

# 四种阳离子捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为的影响

周永锋<sup>1</sup>, 罗溪梅<sup>1,2\*</sup>, 宋水祥<sup>1</sup>, 林起镗<sup>1</sup>

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;  
2. 矿物加工科学与技术国家重点试验室, 北京 100160

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.1; TD951.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0056-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.008

**摘要** 以赤铁矿和石英为试验原料, 探究了十二胺、十二烷基三甲基氯化铵、GE-609 与 N-十二烷基乙二胺四种阳离子捕收剂对两种矿物浮选行为的影响。结果表明, 四种阳离子捕收剂对石英和赤铁矿均有一定的捕收作用, 且对石英的捕收能力均强于赤铁矿; 在四种捕收剂体系中, 淀粉对赤铁矿均有明显的抑制作用, 对于石英, 淀粉除在 N-十二烷基乙二胺体系中对石英一定抑制作用外, 在其他三种捕收剂体系中淀粉对石英浮选影响较小。混合矿浮选试验表明, 与十二胺和 N-十二烷基乙二胺相比, 十二烷基三甲基氯化铵和 GE-609 作为捕收剂时, 精矿 Fe 品位和 Fe 回收率指标相对较优, 与单矿物浮选结果一致。

**关键词** 阳离子捕收剂; 赤铁矿; 石英; 浮选; 淀粉

## 引言

我国铁矿石具有品位低、矿石组成复杂、嵌布粒度细、开发利用难度大的特点<sup>[1]</sup>, 导致国内铁矿石供给不足。随着我国国民经济的快速增长, 对钢材的需求量持续增加, 大量依赖进口<sup>[2]</sup>, 制约我国经济发展。因此, 对于具有“贫、细、杂”铁矿石的开发与利用, 对解决我国铁资源供给问题、保证钢铁产业稳步发展具有重要意义。

反浮选是提高铁精矿品位的重要手段, 主要包括阴离子反浮选和阳离子反浮选<sup>[3-5]</sup>。目前阴离子反浮选在我国应用比较普遍, 但具有药剂制度复杂, 药剂费用高, 需加温浮选, 较高的矿浆 pH 会对设备产生腐蚀影响等缺点。而阳离子反浮选具有使用时无需加热、药剂制度简单的特点, 且兼具一定的起泡能力, 受到越来越多的学者广泛关注<sup>[6-7]</sup>。本文在前人研究工作的基础上, 采用四种碳链相似但功能团不同的四种代表性捕收剂(伯胺类、多胺类、季铵盐类、酰胺类阳离子捕收剂): 十二胺、N-十二烷基乙二胺、十二烷基三甲基氯化铵以及 GE-609(武汉理工大学研发的耐低温阳离子捕收剂<sup>[8-9]</sup>), 探究了捕收剂种类及其用量、pH

值、抑制剂对赤铁矿和石英浮选行为的影响, 为进一步研究赤铁矿反浮选捕收剂提供一定的参考。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

本论文浮选试验所采用的纯矿物为赤铁矿和石英。赤铁矿产自湖北大冶, 石英产自广西贺州。纯矿物的制备方法为: 人工选取块矿, 经过铁锤砸碎、分拣、研磨后, 用 150 目标准筛进行筛分, 筛下产物经过摇床、磁滚筒和高梯度磁选获得的产品, 再经筛分取 -106 + 45 μm 粒级的赤铁矿和石英作为试验原料。其中赤铁矿纯度为 98.86%, 石英纯度为 99.78%, 满足纯矿物要求。

### 1.2 试验所用药剂

本试验选用的阳离子捕收剂种类及性质如表 1 所示, 其中除十二烷基三甲基氯化铵采用直接水溶的方式外, 其余各药剂均选用等摩尔的醋酸助溶。调整 pH 所采用的试剂为盐酸(HCl、化学纯)和氢氧化钠(NaOH、化学纯)。

收稿日期: 2020-02-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51964025; 51604130); 矿物加工科学与技术国家重点试验室开放基金资助项目(BGRIMM-KJSKL-2019-05); 云南省应用基础研究基金项目(2017FD095)

