

正浮选捕收剂SGC-01的浮选性能及其吸附行为研究^①

梁群¹, 徐伟^{1,2}, 田言², 陈跃², 李松清³, 石波¹, 梅光军¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430070; 2. 中低品位磷矿及其共生资源高效利用国家重点实验室, 贵州贵阳 550002; 3. 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628)

摘要: 对贵州某中品位硅钙质胶磷矿进行了浮选试验研究, 确定了适宜的工艺流程和药剂制度。经三粗一精一扫浮选, 可获得 P_2O_5 品位34.07%、回收率75.38%的优质磷精矿。采用Zeta电位、红外光谱以及QCM-D分析, 对正浮选捕收剂SGC-01在磷灰石表面的吸附行为进行了探讨, 结果表明, SGC-01能在磷灰石表面发生以化学吸附为主的多种形式吸附, 与油酸钠相比, SGC-01具有更好的浮选效果。

关键词: 硅钙质胶磷矿; 浮选; 磷灰石; 吸附; 捕收剂

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.02.013

文章编号: 0253-6099(2023)02-0057-04

Flotation Performance and Adsorption Behavior of Collector SGC-01 in Direct Flotation

LIANG Qun¹, XU Wei^{1,2}, TIAN Yan², CHEN Yue², LI Songqing³, SHI Bo¹, MEI Guangjun¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Efficient Utilization of Medium and Low Grade Phosphate Rock and Its Associated Resources, Guiyang 550002, Guizhou, China; 3. State Key Laboratory of Mineral Processing, Beijing 102628, China)

Abstract: A flotation experiment was performed with medium grade siliceous and calcareous colophonite from Guizhou Province for determining the optimum technical process and reagent system. With the process flow consisting of three roughing, one cleaning and one scavenging, a high quality phosphate concentrate grading 34.07% P_2O_5 at 75.38% recovery was finally obtained. The adsorption behavior of collector SGC-01 on the apatite surface during the direct flotation process was also investigated by using Zeta potential, infrared spectrum and QCM-D. The results show that SGC-01 can be chemically adsorbed onto apatite in various forms, and presents a better flotation performance compared with sodium oleate.

Key words: siliceous and calcareous colophonite; flotation; apatite; adsorption; collector

我国磷矿石资源中 有用矿物与脉石矿物均为钙质矿, 分选难度较大^[1-3]。目前中低品位胶磷矿的分选主要以浮选为主, 正、反浮选工艺组合居多^[4], 对于常见的硅质胶磷矿一般采用正浮选法。贵州某中品位硅钙质胶磷矿原矿 P_2O_5 品位 25.79%, MgO 含量 3.43%, SiO_2 含量 10.73%, 本文采用三粗一精一扫浮选工艺流程得到品位 34.07% 的优质磷精矿, 并通过 Zeta 电位、红外光谱以及 QCM-D 等表征手段进一步分析了正浮选捕收剂 SGC-01 与磷矿石的吸附机理。

1 试验矿样与药剂

1.1 矿样性质

对该试验矿样进行了化学多元素分析, 结果见表 1。该胶磷矿矿样 P_2O_5 品位中等, 硅与倍半氧化物含量较高, 主要包含以氟磷灰石和羟磷灰石为主的磷酸盐矿物, 脉石矿物主要为石英和白云石等, 故在选别时尽可能脱除硅和倍半氧化物, 提高磷精矿在下游化工生产应用中的品质, 达到精细磷化工的使用标准^[5-6]。

① 收稿日期: 2022-11-11

基金项目: 贵州省科技计划项目(黔科合支撑[2020]2Y048); 矿物加工科学与技术国家重点实验室开放基金(BGRIMM-KJSKL-2021-08)

作者简介: 梁群(1998—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 梅光军(1969—), 男, 湖南常德人, 教授, 博士研究生导师, 主要从事矿物加工工程技术研究。

