

# 铝土矿浮选脱硅技术研究进展

郭明龙<sup>1,2</sup>, 封东霞<sup>1,2</sup>, 童雄<sup>1,2</sup>, 熊宇农<sup>1,2</sup>, 罗亨通<sup>1,2</sup>, 罗选旭<sup>1,2</sup>, 董梦<sup>1,2</sup>

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;  
2. 金属矿尾矿资源绿色综合利用国家地方联合工程研究中心, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD952.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)06-0140-18  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.06.016

**摘要** 面对氧化铝生产原料铝硅比日益降低的现状, 低品位铝土矿的开发利用成为了铝土矿选矿的主要研究方向。本文从铝土矿正反浮选脱硅两个方面介绍相关的脱硅工艺, 并对主要脱硅药剂的作用机理、性能特点、应用现状、发展趋势和研究方向进行了总结归纳, 最后分析了目前铝土矿脱硅技术存在的主要难题并对其未来研究方向进行展望。

**关键词** 铝土矿; 脱硅; 浮选药剂; 正浮选; 反浮选

## 引言

铝因其密度小、导电导热性好、延展性好、易于机械加工等优良性能, 广泛应用于电器、机械等工业领域, 是世界上仅次于钢铁的重要金属<sup>[1-2]</sup>。“十三五”期间, 我国原铝产量年均增长 3.3%<sup>[3]</sup>。铝土矿是生产金属铝的主要原材料, 高铝、高硅、低铁、低铝硅比的一水硬铝石型铝土矿是我国主要的铝土矿资源类型<sup>[3]</sup>, 一水硬铝石型铝土矿也是耐火、耐磨等材料不可或缺的原材料。“十三五”期间, 我国新发现铝土矿产地 15 处<sup>[4]</sup>。据统计<sup>[5-6]</sup>, 截至 2020 年, 我国已探明的铝土矿储量为 54.5 亿 t, 其中的基础储量仅占 18.3%, 只有全球铝土矿储量的 3%, 2017—2020 年, 中国铝土矿进口量连续四年保持 20% 以上的增长, 2020 年进口量占中国铝土矿用量的 61%。随着我国经济的快速发展, 铝的消费量增加, 氧化铝的需求缺口仍将增大。

目前工业生产氧化铝主要有联合法、烧结法和拜耳法三种方法, 为了满足国内普遍采用的拜耳法生产氧化铝对原料的要求, 必须对铝土矿进行预脱硅处理使其铝硅比达到 7 以上<sup>[7]</sup>。化学、生物和物理选矿脱硅技术是目前较为成熟的三种铝土矿预脱硅技术。化学法主要通过焙烧对铝土矿进行预脱硅, 虽然焙烧脱硅可以同时回收一水硬铝石与铝硅酸盐矿物中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 但焙烧带来的高能耗、高碱耗和高溶出温度等

问题限制了化学选矿脱硅技术的发展; 生物脱硅技术在室温即可完成且选择性较好、设备简单、成本较低却受限于过长的处理时间和浸出带来的污染风险; 目前普遍使用物理选矿法进行脱硅, 其中浮选法脱硅效果较好, 且生产成本低, 研究较多。浮选法脱硅包括正浮选脱硅和反浮选脱硅两种: 正浮选脱硅是通过添加脉石矿物抑制剂降低其可浮性, 采用阴离子型捕收剂浮选水硬铝石方法; 与之相反, 反浮选脱硅则添加一水硬铝石抑制剂, 采用阳离子型捕收剂浮选铝脉石矿物<sup>[8-9]</sup>。

本文从铝土矿浮选脱硅的难点入手, 对铝土矿正反浮选脱硅两种主要分选工艺和浮选脱硅药剂, 包括药剂的浮选环境、效果和捕收剂与调整剂的作用机理进行综述, 并结合目前铝土矿浮选脱硅技术存在的难题, 对其未来的研究方向进行展望。

## 1 铝土矿浮选脱硅的难点

一水硬铝石型铝土矿浮选的目的矿物以一水硬铝石为主, 脉石矿物多为高岭石、伊利石和叶蜡石等硅酸盐矿物。一水硬铝石 ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) 的晶体结构与硅酸盐脉石矿物存在较大差异。一水硬铝石由铝氧八面体组成的双链沿 c 轴延伸构成, 靠共价键和氢键联接, 属斜方晶系, 硬度高, 不易磨碎; 而高岭石、叶蜡石和伊利石属于层状铝硅酸盐矿物, 硬度较低, 密度小,

收稿日期: 2023-08-17

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目 (52264025); 云南省高层次人才引进计划项目 (CCC2132005A)

作者简介: 郭明龙 (1999—), 男, 在读硕士研究生, 主要从事矿物加工研究, E-mail: 481469719@qq.com。

通信作者: 封东霞 (1989—), 女, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事表界面性质对矿物分选过程机理影响的研究, Email: dongxia.feng@uqconnect.edu.cn。

易于碎磨。高岭石( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ )属两层 TOA 型结构单元层,三斜晶系;叶蜡石则由两个硅氧四面体和一个铝氧八面体组成,属于单斜晶系<sup>[10-11]</sup>。这些晶体结构的差异是一水硬铝石与脉石矿物间存在较大可磨性差异的主要原因。

此外,一水硬铝石与脉石矿物间还存在较大的可浮性差异,这主要取决于矿物表面 Al-O 键的断裂程度,断裂的 Al-O 键越多,暴露于矿物表面的  $\text{Al}^{3+}$  就越多,正电性就越强,零电点也就越高<sup>[12-13]</sup>。在解离时,由于高岭石多在层间氢键发生断裂,Al-O 键和 Si-O 键难以断裂,而一水硬铝石表面的 Al-O 键则大量断裂,从而导致一水硬铝石与脉石矿物间的表面电性和溶解于溶液中的  $\text{Al}^{3+}$  含量存在较大差异,进而使得两者间的可浮性产生较大差异。并且表面 Al 质点具有的断裂键数越大,Al 质点的反应活性越强,与油酸的作用也越强<sup>[14]</sup>。

铝土矿的正浮选脱硅具有浮选药剂来源广、成本低、浮选指标平稳等优点,但一水硬铝石与硅酸盐矿物间较大的可磨性差异导致其在碎磨过程中,脉石矿物将优先被磨细、解离,若一水硬铝石磨至适合正浮选的粒度,就难以避免脉石矿物的过粉碎和泥化,严重影响浮选效果。

铝土矿的反浮选脱硅规避了正浮选易过磨导致的泥化等问题,并且符合“抑多浮少”的浮选原则,能大幅减少机械夹带和药剂用量。但由于各地铝土矿的矿物组成和性质各异,硅酸盐矿物种类更是繁多,各地硅酸盐矿物的性质差异巨大,如何高效捕收硅酸盐矿物是铝土矿反浮选的一大问题。

## 2 铝土矿正浮选脱硅的主要分选工艺

由于一水硬铝石和铝硅酸盐脉石矿物间的可磨性差异较大,常规的铝土矿磨矿正浮选脱硅方法往往导致铝硅酸盐脉石矿物过粉碎,且磨矿产品粒度分布两极分化严重,中间粒级含量低。粗粒容易沉槽难以浮起,过磨细粒级含量高易泥化从而难以实现粗细两级兼收,细粒硅酸盐脉石矿物还容易被夹杂进入泡沫产品中,严重影响正浮选效果。很多时候仅靠添加药剂来正浮选脱硅,往往达不到预期脱硅效果。在磨矿和分级阶段加以调整,是改善其浮选效果的常用手段。

### 2.1 “选择性磨矿—聚团浮选”工艺

铝土矿的选择性磨矿就是通过研究适于铝土矿的粉磨方式及磨矿条件(介质类型、形状、配比、充填率和助磨剂等),使一水硬铝石和含硅矿物在粗磨条件下就选择性解离,实现大部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  富集在粗粒级,  $\text{SiO}_2$  则在细粒级富集<sup>[15]</sup>。这样,磨矿产品经分级后,高铝硅比的粗粒级物料即可作为精矿产品的一部分,细

粒级产品则通过添加适宜的表面活性剂使其表面选择性疏水化,造成水分子间氢键断裂而引起毗邻水分子结构的致密化及有序化,导致系统自由能增大和水分子产生排斥疏水粒子的趋向,使其互相靠拢,形成絮团,最后再用浮选法将这些聚团回收<sup>[16-19]</sup>。铝土矿聚团浮选的依据主要是以油酸钠作为捕收剂时,一水硬铝石颗粒间会发生本质为疏水絮凝的同相聚集<sup>[20]</sup>。早在 2003 年,中南大学研发的铝土矿“选择性磨矿—聚团浮选”技术便在中州铝业公司生产线上得到了成功应用。

卢毅屏<sup>[20]</sup>对河南东大选厂的铝硅比为 2.83 的原矿进行“选择性磨矿—聚团浮选”工艺实验。选择性磨矿后,以-200 目占 84% 的粒度、在 pH 为 10.0 的矿浆环境中进行浮选,得到产率为 59.80%、铝硅比为 6.20 的合并精矿。其中,粗粒级物料的产率为 21.77%,铝硅比为 4.24。精矿产率比采用全粒级浮选提高了 12 百分点。

张金铭<sup>[21]</sup>以铝硅比为 4 的中州铝业公司一水硬铝石型铝土矿为原矿进行“选择性磨矿—聚团浮选”浮选实验。选择性磨矿后,粗粒精矿的铝硅比比原矿提高了 1 以上,以-200 目占 75.9% 的粒度,经细粒疏水聚团浮选后,浮选精矿的铝硅比大于 10,总精矿铝硅比为 9.34,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  总回收率达到了 79.15%。

选择性磨矿可以充分发挥一水硬铝石与脉石矿物在可磨性方面的差异,进一步强化铝土矿研磨过程中的选择性。“选择性磨矿—聚团浮选”工艺不仅能够有效避免粗颗粒有用矿物的损失,规避过磨产生微细粒带来的不利影响,还能改善低浓度的硅矿泥中矿干扰粗选的问题,进一步提升了铝土矿正浮选的分选效率。

### 2.2 “阶段磨矿,阶段浮选”工艺

“阶段磨矿,阶段浮选”工艺不仅能有效降低磨矿的能耗,提高单位时间内矿石的处理量,减小后续选别的物料负荷,提高选别效率,还能增强药剂与矿物之间的作用,提高分选效果。

姜亚雄等<sup>[22]</sup>以云南鲁甸高硅低铝硅比型铝土矿为研究对象,将原矿粗磨至-200 目占 70% 后,先进行一次粗选除去一部分脉石矿物,粗选尾矿抛尾后,粗精矿再磨至-400 目占 90% 后进行闭路浮选实验,成功将铝硅比从 2.91 提升到了 8.43,得到产率为 64.74%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  品位 70.83%、 $\text{SiO}_2$  品位 8.40% 的精矿,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  回收率为 75.83%。

卯松<sup>[23]</sup>将铝硅比为 5.17 的贵州某铝土矿磨至-200 目占 76% 后进行粗选,粗精矿进行一次精选后,浮出精矿作为最终精矿,尾矿和粗选尾矿合并再磨至-200 目占 97% 后,通过一粗一精浮选流程,得到铝硅比为 7.31、精矿  $\text{Al}_2\text{O}_3$  回收率为 85.67% 的良好指标。

同样,刘安荣<sup>[24]</sup>也对贵州一铝土矿进行了“阶段磨矿,阶段浮选”实验。原矿磨至-200 目占 74.52% 后,进行一次粗选一次扫选流程。粗精矿再磨至-270 目占 87.65% 后,进行正浮选闭路实验,最终获得品位为 67.49% 的精矿,成功将铝硅比从 4.46 提升到了 8.81,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  回收率也达到了 78.04%,取得了较好的脱硅效果。

“阶段磨矿,阶段浮选”工艺可有效降低铝土矿磨矿的过粉碎程度,进而减弱脉石矿物泥化对正浮选过程的影响,是一种能有效提高浮选效果的分选工艺。

### 2.3 “分级—浮选”工艺

为减少微细粒级物料对正浮选脱硅产生的不利影响,可以采用先将粗细物料进行分级,再分别浮选脱硅的“分级—浮选”工艺。

刘中原等<sup>[25]</sup>对西南某地区高硫铝土矿预先脱硫—直接浮选脱硅后,发现-500 目的微细粒级物料对指标影响较大。故先将分选效果较差的-0.023 mm 矿物从原矿中筛选出来单独作为一种产品,仅对+0.023 mm 的矿物进行浮选脱硫脱硅实验,最终得到产率为 59.43%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为 59.43% 的铝精矿,成功将铝硅比从 4.32 提升到了 6.65,硫含量从 1.98% 降到了 0.36%。采用“分级—浮选”工艺与直接浮选相比,铝硅比从 5.62 提升到了 6.65。

谢海云等<sup>[26]</sup>以云南昭通的一铝硅比为 5.4 的一水硬铝石型铝土矿为研究对象,将原矿磨至-200 目占 80% 后,利用螺旋溜槽得到产率为 41.49%、品位为 70.23%、铝硅比为 7.38、回收率为 43.41% 的重选精矿。为了进一步提高回收率,通过水力旋流器把从螺旋溜尾矿得到的高硅细泥溢流直接排出作为尾矿,沉砂产品则通过正浮选脱硅回收其中的细粒铝土矿。最终通过此重选—浮选联合闭路工艺,得到产率为 70.62%、回收率为 75.43% 的总精矿,其铝硅比提升到了 8.02。

