

磷矿反浮选捕收剂的评价方法

李 防¹, 韩双双², 魏以和^{2*}

(1. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443000;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:磷矿反浮选捕收剂大多数是由天然脂肪酸制成的,种类繁多,性能各异.从市场快速、准确地选择磷矿反浮选捕收剂,对浮选实践和浮选研究十分重要.浮选捕收剂的评价有助于掌握捕收剂的浮选性能,了解其在浮选过程中的作用.浮选法是浮选捕收剂的传统评价方法,程序复杂,耗时耗力.提出了一种新的浮选研究方法:燃烧—吸附量评价法,通过燃烧无机的矿石样品来测定其表面吸附的有机捕收剂量,评价磷矿反浮选捕收剂的性能.通过对油酸、硬脂酸和软脂酸这些结构明确且浮选工作者熟悉的脂肪酸的浮选性能和在白云石上的吸附量,建立了一个评价模型,验证燃烧—吸附量评价法的可行性.

关键词:磷矿浮选;捕收剂;燃烧—吸附量

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.10.006

0 引 言

磷矿反浮选捕收剂多为脂肪酸类捕收剂,其种类繁多,性能各异,如何对它们作出快速、正确的评价,掌握其浮选性能,了解其在浮选过程中的作用就显得十分重要.常用的评价捕收剂性能的方法是用实际矿石的浮选实验结果^[1-3],或通过捕收剂的结构及其液相反应产物的物化数据^[4-5],或通过测定矿物在药剂溶液中的润湿接触角、测定药剂在矿物表面的吸附量等来评价捕收剂性能^[6-8].捕收剂的重要功能是在目的矿物表面吸附而使目的矿物疏水.一般矿物的可浮性与矿物表面吸附的捕收剂的量是正相关关系.因此本文提出了一种燃烧—吸附量测定的磷矿反浮选捕收剂的快速评价法.它是通过矿样上吸附的捕收剂在适当温度下与氧气反应产生二氧化碳,然后测定反应气体中二氧化碳浓度,根据测得的二氧化碳浓度即可推算出被吸附的捕收剂的量,再根据捕收剂在矿物表面的吸附量的大小来评价捕收剂性能.

1 燃烧—吸附量评价法原理

1.1 燃烧—吸附量评价法试验装置

燃烧—吸附量评价法的测量装置示意图如图 1 所示.图 1 中,A,H,G 是气流开关;B 是将 CO 催化氧化而转化为 CO₂ 的催化—氧化转化炉,其

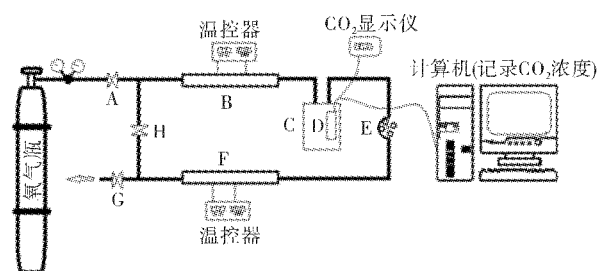


图 1 燃烧—吸附量评价法测量装置示意图

Fig. 1 The illustration of experimental apparatus for the combustion-adsorption evaluation method

中所使用的催化剂为氧化铜和二氧化锰的复合催化剂.它是用铜、锰摩尔比为 6:4 的可溶性铜盐和锰盐的饱和溶液浸渍 24 小时的活性氧化铝,经高温焙烧后制得的.催化剂的工作温度设定为 600 ℃.C 为储气瓶,同时也是检测室.瓶中安装有 CO₂ 浓度传感器 D.传感器系选用韩国数字公司生产的 Sensecube 牌 KCD-AN 100 CO₂ 传感器.E 为蠕动泵.F 为样品燃烧炉.

1.2 测试原理

燃烧—吸附量评价法的测试原理可概括为将吸附了捕收剂的样品在适当温度下燃烧生成二氧化碳,然后分析产生的二氧化碳的量反推出样品上吸附的捕收剂的量.具体步骤是:将吸附了捕收剂的样品放入燃烧炉 F 中燃烧,燃烧反应温度为 400 ℃(油酸的最低燃烧反应温度为 400 ℃,不同的捕收剂其最佳燃烧温度会有所不同.本试验中有些捕收剂的燃烧温度是 450 ℃),燃烧产生 CO

收稿日期:2012-09-13

作者简介:李 防(1986-),男,湖北兴山人,硕士.研究方向:磷矿选矿.*通信联系人

和 CO_2 , 经过蠕动泵的作用, 混合气体在整个系内循环, CO 在催化—氧化转化炉 B 中经催化氧化而转化为 CO_2 . 储气瓶 C 中装有 CO_2 传感器, 传感器将会读出系统内 CO_2 的浓度并传输到计算机内数据采集卡上, 通过对 CO_2 的浓度计算, 就可以得出样品上捕收剂的吸附量.

