

石英-长石的浮选分离工艺研究

侯清麟, 陈琳璋, 银锐明, 李 静

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘要: 介绍了国内外石英-长石浮选分离的工艺现状, 并对各种浮选方法的机理进行了具体分析。结果表明, 浮选工艺研究由氢氟酸法到无氟有酸法, 虽然实现了氟离子危害环境这一技术突破, 但是由于酸对日常生产带来了很大的不便, 如对设备的腐蚀等, 因此, 无氟无酸法更具发展前途。虽然无氟无酸法已取得了实验和理论上的成绩, 但是对于投入实际生产还需进一步的研究和改善。

关键词: 石英; 长石; 浮选; 分离

中图分类号: TF041

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0027-04

Research on Flotation Separation Process of Quartz-Feldspar

Hou Qinglin, Chen Linzhang, Yin Ruiming, Li Jing

(School of Packaging and Material engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Introduces the status of the quartz - feldspar flotation separation process at home and abroad, and analyzes the mechanism of various flotation processes. The results show: the flotation process changes from "hydrofluoric acid" to "Non-Fluoride with acid" and achieves a breakthrough in solving the harm of Fluoride to environment, but acid is very inconvenient to daily production, such as corrosion of equipment, so "Non-Fluoride and Non-acid" is more promising. Non-Fluoride and Non-acid has achieved experimental and theoretical results, but the actual production needs further study and improvement.

Keywords: quartz; feldspar; flotation; separation

长石广泛存在于酸性花岗岩、中性闪长岩、基性辉长岩及多种变质岩和沉积岩中。石英是一种常见矿物, 原生性石英常以它形晶的形式存在于酸性花岗岩及其变质的片麻岩中, 少数存在于中酸性的花岗闪长岩中。长石和石英在建材、玻璃、陶瓷、电子电器、耐火材料等诸多领域有着广泛的应用。其中, 石英为光电源、电子工业、光通讯、SiO₂ 薄膜材料等领域提供尖端材料, 是 21 世纪矿物应用的重要方向^[1-4]; 长石除作为工业原料(约占总产量的 50%~60%)外, 其在陶瓷工业、化工、磨料磨具、玻璃纤维、电焊

条等行业中也有着广泛应用。美国约 60% 的长石用于玻璃制造业, 而在欧洲和亚洲为 20%~40%^[5-6]。石英、长石在物理性质、化学组成、结构构造等方面很相似, 常以共生体状态出现于自然界中。

浮选法^[7-8]是分离石英与长石的主要方法^[9], 其经历了传统的氢氟酸法^[10-11](又称为氟有酸法)、无氟有酸法^[12-13]、和无氟无酸法^[14]几个发展阶段, 因此本文拟探讨石英-长石浮选分离方法, 以期为实现石英与长石的分离, 并且最终提纯石英矿砂代替水晶制备高端石英玻璃原料提供一定的理论依据。

收稿日期: 2011-04-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(50804016)

作者简介: 侯清麟(1956-), 男, 湖南安仁人, 湖南工业大学教授, 博士生导师, 主要从事矿物加工与应用方面的研究,

E-mail: qinlinhou@yahoo.com.cn

1 石英-长石晶体结构和表面性质

石英与长石的结构构造几乎相同,都属于架状结构的硅酸盐矿物^[15],如果石英结构中 $1/4$ 的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代,即为长石。二者在水溶液中的荷电机理也基本相同:将矿物破碎,使晶体破裂,硅(铝)氧键断裂,在水溶液中吸附定位离子,生成羟基表面,在不同pH值条件的介质作用下,产生解离或吸附,并形成不同的表面电位。由于矿物破碎断面上的极化程度较高,导致其亲水性较强,所以石英和长石在很宽的pH值范围内均呈现电负性,零电点都很低^[16]。

由于在长石的结构构造中,硅氧四面体被铝氧四面体所取代,从而导致二者在很多方面有着细微的差异:如根据 Al^{3+} 与 Si^{4+} 电价的不同,可引进 K^+ , Na^+ 等碱金属离子来补偿 Al^{3+} 对 Si^{4+} 所造成的电价不平衡。 K^+ 和 Na^+ 等碱金属离子与 O^{2-} 之间的离子键键能较低,因而其联结力很弱,易在水中解离,使矿物表面留有荷负电的晶格,这使得长石通常情况下的零电点比石英的低。同时又因 $\text{Si}-\text{O}$ 键比 $\text{Al}-\text{O}$ 键的键能要高,晶体破碎时, $\text{Al}-\text{O}$ 键更容易断裂,使长石表面暴露出含大量 Al^{3+} 的化学活性区。这些差异都为石英与长石的浮选分离提供了理论依据^[17]。

2 石英-长石浮选分离方法

2.1 氢氟酸法

氢氟酸法是石英-长石浮选分离的传统方法,是指用氢氟酸或氟化物做长石的活化剂,在强酸性介质中,用胺类等阳离子捕收剂优先浮选出长石的分离方法。

氢氟酸法分离石英-长石的作用机理^[18-19]是:随着矿浆的pH值下降,矿浆体系中石英、长石表面的解离平衡被打破。 H^+ 浓度提高,使解离平衡向负电性减小的方向移动。当pH值为 $2\sim 3$ 时,石英表面的动电位接近0,由于HF酸对 $\text{Si}-\text{O}$ 键的腐蚀,使得长石表面 Al^{3+} 突出而成为活性中心。同时,溶液中很快形成 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 络离子,其会与长石表面的 Al^{3+} , K^+ , Na^+ 形成稳定的络合物,从而附于长石表面,使得长石表面形成一定的电负性。当阳离子捕收剂加入该体系时,会静电吸附于长石表面,从而使长石表面疏水而优先浮出。

2.2 无氟有酸法

无氟有酸法^[20]是指在强酸性(一般为 H_2SO_4),即pH值为 $2\sim 3$ 的介质中,采用胺和石油磺酸盐作为阴阳离子混合捕收剂优先浮出长石。

由于氟离子会对自然环境造成很大的危害^[21],

故从20世纪70年代开始,美、日等国的矿物学家们在传统的氢氟酸法分离长石与石英的基础上,开始探究是否能不引入氟离子而同样也能达到石英-长石浮选分离效果的方法,即无氟浮选法^[12-13]。如日本矿物专家片柳昭在强酸性介质(硫酸)条件下,加入阴阳离子混合捕收剂,优先浮选长石,实现石英-长石的浮选分离^[12]。此法即无氟有酸法。

据K. H. 拉奥等人的实验研究^[22]表明,无氟有酸法分离石英-长石的作用机理是:当矿浆pH值为 $2\sim 3$ 时,其正处于石英的零电位附近,比长石达零电位时的pH要大(长石在pH值为1.5时达零电位)。故此时石英的表面不带电,而长石表面带负电,强酸性介质一方面会使长石表面的解离平衡往负电性降低的方向移动,另一方面,长石晶格中 Al^{3+} 区域的空隙配衡金属离子 K^+ 或 Na^+ 被溶于矿浆中,因而表面形成正电荷空洞。当阴、阳离子混合捕收剂加入该矿浆时,石英表面只会形成微弱的静电吸附和分子吸附;而在长石表面则会有活性 Al^{3+} 对阴离子捕收剂的特性吸附,正电荷空洞对阳离子捕收剂有静电吸附和分子吸附作用。多种吸附互相促进、协同作用,使长石表面捕收剂吸附量比石英的大,从而使长石优先浮出,与石英分离。

目前,此分离工艺已相对成熟,且有研究者开始将无氟有酸法^[23]分离石英与长石的工艺运用到实际生产当中,但由于矿浆要在强酸性条件下进行反应,对实际操作带来了很大的不便(如对实验设备腐蚀等影响),那么排除强酸性介质影响而分离长石-石英又成为一个新的研究热点。

2.3 无氟无酸法

为了进一步完善石英-长石的浮选分离工艺,去除强酸对环境的影响,20世纪80年代,我国的研究者们开始研究在无酸的条件下,仅利用阴阳离子混合捕收剂来浮选分离石英-长石的新工艺,即无氟无酸法^[14]。在过去的60多年里,许多研究者详细研究了石英和长石的胺浮选。相关文献的一些数据表明,十二烷基胺和其他长链的烷基胺都是石英的良好捕收剂,矿物的最佳浮选区是弱碱性范围^[24]。

1) 中性介质

中性介质条件下的浮选机理^[25]为:在中性介质中,石英、长石均带负电,阳离子捕收剂可在长石表面Al微区形成特性吸附,由合适的阴阳离子捕收剂结合形成疏水性分子胶团,使得长石表面的吸附能力远高于石英,即可优先浮选长石,与石英分离。如文献^[26]中的实验表明,利用油酸根离子作为阴离子捕收剂时,其对两种矿物均有吸附作用。但由于

石英表面仍有局部的正电区域存在,对油酸根离子产生的静电力和氢键作用比长石表面与油酸根离子的吸附弱,且此吸附极不牢固,加入相应的抑制剂即可脱去表面吸附的捕收剂。而长石表面的吸附则牢固很多,此时长石表面所吸附的这些油酸根离子可作为阴离子活性质点再去吸附胺类阳离子捕收剂,从而使长石优先浮出,与石英分离。

从以上实验可得出,在中性介质条件下要将长石优先浮出,从而与石英分离,该技术的关键还在于要找到合适的抑制剂脱去石英表面上吸附的阴离子捕收剂,同时又能降低胺类阳离子捕收剂对石英表面上的吸附力,并且不会对长石产生大的影响。文献[27]的试验表明:六偏磷酸钠能很好地达到这一要求。文献[28]的试验表明:阴阳离子的配比对分离效果有较大影响,若阳离子过量,则浮选选择性下降,两种矿物都上浮;若阴离子捕收剂过量,则分离效果较好。

2) 碱性介质

碱性介质条件下的浮选机理^[25]为:在碱性介质条件下,长石的可浮性很弱,而石英的可浮性基本保持不变,可优先浮选石英,从而与长石分离^[17]。

如据文献[29]报道,在碱性(pH值为11~12)介质条件下,利用碱土金属离子为活化剂,烷基磺酸盐作为捕收剂,可优先浮选石英,从而实现石英与长石的分离。再如文献[30]报道,在碱性(pH值为11~12)介质条件下,利用非离子表面活性剂十六烷基乙醚聚氧乙烯为活化剂,1,8-八烷基二胺为捕收剂,可优先浮选石英,从而实现石英与长石的分离。

3 展望

石英-长石浮选分离的传统方法是氢氟酸法,但由于氟离子会危害环境,在过去的几十年里,学者们开始探究无氟法浮选石英-长石,进而出现了无氟有酸法以及无氟无酸法,为石英-长石浮选提供了理论上的依据。

在各长石-石英浮选法分离工艺中,最成熟、应用最广泛的是酸性浮选长石法,但这一工艺需要在强酸性介质条件下进行,对现实操作带来了许多不便,如对器材设备的腐蚀等。因此排除强酸性介质影响而分离长石-石英将成为浮选工艺中一个新的研究热点。同时,无氟无酸法将有更好的应用前景,该法代表着石英-长石浮选分离工艺的未来发展方向。只是由于石英-长石浮选无氟无酸法还只是局限于理论和实验中,真正做到投产和实际运用还

需要更进一步的研究和改善。且其中的阴阳离子捕收剂的选取将是矿物专家们感兴趣的话题。随着探索的不断深入,相信无氟无酸法必将在以后得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] León M, Martín P, Vila R, et al. Neutron Irradiation Effects on Optical Absorption of KU1 and KS-4V Quartz Glasses and Infrasil 301[J]. Fusion Engineering and Design, 2009, 84(7/8/9/10/11): 1174-1178.
- [2] Frank Preusser, Makaiko L Chithambo, Thomas Götte, et al. Quartz as a Natural Luminescence Dosimeter[J]. Earth-Science Reviews, 2009, 97(1/2/3/4): 184-214.
- [3] 汪灵. 矿物科学的概念[J]. 矿物学报, 2005, 25(1): 1-8.
Wang Ling. The Concepts of Mineral Science[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2005, 25(1): 1-8.
- [4] 陈丰. 二十一世纪的矿物学[J]. 矿物学报, 2001, 21(1): 1-13.
Chen Feng. Mineralogy in the 21st Century[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2001, 21(1): 1-13.
- [5] 任子杰, 罗立群, 张凌燕. 长石除杂的研究现状与利用前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(1): 19-22.
Ren Zijie, Luo Liqun, Zhang Lingyan. Prospect and Present State of Impurities Separation from Feldspar[J]. China Non-Metallic Minerals Industry Herald, 2009(1): 19-22.
- [6] 汪镜亮. 长石和霞石正长岩生产和应用[J]. 矿产保护与利用, 1995(5): 36-41.
Wang Jingliang. Production and Application of Nephelite Syenite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1995(5): 36-41.
- [7] 朱建光, 朱一民. 2009年浮选药剂进展[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010(3): 48-56.
Zhu Jianguang, Zhu Yimin. The Make Progress of Flotation Reagent on 2009[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2010(3): 48-56.
- [8] Harouiya N, Oelkers E H. An Experimental Study of the Effect of Aqueous Fluoride on Quartz and Alkali-Feldspar Dissolution Rates[J]. Chemical Geology, 2004, 205: 155-167.
- [9] 于福顺. 石英长石无氟浮选分离工艺研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2005(3): 52-54.
Yu Fushun. Current Studies of Separating Quartz from Feldspar through Flotation without Fluoride[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2005(3): 52-54.
- [10] Mori H. Extraction of Silicon Dioxide from Waste Colored Glasses by Alkali Fusion Using Potassium Hydroxide[J].

- Journal of Materials Science, 2003, 38(16): 3461-3468.
- [11] Aycan Gür. Dissolution Mechanism of Colemanite in Sulphuric Acid Solutions[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2007, 24(4): 588-591.
- [12] Celik M S, Can I, Eren R H. Removal of Titanium Impurities from Feldspar Ores by New Flotation Collectors[J]. Minerals Engineering, 1998, 11(12): 1201-1208.
- [13] Jada A, Ait Akbour R, Douch J. Surface Charge and Adsorption from Water onto Quartz Sand of Humic Acid[J]. Chemosphere, 2006, 64: 1287-1295.
- [14] 刘国库, 张文军, 马正先, 等. 硅石选矿提纯工艺研究现状[J]. 有色矿冶, 2007, 23(6): 26-30.
Liu Guoku, Zhang Wenjun, Ma Zhengxian, et al. Present Situation of Researching on Purifying Silica by Mineral Processing[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2007, 23(6): 26-30.
- [15] 陈志友, 李旺兴, 陈湘清, 等. 三水铝石型铝土矿的浮选脱硅试验研究[J]. 轻金属, 2008(7): 7-10.
Chen Zhiyou, Li Wangxing, Chen Xiangqing, et al. Study on the Reducing Silicon of Gibbsite by Flotation[J]. Light Metals, 2008(7): 7-10.
- [16] 印万忠, 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2001(3): 17-22.
Yin Wanzhong, Sun Chuanyao. Review on Research Status on Flotation Principles of Silicate Minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2001(3): 17-22.
- [17] 万鹏, 王中海. 长石-石英浮选分离工艺研究[J]. 矿业工程, 2008, 6(2): 32-35.
Wan Peng, Wang Zhonghai. Study of Flotation Technology of Feldspar and Quartz[J]. Mining Engineering, 2008, 6(2): 32-35.
- [18] Vieira A M, Peres A E C. The Effect of Amine Type, pH and Size Range in the Flotation of Quartz[J]. Minerals Engineering, 2007, 20: 1008-1013.
- [19] Mowla D, Karini G, Ostadnezhad K. Removal of Hematite from Silica Sand Ore by Reverse Flotation Technique[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58: 419-423.
- [20] 牛福生, 倪文. 高纯石英砂选矿提纯试验研究[J]. 中国矿业, 2004, 13(6): 57-59.
Niu Fusheng, Ni Wen. Study on High-Purity Quartzite by Mineral Processing[J]. China Mining Magazine, 2004, 13(6): 57-59.
- [21] Brett D Turner, Philip J Binning, Scott W Sloan. A Calcite Permeable Reactive Barrier for the Remediation of Fluoride from Spent Potliner (SPL) Contaminated Groundwater[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2008, 95(3/4): 110-120.
- [22] 拉奥 K H, 孙宝歧. 阴/阳离子混合捕收剂的溶液化学及长石与石英的浮选分离[J]. 国外金属矿选矿, 1994, 31(10): 36-45.
Rao K H, Sun Baoqi. Overcast / Cationic Collector Mixture and the Solution Chemistry of Feldspar and Quartz Flotation Separation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1994, 31(10): 36-45.
- [23] 孙宝歧, 唐甲莹. 硅砂“无氟无酸”浮选工艺的研究与应用[J]. 玻璃, 1993, 20(2): 1-5.
Sun Baoqi, Tang Jiaying. Flotation Process Without Fluorine and Acid for Silica Sand in Research and Its Application[J]. Glass, 1993, 20(2): 1-5.
- [24] 曹学锋, 胡岳华, 蒋玉仁, 等. 新型捕收剂 N-十二烷基-1,3-丙二胺浮选铝硅酸盐类矿物的机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 693-696.
Cao Xuefeng, Hu Yuehua, Jiang Yuren, et al. Flotation Mechanism of Aluminium Silicate Minerals with N-Dodecyl-1,3-Diaminopropane[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 693-696.
- [25] 李保林, 刘光天. 硅砂“无氟浮选法”的原理及影响浮选主要因素的分析[J]. 中国玻璃, 1999, 24(6): 20-24.
Li Baolin, Liu Guangtian. The Theory of Silica Sand "Fluorine-Free Flotation", and Analysis of Main Factors Affect the Flotation [J]. Chinese Glass, 1999, 24(6): 20-24.
- [26] 雷绍民, 龚文琪, 张高科. 阴/阳离子捕收剂反浮选制备高纯石英砂研究[J]. 金属矿山, 2002(9): 25-26, 29.
Lei Shaomin, Gong Wenqi, Zhang Gaoke. Study on Preparing Super Quartz Sand by Cationic/Anionic Collector Reverse Flotation[J]. Metal Mine, 2002(9): 25-26, 29.
- [27] 刘亚川, 张克仁. 六偏磷酸钠的作用机理研究[J]. 东北工学院学报, 1993, 14(3): 231-235.
Liu Yachuan, Zhang Keren. Mechanism of the Function of Sodium Hexametaphosphate[J]. Journal of Northeastern University, 1993, 14(3): 231-235.
- [28] 卢文光, 唐甲莹. 混合捕收剂分离硅酸盐矿物与石英的研究[J]. 建材地质, 1995(2): 29-33.
Lu Wenguang, Tang Jiaying. Study on the Separation of Silicate Minerals from Quartz Collector Mixture[J]. Geological materials, 1995(2): 29-33.
- [29] 黎小玲. 碱土阳离子在石英与长石浮选分离中的作用[J]. 国外选矿快报, 1994(14): 12-16.
Li Xiaoling. The Role of Alkaline Earth Cations in Flotation Separation of Quartz and Feldspar[J]. Foreign Mineral Letters, 1994(14): 12-16.
- [30] 张兄明, 郭银祥, 孙学成. 硅砂浮选新工艺——中、碱性介质中分离长石和石英[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2004(2): 28-30.
Zhang Xiongming, Guo Yinxiang, Sun Xuecheng. New Flotation Process of Quartz Sand: Separation Feldspar from Quartz in Neutral or Alkalinity Medium[J]. China Non-Metallic Mining Industry Herald, 2004(2): 28-30.

(责任编辑: 廖友媛)