表1 矿样化学多元素分析结果(质量分数) %

P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
25.79	3.43	10.73	40.28	1.62	1.72

1.2 浮选药剂

试验所用正、反浮选捕收剂均由瓮福集团旗下中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室自主研发。其中正浮选捕收剂 SGC-01 为脂肪酸类脱硅捕收剂,主体为油酸钠并辅以其他助剂组合而成;反浮选捕收剂 DLK-3 为脂肪酸类脱镁捕收剂。捕收剂均配制成质量浓度 1% 的溶液待用。调整剂 H₂SO₄、H₃PO₄、Na₂CO₃ 和抑制剂 Na₂SiO₃ 均为工业纯药剂,均配制成质量浓度 10% 的溶液待用。

2 试验方法

2.1 浮选试验

采用 RK/FD1.0L 浮选机进行试验。每次加入 300 g 矿样,磨矿浓度 65%,以 Na₂CO₃ 为调整剂、Na₂SiO₃ 为抑制剂、SGC-01 为捕收剂,试验流程见图 1。

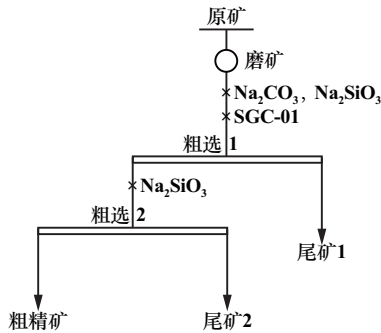


图1 浮选试验流程

2.2 检测方法

采用 JS94H 型微电泳仪测定不同 pH 值条件下磷灰石与 SGC-01 作用前后的电位值并进行对比。采用 ICAN9 型傅里叶变换红外光谱仪测定磷灰石粉与 SGC-01 作用前后的红外光谱。采用 Q-sense Explorer 耗散型石英晶体微天平测试药剂吸附量。

3 试验结果及讨论

3.1 磨矿细度试验

按图 1 所示流程,在第一段浮选调整剂 Na₂CO₃ 用量 3 kg/t、抑制剂 Na₂SiO₃ 用量 4 kg/t、捕收剂 SGC-01 用量 1.4 kg/t、浮选时间 5 min,第二段浮选抑制剂 Na₂SiO₃ 用量 1 kg/t、浮选时间 4 min 条件下,研究了磨矿细度对浮选效果的影响,结果见表 2。由表 2 可知,随着磨矿细度增加,精矿产率以及 P₂O₅ 品位和回收率变化

都不大,故确定磨矿细度为-0.075 mm 粒级占 73.20%。

表2 磨矿细度试验结果

-0.075 mm 粒级 含量/%	产品名称	产率/%	品位/%			P ₂ O ₅ 回收率/%
			P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	
66.75	粗精矿	84.85	27.73	3.51	7.67	90.08
	尾矿 1	7.40	15.14	2.97	32.46	4.29
	尾矿 2	7.75	18.96	3.33	24.20	5.63
	原矿	100.00	26.12	3.46	10.79	100.00
70.93	粗精矿	85.02	27.53	3.53	7.76	90.34
	尾矿 1	7.24	14.36	2.80	33.46	4.01
	尾矿 2	7.74	18.92	3.41	24.36	5.65
	原矿	100.00	25.91	3.47	10.91	100.00
73.20	粗精矿	85.38	27.77	3.56	8.04	90.74
	尾矿 1	7.73	15.33	2.82	32.10	4.54
	尾矿 2	6.89	17.91	3.28	26.11	4.72
	原矿	100.00	26.13	3.48	11.14	100.00
77.81	粗精矿	84.11	27.89	3.56	7.73	89.64
	尾矿 1	7.41	14.92	2.83	33.42	4.22
	尾矿 2	8.48	18.94	3.27	23.87	6.14
	原矿	100.00	26.17	3.48	11.00	100.00
87.00	粗精矿	83.00	27.65	3.59	7.80	88.33
	尾矿 1	9.09	17.26	2.79	28.68	6.04
	尾矿 2	7.91	18.52	3.26	23.21	5.64
	原矿	100.00	25.98	3.49	10.92	100.00

3.2 SGC-01 用量试验

按图 1 所示流程,在磨矿细度-0.075 mm 粒级占 73.20%,第一段粗选调整剂 Na₂CO₃ 用量 3 kg/t、抑制剂 Na₂SiO₃ 用量 4 kg/t、浮选时间 5 min,第二段粗选抑制剂 Na₂SiO₃ 用量 1 kg/t、浮选时间 4 min 条件下,研究了捕收剂 SGC-01 用量对浮选效果的影响,结果见表 3。由表 3 可知,随着 SGC-01 用量增加,粗精矿产率和回收率均有所增加,但 P₂O₅ 品位有所下降、MgO 含量基本不变。捕收剂用量增加,部分石英等硅酸盐脉石矿物发生夹带混入粗精矿中,导致 P₂O₅ 品位降低。SGC-01 适宜用量为 1.6 kg/t。

表3 SGC-01 用量试验结果

SGC-01 用量/ (kg · t ⁻¹)	产品名称	产率/%	品位/%			P ₂ O ₅ 回收率/%
			P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	
1.2	粗精矿	73.68	27.99	3.60	7.22	78.92
	尾矿 1	9.95	17.90	2.76	28.82	6.82
	尾矿 2	16.37	22.77	3.29	16.56	14.26
	原矿	100.00	26.13	3.47	10.90	100.00
1.4	粗精矿	80.67	27.90	3.59	7.63	86.43
	尾矿 1	8.80	16.02	2.64	29.85	5.42
	尾矿 2	10.53	20.14	3.37	20.74	8.15
	原矿	100.00	26.04	3.48	10.97	100.00
1.6	粗精矿	83.95	27.67	3.61	7.78	89.38
	尾矿 1	8.14	16.14	2.65	30.80	5.05
	尾矿 2	7.91	18.34	3.39	24.61	5.58
	原矿	100.00	25.99	3.51	10.98	100.00

3.3 全流程试验及工艺优化

根据试验结果分析,单一正浮选只能通过抑制硅酸盐矿物以提高精矿磷品位,但无法很好地抑制MgO,故增加一段反浮选(精选)实现脱镁。为得到更高品位的磷精矿,考虑增加一段空白正浮选(粗选3),同时调整药剂制度,将三段正浮选尾矿集中扫选,获得新产品中精矿。综上优化调整,针对该试验矿样进行了三粗一精一扫浮选,试验流程见图2,结果见表4。

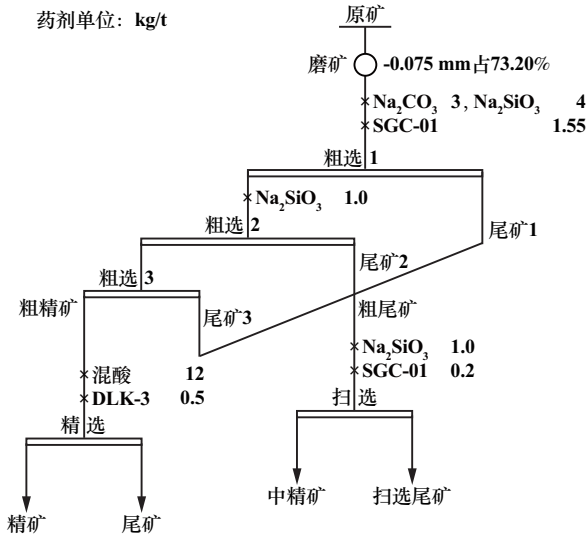


图2 全流程浮选工艺流程

表4 工艺流程试验结果

产品名称	产率/%	品位/%						P ₂ O ₅ 回收率/%
		P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
精矿	57.06	34.07	0.62	6.67	47.29	0.82	0.89	75.38
中精矿	7.92	22.20	3.60	16.16	36.16	2.56	2.58	6.82
扫选尾矿	13.33	15.16	2.76	30.41	24.76	4.79	5.75	7.83
尾矿	21.69	11.85	11.17	7.34	32.87	1.43	1.09	9.97
原矿	100.00	25.79	3.43	10.73	40.28	1.62	1.72	100.00

经优化浮选工艺流程,可获得P₂O₅品位34.07%、回收率75.38%的优质磷精矿;同时还能产出P₂O₅品位22.20%、MgO含量3.60%、SiO₂含量16.16%、R₂O₃含量5.14%、回收率6.82%的中精矿;中精矿可根据实际生产需求返回处理或直接工业应用;总尾矿中P₂O₅品位为13.11%,整体磷矿石回收效果良好。

4 吸附行为与机理

4.1 Zeta 电位分析

磷灰石与SGC-01作用前后的Zeta电位如图3所示。由图3可知,与SGC-01作用后,磷灰石Zeta电位曲线负向移动,表明SGC-01已经在磷灰石表面产生了吸附作用^[7-8]。pH值为9时,磷灰石与SGC-01作用

前后的表面电位差最大,说明该pH值条件下SGC-01在磷灰石表面达到最大吸附量,此时最适合进行浮选作业。pH值大于10以后,磷灰石与SGC-01作用后的表面电位开始正向增加。随着溶液pH值上升,SGC-01与磷灰石表面发生化学反应,磷灰石表面带正电的活性位点减少,捕收剂开始脱附^[9]。SGC-01表面带负电,但却与同样带负电的磷灰石发生吸附,这也表明SGC-01吸附在磷灰石表面以化学吸附为主,化学键力大于同种电荷相互排斥的静电力^[10]。

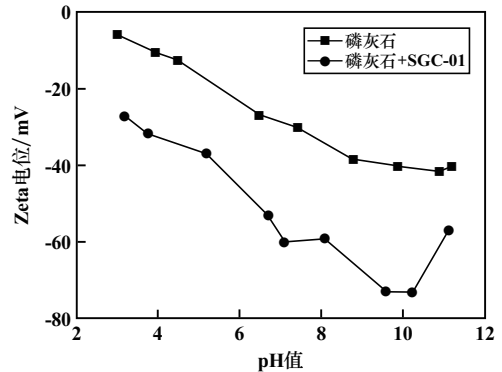


图3 磷灰石与SGC-01作用前后Zeta电位

4.2 红外光谱分析

磷灰石与SGC-01作用前后的傅里叶红外光谱测试结果如图4所示。由图4可知,磷灰石特征吸收峰出现在400~1400 cm⁻¹范围内,其中1037.67 cm⁻¹处为P—O非对称伸缩振动峰;962.33 cm⁻¹处为P—O对称伸缩振动峰;602.74 cm⁻¹处和565.07 cm⁻¹处为P—O面内弯曲振动峰。捕收剂SGC-01红外图谱中2924.66 cm⁻¹和2852.74 cm⁻¹处为CH₃—和—CH₂—伸缩振动峰;1712.33 cm⁻¹处为C=O伸缩振动峰;1407.53 cm⁻¹处出现的中等强峰为—OH面内弯曲振动峰;1561.64 cm⁻¹与1458.90 cm⁻¹处出现了一COO—特征峰^[11],基本表明SGC-01为羧酸类药剂,与其主要成分为油酸钠相符。磷灰石与SGC-01作用后,SGC-01

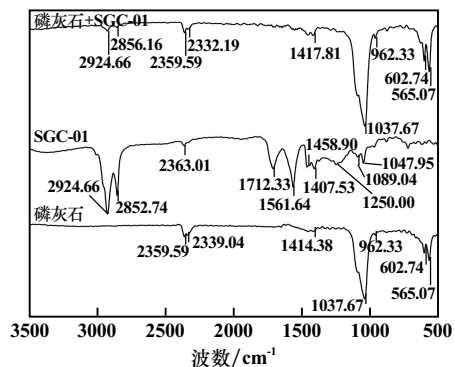


图4 磷灰石与药剂作用前后的红外吸收光谱图

红外光谱中原本 1407.53 cm^{-1} 处的羟基振动吸收峰发生漂移形成 1417.81 cm^{-1} 处的羟基伸缩振动峰,由此判断 SGC-01 在磷灰石表面产生了氢键作用;磷灰石与 SGC-01 作用后,能明显发现在 2924.66 cm^{-1} 和 2856.16 cm^{-1} 处新生成的 CH_3 -不对称伸缩振动峰和 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩振动峰,表明药剂在磷灰石表面发生了吸附作用。

4.3 QCM-D 分析

利用 QCM-D 测定了油酸钠及 SGC-01 在含有磷灰石镀层的石英晶体芯片上的吸附情况,结果如图 5~6 所示。由图 5 可知,两种药剂均在磷灰石镀层芯片上产生了吸附作用,且最终吸附量差距不大。油酸钠的吸附行为较快,在吸附进行 100 s 左右即达到最大吸附量,而 SGC-01 的吸附速率较为缓和且仍在继续吸附。由图 6 可知,油酸钠的能量耗散改变量开始以较快速率达到最高值,随后开始平缓下降并达到稳定,最终稳定在 0.9×10^{-6} 左右,而 SGC-01 的能量耗散改变量则一直平缓上升,在试验时间内并未达到平衡。

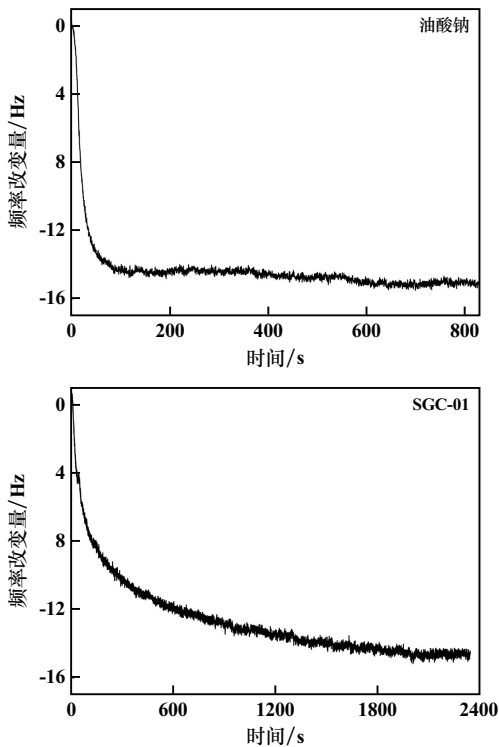


图5 频率改变量随时间变化图

油酸钠浓度 $5 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时在磷灰石表面达到吸附饱和,若超过该值则会在矿物表面发生多层吸附,钙离子的存在会使其在矿物表面沉淀为油酸钙,从而保证吸附的稳定和吸附量的增加^[12-13]。多层吸附时油酸钙分子的随机吸附方向不一致会导致能量耗散改变量开始时突增,随着油酸钙分子在第一层吸附致密

之后,第二层吸附则会平铺于第一层表面,以此保证溶液整体自由能最低^[14],这也是最后能量耗散改变量下降的原因。

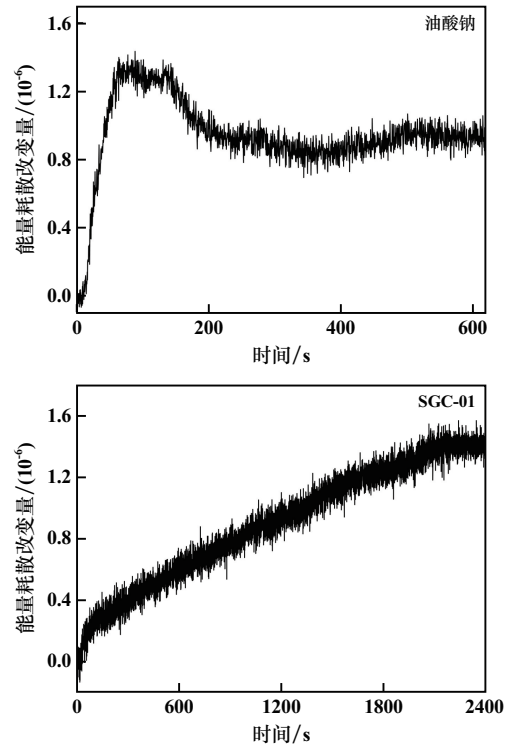


图6 能量耗散改变量随时间变化图

SGC-01 的能量耗散改变量一直缓慢上升,说明其在磷灰石表面的吸附并未结束,仍存在其他表面活性剂发生了吸附,其中包括改良其疏水性的其他助剂。在吸附量近乎相似的前提下 SGC-01 的吸附速率相比油酸钠较为缓和,能更好地与矿物作用并稳定吸附,在实际浮选中对贫细磷矿能有更好的捕收效果,且更适合药剂制度调控,证实 SGC-01 更适合磷灰石的浮选。

5 结 论

1) 贵州某中品位硅钙质胶磷矿原矿 P_2O_5 品位 25.79%、 MgO 含量 3.43%、 SiO_2 含量 10.73%,以 SGC-01 作为正浮选捕收剂、DLK-3 作为反浮选脱镁捕收剂,采用三粗一精一扫浮选,最终获得 P_2O_5 品位 34.07%、回收率 75.38% 的优质磷精矿。

2) 捕收剂 SGC-01 在磷矿石表面的吸附以化学吸附为主,它能降低磷灰石表面电位、增加药剂表面吸附量。SGC-01 主要成分为油酸钠和其他高级脂肪酸钠助剂,浮选中存在多种吸附形式以及其他离子辅助作用,捕收效果突出。相较油酸钠,SGC-01 在吸附过程中不会因外界扰动而起泡脱附,能有效解决正浮选泡沫层厚的问题。

(下转第 65 页)

2) 浊度试验结果显示,随着六偏磷酸钠用量增加,矿粒间排斥力增大,矿粒团聚现象逐渐减弱,六偏磷酸钠用量 20 mg/L 时,实验浊度接近平均浊度,矿粒间仅存在微弱的团聚,分散达到最佳状态。

3) 动电位测定结果表明,六偏磷酸钠在赤铁矿表面发生了强烈的化学吸附,增大矿粒间静电斥力的同时,还减弱了颗粒间的非选择性团聚。

4) 溶液化学分析结果证明,六偏磷酸钠电离产生的 $\text{Na}_m(\text{PO}_3)_n^{m-n}$ 阴离子和水解优势组分 HPO_4^{2-} 易于与赤铁矿表面暴露的大量金属阳离子发生化学吸附,进一步增强了矿物表面的亲水性,导致六偏磷酸钠对赤铁矿分散作用更强。

5) 扩展 DLVO 理论分析结果表明,添加六偏磷酸钠增大矿粒间势垒的同时,缩短了出现势垒时的粒子间距离,从而提高了分散体系的稳定性。

参考文献:

- [1] LIN N, HAN Y, ZHOU J, et al. A low temperature molten salt process for aluminothermic reduction of silicon oxides to crystalline Si for Li-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(11):3187-3191.
- [2] 非金属矿工业手册编辑委员会. 非金属矿工业手册(上册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992.
- [3] 王 斌,张可成,何东升. 湖北某中低品位磷矿石中倍半氧化物赋

存状态研究[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(2):32-35.

- [4] 刘 旭,缪亚兵,彭泽友,等. 河南某长石矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(5):58-62.
- [5] 刘 鸣. 醚多胺磷矿反浮选钾长石的研究[D]. 武汉:武汉理工大学资源与环境工程学院, 2018.
- [6] 艾 晶,刘崇峻,吴桂叶,等. 阴离子捕收剂在长石浮选分离中的研究进展[J]. *中国矿业*, 2019, 28(S2):314-316.
- [7] Sever, Ivana, Žmak, et al. Stabilization of Highly Concentrated Alumina Suspensions by Different Dispersants[J]. *Transactions of FAME-NA*, 2018, 42(3):61-70.
- [8] 郝小非,张成强,胡宏杰,等. 河南某钾长石矿的精选除铁研究[J]. *佛山陶瓷*, 2013, 23(8):22-24.
- [9] 石贵明,周意超,李 涛,等. 某风化钾长石细粒级综合利用研究[J]. *非金属矿*, 2018, 41(3):72-75.
- [10] 李 东,钟河东,印万忠,等. 微细粒混合磁选精矿分级——分散浮选试验研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2021, 42(12):1761-1767.
- [11] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙:中南大学出版社, 2014.
- [12] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社, 1988.
- [13] 刘跃龙,王林林,刘够生. 十二胺捕收剂在三种不同矿物表面吸附的分子动力学模拟[J]. *有色金属工程*, 2020, 10(7):82-87.
- [14] 王毓华,陈兴华,胡业民,等. 磷酸盐对细粒铝硅酸盐矿物分散行为的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2007(2):238-244.

引用本文: 舒有顺,曾海鹏,黄红军. 六偏磷酸钠对钾长石和赤铁矿的分散作用机理[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(2):61-65.

(上接第 60 页)

参考文献:

- [1] 张亚明,李文超,王海军. 我国磷矿资源开发利用现状[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(6):43-46.
- [2] 赵玉凤,李文超,王海军. 中国磷矿资源开发利用现状与思考[J]. *产业创新研究*, 2021(16):62-63.
- [3] 杨稳权,张 华,何海涛,等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(11):29-36.
- [4] 石 波,徐 伟,田 言,等. WF-04 反浮选贵州某钙镁质磷矿及作用机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2021, 50(10):10-13.
- [5] 贫细杂难选胶磷矿资源化利用关键技术[N]. *中国矿业报*, 2021-09-03(002).
- [6] 王举亮,胡 兴. 湿法磷酸用磷矿石主要杂质危害及选别方法[J]. *化工矿物与加工*, 2020, 49(4):32-33.
- [7] 张佳丽,张如意,谌伦建. 现代测试技术在矿物加工学科中的应用[J]. *洁净煤技术*, 2004, 10(1):11-15.
- [8] KOU J, TAO D, XU G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 95(1-4):1-9.

- [9] 张汉泉,许 鑫,肖林波,等. 油酸钠在细粒白云石表面吸附特性研究[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(2):33-38.
- [10] 朱一民,陈 通,闫 啸,等. 新型磷灰石常温捕收剂的浮选试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(6):39-43.
- [11] 许鹏云,李 晶,陈 洲,等. 红外光谱分析技术在浮选过程中的应用研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8):2389-2396.
- [12] YANG B, HUANG P, SONG S, et al. Hydrophobic Agglomeration of Apatite Fines Induced by Sodium Oleate in Aqueous Solutions[J]. *Results in Physics*, 2018, 9:970-977.
- [13] Sis H. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(9):839-848.
- [14] Mielczarski J A, Cases J M, Bouquet E, et al. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies[J]. *Langmuir*, 1993, 9(9):3357-3370.

引用本文: 梁 群,徐 伟,田 言,等. 正浮选捕收剂 SGC-01 的浮选性能及其吸附行为研究[J]. *矿冶工程*, 2023, 43(2):57-60.