

三水铝土矿活性硅含量测定影响因素

宋飞¹, 岳春雷^{1,2}, 孙博¹, 薛妍¹, 冯丽丽¹, 刘美东¹, 张庆建^{1,2}

(1. 青岛海关技术中心, 山东 青岛 266500; 2. 青岛理工大学, 山东 青岛 266520)

摘要: 本文主要研究了影响测定三水铝土矿中活性硅含量的因素。活性硅是三水铝土矿的一个重要指标, 利用电感耦合等离子体发射光谱建立测定三水铝土矿活性硅的方法。实验优化了样品前处理条件, 确定了较佳称样量、溶样条件、氢氧化钠浓度和体积、定容体积、摇匀频次、煮沸时间等。结果表明, 压力溶弹溶样能得到较好的检测结果。利用标准加入法, 方法的回收率为 99.13%~100.70%, 方法的检出限为 0.02 mg/L, 相对标准偏差为 0.0191%。本方法操作简便快速重复性好, 准确度高, 可以满足三水铝土矿活性硅含量的检测工作。

关键词: 三水铝土矿; 活性硅; 前处理

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.05.031

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 05-0181-05

工业生产对三水铝土矿的需求越来越大, 尤其是优质的三水铝土矿需求量大, 但我国的铝土矿资源主要以一水硬铝石型铝土矿为主, 三水铝土矿资源缺乏, 因此三水铝土矿原料来源主要依靠进口, 中国进口的铝土矿主要来源于澳大利亚、印尼以及马来西亚等国家^[1]。活性硅作为衡量三水铝土矿经济价值的重要指标, 其含量的准确测定至关重要, 相关标准文献^[2-4]均给出了利用微波消解仪对样品进行溶解前处理, ICP-AES 上机测定活性硅的方法。

本研究利用压力溶弹碱熔方法将三水铝土矿在较佳溶出温度、时间和碱度条件下快速溶出, 溶出物酸化后进行煮沸、沉降、定容处理, 溶液采用 ICP-AES 法测定活性硅含量, 并对实验结果进行了验证, 该分析方法前处理快速, 精密度和准确度高, 适合三水铝土矿中活性硅的快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器与工作参数

ICAP7000 电感耦合等离子体发射光谱仪。优

化后的 ICP-AES 测试条件为: 射频功率 1150 W, 蠕动泵泵速 50 r/min, 雾化器气体流量 0.60 L/min, 辅助气 (Ar) 流量 1.0 L/min, 硅的分析波长 251.611 nm。

压力溶弹, 实验选用 100 mL 压力溶弹, 内罐 (76×150) mm, 低压 3 MPa。称取样品加入压力溶弹聚四氟乙烯内罐中, 加入适量氢氧化钠溶液, 拧紧放入烘箱, 30 min 升温到 145℃, 保持 30 min, 中间每间隔 10 min 摇匀 1 次, 反应结束后取出。

X 射线衍射仪。烘箱, 最高温度 200℃, 控温准确的烘箱, 控温精度 ±2℃。马弗炉, 最高温度 1000℃, 控温精度 ±5℃。

1.2 标准溶液与主要试剂

硅标准储备液: 浓度为 200 mg/L。称取 0.2140 g 预先在 1000℃ 灼烧至恒重的二氧化硅 (99.99% 以上) 置于预先盛有 4 g 碳酸钠和硼砂混合熔剂 (质量比 3:1) 的铂坩埚中, 混合均匀后再覆盖 1 g 混合熔剂, 盖上铂盖, 于 950℃ 熔融

收稿日期: 2020-09-04

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFF0215400); 海关总署科研计划项目 (2019HK008)

作者简介: 宋飞 (1981-), 女, 本科, 主要研究方向为矿产品分析。

通信作者: 张庆建 (1981-), 男, 研究生, 主要研究方向为固体废物属性鉴别与资源化。

30 min, 取出冷却, 热水浸取, 洗净坩埚和盖子, 定容 500 mL, 备用。

硅标准工作溶液: 分别移取不同体积的硅标准储备液于 100 mL 容量瓶中, 按照基体匹配原则, 分别加入与样品基体一致的氯化钠及盐酸溶液, 标准曲线浓度为 (0, 2, 5, 10, 20, 50) mg/L。

氢氧化钠和盐酸: 均为分析纯试剂。

实验用水为三级水。

1.3 样品来源与矿物组成

本文选用的样品来自印度尼西亚矿区的三水铝土矿, 经 X 射线衍射分析, 矿物主要结构为三水铝石, 一水铝石结构不明显, 结果见图 1。将样品制备至 0.074 mm, 105℃ 烘干 2 h, 放置干燥器中备用。

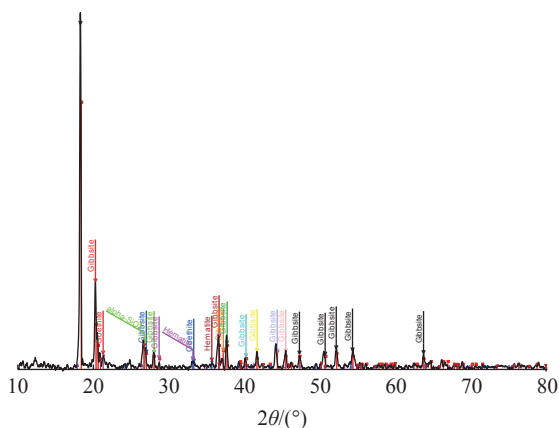


图 1 三水铝土矿 X 射线衍射分析

Fig.1 XRD analysis of gibbsite

1.4 实验方法

称取 0.5000 g 样品于压力溶弹的聚四氟乙烯内罐中, 加入 10.0 mL 64.5 g/L 氢氧化钠溶液 (以 Na_2O 计 50 g/L), 充分摇匀, 拧紧盖子, 放入烘箱中升温至 145℃, 保持温度 30 min, 期间每隔 10 min 摇匀 1 次。反应结束, 将溶液转移至加有 30 mL (1+9) 盐酸溶液的 300 mL 烧杯中, 煮沸 1 min, 放冷, 转移至 250 mL 容量瓶中, 定容摇匀, 放置过夜。取上清液利用 ICP-AES 测定活性硅含量。

2 结果与讨论

2.1 称样量、定容和分取体积对活性硅含量的影响

方法分别选择称样量为 0.5 g, 定容 250 mL; 1.0 g 样品, 定容 250 mL, 再分取 10 mL 定容 100 mL,

验证不同称样量, 不同的定容体积对试液测定结果的影响。由于检测结果允许差小, 选择低称样量, 直接定容上机, 可以避免分取稀释带来的误差, 缩短了检测步骤和时间, 同样能保证检测的精密密度。检测结果见表 1。

表 1 样品称样量、定容和分取体积对活性硅含量的影响

Table 1 Effect of sample weight, constant and partition volume on active silicon content

称样量/g	分取体积/mL	定容体积/mL	$\text{SiO}_2/\%$
0.4921	不分取	250	4.35
0.4991	不分取	250	4.40
1.0065	分取10	2500	4.48
1.0044	分取10	2500	4.52

2.2 氢氧化钠的浓度和加入量对活性硅含量的影响

综合考虑压力溶弹内罐容积, 选择氢氧化钠的浓度 64.5 g/L 和 90.0 g/L 进行实验对比, 加入不同体积的氢氧化钠溶液, 进行实验验证^[5], 测定结果见表 2。

表 2 氢氧化钠的浓度和加入量对活性硅含量的影响

Table 2 Influence of sodium hydroxide concentration and addition amount on active silicon content

氢氧化钠浓度/(g·L ⁻¹)	氢氧化钠用量/mL	$\text{SiO}_2/\%$
64.5	10	2.81, 2.84
64.5	20	2.79, 2.80
90.0	10	2.86, 2.83
90.0	5	2.77, 2.80

结果证明, 两种氢氧化钠的浓度和加入量, 均能使样品反应充分, 从既能溶样充分, 又能节省试剂消耗考虑, 选择氢氧化钠浓度 64.5 g/L (以 Na_2O 计 50 g/L), 加入量 10 mL。

2.3 溶样温度和溶样时间对活性硅含量的影响

称取样品加入内罐中, 加入氢氧化钠溶剂, 盖好内罐拧紧外罐体, 将压力溶弹放入恒温烘箱达到设定温度 145℃, 溶样时间分别设定 20、30、40、50 min 进行实验, 将所得试液利用 ICP-AES 上机测定, 分析溶样时间对结果的影响。本实验选择与目前低温拜耳法生产工艺相同的温度^[6-7], 实验结果见图 2。

由图 2 可以看出, 在 145℃ 溶样 30 min 时结果基本达到稳定, 延长溶样时间, 数据结果没有明显变化, 反应充分, 所以选择溶样时间 145℃ 保持 30 min。

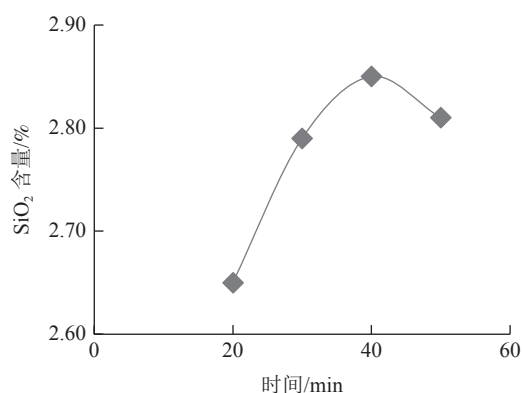


图2 145℃溶样温度时溶样时间对活性硅含量的影响
Fig.2 Effect of sample dissolution time on active silicon content at 145℃ dissolution temperature

2.4 溶样过程中摇匀对活性硅含量的影响

样品和溶剂加入压力溶弹进行溶样实验时，每间隔 10 min 摇匀一次，保证样品与试剂充分接触和混匀，从而使溶解快速而充分，选取样品进行实验验证，结果见图 3。

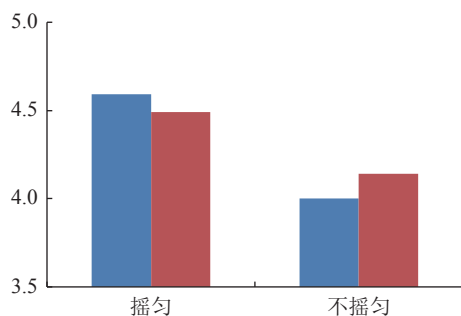


图3 摇匀对活性硅含量的影响
Fig.3 Effect of shake on active silicon content

由图 3 可见，溶样过程中摇匀，可以使样品与溶剂充分接触，反应充分，结果重复性好。

2.5 煮沸时间对活性硅含量的影响

溶样结束的试液转移入加有盐酸的烧杯中，水合铝硅酸钠溶解速度较慢，加热煮沸是为更快速、更完全溶解试液中的水合铝硅酸钠，让检测结果更准确。选取一样品进行实验，结果见图 4。

图 4 结果表明，不煮沸直接转移定容上机，数据结果偏低且不稳定，煮沸 1、3、5 min 结果趋于稳定，所以选择煮沸 1 min。

2.6 沉降、过滤、离心对活性硅含量的影响

试液定容后放置过夜，使其自然沉降，然后取上清液上机测试，如若要快速实验，可以用慢速定量滤纸过滤后上机，也可以进行高速离心后上机，高速离心机 2500 r/min，30 s 就能满足要求，结果见图 5。

由图 5 可见，溶样定容后试液可以根据需求选择处理方式后上机测试，所得结果没有显著性差异，所以三种方式均可。

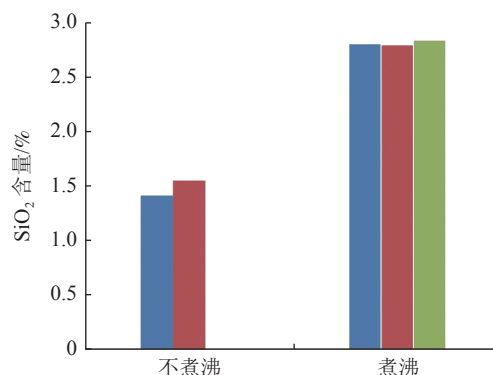


图4 煮沸时间对活性硅含量的影响
Fig.4 Effect of boiling time on active silicon content

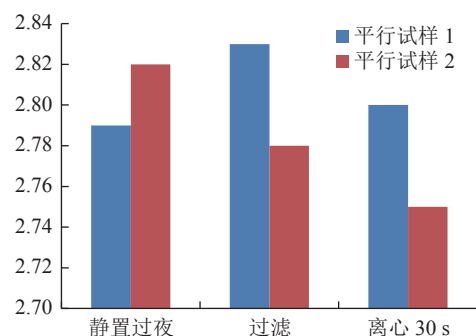


图5 定容后试液沉降、过滤、离心对活性硅含量的影响
Fig.5 Effect of sedimentation, filtration and centrifugation on active silicon content

2.7 方法技术指标

2.7.1 方法检出限和加标回收率实验

方法中 Si 的标准曲线系列为 (0、2、5、10、20、50) mg/L，选用分析谱线 251.611 nm，线性相关系数为 0.9999，将样品空白测定 11 次，得到方法检出限为 0.02 mg/L。

因缺少含活性硅的铝矾土基准物质，采用在样品中添加 Si 单标溶液的方法进行加标回收率实验，另取两个样品添加不同量的 Si 单标溶液，结果见表 3，加标回收率为 99.13%~100.70%。

表3 加标回收率实验
Table 3 Standard recovery test

SiO ₂ 含量/(mg·L ⁻¹)	加标量/(mg·L ⁻¹)	加标后测量值/(mg·L ⁻¹)	回收率/%
8.87	8	16.80	99.13
	16	24.95	100.50
	10	29.63	100.70
19.56	20	39.42	99.30

2.7.2 精密度实验

选用不同含量的两个样品, 分别称取 7 份平行样品, 在相同的实验条件下, 进行重复性实验。4[#]样品中的 SiO₂ 含量分别为 2.8324, 2.8025, 2.7648, 2.8024, 2.7858, 2.8147, 2.8360, 平均值为 2.8055%, 标准偏差 0.0252%, 相对标准偏差为 0.0090%; 44[#]样品中的 SiO₂ 含量分别为 4.3456, 4.3950, 4.4794, 4.5212, 4.5937, 4.4888, 4.4025, 平均值为 4.4609%, 标准偏差 0.0851%, 相对标准偏差为 0.0191%。两个样品测定值的精密度很好, 相对标准偏差很小, 表明本文所采用的前处理条件能保证样品的充分溶解, 实验结果很满意。

3 结 论

本文提出了一种碱溶测定三水铝土矿活性硅含量的方法, 并针对样品前处理的各影响因素进行了探讨, 实验选择压力溶弹进行样品前处理, 此方法降低了称样量, 减少了碱液试剂用量, 省略分取稀释带来的误差, 可以节约成本, 提高工作效率, 便于操作, 能快速检测三水铝土矿中活性硅含量, 对实际的生产工艺具有辅助作用。

参考文献:

- [1] 宋波. 世界铝土矿及氧化铝发展趋势[J]. 封面报道, 2020(5):1-2.
- SONG B. The development trend of bauxite and alumina in the world[J]. Cover Report, 2020(5):1-2.
- [2] 刘琼霞, 单志强. 广西某铝土矿 Bayer-CaO 法溶出试验[J]. 矿产综合利用, 2019(3):27-30.
- LIU Q X, SHAN Z Q. Tests on the lime-bayer dissolving method for the bauxite from Guangxi Taiping mining area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):27-30.
- [3] 奥地利安东帕公司. 铝矾土中有效铝和活性硅的测定[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2):170-171.
- Austrian Anton Paar Company. Determination of available aluminum and active silicon in bauxite[J]. Rock and Mineral Test, 2007, 26(2):170-171.
- [4] 杨惠玲, 班俊生, 夏辉王, 等. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法测定三水铝土矿中的有效铝、活性铝和活性硅[J]. 岩矿测试, 2017, 36(3):246-251.
- YANG H L, BAN J S, XIA H W, etc. Microwave digestion inductively coupled plasma emission spectrometry for the determination of available aluminum, active aluminum and active silicon in bauxite[J]. Rock and Mineral Testing, 2017, 36(3):246-251.
- [5] 胡四春, 赵恒勤, 马化龙, 等. 海南某三水铝石型铝土矿常压溶出试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(S):107-109.
- HU S C, ZHAO H Q, MA H L, et al. Atmospheric dissolution test of a gibbsite-type bauxite in Hainan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(S):107-109.
- [6] 毛鹏, 李林海. 三水铝石质量评价试验条件选择及矿碱消耗测算[J]. 世界有色金属, 2019, 16(4):4-6.
- MAO P, LI L H. Selection of gibbsite quality evaluation test conditions and calculation of mineral alkali consumption[J]. World Nonferrous Metals, 2019, 16(4):4-6.
- [7] 陈燕清. 广西某高硫高铁铝土矿拜耳法溶出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2):46-50.
- CHEN Y Q. Investigation on the Bayer dissolving method for high-sulfur and iron bauxite in Guangxi[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(2):46-50.

Study on Influencing Factors of Active Silicon Content Determination in Gibbsite

Song Fei¹, Yue Chunlei^{1,2}, Sun Bo¹, Xue Yan¹, Feng Lili¹, Liu Meidong¹, Zhang Qingjian^{1,2}

(1. Technical Center of Qingdao Customs, Qingdao, Shandong, China; 2. Qingdao University of Technology, Qingdao, Shandong, China)

Abstract: This paper mainly studies the factors affecting the determination of active silicon content in gibbsite. Active silicon is an important index of gibbsite. A method for the determination of active silicon in gibbsite was established by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). The sample pretreatment conditions were optimized, and the optimal sample weight, sample dissolution conditions, sodium hydroxide concentration and volume, constant volume, shaking frequency and boiling time were determined. The results show that the pressure dissolution sample can get better detection results. The recovery of the method is 99.13%~100.70%, the detection limit is 0.02 mg/L, and the relative standard deviation is 0.0191%. The method is simple, rapid, reproducible and accurate, which can be used for the determination of active silicon content in gibbsite.

Keywords: Gibbsite; Active silicon; Pretreatment

////////////////////////////////////
(上接第 164 页)

Study on Flotation Separation of High Sulfur Lead-zinc Ore from Yunnan

Hu Chenqiang¹, Lang Shaoyou², Gao Lianqi², Cui Yanfang¹, Wei Qian¹, Jiao Fen¹

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China; 2. Chihong Technology and Engineering Co. Ltd., Qujing, Yunnan, China)

Abstract: Study on the mineral processing of a high sulfur lead-zinc ore in Yunnan Province were conducted. Grades of lead, zinc and silver were 2.98%, 2.79% and 114.95 g/t, respectively. Ore was ground to -0.074 mm 76.19% and under the condition of selective flotation process, the combined reagents ZnSO_4 and Na_2CO_3 used as the depressant and HQ-Pb and HQ-Zn were used as a novel galena and sphalerite collector. From the results of closed circuit tests, the lead concentrate, containing 56.62% Pb and 1915.38 g/t Ag, was produced, at recovery of 82.36% Pb and 73.44% Ag. And zinc concentrate of 45.92% Zn and 171.38 g/t Ag, was obtained, at recovery of 82.29% Zn and 7.58% Ag.

Keywords: Pb/Zn separation; Selective flotation; Collector