

文章编号:1674-2869(2011)03-0016-04

中低品位胶磷矿复配低温捕收剂作用机理研究

李冬莲,张 央

(武汉工程大学环境与城市建设学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:利用胶磷矿的粗选试验筛选出 SDS 和十二醇作为棉油皂脚的增效剂,并将这两种药剂与棉油皂脚复配成低温捕收剂 DWB₉₋₃用于宜昌丁东磷矿正一反浮选闭路试验中,13~15 ℃时,获得了 P₂O₅ 30.40%,回收率 81.36%的优良指标.表明这种捕收剂使温度对胶磷矿浮选的影响减弱,有利于冬季胶磷矿的浮选.通过表面张力、相对接触角、 ξ 电位和吸附量研究表明:此种捕收剂能显著地降低矿浆溶液的表面张力,有利于药剂的分散;在 T=13~15 ℃,pH=10.5 的条件下,容易在矿物表面发生化学吸附,有利于磷矿物的浮选.

关键词:中低品位;胶磷矿;低温捕收剂;机理研究

中图分类号:TD972

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.005

0 引 言

非硫化矿物常用的捕收剂是各种羧酸化合物,如脂肪酸及其皂、氧化石蜡皂、塔尔油等.羧酸捕收剂来源广泛,价格便宜,但选择性欠佳.长碳链烃基磺酸盐和硫酸脂也可用作非硫化矿物捕收剂,性能与羧酸捕收剂相当.羟肟酸、有机膦酸、有机胂酸由于选择性好,在近二三十年得到较多研究并工业应用,如 7~9 羟肟酸、苯乙烯膦酸、甲苯胂酸、苄基胂酸等,但由于这些药剂生产成本高,故还只用于浮选锡石、黑钨矿、氧化铅锌矿等一些经济价值较高的非硫化矿物.中低品位胶磷矿常用脂肪酸类捕收剂,常需要加温,目的在于提高药剂的分散性和水溶性,改善其捕收性能,但能耗增加,投资加大,成本增大,为此,选矿工作者^[1-5]对磷矿的常温浮选做了大量的研究工作,得到了几种捕收剂,而这些捕收剂在冬天的捕收性能仍会

降低,解决的方法是加热或是增加捕收剂的用量,可这两种方法要么造成资源浪费要么药剂的选择性降低,在现有资源愈来愈紧张的情况下,显然是下下之策,因此开发研究低温捕收剂是解决问题的关键.

本文采用来源广泛而且价格便宜的棉油皂脚工业品作为主体药剂,通过添加增效剂复配的方式,在温度为 13~15 ℃条件下,对筛选出的低温捕收剂 DWB₉₋₃进行了实际矿石闭路试验,并对此捕收剂的作用机理进行了理论上的探讨.

1 试样及其性质

1.1 浮选试样的性质及制备

试样由宜昌中孚化工有限公司提供,用颚式破碎机和辊式破碎机破碎至-2 mm;采用环锥法分样装袋,每袋 1 kg 备用.

胶磷矿化学多元素分析分析结果见表 1.

表 1 原矿化学多元素分析

Table 1 Multi-elements analysis of raw ore

组分项目	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	酸不溶物	灼失量
w/%	16.83	38.37	25.27	1.54	3.57	3.16	7.56	1.88	42.40	5.18

1.2 高品位胶磷矿(纯矿物)的制备

高品位的胶磷矿也是由宜昌中孚化工有限公司提供.把高品位的胶磷矿用颚式破碎机破碎筛分,取其中+2 mm~10 mm 粒级部分用密度为 2.96 g/mL 的四溴乙烷分选,取密度大于 2.96 g/mL 的部分^[6]用无水乙醇清洗三次、再用蒸馏水清洗后烘干.将烘干后的矿物用盘磨机磨细

用于机理研究,高品位试样的 P₂O₅ 品位为 36.23%.

2 试验结果及分析

2.1 闭路浮选试验

将表面活性剂 Tween20、Tween80、SDBS、SDS、OP 乳化剂、AOS、CTAB、SDBS+SDS 等质

收稿日期:2010-10-10

作者简介:李冬莲(1966-),女,湖北武汉人,硕士,教授.研究方向:磷矿浮选工艺,药剂研究,资源综合利用研究.

复配、SDS+某有机物复配后作增效剂,按皂脚质量的 2.5%、5.0%、7.5%、10.0%和皂脚混合均匀后配成捕收剂溶液进行粗选试验^[7],筛选出低温捕收剂 DWB₉₋₃ (10.0% SDS+7.5% 某有机物+82.5%皂脚)进行低温与加温浮选闭路试验,试验流程见图 1,试验结果见表 2。

闭路试验结果表明:当温度 13~15℃,正浮选粗选捕收剂的用量为 2.4 kg/t 时,磷精矿的品位达到 30.40%,回收率达到 81.36%。为了比较捕收剂的浮选性能,做加温浮选对比试验。发现在矿浆温度为 28~30℃时,捕收剂的用量为 1.8 kg/t 时,精矿就可以达到 30.55%,回收率达到 82.37%。加温前后药剂的用量相差为 0.6 kg/t,说明温度对此种药剂的影响不大,可以在冬天用于浮选生产。

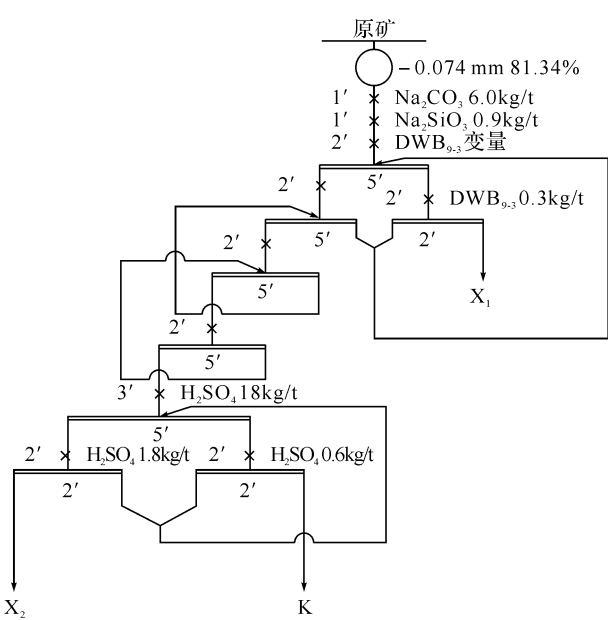


图 1 闭路浮选试验流程

Fig. 1 Closed circuit flotation flowsheet

表 2 闭路浮选试验

Table 2 Results of closed circuit flotation experiment

温度/℃	捕收剂用量/(kg/t)	产品名称	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%
13~15	2.4	精矿 K	48.98	30.40	81.36
		正浮选尾矿 X ₁	43.42	6.17	14.65
		反浮选尾矿 X ₂	7.60	9.62	3.99
		原矿	100.00	18.30	100.00
		精矿 K	48.75	30.55	82.37
28~30	1.8	正浮选尾矿 X ₁	41.34	5.14	11.76
		反浮选尾矿 X ₂	9.91	10.71	5.87
		原矿	100.00	18.08	100.00
		精矿 K	48.75	30.55	82.37
		正浮选尾矿 X ₁	41.34	5.14	11.76

2.2 机理研究

在以下的叙述中为了方便起见,将 10.0%的 SDS 和 7.5%的十二醇与棉油皂脚复配成的捕收剂标记为 A;10.0%的 SDS 与棉油皂脚复配成的捕收剂标记为 B;棉油皂脚捕收剂标记为 C;10.0%的 SDS 水溶液标记为 D;10.0% SDS 和 7.5%十二醇配成的水溶液标记为 E。矿物与药剂作用的温度控制在 15℃左右,pH=10.5,浮选试验时捕收剂的浮选浓度为 800 mg/L。

2.2.1 表面张力的测定 称取 2 g 纯矿物加入浮选浓度下的 Na₂CO₃、Na₂SiO₃ 后与 A、B、C、D、E 五种捕收剂充分搅拌 30 min (总体积为 200 mL),保持 pH 值不变。将矿浆静置 10 min 后,用 Jk99B 型全自动张力仪的铂金板法测定矿浆的表面张力,试验结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出:随着药剂浓度的增加,矿浆的表面张力降低。药剂 C 降低矿浆的能力不如药剂 A 强,因此 A 比较容易分散在矿浆中从而能充分的与矿粒接触,其浮选效果比药剂 C 和 B 的效果好,这与浮选试验的结果相一致。

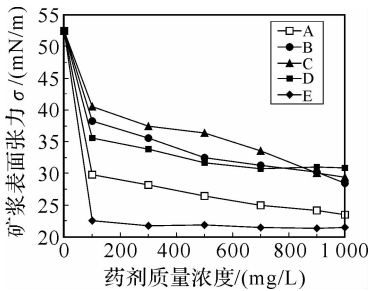


图 2 五种药剂矿浆表面张力与药剂浓度关系曲线

Fig. 2 Bility of five collectors depressing the surface tension of mash

药剂 D(SDS)虽然也能降低矿浆的表面张力但是其能力不如加入了十二醇后的药剂 E 强。这是因为少量极性有机物的存在,能导致表面活性剂在水溶液中的 CMC 发生很大的变化,同时也常常增加表面活性剂的表面活性,少量极性有机物的存在导致溶液表面张力有最低值。因此实际应用的表面活性剂配方中,为了调节配方的应用性能,也常常加入极性有机物作为添加剂。

2.2.2 相对接触角 粉体的润湿接触角往往只有相对的意义,测定其准确的数值很困难。将五

种药剂与矿物作用后,pH 调至 10.5,用 Jf99A 粉体接触角测定仪测定其与矿物作用的相对接触角,试验结果见表 3.

表 3 胶磷矿与五种捕收剂作用的相对接触角
Table 3 Results of the relative wetting contact angle

药剂	相对接触角/(°)	药剂	相对接触角/(°)
A	64.7	D	42.5
B	32.7	E	49.6
C	24.9	H ₂ O	15.3

从表 3 中可以看出:药剂 A 与胶磷矿作用时,其相对接触角最大;水与胶磷矿作用的相对接触角最小.矿物的润湿性可用 $\cos\theta$ 表示,而疏水性或可浮性可用 $(1-\cos\theta)$ 表示.由此可知,药剂 A 与矿物作用时,其可浮性最好,有利于浮选效果的提高.

2.2.3 脂肪酸皂吸附量的测定 捕收剂在矿物表面吸附量的大小直接影响到浮选的效果.若捕收剂的矿物表面的吸附量较大,则矿物的疏水性增加,容易上浮,浮选效果较好;反之则浮选效果差.

本次试验使用上海精密有限公司产 722 型光栅分光光度计,采用乙酸铜比色法^[8]间接测定棉油皂脚在矿物表面的吸附量.温度 13℃ 时,称取 2 g 纯矿物与浮选浓度下的药剂充分搅拌 30 min (总体积为 50 mL),保持 pH=10.5 不变,作用达平衡后用离心机固液分离,时间为 5 min.取 10 mL 清液用乙酸铜比色法测定废液中残留的捕收剂量,然后用加入的捕收剂的量减去残留的捕收剂量即可测得捕收剂在矿物的吸附量.测量结果如图 3 所示.

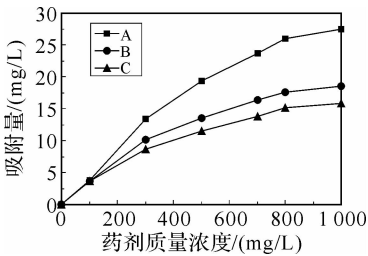


图 3 胶磷矿表面吸附量与药剂浓度关系曲线
Fig.3 Quantity of the collectors adsorption on the phosphorite ore surface

从图 3 可以看出:在相同温度和药剂浓度条件下,药剂 A 在胶磷矿的吸附量比其它两种药剂大,说明在相同的温度下,药剂 A 更容易在矿物表面吸附.这与粗选试验的结果一致,从另一方面说明了 SDS 和十二醇可促进棉油皂脚中有效成份在矿物表面的吸附,改善了浮选性能,提高了胶磷矿浮选回收率.

2.2.4 动电位测定 矿物表面荷电情况的变化一定程度上可反映药剂的吸附特性.试验采用上海上立检测仪器厂生产的 BDL-B 型表面电位粒径仪,测定药剂作用时矿物表面的药剂 A 和 C 与矿物作用前后的 ξ 电位, ξ 电位与 pH 值的关系如图 4 和图 5 所示.

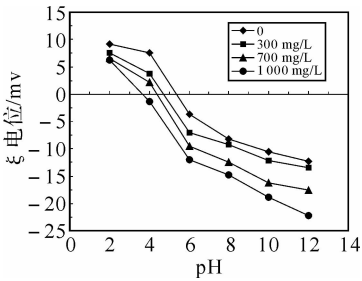


图 4 药剂 A 与矿物作用的 ξ 电位—pH 图

Fig.4 Relation between zeta potential and pH value when collector A acting on pure phosphorite mineral surface

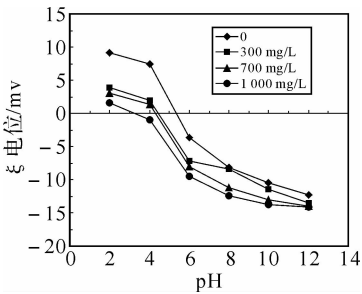


图 5 药剂 C 与矿物作用的 ξ 电位—pH 图

Fig.5 Relation between zeta potential and pH value when collector C acting on pure phosphorite mineral surface

结果表明:此胶磷矿纯矿物的 $PZC=5.4$,当 $pH<5.4$ 时,矿物表面荷正电;当 $pH>5.4$ 时,矿物表面荷负电.当 $pH<5.4$ 时矿物的动电位降低但还是正值,说明捕收剂在矿物表面的吸附量较少,发生的吸附可能是由静电吸引而引起的物理吸附;当 $pH>5.4$ 时矿物的动电位为负值,与药剂作用后动电位值变得更负,此时在矿物表面发生的不是静电吸附而可能是化学吸附.

3 结 语

a. 在低温条件下,采用棉油皂脚,通过添加增效剂可以达到加温条件下相当的浮选指标,增效剂的用量只需皂脚的 10.0%.

b. 10.0% 的 SDS 和 7.5% 的十二醇与棉油皂脚复配的捕收剂 DWB9-3 用于宜昌胶磷矿的浮选,当浮选流程为一正粗选、三次正精选、一次正扫选、一次反粗选、一次反精选和一次反扫选,药剂用量为 Na_2CO_3 6.0 kg/t, Na_2SiO_3 0.9 kg/t,

H₂SO₄ 20. 4 kg/t, 13 ~ 15 ℃ 时, 获得了 P₂O₅ 30. 40% 以上, 回收率 81. 36% 的优良指标.

c. 复配的捕收剂 DWB9-3 降低矿浆表面张力的能力明显比棉油皂脚强, 体系更稳定, 有利于药剂的分散.

d. 相对接触角、吸附量测定表明: DWB9-3 在矿物表面的吸附量比棉油皂脚大, 吸附后的接触角增大, 疏水性增强, 可浮性增大.

e. ξ 电位研究表明: 在 pH=10. 5, 温度为 13 ~ 15 ℃ 条件下, 该捕收剂在矿物表面发生化学吸附, 有利于低温浮选.

参考文献:

[1] 谢恒星, 李冬莲, 张傲时. 增效剂 Tween80 对磷灰石浮选特性的影响[J]. 金属矿山, 1998(9): 32 - 33.

[2] 李冬莲, 卢寿慈. 磷灰石浮选增效剂作用机理研究[J]. 国外金属矿选矿, 1999(8): 19 - 21.

[3] 李冬莲, 卢寿慈, 谢恒星. 磷灰石常温浮选溶液化学研究[J]. 矿业工程, 1999, 19(1): 3 - 4.

[4] 罗廉明, 乐华斌, 刘鑫. 一种新型磷矿低温浮选捕收剂[J]. 化工矿物与加工, 2005(12): 35 - 37.

[5] 罗惠华, 刘丽芬, 柏中能. 云南海口中品位磷矿常温浮选试验[J]. 武汉化工学院学报, 2005, 27(2): 31 - 34.

[6] 李冬莲, 罗惠华, 张央, 等. 中孚化工磷矿可选性实验室小型试验研究报告[R]. 武汉: 武汉化工学院, 2005.

[7] 张央, 李冬莲. 几种表面活性剂在磷矿低温浮选中的应用. 化工矿物与加工, 2007(4): 8 - 9.

[8] 矿冶研究总院《有机浮选药剂分析》组. 有机浮选药剂分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978.

Mechanism research of mixed collector adsorption on middle-low grade phosphorite ore surface at low temperature

LI Dong-lian , ZHANG Yang

(School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: SDS and Dodecanol are separated out as synergist from other surfactants by doing experiment on roughing processing. The two synergists and cotton soap are mixed together as a collector DWB₉₋₃ which is used to explore the best technological process of flotation of Ding-dong phosphorite ore at low temperature. The grade of concentrates 30. 40% and the recovery rate of concentrates 81. 36% is gained at 13~15 ℃, this index can meet the demand of industrial manufacture. The conclusion that the effect of temperature affects the flotation is tiny and that this collector can be used in winter is gained from the experiment. Studying on the surface tension, the relative wetting contact angle, adsorption quantity and Zeta-potential, it shows that this collector can depress the surface tension of mash observably and scatter easily in the mash. Chemical adsorption on the phosphorite ore occurs when pH=10. 5 and the temperature is 13~15 ℃, it is good for the flotation of phosphorite ore.

Key words: middle-low grade; phosphorite ore; flotation collector at low temperature; mechanism research

本文编辑: 龚晓宁