

中低品位胶磷矿新型捕收剂的浮选性能

罗惠华¹, 汤家焰¹, 李成秀², 陈炳炎², 张泽强¹, 池汝安³

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

2. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

3. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:以碘值 135 的棉油脂肪酸作为原料通过合成与复配方法获得一种新型磷矿选矿捕收剂; 首先将脂肪酸与酰胺药剂进行酰胺化, 然后在合成的药剂中复配一定量的烷基酚聚氧乙烯醚表面活性剂. 通过气相色谱分析了该脂肪酸的组成, 以贵州磷矿为对象, 利用常温浮选试验研究了该捕收剂的选矿特性. 试验结果表明, 碘值 135 脂肪酸中油酸、亚油酸含量较高, 在碳链结构中双键、三键数目多. 经过酰胺化和复配 15% 的表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚, 提高了脂肪酸对磷酸盐矿物的浮选效果, 在常温浮选过程中, 降低了捕收剂的用量. 在磨矿细度为-0.074 mm 79.83%, 采用常温正反浮选工艺, 获得了五氧化二磷为 30.12% 精矿, 产率为 71.20%, 回收率为 92.90% 的选矿指标.

关键词:脂肪酸; 酰胺化; 复配; 胶磷矿; 常温浮选

中图分类号:TD923.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.09.008

0 引 言

目前, 中低品位难选胶磷矿的选矿方法以浮选方法为主, 高效能的浮选药剂是实现“贫、细、杂”矿物选择性分选的关键因素. 低毒、低成本的浮选药剂已成为未来浮选药剂发展的一个重要方向. 目前磷矿浮选捕收剂研制的趋势是多官能团化、官能团中心多样化、聚氧乙烯基化、异极性即两性化、弱解离或非离子化以及混合协同化^[1]. 磷矿浮选常采用动植物脂肪酸(皂)类捕收剂, 但该类型捕收剂存在熔点高, 在矿浆中溶解度小、分散性差等缺点. 因此在工业生产过程中往往进行加温浮选^[2], 以提高脂肪酸类捕收剂在矿浆中的分散, 从而利于矿物表面与药剂接触. 浮选加温必然增加选矿厂的能耗, 同时降低了捕收剂的选择性^[3]. 所以, 如何实现磷矿常温浮选一直是选矿界

感兴趣的研究课题. 实现磷矿常温浮选途径很多, 其中最主要的方式是对脂肪酸类捕收剂进行改性, 药剂的改性工作主要分合成和复配两种. 笔者通过脂肪酸原料的选取, 气相色谱分析以及酰胺化和复配技术^[4], 研制出常温下溶解性好、分散性好, 捕收性、选择性强的高效浮选药剂, 用于中低品位胶磷矿的浮选, 获得了较好的选矿效果.

1 试验的矿样与仪器设备

1.1 试验的矿样性质

试验样品来自瓮福白岩矿区, 属于沉积型硅钙质磷块岩. 其中主要矿物为磷灰石、白云石、石英(玉髓)、水云母、少量硫化物, 方解石、褐铁矿、炭质等碎屑矿物. 根据 X 射线荧光光谱, 矿样的主要元素分析见表 1.

表 1 试验矿样元素分析表

Table 1 Element analysis of test sample

组分	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	MgO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F
w/%	22.70	16.54	39.77	5.41	3.95	1.86	5.35	1.68

1.2 试验设备及仪器

磨矿机: XMB-67 型 200×240 棒磨机

分样机: XSHF-2-3 湿式分样机

浮选机: XFD3-63 型单槽浮选机

收稿日期: 2013-07-29

基金项目:中国地质调查局地质大调查项目(1212011120321); 国家 973 预研项目(2011CB4111901); 教育部长江学者与创新团队项目(0974); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2010CDA07)

作者简介:罗惠华(1968-), 男, 湖北武汉人, 教授. 研究方向: 选矿理论、工艺及浮选药剂.

过滤机:XTL2Φ260/Φ200 多用水环式真空过滤机

烘箱:101-4A 型电热鼓风干燥箱

2 浮选药剂的合成与复配

通过脂肪酸原料的选取,气相色谱分析以及不同碘值脂肪酸皂化后的浮选性能研究^[4],根据浮选效果的比较,筛选出高碘值(碘值为 135)的棉油脂肪酸为高效浮选药剂的主要原料,其组成见表 2.

表 2 碘值 135 棉油脂肪酸组分

Table 2 Composition of the iodine value 135 cotton oil fatty acid

组分	C ₆₋₁₂	C ₁₆	C _{18:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}
w/%	0.15	8.45	3.55	27.92	57.32	2.61

在此脂肪酸中油酸、亚油酸含量较高,其碘值高,在碳链结构中双键、三键不饱和和键数目多,作为捕收剂其选择性、分散性比其他脂肪酸要好^[4],但是如果直接皂化后作为捕收剂使用,仍然存在选择性差、分散性差等问题.必须进一步对其改性,在其结构上引入其他极性基团,以提高其选择性,同时添加表面活性剂作为增效剂进一步提高其浮选性能.在脂肪酸分子中引入酰胺基团,即将脂肪酸酰胺化,酰胺键的存在,使脂肪酸在较广的 pH 范围内具有良好的化学稳定性、分散性、以及增溶、增稠、润滑作用^[5-6],同时将酰胺化后的药剂复配一种聚氧乙烯醚类的表面活性剂,聚氧乙烯基团具有一定的亲水性,且亲水极性基团带有一定的负电荷,从而具备配伍性和分散性,从而使脂肪酸类阴离子型捕收剂在水中的分散性提高,更容易与矿物表面发生作用^[7].同时聚氧乙烯基团含有的醚基能与水形成氢键,不但能增加捕收剂在水中的溶解性还能提高其对矿物的选择性.

3 试验结果与分析

3.1 浮选条件试验

胶磷矿正浮选是在碱性矿浆介质中,在各种药剂的综合作用下,通过抑制脉石矿物、浮选磷酸盐矿物,从而达到矿物分离的过程.矿物的单体解离是实现目的矿物和脉石矿物有效分离的基本条件,如果磨矿细度较粗,将导致矿石解离不够充分,而无法进行有效分选;磨矿细度过细,则导致泥化程度严重,增加了分选的难度.药剂也是影响浮选效果好坏的关键因素.以一种阴离子型脂肪酸(皂)类为捕收剂其用量为 2.0 kg/t,采用一次一因素的试验方法研究了磨矿细度,碳酸钠、水玻

璃对浮选的影响,试验的流程图如图 1 所示,最终确定磨矿细度-0.074 mm 79.83%、碳酸钠用量为 5.0 kg/t、水玻璃用量为 2.0 kg/t 的药剂制度.

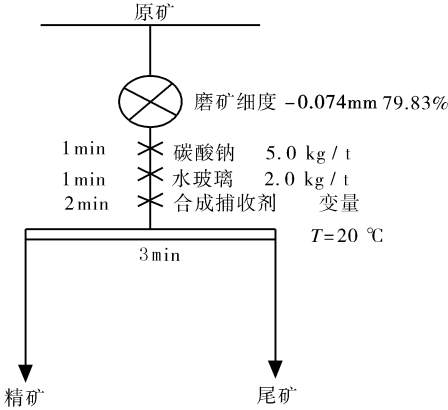


图 1 浮选试验原则流程图

Fig. 1 The flow chart of flotation test

3.2 合成药剂浮选性能试验

以碘值 135 的棉油脂肪酸作为原料^[4],控制反应温度和时间,合成酰胺化脂肪酸(皂)捕收剂,命名为 H-02.在磨矿细度-0.074 mm 79.83%,浮选温度为 20 °C,浮选所用的药剂为碳酸钠、水玻璃,其用量分别为 5.0 kg/t、2.0 kg/t、充气量 120 L/h 的条件下,分别研究碘值 135 的棉油脂肪酸与合成捕收剂 H-02 的浮选性能,试验流程如图 1,试验结果如图 2.

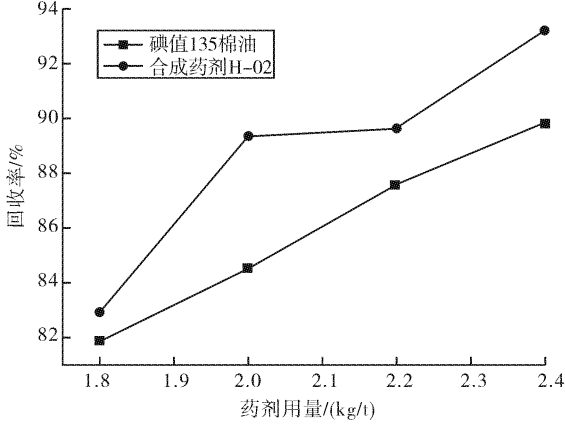


图 2 浮选药剂用量试验结果

Fig. 2 The test results of reagent dosage of flotation

从试验结果来看,合成药剂的浮选回收率明显高于未酰胺化的脂肪酸(皂)捕收剂的回收率,随着 H-02 捕收剂用量的增加,回收率随之增加,当合成药剂的用量为 1.8 kg/t 时回收率仅为 82.92%,只有用量增加到 2.4 kg/t 时,回收率才达到 93.21%,而且尾矿品位最低也有 14.76%,损失率较高.所以为了进一步提高回收率,降低尾矿品位,在合成的浮选药剂中复配一定量聚氧乙烯醚类 OP-10 表面活性剂,进一步改善捕收剂的浮

选性能。

3.3 复配药剂浮选性能试验

在磨矿细度为-0.074 mm 79.83%的条件下,碳酸钠,水玻璃用量分别为 5.0 kg/t,2.0 kg/t,低充气量 60 L/h,研究了表面活性剂 OP-10 对合成药剂浮选性能的影响,由于表面活性剂 OP-10 具有较强的表面活性,因此采用较低的充气量,充气量为 60 L/h. 复配后捕收剂用量为 2.0 kg/t. 试验结果如图 3. 通过上述试验,可以看出随着复配比例提高,回收率提高,在比例为 100 :15(质量比,下同)时,回收率可以达到 94. 04%,尾矿品位为 10. 83%. 因此选择复配比为 100 :15,命名为 EM-03. 研究了 EM-03 用量对浮选指标的影响,试验药剂制度及试验流程见图 1,试验结果见图 4.

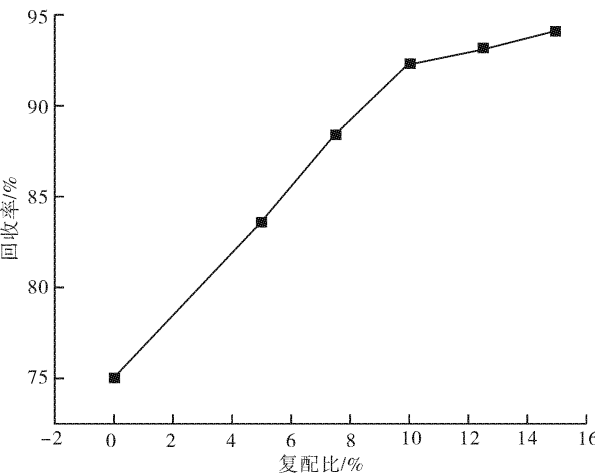


图 3 OP-10 与 H-02 不同复配比试验结果

Fig. 3 The test results of OP-10 and H-02 different compound ratio

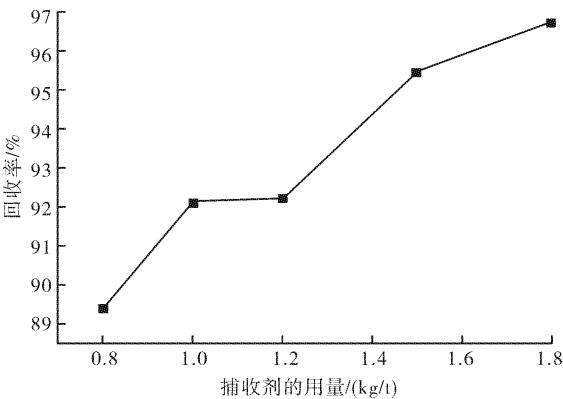


图 4 捕收剂试验用量结果

Fig. 4 The test results of collector dosage

试验结果可知:随着 EM-03 用量的增加,精矿回收率呈上升的趋势,高用量的捕收剂使精矿品位降低,在捕收剂用量为 1.5 kg/t 时,正浮选的尾矿品位小于 10%,且选矿效率最高,EM-03 用量为 1.5 kg/t,回收率达到 95%以上.

3.4 捕收剂 EM-03 正反浮选流程试验

通过一次一因素的开路流程试验,确定正浮选采用一次粗选工艺流程,捕收剂 EM-03 为分段加药,第一次添加 1.0 kg/t,第二次添加 0.5 kg/t,浮选温度为 20 ℃,反浮选为一次粗选一次扫选,粗选硫酸用量为 7.0 kg/t,抑制剂 ST-4 为 0.5 kg/t,不添加捕收剂,扫选硫酸用量为 1.0 kg/t,进行闭路试验,试验流程图如图 5,试验的结果见图 6.

在磨矿细度为-0.074 mm 79.83%,采用正反浮选工艺,正浮选一粗联合反浮选一粗一扫中矿顺序返回,正浮选碳酸钠用量为 5.0 kg/t,水玻璃用量为 2.0 kg/t,EM-03 用量为 1.5 kg/t,反浮选粗选添加硫酸 7.0 kg/t,抑制剂 ST-4 用量 0.5 kg/t,扫选硫酸用量为 1.0 kg/t. 可以得到含 P₂O₅ 30. 12%精矿,产率为 71. 20%,P₂O₅ 回收率为92. 90%.

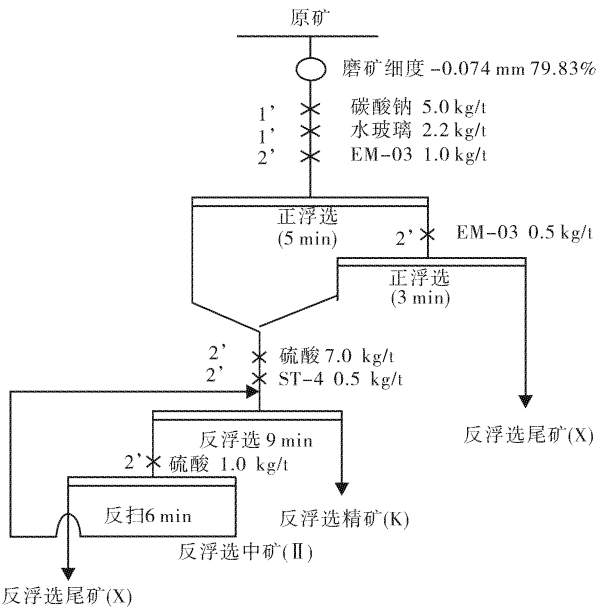


图 5 浮选闭路试验流程图

Fig. 5 The flow chart of closed-circuit flotation

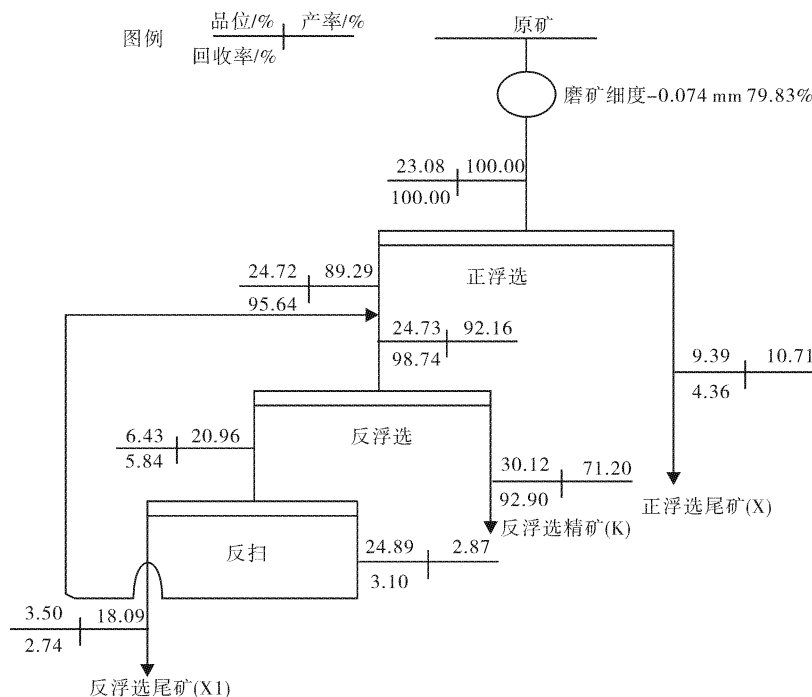


图 6 数质量流程图

Fig. 6 Quantity-quality flow-sheet

4 结 语

a. 碘值 135 的脂肪酸中油酸、亚油酸含量较高,其碘值高,在碳链结构中双键、三键数目多,导致其在磷矿浮选过程中的选择性、分散性较好。

b. 碘值 135 的脂肪酸经过酰胺化和复配 15% 的表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚时,提高脂肪酸对磷酸盐矿物的浮选性能,在常温下,保证较好选矿指标的同时,降低了捕收剂的用量。

c. 在磨矿细度为- 0.074 mm 79.83%,采用正反浮选工艺,正浮选—粗联合反浮选—粗—一扫中矿顺序返回,正浮选碳酸钠用量为 5.0 kg/t,水玻璃用量为 2.0 kg/t,EM-03 用量为 1.5 kg/t,反浮选粗选添加硫酸 7.0 kg/t,抑制剂 ST-4 用量 0.5 kg/t,扫选硫酸用量为 1.0 kg/t. 可以得到含 P_2O_5 30.12% 精矿,产率为 71.20%, P_2O_5 回收率为 92.90%。

致谢:

本论文的研究工作获得了中国地质调查局、国家自然科学基金委员会、湖北省自然科学基金的资助,在本课题组成员的共同努力下完成的。衷心感谢武汉工程大学和中国地质科学院矿产综合利用研究所的该项目组全体成员,感谢中国地质科学院矿产综合利用研究所以及武汉工程大学环境与城市建设学院的支持。

参考文献:

- [1] 朱建光. 1999 年浮选药剂的进展[J]. 国外金属矿选矿, 2000(3): 4-5.
ZHU Jianguang. The Development of Flotation Reagents in 1999[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(3): 4-5. (in Chinese)
- [2] 李冬莲, 卢寿慈, 谢恒星. 磷灰石常温浮选溶液化学的研究[J]. 矿冶工程, 1999, 19(1): 35-37.
LI Donglian, LU Shouci, XIE Hengxing. Solution Chemistry in Flotation of Apatite at Normal Temperatures [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(1): 35-37. (in Chinese)
- [3] 李干佐, 李方, 汪汉卿, 等. 表面活性剂的应用[J]. 高等学校化学学报, 1996, 17: 1446.
LI Ganzuo, LI Fang, WANG Hanqing, et al. The Application of Surfactants[J]. Chemical Research In Chinese Universities, 1996, 17: 1446. (in Chinese)
- [4] 罗惠华, 汤家焰, 李成秀, 等. 胶磷矿选矿中不同植物脂肪酸的常温浮选性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(1): 17-20.
LUO Huihua, TANG Jiayan, LI Chengxiu, et al. Flotation Performance of Plant Fatty Acid on Collophanite at Normal Temperature[J]. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 2013, 35(1): 17-20. (in Chinese)
- [5] 袁鹤吟. 脂肪酸烷基醇酰胺的性能与应用[J]. 日用化学工业, 1989 (1): 21-25.
YUAN Heyin. The performance and application of

- fatty acid alkylolamide [J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 1989 (1): 21-25. (in Chinese)
- [6] 袁鹤吟. 脂肪酸烷基醇酰胺的性能与应用(续)[J]. 日用化学工业, 1989(2):26-28.
YUAN Heyin. The performance and application of fatty acid alkylolamide (continued) [J]. China Surfactant Detergent and Cosmetics, 1989(2):26-28. (in Chinese)
- [7] 罗惠华,汤家焰,李成秀,等. 不同表面活性剂对改性脂肪酸捕收剂的增效作用[J]. 武汉工程大学学报, 2013,35(3):30-33 .
LUO Huihua, TANG Jiayan, LI Chengxiu, et al. Synergistic effect of surfactants on modified fatty acid collector[J]. Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology, 2013, 35 (3): 30-33. (in Chinese)

Flotation performance of new collector on low and medium grade collophanite

LUO Hui-hua¹, TANG Jia-yan¹, LI Cheng-xiu², CHEN Bing-yan², ZHANG Ze-qiang¹, CHI Ru-an³

(1. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Chengdu 610041 China;

3. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: A new collector was prepared through simple amidation using a surfactant OP-10 compound with fatty acids whose iodine value is 135 as raw material. To examine flotation performance of the new collector, fatty acid composition was analyzed by gas chromatography and flotation tests with phosphate rock in Wengfu Guizhou in normal temperature were conducted. The test results show that the fatty acids whose iodine value is 135 contain more oleic acid and linolei, selectivity of the fatty acids on phosphate minerals is raised through simple amidation and compounding with a surfactant OP-10 dosage of synthetic medicament quality of 15%, the dosage of the collector is reduced greatly in the process of phosphate rock flotation in normal temperature. Beneficiation indexes that the phosphorus concentrate grade is 30.12%, the yield is 71.20 % and the recovery rate is 92.90% are obtained with flotation and reverse flotation in the grinding fineness -0.074 mm 79.83%.

Key words: fatty acids; amidation; compound; collophanite; normal temperature flotation

本文编辑: 龚晓宁