

油酸钠体系下浮选泡沫稳定性研究^{*}

郭贞强^{1,2}, 张芹^{1,2}, 朱应贤^{1,2}, 郭彦伯^{1,2}, 李炼^{1,2}

(1. 武汉科技大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:为解决正浮选赤铁矿精矿泡沫过于稳定的问题,从油酸钠的浓度、溶液的温度和 pH 值以及细粒赤铁矿的粒级、浓度方面对泡沫稳定进行了研究。结果表明:油酸钠浓度对泡沫稳定性有显著影响,随着油酸钠浓度的增加,泡沫稳定性先增强后减弱最后基本保持不变,浓度为 1×10^{-3} mol/L 时泡沫稳定性最强;油酸钠在低浓度条件下,温度对泡沫稳定性有一定影响;在高浓度条件下,温度对泡沫的稳定性无显著影响;油酸钠在低浓度条件下,pH 值为 6~8 时,泡沫稳定性最强,油酸钠在高浓度条件下,pH 值为 4~6 时,泡沫稳定性最强;三相泡沫的稳定性与细粒赤铁矿的粒级和浓度有关,在细粒级和高浓度条件下,泡沫的稳定性很强。

关键词:油酸钠;泡沫稳定性;细粒赤铁矿

中图分类号:TD923⁺.7 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2019)04-0131-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.032

Study on the Stability of Flotation Foam in Sodium Oleate System

GUO Zhenqiang^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}, ZHU Yingxian^{1,2}, GUO Yanbo^{1,2}, LI Lian^{1,2}

(1. College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to solve the problem of over-stable foam in the hematite concentrate of direct flotation, foam stability was investigated from the aspects of sodium oleate concentration, solution temperature, pH value, and the grain size and concentration of fine hematite concentrate. The results showed that the concentration of sodium oleate had a significant impact on foam stability. With the increase of sodium oleate concentration, foam stability increased firstly, then decreased, and finally remained basically unchanged. The most stable foam appeared when the concentration was 1×10^{-3} mol/L. Under the condition of low concentration of sodium oleate, the temperature had a certain effect on foam stability. At high concentration, temperature had no significant effect on foam stability. In the condition of low sodium oleate concentration, the foam stability was the strongest with the pH value of 6~8. In the condition of high sodium oleate concentration, the foam stability was the strongest with the pH value of 4~6. The stability of three-phase foam was related to the grain size and the concentration of fine hematite concentrate. Under the condition of fine grain size and high concentration, the stability of foam was strong.

Key words: sodium oleate; foaming stability; fine hematite concentrate

* 收稿日期:2018-11-16

基金项目:国家自然科学基金面上项目(50974099)

作者简介:郭贞强(1994-),男,硕士研究生,从事赤铁矿正浮选消泡研究,E-mail:1041789665@qq.com。

通信作者:张芹(1966-),女,教授,硕士研究生导师,从事矿物加工理论和工艺研究,E-mail:zq81219074@163.com。

泡沫浮选作为常用的选矿手段之一,在有色金属选矿方面得到了广泛的应用。对于赤铁矿的正浮选,通常会选择脂肪酸类阴离子捕收剂,常用的有油酸及其盐、氧化石蜡皂、妥尔油等。在正浮选的过程中,精矿泡沫往往会发黏,过于稳定,短时间内泡沫难以破裂,从而影响后续工艺过程。由此也增加了矿浆的运输、过滤等设备的能耗,及浓缩阶段有用矿物的损失,且溢流泡沫也会对环境造成很大的污染^[1]。

相关文献^[2-3]指出,泡沫的稳定性是指泡沫产生后的持久性以及受到外界冲击之后的自我修复能力。泡沫的稳定性主要取决于液膜的排液快慢、气体通过液膜的扩散速度以及液膜的强度。影响泡沫的稳定性因素有很多^[4-7],Langevin 研究了不同种类的表面活性剂之间协同作用,指出某些阴离子和阳离子的协同作用能大大降低溶液的表面张力,从而增强泡沫的稳定性;Pandy 等研究了表面活性剂反离子对泡沫的稳定性,指出不同反离子对泡沫稳定性有不同的影响;孙烜等研究了温度和发泡剂浓度与泡沫稳定性的关系,指出温度能通过影响表面活性剂的发泡力,泡沫破灭的方式来影响泡沫的稳定性,同时,发泡剂浓度在一定程度上也能影响泡沫的稳定性;张群等研究了 pH 值与油酸发泡性能之间的关系,指出 pH 值可以通过影响油酸的水解和电离来影响油酸的作用进而改变泡沫的稳定性。

