

铝土矿浮选中 Tween-20 对油酸的增效机理

刘三军, 覃文庆, 刘 维, 王 军, 张雁生

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 在一水硬铝石的单矿物浮选中, 采用油酸为捕收剂, 考察增效剂吐温-20 对捕收剂油酸的增效作用。通过溶液化学分析、吸附量测定、动电位的测试及液体表面张力的测试等方法揭示了吐温-20 的增效机理。结果表明: 低浓度的增效剂吐温-20 能提高油酸的浮选性能, 浮选回收率提高 12%左右; 增效剂的增加顺序影响油酸的浮选性能, 预先混匀油酸与添加剂的添加方式最佳, 油酸与增效剂的最佳质量比为 30:1; 在 pH=9 左右, 油酸钠以酸-皂聚合物 HOI-OI⁻与矿物表面作用, 因此, 其浮选性能及其溶解度与表面活性有关。动电位测试表明, 增效剂促进了油酸在矿物表面的吸附, 使矿物表面的动电位降低。溶液的表面张力测定显示, 增效剂的加入使油酸的临界胶束浓度(c_{MC})降低, 相当于降低了药剂的作用浓度。吸附量检测表明, 表面活性剂促进了油酸在矿物表面的吸附, 使油酸的吸附量增加。

关键词: 一水硬铝石; 油酸; 浮选; Tween-20; 增效剂

中图分类号: TD91

文献标志码: A

Synergistic mechanism of Tween-20 to oleic acid in bauxite flotation

LIU San-jun, QIN Wen-qing, LIU Wei, WANG Jun, ZHANG Yan-sheng

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

Abstract: In single mineral flotation of diasporite, with the oleic acid as collector, the synergistic effect of Tween-20 on the collector was studied. Testing methods of solution chemistry analysis, determination of adsorption and potentiodynamic test, the solution surface tension test reveals the enhancement mechanism of Tween-20. The experimental results show the potentiator has a marked influence on the recovery of diasporite, which is raised by 12% and the addition sequence also affects the flotation behavior. The reagents should be mixed thoroughly before addition and the best mass ratio of collector oleic acid to potentiator Tween-20 is 30:1. At pH 9, sodium oleate acts with the surface of mineral, at the form of acid-soap polymer [HOI-OI⁻]. Zeta potential test shows that the potentiator promotes the absorption of collector on the mineral surface, which lowers the Zeta potential. The surface tension experiments results show that the addition of potentiator Tween-20 lowers the c_{MC} value of oleic acid solution, thus resulting in decreasing the agent concentration. By the adsorptive capability tests, with the increasing addition of the Tween-20, the adsorption of oleic acid on diasporite increases.

Key words: diasporite; oleic acid; flotation; Tween-20; potentiator

我国铝土矿资源丰富^[1], 居世界第 7 位。中国的铝土矿以一水硬铝石为主, 占全国铝矿资源的 85%^[2-3], 与国外以三水铝石为主的铝土矿相比, 中国

的铝土矿的特点如下: 高铝, 高硅, 铝硅比(A/S)偏低, 矿物组成复杂, 嵌布粒度细。初步统计, A/S 大于 7 的矿石占一水硬铝石型矿石总量的 27.48%, A/S 在

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005cb623701)

收稿日期: 2012-09-05; 修订日期: 2013-05-15

通信作者: 刘三军, 讲师, 博士; 电话: 0731-88832545, 18674827949; E-mail: lsj_115@126.com

5~7 之间的占 33.99%, A/S 小于 5 的占 38.53%^[4]。处理这种资源成功的关键在于通过选矿方法提高铝土矿的 A/S, 然后再采用先进的拜耳法浸出, 这是一个国际上还未完全解决的难题, 国内外不少专家都做了类似的研究^[5-8]。因此, 发展铝土矿选矿技术, 提高铝土矿的 A/S, 为氧化铝工业提供优质原料, 是充分利用矿山资源实现氧化铝工业可持续发展的关键。近些年, 随着我国铝金属需求的强劲上升, 而铝土矿的品位降低^[9-10], 铝土矿的浮选脱硅备受国家重视^[11-12], 是国家重点基础研究发展的规划项目之一, 目前, 该项目已通过对多矿种的小型试验研究、扩大试验和工业试验, 形成了铝土矿正浮选脱硅产业化技术原型, 其中, 由中南大学开发的“铝土矿选择性磨矿—聚团浮选技术”大幅度降低了选矿成本, 成为国家高新技术示范项目, “铝土矿选矿—拜耳法生产氧化铝”的核心技术已在中国铝业股份有限公司中州分公司实施, 并取得了满意的指标^[13-14]。

尽管铝土矿的正浮选脱硅取得初步成效, 但其中仍存在浮选药剂和浮选设备两大关键技术问题需要解决。在浮选药剂方面, 现行的铝土矿捕收剂主要沿用常规的氧化矿捕收剂, 存在用量大、捕收能力低、选择性差、低温性能差等突出的问题。本文作者及合作者在进行铝土矿正浮选的研究中发现, 阴离子表面活性剂油酸(OL1)与其他类型表面活性剂在浮选体系中通过相互作用, 可以显著提高一水硬铝石的浮选回收率。在此, 主要考察了油酸 OL1 与增效剂 Tween-20 的作用规律, 通过添加表面活性剂 Tween-20, 在低浓度的增效剂作用下能考察油酸的浮选性能, 并通过动电位测试和红外检测进一步揭示了增效剂的作用机理。

1 实验

1.1 实验样品

矿样一水硬铝石取自河南登封, 试样经瓷球磨机磨细、筛分制得粒级小于 96 μm 矿样用于浮选试验。矿样的化学分析结果表明(质量分数), 氧化铝 75.26%; 二氧化硅 2.37%, 铝硅比(A/S)为 33.51, 矿物的比表面积是 8.12 m^2/g 。

试验试剂如下: pH 调整剂为盐酸和碳酸钠, 捕收剂为油酸, 增效剂非离子表面活性剂为聚氧乙烯 20 山梨坦单月桂酸酯($\text{C}_{64}\text{H}_{126}\text{O}_{26}$), 所以试剂为分析纯。

1.2 实验方法

浮选实验在挂槽式浮选机中进行, 每次称取 3.0 g

表 1 一水硬铝石单矿物的化学成分
Table 1 Chemical composition of single mineral of diaspore (mass fraction, %)

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
84.12	2.51	1.32	4.42	0.052
MgO	K_2O	Na_2O	S	
0.03	0.42	0.022	0.20	

矿样放入 40 mL 浮选槽中, 加 30 mL 蒸馏水, 用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值, 调浆 2 min 后加入捕收剂, 搅拌 3 min, 然后浮选 5 min。浮选结束后分别对泡沫产品和槽内产品进行过滤、干燥、称量, 并计算浮选回收率。浮选流程如图 1 所示。

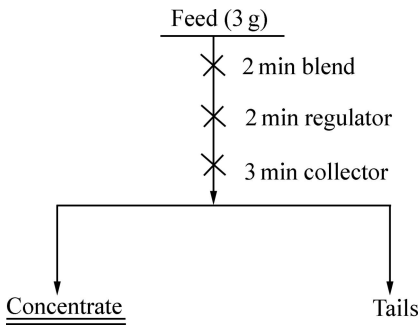


图 1 单矿物浮选实验流程
Fig. 1 Flow chart of microflotation

pH 值测定过程如下: 先用一次蒸馏水清洗电极, 用标准 pH 液校核, 再用一次蒸馏水清洗电极后, 测定待测溶液。测试仪器为 PHS-3C 型精密 pH 计。

表面张力的测定过程如下: 采用最大气泡法测试装置如图 2 所示。先是在容器 B 中装入蒸馏水, 测得相应的 h , 查表得相应温度的表面张力 σ , 根据公式: $\sigma = kh$, 测得仪器的参数 k , 再装入待测液体, 测得相应的 h , 根据以上公式可得待测液体的表面张力。

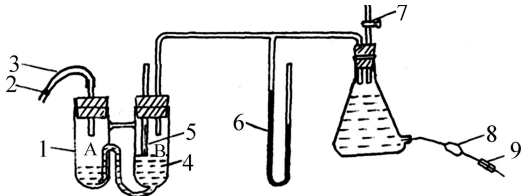


图 2 表面张力测试装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of equipment for surface tension test: 1—Glass container A; 2—Hose clamp; 3—Rubber hose; 4—Glass container B; 5—Capillary; 6—U glass tube; 7—Valve switch; 8—A small bath; 9—Valve switch

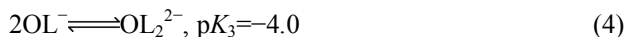
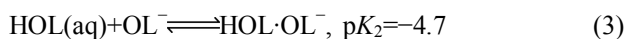
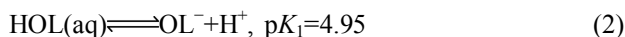
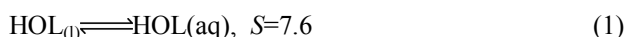
动电位测定方法如下：将一水硬铝石用玛瑙研钵研磨至粒度小于 $2\ \mu\text{m}$ ，每次称取 $30\ \text{mg}$ 置于小烧杯中，加入适量蒸馏水，用 HCl 或 NaOH 调 pH 值，在 $50\ \text{mL}$ 容量瓶中定容，超声波分散 $5\ \text{min}$ ，加入一定浓度的捕收剂，再用磁力搅拌器搅拌 $15\ \text{min}$ 后，用 Zetaplus Zeta 分析仪进行动电位测量。每次重复测量 3 次，取平均值。

吸附量的测定过程如下^[15]：吸附量测定采用间接法测定，烷基羟酸浮选溶液过滤后，加入显色剂硫酸铁，用三氯甲烷萃取滤液中的羟酸铁，定容，在惠普 6010 紫外/可见光分光计用标准曲线法测定药剂的残余浓度，再计算出药剂在矿物表面的吸附量，油酸吸附量采用油酸铜比色法测定。

2 结果与讨论

2.1 油酸的浮选溶液化学

油酸是一种有机弱酸，在水中的溶解度很小，随水溶液中 pH 值的变化，能产生一系列的水解反应，获得复杂的油酸组分^[16]。已经证明，这些组分包括液态油酸 $\text{HOL}_{(\text{l})}$ 、油酸分子 $\text{HOL}_{(\text{aq})}$ 、油酸根离子 OL^- 、酸+皂聚合体 $\text{HOL}\cdot\text{OL}^-$ 及油酸根二聚体 OL_2^{2-} 。各组分间的平衡反应如下：



根据上述平衡反应，通过溶液化学计算，可获得一定油酸(钠)浓度时各组分浓度与溶液 pH 的关系，结果如图 3 所示。在 $(5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})$ 的油酸溶液中， $\text{HOL}_{(\text{l})}$ 与 $\text{HOL}_{(\text{aq})}$ 及其他组分转化的临界 pH 值为 8.01 (记为 pH_0)。在此 pH 值下，酸+皂聚合体 $\text{HOL}\cdot\text{OL}^-$ 的浓度达到最大值，可见，油酸对一水硬铝石的浮选性能决定于酸+皂聚合体 $\text{HOL}\cdot\text{OL}^-$ 的浓度，而酸+皂聚合体与其溶解度和表面活性有关，因此，油酸的浮选性能与其溶解度和表面活性相关。

2.2 单一药剂对一水硬铝石的浮选行为的影响

在一水硬铝石浮选中，首先考察单一药剂用量和矿浆 pH 条件对回收率的影响。图 4 所示为药剂用量与一水硬铝石浮选回收率的关系曲线。油酸是一水硬

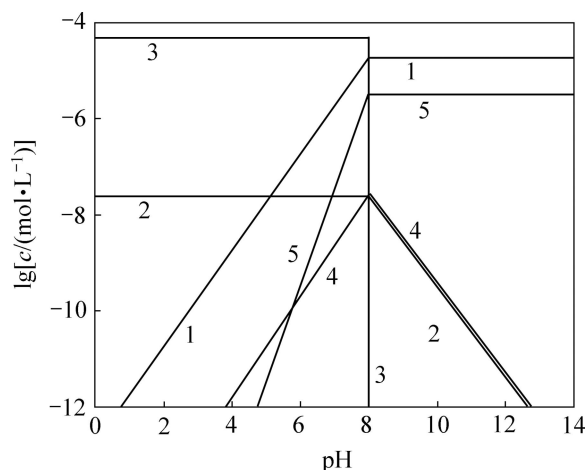


图 3 油酸溶液各组分的浓度 $\lg c$ 和 pH 的关系^[6] ($c_T = 5.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$)

Fig. 3 Concentration distribution of aqueous of Si or Al species in diaspore or diaspore solution as function of pH : 1— OL^- ; 2— $\text{HOL}_{(\text{aq})}$; 3— $\text{HOL}_{(\text{l})}$; 4— $\text{H}(\text{OL})_2^-$; 5— $\text{H}(\text{OL})_2^{2-}$

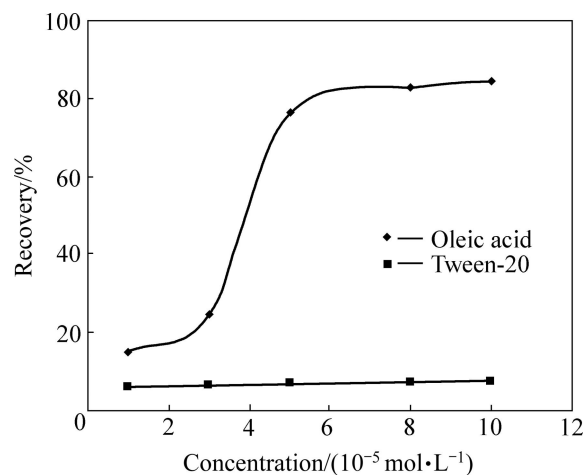


图 4 药剂浓度对一水硬铝石回收率的影响

Fig. 4 Effect of agent concentration on recovery of diaspore

铝石的有效捕收剂，随着油酸的药剂浓度的增加，浮选回收率增加。油酸浓度小于 $5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 时，一水硬铝石浮选回收率增加显著，随后，随着油酸用量增加，一水硬铝石浮选回收率增加缓慢。初步选定油酸浓度为 $5 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$ 来研究。表面活性剂 Tween-20 在实验的浓度范围内，对一水硬铝石的捕收能力差。

矿浆 pH 值对一水硬铝石浮选性能的影响如图 5 所示，由图 5 可以看出，油酸浮选一水硬铝石受矿浆 pH 值的影响，合适的矿浆 pH 值为 $8\sim 9$ ，这一结果与实际生产过程非常吻合。

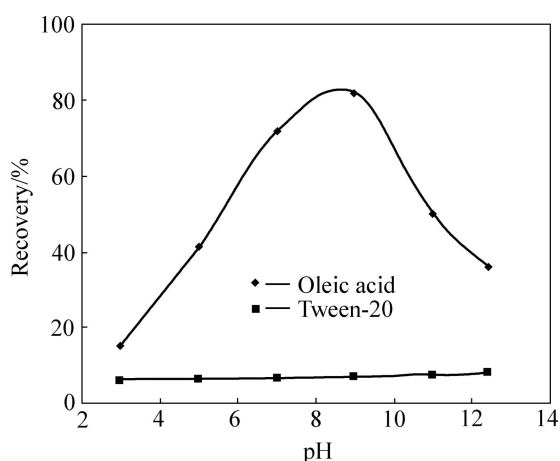


图 5 pH 一水硬铝石回收率的影响

Fig. 5 Effect of pH on recovery of diaspore

2.3 增效剂对一水硬铝石浮选行为的影响

2.3.1 增效剂用量的影响

在油酸浓度为 5×10^{-5} mol/L (15 mg/L) 时, 考察添加剂 Tween-20 对油酸浮选性能的影响, 从试验结果 (见图 6) 知, 在较低浓度 0.5 mg/L 时, 一水硬铝石的回收率显著提高, 回收率增加 12% 左右, 此时, 油酸与 Tween-20 药剂的质量比为 30:1。

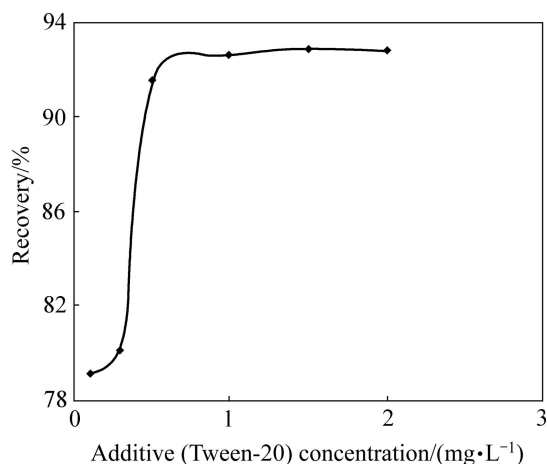


图 6 增效剂浓度对浮选回收率的影响

Fig. 6 Relation between recovery and dosage of additive

2.3.2 药剂添加方式对一水硬铝石浮选性能的影响

按照上面确定油酸和增效剂用量条件, 进行药剂的组合试验, 结果如图 7 所示。可见各种添加方式都能均能提高油酸的浮选性能, 预先混匀效果较为明显。

2.4 机理检测

图 8 所示为添加不同药剂条件下一水硬铝石表面的动电位测试结果。由图 8 可以看出, 增效剂的加入

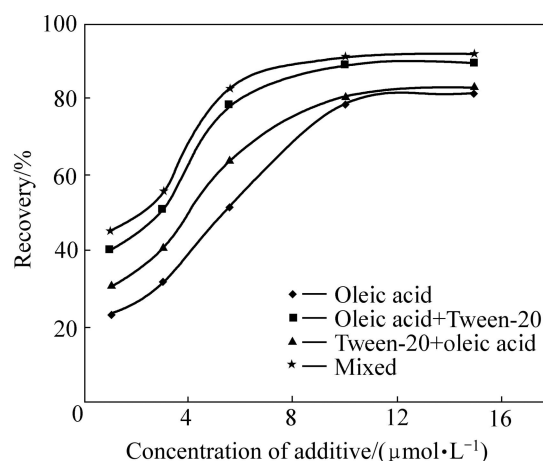


图 7 混合药剂的添加方式对浮选回收率的影响

Fig. 7 Relation between recovery and concentration of oleic acid with additive Tween-20

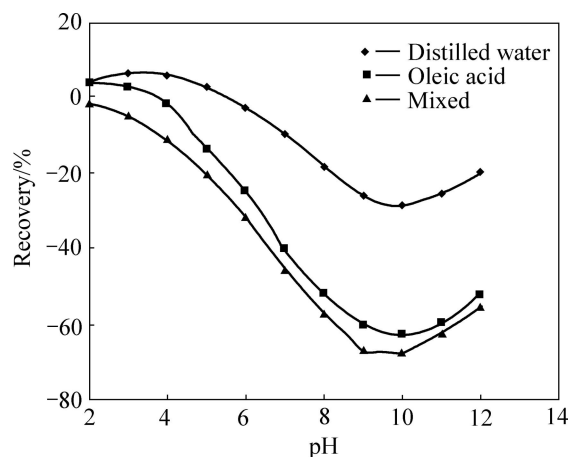


图 8 pH 对一水硬铝石动电位的影响

Fig. 8 Effect of pH on Zeta potential of diaspore

能降低一水硬铝石表面的动电位, 这说明表面活性剂促进了阴离子捕收剂在一水硬铝石表面的吸附。

图 9 所示为溶液体系表面张力的测试结果。由图 9 可知, 在油酸溶液中, 加入 Tween-20 能降低油酸钠溶液的表面张力, 使两个折点都向低浓度方向移动, 使油酸水解成二聚物的浓度 (第一个转折点) 降低到约 3×10^{-6} mol/L, 油酸的临界胶束浓度 c_{MC} (第二个转折点) 降低到 3×10^{-4} mol/L 左右。Tween-20 显著降低了油酸的水解浓度和临界胶团浓度 c_{MC} , 相当于提高了油酸的有效作用浓度, 使得油酸钠的浮选性能提高。

图 10 所示为油酸在一水硬铝石表面的吸附量的测定结果。由图 10 可见, 在预先添 0.5 mg/L 的 Tween-20 后, 油酸在一水硬铝石表面的吸附量增加, 可见增效剂 Tween-20 促进了油酸在一水硬铝石表面的吸附。

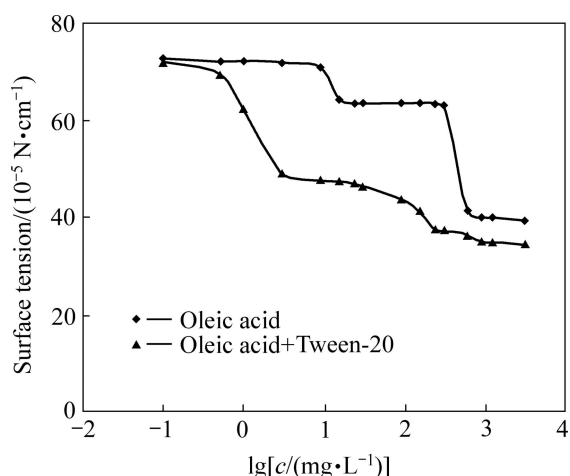


图9 药剂浓度与表面张力的关系

Fig. 9 Relationship between agent concentration and surface tension

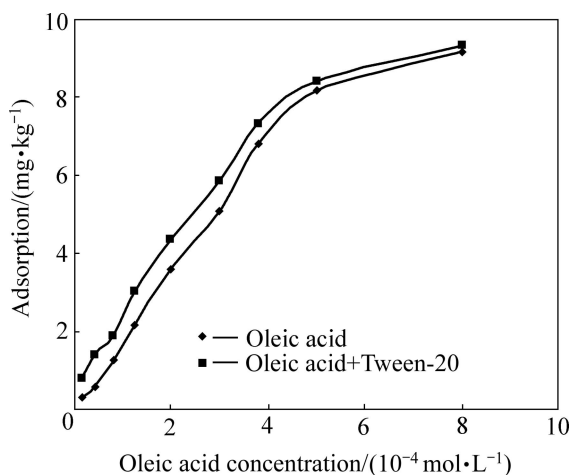


图10 药剂浓度与吸附量的关系

Fig. 10 Relationship between adsorption and oleic acid concentration

3 结论

1) 油酸是一水硬铝石的有效捕收剂,而 Tween-20 的捕收能力十分弱。油酸的溶液化学计算表明,在 pH 约为 9 时,油酸钠以酸+皂聚合体 $\text{HOI}\cdot\text{OI}^-$ 与矿物表面作用。

2) 加入 OL2 和 Tween-20 都能提高油酸的浮选性能,使一水硬铝石的回收率提高 12% 左右,同时得出为油酸与 Tween-20 最佳质量比为 10:1。添加方式试验中,先将两种试剂混匀后效果更加明显。

REFERENCES

- [1] 管永诗, 张云. 我国铝土矿总资源及氧化铝工业的现状[J]. 矿产保护与利用, 1998, 2(6): 42-44.
GUAN Yong-shi, ZHANG Yun. Bauxite resources and recent situation of alumina industry in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1998, 12(6): 42-44.
- [2] 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[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 298-301.
ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Influence of temperature on absorption of sodium oleate on surface of diaspore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298-301.
- [3] 邵志博. 中国氧化铝工业的发展方向[J]. 世界有色金属, 1999(3): 8-12.
SHAO Zhi-bo. Development of Chinese alumina industry[J]. World Nonferrous Metal, 1999(3): 8-12.
- [4] 方启学, 黄国智. 我国铝土矿资源特征及其选矿脱硅技术[J]. 国外金属矿选矿, 2000, 37(5): 11-16.
FANG Qi-xue, HUANG Guo-zhi. Desilicication technology and characteristic of bauxite resource in China[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000, 37(5): 11-16.
- [5] VASAN S S, MODAK J M, NATARAJAN K A. Some recent advances in the bio-processing of bauxite[J]. Inter J Min Process, 2001, 62: 173-186.
- [6] SIS H, CHANDER S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite[J]. Miner Eng, 2003, 16(9): 839-848.
- [7] SIS H, CHANDER S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants[J]. Miner Eng, 2003, 16(7): 587-595.
- [8] NORSKOV J K, HAMMER B. Theoretical surface science and catalysis-calculations and concepts[M]. New York: Academic Press, 2000: 71-129.
- [9] 方启学, 黄国智, 郭建, 胡永平. 铝土矿选矿脱硅研究现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2001, 4(2): 26-31.
FANG Qi-xue, HUAN Guo-zhi, GUO Jian, HU Yong-ping. Current status and development trends of desilication of bauxite ores by mineral separation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001, 4(2): 26-31.
- [10] 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[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 702-706.
JIANG Yu-ren, HU Yue-hua, CAO Xue-feng. Synthesis and structure-activity relationships of carboxyl hydroxidoxime in bauxite flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 702-706.
- [11] 邓传宏. 选择性解离-浮选脱硅理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 7-16.
DENG Chuan-hong. Theory and technology of selective

- dissociation-flotation process on accumulative bauxite desilicate[D]. Changsha: Central South University, 2010: 7-16.
- [12] 胡岳华, 蒋 昊. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离溶液化学[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(1): 125-130.
- HU Yue-hua, JIANG Hao, QIU Guan-zhou, WANG Dian-zuo. Solution chemistry of flotation separation of diasporic bauxite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(1): 125-130.
- [13] 张国范. 铝土矿浮选脱硅基础理论及工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001: 9.
- ZHANG Guo-fang. Study on the basic theory and technology of silicon removal of bauxite flotation[D]. Changsha: Central South University, 2001: 21.
- [14] 刘家瑞, 刘祥民. 应用选矿-拜耳法工艺处理一水硬铝石型中低品位铝土矿生产氧化铝的工业实践[J]. 轻金属, 2005(4): 11-14.
- LIU Jia-rui, LIU Xiang-min. Application of treating middle and low grade bauxite by ore-dressing Bayer process in alumina production[J]. Light Metals, 2005(4): 11-14.
- [15] 王彩霞. 物理化学试验[M]. 长春: 吉林大学出版社, 1992: 15.
- WANG Cai-xia. Physical and chemical tests[M]. Changchun: Jilin University Press, 1992: 15.
- [16] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1987: 37.
- WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Flotation solution chemistry[M]. Hunan Science and Technology Press, 1987: 37.

(编辑 龙怀中)