

阴离子捕收剂对胶磷矿单矿物浮选行为的影响^{*}

沙惠雨^{1,2}, 刘长森^{1,2}, 冯安生^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州 450006; 2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 郑州 450006)

摘要:通过胶磷矿单矿物浮选试验, 确定了几种阴离子捕收剂各自适宜的 pH 环境和浓度。对比浮选效果, 选择最佳阴离子捕收剂以及最优配比。单矿物试验结果表明: 油酸钠、十二烷基硫酸钠及月桂酸在 pH 为 9 至 11 的环境下, 具有较好的捕收性能; 药剂捕收能力从强到弱的顺序依次为: 油酸钠 > 十二烷基硫酸钠 > 月桂酸, 棕榈酸 > 十二烷基磺酸钠 > 癸酸; 十二烷基硫酸钠和月桂酸对油酸钠浮选胶磷矿有积极影响, 复配之后的捕收剂可在降低油酸钠用量的同时, 有效提高胶磷矿回收率。

关键词:阴离子捕收剂; 胶磷矿; 复配

中图分类号: TD923⁺. 13 文献标志码: B 文章编号: 1001-0076(2016)03-0026-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.03.006

The Effect of Anionic Collectors on the Flotation Behavior of Collophane

SHA Huiyu^{1,2}, LIU Changmiao^{1,2}, FENG Ansheng^{1,2}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China; 2. Key Laboratory of Evaluation and Multipurpose Utilization of Polymetallic ores, Ministry of Land and Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Through single mineral flotation tests of collophane, the appropriate pH and concentration of different anionic collectors were obtained. Comprehensively comparing the flotation results, the most suitable collectors and optimal ratio of them were determined. The flotation results showed that sodium oleate, sodium lauryl sulfate and lauric acid had better collecting performance at pH 9-11; The collecting ability of these reagents were arranged in following order: sodium oleate > sodium lauryl sulfate > lauric acid, palmitic acid > sodium dodecyl sulfonate > decanoic acid. Both sodium dodecyl sulfate and lauric acid had positive effects on flotation of collophane using sodium oleate as the main collector. The mixed collector could reduce dosage of sodium oleate and increase recovery rate.

Key words: anionic collector; collophane; compound

磷矿资源是重要的战略资源, 它既是制作磷肥、保障粮食安全的重要物资, 又是精细磷化工的物质基础, 具有不可替代性, 不可再生性^[1]。我国磷矿资源量虽然较大, 但是质量较差, 大部分为中低品位磷矿

石, 全国磷矿 P_2O_5 平均品位 16.95%^[2], 尤其是难选的磷块岩储量多(含磷矿物为胶磷矿), 占全国总储量的 85%^[3]。浮选是磷矿石主要选别工艺, 也是胶磷矿选矿的最有效方法之一。浮选工艺主要包括直接

^{*} 收稿日期: 2016-03-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1304519); 地质矿产调查评价项目(12120113088200); 中国地质调查局百名青年地质英才培养计划资助

作者简介: 沙惠雨(1992-), 江苏淮安人, 在读硕士研究生, 主要从事选矿药剂研究等。

通讯作者: 刘长森(1981-), 河南南阳人, 博士, 副研究员, 主要从事选矿技术工艺及选矿药剂研究。

浮选、单一反浮选、正一反浮选和反一正浮选、双反浮选等,不管采用何种选矿工艺,中低品位难选胶磷矿普遍存在的主要问题是缺乏选择性高、专属性强的高效浮选药剂^[4]。浮选药剂是决定浮选结果好坏的关键,对磷矿浮选影响最大的是捕收剂和抑制剂^[5]。磷矿浮选最常用的是脂肪酸类阴离子捕收剂^[6],但这种捕收剂存在两点不足:①选择性差;②耐低温性、耐硬水性差^[7]。近年来,国内外对磷矿捕收剂的研究越来越重视,主要集中在对脂肪酸类捕收剂的复配和改性。如罗惠华等^[8]以碘值 135 的脂肪酸为原料,经过酰胺化和复配烷基酚聚氧乙烯醚,提高了脂肪酸耐低温性。周贤等^[9]以油酸为原料,经脂化、磺化及中和反应制得脂肪酸甲脂磺酸钠,其选择性及抗硬水能力比油酸钠更强。对于难选胶磷矿来说,找到一种能够有效提高磷矿浮选质量的捕收剂尤为重要。本研究通过单矿物浮选试验,对比几种阴离子捕收剂对胶磷矿的浮选效果,确定浮选胶磷矿的最佳阴离子捕收剂,以及该捕收剂所需要的最佳 pH 环境、最适宜浓度和最优配比,旨在为胶磷矿药剂的选择提供参考。

1 试验材料及研究方法

1.1 试验材料

本试验所用胶磷矿单矿物取自云南海口磷矿,矿物纯度达到 95%。经破碎、干磨、筛分等一系列作业后,得到粒度小于 0.074 mm 的胶磷矿纯矿物。

pH 调整剂硫酸、氢氧化钠为分析纯;阴离子捕收剂为油酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、月桂酸、棕榈酸和癸酸,均为分析纯制剂。

浮选机:XFG 型挂槽浮选机;pH 计:PHS—3C 精密 pH 计;天平:MP5200;分析天平:AR 2140 分析天平;干燥箱:DXR—2 电热恒温干燥箱。

1.2 试验方法

在常温常压下,每次取 2 g 矿物放入浮选槽内,加入 80 mL 去离子水,调浆 2 min。再用硫酸或氢氧化钠调节 pH 值,搅拌 2 min。加入一定量捕收剂,搅拌 3 min。浮选过程采用手动刮泡,每次试验刮泡 4 min。最后将泡沫产品和槽内产品分别烘干称重,计算回收率。

2 试验结果及分析

2.1 pH 对阴离子捕收剂浮选胶磷矿的影响

不同 pH 值对浮选效果影响很大,影响机理主要有:(1)影响矿物表面的电性,进而影响有效捕收剂的选择^[10]; (2)影响各种浮选药剂的活度以及组成^[11-12]。在常温、捕收剂浓度为 1×10^{-4} mol/L 的条件下,考察了矿浆 pH 值对阴离子捕收剂浮选胶磷矿的影响。试验结果见图 1。

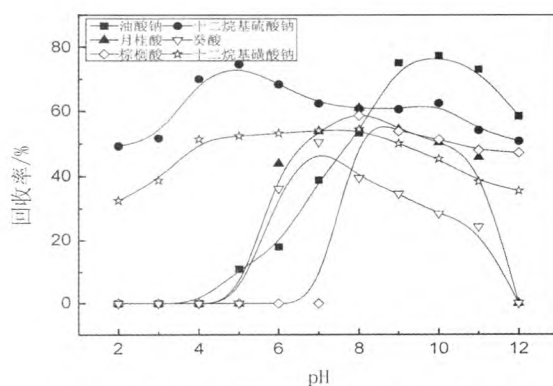


图1 不同 pH 条件下胶磷矿回收率试验结果
(固定条件:捕收剂浓度为 1×10^{-4} mol/L)

由图 1 可知,(1)在常温及油酸钠浓度一定的条件下,随着 pH 的增大,胶磷矿回收率先增加后降低,在 pH 为 10 时达到最大值 80% 左右。总体来看,油酸钠在碱性介质中的浮选效果优于在酸性介质中的浮选效果,且在 pH 小于 5 时对胶磷矿无捕收能力。可能的原因是当 pH 在酸性条件下时,油酸钠主要以分子的状态存在,没有亲水基,因此无法在气、液界面定向排列,所以在胶磷矿表面的吸附量有限。当 pH 升高至碱性时,油酸钠开始解离出离子,出现亲水基,以表面活性剂的形式存在,大量地在气、液界面定向排列,增加药剂分子在界面的吸附量,使得胶磷矿浮选效果变好。

(2)十二烷基硫酸钠为捕收剂时,胶磷矿回收率受 pH 影响不大,总体在 50% ~ 75% 之间。在 pH 为 4 ~ 6 的弱酸性条件下,回收率最大可达 75% 以上。

(3)月桂酸浓度一定时,随着 pH 的增大,胶磷矿回收率先增加后降低,在 pH 为 8 时达到最大值 65% 左右。总体来看,月桂酸在弱酸、弱碱及中性介质中有利于胶磷矿的浮选。

(4)当 pH 小于 6 时,癸酸对胶磷矿没有捕收性能。而当 pH 达到 6 时,回收率骤升,并在 7 时达到峰值,此时回收率约为 50% 左右,之后随着碱性的

增强,回收率逐渐下降,并在 pH 为 12 时下降为 0。

(5) 当 pH 小于 8 时,棕榈酸对胶磷矿无捕收能力。当 pH 达到 8 时,回收率骤升至峰值 60%。随着 pH 的持续增大,回收率逐步降低。

(6) 对十二烷基磺酸钠而言,随着 pH 值的升高,胶磷矿的回收率呈现出先升后降的趋势。在 pH 为 4 到 8 时,回收率较大,均在 50% 到 55% 之间。

总体而言,在 6 种阴离子捕收剂中,油酸钠、十二烷基磺酸钠及月桂酸在 pH 为 9 至 11 的环境下,具有较好的捕收性能,可以得到较高的回收率。

2.2 阴离子捕收剂用量试验

捕收剂的浓度对胶磷矿浮选回收率有着重要影响。当捕收剂浓度过低时,不能充分浮选出胶磷矿。当捕收剂浓度超过某一限度后,可能会在溶液中形成胶团,并在矿物表面多层吸附,药剂最末层呈极性基向外排列^[13],使得矿物表面亲水,失去可浮性。因此寻找出最适宜的捕收剂浓度至关重要。本节试验是在常温及最佳 pH 条件下探寻阴离子捕收剂的最适宜浓度。

由上节试验结果可知,油酸钠浮选胶磷矿过程中,当 pH 为 10 时,回收率最高,故在此 pH 条件下做油酸钠用量试验。当 pH 处于 4 到 10 这个区间时,十二烷基磺酸钠浮选胶磷矿的回收率均大于 60%,故选择在 pH 为 10 的条件下做十二烷基磺酸钠的用量试验。另外选取 pH 值为 8 进行月桂酸的浓度试验,pH 值为 7 进行癸酸的浓度试验,棕榈酸浓度试验的最佳 pH 为 8,十二烷基磺酸钠的试验 pH 选为 8。试验结果见图 2。

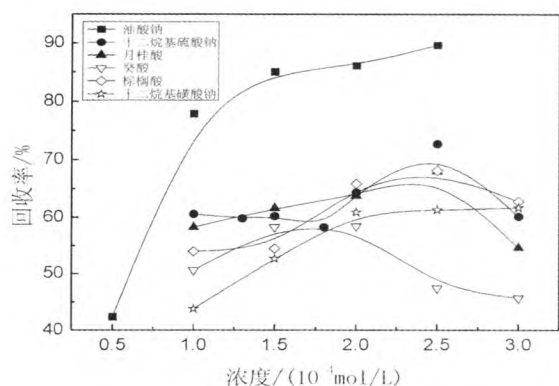


图 2 不同浓度条件下胶磷矿回收率试验

由图 2 可知,胶磷矿的回收率随着油酸钠用量的增加而逐渐升高。当油酸钠浓度达到 1.5×10^{-4}

mol/L 时,回收率已经达到 85% 左右,此后随着浓度增大,胶磷矿回收率继续增大,在油酸钠浓度达到 2.5×10^{-4} mol/L 时,回收率达到 90%。随着十二烷基磺酸钠浓度的增加,胶磷矿回收率先上升后降低,回收率波动较小。当浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,回收率达到最大值 72% 左右。继续增加浓度,回收率则降低。胶磷矿的回收率随着月桂酸浓度的增大先上升后下降,当浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,回收率达到最大值 65%。棕榈酸在浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,胶磷矿回收率达到最大值 68%。十二烷基磺酸钠浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,回收率达到最大值 65%。癸酸浓度为 2×10^{-4} mol/L 时,回收率达到峰值 60% 左右。

对十二烷基磺酸钠、月桂酸、棕榈酸和癸酸而言,胶磷矿回收率都随着捕收剂浓度的增大,呈现先增后降趋势,中间出现峰值。造成这种现象的原因可能是由于随着浓度的不断增大,溶液中的离子数目随之增加,导致电导率也不断增大,这就为浮选胶磷矿提供了很好的环境,使得矿物的回收率升高,而当溶液浓度达到临界胶团浓度时,溶液的一部分离子或分子形成了胶束,严重地削弱了运输电荷的作用,从而使得离子吸附矿粒的作用减弱,回收率下降。从以上试验结果可以看出,在适宜 pH 条件和最佳用量的情况下,药剂捕收能力从强到弱的顺序依次为:油酸钠 > 十二烷基磺酸钠 > 月桂酸,棕榈酸 > 十二烷基磺酸钠 > 癸酸。

2.3 油酸钠与部分阴离子捕收剂复配试验

为了进一步提高浮选效果,节约选矿成本,对阴离子捕收剂进行复配试验^[14]。因为阴离子型表面活性剂能够改善羧酸类捕收剂的浮选性能^[15-16],而油酸、月桂酸、棕榈酸和癸酸属于羧酸,同时六种阴离子都可作为表面活性剂,我们可据此进行药剂的复配组合。

从上两节试验可知,在试剂浓度为 2.5×10^{-4} mol/L、pH 为 10 的环境下,油酸钠浮选胶磷矿的回收率可达到 90%,远高于其他五种阴离子捕收剂的捕收能力,所以选取油酸钠作为主要捕收剂进行复配试验。由第一节试验可知,在 pH 值为 10 时,十二烷基磺酸钠和月桂酸对胶磷矿的捕收能力是除油酸钠之外最强的,所以选取十二烷基磺酸钠和月桂酸为辅助捕收剂,通过复配试验,探索最佳浓度组

合和浮选条件。

2.3.1 pH 对复配试验的影响

分别选取油酸钠与十二烷基硫酸钠浓度比为 $1 \times 10^{-4} : 1 \times 10^{-4}$ (单位 mol/L), 与月桂酸浓度比为 $0.5 \times 10^{-4} : 0.5 \times 10^{-4}$ (单位 mol/L), 做 pH 对复配捕收剂浮选胶磷矿的影响试验, 探究各自最适宜 pH 环境。

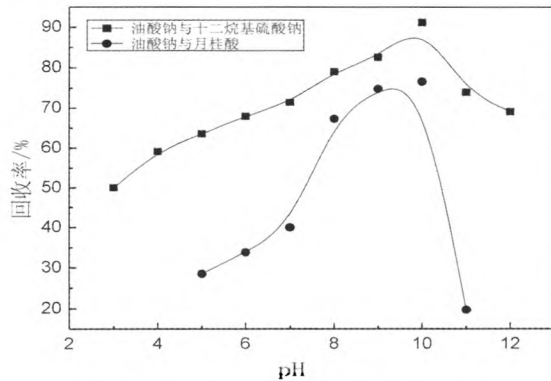


图3 不同 pH 条件下胶磷矿回收率试验

由图3可看出,当 pH 为 10 时,油酸钠与十二烷基硫酸钠、月桂酸复配试验的回收率同时达到最大值,故选取 pH 为 10 进行复配浓度比及用量试验。

2.3.2 复配捕收剂浓度配比及用量试验

在 pH 为 10 时,分别选取油酸钠与十二烷基硫酸钠浓度比为 1 : 1 和 2 : 1, 做此复配捕收剂用量试验。以主捕收剂油酸钠浓度为基准, 做胶磷矿回收率与药剂浓度关系曲线, 并与油酸钠单独浮选时用量试验进行横向比较。

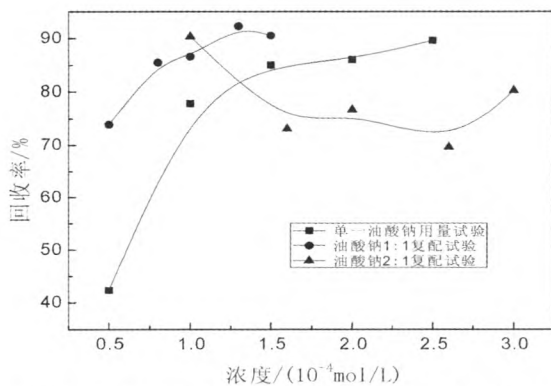


图4 油酸钠与十二烷基硫酸钠不同配比用量试验

由图4可见,油酸钠单一浮选时,在浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,回收率才达到 90% 左右。当复配比为 1 : 1 时,随着复配药剂用量的增加,胶磷矿回

收率总体呈现上升趋势,当油酸钠浓度为 1.3×10^{-4} mol/L 时,回收率就已经达到最大值 92% 左右,说明十二烷基硫酸钠对油酸钠浮选胶磷矿产生了积极影响。当复配比为 2 : 1 时,受十二烷基硫酸钠的影响,油酸钠浓度为 1×10^{-4} mol/L 时,回收率就已经达到最大值 90% 左右,随着油酸钠浓度的逐渐增大,回收率整体呈现下降趋势,浮选效果差于油酸钠单独浮选效果。这可能是受离子相互干扰及胶团凝聚现象的影响而导致,也可能是因为此实验浓度比为 2 : 1, 离子关系不平衡,从而造成了回收率的不规则下降。由此可见,在油酸钠浓度较低时,通过和十二烷基硫酸钠进行复配,在提高胶磷矿回收率的同时,还能节约油酸钠用量。在油酸钠浓度高时复配,捕收剂浮选效果不理想。

在 pH 为 10 时,分别选取油酸钠与月桂酸浓度比为 1 : 1 和 2 : 1, 进行复配捕收剂用量试验。以油酸钠浓度为基准, 绘制胶磷矿回收率与药剂浓度关系曲线, 并与油酸钠单独浮选时的用量试验进行比较。

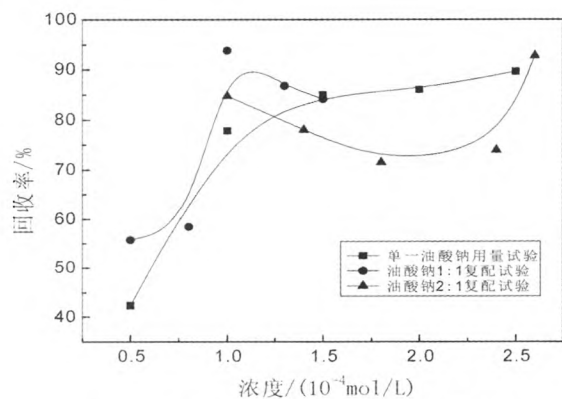


图5 油酸钠与月桂酸不同配比用量试验

由图5分析可知,当油酸钠与月桂酸浓度比为 1 : 1 时,胶磷矿回收率先升后降,并在油酸钠浓度为 1×10^{-4} mol/L 时达到最大值 93%, 此后回收率下降,与油酸钠单一浮选时效果相近。当油酸钠与月桂酸浓度比为 2 : 1 时,回收率曲线呈现先下降再上升的趋势,在油酸钠浓度为 1×10^{-4} mol/L 时,回收率高于同等浓度下单一油酸钠浮选时的回收率,而当浓度进一步增大时,回收率下降,远低于油酸钠单一浮选胶磷矿的回收率,当浓度为 2.6×10^{-4} mol/L 时,回收率则上升为最大值,与油酸钠单一浮选时的回收率相近。但是此时的回收率可能仅仅是

油酸钠单一作用的结果,因为在同等浓度下的油酸钠单一试验同样使回收率达到了上述水平。总体来说,在油酸钠浓度比较低时,加入少量的月桂酸,对油酸钠浮选有积极作用,可在降低油酸钠用量的同时,有效提高回收率。油酸钠浓度较高时,月桂酸对油酸钠的辅助作用减弱,复配比 2:1 的复配药剂甚至对油酸钠浮选胶磷矿有负面影响。

油酸钠与十二烷基硫酸钠、月桂酸复配后提高了浮选效果,其原因可能是:油酸钠与阴离子型表面活性剂组合使用后,可以提高耐低温性能,增加药剂选择性^[17-18]。加入十二烷基硫酸钠和月桂酸后,复配药剂的临界胶束浓度变大,溶液中的药剂浓度相对增加,从而使得药剂在矿物表面的吸附量增大,在矿物表面形成更加致密的疏水层,有利于矿物的上浮^[19]。同时复配药剂在胶束浓度下的表面张力低于其中任何一种表面活性剂单用时的表面张力,在矿浆中的分散性得到提高^[20]。此外,十二烷基硫酸钠和月桂酸也可以吸附在矿物表面形成疏水层,与油酸钠协同对胶磷矿进行选别。

3 结论

(1) 6 种阴离子捕收剂中,棕榈酸、十二烷基磺酸钠及癸酸各自适宜的 pH 值分别为 8、8、7。在此 pH 条件下,三者具有一定的捕收能力。油酸钠、十二烷基硫酸钠及月桂酸在 pH 为 9 至 11 的环境下,具有较好的捕收性能。其中,油酸钠在 pH 为 10,浓度为 1×10^{-4} mol/L 时,回收率可达到 80% 左右,与其他几种捕收剂相比,捕收性能较为突出。

(2) 在各自适宜 pH 条件和阴离子最佳用量下,药剂捕收能力从强到弱的顺序依次为:油酸钠 > 十二烷基硫酸钠 > 月桂酸,棕榈酸 > 十二烷基磺酸钠 > 癸酸。在浓度为 2.5×10^{-4} mol/L 时,油酸钠浮选胶磷矿的回收率可达 90% 左右,远高于其他几种捕收剂。

(3) 油酸钠与十二烷基硫酸钠或月桂酸复配后浮选胶磷矿,可在降低油酸钠用量的同时,有效提高回收率,与任意一种捕收剂单独作用相比,优势明显。相对而言,在油酸钠浓度较低时进行复配,胶磷矿回收率的提高更加显著;油酸钠与辅助阴离子捕收剂浓度比为 1:1 时的浮选性能优于浓度比为 2:1 时的浮选性能。

参考文献:

- [1] 张旭,王雅静,戴惠新,等. 云南某胶磷矿浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2011(4):5-8.
- [2] 余永富,葛英勇,潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 矿冶工程,2008,28(1):29-33.
- [3] 黄志良,罗惠华,刘羽,等. 磷灰石矿物材料[M]. 北京:化学工业出版社,2008:66-67.
- [4] 黄齐茂,向平,罗惠华,等. 新型复合捕收剂常温浮选某胶磷矿试验研究[J]. 化工矿物与加工,2010(4):1-4.
- [5] 张帆,管俊芳,李小帆,等. 磷矿选矿工艺和药剂的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊,2014(4):25-28.
- [6] Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7):577-585.
- [7] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等. 不同表面活性剂对改性脂肪酸捕收剂的增效作用[J]. 武汉工程大学学报,2013,35(3):30-33.
- [8] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等. 中低品位胶磷矿新型捕收剂的浮选性能[J]. 武汉工程大学学报,2013,35(9):39-43.
- [9] 周贤,张泽强,池汝安. 脂肪酸甲脂磺酸钠的合成及其磷矿浮选性能评价[J]. 化工矿物与加工,2010(1):1-3.
- [10] 李亮,陈慧,李成秀,等. 几种阳离子捕收剂浮选胶磷矿性能比较[J]. 武汉工程大学学报,2014,36(1):42-46.
- [11] 胡熙庚,黄和慰,毛钜凡,等. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991:260-266.
- [12] 龚明光. 泡沫浮选[M]. 北京:冶金工业出版社,2007:119-129.
- [13] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 北京:冶金工业出版社,1982:18-21.
- [14] 周杰强,陈建华,穆泉,等. 磷矿浮选药剂的进展(上)[J]. 矿产保护与利用,2008(2):47-51.
- [15] 李冬莲,卢寿慈. 磷灰石浮选增效剂作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿,1999(8):19-21.
- [16] 李冬莲,彭儒. 胶磷矿、方解石捕收剂研究[J]. 化工矿山技术,1991(5):22-24.
- [17] 罗惠华,钟康年,魏以和. 增效作用对磷灰石浮选的影响[J]. 化工矿物与加工,2000(5):8-10.
- [18] 李成吾,李勇,左继成,等. 磷矿捕收剂研究进展[J]. 有色矿冶,2007,23(2):26-28+48.
- [19] 钱鑫,孙克己. 油酸钠和增效剂浮选磷灰石及其作用机理研究[J]. 中国矿业,1993,2(4):77-80.
- [20] Rosen M J. 两元表面活性剂混合物的协同作用[J]. 日用化学工业译丛,1989(1):14-19.