

文章编号:1674-2869(2014)05-0020-05

# 胶磷矿浮选中碱性联合调整剂

罗惠华<sup>1</sup>, 饶欢欢<sup>1</sup>, 杨 婕<sup>1</sup>, 李成秀<sup>2</sup>, 陈炳炎<sup>2</sup>, 张泽强<sup>1</sup>, 池汝安<sup>3</sup>

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 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:** 为了降低胶磷矿正浮选 pH 值调整剂碳酸钠的用量, 同时又能有效调整矿浆的性质, 改善浮选性能, 以某磷矿为试验样品进行了氢氧化钠或氧化钙联合碳酸钠调整矿浆性质的浮选试验. 结果表明, 氢氧化钠与氧化钙单独作为调整剂时的浮选效果较差, 配合碳酸钠作为调整剂, 可以改善浮选效果; 当使用氢氧化钠与碳酸钠比例 1:3 用量 4.0 kg/t 作为 pH 调整剂时的选矿指标精矿品位 18.58%、回收率 91.64%、选矿效率 18.18% 优于单独使用碳酸钠 6~7.0 kg/t 时选矿指标, 前者的药剂用量低, 因此选矿过程中的药剂成本会有所降低. 在工业生产中, 可以使用碳酸钠配合氢氧化钠作为矿浆 pH 调整剂.

**关键词:** pH 调整剂; 氢氧化钠; 氧化钙; 碳酸钠; 胶磷矿; 正浮选

**中图分类号:** TD923.1

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.005

## 0 引 言

对于磷矿浮选, 最关键的问题是浮选药剂<sup>[1]</sup>. 磷矿浮选药剂按其用途可分为: 捕收剂、起泡剂、调整剂(包括抑制剂、活化剂、介质调整剂、分散与絮凝剂). 国内外有很多关于磷矿浮选捕收剂和抑制剂的研究, 而对磷矿 pH 调整剂的研究报道不多. pH 值影响矿物表面的界电性质, 因而有效地影响捕收剂在矿物表面的选择性吸附, 同时也影响各种浮选药剂在矿浆中的水解进而影响浓度或活度. 在碱性矿浆中脂肪酸类捕收剂才能解离出较多的脂肪酸阴离子, 有利于浮选. 矿浆中的 OH<sup>-</sup> 与捕收剂阴离子在一定条件下均可在矿物表面发生竞争吸附, 由于 OH<sup>-</sup> 离子是一种水化作用较强的离子, 当 pH 值过高时, 在矿物表面吸附

OH<sup>-</sup> 离子占优势, 这时 OH<sup>-</sup> 离子会造成强烈的亲水效应, 使有些矿物的可浮性变差<sup>[2-5]</sup>. 磷矿正浮选工艺需在碱性条件下进行, 一般使用 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为碱性调整剂, 但用量较大, 多达 5~8 kg/t, 选矿成本较高<sup>[6]</sup>. 为了降低 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的用量, 并有效调整矿浆的 pH 值, 笔者将 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 联合 CaO 或 NaOH 作为碱性调整剂进行试验和探索.

## 1 试验矿样、药剂

### 1.1 矿石性质

试验所用矿样主要有用矿物为胶磷矿, 其次为细晶磷灰石, 脉石矿物为白云石、玉髓、石英及少量方解石、褐铁矿、黄铁矿、粘土等.

化学多元素分析结果表明该矿样中含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 15.09%. 矿石 X 射线荧光光谱分析结果见表 1.

表 1 矿石主要化学成分 X 射线荧光光谱分析

Table 1 Result of X-ray spectrum analysis of main ore chemical composition

成分	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	A. I	灼失量
w/%	14.88	6.21	29.34	1.24	0.31	30.26	30.86	15.31

收稿日期: 2014-02-25

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(12120111308750); 国家 973 预研项目(2011CB4111901); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2010CDA07); 十二五科技支撑项目(2013BAB07B01)

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.

## 1.2 试验药剂及仪器

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ :工业级,配成10%水溶液; $\text{NaOH}$ :分析纯,配成10%水溶液; $\text{CaO}$ :分析纯,每次称取所需剂量,配成乳悬浮液;水玻璃:工业级,配成5%水溶液;抑制剂CM-1:工业级,配成1%水溶液;捕收剂TSM:脂肪酸类捕收剂,配成2%水溶液;XMB-67型200×240棒磨机;XSHF-2-3型湿式分样机;XFD-0.75型单槽浮选机;RK/ZL $\phi$ 260/ $\phi$ 200多功能真空过滤机;101-4A型电热鼓风干燥箱;MP502B型电子天平。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 磨矿细度及药剂制度试验

浮选前的磨矿作业,目的是使矿石中的有用矿物得到单体解离,并将矿石磨到适于浮选的粒度。磨矿细度的最佳值主要取决于矿石性质。以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为调整剂采用一次一因素法研究了磨矿细度、水玻璃、抑制剂CM-1及捕收剂TSM的用量对浮选结果的影响,试验流程如图1。确定磨矿细度为-0.074 mm 93.38%、水玻璃用量为3.0 kg/t、抑制剂CM-1用量为0.6 kg/t、捕收剂

TSM用量0.6 kg/t,浮选温度为45℃,浮选机转速 $r=1\,900\text{ r/min}$ ,充气量 $Q=100\text{ L/h}$ 。

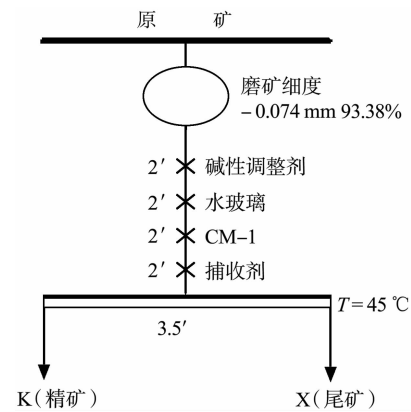


图1 浮选试验流程图

Fig.1 Flotation test flow chart

### 2.2 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为 pH 调整剂试验

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 对矿浆有缓冲作用,其水溶液显弱碱性,可调节矿浆pH值为8~10。本试验在磨矿细度-0.074 mm 含量93.38%,水玻璃3.0 kg/t,CM-1用量0.6 kg/t,捕收剂TSM 0.6 kg/t的条件下进行了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为pH调整剂的浮选用量试验,试验结果见表2。

表2  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量试验结果  
Table 2 Results of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dosage tests

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量 /(kg/t)	精矿/%			尾矿品位 /%	选矿效率 /%	pH 值
	产率	品位	回收率			
4.0	75.33	17.86	89.85	6.16	14.52	10.01
5.0	74.98	18.11	91.32	5.14	16.34	10.25
6.0	74.07	18.34	91.76	4.69	17.69	10.30
7.0	76.42	18.09	92.01	5.10	15.59	10.38

从表2可以看出,在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量4~6 kg/t内随用量增加精矿品位升高、回收率增加,尾矿品位降低,选矿效率提高,在用量达到7 kg/t时,回收率略有提高,精矿品位和选矿效率下降,尾矿品位升高。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 电离产生的 $\text{CO}_3^{2-}$ 可以沉淀消除矿浆中的 $\text{CaO}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等难离子的有害影响, $\text{CO}_3^{2-}$ 离子水解产生的 $\text{HCO}_3^-$ 吸附在矿物表面可以提高其疏水性<sup>[4]</sup>。

### 2.3 $\text{CaO}$ 用量试验

$\text{CaO}$ 具有强烈的吸水性,加入矿浆后与水作用生成 $\text{Ca(OH)}_2$ ,可以使矿浆pH值提高到11以上。一般来说,在使用脂肪酸类捕收剂时,不宜使用 $\text{CaO}$ 调节pH值,因为这时会生成溶度积很低的脂肪酸钙,消耗掉大量的脂肪酸,并且会使浮选过程的选择性变坏。但 $\text{CaO}$ 是最廉价的碱,且调

节pH的能力较强,进行了使用 $\text{CaO}$ 调节矿浆pH的试验, $\text{CaO}$ 以悬浮液添加。试验结果见表3。

从表3可以看出,以 $\text{CaO}$ 作为pH调整剂时,精矿的上浮量较小,产率没有超过30%,精矿的品位为12%~14%,比原矿的品位较低,说明大部分的胶磷矿没有被浮选,回收率最高也只有24.14%,尾矿品位与原矿的品位接近,说明采用 $\text{CaO}$ 作为pH调整剂浮选效果不好,比采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为pH调整剂时其选别效果较差,因此 $\text{CaO}$ 不能单独作为磷矿正浮选的pH调整剂,主要是 $\text{Ca}^{2+}$ 影响磷矿的浮选。在矿浆中添加了 $\text{CaO}$ 之后,水解产生大量的 $\text{Ca}^{2+}$ ,可以与捕收剂作用生成脂肪酸钙沉淀,使得捕收剂的有效浓度下降,精矿的回收率降低。因此,为了提高回收率,必须增大捕收剂的用量。

表 3 CaO 用量试验结果  
Table 3 Results of CaO dosage tests

CaO 用量 /(kg/t)	精矿 / %			尾矿品位 / %	选矿效率 / %	pH 值
	产率	品位	回收率			
0.05	22.53	13.28	19.79	15.66	-2.75	9.02
0.10	24.20	13.40	21.43	15.67	-2.77	9.27
0.15	26.99	13.52	24.14	15.71	-2.85	9.42
0.20	22.13	12.49	18.25	15.67	-3.88	9.62

2.4 NaOH 用量试验

NaOH 具有比 NaCO<sub>3</sub> 更强的碱性,使用 NaOH 调浆可以达到较高的 pH 值. 与上述相同条件下,研究了正浮选 pH 调整剂 NaOH 对浮选的影响,试验中不添加碳酸钠,试验结果见表 4.

表 4 NaOH 用量试验结果  
Table 4 Results of NaOH dosage tests

NaOH 用量 /(kg/t)	精矿 / %			尾矿品位 / %	选矿效率 / %	pH 值
	产率	品位	回收率			
1.0	37.67	19.49	48.07	12.73	10.40	11.39
2.0	64.04	16.13	67.65	13.75	3.61	12.06
3.0	73.26	15.78	75.70	13.87	2.44	12.37
4.0	73.10	15.55	74.46	14.50	1.36	12.60
5.0	74.67	15.40	75.31	14.90	0.64	12.69
6.0	71.28	15.49	72.30	14.72	1.02	12.80

从表 4 可以看出,以 NaOH 作为 pH 调整剂时,在低用量时精矿品位较高,但产率和回收率较低,尾矿品位 12.73%,说明胶磷矿未被完全浮选. 增加 NaOH 的用量,pH 达到 12 以上,精矿产率和回收率均得到提高,但精矿品位下降约 4%,NaOH 的用量达到 3.0 kg/t 后,各用量条件下的精矿产率和回收率基本接近,均为 70%~75%,但精矿质量较差,精矿品位在 15.5%左右与原矿品位接近,没有选别效果,且选矿效率也很低,说明当 pH 达到 12 以上,矿浆中的部分 Ca<sup>2+</sup>生成 Ca(OH)<sub>2</sub> 沉淀被消除,捕收剂被 Ca<sup>2+</sup>反应生成脂肪酸钙沉淀的量减少,胶磷矿上浮量增加,另外,

OH<sup>-</sup>离子含量增加影响了精矿质量,OH<sup>-</sup>离子与捕收剂阴离子在矿物表面发生竞争吸附,当 OH<sup>-</sup>离子浓度增加,矿物表面吸附大量 OH<sup>-</sup>离子而造成较强烈的亲水效应,使胶磷矿可浮性变差,浮选效果恶化.

2.5 CaO 联合 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为 pH 调整剂试验

由于在矿浆中添加了 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 生成碳酸钙沉淀消除 Ca<sup>2+</sup>的影响,本次试验捕收剂 TSM 的用量为 0.9 kg/t,其他条件同上,在 CaO 用量 0.15 kg/t 下,研究在矿浆中添加不同用量的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对浮选试验的影响,试验结果见表 5.

表 5 CaO 用量 0.15 kg/t 时的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量试验结果  
Table 5 Results of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dosage tests with CaO 0.15 kg/t

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 用量 /(kg/t)	精矿 / %			尾矿品位 / %	选矿效率 / %	pH 值
	产率	品位	回收率			
0.0	38.69	14.26	37.02	15.31	-1.67	9.43
1.0	75.44	16.85	85.24	8.94	9.80	9.53
3.0	85.87	16.46	94.77	5.50	8.90	10.12

从表5可以看出,在CaO用量0.15 kg/t的条件下,不添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 时矿浆的pH值为9.43,回收率仅为37.02%,尾矿的品位较高为15.31%,而添加了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3.0 kg/t时,矿浆的pH值达到了10.12,回收率也升至94.77%,提高了57.75%,尾矿的品位降到了5.50%。说明添加了 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 之后,有效地提高了选矿效果,降低了捕收剂的用量,同时矿浆的pH值也提高,有利于矿物的分选。在矿浆中添加7.0 kg/t  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,不添加CaO时,矿浆的pH值(10.38)与添加了3.0 kg/t  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和0.15 kg/t CaO的pH值(10.12)相当,但回收率低了2.76%,精矿的品位提高了1.63%,

选矿效率高于添加了3.0 kg/t  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和0.15 kg/t CaO的选矿效率6.69%,说明单独采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为调整剂时,能提高分选效率,而采用CaO与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 联合作为调整剂提高了回收率,但是使得捕收剂的选择性降低,因此,采用CaO与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 联合作为调整剂时,需采用选择性较好的捕收剂。

#### 2.4 NaOH 联合 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为 pH 调整剂试验

本次试验在与上述相同条件下,研究了NaOH用量1.0 kg/t时配合使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为pH调整剂的调浆效果及此时 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量对浮选效果的影响,试验结果见表6。

表6 NaOH 用量 1.0 kg/t 时  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  用量试验结果

Table 6 Results of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dosage tests with NaOH 1.0 kg/t

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 用量 /(kg/t)	精矿/%			尾矿品位 /%	选矿效率 /%	pH 值
	产率	品位	回收率			
1.0	59.08	19.23	74.49	9.50	15.41	11.33
2.0	63.68	18.97	79.21	8.73	15.53	11.34
3.0	73.43	18.58	91.64	4.72	18.18	11.47

从表6可以看出,在NaOH用量1.0 kg/t同时添加 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为pH调整剂时比单纯使用NaOH时的选别效果有较大改善。在NaOH用量1.0 kg/t的条件下, $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 用量3.0 kg/t时的精矿产率73.43%和回收率91.64%较好,精矿品位18.58%和选矿效率18.18%也相对较高。

### 3 结 语

a. 在浮选中,碳酸钠、氢氧化钠、氧化钙常常作为碱性矿浆调整剂,由于NaOH的价格较高,CaO或NaOH单独作为磷矿正浮选pH调整剂时的浮选效果较差,因此不常采用此两种药剂。经常采用碳酸钠,但是使用碳酸钠的用量较大,碳酸钠的用量一般在6—8kg/t原矿,致使选矿成本较高,而且在实践生产中,碳酸钠用量大,浮选泡沫黏度大。

b. 单独采用CaO作为磷矿正浮选调整剂,需要较高的捕收剂用量,且降低选矿的分选性。单独采用CaO 0.15 kg/t时矿浆的pH值为9.43,而联合添加3.0 kg/t  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 后矿浆的pH值为10.12,联合调整剂能有效调整矿浆的pH值,减少 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 的用量,比单独以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为调整剂时,提高了选矿的回收率,但是浮选的选择性下降。故采用CaO联合 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为调整剂时,需采用选择性较好的捕收剂,工业生产中一般不宜采用CaO联合 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 作为调整剂。

c. 在使用NaOH与 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 比例为1:3,总用量4.0 kg/t作为pH调整剂时的选矿指标精矿品位18.58%、回收率91.64%、选矿效率18.18%优于单独使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  6~7.0 kg/t时的选矿指标,前者的药剂用量低,因此选矿过程中的药剂成本会有所降低。在工业生产中,可以使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 配合NaOH作为矿浆pH调整剂,以降低碳酸钠的用量,调整浮选泡沫黏度。

### 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、科技部、湖北省自然科学基金的资助,在此表示感谢。同时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资源与土木工程学院的支持。

### 参考文献:

- [1] 周杰强,陈建华,穆泉,等. 磷矿浮选药剂的进展(上)[J]. 矿产保护与利用,2008(2):47-51.  
ZHOU Jie-qiang, CHEN Jian-hua, MU Xiao, et al. Progress of flotation reagents for phosphorus ores [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2008(2):47-51. (in Chinese)

- [2] 张国范, 汤佩徽, 朱阳戈, 等. 在  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  体系中磷灰石与石英浮选分离的溶液化学研究[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(6): 1-4.  
ZHANG Guo-fan, TANG Pei-hui, ZHU Yang-ge, et al. Solution chemistry study of flotation separation of apatite and quartz in  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  system[J]. Industrial Minerals and Processing, 2011, 40(6): 1-4. (in Chinese)
- [3] 谢恒星. 无机调整剂碳酸钠和水玻璃对磷灰石分选特性的影响研究[J]. 中国矿业, 1998, 7(2): 56-59.  
XIE Heng-xing. Effects of Inorganic Regulators Sodium carbonate and waterglass on the separation performance of apatite [J]. China Mining Magazine, 1998, 7(2): 56-59. (in Chinese)
- [4] 杨稳权, 罗廉明, 张路莉, 等. 碳酸钠在云南胶磷矿正浮选中的作用效果探索[J]. 化工矿物与加工, 2008, 37(8): 1-3.  
YANG Wen-quan, LU Lian-ming, ZHANG Lu-li, et al. Probe into effect of sodium carbonate in the direct flotation of phosphate rock from Yunnan Phosphate Mine[J]. Industrial Minerals and Processing, 2008, 37(8): 1-3. (in Chinese)
- [5] 郭芳, 李军, 李维, 等. 硅钙质中低品位磷矿的物化性质及选矿分离研究[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2010, 42(4): 170-175.  
GUO Fang, LI Jun, LI Wei, et al. Physicochemical characteristics and mineral separation of a phosphate rock with siliceous and carbonates gangues[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2010, 42(4): 170-175. (in Chinese)
- [6] 罗廉明, 华萍. 抗硬水性捕收剂的合成及浮选性能研究[J]. 湖北化工, 1999(4): 9-11.  
LUO Lian-ming, HUA Ping. Study on phosphate ore flotation by an anti-hard-water collector [J]. Hubei Chemical, 1999(4): 9-11. (in Chinese)

## Alkalescent mixed-regulators in collophanite beneficiation

LUO Hui-hua<sup>1</sup>, RAO Huan-huan<sup>1</sup>, YANG Jie<sup>1</sup>, LI Cheng-xiu<sup>2</sup>, CHEN Bing-yan<sup>2</sup>, ZHANG Ze-qiang<sup>1</sup>, CHI Ru-an<sup>3</sup>

1. School of Resource 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:** To decrease the dosage of sodium carbonate and improve the flotation index, the direct- flotation tests were carried out to study the adjustment performance of sodium hydroxide or calcium oxide combined with sodium carbonate as pH regulators on collophanite ores flotation process. The test results show that the flotation index is poor when using sodium hydroxide or calcium oxide alone as pH regulator, but it can be improved when combines with sodium carbonate. The regime of using sodium hydroxide combined with sodium carbonate in proportion of one to three 4.0 kg/t as pH regulators can achieve flotation indexes of 18.58% concentrate, 91.64% recovery, 18.18% efficiency of concentration which are better than those using sodium carbonate 6—7.0 kg/t, but the former can cut down the reagent cost due to a lower dosage. Thus, sodium hydroxide combined with sodium carbonate can be used as pH regulators in the practice.

**Key words:** pH regulator; sodium hydroxide; sodium carbonate; collophanite; direct-flotation

本文编辑: 龚晓宁