

阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理

李海普¹, 胡岳华², 王淀佐², 徐 兢²

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南长沙, 410083;

(2. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南长沙, 410083)

摘要: 采用十二胺阳离子表面活性剂为捕收剂, 考察了高岭石的可浮性随 pH 值的变化情况。通过对高岭石不同解理面的化学组成分析及其与十二胺作用的量子化学计算分析, 建立了高岭石在不同 pH 值条件下与十二胺的作用模型, 解释了阳离子作用下高岭石的浮选行为。碱性矿浆中, 高岭石颗粒的端面和层面均带负电, 各解理面间产生静电斥力而使矿粒充分分散; 阳离子十二胺在高岭石的(001)面优先吸附, 使高岭石各表面亲水性不同, 从而在亲水力的作用下使颗粒发生疏水絮凝, 减少了矿物的疏水表面, 使矿物难以被浮选。在酸性条件下, 矿浆中存在大量游离的离子, 高岭石的(001)面吸附 H⁺ 而使其表面性质与{001}面性质相似, 十二胺能够较均匀地吸附在高岭石的各个解理面上。此外, 高岭石颗粒的端面带正电, 层面带负电, 二者之间静电引力作用使矿粒发生絮凝, 减少了高岭石矿粒的总表面积, 增加了捕收剂的吸附密度。2 种因素共同作用, 使高岭石在 pH 值较低的矿浆中表现出较好的可浮性。

关键词: 高岭石; 阳离子; 表面活性剂; 量子化学

中图分类号: TD923; O641

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2004)02-0228-06

Mechanism of interaction between cationic surfactant and kaolinite

LI Hai-pu¹, HU Yue-hua², WANG Dian-zuo², XU Jing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The floatability of kaolinite was investigated in the presence of dodecylamine(DDA). Based on the analysis of chemical composition of each kaolinite cleavage plane and the quantum calculation of interaction between kaolinite surfaces and DDA, the interaction model under diverse pH values was constructed to explain the special flotation behavior of kaolinite in the presence of cationic surfactant. In alkaline pulp, the mineral powders can be fully dispersed in the suspension owing to negative charge held by both side and bottom surface of kaolinite crystal. The cationic surfactant DDA has the adsorption priority on the (001) surface of kaolinite resulting in the varying hydrophilic of different surfaces of kaolinite. Triggered by intensive hydrophilic force of mineral powder, hydrophobic flocculation occurs, then the hydrophobic surface areas are reduced greatly and followed by the increased difficulties of mineral flotation. In acid pulp, dodecylamine can be fairly adsorbed on each surfaces of kaolinite for the similar surface properties of (001) surface and {001} resulted from the H⁺ adsorption on the bottom surface. And the adsorptive density of collector is well increased for the decreased total surface areas of kaolinite powders as a result of the flocculation caused by the positive charge and the

收稿日期: 2003-08-07

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901-1)

作者简介: 李海普(1975-), 女, 河南唐河人, 中南大学博士, 从事功能高分子分子设计与合成的研究

论文联系人: 李海普, 女, 博士; 电话: 0731-8836309(O); E-mail: ICM@mail.csu.edu.cn

negative charge held by side and bottom surface respectively. Thus the kaolinite flotation rate could keep a relatively high level under lower pH values condition.

Key words: kaolinite; cationic; surfactant; quantum chemistry

应用阳离子表面活性剂作为一水硬铝石型铝土矿中的硅酸盐矿物捕收剂,实现铝硅矿物的选择性分离是目前铝工业生产需要解决的问题^[1]。研究矿物-药剂以及矿物-矿物、药剂-药剂间的相互作用对于开发高效的浮选药剂和适宜的浮选工艺参数具有重要的指导作用^[2,3]。高岭石是铝土矿中含量较高的一种铝硅酸盐矿物,在河南铝土矿中,它的可浮性对分选指标具有直接的决定作用^[4]。在此,作者采用十二胺(DDA)阳离子表面活性剂为捕收剂,研究铝土矿中高岭石的浮选性能,并从高岭石的晶体结构方面,从另一个角度对高岭石与十二胺的作用本质进行探索和解释。

