

文章编号:1674-2869(2017)06-0550-07

难免离子对中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响

李显波^{1,2,3},刘志红^{2,3,4},张小武^{2,3,4},卯松^{2,3,4},张覃^{2,3,4*}

1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025;

3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;

4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

摘要:采用浮选试验,结合溶液化学计算、方差分析、扫描电镜和X射线荧光光谱分析等手段研究难免离子对中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响。研究表明:矿浆中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会降低浮选磷精矿中 P_2O_5 含量而提高 MgO 含量,原因是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 会沉淀捕收剂解离的 RCOO^- ,降低其有效浓度; SO_4^{2-} 会降低磷精矿中 P_2O_5 回收率,其作用机理是由于 SO_4^{2-} 能与 Ca^{2+} 作用生成硫酸钙沉淀并覆盖在氟磷灰石和白云石表面,增强氟磷灰石的可浮性,导致氟磷灰石随白云石一起浮出; PO_4^{3-} 对浮选影响较小; Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对磷精矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 含量影响较小。由于 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 分别对磷精矿 P_2O_5 品位和 P_2O_5 回收率影响显著,因此在回水利用过程中需控制矿浆中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度,降低其对浮选的影响。

关键词:钙镁质磷矿石;反浮选;难免离子; Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; PO_4^{3-}

中图分类号:TD923 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.005

Effect of Unavoidable Ions on Flotation of Mid-Low Grade Calcareous-Magnesium Phosphate Ore

LI Xianbo^{1,2,3}, LIU Zhihong^{2,3,4}, ZHANG Xiaowu^{2,3,4}, MAO Song^{2,3,4}, ZHANG Qin^{2,3,4*}

1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China;

4. Guizhou Key Lab of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China

Abstract: Effects of unavoidable ions on flotation of mid-low grade calcareous-magnesium phosphate ore were investigated by flotation test, solution chemistry calculation, variance analysis, scanning electron microscopy and X-ray fluorescence analysis. The results showed that the calcium and magnesium ions in the ore pulp decreased the P_2O_5 content and increased MgO content because these ions precipitated the RCOO^- from the dissociation of capture agents, reducing their effective concentration. Sulfate ions decreased the recovery of P_2O_5 in phosphorus concentrate. The mechanism is that sulfate ions can react with calcium ions and produce calcium sulfate precipitation, which coat the surfaces of fluorapatite and dolomite to enhance the floatability of fluorapatite, leading to fluorapatite float together with dolomite. Phosphate ions had ignorable influence on

收稿日期:2017-05-27

基金项目:国家科技支撑计划(2013BAC15B01);国家自然科学基金(51474078);贵州省科学技术基金(黔科合JZ字[2014]2009号)

作者简介:李显波,博士研究生. E-mail:xbli1990@163.com

*通讯作者:张覃,博士,教授,博士研究生导师. E-mail: qzhang@gzu.edu.cn

引文格式:李显波,刘志红,张小武,等. 难免离子对中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6): 550-556.

LI X B, LIU Z H, ZHANG X W, et al. Effect of unavoidable ions on flotation of mid-low grade calcareous-magnesium phosphate ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6): 550-556.

2 结果与讨论

前期试验优化的工艺条件为:采用单一反浮选工艺,在磨矿细度为-75 μm 占 70.76%,H₂SO₄和捕收剂用量分别为 18 kg/t 和 0.8 kg/t 的条件下,获得的浮选指标为磷精矿中 P₂O₅的品位和回收率分别为 33.81%和 87.16%,磷精矿中 MgO、SiO₂、Al₂O₃和 Fe₂O₃的含量分别为 1.20%、5.48%、0.63%和 1.10%。根据行业标准(HG/T 2673—1995),达到酸

法加工用磷矿石标准^[12]。
2.1 无机阳离子对磷矿石反浮选的影响
在酸性条件下,白云石溶解并产生大量 Ca²⁺、Mg²⁺^[13],这些阳离子随回水的循环利用而不断积累^[14];然而,脂肪酸及其盐类捕收剂对溶解离子敏感。为了考察 Ca²⁺、Mg²⁺对磷矿石反浮选的影响,向浮选矿浆中分别添加不同质量浓度的 Ca²⁺、Mg²⁺,试验结果如图 2 所示。

