

## 烷基胍浮选铝硅酸盐矿物的研究\*

赵声贵<sup>1</sup>, 陈元初<sup>2</sup>

(1. 万宝矿产有限公司, 北京, 100053; 2. 中国核电工程有限公司, 北京, 100840)

**摘要:**以O-甲基异脲硫酸盐和脂肪胺为原料,常压下合成了烷基胍类捕收剂。考查了它们对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石的浮选行为。烷基胍对铝硅酸盐矿物的捕收能力和选择性优于十二胺和十二烷基三甲氯化铵。在强碱性条件下,高岭石、叶蜡石及伊利石较一水硬铝石有很好的可浮性,以烷基胍为捕收剂可望实现三种硅酸盐矿物与一水硬铝石的反浮选分离。通过药剂结构和矿物表面电性研究解释了捕收剂与矿物作用的机理。

**关键词:**烷基胍类捕收剂;合成;一水硬铝石;铝硅酸盐矿物;反浮选

**中图分类号:**TD923<sup>+</sup>.13 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2009)04-0036-05

### The Study on Aluminosilicate Minerals Flotation Using Alkyl-guanidine

ZHAO Sheng-gui, CHEN Yuan-chu  
(Wanbao Mining Ltd, Beijing 100053, China)

**Abstract:** Alkyl-guanidine sulfates were synthesized by O-methyl isourea sulfate with alkyl-amine. The flotation behaviors of diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite had been investigated using alkyl-guanidine as collectors. The results indicated that the collecting ability and selectivity of alkyl-guanidine were better than dodecyl amine and dodecyl trimethyl ammonium chloride. At the condition of stronger alkalinescence, it was possible to separate the diaspore from the silicate minerals such as kaolinite, illite and pyrophyllite using alkyl-guanidine as collector. The interaction mechanism between aluminosilicate minerals and alkyl-guanidine was revealed based on collector structure and surface charge of minerals.

**Key words:** alkyl-guanidine collectors; synthesis; diaspore; aluminosilicate minerals; reverse flotation

我国铝土矿资源丰富,居世界第五位<sup>[1]</sup>,但主要为一水硬铝石型铝土矿,占全国总储量的98%以上,平均铝硅比为5.6<sup>[2]</sup>。由于铝硅比低,我国大部分的铝土矿不能采用先进的拜耳法生产氧化铝,而是采用生产能耗高、工艺流程长、建设投资大的烧结法和混联法,严重制约了我国氧化铝工业的发展。因此,如何经济有效地提高我国中低品位铝土矿的铝硅比,为拜耳法生产氧化铝提供铝硅比>8的优质原料,已成为我国氧化铝工业亟待解决的课题。

经过近十年的研究,针对我国一水硬铝石型铝土矿资源特点的“选矿—拜耳法”生产氧化铝新工艺取得显著成效,并已成功应用于工业生产<sup>[3]</sup>。目前,正浮选脱硅已经能够达到拜耳法生产用铝土矿铝硅比的要求,但正浮选工艺流程存在药耗高、泡沫量大、精矿脱水困难等不足。我国铝土矿铝硅比大多为4~6,一水硬铝石矿物含量在65%左右,含硅矿物含量只有25%左右<sup>[4]</sup>,根据“浮少抑多”的选矿原则,铝土矿反浮选工艺比正浮选更具有发展前景。

\* 收稿日期:2008-12-15;修回日期:2009-03-11

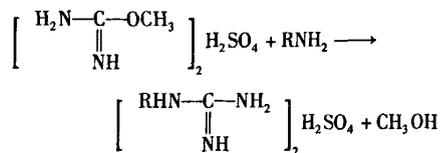
作者简介:赵声贵(1979-),男(苗),云南昭通人,硕士,现主要从事矿产资源开发方面的工作。csuzsg@sina.com。

反浮选脱硅中,对含硅矿物的强化捕收是技术关键之一,设计和合成新型铝土矿反浮选捕收剂,必将有助于进一步提高浮选脱硅效率,促进“选矿—拜耳法”新工艺的完善。

本文研究了烷基胍类捕收剂的合成及其对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为,结合药剂结构和矿物表面电性对这些浮选行为进行了分析,比较了合成药剂与常规阳离子捕收剂十二胺(DDA)和十二烷基三甲基氯化铵(1231)的浮选性能。

### 1 烷基胍捕收剂的合成

试验以O-甲基异脲硫酸盐和脂肪胺为反应物<sup>[5]</sup>,以乙醇和水作溶剂,合成了四种烷基胍捕收剂硫酸己基胍(SAG<sub>6</sub>)、硫酸辛基胍(SAG<sub>8</sub>)、硫酸癸基胍(SAG<sub>10</sub>)和硫酸十二烷基胍(SAG<sub>12</sub>)。反应式为:



