

季铵盐类捕收剂在矿物浮选脱硅中的研究进展

赵媛媛¹, 徐伟^{1,2}, 石波¹, 田言², 程潜¹, 梅光军¹

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550014

中图分类号: TD923⁺.13 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)02-0034-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.02.006

摘要 我国矿产资源丰富,但随着高品质矿的持续开发利用,现存大多为难选的中低品质矿。其中低品位的铝土矿、铁矿、磷矿等含有的主要脉石矿物之一为硅质矿物,因而脱硅流程是矿物提纯的关键和重要步骤。阳离子季铵盐类捕收剂具有较强的选择性和吸附能力、高效无毒易降解、pH值适用范围广、性能稳定等特点,推动了中低品质矿浮选脱硅的广泛开发与综合利用。本文介绍了近年来国内外阳离子季铵盐捕收剂反浮选脱硅的研究进展及其作用机理,以及对阳离子季铵盐捕收剂的评价和展望。

关键词 季铵盐;脱硅;铝土矿;铁矿;磷矿;研究进展

引言

我国具有丰富的铝土矿、铁矿、磷矿等资源,但随着高品质矿的利用与消耗,现存大多为难选的中低品质矿,其中含有的主要硅质矿物为石英和硅酸盐矿物且具有细杂的嵌布结构,因此脱硅成为现阶段浮选研究的重要课题。其中,阴离子捕收剂适用条件严格,在酸性浮选试验条件下会造成机器腐蚀,阴离子反浮选工艺除使用捕收剂以外,还需要抑制剂、活化剂及pH调整剂,药剂消耗量大、消费成本高。而阳离子捕收剂能够在弱酸性或碱性条件下实现矿物的反浮选脱硅,并且具有良好的耐低温性能,可以节约大量的加热成本,降低生产成本,还具有操作简单、药剂经济、对环境友好的优点,在矿物脱硅中具有巨大浮选潜力。

传统的阳离子表面活性剂性能优异,但大多数有毒性,难以降解,易对环境造成污染。而20世纪早期就被研究出来的季铵盐捕收剂,在水中完全阳离子化,具有较强的选择性和吸附能力、高效无毒易降解、pH值适用范围广、性能稳定等特点,被人们广泛研究和开发^[1]。本文对阳离子季铵盐捕收剂在矿物浮选脱

硅领域中的研究现状进行了评述,并对未来季铵盐反浮选脱硅技术开发进行了展望。

1 阳离子季铵盐捕收剂的种类及作用机理

季铵盐类主要有烷基季铵盐、烷基吡啶盐和烷基咪唑啉盐。烷基季铵盐的通式表示见图1。

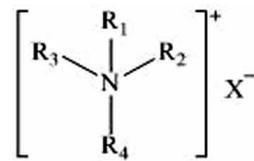


图1 烷基季铵盐通式
Fig. 1 General formula for alkyl quaternary ammonium salts

其中的R_n(其中n为1~4)可以为碳链长度12~18的烷基、甲基、羟乙基、苄基或其他含碳长链;X为卤素阴离子(常用Cl⁻、Br⁻)或酸根阴离子(NO₃⁻等)。烷基季铵盐一般由叔胺季铵化反应制得,根据其中R基的个数又分为单长链烷基季铵盐和双长链烷基季铵盐^[1]。例如,常用的单长链烷基季铵盐-十二烷基三

收稿日期:2021-01-06

基金项目:国家自然科学基金(51874221);中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室开放基金(WFKF2018-07);贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]2Y048)

作者简介:赵媛媛(1996-),女,陕西省咸阳市人,硕士,主要从事磷矿浮选脱硅方面的研究。

通信作者:梅光军(1969-),男,湖南省常德市人,教授,博士生导师,从事矿物加工工程方面的研究。

甲基氯化铵(DTAC)^[2](结构式见图2)。

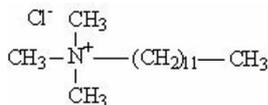


图2 DTAC结构式
Fig. 2 DTAC structured

蒋昊等^[3]对两种烷基季铵盐对钠基蒙脱石进行改性试验,其中包含双烷基季铵盐-双十二烷基二甲基氯化铵(DDAC)(结构式见图3)。

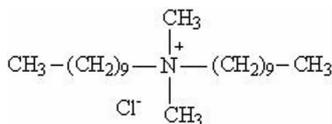


图3 双十二烷基二甲基氯化铵结构式
Fig. 3 12-12 alkyl dimethyl ammonium chloride structure formula

单链烷基季铵盐能溶于水和极性溶剂,但不溶于非极性溶剂;双长链烷基季铵盐几乎不溶于水,较溶于非极性有机溶剂。季铵盐的烷基含不饱和基团时,会增加其水溶性。

烷基吡啶盐的通式表示见图4。例如烷基苄基吡啶,曾被作为阳离子捕收剂,用于从铁矿及磷矿中分选石英^[1]。吡啶季铵盐也是一种良好的杀菌剂,可在临床方面用于杀菌消毒。

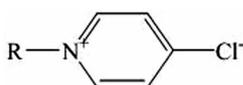


图4 烷基吡啶盐通式
Fig. 4 General formula for alkyl pyrazole salt

咪唑啉季铵盐(典型结构式见图5)能够满足生物降解,具有良好的亲水性能,可作为一种柔顺剂使用^[4]。

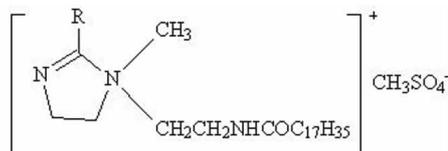


图5 咪唑啉季铵盐结构式
Fig. 5 Structural formula of imidazoline quaternary ammonium salt

龙雨薇等^[5]制备了一系列噻吩类阳离子表面活性剂(结构式见图6,其中R为C=8,10,12,14,16的烃

基),与常见的阳离子季铵盐表面活性剂相比,该噻吩类阳离子表面活性剂具有更低的临界胶束浓度及更高的表面活性。

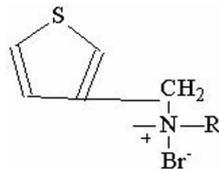


图6 噻吩类阳离子季铵盐结构式
Fig. 6 Structure formula of thiophene cationic quaternary ammonium salt

酯基季铵盐中含有酯基官能团,添加在柔顺剂中作为柔软剂,具有良好的柔软性、溶解性、润湿性和生物降解性。其在浮选方面可作为捕收剂使用,例如梅光军课题组发明了含双酯基的氯化铵阳离子表面活性剂-ZJ(结构式见图7,其中R为具有6~18个碳的烷基,R₁为具有1~4个碳的烷基)和三酯基季铵盐阳离子捕收剂(结构式见图8,其中n为任意整数且n=1~3,R为12~21个碳的直链或直链烷基,X为Br或Cl),易实现生物降解,是环境友好型的阳离子捕收剂^[6,7]。

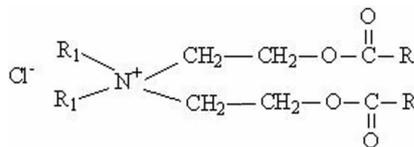


图7 含双酯基的氯化铵捕收剂-ZJ结构式
Fig. 7 ZJ structure formula for ammonium chloride collector containing diester group

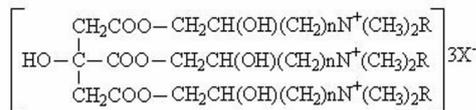


图8 三酯基季铵盐阳离子捕收剂结构式
Fig. 8 Structural formula of triester quaternary ammonium salt cationic collector

余新阳等^[8]合成了阳离子型有机硅类季胺盐捕收

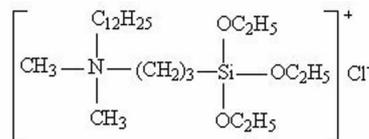


图9 有机硅类季胺盐-QAS222结构式
Fig. 9 Silicone quaternary amine salt - QAS222 structure formula

剂-QAS222(结构式见图10),并应用于铝土矿反浮选中。综上所述,季铵盐具有较高的表面活性,较好的水溶性以及较强的增溶性等优点,是浮选方面一种良好的药剂。

夏柳荫^[9]制备了一类新型 Gemini 阳离子捕收剂(结构式见图7,其中s分别为2、4和6),并将其应用于实际铝土矿中。结果得到了铝硅比9.66、Al₂O₃品位69.07%的反浮选精矿,完全满足了拜耳法的要求。

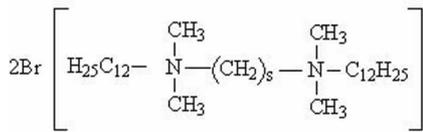


图10 Gemini 阳离子捕收剂结构式

Fig. 10 Structural formula of Gemini cationic collector

季铵盐 Gemini 表面活性剂按照共价键连接基的不同主要分为酯键季铵盐、碳碳键季铵盐、羟基季铵盐和杂环季铵盐等四种双子表面活性剂,是目前极具研究前景的一类阳离子表面活性剂^[10]。Gemini 型表面活性剂活性比普通阳离子表面活性剂高,具有较低的临界胶束浓度和特殊的流变学性质及黏弹性。

季铵盐类捕收剂在矿物表面作用包括物理吸附和化学吸附,主要为物理吸附作用,即静电吸附和半胶束吸附。低浓度季铵盐时主要与矿物表面发生静电作用,此时矿物容易脱落;而在适宜浓度或高浓度季铵盐时,矿物表面会发生半胶束吸附,此时吸附作用增强不易脱落。例如,巫侯琴^[11]利用吸附等温线等技术研究了季铵盐在高岭石表面的吸附性能。因此,0~1 mmol/L 的低浓度时,吸附量达到完全吸附是通过离子交换与静电作用共吸附;随着浓度的增加,季铵盐的吸附量与平衡浓度呈直线关系,以静电吸附为主;当浓度增大到一定范围,吸附量增加缓慢,主要以季铵盐分子间疏水缔合作用产生吸附;当浓度达到临界胶束浓度值(CMC)时,吸附达到平衡。

2 阳离子季铵盐反浮选脱硅研究现状

近年来,国内外对阳离子季铵盐反浮选脱硅技术方面作出了全面深入的研究,除了研究较多的铝土矿、铁矿和磷矿外还有菱镁矿。

2.1 铝土矿脱硅

我国拥有丰富的铝土矿资源,但其中绝大部分为一水硬铝石型铝土矿,具有低铝高硅和低A/S的特性,一般在5左右。含有的硅质脉石主要有铝硅酸盐矿物(高岭石、叶腊石、伊利石)和石英等。我国铝土矿嵌布粒度细小、矿物之间嵌布关系复杂、铝土矿中的有价

矿物一水硬铝石与脉石矿物铝硅酸盐矿物表面性质极其相似,脉石矿物硬度密度较有用矿物小,磨矿时脉石矿物首先被磨细,易造成过磨,具有脱硅难度大的选矿特征。因此,铝硅酸盐矿物的强化捕收和一水硬铝石的选择性抑制,以及矿泥的选择性分散也是铝土矿回收的难点和关键点。

2.1.1 捕收剂作用机理

XU^[12,13]等以DTAC和CTAC为捕收剂,对不同粒度的一水硬铝石和高岭石进行作用并通过分子动力学(MD)模拟研究其作用机理。结果发现,一水硬铝石PZC=6,当pH>6时,其表面呈负电,此时季铵盐静电吸附在表面;当pH<6时,季铵盐与矿物表面发生吸附,此时可能存在氢键作用。高岭石的底面分为疏水的(001)面和亲水的(001)面,且季铵盐易于(001)面发生吸附,端面有(010)面和(110)面。碱性条件下,各个面荷负点,此时疏水的(001)面吸附季铵盐相互缔合团聚,而亲水的(001)面朝外,所以高岭石难以上浮;酸性条件下,只有(001)面带负点,通过静电吸附季铵盐,从而高岭石表现为疏水上浮。高岭石粒度越小,端面数量越大,越不易吸附药剂导致浮选效果差。HAO JIANG^[14]等研究了DTAC和CTAC对伊利石颗粒的吸附性能和吸附机理。研究表明,阳离子捕收剂的碳链长度以12~14个碳为宜。捕收剂链长太短,会使捕收剂的表面活性降低,过长会降低捕收剂的溶解度,从而降低捕收能力。

陈攀等^[15]利用DTAC和十四烷基三丁基氯化铵(TTPC)对高岭石进行浮选。结果表明,当高岭石浮选回收率为98%时,TTPC药剂用量仅为DTAC的一半。原因是TTPC特殊的分子结构使得其与矿物表面之间的CH-O氢键个数更多且吸附作用更强。类似于岳彤^[16]等对DTAC和四丁基氯化铵(TBAC)在铝土矿反浮选中浮选行为的研究。结果得出,TBAC可在较低药剂浓度和较宽pH范围内有效地分离一水硬铝石与高岭石。由分子动力学模拟可知,TBAC具有大头基短烃链的结构特性,致其与高岭石表面的接触面为DTAC的3.4倍,在高岭石表面生成更多的氢键结合。具有特殊分子结构的季铵盐捕收剂可以优化其浮选效果,且性能较优于传统季铵盐捕收剂。

余新阳等^[8]考察了新型阳离子季铵盐捕收剂QAS222在一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石4种单矿物表面作用后的浮选行为,结果表明,四种矿物的零电点值分别为6.2、3.4、3.0和2.5,作用后的3种铝硅酸盐矿物的电位差均大于一水硬铝石的电位差,即QAS222在铝硅酸盐矿物表面的吸附作用显著强于一水硬铝石表面。赵声贵等^[17]对十二烷基三甲基氯

