

文章编号:1674-2869(2015)05-0001-05

# 磷矿浮选药剂研究进展

阮耀阳<sup>1</sup>,肖春桥<sup>2</sup>,张泽强<sup>3</sup>,罗惠华<sup>3</sup>,周 芳<sup>2</sup>,池汝安<sup>2\*</sup>

1.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083;

2.武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

3. 武汉工程大学资源与土木工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**我国磷矿资源丰富,但大多为中低品位沉积型磷块岩,选别难度大. 浮选是磷矿选矿中主要的分选方法,浮选药剂对浮选指标有着至关重要的影响. 浮选药剂按照所起作用不同分为调整剂、捕收剂、起泡剂三类. 结合近年文献资料分析,发现传统捕收剂存在溶解性差、选择性不强等缺点,提出利用不同药剂分子间协同作用及提高药剂的活性,采用复配及合成方法研发高效低毒、水溶性好、选择性强的抑制剂和捕收剂是实现我国难选性磷矿中与脉石矿物分离的有效途径.

**关键词:**磷矿;选矿;抑制剂;捕收剂

**中图分类号:**TD923+.1

**文献标识码:**A

**doi:**10. 3969/j. issn. 1674-2869. 2015. 05. 001

## 0 引 言

磷矿主要用于制造磷肥应用于农业,部分用于生产黄磷、赤磷、磷酸及磷酸盐化合物等. 我国磷矿资源储量大、分布相对集中,但矿石以中低品位沉积型磷块岩为主,富矿资源少且采选难度较大. 磷矿作为不可再生资源已成为我国重要的战略性资源之一,合理开发利用国内现有磷矿资源尤为必要. 浮选是难选磷矿最理想且行之有效的选别手段,随着研究的不断深入,浮选工艺技术已趋于成熟,因此针对我国中低品位难选胶磷矿进行分选,高效浮选药剂的研发便成为现今研究的热门课题.

## 1 磷矿浮选药剂类型

浮选药剂对精矿指标有着至关重要影响,在磷矿浮选时常用的药剂大体可分为调整剂、捕收剂和起泡剂 3 类.

### 1.1 调整剂

为了提高磷矿浮选过程的选择性,加强捕收剂与目的矿物的作用,在浮选过程中通常使用一定量的调整剂. 常用的磷矿调整剂根据药剂的作用性质可分为介质值调整剂和抑制剂.

#### 1.1.1 介质调整剂 矿物浮选时,矿浆 pH 值影响

着矿物颗粒表面的电性及荷电程度,并直接决定最终浮选指标的优劣,根据矿物的界面电现象,石英矿物的零电点为 1.3~3.7,磷矿物的零电点为 4~7<sup>[1]</sup>,因此不同 pH 值下,两种矿物的表面电位的性质不同,合理控制浮选矿浆酸碱度十分重要.

**a. 碳酸钠.** 磷矿浮选常用碳酸钠作介质调整剂. 碳酸钠对矿浆 pH 值有缓冲作用,能更好的稳定其酸碱度,且可通过沉淀消除矿浆中钙镁等有害离子,以降低有害离子对脂肪酸类药剂的消耗. 碳酸钠常与硅酸钠等配合使用以调整抑制作用的强度. 此外碳酸钠也是良好的分散剂,防止矿浆中细泥的团聚,提高浮选过程的选择性.

**b. 氢氧化钠.** 氢氧化钠作为碱性调整剂在实际浮选中得到广泛应用,但目前磷矿选矿中较少得到运用. 通常情况下,使用碳酸钠作为介质调整剂时,用量相对较多,一般可达 5~8 kg/t,药剂成本相对较高. 罗惠华<sup>[2]</sup>将碳酸钠与氢氧化钠按比例 3:1 混合使用,以实际磷矿为考察对象,得到的联合介质调整剂用量为 4.0 kg/t 时选矿指标为:精矿品位 18.58%、回收率 91.64%,优于单独使用碳酸钠用量为 6~7 kg/t 时选矿指标.

**1.1.2 抑制剂** 抑制剂是增强物料亲水性、降低矿物可浮性的一种药剂,其抑制机理可分为两类:

**收稿日期:**2015-05-08

**基金项目:**教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-11-0965);国家自然科学基金(51404171);湖北省教育厅重点项目(D20141504);武汉市科技晨光计划(2014070404010218);湖北省科技支撑计划项目(对外科技合作类)(2014BHE011)

**作者简介:**阮耀阳(1987-),男,湖北通山人,博士研究生. 研究方向:矿物浮选与浮选药剂.

**\* 通讯作者:**池汝安(1959-),男,福建宁化人,教授,博士,博士研究生导师. 研究方向:矿物加工、分离工程.

一是作用在矿物表面上形成亲水性薄膜,阻止捕收剂在矿物表面吸附,如水玻璃抑制石英;二是溶去矿物表面上吸附的捕收剂薄膜或溶去捕收剂作用的活性膜,使得捕收剂难以吸附在矿物表面上,如硫化钠抑制方铅矿。浮选中所使用抑制剂按作用矿物种类的不同可分为硅酸盐抑制剂、碳酸盐抑制剂及磷酸盐抑制剂 3 种。

**a. 硅酸盐抑制剂.** 水玻璃是氧化矿浮选中常用的一种抑制剂,能够有效抑制硅酸盐矿物和铝硅酸盐矿物,同时水玻璃也是良好的分散剂。改性淀粉对石英也具有一定的抑制作用,不同改性淀粉对其抑制作用大小依次为:羧甲基纤维素>羧甲基淀粉>氧化淀粉>阳离子淀粉<sup>[3]</sup>。

**b. 碳酸盐抑制剂.** 由羟基苯磺酸或萘磺酸与甲醛或其它醛类进行缩合反应,得到的合成单宁用作碳酸盐抑制剂应用在选矿领域,目前有 S-217、S-804、S-711、S-808 等。表 1 中数据为某地磷块岩的浮选试验指标,结果表明,合成单宁对此类磷脉石具有良好的抑制作用<sup>[4]</sup>。

**c. 磷酸盐抑制剂.** 国内磷酸盐矿物抑制剂的研究主要为硫酸、磷酸及磷酸盐。周军<sup>[5]</sup>采用单一反浮选流程对云南会泽高镁中低品位胶磷矿进行试验研究,在浮选过程中以硫酸作为介质调整剂和抑制剂(不添加磷酸等其他抑制剂),得到精矿五氧化二磷品位为 30.09%,回收率为 86.53%,脱镁率为 88.13%。

罗惠华<sup>[6]</sup>等采用反浮选工艺处理某高镁胶磷矿,试验对比两种抑制剂 PT-4 与磷酸的抑制性能,结果表明前者的分选效果较好,获得精矿指标为:五氧化二磷品位 34.52%,回收率 97.71%,实现了目的矿物与脉石矿物的有效分选的同时减少了

表 1 合成单宁 S-217、S-711、S-804、S-808 浮选试验结果  
Table 1 Flotation experimental results using syntannin S-217, S-711, S-804, S-808

抑制剂名称及用量/ (g/t)	试样名称	产率/ %	品位/ %	回收率/ %
S-217	精矿	53.89	22.52	89.40
333	尾矿	46.11	3.12	10.60
S-711	精矿	59.86	20.99	92.25
505	尾矿	40.14	2.62	7.75
S-804	精矿	56.75	21.59	93.39
1100	尾矿	43.25	2.00	6.61
S-808	精矿	59.74	20.77	94.43
1000	尾矿	40.26	1.82	5.57
未使用	精矿	54.00	16.76	68.46
合成单宁	尾矿	46.00	9.08	31.54

浮选药剂成本。

钟康年<sup>[7]</sup>等在白云石在浮选过程中发现,在酸性介质中,聚磷酸、双磷酸在低浓度时具有较好的选择性抑制作用。

## 1.2 捕收剂

**1.2.1 阴离子捕收剂** 作为磷矿浮选中最常用的阴离子型捕收剂,脂肪酸类药剂存在如下特点:一方面,脂肪酸捕收能力强,但选择性较差;另一方面脂肪酸及其皂类在常温下水溶性较差,且不易分散,往往需要对矿浆进行加温处理才能达到较好的分选效果,进而增加了能耗,提高了生产成本。因此针对传统脂肪酸捕收剂的特性,目前国内研究主要对其进行复配和改性。

周贤<sup>[8]</sup>等以油酸为原料,经酯化、磺化及中和反应制得脂肪酸甲酯磺酸钠,浮选宜昌磷矿时其选择性及抗硬水能力比油酸钠更强。

黄齐茂<sup>[9-11]</sup>等以大豆油、工业菜籽油、棉籽油为原料,经氯化、酯化等反应得到  $\alpha$  氯代脂肪酸类捕收剂,其浮选性能较未改性脂肪酸均得到明显改善。

**1.2.2 阳离子捕收剂** 目前国内外研究开发并得到实际应用的胺类阳离子捕收剂种类很多,其中包括脂肪胺、多胺、酰胺、醚胺、缩合胺及季铵盐等。醚胺与一般的脂肪族胺类捕收剂不同的是在胺的烷基上引入一个醚基,使得醚胺在矿浆中易于弥散。醚胺类捕收剂对硅酸盐矿物的捕收能力强,通常用于反浮选工艺脱硅。R. M. 帕皮里、王皓用胺、醚胺和缩合胺等浮选铁英岩,试验结果表明,醚胺是最有效的硅酸盐矿物捕收剂<sup>[12]</sup>。

然而阳离子型捕收剂在使用过程中普遍存在泡沫量大、消泡难问题,给后续处理带来不便;再者矿泥的存在或物料粒度较细时,分选效果较差。因此在生产上极大限制了阳离子捕收剂的应用。

**1.2.3 两性捕收剂** 两性捕收剂是指分子中同时带有阴离子官能团和阳离子官能团的异极性有机化合物。在酸性溶液中显阳离子性质,在碱性溶液中显阴离子性质,在等电点时,分子呈电中性。常见的类型可分为:氨基酸型、氨基磺酸盐型、氨基磷酸型、氨基酯基型及酰胺基羧基型等<sup>[13-14]</sup>。

许时对巴西亚库比拉加磷灰石矿(品位为 5% 左右)采用两性捕收剂浮选,取得了较好的分选指标,试验结果如表 2 所示<sup>[15]</sup>。

**1.2.4 非离子型捕收剂** 此类表面活性剂种类主要为烃类油及酯类。美国佛罗里达州磷矿厂曾采用燃料油作辅助捕收剂,由于磷灰石的天然可浮性较一般,所以此类捕收剂在浮选过程中消耗量较大。

表 2 两性捕收剂浮选试验结果  
Table 2 Flotation experimental results using  
amphoteric collectors

捕收剂名称	产率/ %	品位/ %	回收率/ %	抑制剂/ (g/t)
1 号两性捕收剂	23.79	23.86	97.90	古尔胶衍生物 60
2 号两性捕收剂	33.27	18.27	97.85	古尔胶衍生物 60
1 号两性捕收剂	27.77	21.81	97.11	淀粉 60
妥尔油	36.39	15.21	90.23	淀粉 40

尽管如此,烃类油仍然当前可作为增效剂,与其他离子型捕收剂复配使用。

1.2.5 组合捕收剂 罗惠华<sup>[16]</sup>以碘值 135 的棉油脂肪酸作为原料通过与酰胺药剂进行酰胺化然后在合成的药剂中复配一定量的烷基酚聚氧乙烯醚表面活性剂获得一种新型磷矿选矿捕收剂。以贵州磷矿为试验对象,采用常温正反浮选工艺获得五氧化二磷为 30.12%精矿产率为 71.20%回收率为 92.90%的选矿指标。

谢百勤<sup>[17]</sup>选用合适的脂肪酸捕收剂按一定的配比进行试验,从原矿品位为 19.20%的钟祥磷矿中获得了精矿品位为 30.51%,回收率 80.13%的良好选矿指标。

罗惠华<sup>[18]</sup>以贵州瓮福白岩磷矿为试验对象,考察了表面活性剂吐温-80、烷基酚聚氧乙烯醚、脂肪酸甲酯  $\alpha$  磺酸钠盐等对改性脂肪酸类捕收剂 H-2 的增效作用,浮选结果表明,通过添加表面活性剂,可提高捕收剂对磷酸盐矿物的选择性,其中复配烷基酚聚氧乙烯醚为 H-2 的 13%时,分选效果最佳。

### 1.3 起泡剂

在浮选过程中,为了形成大小与强度适当的稳定气泡,需要向矿浆中添加一定量起泡剂<sup>[19]</sup>。由于脂肪酸类捕收剂同时具有一定的气泡性能,所以使用这类捕收剂时,一般不加或少加起泡剂;若浮选时采用不具气泡性或起泡性差的捕收剂,则需添加起泡剂以达到更佳的浮选效果。常用的起泡剂为松油及其制品 2 号油。

## 2 磷矿浮选药剂发展趋势

### 2.1 药剂合成改进

当磷矿捕收剂分子中含有两个以上极性基时,浮选效果往往比传统阴阳离子捕收剂好,其原因在于:**a.** 引入的活性基团增强了药剂活性,降低了表面张力;**b.**  $\alpha$  位引入亲水极性基后,药剂水溶性有所提高,从而实现磷矿常温甚至低温浮选;**c.** 当

$\alpha$  位引入较大的取代基后,产生的空间位阻效应有效防止了捕收剂之间氢键缔合,相应地增加了矿浆中药剂的有效浓度;**d.** 在  $\alpha$  位引入  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $>\text{C}=\text{O}$  等基团时,提高捕收剂的螯合能力。

### 2.2 高效两性捕收剂的研发

两性捕收剂在磷矿浮选应用上亦有较大的推广价值,其原因如下:**a.** 由于两性捕收剂分子具有较高的偶极矩,因而其生成的盐稳定、溶解度低;**b.** 可根据实际需要调整矿浆酸碱度,使其具有阳离子或阴离子捕收剂的性质;**c.** 有良好的水溶性和抗低温性<sup>[20]</sup>。因此研发此类捕收剂对磷矿常温甚至低温浮选脱硅、降低选矿成本具有重大的现实意义。

### 2.3 不同浮选药剂组合使用

我国中低品位胶磷矿矿石组成较为复杂、嵌布粒度细,若使有用矿物单体解离则必须细磨,但细磨势必导致矿浆泥化,从而恶化浮选过程。不同浮选药剂组合使用可以一定程度上改善分选效果,有用矿物颗粒表面物化性质不均匀性,不同浮选药剂在其表面存在活性区,有助于目的矿物吸附药剂而使得表面疏水化。

## 3 结 语

**a.**国内主要为沉积型中低品位胶磷矿,属难选性矿石,通过浮选是实现精矿品位富集的最主要手段,而浮选指标的优劣很大程度上依赖于浮选药剂的使用好坏。因此研发高效、低毒、耐低温、水溶性好的药剂成为现今磷矿选矿领域研究的热点。

**b.**利用不同浮选药剂之间的协同效应,将药剂复配使用是实现有用矿物得到有效分选的可靠途径。

## 致 谢

论文研究工作获得了国家自然科学基金、湖北省教育厅重点项目、教育部新世纪优秀人才支持计划、武汉市科技晨光计划、湖北省科技支撑计划的资助,谨此表示感谢。

### 参考文献:

- [1] 罗惠华,陈婷婷,陈慧. 宜昌中品位胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(1): 4-5.  
LUO Hui-hua, CHEN Ting-ting, CHEN Hui. Research on two-stage reverse flotation test of Middle-grade Phosphate ores from Yichang Mining Area [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010 (1): 4-5. (in

- Chinese)
- [2] 罗惠华, 饶欢欢, 杨婕, 等. 胶磷矿浮选中碱性联合调整剂[J]. 武汉工程大学学报, 2014, 36(5): 20-23.  
LUO Hui-hua, RAO Huan-huan, YANG Jie, et al. Alkaline mixed-regulators in collophanite beneficiation [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2014, 36(5): 20-23. (in Chinese)
- [3] 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.  
LIU An. Research on the mechanisms of modified starch on phosphorus flotation[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2012. (in Chinese)
- [4] 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, 216-217.  
ZHU Yu-shuang, ZHU Jian-guang. Chemical mechanisms of flotation reagents[M]. Changsa: Central South University Press, 1996, 216-217. (in Chinese)
- [5] 周军, 杨婕, 罗惠华, 等. 云南会泽高镁中低品位胶磷矿单一反浮选 [J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(11): 23-26.  
ZHOU Jun, YANG Jie, LUO Hui-hua, et al. Single reverse flotation of mid-low grade phosphate ores with high magnesium of Huize in Yunnan[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(11): 23-26. (in Chinese)
- [6] 罗惠华, 李成秀, 陈慧, 等. 胶磷矿反浮选抑制剂 PT-4 与磷酸抑制性能对比研究[J]. 化工矿物与加工, 2013(3): 1-3.  
LUO Hui-hua, LI Cheng-xiu, CHEN Hui, et al. Research of suppression capability of reverse flotation depressor PT-4 and phosphoric acid on collophanite[J]. Industrial Minerals & Processing, 2013 (3): 1-3. (in Chinese)
- [7] 钟康年, 韩英, 谢恒星. 磷灰石与白云石的浮选分离 [J]. 有色金属, 1994, 46(2): 31-37.  
ZHONG Kang-nian, HAN Ying, XIE Heng-xing. Separation of apatite and dolomite [J]. Nonferrous Metals, 1994, 46(2): 31-37. (in Chinese)
- [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(1): 1-3.  
ZHOU Xian, ZHANG Ze-qiang, CHI Ru-an. Synthesis of MES and evaluation of flotation properties in application to phosphate ore [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010(1): 1-3. (in Chinese)
- [9] 黄齐茂, 邓成斌, 向平, 等.  $\alpha$ -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): 31-33.  
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, XIANG Ping, et al. Synthesis and application of  $\alpha$ -chloro fatty acid monoester of citric acid as a phosphate ore collector[J]. Mining and Metallurgy Engineering, 2010, 30 (2): 31-33. (in Chinese)
- [10] 黄齐茂, 马雄伟, 黄晶晶, 等. 新型表面活性剂的合成及其浮选应用[J]. 有色金属: 选矿部分, 2010(5): 33-35.  
HUANG Qi-mao, MA Xiong-wei, HUANG Jing-jing, et al. Synthesis and flotation application of a novel surfactant[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing Section, 2010(5): 33-35. (in Chinese)
- [11] 黄齐茂, 邓成斌, 潘志权, 等. 新型  $\alpha$ -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂 (I) [J]. 武汉工程大学学报, 2008, 30(2): 15-17.  
HUANG Qi-mao, DENG Cheng-bin, PAN Zhi-quan, et al. Novel collector of  $\alpha$ -substituted fatty acid ester collector for phosphate ore[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(2): 15-17. (in Chinese)
- [12] R. M. 帕皮里, 王皓. 铁矿石的阳离子浮选: 胺的性质和行为[J]. 国外金属矿选矿, 2001(8): 27-30.  
R. M. Papiri, WANG Hao. Cationic flotation of iron ore: properties and actions of amine[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2001(8): 27-30. (in Chinese)
- [13] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 13-16.  
TIAN Jian-li, XIAO Guo-guang, HUANG Guang-yao, et al. Research advance on synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 13-16. (in Chinese)
- [14] 刘鸿儒, 夏鹏飞, 朱建光. 两性捕收剂的合成[J]. 湖南化工, 1991(2): 29-32.  
LIU Hong-ru, XIA Peng-fei, ZHU Jian-guang. Synthesis of amphoteric collectors [J]. Fine Chemical Intermediates, 1991(2): 29-32. (in Chinese)
- [15] 许时. 磷灰石浮选新药剂[J]. 化工矿山技术, 1987, 16(2): 59.  
XU Shi. Novel flotation reagents for apatite[J]. Industrial Minerals & Processing, 1987, 16(2): 59. (in Chinese)
- [16] 罗惠华, 汤家焰, 李成秀, 等. 中低品位胶磷矿新型捕收剂的浮选性能[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(9): 39-42.  
LUO Hui-hua, TANG Jia-yan, LI Cheng-xiu, et al. Flotation performance of new collector on low and medium grade collophanite[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(9): 39-42. (in Chinese)
- [17] 谢百勤, 罗惠华. 钟祥磷矿选矿中不同捕收剂的浮选性能研究[J]. 化工矿物与加工, 2010(8): 1-3.

- XIE Bai-qin, LUO Hui-hua. Flotation performance of different collectors in flotation of phosphate rock in Zhongxiang [J]. Industrial Minerals & Processing, 2010(8): 1-3. (in Chinese)
- [18] 罗惠华, 汤家焰, 李成秀, 等. 不同表面活性剂对改性脂肪酸捕收剂的增效作用[J]. 武汉工程大学学报, 2013, 35(3): 30-32.
- LUO Hui-hua, TANG Jia-yan, LI Cheng-xiu, et al. Synergistic effect of surfactants on modified fatty acid collector [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2013, 35(3): 30-32. (in Chinese)
- [19] 谢广元. 选矿学[M]. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2001: 452-454.
- XIE Guang-yuan. Theory of beneficiation[M]. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2001: 452-454. (in Chinese)
- [20] 骆兆军, 钱鑫, 王文潜. 磷矿捕收剂的发展动向[J]. 云南冶金, 1999, 28(2): 18-20.
- LUO Zhao-jun, QIAN Xin, WANG Wen-qian. Development trends of flotation collectors for phosphorus ores[J]. Yunnan Metallurgy, 1999, 28(2): 18-20. (in Chinese)

## Review of flotation reagent for phosphate

**RUAN Yao-yang<sup>1</sup>, XIAO Chun-qiao<sup>2</sup>, ZHANG Ze-qiang<sup>3</sup>, LUO Hui-hua<sup>3</sup>, ZHOU Fang<sup>2</sup>, CHI Ru-an<sup>2</sup>**

1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

3. School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** Phosphate resources are abundant in our country, but most of them belong to middle-low grade sedimentary phosphate rock and separation of them is difficult. Flotation is the most widely used separation method, and reagent is of great importance to separation of phosphate. Regulators, collectors and frothers are classified based on their function in flotation process. The research progress of flotation reagents was reviewed combined with literatures in recent years, and the traditional collectors with poor solubility and weak selectivity were analyzed. We suggest that the novel collectors and depressants with good solubility, strong selectivity, high efficiency and low toxicity can be obtained by compound and chemical synthesis based on the improvement of synergistic effect and reagent activity. It provides us an effective horizon to realize the flotation separation of refractory phosphate rock from gangue minerals.

**Keywords:** phosphate; beneficiation; depressant; collector

本文编辑: 龚晓宁