

赤铁矿反浮选脱硅新型胺类捕收剂的结构性能计算

王纪镇^{1,2)}, 邓海波²⁾✉, 王淀佐²⁾

1) 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819 2) 中南大学资源加工与生物工程学院, 长沙 410083

✉ 通信作者, E-mail: denghaibocsu@163.com

摘要 利用作者导出的计算公式, 系统研究了赤铁矿反浮选脱硅捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 记为 DN_3) 与 N-十二烷基乙二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 记为 DN_2) 的结构性能, 得出了该类捕收剂应具有基团电负性较小、前线轨道能级差的绝对值较小、极性基断面尺寸较大、中心原子净电荷较大等结论. 采用不同捕获剂进行了赤铁矿反浮选脱硅试验. 结果表明, DN_3 和 DN_2 的选择性和捕收性都好于十二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$), DN_3 的选择性优于 DN_2 , DN_2 的捕收性优于 DN_3 . 计算结果与实际浮选试验结果相符合.

关键词 赤铁矿; 反浮选; 脱硅; 胺类

分类号 TD951

Structure-activity calculation of new amine collectors used in silicon removal of hematite in reverse flotation

WANG Ji-zhen^{1,2)}, DENG Hai-bo²⁾✉, WANG Dian-zuo²⁾

1) School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

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

✉ Corresponding author, E-mail: denghaibocsu@163.com

ABSTRACT The structure-activity of amine collectors, N-dodecyl-1,3-diaminopropanes (DN_3) and N-lauryl ethylene-diamine (DN_2), was studied systematically with formulas derived by the authors. It is concluded that the collectors are characteristic of the smaller group electronegativity, the smaller absolute value of energy level difference of frontier molecular orbitals, the larger polar group diameter and the higher center atomic net charge. The collectors were used in reverse flotation of hematite for desilication. The results show that the selectivity and collecting performance of DN_3 and DN_2 are better than those of dodecylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$). The selectivity of DN_3 is better than that of DN_2 , while the collecting performance of DN_2 is better than that of DN_3 . These calculation results are in accordance with the flotation test ones.

KEY WORDS hematite; reverse flotation; desilication; amines

我国是世界第一铁矿石生产和消费大国, 国内铁矿资源具有“贫、细、杂、散”, 开发利用难度大的特点, 近几年已成为世界铁矿选矿技术研究开发中心. 新世纪以来, 根据“提铁降硅, 实现企业整体效益最大化”的观点, 在铁矿浮选方面取得了较大进展. 烷基胺类捕收剂在铁矿石反浮选、萤石浮选和铝土矿反浮选脱硅中的应用都有较多报道^{[[1-3]]}, 但国内铁矿石浮选采用胺类捕收剂的选厂较少, 且

药剂种类少, 主要以十二烷基脂肪胺和混合胺为主, 对二元胺捕收剂研究相对较少. 有研究者合成了新型胺类捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺和 N-十二烷基乙二胺, 并研究了其对赤铁矿及石英浮选行为的影响^{[[4-6]]}.

国内外学者对药剂结构性能做了大量研究. Taggart 等^{[[6]]}提出了溶度积假说; 一些学者利用配合物稳定常数^{[[7]]}、解离常数预测浮选药剂性质;

王淀佐^[8]提出了浮选药剂基团电负性理论、亲水-疏水平衡值 (HLB)、临界胶团浓度 (CMC)、量子化学参数等一系列判据; Israelachili 和 Adams^[9]用 GPT 理论, 推导出了一种选择药剂的能量判据; 陈建华等^[10]提出了浮选药剂的亲固能计算公式; 王纪镇和邓海波^[11]导出了一种比较浮选捕收剂选择性的方法. 随着量子化学计算技术的发展, 人们开始通过量化软件计算某些参数衡量化合物性质.

十二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$) 在赤铁矿反浮选中较为常用. N-十二烷基-1,3-丙二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 记为 DN_3) 和 N-十二烷基乙二胺 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, 记为 DN_2) 是较新的赤铁矿反浮选捕收剂, 已有相关浮选试验和仪器测试研究, 但该两种药剂的结构性能的理论计算研究较少, 对赤铁矿反浮选阳离子捕收剂的结构性能的共性探讨更未见报道. 本文以十二胺、 DN_2 和 DN_3 三种捕收剂为例, 系统研究此类捕收剂具备的特点, 为进一步研究赤铁矿反浮选捕收剂提供一定的理论依据基础.

1 赤铁矿反浮选胺类捕收剂结构性能计算

一种药剂一般不会同时具备好的选择性和捕收性^[12]. 药剂的结构决定其自身的选择性和捕收性, 选择性和捕收剂统称为药剂性能. 本节从基团电负性、极性基断面尺寸、前线轨道能级和中心原子净电荷等方面探讨 DN_2 和 DN_3 两种赤铁矿反浮选新型捕收剂的结构性能, 并与常用且研究较透彻的阳离子反浮选捕收剂十二胺进行比较.

1.1 赤铁矿反浮选新型胺类捕收剂性能与基团电负性关系

基团电负性是药剂分子设计中最重要理论参数之一, 讨论基团电负性对药剂选择性的影响具有重要的意义. 笔者在文献 [11] 中讨论了药剂选择性和基团电负性的关系, 与文献 [10] 符号统一后, 该关系式为

$$R_{12} = \frac{(x_{\text{AB1}} - x_{\text{H}_2\text{O}})[\sum(x_{\text{g}} - x_{\text{B}_2})^2 + \sum(x_{\text{B}_2} - x_{\text{A}_2})^2]}{(x_{\text{AB2}} - x_{\text{H}_2\text{O}})[\sum(x_{\text{g}} - x_{\text{B}_1})^2 + \sum(x_{\text{B}_1} - x_{\text{A}_1})^2]} \quad (1)$$

式中: R_{12} 为药剂选择性指数, 其值越大, 表示浮选捕收剂的选择性越好; x_{AB1} 和 x_{AB2} 分别为被浮选矿物和被抑制矿物的基团电负性; x_{g} 为药剂基团电负性; x_{A} 为被浮或被抑制矿物表面不与药剂进行键合的元素的电负性, x_{B} 为被浮或被抑制矿物表面与药剂进行键合的元素的电负性, 且 $x_{\text{AB}} = x_{\text{A}} - x_{\text{B}}$.

在赤铁矿阳离子捕收剂反浮选中, 赤铁矿和石英矿物的阴离子为氧原子, 其电负性为 3.44, 阳离子分别为铁离子和硅离子, 元素电负性分别为 1.83 和 1.90, 氢元素电负性为 2.20, 代入式 (1) 得

$$R_{\text{石英-赤铁矿}} = \frac{(x_{\text{SiO}_2} - x_{\text{H}_2\text{O}})(\sum(x_{\text{g}} - x_{\text{Fe}})^2 + \sum(x_{\text{Fe}} - x_{\text{O}})^2)}{(x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - x_{\text{H}_2\text{O}})(\sum(x_{\text{g}} - x_{\text{Si}})^2 + \sum(x_{\text{Si}} - x_{\text{O}})^2)} \quad (2)$$

为便于计算, 将多个亲固基团捕收剂的基团电负性先等效为一个数值, 那么式 (2) 变为

$$R_{\text{石英-赤铁矿}} = \frac{(x_{\text{SiO}_2} - x_{\text{H}_2\text{O}})[(x_{\text{g}} - x_{\text{Fe}})^2 + (x_{\text{Fe}} - x_{\text{O}})^2]}{(x_{\text{Fe}_2\text{O}_3} - x_{\text{H}_2\text{O}})[(x_{\text{g}} - x_{\text{Si}})^2 + (x_{\text{Si}} - x_{\text{O}})^2]} \quad (3)$$