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种季铵盐捕收剂在一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石等铝硅矿物表面的浮选行为和作用机理进行了研究,结果与余新阳研究一致,在碱性条件下,一水硬铝石的浮选回收率大幅度下降,而3种硅酸盐矿物保持较高的浮选回收率,从而可实现一水硬铝石与硅酸盐矿物的反浮选分离。

季铵盐捕收剂可显著改变铝土矿中一水硬铝石、叶蜡石、高岭石和伊利石等矿物的表面电位,使其产生不同电位差,进而影响其可浮性,从而实现铝土矿反浮选脱硅。

2.1.2 捕收剂种类

(1) 传统季铵盐表面活性剂

胡岳华等^[18,19]采用DTAL进行反浮选脱硅中,煤泥粒度在0.01 mm明显影响反浮选阳离子捕收剂性能,而脱泥后,对“九五”科技攻关连选样进行脱硅,原矿铝硅比为5.67,反浮选后得到铝硅比10.52, Al_2O_3 回收率为85.04%的精矿。对“973”新连选样进行脱硅,原矿铝硅比为5.72,反浮选得到铝硅比10.04, Al_2O_3 回收率为85.76%的精矿,表明新型阳离子捕收剂对不同矿样良好的捕收性和适应性。矿泥本身带负电荷,易与阳离子捕收剂结合,降低药效,当原矿经选择性分散脱泥后再进行反浮选,可获得良好的分选指标。

FolcyE等^[20]在一水硬铝石型铝土矿中,以溴代十六烷基吡啶盐浮选硅酸盐脉石矿物,结果表明,高岭石的去除率最高可达80%~90%。Sasaki Hiroshi^[21]采用一种季铵盐作为浮选捕收剂,在矿浆pH ≥ 9 范围内,可选择性地除去氧化铝矿中大部分的含硅矿物。这种季铵盐捕收剂还可用于铝土矿、含黏土的低品位铝土矿、红土矿、明矾页岩和白榴石等含氧化铝丰富的矿物的浮选,都可得到较高的回收率。

(2) 新型(复合)季铵盐类表面活性剂

铝土矿反浮选工艺的迅速发展促进了新型季铵盐捕收剂和新型复合季铵盐捕收剂的研制。例如,周苏阳^[22,23]对铝土矿新型反浮选季铵盐捕收剂TR和常用季铵盐1231的捕收能力进行对比。结果表明,TR具有更大的选择性和更大的pH范围。由pH与吸附量关系图可知,TR在pH=4左右时,在高岭石表面的吸附量达到最大值 3.9×10^{-6} mol/g,TR在pH=6左右时在一水硬铝石表面的吸附量达到最大值 2.5×10^{-6} mol/g,这就是相同效果下TR药剂用量比1231约少50%的原因所在。

王毓华^[24]等发明了一种复合型季铵盐类阳离子表面活性剂,烃链长度为12~18个C,含有多种官能

团(主要官能团见图11,其中阴离子为Br、Cl或I),具备高选择性和强捕收能力,适应的矿浆pH范围为4~11,且可在4~35℃环境下进行浮选。适合于从磁铁矿、赤铁矿及钛铁矿等铁矿石和铝土矿等含硅酸盐矿物的矿石中反浮选分离硅酸盐矿物。

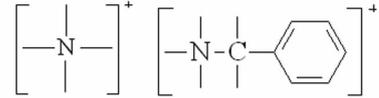


图11 复合型季铵盐主要官能团

Fig. 11 The main functional group of compound quaternary ammonium salt

程平平^[25]对有机硅季铵盐复合阳离子捕收剂的合成进行了研究,成功合成了新型季铵盐类QAX系列捕收剂,研究了其对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为。发现复合型阳离子捕收剂与一水硬铝石之间主要存在静电作用,与硅酸盐矿物的作用除了静电吸附还有化学作用。新型季铵盐捕收剂优化了传统阳离子捕收剂在矿物上的吸附作用,除了物理作用也可能带来化学作用,增强吸附能力。

(3) Gemini型季铵盐类表面活性剂

Gemini表面活性剂又称双链表面活性剂,是新型表面活性剂的代表,在分子生物技术、医药、环境修复及纳米材料领域也有相关应用。季铵盐型双子表面活性剂性能优良,是目前极具研究前景的一类阳离子表面活性剂^[10]。钟宏^[26]发明了一种双季铵盐类捕收剂,对高岭石、伊利石、叶蜡石和石英具有强捕收能力,适合从铝土矿或铁矿石中反浮选分离出硅酸盐矿物,且适宜的矿浆pH范围较广,为5~13。XIAYIN LIU^[27]等以双子表面活性剂12-4-12为捕收剂,在pH=6、捕收剂浓度 3.5×10^{-4} mol/L的条件下,伊利石、叶蜡石和高岭石的最佳回收率分别为99.2%、91.7%和99.6%。微极性和接触角研究表明,二聚型表面活性剂比单体具有更低的CMC值,在矿物/溶液界面具有更好的疏水性。ZHIQIANG HUANG等^[28]通过红外光谱分析和Zeta电位测量证明了新型Gemini双季铵盐捕收剂BDDA与EDDA在三种铝硅酸盐之间的吸附作用主要是以物理静电吸附和氢键相互作用存在,在PH=8,捕收剂用量 3.5×10^{-4} mol/L时,BDDA捕收剂对高岭石、叶蜡石、伊利石回收率最高可达99.8%、98.5%和92.5%,EDDA捕收剂回收率最高可达99.7%、93.3%和90.2%,BDDA的捕收能力强于EDDA。黄志强课题组还研发了吗啉季铵盐型Gemini表面活性剂(结构式见图12,其中 R_1 和 R_2 是 $C_8 \sim C_{20}$ 的烷基; R_3 是 $C_2 \sim C_{10}$ 的亚烷基;X是Cl、Br或I),强化

了在铝土矿和铁矿石中反浮选脱硅的应用^[29]。

Gemini 型季铵盐捕收剂与普通季铵盐相比,具有较低的临界胶束浓度值(CMC)、更强的表面活性和溶解性。其独特的性能以及比传统阳离子捕收剂强大的活性展现出了其良好的发展前景,越来越受到人们的关注。

