季铵盐捕收剂对铝硅矿物的浮选行为

赵声贵 钟 宏 刘广义
(中南大学)

摘 要 通过单矿物浮选试验、动电位测定及红外光谱分析研究了十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基二甲基苄基氯化铵 3种季铵盐捕收剂对铝硅矿物一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为和作用机理。结果表明:在碱性条件下,以季铵盐为捕收剂可实现一水硬铝石与 3种硅酸盐矿物的反浮选分离;一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石的等电点分别为 pH6.0、3.4、2.3、3.2,随着矿浆 pH值提高,这些矿物的表面动电位均呈负增加;季铵盐捕收剂主要靠静电作用吸附在一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石表面。

关键词 一水硬铝石 硅酸盐矿物 季铵盐 浮选

Flotation Effect of Quaternary Ammonium Salt Collector on Aluminosilicate Minerals

Zhao Shenggui Zhong Hong Liu Guangyi
(Central South University)

Abstract The flotation behavior and mechanism of three quaternary ammonium salt collectors including dodecyl trimethyl ammonium chloride, hexadecyl trimethyl ammonium bromide and octadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride for aluminosilicate minerals such as diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite were studied by single mineral tests, electrokinetic potential measurement and infrared spectral analysis. The results show that in alkaline medium, the separation of diaspore from the other three silicate minerals by reverse flotation can be realized by using quaternary ammonium salts as collectors; the isoelectric points of diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite are at pH 6.0, 3.4, 2.3 and 3.2 respectively and the electrokinetic potential on their surface will negatively increase with the pH increase; and it is mainly by static adsorption that quaternary ammonium salts are adsorbed on the surface on diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite.

Keywords Diaspore, Aluminosilicate minerals, Quaternary ammonium salts, Flotation

我国铝土矿资源丰富,但其中高铝、高硅、低铝硅比的一水硬铝石型矿石占到全国总储量的 98%以上[1]。全国铝土矿的平均 Al_2O_3品位为62.98%、SiO_2品位为 11.32%,铝硅比仅 5.56[2]。由于铝硅比低,我国一般采用烧结法和混联法生产氧化铝。与处理高铝硅比铝土矿的拜耳法相比,这 2种技术存在着投资大、工艺复杂、能耗和成本高等缺点,严重地限制了我国氧化铝工业的发展。为了更有效地利用我国的铝土矿资源,需要采取经济合理的方法对一水硬铝石型铝土矿进行预脱硅处理,为拜尔法生产氧化铝提供铝硅比 >8的优质原料。

通过"八五"、"九五"、"十五"以及"973"科技攻关,国内开发出了选矿—拜尔法生产氧化铝的新工艺[3]。目前,采用正浮选脱硅已经能够使铝土矿的铝硅比达到拜尔法对原料的要求,但正浮选工艺存在药耗高、泡沫量大、精矿脱水困难等不足[4]。我国铝土矿一般一水硬铝石矿物含量在 65%左右,含硅矿物含量只有 25%左右[5],根据浮少抑多的原则,反浮选脱硅应比正浮选脱硅更具有发展前景[6]。反浮选脱硅中,一水硬铝石的选择性抑制和含硅矿物的强化捕收是 2个技术关键[7]。因此,寻求硅酸盐矿物的高效捕收剂,对选矿—拜尔法生产氧化铝具有重要意义。本课题研究十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基二甲基苄基氯化铵 3种季铵盐捕收剂对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为和作用机理。

1 矿样及试剂

一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石单矿物矿

* 国家重点基础研究发展规划项目(编号:2005CB623701)。
赵声贵(1979—),男,中南大学化学化工学院,硕士研究生,410083 湖南省长沙市。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

样分别取自河南小关、河南平顶山、浙江青田和浙江鸥海。块矿经手碎、手选后,用瓷球磨磨至 < 74 μm。化学分析和 X射线衍射分析表明一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石 4种矿物的纯度均在 90 %以上。

pH调整剂 NaOH和 HCl为分析纯;季铵盐捕收剂十二烷基三甲基氯化铵 (1231)、十六烷基三甲基溴化铵 (1631)和十八烷基二甲基苄基氯化铵 (1827)为工业品;试验用水为一次蒸馏水。

2　浮选试验

2.1　试验方法

浮选试验在 XFG3 - 35型挂槽浮选机中进行。每次称取 3 g矿样放入 50 mL浮选槽中,加入适量的一次蒸馏水后,用 HCl或 NaOH调节 pH值,再加季铵盐捕收剂并搅拌 3 min,然后浮选 4 min。泡沫产品过滤、烘干、称重,计算矿物回收率。

2.2　试验结果

季铵盐捕收剂浓度为 2×10^{-4} mol/L时,不同 pH值条件下一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选回收率见图 1～3。

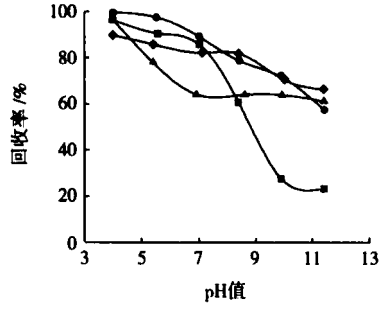


图 1　1231为捕收剂时浮选回收率与 pH的关系

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

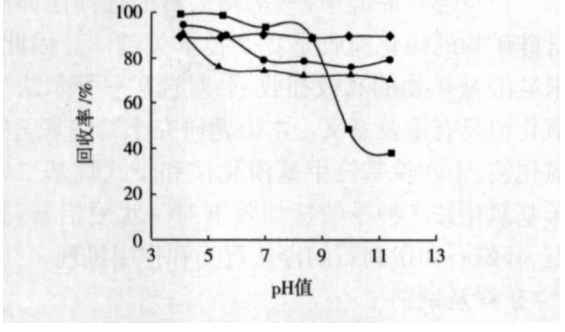


图 2　1631为捕收剂时浮选回收率与 pH的关系

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

由图 1可知:以 1231作捕收剂时,4种矿物的浮选回收率均随着 pH值的升高而降低,但高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选回收率降低得较少,而一水硬铝石的浮选回收率在 pH值大于 7后大幅度降低。

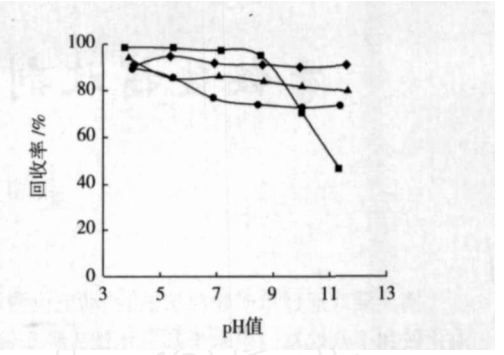


图 3　1827为捕收剂时浮选回收率与 pH的关系

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

从图 2和图 3可以看出:以 1631和 1827作捕收剂时,在酸性和中性条件下,一水硬铝石有很高的浮选回收率,但 pH值超过 8以后,一水硬铝石的浮选回收率直线下降;高岭石的浮选回收率在矿浆由酸性变为中性的过程中略有降低,但此后基本维持不变;伊利石的浮选回收率随 pH值升高很缓慢地下降;叶腊石则在整个 pH范围内均保持较高的浮选回收率。

总之,以季铵盐作捕收剂时,在碱性条件下,一水硬铝石的可浮性很差,而 3种硅酸盐矿物的可浮性良好。因此,可通过调节 pH用季铵盐实现一水硬铝石与 3种硅酸盐矿物的反浮选分离。

3　机理研究

以 1631为例,通过考察矿物表面动电位和红外光谱的变化情况研究季铵盐捕收剂对几种铝硅矿物的作用机理。

3.1　动电位分析

将矿样用玛瑙研钵研磨至约 < 5 μm,用一次蒸馏水配成固体浓度为 0.01 %的矿浆,调 pH值,加 (或不加) 5×10^{-4} mol/L 1631,经磁力搅拌器搅拌 15 min后在美国贝克曼库尔特公司产 Delsa - 440SX动电位仪上测矿物表面的动电位。

图 4所示为未经 1631作用时一水硬铝石、高岭石、叶蜡石以及伊利石 4种矿物的动电位与 pH的关系。可以看出:一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的等电点分别为 pH6.0、3.4、2.3、3.2,与文献报道值相近[8];pH值大于等电点后,4种矿物的动电位均先随着 pH值增大而迅速负增加,然后一水硬铝石的动电位在 pH值超过 8后、高岭石等 3种硅酸盐矿物的动电位在 pH值超过 6后变化趋缓。

图 5所示为 4种铝硅矿物经捕收剂 1631作用

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

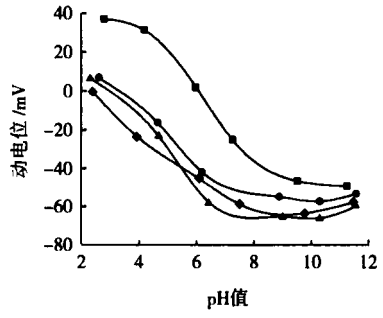


图 4　与 1631作用前矿物动电位与 pH的关系

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

后的动电位与 pH的关系。比较图 5与图 4可知:与季铵盐 1631作用后,在整个 pH范围内,4种铝硅矿物的动电位均大幅度升高,致使矿物的表面均荷正电,说明季铵盐捕收剂有很强的阳离子性,且铝硅矿物与季铵盐捕收剂的作用方式为静电吸附。

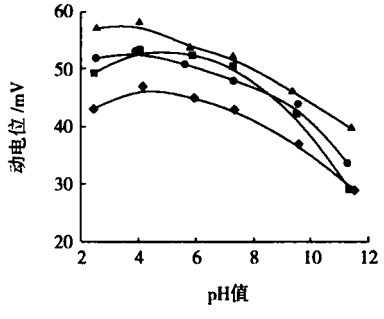


图 5　与 1631作用后矿物动电位与 pH的关系

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

3.2　红外光谱分析

将一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石 4种矿物分别用玛瑙研钵研磨至 < 2 μm,直接或与 1631作用后用 AVATAR360红外光谱仪按 KBr压片法进行红外光谱检测,结果如图 6所示。

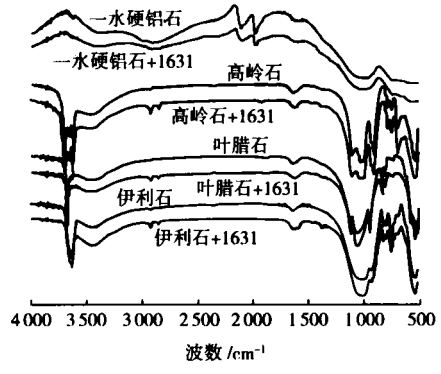


图 6　4种矿物与 1631作用前后的红外光谱

■ - 一水硬铝石;● - 高岭石;▲ - 伊利石;◆ - 叶腊石

从图 6可以看到:高岭石、叶蜡石和伊利石与 1631作用后的红外光谱中除了出现相应矿物的谱带外,在 3 000～2 800 cm^{-1}处还出现了甲基和亚甲基的伸缩振动吸收峰,表明 1631已在这 3种矿物表面发生了吸附;其它位置未见明显的峰值变化,说明 1631在高岭石、叶蜡石和伊利石表面的吸附是一种物理吸附,即静电吸附。一水硬铝石与 1631作用后的红外光谱中,一水硬铝石在 2 800～3 000 cm^{-1}处形成的宽峰掩盖了 1631在一水硬铝石表面吸附后的甲基和亚甲基峰,而其它谱带没有发生明显变化,这一现象说明 1631在一水硬铝石表面也应该是静电吸附而不是化学吸附。

4　结　论

(1) 用季铵盐阳离子捕收剂浮选一水硬铝石、高岭石、叶腊石及伊利石,在酸性条件下,4种矿物均有良好的可浮性;在碱性条件下,一水硬铝石的浮选回收率大幅度下降,而 3种硅酸盐矿物高岭石、叶腊石和伊利石则保持较高的浮选回收率。因此,以季铵盐为捕收剂,在碱性条件下可实现一水硬铝石与硅酸盐矿物的反浮选分离。

(2) 动电位测定结果表明:一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的等电点分别为 pH6.0、3.4、2.3、3.2,pH值超过等电点后,4种矿物的表面动电位均呈负增加。季铵盐捕收剂能明显改变 4种矿物的表面电性,使这些矿物在全 pH范围内均荷正电。

(3) 红外光谱及动电位测定结果表明:季铵盐捕收剂与一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石 4种矿物之间的相互作用为静电吸附。

参　考　文　献

[1] 刘广义,卢毅屏,戴塔根. 阳离子聚丙烯酰胺反浮选分离一水硬铝石和高岭石 [J]. 金属矿山, 2003, (2): 48-51.

[2] 陈建华,赵清杰. 我国氧化铝工业近十年来的技术进步及今后发展方向 [J]. 轻金属, 2000, (10): 3-7.

[3] 选矿 - 拜耳法生产氧化铝新技术研究技术经济论证报告 —— 铝 [R]. 沈阳:沈阳铝镁设计研究院, 1998.

[4] 黄传兵,王毓华,陈兴华,等. 铝土矿反浮选脱硅研究综述 [J]. 金属矿山, 2005, (6): 21-24.

[5] 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.

[6] 方启学,黄国智. 我国铝土矿资源特征及其选矿脱硅技术 [J]. 国外金属矿选矿, 2000 (5): 11-16.

[7] 胡岳华,蒋 昊,邱冠周,等. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11 (1): 125-130.

[8] Xu Zhenghe, Verne Plitt, Liu Qi. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores—A Chinese experience[J]. Minerals Engineering, 2004, 17: 1007-1015.

(收稿日期　2006-12-10)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net