

弱酸性介质中长石和石英的浮选分离研究

肖亚雄^{1,2}, 冯其明¹

(1. 中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;

2. 中国电建集团中南勘测设计研究院有限公司, 湖南 长沙 410014)

摘要:目前长石和石英的浮选分离主要采用氢氟酸法和无氟强酸法, 氢氟酸法中的氟离子会造成环境污染, 而无氟强酸法需要在强酸性的条件下进行, 实际操作很不方便, 并且面临强酸腐蚀设备的问题。本文通过单矿物浮选和实际矿石浮选试验探究了弱酸性条件下长石和石英浮选分离的可能性。结果表明: 采用阴阳离子混合捕收剂可以增大长石和石英单矿物的可浮性差异, 实现二者的浮选分离; 在弱酸性条件下, 钾长石实际矿石精矿 K_2O 的品位由原矿的 6.82% 提高至 10.2%, 回收率为 25.88%, 与无氟强酸法所达到的指标基本一致。

关键词: 阴阳离子混合捕收剂; 长石; 石英; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.02.012

中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)02-0049-05

长石和石英是地壳中两种最常见的分布最广的硅酸盐造岩矿物, 主要应用于陶瓷、玻璃以及化工行业, 市场需求巨大^[1]。但是这两种矿物常常伴生在一起, 或者作为脉石矿物与其他多种有用矿物共生。长石和石英都属于架状硅酸盐矿物^[2], 二者的晶体结构和表面性质非常相似, 浮选法是目前长石和石英分离最有效最普遍的方法。

长石和石英的浮选分离主要经历了两个阶段, 分别是 1939 年 O'Meara 的氢氟酸法(即有氟有酸法), 1971 年日本的片柳昭发明的无氟强酸法^[3]。其中氢氟酸法是在强酸性介质中($pH=2$ 左右), 以氢氟酸为调整剂, 使用阳离子捕收剂优先浮选长石的方法^[4-5]。这是长石和石英浮选分离最成熟的方法, 但是其中的氟离子会造成环境污染, 逐渐被无氟有酸法所取代。无氟强酸法是在 $pH=2-3$ 的条件下, 采用阴阳离子混合捕收剂优先浮选长石^[6-7]的方法。这种分离工艺需要在强酸性的条件下进行, 实际操作很不方便, 并且面临强酸腐蚀设备以及环境污染的问题。目前, 研究的热点主要转向无氟无酸这种经济环保的方法上^[8-9], 但是该方法分选效果并不好, 而且浮选回收率低。陈雯^[10]等在弱酸性

条件下浮选分离某石英矿中伴生的长石取得了较好的指标。弱酸性条件下浮选分离长石和石英成为了一个新的方向, 但是目前鲜有科学工作者进行研究和探讨。

本文进行了弱酸性条件下长石和石英的浮选分离研究, 为长石和石英的浮选分离提供了理论基础, 并通过单矿物浮选以及吸附量测定探讨了阴离子捕收剂十二烷基磺酸钠在十二胺浮选长石或石英体系中的作用。

1 试验部分

1.1 试验原料

长石和石英单矿物均取自河北灵寿。按如下方法制备: 人工选取块矿, 手工破碎、挑选, 入瓷球磨干磨, 筛分, 混匀, 装入广口瓶中备用。长石和石英单矿物的主要成分及含量见表 1。

实际矿石为辽宁某含钾长石的尾矿, 由于该矿为尾矿样, $-0.074\text{ mm } 40\%$, 无需进行破碎, 直接进行磨矿及浮选试验。该尾矿的主要成分及含量见表 2。

表 1 长石和石英单矿物主要成分及含量/%

Table 1 Chemical analysis results and content of feldspar and quartz

名称	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	BaO	CaO
长石	18.45	63.21	12.99	2.49	0.04	0.65	0.09
石英	-	98.9	-	-	0.08	-	0.01

表 2 含钾长石的尾矿主要成分及含量/%

Table 2 Chemical analysis results and contents of the tailings containing feldspar

Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO
12.33	73.16	6.82	0.33	2.576	0.38

1.2 试验方法

单矿物浮选试验:单矿物浮选试验是在浮选槽容积为 40 ml 的 XFD 型挂槽式浮选机中进行。每次试验称取矿样 2.0 g,加水搅拌 1 min,用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值,调浆搅拌 2 min,加入捕收剂搅拌 3 min,浮选刮泡 3 min,浮选过程采取手工刮泡,浮选完成后将所得的泡沫产品烘干、称重,计算产率,取回收率等于产率。

吸附量测定试验:称取矿样 2.0 g 置于 40 mL 挂槽式浮选机中,加入适量蒸馏水,用 HCl 或 NaOH 溶液调节矿浆 pH 值后,加入一定量的捕收剂,测量并记录矿浆 pH 值。搅拌 3 min 后,将矿浆转移至离心管,放入高速离心机(9000 r/min,15 min)进行离心处理。抽出上清液,使用 TOC/TN 测定仪测定残余有机氮浓度,计算出残余十二胺浓度,根据初始十二胺浓度,用以下公式计算十二胺在单矿物表面的吸附量,作出吸附曲线。

$$\Gamma = \frac{V(C_0 - C)}{M} \quad (1)$$

其中,Γ 为吸附量,V 为溶液体积,C₀ 为十二胺的初始浓度,C 为残余十二胺浓度,M 为矿物质量。

实际矿石的浮选试验是在浮选槽容积为 1.5 L 的 XFD III 型浮选机中进行。每次试验称取矿样 500 g,使用硫酸调节 pH 值,搅拌 3 min 之后加入捕收剂,搅拌 5 min,浮选刮泡 10 min,浮选过程采取机械刮泡,浮选完成后将所得的精矿产品和尾矿产品烘干、称重,计算产率。最后通过化学分析测定 K₂O 品位,计算精矿产品和尾矿产品中 K₂O 的回收率。试验流程见图 1。

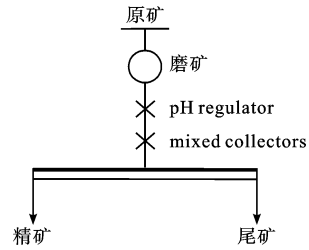


图 1 浮选流程

Fig. 1 Process flowsheet of ore flotation

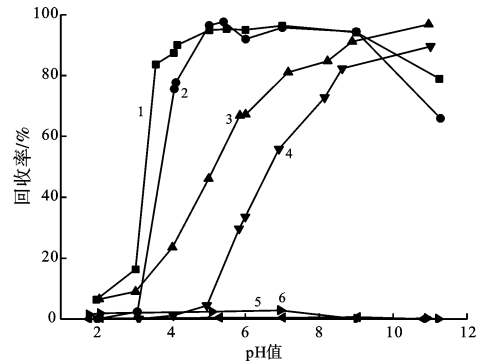
1.3 试验药剂

试验所用十二胺和十二烷基磺酸钠均为分析纯试剂,其中,十二胺在使用时加入等当量的盐酸配制成十二胺盐酸盐溶液。pH 值调整剂为分析纯的 HCl 和 NaOH。试验用水均为一次蒸馏水。

2 结果与讨论

2.1 捕收剂捕收性能对比试验

分别使用十二胺、十二烷基磺酸钠以及混合捕收剂进行浮选对比试验,以研究这三种捕收剂对长石和石英的捕收能力及选择性。试验结果见图 2。其中,混合捕收剂是十二烷基磺酸钠和十二胺按照摩尔比 3 : 1 混合而成。



- 1 长石+十二胺(2.5×10⁻⁵ mol/L)
- 2 石英+十二胺(2.5×10⁻⁵ mol/L)
- 3 长石+混合捕收剂(1×10⁻⁴ mol/L)
- 4 石英+混合捕收剂(1×10⁻⁴ mol/L)
- 5 长石+十二烷基磺酸钠(7.5×10⁻⁵ mol/L)
- 6 石英+十二烷基磺酸钠(7.5×10⁻⁵ mol/L)

图 2 不同捕收剂对长石和石英的捕收能力
Fig. 2 Relationship between types of collectors and recovery of feldspar and quartz

试验结果表明,十二胺对长石和石英的捕收能力很强,在 pH=2 时,长石和石英的回收率都较低,

因其用量小所致,在 $\text{pH}=4$ 时,长石和石英的回收率都可以达到 80%,但是并没有选择性。这是因为,长石和石英的等电点分别为 1.6 和 2.0^[6],在 $\text{pH}=3 \sim 12$ 的范围内,长石和石英表面都带很强的负电性,阳离子捕收剂十二胺通过静电作用吸附在长石和石英表面,使其表面疏水,从而上浮。

十二烷基磺酸钠对长石和石英的捕收能力很弱,在 $\text{pH}=2 \sim 12$ 的范围内,长石和石英基本不上浮。长石表面存在一定量的 Al^{3+} 可以作为和十二烷基磺酸钠作用的活性质点^[8,12],在上述 pH 值范围内,长石表面带很强的负电性,阴离子捕收剂十二烷基磺酸钠受到静电斥力,无法与长石表面的 Al^{3+} 作用,因此长石无法上浮。石英表面不存在金属离子活性质点,同时也带很强的负电性,十二烷基磺酸钠同样无法吸附在石英表面,因此石英也不会上浮。

混合捕收剂对长石和石英都有较强的捕收能力,在 $\text{pH}=4 \sim 7$ 的范围内,有一定的选择性。当 $\text{pH}=5 \sim 6$ 时,选择性最大,此时长石和石英的回收率差达到了 40%。在弱酸性条件下,使用阴阳离子混合捕收剂可以增大长石和石英的浮选回收率差异。

2.2 阴离子捕收剂对浮选的影响

弱酸性条件下($\text{pH}=5$),在十二胺中加入十二烷基磺酸钠之后,长石和石英的回收率出现了较大的差异,为了探究十二烷基磺酸钠在十二胺浮选长石和石英中的作用,进行了单矿物浮选试验以及吸附量测定试验。

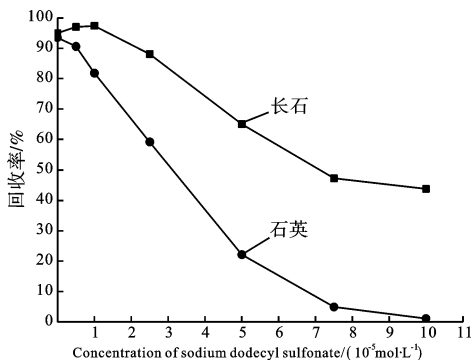


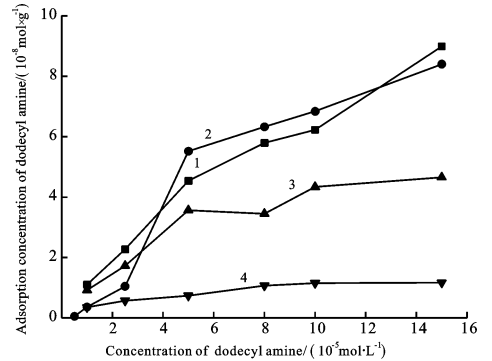
图3 十二烷基磺酸钠对十二胺浮选长石和石英的影响

Fig. 3 Effect of sodium dodecyl sulfonate on dodecylamine flotation feldspar and quartz

单矿物浮选试验固定十二胺的用量为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,逐渐增加十二烷基磺酸钠的用量,试验

结果见图3。

吸附量测定试验分别测定了弱酸性条件($\text{pH}=5$)下,单独十二胺作用时,十二胺在长石和石英表面的吸附量以及添加十二烷基磺酸钠之后十二胺在长石和石英表面的吸附量。测定结果见图4。



1—长石+十二胺 2—石英+十二胺
3—长石+十二胺+十二烷基磺酸钠
4—石英+十二胺+十二烷基磺酸钠
(3,4:十二烷基磺酸钠/十二胺=3/1)

图4 十二烷基磺酸钠对十二胺在长石和石英表面吸附量的影响

Fig. 4 Effect of sodium dodecyl sulfonate on the adsorption concentration results of dodecyl amine on the surface of feldspar and quartz

结果表明,在十二胺作为捕收剂浮选长石时,添加少量的十二烷基磺酸钠(小于体系中十二胺用量)使长石的回收率略微增加,这可能是因为十二胺的存在降低了长石表面的电负性^[7],少量的十二烷基磺酸钠可以通过化学吸附的形式与长石表面的 Al^{3+} 作用^[12],吸附在长石表面的十二烷基磺酸钠降低了胺和胺之间的静电斥力^[6,14],从而使更多的十二胺吸附在长石表面。随着十二烷基磺酸钠用量的增加,阴离子捕收剂和表面带负电的长石形成竞争吸附,大量的十二胺和十二烷基磺酸钠在溶液中形成分子络合物^[7],从而使十二胺在长石表面的吸附量减少(见图4),因此长石的回收率降低。但是由于十二胺和十二烷基磺酸钠所形成的络合物仍然可以通过磺酸基与长石表面的 Al^{3+} 作用,部分十二胺和十二烷基磺酸钠以络合物的形式吸附在长石表面,因此在十二烷基磺酸钠加入量较大时,长石的回收率仍然有 40% ~ 50% 左右。

在石英表面并无 Al^{3+} 活性质点,当十二烷基磺酸钠的用量较大时,大量的十二胺和十二烷基磺酸钠在溶液中形成络合物,因此十二胺在石英表面基本不吸附,见图4,从而导致石英的回收率随着十二烷基磺酸钠用量的增加而减少,直至石英回收率为0%。

2.3 实际矿石浮选试验

通过单矿物浮选试验可知,在弱酸性条件($pH=5$)下,使用阴阳离子混合捕收剂可以初步实现长石和石英浮选分离。因此进行了实际矿石浮选试验,以验证弱酸法浮选分离长石和石英的可行性。试验结果见图5。

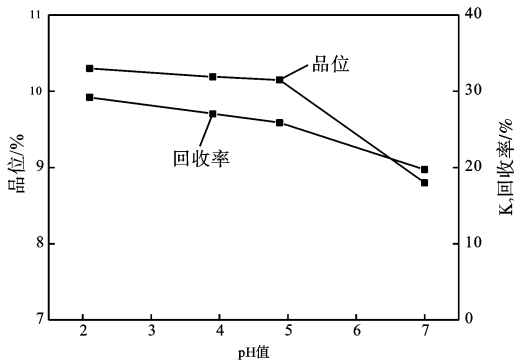


图5 使用混合捕收剂浮选某含长石尾矿

Fig.5 Flotation of the tailings containing feldspar by mixed collectors

由图5可知,采用传统的无氟强酸法,即 $pH=2$ 时,精矿 K_2O 的品位可以由原矿的 6.82% 提高至 10.3%;采用中性浮长石法,精矿 K_2O 的品位仅仅为 8.8%;而在弱酸性条件下($pH=4.88$),精矿 K_2O 的品位达到 10.2% 左右,回收率为 25.88%,这与无氟强酸法所达到的指标基本一致。

3 结论

(1) 弱酸性条件($pH=5$)下,使用阴阳离子混合捕收剂可以增大长石和石英的可浮性差异。

(2) 十二烷基磺酸钠的加入降低了十二胺在长石和石英表面的吸附量,但是降低的幅度不一致。十二胺和十二烷基磺酸钠所形成的络合物可以通过磺酸基与长石表面的 Al^{3+} 作用,在十二烷基磺酸钠加入量较大时,部分十二胺和十二烷基磺酸钠以络合物的形式吸附在长石表面。石英表面无 Al^{3+} 活性

质点,大量的十二胺和十二烷基磺酸钠在溶液中形成络合物,因此十二胺在石英表面基本不吸附。

(3) 在弱酸性条件下,钾长石实际矿石精矿 K_2O 的品位达到 10.2% 左右,回收率为 25.88%,与无氟强酸法所达到的指标基本一致。

参考文献:

- [1] 董伟霞,顾幸勇,包启富. 长石矿物及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 孙传尧,印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社,2001:17-18.
- [3] 王栋知,张强. 石英和长石的浮选分离研究—无氟浮选工艺研究之一[J]. 国外金属矿选矿,1983(2).
- [4] BUCKENHAM M H, ROGERS J. Flotation of quartz and feldspar by dodecylamine[J]. Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy, 1954, 64: 11-30.
- [5] READ A D, MANSER R M. The action of fluorides as modifying agent in silicate flotation[J]. Mineral Processes Information, 1975. 8:42.
- [6] A VIDYADHAR, RAO K H. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 306: 195-204.
- [7] RAO K H, FORSSBERG K S E. Solution chemistry of mixed cationic/anionic collectors and flotation separation of feldspar from quartz[J]. Min Metall, 1993, 24(4): 837-844.
- [8] 戴强,唐甲莹,程正柄. 石英—长石浮选分离的进展[J]. 非金属矿, 1996, 110: 16-21.
- [9] 黄雯. 长石与石英浮选分离试验研究[D]. 武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院, 2012.
- [10] 陈雯,曹佳宏,罗立群. 无氟强酸浮选分离石英与长石的试验研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(3): 35-37.
- [11] 赵国玺,朱? 瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 中国轻工业出版社, 2003.
- [12] 张钊,冯启明,王维清,徐龙华,黄阳,王德志. 十二胺和十二烷基磺酸钠在长石石英表面的吸附[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 8-11.
- [13] A VIDYADHAR, NEHA KUMARI, R P BHAGAT. Adsorption mechanism of mixed collector systems on hematite flotation[J]. Minerals Engineering, 2012, 26: 102-104.
- [14] L WANG, W SUN, Y HU, L XU. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in Muscovite-quartz flotation system[J]. Minerals Engineering, 2014, 64: 44-50.