

石英矿物资源的分离提纯及材料化应用

# 微细粒石英/赤铁矿异步絮凝浮选分离研究

杨诚<sup>1</sup>, 李明阳<sup>1</sup>, 龙红明<sup>1</sup>, 王海川<sup>1</sup>, Liu Qi<sup>2</sup>

1. 安徽工业大学 冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243002;
2. 阿尔伯塔大学 化学与材料工程学院, 加拿大 埃德蒙顿 T6G 2V4

中图分类号: TD923 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0082-06  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.012

**摘要** 微细粒矿物因其比表面积大、表面能高,对浮选药剂的非选择性吸附严重,一直是浮选分离的难点。针对微细粒矿物在单一絮凝浮选过程中精矿品位和回收率偏低等问题,以微细粒(-10 μm)赤铁矿和石英为研究对象,以聚氧化乙烯和淀粉为选择性絮凝剂和抑制剂,结合絮凝浮选试验、沉降试验、SEM 扫描分析,对微细粒赤铁矿/石英异步絮凝浮选工艺的可行性进行了研究,并对可能的机理进行了探讨。浮选结果显示,在捕收剂十二胺体系中,聚氧化乙烯(PEO)和淀粉可以分别用作石英和赤铁矿的选择性絮凝剂,实现两者的浮选分离,当 PEO 用量和相对分子质量分别为 50 g/t 和 800 万时的分离效果最好,此时浮选精矿铁品位和回收率分别为 60.41% 和 81.83%。沉降试验和 SEM 分析表明,聚氧化乙烯和淀粉分别对石英和赤铁矿有较强的选择性絮凝作用,且 PEO 对石英的絮凝效果强于淀粉对赤铁矿的絮凝效果。在浮选过程中,PEO 和淀粉的先后加入可以实现微细粒石英和赤铁矿的先后选择性絮凝,即异步絮凝,其增强了两种矿物的表面性质差异,为高效分离提供了条件。

**关键词** 石英; 赤铁矿; 絮凝剂; 选择性絮凝; 浮选分离

## 引言

随着矿产资源的大规模开发利用,贫、细、杂矿石的入选比例不断上升,细粒浮选技术研究引起越来越多的重视<sup>[1]</sup>。细粒级(粒径-10 μm 左右)矿物的浮选难度极大,主要是由于其自身质量小和表面能大等特性引起的。随着粒度减小,矿物颗粒的浮选行为会发生根本改变。细粒级矿物比表面积大、表面能高,对浮选药剂的非选择性吸附严重,导致药剂消耗量明显增大,精矿品位降低;细粒级矿物的质量小、动量低,造成颗粒与气泡的碰撞黏附概率低,致使选矿时间延长,回收率降低;另外,细粒矿物溶解度比粗粒矿物大,溶解组分通常会干扰浮选过程,使浮选指标恶化。金属氧化物矿石在开采和粉碎过程中更容易发生过粉碎和泥化,加上自身溶解度大、可浮性差、药剂选择性低等特点,使得细粒浮选问题更为突出<sup>[2-5]</sup>。细粒级矿物的浮选回收是现代矿物加工领域面临的重大科学难题。

改善细粒絮凝浮选指标的主要技术瓶颈在于两方面:一方面在于絮凝剂的选择性,絮凝过程干扰颗粒与目的矿物夹杂包裹是造成絮凝浮选指标不理想的主要原因,如果所用絮凝剂分子链强度大、絮团致密,后续作业很难再将已包裹的杂质颗粒通过解吸解

团等操作去除<sup>[6-9]</sup>;另一方面,脱泥作业时目的矿物流失严重,导致浮选尾矿品位偏高、精矿回收率低,造成资源的严重浪费<sup>[10-15]</sup>。对于铁矿反浮选,淀粉、羧甲基纤维素和瓜儿胶常用来选择性絮凝氧化铁矿,而 DDA 和壳聚糖用来选择性絮凝石英<sup>[16-17]</sup>。聚氧化乙烯(PEO)是一种水溶性的聚合物,广泛应用于造纸厂和油砂工业的废物脱水。在选矿领域,PEO 还被发现可以降低精矿中石英的夹杂,提高硫化矿的分选效率<sup>[18]</sup>。

一直以来,细粒浮选的研究工作多集中在剪切条件下颗粒的疏水团聚、单一絮凝剂疏水颗粒絮凝-脱泥浮选方面,而在“异步双絮凝”即多絮凝剂分别絮凝目的矿物和脉石矿物方面的研究较少。本文以聚氧化乙烯和淀粉为选择性絮凝剂,探索了异步絮凝浮选在细粒赤铁矿-石英浮选中的选择性,同时对絮凝效果进行探讨,对微细粒铁矿的絮凝浮选分离具有一定的理论指导意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验样品及药剂

赤铁矿和石英纯矿物取自辽宁鞍山,选取纯度较

收稿日期: 2022-06-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51904001); 安徽省自然科学基金青年项目(2008085QE223); 博士后科学基金(2020M673590XB)

作者简介: 杨诚, 博士研究生, 主要从事复杂难选铁矿分选研究。

通信作者: 李明阳, 副教授, 博士生导师, Email: my.l@outlook.com。

高的矿石经破碎磨矿后筛分,  $-10\ \mu\text{m}$  以下粒度用于浮选试验。对制得的赤铁矿和石英纯矿物进行 XRD 和 XRF 分析, 如图 1 和表 1 所示, 可以看出赤铁矿和石英的纯度均较高, 赤铁矿中仅含有极少量的石英, 所制得样品完全满足试验要求。

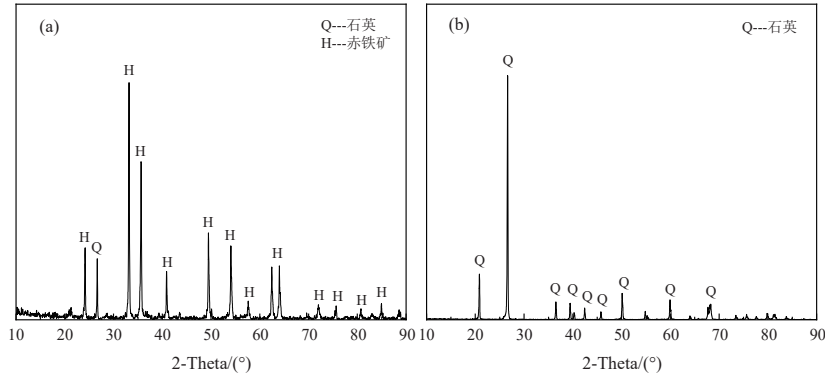


图 1 赤铁矿 (a) 和石英 (b) XRD 分析

Fig. 1 XRD analysis hematite (a) and quartz (b)

表 1 赤铁矿和石英化学成分分析

Table 1 Chemical composition analysis of hematite and quartz

组分	TFe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO
赤铁矿	67.40	96.36	2.63	0.40	0.30	0.04
石英	0.07	0.07	99.12	0.45	-	-

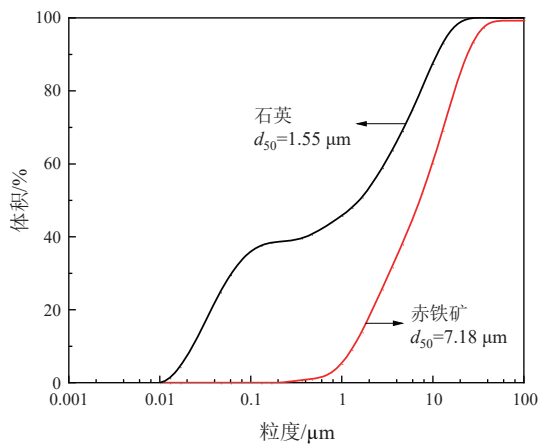


图 2 赤铁矿和石英粒度分析

Fig. 2 Size fraction analysis of hematite and quartz

十二胺 (DDA) 作为捕收剂兼起泡剂, 氢氧化钠和盐酸做 pH 调整剂, 聚氧化乙烯 (PEO) 为石英絮凝剂, 淀粉为赤铁矿絮凝剂兼抑制剂, 其中 DDA、PEO、氢氧化钠、盐酸为分析纯, 淀粉为工业纯。

