

某新型脂肪酸类捕收剂的浮选性能试验研究*

崔瑞^{1,2}, 邓小龙^{1,2}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:通过药剂结构修饰,制备了一种新型脂肪酸类捕收剂 CM-5。在 pH 调整剂、淀粉、CaCl₂、CM-5 或油酸钠的浮选体系下进行了石英、绿泥石、赤铁矿单矿物浮选试验。结果表明:高碱条件下,相对于油酸钠,CM-5 对经淀粉、CaCl₂ 作用后的绿泥石具有更好的选择捕收作用,对同条件下的赤铁矿捕收效果较弱。温度试验表明,CM-5 在 15~35℃ 的范围内都具有良好的选择性捕收效率。Zeta 电位测定结果表明,在 pH=11.5 条件下,CM-5 的吸附使经淀粉、CaCl₂ 作用后的绿泥石、赤铁矿动电位分别下降约 15、10 mV,而油酸钠的吸附使同条件下的绿泥石、赤铁矿动电位分别下降 8、11 mV,说明 CM-5 能选择性地吸附到绿泥石上。综合分析,CM-5 可作为一种高效的铁矿反浮选捕收剂。

关键词:铁矿;反浮选;捕收剂;耐低温;石英;绿泥石

中图分类号:TD923+.13 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2018)06-0046-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.05.032

Experimental Study on Flotation Performance of a Novelfatty Acid Collector

CUI Rui^{1,2}, DENG Xiaolong^{1,2}

(1. College of resources and environmental engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: A novel fatty carboxylic acid collector, CM-5, was prepared by the modification of the reagent structure. The flotation experiments of quartz, chlorite and hematite were carried out under the flotation system of pH regulator, starch, CaCl₂, CM-5 or sodium oleate. The results show that CM-5 has better selective effect on chlorite after the action of starch and CaCl₂ than that of sodium oleate under high alkali condition, and it has less effect on hematite under the same conditions. The temperature experiment shows that CM-5 has good selective collecting efficiency in the range of 15~35℃. The results of Zeta potential determination show that under the condition of pH=11.5, the adsorption of CM-5 will decrease the zeta potential of chlorite and hematite by 15 mV and 10 mV. Under the same condition, the adsorption of sodium oleate will decrease the zeta potential of chlorite and hematite by 8 mV and 11 mV. It explains that CM-5 can selectively adsorb on the chlorite. Comprehensive analysis, CM-5 can be used as an efficient reverse flotation collector for iron ore.

Key words: iron ore; reverse flotation; collector; low temperature resistance; quartz; chlorite

铁矿反浮选是铁精矿提质降杂的有效选矿方法^[1]。铁矿石中的脉石矿物主要是石英、硅酸盐类矿物^[2],铁矿反浮选捕收剂主要是捕收这类硅酸盐类矿物。铁矿反浮选捕收剂大致可分为两种:阳离

子型和阴离子型。阳离子型捕收剂主要是脂肪胺类,应用于铁矿反浮选工艺中具有药剂制度简单、耐低温性能好的优势,但其有选择性差、泡沫流动性差、对矿泥敏感等缺点。阴离子捕收剂主要是脂肪

* 收稿日期:2018-05-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51704214)

