

Synthesis of Gemini Surfactant and Application in Preparing Super Quartz Sand*

Hao Liu, Yaru Pei, Yuning Qin, Aiqing Zhang, Shenghui Chen[#]

College of Chemistry and Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan
Email: [#]chenshenghui03@yahoo.com.cn

Received: Dec. 6th, 2012; revised: Dec. 26th, 2012; accepted: Jan. 4th, 2013

Abstract: Using glycyglycine as raw material, one kind of new Gemini surfactant was obtained. Quartz sand containing SiO₂ at least 99.99% can be prepared by Gemini/anionic collectors reverse flotation.

Keywords: Quartzite; Gemini Surfactant; Anionic Collectors; Reverse Flotation

新结构 Gemini 表面活性剂的合成及其在高纯石英砂制备中的应用*

刘浩, 裴亚茹, 覃宇宁, 张爱清, 陈胜慧[#]

中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉
Email: [#]chenshenghui03@yahoo.com.cn

收稿日期: 2012年12月6日; 修回日期: 2012年12月26日; 录用日期: 2013年1月4日

摘要: 以双甘氨酸为原料, 合成了一种新结构双子表面活性剂。使用这种浮选剂, 在复合阴离子表面活性剂配合使用下, 采用反浮选方法, 可使石英砂提纯至 99.99%。

关键词: 石英; 双子表面活性剂; 阴离子捕收剂; 反浮选

1. 引言

石英砂的高纯化技术是得到高纯硅原料的关键, 对于国防工业、高新技术产业的重要意义不言而喻。制约提纯技术的主要因素之一是浮选技术, 以及提纯的工艺条件。浮选技术取决于浮选剂的效果。石英砂浮选剂的相关研究近年来时有所见。有学者对 N-十二烷基-1,3-丙二胺对石英、赤铁矿、方解石、菱锌矿和菱镁矿的捕收性能作了研究, 并与十二胺进行了比较。试验结果表明: N-十二烷基-1,3-丙二胺对石英具有比十二胺更强的捕收性能, 在很宽的 pH 值范围内, 对石英的回收率均在 90%以上, 当 pH 为 10.02 时,

石英回收率高达 98.38%^[1]。醚胺捕收剂的结构、矿浆的 pH 值和离子强度对铝土矿浮选行为也存在影响, 醚二胺在 pH 3~10 广泛的 pH 范围内反浮铝土矿可提高铝硅比, 与醚一胺相比, 醚二胺优于醚一胺^[2]。研究表明, 含 N 类表面活性剂的数量、排布及所带官能团对浮选有相当影响, 在非极性烃链的不同位置嵌入酰胺基的一类捕收剂(结构通式约为 RCONHR₁NR₂R₃, R₁:C₂₋₃; R₂ 和 R₃:C₁₋₂ 或 H), 对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石等铝硅酸盐都有较好的捕收性能。在酸性介质中, 捕收剂分子通过静电引力吸附在矿粒表面, 碱性介质中则通过氢键在矿粒表面吸附^[3]。捕收剂 N-十二烷基-β-氨基丙酰胺(DAPA)则相反, 其以酰胺基为极性部分而在非极性烃链上嵌入氨基。浮选试

*资助信息: 国家自然科学基金资助项目(20774108)。

[#]通讯作者。

验表明, pH 6.5~8.5, DAPA 用量为 12.5 mg/L 的条件下, 对石英的浮选回收率最大可达到 90%以上。与十二胺相比, DAPA 在石英与赤铁矿、磁铁矿和镜铁矿之间有良好的选择性^[4]。刘长森等研究了四种叔胺对石英单矿物的捕收性能, 结果表明十二烷基二乙胺有好的捕收性能, 回收率达 90%以上^[5]。有用烷基醚胺醋酸盐作捕收剂, 聚烷烯二醇作起泡剂反浮选除去磁选铁精矿中的石英和硅酸盐矿物, 提高铁精矿的品位, 获得良好效果^[6]。用醚胺作捕收剂, 谷淀粉作抑制剂, 可从含铝 24.0%的给矿得到铝品位为 54%, Al/Si = 12.6, 回收率为 69.3%的冶金级铝精矿^[7,8]。 α -w-二甲基十二胺二溴丁烷作捕收剂, 谷淀粉作抑制剂, pH 为 9, 对天然水铝石矿反浮选, 可从含铝 64.87%, Al/SiO₂ 为 6.02 的给矿, 得到铝品位为 68.37%、Al₂O₃/SiO₂ 为 9.72、回收率为 81.25%的铝精矿^[7,8]。有报道烷基胍类阳离子捕收剂反浮选铝土矿, 实验表明其对硅酸盐矿物有较好的捕收性能, 在捕收剂浓度为 2×10^{-4} mol/L 和广泛的 pH 范围内平均回收率达到 80%。与传统的捕收剂十二胺相比, 胍类对硅酸盐矿物浮选捕收力强, 受 pH 影响小^[9,10]。由于石英砂等电点为 2~2.2, 阳离子胺类作为可从磁铁矿中分选石英的阳离子反浮选捕收剂^[11], 同时有研究表明, 浮选捕收剂的 HLB 值与浮选效率密切相关, 李仕亮计算了 3 种方解石捕收剂十二胺、十二烷基二甲基苄基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵的 HLB 值分别为 3.12、9.49、6.78, HLB 值越大则水溶性越好, 捕收能力越差^[12]。最新有研究报道, 相同疏水烷基链长度的阳离子双子表面活性剂在石英砂表面上的饱和和吸附量接近普通阳离子表面活性剂 CTAB 在石英砂表面上的饱和和吸附量 2 倍^[13], 但是对于接下来的浮选试验未见报道。

有理由认为, 按照上述理论和实际经验进行分子设计, 我们认为具有双重单离表面活性剂分子的 Gemini 含 N 表面活性剂预期具有良好的浮选性能, 因此, 本课题设计合成了八烷基的双甘氨酸双子表面活性剂用于浮选性能研究。过去阳离子捕收剂多为脂胺类、醚胺类及胍类, 双子捕收剂的提出从理论上来说具创造性, 目前关于双子表面活性剂作为浮选剂的相关研究报导鲜见。

2. 实验部分

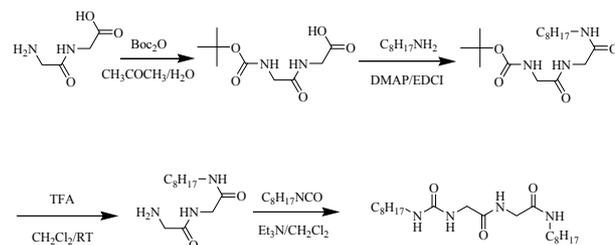
2.1. 试剂、仪器

试剂: 双甘氨酸(Gly-Gly)、二碳酸二叔丁酯(Boc₂O)、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳化二亚胺盐酸盐(EDCI)、4-二甲氨基吡啶(DMAP), 三氟乙酸(TFA)均为 aladdin 试剂, 月桂酸(LA)、四氢呋喃(THF)、油酸钠(SO)、十二烷基磺酸钠(SDS)、溶剂等均为分析纯。Gemini 表面活性剂, 白色粉末, 自制。使用前均提纯。石英砂矿样取自湖北通山, 乳白色, SiO₂ 98.2%~98.5%。

仪器: 显微熔点测定仪, X-5, 北京泰克仪器设备有限公司; 核磁共振波谱仪, AV 400, 瑞士 Bruker 公司。

2.2. 表面活性剂的合成

双甘氨酸为基的 Gemini 表面活性剂的合成:



实验过程: 于加有双甘氨酸丙酮混合溶液的三颈瓶中加入三乙胺, 二碳酸二叔丁酯, 40℃时反应 5 h 得中间物 B。将 B、EDCI、DMAP 溶解于三颈瓶中, 滴加辛胺, 在 60℃反应 20 h 得中间物 C。C 在常温下与 TFA 反应 4~5 h 得中间物 D。D、三乙胺溶液, 异氰酸正辛酯于三颈瓶中反应 5 h, 减压抽滤提纯得目标产物。

2.3. 表征

2.3.1. 核磁

用瑞士 Bruker-AV 400 核磁共振波谱仪, TMS 为内标测定目标产物的氢谱。双甘氨酸为基的 Gemini 表面活性剂的氢谱图如图 1 所示。

产物核磁氢谱表征: ¹H NMR (CCl₂D₂/CF₃COOD): δ 0.88(t, 6H, -CH₃), δ 1.30(m, 20H, CH₃-(CH₂)₅-CH₂), δ 1.57(m, 4H, CH₂-CH₂-CH₂), δ 3.25(t, 2H, CH₂-CH₂-NH), δ 3.34(t, 2H, CH₂-CH₂-NH), δ 4.18(t, 4H, CO-CH₂-NH)。从图谱中分析得到不同基团上 H 的化学位移积

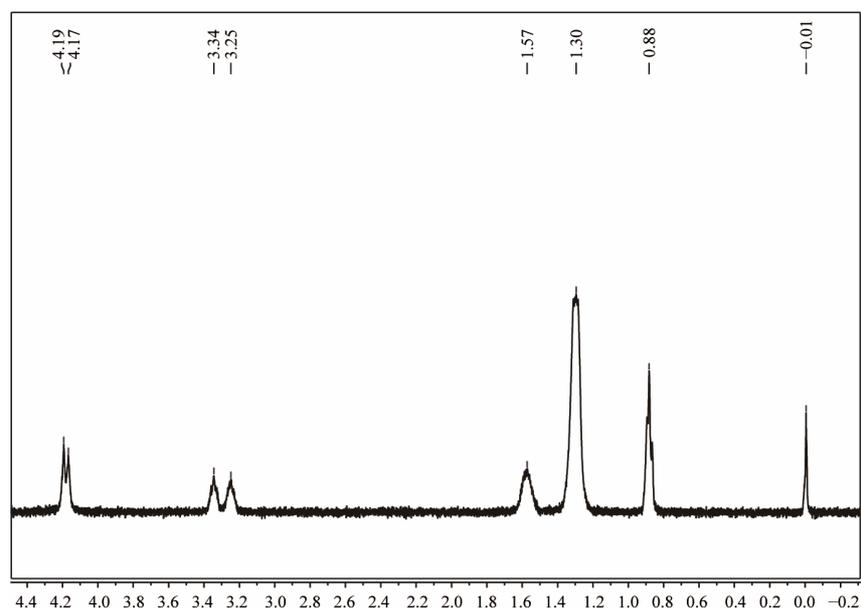


Figure 1. ¹H-NMR of Gemini surfactant
图 1. Gemini 表面活性剂 ¹H-NMR 图

分值 δ 与目标产物上的质子能够很好的吻合，证明是目标产物。

2.3.2. 熔点测定

用 X-5 型显微熔点测定仪对上述表面活性剂的熔点进行测定，结果如下：双甘氨酸二肽为基的 Gemini 表面活性剂熔点 84.5℃~85℃，产物的熔程短，说明其纯度高。

2.4. 浮选性能研究

2.4.1. 浮选机理

石英砂矿样中所含杂质主要有破碎过程中产生的微量次生铁质物，长石、叶蜡石、高岭石、云母等矿物。铁物质采用阴离子捕收剂浮选分离。铁质物的零电点为 6.5~6.7，将矿浆 pH 调到 4~5，此时石英表面带负电，赤铁矿表面带正电，阴离子捕收剂对石英没有捕收作用，只对赤铁矿产生吸附作用，达到分离目的。

对于石英砂矿物中的长石、高岭石、叶蜡石、云母等矿物，利用含 N 的双子表面活性剂做捕收剂进行分离。首先将矿物用无机酸调整 pH 至 2~3，由于石英零电点为 2，长石零电点为 1.5，当 pH 2~3 时长石表面呈电负性；同时，长石等粘土矿表面由于酸性作用生成了活化的 Al^{3+} 中心，无机酸的酸根阴离子在粘土矿物表面 Al^{3+} -(S) 区域产生特性吸附，亦使矿物表

面呈负电性。捕收剂上的 N 在酸性介质中接受质子而呈正电性，由于静电引力和分子间的作用力两者之间产生吸附，使得长石和云母等粘土矿物活化，从而被浮选和分离。与此同时，pH 为 2~3 的介质中，较高的氢离子浓度防止了多价金属阳离子活化石英，有利于长石和云母等的捕收分离。

2.4.2. 浮选流程

采用浮选分离的方法。交叉使用阴(油酸钠 - 十二烷基磺酸钠)/含 N 双子表面活性剂作为捕收剂。6501 作起泡剂兼辅助捕收剂，在一定强度的搅拌充气条件下浮选。浮选流程见图 2。

2.4.3. 实验结果与讨论

使用高分辨电感耦合等离子体质谱仪 Element2 对提纯后的石英砂矿样进行分析，分辨率 $mr > 4000$ ， $hr > 10,000$ ，灵敏度 1 ppb， $In > 106$ cps，温度 20℃，湿度 60%RH，产物结果见表 1。

从表 1 实验结果可知，杂质总含量小于 100 mg/kg，表明二氧化硅含量大于 99.99%。分析原因，其一，所采用的阴离子捕收剂具有两种成分，十八碳链的油酸钠和十二碳链的磺酸钠，两者之间产生协同效应，比起单一表面活性剂的捕收性能更为优越。其二，Gemini 双子表面活性剂与传统表面活性剂相比，结构上具有两个单一表面活性剂，通过一个连接键相连接

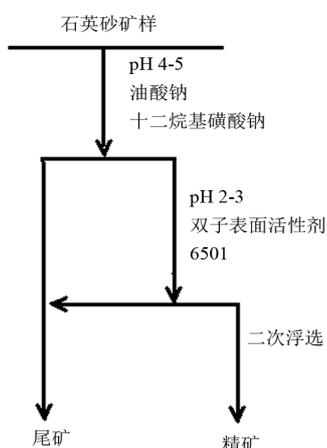


Figure 2. Flotation process of quartz sand
图 2. 石英砂矿样浮选流程

Table 1. Chemical impurities in purifying quartz
表 1. 纯化石英砂中杂质分析

检测项目	检测结果 $\mu\text{g}/\text{kg}$
B	125.3
Na	4233.8
Mo	<0.1
Sn	30.4
W	<0.1
Mg	130.8
Ai	223.9
P	204.1
Ca	497.8
Ti	89.4
Cr	90.7
Mn	86.1
Fe	563.0
Co	80.0
Ni	82.9
Cu	88.2
Zn	512.3
K	634.6
总杂质含量	<100 mg/kg

起来, 因而具有更高的表面活性, 表现在临界胶束浓度极低并且降低表面张力的能力更强等诸多方面。本项目中所合成的 Gemini, 分子上具有 4 个亚氨基, 比起通常所用的胺类阳离子捕收剂, 有更易于定向吸附矿物表面的倾向和能力; 同时分子的两个端位带有两个长链疏水基团, 比传统单烷基疏水结构具有更高的疏水性, 能够使得被吸附矿物显示强烈的疏水性, 从而易于被携载于泡沫中而提升浮选效率。其三, 所选用的 6501 不仅具有好的发泡性能, 而且具良好的稳

泡性, 同时分子所具有的酰胺结构也能对有效吸引离子化矿物表面具有相辅相成的作用。上述机理的研究工作正在进行中, 未来将进一步报道。

3. 结论

用我们所研制的双子表面活性剂作为捕收剂, 与复合阴离子表面活性剂油酸钠/磺酸钠体系使用于纯化石英砂时, 按浮选次生铁、长石、云母类粘土矿的顺序反浮选, 石英砂作为精矿留在槽底。浮选次生铁条件是: 用阴离子复配体系捕收剂, 矿浆 pH 4~5。浮选长石及云母类粘土矿的条件是: 矿浆 pH 2~3, 双子表面活性剂作为捕收剂, 6501 作为发泡剂和捕收助剂, 可以使 SiO_2 为 98.2%~98.5% 的石英砂提纯到 99.99% 以上。相关机理方面的研究, 以及将这种表面活性剂用于其他氧化矿除硅的浮选应用等研究工作, 将做进一步报道。

参考文献 (References)

- [1] 刘文刚, 魏德洲, 王晓慧等. N-十二烷基-1,3-丙二胺捕收性能研究[J]. 金属矿山, 2009, 392(2): 79-81.
- [2] X. Ma, W. J. Bruckard, R. Holmes, et al. Effect of collector, pH, and ionic strength on the cationic flotation of Kaolinite. International Journal of Mineral Processing, 2009, 93(1): 54-58.
- [3] 赵世民, 王淀佐, 胡岳华等. 一水硬铝石的 N-(3-二乙基氨基)-脂肪酸酰胺浮选[J]. 有色金属, 2004, 56(2): 84-87.
- [4] 伍喜庆, 刘长森, 黄志华. 一种铁矿物与石英分离的有效浮选药剂[J]. 矿冶工程, 2005, 25(3): 30-32.
- [5] 刘长森, 曹学锋, 胡岳华等. 十二叔胺系列捕收剂对石英的浮选研究[J]. 矿冶工程, 2009, 3: 37-39.
- [6] C. P. Massola, A. P. Chaves, J. R. Blima, et al. Separation of silica from bauxite via froth flotation. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 315-318.
- [7] L. Y. Xia, H. Zhong and G. Y. Liu. Comparative studies on flotation of ieeite, Pyrophyllite, and kaolinite with gemini and conventional cationic surfactants. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 446-453.
- [8] L. Y. Xia, H. Zhong, G. Y. Liu, et al. Flotation Separation of aluminosilicates from disperse by a Gemini cationic collector. International Journal of Mineral Processing, 2009, 92(1): 74-83.
- [9] 夏柳荫, 刘广义, 钟宏等. 十二烷基胍对铝硅矿物的浮选分离[J]. 中国有色金属学报, 2009, 3: 561-569.
- [10] F. Guan, H. Zhong and G. Y. Liu. Flotation of aluminosilicate minerals using alkyguanidine collectors. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 228-234.
- [11] M. Birinci, et al. The effect of an external magnetic field on cationic flotation of quartz from magnetite. Minerals Engineering, 2010, 23(10): 813-818.
- [12] 李仕亮, 王毓华. 胺类捕收剂对含钙矿物浮选行为的研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(5): 55-58.
- [13] 杨光. 双子表面活性剂在石英砂上的吸附规律研究[J]. 石油天然气学报, 2011, 33(1): 145-148.