综合评述

石英长石无氟浮选分离工艺研究现状*

于福顺

(中南大学资源加工与生物工程学院,长沙,410083)

摘要:对国内外石英—长石无氟浮选分离的现行工艺进行了系统总结,并对在这几种工艺条件下导致两种矿物可浮性产生差异的内在机理做了具体分析。结果表明,目前无氟浮选分离石英—长石最常见工艺是酸性浮长石法,最具发展前途的是中性和碱性条件下的浮选流程。

关键词:石英;长石;酸性浮选;分离

中图分类号:TD923;TD973*.3;TD973*.5 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2005)03-0052-03

Current Studies of Separating Quartz from Feldspar through Flotation without Fluoride

YU Fu-shun

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: This article has summed up the current researches on separating quartz from feldspar through flotation with no-fluoride, and analyzed the mechanism that causes the differences of floatability between quartz and feldspar in these several processes. The results have indicated that the most widely used process without fluoride of separating quartz from feldspar is feldspar-flotation in acidic condition at present, while the most promising process is flotation in neutral or alkali condition.

Key words: quartz; feldspar; flotation in acidic condition; separation

石英和长石是两种最常见的硅酸盐矿物,同时也是地壳中分布最广的两种造岩矿物。它们在建材、玻璃、陶瓷、电子电器、耐火材料等诸多领域有着广泛用途。然而这两种矿物常常伴生在一起,或作为脉石矿物与其它多种有用矿物共生。研究石英、长石矿物的浮选行为,实现两者的有效分离,不仅可以为开发利用这两种矿物奠定基础,同时对于大多数以石英和长石作为尾矿的矿山来说,又可以增加矿山经济效益,实现无尾矿生产。

1 石英与长石晶体结构和表面性质

石英与长石都属于架状结构硅酸盐矿物^[1],它

们具有相同的晶体结构:硅(铝)氧四面体与4个硅氧四面体共角顶相互联结,形成在三维空间无限延伸的架状结构。二者在水溶液中的荷电机理也基本相同:矿物经破碎后,晶体破裂,硅(铝)氧键断裂,在水溶液中吸附定位离子,生成羟基表面,在不同介质pH值条件下,产生解离或吸附,形成不同的表面电位。由于矿物破碎断面上极化程度较高,亲水性很强,所以石英和长石在很宽的pH值范围内均呈现电负性,零电点都很低。

由于长石结构中,铝氧四面体对硅氧四面体的取代,导致二者在很多方面也有着细微的差别:Al³⁺与Si⁴⁺电价不同,为补偿Al³⁺对Si⁴⁺的取代所造成

* 收稿日期:2004-06-21;修回日期:2004-11-03

作者简介:于福顺,(1977-)男,山东淄博人,2002级硕士研究生,主要研究方向为硅酸盐矿物浮选。

的电价不平衡,而引进 K^+ 、 Na^+ 等碱金属离子,这些金属离子与 O^{2-} 之间的离子键键强低,联结力弱,易在水中解离,使矿物表面留有荷负电的晶格,这使得通常情况下,长石的零电点比石英的低。同时由于 $Al-O$ 键比 $Si-O$ 键键强低,破碎时 $Al-O$ 键更易于断裂,使长石表面暴露大量 Al^{3+} 化学活性区。这些差异导致石英与长石的可浮性略有不同,为石英与长石的浮选分离提供了依据。

2 石英—长石无氟浮选分离工艺

石英和长石的浮选分离最成熟的方案是 HF 酸方案,但由于环保问题,以及 HF 酸使用过程中的诸多不方便,众多选矿工作者都在积极研究无氟分离方案,这也代表了石英—长石浮选分离的主导研究方向。下面就无氟分离工艺的研究工作进行简要分析。

2.1 酸性浮长石法

该法是在强酸(一般为 H_2SO_4) 性 $pH = 2 \sim 3$ 的条件下,用阴阳离子混合捕收剂优先浮选长石。据 K. H. 拉奥等的研究表明^[2]: 这一 pH 值正处于石英零电点附近,而比长石零电点($pH = 1.5$) 高,因此在这一 pH 值条件下长石表面荷负电,石英表面不荷电。胺类阳离子率先吸附在长石表面负电荷区,阴离子捕收剂再与吸附的胺类捕收剂络合,共吸附在长石表面。表面张力测定表明:这些络合物有更高的表面活性,从而大大增加了长石表面疏水性,使长石得以上浮。研究还表明:当阴/阳离子混合物的摩尔比小于 1 时,捕收剂的两个极性基团都朝向矿物表面,而烃链趋向于朝向溶液,有利于矿物的疏水上浮。而当阴/阳离子摩尔比接近或大于 1 时,共吸附的阴离子捕收剂烃链借助于范氏力与先吸附的胺类阳离子捕收剂的疏水烃链缔合,使阴离子极性基朝向溶液,而阳离子非极性疏水基又被掩盖,所以矿物可浮性下降或消失。需要特别指出的是实现浮选选择性的关键,在于矿浆溶液必须处于这样的 pH 值,即:在此 pH 值下,长石和石英表面所荷电荷不同,因而胺类捕收剂吸附在长石表面上,而不吸附在石英表面上,阴离子捕收剂再与阳离子捕收剂络合而共吸附,增大矿物表面疏水性。而石英则因表面接近电中性,对阴阳离子均不吸附,因而亲水难浮。还有人指出^[3],阴阳离子混合捕收剂使长石表面疏水

性大大增强的原因是:在这一 pH 值下,长石表面既有活性 Al^{3+} 对阴离子捕收剂的特性吸附,又有表面配衡金属离子 K^+ 或 Na^+ 因溶于矿浆而在矿物表面形成的正电荷空洞,对阳离子捕收剂的静电吸附和分子吸附,多种吸附互相促进,协同作用,使长石可浮性大大优于石英。

这种工艺方法在生产实践中已获得广泛应用。如内蒙古角干工区石英砂矿^[4]用 H_2SO_4 为调整剂,高级脂肪胺和石油磺酸盐为捕收剂进行脱除长石等杂质的反浮选,获得 SiO_2 品位为 97.83% 的最终产品,可作为生产平板玻璃的原料,也可作为优质铸钢造型用砂。位于山东省荣成市港西镇的旭口硅砂矿^[5],在 pH 值为 3 的条件下,采用 N-烷基丙撑二胺与石油磺酸钠混合捕收剂优先浮选长石,获得了 SiO_2 品位为 96.94% 的最终石英产品,使产品达到优质浮法玻璃原料要求。内蒙古的通辽和新疆的昌吉^[6]也先后建立了 2 万 t/a 生产规模的硅砂无氟浮选选矿厂。

2.2 中性浮长石法

该方法是在中性自然介质中,用阴阳离子混合捕收剂,外加抑制剂分离石英与长石。分析其浮选机理为^[7]: 中性介质中,石英长石均荷负电,但有试验表明,阴离子捕收剂(油酸根离子)在这两种矿物表面上均可发生吸附行为。不过其吸附情况大不一样:石英表面尽管荷负电,但仍有局部正电区存在,借助静电力和氢键作用对油酸根离子有微量吸附。这一吸附是极不稳定的,加入抑制剂(如六偏磷酸钠)即可以脱去表面吸附的捕收剂。而长石则不同,它与油酸根离子的吸附有三种形式:一是静电吸附的油酸根;二是以氢键或分子力吸附的油酸分子;三是与 Al^{3+} 反应而产生化学吸附的油酸铝。第三种吸附作用相当牢固,用去离子水冲洗或加入其它阴离子均不能完全解吸长石表面上吸附的油酸,仍有很大一部分吸附在矿物表面。长石表面 Al^{3+} 含量并不高,化学吸附上去的油酸也不会太多,其疏水力极其有限,还不能导致大量长石上浮。但是表面所吸附的这些油酸根离子可作为阴离子活性质点再去吸附胺类阳离子捕收剂,其作用相当于氟化物与矿物表面作用所产生的氟化铝络合物阴离子区或氟硅酸铝阴离子区,使胺类阳离子捕收剂牢固地吸附在其表面,从而使长石可浮性大大优于石英,二者得

以分离。这一分离技术的关键在于要有合适的抑制剂可以解吸石英表面上吸附的油酸根离子,又能阻止胺离子捕收剂在石英表面上的吸附,且对长石的影响不大。有试验^[8]表明,六偏磷酸钠即能很好地起到这一作用。还有试验^[9]证明,阴阳离子的配比对分离效果有着很大影响:若阳离子过量则浮选选择性下降,两种矿物都上浮;若阴离子捕收剂过量,则分离效果较好。

据悉,应用此方法在工业生产中已有成功的例子,但未见详细报道。

2.3 碱性浮石英法

据报道^[10],在高碱性介质条件下($\text{pH} = 11 \sim 12$)以碱土金属离子为活化剂,以烷基磺酸盐为捕收剂,可优先浮选石英,实现石英与长石的分离。同时加入非离子表面活性剂,如 1-十二烷醇,可使石英回收率急剧上升,而对长石影响不大,从而有利于二者分离。试验研究表明,加入的金属阳离子与烷基磺酸盐在碱性条件下形成的中性络合物(如 $\text{Ca}(\text{OH})^+ \text{RSO}_3^-$)在其中起着关键作用,这些中性络合物可以与游离的磺酸盐离子结合在一起,并共同吸附在石英表面,起到半胶束促进剂的作用,使石英疏水上浮。而长石在高碱性介质中,表面形成水合层,即在酸性溶液条件下,长石表面的铝离子和碱金属离子减少,硅离子增多;在高碱性条件下,长石表面的硅离子减少,碱金属离子增多,故在此条件下不利于外加金属阳离子的吸附。

目前该方法还仅限于实验室结果,未见有在工业生产中获得实际应用的报道。

2.4 其它方法

石英与长石的分离除上述三种方法外,人们还在尝试其它分离方法。有报道^[11]说,烷基二胺对石英和长石的捕收性能不同,对石英捕收力强,而对长石捕收力弱,且碳链越短,捕收力越低,差别越明显。当使用 1,8-八烷基二胺作捕收剂时,长石基本不浮,石英还有较高的浮游性,从而可以实现二者的分离。而在烷基二胺浮选体系中加入非离子表面活性剂 Brij58(十六烷基乙醚聚氧乙烯)可以加大两者浮游性的差别,如石英在酸性条件下($\text{pH} = 3$)仍有良好的可浮性,而长石在这一 pH 值下受到强烈抑制,可浮性很差。或者在烷基二胺浮选体系中加入十二

烷基磺酸钠也对二者的可浮性产生不同的影响:在碱性 pH 值条件下,长石可浮性急剧下降,而石英可浮性基本保持不变。总之,在石英和长石的二胺浮选中改变烷基链长度,添加非离子表面活性剂或十二烷基磺酸钠,都为石英和长石的无氟浮选开辟了新领域,指出了解决问题的新方向。

3 结语

以上几种石英—长石无氟浮选分离工艺中,最成熟,应用最广泛的是酸性浮长石法,但这一工艺需要强酸性的介质条件,造成设备腐蚀严重。因此中性浮长石法和其它几种工艺方法有着良好的应用前景,代表着石英—长石浮选分离工艺的未来发展方向,尽管目前这些方法还不是很成熟,大部分仅仅是实验室结果,在工业生产中获得实际应用的例子较少,但是这些工艺方法值得去做进一步的探讨和改进,以期早日实现工业应用。

参考文献:

- [1] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [2] 阴/阳离子混合捕收剂的溶液化学及长石与石英的浮选分离[J]. 国外金属矿选矿,1994,10:30-45.
- [3] 戴强,唐甲莹,程正柄. 石英—长石浮选分离的进展[J]. 非金属矿,1996,(2):16-21.
- [4] 刘亚川,龚焕高,张克仁. 石英与长石矿物结晶化学特性与药剂作用机理[J]. 中国有色金属学报,1992,(10):21-25.
- [5] 阮汝直,等. 用硫酸法浮选分离角干地区硅砂[J]. 中国玻璃,1990,(3):16.
- [6] 张兄明,等. 旭口硅砂棒磨—无氟浮选工艺研究[J]. 中国非金属矿工业导刊,2002,(3):23-25.
- [7] 李保林,刘光天. 硅砂“无氟浮选法”的原理及影响浮选主要因素的分析[J]. 中国玻璃,1999,(6):24.
- [8] 刘亚川,龚焕高,张克仁. 六偏磷酸钠的作用机理研究[J]. 东北工学院学报,1993,(6):231-235.
- [9] 卢文光,唐甲莹,程正柄. 混合捕收剂分离硅酸盐矿物与石英的研究[J]. 建材地质,1995,(2):29-33.
- [10] 碱土金属阳离子在石英与长石浮选分离中的作用[J]. 国外选矿快报,1994,(14):12-16.
- [11] 石英与长石浮选分离的新药剂制度[J]. 国外金属矿选矿,1997,(9):23-28.