作者简介:崔瑞(1984-),男(汉),湖北襄阳人,讲师,从事磨矿分级研究工作。

酸(盐)类,在铁矿反浮选过程中可与多种调整剂协同作用,达到较高选矿效率,但传统阴离子型捕收剂如油酸盐类存在耐低温性差的缺点^[3-4]。

高效脉石矿物捕收剂的研制与应用一直是铁矿反浮选工艺的关键所在,其主要研究方向是提高药剂对脉石矿物的选择性捕收作用及常温捕收剂的研制。通过对原药的结构修饰有针对性的改善药剂性能是浮选药剂研究中的常用方法。张庆鹏等在白钨矿的捕收剂研究中指出不饱和脂肪酸不饱和程度越大浮选效果越好;碳链异构的烃链不饱和脂肪酸比正构烃链的不饱和脂肪酸浮选效果要好^[5]。席振伟在钛铁矿的捕收剂研究中也指出烃基不饱和度影响药剂的溶解特性,且随着不饱和程度增大,与矿物的作用能力也相应增强^[6]。长沙矿冶研究院罗良飞等通过对脂肪酸进行酰胺基、羧基化,研制出了CY系列低温捕收剂^[7];武汉理工大学葛英勇等通过向某脂肪酸增加过氧羟基合成了MG系列新型耐低温型捕收剂^[8]。本研究通过在药剂上引入酰胺基,增加碳氧双键来提高烃基的不饱和程度制备了一种脂肪酸类捕收剂CM-5,为考察CM-5药剂在铁矿反浮选中的性能,以油酸钠作为对比药

剂^[9],对其进行了相关试验研究及检测分析。

1 试验样品

试验用三种纯矿物取自山东某铁矿厂,其中赤铁矿为有用矿物,石英与绿泥石为主要脉石矿物。对矿物先经人工挑选后破碎,然后采用瓷球磨磨矿。赤铁矿经过多段摇床,然后通过弱磁选机除去强磁性矿物,再用蒸馏水反复清洗矿物表面,最后取粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 的赤铁矿置于 $60\ ^\circ\text{C}$ 烘箱烘干并保存于广口瓶中。石英则用质量浓度为10%的稀盐酸浸泡3次,以除去其中的铁。再用蒸馏水反复清洗直至中性,最后取粒度 $-74\ \mu\text{m}$ 的石英烘干备用。

将三种单矿物用玛瑙研钵研至 $-5\ \mu\text{m}$,采用D8 Advance/Bruker型X射线衍射仪进行定量分析,分析结果及XRD衍射图分别见表1和图1。

表1 单矿物XRD定量分析结果
Table 1 Quantitative analysis of single mineral XRD

名称	石英		绿泥石			赤铁矿		
	石英	杂质	绿泥石	石英	白云石	杂质	赤铁矿	杂质
含量/%	99.8	0.2	94.27	3.20	2.41	0.12	97.42	2.58

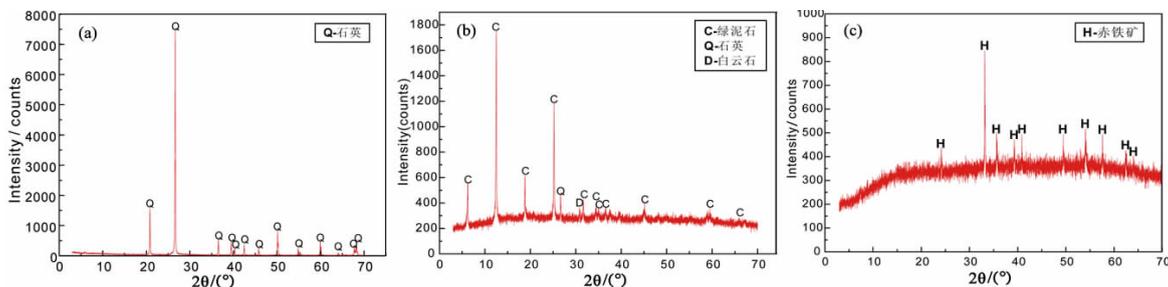


图1 单矿物XRD衍射图(a:石英;b:绿泥石;c:赤铁矿)
Fig. 1 Single mineral XRD diffraction pattern

2 研究方法

2.1 浮选试验

本研究单矿物浮选试验在XFGCII型浮选机(吉林探矿机械厂)中按图2流程进行,主要药剂见表2。除温度试验外,其他试验都保持在 $25\ ^\circ\text{C}$ 的条件下进行。浮选完成后将泡沫产品与槽内产品分别进行过滤、烘干、称重,并计算单矿物的回收率。

2.2 Zeta电位测试

矿物Zeta电位测试采用Malvern Zetasizer Nano ZS90仪器完成。测试时频率为500 Hz,持续时间为100 s,取20 mg矿物于玛瑙研钵上细磨至 -2

表2 主要试验药剂

Table 2 List of major test reagents

序号	药剂名称	分子式	规格	用途
1	硫酸	H_2SO_4	分析纯	pH调整剂
2	氢氧化钠	NaOH	分析纯	pH调整剂
3	淀粉*	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	工业纯	赤铁矿抑制剂
4	氯化钙	CaCl_2	分析纯	脉石矿物活化剂
5	油酸钠	$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$	工业纯	捕收剂
6	CM-5	-	自行合成	捕收剂

* *淀粉与NaOH按照5:1的质量比煮沸配置。

μm ,再将矿物移至烧杯中并加入40 mL蒸馏水,加入HCl或NaOH调节矿浆pH后加入与质量浓度为2%的活化剂和捕收剂,用磁力搅拌器充分搅拌,待静置后取上层悬浮液于样品池,置于仪器中进行测

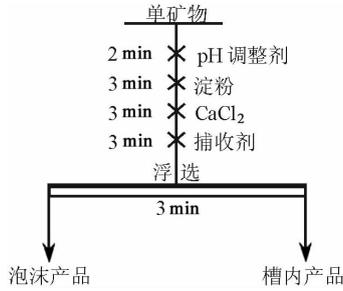


图2 单矿物浮选捕收剂种类试验流程

Fig.2 Test flow of single mineral flotation collector

定,每个试验测定3次,取平均值作为试验结果。

3 结果与讨论

3.1 矿浆 pH 值对石英、绿泥石和赤铁矿浮选的影响

固定淀粉用量 100 mg/L, CaCl₂ 用量 100 mg/L, 捕收剂油酸钠和 CM-5 用量各 100 mg/L, 图3 为较宽 pH 值范围内两种捕收剂对三种矿物的浮选结果。

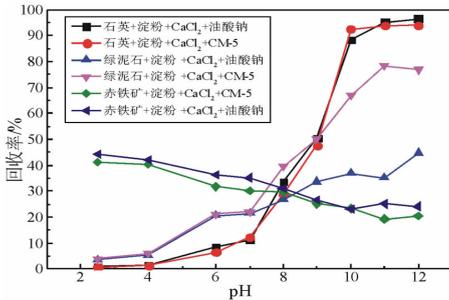


图3 三种矿物在不同 pH 值条件下的浮选结果

Fig.3 Flotation results of three minerals in different pH conditions

图3 结果表明,随着 pH 值的增大,两种捕收剂对石英及绿泥石的浮选回收率逐渐增大,而对赤铁矿的浮选回收率降低,说明两种药剂在高 pH 值条件下都可作为铁矿反浮选捕收剂使用。由图可以看出,在所研究的宽 pH 值范围内,两种捕收剂对石英、赤铁矿的捕收性能相似。当 pH 值大于 7.0 时,CM-5 对绿泥石的选择性浮选回收效果明显好于油酸钠。

3.2 抑制剂用量对石英、绿泥石和赤铁矿浮选的影响

采用淀粉作为赤铁矿抑制剂,固定矿浆 pH 值为 11.5 ± 0.2, CaCl₂ 用量为 100 mg/L, 捕收剂油酸钠和 CM-5 用量为 100 mg/L, 图4 为不同淀粉用量条件下两种捕收剂对三种矿物的浮选结果。

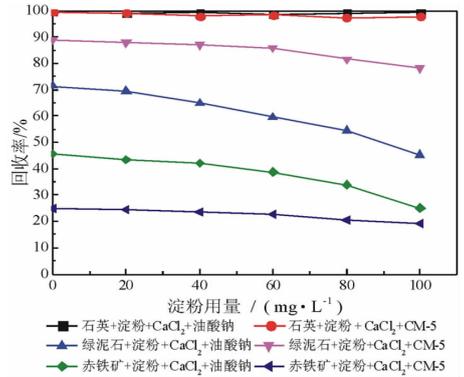


图4 淀粉用量对三种矿物浮选的影响

Fig.4 Effect of starch content on the flotation of three minerals

图4 结果显示,在油酸钠和 CM-5 两种捕收剂体系下,试验范围内的淀粉对石英基本没有抑制作用,对其上浮回收率影响不大,波动仅为 2% 左右。在两种捕收剂体系下,随着淀粉用量增加,绿泥石及赤铁矿的上浮都逐渐受到抑制。不同的是,相比于油酸钠,在同样的淀粉用量下,CM-5 对绿泥石捕收能力更强,对赤铁矿的捕收明显较差,这有利于将更多的绿泥石捕收进泡沫产品而保留更多的赤铁矿在槽内,提高铁精矿品位及回收率。

3.3 CaCl₂ 用量对石英、绿泥石和赤铁矿浮选的影响

利用 CaCl₂ 作为脉石活化剂,固定矿浆 pH 值为 11.5 ± 0.2, 淀粉用量为 100 mg/L, 捕收剂油酸钠和 CM-5 用量为 100 mg/L, 图5 为不同 CaCl₂ 用量条件下两种捕收剂对三种矿物的浮选结果。

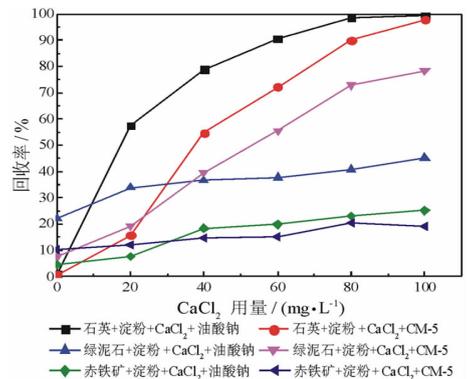


图5 CaCl₂ 用量对三种矿物浮选的影响

Fig.5 Effect of the amount of CaCl₂ on the flotation of three minerals

图5 表明,两种捕收剂体系下,随着 CaCl₂ 用量的增加,三种矿物被活化 - 上浮程度都逐渐提高。CaCl₂ 用量小于 100 mg/L 时,油酸钠对活化后的石英的上浮效果要好于 CM-5,但差距随 CaCl₂ 用量

的增大而逐渐减小, CaCl_2 用量达到 100 mg/L 时, 两种体系下石英的回收率基本相等。对于绿泥石, CaCl_2 用量小于 40 mg/L 时, 油酸钠会活化后其上浮率要高于 CM-5 的捕收体系, CaCl_2 用量大于 40 mg/L 则相反。而 CaCl_2 用量大于 30 mg/L 后, CM-5 对赤铁矿的上浮率要低于油酸钠的捕收体系, CaCl_2 用量小于 30 mg/L 则相反。综合比较, 要使更多脉石矿物被活化-捕收进入到泡沫产品中, 同时保留更多赤铁矿在槽内, 在高活化剂用量下的 CM-5 要优于油酸钠。

3.4 捕收剂用量对石英、绿泥石和赤铁矿浮选的影响

固定矿浆 pH 为 11.5 ± 0.2 , 淀粉用量为 100 mg/L, CaCl_2 用量为 100 mg/L, 两种捕收剂不同用量对三种矿物的浮选结果如图 6 所示。

图 6 表明, 随着捕收剂用量的增加, 三种矿物的上浮率都逐渐增加。捕收剂用量大于 40 mg/L 后, 两种捕收剂对石英的捕收效果基本相似, 小于 40 mg/L 时, 油酸钠对石英的捕收性能稍好。对于绿泥石, 在所研究的捕收剂用量范围内, CM-5 对其浮选回收率都高于油酸钠, 且随着捕收剂用量的增大,

差距有增大的趋势。而相同捕收剂用量下, 油酸钠捕收体系中赤铁矿更容易被捕收至泡沫产品中, 导致铁矿物的损失。

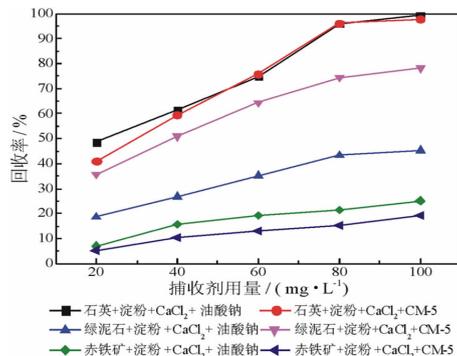


图 6 捕收剂用量对三种矿物浮选的影响
Fig. 6 Effect of the amount of collector on the flotation of three minerals

3.5 温度对石英、绿泥石和赤铁矿浮选的影响

固定矿浆 pH 为 11.5 ± 0.2 , 淀粉用量为 100 mg/L, CaCl_2 用量为 100 mg/L, 捕收剂油酸钠和 CM-5 用量为 100 mg/L, 表 3 为不同温度下两种捕收剂对三种矿物的浮选结果。

表 3 温度对不同捕收剂捕收石英、绿泥石和赤铁矿的影响

Table 3 Effect of temperature on the collection of quartz, chlorite and hematite by different collector

浮选温度/℃	矿物种类	回收率(ϵ)/%		选择性捕收效率(η)/%	
		油酸钠捕收体系	CM-5 捕收体系	油酸钠捕收体系	CM-5 捕收体系
15	石英	90.46	96.98	51.88	77.66
	绿泥石	23.86	75.03		
	赤铁矿	10.56	16.7		
25	石英	99.23	97.74	59.68	78.39
	绿泥石	45.21	78.3		
	赤铁矿	25.08	19.27		
35	石英	99.45	98.66	61.90	79.00
	绿泥石	50.96	80.45		
	赤铁矿	26.61	21.12		

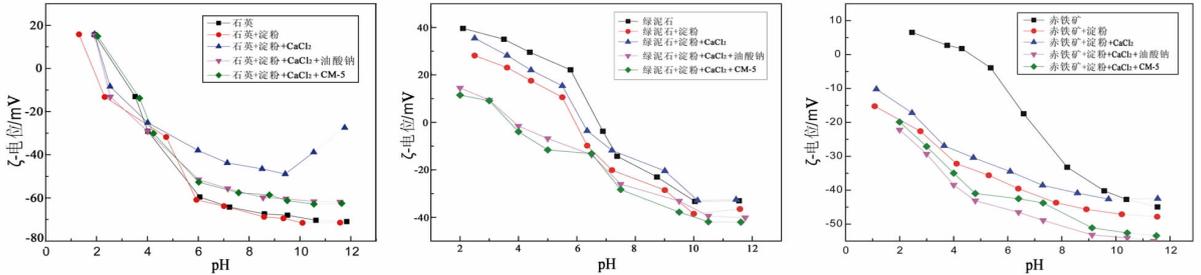
注: 选择性捕收效率 η 综合表征两种捕收剂体系下脉石矿物与目的矿物的分离性能, 计算方法为: $\eta = (\epsilon_{\text{石英}} + \epsilon_{\text{绿泥石}} - \epsilon_{\text{赤铁矿}}) / 2$ 。

表 3 结果表明, 两种捕收剂体系下, 随着浮选温度提高, 选择性捕收效率都逐渐增大。但 CM-5 的捕收体系下温度对选择性捕收效率的影响较小, 在 15 °C 下也能达到较好的分选指标, 表明 CM-5 具有更好的低温适应性。

3.6 浮选过程中矿物表面 Zeta 电位变化

为研究 CM-5 的捕收作用机理, 对较宽 pH 值范围内的矿物 Zeta 电位随不同药剂的加入而发生的变化进行了测定分析, 结果见图 7。

由图 7 可以看出, 三种矿物 Zeta 电位随药剂的加入后发生了相似的变化规律。加入淀粉后, 矿物 Zeta 电位下降, 说明表面荷负电的淀粉被吸附到矿物表面; 加入 CaCl_2 后, 矿物 Zeta 电位升高, 说明有荷正电的含钙离子被吸附到经淀粉作用过的矿物表面; 加入阴离子捕收剂油酸钠或 CM-5 后, 矿物 Zeta 电位又下降, 说明荷负电的捕收剂离子被吸附到经淀粉、 CaCl_2 作用后矿物表面。pH = 11.5 时, CM-5 药剂的吸附导致经淀粉、 CaCl_2 作用后的石英、绿泥石、赤铁矿 Zeta 电位分别下降了约 35、15、10



(药剂浓度:淀粉 100 mg/L, CaCl₂ 100 mg/L, 捕收剂 100 mg/L)

图 7 药剂对矿物 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Effects of reagents on the Zeta potential of minerals

mV, 而油酸钠的吸附导致同条件下的石英、绿泥石、赤铁矿 Zeta 电位分别下降了 35、8、11 mV, 说明 CM-5 能选择性地吸附到绿泥石上, 少量吸附到赤铁矿上, 而油酸钠正相反。

4 结论

(1) 单矿物试验表明, 在淀粉、CaCl₂ 的药剂体系中, 高碱条件下 (pH = 11.5) 捕收剂 CM-5 捕收石英的效果与油酸钠相当, 但捕收绿泥石的效果明显优于油酸钠, 对目的矿物赤铁矿的捕收效果较弱。此外, CM-5 对温度的适应性要优于油酸钠, 在 15℃ 时仍具有较好的选择性捕收效率。

(2) Zeta 电位测试结果表明, 三种矿物 Zeta 电位随药剂的加入发生相似的变化规律。但在 pH = 11.5 时, CM-5 药剂的吸附导致经淀粉、CaCl₂ 作用后的绿泥石 Zeta 电位下降幅度大于赤铁矿, 而油酸钠的吸附导致同条件下的赤铁矿 Zeta 电位下降幅度大于绿泥石, 表明 CM-5 对绿泥石的选择性更

好。

参考文献:

- [1] 张朝宏, 戴惠新. 铁矿石反浮选捕收剂现状及未来发展趋势[J]. 矿产综合利用, 2012(2): 3-6.
- [2] 方启学, 卢寿慈. 世界弱磁性铁矿石资源及其特征[J]. 矿产保护与利用, 1995(4): 44-46.
- [3] 周婷婷. 铁矿石浮选药剂研究及应用现状[J]. 现代矿业, 2017, 33(6): 98-102.
- [4] 刘静, 张建强, 刘炯天. 铁矿浮选药剂现状综述[J]. 中国矿业, 2007, 16(2): 106-108.
- [5] 张庆鹏, 刘润清, 曹学锋, 等. 脂肪酸类白钨矿捕收剂的结构性能关系研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013(5): 85-90.
- [6] 席振伟. 钛铁矿浮选捕收剂研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009.
- [7] 罗良飞, 陈雯, 李文凤. 铁矿阴离子低温反浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2011, 31(4): 34-36.
- [8] 葛英勇, 张敏, 余俊, 等. 新型铁矿石反浮选捕收剂 MG-2 捕收性能研究[J]. 金属矿山, 2011(2): 51-53.
- [9] 谢兴中. 褐铁矿与石英正浮选分离及其机理研究[J]. 矿产保护与利用, 2017(5): 38-43.

引用格式: 崔瑞, 邓小龙. 某新型脂肪酸类捕收剂的浮选性能试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2018(6): 46-50.

CUI Rui, DENG Xiaolong. Experimental study on flotation performance of a novelfatty acid collector[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2018(6): 46-50.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn