

晋宁低品位胶磷矿剪切絮凝浮选

蔡忠俊, 罗惠华, 吴洁, 刘幸

(武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073)

摘要:以晋宁低品位胶磷矿为研究对象, 采用 MLA 系统分析了该胶磷矿嵌布特性复杂, 矿物粒度细, 低品位风化严重, 分选困难。试验开展了剪切絮凝浮选工艺研究, 试验结果表明, 剪切搅拌强度、搅拌时间以及剪切搅拌方式影响细粒级胶磷矿的浮选特性, 随着剪切搅拌强度的逐渐升高, 提供的剪切力逐渐增大, 突破能垒实现细粒级矿物絮凝聚团, 但强度太大会破坏聚团使浮选回收率下降。针对原矿品位为 19.19% 的胶磷矿采用剪切絮凝正反浮选, 获得了精矿产率为 58.88%, 品位为 28.36%, 回收率为 87.01% 的选矿指标, 实现了难选低品位胶磷矿的回收利用。

关键词:低品位磷矿; 剪切絮凝; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.011

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0049-06

磷矿资源是一种重要战略价值^[1]。据资料统计, 截至 2017 年底, 我国磷矿查明资源储量为 252.84 亿 t^[2], 可供经济开采的磷矿资源仅够用 10 年左右, 70% 以上是中低品位胶磷矿。一般采用浮选工艺来提高磷矿的品位, 采用常规浮选分离磷矿时, 嵌布粒度较粗、可浮性好的磷矿能获得较优的分选指标。但处于浮选粒度下限的微细粒矿物, 常规浮选难以有效回收^[3], 浮选的回收率会随着矿物颗粒尺寸的减小而降低^[4-5]。对于性质较复杂、风化程度高的胶磷矿, 细粒级矿物比重大, 常规浮选时, 矿泥对浮选有较大的影响, 药剂无法发挥有效作用, 致使磷矿大部分流失在尾矿中, 磷精矿回收率低, 尾矿品位偏高, 浮选指标变差。为了提高回收率, 磷矿选矿工作者在不断研究, 选择高效的捕收剂是一个方面, 同时也采用不同的工艺进一步提高磷矿选矿的效率。剪切絮凝浮选是微细粒矿物回收的有效方法之一, 是以矿粒

的选择性疏水化为基础的疏水性团聚分选^[6], 可以实现细粒级颗粒之间的选择絮凝, 其优势在于可以产生稳定的疏水絮团, 其强度足以承受矿物分选过程中的湍流^[7], 被国内外许多学者应用于赤铁矿、菱锰矿、石英、石墨及磷灰石等矿物的研究^[8-9]。本文以云南晋宁风化的磷矿为研究对象, 研究了剪切絮凝浮选对该磷矿浮选的影响。

1 矿样来源及性质

试验用矿样来自晋宁低品位胶磷矿, 矿石的自然类型主要是致密块状、白云质条带(条纹)状、硅质条带(条纹)状及风化状构造的磷块岩, 该磷矿通常以自形-半自形结构、残余结构、包含结构等居多。脉石矿物中的硅质矿物和碳酸盐矿物均较多, 主要脉石矿物如石英、玉髓和白云石。主要矿物的相对含量见表 1。磷矿 X 射线荧光光谱分析结果见表 2。

表 1 云南磷矿中主要矿物的相对含量 /%

Table 1 Relative content of the main ores in Yunnan phosphate ore

方解石	胶磷矿	褐铁矿	石英	白云石	钾长石	高岭石	绿泥石	黑云母	硅灰石	白云母	橄榄石
0.45	52.77	0.83	26.27	9.69	0.96	3.50	0.74	0.63	1.79	0.82	0.47

收稿日期: 2019-05-12; 改回日期: 2019-06-22

基金项目: 湖北省技术创新重大项目 (2017ACA187) 武汉工程大学研究生创新基金 (CX2018086) 资助

作者简介: 蔡忠俊 (1993-), 硕士研究生, 从事磷矿矿物加工技术研究工作。

通讯作者: 罗惠华 (1968-), 教授, 博士生导师 E-mail: luohh68@sina.cn

表 2 原矿样品多元素分析 / %
Table 2 Multi-element analysis of the samples

P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
19.18	2.74	34.55	29.46	1.63	3.73

电镜下观察绝大多数的胶磷矿呈单体解离的形式产出, 部分与粒状的石英颗粒相互共生, 部分为不规则形状或粒状集合体, 边部多呈土状, 粒状晶形主要以不规则粒状或圆粒状为主; 部分胶磷矿晶粒间隙析出无定形状的白云石, 此外还有少部分的石英内部包裹鲕状的胶磷矿颗粒; 大颗粒的白云石交代胶磷矿形成残余结构, 这些胶磷矿的粒度较细, 尚未完全实现单体解离状态。嵌布特征见表 3。

表 3 胶磷矿与其他矿物的嵌布关系定量测定结果 / %
Table 3 Results of quantitative determination of embedded relationship between colloidal phosphate ore and other ores

矿物名称	方解石	褐铁矿	石英	白云石	钾长石	高岭石	硅灰石
单体				36.73			
共生	0.22	0.12	39.78	3.75	0.09	0.54	1.06
包裹	0.05	0.20	6.76	5.87	0.89	0.83	0.93

石英、白云石、方解石和钾长石等主要脉石矿物主要是以浸染的方式嵌布在胶磷矿内部, 是影响磷矿选矿的主要因素^[10]。主要脉石矿物(石英、白云石、方解石和钾长石)的嵌布粒度较细, 主要是 -0.074 mm。

2 试验设备及药剂

2.1 试验设备

磨矿设备: XMB-67 型 200 mm × 240 mm 棒磨机; 浮选设备: XFD-63 型单槽浮选机, 浮选采用 0.5L 槽, 叶轮直径为 $\phi 45$ mm; 湿式分样机: XSHF-2-3 湿式分样机; 过滤机: XTL2 $\phi 260/\phi 200$ 多用水环式真空过滤机; 烘箱: 101-4A 型电热鼓风干燥箱。

2.2 主要试验药剂

碳酸钠: 工业级, 配成 10% 水溶液; 水玻璃: 工业级, 配成 10% 水溶液; 捕收剂 MON-135: 工业级, 配成 2% 水溶液; 硫酸: 工业级, 浓度 98%, 配成 10% 浓度; 磷酸: 工业级, 配成 5% 溶液; 反浮选捕收剂 LAA-11: 工业级, 配成 2% 水溶液; 试验用水: 市供应自来水。

3 试验结果与分析

利用剪切絮凝浮选的方法来分选矿物需要满足两个重要条件, 其中一个是要有足够大的搅拌强度, 另外一个是要使用长烃链的捕收剂。搅拌强度适宜时可以有效提高矿物颗粒的碰撞能, 同时使矿浆流体的剪切速度提高^[11]; 长烃链捕收剂吸附在目的矿物颗粒表面能够产生一种疏水键合力, 能够降低矿物颗粒之间的斥力能垒, 使得这种能垒可以被矿浆搅拌时获得的碰撞所克服, 最后形成絮团被浮选出来。

试验过程中直接采用 FD-63 型单槽浮选机作为剪切搅拌装置, 叶轮直径为 $\phi 45$ mm; 试验所用的长烃链捕收剂为脂肪酸皂的捕收剂, 在植物脂肪酸复配一定的表面活性剂, 植物脂肪酸的组成见表 4。

表 4 植物脂肪酸组成成分分析
Table 4 Analysis of plant fatty acid composition

脂肪酸	C ₆₋₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C ₂₀
含量 / %	0.15	8.45	3.55	27.92	57.32	2.61	/

从表 4 可知, 18 碳链的脂肪酸含量较高达到 88.79%, 同时亚油酸、亚麻酸的含量较高, 有利于吸附在磷矿物颗粒表面, 产生较强的疏水键合力。试验研究了磨矿细度以及不同搅拌剪切强度对正浮选的影响, 利用正反浮选进行闭路流程试验。

3.1 磨矿细度试验

磨矿目的使矿物达到单体解离, 同时具有适宜浮选的粒度。研究了不同磨矿细度对浮选指标的影响, 试验结果见图 1。

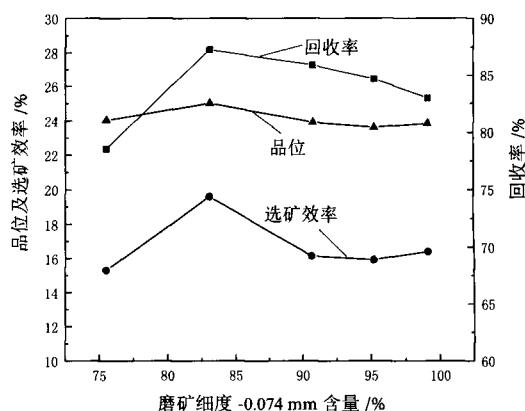


图 1 磨矿细度与精矿品位 P₂O₅ 回收率及选矿效率关系曲线

Fig. 1 Relationship curve between grinding fineness and concentrate grade P₂O₅, recovery rate and dressing efficiency

从图5结果可以看出,随着磨矿细度的增加,回收率先增高再降低,但精矿品位没有明显变化,而选矿效率则是呈现为先增加后小幅度下降的趋势。在磨矿细度为-0.074 mm 83.03%时,精矿的品位 P_2O_5 为25.01%,回收率为87.26%,选矿效率为19.59%,相对较高,因此确定磨矿细度为-0.074 mm 83.03%。利用MLA对细度为-0.074 mm 83.03%的样品进行了粒度测试及磨矿后主要矿物单体解离度测定,结果见表5、表6。

表5 云南磷矿磨矿后主要矿物单体解离度测定结果
Table 5 Results of determination of dissociation degree of main mineral monomers after grinding in yunnan phosphate ore

连体情况	<20%	20%~40%	40%~60%	60%~80%	单体解离
胶磷矿	1.41	2.62	4.78	9.76	81.34
白云石	1.78	2.13	4.28	4.26	87.56
石英	5.05	6.31	6.26	9.54	72.84
方解石	14.44	8.02	9.16	8.06	60.32
钾长石	3.48	3.46	1.28	3.85	87.93

表6 云南磷矿磨矿后主要矿物粒度分布特征 /%
Table 6 Distribution characteristics of main mineral size after grinding in yunnan phosphate ore

粒度/ μm	胶磷矿	白云石	石英	方解石	钾长石
+0.074	23.02	6.39	14.18	0.00	12.68
-0.074+0.045	29.10	19.04	19.50	26.10	18.56
-0.045+0.02	30.71	39.25	33.97	25.49	32.85
-0.02+0.01	12.81	27.17	23.82	26.95	26.96
-0.01+0.005	3.98	7.77	7.98	17.94	8.23
-0.005	0.38	0.38	0.55	3.52	0.72

从表5结果可以看出,矿石中主要目的矿物的单体解离度已经达到80%以上,只有方解石的单体解离度较低,基本上实现了单体解离。

从表6可以看出,胶磷矿、白云石、石英、方解石、钾长石等矿物粒度-0.045 mm含量分别为47.88%、74.57%、66.32%、73.9%,68.76%。这些矿物粒度主要分布在0.01~0.074 mm之间,浮选的矿物粒度较细,导致难以分离。

3.2 浮选调浆试验

晋宁磷矿中硅酸盐类矿石含量较高,且与磷矿石相互致密共生,相互之间嵌布粒度较细。通过正浮选可以有效脱除一部分的硅酸盐矿石,提高磷矿品位。试验使用碳酸钠为pH值调整剂,水玻璃为硅酸盐抑制剂、MON-135为磷矿捕收剂,分别进行用量试验,采用一次一因素法确定了碳酸钠、水玻璃、MON-135的用量分别为5.0 kg/t,4 kg/t、1.2 kg/t。

3.2.1 搅拌强度对浮选影响

试验过程中,改变浮选转速,产生不同搅拌强度,以叶轮的线速度为研究对象,研究了线速度对浮选的影响,试验结果见图2。

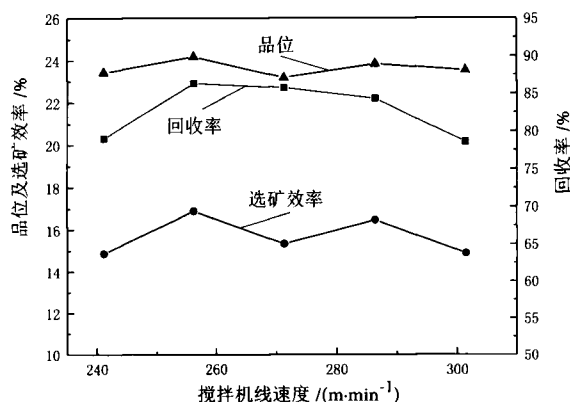


图2 搅拌机剪切线速度结果

Fig. 2 Results of shear linear velocity of mixer

从图2结果可以看出,浮选机转速对浮选过程精矿回收率影响较大,随着转速增大,精矿回收率先增大后降低且转速越大,精矿回收率下降的越快。当转速为256.22 m/min时,精矿回收率最高,回收率、精矿品位 P_2O_5 、选矿效率分别为86.32%、24.18%、16.90%。可见,在浮选过程中提供一定强度的搅拌强度,有助于提高碰撞的概率,有效提高精矿回收率,较大的搅拌强度而会影响矿物的浮选。

3.2.2 搅拌时间的影响

搅拌时间的延长有助于药剂与矿物颗粒之间的充分结合,研究发现颗粒的聚团是需要一定的时间的,凝聚体的尺寸总是先逐渐长大后趋于稳定。在矿物颗粒成长到极限时再将其浮选出来能够有效提高精矿回收率。试验探究了不同搅拌时间条件下浮选指标的差异,试验结果见图3。

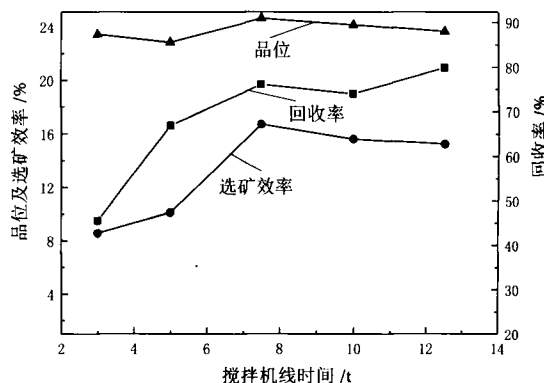


图3 搅拌时间对浮选影响试验结果

Fig. 3 Effect of stirring time on flotation

从图 3 结果可以看出,随着搅拌时间得增加,精矿回收率呈上升趋势,精矿品位变化不大,选矿效率大致为先增加后减小的趋势。当搅拌时间为 7.5 min 时,回收率、精矿品位及选矿效率均较优。综合看来,加入捕收剂之后的搅拌时间确定为 7.5 min。

3.3 剪切絮凝浮选试验

颗粒的疏水缔合是剪切絮凝的内在原因,而强烈的剪切搅拌则是疏水颗粒形成絮团的重要外在条件^[12]。搅拌强度的变化会使产生不同大小剪切力促使矿物颗粒突破彼此间的能垒,达到凝聚的目的。但是过度的剪切对剪切絮凝浮选是有害的,因为过强的动能足以破坏聚合,引起重新分散^[13]。剪切絮凝浮选的影响因素很多,如搅拌强度和时间的、矿浆密度、载体粒度、粗粒矿物与细粒矿物的比例、pH 值、捕收剂浓度、疏水程度、表面电荷和处理容器的几何形状等^[11]。试验研究了直径为 $\Phi 40$ mm 的四叶斜浆搅拌机以及剪切乳化剂机的剪切搅拌强度对浮选的影响,在 1.5L 的搅拌桶加入矿浆,分别加入碳酸钠、水玻璃、以及捕收剂,搅拌的时间分别为 2min、2min、7.5min,搅拌之后,将矿浆转移至浮选槽进行浮选。试验结果见图 4、图 5。

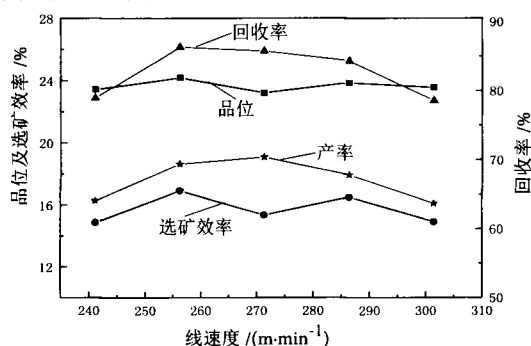


图 4 四叶斜浆搅拌机剪切絮凝浮选结果

Fig. 4 Results of flocculation flotation by shear of four-leaf slant mixer

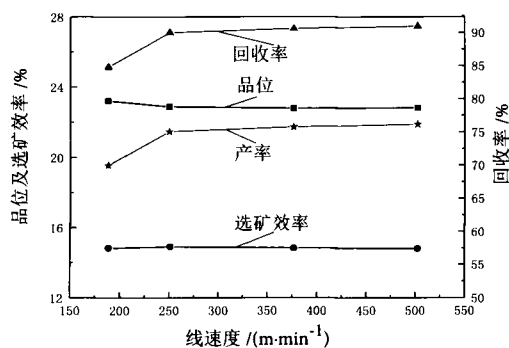


图 5 高剪切混合乳化机剪切絮凝浮选结果

Fig. 5 Shear flocculation flotation results of high shear mixing emulsifier

从图 4 结果可以看出,随着搅拌机剪切线速度的增加,精矿品位在 23%~24% 之间变化,线速度为 256.22 m/min 时,精矿品位达到 24.18%,选矿效率为 16.9%,高于其他的线速度下的品位以及选矿效率;随着线速度的增加回收率先增加后减小,线速度为 256.22 m/min 时,回收率达到 86.32%,比线速度为 241.15 m/min 和 301.44 m/min 提高了 8% 左右,说明在低剪切线速度与高剪切速度下都不利于浮选,低剪切线速度可能不利于产生絮团,使得尾矿品位偏高,线速度为 241.15 m/min,尾矿品位达到 11.15%,高剪切线速度可能使产生絮团被破坏,也使得尾矿品位偏高,线速度为 301.44 m/min 时,尾矿品位为 11.26%,线速度为 256.22 m/min 时,尾矿品位仅为 8.69%。

从图 5 高剪切混合乳化机搅拌强度结果图中可以看出,随着剪切线速度的提高,精矿的品位在 22%~23% 之间变化,选矿效率在 14% 左右波动,精矿品位与选矿效率变化不明显,而其回收率是先升高后趋于稳定。在剪切线速度为 251.2 m/min 时,精矿的回收率为 89.97%,相对剪切线速度为 188.40 m/min 时,其回收率增加了 5.19%,但剪切线速度继续增加回收率增加得不明显,稳定在 90% 左右,尾矿品位在 7% 左右。

表 7 不同剪切搅拌方式对浮选结果的影响

Table 7 Effect of different shear stirring methods on flotation results

搅拌机	线速度 * /(m·min ⁻¹)	剪切速 率 */h ⁻¹	产率 /%	品位 /%	回收率 /%	选矿 效率 /%
四叶斜浆 搅拌机	256.22	142.3	69.42	24.18	86.32	16.90
高速剪切 乳化机	251.2	4186.7	75.07	22.88	89.97	14.90
浮选机	325.0	1805.6	73.34	23.89	90.30	16.96

* 线速度 $V = \pi \cdot d \cdot n$, 剪切速率 $V_s = V/d_s$, d 为转子直径, n 为转速, d_s 为定转子间隙。

在其他条件相同下,不同剪切搅拌方式对浮选结果的影响,浮选试验结果见表 7。

试验结果表明,采用低剪切速率,有利于提高磷精矿的品位,但是回收率较低。随着剪切速率的提高,磷精矿品位逐渐下降,回收率增加,剪切速率较高时,降低了浮选的选择性,搅拌叶轮形状、搅拌速度和搅拌时间都影响着剪切絮凝效果。

3.4 浮选闭路试验

上述研究表明，不同搅拌调浆方式对正浮选有影响，确定采用浮选机作为调浆装置。在详细条件试验的基础上，进行剪切絮凝正反浮选流程闭路试验，闭路试验结果见表8，试验工艺条件和工艺流程见图6。

表8 晋宁磷矿闭路试验结果

Table 8 Closed-circuit test results of Jinning phosphate ore

产品名称	产率 /%	品位 /%	回收率 /%
精矿	58.88	28.36	87.01
反浮尾矿	14.61	7.19	5.47
正浮尾矿	26.51	5.44	7.52
给矿	100.00	19.19	100.00

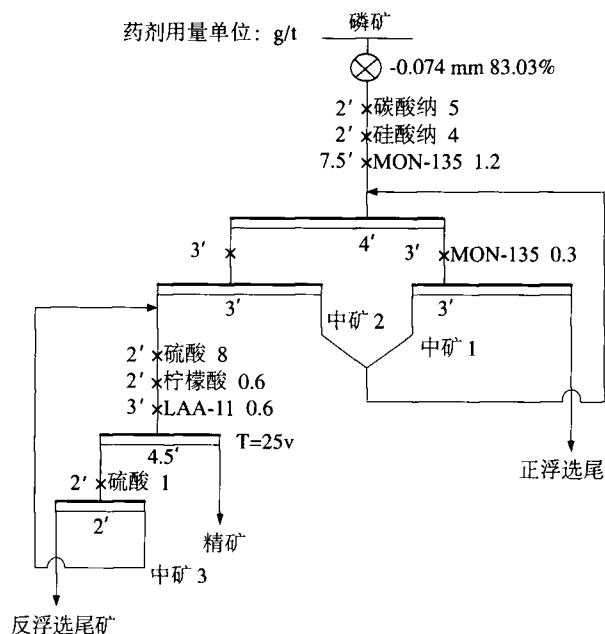


图6 晋宁磷矿闭路试验流程

Fig. 6 Closed-circuit test flow chart of Jinning phosphate ore

4 结论

(1) 晋宁低品位胶磷矿是致密块状、白云质条带（条纹）状、硅质条带（条纹）状及风化状构造的磷块岩，以自形-半自形结构、残余结构、包含结构等居多，绝大多数的胶磷矿呈单体解离的形式产出，部分与粒状的石英颗粒相互共生。石英、白云石、方解石和钾长石等主要脉石矿物，是以浸染的方式嵌布在胶磷矿内部，主要分布在0.01 ~ 0.074 mm之间，矿物粒度较细，导致浮选难以分离。

(2) 剪切絮凝浮选是回收微细矿物颗粒的有效工艺之一，但是不同的剪切搅拌方式以及剪切搅拌强度、时间等对细粒矿物的浮选有影响。针对品位为19.19%的低品位胶磷矿，采用剪切絮凝正反浮选工艺，获得了精矿产率为58.88%，品位为28.36%，回收率为87.01%的选矿指标。

参考文献：

- [1] 熊轶然. 云南省磷矿资源的利用现状、发展趋势与对策 [D]. 昆明：云南财经大学，2010.
- [2] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告. 2018[R/OL]. [2018-12-20]. <http://www.mnr.gov.cn>.
- [3] 张晓亮. 微细粒赤铁矿絮凝浮选行为及机理研究 [D]. 唐山：华北理工大学，2016. 84.
- [4] Trahar W J, Warren L J. The flotability of very fine particles - A review[J]. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3(2):103-131.
- [5] Ünal Akdemir, Hiçyılmaz C. Shear flocculation of chromite fines in sodium oleate solutions[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 1996, 110(1):87-93.
- [6] 张慧. 组合捕收剂浮选细粒锡石作用机理及应用研究 [D]. 长沙：中南大学，2010.
- [7] Ozkan A, Ucbeyiay H, Aydogan S. Shear flocculation of celestite with anionic surfactants and effects of some inorganic dispersants[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2006, 281(1-3):92-98.
- [8] 曹明礼, 陈礼永, 龚文琪, 等. 用剪切絮凝法脱除高岭土中赤铁矿 Ejl. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 934—936.
- [9] 陈礼永, 袁继祖. 剪切絮凝机理的理论探讨 [J]. 景德镇陶瓷学院学报, 1995, 16(2).
- [10] 陈广, 张覃, 赵武强, 等. 磷矿石脱铁脱铝研究进展 [C]// 全国选矿专业学术年会. 2012.
- [11] 陈秀珍. 疏水性聚合物对细粒级白钨矿载体浮选的工艺和机理研究 [D]. 长沙：中南大学，2014.
- [12] 曹明礼, 陈礼永, 龚文琪. 用剪切絮凝法脱除高岭土中的赤铁矿 [J]. 中国有色金属学报, 2000(12): 934-936.
- [13] 苑宏倩, 韩跃新, 李艳军, 等. 齐大山选矿厂磁选精矿剪切絮凝正浮选研究 [J]. 金属矿山, 2011(04):50-53+71.

Shearing Flocculation Flotation of Low-grade Collophanite in Jinning

Cai Zhongjun, Luo Huihua, Wu Jie, Liu Xing

(1. College of Metallurgy and Energy, Key Laboratory for Advanced Metallurgy Technology, Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China; 2. Northeastern University College of Metallurgy, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: Jinning low-grade collophosphorite is taken as the research object. MLAsystem analysis shows that the collophosphorite has complex embedded characteristics, small mineral particle size and difficult separation of low-grade weathered phosphate rock. Test using shear flocculation flotation process is studied, the test results show that the shearing stirring intensity and stirring time and shear mixing effect on the characteristic of fine particle grade collophane flotation, with the strength of the shear mixing gradually rise, provide the shear force increases gradually, fine mineral flocculant in breakthrough can base condensed, but strength too much damage the poly group decreased flotation recovery. With the raw ore grade of 19.19% and a grinding fineness of -0.074 mm 83%, the positive and negative flotation with shear flocculation was used to obtain a mineral dressing index with a fine mineral rate of 58.88%, a grade of 28.36% and a recovery rate of 87.01%. The results show that the fine grade phosphate ore can be recovered effectively by proper shear agitation strength, time and method.

Keywords: Low-grade collophosphorite; Shear-flocculation; Flotation

////////////////////////////////////
(上接 109 页)

Study on Preparation and Curing Performance of Fly Ash/Slag-based Soil Stabilizer

Fan Jianming¹, Li Na², Feng Xinguo²

(1. Ordos Vocational College, Ordos, Inner Mongolia, China;

2. College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot, Inner Mongolia, China)

Abstract: The Kubuqi desert of Inner Mongolia is the seventh largest desert in China. The sandy soil have special physical and chemical properties from Inner Mongolia Ku Buqi desert. Therefore, it have a theoretical significance and practical value about the study of pertinent sandy soil stabilizer. The new soil stabilizer of organic/inorganic-mineral was prepared by the method of single and composite modification, was consisted of calcium, silicon and aluminum residues from local power factory, chlor-alkali chemical factory and mining industry. The text compared and studied the unconfined compressive strength of soil. The results show that the optimized formulation was fly ash (FA) 51%, carbide slag (CS) 17%, gold slag (GS) 15%, CaSO₄ 12%, Al₂(SO₄)₃ 33% and methyl cellulose (MC) 2%. The new stabilizer was mixture with sandy soil in 10%. The pressure intensity of samples was up to 4.62MPa and exceeded the national standard through the curing strength of 7 days. The study realized “waste utilization, waste treated waste and waste treated sandy” and provided a theoretical basis for engineering application.

Keywords: Soil stabilizer; Fly-ash; Carbide slag; Gold slag