1 实验

1.1 矿样和试剂

实验中采用的高岭石单矿物取自河南新密。浮选用纯矿物制备方法为:人工选取块矿,经破碎挑选和瓷球磨,筛分备用。制得的矿物纯度高于90%,粒度小于0.098 mm。

实验中的浮选捕收剂为十二胺醋酸盐,由十二胺(分析纯试剂)与冰醋酸等量混合配制而成。pH值调整剂盐酸和氢氧化钠为化学纯试剂。

1.2 单矿物浮选实验

每次称取3.0 g矿物放入40 mL浮选槽中,加30 mL蒸馏水,用HCl或NaOH调节pH值,调浆2 min后,加入十二胺捕收剂,搅拌3 min,在SFG挂槽浮选机(转速为1 600 r/min)上进行浮选实验,浮选时间为4 min。分别将泡沫产品和槽内产品在50 ℃时烘干称重并计算回收率。

1.3 矿物表面电位 φ 测定

将矿物磨至粒径小于5 μm ,每次称取50 mg置于烧杯中,加50 mL蒸馏水,用HCl或NaOH调pH值,加入高分子化合物,用磁力搅拌器搅拌5 min后在Zetaplus Zeta分析仪上进行电位 φ 测量。

2 实验结果

用十二胺对高岭石进行浮选时,矿浆pH值对矿物的回收率的影响如图1所示。可以看出,高岭石在酸性条件下可浮性较好,但随着矿浆pH值增高,回收率急速下降。

研究结果表明^[5],十二胺在高岭石表面的吸附量并没有呈现随pH值升高而降低的趋势,高岭石在较宽的pH值范围内对十二胺的吸附量变化不大。根据浮选溶液化学理论^[6],当十二胺浓度为 1.4×10^{-4} mol/L时,溶液中十二胺形成分子沉淀的pH值约为10,当pH值小于10时,溶液中均存在带正电的十二胺阳离子。从高岭石表面动电位与pH值的关系(见图2)可以看出,在 $\text{pH} \leq 10$ 时,随着pH值增加,矿物表面的动电位逐渐负移。此时,十二胺更易吸附于矿物表面,矿物的可浮性提高。十二胺对高岭石的浮选行为与一般阳离子表面活性剂捕收氧化矿以及硅酸盐矿物的浮选行为不一致,不符合阳离子捕收剂静电吸附作用规律。这说明十二胺阳离子表面活性剂十二胺与高岭石的作用机理较复杂。

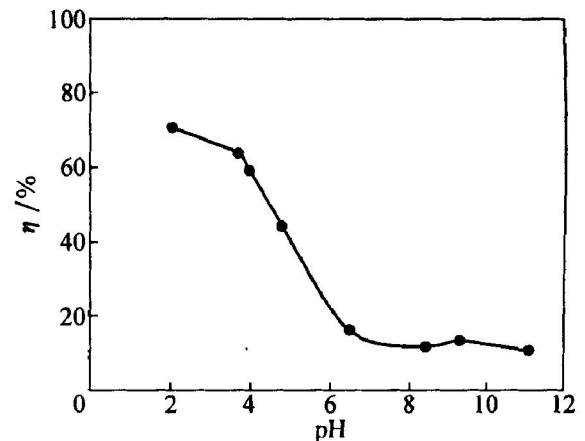


图1 矿浆pH值对高岭石回收率 η 的影响

Fig. 1 Kaolinite recovery as function of pH

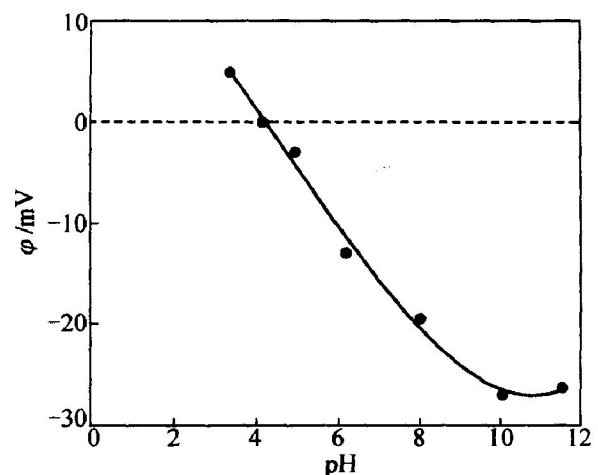


图2 高岭石表面动电位 φ 与pH值的关系

Fig. 2 Zeta potential of kaolinite as function of pH

3 高岭石的晶体结构与荷电机理分析

高岭石为含水铝硅酸盐, 化学组成为 $Al_4[Si_4O_{10}]OH_8$, 或表示为 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, 其中的水以羟基形式存在, Al_2O_3 , SiO_2 与 H_2O 的理论含量(质量分数)分别为 41.2%, 48.0% 和 10.8%。高岭石晶体属于三斜晶系, 晶胞参数为^[7]: $a_0 = 0.514 \text{ nm}$, $b_0 = 0.893 \text{ nm}$, $c_0 = 0.737 \text{ nm}$, $\alpha = 91.8^\circ$, $\beta = 104.30^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。高岭石结构如图 3 所示。

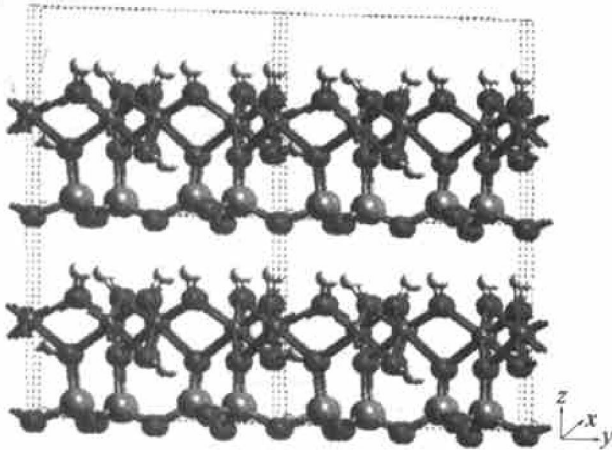


图 3 高岭石晶体结构

Fig. 3 Crystal structure of kaolinite

可以看出, 高岭石是由 SiO_4 四面体的六方网层与 $Al(O, OH)$ 八面体层按照 1:1 结合而成的层状结构矿物, 每个单元层间靠氢键连接(层间距 d_{O-OH} 为 0.289 nm), 从而构成层状堆叠, 层间没有其他阳离子或水分子存在。高岭石颗粒在破碎时, 其晶体会沿(001), (010) 和(110) 面 3 个方向发生解理。其

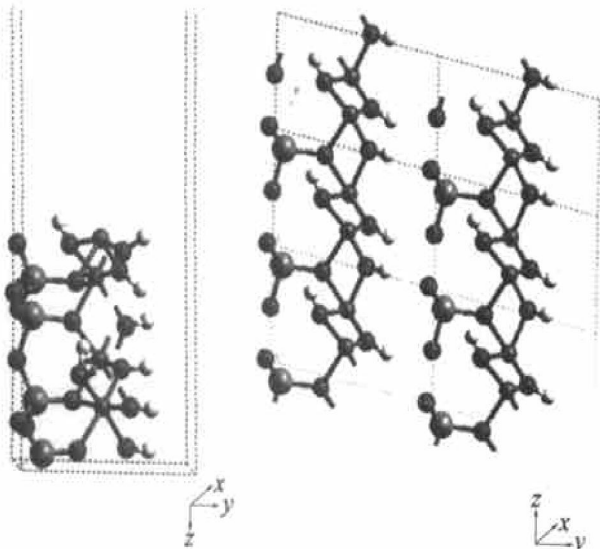
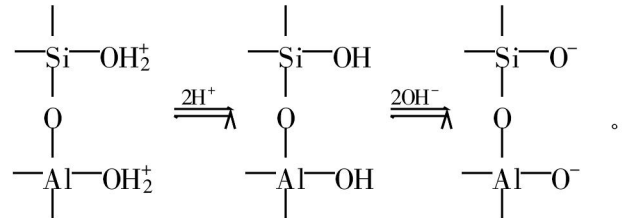


