

十二胺和十二烷基三甲基氯化铵对石英浮选行为及浮选机理

王婷霞, 巩明辉, 刘宝山

(西北矿冶研究院, 甘肃 白银 730900)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。本文针对两种阳离子捕收剂十二胺 (DDA) 和十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC) 对石英浮选的捕收性能做出了一系列实验研究。通过浮选实验、吸附量实验、动电位实验分别考查了两种药剂在不同浓度、不同 pH 值下对石英回收率、药剂吸附量、zeta 电位的影响。实验表明, 两种捕收剂在中性条件下均可在浓度为 1×10^{-4} mol/L 时使石英的回收率提升到接近 100%, 而强酸环境下两种捕收剂的捕收性能都会下降。在该浓度下, 两种捕收剂均可使石英的零电点从 pH 值约为 3 左右提升到 4 左右; 中性条件下, 随着捕收剂浓度的增加, 石英的 zeta 电位会从负变为正; 碱性条件下, 由于分子构造差异, 两种捕收剂分子的吸附特征有所不同。

关键词: 矿物加工工程; DTAC; DDA; 石英浮选; 吸附; Zeta 电位

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.06.004

中图分类号: TD954 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 06-0023-07

石英通常为无色、乳白色、灰色、透明, 但因含有杂质而变为半透明, 玻璃光泽, 断口呈油脂光泽, 硬度 7, 密度约 2.68×10^3 kg/m³。石英属于氧化物矿物, 由于成矿时的温度差异, 在晶型方面共有六个同质多象变种, 其中 α 石英最为多见。石英的化学组成为 SiO₂, 可含有赤铁矿、金红石等混入物。石英属三方晶系, Si-O 之间为离子键。由于 Si 的极化力强, 使离子键趋于共价键, 因此矿物表面现极性较强^[1]。

石英浮选所用捕收剂通常为阳离子捕收剂, 其中多见的是胺类捕收剂。石英中混入一定量的金属离子时, 其表面改性, zeta 电位向 pH 值高的方向偏移, 使其可以与阴离子捕收剂作用, 进而有效地实现分选^[2-4]。近年来, 微生物作为浮选药剂的潜在利用价值不断被挖掘, 培养细菌作为微生物浮选捕收剂为矿物浮选领域带来了新的发展, 细菌细胞可以选择性的粘附在矿物表面, 有效地改变矿物的表面性质, 提高后续的选别效率^[5-6]。

胺类捕收剂在用作铝硅酸盐矿物捕收剂已经得到了很好的发展, 朱建光、朱一民总结了几

种胺类捕收剂之间性能的差异并详细论述了几种胺类捕收剂中官能团的有无对药剂分子特性的影响^[7]。

本文通过一系列实验证实两种胺类 (DDA 和 DTAC) 捕收剂对石英矿物捕收剂性能的差异, 揭示了这两种阳离子捕收剂作为表面活性剂, 在石英矿物表面吸附的形式和规律。

1 实验

1.1 石英浮选实验

石英浮选实验使用 XFG 挂槽浮选机进行, 搅拌速率为 1700 r/min。取石英矿样 2.000 g 放入浮选槽中, 加去离子水 (去离子水体积等于 40 mL 减去药剂的体积), 搅拌 1 min, 再用预先调好的 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 2 min, 加入捕收剂, 搅拌 3 min, 手动刮泡浮选 5 min。刮出的矿浆泡沫和槽内剩余的矿浆分别用两层滤纸收集 (矿物为 $-10 \mu\text{m}$), 精矿和尾矿分别烘干称量得出回收率。

实验中使用的仪器在使用前均用去离子水清洗, 以避免杂质离子或化学药剂对石英矿物浮选的影响。浮选流程见图 1。

收稿日期: 2021-10-13

作者简介: 王婷霞 (1989-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为矿物加工工程。

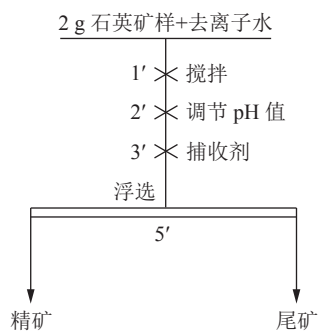


图 1 浮选流程
Fig.1 Flotation flow

1.2 吸附量的测定

吸附量的测定是通过使用总有机碳分析仪来实现的。该仪器可以通过一系列操作，得出溶液中的有机碳含量，再通过所加药剂的分子式，可以计算出溶液中的药剂分子浓度，进而确定吸附在石英表面上而未溶解的药剂含量。

