

文章编号:1674-2869(2017)06-0565-06

酸对捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附的影响

叶军建^{1,2,3},王贤晨^{1,2,3},李显波^{1,2,3},池晓汪^{1,2,3},张 覃^{1,2,3*}

1. 贵州大学矿业学院,贵州 贵阳 550025;

2. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室,贵州 贵阳 550025;

3. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室,贵州 贵阳 550025

摘 要:浮选过程中抑制剂会使矿物表面亲水,还可能与捕收剂存在竞争吸附. 硫酸和磷酸是钙(镁)质磷矿石反浮选工艺常用的抑制剂. 通过单矿物和人工混合矿浮选试验及吸附量测定,研究了胶磷矿-白云石反浮选体系中,抑制剂硫酸或磷酸浓度对捕收剂 GJBW 在矿物表面吸附量的影响. 结果表明,酸浓度对矿物上浮率影响较大,但对捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附量影响均较小,说明该体系中抑制剂和捕收剂在矿物表面不是竞争吸附而是共同吸附,综合决定表面亲/疏水性,进而影响其上浮率. 于是建立了两者在矿物表面共同吸附的双电层模型,其中不溶油酸分子(HOI)作为主要捕收剂组分在白云石-水界面起主导作用使表面疏水,而胶磷矿酸溶释放出的或磷酸电离出的 H_2PO_4^- 做为主要抑制组分在胶磷矿-水界面起主导作用使表面亲水.

关键词:胶磷矿-白云石;反浮选;捕收剂 GJBW;硫酸;磷酸;吸附

中图分类号:TD923.14; TD97 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.007

Effects of Acid on Adsorption of Collector on Collophane and Dolomite Surface

YE Junjian^{1,2,3}, WANG Xianchen^{1,2,3}, LI Xianbo^{1,2,3}, CHI Xiaowang^{1,2,3}, ZHANG Qin^{1,2,3*}

1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, China;

3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Nonmetal Mineral Resources, Guizhou University, Guiyang 550025, China

Abstract: Depressants could make mineral surface hydrophilic, and there may be a competitive adsorption between depressants and collectors in the progress of flotation. Sulfuric acids and phosphoric acids are commonly used as depressants in reverse flotation of calcareous-dolomitic phosphate ores. This paper investigated the effects of the concentrations of depressants (H_2SO_4 or H_3PO_4) on the adsorption capacity of collector GJBW at mineral surfaces in reverse flotation of collophane and dolomite by micro-flotation and measurement. The results indicated that the acid concentration greatly affected the flotation recovery of minerals, but it slightly affected the adsorbing capacity of collectors on collophane and dolomite surfaces, which

收稿日期:2017-05-27

基金项目:国家自然科学基金(51474078)

作者简介:叶军建,博士研究生. E-mail: lawyerlj922713@163.com

*通讯作者:张 覃,博士,教授,博士研究生导师. E-mail: qzhang@gzu.edu.cn

引文格式:叶军建,王贤晨,李显波,等. 酸对捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附的影响 [J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(6):565-570.

YE J J, WANG X C, LI X B, et al. Effects of acid on adsorption of collector on collophane and dolomite surface [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6):565-570.

indicated that depressants and collectors in the system were synergistic adsorption rather than competitive adsorption at the mineral surfaces. Depressants and collectors collaboratively decided the surface properties of hydrophilicity or hydrophobicity, thereby affecting the flotation recovery of minerals. Moreover, the double electric-layer models of synergistic adsorption between depressants and collectors at the mineral surfaces were developed. In the models, the insoluble oleic acid molecule (HOL) acted as the main collector component at the dolomite-water interface to make the surface hydrophobic, and the H_2PO_4^- ions from the release of collophane dissolution or ionization of phosphoric acid functioned as the main inhibitory component in the phosphate-water interface to dominate the surface hydrophilic.

Keywords: collophane-dolomite; reverse flotation; collector GJBW; sulfuric acid; phosphoric acid; adsorption

我国磷矿石以沉积型磷块岩为主,其中含磷矿物常与白云石类碳酸盐和硅质物(石英、玉髓)、泥质矿物(水云母、高岭石等)等极细颗粒胶结在一起,又称为“胶磷矿”^[1].随着高品位资源的耗尽,中低品位磷矿石被大规模开发利用,主要通过浮选除杂来满足磷酸工业的要求^[2].针对中低品位钙(镁)质磷块岩,工业应用比较成熟的是反浮选工艺,它采用硫酸或磷酸作为pH调整剂和磷矿物抑制剂,脂肪酸作为碳酸盐矿物(白云石和方解石)的捕收剂^[3],其中捕收剂的主要研究方向是药剂改性和混合用剂^[4].贵州省磷矿资源主要以海相沉积型磷块岩为主^[5],主要开发利用的是钙(镁)质磷块岩和硅钙(镁)质磷块岩,贵州大学联合多家单位开发了一种针对钙镁质磷矿石反浮选的脂肪酸类捕收剂GJBW,已经在实验室小型和半工业试验中表现出良好浮选效果^[6].

关于酸性pH下胶磷矿的抑制机理已经有较多的研究.普遍认为磷酸、各种磷酸盐以及胶磷矿自身溶解出的磷酸根离子是主要抑制组分^[7],但这些抑制组分对捕收剂吸附量的影响还缺乏研究.本文通过单矿物浮选试验和吸附量测定,研究了酸浓度对矿物可浮性和捕收剂吸附量的影响,建立了抑制剂与捕收剂在矿物表面共同吸附的双电层模型,有利于揭示浮选药剂与矿物表面相互作用机理.

1 实验部分

1.1 试样及药剂

胶磷矿和白云石矿物分别取自中国贵州某磷矿区.通过手选、破碎、振动磨磨矿、筛分为 $-28\ \mu\text{m}$ 粒级.化学分析表明胶磷矿含36.33%(质量分数,下同)的 P_2O_5 ,白云石含21.45%的 MgO .图1显示了2种单矿物样品的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图谱(荷兰帕纳科公司X'Pert PRO),表明胶磷矿由氟磷灰石组成,基本没有杂峰,样品纯度符合试验要求.

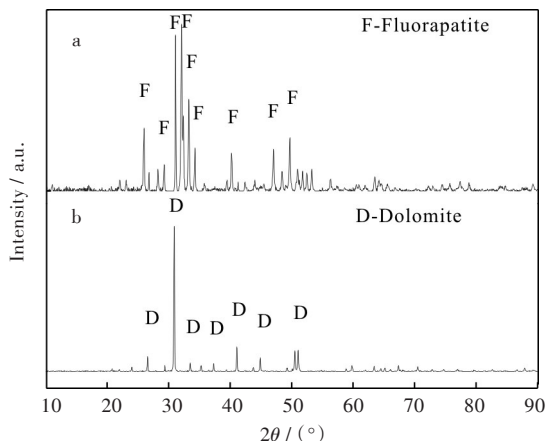


图1 单矿物样品XRD图谱:(a)胶磷矿,(b)白云石
Fig. 1 XRD patterns of samples:(a) Collophane;(b) Dolomite

胶磷矿和白云石样品的粒度分布 d_{50} 分别为 $7.759\ \mu\text{m}$ 和 $5.874\ \mu\text{m}$ (美国贝克曼激光粒度分析仪LS13320),通过BET法测得的胶磷矿和白云石比表面积分别是 $3.055\ \text{m}^2/\text{g}$ 和 $2.198\ \text{m}^2/\text{g}$ (中国金埃谱F-Sorb 3400).

试验所用硫酸、磷酸和油酸钠均为分析纯,GJBW为工业品,试验用水为电阻率 $18.25\ \text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 的去离子水.

1.2 单矿物浮选试验

试验采用容积40 mL的机械搅拌浮选机(吉林探矿机械厂XFGC II).首先将2 g矿样与40 mL去离子水加入浮选槽中,之后加入质量分数为1%或3%的酸溶液作用10 s,再加入1%捕收剂,使其质量浓度为200 mg/L并作用2 min,开启充气,浮选刮泡2 min,浮物和沉物过滤、烘干和称重,计算回收率.

人工混合矿中胶磷矿和白云石质量比为2:1, P_2O_5 品位24%,浮选试验操作与上述相同,通过化学分析测定精矿和尾矿中 P_2O_5 品位,计算 P_2O_5 回收率.

1.3 通过总有机碳分析仪测定捕收剂吸附量

捕收剂在矿物表面的吸附量通过测定残余药剂浓度的方法进行测定^[8].矿物的处理条件与单矿

物浮选试验相同,通过干过滤进行固液分离,滤液用于总有机碳(total organic carbon,TOC)含量测定(日本岛津TOC-LCPH),同时测定捕收剂初始的TOC含量,得到由于矿物表面吸附导致的TOC减少量.前期研究表明捕收剂油酸钠(NaOl)和GJBW浓度与TOC浓度分别存在方程(1)和(2)的线性关系^[9],能得到捕收剂浓度的减少量,再采用文献^[10]中提到的方程计算捕收剂吸附密度.

$$N_{\text{NaOl}}=2.058N_{\text{TOC}}+0.389\,0,$$

(1)

$$N_{\text{GJBW}}=2.254N_{\text{TOC}}+1.057.$$

(2)

N_{NaOl} 和 N_{GJBW} 分别是捕收剂油酸钠和GJBW

的质量浓度(mg/L), N_{TOC} 是捕收剂的TOC的质量浓度(mg/L).

2 结果与讨论

2.1 酸浓度(硫酸或磷酸)对胶磷矿和白云石上浮率的影响

研究了当捕收剂GJBW浓度为200 mg/L时,硫酸或磷酸浓度对胶磷矿和白云石上浮率的影响,试验结果如图2所示,并与相同浓度下脂肪酸捕收剂油酸钠进行了对比.不同酸浓度下的矿浆pH值见图3.

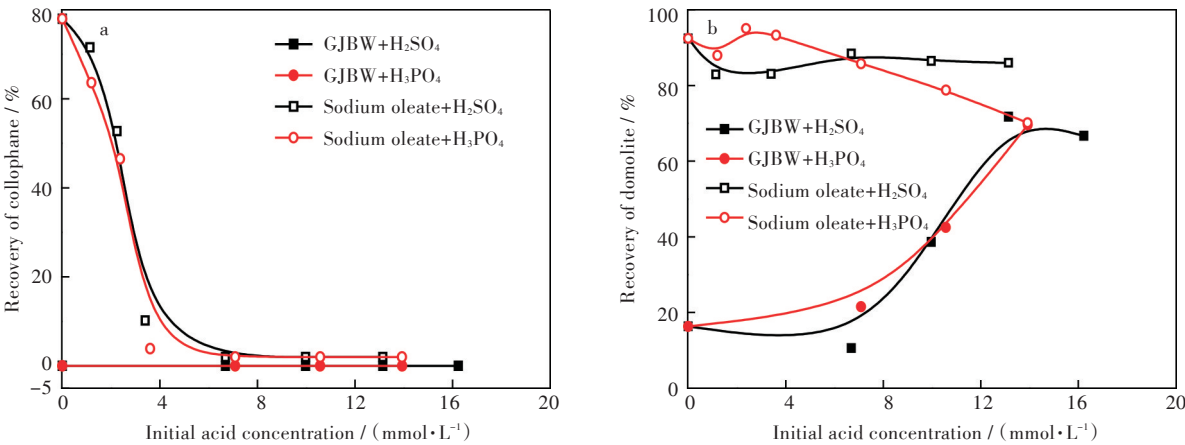


图2 酸浓度对(a)胶磷矿回收率和(b)白云石上浮率的影响(捕收剂质量浓度:200 mg/L)
Fig. 2 Effects of acid concentrations on (a) recovery of collophane and (b) floatation rate of dolomite
(mass concentration of collector:200 mg/L.)

由图2(a)可知,添加200 mg/L GJBW对胶磷矿捕收能力很弱,胶磷矿的上浮率基本为0,而相同浓度的油酸钠对胶磷矿有较好的捕收能力,在初始pH值为8.6(见图3)时上浮率为77.96%,但随着酸浓度增加(矿浆pH降低,如图3所示),胶磷矿开始受到强烈抑制,逐渐失去可浮性.

由图2(b)可知,GJBW作捕收剂,当不加酸时,白云石上浮率较低,约为16%,主要是因为200 mg/L的GJBW对白云石捕收能力也较弱.酸浓度对白云石上浮率影响较大,而且硫酸和磷酸的影响规律相似,均是随酸浓度增大(矿浆pH降低),白云石上浮率逐渐增加到70%后保持稳定,这与白云石溶解释放的CO₂气泡有利于浮选有关^[11-12].然而相同浓度的油酸钠捕收白云石的能力明显强于GJBW,白云石的上浮率在85%附近,受硫酸浓度影响较小,但受浓度较高的磷酸抑制,上浮率下降到70%.另外,相同酸浓度下,硫酸降低矿浆pH的能力比磷酸强,因为硫酸是二元强酸.

由以上对比可知,反浮选捕收剂GJBW的优势是相同浓度的GJBW捕收胶磷矿的能力比油酸钠

弱.另外,虽然GJBW捕收白云石的能力也弱于油酸钠,但在GJBW体系中,增大酸浓度抑制胶磷矿的同时会提高白云石上浮率;而在油酸钠体系中,增大磷酸浓度抑制胶磷矿的同时也会抑制白云石,导致选择性降低.

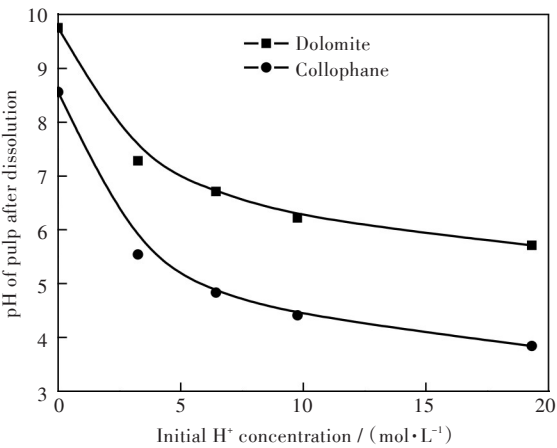


图3 胶磷矿和白云石矿浆pH值随初始氢离子浓度的变化(调浆时间1 min)

Fig. 3 pH values of collophane and dolomite pulp versus initial H⁺ concentrations (mixing time: 1 min)

2.2 捕收剂 GJBW 浮选分离人工混合矿性能

通过人工混合矿浮选试验评估捕收剂 GJBW 的选择性,以油酸钠作为对照,试验结果列于表 1.

由表 1 可知,当 GJBW 质量浓度为 400 mg/L 时,随着硫酸浓度从 3.41 mmol/L 增加到 9.98 mmol/L,尾矿 P₂O₅品位从 18.19%降低到 10.88%,表明较高

的硫酸浓度能很好地抑制胶磷矿.当硫酸浓度为 9.98 mmol/L 时,GJBW 质量浓度从 200 mg/L~400 mg/L 的变化对浮选分离指标影响较小,表明过量的 GJBW 浓度不会降低分离选择性,这是由于它捕收胶磷矿能力较弱,采用 GJBW 做捕收剂获得的较好指标为精矿 P₂O₅品位 30.22%,P₂O₅回收率 88.59%.

表 1 捕收剂 GJBW 和油酸钠对胶磷矿-白云石人工混合矿浮选分离指标的影响

Tab. 1 Effects of the collector GJBW and sodium oleate on the flotation separation index of artificial mixed mineral of collophane and dolomite.

捕收剂 collector	质量浓度 mass concentration / (mg·L ⁻¹)	H ₂ SO ₄ 浓度 concentration of H ₂ SO ₄ / (mmol·L ⁻¹)	产品名称 product	产率 yield / %	P ₂ O ₅ 品位 grade of P ₂ O ₅ / %	P ₂ O ₅ 回收率 recovery of P ₂ O ₅ / %
GJBW	400	3.41	尾矿	43.65	18.19	68.42
			精矿	56.35	30.53	
	400	9.98	尾矿	28.89	10.88	87.58
			精矿	71.11	31.16	
	200	9.98	尾矿	27.27	10.38	88.59
			精矿	72.73	30.22	
油酸钠	400	3.41	尾矿	75.00	24.58	27.51
			精矿	25.00	27.98	
	400	9.98	尾矿	39.13	23.70	63.41
			精矿	60.87	26.40	
	200	9.98	尾矿	15.30	14.98	91.01
			精矿	84.70	27.40	

当油酸钠浓度为 400 mg/L 时,硫酸浓度从 3.41 mmol/L 增加到 9.98 mmol/L,但没有分离效果,表明油酸钠过量了;当油酸钠浓度降低到 200 mg/L 时,获得了精矿 P₂O₅品位为 27.40%、P₂O₅回收率为 91.01%的指标.与 GJBW 相比,精矿 P₂O₅品位较低,这证明了 GJBW 比油酸钠分离选择性好.

2.3 酸浓度(硫酸或磷酸)对捕收剂 GJBW 吸附量的影响

研究了硫酸或磷酸浓度对捕收剂 GJBW 在胶磷矿和白云石表面吸附密度的影响,试验结果如图 4 所示,并与油酸钠进行了对比.

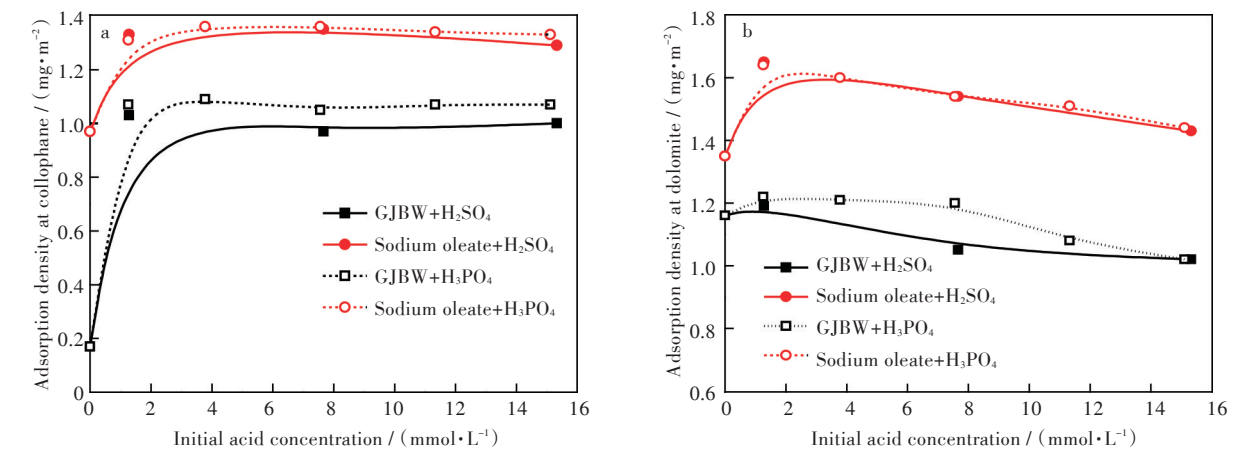


图 4 酸浓度对捕收剂 GJBW 或油酸钠在 (a) 胶磷矿表面和 (b) 白云石表面的吸附密度的影响 (初始捕收剂质量浓度: 200 mg/L)

Fig. 4 Effects of acid concentrations on the adsorption density of collector GJBW or sodium oleate on (a) collophane surface and (b) dolomite surface (Initial collector mass concentration: 200 mg/L)

由图4可知,酸浓度对两种捕收剂在胶磷矿和白云石表面吸附密度影响均较小,除刚加入1.28 mmol/L的酸,吸附密度有所增大,这可能是由于矿物表面开始溶解变得不稳定,有较强的吸附能力.硫酸和磷酸的影响规律基本相同.另外,相同浓度下油酸钠比GJBW在白云石或胶磷矿表面吸附密度大,说明油酸钠捕收能力比GJBW强,这被单矿物浮选试验证明.

酸作为抑制剂对捕收剂吸附密度影响较小,说明抑制剂和捕收剂在矿物表面不是竞争吸附而是共同吸附,矿物表面的亲/疏水性取决于两者的综合作用,而矿物的上浮率除与表面亲疏水性有关,还与气泡的碰撞和黏附概率有关^[13],如较高的酸浓度提高了GJBW作捕收剂时白云石的上浮率(图2(b)),推测原因是在酸性介质中白云石表面形成CO₂微泡,提高了与气泡的黏附概率^[11, 13].

2.4 捕收剂(油酸)与抑制剂(H₂PO₄⁻)在胶磷矿和白云石表面吸附的双电层模型

油酸钠作为常用的脂肪酸类捕收剂之一,酸性介质中主要以不溶油酸分子形式存在^[14].酸对胶磷矿的抑制作用主要与胶磷矿溶解释放出的H₂PO₄⁻有关^[15],由于磷酸本身也能电离出H₂PO₄⁻,因此抑制效果比硫酸好,H₂PO₄⁻做为胶磷矿的定位离子吸附在其表面,并发生水化作用使胶磷矿表面亲水^[7],这解释了为什么图2(a)中较高的酸浓度会使胶磷矿失去可浮性;另外,由图2(b)可知磷酸也会降低油酸钠浮选白云石上浮率,说明H₂PO₄⁻对白云石也有一定抑制作用,但对胶磷矿抑制并不强烈,因为H₂PO₄⁻不是白云石的定位离子^[7].基于以上分析,建立了油酸分子和H₂PO₄⁻与胶磷矿和白云石表面吸附的双电层模型,见图5.

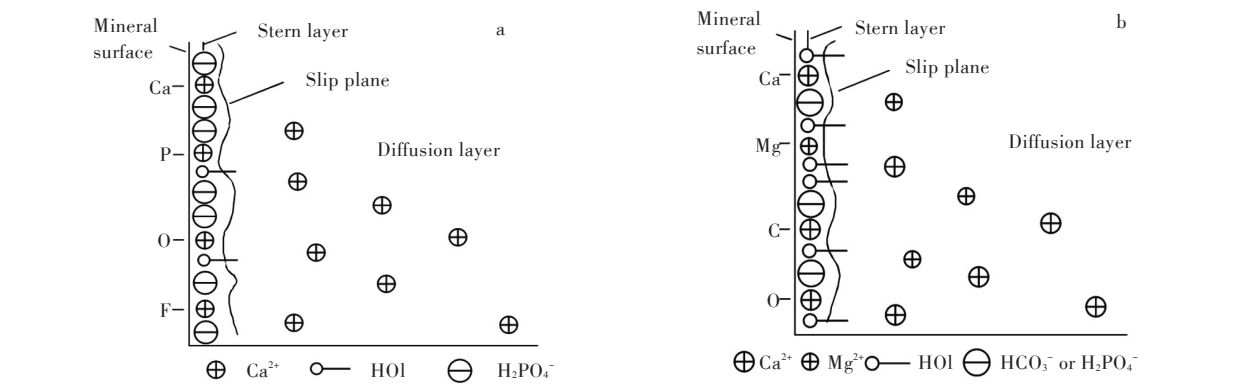


图5 酸性介质中油酸分子与H₂PO₄⁻在(a)胶磷矿表面和(b)白云石表面吸附的双电层模型

Fig. 5 Double electric-layer model of absorption of oleate molecules and H₂PO₄⁻ ions on (a) collophane mineral surface and (b) dolomite mineral surface in acidic media

酸性介质中疏水性不溶油酸分子(HOL)和亲水性H₂PO₄⁻共同吸附在矿物-水界面,两者的综合作用决定了胶磷矿和白云石的亲/疏水性.图5(a)表明H₂PO₄⁻在胶磷矿-水界面起主导作用使表面亲水,图5(b)表明不溶油酸分子(HOL)在白云石-水界面起主导作用使表面疏水.

3 结 语

1)单矿物浮选试验结果表明,相同浓度下GJBW对胶磷矿的捕收能力弱于油酸钠,而且浮选白云石不受磷酸抑制.混合矿浮选试验结果证明了GJBW比油酸钠分离选择性好.

2)吸附量试验结果表明,酸浓度对捕收剂GJBW或油酸钠在矿物表面吸附密度的影响均较小.相同浓度下油酸钠比GJBW在白云石或胶磷矿表面吸附密度大,说明油酸钠捕收能力比GJBW

强,与单矿物浮选结果一致.

3)捕收剂和抑制剂在矿物表面不是竞争吸附而是共同吸附,疏水性不溶油酸分子(HOL)和亲水性H₂PO₄⁻离子的综合作用决定了胶磷矿和白云石表面的亲疏水性,其中H₂PO₄⁻在胶磷矿-水界面起主导作用使表面亲水,而不溶油酸分子(HOL)在白云石-水界面起主导作用使表面疏水.

参考文献:

[1] 张覃,何发钰,卯松,等.胶磷矿和白云石的嵌布特征及磨矿细度试验[J].化工矿物与加工,2010,39(12):8-11.
ZHANG Q, HE F Y, MAO S, et al. Dissemination characteristics and grinding fineness of collophanite and dolomite[J]. Industrial Minerals & Processing, 2010, 39(12):8-11.
[2] ABOUZEID A Z M. Physical and thermal treatment of

- phosphate ores-an overview [J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 85(4): 59-84.
- [3] PRASAD M, MAJUMDER A K, RAO T C. Reverse flotation of sedimentary calcareous/dolomitic rock phosphate ore-an overview. [J]. Minerals and Metallurgical Processing, 2000, 17(1): 49-55.
- [4] GUIMARÃES R C, ARAUJO A C, PERES A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 199-204.
- [5] 顾尚义, 毕晨时. 贵州地区南沱冰期的冰下化学风化作用及其对海洋磷富集的意义[J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2015, 32(6): 22-28.
GU S Y, BI C S. Subglacial chemical weathering and its significance in marine phosphorus enrichment during nantuo ice age in Guizhou province [J]. Journal of Guizhou University (Natural Science), 2015, 32(6): 22-28.
- [6] 黄维骏, 张覃, 叶军建, 等. 组合抑制剂对某中低品位钙镁质磷矿石反浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(11): 1-4.
HUANG W J, ZHANG Q, YE J J, et al. Effect of combined depressants on reverse flotation of calcium magnesium phosphate ore with mid-low grade [J]. Industrial Minerals & Processing, 2014, 43(11): 1-4.
- [7] ABOUZEID A Z M, NEGM A T, ELGILLANI D A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics [J]. International Journal of Mineral Processing, 2009, 90(1/2/3/4): 81-89.
- [8] RAO S R. Surface chemistry of froth flotation [M]. New York: Kluwer Academic Publishers/Plenum Publishers, 2004.
- [9] 王贤晨, 李龙江, 李先海, 等. TOC分析仪测定矿物表面药剂吸附量研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 64-67.
WANG X C, LI L J, LI X H, et al. Measurement of reagents adsorption capacity on mineral surface with TOC analyzer [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2016, 36(4): 64-67.
- [10] YU J, GE Y Y, GUO X L, et al. The depression effect and mechanism of NSFC on dolomite in the flotation of phosphate ore [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 161: 88-95.
- [11] EL-MIDANY A A, EL-SHALL H, SVORONOS S. Modeling the PVA-coated dolomite floatability in acidic media [J]. Powder Technology, 2011, 209(1/2/3): 25-28.
- [12] 祁宗, 孙传尧. 脂肪酸作捕收剂白云石浮选规律及其机理研究[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(3): 461-465.
QI Z, SUN C Y. Study of flotation behavior and mechanism of dolomite with fatty acid as collector [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2013, 42(3): 461-465.
- [13] TRAHAR W J, WARREN L J. The flotability of very fine particles-a review [J]. International Journal of Mineral Processing, 1976, 3(2): 103-131.
- [14] QUAIST K. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential [J]. Minerals Engineering, 2016, 94: 10-20.
- [15] ELGILLANI D A, ABOUZEID A Z M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media [J]. International Journal of Mineral Processing, 1993, 38(3/4): 235-256.

本文编辑: 苗 变