作者简介: 罗溪梅(1986-), 女, 四川绵阳人, 工学博士, 副教授, 研究方向: 浮选理论与工艺, Email: 85128225@163.com。

表 1 试验所用捕收剂种类及性质

Table 1 Kinds and properties of the collector used in the test

Reagent	Species	Molecular formula	Relative molecular mass
Dodecyl amine	Primary amine	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> N	185.35
Dodecyl trimethyl ammonium chloride	Quaternary ammonium salt	C <sub>15</sub> H <sub>34</sub> ClN	263.89
GE-609	Ether diamine	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> ON <sub>2</sub>	216
N-Laurel ethanediamine	Polyamine	C <sub>14</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub>	228

### 1.3 试验方法

单矿物浮选试验在主轴转速 1 500 r/min、40mL 的 XFG II 型的挂槽式浮选机中进行,试验温度为室温,每次称取 2.0 g 矿样放入浮选槽中,加入 25 mL 去离子水,调浆 1 min,然后用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值 2 min,加入抑制剂作用 2 min,捕收剂作用 2 min,刮泡 3 min,浮选完成后将所得的精矿产品和尾矿产品烘干、称重、计算回收率。浮选试验流程如图 1 所示。

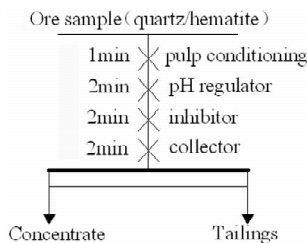


图 1 浮选流程图

Fig. 1 Flowsheet of the flotation

## 2 结果与讨论

### 2.1 阳离子捕收剂用量试验

在自然 pH 值条件下,四种阳离子捕收剂的用量对石英和赤铁矿的回收率影响结果如图 2 ~ 图 5 所示。可以看出,十二胺、十二烷基三甲基氯化铵、GE-609 以及 N-十二烷基乙二胺四种捕收剂均对石英和赤铁

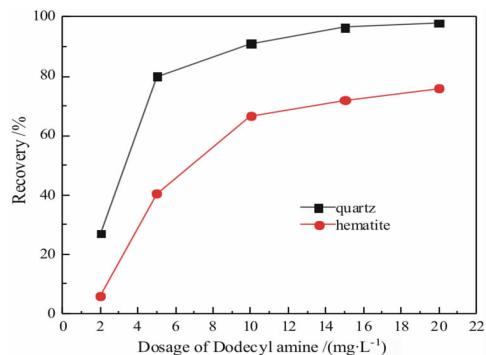


图 2 十二胺用量对石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 2 Effect of the dodecyl amine dosage on the recovery of quartz and hematite

矿具有捕收能力,且对石英的捕收能力均强于赤铁矿。还可以看出,随捕收剂用量的不断增大,石英和赤铁矿

的浮选回收率均不断升高。十二胺、十二烷基三甲基氯化铵、GE-609 三种捕收剂对石英的捕收能力相差不大,在用量为 10 mg/L 时,回收率达到 90% 左右。N-十二烷基乙二胺对石英的捕收能力则相对较弱,当捕收剂用量超过 20 mg/L 时,石英的回收率才能达到 93.5%。

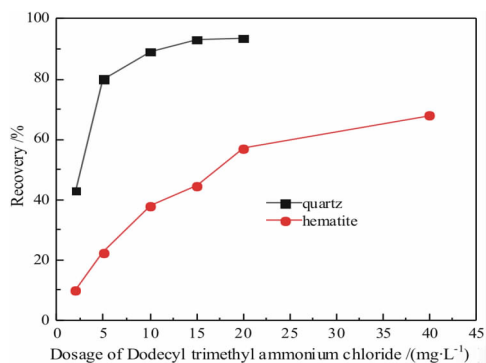


图 3 十二烷基三甲基氯化铵用量对石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 3 Effect of the dodecyl trimethyl ammonium chloride dosage on the recovery of quartz and hematite

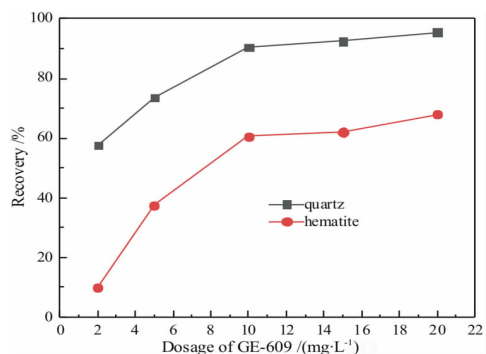


图 4 GE-609 用量对石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 4 Effect of the GE-609 dosage on the recovery of quartz and hematite

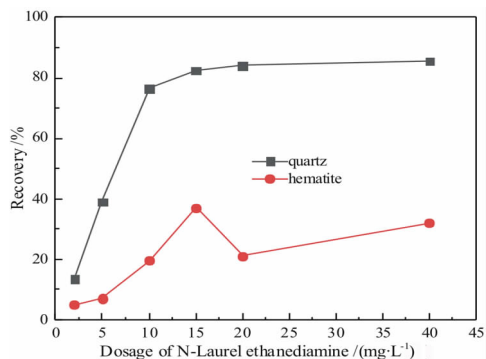


图 5 N-十二烷基乙二胺用量对石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 5 Effect of the N-Laurel ethanediamine dosage on the recovery of quartz and hematite

### 2.2 pH 试验

为了研究 pH 值对阳离子捕收剂浮选效果的影响,在捕收剂用量试验的基础上,固定十二胺、十二烷

基三甲基氯化铵和 GE - 609 三种捕收剂用量为 5mg/L, N - 十二烷基乙二胺用量为 10 mg/L, 研究了不同 pH 值下阳离子捕收剂对石英和赤铁矿的捕收效果。pH 值对四种阳离子捕收剂浮选石英和赤铁矿的影响结果如图 6 ~ 图 9 所示。

在十二胺浮选体系中, pH 值对石英和赤铁矿的回收率影响如图 6 所示。可知, 随 pH 值的升高, 石英和赤铁矿的回收率均呈现出先增加后降低的趋势。对石英而言, 在强酸和强碱性条件下的回收率较低, 在 pH = 7 左右时回收率达到最高, 为 83.0%。对于赤铁矿而言, 当 pH 值为 9 左右时, 浮选回收率达到最大值, 但仍处于较低的水平。

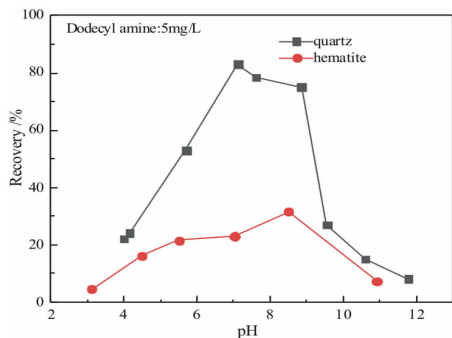


图 6 pH 值对十二胺浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响  
Fig. 6 Effect of pH value on the recovery of quartz and hematite with the collector of dodecyl amine

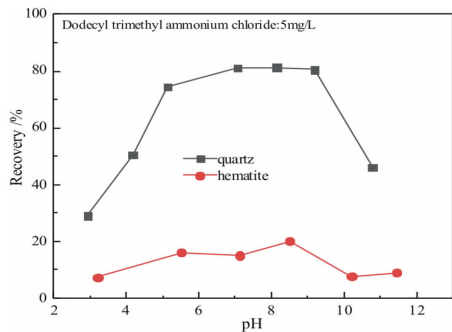


图 7 pH 值对十二烷基三甲基氯化铵浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响  
Fig. 7 Effect of pH value on the recovery of quartz and hematite with the collector of dodecyl trimethyl ammonium chloride

在十二烷基三甲基氯化铵浮选体系中, pH 值对石英和赤铁矿的回收率影响如图 7 所示。可知, 随 pH 值的升高, 石英和赤铁矿的回收率基本呈现出先增加后降低的趋势。在整个浮选 pH 范围里, 石英的可浮性均强于赤铁矿。当 pH 值在 5 ~ 9 之间, 石英回收率相对较高。对于赤铁矿, 当 pH 为 8.6 时, 回收率相对较高, 但仍处于较低的水平。

在 GE - 609 浮选体系中, pH 值对石英和赤铁矿的回收率影响如图 8 所示。可知, 随 pH 值的升高, 石英

和赤铁矿的回收率基本呈现出先增加后降低的趋势。在 pH 值为 4 ~ 7 的范围内, 石英的回收率逐渐升高, 当 pH = 6.92 时, 石英回收率达到了最高值 74.5%。赤铁矿的回收率在 pH = 8.41 时达到峰值 32.5%。在强酸条件下的泡沫较为丰富, 但矿化泡沫少、浮选效果较差, 赤铁矿的回收率均低于 40.0%。

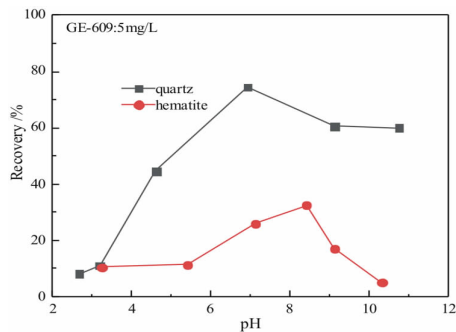


图 8 pH 值对 GE - 609 浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响  
Fig. 8 Effect of pH value on the recovery of quartz and hematite with the collector of GE - 609

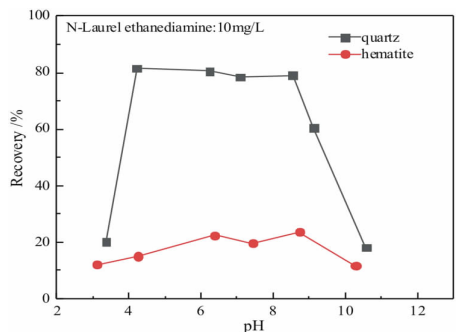


图 9 pH 值对 N - 十二烷基乙二胺浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响  
Fig. 9 Effect of pH value on the recovery of quartz and hematite with the collector of N - Laurel ethanediamine

在 N - 十二烷基乙二胺浮选体系中, pH 值对石英和赤铁矿的回收率影响如图 9 所示。可知, 随 pH 值的升高, 石英和赤铁矿的回收率基本呈现出先增加后降低的趋势。石英在 pH 值为 4 ~ 9 范围内可浮性较好, 回收率可以维持在 78.0% 以上, 但随 pH 值进一步升高, 回收率开始下降。N - 十二烷基乙二胺对赤铁矿捕收效果较差, pH 值在 3 ~ 10 范围内, 回收率基本不超过 30.0%。

总体来看, 在四种阳离子捕收剂浮选体系中, pH 对石英和赤铁矿的浮选有很大的影响, 在中性至弱碱性条件下, 石英的浮选效果较好, 赤铁矿则在弱碱性条件下回收率相对较高。

### 2.3 抑制剂用量试验

淀粉是赤铁矿反浮选的典型抑制剂<sup>[11]</sup>, 在铁矿石

的反浮选生产实践中得到了广泛的应用<sup>[12-13]</sup>。由于淀粉能够直接与赤铁矿表面上的铁键合而吸附,本身又存在亲水性的官能团,从而能够在赤铁矿表面形成一层亲水层,使得赤铁矿的回收率下降。

在前期试验结果的基础上,采用固定十二胺、十二烷基三甲基氯化铵和 GE-609 的用量为 5 mg/L,浮选 pH 值为 7 左右,固定 N-十二烷基乙二胺的用量为 10 mg/L,pH 值为 4.2 左右,抑制剂作用时间为 2 min,考察了抑制剂淀粉用量对石英和赤铁矿浮选行为的影响,结果如图 10~图 13 所示。

在十二胺浮选体系中,淀粉用量对石英和赤铁矿的回收率影响如图 10 所示。可知,淀粉对石英浮选回收率影响较小,而对赤铁矿的浮选回收率影响很大。随淀粉用量的增加,赤铁矿的回收率明显降低,淀粉用量从 0 mg/L 增加到 5 mg/L 过程中,赤铁矿的回收率降低了 12.5 个百分点,淀粉用量继续增大,赤铁矿浮选回收率变化幅度较小。

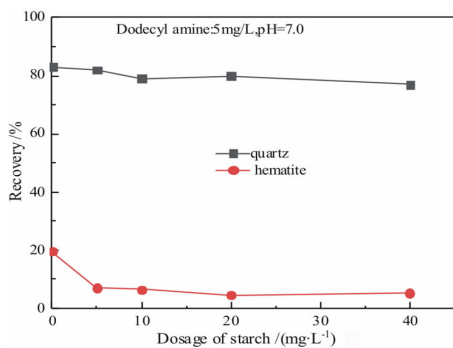


图 10 淀粉用量对十二胺浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 10 Effect of starch dosage on the recovery of quartz and hematite with the collector of dodecyl amine

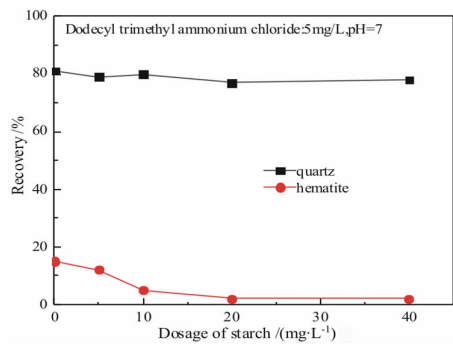


图 11 淀粉用量对十二烷基三甲基氯化铵浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 11 Effect of starch dosage on the recovery of quartz and hematite with the collector of dodecyl trimethyl ammonium chloride

在十二烷基三甲基氯化铵浮选体系中,淀粉用量对石英和赤铁矿的回收率影响如图 11 所示。可知,淀粉用量在 0~40 mg/L 范围内,随淀粉用量的增加,石英的回收率变化较小;赤铁矿的回收率随淀粉用量的

增大而降低,淀粉用量从 0 增加到 20mg/L 的过程中,赤铁矿的回收率从 15% 下降到了 2%,随着淀粉用量的继续增大,赤铁矿的回收率变化较小。

在 GE-609 浮选体系中,淀粉用量对石英和赤铁矿的回收率影响如图 12 所示。可知,淀粉用量在 0~50 mg/L 范围内,随淀粉用量的增加,石英的回收率变化幅度相对较小。淀粉对赤铁矿的抑制效果明显,当淀粉用量从 0 mg/L 增加至 20 mg/L 时,赤铁矿回收率由 24.0% 降低至 4.5%,降低了约 20 个百分点。

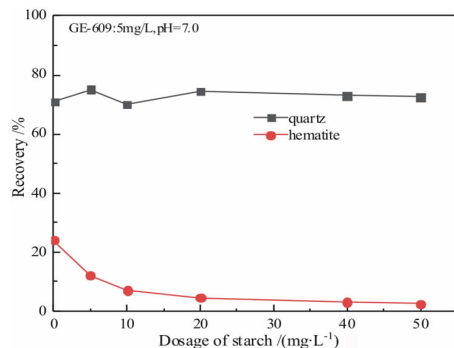


图 12 淀粉用量对 GE-609 浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 12 Effect of starch dosage on the recovery of quartz and hematite with the collector of GE-609

在 N-十二烷基乙二胺浮选体系中,淀粉用量对石英和赤铁矿的回收率影响如图 13 所示。淀粉用量在 0~20 mg/L 范围内,随淀粉用量的增加,石英和赤铁矿的回收率均逐渐降低。当淀粉用量从 0 mg/L 增加到 5 mg/L 时,石英的回收率从 81.5% 下降至 59.48%,降低了约 22 个百分点,赤铁矿则从 15.0% 下降至 5.3%,降低了约 10 个百分点。当 N-十二烷基乙二胺作为捕收剂时,淀粉对石英有一定的抑制作用,因而对赤铁矿与石英分离造成了一定的困难。

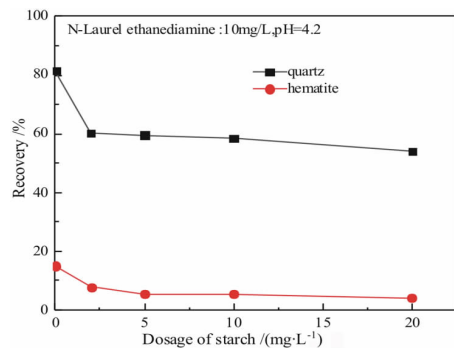


图 13 淀粉用量对 N-十二烷基乙二胺浮选体系中石英和赤铁矿回收率的影响

Fig. 13 Effect of starch dosage on the recovery of quartz and hematite with the collector of N-Laurel ethanediamine

总体来看,淀粉对赤铁矿有较好的抑制作用,在适宜的 pH 值和淀粉用量条件下,采用十二烷基三甲基氯

化铵和 GE-609 作为捕收剂时,赤铁矿和石英的浮选分离效果相对较好,其分离难易程度为:十二烷基三甲基氯化铵 > GE-609 > 十二胺 > N-十二烷基乙二胺。

## 2.4 混合矿浮选试验

在石英和赤铁矿单矿物浮选试验的基础上进行了混合矿试验,铁品位为 30.60%。将石英和赤铁矿按照质量比 5:4 混合,总矿量为 2.7 g(石英 1.5 g,赤铁矿 1.2 g)。除 N-十二烷基乙二胺的用量为 10 mg/L,pH 条件为 4.2 外,十二胺、十二烷基三甲基氯化铵和 GE-609 的药剂用量为 5 mg/L,pH 条件为 7,抑制剂淀粉的用量均为 20 mg/L,刮泡时间定为 5 min,其他操作流程均与单矿物浮选一致。浮选中所刮出的泡沫为尾矿产品,槽内剩余矿物为精矿产品,浮选得到的精矿产品和尾矿产品经过烘干后,称重、化验得到 Fe 品位和回收率。

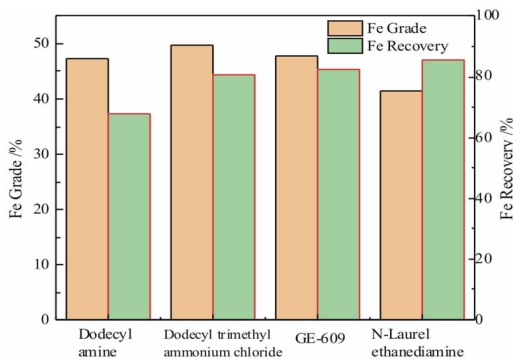


图 14 四种阳离子捕收剂对赤铁矿反浮选指标的影响  
Fig. 14 Effect of four kinds of cationic collectors on the indexes of the hematite reverse flotation

由图 14 可知,相比于其他三种捕收剂,N-十二烷基乙二胺作捕收剂时,赤铁矿的回收率最高,但铁精矿的 Fe 品位相对较低;十二胺作捕收剂时,赤铁矿的回收率低于 70%,且试验过程中发现泡沫较黏,分离效果较差。十二烷基三甲基氯化铵的铁精矿品位最高,GE-609 作捕收剂时赤铁矿的浮选指标也相对较好,且泡沫较脆。总体来看,与十二胺和 N-十二烷基乙二胺相比,十二烷基三甲基氯化铵和 GE-609 作为捕收剂时,精矿 Fe 品位和 Fe 回收率指标相对较优,与单矿物浮选结果一致。

## 3 结论

(1) 十二胺、十二烷基三甲基氯化铵、GE-609 以及 N-十二烷基乙二胺四种捕收剂对石英和赤铁矿均

具有捕收能力,且对石英的捕收能力强于赤铁矿。在四种阳离子捕收剂浮选体系中,pH 对石英和赤铁矿的浮选影响较大。在中性至弱碱性条件下,石英的浮选效果较好,赤铁矿则在弱碱性条件下回收率相对较高。

(2) 在四种阳离子捕收剂浮选体系中,淀粉对于赤铁矿均具有较好的抑制作用,加入淀粉后赤铁矿的回收率明显降低。除 N-十二烷基乙二胺外,其余三种捕收剂对石英的捕收效果受淀粉影响较小,可以有效分离赤铁矿与石英。在不同阳离子捕收剂浮选体系中,淀粉做抑制剂时,石英和赤铁矿的分离难易程度比较:十二烷基三甲基氯化铵 > GE-609 > 十二胺 > N-十二烷基乙二胺。

(3) 混合矿浮选试验表明,四种阳离子捕收剂中,十二烷基三甲基氯化铵和 GE-609 作为捕收剂时,浮选指标相对较优,与单矿物浮选结果一致。药剂作用机理有待进一步研究。

## 参考文献:

- [1] 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.
- [2] Aline Pereira Leite Nunes, Cláudio Lúcio Lopes Pinto, George Eduardo Sales Valadão, et al. Floatability studies of wavellite and preliminary results on phosphorus removal from a Brazilian iron ore by froth flotation[J]. Minerals Engineering,2012(39):206-212.
- [3] 任爱军,孙传尧,朱阳戈. 磷酸酯淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制作用及 QCM-D 吸附研究[J]. 有色金属(选矿部分),2019(4):99-104.
- [4] 纪振明. 云南某难选赤铁矿选矿试验[J]. 现代矿业,2018,34(11):103-105,123.
- [5] 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.
- [6] 刘文宝,刘文刚,王鑫阳,等. 烷基羟丙基胺作用下石英和赤铁矿的浮选行为[J]. 东北大学学报(自然科学版),2017,38(12):1775-1779.
- [7] 邓海波,张刚,任海洋,等. 季铵盐和十二胺对云母类矿物浮选行为和泡沫稳定性的影响[J]. 非金属矿,2012,35(6):23-25.
- [8] 葛英勇,余永富,陈达,张明. 脱硅耐低温捕收剂 GE-609 的浮选性能研究[J]. 武汉理工大学学报,2005(8):17-19.
- [9] 葛英勇. 新型捕收剂烷基多胺醚(GE-609)的合成及浮选性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2010.
- [10] 刘文刚. 新型赤铁矿反浮选脱硅捕收剂的合成及浮选性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.
- [11] 刘豹,刘森,孙乾宇,等. 新疆某褐铁矿石反浮选抑制剂选择与抑制机理探讨[J]. 金属矿山,2013(11):49-52.
- [12] 欧阳广遵. 宣龙鲕状赤铁矿磁化焙烧-磁选铁精矿反浮选抑制剂研究[D]. 沈阳:东北大学,2013.
- [13] B. 伯德,罗中平. 非硫化铁矿石浮选分离捕收剂与抑制剂体系的基础研究[J]. 国外金属矿选矿,1995(3):10-14.

# Effect of Four Kinds of Cationic Collectors on Flotation of Hematite and Quartz

ZHOU Yongfeng<sup>1</sup>, LUO Ximei<sup>1,2\*</sup>, SONG Shuixiang<sup>1</sup>, LIN Qiqiang<sup>1</sup>

1. Faculty of Land and Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology, Beijing 100160, China

**Abstract:** In this paper, the effects of four cationic collectors (Dodecyl amine, Dodecyl trimethyl ammonium chloride, GE-609, N-Laurel ethanediamine) on the flotation behaviors of hematite and quartz were investigated. The results showed that the four cationic collectors all have a certain collection effect on quartz and hematite, while their abilities to capture quartz were stronger than hematite. In the four collector systems, starch had an obvious inhibitory effect on hematite. For quartz, in addition to the inhibitory effect of starch on the quartz in the N-dodecylethylenediamine system, the starch has less effect on quartz flotation in the other three collector systems. The mixed minerals flotation test results showed that compared with dodecyl amine and N-Laurel ethanediamine, the concentrate Fe grade and Fe recovery indexes were relatively better with the collectors of dodecyl trimethyl ammonium chloride and GE-609. The results of the mixed minerals flotation test and the single mineral flotation was consistent.

**Key words:** cationic collector; hematite; quartz; flotation; starch

**引用格式:**周永锋,罗溪梅,宋水祥,林起镗.四种阳离子捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为的影响[J].矿产保护与利用,2020,40(2):56-61.

Zhou YF, Luo XM, Song SX and Lin QQ. Effect of four kinds of cationic collectors on flotation of hematite and quartz[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 56-61.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn