

文章编号:1674-2869(2014)01-0042-05

几种阳离子捕收剂浮选胶磷矿性能比较

李亮^{1,2}, 陈慧^{1,2}, 李成秀³, 黄腾¹, 陈炳炎³, 池汝安⁴, 罗惠华^{2*}

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074;

3. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041;

4. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430074)

摘要:为了较好地实现磷矿反浮选脱硅, 选取适宜的胺类捕收剂及合理的浮选条件非常关键. 通过单泡管试验, 对比研究椰油二胺、工业二胺、十二胺、86D(脂肪一胺)等4种不同胺类捕收剂对胶磷矿的浮选效果. 纯矿物试验结果表明: 不同的胺类捕收剂具有不同的浮选性能, 在不同的pH值下同一胺类捕收剂的浮选能力不同; 在低用量、弱酸性介质中, 十二胺对胶磷矿的捕收能力优于椰油二胺、工业二胺, 最低是长碳链的一胺86D; 在相同pH值条件下, 碳链组成相同的脂肪二胺捕收能力强于脂肪一胺, 碳链较长的脂肪一胺比碳链短的脂肪一胺捕收能力弱; 在酸性介质中胺类捕收剂对胶磷矿的捕收能力比在碱性介质中弱. 实际矿物试验结果表明: 胺类捕收剂对磷酸盐和硅酸盐矿物均具有较好的捕收能力; 通过改变药剂加入量, 调整其选择性, 可更好地分离磷矿物与脉石矿物.

关键词:胺类捕收剂; 胶磷矿; 反浮选; 单泡管试验

中图分类号:TD923.1

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.01.009

0 引言

近年来, 阳离子捕收剂在矿物浮选中发展迅速, 主要用于非硫化矿物、石英矿物、硅酸盐、铝酸盐(长石、绿柱石、红柱石、锂辉石、云母)、菱锌矿及可溶性钾盐等方面. 阳离子捕收剂绝大部分都是含三价氮原子的一些有机异性化合物, 主要由伯、仲、叔胺盐以及季铵盐组成, 只有极少部分是含硫或磷的有机化合物^[1]. 胺类捕收剂是阳离子捕收剂的一种, 在多数浮选情况下主要是以解离后带有疏水烃基的阳离子 RNH^3^+ 起基本作用的. 胺离子和胺分子原则上都可在矿物表面上吸附, 在矿物表面上形成浮选所必需的捕收剂吸附层是胺类捕收剂离子和分子形成氢键和金属胺络合物来中和矿物表面所带的负电荷, 并使矿物表面疏水化, 创造捕收剂物理吸附的最佳条件, 即通过烃基之间的色散作用, 形成半胶束、缔合物和胶束簇, 从而促使矿粒浮选^[2].

磷矿浮选包括直接浮选、单-反浮选、反-正浮

选、正-反浮选和双反浮选. 磷矿石与硅酸盐矿物的分离多用抑制硅酸盐的正浮选或胺盐的反浮选的工艺. 利用正浮选工艺时, 一般采用加温浮选, 势必导致选矿成本提高; 反浮选脱硅工艺中, 采用的捕收剂主要以胺类捕收剂为主, 通常在常温下即可完成浮选. 但是, 此类药剂的选择性较差, 泡沫产品中的 P_2O_5 含量较高, 致使磷精矿的回收率降低; 同时对矿泥较敏感, 当矿浆中含泥多时, 胺类药剂浮选会出现泡沫多、泡沫发粘、浮选效果变差的情况, 导致磷矿反浮选脱硅的工业生产受到影响.

因此, 在磷矿反浮选脱硅的胺类捕收剂的选择, 要了解胺类捕收剂的性质^[3]. 本文通过单泡管试验, 对比4种不同脂肪胺类捕收剂对胶磷矿浮选的效果, 为今后胶磷矿浮选脱硅研究, 筛选合适的胺类捕收剂提供理论依据.

1 试验方法

1.1 试验设备及仪器

破碎: Y2-64型颚式破碎机、 $\phi 175$ 盘磨机; 磨

收稿日期: 2013-11-26

基金项目: 中国地质调查局地质大调查项目(12120113087500); 国家973预研项目(2011CB4111901); 湖北省自然科学基金创新群体项目(2010CDA07); 十二·五科技支撑项目(2013BAB07B01)

作者简介: 李亮(1981-), 男, 湖北武汉人, 工程师. 研究方向: 环境工程、选矿工艺.

*通信联系人: 罗惠华(1968-), 男, 湖北武汉人, 教授. 研究方向: 选矿理论、工艺和浮选药剂.

矿机: XMB-67型 200×240 棒磨机; 过滤: XTL2 φ260/220 多用水环式真空过滤机; 干燥: 101-4A 电热鼓风干燥箱; 浮选: 单泡管试验装置.

1.2 试验药剂

分级剂: 四溴乙烷、无水乙醇; 分析纯.

pH调整剂: 硫酸, 氢氧化钠; 工业级.

胺类捕收剂: 椰油二胺、工业二胺、十二胺、86D(脂肪一胺).

上述4种胺类捕收剂碳数分子组成见表1.

由表1可知, 十二胺、椰油二胺中含有的短碳

表1 4种胺类药剂中各种碳数的胺占有的比例

Table 1 Ratios of amine of four amine collectors with different carbon numbers

碳数比例	C8	C10	C12	C14	C16	C18	注释
椰油二胺	4	6	48	20	12	12	混合脂肪二胺
工业二胺				3	30	67	混合脂肪二胺
十二胺			100				脂肪一胺
86D				3	30	67	混合脂肪一胺

链含量高于工业二胺、86D. 椰油二胺中短碳链和长碳链所占比例相当, 且均为二胺结构. 工业二胺和86D结构中以长碳链为主, 两者所含的胺基数量不同. 十二胺主要由短碳链组成, 为一胺结构.

1.3 胶磷矿试样与实际矿物

1.3.1 胶磷矿试样 试验用矿样取自某磷矿, 破碎粒径范围至-25 mm, 取其中粒级2~10 mm的部分分选. 用密度为2.96 g/mL的四溴乙烷作分级剂. 将沉淀部分分别用无水乙醇、蒸馏水依次清洗, 烘干后备样. 将烘干后的矿物用盘磨机、棒磨机进一步磨细, 水筛获取0.049~0.098 mm粒级矿物. 采用X荧光分析其化学成分, 组成见表2.

表2 原矿化学多元素分析

Table 2 Multi chemical element analysis of ore

组成	w/%	组成	w/%
P ₂ O ₅	34.62	Fe ₂ O ₃	1.25
SiO ₂	3.57	Al ₂ O ₃	0.66
CaO	47.65	K ₂ O	0.21
MgO	0.30	Na ₂ O	0.82

由表2可知, 该试样MgO、SiO₂等杂质的含量较低, P₂O₅的品位高达34.62%, 可以认为是较纯的胶磷矿.

1.3.2 实际矿样 矿样来自宜昌某磷矿, 其多元素分析见表3.

1.4 单泡管浮选试验方法

单泡管试验的装置包括气源、恒压、流量计、单泡管、磁力搅拌器等. 试验中气体通过毛细管形成单个气泡, 进入浮选管与搅拌悬浮的矿粒接触, 附着于气泡上的矿粒随气泡上升至支管上方, 气泡破裂的矿粒落入支管尾部被收集. 可通过改变

表3 磷矿矿石的多元素分析

Table 3 Multi chemical element analysis of phosphate rock

组成	w/%	组成	w/%
P ₂ O ₅	23.52	Fe ₂ O ₃	2.06
SiO ₂	18.12	Al ₂ O ₃	4.51
CaO	37.92	K ₂ O	1.62
MgO	3.83	Na ₂ O	0.45

缓冲瓶中气体压力来调节充气量, 试验中充气量保持恒定. 装置图如图1.

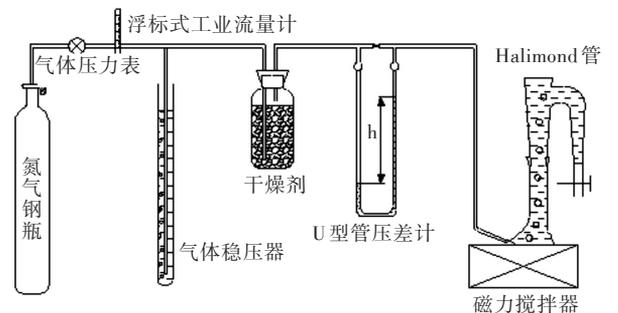


图1 单泡管试验装置图

Fig. 1 Device of HaLimond tube test

称取1g上述干燥矿样放入烧杯中, 加入若干量药剂, 与50 mL的自来水混合搅拌, 加入硫酸或氢氧化钠配置成不同pH的溶液. 将所得混合物倒入单泡管中, 调整合适的氮气气压进行浮选试验, 5 min后将浮选出的矿物取出、烘干、称量, 并计算上浮率.

2 试验结果与讨论

磷矿反浮选脱硅主要是利用胺类捕收剂浮选脱出磷矿中的硅酸盐矿物, 而在磷酸盐矿物表面不吸附胺类捕收剂. 试验利用单泡管浮选研究椰油二胺、工业二胺、十二胺、86D四种胺类捕收剂,

考察其药剂浓度和pH值对磷矿物浮选的影响。

2.1 胺类捕收剂浓度试验

为了探讨4种胺类捕收剂的浮选性能,在温度20℃,pH值为6~7条件下,进行了捕收剂浓度试验。试验的结果见图2。

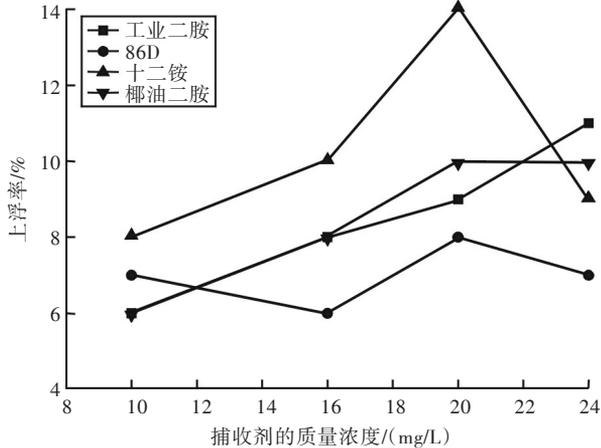


图2 捕收剂浓度试验

Fig. 2 Test of best dosage

由图2分析可知,胶磷矿的上浮率是随着工业二胺和椰油二胺浓度的增加而增加,两者浮选性能相当,均对胶磷矿具有一定的捕收能力;尤其是在较高浓度时,胶磷矿的上浮率可达10%以上。十二胺的浓度试验表明,随着浓度的增加,胶磷矿的上浮率不断上升,当质量浓度为20 mg/L,上浮率达到最高值14.00%,浓度继续增加,胶磷矿的上浮率反而下降;由此表明,十二胺在低浓度或者低用量时,对胶磷矿具有较强的捕收能力。相比其他3种胺类捕捉剂,86D捕收剂对胶磷矿的捕收能力最差。

从上述试验结果可以看出,在相同的pH值下,碳链组成相同的脂肪二胺对胶磷矿的捕收能力比脂肪一胺强,碳链较长的脂肪一胺对胶磷矿的捕收能力比碳链短的脂肪一胺捕收能力弱。进而得到4种阳离子捕捉剂对胶磷矿捕捉能力如下:十二胺优于椰油二胺、工业二胺,最弱的是长碳链为主的一胺物质86D。

2.2 不同pH试验结果分析

不同pH值对浮选效果影响较大,其影响机理如下:**a.**影响矿物表面的电性,进而影响有效捕收剂的选择;**b.**影响各种浮选药剂的活度以及其组成^[4-5]。选择上述胺类捕收剂上浮率最大值所对应的浓度(即取十二胺为20 mg/L,其余三者为24 mg/L),研究pH值对浮选的影响,试验的结果见图3。

由图3可知,在pH值为酸性以及弱酸性下,4

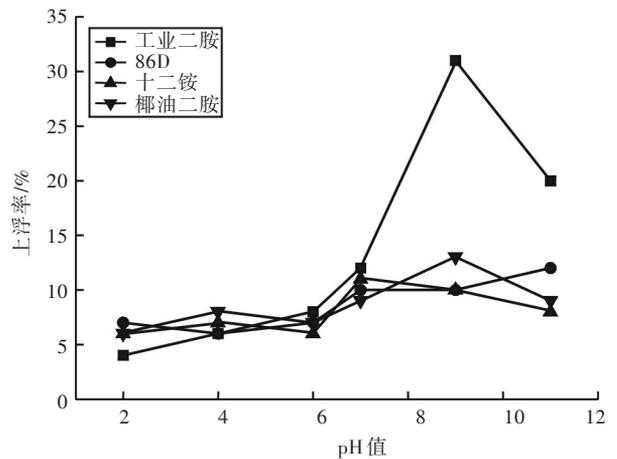


图3 不同pH条件下胺盐上浮率试验

Fig. 3 Test of floating ratio of ammonium under different pH

种胺类捕收剂对胶磷矿的捕收剂较弱,胶磷矿的上浮率均不超过8%。而在弱碱性条件下,4种捕收剂的捕收能力有明显变化。当pH为9左右时,工业二胺的捕收能力最强,胶磷矿的上浮率达到其最高值31%,其次是椰油二胺;再者为十二胺与86D,两者上浮率持平,均为10%。在强碱性条件下,工业二胺的捕收能力依然较强,但上浮率呈下降趋势,其他的3种捕收剂对胶磷矿的捕收能力基本持平。

总体而言,在酸性条件下所选的4种胺类捕收剂对胶磷矿的捕收能力比在碱性条件下弱。根据长链浮选剂解离-缔合平衡理论分析,长碳链捕收剂的浮选活性组分是离子-分子缔合物时,表面活性最大,浮选能力最强;pH值在9~10时,胺类捕收剂易于形成离子-分子缔合物^[6]。试验结果也表明最佳浮选pH值与形成离子-分子缔合物最大的pH值相符合^[4]。因此,采用胺类捕收剂作为脱硅药剂时,应选择弱酸条件,这样不利于形成离子-分子缔合物,对胶磷矿的浮选效率较差,有利于胶磷矿与硅酸盐矿物反浮选分离。

2.3 胺类药剂浮选实际矿物试验

取1 kg的宜昌某磷矿矿样,用棒磨机磨细至-0.074 mm占78%。然后用湿式分样机分成2份,分别进行反浮选脱镁,反浮选脱镁添加的药剂分别是H₂SO₄ 18.0 kg/t,阴离子型捕收剂TSM-2 1.0 kg/t,再将浮选所得的两份精矿混合之后用湿式分样机分成6份,分别添加上述不同的胺类捕收剂进行反浮选脱硅试验,试验的流程见图4。

反浮选脱镁之后,获得的脱镁精矿的P₂O₅品位在28%左右,矿浆的pH值为4~5,直接添加胺类捕收剂浮选之后,磷精矿的品位有所提高。

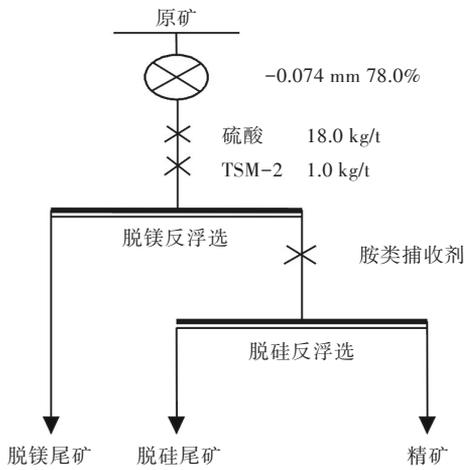


图4 实际矿物浮选试验流程图

Fig. 4 Flow chart

从表4中可知,工业二胺和86D有比较好的上浮率,磷精矿的品位分别达到了30.16%、29.74%,回收率也达到了88.74%、89.53%。十二胺

在反浮选的过程中磷精矿品位达到了31.28%,但是回收率太低. 其原因是十二胺的捕收性能比较好,不仅将脉石矿物浮出,在用量较高时也将磷矿物浮选起来,导致精矿的回收率偏低. 对比可知,椰油二胺的浮选效果类似于十二胺;说明椰油二胺与十二胺的捕收能力较强,浮选中用量不宜较大. 将两者的用量减量进行试验,在每吨原矿十二胺的用量为0.4 kg时,精矿品位为31.28%,回收率达到了78.90%,每吨原矿椰油二胺的用量为0.5 kg时,精矿的品位提高到33.02%,作业回收率达到了85.15%. 试验结果表明,4种胺类捕收剂的浮选性能不同,它们用量相同时,使用椰油二胺作为捕收剂,上浮量较其他3种药剂大,其次是十二胺,最低的是脂肪一胺86D,也就是椰油二胺与十二胺的捕收能力、其次是工业二胺和脂肪一胺86D.

表4 胺类药剂实际矿样反浮选试验

Table 4 Test of reverse flotation by amine medicaments

捕收剂	药剂用量/(kg/t)	作业产率 γ /%	品位 β /%	作业回收率/%	选矿效率 E /%
工业二胺	0.9	82.86	30.16	88.74	5.88
86D	0.9	84.77	29.74	89.53	4.76
十二胺	0.9	42.28	31.28	46.96	4.68
椰油二胺	0.9	26.84	34.09	32.49	5.65
十二胺	0.4	71.03	31.28	78.90	7.87
椰油二胺	0.5	72.62	33.02	85.15	12.53

实际矿样试验结果与纯矿物试验结果相一致. 两者均说明:胺类捕收剂对磷矿具有较好的捕收能力,对硅酸盐矿物具有较强的捕收能力,因此,捕收能力强的胺类捕收剂的用量不宜较大,为了较好分离磷矿物与硅酸盐脉石矿物,必须合理使用调整剂,以加强分选的选择性,才能有效分离磷矿物与脉石矿物.

3 结 语

a. 不同结构不同组成的胺类捕收剂对胶磷矿浮选性能不同,在低用量,弱酸性介质中,十二胺对胶磷矿具有较强的捕收能力,十二胺捕收能力优于椰油二胺、工业二胺,最弱的是长碳链为主的一胺物质86D. 在相同的pH值下,碳链组成相同的脂肪二胺对胶磷矿的捕收能力比脂肪一胺强,碳链较长的脂肪一胺比碳链短的脂肪一胺捕收能力弱.

b. 采用胺类捕收剂作为磷矿反浮选捕收剂

时:在酸性条件下胺类捕收剂对胶磷矿的捕收能力比在碱性条件下弱;在弱酸性条件下,脂肪胺药剂不易生成离子-分子缔合物,这样不利于对胶磷矿的浮选,但能较好分离胶磷矿与硅酸盐矿物,达到反浮选脱硅的目的.

c. 胺类捕收剂具有对磷矿有较好的捕收能力同样对硅酸盐矿物具有较强的捕收能力,因此在磷矿胺类捕收剂反浮选脱硅中必须合理使用调整剂,以加强分选的选择性,才能有效分离磷矿物与脉石矿物.

致 谢

本论文的研究工作获得了中国地质调查局、国家自然科学基金委员会、科技部、湖北省自然科学基金的资助,在此表示感谢. 同时衷心感谢武汉工程大学和地质科学院矿产综合利用研究所的该项目组全体成员,感谢中国地质科学院矿产综合利用研究所以及武汉工程大学环境与城市建

设学院的支持.

参考文献:

- [1] 张永,钟宏,谭鑫,等. 阳离子捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2011(3):44-48.
ZHANG Yong, ZHONG Hong, TAN Xin, et al. Research progress in cationic collectors [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2011(3):44-48. (in Chinese)
- [2] 阿布拉莫夫 A A. 矿物浮选中阳离子捕收剂作用机理的理论基础和规律性[J]. 国外金属矿选矿, 2007(8):9-13.
Abramoff A A. Theoretical basis and regularity of cationic collector in mineral flotation[J]. Metallic Ore Dressing Abroad,2007(8):9-13. (in Chinese)
- [3] David Gefvert. 阳离子捕收剂的选择[J]. 化工矿山译丛,1989(1):50-53.
David Gefvert. Select cationic collector[J]. Chemical Mine Renditions,1989(1):50-53. (in Chinese)
- [4] 胡熙庚,黄和慰,毛钜凡,等. 浮选理论与工艺[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1991:260-266.
HU Xi-geng, HUANG He-wei, MAO Ju-fan, et al. Flotation theory and flotation process[M]. Changsha: Central South University Press, 1991: 260-266. (in Chinese)
- [5] 龚明光. 泡沫浮选[M]. 北京:冶金工业出版社, 2007:119-129.
GONG Ming-guang. Foam floatation [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 119-129. (in Chinese)
- [6] 王淀佐,胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1988:32-35.
WANG Ding-zuo, HU Yue-hua. Chemistry of flotation [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press,1988:32-35. (in Chinese)

Comparison of several cationic collectors in flotation of collophane

LI Liang^{1,2}, **CHEN Hui**^{1,2}, **LI Cheng-xiu**³, **HUANG Teng**¹, **CHEN Bing-yan**³, **CHI Ru-an**⁴, **LUO Hui-hua**²

(1. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Environment and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610000, China;

4. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To desilicize in reverse flotation of phosphate, it is important to select appropriate amine collector and reasonable conditions. In this paper, we compared the performance of coco diamine, diammonium hydrogenphosphate, dodecanamine and aliphatic amine 86D in flotation of collophane by HaLimond tube test. The result of pure mineral test shows that the flotation properties of different amine collectors are different, and the same amine collectors have different flotation properties under various pH values; the properties in collecting collophane of dodecanamine are better than that in coco diamine and diammonium hydrogenphosphate, and aliphatic amine 86D which has longer carbon chain performs worst at low dosage and mild acid medium; under the same pH value, aliphatic diamine performs better than aliphatic amine with the same carbon chain, and aliphatic amine with short carbon chain performs better than the one with long carbon chain; amine collector performs better in basic medium than in acid medium. The result of the actual mineral shows that amine collector performs well in collecting cellophane and silicate mineral; phosphate is separated from gangue mineral well by modifying the dosage and selectivity of agent.

Key words: amine collector; phosphate; reverse flotation; HaLimond tube test

本文编辑:龚晓宁