

# 磷矿脱硅脱镁浮选药剂研究进展

李双龙<sup>1,3</sup>, 王进明<sup>1,2,3,4</sup>, 吴然<sup>1,3</sup>, 王维涓<sup>1,3</sup>

- 西南科技大学 环境与资源学院, 四川 绵阳 621010;
- 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 100192;
- 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010;
- 四川省非金属矿粉体改性 with 高值化利用技术工程实验室, 四川 绵阳 621010

中图分类号: TD923<sup>+</sup>.1; TD971<sup>+</sup>.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2025)03-0104-13  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2025.08.007

**摘要**: 磷矿是一种十分重要的、不可再生的战略资源。浮选法是磷矿在分离提纯中最常用、最有效的方法, 磷矿中不同矿物在不同药剂的作用下能够扩大矿物颗粒表面物理化学性质差异, 进而实现磷酸盐矿物与脉石矿物的分离。本文从磷矿浮选药剂的应用现状、机理研究、药剂联合与开发等方面归纳近年来 pH 值调整剂、活化剂、抑制剂、捕收剂存在的缺点和不足, 并指出具有高性能、环保、低成本、耐低温等新型药剂是磷矿浮选药剂迫的发展方向。

**关键词** 磷矿; 泡沫浮选; 活化剂; pH 调整剂; 抑制剂; 捕收剂

## 引言

磷矿是许多磷化工产品的原料, 是一种极其重要的战略矿产资源<sup>[1]</sup>。据 2024 年全球磷矿资源储量统计, 我国的磷矿资源储量 37 亿 t, 位于全球第二<sup>[2]</sup>, 但我国磷矿资源丰而不富。我国磷矿普遍具有脉石含量复杂多变、矿物嵌布粒度较细、分选难度高等特点<sup>[3-5]</sup>, 其中 70% 以上的磷矿资源为中低品位胶磷矿<sup>[6]</sup>。根据原矿中脉石矿物的种类与含量不同, 我国磷矿资源可以分为硅质、钙质和硅钙质型磷矿石三种类型, 其中硅钙质磷矿占全国磷矿总储量的 85% 以上<sup>[7-8]</sup>。

磷矿中的有用矿物主要为磷灰石, 脉石矿物主要为白云石和石英。白云石的赋存状态分为 3 种<sup>[9]</sup>: (1) 以独立矿物形式存在于硅化物与磷灰石之间; (2) 直接镶嵌在磷灰石晶体的晶格之间; (3) 部分在磷灰石表面形成一层外壳。磷灰石与白云石表面具有相同的活性质点  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 但白云石表面  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的密度小于磷灰石表面的  $\text{Ca}^{2+}$ , 则磷灰石  $\text{Ca}-\text{O}$  键强度比白云石小,  $\text{Ca}^{2+}$  受矿物晶格的束缚较

小, 与捕收剂的成键作用会更强, 因此磷灰石的可浮性要优于白云石<sup>[10]</sup>。硅在磷矿中主要以石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 的形式存在, 由于石英结构中只有  $\text{Si}-\text{O}$  键存在, 因此破碎后石英表面存在大量  $\text{Si}-\text{O}$  断裂键, 暴露大量  $\text{Si}^{4+}$  和  $\text{O}^{2-}$ , 因此石英表面亲水性极强<sup>[11]</sup>。

磷精矿中含有大量硅与镁时, 将会对磷精矿后续的化工处理造成很大的影响, 如磷精矿中  $\omega(\text{MgO})$  大于 1% 时<sup>[12]</sup>,  $\text{MgO}$  对磷酸、磷铵及其他酸法磷肥生产都会带来退肥效应、过滤困难、磷肥吸潮等不良影响<sup>[12-14]</sup>。

目前, 浮选是选别磷矿最常用的方法, 浮选具有分选效率高、技术成熟等优点<sup>[15]</sup>。同时浮选法在国内外对磷矿富磷除杂也取得了很好效果<sup>[16]</sup>。脱硅多采用直接正浮选, 而单一反浮选工艺更适合磷矿脱镁<sup>[17]</sup>, 该方法关键在于对脱镁捕收剂和磷矿物抑制剂的选择<sup>[18]</sup>。

本文总结了近年来磷矿浮选中调整剂、抑制剂和捕收剂的最新研究进展, 分析了目前在磷矿浮选药剂研究方面存在的缺点和不足, 以便为后续磷矿浮选药剂的研究提供参考。

收稿日期: 2024-10-17

基金项目: 矿物加工科学与技术国家重点实验室平台基金项目 (BGRIMM-KJSKL-2022-21); 西南科技大学大学生创新创业训练计划项目 (202410619024)

通信作者: 王进明 (1985—), 男, 陕西汉中, 博士, 副教授, 研究方向为难选复杂矿物分选, E-mail: wjmyutian@126.com。

## 1 pH 值调整剂

磷矿浮选时,药剂分子活性和矿物表面电性会直接受到矿浆 pH 值的影响<sup>[19]</sup>,因此对矿浆 pH 值的调控将直接影响整个浮选过程。根据磷矿浮选工艺酸碱性的差异,碱性条件下主要为磷矿正浮选,酸性条件下主要为磷矿反浮选<sup>[20]</sup>。

碱性条件下,常用的 pH 调整剂有碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠等。韩俊尧等<sup>[21]</sup>选用碳酸钠作 pH 调整剂、水玻璃为抑制剂浮选贵州某硅钙质胶磷矿,获得磷精矿  $P_2O_5$  品位和回收率分别为 32.20%、90.42%,含  $SiO_2$  13.35%。大量实验表明,氢氧化钠单独作为磷矿 pH 调整剂时,浮选效果较差,且氢氧化钠市场价格较高,通常将氢氧化钠与其他药剂联合使用。罗惠华等<sup>[22]</sup>采用氢氧化钠与碳酸钠作为组合调整剂,降低了碳酸钠的用量,同时还能改善其他浮选药剂的性能;该实验以某胶磷矿为样品,实验结果表明:当氢氧化钠与碳酸钠质量比 1:3、总用量为 4.0 kg/t 时,获得精矿  $P_2O_5$  品位 18.58%、回收率 91.64% 的指标,该精矿指标优于单独使用碳酸钠 6.0~7.0 kg/t 作 pH 调整剂,相比之下,前者的药剂用量更低,很大程度上降低了选矿成本。郑光石等<sup>[23]</sup>对某低品位磷矿进行正浮选实验,发现 pH 调整剂以碳酸钠、氢氧化钠和碳酸氢钠为组合的浮选效果明显优于碳酸钠和氢氧化钠的组合。从中可以看出不同的 pH 调整剂组合,可以不同程度上改善浮选矿浆中其他药剂的性能,进而提高选矿指标,同时水玻璃、碳酸钠、六偏磷酸钠也可以作为混合调整剂,从而提高浮选水玻璃的选择性和抑制效果<sup>[24]</sup>。Wang 等<sup>[25]</sup>和何晓太等<sup>[26]</sup>发现在弱碱性条件下,矿浆中优势离子为  $HPO_4^{2-}$ ;强碱性环境下,矿浆中优势离子为  $PO_4^{3-}$ 。由于正浮选环境一般为弱碱性环境,所以以六偏磷酸钠为调整剂,矿浆中  $HPO_4^{2-}$  占主导地位,白云石表面溶解的  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  与  $HPO_4^{2-}$  发生络合反应生成亲水性的  $CaHPO_4$ 、 $MgHPO_4$ ,抑制了白云石矿物的上浮。

酸性条件下,磷矿浮选常用硫酸作为 pH 调整剂,也有使用磷酸、草酸、硝酸等作为调整剂,或对硫酸进行组合和替换进行胶磷矿浮选实验。沈伟等人<sup>[27]</sup>以硫酸作为 pH 调整剂,对某低品位胶磷矿进行脱镁研究,在磨矿细度-0.074 mm 占 83.87%、硫酸用量 15 kg/t、脱镁捕收剂 MG-7 用量 1.35 kg/t 的条件下,最终获得精矿  $P_2O_5$  品位为 29.38%、回收

率为 95.82%、MgO 含量为 0.89% 的良好指标。董继发等<sup>[28]</sup>发现草余酸与硫酸按质量比 3:2 进行混合使用时,组合 pH 调整剂可显著减少硫酸的用量,降低了选矿成本,为磷矿企业提供了草余酸资源化利用的思路。张波等人<sup>[29]</sup>以湿法磷酸生产得到的草余酸替换硫酸作为碳酸岩型磷矿反浮选 pH 调整剂,以某不饱和脂肪酸作捕收剂,发现比用硫酸作 pH 调整剂得到同样精矿指标时用量更少。

除此之外有学者研究了改性调整剂。陈惠等人<sup>[30]</sup>以中低品位硅钙质胶磷矿为矿样,研究改性调整剂的作用,该矿具有较高含量的倍半氧化物,改性调整剂 TCM 由硫酸铝、聚丙烯酰胺、柠檬酸和聚合氯化铝组成,pH 调整剂由磷酸与 TCM 按质量比 12:1 组合而成,捕收剂为脂肪酸皂类和胺类组合,实验获得优异的浮选指标,同时在浮选实验中发现 TCM 具有增强捕收剂的分选性和改善泡沫黏性的作用。

随着磷矿不断开发其品位逐渐降低,单一 pH 调整剂已不再适合处理中低品位胶磷矿。目前,磷矿 pH 调整剂主要采用药剂组合或用某些药剂代替原 pH 调整剂,pH 调整剂的组合和改性能够减少药剂的用量,并在一定程度上提高抑制剂的抑制效果,以及一定程度上增强捕收剂的选择性、改善泡沫黏性等效果,进而取得更好的浮选指标。目前,磷矿浮选 pH 调整剂依旧缺乏高效、环保、低成本药剂的开发应用以及新工艺的开发。

## 2 活化剂

活化剂在磷矿浮选中的应用可以分为两类:一是浮选药剂中加入活化剂,通过药剂间的协同作用改善脂肪酸类捕收剂的性质和提高其选择性;二是通过改变矿物表面电位,促进相反电性的药剂在矿物表面的吸附及改变矿物间的分散性<sup>[31]</sup>。

杨聪等人<sup>[32]</sup>采用新型组合药剂 HXP-7 浮选某硅质磷矿,该药剂由脂肪酸和表面活性剂合成,通过药剂间的协同作用具有较好的低温适应性,在 8~10 °C 条件下得到了磷精矿  $P_2O_5$  品位为 34.76%、回收率为 90.48% 的良好指标。肖雪琴等<sup>[33]</sup>以油酸为原料,采用氧化法与皂化得到一种表面活性剂二羟基硬脂酸钠,将其与传统捕收剂 FS 按适当比例复配后,对云南某难选胶磷矿以及湖北宜昌某中低品位磷矿分别进行常温粗选实验,实验结果表明,加入适量该表面活性剂能有效提高捕收剂的起泡

性及载矿能力等,精矿品位和选矿效率明显提高,且能高效脱除氧化镁。黄文萱等<sup>[47]</sup>研究油酸钠和硬脂酸钠分别与表面活性剂复配对胶磷矿反浮选脱镁的协同作用,实验结果表明复配捕收剂能够改善油酸钠和硬脂酸钠的分散性,并提高矿粒疏水性,增强矿粒可浮性,能更好地分离胶磷矿中的镁,从而提高磷精矿中  $P_2O_5$  品位和回收率并降低了  $MgO$  含量。

张汉泉等<sup>[34]</sup>研究六偏磷酸钠在磷矿浮选中的作用,实验结果表明,六偏磷酸钠与捕收剂在磷灰石矿物表面形成竞争吸附,抑制捕收剂在磷灰石矿物表面的吸附,从而改变矿物的亲疏水性;六偏磷酸钠的加入会引起矿物表面电荷发生改变,使得矿物颗粒间相互作用力随之发生改变,增加矿物颗粒的分散性,从而优化矿物浮选条件。时景阳等<sup>[35]</sup>发现不添加活化剂时,  $pH$  值对体系分散影响较大,碱性条件下微细粒白云石分散率可达到 20%,优于酸性条件(分散率 5%);不同种类活化剂在微细粒白云石表面主要以物理吸附与化学吸附形式共同作用,活化剂通过改变矿物表面电位使颗粒间静电斥力增强,以及降低矿物表面接触角,使颗粒表面亲水性增强,从而提高矿物颗粒间距来强化白云石的分散。

综上,磷矿浮选药剂中的活化剂通过药剂间的协同作用可以明显提高脂肪酸类捕收剂的选择性、耐低温性、水溶性等性质以及改变矿物表面电位,从而提高磷精矿的品位及回收率,但大多数活化剂的合成存在工艺复杂、成本过高等问题。

### 3 抑制剂

磷矿中的脉石矿物主要分为碳酸盐矿物和硅酸盐矿物两类,其中碳酸盐矿物主要为白云石和方解石<sup>[36]</sup>,硅酸盐矿物主要为石英和长石<sup>[37]</sup>。对磷矿物抑制剂的研究包括反浮选磷灰石抑制剂和正浮选脉石矿物抑制剂。磷矿物抑制剂主要分为三类:碳酸盐矿物抑制剂、硅酸盐矿物抑制剂、磷灰石抑制剂<sup>[38-39]</sup>。

#### 3.1 碳酸盐矿物抑制剂

碳酸盐型磷矿中的脉石矿物以白云石、方解石为主,白云母、水白云母次之<sup>[40]</sup>,由于磷灰石和白云石等碳酸盐矿物的表面均含有  $Ca^{2+}$ ,导致其表面物理性质相近,通过直接浮选分离较为困难<sup>[41]</sup>。脱除这类脉石矿物可以通过正浮选或反浮选实现,即选

择性地改变磷灰石或碳酸盐矿物的亲疏水性<sup>[42]</sup>,进而实现对两者有效分离。

磷矿浮选中碳酸盐矿物的抑制剂通常选用磷酸、硫酸、木素磺酸盐、磺化酚焦油等<sup>[43]</sup>。

木质素磺酸钠为在碱性条件下使用的抑制剂。李毓豪等<sup>[44]</sup>研究表明,木质素磺酸钠能够有效地阻碍油酸钠在白云石表面吸附进而对白云石造成抑制,不会影响油酸钠在磷灰石的表面吸附和浮选;木质素磺酸钠中的  $-SO_3$  与白云石表面的  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  形成了螯合物,但与磷灰石表面是以  $O-H \cdots F$  氢键的形式进行吸附,两者吸附方式不同。因此木质素磺酸钠对白云石和磷灰石有更强的选择性,同时木质素磺酸钠具有无毒、价格低、来源广泛、水溶性高等优点,有望替换传统的白云石抑制剂。

除此之外,也有很多学者研究出了许多新型高效、环保药剂。Liu 等<sup>[45]</sup>研究亚甲基二萘磺酸二钠(DMNS)作为磷灰石与白云石浮选分离的新型抑制剂,发现油酸钠对白云石和磷灰石具有良好的可浮性,两种矿物的可浮性无显著差异;环保型抑制剂 DMNS 的加入完全抑制了白云石的可浮性,对磷灰石基本上不造成影响;DMNS 通过  $-SO_3H$  基团与白云石表面  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  的相互作用在白云石表面进行化学吸附,与磷灰石表面没有发生有效的相互作用,从而大量吸附在白云石表面达到抑制效果。Ge 等<sup>[46]</sup>研究表明在 PSS 在较宽的  $pH$  范围内(8~12)能够有效地抑制白云石;PSS 能有效阻碍油酸钠在白云石上的吸附,而对磷灰石基本上没有影响;DFT 计算证实,在白云石表面,磺酸基内氧原子的 2p 轨道与钙原子的 4s 轨道和镁原子的 3s 轨道杂化形成  $-O-Ca$ 、 $=O-Ca$  和  $-O-Mg$  共价键,而 PSS 由于空间位阻和活性原子密度的显著差异,通过电相互作用在磷灰石上形成弱物理吸附。Jing 等<sup>[47]</sup>研究了魔芋甘露聚糖(KGM)作为磷灰石与白云石的高效环保选择性分离抑制剂。实验结果表明:在  $pH=9.0$  的条件下,KGM 可选择性抑制白云石,使白云石的浮选回收率降至 10% 左右;KGM 能够在白云石表面的  $Ca$  和  $Mg$  位点发生化学吸附,从而有效阻碍油酸钠与白云石吸附,而与磷灰石表面产生物理吸附,因此对磷灰石与油酸钠的吸附影响很小;同时,KGM 具有优异的水溶性、增稠性和黏附性等特性。

综上,碳酸盐矿物抑制剂对于磷矿浮选的作用主要是通过抑制含镁矿物,尽量减小对磷灰石可浮

性的影响,从而实现两者的有效分离。近年来,许多新型碳酸盐抑制剂被研究开发出来,并取得较好的选矿实验指标,碳酸盐的有机抑制剂也受到了广泛关注,如羧甲基纤维素可作为方解石的抑制剂,因为羧甲基纤维素的羧基和羟基在溶液中能与方解石表面的钙离子结合,形成稳定的吸附层,从而增强方解石的亲水性<sup>[48]</sup>,但存在成本过高、制备工艺过于复杂等问题,该类抑制剂未能在工业中应用。

### 3.2 硅酸盐矿物抑制剂

磷矿中的硅质脉石矿物主要为石英,磷矿物与石英的分离多采用抑制硅酸盐的正浮选或胺盐的反浮选工艺,水玻璃和六偏磷酸钠是磷矿正浮选工艺中应用较为广泛的硅酸盐矿物抑制剂,也有一些有机抑制剂对硅酸盐有抑制作用<sup>[49]</sup>。

水玻璃作为硅质脉石矿物抑制剂时,对其进行酸化处理或与碳酸钠、六偏磷酸钠联合作为抑制剂可以提高其对硅质脉石矿物的抑制效果<sup>[50-51]</sup>。水玻璃与碳酸钠组合使用时,能够显著改善水玻璃抑制作用的选择性,因为碳酸钠在溶液中会解离出 $\text{CO}_3^{2-}$ 离子, $\text{CO}_3^{2-}$ 离子并与 $\text{H}_2\text{O}$ 发生水解反应产生 $\text{HCO}_3^-$ ,溶液中的 $\text{HCO}_3^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 能够优先吸附在磷灰石表面,而水玻璃在水溶液中解离生成带负电的硅酸胶粒和 $\text{HSiO}_3^-$ 则优先吸附在硅酸盐矿物表面,进而吸附溶液中的 $\text{H}^+$ ,使硅酸盐矿物的亲水性增强,从而提高了捕收剂对磷酸盐矿物的选择性<sup>[52-53]</sup>。

郭灿等人<sup>[54]</sup>采取水玻璃和碳酸钠联合抑制对贵州某难选硅质胶磷矿进行脱硅浮选实验,其中正浮选脱硅捕收剂是以油酸钠为主的多组分多功能捕收剂,反浮选脱镁捕收剂为CCL,抑制剂采用硫酸,通过“正一反浮选”选矿流程,最终得到磷精矿 $\text{P}_2\text{O}_5$ 品位为34.65%、回收率为92.39%、MER值7.18%,达到了湿法磷酸生产用的磷矿石标准。陶均<sup>[37]</sup>通过研究,在云南某低品位硅质胶磷矿正浮选脱硅试验中选用碳酸钠作为pH调整剂,抑制剂为1.2 kg/t水玻璃和0.3 kg/tTY(TY为磷矿浮选中抑制脉石矿物常用的抑制剂)的组合,捕收剂MG-2用量为1.5 kg/t,得到的磷精矿 $\text{P}_2\text{O}_5$ 品位26.67%、回收率达93.91%。王永龙等<sup>[55]</sup>通过单矿物浮选试验对油酸钠体系中几种硅酸盐抑制剂进行考察,试验结果表明,对硅酸盐抑制作用效果从强到弱依次为腐殖酸钠、六偏磷酸钠、淀粉、焦磷酸钠、硅酸钠。除此之外有学者对腐殖酸钠进行改性,得到了对硅酸盐矿物和碳酸盐矿物均有较强抑制作用的F103,

其来源广泛,药剂成本较低,对硅酸盐矿物抑制效果很好<sup>[56]</sup>。

也有学者研究了一些有机硅酸盐抑制剂的浮选效果。任爱军等<sup>[57]</sup>在十二胺体系下研究淀粉对硅酸盐矿物的抑制作用,实验结果表明:酸性条件下淀粉对硅酸盐矿物的抑制作用最强,当pH为中性和碱性时,淀粉对硅酸盐矿物的抑制作用明显减弱,这是因为在碱性条件下矿浆中 $\text{OH}^-$ 浓度增加,且淀粉也带负电荷,在矿物表面相互竞争吸附。刘安<sup>[58]</sup>研究比较羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、氧化淀粉、阳离子淀粉对磷灰石、石英及白云石的抑制作用,发现不同改性淀粉由于其不同的性质对矿物的抑制作用各异,其中羧甲基纤维素和羧甲基淀粉对磷矿浮选体系中的胶磷矿、白云石及石英的抑制作用过强,不利于矿物之间的分选,氧化淀粉和阳离子淀粉均能较好地抑制石英,氧化淀粉对于胶磷矿与白云石的选择性分离具有积极的作用,阳离子淀粉对于胶磷矿与白云石的有效分选意义不大。

综上,传统抑制剂通常与其他药剂联合使用,能够提高抑制效果。新型硅酸盐有机抑制剂的开发与应用相关报道较少,从中可以看出,硅酸盐抑制剂应加强组合抑制剂和有机抑制剂的研究,但在开发和使用过程中应注意药剂的二次利用、绿色环保、低成本等问题。

### 3.3 磷酸盐矿物抑制剂

磷酸盐矿物抑制剂用于磷矿反浮选,加入磷矿物抑制剂可以有效地抑制磷矿物的可浮性,进而将磷矿中脉石矿物浮起,实现含磷矿物的富集。通常磷矿物抑制剂分为无机类磷矿物抑制剂和有机类磷矿物抑制剂<sup>[59]</sup>。

常用无机类磷矿物抑制剂有磷酸、硫酸、磷酸盐等。反浮选时磷酸能与磷灰石表面形成氢键,有利于磷灰石吸附;磷酸的吸附使磷灰石表面形成致密的水化层,显著增强了磷灰石的表面亲水性;而在矿浆中,磷酸与白云石颗粒直接反应,产生 $\text{CO}_2$ 气体, $\text{CO}_2$ 气体的释放阻碍了油酸在白云石表面的后续吸附。因此,与白云石相比,磷酸对磷灰石有很好的抑制效果<sup>[19]</sup>。在酸性条件下,使用二磷酸、焦磷酸钠与磷酸钠作为磷灰石的抑制剂可提高磷灰石和白云石的分离效率<sup>[60]</sup>。焦磷酸钠在酸性条件下能够降低磷灰石和白云石表面 $\text{Ca}^{2+}$ 离子对油酸的反应活性,同时增强白云石表面 $\text{Mg}^{2+}$ 离子对油酸的反应活性。因此,与白云石相比,焦磷酸钠抑制剂与

油酸捕收剂的组合使用可大大降低磷灰石的浮选回收率<sup>[61]</sup>。何翔昊等<sup>[62]</sup>以湖北某中低品位高镁胶磷矿为研究对象,选用磷酸为抑制剂、自制脂肪酸类捕收剂,在药剂的最佳条件下,通过单一反浮选得到了磷精矿  $P_2O_5$  品位为 30.64%、回收率为 82.05%;用硫酸替换磷酸作为抑制剂,也能获得相近的浮选指标且有效降低选矿成本。易鹏<sup>[63]</sup>和王倚帆等<sup>[64]</sup>以硫酸、磷酸混合作为抑制剂处理胶磷矿,在最佳磨矿细度和药剂用量条件下,降低了磷精矿中脉石矿物的含量和回收率, $P_2O_5$  品位和回收率分别达到 30% 和 80% 以上。

除此之外,常用的有机类磷矿物抑制剂有双膦酸、二乙烯三胺五甲叉膦酸等<sup>[65]</sup>,同时也有一些新型药剂得到开发和应用。何桂旭等<sup>[66]</sup>研究了氨基三亚甲基膦酸(ATMP)对氟磷灰石和白云石浮选行为的影响及其选择性抑制机理,分析发现:氨基三亚甲基膦酸(ATMP)会抑制氟磷灰石上浮,但对白云石的抑制作用有限;ATMP 在氟磷灰石表面的吸附作用大于白云石,更倾向于选择吸附在氟磷灰石表面;ATMP 主要与氟磷灰石表面的 Ca 原子作用,表现为化学吸附,占据 Ca 位点后降低了油酸钠(NaOL)的吸附作用,导致氟磷灰石被抑制,可浮性降低。张景奇<sup>[67]</sup>研究发现,在酸性条件下羧基乙叉二膦酸(HEDP)能实现氟磷灰石与白云石的选择性分离,HEDP 在氟磷灰石表面的作用强于白云石,导致 NaOL 在氟磷灰石表面的吸附受到强烈抑制,而 NaOL 在白云石表面的吸附受到的影响较小。

综上,磷矿物抑制剂进行联合使用能够获得更好的选矿指标,新型药剂的研究与应用也能够得到很好的选矿指标,但未能在工业上广泛应用,其存在制备成本过高、工艺复杂等问题。目前,市场上对于高效、环保、低耗的磷矿抑制剂开发应用很少报道,这是未来发展的一个主要趋势。

## 4 捕收剂

### 4.1 脱硅捕收剂

石英与磷灰石相比,石英表面的负电位绝对值更大。因此,阳离子捕收剂对石英表面表现出更强的静电吸引力,使其更有效地与矿浆中的石英颗粒相互作用,在反浮选条件下,这有利于磷灰石与石英的选择性分离<sup>[68]</sup>。磷矿反浮选脱硅药剂主要为含氮亲固基团的阳离子捕收剂,通常是脂肪伯胺、醚胺、酰胺、叔胺、季铵捕收剂,其作用机理是捕收剂

分子在矿浆中能产生  $(-NR_3)^+$  基团吸附在动电位为负的硅酸盐矿物颗粒表面<sup>[69]</sup>。胺类捕收剂的反浮选脱硅工艺符合“浮少抑多”的浮选原则,是胶磷矿浮选脱硅较为理想的工艺,具有药剂用量少、低温效果好、工艺流程简单等优点<sup>[70]</sup>。目前十二胺常作为磷矿浮选的脱硅捕收剂,但十二胺在水中会出现溶解度小、浮选泡沫发黏等特点,从而对磷矿浮选造成不利影响。因此,一般使用它们相应的盐酸盐或醋酸盐作为浮选药剂,有效成分是相应的盐电离出的阳离子<sup>[71]</sup>。

张华等人<sup>[70]</sup>针对云南某中等硅含量的混合型胶磷矿进行了双反浮选脱镁脱硅实验研究,实验中对自主研发的 YP-ZYS 胺类脱硅捕收剂与醋酸化溶解的十二胺捕收剂(用量各 200 g/t)的脱硅效果。在相同磨矿细度下,YP-ZYS 的脱硅效果更明显,比十二胺选择性更好。

闫雅雯等<sup>[72]</sup>通过胶磷矿反浮选实验对比几种胺离子捕收剂的脱硅性能,实验结果表明,在弱碱性矿浆中,脂肪胺类药剂对硅酸盐矿物的捕收能力由强到弱为椰油二胺 > 十二胺 > 正辛胺 > 椰油胺 > 异十三胺,同时磷灰石的损失率由低到高排序为异十三胺、椰油二胺、十二胺、椰油胺、正辛胺。胺醚类药剂中椰油胺聚氧乙烯醚对硅酸盐矿物的选择性更好,而十二胺聚氧乙烯醚浮选尾矿中磷灰石损失率更高;醚胺类药剂中  $C_{10}$  醚胺对硅酸盐矿物有更好的选择性,而异十醚胺浮选尾矿中磷灰石的损失率更高。实验结果说明,不同种类的胺类药剂对胶磷矿的浮选性能由强到弱基本排序为二胺 > 一胺 > 醚胺 > 胺醚 > 氧化胺。

Li 等<sup>[73]</sup>研究了磷矿反浮选分离石英的一种新型捕收剂 DPA,它相对于传统的 DA(1-十二烷基胺)具有更好的捕收能力和选择性。通过实验发现,DPA 仅用 DA 1/2 的用量即可达到相同的石英回收率,除此之外,捕收剂 DPA 获得的磷精矿  $P_2O_5$  品位与回收率均高于 DA,同时 DPA 用于工业生产比 DA 能够带来更好的经济效益。

陈友顺等<sup>[74]</sup>以十二酰氯、二甲氨基丙胺、溴乙烷在一定条件下合成了酰基季铵盐,针对  $P_2O_5$  品位为 25.74%、 $SiO_2$  含量 16.33% 的高硅质胶磷矿,以盐酸为 pH 调整剂、酰基季铵盐 XN-12 为反浮选脱硅捕收剂,STPP 为抑制剂,在酸性且最佳药剂用量条件下获得  $P_2O_5$  品位 30.31% 和  $SiO_2$  含量 7.26% 的磷精矿,其  $P_2O_5$  回收率为 81.60%,脱硅率为

69.12%。

综上可知,常用脱硅捕收剂十二胺具有水溶性差、选择性差、泡沫黏度大等问题,只有与其他药剂联合使用时,才可达到较好效果,而许多新型脱硅捕收剂是以十二胺为基础而进行改性,改性捕收剂相比于十二胺具有选择性更强、溶解度更高、更加环保等优势。新型脱硅捕收剂的开发应用依旧处于实验室阶段,其中包括成本、能耗等问题需要解决,同样脱硅捕收剂作用机理方面的研究还不够深入。

## 4.2 脱镁捕收剂

白云石是与磷灰石伴生的主要碳酸盐脉石矿物。反浮选是有效分离磷灰石和白云石的常用工艺。油酸及其盐类在磷矿反浮选中是最常用的白云石捕收剂<sup>[75]</sup>。然而,当油酸为单一捕收剂时,对磷灰石和白云石的选择性较差。为了实现磷灰石和白云石的选择性分离,必须将油酸与其他药剂联合使用或对其进行改进才会有更好的浮选效果<sup>[76]</sup>。

杜令攀等<sup>[77]</sup>研究了混合脂肪酸作为白云石捕收剂,对磷矿进行了反浮选实验。实验结果表明混合酸(油酸 50%+亚油酸 30%+亚麻酸 20%)捕收剂 ZP 比油酸的溶解度高,在溶液中不会大量聚集,对白云石的疏水性影响优于油酸,有助于提高白云石的浮选效率,其主要原因是在脂肪酸分子中加入具有极性基团的其他脂肪酸,能促使捕收剂分子之间形成分子间氢键,从而提高捕收剂分子间作用力,强化捕收剂在白云石表面的吸附,实验获得令人满意的指标。

由于油酸选择性较差和溶解度较低,而其分子结构中  $\alpha$ -C 原子具有较好反应活性,Zhang 等<sup>[78]</sup>在该位点引入了一个 Cl 原子,合成了一种新的捕收剂——2-氯-9-十八烯酸(2-Cl-9-ODA),从而改善了油酸的水溶性及对磷灰石、白云石和方解石的选择性。实验结果表明:在正浮选条件下,三种矿物能够在 2-Cl-9-ODA 捕收剂与焦磷酸钠(NaPP)抑制剂联合使用时有效分离;三种矿物在 2-Cl-9-ODA+NaPP 的条件下的表面溶解度顺序为方解石、白云石、磷灰石,表明 NaPP 抑制剂能够显著降低 2-Cl-9-ODA 在白云石和方解石表面的吸附量,而对 2-Cl-9-ODA 在磷灰石表面的吸附几乎没有影响;浮选回收率顺序与溶解度顺序相反,表明 2-Cl-9-ODA 捕收剂相比于油酸有更强的选择性。

Derhy 等<sup>[79]</sup>使用生物基蓖麻油和芥末油替代传统脱镁捕收剂从磷灰石中选择性浮选方解石和白云石,实验结果表明:蓖麻油和芥菜油分别通过皂化反应能够生成 COC、VOCs 两种产物。在磷酸作抑制剂的条件下进行浮选,VOCs(特别是 COC)与碳酸盐矿物的相互作用更好;在使用 VOCs 的条件下,COC 依旧存在选择性,并对碳酸盐表现出更强的亲和力。COC 的性能优于 CC1 和 CC2 两种传统捕收剂,且在酸性条件下,COC 成功地获得了高质量的碳酸盐精矿,磷灰石损失最小。

综上,传统脱镁捕收剂油酸在进行浮选时常进行改性或与其他药剂联合,能够增强其选择性,使其水溶性更大,分散性能够得到显著提高,从而得到更好的精矿指标。脱镁捕收剂组合使用或新型脱镁捕收剂药剂依旧存在制备工艺复杂等问题,需要在分子理论方面深入探索,进而研发出能够广泛应用的脱镁捕收剂。

## 4.3 两性捕收剂

我国磷矿中中低品位磷矿占 90% 以上,且中低品位磷矿中难选胶磷矿占 80% 以上<sup>[80]</sup>。胶磷矿与白云石表面都含有  $\text{Ca}^{2+}$ ,导致其表面物理化学性质相似,钙离子容易与脂肪酸发生反应,使两种矿物的可浮性差异不大,直接浮选难以将二者分离<sup>[81]</sup>。与磷灰石相比,石英表面的负电位绝对值更大。阳离子捕收剂对石英表面表现出更强的静电吸引力,使其更有效地与矿浆中的石英颗粒相互作用,而不是与磷灰石,这有利于磷灰石和石英的反浮选分离。两性捕收剂能同时浮出胶磷矿中的硅质和钙质矿物,相较于单一脱硅或脱镁工艺更有优势,且两性捕收剂具有选择性更强、水溶性更高、耐低温、药剂用量更少、环保的特点<sup>[40,82]</sup>。近年来,氨基酸型两性捕收剂和脂肪酸类两性捕收剂在磷矿选矿中已经取得了较好的分选效果。

Liu 等<sup>[83]</sup>通过在衍生十二胺分子基础上接枝了一个丙酸基团,合成了一种新型两性捕收剂——n-十二烷基- $\beta$ -丙氨酸(DDALA),并研究了其对磷灰石的选择性。结果表明:在反浮选条件下,当 DDALA 和黄原胶(XG)联合作抑制剂,磷灰石与石英能够实现有效分离;当 DDALA 与油酸联合作捕收剂时,磷灰石与白云石的反浮选分离效果显著。这是因为,DDALA 主要通过其 DDALA<sup>+</sup>阳离子吸附在石英表面,而在磷灰石和白云石表面主要吸附 DDALA

的中性分子, XG 在磷灰石表面的预附着干扰了 DDALA 的后续吸附, 从而实现磷灰石与石英的浮选分离。油酸主要通过阴离子吸附, 而 DDALA 和油酸在白云石和磷灰石表面具有竞争性吸附, 当 DDALA 与油酸作组合捕收剂时, 对磷灰石的捕获能力变弱, 从而实现磷灰石与白云石的分离。

杨婕等人<sup>[84]</sup>以十二胺和丙烯酸甲酯为原料合成一种两性捕收剂 SB-116, 实验结果表明, 当 SB-116 在正反浮选中用量为 0.25 kg/t, 可以得到理想的选矿指标, 较单一反浮选和双反浮选中用量均要低得多, 精矿  $P_2O_5$  品位达到 30.13%, 回收率为 77.67%, 其中正浮选主要脱除硅酸盐矿物, 反浮选主要脱除白云石。

李杰<sup>[85]</sup>在十二胺与丙烯酸甲酯的基础上合成得到一种新型两性捕收剂 N-十二烷基- $\beta$ -氨基丙酸钠 (C12Giy), 并用于“一粗两精”的反浮选工艺流程处理贵州某硅质胶磷矿, 实验结果表明: C12Giy 在 pH=3 时, 对石英与胶磷矿的分离效果最好; pH=5 时, 白云石与胶磷矿的分离效果最好, 最终获得磷精矿的  $P_2O_5$  品位、回收率分别为 30.06%、85.97%。

朱道鹏<sup>[86]</sup>将醚胺与油酸甲酯中不饱和烯烃进行亲核加成反应, 得到一种浮选性能优良的磷矿浮选两性捕收剂 (DZ-8), DZ-8 的羟基和醚基可增加药剂的水溶性, 药剂碳链的增加可提高药剂的疏水性, 氨基可在酸性条件下与硅酸盐矿物吸附; 对贵州某胶磷矿进行了浮选实验, 该胶磷矿主要特点是 MgO 和倍半氧化物  $Fe_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  含量较高, 且嵌布粒度细。实验结果表明: DZ-80 在 pH 值 2~6 范围内可将白云石、石英、胶磷矿有效分选, 且捕收能力由强到弱为白云石 > 石英 > 磷灰石; DZ-80 对粒度越细的白云石捕收能力越差。通过双反浮选工艺, 最终获得精矿  $P_2O_5$  品位 30.72%、回收率 85.67% 的选矿指标。该合成药剂水溶性好、生产成本低、合成工艺简单, 对硅酸盐及倍半氧化物有很好的捕收能力和选择性作用。

综上所述, 磷矿两性捕收剂主要是在油酸或十二胺的基础上进行药剂组合或改性, 目前常见的改性两性捕收剂主要以脂肪酸或氨基酸为主, 两性捕收剂能够解决阴离子或阳离子捕收剂使用时的的问题, 如选择性差、不耐低温、药剂用量大等。目前, 两性捕收剂的研发和应用仍处于实验室层面, 主要是两性捕收剂的研发生产过程步骤复杂、成本高等

问题。

## 5 结论

随着我国磷矿资源和易选磷矿的不断减少, 对高效、环保、低成本磷矿新型浮选药剂的综合性能要求更高。适用于中低品位磷矿浮选药剂的开发与应用, 可以推进我国中低品位磷矿的资源利用, 提高我国磷矿资源的利用率、实现资源开发的可持续发展。从磷矿浮选药剂近年的研究进展可以得出以下结论:

(1) 国内外磷矿浮选工艺发展较为成熟, 但对磷矿资源回收利用率较低, 浮选工艺可在一定程度上进行改进, 提高磷矿资源的利用率。

(2) 磷矿 pH 值调整剂在浮选使用过程中, 主要通过不同 pH 值调整剂间的组合, 在一定程度上降低原 pH 值调整剂的用量及提高磷矿浮选过程中其他药剂的效果。

(3) 无机盐类抑制剂是磷矿浮选最常用的药剂, 具有价格便宜、绿色环保、获取途径广泛等优点, 但有抑制效果不突出、不稳定、选择性差等缺点; 相比之下有机类抑制剂具有抑制效果更好、选择性更强等特点, 但存在成本高、合成工艺复杂等缺点。

(4) 磷矿常用捕收剂具有水溶性低、选择性差、泡沫不稳定等缺点; 新型捕收剂的开发与应用能够改善常用捕收剂的缺点, 但大多数处于实验室层面, 未能在工业生产中大规模应用, 同时新型捕收剂存在合成工艺复杂、成本过高、环境污染等问题亟待解决。

磷矿浮选药剂在未来的发展趋势有: 环保型药剂的研发, 随着全球对环境保护的重视, 开发环保型磷矿浮选药剂成为研究的重点。这些药剂旨在减少对环境的污染, 尤其是对水体和土壤的污染; 研究和开发新型绿色高效、经济环保的捕收剂和抑制剂将是胶磷矿浮选药剂的重要发展方向; 药剂分子间的协同效应, 多功能基药剂合成及药剂复配在处理中低品位胶磷矿时表现出了良好的分选效果, 这表明药剂分子间的协同效应是未来研究的一个热点; 提高浮选效率与降低成本, 如何在提高浮选效率的同时, 降低生产成本并满足日益严格的环保要求, 是行业面临的挑战。

## 参考文献:

- [1] 黄鹏, 张凡, 李洪强, 等. 湖北某低品位高镁质磷矿反浮选实验研究[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(2):

- 138-141.
- HUANG P, ZHANG F, LI H Q, et al. Experimental study on reverse flotation of a low-grade and high-magnesium phosphate ore in Hubei[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(2): 138-141.
- [2] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries[R]. 2022.
- [3] 刘虹利,张均,王永卿,等.磷矿固体废弃物资源化利用问题及建议[J]. *矿产综合利用*, 2017(1): 6-11.
- LIU H L, ZHANG J, WANG Y Q, et al. Problems and suggestions on resource utilization of solid waste of phosphate rock[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2017(1): 6-11.
- [4] 赵友男.低品位胶磷矿重浮联合分选工艺研究[D].徐州:中国矿业大学,2020.
- ZHAO Y N. Research on combined separation technology of low-grade colophonite with heavy flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [5] 韩会丽,苏峻樟,刘涛,等.某磷灰石浮选精矿磷酸浸出提纯实验研究[J]. *金属矿山*, 2023(10): 127-132.
- HAN H L, SU J Z, LIU T, et al. Experimental study on phosphoric acid leaching and purification of a flotation concentrate of apatite[J]. *Metal Mine*, 2023(10): 127-132.
- [6] 蔡忠俊,罗惠华,吴洁,等.晋宁低品位胶磷矿剪切絮凝浮选[J]. *矿产综合利用*, 2019(6): 49-54.
- CAI Z J, LUO H H, WU J, et al. Shear flocculation flotation of Jinning low-grade colophonite[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2019(6): 49-54.
- [7] 余俊.胶磷矿醚胺反浮选脱硅过稳定泡沫形成机理及调控研究[D].武汉:武汉理工大学,2017.
- YU J. Study on formation mechanism and regulation of superstable foam desilicized by ether amine reverse flotation of colophonite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [8] 王建国,周丽君,李宏建.湖北某磷矿选矿实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2023(5): 160-165.
- WANG J G, ZHOU L J, LI H J. Experimental study on beneficiation of a phosphate rock in Hubei Province[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2023(5): 160-165.
- [9] 杨晓健,胡国涛,王诗瀚.中低品位磷矿脱镁技术研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 67-73.
- YANG X J, HU G T, WANG S H. Research progress of magnesium removal technology of middle and low grade phosphate rock[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 67-73.
- [10] 刘集银,王自友.白云石的晶体结构特征和X-射线研究[J]. *矿物岩石*, 1988(1): 28-33.
- LIU J Y, WANG Z Y. Crystal structure characteristics and X-ray study of dolomite[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 1988(1): 28-33.
- [11] 张覃,卯松,黄小芬,等.磷矿中磷灰石及脉石矿物浮选表面化学研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2024, 44(3): 1-15.
- ZHANG Q, MAO S, HUANG X F, et al. Research progress of surface chemistry of flotation of apatite and gangue minerals in phosphate ores[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2024, 44(3): 1-15.
- [12] 潘伟晓,徐伟,田言,等.云南某钙镁质胶磷矿反浮选工艺研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(3): 47-54.
- PAN W X, XU W, TIAN Y, et al. Study on reverse flotation process of a calcium-magnesium colophonite in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2024(3): 47-54.
- [13] 齐越超,韩兆元,张发明,等.湖北某高镁质磷矿反浮选实验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021(2): 136-139.
- QI Y C, HAN Z Y, ZHANG F M, et al. Experimental study on reverse flotation of a high magnesium phosphate ore in Hubei[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2021(2): 136-139.
- [14] 肖勇,杨秀山,许德华,等.中低品位磷矿脱镁技术研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(5): 42-48.
- XIAO Y, YANG X S, XU D H, et al. Research progress of magnesium removal technology of middle and low grade phosphate rock[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2021, 50(5): 42-48.
- [15] 唐远,朱奥妮,陈琲琲,等.我国战略性非金属矿产分离技术进展[J]. *化工矿物与加工*, 2022, 51(11): 19-31+37.
- TANG Y, ZHU A N, CHEN F F, et al. Progress of separation technology of strategic nonmetallic minerals in China[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2022, 51(11): 19-31+37.
- [16] 杜令攀,陈赐云,钟晋,等.浅析磷矿选矿技术进展与问题对策[J]. *化工矿物与加工*, 2016, 45(1): 57-61.
- DU L P, CHEN C Y, ZHONG J, et al. Analysis on the progress of phosphate ore dressing technology and countermeasures[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2016, 45(1): 57-61.
- [17] 黄文萱,刘文彪,迟晓鹏,等.复配捕收剂在胶磷矿反浮选脱镁中的研究[J]. *非金属矿*, 2021, 44(1): 56-58.
- HUANG W X, LIU W B, CHI X P, et al. Study on the removal of magnesium from colophonite by reverse flotation with compound collector[J]. *Nonferrous Metals*, 2021, 44(1): 56-58.
- [18] GULMARAES R C, ARAUJO A C, PERES A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2004, 18(2): 199-204.
- [19] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review[J]. *Minerals*

- Engineering, 2003(16): 577-585.
- [20] 古永红, 赵自强, 黄志亮, 等. 磷矿浮选废水处理工艺及研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(8): 62-64+70.  
GU Y H, ZHAO Z Q, HUANG Z L, et al. Phosphate rock flotation waste water treatment technology and research progress[J]. Journal of Chemical Mineral and Processing, 2018, 47(8): 62-64+70.
- [21] 韩俊尧, 刘安荣, 耿家锐, 等. 贵州某硅钙质磷矿石正浮选脱硅富磷实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(10): 10-13.  
HAN J Y, LIU A R, GENG J R, et al. Experimental study on forward flotation desilication and phosphorus enrichment of a silica-calc phosphate ore in Guizhou[J]. Chemical Minerals and Processing, 2017, 46(10): 10-13.
- [22] 罗惠华, 饶欢欢, 杨婕, 等. 胶磷矿浮选中碱性联合调整剂[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(5): 20-24.  
LUO H H, RAO H H, YANG J, et al. Alkaline combined regulator in colophonophosites flotation[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 20-24.
- [23] 郑光石, 韩英哲, 汪群慧. pH 混合调整剂对磷矿石浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(3): 12-15.  
ZHENG G S, HAN Y Z, WANG Q H. Effect of pH mixing regulator on flotation of phosphate rock[J]. Chemical Minerals and Processing, 2018, 47(3): 12-15.
- [24] 余攀, 丁湛, 袁家巧, 等. 我国胶磷矿浮选药剂研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2024, 53(2): 71-86.  
YU P, DING Z, YUAN J Q, et al. Research progress of flotation reagents for colophonite in China[J]. Chemical Minerals and Processing, 2024, 53(2): 71-86.
- [25] WANG L, SHEN L F, SHUN W, et al. Selective flotation separation of smithsonite from dolomite by using sodium hexametaphosphate as a depressant[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 651: 129621.
- [26] 何晓太, 王杰, 崔伟勇, 等. 胶磷矿-白云石体系中离子的溶液化学行为研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(3): 55-57+62.  
HE X T, WANG J, CUI W Y, et al. Study on solution chemical behavior of ions in colophonite-dolomite system[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2015, 35(3): 55-57+62.
- [27] 沈伟, 翁孝卿, 朱思宇, 等. 宜昌某低品位胶磷矿反浮选脱镁实验研究[J]. 云南化工, 2024, 51(8): 52-55.  
SHEN W, WENG X Q, ZHU S Y, et al. Experimental study on magnesium removal by reverse flotation of a low-grade colophonite in Yichang[J]. Yunnan Chemical Industry, 2024, 51(8): 52-55.
- [28] 董继发, 康鹏鹏, 卢昌, 等. 湿法磷酸净化萃余酸在磷矿反浮选中的应用研究[J]. 磷肥与复肥, 2023, 38(4): 31-32+39.  
DONG J F, KANG P P, LU C, et al. Application of raffinate purified by wet phosphoric acid in reverse flotation of phosphate ores[J]. Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer, 2023, 38(4): 31-32+39.
- [29] 张波, 王静明, 郑永兴. 萃余酸在磷矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(1): 61-65.  
ZHANG B, WANG J M, ZHENG Y X. Application of raffinate in phosphate flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(1): 61-65.
- [30] 陈慧, 郑光明, 刘鑫, 等. 湖北某低品位硅钙质胶磷矿同步反浮选工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2022, 51(12): 12-15.  
CHEN H, ZHENG G M, LIU X, et al. Study on synchronous reverse flotation process of a low-grade silica-calc colophonophosites in Hubei Province[J]. Chemical Minerals and Processing, 2022, 51(12): 12-15.
- [31] 瞿军, 葛英勇. 胶磷矿选矿工艺和药剂研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(10): 1-6+17.  
QU J, GE Y Y. Research progress on beneficiation technology and reagents of colophonite[J]. Chemical Minerals and Processing, 2014, 43(10): 1-6+17.
- [32] 杨聪, 陈兴华, 解文康, 等. 北方某中低品位磷矿低温浮选实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(2): 1-4+38.  
YANG C, CHEN X H, XIE W K, et al. Experimental study on low temperature flotation of a middle and low grade phosphate ore in North China[J]. Chemical Minerals and Processing, 2017, 46(2): 1-4+38.
- [33] 肖雪琴, 屈泓佑, 黄齐茂. 一种磷矿浮选增效剂的合成及其性能[J]. 化工矿物与加工, 2021, 50(5): 5-8.  
XIAO X Q, QU H Y, HUANG Q M. Synthesis and properties of a flotation enhancer for phosphate rock[J]. Chemical Minerals and Processing, 2021, 50(5): 5-8.
- [34] 张汉泉, 许鑫, 陈官华, 等. 六偏磷酸钠在磷矿浮选中的应用及作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 58-63.  
ZHANG H Q, XU X, CHEN G H, et al. Application and mechanism of sodium hexametaphosphate in phosphate flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2020, 40(6): 58-63.
- [35] 时景阳, 罗娜, 汤家焰. 分散剂对微细粒白云石分散行为的影响及作用机理[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 92-97.  
SHI J Y, LUO N, TANG J Y. Effect of dispersant on dispersion behavior of fine dolomite and its mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 92-97.
- [36] 赖祥平. 硫磷混酸抑制磷灰石浮选作用机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.  
LAI X P. Study on mechanism of inhibition of apatite flotation by sulfur-phosphorus mixed acid[D]. Guiyang:

- Guizhou University, 2022.
- [37] 陶均. 云南某低品位硅质胶磷矿正浮选脱硅实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2022.
- TAO J. Experimental study on desilicization by floatation of a low-grade siliceous colophonite in Yunnan[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2022.
- [38] 冯寅. 磷灰石与白云石正浮选分离研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- FENG Y. Study on positive floatation separation of apatite and dolomite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [39] 周政. 云南晋宁中低品位硅质胶磷矿分级浮选实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- ZHOU Z. Experimental Study on stage floatation of middle and low grade siliceous colophonite in Jinning, Yunnan[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [40] 刘树永, 韩百岁, 赵通林, 等. 中低品位磷矿浮选药剂研究现状与展望[J]. *矿产综合利用*, 2021(6): 91-100.
- LIU S Y, HAN B S, ZHAO T L, et al. Research status and prospect of floatation reagents for middle and low grade phosphate ores[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2021(6): 91-100.
- [41] 向宇龙, 汪浩翔, 陈海君, 等. 碳酸盐型胶磷矿浮选抑制剂种类机理研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2024(1): 75-80.
- XIANG Y L, WANG H X, CHEN H J, et al. Research progress of floatation inhibitor types and mechanisms of carbonate colophonite[J]. *China Non-Metallic Mineral Industry Guide*, 2024(1): 75-80.
- [42] 杨稳权, 张华, 何海涛, 等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(11): 29-36.
- YANG W Q, ZHANG H, HE H T, et al. Research progress of floatation reagents for phosphate rock[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2021, 50(11): 29-36.
- [43] 钟康年, 韩英, 谢恒星. 磷灰石与白云石的浮选分离[J]. *有色金属*, 1994(2): 31-38.
- ZHONG K N, HAN Y, XIE H X. Flotation separation of apatite and dolomite[J]. *Nonferrous Metals*, 1994(2): 31-38.
- [44] 李毓豪, 刘华, 杨丙桥, 等. 木质素磺酸钠在磷矿正浮选脱镁中的应用及机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2023(3): 152-157+180.
- LI Y H, LIU H, YANG B Q, et al. Study on the application and mechanism of sodium lignesulfonic acid in the removal of magnesium by positive floatation of phosphate ores[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2023(3): 152-157+180.
- [45] LIU C, ZHU Y H, BAO S X, et al. Exploration of disodium methylenebis naphthalene sulfonate as a novel depressant for the floatation separation of apatite from dolomite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 341: 126967.
- [46] GE R Q, YANG B Q, DENG B, et al. The interaction mechanism of a novel polymer depressant with apatite and dolomite surface and its implication on floatation: Experimental tests and DFT calculation[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 643: 158675.
- [47] JING L, XUE K, TIAN J, et al. Separation mechanism of apatite and dolomite with floatation depressant konjac glucomannan[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 216: 108844.
- [48] DONG L Y, JIAO F, QIN W Q, et al. New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: Adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. *Applied Surface Science* 2018, 463: 105-114.
- [49] 罗金洋. 微细粒磷矿石双反浮选脱硅研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.
- LUO J Y. Research on desilicization of micro-fine phosphate ores by double reverse floatation[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.
- [50] 黄齐茂, 向平, 罗惠华, 等. 新型复合捕收剂常温浮选某胶磷矿实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2010, 39(4): 1-4.
- HUANG Q M, XIANG P, LUO H H, et al. Experimental study on floatation of a colophonite by a new composite collector at room temperature[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2010, 39(4): 1-4.
- [51] 徐伟, 张仁忠, 田言, 等. 贵州某碳酸盐型磷矿反浮选脱镁提磷实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2018, 47(4): 1-3+17.
- XU W, ZHANG R Z, TIAN Y, et al. Experimental study on removal of magnesium and phosphorus from a carbonate phosphate ore by reverse floatation in Guizhou[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2018, 47(4): 1-3+17.
- [52] 汤佩徽. 磷灰石和硅质脉石浮选分离的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- TANG P H. Research on floatation separation of apatite and siliceous gangue[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [53] 赵凤婷, 周琼波, 庞建涛, 等. 胶磷矿脱硅研究现状概述[J]. *磷肥与复肥*, 2019, 34(6): 33-36.
- ZHAO F T, ZHOU Q B, PANG J T, et al. Research status of desilicization of colophonites[J]. *Phosphorus and Compound Fertilizer*, 2019, 34(6): 33-36.
- [54] 郭灿, 徐伟, 田言, 等. 贵州某难选硅质胶磷矿正-反浮选实验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(2): 29-35.
- GUO C, XU W, TIAN Y, et al. Experimental study on

- forward and reverse flotation of a refractory siliceous collophanite in Guizhou[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2024(2): 29–35.
- [55] 王永龙, 张芹, 周亮, 等. 油酸钠体系中微细粒胶磷矿的浮选行为[J]. *金属矿山*, 2013(10): 72–75.  
WANG Y L, ZHANG Q, ZHOU L, et al. Flotation behavior of fine collophosphoresite in sodium oleate system[J]. *Metal Mine*, 2013(10): 72–75.
- [56] 刘鸣, 葛英勇, 孟雨, 等. 湖北某磷矿反浮选钾长石实验研究[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(2): 644–648.  
LIU M, GE Y Y, MENG Y, et al. Experimental study on reverse flotation of potassium feldspar from a phosphate mine in Hubei[J]. *Bulletin of Silicate*, 2018, 37(2): 644–648.
- [57] 任爱军, 孙传尧, 朱阳戈. 变性淀粉在赤铁矿阳离子反浮选脱硅中的抑制性能[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(12): 1815–1821.  
REN A J, SUN C Y, ZHU Y G. Inhibition of modified starch in hematite desilicization by cationic reverse flotation[J]. *Chinese Journal of Engineering Science*, 2017, 39(12): 1815–1821.
- [58] 刘安. 胶磷矿浮选中改性淀粉抑制机理研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2012.  
LIU A. Inhibition mechanism of modified starch in collophanite flotation[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2012.
- [59] 龙涛, 黄晓毅. 磷矿浮选抑制剂研究进展[J]. *云南化工*, 2019, 46(7): 42–43.  
LONG T, HUANG X Y. Research progress of phosphate flotation inhibitors[J]. *Yunnan Chemical Industry*, 2019, 46(7): 42–43.
- [60] PAN Z C, WANG Y F, WEI Q, et al. Effect of sodium pyrophosphate on the flotation separation of calcite from apatite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116408.
- [61] PAN Z C, WANG Y F, WEI Q, et al. Effect of sodium pyrophosphate on the reverse flotation of dolomite from apatite[J]. *Minerals*, 2018, 8(7): 278.
- [62] 何翔昊, 李智力, 唐远, 等. 湖北某中低品位胶磷矿反浮选脱镁实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2024, 53(3): 16–21.  
HE X H, LI Z L, TANG Y, et al. Experimental study on magnesium removal by reverse flotation from a middle and low grade collophanite in Hubei Province[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2024, 53(3): 16–21.
- [63] 易鹏. 川西某磷矿石选矿实验研究[J]. *现代矿业*, 2024, 40(6): 139–142.  
YI P. Experimental study on beneficiation of a phosphate rock in western Sichuan[J]. *Modern Mining*, 2024, 40(6): 139–142.
- [64] 王倚帆, 张华, 唐湘林, 等. 昆明地区某中低品位胶磷矿浮选实验研究[J]. *云南化工*, 2024, 51(4): 85–88.  
WANG Y F, ZHANG H, TANG X L, et al. Experimental study on flotation of a middle and low grade collophanite in Kunming[J]. *Yunnan Chemical Industry*, 2024, 51(4): 85–88.
- [65] 钟康年, 沈静. 用双膦酸分离胶磷矿和白云石[J]. *武汉化工学院学报*, 1993(1): 8–13.  
ZHONG K N, SHEN J. Separation of collophanite and dolomite by bisphosphonic acid[J]. *Journal of Wuhan University of Chemical Technology*, 1993(1): 8–13.
- [66] 何桂旭, 张覃. 氨基三亚甲基膦酸对氟磷灰石和白云石选择性抑制机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2023, 52(11): 12–17.  
HE G X, ZHANG Q. Mechanism of selective inhibition of amino trimethylphosphonic acid on fluorapatite and dolomite[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2019, 52(11): 12–17.
- [67] 张景奇. 磷灰石和白云石表面捕收剂吸附机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2023.  
ZHANG J Q. Study on adsorption mechanism of apatite and dolomite surface collector[D]. Guiyang: Guizhou University, 2023.
- [68] PENG X Y, LIU W B, ZHAO Q, et al. Development and utilization of a novel hydrogen bonding enhanced collector in the separation of apatite from quartz[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 180: 107477.
- [69] 徐廷航, 龙秉文, 张逸, 等. 磷矿反浮选脱硅药剂的合成与应用[J]. *矿产综合利用*, 2021(3): 57–63.  
XU T H, LONG B W, ZHANG Y, et al. Synthesis and application of reverse flotation desilication agents for phosphate ores[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2021(3): 57–63.
- [70] 张华, 李海兵, 赵凤婷, 等. 胶磷矿反浮选脱硅捕收剂选矿实验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(7): 35–37.  
ZHANG H, LI H B, ZHAO F T, et al. Experimental study on beneficiation of reverse flotation desilicizing collector for collophanite[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 20, 49(7): 35–37.
- [71] 周波. 二元醚胺在磷矿反浮选脱硅中的应用研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.  
ZHOU B. Research on application of diethyl ether amine in reverse flotation desilicization of phosphate ores[D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [72] 闫雅雯, 罗惠华, 国亚非, 等. 磷矿反浮选几种胺离子捕收剂脱硅性能对比[J]. *矿产综合利用*, 2022(6): 124–130.  
YAN Y W, LUO H H, GUO Y F, et al. Comparison of desilicization performance of several amine ion collectors in reverse flotation of phosphate ores[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*,

- 2022(6): 124–130.
- [73] LI W Y, HUANG Z Q, WANG H L, et al. Froth flotation separation of phosphate ore using a novel hammer-like amidoxime surfactant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122817.
- [74] 陈友顺, 徐廷航, 张逸, 等. 酰基季铵盐脱硅捕收剂的合成与应用[J]. *武汉工程大学学报*, 2024, 46(2): 119–124.
- CHEN Y S, XU T H, ZHANG Y, et al. Synthesis and application of acyl quaternary ammonium salt desiliconizing collector[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2019, 46(2): 119–124.
- [75] 代典, 梁欢, 潘志权, 等. 贵州某磷矿正-反浮选实验研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(4): 48–51+56.
- DAI D, LIANG H, PAN Z Q, et al. Experimental study on forward and reverse flotation of a phosphate ore in Guizhou[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2021, 41(4): 48–51+56.
- [76] GONG X F, YAO J, YANG B, et al. Flotation separation of brucite and calcite in dodecylamine system enhanced by regulator potassium dihydrogen phosphate[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2024, 34(8): 2658–2670.
- [77] 杜令攀, 张华, 杨稳权, 等. 不饱和脂肪酸复配药剂在胶磷矿反浮选脱镁中的应用[J]. *矿冶*, 2024, 33(4): 534–540.
- DU L P, ZHANG H, YANG W Q, et al. Application of unsaturated fatty acid compound reagent in reverse flotation of colophonophoresite for magnesium removal[J]. *Mining and Metallurgy*, 2024, 33(4): 534–540.
- [78] ZHANG W D, TU R Y, REN Q L, et al. The selective flotation separation of apatite from dolomite and calcite utilizing a combination of 2-chloro-9-octadecenoic acid collector and sodium pyrophosphate depressant[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128446.
- [79] DERHY M, TAHA Y, EL-BAHI A, et al. Selective flotation of calcite and dolomite from apatite using bio-based alternatives to conventional collectors: Castor and mustard oils[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 208: 108597.
- [80] 王静明, 张波, 郑永兴, 等. 云南某磷矿擦洗尾矿浮选实验研究[J]. *矿冶*, 2021, 30(2): 15–20.
- WANG J M, ZHANG B, ZHENG Y X, et al. Experimental study on flotation of scrubbed tailings from a phosphate mine in Yunnan[J]. *Mining and Metallurgy*, 2021, 30(2): 15–20.
- [81] HOANG D H, KUPKA N, PEUKER U A, et al. Flotation study of fine grained carbonaceous sedimentary apatite ore—Challenges in process mineralogy and impact of hydrodynamics[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 196–204.
- [82] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. *湖南有色金属*, 2012, 28(1): 13–16+60.
- TIAN J L, XIAO G G, HUANG G Y, et al. Advances in the synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. *Hunan Nonferrous Metals*, 2012, 28(1): 13–16+60.
- [83] LIU S, ZHANG W D, REN Q L, et al. Innovating an amphoteric collector derived from dodecylamine molecular structure: Facilitating the selective flotation separation of apatite from quartz and dolomite[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 215: 108819.
- [84] 杨婕, 罗惠华, 饶欢欢, 等. 一种新型两性捕收剂的制备及其浮选性能[J]. *武汉工程大学学报*, 2016, 38(1): 68–73.
- YANG J, LUO H H, RAO H H, et al. Preparation and flotation performance of a novel amphoteric collector[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2016, 38(1): 68–73.
- [85] 李杰. 磷块岩浮选氨基酸型两性捕收剂的制备及其机理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2022.
- LI J. Preparation and mechanism of amphoteric amino acid collector for flotation of phosphorus block rock[D]. Guiyang: Guizhou University, 2022.
- [86] 朱道鹏. 醚胺型两性捕收剂的合成及性能[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017.
- ZHU D P. Synthesis and properties of etheramine amphoteric collector[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017.

## Research Status of Flotation Reagents for Desilication and Magnesium Removal of Phosphate Rock

LI Shuanglong<sup>1,3</sup>, WANG Jinming<sup>1,2,3,4</sup>, WU Ran<sup>1,3</sup>, WANG Weijuan<sup>1,3</sup>

1. School of Environment and Resource, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

2. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 100192, China;

3. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan, China;

4. Sichuan Engineering Lab of Non-metallic Mineral Powder Modification & High-value Utilization, Mianyang 621010, sichuan, China

**Abstract:** Phosphate rock is a very important and non-renewable strategic resource. Flotation method is the most commonly used and effective method in the separation and purification of phosphate rock. Different minerals in phosphate rock can expand the difference in physical and chemical properties of the particle surface under the action of different agents, and then realize the separation of phosphate minerals and gangue minerals. The main agents for phosphate rock flotation are activator, pH regulator, inhibitor and collector. This paper summarizes the shortcomings of activator, pH regulator, inhibitor and collector in recent years from the application status, mechanism research, pharmaceutical combination and development, and points out that new reagents with high performance, environmental protection, low cost and low temperature resistance are the urgent development direction of phosphate flotation reagents.

**Keywords:** phosphate rock; foam flotation; activator; pH regulator; inhibitor; collector

引用格式: 李双龙, 王进明, 吴然, 王维涓. 磷矿脱硅脱镁浮选药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2025, 45(3): 104-116.

LI Shuanglong, WANG Jinming, WU Ran, WANG Weijuan. Research status of flotation reagents for desilication and magnesium removal of phosphate rock[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2025, 45(3): 104-116.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)