

N,N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺对菱镁矿浮选脱硅性能的影响

刘文宝, 刘文刚, 张乃旭, 李 振

(东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过浮选实验研究了 N,N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺(NCDA)作用下石英、菱镁矿和白云石的浮选行为. 通过 zeta 电位测试、基团电负性判据和量子化学计算等分析研究了 NCDA 的性能及作用机理. 浮选实验结果表明: 在矿浆自然 pH 值条件下, 加入同等用量的捕收剂, NCDA 对石英的捕收能力比十二胺(DDA)强, 对菱镁矿和白云石的捕收能力明显弱于 DDA. zeta 电位测试结果表明, NCDA 与石英表面发生静电吸附和氢键作用. 基团电负性、水油度和前线轨道能计算结果表明, 相比 DDA, NCDA 具有更好的捕收性能和起泡性能, 更容易与石英表面发生相互作用.

关 键 词: 阳离子捕收剂; 石英; 菱镁矿; 白云石; 量子化学; 动电位

中图分类号: TD 923.14

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)08-1192-05

Effect of N,N-2 (3-chloride, 2-hydroxypropyl) Dodecylamine on Flotation Desilicication of Magnesite Ore

LIU Wen-bao, LIU Wen-gang, ZHANG Nai-xu, LI Zhen

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Wen-gang, E-mail: liuwengang@mail.neu.edu.cn)

Abstract: Flotation behavior of quartz, magnesite and dolomite in the presence of N,N-2 (3-chloride, 2-hydroxypropyl) dodecylamine (NCDA) was investigated by flotation experiments. Properties and adsorption mechanism of NCDA were analyzed by zeta potential test, group electronegativity criteria and quantum chemistry calculation. Flotation results showed that, under the natural pH value of ore pulp, while the same dosages of collectors are added, NCDA has better ability to collect quartz than DDA, but the collecting ability of NCDA to magnesite and dolomite is obviously weaker than that of DDA. Results of zeta potential tests showed that NCDA adsorb on quartz surface by electrostatic adsorption and hydrogen-bond interaction. The calculation results of group electronegativity, hydrophile-lipophile balance and frontier molecular orbital energy indicated that NCDA has better collecting and foaming properties than DDA. Meanwhile, it is easier to interact with the quartz surface.

Key words: cationic collector; quartz; magnesite; dolomite; quantum chemistry; zeta potential

我国拥有丰富的菱镁矿资源,尤其是辽宁地区,其储量占据我国总储量的80%以上,不仅是我国最大的菱镁矿资源生产加工基地,也是世界上最大的菱镁矿开采矿区^[1].近年来随着菱镁矿资源的不断开发和利用,高品级低杂质的菱镁矿资源日渐减少,同时低品级的菱镁矿难以有效利

用,造成资源的严重浪费,同时也带来市场需求短缺和堆存引起的环境等方面问题,因此高杂质的低品级菱镁矿资源的高效开发利用迫在眉睫.

浮选法处理菱镁矿资源能有效提质除杂,是目前低品级菱镁矿资源高效开发利用的主要手段,已逐渐成为研究热点.浮选的核心是选择合理

的捕收剂。近年来,具有耐低温、药剂制度简单等优点的阳离子捕收剂被广泛应用于浮选脱硅领域,同时 Gemini 阳离子捕收剂、N-十二烷基乙二胺、N-十二烷基-β-氨基丙酰胺、中长链醚胺醋酸盐等高效阳离子捕收剂也陆续被研发出来并用于矿石浮选中^[2-6]。

本文将新型阳离子捕收剂 NCDA 引入菱镁矿矿石浮选中,通过浮选实验,对比研究了 NCDA 和 DDA 作用下石英、菱镁矿和白云石的浮选行为,同时使用 zeta 电位测试研究了 NCDA 与石英、菱镁矿和白云石的吸附作用及机理,最后通过基团电负性等判据和量子化学计算,进一步比较研究了 NCDA 与 DDA 的性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

