

表面活性剂对赤铁矿精矿助滤试验研究

邹响^{1,2}, 张芹^{1,2}, 郭贞强^{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

中图分类号: TD926.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)04-0064-06
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.04.008

摘要 赤铁矿浮选精矿往往存在因药剂残余导致的细粒精矿过滤困难等问题,为了高效便捷地解决这一问题,选用了十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠、辛基酚聚氧乙烯醚-10、丁二酸二异辛酯磺酸钠和十六烷基三甲基溴化铵共五种表面活性剂型助滤剂对其进行实验室真空过滤试验研究。以巴西某赤铁矿精矿为研究对象,以油酸钠为捕收剂体系,分别考察了油酸钠用量、助滤剂用量和质量浓度、矿浆 pH 和温度对滤饼比阻和滤饼含水率的影响。结果表明,随油酸钠用量的增大,滤饼比阻和含水率均增大。最佳用量条件下,五种助滤剂均能使滤饼比阻和含水率降低,其中在室温以及自然 pH 条件下,十六烷基三甲基溴化铵对滤饼比阻的降低效果最好,十二烷基磺酸钠对滤饼含水率的降低效果最好。矿浆 pH 和温度对助滤剂降低滤饼比阻的影响幅度不大,而对含水率的影响较为明显。

关键词 表面活性剂;助滤剂;赤铁矿精矿;过滤

我国铁矿资源储量丰富,2017年查明其总量达848亿t,名列世界铁矿资源储量第四。其中富矿占比仅1.2%左右,约98%的铁矿资源为贫矿,平均品位仅有31%。共伴生、低品位、复杂的嵌布关系是造成铁矿资源利用困难的因素^[1-2]。随着工业开采程度的不断加深,传统的重磁选矿工艺难以达到生产要求,浮选成为当前铁矿资源选矿重要工艺。为了实现有用矿物的回收,提升精矿品位,往往会大量使用选矿药剂,从而给后续过滤脱水工艺带来了一定困扰。主要表现在药剂用量增大导致的矿浆发黏,并伴随有泡沫生成。这使得精矿滤饼比阻增大,过滤速度减慢,滤饼含水率增加^[3]。而添加助滤剂的方法则可以避免对已有浓密生产工艺和生产设备进行调整或改动,是一种便捷且有效的解决方法^[4]。目前针对助滤剂直接作用于矿浆,并以此来改善过滤效果的试验研究已经比较成熟,而对矿浆中存在残余选矿药剂时,助滤剂能否改善过滤效果等问题的研究较为少见。油酸钠作为赤铁矿的有效捕收剂,已广泛应用在工业生产中。此次试验主要研究了在捕收剂油酸钠存在的体系中,五种表面活性剂型助滤剂对赤铁矿精矿的助滤效果。

1 试样与药剂

1.1 试样

此次试验的赤铁矿试样为武钢工业港巴西某赤铁矿精矿,密度为4.15 g/cm³,其中各元素成分及含量占比见表1,原矿经行星磨磨碎,试验试样粒度分析结果见表2。

表1 试样化学多元素分析结果

Element	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	S	P	As	Ti	Mn	Cr	Zn	CaO
Content/%	64.229	4.420	1.900	0.015	0.038	0.003	0.055	0.156	0.006	0.003	0.011

表2 原矿的粒度分布

Size/ μm	+150	150~74	74~38	38~15	15~10	10~5	-5
Distribution/%	0.29	5.22	11.02	23.85	10.85	16.32	32.45

收稿日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50974099)

作者简介: 邹响(1996-),男,硕士研究生,Email:1114932112@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,Email: zq81219074@163.com。

1.2 试验药剂

试验用油酸钠($C_{18}H_{33}O_2Na$)为分析纯试剂,由天津市光复精细化工研究所生产,配置质量浓度为0.8%。助滤剂药剂有:十二烷基磺酸钠(SDS)为化学纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠(SDBS)为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产;辛基酚聚氧乙烯醚-10(OP-10)为化学纯试剂,由上海山浦化工有限公司生产;丁二酸二异辛酯磺酸钠(OT),由萨恩化学技术有限公司生产;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产;pH调整剂 H_2SO_4 、 $NaOH$ 为分析纯试剂,由国药集团化学试剂有限公司生产。

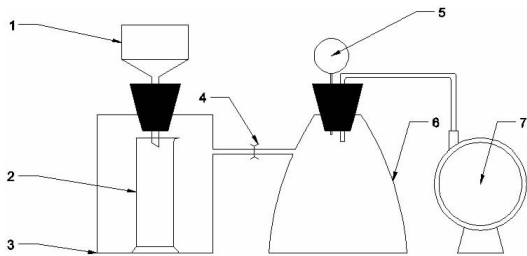


图1 真空过滤试验装置示意图

Fig. 1 Device schematic of vacuum filter test

1 - Buchner funnel; 2 - measuring cylinder; 3 - suction flask; 4 - valve; 5 - pressure gage; 6 - surge flask; 7 - vacuum pump

2 试验方法

称取25 g试样于100 mL烧杯中,加入体系药剂及去离子水定容至50 mL,调整搅拌器转速为350 r/min,搅拌5 min,随后加入不同助滤剂,并在转速350 r/min下搅拌3 min。将已润湿的滤纸置于 $\phi 60$ mm的布氏漏斗中,并调节过滤试验装置阀门,控制真空压稳定在0.06 MPa。后将搅拌好的矿浆倒入漏斗内,记录每5 mL滤液体积 V 的累积时间 t ,并对试验结果进行计算。对过滤效果的考察分别为滤饼比阻和含水率,其中滤饼比阻越大,表明过滤阻力越大,则过滤速度就越小。待漏斗下方10 s内无滤液滴落,停止抽滤并测量滤饼含水率^[5]。考虑到实验室温度、湿度以及试验过程中存在的人工操作差异,试验阶段控制含水率误差在 $\pm 0.5\%$ 以内较为稳定。

滤饼比阻计算公式^[6-7]:

$$\alpha = \frac{\alpha A^2 \Delta P}{\mu C} \quad (1)$$

式中: α 表示 t/V 值与 V 值呈直线关系的斜率; A 表示布氏漏斗过滤面积; ΔP 表示过滤压力; μ 表示滤液黏度; C 表示干物质量与抽滤液质量之比。

滤饼含水率计算公式^[8-9]:

$$\eta = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_1 表示湿滤饼质量; W_2 表示干滤饼质量。

3 试验结果及讨论

3.1 油酸钠用量对赤铁矿精矿过滤效果的影响

脂肪酸类捕收剂常用来进行氧化矿物浮选,常用的捕收剂主要为油酸及其衍生物。油酸钠作为赤铁矿正浮选捕收剂,其药方简单,成本较低。然而实际生产中往往需要进行多次精选以达到合格精矿,导致药剂用量增大,泡沫发黏,对过滤脱水造成影响,使得滤饼水分升高^[10]。该试验是在室温20℃、矿浆pH=6.8条件下进行的油酸钠用量试验,试验结果见图2。

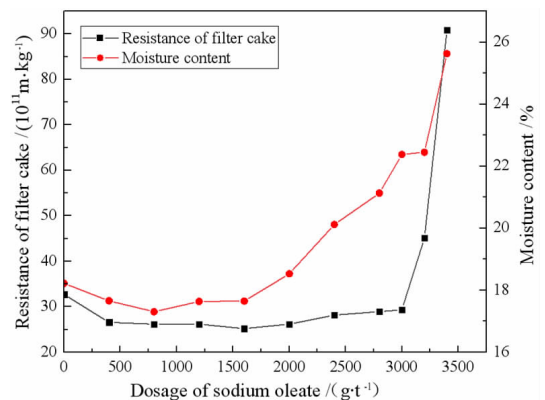


图2 油酸钠用量对赤铁矿精矿滤饼比阻和含水率的影响

Fig. 2 Effects of sodium oleate on filter cake resistance and moisture content of hematite concentrate