2 试验矿样及药剂

试验所用纯矿物为高纯度白云石 ($\geq 98\%$), 取自武钢乌龙泉矿. 样品经手工破碎至粒度为 -0.074 mm 81.75% 后使用.

试验所用的硫酸、油酸、月桂酸、十四酸、软脂酸和硬脂酸均为分析纯试剂.

3 实验结果及讨论

3.1 白云石纯矿物的燃烧背景值

天然白云石样品中难免会有少量在燃烧过程中会释放出 CO_2 的有机杂质成分, 因此首先要确定白云石燃烧所产生的 CO_2 量, 即背景值. 取 3.0 g 白云石于 50 mL 烧杯中, 加入约 30 mL 蒸馏水, 用 1% 的稀硫酸将 pH 调至 5 左右, 搅拌 2 min 后过滤、烘干, 然后准确称取 0.50 g 于瓷舟中, 放入燃烧炉进行燃烧测定白云石燃烧产生的 CO_2 背景值. 试验重复两次, 以时间 (s) 为横轴, CO_2 质量浓度 (mg/m^3) 为纵轴作图, 得如图 2 所示的结果.

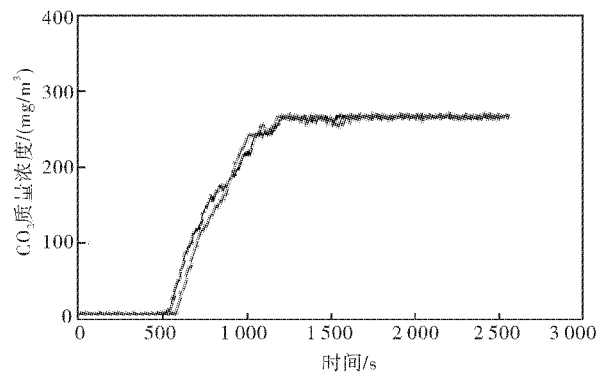


图 2 白云石背景值试验结果

Fig. 2 Test results of the CO_2 background concentration values

图中曲线最终段为一平直线, 说明反应系统内 CO_2 浓度达到了平衡状态. 对平衡段取平均值, 即可得到 0.500 g 白云石燃烧所产生的 CO_2 浓度, 即试验的背景值. 两条曲线平衡段的平均值分别为 $267.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 和 $267.66 \text{ mg}/\text{m}^3$, 二者平均得 $267.40 \text{ mg}/\text{m}^3$, 此即 0.500 g 白云石燃烧的背景值.

3.2 油酸的标定

标定过程与背景值测试过程相同, 只不过使

用的样品是分析纯级油酸. 图 3 是测试所得油酸量与其燃烧所产生的 CO_2 浓度间的关系. 很明显, 二者为线性关系, 线性相关系数达 0.99976 , 表明油酸量与其燃烧所产生的 CO_2 浓度间有非常好的线性关系.

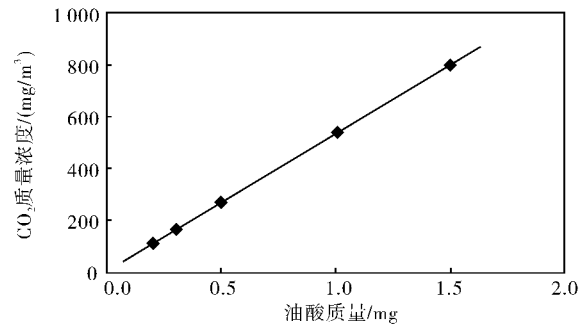


图 3 油酸与其燃烧产生的二氧化碳间的线性关系

Fig. 3 Linear relationship between oleic acid amount and CO_2 concentration when oleic acid was burnt

图中对应的线性拟合方程为:

$$Y = 529.39492X + 9.66756$$

式中 Y 为 CO_2 质量浓度, mg/m^3 ; X 为油酸质量, mg .

3.3 油酸在白云石上的吸附量

用硫酸调节矿浆 $\text{pH} = 5$ 左右 (已通过试验证明油酸在 pH 为 5 左右吸附效果最好), 改变油酸用量进行试验, 得白云石吸附油酸后燃烧产生的 CO_2 浓度变化曲线见图 4.

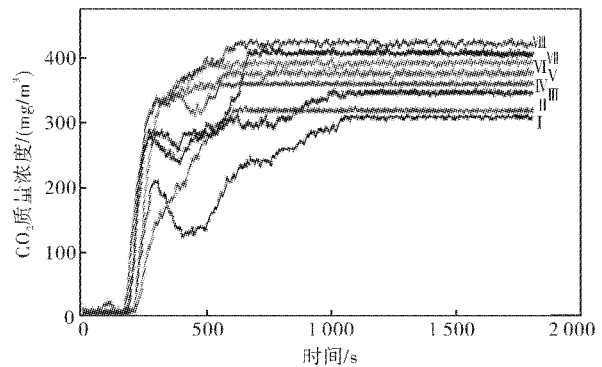


图 4 不同油酸用量时产生的 CO_2 浓度图

Fig. 4 CO_2 concentrations when samples with different amount of oleic acid dosages were burnt

图 4 中 I、II、III、IV、V、VI、VII 和 VIII 依次为油酸用量为 300 、 400 、 500 、 600 、 700 、 800 、 900 和 $1000 \text{ g}/\text{t}$ 时测得的 CO_2 浓度. 对各条曲线平衡段取平均值试验测定值. 再减去白云石背景值即得此条件下白云石上吸附的油酸所产生的 CO_2 浓度, 然后根据油酸质量与其燃烧产生的 CO_2 浓度间的对应关系 ($Y = 529.39492X + 9.66756$) 可换算得出每克白云石上所吸附的油酸量 (mg/g), 最后可计算出不同用量时油酸在白云表面的吸附

率,实验结果见表 1.

表 1 油酸在白云石表面上的吸附量

Table 1 The measured oleic acid adsorption capacity on dolomite with various oleic acid dosages

油酸用 量/(g/t)	测定读数/ (mg/m ³)	实际吸附值/ (mg/m ³)	吸附量/ (mg/g)	吸附率/ %
300	308.09	40.69	0.117 2	39.06
400	318.16	50.76	0.155 2	38.81
500	346.00	78.60	0.260 4	52.08
600	359.42	92.02	0.311 1	51.85
700	375.79	108.39	0.373 0	53.28
800	392.20	124.80	0.435 0	54.37
900	407.12	139.72	0.491 3	54.59
1000	422.29	154.89	0.548 6	54.86

为了考查油酸的吸附量与白云石浮选间的相互关系,在其他条件相同,仅改变油酸用量,考察白云石的微浮选情况.微浮选试验是在 RK/FGC 挂槽浮选机上进行的.实验采用 25 毫升浮选槽,每次浮选 3.000 g 白云石,用硫酸将矿浆 pH 值调至(5±0.3),仅改变油酸用量.将浮出的白云石过滤、烘干、称量,以白云石的上浮率计算浮选指标.不同油酸用量时白云石浮选结果见表 2.

表 2 不同油酸用量时白云石的浮选结果

Table 2 Flotation recoveries of dolomite when different dosages of oleic acid were used

油酸用量/(g/t)	上浮量/g	上浮率/%
300	0.6802	22.67
400	0.863 9	28.80
500	1.396 5	46.55
600	1.653 2	55.11
700	1.836 7	61.22
800	2.339 5	77.98
900	2.392 3	79.74
1 000	2.483 6	82.79
1 200	2.758 3	91.94

结合表 1 和表 2 结果可知在相同的试验条件下,随着捕收剂量的增加,每克白云石上油酸的吸附量也随之增加,白云石的上浮率也不断升高,捕收剂(油酸)吸附量与同条件下白云石的上浮率是正相关关系.

按照同样的试验方法,对月桂酸、十四酸、软脂酸和硬脂酸进行了燃烧一吸附量测定和微浮选试验,现进行综合比较,以各种酸不同用量时在白云石上的吸附率为评价标准,比较结果见表 3,同

样条件下对白云石的浮选情况见表 4.

表 3 各种脂肪酸在白云石上吸附量

Table 3 The measured adsorption capacity of various organic acid on dolomite when different acid dosages were used

用量/ (g/t)	月桂酸吸 附率/%	十四酸吸 附率/%	软脂酸吸 附率/%	油酸吸 附率/%	硬脂酸吸 附率/%
300	25.93	32.83	42.37	39.06	34.12
500	43.68	45.30	46.58	52.08	59.55
700	45.24	47.47	49.93	53.28	78.47
900	49.49	49.70	52.12	54.59	85.66
1100	—	52.00	53.07	—	87.94

表 4 不同脂肪酸用量下白云石的浮选情况

Table 4 The flotation recoveries of dolomite when different dosages of several acids were used

用量/ (g/t)	白云石上浮率/%				
	月桂酸	十四酸	软脂酸	油酸	硬脂酸
300	17.45	20.08	23.52	22.67	34.12
500	40.45	41.53	45.21	46.55	59.55
700	59.89	60.05	60.93	61.22	78.47
900	65.88	67.45	75.21	79.74	85.66
1100	—	73.85	77.18	—	87.94

注:表 3 和表 4 中月桂酸和油酸没有进行用量为 1 100 g/t 的试验,故数据空缺.

从以上月桂酸、十四酸、软脂酸、油酸和硬脂酸在白云石上的吸附与浮选情况看,随着脂肪酸碳链的增长,脂肪酸在白云石表面的吸附率逐渐升高,相应地,白云石的上浮率也逐渐增大,即其捕收性能是随脂肪酸碳链增加而增强的.对碳链长度相同的油酸和硬脂酸而言,硬脂酸在白云石上的吸附量要高于油酸.但值得注意的是,硬脂酸虽在白云石上的吸附量较油酸的要大,但如直接用硬脂酸浮选则效果很差,必须添加起泡剂(正丁醇)才能获得较好的浮选.这说明硬脂酸虽有较强的捕收性,但其起泡性较差影响了其捕收性的发挥.软脂酸也有类似的现象,其浮选也需另加起泡剂.

综合以上吸附量测定及单矿物浮选试验结果,用燃烧一吸附量法来评价磷矿反浮选捕收剂不失为一种可行和实用的方法.

4 结 语

利用燃烧一吸附量评价法来评价脂肪酸类捕收剂的浮选性能是可行的.该方法是一种较为简便、快速的方法,可应用于磷矿反浮选捕收剂的评价试验研究中.

参考文献:

- [1] Malhotra D. 辉钼矿浮选捕收剂的评价[J]. 国外金属选矿, 1986 (12): 12-16.
- [2] 梅恩扎 A N, 辛默康加 S, 威蒂卡 L K, 等. 在恩卡纳(NKANA)浮选厂中评价新捕收剂的性能[J]. 国外选矿快报, 1999(21): 571-577.
- [3] 郑居然. 脂肪酸类捕收剂对大峪口磷矿选别效果的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003(3): 8-10.
- [4] 蒋玉仁, 薛玉兰, 王淀佐. 浮选药剂性能的能量判据计算[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30 (5): 481-484.
- [5] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的 CMC 算法[J]. 有色金属: 冶炼部分, 1977 (6): 25-28.
- [6] 孔小红, 康文泽. KJ 复合药剂的浮选性能[J]. 黑龙江科技学院学报, 2009, 19(1): 8-11.
- [7] Miettinen M, Sétén P, Backman S, et al. Determination of chemicals bound to mineral surfaces in flotation processes[J]. Minerals Engineering, 2000, 13 (3): 245-254.
- [8] 李文洁, 刘星, 魏以和. 燃烧法测定捕收剂油酸钠的方法[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33 (2): 25-27.

On methods of evaluating collectors in phosphate reverse flotation

LI Fang, HAN Shuan-shuan, WEI Yi-he

(1. Hubei Xingfa Chemicals Group Co. Ltd, Yichang 443000, China;

2. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Most reverse flotation collectors for phosphate ores are made from natural fatty acids with considerable differences in origin and flotation performance. It is very important in both flotation practice and flotation research to make a rapid and accurate choice from the numerous collectors available on the market. The evaluation of a flotation collector is also important for the mastering of the collector's flotation performance, and for the understanding its role in flotation process. Traditionally, flotation collectors are appraised through their flotation performance using flotation tests. But the procedure for flotation method is very complex and time-consuming. Combustion of inorganic ore sample to determine the adsorption capacity of organic collector on ore surface is a newly developed method in flotation research. A new collector evaluation method for phosphate rock reverse flotation collector performance, namely combustion-adsorption capacity evaluation method, was proposed. An evaluation model was constructed and appraised using collectors such as oleic acid, stearic acid and palmitic acid whose structure and composition are familiar to flotation workers, according their flotation performances and their adsorption capacity on dolomite. The feasibility of combustion-adsorption capacity evaluation method in phosphate flotation was experimentally tested.

Key words: phosphorus ore flotation; collector; combustion-adsorption capacity

本文编辑: 龚晓宁