

[文章编号] 1004- 0609(2001) 04- 0688- 05

直链烷基胺浮选铝硅矿物机理^①

蒋 昊, 胡岳华, 覃文庆, 王毓华, 王淀佐

(中南大学 矿物工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 研究了一水硬铝石和高岭石、叶蜡石及伊利石等几种含铝硅酸盐矿物在不同 pH 条件下的动电行为与浮选行为。一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石的等电点(IEP) 分别为 pH 6.2, 4.3, 2.0, 3.4。在 pH> IEP 时, 烷基胺类阳离子捕收剂主要以静电作用吸附在一水硬铝石矿物表面, 其浮选高岭石等 3 种铝硅酸盐矿物的可浮性大小顺序是叶蜡石> 高岭石> 伊利石。高岭石、叶蜡石和伊利石均是层状硅酸盐矿物, 其破碎磨细时, 将沿层间断裂, 由于晶体结构的原因其层面荷负电荷。烷基胺类阳离子捕收剂以静电作用力吸附于铝硅酸盐矿物表面的层面使矿物疏水上浮。

[关键词] 一水硬铝石; 铝硅酸盐矿物; 浮选

[中图分类号] TD 923; TD 952

[文献标识码] A

铝土矿是生产氧化铝的主要原料。在氧化铝生产工艺中, 拜耳法因其流程短, 能耗低, 产品质量高而被广泛应用。但用拜耳法生产氧化铝需铝土矿的铝硅比 A/S> 8。我国有丰富的铝土矿资源, 但我国铝土矿的类型主要为一水硬铝石型, 其特点是高铝、高硅、铝硅比低, 大多数矿石的铝硅比为 4~7。由于铝硅比低而不适合用于拜耳法工艺生产氧化铝。研究表明, 用浮选法提高铝土矿的铝硅比, 再用拜耳法生产氧化铝是解决我国氧化铝生产的好方法^[1]。

胺类捕收剂是浮选氧化矿和硅酸盐矿物的较好捕收剂。在铁矿反浮选中烷基胺作捕收剂早已得到工业应用^[2~4], 用烷基胺浮选石英等硅酸盐矿物^[5~7]和萤石盐类矿物^[8, 9]的研究也已有较为详细的报导。而胺类捕收剂浮选层状铝硅酸盐矿物如高岭石、叶蜡石和伊利石等的研究报导却很少。我国铝土矿中的主要含硅脉石矿物为高岭石、叶蜡石和伊利石等铝硅酸盐矿物^[10]。因此研究一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石的浮选行为对用浮选一拜耳法生产氧化铝具有重要的意义。本文作者主要研究了直链烷基胺对一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石 4 种矿物的浮选行为规律及其作用机理。

1 实验

一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石分别取

自河南小关、河南平顶山、浙江青田和浙江鸥海。块矿经手碎、手选后, 用瓷球磨至< 98 μm 。化学分析和 X 射线衍射分析表明一水硬铝石、高岭石、叶蜡石和伊利石 4 种矿物的纯度均为 90%。

电位测定时, 将上述所制的矿样再用玛瑙研钵研磨至约< 5 μm , 用蒸馏水配成固体浓度为 0.01% 矿浆, 磁力搅拌器搅拌 5 min, 测 pH 值后, 将所得溶液加入样品池测电位, 所用仪器为 Brookhaven 仪器公司生产的激光电泳测定仪。

浮选试验是用制得的< 98 μm 的矿样, 在 XFG-1600 型浮选机中进行的。每次称取 2 g 矿样放入 30 mL 浮选槽中加入适量的一次蒸馏水后, 加 pH 调整剂搅拌 1 min, 再加捕收剂搅拌 3 min, 并加入适量的起泡剂搅拌 1 min, 测 pH 值, 浮选 4 min。直链烷基胺捕收剂为十二胺、十四胺、十八胺, 均为化学纯试剂, 浮选试验中, 各种药剂均配成醋酸盐使用。

红外分析结果用 NICOLET740 红外光谱仪检测而得。矿物用玛瑙研钵研磨至< 2 μm , 加入一定浓度的浮选药剂搅拌后, 离心所得固体经真空干燥后进行红外检测。纯矿物磨细后直接进行红外检测。

2 结果与讨论

2.1 铝硅矿物的动电行为

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064901- 1)
[作者简介] 蒋 昊(1971-), 女, 博士生。

[收稿日期] 2001- 02- 19; [修订日期] 2001- 03- 13

图 1 所示为一水硬铝石、高岭石、叶蜡石及伊利石 4 种矿物的动电位与 pH 的关系。由图可看出, 一水硬铝石、高岭石和伊利石的等电点 IEP 分别为 pH 6.2, 4.3, 3.4, 叶蜡石在所测的 pH 范围内都荷负电, 等电点外推至 pH 2。一水硬铝石和 3 种含硅矿物的动电位相比, 一水硬铝石的等电点要高。当 pH> IEP 时, 一水硬铝石的 ζ 电位随 pH 值增加迅速负增加, 至 pH 10 后, 基本不变。而高岭石等 3 种铝硅酸盐矿物表面 ζ 电位随 pH 增大迅速负增大, 至 pH 8 后则变化不大。

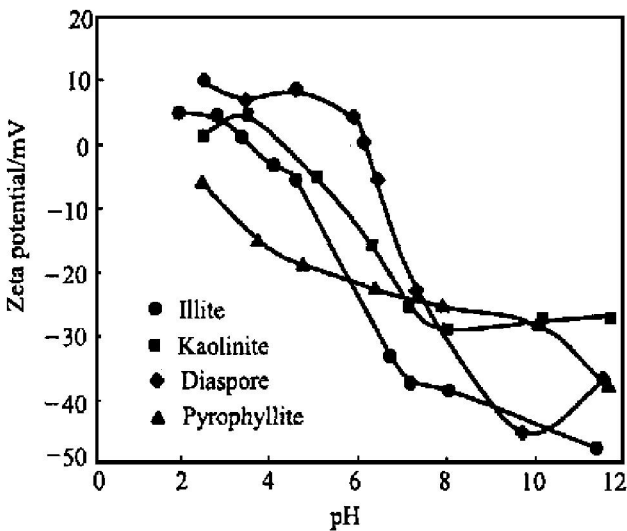


图 1 矿物动电位与 pH 的关系

Fig. 1 ζ -potential of minerals as function of pH

2.2 一水硬铝石阳离子捕收剂浮选溶液化学机理

用烷基胺作捕收剂时, 一水硬铝石的浮选回收率与 pH 的关系如图 2 所示。由图 2 可知在低 pH

值时, 一水硬铝石浮选回收率随着 pH 值的升高而增加。但当 pH 升高到一定值后一水硬铝石的浮选回收率出现下降。用不同碳链烷基胺作捕收剂, 一水硬铝石的浮选 pH 上限不一样。

一水硬铝石的等电点 IEP 为 pH6.2(如图 1 所示), pH< 6.2 时, 一水硬铝石表面带正电, pH> 6.2 时, 一水硬铝石表面带负电。烷基胺类捕收剂是阳离子捕收剂, 主要以静电作用吸附于一水硬铝石矿物表面, 因此在一水硬铝石带正电的低 pH 范围, 用烷基胺浮选一水硬铝石时, 随 pH 值降低, 一水硬铝石的表面正 ζ 电位增加而浮选回收率降低。

胺类捕收剂属阳离子捕收剂, 在溶液中存在下列平衡^[11]:

$$\text{RNH}_3^+ = \text{RNH}_2 + \text{H}^+ \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{RNH}_2]}{[\text{RNH}_3^+]}$$

式(1)

$$[\text{RNH}_{2(s)}] = [\text{RNH}_{2(aq)}] \quad S = [\text{RNH}_{2(aq)}]$$

式(2)

式中 S 为分子溶解度。

若不考虑二聚物及离子-分子复合物的生成, 则溶液中胺浓度 c_T 为:

$$c_T = [\text{RNH}_{2(aq)}] + [\text{RNH}_3^+]$$

式(3)

生成胺分子沉淀的临界 pH_s 为

$$\text{pH}_s = \text{p}K_a + \lg \frac{S}{c_T - S}$$

式(4)

当 $c_T = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 不同碳链烷基胺生成胺分子沉淀的临界 pH_s 值由式(4)求得, 见表 1。

表 1 烷基胺生成胺分子沉淀的 pH_s 值和 -lgK_a 值

Table 1 pH_s and -lgK_a values of

RNH₂ precipitation

Alkylt amine	pH _s	-lgK _a	Alkylt amine	pH _s	-lgK _a
Dodecylt amine	9.7	10.63	Hexadecylt amine	7.2	10.60
Tetradecylt amine	8.0	10.60	Octadecylt amine	6.0	10.60

由表 1 可以看出, 在一定浓度下, 不同碳链烷基胺生成胺分子沉淀的 pH 值差别较大, 随着烷基链碳原子数增加, 生成胺分子沉淀的 pH 值降低。阳离子胺类捕收剂起作用的有效组分为 RNH₃⁺, 当 pH> pH_s 时, 胺大部分生成 RNH_{2(s)} 沉淀, RNH₃⁺ 的浓度大大减少, 浮选作用将减弱。由图 2 可以看到, 分别用十二胺、十四胺和十八胺浮选一水硬铝

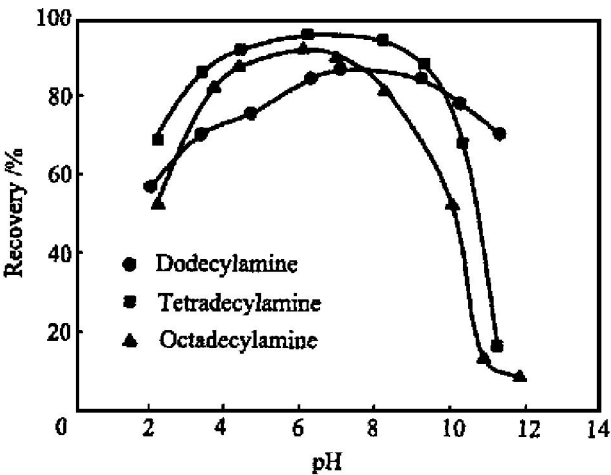


图 2 一水硬铝石浮选回收率与 pH 关系(烷基胺 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 2 Flotation recovery of diaspore as function of pH

(alkylt amine $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

石时, 其浮选回收率下降的 pH 值随碳原子数的增加而减小, 与计算结果基本一致。

2.3 铝硅酸盐矿物晶体结构、溶解平衡及浮选性能

图 3 和图 4 所示分别是十二烷基胺和十四烷基胺作捕收剂, 浓度为 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时高岭石、叶蜡石和伊利石浮选回收率与 pH 的关系。由图可知, 用烷基胺作捕收剂时, 这 3 种矿物在低 pH 条件下, 浮选较好, 随着 pH 的升高, 浮选回收率下降。3 种矿物中, 叶蜡石可浮性最好, 浮选的 pH 范

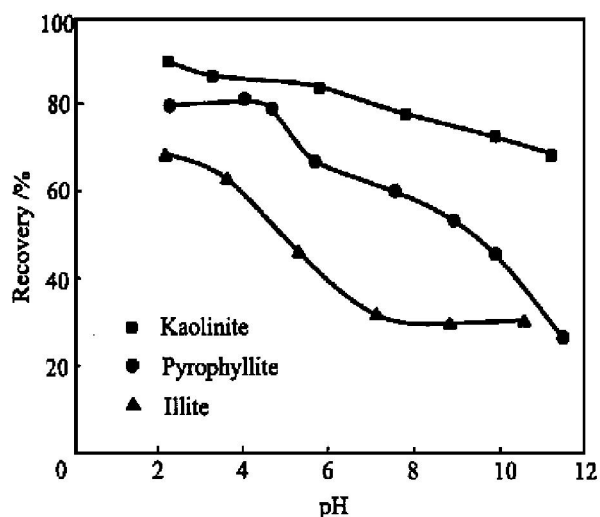


图 3 铝硅酸盐矿物浮选回收率与 pH 关系(十二胺 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 3 Flotation recovery of aluminium-silicate minerals as function of pH (Dodecylamine $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

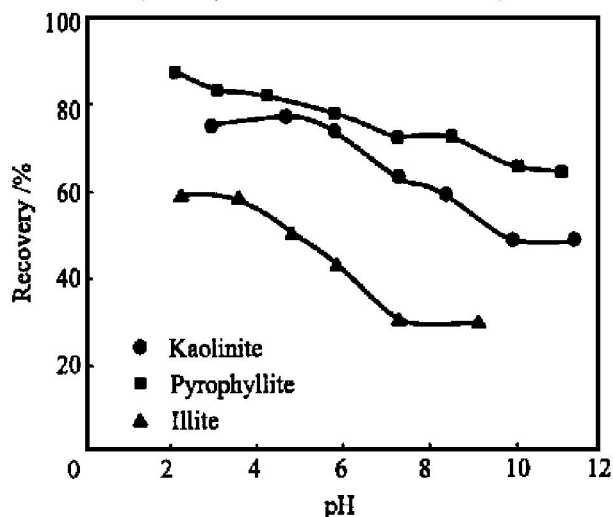


图 4 铝硅酸盐矿物浮选回收率与 pH 关系(十四胺 $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Fig. 4 Flotation recovery of aluminium-silicate minerals as function of pH (Tetradecylamine $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

围较宽; 伊利石可浮性最差, 并随着 pH 的升高, 浮选回收率很快下降。3 种铝硅酸盐矿物的可浮性大小顺序为叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石。

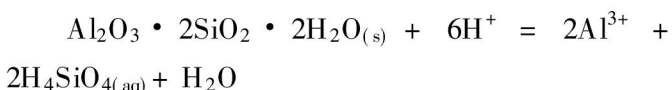
高岭石、叶蜡石和伊利石均是层状硅酸盐矿物。高岭石是双层型硅酸盐矿物, 由硅氧四面体层与氢氧化铝八面体层交替组成单元层, 单元层与层之间, 是通过层片中的氢氧根离子与下一单元层的硅氧四面体的氧通过氢键结合在一起。矿物破碎磨细时, 高岭石表面暴露断裂的氢键, 棱角暴露 Si—O 和 Al—O 键, 表面亲水性较强, 可浮性较差。

叶蜡石是三层型层状硅酸盐矿物, 由硅氧四面体/氢氧化铝八面体/硅氧四面体三层组成, 单元层与层之间由较弱的范德华力连结在一起, 矿物破碎磨细时, 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。

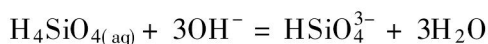
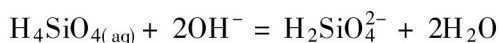
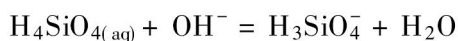
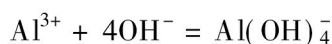
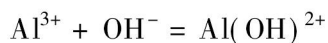
伊利石为 2:1 型层状硅酸盐矿物, 即由呈八面体配位的阳离子层夹在两个相同 $[(\text{Si Al})\text{O}_4]$ 四面体网层之间组成。伊利石在相邻的两结构单元层之间阳离子数目小于 1, 而且有水分子存在, 是水化了的层状结构矿物, 层间阳离子通常为 K^+ , 有时为 Na^+ , Ca^{2+} , 用以补偿四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 置换所引起的正电荷亏损, 并将相邻的结构单元层连结起来, 层间为较弱的离子键。矿物破碎磨细时, 沿层间断裂, 表面亲水性好, 可浮性差。因此这 3 种矿物的可浮性应为叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石。试验结果与之相符。

类质同象取代是铝硅酸盐矿物普遍存在的一个现象, Al^{3+} 常常替代 Si^{4+} , 造成荷电不均匀, 需要其它阳离子(如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} 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。例如, 在叶蜡石硅氧四面体内, 如果 Al^{3+} 替代 Si^{4+} , 那么 $\text{Si—O}/\text{Al—OH}/\text{Si—O}$ 夹心层变成 $\text{Si}(\text{Al})\text{—O}/\text{Al—OH}/\text{Si}(\text{Al})\text{—O}$, 单元层与层之间就不再是电中性的, 相邻单元层必须靠阳离子键合在一起起电中和作用, 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。因此这些矿物表面的层面就会永久荷负电荷。胺阳离子以静电作用吸附在这些矿物的层面而使矿物表面疏水。

另一方面, 高岭石等 3 种铝硅酸盐矿物在水溶液中存在溶解平衡。以高岭石为例, 高岭石的溶解反应为



Al^{3+} 和 $\text{H}_4\text{SiO}_{4(\text{aq})}$ 在水溶液中还存在以下反应:



由以上溶解平衡可知, 在酸性条件下, 高岭石溶液中主要有 Al^{3+} 和 H_4SiO_4 , 随着 pH 升高将产生亲水性的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 HSiO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , 而导致矿物的可浮性下降。叶蜡石和伊利石也存在着类似的反应。

2.4 红外光谱分析结果

图 5 所示是十二胺和高岭石、叶蜡石及伊利石 3 种矿物及它们分别与十二胺作用后的红外光谱。从图 5 可以看到, 高岭石、叶蜡石和伊利石与十二胺作用后的红外光谱(2', 3', 4')除出现相应矿物(2, 3, 4)的谱带外, 还出现甲基和亚甲基的峰

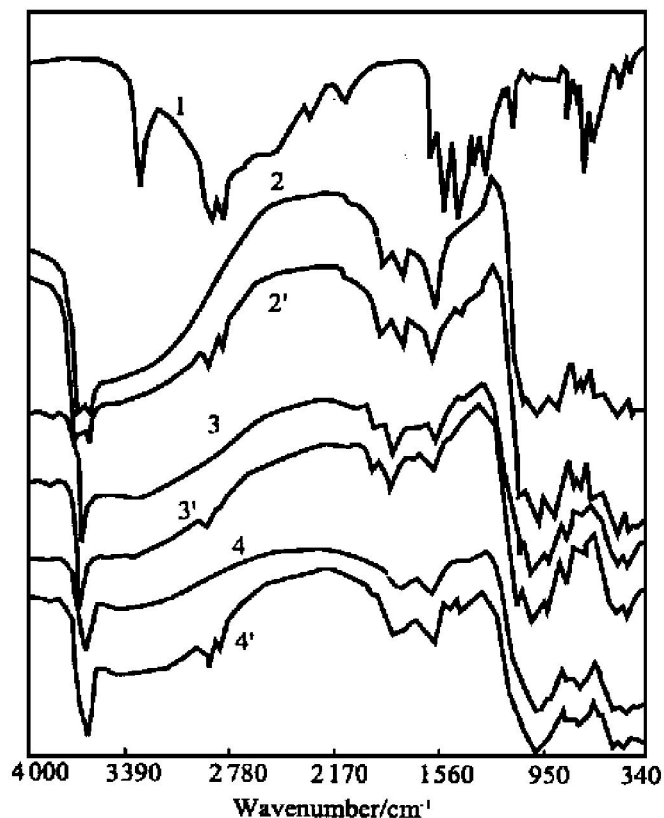


图 5 红外光谱

Fig. 5 IR spectra

1—Dodecylamine; 2—Kaolinite;

3—Phengite; 4—Illite;

2'—Kaolinite+ Dodecylamine; 3'—Phengite+

Dodecylamine; 4'—Illite+ Dodecylamine

$2\,928\text{ cm}^{-1}$, $2\,854\text{ cm}^{-1}$ (高岭石和伊利石) 或 $2\,858\text{ cm}^{-1}$ (叶蜡石), 这表明十二胺已在这 3 种矿物表面发生了吸附, 其它位置未见明显的峰值变化, 说明十二胺在高岭石、叶蜡石和伊利石表面是一种物理吸附, 即静电力吸附。

3 结论

一水硬铝石、高岭石、伊利石和叶蜡石的等电点 IEP 分别为 pH 6.2, 4.3, 3.4, 2.0。

烷基胺类阳离子捕收剂主要以静电作用吸附在一水硬铝石矿物表面, 因此表面荷正电的一水硬铝石在低 pH 值条件下, 浮选回收率低。另一方面胺类阳离子捕收剂起作用的有效组分为 RNH_3^+ , 根据溶液化学计算结果表明烷基胺在一定 pH 条件下将生成胺分子沉淀, 当 $\text{pH} > \text{pH}_s$, 一水硬铝石浮选回收率降低。

烷基胺类阳离子捕收剂浮选高岭石、叶蜡石和伊利石, 其可浮性大小顺序是叶蜡石 > 高岭石 > 伊利石。烷基胺类阳离子捕收剂主要以静电作用力吸附于 3 种铝硅酸盐矿物表面的层面而将矿物浮起。在低 pH 条件下浮选回收率高, 随着 pH 的升高浮选回收率下降。红外光谱结果证明烷基胺捕收剂与高岭石、叶蜡石和伊利石 3 种矿物之间的作用是一种物理作用。

[REFERENCES]

- [1] WANG Guozhi (黄国智), FANG Qixue (方启学), CUI Rangji (崔让吉). 铝土矿脱硅方法及其研究的进展 [J]. Light Metal (轻金属), 1999(5): 16–20.
- [2] Natarajan K A, Iwasaki I. Adsorption mechanisms of amine collectors in relation to flotation [J]. Trans Indian Inst Metals, 1977, 30(3): 139–151.
- [3] Hout R. Beneficiation of iron ore by flotation [J]. Inter J Miner Process, 1983, 10: 183–204.
- [4] Iwasaki I. Iron ore flotation, theory and practice [J]. Gaudin Award Lecture, Min Eng, 1983, 35: 622–632.
- [5] Smith R W, Scott J L. Mechanisms of dodecylamine flotation of quartz [J]. Miner Process Extra Metal Review, 1990, 7: 81–94.
- [6] Ravishankar S A, Yoon R H. Long-range hydrophobic forces in the amine flotation of quartz [J]. Miner Metal Process, 1997(5): 10–17.
- [7] Smith R W, Akhtar S, Fuerstenau M C, ed. Cationic Flotation of Oxide and Silicates Flotation [M]. Port City Press, 1976. 87–116.

- [8] Gonzalez F, Bruque J M, Pardo G. On the adsorption of N-alkylammonium chlorides at fluorite/solution interface [J]. *Inter J Miner Process*, 1980, 7: 79– 88.
- [9] Bruque J M, Gonzalez F, Pardo G. Flotation of fluorite with N-alkylammonium chlorides [J]. *Inter J Miner Process*, 1982, 9: 75– 86.
- [10] WANG En-fu(王恩孚), MA Zhao-jian(马朝建), LU Qian-fang(陆钦芳). 选矿-拜耳法处理中国高硅铝土矿生产氧化铝的探讨 [J]. *Light Metals(轻金属)*, 1996(7): 3– 6.
- [11] WANG Dian-zuo(王淀佐), HU Yue-hua(胡岳华). *Solution Chemistry of Flotation(浮选溶液化学)* [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1988. 27.

Mechanism of flotation for diaspore and aluminium-silicate minerals with alkyl-amine collectors

JIANG Hao, HU Yue-hua, QIN Wen-qing, WANG Yue-hua, WANG Dian-zuo
(Department of Mineral Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The electrokinetic properties and flotation of diaspore, kaolinite, illite and pyrophyllite with alkyl-amine collectors were studied. IEPs of diaspore, kaolinite, illite and pyrophyllite are pH 6.2, 4.3, 3.4 and 2.0 respectively. There is electrostatic interaction between diaspore and alkyl-amine. When the diaspore is positively charged, the flotation recovery of diaspore is low with alkyl-amine. If the pH value is higher than that of the precipitation of RNH_2 , the flotation recovery of diaspore will reduce. There is also electrostatic interaction between aluminium-silicate minerals (kaolinite, pyrophyllite and illite) and alkyl-amine. The floatabilities are pyrophyllite > kaolinite > illite. Kaolinite, pyrophyllite and illite are layers type silicate. Their sheets are negatively charged in all pH range. The alkyl-amine cation can adsorb on the negatively charged sheets. IR measurements also demonstrate only physicoadsorption interaction takes place between aluminium-silicate minerals (kaolinite, pyrophyllite and illite) and alkyl-amine.

[Key words] diaspore; aluminium-silicate minerals; flotation

(编辑 吴家泉)