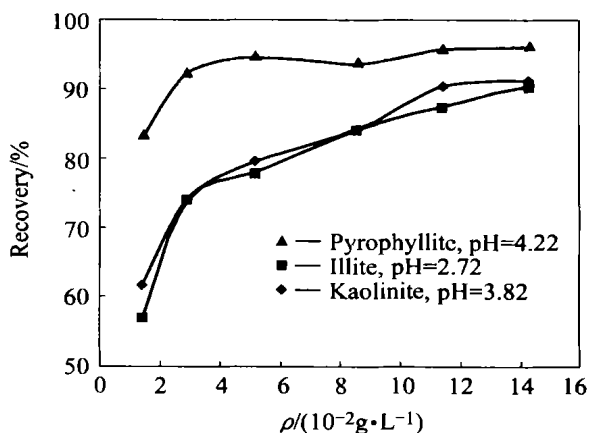


图 2 N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺质量浓度对铝硅酸盐回收率的影响

Fig. 2 Effect of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide mass concentration on flotation of aluminosilicates

实验结果表明，N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺对 3 种矿物而言都是较好的捕收剂。

2.2 吸附机理

矿物颗粒能够被泡沫浮起，是由于颗粒表面吸附了捕收剂分子，使颗粒表面具有疏水性，从而能够附着在气泡表面。捕收剂分子与矿粒表面必然存

在一定的吸引力, 只有这样才能吸附。图 3 所示是高岭石、伊利石和叶蜡石矿浆的 Zeta 电位与矿浆 pH 之间的关系曲线。

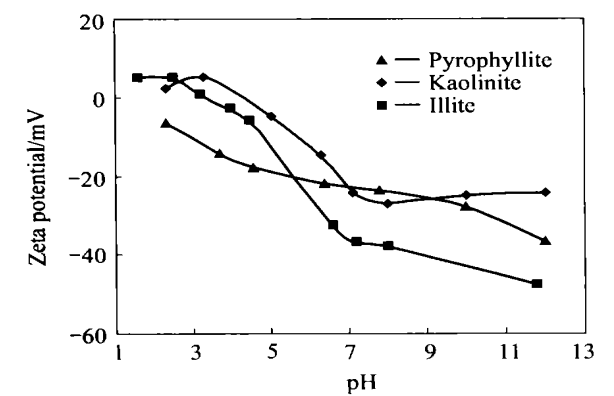
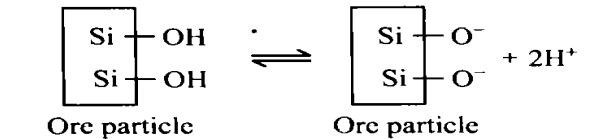


图 3 矿浆的 Zeta 电位与矿浆 pH 之间的关系

Fig. 3 Relationship between zeta potential and pulp pH

从图 3 可以看出, 在 pH 为 2~12 范围内, 3 种矿物的矿浆 Zeta 电位都呈负值, 且随着矿浆 pH 的增大, Zeta 电位都是越来越负。

图 4 所示的红外吸收光谱表明, 3 种矿物在 $3\,670\text{ cm}^{-1}$ 附近都有很尖锐的强吸收峰。它是典型的 O—H 键伸缩振动吸收峰^[4]。 $1\,200\sim900\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是 Si—O—Si 键伸缩振动吸收峰。 500 cm^{-1} 附近的吸收峰是 O—Si—O, O—Al—O 和 O—H 键弯曲振动吸收引起的。由于在 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 附近无明显吸收峰存在, 说明矿物中无游离态的水, 大量存在的是一 OH 基。 3 种铝硅酸盐矿的化学组成比较接近, 主要成分都是 Al_2O_3 和 SiO_2 。根据矿物的红外吸收光谱和矿浆的 Zeta 电位, 可认为矿粒表面荷负电应归因于表面 O—H 的电离:



Ore particle

Ore particle

矿物颗粒与捕收剂分子之间的作用情况, 依矿浆酸碱性的不同而有所不同。在酸性条件下, 矿浆中存在大量氢离子, 氢离子是一个 Lewis 酸。捕收剂分子中的氮原子, 因电负性较大, C—N 和 N—H 键上的电子云偏向氮原子, 故氮原子带有一定负电, 是一个 Lewis 碱。酸碱相互作用形成阳离子表面活性剂:

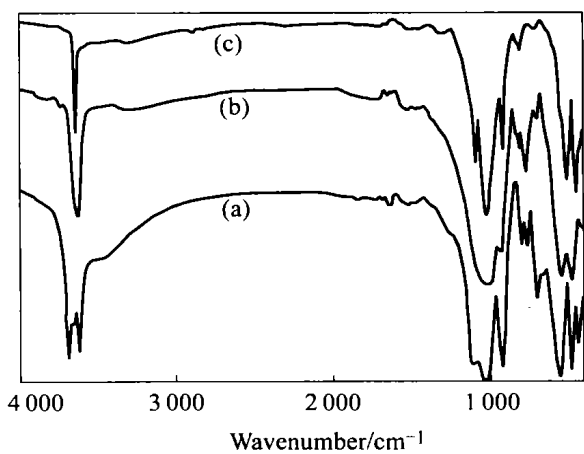
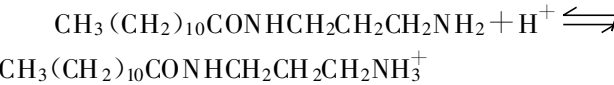
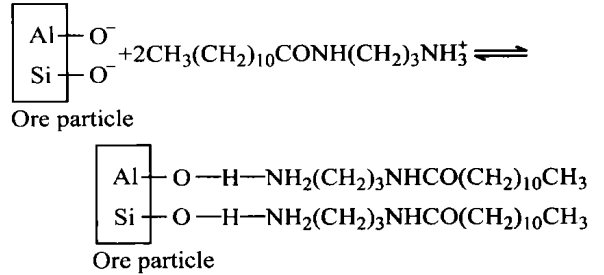


图 4 铝硅酸盐的红外吸收光谱

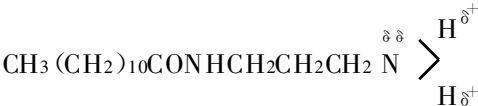
Fig. 4 FT-IR spectra of aluminosilicates
(a)—Kaolinite; (b)—Illite; (c)—Pyrophyllite

由 Zeta 电位可知, 铝硅酸盐矿物表面荷负电, 荷正电的阳离子表面活性剂分子就与矿粒表面之间存在静电引力, 通过静电引力, 表面活性剂分子被吸附在矿粒表面, 其吸附示意图为:



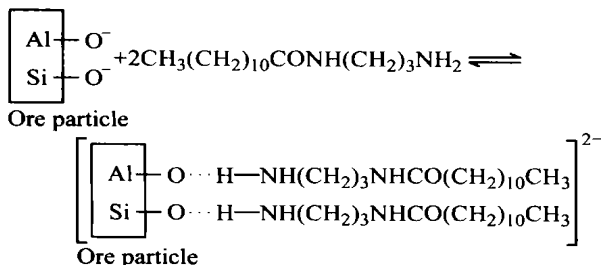
被吸附的捕收剂分子在矿粒表面形成一层疏水面, 使矿粒具有疏水性, 从而能够附着在气泡表面浮起。

在碱性矿浆中, 捕收剂主要以中性分子形态存在, 捕收剂分子与矿粒表面之间应无静电引力。然而在碱性区域, 高岭石、伊利石和叶蜡石的回收率仍然分别达到 70%, 60% 和 90% 以上。这一现象说明, 仍然有捕收剂分子吸附在矿粒表面, 只有这样矿粒才有可能被气泡浮起。那么捕收剂分子是靠什么力吸附在矿粒表面的呢? 在捕收剂分子中由于氮原子的电负性比氢原子大, 在 N—H 键中氮原子吸引成键电子的能力比氢强, 成键电子偏向氮原子一方, 使得氮原子带一定负电, 而氢原子则带部分正电, 其结构如下:



当捕收剂分子趋近矿粒表面时, 带部分正电荷的氢原子就会与矿粒表面含有孤电子对并带负电的

氧原子产生电性吸引, 通过氢键相互结合在一起:



这是一种分子间氢键, 捕收分子通过氢键吸附在矿粒表面, 使其具有疏水性。

N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对叶蜡石的捕收能力最强, 回收率达 96% 以上, 而对高岭石和伊利石的捕收能力相对较弱。叶蜡石、高岭石和伊利石都是层状结构的铝硅酸盐, 晶体呈板状、片状或磷片状。晶体微观延伸方向平行于硅氧骨干层, 粉碎和研磨时, 应沿平行于层面的方向解理成片状颗粒。图 5 所示分别为高岭石、伊利石和叶蜡石的扫描电

镜照片 (SEM)。

从矿物颗粒 15 000 倍的扫描电镜照片看, 叶蜡石被解理成薄片状颗粒, 伊利石和高岭石是块状颗粒。高岭石颗粒呈球状, 表面有很多缝隙。在伊利石颗粒上可看到一些层状结构, 但没有充分解理, 颗粒体积较大。高岭石颗粒由于有较多缝隙, 故可渗入大量水, 使矿粒易分散于水中。又由于矿粒近似于球状, 与气泡呈点接触, 粒度较大的颗粒易于从气泡上脱落下来, 所以可浮选性相对较差。伊利石颗粒体积较大, 与气泡点接触后, 较易从气泡表面脱落, 故而可浮性也相对较差。而叶蜡石大部分呈片状颗粒, 既薄又轻, 内部又无水渗入, 加之与气泡面接触, 接触面积大, 不易脱落, 所以有更强的可浮性。

3 结论

1) N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对高岭石、伊利石和叶蜡石都有较好的捕收能力, 捕收能力大小次序为: 对叶蜡石的 > 对高岭石的 > 对伊利石的。最大回收率分别在 96%, 91% 和 90% 以上。

2) N-(3-氨丙基)-月桂酰胺对高岭石、伊利石和叶蜡石的捕收能力受矿浆 pH 值影响较小。随着捕收剂浓度的增大, 各矿物的回收率都依次增大。

3) 红外吸收光谱证明, 高岭石、伊利石和叶蜡石中都存在 —OH 基, 氢离子和氢氧根离子是矿粒在水溶液中电位的决定离子。在实验的酸性和碱性条件下, 3 种铝硅酸盐矿浆的 Zeta 电位均为负值, 矿粒表面均带负电。

4) 在不同 pH 值下, 捕收剂在矿物表面的吸附机理不同: 在酸性矿浆中捕收剂分子通过静电引力吸附在矿粒表面; 在碱性条件下, 则是通过氢键吸附在矿粒表面。

REFERENCES

- [1] 蒋 昊, 胡岳华, 覃文庆, 等. 直链烷基胺涂选铝硅矿物机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 688 - 692.
- JIANG Hao, Hu Yue-hua, QIN Wen-qing, et al. Mechanism of flotation for diaspore and aluminium-silicate minerals with alkyl-amine collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 688 - 692.
- [2] JIANG Yu-ren, XUE Yu-lan, ZHANG Li-ren, et al.

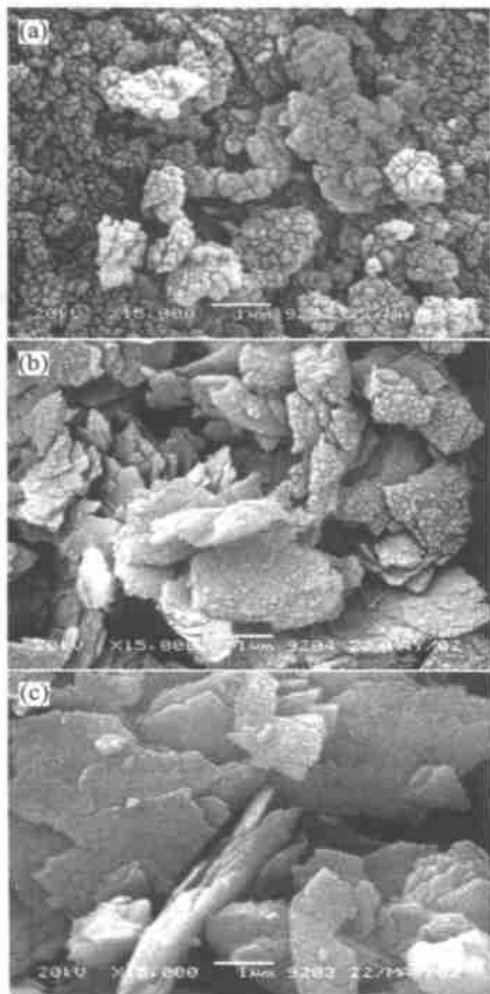


图 5 铝硅酸盐矿粉的扫描电镜照片

Fig. 5 SEM photographs of aluminosilicates

(a) — Kaolinite; (b) — Illite; (c) — Pyrophyllite

Analysis for collectors existed in concentrate of bauxite
[J] . Journal of Central South University of Technology,
2000, 31(6): 493 -496. .

[3] LIU Guang-yi, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping. Collector
RL for flotation of bauxite[J] . Conservation and Utiliza-
tion of Mineral Resources, 2000, 2: 33 -36. .

[4] Smith R W, Scott J L. Mechanisms of dodecylamine
flotation of Quartz[J] . Miner Process Extra Metal Re-
view, 1990, 7: 81 -94. .

[5] Ravishankar S A, Yoon R H. Long-range hydrophobic
force in the amine flotation of quartz[J] . Miner Metal
Process, 1997, 5: 10 -17. .

[6] Hout R. Beneficiation of iron ore by flotation[J] . Inter J
Miner Process, 1983, 10: 183 -204. .

[7] Iwasaki I. Iron ore flotation, theory and practice[J] .
Gaudin Award Lecture, Min Eng, 1983, 35: 622 -
632. .

[8] Bohoslav D, Horst M, Josef S. Separation of Minerals by
Flotation[P] . GB 175226, 1986.

[9] Wolfgang V R, Holger T, Bohoslav D. Kaolinite Prepa-
ration by Flotation[P] . GD 3506808, 1986.

[10] Crandall C J, Gieves R B. Foam separation behaviour
of aqueous suspensions of clays and (or) iron[J] . Water
Research, 1968, 2 (12): 817 -832. .

[11] Kuznetsov V P, Balashova G G, Pozdnyak I I. Com-
bined scheme for the beneficiation of kaolinite-hy-
drargillite bauxites[J] . Tsvet Metal, 1972, 45(1): 87
-88. .

[12] Smith R W, Narimatsu Y. Electrokinetic behaviour of
kaolinite in surfactant solutions as measured by both the
microelectrophoresis and streaming potential methods
[J] . Minerals Engineering, 1993, 6(7): 753 -763. .

[13] Shin B S, Kook N P, Choi J M. Improvement of pyro-
phyllite by processing separation of pyrophyllite and
quartz[J] . Han'guk Chawon Konghak Hoechi, 1990,
27(1): 20 -30.

[14] PAN Zhao-lu. Crystallography and Mineralogy[M] .
Beijing: Geology Press, 1994. 164 -182.

Flotation of aluminosilicates using N-(3-aminopropyl)-dodecanamide

ZHAO Shi-min, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo, Xu Jin
(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University,
Changsha 410083, China)

Abstract: The flotation behaviour of aluminosilicates using N-(3-aminopropyl)-dodecanamide were studied. The recoveries of more than 91%, 90% and 96% can be achieved for the kaolinite, illite and pyrophyllite respectively. The pulp pH produces a less effect on the recoveries of the three aluminosilicates. The recoveries of the three aluminosilicates tend to increase along with the raising collector concentration. The Zeta potentials of the three aluminosilicates are negative over a wide pH-range, as a result, the surfaces of the particles are negatively charged. In the acidic medium, collector molecules are drawn to surface of the particles mainly by electrostatic forces, while in the alkaline pulp, they are adsorbed mainly by way of hydrogen bond. The scanning electron photomicrograph of aluminosilicate particle shows that the pyrophyllite particles take the shape of thin slice, but illite and kaolinite are particles with irregular appearance.

Key words: aluminosilicate; N-(3-aminopropyl)-dodecanamide; flotation; adsorption

(编辑 龙怀中)