

响应曲面法优化赤铁矿絮凝体浮选行为研究

张晋霞, 牛福生

(华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 采用淀粉为絮凝剂对平均粒径为 $8\ \mu\text{m}$ 的赤铁矿纯矿物进行絮凝, 形成平均粒径 $36.17\ \mu\text{m}$ 、絮凝体密度 $2.89\ \text{g}/\text{cm}^3$ 、絮凝体孔隙率 49.12% 、分形维数为 1.90 的絮凝体。根据 Box-Behnken 实验设计原理, 采用响应曲面法建立 pH 值、捕收剂油酸钠用量、搅拌转速及三者之间交互作用对赤铁矿絮凝体回收率影响的多元回归方程, 对实验结果进行了 ANOVA 分析。在矿浆 pH 为 7.76 , 油酸钠用量为 $132.22\ \text{mg}/\text{L}$, 搅拌转速为 $1844\ \text{r}/\text{min}$, 此条件下模型预测絮凝体回收率达到 93.65% 。通过赤铁矿浮选条件探究, 得出其对絮凝体浮选的作用规律, 为指导实践生产应用提供理论支撑。

关键词: 赤铁矿; 絮凝体; 油酸钠; 浮选; 响应曲面法

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.03.004

中图分类号: TD91 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 03-0022-06

微细粒赤铁矿由于其成分复杂、嵌布粒度细、比表面能高等特殊的物理性质, 常规的选矿方法很难对其进行有效回收, 所以微细粒赤铁矿的分选利用一直是世界性技术难题^[1-2]。随着国内外选矿学者对该领域的不断深入研究及选矿工艺的不断发展, 絮凝分选工艺已逐渐成为高效回收微细粒矿物的方法之一^[3-4]。

絮凝体浮选过程中存在较多的影响浮选回收率的因素, 较佳的工艺条件难以确定。响应曲面法^[5-7]是一种结合数学和统计学的优化方法, 它采用回归法对实验进行设计, 并依据设计进行实验获得响应值, 将多因子实验中的因素与响应值进行拟合, 确定实验因素以及响应值两者之间的函数关系, 逐一对影响因素及交互作用进行评估, 进而可以通过分析确定较佳浮选行为条件, 因此针对复杂的絮凝体浮选工艺, 采用响应曲面法可

快速确定反应的较优条件。

1 原料与方法

1.1 实验材料

赤铁矿取自河北司家营螺旋溜槽精矿, 经过阶段磨矿 - 磁选 - 摇床分选后, 制成 TFe 品位 68.57% 、颗粒平均粒径 $8.00\ \mu\text{m}$ 的纯矿物样品。对赤铁矿纯矿物超声处理 $30\ \text{min}$, 搅拌 $5\ \text{min}$, 加入 $10\ \text{mL}$ 浓度为 0.1% 的淀粉絮凝剂, 控制转速在 $300\sim 400\ \text{r}/\text{min}$, 搅拌 $10\ \text{min}$, 制得的 $36\ \mu\text{m}$ 左右絮凝体留待备用。赤铁矿絮凝体和粒径测试采用 Image-Pro Plus(IPP) 图像处理装置, 分析数据见表 1。

表 1 赤铁矿絮凝体性质分析

Table 1 property analysis of hematite flocs

絮凝体粒径 $/\ \mu\text{m}$	絮凝体密度 $/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	絮凝体 孔隙率 $/\%$	絮凝体 分形维数	絮凝体强度 $/(\text{Pa}\cdot\text{mm}^2)$
36.17	2.89	49.12	1.90	1372.45

收稿日期: 2020-01-03; 改回日期: 2020-03-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51874135); 河北省自然科学基金资助项目 (E2018209085); 唐山市基础创新团队项目 (19130207C)

作者简介: 张晋霞 (1979-), 女, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事复杂难选矿分选理论及矿产资源综合利用方面的科研工作。

1.2 赤铁矿絮凝体浮选实验

用挂槽浮选机进行赤铁矿絮凝体浮选实验，调浆 2 min 加入适量油酸钠溶液，浮选刮泡 5 min。分别对泡沫产品和槽内产品进行烘干称重，计算絮凝体回收率。浮选流程见图 1。

