

新型磷灰石常温捕收剂的浮选试验研究

朱一民, 陈 通, 闫 啸, 南 楠

(东北大学资源与土木学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要:在磷灰石浮选过程中传统捕收剂存在矿浆需加温及用量过多等问题。通过合成一种新型磷灰石常温捕收剂 DYC, 并以此为捕收剂对磷灰石单矿物进行了浮选试验研究。试验结果表明, 在矿浆温度为 26℃, 矿浆 pH 值为 10.0, 捕收剂 DYC 用量为 400 g/t、抑制剂水玻璃用量 400 g/t 的条件下, 磷灰石的浮选回收率达到 94.58%, 说明该新合成的捕收剂具有常温下捕收作用能力强、用量少的特点。动电位和红外光谱分析结果表明, 该捕收剂在磷灰石表面以氢键和化学键合吸附为主。

关键词:常温捕收剂; 磷灰石; 捕收性能; 浮选吸附

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.009

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2017)06-0039-05

世界上现已探明磷矿储量最大的国家是中国和摩洛哥, 占世界磷矿经济储量的 72.3%, 基础储量的 68%。虽然我国现已探明的磷矿石的经济储量位居世界首位, 但这其中包含了一部分低品位的磷矿石, 所以高估了我国的磷矿资源数量^[1]。综合看来, 我国磷矿资源总量丰富但存在着矿石品位低、富矿储量少、矿产分布极不平衡(北方资源贫瘠, 南方资源丰富)、胶磷矿多、采选难度大等特点^[2-4]。因此对于复杂难选磷矿的回收和利用已经迫在眉睫。新型浮选药剂的研究不管是中国磷矿选矿业还是世界磷矿选矿业都面临着巨大困难, 其中面临的困难是缺乏选择性高、专属性强的高效浮选药剂, 比如正浮选工艺中能耐低温、溶解性好、选择性强、效果显著的阴离子捕收剂^[5]。

传统的脂肪酸类捕收剂如氧化石蜡皂、塔尔油等脂肪酸及其皂类捕收剂使用前需要加温, 消耗能源, 存在选择性差、适应性差, 药剂制度复杂等一系列问题, 在使用及推广过程中受很大的限制。因此通常需要对脂肪酸类捕收剂进行相应的改性来提高捕收剂的捕收性能和捕收效率。因为脂肪酸结构相

对比较简单, 在对其改性的过程中主要针对的是其官能团羧基和 α 位上的亚甲基两个部分^[6]。

为了改善捕收剂的适应性和水溶性, 根据羧基的反应性, 改性的过程主要是引入不同的官能团以及改变羧酸分子的极性。或者将脂肪酸作为一个功能团, 与磷酸作用合成脂肪酸磷酸酯。比如可以使羧基衍生化为极性更大、亲水性更强的磺酸基, 将脂肪酸磺酸化以制得磺酸脂肪酸类, 以此改变其水溶性、增强其在浮选过程中的选择性、适应性以及捕收剂的抗低温能力^[6]。

国内对改性脂肪酸类捕收剂的研究取得了一些进展。罗廉明等^[7]用合成的脂肪酸酞基简单酯作为捕收剂时发现其具有较好捕收性和一定的选择性, 且更耐低温在较低温度(15℃)下所得浮选指标与加温浮选相近。周贤等^[8-9]利用油酸为原料, 经化学反应得到的脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)。将其用于磷矿捕收剂, 发现比油酸钠选择性更好, 抗硬水能力更强。黄齐茂等^[10]通过对各种不同官能团性质的研究以及功能团与金属离子螯合作用机理的研究, 研制了不同种类的新型 α 取代脂肪酸衍生物磷

收稿日期: 2016-07-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274056、51474055), “十二五”国家科技支撑计划项目(20120BAB14B05), 中国地质调查计划项目 12120113086600。

作者简介: 朱一民(1964-), 女, 教授。

矿捕收剂,在磷矿的浮选过程中,通过在 α 位引入氯原子,合成了多种含羧基的 α -氯代脂肪酸酯浮选捕收剂,以及 α -氨基脂肪酸类捕收剂并运用于云南某磷矿的浮选过程,得到不错的指标。唐云等^[11]对 α -磺酸基羧酸与塔尔油作为磷矿捕收剂进行了比较,得出前者表现出更多的浮选活性和对硬水以及低温矿浆的较高适应性的结论。

本文对这种脂肪酸改性类捕收剂 DYX 的捕收性能进行了比较系统的浮选试验研究。以磷灰石单矿物为浮选试验研究对象,探索新型捕收剂 DYX 对磷灰石单矿物的浮选性能,系统地考查了新型捕收剂 DYX 对磷灰石单矿物的浮选性能。并利用 Zeta 电位检测以及红外光谱检测手段对新型捕收剂 DYX 与磷灰石之间的作用机理进行了研究分析。

1 矿样、药剂和试验方法

1.1 矿样

1.1.1 单矿物的制备

本试验所用磷灰石来自湖南某磷矿。磷灰石用手锤人工破碎到较小粒度,经三头研磨机磨碎后,用 0.074 mm 标准筛和 0.037 mm 标准筛水筛,然后用蒸馏水洗净,风干后装入磨口玻璃瓶备用。

制得的磷灰石单矿物的 X 射线衍射分析结果见图 1, X 射线荧光光谱分析见表 1。

表 1 磷灰石 XRF 光谱多元素分析结果/%

Table1 The X-Ray Fluorescence of apatite

CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	F	Cl	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
56.19	36.14	3.54	2.48	0.27	0.20	0.18

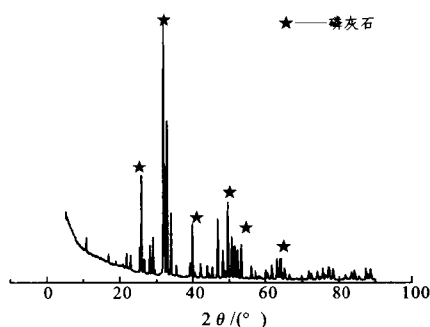


图 1 磷灰石的 XRD 图谱

Fig. 1 The X-ray diffraction of apatite

从图 1 磷灰石的 XRD 结果能够看出来,单矿物的主要成分为氟磷灰石,从表 1 单矿物的 X 射线荧光光谱分析结果能够看出矿物中主要有用元素为

P,从化学成分分析结果表明矿物中 P 元素品位较高,换算成氟磷灰石品位为 91.8%,达到单矿物标准。

1.2 试剂

捕收剂 DYX 为实验室自制的脂肪酸改性类捕收剂,抑制剂水玻璃($\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$)为工业品,用 NaOH 和 HCl 做为 pH 值调整剂,两者皆为化学纯试剂。

1.3 试验方法

1.3.1 单矿物的浮选试验

本次浮选试验在 XFG 型挂槽式浮选机上操作,每次称取 2.0 g 矿样放入 40 mL 浮选槽中,加适量蒸馏水,用 HCl 或 NaOH 调节矿浆的 pH 值,搅拌 2 min,加入捕收剂 DYX 后再搅拌 2 min,刮泡浮选 2 min。最后将泡沫产品以及槽内产品分别烘干、称重,并计算回收率。

1.3.2 Zeta 电位测试

本次试验采用英国马尔文 Nano-ZS90 型号动电位测定仪测试磷灰石单矿物在蒸馏水和一定浓度捕收剂溶液中的表面电位。用玛瑙研钵进一步研磨磷灰石单矿物使其研细至 $-20\ \mu\text{m}$,每次使用电子天平精确称取 20 mg 的磷灰石单矿物样品并分别放置于两个 50 mL 的烧杯中,向每只烧杯中加入 50 mL 蒸馏水配成一定浓度的矿浆。将其中一份矿浆加入一定浓度的捕收剂 DYX,并在磁力搅拌器上连续搅拌 10 min,使矿物与药剂充分发生作用。用注射器吸取已配好的一定量的矿浆至电泳池,测定矿物表面在不同 pH 值条件下的动电电位。每个试样都按照电泳仪的测量操作步骤测定 3 次,最后取其平均值。

1.3.3 红外光谱分析

用玛瑙研钵研磨磷灰石单矿物使其磨细至 $-20\ \mu\text{m}$,每次精确称取 1.0 g 磷灰石单矿物样品并放置于 50 mL 烧杯中,加入蒸馏水配成一定浓度的矿浆,然后向其中加入一定量的捕收剂 DYX 后放置在磁力搅拌器上连续搅拌 2 h,使捕收剂 DYX 与矿物充分产生作用。静置并使其自然沉降、除去上层清液然后过滤,洗涤沉淀物 3 次,自然干燥后保存以备用。红外光谱检测前,研磨放置在玛瑙研钵中的所需要检测的矿样与溴化钾的混合物 15 min,将已磨好的混合物放置在压片机中压片成型,然后进行红外光谱检测。本次试验在 740-FTIR 傅立叶变换红外光谱仪上进行,采用漫反射装置测试磷灰石单矿

