

微细粒赤铁矿絮凝体物理特性表征研究^{*}

牛福生^{1,2}, 李卓林¹, 张晋霞^{1,2}

(1. 华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063009; 2. 河北省矿业开发与安全技术重点实验室, 河北 唐山 063009)

摘要: 在选矿工业中, 絮凝已经被广泛地应用于浮选前微细粒矿石的处理。通过絮凝作用形成絮凝体的性质与实际矿石存在较大差异, 基于絮凝分形理论以及欧几里得几何理论对微细粒赤铁矿絮凝体粒径分布、沉降速度、密度、孔隙率、强度以及分形维数等物理特性进行了表征试验研究, 为赤铁矿絮凝体的研究提供理论基础。

关键词: 微细粒; 赤铁矿; 絮凝体; 物理特性

中图分类号: TD923⁺.3 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2016)05-0070-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.05.016

Characterization Study on Physical Characteristics of Fine-grained Hematite

NIU Fusheng^{1,2}, LI Zhuolin¹, ZHANG Jinxia^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, 063009, China; 2. Hebei Province mining industry develops with safe technology priority laboratory, Tangshan 063009, China)

Abstract: In mineral processing industry, flocculation has been widely used in processing fine-grained ore before flotation. But there are great differences between the actual ore and the floc which forms through flocculation. In this paper, the characterization of particle size distribution, sedimentation rate, density, strength and fractal dimension of fine-grained hematite floc was investigated on the basis of flocculation fractal theory and Euclidean geometry theory to study the physical characteristics of fine-grained hematite floc. The results could provide a theoretical basis for hematite flocculation.

Key words: fine-grained; hematite; floc; physical characteristics

在浮选理论上, 认为当磨矿粒度小于 10 μm 时, 浮选将很难进行^[1]。因此, 絮凝工艺作为一种微细粒矿石的处理方法而快速的发展起来, “絮凝-浮选”流程被广泛地应用于微细粒矿石的选别中^[2-3]。絮凝是通过加入适当量的絮凝剂, 在微粒间通过吸附作用使其聚集形成絮团^[4-5]。但絮凝作用形成的絮团与等粒度的实际颗粒的性质存在较大的差异, 对絮团性质的研究不仅能够是我们更为深入的了解絮团, 还能对絮凝后的浮选起到一定的指

导作用。本文从微细粒赤铁矿絮凝体粒径分布、沉降速度、密度、强度以及分形维数等方面入手, 对微细粒赤铁矿絮凝体的物理特性进行了表征实验研究。

1 实验原料及方法

1.1 实验原料

1.1.1 微细赤铁矿纯矿物的制备

试验所用赤铁矿取自河北某选矿厂螺旋溜槽精

* 收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(51474087); 河北省高校百名优秀创新人才支持计划(BR2-214)

作者简介: 牛福生(1974-), 男, 教授, 主要从事复杂难选矿选矿方向的科研工作。

矿,经“阶段磨矿-多段磁选-多段重选”工艺流程制得赤铁矿纯矿物,其XRD分析如图1所示,赤铁矿纯矿物品位为68.23%,纯度为97.47%,经搅拌磨细磨至-10.81 μm后待用。

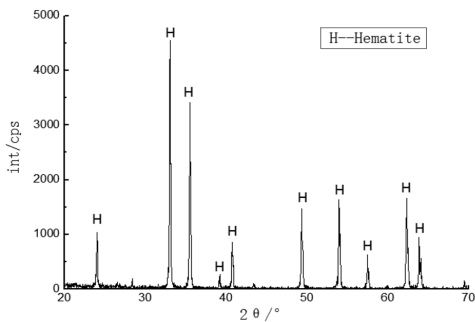


图1 赤铁矿XRD分析结果

1.1.2 试剂

实验所用氢氧化钠为分析纯试剂,购自天津市大陆化学试剂厂;糯玉米淀粉为食品级药剂。糯玉米淀粉与氢氧化钠以质量比1:0.03的比例配置成1%的苛性糯玉米淀粉溶液,配置溶液以及调节矿浆所用溶剂为蒸馏水。

1.2 试验方法

1.2.1 赤铁矿絮凝体的制备

取3 g微细粒赤铁矿放入500 mL蒸馏水中,使用KQ-300DE型数控超声波清洗器进行超声分散,8 min后,使用H2025G电动搅拌器进行高速搅拌,使其得到进一步分散,在搅拌8 min后,调节搅拌器转速,加入糯玉米淀粉,继续搅拌5 min。通过控制转速与药剂加入量获得不同粒径的赤铁矿絮凝体。

1.2.2 粒度测定试验

- (1)取3 g制备好的赤铁矿絮凝体置于TZC-4颗粒测定仪自带沉降容器中;
- (2)加入蒸馏水至为105刻度处,进行适当的搅拌;(沉降器为设备自带,105是一个标记,没有单位)
- (3)设置沉降试验参数,在溶液搅拌完全后,开始进行沉降数据的采集,获得该粒度絮凝体的沉降曲线;
- (4)经设备内置数据处理功能,对采集的数据进行处理,最终得出赤铁矿絮凝体的粒度大小及分布。

1.2.3 沉降速度测定试验

试验使用改进后的干涉沉降装置,首先打开水

阀使水流量保持稳定,使用胶头滴管取少量赤铁矿絮凝体,加入到实验装置中,调节水流量,使絮凝体保持悬浮状态。此时,测量水流量 Q ,则絮凝体沉降速度 u 与水流量 Q 和沉降管截面面积 S 的关系为: $u = Q/S$,通过控制絮凝体处于悬浮状态的时间,取10个样点,求10个样点平均速度作为最终的絮凝体的沉降速度。

1.2.4 絮凝体分形维数的测定

使用胶头滴管取适量的赤铁矿絮凝体置于载玻片上,通过PM6000透光偏光型显微镜采集的不同粒度絮凝体的图像,测出相应粒度絮凝体图形的最长距离以及投影面积。

依据公式:

$$A = BL^{D_f} \tag{1}$$

通过对等号两边取对数,可得:

$$\ln A = \ln B + D_f \ln L \tag{2}$$

式中: A 为截面面积; B 为比例常数; L 为最长距离(也称为特征长度); D_f 为分形维数。

根据所得投影面积 A 和最大长度 L ,做出 $\ln A$ 与 $\ln L$ 的直线关系图,则斜率就是絮凝体的分形维数。

2 微细粒赤铁矿物理特性研究

2.1 絮凝体粒径分布

絮凝体是由若干微细颗粒聚集而成,其密实程度和沉降速度与粒径分布有着密切的联系^[6]。通过TZC-4颗粒测定仪对已经处于稳定状态的某一粒度絮凝体进行粒径大小及分布的测定,结果如图2所示。

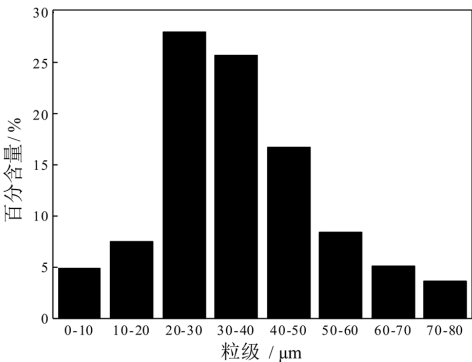


图2 絮凝体粒度分布图

由图2可知,计算结果显示絮凝体的平均粒径

为 $34.78\ \mu\text{m}$, 中位径为 $35.39\ \mu\text{m}$ 。通过直方图可以看出, 絮凝体粒径主要分布在 $40\sim 20\ \mu\text{m}$ 之间, 占 44.69% , 小于 $20\ \mu\text{m}$ 的含量为 12.39% , 分布比较均匀。

2.2 絮凝体的强度

絮凝体强度是絮凝分离的一个重要的参数, 絮团强度的大小能够反映出絮团抗破坏能力的强弱。絮团破裂主要是因为脉层压差和表层剪切力的作用。实际上絮团生长过程就是絮团凝聚、破碎、再凝聚的过程, 最终都达到稳态^[7]。絮团强度与絮团所受剪切力以及絮团截面面积有关。

絮团剪切力通过下列公示计算:

$$\tau = \mu G \quad (3)$$

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \quad (4)$$

$$P = C \frac{\rho \omega^3 Z b (R^4 - r^4)}{4} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{\pi n}{30} \approx 0.105\ n \quad (6)$$

式中: τ —剪切力, Pa; ρ —水的密度, kg/m^3 ; C —阻力系数; 取值范围 $0.2\sim 0.5$, 本文取 0.35 ; Z —桨板数目; μ —水的动力粘滞系数, $\text{Pa}\cdot\text{s}$; R —垂直轴中心至桨板外缘的距离, 本实验为 $R=0.02\ \text{m}$; r —垂直轴中心至桨板内缘的距离, 本实验为 $r=0$; n —垂直轴转速; V —被搅动的水体体积, m^3 。

通过 PM6000 透光偏光型显微镜对在不同转速下形成的不同粒度的絮凝体进行图像采集, 根据所得出的图像求得絮凝体的截面面积。絮凝体强度计算结果如表 1 所示。

表 1 絮凝体强度计算结果

转速 /($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	絮凝体 粒径/ μm	截面面积 / $10^{-3}\ \text{mm}^2$	剪切 力/Pa	絮凝体强度 /($\text{Pa}\cdot\text{mm}^{-2}$)
300	35.29	1.170	0.1295	110.68
600	30.41	0.601	0.3664	609.65
900	25.13	0.584	0.6731	1152.57

通过表 1 絮凝体强度计算结果可知, 随着搅拌转速的不断地增加, 絮凝体粒度逐渐减小, 剪切力逐渐增大; 絮凝体截面面积逐渐减小, 而絮凝体强度逐渐增大。数据表明, 絮凝体的强度与絮凝体粒度是呈负相关性关系。

2.3 絮凝体的分形维数

分维反映了复杂形体占有空间的有效性, 它是

复杂形体不规则性的量度。絮凝体的分形维数不仅能够说明絮凝体的密实程度还能够一定程度上反映絮凝体的密度、沉降速度和孔隙率。1989 年 Gregory. J. 提出通过絮凝体的最大长度与投影面积之间存在的函数关系进行絮凝体分形维数的计算^[8-9]。通过 PM6000 透光偏光型显微镜采集的不同粒度絮凝体的图像如图 3 所示。

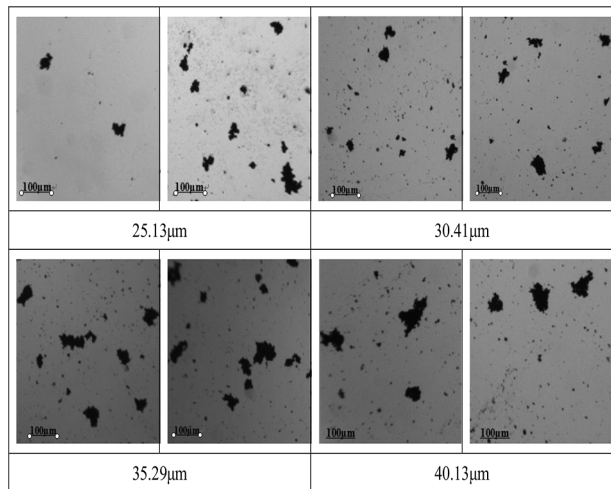


图 3 不同粒度絮凝体

根据所得图形测出最长距离以及投影面积, 并作出 $\ln A$ 与 $\ln L$ 的直线关系图, 如图 4 所示。

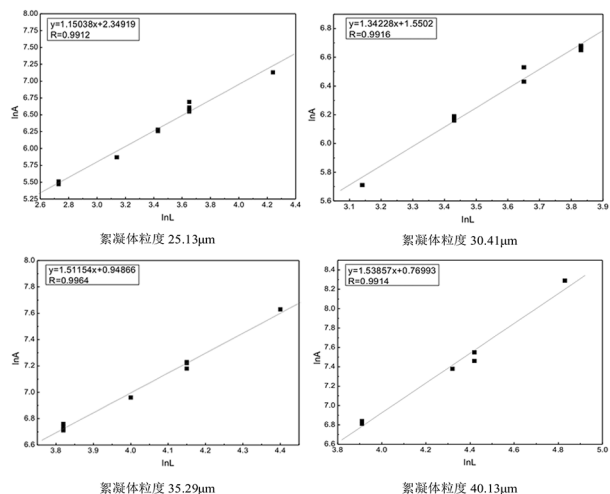


图 4 不同粒度絮凝体分形维数测算

根据图 4 不同粒度絮凝体分形维数测算结果可知, 当粒度由 $25.13\ \mu\text{m}$ 增加到 $35.29\ \mu\text{m}$ 时, 分形维数升高较快, 当粒度继续增加, 分形维数上升缓慢。说明随着粒度的上升, 絮凝体密实程度升高先

较快后趋于平稳。笔者认为,絮凝体形成过程可视为两个过程,其一是颗粒与颗粒之间的凝聚,其二为絮体与絮体之间的凝聚,前者聚集后密实程度升高较快,后者聚集后密实程度升高较慢,并且有下降的可能性。

2.4 絮凝体的沉降速度

在浮选过程中,颗粒的沉降速度会直接影响浮选的选别效果。若颗粒沉降速度过快,则会出现“沉槽”现象,矿浆不能通过搅拌作用而使颗粒与浮选药剂进行充分的接触,进而恶化浮选,使选别效果变差^[10]。通过实验对絮凝体沉降速度进行测定,测定结果如图5所示。

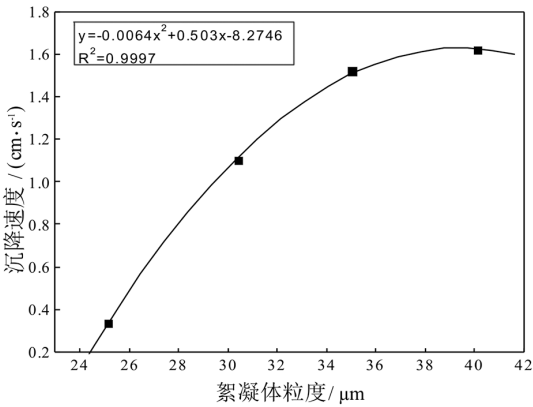


图5 絮凝体沉降速度与粒度之间的关系

由图5可知,通过 origin 软件对所得数据进行处理,采用多种拟合方法对所得出的曲线进行拟合,最终选取拟合度较高的方法得到絮凝体粒度与沉降速度的公式为: $u = -0.0064d^2 + 0.503d - 8.2746$, 拟合度 R^2 为 0.9997, 拟合度较高。这就说明实验所得数据的误差较小,实验数据可靠。絮凝体的沉降速度受到絮凝体密实程度和水流阻力的双重影响。在水流阻力一定的条件下,絮凝体密实程度对絮凝体沉降速度起主要的影响作用。因此,由实验结果可知,随着絮凝体的粒度逐渐增加,其沉降速度加快,但是,当粒度超过 35.03 μm 时,速度增加变得缓慢。

2.5 絮凝体的密度与孔隙率

在絮凝体沉降过程中主要受到三个力的作用,自身重力、溶液浮力以及沉降过程中所产生的阻力。在测定沉降速度是絮凝体处于悬浮状态,故三力关

系为^[11]:

$$F_g - F_f = F_z \tag{7}$$

其中, $F_g = \rho_1 V_1 g, F_f = \rho_2 V_1 g, V_1 = \xi_3 l^3, \rho_1$ 为絮团密度, V_1 为絮团体积(固体颗粒体积与颗粒间空隙体积之和), g 为重力加速度, ρ_2 为液体密度, ξ_3 为三维形状因子, l 为絮凝体特征长度。

设定 $\Delta\rho$ 为原始粒子与液体的密度差, e 为絮凝体的孔隙率,则式(7)可变形为:

$$\rho_1 - \rho_2 = (1 - e)\Delta\rho \tag{8}$$

作用在单位絮凝体的阻力还可表示为:

$$F_z = \frac{1}{2} C_d A \rho_2 u^2 \tag{9}$$

其中, A 为絮凝体迎流面积,其是二维分维数 D_f 的函数,可表示为:

$$A = \xi_2 l_0^{2-D_f} l^{D_f} \tag{10}$$

其中, ξ_2 为二维形状因子, l_0 为初始颗粒特征长度

在欧几里得絮凝体和分形絮凝体理论中,式(7)~式(9)均适用,由分形维数测定实验可知,分维数均小于2,综合式(7)~式(10)可以得出絮凝体密度与孔隙率的公式为:

$$\rho_1 = \rho_2 + \frac{12\xi_2 v \rho_2 u}{\xi_3 g l_0^{D_f-2} l^{4-D_f}} \tag{11}$$

$$e = 1 - \frac{12\xi_2 v \rho_1 u}{g \xi_3 \Delta\rho l_0^{D_f-2} l^{4-D_f}} \tag{12}$$

其中, $\xi_2 = \pi/4, \xi_3 = \pi/6, \rho_2 = 1 \text{ g/cm}^3, \Delta\rho = \rho_3 - \rho_2 = 4 \text{ g/cm}^3$, 常温状态下 $v = 1.139 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

根据式(11)与式(12)计算絮凝体的密度与孔隙率,结果见表2。

表2 密度与孔隙率计算结果		
絮凝体粒度/ μm	絮凝体密度/ (g cm^{-3})	絮凝体孔隙率/%
25.13	3.03	82.38
30.41	4.40	56.89
35.29	4.85	46.19
40.13	3.87	68.10

由表2 密度与孔隙率计算结果可知,随着絮凝体粒度的不断增加,絮凝体密度先升高后降低,絮凝体孔隙率也是先生高后降低。产生这种情况的原因可能为,在粒度小于 35.29 μm 时,主要以颗粒与颗粒聚集产生的絮凝体为主,当超过此粒度时,以絮体

(下转第 78 页)

(2) 根据矿石性质特点, 首先采用弱磁选除铁, 弱磁尾矿采用强磁选—螺旋进行抛尾, 螺旋精矿经干燥再利用电选进一步提铁降杂, 电选精矿进入干式中磁脱硫, 获得最终的钛精矿。

(3) 经试验研究, 最终获得 TiO_2 品位 47.33%、回收率为 55.13%、含硫 0.15% 的钛精矿, 钛精矿达到工业要求, 为后续的工艺流程设计提供了依据; 同时还获得含铁 41.20% 的铁粗精矿和含硫 22.42% 的硫粗精矿, 需要进一步研究。

参考文献:

- [1] 王彦莉. 难处理钛铁矿选矿新工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- [2] 熊涛. 提高攀钢矿业公司钛选厂回收率的研究与实践[D]. 南昌: 江西理工大学, 2009.
- [3] 陈树民. 攀枝花钛资源回收技术进步与发展方向[J]. 金属矿山, 2005(8): 227–230.
- [4] 董天颂. 钛选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

(上接第 73 页)

与絮体的聚集为主, 絮体与絮体的凝聚虽然体积增大, 但内部空隙增多, 密度也就会有所降低。

3 结论

(1) 絮凝体沉降速度以及分形维数与絮凝体的粒度存在正相关性, 随着絮凝体粒度的增加, 其沉降速度与分形维数均逐渐增加。

(2) 絮凝体强度与絮凝体粒度以及搅拌强度均存在一定关系。

(3) 通过欧几里得几何和絮凝分形理论相结合得出在絮凝体粒度为 $35.29 \mu\text{m}$ 时, 絮凝体密度最大达到大值 4.85 g/cm^3 , 孔隙率达到最低值 46.19%。

参考文献:

- [1] 牛福生, 张晋霞, 白丽梅, 等. 微细粒铁矿物絮凝分选技术研究现状和发展方向[J]. 金属矿山, 2014(12): 85–89.
- [2] 邹文杰. 炼焦中煤选择性絮凝—浮选分离研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2014.
- [3] Yin Wanzhong, Yang Xiaosheng, Zhou Dapeng, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine An-

- [5] Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243(1/2): 231–236.
- [6] 吴贤, 张健. 中国的钛资源分布及特点[J]. 钛工业进展, 2006(6): 8–12.
- [7] 宋涛, 张汉平, 陈献梅. 某风化型钛铁矿的工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用, 2013(6): 19–24.
- [8] Fan X, Rowson N A. The effect of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ on ilmenite flotation [J]. Mineral Engineering, 2000, 13(2): 205–215.
- [9] 朱阳戈. 微细粒钛铁矿浮选理论与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- [10] 宁娅娟. 攀枝花白马铁尾矿选钛工艺研究[J]. 金属矿山, 2013(12): 61–65.
- [11] 傅文章, 张渊, 张裕书, 等. 攀枝花钛铁矿选钛扩大试验[J]. 矿产综合利用, 1999(4): 1–5.
- [12] 叶孙德, 戴惠新. 电选技术的应用现状与发展[J]. 云南冶金, 2007(3): 15–19.

- shan hematite using sodium oleate [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011(3): 652–663.
- [4] Ucbeyiy Sahinkaya H, Ozkan A. Investigation of shear flocculation behaviors of colemanite with some anionic surfactants and inorganic salts [J]. Separation and Purification Technology, 2011, 80(1): 131–139.
- [5] 刘娟, 武耀锋, 张晓慷. 水分散型阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂的絮凝性能及其机理[J]. 环境工程学报, 2015, 9(1): 119–124.
- [6] 冯永宁. 混凝过程中絮凝体的标度可变性及其分形仿真模拟[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2013.
- [7] 刘东京. 废水制备聚硅硫酸盐絮凝剂及絮凝体分形仿真模拟[D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- [8] Gregory. J. Fundamentals of flocculation [J]. Critical review in environmental control, 1989, 19(3): 185–230.
- [9] 张东晨, 侯志翔, 周倩倩, 等. 煤炭生物絮凝絮体分形试验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(5): 1148–1152.
- [10] 张金山, 袁治国, 张弘强, 等. 矿物粒径对煤泥浮选效果影响的综合分析[J]. 水力采煤与管道运输, 2014(4): 7–10.
- [11] 王玉. 水处理絮凝体的分形与沉降特性试验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2006.