

文章编号:1674-2869(2015)12-0036-05

利用纯化棉籽油酸的铁矿石常温反浮选

魏以和¹, 魏建勋¹, 郭文达¹, 周高云²

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北武汉 430074;

2. 北京矿冶研究总院, 北京 102600

摘 要:为了解决铁矿石阴离子加温反浮选的高能耗问题,利用尿素包裹法分离纯化的棉籽油酸复配的捕收剂进行了常温(15℃)反浮选试验.以齐大山铁矿磁铁精矿为反浮选研究对象,确定了最佳药剂耗量为:粗选氢氧化钠 0.7 kg/t、淀粉 0.4 kg/t、氯化钙 0.1 kg/t、捕收剂 0.4 kg/t、扫选淀粉 0.2 kg/t.开路获得铁精矿品位 63.64%、回收率 47.88%,并经过闭路试验得到铁精矿品位 63.75%、回收率 89.47%的选矿指标.试验表明纯化后的棉籽油酸常温捕收能力增强,复配 16.7%阴离子表面活性剂后捕收能力进一步增强.为解决常规加温反浮选能耗大,成本高的问题提供了一条可能的途径.

关键词:棉籽油酸, 常温反浮选; 磁铁精矿; 尿素包裹法; 阴离子捕收剂

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.12.008

0 引 言

铁矿石反浮选技术已取得长足的发展.铁矿反浮选是目前铁精矿提质降杂的主要方法,也是铁矿选矿的重要研究方向之一^[1].铁矿反浮选有阴离子反浮选法和阳离子反浮选法,其中铁矿石的阴离子反浮选方法已经广泛应用于生产实践中.阴离子反浮选对铁矿石的矿石性质适应能力强,有较高的选矿效率和选择性^[2].但是,作为铁矿阴离子反浮选常用的脂肪酸类捕收剂也有其固有缺陷——即低温时水溶性不佳,导致浮选过程需要加温.通过在捕收剂分子结构中引入活性基团或者添加具有增效作用的表面活性剂是目前最为流行的、也比较有效的两种捕收剂的增效方法^[3].通过在捕收剂分子结构中引入活性基团涉及到脂肪酸结构的化学改变,一般会导致成品脂肪酸的成本较原料脂肪酸要高很多,因此,除几种加工成本较低的产品如卤代酸、磺化脂肪酸有所应用外,改性脂肪酸在生产实践中应用的还不多.脂肪酸盐的溶解性与其熔点高低有关.一般而言,具相同碳长度数的脂肪酸,其熔点随其分子结构中不饱和的碳-碳双键数目的增加而降低.如硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸,它们都是十八碳链的脂肪酸,分子中不饱和双键的数目分别是 0,1,2,3 个,其熔点分别是 65,16.5,-6.5,-12.8℃.已有试验表明^[4-5],棉

籽油酸的低温浮选性能与其亚油酸/油酸比值密切相关,亚油酸/油酸比值越高,即亚油酸含量越高,其低温浮选性能就越好.因此,对普通脂肪酸进行提纯,提高其不饱和酸的比例,并通过复配增效剂的方法,是有可能制备出成本较低的低温捕收剂的.

本研究通过对常用的棉籽油酸进行尿素包裹法分离提纯,以提高其中具有较好低温溶解性的亚油酸和亚麻酸含量,再复配增效剂加强其捕收性能,获得了一个效果较好的铁矿石反浮选的低温捕收剂.这种以天然原料的精加工产物为基础的铁矿石低温捕收剂,具有较好的成本优势,是研制高效捕收剂的一个新途径.

1 矿石性质

试样为鞍钢齐大山铁矿选厂的磁选混合精矿,试样全铁品位为 45.69%,主要铁矿物为赤铁矿和磁铁矿,主要脉石矿物为石英,含量>30%,是主要分离对象,其他杂质较少,硫、磷含量都很低,如表 1.

表 1 矿石的元素分析

Table 1 Multi-elemental analysis of the ore sample

元素	TFe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P
w/%	45.69	9.74	30.56	1.00	0.45	0.74	0.032	0.035

收稿日期:2015-12-02

作者简介:魏以和(1962-),男,湖北广水人,教授.研究方向:选矿理论、药剂及设备.

2 试验方法

2.1 浮选试验方法

试验采用一次一因素浮选试验法,所用药剂为化学纯及工业级。

选用 0.5 L 单槽浮选机浮选,每次给样 100 g,浮选产品经过滤、烘干、称重、制样、分析化验各样品 TFe 含量后,计算浮选精矿产率及回收率。

2.2 尿素包裹法的原理及其分离步骤方法

尿素包裹法是一种常用的、简单易行的多不饱和和脂肪酸的分离方法^[6]。其原理是尿素分子在结晶过程中易与饱和或单不饱和脂肪酸形成较稳定的晶体包合物,这种尿素-脂肪酸包合物在低温条件下会结晶析出,而多不饱和脂肪酸由于双键较多,碳链弯曲,且具有一定的空间结构,不易被尿素所包合^[7]。采用过滤方法除去饱和脂肪酸和单不饱和脂肪酸与尿素形成的包合物,即可获得较高纯度的多不饱和脂肪酸。

棉籽脂肪酸的分离过程及步骤如图 1 所示。

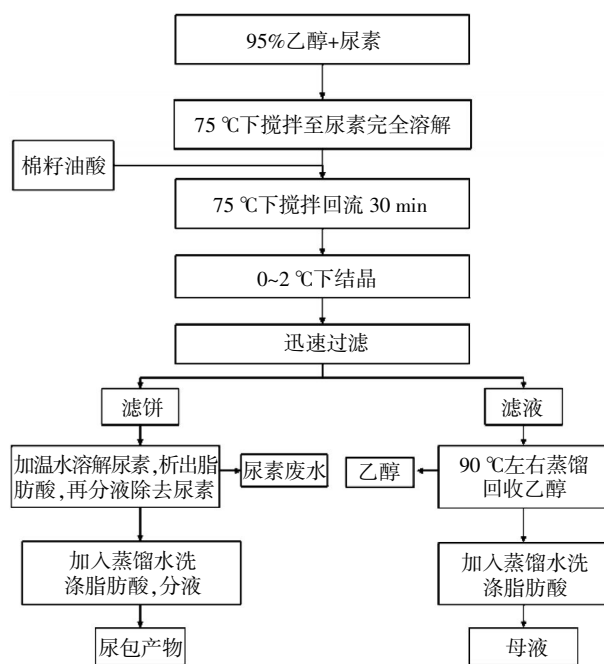


图 1 脂肪酸分离的工艺流程图

Fig.1 Flowsheet of fatty acid separation

3 脂肪酸分离工艺参数的确定

影响尿素包裹法分离效果的参数有尿素用量、溶剂用量、结晶温度以及结晶时间、包裹次数等。分离加工脂肪酸的目的就是提高其低温浮选效果,很明显,母液中不饱和脂肪酸含量越高,其低温浮选性能就越好^[8]。所以可以用尿素包裹法分

离所得母液配制成的捕收剂进行浮选,以浮选效果来直接评定分离的最佳条件。

通过条件试验确定了在矿浆温度 15℃ 的条件下,齐大山混磁铁精矿的反浮选最佳条件为: NaOH 用量 0.7 kg/t (pH=11.5)、淀粉 0.4 kg/t、CaCl₂ 0.1 kg/t,在捕收剂用量为 0.6 kg/t 时,通过浮选评价法得到棉籽油酸的最佳分离条件是:棉油脂肪酸(质量 g):尿素(质量 g):溶剂乙醇(体积 mL)为 1:1.5:4.5、结晶温度 5℃ 左右、结晶时间 3 h、包裹次数 2 次为最佳分离条件。

4 复配捕收剂的试验结果与分析

铁矿石阴离子反浮选是在强碱性矿浆条件下,用淀粉抑制铁矿物,用钙离子活化主要的杂质硅酸盐矿物,然后用阴离子脂肪酸类捕收剂来浮选钙离子活化后的硅酸盐矿物,从而达到提铁降硅的目的。另外,也有采用阴离子反浮选去除铁矿石中的有害杂质,如磷、钙、铝等的实例^[9-10]。

4.1 粗选捕收剂用量对浮选的影响

试验发现:分离提纯棉籽油酸后得到的母液中亚油酸和亚麻酸含量提高,低温浮选效果也有很大提高,但在 15℃ 浮选温度下,其捕收能力和选择性仍不够强。为进一步加强其捕收性能,在上述分离的棉籽油酸母液中再复配 16.7% 的表面活性剂 A (阴离子型) 及少量烃类油作为最终复配捕收剂。为了研究复配的捕收剂的性能,用鞍钢齐大山混磁精矿进行低温反浮选试验,在条件试验所确定的最佳药剂条件下,进行了粗选捕收剂用量试验,试验控制温度在 (15±2)℃。试验流程见图 2,试验结果见表 2。

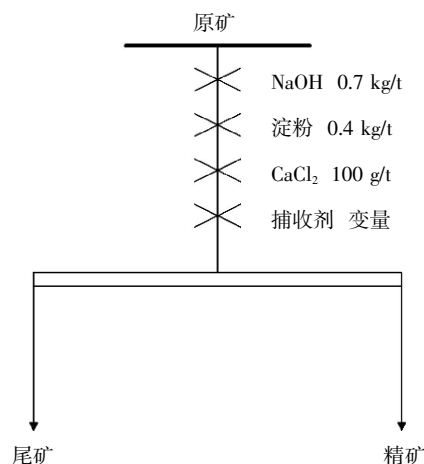


图 2 粗选捕收剂用量试验流程图

Fig.2 Flotation flowsheet for collector dosage in roughing

表 2 粗选捕收剂用量试验结果

Table 2 Test results of collector dosage in roughing

捕收剂用量/ (kg/t)	产品 名称	产率/ %	TFe 品位/ %	TFe 回收率/ %
0.4	K	34.54	63.64	47.88
	X	65.46	36.56	
	A	100.00	45.91	
0.5	K	35.14	63.13	48.42
	X	64.86	36.43	
	A	100.00	45.81	
0.6	K	18.46	66.18	26.92
	X	81.54	40.67	
	A	100.00	45.38	

从试验结果可知:随着捕收剂用量的增加,精矿品位会随之升高,回收率迅速下降,在捕收剂用量为 0.6 kg/t 时尾矿品位急剧上升,精矿回收率很低;用量为 0.4 kg/t 与用量为 0.5 kg/t 相比,精矿品位略高,尾矿品位和回收率大致一样.因此,粗选捕收剂用量确定为 0.4 kg/t 最佳.在一次粗选

4.2 扫选淀粉用量对浮选的影响

铁矿石阴离子反浮选要维持在高碱度矿浆环境下是因为活性的金属离子只有在高 pH 下才能活化石英^[11-12],所以扫选的 pH 值仍控制在前面粗选条件试验确定的最佳 pH 值 11.5 下,试验时用 pH 计控制 NaOH 添加量.扫选还要添加适量的淀粉来控制尾矿的铁品位,试验流程见图 3,试验结果见表 3.

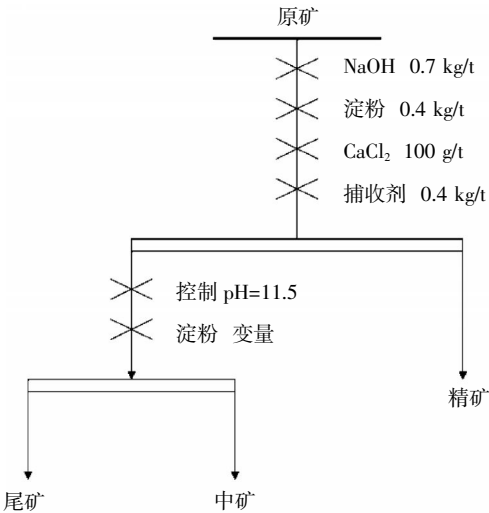


图 3 扫选淀粉用量试验

Fig.3 Flowsheet for test of starch dosage in scavenger

表 3 扫选淀粉用量试验结果

Table 3 Results flotation test for starch dosage in scavenger

淀粉用量/ (kg/t)	产品 名称	产率/ %	TFe 品位/ %	TFe 回收率/ %
0	精矿	36.50	63.54	50.58
	中矿	24.10	48.40	
	尾矿	39.40	27.90	
	原矿	100.00	45.85	
0.05	精矿	37.30	62.95	51.26
	中矿	37.40	49.90	
	尾矿	25.30	14.50	
	原矿	100.00	45.81	
0.1	精矿	36.70	63.45	50.74
	中矿	45.40	44.73	
	尾矿	17.90	12.82	
	原矿	100.00	45.89	
0.2	精矿	37.90	62.97	51.97
	中矿	47.60	43.07	
	尾矿	14.50	10.72	
	原矿	100.00	45.92	

从试验结果可知:随着淀粉用量的增加,尾矿品位会下降,由于扫选的目的就是控制尾矿的品位,另外还要兼顾尾矿的产率,所以扫选淀粉用量确定为 0.2 kg/t.

4.3 闭路流程试验

根据以上确定的药剂制度粗选 NaOH 0.7 kg/t (pH=11.5)、淀粉 0.4 kg/t、CaCl₂ 0.1 kg/t,捕收剂 0.4 kg/t、扫选调 pH 11.5,淀粉 0.2 kg/t;在 15 ℃ 温度下进行一粗一扫闭路浮选流程试验,闭路工艺流程见图 4,试验结果见表 4.

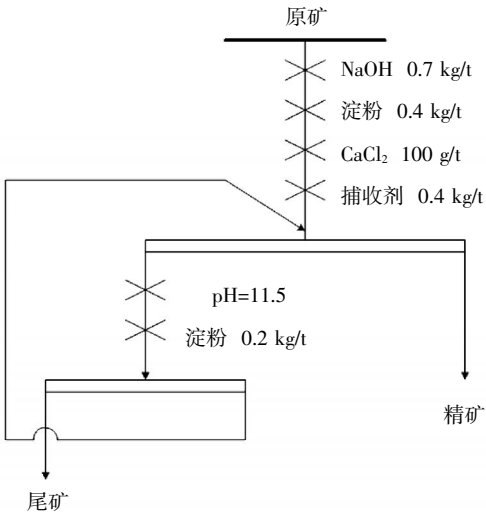


图 4 闭路流程试验图

Fig.4 Flowsheet for closed circuit flotation test

闭路试验经 6 个循环后达到平衡,取最后两个循环的试验数据计算得最终浮选指标。

表 4 闭路试验结果

Table 4 Test results of closed circuit flotation

循环次数	产品名称	产率/%	TFe 品位/%	TFe 回收率/%
5	精矿	63.28	63.95	89.07
	尾矿	36.72	13.52	
	原矿	100.00	45.43	
6	精矿	63.90	63.55	89.46
	尾矿	36.10	13.25	
	原矿	100.00	45.39	

从试验数据计算得出,一粗一扫闭路流程可得到精矿品位为 63.75%,回收率 89.27%,尾矿品位 13.39%的选矿指标。

5 结 语

1)尿素包裹法分离提纯脂肪酸后的母液是很好的低温铁矿石阴离子反浮选捕收剂原料,复配捕收剂对铁矿石具有较强的捕收能力,且复配后的捕收剂整体成本较低。

2)棉油脂肪酸(质量 g):尿素(质量 g):溶剂乙醇(体积 mL)为 1:1.5:4.5、结晶温度 5℃左右、结晶时间 3 h、包裹次数 2 次为尿素包裹法母液产品浮选齐大山铁矿的最佳分离条件。

3)齐大山磁铁精矿采用阴离子反浮选,在 15℃低温下,经过一粗一扫浮选闭路流程可得到精矿品位 63.75%,回收率 89.27%,尾矿品位 13.39%的选矿指标。

参考文献:

- [1] 李维兵,宋仁峰,刘华艳.我国难选铁矿石选矿技术进步评述[J].金属矿山,2008,38(11):1-4.
LI Wei-bing, SONG Ren-feng, LIU Hua-yan. Review of China's progress in beneficiation technology for refractory iron ores[J]. Metal Mine, 2008, 38(11): 1-4. (in Chinese)
- [2] 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(4):3-6.
ZHANG Chao-hong, DAI Hui-xin. Current situation and future development of the collector for reverse flotation of iron ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2012(4):3-6. (in Chinese)
- [3] 朱玉霜,朱建光.浮选药剂的化学原理[M].长沙:中南工业大学出版社,1996:60-68.
ZHU Yu-shuang, ZHU Jian-guang. The chemical principle of flotation reagents[M]. Changsha: Central South

University of Technology Press, 1996:60-68. (in Chinese)

- [4] 钟康年,罗惠华,姚杨.捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J].化工矿物与加工,2003(11):1-3.
ZHONG Kang-nian, LUO Hui-hua, YAO Yang. Effect of fatty acids with different ratio of linoleic acid/oleic acid on flotation of phosphate rock[J]. Industrial Minerals & Processing, 2003(11):1-3. (in Chinese)
- [5] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等.胶磷矿选矿中不同植物脂肪酸的常温浮选性能[J].武汉工程大学学报,2013,35(1):17-20.
LUO Hui-hua, TANG Jia-yan, LI Cheng-xiu, et al. Flotation performance of plant fatty acid on collophanite at normal temperature[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(1):17-20. (in Chinese)
- [6] 黄慧琴,鲍时翔.多价不饱和脂肪酸分离纯化技术进展[J].中国油脂,1999,24(2):32-34.
HUANG Hui-qin, BAO Shi-xiang. The separation and purification progress of multivalent unsaturated fatty acids[J]. China Oils and Fats, 1999, 24(2):32-34. (in Chinese)
- [7] 张镜澄.超临界流体萃取[M].北京:化学工业出版社,2000.
ZHANG Jing-cheng. Super-critical extraction[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. (in Chinese)
- [8] Schilling P. Adhesion promoters for anionic bituminous emulsions: US, US 5667578 A [P]. 1997-09-16.
- [9] 纪军.高磷铁矿石脱磷技术研究[J].矿冶,2003(2):33-37.
JI Jun. Study on dephosphorization technology for high-phosphorus iron ore [J]. Mining & Metallurgy, 2003(2):33-37. (in Chinese)
- [10] 张桂兰.含磷钒钛磁铁矿选铁试验[J].矿产综合利用,1996(2):22-25.
ZHANG Gui-lan. Experimental research of iron concentration for a low grade vanadiferous titanomagnetite ore with high phosphorus [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1996(2):22-25. (in Chinese)
- [11] 李丽匣,印万忠,冯丹,等.油酸钠体系下铁矿物及石英的浮选性能[J].金属矿山,2011(8):68-71.
LI Li-xia, YIN Wan-zhong, FENG Dan, et al. Floatability performance of iron minerals and quartz in system of sodium oleate[J]. Metal Mine, 2011(8):68-71. (in Chinese)
- [12] 孙传尧,印万忠.硅酸盐浮选原理[M].北京:科学出版社,2001:126-127.
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. The flotation principle of silicate[M]. Beijing: Science Press, 2001:126-127. (in Chinese)

Reverse flotation of iron ore using purified cotton seed fatty acid at ambient temperature

WEI Yi-he¹, WEI Jian-xun¹, GUO Wen-da¹, ZHOU Gao-yun²

1. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

2. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 102600, China

Abstract: To solve the problem of high energy consumption in heated reverse flotation of iron-ore, flotation tests with purified cotton seed fatty acid by urea adduct method were conducted under normal conditions (15 °C). Aimed at the reverse flotation of the magnetic concentrate of Qidashan iron ore, the optimum reagent consumption, sodium hydroxide of 0.7 kg/t, starch of 0.4 kg/t, calcium chloride of 0.1 kg/t, collector of 0.4 kg/t, and scavenging starch of 0.2 kg/t, were gotten. The grade of iron concentrate of 63.64% and recovery rate of 47.88% were obtained in open circuit test. The grade of iron concentrate of 63.55% and recovery rate of 89.47% were obtained in closed circuit test. The test results show that the collecting capacity of purified cotton seed fatty acid under normal conditions is strengthened, which is further enhanced after mixed with an anionic surfactant of 16.7%. It provides a potential way for solving the problem of high energy consumption and high cost in conventional heated reverse flotation.

Keywords: cottonseed fatty acid; reverse flotation at ambient temperature; magnetic concentrate; urea adduct method; anionic collector

本文编辑: 龚晓宁