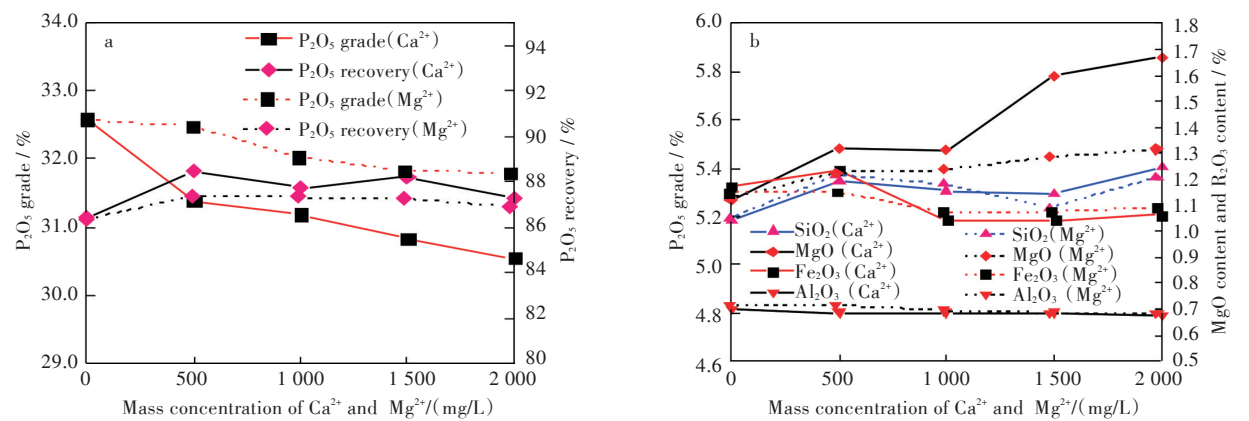


图 2 Ca²⁺和 Mg²⁺对磷矿石反浮选的影响: (a) 磷精矿中 P₂O₅品位和回收率; (b) 磷精矿中 MgO、SiO₂和 R₂O₃含量
Fig. 2 Effects of calcium and magnesium ions on reverse flotation of phosphate ore
(a) Grade and recovery of P₂O₅ in phosphate concentrate; (b) MgO, SiO₂ and R₂O₃ content in phosphate concentrate
($c = c_{Ca^{2+}} = 2.5 c_{Mg^{2+}}$)

由图 2 可以看出,Ca²⁺和 Mg²⁺对磷精矿中 P₂O₅和 MgO 含量有不利影响。随着矿浆中离子浓度的增加,Ca²⁺、Mg²⁺会降低磷精矿中 P₂O₅含量而提高磷精矿中 MgO 含量,且 Ca²⁺对磷精矿中 P₂O₅和 MgO 含量影响更大。Ca²⁺和 Mg²⁺对磷矿石反浮选磷精矿

中 SiO₂、Fe₂O₃和 Al₂O₃含量影响较小。
添加不同离子种类的浮选泡沫质量照片如图 3 所示。由图 3 可以看出,在未添加离子时,浮选泡沫被完全矿化;当矿浆中含有高浓度 Ca²⁺、Mg²⁺时,矿化泡沫质量相对较差。