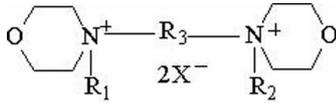


图 12 吗啉季铵盐型 Gemini 表面活性剂结构式

Fig. 12 Structure formula of morpholine quaternary ammonium Gemini surfactant

季铵盐在铝土矿中的应用较多,为提高铝土矿的铝硅比,利用拜耳法工艺对铝土矿进行反浮选脱硅是当前最具前景的工艺手段。季铵盐具有较强的吸附能力且性能稳定,其高效无毒易降解的特点为今后的研究重点。开发出具有高效选择性的捕收剂仍为今后的研究方向,组合药剂的研究使得传统药剂克服单一使用时的缺点,另外,对一水硬铝石具有更高效选择性的抑制剂的研究以及对矿泥的分散和选择性脱除也具有重要意义。

2.2 氧化铁矿脱硅

我国的铁矿资源较为丰富,但氧化铁矿(一般包括褐铁矿、赤铁矿、磁铁矿等)中含有部分石英及硅酸盐矿物,具有嵌布结构复杂、嵌布粒度较细等特点。铁矿中的硅质脉石矿物硬度小于有用矿物,在磨矿过程中容易造成浮选恶化。对此,国内外对铁矿浮选脱硅进行了大量研究。

氧化铁矿的反浮选脱硅,实际上就是利用捕收剂将氧化铁矿中的石英或硅酸盐矿物等含硅矿物浮选分离出来。其中,季铵盐捕收剂具有良好的浮选性能。例如,张泾生等利用分子中含有 1~3 个季铵基的季铵盐来反浮选赤铁矿,得到精矿含 Fe 71.7%~71.8%、含 SiO₂ 0.2%~0.25%,效果都比常用的伯胺和醚胺强^[30]。专利 CN1347345A 公布了一种季铵盐化合物作为反浮选捕收剂,但需要加入铁矿石沉淀剂。美国专利 US3960715 利用十二烷基三甲基氯化铵阳离子捕收剂从铁矿石中分离出硅脉石组分。陈玉花课题组克服了添加辅助调整剂和精矿回收率低等问题,发明了一种复合型季铵盐阳离子硅酸盐矿物捕收剂用于微细粒铁矿石的提铁降硅,达到了显著的除杂目的^[31]。

2.2.1 捕收剂作用机理

梅光军^[32-37]课题组设计合成了一系列新型阳离

子季铵盐捕收剂,例如:M302-B(结构式见图 13)、M-3、MZ-3、M-N、M-331、M-201(结构式见图 14)等,在铁矿石提铁降硅方面取得了良好的效果。其中,M302-B 与石英作用后,在 2 922 cm⁻¹、2 852 cm⁻¹ 处有甲基、亚甲基基团的伸缩振动峰;1 734 cm⁻¹ 处有酯基(C=O)基团的伸缩振动峰,1 576 cm⁻¹ 处有芳香族(C=C)基团或(N=N)基团的伸缩振动峰;1 462 cm⁻¹ 处有甲基、亚甲基基团的弯曲振动吸收峰。结果表明,M-302B 在石英表面除物理吸附与氢键作用外还存在一定的化学吸附。由电荷分布强弱情况可知,M-302B 具有较强的正电性,易于与矿物表面发生静电吸附作用,从而改变矿物疏水性。量子化学计算表明,M-302B 与十二胺的 ΔE 值均小于 6 eV,且 M-302B 的 ΔE 小于十二胺的 ΔE,说明 M-302B 阳离子具有更高的反应活性和更强的捕收能力。

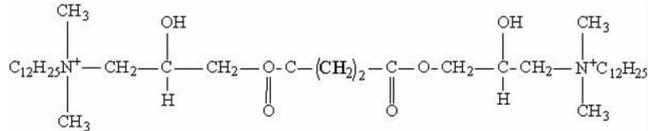


图 13 M302-B 结构式

Fig. 13 Structure of M302-B

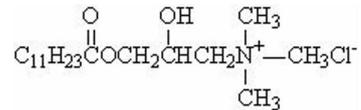


图 14 M-201 结构式

Fig. 14 Structure of M-201

翁孝卿等^[38]通过两步合成法合成了四种含有不同碳链长度的不对称型双子季铵盐捕收剂 1-M-12、1-M-14、1-M-16、1-M-18(结构式见图 15,其中 n=12,14,16,18)。由动电位分析可知,在 pH(3~11) 范围内,分别加入新型不对称型季铵盐捕收剂与传统药剂十二胺,此时石英的 Zeta 电位由负值整体正移,且新型药剂 1-M-14 对石英表面 Zeta 电位的改变幅度最大,pH=7 时,Zeta 电位由 -52.64 mV 提高至 69.34 mV,变化幅度为 121.98 mV。而十二胺只有在中性或弱碱性条件下,才有较强的吸附能力,pH=9 时,Zeta 电位由 -49.74 mV 上升至 12.23 mV,变化幅度为 61.97

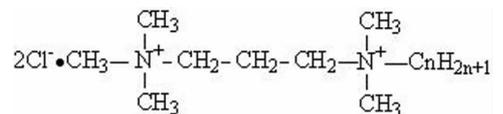


图 15 不对称型双子季铵盐捕收剂结构式

Fig. 15 Structure of asymmetric Gemini quaternary ammonium salt collector

mV。由红外光谱分析可知,石英在吸附药剂后,红外光谱在 $2\ 849 \sim 2\ 953\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了甲基 ($-\text{CH}_3$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的伸缩振动吸收峰,表明石英与新型药剂之间存在物理吸附和氢键作用,新型药剂对石英表面的吸附强于十二胺。

新型季铵盐捕收剂与传统捕收剂相比较,在矿物表面的作用除了物理吸附还有一定的化学吸附,从而具有更高的反应活性和更强的捕收能力,且消泡速度快,易实现生物降解能力,具有优良的耐低温性能,有较好的应用前景。

2.2.2 捕收剂种类

(1) 传统季铵盐表面活性剂

Otávia Martins Silva Rodrigues^[39] 利用十二烷基三甲基溴化铵作为捕收剂,在 pH 值 4 ~ 10 范围内实现了高岭石和赤铁矿的分离。传统药剂的单独使用浮选铁矿中的硅杂质效果较差,将其与其他季铵盐进行组合复配能有效提高精矿品位与回收率。

(2) 季铵盐组合药剂

YUHUA WU^[40] 使用新型混合季铵盐捕收剂(十二烷基和十六烷基季铵醋酸盐)对铁矿进行了反浮选脱硅的试验研究。结果表明,在 pH = 6 ~ 12 时,新型混合季铵盐的捕收能力与十二胺相当,但选择性更好。新型组合药剂在获得与十二胺相近的铁品位前提下,铁回收率提高了 8.32%,对硬水也有较好的适应性,铁精矿品位在 69% 以上,回收率 90% 以上。复合季铵盐更有利于吸附在石英表面,增加了石英的疏水性。徐冰^[41] 对十二胺、XK-1(双十二烷基叔胺类捕收剂)和 XK-2(十二烷基季胺类捕收剂)进行了单一药剂与两两组合药剂捕收性能的研究。研究表明,当 $m(\text{XK-1}) : m(\text{XK-2}) = 2 : 8$ 时效果最佳,浮选指标高于单一十二胺,且消泡效果也优于十二胺。其中,对弓长岭选矿厂给矿进行浮选处理,获得精矿铁品位与精矿铁回收率分别为 67.23% 和 80.84%; 对齐大山选矿厂给矿进行浮选处理,获得精矿铁品位和精矿铁回收率分别为 67.48% 和 81.51%。彭道胜等^[42] 将十二胺与合成的新型季铵盐捕收剂 PDS-18 作为组合捕收剂对武钢磁铁矿进行反浮选试验,结果显示,浮选数据较单一十二胺效果好,精矿回收率提高了 10 个百分点。且 PDS-18 对温度变化的敏感度低,有更好的环境适应性。