分析图2可知,随着油酸钠用量的增加,滤饼比阻由未添加油酸钠开始,先降低随后趋于稳定,当用量达到3200 g/t时滤饼比阻突增,当用量达到3400 g/t时,抽滤过程已经难以继续进行。而随着油酸钠用量的增加,滤饼含水率先降低,然后持续增加。在油酸钠用量达3400 g/t时,由于抽滤过程难以正常进行,含水率达到最大。因此在后续试验中,设定油酸钠体系药剂用量为3200 g/t,并考察各助滤剂药剂在此条件下对赤铁矿精矿的助滤效果。相较于常规赤铁矿浮选试验,此次助滤试验由于矿样粒度较细,比表面积较大,且考察对象为滤饼比阻和含水率,因此所添加的油酸钠用量也较常规浮选试验更大。

滤饼比阻和含水率在添加药剂后降低,可能是因为油酸钠属于表面活性剂型药剂,添加至矿浆中降低了气-液界面张力,且吸附于矿物颗粒表面,使得颗粒接触角增加。从而使颗粒间的毛细水更易于排出,过滤速度加快,降低滤饼比阻,同时也降低了含水率。随后滤饼比阻和含水率的增加则可能是因为随着油酸钠用量的增大,自身形成胶团,使颗粒表面亲水性增强,

滤饼含水率增加。

3.2 不同助滤剂用量对赤铁矿精矿过滤效果的影响

表面活性剂型药剂的使用,具有一定的最佳用量范围。用量过低导致助滤效果不明显,用量过高可能会导致滤饼含水率的增加。试验所使用的助滤剂药剂(见 1.2 试验药剂)SDS、SDBS、OT、CTAB 和 OP-10 均配置为质量浓度 0.1% 溶液使用,试验是在室温 20 ℃,矿浆 pH=6.8,油酸钠体系药剂用量 3 200 g/t 条件下进行的不同助滤剂用量试验,试验结果见图 3、图 4。

快,滤液易于脱除。滤饼含水率则是先降低后增加或呈小幅度增长趋势。可能的原因是随着助滤剂用量继续加大,表面活性剂型自身形成胶团,将原本疏水的颗粒表面又变为亲水,导致含水量增加^[11]。五种助滤剂降低滤饼比阻效果强弱排序依次为:CTAB、OP-10、SDBS、SDS、OT。五种助滤剂降低含水率排序依次为 SDS、CTAB、OP-10、OT、SDBS,比未添加助滤剂时分别降低了 3.93%、3.17%、3.10%、2.54%、2.11%。综合滤饼比阻以及含水率考虑,分别选择各助滤剂较适宜用量分别为:SDS 为 40 g/t、SDBS 为 40 g/t、OP-10 为 40 g/t、CTAB 为 80 g/t、OT 为 20 g/t。后续试验均使用此用量进行。

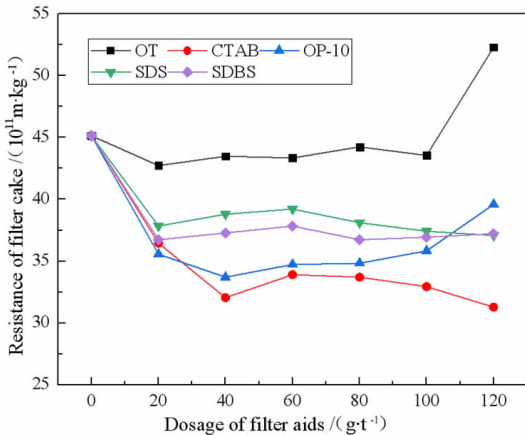


图 3 不同助滤剂用量对赤铁矿精矿滤饼比阻的影响
Fig. 3 Effects of filter aids dosages on the filter cake resistance of hematite concentrate

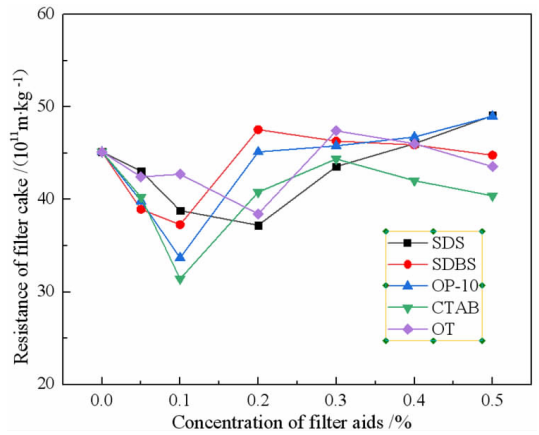


图 5 不同助滤剂浓度对赤铁矿精矿滤饼比阻的影响
Fig. 5 Effects of filter aids concentration on the filter cake resistance of hematite concentrate

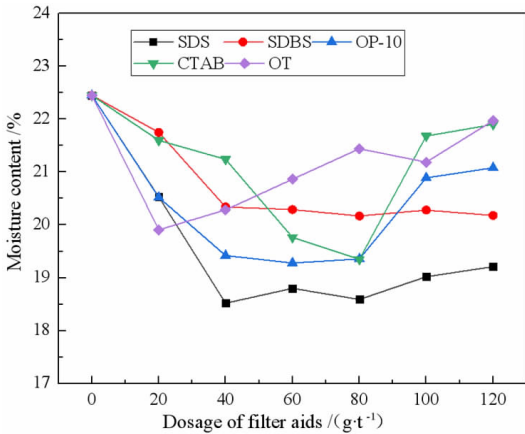


图 4 不同助滤剂用量对赤铁矿精矿含水率的影响
Fig. 4 Effects of filter aids dosages on the filter cake moisture content of hematite concentrate

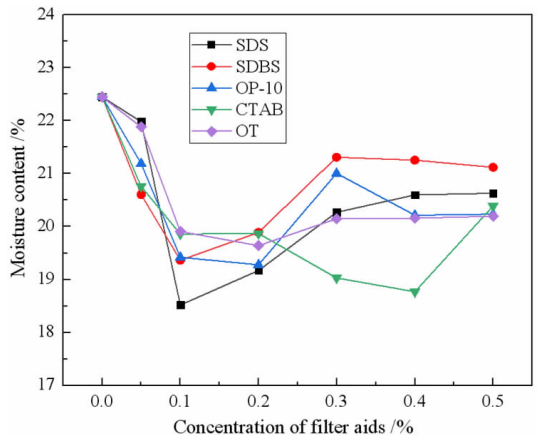


图 6 不同助滤剂浓度对赤铁矿精矿含水率的影响
Fig. 6 Effects of filter aids concentration on the filter cake moisture content of hematite concentrate

分析图 3、图 4 可知,使用助滤剂后,滤饼比阻以及含水率相较于未使用助滤剂时有了不同程度的降低。且随着助滤剂用量的增加,滤饼比阻均有所下降,随后呈现出较为稳定趋势。可能是由于矿浆中加入助滤剂后,溶液表面张力降低,毛细管压力降低,过滤速度加

3.3 不同助滤剂浓度对赤铁矿精矿过滤效果的影响

浓度对助滤剂使用效果的影响主要体现在表面活性剂溶液的某些性质会随药剂浓度的改变而发生突

变^[12]。考虑到实际生产中药剂的配送与添加,确定了较适宜的药剂用量后,所配制的药剂浓度越高则越能节省储存空间,有利于实际生产。该试验是在室温 20 ℃,矿浆 pH = 6.8,油酸钠体系药剂用量 3 200 g/t,助滤剂最佳用量分别为:SDS 为 40 g/t、SDBS 为 40 g/t、OP-10 为 40 g/t、CTAB 为 80 g/t、OT 为 20 g/t 条件下进行的不同助滤剂质量浓度试验,试验结果见图 5,图 6。

分析图 5、图 6 可知,随着助滤剂浓度的增加,各助滤剂对滤饼比阻的影响为先降低随后上升并随浓度的增加分别呈现小幅度上涨或下降趋势。含水率则随着浓度的增加先降低然后升高并趋于稳定。此时溶液表面张力降低,颗粒接触角增大,疏水性增强。而当助滤剂浓度在溶液中超过其临界胶束浓度后,颗粒表面形成双层或多层分子吸附,导致表面亲水性增强,从而影响滤饼比阻和含水率。

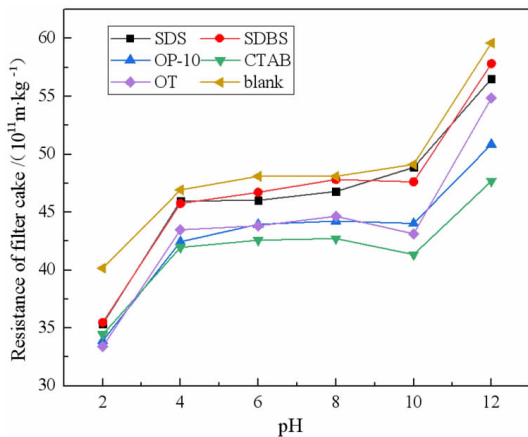


图 7 不同 pH 对赤铁矿精矿滤饼比阻的影响
Fig. 7 Effects of pH on the filter cake resistance of hematite concentrate

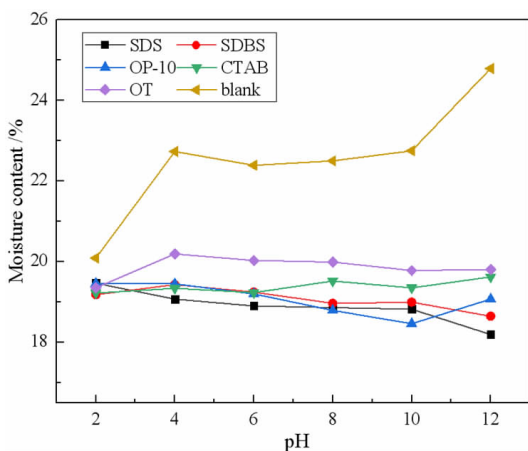


图 8 不同 pH 对赤铁矿精矿含水率的影响
Fig. 8 Effects of pH on the filter cake moisture content of hematite concentrate

3.4 不同 pH 下各助滤剂对赤铁矿精矿过滤效果的影响

矿浆 pH 对表面活性剂型助滤剂助滤效果的影响主要体现在其对矿物颗粒表面电位的改变。该试验是在室温 20 ℃、油酸钠体系药剂用量 3 200 g/t 条件下进行的不同矿浆 pH 试验,助滤剂最佳用量分别为:SDS 为 40 g/t、SDBS 为 40 g/t、OP-10 为 40 g/t、CTAB 为 80 g/t、OT 为 20 g/t,助滤剂浓度均为 0.1%。试验结果见图 7、图 8。

分析图 7、图 8 可知,相较于体系空白组添加助滤剂后,滤饼比阻以及含水率皆有不同程度的降低。整体上看,随着 pH 由低至高增加,滤饼比阻呈现先增加,pH 在 4~10 时较为稳定,后继续上升趋势。空白组含水率在强酸和强碱性条件下分别达到最小和最大值。可能的原因是,在强酸性条件下,油酸钠使得赤铁矿表面电位绝对值接近零,颗粒分散性减弱,增大了过滤速度,同时也降低了滤饼比阻。在强碱性条件下,油酸钠增加了赤铁矿表面电位的绝对值,增强了矿粒的分散性,导致过滤速度减慢,滤饼比阻增加^[13]。赤铁矿浮选通常为碱性环境,pH 在 8~10 时,五种助滤剂均能降低滤饼比阻以及含水率。表面活性剂型助滤剂主要起到降低溶液表面张力,增大接触角的作用,而对滤饼结构和孔隙度的影响较小,因而在不同 pH 矿浆条件下,其对滤饼比阻的影响能力有限。而对于滤饼含水率的影响随 pH 的变化不大,可能的原因是助滤剂在颗粒表面已达吸附饱和,对含水率的影响主要由降低溶液表面张力得以体现。

3.5 不同温度下各助滤剂对赤铁矿精矿过滤效果的影响

温度对过滤过程的影响主要体现在对矿浆黏度的影响,矿浆黏度的改变影响了固液分离效率,同时对滤饼比阻也会造成一定影响。此外,表面活性剂型药剂溶液受温度的影响,其在界面上的吸附作用也会受到影响,从而对过滤效果产生影响。该试验是在矿浆 pH = 6.8,油酸钠体系药剂用量 3 200 g/t 条件下进行的不同矿浆温度试验,助滤剂最佳用量分别为:SDS 为 40 g/t、SDBS 为 40 g/t、OP-10 为 40 g/t、CTAB 为 80 g/t、OT 为 20 g/t,助滤剂浓度均为 0.1%。试验结果见图 9、图 10。

分析图 9、图 10 可知,随温度的升高,滤饼比阻均呈现下降趋势。相较空白组试验,添加助滤剂后,滤饼比阻有了不同程度的降低。而随着温度的上升,空白组、SDBS、SDS 和 CTAB 组的含水率均呈现上升趋势,OT 组的含水率上下波动幅度在 0.3% 左右,低于可控

误差 0.5%, 较为稳定。OP-10 组的含水率则呈现下降趋势。原因可能是随温度的升高, 滤液黏度降低, 加快了过滤速度且降低了滤饼比阻。然而温度升高, 油酸钠在界面的吸附量增加, 矿粒表面形成双分子层或多分子层吸附, 使得极性基伸向溶液。而 $-COO^-$ 对水偶极子具有诱导作用和定向作用, 导致滤饼含水率增高。OP-10 分子^[14] 由于含有 10 个活性基团 $C_2H_4O^-$, 与矿粒接触概率增大, 吸附量增多, 可能减少了油酸钠在矿粒表面的吸附, 从而降低含水率。OT 分子^[15] 由于含有两个非极性基, 且每个非极性基都含有支链, 其破坏水化膜能力较强, 但由于其吸附量有限, 对颗粒表面吸附的油酸钠层的干扰较小, 因此对含水率的影响并不显著。

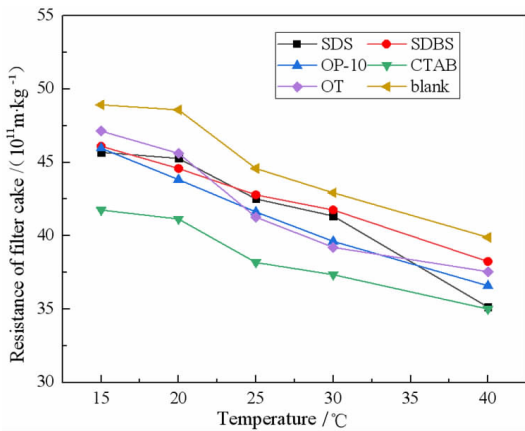


图 9 不同温度对赤铁矿精矿滤饼比阻的影响
Fig. 9 Effects of temperature on the filter cake resistance of hematite concentrate

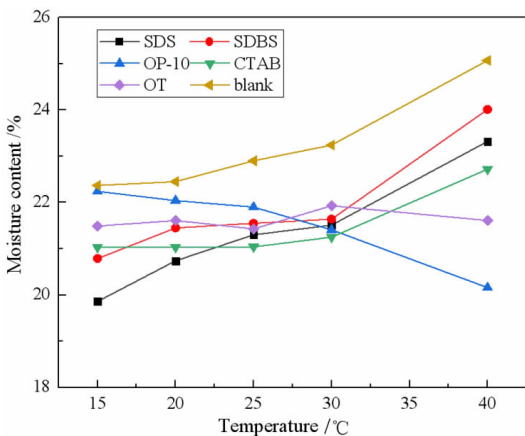


图 10 不同温度对赤铁矿精矿含水率的影响
Fig. 10 Effects of temperature on the filter cake moisture content of hematite concentrate

4 结论

(1) 油酸钠随着其用量的增加, 赤铁矿精矿滤饼比阻和滤饼含水率也随之增加。

(2) 五种助滤剂在一定用量范围内均可降低滤饼比阻和含水率, 而随着用量的增加, 对赤铁矿精矿比阻的影响效果较小。而随着用量的增大, 滤饼含水率呈先降低后升高趋势。其中 CTAB 对滤饼比阻降低效果最好; SDS 对降低含水率效果最好, 可降低 3.93%。

(3) 五种助滤剂在一定浓度范围内均可降低滤饼比阻和含水率, 而随着其浓度的增加, 滤饼比阻先降低后升高, 随后呈现缓慢升高或降低趋势。滤饼含水率随药剂浓度的增加, 呈现先下降后上升趋势。随药剂浓度继续增大, 部分药剂使得含水率趋于稳定。

(4) 五种助滤剂在不同 pH 范围内均可降低滤饼比阻和含水率, 对滤饼比阻的影响随 pH 增大呈现先上升后变化较小, 并在强碱性条件下继续上升趋势。对滤饼含水率的影响仅在强酸性或强碱性条件下出现不同程度增长或下降, 整体表现较为稳定。

(5) 五种助滤剂在不同温度范围内均可降低滤饼比阻和含水率, 对滤饼比阻的影响均随温度的升高而降低。SDS、SDBS、CTAB 随温度的升高导致滤饼含水率升高。OT 在不同温度下, 对含水率的影响不大。OP-10 随温度的升高滤饼含水率降低。

参考文献:

- [1] 姜雪薇. 中国铁矿行业发展现状及前景分析[J]. 中国金属通报, 2017(7): 160-161.
- [2] 张亚明, 王雪峰, 李文超. 铁矿资源综合利用效益评价体系研究[J]. 中国国土资源经济, 2019(4): 43-45.
- [3] 周永华, 钟宏. 助滤剂对浮选硫精矿过滤特性的影响[J]. 中南工业大学学报, 2002(2): 36-39.
- [4] 曹红红, 徐德龙, 何秀军, 等. 用助滤剂降低铁精矿滤饼水分的研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(5): 21-23.
- [5] 王健, 马伟, 田晋, 等. 煤泥压滤中助滤剂的应用研究[J]. 中国煤炭, 2019, 4(2): 91-95.
- [6] 余加耕, 陈谦德. 过滤常数的测定及其应用[J]. 轻金属, 1992(8): 11-15.
- [7] L. BESRA, B. P. SINGH, P. S. R. REDDY. Influence of surfactants on filter cake parameters during vacuum filtration of flocculated iron ore sludge[J]. Powder Technology, 1998(96): 240-247.
- [8] 李雪, 李飞, 曾光明, 等. 表面活性剂对污泥脱水性能的影响及其作用机理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(5): 2221-2225.
- [9] BIMAL P. SINGH. The role of surfactant adsorption in the improved dewatering of fine coal[J]. Fuel, 1999 78: 501-506.
- [10] 胡为柏. 浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 303-311.
- [11] 钱押林, 夕青. 表面活性剂型助滤剂机理初探[J]. 化工矿山技术, 1991, 20(3): 24-29.
- [12] 王淀佐, 邱冠周, 胡岳华. 资源加工学[M]. 北京: 科学出版社, 2005: 236-268.
- [13] 潘登. 细粒赤铁矿精矿过滤影响的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2018.
- [14] 胡筱敏, 罗茜, 王常任. 表面活性剂型助滤剂的结构及助滤性能[J]. 金属矿山, 1994(11): 35-37.
- [15] 吴飞飞. 焙烧-弱磁选铁精矿滤饼收缩裂纹与过滤性能优化研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.

Study on Filtration of Hematite Concentrate with Surfactant

ZOU Yun^{1,2}, ZHANG Qin^{1,2}, GUO Zhenqiang^{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 filtration problem of hematite concentrate efficiently and conveniently caused by residual chemical reagent, sodium dodecyl sulfate, sodium dodecyl benzene sulfonate, octaphenyl polyoxyethylene - 10, dioctyl sodium sulfosuccinate - 10 and cetyl trimethyl ammonium bromide were selected for the laboratory vacuum filtration test. For a hematite concentrate in Brazil, the effects of sodium oleate dosage, filter aids dosage and mass concentration, pH and temperature of the pulp on filter cake resistance and filter cake moisture content were investigated with the collector of sodium oleate. The results showed that the filter cake resistance and moisture content of filter cake increased as the sodium oleate dosage increased. Under the conditions of optimum dosage, all the five filter aids could reduce the filter cake resistance and moisture content. And under the conditions of room temperature and natural pH, the cetyl trimethyl ammonium bromide did best on reducing the filter cake resistance, and sodium dodecyl sulfate did best on reducing the moisture content of filter cake. The effects of pH and temperature on filter aids to reduce the resistance of filter cake was not efficient, but obviously on the moisture content.

Key words: surfactant; filter aids; hematite concentrate; filtration

引用格式:邹响,张芹,郭贞强.表面活性剂对赤铁矿精矿助滤试验研究[J].矿产保护与利用,2020,40(4):64-69.

Zou Y, Zhang Q and Guo ZQ. Study on filtration of hematite concentrate with surfactant[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(4): 64-69.

投稿网址:<http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail:kcbh@chinajournal.net.cn