

# 新型常温捕收剂 DX-1 对石英的 浮选性能研究及机理分析<sup>\*</sup>

夏夕雯<sup>1</sup>, 梁广泉<sup>1,2</sup>, 朱一民<sup>2</sup>

(1. 河钢集团矿业有限公司, 河北 唐山 063000; 2. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

**摘 要:**为解决赤铁矿阴离子反浮选脱硅过程中矿浆加热引起的能耗高等问题,以月桂酸和液溴为原料,采用催化加成法合成了一种新型常温阴离子捕收剂 DX-1。通过石英单矿物浮选试验、石英和赤铁矿的人工混合矿浮选试验,考察了 DX-1 的捕收性能,试验结果表明:在常温条件下,DX-1 对石英的捕收能力较强,当 pH=11.5 时,石英单矿物浮选试验可以取得石英回收率 99.49% 的指标,人工混合矿浮选试验可得到精矿 TFe 品位 65.91%、回收率 98% 的选别指标。并通过红外光谱及动电位等测试分析方法探讨了其作用机理,结果表明:捕收剂 DX-1 与石英表面主要发生了化学吸附,除此以外可能还存在静电吸附。这说明 DX-1 是一种可用于铁矿反浮选的新型高效常温阴离子捕收剂。

**关键词:**DX-1; 浮选脱硅; 吸附机理; 赤铁矿; 石英

**中图分类号:**TD923<sup>+</sup>.13 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0076(2018)04-0069-05

**DOI:**10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.04.009

## Study on the Flotation Performance of a New Type of Atmospheric Collector DX-1 for Quartz

XIA Xiwen<sup>1</sup>, LIANG Guangquan<sup>1,2</sup>, ZHU Yimin<sup>2</sup>

(1. Hebei Iron and Steel Group Mining Co., Ltd., Tangshan 063000, China; 2. School of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** In order to solve the problem of high energy consumption caused by slurry heating during the desilication process of anionic reverse flotation of hematite, lauric acid and liquid bromine are used as raw materials. A new type of anionic collector DX-1 was synthesized by catalytic addition method. The collecting performance of DX-1 was investigated through quartz flotation tests, quartz and hematite artificial mixed flotation tests. The test results show that: at room temperature, DX-1 has strong ability to collect quartz. When pH=11.5, the quartz single mineral flotation test can obtain the index of 99.49% of the recovery rate of quartz, and the flotation test of artificial mixed ore can get the selection index of 65.91% of iron ore grade and 98% of recovery. The mechanism of action was discussed by means of infrared spectroscopy and potentiodynamic analysis. The results show that: There is mainly chemical adsorption on collector DX-1 and quartz surface. Besides, electrostatic attraction and hydrogen bonding may exist. It indicates that DX-1 is a new type of highly efficient anionic collector at room temperature.

**Key words:** DX-1; flotation desilication; adsorption mechanism; hematite; quartz

## 引言

浮选的应用被认为是上世纪矿冶技术的重要成

就<sup>[1]</sup>。而在浮选工艺中浮选药剂起着关键作用<sup>[2]</sup>。传统的赤铁矿反浮选脱硅过程中,脂肪酸类捕收剂需要较高的反应温度,造成能耗高等问题<sup>[3]</sup>。因此

\* 收稿日期:2018-04-26

基金项目:国家自然科学基金项目(51274056,51474055)

作者简介:夏夕雯(1983-),女,辽宁阜新人,硕士研究生,工程师,主要从事矿物综合利用研究。

通信作者:梁广泉(1984-),男,山东济南人,博士,高级工程师,主要从事矿物综合利用研究。

研制开发新型高效阴离子常温捕收剂,降低浮选温度,节约能耗,具有重要的经济意义<sup>[4-6]</sup>。

本文将 Br 原子引入脂肪酸合成一种新型的常温捕收剂 DX-1 并研究其捕收性能。通过单矿物和人工混合矿试验,在碱性条件下系统研究其对石英浮选性能,并借助红外光谱分析和 Zeta 点位测定,研究 DX-1 反浮选脱硅的吸附机理。

