

综合评述

铝土矿脱硅浮选药剂的应用及研究

李海普, 胡岳华, 蒋玉仁, 王淀佐, 曹学峰

(中南大学矿物工程系, 湖南 长沙 410083)

摘要:概述了铝土矿浮选脱硅药剂的应用现状及抑制剂作用机理, 分析了一水硬铝石、高岭石、叶腊石和伊利石的晶体结构和表面性质, 并针对不同的一水硬铝石型铝土矿浮选脱硅工艺, 提出了有机抑制剂的研制思路与要点。

关键词:铝土矿; 浮选; 脱硅; 浮选剂

中图分类号:TD923⁺.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2001)06-0031-06

我国铝土矿资源丰富, 但绝大部分属高铝、高硅的一水硬铝石—高岭石型, 不宜直接用拜耳法生产氧化铝。

为了向成本较低的拜耳法提供 A/S(铝硅比)大于 10 的优质铝土矿, 必需采用经济有效的脱硅技术。选矿—拜耳法是处理我国高硅铝土矿生产氧化铝的较好途径^[1,2]。脱硅提高 A/S 的方法主要有化学选矿^[3]、生物选矿^[4]和物理选矿三种方法, 其中, 物理选矿尤其是浮游分选具有处理量大、成本低、易于提高 A/S、能耗低、易于工业化等特点而具有

广阔的前景^[5]。

适宜的浮选药剂是保障有效浮选的一个重要环节, 在铝土矿浮选脱硅工艺中, 高效药剂特别是抑制剂的研究十分重要。

1 铝土矿浮选脱硅药剂的应用

1.1 铝土矿浮选中药剂的应用

由于国外的铝土矿多以软铝石为主, 而国内大部分是一水硬铝石型铝土矿, 故国外进行的多为三水软铝石和一水软铝石的浮选研究, 所采用的药方一般是用碳酸钠或氢氧

Abstract: A strain of *Thiobacillus ferrooxidans* was domesticated with high-sulphide gold concentrate as a medium and then mutagenized with ultraviolet and microwave. After mutagenic selection, its oxidizing activity increases from 0.07g/L · h to 3.18g/L · h, in other words, its oxidizing activity was raised more than 40 times. It proved that strain's capability of oxidizing sulphide was improved efficiently. This paper offered a kind of simply but efficient means for the selection of superior leaching strains.

Key words: Domestication; Mutagens of ultraviolet; Mutagens of microwave; *Thiobacillus ferrooxidans*; Oxidizing activity

收稿日期: 2001-04-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目课题(G1999064901)

作者简介: 李海普(1975—), 女, 在读博士生, 从事浮选药剂研究。

化钠作 pH 调整剂,硅酸钠、六偏磷酸钠等作调整剂,氧化石蜡皂和塔尔油作阴离子捕收剂^[6];国内工作多着眼于—水硬铝石型铝土矿的回收利用,且药剂配方大同小异。刘逸超^[7]等人以氧化石蜡皂和塔尔油为捕收剂,在碱性条件下考察了羧甲基纤维素(CMC)、氢氧化钠、硫酸钠、六偏磷酸钠等调整剂对云母——水硬铝石型铝土矿浮选指标的影响,认为少量的六偏磷酸盐有利于氧化铝的回收及提高铝硅比。文献^[8]同样以氧化石蜡皂和塔尔油为捕收剂对山西阳泉铝土矿进行了半工业选矿试验,认为碳酸钠和六偏磷酸盐是水铝石与高岭石的有效调整剂。据报道^[9]采用同样药剂品种的碱法浮选,可使—水硬铝石—水云母型铝土矿的 A/S 从 5.53 提高到 10.35,回收率为 88.9%。对河南某冶金级铝土矿,关明九^[10]用精制癸脂肪酸作捕收剂,六偏磷酸钠作抑制剂进行闭路试验,可使 A/S 由 4.35 提高到 8.20。温英等^[11]针对阳泉高岭石——水硬铝石型铝土矿研究了多种捕收剂对—水硬铝石的捕收性能和多种调整剂如六偏磷酸盐、氟硅酸钠、腐植酸铵、六偏磷酸盐+苛性淀粉对高岭石及钛、铁脉石的抑制性能,结果表明,捕收剂的选择捕收性能为 $733 > RA-315 + 733 (1:1) > RA-315$ 、氧化石蜡皂+塔尔油(4:1) > 油酸、苯乙烯磷酸,调整剂以六偏磷酸盐+苛性淀粉的抑制性能最强。梁爱珍^[12]用廉价的水玻璃代替昂贵的六偏磷酸盐,用选择性较好的癸二酸下脚脂肪酸代替塔尔油,用腐植酸铵作抑制剂,初步研究认为腐植酸铵有以下作用:扩大铝矿物和硅矿物的可浮性差异,大大提高了一水硬铝石的浮游速度,减少了氧化铝在尾矿中的损失。在对中州铝厂—水硬铝石型铝土矿选矿脱硅“九五”攻关中,中南工业大学^[13]采用 KL 和氧化石蜡皂 733 作捕收剂、六偏磷酸钠作调整剂进行了工业研究,效果良好。有专利报道^[14]用胺类或烯醇抑制硅酸盐矿物可对铝土矿进行阴离子浮选。

当采用阳离子捕收剂反浮选脱硅时,有效的硅矿物捕收剂为脂肪胺类、吡啶类等阳离子捕收剂,它们以静电力或氢键与硅矿物表面的硅、氧、羟基等基团作用,并通过自身碳链间的分子间作用来强化矿粒表面的疏水性。浮选常用的抑制剂是淀粉、糊精等一些有机物,氟化钠及氟硅酸钠可作活化剂,pH 调整剂有碳酸钠和氢氧化钠,适宜在弱碱性或碱性介质中选别。如 Z. S. C. Sillag 等人^[15,16]以溴化十六烷基吡啶盐为捕收剂,Arbacol—H 和白雀树皮为调整剂在实验室除去了低品位铝土矿中 80%~90% 的高岭石,但药剂成本较高,氧化铝回收率低。国内^[17]用 $C_{10} \sim C_{12}$ 脂肪胺从—水硬铝石型铝土矿中浮出了大部分的叶腊石,主要不足是氧化铝回收率低。总之,因分离的选择性差,精矿氧化铝回收率低,使这些研究多停留在实验室或半工业规模,极少应用于实际生产。

1.2 抑制剂的作用机理及作用方式

对抑制剂的作用机理研究报道很少。刘广义^[18]借助电动电位和红外光谱等测试手段对六偏磷酸钠的作用机理进行了研究,认为六偏磷酸钠能强烈吸附在—水硬铝石、高岭石、叶腊石表面带负电的 Al 活性区,可降低矿物的电位,增大矿物表面的负电荷,使各矿物由于同电相斥而分散。再者,六偏磷酸钠是一种长链磷酸盐,分子中大约含 14~19 个磷酸根四面体,和矿物表面的活性氧结合后,可阻止阴离子捕收剂在矿物表面的吸附,从而降低矿物的可浮性。当体系中六偏磷酸钠与油酸钠共存时,二者在矿物表面发生竞争吸附。因为铝硅酸盐矿物表面 Al 活性点数目较少,六偏磷酸根离子间的静电排斥作用较小,与矿物表面的结合较稳固,即使油酸钠与之发生竞争吸附,它被解吸的量也很少,从而实现铝矿物与铝硅矿物的选择性分离。关明九^[10]总结了改性硅酸钠的作用机理,认为硅酸钠溶液中加入酸和铁盐,增加了硅酸钠的聚合程度。将它们加入碱性介质中后,聚合

体迅速羟化、吸水,水化的强弱顺序与其聚合程度大小一致,因而改性硅酸钠吸附于高岭石表面,使矿物表面亲水性增加,电位负值增大,改善了它在矿浆中的分散性,并使矿物对油酸钠的吸附量急剧降低,从而强烈抑制了高岭石的浮选。

天然有机抑制剂的作用机理一般是:抑制剂分子中含有大量的亲水基和能与矿物表面发生氢键或与表面离子产生化学键合的羟基、羧酸基、磷酸基等。在矿浆中,它们吸附于矿物表面,使矿物亲水而不易上浮^[19]。但未见到针对铝土矿浮选中有机抑制剂作用机理的研究报道。

1.3 存在问题

根据前人的研究,我们认为:用阴离子表面活性剂或能与铝离子形成络合物的化合物作捕收剂时,由于矿物表面铝活化点数的不同,铝硅酸盐矿物的可浮性一般不如一水硬铝石,但铝硅酸盐矿物硬度低,可碎性好,经细磨后,层面在总表面中所占份额变小,二者可浮性差距变小。另外,当矿浆中存在有阳离子(如 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、铁离子等)时,铝硅酸盐会吸附它们而得到活化,从而进一步缩小了在阴离子捕收剂作用下和铝矿物可浮性的差异,故高效调整剂的应用很有必要。当用阳离子表面活性剂作捕收剂时,阳离子与矿物表面的 O、OH 等活性点作用主要是静电力或氢键力,而铝矿物、铝硅酸盐矿物的零电点都小于 6,且差别较小,加上存在表面电荷的不均匀性,因而即使严格控制溶液的 pH 值,铝矿物与铝硅酸盐矿物的分离仍然较差,在这里高效调整剂的应用尤为重要。

总之,在铝土矿浮选脱硅过程中,适宜的调整剂,特别是新型高效抑制剂的选择和研制十分必要。

目前,因为一水硬铝石的可浮性好,人们对氧化矿正浮选研究比较深入,且铝土矿正浮选的药物制度简单,成本较低。国家“九五”攻关项目“我国一水硬铝石型铝土矿生产

氧化铝新技术研究”工业试验的成功,使正浮选能够提供适合拜耳法生产用的铝土矿原料,所以绝大多数厂家采用的是抑制铝硅矿物、浮出水铝石的正浮选。但正浮选产率大(80%),药耗高,后序工艺脱水困难,且对拜耳法溶出过程产生不良影响。与此相反,抑制水铝石、浮出铝硅矿物的反浮选则可克服这些不足,它具有上浮产品产率低、精矿易过滤、机械夹带少、利于改善产品质量、且可实现原矿粗磨等优点。可是因其分离选择性差,精矿回收率低,极少用于实际生产。所以,我们一方面要寻求高选择性的正浮选药剂,进一步提高正浮选工艺指标,另一方面要加强新型高效一水硬铝石抑制剂的研制,使反浮选进入工业化。

2 新型抑制剂的研究对策

药剂的研制应包括:分别提取对铝矿物或铝硅矿物有特效的抑制功能基;查清与这些功能相应的性质;推断能体现这类性质的药剂分子结构;制备具有这种结构的样品。因为药剂的构效关系理论还不完善,加上其他不确定因素,药剂的性能验证、再设计、再验证是不可缺少的一个重要环节。

由于氧化矿表面作用所需表面能比硫化矿相对较低,同时氧化矿表面水化程度较高,所以许多氧化矿具有相似的浮选行为。因而,诸多因素如 pH 值、零电点、表面电荷、表面离子、矿物晶体结构等都需进行考虑,并加以正确的利用^[20]。

2.1 矿物的晶格结构与可浮性

矿物的某些性质在一定程度上依赖于自身的结构,特别是硅酸盐矿物的可浮性与它们的结构有直接的关系。

在中国一水硬铝石型铝土矿中,一般有铝硅酸盐高岭石、叶腊石、伊利石等脉石矿物与铝矿物共生,其中一水硬铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)具有链状结构,属斜方晶系,破碎后,解理面上暴露有 Al—O 和 H—O 键,Al 活性

点较多,零电点在 5.3 左右;高岭石、伊利石、叶腊石均呈层状结构。这种矿物颗粒的可浮性依赖于相邻薄片间的连接方式。叶腊石 $\{Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2\}$ 单位层间由微弱的分子间力相连,破碎后颗粒表面有良好的疏水性,高岭石 $\{Al_4(Si_4O_{10})(OH)_6\}$ 网层间依靠氢键联接,破碎后棱上表面由破裂的 $Si-O$ 键组成,面上由破裂的氢键组成,其表面亲水,零电点为 pH3.4,天然可浮性差;伊利石 $\{KAl_2[(SiAl)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O\}$ 为 2:1 型层状硅酸盐矿物,夹心面带一个受单位层间阳离子补偿的电荷,层间依靠 12 配位的碱金属离子互相联系,键较弱且离子具有流动性,因此破碎后表面亲水,零电点在 pH1.0 左右,且在水溶液中表面带有一个不依赖于 pH 的固定负电荷区,使其在低 pH 值时也使阳离子捕收剂覆盖在负电荷区而使矿物疏水^[21,22]。

和一水硬铝石相比,后三者矿物表面 Al 活性点较少,但硬度较低,在同样磨矿条件下,粒度较小,表面 Al 活性点有所增加。

2.2 铝土矿脱硅浮选抑制剂的作用和功能分析

针对铝土矿的浮选,我们充分考虑以上因素的作用,拟以如下方法来强化矿物分离:

1. 当用阴离子捕收剂正浮选铝矿物时,铝硅酸盐矿物需要抑制,可以从以下几个方面增大二者的差异:①使吸附有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子而活化的铝硅酸盐表面去活;②使矿物表面晶格中的 Al^{3+} 阳离子部分溶解或覆盖,增大铝矿物和铝硅酸盐矿物表面 Al^{3+} 活性点数目的相对比值,加强二者可浮性的差异;③通过抑制剂中极性基的作用使铝硅酸盐矿物亲水的同时,使捕收剂的吸附受阻。

此时需要抑制剂能和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子形成可溶性化合物,且能通过氢键或静电力和铝硅酸盐作用,使之亲水。另外,适宜的荷负电基团以静电斥力阻止阴离子捕收剂在铝硅酸盐表面的吸附。据报道,胺基可和硅酸盐发生较强的作

用,所以带有多亲水基的胺类化合物将是抑制剂的主要成分,如多羟基胺、多羧基胺和带有羟基、羧基、磺酸基、磷酸基等多类极性基的胺类表面活性剂,而能和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子形成可溶性化合物的有机物质也是不可缺少的。

2. 当用阳离子捕收剂进行反浮选时,需要对一水硬铝石进行抑制,希望抑制剂上的一部分基团能和 Al 活性点形成强烈作用,从而使表面上带有更多 Al 活性点的一水硬铝石较铝硅酸盐受到更好的抑制。另外,如果抑制剂上还带有部分荷正电基团,则可通过静电排斥等作用阻止阳离子捕收剂向一水硬铝石表面靠近和吸附,从而实现它们的分离。杂质离子的影响与消除一样需要考虑。

3. 阴离子反浮选是利用阳离子活化剂,使铝硅酸盐表面吸附阳离子而带上正电荷,从而吸附阴离子捕收剂而被浮选的过程。一水硬铝石仍是被抑制的对象。抑制剂的作用大体上和阳离子反浮选中作用相同,只是结构须有所改变:它的分子上若带有多余正电荷,则会以静电引力和阴离子捕收剂作用,消耗捕收剂;而假如荷负电基团不适宜,则可能与阴离子捕收剂发生在铝硅酸盐上的竞争吸附,恶化浮选效果,所以此处抑制剂的结构要精心设计。

从以上分析思路可以看出,抑制剂应具有以下三种性能:良好的亲水性;较强的亲固性;适宜的荷电性。

2.3 抑制剂分子基本结构设计

有机物的性质大多是通过其活性基性质实现的,所以抑制剂的分子设计重点在于极性基的选择与配置。

抑制剂亲固基中,键合原子是药剂中直接与矿物配位形成 σ 键的原子,按照软硬酸碱理论, Al^{3+} 属于强酸类,应和半径小、电负性大的硬碱作用,综合考虑,氧原子是键合原子的最佳选择,以氧为键合原子的强碱性基团羧酸基 $-COOH$ 、羟基 $-OH$ 、磺酸基 $-SO_3H$

SO_3 、磷酸基— PO_3H 等可作为亲固基引入一水硬铝石的抑制剂分子中, 这些极性基还是亲水基。一般来说, 极性基均具有不同程度的亲水性, 常见的除了以上的亲固基外, 还有醚基— O —、酰胺基— CONH_2 、仲胺基— R_2NH_2 、叔胺基— R_3NH 、季胺基— $\text{R}_4\cdot\text{N}$ 、羰基— $\text{C}=\text{O}$ 等, 其中荷电的基团可以以静电斥力阻止同电性的捕收剂在被抑制矿物表面的吸附, 应适当引入分子。

抑制剂分子中若带有能和矿物表面的阳离子发生螯合作用的基团, 将会增加药剂的选择性。虽然铝原子不具有象重金属或过渡金属那样强的配位能力, 但还是有一些有机物可和铝离子形成配合物或螯合物。上面的基团均可与 Al^{3+} 发生配位, 其中阴离子中带有负电荷的氧($-\text{O}-$)配位能力较强, 但关键在于其抑制剂分子中配位极性基种类搭配、立体位置和相互距离配置要恰当, 如在茜素中亲水的羟基和羰基与铝离子配位螯合, 8-羟基喹啉中由羟基和环上的季胺与铝离子配位^[23]。应用螯合抑制剂的不利之处是铝矿物和铝硅酸盐矿物晶体中的阳离子种类几乎相同或稍有不同, 所能利用的仅是数量不同和晶格参数的差异。所以我们的任务是研制出不仅具有金属特性而且具有矿物特性的螯合剂。这就需要利用螯合作用中的立体化学因素对这种药剂进行设计, 使它仅在特定的位置起螯合作用, 从而实现铝矿物和铝硅酸盐矿物的选择性分离。

总之, 抑制剂的分子应有一定长的碳链, 其上带有较多的亲水基、适量的亲固基和荷电排斥捕收剂的极性基。最好的是其中的两个或三个能与铝离子螯合, 增加一水硬铝石抑制剂的功效。

另外, 仅用一种药剂而使之具有上述能力是极为困难的, 组合使用抑制剂, 造成两种或两种以上抑制作用同时发生, 相互补充达到强化抑制的效果, 充分发挥药剂的混和协同作用, 也是研制开发新抑制剂的一种重要

方法, 不容忽视。

3 结 论

1. 当前铝土矿浮选药剂配方单一, 选择性差, 分离效果不能同时达到要求的各项指标, 开发、研制高效、选择性强的抑制剂势在必行。

2. 强化抑制, 要充分利用矿物、药剂等各方面的有利因素, 排除不利因素。

3. 抑制剂的研制关键在于极性基的选择与合理安排。铝土矿浮选脱硅抑制剂可从两方面入手: 一要结合现有正浮选工艺, 对抑制剂进行改性, 提高效果; 另一方面是由药剂构效关系, 设计、合成出优良的一水硬铝石抑制剂, 充分发挥反浮选的优越性。并且在加强新药剂开发的同时, 进行合理组合药剂的研究。

参考文献:

- 1 王恩孚, 马朝建, 陆钦芳, 等. 选矿—拜耳法处理中国高硅铝土矿生产氧化铝的探讨[J]. 轻金属, 1996(7): 3~6.
- 2 沈阳铝镁设计研究院. 选矿—拜耳法生产氧化铝新技术项目可行性研究报告[R]. 1998.
- 3 罗琳. 一水硬铝石型铝土矿化学选矿脱硅与综合利用研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1997.
- 4 Venta I, Groudeva. Microorganisms Improve Kaolin Properties[J]. American Ceramic Society Bulletin, 1995, 74(6): 85~86.
- 5 黄国智, 方启学, 崔吉让. 铝土矿脱硅方法及研究进展[J]. 轻金属, 1999(5): 16~20.
- 6 关明九. 国外铝土矿选矿试验及生产实践概况[J]. 轻金属, 1991(6): 1~5.
- 7 刘逸超, 杨彩云. 水云母—一水硬铝石型铝土矿浮选试验[J]. 有色金属(选矿部分), 1984(1): 11~13.
- 8 杨诚. 铝矾土工业选矿试验[J]. 有色金属(选矿部分), 1982(6): 1~4.
- 9 关明九. 我国冶金级一水硬铝石—高岭石型(或水云母型)铝土矿的选矿研究概况(一)[J]. 矿产综合利用, 1989(4): 13~18.
- 10 关明九. 我国冶金级一水硬铝石—高岭石型(或水云母型)铝土矿的选矿研究概况(二)[J]. 矿

- 产综合利用,1989(5):19~23.
- 11 温英,甘怀俊,王巧华.阳泉铝矾土富铝除铁的研究[J].中国锰业,1995(6):26~29.
- 12 梁爱珍.一水硬铝石型铝土矿的浮选及其前景[J].有色金(选矿部分),1981(6):6~11.
- 13 中南工业大学.铝土矿选矿试验研究[R].1997.
- 14 Klimpel Richard R. Depressants for Silica or Siliceous Gangue in Ore Flotation,EP453,677,30 Oct.1991.
- 15 Z. S. C. Sillag. Enrichment of Bauxites by Selective Agglomeration, Trav. ICSOBA, 1976, 13: 271~284.
- 16 Sasaki Hiroshi. Silica Remove from Alumina—containing Ore, JP. 07 47,301 21 Feb. 1995.
- 17 沈阳铝镁设计研究院. 铝土矿选矿试验研究[R]. 1982.
- 18 刘广义.一水硬铝石型铝土矿浮选脱硅研究[D].长沙:中南工业大学,1993.
- 19 王淀佐.浮选剂作用原理及应用[M].北京:冶金工业出版社,1982.
- 20 松冈功.氧化物的浮选[J].国外金属矿选矿,1986(2):30~36.
- 21 孙传尧,印万忠.关于硅酸盐矿物可浮性与其晶体结构及表面特性的关系[J].矿冶,1998(9):22~28.
- 22 胡岳华,刘晓文,邱冠周,等.一水硬铝石型铝土矿铝硅分离溶液化学 I[J].矿冶工程,2000(2):11~14.
- 23 刘邦瑞.整合浮选剂[M].北京:冶金工业出版社,1982.

Flotation Reagents for Desilication from Bauxite

LI Hai-pu, Hu Yue-hua, JIANG Yu-ren, WANG Dian-zuo, CAO Xue-feng
(Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: The present status of flotation reagent application for desilication from bauxite and the reaction mechanism of depressants were reviewed. The crystal structure and surface property of diasporite, kaolinite, illite and pyrophyllite were discussed and the outline of research on new organic depressants for various desilication technology in diasporic bauxite flotation was suggested.

Key words: Bauxite; Flotation; Desilication; Flotation reagent

收稿日期:2001-02-26

基金项目:国家教育部跨世纪人才基金资助项目

作者简介:刘国根(1963—),男,工学博士,中南大学有色金属材料科学与工程教育部重点实验室副主任,副教授,主要从事矿物加工工程方面的研究工作。