

粒度分布对赤铁矿浮选的影响

李东¹, 印万忠^{1,2}, 马英强², 姚金¹

(1. 东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 福州大学紫金矿业学院, 福建福州 350108)

摘要:以赤铁矿为研究对象,通过浮选试验、扩展的DLVO(EDLVO)理论和凝聚动力学研究了粒度分布(粒径小于18 μm的微细粒比例)对赤铁矿浮选的影响。浮选结果表明赤铁矿的浮选回收率与粒度的大小和分布有关。粗粒(粒径大于18 μm)赤铁矿的粒度较大时或粒度分布均衡时(微细粒与粗粒含量接近)浮选回收率较高。EDLVO理论计算表明微细粒赤铁矿与粗粒赤铁矿之间存在吸引力,且吸引力的大小与粗粒粒度正相关;凝聚动力学分析表明粒度分布均衡时颗粒间的凝聚速率较大。这是粒度分布对赤铁矿的浮选回收率产生影响的主要原因。

关键词:微细粒;赤铁矿;浮选;油酸钠;粒度分布

中图分类号:TD 923 文献标志码:A 文章编号:1005-3026(2016)06-0865-04

Effects of Particle Size Distribution on Hematite Flotation

LI Dong¹, YIN Wan-zhong^{1,2}, MA Ying-qiang², YAO Jin¹

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. College of Zijin Mining, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China. Corresponding author: LI Dong, E-mail: ldwdtxwd@163.com)

Abstract: Effects of the content of fine fractions ($< 18 \mu\text{m}$) on hematite flotation were studied by using flotation tests, extended DLVO (EDLVO) theoretical calculations and kinetics of particle aggregation. The flotation results indicate that hematite recovery is related with the size of coarse particle ($> 18 \mu\text{m}$) and particle size distribution. When the size of coarse particle is relatively large, the recovery of hematite is high. EDLVO theoretical calculations confirm that the fine particles could interface with the coarse particles and the attraction energy increases with the coarse particle size increasing. The flotation recovery increases with the particle size distribution becoming balance (the fine fractions equals the coarse fractions), and the rate of particle coagulation is relatively high in this case which is analyzed by kinetics of particle aggregation. These conclusions could explain why the recovery of hematite is influenced by particle size distribution.

Key words: fine particles; hematite; flotation; sodium oleate; particle size distribution

微细粒嵌布赤铁矿是一种难选铁矿石,磨矿过程中产生的大量微细粒一方面存在回收率低的问题,另一方面会对浮选过程产生影响^[1]。关于微细粒矿物的浮选回收研究较多,邱冠周等^[2]在油酸钠浮选体系下研究了微细粒赤铁矿的载体浮选,通过加入“载体”可明显提高其回收率;此外絮凝浮选、分散浮选等也可一定程度上提高微细粒矿物的浮选效果^[3-6]。研究表明在浮选过程中

微细粒矿物的存在会降低回收率^[7],因此微细粒嵌布赤铁矿的浮选效果与微细粒矿物含量密切相关,但目前这方面的研究较少。作者在油酸钠浮选体系下探索了粒度分布(粒径小于18 μm的微细粒比例)对赤铁矿浮选的影响,研究了不同粒度赤铁矿的浮选行为、微细粒赤铁矿对浮选的影响以及赤铁矿颗粒间相互作用规律,研究内容对微细粒赤铁矿的浮选有一定的意义。

1 试验材料和试验方法

1.1 试验材料

试验中所用赤铁矿取自辽宁鞍山,经手选除杂后用钢锤锤至 2 mm 以下颗粒.再经球磨、磁选、筛分等制得 $-18 \mu\text{m}$, $-45 + 18 \mu\text{m}$, $-74 + 45 \mu\text{m}$, $-106 + 74 \mu\text{m}$ 四个粒度,经 X 射线衍射和化学分析,赤铁矿纯度为 95% 以上,X 射线衍射结果如图 1 所示.

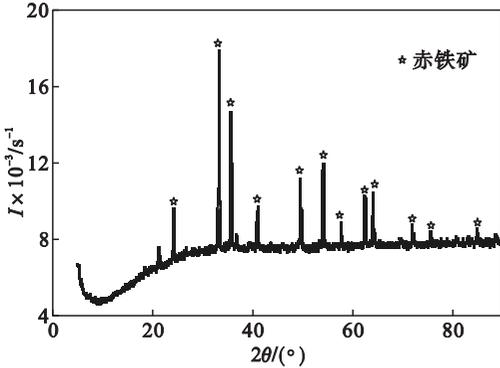


图 1 赤铁矿 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of hematite

试验所用药剂油酸钠为化学纯,氢氧化钠为分析纯.试验所用试剂均用去离子水配制,去离子水 pH 值约为 6.

1.2 试验方法

1.2.1 浮选试验

单矿物浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机中进行,浮选机转速 1 750 r/min.称取矿物 2.0 g 置于 30 mL 浮选槽内,加入适量去离子水,然后按试验要求加入 pH 调整剂和捕收剂,添加药剂后搅拌 3 min,浮选 3 min.所获得的泡沫产品和槽内矿物经过滤、烘干、称重,计算回收率:

$$\varepsilon = m_1 / (m_1 + m_2). \quad (1)$$

式中 m_1 代表泡沫产品的质量; m_2 代表槽内矿物的质量.为进一步研究粒度分布对赤铁矿浮选的影响,定义理论回收率 ε_T 如下:

$$\varepsilon_T = (\gamma_1 \varepsilon_1 + \gamma_2 \varepsilon_2) / (\gamma_1 + \gamma_2). \quad (2)$$

式中 ε_1 为微细粒 ($< 18 \mu\text{m}$) 浮选回收率; ε_2 为粗粒 ($> 18 \mu\text{m}$) 浮选回收率; γ_1 为浮选矿样中微细粒质量分数; γ_2 为浮选矿样中粗粒质量分数.

1.2.2 Zeta 电位检测

赤铁矿单矿物用玛瑙研钵磨成粒度为 $5 \mu\text{m}$ 左右的矿粉,然后用蒸馏水配成质量分数约为 0.01% 的矿浆.用 0.1 mol/L 的盐酸或 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液调节矿浆的 pH 值,然后用 Zeta

电位分析仪测定矿浆的 Zeta 电位.

2 结果与讨论

2.1 pH 值对赤铁矿浮选的影响

矿浆 pH 值是影响浮选回收率的重要因素之一,也是决定矿粒表面电性及分散或凝聚行为的重要因素.在油酸钠用量为 120 mg/L 的条件下,以氢氧化钠为 pH 调整剂,油酸钠对赤铁矿 ($-106 + 45 \mu\text{m}$) 的捕收性能与矿浆 pH 值的关系如图 2 所示.

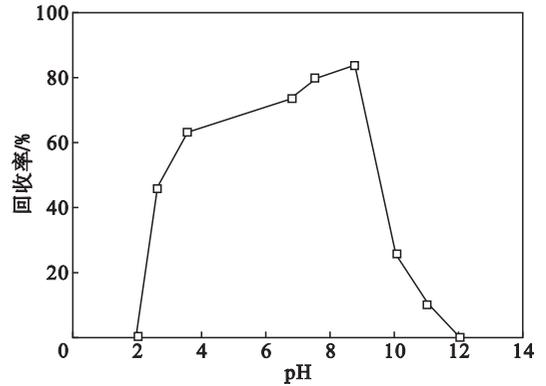


图 2 pH 值对赤铁矿浮选的影响

Fig. 2 Relationship between recovery of hematite and pH value

从图 2 可以看出,矿浆 pH 值显著影响赤铁矿浮选回收率.pH 值从 2 升高到 4 的过程中赤铁矿的浮选回收率迅速增加,之后随着 pH 值的升高缓慢增加,当 pH 值为 9 左右时回收率最大.当 pH 值超过 9 后,回收率迅速下降.浮选试验结果表明,当 pH 值为 9 左右时油酸钠对赤铁矿的捕收性能最好,因此确定浮选试验的 pH 值为 9.

2.2 粗粒粒度和粒度分布对赤铁矿浮选的影响

微细粒质量小、比表面积大,在浮选过程中,除了会增加药剂的消耗,还易产生矿泥罩盖等,一些微细粒的存在会影响浮选回收率和精矿质量.在油酸钠用量为 160 mg/L 时研究了粒度分布(粒径小于 $18 \mu\text{m}$ 的微细粒)对赤铁矿浮选的影响,结果如图 3 和图 4 所示.

图 3 中黑色柱和白色柱分别代表不含微细粒和微细粒比例为 60% 时的回收率 ε ,图 3 中灰色柱和图 4 中虚线代表根据式(2)计算出的理论回收率 ε_T .从图 3 中可以看出,粗粒的可浮性明显好于微细粒,考虑到微细粒的加入会增大药剂的消耗,因此在粗粒中加入微细粒后其回收率会下降.但与理论回收率相比较,在粗粒赤铁矿中加入质量分数 60% 的微细粒后,各粒级的回收率 ε 均

明显高于理论回收率 ε_T , 且 $(\varepsilon - \varepsilon_T)$ 的值与粗粒粒度正相关, 因此可以推测微细粒与粗粒之间产生了相互作用, 其强弱与粗粒粒度有关。

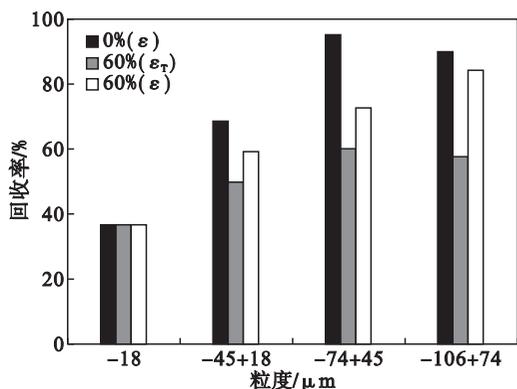


图 3 微细粒对粗粒赤铁矿浮选的影响

Fig. 3 Effect of fine particles on coarse hematite flotation

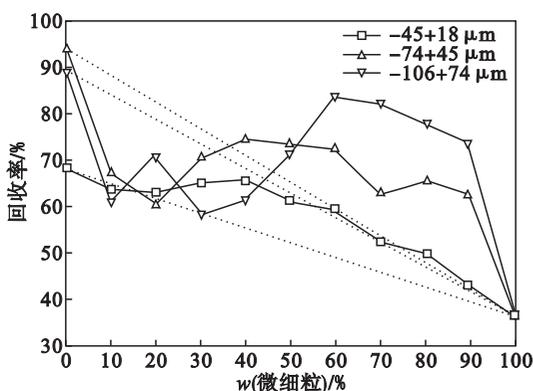


图 4 粒度分布对赤铁矿浮选的影响

Fig. 4 Effect of particle distribution on hematite flotation

从图 4 中可以看出, 粒度分布对赤铁矿的浮选有较大影响。微细粒质量分数由 0 增大至 10% 的过程中, 各粒级的赤铁矿回收率均明显下降。当微细粒质量分数超过 60% 时, 随着微细粒含量的增加各粒级的回收率均逐渐下降。其中 -106 + 74 μm 粒级赤铁矿的浮选回收率受微细粒含量变化的影响最明显, -45 + 18 μm 粒级赤铁矿浮选回收率的变化也与微细粒含量有关。当微细粒质量分数超过 50% 时各粒级的实际回收率 ε 均高于理论回收率 ε_T , 因此可以推测微细粒与粗粒之间存在相互作用, 且这种相互作用与微细粒含量有关。

2.3 颗粒间相互作用能计算

浮选试验表明微细粒的存在会对浮选回收率产生一定的影响, 这可能是由于加入的微细粒与粗粒之间产生了相互作用。根据 EDLVO 理论^[7], 赤铁矿颗粒间相互作用的总能量可以表示为

$$V_T = V_W + V_E + V_{HA} \quad (3)$$

式中: V_W 和 V_E 分别代表范德华作用能和静电作用能; V_{HA} 代表疏水吸引能。 V_W 可以按下式计算:

$$V_W = \frac{AR_1R_2}{6H(R_1 + R_2)} \quad (4)$$

$$A = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (5)$$

式中: A_{11} 和 A_{22} 分别为赤铁矿和水的 Hamaker 常数, 分别为 $23.20 \times 10^{-20} \text{ J}$ 和 $4.0 \times 10^{-20} \text{ J}$; R_1 和 R_2 分别代表微细粒和粗粒的等效半径; H 代表两颗粒间的距离。 V_E 可以按下式计算:

$$V_E = 4\pi\varepsilon_\alpha \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} \varphi_0^2 \ln[1 + \exp(-\kappa H)] \quad (6)$$

式中: κ 是双电层的厚度, 取值为 0.180 nm^{-1} ; ε_α 为相对介电常数; φ_0 是表面电位, 用动电位 ζ 代替。 V_{HA} 可以按下式计算:

$$V_{HA} = 2\pi \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} h_0 V_H \exp\left(\frac{H_0 - H}{h_0}\right) \quad (7)$$

式中: h_0 为衰减长度, 一般取 10 nm; H_0 为两颗粒平衡接触距离, 取 0.2 nm; V_H 为极性界面相互作用能量常数。 V_H 按下式计算:

$$V_H = -4(\sqrt{\gamma_w^+ \gamma_w^-} - \sqrt{\gamma_h^+ \gamma_h^-}) \quad (8)$$

式中: γ_w^- 和 γ_w^+ 分别为水的表面能电子给予体分量和表面能电子受体分量; γ_h^- 为赤铁矿的表面能电子给予体分量。其中 γ_h^- 可以按下式计算:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_w = 2(\sqrt{\gamma_h^- \gamma_w^-} + \sqrt{\gamma_h^d \gamma_w^d}) \quad (9)$$

式中: θ 代表固—液界面的接触角; γ_h^d 和 γ_w^d 分别为赤铁矿和水的表面能, 其中

$$\gamma_h^d = \frac{A}{24\pi H_0^2} \quad (10)$$

计算所需水的表面自由能数据如表 1 所示。

表 1 水的表面自由能			
Table 1 Surface free energy of water $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$			
γ_w	γ_w^d	γ_w^+	γ_w^-
72.8	21.8	25.5	25.5

在上述浮选试验的条件下测得赤铁矿的动电位 ζ 和接触角 θ 分别为 -30 mV 和 120° , 根据式 (3)~(10) 计算颗粒间相互作用总能量 V_T , 结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, 微细粒赤铁矿与粗粒赤铁矿间存在吸引力, 因而在浮选的过程中一些微细粒可能会黏附在粗粒的表面, 粗粒起到了类似“载体”的作用, 这也是实际回收率高于理论回收率的主要原因。颗粒间相互作用能的大小还与粗粒的粒度有关, 随着粗粒粒度的增加, 微细粒与其相互作用能增加, 颗粒间的吸引力增大, 这也是

-106 + 74 μm 粒级的回收率与理论回收率相比提升的最明显的主要原因。

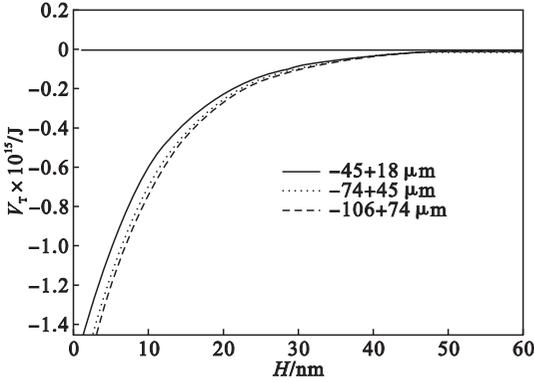


图 5 微细粒赤铁矿与粗粒间相互作用总能量

Fig. 5 Total energy between fine hematite and coarse particles

2.4 颗粒凝聚速率分析

凝聚动力学研究表明^[8-9], 颗粒需足够的动能才能克服颗粒间的能垒, 颗粒间的相互碰撞是黏着的必要条件. Levich 给出的紊流中颗粒凝聚速率方程为

$$J_t = 12\pi\beta(\varepsilon/\nu)^{1/2}R^3n^2. \quad (11)$$

式中 β 为常数, ε 为耗散的平均能量, ν 为运动黏度, R 为颗粒半径, n 为浓度. 对于粗细两种不同颗粒式(11)可以变换为

$$J'_t = 12\pi\beta(\varepsilon/\nu)^{1/2}(R_c + R_f)^3n_c n_f. \quad (12)$$

式中 R_c 为粗粒粒度, R_f 为细粒粒度, n_c 和 n_f 分别为粗粒和细粒的浓度. 在输入能量、流体黏度和浓度($n = n_c + n_f$)近似不变的条件下, 由式(11), (12)可得

$$\frac{J_t}{J'_t} = \left(\frac{R_c + R_f}{R_f}\right)^3 \cdot \frac{n(n - n_c)}{n^2} = F(R_c) f(n_c) = F(R_c, n_c) \quad (0 \leq n_c \leq n). \quad (13)$$

由式(13)可知粗粒与细粒间的凝聚速率是关于 R_c 和 n_c 的函数, 对式(13)求 n_c 的偏导数:

$$\frac{\partial F}{\partial n_c} = \left(\frac{R_c + R_f}{R_f}\right)^3 \cdot \frac{n - 2n_c}{n^2}. \quad (14)$$

由式(14)可知当 $2n_c = n$ 时 $F(R_c, n_c)$ 取得最大值, 此时颗粒间的凝聚速率最大, 即当微细粒与粗粒含量接近时粗粒的载体效果最明显, 此时的回收率相对较高; 当 n_c 趋近于 0 或 n 时 $F(R_c, n_c)$ 值最小, 颗粒间的凝聚速率最低, 即当微细粒或粗粒含量较多时粗粒的载体效果最差, 此时回收率相对较低. 对式(13)求 R_c 的偏导数可得

$$\frac{\partial F}{\partial R_c} = \frac{3}{R_c} \left(1 + \frac{R_c}{R_f}\right)^2 \cdot \frac{n(n - n_c)}{n^2}. \quad (15)$$

由式(15)可知 $F(R_c, n_c)$ 是关于 R_c 的单调递

增函数, 即颗粒间的凝聚速率随着粗粒粒度的增大而增大. 粗粒粒度越大载体效果越明显, 浮选回收率越高. 理论分析结果与试验结果一致.

3 结 论

1) 粒度分布(粒径小于 18 μm 微细粒比例)和颗粒粒度对赤铁矿的浮选有较大影响, 粗粒的可浮性明显好于微细粒. 微细粒含量与粗粒含量接近时赤铁矿的浮选回收率较高.

2) EDLVO 理论计算表明微细粒赤铁矿与粗粒赤铁矿间存在吸引力, 且吸引力与粗粒粒度正相关.

3) 凝聚动力学分析表明, 粗粒粒度较大或粒度分布均衡时颗粒间的凝聚速率较大.

参考文献:

- [1] 张泾生. 我国铁矿资源开发利用现状及发展趋势[J]. 中国冶金, 2007, 17(1): 1-6.
(Zhang Jing-sheng. Status and trend of exploitation and utilization of iron ore resources in China [J]. *China Metallurgy* 2007, 17(1): 1-6.)
- [2] 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 微细粒赤铁矿载体浮选机理研究[J]. 有色金属, 1994, 46(4): 23-28.
(Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua, Wang Dian-zuo. The mechanism of ultrafine hematite carrier flotation [J]. *Nonferrous Metals*, 1994, 46(4): 23-28.)
- [3] Yin W Z, Yang X S, Zhou D P, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 2011, 21(3): 652-664.
- [4] Ng W S, Somsie R, Forbes E, et al. Flocculation flotation of hematite fines with anionic temperature responsive polymer acting as a selective flocculant and collector [J]. *Minerals Engineering* 2015, 77(1): 64-71.
- [5] Akdemir Ü. Shear flocculation of fine hematite particles and correlation between flocculation, flotation and contact [J]. *Powder Technology*, 1997, 94(1): 1-4.
- [6] Forbes E. Shear, selective and temperature responsive flocculation: a comparison of fine particle flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing* 2011, 99(1/2/3/4): 1-10.
- [7] 邱冠周, 胡岳华, 王淀佐. 颗粒间相互作用与细粒浮选 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1993.
(Qiu Guan-zhou, Hu Yue-hua, Wang Dian-zuo. Interaction of particles and flotation techniques of fine particles [M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1993.)
- [8] Lu S, Ding Y Q, Guo J Y. Kinetics of fine particles aggregation in turbulence [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1998, 78(3): 197-235.
- [9] Van Oss C J, Chaudhry M K, Good R J. Monopolar surfaces [J]. *Advances in Colloid and Interface Science* 1987, 28(1): 35-64.