

组合高分子抑制剂对霓石和镜铁矿可浮性的影响^{*}

李明阳^{1,2}, 陈泽¹, 胡义明¹, 张颖异¹, 皇甫明柱¹, 王俊祥¹, 刘军³

(1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032; 2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243032; 3. 中钢集团马鞍山矿山研究院有限公司, 安徽 马鞍山 243071)

摘要: 为了研究组合高分子抑制剂对霓石和镜铁矿可浮性的影响, 通过单矿物浮选试验, 探讨了油酸钠体系中, 聚乙二醇 400、淀粉以及两者不同比例混合对霓石和镜铁矿的抑制效果, 同时通过 Zeta 电位测定分析这两种抑制剂对霓石和镜铁矿的抑制机理。试验结果表明: 淀粉对霓石和镜铁矿的抑制作用比聚乙二醇 400 强而选择性弱; 组合抑制剂淀粉和聚乙二醇 400 的最佳质量浓度比为 2 : 1, 此时霓石和镜铁矿的回收率分别为 74.80% 和 14.18%; 淀粉对镜铁矿表面 Zeta 电位的影响大于霓石, 聚乙二醇 400 对两矿石表面 Zeta 电位影响较小。

关键词: 霓石; 镜铁矿; 组合抑制剂; Zeta 电位; 淀粉

中图分类号: TD951.1; TD923⁺.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2019)01-0005-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.01.002

Effect of Combined Polymer Depressant on Floatability of Aegirite and Specularite

LI Mingyang^{1,2}, CHEN Ze¹, HU Yiming¹, ZHANG Yingyi¹, HUANGFU Mingzhu¹, WANG Junxiang¹, LIU Jun³

(1. School of Metallurgy and Resource, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China; 2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling, Ministry of Education, Ma'anshan 243002, China; 3. Sinosteel Ma'anshan Institute of Mining Research Co. Ltd., Ma'anshan 243071, China)

Abstract: In order to understand the effect of combined polymer depressant on the floatability of aegirite and specularite, the inhibition effects of PEG 400, starch and their mixtures in different proportions on aegirite and specularite in sodium oleate system were investigated by single mineral flotation experiments and zeta potential measurements. The results showed that the depression effect of starch on specularite was stronger while the selectivity was weaker than that on aegirite. The recoveries of aegirite and specularite could be up to 74.80% and 14.18%, when the concentration ratio of starch and PEG 400 was 2 : 1. The zeta potential change of specularite was significant than that of aegirite when starch was added, and PEG 400 showed little effect on the zeta potentials of these two minerals.

Key words: aegirite; specularite; combined depressant; zeta potential; starch

引言

霓石($\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$)是一种链状含铁硅酸盐矿物, 在自然界中常与氧化铁矿伴生, 例如包头钢铁白云鄂博铁矿中伴生有一定量霓石^[1]。由于霓石的晶格中含有铁元素, 造成霓石表面的化学性质与镜铁

矿十分相近, 使得两者在浮选过程中表现出相似的可浮性, 霓石与镜铁矿的浮选分离一直是选矿界致力解决的难题^[2,3]。由于两者的表面物理化学性质相似度高, 浮选过程中单纯依靠捕收剂很难将其有效分离。浮选指标的好坏, 很大程度上依赖浮选药剂的疏水性能, 因此, 对于霓石-镜铁矿浮选分离药

* 收稿日期: 2018-05-15

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51674001); 安徽工业大学青年基金项目(RD17100188); 安徽省重点研究和开发计划项目(1804a0802207); 安徽省重点研究和开发计划项目(1804a0802207, 1804a0802212)