菱镁矿和白云石矿块均取自辽宁省某菱镁矿选矿厂,石英矿块取自鞍山钢铁集团齐大山铁矿。富矿块破碎后手选纯度高的矿块,破碎至 2 mm 左右,经陶瓷球磨机磨碎后,用标准筛选取-0.074 mm+0.015 mm 粒级样品。X 射线衍射和化学分析结果表明石英、菱镁矿和白云石符合实验要求,其纯度分别为 99.36% ,98.66% ,97.88% 。

实验所用捕收剂为十二胺 (DDA) 和 N,N-二(3-氯-2-羟丙基)十二胺 (NCDA)。实验用氢氧化钠、盐酸均为分析纯。实验用水为去离子水。DDA 购于国药集团化学试剂有限公司,纯度>99%,使用前将药品用醋酸溶液溶解,并配成一定浓度的溶液使用;NCDA 在实验室合成,并通过红外光谱、核磁共振氢谱、质谱证明其结构,分子式为 C₁₂H₂₅N(CH₂CHOHCH₂Cl)₂,通过分离提纯得到透明的高黏性液体。

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

矿物浮选实验在搅拌速度为 1 620 r/min 的 XFG₁₅ 型挂槽浮选机 (30 mL) 中进行,实验温度为室温。每次称取 5.0 g 矿样放入浮选槽中,加适量去离子水 (25 mL),搅拌 2 min 后依次加入调整剂和捕收剂,时间间隔 2 min;调浆 1 min 后浮选刮泡 5 min,将产品分别烘干、称量,计算回收率。

1.2.2 动电位实验

矿物表面与药剂吸附前后的动电位变化使用 ZetasizerNano-ZS90Zeta 电位测定仪测量。测量时每次称取-5 μm 矿样 20 mg 置于烧杯中,加入 50 mL 去离子水,按浮选中得到的最佳药剂用量

向烧杯中加入药剂,磁力搅拌 15 min,平行测定 5 次,最后取其平均值。

1.2.3 药剂性能研究

借助王淀佐院士提出的浮选药剂基团电负性理论和亲水-疏水基平衡关系的判据分析 NCDA 的性能。利用 Material Studio 8.0 软件下的 CASTEP 和 Dmol3 模块,采用广义梯度近似法 GGA-PW91 作为交换关联函数,自洽场收敛精度设为 1.0×10⁻⁶ eV/atom,原子位移不大于 5×10⁻⁴ nm,原子间作用力不大于 0.1 eV/nm,原子间的内应力不大于 0.02 GPa,采用超软赝势,在倒易晶格空间中进行前线轨道能计算,从而研究 NCDA 与 DDA 对石英的捕收性能及机理。

2 实验结果与讨论

2.1 浮选实验

在矿浆自然 pH 值条件下,考察了 NCDA 和 DDA 的用量对石英、菱镁矿和白云石浮选行为的影响,结果见图 1。

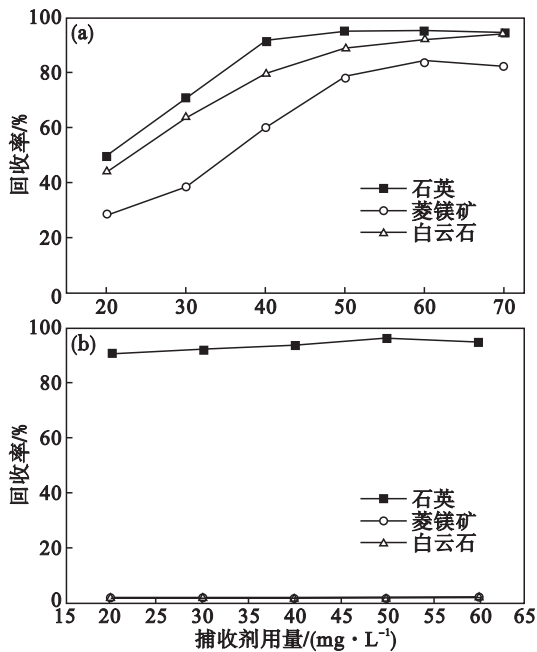


图 1 捕收剂用量对单矿物回收率的影响
Fig. 1 Effect of dosage of collector on recovery of single mineral
(a)—DDA 的影响; (b)—NCDA 的影响。

从图 1a 中可以看出,当 DDA 为捕收剂时,矿物的可浮性顺序为石英>白云石>菱镁矿;随着 DDA 用量的增加,石英、菱镁矿和白云石的回收率总体呈现先逐渐增加后趋于稳定的趋势。当捕收剂用量为 50 mg/L 时,石英、菱镁矿和白云石的回收率分别达到 95.27% ,78.70% 和 89.35% ,

继续增加 DDA 用量,其回收率变化不大. 因此,后续实验中选取 DDA 的用量为 50 mg/L. 从图 1b 中可以看出,对于石英来说,NCDA 的捕收效果很好,在药剂用量为 20 mg/L 时,石英的回收率已达 91.03%,继续增加药剂用量,石英的回收率在 95% 左右缓慢变化;对于菱镁矿和白云石来说,NCDA 的捕收效果很差,基本没有效果. 综合考虑,后续实验中 NCDA 的适宜用量为 40 mg/L,此时,石英、菱镁矿和白云石的回收率分别为 94.32%,1.50% 和 1.65%. 对比图 1 的结果可知,DDA 和 NCDA 对于石英都有良好的可浮性,尤其是 NCDA 在低用量条件下,就可以取得很好的浮选指标;NCDA 对菱镁矿和白云石的捕收能力明显弱于 DDA,从而表现出很强的选择性.

固定 DDA 用量为 50 mg/L,NCDA 用量为 40 mg/L,分别考察 pH 值对石英、菱镁矿和白云石回收率的影响,结果如图 2 所示. 由图 2a 可知,随着 pH 值的增加,石英、菱镁矿和白云石的回收率总体呈现先增加后减少的趋势,在 $4.2 < \text{pH} < 9.5$ 条件下,DDA 对石英、菱镁矿和白云石具有很强的捕收能力,但此时 DDA 的选择性较差,不利于菱镁矿反浮选脱硅,需要添加适宜的抑制剂. 由图 2b 可知,随着 pH 值的增加,石英的回收率总体呈现先增加后减少的趋势;在 $\text{pH} < 4.2$ 时,石英的回收率迅速增加;在 $\text{pH} > 9.5$ 时,石英的回收率逐渐减少,石英的最大回

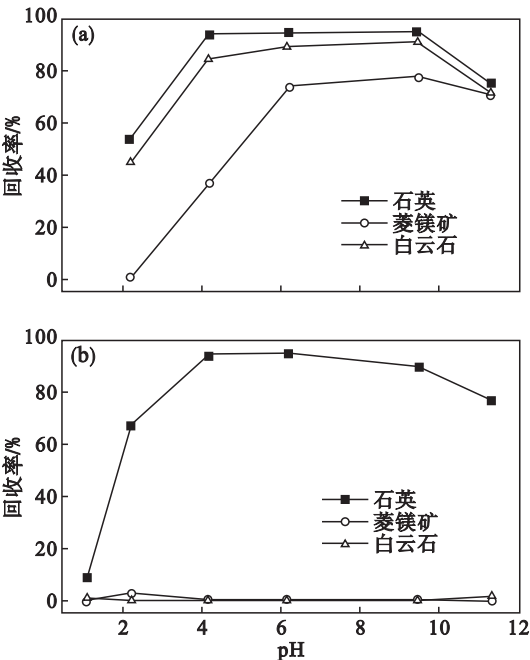


图 2 pH 对单矿物回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH on recovery of single mineral

(a)—DDA 用量为 50 mg/L;
(b)—NCDA 用量为 40 mg/L.

收率为 94.32%;而菱镁矿和白云石的可浮性均很差,回收率在 3% 以下. 这表明 NCDA 对于石英、菱镁矿和白云石的捕收性能具有较大的差异,在 $4.2 < \text{pH} < 9.5$ 条件下,可以实现石英与菱镁矿、白云石的有效分选.

2.2 动电位实验

分别考察了不同 pH 值条件下石英、菱镁矿和白云石与 DDA 或 NCDA 作用前后的动电位变化,结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看出,石英、菱镁矿和白云石单矿物表面的零电点分别为 2.14, 6.38 和 4.83 (查阅资料显示其零电点分别为 2.0, 6.5 和 5.0 左右),说明测试结果比较准确^[7]. 当添加一定量的捕收剂时,与捕收剂作用后矿物表面的等电点均存在不同程度的右移,说明捕收剂在矿物表面发生了吸附作用. 对于 DDA 来说,与 50 mg/L DDA 作用后的石英、菱镁矿和白云石表面的等电点分别约为 8.82, 9.80 和 9.90,其动电位明显右移,说明 DDA 在石英、菱镁矿和白云石表面发生了强的吸附作用,并且在 $4 < \text{pH} < 11$ 范围内,石英表面的动电位变化比较明显,说明 DDA 在石英表面吸附的效果更好,这

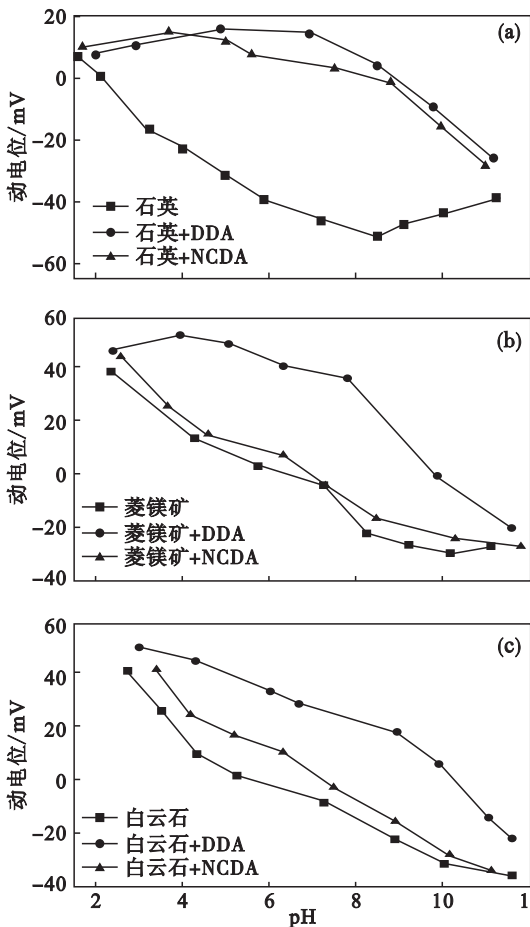


图 3 pH 对三种矿物动电位的影响

Fig. 3 Effect of pH on zeta potential of minerals

(a)—石英; (b)—菱镁矿; (c)—白云石.

跟浮选实验结果一致(见图 2a). 对于 NCDA 来说,与 40 mg/L NCDA 作用后石英表面的等电点约为 8.38,其动电位明显右移,说明 NCDA 在石英表面发生了吸附作用,在 $4 < \text{pH} < 10$ 范围内动电位变化较明显,说明 NCDA 在石英表面吸附的效果更好;而与 NCDA 作用后的菱镁矿和白云石表面的等电点分别约为 6.90 和 7.80,并且在整个 pH 值范围内,其动电位右移程度很低,说明 NCDA 在菱镁矿和白云石表面吸附的效果比较差,这同样跟浮选实验结果一致(见图 2b). NCDA 的酸度系数分别为 $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.73$, $\text{pK}_{\text{a}2} = 13.27$, $\text{pK}_{\text{a}2}$ 已经超出 pH 值的研究范围,所以只考虑 $\text{pK}_{\text{a}1} = 7.73$. 当 $\text{pH} > 7.73$ 时,NCDA 主要以分子形式存在,通过氢键作用吸附在石英表面;当 $\text{pH} < 7.73$ 时,NCDA 主要以阳离子形式存在,通过静电作用吸附在荷负电的石英表面^[8]. 对于菱镁矿和白云石来说,只有溶液 pH 值分别大于 6.5 和 5.0 时,表面才开始荷负电,而此时 NCDA 以阳离子形式存在的量较少,与表面负电性较低的矿物发生较弱的静电吸附作用. zeta 电位检测结果表明,NCDA 与三种矿物表面的吸附作用主要以静电吸附为主,NCDA 与石英表面的吸附作用力明显强于菱镁矿和白云石.