式中:R为CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>。

反应中,由于烷基的供电子效应,使脂肪胺分子中N原子上电子云密度升高而作为亲核试剂参与反应,O-甲基异脲硫酸盐则因-OCH<sub>3</sub>的吸电子作用而使C原子上带正电荷易被亲核试剂进攻。

合成的四种药剂经冷却结晶、过滤,滤饼经乙醇洗涤、真空干燥得到粗产品,粗产品经重结晶纯化、真空干燥得到产品。合成药剂经元素分析、熔点测定、红外光谱等分析方法表征,纯度大于90%。

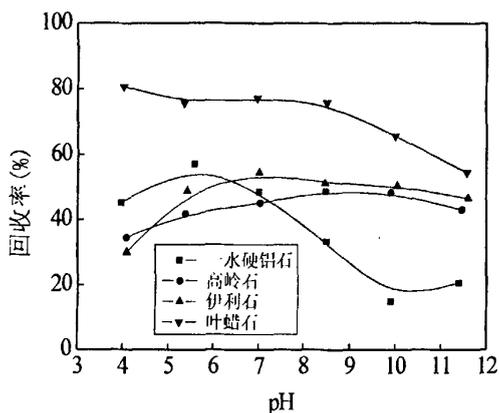


图1 SAG<sub>6</sub>作捕收剂铝硅酸盐矿物回收率与pH的关系

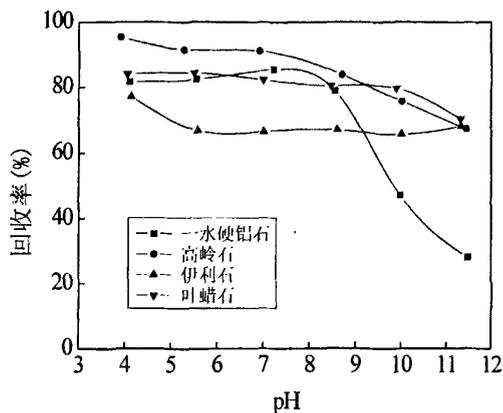


图2 SAG<sub>8</sub>作捕收剂铝硅酸盐矿物回收率与pH的关系

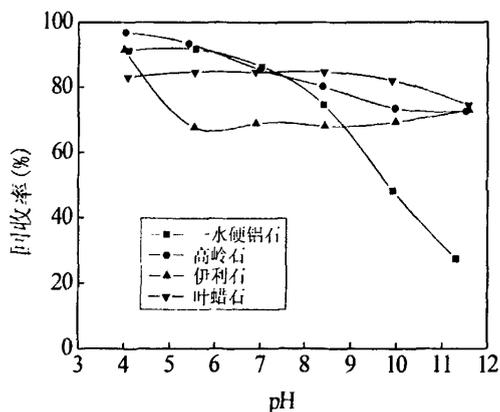


图3 SAG<sub>10</sub>作捕收剂铝硅酸盐矿物回收率与pH的关系

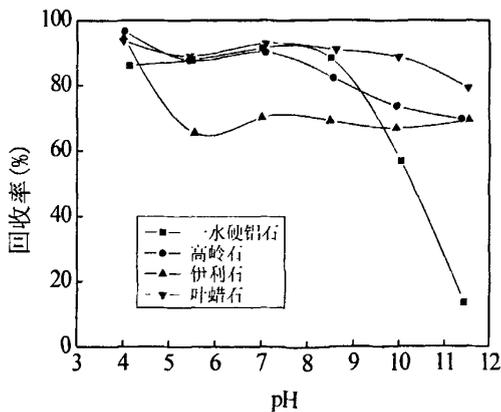


图4 SAG<sub>12</sub>作捕收剂铝硅酸盐矿物回收率与pH的关系

## 2 浮选试验结果

### 2.1 矿样与试剂

试验所用的一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石,分别来自河南小关、河南郑县、浙江青田和浙江瓯海。矿样的制备方法是:人工选取块矿,破碎,手工挑选,锤碎,瓷球磨,用 0.074 mm 筛筛分,筛下产品备用。每种矿样矿物的纯度大于 90%。

SAG<sub>6</sub>、SAG<sub>8</sub>、SAG<sub>10</sub>、SAG<sub>12</sub>、DDA 和 1231 分别配制成一定浓度的透明溶液备用。NaOH 和 HCl 为分析纯,水为一次蒸馏水。

### 2.2 试验方法

浮选试验在 XFG5 - 35 型挂槽式浮选机上进行,主轴转速为 1 650 r/min,每次称取 3.0 g 矿物放入 50 ml 浮选槽中,加入一定量的蒸馏水,用 HCl 或

NaOH 调节 pH 值 1 min,加入捕收剂,搅拌 3 min,测 pH 值,浮选 4 min。泡沫产品过滤、烘干、称重,计算回收率。

### 2.3 合成药剂的浮选性能

SAG<sub>6</sub>、SAG<sub>8</sub>、SAG<sub>10</sub>、SAG<sub>12</sub> 分别作捕收剂,浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 时,一水硬铝石、高岭石、伊利石、叶蜡石四种铝硅酸盐矿物的浮选回收率与 pH 的关系见图 1 ~ 4。

由图 1 至 4 可知,以烷基胍作捕收剂,一水硬铝石与主要含硅矿物高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为有较大差异。在酸性及弱碱性条件下,四种矿物的浮选回收率均较高。在碱性条件下,一水硬铝石的浮选回收率急剧下降,而其它三种矿物的浮选回收率变化较小,当 pH 值 > 11 时,三种主要含硅矿物叶蜡石、高岭石和伊利石的浮选回收率保持在

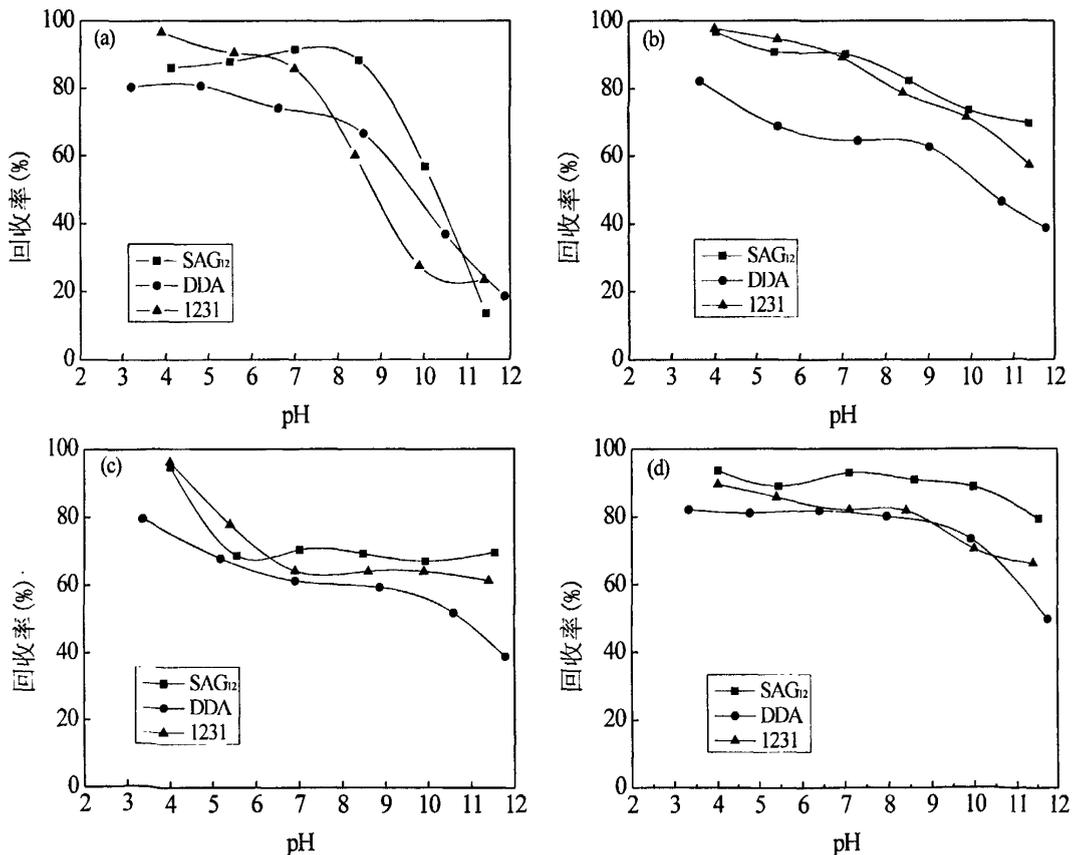


图 5 SAG<sub>12</sub>、DDA 和 1231 为捕收剂时铝硅酸盐矿物浮选回收率与 pH 的关系 (a)一水硬铝石;(b)高岭石;(c)伊利石;(d)叶蜡石

70%以上,而一水硬铝石的浮选回收率只有20%。说明在强碱性条件下,烷基胍捕收剂具有良好的选择性,可望实现一水硬铝石与三种铝硅酸盐矿物的反浮选分离。

从图1至4还可以看出,在试验的pH范围内,叶蜡石的浮选回收率较高岭石和伊利石受pH影响较小,三种含硅矿物的可浮性顺序依次为:叶蜡石>高岭石>伊利石;烷基胍捕收剂的捕收能力和选择性随着碳链的增长而增加,SAG<sub>12</sub>的捕收能力和选择性最好。

## 2.4 合成药剂与常规捕收剂浮选性能比较

SAG<sub>12</sub>与相同碳链长度的常规阳离子药剂DDA和1231分别为捕收剂,四种铝硅酸盐矿物的浮选回收率与pH的关系见图5。SAG<sub>12</sub>的浓度为 $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L,因为1 mol烷基胍硫酸盐化合物中含有2 mol的胍基,为了在同等条件下比较,将DDA和1231的浓度配制为 $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L使用。

由图5可以看出,以SAG<sub>12</sub>、1231和DDA作捕收剂,四种矿物浮选回收率的变化趋势大体一致,均随pH升高而降低。但SAG<sub>12</sub>的捕收能力比1231强,明显优于DDA。对叶蜡石、高岭石和伊利石三种硅酸盐矿物,在强碱性条件下,SAG<sub>12</sub>的浮选性能优势最为明显,而此时,在三种捕收剂的作用下一水硬铝石几乎都处于不浮状态,表明SAG<sub>12</sub>较1231和DDA选择性更好。

## 3 烷基胍类药剂与铝硅酸盐的作用

### 3.1 铝硅酸盐矿物的 $\zeta$ -电位

图6是一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石在蒸馏水中的 $\zeta$ -电位与pH的关系。

由图6可以看出,一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的零电点分别为6.0、3.5、3.0和2.3。当pH值大于零电点时,矿物的 $\zeta$ -电位为正,表面荷正电。当pH值小于零电点时,矿物的 $\zeta$ -电位为负,表面荷负电。

### 3.2 一水硬铝石表面电性

氧化物破碎时,表面存在未饱和配位的金属离子,在水溶液中,这些金属离子首先与水分子配合。对大多数氧化物,水分子极易解离吸附于矿物表面,而使氧化物表面存在着表面羟基。这些羟

基化表面的H<sup>+</sup>吸附或解离,而使矿物表面荷电。

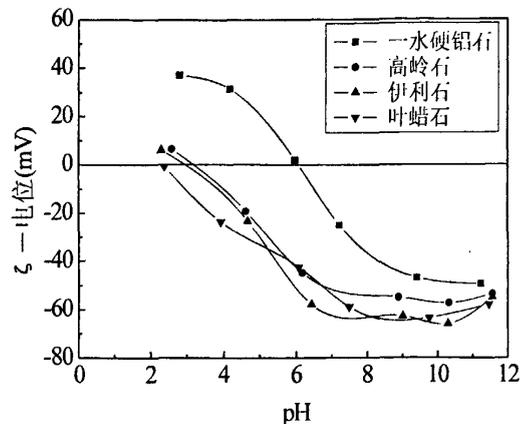
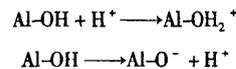


图6 铝硅酸盐矿物 $\zeta$ -电位与pH的关系

一水硬铝石为典型的氧化物,破碎解离时,表面暴露的是铝氧键,在水溶液中与水分子作用形成铝羟基化表面<sup>[6]</sup>,在低pH时,铝羟基吸附H<sup>+</sup>而使一水硬铝石表面带正电,在高pH时,解离H<sup>+</sup>而使矿物表面带负电。反应式为:

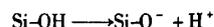


### 3.3 硅酸盐矿物表面电性

高岭石为层状硅酸盐矿物,破碎解离时产生两种不同性质的表面,底面和端面,这两种表面的荷电性质完全不同<sup>[7]</sup>。

(1)底面:由于Al<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>替代部分Si<sup>4+</sup>,Mg<sup>2+</sup>或Fe<sup>2+</sup>替代Al<sup>3+</sup>而使底面荷永久负电荷。

(2)端面:在高岭石端面暴露的Al<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>离子羟基化,形成铝羟基和硅羟基,铝羟基能得到或失去电子,反应式和一水硬铝石表面铝羟基反应相同,端面的正电荷主要是由铝羟基贡献的。而硅羟基一般只失去质子而呈阴离子态,很难得到质子形成阳离子。反应式为:



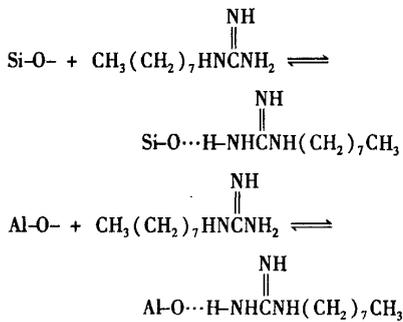
在低pH值时,高岭石表面正电荷主要由铝羟基贡献,而硅羟基荷负电荷,在高pH条件下,负电荷主要由硅羟基贡献。

叶蜡石和伊利石也是层状硅酸盐矿物,表面电性同高岭石类似。此外,叶蜡石和伊利石的Al-O八面体被Si-O四面体包裹层面没有直接与水溶液接

触,底面只有硅羟基;伊利石晶体中晶格取代较大,其中  $K^+$  充填于层间,  $K^+$  优先溶解,可使矿物表面荷一定量的负电荷。

### 3.4 捕收剂在铝硅酸盐矿物表面的吸附

在烷基胍捕收剂分子中,由于氮原子的电负性比氢原子大,氮原子吸引电子的能力比氢原子强,在  $N-H$  键中,电子偏向氮原子一方,使得氢原子带部分正电荷,变成近乎氢离子状态。当捕收剂分子趋近矿物表面时,带部分正电荷的氢原子就会与矿物表面带负电的氧原子产生电性吸引,结合形成氢键。反应式为:



在酸性条件下,矿浆中大量存在氢离子。氢离子是一个 Lewis 酸,烷基胍捕收剂分子中的氮原子,因电负性较大,  $N-H$  键上的电子云偏向氮原子,氮原子带有一定负电,是一个 Lewis 碱。由于酸碱作用,捕收剂以阳离子的形式存在。由  $\zeta$ -电位可知,硅酸盐矿物表面荷负电,那么捕收剂与硅酸盐矿物表面之间就存在静电引力,通过静电引力烷基胍捕收剂被吸附在矿物表面。因此,在酸性条件下,捕收剂分子与矿物表面之间存在着静电吸附和氢键作用。

在碱性矿浆中,烷基胍捕收剂分子呈中性,捕收剂与硅酸盐矿物表面之间无静电引力,捕收剂分子主要以氢键作用的方式吸附在硅酸盐矿物表面。

## 4 结论

(1)以  $O$ -甲基异脲硫酸盐和脂肪胺为原料,以乙醇和水作溶剂,在常压下可以高产率合成烷基胍硫酸盐。

(2)用烷基胍作捕收剂浮选铝硅酸盐矿物,在强碱性条件下,对一水硬铝石捕收性较差,而对叶蜡石、高岭石和伊利石有较强的捕收性,得到较高的浮选回收率。因此,以烷基胍为捕收剂,在强碱性条件下,可望实现一水硬铝石与三种硅酸盐矿物的反浮选分离。其中,以  $SAG_{12}$  的捕收能力和选择性最好。

(3)烷基胍浮选硅酸盐矿物的捕收能力和选择性好于相应的常规药剂 DDA 和 1231。

(4)不同 pH 介质条件下,从矿物表面电性和捕收剂结构分析,在酸性条件下,烷基胍分子与铝硅酸盐矿物表面之间存在着静电吸附和氢键作用。在碱性条件下,烷基胍分子呈中性,捕收剂分子主要以氢键作用的方式吸附在矿物表面。

### 参考文献:

- [1] 陈远望. 当前世界铝土矿和氧化铝的供应形势[J]. 金属世界, 2005, (4): 6-8.
- [2] 穆新和. 我国铝土矿资源合理开发利用的探讨[J]. 矿产与地质, 2002, 16(5): 313-315.
- [3] 于传敏. 铝土矿选矿为氧化铝工业发展开辟一条新路[J]. 轻金属, 2000, (9): 3-6.
- [4] 王秋霞, 张克仁, 陈国铭, 等. 我国铝土矿资源开发与保护对策[J]. 矿产保护与利用, 2001, (3): 49-54.
- [5] 陈冠荣. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994. 127-143.
- [6] 安德森, 鲁宾逊. 水溶液吸附化学-无机物在固/液界面上的吸附作用[M]. 北京: 科学出版社, 1989. 1-5.
- [7] Yuan J, Pruett R J. Zeta potential and related properties of kaolin clays from Georgia[J]. Minerals and Metallurgical Processing, 1998, (2): 50-52.