
分类号 (VDC): _____ 密级: _____

博士学位论文
中 南 大 学

硅酸盐矿物强化捕收与一水硬铝
石选择性抑制的研究

STUDIES OF INTENSIVE COLLECTTING OF SILICATES
AND SELECTIVE DEPRESSING OF DIASPORE

作者姓名: 陈湘清
指导教师: 胡岳华 教授
 王毓华 教授
学科专业: 矿物加工工程
学院(系、所): 资源加工与生物工程学院

论文答辩日期: _____ 论文评阅人: _____
学位授予日期: _____ 答辩委员会主席: _____

二零零四年十一月
(湖南长沙)

摘要

论文以铝土矿组成矿物的晶体结构与表面性质的差异为基础, 根据铝土矿反浮选脱硅的技术原理要求, 通过溶液化学计算、浮选试验、X 射线衍射、动电位测定、吸附量测定、FTIR 和电子能谱测试, 以及量子化学模拟计算等方法, 重点研究了一水硬铝石的选择性抑制与高岭石、叶蜡石和伊利石等硅酸盐矿物的强化捕收, 揭示了在十二胺体系或季铵盐 DTAL 体系中铝-硅矿物在不同的调整剂下的浮选行为, 并对浮选药剂与矿物之间的作用机理进行了研究。结果表明:

(1) 矿物被破碎磨细时, 高岭石表面暴露断裂的氢键, 棱角暴露 Si-O 和 Al-O 键, 表面亲水性较强, 可浮性较差。叶蜡石主要沿层间断裂, 表面残余键以范德华力为主, 表面疏水性好, 可浮性好。伊利石沿层间断裂, 表面暴露离子键, 亲水性好, 可浮性差。

一水硬铝石的表面荷电机理为表面氢离子的吸附与电离, 其表面的动电位随 pH 值的变化而变化, 其零电点 (PZC) 为 pH6.2。高岭石、叶蜡石和伊利石三种层状硅酸盐矿物的荷电机理有两种: 端面为氢离子的吸附与电离, 因而端面的动电位随 pH 值的变化而变化; 层面为金属离子对硅氧四面体的晶格取代, 荷负电, 不受 pH 值的影响。高岭石的 PZC 为 pH4.2, 叶蜡石的 PZC 为 pH3.0, 伊利石的 PZC 为 pH3.0。

(2) 以季铵盐 DTAL 作捕收剂, 一水硬铝石的可浮性差, 而高岭石、叶蜡石和伊利石三种硅酸盐矿物在酸性条件下的可浮性好, 随着溶液 pH 值的增大, 硅酸盐矿物的可浮性下降, 因此, 酸性条件有利于铝-硅矿物的反浮选分离。

季铵盐捕收剂与矿物表面通过静电的物理作用发生吸附。由于与硅酸盐矿物有较强的静电作用和一定的阳离子交换吸附作用, 足以克服季铵盐在矿物表面吸附的空间张力。季铵盐在硅酸盐矿物表面的吸附量较大, 并显著大于在一水硬铝石表面的吸附量, 使得季铵盐对硅酸盐矿物具有更好的捕收性。

选择合适的调整剂, 活化硅酸盐矿物的浮选或进一步抑制一水硬铝石, 扩大铝-硅矿物的可浮性差距, 可以提高铝土矿的脱硅指标, 这也是铝土矿反浮选的技术关键之一。浮选试验结果表明, 在季铵盐 DTAL 捕收剂的作用下, 氟化钠、氯化钠或调整剂 SFL 对一水硬铝石的浮选没有明显的影响, 而显著活化含硅矿物的浮选, 是铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂。

氟化钠取代矿物表面的羟基位, 在硅酸盐矿物表面上发生显著吸附并扩散至硅酸盐矿物的层空间, 降低硅酸盐矿物的动电位, 促进季铵盐阳离子捕收剂

DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附, 而在一水硬铝石的表面吸附量较低, 动电位变化较小。氯化钠对硅酸盐矿物的活化作用是由于阴离子的插层作用和“盐效应”, 显著降低硅酸盐矿物的动电位并降低捕收剂的临界胶束浓度, 促进阳离子捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附并提高捕收剂的捕收性能; 而在一水硬铝石表面的吸附作用较弱, 对其电位影响也不明显, 因而对一水硬铝石的浮选没有明显影响。调整剂 SFL 降低了季铵盐阳离子捕收剂 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附量, 而降低硅酸盐矿物的动电位, 增强了 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附, 从而对一水硬铝石的浮选有一定的抑制作用, 对硅酸盐矿物表现出活化特性。

用季铵盐作捕收剂, SFL 作调整剂, 对人工混合矿进行分离试验表明, 随着原矿铝硅比的增加, 一水硬铝石和硅酸盐矿物的可分离性变好, 三氧化二铝的回收率也跟着增大, 精矿铝硅比提高。

(3) 以十二胺作捕收剂, 一水硬铝石在酸性条件下具有一定的可浮性, 随着溶液 pH 值的增大, 一水硬铝石的可浮性增强。高岭石、叶蜡石和伊利石三种硅酸盐矿物在酸性条件下的可浮性较好, 随着溶液 pH 值的增大, 硅酸盐矿物的可浮性下降。三种硅酸盐矿物的可浮性顺序为: 叶蜡石>高岭石>伊利石。

十二胺在铝-硅矿物表面主要为静电物理作用, 也存在较弱的氢键作用力。十二胺提高了一水硬铝石的动电位, 而对硅酸盐矿物的动电位影响较小。量子化学模拟计算结果表明, 十二胺在含铝矿物表面的吸附量大于在含硅矿物表面的吸附量, 碱性条件下的十二胺分子比酸性条件下的十二胺离子更容易吸附在含铝矿物的表面。因此, 十二胺对一水硬铝石的捕收性能大于对硅酸盐矿物的捕收性能, 并且一水硬铝石在碱性条件下的可浮性较好。

六偏磷酸钠对一水硬铝石具有较好的选择性抑制作用, 随着六偏磷酸钠聚合度或者用量的增加, 对一水硬铝石的抑制作用也相应增强。机理研究表明, 六偏磷酸钠选择性的与矿物表面上的铝发生化学作用, 而不与矿物表面的硅发生作用, 从而矿物表面的铝含量成为六偏磷酸钠的选择性抑制作用的主要影响因素。纯净的一水硬铝石表面只有 Al-O 位, 而硅酸盐矿物表面既有 Al-O 位, 也有 Si-O 位。当它们与高浓度的六偏磷酸钠发生作用后, 矿物表面的铝活性位被亲水的六偏磷酸钠完全罩盖, 十二胺不能在矿物表面的铝活性位发生吸附作用。因此, 在十二胺体系中, 六偏磷酸钠完全抑制一水硬铝石的浮选。对于三种层状硅酸盐矿物, 由于它们是由铝氧八面体层和硅氧四面体层组成的层状晶体结构, 当与六偏磷酸钠发生作用时, 硅酸盐表面的铝活性位被罩盖而仍然剩余硅表面活性位, 使得与六偏磷酸钠作用后的硅酸盐仍然能与捕收剂十二胺发生吸附作用, 从而硅酸盐矿物仍然保持了一定的可浮性。

模拟计算表明, 磷酸盐在含铝矿物表面吸附的电子云密度较大, 且离铝矿物

表面较近,而只在含硅矿物表面较远的区域有较小的吸附;磷酸盐与十二胺在矿物表面上发生竞争吸附,使得十二胺脱附,从而抑制矿物的浮选。

人工混合矿浮选试验结果表明,用十二胺作捕收剂,六偏磷酸钠作调整剂,一水硬铝石和硅酸盐矿物具有一定的可分离性,浮选后,矿物的铝硅比从 2.1 提高到 7.8。

(4) 铝土矿反浮选工艺与实践

针对河南小关矿几个不同矿点的“973”连选样,根据反浮选试验室小试研究结果,在磨机中添加碳酸钠分散矿浆,磨矿细度为 85%-0.076mm。采用阳离子捕收剂 DTAL 浮选含硅脉石矿物,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,得到良好的分选指标,原矿 Al_2O_3 63.99%, SiO_2 11.18%, 铝硅比 A/S 5.72, 精矿产率为 79.65%, Al_2O_3 68.90%, SiO_2 6.86%, 铝硅比 A/S 10.04。

关键词: 铝土矿; 反浮选; 脱硅; 十二胺; 季铵盐; 调整剂; 工艺;

声明: 本论文所取得的研究成果属于“国家重点基础研究发展规划项目——铝土矿反浮选脱硅的基础理论与工艺研究 (G1999064901)”

ABSTRACT

This article is based on the difference of the crystal structure and surface properties of the main minerals in bauxite, put emphasis on the selective depression of diaspore and intensive collecting of silicates, such as kaolinite, illite and pyrophyllite, according to the principles and technologies of bauxite reverse flotation. In order to study the flotation behavior and the interaction mechanisms between flotation agents and minerals in the system of dodecyl-amine or in the quaternary ammonium salt, the methods such as flotation tests, the measurements of zeta potential, the adsorption of flotation agents, Fourier transform infrared, auger electronic spectroscopy, as well as the quantum chemistry calculation are used. As following have been shown:

At first, the crystal structure and electrical properties of diaspore, kaolinite, illite and pyrophyllite were investigated. When the minerals are grinding, kaolinite is hydrophilic and has bad flotability because of its broken bonds on the surfaces, that is hydrogen on the basal siloxane and the Si-O, Al-O on the edges. Pyrophyllite has good hydrophobic and flotability since the predominant interlayer bonding forces are Van der waals. Illite has good hydrophilic and bad flotability because of its ionic bonds on the surfaces. The point of zero charge(PZC) of diaspore is pH6.2, kaolinite is pH4.2, illite is pH3.0 and pyrophyllite is pH3.0.

The second, we studied the flotation behavior of minerals and the interaction mechanisms with quaternary ammonium DTAL as a collector:

Diaspore had bad floatbilty while silicates had excellent floatbilty, especially in the acid condition, with DTAL as a collector. This is a basis of the separation of diaspore and other silicates. In order to enlarge the flotation difference of diaspore and silicates, the regulators were used. The tests showed that the fluoride, sodium chloride and SFL were effective regulators. These regulators activated the flotation of silicates while had no effects on the flotation of diaspore.

The mechanisms of DTAL in the flotation separation of diaspore and silicates were also investigated by several kinds of methods. It indicated that: the adsorption of quaternary ammonium DTAL on the mineral surfaces was electrical interaction. DTAL had much more higher adsorption on the silicates surfaces than on the surface of diaspore because silicates had high cation exchange capacities and DTAL had strong

electrical interaction with the silicates surface, so that it could overcome the steric hindrance which was from the adsorption of DTAL on the surface of minerals.

Fluoride interacted with the minerals with the substitution of the hydroxyls on the mineral surfaces. Fluoride ions markedly adsorbed on the silicates surfaces and dispersed to the interlayers of the silicates, then resulted in decrease of the zeta potentials, accordingly, this prompted the adsorption of the cationic surfactant. The adsorption of fluoride ions was little and had no effects on the zeta potentials of the diaspore. In the condition of sodium chloride, the activation to silicates was from the intercalation of the chloride and the “salt effects”, which obviously decreased the zeta potentials of silicates or decreased the critical micelle concentration of the surfactant and prompted the adsorption the collector. While the adsorption of the chloride ions on the diaspore was little, and didn't affect the zeta potentials of diaspore, too. The SFL decreased the adsorption of the collector on the diaspore while increased the adsorption of the collector on the silicates, which resulted in the selective depression on the diaspore and intensive collecting of silicates.

The flotation separation tests of artificial mixed minerals demonstrated that diaspore could be separated from silicates with the SFL as a regulator, DTAL as a collector. The A/S ratio of concentrate increased with the increase of A/S ratio of the original minerals, and also the recoveries of the alumina.

The third, in the reverse flotation system of dodecylamine:

Diaspore had stated flotability in the acid condition and its flotability increased with the increasement of pH with dodecylamine as a collector. The flotability of silicates was good in the acid condition but decreased with the increasement of pH. The order of the flotabilities of the three silicates was: pyrophyllite>kaolinite>illite.

The interaction were mainly physical electrical forces between the dodecyl-amine and the alumina-silicates, except for the weak hydrogen. Dodecyl-amine gived a rise to the zeta potential of the diaspore while almost didn't affect that of silicates. The results of quantum chemistry calculation showed that the adsorption of dodecylamine on the aluminous minerals was more than on the siliceous mineral. The adsorption of alkaline dodecylamine molecular was more than that of acid dodecylamine ion on the surface of aluminous minerals. These results were consistent to the flotation tests.

In order to carry out the reverse flotation of bauxite, the selective depression of diaspore or the activation of silicates flotation are necessary. The results of flotation

tests indicated that the sodium hexmetaphosphate has selective depression on the diaspore. The depressing mechanisms were that sodium hexmetaphosphate preferentially interacted with the alumina sites by the chemical interaction, while didn't interact with the siliceous sites on the surface. After the interaction, the diaspore was overlaid by the sodium hexmetaphosphate and complete hydrophilic, so that it couldn't continuously interact with the collector. The silicates had the siliceous sites on the surface which didn't interact with the phosphates and the siliceous sites could further interact with the collector, named dodecylamine. Consequently, silicates still had some hydrophobic and could be floated.

The simulation results showed that the electronic cloud density of the adsorption of phosphates on the aluminous was much more bigger than that on the silicates, and it was more closed to the surfaces of the aluminous than to that of siliceous. Except for that, phosphates competed for the surface sites with dodecyl-amine, resulted in the desorption of the collector.

The flotation separation tests of artificial mixed minerals demonstrated that diaspore could be separated from silicates with the sodium hexmetaphosphate as a regulator, dodecyl-amine as a collector. After the flotation, the A/S ratio of the mineral was from 2.1 to 7.8.

Finally, the practice and sheets of the reverse flotation of bauxite:

According to the conditions and results of the experiments, a practice was carried out to the actual bauxite in Henan province. The original mineral was selectively dispersed and get rid of the slurry in the pH9.0 by sodium carbonate, then floated separation with the SFL as a regulator and DTAL as a collector. The A/S ratio of the concentrate is 10.04 and the recovery of Al_2O_3 is 85.76%.

Keywords: bauxite, reverse flotation, desilication, inorganic regulator, dodecylamine, quaternary ammonium salt, technology

目录

第一章 文献综述	1
1.1 我国铝土矿资源特点与氧化铝生产技术.....	1
1.1.1 我国铝土矿资源的特点.....	1
1.1.2 我国氧化铝生产技术现状.....	2
1.1.3 我国氧化铝生产技术发展方向.....	5
1.2 铝土矿铝硅分离的研究与进展.....	6
1.2.1 我国铝土矿选矿的必要性.....	6
1.2.2 铝土矿铝-硅分离的研究与进展	7
1.3 氧化矿浮选理论基础.....	10
1.3.1 矿物的晶体化学特性.....	10
1.3.2 矿物的表面电性.....	11
1.3.3 氧化矿捕收剂.....	11
1.3.4 捕收剂的吸附.....	12
1.3.4.1 静电物理作用.....	12
1.3.4.2 疏水缔合作用.....	12
1.3.4.3 化学作用.....	13
1.4 铝土矿浮选脱硅现状.....	13
1.4.1 铝土矿浮选脱硅的基础理论研究.....	13
1.4.1.1 矿物的晶体结构与可浮性.....	13
1.4.1.2 铝土矿浮选溶液化学.....	15
1.4.1.3 铝土矿浮选药剂作用机理.....	16
1.4.2 正浮选工艺和药剂的研究.....	17
1.4.2.1 铝土矿正浮选脱硅工艺研究.....	17
1.4.2.2 铝土矿正浮选脱硅药剂的研究.....	18
1.4.3 反浮选.....	19
1.4.3.1 反浮选技术的优势及其问题.....	19
1.4.3.2 铝土矿反浮选脱硅的药剂研究.....	20
1.5 本论文研究的意义和内容.....	21
第二章 矿样、试剂与仪器以及研究方法	22

2.1 矿样及制备.....	22
2.2 试剂与仪器.....	23
2.3 研究方法.....	25
2.3.1 浮选试验.....	25
2.3.2 粒度分析.....	26
2.3.3 比表面分析.....	26
2.3.4 动电位测量.....	26
2.3.5 吸附量测定.....	26
2.3.5.1 六偏磷酸钠的吸附.....	26
2.3.5.2 氟离子的吸附.....	27
2.3.5.3 季铵盐捕收剂的吸附.....	27
2.3.6 XRD 分析.....	27
2.3.7 红外测试.....	27
2.3.8 俄歇电子能谱.....	27
2.3.9 量子化学计算.....	28
第三章 铝-硅矿物的晶体结构、溶液特性与可浮性.....	29
3.1 铝-硅矿物的晶体结构及表面性质.....	29
3.1.1 一水硬铝石.....	29
3.1.2 高岭石.....	30
3.1.3 伊利石.....	31
3.1.4 叶蜡石.....	32
3.2 铝-硅矿物的溶液特性.....	34
3.2.1 表面荷电机理.....	34
3.2.2 铝-硅矿物零电点 (PZC) 的确定.....	35
3.2.2.1 一水硬铝石的 LSD 及 PZC.....	35
3.2.2.2 硅酸盐矿物的 LSD 及 PZC.....	36
3.3 铝-硅矿物的可浮性.....	39
3.3.1 季铵盐 DTAL 为捕收剂铝-硅矿物可浮性.....	39
3.3.2 十二胺为捕收剂铝-硅矿物可浮性.....	40
小结:.....	41
第四章 捕收剂与铝-硅矿物的作用机理研究.....	43

4.1 阳离子捕收剂溶液化学与其浮选活性组分.....	43
4.2 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面的吸附	44
4.2.1 季铵盐在铝-硅矿物表面吸附量的差异	44
4.2.2 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面吸附机理的红外光谱分析	46
4.2.2.1 季铵盐的吸附.....	46
4.2.2.2 十二胺的吸附.....	46
4.2.3 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面吸附机理的量子动力学模拟	47
4.2.3.1 矿物晶体结构与捕收剂分子结构的建立.....	47
4.2.3.2 季铵盐极性基的空间张力.....	48
4.2.3.3 季铵盐在矿物(00-1)面和(001)面吸附的强度与形态	51
4.3 阳离子捕收剂与铝-硅酸盐矿物表面的静电作用	53
4.4 季铵盐与硅酸盐矿物之间的阳离子交换作用.....	54
小结.....	57

第五章 无机调整剂对铝-硅矿物浮选性能的影响 58

5.1 十二胺为捕收剂无机调整剂对铝-硅矿物浮选行为的影响	58
5.1.1 硅酸钠对铝-硅矿物浮选性能的影响	58
5.1.2 氟化钠对铝-硅矿物浮选的影响	59
5.1.3 调整剂 SFL 对铝-硅矿物浮选行为的影响	59
5.1.4 磷酸盐对铝-硅矿物浮选行为的影响	60
5.2 季铵盐为捕收剂无机调整剂对铝-硅矿物浮选行为的影响	63
5.2.1 硅酸钠对铝-硅矿物浮选性能的影响	63
5.2.2 氟化钠对铝-硅矿物浮选的影响	64
5.2.3 调整剂 SFL 对铝-硅矿物浮选行为的影响	65
5.2.4 氯化钠对铝-硅矿物浮选行为的影响	67
5.2.5 磷酸盐对铝-硅矿物浮选行为的影响	69
5.3 调整剂的混合用药与人工混合矿的分离.....	70
5.3.1 调整剂的混合用药.....	70
5.3.2 人工混合矿的浮选分离.....	70
5.3.2.1 十二胺体系.....	70
5.3.2.2 季铵盐捕收剂体系.....	71
小结.....	73

第六章 无机调整剂在铝-硅矿物浮选中的作用机理..... 74

6.1 硅酸钠在铝-硅矿物浮选中的作用机理	74
6.2 氟化钠在铝-硅矿物浮选中的作用机理	75
6.2.1 氟离子在矿物表面的吸附.....	75
6.2.2 氟化物与铝-硅矿物表面化学作用的 AES 研究.....	76
6.2.2.1 俄歇电子的产生过程、化学位移以及元素的半定量分析.....	76
6.2.2.2 氟化物与铝-硅矿物表面化学作用的俄歇峰位移	78
6.2.2.3 氟化物对铝-硅矿物表面的浸蚀反应	80
6.2.3 氟化钠增加矿物表面的负 zeta 电位	81
6.3 氯化钠在铝硅矿物浮选中的作用机理.....	82
6.3.1 氯化钠对硅酸盐矿物的插层作用.....	83
6.3.2 氯化钠增加矿物表面负 zeta 电位	84
6.3.3 氯化钠降低捕收剂的 CMC.....	86
6.4 调整剂 SFL 在铝硅矿物浮选中的作用机理.....	88
6.4.1 SFL 增加矿物表面负 zeta 电位	88
6.4.2 SFL 对 DTAL 在矿物表面吸附量的影响	89
6.5 六偏磷酸钠在铝硅矿物浮选中的作用机理.....	91
6.5.1 六偏磷酸钠的溶液化学与活性组分.....	91
6.5.2 六偏磷酸钠对矿物 zeta 电位的影响	93
6.5.3 六偏磷酸钠与矿物表面化学作用的红外光谱.....	94
6.5.4 六偏磷酸钠在铝-硅矿物表面吸附量的差异	95
6.5.6 磷酸盐在铝氧层优先吸附的分子动力学模拟.....	95
6.5.7 磷酸盐与十二胺在铝-硅矿物表面共吸附的分子动力学模拟	97
6.5.8 六偏磷酸钠在矿物表面的吸附模型及其在浮选中的作用机理....	98
小结.....	99

第七章 铝土矿浮选工艺与实践..... 101

7.1 “973”连选样扩大连选试验	101
7.2 “九五”攻关连选样扩大连选试验	103

第八章 结论..... 106

前言

铝及铝合金,是一种国民经济建设的基础性材料和国防现代化建设的战略性材料,其使用范围和消费量仅次于钢铁,由于科学技术的进步,铝及其合金的应用越来越广泛,因而人们把金属铝称为 21 世纪金属。

金属铝的生产主要包括从铝矿石中生产氧化铝和冰晶石-氧化铝熔体电解炼铝两个主要过程。因此,从铝矿石中生产氧化铝的工艺技术水平成为整个铝工业发展的基础。

生产氧化铝的铝矿石主要是铝土矿,我国铝土矿资源储量丰富,主要是铝硅比为 5~8 的中低品位的一水硬铝石型矿石,其主要脉石矿物为高岭石、伊利石及叶蜡石,具有高铝、高硅和低铁的特点。由于铝土矿原料的铝硅比较低,不能满足拜耳法生产氧化铝的要求,氧化铝生产工艺主要采用混联法和烧结法,与拜耳法相比,存在流程长、能耗高、成本高等缺点。因而,提高铝土矿的铝硅比,为铝工业的节能降耗、成功利用铝土矿资源具有非常重要的价值。“九·五”期间,“选矿-拜耳法生产氧化铝新工艺”被列入国家重点攻关项目,1999 年又将铝土矿反浮选脱硅基础理论研究列入了“国家重点基础研究发展规划项目(简称“973”)(G1999064901)”。在选矿脱硅诸方法中,浮选脱硅是提高铝土矿铝硅比的主要方法,在技术上可分为正浮选和反浮选法。

本论文是在“国家重点基础研究发展规划项目(973)”的资助下,根据矿物学、晶体化学,界面化学、浮选溶液化学、分析化学、无机化学、有机化学以及浮选等原理,采用 zeta 电位、XRD 粉末衍射技术、紫外光谱、红外光谱、俄歇电子能谱和光电子能谱等测试手段,对一水硬铝石和硅酸盐矿物(高岭石、伊利石和叶蜡石)在不同的无机调整剂和捕收剂作用下的表面性质和浮选性能的关系以及它们之间的相互作用机理进行了系统的研究,旨在对铝土矿反浮选脱硅技术提供基础理论指导,研究成果在实际矿石反浮选脱硅的实验室试验和扩大试验中取得了较好的指标。

第一章 文献综述

1.1 我国铝土矿资源特点与氧化铝生产技术

1.1.1 我国铝土矿资源的特点

铝土矿是生产氧化铝的主要原料,世界 95%以上的氧化铝是以铝土矿为原料生产的。

我国铝土矿资源丰富,现有工业储量居世界第 7 位,主要集中分布在山西、河南、贵州和广西四省区,其探明储量合计占全国总储量的 91.07%。我国 98.4%的铝资源为一水硬铝石型铝土矿,具有高铝、高硅、低铁、低铝硅比的特点,铝硅比为 10 以上的仅占 6.97%,在集中分布的七省(区) 255 个一水硬铝石型铝土矿矿区中,矿石平均品位为: Al_2O_3 61.99%、 SiO_2 10.4%、 Fe_2O_3 7.73%,平均铝硅比 A/S 为 5.96。我国三水型铝土矿储量仅占总储量的 1.6%,分布于海南、福建等地。但对铝土矿的开发和利用还不够,据 2000 年统计,我国探明铝土矿区 312 处,其中已利用矿区只有 69 处,储量利用率只有 16.73%^[1]。我国铝土矿按成因类型可划分为主要分布在华北和西南地区的沉积型铝土矿和分布在广西地区的堆积型铝土矿;此外,新疆西南部还有规模很小的地槽型沉积铝土矿。对我国河南、山东、山西等地一水硬铝石型铝土矿的工艺矿物学研究表明:矿石中主要矿物为一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石^[2];占矿物总量 60~70%的一水硬铝石多呈隐晶质或微晶集合体的形式产出,与硅酸盐矿物、氧化铁等脉石矿物紧密镶嵌,嵌布粒度细。

铝土矿的矿石类型、氧化铝的含量以及矿物的铝硅比(A/S)是衡量铝土矿质量的重要标准^[3]。由于我国铝土矿主要为一水硬铝石型,要求的溶出温度比国外铝土矿的溶出温度约高 100 摄氏度,另一方面,我国铝土矿的铝硅比(A/S)低,使得大部分矿石尚不能采用工艺先进的拜尔法生产氧化铝,即使少部分铝硅比(A/S)较高的铝土矿在采用拜尔法溶出时,要求的浸出温度也明显高于国外,因此,我国的氧化铝生产主要是烧结法和联合法,只有广西平果铝厂采用了拜尔法生产工艺,从而可认为我国的铝土矿质量较差。

1.1.2 我国氧化铝生产技术现状

我国以一水硬铝石矿为原料的氧化铝工业的发展可分三个阶段^[4]：上世纪 50~70 年代，这 30 年主要是从无到有，建立烧结法、发展联合法，完善工艺、稳定生产、积累经验的过程；上世纪 80~90 年代初，主要是总结生产实践经验，学习国外先进技术，国内研究开发与引进消化相结合，稳定和发展生产，奠定一水硬铝石生产氧化铝工艺技术更高发展的基础；上世纪 90 年代以后，我国有色金属工业贯彻“优先发展铝”的方针，我国氧化铝工业发展迅速，规模扩张，产量增长，工业技术进步速度明显加快，相继拟定了“九五攻关”系列项目和“973”国家铝材基础研究发展规划系列项目，我国以一水硬铝石型铝土矿为原料的中国氧化铝工业得到了蓬勃发展，一水硬铝石生产氧化铝的技术也出现了质的飞跃：

(1) 我国铝工业发展迅猛

我国主要铝产品产量持续大幅度增长，氧化铝、电解铝、铝加工材的产量均居世界前列。2002 年中国氧化铝产量 545 万 t，居全球第二位；电解铝产量 435 万 t，居全球第一位；铝加工材产量 275 万 t，居全球第二位，这些数据表明，我国已经成为世界铝工业大国^[5]。但我国铝的人均消费量仅为 3kg，低于世界人均水平，仅及发达国家的 1/4。同时我国氧化铝产量和质量尚满足不了国内需求。因此，我国铝工业发展的潜力和空间是很大的^[6]。

(2) 生产流程得到改善，能耗和碱耗在逐步降低

氧化铝生产方法主要取决于矿石的 A/S。国外多为高 A/S 的三水铝石，因此生产方法是流程简单、工艺成本低的拜尔法。而我国铝土矿是中、低品位的难溶一水硬铝石，在生产方法上除广西采用了拜尔法外，其它厂均为流程复杂的混联法或烧结法。一水硬铝石型铝土矿的溶出温度比三水铝石的溶出温度约高 100 摄氏度，使得我国氧化铝生产能耗比国外高，从而生产成本也相应提高。在更深刻的认识到了以一水硬铝石型铝土矿原料生产氧化铝必须实行高铝硅比原料(即富矿)的原则，从而提高经济技术指标以后，特别近年来，随着国际竞争的加剧，各联合法企业纷纷采用“吃”富矿(A/S >8)的措施，取得了明显的效果。烧结法生产企业由于不能吃富矿而使其技术经济指标得不到改善。在这样的情况下，以前已经认为不可能的铝土矿选矿脱硅和富矿(强化)烧结技术的研究又被提上议事日程，并展开了试验。结果，这些试验均突破了各自的技术关键，取得了圆满成功。在生产上全面开发和应用了一系列连续化、自动化、大型化和高效节能的先进技术装备，高压溶出引进了先进的管道化溶出装置和控制系统，氧化铝焙烧引进了先进的流态化焙烧系统，从而使工艺流程结构得到改善，有力地促进了生产技术经济指标大幅度的提高和生产力的飞速发展，使得我国氧化铝产量跃居

世界第三位^[7]，碱耗和能耗大幅度降低，分别见表 1-1 和表 1-2，生产成本也与国外企业逐步接近。

当然，我国氧化铝生产规模还是偏小。我国 2002 年 6 个氧化铝厂总产量为 468.8 万 t，平均规模为 78 万 t，澳大利亚的平均规模在 230 万 t 以上^[6]，表明我国氧化铝工业低于世界氧化铝厂的平均规模。在装备上，依然还有许多规模小、比较落后的装备与技术，部分过程的自动检测与自动控制水平还比较低。

表 1-1 1995~2001 年各氧化铝厂碱耗^[7] 单位: kg/t

铝厂	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年
山东	157.94	145.48	123.85	103.00	105.00	96.00	89.00
长城	100.00	116.61	97.25	85.00	70.34	68.00	62.00
贵州	188.00	142.47	112.81	101.50	78.61	61.00	55.00
山西	168.00	143.00	106.38	88.00	80.00	71.00	69.00
中州	215.00	180.00	165.00	109.00	85.26	76.00	71.00
平果		89.00	73.08	52.93	40.00	63.00	65.00

表 1-2 1995~2001 各氧化铝厂综合能耗^[7] 单位: kg 标煤/t

铝厂	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年	2001 年
山东	1588.93	1517.28	1598.95	1543.08	1503.00	1370.00	1334.00
长城	1382.00	1658.00	1525.00	1389.00	1241.00	1175.00	1126.00
贵州	1978.18	1877.28	1735.00	1614.00	1530.00	1524.00	1425.00
山西	1967.00	1835.00	1642.00	1542.00	1274.00	1113.00	1101.00
中州	2963.00	2710.00	2430.00	2106.00	1783.00	1642.00	1550.00
平果			582.00	574.00	513.00	470.00	483.00

从上述我国氧化铝生产的技术经济指标不断提高的事实可以知道:

(1) “硅”是影响我国铝土矿质量的主要因素

硅对氧化铝生产的危害极大，在生产过程中与碱和氧化铝发生反应生成不溶性的铝硅酸盐而进入赤泥，既消耗了碱又损失了氧化铝。根据反应温度的不同，硅可分为可反应硅和不反应硅两种形态^[4]。所谓不反应硅，是指在 150℃ 以下不与铝酸钠溶液起反应的硅。当三水铝石在 100℃ 左右溶出时，以石英等形态存在

的不反应硅，就被直接转入赤泥中排出，因而也不会引起氧化铝和碱的损失。这就是国外一些三水铝矿硅含量高但对生产影响不大的原因。而对我国一水硬铝石型铝土矿来说，在 260℃溶出的条件下，所有的 SiO₂ 都可与铝酸钠溶液反应。因而硅对一水硬铝石生产氧化铝的影响就比较大。

(2) 一水硬铝石矿比三水铝石矿碱难溶，但也可直接采用拜耳法工艺生产，且其能耗与三水铝石原料差距并不大

氧化铝的结晶形态也是影响氧化铝生产的重要因素，我国的一水硬铝石型铝土矿中的氧化铝的结晶形态为最稳定的 α-型，而三水铝石的氧化铝结晶形态是稳定性较差的 γ-型。所以一水硬铝石比三水铝石矿难溶，溶出温度约高~100℃，这就使得一水硬铝石比三水铝石能耗高。这种由内部结晶形态所引起的能耗差异，在目前的技术条件下尚难于改变。

但是，平果铝厂是用低硅一水硬铝石原料拜耳法工艺生产氧化铝的，其能耗已经达到国外几个典型厂的水平(见表 1-2)。从而可以知道，结晶形态引起能耗高的因素并不是影响一水硬铝石质量的主要因素。

(3) 矿石中氧化铝含量高，是我国一水硬铝石原料生产氧化铝的优势

矿物中氧化铝的含量是影响碱耗高低的一个重要因素，我国主要铝土矿中氧化铝的含量与国外的主要铝土矿中氧化铝的含量的比较见表 1-3。从表中可以看出，我国铝土矿资源氧化铝含量高，所以在生产中有利于碱耗的降低(见表 1-1)。

表 1-3 国内外主要资源氧化铝含量表

产地	澳大利亚	牙买加	印度尼 西亚	希腊	平果	贵州	山西	河南
类型	三水	三水	三水	一水硬软	一水硬	一水硬	一水硬	一水硬
Al ₂ O ₃ , %	47~52	50	55	56~58	54~59	68~73	64~67	64~71
碱耗， kg/t	96	70	65	55	69	62		

原料中氧化铝含量高，不仅有利于降低碱耗，而且更意味着在生产过程中能够降低单位耗矿量和提高单位产能，因而由此也必然会带来能耗的降低和生产成本的降低。平果铝厂生产能耗（见表 1-4）和成本已经达到或接近国外三水铝石厂水平的事实正好说明了这个问题。

同理得知，河南、山西、贵州等地区的铝土矿资源，只要解决了矿物中硅含量的问题，用拜耳法生产氧化铝是完全可能的且能耗必然会有大幅度的降低。选矿-拜耳法工业试验的工艺能耗初步达到 15.6GJ^[4]，就是有力的证明。一水硬铝

石型铝土矿选矿-拜耳法新工艺的试验成功为我国氧化铝工业的发展带来了新的希望,它不仅可望使占我国储量 80%左右的中低品位铝土矿资源变成拜耳法可直接使用的优质原料,而且也为我国氧化铝工业全面采用拜耳法工艺提供了原料保证。因而它对我国氧化铝工业进一步降低成本、提高国际竞争力和保证可持续发展具有十分重要的意义。

表 1-4 平果铝厂原料氧化铝含量、生产能耗与国外主要厂对照表

铝厂	平果铝厂	平加拉 (澳三水)	格拉斯通 (澳三水)	圣尼古拉 (一水)
氧化铝, %	54~59	47~52	47~52	56~58
能耗, GJ	14.15	11.2	15.9	14.7

综上所述,从而对我国铝土矿资源的特点有了一个全新的认识:虽然我国铝土矿资源主要是一水硬铝石型铝土矿,但其氧化铝含量很高,这是我国铝土矿资源的优势,铝土矿的铝硅比(A/S)较低的原因是由于铝土矿中含有一定量的氧化硅。研究表明,我国铝土矿资源只要采用经济合理的方法预脱硅,就可以使其成为可直接用拜耳法工艺生产氧化铝的优质原料,这是提高我国铝土矿质量的重要途径。因此,评价铝土矿资源的质量标准不应该简单地用是否是三水铝石型还是一水硬铝石型来判断,矿石中可反应硅含量和氧化铝的品位也是判别铝土矿质量的重要标准^[4]。

1.1.3 我国氧化铝生产技术发展方向

1.1.3.1 氧化铝工业发展的机遇与挑战

电解铝工业的迅猛发展给氧化铝工业扩大规模、增加产量提供了巨大的发展机遇,但是我国氧化铝工业进入 WTO 后,也使其面临着国际市场上更加严峻的挑战。

世界主要铝业公司均已实现了国际化生产和经营,并已经进入中国市场。由于目前中国铝工业国际市场竞争力不强,中国加入 WTO 后,随着国内市场的进一步开放,国际铝业跨国公司进入中国市场的机会更多,日趋明显的经济全球化和全球性矿业结构调整,将对我国铝矿业的发展产生更大的冲击和深远的影响,中国铝工业面临着严峻挑战。

在目前生产技术条件下,我国氧化铝生产成本明显高于世界平均水平,不具

备国际市场竞争能力，现受到相对较高的关税保护，如果一旦失去这个保护，那么在国内市场上我国氧化铝将受到进口产品的严重冲击。1994 年国际市场氧化铝价格曾降到 130 美元/ t，2001 年又一次降到了 140 美元/ t^[6]，这样的历史还有重演的可能。

这就促使我们积极完善铝土矿选矿脱硅技术，推动选矿-拜耳法产业化，尽快使我国氧化铝生产形成以拜耳法为主的新局面，并积极开展我国一水硬铝石矿拜耳法生产氧化铝的基础性研究，提出一套最优化的工艺技术，节能降耗，提高我国氧化铝国际竞争力，为我国氧化铝工业的明天做技术准备。

1.1.3.2 氧化铝工业发展的方向

全面采用拜耳法生产工艺是我国氧化铝工业的最终发展方向。联合法和烧结法工艺复杂、流程长、能耗高、成本高，它们是计划经济时代的产物，虽为我国氧化铝工业的发展做出了十分重要的历史贡献。但是，为了提高我国氧化铝工业的市场竞争能力，今后的氧化铝工业会根据资源的具体情况，采用拜耳法或选矿-拜耳法。

已有联合法和烧结法生产线开始坚持“吃”富矿的方针，朝着降低生产成本为中心的技术改造和技术进步努力，朝着逐步扩大拜耳法，缩小烧结法，最终实现全拜耳法的方向前进。

抓紧开展一水硬铝石生产氧化铝最佳工艺技术的研究，是我国氧化铝工业提高竞争力和应对国际市场严峻挑战的技术措施。各有关方面应积极组织优势力量，认真研究，尽快实施。总之，只要正确认识资源，不断深化技术进步，我国氧化铝工业一定会在国际市场的激烈竞争中得到更大的发展。

1.2 铝土矿铝硅分离的研究与进展

1.2.1 我国铝土矿选矿的必要性

铝土矿是氧化铝工业最主要的矿石资源，目前 95%的铝土矿被用来生产氧化铝，而铝土矿作为炼铝原料，冶炼方法因铝硅比不同有所不同，拜耳法要求铝土矿的铝硅比 A/S 为 8-10，联合法为 5.0-7.0，烧结法则为 3.5-5.0。我国的铝矿资源适合拜耳法生产的矿石储量仅占总储量的 10%，而占 20%的铝硅比为 7-10 与占总储量的 60%的铝硅比 4-6 的铝土矿，只能根据原矿的铝硅比采用相应的烧结

法或联合法。还有占 10%的铝硅比为 2-4 的贫铝土矿，这部分资源的利用尚且比较困难，也尚未研究。低铝硅比的铝土矿在采用联合法或烧结法生产氧化铝时，因其中硅、硫、铁等有害杂质含量过高，不仅使氧化铝生产工艺流程复杂化而且会使碱耗和电耗及生产成本增加。数据表明，以拜耳法生产氧化铝时，矿石中二氧化硅含量每增加 1%每吨矿石多消耗 NaOH6.6kg，多损失 Al_2O_3 8.5 kg。用烧结法生产氧化铝，矿石中二氧化硅含量每增加 1%，多消耗石灰石 35 公斤，氧化铁会增加苛性碱和氧化铝的机械损失，硫会破坏氧化铝的烧结和浸出过程，若矿石硫含量每增加 1%，处理每吨矿石多带走 NaOH25 kg，每公斤硫多消耗 3.4 kg 纯碱^[8]。而拜耳法处理低硅的优质铝土矿时，流程简单，作业方便，产品质量好，能耗低，成本低，远比其他方法优越，全世界生产的氧化铝 90%以上是用拜耳法生产的。

大量研究^[8-13]表明，通过选矿可以将中等品位的铝土矿的 A/S 提高到拜耳法生产的要求，然后采用拜耳法生产氧化铝的选矿脱硅-拜耳法工艺是可行的^[4]。深入完善此工艺，加速其产业化可为我国氧化铝工业的生存与发展提供强有力的保障。因此，铝土矿选矿对于资源的综合利用和铝工业的发展具有长远的意义。

近年来冶金部为了生产高铝耐火材料以代替进口产品，将选出矾土精矿 $Al_2O_3 \geq 92.0\%$ ， $SiO_2 \leq 2.30\%$ ， $Fe_2O_3 \leq 1.2\%$ ， $R_2O \leq 0.3\%$ ^[14]定为国家“八五”、“九五”攻关项目，可见铝矾土脱硅选矿在耐火材料行业也有极重要的意义。

1.2.2 铝土矿铝-硅分离的研究与进展

铝土矿脱硅技术研究较多，从目前的研究现状来说，铝土矿脱硅的方法主要有化学选矿、生物选矿和物理选矿脱硅等。

1.2.2.1 化学选矿脱硅

化学选矿脱硅的两个重要方法——原料预脱硅及焙烧预脱硅。原料预脱硅是利用碱溶液或高苛性比值的铝酸钠溶液，在高液固比及低温下可以让硅选择性地进入溶液。焙烧预脱硅工艺包括预焙烧，溶浸脱硅，固液分离等。特点是，在一定温度下使含硅矿物发生分解，成为氧化铝和二氧化硅，然后用苛性钠溶液溶出而达到脱硅的目的。见报道的有焙烧-氢氧化钠溶出脱硅工艺和氢氧化钠直接溶出-分选脱硅工艺^[15-20]。但是焙烧预脱硅工艺仍然存在一定的技术难点尚需要解决。

1.2.2.2 生物选矿脱硅

生物选矿脱硅用微生物分解硅酸盐和铝硅酸盐矿物，将铝硅酸盐矿物分解成

为氧化铝和二氧化硅，并使二氧化硅成为可溶物，而氧化铝不溶，从而使得铝、硅得以分离^[21-23]。

V. I. Grondeva^[24]采用 8 个菌种(其中 3 个为环状芽胞杆菌类, 3 个为其实验室突变种, 另 2 个是粘液芽胞杆菌类)对 5 种矿样进行了 5 天的脱硅试验, 硅浸出率为 12.5%~73.6%, 硅可能与细菌产生的多糖类结合成络合物, 使 SiO₂ 转化为可溶物。前苏联对克茨阿无那铝土矿也进行了细菌选矿^[25]。21 世纪是生物技术高速发展的世纪, 生物技术的进步将为细菌脱硅法奠定技术基础, 是一种具有长远发展前途的方法, 细菌选矿能够获得较高的工艺指标, 减少对环境的污染, 有节能、低成本等优点, 有极大的发展潜力, 但目前受到适宜菌种培育及反应动力学因素的限制, 周期长, 尚处于发展的初级阶段, 有待进一步研究。

1.2.2.3 物理选矿脱硅

物理选矿脱硅工艺以天然矿物形态除去含硅矿物, 以降低铝土矿中 SiO₂ 的含量。根据分选方法的不同, 物理选矿工艺又可分为选择性磨矿、洗矿与筛分、选择性絮凝和浮选等, 其中浮选法研究得较多。

(1) 选择性破碎

选择性破碎是根据一水硬铝石与脉石硅酸盐矿物的硬度不同, 采用不同的磨矿介质和工艺参数, 使得铝硅矿物发生不同程度的破碎解理, 产生不同粒经和粒级范围的含铝和含硅矿物, 再进行粒级分离达到脱硅目的的方法。在铝土矿选矿脱硅过程中, 磨矿过程对于后续的选别过程具有重要的影响。我国铝土矿主要组成矿物中一水硬铝石硬度较大, 其莫氏硬度为 6.5~7, 比较难磨; 脉石矿物以铝硅酸盐矿物为主, 硬度小, 如高岭石莫氏硬度为 1~ 2.5, 磨矿后, 硅酸盐矿物易泥化。根据铝土矿组成矿物的这些特点, 采用铝土矿选择性磨矿, 通过分级粗粒级产品可直接作为精矿, 结合铝土矿选矿脱硅工艺, 如正浮选, 提高粗粒级的铝硅比, 不仅可以满足氧化铝工业对原料粒度的要求, 而且还能提高选别系统的处理能力, 降低成本, 消除或者减少粗粒级沉槽现象; 对于反浮选脱硅工艺, 通过选择性地磨矿工艺, 提高铝硅酸盐矿物的磨矿速率, 通过分散、选择性絮凝预先脱泥, 消除细泥对后续作业的影响, 不仅达到脱硅的要求, 而且也降低捕收剂的用量, 降低成本, 增加矿物的处理量。中南工大对一水硬铝石和高岭石的可磨性进行了研究, 粉碎性能试验表明, 高岭石中-0.076mm 粒级的生成速度为一水硬铝石的两倍^[26]。前苏联^[27]对一水软铝石型铝土矿进行了选择性破碎试验, 得到 +0.043mm 的精矿和 -0.043mm 的尾矿, 原矿 A/S3.9, 精矿 A/S 为 6.20, Al₂O₃ 回收率 73.8%。我国广西冶金研究所^[27]对平果那豆矿进行了选择性破碎试验, 原矿 A/S 为 5.61, 选择性破碎后, 其粗级别 (+0.037mm) 矿 A/S9.76 以上, 产率

46.49%。

考虑铝土矿选矿脱硅的特点,从铝土矿组成矿物的物理性质和结晶学特性差异出发,结合各种磨矿因素如磨矿介质、磨矿设备、磨矿浓度以及助磨剂的研究,选择性地强化铝硅酸盐矿物的磨矿过程,使粗粒级中铝矿物相对富集,形成适应我国铝土矿特点的选择性磨矿技术,也将是今后铝土矿选矿脱硅的研究方向之一。

(2) 化学物理脱硅

我国铝土矿主要属岩溶型矿床,其矿物结构主要包括细晶结构、隐晶胶状结构、豆鲕结构及内碎屑结构,铝矿物与粘土矿物、铁矿物紧密共生,相互之间嵌布粒度很细,铝土矿的这些结构特点决定了选矿时即便磨得很细也难以使各种矿物充分解离。这就要求我们适当的考虑结合化学的方法来对铝土矿进行预脱硅。化学物理选矿是先将铝土矿用简单的化学方法处理,使铝矿物和硅矿物等杂质充分解离,然后再用物理方法将铝矿物分选出来得到精矿。矿物的化学处理结合在氧化铝生产过程中进行,磨矿按照拜耳法磨矿要求,矿石粒度为 -0.043mm ,矿浆在贮槽中 95°C 左右进行拜耳法常压预脱硅,矿石中部分或大部分高岭石发生反应,以达到铝矿物和硅矿物(包括新生成的水合铝硅酸钠和未反应的高岭石)互相解离的目的。互相解离的矿物具有不同的粒度和密度,一水硬铝石矿物粒度为 $-150\mu\text{m}\sim+10\mu\text{m}$,密度约为 $3.3\text{g}/\text{cm}^3\sim3.5\text{g}/\text{cm}^3$;高岭石和新生的水合铝硅酸钠等硅矿物粒度为 $-10\mu\text{m}$,密度为 $2.58\text{g}/\text{cm}^3\sim2.8\text{g}/\text{cm}^3$,两者用简单的机械分选方法分离,溢流是硅矿物尾矿,底流是一水硬铝石精矿。

(3) 洗选、筛分流程

洗选和筛分通常适用某些高岭石型铝土矿,根据高岭石易泥化的特点,通过洗选和分级除掉。我国天津地调所对广西平果地区太平矿区121号矿体的粒度分析研究表明, $>0.5\text{mm}$ 矿石 $A/S >20$, $0.5\text{mm}\sim 0.1\text{mm}$ 矿石 A/S 6.95左右,而 $<0.1\text{mm}$ 矿的 $A/S <2$,这种矿石利用洗选和筛分方法预计能取得非常好的选矿效果。

(4) 选择性絮凝

选择性絮凝方法适用于嵌布粒度很细的一水软铝石型矿石,矿物中含泥较多,先将矿石细磨至 $-5\mu\text{m}$ 约 $30\%\sim40\%$,以聚丙烯酰胺作絮凝剂,用苏打苛性钠调整 pH 值,以六偏磷酸钠作分散剂,矿浆中铝矿物发生絮凝,絮凝物沉淀与悬浮物分离,原矿 Al_2O_3 50.25%、 SiO_2 18.32%、 A/S 2.75,经选择性絮凝后,精矿 Al_2O_3 60.2%, SiO_2 12.3%, A/S 5.0,产率为50.40%。前苏联对一水软铝石型铝土矿进行选择性絮凝脱硅试验,原矿 A/S 3.9,得到精矿 A/S 6.2, Al_2O_3 回收率58.1%。

(5) 浮选

浮选脱硅法是迄今为止研究较多的方法,依据矿物表面性质的不同,实现矿物的分离,也是较为有效和经济的方法之一。按照选别过程中有用矿物的走向,在铝土矿的浮选技术上又可分为正浮选和反浮选。正浮选是浮选有用目的矿物,也即一水硬铝石矿物,使脉石矿物留在槽中的选别过程。反浮选则是根据一水硬铝石型铝土矿中主要矿物的含量特点,采用浮少抑多的原理,将矿石中含量较少的含硅矿物作为泡沫产品浮出,使产率为 70%-80%的高铝硅比一水硬铝石精矿留在浮选槽内,从而实现铝土矿脱硅的工艺。正浮选技术相对来说较容易实现,但是由于铝土矿中的氧化铝含量高,正浮选不符合浮少抑多的原则,同时还存在精矿脱水困难、药耗高,精矿中夹带的浮选药剂影响后续的冶炼过程等缺点,从而提出了在原理上具有明显优势的反浮选工艺,也即浮选含硅矿物使得铝土矿中的铝硅得以分离的方法。因此,反浮选是具有发展前途的方法。

几十年来,国外以及我国对铝土矿脱硅选矿进行了大量的试验研究,方法大致分为物理选矿和化学选矿,目前这些方法大多还处于实验室试验阶段或半工业化试验阶段。因为选矿受到经济、能耗、环境三方面的制约^[29],相对于其它有色金属精矿而言,价格相对低得多,所以对铝土矿选矿,只能采用工艺简单、成本低、能耗低、无环境污染的方法来选出精矿,才能在氧化铝工业生产中付诸实现。

1.3 氧化矿浮选理论基础

铝土矿浮选脱硅是典型的氧化矿和硅酸盐矿物的浮选分离过程。氧化矿浮选是一个复杂过程,它受到很多因素控制,如矿物的晶体化学、表面荷电、捕收剂的性质、矿物与体系中各种组分的反应等。有关氧化矿及硅酸盐矿物浮选的基础研究主要集中在如下方面:

1.3.1 矿物的晶体化学特性

硅酸盐矿物的晶体化学特征及表面特性和浮游性具有密切的关系。不同结构的硅酸盐矿物解离时 Si-O 键和 Al-O 键的断裂程度、Al³⁺对 Si⁴⁺的替代程度及 Al 的配位方式、矿物的化学组成及矿物的解离程度的差异,导致矿物表面电性(包括零电点)、暴露于矿物表面的金属阳离子的种类、性质和相对含量、表面的不均匀性、表面金属阳离子的溶解度以及表面键合羟基的能力等诸多因素的不同,进一步导致矿物在阴、阳离子捕收剂体系中的自然可浮性和不同的调整剂对

矿物可浮性影响的差异。国内有不少的研究者在某些硅酸盐矿物的浮选的晶体化学原理方面进行了研究^[30, 31]。

美国学者 Fuerstenau^[32]等认为硅酸盐矿物的亲水和疏水本质可通过矿物的晶体化学和解离性质来确定,并且它们特殊的性质给硅酸盐矿物的浮选提供了相当的选择性。英国学者 Manser^[33]认为硅酸盐矿物的浮游性与其晶体化学特征相关,特别是与矿物成分中氧硅比的含量、表面离子和活性区域密切相关。氧硅比越大,矿物的接触角越大,表面金属阳离子越多,阴离子捕收剂就越容易吸附,矿物的浮游性就越强;表面阴离子活性区域(-SiOH 和 SiO⁻)越多,阳离子捕收剂就越容易发生吸附,矿物在该浮选体系中的浮游性就越好。

印万忠^[34]和胡岳华^[2]针对我国一水硬铝石型铝土矿的浮选过程进行了晶体化学的研究。从一水硬铝石和高岭石的晶体结构特征出发,通过对一水硬铝石和高岭石结构中化学键的理论计算,指出了不同浮选体系中一水硬铝石与含硅矿物的可浮性差别,并采用矿物晶体化学理论分析了矿物晶体结构特征与可浮性之间的关系,以及产生一水硬铝石和高岭石可浮性差异的主要原因。

1.3.2 矿物的表面电性

矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用,发生溶解、解离或者吸附溶液中的某种离子,使表面带上电荷,带电的矿物表面又吸引溶液中的反离子,在固/液界面形成双电层^[35]。在双电层上,当矿物表面电位为零时,定位离子浓度的负对数叫“零电点”,用 PZC 表示;动电位为零时的定位离子浓度的负对数叫“等电点”,用 IEP 表示。PZC 和 IEP 是矿物表面行为的重要特性参数,当某些以静电力吸附作用为主的阴离子或阳离子捕收剂浮选矿物时,PZC 或 IEP 可以作为吸附或浮选与否的判据。

当 $\text{pH} > \text{PZC}$ 时,矿物表面负电,阳离子捕收剂能吸附并导致浮选, $\text{pH} < \text{PZC}$ 时,矿物表面带正电,阴离子捕收剂可以靠静电力在双电层中吸附并导致浮选。导致矿物表面带电的机理很多,主要有特性化学反应、表面离子优先吸附与溶解、晶格取代等。

1.3.3 氧化矿捕收剂

捕收剂通常至少有一个非极性部分和一个极性部分。根据极性官能团是带正电或负电,捕收剂可分为三类:阳离子捕收剂、阴离子捕收剂和两性捕收剂。重要的阳离子捕收剂是胺,可分为伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐类。这类捕收剂的性质包括烃链的长度、电离常数、可溶性和临界胶束浓度等,已经有了较深的研

究^[36]。阴离子捕收剂通常包括羧酸(脂肪酸)、磺酸盐、烷基硫酸盐和某些螯合剂。脂肪酸解离为带负电的离子(RCOO⁻)。随着烃链长度的增长,未解离的脂肪酸分子的溶解度降低。

季铵盐也可以用作氧化矿浮选的捕收剂^[37]并且由于季铵盐捕收剂的结构特点使得季铵盐比胺类具有更好的选择性^[38]。也有部分学者研究了二胺^[39]和双链阳离子季铵盐类^[40]捕收剂对石英的捕收性能。

1.3.4 捕收剂的吸附

捕收剂在矿物表面上的吸附决定于很多因素,其中包括矿物表面的电性、矿物表面的化学组成以及矿物、表面活性剂和溶剂的溶液化学。引起捕收剂在矿物表面上吸附的力有静电力、共价键、氢键、表面活性剂与矿物之间的非极性键和吸附组分之间的侧向引力。

1.3.4.1 静电物理作用

在矿物和表面活性剂带电的体系中,静电力起着重要作用。例如,在氧化铝/十二烷基磺酸盐体系中,只在 $\text{pH}<9$ 时,矿物表面荷正电荷,十二烷基磺酸盐的吸附量才较大。对方解石、磷灰石、刚玉、石英、独居石、锆石和磁铁矿也观察到表面活性剂吸附与表面静电之间的类似关系。

体系中其它带电组分也影响表面活性剂在矿物表面上的吸附量。例如,用脂肪酸时多价阳离子可提高石英浮选回收率,因为这些离子带有与表面活性剂相反的电荷。相反地是, KNO_3 抑制胺对石英的浮选^[41]因为 K^+ 和胺离子竞争石英表面上带负电的质点而吸附在石英表面上。胺类或季铵盐捕收剂与矿物表面之间的作用是一种非化学作用,主要靠静电力和分子力作用,在矿物表面上呈物理吸附状态。

1.3.4.2 疏水缔合作用

在非硫化矿物浮选时,捕收剂吸附的主要力是由吸附在矿物表面上的表面活性组分的烃链缔合,形成二聚物(称为半胶束^[36, 42-44])引起的。半胶束化是由于其能量适于部分烃链从水溶液中进入半胶束内部。最近用荧光光谱和电子自旋共振光谱所作的研究工作表明,在氧化铝表面形成了二维的十二烷基硫酸聚合物,这与表面活性剂缔合作用机理是吻合的^[45-48]。这些作者还进一步指出了吸附层的微流体性,它比胶束粘性大。缔合和吸附程度决定于表面活性剂的长度和分支的多少,头部离子基团的尺寸和其它性质(如双键的存在)。

关于季铵盐表面活性剂的胶束和缔合作用,已经有相当多的研究,提出的作

用模型主要包括两步吸附机理^[44]、碎片吸附机理^[49]和表面小胶团的逐级平衡模型^[50]。

1.3.4.3 化学作用

表面活性剂因特性力与矿物表面发生作用的吸附称为化学吸附。表面活性剂与固体之间的化学键比其它键要强得多。含氧酸阴离子捕收剂在浮选非硫化矿时，捕收剂除了静电力、范德华力外，还常常在矿物表面发生化学吸附^[51-53]。在许多情况下，化学吸附对浮选有决定性的影响。

1.4 铝土矿浮选脱硅现状

1.4.1 铝土矿浮选脱硅的基础理论研究

1.4.1.1 矿物的晶体结构与可浮性

从根本上说，矿物的元素组成及晶体结构的差异造成了矿物表面性质（解离面的化学组成、表面电性和溶液特性及吸附能等）的不同，从而影响矿物颗粒在水介质的亲水性、分散和团聚行为，进而影响矿物的浮选行为。我国铝土矿中主要含硅脉石矿物的晶体结构、矿物表面断裂键的特性不完全相同，对矿物表面的润湿性、电性及可浮性也有较大的影响。利用一水硬铝石、高岭石、伊利石、叶蜡石等矿物之间晶体结构、表面性质的差异，并通过浮选药剂改变浮选化学环境来进一步扩大各矿物之间表面润湿性与可浮性的差别，有可能实现这些矿物之间的选择性浮选分离。

高岭石是由 SiO_4 四面体的六方网层与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层按 1:1 结合而成的层状硅酸盐矿物，每个单元层间靠氢键联结，没有其它阳离子或水分子存在。伊利石的结构单元层属三层型，由两层 $[(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4]$ 四面体和一层铝氧八面体所构成的结构单元层，由于四面体的硅通常被铝置换而引起正电荷亏损，从而碱或碱金属阳离子进入层间以补偿电荷，并将相邻的结构单元层联结起来，层间为较弱的离子键和分子键。层间的阳离子通常为 K^+ ，有时为 Na^+ 、 Ca^{2+} 等，部分阳离子被水代替，因此在结构单元层内部，电价是不平衡的，且结构单元层之间，电价亦是不平衡的。叶蜡石的结构单元层属三层型，由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体夹层铝氧八面体构成结构单元层，结构层之间由范德华力连接在一起。少量四面体硅

被铝置换, 或者有少量的铝被镁、钛、铁等所置换, 从而亦有少量的带正电荷的碱或碱土金属阳离子进入层间以补偿电荷。叶蜡石属单斜晶系, 在单元层内部, 三价铝离子占据 2/3 的八面体空隙, 电价平衡, 结合牢固^[54, 55]。当高岭石、伊利石和叶蜡石被破碎解离时, 它们都常常出现解离 (001) 面完全, (010) 和 (110) 也是常见的解离面^[2]。这三种铝硅酸盐矿物, 表现为不同晶面润湿性的各向异性, 亲水性顺序为: (010) 面 > (110) 面 > (001) 面。在解离后的层面上, 也即 (001) 面, 高岭石层面上残余的为氢键, 表面亲水性强, 可浮性差, 伊利石层面残余为离子键和微弱的分子键, 表面暴露有 Si-O 和 Al-O 键, 且其亲水性强, 可浮性差。而叶蜡石层面上的为微弱的分子键断裂, 表面残余键以范德华力为主, 表面疏水性较好。它们的层间静电能以及断裂键的特征和数目见表 1-5。

表 1-5 层状硅酸盐矿物层间静电能以及断裂键的特征和数目

矿物	层间静电能	断裂面	断裂键数目 (nm ⁻²) ^[2]
高岭石	146.54 ^[56]	(001)	13.07
		(010)	8.18
		(110)	7.94
伊利石	133.98 ^[57]	(001)	25.64 (1-x)
		(010)	7.73
		(110)	7.71
叶蜡石	27.21 ^[58]	(001)	13.06
		(010)	8.48
		(110)	8.24

类质同像取代是(铝)硅酸盐矿物普遍存在的一个现象, Al³⁺常替代 Si⁴⁺, 造成电荷不均匀, 需要其它阳离子(如 Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe²⁺等)补偿电荷平衡, 造成铝硅酸盐矿物晶格常含这些杂质离子。当矿物破碎磨细时, 补偿表面电荷的阳离子迅速溶解, 使表面荷负电, 极性和亲水性均增大。另一方面, 这些晶格杂质离子如果留残在矿物表面, 又会成为表面阳离子活性区, 成为同各种浮选药剂作用的活性中心, 这对它们的浮选行为具有重要影响。

崔吉让^[59]等对一水硬铝石和高岭石的晶体结构和表面性质进行了总结和归纳, 对高岭石颗粒的溶解、分散和聚团行为进行了实验研究, 指出调节矿物表面的性质, 实现高效分散是实现铝硅分离的重要手段。印万忠^[34]等采用矿物晶体化学理论分析了矿物晶体结构特征与可浮性之间的关系, 以及产生一水硬铝石和高岭石可浮性差异的主要原因。一水硬铝石表面的断裂键的特征及数目见表 1-6。

矿物的晶体结构也较大的影响了它们的可磨性。一水硬铝石的晶体结构与含硅脉石矿物的晶体结构差异较大，一水硬铝石属于链状结构基型，硬度较大，难磨。而高岭石、伊利石和叶蜡石属于层状铝硅酸盐矿物，硬度低，密度小，可磨性高。在矿石碎磨过程中，铝硅酸盐矿物将优先被磨细、解离。如果将一水硬铝石磨细至浮选粒度(如正浮选体系)，铝硅酸盐矿物不可避免将出现过粉碎和泥化现象，影响浮选过程。矿物粒度变小后，其比表面积增大。比表面积与表面能的增加，会引起：①微细矿物表面活性中心(残余键、活性离子等)增加，对浮选药剂的非选择性吸附增加，药剂用量增加，矿浆中难免离子浓度增加，浮选分离所要求的选择性吸附降低；②溶解度增加，矿浆中难免离子浓度也会增加，铝硅酸盐脉石矿物溶解的各种离子组分将干扰浮选过程；③矿泥罩盖，泥化的铝硅酸盐脉石在一水硬铝石上的罩盖将影响精矿质量；④细粒夹带，细粒矿物被泡沫水夹带进入精矿的程度，随粒度变细而增大。因此，通过选择性的磨矿，控制磨矿介质和工艺参数，得到合适的有利于矿物分选的磨矿粒级也是很重要的。

表 1-6 一水硬铝石表面的断裂键的特征及数目^[2]

晶面	键的类型	N (nm ⁻²)
(010)	Al-O	24
	氢键	16.0
(100)	Al-O	30
	氢键	11.3
(001)	Al-O	38.6
	氢键	9.7

1.4.1.2 铝土矿浮选溶液化学

破碎解理后的矿物在水溶液中发生一定程度的溶解，改变矿物表面的组分，造成矿物表面对浮选药剂的非选择性的吸附，影响着铝硅矿物的浮选行为。在理论上对一水硬铝石和高岭石的溶液特性与溶解组分计算结果表明^[53, 59-61]：在 pH 值大于 4 的广泛范围内，高岭石的溶解度大于一水硬铝石的溶解度，一水硬铝石和高岭石在酸性和碱性条件下的溶解度均大于中性条件下的溶解度，在 pH=6 附近，一水硬铝石和高岭石均有一致的溶解度极小值。在铝土矿正浮选铝硅分离中，油酸盐和脂肪酸盐是浮选一水硬铝石的常用捕收剂，其浓度变化和 pH 值变化之间的匹配关系见图 1^[62]。可以看出，不同种类捕收剂和不同浓度，可具有不同的浮选 pH 范围。在用阳离子捕收剂对铝土矿进行反浮选铝硅分离时，要求欲浮含

硅矿物表面带负电， $\text{pH} > \text{PZC}_1$ ，一水硬铝石表面带正电， $\text{pH} < \text{PZC}_2$ ，阳离子捕收剂吸附于带负电的矿物 M1 表面使其疏水上浮，因此铝土矿反浮选用的阳离子捕收剂分离矿物的最佳 pH 范围为 $\text{PZC}_1 < \text{pH} < \text{PZC}_2$ 。

矿物的分散、聚团行为同样较大程度的影响着矿物的浮选。在 pH 值低于 8.5 时，高岭石的端面和层面之间的总相互作用表现为吸引作用，极易形成强烈的聚团，通过调节矿浆的 pH 值可以控制高岭石的分散与团聚行为^[59]。要使各种硅酸盐矿物达到有效的选择性分离，首先必需使矿浆悬浮液处于最佳分散状态，避免各种矿物细粒间的相互混杂和矿泥罩盖。针对高硅铝土矿反浮选脱硅过程，根据经典 DLVO 理论，一水硬铝石与含硅脉石矿物颗粒间的范德华相互作用总是吸引；而它们间的静电相互作用在弱碱性条件下时为排斥，在弱酸性条件下时为吸引，因此一水硬铝石的夹带上浮较为严重，不利于铝土矿的反浮选^[63]。

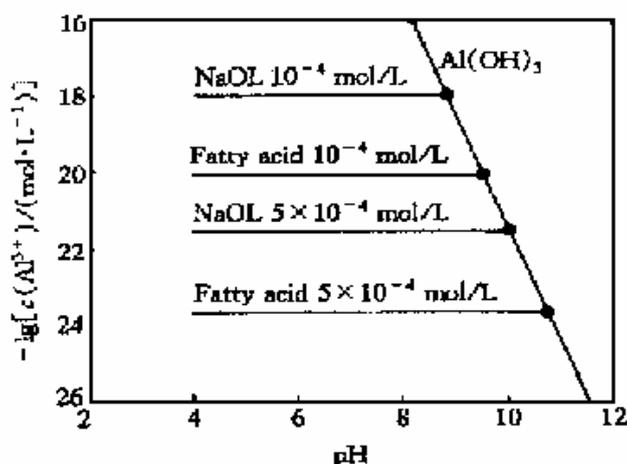


图 1-1 阴离子捕收剂浮选一水硬铝石浓度与 pH 匹配关系

1.4.1.3 铝土矿浮选药剂作用机理

铝土矿的反浮选脱硅是通过抑制水铝石，采用阳离子捕收剂浮选铝硅酸盐矿物的技术。研究浮选药剂与矿物之间的作用机理，有助于指导和开发或更好的应用各种浮选药剂。V V Ishchenko^[64]等通过光谱研究了中性和弱碱性溶液中十二胺在高岭石或者其它硅酸盐表面上的吸附为静电作用力的分子和离子态混和吸附。N M Anishchenko^[65]等认为氯化月桂胺在鲕绿泥石表面的吸附为离子、分子和胶束的化学和物理吸附。前苏联的学者采用动电位法、吸附法、红外光谱法研究了浮选铝土矿时胺类捕收剂的作用机理^[66]。研究表明，当 $\text{pH}=4\sim 8$ 时胺主要是以离子形式存在，可与荷电的矿物表面以静电引力形成捕收剂的物理吸附。胺类阳离子与鲕绿泥石晶格中的阳离子相互作用在其表面形成金属-胺的络合物，而胺类阳离子与鲕绿泥石矿物表面的羟基相互作用形成难溶的胺分子。

1.4.2 正浮选工艺和药剂的研究

70 年代初以来一些单位和部门为了有效地利用我国低质铝土矿资源积极地进行铝土矿选矿研究，主要集中在铝土矿选矿的必要性、可行性和原理方法上，并且提出铝土矿浮选脱硅是必要的，可行的，积极推动和完善浮选脱硅技术具有非常重要的意义，并在铝土矿的浮选技术和药剂等方向取得了较大的进展。

上世纪 90 年代以后，我国氧化铝工业发展迅速，对一水硬铝石型铝土矿的浮选工艺和药剂做出了较深的研究并得到了进一步的发展。

1.4.2.1 铝土矿正浮选脱硅工艺研究

与铝土矿选矿基础理论研究相比，选矿工艺研究却要丰富的多^[67-71]。早在 20 世纪 30~40 年代，美国人用浮选法选别阿肯色地区的铝土矿，可以将铝硅比为 3~8 的矿石提高到 10~19，但回收率低^[72]。在 20 世纪 70 年代，世界上形成了一个铝土矿选矿高潮。前苏联专家针对本国的高岭石—三水铝石、高岭石—一水软铝石以及鲕绿泥石—一水软铝石矿进行了铝土矿选矿研究，铝硅比一般可以提高 3，回收率在 60%左右^[73-76]。从选别流程来看，他们对如何防止矿石泥化研究较多，常采用预先脱泥，泥砂分别处理等工艺。我国也针对一水硬铝石矿进行了选矿研究，沈阳铝镁设计院、广西冶金研究所、原中南工业大学等单位相继对我国几个主要铝土矿进行了脱硅浮选半工业试验^[77]。沈阳铝镁设计研究院对山东、山西、河南、贵州等省的一水硬铝石型铝土矿脱硅的研究表明，我国一水硬铝石（高岭石型铝土矿）的可浮性好，并先后和有关单位合作进行了半工业性试验，取得了较好的效果。1996 年以来，北京矿冶研究总院、原中南工业大学针对我国河南、山西铝土矿分别进行了正浮选脱硅研究。北京矿冶研究总院提出了扫选尾矿分级再磨流程，中南工业大学提出了选择性聚团浮选工艺。

选矿-拜耳法是通过选矿方法将铝土矿中的含铝矿物与含硅矿物有效地分离，从而提高含铝矿物中 A/S 比，使得高 A/S 比的含铝矿物能够用拜耳法经济地处理。选矿-拜耳法是针对中国铝土矿 A/S 比较低的特点，直接采用拜耳法不经济的现实情况而开展的一项重大科研工作。1999 年完成工业试验，是“九五”铝工业所取得的一项重大成果。工业试验规模为：选矿工业试验规模为每天处理原矿 50 吨，试验用时 3 个月。工业试验结果为：铝硅比为 5.7 的原矿经选矿后，获得了精矿 Al_2O_3 70.08%、回收率为 86.45%、A/S 11.39 的指标^[78]。在工业试验过程中，氧化铝厂提出了精矿粒度-0.074mm 小于 75%的要求。精矿粒度的变粗要求浮选入选粒度也相应增大，这又导致了浮选过程不稳定、粗粒易沉槽、浮选药剂用量增大等问题。中南大学(原中南工业大学)又提出了选择性磨矿-聚团浮选工艺，

改进后工艺的特点在于:(1)通过选择性磨矿,使得磨矿产品中粗粒级铝硅比得到提高,并直接作为精矿;(2)采用选择性聚团浮选,强化铝硅分离,精选尾矿丢尾。该工艺在山西铝土矿工业试验和扩大连选试验中获得了好的指标。工业试验结果与原工艺的比较表明,技术指标先进、适应性强、运行稳定,系统处理能力提高30%以上、药剂消耗减少40%、生产成本降低30%,解决了铝土矿选矿脱硅中粗粒铝矿物的有效回收和微细粒硅矿物高效脱除两项技术关键。实际矿石闭路试验结果表明:采用RL为捕收剂,碳酸钠和六偏磷酸钠为调整剂,精矿中 Al_2O_3 和 SiO_2 的品位分别为70.74%和6.37%(精矿铝硅比为11.11), Al_2O_3 的回收率达到90.52%^[79, 80]。

1.4.2.2 铝土矿正浮选脱硅药剂的研究

早期,铝土矿脱硅的捕收剂主要集中在油酸(钠)、塔尔油、中性油、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、氧化石蜡皂、733^[81]、RA-315^[82]、苯乙烯磷酸等的研究。研究表明:脂肪酸类捕收剂如油酸、塔尔油、氧化石蜡皂等效果较好。机理研究表明:油酸钠与矿物表面的铝发生化学吸附作用,在pH7-10时,与矿物表面铝形成分子离子络合物吸附形式,因此,矿物表面不同含量的表面铝是用油酸钠分离一水硬铝石和高岭石的原因^[83]。

调整剂的研究主要集中在硅酸钠、六偏磷酸盐、亚硫酸钠、茜素、碳酸钠、腐殖酸钠、苛性钠、苛性淀粉等药剂以及它们的混合物上。对脉石矿物有较好抑制作用的调整剂有硅酸钠、六偏磷酸钠、苛性淀粉等。pH调整剂有碳酸钠、苛性钠等。研究表明,碳酸钠和六偏磷酸钠是水铝石和高岭石的有效调整剂,以氧化石蜡皂和塔尔油为捕收剂,对山西阳泉太湖石铝土矿进行了半工业试验,采用碱法浮选,可使一水硬铝石——水云母型铝土矿的A/S从5.53提高到10.35,回收率为88.9%^[84]。

六偏磷酸钠和苛性淀粉对高岭石及钛、铁脉石有较强的抑制性能^[85]。用廉价的水玻璃代替昂贵的六偏磷酸钠,用腐植酸铵做抑制剂,可以扩大铝矿物和硅矿物的可浮性差异,进一步提高一水硬铝石的浮游速度,减少氧化铝在尾矿中的损失^[86]。少量的六偏磷酸钠有利于氧化铝的回收和提高铝硅比,文献^[87, 88]以氧化石蜡皂和塔尔油为捕收剂,在碱性条件下,考察了氢氧化钠、硫酸钠、六偏磷酸钠等调整剂对云母-一水硬铝石型铝土矿浮选指标的影响。机理研究表明,六偏磷酸钠与捕收剂在矿物表面发生竞争吸附,解吸高岭石表面的捕收剂,抑制高岭石的浮选,另一方面,六偏磷酸钠对矿泥有较好的分散作用,提高浮选分离的选择性。

除了对常规药剂进行研究外,选矿工作者还进行了新型药剂的开发。中南大

学研究了氧肟酸高分子药剂^[89]和 RL 捕收剂^[79], 并研究了阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理^[90]。蒋玉仁^[91]合成出新型螯合捕收剂 COBA, 该药剂对一水硬铝石有较强的捕收能力, 而对高岭石的捕收能力弱, 具有比水杨羟肟酸更好的选择性。其性能差异主要是由极性基结构差异, 即电负性、拓扑连接指数、断面尺寸和疏水性所引起的。COBA 对一水硬铝石的捕收机理为其分子中的 3 个 O 原子通过化学成键与矿物表面的 Al 原子形成了两环螯合物。

1.4.3 反浮选

1.4.3.1 反浮选技术的优势及其问题

铝土矿由于主要组成矿物硬度的不同, 使得它们具有不同的可磨性, 导致磨矿产品粒度分布两极分化严重, 中间粒级(0.074~0.037mm)含量低, 细粒级含量高; 对于正浮选脱硅工艺来说, 精矿产率高达 80%左右, 泡沫产率大, 药剂耗量大, 精矿脱水困难, 不符合选矿中浮少抑多的原则。同时, 由于泡沫产品吸附较多的浮选药剂, 大量的泡沫产品导致大量的浮选药剂被带入精矿的冶炼工艺, 带来一些负面的影响。同时, 浮选过程中细粒含硅脉石易夹带上浮。除此之外, 氧化铝工业的生产要求精矿粒度较粗(精矿粒度-0.074 mm 含量小于 75%), 因此入选物料中有大量粗粒级铝硅连生体, 其可浮性较差, 捕收剂用量则显著增加, 在工业浮选过程中, 粗粒物料易导致沉槽。如果采用反浮选脱硅工艺, 只需脱除 20%~25%的含硅矿物, 可以保持工艺流程稳定, 磨矿粒度适当放粗。选择性磨矿可以得到粗粒级含量大的一水硬铝石和细粒级含量大的硅酸盐矿物的混合物, 这种磨矿工艺和入选物料既满足了反浮选工艺和氧化铝工业生产的要求, 同时也大大节省了磨矿能耗, 降低选矿成本。

但就目前来说, 铝土矿反浮选尚有以下问题需要解决。从浮选工艺方面来说, 首要就是矿泥问题。试验数据表明: 原矿粒度为 3mm 的铝土矿, -0.045mm 占 20%左右, 当铝土矿磨矿至-0.074mm 为 80%时, -0.045mm 占 60%之多, 其中 -0.01mm 达 35%, 也即微细粒级含量相当大, 过粉碎现象严重^[92]。众所周知, 微细粒由于质量小, 比表面大, 表面电荷和表面能高, 具有较高的作用活性。对于微细粒级的矿物, 用目前常规的泡沫浮选方法进行处理不能获得令人满意的浮选效果。使微细的矿粒群处于稳定悬浮状态, 是改善欲浮矿物向气泡选择性粘附的重要条件之一。另一方面, 微细粒级矿物颗粒通过吸附等方式夹杂在铝土矿精矿中, 降低铝硅矿物的可分离性。郭键^[93, 94]等研究了不同粒级的一水硬铝石和高岭石的浮选行为, 认为粗粒级的矿物更有利于铝硅矿物的分离。因此, 解决含量

大的细粒级含硅矿物与一水硬铝石分离的问题是铝矿脱硅的重要方面。细粒级的高硅矿物也被称作“泥”。细泥对阳离子捕收剂的浮选具有很大的影响，这在铁矿反浮选中已经被充分认识，铁矿反浮选一般采用选择性絮凝等方法脱泥，在生产中得到较好的应用。对于铝土矿反浮选，矿泥的脱除也同样重要，加强选择性脱泥和对矿泥的分散对于铝土矿的反浮选脱硅具有重要意义。

在浮选药剂方面，由于一水硬铝石和硅酸盐矿物同为氧化矿，其组成元素铝、硅的化学性质相差不大，目前所用的一些常规阳离子捕收剂的选择性和捕收能力都不太好，造成浮选速度慢，选择性差，泡沫产品难以处理等问题；同时颗粒较粗的含硅脉石矿物很难浮出，槽内产品的品位难以得到进一步的提高；另外起泡能力太强，对细粒部分分选效果较差。因此，铝土矿反浮选的关键是寻找、开发合成对硅酸盐矿物具有选择性捕收作用的捕收剂，以及对一水硬铝石具有选择性抑制作用的抑制剂。

1.4.3.2 铝土矿反浮选脱硅的药剂研究

铝土矿反浮选的技术关键是强化捕收硅酸盐矿物以及选择性抑制一水硬铝石的浮选。针对这两个技术关键，寻找和合成新型的浮选药剂成了研究的重点。

在铝土矿反浮选捕收剂的研究方面，Z.S.C.Sillag^[95, 96]等人以溴化十六烷基吡啶盐为捕收剂，Arbacol-H 和白雀树皮为调整剂在实验室除去了低品位铝土矿中 80%~90%的高岭石，但药剂成本较高，氧化铝回收率低。国内^[77]用 C10~C12 脂肪胺从一水硬铝石型铝土矿中浮出了大部分的叶腊石，主要不足是氧化铝回收率低。

最近，选矿研究工作者合成与开发了一些新型的胺类捕收剂，如 N-(2-氨基)-月桂酰胺^[97]、N-(3-氨基)-月桂酰胺^[98]、N-烷基-1, 3-丙二胺类^[99]、甲萘胺^[100]、N-十二烷基-1, 3-丙二胺，N、N-二甲基十二胺(DRN)、3-十二烷氧基-丙胺(ON12)^[101]等，这些捕收剂对高岭石、伊利石和叶腊石均具有较强的捕收性能，它们对硅酸盐矿物的捕收能力显著强于十二胺对硅酸盐矿物的捕收能力，而它们对一水硬铝石的捕收性能未见报道。

在一水硬铝石的选择性抑制剂方面，李海普对淀粉进行了改性，合成了多功能基、羧甲基和阳离子类的淀粉，通过浮选试验发现，变性淀粉在酸性条件下，抑制了一水硬铝石的浮选，并对高岭石有一定的活化作用。从而认为，变性淀粉是实现一水硬铝石和高岭石分离的有效调整剂。刘广义^[102]报道了 SA3 对一水硬铝石的选择性抑制作用，结果表明，SA3 能抑制 90%以上的一水硬铝石的浮选，而使高岭石的浮选回收率仍然保持在 80%以上，因此，SA3 也是一水硬铝石与高岭石分离的有效调整剂。最近，有文献报道了混合调整剂 ATNO^[92,93]对一水硬铝

石和高岭石浮选分离的影响,结果表明,ATNO可能成为反浮选分离一水硬铝石和高岭石的选择性抑制剂,能够较为明显的扩大一水硬铝石与高岭石的浮选差异性,实现不同A/S一水硬铝石和高岭石在中性条件下的浮选分离。铝土矿浮选的有机抑制剂也有一定程度的研究^[103,104]。

1.5 本论文研究的意义和内容

以一水硬铝石型铝土矿为原料的我国氧化铝工业需要大量的高铝硅比的铝土矿原料。已有的联合法和烧结法生产线经过实践证明,坚持“吃”富矿的方针,可以较好的降低生产成本,全面采用工艺先进、成本较低的拜尔法是我国氧化铝工业的最终发展方向。而拜尔法的应用要求有高铝硅比的铝土矿原料,我国铝土矿的铝硅比普遍偏低,因此,通过选矿脱硅、提高铝土矿铝硅比具有非常重要的意义。在铝土矿选矿脱硅的诸方法中,物理选矿脱硅方法被证明是最为有效和可行的方法,在反浮选法中,对硅酸盐脉石矿物的强化捕收和对一水硬铝石的选择性抑制,以及对矿泥的分散和预脱泥仍然需要开展深入的研究。

本论文拟就如下方面进行研究:

根据矿物的晶体结构、溶液特性,研究铝土矿的各主要组成矿物在不同捕收剂作用下的浮选行为,借助量化计算、分析、测试等方法研究捕收剂与矿物的作用机理。

寻找高效的无机调整剂,实现对硅酸盐矿物的强化捕收和对一水硬铝石的选择性抑制,扩大铝硅矿物的可浮性差距,使得一水硬铝石和硅酸盐矿物能够通过反浮选技术、工艺达到有效分离的目的。

借助动电位测试、吸附量测试、红外光谱、电子能谱、量化计算等手段对调整剂与矿物之间的作用机理进行研究。

对人工混合矿进行分离试验,并进行实际矿石的反浮选脱硅试验,形成铝土矿脱硅的反浮选工艺流程,确定相应的药剂制度。

第二章 矿样、试剂与仪器以及研究方法

2.1 矿样及制备

试验中采用的四种单矿物：一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石，分别来自于河南小关、河南郑县、福建青田和浙江鸥海。单矿样制备方法是：首先人工选取块矿，破碎，手工挑选，捶碎，然后瓷球磨，筛分至-0.098mm，装瓶备用。

将四种单矿物样品进行 X 射线衍射 (XRD) 分析，结果分别见图 2-1~图 2-4。从 XRD 分析结果可以看出，这四种单矿物样品的主要成分分别是一水硬铝石、叶蜡石、伊利石和高岭石，并且各单矿物的纯度都比较高，基本上达到了纯矿物研究的要求。

其次对单矿物样品的化学成份进行了分析，其结果示于表 2-1 中。从表中可以看出，四种单矿物的化学纯度也较高，符合单矿物研究的要求。

表 2-1 矿物的化学成份分析结果/%

名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TFe	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	水份	烧失量
一水硬铝石	1.61	77.87	0.099	0.083	0.44	3.28	0.013	0.074	0.19	14.72
高岭石	44.22	37.66	0.093	0.074	0.54	0.22	0.064	0.049	1.19	14.79
伊利石	50.86	32.93	0.30	0.080	0.29	0.36	7.52	0.18	0.63	5.04
叶蜡石	61.57	31.10	0.013	0.081	0.18	0.19	0.049	0.12	0.35	6.53

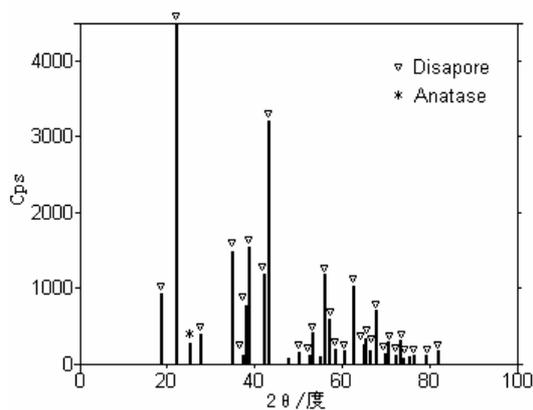


图 2-1 一水硬铝石单矿物的 XRD 图

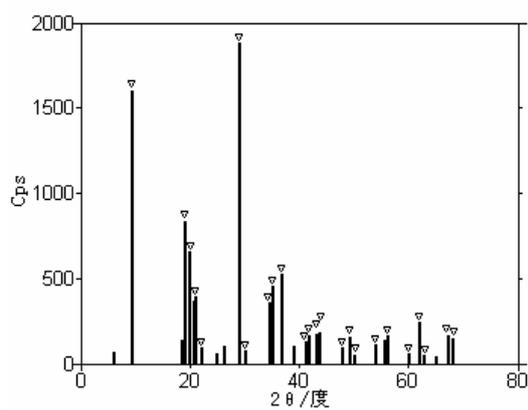


图 2-2 叶蜡石单矿物的 XRD 图

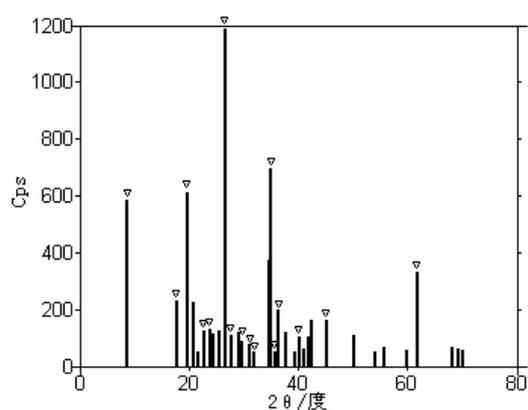


图 2-3 伊利石单矿物的 XRD 图

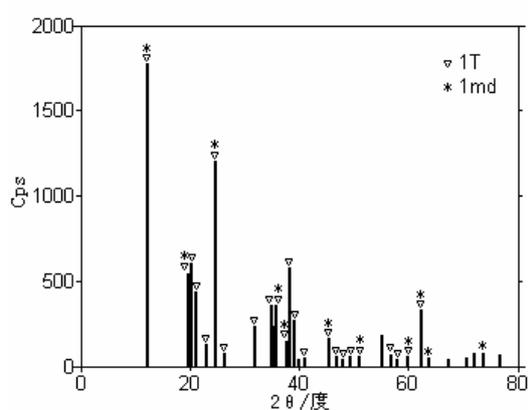


图 2-4 高岭石单矿物的 XRD 图

2.2 试剂与仪器

2.2.1 试剂

试验中用到的所有药剂列于表 2-2 中。

表 2-2 试验中所用试剂

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
氢氧化钠	NaOH	分析纯	湖南师大化学试剂厂
盐酸	HCl	化学纯	湖南师大化学试剂厂
硫酸	H ₂ SO ₄	分析纯	鞍山化学试剂厂
硅酸钠	Na ₂ SiO ₃	分析纯	湖南湘中精细化学品厂
氟化钠	NaF	分析纯	北京市庆盛达化工技术有限公司

氯化钠	NaCl	分析纯	广东汕头市陇西化工厂
磷酸钠	Na ₃ PO ₄	分析纯	广州金华大化学试剂公司
1#六偏磷酸钠	(NaPO ₃) ₆	分析纯	上海试剂二厂
2#六偏磷酸钠	(NaPO ₃) ₆	分析纯	广州金华大化学试剂公司
无水碳酸钠	Na ₂ CO ₃	分析纯	河南焦作市化工三厂
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	分析纯	湖南师大化学试剂厂
十二胺	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	化学纯	上海三思露化学试剂有限公司
三聚磷酸钠	Na ₅ P ₃ O ₁₀	分析纯	沈阳化学试剂一厂
钼酸铵	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	分析纯	沈阳试剂一厂
硫酸胼	H ₂ NNH ₂ ·H ₂ SO ₄	分析纯	北京化工
季铵盐	DTAL	自制	中南大学
调整剂	SFL	自制	中南大学
四苯硼钠	NaB(C ₆ H ₅) ₄	分析纯	上海精析化工科技有限公司
四溴酚酞乙酯钾	C ₂₂ H ₁₃ Br ₄ O ₄ K	分析纯	联合科学有限公司
1, 2-二氯乙烷	C ₂ H ₄ Cl ₂		湖南师大化学试剂厂

