新型阳离子有机硅QAS222对铝硅矿物浮选行为的研究

余新阳[1,2] 钟 宏[1] 刘广义[1] 苏晓明[1]
(1 中南大学 化学化工学院，长沙 410083；2 江西理工大学 资环学院，赣州 341000)

摘 要 考察了自行合成的新型有机硅阳离子表面活性剂QAS222对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石等4种铝硅矿物的浮选行为，并以其为铝硅酸盐矿物的捕收剂，进行了不同铝硅比的人工混合矿反浮选分离脱硅试验研究。试验研究结果表明，新型阳离子有机硅季铵盐类化合物是铝土矿反浮选脱硅的有效捕收剂；酸性条件下QAS222对一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石表现较好的捕收力，但此时反浮选分离趋势不明显；而在碱性条件下，以QAS222为捕收剂，随着矿浆pH值的上升，4种矿物的可浮性出现了不同程度的减低，尤其是当矿浆pH>9后，一水硬铝石的上浮率骤减，铝硅矿物之间表现出了良好的反浮选分离趋势；在矿浆pH值为11时，以QAS222为捕收剂，不添加其它任何抑制剂，成功地实现不同铝硅比的人工混合矿的反浮选脱硅，并获得较好的选别指标——当给矿A/S仅有2.7时，仍能获得精矿A/S为12.82，其中Al_2O_3品位77.79%、回收率69.91%的较好指标，且当给矿A/S不断增大时，精矿中的A/S，Al_2O_3的品位和回收率都有所提高。

关键词 阳离子捕收剂 反浮选脱硅 铝硅酸盐矿物 有机硅
中图分类号：TD97 文献标识码：A 文章编号：1000-8098(2010)01-0011-04

Research on Relation of Novel Organosilicon Cation Surfactant QAS222 and Aluminosilicate Mineral Flotation Behaviors

Yu Xinyang[1,2] Zhong Hong[1] Liu Guangyi[1] Su Xiaoming[1]
(1 School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083; 2 School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract The flotation behaviors of diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite were observed with novel cationic surfactant QAS222 synthesized in lab as collector. And the reverse flotation experiment of mixed minerals ore were carried out. The flotation experimental results show that novel organosilicon quaternary ammonium is an effective collector of reverse flotation desilication from bauxite in the alkaline conditions. Under acid conditions the four minerals of diaspore, kaolinite, pyrophyllite and illite have good floatability with the QAS222 collector, and the tendency in reverse flotation is not obvious. Under alkaline conditions, the recoveries of the four minerals decreased at different rates with the increase of pH value, especially at slurry pH value higher than 9 that of diaspore turn down sharply and there is an obvious tendency in reverse flotation of diaspore from the three aluminosilicate minerals. With QAS222 as collector of aluminosilicates, using NaOH to regulate pH 11, without any other reagent, the reverse flotation separation of aluminosilicates and diaspore can be carried out successfully. As the A/S of mixed minerals is only 2.7, the grade of Al_2O_3 is 77.79% in concentrate with recovery of Al_2O_3 69.91% and A/S is 12.82. The grade and recovery of concentrate all increase with increase of A/S of mixed minerals.

Key words cation collector reverse flotation desilication aluminosilicate minerals organosilicon

我国铝土矿资源丰富，其中98%以上为一水硬铝石型矿石，且70%以上的铝土矿矿石铝硅比在7以下，若要采用成本低廉拜尔法生产氧化铝，就必须对我国的铝土矿进行预脱硅，提高铝硅比。虽然铝土矿的正浮选在工业实践中已取得应用成功，但正浮选仍存在精矿上浮量大、精矿脱水难、药剂制度复杂、浮选药剂对后续产品加工影响大等一系列问题，以致影响其工业应用推广。因此，进行铝土矿反浮选研究，尤其是开发铝硅酸盐矿物的高效捕收剂对我国氧化铝工业发展有着重要意义。到目前为止，在铝土矿反浮选脱硅报道过的捕收剂主要有脂肪伯胺、酰胺、醚胺、多胺、缩合胺季胺盐、亚胺脲、酰胺基胺及其盐等[1~15]。研究表明这些药剂对铝硅酸盐具有较好的捕收力，但由于仍存在一些不足，导致工业应用相对较难。因此，研究开发铝土矿反浮选脱硅新型高效捕收剂具有重要的理论和实际意义。有机硅阳离子化合物是具有生物活性的新型表面活性剂，是一种无毒、无害、高效、安全和多功能的柔软抗菌整理剂，广泛应用于纺织、日用护理品、化工、医药、农业化学品等领域[17]，但未见其应用于浮选领域的报道。本实验考察了实验室自行合成新型阳离子表面活性剂QAS222对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石等铝硅矿物的浮选行为，并以该类新型表面活性剂为铝硅酸盐矿物的捕

收稿日期：2009-12-02
基金项目：国家973项目(2005CB623701)；国家自然科学基金资助项目(50874118)；江西理工大学重点课题

收剂，进行了不同铝硅比的人工混合矿反浮选分离脱硅试验研究。

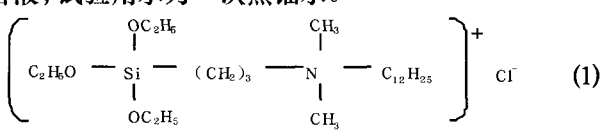
1　实验部分

1.1　*单矿物与试剂*　试验所采用的纯矿物一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石，分别来自河南小关、河南郏县、浙江青田和浙江鸥海。矿石经捣碎后，人工选取纯矿块，然后再破碎、瓷球磨，用0.074mm筛子筛分，筛下产品备用。各单矿物的化学成分分析结果见表1，4种单矿物样品的X射线衍射(XRD)分析，见图1。从表1和图1可知，这4种单矿物的主要成分分别为一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石，并且各单矿物的纯度均在95%以上，完全达到了纯矿物试验研究的要求。

表1　各单矿物的化学成分分析结果

单矿物名称	各组分含量/wt%									
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	水分	烧失量
一水硬铝石	80.98	0.78	0.29	2.84	0.01	0.046	0.007	0.025	14.06	14.5
高岭石	39.2	43.67	0.32	1.98	0.01	0.068	0.094	0.028	13.65	13.98
叶腊石	32.16	59.65	0.16	0.2	0.01	0.019	0.62	0.17	6.03	6.33
伊利石	37.71	45.97	0.14	0.21	0.01	0.068	10.2	0.22	4.51	4.85

试验所用捕收剂QAS222系实验室自行合成，属阳离子型有机硅类季胺盐类化合物，其结构如(1)式所示；pH调整剂为0.1mol/L NaOH溶液和0.1mol/L HCl溶液；试验用水为一次蒸馏水。



(1)

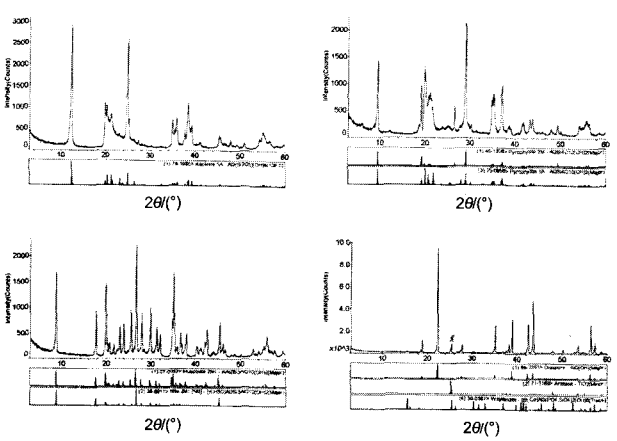


图1　4种*单矿物试验样品的*XRD图

1.2　*实验方法*　单矿物浮选试验和人工混合矿的反浮选分离试验研究均在XFG5-35型挂槽式浮选机上进行，每次称取3.0g矿物放入50mL浮选槽中，加入一定量蒸馏水，搅拌1min，然后用HCl或NaOH调节pH值，搅拌3min后加入捕收剂，搅拌3min，浮选4min，分别收集泡沫产品(尾矿)和槽底产品(精矿)，并将其分别烘干称重、计算回收率。详细实验流程见图2。

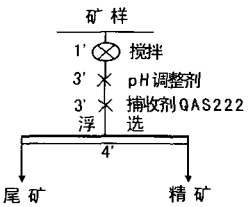


图2　浮选试验研究流程

2　结果与讨论

2.1　*QAS222的捕收性能与矿浆pH值的关系*　固定QAS222浓度为2×10^{-4}mol/L，研究在不同矿浆pH值条件下阳离子表面活性剂QAS222对一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石4种单矿物可浮性的影响，其结果见图3。

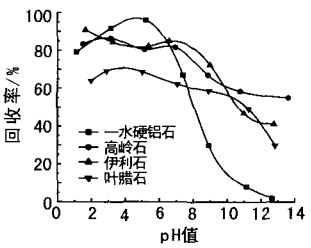


图3　*矿浆pH值与4种铝硅矿物可浮性的关系*

由图3可知，在酸性条件下，QAS222对4种矿物都表现较好的捕收力，在pH值为2~6之间一水硬铝石可浮性最好；在酸条件下，一水硬铝石上浮率随pH值的增加先升高后降低，在pH>5后回收率骤降，在pH>12后上浮率几乎为零；高岭石、伊利石、叶蜡石在酸性条件下的上浮率随矿浆pH值变化不大，其中高岭石、伊利石上浮率均在80%以上，而叶蜡石也在60%以上；在碱性条件下，随着矿浆pH值增加，3种铝硅酸盐矿物的上浮率出现一定程度的下降，但其整体上浮率均明显高于一水硬铝石，尤其是当矿浆pH>9时出现了较好的反浮选分离趋势。

2.2　*QAS222用量与矿物可浮性的关系*　为了更好的研究新型阳离子型表面活性剂QAS222对4种铝硅矿物的捕收能力，以及为实现一水硬铝石与高岭石、叶蜡石、伊利石3种硅酸盐矿物的反浮选分离提供可能，在矿浆pH值分别为9、11、13的不同碱度条件下考察QAS222用量对矿物可浮性的影响，结果分别见图4、图5、图6。

由图4、图5、图6可知，在矿浆pH值为9的条件下，随着捕收剂QAS222用量增加，4种单矿物的上浮率都在增加，当用量达4×10^{-4} mol/L时，一水硬铝石和高岭石的上浮率均在85%以上，而叶蜡石和伊利

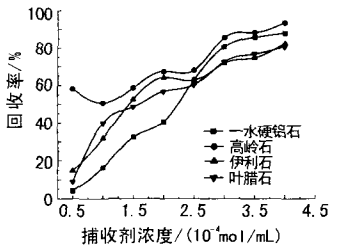


图4　QAS222用量与4种单矿物可浮性的关系(pH=9)

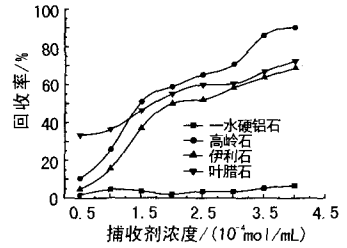


图5　QAS222用量与4种单矿物可浮性的关系(pH=11)

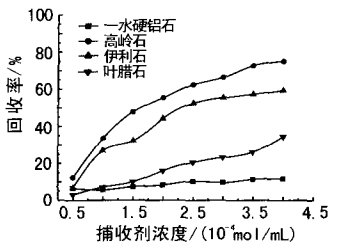


图6　QAS222用量与4种单矿物可浮性的关系(pH=13)

石的上浮率也不低于80%，此时反浮选分离趋势不明显；当矿浆pH值为11时，一水硬铝石的可浮性很差，其上浮率基本不随用捕收剂QAS222用量增加而改变，始终保持10%以下，而此时，其它3种铝硅酸矿物随捕收剂QAS222用量增加其上浮率均有所提高，当用量达4×10^{-4} mol/L时高岭石、叶蜡石、伊利石上浮率分别为90.12%、72.47%、68.74%，表现出了良好的反浮选分离趋势；在矿浆pH值为13时，各体系表现出的浮选趋势与pH值为11时基本相似，也展示较好的反浮选分离趋势，但此时由于矿浆碱度的增加，高岭石、伊利石、叶蜡石的上浮均受到一定程度的抑制，上浮率比矿浆pH值为11条件下略低。

综上所述，碱性条件下阳离子表面活性剂QAS222是铝硅酸盐的有效捕收剂，此外，可推测若要成功地实现以QAS222为捕收剂的铝土矿反浮选脱硅，则其浮选分离矿浆pH值不应低于9，综合考虑最佳反浮选分离pH值应控制在11左右，此时，既能体现良好的反浮选分离趋势，又有利于试验操作控制，工业化可行性强。

2.3　人工混合矿反浮选分离试验研究　根据前面单矿物试验可知，在pH值为11的碱性条件下，新型有机硅阳离子表面活性剂QAS222对高岭石、叶腊石和伊利石等矿物的捕收能力明显强于对一水硬铝石的，呈现出良好的反浮选分离趋势。为了进一步研究以QAS222为高岭石、叶腊石和伊利石等铝硅酸盐的捕收剂，进行铝土矿反浮选脱硅可行性，在pH值为11条件下进行了不同A/S的人工混合矿反浮选分离试验研究。捕收剂QAS222浓度为4×10^{-4} mol/L，用NaOH和HCl溶液调矿浆pH值至11，试验结果见表2。

表2　不同A/S的人工混合矿反浮选分离结果

一水硬铝石：高岭石	给矿A/S	精矿品位/%		精矿回收率/%		精矿A/S
		Al_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	SiO_2	
1：1	2.7	77.79	6.07	69.91	14.75	12.82
3：2	3.58	77.45	5.53	73.75	18.86	14.01
2：1	4.45	78.27	5.02	77.74	22.17	15.59
3：1	6.13	79.41	4.36	81.07	27.30	18.21

由表2可知，矿浆pH值为11时，阳离子型有机硅季铵盐QAS222对高岭石等铝硅酸盐矿物表现出良好的选择性和较强的捕收力，以其为捕收剂能成功实现不同铝硅比的人工混合矿的反浮选脱硅，并获得较好的选别指标；当给矿A/S仅有2.7时，仍能获得精矿A/S为12.82，其中Al_2O_3品位77.79%、回收率69.91%的较好指标；当给矿A/S不断增大时，精矿中的A/S、Al_2O_3的品位和回收率都有所提高。

3　结论

1. 单矿物浮选实验研究结果表明：酸性条件下，阳离子表面活性剂QAS222对一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石表现较好的捕收力，此时反浮选分离趋势不明显；而在碱性条件下，以QAS222为捕收剂，随着矿浆pH值的上升，4种矿物的可浮性出现了不同程度的减低，尤其是当矿浆pH＞9后，一水硬铝石的上浮率骤减，一水硬铝石和3种铝硅酸盐矿物之间表现出了良好的反浮选分离趋势；捕收剂QAS222用量与铝硅矿物可浮性的关系研究进一步表明，若要成功实现铝硅矿物的反浮选分离，矿浆的pH值不得低于9，最佳pH值为10~11。

2. 人工混合矿的反浮选分离实验研究表明：碱性条件下，新型有机硅阳离子表面活性剂QAS222是铝土矿反浮选脱硅的有效捕收剂，在矿浆pH值为11时，以QAS222为捕收剂能成功实现不同铝硅比的人工混合矿的反浮选脱硅，并获得较好的选别指标，当给矿A/S仅有2.7时，仍能获得精矿A/S为12.82，其中Al_2O_3品位77.79%、回收率69.91%的较好指标；当给矿A/S不断增大时，精矿中的A/S、Al_2O_3的品位和回收率都有所提高。

参考文献：

（下转第17页）

发生水化反应生成的类似于水泥水化产物的水硬性胶凝物质：水化硅酸钙、水化铝酸钙、钙矾石等胶凝物质均匀地包裹在各惰性颗粒周围形成网络结构，在骨料粒子间起架桥作用，提高了粒子间的黏结强度，保证了砖的强度的发展。

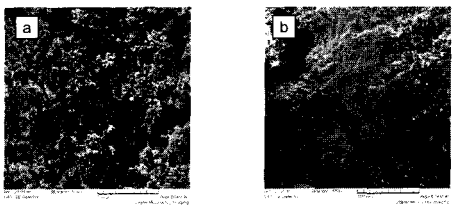


图2 原状电解锰渣、电解锰渣免烧砖试样的SEM照片

a-电解锰渣；b-电解锰渣免烧砖

3 结论

1. 电解锰渣 - 粉煤灰 - 石灰 - 水泥胶凝体系为较好配料体系，最佳配比为电解锰渣 50%，粉煤灰 30%，生石灰 10%，水泥 10%；

2. 利用电解锰渣胶凝材料，混合料配比为胶凝材料：砂 =1.0：0.9、水固比 0.14、成型压力 25MPa，能够生产出性能优良的电解锰渣免烧砖；

3. 配合料成型过程中的加压，为砖的强度的形成和发展奠定了基础；水泥、粉煤灰、石灰和电解锰渣等胶凝材料水化产生的胶凝物质使电解锰渣免烧砖的强度逐步增强。

参考文献：

[1] 夏一仁．再访“锰三角”——锰污染进入“倒计时”[J]. 中国经济周刊，2005(37)：20-23.

[2] 李启．重庆市秀山县电解金属锰行业发展现状与对策 [J]. 中国锰业，2005，23(3)：18-19.

[3] EDWIN SAFARI, GHOLAMREZA NABI BIDHENDI. Removal of manganese and zinc from Kahrizak landfill leachate using daily cover soil and lime[J]. Waste Management, 2007, 27: 1551-1556.

[4] 姚俊，周方钦，麻明友，等．电解锰生产过程中的环境污染问题及对策的研究 [J]. 吉首大学学报，1997，18(4)：60-62.

[5] 钟琼．电解锰生产废水处理技术的研究 [D]. 湖南：湖南大学，2006.

[6] 钱觉时，侯鹏坤，王智．可用于建筑材料的电解锰渣性能试验研究 [J]. 材料导报，2009，23(5)：59-61.

[7] 王智，钱觉时，卢浩．石灰对粉煤灰活性激发作用的研究进展 [J]. 粉煤灰综合利用，1999(1)：27-30.

[8] 王智，郑洪伟，钱觉时．硫酸盐对粉煤灰活性激发的比较 [J]. 粉煤灰综合利用，1999(3)：15-18.

[9] C S Poon, S C Kou, L Lam. Use of recycled aggregates in molded concrete bricks and blocks[J]. Constructi on of Building Materials, 2002(16): 281-289.

[10] 闫振甲，何艳君．工业废渣生产建筑材料实用技术 [M]. 北京：化学工业出版社，2002.

[11] 唐仁美，高保荣．免烧砖制造方法与建筑施工 [M]. 浙江：浙江科学技术出版社，1993.

[12] 卢浩，钱觉时，孟志良，等．双免无熟料粉煤灰砖的研制 [J]. 重庆建筑大学学报，1999，21(1)：46-49.

（上接第 13 页）

[1] Hu Yuehua. Progress in flotation de-silica [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(3): 656-662.

[2] Wang Yuhua, Hu Yuehua, Gu Guohua. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite [J]. Mineral Engineering, 2004, 17: 63-68.

[3] 蒋昊，胡岳华，草文庆，等．直链烷基胺浮选铝硅矿物机 [J]. 中国有色金属学报，2001, 11(4)：688-692.

[4] 杜平，曹学锋，胡岳华，等．胺类捕收剂的结构与性能研究 [J]. 轻金属，2003(1)：27-31.

[5] Zhao Shenggui, Zhong Hong, Liu Guangyi. Effect of quaternary ammonium salts on flotation behavior of aluminosilicate minerals [J]. Journal of Central South University of Technology, 2007, 14(4): 500-503.

[6] Chen Xiangqing, Hu Yuehua, Wang Yuhua. Mechanisms of flotation separation of diaspore and kaolinite by quaternary ammonium salt DTAL [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2004, 14(3): 609-612.

[7] Zhao Shimin, Wang Dianzuo, Hu Yuehua, et al. Flotation of aluminosilicates using N-(2-aminoethyl)-1-naphthaleneacetamide [J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 1031-1033.

[8] Zhao Shimin, Wang Dianzuo, Hu Yuehua, et al. The flotation behavior of N-(3-aminopropyl)-dodecanamide on three aluminosilicates [J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 1391-1395.

[9] Hu Yuehua, Cao Xuefeng, Li Haipu, et al. Synthesis of N-decyl-1, 3-diaminopropanes and its flotation properties on aluminium silicate minerals [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 417-420.

[10] 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 [J]. 中国有色金属学报，2001，11(4)：693-696.

[11] Cao Xuefeng, Hu Yuehua, Xu Jing. Synthesis of γ-alkoxy-propylamines and their collecting properties on aluminosilicate mineral [J]. Journal of Central South University of Technology, 2004, 11(3): 280-286.

[12] 赵世民，王淀佐，胡岳华，等．甲萘胺浮选铝硅酸盐矿研究 [J]. 非金属矿，2003，26(5)：34-35，62.

[13] Lu Yiping, Zhang Guofan, Feng Qiming, et al. A novel collector RL for flotation of bauxite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2002, 9(1): 21-24.

[14] Guan Feng, Zhong Hong, Liu Guangyi. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors [J].Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19: 228-234.

[15] 余新阳，钟宏，刘广义．阳离子反浮选脱硅捕收剂研究现状 [J]. 轻金属，2008(6)：6-10.

[16] Liu Guangyi, Zhong Hong, Hu Yuehua, et al. The role of cationic polyacrylamide in the reverse flotation of diasporic bauxite [J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1191-1199.

[17] 苏晓明，钟宏，余新阳．有机硅季铵盐的合成方法及应用 [J]. 河南化工，2008(25)：1-4.