

铁矿石脱硅技术和浮选药剂研究进展

李颀¹, 毕云霄¹, 丁湛¹, 袁加巧¹, 柏少军^{1,2,*}

1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093

中图分类号: TD951.1; TD923+.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)05-0149-11
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.05.021

摘要 硅是铁矿石中一种典型的有害杂质,降低铁精矿中硅含量一直是铁矿石分选的重要课题。对铁矿石脱硅工艺与浮选药剂制度的研究进展做了系统的综述,重点介绍了浮选脱硅的研究现状和发展趋势。文中指出含硅铁矿石钙离子活化-阴离子反浮选工艺具有广阔的应用前景,进一步提高浮选药剂的选择性和适应性具有重要的现实意义。

关键词 铁矿石;脱硅工艺;阴离子反浮选

前言

我国拥有丰富的铁矿石资源,但矿石的特点已经日渐趋于贫、细、杂,铁矿石平均铁品位仅为33%,且共伴生关系复杂多变,从中选别出高品位铁精矿的难度较大。铁矿石是炼铁和炼钢的重要原料,主要由富铁矿物(赤褐铁矿、磁铁矿和菱铁矿等)和脉石矿物(如石英和硅酸盐矿物)组成^[1]。低品位铁矿石需要进行选矿,以降低其脉石矿物含量并增加其铁含量,才能用作高炉冶炼的原料。在评价铁精矿质量指标以及制订冶炼工艺时,二氧化硅含量是非常重要的参考指标。铁精矿中二氧化硅含量过高,将造成原料中铁品位降低。这样一方面降低了高炉的利用率,增加冶炼能耗,导致成本增加;另一方面,原料中因二氧化硅含量过高,冶炼过程中还要增加碱性造渣熔剂(石灰石)的量,炉渣也会增加。因此,铁矿石中二氧化硅的含量要合理控制在一定范围内。根据《高炉炼铁工程设计规范》^[2],入炉块矿、烧结粉矿和球团矿中二氧化硅含量要小于3.5%~5.0%。

随着高炉炼铁行业中“富料”方针的实施,生产高品质的铁精矿,进而为高炉提高优质的原料已成为铁矿石选矿的重要任务。硅是铁矿石中一种典型杂质,钢材因硅含量过高(大于0.5%),其延伸率、收缩率和冲击韧性将明显降低。因此,降低铁精矿中硅的含量

一直是铁矿石分选的重要课题。本论文对铁矿石脱硅工艺与浮选药剂制度的研究进展做了系统的综述,重点介绍了浮选脱硅的研究现状和发展趋势,为从事类似研究的科技工作者提供一定的参考。

1 铁矿石脱硅选矿工艺

硅在铁矿石中主要以石英的形式存在,不同类型含铁矿物脱除石英的选矿方法也是不同的。强磁性铁矿物或经过磁化还原焙烧的强磁性矿物可通过单一磁选法分离、脱除石英。对于品位低、嵌布粒度细的铁矿石,往往通过浮选和磁选-浮选联合选矿工艺进行提铁降硅。随着高品位铁矿石不断的开采,铁矿石贫、细、杂的特点日益突出。因此,实现矿石中铁品位的提升和硅杂质的深度脱除已成为铁矿石资源加工领域的研究热点。

1.1 磁选

磁铁矿与含硅矿物因磁性差异明显,两者单体解离后,通过弱磁选可以实现硅的有效脱除。赤铁矿、褐铁矿和菱铁矿属于弱磁性矿物,往往需要通过还原焙烧转为磁铁矿后再进行磁选脱硅^[3]。鞍山地区贫磁铁矿石铁品位为15.85%、SiO₂含量为69.06%,李博琦和谢贤等人^[4]采用高压辊磨超细碎-干式预选-阶段磨矿-单一磁选流程分选后,最终获得铁精矿铁品

收稿日期:2021-09-09

基金项目:国家自然科学基金项目(52164021);云南省科技计划项目(2019FB078)

作者简介:李颀(1998-),男,硕士研究生,研究方向为浮选理论与工艺;E-mail:945312061@qq.com。

通信作者:柏少军(1983-),男,教授,博士,研究方向为浮选理论与资源综合利用;E-mail:baishaojun830829@126.com。

位 67.24% ,产率 14.75%。李亮和李晓波等人^[5]对铁品位 18.81%、 SiO_2 含量为 42.27% 的某低品位难选磁铁矿矿石,采用阶段磨矿—弱磁选试验,获得铁精矿铁品位 64.10% ,回收率 77.99% , SiO_2 含量明显降低。宛彦鑫和马越等人^[6]对新疆某贫铁矿石进行了磁选研究,结果表明:铁品位为 14.87%、 SiO_2 含量为 31.48%、主要含铁矿物为磁铁矿的原矿经过高压辊磨和磁选后可以得到铁品位 66.56% 的铁精矿产品, SiO_2 含量为 2.47%。鞍钢某铁尾矿铁品位 14.70% ,铁元素主要赋存在赤铁矿和褐铁矿当中, SiO_2 含量为 66.17% ,该铁尾矿通过磁化焙烧—磁选处理后得到铁品位为 62.17% 的磁选精矿, SiO_2 含量也明显降低^[7]。大西沟菱铁矿矿石^[8]经过磁化焙烧—弱磁选处理,可得到铁精矿铁品位为 57.09%、 SiO_2 含量为 12.03% ,精矿还需要进一步提铁降硅。国外某微细粒嵌布的赤铁矿矿石铁含量为 44.08%、 SiO_2 含量为 13.44% ,采用悬浮磁化焙烧—弱磁选工艺可以获得铁品位 58.29% 的铁精矿^[9]。俄罗斯某铁矿^[10]铁品位为 48.23% ,铁元素主要赋存在赤铁矿中, SiO_2 含量为 15.20% ,对该矿石采用单一磁选、单一重选和磁选—浮选联合选矿工艺均不能得到良好指标,而磁化焙烧—弱磁选可以将铁精矿铁品位提升至 64.32% ,回收率为 89.75%。

磁选的成功应用在很大程度上取决于铁矿石的工艺矿物学特征和解离模式^[11]。虽然磁选操作简单,但是对于一些低品位铁矿石,其中脉石相以非常复杂的方式与铁相伴生,磁选常常会出现夹带的问题,导致精矿品位低。为了提高磁选的效果,超声波预处理低品位铁矿石被用于去除鲕状赤铁矿中的石英^[12]。磁化焙烧后,赤铁矿、褐铁矿和菱铁矿等弱磁性铁矿物被选择性还原为强磁性矿物,磁选富集相对容易。通过还原焙烧—磁选处理一些难选铁矿石,这样不但最大限度地利用了铁矿物和脉石矿物之间的磁性差异,而且焙烧产品的研磨相对容易,能够有效降低其中二氧化硅含量^[13]。该工艺需要加热,能耗比较大,一些竖炉和回转窑还存在窑涂层问题,此外还存在气体污染环境的问题。

1.2 浮选

铁矿石浮选主要包括氧化铁矿物阴离子直接浮选和石英阴离子/阳离子反浮选。目前,阴离子捕收剂(如石油磺酸盐、脂肪酸和异羟肟酸盐)直接浮选氧化铁已广泛用于生产实践中^[14]。在 20 世纪 60 年代早期,阴离子捕收剂对硅酸盐和石英的反浮选方法已经使用。汉纳矿业公司和美国矿业局实验室^[15]设计了苏必利尔湖矿床某铁矿石的阴离子反浮选药剂制度。铁含量约为 39% 的铁矿石破碎磨矿后在不脱泥的情