2.2.2 仪器

试验用主要仪器见表 2-3。

表 2-3 试验用主要仪器

设备名称	设备型号	生产厂家
挂槽式浮选机	XFG 型	长春探矿机械厂
精密 pH 计	Rex pH5—3C 型	上海雷磁仪器厂
X 射线衍射仪	Shimadzu D/MAX-rA 型	日本 Shimadzu 公司
付里叶变换红外光谱仪	FTIR-750 型	美国 Nicolet 公司
集热式电热磁力搅拌器	DF—101B	浙江乐清市乐成电器厂
动电位仪	Zeta-Plus	B. I. C
真空干燥箱	ZB—82B	上海实验仪器总厂
冷冻离心机	GL—20G—II	上海安亭科学仪器厂
Zeta 电位仪	Delsa 440SX	Coulter
紫外光谱仪	UV-3000 型双波长双光束记录式	Hitachi
X 射线光电子能谱	AEM PHI5300	PE
干燥箱	101A—1 型	上海实验仪器总厂

俄歇微探针电子能谱仪	SAM PHI-610	PE
电子天平	JA 系列	上海天平仪器厂
超声波清洗机	JCX-50W	济宁超声电子仪器厂
激光粒度仪	CILAS 1064 Liquid	CILAS
比表面仪	Gas sorption analyzer NOVA-1000 Ver5.01	Quantachrome corporation
转速仪	DT-2350A	广州市日通仪器有限公司

2.3 研究方法

2.3.1 浮选试验

1) 单矿物浮选试验

浮选试验在 XFG 挂槽浮选机上进行，浮选机的转速为 940r/min。每次称取 3.0g 矿物放入 25mL 浮选槽中，加 20mL 蒸馏水，调浆 1min 后，用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 1min，在必要的地方加入调整剂作用 3min，然后加入捕收剂，搅拌 1min，浮选 3min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称重并计算回收率。

2) 人工混合矿的浮选分离

按照一定的比例将一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶腊石混合，一起置于 35mL 的浮选槽中，加蒸馏水适量，在 XFG 型挂槽浮选机上进行浮选实验，浮选机的转速为 1650 转/min。条件一：以六偏磷酸钠为调整剂，浓度为 0.075g/L，搅拌 3min，十二胺为捕收剂，浓度为 0.052g/L；条件二：以 DTAL 为捕收剂，浓度为 4×10^{-4} mol/L；条件三：以 DTAL 为捕收剂，浓度为 4×10^{-4} mol/L，SFL 为调整剂，浓度为 0.001mol/L，搅拌 1min，浮选 3min。泡沫产品和槽内产品分别烘干称重，计算回收率，并化验分析其中的 $Al_2O_3\%$ 和 $SiO_2\%$ ，计算精矿的铝硅比。

3) 实际矿石浮选试验

实际矿石的小型浮选试验在 1L 和 1.5L 的浮选槽内进行的, 经过浮选后, 泡沫产品和槽内产品分别过滤烘干称重, 送去化验分析品位, 计算回收率。实际矿石的扩大连选试验在中南大学矿物加工中试基地进行, 试验所用流程见第七章。

2.3.2 粒度分析

将用于浮选试验的纯矿物样品在 CILAS 1064 Liquid 激光粒度分析仪上进行粒度分析, 水为分析介质, 超声作用时间为 400s。

2.3.3 比表面分析

将用于浮选试验的纯矿物样品在 Gas sorption analyzer ver5.01 仪器上进行比表面分析, 吸附质为氮气。

2.3.4 动电位测量

用玛瑙研钵将纯矿物样品磨细至 $-5\mu\text{m}$, 配成一定浓度的矿浆, 在磁力搅拌器上搅拌, 每次吸取 1mL 矿浆溶液至 50mL 的蒸馏水中稀释, 在磁力搅拌器上搅拌 3min, 加入相应的浮选药剂作用 3 min, 用注射器吸取一定量有矿浆注射至测试池, 在 delsa440sx zeta 电位仪上测定矿物的 zeta 电位。

2.3.5 吸附量测定

2.3.5.1 六偏磷酸钠的吸附

分别取 0.5mL, 1.0 mL, 1.5 mL, 2.0mL, 2.5 mL 当量 PO_4^{3-} 质量浓度为 0.1g/L 的三聚磷酸钠标液于 50mL 容量瓶中, 加入 6mol/L 的浓硫酸溶液 3mL, 13g/L 的钼酸铵溶液 4.5mL, 3g/L 硫酸肼溶液 2.0mL, 定容摇匀后, 沸水浴上反应 10min 冷却。在 UV 3000 紫外光吸收仪上的 660nm^[105] 波长处, 用 1cm 比色池测定溶液的吸光度, 制得测磷标准工作线。

取 2 g $-98\mu\text{m}$ 的矿样放入烧杯, 加入 40mL 蒸馏水, 在磁力搅拌器搅拌 2min, 调整矿浆 pH 值, 加入 $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液 3mL, 搅拌 5min, 沉降 72h, 取上层清液 10mL 于 50mL 容量瓶中。按照测定工作曲线的实验条件测定其吸光度, 在三聚磷酸钠的标准工作曲线上测得 PO_4^{3-} 含量, 从而得到矿浆中的残余 P 量。差减计算吸附在矿物表面上的 P 量, 即 $(\text{NaPO}_3)_6$ 的吸附量 Γ 。

2.3.5.2 氟离子的吸附

采用氟离子选择性电极测得氟离子浓度与电位的标准曲线。将经过氟化物作用后的矿浆离心后，取适量上层清液稀释后，用氟离子选择性电极测试溶液的电位，从标准曲线上读数，得到剩余的氟离子浓度^[106]，差减求得氟离子在矿物表面的吸附量。

2.3.5.3 季铵盐捕收剂的吸附

称取纯矿物样 3g 于 25mL 的浮选槽中，加蒸馏水适量，必要时调整矿浆 pH 值，在需要调整剂的地方加入一定浓度的调整剂，搅拌，加入一定浓度的捕收剂 DTAL，保持溶液总体积为 24mL；搅拌 2 分钟，倒入离心试管，在 GL-20G-II 冷冻离心机上离心，转速为 230r/s，时间为 10 分钟。吸取上层清液 2 - 5mL，采用两相滴定方法^[107]分析 DTAL 的剩余浓度，差减计算季铵盐在矿物表面的吸附量。

2.3.6 XRD 分析

将待测粉末样品在日本 Shimadzu D/MAX-rA 型 X 射线衍射仪上扫描的得到矿物的 X 射线衍射图谱。实验条件为：铜靶， $K\alpha_1=0.154056\text{nm}$ ，滤波片为石墨单色器，管流 100mA，管压 50kV，狭缝为 DS1、RS0.32、SS1，扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$ ，步宽 0.01° ，扫描范围为： $\theta = 5^\circ \sim 85^\circ$ 。

2.3.7 红外测试

将矿样、浮选药剂配成一定浓度的溶液，分别在 FTIR-750 型付里叶变换红外光谱仪上的液体样品池，采用漫反射装置测试原矿样、浮选药剂的红外光谱，然后测试浮选药剂与矿物相互作用后的红外光谱。

2.3.8 俄歇电子能谱

分别将手选出来的粒度约为 0.5mm 的块状纯矿物浸泡在特定的浮选药剂溶液中，浸泡时间 2 小时，取出置于真空干燥箱，温度为 40 摄氏度，晾干，用铜箔紧密包裹后，送入俄歇微探针电子能谱仪 SAM PHI-610 测试。用氦离子枪对矿物表面进行刻蚀，设定刻蚀时间，根据刻蚀速度计算对样品的刻蚀深度，表面元素丰度采用相对灵敏度因子公式计算。

2.3.9 量子化学计算

本文的量子化学计算是在 Cerius 2 的操作平台上进行的。矿物的晶体结构模型由工作站提供，用 **Builder** 模块进行解离和构造所需性质的晶体结构，并用 **3D-sketcher** 工具完善和优化晶格。最后用 **OFF SETUP** 和 **OFF METHODS** 模块以及 **SORPTION TOOLS** 来进行结构、吸附能、吸附量的计算。

第三章 铝-硅矿物的晶体结构、溶液特性与可浮性

浮选是根据矿物表面物理化学性质的差异在固-液-气三相界面上分离各种细粒矿物的技术。从根本上说,矿物的元素组成及晶体结构的差异造成了矿物表面性质(解离面的化学组成、表面电性和溶液特性及吸附能等)的不同,从而影响矿物颗粒在水介质的亲水性、分散和团聚行为,及其浮选行为。因此,研究矿物的晶体结构,表面特性、溶液特性以及矿物表面与浮选药剂之间的相互作用,对矿物的浮选分离有着重要作用,从而指导选择、开发高效的调整剂、捕收剂,使得矿物之间通过浮选得以分离。

3.1 铝-硅矿物的晶体结构及表面性质

3.1.1 一水硬铝石

一水硬铝石的化学式为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, 其 Al_2O_3 的理论含量为 84.98%, H_2O 15.02%。一水硬铝石具有链状结构基型,斜方晶系,其晶胞参数见表 3-1。在一水硬铝石中,氧原子呈六方最紧密堆积,最紧密堆积层垂直 a 轴,斜方晶胞的 a_0 等于氧原子层间距的 2 倍, Al^{3+} 阳离子位于八面体空隙中, Al 的配位数为 6。 $[\text{Al}^{3+}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体组成的双链构成折线形链。链平行于 c 轴延伸。双链间以角顶相连、链内八面体共棱联结。在垂直 c 轴的平面上氧离子间具有氢氧-氢键,质子氢分布不对称, O-H-O 分布呈折线状。其晶体结构如图 3-1^[55]。

一水硬铝石通常呈片状、鳞片状或隐晶质及胶态豆鲮状集合体。当一水硬铝石矿物被破碎磨细时,主要沿 (010) 面断裂, (100) 和 (001) 等面也是常见的断裂面,表面暴露有大量的 Al-O 键和 Al-OH 键。一水硬铝石破碎后的粒级分布及颗粒比表面积分别见图 3-2 和表 3-2,结果表明,在实验所用一水硬铝石样品

中, $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒级的矿物颗粒占总量的 35%, 矿物颗粒的比表面积小, 仅为 $1.2617\text{m}^2/\text{g}$, 50%的矿物颗粒的粒径为 $17.54\mu\text{m}$ 。

表 3-1 矿物的晶胞参数^[60]

矿物名称	晶胞参数						
	a_0 (nm)	b_0 (nm)	c_0 (nm)	α	β	γ	Z
一水硬铝石	0.441	0.940	0.284	90°	90°	90°	4
高岭石	0.514	0.893	0.737	91.8°	104.5°	90°	1
伊利石	0.52	0.90	1.0	90°	96°	90°	2
叶蜡石	0.515	0.892	1.859	90°	99.9°	90°	4

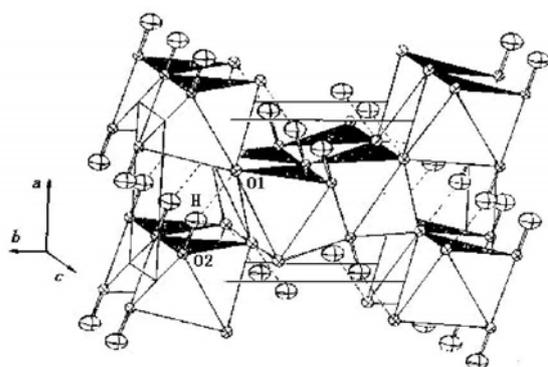


图 3-1 一水硬铝石的晶体结构

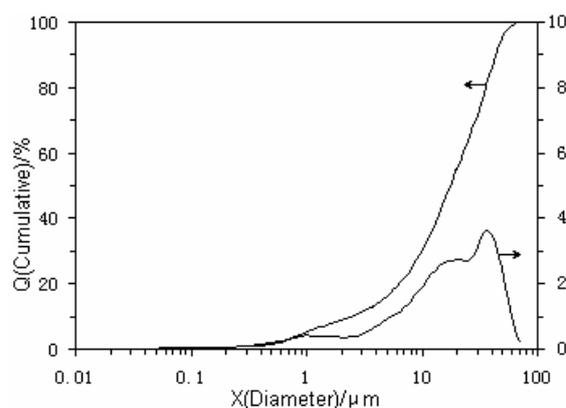


图 3-2 一水硬铝石粒度分布

3.1.2 高岭石

高岭石的化学组成为 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 为含水铝硅酸盐, 其中的水以羟基形式存在, Al_2O_3 、 SiO_2 与 H_2O 的理论含量分别为 41.2%, 48.0%和 10.8%。

高岭石是由 SiO_4 四面体的六方网层与 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体层按 1:1 结合而成的层状硅酸盐矿物, 属于三斜晶系, 其晶胞参数见表 3-1, 其晶体结构如图 3-3。每个单元层间靠氢键联结, 从而构成层状堆叠, 层间没有其它阳离子或水分子存在。高岭石破碎后的粒度分布及颗粒比表面积分别见图 3-4 和表 3-2, 结果表明, 在实验所用高岭石样品中, $0\sim 10\mu\text{m}$ 粒级的矿物颗粒占总量的 39%, 50%的高岭石颗粒的粒径为 $21.25\mu\text{m}$ 矿物颗粒的比表面积相当大, 为 $16.5436\text{m}^2/\text{g}$ 。当高

岭石被破碎解离时，其晶体主要沿(001)面断裂，(010)和(110)也是常见的解离面，其中(001)面被称作为层面，也称底面，(010)和(110)为端面。高岭石层间是通过氢键相连的，破碎解离后层面上残余为氢键；端面上断裂 Al-O 键和 Si-O 键，因而残余的键的特征是共价键。

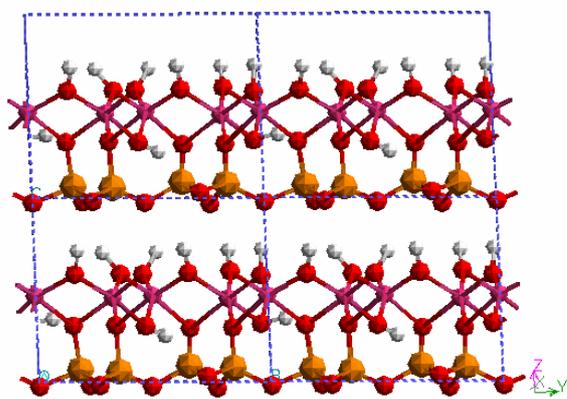


图 3-3 高岭石的晶体结构

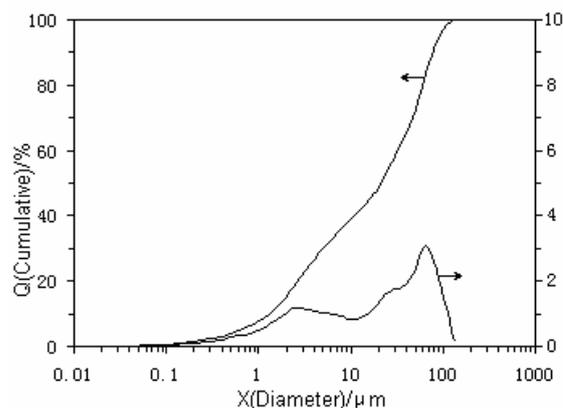


图 3-4 高岭石粒度分布

3.1.3 伊利石

伊利石的化学组成为 $K_{1-x}(H_2O)_x\{Al_2[Al Si_3O_{10}]\}(OH)_{2-x}(H_2O)_x$ ，成分不定，是白云母的风化产物，也即水化了的层状硅酸盐矿物，计算得到伊利石的晶体化学式为^[60]： $(K_{1.330}Na_{0.046}Ca_{0.004})(Al_{3.986}Fe_{0.027}Mg_{0.070})[(Si_{6.437}Al_{1.563})O_{20}](OH)_4$ ，

伊利石属单斜晶系，其晶胞参数见表 3-1，其晶体结构如图 3-5。伊利石的结构单元层属三层型，由两层 $[(Si, Al) O_4]$ 四面体夹层铝氧八面体层所构成的结构单元层，由于四面体的硅通常被铝置换而引起正电荷亏损，从而碱或碱土金属阳离子进入层间以补偿电荷，并将相邻的结构单元层联结起来，层间为较弱的离子键和分子键。层间的阳离子通常为 K^+ ，有时为 Na^+ 、 Ca^{2+} 等，部分阳离子被水代替，因此在结构单元层内部，电价是不平衡的，且结构单元层之间，电价亦是不平衡的。

伊利石破碎后的粒级分布及颗粒比表面积分别见图 3-6 和表 3-2，结果表明，在实验所用伊利石样品中，0~10 μm 粒级的矿物颗粒占总量的 52%，50% 的矿物颗粒的粒径为 8.74 μm ，矿物颗粒的比表面积较大，为 8.9056 m^2/g 。当伊利石被破碎解离时，其晶体主要沿(001)面断裂，(010)和(110)也是常见的解离面，伊利石层面残余为离子键和微弱的分子键。

3.1.4 叶蜡石

叶蜡石的化学组成为 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，为含水铝硅酸盐，其中的水以羟基形式存在， Al_2O_3 、 SiO_2 与 H_2O 的理论含量分别为 28.3%、66.72% 和 5.0%。计算得到叶蜡石的晶体化学式为^[60]：



叶蜡石的晶胞参数见表 3-1，其晶体结构如图 3-7，结构单元层属三层型，由两层 $[\text{SiO}_4]$ 四面体夹层铝氧八面体构成结构单元层，结构层之间由范德华力连接在一起。少量四面体硅被铝置换，或者有少量的铝被镁、钛、铁等所提换，从而亦有少量的带正电荷的碱或碱金属阳离子进入层间以补偿电荷。叶蜡石属单斜晶系，在单元层内部，三价铝离子占据 2/3 的八面体空隙，电价平衡，结合牢固。

叶蜡石破碎后的粒级分布及颗粒比表面积分别见图 3-8 和表 3-2，结果表明，在实验所用的叶蜡石样品中，0~10 μm 粒级的矿物颗粒占总量的 75%，50% 的矿物颗粒的粒径为 5.83 μm ，矿物颗粒的比表面积较大，为 5.6122 m^2/g 。当叶蜡石被破碎解离时，其晶体主要沿 (001) 面断裂，(010) 和 (110) 也是常见的解离面，叶蜡石晶体常常出现解离 (001) 面完全^[2]，层面上微弱的分子键断裂。

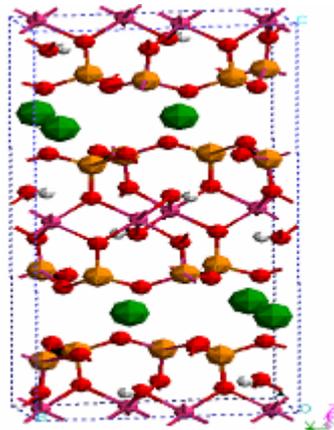


图 3-5 伊利石的晶体结构示意图

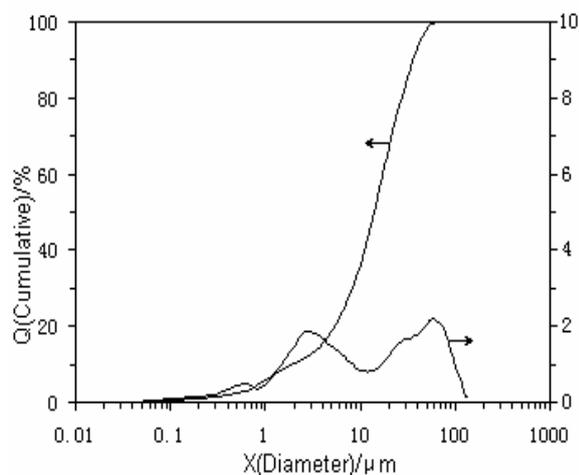


图 3-6 伊利石粒度分布

综上所述，我们可以看出，一水硬铝石和含铝的硅酸盐矿物在晶体结构、表面特性、比表面积和粒度组成上都存在较大的差别，列表见 3-2。而矿物的这些性质对矿物的浮选存在较大的影响，在很大程度上决定了矿物的浮选性能。

首先，从矿物的晶体结构和表面参与键的特性来说，可以看出，含铝硅酸盐矿物高岭石、伊利石和叶蜡石属于层状硅酸盐矿物，破碎解离后，表面剩余一定

量的氢键或者范德华力，使得它们表面的疏水性较好，因而它们的可浮性要优于一水硬铝石；同时，由于高岭石和伊利石在破碎后仍然有一定量的共价键或者离子键的存在使得它们与一水硬铝石具有同样高的亲水能，从而高岭石和伊利石在另一方面又具有不太好浮的特性。因此，四种单矿物的可浮性具有如下顺序：叶蜡石>高岭石~伊利石>一水硬铝石。

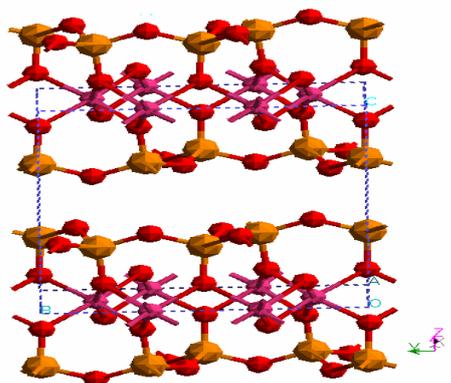


图 3-7 叶蜡石的晶体结构示意图

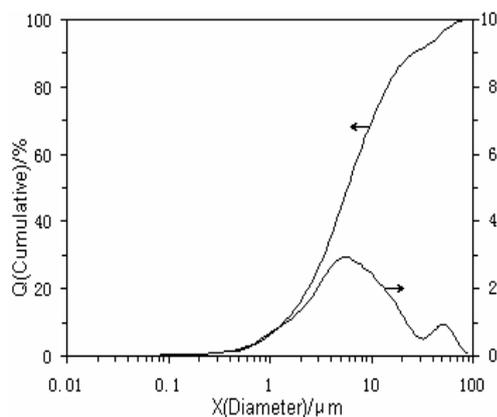


图 3-8 叶蜡石粒度分布

表 3-2 用于浮选试验的纯矿物颗粒的物理特性

矿物名称	一水硬铝石	高岭石	叶蜡石	伊利石
晶体结构	链状	层状	层状	层状
表面残余键特性	离子键	共价键、氢键	范德华力	离子键和范德华力
比表面积 (m ² /g)	1.2617	16.5436	5.6122	8.9056
粒度 -10μm	35%	39%	75%	52%
组成 +37μm	20%	30%	7%	5%

其次，矿物的比表面积对矿物的浮选也有相当重要的影响。比表面大的矿物在吸附同样数量的浮选药剂的情况下，浮选药剂的吸附密度较低，从而受浮选药剂的影响较小。由表 3-2 可以看出，浮选药剂浓度的变化对一水硬铝石的浮选影响会最大，而对高岭石的浮选的影响相对较小。

再者，矿物的粒度组成对矿物的浮选也有一定的影响。从表 3-2 可以看出，一水硬铝石样品的中间粒级含量大，微细粒级和粗粒级含量少。叶蜡石和伊利石矿物样品中微细粒级含量相当高，而高岭石矿物样品中的粗粒级含量占有一定的比例，可以看出硅酸盐矿物样品的颗粒组成呈现出中间粒级含量少，微细粒级或粗粒级占有一定比例的特征，这就给铝土矿的反浮选造成了一定的难度。矿样的这种粒度特性是由于单矿物的不同硬度造成的。因此，通过选择性磨矿给浮选提

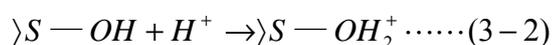
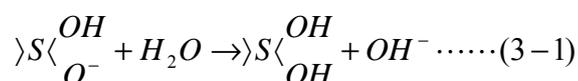
供合适粒度组成的入选物料对铝土矿的反浮选脱硅在一定程度上具有重要的作用。

3.2 铝-硅矿物的溶液特性

3.2.1 表面荷电机理

矿物表面离子在水中与极性水分子相互作用，发生溶解、解离或者吸附溶液中的某种离子，使表面带上电荷，带电的矿物表面又吸引溶液中的反离子，在固/液界面形成双电层。

破碎后的一水硬铝石的断裂面和硅酸盐矿物的端面暴露出大量的铝、硅和氧离子，属高能表面，具有较强的亲水性，与水相互作用形成羟基化表面，见反应式(3-1)。在不同的 pH 值下，羟基化表面则向水溶液中选择性的解离 H^+ 或 OH^- ，也即发生质子化/去质子化反应^[108]，见反应式(3-2)和(3-3)，从而使矿物表面带电。



式中 $\rangle S$ 代表活性位。

层状硅酸盐矿物的荷电机理比较复杂。当高岭石、伊利石、叶蜡石在端面上沿(010)和(110)方向发生解离时，晶胞中的 Si-O 和 Al-O 键发生断裂，端面主要为离子键和共价键，表面暴露出铝离子、硅离子和氧离子，在矿浆溶液中，断裂键与水发生作用：荷电与溶解，使得端面的荷电机理与一水硬铝石相同^[30]。因此，端面荷电性质受 pH 值的影响。酸性介质中，其端面荷正电；中性介质中，端面不荷电；碱性介质中，端面荷负电。

在硅酸盐矿物的层面上，层与层之间以分子键、离子键或氢键相连。层面上的 Si-O 或 Al-OH 均为饱和键，理论上，这种表面是不带电的，但是由于实际矿物中存在类质同象替换，如晶格上的 Si^{4+} 被较低电荷的阳离子 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 替换， Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 等替换，导致晶格中正电荷不足，半径较小的碱或碱土金属阳离子进入晶格层平衡晶体电荷。与水溶液作用后，层状硅酸盐矿物颗粒中的碱或碱土金属阳离子在水化力的作用下溶解进入溶液而使矿物颗粒底面带负电。由

此看出, 层面上的荷电性质仅与晶格中阳离子取代置换程度及补偿阳离子的溶解特性有关, 不依赖于介质的 pH 值。

因此, 层面和端面呈现不同的荷电机理, 在层状硅酸盐矿物表面带有两种性质不同的电荷: (1) 由类质同象替换或补偿性的阳离子的溶解引起的底面所带的永久负电荷, 与介质的 pH 值无关; (2) 由表面组分的选择性电离引起的端面带电, 其荷电性质受 pH 值的影响。

3.2.2 铝-硅矿物零电点 (PZC) 的确定

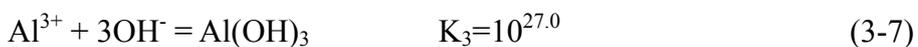
矿物的表面电性很大程度上影响着以静电力作用的物理吸附过程, PZC 和 IEP 是矿物表面行为的重要特性参数。通过溶液平衡计算, 绘制出溶解组分的溶解度对数图 (LSD) 可以确定某矿物在溶液体系中的理论 PZC。

3.2.2.1 一水硬铝石的 LSD 及 PZC

一水硬铝石为氧化矿, 在水溶液中的溶解反应为:



而 Al^{3+} 在水溶液中存在以下反应:



由上述平衡关系, 可得各组分浓度与 pH 的关系:

$$\lg[\text{Al}^{3+}] = 7.58 - 3\text{pH} \quad (3-9)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 2.59 - 2\text{pH} \quad (3-10)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = -1.72 - \text{pH} \quad (3-11)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_3] = -7.42 \quad (3-12)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = -15.42 + \text{pH} \quad (3-13)$$

根据上述各式, 计算一水硬铝石的 pH - 浓度对数图如图 3-9 所示。

由图 3-9 可看到, 在酸性溶液中, 一水硬铝石的溶解组分主要为 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 正离子, 而在碱性条件下主要为负离子组分 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。

根据溶液化学原理, 对于简单的氧化矿, 其理论等电点对应于氧化矿物的高价阳离子的正一价组分 $[\text{M}^{m+}(\text{OH})^{+}_{n-1}]$ 与低价阳离子的负一价组分 $[\text{M}^{m+}(\text{OH})^{-}_{m+1}]$ 浓度相等的 pH 值。由图 3-9 可以看到, $\text{pH}=6.85$ 时, $\text{Al}(\text{OH})_2^+ = \text{Al}(\text{OH})_4^-$, 由此可得一水硬铝石的理论零电点为 $\text{pH}=6.85$ 。

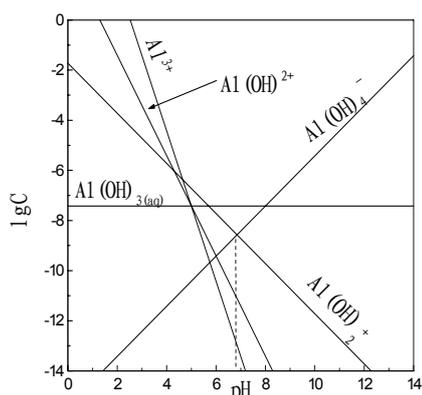


图 3-9 一水硬铝石溶解组分的 pH -浓度对数图

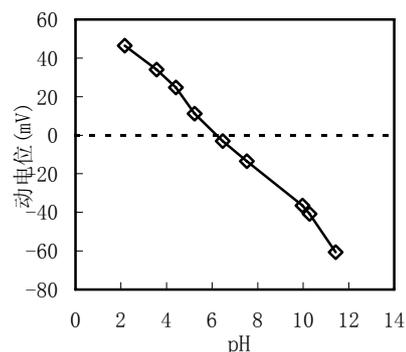


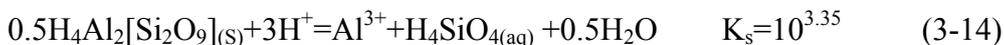
图 3-10 一水硬铝石的动电位与溶液 pH 值的关系

测得一水硬铝石的动电位与溶液 pH 值的关系见图 3-10, 可以看出, (1) 随着溶液 pH 值的增加, 一水硬铝石的 zeta 电位迅速减小, 表明一水硬铝石的动电位受 pH 值的影响较大; (2) 一水硬铝石的零电点 (PZC) 约为 6.2, 当 pH 值小于 6.2 时, 一水硬铝石的表面荷正电, 带正电荷的阳离子捕收剂难以通过静电作用吸附在其表面; 当 pH 值大于 6.2 时, 一水硬铝石表面荷负电, 则阳离子捕收剂易于通过静电作用在其表面发生吸附。试验测得的一水硬铝石零电点与理论零电点基本一致, 也就是说, 一水硬铝石表面的定位离子主要可能是 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 及 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。

3.2.1.2 硅酸盐矿物的 LSD 及 PZC

高岭石、叶蜡石和伊利石都是由硅氧四面体和铝氧八面体构成的层状硅酸盐矿物, 结构比一水硬铝石复杂, 其溶解对数图也较一水硬铝石的复杂。

高岭石在水溶液中存在如下反应:



Al^{3+} 在水溶液中的反应见式(3-5)~ (3-8)。

而 $\text{H}_4\text{SiO}_{4(aq)}$ 存在下列反应:



根据反应式(3-5)~(3-8)和(3-14)~(3-18)可计算溶液中各组分与 pH 的关系为:

$$\lg[\text{Al}^{3+}] = 6.05 - 3\text{pH} \quad (3-19)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})^{2+}] = 1.06 - 2\text{pH} \quad (3-20)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_2^+] = -3.25 - \text{pH} \quad (3-21)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_3] = -8.95 \quad (3-22)$$

$$\lg[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = -16.95 + \text{pH} \quad (3-23)$$

$$\lg[\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}] = -2.7 \quad (3-24)$$

$$\lg[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = -12.13 + \text{pH} \quad (3-25)$$

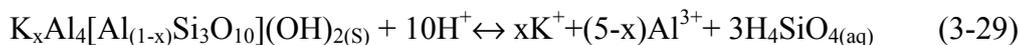
$$\lg[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = -24.69 + 2\text{pH} \quad (3-26)$$

$$\lg[\text{H}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})_2^{2-}] = -23.04 + 2\text{pH} \quad (3-27)$$

由此可计算高岭石的 pH—浓度对数图, 如图 3-11。从而可知, 对于高岭石溶液, 在酸性条件下, 高岭石的溶解组分主要为 Al^{3+} 、 $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 正离子, 而在碱性条件下, 为负离子组分 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 H_3SiO_4^- 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 和 $\text{H}_2(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})_2^{2-}$ 。

对于大多数盐类矿物阳离子的正一价组分与矿物阴离子的负一价组分浓度相等的 pH 值, 对应于盐类矿物的 PZC。高岭石属半溶性盐类矿物, 其正一价组分为 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, 负一价组分为 H_3SiO_4^- , 它们浓度相等的 pH 值为 4.44, 也即高岭石的理论零电点。

叶腊石和伊利石在水溶液中的反应为(3-28)和(3-29)。



高岭石为 1: 1 型硅酸盐矿物, 其溶解主要由铝氧八面体的三水铝层控制, 叶腊石和伊利石都为 2: 1 型矿物, 它们的铝氧层被硅氧四面体夹心, 没有直接与水溶液接触, 溶解性要比高岭石差。由式(3-28)和(3-29)可知, 叶腊石溶解后阳离子部分生成的是 Al^{3+} , 伊利石为 K^+ 和 Al^{3+} , 含硅组分是 $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$ 。 Al^{3+} 和 $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$ 在水溶液中的反应和高岭石的一样, 分别见式(3-5)~(3-8)和(3-15)~(3-18), 所以叶腊石和伊利石的溶解对数图应与高岭石的类似。

在不同的 pH 值条件下, 测得高岭石、伊利石和叶腊石的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系见图 3-12。从图可以看出, (1) 随着溶液 pH 值的增加, 层状硅酸盐矿物的 zeta 电位减小; (2) 高岭石、伊利石和叶腊石的零电点 (PZC) 分别约为 4.2、3.0 和 3.0。当 pH 值小于 PZC 时, 矿物表面荷正电, 带正电荷的阳离子捕收剂难以通过静电作用吸附在其表面; 当 pH 值大于 PZC 时, 表面荷负电, 则阳离子捕收剂易于通过静电作用在其表面发生吸附。此结果与理论计算得到的高岭石的零电点基本一致(见图 3-11)。这说明离子组分 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 及 H_3SiO_4^- 是高岭石的主要定位离子。

通常认为, 采用电位测定方法所测得的层状硅酸盐矿物表面电位为底面和端

面电荷的总反应，并未反应出底面和端面电荷的差异。硅酸盐矿物的层（底）面和端面在水溶液中的双电层结构也有不同。由于同晶取代使得层面带净负电荷，晶格上的电荷平衡由位于层面上的阳离子所补偿。在有水存在时，由于补偿的阳离子在溶液主体中的浓度较低，它们有自层面向外扩散的趋势，另一方面，它们又受带电层的静电吸引。因此，外表面扩散双电层中的阳离子呈大气状分布，堆叠于层间的阳离子则被限制在狭窄的层空间内。

端面上断裂的是硅-氧键和铝-氧键，双电层由定位离子的选择性解离而产生。铝氧八面体层上断裂的那部分边缘表面，可以看作是氧化铝表面；硅氧四面体上断裂的那部分边缘表面，可以看作是氧化硅表面，中性条件下氧化硅表面通常是带负电的双电层，但有少量铝离子存在时，认为它们的电荷变成了正的，而且因为同晶替换，可能在铝替换硅的地方优先解离，以致被暴露出的表面与氧化铝表面相当，在适当的条件下，整个边缘表面区域可以全带正电荷^[108]（边缘正电荷）。

根据文献报道^[108]高岭石晶体端面的等电点（PZC）为： 7.3 ± 0.2 。接近于氧化铝颗粒的零电点^[35]，并且大于实验用的一水硬铝石矿物的零电点。和上面对端面电荷的分析一致，也即层状硅酸盐矿物的端面上在酸性条件下可带正电荷。因此，高岭石、伊利石和叶腊石的 PZC 一般大于石英的零电点 $\text{pH}2.8$ ^[35]。

由此看出，采用阳离子捕收剂反浮选铝土矿的最佳 pH 值范围是 $\text{PZC}_{\text{高岭石}} < \text{pH} < \text{PZC}_{\text{一水硬铝石}}$ ，即 $4.2 < \text{pH} < 6.2$ 。

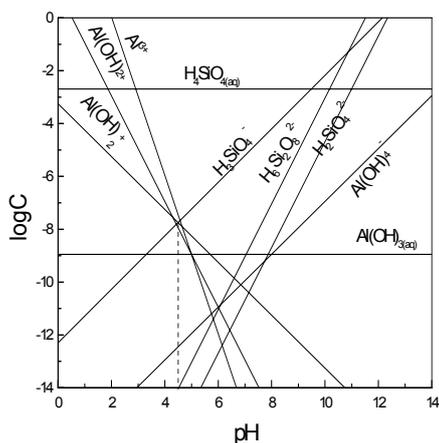


图 3-11 高岭石溶解组分的 pH-浓度对数图

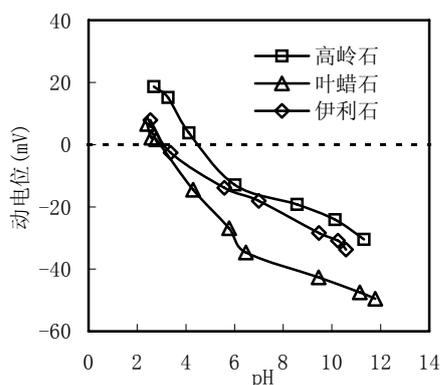


图 3-12 硅酸盐矿物的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系

3.3 铝-硅矿物的可浮性

3.3.1 季铵盐 DTAL 为捕收剂铝-硅矿物可浮性

图 3-13~3-16 给出了铝土矿中各主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石在不同浓度的季铵盐 DTAL 作用下的浮选回收率与矿浆 pH 值之间的关系。

由图可以看出,以季铵盐 DTAL ($2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 为捕收剂,一水硬铝石可浮性较差,碱性条件下,一水硬铝石的可浮性略有变好;随着捕收剂浓度的增大,一水硬铝石可浮性变化很小。当捕收剂浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 时,高岭石在酸性条件下的可浮性较好,随着 pH 值的增大,其可浮性下降;增大捕收剂浓度 ($6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$),高岭石的可浮性变好,特别是在碱性条件下可浮性显著增大,因而在整个 pH 范围内高岭石都比较好浮。伊利石在低用量的捕收剂浓度下,其可浮性非常差;增大捕收剂浓度后,伊利石的可浮性得到改善,在强酸性条件下,伊利石的可浮性明显增大;继续增大捕收剂浓度 ($6 \times 10^{-4} \text{mol/L}$),伊利石的可浮性在强酸和强碱性条件下,进一步得到提高。叶蜡石在酸性条件下好浮,随着 pH 值的增大其可浮性而下降;随着捕收剂浓度的增加,在整个 pH 值范围内,叶蜡石的浮选回收率增加。

总的来说,季铵盐 DTAL 对硅酸盐矿物高岭石和叶蜡石具有较好的捕收性,随着捕收剂用量的增加,它们的可浮性变好。在酸性条件下的可浮性高于碱性条件,伊利石只有在强酸性条件下,才有较好的可浮性。而季铵盐 DTAL 对一水硬铝石的捕收性能较差,捕收剂用量的变化对一水硬铝石的可浮性也没有明显影响,因而季铵盐 DTAL 对一水硬铝石和其它硅酸盐矿物的浮选表现出较好的选择性,对硅酸盐矿物的强化捕收具有非常重要的作用,有望成为铝土矿反浮选脱硅的有效捕收剂。通过寻找和开发合适的调整剂,进一步扩大一水硬铝石和硅酸盐矿物的可浮性差距,铝土矿的反浮选脱硅技术就能得到较好的实现。

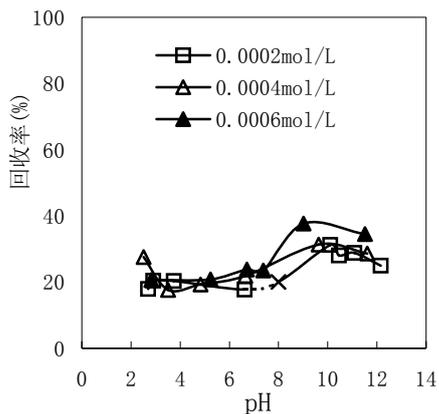


图 3-13. 一水硬铝石在不同捕收剂浓度下的浮选回收率与 pH 值的关系

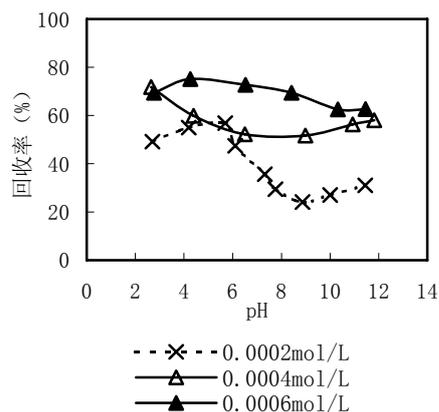


图 3-14. 高岭石在不同捕收剂浓度下的浮选回收率与 pH 值的关系

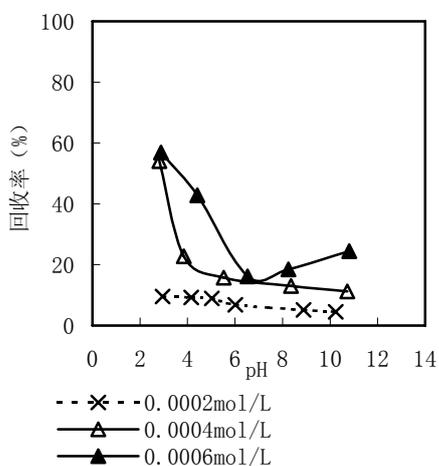


图 3-15. 伊利石在不同捕收剂浓度下的浮选回收率与 pH 值的关系

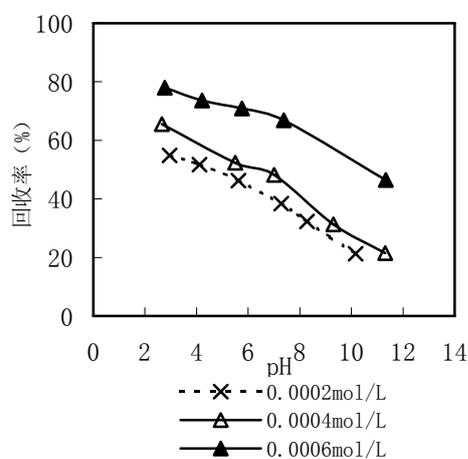


图 3-16. 叶蜡石在不同捕收剂浓度下的浮选回收率与 pH 值的关系

3.3.2 十二胺为捕收剂铝-硅矿物可浮性

图 3-17 给出了铝土矿中各主要组成矿物在十二胺 (2×10^{-4} mol/L) 捕收剂作用下的可浮性。

由图 3-17 可以看出，用十二胺作捕收剂，一水硬铝石在弱碱性条件下，可浮性很好，酸性及强碱性条件下，可浮性降低。叶蜡石、高岭石在酸性条件下，可浮性较好，随着 pH 值的增大，浮选回收率下降。伊利石只有在强酸性条件下，才有一定的浮选回收率，碱性条件下可浮性最差。

试验结果表明，十二胺捕收剂在弱碱性条件下对一水硬铝石和硅酸盐矿物表现出一定的捕收性能差异，对一水硬铝石的的捕收性能较好而对硅酸盐矿物的捕收性能差，这与反浮选脱硅工艺的要求相差较远。因此，用十二胺作捕收剂的情

况下,对一水硬铝石具有选择性的高效抑制剂和对硅酸盐矿物具有显著活化作用的活化剂的研制和开发具有更加重要的意义,也成为了十二胺捕收剂反浮选铝土矿能否成功的关键。

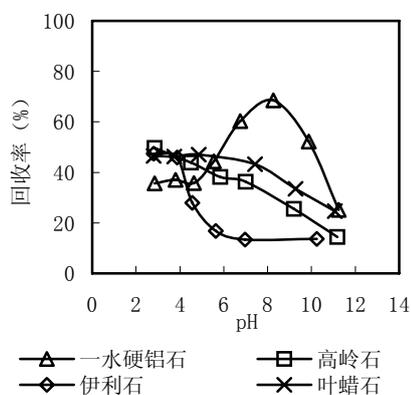


图 3-17 用十二胺 ($2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 作捕收剂, 一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选性能与 pH 值的关系

小结:

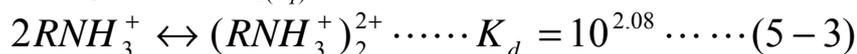
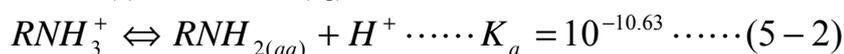
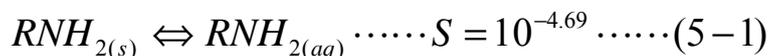
1. 一水硬铝石具有链状结构, 硬度较大, 而高岭石、伊利石和叶蜡石都是层状铝硅酸盐矿物, 硬度较小, 使得它们在破碎后具有不同的解离特性。破碎后的矿物表面残余键的特性、比表面积以及粒度组成上都存在较大的差别, 对浮选产生较大的影响。它们的可浮性顺序为: 叶蜡石>高岭石~伊利石>一水硬铝石。
2. 一水硬铝石的表面和铝硅酸盐矿物的端面通过选择性吸附和解离氢离子或氢氧根离子而带电, 其荷电特性随溶液 pH 变化而变化; 铝硅酸盐矿物的层面荷电是因为低价金属阳离子对晶格中的高价金属阳离子的不同取代作用而造成的, 因而荷永久负电荷, 不随溶液 pH 值变化而改变。从溶解组分的溶解度对数图(LSD)中确定一水硬铝石和高岭石的理论 PZC 分别为 6.85 和 4.44。通过实验测得一水硬铝石和高岭石的零电点分别是 pH6.2 和 pH4.2, 理论值和实验值相差不大; 叶蜡石零电点是 pH3.0, 伊利石零电点是 pH3.0。采用阳离子捕收剂反浮选铝土矿的最佳 pH 值范围是 $4.2 < \text{pH} < 6.2$ 。

3. 季铵盐 DTAL 在酸性条件下对硅酸盐矿物有较好的捕收性能，而对一水硬铝石的捕收性较差；碱性条件下，硅酸盐矿物的可浮性下降，而一水硬铝石的可浮性则上升；硅酸盐矿物的浮选回收率随着捕收剂用量的增加而增加，但一水硬铝石的浮选回收率不受捕收剂用量变化的影响。因此，在季铵盐浮选体系下，酸性条件和较高浓度的捕收剂有利于一水硬铝石和硅酸盐矿物的分离。十二胺捕收剂在强酸性条件下，对硅酸盐矿物和一水硬铝石均有一定的捕收性能，随着 pH 值的上升，硅酸盐矿物的可浮性下降明显，而十二胺对一水硬铝石的捕收能力增强。单矿物的可浮性不适合于铝土矿反浮选，从而选择性地抑制一水硬铝石和强化捕收硅酸盐矿物具有更高的难度和重要的意义。

第四章 捕收剂与铝-硅矿物的作用机理研究

4.1 阳离子捕收剂溶液化学与其浮选活性组分

十二胺属伯胺，分子式为 $C_{12}H_{25}NH_2$ ，简记为 RNH_2 ，它是一种弱碱性化合物，其水溶性很差，在用作浮选药剂时，通常将其溶于醋酸或盐酸溶液中，十二胺在溶液中的溶解、解离及络合平衡为^[36]：



当十二胺的总浓度 C_T 为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时，形成十二胺沉淀的临界 $pH_s=9.6$ 。由上述公式计算得到十二胺溶液中各组分的 pH -浓度对数图见 4-1。由图可知，在强酸性条件下，溶液中的主要组分为 RNH_3^+ 和 $(RNH_3^+)_2^{2+}$ ；随着 pH 值的增加，溶液中 $RNH_{2(aq)}$ 和 $RNH_3^+ \cdot RNH_{2(aq)}$ 的浓度增加；当 pH 大于 9.6 时，溶液中出现胺分子沉淀，溶解的胺分子浓度不发生变化，胺阳离子和离子分子络合物的浓度急剧减小。

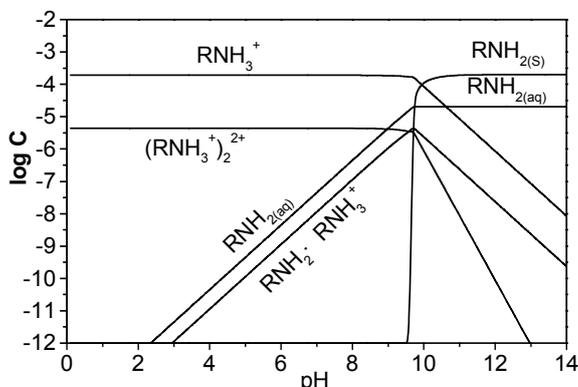


图 4-1. 十二胺溶液中各组分的浓度对数图 ($C_T=2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$)

胺离子、胺分子以及它们之间，由于存在比较长的疏水非极性基，容易发生疏水缔合作用，并使它们在矿物表面发生共吸附，或形成胺分子和离子二聚体的半胶束吸附。在浮选领域中通常把捕收剂开始形成半胶团的浓度（HMC）看作浮选所需要的起始浓度，十二胺的临界胶束浓度 CMC 为 $1.3 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ，据此计算出十二胺在浮选时所需的最低浓度约为 $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 。

通过与图 3-17 比较可以知道，强碱性条件下的 $\text{RNH}_2(\text{aq})$ 浓度较高，而各单矿物的回收率都较低，从而表明 $\text{RNH}_2(\text{aq})$ 不是浮选的主要活性组分；同时可以看出， $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度与一水硬铝石的浮选回收率的关系较为一致，在 pH 值小于 9.6 的范围内， $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度随着 pH 值的增加而增加，一水硬铝石的浮选回收率也同样的随着 pH 值的增加而增加；在 pH 值大于 9.6 的范围内， $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度随着 pH 值的增加而降低，而一水硬铝石的浮选回收率也同样的随着 pH 值的增加而降低，这就表明 $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 是十二胺捕收剂浮选一水硬铝石的有效活性组分；在酸性条件下，各单矿物均有一定的回收率，说明 RNH_3^+ 和 $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$ 同样对矿物的浮选有一定的作用。

季铵盐 DTAL 在水溶液中完全解离，形成季铵盐阳离子，因而它的活性组分就是季铵盐阳离子。

4.2 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面的吸附

4.2.1 季铵盐在铝-硅矿物表面吸附量的差异

图 4-2 是季铵盐 DTAL 在一水硬铝石和硅酸盐矿物表面的吸附量与捕收剂初始浓度的关系曲线。从图中可以看出，随着初始浓度的增加，捕收剂在矿物表面的吸附量也跟着增加。从吸附等温线的形状来看，季铵盐 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附呈双平台形式。首先在一水硬铝石的表面形成单分子吸附层，随着捕收剂用量的增加，逐渐达到单分子吸附层饱和，形成第一平台；捕收剂浓度继续增加到大于季铵盐的临界胶束浓度以后，季铵盐分子之间通过碳链的疏水缔合作用而继续在矿物表面发生吸附，使得捕收剂分子在矿物表面上的吸附继续增加，当浓度达到一定值时，捕收剂在矿物表面的吸附再次达到饱和，形成第二吸附平台。季铵盐 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附在实验范围内没有出现吸附饱和的现象，吸附量随着捕收剂用量的增加而几乎成直线形式的增加。在初始浓度小于 $5 \times$

10^{-3}mol/L 的条件下, 季铵盐在硅酸盐矿物表面上的吸附量相当, 并远大于在一水硬铝石表面的吸附量; 当初始浓度大于 $5 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 以后, 季铵盐在硅酸盐矿物表面上的吸附量略有变化, 它的顺序为: $\Gamma_{\text{伊利石}} > \Gamma_{\text{高岭石}} > \Gamma_{\text{叶蜡石}} \gg \Gamma_{\text{一水硬铝石}}$ 。

图 4-3 是季铵盐 DTAL 在一水硬铝石和硅酸盐矿物表面的吸附量与溶液 pH 值的关系曲线。从图中可以看出, 季铵盐 DTAL 在矿物表面的吸附量随着溶液 pH 值的增加而上升。动电位测试结果表明, 矿物表面的负电位随着溶液 pH 值的增加而增加, 这就增强了矿物表面与阳离子捕收剂的静电力, 使得阳离子捕收剂的吸附量上升。因此, 季铵盐捕收剂与矿物表面之间有一定的静电作用力存在。图 4-3 同样的表明了, 在相同的 pH 值条件下, 季铵盐在硅酸盐矿物表面的吸附量远远大于在一水硬铝石表面的吸附量, 而在硅酸盐矿物表面的吸附量相差不大。当捕收剂初始浓度为 $4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 时, 在整个 pH 值范围内, 季铵盐 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附量约为 $1.0\text{-}1.5 \times 10^{-6}\text{mol/g}$, 而在硅酸盐矿物的表面的吸附量约为 $2.8\text{-}3.3 \times 10^{-6}\text{mol/g}$ 。

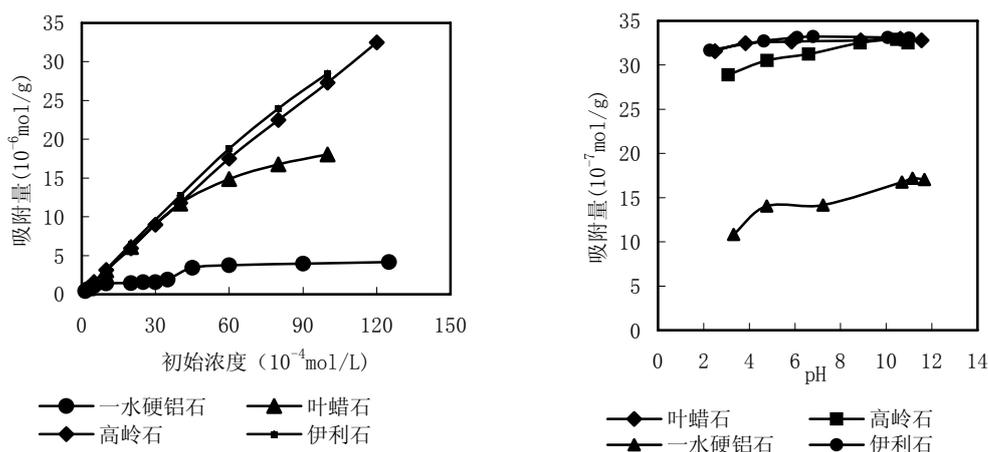


图 4-2. 季铵盐在铝-硅矿物表面的吸附量与初始浓度的关系

图 4-3. 季铵盐 DTAL ($1 \times 10^{-5}\text{mol}$) 在铝-硅矿物表面的吸附量与溶液 pH 值的关系

吸附量测试结果表明, 在任何 pH 值或捕收剂浓度的条件下, 季铵盐捕收剂在硅酸盐矿物表面上的吸附量均大于在一水硬铝石表面的吸附量。因而, 在季铵盐捕收剂的作用下, 硅酸盐矿物比一水硬铝石具有更好的疏水性, 也即季铵盐对硅酸盐矿物的捕收性能大于对一水硬铝石的捕收性能。

4.2.2 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面吸附机理的红外光谱分析

4.2.2.1 季铵盐的吸附

与季铵盐 DTAL 作用后的高岭石和一水硬铝石的红外光谱见图 4-4。在 DTAL 的谱线上， 2856 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 处为 C-H 键的非对称和对称伸缩振动吸收峰。与季铵盐 DTAL 作用后的矿物的红外光谱图上同样出现了这两个较强的吸收峰，但未发生明显的化学位移，表明季铵盐 DTAL 与一水硬铝石或高岭石之间的作用是一种物理作用。

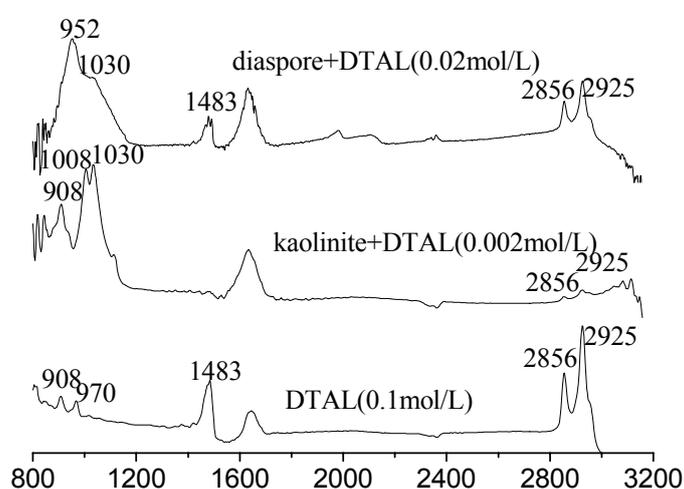


图 4-4 与季铵盐 DTAL 作用后的一水硬铝石和高岭石的红外光谱图

4.2.2.2 十二胺的吸附

十二胺的红外光谱结果告诉我们， 2849 cm^{-1} 和 2917 cm^{-1} 为 CH_3 和 CH_2 的非对称和对称伸缩振动峰^[30]。与十二胺 (DDA) 作用前后的高岭石和一水硬铝石的红外光谱见图 4-5。从图中可以看到，与十二胺作用后，高岭石的红外光谱图上出现了较弱的 2850 cm^{-1} 和 2923 cm^{-1} 的吸收峰，一水硬铝石的红外光谱图上同样出现了 2849 cm^{-1} 和 2922 cm^{-1} 的吸收峰。表明：十二胺在高岭石和一水硬铝石表面发生了吸附作用，但是，吸收峰的位置并未发生明显改变，因此，十二胺在一水硬铝石和高岭石表面的吸附主要是一种物理作用，蒋昊^[109]等报道了相似的实验结果。从图中还可以看出， CH_3 和 CH_2 在高岭石表面的伸缩振动峰的强度低于在一水硬铝石表面产生的强度，根据红外光谱的定量分析原理^[110]可以知道，

十二胺在高岭石表面的吸附量低于在一水硬铝石表面的吸附量,从而说明,十二胺更容易在一水硬铝石表面产生吸附。

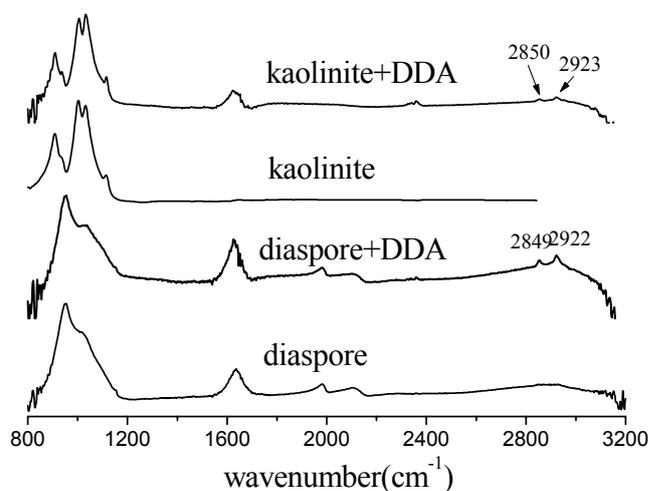


图 4-5 与十二胺(2×10^{-3} mol/L)作用后的一水硬铝石和高岭石的红外光谱图 (pH=5.0-6.5)

以上只考察了十二胺或季铵盐 DTAL 与一水硬铝石和高岭石两种矿物之间的作用,结果表明,阳离子捕收剂与矿物之间的作用主要是一种物理作用,十二胺在矿物表面的吸附还存在着一定的氢键作用。伊利石和叶蜡石同样为层状铝硅酸盐矿物,它们与十二胺或季铵盐 DTAL 之间的作用机理相似于高岭石与捕收剂之间的作用机理。

4.2.3 阳离子捕收剂在铝-硅矿物表面吸附机理的量子动力学模拟

4.2.3.1 矿物晶体结构与捕收剂分子结构的建立

高岭石、伊利石和叶蜡石主要沿(001)面断裂^[2],因此,模型的构建主要考虑硅酸盐矿物的(001)面,也即硅氧四面体层和铝氧八面体层,为了区别,分别将硅氧四面体层和铝氧八面体层标记为(001)面和(00-1)面;一水硬铝石属于铝氧八面体的双链状结构,同样是由铝氧八面体组成的含铝氧化物,因此,(00-1)面的模拟计算结果同样适用于一水硬铝石。

模拟计算所采用的晶体结构来自于 C² 工作站上的高岭石晶体结构,利用 Surface Builder 模块和 Crystal builder 模块,对高岭石的晶体结构从(001)面进行解离、构造。用 Build 菜单下面的 3D-Sketcher 面板对解离后的晶体结构

进行完善，得到以铝氧八面体层为基本单元的晶体结构，其俯视图和侧视图分别见图 4-6 和图 4-7；同时也构建了以硅氧四面体层为基本单元的晶体结构，其俯视图和侧视图分别见图 4-8 和图 4-9。

用 Build 菜单下面的 3D-Sketcher 面板进行捕收剂分子结构设计，得到季铵盐阳离子，它们的结构和原子编号分别见图 4-10。

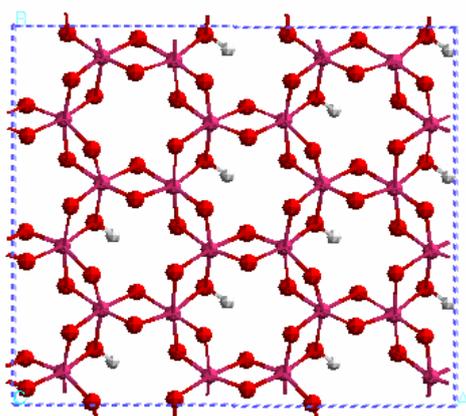


图 4-6. 铝氧八面体层晶体结构的俯视图

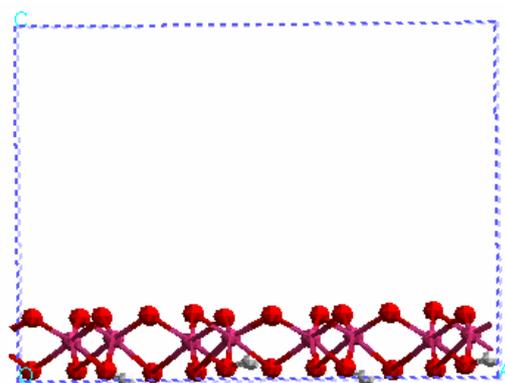


图 4-7. 铝氧八面体层晶体结构的侧视图

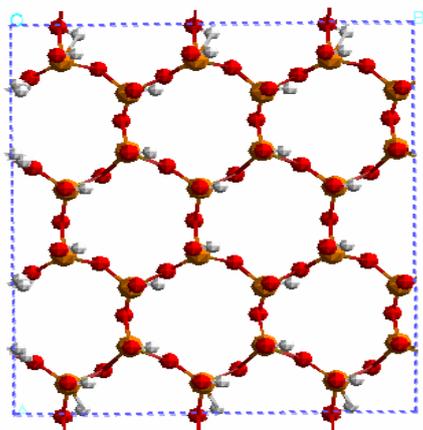


图 4-8. 硅氧四面体层结构的俯视图

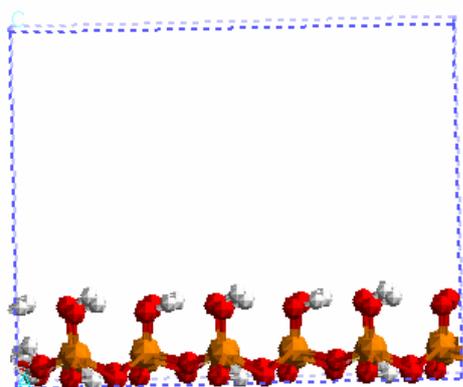


图 4-9. 硅氧四面体层结构的侧视图

4.2.3.2 季铵盐极性基的空间张力

阳离子表面活性剂通过静电作用与粘土矿物表面的负电荷活性中心发生吸附^[111]，图 4-4 的红外测试结果也表明，季铵盐在矿物表面通过静电作用发生吸附。因此，这里利用量子化学工作站对季铵盐阳离子静电作用进行了研究。工作站的模拟结果告诉我们，当季铵盐阳离子与一个负电荷中心在静电作用力下发生作用后，达到稳定状态的结构见图 4-11。与负电荷中心作用前后的季铵盐阳离子

部分结构参数见表 4-1。

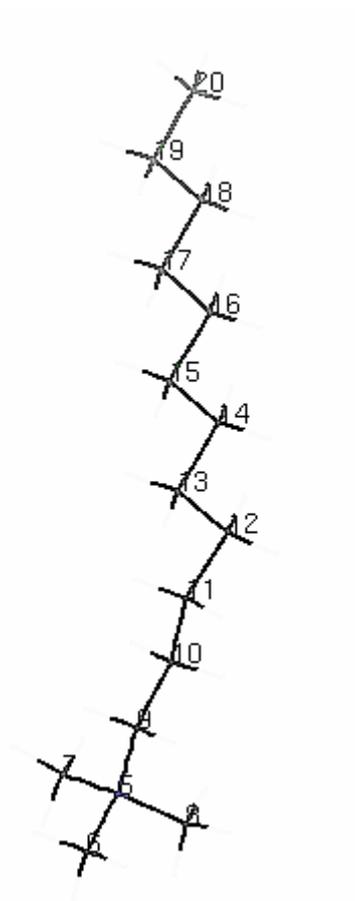


图 4-10 季铵盐极性基的结构 (A)

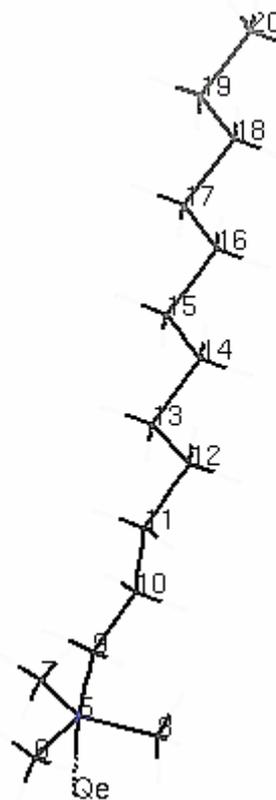


图 4-11. 季铵盐阳离子极性基与负电荷中心作用后的结构 (B)

表 4-1 季铵盐极性基的结构参数

极性基结构	键	键长 (nm)	键角	角度 $^{\circ}$ C
(A)	C6-N5	0. 13560	\angle C6-N5-C9	109. 8551
	C7-N5	0. 13479	\angle C7-N5-C9	110. 0986
	C8-N5	0. 13505	\angle C8-N5-C9	110. 4281
	C9-N5	0. 13700		
(B)	Qe-N5	0. 16512		
	C6-N5	0. 13513	\angle C6-N5-C9	97. 9147
	C7-N5	0. 13455	\angle C7-N5-C9	98. 0165
	C8-N5	0. 13514	\angle C8-N5-C9	94. 2454
	C9-N5	0. 13542		

从图 4-10 和 4-11 以及表 4-1 的数据可以看出：季铵盐阳离子的极性基在与负电荷中心发生作用后，与氮原子相连的三个甲基在结构上向长碳链端靠近，表现为 $\angle C6-N5-C9$ 、 $\angle C7-N5-C9$ 和 $\angle C8-N5-C9$ 减小。任何一个分子都将以能量最低的状态存在，季铵盐阳离子极性基在水溶液中能量最低状态的结构见图 4-10，当季铵盐阳离子通过静电力或范德华力与负电性的离子、表面或活性位发生作用后，其分子结构要发生改变，以满足能量最小化状态。C-N 键是 σ 键，在不同的化学环境中能够沿单键发生旋转和扭转作用，引起极性基结构发生改变，其几何结构见图 4-11。

当季铵盐阳离子与负电荷中心作用后，在静电力作用下，整个极性基处于高能量状态，为使极性基尽量处于能量较低的状态，极性基上的三个甲基向长碳链方向发生扭转。从而在极性基结构的内部产生一种使发生扭转的基团或原子回复到其原来状态的作用力，即空间张力 E_s ，其大小可用公式表示为：

$$E_s = E_{(\theta)} + E_{(\phi)} + E_{(r)} + E_{(d)} \dots\dots\dots (4-5)$$

$E_{(\theta)}$ 是键角张力 $E_{(\phi)}$ 是扭转张力 $E_{(r)}$ 是拉伸张力 $E_{(d)}$ 是非键张力。

由此看出，季铵盐阳离子与矿物表面发生作用时，必然产生一定的空间张力。而这种空间张力只有被其它形式的作用力平衡后，才能使季铵盐极性基的结构较为稳定。一水硬铝石与铝土矿中的其它硅酸盐矿物均是氧化矿，矿物表面的定位离子是氢离子或氢氧根离子，也就是说，矿物表面上存在有一定的负电位或相应的负电荷中心，使得季铵盐极性基能够在静电力作用下克服极性基内部的空间张力，发生结构扭转，形成静电力-空间张力平衡，而使得季铵盐阳离子在矿物表面发生吸附。

Lei Huang^[112]等利用荧光光谱和椭圆对称技术研究了阳离子季铵盐在 Al_2O_3/H_2O 界面上的吸附以及表面活性剂在界面上的结构。正如所预料的那样，阳离子表面活性剂在负电性的固体表面发生显著吸附，然而在较低浓度的条件下，吸附过程与脱附过程是不可逆的，脱附滞后于吸附，它们的机理存在一定的差别。Lei Huang^[112]用能垒对这种现象进行了解释。在表面活性剂在固体表面发生吸附时，由于存在能垒，使得吸附速度较慢，并且在固体表面形成半胶束的浓度要求较高。只有在较高的静电作用能足以克服能垒时，表面活性剂在表面发生吸附。这种“能垒”的概念和上述空间张力的说法在一定程度上是一致的，也就是说，季铵盐在吸附过程中因为存在空间张力而使得它的吸附相应的产生能垒，并且这种“能垒”或空间张力需要足够大的静电力来克服，才能使得捕收剂产生稳定吸附。

4.2.3.3 季铵盐在矿物 (00-1) 面和 (001) 面吸附的强度与形态

利用 SORPTIVE TOOLS 面板对季铵盐阳离子在矿物 (00-1) 面和 (001) 面的吸附过程进行了模拟计算。模拟计算的条件见图 4-12。

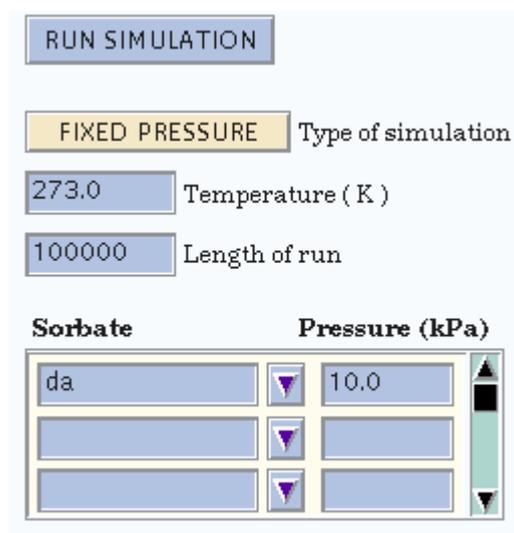


图 4-12. 吸附的模拟条件

图 4-13、图 4-14、图 4-15 和图 4-16 分别给出了阳离子季铵盐捕收剂在铝氧八面体层的 (00-1) 面和硅氧四面体层的 (001) 面上的吸附量和吸附能, 以及在 (00-1) 面和 (001) 面上的吸附结构形态。

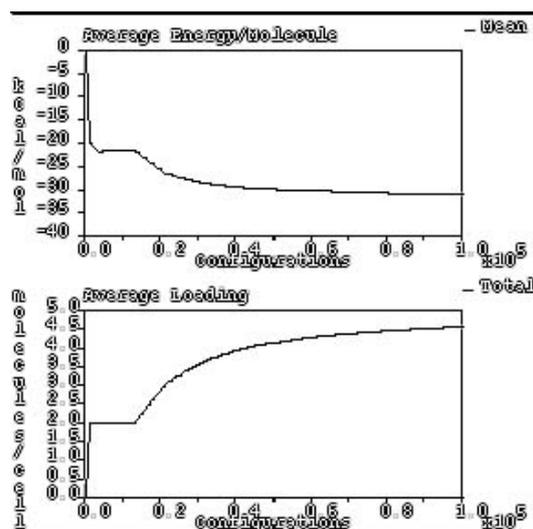


图 4-13 季铵盐在铝氧八面体层上的吸附量和吸附能

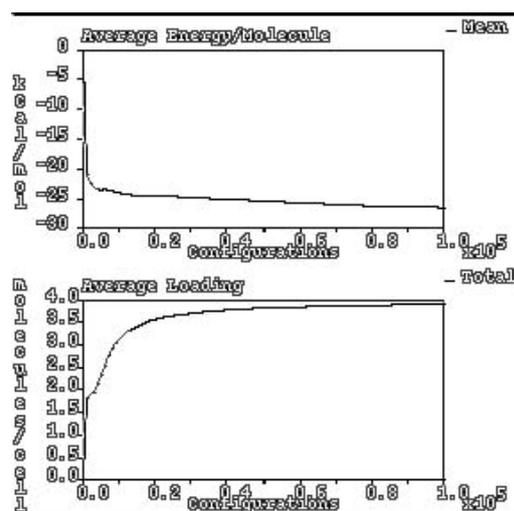


图 4-14. 季铵盐在硅氧四面体层上的吸附量和吸附能

从图 4-13 可以看到, 季铵盐阳离子在铝氧八面体层上的吸附首先是快速增加, 当模拟步骤约为 1000 时, 捕收剂分子的吸附不再增大, 而在很长的一段模拟步骤范围内保持吸附量不变, 直到模拟步骤约为 17000 时, 捕收剂分子的吸附才开始缓慢上升。可以看出, 模拟计算的结果与吸附量测试结果具有较好的一致性。季铵盐捕收剂分子在矿物表面发生吸附时, 由于极性基的 C-N δ 键发生扭转而需要克服相应的能垒, 也即克服分子结构内部一定的空间张力。只有在足够大的静电作用力下, 季铵盐极性基才能在矿物表面发生稳定吸附。因此, 我们认为图 4-13 中的吸附平台是由于季铵盐捕收剂分子在矿物表面发生吸附时的静电引力不足以克服空间张力的原因。当季铵盐捕收剂的浓度非常低时, 捕收剂分子在矿物表面能形成吸附密度非常低的单分子物理吸附; 随着捕收剂分子浓度的增加, 由于空间张力的存在, 阻止了捕收剂分子的进一步吸附, 从而在吸附曲线上存在一吸附平台; 进一步增加捕收剂的浓度, 则可能达到捕收剂分子的临界胶束浓度而造成捕收剂分子的团聚和缔合, 从而促进捕收剂分子在矿物表面的再次吸附。

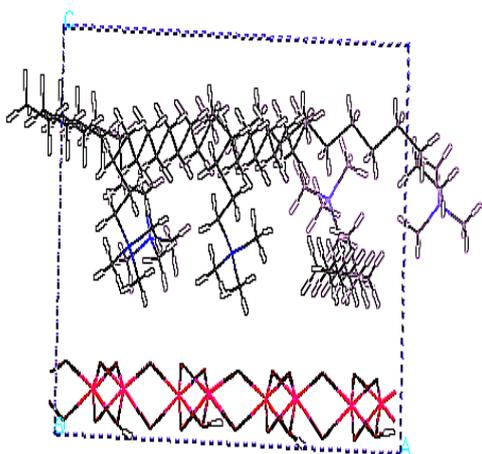


图 4-15. 季铵盐在铝氧八面体层上的吸附结构形态图

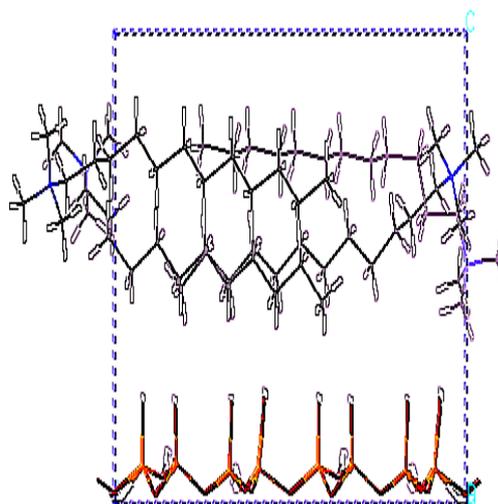


图 4-16. 季铵盐在硅氧四面体层上的吸附结构形态图

从图 4-14 可以看到, 季铵盐阳离子在硅氧四面体层上的吸附随着模拟步骤的增大而上升。与季铵盐捕收剂在一水硬铝石表面吸附不同的是, 在模拟吸附量曲线上几乎看不到吸附平台的出现, 这就表明, 季铵盐捕收剂分子在硅氧四面体层上的吸附所受的阻力较小。当季铵盐分子在矿物表面发生吸附时, 单分子极性基结构发生改变所需要克服的空间张力在一定程度上是一定的, 那么, 季铵盐在

表面吸附所受阻力较小的原因就是季铵盐与含硅矿物表面之间产生了较大的静电引力。

同样的，从图 4-15 和图 4-16 也可以看到，季铵盐在含铝矿物表面的吸附形态较疏松，在离矿物表面较近的区域吸附较少；而在含硅矿物表面形成双层吸附，并且在离矿物表面较近的区域吸附量较大。说明季铵盐在含铝矿物表面的吸附较少，而在硅矿物的表面矿物的吸附密度大。因此，季铵盐对含硅矿物具有较好的捕收性，而对一水硬铝石的捕收性能较差，这与浮选结果一致。

4.3 阳离子捕收剂与铝-硅酸盐矿物表面的静电作用

十二胺对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的 zeta 电位的影响与溶液 pH 值的关系分别见图 4-17~4-20。一水硬铝石的零电点 (PZC) 为 pH6.2，由图 4-17 可知，当溶液 pH 值小于一水硬铝石的零电点时，十二胺略微增加一水硬铝石的 zeta 电位；当 pH 值大于 PZC 时，一水硬铝石的 zeta 电位显著增加，并且其电位随着十二胺浓度的增加而相应的增加，而在 pH=10 的附近，一水硬铝石的动电位出现一峰值。说明十二胺在酸性条件下在一水硬铝石的表面吸附并不太强，但在碱性条件下的吸附较为显著。溶液化学计算表明，在 pH=10 附近，十二胺溶液的活性组分分子-离子共聚物 $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度达到最大值。随着十二胺浓度的增加， $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度也相应增加，因此，一水硬铝石的动电位也随着增大。从图 4-18~4-20 可以看出，无论是在酸性条件下还是碱性条件下，十二胺对高岭石、伊利石和叶蜡石等硅酸盐矿物的 zeta 电位影响很小，说明十二胺在硅酸盐矿物表面的吸附很弱。动电位测试结果表明，十二胺在酸性条件下在一水硬铝石表面的吸附并不太高，而在碱性条件下吸附明显增强，相应的，一水硬铝石的浮选回收率也跟着增加；十二胺在硅酸盐矿物表面的吸附较弱，从而对硅酸盐矿物的捕收性能较差，这与浮选试验结果一致。

图 4-17 也给出了季铵盐对一水硬铝石 zeta 电位的影响与溶液 pH 值的关系，图中表明，季铵盐 DTAL 对一水硬铝石的 zeta 电位影响较小，说明阳离子捕收剂季铵盐 DTAL 在一水硬铝石的表面吸附很弱。图 4-18~4-20 表明了季铵盐捕收剂的作用下，高岭石、伊利石和叶蜡石的 zeta 电位在整个 pH 值范围内向正方向增加，说明阳离子季铵盐 DTAL 在其表面发生了较强的吸附，引起矿物表面疏水上浮，见图 3-14~3-16。

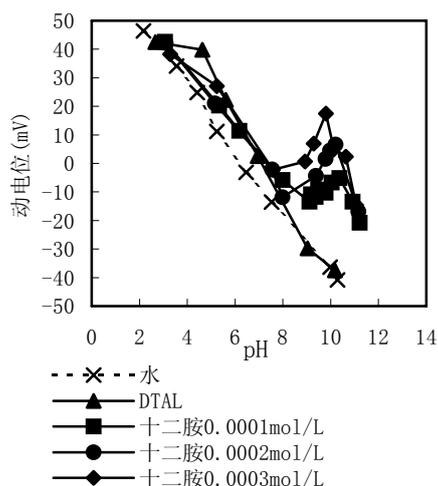


图 4-17 一水硬铝石的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系

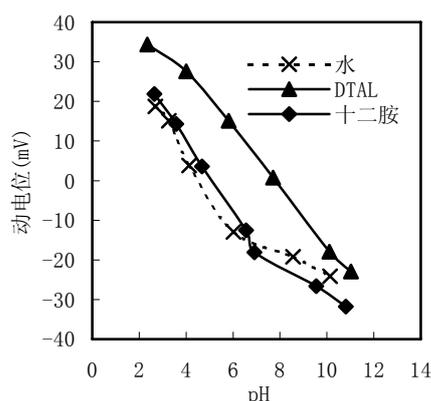


图 4-18 高岭石的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系 (十二胺: 2×10^{-4} mol/L, DTAL: 4×10^{-4} mol/L)

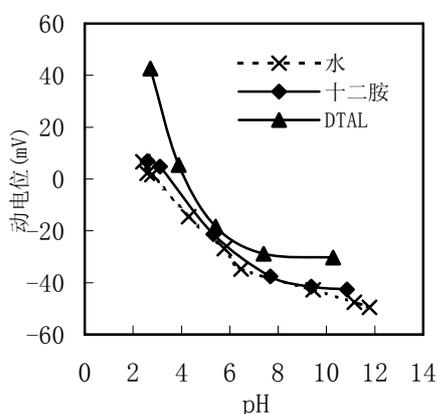


图 4-19 叶蜡石的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系 (十二胺: 2×10^{-4} mol/L, DTAL: 4×10^{-4} mol/L)

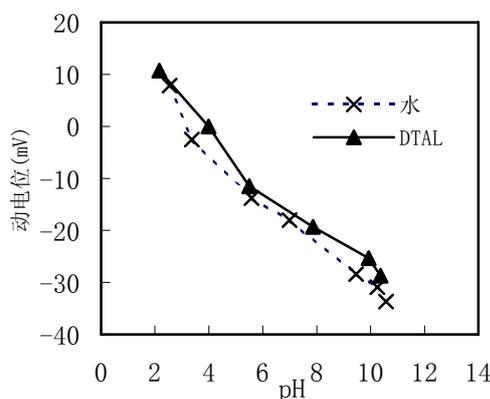


图 4-20 伊利石的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系 (十二胺: 2×10^{-4} mol/L, DTAL: 4×10^{-4} mol/L)

4.4 季铵盐与硅酸盐矿物之间的阳离子交换作用

硅酸盐矿物具有一定的阳离子交换容量,而其它非硅酸盐矿物的阳离子交换容量几乎可以不考虑。一水硬铝石的结构中 O^{2-} 和 OH^- 共同呈六方最紧密堆积, Al^{3+} 充填其 1/2 的八面体空隙,颗粒内部的离子难以扩散至矿物表面和溶液中。因此,对一水硬铝石的阳离子交换容量进行忽略,而只考察层状硅酸盐矿物的阳离子交换作用。

采用化学分析的方法对矿浆溶液中的无机金属阳离子浓度进行了化学分析。

在加入季铵盐 DTAL 前后, 高岭石矿浆中部分阳离子浓度变化结果列于表 4-2, 表中以 C_1 表示高岭石矿浆上清液中阳离子浓度, 以 C_2 表示与 DTAL 作用后高岭石矿浆上清液中阳离子浓度。结果表明: 在加入 DTAL 后, 上清液中阳离子浓度显著上升, 并且阳离子浓度增加的顺序为: $Mg^{2+} > Ca^{2+} > K^+ > Na^+$ 。上清液中的无机金属阳离子浓度的增加来源于矿物, 也即季铵盐对硅酸盐矿物的阳离子交换作用。表 4-2 的数据表明, 季铵盐对金属阳离子有一定的阳离子交换作用, 同时也表明, 季铵盐对二价金属阳离子的交换能力大于对一价离子的交换能力。

表 4-2 高岭石矿浆在加入 DTAL 前后部分离子浓度 (mg/L)

矿浆溶液中离子	C_1	C_2	$\Delta C = C_2 - C_1$
K^+	4.3	7.1	2.8
Na^+	3.1	3.6	0.5
Mg^{2+}	2.6	10.4	8.8
Ca^{2+}	2.3	7.9	5.6

高岭石属层状晶体结构, 在硅氧四面体层上存在 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的类质同象取代作用, 造成晶体结构内部的电荷不平衡, 体积较小的碱金属阳离子填充在相应的晶格, 起到电荷补偿作用。在晶体结构层中, 层与层之间是靠弱的范德华作用力连接起来的, 在水溶液中, 硅酸盐矿物具有一定的膨胀性^[113], 使得层间距增大, 晶层中的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等小体积无机金属阳离子就可能向溶液中发生扩散, 使得溶液中有一定浓度的无机金属阳离子的存在, 见 C_1 , 由于晶格中金属阳离子的对外扩散, 造成颗粒内部的正电荷空位。当向高岭石矿浆中加入季铵盐阳离子后, 由于季铵盐离子中疏水碳链的存在和离子的表面活性, 季铵盐极性基向界面发生富集。由于矿物颗粒内部存在正电荷空位, 也即矿物颗粒带负电, 使得季铵盐阳离子可通过静电作用力在矿物/水界面发生吸附, 同时起到平衡内部的正电荷空位的作用, 也进一步促进高岭石晶体结构内部的碱金属阳离子的扩散, 见 C_2 。由此表明, 季铵盐阳离子在矿物表面的吸附除了静电作用外, 同时还存在着阳离子交换的吸附作用。同样的, 据报道, 阳离子表面活性剂在海泡石表面的吸附存在着阳离子交换吸附的作用机理^[114]。阳离子交换的吸附作用实际上也可以看作是一种静电作用, 使得高岭石表面与季铵盐捕收剂的静电力大为增强, 以致足够大到可以克服极性基的空间张力, 使得季铵盐能够顺利在硅酸盐矿物表面发生稳定吸附, 而未表现出明显的能垒现象。伊利石和叶腊石与高岭石一样, 均为层状硅酸盐矿物, 它们与季铵盐的作用机理类似于高岭石。季铵盐阳离子 DTA^+ 与层状硅酸盐矿物的阳离子交换作用可用图 4-21 表示。

而一水硬铝石表面由于没有阳离子交换作用, 使得一水硬铝石与季铵盐极性

基之间的作用力小于极性基在矿物表面达到稳定吸附的空间张力，因此，季铵盐不能在一水硬铝石表面形成稳定吸附，从而，季铵盐极性基在一水硬铝石表面的吸附表现出一定的能垒，并且吸附量较小。

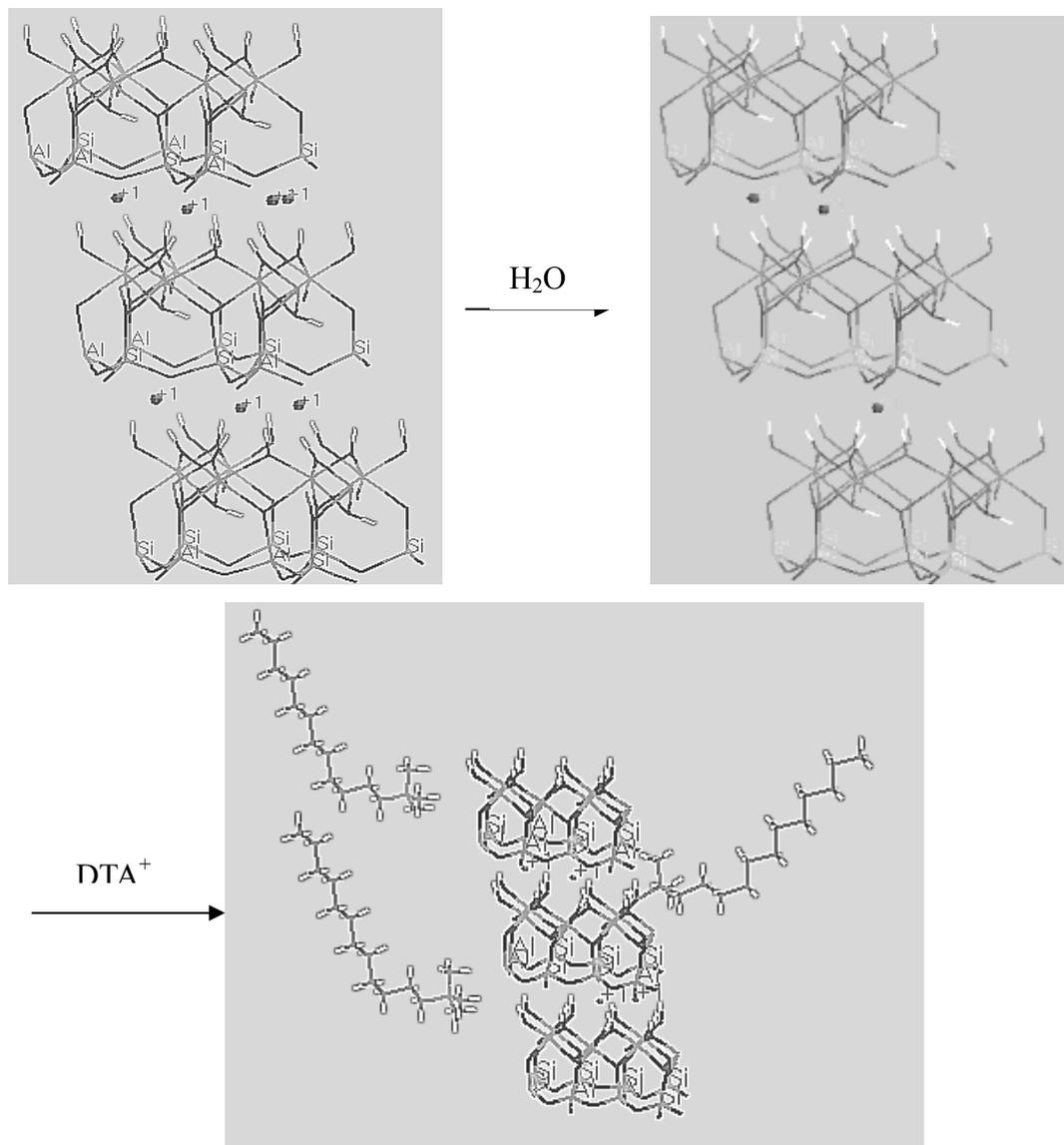


图 4-21 DTA⁺与层状硅酸盐矿物的碱金属阳离子的交换作用示意图

小结

本章研究了十二胺和季铵盐阳离子捕收剂与铝-硅矿物之间的作用机理，结论如下：

- 1 十二胺组分在酸性条件下，主要以阳离子组分 RNH_3^+ 和 $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$ 为主，它们与一水硬铝石通过静电力发生作用，并略微增加矿物的动电位，使得一水硬铝石具有一定的可浮性。在 pH9.6 附近， $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 的浓度达到最大值，一水硬铝石的动电位和浮选回收率在 pH9.6 附近也相应的出现峰值，红外光谱测试表明，十二胺在一水硬铝石表面的吸附除了静电作用的物理吸附外，还有一定的氢键作用力存在，使得胺分子和 $\text{RNH}_3^+ \cdot \text{RNH}_2(\text{aq})$ 在矿物表面产生显著吸附，从而提高一水硬铝石的浮选回收率。当 pH 值大于 9.6 以后，开始出现十二胺分子或沉淀，一水硬铝石的可浮性降低。十二胺 RNH_3^+ 和 $(\text{RNH}_3^+)_2^{2+}$ 组分对硅酸盐矿物的电位有一定的影响，从而对硅酸盐矿物在酸性条件下有一定的捕收性能，红外光谱表明，它们之间是一种静电的物理作用。但是，在碱性条件下，十二胺对硅酸盐矿物的作用非常弱，电位影响很小，使得硅酸盐矿物的可浮性较差。
- 2 季铵盐捕收剂的活性组分是季铵盐阳离子。它通过一种静电的物理作用在矿物表面发生吸附。吸附量测试和模拟计算均表明，季铵盐在一水硬铝石表面形成双平台形式的吸附，其吸附量较低，对一水硬铝石的动电位影响很小，因而季铵盐对一水硬铝石的捕收性能较差；季铵盐在硅酸盐矿物的表面发生显著吸附，并显著提高硅酸盐矿物的动电位，从而对硅酸盐矿物表现出较好的捕收性能。
- 3 量子化学计算表明，季铵盐在矿物表面发生吸附作用时，需要克服由于极性基结构的改变而在分子内出现的空间张力。当静电吸引力和空间张力达到平衡时，季铵盐在矿物表面达到稳定吸附。对于硅酸盐矿物而言，由于小体积的无机金属阳离子向水溶液发生扩散，矿物颗粒形成正电空位而具有较高的负电位，使得季铵盐与硅酸盐矿物之间产生较强的静电作用力，足以克服季铵盐极性基结构的空张力的空间张力而在硅酸盐矿物表面发生显著吸附，并形成季铵盐与矿物颗粒内部的小体积阳离子的交换吸附作用。一水硬铝石由于不具有阳离子交换的能力，表面与季铵盐之间的静电作用力较弱，不足以克服空间张力的空间张力而形成稳定吸附。

第五章 无机调整剂对铝-硅矿物浮选性能的影响

矿物的化学组成和晶体结构决定了矿物表面的物理化学性质,从而决定了矿物的可浮性,这是内在原因。当用阳离子捕收剂反浮选铝土矿时,铝硅矿物之间的可浮性差距太小,特别是十二胺体系中,一水硬铝石比硅酸盐矿物具有更好的可浮性,这就要求有高效的调整剂来抑制一水硬铝石或活化硅酸盐矿物的浮选。添加调整剂,使之与矿物表面作用,增加或减少矿物表面的活性位的数量,从而增强或减弱捕收剂与矿物之间的作用。因此,在季铵盐 DTAL 或十二胺捕收剂体系下,调整剂的选择具有非常重要的意义。

常用的无机调整剂或分散剂有六偏磷酸钠、多聚磷酸钠、焦磷酸钠、氟硅酸钠、氟硅酸铵、氟化钠、硅酸钠、碳酸钠、硫化钠、氢氧化钠、盐酸和部分无机盐等。它们对矿物的主要作用表现为:①在矿物表面形成亲水性化合物薄膜、离子吸附膜或亲水性胶粒;②解吸矿物表面的捕收剂;③增加或减少矿物表面的捕收剂活性位;④改变矿浆的离子、分子组成。

本章主要研究了一些常用的无机调整剂对单矿物浮选行为的影响,为铝土矿反浮选脱硅的高效调整剂的选择及浮选工艺条件提供理论依据。

5.1 十二胺为捕收剂无机调整剂对铝-硅矿物浮选行为的影响

5.1.1 硅酸钠对铝-硅矿物浮选性能的影响

用十二胺 ($2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 作捕收剂,硅酸钠对铝土矿中各主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石浮选回收率的影响与 pH 值的关系分别见图 5-1 和 5-2。可以看出,用十二胺作捕收剂,硅酸钠对一水硬铝石的浮选回收率在试验范围内未发生明显变化,而对硅酸盐矿物的浮选有一定的影响。在酸性或强酸性条件下,硅酸钠轻微的活化了硅酸盐矿物(高岭石、伊利石和叶蜡石)的浮选,而在碱性条件下,对它们的浮选均有一定的抑制作用。因此,在用十二胺

作捕收剂的铝土矿反浮选体系中,硅酸钠在酸性条件下对硅酸盐矿物浮选的活化作用有限且碱性条件下抑制矿物的浮选。

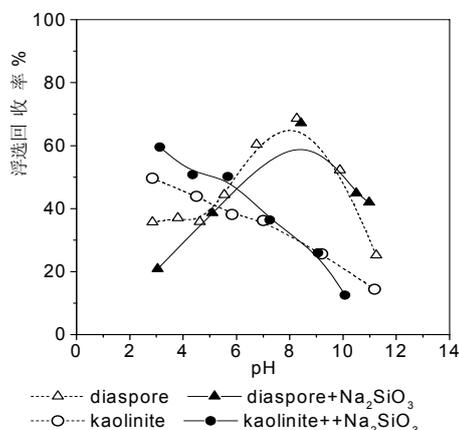


图 5-1. 十二胺 ($2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 作捕收剂, 硅酸钠对一水硬铝石和高岭石浮选回收率的影响与 pH 值的关系

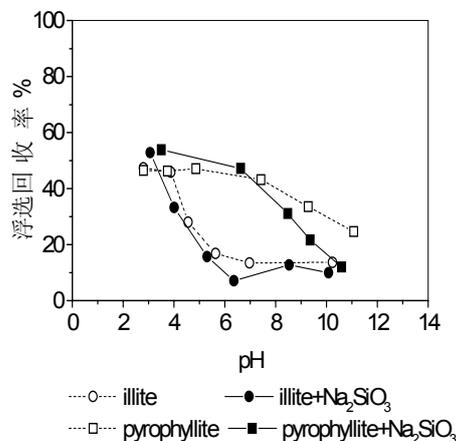


图 5-2. 十二胺 ($2 \times 10^{-4} \text{mol/L}$) 作捕收剂, 硅酸钠对伊利石和叶蜡石浮选回收率的影响与 pH 值的关系

5.1.2 氟化钠对铝-硅矿物浮选的影响

在十二胺体系下,氟化钠对铝土矿中主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选性能的影响见图 5-3 和图 5-4。由图可见,在十二胺浮选体系,氟化钠对一水硬铝石的浮选有一定的抑制作用。氟化钠在 pH 值小于 9 的宽 pH 范围内,活化高岭石的浮选,在强碱性条件下的作用不明显。对伊利石和叶蜡石的浮选影响不大。可见,用十二胺作捕收剂,用氟化钠作调整剂,在碱性条件下,氟化钠不仅抑制了一水硬铝石的浮选,而且也抑制了伊利石和叶蜡石的浮选,为了达到硅酸盐矿物与一水硬铝石分离的目的,强酸性条件是必要的,但是,强酸性条件容易引起设备的腐蚀,对浮选工艺的设备有较高的要求。因此,十二胺体系中,氟化钠不适合用作铝土矿反浮选的调整剂。

5.1.3 调整剂 SFL 对铝-硅矿物浮选行为的影响

用十二胺作捕收剂,调整剂 SFL 对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选回收率的影响与 pH 值的关系见图 5-5 和图 5-6。从图中可以看出,SFL 在强酸性条件下,对高岭石、伊利石和叶蜡石均有一定的活化作用,而对一水硬铝石的浮选表现出一定的抑制作用。碱性条件下,SFL 对各种单矿物浮选的影响不明显。

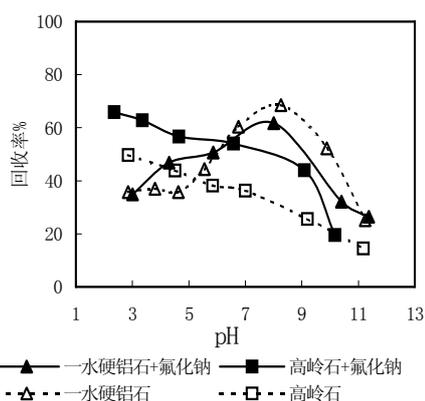


图 5-3. 十二胺 (2×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对一水硬铝石和高岭石的浮选性能的影响与 pH 值的关系

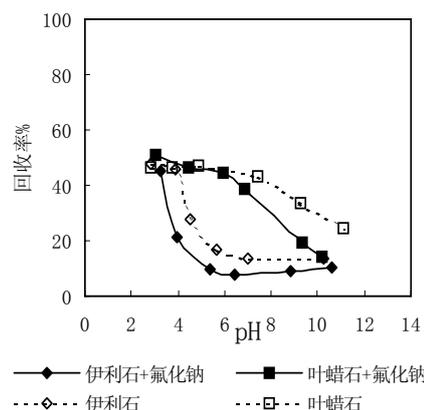


图 5-4. 十二胺 (2×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对伊利石和叶蜡石的浮选性能的影响与 pH 值的关系

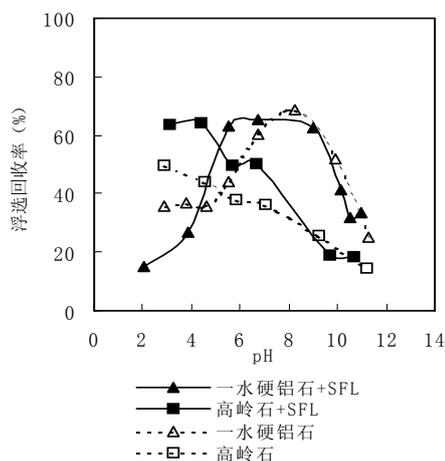


图 5-5. 十二胺 (2×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, SFL 对一水硬铝石和高岭石的浮选性能的影响与 pH 值的关系

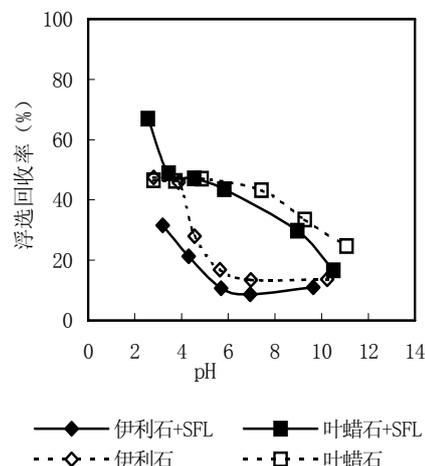


图 5-6. 十二胺 (2×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, SFL 对伊利石和叶蜡石的浮选性能的影响与 pH 值的关系

5.1.4 磷酸盐对铝-硅矿物浮选行为的影响

用十二胺作捕收剂, 磷酸三钠对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选性能的影响见图 5-7 和图 5-8。从图中可看到, 正磷酸盐在弱酸性条件下活化了一水硬铝石的浮选; 在整个 pH 值范围内活化了高岭石的浮选, 在中性条件下, 活化作用更为明显; 正磷酸盐对伊利石和叶蜡石的浮选影响不大。

在十二胺捕收剂体系中, 不同聚合度的六偏磷酸钠(sodium hexmetaphosphate, 缩写为 SHMP)对铝土矿中各主要组成矿物的浮选的影响与溶液 pH 值的关系分别见图 5-9 和 5-10。六偏磷酸钠是一种链状聚合物, 其聚合度不定, 本

文中以 SHMP_M(n)表示聚合度为 n 的六偏磷酸钠。采用一种端基单次滴定-光度法测定聚磷酸盐的聚合度的新方法^[115], 测得试验中所使用的六偏磷酸钠的平均聚合度分别为 9、47、60 和 65, 分别将它们表示为 SHMP_M(9)、SHMP_M(47)、SHMP_M(60) 和 SHMP_M(65)。

从图 5-9 可以看出, SHMP_M(9)在酸性条件下强烈活化一水硬铝石和高岭石的浮选, 而在碱性条件下抑制一水硬铝石和高岭石的浮选, 随着 pH 值的增大, 浮选回收率下降。SHMP_M(9)是聚合度比较低的但仍然具有链状结构的六偏磷酸钠。在酸性条件下, 与单体磷酸根离子相比, 其质子化程度较低, 但仍然带有一定的负电荷。因此, SHMP_M(9)及其水解组分在矿物表面的吸附显著降低矿物表面的负电位而促进阳离子捕收剂的吸附, 从而活化矿物的浮选; 碱性条件下, 虽然磷酸盐及其水解组分继续降低矿物表面的负电位, 但是, 由于捕收剂十二胺在碱性条件下, 形成水合分子或胺沉淀, 捕收剂与矿物表面的静电作用力减弱, 因此, 浮选回收率下降。

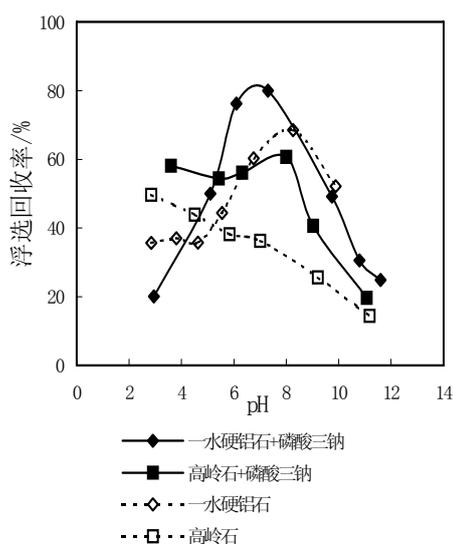


图 5-7. 磷酸三钠对一水硬铝石和高岭石可浮性的影响与溶液 pH 值的关系

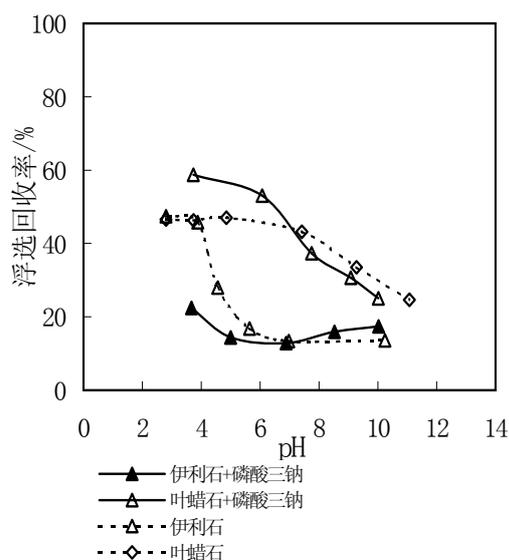


图 5-8. 磷酸三钠对伊利石和叶腊石可浮性的影响与溶液 pH 值的关系

随着聚合度的增加, 六偏磷酸钠对一水硬铝石的抑制作用增强。当其聚合度达到 47 时, 六偏磷酸钠在 pH=5~10 的范围内可完全抑制一水硬铝石, 进一步增加其聚合度, 六偏磷酸钠对一水硬铝石表现出强烈抑制作用的有效 pH 范围向酸性条件扩大。由此看出, 六偏磷酸钠在一水硬铝石表面发生吸附后, 由于六偏磷酸钠本身自带的高的负电荷, 从而使得一水硬铝石的表面呈负电性, 就有可能促进阳离子捕收剂的吸附, 如 SHMP_M(9)在酸性条件下活化一水硬铝石的浮

选。只有当六偏磷酸钠的链长足够大，在六偏磷酸钠自身的强亲水性的作用下，才能较好的抑制一水硬铝石的浮选，因此，聚合度的增加有利于对一水硬铝石的选择性抑制。从图 5-10 可以看出，SHMP_M(9)活化了高岭石的浮选，随着六偏磷酸钠聚合度的增加，碱性条件下对高岭石的抑制作用加强。但是较高聚合度的六偏磷酸钠在酸性条件下却活化了高岭石的浮选。对于六偏磷酸钠影响高岭石浮选的这种现象，我们可以从矿物的晶体结构及表面组分来定性分析，一水硬铝石表面全部为 Al-O(H)活性位，所有活性位与六偏磷酸钠发生作用的机会均等，而高岭石是由 Al-O 八面体层和 Si-O 四面体层构成的层状结构，破碎解理后，层面上可能存在不同性质的 Al-O 层表面和 Si-O 层表面，这两种表面由于化学性质的差异性，与六偏磷酸钠作用的先后顺序不同，从铝硅元素的电负性及六偏磷酸钠的化学性质方面来说，六偏磷酸钠更容易与铝发生作用。因此，与六偏磷酸钠作用后的高岭石可能仍然存在裸露的硅活性表面，阳离子捕收剂十二胺的吸附使其具有一定的可浮性。

由上可知，一定聚合度的六偏磷酸钠很好的抑制了可浮性较好的一水硬铝石，而在酸性条件下仍然可活化高岭石的浮选，有利于铝土矿反浮选脱硅。

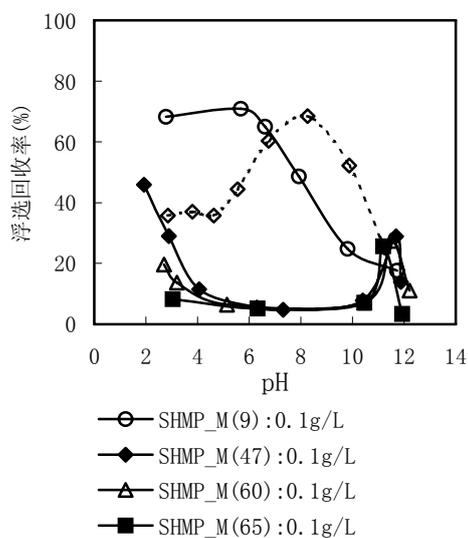


图 5-9.不同聚合度的六偏磷酸钠对一水硬铝石浮选性能的影响 (十二胺盐酸盐: 2×10^{-4} mol/L)

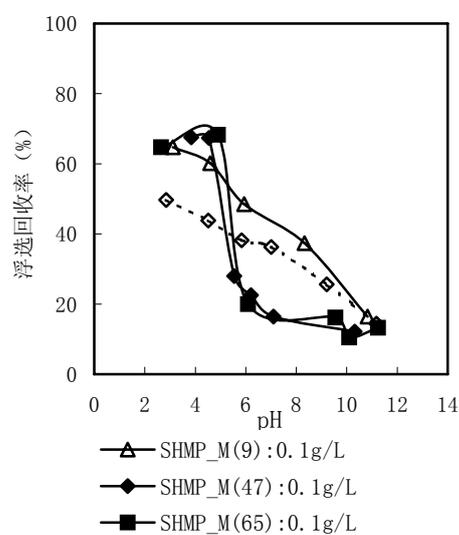


图 5-10.不同聚合度的六偏磷酸钠对高岭石浮选性能的影响 (十二胺盐酸盐: 2×10^{-4} mol/L)

为了进一步了解六偏磷酸钠对铝土矿浮选的影响，选用 SHMP_M(65)考察了六偏磷酸钠用量对矿物浮选性能的影响，试验结果见图 5-11。由图可知，随着六偏磷酸钠用量的增加，一水硬铝石和伊利石的浮选回收率下降，可浮性降低；叶

蜡石的浮选回收率未见明显变化；对于高岭石，浮选回收率先是增加，当六偏磷酸钠的用量超过 100mg/L 时，高岭石的浮选回收率开始显著下降。因此，在十二胺反浮选铝土矿的体系中，六偏磷酸钠调整剂的用量以 30~100mg/L 为最佳。

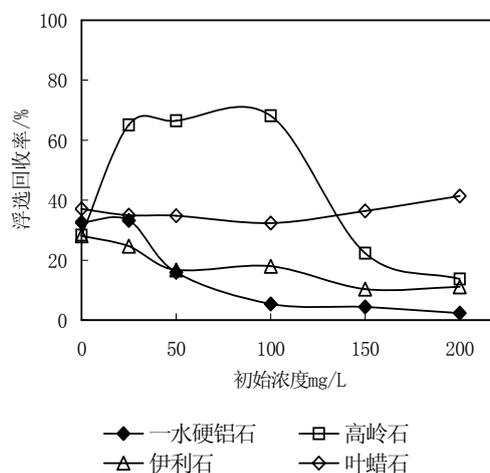


图 5-11. SHMP_M(65)的用量对单矿物浮选性能的影响
(pH=4.5-5.5)

5.2 季铵盐为捕收剂无机调整剂对铝-硅矿物浮选行为的影响

5.2.1 硅酸钠对铝-硅矿物浮选性能的影响

图 5-12 和 5-13 给出了季铵盐 DTAL 作捕收剂，硅酸钠对各单矿物浮选回收率的影响与矿浆 pH 值的关系。可以看出，在季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 捕收剂体系中，在硅酸钠的作用下，一水硬铝石的浮选回收率明显升高，并且随着矿浆 pH 值的增加而增加；高岭石的浮选回收率也有一定的增加，但是高岭石的浮选回收率随着矿浆 pH 值的增加而降低。这表明，硅酸钠活化了一水硬铝石和高岭石的浮选。对于伊利石和叶蜡石的浮选，硅酸钠表现为轻微的抑制作用。因此，在用季铵盐作捕收剂的铝土矿反浮选体系中，硅酸钠不适宜用作调整剂。

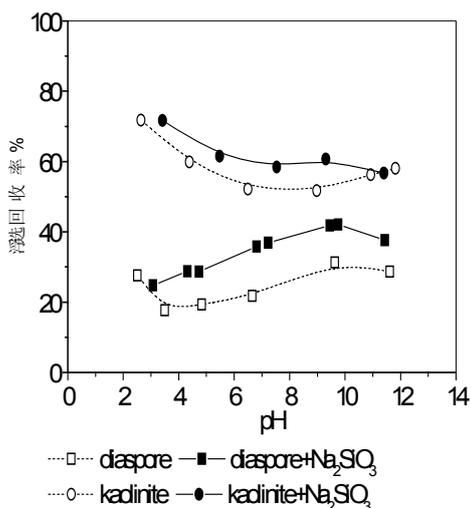


图 5-12. 季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 硅酸钠对一水硬铝石和高岭石浮选回收率的影响与 pH 值的关系

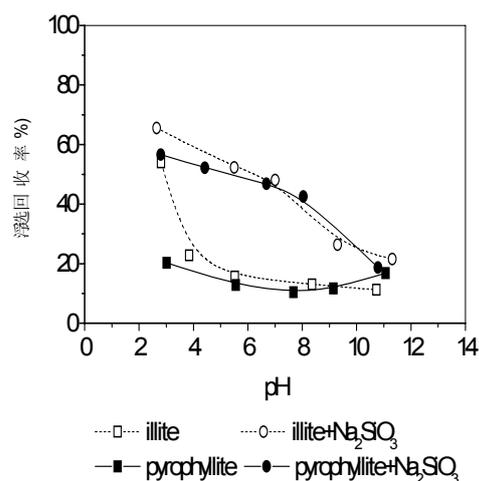


图 5-13. 季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 硅酸钠对伊利石和叶蜡石浮选回收率的影响与 pH 值的关系

5.2.2 氟化钠对铝-硅矿物浮选的影响

用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对铝土矿中主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选性能的影响与溶液 pH 值的关系见图 5-14~5-17。由图 5-14 可见, 季铵盐 DTAL 捕收剂对一水硬铝石的捕收性能差, 加入一定浓度的氟化钠调整剂后, 一水硬铝石的浮选回收率没有明显变化, 回收率仍然保持在较低水平, 说明氟化钠不影响季铵盐对一水硬铝石的浮选。图 5-15 表明, 季铵盐 DTAL 对高岭石具有较好的捕收性, 较低浓度的氟化钠能活化高岭石的浮选, 并且随着氟化钠浓度的升高, 活化性能明显变大, 高岭石的浮选回收率进一步增加。图 5-16 和图 5-17 表明, 较低浓度的氟化钠 (0.003 mol/L) 对伊利石和叶蜡石的浮选回收率的影响不太明显, 高浓度 (0.03 mol/L) 的氟化钠对伊利石和叶蜡石的浮选才表现出较好的活化作用。酸性条件下, 高浓度的氟化钠增加了叶蜡石的浮选回收率, 碱性条件下, 氟化钠对叶蜡石的活化作用更为显著, 高浓度的氟化钠对伊利石的活化作用更为明显。可浮性非常差的伊利石, 在 0.03 mol/L 的氟化钠作用下, 浮选回收率显著增加。这一点非常重要, 伊利石可浮性太差, 是影响反浮选脱硅技术的重要方面, 找到对伊利石具有选择性活化作用的调整剂对于铝土矿的反浮选具有重要意义。由上可知, 氟化钠明显活化了硅酸盐矿物的浮选, 而对一水硬铝石的浮选没有明显影响, 这与铝土矿反浮选的要求是一致的。因此, 用季铵盐作捕收剂, 氟化钠可以作为铝土矿反浮选脱硅的

活化剂。

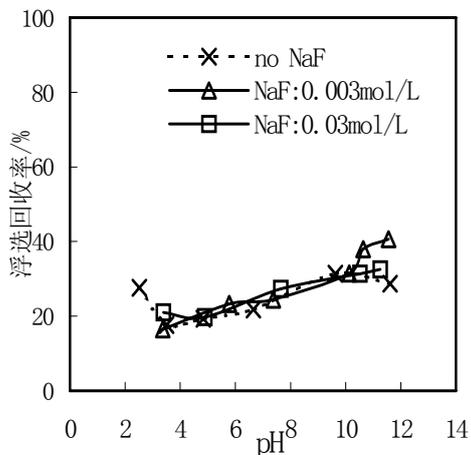


图 5-14. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对一水硬铝石可浮性的影响与 pH 值的关系

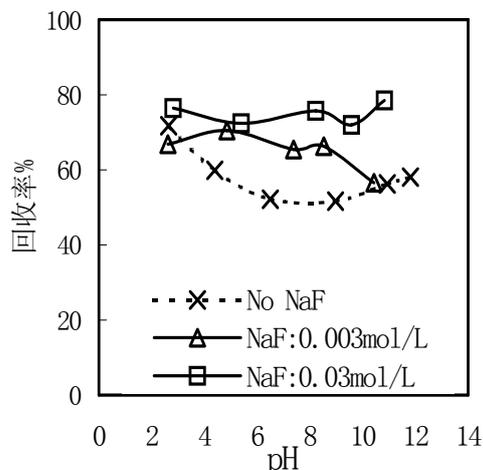


图 5-15. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对高岭石可浮性的影响与 pH 值的关系

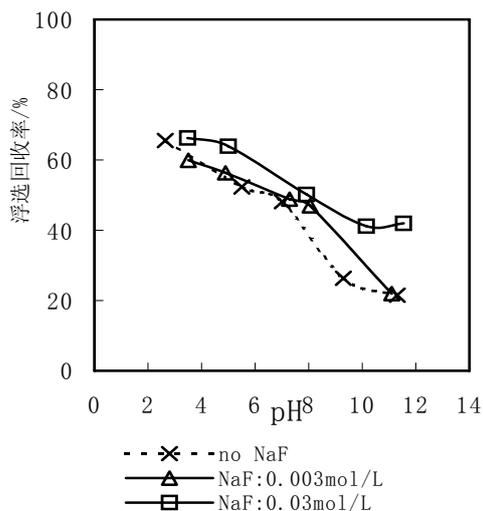


图 5-16. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对叶蜡石可浮性的影响与 pH 值的关系

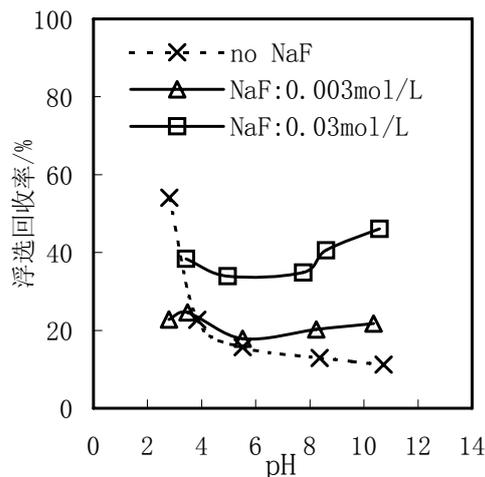


图 5-17. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 氟化钠对伊利石可浮性的影响与 pH 值的关系

5.2.3 调整剂 SFL 对铝-硅矿物浮选行为的影响

在季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 捕收剂体系下, SFL 对铝土矿中主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系见图 5-18~5-21。由图 5-18 可以看出, 在 DTAL 体系下, SFL 在酸性条件下, 对一水硬铝石浮选的影响不明显, 随着 pH 值的增大, 一水硬铝石的可浮性

显著上升，在 pH 值约为 10 时，达到最大值；SFL 浓度的增大对一水硬铝石的浮选没有明显的影响。由图 5-19~5-20 可见，低浓度的 SFL 对高岭石和伊利石的浮选有明显的活化作用，随着 pH 值的增大，活化作用增强，但低浓度的 SFL 对叶蜡石浮选的作用不明显。进一步增大 SFL 的浓度后，SFL 对硅酸盐矿物高岭石、伊利石和叶蜡石的浮选均产生强烈的活化作用，并且使得硅酸盐矿物在整个 pH 值范围内浮选回收率均较大。

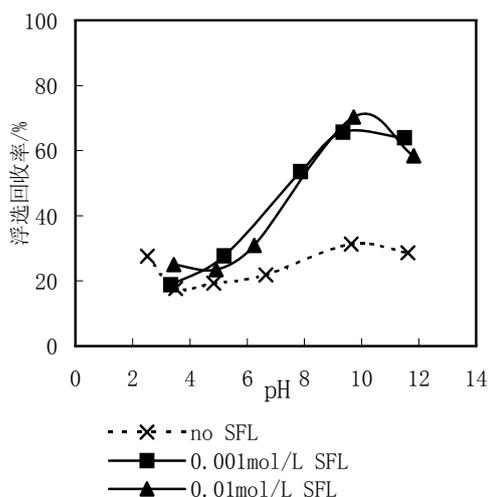


图 5-18. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂，SFL 对一水硬铝石可浮性的影响与 pH 值的关系

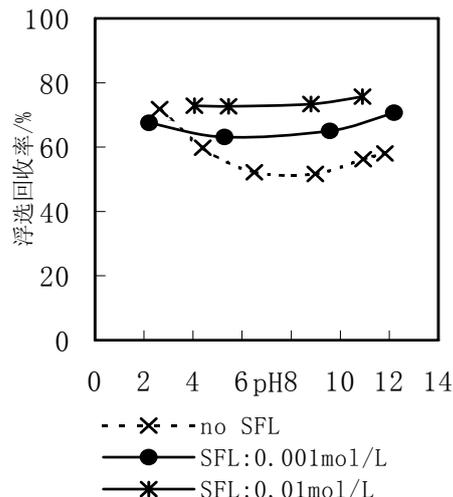


图 5-19. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂，SFL 对高岭石可浮性的影响与 pH 值的关系

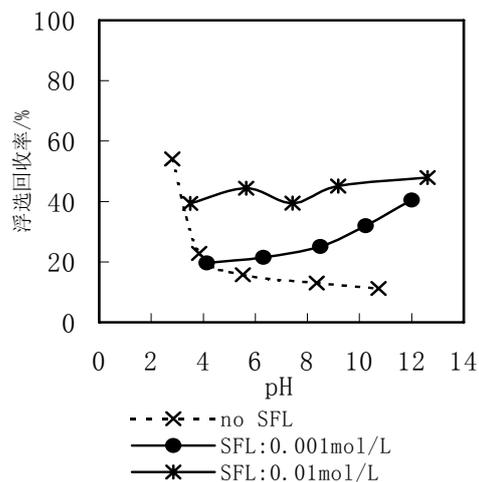


图 5-20. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂，SFL 对伊利石可浮性的影响与 pH 值的关系

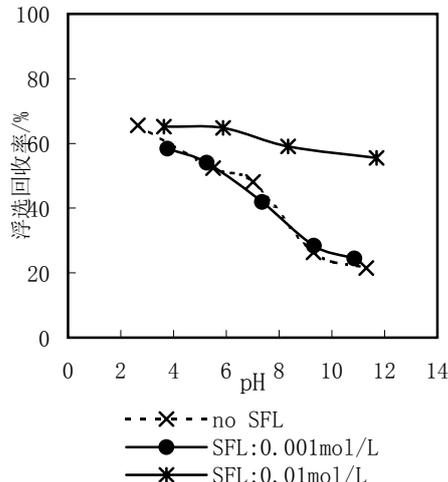


图 5-21. 用季铵盐 DTAL (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂，SFL 对叶蜡石可浮性的影响与 pH 值的关系

这表明，调整剂 SFL 在酸性条件下，对一水硬铝石的浮选回收率的影响不

明显,而同时能活化高岭石、伊利石和叶腊石的浮选。SFL 的用量的增大,也不影响一水硬铝石的浮选,却能进一步的活化硅酸盐矿物的浮选。因此,在酸性条件下,用季铵盐作捕收剂,SFL 是铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂,高用量的 SFL 对于铝硅分离具有更好的效果。

5.2.4 氯化钠对铝-硅矿物浮选行为的影响

氯化钠作为选矿用的调整剂,部分学者对它有所研究,如 Moudgil B M^[116] 研究发现,氯化钠和氯化钾在油酸钠体系中抑制磷灰石的浮选,而对白云石的浮选没有明显的影响,因而扩大了它们的可浮性差距,起到选择性有效分离矿物的作用。氯化钠也能显著改善煤的浮选的过程^[117],部分选矿工作者也研究了氯化钠在其他浮选领域的应用^[118, 119]。

图 5-22~图 5-25 给出了氯化钠在季铵盐(4×10^{-4} mol/L)捕收剂体系下,对铝土矿主要组成矿物浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系。从图 5-22 中可以看到,在没有氯化钠的条件下,季铵盐对一水硬铝石的捕收性能较差,加入一定浓度的氯化钠以后,一水硬铝石的浮选回收率仍然保持在较低的水平,进一步增大氯化钠的浓度,一水硬铝石的浮选回收率没有明显的变化,表明氯化钠对一水硬铝石的浮选没有明显影响。

图 5-23 表明,以季铵盐作捕收剂,在 0.01mol/L 的氯化钠调整剂的作用下,高岭石的浮选回收率增大,浮选回收率在整个 pH 值范围内变化较小,继续增大氯化钠的浓度,高岭石的浮选回收率仍然增加。因此,氯化钠在季铵盐捕收剂体系中能很好的活化高岭石的浮选。

图 5-24 表明,季铵盐作捕收剂,伊利石的可浮性差,加入 0.01mol/L 的氯化钠后,伊利石的可浮性增加,在酸性条件下,伊利石的浮选回收率增加较大,中性条件时,增加较小,到了碱性条件时,伊利石的浮选回收率增加更大。进一步增加氯化钠的浓度,伊利石的浮选回收率有相同的趋势,也即氯化钠在酸性条件下,对伊利石的浮选有较好的活化作用,在碱性条件下,对其浮选的活化作用更加明显。当氯化钠的浓度增加到 0.06mol/L 时,碱性条件下,伊利石的浮选回收率可增加到 60%。由图 5-25 可知,无论有无氯化钠的存在,叶腊石的浮选回收率均随着溶液 pH 值的增加而下降,但氯化钠在整个 pH 值范围内活化了叶腊石的浮选,并随着氯化钠浓度的增加,活化作用相应增加,叶腊石的浮选回收率也增高。

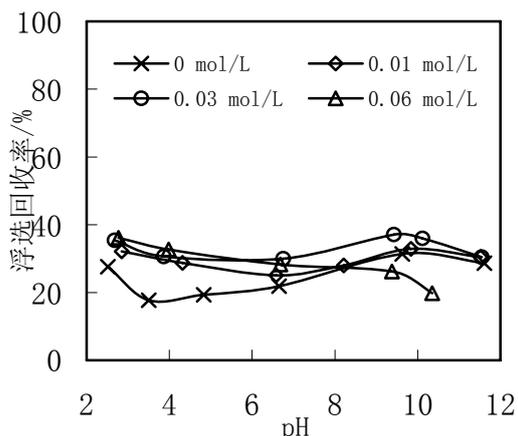


图 5-22. 季铵盐 (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 不同浓度的氯化钠对一水硬铝石的浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系

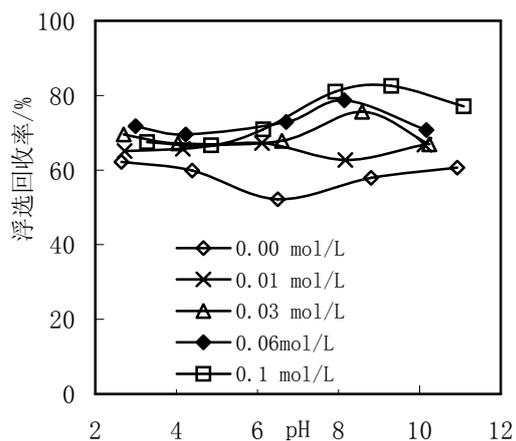


图 5-23. 季铵盐 (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 不同浓度的氯化钠对高岭石的浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系

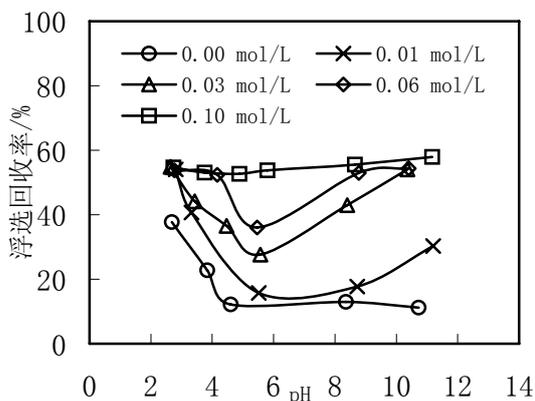


图 5-24. 季铵盐 (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 不同浓度的氯化钠对伊利石的浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系

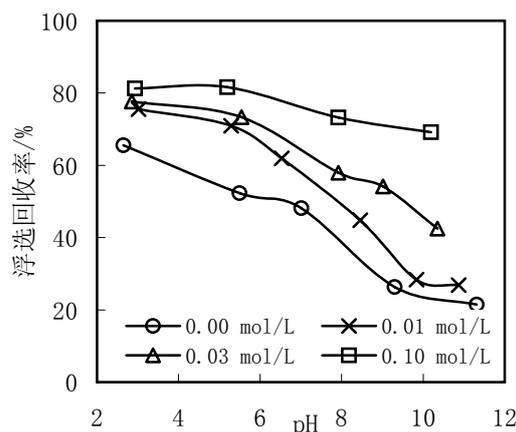


图 5-25. 季铵盐 (4×10^{-4} mol/L) 作捕收剂, 不同浓度的氯化钠对叶腊石的浮选回收率的影响与溶液 pH 值的关系

由上可知, 在季铵盐捕收剂体系下, 氯化钠对一水硬铝石的浮选没有明显影响, 而对铝土矿的主要脉石硅酸盐矿物: 高岭石、伊利石和叶腊石均具有较好的活化作用, 这与铝土矿的反浮选工艺的技术要求是一致的。从而表明, 氯化钠能作为铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂。

5.2.5 磷酸盐对铝-硅矿物浮选行为的影响

在阳离子季铵盐捕收剂 DTAL 体系中,六偏磷酸钠对一水硬铝石和硅酸盐矿物的浮选性能的影响与溶液 pH 值的关系分别见图 5-26~5-29。由图可知,在季铵盐捕收剂体系中,在整个 pH 值范围内,六偏磷酸钠强烈活化一水硬铝石的浮选,在强酸性条件下,一水硬铝石是几乎全浮,随着 pH 值的增加,浮选回收率略微下降;而六偏磷酸钠对硅酸盐矿物(高岭石、伊利石和叶蜡石)的浮选均有一定的抑制作用。图 5-30 给出了六偏磷酸钠用量对各单矿物浮选的影响,从图中可以看出,随着六偏磷酸钠用量的增加,各单矿物的浮选回收率都增加。

显然,六偏磷酸钠活化了一水硬铝石的浮选而抑制了硅酸盐矿物的浮选,这与铝土矿反浮选脱硅的要求是相反的。因此,用季铵盐作捕收剂,六偏磷酸钠不适合作为铝土矿反浮选的调整剂。

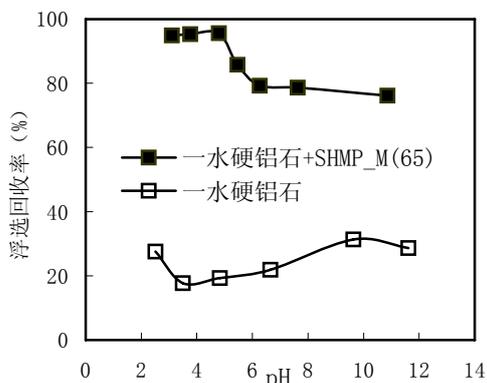


图 5-26 六偏磷酸钠对一水硬铝石浮选性能的影响

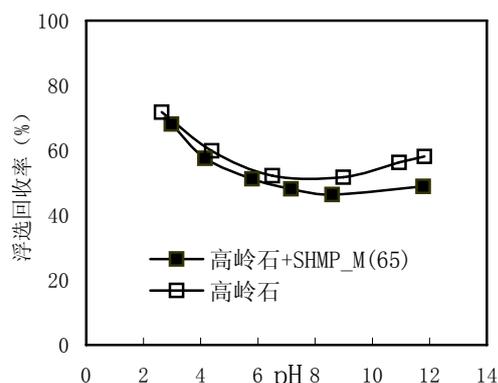


图 5-27 六偏磷酸钠对高岭石浮选性能的影响

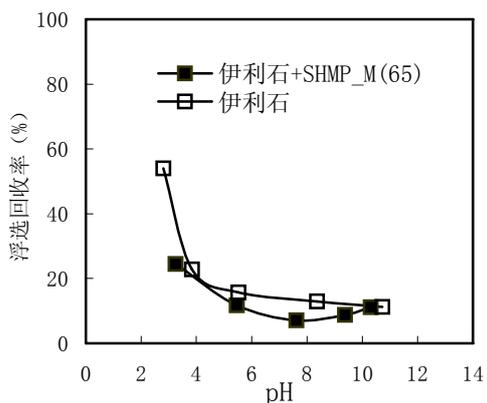


图 5-28 六偏磷酸钠对伊利石浮选性能的影响

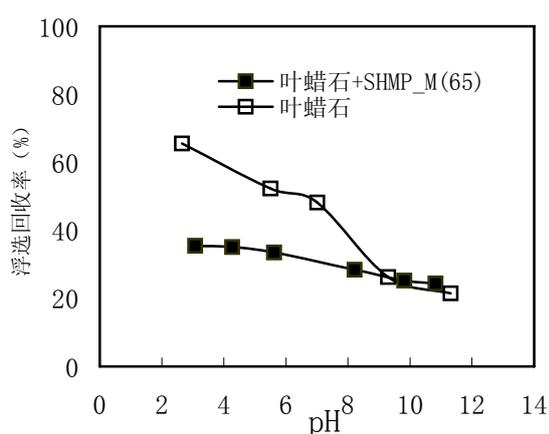


图 5-29 六偏磷酸钠对叶蜡石浮选性能的影响

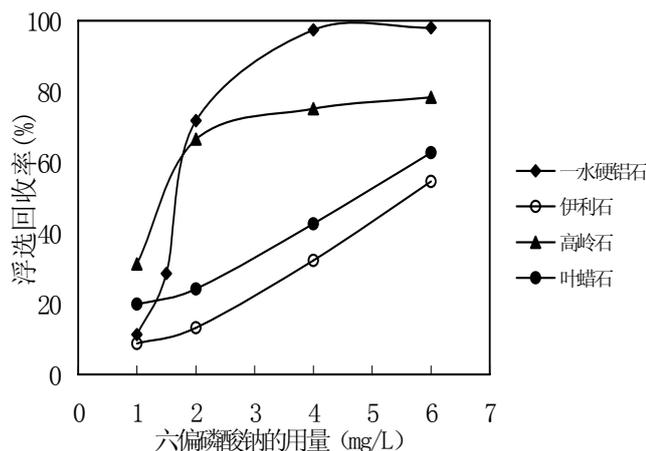


图 5-30 用季铵盐作捕收剂，六偏磷酸钠的用量对矿物可浮性的影响

5.3 调整剂的混合用药与人工混合矿的分离

5.3.1 调整剂的混合用药

单矿物浮选试验结果表明，在十二胺捕收剂体系中，SFL 在强酸性条件下，对硅酸盐矿物有较好的活化作用，同时六偏磷酸钠在广泛地 pH 值范围内，对一水硬铝石有较好的抑制作用，因此，在这里考察了 SFL 和六偏磷酸钠在十二胺体系中的混合用药对矿物可浮性的影响，结果分别见图 5-31~5-34。结果表明：SFL 和六偏磷酸钠强烈抑制了一水硬铝石的浮选；在强酸性条件下，对高岭石的浮选有一定的活化作用，对伊利石和叶腊石的浮选主要是抑制作用。在 pH=3 附近的强酸性条件下，SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对高岭石有一定的活化作用，对伊利石和叶腊石的浮选无明显影响。而仍然强烈抑制一水硬铝石的浮选，说明 SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对于铝硅矿物的分离有一定的作用。

5.3.2 人工混合矿的浮选分离

5.3.2.1 十二胺体系

根据单矿物浮选试验结果，以十二胺为捕收剂，六偏磷酸钠为调整剂，进行了人工混合矿分离试验。铝土矿中个主要组成矿物按一水硬铝石：高岭石：伊利石：叶腊石=5：2：1：2 的比例混合。经化学分析，人工混合矿含为 Al_2O_3 54.9%，

含 SiO_2 为 26.17%，混合矿的铝硅比 A/S 为 2.1，经一段反浮选，泡沫产品为尾矿，槽内产品为精矿，指标见图 5-35。从图中可以看出，在不同的 pH 值条件下，经过浮选分离后，原矿的铝硅比都得到了显著提高。原矿的铝硅比从 A/S 2.1 提高到 7~8， Al_2O_3 的回收率也较高，保持在 76~82%。混合矿分离试验表明，铝-硅矿物在十二胺和六偏磷酸钠的作用下具有较好的可分离性。可通过反浮选实现一水硬铝石与硅酸盐矿物的有效分离，提高原矿的铝硅比。

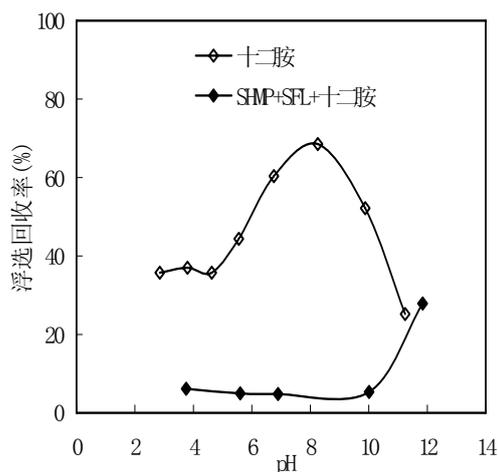


图 5-31. SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对一水硬铝石浮选性能的影响

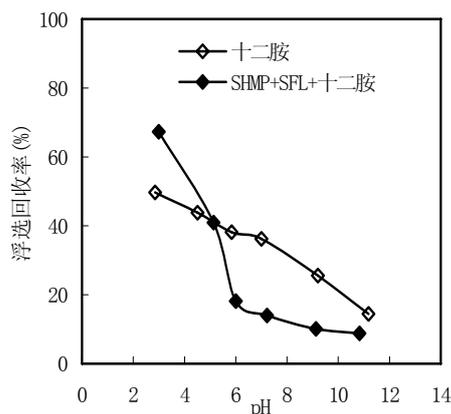


图 5-32. SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对高岭石浮选性能的影响

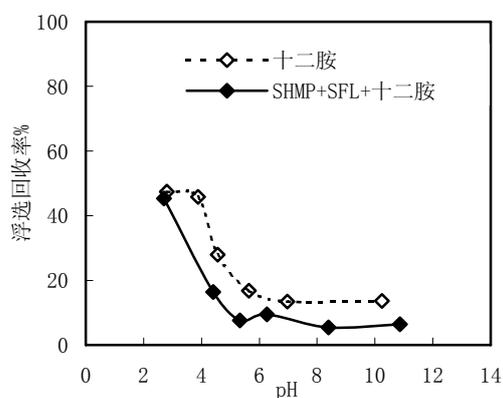


图 5-33. SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对伊利石浮选性能的影响

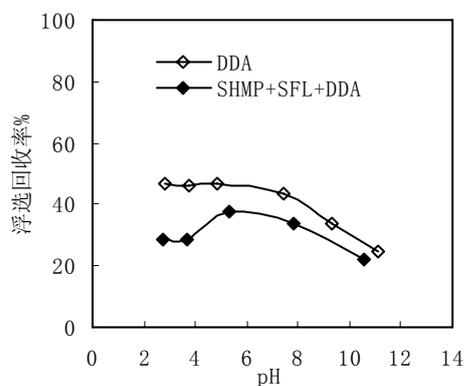


图 5-34. SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对叶腊石浮选性能的影响

5.3.2.2 季铵盐捕收剂体系

为了更好的考察调整剂 SFL 的浮选性能，将不同比例的一水硬铝石和高岭石进行混合，在不加调整剂和加入 0.01mol/L 的 SFL 两种情况下，在季铵盐捕收剂浓度为 $4 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 时，对一水硬铝石和高岭石的人工混合矿进行浮选分离，

浮选结果见图 5-36。图中表明：随着一水硬铝石含量的增加，也即原矿的铝硅比 A/S 的增加，一水硬铝石和高岭石的分离越好，精矿 A/S 越高，一水硬铝石的回收率也越高。当有调整剂 SFL 存在时，精矿的 A/S 比进一步提高，尾矿的 A/S 比下降。试验结果与单矿物浮选试验一致。表明 SFL 是阳离子捕收剂 DTAL 浮选分离一水硬铝石和高岭石的有效调整剂。

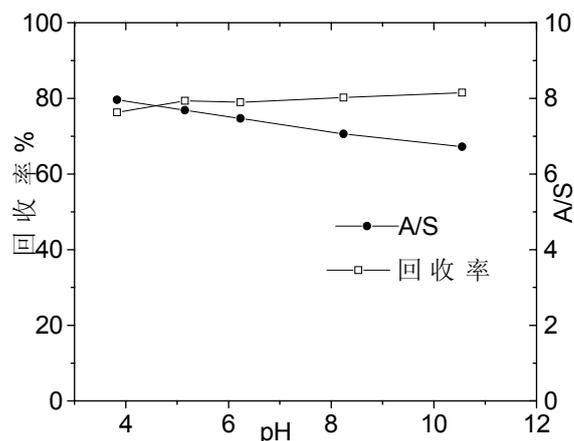


图 5-35.人工混合矿的分离指标与矿浆 pH 值的关系 (十二胺: 0.052g/L, 六偏磷酸钠: 0.075g/L)

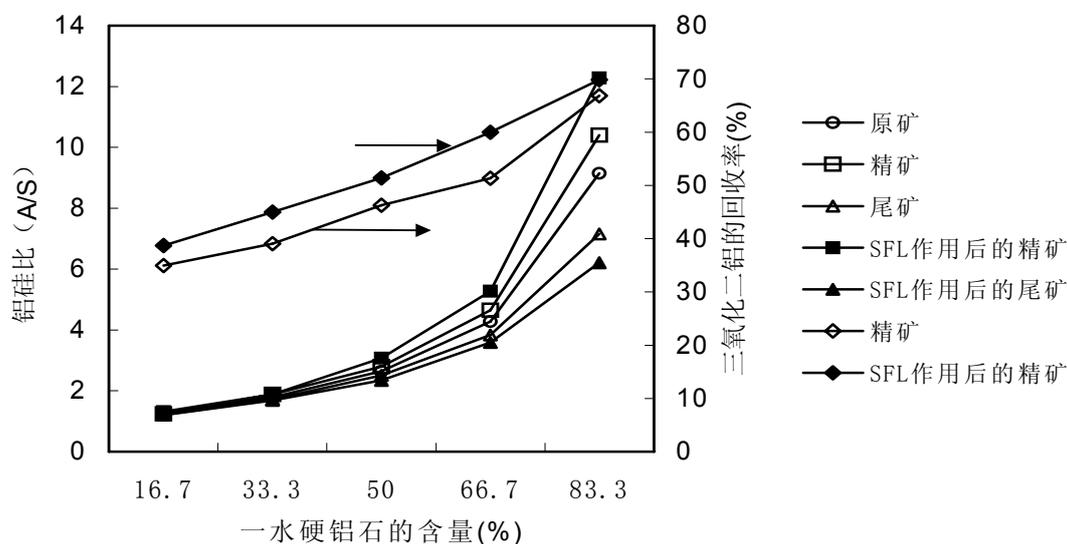


图 5-36 人工混合矿的分离指标与一水硬铝石含量的关系 (DTAL= 4×10^{-4} mol/L)

小结

1. 在十二胺浮选体系中:

硅酸钠对一水硬铝石的可浮性影响较小;在酸性条件下对硅酸盐矿物浮选的活化作用有限且碱性条件下抑制矿物的浮选。

氟化钠或 SFL 对一水硬铝石的浮选表现出一定的抑制作用;在 pH 值小于 9 的宽 pH 值范围内,活化高岭石的浮选,只有在强酸性条件下,对伊利石和叶腊石的浮选才有轻微的活化作用。

磷酸三钠对矿物的浮选受 pH 值影响较大,主要起到活化作用。六偏磷酸钠对一水硬铝石表现出较好的选择性抑制作用,随着聚合度的增加,对一水硬铝石的抑制作用增强。六偏磷酸钠在酸性条件下可活化高岭石的浮选,对伊利石和叶腊石的浮选没有明显的影响,从而可较好的反浮选硅酸盐矿物,选择性的抑制一水硬铝石的浮选,有利于实现铝土矿反浮选脱硅。

2. 在季铵盐捕收剂体系中:

硅酸钠活化一水硬铝石和高岭石的浮选,抑伊利石和叶腊石的浮选。

氟化钠对一水硬铝石的浮选没有明显影响,强烈活化高岭石、伊利石和叶腊石的浮选。调整剂 SFL 在酸性条件下,对一水硬铝石的浮选没有明显的影响,碱性条件下,显著活化一水硬铝石的浮选;SFL 对硅酸盐矿物高岭石、伊利石和叶腊石的浮选均产生强烈的活化作用。氯化钠在整个 pH 值范围内,对一水硬铝石的浮选没有明显影响,而在整个 pH 值范围内活化硅酸盐矿物的浮选。因此,氟化钠、SFL 和氯化钠能较好的扩大铝土矿中一水硬铝石和硅酸盐矿物的可浮性差距,是铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂。

六偏磷酸钠活化了一水硬铝石的浮选而抑制硅酸盐矿物的可浮性。

3. SFL 和六偏磷酸钠的混合用药对硅酸盐矿物均有一定的活化作用,而仍然强烈抑制一水硬铝石的浮选。用十二胺作捕收剂,人工混合矿分离实验结果表明:原矿的铝硅比 A/S 从 2.1 提高到 7~8。

4. 用季铵盐 DTAL 作捕收剂, SFL 作调整剂,一水硬铝石和高岭石人工混合矿有较好的可分离性,随着原矿 A/S 的增加,人工混合矿的可分离性越好,精矿 A/S 越高,一水硬铝石的回收率也越高。

第六章 无机调整剂在铝-硅矿物浮选中的作用机理

浮选试验结果表明, 硅酸钠、氟化钠、氯化钠、磷酸盐和 SFL 等调整剂对铝硅酸盐矿物的浮选有很大的影响, 分别起到活化或抑制矿物浮选的作用, 对于铝土矿的反浮选脱硅具有重要的指导作用及应用价值。因此, 研究调整剂与矿物之间的作用机理, 在理论上和实践中都具有很重要的意义。

6.1 硅酸钠在铝-硅矿物浮选中的作用机理

硅酸钠俗称水玻璃, 硅酸钠在水溶液中通过水解和聚合作用, 形成带负电荷的硅酸胶粒并解离成硅酸根 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 及 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 或复合硅酸根 $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ 等水解组分, 硅酸根也可发生聚合作用, 聚合成双分子、三分子或更大分子的聚合物。由于它们与硅酸盐矿物具有相同的酸根, 从而在含硅矿物的表面比较容易发生吸附作用; 相对于铝活性位来说, 由于铝氧键的离子键特性高于共价键特性, 使得硅酸根离子组分更容易在其表面发生吸附, 且吸附比较牢固。当硅酸根组分在矿物表面发生吸附后, 一方面, 由于硅酸组分的强亲水性, 增强对矿物的抑制作用^[120]; 另一方面, 由于它的吸附使得矿物具有较高的负电位, 增强矿物之间的排斥作用力, 提高矿物的分散性, 对矿物的可浮性造成影响, 并且因为增强矿物的负电性而增强阳离子捕收剂与矿物表面的静电吸附作用, 从而引起活化。因此硅酸钠在阳离子捕收剂体系中对矿物到底是产生活化还是抑制作用要由上述两种因素共同决定。

用十二胺作捕收剂时, 硅酸钠的吸附使得矿物表面的负电性降低, 有利于在酸性条件下完全阳离子化的十二胺捕收剂的吸附, 增强捕收剂与硅酸盐矿物的静电作用, 从而活化硅酸盐矿物的浮选。而碱性条件下, 由于十二胺离子的减少, 静电作用减弱, 捕收剂的吸附减少, 同时因为硅酸钠的强亲水性, 从而对硅酸盐矿物的浮选起抑制作用。

用季铵盐作捕收剂时, 由于捕收剂的完全阳离子化, 其活性组分为季铵盐阳

离子。硅酸钠在水溶液中通过水解作用产生负电性的硅酸胶粒，并吸附在矿物表面。强酸性条件下，负电性的硅酸胶粒通过静电作用与正电性的矿物表面发生作用；碱性条件下，硅酸根可以通过氧联作用吸附在矿物表面，从而进一步促进阳离子捕收剂的吸附。矿物表面的负电性越高，与捕收剂之间的静电作用越强，捕收剂吸附越容易。同时，由于硅酸根离子的聚合作用，能形成高负电性的聚合硅酸根阴离子并吸附在矿物表面，从而硅酸钠对高岭石和一水硬铝石的浮选表现出明显的活化作用。对于伊利石和叶蜡石来说，它们的晶体结构中的(001)面和(00-1)面都是硅氧四面体层，由于它们与硅酸根具有相同的阴离子，硅酸根更容易在伊利石和叶蜡石表面发生强烈的吸附，硅酸根离子的亲水性占主要地位，也即抑制作用大于活化作用，从而硅酸钠在伊利石和叶蜡石的浮选中表现出轻微的抑制作用。

6.2 氟化钠在铝-硅矿物浮选中的作用机理

6.2.1 氟离子在矿物表面的吸附

图 6-1 给出了氟离子在矿物表面的吸附与 pH 值的关系。结果表明：在酸性条件下，氟离子在矿物表面上的吸附量 (Γ) 的顺序是： $\Gamma_{\text{高岭石}} \approx \Gamma_{\text{伊利石}} > \Gamma_{\text{叶蜡石}} \gg \Gamma_{\text{一水硬铝石}}$ ，也就是说，氟离子在硅酸盐矿物表面上的吸附量远远大于在一水硬铝石表面的吸附量；并且氟离子在矿物表面上的吸附量随着 pH 值的增加而降低。这表明，氟离子与一水硬铝石和硅酸盐矿物之间的作用是有区别的，并且这种作用受 pH 值的影响较大。氟化钠在水溶液中产生弱解离的氢氟酸，在酸性水溶液中，氟离子经质子化作用生成相应的 HF_2^- ， HF 甚至 $\text{H}_x\text{F}_{x+1}^-$ ，因此，氟化物溶液的 pH 值强烈影响着氟离子的溶液组分。氟离子通过取代矿物表面上的羟基^[121-123]与矿物表面发生作用，这种作用可以分为两个过程：(1) 氢离子通过氢键作用与矿物表面的羟基发生作用；(2) 氟离子与矿物表面的氢作用形成弱解离的 HF_2^- ， HF 甚至 $\text{H}_x\text{F}_{x+1}^-$ 组分而发生吸附，脱水后形成氟离子对羟基的取代，这种作用可示意于图 6-2。从图 6-2 可知，溶液中的氢离子为氟离子对矿物表面的羟基的取代奠定基础，酸性条件加速了氟离子对矿物表面羟基的取代作用。因此，酸性条件下，氟离子在矿物表面上显著吸附，并随着 pH 值的增加而降低。

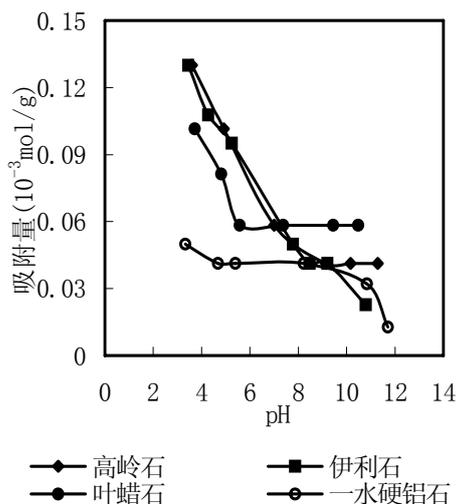


图 6-1. 氟离子在矿物表面的吸附与 pH 值的关系

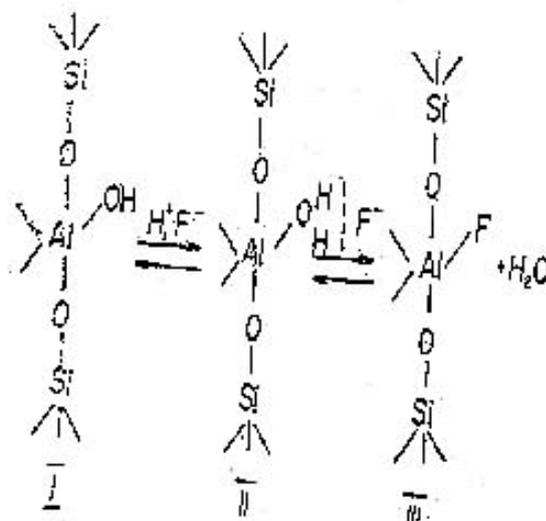


图 6-2 氟离子与矿物表面的作用示意图

6.2.2 氟化物与铝-硅矿物表面化学作用的 AES 研究

6.2.2.1 俄歇电子的产生过程、化学位移以及元素的半定量分析

(1) 俄歇电子的产生过程

当具有足够能量的粒子与一个原子发生碰撞时，原子内层轨道上的电子被激发后形成激发态正离子。这种激发态正离子是不稳定的，必须通过退激发而回到稳定态。在这退激发过程中，外层轨道上的电子向内层发生跃迁并释放出能量，从而进一步激发同一轨道层或更外层轨道上的电子，使之电离而逃离样品表面，这种出射电子就叫俄歇电子。其跃迁过程及其能级图如图 6-3，并把如图 6-3 所示的俄歇电子跃迁标记为 WXY 跃迁。从俄歇电子跃迁过程可知，俄歇电子的动能只与元素激发过程中涉及的原子轨道的能量有关，而与激发源的种类和能量无关。俄歇电子的能量可以从跃迁过程涉及的原子轨道能级的结合能来计算。对于图示 WXY 跃迁过程所产生的俄歇电子的能量可以用方程 (6-1) 来表示：

$$E_{WXY}(Z) = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) \dots \dots (6-1)$$

式中 $E_{WXY}(Z)$ —— 原子序数为 Z 的原子的 WXY 跃迁过程的俄歇电子的动能，eV；

$E_W(Z)$ 、 $E_X(Z)$ 和 $E_Y(Z)$ 分别为内层 W 轨道、外层 X 轨道和双重电离态 Y 轨道的电离能；eV。

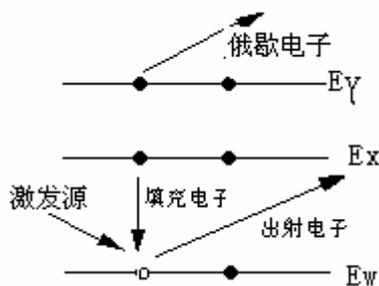


图 6-3. 俄歇电子的跃迁过程及其能级图

(2) 俄歇电子的化学位移

由于原子内部外层电子的屏蔽效应, 芯能级轨道和次外层轨道上的电子的结合能在不同的化学环境中是不一样的。这些轨道上不同的结合能可以导致俄歇电子能量的变化, 也即元素的化学位移, 它取决于元素在样品中所处的化学环境。当元素所处的化学环境发生变化时, 俄歇电子能谱的化学位移 ΔE 可用式 (6-2) 表示:

$$\Delta E_{wxy}(Z) = \Delta E_w(Z) - \Delta E_x(Z) - \Delta E_y(Z) \cdots \cdots (6-2)$$

根据化学位移的电荷势模型, 内层能级的位移 ΔE_A 和原子所荷的有效电荷有线性关系^[124]:

$$\Delta E_A = K_A \times q_A + V_A + L \cdots \cdots (6-3)$$

式中 K_A 为常数, q_A 为 A 原子上的有效电荷, V_A 为相邻原子在 A 原子处产生的有效势能, L 为选择能量参考点而引入的常量, 与基准原子有关。

对式 (6-2) 右边的三项分别考察并按式 (6-3) 展开得:

$$\Delta E_{wxy}(Z) = (K_w - K_x - K_y) \times q_A - V_A - L \cdots \cdots (6-4)$$

式中 q_A 可用 Pauling 半经验方法求得, 也即:

$$q_A = Q_A + \sum_{A \neq B} n \frac{\chi_A - \chi_B}{|\chi_A - \chi_B|} \cdot [1 - e^{0.25(\chi_A - \chi_B)}] \cdots \cdots (6-5)$$

由于弛豫效应对俄歇电子的化学位移有很大的影响, 将原子轨道结合能的变化 ΔE_A 总结为由电荷势模型的轨道结合能变化 ΔE 与原子弛豫能 $-R$ 之和^[125]:

$$\Delta E_A = \Delta E - R \cdots \cdots (6-6)$$

因此, 对方程 (6-4) 进行修正, 俄歇化学位移可用下式表示:

$$\Delta E_{wxy}(Z) = (K_w - K_x - K_y) \times \left\{ Q_A + \sum_{A \neq B} n \frac{\chi_A - \chi_B}{|\chi_A - \chi_B|} \cdot [1 - e^{0.25(\chi_A - \chi_B)}] \right\} - V_A - L - [3e^2 \frac{1-k}{2r}] \cdots \cdots (6-7)$$

该式表明俄歇化学位移不仅与元素的形式电荷 Q_A 、相邻元素的电负性差有关，而且与离子的极化效应有关。对于相同化合价态的原子，俄歇化学位移的差别主要和原子间的电负性差有关，其次就是原子的外弛豫能（极化能）的作用。电负性差越大，原子得失电荷也越大，因此，俄歇化学位移也越大；极化作用越强，离子半径越小，弛豫能越大，对于正离子，极化作用使得俄歇动能降低，因而俄歇化学位移也越大；对于负离子，极化作用使得俄歇动能增加，俄歇化学位移降低。

(3)元素的半定量分析

从样品表面出射的俄歇电子的强度与样品中该原子的浓度有线性关系，因此，可以利用这一特征进行元素的半定量分析。最常用和实用的俄歇电子能谱的定量分析方法是相对灵敏度因子法^[126]。该方法的定量计算可以用下式计算：

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{i=1}^{i=n} I_i/S_i} \dots\dots(6-8)$$

式中 C_i ——第 i 种元素的摩尔分数浓度；

I_i ——第 i 种元素的 AES 信号强度；

S_i ——第 i 种元素的相对灵敏度因子。

6.2.2.2 氟化物与铝-硅矿物表面化学作用的俄歇峰位移

一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石以及它们与氟化钠作用后的俄歇电子能谱分别见图 6-4~6-7。

氧和氟元素的俄歇电子的特征峰位分别为 503eV 和 647eV^[127]。从图 6-4 中看到，与氟化钠作用前后的一水硬铝石的俄歇电子能谱图没有发生明显变化，也未能观察到氟元素的存在，说明，氟化钠一水硬铝石的作用相当弱以致于检测不出来。从图 6-5、6-6 和图 6-7 中可以看到，与氟化钠作用后的高岭石、叶蜡石和伊利石的表面上均出现了氟元素的特征峰，其峰位为 653.7eV，大于氟元素的俄歇电子特征峰位，表明氟在矿物表面上发生了较强的化学吸附作用。从而可以知道，氟元素在铝硅酸盐矿物表面发生了较强的吸附作用，而在一水硬铝石表面并未出现吸附，与化学吸附量测定结果一致。

从图中还可以看到，叶蜡石、伊利石和高岭石中的 O (KLL) 的俄歇电子能量分别为 502.8, 502.8 和 508eV，高岭石中 O (KLL) 的俄歇化学位移大于伊利石和高岭石中 O (KLL) 的俄歇化学位移。

以上三种铝硅酸盐矿物的晶体结构中都存在着 Si-O_{br}-Al 的连接。就连接 Si

和 Al 的桥 O_{br} 来说, 由于铝元素的电负性小于硅元素的电负性, 硅对 O_{br} 的吸电子能力更强, 因而铝氧键的共价性小于硅氧键的共价性, 铝表现出更强的给电子作用; 又由于 Si^{4+} 的有效离子半径更小, 电荷更多, 使得 Si^{4+} 的极化能力大于 Al^{3+} 。因此, O_{br} 上的电子云在铝和硅的不同电负性以及它们不同的极化作用下呈现不对称分布, 偏向硅原子。

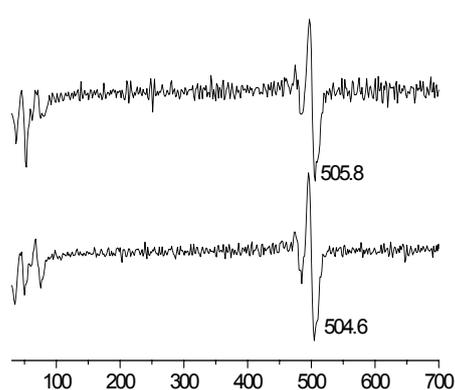


图 6-4. 与氟化钠作用前后一水硬铝石的俄歇电子能谱图

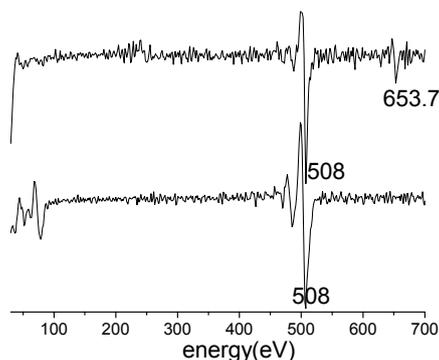


图 6-5 与氟化钠作用前后高岭石的俄歇电子能谱图

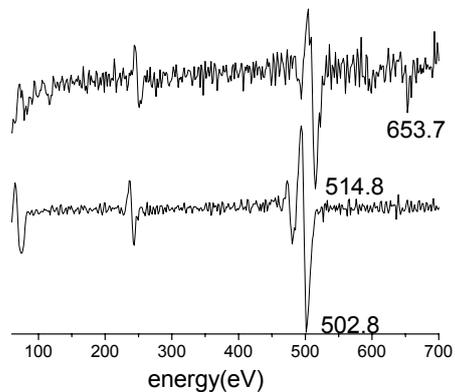


图 6-6. 与氟化钠作用前后伊利石的俄歇电子能谱图

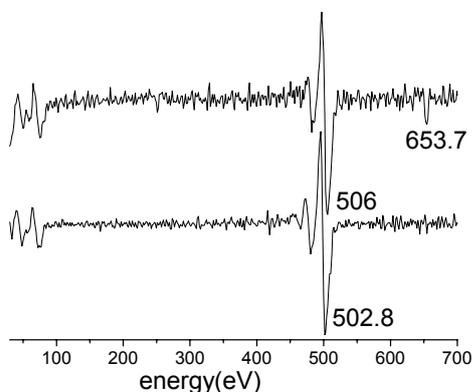


图 6-7 与氟化钠作用前后叶蜡石的俄歇电子能谱图

由于高岭石的铝氧八面体层仅一侧与硅氧四面体层连接, 是 $Si-O_{br}-Al$ 的连接; 而伊利石和叶蜡石的铝氧八面体两侧分别与硅氧四面体相连, 形成 $Si-O_{br}-Al-O_{br}-Si$ 的连接。在硅元素的强的吸电子能力和极化作用下, $Al_{高岭石}$ 的给电子能力大于 $Al_{伊利石}$ 或 $Al_{叶蜡石}$ 的给电子能力。因此, 高岭石中桥 O_{br} 的离子半径大于伊利石或叶蜡石中桥 O_{br} 的离子半径。根据公式 (6-7), 影响弛豫能 (极化

能)大小的直接参数是离子半径 r , 元素的有效离子半径越小, 弛豫能数值越大, 俄歇电子化学位移越小。所以, 伊利石或叶蜡石纯矿物上的 O (KLL) 俄歇电子能为 502.8eV, 而高岭石的 O (KLL) 俄歇电子能为 508eV, 伊利石或叶蜡石中桥 O_{br} 的峰位小于高岭石中桥 O_{br} 的峰位。不同矿物中 O_{br} 的俄歇电子能不同的原因在于矿物的结构不同。

经氟化物作用后的高岭石、叶蜡石和伊利石中的 O 的峰位分别为 508, 506 和 514.8 eV。也就是说, 高岭石的 O 峰位未发生变化, 叶蜡石和伊利石的 O 峰位向高能方向发生较大的化学位移, 表明矿物表面的化学元素所处的化学环境发生了较大的变化。氟与矿物表面的铝(硅)发生化学作用, 对表面羟基进行取代, 使得与铝(硅)相连的氧所处的化学环境发生变化, 同时由于氟元素的强电负性和对铝(硅)元素的强吸电子作用, 使得与铝(硅)相连的氧的极化作用减小。根据公式(6-7)可知, 负离子的极化作用减弱引起元素的俄歇化学位移增大。这就是叶蜡石和伊利石表面的氧的俄歇电子峰化学位移增大的原因。对于高岭石中 O_{br} 的俄歇化学位移不变的原因尚不太清楚。

6.2.2.3 氟化物对铝-硅矿物表面的浸蚀反应

通过离子枪对矿物表面进行剥蚀、检测, 得到俄歇电子能谱, 采用公式(6-8)计算出氟元素在矿物的不同深度上的含量分布如图 6-8。图中表明: 在高岭石表面至 11nm 深度的范围内, 都能明显的检测到氟元素的存在。同样的, 在叶蜡石的表面至 68 nm 的深度上, 伊利石表面至超过 100 nm 的深度上都能检测到氟元素的存在。也就是说, 氟元素在一水硬铝石表面未发生明显吸附, 在其内部更检测不到氟元素的存在, 而在层状硅酸盐矿物表面, 吸附了较高浓度的氟, 并且氟离子扩散到层状硅酸盐矿物高岭石、伊利石和叶蜡石的晶体结构层中。从上可以看出, 氟离子在三种层状硅酸盐矿物中的扩散速度依次是: 伊利石>叶蜡石>高岭石。

相当多的文献已经报道过卤化物对层状硅酸盐矿物的插层作用^[128-133], 研究较多的矿物是蒙脱石^[134], 高岭石^[128]等, 具有代表性的卤化物是氯化钠^[128]。上面的能谱检测分析表明, 由于氟离子在层状硅酸盐矿物中的扩散深度不一样, 因此氟离子的扩散并不是简单的浓差扩散, 而是与矿物的晶体结构以及矿物的表面活性位有关。对于一水硬铝石, 由于其晶体结构是 O^{2-} 和 OH 共同呈六方最紧密堆积(堆积层垂直 a 轴), Al^{3+} 充填其 $1/2$ 的八面体空隙。 $[AlO_3(OH)_3]$ 八面体以共棱的方式联结成平行于 c 轴的八面体双链; 双链间以共用八面体角顶(此角顶为 O^{2-} 占据)的方式相联, 氟离子在其晶体结构中几乎不发生扩散作用, 如图

6-8。

对于高岭石、伊利石和叶腊石三种层状硅酸盐矿物，由于它们的层状结构并且当它们在水溶液中时，层空间会发生膨胀作用^[14]，使得小体积的氟离子或其他组分（如 Na^+ 、 H_2O 等）能够在其空间发生扩散作用。就伊利石而言，由于其层空间上存在大体积的金属阳离子 K^+ ，水化后进一步扩大伊利石的层空间距，使得氟离子很容易在其晶格层发生扩散，因而氟离子在伊利石中的扩散速度最快。氟离子在高岭石和叶腊石空间层上的扩散速度较慢。

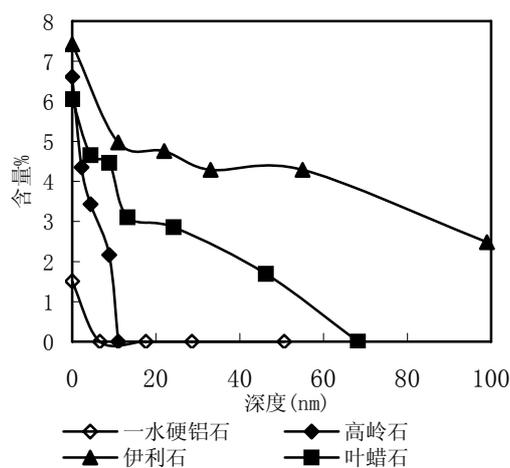


图 6-8. 氟元素在高岭石、伊利石和叶腊石的浓度-深度分布

6.2.3 氟化钠增加矿物表面的负 zeta 电位

图 6-9 和图 6-10 分别是氟化钠对一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶腊石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系的实验结果。可以看出，氟化钠在酸性条件下降低一水硬铝石的正 zeta 电位使其变负，而在碱性条件下降低一水硬铝石的负电位的绝对值，使得一水硬铝石的动电位从酸性到碱性条件下维持在较小的负值范围内。氟化钠在整个 pH 值范围内显著降低高岭石、伊利石和叶腊石的 zeta 电位，使得与氟化钠作用后的高岭石、伊利石及叶腊石具有较高的负电位，受 pH 值影响较小。这说明氟离子在矿物表面发生了强烈吸附。

氟离子通过氢键或者静电作用靠近矿物表面，并对矿物表面的羟基进行取代，见图 6-2，引起矿物表面动电位的降低。由于氟离子对矿物表面的羟基位的取代，使得矿物表面的羟基位减少，因而当矿浆溶液的 pH 值发生变化时，矿物表面的定位离子的质子化/去质子化作用减弱，矿物的 zeta 电位受 pH 值影响较

小。

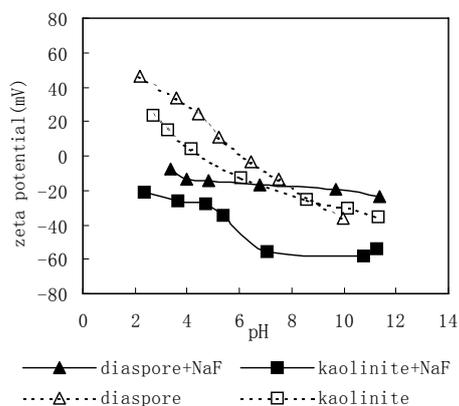


图 6-9. 氟化钠对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系

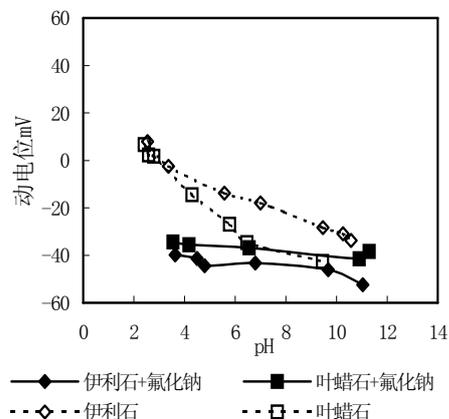


图 6-10. 氟化钠对伊利石和叶蜡石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系

氟离子在矿物表面上的吸附给阳离子捕收剂的吸附提供了更多的负电荷活性中心，从而促进阳离子捕收剂通过静电作用发生吸附，活矿物浮选。对于十二胺体系，由于十二胺阳离子组分在水溶液中浓度与溶液 pH 值有关，酸性条件下，阳离子组分浓度较高，因而容易通过静电作用在矿物表面发生吸附。同样的，季铵盐在整个 pH 值范围内呈阳离子状态，容易与吸附在矿物表面的氟发生静电作用，因此，氟化钠对硅酸盐矿物的浮选活化作用更好。

随着溶液 pH 值的增加，十二胺捕收剂阳离子组分浓度减小，胺分子组分浓度增大。另一方面，由于 H^+ 显著影响 F 对矿物表面羟基的取代过程，因此，在碱性条件下，溶液中的氢离子浓度降低，氟离子对矿物表面的羟基取代速度变慢，因而吸附的氟离子量也较低。以静电作用吸附的捕收剂量也就相应的减少，导致浮选回收率下降。对于季铵盐体系，在碱性条件下，由于季铵盐组分浓度不受 pH 值的影响，因此，氟离子对硅酸盐矿物的浮选仍然有较好的活化作用。氟离子在一水硬铝石表面吸附量很小，因而氟化钠几乎不影响一水硬铝石的浮选。

6.3 氟化钠在铝硅矿物浮选中的作用机理

6.3.1 氯化钠对硅酸盐矿物的插层作用

由于 X 射线粉末衍射不能检测到低浓度物质的存在或者物质在结构上的较小变化,检测分析适当提高了氯化钠的作用浓度。与不同浓度的氯化钠溶液作用前后的一水硬铝石和叶蜡石的 XRD 图分别见图 6-11 和图 6-12。从图中可以看出,与氯化钠作用前后,一水硬铝石的 XRD 图没有变化;与 0.05mol/L 的氯化钠作用后的叶蜡石的 XRD 图也没明显的变化,而与 4mol/L 氯化钠作用后的叶蜡石的 XRD 图中,在 $d=1.40\text{nm}$ ($2\theta=6.30$) 处出现了一个强度不太高的宽衍射峰,叶蜡石的晶胞参数的 $c_0=1.859\text{nm}^{[54]}$,它包含两个单元层,因此,叶蜡石的层间距为 0.93nm 。 $d=1.40\text{nm}$ 衍射峰的出现表明叶蜡石与高浓度的氯化钠作用后,层间距有所增大,这种作用被称作为插层作用^[128]。

关于氯化钠对高岭石的插层作用,已经有许多的相关报道,结果表明:氯化钠与高岭石作用后,得到了两种不同层间距的插层产物,其层空间距分别为 0.95nm 和 1.40nm ,Thompson 认为这是氯离子和钠离子同时对高岭石进行插层的单层和双层产物^[128],其作用模型见图 6-13。

一水硬铝石属斜方晶系,其结构中 O^{2-} 和 OH^- 共同呈六方最紧密堆积,氯化钠不能发生扩散作用,对其结构也无影响。叶蜡石和高岭石是层状硅酸盐矿物,单元层与层之间由较弱的范德华力或氢键作用连结在一起。在硅氧四面体的层面上由于存在铝离子对硅离子的取代作用,使层面带上永久的负电荷,无机金属小体积的阳离子 Na^+ 等填充在层间,以平衡晶格的电荷。 Na^+ 的离子半径为 0.095nm , Cl^- 的离子半径为 0.181nm ,而 Na^+ 的水合离子半径为 0.4nm , Cl^- 的水合离子半径为 $0.3\text{nm}^{[135]}$ 。可以看出,水合 Na^+ 离子半径远远大于 Na^+ 的离子半径,由此认为,硅酸盐矿物颗粒的层空间中的无机金属阳离子在水的作用下形成水合离子,半径显著增加,撑开层空间距,从而引起硅酸盐矿物的晶格膨胀。硅酸盐矿物遇水发生膨胀的作用也早已被人们熟知^[113]。在水合 Na^+ 离子的支撑作用下,体积较小的水合 Cl^- 就能够在静电引力下进入层空间,从而进一步促使层状硅酸盐矿物发生膨胀作用,使得 $d=0.93\text{nm}$ 的 (001) 层面增大至 1.40nm ,或者使高岭石的层空间距从 0.73nm 增大到 0.95 或 1.40nm 。

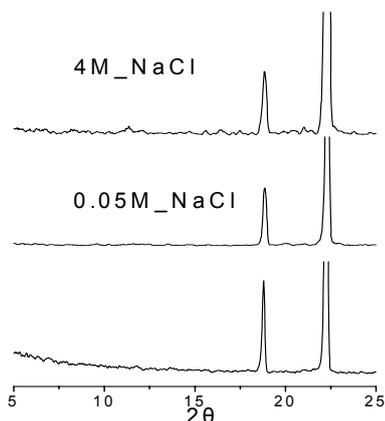


图 6-11. 与不同浓度的氯化钠作用后的一水硬铝石的 XRD 图

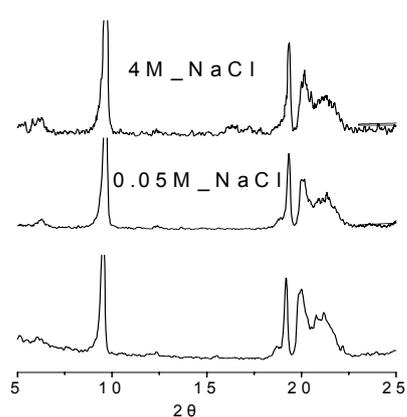


图 6-12. 不同浓度的氯化钠作用后的叶蜡石的 XRD 图

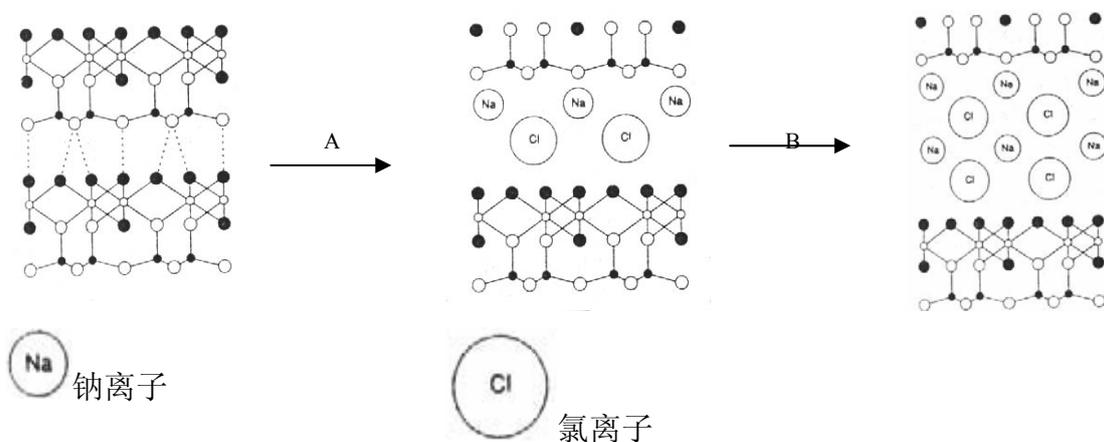


图 6-13 氯化钠对高岭石的插层作用模型

由此可以知道，对硅酸盐矿物起插层作用的实际上只有是氯离子，而存在于层空间上的 Na^+ 离子是矿物晶体结构内部的晶格离子，在水的作用下，形成水合离子使得硅酸盐矿物发生膨胀作用，因此，把这种插层作用称作“阴离子插层作用”。这种看法与 Calvert^[136]提出的氯离子对硅酸盐矿物具有一定的特性吸附作用的观点具有较好的一致性。阴离子插层作用的观点也给氯离子对硅酸盐矿物具有特性吸附作用的进行了合理的解释。

6.3.2 氯化钠增加矿物表面负 zeta 电位

图 6-14 给出了氯化钠对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位影响的实验结果，从图中可以看出，在氯化钠作用前后，一水硬铝石的动电位没有明显的变化。说明氯化钠与一水硬铝石作用很弱，从而对一水硬铝石的浮选影响很小。图 6-15 表明，与氯化钠作用后的一水硬铝石进一步与 DTAL 作用后，电位无明显变化。

氯化钠在整个 pH 值范围内, 降低了高岭石的动电位, 说明氯化钠在高岭石表面有一定程度的吸附。图 6-16 给出了氯化钠对叶腊石和伊利石 zeta 电位的影响与溶液 pH 值的关系。从图中可以看出, 氯化钠同样的显著降低了叶腊石和伊利石的动电位, 特别是在碱性条件下, 氯化钠对其电位的影响更加显著, 使得叶腊石和伊利石具有相当高的负电位。与氯化钠作用后的叶腊石进一步与 DTAL 作用后, 其动电位显著增大, 见图 6-17。

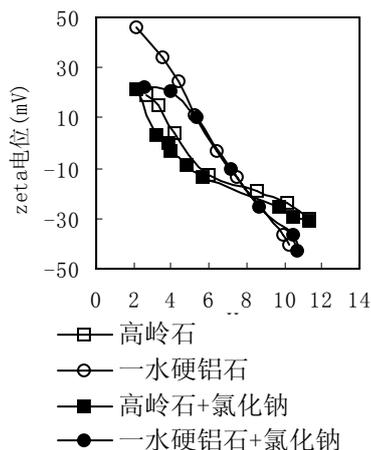


图 6-14. 氯化钠对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位的影响与溶液 pH 值的关系

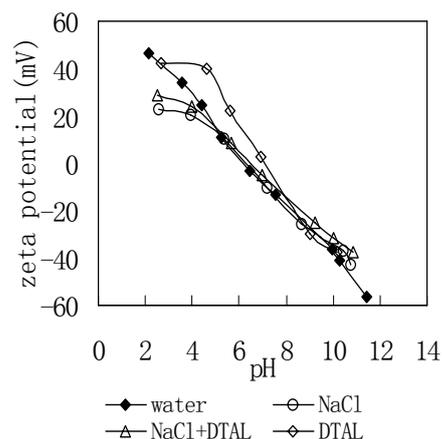


图 6-15. 氯化钠和 DTAL 对一水硬铝石 zeta 电位的影响

根据 XRD 的研究, 氯化钠对高岭石有一定的插层作用。按照 Thompson^[128] 等提出的插层作用模型——氯离子和钠离子同时对硅酸盐的空间层进行插层, 那么硅酸盐矿物颗粒的动电位应该不会有很大的变化。动电位测试结果表明, 在氯化钠的作用下, 高岭石、伊利石和叶腊石的动电位明显降低, 测试结果证明了“阴离子的插层作用”的观点, 电位测试结果也较好的支持了 Calvert 提出的氯离子的特性吸附作用^[136]。

阴离子的插层作用降低了硅酸盐矿物的动电位, 促进阳离子捕收剂的吸附, 从而起到活化硅酸盐矿物浮选的作用。由于一水硬铝石结构的不同, 氯阴离子不能对其结构进行插层, 对一水硬铝石的动电位几乎没有影响, 从而氯化钠几乎不影响一水硬铝石的浮选。因此, 氯化钠对于铝土矿的反浮选脱硅具有选择性的活化作用。

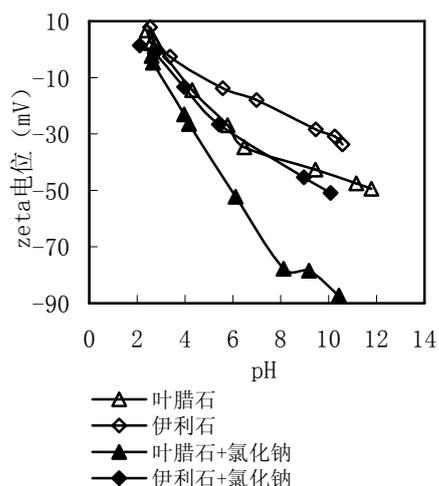


图 6-16. 氯化钠对叶腊石和伊利石 zeta 电位的影响与溶液 pH 值的关系

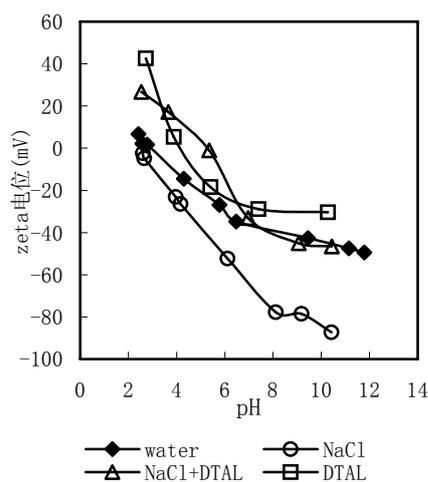


图 6-17. 氯化钠和 DTAL 对叶腊石 zeta-电位的影响

6.3.3 氯化钠降低捕收剂的 CMC

季铵盐 DTAL 作为一种表面活性剂，具有一定的表面活性，当溶液浓度较低时，表面活性剂以单个分子形式存在，并聚集在水的表面，引起水的表面张力降低。当浓度增达到某一值后，不但表面上聚集的溶质分子增多，形成单分子层，而在溶液体相内，表面活性剂分子以疏水基互相靠拢，开始从单体缔合成聚集物，至一足够大的浓度时，形成胶团。这个浓度也就称为临界胶束浓度 (CMC)。CMC 越小，其疏水性越大，捕收性越强，在浮选中所需要的捕收剂浓度也就越低。存在于表面活性剂溶液中的无机电解质，往往使溶液中的表面活性提高。

无机离子电解质溶液压缩表面活性剂离子扩散双电层厚度，减少它们之间的排斥作用而明显促进它们的缔合^[141]，从而降低表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC)，提高表面活性剂的疏水性，从而降低捕收剂用量。临界胶束浓度与溶液中反离子浓度的关系可用下式表示^[36]：

$$\ln CMC = A' - \frac{n_i \phi}{kT} - K_0 \ln C_i' \dots \dots (6-9)$$

式中 A' 为常数， ϕ 为每一个 CH₂ 的内聚能，n_i 为直链碳氢链中的碳原子数，C_i' 为反离子浓度。k 为 Boltzmann 常数，K₀ 是与反离子结合度相关的常数，可看做是组成胶团的单个离子的电荷分数。

当无外加盐时，C_i=C_i'=CMC，于是式 (6-9) 变为：

$$\log CMC = \frac{A'}{2.303} - \frac{n\phi}{(1+K_0)2.303kT} \dots \dots (6-10)$$

当加入浓度为 C_{anion} 的反离子时，式 (6-9) 变为：

$$\ln CMC = A' - \frac{n_i\phi}{kT} - K_0 \ln(CMC + C_{\text{anion}}) \dots \dots (6-11)$$

$$\text{根据经验式：} \log CMC = A - Bn \dots \dots (6-12)$$

试验测得在 298K 时的 $A=1.64$ ， $B=0.286$ ，以及疏水缔合能为 $\phi=-0.76RT$ ，对照式 (5-6)，可知：

$$A' = 2.303A \dots \dots (6-13)$$

$$B = \frac{\phi}{(1+K_0)2.303k} \dots \dots (6-14)$$

联立解以上方程可得在不同浓度的反离子作用下，表面活性剂的 CMC 值，见表 6-1。由表 6-1 可以看出，即使加入极其少量的反离子，也可显著降低捕收剂的临界胶束浓度 CMC，使得捕收剂在较低的浓度下就在矿物表面形成胶束，这种作用称为“盐效应”。CMC 越小，捕收剂的疏水性越大，捕收性越强。因此，当采用离子型表面活性剂作捕收剂时，加入一定量的无机盐可以提高捕收剂的捕收性能，提高矿物的浮选回收率。

因此，氯离子通过插层作用使得高岭石等硅酸盐矿物的 zeta 电位显著降低，从而促进阳离子捕收剂的吸附；另一方面，季铵盐阳离子捕收剂是一种表面活性剂，一定浓度的无机电解质氯化钠同时促进了表面活性剂的疏水缔合作用，降低捕收剂的临界胶束浓度 (CMC)，也就是说，增强了捕收剂的捕收性能。因此，氯化钠的阴离子插层作用和“盐效应”对于阳离子捕收剂对高岭石、叶腊石和伊利石的选择性活化和浮选起到了较好的作用，实现了对硅酸盐矿物的强化捕收。

表 6-1 加入不同浓度的反离子对表面活性剂的临界胶束浓度的影响

C_{anion} (mol/L)	$-\log CMC$	C_{anion} (mol/L)	$-\log CMC$
0	1.792	0.01	2.054
0.0001	2.0101	0.03	2.102
0.001	2.012	0.06	2.140
0.005	2.033	0.1	2.171

6.4 调整剂 SFL 在铝硅矿物浮选中的作用机理

6.4.1 SFL 增加矿物表面负 zeta 电位

图 6-18 给出了 SFL 对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位影响的实验结果, 从图中可以看出, SFL 在酸性条件下, 显著降低了一水硬铝石的动电位, 使其电位大约在-10mV 左右, 碱性条件下, 对其电位的影响不明显。第四章的研究结果表明, 季铵盐在强的静电力作用下克服极性基的空间张力在矿物表面发生稳定吸附。与 SFL 作用后的一水硬铝石在酸性条件下的负动电位较小, 使得其与季铵盐的作用力较小。因此, SFL 在酸性条件下, 不能促进捕收剂在一水硬铝石表面的吸附, 对其浮选无太大影响。SFL 在整个 pH 值范围内, 增大了高岭石的负动电位, 使得高岭石表面具有高的负电性, 因而能够促使季铵盐在强的静电力作用下, 在高岭石表面发生稳定的吸附, 活化高岭石的浮选。图 6-19 给出了与 SFL 作用后的高岭石进一步与 DTAL 作用后的 zeta 电位与溶液 pH 值的关系, 表明在 SFL 的作用下, DTAL 在高岭石表面发生了较强的吸附。

图 6-20 和图 6-21 是 SFL 或 DTAL 对伊利石和叶腊石 zeta 电位影响的结果, 表明 SFL 增加了伊利石和叶腊石的负 zeta 电位, 使其具有较高的负电性, 进一步与 DTAL 作用后, 其 zeta 电位正移, SFL 促进了 DTAL 在伊利石和叶腊石表面的吸附, 活化叶腊石和伊利石的浮选。

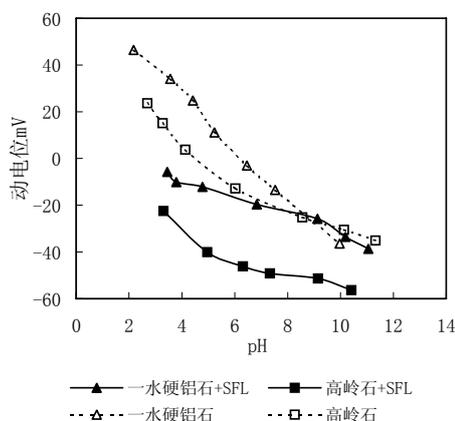


图 6-18. SFL 对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系

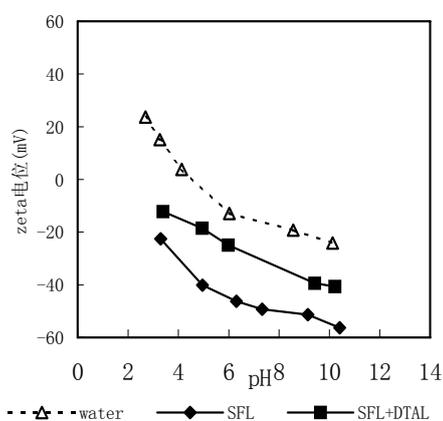


图 6-19. SFL 与 DTAL 对高岭石的 zeta 电位的影响

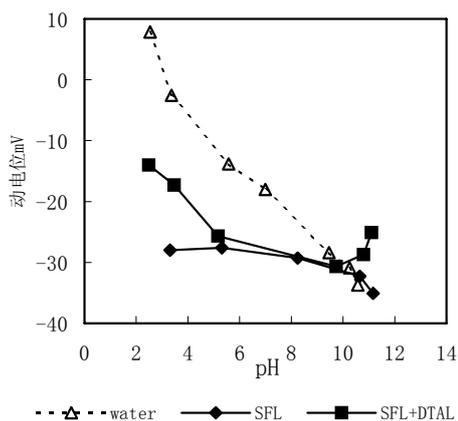


图 6-20. SFL 与 DTAL 对伊利石的 zeta 电位的影响

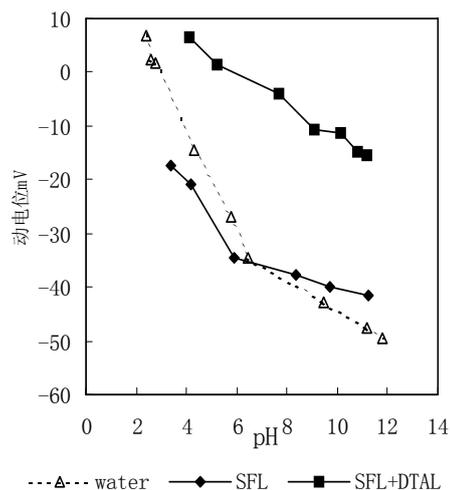


图 6-21. SFL 与 DTAL 对叶蜡石的 zeta 电位的影响

6.4.2 SFL 对 DTAL 在矿物表面吸附量的影响

图 6-22 给出了 SFL 作用前后, DTAL 在一水硬铝石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度关系的实验结果。图中表明: DTAL 在一水硬铝石表面的吸附曲线呈双平台型, 在初始浓度约为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, DTAL 在一水硬铝石表面的吸附开始达到第一平台, 这时 DTAL 的吸附量为 $4.7 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 。随后 DTAL 初始浓度的增加对 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附没有影响, 当初始浓度达到 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 吸附开始出现第二平台, DTAL 吸附量为 $12 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 。在 SFL 作用下, DTAL 在一水硬铝石表面的吸附曲线仍然呈双平台形式, 达到饱和吸附的第一平台的 DTAL 吸附量为 $3.8 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$, 第二平台的 DTAL 吸附量为 $6.8 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 。可以看出, SFL 使 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附几乎减少一半。也就是说, SFL 阻止了捕收剂在一水硬铝石表面的吸附。

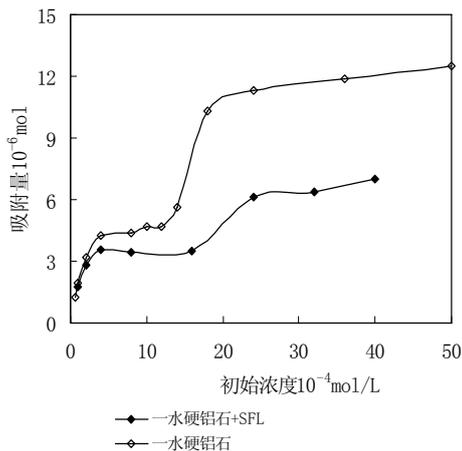


图 6-22. SFL 作用前后, DTAL 在一水硬铝石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度的关系

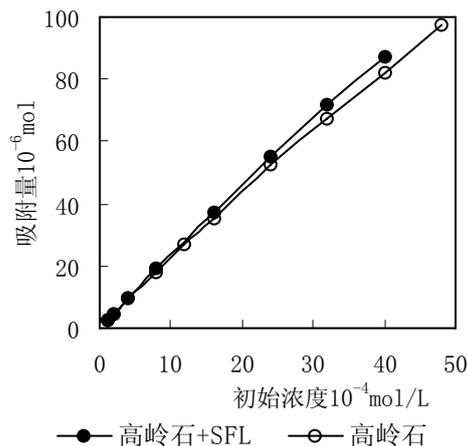


图 6-23. SFL 作用前后, DTAL 在高岭石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度的关系

图 6-23~6-25 给出了 SFL 作用前后, DTAL 在高岭石、伊利石和叶蜡石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度关系的实验结果。图中表明: 在试验范围内, DTAL 在硅酸盐矿物表面上的吸附未达到饱和吸附, 随着 DTAL 初始浓度的增加, 在硅酸盐矿物表面上吸附的 DTAL 量也增加, 其中在高岭石表面的吸附最大, 吸附曲线呈直线上升; DTAL 在叶蜡石表面的吸附曲线在较高的 DTAL 初始浓度时向下偏离直线, 有达到饱和吸附的趋势; DTAL 在伊利石表面的吸附量介于在一水硬铝石和叶蜡石表面的吸附量。SFL 对 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附的影响有些相似, 都是略微增强 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附。

由上看出, SFL 降低了 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附, 而增加了 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附, 在 DTAL 初始浓度为 $4 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 时, DTAL 在一水硬铝石表面的吸附量为 $4.5 \times 10^{-6} \text{mol/g}$, 在硅酸盐矿物表面的吸附量约为 $12 \times 10^{-6} \text{mol/g}$; 在 SFL 的作用下, DTAL 在一水硬铝石表面的吸附量为 $3.6 \times 10^{-6} \text{mol/g}$, 在硅酸盐矿物表面的吸附量约为 $13 \times 10^{-6} \text{mol/g}$, DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附量大约是在一水硬铝石表面的吸附量的 3.5 倍。因此, 在酸性条件下, 用 DTAL 作捕收剂, SFL 几乎不影响一水硬铝石的浮选, 而活化了硅酸盐矿物的浮选。

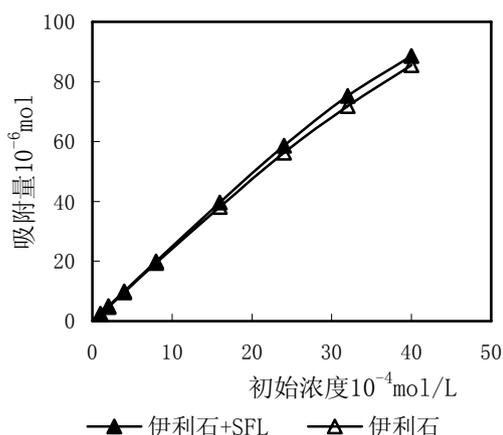


图 6-24. SFL 作用前后, DTAL 在伊利石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度的关系

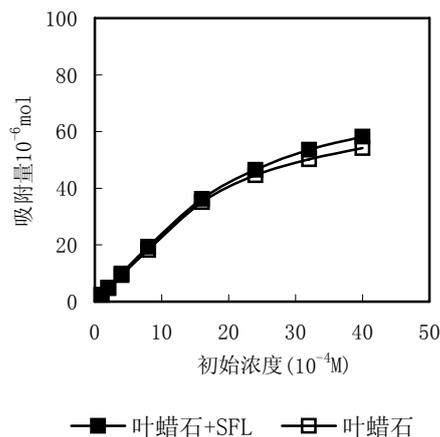


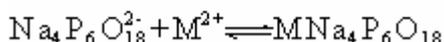
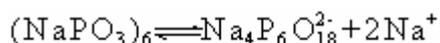
图 6-25. SFL 作用前后, DTAL 在叶蜡石表面上的吸附量与 DTAL 初始浓度的关系

6.5 六偏磷酸钠在铝硅矿物浮选中的作用机理

6.5.1 六偏磷酸钠的溶液化学与活性组分

用作浮选调整剂的磷酸盐主要有六偏磷酸钠、多聚磷酸钠和焦磷酸钠等,其中六偏磷酸钠已日益广泛使用。

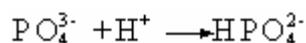
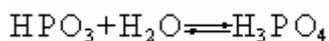
六偏磷酸钠 (NaPO_3)₆ 是一种长链无机盐,各基本结构单元相互聚合成螺旋状的链状聚合物,可表示为 (NaPO_3)_n, n=20~100。在水溶液中可电离生成带负电、具有强吸附活性的磷酸根阴离子,可络合除季铵盐和碱金属以外的所有金属阳离子,反应式为:



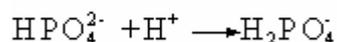
六偏磷酸钠溶于水后,发生不同程度的质子化作用,六偏磷酸钠分子链中的部分 P 原子羟基化成为 —HPO_3^- 单元。除了电离、络合作用外,不同聚合度的磷酸盐,如六偏磷酸钠和多聚磷酸钠,还会发生水解作用而造成链分子的断裂:



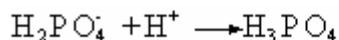
从上式可以看出, 聚合磷酸盐的水溶液产物是—[HPO₃]_m—和—[PO₃]_N—单元的随机组合链分子。这种分子在不同的 pH 条件下所带的电荷也是随机的。当水解产物变成磷酸根单体时, 即 HPO₃, 还可发生如下反应:



$$k_1^{\text{H}} = \frac{1}{k_{\omega 3}} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}]} = 10^{12.35}$$



$$k_2^{\text{H}} = \frac{1}{k_{\omega 2}} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{7.2}$$



$$k_3^{\text{H}} = \frac{1}{k_{\omega 1}} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{2.15}$$

用 Φ_0 、 Φ_1 、 Φ_2 、 Φ_3 分别表示 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 H_3PO_4 的分布系数。则

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= \frac{1}{1 + 10^{12.35}[\text{H}^+] + 10^{19.55}[\text{H}^+]^2 + 10^{21.7}[\text{H}^+]^3} \\ \Phi_1 &= k_1^{\text{H}}\Phi_0[\text{H}^+] \\ \Phi_2 &= \beta_2^{\text{H}}\Phi_0[\text{H}^+]^2 \\ \Phi_3 &= \beta_3^{\text{H}}\Phi_0[\text{H}^+]^3 \end{aligned}$$

由以上平衡可得出磷酸盐和 (NaPO₃)₆ 各水解组分的 Φ —pH 值关系图, 见图 6-26。可见: pH < 2.15 时, H₃PO₄ 是优势组分, H₂PO₄⁻ 占优势组分的 pH 范围是 2.15 < pH < 7.2, HPO₄²⁻ 占优势组分的 pH 范围是 7.2 < pH < 12.35, pH > 12.35 时 PO₄³⁻ 占优势。由此看出, 在六偏磷酸钠溶液中, 除了主要的不同程度质子化的溶解后的链状产物外, 还有少量的水解组分。这些及水解组分通过静电、氢键或络合与矿物表面作用, 对矿物的表面性质及浮选行为产生影响。

由于聚合磷酸盐的水解作用的存在, 为尽量减少溶液组分的变化, 配置后的六偏磷酸钠溶液不宜久置。

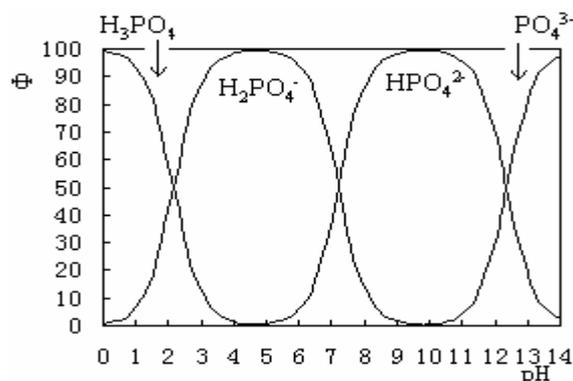


图 6-26. $(\text{NaPO}_3)_6$ 溶液中各水解组分的 Φ (分布系数) — pH 值关系图

6.5.2 六偏磷酸钠对矿物 zeta 电位的影响

六偏磷酸钠对一水硬铝石和高岭石 zeta 电位的影响分别见图 6-27 和 6-28。从图可知，六偏磷酸钠降低了一水硬铝石和高岭石的 zeta 电位，并且对一水硬铝石的作用更强。与六偏磷酸钠作用后的一水硬铝石和高岭石的 zeta 电位受 pH 影响较小，随着 pH 增大，它们的电位降低较慢，变化范围较小，说明六偏磷酸钠强烈吸附于矿物表面，并引起矿物表面电位降低。与六偏磷酸钠作用后的一水硬铝石再与十二胺作用后，电位变化不明显，说明经六偏磷酸钠作用后的一水硬铝石与十二胺作用很弱，六偏磷酸钠在一水硬铝石上的吸附阻止了十二胺进一步吸附。由于六偏磷酸钠的强亲水性，在没有六偏磷酸钠吸附和罩盖的情况下，十二胺在一水硬铝石上的吸附作用强，当六偏磷酸钠存在时，由于六偏磷酸钠的吸附和罩盖在一水硬铝石上犹如形成一层隔离膜，阻止了十二胺的吸附，使得一水硬铝石亲水，从而起到抑制作用。

与六偏磷酸钠作用后的高岭石再与十二胺作用后，zeta 电位有较大上升，说明与六偏磷酸钠作用后的高岭石与十二胺仍然有一定的作用，因此，在六偏磷酸钠作用下，高岭石在十二胺体系仍有一定的可浮性，这与浮选试验结果一致。

以上结果表明，在六偏磷酸钠作用下，十二胺与一水硬铝石及高岭石之间的作用存在差异。

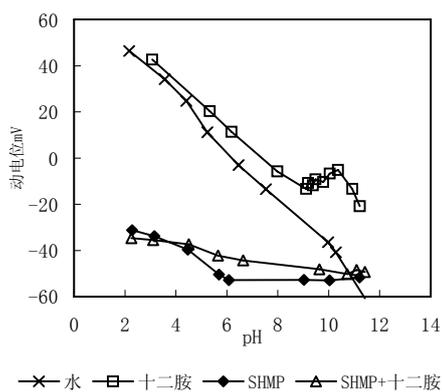


图 6-27. 六偏磷酸钠、十二胺对一水硬铝石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系

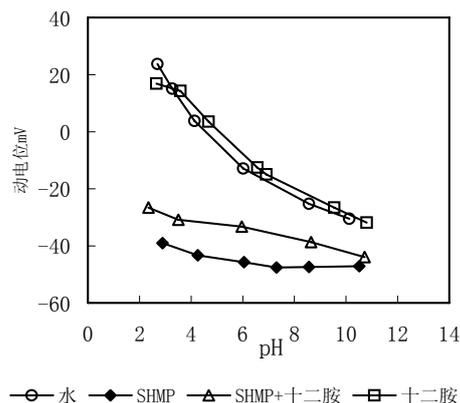


图 6-28. 六偏磷酸钠、十二胺对高岭石 zeta 电位的影响与 pH 值的关系

6.5.3 六偏磷酸钠与矿物表面化学作用的红外光谱

一水硬铝石和高岭石的红外光谱以及它们与六偏磷酸钠作用后的红外光谱分别见图 6-29 和 6-30。可以看出，六偏磷酸钠的红外光谱图中有 875cm^{-1} 、 1083cm^{-1} 、 1146cm^{-1} 和 1265cm^{-1} 等峰位，它们分别对应于六偏磷酸钠分子中的桥氧 P-O-P 的非对称伸缩振动、桥磷 O-P-O 的对称伸缩振动、端 PO_3 的峰位和桥磷 O-P-O 的非对称伸缩振动峰位^[142]。与六偏磷酸钠作用后的一水硬铝石和高岭石的红外光谱图中都出现了 880 、 1083 和 1267cm^{-1} 三个较强的属于六偏磷酸钠的特征峰，并且桥氧和桥磷的特征峰均向波数较大的方向发生了化学位移，表明六偏磷酸钠在一水硬铝石和高岭石上的吸附是一种化学作用， 1007cm^{-1} 和 1146cm^{-1} 两个较弱的特征峰可能被一水硬铝石或高岭石的峰位所屏蔽。Gong weiqi^[143] 通过红外光谱测试表明，磷酸盐与二氧化硅不发生化学作用，也就是说，P-O 键不能与矿物表面上的硅原子发生化学作用，由此，我们可推断六偏磷酸钠与一水硬铝石或高岭石的化学作用是 P-O 键与矿物表面的 Al 原子形成 P-O-Al 键。由于一水硬铝石表面全部是铝和氧原子，足够高浓度的六偏磷酸钠可以完全与矿物表面的铝原子化学吸附并罩盖在矿物表面形成隔离膜，阻止十二胺的吸附。而高岭石矿物是一种层状结构的硅酸盐矿物，其 (001) 面和 (00-1) 面分别为铝氧八面体和硅氧四面体层。如前所述，六偏磷酸钠只与表面铝发生化学作用，而不与表面硅发生作用。因此，在高岭石浮选过程中，作为调整剂的六偏磷酸钠只能在铝氧八面体层或者端面的铝活性位上发生吸附，而不与硅氧四面体发生作用。由此，经过六偏磷酸钠作用后的高岭石表面呈现为：铝氧八面体层被六偏磷酸钠完全罩盖而硅氧四面体层仍然是一个裸面。因此，十二胺仍然可与硅氧四面体层发生吸附作用，使得高岭石仍然具有一定的可浮性。

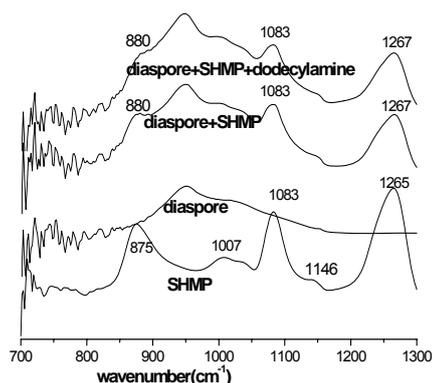


图 6-29. 六偏磷酸钠、一水硬铝石以及一水硬铝石与六偏磷酸钠、十二胺作用的红外光谱图

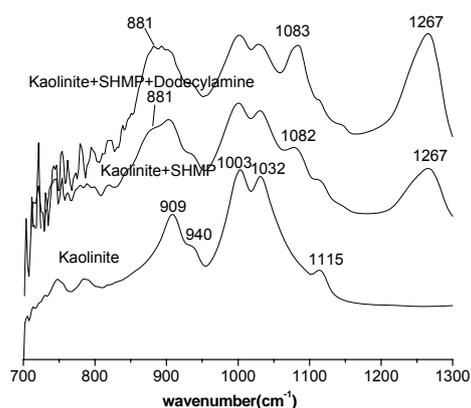


图 6-30. 高岭石以及高岭石与六偏磷酸钠、十二胺作用的红外光谱图

6.5.4 六偏磷酸钠在铝-硅矿物表面吸附量的差异

六偏磷酸钠在一水硬铝石和高岭石上的吸附量与溶液 pH 值的关系见图 6-31。从图可知，六偏磷酸钠在一水硬铝石上的吸附密度远远大于在高岭石上的吸附密度。一水硬铝石的表面铝原子丰度为 31.2%，而高岭石的表面铝原子丰度为 18.2；而一水硬铝石表面的硅原子的丰度为 3.8%，高岭石表面的硅原子的丰度为 13.7%。一水硬铝石表面的铝原子丰度是高岭石的 1.7 倍^[53]。根据红外测试得知：六偏磷酸钠只与矿物表面上的铝原子作用。因此，表面铝原子丰度高的一水硬铝石表面吸附的六偏磷酸钠也多，这与实验结果一致。

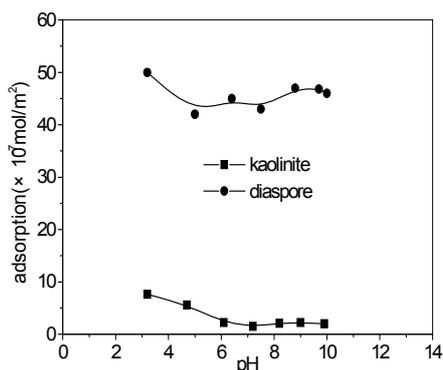


图 6-31. 六偏磷酸钠在一水硬铝石和高岭石表面上的吸附量与 pH 值的关系

6.5.6 磷酸盐在铝氧层优先吸附的分子动力学模拟

用于模拟磷酸盐吸附的矿物的晶体模型与模拟条件同第四章。

磷酸盐在硅氧四面体层上和铝氧八面体层表面的模拟吸附结果分别见图 6-32 和 6-33, 从图中可以看出, 磷酸根离子在硅氧四面体层上吸附的分子数为 1.3741 molecules/cell, 在铝氧八面体层上吸附的分子数为 3.2235 molecules/cell, 并且吸附能低于在硅氧层上的吸附能, 表明磷酸盐在铝氧层上的吸附分子数较多并且较稳定。磷酸盐在硅氧四面体层和铝氧八面体层上吸附后的电子云分布图分别见图 6-34 和图 6-35。从图中可以看到, 在硅氧层上, 磷酸根离子吸附后的电子云主要分布在离表面较远的区域, 而磷酸盐在铝氧层上的吸附主要是在较靠近表面的区域, 根据力场原理, 吸附中心距表面的距离越近, 分布范围越窄, 被吸附的粒子越有定域化的趋向, 也即吸附作用越强。

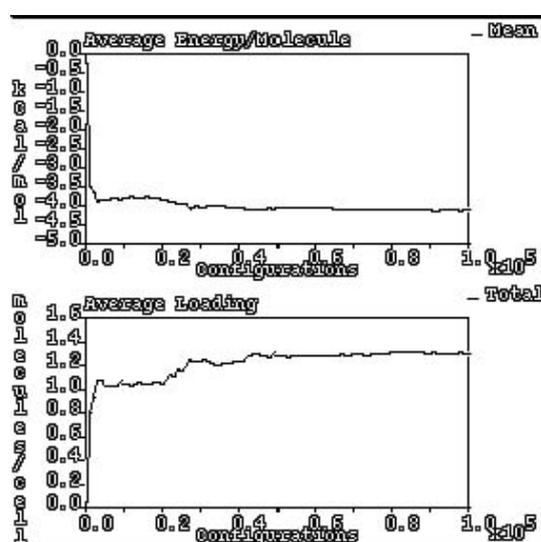


图 6-32 磷酸根离子在硅氧四面体层上的吸附随模拟时间变化的吸附能和吸附密度

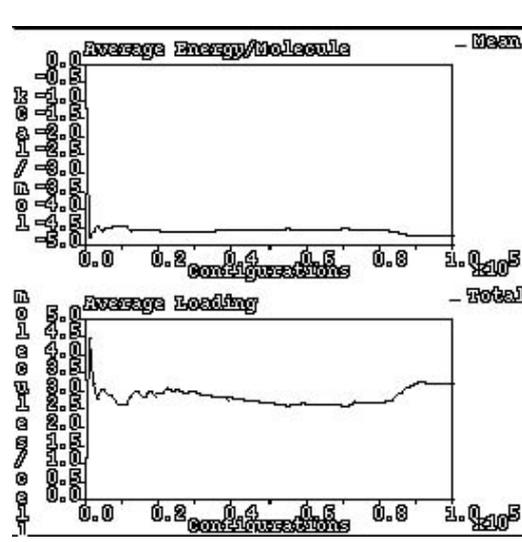


图 6-33 磷酸根离子在铝氧八面体层上的吸附随模拟时间变化的吸附能和吸附密度

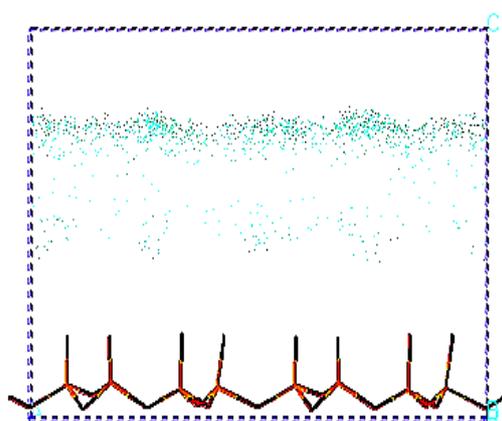


图 6-34 磷酸根离子在硅氧四面体层上的吸附云图

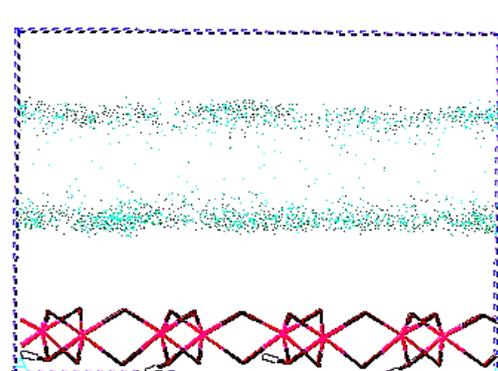


图 6-35 磷酸根离子在铝氧八面体层上的吸附云图

6.5.7 磷酸盐与十二胺在铝-硅矿物表面共吸附的分子动力学模拟

磷酸盐与十二胺捕收剂的共吸附模拟结果见图 6-36 和图 6-37。结果表明，当磷酸盐与十二胺捕收剂共同存在时，磷酸盐在铝氧层表面的吸附量随着模拟时间而增加，而在硅氧层表面上的吸附是先增大，然后吸附量反而下降，表明磷酸盐在硅氧矿物表面吸附较弱，而在铝氧矿物表面的吸附较强。从图中同时看到，十二胺在铝矿物表面的吸附很弱，而在硅矿物表面的吸附量随着模拟步骤的增长而增加，吸附形态图 6-38 和图 6-39 也表明，十二胺吸附在离表面更远的区域，而磷酸盐吸附在距离矿物表面较近的区域。模拟结果表明，磷酸盐容易稳定吸附在铝矿物表面并阻止捕收剂十二胺的吸附，磷酸盐在硅矿物表面吸附较弱，十二胺捕收剂仍然能在矿物表面吸附。这一结果进一步说明，磷酸盐在铝原子丰度高的一水硬铝石表面吸附强，阻止十二胺在其表面吸附，抑制一水硬铝石的浮选。磷酸盐在铝原子丰度低的硅酸盐矿物表面吸附弱，十二胺仍能吸附在硅氧位；并且由于负动电位的增大，这种作用得以加强，有利于十二胺的吸附，从而活化硅酸盐矿物的浮选。

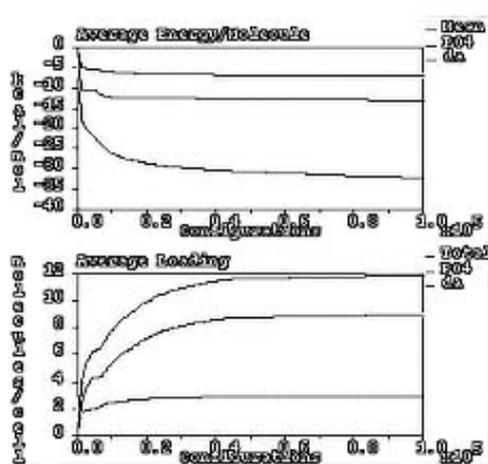


图 6-36. 磷酸盐与十二胺在铝氧八面体层上的竞争模拟吸附能量与吸附量

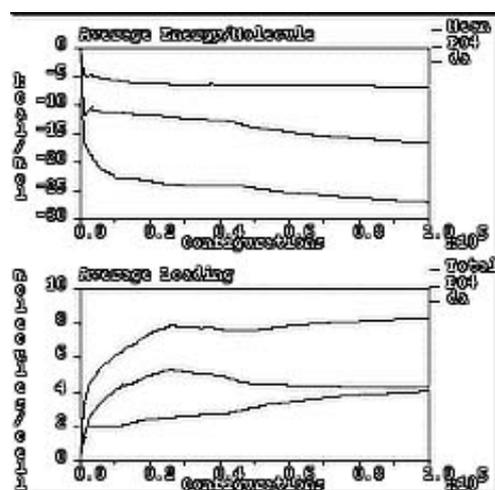


图 6-37. 磷酸盐与十二胺在硅氧四面体层上的竞争模拟吸附能量与吸附量

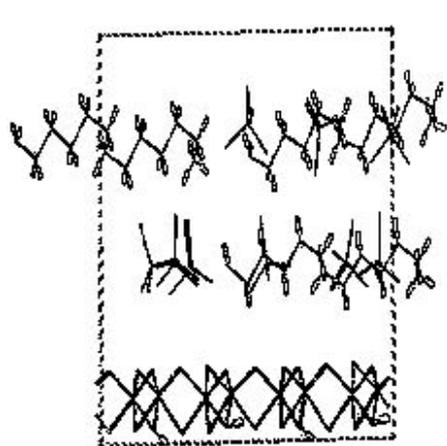


图 6-38.磷酸盐与十二胺在铝氧八面体层上的吸附形态图

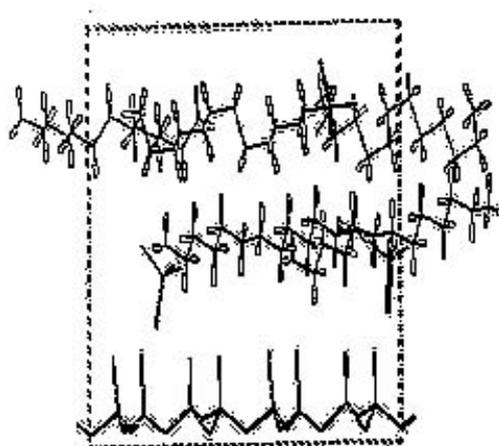


图 6-39.磷酸盐与十二胺在硅氧四面体层上的吸附形态图

6.5.8 六偏磷酸钠在矿物表面的吸附模型及其在浮选中的作用机理

通过 zeta 电位、红外光谱、吸附量测定及分子动力学模拟分析可知：六偏磷酸钠通过与矿物表面的铝原子发生化学吸附，降低矿物表面的动电位，在表面铝原子丰度相对较高的一水硬铝石的表面吸附密度大，在铝原子丰度较低的硅酸盐矿物表面吸附量较低。

在低浓度的六偏磷酸钠作用下，六偏磷酸钠仅遮盖表面的少量铝活性位，一水硬铝石表面剩余的表面铝活性位浓度仍然较高。当用十二胺作捕收剂时，对铝具有较好亲和性的十二胺仍然对一水硬铝石有较好的可浮性。此时，六偏磷酸钠对一水硬铝石的抑制作用不太明显。当六偏磷酸钠的用量较高时，六偏磷酸钠与矿物表面的铝原子的作用进一步增强，表面铝原子丰度较高的一水硬铝石表面吸附的六偏磷酸钠密度较高，一水硬铝石的表面铝活性位可能被六偏磷酸钠完全遮盖，六偏磷酸钠在一水硬铝石的表面形成隔离膜，使得矿物表面完全亲水，而不能与阳离子捕收剂发生作用。高岭石表面 Al 活性位被六偏磷酸钠遮盖后，但其表面依然剩下一定量的硅原子活性位，十二胺通过静电作用和氢键力在高岭石表面发生吸附作用。因此，足够高浓度的六偏磷酸钠抑制了一水硬铝石的浮选而在一定程度上仍然保持了高岭石的可浮性，其作用模型见图 6-40。

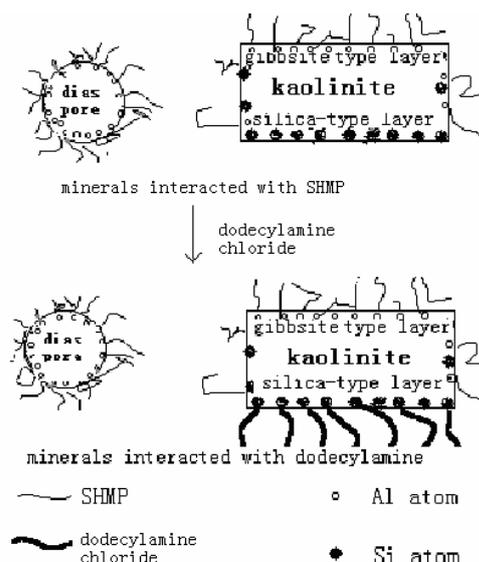


图 6-40. 高用量的六偏磷酸钠在矿物表面的吸附及其对十二胺在矿物表面吸附的影响示意图

小结

本章讨论了无机调整剂在铝土矿反浮选脱硅分离中的作用机理，结论如下：

1. 由于硅酸钠的强亲水性，对矿物有一定的抑制作用，然而由于它的吸附使得矿物具有较高的负电位，增强阳离子捕收剂与矿物表面的静电吸附作用，从而引起活化。因此硅酸钠在阳离子捕收剂体系中对矿物到底是产生活化还是抑制作用要由上述两种因素共同决定。
2. 氟离子扩散至层状硅酸盐矿物的晶格内部，并在硅酸盐矿物的表面上有较高的吸附量，显著降低硅酸盐矿物的动电位，促进阳离子捕收剂的吸附而活化硅酸盐矿物的浮选；氟离子在一水硬铝石的表面的吸附量较低，对其电位的影响也不明显，从而对一水硬铝石的浮选没有明显影响。
3. 氯化钠的阴离子对硅酸盐矿物的特性插层作用，显著降低硅酸盐矿物的动电位，促进阳离子捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附；另一方面，氯化钠的“盐效应”显著降低捕收剂的临界胶束浓度，提高捕收剂的浮选活性；而氯化钠与一水硬铝石之间基本上没有明显的作用，因此，氯化钠选择性的活化了阳离子捕收剂对高岭石、叶腊石和伊利石的浮选，而对一水硬铝石的浮选的影响非常小。

4. 调整剂 SFL 对一水硬铝石的电位影响较小, 而显著降低硅酸盐矿物的动电位; 吸附量测试结果表明, SFL 减少了捕收剂在一水硬铝石表面的吸附, 而增加了捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附, 从而选择性的活化了硅酸盐矿物的浮选而抑制了一水硬铝石的浮选, 是铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂。
5. 六偏磷酸钠优先与矿物表面的铝通过化学作用发生吸附, 并在一水硬铝石表面有较高的吸附量。模拟计算表明, 磷酸盐在含铝矿物表面吸附的单位分子数较多, 吸附的电子云分布较靠近含铝矿物的表面, 而在含硅矿物表面吸附的单位分子数较少, 电子云密度较稀。磷酸盐与十二胺竞争矿物表面铝活性位, 引起吸附在铝活性位上的捕收剂的脱附, 同时由于六偏磷酸钠的强亲水性, 从而实现对一水硬铝石的选择性抑制作用。在含硅矿物的表面, 由于六偏磷酸钠的作用较弱, 吸附量较低, 使得十二胺捕收剂在硅活性位上仍然有较高量的吸附, 从而保持了硅酸盐矿物的一定的可浮性。由此, 提出了六偏磷酸钠与一水硬铝石和高岭石之间的作用模型。

第七章 铝土矿浮选工艺与实践

在基础理论和单矿物浮选实验结果的基础上,通过对硅酸盐的强化捕收与选择性的活化以及对目的矿物—水硬铝石的选择性抑制,使得人工混合矿能够得到很好的分离。为了进一步完善铝土矿的反浮选脱硅工艺,优化浮选工艺参数和药剂制度,形成反浮选的技术原型,并从实践中检验基础理论的正确性,于2003年7月进行了铝土矿的连选试验。

7.1 “973”连选样扩大连选试验

对采自河南小关矿几个不同矿点的“973”连选样进行了X光衍射分析,结果表明,主要目的矿物为一水硬铝石,其脉石矿物主要是伊利石和高岭石,以及少量绿泥石,叶蜡石含量极少。原矿多元素分析结果见表7-1。

表 7-1 原矿多元素分析

元素	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
含量 (%)	63.97	11.20	4.74	3.40	0.45
元素	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	A/S
含量 (%)	0.33	0.16	0.32	0.21	5.71

原矿的磨矿细度为85%-0.076mm,并在磨机中添加碳酸钠作分散剂。采用DTAL为阳离子捕收剂,SFL为调整剂,原矿经选择性分散脱泥后再反浮选的原则工艺流程,见图7-1,药剂制度见表7-2,得到的反浮选工艺指标见表7-3。

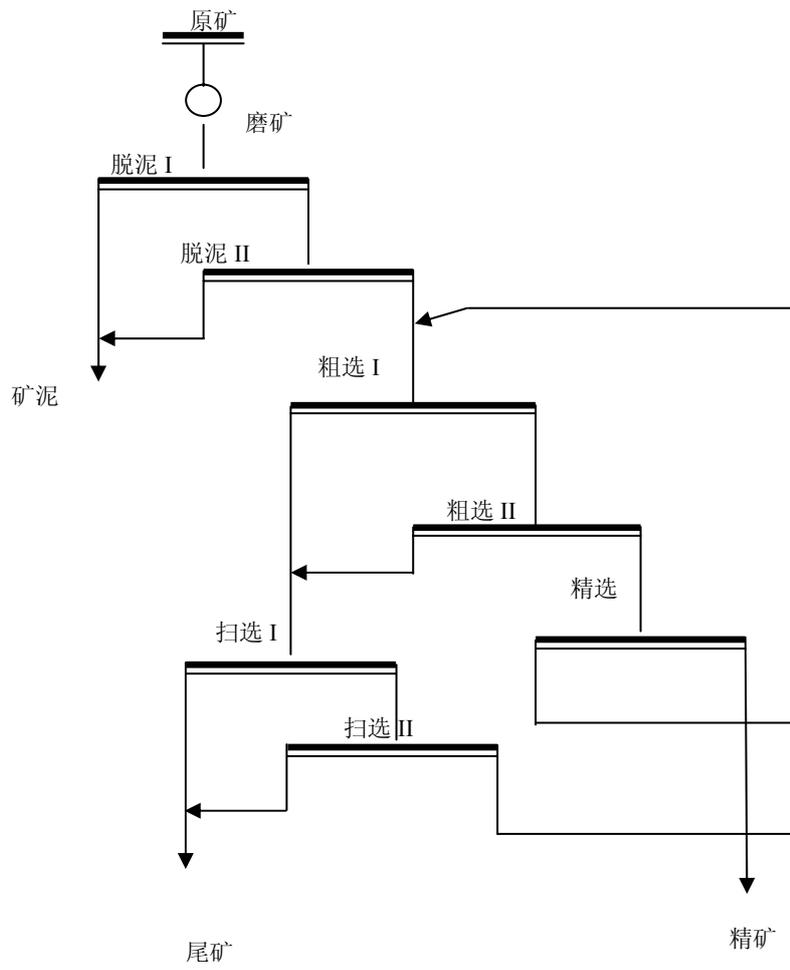


图 7-1 “973” 连选样反浮选扩大试验工艺流程

表 7-2 “973” 连选样反浮选药剂制度(克/吨)

地 点	药 剂				
	Na ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	SFL	DTAL	MIBC
球磨机	3740				
粗选 I		1500	266	273	10
粗选 II		500	172	144	10
精选				72	
扫选 I				36	4
扫选 II				36	
合 计	3740	2000	439	562	24

表 7-3 河南“973”连选样反浮选脱硅连选试验指标

产品名 称	产率%	Al ₂ O ₃ 品位%	SiO ₂ 品位%	Al ₂ O ₃ 回 收率%	SiO ₂ 回收 率%	A/S
精矿	79.65	68.90	6.86	85.76	48.87	10.04
矿 泥	12.21	45.92	25.16	8.76	27.48	1.83
尾 矿	8.14	43.05	32.50	5.48	23.65	1.32
原 矿	100.0	63.99	11.18	100.0	100.0	5.72

7.2 “九五”攻关连选样扩大连选试验

“九五”攻关的河南连选样原矿 X 光衍射分析结果表明, 主要矿物为一水硬铝石, 含量约为 53.4%~53.8%。其次为叶蜡石(含量约为 14.7%~17.4%), 伊利石(含量约为 16.5%~15.8%), 少量斜绿泥石(含量约为 9.3%~12.6%), 少量高岭石(含量约为 3%~3.5%)。原矿多元素分析结果见表 7-4。

表 7-4 原矿多元素分析

元素	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
含量 (%)	64.69	11.39	4.93	3.04	0.58
元素	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	S	A/S
含量 (%)	0.31	1.10	0.39	0.08	5.68

在“973”连选样试验的基础上，结合“九五”攻关矿样的基本性质，磨矿细度为 85%-0.076mm 时，采用的反浮选工艺流程见图 7-2，药剂制度见表 7-5，浮选指标见表 7-6。

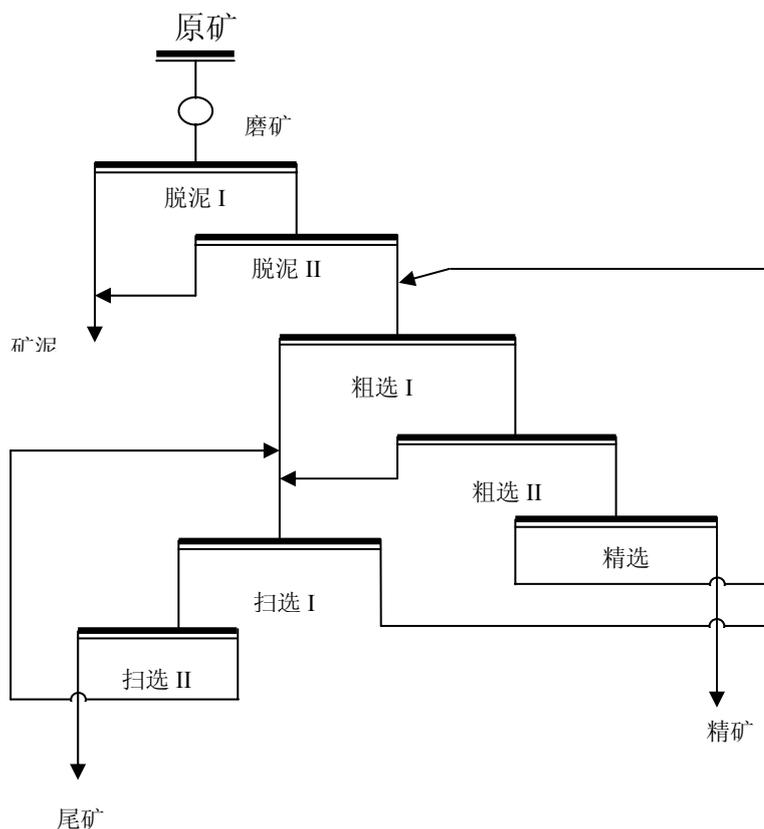


图 7-2 “九五”攻关连选样反浮选扩大试验工艺流程

表 7-5 “九五”连选样反浮药剂制度(克/吨)

地 点	药 剂				
	Na ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄	SFL	DTAL	MIBC
球磨机	3600				
粗选 I		2000	333	342	10
粗选 II			216	180	10
精选				90	
扫选 I				45	4
扫选 II				45	
合 计	3600	2000	549	702	24

表 7-6 河南“九五”攻关样反浮选脱硅连选试验指标

产品名 称	产率%	Al ₂ O ₃ 品位%	SiO ₂ 品位%	Al ₂ O ₃ 回 收率%	SiO ₂ 回收 率%	A/S
精矿	78.98	69.43	6.60	85.04	45.85	10.52
矿 泥	13.19	46.92	27.16	9.60	31.51	1.73
尾 矿	7.83	44.15	32.88	5.36	22.64	1.34
原 矿	100.0	64.48	11.37	100.0	100.0	5.67

从“973”连选样和“九五攻关”连选样的脱硅试验指标可以看出,对于含伊利石较高的铝土矿,通过反浮选,可以得到 Al₂O₃回收率为 85.76%和铝硅比为 10.04 的高品位铝土矿精矿;对于含叶蜡石较高的低品位铝土矿,由于叶蜡石具有更好的可浮性,通过反浮选技术,可以得到更好的指标,精矿中 Al₂O₃回收率为 85.04%和铝硅比为 10.52。因此,对于主要脉石矿物成分为高岭石、叶蜡石、伊利石以及绿泥石等铝硅酸盐矿物的一水硬铝石型铝土矿,可以通过反浮选技术实现铝土矿的脱硅,在保证足够高的三氧化二铝回收率的基础上,显著提高矿物的铝硅比,使得我国低品位铝土矿能够成为适合于工艺先进、成本较低的拜耳法溶出工艺的高品位的优质原料。

第八章 结论

论文以铝土矿组成矿物的晶体结构与表面性质的差异为基础, 根据铝土矿反浮选脱硅的技术原理要求, 通过溶液化学计算、浮选试验、X 射线衍射、动电位测定、吸附量测定、FTIR 和电子能谱测试, 以及量子化学模拟计算等方法, 重点研究了一水硬铝石的选择性抑制与高岭石、叶蜡石和伊利石等硅酸盐矿物的强化捕收, 揭示了在十二胺体系或季铵盐 DTAL 体系中铝-硅矿物在不同的调整剂下的浮选行为, 并对浮选药剂与矿物之间的作用机理进行了研究。得到以下结论:

(1) 矿物被破碎磨细时, 高岭石表面暴露断裂的氢键, 棱角暴露 Si-O 和 Al-O 键, 表面亲水性较强, 可浮性较差。叶蜡石主要沿层间断裂, 表面残余键以范德华力为主, 表面疏水性好, 可浮性好。伊利石沿层间断裂, 表面暴露离子键, 亲水性好, 可浮性差。

一水硬铝石的表面荷电机理为表面氢离子的吸附与电离, 表面的动电位随 pH 值的增大而增大, 其零电点 (PZC) 为 pH6.2。高岭石、叶蜡石和伊利石三种层状硅酸盐矿物的荷电机理有两种: 端面为氢离子的吸附与电离, 因而端面的动电位随 pH 值的增大而增大; 层面为金属离子对硅氧四面体的晶格取代, 荷负电, 不受 pH 值的影响。高岭石的 PZC 为 pH4.2, 叶蜡石的 PZC 为 pH3.0, 伊利石的 PZC 为 pH3.0。

(2) 以季铵盐 DTAL 作捕收剂, 一水硬铝石的可浮性差, 而高岭石、叶蜡石和伊利石三种硅酸盐矿物在酸性条件下的可浮性好, 随着溶液 pH 值的增大, 硅酸盐矿物的可浮性略有下降, 因此, 酸性条件有利于铝-硅矿物的反浮选分离。

季铵盐捕收剂与矿物表面通过静电的物理作用发生吸附。由于与硅酸盐矿物有较强的静电作用和一定的阳离子交换吸附作用, 足以克服季铵盐在矿物表面吸附的空间张力。季铵盐在硅酸盐矿物表面的吸附量较大, 并显著大于在一水硬铝石表面的吸附量, 因此, 季铵盐对硅酸盐矿物具有更好的捕收性。

(3) 在季铵盐 DTAL 捕收剂的作用下, 调整剂氟化钠、氯化钠或 SFL 对一水硬铝石的浮选没有明显的影响, 而显著活化含硅矿物的浮选, 扩大铝-硅矿物的可浮性差距, 是铝土矿反浮选脱硅的有效调整剂。随着调整剂用量的加大, 含硅矿物的可浮性变好, 其浮选回收率增加, 而一水硬铝石的可浮性变化不大。

机理研究表明: 氟化钠调整剂中的氟离子取代矿物表面的羟基位, 在硅酸盐

矿物表面上发生显著吸附并扩散至硅酸盐矿物的颗粒内部,降低硅酸盐矿物的动电位,促进季铵盐阳离子捕收剂 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附,而在一水硬铝石的表面吸附量较低,动电位变化较小。氯化钠调整剂对硅酸盐矿物的活化作用是由于阴离子的插层作用和“盐效应”,显著降低硅酸盐矿物的动电位并降低捕收剂的临界胶束浓度,促进阳离子捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附并提高捕收剂的捕收性能;而在一水硬铝石表面的吸附作用较弱,对其电位影响也不明显,因而对一水硬铝石的浮选没有明显影响。调整剂 SFL 降低了季铵盐阳离子捕收剂 DTAL 在一水硬铝石表面的吸附量,增强了 DTAL 在硅酸盐矿物表面的吸附,从而对一水硬铝石的浮选有一定的抑制作用,对硅酸盐矿物表现出活化特性。

(4) 以十二胺作捕收剂,一水硬铝石在酸性条件下具有一定的可浮性,随着溶液 pH 值的增大,一水硬铝石的可浮性增强。高岭石、叶蜡石和伊利石三种硅酸盐矿物在酸性条件下的可浮性较好,随着溶液 pH 值的增大,硅酸盐矿物的可浮性下降。三种硅酸盐矿物的可浮性顺序为:叶蜡石>高岭石>伊利石。

十二胺在铝-硅矿物表面主要为静电物理作用,也存在较弱的氢键作用力。十二胺提高了一水硬铝石的动电位,而对硅酸盐矿物的动电位影响较小。量子化学模拟计算结果表明,十二胺在含铝矿物表面的吸附量大于在含硅矿物表面的吸附量,碱性条件下的十二胺分子比酸性条件下的十二胺离子更容易吸附在含铝矿物的表面。因此,十二胺对一水硬铝石的捕收性能大于对硅酸盐矿物的捕收性能,并且一水硬铝石在碱性条件下的可浮性较好。

(5) 以十二胺作捕收剂,六偏磷酸钠对一水硬铝石具有较好的选择性抑制作用,随着六偏磷酸钠聚合度或者用量的增加,对一水硬铝石的抑制作用也相应增强。机理研究表明,六偏磷酸钠选择性的与矿物表面上的铝发生化学作用,而不与矿物表面的硅发生作用,从而矿物表面的铝含量成为六偏磷酸钠的选择性抑制作用的主要影响因素。纯净的一水硬铝石表面只有 Al-O 位,而硅酸盐矿物表面既有 Al-O 位,也有 Si-O 位。当它们与高浓度的六偏磷酸钠发生作用后,矿物表面的铝活性位被亲水的六偏磷酸钠完全罩盖,十二胺不能在矿物表面的铝活性位发生吸附作用。因此,在十二胺体系中,六偏磷酸钠完全抑制一水硬铝石的浮选。对于三种层状硅酸盐矿物,由于它们是由铝氧八面体层和硅氧四面体层组成的层状晶体结构,当与六偏磷酸钠发生作用时,硅酸盐表面的铝活性位被罩盖而仍然剩余硅表面活性位,使得与六偏磷酸钠作用后的硅酸盐仍然能与捕收剂十二胺发生吸附作用,从而硅酸盐矿物仍然保持了一定的可浮性。

模拟计算表明,磷酸盐在含铝矿物表面吸附的电子云密度较大,且离铝矿物表面较近,而只在含硅矿物表面较远的区域有较小的吸附;磷酸盐与十二胺在矿物表面上发生竞争吸附,使得十二胺脱附,从而抑制矿物的浮选。

(6) 用季铵盐作捕收剂, SFL 作调整剂, 对人工混合矿进行分离试验表明, 随着原矿铝硅比的增加, 一水硬铝石和硅酸盐矿物的可分离性变好, 三氧化二铝的回收率也跟着增大, 精矿铝硅比提高。

用十二胺作捕收剂, 六偏磷酸钠作调整剂, 一水硬铝石和硅酸盐矿物具有一定的可分离性, 浮选后, 矿物的铝硅比从 2.1 提高到 7.8。

(7) 铝土矿反浮选工艺与实践

针对河南小关矿几个不同矿点的“973”连选样, 根据反浮选试验室小试研究结果, 在磨机中添加碳酸钠分散矿浆, 磨矿细度为 85%-0.076mm。采用阳离子捕收剂 DTAL 浮选含硅脉石矿物, 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, 得到良好的分选指标, 原矿 Al_2O_3 63.99%, SiO_2 11.18%, 铝硅比 A/S 5.72, 精矿产率为 79.65%, Al_2O_3 68.90%, SiO_2 6.86%, 铝硅比 A/S 10.04。

参考文献

- [1] 王志光, 我国铝矿业资源现状与可持续发展, 中国矿业, 2002, 11 (5) 28-30
- [2] 胡岳华, 刘晓文, 邱冠周, 等, 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离溶液化学 I—晶体结构与可浮性, 矿冶工程, 2000, 20 (2): 11-14
- [3] 毕诗文 编著, 铝土矿的拜耳法溶出, 北京: 冶金工业出版社, 1997
- [4] 钮因健, 对我国铝土矿资源和氧化铝工业发展的认识, 轻金属, 2003, 3: 3-8
- [5] 刘瑞平 梁少中 赵武壮 陈维胜, 关于我国铝工业发展的战略思考, 世界有色金属, 2003, 10: 4-7, 16
- [6] 毕诗文, 杨毅宏, 谢雁丽, 21 世纪初中国氧化铝工业的发展, 中国有色金属学会第五届学术年会论文集, 2003, 8, 33-35,
- [7] 中铝公司.重要数据, 2001, 4
- [8] 谢珉, 铝土矿选矿试验研究, 有色金属 (选矿部分), 1995 (6): 12-16,
- [9] 陶英君, 杨玉华, 我国氧化铝工业现状与发展建议——第三次全国工业普查资料分析[J], 轻金属, 1998, (7): 3-9
- [10] 王恩孚, 马朝建, 陆钦芳等, 选矿——拜耳法处理中国高硅铝土矿生产氧化铝的探讨[J], 轻金属, 1996, (7): 3-6
- [11] 杨彩云, 中低品位铝土矿选冶工艺研究, 矿产综合利用, 1989, (6): 6-11
- [12] 刘振中, 赵万来, 对铝土矿选矿可能性的看法, 有色金属 (选矿部分), 1984, (2): 47-53
- [13] 贺飞丽, 采用重选——浮选流程提高铝硅比的试验研究, 有色金属 (选矿部分), 1995, (5): 8-10
- [14] 高东善 .耐火材料技术与发展 (第一集).中国轻工业出版社 . 58
- [15] 刘今等, 低铝硅比铝土矿预脱硅研究, 中南工业大学学报, 1996, (6): 666-670
- [16] 刘永康, 一水硬铝石型铝土矿化学选矿脱硅中焙烧过程的研究, 博士学位论文, 长沙: 中南工业大学, 1997,
- [17] 仇振琢, 铝土矿预脱硅工艺的改进, 轻金属, 1985, (9): 9-12
- [18] 罗琳, 何伯泉, 高硅铝土矿焙烧预脱硅研究现状评述, 金属矿山, 1999, (1): 31-35
- [19] 罗琳, 一水硬铝石型铝土矿化学脱硅与综合利用研究, 博士学位论文, 长沙: 中南工业大学, 1999
- [20] 马跃如, 罗琳, 铝土矿的化学选矿, 中国锰业, 1999, 17 (2): 10-13。
- [21] Vasan S S, Modak J M, Natarajan K A, Some recent advances in the bioprocessing of bauxite[J], Inter. J. Min. Process., 2001, (62):173-186
- [22] АHe ДpeeB ПИ 等, 高硅铝土矿微生物脱硅法, 轻金属, 1992, (3): 12-14
- [23] 李聆值, 采用生物技术提高铝土矿质量, 中国有色金属学报, 1998, 18 (增刊 2): 361-364
- [24] V. I. Grondeva , 铝土矿的微生物选矿, 国外金属矿选矿, 1989, (11): 9-11

-
- [25]谢珉.论铝土矿选矿的必要性和可行性.国外金属矿选矿，1991，(7~8)：69-76，21
- [26]王毓华，胡岳华，何平波，等，铝土矿选择性脱泥试验研究，金属矿山，2004，04，38-40
- [27] 梁爱珍，选别铝土矿合理工艺流程探讨.有色金属（选矿部分），1982，11
- [28]关明久，国外铝土矿选矿实验及生产实践概况，轻金属，1991，(6)：1-5
- [29]卢寿慈.B G R I M M.选矿学术会议论文集.冶金出版社，1992
- [30]孙传尧，印万忠，硅酸盐矿物浮选原理，科学出版社，2001.
- [31]张忠汉，关于绿柱石理辉石活化和抑制规律及其机理的研究，硕士学位论文，北京：北京有色金属研究总院，1982。
- [32]Fuerstenau D W.硅酸盐矿物晶体化学、表面性质和浮选行为，国外金属矿选矿，1978，9：28-45.
- [33]Manser R M， Handbook of silicate flotation， Warren Spring Laboratory， England， 1975.
- [34]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，金属矿山，2001，(6) :29-33
- [35]胡为柏 主编，浮选（修订版），冶金工业出版社，1989，10，
- [36]王淀佐，胡岳华，浮选溶液化学，湖南科学技术出版社，1988，11
- [37] Bittencourt, Luis R.M., Lin, Chen L., Miller, Jan D, Flotation recovery of high-purity gibbsite concentrates from a Brazilian bauxite ore, Advanced Materials - Application of Mineral and Metallurgical Processing Principles Feb 26-Mar 1 1989 1990 Publ by Soc of Mining Engineers of AIME p77-85
- [38]蒋昊，铝土矿浮选脱硅过程中阳离子捕收剂与铝矿物和含铝硅酸盐矿物作用的溶液化学研究，博士学位论文，2004,4
- [39]Scott J L, Smith R W, Diamine flotation of quartz, *Minerals Engineering*, v 4, n 2, 1991, 141-150
- [40]Ducker W A, Pashley R M, Ninham B W, The flotation of quartz using a double- chained cationic surfactant, *Journal of colloid and interface science*, 1989, v128, (1) :66-75
- [41] P·索马桑达兰 等，氧化矿物浮选理论基础，国外金属矿选矿，2001，1:2-9
- [42]Somasundaran, P., Huang, L., Adsorption/aggregation of surfactants and their mixtures at solid-liquid interfaces, , *Advances in Colloid and Interface Science*, 2000, v 88, n 1-2, Dec, 179-208,
- [43] Gao Y, Du J, Gu T, Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel-water interface. *J Chem Soc . Faraday Trans.1*, 1987, 83(8), 2671~2679,
- [44]Zhu B, Gu T. General Isotherm equation for adsorption of surfactants at solid/liquid interface. *J Chem Soc, Faraday Trans.1*, 1989, 85(11):3813~3817
- [45] Somasundaran P, Fuerstenau D W. Mechanism of alkyl sulfonate adsorption at alumina-water interface. *J Phys Chem*. 1966, 70(1), 90~96.
- [46] Böhmer M R, Koopal L K. Adsorption of ionic surfactants on variable-charge surfaces. 1. Charge effects and structure of adsorbed layer. *Langmuir*, 1992, 8,

2649.

- [47] Böhmer M R, Koopal L K. Adsorption of Ionic surfactants on variable-charge surfaces. 2. Molecular architecture and structure of the adsorbed layer. *Langmuir*, 1992, 8, 2660.,
- [48] Yeskie M A, Harwell J H. On the structure of aggregates of adsorbed surfactants: The surface charge density at the hemimicelle/admicelle transition. *J Phys Chem*. 1988, 92, 2346
- [49] Cases J M, Villiréas F, Michot L J, et al. Long chain ionic surfactants: the understanding of adsorption mechanisms from the resolution of adsorption isotherms, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205, 85-99
- [50] 顾惕人., 表面活性剂吸附理论和 BET 公式——表面胶团的逐级平衡模型, *化学通报* 1995, 03:30-33, 12
- [51] Paul C Hiemenz, 胶体与表面化学原理, 北京大学出版社, 1986, 3: 332-334
- [52] Fuerstenau M C, Palmer B R, Flotation, A M Gaudin Memorial Volume, v1, AIME, New York, 1978, Chapter 7, 148-192,
- [53] 张国范, 铝土矿浮选脱硅的基础理论与工艺研究, 博士学位论文, 长沙, 中南大学, 2001
- [54] 王濮, 潘兆鲁, 翁玲宝, 等。系统矿物学, (中), 北京: 地质出版社, 1982, 6,
- [55] 潘兆鲁主编, 结晶学与矿物学 (下册), 北京: 地质出版社, 1994
- [56] Giese R F, Interlayer bonding in kaolinite, dickite and pyrophyllite [J], *Clays and Clay Minerals*, 1973, 21:145~149
- [57] Giese R F, Surface energy calculations for muscovite. *Nature*, 1974, 248: 580~581
- [58] Giese R F, Interlayer bonding in talc and pyrophyllite, *Clays and Clay Minerals*, 1975, 23:165~166
- [59] 崔吉让, 方启学, 黄国智, 一水硬铝石与高岭石的晶体结构和表面性质, *有色金属*, 1999, 51 (4), 25-30
- [60] 刘晓文, 一水硬铝石与层状硅酸盐矿物的晶体结构与表面性质研究, 博士学位论文, 中南大学, 2003, 5
- [61] 曹雪锋, 铝硅酸盐矿物捕收剂的合成及结构-性能研究, 博士学位论文, 中南大学, 2003, 5
- [62] 胡岳华, 蒋昊, 邱冠周, 王淀佐, 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离的溶液化学, *中国有色金属学报*, 2001, 11(1):125-130
- [63] 骆兆军, 胡岳华, 王毓华, 等。铝土矿反浮选体系分散与凝聚理论, *中国有色金属学报*, 2001, 11(4): 680-683
- [64] V V Ishchenko et al. Flotation of silica from bauxites. *Izv. VUZ. Tsvet Metall*, 1974, 3, 7-11(in Russian)
- [65] N M Anishchenko et al. Interaction of cation reagents in the flotation of chamosite-gibbsite bauxites, *Izv. VUZ. Tsvet Metall*, 1972, 4, 12-16(in Russian).
- [66] 松全元译, 浮选铝土矿时胺类捕收剂的作用机理, *国外金属矿选矿*, 1976,

8~9, 47~49

- [67]李耀吾, 陈东, 一水硬铝石—高岭石型铝土矿选矿, 金属学报.1979, 15(3): 319~322
- [68]李隆峰.一水硬铝石型堆积铝土矿选矿脱硅除铁研究, 中南矿冶学院学报, 1980(4): 82~84
- [69]沈阳铝镁设计研究院, 东北工学院, 山西孝义克俄矿区铝土矿连续浮选试验报告, 1972, 4
- [70]沈阳铝镁设计研究院, 东北工学院, 山西孝义克俄矿区铝石浮选试验, 1971, 7
- [71]东北工学院, 沈阳铝镁设计研究院.低品位铝土矿可选性试验, 1971
- [72]梁爱珍, 国外铝土矿选矿研究概况, 国外金属矿选矿, 1983, (1):31-36
- [73]Eygels M A, et al. Selective flotation of kaolinite-hydrargillite, Tsvetnye Met. Jan, 1970, (1):84-86.
- [74]Kuznetsov V P, Flotation of leanporous hydrargillite- kaolingite bauxites, Leningrad, 1972, 143-145,
- [75]Lyushnya L M, et al, Beneficiation of low-grade Ukrainian bauxite, Obogashch bednykhrun, 1973, 101-104,
- [76] Lyushnya L M, et al, Beneficiation of unconditioned Ukrainian bauxites, Obogashch Polez. iskop, 1973, (13):3-9
- [77]铝土矿选矿试验研究, 沈阳:沈阳铝镁设计研究院, 1982
- [78]陆维和, 刘焦萍, 铝土矿选矿脱硅指标的影响因素分析, 有色金属(选矿部分), 2003, (2): 5-8
- [79] 张国范, 卢毅屏, 欧乐明, 冯其明, 捕收剂 R L 在铝土矿浮选中的应用, 中国有色金属学报, 2001, 11 (4): 712-715
- [80]张国范, 冯其明, 卢毅屏, 刘广义, 欧乐明, 六偏磷酸钠在铝土矿浮选中的作用, 中南工业大学学报, 2001, 32(02): 127-130
- [81]刘广义.一水硬铝石型铝土矿浮选脱硅研究, 博士学位论文, 长沙: 中南工业大学, 1999
- [82]林祥辉, 路平.高效新品种捕收剂 R A -315 的制备和应用, 矿冶工程, 1993, (3): 31-35
- [83]张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明, 油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收机理, 中国有色金属学报, 2001, 11 (2): 298-301
- [84]关明久, 我国冶金级一水硬铝石——高岭石型(或水云母型)铝土矿的选矿试验研究概况[J], 矿产综合利用, 1989, (4): 13-18
- [85]温英, 甘怀俊, 王巧华, 阳泉铝矾土富铝除铁的研究[J], 中国锰业, 1995 (6): 26-29
- [86]梁爱珍, 腐植酸铵在铝土矿浮选中的应用, 轻金属, 1982, (6): 1-4
- [87]杨诚, 铝矾土工业选矿试验, 有色金属(选矿部分), 1982, (6): 1-5,
- [88]刘逸超, 杨彩云, 程学忠, 水云母-一水硬铝石型铝土矿浮选试验[J], 有色金属, 1984, (1): 11-13
- [89]氧肟酸高分子药剂在铝土矿反浮选中的作用, 李海普, 胡岳华, 金属矿山, 2004, 6: 26-28, 71

-
- [90]李海普, 胡岳华, 王淀佐, 等, 阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理, 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(2): 228-233
- [91]蒋玉仁, 胡岳华, 曹学锋, 新型螯合捕收剂 COBA 结构与捕收性能的关系, 中国有色金属学报, 2001, (4): 702-706
- [92]王毓华, 物料粒度组成对铝土矿反浮选的影响, 金属矿山, 2002, 总 314 期, 8: 29-30, 41
- [93] 郭键, 任爱军, 方启学, 胡永平, 一水硬铝石与高岭石反浮选分离研究, 有色金属(选矿部分), 2003, 3, 1-5.
- [94]郭键, 李明, 方启学, 粒度对一水硬铝石和高岭石浮选分离的影响, 矿产综合利用, 2003, 5: 17-21
- [95]Z.S.C. Sillag. Enrichment of Bauxites by Selective Agglomeration, Trav.ICSIBA, 1976, 13:271~284.
- [96]Sasaki Hiroshi. Silica Remove from Alumina-containing Ore, JP.0747, 30121, Feb.1995
- [97]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, 物理化学学报, 2003, 06: 573-576
- [98] 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, 中国有色金属学报, 2003, 13(5): 1273-1277
- [99]胡岳华, 曹学锋, 蒋玉仁, 李海普, 杜平, N-烷基-1, 3-丙二胺类捕收剂的结构与浮选铝硅酸盐矿物性能的研究, 矿产保护与利用, 2002, 6: 33-37
- [100] 赵世民, 王淀佐, 胡岳华, 徐竟, 甲萘胺浮选铝硅酸盐矿研究, 非金属矿, 2003, 26(5): 34-35, 62
- [101] 杜平, 曹学锋, 胡岳华, 等, 李海普胺类捕收剂的结构与性能研究, 轻金属, 2003, 1: 27-31
- [102]刘广义, 卢毅屏, 冯其明, 阳离子捕收剂反浮选一水硬铝石型铝土矿研究, 矿产保护与利用, 2001, 02: 38-42
- [103]付保军, 郭爽, 铝土矿浮选的抑制剂研究, 矿产保护与利用, 2004, 3, 32-36
- [104]李海普, 改性高分子药剂对铝硅矿物浮选作用机理及其结构-性能研究, 博士学位论文, 中南大学, 2002, 10
- [105]W J 威廉斯 著, 曲长菱, 齐大勇, 陈乐恬 译, 阴离子测定手册, 冶金工业出版社, 1987, 9
- [106]J A 迪安 主编, 常文保 等译校, 分析化学手册, 科学出版社, 2003,
- [107]Masahiro T., Hiromi M. and Nakamichi Y., Determination of cationic surfactants by two-phase titration, Anal. Chem., 1981, 53:1957 - 1959
- [108]吴宏海, 崔天顺, 黄庆民, 粉石英表面化学的表征, 桂林工学院学报, 2001, 21(2): 157-161
- [109]蒋 昊, 胡岳华, 覃文庆 等, 直链烷基胺浮选铝硅矿物机理, 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 688 - 692
- [110]刘国根, 王丽群, 龙怀中, 现代仪器分析, 当代中国出版社, 2003
- [111] Loris Capovilla, Pierre Labbé, Gilbert Reverdy, Formation of Cationic/Anionic Mixed Surfactant Bilayers on Lanponite Suspensions, Langmuir, 1991, 7, 2000-2003

-
- [112]Lei Huang, P. Somasundaran, The change in structure of surfactant aggregates during adsorption/desorption process and its effect on the stability of alumina suspension, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 117, 235-244
- [113]H.范.奥尔芬 著, 许冀泉 译, 粘土胶体化学导论, 农业出版社, 1982
- [114]Sabah, E. , Turan, M.; Celik, M.S. , Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, *Water Research*, 2002, v 36, n 16, September, 3957-3964
- [115] 徐红波, 姜效军, 无机阻燃材料聚磷酸铵聚合度测定的新方法, 鞍山钢铁学院学报, 1998, 21 (01): 19-23
- [116]Moudgil B M, Ince D, Effect of sodium chloride on flotation of dolomite from apatite, *Minerals & Metallurgical Processing*, 1991, 8, 3:139-143
- [117]Li Chin, Somasundaran P, Role of electrical double layer forces and hydrophobicity in coal flotation in NaCl solutions, *Energy & Fuels*, 1993, 7, 2 :244-248
- [118]Husband, Devon L. ; Masliyah, Jacob H.; Gray, Murray R. , Cell and surfactant separation by column flotation, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994, 72, 5:840-847
- [119] Oliveira, R.C.G ; Gonzalez, G; Oliveira, J.F. , Interfacial studies on dissolved gas flotation, *Proceedings - SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE 50767, 1999, p 617-623
- [120]朱玉霜, 朱建光 编, 浮选药剂的化学原理, 中南工业大学出版社, 1987
- [121]FIJAL, J., ZYLA, M., TOKARZ, M., Chemical, sorptive and morphological properties of montmorillonite treated with ammonium bifluoride (NH_4HF_2) solutions, *Clay Minerals*, 1985, 20: 81-92
- [122]Costanzo, P.M., Giese, R.F., Lipsicas, M., and Straley, C., Synthesis of a quasi-stable kaolinite and heat capacity of interlayer water: *Nature*, 1982, 296, 549-551
- [123]Costanzo, P.M., Giese, R.F., Lipsicas, and Clemency, C.V., Synthesis of a 10-Å-hydrated kaolinite: *Clays & Clay Minerals*, 1984, 32:29-35
- [124]朱永法, 曹立礼, 阎培渝等, 真空科学与技术, 1996, 16 (1): 23
- [125]朱永法, 曹立礼, 真空科学与技术, 1995, 15(1): 45
- [126]黄惠忠 等著, 论表面分析及其在材料研究中的应用, 科学技术文献出版社, 2002, 1
- [127]Carol L. Hedberg, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Perkin-Elmer co. LTD, 1995
- [128]John G Thompson, Philippa J R Uwins, Andrew K Whittaker. Ian D R

-
- Mackinnon. Structural Characterisation of Kaolinite: NaCl Intercalate and its Derivatives[J], *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40(4):369~380
- [129] Jackson M L. Abdel-Kader F H. Kaolinite intercalation procedure for all size and types with X-ray spacing distinctive from other phyllosilicates[J]: *Clays and Clay Minerals*, 1978, 17:157~167
- [130] Chunming Su, James B Harsh, Paul M Bertsch, Sodium and Chloride sorption by imogolite and allophanes: *Clays and Clay Minerals*, 1992, 40(3):280~286,
- [131] John G Thompson, Neil Gabbitas, Philippa J R Uwins, The intercalation of kaolinite by alkali halides in the solid state: a systematic study of the intercalates and their derivatives, *Clays and Clay Minerals*, 1993, 41(1), 73~86,
- [132] Weiss, A., Thielepape, W., Orth, H., Neue Kaolinite- Einlagerungsverbindungen: in *Proc. Int. Clay Conf.*, Jerusalem, L. Heller and A. Weiss, eds., Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1966, 1, 277-293
- [133] Miller, J.G., and Oulton, T.D., Prototropy in kaolinite during percussive grinding: *Clays & Clay Minerals*, 1972, 18, 313-323
- [134] Yoshimoto shoji, Ohashi fumihiko, Ohnishi yasushi, et al., Synthesis of polyaniline -montmorillonite nanocomposites by the mechan-chemical intercalation method, *Synthetic metals*, 2004, 145(2-3):265-270
- [135] 印永嘉, 大学化学手册, 山东科技出版社,
- [136] Calvert C S. Simplified complete CsCl- hydrazine -dimethylsulfoxide intercalation of kaolinite: *Clays and Clay Minerals*, 1984, 32: 125~130
- [137] 梁梦兰, 表面活性剂和洗涤剂——制备 性质 应用, 科学技术文献出版社, 1990, 8
- [138] Michelmore, A., Gong, W., Jenkins, P., Schumann, R., and Ralstion, J., The influence of polyphosphates in modifying the surface behavior and interactions of metal oxide particles. In *Polymers in Mineral Processing*, ed. J.S. Laskowski, Quebec City, 1999, .231-245.
- [139] Gong. W., A real-time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of linear phosphate on titania surfaces. *Int. J. Miner. Process*, 2001, 63:147-165.

致 谢

本论文的顺利完成，得到了导师胡岳华教授和王毓华教授的精心指导，从论文的选题、试验研究到论文的撰写，无不印记着他们的心血和智慧。导师高尚正直的品德、渊博的学识、严谨的治学态度、兢兢业业的敬业精神，使学生受益终生。在这五年多的学习、生活中，导师给予了我无微不至的关怀和家庭般的温暖，在此致以最衷心、最诚挚的感谢！

在论文研究过程中，得到了徐兢老师、顾帼华教授、何平波副教授和邓海波副教授等人的热情的关心、指导和帮助，得到了白世斌老师、聂珍媛老师等在实验仪器设备上的大力支持；得到了武汉大学化学系测试中心胡琳老师、清华大学化学系分析测试中心姚文清老师的鼎力支持，在此表示我最真诚的谢意！

感谢骆兆君博士后、孙伟副教授、刘晓文副教授、张芹副教授、熊道陵副教授、曹学峰博士、李海普博士后、李光辉博士、蒋 昊博士、贺治国博士等师兄弟在学业上给予的帮助。

衷心感谢我的父母和妻子给予的呵护和深爱，任劳任怨，让我无时不感到有个坚强的后盾在支撑着我，感动着我，让我能安心完成学业！谢谢您的理解和支持！您们是我最大的精神支柱和幸福源泉！

谨向所有关心、帮助过我的领导、老师、朋友和同学们表示感谢！

时光荏苒，转眼间五年多的时间过去了，忘不了的是铮铮教诲和诚挚的友情，忘不了的是太多无私地帮助和关爱，再次向大家表示最衷心、最诚挚的谢意！

陈湘清

2004年11月

发表的学术论文:

1. 陈湘清, 王毓华, 一水硬铝石与铝硅酸盐矿物的浮选分离研究, 铝——21 世纪基础研究与技术发展研讨会论文集, 第二分册(化学冶金部分), 国家“973”计划项目《提高铝材质量基础研究》项目组, 2002, 11, p77-80
2. 胡岳华, 陈湘清, 王毓华, 高岭石与阳离子捕收剂作用的 XRD 分析, 铝——21 世纪基础研究与技术发展研讨会论文集, 第二分册(化学冶金部分), 国家“973”计划项目《提高铝材质量基础研究》项目组, 2002, 11, p22-25
3. 王毓华, 胡岳华, 陈湘清 等, 物理因素对铝土矿反浮选的影响, 铝——21 世纪基础研究与技术发展研讨会论文集, 第二分册(化学冶金部分), 国家“973”计划项目《提高铝材质量基础研究》项目组, 2002, 11, p41-45
4. 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, 中国有色金属学报, 2003, v13, n01, p222-228
5. Wang Yuhua, Hu Yuehua, Chen Xiangqing, Aluminium silicates flotation with quaternary ammonium salts, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003, V13, N03, p715-719
6. Chen Xiangqing, Hu Yuehua, Wang Yuhua, Mechanism of flotation separation of diaspore and kaolinite by quaternary ammonium salt DTAL, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2004, vol.14, No.3:609-612
7. 陈湘清, 王毓华, 胡岳华, 调整剂在浮选分离一水硬铝石和高岭石中的研究, 矿冶工程, 2004, v24, n05, 35-38
8. 陈湘清, 胡岳华, 王毓华, 氯化钠对铝硅矿物浮选的影响与作用机理, 中国有色金属学报, 2004, v14, n10, 1770-1775
9. 陈湘清, 胡岳华, 王毓华, 氟化钠在铝硅酸盐矿物浮选中的机理研究, 金属矿山, 2004, 10, p32-35
10. Hu Yuehua, Chen Xiangqing, Wang Yuhua, The Mechanism of Sodium Hexmetaphosphate on the Flotation Separation of Diaspore and Kaolinite, Journal of Central South University of Technology, (accepted)

著作:

参加撰写《铝-硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅》, 当代杰出青年科学书库, 北京: 科学出版社, 2004, 9,

参加科研项目：

- 1 国家重点基础研究发展规划项目（简称“973”）(G1999064901)——铝土矿反浮选脱硅的基础理论与工艺研究，1999年9月——2004年10月
- 2 铝土矿反浮选脱硅扩大连选试验，中南大学矿物加工中试基地，2003年5月——8月，
- 3 铝土矿脱硅浮选技术的研究与应用，中南大学矿物工程系，2004年6月——7月，
- 4 河南铝土矿的反浮选脱硅的工业试验研究，河南小关，2004，7月——10月
- 5 新型捕收剂在铁矿石反浮选中的应用，鞍钢集团公司弓长岭选矿厂，2002年7月
- 6 新型浮选药剂提高镍精矿品位的研究，金川有色金属总公司选矿厂，2002，8月——9月