图 4 高岭石(010)面结构示意图

Fig. 4 (010) surface structure of kaolinite

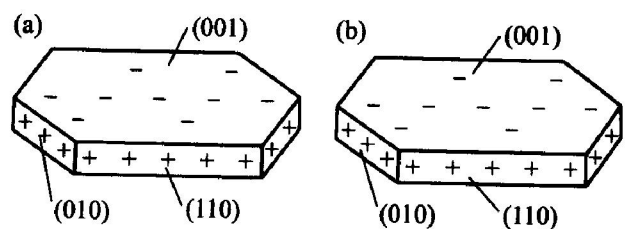
中(001) 面为层面, 也称底面, (010) 和(110) 面为端面。当矿物沿(010) 或(110) 面解理时, 晶胞中 Al—O 键和 Si—O 键发生断裂, 断面由断裂 Al—O 键和 Si—O 键剩余的铝离子和硅离子组成(见图 4), 其荷电机理与一水硬铝石的荷电机理相同^[5], 即通过表面组分的选择性离解而带电, 其定位离子为 H^+ 和 OH^- , 主要反应为:



可见, 高岭石晶体端面带电受溶液 pH 值的控制: 酸性介质中带正电, 碱性介质中带负电。据文献报道^[8-10], 高岭石晶体端面等电点的 pH 值为 7.3 ± 0.2 。

当矿物沿(001) 面解理时, 没有化学键发生断裂, 仅层间的氢键断裂。理论上, 这种表面是不容易带电的, 但由于实际矿物中存在类质同象替换现象, 如晶格上的 Si^{4+} 被带有较低电荷的阳离子 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 替换, Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Fe^{2+} 替换, 导致晶格中正电荷不足, 而使底面带负电。

从以上分析可以看出: 在高岭石的 3 种解理面中, 层面(001) 最易解理, (110) 较难解理, (010) 面的解理难度居中。因此认为, 层面(001) 在高岭石颗粒的总表面积中所占比例最大, 对高岭石的浮选行为影响最大; 高岭石端面和层面的荷电机理完全不同: 层面负电荷与介质 pH 值无关, 端面所带电荷与 pH 值有关。在酸性矿浆中, 端面带正电; 在碱性矿浆中, 端面荷负电。高岭石颗粒不同解理面在酸、碱性条件下的荷电情况如图 5 所示。高岭石表面的这种带电情况已被许多研究所证实^[11-15]。



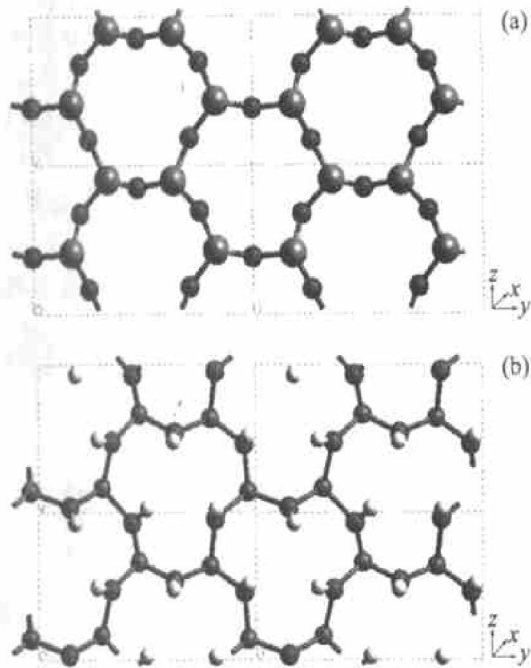
(a) 一酸性; (b) 一碱性

图 5 高岭石各解理面荷电情况示意图

Fig. 5 Charging schematic model of kaolinite cleavage plane

4 高岭石(001)及(001)面与十二胺的作用

从图 3 可以发现, 当高岭石沿(001)面解理时, 由于高岭石单元具有双层结构, 同时有 2 种层面出现, 分别称为(001)面和(001)面, 结构示意图如图 6 所示。高岭石的(001)面以[SiO₄]四面体为主, 每个晶胞面中含有 6 个饱和氧原子。由于氧原子具有较高的电负性, 因此, (001)面很容易通过氢键吸附氢离子和通过静电吸附正离子。



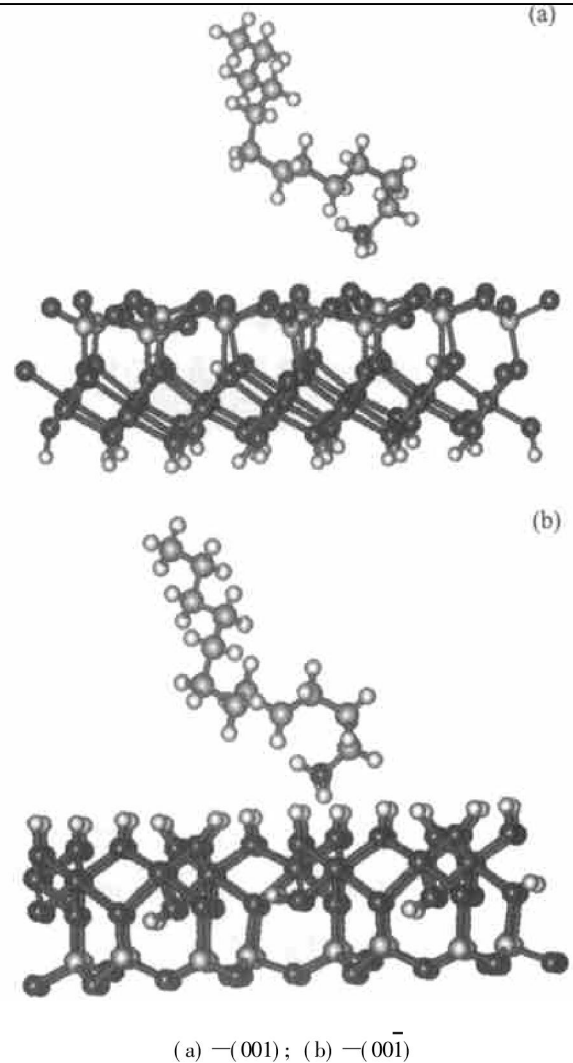
(a) $-(001)$; (b) $-(001)$

图 6 高岭石各解理面的原子排布

Fig. 6 Atom arrangement on cleavage planes surface of kaolinite

高岭石的(001)面(见图 6(b))以[AlO₂(OH)₄]为主, 每个晶胞面中含有 6 个氢原子。由于氢原子具有较低的电负性, 因此, (001)面容易通过氢键吸附含高电负性原子(O, F, N)的离子(OH⁻, F⁻, -NH₂等)和通过静电力吸附负离子。

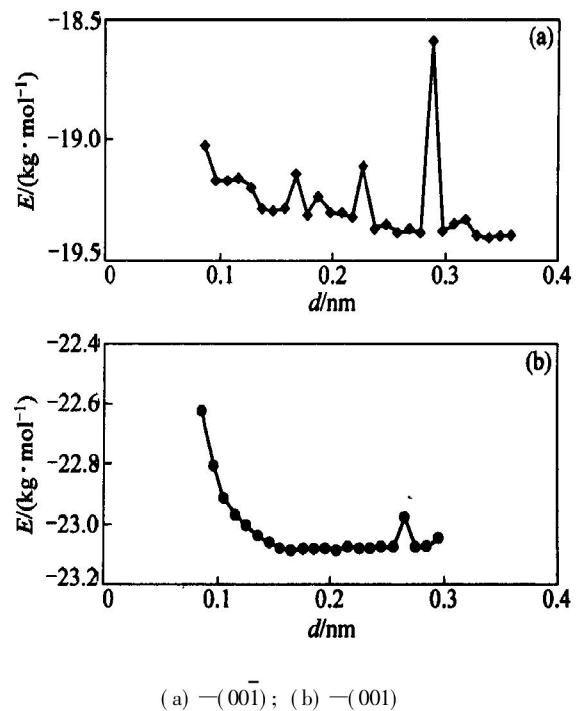
由于解理面组成原子不同, (001)面和(001)面与浮选药剂的吸附作用不同。在 C² 工作站上用 MOPAC 模块建立了十二胺与高岭石作用的计算模型, 如图 7 所示。十二胺分子模型经过 Gaussian 模块优化, 基组函数为 6-31G^{*}。假设(001)面与十二胺之间的作用点为矿物表面裸露的氧原子和药剂胺基上的氢原子, (001)面与十二胺之间的作用点为矿物表面上裸露的氢原子和药剂胺基上的氮原子, 作用距离从 0.3 nm 变化到 0.08 nm, 计算结果如图 8 所示。



(a) $-(001)$; (b) $-(001)$

图 7 十二胺与高岭石表面作用示意图

Fig. 7 Scheme of reaction of dodecylamine(DDA) on kaolinite surface



(a) $-(001)$; (b) $-(001)$

图 8 十二胺分子在高岭石表面吸附的能量 E-距离 d 曲线

Fig. 8 Reactive force between DDA and kaolinite surfaces as function of distance

总能量越低表示其对应的体系越稳定。显然,对于(001)表面,随着十二胺分子向表面接近,总能量逐步降低。在 0.27 nm 处出现一个较高势垒,越过势垒,总能量继续降低。在 0.16 nm 处到达能量最低点;继续接近,能量迅速升高,这表明十二胺分子在高岭石表面的吸附需要克服表面势垒,这在热力学上是可行的。而对于(001)表面,随着药剂分子向矿物表面逐步接近,总能量有升高趋势,表明高岭石(001)表面不易与十二胺作用。

此外,在 C² 工作站上用 Sorption 模块对高岭石(001)和(001)面吸附阳离子捕收剂十二胺的情况进行分子动力学模拟。十二胺分子模型同上,高岭石(001)和(001)面的模型是用 Cleavage 模块对构建好的高岭石晶体分别进行(001)和(001)面解理,然后用 Crystal Builder 模块对解理面进行三维处理得到。模拟计算结果如图 9 所示。可以看出,(001)面对捕收剂的吸附热比(001)面对捕收剂的吸附热更低,说明十二胺与高岭石{001}面间的亲和力较大,这与 MOPAC 模块模拟计算结果相符。

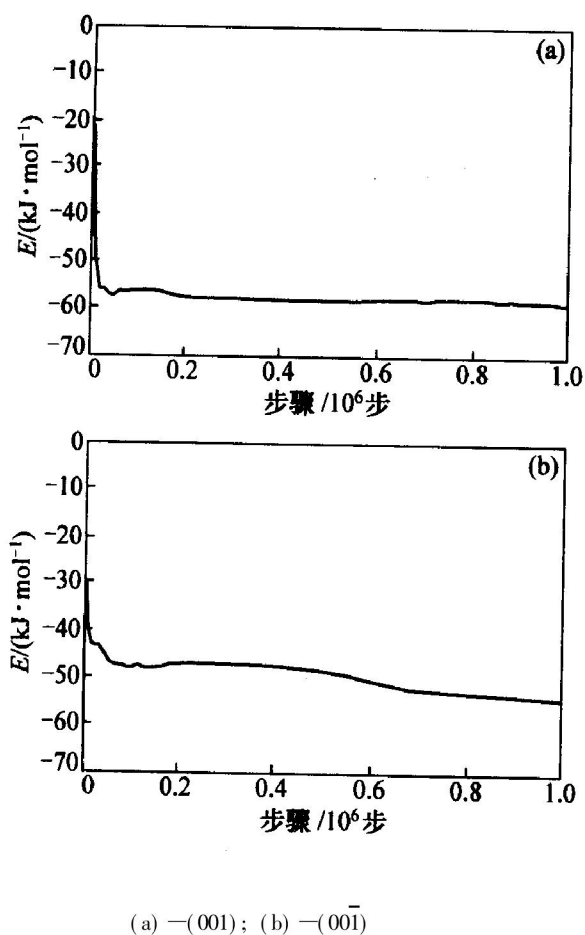


图 9 十二胺分子在高岭石表面吸附过程中的能量 E 变化
Fig. 9 Change of average energy of dodecylamine adsorbed on kaolinite surfaces

5 模型建立与作用机理

对高岭石不同解理面的荷电机理、荷电情况以及解理面与捕收剂十二胺吸附作用进行分析,高岭石在十二胺作用下表现出特殊浮选行为,其原因是:碱性矿浆中,高岭石颗粒的端面和层面均带负电,同电性的各解理面间产生静电斥力而使矿粒充分分散。当用十二胺捕收矿物时,颗粒的各解理面均可通过静电引力吸附十二胺。但由模拟计算结果得知,高岭石的(001)面较(001)面容易与十二胺分子发生作用。十二胺在高岭石的(001)面优先吸附,使高岭石的表面一部分呈疏水状态,另一部分呈亲水状态。此时,颗粒容易在亲水力的作用下发生疏水絮凝,从而减少了矿物的疏水表面,使得矿物难以被浮选。碱性矿浆中高岭石矿粒在有和无十二胺作用下的存在状态分别如图 10 和图 11 所示。显然,碱性条件下十二胺在高岭石表面依然可以很好地吸附,只是这种吸附具有不均匀性,使矿粒的疏水力达不到浮起的要求。

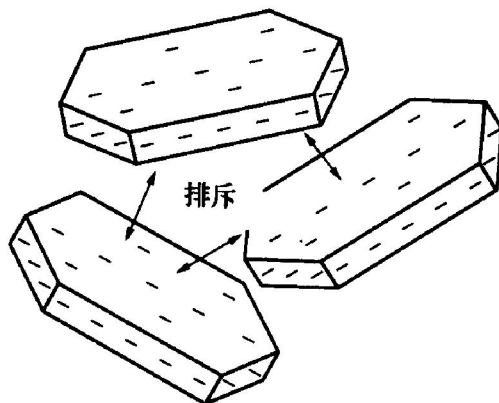


图 10 高岭石颗粒分散示意图
Fig. 10 Dispersion scheme of kaolinite particles

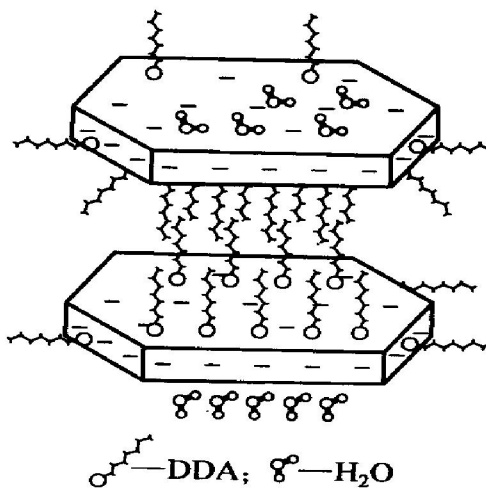


图 11 十二胺作用下高岭石颗粒存在状态
Fig. 11 Interaction between kaolinite particles in the presence of DDA

在酸性条件下,矿浆中存在大量游离的离子,高岭石的(001)面和(010)会吸附 H^+ 而使其表面性质与(001)面接近,从而使十二胺能够比较均匀地吸附在高岭石的各个解理面上。另外,酸性矿浆中,高岭石颗粒的端面带正电,层面带负电,端面和层面由于电性不同会产生静电引力,使矿粒发生絮凝,减少了高岭石矿粒的总表面积,增加了捕收剂的吸附密度(高岭石絮团同十二胺作用的示意图如图12所示)。2种因素的共同作用,使高岭石在低pH值矿浆中表现出较好的可浮性。

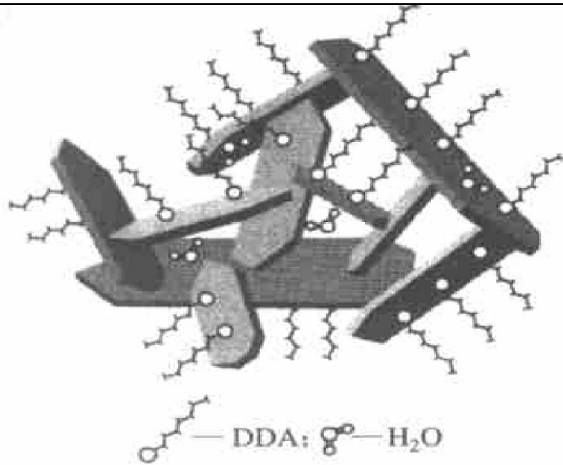


图12 高岭石絮团与十二胺作用示意图

Fig. 12 Scheme of reaction between kaolinite floc and DDA

6 结 论

高岭石在十二胺作用下的可浮性受到2个主要因素的影响:矿物解理面的带电性以及各解理面对十二胺的吸附能力。在碱性矿浆中,十二胺优先吸附于高岭石(001)面,矿物颗粒发生疏水絮凝,絮团表面的亲水性降低了高岭石的可浮性;在酸性矿浆中,溶液中大量存在的 H^+ 减弱了十二胺在高岭石各解理面的吸附差异性,同时由于带正电端面与带负电层面间的静电引力,矿物颗粒发生絮凝,提高了十二胺的吸附浓度,从而促进了高岭石的浮选。

参考文献:

- [1] 朱应宝. 试论我国氧化铝工业的工艺思路[J]. 世界有色金属, 2002, 11: 24-27.
ZHU Ying-bao. Exploratory discussion about thoughts on technologies for domestic alumina industry [J]. World Nonferrous Metals, 2002, 11: 24-27.
- [2] 王淀佐. 浮选剂作用原理与应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994.
WANG Dianzuo. Principle and application of flotation reagent [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994.
- [3] 王淀佐, 林强, 蒋玉任. 选矿与冶金药剂分子设计[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
WANG Dianzuo, LIN Qiang, JIANG Yuren. Molecular design of flotation and metallurgy reagent [M]. Changsha: Press of Central South University of Technology, 1996.
- [4] 北京矿冶研究总院. 河南铝土矿工艺矿物学研究报告[R]. 北京: 北京矿冶研究总院, 1999.
Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy. Report on process mineralogy of bauxite in Henan [R]. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, 1999.
- [5] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
SUN Chuangrao, YIN Wannong. Principle of silicate flotation [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [6] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1988.
WANG Dianzuo, HU Yuehua. Solution chemistry of floatation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988.
- [7] 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝, 等. 系统矿物学(中)[M]. 北京: 地质出版社, 1982.
WANG Pu, PAN Zhaolu, WENG Lingbao, et al. Systematic mineralogy (Second) [M]. Beijing: Geology Press, 1982.
- [8] Rand B, Melton I E. Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1977, 60(2): 308-320.
- [9] Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 183(2): 356-364.
- [10] 魏俊峰, 吴大清. 高岭石表面的酸碱性质[J]. 矿物学报, 2002, 22(3): 207-210.
WEI Junfeng, WU Daqing. Surface acid-base properties of kaolinite [J]. Acta Mineralogy Sinica, 2002, 22(3): 207-210.
- [11] Huertas F J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1998, 62(3): 417-431.
- [12] Sposito G. The surface chemistry of soils [M]. New York: Oxford University Press, 1984.
- [13] Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25 °C [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(9): 3339-3355.
- [14] Xie Z, Walther J V. Incongruent dissolution and surface area of kaolinite [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1992, 56(9): 3357-3363.
- [15] Chorover J, Sposito G. Surface charge characteristics of kaolinite tropical soils [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1995, 59(5): 875-884.