组合药剂既可以克服单一药剂的局限,又可以发挥多种药剂之间的协同作用,是一种提高药效的有效方法。混合季铵盐捕收剂具有较好的适应性,是铁矿反浮选脱硅的有效捕收剂。

(3) Gemini 型季铵盐表面活性剂

双链表面活性剂在铁矿中有同样作用,ZHIQIANG HUANG 等^[43] 以 9 : 1 的比例合成了磁铁矿和石英混合物,并以 Gemini 季铵表面活性剂乙烷-1,2-双(二甲基十二烷基溴化铵)(EBAB)(结构式见图 16)作为捕收剂进行了微浮选试验。浮选结果表明,EBAB 比 DAC 具有更强的捕集能力和石英选择性,且红外光谱和 zeta 电位测试结果表明,EBAB 与石英和磁铁矿的相互作用主要是静电吸引。EBAB 特有的强表面活性,使其成为铁矿反浮选脱硅的重要捕收剂。

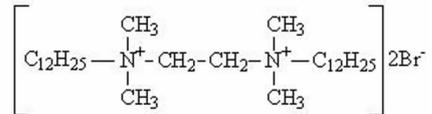


图 16 EBAB 结构式

Fig. 16 Structure of EBAB

(4) 季铵盐离子液体型表面活性剂

最近,离子液体的研究成为学术界的热点内容,由于其具有较宽的液态温度范围、良好的物理和化学稳定性、良好的溶解能力、较大的极性可调控性以及近似于零毒性等优越特性,因而具有广阔的应用前景。季铵盐型作为一种主要的离子液体,为浮选增添了新的内容,提供了新的机遇。例如,Sahoo H^[44] 将离子液体 Aliquat-336 ($\text{C}_{25}\text{H}_{54}\text{ClN}$) 首次用于浮选分离石英和赤铁矿。在用 Aliquat-336 作石英捕收剂,得到铁精矿铁含量和回收率分别为 63.65% 和 85.88%。浮选低品位带状赤铁矿石英岩时,结果从含铁 38% 的矿石中得到品位达 65%、回收率达 60% 的铁。精矿梅光军课题组研发了新型季铵盐离子液体阳离子捕收剂^[45](结构式见图 17),具有易溶解于水、选择性好、捕收性强的优点,而且在不添加抑制剂的情况下仍能具有较好的浮选效果,季铵盐离子液体发展推动了氧化矿浮选脱硅的发展,成为今后氧化矿的研究重要方向之一。

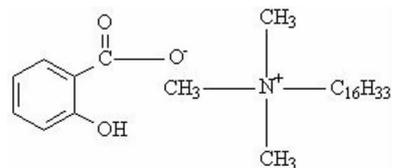


图 17 季铵盐离子液体结构式

Fig. 17 Structure of quaternary ammonium salt ionic liquid

铁矿反浮选脱硅中,季铵盐表现出良好的耐低温性、选择性和对 pH 较强的适应性,且具有优于传统药剂的捕收性能和泡沫性能。细泥同样对铁矿反浮选带有影响,采用良好的脱泥方法(例如选择性絮凝等)应用于今后的生产中,可得到良好的效果。离子液体良

好的性能应用在铁矿反浮选脱硅中,具有广阔的应用前景,是今后浮选脱硅的重要研究方向。

2.3 磷矿脱硅

我国磷矿资源较为丰富,尽管资源总储量仅次于世界第一的摩洛哥,占总资源储量 4.56%,但我国磷矿石平均品位大多仅在 17% 左右, P_2O_5 品位高于 30% 的富矿仅占总储量的 8% 左右^[46]。我国磷矿大多属于低品位钙质类磷矿即胶磷矿,各类矿物嵌布粒度细且嵌布结构复杂,主要脉石矿物是石英等硅质矿物,因此脱除硅质矿物进行富集磷精矿是磷矿开发利用的关键要素。磷矿的浮选一般分离磷矿以及其中的白云石和硅酸盐,有正浮选、反浮选、正反浮选联合、反正浮选联合和双反浮选联合工艺。其中双反浮选中脱镁工艺已较为成熟,而季铵盐捕收剂用于脱硅的研究相对较少。

韩增辉^[47]等研究了 4 种不同链长的季铵盐捕收剂($C_{12}QN$ 、 $C_{14}QN$ 、 $C_{16}QN$ 、 $C_{18}QN$)对石英的浮选行为。当 pH 为 6.0~8.0、浓度为 0.1 mmol/L 时,4 种捕收剂对石英均具有较强的捕收能力,且差别不大。在石英表面主要以物理吸附和氢键的形式存在。刘养春^[48]对胶磷矿脱镁之后,用引入强疏水性有机硅基团的十二胺分子合成出的十二烷基三甲基硅基氯化铵反浮选脱硅,结果发现分选性比十二胺、醚胺好且消泡较快。原矿 P_2O_5 品位为 20.63% 时,双反浮选后得到磷精矿 P_2O_5 品位和回收率分别为 31.12% 和 73.13%。刘养春课题组还合成了一种季铵盐阳离子反浮选脱硅捕收剂,在湖北某低品位钙质胶磷矿试验中进行一次粗选,得到磷精矿品位和回收率分别为 31.55% 和 79.73%^[49](结构式见图 18,其中, R_1 、 R_2 和 R_3 可以是 $C_1 \sim C_4$ 的烷基)。

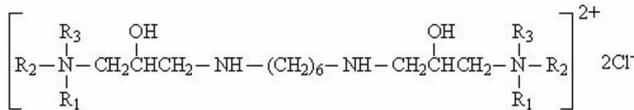


图 18 季铵盐阳离子反浮选脱硅捕收剂结构式
Fig. 18 Structure of quaternary ammonium salt cationic reverse flotation desilication collector

饶峰等^[50]合成了一种胶磷矿脱镁后再反浮选脱硅的捕收剂。该捕收剂 pH 适应范围广(3~10),选择性好,浮选过程泡沫性质良好易消泡,主要是该捕收剂不用在脱镁后加调整剂来改变矿浆 pH 值,简便了试验流程并节省了药剂。徐伟等^[51]合成了一种硅钙质磷矿反浮选脱硅组合捕收剂。该捕收剂原料来源广泛,价格低廉,配置药剂步骤简便,药剂捕收性能良好,脱硅泡沫易消且可在低温环境下实现高效浮选脱硅,

是硅钙质磷矿反浮选脱硅的良好药剂。

郭磊^[52]等以大豆油酸为原料,经一系列反应合成了一种新型阳离子型磷矿浮选捕收剂-季铵盐羟肟酸(结构式见图 19,其中 R 为 Me 或 Et),并将其应用于湖北某中低品位磷矿的浮选试验。季铵盐羟肟酸这类捕收剂是以长脂肪链作为疏水端,季铵盐与羟肟酸酯作为亲水端的一类表面活性剂。季铵盐具有阳离子性质,可以与表面负电荷的硅质脉石形成离子对,有阳离子干扰小的优势;羟肟酸对金属离子有较强的螯合能力,尤其是对具有极化能力的金属离子选择性好,适于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分离^[53]。效果优于相同条件下的传统脂肪酸类捕收剂且原料成本低来源广泛,具有很好的工业化应用前景。潘志权等^[54]拥有合成季铵盐羟肟酸磷矿捕收剂的专利(结构式见图 20,其中 R_1 为 $C_{10} \sim C_{22}$ 的碳链, R_2 为 Me 或 Et)。羟肟酸片段增强了对有极化能力的金属离子的选择性,同样提高了对 Ca^{+} 、 Mg^{2+} 的螯合能力,改善了表面活性。

将季铵盐和羟肟酸同时引入到表面活性剂分子的亲水端,会接收两者的优势,增强对硅质脉石的捕收力,提高磷矿脱硅、脱镁的效率。

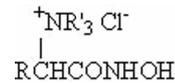


图 19 季铵盐羟肟酸结构式
Fig. 19 Structure of quaternary ammonium salt hydroxamic acid

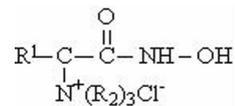


图 20 季铵盐羟肟酸磷矿捕收剂结构式
Fig. 20 Structure of quaternary ammonium salt hydroxamic acid phosphate ore collector

Snow Robert E^[55]等用季铵盐阳离子捕收剂与煤油组合作为含硅矿物捕收剂,用磷酸脂盐作为抑制剂,可从矿石颗粒大小约 0.6~1.2 mm 的含硅磷矿石中选择性浮出含硅矿物。Hanna、Hanna Shafick^[56]使用细晶磷灰石、方解石和石英的纯矿物分别研究了溴化十六烷吡啶(CPB)和溴化十六烷基三甲基铵(CTAB)两种季铵盐以及十二烷基伯胺醋酸盐(DAA)和十六烷基伯胺醋酸盐(CAA)两种伯胺盐的浮选性能,发现季铵盐浮选效果好于伯胺盐,利用季铵盐浮选硅质、硅钙质和钙质 3 种胶磷矿,硅质磷灰石品位由 18.1% 提升到 29.8%,硅钙质胶磷矿品位由 17.0% 提升到了 27.3%,而对钙质胶磷矿的浮选分离效果不明显,说明季铵盐类捕收剂对硅质脉石有较好的选择性,适用于胶磷矿反浮选脱硅。

磷矿浮选脱硅包括正浮选、反浮选、正反浮选联合、反正浮选联合和双反浮选联合工艺。其中双反浮选中脱镁工艺已较为成熟,而季铵盐捕收剂用于脱硅的研究相对较少,具有很大的发展空间。其中,新型阳离子型磷矿浮选捕收剂-季铵盐羟肟酸合成,接收了季铵盐和羟肟酸两者的优势,增强对硅质脉石的捕收力,提高磷矿脱硅、脱镁的效率,为磷矿反浮选脱硅开拓了一条新思路。在脱镁之后再行脱硅的试验,脱镁药剂的残留对其后进行的脱硅流程有一定的影响,简便且高效的脱药或洗矿工艺的研究具有重要意义。

2.4 菱镁矿脱硅

菱镁矿是我国重要矿产资源之一,是制备耐火材料重要原料。菱镁矿选矿主要是浮选出其中的白云石和石英及少量的硅酸盐矿物等脉石矿物。菱镁矿反浮选捕收剂一般采用十二胺或改性十二胺以及与十二胺的组合药剂,少部分用到季铵盐捕收剂。

马超^[57]分别以自制咪唑类季铵盐(结构式见图 21,其中 R 为 C_nH_{2n+1},X 为 Cl、Br 或 I)和改性十二胺盐酸盐、十二胺作为捕收剂对菱镁矿反浮选进行了研究。其中自制咪唑类季铵盐作为捕收剂时,得到的最佳试验结果为精矿 MgO 的品位和回收率分别为 53.65% 和 88.21%,SiO₂ 品位为 1.71%,CaO 品位为 2.16%,有效去除了其中的含硅矿物。

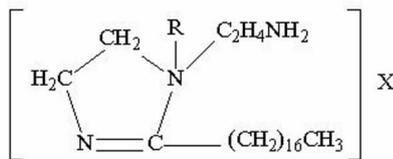


图 21 自制咪唑类季铵盐结构式

Fig. 21 Structure of imidazoles quaternary ammonium salts were prepared

康坤红等^[58]分别采用十二胺、十六烷基三甲基溴化铵及合成的新型咪唑类季铵盐为捕收剂,对某低品位菱镁矿进行反浮选提纯工艺。结果表明,相同条件下,十二胺为捕收剂时,MgO 品位及回收率分别为 42.59% 和 81.21%;十六烷基三甲基溴化铵为捕收剂时,MgO 的品位及回收率分别为 45.06% 和 84.75%;咪唑类季铵盐为捕收剂时,MgO 的品位和回收率分别为 44.59% 和 85.54%。十六烷基三甲基溴化铵为捕收剂时菱镁矿的品位最高,咪唑类季铵盐为捕收剂时菱镁矿的回收率最高,与传统药剂相比,季铵盐类浮选效果最好。

Brezúni I 等^[59]考察了新型 Gemini 阳离子表面活性剂-BDDAB(结构式见图 22)在菱镁矿反浮选脱硅

中的应用情况,并与传统捕收剂伯十二胺(DA)和叔二甲基十二胺(DDA)进行了比较。电动测量表明,合成的 Gemini 表面活性剂对石英的 Zeta 电位有很强的影响。三种药剂的效果下降顺序为: BDDAB > DA > DDA。实验室泡沫浮选试验证实, Gemini 表面活性剂的捕收能力比两种常规捕收剂都有提高。脱硅效率依次为: BDDAB > DA > DDA。在 SiO₂ 含量方面,最低浓度的 Gemini 表面活性剂效果优于传统捕收剂的四倍。

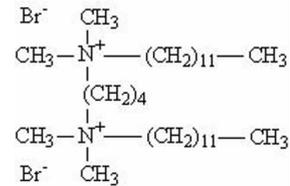


图 22 BDDAB 结构式

Fig. 22 Structure of BDDAB

季铵盐在菱镁矿浮选脱硅方面应用较少,但效果优于传统药剂。在铝土矿、铁矿及磷矿中应用的季铵盐可以用于菱镁矿中,尤其是季铵盐之间的有效组合药剂,可使得结果“1 + 1 > 2”。除此之外,开发出新型高效的季铵盐捕收剂同样具有重要意义。

3 阳离子反浮选捕收剂研究方向及前景

(1) 研制与开发出更高效的季铵盐捕收剂至关重要,将用于铝土矿和铁矿的季铵盐药剂运用到其他矿中,探索最佳方案也非常重要。

(2) 单一传统药剂无法达到预期效果时,除了使用季铵盐药剂还可以运用传统药剂与季铵盐的组合药剂,组合用药的使用既可以克服单一药剂的局限,又可以发挥多种药剂之间的协同作用,具有提高药效的效果。

(3) 季铵盐离子液体的发展拓展了季铵盐浮选脱硅的研究领域,大大改善化学化工生产过程中的环境污染问题,是今后重要的研究方向之一。

近年来,我国在矿物反浮选脱硅方面进行了大量的研究工作,其中季铵盐捕收剂运用技术在理论方面已较为成熟,在浮选试验中也取得了一定的成果,成为现今重要的研究方向之一。随着阳离子季铵盐捕收剂在反浮选脱硅工艺中日益的成熟与发展,将极大推动我国矿业工作的发展及各企业的长远效益和资源与环境的保护。

参考文献:

- [1] 杨耀辉,张裕书,刘淑君. 季铵盐类表面活性剂在矿物浮选中应用[J]. 矿产保护与利用, 2011(6): 108-112.
- [2] 徐龙华,蒋昊,董发勤,等. DTAC 对不同粒级高岭石浮选行为的影响

- [J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(5): 832-837.
- [3] 蒋昊, 尹静梅, 李慎敏. 单、双十二烷基季铵盐改性钠基蒙脱石的试验与理论研究[J]. 分子科学学报, 2020, 36(5): 361-367.
- [4] 翁孝卿. 新型季铵盐脱硅浮选阳离子捕收剂的定向合成与定量构效关系研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
- [5] 龙雨薇, 蒋晓慧. 咪唑类阳离子表面活性剂的制备及其表面活性研究[J]. 西华师范大学学报(自然科学版), 2020, 41(2): 179-184.
- [6] 梅光军, 翁孝卿, 李莹雪, 等. 一种环境友好型胺类阳离子捕收剂及其使用方法: CN201010126892. 1[P]. 2010-09-01.
- [7] 梅光军, 朱晓园. 一种三酯基季铵盐阳离子捕收剂及其制备方法和应用: CN201510047541. 4[P]. 2015-05-27.
- [8] 余新阳, 钟宏, 刘广义, 等. 铝土矿反浮选新型阳离子有机硅类捕收剂 QAS222[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(7): 1865-1872.
- [9] 夏柳荫. 双季铵盐 Gemini 捕收剂对铝硅酸盐矿物的浮选特性与机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2009: 105-117.
- [10] 郭乃妮, 古元梓. 季铵盐型阳离子双子表面活性剂的合成研究进展[J]. 化学研究与应用, 2019, 31(8): 1410-1415.
- [11] 徐龙华, 蒋昊, 巫侯琴, 等. 季铵盐在高岭石表面的吸附特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013(11): 4379-4384.
- [12] LONGHUA XU, YUEHUA HU, FAQIN DONG, et al. Effects of particle size and chain length on flotation of quaternary ammonium salts onto kaolinite[J]. Mineralogy & Petrology, 2015, 109(3): 309-316.
- [13] 徐龙华. 季铵盐捕收剂对不同粒级铝硅矿物浮选行为及吸附机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [14] JIANG HAO, GAO YA, YANG QINHONG, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of dodecyltrimethyl ammonium chloride and cetyltrimethyl ammonium chloride on illite flotation[J]. Powder Technology, 2018, 331: 218-225.
- [15] 陈攀, 孙伟, 岳彤. 季盐在高岭石(001)面上的吸附动力学模拟[J]. 中国矿业大学学报, 2014, 43(2): 294-299.
- [16] 岳彤, 孙伟, 陈攀. 季铵盐类捕收剂对铝土矿反浮选的作用机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2872-2878.
- [17] 赵声贵, 钟宏, 刘广义. 季铵盐捕收剂对铝硅矿物的浮选行为[J]. 金属矿山, 2007(2): 45-47.
- [18] 胡岳华, 王毓华, 王淀佐, 等. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 10-255.
- [19] YUHUA WANG, YUEHUA HU, XIANGQING CHEN. Aluminum-silicates flotation with quaternary ammonium salts[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Jun. 2003, 13(3): 715-719.
- [20] FOLCY E, TITTLE K. Removal of iron oxides from bauxite ores[J]. Inst. Mining. Met. Proc., 1971, 239: 59-65.
- [21] SASAKI H, NIBU M. Method for removing silica-containing material from alumina-containing ore; JP07047301[P]. 1993-08-05.
- [22] 周苏阳. 季铵盐与铝硅矿物的界面作用基础[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [23] 周苏阳, 孙伟, 陈攀, 等. 铝土矿反浮选新型捕收剂 TR 性能研究[J]. 金属矿山, 2011(3): 87-89.
- [24] 王毓华, 胡岳华. 一种反浮选脱硅用捕收剂及其制备方法: CN02139837. 2[P]. 2004-06-30.
- [25] PINGPING CHENG. Synthesis of Composite Cationic Collector and Its Flotation Performance for Aluminosilicate Minerals[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [26] 钟宏, 刘广义, 夏柳荫. 一种双季铵盐类化合物在硅酸盐矿物浮选上的应用: CN200810032069. 7[P]. 2009-01-07.
- [27] XIAYIN LIU, HONG ZHONG, GUANGYI LIU, et al. Comparative studies on flotation of illite, pyrophyllite and kaolinite with Gemini and conventional cationic surfactants[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(2): 446-453.
- [28] ZHIQIANG HUANG, HONG ZHONG, SHUAI WANG, et al. Comparative studies on flotation of aluminosilicate minerals with Gemini cationic surfactants BDDA and EDDA[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(10): 3055-3062.
- [29] 黄志强, 邱廷省, 黄万抚, 等. 一种用于矿物浮选的吗啉季铵盐 Gemini 表面活性剂: CN107442288A[P]. 2017-12-08.
- [30] 张涪生, 阙焯兰. 矿用药剂[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 298-302.
- [31] 陈玉花, 潘长远, 孙炳泉, 等. 一种复合型季铵盐阳离子硅酸盐矿物捕收剂及其制备方法: CN105396698A[P]. 2016-03-16.
- [32] 刘东斌, 梅光军, 翁孝卿, 等. 新型 Gemini 含酯基阳离子捕收剂的浮选性能[J]. 金属矿山, 2017(2): 48-54.
- [33] 朱晓园, 梅光军, 雷哲, 等. 新型酯基季铵盐阳离子捕收剂 M-3 的浮选行为[J]. 金属矿山, 2015(9): 49-53.
- [34] 朱晓园, 梅光军, 于明明. 新型阳离子捕收剂 MZ-3 的浮选与消泡行为研究[J]. 金属矿山, 2016(1): 65-67.
- [35] DONGMEI CHE, GUANGJUN MEI, XIAOYUAN ZHU, et al. Study on Foam Performances of New Ester-based Quaternary Ammonium Salt Cationic Collectors[J]. Mining Research and Development, 2017, 37(10): 67-71.
- [36] 赵涛涛, 翁孝卿, 梅光军, 等. 新型耐低温阳离子捕收剂 M-331 浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2012, 32(2): 55-57.
- [37] 雷哲, 梅光军, 朱晓园, 等. 一种新型耐低温阳离子捕收剂浮选试验研究[J]. 中国矿业大学学报, 2015, 44(5): 917-922.
- [38] 翁孝卿, 李东郎, 李洪强, 等. 新型不对称型双子季铵盐阳离子捕收剂的合成及其对石英的浮选行为研究[J]. 金属矿山, 2019(6): 91-95.
- [39] OTAVIA M S R, ANTONIO E C P, AFONSO H M, et al. Kaolinite and hematite flotation separation using etheramine and ammonium quaternary salts[J]. Minerals Engineering, 2013, 40: 12-15.
- [40] YUHUA WANG, JIANWEI REN. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 77(2): 116-122.
- [41] 徐冰. 胺类捕收剂在铁矿石反浮选中的应用研究[D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2019.
- [42] 彭道胜, 沈文俊, 史先菊. 混合季铵盐用于磁铁矿反浮选试验研究[J]. 武钢技术, 2017, 55(3): 1-4.
- [43] ZHIQIANG HUANG, HONG ZHONG, SHUAI WANG, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide)[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 218-228.
- [44] SAHOO H, RATH S S, JENA S K, et al. Aliquat-336 as a novel collector for quartz flotation[J]. Advanced Powder Technology, 2015, 26(2): 511-518.
- [45] 梅光军, 李浩南, 程潜, 等. 季铵盐离子液体阳离子捕收剂及其制备方法和应用: CN20181151382. 9[P]. 2019-04-05.
- [46] 李士刚, 张广银. 中低品位磷矿综合利用研究进展[J]. 化肥工业, 2016, 43(6): 9-11.
- [47] 韩增辉, 周琼波, 吴云英, 等. 季铵捕收剂对石英的浮选性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(11): 9-11.
- [48] 刘养春. 有机硅阳离子在胶磷矿反浮选脱硅中的应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2018, 047(003): 24-26.
- [49] 刘养春, 宋文义, 杨勇, 等. 一种胶磷矿季铵盐阳离子捕收剂及其合成方法与应用: CN106238215B[P]. 2018-11-23.
- [50] 饶峰, 刘文彪. 一种用于脱镁磷矿反浮选再脱硅的捕收剂: CN201911158575. 5[P]. 2020-01-24.
- [51] 徐伟, 田言, 胡国涛, 等. 一种钙锶质磷矿反浮选脱硅除杂组合捕收剂及其制备方法和应用: 中国, CN201910482897. 9[P]. 2019-08-23.
- [52] 郭磊, 陈云峰, 冯程, 等. 羟膦酸磷矿浮选捕收剂的设计合成及应用研究[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(12): 73-75.
- [53] 任俊. 螯合捕收剂浮选稀土矿物[J]. 国外金属矿选, 1993(6): 34-40.
- [54] 潘志权, 冯程, 陈云峰. 季铵盐羟膦酸磷矿浮选捕收剂及制备方法:

- 中国, CN201110143269. 1 [P]. 2012 - 01 - 04.
- [55] SNOW R E. Flotation process for recovery of phosphates from ore; US4737273A [P]. 1988 - 04 - 12.
- [56] HANNA H S. The role of cationic surfactants in the selective flotation of phosphate ore constituents [J]. Powder Technology, 1975, 12(1): 57 - 64.
- [57] 马超. 新型低品位菱镁矿捕收剂的合成及应用研究 [D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2018.
- [58] 康坤红, 龙小柱. 低品位菱镁矿浮选剂试验研究 [J]. 沈阳化工大学学报, 2020, 34(3): 216 - 221.
- [59] BREZÁNI I, ŠKVARLA J, SISOL M. Reverse froth flotation of magnesite ore by using (12 - 4 - 12) cationic gemini surfactant [J]. Minerals Engineering, 2017, 110: 65 - 68.

Research Progress of Cationic Quaternary Ammonium Salt Collector in Mineral Flotation Desilication

ZHAOYuan¹, XU Wei^{1,2}, SHI Bo¹, TIAN Yan², CHENG Qian¹, MEI Guangjun¹

1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. State Key Laboratory of Efficient Utilization for Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550002, Guizhou, China

Abstract: China is rich in mineral resources, but with the continuous development and utilization of high quality ore, most of the existing low quality ore is difficult to concentrate. One of the main gangue minerals contained in low - grade bauxite, iron ore and phosphate ore is siliceous minerals. The existence of siliceous minerals makes the minerals cannot be directly utilized, so the desilication process is the key and important step of mineral purification. The cationic quaternary ammonium salt collector has the characteristics of strong selectivity and adsorption capacity, high efficiency, non - toxic and easy to degrade, wide application range of pH value and stable performance, which promotes the extensive development and comprehensive utilization of flotation desilication of middle and low quality ores. In this paper, the research progress and mechanism of reverse flotation desilication of cationic quaternary ammonium salt collectors at home and abroad in recent years are introduced, as well as the evaluation and prospect of cationic quaternary ammonium salt collectors.

Key words: quaternary ammonium salt; desilication; bauxite; iron ore; phosphorite; research progress

引用格式: 赵媛媛, 徐伟, 石波, 田言, 程潜, 梅光军. 季铵盐类捕收剂在矿物浮选脱硅中的研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 34 - 43.

Zhao YY, Xu W, Shi B, Tian Y, Cheng Q, and Mei GJ. Research progress of cationic quaternary ammonium salt collector in mineral flotation desilication [J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(2): 34 - 43.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E - mail: kcbh@chinajournal.net.cn