物、捕收剂 DYX 以及捕收剂 DYX 与矿物作用后的红外光谱,所使用的捕收剂浓度为 150.00 mg/L。

2 试验结果与讨论

2.1 捕收剂 DYX 用量对磷灰石可浮性的影响

2 g 磷灰石,加入 20 mL 蒸馏水,在浮选温度为 20 ℃,搅拌转速为 1992 r/min,矿浆 pH 值为 9.85 的条件下捕收剂 DYX 用量对磷灰石单矿物的浮选回收率影响曲线见图 2。

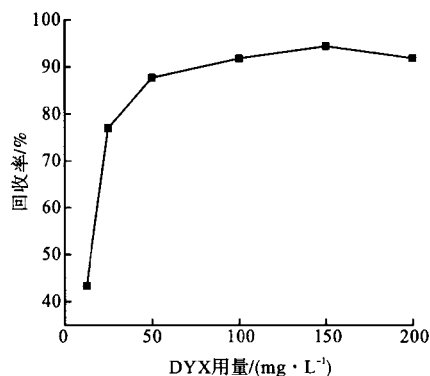


图2 DYX 用量对磷灰石可浮性的影响

Fig.2 Effect of DYX collector dosage on the floatability of phosphorite

由图2捕收剂 DYX 用量对磷灰石可浮性的影响可知,磷灰石的浮选回收率随着捕收剂 DYX 用量的增加而提高,当捕收剂 DYX 用量达到 100 mg/L 时,磷灰石的浮选回收率已超过 90%,再增加捕收剂 DYX 的用量,磷灰石的浮选回收率缓慢提高,当捕收剂 DYX 用量为 150 mg/L 时,磷灰石的浮选回收率达到最大值,再增加捕收剂 DYX 用量,磷灰石的浮选回收率趋于稳定。

2.2 矿浆 pH 值对磷灰石可浮性的影响

2 g 磷灰石,加入 20 mL 蒸馏水,浮选温度为 20 ℃,搅拌转速为 1992 r/min,在捕收剂 DYX 的用量为 25 mg/L 的情况下,矿浆 pH 值对磷灰石的浮选回收率影响曲线见图 3。

由图3pH 值对磷灰石可浮性的影响可知,当 pH 值小于 7 时,磷灰石的浮选回收率随着 pH 值的升高大幅度提高;当 pH 值大于 7 时,磷灰石的浮选回收率随着 pH 值的升高在波动中上升;当 pH 值为 10 时,磷灰石的浮选回收率达到最高点,且再升高矿浆 pH 值,磷灰石的浮选回收率变化不大。

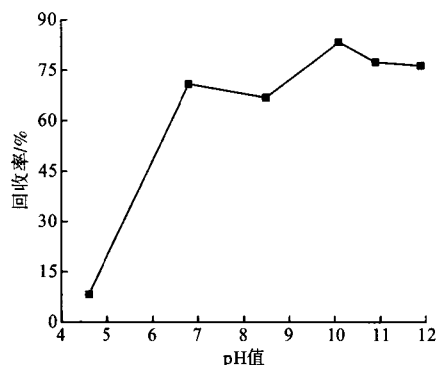


图3 pH 值对磷灰石可浮性的影响

Fig.3 Effect of pH on the floatability of phosphorite

2.3 矿浆温度对磷灰石可浮性的影响

2 g 磷灰石,加入 20 mL 蒸馏水,搅拌转速为 1992 r/min,在 pH 值为 10,捕收剂 DYX 用量为 15 mg/L 的条件下,温度分别为 8 ℃、15 ℃、20 ℃、25 ℃ 进行浮选试验,试验结果见图 4。

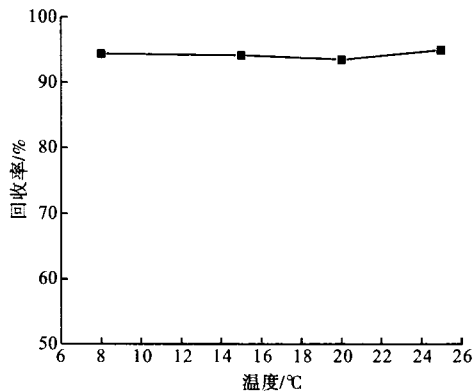


图4 温度对磷灰石可浮性的影响

Fig.4 Effect of tempreture on the floatability of phosphorite

由图4可知,在矿浆 pH 值条件为 10,捕收剂用量为 150 mg/L 的条件下,温度在 8 ℃至 25 ℃范围内对磷灰石的浮选回收率的影响很小,磷灰石的浮选回收率在 94% 左右上下浮动,并趋于稳定。

2.4 药剂与磷灰石作用机理分析

2.4.1 Zeta 电位分析

用 Nano-ZS90 型动电位测定仪测定了磷灰石在蒸馏水中以及捕收剂 DYX 与磷灰石作用后的 Zeta 电位,所得结果见图 5。

由图5可知,磷灰石的零电点在 2.7 左右;当溶液 pH 值小于 2.7 时,磷灰石表面带正电;当 pH 值大于 2.7 时,磷灰石表面带负电。磷灰石和捕收剂

DYX 作用后,动电位发生了较大的变化。作用后零点在 2.9 左右,当 pH 值小于 2.9 时磷灰石表面荷正电;当 pH 值大于 2.9 时,磷灰石表面荷负电。与曲线 1 相比,磷灰石在与捕收剂 DYX 作用后,pH 值大于 2.9 之后负向变大,说明捕收剂 DYX 与磷灰石发生了吸附。当 pH 值大于 2.9 时磷灰石表面荷负电,捕收剂 DYX 表面也荷负电,按照静电作用原理应该互相排斥,磷灰石和捕收剂 DYX 却发生了吸附,说明磷灰石和捕收剂 DYX 没有发生物理吸附,可能发生化学吸附,化学键作用力大于同性排斥的静电力。

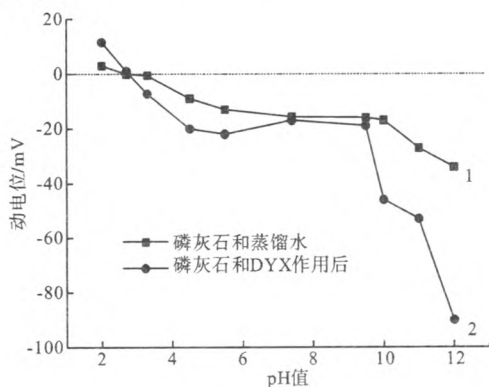


图5 磷灰石与捕收剂 DYX 作用前后的动电位

Fig. 5 ζ -potential of apatite without and with DYX

2.4.2 磷灰石与捕收剂 DYX 作用前后的红外光谱分析

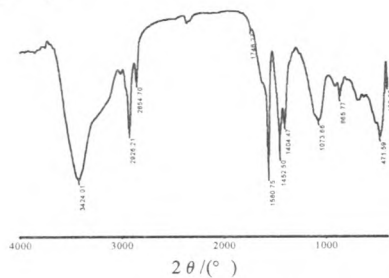
磷灰石与捕收剂 DYX 作用前后的红外光谱分析见图 6。

图 6(a) 中 2926.21 cm^{-1} 和 2854.70 cm^{-1} 两处的吸收带,表示 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰;其中 1735.87 cm^{-1} 处出现的峰说明药剂中 $\text{C}=\text{O}$ 的存在; 3424.01 cm^{-1} 处强而较宽的峰是羟基伸缩振动峰; 2926.21 cm^{-1} 和 2854.70 cm^{-1} 处产生的峰是 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰; 1073.66 cm^{-1} 处的弱宽峰是 $\text{C}-\text{OH}$ 的面外弯曲变形振动峰, 1404.47 cm^{-1} 处的中等强度峰是 $-\text{OH}$ 的面内弯曲变形振动峰。

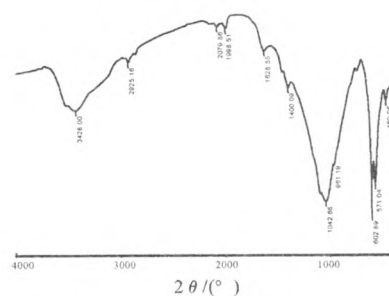
图 6(b) 是磷灰石单矿物的红外光谱图。磷灰石的吸收特征峰出现在 400 cm^{-1} — 1400 cm^{-1} 的范围内,其中 1051.24 cm^{-1} 是 $\text{P}-\text{O}$ 非对称伸缩振动峰, 961.19 cm^{-1} 是 $\text{P}-\text{O}$ 对称伸缩振动峰, 602.89 cm^{-1} 和 571.04 cm^{-1} 是 $\text{P}-\text{O}$ 的面内弯曲振动峰。

图 6(c) 是捕收剂 DYX 和磷灰石作用后的红外

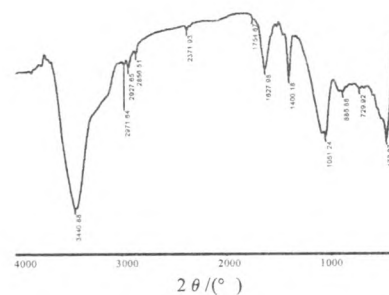
光谱图。同图 2.5 药剂 DYX 的红外光谱比, 1404.47 cm^{-1} 处的羟基弯曲变形振动峰漂移至 1400.18 cm^{-1} ,说明在磷灰石表面可能发生了氢键作用;同图 6(b) 磷灰石的红外光谱对比,图 6(c) 中新生成的 2971.64 cm^{-1} 和 2927.65 cm^{-1} 两处 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰,则说明了药剂 DYX 吸附在磷灰石表面^[12]。



a 捕收剂 DYX (碱性条件下)



b 磷灰石单矿物



c 磷灰石与捕收剂 DYX 作用后

图6 红外光谱分析

Fig. 6 Infrared spectra

通过对比可以看出在作用后的磷灰石红外光谱图中发现了 1754.67 cm^{-1} 的药剂特征峰,此处为羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰。已有研究表明 1754.67 cm^{-1} 的吸收峰为脂肪酸药剂吸附机理的重要吸收峰^[13]。 1754.67 cm^{-1} 吸收峰的出现肯定了捕收剂 DYX 在磷灰石的表面吸附为化学吸附,即 DYX 药剂中的羧基和磷灰石表面的钙离子形成羧酸钙沉淀。

3 结 论

(1)捕收剂 DYX 对磷灰石浮选效果较好,且在常温条件下,捕收剂 DYX 用量 150 mg/L, pH 值为 10 的条件下能达到较高的回收率。

(2)动电位检测结果表明,捕收剂 DYX 与磷灰石表面没有静电吸附,红外光谱结果表明,捕收剂 DYX 与磷灰石表面发生氢键作用,且 DYX 中的羧酸根离子和磷灰石及长石表面的活性位点钙离子发生化学作用生成羧酸钙沉淀。

参考文献:

- [1]孙小红,陈春琳,等.中国磷矿资源需求预测[J].地球学报,2015(3):214-215.
- [2]吴初国.我国磷矿资源形势与可持续供应的对策建议[J].化肥工业,2004(31):3-4.
- [3]张卫峰,马文奇,等.中国、美国、摩洛哥磷矿资源优势及开发战略比较分析[J].自然资源学报,2005,20(3):378-382.
- [4]刘建雄.我国磷矿资源分析与开发利用[J].化肥工业,2009,36(6):27-31.
- [5]余永富,葛英勇,潘昌林.磷矿选矿进展及存在的问题[J].矿冶工程,2008,28(1):29-33.
- [6]陈云峰,黄齐茂,潘志权.磷矿浮选捕收剂的研究进展[J].武汉工程大学学报,2011(02):76-80.
- [7]罗廉明,华萍,胡健.一种新型磷矿浮选捕收剂[J].武汉工程大学学报,1996(1):35-38.
- [8]周贤,张泽强,池汝安.脂肪酸甲酯磺酸钠的合成及其磷矿浮选性能评价[J].化工矿物与加工,2010,39(1):1-3.
- [9]周贤,王华,彭光菊,等.MES的合成及其磷矿浮选性能评价[J].武汉工程大学学报,2009,31(12):48-50.
- [10]黄齐茂,马雄伟,肖碧鹏,等. α -氨基酸型磷矿低温浮选捕收剂的合成与应用[J].化工矿物与加工,2009,38(7):1-4.
- [11]唐云.浮选药剂 TS 在胶磷矿浮选中的应用研究[D].成都:四川大学,2001.
- [12]冯其明,赵岩森,张国范.油酸钠在赤铁矿及磷灰石表面的吸附机理[J].中国有色金属学报,2012(10):2902-2907.
- [13]Sun C Y, Wang F L. Molecular mechanics analysis of flotation behavior in Chalcopyrite or Malachite-Xanthates System[C]. Proceedings of XXIV International Mineral Processing Congress, Beijing, 2008. 914-923.

Collecting Performance of New Collectors on Apatite at Room Temperature

Zhu Yimin, Chen Tong, Yan Xiao

(College of Resource and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: There still exist problems of pulp need to be heated, poor adaptability and too large the dosage of collector in apatite ore flotation. Thus, a new collector DYX had been prepared in order to solve the problems. And flotation experiments of single apatite was conducted. At the condition of temperature 26℃, pH 10.0, and DYX dosage 400 g/t, sodium silicate dosage 400 g/t, apatite recovery was 94.58%. The results show that the amount of DYX used is less. And the collector had strong collecting ability at temperate of 26℃. Mechanism Analysis according to the results of FTIR and zeta potential show that reactions between molecules of DYX, and the surface of the apatite are mainly hydrogen bond and chemical bonding adsorption.

Keywords: Room-temperature-resistant collector; Apatite; Collecting performance; Flotation adsorption