首先称 2.000 g 石英矿样倒入锥形瓶中，加去离子水（体积等于 40 mL 减去后续所加药剂体积），用配好的 HCl 或者 NaOH 溶液调整 pH 值，加入设计好浓度的捕收剂，放入恒温振荡器中，约 200 r/min，震荡 40 min，静置 5 min，将上清液（约 30 mL）倒入离心管中，放入离心机，10 000 r/min，离心 20 min，取上清液（约 20 mL）倒入比色管中，供 TOC 分析仪分析用。

碳在水中以两种形式存在：有机碳和无机碳。有机碳（TOC）可以与氢或氧结合，形成有机化合物。无机碳（IC）是构成无机化合物的基础。两种形式的碳合称为总碳（TC），即 $TC = TOC + IC$ ^[8]。

1.3 动电位的测定

石英矿样的 zeta 电位的测量在 JS94H 型微电泳仪上进行，所用电极为铂电极。将待测的石英矿样一次性放入玛瑙研钵研磨至 $-2 \mu\text{m}$ ，研磨后装袋存放，供后续实验使用。每次称取 10 mg 矿样倒入 100 mL 烧杯中，加去离子水（用量为 40 mL 减去所用药剂的体积），用磁力搅拌器搅拌 1 min，再用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 2 min，然后加入设计好的浓度的捕收剂，搅拌 5 min，使石英矿物和浮选药剂在矿浆内充分混合，静止 1 min 之后用医用注射管抽取上层矿浆，反复润洗后，注入电泳仪的玻璃器皿内进行电位测定。每个样品测量 5 次，取平均值。

测量时根据电泳偏移是否明显，在 15 ~ 25 V 之间适当调节电压。

2 实验结果与讨论

2.1 浮选实验

2.1.1 不同浓度的 DTAC 和 DDA 对石英回收率的影响

浓度实验重点讨论在所选研究浓度范围内，DTAC 和 DDA 对石英捕收性能的变化，并对两种药剂的效果进行简单对比。实验过程中，同种药剂的系列实验在短时间内完成，保证前后使用的药剂偏差较大。通过系列实验得到结果见图 2。

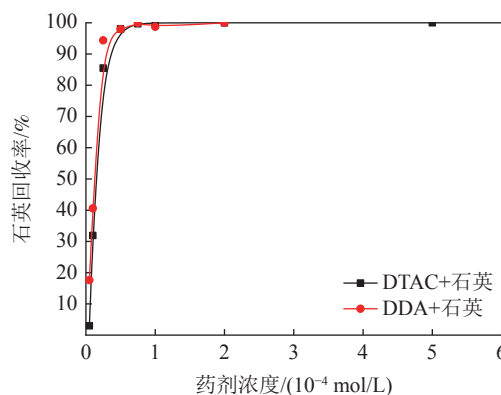


图 2 DTAC、DDA 浓度对石英回收率的影响
Fig.2 Effect of DTAC and DDA concentration on the recovery of quartz

由图 2 可知，在整个浓度考查范围内，DTAC 和 DDA 的捕收性能及其相似，均在药剂浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时达到了较大回收率。

2.1.2 pH 值对 DTAC 和 DDA 浮选石英回收率的影响

pH 值实验重点讨论在特定的药剂浓度（之前的各个浓度实验中达到较优回收率的第一个浓度点）下 pH 值对回收率的影响，结果见图 3。

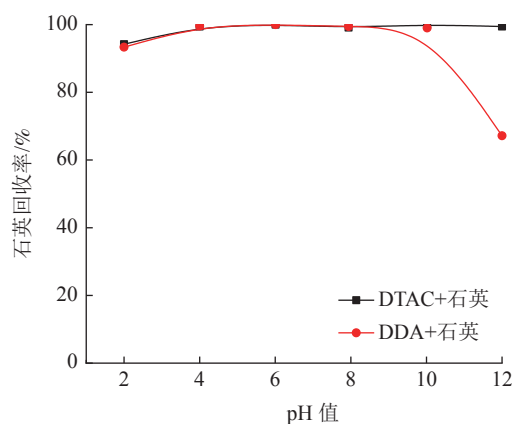


图 3 pH 值对 DTAC 和 DDA 浮选石英回收率的影响
Fig.3 Effect of pH value on the recovery of quartz by flotation of DTAC and DDA

由图3可知,在酸性pH值范围内,pH值对DTAC和DDA针对石英的捕收性能的影响是基本相同的;而在碱性范围内,DTAC的捕收能力基本不受pH值的影响,DDA的捕收能力急剧下降,回收率降到了70%以下。

2.2 捕收剂与石英表面作用机理

2.2.1 DTAC和DDA在石英表面吸附量的测量结果及分析

为了揭示药剂浓度与pH值对石英浮选回收率的影响的基本原理,接下来分析了药剂浓度、pH值对两种捕收剂在石英表面吸附量的影响实验,意在找到药剂在石英表面的吸附量与回收率之间的直接关系,结果见图4、5。

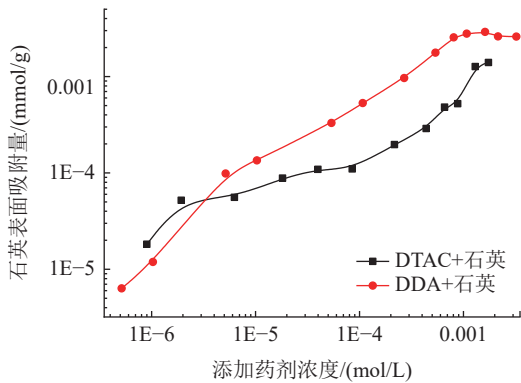


图4 DTAC与DDA添加浓度对石英表面吸附量的影响
Fig.4 Effect of DTAC and DDA addition concentration on the adsorption on quartz surface

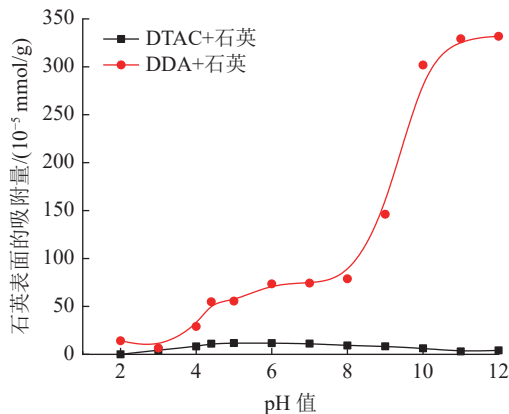


图5 pH值对DTAC和十二胺在石英表面吸附量的影响
Fig.5 Effect of pH value on the adsorption of DTAC and dodecylamine on quartz surface

从图4中可以看出,在整个区间段内,DDA在石英矿物表面的吸附量要明显高于DTAC在矿物表面的吸附量。图5则表明,在整个pH值区间内,DDA与DTAC在石英表面的吸附趋势是明显不同的,DDA有两个明显的上升趋势,在两个上

升之间夹着一个明显的平衡区间;而对于DTAC而言,则仅仅是在中性pH值条件下有一个高水平的平衡。

2.2.2 动电位分析

为了得出两种捕收剂对石英动电位的影响关系,进行了不同药剂浓度和pH值条件下两种捕收剂对石英动电位的影响实验,得到结果见图6、7。

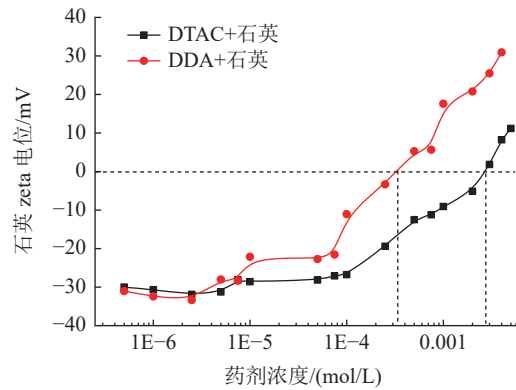


图6 不同药剂浓度对石英动电位的影响
Fig.6 Effect of different agent concentrations on the dynamic potential of quartz

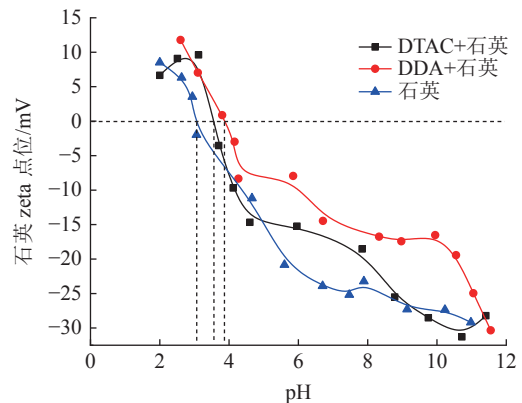


图7 DTAC、DDA在不同pH值条件下对石英动电位的影响
Fig.7 Effect of DTAC and DDA on quartz kinetic potential at different pH value conditions

从图中可以看出,在低浓度范围内,两种药剂对石英的电位的影响并不大,但药剂浓度大于 1×10^{-4} mol/L时,石英的zeta电位在两种药剂的影响下,都会迅速提升,而且提升趋势基本一致;但DDA在高浓度时对石英的zeta电位的提升更加明显。

结合石英、石英+DTAC、石英+DDA检测结果来看,两种药剂均改变了石英的零电点,都使石英的零电点向pH值高的方向偏移,其中DTAC

使石英的零电点达到了 pH 值 3.5 左右，而 DDA 使其达到了大约 pH 值为 4。在中性和弱碱性范围内，在两种药剂的影响下，石英的动电位随着 pH 值升高而降低的速度变小，zeta 电位被提升，其中 DDA 的提升程度要大于 DTAC。随着碱性增强，DTAC 对石英 zeta 电位的影响较小，最终石英的 zeta 电位恢复到不添加药剂时的值；而 DDA 则直到 pH 值上升到 10 之后，才迅速失效。

2.3 结果讨论

2.3.1 pH 值条件实验部分

从最初的浮选实验中可以看出，两种胺类捕收剂对石英的浮选效果在整个考查浓度范围内表现出随药剂浓度增加，捕收能力提升快的特点。而在整个 pH 值区间内，两种捕收剂在酸性条件下都有捕收能力减弱的现象，但在中性环境下，其捕收性能都十分稳定高效。随着 pH 值的升高两种捕收剂的差异在碱性条件下显现出来，DTAC 的捕收性能在碱性条件下依旧保持稳定，而 DDA 对石英的捕收性能则随着环境的碱性的提升而逐渐减弱。

两种捕收剂在矿物表面的吸附量测定的实验，可以解释前面的现象。从图 8 中可以看出，随着 pH 值的提升，DTAC 在石英矿物表面的吸附量迅速提升，而在 pH 值浮选实验中对应的效果则是回收率显著提升；在中性环境下，石英表面吸附的 DTAC 达到了较大值，这时候的浮选回收率也达到了较大；而在碱性 pH 值条件下，吸附量降低，但回收率并没有降低，一方面是因为 DTAC 在石英表面的吸附量并没有达到如酸性 pH 值条件下那么低，以至于过多影响回收率，另一方面原因可能是在碱性 pH 值条件下，尽管吸附量降低，但药剂的起泡性能并未降低，因为这时所观察到的矿浆泡沫依旧保持较好的特性。

对于 DDA 而言，酸性和中性条件下吸附量与浮选效果关系与 DTAC 相似。由图 9 可知，在碱性的条件下，随着 pH 值的提升，DDA 在石英表面的吸附量陡增，而浮选回收率却急剧下降，是因为随着 pH 值的升高，DDA 在石英的表面形成了双分子层结构，这种结构将疏水的羰基官能团包在了双分子层之间，使得吸附在矿物表面的捕收剂分子不在具有使矿物表面疏水的能力。

从图 10 两种药剂在 pH 值条件下对石英动电位的影响实验可以看出，随着 pH 值的升高，DTAC 在石英表面的吸附量上升，导致原本应该

在弱酸范围内变为负值的石英 zeta 电位继续保持正电性；而当吸附量不再增长时，石英的动电位不再受 DTAC 影响，向更低的方向发展；在碱性区间内，DTAC 在石英上的吸附量降低，石英的 zeta 电位降低速度加快。

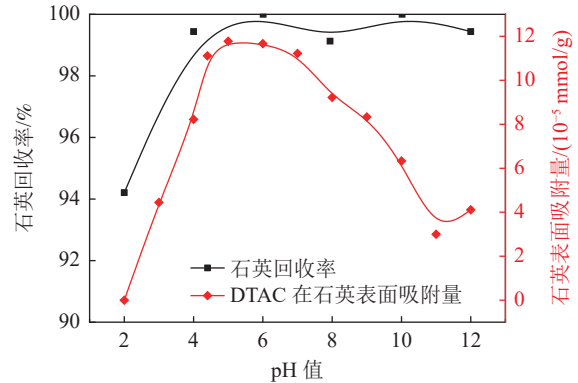


图 8 DTAC—pH 值条件浮选实验结果与吸附量实验结果对照

Fig.8 DTAC-pH value condition flotation test results vs. adsorption test results

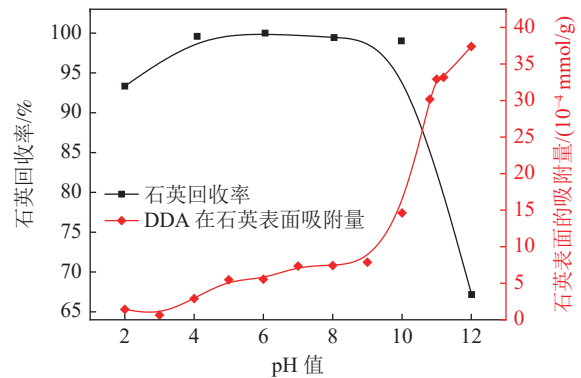


图 9 DDA—pH 值条件浮选实验与吸附量实验结果对照

Fig.9 Comparison of flotation test and adsorption test results under DDA-pH value conditions

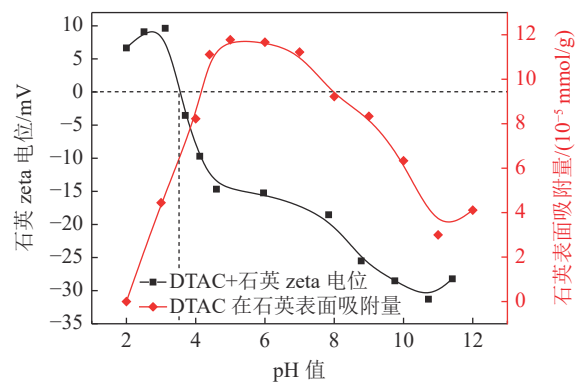


图 10 DTAC—不同 pH 值条件下吸附量实验和动电位实验结果对照

Fig.10 Comparison of the results of adsorption and kinetic potential tests at different pH values of DTAC

朱建光与朱一民^[7]指出，十二胺分子中与氮相连的氢被甲基取代后，可以增强捕收剂分子的电荷作用能力，同时也降低了它们与矿物表面的氢键缔合能力^[5]。这与DTAC在实验中的表现十分吻合。

作者认为，在pH值低的环境下，DTAC以十二烷基三甲基铵离子形式存在。这时DTAC在矿物表面的吸附靠的是静电吸附，因为它的电荷作用能力被三个甲基所放大；此时DTAC与矿物表面的氢键缔合能力很弱。随着pH值的升高，与铵离子在碱性条件下生成一水合氨分子类似，DTAC可能会生成一水合十二烷基三甲基胺分子，这时DTAC不在显现出正电荷，而且与矿物表面的氢键缔合能力很弱，也就不再吸附在石英表面了。这也就造成了在碱性区间内DTAC吸附量明显下滑的情况。这与DTAC和石英作用前后石英电位的改变规律相符合。

由图11可知，对于DDA而言，在pH值为酸性条件下，随着pH值的升高，DDA在石英表面的吸附量增加，使得石英的zeta电位随着pH值升高而降低的趋势被减缓。当石英表面的zeta电位降到负值之后，DDA在石英表面吸附量的增加保持平缓。在这一区间内，石英表面吸附的DDA持续增加，导致石英的动电位随着pH值的增高而降低的速率减慢，而后DDA在石英表面的吸附量迅速增加，导致了石英表面zeta电位迅速降低。