两相泡沫的形成与稳定是浮选得以进行的关键因素,不稳定的两相泡沫会使已浮出的目的矿物在自身重力的作用下或在搅拌、刮泡的过程中落入尾矿中,降低浮选速度,影响浮选品位和回收率。本试验主要通过对油酸钠体系下两相泡沫的稳定性研究,寻找出两相泡沫稳定性的规律。同时,要解决油酸钠正浮选赤铁矿得到的精矿泡沫过于稳定的问题,就必须探明在油酸钠体系下,赤铁矿与三相泡沫稳定性之间所存在的关系。因此,为解决实际生产中正浮选赤铁矿存在的精矿泡沫过于稳定的问题,在稳定的两相泡沫产生条件下,从赤铁精矿的浓度、粒级这两个方面对三相泡沫的稳定性进行了研究,以为后续解决消泡的问题提供方向。

1 试样与药剂

1.1 试样

试样由武钢工业港提供的巴西某赤铁精矿,密

度为 4.19 g/cm³,TFe 品位为 64.62%,SiO₂、Al₂O₃ 及 CaO 等杂质含量为 6.59%,同时,含有微量的有害杂质元素 S 和 P。通过虹吸法测得的试样粒级分布见表 1 所示。

表 1 试样粒度分布结果

Table 1 Grain size distribution of the sample

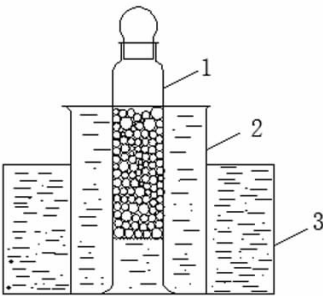
粒级/ μm	+74	74~38	38~15	15~10	10~5	-5
产率/%	4.29	12.52	23.81	16.47	18.92	23.99

1.2 试验药剂

试验时所采用的油酸钠($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$)为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产,配制浓度为 0.1 mol/L 的溶液;pH 值调整剂为 NaOH、 H_2SO_4 ,均为分析纯试剂,NaOH 由天津市天力化学试剂有限公司生产, H_2SO_4 由信阳市化学试剂厂生产,均配制成 1 mol/L 的溶液使用。

2 试验方法

试验采用震荡法^[8],即在密闭的容器中加入待测试液,以相同的摇晃速度、方向和摇晃次数进行震荡以产生泡沫。试验时取一定浓度的油酸钠药剂置于 100 mL 烧杯中,加去离子水定容至 100 mL,以 1 803 r/min 的转速搅拌溶液 1 min,使油酸钠在水中充分溶解,然后将溶液移至 250 mL 沉降瓶内,再来回摇晃沉降瓶相同的次数以产生泡沫。通过试验测得当摇晃次数为 26 次时,相同油酸钠浓度下产生的高度最高,摇晃次数太少时,震荡不充分,泡沫高度低;摇晃次数多于 26 次时,泡沫高度基本不变或有所下降。测量此时泡沫的高度,并将沉降瓶置于恒温水浴锅内,观察且记录泡沫高度变化。试验通过比较半衰期 $t_{1/2}$ (min),用来衡量泡沫的稳定性强弱,并规定半衰期 $t_{1/2}$ (min) 为泡沫高度衰减一半时所需的时间。



1—沉降瓶;2—2 000 mL 烧杯;3—恒温水浴锅
图 1 泡沫稳定性测试试验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of foam stability test device

在测定赤铁精矿不同粒级及不同矿浆浓度对泡沫稳定性的影响时,通过虹吸法制备出4种不同的粒级精矿,分别为+74、-74+38、38+15、-15 μm 。取不同质量的赤铁精矿置于100 mL烧杯中配制成不同浓度的矿浆,用同样的方法产生泡沫并测定泡沫的半衰期 $t_{1/2}$ 。试验装置见图1。

3 试验结果及讨论

3.1 油酸钠不同浓度对泡沫稳定性的影响

在自然 pH 值及温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,进行了油酸钠不同浓度试验,试验结果见图2。

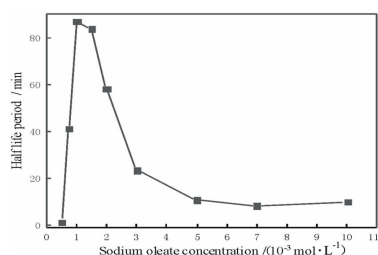


图2 油酸钠浓度对泡沫稳定性的影响

Fig.2 Effect of sodium oleate concentration on foam stability

由图2可知,随着油酸钠浓度的增加,泡沫的稳定性先增强后减弱并趋于不变,且在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时泡沫的稳定性最强。这主要是当油酸钠浓度小于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着油酸钠浓度的增加,溶液的表面张力逐渐降低,低的表面张力使得相邻泡沫之间的压差减小,导致气体不容易从液膜扩散^[9]。同时,随着浓度的增加,油酸钠在液膜表面富集,形成致密的表面膜,使得邻近的液膜排液受阻,泡沫的稳定性增强。当油酸钠浓度大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着油酸钠浓度的进一步增加,使得泡沫中油酸根离子含量过高,含液量减少,“刚性”^[10-11]增强,稳定性反而减弱。

3.2 油酸钠不同浓度时温度对泡沫稳定性的影响

温度主要从改变表面活性剂的溶解度以及泡沫破灭的方式来影响泡沫的稳定性^[6]。在自然 pH 值条件下,考察了在不同油酸钠浓度时,温度对泡沫稳定性的影响,试验结果见图3。

由图3可知,油酸钠浓度小于 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着温度的升高,泡沫的稳定性逐渐减弱。这主要是温度越高,泡沫之间的黏度越低,泡沫的排液速

度加快,稳定性减弱。当油酸钠浓度为 $2 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着温度的升高,泡沫的稳定性

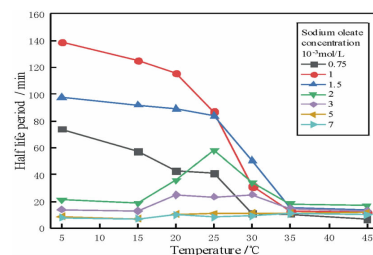


图3 不同油酸钠浓度下温度对泡沫稳定性的影响

Fig.3 Effect of temperature on foam stability with different concentration of sodium oleate

先增强后减弱,这可能是由于低温体系下油酸钠难溶于水,使得产生的泡沫中油酸根离子含量过高且泡沫小而丰富,泡沫的“刚性”增强,稳定性变差。当温度升高时,油酸钠能很好的溶于水,泡沫中油酸根离子含量降低,稳定性有所增强,而温度继续增加至 45 $^{\circ}\text{C}$ 时,泡沫的排液速度加快,稳定性将会减弱。当油酸钠浓度为 $5 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,泡沫的“刚性”很强,温度对泡沫稳定性的影响相比较弱,因此,泡沫的稳定性基本不随温度的升高而变化,且稳定性相对较弱。

3.3 油酸钠不同浓度时 pH 值对泡沫稳定性的影响

油酸钠作为一种阴离子捕收剂,作用效果受 pH 值的影响较大^[7]。为此,在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,探究了在不同油酸钠浓度时,pH 值对泡沫稳定性的影响,试验结果见图4。

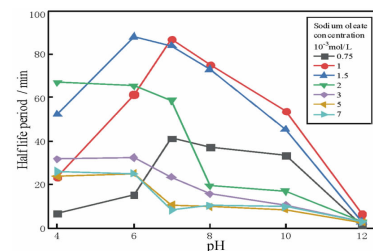


图4 不同油酸钠浓度下 pH 值对泡沫稳定性的影响

Fig.4 Effect of pH value on foam stability with different concentration of sodium oleate

由图4可知,油酸钠的浓度低于 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着溶液碱性的增强,泡沫的稳定性先增强后减弱,在 pH 值为 6~8 时,泡沫最稳定。当油酸钠浓度高于 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,随着溶液碱性的增强,泡沫稳定性先基本不变后减弱,在 pH 值为

4~6 时,泡沫稳定性最强。这可能是油酸钠在溶液中存在解离和缔合平衡^[12],油酸钠在低浓度条件下,随着 pH 值的升高,溶液中含有的油酸根离子及其二聚物增加,具有高表面活性的分子离子络合物先增加后减少,导致泡沫的稳定性先增强后减弱。油酸钠在高浓度条件下,溶液中含有大量的油酸根离子及其二聚物,随着 pH 值的升高,油酸根离子及其二聚物含量将进一步增加,这会导致在泡沫的界面上极性头之间的排斥变得更显著,分子离子络合物的影响将会降低,泡沫液膜强度下降,稳定性大大减弱。强酸或强碱条件使得这种现象更突出,泡沫表现的极不稳定。

3.4 不同粒级的细粒赤铁精矿在不同矿浆浓度下对泡沫稳定性的影响

固体颗粒作为三相泡沫中的固相,其粒径大小和矿浆浓度对泡沫的稳定性均有一定的影响。为说明这种影响,对不同粒级的细粒赤铁精矿及不同矿浆浓度条件下进行了三相泡沫稳定性探究试验。试验时将赤铁精矿分为 +74、74+38、-38+15、-15 μm 四种不同的粒级,试验在油酸钠浓度为 1×10^{-3} mol/L,矿浆 pH 值和温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行,试验结果见图 5。

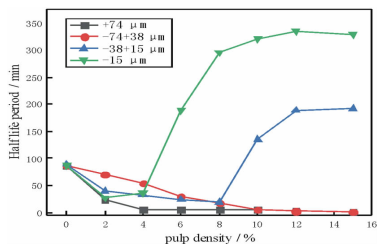


图5 不同粒级的赤铁精矿在不同矿浆浓度下对泡沫稳定性的影响

Fig. 5 Effect of different concentration of hematite on foam stability under different grain size

由图 5 可知,在加入 +38 μm 的赤铁精矿后,所产生的泡沫随矿浆浓度的增加稳定性大大减弱。这可能是由于粒度大的赤铁精矿比表面积小,吸附的油酸根离子较少;同时,所形成的三相泡沫受重力的作用明显,使得泡沫在大颗粒赤铁矿的重力作用下更容易破裂。在加入 -38 μm 的细粒赤铁精矿后,所产生的泡沫随矿浆浓度的增加稳定性先减弱后大大增强,且粒级越细,泡沫稳定性越容易达到最大值,稳定性也越强。这可能是由于细粒级赤铁精矿具有更大的比表面积,吸附的油酸根离子多,因而能

较稳定的附着在气泡上,并在泡沫表面形成如图 6 所示的“砖墙”结构^[13]。随着泡沫表面吸附的细粒级赤铁精矿的增加,泡沫上附着的精矿将更加密集,这类“砖墙”结构增加了液膜的厚度,能很好地阻碍气体透过液膜扩散以及泡沫的排液过程,因而大大提高泡沫的稳定性。

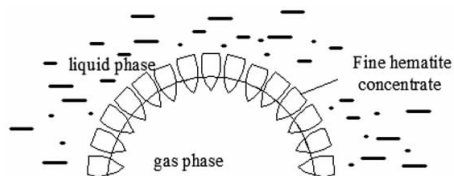


图6 三相泡沫所形成的“砖墙”结构

Fig. 6 “brick wall” structure formed by three-phase foam

4 结论

(1) 油酸钠的浓度对泡沫稳定性有显著影响,随着油酸钠浓度的增加,泡沫稳定性先增强后减弱最后基本不变,在 1×10^{-3} mol/L 时出现最大值。

(2) 油酸钠在低浓度条件下,温度对泡沫稳定性有一定的影响,低温时泡沫稳定性增强,高温时泡沫稳定性减弱,温度过高泡沫稳定性急剧下降。油酸钠在高浓度条件下,温度对泡沫稳定性影响不大。

(3) 油酸钠在低浓度条件下,pH 值为 6~8 时,泡沫稳定性最强,弱酸或弱碱性都会降低泡沫的稳定性;油酸钠在高浓度条件下,pH 值为 4~6 时,泡沫稳定性最强,随着 pH 值的增加,泡沫的稳定性减弱;强酸或强碱条件下泡沫极不稳定。

(4) 三相泡沫的稳定性与赤铁精矿的粒级和浓度有关。在 -74+38 μm 时,泡沫的稳定性随赤铁精矿浓度的增加而逐渐减弱,在 -38 μm 粒级时,泡沫稳定性随着细粒赤铁精矿浓度的增加先减弱后急剧增强并趋于不变。

而正浮选赤铁矿获得的精矿泡沫中微细粒含量高,泡沫的稳定性强。因此,在保证精矿品位和回收率的前提下,可以适当地改变矿浆的 pH 值、药剂的用量及浮选矿物的粒度组成等来降低精矿泡沫的稳定性。同时,为了能快速消泡,有必要对精矿泡沫稳定性进行进一步的研究。

参考文献:

- [1] 冯其明,穆泉,张国范. 浮选生产过程中的泡沫及消泡技术 (下转第 139 页)

矿再磨再浮选,最终获得了 Cu 品位 13.66%、回收率 73.95% 的精矿和 Cu 品位 1.71%、回收率 11.43% 的扫选精矿,二者 Cu 总收率 85.38%,Cu 品位 7.50%。

(3)DKY 捕收剂有很好的选择性,低毒环保,可大幅降低石灰用量,与抑制剂 JSSK 协同使用,在低碱度条件下即能得到较好的选铜效果,避免高碱度作业带来的后续处理困难,经济环保,提高了资源利用率。

参考文献:

[1] 朱一民,周玉才,李天霞,等. 某高硫难选铜矿的选矿试验研

究[J]. 矿产综合利用,2014(5):22-25.
[2] 祁忠旭. 高硫难选铜矿石的浮选研究[D]. 长沙:中南大学,2010.
[3] 翁存建,马鹏飞,王鹏程,等. 我国铜硫矿选矿技术研究进展[J]. 有色金属科学与工程,2014(5):117-122.
[4] 刘文胜. 铜山高硫铜矿石选铜新药剂试验研究[C]//现代矿业杂志社. 中国矿业科技文汇—2013. 南京:冶金工业出版社,2013:303-304.
[5] 张辉,刘全军,袁华玮,等. 某含泥高硫混合铜矿选矿试验研究[J]. 矿冶,2016(2):28-30,43.
[6] 刘广义,戴塔根,钟宏,等. Mac-10 捕收剂优先浮选高硫含铜矿石新工艺[J]. 有色金属工程,2003(3):87-89.
[7] 吴熙群,李必成,杨菊,等. 高效选择性捕收剂 AP 的应用[J]. 有色金属(选矿部分),2002(2):36-40.

引用格式:张新海,李勇,马荣锴,等. 某整合捕收剂协同有机盐抑制剂浮选国外某高硫铜矿[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):135-139.
ZHANG Xinhai, LI Yong, MA Rongkai, et al. Experimental study on flotation of a foreign high sulfur copper mine by a chelating collector cooperate with an organic salt inhibitor[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):135-139.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net> E-mail: kebh@chinajournal.net.cn

(上接第 134 页)

[J]. 矿产保护与利用,2005(4):31-35.
[2] 刘祖鹏,李兆敏,郑炜博,等. 多相泡沫体系稳定性研究[J]. 石油化工高等学校学报,2012,25(4):42-46.
[3] 王其伟,周国华,李向良,等. 泡沫稳定性改进剂研究[J]. 大庆石油地质与开发,2003(3):80-81,94.
[4] Pandey S, Bagwe R P, Shah D O. Effect of counterions on surface and foaming properties of dodecyl sulfate[J]. J. colloid interface sci, 2003(267):160-166.
[5] Langevin D. Polyelectrolyte and surfactant mixed solutions: Behavior at surfaces and in thin films[J]. Adv. colloid interface sci, 2001(89-90):467-84.
[6] 孙恒,苏宇峰,魏博磊,等. 温度和浓度对发泡剂表面张力和泡沫稳定性的影响[J]. 墙材革新与建筑节能,2016(9):28-32.
[7] 张群,董俊杰,经淑惠,等. pH 值对油酸发泡性能影响的研究[J]. 济南大学学报(自然科学版),2006(1):31-34.
[8] 陈洋,张行荣,尚衍波,等. 起泡剂性能测试方法及影响泡沫稳定性的因素[J]. 中国矿业,2014,23(S2):230-234.
[9] 唐金库. 泡沫稳定性影响因素及性能评价技术综述[J]. 舰船防化,2008(4):1-8.
[10] 王琦,习海玲,左言军. 泡沫性能评价方法及稳定性影响因素综述[J]. 化学工业与工程技术,2007(2):25-30.
[11] Barbican N, Hadler K, Medina E V, et al. The froth stability column: linking froth stability and flotation performance[J]. Minerals engineering, 2005(18):317-324.
[12] 王学文,刘润哲,张晖,等. 油酸钠溶液表面张力和溶液组成的关系研究[J]. 化工矿物与加工,2017,43(5):16-17,56.
[13] 穆泉. 三相泡沫稳定性与消泡研究[D]. 长沙:中南大学,2005.

引用格式:郭贞强,张芹,朱应贤,等. 油酸钠体系下浮选泡沫稳定性研究[J]. 矿产保护与利用,2019,39(4):131-134,139.
GUO Zhenqiang, ZHANG Qin, ZHU Yingxian, et al. Study on the stability of flotation foam in sodium oleate system[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(4):131-134,139.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net> E-mail: kebh@chinajournal.net.cn