2.3 药剂性能分析

本文主要借助王淀佐提出的药剂设计理论和前线轨道理论对 NCDA 和 DDA 的性能进行研究和计算^[9].

浮选药剂极性基团电负性的计算公式为

$$\chi_g = 0.31(n^* + 1)/r + 0.5.$$
 (2)

式中: n^* 的计算包括键合原子的未键合电子数及补正项; r 为共价半径.

水油度 HLB 采用比值法进行计算:

$$\text{HLB} = [\sum(\text{无机性})/\sum(\text{有机性})] \cdot \kappa.$$
 (3)

式中 κ 为常数,通常取 10.

计算得到 NCDA 的基团电负性和 HLB 分别为 4.14 和 7.75,DDA 的基团电负性和 HLB 分别为 3.75 和 2.9. NCDA 的基团电负性大于 DDA. 对于同类捕收剂来说,其极性基团的电负性越大,对应的捕收性能越好,因此同等药剂用量的条件下,NCDA 比 DDA 具有更好的捕收性能,这与单矿物的浮选效果相对应. NCDA 的 HLB 远远大于 DDA,属于起泡剂的范畴,因此,NCDA 比 DDA 的起泡性好;同时根据王淀佐提出 HLB 判据可知,相比于传统的难溶性胺类捕收剂 DDA,

NCDA 具有良好的水溶性和乳化性能.

借助 Material Studio 8.0 软件,研究 NCDA 离子与 DDA 离子的捕收性能. 量子化学计算结果见表 1.

表 1 DDA 离子和 NCDA 离子的量化参数
Table 1 Quantization parameters of DDA and NCDA cation

名称	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE	$ \Delta E_1 $	$ \Delta E_2 $
DDA	-6.031	-0.329	5.702	3.726	7.862
NCDA	-4.686	-0.846	3.840	2.381	7.345
石英	-8.191	-2.305	—	—	—

表中: $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$;
 $|\Delta E_1| = |E_{\text{HOMO}}(\text{药剂}) - E_{\text{LUMO}}(\text{石英})|$;
 $|\Delta E_2| = |E_{\text{HOMO}}(\text{石英}) - E_{\text{LUMO}}(\text{药剂})|$.
由表 1 可知,DDA 的 ΔE 和 $|\Delta E_1|$ 均大于 NCDA 的 ΔE 和 $|\Delta E_1|$,而 ΔE 通常被用来衡量药剂分子的稳定性和活性,因此 NCDA 阳离子的稳定性更低,反应活性更高,更易与石英发生相互作用,这与浮选实验结果基本一致. $|\Delta E_1|$ 均小于 6 eV, $|\Delta E_2|$ 均大于 6 eV,表明电子能在药剂的 HOMO 轨道和石英的 LUMO 轨道间发生跃迁,由此说明 NCDA 和 DDA 与石英表面间的相互作用是通过电子在药剂的 HOMO 轨道与石英的 LUMO 轨道之间转移,从而发生了成键作用^[10].

3 结 论

1) 浮选实验结果表明,在矿浆自然 pH 值条件下,加入同等用量的捕收剂,NCDA 对石英的捕收能力比 DDA 强,对菱镁矿和白云石的捕收能力明显弱于 DDA,从而表现出很强的选择性.

2) 动电位测试结果表明,NCDA 与石英表面发生静电吸附和氢键作用,在石英表面的吸附作用力强于白云石和菱镁矿,从而表现出不同的捕收能力.

3) 基团电负性和 HLB 计算结果表明,相比 DDA,NCDA 具有更好的捕收性能和起泡性能;前线轨道能计算结果表明,NCDA 更容易与石英表面发生相互作用.

参考文献:

[1] 赵正,白鸽,王登红,等. 中国成菱镁矿区带与关键科学问题[J]. 地质学报,2014,88(12):2326-2338.
(Zhao Zheng, Bai Ge, Wang Deng-hong, et al. The metallogenic belts of Chinese magnesite deposits and key scientific issues[J]. Acta Geologica Sinica, 2014, 88(12): 2326-2338.)