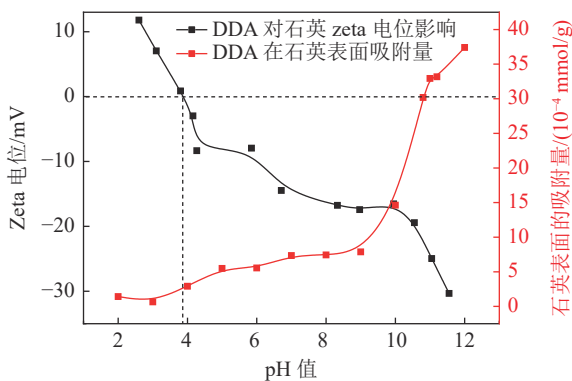
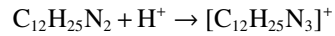


图11 十二胺—不同pH值条件下吸附量实验和动电位实验结果对照

Fig.11 Dodecylamine - Comparison of the results of adsorption and kinetic potential tests at different pH values

对实验结果进一步分析认为，在中性和酸性pH值条件下，受H⁺离子的影响，DDA在矿浆中是以十二烷基铵离子形式存在，并且含氮的官能团带的正电荷对DDA在石英表面的吸附做出了贡

献。但当吸附达到一定程度后，石英表面的十二烷基铵离子浓度过高，导致捕收剂分子之间的静电排斥力效应增大，进而阻碍了十二烷基铵离子在石英表面上的吸附，也就是达到了吸附平衡。



而随着pH值的增大，H⁺离子浓度降低，DDA无法转变为十二烷基铵离子，因此捕收剂分子上不带正电荷，也就消除了分子之间的静电排斥作用。此时DDA在石英表面的吸附没有了静电吸附作用，但依旧表现出较强的吸附性能，可能是因为DDA与DTAC不同，它依旧保持着与矿物表面良好的氢键缔合能力，所以在高pH值情况下，分子之间的静电排斥力消失了，但其他键能未被削弱，因此在石英表面的胶团聚集加速，吸附达到了另一个更高浓度的平衡。

2.3.2 浓度条件实验部分

从图12 DTAC的两种实验的结果对照来看，浮选实验中回收率上升的阶段，正是DTAC在石英表面吸附量增多的阶段，石英的回收率保持稳定的时候，也正是DTAC在石英表面吸附量平稳的阶段。而对于DDA的两种结果的对照也是如此。因此从图中可以得出结论，在两个曲线重叠的浓度区间内，随着药剂浓度的升高，石英表面的药剂吸附量升高，矿物的可浮性显著提升。

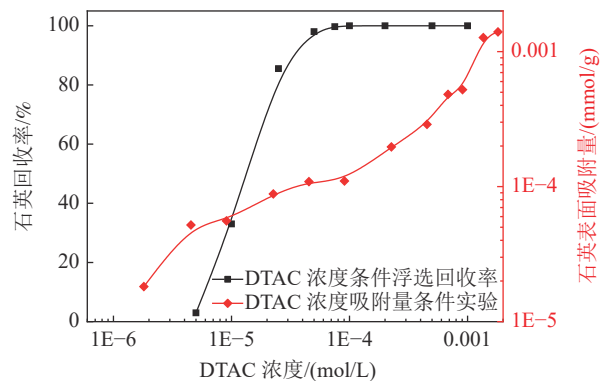


图12 DTAC浓度条件浮选实验与吸附量实验结果对照
Fig.12 Comparison of flotation test and adsorption test results for DTAC concentration conditions

由图13可知，从后续的药剂浓度条件zeta电位实验来看，在低浓度范围内，随着DTAC浓度的提升，石英表面的电位保持低水平，基本不变；随着药剂浓度的提升，从10⁻⁴ mol/L开始，DTAC在石英表面的吸附量明显增加，而石英的zeta电位也显著提升；当DTAC的浓度提升到

1×10⁻³ mol/L 的时候, 石英的 zeta 电位变为正电性, 意味着 DTAC 在石英表面的吸附足以抵消石英矿物颗粒表面所带的负电荷。

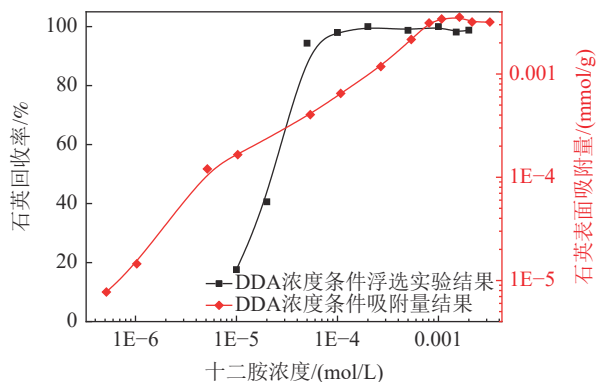


图 13 DDA 浓度条件浮选实验与吸附量实验结果对照

Fig.13 Comparison of flotation test and adsorption test results for DDA concentration conditions

由图 14 可知, 在实验所设计的浓度范围内, 可以看到在高浓度时, DTAC 的吸附量有一个短暂的平衡趋势, 这与石英表面 zeta 电位转为正电性的点相符合。从此可以判断, 当石英表面的负电荷被中和后, 石英表面不再对带正电的 DTAC 产生静电吸附作用, 此后的吸附作用完全靠 DTAC 分子间碳链与碳链之间的吸附作用, 以及氢键力作用来完成, 所以吸附过程变得缓慢。

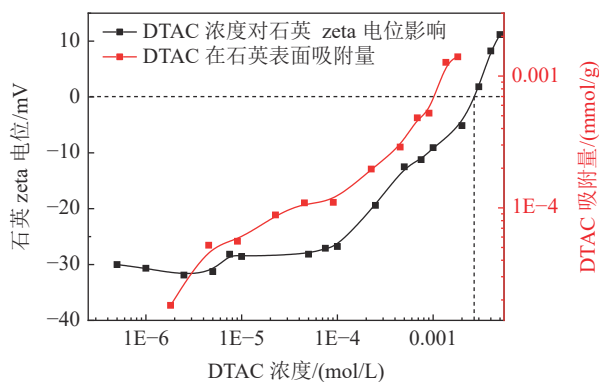


图 14 DTAC 浓度对石英动电位的影响与吸附量的对照

Fig.14 Effect of DTAC concentration on quartz kinetic potential versus adsorbed amount

而对于 DDA 而言, 情况与 DTAC 部分类似, 只不过在石英的动电位变正之后, DDA 的吸附量继续增加, 是因为 DDA 在石英表面吸附所需要的动力并不主要靠静电吸附所致, 即当静电吸附作用较小时, DDA 依旧可以靠其他力吸附在石英表面 (图 15)。

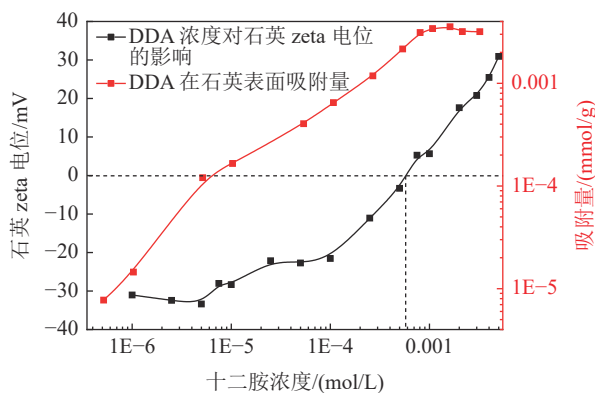


图 15 DDA 浓度对石英动电位的影响与吸附量的对照
Fig.15 Effect of DDA concentration on quartz kinetic potential versus adsorption

3 结论

(1) 在 pH 值为 7.5 左右的环境下, 浓度为 1×10⁻⁴ mol/L 的两种药剂在中性 pH 值下对石英的浮选效果都很好, 石英回收率可以接近 100%; 在酸性条件下, 两种捕收剂对石英的捕收性能明显下降; 在碱性范围内, 随着 pH 值的上升, DDA 的捕收性能下降, 而 DTAC 基本不变。

(2) 通过对吸附量、zeta 电位的数据的分析可以看出, DTAC 它的三个取代与氮原子相连的氢离子的甲基使得 DTAC 分子的电荷能力增强, 而其与矿物表面的氢键结合能减弱。因此, 在 pH 值较低时以十二烷基三甲基铵离子形式存在, 低浓度时 DTAC 可以很好的吸附在石英表面, 但是浓度升高时, 分子之间的静电排斥成了继续吸附的阻力。在 pH 值较高的环境下, DTAC 变为一水合十二烷基三甲基胺分子, 不在具有电荷特征的 DTAC 在石英表面的吸附能力降低。而 DDA 正好相反, 未被减弱的氢键结合能力, 使得 DDA 在碱性条件下依旧可以在石英表面吸附, 之后的 DDA 少了静电排斥, 碱性条件下在石英表面的吸附量猛增。

参考文献:

[1] 赵珊荣, 边秋娟, 凌其聪. 结晶学及矿物学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.

ZHAO S R, BIAN Q J, LING Q C. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Higher Education Press, 2004.

[2] 牛艳萍, 李亚, 许洪峰, 等. 油酸钠浮选体系中硅线石与石英的分离机理[J]. 有色金属 (选矿部分), 2021(1):123-124.

NIU Y P, LI Y, XU H F, et al. Separation mechanism of sillimanite and quartz in sodium oleate flotation system[J]. Non-Ferrous Metals (Mineral Processing Section), 2021(1):123-124.

[3] 余新文, 喻福涛, 杨晓军, 等. 四川某地石英长石矿高效利用选矿实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):87-91.

YU X W, YU F T, YANG X J, et al. Experimental study on the efficient utilization of quartz-feldspar ore in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):87-91.

[4] 周海玲, 刘永胜. 油酸钠在红柱石与粉石英表面的吸附机理[J]. 矿产综合利用, 2020(2):198-202.

ZHOU H L, LIU Y S. Adsorption mechanism of sodium oleate on andalusite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2):198-202.

[5] 杨慧芬, 孙启峰, 马文凯, 等. 铁矾渣中有价金属的微生物矿化-浮选回收可能性和前景[J]. 矿产综合利用, 2020(1):43-46.

YANG H F, SUN Q W, MA W K, et al. Possibility and

prospect of recovery of valuable metals in jarosite residues using microorganism mineralization-flotation Method[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1):43-46.

[6] 陈利娟. 浅谈微生物技术在矿物加工中的应用[J]. 中国金属通报, 2020(10):169-170.

CHEN L J. Talking about the application of microbial technology in mineral processing[J]. China Metal Bulletin, 2020(10):169-170.

[7] 朱一民. 2020年浮选药剂的进展[J]. 矿产综合利用, 2021(2):102-118.

ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2020[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):102-118.

[8] 分析计测事业部. 总有机碳分析仪用户手册 [Z]. 日本: 2012332-333.

Analysis and Measurement Division. User manual of total organic carbon analyzer[Z]. Japan: 2012332-333.

Behaviors and Mechanism of Quartz Flotation with DDA and DTAC

Wang Tingxia, Gong Minghui, Liu Baoshan

(Northwest Research Institute of Mining & Metallurgy, Baiyin, Gansu, China)

Abstract: This is an essay in the field of mineral processing engineering. This work investigates the effects of two cationic collectors, dodecyl amine (DDA) and dodecyl trimethylammonium chloride (DTAC), on flotation of quartz. Based on micro flotation tests, adsorption measurement, zeta potential measurement and infrared spectrum analysis, the author studied the recovery of quartz, the adsorption of the two kinds of collectors on quartz and the changes of zeta potential of quartz influenced by the collectors at different pH condition and concentration. The results of the experiments show that the recovery of quartz can be increased to approximately 100% by both dodecyl amine and DTAC, with 1×10^{-4} mol/L concentration, at neutral pH condition, however, at much lower pH condition, neither of the collectors can get a decent recovery of quartz. Additionally, in this concentration, the isoelectric point of quartz is able to be pushed to almost pH value 4 from around pH value 3 by both of the collectors; at neutral pH condition, with the concentration of either of the two collectors climbing, the zeta potential of quartz can be turned from negative to positive; at strong alkaline conditions, due to the disparities of the molecular structures, the types of the adsorptions are not exactly similar.

Keywords: Mineral processing engineering; DTAC; DDA; Quartz flotation; Adsorption; Zeta potential