## 1.2 试验方法

### 1.2.1 浮选试验

浮选试验在 XFG 5 变频挂槽式浮选机 (长沙顺泽矿冶机械制造有限公司) 中进行, 试验流程和设备如图 3 所示, 在 50 mL 去离子水中加入 1.0 g 赤铁矿和

利用激光粒度分析仪 (MasterSizer 2000) 对赤铁矿和石英纯矿物进行粒度分析, 所得结果如图 2 所示, 可以看出, 赤铁矿的  $d_{50}=7.18\ \mu\text{m}$ , 而石英的  $d_{50}=1.55\ \mu\text{m}$ , 赤铁矿的粒度稍大于石英, 两者的粒度均小于  $10\ \mu\text{m}$ , 属于微细粒难选矿物。

1.0 g 石英, 搅拌 1 min 后加入盐酸或氢氧化钠调节矿浆 pH 值为 8, 继续搅拌 2 min 后加入一定量的 PEO 搅拌 2 min 后加入 3 kg/t 的淀粉溶液并继续搅拌 2 min, 再加入 400 g/t 的 DDA 并搅拌 3 min, 刮泡 5 min, 泡沫产品和槽内产品分别过滤称重, 利用化学分析法检测产品中的 Fe 品位, 最后根据产品的产率和品位计算回收率。

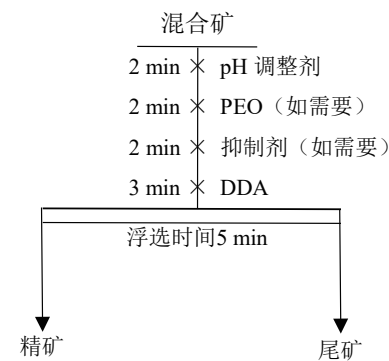


图 3 人工混合矿浮选流程和浮选机

Fig. 3 Artificial mixed-ore flotation flowchart and machine

### 1.2.2 沉降试验

沉降试验用来研究 PEO、淀粉对赤铁矿和石英的絮凝行为, 取 1.0 g 试样置于 100 mL 去离子水中, 电磁搅拌器搅拌下调节矿浆 pH, 加入 PEO 或淀粉维持搅拌 5 min 后将矿浆转移到 100 mL 的沉降量筒中。固定沉降时间 2 min, 将上层 50 mL 吸出, 将剩余矿浆过滤干燥称重, 用差减法计算絮凝效果, 悬浮物质量越低说明絮凝效果越好。

### 1.2.3 扫描电镜分析

将 1.0 g 赤铁矿和 1.0 g 石英置于 100 mL 去离子

水中,在电磁搅拌条件下,按照淀粉和 PEO 用量分别为 3 kg/t 和 50 g/t,取 1 mL 悬浮液于烧杯中,加入 99 mL 去离子水,搅拌混合均匀后取 1 mL 悬浮液滴在 SEM 载物台上,25 ℃ 下自然风干后用作扫描电镜 (Tescan Vega-3 SEM) 分析。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 浮选试验

在固定淀粉用量 2 kg/t 条件下,考察了 DDA 用量对浮选铁精矿品位和回收率的影响,结果如图 4 所示。可以看出,精矿铁品位随 DDA 用量增大而不断升高,同时回收率呈现下降趋势,DDA 用量为 400 g/t 时精矿的品位和回收率分别为 59.70% 和 79.65%,继续将 DDA 用量增加到 500 g/t,虽然精矿的铁品位升高到 60.23%,但是回收率降低至 72.06%,可见 400 g/t 是 DDA 的最佳用量。

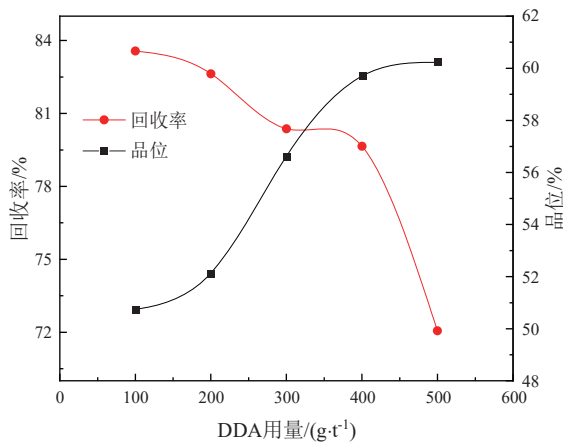


图 4 DDA 用量对铁精矿品位和回收率的影响  
Fig. 4 Effect of DDA dosage on the grade and recovery of iron concentrate

在确定 DDA 最佳用量 400 g/t 的基础上,考察了淀粉用量对浮选铁精矿品位和回收率的影响。如图 5

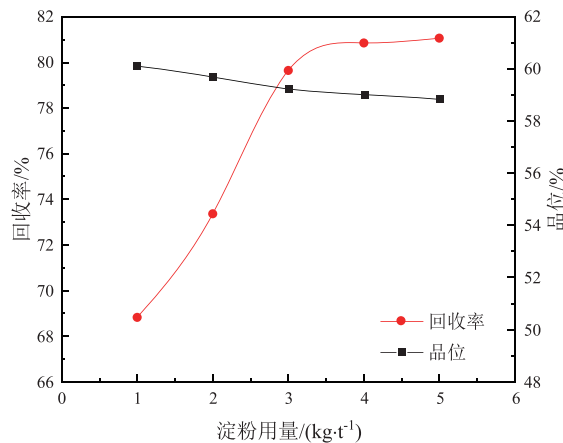


图 5 淀粉用量对铁精矿品位和回收率的影响  
Fig. 5 Effect of starch dosage on the grade and recovery of iron concentrate

所示,精矿铁品位随淀粉用量的增加而缓慢下降,但回收率呈快速升高趋势。当淀粉用量从 2 kg/t 增大到 3 kg/t 时,精矿的品位由 59.70% 微降低至 59.23%,同时回收率从 73.36% 升高至 79.65%,但当淀粉用量继续增大至 4 kg/t 时,精矿品位和回收率分别为 59.02% 和 80.86%,可见继续增加淀粉用量对分选指标的影响并不明显,综合考虑,选择淀粉用量为 3 kg/t。

图 6 为 DDA 和淀粉用量分别为 400 g/t 和 3 kg/t 时,不同 PEO 用量与反浮选精矿品位和回收率的关系,可以看出,随着 PEO 用量的增加,铁精矿回收率呈现先升高后降低的趋势,在不添加 PEO 时的回收率为 79.6% 左右,而当向矿浆中加入 50 g/t 的 PEO 时,铁精矿的回收率升高至 81.2%,同时品位升高至 60.5%。继续增加 PEO 用量至 100 g/t,铁精矿品位升高了 0.3 百分点,而回收率降低至 78.6%。可见,PEO 的加入对提高精矿品位是有利的,但是过高的 PEO 会降低精矿回收率,在本研究中较合适的 PEO 用量是 50 g/t。

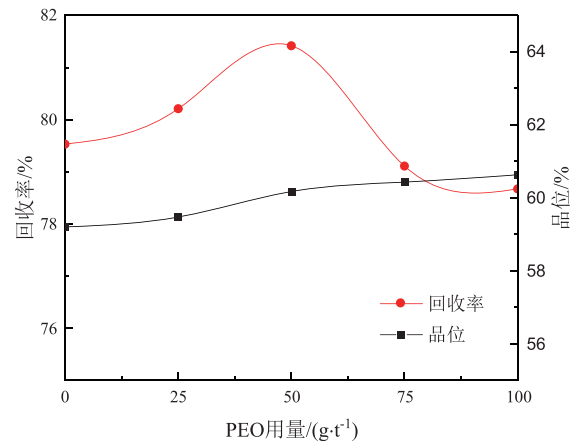


图 6 PEO 用量对铁精矿品位和回收率的影响  
Fig. 6 Effect of PEO dosage on the grade and recovery of iron concentrate

絮凝剂的链长对絮凝效果有至关重要的影响,在 PEO 用量为 50 g/t 的条件下分别选取分子量为 400 万、800 万、1200 万、1600 万、2000 万五种 PEO,研究 PEO 分子量与絮凝效果之间的关系,试验结果如图 7 所示。从图中可以看出,精矿回收率与 PEO 分子量成反比,而精矿品位与之成正比,当 PEO 分子量为 800 万时精矿的回收率和品位分别为 81.83% 和 60.41%,继续增加 PEO 的分子量,精矿品位变化不明显,但是精矿的回收率显著降低。这是因为 PEO 分子链长增大有助于石英絮凝,但同时会增加石英絮团中赤铁矿颗粒的夹杂,因此铁精矿品位随 PEO 分子量的增大而增大。

### 2.2 沉降试验

沉降试验可以定量研究絮凝剂对矿石颗粒的絮凝效果,为此通过沉降试验对比了 PEO 和淀粉对赤铁

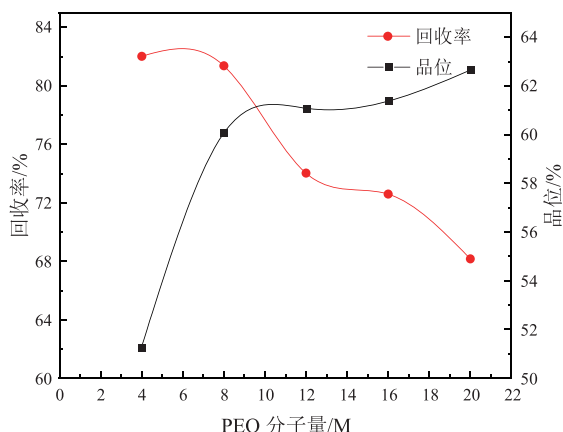


图 7 PEO 分子量对铁精矿品位和回收率的影响  
Fig. 7 Effect of PEO molecular weight on the grade and recovery of iron concentrate

矿和石英的絮凝效果, 结果分别如图 8 和图 9 所示。由图 8 可知, 在不添加 PEO 时, 石英悬浮量为 60% 左右, 而当 PEO 用量为 20 g/t 时, 石英的悬浮量迅速降低至 5%, 说明 PEO 对石英有十分明显的絮凝作用; 继续增加 PEO 用量, 石英悬浮量呈现缓慢上升趋势, 这是由于矿浆中过多的 PEO 会增大矿浆黏度, 减弱了石英絮团的沉降速度造成的。另外, PEO 的加入未对赤铁矿的沉降产生明显影响, 这说明 PEO 对赤铁矿的絮凝作用较弱, 这与浮选结果是一致的。

图 9 为淀粉对石英和赤铁矿絮凝效果的影响, 2 kg/t 淀粉的加入可以使赤铁矿悬浮量由无淀粉时的 52% 迅速降低至 6% 左右, 可见, 淀粉不仅对赤铁矿具有极强抑制作用, 同时还兼有较强的絮凝作用。与之相对比可以看出, 石英的悬浮量并未随淀粉的加入有明显变化, 说明淀粉对石英没有显著的絮凝作用。综合来看, PEO 对石英的选择性絮凝效果明显, 而淀粉对赤铁矿的选择性絮凝较强, 在先添加 PEO 再添加淀粉的情况下可以实现对石英和赤铁矿的异步絮凝, 从而强化了微细粒石英和赤铁矿的分选效果。

### 2.3 絮凝产物 SEM 分析

对赤铁矿和石英混合物选择性异步絮凝产物进

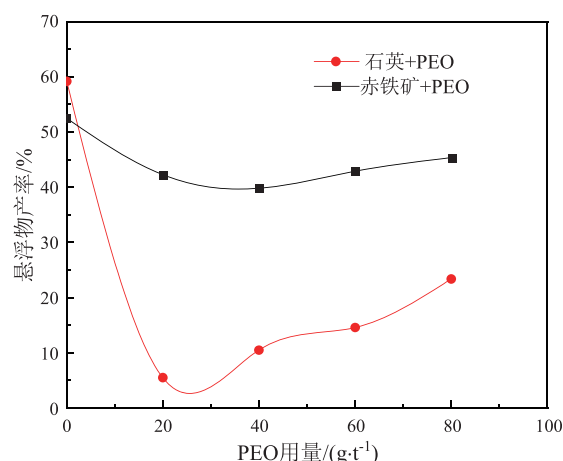


图 8 PEO 用量对赤铁矿絮凝效果的影响  
Fig. 8 Effect of PEO dosage on the flocculation effects of hematite

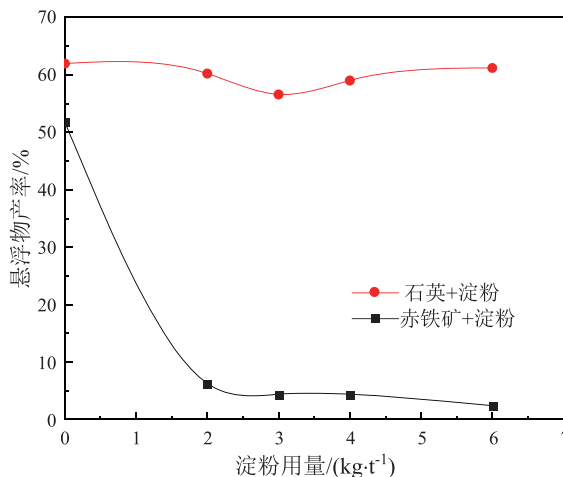


图 9 淀粉用量对石英絮凝效果的影响  
Fig. 9 Effect of starch dosage on the flocculation effects of quartz

行了 SEM 分析, 结果如图 10 所示。图 10(a) 中可以看到有多个石英絮团, 典型代表为图中红线区域中絮团直径约 40 μm 左右, 这说明 PEO 对石英的选择性絮凝效果明显。图 10(b) 中可见多个赤铁矿絮团, 其中红线区域絮团直径在 30 μm 左右, 说明赤铁矿和石英在矿浆中均发生了选择性絮凝, 且由絮团大小可以看出 PEO

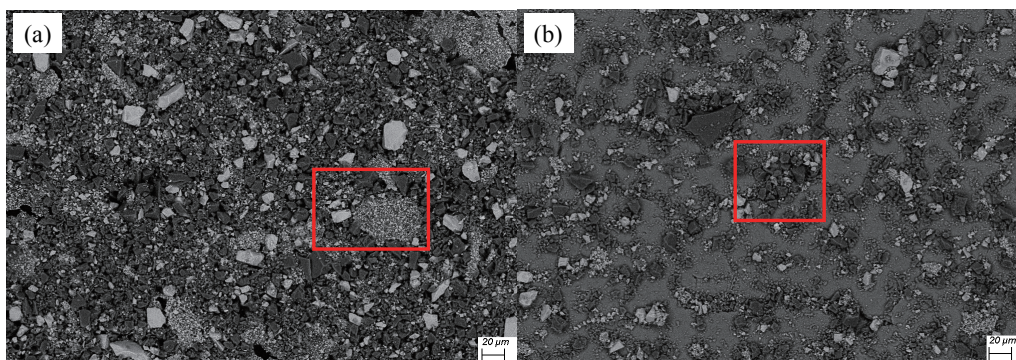


图 10 凝效果 SEM 分析: (a) 石英+PEO, (b) 赤铁矿+淀粉  
Fig. 10 SEM analysis on the flocculation effects: (a) quartz+PEO, (b) hematite+starch

对石英的絮凝效果好于淀粉对赤铁矿的絮凝效果。

对于常规絮凝浮选,当絮凝浮选中目的矿物和脉石矿物均为细颗粒时,若只对目的矿物絮凝,采用絮凝—脱泥工艺时,势必造成部分目的矿物随矿泥一起被脱除,从而降低精矿回收率;而单独絮凝目的矿物时,未絮凝的脉石矿物仍处于高度细粒分散状态,高表面能细粒脉石矿物势必会吸附在已被絮凝的目的

矿物表面,当采用絮凝—浮选工艺时,势必会造成浮选选择性降低,进而造成精矿品位难以提高。本文采用“异步双絮凝”方案,即 PEO 和淀粉分别作为石英和赤铁矿的絮凝剂,别絮凝目的矿物和脉石矿物,很好地解决了以上两个难题,两种絮凝浮选的作用模型如图 11 所示。

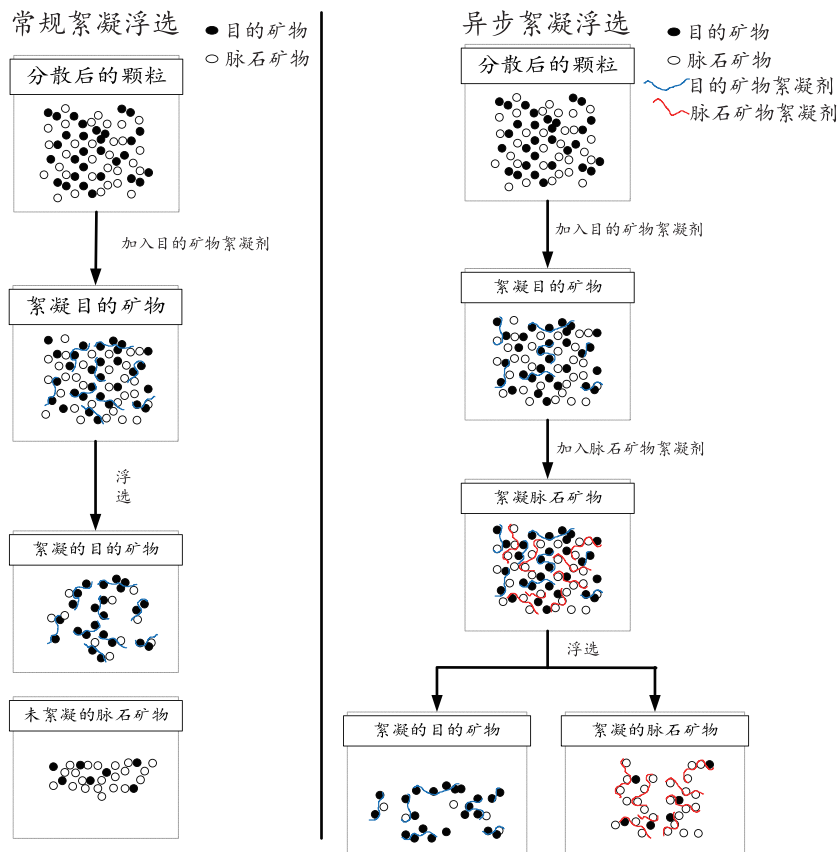


图 11 微细粒赤铁矿和石英异步絮凝浮选模型  
Fig. 11 Schematic asynchronous flocculation flotation model on ultra-fine quartz and ultra-fine hematite separation

### 3 结论

(1) PEO 是石英良好的选择性絮凝剂,在微细粒赤铁矿和石英浮选分离中加入适量 PEO,可以在保持铁精矿品位的情况下提高精矿回收率,当 PEO 用量和分子量分别为 50 g/t 和 800 万时的分离效果最好,此时的浮选精矿的品位和回收率分别为 60.41% 和 81.83%。

(2) PEO 可以选择性地絮凝石英,而对赤铁矿无明显絮凝作用,且 PEO 对石英的选择性絮凝效果比淀粉对赤铁矿的强。

(3) 淀粉对赤铁矿有较强抑制作用的同时兼有絮凝效果,但对石英的絮凝作用不明显。

#### 参考文献:

[1] 尚旭, 张文彬, 刘殿文, 等. 微细粒矿物的分选技术及设备探讨[J]. 矿产保护与利用, 2007(1): 31-25.

SHANG X, ZHANG W B, LIU D W, et al. The discussion of beneficiation technologies and equipments for minuteness minerals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007(1): 31-25.

[2] 沈政昌, 史帅星, 卢世杰, 等. 浮选设备发展概况[J]. 有色设备, 2005(1): 21-26.

SHENG Z C, SHI S X, LU S J, et al. Development survey of flotation equipments[J]. Nonferrous Metallurgigar Equipment, 2005(1): 21-26.

[3] LIU Q, WANNAS D, PENG Y. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 80(2/3/4): 244-254.

[4] MIETTINEN T, RALSTON J, FORNASIERO D. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420-437.

[5] 杨久流, 罗家珂, 王淀佐. 微细粒矿物的分选技术[J]. 国外金属矿选矿, 1995(5): 5-11.

YANG J L, LUO J K, WANG D Z. Separation technology of minuteness minerals[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1995(5): 5-11.

[6] 周丽, 文书明. 细粒矿物浮选分选技术现状[J]. 国外金属矿选矿, 2003, 40(2): 11-14.

- ZHOU L, WEN S M. Current status of flotation separation technology for minuteness minerals[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 2003, 40(2): 11–14.
- [ 7 ] WARREN L J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1975, 50(2): 307–318.
- [ 8 ] 范桂侠, 曹亦俊. 微细粒钛铁矿和钛辉石的剪切絮凝浮选行为[J]. *中国矿业大学学报*, 2015, 44(3): 532–539.
- FANG G X, CAO Y J. The shear flocculation flotation behaviors of micro fine ilmenite and titanite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2015, 44(3): 532–539.
- [ 9 ] PASCOE R D, DOHERTY E. Shear flocculation and flotation of hematite using sodium oleate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 51(1): 269–282.
- [ 10 ] PASCOE R D, WILLS B A. Selective aggregation of ultrafine hematite and quartz under high shear conditions with conventional flotation collectors[J]. *Minerals Engineering*, 1994, 7(s5/6): 647–656.
- [ 11 ] Ü A. Shear flocculation of fine hematite particles and correlation between flocculation, flotation and contact angle[J]. *Powder Technology*, 1997, 94(1): 1–4.
- [ 12 ] RULYOV N N, KOROLYOV V J, KOVALCHUK N M. Ultra flocculation of quartz suspensions: effects of shear rate, particle size distribution and solids content[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions*, 2013, 118(3): 175–181.
- [ 13 ] RAJU G B, SUBRAHMANYAM T V, Sun Z, et al. Shear-flocculation of quartz[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1991, 32(3/4): 283–294.
- [ 14 ] 张晋霞, 牛福生. 不同絮凝剂对微细粒赤铁矿、石英的絮凝行为研究[J]. *中国矿业*, 2016, 25(3): 102–106.
- ZHANG J X, NIU F S. Study on flocculation behaviors & mechanism of different flocculating agents of fine hematite and quartz particle[J]. *China Mining Magazine*, 2016, 25(3): 102–106.
- [ 15 ] PAVLOVIC S, BRANDAO P R G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(11): 1117–1122.
- [ 16 ] KUMAR D, JAIN V, RAI B. Can carboxymethyl cellulose be used as a selective flocculant for beneficiating alumina-rich iron ore slimes-A density functional theory and experimental study[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 47–54.
- [ 17 ] LASKOWSKI J S, LIU Q, O'CONNOR C T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 84: 59–68.
- [ 18 ] ALVAREZ A., GUTIERREZ L., Laskowski J S. Use of polyethylene oxide to improve flotation of fine molybdenite[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 127: 232–237.

## Separation of Fine-grained Hematite and Quartz by Asynchronous Flocculation Flotation

YANG Cheng<sup>1</sup>, LI Mingyang<sup>1</sup>, LONG Hongming<sup>1</sup>, WANG Haichuan<sup>1</sup>, LIU Qi<sup>2</sup>

1. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, Anhui, China;

2. Department of Chemical and Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton T6G 2V4, Alberta, Canada

**Abstract:** Fine-grained minerals have large specific surface area and high surface energy, which makes it difficult for flotation reagents to adsorb selectively and flotation separation. This work used fine-grained (–10 μm) hematite and quartz as the research objects, polyethylene oxide (PEO) and starch as the selective flocculants and depressants, respectively, combined with flocculation flotation testing, sedimentation testing, and SEM scanning analysis, to determine the viability of the microfine-grained hematite/quartz asynchronous flocculation process. The flotation results demonstrated that starch and PEO can be utilized as selective flocculants to separate quartz and hematite using dodecylamine as the collector. The best separation result was obtained with grade 60.4% and recovery 81.8% of the concentrate when the dosage and molecular weight of PEO were 50 g/t and 800w, respectively. According to the results of sedimentation test and SEM analysis, PEO and starch have strong flocculation effects on quartz and hematite, respectively. Moreover, PEO has a stronger impact on quartz than that of starch on hematite. Asynchronous flocculation, which was achieved in the flotation process by the successive addition of PEO and starch, accentuates the differences in surface characteristics of the two minerals and creates the right circumstances for effective separation of fine-grained quartz and hematite.

**Keywords:** quartz; hematite; flocculant; selective flocculation; flotation separation

引用格式: 杨诚, 李明阳, 龙红明, 王海川, Liu Qi. 微细粒石英/赤铁矿异步絮凝浮选分离研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(5): 82–87.

YANG Cheng, LI Mingyang, LONG Hongming, WANG Haichuan, LIU Qi. Separation of fine-grained hematite and quartz by asynchronous flocculation flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 82–87.