# 1 样品性质和试验方法

## 1.1 样品性质

试验所用石英和赤铁矿单矿物均取自司家营铁矿采场,经破碎,手选富矿块。石英富矿块在陶瓷球磨机中磨细至 -74 μm,经酸浸、烘干后作为浮选所用石英矿样;赤铁矿富矿块经球磨、摇床、强磁选后,烘干、筛分得到 -74 μm 矿样作为浮选所用赤铁矿矿样。单矿物化学成分分析结果见表 1 和表 2。由表中数据分析可知,石英纯度在 99% 以上,赤铁矿纯度在 97% 以上,均属高纯度单矿物,满足试验要求。

表 1 赤铁矿单矿物化学成分分析 /%

Table 1 Analysis of the chemical composition of single mineral in hematite

| 成分 | TFe   | FeO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | CaO  |
|----|-------|------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------|------|
| 含量 | 68.07 | 0.11 | 97.14                          | 2.43             | 0.13                           | 0.12 | 0.07 |

表 2 石英单矿物化学成分分析 /%

Table 2 Chemical composition analysis of quartz single mineral

| 成分 | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | SO <sub>3</sub> |
|----|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|-----------------|
| 含量 | 99.39            | 0.46                           | 0.06                           | 0.04             | 0.03 | 0.02            |

## 1.2 试验药剂

在实验室条件下,以月桂酸和液溴为原料,催化加成研制出新型常温捕收剂 DX-1<sup>[7]</sup>。DX-1 经皂化反应后配制成溶液,浓度 1%。试验中应用的 CaCl<sub>2</sub>、NaOH 和 HCl 都是分析纯试剂,月桂酸和液溴为化学纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司,玉米淀粉为工业品取自现场。试验过程中所用水为去离子水。

## 1.3 试验方法

### 1.3.1 单矿物和人工混合矿试验方法

室温条件下,在 XFG 型挂槽式浮选机上进行单矿物浮选试验,浮选机转速为 1 250 r/min。每次称取 2.00 g 矿样加入到浮选槽中,加 30 mL 去离子水,调浆 2 min 后用 NaOH 或 HCl 调节矿浆的 pH

值,搅拌 2 min,加入一定量的 DX-1,刮泡 3 min,将得到的产品烘干、称重,计算回收率。通过条件试验,分别考察 pH 值、CaCl<sub>2</sub> 和 DX-1 的用量对浮选石英的影响,确定合适的单矿物浮选药剂制度,并为人工混合矿浮选试验药剂制度提供参考。

赤铁矿和石英按 3 : 2 质量比例混合制备人工混合矿(TFe 品位约为 41.3%),每次称取矿样 2.00 g,加 30 mL 去离子水,调浆 1 min 后,用 NaOH 或 HCl 调节 pH 值,搅拌 2 min,依次加入一定量的淀粉和 DX-1,刮泡 3 min,反浮选试验流程如图 1 所示。

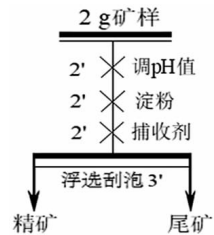


图 1 反浮选试验流程

Fig. 1 The flow of reverse flotation experiment

### 1.3.2 红外光谱检测

红外光谱检测在 380FT-IR Spectrometer 型红外光谱分析仪进行。称取 1 g 单矿物用玛瑙研钵研磨至 -15 μm,将其加入到浮选槽内,同时加入一定量 DX-1,调节 pH 值,搅拌 5 min,待沉淀完全,真空抽滤,水洗后在室温下真空烘干。样品送检测中心进行红外检测<sup>[10]</sup>。

### 1.3.3 Zeta 电位测定

Zeta 电位测量在 Nano-ZS90 型 Zeta 电位测定仪内进行,测量时每次称取 20 mg 矿样(-5 μm)置于烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,调节 pH 值,搅拌 15 min 后,取上清液在测定仪上测量,平行测定 5 次,最后取其平均值<sup>[11]</sup>。

# 2 试验研究

## 2.1 石英单矿物浮选试验研究

### 2.1.1 pH 值对石英回收率的影响

固定 CaCl<sub>2</sub> 用量为 67 mg · L<sup>-1</sup>,DX-1 用量为 167 mg · L<sup>-1</sup>时,考察了 pH 值对石英回收率的影响,结果见图 2。

