

混合捕收剂去除高岭土中含铁矿物试验研究

夏光华¹, 李晓鸣², 苏小丽¹

(1. 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333001;

2. 北海瓷矿高岭土有限公司, 广西 北海 536001)

摘要: 文章根据高岭土中含铁矿物的浮选试验研究, 采用胺类与皂化油酸表面活性剂组合作为高岭土中含铁矿物的捕收剂。高岭土中铁的赋存状态表明, 采用分段阳离子/阴离子捕收剂组合试剂, 当 pH=8~10 时, 十八胺乳化液以静电力吸附形式捕收含铁硅酸盐; 当 pH=5~7 时, 皂化油酸和少量十二烷基磺酸钠通过表面活化反应捕收氧化铁矿, 使北海高岭土精矿自然白度达到 85%~86%, 煅烧白度(1 200℃)达到 88%~89%。

关键词: 高岭土; 含铁矿物; 浮选; 混合捕收剂

中图分类号: TD923.1; P619.232 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1412(2012)01-0121-04

0 引言

上世纪 90 年代末以来, 对优质高岭土产品的白度要求已达 90% 以上^[1]。高岭石为含水铝硅酸盐, 化学组成: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{OH}_8$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。而实际上工业高岭土的组成与上述组成有些差别, 因其中存在外来杂质矿物, 在其晶格中也可能被其他元素取代。

北海高岭土属于不完全风化的花岗岩风化残积型矿床, 具有晶形好、粒度细、白度较高等特性, 但其中的含铁云母、绿泥石、褐铁矿和电气石等含铁矿物影响了北海高岭土的广泛应用。高岭土和含铁硅酸盐矿物的浮选分离并非易事, 使用不同表面活性剂组合的工艺比使用单一表面活性剂的工艺分选效果要好得多。因此, 近年来对混合表面活性剂体系的行为给予很大关注^[2]。本文以北海高岭土为研究对象, 拟分段采用阳离子/阴离子捕收剂组合试剂进行选择浮选, 以分离去除高岭土中的含铁矿物, 提高高岭土的白度, 改善其颜色。

1 试验情况

1.1 试验的原料和药剂

试验原料采自北海高岭土矿。原料经水力旋流器分级后, 主要化学组成为: Al_2O_3 (36.17%), Fe_2O_3 (0.83%), TiO_2 (0.09%), K_2O (1.37%)。

试验药剂: 十八胺、油酸、工业柴油、松醇油(2 号油)、十二烷基磺酸钠、氟化钙、碳酸钠、氢氧化钠和六偏磷酸钠。

1.2 浮选的试验方法和工艺流程

浮选前, 对高岭土给矿浆进行高浓度摩擦洗矿和分散。可在高速搅拌时擦洗被污染的矿物表面。碳酸钠和六偏磷酸钠为矿浆分散剂, 盐酸和氢氧化钠为 pH 调整剂, 试验中用去离子水调 pH 值。

浮选时, 将 200 g 已分散的高岭土矿浆的固体浓度调整为 22%, 置于 XFD-63 型单槽式浮选机中后, 矿浆 pH 调至 8.5~9.5, 加入十八胺乳化液胺类阳离子捕收剂(十八胺和柴油以 1:2 配制), 少量松醇油(2 号油)和淀粉抑制剂, 调整 10 min, 多次间隔刮去浮选泡沫; 之后, 将矿浆 pH 调至 6~6.5, 加入

收稿日期: 2010-11-21; 责任编辑: 赵庆

基金项目: 江西省科技支撑重点项目(编号: 2008AE00147)资助。

作者简介: 夏光华(1962-), 男, 教授, 主要研究方向: 陶瓷原料、环境材料、环境工程。通信地址: 江西省景德镇市, 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院; 邮政编码: 333001; E-mail: xiagh6565@163.com

联系人: 苏小丽, 景德镇陶瓷学院材料学院。

皂化油酸(油酸和氢氧化钠配制)阴离子捕收剂、少量十二烷基磺酸钠进行充气搅拌,采用氯化钙作活化剂(氯化钙中的钙离子可使高岭土矿浆与油酸钠很好地调浆,不仅可除去矿石表面的细粒,使着色杂质与高岭土脱离,而且可提高浮选效率),调整 10 min,多次间隔刮去浮选泡沫;然后,对高岭土矿浆进行常规化学还原漂白,即:将矿浆 pH 值调节至 3 左右,加入 0.6% 的保险粉慢速搅拌 30 min;把漂白处理后的高岭土精矿水洗过滤、干燥、压片、烧成,得到自然白度 85%~86%,煅烧白度(1 200℃)87%~89%的高岭土精矿产品。

高岭土浮选试验流程(图 1)列出了最佳组合捕收剂的用量及浮选浓度。

1.3 样品测试与表征

白度是评价高岭土物理性能和含铁量的一个重要指标,本实验采用对蓝光的反射率度量高岭土的白度。经 WSB-L 型白度计测定,高岭土原矿自然白度 77%,烧成白度 R457(1 200℃)84%~85%。采用日本理学 DMAX-RB X 射线粉末衍射仪(简称 XRD)对高岭土原矿和精矿样品进行物相分析,根据矿物的特征峰分析高岭石的纯度。采用 ortholux 型偏反光显微镜进行显微分析,了解高岭土原矿与处理后的高岭土组分变化和白度之间的关系。

2 结果与讨论

2.1 浮选分离试验结果和影响因素分析

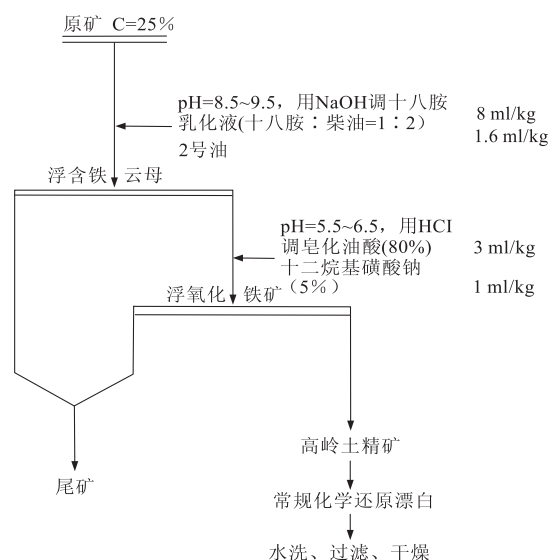


图 1 高岭土浮选试验流程

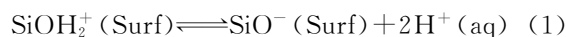
Fig. 1 Procedure of flotation test for kaolin

在浮选实践中,对某些硅酸盐矿物能否有效地选择性抑制和活化,是浮选工艺成败的关键。本试验组合药剂由十八胺乳化液胺类阳离子捕收剂和皂化油酸阴离子捕收剂组成,其结构为:十八胺分子式为 $C_{18}H_{37}NH_2$ (简写 $R-NH_2$),将其配制成十八胺乳化液;油酸分子式为 $C_{17}H_{33}COOH$,将其配制成皂化油酸 $C_{17}H_{33}NaO_2$ [2]。

从表 1 可以看出,采用胺类与皂化油酸表面活性剂组合对高岭土进行浮选试验, Fe_2O_3 的含量有明显的下降(幅度 0.16%), Al_2O_3 的含量有明显的上升(幅度 0.58%),表明矿浆中阳离子捕收剂和阴离子捕收剂对高岭土矿联合作用,发生离子对结合并形成复杂凝聚物 [3];原矿、精矿和尾矿中 Fe_2O_3 , K_2O 的变化反映了高岭石中氧化铁矿、含铁硅酸盐的减少,实现了目标矿物和含铁矿物的分离。试验分段采用阳离子捕收剂和阴离子捕收剂,它们之间的作用类似于电子的给予体—接受体之间的性质,并通过氢键或静电吸附作用于目标矿物,从而达到浮选分离的目的 [5]。

2.1.1 胺类对高岭土中含铁硅酸盐捕收的影响

含铁硅酸盐表面荷电机理反应式 [4-5] 为:



式中, $SiOH_2^+ (Surf)$ 为表面荷正电区, $SiO^- (Surf)$ 为表面荷负电区。这里,高岭土中含铁硅酸盐云母类表面存在大量的 SiO^- 键。认为胺离子和胺分子原则上可以吸附在矿物表面上,试验结果也证实了这一点。将高岭土矿浆调至 $pH=8.0\sim 9.5$ 的碱性介质范围内,加入淀粉作为高岭土的抑制剂,采用十八胺乳化液胺类阳离子捕收剂,少量松醇油(2 号油)。结果表明,随着高岭土中含铁硅酸盐如云母的浮出,高岭土精矿的白度有一定的增加。

2.1.2 油酸钠对高岭土中氧化铁矿捕收的影响

氧化铁矿如赤铁矿表面荷电并形成双电层的表面反应方程式 [6-7] 为:



式中, $Fe(OH)_2^+ (Surf)$ 为表面荷正电区, FeO_2^- 为表面荷负电区。试验表明,在弱酸性介质 $pH=5.0\sim 6.5$,以氯化钙作活化剂,采用皂化油酸阴离子捕收剂和少量十二烷基磺酸钠联合浮选高岭土中的氧化铁等杂质。随着高岭土中氧化铁的去除或减少,高岭土精矿的白度随之增加(图 2)。可见,高岭土中氧化铁的浮出对高岭土的白度较为敏感,有效分离含铁矿物是提高高岭土精矿白度的关键。

表 1 北海高岭土采用组合捕收剂的浮选指标
Table 1 Index of combination collectors flotation

产品	产率/%	品位 $w_B/\%$			回收率/%		
		Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O
精矿	78.76	37.75	0.71	1.37	92.02	42.36	49.95
尾矿	21.24	12.46	3.25	5.11	7.98	57.65	50.05
原矿	100	36.17	0.87	2.16	100	100	100

2.2 北海高岭土中着色物质的赋存形式
2.2.1 高岭土 XRD 衍射分析

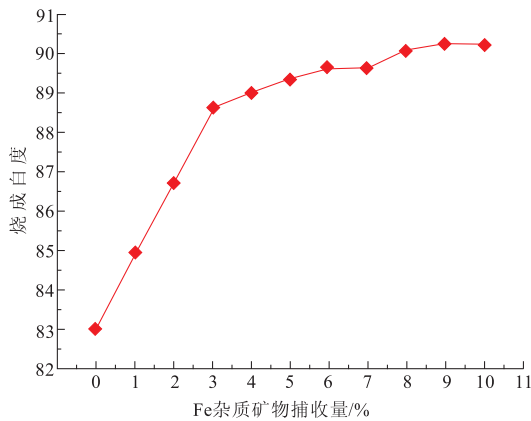


图 2 高岭土中含铁杂质矿物与白度的关系
Fig. 2 Kaolin whiteness VS Fe-bearing minerals

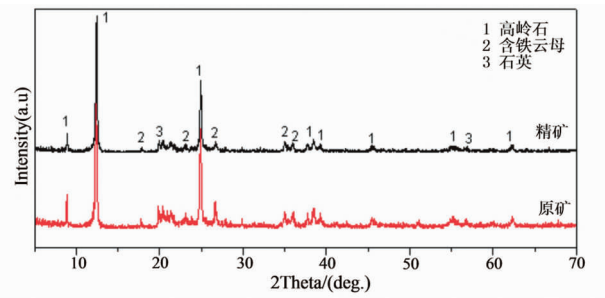


图 3 北海高岭土 XRD 图谱
Fig. 3 XRD pattern of Beihai kaolin

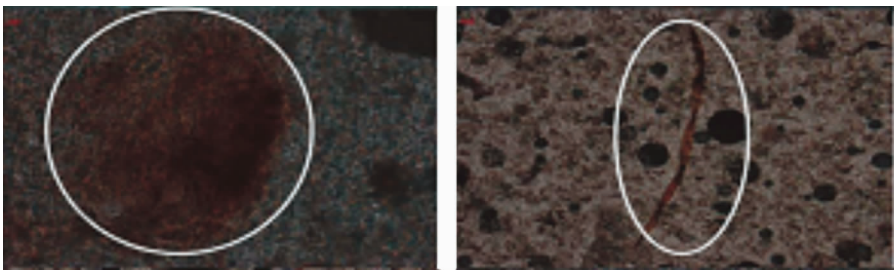


图 4 氧化铁矿物沿裂隙或高岭石分布(反光下)
Fig. 4 Iron oxides distribution along the crack or kaolinite (reflecting)

通过分析(图 3),北海高岭土主要成分为高岭土、含铁云母、石英及其他微量矿物如赤铁矿、褐铁矿、黄铁矿及电气石等^[8]。由图 3 可见,浮选后高岭石的矿物特征峰明显增高,峰面积增大,纯度提高。当然,结构铁作为高岭土精矿主要的杂质矿物,是高岭土进一步除杂提纯的主要对象,这一测试结果为高岭土精制工艺的选择提供了科学依据。

2.2.2 偏反光显微镜的岩相分析

通过在偏光镜下观察高岭土晶体薄片(图 4,图 5),表明氧化铁矿物一般无特定形态,薄片上不透明或半透明,细而薄的颗粒能透光,显褐色、红褐色、黄褐色,反光下呈褐色。钛含量很少,主要染色介质为 3 价铁。小部分铁附着在高岭土、石英表面,大部分存在于云母类矿物中形成硅酸盐结构铁,或以浸染状形态存在于高岭土微粒中,这说明高岭石晶格中存在铁类质同相替代,此种存在方式对高岭土的除铁增白带来很大的负面影响。另外还可见粒径 $1.0 \times 10^{-6} m \sim 1.5 \times 10^{-6} m$ 的云母。含铁云母在高岭土中主要为单矿物或胶粒状集合体两种存在形式。

3 结论

(1)本试验组合捕收剂由十八胺乳化液胺类阳离子捕收剂和皂化油酸阴离子捕收剂组成。先后采用阳离子/阴离子捕收剂,对高岭土中的含铁硅酸盐和氧化铁矿进行选择性的浮选分离去除,高岭土精矿的白度随之提高。

(2)十八胺乳化液捕收含铁硅酸盐的机理,pH=8~10 时,在矿物表面主要靠静电力吸附作用为主;皂化油酸和少量十二烷基磺酸钠捕收高岭石中氧化铁矿的机理,pH=5~7 时,通过表面活化反应形成的离子-分子缔合物为主要因素。

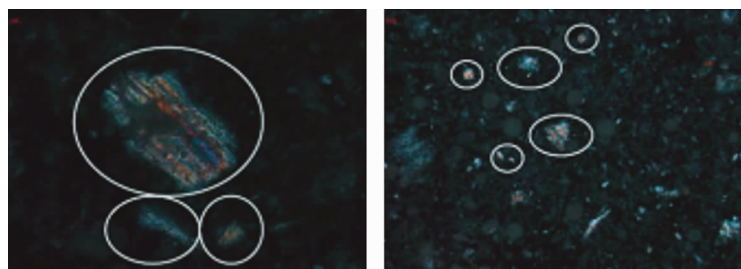


图 5 含铁云母矿物或集合体(单偏光)

Fig. 5 Fe-bearing mica mineral or aggregation (single-polarized)

(3)北海高岭土原矿中杂质矿物主要由含铁云母、褐铁矿等组成,其中,结构铁以浸染状形态存在于高岭土微粒中。采用阳离子/阴离子捕收剂组合进行浮选分离试验,可使高岭土精矿自然白度达到 85%~86%,煅烧白度(1 200℃)达到 88%~89%。

参考文献:

[1] 张忠飞. 高档陶瓷用高岭土的研究与开发[J]. 非金属矿, 2005, 28(9): 35-38.

- [2] 胡永平,张毅谨. 混合捕收剂浮选细粒钛铁矿的研究[J]. 有色金属, 1994(3): 29-36.
- [3] A. A. 阿布拉莫夫,李长根,崔洪山. 矿物浮选中阳离子捕收剂作用机理的理论基础和规律性[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 44(8): 4-7.
- [4] 孙传尧,印万忠. 关于硅酸盐矿物的可浮性与其晶体结构及表面特性关系的研究[J]. 矿冶, 1998, 7(3): 22-28.
- [5] Fuerstenau D W. 硅酸盐矿物的结晶化学、表面特性与浮选行为[J]. 国外金属矿选矿, 1978(9): 28-45.
- [6] 徐金球. 新型捕收剂对赤铁矿捕收性能的研究[J]. 化工矿山技术, 1996, 25(2): 26-28.
- [7] 梅光军,薛玉兰. 赤铁矿与含铁硅酸盐浮选分离[J]. 金属矿山, 1999, 273(3): 24-28.
- [8] 崔吉让,方启学,黄国志. 一水硬铝石与高岭石的晶体结构和表面性质[J]. 有色金属学报, 1999, 51(4): 25-30.

The experiment research on iron removal from kaolin by using mixed collecting agent

XIA Guang-hua¹, LI Xiao-ming², SU Xiao-li¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China; 2. Yankuang Kaolin Co., Ltd of Bei Hai, Beihai 536001, Guangxi, China)

Abstract: Flotation experiment of Fe-bearing minerals in kaolin is carried out. Amine and active agent of saponified oleic acid are combined to be used as collector. Occurrence analysis of iron shows that adoption of phased-cationic / anionic collector results in electrostatic adsorption of iron silicate by octadecylamine emulsion at pH=8-10 and capture of iron oxide by surface activation of saponified oleic acid-a small amount of sodium dodecyl sulfate at pH=5-7. Ultimately natural whiteness of the kaolin concentrates increases to 85%-86%, whiteness after calcination(1 200℃) to 88%-89%.

Key Words: kaolin; Fe-bearing minerals; flotation process; mixed collector