况下浮选,使用氯化钙活化石英,同时添加糊精抑制氧化铁,使用塔尔油作为阴离子反浮选捕收剂,浮选铁精矿铁品位为 60.3% , SiO_2 含量为 6.0% ,铁回收率为 90.5%。但由于试剂成本高,该工艺并未在商业上实施。祁东铁铁矿矿物和石英等矿物的嵌布粒度很细^[16],需要细磨作业才能实现矿物的单体解离,磁选在这个粒度下选矿效率很低,矿泥的存在又严重干扰了阴、阳离子反浮选。长沙矿冶研究院研发了阶段磨矿—絮凝脱泥—阴(阳)离子反浮选工艺处理此铁矿石,很好地实现了铁矿物和石英的分离。马鸣泽^[17]在微细粒级赤铁矿正浮选体系研究中发现,添加不同粒级的石英和粗粒磁铁矿会降低赤铁矿回收率,添加微细粒级的磁铁矿会提高赤铁矿回收率;在二元反浮选体系中,研究发现,浮选回收微细粒赤铁矿时,添加不同粒级的石英会降低赤铁矿的回收率,浮选回收微细粒石英时,添加微细粒磁铁矿会降低石英回收率和 SiO_2 品位,其他粒级磁铁矿影响不明显。宋国君^[18]对大红山赤铁矿—褐铁矿次级精矿进行了浮选提质研究发现,一选厂原矿铁品位 38.46%、二氧化硅含量 24.69% ,经过一次粗选两次精选中矿再选的正浮选流程处理后获得了铁品位 53.73%、二氧化硅含量为 13.53% 的铁精矿,二氧化硅含量降低了 10.56 百分点。二选厂原矿铁品位 45.26%、二氧化硅含量 20.07% ,经过一次粗选一次精选中矿再选正浮选后,获得的铁精矿铁品位 57.48% ,二氧化硅含量 7.56% ,二氧化硅含量降低了 12.51 百分点,因此,大红山次级铁精矿浮选提质试验取得了积极的效果。刘文宝^[19]使用羟丙基胺类捕收剂对石英单矿物浮选试验结果表明,石英回收率达到 95.02% ,赤铁矿回收率为 1.54% ,指出该阳离子捕收剂对石英捕收性能强,而对赤铁矿捕收能力弱。Ma 等人^[20]研究结果表明,淡水河谷铁矿石中的细粒级浮选时,阴离子反浮选比阳离子反浮选具有更好的效果,而阳离子反浮选难以跨越矿泥的障碍。当处理粗粒嵌铁矿石时,阳离子反浮选的效果更好。研究证实,阳离子反浮选对浮选中的矿泥尤为敏感,而阴离子反浮选对矿浆的离子组成更为敏感^[21]。Hoout^[22]认为在阴离子反浮选中,矿泥的耐受性非常高。近年来,阴离子反浮选已成功应用于中国鞍山铁矿浮选厂^[23]。

阴离子正浮选的优点是药剂制度简单和成本低,但是在相同的物理化学环境下,磁铁矿和赤铁矿的可浮性总是低于石英。相反,赤铁矿浸入水溶液时,因为羟基增加,表面电荷急剧减少,这是阴离子正浮选路线的主要缺点。因此,应选择适当的试剂来抵消这种影响。阳离子反浮选与阴离子反浮选相比,阳离子反浮选的主要优点包括较高的浮选速率和在硬水中的优异

效果。在阳离子反浮选中,预先脱泥是必要的,这将造成铁金属的损失。胺类捕收剂的高成本是阳离子反浮选的突出问题,使用胺类捕收剂时产生的泡沫量大,泡沫黏度大,难以消泡进而影响后续作业的进行。因此,在阳离子反浮选中需要进一步研发廉价环保的新型胺类捕收剂,同时开发新型消泡技术和消泡剂。阴离子反浮选时首先使用石灰活化石英,然后使用脂肪酸作为捕收剂将石英脱除。与阳离子反浮选相比,单一阴离子反浮选的性能优于单一阳离子反浮选,这可能是由于捕收剂与矿物之间的相互作用不同所致。通常,阴离子捕收剂通过强化学吸附在颗粒表面上,而阳离子捕收剂基本上发生弱物理吸附。但是,阴离子捕收剂普遍存在不耐低温,以及对硬盐离子耐受性差,同时常用的活化剂石灰中 Ca^{2+} 也对含铁矿物有轻微的活化作用,从而导致铁精矿品位和回收率下降。

1.3 磁选—浮选联合工艺

马钢张庄铁矿^[24]采用阶段磨矿弱磁选获得的铁精矿铁品位为 68.97%, SiO_2 含量为 3.70%。铁精矿磨至 -0.030 mm 占 90% 后,采用阴离子反浮选提铁脱硅后获得了全铁品位为 71.58%、 SiO_2 含量为 0.26% 的高纯铁精矿。廖祥等人^[25]采用弱磁选—阴离子反浮选工艺处理福建某超贫磁铁矿矿石,获得了铁品位为 68.97%、回收率为 98.25%、 SiO_2 含量为 3.35% 的铁精矿。Arash Tohry 和 Ali Dehghani^[26]在磷灰石—氧化铁—石英体系中采用阴离子反浮选,试验结果表明:铁回收率和硅脱除率分别为 93.6% 和 75%。梅山铁矿^[27]采用弱磁选—中磁选—强磁选—正浮选工艺流程降硅效果显著,铁精矿铁品位 58.65%、 SiO_2 含量 3.97%。

对于细粒嵌布的铁矿石,常采用阶段磨矿—一阶段磁选工艺,但该流程中磁选段数多,流程长,而且磁铁矿等含铁矿物被磁化后矫顽力增大,剩磁升高,分选过程中磁性矿物和非磁性矿物夹杂严重,虽然经过多次磁选,但提铁降硅效果并不明显^[28]。而且,由于国内大部分铁矿石原矿品位较低,嵌布粒度较细,仅仅通过磨矿—磁选工艺难以获得优质的铁精矿,需要通过磁选—浮选联合选矿工艺进一步提纯铁精矿^[29]。浮选可以促进含硅矿物的分离,但在氧化铁矿的浮选体系中,往往需要使用捕收剂、活化剂以及抑制剂来强化脱硅的选择性,而合适的药剂制度对于铁精矿提铁降硅至关重要。

2 铁矿石脱硅浮选药剂

铁矿石脱硅浮选药剂主要包括捕收剂、抑制剂和调整剂。捕收剂吸附在矿物表面上可以增加其表面疏

水性,主要分为阴离子捕收剂和阳离子捕收剂。而抑制剂吸附在矿物表面则会增加其表面亲水性,铁矿石脱硅的抑制剂主要是促使铁矿物的抑制。调整剂主要有 pH 调整剂和活化剂。在阴离子捕收体系中,活化剂的使用尤为重要。

2.1 氧化铁矿石正浮选捕收剂

对于氧化铁矿物和石英的混合体系,可以用正浮选氧化铁矿物,而将石英留在槽底,以达到铁精矿脱硅的目的。氧化铁矿物的净表面电荷取决于溶液 pH 值变化羟基的质子化和去质子化。据报道, $\text{pH} = 7$ 是大多数氧化铁矿物的等电点。电位取决于离子 (H^+ 和 OH^- 离子) 的吸附和解吸,在决定表面电荷方面起着重要作用。天然赤铁矿的等电点在 5.98 和 7.01 之间变化,这取决于脉石的组合。如果赤铁矿颗粒未完全解离,则等电点将更接近矿石中的石英和其他脉石矿物的等电点。

当铁矿物表面带有净正电荷时,可选择脂肪酸系列的阴离子捕收剂。油酸钠和油酸可以用作铁矿物直接浮选的捕收剂^[30]。油酸的氢离子易与矿物表面的羟基中和,形成水分子,从而促进其吸附。因此,油酸在矿物表面的吸附机理可能是通过离子交换或油酸氢离子中和矿物表面羟基。

使用月桂酸浮选赤铁矿时, pH 值在 6 ~ 8.5 范围内的回收率最高,用十二烷基羟膦酸钾作为捕收剂浮选赤铁矿时, pH 值在 5.5 时的回收率最高,而用十二烷基硫酸钠浮选赤铁矿时, pH 值在 6 以下时回收率较高。Hukki 等人^[31]研究还表明,脂肪酸的捕收能力随着烃链不饱和度的增加而增加。但 Iwasaki 等人^[32]的研究结果与 Hukki 等人的结果并不一致,因为高不饱和度的脂肪酸不是从石英中浮选铁矿物的理想捕收剂。Quast^[33]观察到,在 pH 值为 8 时用 ARMAC C (商用十二烷基醋酸铵) 浮选赤铁矿效果最好。十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 也被成功用作超细赤铁矿颗粒的捕收剂。