作者简介: 李明阳(1985-), 男, 讲师, 研究方向为浮选药剂研制及药剂吸附过程仿真, E-mail: my.l@outlook.com。

通信作者: 胡义明(1964-), 男, 教授, 研究方向为金属矿高效分离技术开发及应用, E-mail: 13855515822@126.com。

剂方面的探索一直是研究的热点^[4-7]。

在氧化铁矿(赤铁矿、镜铁矿等)浮选抑制剂方面,众多科研工作者为寻找抑制作用强、选择性好、环境友好等特点的抑制剂做了大量的研究^[8-12]。试验表明,淀粉不但对赤铁矿有良好的抑制效果,同时可以抑制含铁硅酸盐绿泥石,且抑制效果随淀粉用量增加而增强^[13]。羧甲基纤维素作为抑制剂对赤铁矿的抑制效果和淀粉相同,但羧甲基纤维素的适宜 pH 值区间范围较窄^[14]。腐植酸或废弃酵母溶液在一定条件下可以作为赤铁矿反浮选的抑制剂淀粉的代替品^[15]。在霓石和赤铁矿浮选中,控制矿浆 pH 为 4~5,以短链有机酸为抑制剂时,可以选择性的抑制霓石的浮选而对赤铁矿无明显抑制现象^[16]。已有的研究表明,无论是正浮选体系中使用氟硅酸盐或有机酸抑制霓石,亦或反浮选体系中使用单一淀粉等大分子药剂抑制氧化铁矿均无法有效分离霓石和氧化铁矿。

本试验通过霓石、镜铁矿单矿物浮选试验,探讨油酸钠体系中,聚乙二醇 400、淀粉以及两者不同比例组合用药对霓石和镜铁矿的浮选的影响,并通过 Zeta 电位分析两种抑制剂对霓石和镜铁矿的抑制机理。研究结果对霓石与镜铁矿的浮选分离提供了一定的理论指导。

1 试验

1.1 试验样品

试验所用霓石取自内蒙古白云鄂博,镜铁矿来自安徽霍邱李楼铁矿。采用干湿筛分结合的方法制备所需矿样。经破碎—筛分—陶瓷球磨处理后,筛选出 -0.044 + 0.037 mm 粒级产品作为浮选矿样。对制得的试样进行 XRD 分析,结果如图 1 所示,利用 XRF 分别分析霓石和镜铁矿试样中的 Na、Fe 元素含量,通过理论计算得知两种矿石的纯度分别为 93.23% 和 96.51%。

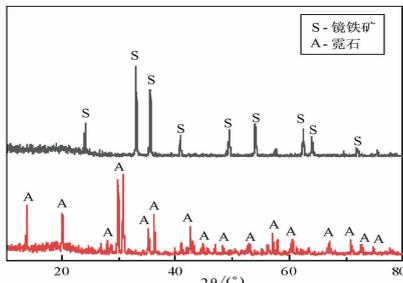


图 1 霓石和镜铁矿 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of aegirite and specularite

1.2 试验药剂

试验过程中使用的油酸钠和聚乙二醇 400 均为化学分析纯;淀粉(阳离子型)和 2 号油为工业纯;pH 值调整剂选用分析纯的 HCl 和 NaOH;试验中所有药剂购自南京试剂公司。试验用水为超纯水;油酸钠配制浓度为 3 g/L;聚乙二醇 400 和大分子淀粉作为抑制剂配制浓度均为 2.5 g/L;利用超声波乳化法将 2 号油配制浓度为 60 mg/L 的乳浊液。

1.3 试验方法

1.3.1 单矿物浮选试验

试验在 50 mL XFG 型单槽浮选机上进行,试验流程图如图 2 所示。每次称取 2 g 矿样加入浮选槽中,加入适量的超纯水(控制槽内总的用水量为 50 mL),在转速 1 696 r/min 的条件下搅拌 1 min,再加入适量抑制剂,搅拌 3 min,然后加入捕收剂油酸钠并搅拌 3 min,最后加入起泡剂 2 号油并搅拌 0.5 min,浮选时间 4 min。将所获得精矿和槽内尾矿分别过滤、烘干、称重,并计算回收率。

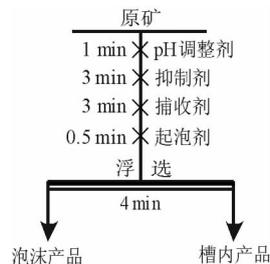


图 2 浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of flotation experiment

1.3.2 Zeta 电位测定

将待测样品用三头研磨机研磨至 2 μm,每次称取 20 mg 矿样放入装有适量超纯水(控制烧杯总水量为 50 mL)的烧杯中,将烧杯放入三频数控超声波清洗器中震荡 5 min 以使颗粒充分分散,然后加入抑制剂继续震荡 2 min,静置后取上清液在美国布鲁克海文 ZetaPALS 仪上进行 Zeta 电位测定。

2 试验结果与分析

2.1 油酸钠浓度对霓石和镜铁矿浮选回收率的影响

捕收剂浓度对矿物浮选有至关重要的作用,浓度过低造成矿物疏水性不足,而浓度过高则致使捕收剂选择性下降。为确定合适的捕收剂浓度,在自然 pH 值条件下,霓石、镜铁矿单矿物的回收率随油

酸钠浓度的变化情况如图 3 所示。由图 3 可以看出,随着捕收剂油酸钠浓度的增加,霓石和镜铁矿的回收率逐渐增大;当油酸钠浓度为 54 mg/L 时,霓石和镜铁矿的回收率达到峰值,继续增大油酸钠浓度,两矿物的回收率增长趋于平缓,且在整个药剂浓度试验区间内霓石的可浮性与镜铁矿相差不大。

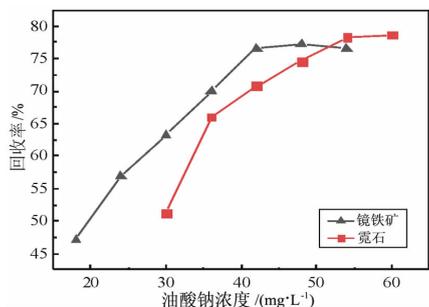


图 3 油酸钠浓度对霓石和镜铁矿可浮性的影响
Fig. 3 Effect of sodium oleate concentration on the floatability of aegirite and specularite

2.2 矿浆 pH 对霓石和镜铁矿浮选回收率的影响

在油酸钠浓度为 54 mg/L 时,考察了不同 pH 值条件下霓石、镜铁矿的浮选行为,试验结果见图 4。由图 4 可以看出,霓石的回收率随 pH 的升高呈现先升高再降低的趋势,并在 pH 值为 6 时达到最大约为 66%;与霓石相似,镜铁矿的回收率也随 pH 的升高呈现先升高再降低的趋势,pH 值在 7~9 之间镜铁矿的回收率较高,且最佳 pH 值在 8 左右。由于本文试验采用反浮选流程,需确保霓石具有最佳可浮性,综合考虑控制矿浆 pH 值在 6 左右。

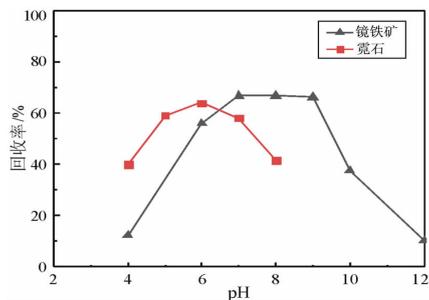


图 4 pH 值对霓石和镜铁矿可浮性的影响
Fig. 4 Effect of pH value on the floatability of aegirite and specularite

2.3 聚乙二醇 400 对霓石和镜铁矿浮选回收率的影响

浮选试验中控制油酸钠浓度为 54 mg/L, pH 值为 6 左右, 2 号油的浓度为 1.2 mg/L, 考察了大分子药剂聚乙二醇 400 对霓石和镜铁矿可浮性的影响, 结

果如图 5 所示。

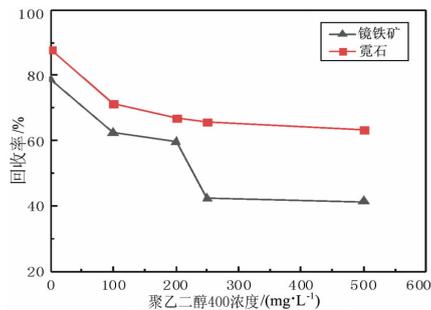


图 5 聚乙二醇 400 浓度对镜铁矿和霓石可浮性的影响
Fig. 5 Effect of PEG 400 concentration on the floatability of specularite and aegirite

由图 5 可以看出,随着聚乙二醇 400 浓度的增大,两种矿物的回收率均逐渐下降;当聚乙二醇 400 浓度为 200 mg/L 时霓石的回收率下降至 71.13%, 并趋于稳定;当聚乙二醇 400 浓度升高至 250 mg/L 时镜铁矿的回收率降低到 42.32%, 此时霓石的回收率维持在 65.56%。聚乙二醇 400 对霓石的抑制效果较弱,而对镜铁矿的抑制效果强于霓石。

2.4 淀粉对霓石和镜铁矿浮选回收率的影响

为了考察淀粉浓度对镜铁矿和霓石可浮性的影响,在油酸钠浓度 54 mg/L、pH 值 6 左右、2 号油浓度 1.2 mg/L 条件下进行了不同淀粉浓度对两种矿物可浮性影响试验,试验结果如图 6 所示。

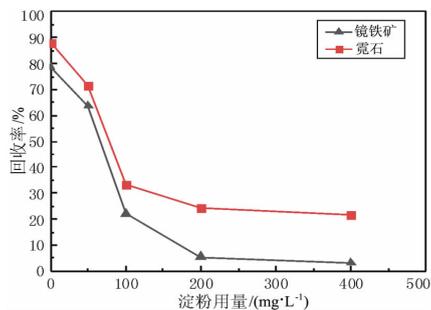


图 6 淀粉浓度对镜铁矿及霓石的抑制效果
Fig. 6 Effect of starch concentration on the floatability of specularite and aegirite

由图 6 可以看出,随着淀粉用量的增加,霓石和镜铁矿的回收率快速下降,当淀粉的用量达到 100 mg/L 后,两种矿物回收率的下降趋势变缓,直至淀粉用量为 200 mg/L 时,回收率分别下降到 24.43%、5.45%。相比较而言,淀粉对两种矿物的抑制效果比聚乙二醇 400 强,但选择性比聚乙二醇 400 弱;两种药剂对霓石的抑制效果均好于镜铁矿,因此可作

为反浮选铁矿的抑制剂。

2.5 组合抑制剂对霓石和镜铁矿的抑制效果

根据前两组浮选试验可知,聚乙二醇 400 对两种矿物的选择性较好,但抑制效果不佳;而淀粉对两种矿物的抑制效果较好,但选择性不够理想。基于抑制效果和选择性双重考虑下,选择淀粉和聚乙二醇 400 以不同质量浓度混合进行试验,为便于比较浮选指标,所有抑制剂组合的总浓度固定为 180 mg/L,试验结果见图 7。

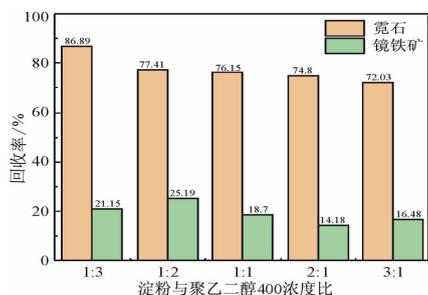


图 7 不同混合比例淀粉和聚乙二醇 400 对镜铁矿及霓石的抑制效果

Fig. 7 Effect of mixing ratio of starch and PEG 400 on specularite and aegirite

由图 7 可知,霓石的回收率随混合抑制剂中淀粉所占比例的增加而逐渐降低,同时镜铁矿的回收率总体呈现下降趋势。当两种抑制剂的比值为 1 : 2 时霓石的回收率为 77.41%,继续增大比值,霓石的回收率下降不明显;镜铁矿回收率在 1 : 1 时为 18.70%,继续增加聚乙二醇含量,镜铁矿回收率变化不大趋于稳定。综合分析,在两种矿物的回收率都趋于稳定条件下,当淀粉与聚乙二醇 400 的质量浓度比为 2 : 1 时,两种矿物的回收率差值最大,此时组合抑制剂的抑制性和选择性效果最好。

2.6 Zeta 电位试验结果及分析

为了研究两种大分子药剂对霓石和镜铁矿表面电性的作用,测试了两种矿物分别与淀粉和聚乙二醇 400 作用前后的 Zeta 电位,结果分别如图 8 和图 9 所示。可以看出,在 pH 值较低条件下,霓石与镜铁矿表面均带正电,随着 pH 值的增大矿物表面由正电变成负电,并不断增加,镜铁矿和霓石的等电点分别为 2.97 和 3.47。阳离子型淀粉作用前后,两种矿石表面的 Zeta 电位均不同程度向右偏移,镜铁矿和霓石的等电点分别右移至 3.71 和 3.75,说明淀粉在两种矿石表面均发生了吸附。比较两矿石表面等电点的移动程度,可以看出,镜铁矿等电点右移

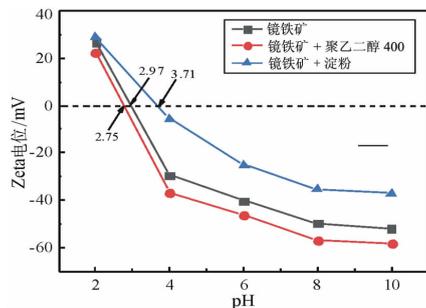


图 8 淀粉和聚乙二醇 400 对镜铁矿表面 Zeta 电位的影响

Fig. 8 Effect of starch and PEG 400 on the zeta potentials of specularite

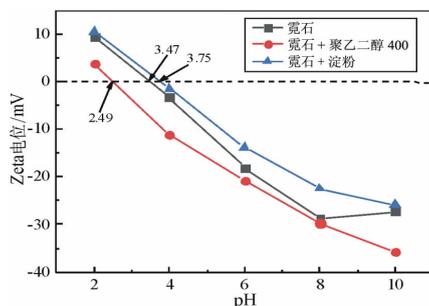


图 9 淀粉和聚乙二醇 400 对霓石 Zeta 电位的影响

Fig. 9 Effect of starch and PEG 400 on the zeta potentials of aegirite

量大于霓石,这说明淀粉更多的吸附在镜铁矿表面,对镜铁矿的抑制作用比霓石强,这与浮选试验结果是一致的。另外,聚乙二醇 400 作用后,两种矿石表面 Zeta 电位均小幅左移,镜铁矿和霓石的等电点分别左移至 2.75 和 2.49,说明聚乙二醇 400 在两种矿物表面均发生了作用,表面电位的下降阻碍了阴离子捕收剂的吸附,从而达到抑制效果。

3 结论

(1) 聚乙二醇 400 和淀粉分别在 250 mg/L 和 200 mg/L 时,对镜铁矿的抑制效果最佳,此时镜铁矿的回收率分别为 42.32% 和 5.45%,霓石的回收率分别为 65.56% 和 24.43%。淀粉对镜铁矿的抑制作用比聚乙二醇 400 强,而选择性比聚乙二醇 400 弱。

(2) 两种大分子抑制剂混合使用时其综合性能较为明显,淀粉与聚乙二醇 400 的最佳质量浓度比是 2 : 1,此时霓石和镜铁矿的回收率分别为 74.80% 和 14.18%。

(3) 淀粉在镜铁矿表面的吸附强度比霓石大,聚乙二醇 400 的吸附降低两种矿物的表面电位,阻碍了阴离子捕收剂的吸附。

参考文献:

- [1] 王文梅,余永富. 3种捕收剂对赤铁矿与霓石浮选行为的研究[J]. 矿冶工程,1993,13(4):37-40.
- [2] Filippov L O, Filippova I V, Severov V V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates[J]. Minerals engineering, 2010, 23(2):91-98.
- [3] 梅光军,薛玉兰,余永富,等. 聚合硅酸对含铁硅酸盐矿物浮选抑制作用的机理[J]. 金属矿山,2002,9(10):24-27.
- [4] 孙传尧,印万忠. 同一矿体中锂辉石、霓石的浮游性差异分析[J]. 中国矿业大学学报,2001,30(6):531-536.
- [5] 郭文达,朱一民,王鹏,等. 新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD-1 用于铁矿反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2016(3):22-25.
- [6] 张剑锋,胡岳华,邱冠周,等. 浮选有机抑制剂研究的进展[J]. 有色矿冶,2000,8(2):14-17.
- [7] Filippov L O, Severov V V, Filippova I V. Mechanism of starch adsorption on Fe-Mg-Al-bearing amphiboles[J]. International journal of mineral processing, 2013, 123(6):120-128.
- [8] 王涛,龚豪,武利朔,等. 安徽李楼镜铁矿低温捕收剂反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2015(3):34-37.
- [9] 汪桂杰,孙伟. 几种改性淀粉对赤铁矿和石英抑制效果的研究[J]. 矿业研究与开发,2013,33(05):35-39.
- [10] 伍喜庆,王志熙,岳涛,等. 铁离子淀粉配合物在某铁矿石反浮选中的抑制行为及机理[J]. 金属矿山,2017,1(11):70-74.
- [11] 孙长胜,朱一民,杨艳平,等. 低取代度羧甲基淀粉对齐大山铁矿抑制效果的研究[J]. 矿产保护与利用,2015(1):32-36.
- [12] Yue T, Wu X. Depressing iron mineral by metallic-starch complex (MSC) in reverse flotation and its mechanism[J]. Minerals, 2018, 8(3):85.
- [13] 冯博,朱贤文,王金庆,等. 高分子抑制剂在绿泥石浮选中的双重作用[J]. 矿物学报,2016,36(1):115-118.
- [14] 李超,郑桂兵,尚衍波,等. 赤铁矿反浮选抑制剂研究[J]. 矿产综合利用,2015(4):7-11.
- [15] I·D·桑托斯,李长根,崔洪山. 在铁矿石反浮选中应用腐植酸作为赤铁矿的抑制剂[J]. 腐植酸,2010,45(5):13-16.
- [16] 麦笑宇,梅光军,余永富,等. 有机酸抑制剂对含铁硅酸盐矿物的抑制机理研究[J]. 矿冶工程,2001(4):25-28.

引用格式:李明阳,陈泽,胡义明,等. 组合高分子抑制剂对霓石和镜铁矿可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):5-9.

LI Mingyang, CHEN Ze, HU Yiming, et al. Effect of combined polymer depressant on floatability of aegirite and specularite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):5-9.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第4页)

参考文献:

- [1] 赵立鹏,李国峰,张涛,等. 高磷鲕状赤铁矿深度还原过程中磷灰石还原热力学研究[J]. 矿产保护与利用,2018(2):52-56.
- [2] 李国峰,高鹏,韩跃新,等. 鄂西某鲕状赤铁矿石深度还原-弱磁选试验[J]. 金属矿山,2013(8):53-56.
- [3] 何洋,王化军,孙体昌,等. 铁矿石深度还原过程中助还原剂的作用及机理[J]. 哈尔滨工程大学学报,2011,32(12):1630-1636.
- [4] 史广全,孙永升,李淑菲,等. 某鲕状赤铁矿深度还原过程研究[J]. 现代矿业,2009(8):29-31.
- [5] 贾岩,倪文,郑斐,等. 鲕状赤铁矿深度还原过程中铁粒生长特征研究[J]. 金属矿山,2010(10):52-56.
- [6] HOU Baolin, ZHANG Haiying, LI Hongzhong, et al. Study on kinetics of iron oxide reduction by hydrogen[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2012, 20(1):10-17.
- [7] PANG Jianming, GUO Peimin, ZHAO Pei, et al. Influence of size of hematite powder on its reduction kinetics by H₂ at low temperature[J]. Journal of iron and steel research, 2009, 16(5):7-11.
- [8] Krzysztof Piotrowski, Kanchan Mondal, Hana Lorethova, et al. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process[J]. International journal of hydrogen energy, 2005, 30(15):1543-1554.
- [9] K. Mondal, H. Lorethova, E. Hippo, et al. Reduction of iron oxide in carbon monoxide atmosphere - reaction controlled kinetics[J]. Fuel processing technology, 2004, 86(1):33-47.
- [10] 魏德洲. 固体物料分选学[M]. 北京:冶金工业出版社,2000:103-105.
- [11] 姚梅琴,余剑,郭凤,等. 氧化铁石墨固相还原非等温反应动力学[J]. 化工学报,2013,64(6):2072-2079.
- [12] Li Y L, Sun T C, Zou A H, et al. Effect of coal levels during direct reduction roasting of high phosphorus oolitic hematite ore in a tunnel kiln[J]. International journal of mining science and technology, 2012, 22:323-328.

引用格式:王帅,李国峰,杨含蓄,等. Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO体系铁深度还原过程动力学研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(1):1-4,9.

WANG Shuai, LI Guofeng, YANG Hanxu, et al. Kinetics for iron oxide in reduction process of Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO system[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(1):1-4, 9.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn