

文章编号:1674-2869(2015)11-0001-05

一种高分子絮凝剂对细粒胶磷矿浮选的影响

李冬莲,汪 桥,马孝爽

武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:我国磷矿资源以钙硅质难选沉积磷块岩矿石为主,含磷矿物与杂质矿物紧密共生,胶磷矿以“胶态”非晶质集合体存在,单体难以解离,磨矿细度高,产生的细粒表面积大,表面能高,致使药剂消耗量大,选择性差,严重影响磷精矿质量.以晋宁高硅胶磷矿为研究对象,添加一种非离子型高分子絮凝剂 F-08 进行正浮选和反浮选试验.正浮选粗选中,磨矿细度为-0.038 mm 81.11%时,碳酸钠用量为 4 kg/t,水玻璃 3 kg/t,油酸钠 1.125 kg/t 时,添加 30 g/t F-08,磷精矿五氧化二磷品位从 23.99%提高到 24.54%,回收率从 80.80%提高到 85.30%;反浮选粗选中,六偏磷酸钠用量为 2 kg/t,十二胺 1 kg/t 时,添加 40 g/t F-08,磷精矿五氧化二磷品位从 21.50%提高到 22.95%,回收率从 65.32%提高到 70.48%.通过 zeta 电位测定、沉降实验及激光粒度分析测定,F-08 的添加可促进捕收剂吸附,沉降速度增大,同时可增大硅酸盐矿物平均粒径.

关键词:絮凝剂;胶磷矿;细粒浮选

中图分类号: TB35

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2015.10.001

0 引 言

中国磷矿资源丰富,居世界前列,但大多数为中低品位难选胶磷矿.随着易选和高品位矿产资源的日益减少,浮选法得到广泛应用,已成为富集中低品位难选胶磷矿最有效方法之一,全世界一半以上磷精矿采用浮选方法获取^[1].

胶磷矿浮选具有两个特点:一是含磷矿物与杂质矿物紧密共生,以“胶态”非晶质集合体存在,单体难以解离,磨矿细度要求很细,产生的细粒表面积大,表面能高,致使药剂选择性差、消耗量大;二是胶磷矿浮选采用脂肪酸类捕收剂,溶解性、分散性差,常需要加温^[2-3].表现在生产实践过程中,就是磷矿浮选药剂用量大,选择性不强,浮选效果不尽人意.往往通过添加一些辅助药剂来改善浮选效果,细粒胶磷矿浮选一直是选矿工作者研究的一个重要课题.大多数研究集中在磷矿捕收剂方面,一是引入能改善溶解性的特定功能团,合成新

型捕收剂;二是利用现有的脂肪酸类捕收剂,加入不同辅剂,如增效剂、或混合用药,制成复合药剂^[4],但适应性差,不同产地不同种类磷矿采用不同辅助药剂,且没有解决“浮多抑少”问题.而采用反浮选时,又由于胺类捕收剂对矿泥敏感,致使浮选过程不能在实践中实现.因此,在浮选前加入选择性絮凝剂,由于浮选槽中各种矿物矿浆组分不同,絮凝剂对各组分的作用方式、作用力不同^[5],絮凝剂将选择性的吸附于某种矿物组分的粒子上面,促使其絮凝,其余矿物仍然保持稳定的分散状态,通过浮选使其上浮分离是细粒胶磷矿浮选有效途径之一.

1 实验部分

1.1 试样

浮选试验样品来自云南磷化集团公司晋宁磷矿,化学多元素分析结果见表 1.

表 1 云南晋宁磷矿化学多元素分析结果

Table 1 Yunnan Jinning phosphate rock chemical element analysis results

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	灼失量
质量分数/%	19.83	0.56	28.66	38.75	2.11	1.65	4.06	1.77	3.65

收稿日期:2015-09-16

基金项目:湖北省自然科学基金(2014CFB780)

作者简介:李冬莲(1966-),女,湖北武汉人,副教授,硕士.研究方向:矿物分选理论、工艺与药剂;矿产资源综合利用.

1.2 药剂

碳酸钠、六偏磷酸钠、油酸钠、十二胺(质量分数 0.1%盐酸配成质量分数 2%溶液),化学纯;水玻璃、F-08(配成质量分数 0.05%水溶液),工业纯。

2 结果及分析

2.1 正浮选试验

胶磷矿正浮选粗选试验在 XFD-0.5 型单槽浮选机上进行,试验流程如图 1,当碳酸钠 3 kg/t,水玻璃 4 kg/t,油酸钠 1.125 kg/t,未添加 F-08 时,粗选磷矿 P_2O_5 %品位 23.99%,回收率 80.80%。添加 F-08 分别为 10、30、50、70 g/t 时,浮选结果如图 2。

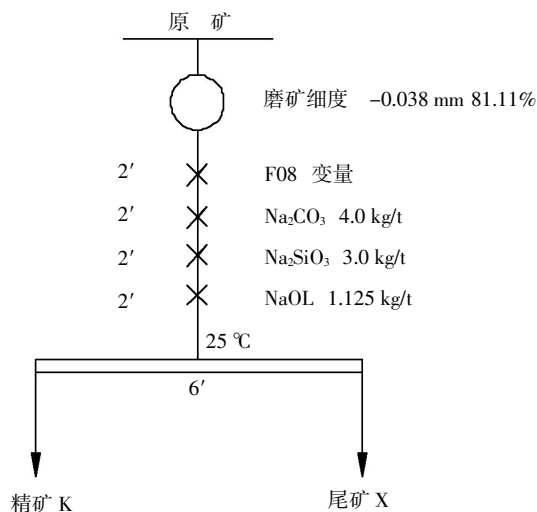


图 1 添加 F-08 胶磷矿正浮选流程图

Fig.1 Flowchart of direct colophane flotation with F-08 addition

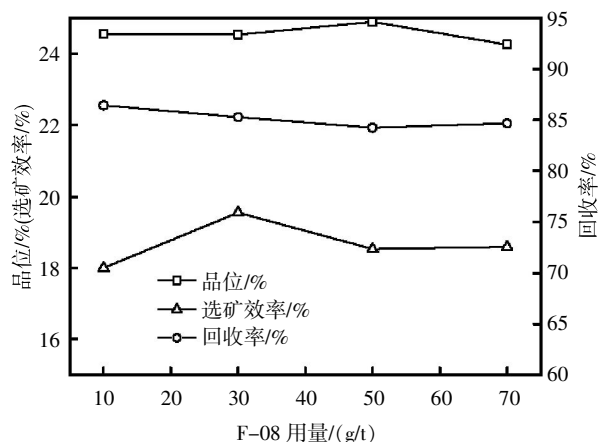


图 2 不同 F-08 用量下胶磷矿正浮选效果变化曲线

Fig.2 Effect cures of direct colophane flotation with different dosages of F-08

由图 2 可知,添加絮凝剂 F-08 时,磷精矿品位、选矿效率及回收率均有改善。精矿的品位和选

矿效率呈现先上升后下降的趋势。回收率则呈先下降后上升的趋势。当 F-08 用量为 30 g/t 时,选矿效率达到最高 19.55%,此时的 P_2O_5 %品位为 24.54%,回收率为 85.30%。比未添加 F-08,磷精矿 P_2O_5 %品位提高 0.55%,回收率提高 4.5%。

2.2 反浮选试验

反浮选流程如图 3,六偏磷酸钠和十二胺的用量分别为 2 kg/t 和 1 kg/t 时,反浮选粗选磷精矿 P_2O_5 %品位 21.50%,回收率 65.32%。而添加 F-08 用量分别为 20、40、60 g/t 和 80 g/t 时,试验结果如图 4。

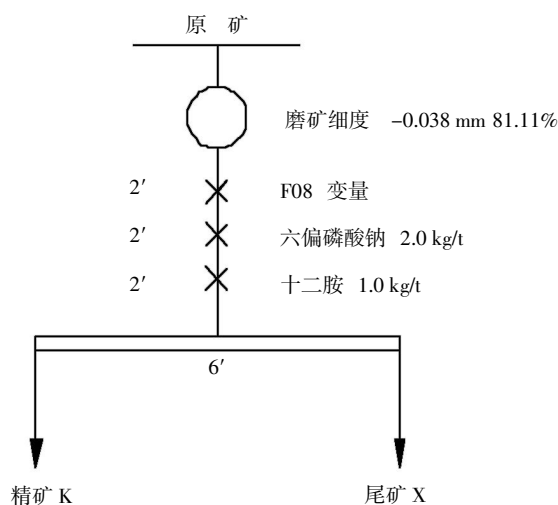


图 3 添加 F-08 胶磷矿反浮选流程图

Fig.3 Flowchart of reserve colophane flotation with F-08 addition

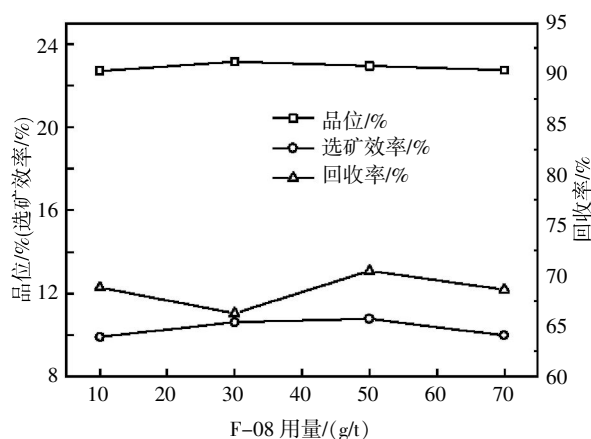


图 4 不同 F-08 用量,胶磷矿反浮选效率变化曲线

Fig.4 Effect cures of reserve colophane flotation with different dosages of F-08

由图 4 可知,添加絮凝剂 F-08 时,磷精矿品位、选矿效率和回收率也有不同程度提高。用量为 40 g/t 时, P_2O_5 %品位为 22.95%,回收率为 70.48%。比未添加 F-08,磷精矿 P_2O_5 %品位提高 1.45%,回收率提高 4.16%。

3 机理探讨

高分子絮凝剂的主要作用为絮凝作用,加入具有一定有效官能团的线状高分子化合物,通过电荷静电效应、色散力或氢键键合等作用吸附于矿物细粒表面,高分子絮凝剂在一定的条件下伸展后,像一条长链将许多微粒串扎在一起,实现聚集、长大,形成一个个聚团或絮团。高分子絮凝作用机理是非常复杂的物理化学过程,目前多局限于定性的解释和分析,吸附桥架或桥连作用机理被大多数研究者接受。桥连作用的实质就是高分子同时吸附至少两个以上的胶体或微粒,借助自身的长链上的基团特征把胶体或微粒连接在一起。在选矿中的应用主要是絮凝沉降作用和选择性絮凝浮选作用,而在此研究中高分子用量低,不足捕收剂用量 5% 时,对细粒胶磷矿浮选有较好效果,为弄清 F-08 的作用机理,对 F-08 高分子絮凝剂作用前后胶磷矿表面 Zeta 电位进行测定、浮选矿浆进行沉降试验及单矿物粒度组成进行激光分析。

3.1 Zeta 电位测定

采用美国 Zeta Meter4 仪器进行 Zeta 电位的测定,胶磷矿、胶磷矿+油酸钠、胶磷矿+油酸钠+F-08 测定结果如图 5。

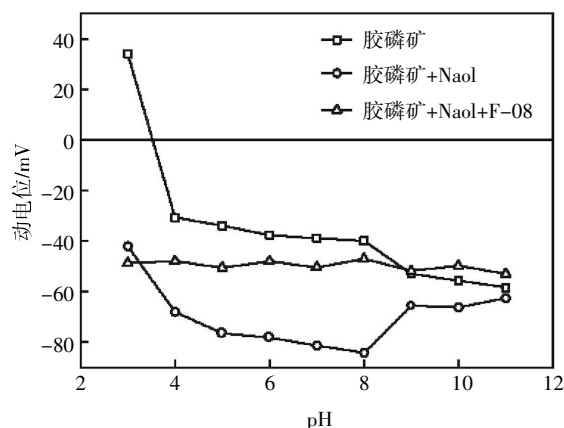


图 5 F-08 添加前后胶磷矿 ζ 电位

Fig.5 Zeta potential of cellophane before and after F-08 addition

由图 5 可见,胶磷矿 $PZC \approx 4$,油酸钠在 $pH=9 \sim 10$ 在胶磷矿表面为化学吸附,添加 F-08 后,矿物表面仍荷负电,但 ζ 电位负电荷降低,向“零电荷区域”靠近,对阴离子捕收剂斥力减小,油酸钠更易吸附,促进捕收剂化学吸附,提高浮选效果。

3.2 沉降试验

沉降试验采用的是正浮选前矿浆,添加不同浓度 F-08 沉降曲线如图 6。可以看出,沉降速度加快,说明高分子絮凝剂 F-08 对胶磷矿实际矿石有絮

凝作用。为弄清是对含磷矿物还是对硅酸盐类矿物作用,分别对单矿物作用前后进行激光粒度分析。

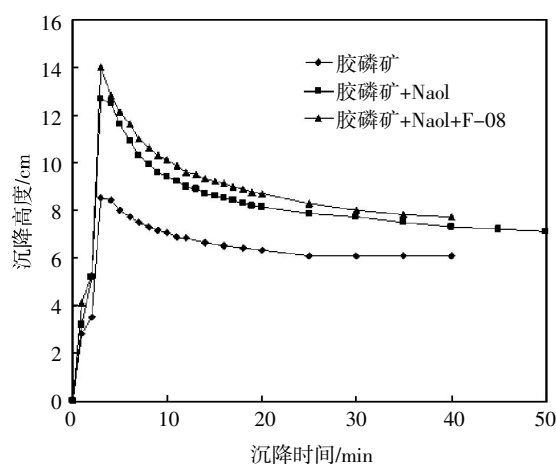


图 6 不同浓度 F-08 沉降实验

Fig.6 Sedimentation experiments with different concentrations of F-08

3.3 粒度组成测定

采用欧美克激光粒度测定仪 Easysizer20,六偏磷酸钠作分散剂测定胶磷矿、石英埃洛石单矿物粒度组成。添加 F-08 前后石英埃洛石粒度组成实验结果如图 7、图 8。胶磷矿添加 F-08 前后粒度组成实验结果如图 9、图 10。

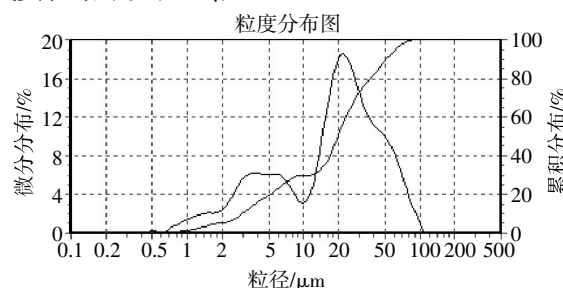


图 7 石英埃洛石添加 F-08 前粒度组成

Fig.7 Size composition of quartz and halloysite before F-08 addition

注:粒度特征参数: $D(4,3) 23.25 \mu m$, $D50 19.63 \mu m$, $D(3,2) 7.32 \mu m$, $S.S.A 0.82 \text{ sq.m/c.c}$, $D10 2.93 \mu m$, $D25 6.53 \mu m$, $D75 31.79 \mu m$, $D90 51.70 \mu m$

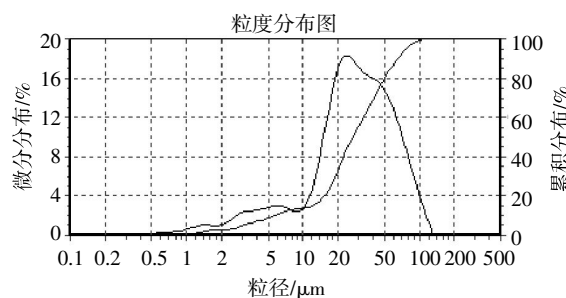


图 8 石英埃洛石添加 F-08 后粒度组成

Fig.8 Size composition of quartz and halloysite after F-08 addition

注:粒度特征参数: $D(4,3) 32.58 \mu m$, $D50 26.68 \mu m$, $D(3,2) 12.22 \mu m$, $S.S.A 0.49 \text{ sq.m/c.c}$, $D10 5.84 \mu m$, $D25 17.31 \mu m$, $D75 45.25 \mu m$, $D90 65.16 \mu m$

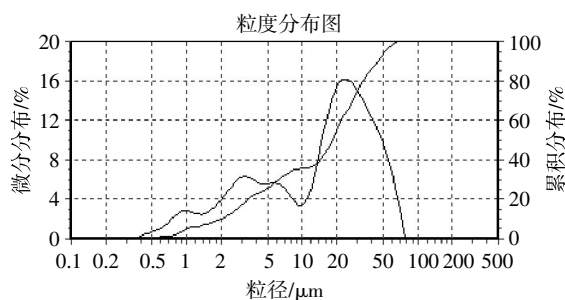


图 9 胶磷矿添加 F-08 前粒度组成

Fig.9 Size composition of colophane before F-08 addition

注: 粒度特征参数: $D(4,3) 20.31 \mu\text{m}$, $D_{50} 18.20 \mu\text{m}$, $D(3,2) 5.04 \mu\text{m}$, $S.S.A 1.19 \text{ sq.m/c.c.}$, $D_{10} 1.95 \mu\text{m}$, $D_{25} 4.83 \mu\text{m}$, $D_{75} 30.13 \mu\text{m}$, $D_{90} 45.55 \mu\text{m}$

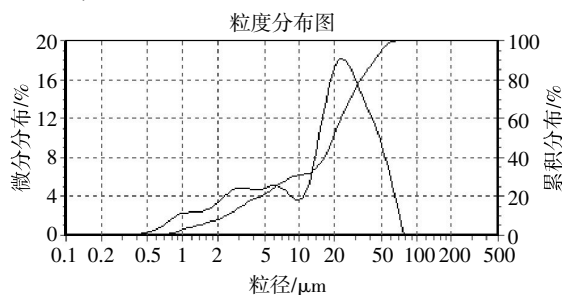


图 10 胶磷矿添加 F-08 后粒度组成

Fig.10 Size composition of colophane after F-08 addition

注: 粒度特征参数: $D(4,3) 20.80 \mu\text{m}$, $D_{50} 19.24 \mu\text{m}$, $D(3,2) 6.06 \mu\text{m}$, $S.S.A 0.99 \text{ sq.m/c.c.}$, $D_{10} 2.30 \mu\text{m}$, $D_{25} 6.23 \mu\text{m}$, $D_{75} 29.93 \mu\text{m}$, $D_{90} 43.93 \mu\text{m}$

比较图 7 和图 8 可以看出, 添加 F-08 后, 石英埃洛石平均粒度 $19.63 \mu\text{m}$ 增大 $26.68 \mu\text{m}$, 说明 F-08 对石英及硅酸盐类矿物有絮凝作用. 而在图 10 胶磷矿中, 添加 F-08 对平均粒度影响不大, 添加前后只有 $1 \mu\text{m}$ 差距.

4 结 论

a. 在细粒胶磷矿浮选中, 通过添加非离子型高分子絮凝剂 F-08 可改善浮选效果. 正浮选粗选磷精矿 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 品位提高 0.55% , 回收率提高 4.5% ; 反浮选磷精矿 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 品位提高 1.45% , 回收率提高 4.16% .

b. F-08 可降低胶磷矿矿物表面 ξ 电位, 降低胶磷矿表面负电荷, 促进阴离子捕收剂化学吸附.

c. 通过沉降试验及激光粒度分析发现, F-08 使细粒石英及硅酸盐类矿物平均粒径增大, 有絮凝作用, F-08 是否能作胶磷矿选择性絮凝浮选剂及其机理有待进一步探讨.

致 谢

感谢湖北省科技厅的资助!

参考文献:

- [1] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16: 577-585.
- [2] 张泽强, 李智力, 黄伟, 等. 浮选柱反浮选胶磷矿的影响因素[J]. 武汉工程大学学报, 2014(1): 15-17
ZHANG Zhe-qiang, LI Zhi-li, HUANG Wei, et al. Influence factors of reverse flotation colophane flotation column[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2014(1): 15-17. (in Chinese)
- [3] 汪桥, 李冬莲, 李巧双. 云南晋宁磷矿絮凝正浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2015(4): 4-6
WANG qiao, LI Dong-lian, LI Qiao-shuang. Flocculation direct flotation tests on Jinning phosphate rock [J]. Industrial Minerals and Processing, 2015(4): 4-6. (in Chinese)
- [4] 陈云峰, 黄齐茂, 潘志权. 磷矿浮选捕收剂的研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2011(2): 76-80.
CHEN Yun-feng, HUANG Qi-mao, PAN Zhi-quan. Research progress of phosphate rock flotation collector[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011(2): 76-80. (in Chinese)
- [5] 徐晓君. 化学絮凝剂作用原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
XU Xiao-jun. Chemical Flocculant Effect Principle[M]. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)

Effect of high-polymer flocculant on flotation of fine-grained collophane

LI Dong-lian, WANG Qiao, MA Xiao-shuang

School of Resources and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Most of the phosphate rock resources are calcium-siliceous refractory deposition minerals in China, in which the phosphate mineral and impurity mineral are closely associated and the collophane exists in colloidal amorphous aggregation. They need to be milled very fine to mineral liberation. The big surface area and high surface energy of the obtained fine particles would lead to the great consumption and poor selectivity of the reagent, and affect the quality of phosphate concentrate seriously. In this study, the direct and the reverse flotation of Jinning high-silica gel phosphate rock (Yunnan) with the addition of a kind of nonionic polymer flocculant F-08 were carried out. Results show that phosphate concentrate grade of $P_2O_5\%$ increases from 23.99% to 24.54% and the recovery rate increases from 80.80% to 85.30% in direct flotation after addition of 30 g/t of F-08 at sodium carbonate of 4 kg/t, water glass of 3 kg/t and sodium oleate of 1.125 kg/t. In reverse flotation, phosphate concentrate grade of $P_2O_5\%$ increases from 21.50% to 22.95% and the recovery rate increases from 65.32% to 70.48% after addition of 40 g/t of F-08 at sodium hexametaphosphate of 2 kg/t and twelve amine of 1 kg/t. Zeta potential, sedimentation experiment and laser particle size analysis illustrate that the addition of F-08 can promote collector adsorption, speed up subsidence and increase the average particle size of the silicate minerals.

Keywords: flocculant; collophane; fine-grained flotation

本文编辑:张 瑞