

文章编号:1674-2869(2015)04-0006-06

宜昌磷钾矿的浮选工艺

李博群¹,王存文^{1*},刘艺玮¹,吕仁亮²,马家玉²,罗惠华³

1.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;2.绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074;3.武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

摘要:根据宜昌磷钾矿的矿物特性,以 TSM-46、十二胺为捕收剂,碳酸钠、硫酸作为 pH 调整剂,水玻璃作为抑制剂与分散剂,对宜昌磷钾矿进行了一次粗选一次扫选的小试实验,并对富钾尾矿进行了浮选,获得了适宜的粗选工艺参数.实验证明,在磨矿细度-0.074 mm 质量分数 92.5%、浮选温度 50 ℃、碳酸钠用量 8.5 kg/t、水玻璃用量 4 kg/t、粗选捕收剂 TSM-46 用量粗选 2 kg/t、扫选 0.8 kg/t 的条件下,磷精矿品位为 15.17%,回收率达 74.47%;在十二胺用量 0.2 kg/t、矿浆 pH 1.8 的条件下,钾精矿品位为 11.05%,回收率达 45.09%.

关键词:磷钾矿;浮选;捕收剂

中图分类号:TB35

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.04.001

0 引言

氮磷钾作为“肥料三要素”是保证植物正常生长发育所必须的三种营养元素^[1].我国缺磷少钾的现象较为严重^[2].

我国水溶性钾资源严重贫乏且分布不均匀,非水溶性或水难溶性的钾矿资源非常丰富;磷资源较丰富,但平均品位低,共生矿物多.随着我国化肥工业的发展,低品位磷矿及难溶性钾矿的开发利用势在必行.上世纪七十年代普查发现寒武系底部的磷矿普遍含钾,组成磷钾共生的一种新型矿床^[3].但这种矿石中磷矿品位低,杂质含量高,钾盐为难溶性的钾长石,提取难度大、成本高.若能利用磷钾伴生矿为代表的非水溶性钾资源制取磷钾肥,对保障我国农业和国民经济可持续发展具有重要的战略意义,该问题的解决与应用具有巨大的潜在经济价值.

近年来,湖北宜昌地区发现大量磷钾伴生矿,该矿主要由钾长石、石英、胶磷矿、黄铁矿和云母

等组成^[4].本研究以宜昌中间坪磷钾伴生矿为对象,研究了最佳磨矿细度、抑制剂、调整剂、捕收剂用量以及温度控制参数对选矿过程的影响,以期使磷、钾得到有效分离且精矿品位大幅提升,从而实现磷、钾资源的综合利用.

1 实验部分

1.1 主要仪器设备和试剂

主要实验设备:XMB-67 棒磨机;XFD3-63 单槽浮选机;XSHF-2-3 湿式分样机.

主要实验试剂:碳酸钠(工业纯);硫酸(化学纯);水玻璃(分析纯);浮选捕收剂自制 TSM-46;十二胺(分析纯).

1.2 矿石组成与性质

矿石采自湖北宜昌中间坪矿区,该矿石属于硅质磷钾伴生矿,主要矿物为钾长石、胶磷矿、石英,除了主要矿石以外还有少量的白云母、斜长石、磷灰石等矿物.矿石元素分析见表 1.

表 1 原矿化学元素分析
Table 1 Chemical composition of raw ore

成分	P ₂ O ₅	K ₂ O	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
质量分数/%	4.7	8.95	53.34	7.75	12.67	3.73
成分	MgO	TiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	MnO	烧失量
质量分数/%	1.11	0.9	0.7	0.33	0.03	4.92

收稿日期:2015-04-01

基金项目:国家自然科学基金(51274153);湖北省自然科学基金重点项目(2011CDA120);湖北省中低品位磷矿资源开发利用协同创新中心开放基金(P201105)

作者简介:李博群(1990-),男,江西九江人,硕士研究生.研究方向:能源与资源利用.* 通信联系人

1.3 方法

本矿石主要由硅酸盐、磷酸盐等矿物组成,由于磷酸盐、硅酸盐可浮性差异较大,所以通过正浮选优先浮选胶磷矿,长石、石英等硅酸盐矿物留于槽内.采用开路一粗一扫流程进行磷矿富集,然后对尾矿进行浮选富集钾长石.实验所用碳酸钠质量分数为 10%,硅酸钠质量分数为 5%,捕收剂 TSM-46、十二胺的质量分数为 2%,浮选在 500 mL 浮选槽中进行,叶轮转速 2 100 r/min.具体实验流程见图 1.

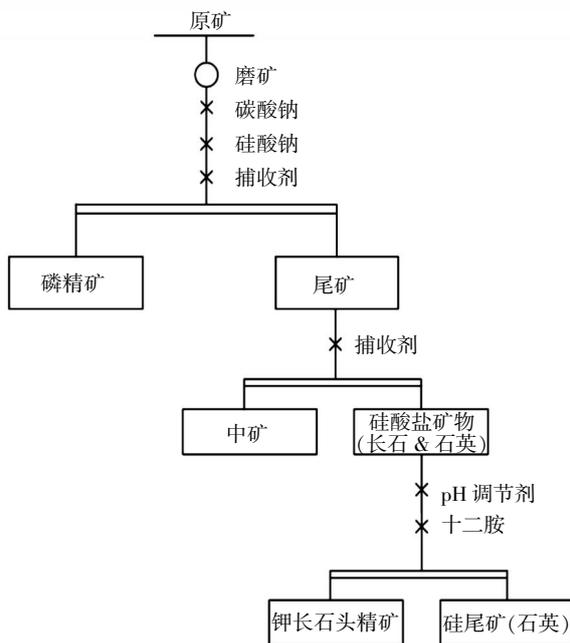


图 1 浮选流程图

Fig.1 Flow chart of flotation

2 结果与讨论

2.1 磷矿浮选中各种因素的影响

在粗选步骤中,主要考察磨矿细度、碳酸钠用量、水玻璃用量、捕收剂 TSM-46 用量和温度对浮选的影响.

2.1.1 磨矿时间的影响 在选矿工艺中,只有将目标矿物与脉石矿物分离之后才能对其进行有效选别,因此将矿物粉碎至合适的粒度是进行浮选的基本条件^[5].选矿要求矿石中有益矿物与脉石矿物达到完全单体解离,矿石粉碎过大或过小都会影响浮选效果,因此确定适合的磨矿时间对浮选具有重要意义.本实验碳酸钠用量为 5 kg/t,水玻璃用量为 2 kg/t,捕收剂 TSM-46 用量为 1.5 kg/t,浮选时间 5 min 条件下,确定最佳磨矿细度.实验结果见图 2.随着磨矿时间的增加,矿石粒度减小,精矿的品位先增大后减小,但回收率一直在上升.磨矿时间过短,矿物粒度较大,矿物解离不够充分,许

多颗粒较大的含磷矿石无法浮出,磷精矿的品位及回收率均较低.随着磨矿时间的增加,矿物粒度变小.与钾长石等矿物相比,胶磷矿较易磨碎,会优先解离而被浮出.磨矿时间为 14 min 时,精矿品位达到最大值.磨矿时间继续增加,矿石粒度越来越小,磷回收率增加,但其它矿石也会随磷矿石浮出,从而导致磷精矿品位降低.

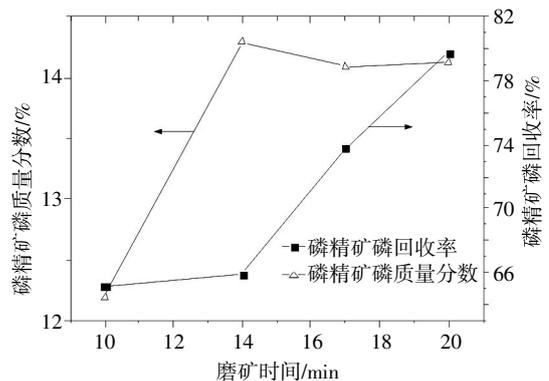


图 2 磨矿时间对浮选效果的影响

Fig. 2 Impact of grinding time on rougher flotation

磨矿时间延长,能耗大幅度增加;且矿石粒度减小,矿粒的比表面积增大,从而使得矿物表面活性增大,吸附浮选药剂的能力增强,药剂消耗大.综合考虑回收率、磷精矿品位、能耗及浮选药剂等因素,本研究选择磨矿时间为 20 min.

2.1.2 碳酸钠用量的影响 使用碳酸钠溶液调节矿浆 pH,同时也能沉淀矿浆中的钙镁离子,抑制其对浮选造成的有害影响,减少捕收剂的用量^[6].本研究在磨矿细度-0.074 mm 质量分数 92.5%,矿浆浓度 33%左右,水玻璃用量 2 kg/t,捕收剂用量 2 kg/t,浮选温度 20 °C 的条件下,考察碳酸钠用量对浮选效果的影响,结果如图 3 所示.碳酸钠用量由 2 kg/t 升高至 7 kg/t,精矿回收率提高,这可能是由于在中性条件下脂肪酸捕收剂对磷酸盐矿物与碳酸盐矿物的浮选效果相差不大,在较高 pH 值(10~11)时磷酸盐的可浮性大于碳酸盐.综合精矿品位及回收率考虑,碳酸钠最佳用量确定为 8.5 kg/t.

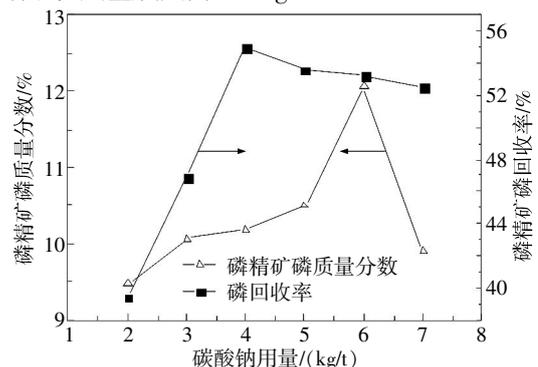


图 3 碳酸钠用量对浮选的影响

Fig.3 Effect of sodium carbonate dosage on rougher flotation

2.1.3 水玻璃用量的影响 水玻璃可以抑制捕收剂在硅酸盐矿物表面的吸附,对捕收剂在碳酸盐矿物表面的吸附也具有一定的抑制作用,同时也能作为矿泥的分散剂应用于浮选过程中^[7].水玻璃中的硅酸根在矿浆中可以电离形成游离的硅酸根离子,游离的硅酸根离子具有很强的水化特性,可以吸附在硅酸盐矿物表面提高矿物的亲水性.此外水玻璃也能作为分散剂使矿物微粒与矿泥分开,提高浮选药剂的选择性.本研究在碳酸钠用量 5 kg/t,捕收剂用量 1.2 kg/t,其余因素与 2.1.2 中相同的条件下,考察了水玻璃用量对浮选效果的影响.结果如图 4 所示.抑制剂水玻璃的用量增加过程中精矿的品位和回收率均呈现出先增大后减小的趋势.在水玻璃用量大于 2 kg/t 时,水玻璃的抑制作用甚至能够抑制磷矿石微粒的上浮,导致精矿品位和回收率下降.综合考虑品位和回收率两种因素,确定水玻璃用量为 2 kg/t.

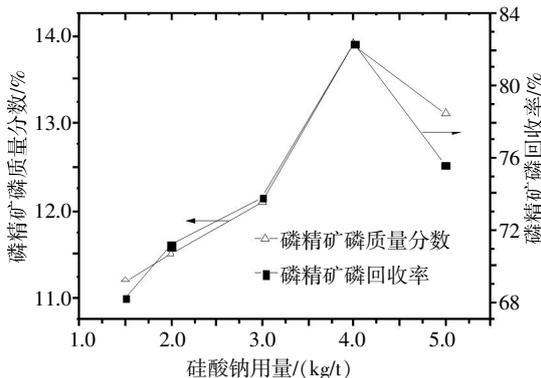


图 4 水玻璃用量对浮选的影响

Fig.4 Effect of sodium silicate dosage on rougher flotation

2.1.4 捕收剂用量的影响 TSM-46 作为磷矿物捕收剂,主要对胶磷矿的起到选择性捕收作用.捕收剂用量的大小直接关系到选矿效率的高低.药剂用量太少,矿物浮出少,脉石矿物得不到充分分离,磷精矿品位较低.药剂用量太大,矿物浮出多,一部分脉石矿物也随着磷精矿一起浮出,从而降低药剂的选择性.因此浮选药剂的用量对选矿效率及磷精矿品位和收率具有很大影响^[8].本研究在其他条件与 2.1.3 中相同的条件下,考察了捕收剂用量对浮选效果的影响.结果如图 5 所示.捕收剂用量在 1.2~2.0 kg/t 的范围内时,随着其用量的增加磷精矿的品位呈现先上升后下降的趋势,当捕收剂用量超过 1.8 kg/t 时磷精矿品位下降.这可能是由于加入捕收剂量增大以后,部分脉石矿物也随着泡沫浮出,从而降低了矿物的回收率.综合考虑了选矿回收率与精矿品位,捕收剂用量选择 1.8 kg/t.

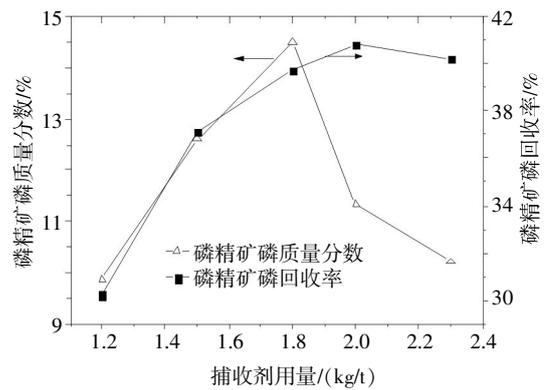


图 5 捕收剂用量对浮选的影响

Fig.5 Effect of collector dosage on rougher flotation

2.1.5 温度对浮选效果的影响 在磷矿的浮选工艺中,大多采用脂肪酸类的捕收剂,这类药剂具有较强的捕收性能和起泡性能,但是溶解度小,分散性差.提高温度可以使这类难溶捕收剂溶解度和捕收能力增加.提高温度常常能够大幅度降低药剂消耗和提高回收率.本研究在碳酸钠用量 6 kg/t、硅酸钠用量 4.2 kg/t、捕收剂用量 2 kg/t,其他条件与 2.1.2 相同的条件下,考察了浮选温度对浮选效果的影响.结果如图 6 所示.在 30~60 °C 范围内,精矿回收率随温度升高而升高,这可能是由于捕收剂在低温下的水溶性较弱,因此矿物表面吸附的捕收剂较少,所以矿物上浮较少.当温度升高时,捕收剂的水溶性提高,捕收剂的捕收能力增强,所以磷精矿回收率一直在升高^[9].精矿品位呈现出先升高后降低的趋势,这可能是由于捕收剂的捕收能力提高导致部分脉石矿物也随着精矿一起浮出了,所以磷精矿品位降低.

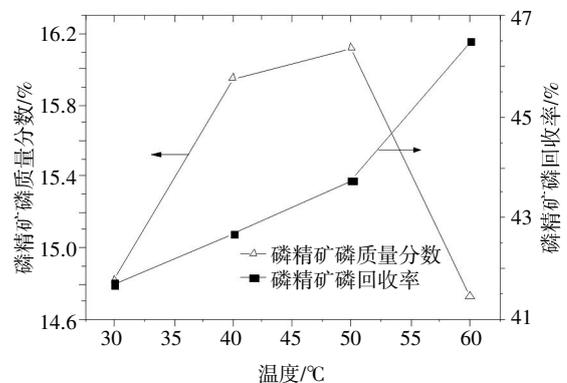


图 6 浮选温度对浮选的影响

Fig.6 Effect of flotation temperature rougher on flotation

2.1.6 扫选捕收剂用量的影响 由于第一步粗选实验对磷元素的回收并不充分,尾矿磷含量高,所以需要尾矿进行扫选.扫选的目的主要是通过对尾矿进一步浮选,降低硅酸盐矿物中磷的含量,降

低磷矿石对下一步浮选分离钾长石和石英的影响.粗选步骤采用最优用量,即温度为 50 ℃,其它条件与 2.1.5 相同.粗选步骤完成之后对粗选尾矿进行扫选.结果如图 7 与表 2 所示.在扫选步骤中,当捕收剂 TSM-46 的用量为 0.8 kg/t 的时候,富钾尾矿中的磷品位达到了最低值 0.7%,即磷的回收率已达到 99.3%.尾矿可以直接进入下一步浮选,进行石英与钾长石的分离.

表 2 粗选/扫选实验结果

Table 2 Result of one roughing and one scavenging flotation

扫选捕收剂用量/(kg/t)		P ₂ O ₅ 质量分数/%	回收率/%
0.4	精矿	14.98	60.54
	中矿	9.14	15.51
	尾矿	2.8	23.95
0.6	精矿	15.49	73.04
	中矿	9.02	18.45
	尾矿	1.1	8.52
0.8	精矿	15.17	74.47
	中矿	9.88	18.57
	尾矿	0.7	6.96

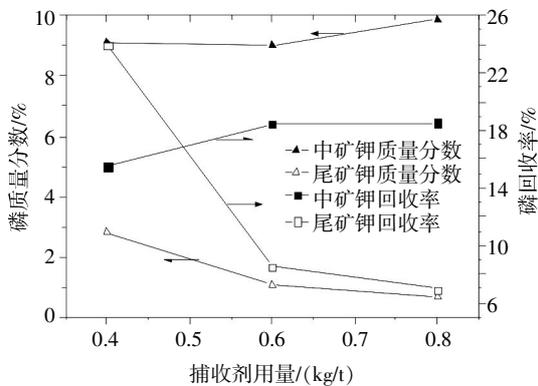


图 7 扫选捕收剂用量对浮选的影响

Fig.7 Effect of collector dosage on scavenging process

2.2 富钾尾矿的浮选

为了分离钾长石和石英,使用十二胺作为捕收剂进行试验.十二胺是一种常见的胺类捕收剂,捕收能力强,具有一定的起泡性,一般用于浮选含钙矿物和硅酸盐矿物.^[10]本实验的目的是尽可能的富集尾矿中的钾元素,为下一步钾浸出提供条件,降低下一步钾元素浸出与提取步骤的成本与分离难度.

2.2.1 矿浆 pH 对浮选的影响 石英与钾长石同属硅酸盐非金属矿物,它们具有非常相似的结构,其物理化学性质都十分相似.传统的浮选工艺是在酸性条件下,通过钾长石与石英表面电位的微弱差别来进行分选的.由于矿石表面 Zeta 电位受溶液 pH 影响较大,所以对浮选最适 pH 进行了探索

实验.我们在捕收剂十二胺用量为 400 g/t、浮选温度 50 ℃的条件下,使用硫酸条件矿浆 pH,考察了矿浆 pH 对浮选效果的影响.结果如图 8 所示.当 pH 值升高的时候,钾矿的回收率下降,这可能是由于 pH 值的升高,导致长石表面 Zeta 电位逐渐转变成带正电的状态,这种状态下阳离子捕收剂对长石的捕收作用逐渐减弱,因此回收率下降.钾品位则呈现出先增大后减小的趋势,这可能是由于在 pH 值升高的过程中,钾长石与石英等电点差异导致两者可浮性差别在 pH 等于 2 的时候达到最大值.

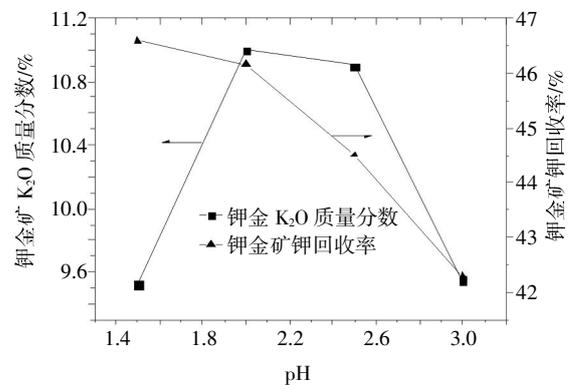


图 8 矿浆 pH 对钾长石浮选的影响

Fig.8 Effect of pulp pH value on potassium-feldspar flotation

2.2.2 捕收剂十二胺用量的影响 本研究在硫酸调节矿浆 pH 等于 2,捕收剂与矿浆温度加热至 50 ℃的条件下,考察了捕收剂十二胺用量对浮选效果的影响.结果如图 9 所示.钾精矿 K₂O 回收率随捕收剂用量增大而增大,但钾精矿中 K₂O 的质量分数随着捕收剂的用量增加先增大后减小.K₂O 质量分数在捕收剂用量为 0.2 kg/t 的时候达到了最大值 11.05%.综合了选矿效率与经济性等因素,捕收剂用量为 0.2 kg/t 为最适条件.

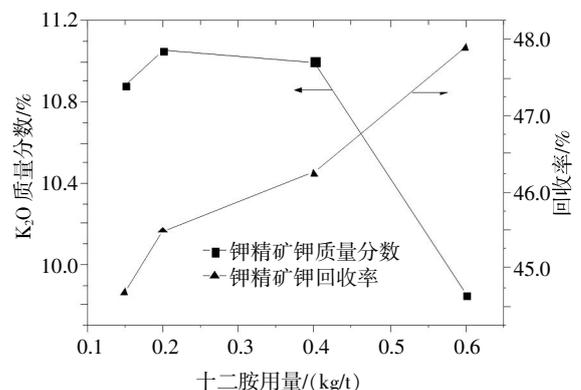


图 9 矿浆 pH 对钾长石浮选的影响

Fig.9 Effect of pulp pH value on potassium-feldspar flotation

3 结 语

针对宜昌低品位磷钾矿的矿石性质,实验证明采用一次粗选一次扫选并对富钾尾矿进行钾矿精选的操作是可行的.通过单变量实验我们确定了适宜的选矿条件为:磨矿时间 20 min,浮选温度 50 ℃,矿石磨矿细度-0.074 mm 质量分数 92.5%的条件下,碳酸钠用量 8.5 kg/t、水玻璃用量 4 kg/t、粗选捕收剂用量为 2 kg/t,扫选捕收剂用量 0.8 kg/t.在此条件下进行浮选,结果获得磷精矿品位15.17%、回收率为 74.47%的正浮选指标.原矿经过一次粗选一次扫选即可将富钾尾矿中的磷含量降到最低,富钾尾矿通过一次浮选即可得到 K_2O 含量为 11.05%的钾精矿,基本达到预期的目标.宜昌磷钾矿矿物成分复杂,胶磷矿和钾长石的嵌布粒度细,磷钾品位低,通过一次粗选并不能将精矿品位提升到磷酸生产所要求的品位.富钾尾矿的浮选实验证明,使用十二胺作为捕收剂进行浮选对富集钾元素具有一定的作用,但是钾质量分数提升不明显,回收率较低.

致 谢

本论文的研究工作获得了国家自然科学基金委及湖北省科技厅的资助,在此一并表示衷心的感谢!

参考文献:

- [1] 方卢秋,李晓燕,郝步珍.有机磁化复合肥中氮的溶出特性研究[J].云南农业大学学报,2003,18(4):404-407.
FANG Lu-qiu, LI Xiao-yan, HAO Bu-zhen. Dissolution Characteristic of Nitrogen in Organic Magnetized Compound Fertilizer[J]. Journal of Yunnan Agricultural University, 2003, 18(4):404-407. (in Chinese)
- [2] 张福锁,崔振岭,王激清,等.中国土壤和植物养分管理现状与改进策略[J].植物学通报,2007,24(6):687-694.
ZHANG Fu-suo, CUI Zhen-ling, WANG Ji-qing, et al. Current status of soil and plant nutrient management in China and Improvement strategies[J]. Chinese Bulletin of Botany, 2007, 24 (6): 687-694. (in Chinese)
- [3] 韩廷富.开发利用汉源磷钾矿的探讨[J].四川化工,1990(4):42-44.
HAN Ting-fu. The exploration of utilization of Hanyuan phosphorus potassium ore[J]. Sichuan Chemical Industry, 1990(4):42-44. (in Chinese)
- [4] 刘艺玮,覃远航,王存文,等.宜昌中间坪磷钾矿矿物学研究[J].矿产综合利用,2014(1):69-71.
LIU Yi-wei, QIN Yuan-hang, WANG Cun-wen, et al. Study on process mineralogy for phosphate potassium Ore in Zhongjianping, Yichang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014 (1): 69-71. (in Chinese)
- [5] 谢国先,罗廉明,夏敬源,等.钙(镁)质胶磷矿脱镁反浮选酸的作用机理探析[J].化工矿物与加工,2010,39(10):9-13.
XIE Guo-xian, LUO Lian-ming, XIA Jing-yuan, et al. Mechanism of acid in the process of de-magging reverse flotation of calcareous (magnesian)collphanite[J]. Industrial Minerals and Processing, 2010,39 (10): 9-13. (in Chinese)
- [6] 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)
- [7] 黄齐茂,邓成斌,潘志权,等.新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂(I)[J].武汉工程大学学报,2008,30(2):15-17.
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, PAN Zhi-quan, et al. Novel collector of α -substituted fatty acid estercollector for phosphate ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008,30(2):15-17. (in Chinese)
- [8] 黄齐茂,向平,罗惠华,等.氯代脂肪酸季戊四醇单酯浮选剂的合成与应用[J].现代化工,2009(6):49-51,53.
HUANG Qi-mao, XIANG Ping, LUO Hui-hua, et al. Synthesis of chlorinated fatty acid pentaerythritol monoester and its application as a flotation collector [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2009(6):49-51,53. (in Chinese)
- [9] 刘安,刘丽芬,罗惠华,等.安徽宿松磷矿低温浮选研究[J].武汉工程大学学报,2011(3):26-28.
LIU An, LIU Li-fen, LUO Hui-hua, et al. Study on flotation of Anhui Susong phosphate rock at low temperature[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(3):26-28. (in Chinese)
- [10] GAUDINA M, FUERSTENAU D W. Streaming potential studies quartz flotation with cationic collectors[J]. Mining Eng,1955,7(12):958-962.

Flootation of phosphate-potassium ore from Yi Chang city

*LI Bo-qun*¹, *WANG Cun-wen*¹, *LIU Yi-wei*¹, *LYU ren-liang*¹, *LUO hui-hua*³, *MA Jia-yu*²

1. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China;

3. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Flootation of phosphate-potassium associated ores from Yichang was carried out with single-stage roughing and single-stage scavenging process according to the mineralogical characteristics of the ores. TSM-46 and dodecyl amine, sodium carbonate and sulfuric acid, sodium silicate were used as collector, pH regulator and depressor, respectively. The grade and recovery of phosphate concentrate could reach 15.17% and 74.47%, in the conditions of grinding fineness of -0.074 mm 92.5%, flotation temperature of 50 °C, sodium carbonate of 8.5 kg/t, sodium silicate of 4.0 kg/t, and TSM-46 of 2 kg/t for roughing and 0.8 kg/t for scavenging. The rich potassium tailing was floated in the conditions of dodecyl amine of 0.2 kg/t and pH value of pulp of 1.8. The result shows that the grade and recovery of potassium concentrate could reach 11.05% and 45.09%, respectively.

Keywords: phosphate-potassium associated ore; flotation; flotation collector

本文编辑:张 瑞

(上接第 5 页)

Preparation of biodiesel from microalgae by in-situ transesterification

*WANG Wei-guo*¹, *WANG Cheng-cheng*¹, *WANG Tie-lin*², *WANG Cun-wen*²

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of technology, Wuhan 430074, China;

2. Key Laboratory of Green Chemical Process(Wuhan Institute of technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: The extraction of oil is a primary step in biodiesel production system, but in-situ transesterification method can directly convert the chlorella pyrenoidosa powder into biodiesel, skipping the step of oil extracting. In this paper, biodiesel was prepared via in-situ transesterification method using methanol as solvent, chlorella pyrenoidosa algae as precursor and sulfuric acid as catalyst. The effects of different process conditions on the biodiesel yield were investigated. The optimal conditions for the reaction were mass ratio of water to algae powder of 1:1, mass fraction of catalyst (sulphuric acid) of 3%, reaction temperature of 65 °C, mass ratio of methanol to algae powder of 8:1 and reaction time of 8 h. The results show that the conversion rate of algae powder to crude microalgae biodiesel is 16.0%, the content of biodiesel in crude microalgae biodiesel is 43.5% and the conversion rate of algae powder to microalgae biodiesel is 6.96%.

Keywords: biodiesel; microalgae; transesterification; in-situ extraction

本文编辑:张 瑞