由图 2 可知,随着 pH 值的增加,石英的回收率总体呈现先增加后趋于稳定的趋势。在 pH = 9.0 时,石英基本不浮,回收率为 0%;当 pH 值继续增加

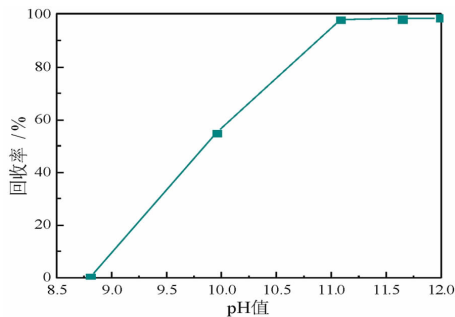


图2 不同 pH 值下对石英浮选回收率的影响  
Fig.2 The effect of pH on flotation recovery of quartz

时,石英的回收率迅速增加,pH 为 11.0 时,石英的回收率达到 98.97%;继续增加矿浆的 pH 值,石英的回收率趋于稳定,在 99% 左右波动。由此可知,在碱性条件下,DX-1 可实现石英的回收,综合考虑,选择 pH 值为 11.5 作为后续试验中矿浆的最佳 pH 值。

2.1.2 CaCl<sub>2</sub> 用量对石英回收率的影响

固定矿浆 pH 值为 11.5,DX-1 用量为 167 mg · L<sup>-1</sup>,考察了 CaCl<sub>2</sub> 的用量对石英回收率的影响,结果如图 3 所示。

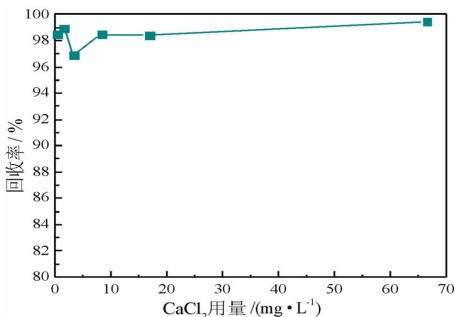


图3 CaCl<sub>2</sub> 用量对石英浮选回收率的影响  
Fig.3 The effect of CaCl<sub>2</sub> concentration on flotation recovery of quartz

由图 3 可知,随着 CaCl<sub>2</sub> 的用量从 0 mg · L<sup>-1</sup> 加到 67 mg · L<sup>-1</sup>,石英的回收率均在 95% 以上波动。当 CaCl<sub>2</sub> 的用量为 0 mg · L<sup>-1</sup> 时,石英的回收率为 98.49%;当 CaCl<sub>2</sub> 的用量为 67 mg · L<sup>-1</sup> 时,石英的回收率为 99.49%。由以上可知,CaCl<sub>2</sub> 的用量对石英的回收率影响不大,因此后续试验中不需要添加活化剂。

2.1.3 DX-1 用量对回收率的影响

在矿浆 pH 值为 11.5 的条件下,研究了捕收剂的用量对石英回收率的影响,结果如图 4 所示。

由图4可知,随着捕收剂用量的增加,石英的回

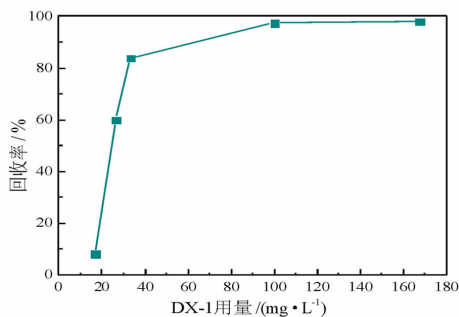


图4 捕收剂 DX-1 用量对石英浮选回收率的影响  
Fig.4 The effect of DX-1 concentration on flotation recovery of quartz

收率逐渐增加。当捕收剂用量为 113 mg · L<sup>-1</sup> 时,石英的回收率达到 97.69%;随着捕收剂用量的继续增加,石英的回收率缓慢增加,捕收剂用量为 167 mg · L<sup>-1</sup> 时,石英的回收率达到 98.49%。由以上结果可知,捕收剂 DX-1 对石英具有很好的浮选效果。

由以上单矿物试验结果可以看出,在室温 20 ℃、pH = 11.5、DX-1 用量为 167 mg · L<sup>-1</sup> 时,不添加活化剂,即可获得石英回收率为 98.49% 的指标。

2.2 人工混合矿试验研究

2.2.1 DX-1 用量对人工混合矿反浮选试验的影响

固定矿浆 pH 值为 11.5,淀粉用量 67 mg · L<sup>-1</sup>,考察了 DX-1 用量对人工混合矿分选效果的影响,结果如图 5 所示。

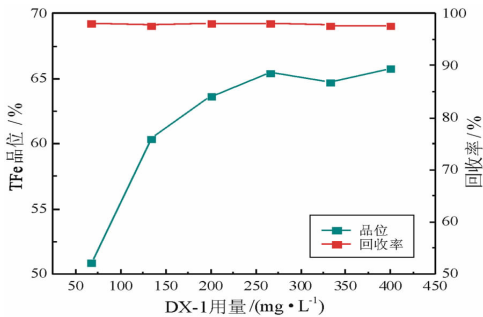


图5 捕收剂 DX-1 用量对人工混合矿分选效果的影响  
Fig.5 The effect of DX-1 concentration on flotation separation of mixed minerals

由图 5 可知,随着捕收剂用量的增加,精矿品位总体呈现逐渐增加的趋势,回收率基本不变,均在 98% 左右。当捕收剂用量为 167 mg · L<sup>-1</sup> 时,精矿 TFe 品位为 50.80%,随着捕收剂用量增加到 400 mg · L<sup>-1</sup> 时,精矿 TFe 品位为 65.91%,由以上结果

可知,当捕收剂用量为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,DX-1 对赤铁矿反浮选脱硅的效果好。

## 2.2.2 淀粉用量对人工混合矿反浮选试验的影响

固定矿浆 pH 值为 11.5,DX-1 用量为  $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,研究了淀粉用量对人工混合矿分选效果的影响,结果如图 6 所示。

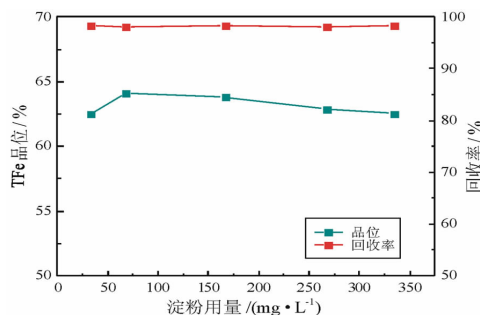


图 6 淀粉用量对该人工混合矿分选效果的影响

Fig. 6 The effect of starch concentration on flotation separation of mixed mineral

由图 6 可知,随着淀粉用量的增加,精矿中 Fe 的回收率变化不大,在 98% 左右,TFE 的品位呈现先增加后减少的趋势;当淀粉用量为  $67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,精矿 TFe 品位为 63.61%,随着淀粉用量的继续增加,当淀粉用量增加到  $333 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时,精矿 TFe 品位为 61.82%,尾矿 TFe 品位为 2.06%;淀粉用量增加到  $67 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以后,不仅赤铁矿被抑制,部分石英也被抑制,所以精矿品位降低。

## 2.3 DX-1 对石英的捕收机理研究

### 2.3.1 Zeta 电位测试

在捕收剂浓度为  $1.86 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  条件下,考察了不同 pH 值条件下石英与 DX-1 作用前后的动电位变化,结果如图 7 所示。

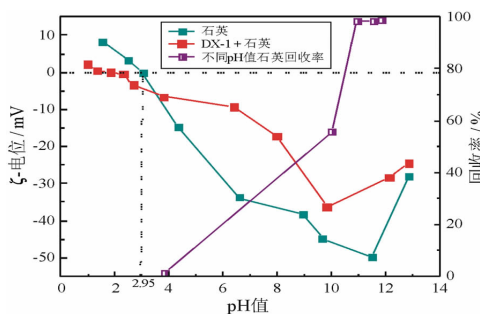


图 7 pH 对石英动电位的影响

Fig. 7 Zeta potential of quartz as a function of pH

由图 7 可知,石英的等电点为 2.95,当在  $\text{pH} < 2.9$  时,石英表面荷正电,此时石英的动电位值为正,当时  $\text{pH} > 2.9$  石英表面荷负电,此时石英的动电位值为负;与 DX-1 吸附后的石英等电点为  $\text{pH} = 1.8$  左右;当  $\text{pH} = 3.5$  时石英电位与石英 + DX-1 电位相等。由石英的电位与吸附了 DX-1 的石英的电位比较可看出,在  $\text{pH} < 3.5$  时,与 DX-1 作用后的石英的动电位低于石英的动电位,说明有 DX-1 阴离子吸附到石英表面,此时主要通过静电引力吸附在荷正电的石英表面; $\text{pH} > 3.5$  时,吸附了捕收剂 DX-1 的石英电位高于石英的动电位,说明此时捕收剂 DX-1 与石英发生了化学吸附。此时,捕收剂 DX-1 吸附到石英表面,取代与“带正电荷的 Si”结合的“ $\text{OH}^-$ ”,这正是由于 Si 为非金属元素,在水溶液中与  $\text{OH}^-$  不能形成配位键,所以形成的键不如赤铁矿在水溶液中与  $\text{OH}^-$  形成的键牢固,所以  $\text{OH}^-$  才能被取代。吸附药剂后石英的电位比石英在水溶液中的电位提高了,这与赤铁矿吸附药剂后电位大幅下降相反<sup>[8]</sup>。捕收剂吸附到赤铁矿表面时同时形成了半胶束吸附,由于 Fe 与  $\text{OH}^-$  形成配位键,药剂挤不掉  $\text{OH}^-$ ,所以吸附在赤铁矿表面的药剂中带有负电荷使赤铁矿电位下降。药剂吸附到石英表面在形成半胶束的时候,原有的为石英表面的电位提供负电荷的  $\text{OH}^-$  被药剂取代,所以吸附药剂后的石英电位提高。

### 2.3.2 红外光谱分析

分别测量了石英、经水洗的与 DX-1 作用后的石英和经醇洗的与 DX-1 作用后的石英的红外光谱,结果见图 8 所示。

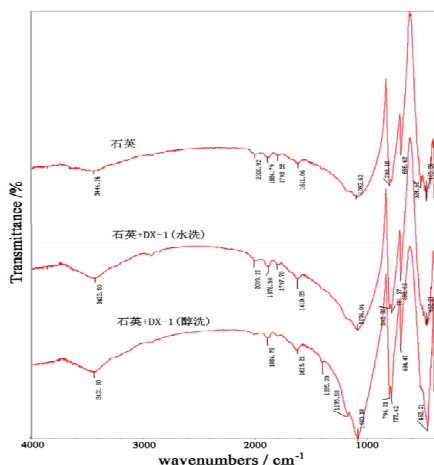


图 8 石英和添加 DX-1 后石英的红外光谱

Fig. 8 Infrared spectra of quartz and quartz with DX-1

由图8可知,  $3\,444.24\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{O}$  中  $-\text{OH}$  的伸缩振动吸收峰<sup>[9]</sup>;  $1\,092.63\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}$  非对称伸缩振动吸收峰<sup>[10]</sup>,  $798.16\text{ cm}^{-1}$  和  $781.57\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}$  的对称伸缩振动吸收峰,  $698.62\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}$  的对称弯曲振动吸收峰, 在  $800\text{ cm}^{-1}$  左右处的中等强度的吸收带为石英族的特征峰;  $524.42\text{ cm}^{-1}$ 、 $466.36\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  弯曲振动吸收峰。

石英与捕收剂 DX-1 作用后的红外光谱中经水洗后,  $1\,092.63\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{Si}-\text{O}$  非对称伸缩振动吸收峰, 偏移至  $1\,076.04\text{ cm}^{-1}$ , 红移了  $16.59\text{ cm}^{-1}$ , 变化较大, 可能存在氢键作用发生了化学吸附;  $798.16\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{O}$  的对称伸缩振动吸收峰, 偏移至  $802.30\text{ cm}^{-1}$ , 可能发生了静电吸附作用;  $524.42\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{O}$  弯曲振动吸收峰吸收减弱,  $466.36\text{ cm}^{-1}$  的弯曲振动峰红移至  $462.21\text{ cm}^{-1}$  说明石英与捕收剂 DX-1 发生了弱的吸附作用, 可能发生了静电吸附或者氢键作用<sup>[11]</sup>。

石英与捕收剂 DX-1 作用后的红外光谱中经醇洗后,  $1\,092.63\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{Si}-\text{O}$  非对称伸缩振动吸收峰, 移至  $1\,080.18\text{ cm}^{-1}$ , 红移了  $12.45\text{ cm}^{-1}$ ;  $798.16\text{ cm}^{-1}$  和  $781.57\text{ cm}^{-1}$  处对应  $\text{Si}-\text{O}$  的对称伸缩振动吸收峰,  $798.16\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰移至  $794.01\text{ cm}^{-1}$ ,  $781.57\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰移至  $777.42\text{ cm}^{-1}$ ,  $698.62\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}$  的对称弯曲振动吸收峰移至  $694.47\text{ cm}^{-1}$ ;  $524.42\text{ cm}^{-1}$  处  $\text{Si}-\text{O}$  弯曲振动吸收峰吸收减弱,  $466.36\text{ cm}^{-1}$  的弯曲振动峰红移至  $462.21\text{ cm}^{-1}$ <sup>[12]</sup>, 以上结果同样说明了石英与捕收剂 DX-1 发生了吸附作用, 存在静电吸附和化学吸附, 这跟动电位分析结果基本相一致。

### 3 结论

(1) 单矿物浮选试验结果表明, 在  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下, 当 pH 值在 9.0 以下时, 石英不浮,  $\text{CaCl}_2$  的用量对石英的回收率影响不大, 石英的回收率和捕收剂 DX-1 的用量成正比; 在矿浆 pH 值为 11.5, 捕收剂用量为  $167\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 不添加抑制剂的条件下, 石

英的回收率能达到 98.49%。

(2) 人工混合矿的反浮选试验结果表明, 当 pH 值 11.5 时, 淀粉用量为  $67\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 捕收剂用量为  $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 即可实现人工混合矿的分选, 此时精矿中 TFe 品位为 65.91%、回收率为 98%, 尾矿品位为 2.29%。

(3) Zeta 电位检测和红外光谱分析可知, 在 pH = 11.5 时, 捕收剂 DX-1 与石英主要发生了化学吸附, 除此以外可能还存在静电吸附和氢键作用。

### 参考文献:

- [1] 葛英勇, 余俊, 朱鹏程. 铁矿浮选药剂评述[J]. 现代矿业, 2009(11): 6-10.
- [2] 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.
- [3] 邹春林, 张范春, 朱一民, 等. 用新型捕收剂 DA-1 反浮选齐大山选厂混磁精[J]. 金属矿山, 2012(3): 63-65.
- [4] H·舒伯特, 李长根, 崔洪山. 疏水化、疏水作用、疏水影响和异相凝聚及其在矿物加工中的重要性[J]. 国外金属矿选矿, 2006(1): 4-10.
- [5] 王国芝, 徐刚, 徐盛明, 等. 浮选药剂结构与性能关系的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2012(1): 53-58.
- [6] 陈晔, 陈建华, 覃华. 胺类捕收剂对异极矿等 4 种矿物浮选行为的影响[J]. 矿业研究与开发, 2008(1): 32-34.
- [7] 朱建光, 朱玉霜. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996: 62.
- [8] 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.
- [9] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 87.
- [10] 彭文世, 刘高魁. 红外光谱图集[M]. 北京: 科学出版社, 1982.
- [11] Pascoe R D, Doherty E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate[J]. International Journal of Mineral Processing, 1997, 51(1-4): 269-282.
- [12] Santana, Peres. Reverse magnesite flotation[J]. Minerals Engineering, 2001, 14(1): 107-111.

引用格式: 夏夕雯, 梁广泉, 朱一民. 新型常温捕收剂 DX-1 对石英的浮选性能研究及机理分析[J]. 矿产保护与利用, 2018(4): 69-73.

XIA Xiwen, LIANG Guangquan, ZHU Yimin. Study on the flotation performance of a new type of atmospheric collector DX-1 for quartz[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 69-73.