经简单的数学处理得 $R_{\text{石英-赤铁矿}}$ 与浮选捕收剂基团电负性关系为

$$\frac{\partial R_{\text{石英-赤铁矿}}}{\partial x_{\text{g}}} < 0. \quad (4)$$

由 (4) 式可得, 捕收剂的基团电负性 x_{g} 越小, 选择性指数 $R_{\text{石英-赤铁矿}}$ 越大, 选择性越好, 即赤铁矿阳离子反浮选捕收剂基团电负性越小其选择性越好.

式 (2)~(4) 中极性基的基团电负性 x_{g} 的计算按照笔者在文献 [11] 中提出的未经简化的王淀佐电负性公式:

$$x_{\text{g}} = 0.31 \left[(N - P) + \sum_{i=0}^n \frac{(2m_i - S_{i+1})x_i + S_{i+1}x_{i+1}}{2.7^i(x_i + x_{i+1})} + 1 \right] / r + 0.5. \quad (5)$$

式中, r 为亲固原子的共价半径, N 为亲固原子的价电子数, P 为亲固原子被相邻原子键合的电子数, m_i 为与亲固原子间隔为 i 的二电子数, S_{i+1} 为与亲固原子相隔 i 键的原子未成键电子数, x_i 与 x_{i+1} 分别为与亲固原子相隔 i 与 $i+1$ 键的原子的电负性. 对于 $\text{DN}_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)$, 其亲固基团分别为 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{NH}_2$. 按照式 (5), DN_2 第一个极性基团 $-\text{NH}_2$ 电负性为 4.167, DN_2 另外一个极性基 $-\text{NH}-$ 的基团电负性为 4.912; DN_3 基团 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 电负性数值分别为 4.175 和 4.948, 十二胺 $-\text{NH}_2$ 基团电负性为 4.180. 可见, DN_3 的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 基团电负性分别大于 DN_2 的 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NH}-$ 基团电负性. 由式 (4) 可知, 赤铁矿阳离子反浮选中, DN_2 选择性好于 DN_3 . DN_2 的 $-\text{NH}-$ 基团电负性大于十二胺的 $-\text{NH}_2$ 电负性, 再加上 DN_2 的 $-\text{NH}_2$ 电负性, 则 DN_2 比十二胺的电负性更大,

故十二胺的选择性好于 DN₂. 综上所述, 赤铁矿阳离子捕收剂反浮选中, 由基团电负性可得出三种药剂的选择性顺序为 DN₃<DN₂< 十二胺.

1.2 新型赤铁矿反浮选胺类捕收剂性能与极性基断面尺寸的关系

通常, 极性基几何尺寸越大其作为捕收剂的选择性越好, DN₃、DN₂ 和十二胺三种药剂的极性部分分别为 -NH(CH₂)₃NH₂、-NH(CH₂)₂NH₂ 和 -NH₂, 很显然, 极性基几何尺寸大小顺序及相应的药剂选择性顺序为 DN₃>DN₂> 十二胺, 但该结论与上一节得到的结论相反, 因此应具体分析何种因素主要影响捕收剂的选择性.

极性基的基团电负性和断面尺寸分别在价键因素和空间几何因素两方面影响浮选捕收剂的选择性性能, 如本文的三种药剂, 基团电负性和极性基断面尺寸对浮选捕收剂选择性的影响有时候并不一致, 因此分析基团电负性和断面尺寸对选择性的影响主次关系对浮选药剂分子设计和药剂性能的讨论具有重要意义. 笔者在文献 [11] 提出比较浮选药剂选择性因素主次的判据, 当药剂有多个亲固基团时若满足

$$\frac{\Delta\delta}{\Delta x_g} > \left| \frac{\delta}{\sum 2(x_g - x_O)} \right|. \quad (6)$$

则极性基断面尺寸对浮选药剂选择性的影响大于基团电负性. 反之若不能满足式 (6), 则基团电负性对浮选药剂选择性的影响大于极性基断面尺寸. 式 (6) 还等价于:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} > \left| \frac{\Delta x_g}{\sum 2(x_g - x_O)} \right|. \quad (7)$$

式 (6) 和式 (7) 中: δ 和 $\Delta\delta$ 分别表示极性基断面尺寸及差值; x_g 和 Δx_g 分别表示基团电负性及差值; x_O 代表氧元素的电负性, 其值为 3.44. 仔细分析可知, 式 (7) 不等号的左边可表示极性基断面尺寸的相对差值, 右边可表示基团电负性的相对差值.

下面根据式 (7) 来比较分析基团电负性及极性基断面尺寸对捕收剂选择性性能的影响.

1.2.1 铁矿石反浮选中 DN₃ 与 DN₂ 的选择性差异比较

因为 DN₃ 基团与 DN₂ 基团的电负性差值:

$$\begin{aligned} \Delta x_g &= (4.175 + 4.948) - (4.167 + 4.912) = 0.044, \\ \sum 2(x_g - x_O) &= 2 \times [(4.175 - 3.44) + (4.948 - 3.44)] = 4.486. \end{aligned}$$

所以, 基团电负性的相对差值:

$$\Delta x_g / \sum 2(x_g - x_O) = 0.044 / 4.486 = 0.0098. \quad (8)$$

即, DN₃ 和 DN₂ 的电负性相对差值为 0.0098

DN₃ 极性部分 -NH(CH₂)₃NH₂ 两氮原子间相隔 3 个 -CH₂ 基团, DN₂ 极性部分 -NH(CH₂)₂NH₂ 两氮原子间相隔两个 -CH₂ 基团, DN₃ 和 DN₂ 极性基断面尺寸的相对差值为

$$\begin{aligned} \Delta\delta/\delta &= (\delta_{DN_3} - \delta_{DN_2})/\delta_{DN_2} \approx \\ &(\delta_{(-CH_2)_3} - \delta_{(-CH_2)_2})/\delta_{-NH_2} > \\ &\delta_C/(2\delta_C + 2\delta_N + 2\delta_H) = 0.218. \end{aligned} \quad (9)$$

式中, δ_C 、 δ_N 和 δ_H 分别为碳原子、氮原子和氢原子的共价键半径, 大小分别为 0.077、0.070 和 0.030 nm.

由式 (8) 和式 (9) 得

$$\Delta\delta/\delta > \Delta x_g / \sum 2(x_g - x_O). \quad (10)$$

式 (10) 和 (6) 完全一致, 因此极性基断面尺寸是 DN₃ 和 DN₂ 选择性差异的主导因素, DN₃ 极性部分的断面尺寸大于 DN₂, 故 DN₃ 选择性好于 DN₂.

1.2.2 铁矿石反浮选中十二胺与 DN₂ 的选择性差异比较

同 1.2.1 计算, 十二胺和 DN₂ 相比, 基团电负性相对差值为

$$\Delta x_g / \sum 2(x_g - x_O) = 4.899 / (2 \times 2.199) = 1.114. \quad (11)$$

十二胺的极性部分为伯胺基 -NH₂ 基团, DN₂ 的极性部分为含有伯胺基 -NH₂ 和仲胺基 -NH-, -NH₂ 和 -NH- 基团的几何大小 δ_{-NH_2} 和 δ_{-NH-} 分别取 0.36 和 0.68 nm^[6]. 显然, DN₂ 极性部分 -NH(CH₂)₂NH₂ 的尺寸大于十二胺极性部分尺寸. 因此, DN₂ 和十二胺极性部分断面尺寸相对差值为

$$\begin{aligned} \Delta\delta/\delta &= (\delta_{DN_2} - \delta_{十二胺})/\delta_{十二胺} > \\ &[(\delta_{-NH_2} + \delta_{-NH-}) - \delta_{-NH_2}]/\delta_{-NH_2} = 1.889. \end{aligned} \quad (12)$$

式 (11) 和 (12) 得

$$\Delta\delta/\delta > \Delta x_g / \sum 2(x_g - x_O). \quad (13)$$

式 (13) 和式 (6) 完全一致, 因此极性基断面尺寸是十二胺和 DN₂ 选择性性能差异的主导因素, DN₂ 极性部分的断面尺寸大于十二胺, 故 DN₂ 选择性好于十二胺.

综上所述, 综合考虑极性基的基团电负性和断面尺寸, 可得出药剂选择性强弱顺序为 DN₃>DN₂> 十二胺.

1.3 新型赤铁矿反浮选胺类捕收剂性能与量子化学参数的关系

在浮选药剂研究领域, 量子化学参数与基团电负性理论一样, 也是浮选药剂分子设计的重要参数.

下面,应用量子化学软件分别计算了赤铁矿阳离子捕收剂反浮选中几种药剂和定位离子的量子化学参数,然后应用量子化学的成键理论,分析了本文三种药剂性能。

石英是赤铁矿反浮选中的最为常见的脉石矿物,阳离子捕收剂对石英和赤铁矿的相互作用的差异与选择性密切相关,而相互作用于矿物表面的定位离子有关。石英的零电点 PZC 在 2~3 之间,铁矿石反浮选的矿浆 pH 值远大于 3,而当在矿浆 pH 值大于石英的零电点 PZC 时,石英表面的定位离子可认为是 OH^- [13],由文献 [13] 查得 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 为赤铁矿的定位离子。胺类捕收剂在溶液中常以阳离子形式存在,其量子化学参数以及为石英和铁矿表面的定位离子的量子化学参数如表 1 所示。由表 1 可知 $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 和 OH^- 的最低未占据轨道能级 LUMO 能级 (E_L) 高于捕收剂基团离子 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^{2+}$ 、 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ 的最高占据轨道能级 HOMO 能级 (E_H),因此赤铁矿和石英可能与药剂形成化学键而发生相互作用。药剂 LUMO 能级与 HOMO

能级的差值 ΔE_{H-L} 可衡量药剂的活性, ΔE_{H-L} 值越小,药剂的活性越高,药剂与矿物作用越强,捕收性较好,选择性越低;反之亦然。此外,药剂亲固原子的净电荷 (Q_N) 越正,药剂与荷负电的矿物表面的静电作用越强,相互作用越强,捕收性较好,选择性一般也越低。分析表 1 可得出相互作用和捕收性强弱的顺序为 $\text{DN}_2 > \text{DN}_3 >$ 十二胺; DN_3 的 ΔE_{H-L} 比 DN_2 大,净电荷 Q_N 较小,有助于增加赤铁矿和石英的浮选差异,因此 DN_3 的选择性好于 DN_2 。十二胺的 ΔE_{H-L} 和 Q_N 都小于 DN_2 和 DN_3 ,但选择性不如 DN_2 和 DN_3 ,可能是由于空间几何因素差异过大所致。

为证明表 1 量子化学计算结果的正确性,本研究分析了药剂吸附前后石英表面动电位的偏移量,动电位偏移量可表征药剂捕收性。文献 [6] 测得了石英在浓度都为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DN_2 、 DN_3 溶液以及蒸馏水中的动电位,试验结果如图 1 所示。分析图 1 可知,浮选体系中加等量捕收剂, DN_2 的加入使动电位的偏移量大于 DN_3 ,因此 DN_2 的捕收性比 DN_3 强,与表 1 计算结果相符。

表 1 定位离子和药剂的前线轨道能级及净电荷

Table 1 Frontier molecular orbital and net charge of immobilized ions and reagents

离子种类	E_H/eV	E_L/eV	Q_N	$\Delta E_{H-L}/\text{eV}$
$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	2.8152	6.2506	—	3.4354
OH^-	5.7528	12.9608	—	7.2180
$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^{2+}$	-10.5019	-7.4419	0.5807, 0.1807	3.0600
$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$	-10.5890	-8.3422	0.6172, 0.1991	2.2467
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$	-9.5418	-4.1344	0.5360	5.4074

注: $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^{2+}$ 和 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3]^{2+}$ 的 Q_N 的第一个值代表 $-\text{NH}_3$ 基团中 N 的净电荷,第二个值代表 $-\text{NH}_2-$ 基团中 N 的净电荷。

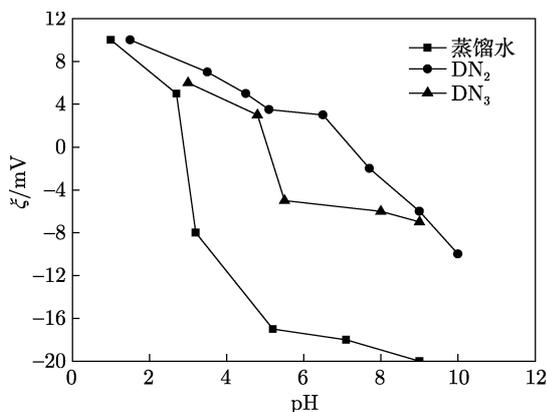


图 1 不同 pH 值下 DN_2 溶液、 DN_3 溶液和蒸馏水中石英表面动电位

Fig.1 Zeta potential of quartz surfaces in DN_2 and DN_3 solutions and distilled water at different pH values

2 浮选试验结果验证

本文应用浮选药剂理论分析了 DN_3 和 DN_2 的浮选性能, DN_3 和 DN_2 两种药剂已有浮选试验研究,为进一步分析两种药剂的性能,笔者引用相关文献 [4-5] 数据验证本文的计算结果。

2.1 单矿物浮选试验验证

图 2 和图 3 分别为文献 [4-5] 给出的在采用最佳用量不同捕收剂下, pH 值对石英和赤铁矿浮选回收率的影响。由两图可以看出, DN_2 和 DN_3 的捕收性确实强于十二胺,由赤铁矿和石英的回收率差值计算,得出药剂的选择性顺序为 $\text{DN}_3 > \text{DN}_2 >$ 十二胺,试验结果与本文计算结果一致。

2.2 人工混合矿浮选试验验证

经试验确定最佳药剂用量后,文献 [5] 研究了

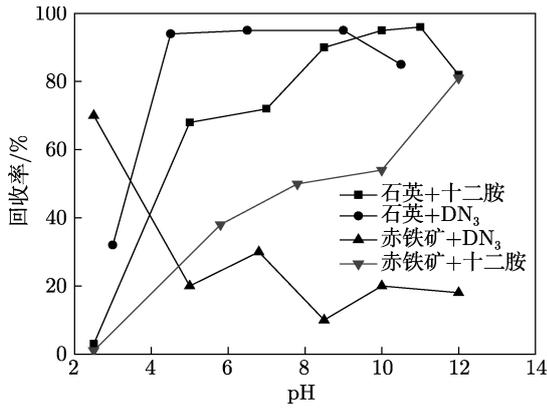


图 2 不同 pH 值下采用 DN₃ 和十二胺浮选石英和赤铁矿后所得回收率

Fig.2 Recovery rate of quartz and hematite after flotation by DN₃ and dodecyl amine at different pH values

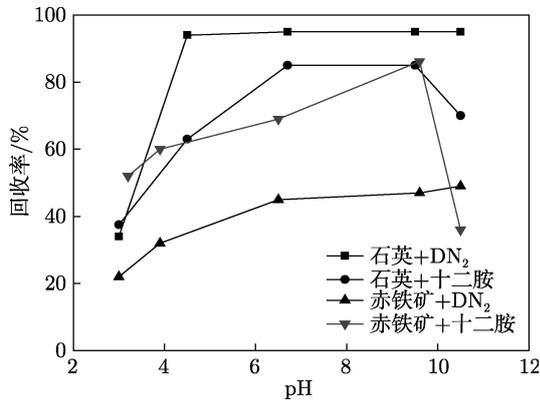


图 3 不同 pH 值下采用 DN₂ 和十二胺浮选石英和赤铁矿所得回收率

Fig.3 Recovery rate of quartz and hematite after flotation by DN₂ and dodecyl amine at different pH values

DN₃ 和 DN₂ 两种药剂对赤铁矿和石英人工混合矿浮选分离效果. 在浮选试验中, 精矿品位和回收率是浮选药剂性能的主要评价指标, 但精矿品位和回收率随着药剂种类和用量改变, 变化趋势常常相反, 给浮选实验结果分析带来困难. 为此, 本研究将 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 两个选矿效率综合判据为辅助方法, 分析这两种浮选药剂性能. 精矿品位、 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 的值越大, 表示药剂性能越好. 选矿效率 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 的计算公

式为 [14]:

$$E_{\text{选}} = \frac{\varepsilon(\beta - \alpha)}{\beta(1 - \alpha)}, \quad (14)$$

$$E_{\text{精}} = \varepsilon \frac{\beta - \alpha}{1 - \alpha}. \quad (15)$$

式中, ε 为回收率, β 为精矿中 useful 矿物的质量分数, α 为原矿中 useful 矿物的质量分数.

在文献 [5] 的试验条件和试验所得的精矿品位和回收率下, 本文计算得出了本试验条件下的选矿效率 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$, 具体数据如表 2 所示. 表 2 中, 最佳药剂用量、回收率和品位是由文献 [5] 所得, $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 是本文根据公式 (14) 和 (15) 所得. 分析表 2 数据可知, 在最佳的浮选条件下, DN₃ 为浮选捕收剂时得到精矿的品位以及 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 都大于 DN₂, 充分说明的 DN₃ 选择性好于 DN₂.

3 结论

(1) 应用笔者导出的浮选药剂结构与性能计算公式, 提出赤铁矿反浮选的阳离子捕收剂的选择性随基团电负性增加而降低, 随极性基断面尺寸的增加而增强, 赤铁矿反浮选的阳离子捕收剂分子设计可参照此原则进行. 十二胺、N- 十二烷基乙二胺 (DN₂) 和 N- 十二烷基 -1, 3- 丙二胺 (DN₃) 基团电负性和极性基断面尺寸依次增加, 极性基断面尺寸是选择性的主导因素, 三种药剂选择性依次增强.

(2) 应用量子化学成键理论、计算浮选药剂量子化学参数以及矿物表面定位离子的量子化学参数, 得出赤铁矿反浮选的阳离子捕收剂的前线轨道能级差 $\Delta E_{\text{H-L}}$ 较低、静电荷较大者, 捕收性一般较好, 选择性一般较差, 但有时还需考虑极性基几何因素的影响. 计算表明, 十二胺、DN₃ 和 DN₂ 的前线轨道能级差的绝对值依次降低, 净电荷依次增加, 捕收性依次增强.

(3) 药剂结构性能计算所得结论与他人所做 [4-5] 单矿物浮选试验和人工混合矿浮选试验结果一致. 应用评价浮选分离效果的选矿效率综合判据 $E_{\text{选}}$ 和 $E_{\text{精}}$ 计算, 得出 DN₃ 的综合性能好于 DN₂, 与笔者导出的药剂结构性能计算公式的计算评价结果一致.

表 2 赤铁矿 - 石英人工混合矿浮选试验结果

Table 2 Flotation experimental results of manually mixed ore of hematite and quartz

试验编号	原矿, α /%	精矿, β /%	回收率, ε /%	$E_{\text{精}}$ /%	$E_{\text{选}}$ /%	最佳药剂用量/(mg·L ⁻¹)
1	50	89.69	86.35	76.42	68.54	DN ₃ 66.7, 淀粉 6.67
2	50	86.29	91.29	76.78	66.25	DN ₂ 41.7, 淀粉 3.33
3	60	91.03	91.33	77.83	70.85	DN ₃ 58.3, 淀粉 6.67
4	60	87.43	92.13	72.30	63.20	DN ₂ 41.7, 淀粉 3.33

注: 各点 pH 值均为 7.27.

参 考 文 献

- [1] Iwasaki I. Iron ore flotation, theory and practice. *Min Eng*, 1983, 35: 622
- [2] Cao X F, Hu Y H, Jiang Y R, et al. Flotation mechanism of aluminum silicate minerals with N-dodecyl-1,3-diaminopropane. *Chin J Nonferrous Met*, 2001, 11(4): 693
(曹学锋, 胡岳华, 蒋玉仁, 等. 新型捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺浮选铝硅酸盐类矿物的机理. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 693)
- [3] Du P, Cao X F, Hu Y H, et al. Study of structure and property of amine collectors. *Light Met*, 2003(1): 27
(杜平, 曹学锋, 胡岳华, 等. 胺类捕收剂的结构与性能研究. 轻金属, 2003(1): 27)
- [4] Mei G J, Xue Y L, Yu Y F. Synthesis and application of new-type cationic collector, N-dodecyl-1, 3-diaminopropanes. *Min Metall Eng*, 1999, 19(4): 26
(梅光军, 薛玉兰, 余永福. 捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺的合成与应用. 矿冶工程, 1999, 19(4): 26)
- [5] Liu W G. *Synthesis and Flotation Performance of New Collectors in Reverse Flotation of Hematite* [Dissertation]. Shenyang: Northeast University, 2010: 76
(刘文刚. 新型赤铁矿反浮选脱硅捕收剂的合成及浮选性能研究 [学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2010: 76)
- [6] Taggart A F, Taylor T C, Ince C R. *Flotation Practice*. New York: AIME, 1928: 285
- [7] Marabini A M, Barbaro M, Alesse V. New reagents in sulphide mineral flotation. *Int J Miner Process*, 1991, 33(1-4): 291
- [8] Wang D Z. *The Mechanism and Application of Floating Agents*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986: 84
(王淀佐. 浮选药剂作用原理及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1986: 84)
- [9] Israelachili J N, Adams G E. Direct measurement of long range forces between two mica surfaces in aqueous KNO₃ solution. *Nature*, 1976, 262(5571): 774
- [10] Chen J H, Feng Q M, Lu Y P. Calculation for energy of interaction of floatation reagent with mineral surface. *Chin J Nonferrous Met*, 1999, 9(2): 351
(陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 浮选药剂的亲固能计算. 中国有色金属学报, 1999, 9(2): 351)
- [11] Wang J Z, Deng H B. A method for comparing the selectivity of flotation collectors and its verification. *Nonferrous Met Miner Process Sect*, 2011(6): 60
(王纪镇, 邓海波. 一种比较浮选捕收剂选择性的方法及其验证. 有色金属: 选矿部分, 2011(6): 60)
- [12] Lin Q, Wang D Z. Reactivity and selectivity of floatation reagents. *Nonferrous Met*, 1990, 42(4): 32
(林强, 王淀佐. 浮选药剂的活性 —— 选择性原理. 有色金属, 1990, 42(4): 32)
- [13] Wang D Z, Hu Y H. *Solution Chemistry of Flotation*. Changsha: Hunan Science Technology Press, 1988: 221
(王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学. 长沙: 湖南科技出版社, 1988: 221)
- [14] Xu S. *Separability Study of Ore*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 287
(许时. 矿石可选性研究. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 287)