

胶磷矿同步反浮选的试验研究*

李冬莲¹, 邹泽¹, 李洪强¹, 罗惠华¹, 宋少先², 肖林波³, 蒋鑫华³

(1. 武汉工程大学 兴发矿业学院, 湖北 武汉 430073; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070; 3. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 枝江 443206)

摘要:为解决胶磷矿浮选中 pH 调整剂用量大、浮选流程复杂的问题,以新型磷酸酯药剂 Gz92、氨基药剂 AE35 为白云石和石英的反浮选捕收剂,探索胶磷矿同步反浮选工艺。通过单矿物及人工混合矿浮选试验,研究了 Gz92、AE35 对白云石、胶磷矿、石英的捕收性能及分离选择性。结果表明:单一捕收剂在中性 pH 值条件下,Gz92 对白云石表现出良好的捕收能力,AE35 对石英表现出良好的捕收能力;Gz92 与 AE35 联合对白云、石英表现出良好的捕收能力,对磷灰石无捕收能力;Gz92 与 AE35 联合,一次浮选,可将人工混合矿 P₂O₅ 品位从 18.59% 提高到 31.91%,回收率 67.96%。综合以上结果,利用 Gz92 和 AE35 在中性矿浆 pH 值条件下,可实现胶磷矿的同步反浮选。

关键词:胶磷矿;同步反浮选;组合捕收剂;白云石;石英

中图分类号:TD971⁺.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)02-0023-05

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2019.02.006

Experimental Research on the Synchronous Reserve Flotation of Collophanite

LI Donglian¹, ZOU Ze¹, LI Hongqiang¹, LUO Huihua¹, SONG Shaoxian², XIAO Linbo³, JIANG Xinhua³

(1. School of Xingfa Mining, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China; 2. College of Resource and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Hubei Sanning Chemical Co. LTD, Zhijiang 443206, China)

Abstract: In order to reduce the dosage of pH regulator and simplify the flotation technological process, a new reagent system had been explored, which Gz92 and AE35 were used for collecting dolomite and quartz in flotation experiments. Through the single mineral experiments and artificial mineral experiments, the collecting and selecting appearance of Gz92 and AE35 were studied. The results showed that Gz92 has strong ability to collect dolomite, and AE35 has strong ability to collect quartz when the pH was 7 as the single collector in the pulp. When Gz92 and AE35 were added in the same pulp, they have strong ability to collect dolomite and quartz, but they have no ability to collect collophanite. In the artificial mixed mineral flotation experiment, the concentrate with P₂O₅ grade 31.91%, recovery of 67.96% can be obtained from the mixed mineral with P₂O₅ grade 18.59%. Based on the above comprehensive analysis, synchronous reserve flotation in neutral pH value was feasible.

Key words: collophanite; synchronous reserve flotation; combined collector; dolomite; quartz

* 收稿日期:2018-12-04

基金项目:湖北省技术创新专项重大项目(2017ACA187);国家自然科学基金——青年基金项目(51504176);武汉工程大学科学研究基金项目(K201728)

作者简介:李冬莲(1966-),女,教授,研究方向为磷矿浮选理论、药剂与工艺等。

通信作者:李洪强(1985-),男,博士,硕士生导师, E-mail:lhq-18@163.com。

引言

我国磷矿资源储量丰富,但资源分布极其不均匀,保有储量的 78% 集中分布在云、贵、川、湘、鄂 5 省(5 省磷矿已查明资源储量:矿石储量为 144.7 亿 t, P_2O_5 储量为 30.88 亿 t, 分别占全国磷矿总资源储量的 77% 与 92%), 其余则散布于辽、蒙、冀、苏、皖等省(自治区), 从而形成中国“南磷北运”“西磷东运”的局面^[1]。沉积型磷块岩又称胶磷矿, 占我国磷矿总量的 80% 以上, 且多数为中低品位矿石^[2]。其硅镁杂质含量高, 与脉石矿物紧密结合在一起, 嵌布粒度细, 呈均质胶体或隐晶、微晶质, 磨矿细度达到 -200 目质量分数大于 90% 才能实现单体解离, 属难选磷矿。

浮选是胶磷矿分选的有效方法。对于硅钙质胶磷矿常用浮选工艺有正反浮选、反正浮选和双反浮选。三种工艺流程本质上是单一浮选的联合, 其浮选过程是加入一种捕收剂到矿浆中, 一次浮选, 分离出一种脉石矿物, 直至将碳酸盐、硅酸盐与磷灰石分离得到单一磷精矿, 这种分选模式属于异步浮选模式。异步浮选模式下, 矿浆的 pH 值需要先调整为酸性, 然后再调整为碱性; 或者先调整为碱性, 再调整为酸性。pH 调整剂大量的使用, 使得选矿药剂成本大幅增加。而将两种捕收剂加入矿浆中, 一次浮选, 使硅酸盐和碳酸盐脉石矿物混合物一起上浮, 获得单一磷精矿的方式称为同步浮选模式。如果可以在中性矿浆 pH 条件下, 实现硅钙质胶磷矿的同步浮选, 就可以减少 pH 调整剂的用量, 显著降低浮选药剂成本, 同时简化浮选流程。

与白云石、石英作用的捕收剂通常不同, 阴离子捕收剂对白云石捕收效果好, 而阳离子捕收剂是石英的良好捕收剂。如果直接将阴、阳离子捕收剂同时加入矿浆中, 两者会发生反应生成不溶物, 让具有捕收效果的官能团无法与矿物表面发生作用, 本质上就无法有效体现同步反浮选优越性。因此想要实现同步反浮选, 对于浮选过程中加药的方式、以及所采用的药剂提出新的要求。

试验采用了含醚基磷酸酯官能团的阴离子捕收剂 Gz92 作为碳酸盐脉石捕收剂, 和一种含氨基的官能团的阳离子捕收剂 AE35 为石英捕收剂。将两种药剂先后加入矿浆中, 然后进行浮选。通过单矿物, 人工混合矿浮选试验, 探索自然矿浆 pH 条件下胶磷矿同步反浮选的可行性。

1 试验部分

1.1 试验样品与药剂

胶磷矿纯矿物选用云南某矿山高品位磷矿, 经研磨分级处理后得到矿样, 经化验可知其 P_2O_5 含量为 36.86%; 白云石和石英样品均为市场购得纯矿物样, 经过玛瑙研磨机磨碎, 湿筛筛分后选取 0.038 ~ 0.074 mm 作为试验矿样。经化验可知白云石含量为 97.53%, 其中 CaO 为 28.92%, MgO 含量为 22.06%; 石英中 SiO_2 含量为 99.40%, 符合纯矿物试验要求。

石英、白云石和胶磷矿的 X 射线衍射分析结果如图 1、图 2 和图 3 所示。从图 1 可以看出, 主要为石英衍射峰, 无杂峰; 图 2 中可以看出所制备的矿样的主要成分为白云石。石英、白云石可以作为试验用纯矿物。

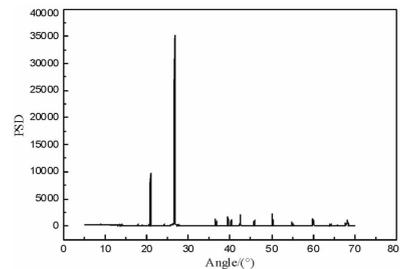


图 1 石英单矿物的 XRD 图

Fig. 1 The X-ray diffraction of quartz

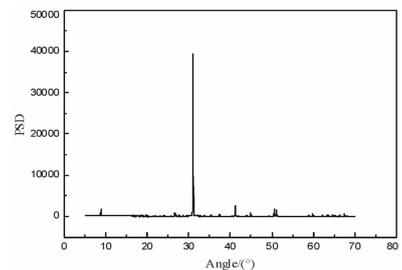


图 2 白云石单矿物的 XRD 图

Fig. 2 The X-ray diffraction of dolomite

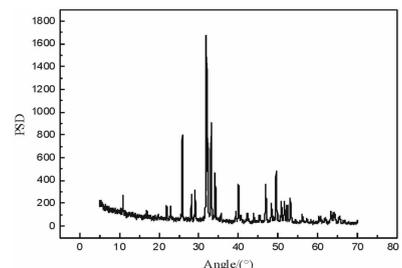


图 3 胶磷矿 XRD 图

Fig. 3 The X-ray diffraction of collophanite

捕收剂 Gz92、AE35 在常温下去离子水溶解配成质量浓度为 1.6‰ 溶液进行使用。Gz92 是一种磷酸与脂肪醇通过醇羟基脱水缩合生成含磷酸酯基官能团的捕收剂。AE35 是一种含氨基官能团的捕收剂。氢氧化钠、硫酸以及磷化验所用药剂均为市售分析纯药剂。

1.2 矿物浮选试验

试验采用 XFG 挂槽浮选机,搅拌转速为 1 700 r/min。

单一捕收剂作用下的单矿物浮选试验,每次称取 2 g 矿物,配成 50 mL 矿浆,搅拌 2 min;加入 pH 调整剂 (NaOH 或 H₂SO₄) 后搅拌 2 min;最后加捕收剂 (Gz92 或 AE35) 搅拌 2 min,手动刮泡 3 min,泡沫产品和槽内产品经烘干、称重后计算其回收率。

两种捕收剂联合作用下的单矿物浮选试验,每次称取 2 g 矿物,配成 50 mL 矿浆,搅拌 2 min;加捕收剂 1 搅拌 2 min;加捕收剂 2 搅拌 2 min;手动刮泡 3 min。槽内产品和泡沫产品烘干、称重后计算回收率。

混合矿浮选试验,人工混合矿是将白云石、磷灰石和石英按照 1:2:1 的质量比进行配置。每次称取 2 g 混合矿,配成 50 mL 矿浆,搅拌 2 min;加捕收剂 1 搅拌 2 min;加捕收剂 2 搅拌 2 min;手动刮泡 3 min。槽内产品(精矿)和泡沫产品(尾矿)烘干、称重、化验后计算回收率。

采用磷钼酸铵容量法化验人工混合矿、精矿和尾矿中的五氧化二磷含量。

2 试验结果与讨论

2.1 单一捕收剂作用下的单矿物浮选试验

石英、白云石是胶磷矿主要的两种脉石矿物。其中石英的零电点大约在 2~3,胶磷矿的零电点大约为 4.1,白云石的零电点大约为 6.5^[15]。而药剂在矿物表面的吸附有三种方式:静电吸引、范德华力和化学成键作用。在矿浆中,矿物表面双电层的存在使得矿物表面负有电荷,零点电作为矿物自身属性虽然不受矿浆 pH 的影响,但是 Zeta 电位会随着矿浆中离子的不同和矿浆 pH 值的变化而发生改变。因此在对一种新型药剂进行浮选试验研究时,pH 值对矿物浮选效果的影响十分重要。

2.1.1 矿浆 pH 对 Gz92 的影响

Gz92 捕收剂的用量为 16 mg/L,pH 值对白云

石、胶磷矿和石英各自回收率影响如图 4 所示。

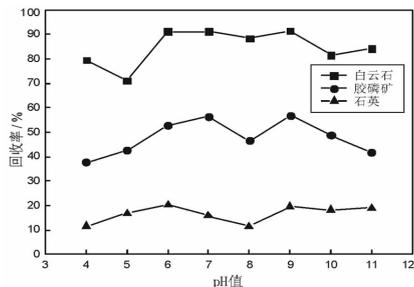


图 4 pH 值对三种矿物回收率的影响

Fig. 4 The effect of slurry pH on the flotation performance of dolomite, collophanite and quartz

由图 4 可以看出,在试验的 pH 值范围内,白云石的回收率显著地高于胶磷矿和石英。当矿浆 pH 值在 6~9 时,白云石的回收率均在 90% 以上。矿浆 pH 值低于 6 和高于 9 时,白云石的回收率均显著降低。Gz92 与石英作用很弱,在试验的 pH 范围内,石英的回收率始终低于 20%。Gz92 对胶磷矿具有一定的捕收能力,在试验的 pH 范围内,磷灰石的回收率保持在 40%~60%。

当矿浆 pH 值在 6 时,白云石回收率可达 90% 以上,而胶磷矿的回收率在 50% 左右。可以推测将 Gz92 用于混合矿或实际矿物中进行浮选时,Gz92 对磷灰石与白云石会有一定的分选性。

2.1.2 矿浆 pH 对 AE35 的影响

将 AE35 用量固定在 16 mg/L 时,pH 值对白云石、胶磷矿、石英各自回收率的影响情况如图 5 所示。

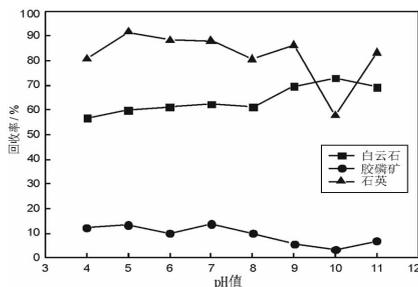


图 5 pH 值对三种矿物回收率的影响

Fig. 5 The effect of slurry pH on the flotation performance of dolomite, collophanite and quartz

由图 5 可以看出,在试验的 pH 值范围内,胶磷矿的回收率在 20% 以内。白云石的回收率在 50%~75% 之间,白云石在碱性条件下的回收率比在酸性条件下的回收率要高,且在 pH = 10 时,白云石有最高的回收率 72.92%。当矿浆 pH 小于 9 时,石英

的回收率保持在 80% 以上,进一步提高 pH 值,石英回收率迅速下降。

当矿浆 pH 值在 6 时,石英的回收率可达 85% 以上,白云石的回收率达 60%,而胶磷矿的回收率仅 10% 左右,基本没有可浮性。可以推测,在混合矿或实际矿物中,AE35 对石英和磷灰石可能会有良好的选择性,同时可以捕收部分白云石。

2.1.3 Gz92 用量的影响

根据 Gz92 的 pH 值浮选试验结果,在 pH 值为 6 条件下进行 Gz92 用量试验。白云石、胶磷矿和石英的各自试验结果如图 6 所示。

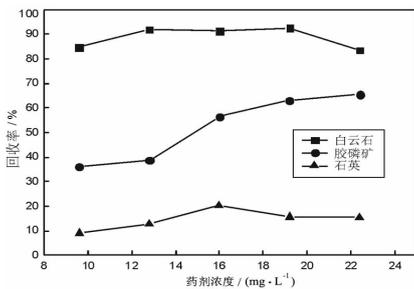


图 6 Gz92 用量对三种矿物回收率的影响

Fig. 6 The effect of Gz92 concentration on the flotation performance of dolomite, collophanite and quartz

从图 6 可以看出,随着捕收剂 Gz92 用量增加,白云石的回收率先增加再降低,在 19.2 mg/L 时达到最高为 92.57%。胶磷矿回收率随药剂用量增大而增大。随着用量的增大,Gz92 对白云石和磷灰石的选择性减弱。在用量试验范围内,石英的回收率始终低于 20%,表明 Gz92 对石英没有捕收能力。

可以推测,在 Gz92 磷酸酯基团上,与磷元素相连的羟基在水中发生电离,发生电离的磷酸酯基团与胶磷矿表面的钙离子可能发生作用,生成类似 $\text{CaPO}_4 - \text{R}$ 的难溶物,这种作用使得 Gz92 对磷灰石也会有一定的捕收能力,随着药剂用量增大,这种作用增强,使得 Gz92 对白云石与胶磷矿的捕收能力相近。

2.1.4 AE35 用量的影响

根据 AE35 的 pH 值浮选试验结果,确定在 pH = 6 的条件下进行 AE35 用量试验。白云石、胶磷矿和石英各自在药剂用量浮选试验结果如图 7。

由图 7 可以看出,随着 AE35 捕收剂用量的增加,石英的回收率一直保持在 90% 以上,随着用量增加而变小。白云石的回收率 AE35 用量的增加而

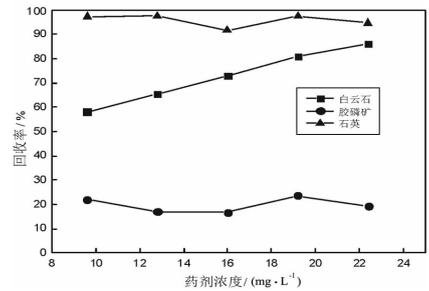


图 7 AE35 用量对三种矿物回收率的影响

Fig. 7 The effect of AE35 concentration on the flotation performance of dolomite, collophanite and quartz

增大,最高达到 85%。胶磷矿的回收率随 AE35 用量变化小,维持在 20% 附近。

2.2 捕收剂联合作用下的单矿物浮选试验

在自然 pH 条件下,Gz92 对白云石有良好的捕收能力,同时对胶磷矿也有一定捕收能力,AE35 捕收剂对石英有良好的捕收能力,对白云石有一定的捕收能力,对胶磷矿没有捕收能力。若将 Gz92 与 AE35 联合使用,充分利用 Gz92 反浮选白云石,AE35 反浮选石英,定可实现胶磷矿的脱镁脱硅。

将 Gz92 与 AE35 按 1 : 1 的质量比,先后加入矿浆中,Gz92 + AE35 药剂用量分别为 9.6、12.8、16、19.2、22.4 mg/L。对白云石、胶磷矿和石英分别在 pH = 7 的条件下进行浮选试验。向 pH = 7 的矿浆添加 Gz92 搅拌 2 min;添加 AE35 搅拌 2 min;手动刮泡 3 min,槽内产品和泡沫产品烘干、称重计算回收率。

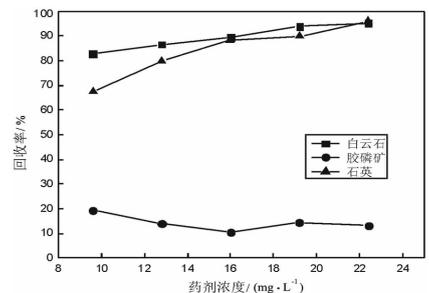


图 8 Gz92 与 AE35 用量对矿物回收率的影响

Fig. 8 The effect of Gz92 and AE35 concentration on the flotation performance of dolomite, collophanite and quartz

由图 8 可见,Gz92 与 AE35 联合作用下,白云石、石英的回收率具有良好的捕收效果,在 22.4 mg/L 时,白云石、石英回收率均达 95%。胶磷矿的回收率始终在 20% 以内。白云石、石英的回收率与胶磷矿的回收率差异显著。这个结果为胶磷矿与白

云石、石英的分离的可行性提供了条件。

2.3 捕收剂联合作用下的混合矿浮选试验

结合前面单矿物试验结果,我们在自然矿浆 pH 条件下,进行人工混合矿药剂用量试验。将 Gz92 与 AE35 按 1:1 质量比,先后加入矿浆中,药剂用量分别为 19.2、25.6、32、38.4、44.8 mg/L。浮选流程为:矿浆搅拌 2 min;添加 Gz92 搅拌 2 min;添加 AE35 搅拌 2 min 烘干;手工刮泡 3 min,槽内产品(精矿)和泡沫产品(尾矿)烘干、称重、化验计算回收率。

经化验知人工混合矿的 P_2O_5 品位为 18.59%。

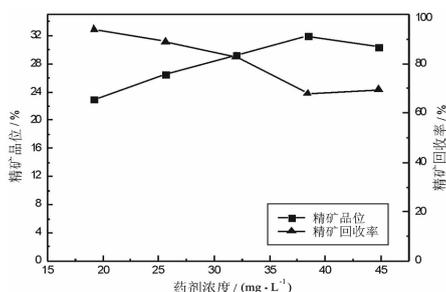


图 9 Gz92 与 AE35 用量对人工混合矿同步反浮选试验影响
Fig.9 The effect of Gz92 and AE35 concentration on the synchronous reserve flotation performance of artificial mixed minerals

从图 9 可以看出,随着药剂用量的增加,精矿的品位逐渐增高。当混合药剂用量为 38.4 mg/L 时,磷精矿 P_2O_5 品位达到 31.91%,精矿回收率为 67.96%。当药剂浓度超过 38.4 mg/L 时,精矿 P_2O_5 品位开始下降。

2.4 讨论

试验研究过程中采用新型捕收剂 Gz92、AE35,进行了单矿物试验和人工混合矿试验。

单矿物试验中,Gz92 对白云石的捕收效果最好,回收率最高。同时对胶磷矿单矿物试验中,Gz92 对磷灰石也表现一定的捕收能力,磷灰石的回收率在 30%~70% 之间,最高可以达到 65.45%。

AE35 对石英捕收效果最好,对白云石也有少量的捕收能力。在对磷灰石的试验中,磷灰石的回收率始终在 20% 附近,表明 AE35 对磷灰石的捕收能力几乎没有。

Gz92、AE35 联合作用时,进行磷灰石单矿物浮选试验,磷灰石的回收率始终在 20% 以内。磷灰石的浮选被抑制。

通过以上现象可以推测,两种药剂在与胶磷矿作用过程中,可能发生了带有抑制性质的协同效应,让磷灰石的上浮起到了抑制作用。一种情况可能是率先进入矿浆的 Gz92,其官能团与磷灰石的表面发生了吸附,水中的碳链与 AE35 的碳链相互吸引,使 AE35 的极性基团暴露在水中,并与水发生吸引,使得磷灰石的表面更加亲水,从而使得胶磷矿的上浮发生抑制;另一种情况可能是 AE35 自身对磷灰石的浮选具有抑制作用,即使 Gz92 对磷灰石有捕收作用,也因为 AE35 的抑制作用,使磷灰石的上浮能力减弱。具体的情况还需要深入研究。

3 结论

Gz92 对白云石的捕收效果很好,AE35 对石英的捕收效果很好,AE35 对磷灰石没有捕收性能,在同步反浮选过程中有抑制磷灰石浮选的能力。

在中性矿浆 pH 条件下,药剂用量为 38.4 mg/L 时,先后加入两种捕收剂,可以从原矿 P_2O_5 品位为 18.59% 的人工混合矿,得到 P_2O_5 品位为 31.91%、回收率为 67.96% 的磷精矿。证明硅钙质胶磷矿同步反浮选具有可行性。

两种新型药剂 Gz92 和 AE35 在常温下具有良好的水溶性,在矿浆中起泡性能好。

参考文献:

- [1] 韩豫川,夏学惠,肖荣阁,等. 中国磷矿床[M]. 北京:地质出版社,2012:1-723.
- [2] 柳正. 我国磷矿资源的开发利用现状及其发展战略[J]. 中国非金属矿工业导刊,2006(1):21-23.
- [3] 温婧. 中国磷矿资源类型和潜力分析[D]. 北京:中国地质大学(北京),2011.
- [4] 尧章伟,方建军,张琳,等. 我国胶磷矿浮选工艺及药剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2017(4):107-112.
- [5] 罗廉明,柳扬波. 醚烷基磷酸酯浮选磷矿的研究[J]. 化工矿山技术,1998(1):16-18.
- [6] 李晓安,陈公伦,王绍艳,等. 十二烷基磷酸酯作为捕收剂浮选分离菱镁矿与白云石的探索[J]. 中国矿业,1997(3):78-81.
- [7] 刘文刚,姚广铮,卢位,等. 十二胺体系中金属离子对菱镁矿和白云石浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用,2018(3):67-70.
- [8] 刘文刚. 新型赤铁矿反浮选脱硅捕收剂的合成及浮选性能研究[D]. 沈阳:东北大学,2010.

黄铜矿的抑制作用较弱,可用于硫化铜铅矿物的分离。虽然组合抑制剂的分离指标没有重铬酸钾的分离效果理想,但相差不大,对环境污染小,具有广泛的应用前景。

(2)人工混合矿物浮选分离试验和选矿厂铜铅混合精矿浮选分离试验结果均表明,组合抑制剂(硫代硫酸钠 + LY)可以替代重铬酸钾实现铜铅分离,为硫化铜铅矿石的开发提供新思路,减少环境的污染。

参考文献:

[1] 骆任,韦华祖,魏党生,等.四川某铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J].湖南有色金属,2013,29(1):10-13.

[2] 解志峰,邱廷省,尹艳芬,等.江西某铜铅混合精矿浮选分离试验研究[J].矿冶工程,2015,12(6):46-48.
 [3] 姜亚雄,谢海云,刘畅,等.铜铅硫化矿混合精矿浮选分离研究现状[J].矿冶,2012,6(2):37-41.
 [4] 杜延雷,李成必.新型有机抑制剂用于硫化铜铅矿物浮选分离的研究[J].有色金属(选矿部分),2013(6):86-89.
 [5] 陈建华,冯其明,卢毅屏.新型铜铅分离有机抑制剂 ASC 的研究[J].矿产保护与利用,2000(5):39-42.
 [6] 曾懋华,姚亚萍,奚长生,等.某难选铜铅混合精矿的分离试验研究[J].金属矿山,2006(4)19-22.
 [7] 袁明华,赵继春.铜铅混合精矿铜铅浮选分离试验研究[J].有色金属(选矿部分),2018(5):5-7.
 [8] 黄海露,马晶,郭月琴.铜铅混合精矿高效分离试验研究[J].中国铝业,2014(3):13-17.

引用格式:梁溢强,吕超.用于铜铅浮选分离的新型组合抑制剂研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):28-32.
 LIANG Yiqiang, LYU Chao. Study on combination depressants for flotation separation of a copper-lead bulk concentrate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):28-32.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn

(上接第 27 页)

[9] 何东升,刘星,彭灿,等.湖北某胶磷矿双反浮选试验研究[J].化工矿物与加工,2017,46(1):1-3.
 [10] 黄红军,张晓雪,孙伟,等.某镁钙质低品位胶磷矿选矿除杂新工艺研究[J].化工矿物与加工,2016,45(6):1-3,19.
 [11] 郭开希.胶磷矿双反浮选的药剂与工艺研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
 [12] 蔡忠俊,罗惠华,刘幸.低品位硅钙混合型胶磷矿常温浮选脱镁降硅研究[J].化工矿物与加工,2018,47(8):1-5.

[13] 刘幸,罗惠华,蔡忠俊,等.云南东川低品位胶磷矿脱硅降镁常温正反浮选[J].化工矿物与加工,2018,47(3):1-5.
 [14] 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.
 [15] 郭开希.胶磷矿双反浮选的药剂与工艺研究[D].武汉:武汉理工大学,2015.
 [16] 陈经华,孙志健,叶岳华.同步浮选和异步浮选在氧化铜矿选矿中的应用研究[J].有色金属(选矿部分),2013(S1):67-69.

引用格式:李冬莲,邹泽,李洪强,等.胶磷矿同步反浮选的试验研究[J].矿产保护与利用,2019,39(2):23-27,32.
 LI Donglian, ZOU Ze, LI Hongqiang, et al. Experimental research on the synchronous reserve flotation of collophanite[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2):23-27, 32.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn