

高效反浮选捕收剂的合成与应用

黄齐茂¹, 潘 行¹, 张 明¹, 刘 璇¹, 张秀程¹, 潘志权^{2*}

(1. 武汉工程大学绿色化工过程省部共教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 湖北 武汉 430074)

摘 要:针对传统脂肪酸捕收剂选择性差、常温下分散性和溶解性差的问题,以工业棉籽油酸为原料,经高温高压使脂肪酸的双键水解而引入羟基活性基团,进一步与助剂按比例复配得到一种高效反浮选捕收剂 HY。将其用于宜昌某高镁磷矿的浮选试验,经一反一扫简单浮选工艺流程获得了精矿五氧化二磷品位 34.59%,五氧化二磷回收率 96.46%,氧化镁品位 0.28% 的良好浮选指标,氧化镁脱除率高达 95%,各指标优于公开招标各项指标要求,且浮选在常温下进行,药剂用量仅 0.84 kg/t。表明反选捕收剂 HY 具有良好的浮选性能,其化学修饰改性改善了捕收剂的常温溶解性同时增强了其对钙离子、镁离子的选择性。

关键词:高镁胶磷矿;反浮选;捕收剂

中图分类号:TD923

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.010

0 引 言

我国 90% 的磷矿是高镁磷矿,这类矿物中含有较高含量的有害杂质(主要为白云石),并且有用矿物粒度细,和脉石矿物结合紧密、难以解离,导致矿石可选性差、选矿难度大。目前反浮选是分离磷矿石和白云石的有效方法之一^[1-2]。脂肪酸常被用做反选捕收剂,但此类捕收剂选择性差,常温下分散性和溶解性不佳,一般通过复配或改性方法改善^[3-5]。

我国是世界上最大的棉花生产国和消费国,棉籽作为副产品每年产量达上千万吨,除了用于留种外多用于制棉籽油^[6],棉籽油酸主要成分为各种长碳链不饱和脂肪酸(油酸、亚油酸、亚麻酸等),还含有少量棕榈酸及硬脂酸。本文以来源广泛的工业棉籽油酸为原料,尝试通过化学修饰改性手段在不饱和脂肪酸分子中引入羟基等极性基团,以提高捕收剂常温下的溶解性及选择性^[7-9],并增强捕收剂对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的适应性^[10]。通过进一步复配得到了一种高效反浮选捕收剂 HY,将其应用于宜昌高镁难选胶磷矿得到了明显高于该厂公开招标的反浮选指标,体现了反浮选捕收剂 HY 的良好浮选性能,证明对棉油酸分子的化学修饰改性降低了反浮选捕收剂的浮选温度、简化了浮选工艺流程。

1 捕收剂的合成

1.1 实验仪器和试剂

主要仪器:DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器、D-971 型无级调速搅拌器、GCF-1 型高压反应釜。

主要原料:棉籽油酸(工业品),复配助剂(自制),氢氧化钠(化学纯)。

1.2 捕收剂的制备

取 200 g 工业棉籽油酸置于 2 L 高压反应釜内,添加适量一定溶度的氢氧化钠溶液,保持高温高压使棉籽油酸充分水解从而引入羟基等极性基团,120 °C 下反应 12 h 后得产物。为了进一步提高产物常温下的溶解性及选择性,将产物与助剂 Y 按 9:1 比例复配。取 90 g 产物置于 500 mL 反应瓶中,添加 10 g 助剂 Y,加热至 80 °C 充分搅拌,约 2 h 后得反浮选捕收剂 HY,将 HY 配制为 2% 水溶液待用。

2 浮选试验

将反选捕收剂 HY 应用于宜昌某化工集团原矿堆场所取的难选胶磷矿,通过实际浮选实验结果来衡量其浮选性能,经过系列浮选实验及浮选中各药剂用量的调整,使得捕收剂 HY 的选择性得到充分体现,最终获得了良好的浮选指标。

收稿日期:2013-04-01

基金项目:国家支撑计划项目(2011BAB08B01)

作者简介:黄齐茂(1974-),男,湖北汉川人,教授,博士,研究方向:浮选药剂,*通信联系人

2.1 试验设备及试剂

主要设备:棒磨机(XMB-70);单槽浮选机(XFD-3-63);湿式分样机(XSHF-3);循环泵抽滤机(RK/ZL- ϕ 260/ ϕ 200).

主要试剂:硫酸(化学纯),磷酸(化学纯),高效反浮选捕收剂 HY(自制).

2.2 试验矿样和化学组成

试验矿样取自宜昌某化工集团原矿堆场,属于典型高镁碳酸盐型胶磷矿,共生的主要脉石矿物为白云石、方解石以及石英等.该矿石多元素分析结果如表 1 所示.该厂后续加工工艺及成本控制要求精矿 P_2O_5 品位 32% 以上, P_2O_5 回收率 90% 以上, MgO 含量 0.8% 以下,并对浮选药剂进行公开招标.

表 1 原矿多元素分析

Table 1 Chemical composition of the ore		%					
		元素					
		P_2O_5	MgO	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数		26.83	5.81	18.22	29.67	1.62	2.72

2.3 粗选试验

由表 1 多元素分析结果可知,该宜昌磷矿原矿镁含量较高,要获得合格的高品位磷精矿,主要是需要降低磷精矿中白云石、方解石等碳酸盐脉石矿物的含量,从而达到提磷降镁的目的.尝试对原矿反选粗选来对浮选工艺流程进行初步探索,以自制 HY 为反浮选捕收剂来进行浮选试验,粗选浮选工艺流程图如图 1 所示.

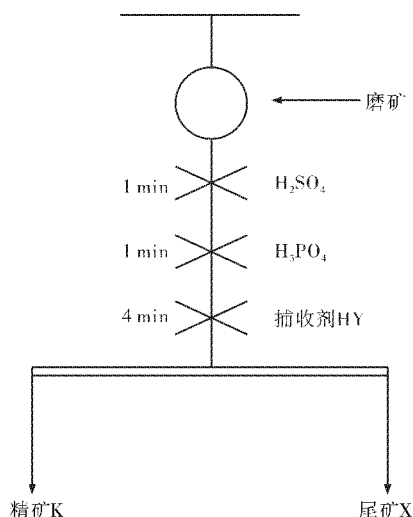


图 1 粗选浮选工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of the roughing flotation process

原矿经颚式破碎机破碎,网筛后将大颗粒继续经对辊式破碎机破碎,破碎完全后按堆锥法混合均匀,装袋供后续浮选试验使用.如图 1 所示浮选工艺流程,取破碎好的原矿置于棒磨机中磨至

浮选所需细度,后逐步添加 pH 调整剂 H_2SO_4 、抑制剂 H_3PO_4 以及自制高效反浮选捕收剂 HY 于常温进行初步浮选试验研究.

2.3.1 不同磨矿细度的对比试验 磨矿细度是影响浮选效果的一个重要因素.细度过细(小于 0.006 mm)会导致矿粒极易上浮从而增加浮选过程的分选难度,使浮选过程的选择性下降;细度过粗(大于 0.1 mm)又会导致大粒径的矿粒难以附着于气泡表面而被带出浮选槽,从而导致捕收剂用量的增大及选择性的降低.另一方面,磨矿细度不够则嵌布紧密的有用矿物和脉石矿物单体难以解离,从而影响浮选试验的分离效果.因此,确定合适的磨矿细度对于获得最佳浮选效果具有重要意义^[11-12].

本试验取破碎后的矿样 1 000 g,置于棒磨机中,添加水调节磨矿浓度至 50%,分别确定磨矿时间为 10.5 min、7.5 min、5.0 min 进行磨矿.将不同磨矿时间下所得的矿样经网筛进行筛分,确定其磨矿细度,即 -0.0074 mm 矿粒所占百分比.并对三组矿样在相同的药剂制度下分别进行初步反浮选试验,以自制 HY 为反浮选捕收剂,其浮选工艺及药剂制度如图 2 所示.不同磨矿细度所得浮选结果对比如表 2 所示.

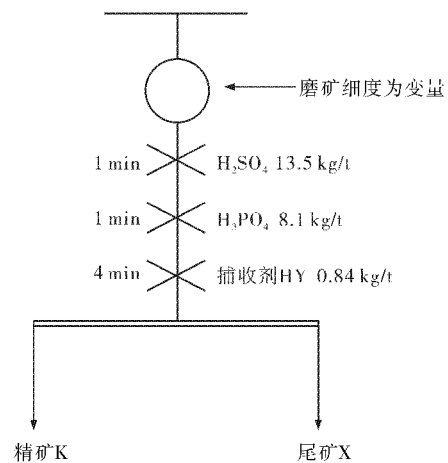


图 2 不同磨矿细度浮选工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of the roughing flotation process at different fineness

由表 2 浮选结果可知,随着磨矿时间的减少,磨矿细度逐渐减小,磷精矿的产率及回收率随之升高,但 P_2O_5 品位呈现降低的趋势.当磨矿时间为 5 min 时,磨矿细度过粗,尾矿产率偏低,碳酸盐脉石矿物难以得到充分的脱除,磷精矿 MgO 含量未降至 1.0% 以下;当磨矿时间为 7.5 min 时,浮选各项指标均良好,精矿 P_2O_5 品位有明显提高, MgO 品位低至 0.32%,且选矿效率最高;当磨矿时间继续增加至 10.5 min,磨矿细度进一步增

加,但精矿各项指标没有明显的升高,且 P_2O_5 回收率及选矿效率均有所降低. 因此,对此种宜昌矿进行反浮选, -0.0074 mm 占 81.29%即为最合适的磨矿细度.

表 2 不同磨矿细度浮选结果对比
Table 2 Contrast result of flotation at different fineness

磨矿时间/ min	磨矿细 度/%	产品 名称	产率/%	P_2O_5 品 位/%	P_2O_5 回收 率/%	MgO 品 位/%	选矿效 率/%
10.5	90.13	精矿	59.37	35.11	77.20	0.26	17.83
		尾矿	40.63	15.15	22.80		
7.5	81.29	精矿	67.70	34.79	86.69	0.32	18.99
		尾矿	32.30	11.21	13.31		
5.0	70.89	精矿	79.52	31.50	93.71	1.81	14.19
		尾矿	20.48	8.23	6.29		

磨矿细度为 81.29%时浮选指标虽良好,但需要进一步改善的仍有以下两点:1、反浮粗选试验中磷酸的用量偏大会导致成本偏高,可以尝试降低磷酸用量来进行浮选试验;2、反浮粗选尾矿 P_2O_5 品位偏高,可以对尾矿进行扫选来降低尾矿品位.

2.3.2 不同抑制剂 H_3PO_4 用量的对比试验

在反浮选试验中,磷酸是最有效的抑制剂,它能增加矿浆中磷酸二氢根比例,从而吸附于磷矿表面增加其亲水性,起到抑制磷酸盐矿物上浮的目的,因此适量的添加磷酸能增加反浮药剂在浮选过程的选择性^[13]. 但过量的磷酸会导致浮选成本大幅度增加. 因此,本试验尝试在图 2 所示浮选流程的基础上降低磷酸用量,在保证良好浮选指标的前提下降低浮选成本,具体浮选工艺流程如图 3 所示,不同磷酸用量浮选结果如表 3 所示.

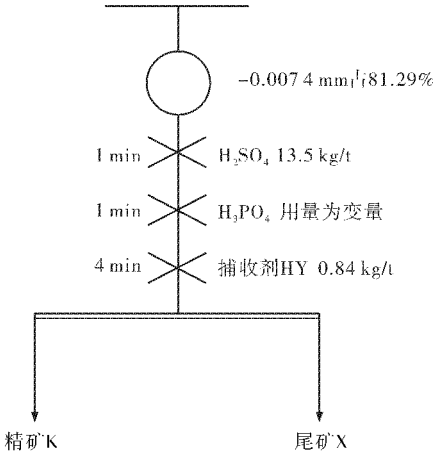


图 3 不同磷酸用量浮选工艺流程图
Fig. 3 Flow chart of the roughing flotation process for the dosage of orthophosphoric acid

表 3 不同磷酸用量浮选结果对比
Table 3 Emendation test for the dosage of orthophosphoric acid

磷酸用量/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$	产品名称	产率/%	P_2O_5 品 位/%	P_2O_5 回收 率/%	MgO 品 位/%	选矿效 率/%
8.1	精矿	67.70	34.79	86.69	0.32	18.99
	尾矿	32.30	11.21	13.31		
4.2	精矿	71.90	34.86	91.81	0.28	19.52
	尾矿	29.10	7.96	8.58		

由表 3 浮选结果可知,磷酸用量为 8.1 kg/t 处于过量的状态,抑制作用过强使磷精矿产率及 P_2O_5 回收率相对降低. 当磷酸用量减至 4.2 kg/t 时,浮选过程中选择性并未降低,分析表明精矿 P_2O_5 品位相近,且产率及回收率均有明显提升,选矿效率也相对有所升高,但当继续尝试降低磷酸用量时,从矿浆颜色观察,浮选现象有所变差,

选择性降低,因此选择磷酸用量为 4.2 kg/t,既保证浮选现象及浮选指标的良好,同时降低浮选成本.

经过对磨矿细度、抑制剂用量的适当调整,使得捕收剂 HY 的选择性得到充分体现,对宜昌磷矿进行一步反选,在捕收剂 HY 用量仅 0.84 kg/t 的条件下,磷精矿 P_2O_5 品位达到 34.86%,MgO

品位降至 0.28% (原矿 MgO 品位为 5.8%) 脱除率达 95%, 精矿已经达到优质磷矿的标准, 同时尾矿 P_2O_5 品位为 7.96% (原矿 P_2O_5 品位为 26.83%), 一步粗选使尾矿 P_2O_5 品位降低约 19 个点, 表明捕收剂 HY 选择性优良。

2.4 “一反一扫”浮选试验

为了进一步降低尾矿品位、提高 P_2O_5 回收率, 力求该矿浮选尾矿指标 P_2O_5 品位 5% 以下, 尝试对尾矿进行扫选试验, 扫选以相对廉价的 H_2SO_4 为调整剂, “一反一扫”浮选工艺流程图见图 4。所得浮选结果如表 4 所示。

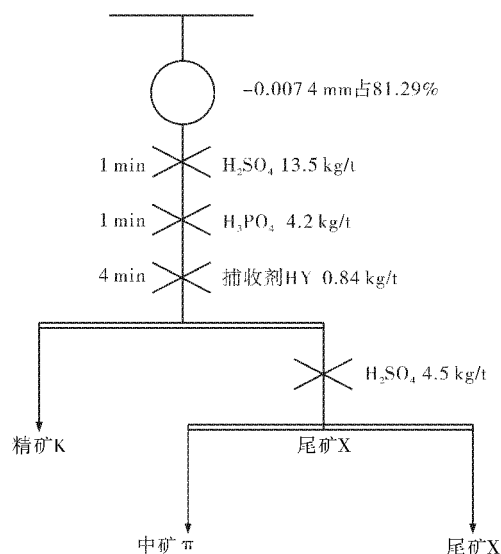


图 4 扫选工艺流程图

Fig. 4 Flow chart of the scavenging flotation process

表 4 扫选工艺浮选结果

Table 4 Results of the scavenging flotation process

产品名称	产率/%	P_2O_5 品位/%	P_2O_5 回收率/%	MgO 品位/%
精矿 K	71.91	34.86	91.81	0.28
中矿 π	4.24	30.03	4.65	
尾矿 X	23.85	4.05	3.54	

注: 硫酸用量为 4.5 kg/t

由表 4 结果可见, 反粗尾矿进行扫选后 P_2O_5 品位降至 4.05%, 中矿 π 产率较低, 其 P_2O_5 品位达到 30%, 也符合精矿品位要求, 因此可将中矿 π 与精矿 K 直接混合, 成为综合磷精矿产品, 少量中矿 π 的加入将不会对精矿 P_2O_5 品位有太大影响, 最终磷精矿产品 P_2O_5 品位为 34.59%, 但 P_2O_5 回收率却能提高至 96.46%, 并且省去了后续闭路浮选的工艺, 使浮选工艺得到进一步的简化。

3 结 语

a. 以来源广泛的工业棉籽油酸为原料, 脂肪

酸的双键经高温高压水解而引入羟基活性基团, 提高了捕收剂常温下的溶解性及选择性, 复配得到的反选捕收剂 HY 应用于宜昌磷矿的浮选试验, 浮选指标良好, 明显优于公开招标各项指标要求。捕收剂制备工艺相对简单、常温下溶解性佳、选择性强, 具有显著的开发前景。

b. 以 HY 为反选捕收剂, 常温下经“一反一扫”简单浮选工艺流程对宜昌某磷矿进行反选脱镁, HY 用量 0.84 kg/t, 开路即可达到磷精矿 P_2O_5 品位 34.59%, 回收率 96.46%, MgO 品位 0.28% 的良好浮选指标, MgO 脱除率高达 95%, 一步反选尾矿 P_2O_5 品位相比于原矿下降 19%, 最终尾矿 P_2O_5 品位仅 4.05% 可直接抛尾, 并且省去了后续闭路浮选工艺, 使浮选工艺进一步简化, 更易于实现工业化。

致谢

衷心感谢国家科技部的资助, 衷心感谢宜昌宜化浮选厂提供矿样。

参考文献:

- [1] 黄志良, 刘羽, 胥焕岩, 等. 磷灰石矿物材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [2] 黄齐茂, 蔡坤, 王巍, 等. α -磺酸基油酸皂捕收剂的应用[J]. 武汉工程大学学报, 2012, 34(2): 1-5.
- [3] 黄齐茂, 向平, 罗惠华, 等. 氯代脂肪酸季戊四醇单酯浮选剂的合成与应用[J]. 现代化工, 2009, 29(6): 49-51.
- [4] 罗廉明, 乐华斌, 刘鑫. 一种新型磷矿低温浮选捕收剂[J]. 化工矿物与加工, 2005, 34(12): 3-4.
- [5] 黄齐茂, 邓成斌, 向平, 等. α -氯代脂肪酸柠檬酸单酯捕收剂合成及应用研究[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 31-34.
- [6] 刘大川. 棉籽油加工及其营养[J]. 中国油脂, 2012, 37(11): 8-10.
- [7] Zhang P, Yu Y, Bogna M. Challenging the “Grago” double float process II amine-fatty acid flotation of siliceous phosphate [J]. Minerals Engineering, 1997, 10(9): 983-994.
- [8] 朱玉霜, 朱建光. 浮选药剂的化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
- [9] 张月. 几种新型脂肪酸类捕收剂改性药剂介绍[J]. 盐湖研究, 2007(15): 34-37.
- [10] 黄齐茂, 邓成斌, 潘志权, 等. 新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂[J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 15-17.
- [11] 唐云, 张覃. 磷矿石浮选中磨矿细度的确定[J]. 贵州工业大学学报, 1998, 27(3): 92-93.

- [12] Huang Q M, Huang J J, Zhou H, et al. Synthesis and application of α -chloro oleic acid monoester floating collector[J]. Advanced Materials Research, 2011;233-235;596-599.
- [13] 吴艳妮,李艳. 碳酸盐型磷矿的反浮选工艺研究[J]. 化工矿产地质, 2008, 30(3): 169-172.

Synthesis and application of efficient reverse flotation collector

HUANG Qi-mao¹, PAN Hang¹, ZHANG Ming¹, LIU Xuan¹, ZHANG Xiu-cheng¹, PAN Zhi-quan²

- (1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan 430074, China;
2. National Engineering Research Center of Phosphorus Resource Exploitation, Wuhan 430074, China)

Abstract: Aimed at the bad selectivity, poor water-solubility and intolerant at low temperatures of conventional fatty acid carbonate flotation collector, an efficient reverse flotation collector HY was synthesized using industrial cottonseed acid as the raw material, which was double-bonding hydrolyzed under high temperatures and high pressures to introduce hydroxyl active group and was compounded with additive in a certain percentage. The HY was applied to the flotation test in Yichang high magnesium phosphate ore. The concentrate grade of phosphorus pentoxide was 34.59%, the recovery of phosphorus pentoxide was 96.46%, the content of magnesium oxide was 0.28%, the removal rate of magnesium oxide was up to 95% with simply flotation process and 0.84 kg/t reagent dosage under the normal temperatures. The flotation result is better than the open tender requirements of the indicators, and shows that the reverse flotation collector HY has better flotation performance, water-solubility and selectivity for calcium ions and magnesium ions under the normal temperatures.

Key words: high magnesium phosphate ore; reverse flotation; collector

本文编辑:陈小平