

文章编号: 1674-2869(2016)02-0168-05

# 胶磷矿浮选技术的改进

张泽强, 张 翼, 李冬莲

武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074

**摘 要:** 胶磷矿浮选过程选择性差的根本原因, 是由于矿物组分尤其镁离子的溶解, 造成矿物表面性质相互转化和捕收剂皂盐在矿物表面无选择性沉积. 通过控制浮选条件和药剂制度, 尽可能避免捕收剂和溶解组份在矿物表面无选择性吸附或沉积, 是选择性调控胶磷矿浮选性质的重要手段. 此外, 采用机柱联合浮选装置来改善胶磷矿的浮选分离环境, 对提高其浮选效率也非常重要. 实验表明: 对原矿含五氧化二磷 22.16%、氧化镁 3.15%、二氧化硅 25.41% 的湖北远安磷矿石, 通过采取以上改进措施, 采用简单的单一浮选工艺, 可获得磷精矿五氧化二磷品位 > 30%、回收率 > 80% 和氧化镁品位 1% 左右的分选指标.

**关键词:** 胶磷矿; 浮选药剂; 浮选装置

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.02.012

## Improved Flotation Technologies of Collophane

ZHANG Zeqiang, ZHANG Yi, LI Donglian

School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** The dissolution of mineral components, especially magnesium ions, in the process of collophane flotation produces surface conversion and non-selective deposition of collector soap on the surface of minerals, which causes a poor selectivity. Regulating flotation condition and reagent system to avoid the non-selective adsorption or deposition of collector and dissolved components on surface of minerals is an important way to selectively control the flotation performance of phosphate. Additionally, using flotation device developed by combining flotation machine and column to improve the flotation separation environment is also an effective way to increase the flotation efficiency. The final separation results with phosphate concentrate grade of more than 30%, recovery of more than 80% and magnesium oxide grade around 1% can be obtained for Yuan'an phosphate ore in Hubei Province, which contains phosphorus pentoxide of 22.16%, magnesium oxide of 3.15%, and silicon dioxide of 25.41%, by taking the above improvement measures and using a simple single flotation process technology.

**Keywords:** collophane; flotation reagent; flotation device

## 1 引 言

磷矿是技术和经济上能被利用的各类磷酸盐矿石的总称, 按其杂质矿物组成, 可分为硅质(主要含石英、玉髓和硅酸盐等)、钙镁质(主要含方解石和白云石等)以及硅钙镁质混合类型磷矿, 按其

地质成因, 又可分为磷灰石矿、磷块岩矿和磷灰岩矿 3 种<sup>[1]</sup>. 其中, 磷块岩矿储量约占世界磷矿总储量的 74%<sup>[2]</sup>, 矿石中含磷矿物主要由超微粒状碳氟磷灰石组成, 呈“胶状”细粒集合体与杂质矿物紧密共生<sup>[3]</sup>, 俗称为胶磷矿.

中国磷矿资源虽然居世界前列, 但大多属中

收稿时间: 2016-02-29

基金项目: 湖北省科技支撑计划(对外科技合作类)项目(2014BHE011); 湖北省中低品位磷矿资源开发利用协同创新中心基金项目

作者简介: 张泽强, 博士, 教授. E-mail: 490062132@qq.com

低品位难选胶磷矿.随着易选和高品位磷矿资源的日益枯竭,采用浮选方法来富集中低品位难选胶磷矿,已成为磷矿资源开发利用的一条重要途径,全世界有一半以上的磷精矿都是采用浮选方法获得的<sup>[4]</sup>.

胶磷矿浮选具有以下两方面的特点:一是磷酸盐矿物与碳酸盐等杂质矿物都具有相同的表面活性质点  $\text{Ca}^{2+}$ ,而浮选捕收剂都是通过  $\text{Ca}^{2+}$  与矿物表面化学结合,故含磷矿物与杂质矿物可浮性差异较小,因此有必要研究矿物表面浮选性质选择性调控技术,以改变含磷矿物与杂质矿物的可浮性差异;二是要使磷酸盐矿物单体解离,矿石必需磨至很细,细粒矿物质量小动量低,难以与气泡发生有效碰撞,须在紊流条件下促使气泡矿化,同时细粒矿物表面能大,容易相互粘附,为保证分选精度,泡沫分选区必须有较好的静态分选环境,因此需开发胶磷矿浮选的专用设备,以满足磷矿浮选既要求“紊态矿化”又要求“静态分选”的特殊需求.本文主要从这两方面介绍已取得的一些研究工作进展.

## 2 胶磷矿浮选性质选择性调控技术进展

磷矿中的代表性矿物主要为磷灰石、方解石、白云石和石英.其中,磷灰石为有用矿物,其它为杂质矿物.就这些矿物的理想晶体而言,晶体化学研究表明:石英表面不存在与脂肪酸类捕收剂(A)作用的活性质点  $\text{Ca}^{2+}$ ,因此与磷灰石有较大的可浮性差异;磷灰石与方解石表面虽然具有相同的活性质点  $\text{Ca}^{2+}$ ,但磷灰石表面  $\text{Ca}^{2+}$  的密度大于方解石,此外  $\text{PO}_4^{3-}$  基团的电负性为 3.5,  $\text{CO}_3^{2-}$  的电负性为 4.14,故磷灰石的  $\text{Ca}-\text{O}$  键强度比方解石的小,  $\text{Ca}^{2+}$  受矿物晶格的束缚较小,与捕收剂成键作用会更强,因此磷灰石的可浮性要优于方解石<sup>[5-6]</sup>.白云石的晶体结构与方解石相似,为方解石晶体中的  $\text{Ca}$  原子层相间地被  $\text{Mg}$  原子层代替,形成  $\text{Ca}$  原子和  $\text{Mg}$  原子交替排列的结构<sup>[7]</sup>,但  $\text{Mg}$  原子半径相对较小,  $\text{Mg}-\text{O}$  键强度比  $\text{Ca}-\text{O}$  键大,且  $\text{MgA}_2$  的溶度积比  $\text{CaA}_2$  的小,根据捕收剂与矿物表面作用的溶度积原理,白云石的可浮性要比方解石稍差.因此从理论上讲,磷矿中不同矿物的可浮性顺序为:磷灰石 > 方解石 > 白云石 > 石英.通过选择适当的捕收剂,在适当的浮选条件下,应该可以实现这些矿物的选择性浮选分离.例如,笔者通

过量量子化学计算和单矿物浮选试验发现,十二烷基羟丙基甜菜碱(DHB12)具有良好的低温溶解性,能与磷灰石表面的  $\text{Ca}^{2+}$  形成稳定的螯合物(图1),可用作磷灰石的选择性捕收剂,浮选试验结果如图2.

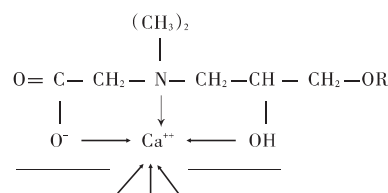


图1 DHB12与磷灰石作用模型

Fig. 1 Reaction model of DHB12 and apatite

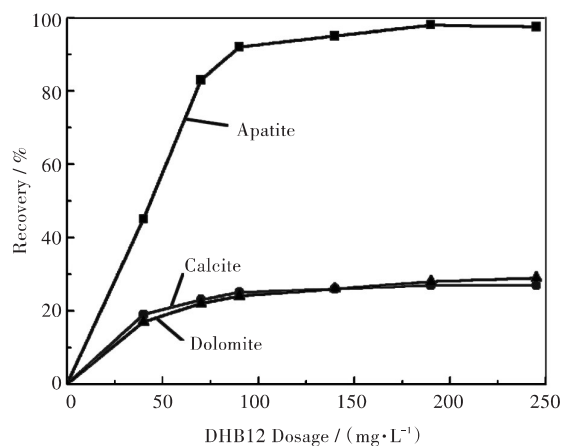


图2 DHB12浮选试验结果

Fig. 2 Results of monomineral flotation test

然而,实际矿物并非理想晶体,磷灰石晶体通常会被杂质固溶体交代,使其浮选的选择性降低.而且胶磷矿所含的是晶粒微细的磷酸盐以及碳酸盐等杂质矿物,它们都具有一定的溶解性,溶解组份的存在,是造成浮选体系复杂化和浮选缺乏选择性的真正原因<sup>[8]</sup>.胶磷矿浮选溶液化学研究表明,溶解组份对实际浮选体系的影响主要体现在两方面:1)在一定条件下会发生一种矿物组分在另一种矿物表面吸附或沉积,造成矿物表面性质相互转化,如磷酸盐矿物表面转化为碳酸盐,碳酸盐或硅酸盐矿物表面转化为磷酸盐等;2)在一定条件下浮选溶液中会生成捕收剂的钙和镁盐沉淀物,不仅会消耗捕收剂,而且其在矿物表面的无选择性沉积,使得捕收剂在单矿物浮选中所表现出的选择性不复存在<sup>[9-10]</sup>.

可见,在胶磷矿实际浮选体系中,要实现磷酸盐矿物与杂质矿物的选择性分离浮选,重点要控制好以下因素:

1) 尽可能避免磷酸盐矿物与杂质矿物表面性

质相互转化.已有研究成果表明<sup>[11]</sup>,胶磷矿中白云石的溶解度较其它矿物大, $Mg^{2+}$ 比 $Ca^{2+}$ 更容易从白云石表面解离,对浮选的影响更明显.解离的 $Mg^{2+}$ 主要吸附于矿物表面,而不是形成 $MgCO_3$ 或 $Mg_3(PO_4)_2$ 沉淀,其吸附容易程度为:磷灰石>白云石>方解石,当 $pH=6\sim 11$ 时最容易吸附,而 $pH$ 小于5和大于11.5时, $Mg^{2+}$ 在磷灰石表面上的吸附减少.因而加入 $Na_2CO_3$ 并控制浮选 $pH$ 大于11.5,在促使 $Mg^{2+}$ 形成 $MgCO_3$ 或 $Mg(OH)_2$ 沉淀的同时,有助于避免磷灰石与白云石表面性质的相互转化.

2)尽可能避免捕收剂与 $Ca^{2+}$ 和 $Mg^{2+}$ 生成沉淀物.P.Somasundaran等研究发现<sup>[10]</sup>,在细晶磷灰石-白云石-油酸浮选系统中,油酸钙和油酸镁在矿物表面无选择性覆盖,使单矿物浮选中表现出的选择性在混合矿物浮选中不再存在,而将油酸与耐盐型表面活性剂乙氧基磺酸盐混合使用时,混合捕收剂在矿物表面不会形成络合物沉淀,在混合矿物浮选中可再现单矿物浮选中表现出的选择性.

3)利用混合药剂的协同效应来改善胶磷矿浮选的选择性.矿物的可浮性绝大多数是通过用浮选药剂来改变固(s)液(l)气(g)三相界面的表面能或表面张力( $\gamma$ )获得的.根据浮选润湿理论,矿物的可浮性 $=1-\cos\theta=(\gamma_{lg}+\gamma_{sl}-\gamma_{sg})/\gamma_{lg}$ ,因此通过混合药剂来调整三相界面的表面能,是调控矿物可浮性的重要手段.多种药剂协同更容易满足药剂与三相界面作用的价键因素、疏水亲水因素和空间因素,从而获得较好的浮选分离效果.王纪镇等通过理论计算和试验研究发现<sup>[12]</sup>,脂肪酸捕收剂的碳链长度影响其疏水性,但不影响其价键特性,而不饱和度则影响其价键特性和疏水性;碳链长度或饱和度相差较大的药剂混合,它们协同效应往往更明显,选择性好与捕收能力强的药剂组合,浮选效果一般较好.

基于上述分析,在试验研究基础上,笔者通过将DHB12与脂肪酸及其它表面活性剂复配,研究开发出了高效的胶磷矿选择性捕收剂DNS,同时结合白云石的有机和无机组合抑制剂FS的应用,在胶磷矿实际浮选体系中取得了较好的选择性浮选分离效果.

### 3 胶磷矿浮选设备进展

现有磷矿浮选设备主要是机械搅拌式浮选机,它是借助浮选槽内高速旋转的叶轮来产生浮

选所需要的气泡,并促使气泡与浮选目的矿物碰撞矿化,其特点是发泡、矿化和分选过程均在浮选槽内,用于浮选胶磷矿时,为产生更多的细小气泡,增大气泡与细粒磷矿物的碰撞矿化机率与动能,需要浮选机有较快的转速,而为了保证细粒磷矿物有较好的静态分选环境,又要求浮选机转速要低,充气量要小,这对于细粒磷矿物的浮选而言是一种互相矛盾而无法解决的问题.

浮选柱具有结构简单、处理能力大、占地面积小、投资成本低、建设周期短等优点,尤其是容易产生细粒矿物浮选所需的细小气泡,增大气泡的表面积,提高气泡与目的矿物的碰撞机率,在处理细物料方面具有比较大的发展空间<sup>[13-15]</sup>,但应用到胶磷矿浮选中还存在以下问题<sup>[15-16]</sup>:1)现有浮选柱采用射流和充气管式发泡装置来产生浮选所需的细小气泡,对磷矿这类可溶性盐类矿物而言,矿浆中溶解的矿物组份很容易发生结钙现象,发泡装置细长的管路很容易堵塞,影响设备正常运行.2)浮选气泡的矿化主要通过气泡与矿物在浮选柱内逆流碰撞的方式来实现.虽然细粒矿物和气泡的表面积大,但在浮选柱的静态流环境下,它们的碰撞动量仍然较小,相互之间通过碰撞突破水化膜而粘着的机率较小,气泡矿化速度慢.尤其是磷矿浮选产品的产率一般为40%~70%,浮选泡沫需要负载的矿量较大,浮选时间长,气泡矿化速度对浮选效果的影响更明显.3)为了保证气泡矿化所需的时间,浮选柱的高度一般都比较高,这不可避免地导致浮选柱内气液分布不均,浮选条件不好控制.

为解决胶磷矿浮选缺乏高效专属性浮选设备的问题,笔者研究开发了一种新型胶磷矿机柱联合浮选装置,它是利用多级泵原理,用集矿浆循环、发泡和矿化功能于一体的多级搅拌发泡矿化循环泵,替代传统浮选柱的循环泵和射流气泡发生器(如图3).

多级搅拌发泡矿化循环泵与机械搅拌式浮选机相似,是借助搅拌轴高速转动在转子与定子间产生负压,将矿浆和空气吸入到泵体内;空气经过多组搅拌叶片(转子)和导向叶片(定子)间的剪切作用被切割形成大量浮选所需的细小气泡;气泡与疏水矿粒在搅拌作用下充分碰撞形成矿化气泡,然后被输送到柱体内进行浮选分离.改进后的新型胶磷矿浮选装置具有以下特点:

1)不需要用射流气泡发生器,因而不存在管路容易堵塞的问题,更适合用于磷矿浮选.2)在多

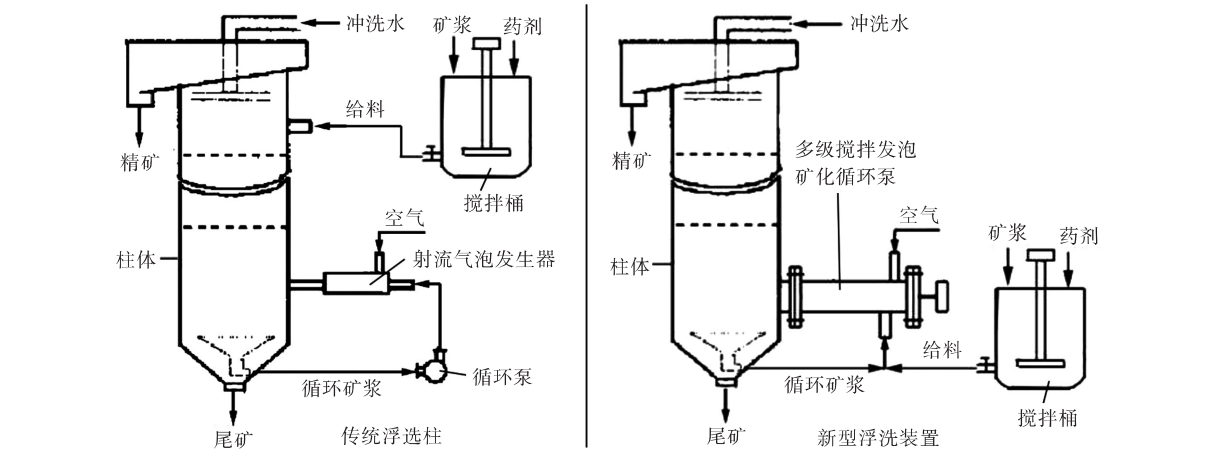


图3 浮选装置改进示意图  
Fig. 3 Schematic diagram of improved flotation device

级搅拌的强紊流场中,气泡与疏水矿粒的碰撞动能大,矿化速度很快,单位时间内浮选泡沫负载的矿量大. 3)气泡首先在泵体的强紊流场中紊态矿化,然后进入浮选柱中静态分选,属真正意义的“紊态矿化和静态分选”过程,可以克服在同一浮选装置中既要求“紊态矿化”又要求“静态分选”,操作控制条件互相矛盾的问题. 4)气泡矿化过程不发生在浮选柱体内,省去了常规浮选柱中的捕集区高度,用矮浮选柱即可满足浮选要求,不仅可以减少安装空间,也便于设备的操作和控制.

4 胶磷矿单一浮选工艺进展

由于磷矿选矿产品附加值较低,决定了胶磷矿浮选只宜采用成本较低的简单工艺才具有实际意义. 目前生产上对含镁较高的钙镁质胶磷矿,一般采用单一反浮选工艺;对硅质胶磷矿,一般采用单一正浮选工艺. 而硅钙镁质混合类型的胶磷矿,只能用正、反浮选联合工艺,才能获得合格的磷精矿产品,但却存在着浮选成本较高的问题. 为此,在上述研究基础上,笔者用新研究开发的胶磷矿

浮选药剂和柱浮选装置,进行了硅钙镁质胶磷矿的单一正浮选工艺试验.

试验所用矿样为湖北远安磷矿,主要化学成分( $w/\%$ ):  $P_2O_5$  22.16、 $MgO$  3.15、 $SiO_2$  25.41、 $Al_2O_3$  7.39、 $CaO$  29.85、 $Fe_2O_3$  1.69、 $K_2O$  2.31、 $TiO_2$  0.63. 按图4所示流程进行浮选试验,所得试验结果列于表1.

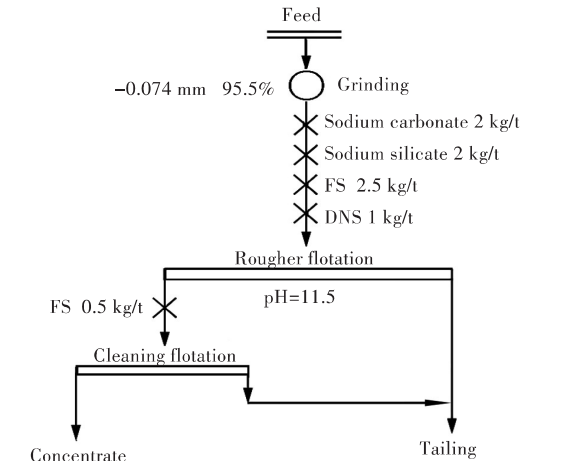


图4 远安磷矿浮选流程  
Fig. 4 Flotation flowsheet of Yuan'an phosphate ore

表1 远安磷矿浮选试验结果  
Tab. 1 Results of flotation test for Yuan'an phosphate ore

number	product	yield/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		MgO	
			grade/%	recovery /%	grade/%	recovery/%
1	concentrate	59.22	30.06	80.33	1.02	19.18
	taillings	40.78	10.69	19.67	6.24	80.82
	crude ore	100.0	22.16	100.0	3.15	100.0
2	concentrate	59.38	30.11	80.57	1.04	19.79
	taillings	40.62	10.61	19.43	6.16	80.21
	crude ore	100.0	22.19	100.0	3.12	100.0



试验结果表明,利用浮选药剂的协同效应,通过控制适宜的工艺条件,结合新型柱浮选设备创造的良好分选环境,可实现硅钙镁质胶磷矿的选择性浮选分离.采用一粗一精的单一正浮选开路流程,就可获  $P_2O_5$  品位  $>30\%$ 、回收率  $>80\%$  和  $MgO$  品位  $1\%$  左右的磷精矿产品,因而可大大简化浮选工艺和成本.

## 5 结 语

1)从理论上讲,磷矿中不同矿物的可浮性顺序为:磷灰石 $>$ 方解石 $>$ 白云石 $>$ 石英.但在实际矿物体系中,由于矿物组份尤其是  $Mg^{2+}$  的溶解,会造成矿物表面性质相互转化,或捕收剂的钙镁盐在矿物表面无选择性沉积,使不同矿物间的可浮性差异发生很大变化.

2)通过控制适宜的浮选工艺条件,选择耐盐型浮选药剂或利用组合药剂的协同效应,尽可能避免捕收剂和溶解组份在矿物表面无选择性吸附或沉积,是选择性调控胶磷矿表面浮选性质的重要手段.

3)应用新型机柱联合浮选装置,可为胶磷矿浮选提供“紊态矿化和静态分选”的良好分选环境,有助于提高其浮选效率.

4)对含  $P_2O_5$  22.16%、 $MgO$  3.15%、 $SiO_2$  25.41% 的远安硅钙镁质胶磷矿,利用新开发的表面浮选性质选择性调控技术和柱浮选装置,采用一粗一精的单一正浮选开路流程,可达到磷精矿  $P_2O_5$  品位  $>30\%$ 、回收率  $>80\%$  和  $MgO$  品位  $1\%$  左右的分选指标.磷精矿达到酸法加工磷肥用磷矿二级品质量标准要求.

### 参考文献:

- [1] 王治政.我国磷矿石工业类型讨论[J].化工矿山技术,1990,19(5):49-51.
- [2] 孙传尧.选矿工程师手册[M].北京:冶金工业出版社,2014.
- [3] 黄小芬,张覃.胶磷矿晶体结构研究[J].矿物学报,2011,31(3):566-570.  
HUANG X F, ZHANG Q. A study on crystal structure of collophanite [J]. Acta mineralogica sinica, 2011, 31 (3):566-570.
- [4] SIS H, CHANDER S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review[J]. Minerals engineering, 2003, 16:577-585.
- [5] 丁浩.对磷灰石和方解石可浮性差别的再认识[J].矿产综合利用,1993,4:43-46.
- [6] OLIVEIRA M D S, PERES A E C. Floatability of apatite and gangue minerals from silicate-carbonate ores with sodium oleate[J]. Rem revista escola de minas, 2010, 63(3):551-557.
- [7] 刘集银,王自友.白云石的晶体结构特征和X-射线研究[J].矿物岩石,1998,8(1):28-32.
- [8] XIAO L, SOMASUNDARAN P, WANG D. Solution chemistry of flotation of sparingly soluble minerals [J]. Minerals and metallurgical processing, 1991, 8 (3): 115-121.
- [9] RAO K, HANUMANTHA R K, DWARI S, et al. Mixed a nionic/non-ionic collectors in phosphate gangue flotation from magnetite fines [J]. The open mineral processing journal, 2011, 4:14-24.
- [10] SOMASUNDARAN P, XIAO L, VASUDEAN TV. Separation of salt-type minerals by flotation using a structurally modified collector [C]// Proceedings XVII International Processing Congress. Bergakademie: Freiberg, 1991(2): 379-391.
- [11] 邵绪新,杜泽学,郭梦熊,等.胶磷矿与白云石分离的溶液化学[J].化工矿山技术,1993(3):33-38.
- [12] 王纪镇,印万忠,刘明宝,等.浮选组合药剂协同效应定量研究[J].金属矿山,2015, 443(3):62-66.
- [13] OLIVEIRA M S, QUEIROZ G M, GUIMARÃES R C, et al. Selectivity in phosphate column flotation [J]. Minerals engineering, 2007, 20:197-199.
- [14] VALDERRAMA L, RUBIO J. Unconventional column flotation of low-grade gold fine particles from tailings [J]. International journal of mineral processing, 2008, 86:75-84.
- [15] Al-Thyabat S. Column flotation of non-slimed jordanian siliceous phosphate [J]. Jordan journal of earth and environmental sciences, 2010, 3(1): 17-24.
- [16] 夏敬源,杨稳权,柏中能.浮选柱在云南胶磷矿选矿中的应用研究[J].矿冶,2009,18(1):10-14.

本文编辑:龚晓宁