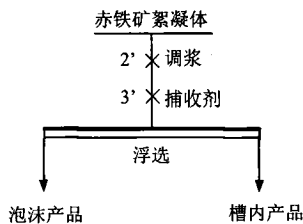


图1 絮凝体浮选流程
Fig.1 Flowchart of flocs flotation

1.3 响应曲面法优化赤铁矿絮凝体浮选行为

经探索的单因素条件实验表明，搅拌转速、矿浆 pH 值和捕收剂油酸钠用量是影响赤铁矿絮凝体回收率的三个主要影响因素，因此利用 Design Expert8.0 软件，根据 Box-Behnken 实验设计 (BBD) 原理，采用响应曲面法进行赤铁矿絮凝体浮选工艺条件优化。

2 结果与讨论

2.1 响应曲面模型建立

选用 pH 值 (X_1)、油酸钠用量 (X_2) 和搅拌转速 (X_3) 作为影响因素，凝体回收率 (Y) 作为响应值，进行三因素三水平 BBD 设计，实验因子编码及水平见表 2。

表2 响应曲面设计因素及水平
Table 2 Factors and levels of response surface design

变量和编码	编码	编码水平		
		-1	0	1
pH 值	X_1	7	8	9
油酸钠用量/(mg·L ⁻¹)	X_2	100	125	150
搅拌转速/(r·min ⁻¹)	X_3	1700	1800	1900

根据三因素三水平的中心组合 BBD 设计，响应曲面数学模型常采用二次式 (1) 表示。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 \quad (1)$$

2.2 模型方差分析

根据表 2 中的因素及水平值，Design-Expert 8.0 软件依据内部的计算方法而生成 17 组实验点，在各个实验条件下得到絮凝体浮选回收率实验值、预测值和误差见表 3。

表3 实验设计及结果
Table 3 Design and experimental results

编号	X_1	X_2	X_3	回收率/%		
				实验值	预测值	误差
1	8	100	1900	92.0	89.41	2.59
2	8	100	1700	78.3	74.29	4.01
3	9	100	1800	74.0	88.71	-14.71
4	8	150	1700	89.5	86.59	2.91
5	9	125	1700	75.5	86.47	-10.97
6	7	100	1800	89.5	74.60	14.90
7	8	150	1900	92.0	89.90	2.10
8	9	150	1800	86.5	84.53	1.97
9	7	125	1700	87.0	78.91	8.09
10	9	125	1900	84.0	90.31	-6.31
11	8	125	1800	92.0	91.19	0.81
12	7	150	1800	89.0	91.39	-2.39
13	8	125	1800	92.1	91.98	0.12
14	8	125	1800	92.0	91.98	0.02
15	8	125	1800	92.0	91.98	0.02
16	8	125	1800	92.0	91.98	0.02
17	7	125	1900	89.0	91.98	-2.98

由表 3 中设计的实验及实验结果可知，絮凝体回收率的响应范围为 74.0% ~ 92.1%。采用 Design-Expert 8.0 软件对表 2 数据进行多元二次回归响应曲面拟合，确定了絮凝体回收率的二次回归方程模型，具体如式 (2)。

$$Y = 91.98 - 4.31X_1 + 2.90X_2 + 3.34X_3 + 3.25X_1X_2 + 1.63X_1X_3 - 2.80X_2X_3 - 5.65X_1^2 - 1.58X_2^2 - 2.45X_3^2 \quad (2)$$

由回归方程模型 (2) 对絮凝体浮选回收率进行模型方差分析，在分析结果中，若 $P \leq 0.01$ 则其为高度显著项，若 $P \leq 0.05$ 则其为显著项。对于絮凝体回收率模型的方差分析结果见表 4。

表4 赤铁矿絮凝体回收率的模型方差分析
Table 4 Variance analysis of model of hematite flocs recovery

来源	平方和	自由度	均方差	F 值	P 值
模型	573.22	9	63.69	99.73	< 0.0001
X_1	148.78	1	148.78	232.96	< 0.0001
X_2	67.28	1	67.28	105.35	< 0.0001
X_3	89.11	1	89.11	139.53	< 0.0001
X_1X_2	42.25	1	42.25	66.16	< 0.0001
X_1X_3	10.56	1	10.56	16.54	0.0048
X_2X_3	31.36	1	31.36	49.10	0.0002

X_1^2	134.53	1	134.53	210.65	< 0.0001
X_2^2	10.48	1	10.48	16.41	0.0049
X_3^2	25.33	1	25.33	39.65	0.0004
残差	4.47	7	0.64		
失拟	4.42	3	1.47	122.85	0.0002
纯误差	0.048	4	0.012		
总离差	577.69	16			

由表 4 可知, 絮凝体回收率模型 (2) 的 F 值为 99.73; P 值 < 0.0001, 表明回归方程高度显著, 并且各个实验因子 (X_1 、 X_2 、 X_3) 对响应值 (Y) 之间呈非线性关系。

因素一次项 X_1 、 X_3 、, 二次项 X_1^2 、 X_3^2 , 交互项 X_1X_2 、 X_2X_3 影响高度显著, 其余项均不显著。就单因素而言, 根据 F 值越大因素影响越显著的原理, 各因素及因素间的交互作用对絮凝体回收率影响显著性依次为 $X_1 > X_1^2 > X_3 > X_1X_2 > X_2X_3 > X_3^2$ 。

2.3 模型可信度分析

Design-Expert 软件的 Diagnostics Tool 功能中, 可以根据实际值和预测值进行拟合得到实际值 - 预期值曲线图, 结果见图 2。

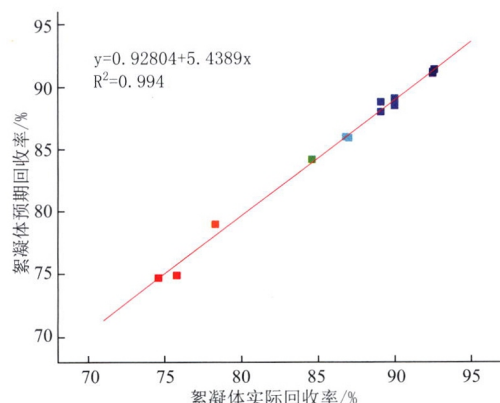


图 2 絮凝体回收率预期值和实际值对比

Fig.2 Comparison of expected and actual values of floc recovery

从图 2 中可看出, 赤铁矿絮凝体浮选回收率的实验值与预期值非常靠近, 絮凝体回收率回归方程的相关系数拟合值为 $R^2=0.994$, 拟合效果较好, 相关性比较强, 因此应用响应曲面法优化絮凝体的浮选条件是可行的。

残差是 Design Expert 软件预测值与实际值之间的误差, 残差蕴含了有关模型基本假设的重要信息, 如果回归模型正确的话, 可以将残差看作误差的观测值。

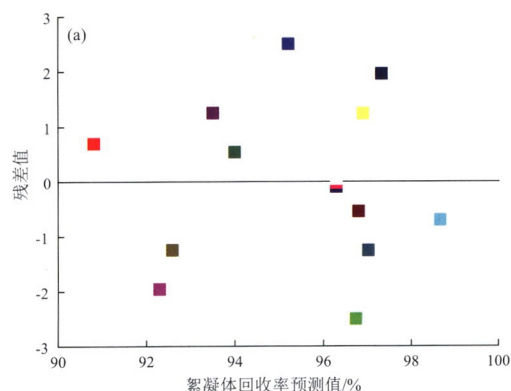


图 3 絮凝体浮选回收率残差分布

Fig.3 Floc recovery residual map

从图 3 可知, 实验点分布均衡, 接近一条直线, 残差基本满足正态分布, 模型的误差主要以系统误差为主, 且各实验点基本都落在控制线内, 表明实验过程处于稳定的受控状态, 模型的准确性较高。

2.4 因素间交互作用

利用 Model Graph 功能做出 pH 值、油酸钠用量和搅拌转速这三个因素的响应面和等高线, 结果见图 4~6。等高线的形状和曲面的曲率可用于判断因素间交互作用的显著性, 等高线形状为椭圆形或曲面曲率越大时, 因素之间的交互作用越明显, 而等高线圆形或者曲率较小时, 交互作用越不显著 [8]。

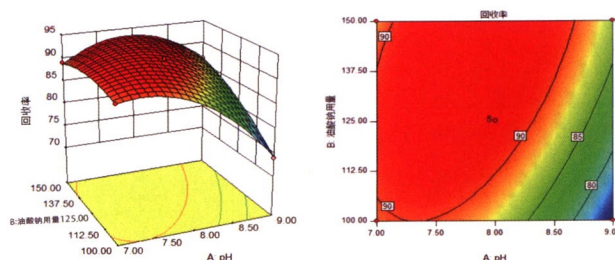


图 4 油酸钠用量和 pH 值交互作用响应面和等高线
Fig.4 Response surface and contour diagram of the interaction between sodium oleate dosage and pH

图4为油酸钠用量和pH值之间的交互作用对赤铁矿絮凝体回收率影响的三维响应面和等高线图。

由图4可知，油酸钠用量和pH值之间的交互作用对絮凝体的回收率的影响三维响应面坡度相对较陡，颜色变化明显，等高线的轮廓为椭圆形，颜色变化明显表明，说明油酸钠用量和pH值的交互作用对絮凝体回收率影响比较显著。在固定搅拌转速的条件下，絮凝体在pH值为6~10的范围内的可浮性较好，回收率最大值在弱碱性pH=8时取得，为91.30%，这是因为有离子-分子缔和物生成。当pH值大于8时，絮凝体回收率快速下降，这是因为在强碱的环境中氢氧根离子和油酸根离子之间存在竞争吸附，随着pH值的升高，絮凝体表面的活性位点逐渐被OH⁻所占据，而金属的氢氧化物是亲水的，降低絮凝体的可浮性^[9]。

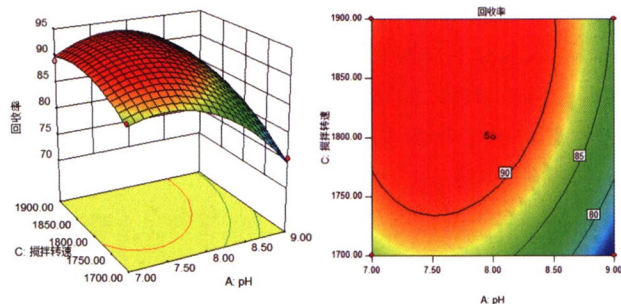


图5 搅拌转速和pH值交互作用响应面和等高线
Fig.5 Response surface and contour diagram of stirring speed and pH interaction

图5为搅拌转速和pH值之间的交互作用对赤铁矿絮凝体回收率影响的三维响应面和等高线图。在固定油酸钠用量为125 mg/L时，由图5得出的结论与图4相似，搅拌转速和pH值之间的交互作用对絮凝体的回收率的影响三维响应面坡度相对较陡，颜色变化明显，等高线的轮廓为椭圆形，颜色变化明显表明搅拌转速和pH值的交互作用对絮凝体回收率影响比较显著。矿浆pH值为8时，絮凝体回收率随着搅拌转速的增加而增加，当超过一定区域时，回收率保持在92.00%左右。这是因为当搅拌转速增加时，絮凝体得到充分搅拌，油团聚效果加强，增大了其与气泡碰撞概率^[10]，所以在搅拌转速升高时，絮凝体回收率也逐渐提高。

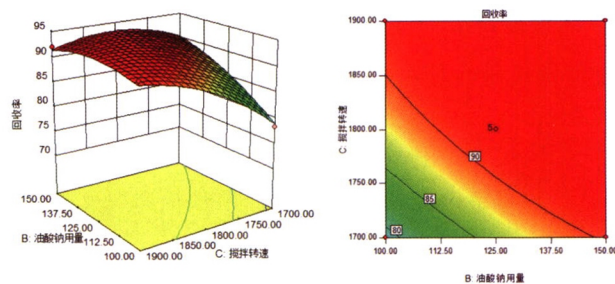


图6 油酸钠用量和搅拌转速交互作用响应面和等高线
Fig.6 The response surface and contour diagram of the interaction between the amount of sodium oleate and the stirring speed

图6为搅拌转速和油酸钠用量之间的交互作用对赤铁矿絮凝体回收率影响的三维响应面和等高线图。

由图6可知搅拌转速和油酸钠用量之间的交互作用对絮凝体的回收率的影响三维响应面坡度相对较陡，颜色变化明显，表明搅拌转速对絮凝体回收率影响较大。等高线的轮廓接近椭圆形，颜色变化明显表明，说明搅拌转速和油酸钠用量的交互作用对絮凝体回收率影响明显。固定pH值为8，在一定油酸钠用量条件下，搅拌转速的增加可以显著提升絮凝体回收率，这是因为搅拌转速的增加，增大了絮凝体和气泡碰撞的概率，从而提升絮凝体的浮选回收率。

2.5 较佳浸出工艺条件及模型验证

设定絮凝体回收率大于92.1%为较优条件。通过Design-Expert 8.0.6的Optimization功能板块^[7]进行优化分析，得到较佳浮选条件如下：pH值为7.76，油酸钠用量为132.22 mg/L，搅拌转速为1844 r/min。絮凝体回收率预测值达到93.65%。在上述条件下进行了实验验证，结果见表5。

表5 响应曲面法的验证结果

实验 编号	平方和 矿浆 pH	自由度 油酸钠用量 /(mg·L ⁻¹)	均方差 搅拌转速 /(r·min ⁻¹)	回收率 /%
1	7.76	132.22	1844	93.63
2	7.76	132.22	1844	93.54
3	7.76	132.22	1844	93.60

由表5可知，在较佳条件下絮凝体回收率分别为93.63%，93.54%，93.60%，平均值为93.59%。实验结果与预测较佳条件结果基本一致，说明采

用响应曲面法对微细粒赤铁矿絮凝体的浮选条件进行优化是合理可行的。

3 结 论

(1) 采用淀粉为絮凝剂对平均粒径为 $8\text{ }\mu\text{m}$ 的赤铁矿纯矿物进行絮凝, 形成平均粒径 $36.17\text{ }\mu\text{m}$ 、絮凝体密度 2.89 g/cm^3 、絮凝体孔隙率 49.12% 、分形维数为 1.90 的絮凝体。

(2) 应用 Design-Expert 8.0 软件和 BBD 响应曲面设计原理建立了絮凝体回收率对矿浆 pH 值、油酸钠用量和搅拌转速的多元二次回归方程; ANOVA 分析和论证表明各因素及交互作用对赤铁矿絮凝体浮选回收率影响显著性的顺序依次为 $X_1 > X_1^2 > X_3 > X_1X_2 > X_2X_3 > X_3^2$ 。

(3) Design-Expert 8.0 软件优化的絮凝体较优工艺条件为 pH 值为 7.76 , 油酸钠用量为 132.22 mg/L , 搅拌转速为 1844 r/min 。絮凝体回收率预测值达到 93.65% 。在较佳参数条件下进行了三次验证实验, 絮凝体平均回收率为 93.59% , 与预测值的相对误差为 0.06% , 偏差较小。实验结果与预测较佳条件结果基本一致, 说明采用响应曲面法对微细粒赤铁矿絮凝体的浮选条件进行优化是合理可行的。

参考文献:

[1] TADESSE B, ALBIJANIC B, MAKUEI F, et al. Recovery of Fine and Ultrafine Mineral Particles by Electroflotation-A Review[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2018:1-15.

[2] 牛福生, 张晋霞, 聂铁苗, 等. 宣龙式鲕状赤铁矿矿物学特征及分选技术[J]. 中国矿业, 2015, 24(6):105-109.

NIU F S, ZHANG J X, NIE Y M, et al. Mineralogical characteristics and separation technology of Xuanlong type oolitic hematite ore [J]. China Mining Journal, 2015, 24(6):105-109.

[3] 邹文杰, 曹亦俊, 孙春宝, 等. 煤泥选择性絮凝浮选中聚丙烯酰胺的作用机制[J]. 工程科学学报, 2016, 38(3):299-305.

ZOU W J, CAO Y J, SUN C B, et al. Mechanism of action of polyacrylamide in selective flocculation flotation of coal slime [J]. Journal of Engineering Science, 2016, 38(3):299-305.

[4] 张晓亮. 微细粒赤铁矿絮凝浮选行为及机理研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2016.

ZHANG X L. Study on flocculation flotation behavior and mechanism of micro-fine hematite [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2016.

[5] 文胜, 文衍宣, 廖政达. 响应曲面法优化木薯渣-硫酸浸取软锰矿工艺的研究[J]. 中国锰业, 2012, 30(1):9-14.

WEN S, WEN Y X, LIAO Z D. Optimization of leaching process of pyrolusite from cassava residue with sulfuric acid by response surface methodology [J]. China Manganese Industry, 2012, 30(1):9-14.

[6] Mehmet KUL, Kürşad Oğuz OSKAY, Mehmet ŞİMŞİR, Halit SÜBÜTAY, et al. Optimization of selective leaching of Zn from electric arc furnace steelmaking dust using response surface methodology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(8):2753-2762.

[7] M. Somasundaram, R. Saravanathamizhan, C. Ahmed Basha, et al. Recovery of copper from scrap printed circuit board: modelling and optimization using response surface methodology[J]. Powder Technology, 2016, 266(11):1-6.

[8] 马致远, 刘勇, 周吉奎, 等. 响应曲面法优化废催化剂中微波浸出钒的工艺[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(06):1308-1315.

MA Z Y, LIU Y, ZHOU J K, et al. Optimization of microwave leaching process of vanadium from waste catalyst by response surface methodology [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(06):1308-1315.

[9] 陈欣, 郑诗礼, 张海林, 等. 羟基氧化铬合成及其在铬酸盐溶液中的除钒应用[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(4):845-853.

CHEN X, ZHENG S L, ZHANG H L, et al. Synthesis of hydroxyl chromium oxide and its application in vanadium removal from chromate solution [J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28 (4) : 845-853.

[10] 邢耀文, 桂夏辉, 曹亦俊, 等. 颗粒气泡黏附科学-宏观尺度下颗粒气泡黏附研究进展及困境[J]. 煤炭学报, 2019, 44(2):582-587.

XING Y W, GUI X H, CAO Y J, et al. Science of particle bubble adhesion Progress and difficulties in research of particle bubble adhesion at macro scale [J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44 (2) : 582-587.

(下转至 38 页)

LI D L, ZHAO Y, MENG Y H, et al. Research on the application of a new type scale inhibitor on the flotation of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019 (5):52-55.

LI D L, ZHAO Y, MENG Y H, et al. Research on the application of a new type scale inhibitor on the flotation of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):52-55.

[50] 罗宿星, 陈华仕, 牟青松, 等. 黄铁矿的吸附性能研究现状及进展 [J]. 矿产综合利用, 2020(5): 26-33.

LUO S X, CHENG H S, MU Q S, et al. Research situation and

progress of adsorption properties of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020 (5):26-33.

LUO S X, CHEN H S, MU Q S, et al. Research situation and progress of adsorption properties of pyrite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):26-33.

[51] w·z·申 等. 亚硫酸钠存在时闪锌矿和黄铁矿的浮选 [J]. 国外金属矿选矿, 2003(11):21-25.

w·z·Shen. Flotation of sphalerite and pyrite in the presence of sodium sulfite[J]. Foreign metal ore beneficiation, 2003 (11):21-25.

ACTIVATION MECHANISM OF SELECTIVE FLOTATION OF SPHALERITE AND PYRITE BY COPPER

Zhao Qingping, Lan Zhuoyu, Tong Xiong

(State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan, China)

Abstract: The activation mechanisms of copper ions on the selective flotation of sphalerite and pyrite are reviewed in terms of surface chemistry and solution chemistry. The influence of copper ions concentration, activation time, pH value, surface charge, surface oxidation, pulp potential, etc on the activation of sphalerite and pyrite is discussed. The review is instructive to green and efficient separate flotation of sphalerite and pyrite in theory and technology.

Keywords: Sphalerite; Pyrite; Flotation; Activation

(上接 26 页)

Optimization of Flotation Behavior of Hematite Flocs in Sodium Oleate System Using Response Surface Methodology

Zhang Jinxia, Niu Fusheng

(College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: The graft copolymers with high selectivity were synthesized by using self-made starch and acrylamide as raw materials. The hematite pure minerals with an average particle size of 8 μm were flocculated to form a floc with an average particle size of 36.17 μm , floc density of 2.89 g/cm^3 , floc porosity of 49.12% and fractal dimension of 1.90. According to the design principle of Box-Behnken, Response Surface Methodology was adopted to establish the multiple regression equation, which indicated the effect of pH, sodium oleate dosage, stirring speed and the interactions between the three on the hematite floc recovery. In addition, the test results were analyzed and demonstrated by ANOVA. Under the conditions that the slurry pH is 7.76, the amount of sodium oleate is 132.22 mg/L , and the stirring speed is 1844 r/min , the model predicts that the floc recovery rate will reach 93.65%. By exploring the flotation conditions of hematite, the law of its effect on floc flotation is obtained, which provides theoretical support for guiding practical production applications.

Keywords: Hematite; Floc; Sodium oleate; Flotation; Response surface methodology