先将微细粒级矿物分级再进行浮选脱硅,能够大幅度减少微细粒物料和难免离子对浮选过程的影响,改善浮选环境,提升脱硅效果。

### 2.4 “分支浮选”工艺

分支浮选法是一种常用于低品位铝土矿正浮选脱硅的浮选方法,其基本原理是先将原矿浆分为若干支,再将前一支浮选的精矿加入到第二支原矿中,混合后再次进行浮选。通过这种方式,不仅能提高原矿品位,还能逐步减少后续支矿浆的药剂用量,是一种很适于贫矿浮选的有效工艺。

李正丹<sup>[27]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 50%、铝硅比为 2 左右的河南某选厂铝土矿为研究对象,在考察分析了该选厂存在的问题后,决定采用分支浮选流程进行实验。实

验最终获得了产率 60%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量 61% 的铝精矿,铝硅比提升到了 6.4 左右,各项关键指标较原有浮选流程均有明显改善,同时减少了粗选药剂用量 40 g/t。

黄开国等<sup>[28]</sup>将中南某矿区的铝硅比为 9.52 的一水硬铝石型铝土矿的原矿浆按 1:3 分为两支,将第一支浮选的精矿直接加入到第二支中,与第二支原矿浆一起进行正浮选脱硅。实验确定各分支的最佳条件后,得到铝硅比为 15.84、回收率为 88.63% 的优质精矿。采用分支浮选取得的浮选效果虽然与常规浮选一致,药剂用量却得到了显著降低,大大节约了药剂成本。

“分支浮选”工艺在应对特定的选厂实践中,不仅能很好地提升浮选效果,还能大幅减少药剂用量;且分支浮选的形式多样,不同的选厂可根据各自的原矿性质灵活应用。

## 3 铝土矿正浮选脱硅药剂

铝土矿正浮选之前进行的选择性磨矿、阶段磨矿、分级等工艺,其目的就是为了减少过粉碎现象,提升浮选给矿的质量,最大限度地避免矿泥对浮选过程的影响,从而提高正浮选脱硅的效果。而在铝土矿正浮选时,结合铝土矿的性质选择最佳的浮选药剂也尤为重要,选择合理的药剂中能进一步扩大铝土矿中一水硬铝石与脉石矿物间的可浮性差异,大幅度提高浮选指标。

### 3.1 捕收剂

目前,对铝土矿正浮选脱硅捕收剂的研究主要集中在阴离子型捕收剂、螯合类捕收剂和组合捕收剂。

#### 3.1.1 阴离子捕收剂

铝土矿正浮选的阴离子捕收剂大多以脂肪酸及其皂类、磺酸类、膦酸盐和某些改性药剂为主。

目前大多数铝土矿正浮选研究都以油酸类作为捕收剂。胡岳华等<sup>[29]</sup>在用油酸钠捕收一水硬铝石时发现:一水硬铝石的可浮性较好,其主要原因是油酸根在其表面发生化学吸附导致其疏水上浮。张国范等<sup>[30]</sup>对油酸钠浮选一水硬铝石的具体机理深入研究后发现:在 pH 值 4~7 的范围内,主要是油酸根离子与矿物表面的活性铝离子反应生成油酸盐;在 pH 值 7~10 范围内,矿物表面则会形成大量的离子—分子缔合物,且矿物表面活性铝离子的数量差异是导致一水硬铝石和高岭石间可浮性差异的主要原因。

将脂肪酸类捕收剂进行改性处理往往能弥补其在选择性、捕收性和溶解性方面的不足,有效提升低品位铝土矿的铝硅比。对于脂肪酸类捕收剂,其常规的改性方法一般有两种:一种是引入高极性的基团或



引入不饱和键,以改善溶解性能,提高抗低温的能力;另一种是在 $\alpha$ 位引入有选择性的强亲电基团成为氯代脂肪酸,以提高选择性和溶解分散性能<sup>[31]</sup>。孙勇<sup>[32]</sup>以脂肪醛和氨基酸为原料,合成了一种新型席夫碱类铝土矿捕收剂,与常规羧酸类捕收剂相比,该捕收剂不仅有羧基,而且将亚胺结构( $-C=N-$ )键加到捕收剂烃基长链中,增加了捕收剂分子的极性,活化了羧基,提高了捕收剂对铝土矿的吸附能力,是一种改性羧酸类捕收剂,其主要通过静电吸附和氢键作用吸附于矿物表面。杨林等人<sup>[33]</sup>以壬基酚聚氧乙烯醚-脂肪醇聚

氧乙烯醚、改性单羧基脂肪酸和表面活性剂为原料,经单羧基脂肪酸改性、乳化反应和增效反应制得一种铝土矿正浮选捕收剂,该捕收剂不仅能消减精矿泡沫体积量,还耐低温、药剂用量低,脱硅效果也不错,特别适用于高铁中低品位铝土矿。李明晓<sup>[34]</sup>使用改性脂肪酸皂 YZ-3 为捕收剂,对某原矿铝硅比为 4.82 的铝土矿进行闭路浮选实验,成功将铝硅比升至 11.02,精矿  $Al_2O_3$  品位为 57.51%,回收率为 70.22%。

表 1 是一些常用的铝土矿正浮选阴离子捕收剂的浮选指标。

表 1 铝土矿常用正浮选阴离子捕收剂浮选指标  
Table 1 Flotation indicators of commonly used positive flotation anionic collectors for bauxite

| 捕收剂         | 捕收剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 矿样地点 | 入浮粒度      | 浮选 pH | 铝硅比  |       | 精矿 $Al_2O_3$ 品位/% | 精矿回收率/% | 数据来源                     |
|-------------|----------------------------|------|-----------|-------|------|-------|-------------------|---------|--------------------------|
|             |                            |      |           |       | 原矿   | 精矿    |                   |         |                          |
| 氧化石蜡皂       | 825                        | 广西平果 | -400目 97% | —     | 9.52 | 15.23 | —                 | 88.19   | 李隆峰等 <sup>[35]</sup>     |
| RL(改性脂肪酸)   | 1 120                      | 河南渑池 | —         | 9.0   | 5.86 | 11.11 | 70.74             | 90.52   | Zhan等 <sup>[36-37]</sup> |
| BJ-422(脂肪酸) | 800                        | 山西   | -325目 82% | 9.5   | 6.41 | 8.10  | 75.66             | 53.58   | 任爱军 <sup>[38]</sup>      |
| G7          | 1 000                      | 云南   | -200目 90% | —     | 5.34 | 16.68 | 76.25             | 90.28   | 王祖旭等 <sup>[39]</sup>     |
| ZMC(改性脂肪酸)  | 500~800                    | 河南   | -200目 88% | —     | 2.99 | 7.72  | —                 | 70.56   | 刘长森等 <sup>[40]</sup>     |
| BKS-1       | 800                        | 俄罗斯  | —         | 9.5   | 4.23 | 7.31  | —                 | 68.61   | 陈占华等 <sup>[41]</sup>     |
| 改性油酸        | 1 376                      | 河南   | -200目 98% | —     | 3.59 | 5.33  | 65.59             | 85.56   | 张倩等 <sup>[42,43]</sup>   |
| HZB(脂肪酸)    | —                          | 河南小关 | -200目 75% | —     | 5.90 | 11.39 | —                 | 86.54   | 刘西琳等 <sup>[44]</sup>     |
| AHA-10(脂肪酸) | 400                        | 河南渑池 | -200占 80% | 10.0  | 5.56 | 12.51 | —                 | 86.42   | Lanqing <sup>[45]</sup>  |
| BKS         | 800                        | 山西   | -200目 95% | 9.0   | 2.83 | 6.49  | 67.78             | 69.36   | 张健强等 <sup>[46]</sup>     |
| HML         | 800                        | 云南   | -200目 80% | 9.5   | 4.31 | 7.55  | 70.76             | 81.27   | 张治华等 <sup>[47]</sup>     |
| KL          | 1 000                      | 河南中州 | -200目 75% | 10.0  | 5.50 | 11.10 | —                 | 84.90   | 陈远道 <sup>[48]</sup>      |
| EM505       | 1 200                      | 重庆   | -200目 75% | —     | 5.19 | 10.14 | 68.86             | 83.39   | 闫武等人 <sup>[49]</sup>     |
| YZ-3(改性脂肪酸) | 1 500                      | 云南   | -200目 85% | 9.0   | 4.82 | 11.02 | 57.51             | 70.22   | 李明晓 <sup>[34]</sup>      |
| BC-3        | 1 350                      | 云南   | -200目 80% | 8.5   | 2.68 | 7.96  | —                 | 61.09   | 张汉平 <sup>[50]</sup>      |
| KYB(改性脂肪酸)  | 1 000                      | 云南文山 | -200目 90% | —     | 4.22 | 9.79  | 53.34             | 81.62   | 杨林等人 <sup>[51]</sup>     |
| ZJ-1(油酸改性)  | 700                        | 云南鲁甸 | -200目 72% | —     | 3.06 | 8.40  | 67.81             | 77.19   | 邓荣东等 <sup>[52]</sup>     |

可以看出,目前大部分有效的铝土矿正浮选阴离子捕收剂均为改性自制,其主要还是因为传统的阴离子具有较大的药剂用量、较差的选择性和溶解性的缘故。对传统捕收剂进行改性处理可有效提高铝土矿的浮选指标,这也是未来铝土矿正浮选的研究方向。

3.1.2 螯合类捕收剂

研究发现,许多新开发的浮选药剂都会与矿物表面的活性位点发生螯合作用,这一作用正是螯合类捕收剂选择性高的主要原因之一,高选择性、高回收率、高适应性的螯合类捕收剂也广泛应用于铝土矿的正浮选。目前,对一水硬铝石的捕收效果较好的螯合类捕收剂主要是羟肟酸类,羟肟酸对一水硬铝石表现出

更高的选择性,对铝硅酸盐的反应程度也较低<sup>[53]</sup>。Jiang Yu-ren 等<sup>[54-56]</sup>先后合成了多种新型羟肟酸类的铝土矿捕收剂,发现在一水硬铝石和硅酸铝矿物的浮选中,这些羟肟酸类捕收剂都能在一水硬石表面发生化学吸附,而在高岭石或伊利石表面发生物理吸附<sup>[57-58]</sup>,导致其在一水铝石上的吸附量高于在硅酸铝矿上的吸附量,化学吸附可能是氧原子和一水硬铝石表面的铝原子之间形成三元螯合环的结果。表 2 是铝土矿正浮选螯合类捕收剂的研究情况。

尽管螯合剂的发展取得了飞速进步,但真正应用于浮选实践的仍然很少,主要是这类药剂稳定性较差、价格昂贵,浮选理论也不够完善。针对具体的矿石特性,结合相关理论,充分利用信息时代先进的计算机

表 2 铝土矿正浮选螯合类捕收剂浮选指标  
Table 2 Summary of chelating collectors for bauxite positive flotation

| 捕收剂      | 捕收剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 矿样地点  | 入浮粒度      | 浮选pH | 铝硅比  |       | 精矿回收率/% | 数据来源                        |
|----------|----------------------------|-------|-----------|------|------|-------|---------|-----------------------------|
|          |                            |       |           |      | 原矿   | 精矿    |         |                             |
| HCDA     | 800                        | 河南    | —         | 7.0  | 4.15 | 8.07  | 81.1    | YuRen Jiang <sup>[54]</sup> |
| OCB      | 20                         | 河南    | —         | 7.0  | —    | —     | 97.4    | YuRen Jiang <sup>[55]</sup> |
| COBA     | 200                        | 河南小关  | —         | 6.0  | 2.28 | —     | 95.0    | YuRen Jiang <sup>[59]</sup> |
| AAS      | 800                        | —     | —         | —    | 4.17 | 8.17  | 65.2    | 吴国亮等 <sup>[60]</sup>        |
| BF-4     | 100                        | —     | —         | 7.5  | 6.72 | 29.83 | 93.0    | 李梅 <sup>[58]</sup>          |
| 8-羟基喹啉   | 1×10 <sup>-3</sup> mol/L   | 河南+山西 | —         | 9.8  | 4.30 | 8.06  | 55.2    | LUYiping等 <sup>[61]</sup>   |
| NHOD     | 400                        | 河南滎池  | -200目 80% | 7.0  | 5.50 | 11.10 | 88.8    | LanqingDeng <sup>[62]</sup> |
| 2-羟膦基正壬酸 | 4×10 <sup>-4</sup> mol/L   | 河南    | —         | 7.0  | —    | —     | 94.0    | 颜玲玲等 <sup>[63]</sup>        |
| ZH-6     | 700                        | 河南    | -200目 85% | 9.0  | 4.17 | 8.72  | 80.9    | 张志永等 <sup>[64]</sup>        |

辅助分子设计 (CAMD) 技术, 开发出经济、绿色、普适且高效的新型螯合捕收剂仍是我们的目标。

3.1.3 组合捕收剂

面对日益“贫、细、杂”的矿石, 传统的单一捕收剂往往适应能力和捕收效率较差, 并且单一捕收剂对杂质的抗干扰能力通常较弱, 当存在较高浓度的杂质时, 可能干扰捕收剂的作用, 降低其效果。

自从 1957 年格林博茨基发表了组合使用捕收剂的论文后, 捕收剂的组合使用研究便引起了选矿界的广泛关注。药剂间的协同作用是组合捕收剂比单用一种药剂效果更好的主要原因, 普遍认为协同效应产生的机理可归纳为: 药剂间通过层叠或穿插的形式共同吸附在矿物表面从而提升其疏水性的共吸附机理、通过螯合剂和金属离子选择性地生成稳定螯合物的螯合机理、阴离子型和阳离子型捕收剂组合时电荷互补的电荷补偿机理、不同功能基团间互补缺陷的功能

互补机理等<sup>[65]</sup>。例如 8-羟基喹啉以只需小于或等于油酸钠 1/10 的用量, 就能通过功能互补机理促进油酸钠与铝土矿表面的作用, 加速疏水聚团的形成, 显著提高精矿回收率<sup>[61]</sup>。

组合捕收剂不仅能降低昂贵或有毒性药剂的用量, 降低选矿成本, 还为新药剂的研制提供了新的思路。表 3 是关于几种常见的铝土矿正浮选组合捕收剂的研究情况。

组合捕收剂是浮选药剂发展的重要方向之一, 在改善现有药剂的性能、提高生产指标、降低成本、解决生产实际问题等方面意义重大。但是由于组合捕收剂混合时自身的不确定性以及浮选过程的复杂性, 组合捕收剂浮选矿物的研究依然面临许多难题。事实上, 目前组合捕收剂的应用基础研究是远远落后于实践, 一些基础理论如组合捕收剂在矿物表面的协同吸附组装行为、组合捕收剂在矿物表面吸附的动力学基础等的研究仍有待深入。

表 3 铝土矿正浮选组合捕收剂浮选指标  
Table 3 Summary of bauxite positive flotation with combined collectors

| 捕收剂                      | 捕收剂用量/(g·t <sup>-1</sup> )                          | 矿样地点 | 入浮粒度          | 浮选pH | 铝硅比   |               | 精矿 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 品位/% | 精矿回收率/%           | 数据来源                 |
|--------------------------|-----------------------------------------------------|------|---------------|------|-------|---------------|----------------------------------------|-------------------|----------------------|
|                          |                                                     |      |               |      | 原矿    | 精矿            |                                        |                   |                      |
| 氧化石蜡皂+塔尔油                | 700                                                 | 印尼   | -200目 75%     | —    | 8.67  | 11.18         | —                                      | 63.49             | 杨小生 <sup>[66]</sup>  |
| NaOL+BHA (15 : 1)        | 4×10 <sup>-4</sup> mol/L                            | 贵州   | -200+325目     | 9.0  | 10.68 | 15.27         | —                                      | 90.85             | Sun等 <sup>[67]</sup> |
| ZF                       | 800                                                 | 山西   | -200目 85%     | —    | 5.32  | 9.16          | 68.92                                  | 81.05             | 樊丽丽 <sup>[68]</sup>  |
| DDKJ-100                 | 1 100                                               | 河南   | -45+15 μm 80% | 10.5 | 2.88  | 6.32          | —                                      | 65.46             | 李正丹 <sup>[69]</sup>  |
| 油酸钠+螯合剂 A+正辛醇(9 : 1 : 3) | 1 000+100+100                                       | 山西   | -200目 84 %    | 9.4  | 4.48  | —             | 71.94                                  | 84.15             | 丁明辉 <sup>[70]</sup>  |
| CL(庚基羟膦酸+NaOL)(1 : 1)    | 1 200                                               | —    | -200目 89%     | 8.6  | 3.20  | 8.09          | 57.85                                  | 74.36             | 彭志兵 <sup>[71]</sup>  |
| CL(油酸钠+C5-9羟膦酸)(1 : 4)   | 1 500                                               | 贵州   | -200目 87%     | 9.6  | 2.27  | 5.72          | 63.43                                  | 71.02             | 肖巍等 <sup>[72]</sup>  |
| D-苯丙氨酸+油酸钠               | 4×10 <sup>-4</sup> mol/L+1.2×10 <sup>-4</sup> mol/L | 河南   | -200目+325目    | 9.0  | 3.76  | 10.7(比油酸钠高 1) | —                                      | 91.1(比油酸钠高 11.94) | Li <sup>[73]</sup>   |

3.2 调整剂

3.2.1 抑制剂

目前对于铝土矿的正浮选,六偏磷酸钠和硅酸钠是对脉石矿物抑制效果较好的抑制剂,碳酸钠则常用于调节 pH,这几种调整剂都兼具分散的效果。此外,磷酸盐、羧酸盐和腐殖酸钠对脉石矿物也有一定的抑制效果,关于其他调整剂如茜素、苛性淀粉及它们的混合物的研究也有报道。

六偏磷酸钠是铝土矿浮选的有效调整剂,兼具抑制和分散作用<sup>[74-76]</sup>。其分散机理是<sup>[77]</sup>六偏磷酸钠吸附在矿物表面带负电的铝活性区,导致其表面电位降低、负电荷增大,从而使各矿物彼此相斥而分散。胡岳华等<sup>[78]</sup>发现,六偏磷酸盐在低用量时对高岭石的抑制作用强于一水硬铝石,这为铝土矿正浮选时添加六偏磷酸钠作为抑制剂提供了依据。六偏磷酸钠分子与矿物表面活性氧结合后,还能阻止捕收剂吸附于矿物表面,进而降低其可浮性<sup>[79-80]</sup>。张国范等<sup>[81]</sup>发现六偏磷酸钠与油酸钠在高岭石和一水硬铝石表面存在竞争吸附,所以为了保证一水硬铝石的回收率,正浮选时必须严格控制六偏磷酸钠的用量。

水玻璃是铝土矿正浮选时良好的抑制剂和分散剂。作为硅酸盐矿物的常用抑制剂,水玻璃不仅能减少矿物表面捕收剂的吸附量,还容易吸附在硅酸盐矿物表面形成的硅胶体聚合物的聚合中心,增强矿物的亲水性,起到抑制的作用;水玻璃水解形成的负电胶粒会与铝硅酸盐矿物的酸根发生吸附,增大矿物表面的负电位,增强排斥作用,起到分散的作用<sup>[82-87]</sup>。关明久<sup>[88]</sup>将铁盐加入到硅酸钠溶液中,通过这种方式可以提高硅酸钠的聚合程度,使其成为羟基化和亲水性增强的聚合物,并且在高岭石表面吸水吸附。同时,含有铁的硅酸钠也可以降低高岭石对油酸钠的吸附,从而强烈抑制高岭石的浮选。

关于铝土矿正浮选的有机抑制剂,目前已报道的高岭石有机抑制剂多为小分子有机酸抑制剂,例如草酸钠、柠檬酸钠、水杨酸钠、乳酸钠等,这些抑制剂对高岭石的抑制作用一般随用量的增加而增强。有趣

的是,草酸钠与柠檬酸钠在较大用量时对高岭石却表现出一定的活化作用,原因可能是草酸钠与柠檬酸钠具有相似的分子结构。这些有机抑制剂对高岭石的抑制效果差异与其分子结构相关,柠檬酸分子有 3 个羧基和 1 个  $\alpha$ -羟基,草酸分子有 2 个羧基,而乳酸钠和水杨酸钠分子中均只有 1 个羧基和 1 个羟基,因而极有可能是羧基与羟基的多变配位模式导致了抑制效果差异<sup>[89]</sup>。

张坤<sup>[11]</sup>设计并合成了 8 种新型抑制剂 ZMD-1~8 用于铝土矿的正浮选,其中 ZMD-4 的抑制效果最好,且 ZMD 系列对硅酸盐矿物的抑制效果普遍优于六偏磷酸钠,其主要是通过油酸钠在矿物表面形成竞争吸附或起到分散矿浆的作用,从而抑制硅酸盐矿物的浮选。分别将 ZMD 系列用于河南小关和山西岢岚的铝土矿正浮选中均取得了优良的脱硅效果。郑州综合所<sup>[90]</sup>合成了一种通过高效的螯合作用来选择性抑制硅酸盐矿物的新型抑制剂,同时该抑制剂还能高效消除矿浆中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子对浮选效果的影响,与六偏磷酸钠相比,使用该抑制剂能明显提高精矿回收率和铝硅比。

表 4 是关于几种常见的其他铝土矿正浮选抑制剂的研究情况。

深入探索铝土矿正浮选抑制剂的作用机理,解析抑制剂与硅酸盐矿物表面相互作用过程的同时,注重抑制剂与捕收剂产生的协同效应,强化对硅酸盐矿物的抑制,能为铝土矿正浮选抑制剂的设计和优化提供理论指导。

3.2.2 其他调整剂

碳酸钠不仅是常用的碱性 pH 调整剂,而且兼具分散矿泥的作用。研究发现<sup>[95-97]</sup>, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  分散剂体系符合 DLVO 理论模型,添加  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以后不仅能增加铝硅矿物表面  $\zeta$  电位的绝对值,还能增大矿物颗粒之间的静电斥力,从而增强铝硅酸盐矿物的分散性能。

Huaxia Li 等<sup>[98]</sup>使用草酸对低品位一水硬铝石型铝土矿进行有机酸预处理,发现草酸处理可显著提高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的回收率和精矿铝硅比,进一步研究发现草酸能溶解矿物表面的 Al 和 Si,使一水硬铝石表面暴露

表 4 铝土矿正浮选抑制剂浮选指标  
Table 4 Summary of inhibitors for bauxite positive flotation

| 抑制剂         | 抑制剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 矿样地点     | 入浮<br>粒度  | 浮选 pH | 铝硅比 |                        | 精矿 $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>回收率/% | 数据来源                |
|-------------|----------------------------|----------|-----------|-------|-----|------------------------|-------------------------------------|---------------------|
|             |                            |          |           |       | 原矿  | 精矿                     |                                     |                     |
| 合成聚合羧酸盐     | 70                         | 河南<br>小关 | -200目 85% | 10.0  | 5.0 | 9.74<br>(比 SHMP 高 1.5) | 74.96<br>(比 SHMP 高 20)              | 刘长森 <sup>[91]</sup> |
| 改性磷酸盐       | 70                         | 河南<br>小关 | -200目 85% | 9.0   | 5.0 | 8.51<br>(比 SHMP 高 1.5) | 79.62<br>(比 SHMP 高 27)              | 刘长森 <sup>[92]</sup> |
| 腐殖酸铵        | 600                        | 中南       | -300目 88% | 8.0   | 5.0 | 8.71                   | 72.41                               | 梁爱珍 <sup>[93]</sup> |
| ZMD(小分子聚合物) | 80                         | 河南       | -200目 89% | —     | 3.0 | 7.72                   | 70.56                               | 刘长森 <sup>[94]</sup> |



出更多断裂的 Al-O 键,增加了 NaOL 的吸附。马智敏等<sup>[9]</sup>用不同比例的碳酸钠、水玻璃和硫酸铜合成了一种具有强分散性和选择性的高硫铝土矿脱硫浮选

活化剂,有效解决了铝土矿活化较难的问题。

表 5 是关于几种其他铝土矿正浮选调整剂的研究情况。

表 5 铝土矿正浮选其他调整剂浮选指标

Table 5 Summary of other regulators for bauxite positive flotation

| 调整剂               | 调整剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 矿样地点 | 入浮粒度       | 浮选pH | 铝硅比  |                                                  | 精矿 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 回收率/% | 数据来源                      |
|-------------------|----------------------------|------|------------|------|------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|
|                   |                            |      |            |      | 原矿   | 精矿                                               |                                         |                           |
| TK(活化剂)           | 80                         | 云南   | -200目 85%  | —    | 3.23 | 9.24                                             | 69.91                                   | 邓传宏 <sup>[100]</sup>      |
| HZT(分散剂)          | —                          | 河南小关 | -200目 75%  | —    | 5.90 | 11.39                                            | 86.45                                   | 刘西琳 <sup>[44]</sup>       |
| BJ-213<br>(分散剂)   | 1.12×10 <sup>-5</sup> g/mL | 河南   | -100目+325目 | 9.5  | 5.43 | 加BJ前→后<br>10.69→13.25                            | 加BJ前→后<br>77.05→78.05                   | 郭健等 <sup>[101]</sup>      |
| 草酸                | 0.5 mol/L                  | 河南   | -200目 85%  | 9.0  | 3.19 | 加草酸前→后<br>4.51→6.82                              | 加草酸前→后<br>75.40→81.88                   | Huaxia Li <sup>[98]</sup> |
| SHMP+苛性<br>淀粉(脱铁) | 50+250                     | 山西   | -325目 95%  | 9.0  | 3.5  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量<br>2.64%→0.77% | 78.34                                   | 温英等 <sup>[102]</sup>      |
| SNS(脱硫)           | 1 500                      | 陕县   | -200目 80%  | 9.0  | —    | 硫含量<br>0.32%→0.22%                               | 79.31                                   | 刘现民等 <sup>[103]</sup>     |

在面对高硫、高铁等含较多有价金属或有害元素的铝土矿时,往往需要一些辅助调整剂来达到脱硫或脱铁的目的,进一步提升精矿铝硅比,增加选厂的经济效益。

## 4 铝土矿反浮选脱硅的主要分选工艺

与铝土矿的正浮选脱硅相比,反浮选脱硅的上浮产品和药剂用量更少,选矿成本也更低,更重要的是易实现粗磨,解决了正浮选的泥化问题。

### 4.1 铝土矿“脱泥—反浮选”脱硅工艺

早在 2003 年,王毓华等<sup>[104]</sup>就发现在反浮选之前先进行脱泥可提高浮选指标的同时还能大幅减少药剂用量。他们采取全新的 SFL(新型季铵盐分散剂)-DTAL(阳离子捕收剂)-MIBC 的药剂方案,将铝硅比从 5.68 提升至 10 以上,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的回收率也超过 86%。

张云海<sup>[105]</sup>将取自河南的一铝硅比为 5.8 的铝土矿磨到-0.074 mm 占 60% 以上后,通过自主研发的铝土矿脱泥方法<sup>[106-107]</sup>使一水硬铝石形成絮凝分层,利用粒度差和虹吸法将悬浮的泥化脉石矿物去除,再对其进行反浮选实验。在 pH 值 7 左右,通过该“脱泥—反浮选”工艺得到了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率为 86.88%、铝硅比为 10.84 的合格精矿。

脱除有害矿泥是实现铝土矿反浮选脱硅的关键,因此铝土矿在反浮选之前一般都要通过相关的设备<sup>[108-109]</sup>脱除矿泥,预先脱泥不论是对后续铝土矿的反浮选还是多种方法联合分选<sup>[110-111]</sup>都是十分有利的。

### 4.2 其他铝土矿反浮选脱硅工艺

与铝土矿的正浮选类似,针对不同的原矿性质,部分反浮选也适用“阶段磨矿—阶段选别”或“选

择性磨矿”工艺。

曹世明等<sup>[9]</sup>结合贵州某铝硅比为 5.6 的铝土矿的碎磨特性,采用“阶段磨矿—阶段选别”工艺获得了铝硅比为 10.07、回收率为 80.33% 的精矿。北京矿冶研究总院<sup>[112]</sup>对河南某铝硅比为 6.07 的铝土矿采用“选择性磨矿+高分子絮凝脱泥+反浮选”的工艺,在酸性和碱性介质中分别获得铝硅比为 10.04 和 9.57、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率为 84.01% 和 87.15% 的精矿。章晓林等<sup>[113]</sup>针对贵州一铝硅比为 5.65 的铝土矿采用其提出的“强化二次富集”新工艺,无需预先脱泥就得到了铝硅比 10.28、回收率 85.41% 的精矿。

## 5 铝土矿反浮选脱硅药剂

抑制一水硬铝石的上浮和强化对铝硅酸盐脉石矿物的捕收是铝土矿反浮选的两大关键,因此针对不同的铝土矿性质选择最优的捕收剂和调整剂也就成为了铝土矿反浮选研究的主要内容。

### 5.1 捕收剂

由于铝硅酸盐矿物表面荷负电的缘故,国内对铝土矿反浮选脱硅捕收剂的研究主要以阳离子捕收剂为主,其中又以胺类捕收剂最为常用。胺类阳离子捕收剂主要以多胺类、醚胺类、叔胺类、直链烷基胺类、酰胺类、甲萘胺和季铵盐等为主。胺类捕收剂的捕收机理主要是 RNH<sub>3</sub><sup>+</sup>容易静电物理吸附在荷负电的矿泥颗粒表面双电层上。赵声贵<sup>[114]</sup>在研究烷基胍硫酸盐系列捕收剂时发现,烷基胺捕收剂与铝硅酸盐矿物的作用除了存在静电吸附外还具有氢键作用。

#### 5.1.1 季铵盐捕收剂

在伯仲叔季四种胺类捕收剂中,季铵类捕收剂对

硅酸盐矿物的浮选作用最强<sup>[115]</sup>, 对新型季铵盐捕收剂和新型复合季铵盐捕收剂的研究也最多。很多学者对 DTAC (十二烷基三甲基氯化铵) 和 CTAC(十六烷基三甲基氯化铵) 进行了研究。Xu 等<sup>[116-117]</sup> 发现, 在碱性条件下季铵盐与高岭石疏水面相互缔合导致其可浮性下降; 在酸性条件下, 季铵盐则通过静电吸附在高岭石的亲水面使得高岭石疏水上浮。Jiang H 等<sup>[118]</sup> 也在研究这两种捕收剂对伊利石的吸附机理时发现, 最佳的阳离子捕收剂的烃链长度为 12~14 个碳。此外, 陈攀<sup>[119]</sup> 和岳彤<sup>[120]</sup> 还分别发现, 与 DTAC 相比, TTPC (十四烷基三丁基氯化铵) 和 TBAC (四丁基氯化铵) 都具有更好的捕收能力和浮选效果, 且药剂用量更低。

周苏阳等<sup>[121-123]</sup> 研究了新型反浮选季铵盐捕收剂 TR 对铝土矿的捕收性能, 与作用方式为氢键吸附在高岭石上的 1231 捕收剂相比, 静电吸附的 TR 不仅药剂用量更低, pH 适用范围也更广且更容易消泡, 是一种铝土矿反浮选的新型高效捕收剂。

余新阳<sup>[124-127]</sup> 设计的新型阳离子捕收剂有机硅季铵盐 QAS222 也十分适合铝土矿的反浮选, 其除了能在铝硅酸盐矿物表面发生静电吸附和氢键作用外, 还存在铵吸附和化学吸附, 并拥有较宽的 pH 适用范围。在人工混合矿实验中, 成功将铝硅比从 2.7 提升至 12.82, 且精矿  $\text{Al}_2\text{O}_3$  品位和回收率分别达到了 77.79% 和 69.91%。

此外, FGS 系列<sup>[128]</sup> 和 BBDB<sup>[129]</sup> 这一类新型 Gemini 有机硅捕收剂对高岭石、叶蜡石和伊利石也均有较强的捕收能力, 它们主要以静电吸附于铝硅酸盐矿物的表面; 夏柳荫<sup>[130]</sup> 改进的双季铵盐型 Gemini 捕收剂则主要是静电吸引与氢键作用于矿物表面, 且具有的二聚结构使其具有更小的临界胶束浓度和更强的表面

活性, 更容易吸附在矿粒周围, 能有效增加矿粒的疏水团聚性能。

与其他几种胺类捕收剂相比, 季铵盐捕收剂溶解度较高且药剂用量相对低, 但水解后溶液具有很强的碱性, 药剂价格也普遍较高。

5.1.2 多胺类捕收剂

除了研究较多的季铵盐捕收剂外, 多胺类捕收剂的开发与应用同样推进着铝土矿反浮选的发展, 胡岳华等<sup>[131]</sup> 阐述了以 DN 系列 (多胺类)、ON 系列 (醚胺类) 和 DRN 系列 (叔胺类) 为主的多种新型高效铝硅酸盐矿物捕收剂设计思路。多胺类捕收剂拥有比十二胺更强的铝硅酸盐矿物捕收能力和更广泛的 pH 适用范围, 其吸附性能优于伯胺类与醚胺类, 其中以 N—十二烷基乙二胺 ( $\text{DN}_{12}$ ) 效果最好, 其机理主要是在铝硅酸盐矿物表面形成氢键并产生较强的静电吸附<sup>[132-137]</sup>。周杰强等<sup>[138]</sup> 采用自主研发的多胺类组合脱硅捕收剂进行铝土矿反浮选同步脱硫脱硅实验, 成功脱硫的同时还将铝硅比从 4.58 提升至 6.63, 精矿  $\text{Al}_2\text{O}_3$  品位为 65.35%, 回收率为 83.47%。类似地, 在刘安荣等<sup>[139]</sup> 使用胺类混合捕收剂进行的同步脱硫脱硅实验中也取得了不错的脱硅脱硫效果。

多胺类捕收剂和复配捕收剂对硅酸盐矿物的捕收效果均优于单一胺类捕收剂, 且胺基基团越多, 越容易与硅酸盐矿物表面产生物理吸附。通过对现有的胺类药剂进行改性、复配或合成, 可获得性能更好的新型胺类捕收剂。

表 6 是关于一些铝土矿反浮选胺类捕收剂的研究情况。

胺类捕收剂虽然是目前铝土矿反浮选脱硅的主流捕收剂, 但其易于吸附在荷负电的矿泥颗粒表面,

表 6 其他铝土矿反浮选脱硅捕收剂浮选情况  
Table 6 Summary of other collectors for bauxite reverse flotation desilication

| 捕收剂    | 捕收剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 矿样地点 | 入浮粒度      | 浮选 pH | 铝硅比  |       | 精矿 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 品位/% | 精矿回收率/% | 数据来源                       |
|--------|----------------------------|------|-----------|-------|------|-------|---------------------------------|---------|----------------------------|
|        |                            |      |           |       | 原矿   | 精矿    |                                 |         |                            |
| 1 627  | 20                         | 山西   | -200目     | 5.5   | 5.0  | 15.2  | 76.74                           | 43.07   | HU-Y等 <sup>[140]</sup>     |
| Wj-13  | 600                        | 云南   | -200目 70% | 4     | 4.57 | 8.89  | 60.12                           | 90.48   | 简胜等 <sup>[136]</sup>       |
| C401   | 150                        | 河南   | -200目 75% | 5.5   | 3.5  | 3.97  | 77.82                           | 80.28   | 苏欢欢等 <sup>[133]</sup>      |
| BS-1   | 100                        | —    | —         | 5.5   |      | 10.05 | 70.95                           | 70.95   | 章晓林 <sup>[141]</sup>       |
| BS-3   | 580                        | 贵州   | -200目 85% | 5.5   | 5.65 | 10.28 | 64.55                           | 85.41   | 章晓林 <sup>[142]</sup>       |
| TAS101 | 500                        | 河南   | -200目 81% | 11    | 6.1  | 9.58  | 68.52                           | 83.34   | XinyangYU <sup>[143]</sup> |
| BK430  | 260                        | 河南   | -150+325目 | 6.5   | 4.43 | 9.21  | 68.82                           | 62.49   | 李松清 <sup>[144]</sup>       |
| BK421  | 100                        | 河南   | —         | 7.0   | 5.8  | 10.82 | 70.34                           | 81.2    | 张云海 <sup>[105]</sup>       |
| ZY-01  | 1 000                      | 广西   | —         | 4.5   | 3.58 | 7.38  | 63.31                           | 78.52   | 蔡振波 <sup>[145]</sup>       |
| BH431  | 120                        | 山西   | —         | 7.0   | 3.31 | 7.68  | 57.89                           | 88.67   | 王学娟 <sup>[146]</sup>       |
| CY3    | 150                        | 山西   | -200目 75% | 5.5   | 3.55 | 4.76  | 52.50                           | 72.91   | 苏欢欢 <sup>[147]</sup>       |
| SAG12  | 12                         | 河南   | -200目     | 4.0   | —    | —     | —                               | 95.3    | GUANE等 <sup>[148]</sup>    |



消耗捕收剂的同时产生大量的黏性泡沫,使浮选过程失去选择性,这也是铝土矿在反浮选之前往往需要预先脱泥的主要原因之一。此外胺类捕收剂的发展还受限于偏酸性的浮选环境和癸胺、十二胺、十四胺、十六胺、十八胺等直链烷基胺类捕收剂较差的溶解度,这些缺点同时也束缚了铝土矿反浮选的发展。今后应借助于现代检测分析手段,结合理论知识深度揭示新型阳离子捕收剂分子与矿物表面的作用机理,明确胺类捕收剂与不同矿物的作用本质和吸附模型,进一步解决胺类捕收剂泡沫黏性大、不耐硬水等问题,以更好地研发绿色高效的新型胺类捕收剂。

## 5.2 调整剂

对于铝土矿的反浮选,调整剂的作用主要在于调浆和抑制一水硬铝石的上浮,并改善捕收剂对铝硅酸盐矿物的选择性从而提高分选指标。常用的调整剂包括 pH 调整剂、活化剂、抑制剂、分散剂和絮凝剂等。

### 5.2.1 活化剂

铝土矿反浮选的活化剂主要有氟化物、氯化钠、SFL 和各类经过改性的淀粉,这一类淀粉既能抑制一水硬铝石,又能活化高岭石的浮选。

陈湘清等<sup>[149-151]</sup>在季铵盐捕收剂体系中研究了氟化钠、氯化钠和 SFL 三种调整剂对硅酸盐矿物的活化机理,发现它们主要通过吸附在硅酸盐矿物表面来降低其 Zeta 电位,从而促进阳离子捕收剂的吸附,活化硅酸盐矿物浮选的同时几乎不对一水硬铝石的可浮性产生影响,是铝土矿反浮选的有效活化剂。

### 5.2.2 抑制剂

常见的反浮选抑制剂主要有高分子有机抑制剂如苯氧乙酸类化合物、淀粉、聚丙烯酰胺类以及一些新型抑制剂。由于  $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$  等金属阳离子极易吸附在铝硅酸盐矿物表面使其活化,进而缩小铝硅酸盐矿物与一水硬铝石间的可浮性差异,铝土矿反浮选时抑制剂的选择尤为重要。高效的铝土矿反浮选抑制剂往往能选择性吸附在一水硬铝石表面,从而降低其可浮性和增大与铝硅酸盐矿物的可浮性差异,还兼具分散效果。

张剑锋等<sup>[152-153]</sup>通过对合成的 7 种小分子苯氧乙酸类有机抑制剂进行对比,发现苯氧乙酸类抑制剂可在一水硬铝石表面形成吸附进而抑制一水硬铝石的上浮,其中羧甲基聚乙二醇 (CPEG) 对一水硬铝石的抑制能力最强。

淀粉作为一种效果较好的氧化矿抑制剂,主要是因为带正电的淀粉容易与带负电的矿物颗粒发生静电吸附作用<sup>[154]</sup>。C.P. Massola 等<sup>[155]</sup>使用醚胺作捕收剂、淀粉作抑制剂对某三水铝石型铝土矿进行反浮选,最

终获得精矿回收率 69.3%、铝硅比 12.6 的优良指标。然而淀粉在应对日益贫化的铝土矿时,其对一水硬铝石的抑制能力并不强,选择性也较差,往往需要对淀粉进行改性。李海普等<sup>[156]</sup>对淀粉进行改性合成了多功能基、羧甲基和阳离子淀粉,经浮选实验后发现三种改性淀粉不仅对一水硬铝石有抑制作用,还能活化高岭石的浮选。李长凯等<sup>[157]</sup>在对某高硫铝土矿浮选脱硫时使用变性淀粉作为抑制剂,表明变性淀粉不仅可以很好地抑制一水硬铝石,还能减少  $Al_2O_3$  损失。夏柳荫等<sup>[158-160]</sup>证明了可溶性淀粉 (SS) 选择性抑制一水硬铝石而几乎不影响高岭石的原因主要是因为一水硬铝石表面断裂的 Al-O 键数目远大于高岭石,导致 SS 在一水硬铝石表面形成五元环配合物远多于高岭石表面。Haipu Li 等<sup>[161]</sup>证明了高支链蜡质玉米淀粉 (WMS) 既能抑制一水硬铝石的浮选,还能活化高岭石,这主要是因为淀粉的羟基与一水硬铝石矿物表面的 Al-OH 键发生的化学吸附和氢键作用,而且 WMS 还能通过吸附在捕收剂十二胺 (DDA) 上的方式来增加其亲水性,进一步增加 DDA 的吸附,这与另一种羧甲基淀粉 CMS<sup>[162]</sup>相似,事实上它们与 DDA 体系表现得更像一种表面活性剂,为此该团队<sup>[163]</sup>还对比了阳离子淀粉 CAS、两性淀粉 AMS、CMS 和 SS 四种具有电荷特性的改性淀粉对一水硬铝石的抑制效果,与非离子淀粉 SS 和阴离子淀粉 CMS 相比,正电荷淀粉 CAS 和 AMS 表现出更高的吸附量和更好的抑制性能。

聚丙烯酰胺也是一种一水硬铝石的优良抑制剂<sup>[164]</sup>。刘广义等<sup>[159,165]</sup>通过大量研究发现阳离子聚丙烯酰胺 (CP3) 能对一水硬铝石进行有效抑制,其主要原因是阳离子聚丙烯酰胺中的季铵基团定向吸附于一水硬铝石上,极大地增加一水硬铝石的亲水性,而对高岭石影响很小,原因同可溶性淀粉。李海普等<sup>[166]</sup>对比了两种一水硬铝石抑制剂羟胺淀粉和羟胺酸聚丙烯酰胺的性能,发现两种阴离子高分子对一水硬铝石的抑制机理并不一样,羟胺酸淀粉主要通过类似于 WMS 的方式增加一水硬铝石的亲水性从而达到抑制效果,而羟胺酸聚丙烯酰胺则主要通过吸附来增加矿物表面的负电荷,从而提高阳离子捕收剂的吸附能力,进而活化高岭石的浮选。

表 7 是关于一些铝土矿反浮选脱硅调整剂的研究情况。

使用絮凝剂可以选择性增大一水硬铝石的亲水性从而加速其沉淀,十分有利于铝土矿的反浮选。药剂的同系列物和同分异构体与浮选性能关系密切,开发新型抑制剂时可以参考已存在抑制剂的结构、同系物和同分异构体<sup>[175-176]</sup>,并结合晶体化学和配位化学理论探索高效的亲固基团和亲水基团,利用分子设计软件模拟设计新型抑制剂。

表 7 铝土矿反浮选脱硅其他调整剂浮选指标  
Table 7 Summary of other adjusting agents for reverse flotation desilication of bauxite

| 调整剂         | 调整剂用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 捕收剂      | 入浮粒度      | 浮选 pH | 铝硅比  |       | 精矿 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 品位/% | 精矿回收率/% | 数据来源                       |
|-------------|----------------------------|----------|-----------|-------|------|-------|----------------------------------------|---------|----------------------------|
|             |                            |          |           |       | 原矿   | 精矿    |                                        |         |                            |
| BK501(抑制剂)  | 40                         | BK421    | —         | 7.0   | 5.8  | 10.8  | 70.34                                  | 86.88   | 张云海                        |
| BK501A(抑制剂) | 60                         | YC       | —150目     | 6.0   | 4.34 | 10.79 | —                                      | 80.12   | 张云海等 <sup>[167]</sup>      |
| 废菌(抑制剂)     | 800                        | DDA      | —200目 75% | 6.0   | 3.17 | 8.78  | 65.11                                  | 82.84   | 代淑娟等 <sup>[168]</sup>      |
| OP(抑制剂)     | 600                        | GE601+E3 | —200目 85% | 5.5   | 5.95 | 10.72 | 67.65                                  | 82.04   | 朱鹏程等 <sup>[169]</sup>      |
| TZ-1(抑制剂)   | 1 000                      | BS-1     | —         | 5.5   | —    | 6.13  | 61.93                                  | 81.25   | 董艳杰 <sup>[170]</sup>       |
| YX-2(抑制剂)   | 80                         | DDA      | —150目     | 7.0   | 4.42 | 10.66 | 75.03                                  | 75.8    | 张云海等 <sup>[171]</sup>      |
| HSPA(絮凝剂)   | 7                          | —        | —200目 90% | 9.5   | 5.68 | 8.9   | 68.48                                  | 86.98   | Wang等 <sup>[172,173]</sup> |
| HPAM(絮凝剂)   | 0.2                        | —        | —200目 85% | 7.0   | 5.8  | 9.02  | 68.54                                  | 85.12   | LIUWen等 <sup>[174]</sup>   |

6 正、反浮选对比

虽然铝土矿正浮选脱硅技术已经在实际生产中得到了广泛应用,但存在以下问题:

(1) 正浮选精矿上浮量大,所需的药剂用量大,成本高;大量的泡沫易使细粒脉石夹带上浮。

(2) 泡沫量过多,让过滤本就困难的铝土矿更加难以脱水;且脱硅尾矿量少、粒度细、浓度低,很难进行二次利用。

(3) 常用的脂肪酸类捕收剂虽然捕收性能较好,但选择性较差,用量大,且不耐硬水,常温下溶解性和分散性较差。

与铝土矿的正浮选相比,反浮选的精矿有着更少的药剂残留,也更容易过滤,对后续的拜耳法溶出过程十分有利。然而,铝土矿的反浮选脱硅在实际生产中并不够成熟,主要原因有以下两点:

(1) 反浮选脱硅的浮选对象脉石矿物的组分和嵌布粒度过于复杂,理化性质差异较大,各个地方硅酸盐脉石矿物可浮性也存在巨大差异。

(2) 反浮选脱硅常用的阳离子捕收剂选择性和捕收能力差,导致浮选效率和效果都不太理想,而且起泡能力过强,对细粒级分选效果较差。

7 总结与展望

目前,虽然铝土矿浮选脱硅技术已经有了很大的进步,但是国内铝土矿的铝硅比日益降低的现状也对我国的铝土矿脱硅工作提出了越来越高的要求。如何利用好这些中低品位铝土矿资源,是我国选矿工作者们未来研究的主要方向。未来的铝土矿正浮选研究可以从以下几个方面考虑:

(1) 对铝土矿矿物组成的微观基础进行深入研究,从结晶特性角度出发,在物理性质上寻找更深入的可浮性差异的依据。

(2) 从选择性磨矿方面入手,深入研究各磨矿因素的影响机理,选择性地增强硬铝石而减弱铝硅酸盐

矿物的磨矿作用。

(3) 深入研究药剂结构与效能之间的关系和不同药剂间的协同作用机理,设计、合成新的可处理细泥级矿物的优质绿色捕收剂和抑制剂,减少入浮前脱泥过程中有用矿物的损失。

(4) 加强对新型设备的研究,解决目前铝土矿正浮选时欲将一水硬铝石磨至适合的入浮粒度必然导致脉石矿物过粉碎的矛盾;研发新型的自动化、节能化、可改善微细粒浮选效果的浮选设备,充分利用大量的低品位铝土矿资源。

不同地区的铝土矿的矿石性质各异,需要采用不同的分选工艺和浮选药剂,以实现低品位铝土矿资源的合理利用。通过选择合理有效的脱硅工艺和浮选药剂既可以提高铝土矿正浮选脱硅的效率和效果,又可以降低生产成本,促进铝工业的可持续发展。因此,加强对铝土矿选矿工艺的研究和改进,提高铝土矿资源的综合利用率,对我国氧化铝工业的发展具有重要意义,是我国氧化铝工业未来发展的方向。

参考文献:

[1] 朱关祥. 世界铝土矿资源的若干特点[J]. 地质科技情报, 1982(S1): 100-101.  
ZHU G X, Several characteristics of world bauxite resources[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 1982(S1): 100-101.

[2] 黄国智, 方启学, 崔吉让, 等. 铝土矿脱硅方法及其研究的进展[J]. 轻金属, 1999(5): 18-22.  
HUANG G Z, FANG Q X, CUI J R, et al. Progress in the methods and research of desilication of bauxite[J]. Light Metals, 1999(5): 18-22.

[3] 罗娜. 辉煌十年有色志资源篇[N]. 中国有色金属报, 2022-09-22.  
LUO N. Ten years of glorious colorful records resource chapter[N]. China Nonferrous Metals News, 2022-09-22.

[4] 吴边华, 董洁. 关于铝土矿浮选脱硅的综述[J]. 煤炭技术, 2008(4): 120-122.  
WU B H, DONG J. Overview of flotation for desilication of bauxite[J]. Coal Technology, 2008(4): 120-122.

[5] 黄琨. 中国进口铝土矿运输市场发展及前景[J]. 中国远洋海运, 2021(9): 70-72+7.  
HUANG K. Development and prospect of bauxite transport market in

- China[J]. Maritime China, 2021(9): 70–72+7.
- [6] WU B-H, DONG J. Overview of flotation for desilication of bauxite[J]. Meitan Jishu, 2009, 27(4): 120–122.
- [7] 李章存. 铝的能耗分析[J]. 轻金属, 1998(5): 3–5.  
LI Z C. Energy consumption analysis of aluminum[J]. Light Metals, 1998(5): 3–5.
- [8] 凌石生, 章晓林, 尚旭, 等. 铝土矿物物理选矿脱硅研究概述[J]. 国外金属矿选矿, 2006(7): 9–12.  
LING S S, ZHANG X L, SHANG X, et al. Overview of research on physical beneficiation and desilication of bauxite[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2006(7): 9–12.
- [9] 曹世明, 章晓林, 李康康. 贵州某铝土矿反浮选脱硅试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2013(6): 25–28.  
CAO S L, ZHANG X L, LI K K. Removal of silicate from Guizhou bauxite ore by reverse flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(6): 25–28.
- [10] 欧乐明, 冯其明, 卢毅屏, 等. 铝土矿破碎方式与铝硅矿物选择性分离[J]. 金属矿山, 2005(2): 28–32.  
OU L M, FENG Q M, LU Y P, et al. Bauxite cracking mode and selective separation of aluminum and silicon minerals[J]. Metal Mine, 2005(2): 28–32.
- [11] 张坤. 调整剂对一水硬铝石、叶蜡石浮选性能的影响及机理分析[D]. 北京: 中国地质科学院, 2016.  
ZHANG K. The influence of regulators on the flotation efficiency of diaspore and pyrophyllite and mechanism research[D]. Beijing: Chinese Academy of Geological Sciences, 2016.
- [12] 印万忠, 韩跃新, 魏新超, 等. 一水硬铝石和高岭石可浮性的晶体化学分析[J]. 金属矿山, 2001(6): 29–33.  
YIN W Z, HAN Y Y, WEI X C, et al. The crystal chemical analysis of the flotability of diaspore and kaolinite[J]. Metal Mine, 2001(6): 29–33.
- [13] HU Y, LIU X, XU Z. Role of crystal structure in flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 219–227.
- [14] 徐龙华, 董发勤, 巫侯琴, 等. 阴离子捕收剂浮选分离一水硬铝石与高岭石的表面晶体化学[J]. 矿物学报, 2016, 36(2): 265–270.  
XU L H, DONG F Q, WU H Q, et al. Surface crystal chemistry in selective flotation of diaspore from kaolinite using anionic collector[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016, 36(2): 265–270.
- [15] 魏新超, 韩跃新, 印万忠, 等. 铝土矿选择性磨矿的必要性与可行性研究[J]. 金属矿山, 2001(10): 29–31+41.  
WEI X C, HAN Y X, YIN W Z, et al. Study on the necessity and flexibility of selective grinding for bauxite[J]. Metal Mine, 2001(10): 29–31+41.
- [16] 欧阳坚. 微细粒矿物分散和疏水聚团理论与应用研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 1995.  
OUYANG J. Research on the theory and application of fine mineral dispersion and hydrophobic agglomeration[D]. Changsha: Central South University, 1995.
- [17] 卢寿慈, 宋少先. 微细矿粒在水溶液中的疏水絮凝[J]. 武汉钢铁学院学报, 1991(1): 7–14.  
LU S C, SONG S X. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution[J]. Journal of Wuhan University of Iron and Steel, 1991(1): 7–14.
- [18] 陈军, 闵凡飞, 王辉. 微细粒矿物疏水聚团的研究现状及进展[J]. 矿物学报, 2014, 34(2): 181–188.  
CHEN J, MIN F F, WANG H. A review: research status and progress on hydrophobic aggregation of the fineparticles mineral[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2014, 34(2): 181–188.
- [19] 卢寿慈, 宋少先, 戴宗福. 微细矿粒在水中的分散[J]. 武汉钢铁学院学报, 1991(1): 1–6.  
LU S C, SONG S X, DAI Z F. Dispersion of fine mineral particles in water[J]. Journal of Wuhan University of Iron and Steel, 1991(1): 1–6.
- [20] 卢毅屏. 铝土矿选择性磨矿—聚团浮选脱硅研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.  
LU Y P. Research on bauxite desilication by selective grinding-aggregation flotation[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [21] 张金铭. 低铝硅比铝土矿“选择性磨矿—聚团浮选”工艺实践研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014.  
ZHANG J M. Desilication of low alumina-silica ratio bauxite by “selective grinding-aggregation flotation” process[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [22] 姜亚雄, 黄丽娟, 朱坤, 等. 高硅铝土矿正浮选两段脱硅试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(2): 49–53, 63.  
JIANG Y X, HUANG L J, ZHU K, et al. Study of separation silicon from a high silicon bauxite by direct flotation with two stage[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2015(2): 49–53, 63.
- [23] 卯松, 张覃. 贵州某地铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 矿冶工程, 2012, 32(z1).  
MAO S, ZHANG Q. Experimental study on flotation desilication of bauxite in a certain area of Guizhou[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32 (z1).
- [24] 刘安荣, 彭伟, 王振杰, 等. 贵州某低铝硅比铝土矿石浮选脱硅试验研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(7): 131–133+258.  
LIU A R, PENG W, WANG Z J, et al. Experimental study on flotation desilication of a low-aluminum silicate bauxite in a certain area of Guizhou[J]. Modern Mining, 2020, 36(7): 131–133+258.
- [25] 刘中原, 张建强, 张站云, 等. 西南某地区低品位高硫铝土矿选矿试验研究[J]. 轻金属, 2021(11): 9–15.  
LIU Z Y, ZHANG J Q, ZHANG Z Y, et al. Experimental study on the beneficiation of low-grade high-sulfur bauxite in a certain area in Southwest China[J]. Light Metals, 2021(11): 9–15.
- [26] 谢海云, 刘榕鑫, 田小松, 等. 高铝高硅铝土矿重选—浮选联合分级脱硅研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2018(5): 53–57.  
XIE H Y, LIU R X, TIAN X S, et al. Gravity-flotation combined desilication for high-aluminum and high-silicon bauxite ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2018(5): 53–57.
- [27] 李正丹. 分支浮选在低品位铝土矿选矿中的应用实践[J]. 矿冶, 2020, 29(1): 27–31.  
LI Z D. Application and practice of branching flotation in the beneficiation of low-grade bauxite[J]. Mining and Metallurgy, 2020, 29(1): 27–31.
- [28] 黄开国, 胡为柏, 张国祥, 等. 一水硬铝石型堆积铝土矿的分支浮选[J]. 轻金属, 1982(2): 1–3.  
HUANG K G, HU W B, ZHANG G X, et al. Branching flotation of a monohydrate boehmite-type sedimentary bauxite[J]. Light Metals, 1982(2): 1–3.
- [29] HU Y H, LIU X, QIU G, et al. Solution chemistry of flotation separation of diaspore-type bauxite. (I) crystal structure and floatability[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2000(2): 11–14.
- [30] ZHANG G, FENG Q, LU Y, et al. Mechanism on diaspore and kaolinite collected by sodium oleate[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298–301.
- [31] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究,



- 2007(2): 34-37.
- ZHANG Y. Introduction to several new types of modifier agents based on fatty acids[J]. Journal of Salt Lake Research, 2007(2): 34-37.
- [32] 孙勇. 氨基羧基席夫碱捕收剂的合成及浮选性能的研究[D]. 江苏: 中国矿业大学, 2015.
- SUN Y. Synthesis and flotation performance of amino acid-based Schiff base collectors[D]. Jiangsu: China University of Mining and Technology, 2015.
- [33] 杨林, 吕超, 简胜, 等. 一种铝土矿正浮选捕收剂及其制备方法与应用: 202110687335.5[P]. 2022-07-29.
- YANGL, LV C, JIAN S, et al. Collector for positive flotation of bauxite and its preparation method and application: 202110687335.5[P]. 2022-07-29.
- [34] 李明晓. 低品位铝土矿浮选脱硅提质研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(3): 66-69.
- LI M X. Study on flotation desilication and quality improvement of low-grade bauxite[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(3): 66-69.
- [35] 李隆峰, 张国祥, 黄开国, 等. 一水硬铝石型堆积铝土矿选脱硅除铁研究[J]. 中南矿冶学院学报, 1980(4): 82-88.
- LI L F, ZHANG G X, HUANG K G, et al. Study on beneficiation, desilication, and iron removal of diasporic-type stacked bauxite ore[J]. Journal of Central South University of Mining and Metallurgy, Hunan, 1980(4): 82-88.
- [36] 刘广义, 张国范, 卢毅屏. 捕收剂RL浮选铝土矿研究[J]. 矿产保护与利用, 2000(2): 33-36.
- LIU G Y, ZHANG G F, LU Y P. The study on bauxite flotation using fatty type collector RL[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2000(2): 33-36.
- [37] ZHANG G F, LU Y P, OU L M, et al. A new collector RL for flotation of bauxite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 712-715.
- [38] 任爱军. 铝矾土矿浮选提纯工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(6): 27-30.
- REN A J. Research on purification technique by flotation for bauxite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(6): 27-30.
- [39] 王祖旭, 李楠. 用新型捕收剂G7浮选一水硬铝石型铝土矿[J]. 金属矿山, 2015(9): 76-79.
- WANG Z X, LI N. Experiment on diasporic bauxite floatation using a new collector G7[J]. Metal Mine, 2015(9): 76-79.
- [40] 刘长森, 吴东印, 冯安生, 等. ZMC捕收剂在铝土矿正浮选中的应用[J]. 中国矿业, 2014, 23(9): 118-120+151.
- LIU C M, WU D Y, FENG A S, et al. Application of a novel collector ZMC for bauxite flotation[J]. China Mining Magazine, 2014, 23(9): 118-120+151.
- [41] 陈占华, 陈湘清, 李莎莎, 等. 混合型铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 轻金属, 2013(9): 1-4.
- CHEN Z H, CHEN X Q, LI S S, et al. Experimental research on flotation and desilication of mixed-type bauxite[J]. Light Metals, 2013(9): 1-4.
- [42] 张倩, 王毓华, 孙伟. 低品位高叶蜡石铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 轻金属, 2013(11): 4-8+20.
- ZHANG Q, WANG Y H, SUN W. Study of flotation desilication experiment on low grade bauxite with high pyrophyllite[J]. Light Metals, 2013(11): 4-8+20.
- [43] DU F, LU X, YANG Z, et al. Performance study on modified oleic acid[J]. Huangjin, 2012, 33(3): 50-55.
- [44] 刘西琳, 王文瑞, 杨保善, 等. 铝土矿选矿一拜尔法生产氧化铝新工艺[J]. 中国科技成果, 2003, 4(12): 59-59.
- LIU X L, WANG W R, YANG B S, et al. New process for bauxite ore beneficiation-Bayer process production of alumina[J]. China Science and Technology Achievements, 2003, 4(12): 59-59.
- [45] DENG L, WANG S, ZHONG H, et al. A novel surfactant 2-amino-6-decanamidoheptanoic acid: Flotation performance and adsorption mechanism to diasporic[J]. Minerals Engineering, 2016, 93: 16-23.
- [46] 张建强, 杜五星, 吴国亮, 等. 山西某低品位铝土矿综合利用试验研究[J]. 轻金属, 2019(12): 5-10.
- ZHANG J Q, DU W X, WU G L, et al. Experimental study on comprehensive utilization of shanxi low-grade bauxite[J]. Light Metals, 2019(12): 5-10.
- [47] 张治华, 杨卓, 黄红军, 等. 云南某铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 轻金属, 2017(12): 6-10, 25.
- ZHANG Z H, YANG Z, HUANG H J, et al. Experimental study on flotation and desilication of bauxite ore in Yunnan[J]. Light Metals, 2017(12): 6-10, 25.
- [48] 陈远道. 高效铝土矿浮选捕收剂的研究与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- CHEN Y D. Study and application of high efficiency collectors in bauxite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [49] 闫武, 刘能云, 陈达, 等. 新型捕收剂EM505正浮选某铝土矿试验研究[J]. 金属矿山, 2016(5): 64-67.
- YAN W, LIU N Y, CHEN D, et al. Experiment of direct flotation on a bauxite ore using EM505 as new collector[J]. Metal Mine, 2016(5): 64-67.
- [50] 张汉平, 李福全. 云南某堆积型低品位铝土矿浮选脱硅试验研究[J]. 云南冶金, 2015, 44(4): 10-14+21.
- ZHANG H P, LI F Q. The desilicization experimental study on flotation of one low grade accumulation-type bauxite in Yunnan[J]. Yunnan Metallurgy, 2015, 44(4): 10-14+21.
- [51] 杨林, 张锦仙, 吕超, 等. 云南某低品位铝土矿铝硅浮选分离试验研究[J]. 金属矿山, 2022(3): 124-128.
- YANG L, ZHANG J X, LV C, et al. Experimental study on flotation separation of aluminum and silicon for a low-grade bauxite ore in Yunnan Province[J]. Metal Mine, 2022(3): 124-128.
- [52] 邓荣东, 李想, 林诗鸿, 等. 新型捕收剂在云南某铝土矿正浮选脱硅中的应用[J]. 轻金属, 2017(10): 6-12.
- DENG R D, LI X, LIN S H, et al. A novel collector for direct flotation and desilication of a bauxite ore in Yunnan[J]. Light Metals, 2017(10): 6-12.
- [53] GIBSON B, WONYEN D G, CHEHREH CHELGANI S. A review of pretreatment of diasporic bauxite ores by flotation separation[J]. Minerals Engineering, 2017, 114(1): 64-73.
- [54] JIANG Y R, LI W, FEN R. Preparation and performance of 4-alkyl-4, 4-bis(hydroxycarbonyl) carboxylic acid for flotation separation of diasporic against aluminosilicates[J]. Minerals Engineering, 2011, 24(14): 1571-1579.
- [55] JIANG Y R, ZHAO B N, ZHOU X H, et al. Flotation of diasporic and aluminosilicate minerals applying novel carboxyl hydroxamic acids as collector[J]. Hydrometallurgy, 2010, 104(1): 112-118.
- [56] JIANG Y R, YIN Z G, YI Y L, et al. Synthesis and collecting properties of novel carboxyl hydroxamic acids for diasporic and aluminosilicate minerals[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(10): 830-832.
- [57] 周礼义. 羧基羟肟酸的合成以及对一水硬铝石和铝硅矿分离性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

- ZHOU L Y. Synthesis of carboxy hydroxamic acid and its study on the separation performance of diasporite and aluminosilicate[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [58] 李梅. 新型羟肟酸螯合捕收剂的合成及其对铝硅矿物的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LI M. Synthesis of a novel hydroxamic acid chelating collector and its flotation performance on aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [59] JIANG Y, HU Y, CAO X. Synthesis and structure-Activity relationships of carboxyl hydroxidoxime in bauxite flotation[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 702-706.
- [60] 吴国亮, 魏培贺. 中低品位铝土矿新型正浮选捕收剂的开发研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(2): 115-118.
- WU G L, WEI P H. Development and research of new positive flotation collector for medium and low-grade bauxite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(2): 115-118.
- [61] LU Y P, TAN Y K, FENG Q M, et al. Effect of 8-hydroxyquinoline on flotation separation of ultrafine aluminum-silicate minerals[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1353-1359.
- [62] DENG L, WANG S, ZHONG H, et al. N-(6-(hydroxyamino)-6-oxohexyl) decanamide collector: Flotation performance and adsorption mechanism to diasporite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 79-87.
- [63] 颜玲玲, 殷志刚, 蒋玉仁. 2-羟肟基正壬酸对一水硬铝石的浮选脱硅性能[J]. 广州化学, 2010, 35(3): 26-32.
- YAN L L, YIN Z G, JIANG Y R. Flotation behaviors of 2-(hydroxycarbonyl) decanoic acid on diasporite and aluminosilicate minerals[J]. Guangzhou Chemistry, 2010, 35(3): 26-32.
- [64] 张志永, 田应忠. 河南某铝土矿新型捕收剂试验研究[J]. 轻金属, 2023(6): 1-4.
- ZHANG Z Y, TIAN Y Z. Experimental study on a new type collecting agent of bauxite in He'nan province[J]. Light Metals, 2023(6): 1-4.
- [65] 刘述忠, 李晓阳, 徐晓军, 等. 捕收剂组合使用的研究概况[J]. 云南冶金, 2002, 31(4): 17-21.
- LIU S Z, LI X Y, XU X J, et al. General situation on research of application of combined collectors[J]. Yunnan Metallurgy, 2002, 31(4): 17-21.
- [66] 杨小生, 李艳军, 韩跃新, 等. 浮选方法提高三水铝石铝硅比的研究[J]. 金属矿山, 2006(5): 14-17+31.
- YANG X S, LI Y J, HAN Y X, et al. Investigation of raising silicon to aluminum ratio of gibbsite by flotation[J]. *Metal Mine*, 2006(5): 14-17+31.
- [67] SUN W, LAN L, ZENG H, et al. Study on the flotation separation mechanism of diasporite from kaolinite using mixed NaOL/BHA collector[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 186: 107719.
- [68] 樊丽丽, 陈芳芳, 张亦飞, 等. 某铝土矿新型组合捕收剂试验研究[J]. 金属矿山, 2011(1): 60-63.
- FAN L L, CHEN F F, ZHANG Y F, et al. Experimental research on a new combination collector for bauxite ore[J]. Metal Mine, 2011(1): 60-63.
- [69] 李正丹, 王秀峰, 万兵, 等. 某低品位含铁铝土矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(1): 62-66+83.
- LI Z D, WANG X F, WAN B, et al. Beneficiation test of a low grade iron-bearing bauxite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(1): 62-66+83.
- [70] 丁明辉. 铝土矿浮选脱硅组合捕收剂的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- DING M H. Research of the combination collector on bauxite flotation desilicification[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [71] 彭志兵, 刘三军, 肖巍, 等. 某铝土矿正浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(1): 40-44.
- PENG Z B, LIU S J, XIAO W, et al. Experimental research on direct flotation of a bauxite ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(1): 40-44.
- [72] 肖巍, 刘三军, 刘瑞增, 等. 某低铝硅比铝土矿正浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2014, 34(2): 50-53.
- XIAO W, LIU S J, LIU R Z, et al. Experimental research on obverse flotation of a bauxite ore with low alumina-silica ratio[J]. Mining Research and Development, 2014, 34(2): 50-53.
- [73] LI H, CHAI W, CAO Y, et al. Synergistic collection mechanism of D-phenylalanine and sodium oleate in flotation of diasporite from kaolinite[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 147937.
- [74] 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(3): 231-235.
- LIU Y C, GONG H G, ZHANG K R. Mechanism of the Function of sodium hexametaphosphate[J]. Journal of Northeastern Institute of Technology, 1993(3): 231-235.
- [75] 欧阳坚, 卢寿慈. 微细矿粒的凝聚与分散[J]. 矿产综合利用, 1996(2): 43-48.
- OUYANG J, LU S C. Aggregation and dispersion of fine mineral particles[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 1996(2): 43-48.
- [76] ZHANG G F, FENG Q M. Effect of sodium hexametaphosphate on flotation of bauxite[J]. Journal of Central South University of Technology, 2001, 32(2): 127.
- [77] HU Y H, CHEN X Q, WANG Y H. Influences of phosphates on diasporite and kaolinite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1).
- [78] 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(1): 222-228.
- HU Y H, CHEN X Q, WANG Y H. Influences of phosphates on diasporite and kaolinite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003(1): 222-228.
- [79] CHOI I K, WEN W W, SMITH R W. The effect of a long chain phosphate on the adsorption of collectors on kaolinite[J]. *Minerals Engineering*, 1993, 6(11): 1191-1197.
- [80] XU Z, PLITT V, LIU Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores-A Chinese experience[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(9): 1007-1015.
- [81] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 等. 六偏磷酸钠在铝土矿浮选中的作用[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2001(2): 127-130.
- ZHANG G F, FENG Q M, LU Y P, et al. Effect of sodium hexametaphosphate on flotation of bauxite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2001(2): 127-130.
- [82] 松岡功. 浮选中硅酸钠作用的研究[J]. 国外金属选矿, 1976(4): 1-7.
- SONG W G. Study on the role of sodium silicate in flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1976(4): 1-7.
- [83] 杨晓峰, 刘全军, 张宏伟. 硅酸钠在白钨矿精选过程中的抑制机理研究[J]. 矿冶, 2017, 26(3): 9-12+18.
- YANG X F, LIU Q J, ZHANG H W. Study on inhibition mechanism of sodium silicate by scheelite cleaning flotation[J]. Mining and Metallurgy, 2017, 26(3): 9-12+18.
- [84] 印万忠, 吕振福, 韩跃新, 等. 改性水玻璃在萤石矿浮选中的应用及抑制机理[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2009, 30(2):

- 287-290.  
YIN W Z, LV Z F, HAN Y X et al. Application of  $\text{NSO}_\text{H}$  in fluorite ore flotation and its depressing mechanism[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science Edition), 2009, 30(2): 287-290.
- [85] 印万忠,孙传尧.硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J].矿产保护与利用,2001(3): 17-22.  
YIN W Z, SUN C Y. Review on research status on flotation principles of silicate minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001(3): 17-22.
- [86] 印万忠,孙传尧.硅酸盐矿物浮选原理的研究进展[C]//第四届全国矿山采选技术进展报告会,2001: 138-143.  
YIN W Z, SUN C Y. Research progress on the flotation principles of silicate minerals[C]//Proceedings of the 4th National Conference on Advances in Mining and Selection Technology, 2001: 138-143.
- [87] FENG B, LUO X P, WANG J Q, et al. The flotation separation of scheelite from calcite using acidified sodium silicate as depressant[J]. Minerals Engineering, 2015, 80: 45-49.
- [88] 关明久.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.  
GUAN M J. Overview of the beneficiation research on metallurgical-grade diaspore-kaolinite (or hydro-mica type) bauxite in China (Part I)[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 1989(4): 13-18.
- [89] 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.  
FU B J, GUO S. The study on depressant in bauxite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2004(3): 32-36.
- [90] 铝硅酸盐矿物新型抑制剂获专利[J].中国矿山工程,2016, 45(2): 79-80.  
The patent for a new type of inhibitor for aluminum-silicate minerals has been obtained [J]. China Mining Magazine Magazine, 2016, 45(2): 79-80.
- [91] 刘长森,赵恒勤,吴东印,等.一种用于一水硬铝石型铝土矿正浮选的调整剂及其使用方法:CN103480499A[P].2013-09-25.  
LIU C M, ZHAO H Q, WU D Y, et al. Adjusting agent for positive flotation of diaspore-kaolinite type bauxite and its usage method: CN103480499A [P]. 2013-09-25.
- [92] 刘长森,卫敏,吴东印,等.一种用于铝土矿正浮选调整剂及其使用方法:201510798940.4[P].2016-06-24.  
LIU C M, WEI M, WU D Y, et al. Adjusting agent for positive flotation of bauxite and its usage method: 201510798940.4[P]. 2016-06-24.
- [93] 梁爱珍.腐植酸铵在铝土矿浮选中的应用[J].轻金属,1982(5): 1-4.  
LIANG A Z. Application of ammonium humate in bauxite flotation[J]. Light Metals, 1982(5): 1-4.
- [94] 刘长森,方霖,吕子虎,等.新型抑制剂ZMD在铝土矿正浮选中的应用[J].矿产保护与利用,2013(5): 27-30.  
LIU C M, FANG L, LV Z H, et al. Application of new depressant ZMD for bauxite flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(5): 27-30.
- [95] 胡业民.无机凝聚剂对铝硅矿物选择性凝聚分离技术研究[D].长沙:中南大学,2012.  
HU Y M. A Study on Selective coagulation separation of diaspore-bauxite by inorganic coagulating agent[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [96] 汤家焰,张少杰,张静茹,等.碳酸钠对细粒萤石和石英的分散作用机理[J].非金属矿,2020, 43(6): 17-20+24.  
TANG J Y, ZHANG S J, ZHANG J R, et al. Mechanism of dispersion of sodium carbonate on fine-grained fluorite and quartz[J]. Non-Metallic Mines, 2020, 43(6): 17-20+24.
- [97] 王毓华,陈兴华,胡业民.碳酸钠对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J].中国矿业大学学报,2007, 36(3): 292-297.  
WANG Y H, CHEN X H, HU Y M. Effects of sodium carbonate on the dispersion of fine alumin-silicate minerals[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2007, 36(3): 292-297.
- [98] LI H, CHAI W, CAO Y, et al. Flotation enhancement of low-grade bauxite using oxalic acid as surface pretreatment agent[J]. Applied Surface Science, 2022, 577: 151964.
- [99] 马智敏,陈兴华,王玉才,等.一种高硫铝土矿脱硫浮选活化剂及脱硫方法:201510503324.1[P].2015-12-16.  
MA Z M, CHEN X H, WANG Y C, et al. A desulfurization flotation activator and desulfurization method for high-sulfur bauxite: 201510503324.1 [P]. 2015-12-16.
- [100] 邓传宏,卢毅屏,张晶.低铝硅比堆积型细泥铝土矿活化浮选脱硅研究[J].矿冶工程,2011, 31(3): 62-65.  
DENG C H, LU Y P, ZHANG J. Activation flotation method for desilicization of fine accumulative bauxite with low A/S value[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(3): 62-65.
- [101] 郭键,李明,郭凯.一水硬铝石和高岭石富连生体的正反浮选分离研究[J].轻金属,2003(8): 6-9.  
GUO J, LI M, GUO K. Study on separation of rich aggregate of diaspore and kaolinite using positive and inverse floatation[J]. Light Metals, 2003(8): 6-9.
- [102] 温英,甘怀俊,王巧华.阳泉铝矾土矿富铝除铁的研究[J].中国锰业,1995(6): 26-29.  
WEN Y, GAN H J, WANG Q H. A study on concentrating aluminum and eliminating iron from Yangquan alumina[J]. China Manganese Industry, 1995(6): 26-29.
- [103] 刘现民,周杰强,田应忠.调整剂SNS对酸化高硫铝土矿浮选脱硫的影响[J].铝镁通讯,2015(2): 12-13.  
LIU X M, ZHOU J Q, TIAN Y Z. The effect of collector SNS on flotation desulfurization of acidified high-sulfur bauxite[J]. Aluminium Magnesium Communications, 2015(2): 12-13.
- [104] 王毓华,胡岳华,陈湘清. Aluminum-silicates flotation with quaternary ammonium salts[J].中国有色金属学会会刊(英文版), 2003, 13(3): 715-719.  
WANG Y H, HU Y H, CHEN X Q. Aluminum-silicates flotation with quaternary ammonium salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(3): 715-719.
- [105] 张云海,魏明安.铝土矿反浮选脱硅技术研究[J].有色金属(选矿部分),2012(5): 37-39.  
ZHANG Y H, WEI M A. Study on desilication technology of bauxite by reverse flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(5): 37-39.
- [106] 张云海,吴熙群,郑桂兵,等.一种铝土矿反浮选脱泥方法:200610137993.2[P].2007-04-18.  
ZHANG Y H, WU X Q, ZHENG G B, et al. A method for reverse flotation desilication of bauxite: 200610137993.2 [P]. 2007-04-18.
- [107] 张云海,魏明安,余进.一种适用于铝土矿反浮选的脱泥试验[J].现代矿业,2012, 27(7): 86-87+97.  
ZHANG Y H, WEI M A, YU J. A sludge removal experiment suitable for reverse flotation of bauxite[J]. Modern Mining, 2012, 27(7): 86-87+97.
- [108] 孙伟,耿志强,易畛,等.旋流浮选器在铝土矿反浮选中的应用



- [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 557-564.
- SUN W, GENG Z Q, YI L, et al. Application of air sparged hydrocyclone in reverse flotation of bauxite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 557-564.
- [109] 卢东方. 铝土矿脱硅水力分选设备的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- LU D F. Researches on bauxite desilicating hydraulic separating equipment[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [110] 何书明. 云南昭通铝土矿选矿脱硅试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.
- HE S M. Experimental study on desilication of Yunnan Zhaotong bauxite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.
- [111] 卢琳, 王楠, 钟旭群. 铝土矿降铁脱硅选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(11): 75-78.
- LU L, WANG L, ZHONG X Q. Experimental study on the desilication and iron removal of bauxite[J]. Mining Research and Development, 2016, 36(11): 75-78.
- [112] 王毓华, 胡岳华. 物理因素对铝土矿反浮选的影响[J]. 中国矿业, 2002(6): 38-40.
- WANG Y H, HU Y H. Influence of physical factors on performance of bauxite reverse flotation[J]. China Mining Magazine Magazine, 2002(6): 38-40.
- [113] ZHANG X L, FANG J J, LIU D W. Application of Intensifying secondary concentration technology in reverse flotation of bauxite[J]. Applied Mechanics and Materials, 2012, 1721: 161.
- [114] 赵声贵. 烷基胍硫酸盐系列捕收剂的合成及其对铝硅酸盐矿物的浮选性能[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- ZHAO S G. Synthesis of alkylamine sulfate collectors and their flotation performance on aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [115] 李光音. 硅酸盐矿物浮选过程中胺类捕收剂捕收性能的量子化学分析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
- LI G Y. Quantum chemical analysis of collecting performance of amine collector for the flotation process of silicate minerals[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [116] 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.
- XU L H. Flotation and adsorption of quaternary ammonium salts collectors on aluminosilicate minerals of different particle size[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [117] XU L, HU Y, DONG F, 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.
- [118] JIANG H, GAO Y, YANG Q, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of dodecyltrimethyl ammonium chloride and cetyltrimethyl ammonium chloride on illite flotation[J]. Powder Technology, 2018, 331(0): 218-225.
- [119] 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.
- CHEN P, SUN W, YUE T. Dynamics simulation of tributyltetradecylphosphonium chloride on kaolinite (001) plane[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2014, 43(2): 294-299.
- [120] 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.
- YUE T, SUN W, CHEN P. Mechanism of reverse flotation desilication for bauxite by quaternary ammonium salt collector[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(11): 2872-2878.
- [121] ZHOU S, SUN W, CHEN P, et al. Research on the performance of new collector TR in reverse flotation of bauxite[J]. Metal Mine, 2011(3): 87-89.
- [122] HUY, ZHOU S, SUN W, et al. Flotation performance and mechanism of a new bauxite reverse flotation collector TR[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(4): 1205-1210.
- [123] 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.
- ZHOU S Y. Basis of interfacial interaction between quaternary ammonium salts and aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [124] 余新阳. 新型有机硅阳离子捕收剂的合成及其对铝硅矿物的浮选特性与机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- YU X Y. Synthesis of a new cationic organosilicon collector and its flotation characteristics and mechanism on aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [125] 余新阳, 钟宏, 刘广义, 等. 新型阳离子有机硅QAS222对铝硅矿物浮选行为的研究[J]. 非金属矿, 2010, 33(1): 11-13+17.
- YU X Y, ZHONG H, LIU G Y, et al. Research on relation of novel organosilicon cation surfactant QAS222 and aluminosilicate mineral flotation behaviors[J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(1): 11-13+17.
- [126] 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.
- YU X Y, ZHONG H, LIU G Y, et al. A novel cationic organ silicon collector QAS222 for reverse flotation of bauxite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2011, 42(7): 1865-1872.
- [127] 余新阳, 钟宏, 刘广义. 铝硅酸盐矿物新型浮选捕收剂的研究[J]. 江西理工大学学报, 2009, 30(5): 21-24.
- YU X Y, ZHONG H, LIU G Y. Research on novel floatation collector of aluminosilicate minerals[J]. Journal of Jiangxi University of Science and Technology, 2009, 30(5): 21-24.
- [128] 黄志强. Gemini有机硅捕收剂的合成及其对铝硅酸盐矿物的浮选性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- HUANG Z Q. Synthesis of Gemini organosilicon collectors and their flotation performance on aluminosilicate minerals[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [129] ZHANG S Y, HUANG Z Q, WANG H L, et al. Flotation performance of a novel Gemini collector for kaolinite at low temperature[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2021, 31(6): 1145-1152.
- [130] 夏柳荫. 双季铵盐型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.
- XIA L Y. Flotation characteristics and adsorption mechanism of the aluminosilicate minerals by a class of bis-quaternary ammonium salt Gemini collector[D]. Tianjin: Tianjin University, 2009.
- [131] 胡岳华, 王毓华, 王淀佐等著. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 274.
- HU Y H, WANG Y H, WANG D Z, et al. Flotation chemistry of aluminosilicate minerals and desilication of bauxite[M]. Beijing: Science Press, 2004: 274.
- [132] 赵利宁, 裴建. 多胺捕收剂结构与其浮选性能关系的研究[J]. 广州化工, 2019, 47(2): 72-74+148.
- ZHAO L N, PEI J. Relationships of polyamine structure and its flotation properties[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2019, 47(2): 72-74+148.

- [133] 苏欢欢,程敢,马俊伟,等.胺类捕收剂对铝硅矿物反浮选脱硅试验[J].轻金属,2021(8):5-9.  
SU H H, CHENG G, MA J W, et al. Experiment on desilication by reverse flotation of aluminum silicate minerals with amine collectors[J]. Light Metals, 2021(8): 5-9.
- [134] 彭兰,曹学锋,杜平.铝硅酸盐矿物捕收剂的设计研究[J].广西民族学院学报(自然科学版),2005(2):90-93.  
PENG L, CAO X F, DU P. The studies of collectors to catch aluminum silicate minerals[J]. Journal of Guangxi Minzu University(Natural Science Edition), 2005(2): 90-93.
- [135] 曹学锋.铝硅酸盐矿物捕收剂的合成及结构-性能研究[D].长沙:中南大学,2004.  
CAO X F. Synthesis of collectors to catch aluminum silicate minerals and studies on structure-activity relationship[D]. Changsha: Central South University, 2004.
- [136] 简胜,李晓阳,付丹.中低品位铝土矿反浮选脱硅研究[J].有色金属(选矿部分),2012(5):40-43.  
JIAN S, LI X Y, FU D. Research on low-grade bauxite desilication by reverse flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2012(5): 40-43.
- [137] 鄢恒珍,龚文琪.胺类捕收剂生物降解性能与其结构相关性研究[J].上海环境科学,2014,33(6):255-259.  
YAN H Z, GONG W Q. A study on relationship between biodegradability and structure of amine collectors[J]. Shanghai Environmental Sciences, 2014, 33(6): 255-259.
- [138] 周杰强,梅光军,于明明,等.低品位高硫铝土矿反浮选同步脱硫脱硅试验[J].金属矿山,2018(7):123-126.  
ZHOU J Q, MEI G J, YU M M, et al. Research on synchronous desulfurization and desilication of low grade high-sulfur bauxite by reverse flotation[J]. Metal Mine, 2018(7): 123-126.
- [139] 刘安荣,彭伟,刘洪波,等.贵州某铝土矿浮选脱硫脱硅试验研究[J].金属矿山,2020(8):102-106.  
LIU A R, PENG W, LIU H B, et al. Experimental study on flotation desulfurization and desilication of a bauxite in Guizhou[J]. Metal Mine, 2020(8): 102-106.
- [140] HU Y, OUYANG K, CAO X, et al. Flotation of kaolinite and diasporite with hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(3): 378-381.
- [141] 章晓林,张文彬.一水硬铝石与脉石矿物反浮选分离研究[J].中国矿业,2007(5):90-92.  
ZHANG X L, ZHANG W B. Reverse flotation separation study on diasporite and gangue mineral[J]. China Mining Magazine, 2007(5): 90-92.
- [142] 章晓林,徐瑾.新型阳离子捕收剂在极难选高硅型铝土矿反浮选中的应用[J].轻金属,2010(1):6-8.  
ZHANG X L, XU J. The apply of new cation collector for reverse flotation of high silica bauxite[J]. Light Metals, 2010(1): 6-8.
- [143] YU X Y, WANG H L, WANG Q Q, et al. Flotation of low-grade bauxite using organosilicon cationic collector and starch depressant[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(4).
- [144] 李松清,程新朝.BK430在铝土矿反浮选脱硅中的应用[J].现代矿业,2014,30(6):10-14.  
LI S Q, CHENG X C. Application of BK430 in bauxite reverse flotation for desilication[J]. Modern Mining, 2014, 30(6): 10-14.
- [145] 蔡振波,徐会华,陈秋虎,等.广西某高硫铝土矿反浮选脱硫-聚团浮选脱硅试验[J].金属矿山,2016(3):98-102.  
CAI Z B, XU H H, CHEN Q H, et al. Desulfurization and aggregation desilication reverse flotation experiments on a high sulfur bauxite in Guangxi[J]. Metallic Ore Mining, 2016(3): 98-102.
- [146] 王学娟,陈仕迎.某低品位铝土矿反浮选脱硅技术研究[J].中国新技术新产品,2018(23):79-80.  
WANG X J, CHEN S Y. Research on reverse flotation desilication technology of a low-grade bauxite[J]. New Technology & New Products of China, 2018(23): 79-80.
- [147] 苏欢欢,康泽双,闫琨,等.铝土矿中硅酸盐矿物浮选回收试验研究[J].轻金属,2023(5):1-5,10.  
SU H H, KANG Z S, YAN K, et al. Experimental study on recovery of silicate minerals from bauxite by flotation[J]. Light Metals, 2023(5): 1-5,10.
- [148] GUAN F, ZHONG H, LIU G-Y, et al. Flotation of aluminosilicate minerals using alkylguanidine collectors[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(1): 228-234.
- [149] 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.  
CHEN X Q, HU Y H, WANG Y H. Study on the mechanism of fluoride in the flotation of aluminosilicates[J]. Metal Mine, 2004(10): 32-35.
- [150] 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(10):1770-1775.  
CHEN X Q, HU Y H, WANG Y H. Effects of sodium chloride on flotation of alumina-silicates minerals and its mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004(10): 1770-1775.
- [151] 陈湘清,王毓华,胡岳华,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,2004,24(5):35-38.  
CHEN X Q, WANG Y H, HU Y H, et al. Study of regulator in the flotation separation of diasporite and kaolinite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(5): 35-38.
- [152] 张剑锋.新型有机抑制剂的合成及结构与性能关系研究[D].长沙:中南大学,2002.  
ZHANG J F. Studies on preparation of new flotation reagents and structure-activity relationship[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [153] 张剑锋,胡岳华.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(2):146-149.  
ZHANG J F, HU Y H. Preparation of phenoxy arooyic acid and is deressns ocalete[J]. Journal of Central South University of Technology, 2001(2): 146-149.
- [154] 吴永云.淀粉在选矿工艺中的应用[J].国外金属矿选矿,1999(11):26-30.  
WU Y Y. Application of starch in mineral processing technology[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1999(11): 26-30.
- [155] MASSOLA C P, CHAVES A P, LIMA J R B. Separation of silica from bauxite via froth flotation[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 315-318.
- [156] 李海普,蒋玉仁,曹学锋,等.变性淀粉的合成及其性能[J].矿冶工程,2001(4):29-32.  
LI H P, JIANG Y R, CAO X F, et al. Synthesization of modified starch and Its performance[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2001(4): 29-32.
- [157] 李长凯,孙伟,张刚,等.调整剂对高硫铝土矿浮选脱硫行为的影响[J].有色金属(选矿部分),2011(1):56-59+26.  
LI C K, SUN W, ZHANG G, et al. An experimental study on the effects of regulators on desulfurization of high-sulfur bauxite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2011(1): 56-59+26.
- [158] XIA L, ZHONG H, LIU G, et al. Utilization of soluble starch as a depressant for the reverse flotation of diasporite from kaolinite[J].

- [Minerals Engineering](#), 2009, 22(6): 560–565.
- [159] XIA L, ZHONG H, LIU G, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector(Article)[J]. [International Journal of Mineral Processing](#), 2009, 92(1/2): 74–83.
- [160] XIA L, ZHONG H, LIU G. Flotation techniques for separation of diasporite from bauxite using Gemini collector and starch depressant[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2010, 20(3): 495–501.
- [161] LI H P, ZHANG S S, JIANG H, et al. Selective depression of diasporite with waxy maize starch[J]. [Minerals Engineering](#), 2010, 23(15): 1192–1197.
- [162] LI H P, ZHANG S S, JIANG H, et al. Effect of degree of substitution of carboxymethyl starch on diasporite depression in reverse flotation[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2011, 21(8): 1868–1873.
- [163] LI H P, ZHANG S S, JIANG H, et al. Effect of modified starches on depression of diasporite[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2010, 20(8): 1494–1499.
- [164] CHANG Z, SUN C, KOU J, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study on the effect of polyacrylamide on bauxite flotation[J]. [Minerals Engineering](#), 2021, 164: 106810.
- [165] 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.
- LIU G Y, LU Y P, DAI T G. Reverse flotation with cationic polyacrylamide (CPAM) polymers to separate kaolinite from diasporite[J]. [Metal Mine](#), 2003(2): 48–51.
- [166] 李海普, 胡岳华. 羟胺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+71.
- LI H P, HU Y H. Effect of hydroxamic acid type high molecular reagents in reverse flotation of bauxite[J]. [Metal Mine](#), 2004(6): 26–28+71.
- [167] 张云海, 魏德洲, 曾克文, 等. 选择性抑制剂BK501A在铝土矿反浮选脱硅中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(5): 42–45.
- ZHANG Y H, WEI D Z, ZENG K W, et al. Application of selective depressant BK501A in the desilication from bauxite[J]. [Nonferrous Metals \(Mineral Processing Section\)](#), 2007(5): 42–45.
- [168] 代淑娟, 刘炯天, 杨树勇, 等. 某废菌在铝土矿反浮选中的抑制效果[J]. [金属矿山](#), 2012(5): 96–99+125.
- DAI S J, LIU J T, YANG S Y, et al. The effect of an industry waste bacteria on diasporite reverse flotation[J]. [Metal Mine](#), 2012(5): 96–99+125.
- [169] 朱鹏程, 葛英勇, 罗鸣坤. 云南某铝土矿反浮选脱硅试验[J]. [金属矿山](#), 2012(9): 80–82,86.
- ZHU P C, GE Y Y, LUO M K. Desilication research by reverse flotation on bauxite from Yunnan[J]. [Metal Mine](#), 2012(9): 80–82,86.
- [170] 董艳杰. 黔中铝土矿反浮选脱硅探究[J]. [低碳世界](#), 2015(1): 110–111.
- DONG Y J. Investigation on desilication of bauxite in the central region of Guizhou Province using reverse flotation[J]. [Low Carbon World](#), 2015(1): 110–111.
- [171] 张云海, 魏德洲. 高岭石与一水硬铝石反浮选分离药剂研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2004(2): 45–48.
- ZHANG Y H, WEI D Z. The separation of kaolinite and diasporite by reverse flotation[J]. [Nonferrous Metals \(Mineral Processing Section\)](#), 2004(2): 45–48.
- [172] WANG Y H, HUANG C B, LAN Y. Study on selective flocculation separation of diasporite–bauxite[J]. [Journal of China University of Mining & Technology](#), 2006, 35(6): 742–746.
- [173] HUANG C B, ZHANG L, WANG Y H, et al. Separation of aluminosilicates and diasporite from diasporite–bauxite by selective flocculation[J]. [Journal of South University of Technology](#), 2008, 15(4): 520–525.
- [174] LIU W L, HU Y H, SUN W. Separation of diasporite from bauxite by selective flocculation using hydrolyzed polyacrylamide[J]. [Journal of Central South University](#), 2014, 21(4): 1470–1476.
- [175] 张坤, 郭珍旭, 刘长森, 等. 铝土矿浮选抑制剂及作用机理研究进展[J]. [矿产保护与利用](#), 2015(6): 65–70.
- ZHANG K, GUO Z X, LIU C M, et al. Research progress on bauxite flotation depressants and its mechanism[J]. [Conservation and Utilization of Mineral Resources](#), 2015(6): 65–70.
- [176] 朱建光, 朱一民. 浮选药剂的同分异构原理和混合用药[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2011: 409.
- ZHU J G, ZHU Y M. Principles of isomerism and mixed medication of flotation reagents [M]. Changsha: Central South University Press, 2011: 409.



## Research Progress on Flotation Desilication for Bauxite

GUO Minglong<sup>1,2</sup>, FENG Dongxia<sup>1,2</sup>, TONG Xiong<sup>1,2</sup>, XIONG Yunong<sup>1,2</sup>, LUO Hengtong<sup>1,2</sup>, LUO Xuanxu<sup>1,2</sup>, DONG Meng<sup>1,2</sup>

1. Faculty of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. National & Regional Engineering Research Center for Gang Resources from Metal Mines, Kunming 650093, China

**Abstract:** With the depletion of high quality bauxite raw ore, the exploitation of bauxite with low aluminum-silicon ratio become a main research direction. The desilication techniques employed in bauxite beneficiation with direct and reverse flotation approaches were systematically elucidated. The main desilication reagents were comprehensively summarized in aspects of their function mechanisms, performance characteristics, application and research prospects. Furthermore, critical challenges in bauxite desilication technology were reported and potential future development was proposed.

**Keywords:** bauxite; desilication; flotation reagents; positive flotation; reverse flotation

引用格式: 郭明龙, 封东霞, 童雄, 熊宇农, 罗亨通, 罗选旭, 董梦. 铝土矿浮选脱硅技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 140–157.

GUO Minglong, FENG Dongxia, TONG Xiong, XIONG Yunong, LUO Hengtong, LUO Xuanxu, DONG Meng. Research progress on flotation desilication for bauxite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 140–157.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)