

综合评述

## 铝土矿反浮选脱硅药剂评述

凌石生, 刘四清

(昆明理工大学国土资源工程学院矿物加工工程系, 昆明, 650093)

**摘要:**系统概述了铝土矿反浮选脱硅的各种药剂, 包括捕收剂、调整剂和起泡剂等, 介绍了各捕收剂和调整剂的作用机理、研究现状及其应用进展, 同时提出了反浮选脱硅的一些看法。

**关键词:**铝土矿; 铝硅比; 阳离子捕收剂; 反浮选脱硅

中图分类号: TD952.5; TD923+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2008)03-0049-06

### A Review of Reagents on Desilication of Bauxite Ores by Reverse Flotation

LING Shi-sheng, LIU Si-qing

(Department of Mineral Processing, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** In this paper, different reagents of desilication by reverse flotation for bauxite ores are systematically reviewed, including collectors, regulators, frothers, and so on. The mechanism, present situation and research progress of collectors and regulators are introduced. Some views on desilication of bauxite ore by reverse flotation have been given.

**Key words:** bauxite; the ratio of alumina to silica; cationic collector; desilication by reverse flotation

我国铝土矿资源丰富, 但绝大部分属于高铝、高硅、低铝硅比(A/S)的一水硬铝石型铝土矿, 不宜直接采用流程简单、能耗低、成本低的拜耳法生产氧化铝。为了提高我国氧化铝工业的竞争力, 必须通过经济有效的选矿脱硅, 为拜耳法提供高铝硅比的选矿精矿, 实现“选矿—拜耳法”生产氧化铝。选矿脱硅提高A/S的方法主要有化学选矿、生物选矿和物理选矿三种, 其中物理选矿中研究最多、最有前途的方法是浮选法, 它又包括正浮选脱硅、反浮选脱硅<sup>[1]</sup>。但正浮选存在以下缺点: 精矿上浮量大, 导致脱硅过程中药剂用量大、精矿中药剂残余量高, 精矿脱水困难等对后续拜耳法溶出工艺产生负面影响; 而反浮选脱硅则上浮产品产率小, 药剂用量低,

槽内精矿表面附着的药剂少、易于过滤、水分含量低等<sup>[2,3]</sup>。反浮选的技术关键在于铝硅酸盐矿物的强化捕收、一水硬铝石的选择性抑制以及矿泥的选择性分散等方面<sup>[4]</sup>, 适宜的浮选药剂则是这些技术关键的关键, 包括捕收剂、调整剂和起泡剂等。因此, 本文主要是对铝土矿反浮选脱硅药剂进行评述。

### 1 捕收剂及其作用机理<sup>[4]</sup>

铝土矿反浮选捕收剂可分为阴离子捕收剂和阳离子捕收剂。阴离子捕收剂可通过静电力、氢键力、化学吸附和表面化学作用同矿物表面发生作用。其在使用时一般需要加入金属离子活化剂, 铝硅酸盐矿物被活化后容易与阴离子捕收剂发生静电吸附作

· 收稿日期: 2007-07-10; 修回日期: 2007-11-18

作者简介: 凌石生(1982-), 男, 广西北流人, 硕士研究生; 研究方向: 选矿和湿法冶金; 现正从事贵州某企业铝土矿的选矿实际课题研究。

用。有人做过相关研究,但总体来说,结果并不理想,需进一步深入研究。

目前,国内铝土矿反浮选脱硅的研究主要是集中在阳离子捕收剂方面。阳离子捕收剂反浮选利用的是铝土矿和其它铝硅酸盐矿物表面动电位的差异。其理论基础在于:一水硬铝石的零电点在  $\text{pH} = 6$  左右,而铝硅酸盐矿物的零电点在  $\text{pH} = 4$  左右。这样,在  $\text{pH} = 4 \sim 6$  之间,一水硬铝石和铝硅酸盐矿物表面带有电性相反的电荷,其中铝硅酸盐矿物带负电,易于与阳离子捕收剂发生吸附作用而上浮;而一水硬铝石表面带正电,与阳离子捕收剂发生静电排斥作用,从而实现一水硬铝石和铝硅酸盐矿物的分离。

铝土矿反浮选脱硅捕收剂主要是胺类阳离子捕收剂,其中包含直链烷基胺类、多胺类、醚胺类、叔胺类、酰胺类、甲萘胺和季铵盐等。

### 1.1 直链烷基类捕收剂

一般常用的直链烷基胺类捕收剂有癸胺、十二胺、十四胺、十六胺、十八胺等,它们在水中溶解度小或几乎不溶。因此,在使用前通常将其与醋酸或盐酸反应,生成相应的醋酸盐或盐酸盐,再用水稀释至适当浓度而用于浮选中。胺的醋酸盐或盐酸盐在溶液中电离出的阳离子是该捕收剂的有效成分<sup>[5]</sup>。

在国外,Ishchenko等<sup>[6]</sup>使用十二胺对铝硅比为2.7~2.4的三水铝石进行反浮选获得铝硅比大于7的铝土矿精矿。Anishchenko等<sup>[7]</sup>研究了氯化月桂胺为捕收剂,赭绿泥石与三水铝石的分离。

在国内,蒋昊等<sup>[8]</sup>从浮选溶液化学角度研究了直链烷基胺对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石4种矿物的浮选行为规律及其作用机理,指出烷基胺类阳离子捕收剂主要以静电作用力吸附于一水硬铝石和铝硅酸盐矿物表面。一水硬铝石的等电点(IEP)为6.2,当 $\text{pH} < 6.2$ 时,一水硬铝石表面带正电, $\text{pH} > 6.2$ 时,一水硬铝石表面带负电。因此,在一水硬铝石带正电的低 $\text{pH}$ 范围内,用烷基胺浮选一水硬铝石时,随 $\text{pH}$ 值降低,一水硬铝石的表面正Zeta-电位增加而浮选回收率降低。高岭石、叶蜡石及伊利石的等电点(IEP)分别为4.3、2.0、3.4,都比一水硬铝石的低,烷基胺类阳离子捕收剂主要以静电作用力吸附于3种铝硅酸盐矿物表面的层面而将矿物浮起。其可浮性大小顺序是叶蜡石>高岭石

>伊利石,在低 $\text{pH}$ 条件下浮选回收率高,随着 $\text{pH}$ 的升高浮选回收率下降。另一方面胺类阳离子捕收剂起作用的有效组分为 $\text{RNH}_3^+$ ,溶液化学计算结果表明烷基胺在一定 $\text{pH}$ 条件下将生成胺分子沉淀。在一定浓度下,不同碳链烷基生成胺分子沉淀的 $\text{pH}$ 值差别较大,随着烷基链碳原子数增加,生成胺分子沉淀的 $\text{pH}$ 值降低,十二胺、十四胺、十六胺和十八胺分别为9.7、8.0、7.2、6.0。胺大部分生成 $\text{RNH}_2(\text{s})$ 沉淀时, $\text{RNH}_3^+$ 的浓度大大减小,浮选作用将减弱。分别用十二胺、十四胺和十八胺浮选一水硬铝石时,其浮选回收率下降的 $\text{pH}$ 值随碳原子数的增加而减小,与计算结果基本一致。

### 1.2 多胺类捕收剂

胡岳华等<sup>[1]</sup>以脂肪胺和丙烯腈为原料,常压下合成了N-烷基-1,3-丙二胺类捕收剂(DN系列),包括 $\text{DN}_{12}$ 、 $\text{DN}_{14}$ 、 $\text{DN}_{16}$ 、 $\text{DN}_{18}$ ,并且考察了它们对高岭石、叶蜡石、伊利石的浮选行为。其中 $\text{DN}_{12}$ 对高岭石捕收能力最强,叶蜡石次之,伊利石最差; $\text{DN}_{14}$ 、 $\text{DN}_{16}$ 的可浮性大小顺序是叶蜡石>高岭石>伊利石;综合性能, $\text{DN}_{12}$ 最佳。多胺属阳离子性捕收剂,与铝硅酸盐矿物作用主要是静电吸附。由于离子化效应和胺分子沉淀效应,浮选铝硅酸盐矿物的最佳 $\text{pH}$ 值为4~6,因为在高 $\text{pH}$ 值时,多胺会生成胺分子沉淀,影响捕收性能。随着烷基碳原子数增加,和烷基伯胺一样,生成胺分子沉淀的 $\text{pH}$ 值降低。多胺浮选铝硅酸盐矿物时,其浮选回收率下降的 $\text{pH}$ 值随碳原子数的增加而减小。通过与十二胺的对比试验,结果表明,多胺类的捕收性能优于十二胺,如果寻找合适的调整剂,多胺有望成为一类有效的铝土矿反浮选脱硅捕收剂。

### 1.3 醚胺类捕收剂

胡岳华等<sup>[1]</sup>以脂肪醇和丙烯腈为原料,常压下合成了醚胺类捕收剂(ON系列),包括 $\text{ON}_{12}$ 、 $\text{ON}_{14}$ 、 $\text{ON}_{16}$ 、 $\text{ON}_{18}$ ,并且考察了它们对高岭石、叶蜡石、伊利石的浮选行为。其中 $\text{ON}_{12}$ 对叶蜡石捕收能力较强,回收率可达80%;高岭石和伊利石回收率分别低于60%和50%。 $\text{ON}_{14}$ 、 $\text{ON}_{16}$ 的可浮性大小顺序是叶蜡石>高岭石>伊利石;这四种捕收剂的强弱顺序是: $\text{ON}_{18} > \text{ON}_{16} > \text{ON}_{14} > \text{ON}_{12}$ ,对叶蜡石的捕收能力较强,均可超过80%。由于离子化效应和胺分子沉淀效应,浮选铝硅酸盐矿物的适宜 $\text{pH}$ 值为弱酸性。

### 1.4 叔胺类捕收剂

胡岳华等<sup>[1]</sup>以脂肪胺和甲醛为原料,甲酸为催化剂,采用胺的还原烷基化反应制备叔胺类捕收剂(DRN系列),包括 $DRN_{12}$ 、 $DRN_{14}$ ,并且考察了它们对高岭石、叶蜡石、伊利石的浮选行为。用 $DRN_{12}$ 作捕收剂,铝硅酸盐矿物的回收率随pH值升高呈下降趋势,随着药剂浓度增加回收率上升,叶蜡石和高岭石可浮性较好,伊利石可浮性较差;用 $DRN_{14}$ 作捕收剂,其捕收铝硅酸盐矿物的趋势与 $DRN_{12}$ 基本相同。 $DRN_{14}$ 的捕收能力大于 $DRN_{12}$ ,即烃链长的叔胺,捕收能力较强。

### 1.5 酰胺类捕收剂

赵世民等<sup>[9,10]</sup>研究了N-(2-氨基)-月桂酰胺和N-(3-氨基)-月桂酰胺对高岭石、伊利石和叶蜡石等铝硅酸盐矿物的浮选行为。结果表明:N-(2-氨基)-月桂酰胺对叶蜡石的浮选回收率最高可达97.7%,对伊利石和高岭石的回收率相对较低,一般不超过82%;N-(3-氨基)-月桂酰胺对这些铝硅酸盐都有较好的捕收性能,对高岭石、伊利石和叶蜡石的回收率分别在91%、90%和96%以上。对于这两种酰胺类捕收剂,矿浆pH对高岭石、伊利石和叶蜡石的回收率影响较小,在酸性矿浆中酰胺类捕收剂通过静电引力吸附在矿粒表面;碱性矿浆中,酰胺类捕收剂通过氢键吸附在矿粒表面。

### 1.6 甲萘胺捕收剂

赵世民等<sup>[11]</sup>研究了甲萘胺对叶蜡石、伊利石和高岭石的浮选行为。结果表明,甲萘胺对叶蜡石的回收率超过98%,对伊利石和高岭石的捕收力相对较弱。矿浆pH值对叶蜡石和高岭石的回收率影响较小,在酸性及碱性条件下,伊利石的回收率下降。酸性矿浆中,捕收剂通过静电引力吸附在矿粒表面;碱性矿浆中,捕收剂主要通过氢键吸附在矿粒表面。

### 1.7 季铵盐类捕收剂

上述几种胺类阳离子捕收剂的阳离子化程度与pH值有关,在一定的pH值条件下生成胺分子沉淀,从而导致阳离子捕收剂有效成分降低,甚至失效,影响捕收性能;而季铵盐则完全阳离子化,与pH值无关。因此,带负电的矿物表面对上述几种胺类捕收剂的静电作用弱于对季铵盐的静电作用。

胡岳华等<sup>[1,12]</sup>采用季铵盐捕收剂对铝土矿进行反浮选脱硅,已取得了突破性进展。当磨矿细度为 $85\% - 0.076\text{ mm}$ 时,采用新型阳离子捕收剂DTAL浮选含硅矿物,新型无机调整剂SFL分散矿浆,原矿经选择性分散脱泥后再反浮选的原则工艺流程,可获得良好的分选指标。对“九五”攻关连选样在原矿铝硅比为5.67时,反浮选精矿铝硅比为10.52,精矿 $Al_2O_3$ 回收率为85.04%。对“973”新连选样,在原矿铝硅比为5.72时,反浮选精矿铝硅比为10.04,精矿 $Al_2O_3$ 回收率为85.76%,表现出了对不同矿样良好的适应性。

## 2 调整剂及其作用机理

调整剂的作用之一是改善捕收剂对矿物的选择性,增强或削弱捕收剂与矿物的相互作用,从而提高或降低矿物的可浮性;二是对矿浆的酸碱度、离子组成及矿泥的分散和聚团状态起调节作用,以造成矿物分选的有利条件<sup>[5]</sup>。

铝土矿反浮选过程中常用的调整剂包括pH值调整剂、活化剂、抑制剂、分散剂和絮凝剂等。

### 2.1 pH调整剂

铝土矿浮选过程中,矿浆酸碱度主要影响矿物表面电性及浮选药剂的作用,反浮选脱硅工艺的矿浆pH值则宜控制在5~7为好<sup>[1]</sup>。铝土矿反浮选脱硅试验中常用的pH调整剂有硫酸、盐酸、氢氧化钠和碳酸钠等。

### 2.2 活化剂

陈湘清等<sup>[13-15]</sup>研究了在季铵盐捕收剂体系中,无机调整剂氟化钠、氯化钠和SFL对层状铝硅酸盐矿物的活化机理。氟化钠可作为活化剂活化层状硅酸盐矿物高岭石、伊利石和叶蜡石等的浮选,而对一水硬铝石的浮选没有影响。其机理是:氟化钠在矿物表面上发生特性吸附作用,显著降低硅酸盐矿物的Zeta-电位,而对一水硬铝石电位影响不大。同时,AES研究表明,氟离子扩散至硅酸盐矿物颗粒内部,使得其在硅酸盐矿物颗粒上的吸附量很高,而只在一水硬铝石表面发生较低量的吸附。氟离子在硅酸盐矿物颗粒的表面和内部的高吸附量显著降低矿物的动电位,增强捕收剂与矿物的静电作用,从而起到活化作用。

氯化钠对一水硬铝石和叶蜡石浮选的影响在

于:随着氯化钠浓度的增加,叶蜡石的浮选回收率显著提高。而一水硬铝石的可浮性受其影响很小,其机理是:氯化钠对一水硬铝石的 Zeta - 电位没有影响,而能显著降低叶蜡石的 Zeta - 电位,增强捕收剂与叶蜡石的静电作用,促进捕收剂的吸附而活化其浮选;叶蜡石表面电位的降低是因为氯离子对叶蜡石存在选择性吸附作用并对其结构进行插层,使得叶蜡石的层间距从 0.93 nm 增大至 1.40 nm。氯化钠还改变了溶液的离子强度,显著降低了季铵盐阳离子表面活性剂的临界胶束浓度,使得吸附了捕收剂的矿物表面更容易疏水上浮。

调整剂 SFL 可在 pH = 2 ~ 12 范围内活化高岭石的浮选,而在弱酸性条件下对一水硬铝石的浮选影响较小。动电位测试研究表明,与 SFL 作用后的一水硬铝石和高岭石的负电位显著增加,使得阳离子捕收剂通过静电作用力更容易吸附在矿物表面上。吸附量的测试表明:SFL 增加了在高岭石表面的捕收剂吸附量,而在一水硬铝石表面的捕收剂吸附量有所减少。

## 2.3 抑制剂

胡岳华等<sup>[1,16]</sup>研究了磷酸盐对一水硬铝石和高岭石在十二胺捕收剂体系中的浮选性能。结果表明,正磷酸盐和三甲磷酸盐对一水硬铝石的浮选影响不大,而六偏磷酸钠(SHMP)对一水硬铝石的浮选在 pH < 10 时有强烈的抑制作用。六偏磷酸钠(SHMP)在低用量条件下,对高岭石的抑制作用大于对一水硬铝石;而在高用量的条件下,六偏磷酸钠对一水硬铝石的抑制作用很强,对高岭石的抑制作用与低用量条件相比没有明显变化,因而可以实现铝土矿的反浮选脱硅。

根据红外测试得知:六偏磷酸钠(SHMP)只与矿物表面上的铝原子作用<sup>[1]</sup>。张国范等<sup>[17]</sup>研究表明,一水硬铝石表面的铝原子丰度为 31.2%,而高岭石表面的铝原子丰度为 18.2%,一水硬铝石表面的铝原子丰度是高岭石的 1.7 倍。因此,当六偏磷酸钠用量比较高时,一水硬铝石表面吸附的六偏磷酸钠密度较高,可能被六偏磷酸钠完全罩盖,而高岭石表面的铝活性位也可能被六偏磷酸钠完全罩盖,由于高岭石是铝硅酸盐矿物,除铝活性位外还有很大一部分硅活性位。当采用阳离子捕收剂时,如十二胺由于一水硬铝石的表面被六偏磷酸钠完全罩

盖,十二胺不能在其表面发生吸附,而高岭石表面由于只发生铝罩盖,硅氧原子的活性位仍裸露于矿物表面上,能继续与捕收剂十二胺发生相互作用。因此,足够高浓度的六偏磷酸钠能完全抑制一水硬铝石的浮选,而部分抑制高岭石的浮选<sup>[1]</sup>。

刘广义等<sup>[18]</sup>以十二胺醋酸盐为捕收剂,阳离子聚丙烯酰胺为一水硬铝石的抑制剂,在 pH 为 5.5 ~ 8.5 的范围内,实现了高岭石和一水硬铝石的反浮选分离。其机理在于:一水硬铝石表面活性 Al 原子数量多,易与酰胺基团结合,导致阳离子聚丙烯酰胺中的季铵基团定向排列在一水硬铝石表面的外面,阻止大部分十二胺阳离子吸附在其表面,并增大一水硬铝石的亲水性,抑制了一水硬铝石的上浮;而阳离子聚丙烯酰胺对十二胺浮选高岭石影响很小。

李海普等<sup>[19]</sup>研究表明:氧肟酸淀粉在酸性条件下对一水硬铝石有较强的抑制作用,而对高岭石有活化现象;氧肟酸淀粉大分子药剂属于阴离子型,动电位测定结果表明,它们在带负电的高岭石、一水硬铝石表面吸附,使其动电位负性增加,表明药剂与矿物存在氢键力或化学作用力。由于在一水硬铝石表面,氧肟酸淀粉可以罩盖捕收剂十二胺,增加矿物表面的亲水性,从而对其产生抑制作用。

张剑锋等<sup>[20]</sup>以苯酚、水杨酸、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、连苯三酚和没食子酸为原料,在碱性条件下分别与一氯乙酸反应合成了 7 种苯氧乙酸类有机抑制剂,试验结果表明,它们是一类新型的浮选抑制剂,对一水硬铝石表现出了很好的抑制作用。

付保军等<sup>[21]</sup>研究发现,草酸钠与柠檬酸钠在用量大时均对一水硬铝石有明显的抑制作用,对叶蜡石没有影响,对高岭石先显现出一定的抑制作用,用量大时又出现一定的活化作用。

## 2.4 分散剂

一水硬铝石属于链状结构,原子间以离子键相连;高岭石、伊利石和叶蜡石均为层状结构,层间为氢键、弱离子键、分子键。因此,铝、硅矿物在硬度上有明显的差异,导致了磨矿过程中产生大量矿泥。这些矿泥在浮选过程中不但使矿浆粘度增加,容易夹杂,而且罩盖于粗粒表面影响粗粒上浮,降低精矿质量;同时吸附大量浮选药剂,增加药耗<sup>[1]</sup>。大量基础研究发现铝土矿反浮选脱硅以阳离子捕收剂方案较好。但对阳离子捕收剂浮选,矿泥的干扰更为

显著。因此,铝土矿反浮选脱硅的关键之一就是消除矿泥的影响。

目前,在铝土矿反浮选过程中消除矿泥影响的措施主要是脱除有害矿泥。王毓华等<sup>[22]</sup>研究表明,对铝土矿而言,采用添加分散剂分散矿浆,实现选择性脱泥的技术方案是较为理想的,而其关键则在于选择高效分散剂。并且对磷酸盐(六偏磷酸钠、焦磷酸钠、磷酸三钠、多聚磷酸钠等)、氟化物(氟化钠、氟硅酸钠、氟硅酸铵等)、水玻璃(酸化水玻璃、盐化水玻璃等)、碳酸钠及聚乙烯醇等分散剂进行了大量试验工作。结果表明,添加六偏磷酸钠和氟硅酸钠后,与不加分散剂相比,在一定程度上可降低矿泥的铝硅比,但矿泥产率较低,矿泥质量仍难达到直接丢弃的目标。但是添加碳酸钠后,脱除的矿泥产率大、铝硅比低,可直接丢弃。分析原因,可能是碳酸钠除能较好地分散矿浆外,还可以调节矿浆 pH 值至弱碱性,使得一水硬铝石和含硅矿物的表面均带负电荷,消除了矿粒间的异相凝聚现象,从而达到了良好的选择性脱泥目的。因此,可以认为碳酸钠是实现铝土矿选择性脱泥较有效的分散剂。

## 2.5 絮凝剂

张云海等<sup>[23]</sup>针对我国铝土矿资源的实际情况,采用选择性絮凝方法对一水硬铝石和伊利石的分离进行了系统的试验研究。结果表明,分散剂 YF-1 的耗量为 3 mg/L、pH 为 9 左右时,伊利石呈现稳定的分散;絮凝剂 YX-1 对伊利石作用很弱,对一水硬铝石作用则很强,显现良好的选择性,在充分分散的条件下,可以通过选择性絮凝使伊利石和一水硬铝石得到有效分离;对伊利石和一水硬铝石的人工混合矿进行一次分离,可以脱除 72.0% 的伊利石,仅损失 4.0% 的一水硬铝石。

## 3 起泡剂

泡沫的结构对浮选过程的影响是不可忽视的,采用性能更为优越的起泡剂,能进一步提高反浮选的试验指标。胡岳华等<sup>[1]</sup>以 SFL 为调整剂,DTAL 为捕收剂,对起泡剂 KN、CSUQ-1 和 CSUQ-2 进行了对比试验,结果发现起泡剂 KN 在原矿铝硅比为 5.82 时,反浮选精矿铝硅比为 10.87,精矿  $Al_2O_3$  回收率为 79.14%;起泡剂 CSUQ-1 在原矿铝硅比为 5.78 时,反浮选精矿铝硅比为 10.97,精矿  $Al_2O_3$

回收率为 81.87%;起泡剂 CSUQ-2 在原矿铝硅比为 5.79 时,反浮选精矿铝硅比为 10.77,精矿  $Al_2O_3$  回收率为 79.52%。使用起泡剂 CSUQ-1 时,精矿铝硅比和回收率都比其它两种起泡剂高,能够提高反浮选指标。

## 4 结语

综上所述,根据我国铝土矿资源的特征及其反浮选脱硅现状,可得到以下几点认识:

(1)资源含硅高是制约我国氧化铝工业发展的瓶颈,为了提高我国氧化铝工业的竞争力,必须通过经济有效的选矿脱硅,为拜耳法提供高铝硅比的选矿精矿,实现“选矿一拜耳法”生产氧化铝。

(2)反浮选脱硅具有上浮产品产率小、药剂用量低,精矿表面附着的药剂少、易于过滤、水分含量低等优点,是一种前景较好的浮选脱硅方法。

(3)反浮选脱硅的技术关键在于铝硅酸盐矿物的强化捕收、一水硬铝石的选择性抑制以及矿泥的选择性分散等。

(4)适宜的浮选药剂则是实现反浮选脱硅技术关键的关键,反浮选脱硅药剂包括捕收剂、调整剂和起泡剂等,将是未来的重要研究领域。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] 蒋昊,李光辉,胡岳华. 铝土矿的铝硅分离[J]. 国外金属选矿,2001,(5):24-29.
- [3] 蒋昊,邱冠周,王淀佐. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离溶液化学[J]. 中国有色金属学报,2001,(1):125-130.
- [4] 黄传兵,王毓华,陈兴华,等. 铝土矿反浮选脱硅研究综述[J]. 金属矿山,2005,(6):21-24.
- [5] 朱建光. 浮选药剂[M]. 北京:冶金工业出版社,1993. 81-115.
- [6] Ishchenko V V, et al. Flotation of silica from bauxite (in Russian)[J]. Izv VUZ Tavet Metal,1974,(3):7-11.
- [7] Anishchenko N M, et al. Interaction of cation reagents in the flotation of chamosite-gibbsite bauxites (in Russian)[J]. Izv VUZ Tsvet Metal,1972,(4):12-16.
- [8] 蒋昊,胡岳华,覃文庆,等. 直链烷基胺浮选铝硅矿物机理[J]. 中国有色金属学报,2001,11(4):688-692.
- [9] 赵世民,胡岳华,王淀佐,等. N-(2-氨基乙基)-月桂酰胺浮选铝硅酸盐矿物的研究[J]. 物理化学学报,2003,

19(6);573-576.

[10] 赵世民,胡岳华,王淀佐,等. N-(3-氨基丙基)-月桂酰胺对铝硅酸盐矿物的浮选[J]. 中国有色金属学报, 2003,13(5):1273-1277.

[11] 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,(5):34-35.

[12] WANG Yu-hua, HU Yue-hua, CHEN Xiang-qing. Aluminum-silicates flotation with quaternary ammonium salts[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. Jun., 2003;715-719.

[13] 陈湘清,胡岳华,王毓华. 氟化钠在铝硅酸盐矿物浮选中的作用机理研究[J]. 金属矿山,2004(10):32-35.

[14] 陈湘清,胡岳华,王毓华. 氯化钠对铝硅矿物浮选的影响及其作用机理[J]. 中国有色金属学报,2004,14(5):1170-1175.

[15] 陈湘清,等. 调整剂在浮选分离一水硬铝石和高岭石中的研究[J]. 矿冶工程,2004,(5):35-38.

[16] 胡岳华,陈湘清,王毓华. 磷酸盐对一水硬铝石和高岭石浮选的选择性作用[J]. 中国有色金属学报,2003,13(1):222-227.

[17] 张国范. 铝土矿浮选脱硅基础理论及工艺研究[D]. 长沙:中南大学,2001.9.

[18] 刘广义,卢毅屏,戴塔根. 阳离子聚丙烯酰胺反浮选分离一水硬铝石和高岭石[J]. 金属矿山,2003,(2):48-51.

[19] 李海普,胡岳华. 氧肟酸高分子药剂在铝土矿反浮选中的作用[J]. 金属矿山,2004,(6):26-28.

[20] 张剑锋,胡岳华,王淀佐. 苯氧乙酸类化合物的制备及其浮选抑制性能[J]. 中南工业大学学报,2001,32(2):146-149.

[21] 付保军,郭爽. 铝土矿浮选的抑制剂研究[J]. 矿产保护与利用,2004,(3):32-36.

[22] 王毓华,胡岳华,何平波,等. 铝土矿选择性脱泥试验研究[J]. 金属矿山,2004,(4):38-40.

[23] 张云海,魏德州,徐敬尧. 选择性絮凝分离一水硬铝石和伊利石[J]. 金属矿山,2003,(12):31-33.

### 蒙脱石的钠化改性

蒙脱石(Montmorillonite)属于单斜晶系的含水层状硅酸盐矿物。其颗粒细小,具有胶体分散特性。蒙脱石属于2:1型结构单元层的二八面体型,单位晶胞由两片顶角朝里的Si-O四面体中夹一片Al-O或Mg-O八面体形成一结构层。处于八面体空隙中的高价离子常常被低价离子取代,如Mg<sup>2+</sup>代替Al<sup>3+</sup>,Si<sup>4+</sup>常常被Al<sup>3+</sup>代替。由于部分高价阳离子被低价阳离子所取代,使结构层中的氧负电荷过剩。为了保证电荷平衡,水、交换性阳离子(如Na<sup>+</sup>和Ca<sup>2+</sup>)和有机液体可以进入层间结构,故蒙脱石具有阳离子交换能力。层间水分子在100~200℃时逐渐脱水,但并不破坏结构单元层的结构。脱水后的蒙脱石又可重新吸附水分子或其他极性分子进入层间。其化学式可表示为E<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(Al<sub>2-x</sub>, Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>。由于自然界产出的蒙脱石绝大部分为钙基蒙脱石,钙基蒙脱石较钠基蒙脱石性能差,所以常用人工钠化的方法将钙基蒙脱石改型为钠基蒙脱石。

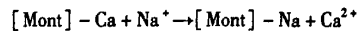
由于蒙脱石存在于天然膨润土中,高纯度蒙脱石是由膨润土制得的。蒙脱石的提纯方法有很多,目前天然蒙脱石主要是湿法提纯。常见的湿法提纯是以水为介质,水法提纯主要有以下几种:自然沉降法、重液分离法、絮凝法和离心分离法等。

蒙脱石改性是通过改变蒙脱石层间交换阳离子的种类来改变其物理化学性质。不同的无机阳离子与蒙脱石层间的亲合力主要受阳离子的电荷数及其水化能控制。阳离子的水化能越小、电荷数越低,与粘土矿物层间的亲合力就越

强。常见的亲合力顺序对碱金属而言为Cs<sup>+</sup>>Rb<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>,对碱土金属而言为Ba<sup>2+</sup>>Sr<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>>Mg<sup>2+</sup>。蒙脱石中某些离子交换反应是可逆的,而某些离子交换反应是不可逆的。无机阳离子与蒙脱石的离子交换反应可分为三个阶段,初始阶段以表面吸附为主,后期阶段以层间离子交换为主,中期阶段为表面吸附和层间离子交换的过渡阶段。

蒙脱石钠化改性一般采用向钙基蒙脱石中加入一定的改性剂Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,在一定条件下使Na<sup>+</sup>置换结构层间的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>,从而实现结构层间离子的转变改性。

如用[Mont]-X代替蒙脱石化学式(X表示交换阳离子),那么蒙脱石钠化改性反应则为:



在蒙脱石的钠化改性过程中,钠离子交换可自动发生,但与时间和温度有关。Ca-蒙脱石钠化改性试验证明:Na<sup>+</sup>离子与Ca-蒙脱石的Ca<sup>2+</sup>离子交换为一级反应,反应的活化能E<sub>a</sub>为16.23 kJ/mol,反应的频率因子为1.00048,反应初期离子交换速率非常快,后期较慢并与时间成线性关系。蒙脱石的钠化改性需解决的问题就是加快蒙脱石改性的离子交换速率,并在一定的时间内不可逆。

由于钠基蒙脱石的性能优于钙基蒙脱石,所以其用途最广泛,用量最大。在医药、造纸、橡胶、油漆、涂料和化妆品生产的过程中常使用蒙脱石作为原料。

金山 供稿