新型阳离子捕收剂磷矿反浮选脱硅试验研究*

刘燕[1,2],吴中贤[1,2],陶东平[1,2]

(1.山东理工大学 资源与环境工程学院, 山东 淄博市 255049;
2.山东省智能磁电装备与选矿技术重点实验室, 山东 潍坊市 262699)

摘要:为有效解决传统磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂选择性差、仅适用于弱碱性环境分选的难题,研发了一种新型高效且适用于弱酸性环境分选的阳离子捕收剂SDTQ,并采用该药剂对贵州某硅镁质磷矿进行了浮选试验研究。结果显示:当pH=6、SDTQ用量达到25 mg/L时,石英纯矿物回收率接近100%,而氟磷灰石无明显可浮性;人工混合矿浮选中,在pH=6、SDTQ用量为100 mg/L的条件下,氟磷灰石和石英分离效果较好。在此基础上,以pH=6脱镁磷精矿矿浆为研究对象,进行了捕收剂用量条件试验,确定最佳SDTQ用量为1.1 kg/t。在该药剂用量下进行开路试验,获得了磷精矿中P_2O_5品位35.38%、P_2O_5回收率85.41%、酸不溶物含量5.53%的分选指标。最后通过"一粗一精一扫"的闭路流程,获得了磷精矿中P_2O_5品位35.49%、P_2O_5回收率90.31%、酸不溶物含量9.81%的良好指标。相比于十二胺,SDTQ使磷精矿品位提高了2.05个百分点,回收率提高了10.02个百分点。Zeta电位和接触角测量结果表明,SDTQ通过静电作用选择性地吸附于石英表面,强化石英与氟磷灰石之间疏水性差异是实现磷矿反浮选高效脱硅的关键机制。原子力显微镜和傅里叶变换红外光谱仪测试结果表明,SDTQ捕收剂借助季铵阳离子基团与长链烷基的协同作用,以物理吸附的形式作用在石英表面。SDTQ捕收剂可提高磷矿品位,降低药剂成本,并兼具经济与环保优势。

关键词:磷矿;反浮选;脱硅;阳离子捕收剂;弱酸性环境

中图分类号:TD923 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)03-0291-10

Experimental Study on Reverse Flotation Desilication of Phosphate Using a Novel Cationic Collector

LIU Yan[1,2], *WU Zhongxian*[1,2], *TAO Dongping*[1,2]

(1.School of Resources and Environmental Engineering, Shandong University of Technology, Zibo, Shandong 255049, China;
2.Shandong Provincial Key Laboratory of Intelligent Magnetoelectric Equipment and Mineral Processing Technology, Weifang, Shandong 262699, China)

Abstract: To effectively solve the problems of poor selectivity and only being suitable for separation in weakly alkaline environment of traditional cationic collectors used in reverse flotation desilication of phosphate, a novel high-efficiency cationic collector SDTQ suitable for separation in weakly acidic environment was developed. Flotation tests were carried out on a siliceous-magnesian phosphate from Guizhou Province using this collector. The results show that when pH=6 and the SDTQ dosage is 25 mg/L, the recovery of pure quartz mineral is close to 100%, while fluorapatite exhibits no obvious floatability. In the flotation of artificial mixed ore, good separation effect of fluorapatite and quartz is achieved at pH=6 with an SDTQ dosage of 100 mg/L. On this basis, using the magnesium-depleted phosphate concentrate pulp at pH=6 as the research object, the collector dosage condition test was carried out. The optimal SDTQ dosage is determined to be 1.1 kg/t. Under this collector dosage, open-circuit tests were carried out. The separation indexes of P_2O_5 grade 35.38%, P_2O_5 recovery 85.41% and acid-insoluble content 5.53% in phosphate concentrate are obtained. Finally, through the closed-circuit process of one roughing, one cleaning and one scavenging, favorable separation indexes are obtained, with P_2O_5 grade of 35.49%, P_2O_5 recovery of 90.31% and acid-insoluble content of 9.81% in phosphate concentrate. Compared with dodecylamine, SDTQ increases the P_2O_5 grade of phosphate concentrate by 2.05 percentage points and the recovery by 10.02 percentage points. The measurement results of Zeta potential and contact angle show that SDTQ is selectively adsorbed on the quartz surface through electrostatic interaction, and the enhanced hydrophobicity difference between quartz and fluorapatite is the key mechanism to achieve efficient desilication in

* **收稿日期**:2025-05-18
基金项目:山东省科技厅重点项目(2023TZXD021);山东省科技厅项目(ZTYJY-KY-2033-11)
作者简介:刘燕(2001—),女,山东德州人,硕士研究生,主要从事矿物浮选研究。E-mail:17861876237@163.com
通信作者:陶东平(1963—),男,江苏无锡人,博士,教授,长江学者,主要从事矿物浮选工艺、药剂研究。E-mail:dptao@qq.com

phosphate reverse flotation. The test results of atomic force microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy show that SDTQ collector acts on the quartz surface in the form of physical adsorption through the synergistic effect of quaternary ammonium cationic groups and long-chain alkyl groups. SDTQ collector can improve the grade of phosphate, reduce reagent cost, and has both economic and environmental advantages.

Key words: Phosphate, Reverse flotation, Desilication, Cationic collector, Weakly acidic environment

0 引言

磷矿是一种被广泛应用于农业[1]、新能源[2]、化工[3]等领域的重要矿产资源。我国磷矿资源较为丰富,但其中80%磷矿为中低品位胶磷矿(即沉积型磷灰岩)。随着矿产资源的不断开发利用,高品位易选磷矿资源储量锐减。磷矿性质逐渐趋于品位贫化,嵌布粒度细[4],共伴生关系复杂[5],使得中低品位磷矿浮选难度加剧,磷精矿中酸不溶物含量和杂质系数居高不下。

在工业生产中,浮选是富集磷矿最为有效的方法[6]。对于硅镁质混合型磷矿来说,正反浮选和双反浮选工艺是常用的浮选工艺。正反浮选通常适用于分选 P_2O_5 品位低于18%的低品位磷矿[7],而双反浮选工艺通常适用于分选中低品位磷矿[8]。在弱酸性条件(pH=5~6)下,脂肪酸类捕收剂中的脂肪酸阴离子与碳酸盐类矿物表面的 Ca^{2+} 发生反应,促使白云石、方解石等脉石矿物优先富集[9],然后添加碳酸钠调浆至pH=10,采用阳离子捕收剂反浮选脱除石英和硅酸盐类矿物以获得磷精矿[10]。碳酸钠添加使得药剂制度复杂、选矿回水处理困难和选矿成本增加[11]。同时,季铵盐、脂肪伯胺、烷基醚胺等传统脱硅捕收剂均存在药耗高、消泡难[12]、选择性差等问题[13]。

针对以上双反浮选脱硅中存在的难题,HUANG等[14]制备了一种新型Gemini型BDBD磷矿反浮选脱硅捕收剂。该药剂相较于单体盐酸十二烷基胺,P_2O_5 品位提高0.26个百分点,且回收率提高2.41个百分点,说明BDBD具有捕收能力强、选择性高的优点。HUANG等[15]针对捕收剂药耗高的问题,制备了新型三硅氧烷表面活性剂AATS作为磷矿反浮选脱硅捕收剂。该药剂相较于传统的十二胺,药耗节约50%,磷精矿中 P_2O_5 回收率提高10个百分点。在捕收剂消泡速率方面,LI等[16]合成了一种十二烷基三羟乙基溴化铵捕收剂,该药剂通过在亲水头基中引入羟基,降低药剂表面张力,从而加剧气泡聚结。综上所述,现阶段研究中脱硅捕收剂在捕收能力、选择性和消泡方面存在的弊端多已被解决,但关于适应弱酸环境脱硅捕收剂的研究较少。

本研究针对脱硅捕收剂难以适应酸性环境分选的弊端,开发一种新型磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂SDTQ。通过纯矿物和实际矿物浮选试验,考察不同pH和药剂用量条件下新型阳离子捕收剂对磷矿反浮选脱硅性能的影响。利用Zeta电位和接触角测量探究了SDTQ在石英和磷灰石表面的选择性吸附机制。本研究有望为中低品位硅镁质磷矿资源的高效利用提供新路径。

1 试验样品及方法

1.1 试验矿样

实际磷矿样品来自于贵州某矿企。试验样品经破碎和筛分获得粒度为-2 mm的入磨样品。取600 g磷矿配成浓度为60%的矿浆,并置于球磨机中,通过调节磨矿时间至11 min,获得-0.074 mm粒级占比88%的浮选给料。采用X射线衍射仪对实际磷矿进行物相分析,分析结果如图1所示。由图1可知,实际磷矿中有用矿物为氟磷灰石($Ca_5(PO_4)_3F$)、石英(SiO_2)和白云石($CaMg(CO_3)_2$)等脉石矿物。采用X射线荧光分析仪对实际磷矿进行多元素分析,分析结果见表1,由表1可知,实际磷矿中主要成分为CaO、P_2O_5 和 SiO_2,还有少量的MgO、Al_2O_3 和 Fe_2O_3,因此需要脱除含镁、硅等杂质矿物,才能获得高品质磷精矿。

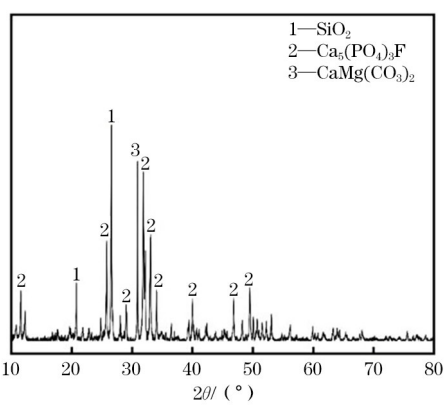


图1 磷矿的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of phosphate ore

表 1 实际磷矿、氟磷灰石和石英纯矿物的 XRF 分析结果

Table 1 XRF analysis results of actual phosphate ore, fluorapatite and quartz pure minerals %

矿物名称	CaO	P_2O_5	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	其他
磷矿	46.620	29.7	1.210	12.41	2.270	1.44	6.35
氟磷灰石	49.600	33.4	0.516	2.61	0.389	0.399	13.086
石英	0.103	0.052 9	0.163	98.50	0.549	0.081 8	0.550 3

经过拣选、破碎、研磨和筛分后,获得 38～74 μm 粒级的氟磷灰石、石英的纯矿物样品进行纯矿物浮选试验。氟磷灰石、石英的化学多元素分析结果见表 1。由表 1 可知,氟磷灰石和石英纯矿物的纯度均大于 95%,符合纯矿物浮选试验要求。

1.2 试验药剂

试验所用的盐酸(HCl)、磷酸(H_3PO_4)和氢氧化钠(NaOH)、十二胺均为分析纯试剂。HCl 和 NaOH 作为纯矿物浮选试验的 pH 调整剂。H_3PO_4 用于实际矿物浮选试验,作为 pH 调整剂和磷矿抑制剂。十二胺作为纯矿物试验的捕收剂。SDTD3 为工业药剂,其主要成分为油酸钠(NaOL),作为白云石捕收剂。SDTQ 为工业药剂,其主要成分为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),作为石英及硅酸盐脉石矿物捕收剂。

1.3 试验方法

1.3.1 纯矿物浮选试验

利用浮选槽容积为 20 mL 的 XFG Ⅱ型充气挂槽浮选机进行氟磷灰石和石英的纯矿物浮选试验,搅拌速率为 2 000 r/min。称取 2 g 纯矿物样品置于浮选槽中,加入 20 mL 去离子水搅拌 2 min,添加 HCl 或 NaOH 调整矿浆 pH,作用时间 2 min,加入捕收剂 SDTQ 作用 2 min 后开始浮选,浮选时间为 2 min。浮选产物经过滤、烘干和称重后计算回收率。

1.3.2 实际矿物浮选试验

为保证本研究工艺流程与实际双反浮选工艺流程(见图 2)一致,本研究在脱镁磷精矿矿浆的基础上对实际磷矿进行反浮选脱硅试验。实际磷矿浮选试验采用 1.5 L XFD 单槽浮选机,搅拌速率为 2 000 r/min,浮选充气方式为自然吸气,浮选矿浆浓度为 40%。浮选入料置于浮选槽后,立即添加 H_3PO_4 调浆 3 min,再加入脱镁捕收剂 SDTD3,搅拌 2 min 后开始浮选,浮选时间为 5 min。经过一次脱镁粗选后获得 P_2O_5 品位 30.16%、P_2O_5 回收率 73.56%、MgO 品位 0.49%的脱镁磷精矿。脱硅浮选试验在脱镁磷精矿矿浆的基础上进行,加入脱硅捕收剂 SDTQ 作用 2 min 后开始浮选,浮选时间为 5 min。浮选产品依次经过抽滤、烘干、称重、混匀、缩分、取样,最后利用电感耦合等离子体分析浮选产品中 P_2O_5 品位及酸不溶物含量,计算产率、回收率。

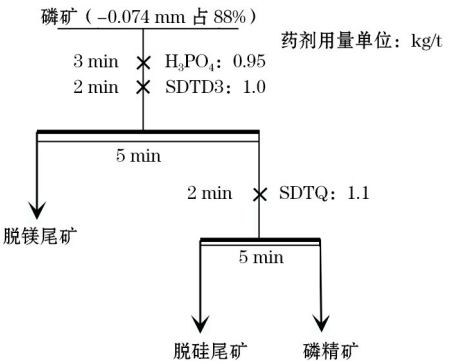


图 2 双反浮选工艺流程

Fig.2 Double reverse flotation process

1.3.3 Zeta 电位测量

采用 Zeta 电位分析仪测量不同 pH 条件下氟磷灰石和石英的表面 Zeta 电位。采用 HCl 或 NaOH 溶液对 50 mL 浓度为 10%的矿浆悬浮液的 pH 进行调整,调整至目标 pH 后搅拌 2 min,加入 25 mg/L SDTQ 捕收剂,搅拌 3 min 后进行 Zeta 电位测定。测量在常温(25 ℃)条件下进行,记录三次独立测量结果的平均值。

1.3.4 接触角测量

采用高速摄像机测定不同捕收剂浓度下氟磷灰石和石英的接触角。纯矿物样品经过 400、800、1 200、2 000 及 3 000 目砂纸逐级抛光,并用绒布精抛,获得表面光滑的试样。将试样置于 50 mL pH=6 的去离子水或捕收剂溶液中浸泡处理 5 min。随后使用直径 0.5 mm 毛细管在试样表面滴加去离子水,待液滴稳定后启动图像采集系统进行接触角测量。测试在常温(25 ℃)条件下完成,记录三次平行测定结果的平均值。

1.3.5 原子力显微镜测量

采用原子力显微镜观察捕收剂 SDTQ 处理前后石英的表面形貌。图像扫描范围为 5 μm×5 μm,扫描频率保持在 2 Hz。石英样品用去离子水洗净后,放置在 pH=6、捕收剂浓度为 25 mg/L 的溶液中浸泡处理 5 min,随后使用超纯氮气吹干石英样品进行测量。

1.3.6 红外光谱测试

采用傅里叶变换红外光谱仪对捕收剂 SDTQ

处理前后的氟磷灰石、石英样品进行测试。波长扫描范围为 4 000～400 cm^{-1},分辨率为 0.6 cm^{-1}。向 20 mL 去离子水中加入 2 g 样品,采用 HCl 调整至 pH=6 后搅拌 2 min,随后加入 25 mg/L SDTQ 捕收剂,搅拌 3 min 后将样品洗涤、过滤、自然干燥。采用溴化钾压片法进行红外测试。

2 结果与讨论

2.1 纯矿物浮选试验

2.1.1 单矿物浮选试验

在阳离子捕收剂用量为 25 mg/L 的条件下,考察了不同矿浆 pH 下捕收剂 SDTQ、十二胺对氟磷灰石和石英两种矿物回收率的影响,试验结果如图 3 所示。

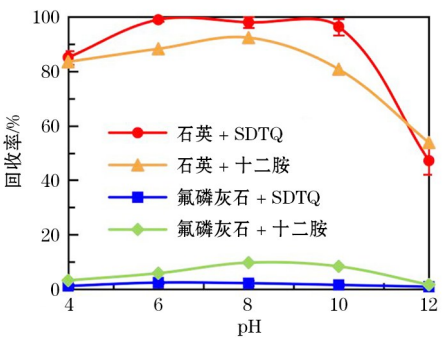


图 3 单矿物矿浆 pH 条件试验

Fig.3 Monomineral pulp pH condition test

由图 3 可知,在捕收剂 SDTQ 体系中,随着矿浆 pH 从 4 增加至 6,石英回收率从 85.01%提高至 98.85%。石英回收率在 pH=6～10 区间始终保持在 96%～99%。当 pH 进一步增加至 12 时,石英回收率骤然下降至 47.16%。氟磷灰石回收率在 pH=4～12 范围内维持在 1%～2%。石波等[17]研究结果表明,氟磷灰石的零电点在 pH=4.2 左右,而石英的零电点在 pH=2 左右。当矿浆 pH=6 时,氟磷灰石和石英的表面电位均为负,而石英的表面电负性较强,因此阳离子捕收剂在石英表面的吸附强度高于氟磷灰石,使得石英表面疏水性显著增强[18]。当矿浆 pH=6 时,石英和氟磷灰石的可浮性差异最大,回收率相差 96.41 个百分点,因此捕收剂 SDTQ 可在弱酸性环境下有效分离氟磷灰石和石英。在十二胺体系中,石英、氟磷灰石在 pH=8 时回收率差异最大。

在最佳矿浆 pH 条件下,研究了捕收剂 SDTQ、十二胺的用量对两种矿物浮选行为的影响,试验结果如图 4 所示。

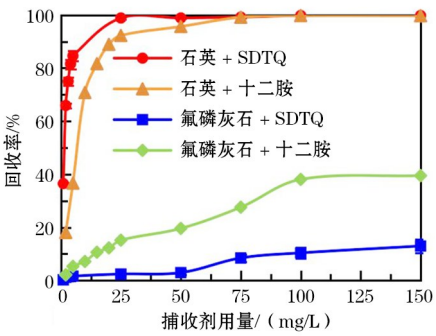


图 4 单矿物捕收剂用量条件试验

Fig.4 Monomineral collector dosage condition test

由图 4 可知,在捕收剂 SDTQ 体系中,捕收剂用量从 1 mg/L 增加到 25 mg/L 时,石英回收率从 36.48%上升到 98.85%,继续增加捕收剂用量至 150 mg/L,石英回收率基本保持不变。当捕收剂用量低于 50 mg/L 时,氟磷灰石回收率始终低于 2%。当捕收剂 SDTQ 用量进一步增加至 150 mg/L 时,氟磷灰石回收率仅提高至 12.99%。捕收剂用量的增加会引起石英表面疏水性增强[18],从而使得石英可浮性增强,而 SDTQ 在氟磷灰石表面的吸附能力较弱,因此受捕收剂浓度的影响较小。综合考虑,捕收剂 SDTQ 用量为 25 mg/L 时,氟磷灰石和石英的浮选回收率差异最大[19],此时石英回收率接近 100%。在十二胺体系中,捕收剂用量为 75 mg/L 时,石英和氟磷灰石的回收率分别为 99.13%和 27.59%。LI 等[20]研发了一种胶磷矿反浮选脱硅捕收剂 AY,在捕收剂用量为 300 mg/L 时,仅获得石英回收率 90.05%、胶磷矿回收率 8.25%的指标。相比之下,捕收剂 SDTQ 具有药耗低、捕收能力强和选择性高的优点。

在矿浆 pH=6、SDTQ 用量 25 mg/L 的条件下,研究了温度对两种矿物分选效果的影响,试验结果如图 5 所示。

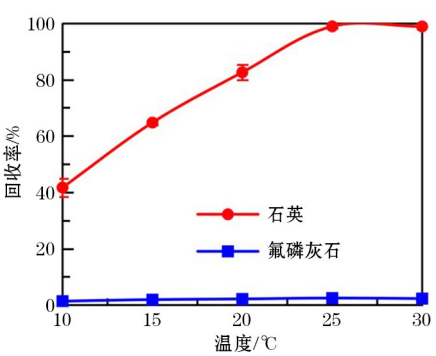


图 5 温度对矿物分选效果的影响

Fig.5 Effect of temperature on mineral separation

由图 5 可知,在低温条件下矿物回收率较低,随着温度的升高,石英回收率逐渐增加,而氟磷灰石回收率无明显变化。考虑温度升高会引起能耗增加,因此最佳浮选温度为 25 ℃。

在浮选过程中,由于矿物溶解会使矿浆中存在大量的难免离子[21],如 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等,这些离子可能会影响矿物浮选性能。在矿浆 pH=6、SDTQ 用量 25 mg/L、温度 25 ℃的条件下,研究了 Ca^{2+} 对两种矿物分选性能的影响,试验结果如图 6 所示。

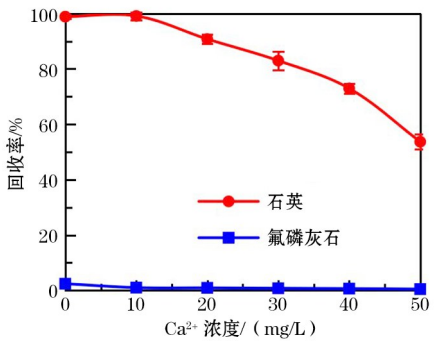


图 6 水质对矿物分选性能的影响

Fig.6 Effect of water quality on mineral separation performance

由图 6 可知,Ca^{2+} 对石英浮选分选性能有显著影响。Ca^{2+} 浓度由 0 增加至 10 mg/L 时,石英回收率有所上升,由 98.85%升高至 99.10%。这说明低浓度的 Ca^{2+} 使石英的可浮性增强,可能是由于 Ca^{2+} 会活化石英[22],从而促进石英的浮选。但随着 Ca^{2+} 浓度的不断增加,石英回收率明显降低,Ca^{2+} 浓度为 50 mg/L 时,石英回收率降低至 53.70%。这说明高浓度的 Ca^{2+} 会抑制石英浮选,可能是由于 Ca^{2+} 和捕收剂在石英表面竞争吸附,从而影响捕收剂的吸附,使得石英的疏水性降低。而氟磷灰石回收率随着 Ca^{2+} 浓度的增加略有减小。

2.1.2 人工混合配矿浮选试验

为了有效模拟中低品位磷矿的矿物组成特征,将氟磷灰石和石英纯矿物按质量 1∶4 混合,得到人工混合矿。在矿浆 pH=6 条件下,探究了捕收剂 SDTQ 用量对两种矿物浮选分离效果的影响,试验结果如图 7 所示。

由图 7 可知,随着捕收剂 SDTQ 用量从 0 增加到 150 mg/L,精矿中 P_2O_5 品位由 17.43%上升到 34.17%,P_2O_5 回收率由 96.86%下降到 40.75%。捕收剂用量增加,精矿中 P_2O_5 品位升高,P_2O_5 回收率降低,这与吴中贤等[11]研究结果一致。综合考虑,在捕收剂 SDTQ 用量为 100 mg/L 时,氟磷灰石和石英的分离效果较好。

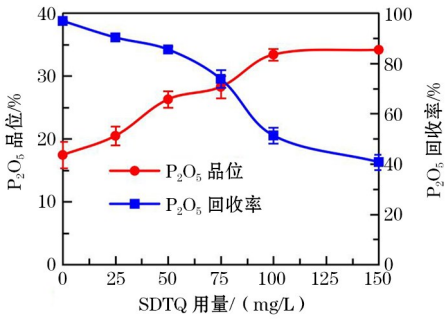


图 7 人工混合矿捕收剂用量条件试验

Fig.7 Artificial mixed ore collector dosage condition test

2.2 实际矿物浮选试验

2.2.1 脱硅捕收剂用量条件试验

通过纯矿物浮选试验证明,SDTQ 在弱酸性条件下能够有效浮选分离石英和氟磷灰石,因此在实际矿物浮选试验中,捕收剂 SDTQ 被直接加入 pH=6 的脱镁磷精矿矿浆中进行反浮选脱硅。实际磷矿反浮选脱硅的捕收剂用量条件试验如图 8 所示。

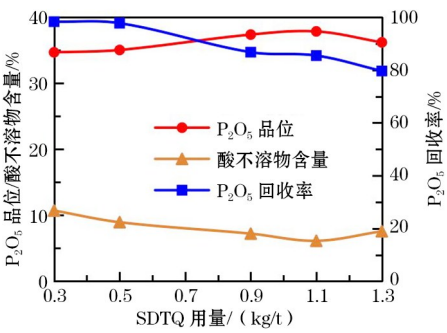


图 8 实际磷矿反浮选脱硅的捕收剂用量条件试验

Fig.8 Condition test of collector dosage for reverse flotation desilication of actual phosphate

由图 8 可知,随着脱硅捕收剂 SDTQ 用量由 0.3 kg/t 增加至 1.1 kg/t,精矿 P_2O_5 品位从 34.67%上升至 37.84%,P_2O_5 回收率从 98.29%下降至 85.45%,酸不溶物含量从 10.71%降低到 6.12%。综合考虑,反浮选脱硅捕收剂 SDTQ 适宜用量为 1.1 kg/t。赵辉等[23]研究了捕收剂 SEA 反浮选脱硅性能,与 SEA 相比,捕收剂 SDTQ 在相同用量下获得的磷精矿中 P_2O_5 品位高出 3.61 个百分点,且回收率高出 17.69 个百分点。相比之下,捕收剂

SDTQ 的脱硅效果优于 SEA。

2.2.2 开路试验

在单因素条件试验基础上,对脱镁磷精矿矿浆进行开路流程试验,如图 9 所示,试验结果见表 2。

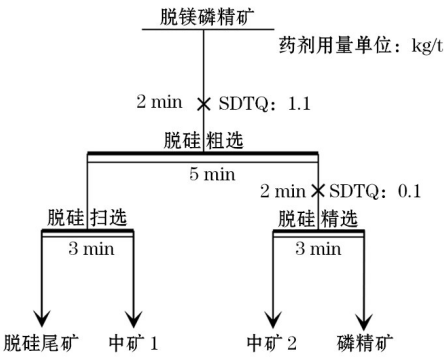


图 9 开路流程试验

Fig.9 Open-circuit process test

表 2 开路流程试验结果

Table 2 Results of open-circuit process test

产品名称	产率/%	P_2O_5 品位/%	P_2O_5 回收率/%	酸不溶物含量/%
磷精矿	72.61	35.38	85.41	5.53
中矿 1	12.33	22.06	9.04	55.79
中矿 2	5.03	15.03	2.51	13.84
脱硅尾矿	10.03	9.12	3.04	9.39
脱镁磷精矿	100.00	30.08	100.00	12.53

由表 2 可知,采用“一粗一精一扫”的开路流程试验,获得 P_2O_5 品位为 35.38%、P_2O_5 回收率为 85.41%、酸不溶物含量为 5.53%的磷精矿。

2.2.3 闭路试验

根据开路试验结果,进行了 SDTQ 与常规十二胺捕收剂性能对比闭路流程试验,如图 10 所示,试验结果见表 3。

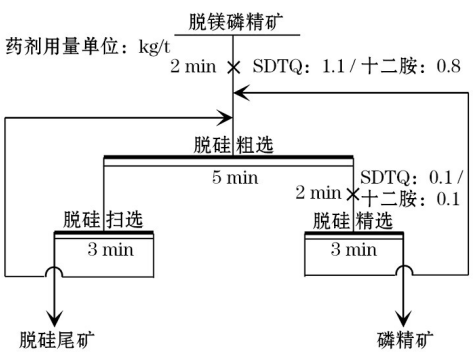


图 10 闭路流程试验

Fig.10 Closed-circuit process test

表 3 闭路流程试验结果

Table 3 Results of closed-circuit process test

药剂	产品名称	产率/%	P_2O_5 品位/%	P_2O_5 回收率/%	酸不溶物含量/%
SDTQ	磷精矿	77.06	35.49	90.31	9.81
	脱硅尾矿	22.94	12.79	9.69	21.14
	脱镁磷精矿	100.00	30.28	100.00	12.41
十二胺	磷精矿	72.19	33.44	80.29	9.38
	脱硅尾矿	27.81	21.32	19.71	29.96
	脱镁磷精矿	100.00	30.07	100.00	15.10

由表 3 可知,采用 SDTQ 捕收剂进行“一粗一精一扫”的闭路流程试验,最终获得 P_2O_5 品位为 35.49%、P_2O_5 回收率为 90.31%、酸不溶物含量为 9.81%的磷精矿,比脱镁磷精矿中 P_2O_5 品位高出 5.21 个百分点。而采用十二胺进行“一粗一精一扫”的闭路流程试验,最终获得 P_2O_5 品位为 33.44%、P_2O_5 回收率为 80.29%、酸不溶物含量为 9.38%的磷精矿,比脱镁磷精矿中的 P_2O_5 品位高出 3.37 个百分点。杜橙幻等[24]针对贵州某硅镁质磷矿,采用“一粗两精一扫”闭路流程试验,获得 P_2O_5 品位为 32.35%、P_2O_5 回收率为 82.36%的磷精矿,比脱镁磷精矿中 P_2O_5 品位高出 3.66 个百分点。吴中贤等[25]在脱镁磷精矿的基础上,采用“一粗两扫”闭路流程试验,获得 P_2O_5 品位为 29.75%、P_2O_5 为回收率 81.95%的磷精矿,比脱镁磷精矿中 P_2O_5 品位高出 3.42 个百分点。相比之下,采用本研究中的反浮选脱硅药剂可以获得 P_2O_5 品位、回收率更高的指标[26],说明新型捕收剂 SDTQ 具有捕收能力强、选择性高的优点。

2.3 Zeta 电位测试

矿浆 pH 会影响矿物的表面荷电,进而影响捕收剂在矿物表面的吸附能力,最终影响矿物的浮选分离效果[27]。在捕收剂 SDTQ 用量为 25 mg/L 条件下,考察了不同 pH 条件下 SDTQ 作用前后氟磷灰石和石英的表面 Zeta 电位,测试结果见图 11。

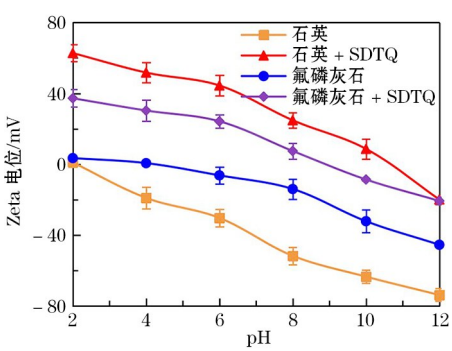


图 11 Zeta 电位测试结果

Fig.11 Results of Zeta potential test

由图 11 可知,随着 pH 升高,氟磷灰石和石英的 Zeta 电位均下降,与 WU 等[28]研究结果相似。氟磷灰石的零电点为 pH=4 左右,石英的零电点为 pH=2 左右。当 pH 大于 4 时,氟磷灰石和石英表面均带负电。捕收剂 SDTQ 作用后,氟磷灰石和石英的 Zeta 电位均发生正移[29],且石英表面 Zeta 电位偏移的幅度更显著,表明在 pH=2～12 范围内捕收剂 SDTQ 在两者矿物表面均发生吸附作用[30]。然而,由于天然石英表面的负电荷较强,使得阳离子捕收剂可以通过静电作用选择性优先吸附于石英表面[11],而在氟磷灰石表面的吸附量较低。

2.4 接触角测试

接触角可以有效地反映矿物表面疏水程度[31]。当矿物表面接触角增加时,可浮性增强[32]。图 12 展示了 pH=6 条件下捕收剂 SDTQ 浓度对氟磷灰石和石英接触角的影响。

由图 12 可知,氟磷灰石和石英的自然接触角分别为 28.7°和 11.8°。当捕收剂 SDTQ 浓度从 0 增加至 25 mg/L 时,石英接触角急剧增加至 67.5°,而氟磷灰石接触角仅缓慢增加至 36.5°。捕收剂 SDTQ 作用后,石英接触角增大了 55.7°,而氟磷灰石接触角仅增大了 7.8°,间接地证明了捕收剂 SDTQ 在磷矿反浮选脱硅中具有较强的选择性。

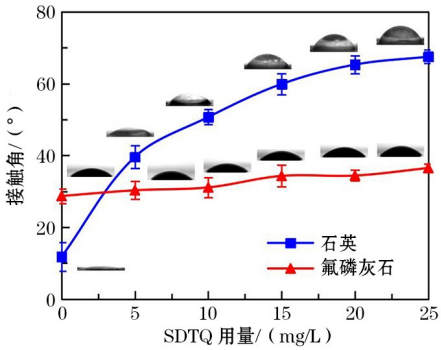
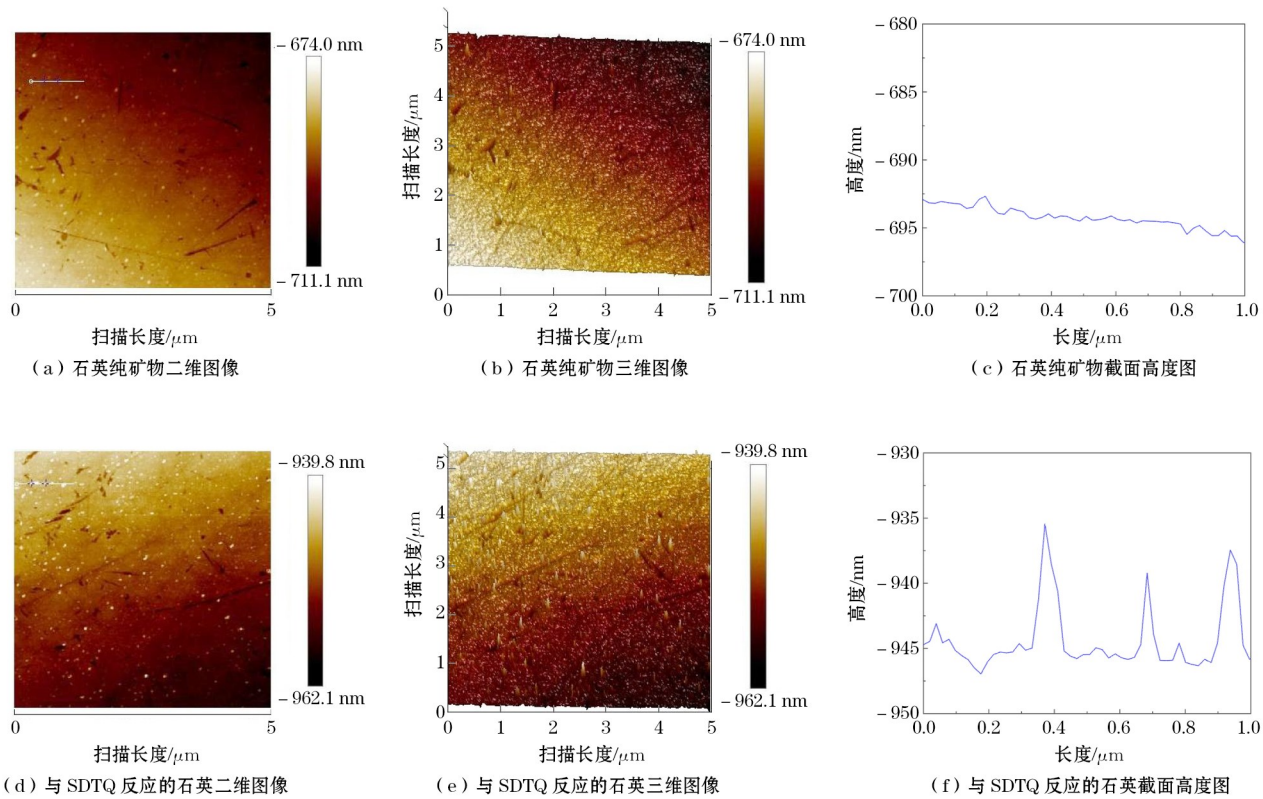


图 12 接触角测试结果

Fig.12 Results of contact angle test

2.5 原子力显微镜测量

AFM 图像已广泛应用于表征捕收剂在矿物表面的吸附行为[33]。对捕收剂处理前后的石英进行 AFM 测量,结果如图 13 所示。



(a) 石英纯矿物二维图像 (b) 石英纯矿物三维图像 (c) 石英纯矿物截面高度图

(d) 与 SDTQ 反应的石英二维图像 (e) 与 SDTQ 反应的石英三维图像 (f) 与 SDTQ 反应的石英截面高度图

图 13 石英的 AFM 图像

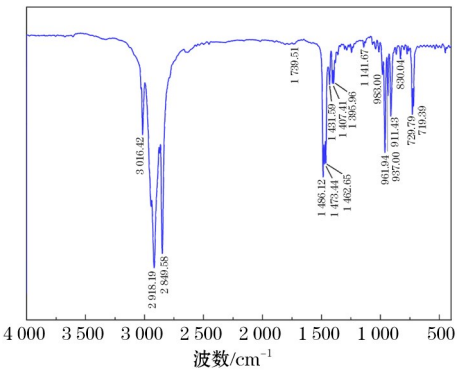
Fig.13 AFM images of quartz

图 13(a)至图 13(c)分别为石英纯矿物的二维图像、三维图像和截面高度图,未经捕收剂处理的石英纯矿物表面相对光滑。由图 13(d)至图 13(f)可知,经捕收剂 SDTQ 处理后,石英表面出现许多点

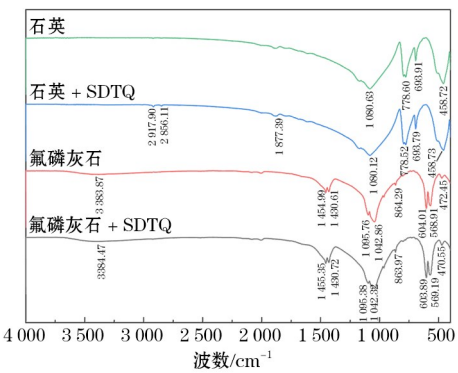
状聚集体,说明捕收剂吸附在石英表面。

2.6 红外光谱分析

为了探究药剂在矿物表面的吸附机理[34],分析了捕收剂作用前后石英、氟磷灰石的红外光谱,结果如图 14 所示。



(a) 捕收剂 SDTQ 的红外光谱



(b) 两种矿物经捕收剂处理前后的红外光谱

图 14 红外光谱测试结果

Fig.14 Results of infrared spectrum test

由图 14(a)可知,2 918.19 cm^{-1} 和 2 849.58 cm^{-1} 处出现的峰分别是—CH_2—的对称和非对称伸缩振动峰,说明捕收剂存在长碳链结构。1 486.12 cm^{-1} 和 961.94 cm^{-1} 处出现的峰分别是 N—CH_3 的弯曲振动峰和 C—N 的伸缩振动峰,说明捕收剂存在季铵阳离子基团。图 14(b)显示了石英和氟磷灰石与捕收剂 SDTQ 作用前后的红外光谱。经过捕收剂处理后,石英上出现了 2 917.90 cm^{-1} 和 2 856.11 cm^{-1} 处—CH_2—的对称和非对称伸缩振动峰,表明捕收剂以物理吸附的形式作用在石英表面。石英中 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰从 1 080.63 cm^{-1} 位移至 1 080.12 cm^{-1},Si—O—Si 对称伸缩振动峰从 778.60 cm^{-1} 位移至 778.52 cm^{-1},Si—O 对称伸缩振动峰从 693.91 cm^{-1} 位移至 693.79 cm^{-1},石英吸收峰的位置未发生明显偏移。而氟磷灰石经捕收剂处理后未出现捕收剂的特征峰,说明捕收剂未吸附在氟磷灰石表面。氟磷灰石中 P—O 反对称伸缩振动峰从 1 095.76 cm^{-1} 和 1 042.86 cm^{-1} 分别位移至 1 095.38 cm^{-1} 和 1 042.32 cm^{-1},O—P—O 反对称弯曲振动峰从 604.01 cm^{-1} 和 568.91 cm^{-1} 分别位移至 603.89 cm^{-1} 和 569.19 cm^{-1},氟磷灰石吸收峰的位置未出现明显偏移。

2.7 技术经济指标初步分析

SDTQ 捕收剂通过直接复配化工副产品,借助季铵阳离子基团与长链烷基的协同作用,实现了对磷精矿更高效的浮选效果。以 SDTQ 为脱硅捕收剂的浮选闭路试验最终获得的磷精矿 P_2O_5 品位为 35.49%,产率为 77.06%,而使用十二胺获得的磷精矿 P_2O_5 品位为 33.44%,产率为 72.19%。相比十二胺,SDTQ 使磷精矿品位提高了 2.05 个百分点,产率提高了 4.87 个百分点。

目前 33%品位磷精矿价格约为 1050 元/t,35%品位磷精矿价格约为 1100 元/t,因此产生经济效益为:

$$77.06\%\times1\ 100-72.19\%\times1\ 050=89.67\ 元/t$$

十二胺用量为 0.9 kg/t,成本是 21 000 元/t,而 SDTQ 用量为 1.2 kg/t,成本是 14 000 元/t,因此药剂成本降低产生的经济效益为:

$$0.000\ 9\times21\ 000-0.001\ 2\times14\ 000=2.10\ 元/t$$

此外,使用 SDTQ 捕收剂进行反浮选脱硅时无需添加碳酸钠,不仅减少了 1 kg/t 的碳酸钠使用,节约了 1.80 元/t 的成本,而且能避免产生 0.3 kg/t 高碱度尾矿渣,减少尾矿中和剂的使用。因此 SDTQ 捕收剂增加的综合经济效益为:

$$89.67+2.10+1.80=93.57\ 元/t$$

经计算,每吨原矿综合经济效益可增加 93.57 元。SDTQ 捕收剂可提高磷矿品位,降低药剂成本,减少环境治理成本,提升整体经济与环保效益。

3 结论

本文研究了新型阳离子捕收剂 SDTQ 用于磷矿反浮选脱硅的可行性,重点考察了不同 pH 和捕收剂用量条件下捕收剂 SDTQ 对磷矿反浮选脱硅性能的影响,并通过 Zeta 电位、接触角、原子力显微镜、傅里叶变换红外光谱仪测试验证了 SDTQ 的选择性吸附机制,得出以下主要结论。

(1) 单矿物浮选试验结果显示,当 pH=6、捕收

剂 SDTQ 用量为 25 mg/L 时,石英与氟磷灰石的浮选回收率差异最大,说明 SDTQ 具有药耗低、捕收能力强和选择性高的优点,且适用于弱酸性环境。

(2) 人工混合矿浮选试验结果表明,在 pH=6、SDTQ 用量 100 mg/L 条件下,可以实现氟磷灰石和石英的有效分离。实际矿物浮选中,脱镁磷精矿矿浆在 pH=6、SDTQ 用量为 1.1 kg/t 的条件下,获得 P_2O_5 品位 37.84%、P_2O_5 回收率 85.45%、酸不溶物含量 6.12%的分选指标。

(3) 根据"一粗一精一扫"的开路流程试验结果,在 pH=6、SDTQ 用量为 1.1 kg/t 的条件下,对脱镁磷精矿矿浆采用"一粗一精一扫"的闭路流程试验,获得磷精矿中 P_2O_5 品位 35.49%、P_2O_5 回收率 90.31%、酸不溶物含量 9.81%的分选指标。

(4) Zeta 电位和接触角测量结果表明,SDTQ 能够通过静电作用选择性优先吸附在石英表面,增大石英与氟磷灰石的疏水性差异。原子力显微镜和傅里叶变换红外光谱仪测试结果表明,SDTQ 通过功能基团协同作用在石英表面吸附。

(5) 技术经济指标初步分析结果表明,SDTQ 捕收剂可使每吨原矿综合经济效益增加 93.57 元。

参考文献(References):

[1] CHENG M, SHI C, HAO L T, et al. Sustainable development of phosphorus recovery: from a product perspective[J]. Sustainable Production and Consumption, 2023,41:275-290.

[2] XU C J, DAI Q, GAINES L D, et al. Future material demand for automotive lithium-based batteries [J]. Communications Materials,2020,1(1):99.

[3] HU S G, YI K X, LI C, et al. Efficient and selective recovery of iron phosphate from the leachate of incinerated sewage sludge ash by thermally induced precipitation[J]. Water Research,2023,238:120024.

[4] 朱排场,李绪,李防,等.宜昌某磷矿工艺矿物学研究及浮选实验[J].矿业研究与开发,2018,38(6):85-88.
ZHU Paichang, LI Xu, LI Fang, et al. Process mineralogy research and flotation experiment in a phosphate mine of Yichang[J]. Mining Research and Development, 2018, 38(6):85-88.

[5] DONG L Y, CUI Y R, QIAO L D, et al. A critical review on the flotation of calcium-containing minerals [J]. Separation and Purification Technology,2025,360:131082.

[6] LIU S B, GE Y Y, FANG J, et al. An investigation of froth stability in reverse flotation of collophane[J]. Minerals Engineering,2020,155:106446.

[7] 邓坤,葛英勇,郭萧轲,等.某硅镁质胶磷矿正-反浮选试验研究[J].矿冶工程,2020,40(4):42-44.
DENG Kun, GE Yingyong, GUO Xiaoke, et al. Direct and reverse flotation of silicon magnesium collophanite [J]. Mining and Metallurgical Engineering,2020,40(4):42-44.

[8] 刘朋,葛英勇,刘鸣,等.四川某磷矿双反浮选试验研究[J].矿冶工程,2018,38(3):63-65+70.
LIU Peng, GE Yingyong, LIU Ming, et al. Experimental research on double reverse flotation of phosphate ore from Sichuan[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2018,38(3):63-65+70.

[9] 陈傲傲.磷矿浮选体系中胶磷矿与白云石固液界面特性研究[D].贵阳:贵州大学,2023.
CHEN Aoao. Solid-liquid interface characteristics of collophanite and dolomite in phosphate flotation system[D]. Guiyang:Guizhou University,2023.

[10] 吴中贤.中低品位硅镁质胶磷矿反浮选脱硅的药剂与工艺研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2021.
WU Zhongxian. Study on reagent and process for reverse flotation desilication of medium and low grade silica-magnesium collophane[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning,2021.

[11] 吴中贤,姜效军,陶东平.新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂试验研究[J].矿产综合利用,2020(5):92-100.
WU Zhongxian, JIANG Xiaojun, TAO Dongping. Experimental study on a novel cationic collector for reverse flotation of collophane for silica removal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(5):92-100.

[12] 谢权,曾映,李伟,等.胶磷矿浮选泡沫消泡研究[J].矿业研究与开发,2021,41(12):144-148.
XIE Quan, ZENG Ying, LI Wei, et al. Defoaming investigation on collophane flotation foam [J]. Mining Research and Development,2021,41(12):144-148.

[13] LI W Y, HUANG Z Q, WANG H L, et al. Froth flotation separation of phosphate ore using a novel hammer-like amidoxime surfactant [J]. Separation and Purification Technology,2023,307:122817.

[14] HUANG Z Q, CHENG C, LIU Z W, et al. Utilization of a new Gemini surfactant as the collector for the reverse froth flotation of phosphate ore in sustainable production of phosphate fertilizer[J]. Journal of Cleaner Production,2019,221:108-112.

[15] HUANG Z Q, ZHANG S Y, WANG H L, et al. "Umbrella" structure trisiloxane surfactant: synthesis and application for reverse flotation of phosphorite ore in phosphate fertilizer production[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry,2020,68(40):11114-11120.

[16] LI W C, LIU W B, TONG K L, et al. Synthesis and flotation performance of a novel low-foam viscous cationic collector based on hematite reverse flotation desilication system[J]. Minerals Engineering,2023,201:108190.

[17] 石波,徐伟,田言,等.贵州某磷矿双反浮选工艺及机理研究[J].矿冶工程,2022,42(6):74-77.

SHI Bo, XU Wei, TIAN Yan, et al. Processing technology and mechanism for double reverse flotation of phosphate ore from Guizhou[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(6):74-77.

[18] 石天宇,张覃.新型捕收剂 AY 对胶磷矿与石英表面特性影响研究[J].矿冶工程,2015,35(6):49-53.
SHI Tianyu, ZHANG Qin. Influence of collector AY on surface properties of collophane and quartz[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2015,35(6):49-53.

[19] 李杰.磷块岩浮选氨基酸型两性捕收剂的制备及其机理研究[D].贵阳:贵州大学,2022.
LI Jie. Preparation and machine of amino acid amphoteric collector for phosphate rock flotation[D]. Guiyang:Guizhou University,2022.

[20] LI X B, ZHANG Q, HOU B, et al. Flotation separation of quartz from collophane using an amine collector and its adsorption mechanisms[J]. Powder Technology,2017,318:224-229.

[21] 李冬莲,黄星,张亚东.钙镁离子对胶磷矿浮选影响机理探讨[J].中国矿业,2013,22(12):106-108+116.
LI Donglian, HUANG Xing, ZHANG Yadong. Discussion on mechanism of calcium and magnesium ions influence on collophane flotation[J]. China Mining Magazine, 2013, 22(12):106-108+116.

[22] 李冬莲,张亚东.钙镁离子对胶磷矿、白云石及石英的浮选影响试验[J].现代矿业,2013,29(7):111-113.
LI Donglian, ZHANG Yadong. Effect of calcium and magnesium ions on flotation of collophanite, dolomite and quartz[J]. Modern Mining,2013,29(7):111-113.

[23] 赵辉,刘志红.贵州某硅-钙质胶磷矿双反浮选试验研究[J].矿冶工程,2017,37(2):57-59+63.
ZHAO Hui, LIU Zhihong. Double-reverse flotation of siliceous-calcareous collophane ore from Guizhou[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2017,37(2):57-59+63.

[24] 杜橙幻,葛英勇,刘鸣.贵州某硅钙(镁)质磷矿石双反浮选试验[J].金属矿山,2019(1):92-95.
DU Chenghuan, GE Yingyong, LIU Ming. Study on double reverse flotation of silicon-calcareous(magnesium) phosphate ore from Guizhou[J]. Metal Mine,2019(1):92-95.

[25] 吴中贤,陶东平.云南某胶磷矿 AMICS 工艺矿物学研究及其难选机理探讨[J].工程科学学报,2021,43(4):503-511.
WU Zhongxian, TAO Dongping. Mineralogical analysis of collophane in Yunnan using AMICS and exploration of difficult flotation mechanisms[J]. Chinese Journal of Engineering,2021,43(4):503-511.

[26] 赵媛媛.三种离子液体捕收剂在磷矿反浮选脱硅的研究[D].武汉:武汉理工大学,2022.
ZHAO Yuanyuan. Study on desilication of phosphate ore by reverse flotation with three ionic liquid collectors[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology,2022.

[27] 王会静.司家营铁矿磁铁矿与赤铁矿混合浮选交互影响研究[D].唐山:河北联合大学,2015.
WANG Huijing. The research of interaction between magnetite and hematite mixed flotation in Sijiaying Iron Mine[D]. Tangshan:Hebei United University,2015.

[28] WU Z X, TAO D P, TAO Y J, et al. A novel cationic collector for silicon removal from collophane using reverse flotation under acidic conditions[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(6):1038-1047.

[29] 常自勇,李玉娇,沈政昌,等.微细粒矿物浮选捕收剂的应用及其机理研究进展[J].工程科学学报,2023,45(11):1807-1819.
CHANG Ziyong, LI Yujiao, SHEN Zhengchang, et al. Advancements in the application and mechanism of fine-grained mineral flotation collectors[J]. Chinese Journal of Engineering,2023,45(11):1807-1819.

[30] 王俪赢,郝晓宇,姚金,等.聚氧化乙烯絮凝微细粒高岭石强化赤铁矿反浮选脱硅机理研究[J].东北大学学报(自然科学版),2023,44(1):110-116.
WANG Liying, HAO xiaoyu, YAO Jin, et al. Mechanism study of enhanced hematite reverse flotation desilication by flocculation of micro fine kaolinite with polyoxyethylene oxide[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science),2023,44(1):110-116.

[31] 宛鹤,卫龙,卜显忠.铜钼分离中辉铜矿抑制剂筛选及其作用机理研究[J].金属矿山,2024(6):105-111.
WAN He, WEI Long, BU Xianzhong. Screening of chalcocite inhibitor and its interaction mechanism study in copper-molybdenum separation[J]. Metal Mine,2024(6):105-111.

[32] 朱春云.低阶煤颗粒-气泡微观黏附机理及界面精准调控基础研究[D].徐州:中国矿业大学,2024.
ZHU Chunyun. Fundamental research on low-rank coal particle-bubble micro-attachment mechanism and precise regulation of interface[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology,2024.

[33] YIN X M, YAO J, YANG B, et al. Inhibition effect and mechanism of actinolite dissolution characteristics on quartz flotation[J]. Minerals Engineering,2025,232:109491.

[34] MA Y L, XIAO Y, TONG X, et al. Enhancing flotation separation of marmatite and pyrrhotite via the synergistic activation of marmatite by Cu^{2+} and EDP[J]. Minerals Engineering,2025,232:109477.