Stauter^[34]发现,己酸是赤铁矿的弱捕收剂,辛酸和癸酸是广泛酸性 pH 范围内赤铁矿的中等活性捕收剂^[35]。Keck 等人^[36]发现,在中性 pH 值下,十二酸的捕收性能比十四酸强。而 Stauter 发现,在碱性 pH 值范围内,十四酸的捕收性能比十二酸强。Iwasaki 等人^[32]发现,赤铁矿在碱性 pH 范围 (7 ~ 11) 内由硬脂酸浮选,最佳浮选 pH 值为 10。因此,有效浮选赤铁矿的 pH 范围取决于捕收剂的性质和特性。在使用短烃链脂肪酸捕收剂浮选的情况下,未电离的脂肪酸显示出其主要的表面活性组分,随着烃链的增长,脂肪酸阴离子的物理吸附起补充作用。随着脂肪酸烃链的增

长,其溶解度降低,从而降低其捕收效果。Vidyadhar 等人^[37]注意到,赤铁矿浮选回收率在十二烷基硫酸钠(SDS)的酸性 pH 值、油酸钠的中性 pH 值和 C_{12} 胺的碱性 pH 值(约 9.5)下最高。根据现有文献,铁矿物浮选的最佳 pH 范围为 6.5 ~ 10.5。

为了获得铁矿物最优的浮选性能,捕收剂以及矿浆 pH 值应有一定协同作用。因此,为了有效浮选,应综合考虑捕收剂的烃链长度、原子排列、表面活性基团的性质和类型及浮选矿浆 pH 值的调节。

2.2 氧化铁矿石反浮选药剂

在铁矿石反浮选中,脉石矿物主要是硅石(以石英的形式),通过抑制铁矿物被去除。根据使用的药剂,反浮选分为两种:阴离子反浮选和阳离子反浮选。阴离子反浮选中最重要的就是石英的活化剂、阴离子捕收剂和铁矿石抑制剂的选择使用。在阳离子反浮选中最重要的是阳离子捕收剂和铁矿石抑制剂的选择使用。

2.2.1 阴离子捕收剂

在阴离子反浮选过程中,先使用石灰活化石英,硅质脉石也可以用多价阳离子活化,然后使用脂肪酸作为捕收剂浮选被活化的石英,使其作为泡沫产物被去除^[38]。比如浮选矿浆中的石灰可生成钙离子羟基络合物,如 $CaOH^+$,以在碱性 pH 介质中对二氧化硅进行阴离子反浮选^[39]。在活化石英的同时,同时也要注意使用淀粉等合适的抑制剂抑制含铁矿物。

(1) 油酸捕收剂

油酸的分子式为 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$,实际应用当中为了提高油酸的水溶性,通常要用 NaOH 对其进行皂化处理,使之生成水溶性的油酸钠。油酸或油酸钠溶解在水中后,生成亲固基 COO^- ,其中带负电荷的氧原子具有很强的化学活性,可以与石英表面活化后的钙原子结合,增加其表面疏水性。

油酸或油酸钠是典型的铁精矿脱硅反浮选药剂,根据不同油酸组分的热力学数据^[40-41],可以绘制出不同浓度油酸钠的组分浓度对数图,进而了解它们在溶液当中的存在状态。在碱性范围内,油酸钠溶液中主要组分为 $RCOO^-$ 与 $(RCOO)_2^{2-}$ 。当使用油酸钠捕收被 Ca^{2+} 活化后的石英时,pH 值小于 10 时,石英回收率基本上没有变化,而当 pH 值大于 10 时,石英回收率迅速上升,当 pH 值超过 13 时,回收率又开始下降。由此说明:影响石英浮选的主要组分为 $RCOO^-$ 与 $(RCOO)_2^{2-}$,当 pH 值大于 13 时,石英表面可能生成了 $Ca(OH)_2$ 而受到抑制^[42]。

虽然对常规的铁精矿脱硅阴离子反浮选油酸捕收

剂存在以下缺陷:油酸分子烃链较长,溶解度低,在低温下很容易沉淀析出,因此此类捕收剂不耐低温,在浮选时常常需要加温浮选,增加了成本;油酸捕收剂当中的羧酸根很容易与矿浆中的钙、镁离子结合生成羧酸钙或羧酸镁沉淀,因此此类捕收剂对硬盐离子的耐受性较差,若浮选用水硬度较大,会消耗一部分捕收剂。

(2) 卤代脂肪酸

目前,广泛使用的阴离子捕收剂是长烃链脂肪酸及其盐类。为了改善其捕收性能,这些长烃链脂肪酸通常引入各种卤族元素来修饰。由于引入了卤族元素,使得羧基的活性增强,同时两个极性基之间的协同作用也有利于捕收剂分子以螯合的方式在矿物表面上吸附。

RA 系列捕收剂(RA-315、RA-515、RA-715 和 RA-915)^[43]是在 α -碳位置上引入了一个 Cl 原子的改性脂肪酸。RA-315^[44]是塔尔油经过氯化 and 氧化反应后进一步加工处理而制得的。采用 RA-315 作为齐大山铁矿磁选—浮选联合流程的选矿药剂,具有对矿泥适应性强、泡沫稳定和易于操作等优点。罗斌斌等人^[45]通过在长烃链脂肪酸 α -碳位置上引入了一个 Br 原子,采用无溶剂法合成了一种新型捕收剂($CH_3(CH_2)_7CHBrCOOH, \alpha-BDA$)。短烃链和强电负性 Br 提高了该捕收剂的活性和溶解性。在 16 °C 的较低温度下,经过 Ca^{2+} 活化后的纯矿物石英回收率达到 99.49%。

(3) 磺化脂肪酸

磺化脂肪酸则是在脂肪酸 α -碳位置上引入了磺酸基团,此时,磺化脂肪酸分子具有了两个极性基团羧基和磺酸基,这两个基团都可以与活性石英表面上的 Ca^{2+} 键合,因此提高了其捕收能力。

郭玉等人^[46]用十二烷基磺酸钠(SDS)和月桂酸浮选活化后的石英的研究结果表明:两种阴离子捕收剂在强碱性条件下对活性石英均能取得很好的浮选回收率,且 SDS 的回收率远大于月桂酸,SDS 和月桂酸在 Ca^{2+} 活化后的石英表面均为物理吸附。宋其圣等人^[47]采用分子动力学方法研究了阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在无定形 SiO_2 固体表面的吸附。模拟发现,表面活性剂十二烷基苯磺酸钠分子能够在短时间内吸附到 SiO_2 表面上,受烃链和固体表面之间相互作用的影响形成表面活性剂分子层,并依据吸附量的大小形成不同的聚集结构;在水层足够厚的情况下,由于有较多的表面活性剂分子吸附在固体表面上,从而形成带有疏水核心的半胶束结构,无论在气-液还是固-液界面上,极性头均伸向水相,与水分子形成不同类型的氢键。模拟表明,分子动力学方法可以作为试验的一种补充,为试验提供必要的微观结

构信息。

(4) 酰胺基脂肪酸

在脂肪酸分子中加入酰胺基团后,由于外加基团的诱导效应,相邻氧原子的电子云密度降低,分子的活性增强。

郭文达和朱一民等人^[48]在羧酸中引入酰胺基团,合成新型捕收剂 DWD-1,并将其应用于铁矿反浮选试验中。在 25℃ 温度下,浮选鞍千矿业公司现场的混合磁选精矿,可获得铁品位为 68.19%、回收率为 90.03% 的浮选铁精矿。相比现场之前使用的捕收剂 RA-715,新型捕收剂 DWD-1 可以减少药剂用量,并且可以在常温下进行反浮选,同时也简化了浮选工艺流程,并获得了良好的分选指标。后续通过在月桂酸的 α-碳位置上引入酰胺基,合成了一种新型捕收剂 2-CLA。石英单矿物浮选试验结果表明,矿浆温度在 10~40℃ 之间,石英的回收率在 98% 以上,同时酰胺基增强了脂肪酸的 α-碳位学键相互作用和氢键协同作用^[49]。

2.2.2 阳离子捕收剂

阳离子捕收剂主要为胺类捕收剂。常用的脂肪胺十二胺,在工业生产中存在泡沫产品处理难、起泡量大、选择性差和对矿泥敏感等缺点。为了在阳离子反浮选中取得更好的浮选效果,目前已经研究开发出多种新型的阳离子捕收剂,如多元胺、多元醚胺、叔胺类、季胺盐和烷基胍等,推动了阳离子捕收剂的发展^[50]。

(1) 初级脂肪胺

脂肪胺类捕收剂与石英的捕收机理如下:脂肪胺在水中解离出阳离子 R-NH₃⁺,阳离子上带有疏水的烃基与石英表面作用。其水溶液呈碱性,与酸反应生成盐,由于其难溶于水,在使用时配制成盐酸或醋酸溶液。

$$\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RNH}_3^+ \text{OH}^-$$
$$\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{RNH}_3\text{Cl}$$
$$\text{RNH}_2 + \text{HAC} = \text{RNH}_3\text{AC}$$

(1)

(2)

(3)

式中的阳离子 R-NH₃⁺ 可以与石英表面的阴离子发生静电作用,产生静电吸附。一些改性和复配型胺类捕收剂结构当中的 H 原子可能与石英表面 O 原子发生氢键吸附。这些捕收剂的吸附作用可以增加石英表面的疏水性。

Huang 等人^[51]发现,中性十二胺对带负电的固体颗粒表面具有微弱的静电吸附力。此外,水溶液中的 OH⁻ 离子可能通过形成氢键与十二胺分子相互作用,这削弱了十二胺的单键基团与石英表面氧原子之间的相互作用,并进一步降低十二胺在石英表面上的吸附。因此,在 pH 大于 10、十二胺作捕收剂时,石英的浮选回收率降低。

Fuerstenau 和 Jia^[52]研究了胺类捕收剂的分子结构对巴西某铁矿床石英浮选结果的影响。研究发现,捕收剂离子的性质(如烃链长度、烃自由基数目、极性基团的类型和数量等)对矿物表面的活性有显著影响。当极性基团更容易在矿物表面上形成氢键,该试剂具有更高的吸附能力。向捕收剂分子中引入第二个烃链可增加其表面活性,并降低实现稳定吸附层所需的药剂浓度。在分子中引入第二个极性基团,由于静电吸引,增加了试剂在矿物表面的吸附,并且由于等电荷官能团的排斥作用增加,还可以保持烃链与半胶束发生相互作用。

(2) 醚胺

初级脂肪胺及其醋酸盐仅在早期反浮选工业中使用。铁矿石阳离子浮选快速发展归功于含氧伯胺的使用。这些试剂含有 C-O 共价键,称为伯醚胺。Araujo 等人^[53]研究结果表明,一个极性亲水基团 O-(CH₂)₃ 存在于胺结构中,具有较高的水溶性、液-气界面吸附能力和分散性能。此外,当使用醚胺代替脂肪胺时,它对 pH 的变化和矿浆中矿泥的敏感性降低。为了增加胺类捕收剂的溶解度,常用醋酸中和。醋酸与胺的摩尔比称为中和度。这一因素很重要,因为在高中和度下,胺更易溶解,但由于胺分子含量较低,导致其疏水性和起泡能力更低。大多数工业上使用的醚胺的中和度在 20%~50% 之间。国外常用的胺类捕收剂如表 1 所示^[54]。

表 1 国外常用胺类捕收剂^[54]

Table 1 Common amine collectors abroad		
商品名称	化学名称	饱和度
Flotigam SA-B	十八酰胺醋酸盐	C ₁₂ 15% C ₁₆ 20% C ₁₈ 65%
Flotigam T2A-B	牛脂丙烯胺	C ₁₂ 5% C ₁₆ 30% C ₁₈ 65%
Collector 075/94	脂肪丙烯二胺	—
HOE F2835-B	醚二胺醋酸盐	C ₁₂ C ₁₃
Flotigam EDA-B	醚胺醋酸盐	C ₁₀
Flotigam EDA-3B	醚胺醋酸盐	C ₁₀
MG-70-A5	醚胺醋酸盐	C ₁₈₋₁₀ 烃氧基
MG-83-A	醚二胺醋酸盐	—
MG-98-A3	醚胺醋酸盐	—
ECNA 04D	醚胺	C ₁₂ C ₁₃
Nb 104	缩合胺	C ₁₈
Nb 112	缩合胺	C ₈₋₁₀ 胺、C ₁₈ 缩合胺
Colmin C12	醚胺醋酸盐	—
Poliad A-3	醚胺醋酸盐	—

朱一民^[55]研制了一种新型醚胺类阳离子捕收剂(BHLD),并用在石英浮选试验中,结果表明,石英的

回收率可达 98.9%, BHL D 中 H 原子与石英表面 O 原子之间的氢键吸附是 BHL D 吸附到石英表面的主要构型, BHL D 阳离子的吸附明显强于 BHL D 分子。葛英勇等人^[56]设计并合成了新型醚多胺类 GE 系列捕收剂 (GE-601、GE-609 和 GE-651C 等), 将其应用于铁矿石反浮选脱硅的研究中, 均取得了良好的效果。其中 GE-609 与十二胺分别浮选太钢尖山铁矿泡沫性能试验结果表明, GE-609 与十二胺比较, GE-609 所产生泡沫量相当于后者的 1/3。当温度分别为 25℃ 和 8℃ 时, 使用 GE-609 获得铁精矿铁品位和回收率十分接近。由此得出 GE-609 对尖山铁矿有良好的捕收性和选择性, 且可以在较低温度下应用。

(3) 季铵盐

在铁矿石反浮选中, 季铵盐化合物比脂肪胺具有更高的选择性^[57]。经典理论解释了胺在石英上的吸附是静电吸附, 并通过烃链的疏水缔合而稳定。但 XPS 和红外光谱^[58]测定以及 DFT 计算结果^[59]证明了胺与石英表面之间形成的是氢键。

季铵盐表面活性剂因其高度的增溶能力、良好的化学稳定性以及在铁矿物-石英体系中对石英的显著选择性而引起了研究人员的注意^[60]。Jyoti 等人^[61]在水力旋流器脱泥后, 使用十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB) 作为阳离子捕收剂, 在阳离子反浮选中去除石英。季铵盐 $[(NR_4)^+L^-]$ 具有类似的结构, 其中 R 是烷基或芳基, L^- 是卤化物离子。Gemini 季铵盐表面活性剂因其独特的性能优于单体表面活性剂而受到更多关注。这些表面活性剂具有较低的 CMC (临界胶束浓度) 值, 更具表面活性, 比传统单体表面活性剂具有更好的溶解能力, 更强的生物活性, 更好的润湿性和起泡性^[62]。这些特殊类别的表面活性剂包含两个亲水基和两个疏水基, 通过间隔基共价连接^[63]。Huang 等人^[64]以 9:1 的比例配制了磁铁矿和石英的混合矿, 并使用 Gemini 季铵盐表面活性剂乙基-1,2-双二甲基十二烷基溴化铵 (EBAB) 作为捕收剂进行了微浮选试验, 浮选结果表明, EBAB 比 DAC (十二烷基氯化铵) 对石英具有更强的捕收能力和更高的选择性, 其相互作用主要通过静电吸引实现。

阳离子捕收剂具有较高的水生毒性, 而酯基季铵盐无毒, 可在环境中降解, 因此, 一种方法是在表面活性剂结构中引入一个容易断裂的酯基。翁等人^[65]合成了一种新型的含酯基和烃基的四元表面活性剂 (M-302), 用作捕收剂。M-302 是一种酯基季铵盐, 其酯基插入烃基和季铵盐基团之间。与十二胺相比, M-302 具有更高的表面活性和增溶能力, 且临界胶束浓度较低, 因此可以成为十二胺的良好替代品。微生物降解这些新型捕收剂对于环境保护问题非常重要,