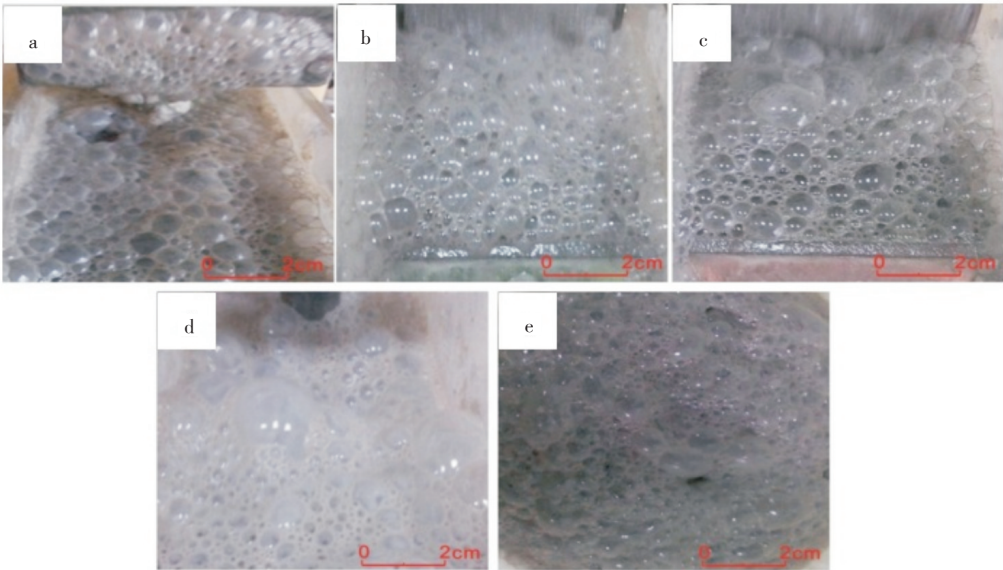


图 3 矿化泡沫质量图: (a) 未添加离子; (b) 2 000 mg/L Ca²⁺; (c) 800 mg/L Mg²⁺; (d) 6 g/L SO₄²⁻; (e) 80 mg/L PO₄³⁻
Fig. 3 Photographs of quality of mineralized foam: (a) Without ion; (b) 2 000 mg/L Ca²⁺; (c) 800 mg/L Mg²⁺; (d) 6 g/L SO₄²⁻; (e) 80 mg/L PO₄³⁻

脂肪酸类捕收剂对矿浆中溶解的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 敏感,是影响磷矿石浮选的一个重要因素. 矿浆中捕收剂浓度为 $7.7\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时,根据捕收剂在溶液中的溶解平衡^[15],可以绘制出捕收剂各溶解组分浓度对数与 pH 值的关系,结果如图 4 所示.

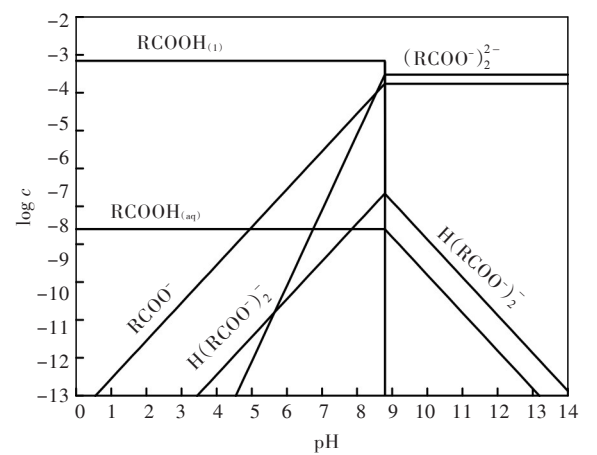


图 4 捕收剂 GJBW 的组分浓度-pH 图 ($c_{\text{T}}=7.7\times 10^{-4}\text{ mol/L}$)
Fig. 4 $\log c$ -pH graph of GJBW collectors solution ($c_{\text{T}}=7.0\times 10^{-4}\text{ mol/L}$)

由图 4 可以看出,在矿浆 pH 值为 3~5 时,捕收剂主要以 $\text{RCOOH}_{(\text{aq})}$ 分子形式存在,进而在白云石表面产生分子吸附. 随着 pH 升高,矿浆中 RCOO^- 浓度逐渐增加,矿浆中游离的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 易

与 RCOO^- 反应生成溶度积较小的沉淀,从而降低捕收剂的有效浓度,进而降低磷精矿中 P_2O_5 含量.

2.2 无机阴离子对磷矿石反浮选的影响

由于钙镁质磷矿石反浮选过程中,以 H_2SO_4 为抑制剂和矿浆 pH 调整剂, H_2SO_4 会解离出 SO_4^{2-} ; 此外,氟磷灰石在酸性条件下易溶解产生 PO_4^{3-} ,从而导致 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 在回水利用过程中逐渐积累. SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对磷矿石反浮选的影响如图 5 所示.

由图 5 可以看出,随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,磷精矿中 P_2O_5 回收率下降显著,从 87.01% 降低至 79.32%. 因此,高浓度 SO_4^{2-} 会对精矿回收率产生不利影响. SO_4^{2-} 对磷精矿中 P_2O_5 、 MgO 、 SiO_2 和 R_2O_3 含量影响不大. 从浮选泡沫现象来看(图 3d),随着矿浆中 SO_4^{2-} 浓度增加,矿化泡沫质量变差. 主要表现在矿化泡沫大小两极化(过于偏大或偏小),且颜色发黄,黏稠度降低,不能形成稳定厚度的泡沫层,浮选效果差.

由图 5 可知, PO_4^{3-} 对磷矿石反浮选的影响较小. 随着 PO_4^{3-} 浓度增加,磷精矿中 P_2O_5 含量和回收率略有增加,磷精矿中 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 含量变化不大. 从浮选泡沫现象可以看出,矿浆中存在 PO_4^{3-} 时,矿化泡沫质量较好. 原因可能是由于 PO_4^{3-} 吸附在氟磷灰石表面并与水分子形成强烈的氢键,使得矿物表面更亲水,阻止其上浮.

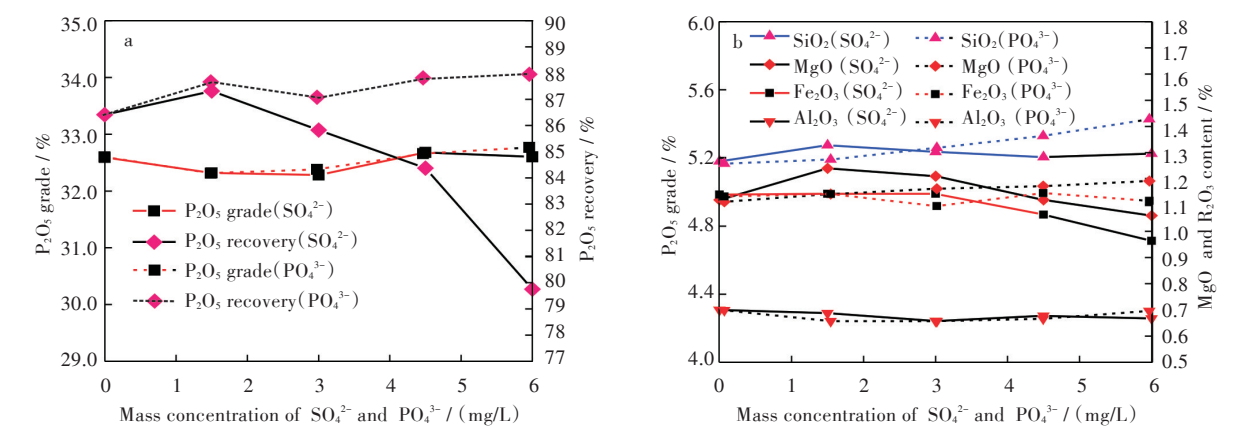


图 5 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对磷矿石反浮选的影响:(a) 磷精矿中 P_2O_5 品位和回收率;(b) 磷精矿中 MgO 、 SiO_2 和 R_2O_3 含量

Fig. 5 Effects of SO_4^{2-} and PO_4^{3-} on reverse flotation of phosphate ore:(a) Grade and recovery of P_2O_5 in phosphate concentrate;(b) MgO , SiO_2 and R_2O_3 content in phosphate concentrate ($c=c_{\text{SO}_4^{2-}}=75c_{\text{PO}_4^{3-}}$)

矿浆中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 浓度变化情况如图 6 所示. 由图 6 可以看出,在添加 SO_4^{2-} 浮选后,矿浆中 Ca^{2+} 浓度迅速降低,原因是 SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 相互作用生

成硫酸钙沉淀. 为了进一步考察硫酸钙沉淀在浮选磷精矿和磷尾矿表面的吸附情况,对原矿、精矿和尾矿分别进行能谱分析,结果如表 2 所示.

表 2 原矿、浮选精矿和尾矿能谱分析结果

Tab. 2 Results of energy spectrum analysis of raw ore, flotation concentrate and tailings (%)

类型 type	质量分数 mass fraction							
	w(C)	w(O)	w(F)	w(Mg)	w(Si)	w(P)	w(S)	w(Ca)
原矿	67.94	22.58	1.23	2.92	0.15	0.87	—	4.30
精矿	29.81	41.66	4.23	1.77	1.36	6.92	1.08	13.17
尾矿	25.45	49.40	1.37	13.15	0.00	0.64	0.37	9.62

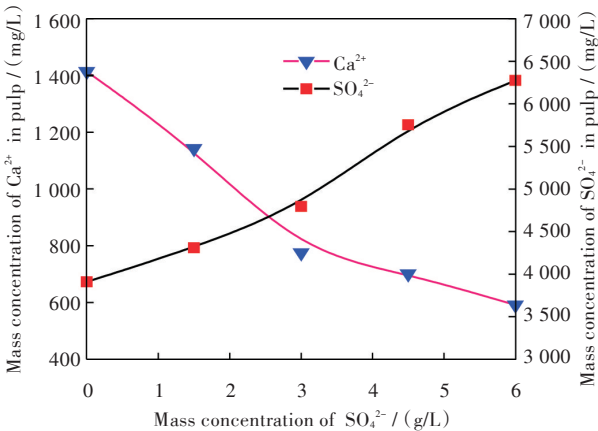


图 6 精矿滤液中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的实际浓度
Fig. 6 Actual concentrations of Ca^{2+} and SO_4^{2-} in concentrate filtrate

由表 2 可以看,浮选精矿和尾矿能谱中除了原矿存在 Ca、Mg、P、O、C、Si 和 F 的谱峰外,还出现元素 S 的谱峰. 相比较于原矿,浮选后精矿和尾矿表

面 S 元素含量分别增加了 1.08% 和 0.37%. 因此, SO_4^{2-} 与 Ca^{2+} 相互作用生成硫酸钙沉淀并覆盖在氟磷灰石和白云石表面. 硫酸钙在表面的吸附会增强氟磷灰石的可浮性,并降低氟磷灰石与白云石之间的可浮性差异,导致氟磷灰石与白云石一起上浮^[16].

2.3 离子交互作用对磷矿石反浮选的影响

由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 不是单独存在于矿浆中,而是相互作用进而达到平衡,为了考察回水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 交互作用对磷矿石反浮选的影响,进行了 4 因素 2 水平有交互作用的正交试验($L_8(2^7)$). 试验选取的因素及水平值列于表 3 中,试验结果列于表 4 中.

根据表 4 的试验结果,通过方差分析可以算出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 及其交互作用对磷精矿中 P_2O_5 含量、 P_2O_5 回收率及选矿效率的影响,结果列于表 5 中.

表 3 试验因素和水平
Tab. 3 Test factors and levels

水平 level	Ca ²⁺ 质量浓度	SO ₄ ²⁻ 质量浓度	Mg ²⁺ 质量浓度	PO ₄ ³⁻ 质量浓度
	mass concentration of Ca ²⁺ /	mass concentration of SO ₄ ²⁻ /	mass concentration of Mg ²⁺ /	mass concentration of PO ₄ ³⁻ /
	(mg/L)	(g/L)	(mg/L)	(mg/L)
1	500	1.5	200	20
2	2 000	6	800	80

表 4 正交试验结果
Tab. 4 Results of orthogonal test (%)

编号 No.	P ₂ O ₅ 品位 P ₂ O ₅ grade	P ₂ O ₅ 回收率 P ₂ O ₅ recovery	MgO 含量 MgO content	SiO ₂ 含量 SiO ₂ content	Al ₂ O ₃ 含量 Al ₂ O ₃ content	Fe ₂ O ₃ 含量 Fe ₂ O ₃ content	选矿效率 mineral processing efficiency
1	32.02	87.56	1.17	5.30	0.68	1.16	43.78
2	32.97	88.19	1.17	5.48	0.70	1.08	47.99
3	32.55	83.45	1.03	5.30	0.65	1.02	44.36
4	31.34	87.59	1.35	5.36	0.65	1.00	41.56
5	31.23	88.66	1.40	5.44	0.69	0.99	40.95
6	31.86	89.27	1.34	5.30	0.67	1.00	43.85
7	30.63	83.12	1.82	5.24	0.62	0.94	36.78
8	30.87	84.13	1.65	5.31	0.64	1.01	37.79

表5 正交试验方差分析结果
Tab. 5 Variance analysis results of orthogonal test

指标	方差来源	离差平方和	自由度	平均离差平方和	<i>F</i> 值
index	source of variation	sum of squares of deviations	degree of freedom	average sum of squares of deviations	<i>F</i> value
P ₂ O ₅ 品位	Ca ²⁺	2.30	1	2.30	14.65 *
	SO ₄ ²⁻	0.90	1	0.90	5.73
	SO ₄ ²⁻ ×Mg ²⁺	0.81	1	0.81	5.16
	error	0.63	4	0.157	
	total	4.64	7		
P ₂ O ₅ 回收率	SO ₄ ²⁻	29.61	1	29.61	25.31*
	Mg ²⁺	5.10	1	5.10	4.36
	Ca ²⁺ ×SO ₄ ²⁻	4.46	1	4.46	3.81
	error	4.68	4	1.17	
	total	43.85	7		
选矿效率	Ca ²⁺	41.95	1	41.95	16.78*
	SO ₄ ²⁻	32.32	1	32.32	12.93*
	SO ₄ ²⁻ ×Mg ²⁺	9.90	1	9.90	3.96
	error	10.00	4	2.50	
	total	94.17	7		

显著性水平 $\alpha = 0.05$ 时, $F_{0.05}(1, 4) = 7.71$. 从表5所列的结果可以看出, Ca²⁺对磷矿石反浮选精矿中 P₂O₅ 品位影响显著, SO₄²⁻对磷矿石反浮选精矿中 P₂O₅ 回收率影响显著, Ca²⁺和 SO₄²⁻对磷矿石反浮选选矿效率影响显著, 但 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻和 PO₄³⁻的交互作用对浮选影响不显著.

3 结 语

1) 本研究系统考察了 Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻和 PO₄³⁻对中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响, 结果表明: 矿浆中 Ca²⁺和 Mg²⁺会降低磷矿石反浮选精矿中 P₂O₅和 MgO 的含量, SO₄²⁻会降低磷精矿中 P₂O₅回收率, PO₄³⁻对浮选影响较小, Ca²⁺、Mg²⁺、SO₄²⁻和 PO₄³⁻对磷精矿中 SiO₂、Al₂O₃和 Fe₂O₃含量影响较小. Ca²⁺和 SO₄²⁻分别对磷精矿中 P₂O₅品位和回收率影响显著. 因此, 要采取有效措施来消除 Ca²⁺和 SO₄²⁻对浮选有害影响.

2) 矿浆中游离的 Ca²⁺和 Mg²⁺能沉淀捕收剂解离的 RCOO⁻, 降低其有效浓度, 从而影响磷精矿中 P₂O₅品位. SO₄²⁻能与 Ca²⁺作用生成硫酸钙并覆盖在氟磷灰石表面, 从而增强其可浮性, 降低氟磷灰石与白云石间的可浮性差异.

参考文献:

[1] 顾尚义, 毕晨时. 贵州地区南沱冰期的冰下化学风化

作用及其对海洋磷富集的意义[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2015, 32(6): 22-28.

GUI S Y, BI C S. Subglacial chemical weathering and its significance in marine phosphorus enrichment during nantuo ice age in Guizhou province [J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2015, 32(6): 22-28.

[2] 李冬莲, 秦芳, 周新军. 云南磷矿选矿回水研究(Ⅱ)—无机离子对安宁磷矿正浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2013, 42(2): 9-12.

LI D L, QIN F, ZHOU X J. Research on backwater from beneficiation of phosphate rocks in Yunnan(Ⅱ)—effect of ion on Anning phosphate direct-floatation [J]. Industrial Minerals & Processing, 2013, 42(2): 9-12.

[3] 魏明安, 孙传尧. 矿浆中的难免离子对黄铜矿和方铅矿浮选的影响[J]. 有色金属, 2008, 60(2): 92-95.

WEI M A, SUN C Y. Influence of metal cations in pulp to chalcopyrite and galena floatability [J]. Nonferrous Metals, 2008, 60(2): 92-95.

[4] 耿思清. 磷矿浮选厂废水的处理及循环利用[J]. 贵州化工, 2005, 30(4): 33-34.

GENG S Q. Treatment and cyclic utilization of wastewater for phosphate rock flotation [J]. Guizhou Chemical Industry, 2005, 30(4): 33-34.

[5] DOS SANTOS M A, SANTANA R C, CAPPONI F, et al. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation [J]. Separation and Purification Technology,

- 2010, 76(1): 15–20.
- [6] 李冬莲, 秦芳, 张亚东. Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 对晋宁磷矿浮选的影响[J]. 非金属矿, 2013, 36(1): 27–29.
LI D L, QIN F, ZHANG Y D. The effect of Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} on Jinning phosphate rock flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2013, 36(1): 27–29.
- [7] 柏中能, 王朝霞. 磷矿浮选回水利用研究与建议[J]. 云南化工, 2009, 36(2): 18–21.
BAI Z N, WANG Z X. Suggestion on the use of backwater in phosphate flotation[J]. Yunnan Chemical Technology, 2009, 36(2): 18–21.
- [8] 李冬莲, 秦芳, 张亚东. 钙镁离子对云南磷矿浮选的影响及回水处理[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(10): 19–23.
LI D L, QIN F, ZHANG Y D. Effect of calcium and magnesium ions on Yunnan phosphate flotation and backwater treatment process [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2012, 34(10): 19–23.
- [9] 张亚东, 李冬莲. 云南晋宁磷矿选矿回水对浮选指标影响的研究[J]. 化工矿物与加工, 2012, 41(3): 1–3.
ZHANG Y D, LI D L. Effect of circulating water components of phosphate rock flotation on its flotation indices [J]. Industrial Minerals & Processing, 2012, 41(3): 1–3.
- [10] 卯松, 何晓太, 张覃. 钙离子对胶磷矿和白云石可浮选的影响研究[J]. 矿冶工程, 2013, 33(4): 56–58.
MAO S, HE X T, ZHANG Q. Study of influence of calcium ion on floatability of collophane and dolomite under the presence of inorganic anions[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2013, 33(4): 56–58.
- [11] 李显波. 选矿回水中复杂离子对磷矿浮选的影响研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.
- [12] 张雪杰, 张志业, 王辛龙. 高镁磷矿化学脱镁过程的工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2010, 39(2): 1–3.
ZHANG X J, ZHANG Z Y, WANG X L. Study on the process of magnesium removal from phosphate rocks with high content of magnesium by chemical method [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010, 39(2): 1–3.
- [13] 时景阳, 叶军建, 王贤晨, 等. 白云石表面溶出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对其可浮性的影响[J]. 矿产保护与利用, 2017(1): 40–45.
SHI J Y, YE J J, WANG X C, et al. Influence of calcium and magnesium ion dissolved from dolomite surface on dolomite flotability [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2017(1): 40–45.
- [14] 于润存, 仇向华. 选矿回水中钙镁离子对磷矿选矿的影响[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(5): 60–63.
YU R C, QIU X H. Influence of calcium and magnesium ion in recycling water system on phosphate beneficiation [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2015, 43(5): 60–63.
- [15] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1988.
- [16] AL-FARISS T F, ARAFAT Y, ABD EL-ALEEM F A. Investigating sodium sulphate as a phosphate depressant in acidic media [J]. Separation and Purification Technology, 2014, 124(6): 163–169.

本文编辑: 苗 变