

文章编号:1674-2869(2017)03-0253-06

## 四种有机抑制剂对倍半氧化物的抑制性能

朱道鹏<sup>1</sup>, 罗惠华<sup>1\*</sup>, 刘连坤<sup>1</sup>, 舒超<sup>1</sup>, 童义隆<sup>1</sup>, 曹江洪<sup>2</sup>

1. 武汉工程大学资源与土木工程学院, 湖北 武汉 430074;
2. 贵州宏福实业开发有限总公司瓮福磷矿, 贵州 福泉 550501

**摘要:**采用一粗一精正浮选工艺,研究了小分子有机酸(ST-1)、阴离子淀粉(AS)、萘磺酸盐甲醛缩合物(NFSC)、羧甲基纤维素钠(CMC)4种有机抑制剂对胶磷矿中类型为水云母、褐铁矿的倍半氧化物的抑制性能。结果表明,NFSC用量为0.35 kg/t时,磷精矿品位达到31.36%,回收率在80.22%,倍半氧化物的质量分数降低到3.48%;CMC用量为0.20 kg/t时,磷精矿中倍半氧化物的质量分数可以降低至3.20%,但磷精矿回收率仅为26.24%;当分别使用AS、ST-1作为抑制剂时,精矿中倍半氧化物的质量分数变化都不明显。因此,NFSC在分离倍半氧化物脉石与磷矿物时抑制性能最好;CMC对倍半氧化物脉石有很强的抑制性,但选择性差;ST-1、AS作为抑制剂对倍半氧化物的抑制作用较弱。

**关键词:**正浮选;倍半氧化物;有机抑制剂;抑制性能

中图分类号:TD923 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.03.009

## Depressing Performance of Four Organic Depressants on Sesquioxide

ZHU Daopeng<sup>1</sup>, LUO Huihua<sup>1\*</sup>, LIU Liankun<sup>1</sup>, SHU Chao<sup>1</sup>, TONG Yilong<sup>1</sup>, CAO Jianghong<sup>2</sup>

1. School of Resources and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
2. Wengfu Phosphate Mine, Guizhou Hongfu Industry Development General Company, Fuquan 550501, China

**Abstract:** The performance of four organic depressants, low-molecule organic acid (ST-1), anionic starch (AS), naphthalene sulfonate formaldehyde condensate (NFSC) and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) were explored on sesquioxide (hydromica and pyrite) in a collophanite by using roughing-cleaning direct flotation method. The results show that the grade and recovery of phosphate concentrate are 31.36% and 80.22% respectively, and the mass fraction of sesquioxide reduces to 3.48% at 0.35 kg/t of NFSC. The recovery of phosphate concentrate is only 26.24%, and the mass fraction of sesquioxide reduces to 3.20% at 0.20 kg/t of CMC. The AS and ST-1 have not significant effect on the mass fraction of sesquioxide in phosphate concentrate. In conclusion, NFSC has the best depressing performance in separating collophanite and sesquioxide gangue mineral. CMC has a strong depressing on sesquioxide gangue mineral, but it shows poor selectivity. ST-1 and AS have poor depressing in sesquioxide gangue mineral.

**Keywords:** direct flotation; sesquioxide; organic depressant; depressing performance

收稿日期:2016-04-29

作者简介:朱道鹏,硕士研究生. E-mail:362912549@qq.com

\*通讯作者:罗惠华,硕士,教授. E-mail:luohh68@sina.cn

引文格式:朱道鹏,罗惠华,刘连坤,等. 四种有机抑制剂对倍半氧化物的抑制性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(3): 253-258.

ZHU D P, LUO H H, LIU L K, et al. Depressing performance of four organic depressants on sesquioxide[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(3): 253-258.

磷矿作为磷化工的基础原料,磷精矿中倍半氧化物含量偏高,必然导致磷化工额外的能耗、设备的磨损、影响产品的质量等<sup>[1]</sup>,因此,在磷矿分选过程中需采取适宜的工艺降低脉石矿物含量.浮选富集磷矿时,有效的方法是添加抑制剂来降低倍半氧化物脉石含量.

抑制剂对矿物的抑制作用与抑制剂结构性、矿物的化学活性及抑制剂分子量大小等有一定关系<sup>[2]</sup>.有机抑制剂,由于在一个分子结构中含有多种极性基团,如羧基( $-\text{COOH}$ )、羰基( $\text{C}=\text{O}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )、磺酸基( $-\text{SO}_3$ )等,其中的极性基团主要是通过静电力在双电层中吸附、化学吸附、氢键及范氏力的物理吸附等附着在脉石矿物的表面,极性基团与水分子作用,具体表现为:阻止捕收剂吸附在脉石矿物表面或者解吸捕收剂与脉石矿物表面的作用,抑制剂直接吸附于捕收剂未占据的矿物表面形成亲水罩,消除活化离子的作用(从矿物表面解吸及掩蔽溶液中存在的活化离子)等<sup>[3-4]</sup>.

小分子有机酸(low-molecule organic acid, ST-1)、阴离子淀粉(anionic starch, AS)、羧甲基纤维素钠(carboxymethylcellulose sodium, CMC)三种有机抑制剂的分子结构中主要有羧基( $-\text{COOH}$ )、羟基( $-\text{OH}$ ),而萘磺酸盐甲醛聚合物(naphthalene sulfonate formaldehyde condensate, NFSC)分子结构有萘、磺酸基以及醛基.有关研究表明<sup>[5-6]</sup>小分子有机酸 ST-1 在酸性条件下,可有效抑制被活化的硅酸盐矿物,ST-1 与矿物表面的铁、铝活化离子形成可溶性的络合物,减少捕收剂在倍半氧化物脉石矿物表面的吸附活性.阴离子淀粉是淀粉的改性产物,其分子结构上有大量亲水性的羟基基团,主要以静电吸附于矿物表面,在矿物表面能形成一层较厚的亲水膜<sup>[7-10]</sup>.CMC 是由羧甲基取代基的纤维素的钠盐,纤维素与阴离子淀粉结构单元相同,聚合度不同,二者的结构基本相似,对于羧甲基纤维素钠中羧基的存在形式与 pH 值有关,碱性条件下以 $-\text{COO}^-$ 阴离子形式存在,因此,羧甲基纤维素钠分子中的羧基或羟基或者二者可同时和矿物作用,作为一种大分子量的缩合物,含有大量的羟基与水分子通过氢键形成水化膜而造成矿物表面亲水<sup>[11-13]</sup>.NFSC 为大分子缩合物,含有亲水性的醛基和磺酸基团,结构中有芳香烃的烃骨架,有关研究表明<sup>[14-15]</sup>萘磺酸盐甲醛缩合物其亲固基磺酸基团与矿物表面的金属离子作用时,不

仅磺酸基团中的电子向金属离子转移,同时萘环中也有电荷向金属离子转移,形成稳定的络合物.

本文以倍半氧化物  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量分数达到 10%、倍半氧化物脉石矿物主要为水云母和褐铁矿的贵州某胶磷矿作为研究对象,以 ST-1、AS、NFSC、CMC 四种有机药剂作为抑制剂,采用一粗一精正浮选工艺,对比研究了上述四种浮选药剂对磷矿中倍半氧化物脉石的抑制性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试验药品、设备、仪器及矿样

1.1.1 试验药品 碳酸钠:工业级,配成质量分数为 10% 的水溶液;水玻璃:工业级,配成质量分数为 5% 的水溶液;捕收剂 MXO-135:工业级,改性脂肪酸皂,配成质量分数为 2% 的水溶液;CMC:工业级,配成质量分数为 2% 的水溶液;NFSC:工业级,配成质量分数为 2% 的水溶液;AS:工业级,苛化后配成质量分数为 2% 的水溶液;小分子有机酸 ST-1:工业级,配成质量分数为 2% 的水溶液.

1.1.2 试验设备及仪器 磨矿机:武汉探矿 XMB-67 型 200 mm×240 mm 棒磨机;湿式分样机:武汉洛克 XSHF-2-3 型湿式分样机;浮选机:武汉洛克 RK/FD-0.5L 型单槽浮选机;过滤机:武汉洛克 RK/ZL- $\Phi$ 260 mm /  $\Phi$ 200 mm 多功能真空过滤机;烘箱:武汉洛克 101-4A 型电热鼓风干燥箱.测试仪器:天瑞 EDX900P 型 X 荧光光谱仪,管流 400  $\mu\text{A}$ 、管压 8 kV.

1.1.3 试验矿样 试样为贵州某磷矿,主要矿物为碳氟磷灰石、白云石、石英(玉髓)、水云母、褐铁矿、少量硫化矿,方解石、炭质等碎屑矿物,其中该磷矿中的倍半氧化物脉石矿物为水云母、褐铁矿等.原矿的多元素 X 荧光光谱(X-ray fluorescence, XRF))分析见表 1.

表 1 贵州磷矿多元素 X 荧光光谱分析结果  
Tab. 1 XRF analysis results of Guizhou phosphate ore

%				
$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$
23.70	28.20	29.43	2.14	8.49

由表 1 可知,矿样的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{SiO}_2$  含量都较高,该磷矿中倍半氧化物的质量分数高达 10.63%.

## 1.2 试验方法

**1.2.1 磨矿细度试验** 磨矿的作用是使目标矿物与其他矿物单体解离,利用一次粗选作业,浮选温度 20 ℃、浮选机叶轮转速 2 000 r/min,矿浆浓度 33%,浮选药剂为碳酸钠、水玻璃、捕收剂 MXO-135,其用量分别为 5.00 kg/t(矿浆 pH=9.8)、2.00 kg/t、1.40 kg/t,浮选时间为 3 min,进行了磨矿细度浮选试验,试验结果见图 1。

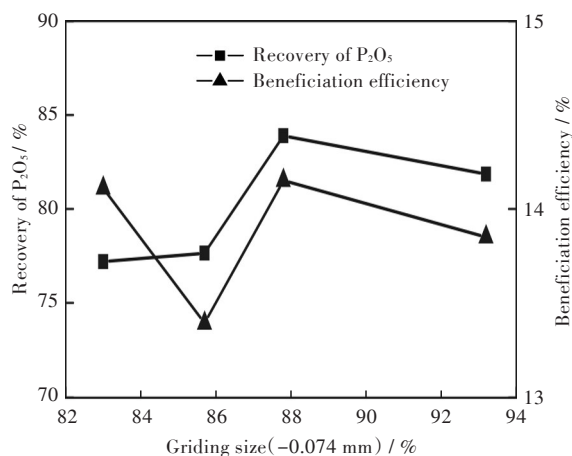


图1 磨矿细度对浮选试验结果的影响

Fig. 1 Effects of grinding fineness on flotation experimental results

由图 1 可知,随着细度的提高,精矿的  $P_2O_5$  回收率不断提高,细度 -0.074 mm 占 87.80% 时,  $P_2O_5$  回收率达到 83.90%,细度再增加,回收率有所下降,而选矿效率变化不大. 同样细度 -0.074 mm 占 87.80% 时,选矿效率达到 14.15%,也高于其他细度下的选矿效率. 因此,确定后续试验的最佳磨矿细度为 -0.074 mm 占 87.80%。

**1.2.2 试验主要工艺流程** 在磨矿细度 -0.074 mm 占 87.80%,碳酸钠用量 5.00 kg/t,浮选矿浆的 pH=9.8、水玻璃的用量 2.00 kg/t、捕收剂用量 1.40 kg/t,采用一粗一精正浮选工艺,获得了磷精矿的品位、回收率分别为 29.71%、82.05%以及倍半氧化物的质量分数为 4.88%,较原矿的倍半氧化物的含量降低了 6.19%。为了进一步降低磷精矿中倍半氧化物脉石的含量,采用一粗一精工艺,研究了抑制剂种类及用量对倍半氧化物脉石的抑制作用. ST-1 用量分别为 1.00 kg/t、2.00 kg/t、3.00 kg/t, AS 用量分别为 0.50 kg/t、1.00 kg/t、2.00 kg/t, NFSC 用量分别为 0.10 kg/t、0.20 kg/t、0.30 kg/t, CMC 用量分别为 0.035 kg/t、0.05 kg/t、0.20 kg/t、0.40 kg/t. 试验流程如图 2 所示。

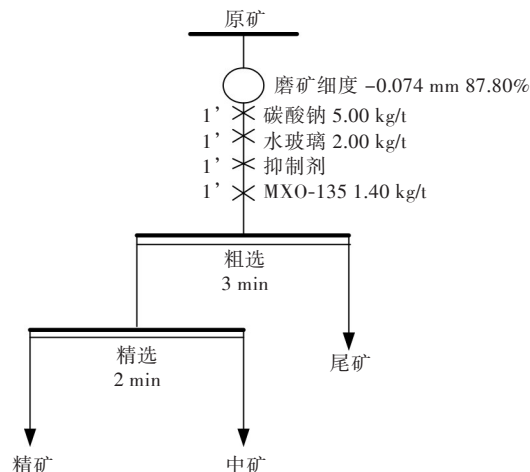


图2 浮选试验流程图

Fig. 2 Flow sheet of flotation experiment

## 2 结果及讨论

### 2.1 抑制剂对倍半氧化物的抑制作用

4 种有机抑制剂在图 2 流程下采用不同用量试验,对获得的磷精矿分别做 X 荧光光谱分析,测定出磷精矿中倍半氧化物的质量分数,结果如图 3 所示。

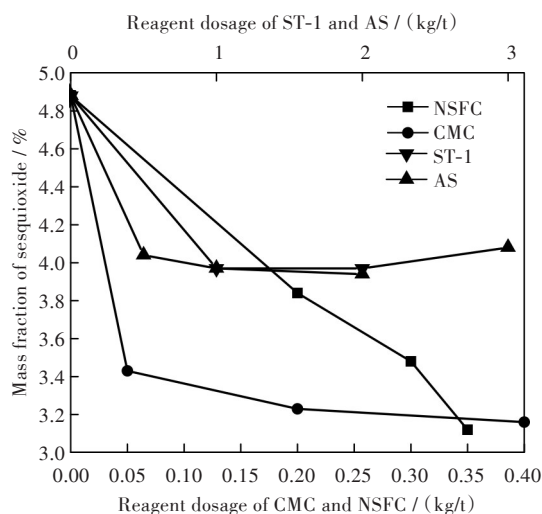


图3 抑制剂种类及用量对倍半氧化物抑制效果的影响

Fig. 3 Effects of depressant species and dosages on depressing performance of sesquioxide

由图 3 可知,浮选中添加不同用量的 ST-1、AS、NFSC、CMC,磷精矿中的倍半氧化物的含量较不添加有机抑制剂时低. CMC 的用量为 0.05 kg/t 时,磷精矿中倍半氧化物的质量分数仅为 3.40% 左右,当用量达到 0.20 kg/t 以上,倍半氧化物的质量分数降至 3.20% 左右;NFSC 的用量为 0.20 kg/t 时,磷精矿中倍半氧化物质量分数为 3.84%,当用量达到 0.35 kg/t 时,其质量分数降至 3.20% 左右;AS 以及 ST-1 的用量达到 1.00 kg/t,磷精矿中倍半氧化物

质量分数在4%以上,比未添加时仅降低了0.88%,说明对倍半氧化物脉石的抑制作用不明显,AS作为抑制剂时,磷精矿中倍半氧化物含量基本保持不变,说明此药剂对倍半氧化物脉石没有明显抑制效果.因此,CMC及NFSC对倍半氧化物脉石有很强的抑制作用,CMC抑制作用强于NFSC,AS以及ST-1对倍半氧化物脉石抑制作用不明显.

由于上述4种药剂所含的极性基团以及分子结构和分子量不同(见表2),使得它们的抑制作用不同.

小分子有机酸ST-1分子结构中,只有—OH和—COOH且相对分子量仅为192,也就是极性基团数量相对偏少,由于在碱性条件下不能有效抑制倍半氧化物脉石(水云母和褐铁矿);阴离子淀粉的分子结构中含有—O—和—OH,亲固基团是—OH,以静电力的作用吸附能力较弱,导致对倍半氧化物脉石(水云母和褐铁矿)的抑制能力弱;

NFSC吸附在矿物表面,易与含铁、铝的矿物形成络合物,亲水基的水化作用强阻止了气泡与颗粒的附着,使之具有一定的抑制作用;而CMC的相对分子量较大,且极性基团种类以及数量较多,对倍半氧化物脉石抑制能力较强.

表2 四种抑制剂所含极性基团及其分子量

Tab. 2 Polar groups and molecular weight of four depressants

抑制剂 depressant	极性基团 polar group	相对分子量 molecular weight
ST-1	—OH—COOH	192
AS	—O—OH	40 000~650 000
CMC	—COOH(Na)—O—OH	250 000~1 000 000
NFSC	—SO <sub>3</sub> —CH=O	—

## 2.2 抑制剂对浮选指标的影响

浮选试验中4种抑制剂对浮选磷精矿的产率、品位、回收率、选矿效率的影响如图4所示.

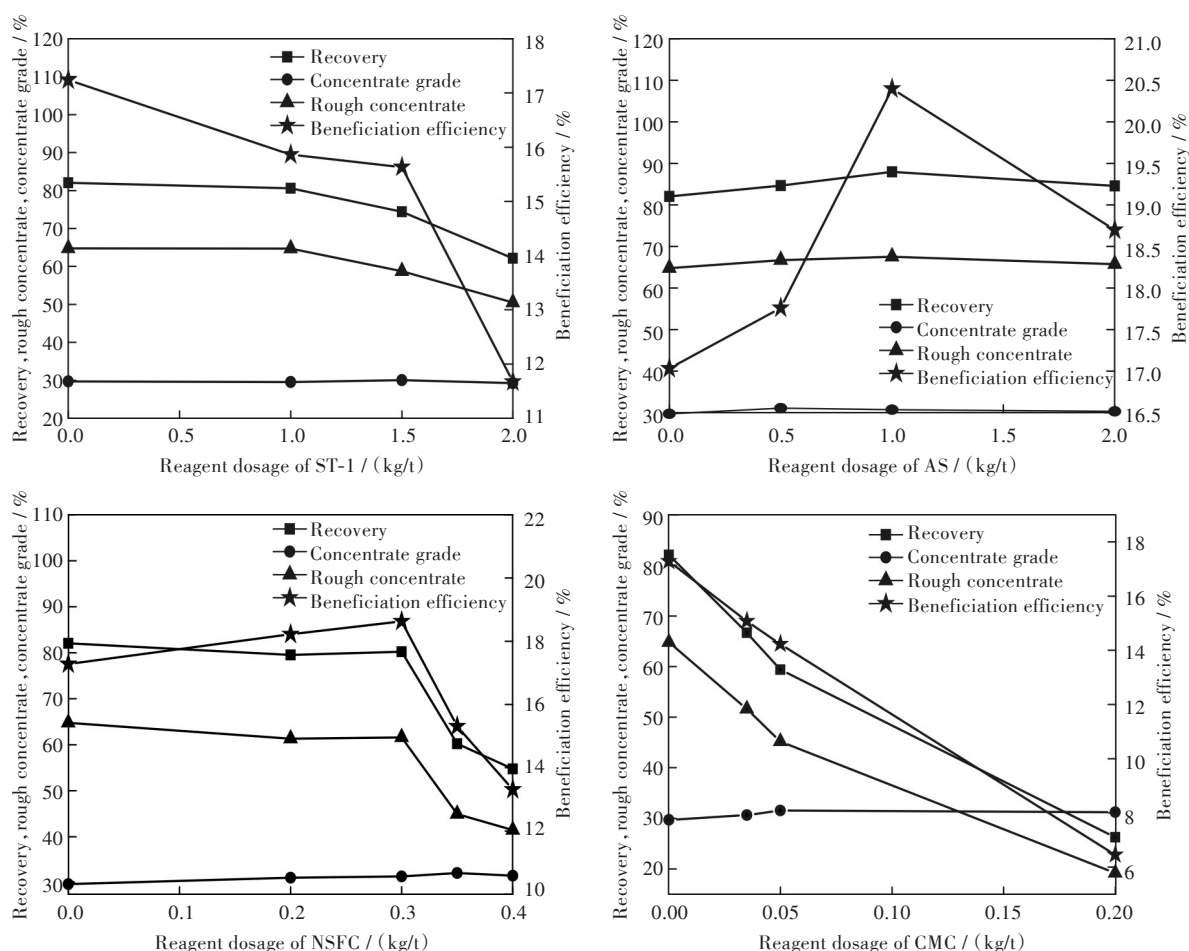


图4 (a)ST-1, (b)AS, (c)NFSC, (d)CMC用量对浮选试验结果的影响

Fig. 4 Effects of dosages of (a) ST-1, (b) AS, (c) NFSC, (d) CMC on flotation experimental results



图4(a)表明,随着ST-1用量的增加,精矿的品位 $P_2O_5$ 变化不大,在29%~30%之间,回收率不断降低;当用量达到2.00 kg/t时回收率仅为62.15%,而此时精矿中的倍半氧化物质量分数为3.98%,比未添加此药剂低了1%,说明该药剂在较大用量时会对磷矿产生抑制作用,降低磷矿回收率,抑制脉石的作用不明显。图4(b)表明,随着AS药剂用量的增加,磷精矿品位以及倍半氧化物的质量分数改变不明显,进一步验证了AS作为抑制剂时,分选效果较差。图4(c)表明随着NFSC用量的增加,精矿的品位有所提高,可以达到32%,回收率不断下降;当用量为0.30 kg/t,精矿的品位达到31.36%,回收率80.22%,倍半氧化物质量分数为3.48%;当用量达到0.40 kg/t时,回收率降至55%以下,选矿效率只有13.31%。因此,使用此药剂作为抑制剂时,药剂的用量不宜过高,当用量在0.20 kg/t~0.30 kg/t时磷精矿的品位达到31%以上,回收率在80%左右,选矿效率达到18%以上,说明此药剂在一定的用量下有选择性抑制作用,用量过高会对磷矿产生强烈的抑制作用。图4(d)说明CMC对浮选磷精矿的回收率、产率、选矿效率的影响明显,用量为0.05 kg/t时回收率降至59.38%,用量达到0.20 kg/t时回收率仅为26.24%,精矿中的倍半氧化物质量分数为3%,说明CMC对磷矿物和倍半氧化物的抑制作用均较强。

4种抑制剂在降低倍半氧化物脉石即水云母和褐铁矿含量的同时,会对磷矿物的浮选产生影响,CMC抑制胶磷矿作用较强,使用此类药剂时,用量不宜大;其次是NFSC,该药剂在一定的用量下具有选择性抑制作用;次之为ST-1,药剂用量较高时,对胶磷矿产生抑制,而对倍半氧化物脉石矿物的抑制作用不明显;最后是AS,不论是对胶磷矿还是对倍半氧化物脉石,它的分选作用均不突出。

### 3 结 语

1)针对贵州高倍半氧化物(水云母、褐铁矿)脉石质量分数为10%的磷矿,在磨矿细度-0.074 mm占87.80%、碳酸钠用量为5.00 kg/t时矿浆的pH=9.8、水玻璃的用量2.00 kg/t、捕收剂用量1.40 kg/t,采用一粗一精正浮选工艺,获得了磷精矿的品位、回收率分别为29.71%、82.05%以及倍半氧化物的质量分数为4.88%,较原矿中的倍半氧化物(水云母、褐铁矿)脉石的质量分数降低了6.19%。在上述条件下,NFSC用量为0.30 kg/t,磷精矿的品位达到31.36%,回收率80.22%,倍半氧化物的质量分

数为3.48%,较原矿的倍半氧化物质量分数降低了7.15%;当CMC用量为0.20 kg/t时,磷精矿中倍半氧化物的质量分数降至3.20%,但磷精矿回收率仅为26.24%;当分别使用AS、ST-1作为抑制剂时,精矿中倍半氧化物的质量分数变化均不明显。

2)4种有机抑制剂对倍半氧化物脉石矿物呈现不同程度的抑制作用。NFSC对倍半氧化物脉石矿物水云母、褐铁矿有较强的选择性抑制作用;CMC抑制效果极强,磷矿物同时也受到了很强的抑制作用,但选择性差;而ST-1、AS对倍半氧化物(水云母、褐铁矿)脉石抑制作用不明显,当ST-1药剂用量较高时,对胶磷矿产生抑制作用,而对脉石矿物的抑制作用不明显,AS作为抑制剂时不论是胶磷矿还是脉石矿物,抑制作用均不突出。

#### 参考文献:

- [1] 杨翠红. 磷矿粉的品位与化学组分对活化效果的影响[D]. 兰州:甘肃农业大学,2007.
- [2] 贾辉,卢毅屏,钟宏,等. 金属矿浮选有机抑制剂的研究进展[J]. 应用化工,2014,43(2):353-356,362.  
JIA H, LU Y P, ZHONG H, et al. Research progress on organic depressants in metal ore flotation[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(2): 353-356, 362.
- [3] 王淀佐,白世斌. 浮选有机抑制剂的结构与性能[J]. 有色金属,1983,35(2):47-54.  
WANG D Z, BAI S B. Structure and properties of organic inhibitors of flotation[J]. Nonferrous Metals, 1983, 35(2): 47-54.
- [4] 张剑锋,胡岳华,邱冠周. 浮选有机抑制剂研究的进展[J]. 有色矿冶,2000,16(2):14-17.  
ZHANG J F, HU Y H, QIU G Z. Progress of studying on organic flotation depressant[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2000, 16(2): 14-17.
- [5] 吴卫国,孙传尧,朱永楷. 有机螯合剂对活化石英的抑制及其作用机理[J]. 金属矿山,2007(2):33-37.  
WU W G, SUN C X, ZHU Y K. Depression of organic chelating agents on activated quartz and its mechanism[J]. Metal Mine, 2007(2): 33-37.
- [6] 张亚辉,熊学广,张家,等. 用柠檬酸和六偏磷酸钠降低金川铜镍精矿镁含量[J]. 金属矿山,2013(5):67-70,74.  
ZHANG Y H, XIONG X G, ZHANG J, et al. Decreasing the content of MgO in Jinchuan copper-nickel concentrate by citric acid and  $(NaPO_3)_6$  [J]. Metal Mine, 2013(5): 67-70, 74.
- [7] 顾帼华,朴正杰,邹毅仁,等. 阴离子淀粉对铝硅酸盐矿物浮选的影响及机理研究[J]. 矿冶工程,2010,30(2):28-30,34.

- GU G H, PIAO Z J, ZOU Y R, et al. Effect of anionic starch on floatability of aluminosilicate minerals and mechanism thereof [J]. *Mining and Metallurgical*, 2010, 30(2):28-30,34.
- [8] 刘安. 胶磷矿浮选中改性淀粉抑制机理研究[D]. 武汉:武汉工程大学, 2012.
- [9] 王烨, 唐敏. 淀粉与氧化铁矿物的应用及其作用机理的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2015(5):17-22.
- WANG Y, TANG M. Development of starch application and investigation on mechanism between starch and oxidized iron ore [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(5):17-22.
- [10] 汪桂杰, 孙伟. 几种改性淀粉对赤铁矿和石英抑制效果的研究[J]. *矿业研究与开发*, 2013, 33(5):35-39.
- WANG G J, SUN W. Study on depression effect of several modified starches on hematite and quartz [J]. *Mining Research and Development*, 2013, 33(5):35-39.
- [11] 潘高产, 卢毅屏, 冯其明, 等. 羧甲基纤维素钠对滑石可浮性及分散性的影响[J]. *金属矿山*, 2010(6):96-100.
- PAN G C, LU Y P, FENG Q M, et al. Effect of sodium carboxymethyl cellulose on flotability and disperion of talc [J]. *Metal Mine*, 2010(6):96-100.
- [12] 冯博, 汪惠惠, 王鹏程, 等. 羧甲基纤维素的应激反应及对滑石表面疏水性的影响[J]. *有色金属工程*, 2015, 5(3):54-58.
- FENG B, WANG H H, WANG P C, et al. Stimulus response of CMC and its influence on talc hydrophobic [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2015, 5(3):54-58.
- [13] 曹建, 姬俊梅. 羧甲基纤维素钠在铌矿物选别中抑制行为的研究[J]. *矿业快报*, 2006, 25(11):24-26.
- CAO J, JI J M. Research on depressing behavior of carboxymethyl cellulose in beneficiation of niobium minerals [J]. *Express Information of Mining Industry*, 2006, 25(11):24-26.
- [14] 邵绪新, 郭梦熊, 廖木真. 胶磷矿浮选中羧基磺酸盐甲醛缩合物的抑制机理研究[J]. *有色金属*, 1992(1):17-22.
- SHAO X X, GUO M X, LIAO M Z. Study on inhibition mechanism of naphthalene sulfonate formaldehyde condensate in the flotation of collophanite [J]. *Nonferrous Metals*, 1992(1):17-22.
- [15] 吴旭日. 羧基磺酸盐甲醛缩合物钠盐的结构表征与缩合工艺研究[D]. 杭州:浙江大学, 2006.

本文编辑:苗 变