因此这是新型阳离子捕收剂发展的主要推动力。用于赤铁矿浮选的大肠杆菌等生物捕收剂也用于石英浮选^[66], 但未得到令人满意的结果。

阳离子捕收剂应用于铁矿石反浮选时, 普遍存在泡沫大、对矿泥敏感等问题。为了改善阳离子捕收剂产生的泡沫问题, 一些科技工作者开展了消泡剂的研究, 比如泡沫调整剂磷酸三丁酯 (TBP)^[67]、消泡剂 CA-2035^[68]的使用, 强化了铁矿石阳离子反浮选脱硅。但这些研究主要局限于实验室中, 离工业上的实际应用还有一定的距离。

2.2.3 混合捕收剂

一些研究人员对组合表面活性剂的使用进行了研究, 发现组合表面活性剂比单一表面活性剂具有优势^[69]。组合捕收剂可提高浮选的选择性和回收率, 减少药剂消耗。

一些研究人员报道, 向胺体系中添加非离子表面活性剂, 浮选活性会增加^[70]。非离子表面活性剂通过氧乙烯基与硅醇的氢键作用吸附在石英表面上, 这是由于中性位上捕收剂离子的共吸附产生的。组合仲胺和伯胺有时在选矿中使用, 以降低反浮选槽内铁精矿二氧化硅含量。在某些情况下, 当与煤油混合使用时, 仲胺比伯胺更有效。乙醚胺和巴西柴油的组合捕收剂也已用于选矿厂中。柴油乳化胺是成功浮选的主要原因^[70]。非极性油部分取代胺对捕收剂来说是一个有吸引力的途径, 部分胺可以被聚乙二醇取代, 以起到起泡作用^[71]。

Hanumantha Rao 等人^[72]报道, 阳离子捕收剂和阴离子捕收剂联合使用可提高硅酸盐矿物的浮选选择性。组合使用阳离子捕收剂和非离子表面活性剂 (如脂肪醇) 也可以改善铁矿石阳离子反浮选的效果。

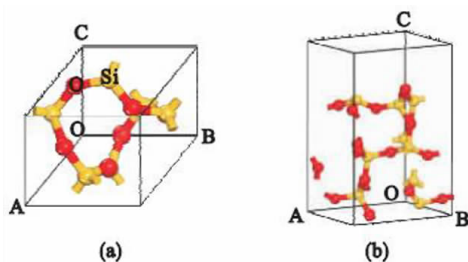
Yuhua 等人^[73]报道, 在阴离子捕收剂存在的情况下, 十二胺阳离子捕收剂由于油酸酯插入两个相邻的表面胺基团之间降低静电排斥力, 从而增大了吸附量^[74]。用十二烷基二甲基苄基氯化铵和十二烷基三甲基氯化铵以质量比 2:1 的比例混合物 (命名为 CS-22) 要比用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 更适合从磁铁矿和镜铁矿中浮选石英^[75]。

Filho 和 Rodrigues^[76]使用一种乙醚伯胺与氧乙基化壬基酚以及氧乙基化脂肪醇的混合捕收剂浮选巴西石英。当乙醚伯胺与壬基酚 (含 2 个氧乙烯基) 的质量比为 4:1 时, 石英的可浮性增加了 20%。此外, 在浮选系统中添加壬基酚降低了液气界面的表面张力, 降低了浮选过程中的泡沫厚度。在淀粉存在下, 添加异醇对十二胺浮选石英的影响更为显著。由于乙醚仲胺比十二胺的捕收性能更强, 因此, 在淀粉存在的情况

下,向乙醚仲胺中添加异醇可提高石英浮选回收率。

2.2.4 活化剂

在铁矿石的阴离子反浮选当中,石英被一些阳离子活化后才能被阴离子捕收剂有效捕收,使之上浮。石英是架状硅酸盐结构,每个硅原子与四个氧原子相连构成硅氧四面体,每个O原子又被2个硅氧四面体所共用,如图1a所示。破碎时硅氧键断裂,石英表面既有带正电的硅原子又有带负电的氧原子,如图1b所示^[77]。在水溶液中,硅氧离子可以吸附 H^+ 和 OH^- 形成羟基化表面,因此在不同的pH值下,石英表面电负性和荷电情况并不一样。当溶液pH值小于4时, H^+ 含量比较高, H^+ 与 Ca^{2+} 在石英表面形成竞争吸附,pH越低, Ca^{2+} 越不易在石英表面上吸附。当溶液pH值大于4时,溶液中 H^+ 减少, OH^- 增加, Ca^{2+} 更容易吸附在带负电的石英表面。Cooke和Digre^[78]确定了氢离子和钠离子对钙离子活化石英的影响。氢离子和钠离子的浓度越高,活化石英所需的钙离子量就越大。



(a) 一石英晶胞;(b) 一石英(101)断面

图1 石英晶体结构^[77]

Fig. 1 Crystal structure of quartz

一些研究人员认为,过量的钙离子可能对阴离子反浮选有害^[79]。阳离子也可能吸附在超细赤铁矿颗粒上,使其表面带正电荷,有利于脂肪酸吸附,从而导致铁与石英一起损失,更多的阳离子将与 OH^- 一起沉淀,从而阻碍浮选过程。

罗溪梅等人^[80]发现,添加菱铁矿会大幅度降低石英的浮选回收率,其原因是菱铁矿溶解产生的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 会使石英表面吸附的 Ca^{2+} 以碳酸钙的形式沉淀,从而增大了石英的亲水性而被抑制。此种形式可以通过分步浮选解决,即先浮选出菱铁矿,这样减少了溶液当中的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} ,再用 Ca^{2+} 活化石英浮选。

Schuman等人^[81]研究了在阴离子反浮选中 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 对石英的活化。 Ba^{2+} 和 Ca^{2+} 是在中性pH范围的有效活化剂,而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在pH 4~11范围内比较有效。当油酸浓度超过CMC浓度,会导致石英被抑制。在非常高的pH值下, OH^- 取代石英表

面上的油酸根,而不利石英的阴离子反浮选。

Zhang等人^[82]提出了用 Fe^{3+} 作为石英矿物活化剂,此时石英浮选效果得到改善,Zeta电位测试发现,添加 Fe^{3+} 可以减少石英表面的负电荷,从而导致NaOL吸附量增加,石英的回收率增加。Fornasiero D和Ralston J^[83]发现,铜离子和镍离子也对石英有活化作用,并且在pH值7~10之间铜离子活化作用比镍离子强。Majid Ejtemaei等人^[84]研究发现,石英可被锌离子和铅离子活化,并分别在适宜的pH范围内形成氢氧化物,吸附在石英表面上,使油酸盐在被活化的石英表面上吸附。

邢华等人^[85]观察到,石英的阴离子反浮选效果优于阳离子反浮选,这可能是由于捕收剂与矿物之间的相互作用不同所致。通常,阴离子捕收剂通过强化学力吸附在颗粒表面上;而阳离子捕收剂基本上通过弱物理作用吸附在矿物表面上^[86]。有效的矿物表面与捕收剂化学相互作用是浮选的关键步骤。

2.2.5 抑制剂

抑制剂在氧化铁浮选中的主要作用是阻止捕收剂在含铁矿物表面上的吸附,而对脉石矿物表面性质影响较小。由于存在大量羟基和大分子尺寸,一些天然聚合物及其衍生物被建议作为反浮选中氧化铁矿物的抑制剂,但抑制机理尚不完全清楚。但人们认为,这种现象可能是由于堵塞捕收剂吸附的表面位置,导致表面亲水。

不同种类的淀粉(如马铃薯淀粉、木薯淀粉、玉米淀粉、碱性淀粉和苛化玉米淀粉等)已被用作碱性pH下反浮选的通用抑制剂^[87],因为淀粉与赤铁矿而非石英强烈相互作用^[88]。在大多数情况下,使用苛化淀粉。由于热凝胶化,通过破坏分子间氢键而增加淀粉中键之间的振动,从而增加在水中的溶解度。淀粉通常由20%~25%的直链淀粉和75%~80%的支链淀粉组成。淀粉由几个单位的 α -D葡萄糖组成,分为直链淀粉和支链淀粉两部分。随着分支的增加,由于许多羟基极性基团的水合作用,在水中的溶解度增加^[89]。Shrimali和Miller^[90]的研究表明,虽然直链淀粉在赤铁矿表面上的吸附量最大,但无法抑制它,而支链淀粉在赤铁矿表面的吸附密度最小,但能够抑制它。这证明吸附密度的大小不是抑制赤铁矿的一个重要因素,支链淀粉在赤铁矿表面转化为亲水性的过程中起主要作用,从而使赤铁矿的抑制成为可能。

一些研究工作表明,由于赤铁矿表面上存在较高浓度的羟基化金属吸附位点,淀粉分子出现了表面架桥机制。Pavlovic和Brandao^[91]解释说,赤铁矿-淀粉键合取决于赤铁矿晶格表面上铁原子之间的距离。根

据 Rath 等人^[92]的观点,瓜尔胶在黄铁矿上的吸附机理是两个 OH 基团与 Fe-OH 结合。然而,CMC 和瓜尔胶可被视为淀粉的替代品,克服了经济问题,其用量仅为淀粉的 1/5 ~ 1/10。Liu 等人^[93]认为,金属氧化物表面失去一个 OH 基团,多糖从羟基中失去一个质子,并形成桥状结构,如图 2 所示。

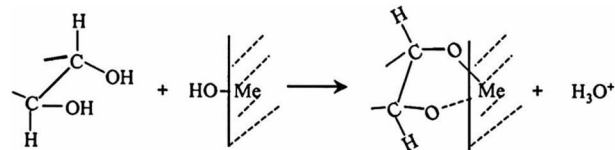


图 2 多糖与金属氧化物表面反应

Fig. 2 Surface reaction of polysaccharide with metal oxide

Kaustubh Shrimali 等人^[94]指出,玉米淀粉在铁矿石的反浮选中起着双重作用。它既可以通过阻止捕收剂在赤铁矿表面上的吸附来维持赤铁矿表面的亲水状态,也可以聚集细粒赤铁矿作为絮凝剂使用。淀粉被归类为一种多糖,其可使石英和其他硅酸盐矿物表面亲水^[95]。当溶液中存在 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子时,这种效应会增强,也可以抑制某些复杂的硅酸盐矿物^[96]。

糊精也是铁矿脱硅反浮选的抑制剂。Raju GB 等人^[97]提出,糊精的吸附密度随着表面金属羟基化而增加,并在表面高度羟基化的 pH 范围内达到最大值。他们认为,糊精在矿物-水界面的吸附可能是由于金属羟基和糊精分子之间的化学反应。随着矿浆碱度的增加,糊精羟基的质子很容易在亲电位置电离,从而增加吸附密度。糊精通过疏水-疏水缔合作用与疏水表面相互作用,这与先前的研究结果一致。糊精不能与金属氧化物和阳离子形成络合物。因此,糊精在矿物表面上的吸附密切依赖于 pH 值,为了适当抑制含铁矿物,矿浆的 pH 值在反浮选中起着关键作用。

Turrer 等人^[98]发现,虽然羧甲基纤维素和瓜尔胶表现出与淀粉相同的功能,但不能给出令人满意的结果。Poperechnikov 等人^[99]研制的改性羧甲基纤维素是石英阳离子反浮选的有效抑制剂,起作用的是葡萄糖吡喃糖环。Iranildes Daniieldos Santos 等人^[100]用腐殖酸作为抑制剂,对含 75% 的赤铁矿和 25% 的石英的混合物进行浮选试验时,赤铁矿的回收率约为 90.7%,精矿中赤铁矿含量为 86.0%。在酸性 pH 条件下,木质素磺酸钠在赤铁矿表面发生优先吸附,而其在石英表面的吸附十分微弱^[101]。单宁作为一种天然和环保的有机药剂,对赤铁矿具有较好的抑制作用。Tohry A 和 Dehghan R 等人^[102]研究了单宁在赤铁矿-石英浮选体系中的抑制作用,研究发现,单宁在赤铁矿表面吸附量远大于在石英表面的吸附量;单宁在赤铁矿表面

主要通过化学吸附作用,而在石英表面主要通过较弱的物理吸附作用,这为两者的选择性分离创造了良好的条件。

3 结论

湿式弱磁选和还原焙烧—磁选工艺适合处理铁品位高、铁矿物与含硅脉石矿物容易单体解离的铁矿石。浮选在处理低品位细粒嵌布铁矿石时具有显著优势。阳离子反浮选脱硅工艺对矿泥尤为敏感,而阴离子反浮选对矿浆的离子组成比较敏感。铁矿石脱硅浮选中,阴离子反浮选捕收剂仍以脂肪酸类捕收剂为主,普遍存在不耐低温、对硬盐离子耐受性差和选择性差等缺点。阳离子反浮选捕收剂仍以胺类捕收剂为主,普遍存在捕收剂产生的泡沫量大、泡沫黏、对矿泥敏感和药剂消耗量大等诸多问题。因此,通过捕收剂的改性和新型高效捕收剂的研发,提高药剂的捕收能力和适应性将成为铁矿石浮选脱硅捕收剂研究的焦点。含硅铁矿石的阴离子反浮选得到广泛的应用,钙、铁、铜、镍、锌和铅离子等的活化作用可以强化含硅矿物的浮选脱除。而其中铁矿物抑制剂的使用是非常重要的,淀粉、木质素磺酸盐、腐殖酸及其衍生物等对铁矿物呈现出良好的抑制作用,但研制高选择性、无毒和环保型抑制剂对于铁矿石的阴离子反浮选脱硅具有重要的现实意义。

参考文献:

- [1] FILIPPOV L O, FILIPPOVA I V, SEVEROV V V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(2): 91-98.
- [2] 邹忠平,项钟庸,王刚.《高炉炼铁工程设计规范》[C]. 中国钢铁年会暨宝钢学术年会. 2015.
- [3] YUAN S, ZHOU W, HAN Y, et al. Individual enrichment of manganese and iron from complex refractory ferromanganese ore by suspension magnetization roasting and magnetic separation[J]. Powder Technology, 2020, 373: 689-701.
- [4] 李博琦,谢贤,纪翠翠,等.鞍山地区贫磁铁矿选矿工艺试验[J]. 矿产综合利用, 2020(4): 93-99.
- [5] 李亮,李晓波,徐宝金.某低品位难选磁铁矿石选矿试验[J]. 现代矿业, 2020, 36(9): 142-144.
- [6] 宛彦鑫,马越,胡海宽,等.新疆某贫铁矿石磁选试验研究[J]. 现代矿业, 2020, 36(10): 89-92.
- [7] 张毅,余莹,张五志,等.鞍钢某铁尾矿磁化焙烧—磁选试验研究[J]. 金属矿山, 2021(7): 142-145.
- [8] 张小龙,韩跃新,李艳军,等.大西沟贫铁矿石磁化焙烧—弱磁选试验研究[J]. 金属矿山, 2016(12): 22-26.
- [9] 袁树,韩跃新,李艳军,等.国外某赤铁矿石悬浮磁化焙烧—磁选试验[J]. 金属矿山, 2018(8): 70-72.
- [10] 柯佳焱,石云良,肖金雄,等.俄罗斯某铁选矿工艺研究[J]. 矿冶工程, 2019, 39(6): 50-53.
- [11] SKR A, DN B, SSRA B. A review on the enrichment of iron values of

- low – grade Iron ore resources using reduction roasting – magnetic separation[J]. Powder Technology, 2020, 367: 796 – 808.
- [12] RAYAPUDI V. Optimization of microwave carbothermal reduction for processing of banded hematite jasper ore[J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 204 – 214.
- [13] RATH S S, SAHOO H, DHAWAN N, et al. Optimal Recovery of Iron Values from a Low Grade Iron Ore using Reduction Roasting and Magnetic Separation[J]. Separation Science & Technology, 2014, 49(12): 1 927 – 1 936.
- [14] MA M. Froth Flotation of Iron Ores[J]. International Journal of Mining Engineering & Mineral Processing, 2012, 1(2): 56 – 61.
- [15] HOUOT R. Beneficiation of phosphatic ores through flotation; Review of industrial applications and potential developments[J]. International Journal of Mineral Processing, 1982, 9(4): 353 – 384.
- [16] 陈雯,余永富. 铁矿石选矿近十年来技术进步[C]//中国冶金矿山企业协会(Metallurgical Mines' Association of China). 2013 中国冶金矿山科技大会会刊. 北京:中国冶金矿山企业协会,2013:15.
- [17] 马鸣泽. 磁铁矿对微细粒级赤铁矿浮选的影响及其机理研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2019.
- [18] 宋国君. 大红山赤褐铁矿型次级精矿浮选提质试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2018.
- [19] 刘文宝. 羟丙基胺类捕收剂的合成及在铁矿石反浮选中的应用研究[D]. 沈阳:东北大学,2015.
- [20] MA X, MARQUES M, GONTIJO C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(3/4): 179 – 183.
- [21] FILIPPOV L O, SEVEROV V V, FILIPPOVA I V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2014, 127: 62 – 69.
- [22] HOUOT R. Beneficiation of iron ore by flotation — Review of industrial and potential applications[J]. International Journal of Mineral Processing, 1983, 10(3): 183 – 204.
- [23] FATMA H, ELRAHIEM A. Recent Trends in Flotation of Fine Particles[J]. Journal of Mining World Express, 2014, 3: 63 – 69.
- [24] 吴红,齐美超,李保健,等. 张庄铁矿石提铁降硅选矿试验及超纯铁精矿探索试验[J]. 现代矿业,2019,35(6):144 – 148.
- [25] 廖祥,刘艳杰,许蕊,等. 福建某超贫磁铁矿弱磁精反浮选提铁降硅试验[J]. 金属矿山,2013(5):75 – 77.
- [26] TOHRY A, DEGHANI A. Effect of sodium silicate on the reverse anionic flotation of a siliceous – phosphorus iron ore[J]. Separation & Purification Technology, 2016, 164: 28 – 33.
- [27] 勾金玲,徐望华. 梅山铁矿铁精矿降硅选矿工艺试验[J]. 现代矿业,2013,29(7):26 – 28 + 42.
- [28] 宋乃斌. 齐大山铁矿石选矿技术研究综合评述[J]. 金属矿山,2007(3):1 – 5. [29] 刘动. 反浮选应用于铁精矿提铁降硅的现状 & 展望[J]. 金属矿山,2003(2):38 – 42.
- [30] HAN K N, HEALY T W, FUERSTENAU D W. Mechanism of Adsorption of Fatty Acids and Other Surfactants at the Oxide – Water Interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1973, 44(3): 407 – 414.
- [31] HUKKI R T, VARTIANEN O. An investigation of collecting effects of fatty acids in tall oil on oxide minerals particularly Ilmenite. AICHe Symposium Series, 1953, 71: 124 – 133.
- [32] QUAIST, KEITH. Literature review on the use of natural products in the flotation of iron oxide ores[J]. Minerals Engineering, 2017, 108: 12 – 24.
- [33] QUAIST K B. A review of hematite flotation using 12 – carbon chain collectors[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13): 1 361 – 1 376.
- [34] ABHYARTHANA P, VENUGOPAL R. Investigation of adsorption mechanism of reagents (surfactants) system and its applicability in iron ore flotation – an overview. Colloid and Interface Science Communications, 2018, 25: 41 – 65.
- [35] LOPES G M, LIMA R. Flotao direta de minério de ferro com oleato de sódio[J]. Rem Revista Escola de Minas, 2009, 62(3): 323 – 329.
- [36] XW A, WLA B, HAO D A, et al. Potential application of an eco – friendly amine oxide collector in flotation separation of quartz from hematite[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119668.
- [37] VIDYADHAR A, KUMARI N, BHAGAT R P. Adsorption mechanism of mixed cationic/Anionic collectors in quartz – hematite flotation system[J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2014, 35(2): 117 – 125.
- [38] SAHOO H, RATH S S, RAO D S, et al. Role of silica and alumina content in the flotation of iron ores[J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, 148: 83 – 91.
- [39] CRUNDWELL F K. On the mechanism of the flotation of oxides and silicates[J]. Minerals Engineering, 2016, 95: 185 – 196.
- [40] ZHANG P, YU Y, BOGAN M. Challenging the “Crago” double float process II. Amine – fatty acid flotation of siliceous phosphates[J]. Minerals Engineering, 1997, 10(9): 983 – 994.
- [41] 李显嵩. 湖南某低品位萤石矿浮选试验研究[J]. 非金属矿,2011,34(6):36 – 38 + 41.
- [42] MARTÍNEZ A L, URIBE A S. Interfacial properties of celestite and strontianite in aqueous solutions[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(9): 1 009 – 1 022.
- [43] 李志勇. RA – 915 捕收剂在李楼铁矿选矿厂的应用[J]. 金属矿山, 2009,11:209 – 211.
- [44] 林祥辉,路平,陈让怀,等. 高效新品种捕收剂 RA—315 的制取及应用研究[J]. 矿冶工程,1993(3):31 – 35.
- [45] LI Y J, LUO B B, ZHU Y M, et al. Flotation and adsorption of a new collector alpha – Bromodecanoic acid on quartz surface[J]. Minerals Engineering, 2015, 77: 86 – 92.
- [46] 郭玉,寇珏,孙体昌,等. 十二烷基磺酸钠和月桂酸在石英表面的吸附机理研究[J]. 矿冶工程,2015,35(2):50 – 54.
- [47] 宋其圣,郭新利,苑世领,等. 十二烷基苯磺酸钠在 SiO₂ 表面聚集的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报,2009,25(6):1 053 – 1 058.
- [48] 郭文达,朱一民,王鹏,等. 新型酰胺基羧酸捕收剂 DWD – 1 用于铁矿反浮选试验研究[J]. 矿产保护与利用,2016(3):22 – 25 + 39.
- [49] GUO W D, ZHU Y M, HAN Y X, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of a new collector 2 – (carbamoylamino) lauric acid on quartz surface[J]. Minerals Engineering, 2020, 153: 106343.
- [50] 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.
- [51] HUANG Z, ZHONG H, WANG S, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant; Ethane – 1,2 – bis(dimethyl – dodecyl – ammonium bromide)[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 218 – 228.
- [52] FUERSTENAU D W, JIA R. The adsorption of alkylpyridinium chlorides and their effect on the interfacial behavior of quartz[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2004, 250(1/2/3): 223 – 231.

- [53] ARAUJO A C, VIANA P, PERES A. Reagents in iron ores flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(2): 219–224.
- [54] 陈达, 葛英勇, 余永富. 磁选铁精矿再提纯反浮选工艺和药剂的研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2005, 4: 46–50.
- [55] CHENG Z, ZHU Y, LI Y, et al. Flotation and adsorption of quartz with the new collector butane-3-heptyloxy-1,2-diamine [J]. *Mineralogy and Petrology*, 2019, 113(2): 207–216.
- [56] 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.
- [57] ABAKAWOOD G B, ADDAIMENSAH J, SKINNER W. A study of flotation characteristics of monazite, hematite, and quartz using anionic collectors [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 158: 55–62.
- [58] VIDYADHAR A, RAO K H. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2): 195–204.
- [59] SWAGAT S R, HRUSHIKESH S, BISWESWAR D, et al. Density functional calculations of amines on the (101) face of quartz [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 69: 57–64.
- [60] Chen P, Hu Y, Gao Z, et al. Discovery of a novel cationic surfactant: tributyltetradecyl-phosphonium chloride for iron ore flotation: from prediction to experimental verification [J]. *Minerals*, 2017, 7(12): 240.
- [61] JYOTI D, RATH R K, SUNATI, et al. Beneficiation of a finely disseminated low-grade iron ore by froth flotation [C]. *International Seminar on Mineral Processing Technology*. Allied Publishers, New Delhi, 2010.
- [62] DEVINSKY F, LACKO I, BITTEREROVA F, et al. Relationship between structure, surface activity, and micelle formation of some new bisquaternary isosteres of 1,5-pentanediammonium dibromides [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1986, 114(2): 314–322.
- [63] ANSARI W H, FATMA N, PANDA M, et al. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by novel biodegradable cationic gemini surfactant ethane-1,2-diyl bis(N,N-dimethyl-N-hexadecylammoniumacetoxyl) dichloride and its binary mixtures with conventional surfactants [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(5): 1478–1487.
- [64] HUANG Z, ZHONG H, WANG S, et al. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant: Ethane-1,2-bis(dimethyl-dodecyl-ammonium bromide) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 257: 218–228.
- [65] WENG X Q, MEI G J, ZHAO T T, et al. Utilization of novel ester-containing quaternary ammonium surfactant as cationic collector for iron ore flotation [J]. *Separation & Purification Technology*, 2013, 103: 187–194.
- [66] ZANA R. Alkanediyl- α, ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) Surfactants: II. Krafft Temperature and Melting Temperature [J]. *Colloid Interface*, 2002, 252(1): 259–261.
- [67] 孙丽君, 吕宪俊, 杜飞飞, 等. 阳离子浮选泡沫及消泡技术研究 [J]. *现代矿业*, 2009, 25(6): 36–38.
- [68] 纪斌, 孙伟, 王若林. 十二胺反浮选胶磷矿的消泡机理研究 [J]. *矿冶工程*, 2018, 38(2): 47–50.
- [69] RAO D S, VIJAYAKUMAR T V, RAO S S, et al. Effectiveness of sodium silicate as gangue depressants in iron ore slimes flotation [J]. 2011, 18(5): 515–522.
- [70] WANG L, SUN W, HU Y H, et al. Adsorption mechanism of mixed anionic/cationic collectors in Muscovite-Quartz flotation system [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 64: 44–50.
- [71] LIMA N P, VALADAO G, PERES A. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45(45): 180–184.
- [72] RAO K H, ANTTI B M, FORSSBERG K. Flotation of mica minerals and selectivity between muscovite and biotite while using mixed anionic/cationic collectors [J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2016, 7(3): 127–132.
- [73] WANG Y, REN J. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 77(2): 116–122.
- [74] VIDYADHAR A, KUMARI N, BHAGAT R P. Flotation of quartz and hematite: adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collector systems [J]. *Minerals Processing*, 2012, 23: 10–11.
- [75] WANG Y, REN J. The flotation of quartz from iron minerals with a combined quaternary ammonium salt [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 77(2): 116–122.
- [76] FILHO L S L, RODRIGUES G A. The use of ethoxylated nonionic surfactants on the cationic flotation of quartz [C]. *Proceedings of the III Meeting Southern Hemisphere on Mineral Technology*, São Lourenço, Brazil, 1992: 50–64.
- [77] 郭文达, 朱一民, 韩跃新, 等. 钙离子对脂肪酸类捕收剂浮选石英的影响机理 [J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2018, 39(3): 409–415.
- [78] COOKE S. The flotation of quartz using calcium ion activator [J]. *The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1949, 184: 306–309.
- [79] Yang H, Tang Q, Wang C, et al. Flocculation and flotation response of *Rhodococcus erythropolis* to pure minerals in hematite ores [J]. *Minerals Engineering*, 2013, 45: 67–72.
- [80] 罗溪梅, 马鸣泽, 孙传尧, 等. 铁矿石浮选体系中矿物交互影响的作用形式 [J]. *中国矿业大学学报*, 2018, 47(3): 645–651.
- [81] SCHUHMANN R J, PRAKASH B. Effect of BaCl₂ and other activators on soap flotation of quartz [J]. *The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, 1950, 187: 591–600.
- [82] ZHANG J, WANG W, LIU J, et al. Fe(III) as an activator for the flotation of spodumene, albite, and quartz minerals [J]. *Minerals Engineering*, 2014, 61: 16–22.
- [83] FORNASIERO D, RALSTON J. Cu(II) and Ni(II) activation in the flotation of quartz, lizardite and chlorite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2005, 76(1/2): 75–81.
- [84] EJTEMAEIA M, IRANNAJADA M, GHARABAGHI M. Role of dissolved mineral species in selective flotation of smithsonite from quartz using oleate as collector [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 114(8): 40–47.
- [85] XINGHUA L, YONGFU Y, WEN C, et al. Effect of Selective Flocculation Desliming on Flotation of Fine Grained Yuanjiacun Iron Ore [C]. *International mineral processing congress*, New Delhi, India, 2012: 633.
- [86] XIA L, HONG Z, LIU G, et al. Flotation separation of the aluminosilicates from diasporite by a Gemini cationic collector [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 92(1/2): 74–83.
- [87] VIDYADHAR A, RAO K H. Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system [J]. *Journal of*

Colloid and Interface Science, 2007, 306(2): 195–204.

[88] PERES A, CORREA M I. Depression of iron oxides with corn starches [J]. Minerals Engineering, 1996, 9(12): 1 227–1 234.

[89] STERLING C. Textural qualities and molecular structure of starch products [J]. Texture Studies, 2007, 9(3): 225–255.

[90] NAKHAEI F, IRANNAJAD M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review [J]. Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review, 2018, 39(2): 89–124.

[91] PAVLOVIC S, BRANDAO P. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(11): 1 117–1 122.

[92] RATH R K, SUBRAMANIAN S, PRADEEP T. Surface Chemical Studies on Pyrite in the Presence of Polysaccharide – Based Flotation Depressants [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 229(1): 82–91.

[93] QI L, ZHANG Y, LASKOWSKI J S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: An acid/base interaction [J]. International Journal of Mineral Processing, 2000, 60(3): 229–245.

[94] SHRIMALI K, MILLER J D. Polysaccharides depressants for the reverse flotation of iron ore [J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2016, 69(1): 83–95.

[95] SHRIMALI K, ATLURI V, YAN W, et al. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2018, 524: 337.

[96] ARAUJO A C, VIANA P, PERES A. Reagents in iron ores flotation [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 219–224.

[97] RAJU G B, HOLMGREN A, FORSLING W. Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1997, 193(2): 215–222.

[98] TURRER H, PERES A. Investigation on alternative depressants for iron ore flotation [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(11/13): 1 066–1 069.

[99] POPERECHNIKOVA O Y, FILIPPOV L O, SHUMSKAYA E N, et al. Intensification of the reverse cationic flotation of hematite ores with optimization of process and hydrodynamic parameters of flotation cell [J]. Journal of Physics Conference Series, 2017, 879: 012016.

[100] SANTOS I, OLIVEIRA J F. Utilization of humic acid as a depressant for hematite in the reverse flotation of iron ore [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(10): 1 003–1 007.

[101] ENGWAYU J, PAWLIK M. Adsorption of anionic polymers on hematite – a study of zeta potential distributions [J]. Minerals Engineering, 2020, 148: 106225.

[102] TOHRY A, DEGHAN R. Tannin: An eco – friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz [J]. Minerals Engineering, 2021, 168: 106917.

Research Progress on Desilication Technology and Flotation Reagent Regime of Iron Ore

LI Jie¹, BI Yunxiao¹, DING Zhan¹, YUAN Jiaqiao¹, BAI Shaojun^{1,2,*}

1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China;
2. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metals, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: Silicon is a typical harmful impurity in iron ore. , So reducing the content of silicon in iron concentrate is always an important topic in iron ore separation. This paper systematically summarizes the research progress of iron ore desilication technology and flotation reagent regime. The research status and development trend of flotation desilication are introduced emphatically. It points out that calcium ion activation – anion reverse flotation of iron ore containing silicon has broad application prospects and how to further improve the selectivity and adaptability of reagents is of great practical significance to the process.

Key words: iron ore; desilication process; anion reverse flotation

引用格式:李颢,毕云霄,丁湛,袁加巧,柏少军. 铁矿石脱硅技术和浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2021,41(5):149–159.

LI Jie, BI Yunxiao, DING Zhan, YUAN Jiaqiao, BAI Shaojun. Research progress on desilication technology and flotation reagent regime of iron ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(5): 149–159.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn