

武汉理工大学

硕士学位论文

低品位胶磷矿浮选工艺研究

姓名：王向荣

申请学位级别：硕士

专业：矿物加工工程

指导教师：高惠民

20051001

## 中文摘要

随着国民经济的快速发展,对磷资源的需求量也在不断扩大,而资源又在不断减少,特别是可直接利用的富矿越来越少,磷矿的价格也在不断上涨。由于每采 1 吨富矿要丢掉 6~7 吨贫矿,造成了资源的巨大浪费。随着资源的不断匮乏和政府相关法规的出台,贫富兼采和贫矿选矿势在必行,而磷矿价格的不断上涨也使贫矿选矿在经济上变得可行。

本文根据目前胶磷矿脱镁难的难题,对胶磷矿的正浮选、正-反浮选及双反浮选工艺流程进行了系统地研究,研究表明,正-反浮选和双反浮选均能使品位为 17.96%、MgO 含量为 2.31%的低品位胶磷矿达到精矿品位大于 30%、MgO 含量小于 1%的良好指标。通过磨矿试验确定了的最佳细度为-200 目占 92~93%;通过单因素试验和正交试验确定了调整剂、捕收剂及抑制剂的最佳用量;搅拌强度及充气量试验表明了高强度、低充气量时精矿的品位及回收率最高;增效剂试验研究表明,十二烷基磺酸钠对脂肪酸捕收剂 G-4 具有良好的增效作用,当十二烷基磺酸钠用量为 G-4 的 4%时,粗精矿品位及回收率分别比 G-4 单独使用时提高 2.64%和 26.52%;双反浮选流程由于使用了阳离子胺类捕收剂,一定程度上克服了胶磷矿常规浮选需要加温的缺点,并且药剂成本较低。

通过红外光谱测定以及理论计算的方法研究了选矿药剂与矿物间的作用机理,研究表明:脂肪酸捕收剂 G-4 对胶磷矿的捕收作用是以化学吸附为主、化学吸附与物理吸附共同作用的结果;胺类阳离子捕收剂 GE-609 在石英表面的吸附属于静电物理吸附,但很难用水洗的方法使 GE-609 从石英表面脱附;S-721 主要成分为萘酚磺酸与甲醛的缩合物,萘酚磺酸与甲醛的缩合物对白云石表面  $Mg^{2+}$  的吸附明显强于对胶磷矿表面  $Ca^{2+}$  的吸附,这是胶磷矿与白云石分离的根本原因;水玻璃溶液中对石英起抑制作用的主要组分是  $HSiO_3^-$  和  $H_2SiO_3$  胶粒,水玻璃除对石英起抑制作用外,对矿浆还具有一定的分散作用。

通过本文的研究,基本上阐明了胶磷矿与白云石、方解石及石英分离的新工艺和作用机理,为该技术的推广应用奠定了基础。

**关键词:** 胶磷矿, 正浮选, 正-反浮选, 双反浮选, 增效剂

## Abstract

With the fast development of national economy, the demand for phosphorus resource is expanding constantly, and resource reduce constantly, especially there are fewer and fewer rich ores that can be utilized directly, the price of the phosphorus ore is going up constantly too. Because quarrying a ton of rich ores each time should lose 6- tons of lean ore, which causes enormous waste of phosphorus resources. With the constant deficient issue and government's relevant regulation, the trend of rich and poor ores mining simultaneously and the mining process of lean ore are imperative, the constant rise of the price of phosphorus ore makes the mining process of lean ore feasible economically too.

According to the difficulty of dolomite desertion from phosphorite, three kinds of technological process that referred to straight floatation, straight-reverse floatation and double reverse floatation were studied, which had shown that both of the straight-reverse floatation and double reverse floatation could reach a good index that the content of  $P_2O_5$  was more than 30% and the content of  $MgO$  was lower than 1%. Grinding experiment indicated that the best mesh-of-grind was 92% to 93% under the order of 200. The best dosage of collector, depressing agent and conditioning agent were decided with single factor and orthogonal experiments. Experiments of agitation level and aeration amount pointed out that better results could be gained when the level of agitation was high and the amount of aeration was low. Experiments of surfactant pointed out that SDS had a better effect in improving the grade and recovery rate of the concentrate, when the dosage of SDS was 4% to G-4, the grade and recovery rate of the concentrate had an increasing level of 2.64% and 26.52% separately. Due to the use of amine collector, the double reverse floatation flow had overcome the shortage of heating in the routine floatation of phosphorus, and its drug cost was relatively low.

The function mechanism among the minerals and floatation drugs had been studied with the way of IR and academic calculation, which pointed out that absorption of G-4 on the surface of phosphorite belonged to physical and chemical types, but the chemical one was in the highest flight. Absorption of amine collector named GE-609 on the surface of quartz belonged to electrostatic and physical type. Distilled water could hardly wash the GE-609 down from the surface of quartz. Leading component of S-721 was the concentrated compound of naphthol sulfonic acid and formaldehyde. The compound had a stronger affinity to the  $Mg^{2+}$  on surface

of dolomite than the  $\text{Ca}^{2+}$  on surface of phosphorite, which is the essential reason in the separation of phosphorite and dolomite. The leading components of soluble glass in function were  $\text{HSiO}_3^-$  hydronium and  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  colloid granule. Besides the restraining effect to quartz, soluble glass had a certain effect in dispersal of the pulp.

According to the research, the text had basically clarified the new process flow in the separation between phosphorite and dolomite, calcite and quartz.

**Key words:** phosphorite, straight floatation, straight-reverse floatation, double reverse floatation, surfactant

第1章 引言

1.1 磷矿资源

1.1.1 矿床类型及其分布

(1) 矿床的成因类型：见表 1-1。

表 1-1 中国磷矿床成因类型

类 型	亚 类	矿 床 实 例
沉积矿床	浅—滨海相沉积磷块矿床	贵州开阳、云南昆明等矿床
	陆相火山—沉积磷块岩矿床	华东某地矿床
岩浆矿床	正岩浆磷灰石岩矿床	青海湟中、山东莱芜等矿床
	岩浆气成热液磷灰石岩矿床	广西岑溪南渡矿床
	伟晶岩磷灰石岩矿床	内蒙古兴和矿床
变质矿床	正变质磷灰岩矿床	河北丰宁招兵沟矿床
	沉积变质磷灰岩矿床	内蒙古布龙图矿床
	沉积变质—交代磷灰岩矿床	黑龙江鸡西麻山矿床
风化—淋滤矿床	淋滤次生矿床	广西德堡寨圩矿床
	风化残积矿床	云南马龙迤泽矿床
生物堆积矿床	洞穴（溶沟）堆积矿床	海南东方矿床
	鸟粪堆积矿床	海南西沙矿床

(2) 矿床的工业类型：见表 1-2

表 1-2 我国主要磷矿石的工业类型

矿石类型	成岩变种	化 学 组 成 %								典型矿山	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	F		
磷块岩	沉积型硅质	16.45	43.02	24.64	1.33	4.26	1.83	3.64	1.36	宁夏贺兰山	
	沉积型钙质	30.20	3.39	46.33	3.72	0.79	0.29	9.57	2.63	贵州瓮福	
	沉积型硅-钙质	15.26	27.49	30.72	6.15	1.52	1.06	14.89	1.63	湖北王集	
	变质型硅-钙质	9.20	19.03	28.76	10.28	2.17	3.21	23.03		江苏锦屏	
磷灰石	岩浆岩型	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>		TFe		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		CoO		河北马营
		6.46~6.60	4.30~6.40		18.16~22.45		0.14~0.21		0.0073~0.0085		

(3) 矿床的分布情况

磷灰石矿床主要分布在北方。主要分布在辽宁、河北、山西、陕西、山东、

黑龙江等省。福建、广东、广西、内蒙古也分布有少许储量。

沉积型磷块岩矿床主要分布在云南、贵州、四川、湖南、湖北。五省储量占全国储量的 85% 以上。在江苏、安徽、陕西也有此类矿床。

1.1.2 矿床的主要工业指标:

见表 1-3、1-4、1-5

表 1-3 磷矿床一般工业指标

矿床类型	磷灰岩及磷灰石岩矿床	磷块岩矿床
边界品位 ( $P_2O_5$ ), %	5~6	8~12
最低工业品位 ( $P_2O_5$ ), %	10~11	12~15
最低可采厚度, m	0.7~2	0.7~2
夹石剔除厚度, m	1~2	1~2

表 1-4 缺磷地区磷矿床参考使用的工业指标

矿床类型	磷灰岩及磷灰石岩矿床				磷块岩矿床
	单一磷矿床		可综合利用磷矿床		
	露采	坑采	露采	坑采	
边界品位 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %	2~2.5	4~5	2~2.5	2.5~3	5~8
最低工业品位 (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ), %	4~5	6~7	3~4	5~6	9~10
最低可采厚度, m	2~5	1~2	2~5	1~2	0.5~1
夹石剔除厚度, m	2~5	1~2	2~5	1~2	0.5~1

表 1-5 磷矿矿石品级划分

矿石品级	$P_2O_5$ 含量, %	选矿
I	>30	不需选矿
II	>25~30	不需选矿或简单选矿
III	>12~25	需选矿

1.1.3 矿石性质

(一) 矿石的矿物成分

1、磷块岩:

(1) 沉积型:

碳氟磷灰石、方解石、白云石、石英、玉髓、黄铁矿。

(2) 变质型:

氟磷灰石、白云石、方解石、石英、软锰矿、硅酸盐。

2、磷灰岩

磷灰石、磁铁矿、方解石、透辉石、黑云母。

(二) 目的矿物的矿物特征

磷灰石化学式为： $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ 。无杂质者为无色透明，常见有浅绿、黄绿、褐红、浅紫色。玻璃光泽，硬度 5，密度  $3.18 \sim 3.21 \text{g/cm}^3$ ，加热后发磷光。六方晶系、晶体常呈六方柱状，集合体呈粒状，致密块状或结核状。

磷灰石中的磷酸根  $(\text{PO}_4)^{3-}$  被碳酸根  $(\text{CO}_3)^{2-}$  类质同象替代变为碳氟磷酸盐。因此磷矿物可划分五个类型：氟磷灰石、微碳氟磷灰石、低碳氟磷灰石、碳氟磷灰石、高碳氟磷灰石。

磷块岩中主要含磷矿物为碳氟磷灰石、磷矿高度分散，几乎不形成良好规则的结晶。最主要的产状为“胶状”的非晶质集合体，俗称“胶磷矿”。

### 1.1.4 工艺特性及主要用途

#### 1.1.4.1 工艺特性

中国磷矿有三大类型：岩浆岩型磷灰石，沉积岩型磷块岩，沉积变质岩型磷灰岩。岩浆岩型磷灰石：贮量只占总贮量的 7%，主要分布在北方。其特点是磷品位低，一般小于 10%，低者仅为 2~3%。由于结晶较粗、嵌布粒度较粗，属易选磷矿，选矿工艺简单，选矿指标较高。还伴生有钒、钛、铁、钴等元素，可综合回收，因此这类矿石经济效益较好。

沉积变质岩型磷灰岩：其贮量占总贮量的 23%，主要分布在江苏、安徽、湖北等省。一般情况下，由于风化，矿石松散、含泥高，采用擦洗、脱泥工艺即可获得合格磷精矿，有时也加上浮选工艺。云南滇池地区有许多矿山均采用此工艺，生产成本较低。此类矿是工业价值最大的磷矿。

沉积岩型磷块岩：是世界各国中的主要类型，我国此类型矿石贮量占总贮量的 70%，主要分布在中南和西南。而云、贵、川、鄂、湘五省又占该类型贮量的 78%，可说是磷矿之乡。此类矿选矿难度最大，其特点是：

(1) 磷灰石嵌布粒度细，呈均质胶体或隐晶、微晶质。磷矿集合体多为鲕粒、假鲕粒结构。在鲕粒之间，甚至于在鲕粒内部，常混入数量不等的碳酸盐，硅质等泥质矿物。选矿一般磨至  $80 \sim 90\% - 320$  目方能单体解离。由于磨矿粒度细，增加了矿物表面能、非选择性团聚、药剂的非选择性吸附，使不同矿物之间的可浮性差别减小，因此给浮选分离带来困难。

(2) 我国磷矿主要属碳氟磷灰石系列。磷灰石晶格中的  $\text{PO}_4^{3-}$  被  $\text{CO}_3^{2-}$  部分取代。按  $\text{CO}_3^{2-}$  取代的程度把该系列的磷灰石分为：微碳氟磷灰石、低碳氟磷灰石、碳氟磷灰石、高碳氟磷灰石。不仅使  $\text{P}_2\text{O}_5$  理论值下降，而且使磷矿物晶包参数  $a$  变小、结晶程度差，因而可浮性逐渐下降。

(3) 矿石中一般都含有钙质和硅质矿物，当二者在一块时，选矿程度更难。因方解石、白云石与磷灰石都含有同名离子  $\text{Ca}^{2+}$ ，二者可浮性接近，当用脂肪酸类捕收剂时，比较难分选。

1.1.4.2 主要用途:

磷矿石用途较广，主要用于生产磷肥。见表 1-6。

表 1-6 磷矿石制品的主要用途

应用领域	主要用途		制品名称
化学工业	化学药品	红磷、硫化磷、氯化磷、磷酸	黄磷 (P <sub>4</sub> )
		氯化磷	红磷 (P <sub>4</sub> )
		磷酸盐类	磷酸
	清洁剂	清罐剂 (锅炉、机车)	磷酸钠、三聚磷酸钠
		家用合成洗涤剂	
	电镀、油脂		磷酸、五氧化二磷
农业	磷肥		钙镁磷肥、磷铵、重钙磷肥、硝酸磷肥、普钙磷肥
	农药		红磷、五氧化二磷、五硫化二磷
	饲料		磷酸钙
医学	医药		红磷、磷酸、五硫化二磷、三氯化磷、磷酸钠、三聚磷酸钠
	维生素 B <sub>1</sub>		五氯化磷
轻工业	食品工业	食品	磷酸、磷酸铵、三聚磷酸钠
		营养剂	磷酸铵
		发酵粉	磷酸钙
	电灯泡		五氧化二磷
	染料		磷酸、磷酸钠、三氯化磷
	珐琅、纤维加工 (染料分散)		磷酸铵
	聚氯乙烯安定剂		三氯化磷
	火柴		红磷
冶金工业	青铜 (脱硫、磷青铜)		红磷
	金属表面处理、电解、研磨		磷酸
其他	窑业 (玻璃、骨牌用)		磷酸钙
	浮选药剂		五硫化二磷

1.2 选别方法

磷矿选矿技术有:

(1) 以 S 系列药剂为抑制剂的“直接浮选”技术

该技术适用于嵌布粒度很细的硅—钙质胶磷矿。方法是将磷矿石一次磨细到单体解离，添加 S 系列抑制剂将所有脉石矿物抑制，然后添加捕收剂将磷矿物浮出。该工艺具有流程简单。杂质分离效率高的优点。

该技术居世界领先水平。已被中国湖北省的王集 (规模 150 万吨/年) 和大峪口 (150 万吨/年) 两个大型磷矿选矿厂采用。当原矿 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位=15~18%，



MgO 4~6%时用该工艺可获得  $P_2O_5=30\sim34\%$ 、 $MgO=1.5\sim2.0\%$ 、 $P_2O_5$  回收率 80%以上的技术指标。

## (2) “单一碳酸盐浮选”技术

该技术适用于高碳酸盐低硅含量磷矿石，是在弱酸性介质下抑制磷矿物，然后用选择性强的捕收剂浮出碳酸盐矿物。该工艺简单、碳酸盐分离效率高、实现了常温和低温浮选。

该工艺对碳酸盐的脱出率一般可达 80%以上，可以将磷精矿的 MgO 降到 1%以下。浮选精矿  $P_2O_5$  品位和原矿硅酸盐的含量有关，原矿中硅酸盐越低，精矿  $P_2O_5$  品位可以很高，反之精矿  $P_2O_5$  品位就不易提高，精矿  $P_2O_5$  回收率一般可达 80%以上。于 1995 年投产的国内最大的磷矿浮选厂-贵州省瓮福磷矿就是应用了连云港院开发的“单一碳酸盐浮选”工艺。

## (3) “正一反”、“反一正”和“双反”浮选技术<sup>[1][2][3]</sup>

该技术主要用于硅-钙（或钙-硅）质磷矿石，它实质是“碳酸盐浮选”和“硅酸盐浮选”两种技术的有机组合，即用“两步浮选工艺”分别排除磷矿石中的碳酸盐和硅酸盐杂质。根据所处理矿石性质来确定采用“正一反”、“反一正”还是“双反”技术。像云南海口磷矿的高镁原生矿采用“反一正”浮选；贵州瓮福穿岩洞磷矿可以用“正一反浮选”；美国佛罗里达高镁磷矿用“双反浮选”最合理。工艺特点是对矿石性质变化适应性强，可实现常温浮选。

用该技术选别磷矿一般都可以获得令人满意的结果，精矿  $P_2O_5$  品位可达 30%以上、MgO 含量可降到 1%以下， $P_2O_5$  回收率一般在 80%以上。对美国佛罗里达高镁磷矿选矿中采用了“双反”浮选技术，获得了被美方称之为“迄今为止是世界上所见到的最好结果”。

## (4) “擦洗脱泥”技术<sup>[4]</sup>

该技术主要用于风化型或含泥质物多的磷矿石，国外磷矿广泛采用这种技术，在云南滇池地区磷矿及其它地区的地表风化磷矿都可以采用此技术，并能获得很好的经济效益。

此技术是将磷矿石进行水洗、脱除矿泥，然后筛分分级即可获得优质磷精矿。纯属一种物理选矿，工艺简单，可以露天化生产，且不消耗化学药剂，因此对环境不造成污染。

此技术在云南滇池地区磷矿开发中广泛应用，已投产的大、中、小型磷矿擦洗厂总规模 300 万吨/年以上（单厂最大规模为 100 万吨/年）。精矿  $P_2O_5$  品位都在 30%以上，MgO 含量在 1%以下。其经济效益在磷矿业中是最好的。

## (5) “焙烧消化”技术<sup>[5]</sup>

该技术与“单一碳酸盐浮选”技术一样，主要用于选别高碳酸盐低硅含量磷矿石，属热化学选矿。用焙烧消化技术必须注意磷矿石中  $SiO_2$  含量越低越好，

不能超过 5%， $\text{SiO}_2$  大于 5% 的矿不能用此技术。该工艺过程简单但对操作技术要求很高，另外能耗大，因此在能源丰富的国家或地区可以采用。贵州瓮福磷矿的英坪矿和穿岩洞矿采用“焙烧消化”工艺都获得很好结果（完成中间试验），精矿品位 36% 以上、 $\text{MgO}$  含量 1.5% 以下  $\text{P}_2\text{O}_5$  回收率 90% 以上。

#### （6）“重介质分选”技术<sup>[6]</sup>

用于钙质、硅—钙（钙—硅）质磷矿，利用矿石中不同矿物比重差别进行分离，也属物理选矿，该技术特点是分选速度快，无污染。国外先进的“三流（TRI—FLO）分选机”，成功选别了保康磷矿，取得满意结果，原矿品位  $\text{P}_2\text{O}_5 = 22\%$ 、 $\text{MgO} = 5\%$ ，经三流重介分选机选别后精矿品位  $\text{P}_2\text{O}_5 = 33\%$ ， $\text{MgO} = 1.5\%$ ， $\text{P}_2\text{O}_5$  回收率 80%。此外重介质分选作为一种矿石预处理作业也是很有发展前途的技术。

#### （7）化学浸取技术

该技术是用硫酸处理磷矿石中极细粒嵌布的碳酸盐矿物。硫酸浸取技术，国内外已有大量研究和报导，其共同缺陷是用硫酸作浸取剂时，磷矿物损失率都高达 15~30%，在经济上很难接受。硫酸浸取技术，在获得高的碳酸盐排除率的同时磷矿物的损失率不超过 3%

只有当磷矿石中  $\text{MgO}$  嵌布粒度极细，浮选无法达到要求，用户又要求降低时采用硫酸浸取工艺较为合适。近年来世界各国高品位低镁易选磷矿资源越来越少，以占世界磷矿总产量 1/4 的美国佛罗里达地区的磷矿资源估算，若按目前的开采速度，其低镁易选磷矿资源只能维持 10 年左右就将枯竭，届时必须开发利用高  $\text{MgO}$  含量矿石。而在高镁磷矿选矿技术开发方面，尽管许多国家都非常重视，投入一定力量进行研究，但结果均不理想。

### 1.3 浮选药剂的研究进展

浮选药剂是浮选结果好坏的关键。近几年浮选药剂研制或选用的主要趋向是多官能团化、官能团中心多样化、聚氧乙烯基化、异极性即两性、弱解离或非离子化以及混合协同化。磷矿浮选药剂按其用途可分为：捕收剂、起泡剂、调整剂（包括抑制剂、活化剂、介质调整剂）、絮凝剂，其中受到广泛关注的是捕收剂和抑制剂。

#### 1.3.1 磷矿捕收剂的研究进展

磷矿浮选多使用氧化石蜡皂、塔尔油皂等羧酸类捕收剂，由于其选择性差，效果并不理想。80 年代以来，国内外先后研制了一些比较有效的磷矿浮选捕收剂，介绍如下。

### (1) 复合捕收剂

近年来国内研究者对使用表面活性剂作为脂肪酸及其皂类捕收剂的增效剂作了许多研究,对使用复合增效剂也进行过一些探索,旨在降低浮选温度,节约成本。

浮选磷矿时,在脂肪酸类捕收剂中加入少量其它种类的表面活性剂产生协同效应,提高捕收性能,则是实现磷矿常温浮选的有效方法<sup>[7]</sup>。两种或两种以上表面活性剂按一定比例所形成的复配体系的表面活性效果优于各个组分的性能<sup>[8][9]</sup>。李冬莲等使用表面活性剂作为油酸的增效剂,在常温条件下分选磷灰石—石英人工矿样,磷灰石的回收率比单独使用油酸时提高 15%<sup>[10]</sup>。谢恒星等探讨了几种表面活性剂对脂肪酸类捕收剂 W03 的增效作用及其对胶磷矿浮选行为的影响。结果表明,阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)对 W03 具有良好的增效作用,能明显改善胶磷矿的浮选特性。当矿浆温度为 25~40℃时,混合使用 W03 和 SDBS,粗选精矿品位和回收率比单独使用 W03 时分别提高 1%和 1%~4%<sup>[11]</sup>。纪丽凡用河北邯郸 A17 和湖南化皂作为捕收剂进行了试验,结果表明:A17 和湖南化皂按 1:1 比例混合用药效果最好。同时在常温 25℃情况下进行了试验,取得了较好的技术经济指标<sup>[12]</sup>。郑居然在分析大峪口磷矿矿样性质的基础上,对 7 种捕收剂进行了筛选实验,结果表明:采用复合捕收剂 PA-42 可以取得较好的技术和经济指标<sup>[13]</sup>。史继斌等探讨了几种复合增效剂对脂肪酸类捕收剂(氧化石蜡皂、油酸、油脚皂)常温浮选指标的影响。结果表明:采用复合增效剂 STS-6 可以实现磷矿的常温浮选,提高捕收剂的分散度。比使用单一的表面活性剂有更好的增效作用<sup>[14]</sup>。钟康年等探讨了几种脂肪酸皂类捕收剂的亚油酸/油酸(L)值对浮选温度和选别指标的影响。黄麦岭磷矿的浮选试验表明,L 值越大。综合指数 K 越高。选矿效果越好。温度较低时,应选用亚油酸含量较高的脂肪酸皂捕收剂<sup>[15]</sup>。

### (2) 醚胺

用醚胺反浮选石英以提高磷精矿的品位,其效果比脂肪酸类捕收剂好。美国西部磷矿使用反浮选工艺,先用脂肪酸浮选碳酸盐,然后用不同的胺类捕收剂浮选硅质物,得到的磷精矿,无论在磷的品位和回收率方面,均是醚胺优于脂肪族胺。美国道化学公司使用烷基苯基醚胺反浮选硅质磷块岩,效果也较一般常规浮选为佳。

### (3) 两性捕收剂

近年来,两性捕收剂用于浮选磷酸盐矿物取得了较大进展。主要有氨基酸、氨基磺酸、氨基硫酸酯和氨基磷酸酯等类型用作磷矿捕收剂的多为前两者。芬兰使用 N-烷基-N-甲基氨基乙酸浮选磷灰石,获得了较好的选择性;烷基氨基丙酸用于浮选磷灰石也获得了很好的效果。此外,前苏联以 N-烷酰氨基乙基、N

羧甲基、N'三羧甲基乙二胺盐作为高碳酸盐低品位磷矿的捕收剂,也有一定效果。我国的研究表明,十二烷基亚氨基二次甲基膦酸( $C_{12}$ )是磷灰石和方解石的良好捕收剂<sup>[16]</sup>。

#### (4) 酰胺羧酸类捕收剂

前苏联使用酰胺羧酸类捕收剂浮选磷矿,东德用来浮选钨矿。使用 N-酰化氨基酸(AAK)浮选磷矿的工业试验表明,在使用回水的条件下,可获得较高的浮选工艺指标,而且浮选的泡沫性能和精矿的脱水指标也都得到了改善。这类捕收剂主要有:三烷基乙酰胺、烷基乙醇酰胺、烷基酰胺羧酸、N-甲基烷基酰胺羧酸、烷基琥珀酸-N-烷基单酰胺、磺化琥珀酸-N-烷基酰胺以及 N-烷基、N-琥珀酸酯基磺化酰胺羧酸等,用于浮选效果都比较好。

#### (5) 磷酸酯及有机磷酸

前苏联以二异辛基磷酸酯从碳酸盐中浮选磷灰石,法国用烷基磷酸酯和脂肪胺醋酸盐对硅钙质磷灰石进行双反浮选、正反浮选,或以聚氧乙烯基磷酸酯正反浮选都得到较好的指标。烷基亚氨基二次甲基膦酸和烷基 A-羧基-1,1-二膦酸用于选别格陵兰碳酸盐磷矿含氟磷灰石,亦获得了较为理想的效果。此外,环烷基磷酸酯 PE515 用于王集磷矿三层矿的浮选,用量省,指标也较好。

#### (6) 阳离子胺捕收剂

从磷矿石中反浮选硅质脉石,除采用常用的脂肪伯胺外,又有了许多新的发展,如环烷胺、塔尔油胺(包括脂肪酸胺和树脂酸胺)、聚氧乙烯基胺、烷氧基二胺、烷酰胺基二羟乙基乙胺、烷酰基聚胺、烷基苯醚胺等。此外,叔胺氧化物可作为磷酸盐的捕收剂。前苏联还取得了用二甲基二烷基胺等季胺盐,从方解石中直接浮选磷灰石的专利。

### 1.3.2 磷矿脉石抑制剂的研究进展

#### (1) 碳酸盐矿物抑制剂

碳酸盐类矿物的抑制剂可以说是国内药剂研究的重点。早在 70 年代后期,我国就已开始采用硝基腐植酸钠木素磺酸钙、磺化酚焦油甲醛缩合物等作为碳酸盐矿物的抑制剂。我国合成单宁的类似物用作抑制剂应用在选矿工业中,目前有 S-808、S-711、S-217、S-804、S-721 等。S 系列抑制剂主要成分为萘、粗萘、苯酚的磺化物分别与甲醛综合反应物。

其中 S-808 已成功用于王集磷矿的浮选流程中但该药剂毒性太大,导致废水处理费用和难度过大,现已推出了它的代用品 S-711,并在王集磷矿、宜昌磷矿进行了选矿试验,获得了与 S-808 相近的选矿指标,废水处理费用则较低<sup>[17]</sup>; S-217 已成功用于阿尔巴尼亚某地磷矿; S-804 及 S-217 应用于磷矿试验,效果亦佳。

F<sub>103</sub> 为改性腐植酸钠产品, 有较强的适应能力。先后用于朝阳、海口等磷矿的探索试验和实验室试验, 效果都较好。特别是在降低磷精矿中 MgO 和尾矿水中 COD 等方面取得了优于 S-808 木素磺酸钙、水玻璃的好指标。SM101 是在 S-808 基础上制成的一种新药剂, 不含 S-808 的主要成分—磺化物和二磺化物, 近于中性, 也是硅钙质胶磷矿直接浮选的良好抑制剂。对王集磷矿试验表明, 该药剂抑制脉石能力较强, 且用量比 S-808 少, 尾水 COD 指标大幅度降低, 选矿指标与 S-808 接近<sup>[18]</sup>。

L<sub>339</sub> 已成功地在硅钙质沉积变质磷灰岩矿石的浮选中应用。在锦屏磷矿进行工业试验所取得的指标, 达到同类矿石的世界先进水平。用于王集磷矿三层矿的实验室试验, 获得了与 S-808、S-711 相当的指标。与 S-711 相比, L<sub>339</sub> 的原料来源广且便宜, 碱耗较低, 因而具有经济优势。碳酸盐矿物抑制剂方面的进展, 国外也有报道。如巴西用古尔胶衍生物 D<sub>5</sub> 代替苛性淀粉抑制碳酸盐脉石而浮出磷灰石精矿, 收到了较好的效果。

#### (2) 含磷矿物的抑制剂

与国内不同的是, 国外不太着重碳酸盐矿物抑制剂的研究, 而对含磷矿物的抑制剂研究较多。如国际选矿杂志曾报道过用茜素红-S 作磷灰石的抑制剂而浮方解石, 以及在浮选 SiO<sub>2</sub> 过程中用聚丙烯酰胺作磷酸盐矿物抑制剂。Hsieh, ShuangShii 等人在处理佛罗里达风化白云质磷酸盐矿石时, 在从磷精矿中浮选白云石的过程中, 以双磷酸作磷酸盐矿物的抑制剂, 获得了含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>29.5%~30.6%、回收率 82.6%的精矿; MgO 含量从原矿中的 2%降至 0.7%~1.0%<sup>[19]</sup>。双磷酸 W-10 对胶磷矿有强烈的抑制作用对白云石抑制作用很弱, 表现出良好的选择性在弱酸性介质中, 对胶磷矿与白云石的混合矿亦有相同的分选效果, 其双磷酸的浓度只有磷酸的 1/200, 且在中性及碱性介质中分选效果也很好开阳磷矿矿石浮选试验以羟乙叉二磷酸为磷矿物抑制剂(0.5kg/t), 松油为起泡剂, 硬脂酸作碳酸盐矿物捕收剂(3.0kg/t), 获得的精矿品位达 35.2%, 含 MgO1.6%, 回收率 77.29%<sup>[20]</sup>。

### 1.4 开发利用现状及发展趋势

我国选矿工作者对沉积型的不同类型磷矿进行了大量的研究工作, 取得了较大的进展, 制定了各类型的选矿工艺流程, 使工艺流程日趋完善、合理、成熟。

有些矿区已产生了较好的经济效益。但大多数矿山、特别是沉积型磷矿的研究仍处在半工业性试验阶段。近年来我国选矿科研工作所取得的新进展概述如下:

(1) 硅质型磷矿: 这类矿脉石主要是石英、玉髓之类的硅质矿物, 它与磷

灰石可浮性差距大。虽然磷矿粒度微细，一般情况下仍比较好选。常用药剂为碳酸钠、水玻璃、氧化石腊皂。工艺较简单、指标也较高，但磨矿粒度较细，相对能耗也高。

(2) 钙质型磷矿：脉石主要为方解石、白云石，其选矿难度相对要小点。科研工作者制定了以下流程方案。

① 反浮选：即抑制磷、浮选钙质。用硫酸调矿浆 pH 值，磷酸抑制磷灰石，氧化石腊皂浮白云石、方解石。

② 焙烧——消化法：原矿破碎到一定粒度时，在 1000℃ 下焙烧，熟料用水消化、分级。粗级别即为磷精矿。焙烧烟气中可回收碘，CO<sub>2</sub> 气体返至含石灰乳的尾矿浆，以中和石灰乳，生成碳酸钙排至尾矿场。此工艺可获得高品级磷精矿，含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 38%，回收率达 97%。

③ 光电选：当采矿中混入钙质围岩、以及矿石本身有较粗的钙质矿物时，可采用光电选预选出部分钙质矿物，减少了下一步的磨矿负荷。

### (3) 硅—钙质沉积磷块岩

这类型选矿难度最大，是我国选矿工作者一直攻关的难关。因此研究工作比较深、比较广。有些矿区已使用了新技术，并取得了较好效果。但大部分仍处于研究阶段，或半工业性阶段。近年来科研新进展概述如下。

① 反—正浮选：先选出钙质矿物，然后选磷矿。在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中用脂肪酸浮钙质矿，用磷酸或 P<sub>201</sub> 抑制磷灰石。然后再选磷灰石。此工艺实现了较粗磨条件下的常温浮选，浮选温度可降至 9℃。另一方面，钙质和磷矿都含有同名离子—Ca<sup>2+</sup>，用脂肪酸类捕收剂浮钙质矿物时难免造成磷灰石的损失。相反钙质矿物选不好时，磷精矿中的 MgO 仍大于 1.5%。本工艺适用于含钙矿物较低的矿石。

② 正浮选：即从矿石中直接浮选磷灰石。近十几年来，选矿科技工作者一直在攻克含钙矿物的抑制剂，且取得了很大的进展，使直接浮选磷灰石成为现实，简化了流程，提高了选矿指标。近年来研制的较有效的钙质矿物抑制剂有：

S 系列：计有 S—711，S—804，S—217，S—808，系萘、粗萘、苯酚的磺化物分别与甲醛综合反应物。F<sub>103</sub>：腐植酸钠与低分子量含氮化物的反应物。L<sub>339</sub>：以木素磺酸钙为原料的木素衍生物。SG—10：顺酐、对甲苯磺酸合成的表面活性剂。

### ③ 焙烧—消化—浮选：

此工艺与上述的焙烧—消化一样。不同的是消化后的磷品位不高，含有大量的硅质。所以消化后还需搞磷—硅分选，可以正浮选，也可反浮选，视其二种矿物的比例而定。但在浮选前必须碳化，碳化工艺是把炉气中的 CO<sub>2</sub> 引入浮选的矿浆中。其目的是消除矿浆中剩余的石灰乳，同时也起到调开矿浆 pH 值的作用。此工艺适用于磷矿含 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 较高、碳酸盐矿物含量较低的矿物。在具体操作

上要严格，在碳化前的矿浆中  $\text{CaO}$  含量应低于 1.5%。碳化不能过度，否则将恶化浮选。

④ 重—浮联合流程：用水力旋流器可得一部分磷精矿（沉砂），这样将减少三分之一的浮选量。药剂也将减少三分之一。从而降低了成本。

对于磷灰石型磷矿，属易选矿石。但其品位低，通常  $\text{P}_2\text{O}_5 < 10\%$ ，若单一回收磷在经济上是不合算的，必须开展综合利用。而该类型磷矿均含有多种可供综合利用的有用矿物，如铁、钛、钒、铂族、碘、石榴石、蛭石、黑云母、透辉石等。只要综合利用搞上去，此类矿石的经济效益是可观的。如承德马营磷矿就是一例。

磷灰石型磷矿大部分分布在北方数省，又常称北方低品位磷矿。由于低品位磷矿未全面开发，因此北方数省属缺磷省分，长期依靠南方的磷资源。从国家工业布局来说，南磷北调显然是不合理的。因此进入 21 世纪的中国，北方磷矿的开发将提到议事日程。

## 1.5 课题研究的目的意义

本课题的目的在于，通过大量的试验研究，确定适合远安胶磷矿浮选的最佳药剂组合、工艺条件及最佳工艺流程，为该技术的推广奠定基础。合理的开发利用中低品位胶磷矿，将对我国磷矿资源的综合利用产生深远影响。

## 第 2 章 试样、设备及研究方法

### 2.1 试样来源及性质

试验矿样是采矿地点（远安）上层及下层矿样的混合样。为了很好的认识试验样性质以确定试验的方案，因此对各个矿层的矿样进行了显微镜和 X 衍射分析。

#### 2.1.1 显微镜鉴定

##### 2.1.1.1 原矿 1 号样（紫门上贫矿）

致密条带状碎屑磷块岩（图 2-1，2-2）。

由显微镜照片可以粗略的看出主要的矿物为磷灰石，伊利石（绢云母）、粘土矿物、石英碎屑、方解石、岩屑。

磷灰石，呈胶结状，沿碎屑物颗粒边缘分布和粘土矿物、绢云母一起组成碎屑的基质。

主要的碎屑矿物是：石英碎屑，一般 0.09mm 最大 0.36mm 棱角状。方解石，一般 0.36mm。岩屑：主要为玉髓。

由于矿石为条带状结构，下面分别描述：

##### ①暗色条带

磷灰石（胶磷矿，羽状、纤维状）、粘土矿物、绢云母合计 60%左右，构成碎屑的基质。

碎屑：石英、方解石、玉髓、少量不透明矿物合计 60%。

##### ②亮色条带

碎屑物含量增多 50%左右。

磷灰石（胶磷矿）、粘土、绢云母等基质部分占 50%左右。

磷灰石（胶磷矿）、粘土、绢云母等基质部分占 50%左右。

磷灰石（胶磷矿）、粘土、绢云母等基质部分占 50%左右。



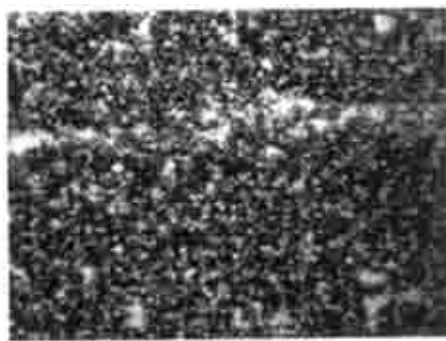


图 2-1 致密条带状碎屑磷块岩，黑色为磷灰石，灰色颗粒为石英，(+) \* 10×10 图 2-2 致密条带状碎屑磷块岩，(一) \* 10×4  
\* “(+)” 是在正交光下的照片；“(-)” 是在单偏光下的照片

#### 2.1.1.2 原矿 2 号样（砦门下贫矿）

球粒状（假鲕状）磷块岩（图 2-3，2-4）

磷灰石（胶磷矿）：呈球粒状或鲕状。

##### ①暗色条带部分

主要成分是球粒（假鲕）状磷灰石，一般 0.2mm，最大 0.6mm，含量 90～95%。石英分布在球粒核部或呈微粒状分布在球中。方解石为胶结物 10%左右。

##### ②亮带部分

主要成分是球粒状磷灰石，大小同上 0.2～0.8mm，含量 85～90%。方解石胶结物，10～15%

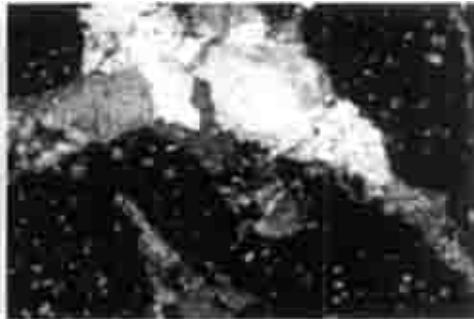


图 2-3 球粒状（假鲕状）磷块岩，图 2-4 球粒状（假鲕状）磷灰石（黑色胶结物为方解石，(一) 10×10 部分），胶结物（亮部分）为方解石，(+) 10×10

#### 2.1.1.3 原矿 3 号样（砦门下贫矿）

含石英碎屑的磷块岩（图 2-5）

石英碎屑颗粒细小 0.2mm～0.02mm，玉髓一般 0.01～0.04mm，共计 25%左

右；方解石 0.01~0.04mm，5~10%。

磷灰石（胶磷矿）、粘土矿物和绢云母为基质（胶结物），含量 65~70%。



图 2-5 含石英碎屑的磷块岩，（一） 10×10

#### 2.1.1.4 原矿 4 号样（殷家沟中富）球粒状磷块岩（富矿）

磷灰石：球粒状一般 2mm~0.8mm，含量 90~95%，少部分球粒内部包含石英碎屑。方解石：胶结物 8%左右（图 2-6，2-7，2-8）。

#### 2.1.1.5 原矿 5 号样（殷家沟下贫）

条带状磷块岩（图 2-9，2-10）

①亮条带部分 微晶方解石和白云石，粒径 0.045mm，均匀分布，很纯。

②暗色条带部分

球状磷块岩，磷灰石含量 90%，颗粒细小（胶磷矿），球的边缘具有羽状皮壳（图 2-11），可能是碳磷灰石。暗色条带中具有方解石脉穿插，含 3~5%的黑色碳质物。

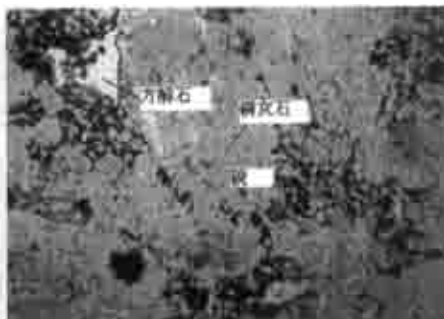


图 2-6 球状（或假鲕状）磷灰石，（一） 10×4  
图 2-7 球状（或假鲕状）磷灰石，含碳物（照片中黑色）。（一） 10×4



图 2-8 球状（或假鲕状）磷灰石（黑色部分），少部分球内部包含石英碎屑（黑色部分中的白色微粒），（+）， 10×4

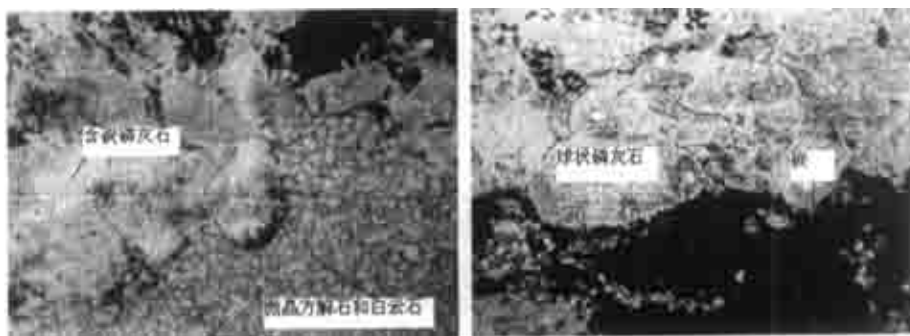


图 2-9 亮条带部分微晶方解石和白云石， 图 2-10 球状磷灰石，含 3~5%的暗色条带部分球状磷灰石，（-）10×4 黑色碳质物，（-）10×10

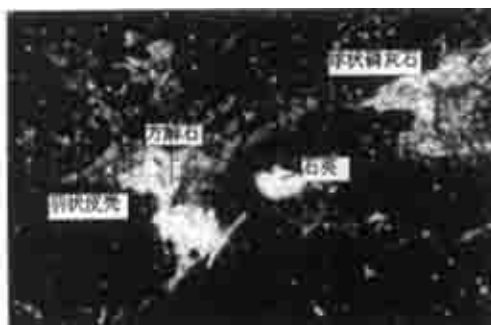


图 2-11 球状磷灰石，球的边缘具有羽状皮壳，可能是碳磷灰石，（+）， 10×10

## 2.1.2 不同矿点磷矿的 XRD 分析

不同矿点磷矿 XRD 的图谱特征见图 2-12、图 2-13、图 2-14、图 2-15、图 2-16。对不同矿样的物相进行了鉴定，结合显微镜的观察，进行半定量分析。由 XRD 的图谱可知，五个样的物相一致，各物相的衍射强度不同，说明它们的含量不同。矿物含量见表 2-1。

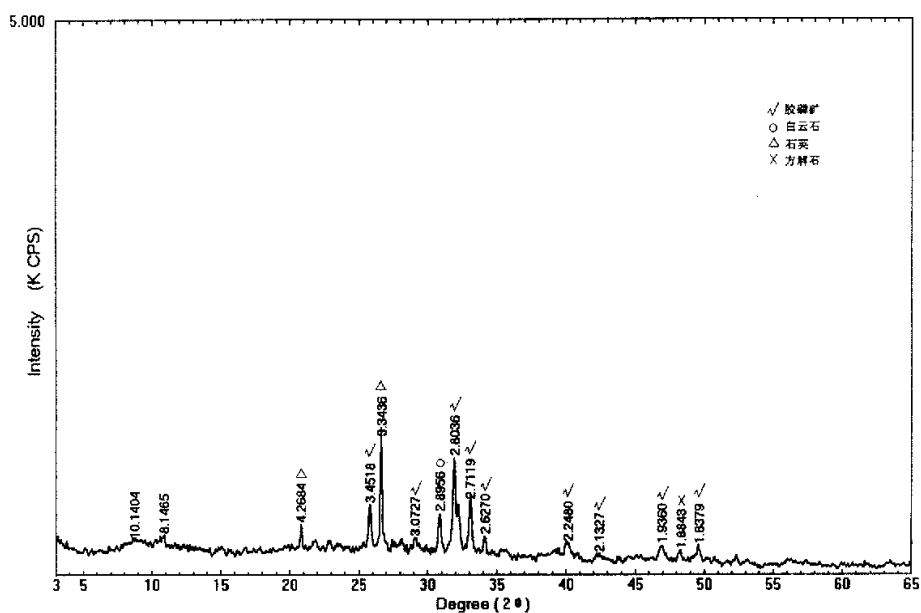


图 2-12 殷家沟上贫 1 的 XRD 图

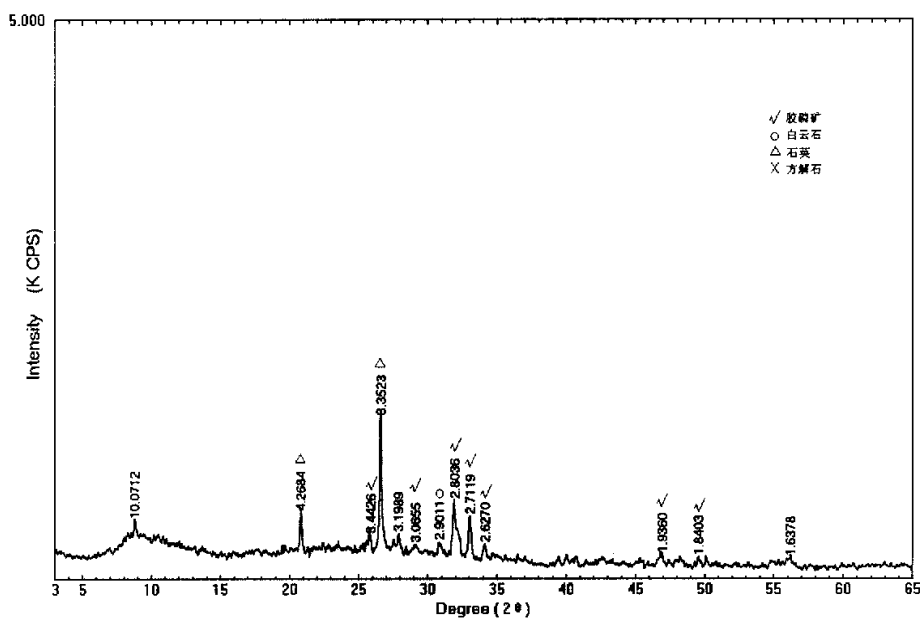


图 2-13 殷家沟上贫 2 的 XRD 图

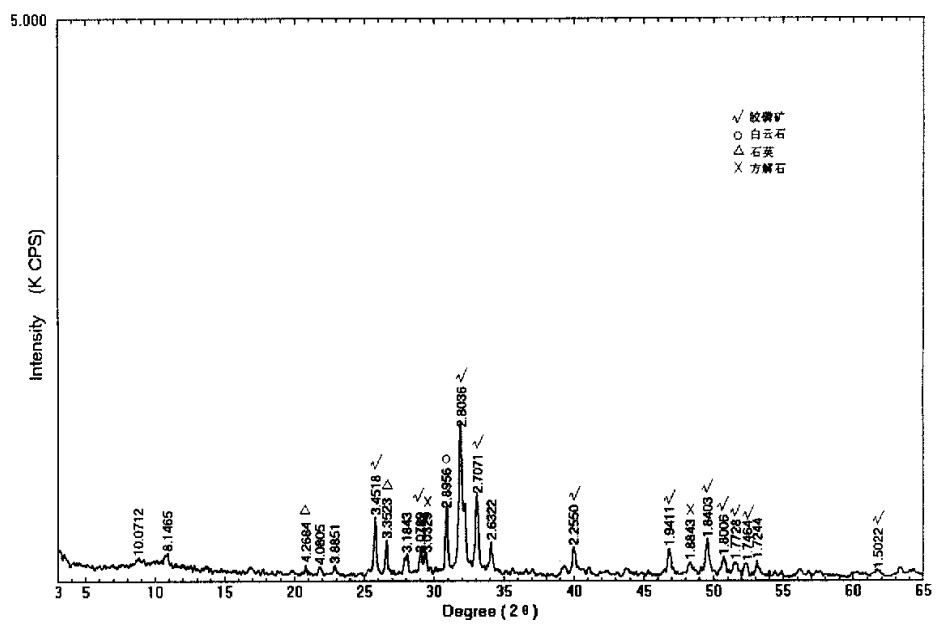


图 2-14 殷家沟中富的 XRD 图

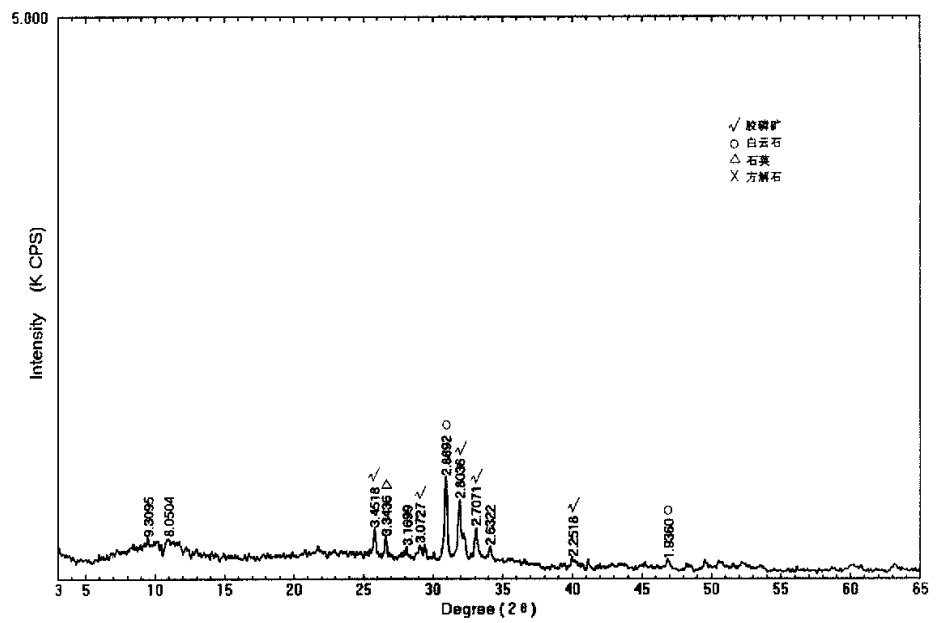


图 2-15 殷家沟下贫的 XRD 图

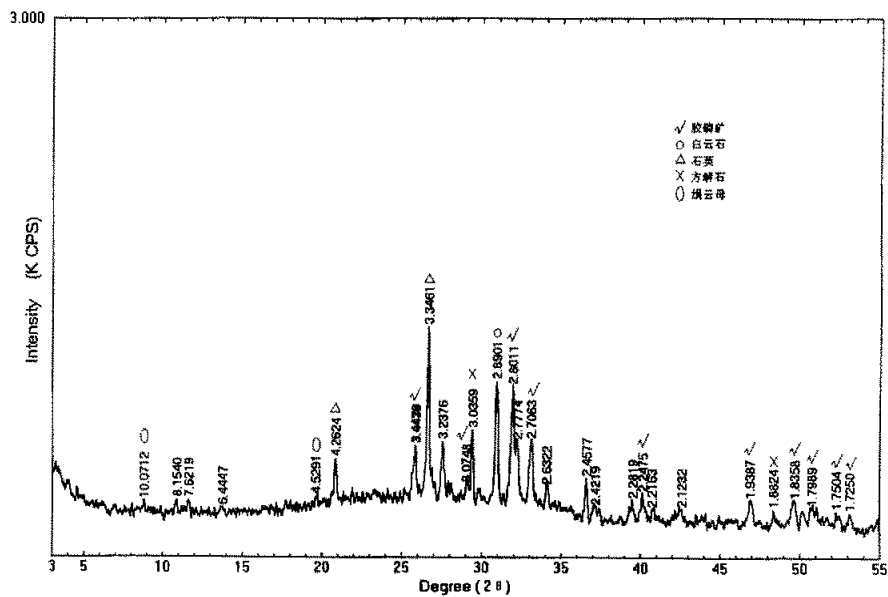


图 2-16 原矿的 XRD 图

表 2-1 磷矿 XRD 分析结果

样号	样品名	矿物 (%)				
		磷灰石	伊利石(绢云母, 混层矿物)	石英	方解石白云石	其它
P1	殷家沟上贫 1	70~75	3~5	15~20	5~10	2~5
P2	殷家沟上贫 2	45~50	15~20	25~30	5	2~5
P3	殷家沟中富	85~90	3	3~5	5~10	2~5
P4	殷家沟下贫	65~70	3~5	5%左右	20~25	2~5
P5	原矿	40~50	5~10	25~30	5~10	2~5

\*原矿是混合样，下同。

2.1.3 不同矿点 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量

不同矿点的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量见表 2-2。

表 2-2 不同矿点的磷含量 (%)

样号	样品名称		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
P1	殷家沟矿区	殷家沟上贫 1	23.6
P2		殷家沟上贫 2	13.68
P3		殷家沟中富	28.03
P4		殷家沟下贫	23.51
P5	原矿		17.96

混合矿矿石工业类型:

综合镜下观察、XRD 分析、化学成份分析,按矿石的  $P_2O_5$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$  组分含量以及矿石可选性等,混合矿可归属硅酸盐工业类型,品级为 III,为较难选矿石。

## 2.2 药剂、设备及研究方法

### 2.2.1 浮选药剂

试验药剂见表 2-3。

表 2-3 试验药剂一览表

药剂	生产厂家	备注
碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 分析纯	上海虹光化工厂	配制成 10%水溶液使用,以后用 A 表示
水玻璃 ( $Na_2SiO_3$ ) 工业纯	武汉理工大学自制 $m=2.5$	配成 5%水溶液使用,以后用 B 表示
S-721 工业品	王集选矿厂制	配成 5%水溶液使用,以后用 C 表示
G-4 捕收剂	自配	配成 5%水溶液使用,以后用 D 表示
单宁酸分析纯	国药集团化学试剂有限公司	配成 5%水溶液使用
硫酸分析纯	国药集团化学试剂有限公司	配成 10%水溶液使用
磷酸分析纯	国药集团化学试剂有限公司	配成 5%水溶液使用
油酸皂捕收剂	自配	配成 5%水溶液使用
MG 捕收剂	自配	配成 2%水溶液使用
磷酸工业品		$H_3PO_4 \geq 85\%$ , 配成 10%浓度添加
硫酸工业品		$H_2SO_4 \geq 95\%$ , 配成 10%浓度添加
淀粉工业品		煮沸后配成 2%浓度
盐酸工业品		主要用于配置 GE-609 溶液
GE-609 阳离子捕收剂	武汉理工大学研制	使用时 GE-609: $HCl=5:4$ , 配成 1%溶液使用
实验水	自来水	

### 2.2.2 主要试验设备

主要设备见表 2-4。

表 2-4 试验主要设备一览表

设备名称及型号	生产厂家	备注
PE—150×250 颚式破碎机	武汉探矿机械厂	
SP—60×100 颚式破碎机	贵阳探矿机械厂	
XPS— $\phi 250 \times 150$ 辊式破碎筛分机	武汉探矿机械厂	
XMB—70 型三辊四筒棒磨机	湖北省探矿机械厂	磨筒容积: 2.0L
XFD—63 型单槽浮选机	长春探矿机械厂	几何容积 1.0L、0.75L、0.5L

XTLZ 型多功能过滤机	西昌一零二工厂	
XPM- $\phi$ 120 $\times$ 3 型三头研磨机	湖北省探矿机械厂	
GJ-II 型密封式化验样制样机	国营南昌化验制样机厂	
FA2004 型电子天平	上海天平仪器厂	
SB3200 超声波清洗机	上海新芝生物技术研究	
HJ-S 多功能搅拌器	常州国华电器有限公司	
矿物形貌观测仪	成都理工大学	
D\MAX-3B 型 X 射线粉晶衍射仪	日本理学制造	
IR-200 傅立叶变换红外光谱仪	山东奥斯特仪器设备有限公司	

## 2.2.3 研究方法

### 2.2.3.1 试验研究方法

#### (1) 浮选工艺研究

探索不同的工艺流程包括正浮选, 正一反浮选及双反浮选对胶磷矿进行选别。首先对原矿性质进行分析, 通过 X 射线衍射分析、化学全分析、显微镜观察等测试手段, 了解矿石中目的矿物及脉石矿物的物理化学性质, 为后面的磨矿试验及药剂选择提供依据。磨矿试验是关系到整个研究过程能否顺利完成的关键因素, 为保证磨矿细度的均匀性, 防止过粉碎, 本试验采用棒磨机磨矿, 通过试验确定最佳磨矿细度。

在药剂种类及药剂用量的探索性试验基础上, 采用正交试验的研究方法, 考虑药剂间(捕收剂与抑制剂及调整剂)的交互作用和药剂间(捕收剂与增效剂)的协同效应对浮选效果的影响; 考虑浮选过程中的影响因素, 包括温度、浓度、搅拌强度以及充其量等对浮选指标的影响, 从而确定最优药剂组合及工艺流程。

工艺流程评价及机理探讨: 对各工艺流程的可行性、最终精矿指标以及生产成本进行评估; 对选矿药剂在矿物表面的作用机理进行探讨。

#### (2) 增效剂研究

能明显改变溶液物理化学性质的少量表面活性剂称为增效剂。

中低品位磷块岩(俗称胶磷矿)的浮选通常需要加温, 目的在于提高脂肪酸类捕收剂的分散性和水溶性, 改善其捕收性能。但是, 加温浮选会导致能耗增大, 固定资产投资增多, 选矿成本加大。在脂肪酸类捕收剂中加入少量其它种类的表面活性剂产生协同效应, 提高捕收性能, 则是实现磷矿常温浮选的有效方法。这种协同效应称为增效作用(synergism), 其含义是指两种或两种以上表面活性剂按一定比例所形成的复配体系的表面活性效果优于各个组分的性能<sup>[7]</sup>。

为了找出有利于远安低品位胶磷矿浮选的增效剂, 首先在确定捕收剂的种类的基础上, 探索不同类型的表面活性剂对捕收剂的增效性能, 然后考察不同的表面活性剂用量对浮选指标的影响。



### 2.2.3.2 试验测试方法

#### (1) X射线衍射分析

利用射线研究晶体结构中的各类问题,主要是通过 X 射线在晶体中产生的衍射现象。当一束 X 射线照射到晶体上时,首先被电子所散射,每个电子都是一个新的辐射波源,向空间辐射出与入射波同频率的电磁波。可以把晶体中每个原子都看作一个新的散射波源,它们各自向空间辐射与入射波同频率的电磁波。由于这些散射波之间的干涉作用,使得空间某些方向上的波则始终保持相互叠加,于是在这个方向上可以观测到衍射线,而另一些方向上的波则始终是互相抵消的,于是就没有衍射线产生。

晶体所产生的衍射花样都反映出晶体内部的原子分布规律。概括地讲,一个衍射花样的特征,可以认为由两个方面的内容组成:一方面是衍射线在空间的分布规律,(称之为衍射几何),衍射线的分布规律是晶胞的大小、形状和位向决定;另一方面是衍射线束的强度,衍射线的强度则取决于原子的品种和它们在晶胞中的位置。

X 射线衍射理论所要解决的中心问题:在衍射现象与晶体结构之间建立起定性和定量的关系。利用 X 射线衍射的测试手段,可以对矿物进行物相鉴定以及半定量分析。

#### (2) 红外光谱分析

光谱是电磁波辐射与某运动状态的物质相互作用进行能量交换的现象。当一束红外光照射物质时,被照射物质的分子将吸收一部分相应的光能,转变为分子的振动和转动能量,使分子固有的振动和转动跃迁到较高的能级,光谱上即出现吸收谱带。

红外光谱研究开始于本世纪初期,1940 年商品红外光谱仪问世以来,在有机化学研究中得到广泛的应用。通常的红外光谱频率在  $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$  之间,正是一般有机化物的基频振动频率范围,可以给出非常丰富的结构信息:谱图中的特征基团频率指出分子中官能团的存在;全部光谱图则反映整个分子的结构特征。除光学对映体外,任何两个不同的化合物都具有不同的红外光谱。因此,为鉴定一个未知化合物的结构,在考察特征基团频率的基础上,与标准品谱图对照,是红外光谱用于有机结构鉴定最方便也是最可靠的方法。此外,红外光谱还具有样品适应范围广(固态、气态、液态都能应用,无机、有机、高分子化合物都可检测),仪器结构简单,测试迅速,操作方便,重复性好等优点。是有机化学研究中最常用的方法之一。

红外光谱应用在选矿中,一方面可以对矿物进行定性分析,另一方面又是研究浮选药剂与矿物间作用机理的有效手段。

### (3) 显微镜分析

挑选代表性原矿磨制矿石光片，显微镜下进行岩矿鉴定及各种参数测定。

### (4) 化学滴定法测定五氧化二磷含量<sup>[21]</sup>

采用磷钼酸铵滴定分析法测定五氧化二磷含量。

#### ① 试剂与溶液

氨水溶液 2+3；硝酸溶液 2+3；甲基橙溶液，1.0g/L；酚酞指示剂 10g/L，称取酚酞 1g 溶于 100ml 60%乙醇中；硝酸铵；柠檬酸；钼酸铵；磷酸二氢铵；硝酸钾溶液，10g/L；用已洗涤至无酸性的磷钼酸铵沉淀饱和，放置过夜，澄清过滤后调节至中性备用；

#### ② 钼酸铵沉淀剂

溶液 1—称取硝酸铵 270g，柠檬酸 263g 及钼酸铵 340g 溶于 6800ml 水中；

溶液 2—量取硝酸 1265ml 加入 1550ml 水中，然后将溶液 1 缓缓加至溶液 2 中，摇匀后，加热沸腾，加入 10%磷酸二氢铵溶液 5 滴，继续煮沸 5min，放置过夜，过滤后备用。

氢氧化钠， $c(\text{NaOH})=0.3\text{mol/L}$  标准溶液：按 GB601-88 配置与标定。

硝酸标准溶液： $c(\text{HNO}_3)=0.1\text{mol/L}$ ，按 GB601-88 配置与标定。

#### ③ 滴定手续：

称取 0.1000g 左右试样加入钼酸铵溶液 80ml，在搅拌下煮沸 3~4 分钟，冷却后用具有二层滤纸的古氏坩埚抽气过滤，先将溶液过滤，沉淀留在烧杯中，用 1%硝酸钾洗液以倾泻法洗涤沉淀 4 次，每次用 1%硝酸钾洗涤约 20ml，然后移沉淀入坩埚（黏附于烧杯壁上的沉淀不必擦下），继续洗涤沉淀至无酸性（用 pH 试纸检验），洗液总体积应控制在 150~160ml。

将沉淀连滤纸移入原来的烧杯中，并用水将坩埚中残存的沉淀冲入烧杯中，然后用滴定管加入氢氧化钠标准溶液使沉淀完全溶解（黄色消失），并过量 4~5ml，用水冲洗烧杯内壁，并稀释至 100ml，加入酚酞指示剂 5 滴用硝酸标准溶液滴定至红色刚退为终点，必要时，可再滴入氢氧化钠标准溶液回滴之。

按照上述测定手续，除不加试样外，加入相同的试剂、溶液、用量进行空白测试。

#### ④ 计算

$\text{P}_2\text{O}_5$  含量以  $w(\text{P}_2\text{O}_5)$  表示，按下式计算：

$$w(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{[c(\text{NaOH}) \cdot (V_1 - V_3) - c(\text{HNO}_3) \cdot (V_2 - V_4)] \times 3.086}{m \times 1000 \times V_6 / V_5}$$

式中： $c(\text{NaOH})$ —氢氧化钠标准溶液浓度，mol/L； $c(\text{HNO}_3)$ —硝酸标准溶液浓度，mol/L； $V_1$ —滴定耗用的氢氧化钠标准溶液体积，ml； $V_2$ —滴定耗用的硝酸标准溶液的用量，ml； $V_3$ —空白试验中耗用的氢氧化钠标准溶液体积，ml；

$V_4$ —空白试验中耗用的硝酸标准溶液的用量, ml;  $V_5$ —试样处理溶液的总体积, ml;  $V_6$ —测定时所取的试样处理溶液的总体积, ml;  $m$ —试样的质量, g; 3.086—反应时相当的五氧化二磷的摩尔质量  $M(1/P2O5)$ , mol/L; 1000—将溶液的用量 ml 计量单位划换成 L 计量单位。

### 第 3 章 选矿药剂探索性试验

探索性试验所用矿样取自远安磷矿砦门矿区下贫矿 I、下贫矿 II，试样品位分别为 16.02%、21.72%，试样的显微镜鉴定及 X 衍射分析分别见图 2-5 和图 2-15。

#### 3.1 磨矿试验

采用棒磨机磨矿，磨矿固液比为 1.5: 1，磨矿时间与磨矿细度关系见表 3-1。

表 3-1 磨矿试验结果

磨矿时间/min	5	10	15	20	25
-200 目含量/%	36.90	44.20	65.30	81.50	91.40

为了确定磨矿细度，分别对磨矿 20min 和 25min 试样进行浮选，浮选条件： $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 4000g/t， $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1500g/t，硫酸化皂 1000g/t，浮选浓度：20%，浮选温度：23℃。

试验结果见表 3-2。

表 3-2 不同磨矿细度浮选试验结果

序号	-200 目含量 (%)	产物名称	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
1	81.50	精矿	36.50	22.46	51.17	14.67
		尾矿	63.50	12.32	48.83	
		原矿	100.00	16.02	100.00	
2	91.40	精矿	53.50	21.40	71.47	17.97
		尾矿	46.50	9.83	28.53	
		原矿	100.00	16.02	100.00	

由表 3-2 可见，随磨矿细度提高，精矿回收率及选矿效率都明显提高，所以初定探索性试验的磨矿细度为-200 目含量 91.40%，磨矿时间 25min。

#### 3.2 捕收剂种类试验

武汉理工大学资环学院矿物加工与材料系药剂室合成的脂肪酸类系列捕收剂可用于氧化矿浮选，采用这些捕收剂对磷矿进行浮选，并与硫酸化皂进行对比，试验条件： $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 4000g/t， $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 1500g/t，捕收剂 1000g/t，浮选浓度 20%，浮选温度 22℃。试验结果见表 3-3。

由表 3-1 可见，G-1、G-4、G-5 均比硫酸化皂效果好，其中 G-4 效果最好，

所以正浮选的捕收剂确定为 G-4。

表 3-3 捕收剂种类试验结果

编号	捕收剂名称	产物名称	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
1-1	硫酸化皂	精矿	53.5	21.40	71.47	17.97
		尾矿	46.5	9.83	28.53	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
1-2	G-1	精矿	32.5	25.84	52.42	19.92
		尾矿	67.5	11.29	47.58	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
1-3	G-2	精矿	31.5	24.55	48.27	16.77
		尾矿	68.5	12.09	51.73	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
1-4	G-4	精矿	63.6	23.33	92.62	29.02
		尾矿	36.4	3.25	7.38	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
1-5	G-5	精矿	47.0	23.64	69.36	22.36
		尾矿	53.0	9.26	30.64	
		原矿	100.0	16.02	100.00	

3.3 抑制剂种类试验

可用作磷矿选矿抑制剂的药剂主要有水玻璃、单宁酸、S-721、淀粉和木素磺酸钙，分别对单宁、S-721、淀粉及木素磺酸钙进行了探索性试验，试验条件  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4000g/t，捕收剂 G-4 1000g/t，浮选浓度 20%，浮选温度 22℃。试验结果见表 3-4。

由表 3-4 可见，水玻璃+单宁组合以及水玻璃+S-721 组合均有较好的抑制效果。

表 3-4 抑制剂种类试验结果

编号	捕收剂种类及用量	产物名称	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
2-1	单宁 2000g/t	精矿	30.0	28.48	53.33	23.33
		尾矿	70.0	10.68	46.67	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
2-2	水玻璃 1000g/t 单宁 1000g/t	精矿	52.0	25.73	83.52	31.52
		尾矿	48.0	5.50	16.48	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
2-3	水玻璃 1000g/t S-7211000g/t	精矿	51.3	25.50	81.66	30.33
		尾矿	48.7	6.03	18.34	
		原矿	100.0	16.02	100.00	
2-5	水玻璃 1500g/t 单宁 500g/t	精矿	57.6	28.79	76.35	18.95
		尾矿	42.4	12.12	23.65	
		原矿	100.0	21.72	100.00	
2-6	淀粉 2000g/ 木素磺酸钙 1000g/t 单宁 1000g/t	精矿	39.5	30.52	55.50	16.00
		尾矿	60.5	15.97	44.50	
		原矿	100.0	21.72	100.00	
2-7	水玻璃 1000g/t 木素磺酸钙 2000g/t	精矿	53.2	27.79	68.08	14.87
		尾矿	46.8	14.82	31.93	
		原矿	100.0	21.72	100.00	
2-8	水玻璃 1000g/t 木素磺酸钙 1000g/t	精矿	55.8	28.23	72.52	16.72
		尾矿	44.2	13.50	27.48	
		原矿	100.0	21.72	100.00	
2-9	水玻璃 1000g/t 淀粉 2000g/t	精矿	31.7	26.95	39.33	7.63
		尾矿	68.3	19.29	60.67	
		原矿	100.0	21.72	100.00	
2-10	水玻璃 1000g/t 淀粉 2000g/t 木素磺酸钙 1000g/t	精矿	41.8	29.48	56.73	14.93
		尾矿	58.2	16.15	43.27	
		原矿	100.0	21.72	100.00	

## 第 4 章 正浮选试验

### 4.1 磨矿条件试验

采用 XMB—70 型三辊四筒棒磨机，磨筒容积为 2.0L；介质种类：钢棒；介质直径：Φ16.5mm 和 Φ11mm；介质长度：143mm；介质数量：Φ16.5mm 11 根、Φ11mm 7 根；介质重量 3948g；磨矿固液比 1：1。

#### 4.1.1 磨矿时间与磨矿细度试验

磨矿时间与-200 目含量见表 4-1，其曲线关系见图 4-1。

表 4-1 磨矿时间与-200 目含量

磨矿时间 (min)	13	14	15	16	17
-200 目 (%)	90.0	91.6	95.6	96.0	97.2

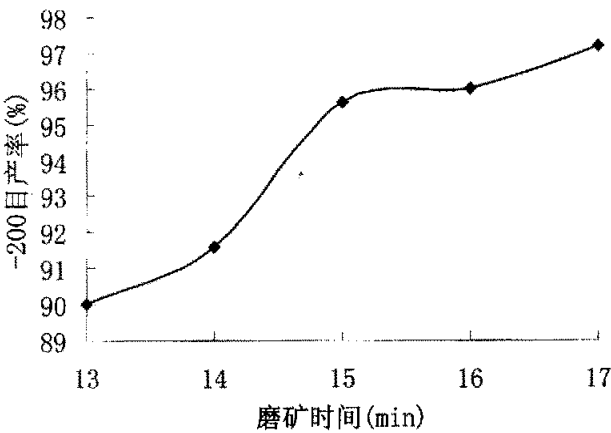


图 4-1 磨矿时间与细度关系曲线

#### 4.1.2 磨矿时间的确定

浮选条件采用选矿探索性试验结果来确定磨矿最佳磨矿时间

粗选使用 XFD—63 型单槽浮选机，浮选槽容积为 1.0L，浮选浓度 25%<sup>[22]</sup>，转速 2100r/min，充气量 0.28m<sup>3</sup>/h，药剂制度见表 4-2。浮选结果见表 4-3。

表 4-2 确定磨矿条件浮选药剂制度

项目	碳酸钠	水玻璃	单宁酸	G-4
用量 (g/t)	6000	1000	500	2000

表 4-3 确定磨矿条件浮选结果

编号	时间(分)	-200 含量 (%)	精矿产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
3-1	13	90.00	61.20	23.35	79.80	18.60
3-2	14	91.60	64.40	23.45	84.37	19.97
3-3	15	96.00	64.00	23.02	82.31	18.31
3-4	17	97.20	65.20	22.78	82.97	17.77

注: ①因 16 分钟的磨矿效率和 15 分钟相差不大, 所以去除 16 分钟的点。

②考虑单宁的工业成本过高, 根据探索性试验结果, 单宁酸的抑制效果稍高于 S-721 所以后续试验以 S-721 为碳酸盐矿物抑制剂。

根据表 4-3, 磨矿时间为 14 分钟时回收率、产率、品位及选矿效率均最高, 所以确定磨矿时间为 14 分钟, 磨矿细度为 -200 目含量为 91.60%。

## 4.2 浮选药剂的单因素试验

### 4.2.1 S-721 用量试验

正交试验之前, 探索 S-721 用量, S-721 的用量变化及试验结果见表 4-4。

表 4-4 S-721 用量对浮选指标的影响

项目 编号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/t)	水玻璃(g/t)	S-721(g/t)	G-4(g/t)	品位 (%)	回收率 (%)
4-1	8000	1000	300	1500	20.08	54.56
4-2	8000	1000	500	1500	20.30	58.78
4-3	8000	1000	1000	1500	21.58	65.36

从表 4-4 看出, 随着 S-721 用量的增加, 精矿品位和回收率递增, 所以初定 S-721 用量为 1000g/t 左右。

### 4.2.2 水玻璃用量试验

水玻璃是一种无机胶体, 是浮选非硫化矿的调整剂, 它对石英、硅酸盐等脉石矿物有良好的抑制作用, 当用脂肪酸作为捕收剂, 浮选胶磷矿, 用水玻璃作为选择性的抑制剂。

水玻璃的用量变化以及试验结果见表 4-5 及图 4-2。



表 4-5 水玻璃用量对浮选指标的影响

项目 编号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/t)	水玻璃(g/t)	S-721(g/t)	G-4(g/t)	品位(%)	回收率(%)
5-1	8000	1500	1000	2000	23.32	82.1
5-2	8000	2500	1000	2000	24.19	83.51
5-3	8000	3500	1000	2000	24.16	84.48
5-4	8000	4500	1000	2000	23.33	31.96

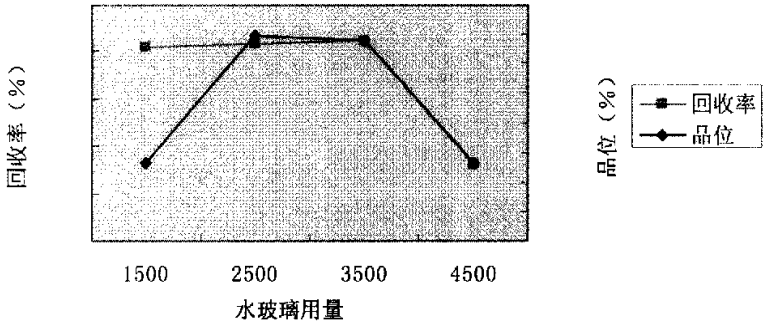


图 4-2 水玻璃用量对精矿品位及回收率的影响

由图表知道：在水玻璃用量 3500g/t 左右时，精矿回收率最高，品位较高，选矿指标最好。

4. 2. 3 酸碱性试验

矿浆 pH 值对矿物可浮性有着复杂的影响，它既可影响矿物表面的解离或吸附性质进而影响表面电位；又可影响吸附物的组分与结构，进而影响表面的亲水疏水总效应<sup>[23]</sup>。

脂肪酸捕收剂阴离子的浓度与矿浆 pH 值有着密切的关系。不同的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用量浮选精矿的品位及回收率见表 4-6。

表 4-6 不同碱性条件下精矿的品位及回收率

项目 编号	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (g/t)	pH 值	Na <sub>2</sub> O·2.5SiO <sub>2</sub> (g/t)	S-721(g/t)	G-4(g/t)	品 位 (%)	回收率 (%)
6-1	6000	8.0	1000	1000	1500	15.12	24.41
6-2	8000	9.0	1000	1000	1500	21.89	68.70
6-3	10000	9.5	1000	1000	1500	21.52	66.84
6-4	12000	10.0	1000	1000	1500	22.27	80.85
6-5	14000	11.0	1000	1000	1500	18.38	44.41
6-6	16000	12.0	1000	1000	1500	18.26	46.36

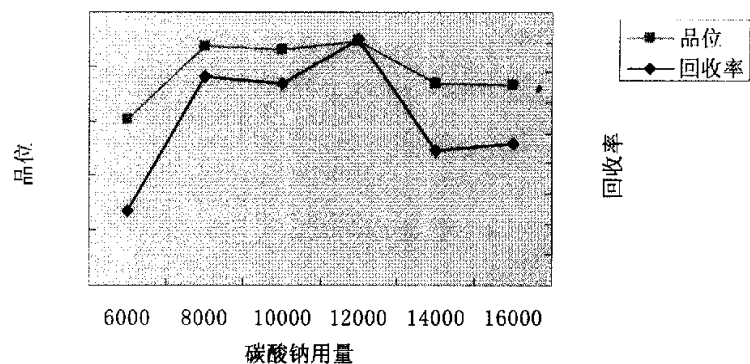


图 4-3 碳酸钠用量对精矿回收率及品位的影响

在碳酸钠用量约为 12000g/t 时，精矿的回收率及品位出现最大值，即矿浆的 pH 在 10.0 左右时选矿指标最好。

### 4.3 浮选药剂正交试验

#### 4.3.1 粗选试验

##### 4.3.1.1 粗选正交试验 I

###### (1) 粗选流程

粗选流程见图 4-4。

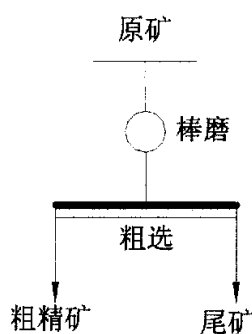


图 4-4 粗选流程

为了确定粗选的浮选条件，表 4-7 为初步确定正交试验的药剂用量，采用四因素三水平部分析因试验<sup>[24]</sup>。

表 4-7 粗选正交试验药剂用量

水平 \ 因素	A(g/t)	B(g/t)	C(g/t)	D(g/t)
1	8000	800	800	1000
2	10000	1000	1000	1500
3	12000	1500	1400	2000

(2) 粗选正交试验 I

粗选正交试验 I 结果见表 4-8。

表 4-8 粗选正交试验 I 结果

编号	A	B	C	D	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
7-1	1	1	1	1	34.00	18.02	34.11	0.11
7-2	1	2	2	2	56.40	21.89	68.74	12.34
7-3	1	3	3	3	63.10	23.32	82.06	18.86
7-4	2	1	2	3	66.80	22.52	83.76	16.96
7-5	2	2	3	1	48.40	21.14	56.97	8.57
7-6	2	3	1	2	59.80	22.09	73.55	13.75
7-7	3	1	3	2	64.40	21.86	78.38	13.98
7-8	3	2	1	3	73.10	21.76	88.69	15.49
7-9	3	3	2	1	51.20	21.29	60.69	9.49

注：选矿效率=回收率-产率

对正交试验的结果分析<sup>[25]</sup>如下所示：

① 对正交试验结果按产率分析

对正交试验结果按产率分析见表 4-9。

表 4-9 正交试验结果按产率分析

项目	A	B	C	D
K <sub>1</sub>	153.60	165.20	167.00	133.60
K <sub>2</sub>	175.00	178.00	174.40	180.60
K <sub>3</sub>	188.80	174.20	176.00	203.10
k <sub>1</sub>	51.20	55.10	55.70	45.50
k <sub>2</sub>	58.30	59.30	58.10	60.20
k <sub>3</sub>	62.90	58.10	58.70	67.70
R	11.70	4.20	3.00	22.20

从表 4-9 中可以看出各因素对精矿产率的影响大小顺序为：D>A>B>C。

A 的增大，精矿产率增大；B 增大，精矿产率先增后减；C 增大，精矿产率增大；D 增大，精矿产率增大；按产率分析的最优药剂组合为：A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>。

② 对正交试验结果按品位分析

对正交试验结果按品位分析见表 4-10。

表 4-10 正交试验结果按品位分析

项目	A	B	C	D
K <sub>1</sub>	63.13	62.40	61.87	60.45
K <sub>2</sub>	65.75	64.79	65.70	65.84
K <sub>3</sub>	64.91	66.70	66.32	67.60
k <sub>1</sub>	21.08	20.80	20.62	20.15
k <sub>2</sub>	21.91	21.60	21.90	21.95
k <sub>3</sub>	21.64	22.32	22.11	22.53
R	0.83	1.43	1.49	2.38

从表 4-10 中可以看出各因素对精矿品位的影响大小顺序为：D>C>B>A。

A 的增大，精矿品位先增大后减小；B 增大，精矿品位增大；C 增大，精矿品位增大；D 增大，精矿品位增大；按品位分析的最优药剂组合为：A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>。

③对正交试验结果按回收率分析

对正交试验结果按回收率分析见表 4-11。

表 4-11 正交试验结果按回收率分析

项目	A	B	C	D
K <sub>1</sub>	184.90	196.30	196.10	151.80
K <sub>2</sub>	214.40	214.10	213.10	220.70
K <sub>3</sub>	227.50	216.40	217.50	254.30
k <sub>1</sub>	61.63	65.43	65.37	50.60
k <sub>2</sub>	71.47	71.37	71.07	73.57
k <sub>3</sub>	75.83	72.13	72.05	84.77
R	14.20	6.70	7.13	34.17

从表 4-11 中可以看出各因素对精矿回收率影响的大小顺序为：D>A>C>B。

精矿回收率随各个因素用量的增大而增大，因此，按回收率分析的最优药剂组合为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>。

(3) 校核试验

因为上述正交试验为部分析因试验，在综合分析部分正交试验的结果后，补充两组试验：A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>、A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>。试验流程见图 4-4，试验结果见表 4-12。

表 4-12 校核试验结果

编号	药剂制度	精矿产率 (%)	精矿品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
7-10	A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	66.4	22.80	84.58	18.18
7-11	A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	67.6	22.13	83.57	15.97

综合分析，初步确定粗选采用 A<sub>1</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub> 的药剂制度具体见表 4-13。

表 4-13 粗选初步药剂制度

药剂	A	B	C	D
用量 (g/t)	8000	1500	1400	2000

### 4.3.1.2 搅拌强度及充气量试验

试验流程见图 4-4，药剂制度见表 4-13。粗选浮选机转速和充气量试验结果见表 4-14。

表 4-14 粗选工艺条件试验结果

编号	精矿产率 (%)	转速 (r/min)	充气量 (m <sup>3</sup> /h)	精矿品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
8-1	61.60	2100.00	0.28	23.16	79.78	18.18
8-2	58.00	2100.00	0.17	23.19	74.89	16.89
8-3	65.60	2100.00	0.06	23.67	86.64	21.04
8-4	54.00	1700.00	0.27	22.79	68.52	14.52

从表 4-14 中可以看出粗选采用高转速、小充气量效果最好。即转速为 2100r/min，充气量为 0.06m<sup>3</sup>/h。

### 4.3.1.3 粗选正交试验 II

根据粗选正交试验 I 的试验结果：最佳药剂制度水玻璃、S-721、G-4 都处于高水平，因此有可能正交试验 I 确定的最佳药剂制度不是粗选的最佳药剂制度，继续向高水平探索是很有必要的。

补充粗选正交试验 II，如表 4-15 所示。粗选正交试验 II 的矿浆浓度为 25%，转速为 2100r/min，充气量 0.06m<sup>3</sup>/h。

表 4-15 粗选正交试验 II 的药剂制度

因素 水平	A(g/t)	B(g/t)	C(g/t)	D(g/t)
1	8000	2500	1400	2000
2	8800	3500	1700	2300
3	9600	4500	2000	2600

表 4-16 粗选正交试验 II 试验结果

编号	A	B	C	D	精矿品位 (%)	回收率 (%)	尾矿品位 (%)	选矿效率 (%)
20-1	1	1	1	1	24.19	83.51	7.80	21.51
20-2	1	2	2	2	24.99	74.58	9.84	20.98
20-3	1	3	3	3	25.14	75.59	9.53	21.59
20-4	2	1	2	3	24.27	81.08	8.50	21.08
20-5	2	2	3	1	25.16	70.60	10.04	20.20
20-6	2	3	1	2	25.09	73.10	10.11	20.80
20-7	3	1	3	2	24.77	82.20	7.91	22.60
20-8	3	2	1	3	24.63	86.67	6.51	23.47
20-9	3	3	2	1	25.77	60.84	12.21	18.44

粗选正交试验 II 按选矿效率分析见表 4-17。

表 4-17 粗选正交试验 II 按选矿效率分析

项目	A	B	C	D
K <sub>1</sub>	63.08	65.19	65.78	60.15
K <sub>2</sub>	62.08	64.65	60.50	64.38
K <sub>3</sub>	64.51	60.83	64.39	66.14
k <sub>1</sub>	21.03	21.73	21.93	20.05
k <sub>2</sub>	20.69	21.55	20.17	21.46
k <sub>3</sub>	21.50	20.28	21.46	22.05
R	0.81	1.45	1.76	2.00

从表 4-17 中可以看出, 各因素对精矿品位的影响大小顺序为: D>C>B>A。A 增大, 选矿效率先减后增; B 增大, 选矿效率递减; C 增大, 选矿效率先减后增; D 增大, 选矿效率递增; 按选矿效率分析粗选试验 II 的最佳药剂制度为: A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>。

表 4-18 校核试验

浮选指标 药剂制度	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)	选矿效率 (%)
A <sub>3</sub> B <sub>1</sub> C <sub>1</sub> D <sub>3</sub>	63.50	24.10	85.20	21.70

校核试验和正交试验结果的对比可知: 试验编号为 20-8 的药剂组合的选矿效率最高, 而且 20-8 的尾矿品位只有 6.51%, 可以直接抛尾, 所以确定粗选 II 的药剂制度为 A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>。

### 4.3.2 增效剂试验

在磷酸盐矿物浮选时经常用脂肪酸作为捕收剂。不过, 它有一些缺点, 如对矿泥和一些离子敏感, 需要较高的矿浆温度, 用量比较大, 价格较高由于很难使选矿厂用水保持较高的温度和很难避免浮选用水中含有矿泥(原生矿泥或次生矿泥)和离子(选矿水中原有的离子, 特别在应用回水时, 微溶性矿物溶出的离子), 所以, 应用了一些辅助药剂。研究表明, 与单独应用一种表面活性剂相比, 表面活性剂混合物可能具有明显的协同作用优点<sup>[26]</sup>。

#### (1) 增效剂种类试验

当碳酸钠用量为 9600g/t、水玻璃用量为 3500 g/t、S-721 用量 1400 g/t、捕收剂 G-4 用量 2600 g/t、浮选温度为 25℃时, 固定表面活性剂的相对用量为 G-4 的 2%, 变换表面活性剂的种类, 试验结果见表 4-19。

表 4-19 不同的表面活性剂对胶磷矿品位及回收率的影响

浮选指标 表面活性剂	品位 β (%)	回收率(ε %)
Tween80	22.38	44.86
十二烷基苯磺酸钠	23.33	51.96

十二烷基磷酸钠	23.31	56.85
无表面活性剂	21.16	34.25

(2) 增效剂相对用量试验

根据表 4-19 的试验结果知道，十二烷基磷酸钠可以较大程度的提高胶磷矿的品位及回收率，在增效剂种类试验的基础上，比较了十二烷基磷酸钠在不同的相对用量（相对于 G-4）时对胶磷矿浮选指标的影响，试验结果见表 4-20、图 4-5。

表 4-20 十二烷基磷酸钠用量对胶磷矿浮选指标的影响

十二烷基磷酸钠相对用量 \ 浮选指标	试验编号	品位 $\beta$ (%)	回收率 ( $\epsilon$ %)
0	39-0	21.80	65.74
2%	39-1	24.63	86.67
3%	39-2	23.79	90.07
4%	39-3	24.44	92.26
6%	39-4	24.53	90.69
8%	39-5	24.01	92.51
10%(6.5ml 1%)	39-6	24.26	91.85

注：矿浆温度为 30℃

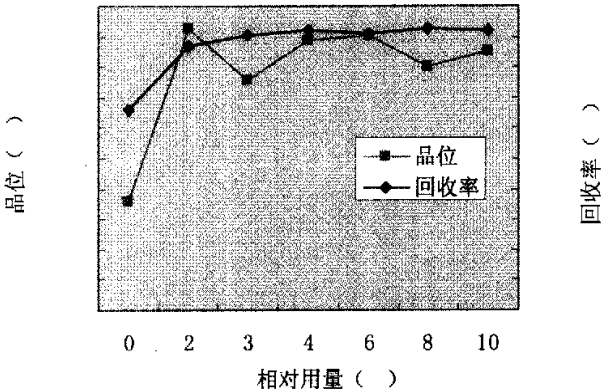


图 4-5 增效剂的相对用量对浮选指标的影响

从图表可以看出：胶磷矿回收率在十二烷基磷酸钠相对用量为 4%和 8%时最高；品位在其相对用量为 4%~6%之间最高。

SDS 存在时，回收率和品位都有大幅度提高，说明 SDS 的存在一方面提高了 G-4 的选择性；另一方面也说明了 SDS 增加了 G-4 在矿浆中的分散性，使 G-4 得到了充分利用。

4.3.3 精选 I 试验

精选 I 的流程见图 4-6, 精选 I 采用 XFD—63 型单槽浮选机, 槽子容积为 0.75 升, 转速为 2590r/min, 充气量为 0.06m<sup>3</sup>/h.

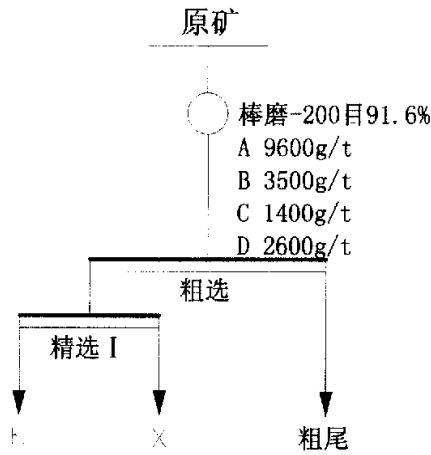


图 4-6 精选 I 的流程图

精选 I 正交试验采用 3 因素 3 水平的正交表, 试验药剂制度见表 4-21, 精选 I 正交试验结果见表 4-22。

表 4-21 精选 I 正交试验药剂制度

水平 \ 因素	A(g/t)	B(g/t)	C(g/t)
1	1265	2000	1700
2	2530	2500	2200
3	3975	3000	2700

表 4-22 正交试验结果

编号	A	B	C	精矿产率%	精矿品位%	回收率%	选矿效率%
22-1	1	1	1	40.80	27.64	62.79	21.99
22-2	1	2	2	36.00	26.78	53.68	17.68
22-3	1	3	3	39.20	27.10	59.15	19.95
22-4	2	1	2	40.00	26.89	59.89	19.89
22-5	2	2	3	47.20	27.10	71.22	24.02
22-6	2	3	1	48.80	26.89	73.06	24.26
22-7	3	1	3	44.00	26.65	65.29	21.29
22-8	3	2	1	50.00	26.58	74.00	24.00
22-9	3	3	2	45.60	27.08	68.76	23.16

精选 I 药剂制度的确定不仅要考虑精矿回收率, 还要考虑精矿的品位, 试验编号 22-5 的精矿品位最高为 27.10%, ; 回收率也较高为 71.22%。具体药剂制度见表 4-23。



表 4-23 精选 I 最终药剂制度

药剂	A	B	C
用量 (g/l)	2530	2500	2700

#### 4.3.4 精选II试验

精选 II 试验药剂及结果见表 4-24。

从表 4-24 可见, 精选 II 的精矿品位均不能达到  $\geq 30\%$  的预定指标。

表 4-24 精选 II 试验药剂及结果

编号	A	D	精矿产率 (%)	精矿品位 (%)	回收率 (%)
23-1	1200	400	36.80	28.24	57.86
23-2	—	—	18.40	28.94	29.65
23-3	—	400	38.00	28.57	60.45

从精选精矿 XRD 图谱 (图 4-7) 可以观察到白云石、石英、方解石的衍射峰, 这说明精矿中含有白云石、方解石和石英, 该结果与化学分析结果一致。化学分析结果也表明, 精选 I 精矿中  $\text{MgO}$  含量为 2.72%, 精选 II 精矿为 2.78%, 而原矿为 2.43%, 说明白云石在精矿中富集。由于原矿品位低, 在  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量较低时就需要进行“钙镁分离”, 而常温下“钙镁分离”一直是胶磷矿选矿的难题, 要进一步提高  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量, 必须除去其中的白云石, 即脱镁, 而 S-721 以及目前的抑制剂均没有有效的抑制作用。目前除镁的有效手段是反浮。因此要达到  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量大于 30% 同时  $\text{MgO}$  含量小于 1% 的要求, 进一步试验应采用正一反浮流程。

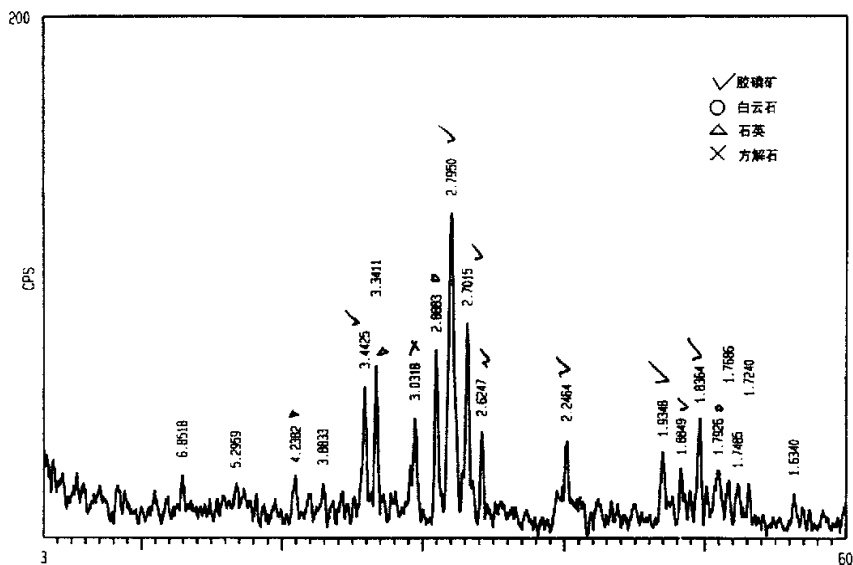


图 4-7 精选精矿 XRD 图谱

## 4.4 正浮选闭路试验

由于精Ⅱ的浮选效果不理想，因此不进行闭路，只对粗选和精Ⅰ进行闭路试验。正浮闭路试验的流程见图 4-8。正浮闭路试验结果见表 4-25。

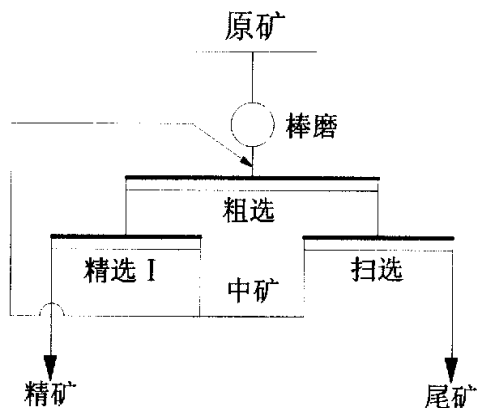


图 4-8 正浮闭路试验的流程

表 4-25 正浮闭路试验结果

编号	条件	精矿重(g)	精矿产率(%)	精矿品位(%)	尾矿重(g)
28-2	闭 1	140	54.26	—	118
28-3	闭 2	143	56.30	26.89	111
28-4	闭 3	140	56.00	27.45	110

从表 4-25 中可以看出在闭路 1 和 2 中精矿和尾矿的总量大于原矿量，表明闭路仍处于不稳定阶段，在闭 3 中闭路的原矿量与精尾矿量相同，闭路试验流程已经趋于稳定。闭路 3 最终产物的化验结果见表 4-26。

表 4-26 闭路试验最终精尾矿实验结果

项目	产率(%)	品位(%)	精矿回收率(%)
精矿	56.00	27.45	85.59
尾矿	44.00	6.16	15.00

## 第 5 章 正一反浮选试验

国内以前多采用反—正浮选，以磷酸作为磷矿物的抑制剂，用脂肪酸类捕收剂先浮选脱除碳酸盐矿物，再用碳酸钠作为 pH 值调整剂，用水玻璃抑制硅质矿物，用脂肪酸类捕收剂回收磷矿物。但该工艺先调至酸性反浮碳酸盐，正浮磷矿物时在碱性条件下进行，需用碳酸钠调浆。碳酸钠为弱碱且价格高，调浆时用量大，生产成本较大。而在正—反流程中，需用硫酸将碱性矿浆调至酸性矿浆，由于硫酸价格低，且反浮时矿浆量约为原矿浆的一半，调浆量少，因此生产成本较低，因此试验采用正—反浮选流程。正浮选采用前正浮选闭路试验流程，正浮选闭路精矿作为反浮选原矿。

### 5.1 反浮选试验

正浮选原矿、精矿及尾矿 MgO 含量见表 5-1。

表 5-1 正浮选试验中 MgO 含量结果

编号	原矿	精矿	尾矿
MgO 含量 (%)	2.43	2.72	1.93

从表 5-1 可以看出正浮选时白云石没有得到很好的抑制而在精矿中富集，而现行常温浮选中没有有效的白云石抑制剂，因此采用反浮选脱除白云石。

#### 5.1.1 热法磷酸反浮选试验

反浮试验的原矿为精选 I 精矿；药剂为硫酸、磷酸和油酸化皂；采用 XFD—63 型单槽浮选机，浮选槽容积 0.5 升，电机转速为 2590r/min，充气量为 0.06m<sup>3</sup>/h。反浮开路试验的流程图见图 5-1，药剂用量试验见表 5-2，试验结果见表 5-3。

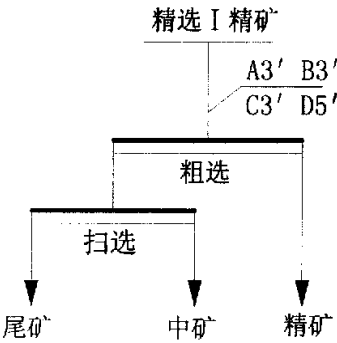


图 5-1 反浮开路试验流程图

表 5-2 反浮选药剂条件试验

编号	硫酸(Kg/t)	磷酸(Kg/t)	油酸化皂(Kg/t)	
			粗选	扫选
26-1	5.08	4.75	0.42	0.42
26-2	5.08	5.93	0.42	0.42
26-3	5.93	5.93	0.42	0.42
26-4	5.08	5.93	0.42	0.21

表 5-3 反浮开路试验结果

编号	产品名称	产率 (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	回收率 (%)
26-1	尾矿	7.20	15.21	6.10
	中矿	7.20	24.00	9.62
	精矿	37.20	30.11	62.34
26-2	尾矿	6.80	11.63	4.4
	中矿	6.80	22.84	8.65
	精矿	32.00	32.05	57.91
26-3	尾矿	4.00	5.71	1.27
	中矿	3.20	10.06	1.79
	精矿	40.40	30.82	69.33
26-4	尾矿	3.60	11.63	2.33
	中矿	2.00	9.93	1.11
	精矿	36.80	30.14	61.76

比较 26-1 与 26-2 可以看出，硫酸用量不变、磷酸量加大后，精矿品位有较大幅度的提高，说明磷酸对胶磷矿有很强的抑制作用；26-2 与 26-3 比较可以看出，当磷酸用量不变、硫酸量加大后，精矿的回收率升高；26-3 与 26-4 比较可以看出，当所加的酸量相等、捕收剂用量减少时，精矿的产率和回收率都减低。分析上述试验结果，确定反浮选的药剂制度如表 5-4 所示。

表 5-4 反浮选药剂制度

项目	硫酸(Kg/t)	磷酸(Kg/t)	油酸化皂(Kg/t)	
			粗选	扫选
用量	5.93	5.93	0.42	0.42

5.1.2 湿法磷酸反浮选试验

37-1 至 37-9 反浮选应用湿法工业磷酸，浓度为 10%。试验结果见表 5-5。

从表 5-5 可看出采用湿法磷酸做反浮选时，精矿的品位较低，并且捕收剂用量较大，这主要因为湿法磷酸中杂质含量较高，消耗掉了部分捕收剂。其中 37-8 的镁含量降到 0.92%，37-9 的含镁量降到 0.99%。

表 5-5 湿法磷酸试验结果

编号	硫酸 (Kg/t)	磷酸 (Kg/t)	油酸化皂 (kg/t)		搅拌时 间(分)	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)
			粗选	扫选				
37-1	5.30	5.30	0.42	0.42	3	40.80	29.88	67.88
37-2	5.30	6.82	0.42	0.42	3	44.40	29.32	72.48
37-3	5.30	3.79	0.42	0.42	3	41.20	29.44	67.86
37-4	5.30	8.33	0.42	0.42	3	42.00	29.73	69.52
37-5	5.30	5.30	0.42	0.42	5	38.40	29.58	63.24
37-6	5.30	6.82	0.42	0.42	5	40.80	29.70	67.47
37-7	6.82	3.79	0.42	0.42	5	39.60	29.50	65.04
37-8	5.30	5.30	0.63	0.84	5	44.80	30.00	74.83
37-9	5.30	8.33	2.10	1.26	5	38.80	30.45	65.78

## 5.2 正一反闭路试验

正一反闭路试验流程见图 5-2。正一反闭路试验数质量流程图见图 5-3。

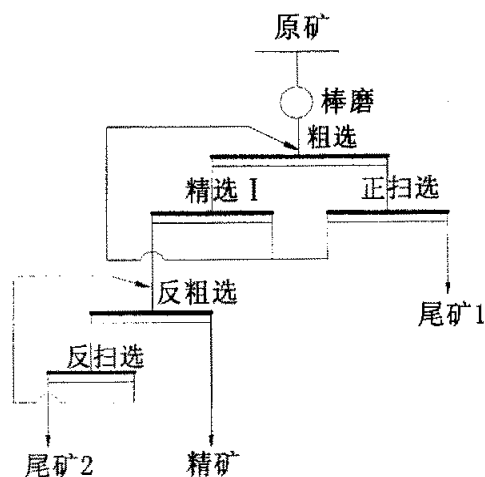


图 5-2 正一反闭路试验流程图

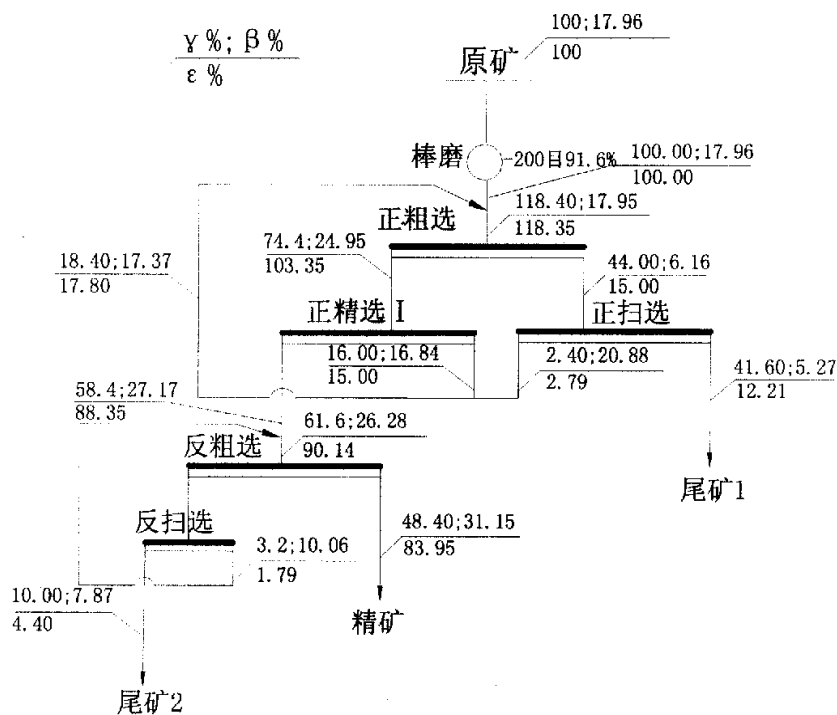


图 5-3 正一反闭路试验数质量流程图

正一反闭路试验考虑到回收率加入扫选工艺，闭路试验的药剂用量与前面开路试验的浮选条件完全相同，试验结果见表 5-6，磷精矿 XRD 衍射图见图 5-4 和荧光分析结果见表 5-7。

表 5-6 闭路试验结果

项目	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)
磷精矿	48.40	31.21	83.95
正浮中矿	18.40	17.37	17.80
反浮中矿	3.20	10.06	1.79
尾矿 1	41.60	5.27	12.21
尾矿 2	10.00	7.87	4.40

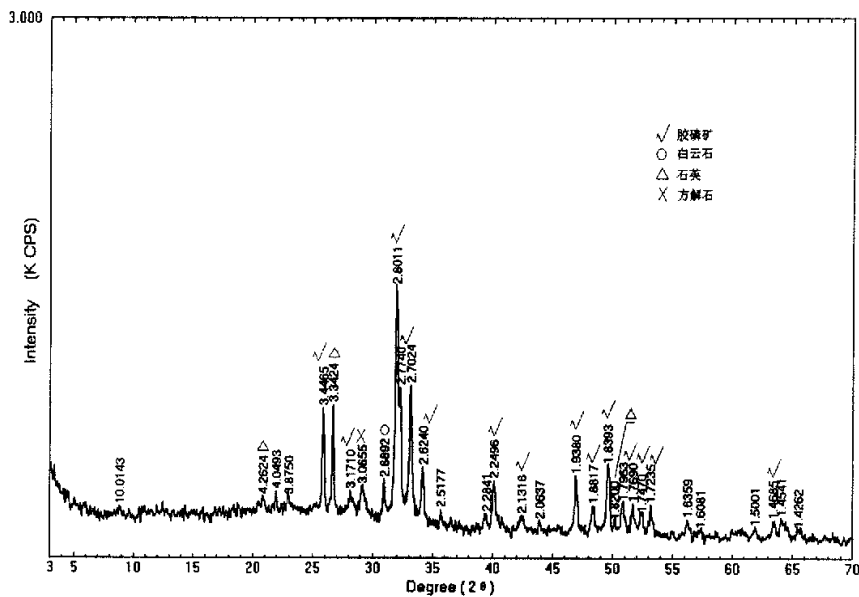


图 5-4 磷精矿 XRD 衍射图

表 5-7 磷精矿荧光分析结果 (wt%)

项目	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
精矿	31.21	0.84	1.39	9.26	0.90	2.57	0.49	44.49	0.10	0.04
项目	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SrO	BaO	F	Cl	IL	全量	
精矿	0.04	1.03	0.01	0.17	0.48	2.07	0.09	4.43	99.61	

从表 5-7 可以看出，反浮选精矿中磷的品位升高到 31%以上，镁已经降到 0.9%以下。据图 5-4 对磷精矿进行半定量分析结果是：胶磷矿含量为 76%，石英为 8%，粘土矿物和绢云母为 10%，方解石和白云石为 3%，其他为 3%。

磷精矿 XRD 图谱(图 5-4)和图 3-6 的 XRD 图谱相比表明方解石(3.0655Å)和白云石(2.8892 Å)衍射峰强度明显降低，石英衍射峰强度没有变化，说明反选精矿中方解石和白云石的含量明显减少和荧光分析的结果一致。证明反浮选自选矿指标较好。

5.3 推荐流程

从正浮选及正—反浮选流程的结果可以看出，正—反流程的选矿指标明显优于正浮选的选矿指标，因此作为常温浮选正—反浮选流程较为合理。

## 5.4 正一反浮选药剂成本

正一反浮选药剂成本，磷酸采用热法磷酸见表 5-8，磷酸采用湿法磷酸见表 5-9。

表 5-8 热法磷酸正一反浮选药剂成本（元/吨）

项目	碳酸钠	水玻璃	S-721	G-4	硫酸	磷酸	油酸化皂
用量（g/t）	11200	5080	3100	3000	2800	2800	400
价格（元/t）	1000	450	4000	6000	550	6200	6000
小计	11.20	2.29	12.40	18.00	1.54	17.36	2.40
以原矿计	65.19						
以精矿计	134.69						

表 5-9 湿法磷酸正一反浮选药剂成本（元/吨）

项目	碳酸钠	水玻璃	S-721	G-4	硫酸	磷酸	油酸化皂
用量（g/t）	11200	5080	3100	3000	2800	2800	700
价格（元/t）	1000	450	4000	6000	550	3300	6000
小计	11.20	2.29	12.40	18.00	1.54	9.24	4.20
以原矿计	58.87						
以精矿计	121.63						

## 5.5 小结

- （1）通过磨矿试验，确定最佳磨矿细度为-200 目含量为 91.60%；
- （2）通过搅拌强度及充气量试验可看出：高转速低充气量时效果较好，因此确定转速为 2100r/min，充气量为  $0.06\text{m}^3/\text{h}$ ；
- （3）通过流程试验，确定合适的流程为：正浮一粗一精一扫，反浮一粗一扫；
- （4）合适的药剂条件：

正浮选：粗选 碳酸钠 9600g/t；水玻璃 3500 g/t；S-721 1400g/t；G-4 2600g/t；

精选 碳酸钠 1600g/t；水玻璃 1580 g/t；S-721 1600g/t；

扫选 G-4 400g/t；

反浮选：粗选 硫酸 2800 g/t；磷酸 2800 g/t；油酸化皂 350 g/t；

扫选 油酸化皂 350 g/t。

- （5）通过闭路试验浮选远安低贫矿，获得的精矿指标化学多元素分析见表 5-7，其中  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 31.21%，回收率 83.95%，由表 5-10 至 5-12 可以看出，最终磷精矿达到酸法加工磷肥用磷矿的二级品、黄磷专用磷矿的二级品、钙镁磷肥专用磷矿的二级品质量标准要求。



表 5-10 酸法加工磷肥用磷矿杂质含量要求 (ZBD51001-86)

指标名称		指 标			说 明
		一类	二类	三类	
MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		2.0	5.0	8.0	(1) 各项指标均以干基计算 (2) $MgO/P_2O_5 = \frac{MgO \text{ 含量 (重量百分数)}}{P_2O_5 \text{ 含量 (重量百分数)}}$ (3) 鉴于矿石组成不同, 允许镁磷比 (MgO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) 指标增加 0.4%, 但此时应: R <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量必须相应减少 0.2% 二、三类矿石中 CO <sub>2</sub> 含量可增加 0.5%
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% , =)		2.5	3.0	3.5	
CO <sub>2</sub> (% , =)		3.0	4.0	6.0	
粒 度	药剂浮选 0.15mm 筛余物 (% , =)	10			
	擦洗脱泥 (mm , =)	30			

注: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量要求: 35.0%、34.0%、33.0%、32.0%、31.0%、30.0%、29.0%、28.0%

表 5-11 黄磷 (电炉法) 用磷矿质量要求 (ZBD51002-86)

指标名称	指 标			备 注
	一级	二级	三级	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 (% , =)	32.0	30.0	28.0	(1) 各项指标含量均以干基计算 (2) 用户如对矿石粒度有特殊要求, 可由供需双方商定
SiO <sub>2</sub> 含量 (% , =)	7.0	10.0	15.0	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (% , =)	1.2	1.6	2.0	
CO <sub>2</sub> 含量 (% , =)	4.0	5.0	6.0	
粒度 (mm)	5~50			

表 5-12 钙镁磷肥 (高炉法) 对磷矿质量要求 (ZBD51003-86)

指标名称	指 标					备 注
	一级	二级	三级	四级	五级	
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 含量 (% , =)	32	30	28	26	24	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量 (% , =)	2	2.5	3	4	5	
粒度 (mm)	25~50					小于 25mm 的粒度含量不得大于 10%

## 第 6 章 双反浮选试验

### 6.1 脱镁粗选正交条件试验

#### 6.1.1 脱镁正交试验条件设计

根据正浮选的磨矿试验结果，磨矿浓度 50%，磨矿细度为-200 目 96.0%。根据文献查阅结果，先把硫酸的用量固定在 1200g/t 的水平上，对混合矿做  $H_3PO_4$  和 MG 的二因素三水平 ( $3^2$  析因) 的正交试验，该二因素的水平取值如表 6-1，试验工艺流程见图 6-1。

表 6-1 磷酸与 MG 的水平取值表

用 量 水 平	因 素 (g/t)	磷酸 (A) (g/t)	MG (B) (g/t)
1		2000	1700
2		2200	2000
3		2400	2300

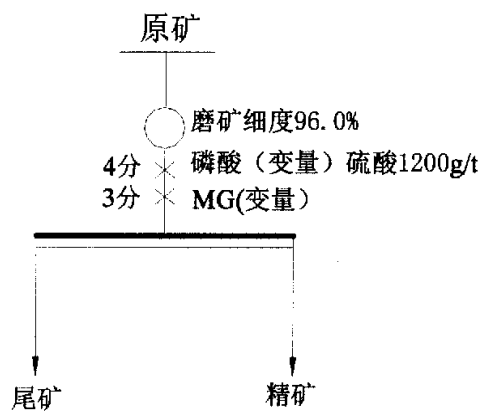


图 6-1 粗选脱镁正交试验工艺流程

6.1.2 脱镁正交试验结果

脱镁正交试验原始数据见表 6-2。

表 6-2 脱镁正交试验结果

试验号	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
①	精矿	63.16	21.34	72.67
	尾矿	36.84	13.75	27.33
	总计	100.00	18.55	100
②	精矿	60.11	22.45	72.50
	尾矿	39.89	12.84	27.50
	总计	100	18.62	100
③	精矿	57.03	22.45	70.25
	尾矿	42.38	12.93	29.75
	总计	100.00	18.42	100
④	精矿	64.91	21.63	74.44
	尾矿	35.09	13.74	25.56
	总计	100	18.86	100
⑤	精矿	62.26	22.60	74.52
	尾矿	37.74	12.76	25.48
	总计	100	18.89	100
⑥	精矿	60.71	22.29	73.14
	尾矿	39.27	12.66	26.86
	总计	100.00	18.50	100
⑦	精矿	65.67	21.05	74.34
	尾矿	34.33	13.90	25.66
	总计	100.00	18.59	100
⑧	精矿	63.11	22.20	74.40
	尾矿	36.89	13.01	25.60
	总计	100.00	18.75	100
⑨	精矿	61.24	22.10	72.74
	尾矿	38.76	13.10	27.26
	总计	100.00	18.60	100

6.1.3 正交表及最佳脱镁条件的确定

表 6-3 脱镁正交试验表  $L_9(3^2)$

列 试验号	因素	A	B	AB	AB	试验结果 E(%)
		1	2	3	4	

①	1	1	1	1	15.48
②	1	2	2	2	22.70
③	1	3	3	3	22.71
④	2	1	2	3	17.69
⑤	2	2	3	1	22.79
⑥	2	3	1	2	22.71
⑦	3	1	3	2	15.90
⑧	3	2	1	3	21.44
⑨	3	3	2	1	21.14
$E_I$	60.89	49.07	59.63	59.41	$E_T = \sum_{j=1}^9 E_j$ $= 182.56$
$E_{II}$	63.19	66.93	61.53	61.31	
$E_{III}$	58.48	66.56	61.40	61.84	
$\bar{E}_I = \frac{1}{3} E_I$	20.30	16.36	19.88	19.80	$\bar{E}_0 = \frac{1}{9} E_T$ $\bar{E} = 20.28$
$\bar{E}_{II} = \frac{1}{3} E_{II}$	21.06	22.31	20.51	20.44	
$\bar{E}_{III} = \frac{1}{3} E_{III}$	19.49	22.19	20.47	20.61	
$\gamma = \bar{E}_{\max} - \bar{E}_{\min}$	1.57	5.95	0.63	0.81	

$$E = \gamma / a \times (B - a) / (100 - a) \times 100 (\%)$$

$\gamma$ —精矿产率

$a$ —原矿品位

$B$ —精矿品位

注： $a$ 、 $B$  均应换算为有用矿物含量。纯有用矿物的  $P_2O_5$  含量为 40.9%。

有用矿物含量 = 该产品中有用元素（或其化合物）含量 ÷ 纯有用矿物中有用元素（或其化合物）含量 × 100%

由表 6-3 看出， $\gamma_A = 1.57$ ， $\gamma_B = 5.95$ ， $\gamma_{AB1} = 0.63$ ， $\gamma_{AB2} = 0.81$ ，

$\gamma_B > \gamma_A > \gamma_{AB2} > \gamma_{AB1}$  所以对脱镁试验的影响因素 MG 的用量大于磷酸的用量也大于两者之间的交互作用。

MG  $\bar{E}_{II} > \bar{E}_{III} > \bar{E}_I$  所以硫酸化皂取第二水平 2000g/t

磷酸  $\bar{E}_{II} > \bar{E}_I > \bar{E}_{III}$  所以磷酸的用量也取第二水平 2200g/t

6.2 脱硅捕收剂 GE-609 的用量试验

大量研究证明，GE-609 是一种有效的除硅捕收剂。根据矿石性质及已有经验，将 GE-609 的水平取值安排为 360g/t，480g/t，600g/t。试验工艺流程见图 6-2，试验结果见表 6-4。

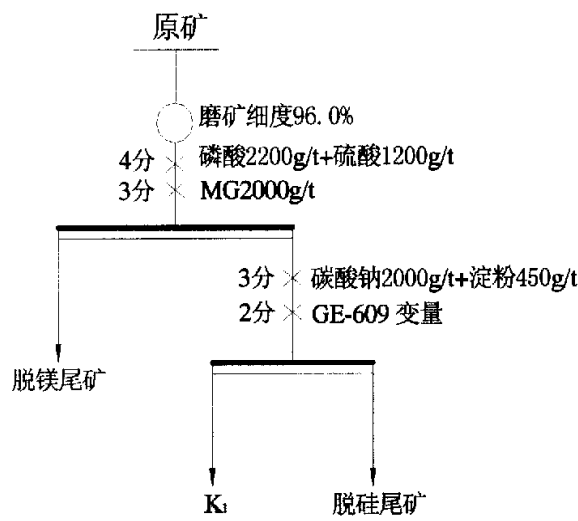


图 6-2 脱硅捕收剂 GE-609 用量试验工艺流程

由表 6-4 试验结果知道，GE-609 用量为 360g/t 的精矿 K<sub>1</sub> 品位和回收率均较低，故不可取。用量为 600g/t 的 K<sub>1</sub> 虽然品位和回收率都较 480g/t 的高，但 K<sub>1</sub> 的优势并不十分明显。因此，综合考虑，将 GE-609 的用量定为 480g/t。

表 6-4 脱硅捕收剂 GE-609 用量试验结果

GE-609 用量 (g/t)	产品名称	产率 (%)	品位 (%)	回收率 (%)
360	K <sub>1</sub>	35.02	30.56	58.30
	脱镁尾矿	38.16	12.01	24.97
	脱硅尾矿	26.82	11.45	16.73
	合计	100	18.36	100
480	K <sub>1</sub>	33.81	32.09	60.17
	脱镁尾矿	38.07	11.58	24.45
	脱硅尾矿	28.12	9.86	15.38
	合计	100	18.03	100

600	$K_1$	33.21	32.44	60.70
	脱镁尾矿	37.85	10.74	22.90
	脱硅尾矿	28.94	10.06	16.40
	合计	100	17.75	100

6.3 脱硅初选正交试验

对脱镁精矿进行再选即反浮选脱硅，由于新型脱硅捕收剂 GE-609 需在弱碱性环境下其选择性与其它药剂相比才具有明显的优势，所以在加入 GE-609 前，首先加入碳酸钠作为 PH 调整剂将矿浆 PH 值调到弱碱性环境下。本试验过程中，在一般探索性试验中发现，精选脱硅时加入一定量的淀粉会使试验过程中出现的体积和韧性都很大的泡沫变脆变小，此外淀粉在一定程度上也改善了 GE-609 这种捕收剂的选择捕收性能。也就是说，采用淀粉作为消泡剂使用。GE-609 的量确定为 480g/t。

6.3.1 脱硅正交试验条件设计

对贫矿样用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和淀粉作二因素三水平（ $3^2$ 析因）的正交试验。该二因素的水平取值如表 6-5。

表 6-5  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与淀粉的水平取值表

水 平 代 码	因 素	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	淀粉
	用 量 (g/t)	A	B
1		1200	240
2		2000	480
3		2800	800

6.3.2 脱硅正交试验流程

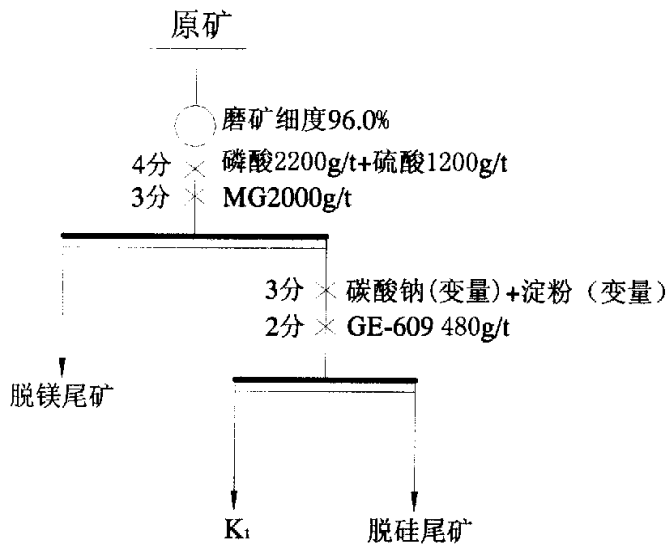


图 6-3 脱硅正交试验工艺流程

6.3.3 脱硅正交试验结果

表 6-6 脱硅正交试验结果

试验号	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
①	K <sub>1</sub>	33.12	31.70	56.60
	脱镁尾矿	37.39	12.85	25.88
	脱硅尾矿	29.49	11.01	17.52
	总计	100.00	18.55	100.00
②	K <sub>1</sub>	33.23	32.29	57.63
	脱镁尾矿	38.21	12.71	26.10
	脱硅尾矿	28.56	10.61	16.27
	总计	100.00	18.62	100.00
③	K <sub>1</sub>	34.24	31.43	57.38
	脱镁尾矿	37.73	12.86	25.87
	脱硅尾矿	28.03	11.20	16.75
	总计	100.00	18.75	100.00
④	K <sub>1</sub>	33.81	31.73	57.69
	脱镁尾矿	37.32	12.72	25.54
	脱硅尾矿	28.87	10.80	16.77
	总计	100.00	18.59	100.00
⑤	K <sub>1</sub>	33.96	31.83	58.34
	脱镁尾矿	38.32	12.68	26.23

	脱硅尾矿	26.72	10.32	15.43
	总计	100.00	18.53	100.00
⑥	K <sub>1</sub>	34.51	31.93	58.74
	脱镁尾矿	38.44	12.80	26.23
	脱硅尾矿	27.05	10.42	15.03
	总计	100.00	18.76	100.00
⑦	K <sub>1</sub>	34.74	31.81	59.05
	脱镁尾矿	37.45	12.70	25.48
	脱硅尾矿	27.81	10.40	15.47
	总计	100.00	18.70	100.00
⑧	K <sub>1</sub>	35.23	32.50	61.23
	脱镁尾矿	38.11	12.74	25.99
	脱硅尾矿	26.66	8.96	12.78
	总计	100.00	18.69	100.00
⑨	K <sub>1</sub>	36.41	31.39	60.80
	脱镁尾矿	37.62	12.80	25.64
	脱硅尾矿	25.97	9.82	13.56
	总计	100.00	18.79	100.00

6.3.4 正交表及最佳脱硅条件的确定

计算结果见表 6-7。

表 6-7 脱硅正交试验表 L<sub>9</sub> (3<sup>2</sup>)

列 号 试验号	因素	A	B	AB	AB	试验结果 E(%)
		1	2	3	4	
①		1	1	1	1	50.67
②		1	2	2	2	53.12
③		1	3	3	3	49.40
④		2	1	2	3	51.13
⑤		2	2	3	1	52.43
⑥		2	3	1	2	52.33
⑦		3	1	3	2	52.33
⑧		3	2	1	3	56.94
⑨		3	3	2	1	51.74
E <sub>i</sub>		153.19	154.13	159.94	154.84	$E = \frac{1}{9} \sum E$



$E_{II}$	155.89	162.49	155.99	157.78	
$E_{III}$	161.01	153.47	154.16	157.47	
$\bar{E}_I = \frac{1}{3} E_I$	51.06	51.38	53.31	51.61	$\bar{E}_0 = \frac{1}{9} E_T$ =52.23
$\bar{E}_{II} = \frac{1}{3} E_{II}$	51.96	54.16	52.00	52.59	
$\bar{E}_{III} = \frac{1}{3} E_{III}$	53.67	51.16	51.39	52.49	
$\gamma = \bar{E}_{max} - \bar{E}_{min}$	2.61	3.00	1.92	0.98	

由表 6-7 看出， $\gamma_A = 2.61$   $\gamma_B = 3.00$   $\gamma_{AB1} = 1.92$   $\gamma_{AB2} = 0.98$

$\gamma_B > \gamma_A > \gamma_{AB1} > \gamma_{AB2}$  所以对脱硅正交试验的影响，淀粉的用量 > 碳酸钠的用量 > 二者的交互影响。

碳酸钠的用量：因为  $\bar{E}_{III} > \bar{E}_{II} > \bar{E}_I$  所以碳酸钠的用量取第三水平 2800g/t

淀粉的用量：因为  $\bar{E}_{II} > \bar{E}_I > \bar{E}_{III}$  所以淀粉的用量取第二水平 480g/t。

6.4 脱镁扫选条件的确定

6.4.1 脱镁扫选流程

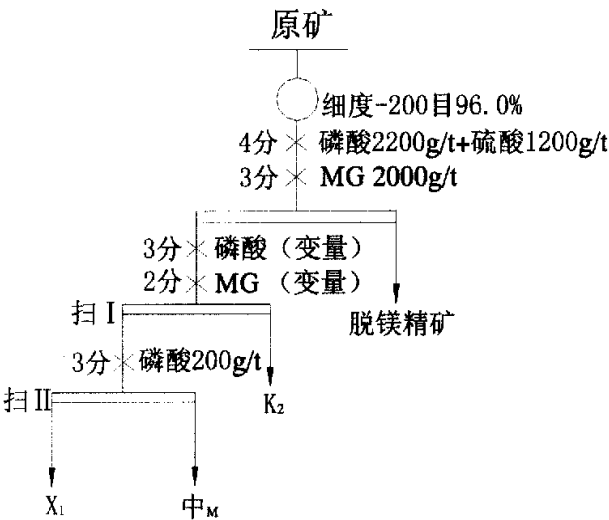


图 6-4 脱镁扫选条件试验工艺流程

#### 6.4.2 脱镁扫选 I 试验结果及扫选条件的确定

由于脱镁尾矿产率有 37%多,\*品位在 12.5%左右,为了提高磷的回收率,必须进行扫选。扫选后的精矿  $K_2$  和脱硅精矿合并作为最后的精矿,称为综合精矿。在这里对扫选的药剂用量做了单因素试验。试验工艺流程如图 6-4。试验结果见表 6-8。

由表 6-8 得出的扫选 I 试验结果可以看到,当磷酸和 MG 药剂的用量分别处于较低水平的 200g/t 和 320g/t 时,  $K_2$  和扫 I 尾矿的指标不是很理想。而当磷酸和 MG 药剂又都分别处于高水平的 400g/t 和 480g/t 时,  $K_2$  和扫 I 尾矿的指标尽管有所改善,但改善的效果不是很明显。所以将扫选 I 的试验条件确定为磷酸 320g/t, MG 药剂 400g/t。

表 6-8 扫选 I 试验结果

药剂用量(g/t)	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
磷酸 200 MG 320	脱镁精矿	60.36	22.67	75.00
	$K_2$	8.19	15.56	6.98
	扫 I 尾矿	31.45	10.45	18.01
	总计	100.00	18.24	100
磷酸 320 MG 320	脱镁精矿	60.59	22.56	75.11
	$K_2$	9.33	16.43	8.42
	扫 I 尾矿	30.08	9.96	16.46
	总计	100.00	18.20	100
磷酸 400 MG 320	脱镁精矿	60.61	22.19	74.38
	$K_2$	11.75	17.03	11.07
	扫 I 尾矿	27.64	9.52	14.55
	总计	100.00	18.08	100
磷酸 200 MG400	脱镁精矿	60.56	22.35	73.16
	$K_2$	9.21	18.77	9.34
	扫 I 尾矿	30.23	10.71	17.50
	总计	100	18.50	100
磷酸 320 MG 400	脱镁精矿	60.52	22.65	73.43
	$K_2$	10.19	19.42	10.60
	扫 I 尾矿	29.29	10.18	15.97
	总计	100.01	18.67	100
磷酸 400 MG400	脱镁精矿	60.38	22.15	73.24
	$K_2$	10.56	19.16	11.08
	扫 I 尾矿	29.06	9.85	15.68
	总计	100	18.26	100
磷酸 200 MG480	脱镁精矿	60.16	22.49	73.58
	$K_2$	8.28	18.64	8.39
	扫 I 尾矿	31.56	10.50	18.02

	总计	100	18.39	100
磷酸 320 MG 480	脱镁精矿 <sup>+</sup>	60.03	22.68	73.63
	K <sub>2</sub>	8.51	18.81	8.66
	扫 I 尾矿 <sup>+</sup>	31.46	10.41	17.71
	总计	100.00	18.49	100
磷酸 400 MG480	脱镁精矿 <sup>+</sup>	60.48	22.43	73.52
	K <sub>2</sub>	9.83	18.99	10.12
	扫 I 尾矿 <sup>+</sup>	29.69	10.17	16.36
	总计	100	18.45	100

#### 6.4.3 脱镁扫选 II 试验结果及扫选条件的确定

由于扫选 I 尾矿的  $P_2O_5$  品位还有 9% 多, 产率也比较高, 达到 28% 左右。所以需要对扫选 I 尾矿进行再次扫选, 称之为扫选 II。试验工艺流程见图 6-4。试验结果表 6-9。

表 6-9 脱硅扫选 II 试验结果

磷酸用量 (g/t)	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
100	脱镁精矿 <sup>+</sup>	60.29	22.18	73.78
	K <sub>2</sub>	10.54	19.48	11.24
	中 <sub>M</sub>	8.32	10.75	4.93
	X <sub>1</sub>	20.85	8.73	10.04
	合计	100	18.12	100
200	脱镁精矿 <sup>+</sup>	60.51	22.66	73.89
	K <sub>2</sub>	10.63	19.67	11.27
	中 <sub>M</sub>	9.30	12.84	6.43
	X <sub>1</sub>	19.56	7.98	8.41
	合计	100	18.56	100
300	脱镁精矿 <sup>+</sup>	60.44	22.35	73.73
	K <sub>2</sub>	10.36	19.50	11.03
	中 <sub>M</sub>	10.85	12.96	7.48
	X <sub>1</sub>	18.62	7.64	7.76
	合计	100	18.32	100

由表 6-9 中数据可看到, 当磷酸用量为 100g/t 时, 中<sub>M</sub>的品位较低, 而 X<sub>1</sub>的品位则偏高。当磷酸用量为 300g/t 时, 中<sub>M</sub>和 X<sub>1</sub>的品位虽然最高, 但与 200g/t 相差不大, 也就是说, 当磷酸用量为 200g/t 和 300g/t 时, 中<sub>M</sub>和 X<sub>1</sub>的指标变化不大。综合考虑各, 将扫选 II 的磷酸用量定为 200g/t。

6.5 脱硅扫选条件的确定

6.5.1 脱硅扫选流程

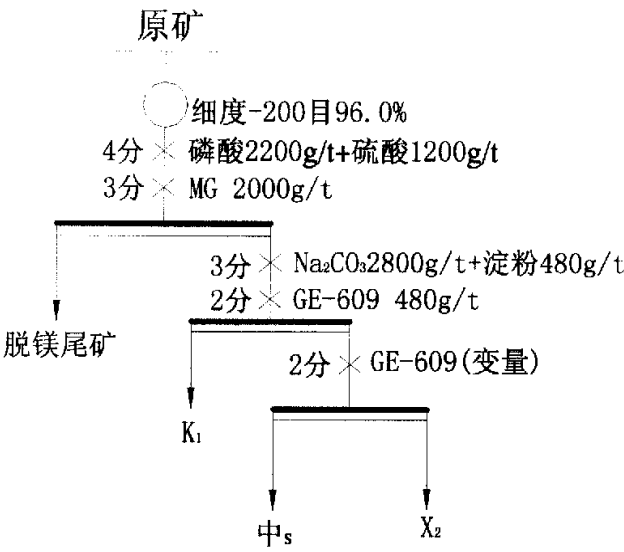


图 6-5 脱硅扫选试验流程图

6.5.2 脱硅扫选试验结果及扫选条件的确定

表 6-10 脱硅扫选试验结果

GE-609 用量(g/t)	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
20	脱镁尾矿	37.70	12.51	25.74
	K <sub>1</sub>	35.72	32.03	62.45
	X <sub>2</sub>	19.04	5.78	6.01
	中 <sub>s</sub>	7.54	14.09	5.80
	总计	100.00	18.32	100.00
40	脱镁尾矿	36.05	12.06	23.82
	K <sub>1</sub>	35.21	32.69	63.07
	X <sub>2</sub>	22.76	6.01	7.50
	中 <sub>s</sub>	5.98	17.13	5.61
	总计	100.00	18.25	100.00
60	脱镁尾矿	35.37	11.79	22.97
	K <sub>1</sub>	35.32	32.48	63.19
	X <sub>2</sub>	24.46	6.71	9.04
	中 <sub>s</sub>	4.85	17.94	4.79
	总计	100.00	18.15	100.00

由表 6-10 看出随着 GE-609 的用量的加大, 中<sub>s</sub>的量不断的减少, 品位不断的提高。当 GE-609 的用量为 40g/t 的时候, 中<sub>s</sub>品位达到了 17.13%, 回收率 5.61%; 60g/t 时的中<sub>s</sub>品位虽然有 17.94%、回收率却只有 4.79%。两相比较, 故确定脱硅扫选 GE-609 的用量为 40g/t。

## 6.6 开路试验

为了验证上述条件试验确定的最佳试验条件的可靠性和稳定性, 以上述最佳试验条件进行开路试验。开路试验工艺流程见图 6-6, 试验结果见表 6-11。

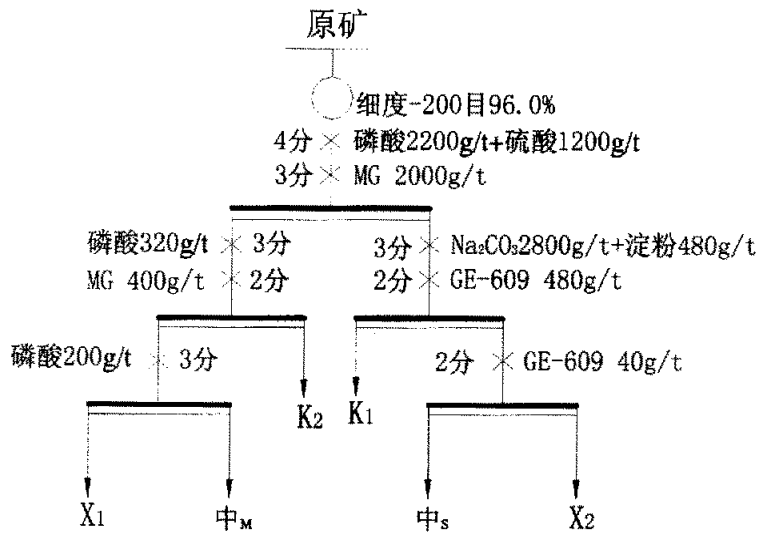


图 6-6 开路试验工艺流程图

由表 6-11 的开路试验结果可以看出,  $K_1+K_2$  的回收率为 74.31%,  $K_1$ 、 $K_2$  的品位也比较高, 分别达到了 32.52%, 和 19.64%, 开路试验结果较为理想。

表 6-11 开路试验结果

产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
$K_1$	35.23	32.52	63.21
$K_2$	9.13	19.64	9.89
$X_1$	18.17	8.30	8.32
$X_2$	22.94	5.01	6.34
中 <sub>M</sub>	8.33	13.09	6.02
中 <sub>s</sub>	6.20	18.20	6.23
合计	100.00	18.13	100.00

6.7 闭路试验

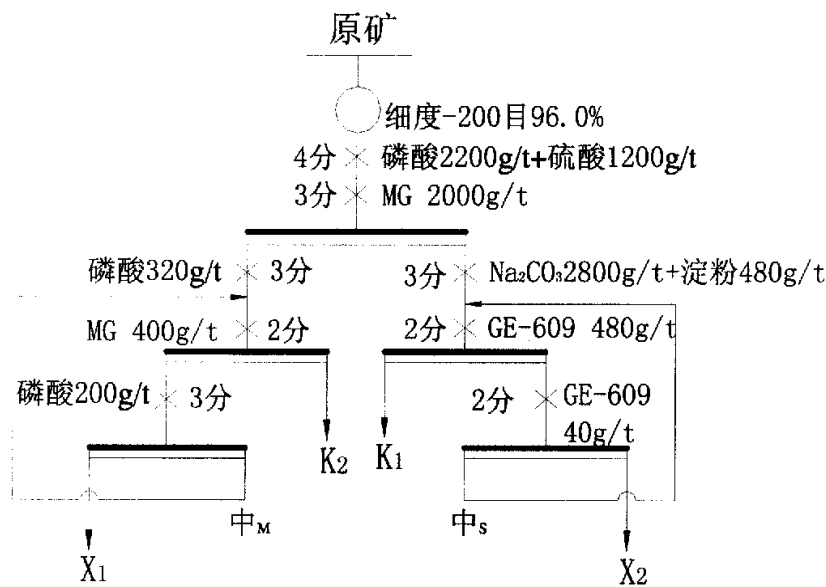


图 6-7 闭路试验工艺流程图

在经过开路试验后，需进行模拟连续生产的闭路试验。闭路试验工艺流程见图 6-7。闭路试验结果见表 6-12。

表 6-12 闭路试验结果

试验序号	产品名称	产率(%)	品位(%)	回收率(%)
闭路③	K <sub>1</sub>	36.44	33.12	67.59
	K <sub>2</sub>	11.32	19.70	12.49
	X <sub>1</sub>	23.70	8.53	11.32
	X <sub>2</sub>	27.73	5.54	8.60
	合计	99.19	17.86	100.00
	综合精矿	47.76	29.94	80.08
闭路④	K <sub>1</sub>	36.67	33.04	68.17
	K <sub>2</sub>	11.23	20.02	12.57
	X <sub>1</sub>	24.13	8.28	11.17
	X <sub>2</sub>	27.97	5.17	8.09
	合计	100.00	17.88	100.00
	综合精矿	47.90	30.13	80.74

	中 <sub>s</sub>	7.41	18.89	7.83
	中 <sub>M</sub>	9.14	12.91	6.60

由表 6-12 的试验结果来看, 闭路试验是比较成功的。由于闭路①、闭路②没有达到重量平衡, 因此没有将其相应试验结果列入表 6-12。从表 6-12 中看, 闭路③、闭路④的  $K_1$  的产率和品位都比较接近, 产率分别达到 35%, 品位也都达到 32% 以上。两者综合精矿的品位和回收率基本达到了比较好的状况。所以将平衡时闭路④的试验结果作为最终的闭路试验结果。即闭路试验达到的选矿指标为综合精矿产率 47.90%,  $P_2O_5$  品位 30.13%、回收率 80.74%。

## 6.8 小结

远安低品位胶磷矿通过磨矿细度试验、脱镁正交试验和脱硅正交试验, 确定最佳双反浮选工艺条件和药剂条件为:

- (1) 最佳磨矿细度为-200 目占 93%;
- (2) 合适的双反浮工艺流程为: 脱镁一粗二扫, 脱硅一粗一扫;
- (3) 合适的药剂条件为:

脱镁,  $H_2SO_4$  1200g/t,  $H_3PO_4$  2200g/t, MG 捕收剂 2000g/t;

脱硅,  $Na_2CO_3$  2800g/t, 淀粉 480g/t, GE-609 480g/t。

(4) 选用最佳磨矿细度, 合适的工艺流程和药剂制度, 经过开路试验和闭路试验浮选远安低贫矿, 获得的精矿指标化学多元素分析见表 6-13, 其中  $P_2O_5$  含量为 30.13%, 回收率 80.74%。

- (5) 闭路数质量流程图见图 6-8

表 6-13 远安磷矿闭路精矿化学多元素分析结果 (wt%)

矿样名称	$P_2O_5$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	MgO
闭路精矿	30.13	8.78	0.89	2.28	0.93
矿样名称	$Na_2O$	$SO_3$	$K_2O$	CaO	$TiO_2$
闭路精矿	0.80	1.73	1.18	43.85	0.17
矿样名称	MnO	CuO	SrO	F	I-L
闭路精矿	0.03	0.02	0.11	2.23	6.87
矿样名称	合计				
闭路精矿	100				

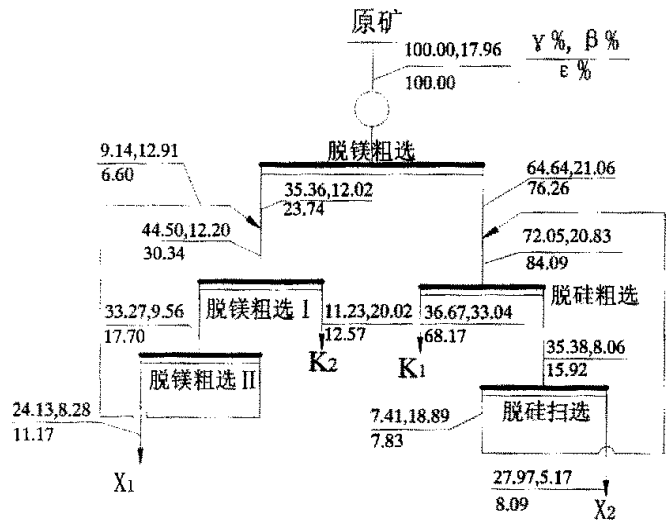


图 6-8 双反浮选闭路数质量流程图

6.9 双反浮选的药剂成本

具体成本计算见表 6-14。

表 6-14 药剂成本 (元/吨)

项目	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MG 药剂	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	淀粉	GE-609	工业盐酸
原矿用量 (g/t)	2720	1200	2400	2800	480	520	416
价格 (元/t)	3300	500	5500	1000	1100	25000	600
小 计	8.98	0.60	13.20	2.80	0.53	13.00	0.25
以原矿计	39.36						
以精矿计	82.18						



第 7 章 推荐流程

目前国内胶磷矿选矿均采用加温浮选，浮选温度 42~45℃。加温浮选的优点是：矿浆温度高，温度稳定，对脂肪酸类捕收剂极为有利，温度高有利于捕收剂的溶解和分散，因此捕收剂用量较常温浮选少，且搅拌分散时间、浮选时间均可缩短，浮选流程也可变短。但其缺点是需要加温，使选矿厂投资加大，生产成本加大。

常温正浮国内做过大量的研究，小试取得了良好的指标，但工业生产中难以控制，没有成功。采用正一反常温浮选能确保提磷脱镁指标的稳定性。常温正浮选可减少建厂投资，减去生产中矿浆加热的成本，但常温正浮药剂用量较大，温度变化对药剂的影响较大，特别是对捕收剂，当温度低于 20℃时，捕收剂用量增加较多，选矿指标有所下降。

双反浮常温流程，由于采用阳离子捕收剂，可以实现常温下反浮选石英，再反浮碳酸盐，可达到较好的选矿指标并且选矿药剂成本较低。

由于加温正浮、正一反浮选及双反浮选等的磨矿细度，工艺流程相差不大，即加工成本相差不大，主要差别在加温费用和药剂成本上。三种浮选工艺的药剂成本见表 7-1，两种浮选工艺的最终精矿分析结果见表 7-2。

表 7-1 三种浮选工艺的药剂成本 (元/吨)

项目	正一反流程		双反流程	加温流程 (加温费用)
	热法磷酸	湿法磷酸		
以原矿计	65.19	58.87	39.36	—
以精矿计	134.69	121.63	82.18	70.00 (38.00)

表 7-2 正一反流程与双反流程磷精矿分析结果 (wt%)

项目	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
正反精矿	31.21	0.90	0.84	1.39	9.26	2.57	0.49	44.49	0.10	0.04
双反精矿	30.13	0.80	0.93	2.28	8.78	1.73	1.18	43.85	0.17	—
项目	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SrO	BaO	F	Cl	IL	CuO	全量
正反精矿	0.04	1.03	0.01	0.17	0.48	2.07	0.09	4.43	—	99.61
双反精矿	0.03	0.89	—	0.11	—	2.23	—	6.87	0.02	100.0

由表 7-1，表 7-2 可见正一反浮选流程与双反浮选流程最终产物的化学多元素分析结果没有大的差异，但双反浮选工艺药剂成本较且采用阳离子捕收反浮硅能在较低温度下浮选，可以保证冬季不加温浮选，故本次试验推荐双反浮选流程。

## 第 8 章 机理探讨

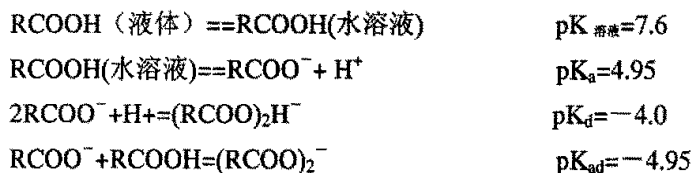
### 8.1 捕收剂作用机理探讨

#### 8.1.1 脂肪酸捕收剂 G-4 在胶磷矿表面吸附机理

##### 8.1.1.1 pH 值对 G-4 离解组分的影响

G-4 是一种阴离子脂肪酸捕收剂, 主要成分为油酸与亚油酸混合物的皂化产物, 因而比一般脂肪酸捕收剂具有更好的抗低温能力、更强的捕收性能以及更好的溶液分散性<sup>[27]</sup>。

油酸是一种弱酸, 按照以下化学平衡油酸可电离形成具有不同溶解度和表面活性的复杂产物<sup>[28]</sup>:



$\text{OL}^-$ 、 $(\text{OL})_2^{2-}$ 、 $(\text{OL})_2\text{H}^-$  离子和  $\text{HOL}$  (水溶液) 分子的浓度决定于溶液的 pH。例如,  $\text{pH} < 6.0$ , 主要的电离产物是  $\text{HOL}$  (水溶液), 而  $\text{pH} > 8.0$ , 主要的电离产物是  $\text{OL}^-$  和  $(\text{OL})_2^{2-}$ 。在捕收剂呈电离形式  $\text{OL}^-$  和  $(\text{OL})_2^{2-}$  的 pH 值 ( $> 8.0$ ) 时正好出现快速浮选现象。在这种条件下, 在斯特恩 (Stern) 面上有大量的捕收剂存在。用这可以解释在  $\text{pH} = 9.0 \sim 9.5$  范围精矿回收率最高。

在中性及弱碱性矿浆中则有效成分  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  及  $\text{RCOO}^-$  浓度较高, 浮选效果较好, 但矿浆 pH 值也不宜过高, 否则矿浆中高浓度的  $\text{OH}^-$  离子与  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  及  $\text{RCOO}^-$  离子会发生竞争吸附, 相互争夺矿物表面或从矿物表面排挤  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  及  $\text{RCOO}^-$  离子, 降低矿物表面的疏水性, 因而有使矿物被碱抑制的可能; 另一方面, 在强碱性介质条件下, 有效成分  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  的浓度将急剧降低<sup>[29]</sup>。

碳酸钠用量的单因素试验如图 8-1 也说明, 当碳酸钠用量较低, 即矿浆 pH 值小于 9 时, 精矿的品位及回收率都很低; 在矿浆 pH 值大于 10 时, 品位及回收率也会急剧降低。这恰恰证明了上述观点: ①  $\text{OL}^-$  和  $(\text{OL})_2^{2-}$  是浮选胶磷矿的最有效组分; ② pH 值过高, 矿浆中的  $\text{OH}^-$  会与捕收剂阴离子竞争矿物表面, 排挤  $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$  及  $\text{RCOO}^-$  离子在胶磷矿表面的吸附, 从而使胶磷矿的品位及回收率急剧降低。

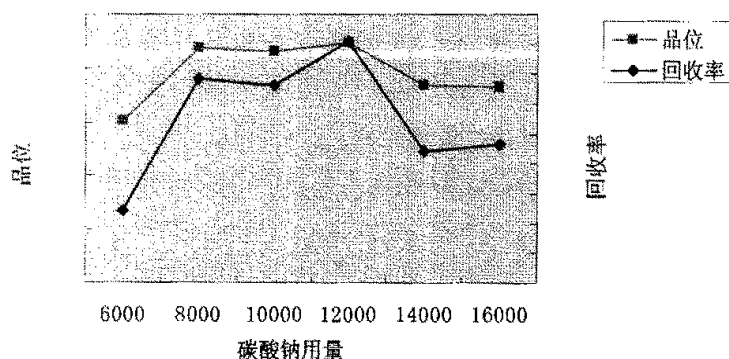


图 8-1 碳酸钠用量对浮选指标的影响

#### 8.1.1.2 G-4 在胶磷矿表面的作用机理分析

为了研究 G-4 在胶磷矿表面的吸附机理, 分别对 G-4 纯药剂、G-4 正浮选粗精矿以及 G-4 正浮选粗精矿多次水洗后的矿样做红外光谱分析。

水洗步骤如下: 首先量取 500ml 蒸馏水, 将蒸馏水倒入烧杯中用电炉加热至 50℃, 将加热后的蒸馏水倒入洗瓶中备用。其次, 称取上述粗精矿 10g 左右放入 250ml 的烧杯中, 加蒸馏水 50ml, 然后将矿浆在磁力搅拌器上高速搅拌 2min, 将搅拌后的矿浆沉降 5min 至上部逐渐澄清, 倒掉上部清液。重复上述步骤 3 次, 将水洗粗精矿烘干送测试。

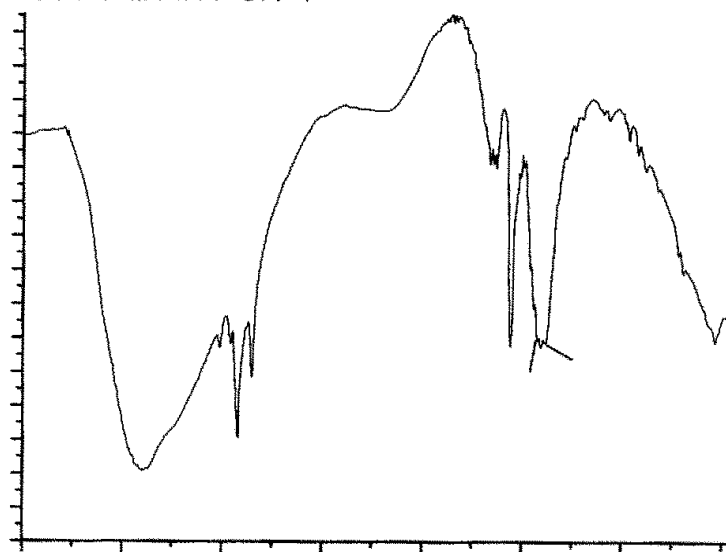


图 8-2 捕收剂 G-4 的红外吸收光谱图

从 G-4 的红外光谱可以知道:  $2957\text{cm}^{-1}$  处为甲基的不对称振动吸收峰

2920 $\text{cm}^{-1}$ 、2850  $\text{cm}^{-1}$  处为亚甲基的对称振动与非对称吸收峰, 1661 和 964 处的弱峰分别是 C=C 双键的对称振动吸收峰及弯曲振动吸收峰, 1559 处的中强峰为羧基的不对称吸收峰。这说明了 G-4 是一种不饱和羧酸类捕收剂。

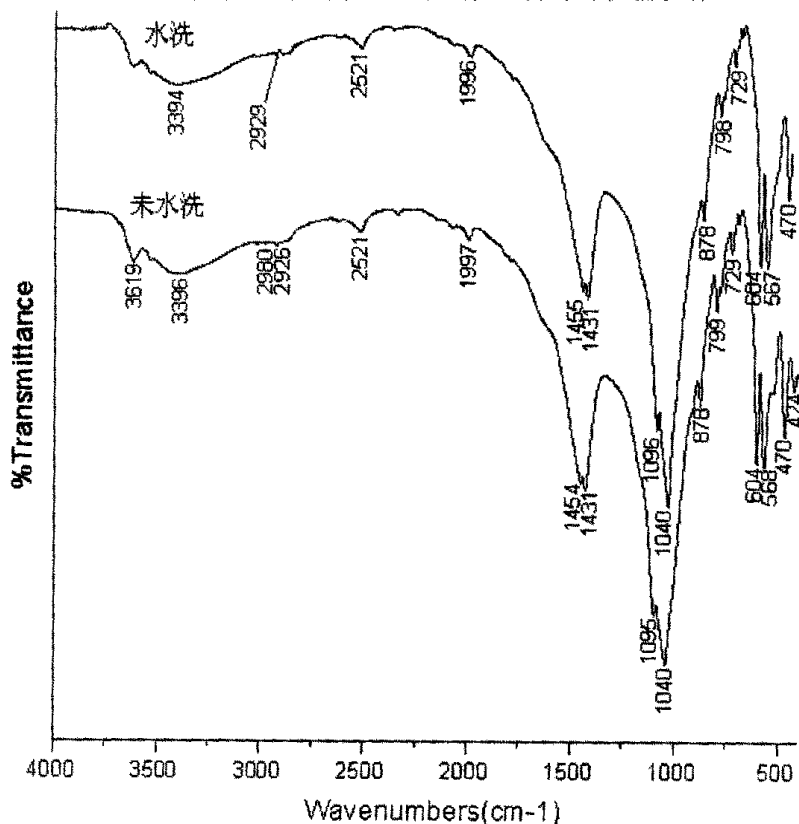


图 8-3 被 G-4 作用后的胶磷矿粗精矿及水洗粗精矿的红外光谱图

图 8-3 可以看出: 2980  $\text{cm}^{-1}$ 、2926  $\text{cm}^{-1}$  分别为甲基和亚甲基的不对称振动吸收峰, 3396  $\text{cm}^{-1}$ 、1095  $\text{cm}^{-1}$  也是 G-4 的红外光谱特征吸收峰。经过多次水洗的粗精矿红外光谱与未水洗无很大差别, 只是在 2980  $\text{cm}^{-1}$  处的甲基不对称振动吸收峰变的稍弱。

脂肪酸及其皂类在矿物表面吸附的一般规律是, 脂肪酸及其皂类与矿物表面金属离子作用生成的捕收剂—金属盐难溶盐, 溶度积越小, 则捕收作用也越强, 药剂在矿物表面的吸附亦越牢固<sup>[30]</sup>。但由于油酸及亚油酸在溶液中均属于弱电解质, 其强碱弱酸盐在溶液中极易水解, 所以油酸(亚油酸)及其盐在溶液中的存在形式为离子、分子、离子分子二聚物、分子二聚物等, 它们分别以范德华力、静电吸附和化学吸附的形式与矿物表面作用, G-4 的红外光谱说明: G-4 在胶磷矿表面的吸附实际上是化学吸附为主、物理吸附和化学吸附的共同作用的结果。

## 8.1.2 胺类捕收剂 GE-609 与石英的作用机理

### 8.1.2.1 胺类捕收剂与氧化矿物的作用

对金红石<sup>[31]</sup>、刚玉<sup>[32]</sup>、蓝晶石<sup>[33]</sup>、石英<sup>[34]</sup>等矿物的大量研究表明：胺类捕收剂与矿物的表面电性有着密切联系，基本规律是胺类捕收剂在矿物表面吸附并产生捕收作用。早在 50 年代，Fuersten D.W 在研究胺离子对石英动电位的影响时指出，胺离子在矿物双电层中的行为及对石英动电位的影响与其相同，在低浓度下仅表现为压缩双电层，属于静电物理吸附。

据报道，有人用分子轨道法研究了胺类药剂在石英表面的作用，指出  $\text{RNH}^+$  与石英主要是通过三种离子键合力而发生作用： $\text{H}(\text{RNH}^+) - \text{O}(\text{SiO}_2)$ ， $\text{N}(\text{RNH}_2) - \text{SiO}_2$  及  $\text{N}(\text{RNH}_2) - \text{H}(\text{Si-OH})$ ，这种键合力大约是水分子二聚物中氢键 ( $\text{H-O-H} \cdots \text{O}=\text{O}$ ) 作用力的一半。由于  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  键的稳定性比  $\text{N} \cdots \text{H-O}$  键稳定性差，胺类与石英的键合形式主要是  $\equiv \text{SiO-H} \cdots \text{N}^+\text{H}_3\text{R}^{[35]}$ 。

### 8.1.2.2 GE-609 脱硅尾矿的红外光谱分析

为了研究阳离子捕收剂 GE-609 在石英表面的吸附机理，分别对 GE-609 纯液、GE-609 脱硅尾矿以及 GE-609 脱硅尾矿多次洗涤后矿样做红外光谱分析。

洗涤步骤如下：首先称取 GE-609 脱硅尾矿 10g，25℃下量取蒸馏水 50ml，然后将二者倒入 250ml 烧杯中在磁力搅拌器上高速搅拌 2min，将搅拌后的矿浆沉降 5min 至上部逐渐澄清，倒掉上部清液。重复上述步骤 3 次，将洗涤后的粗精矿烘干送测试。

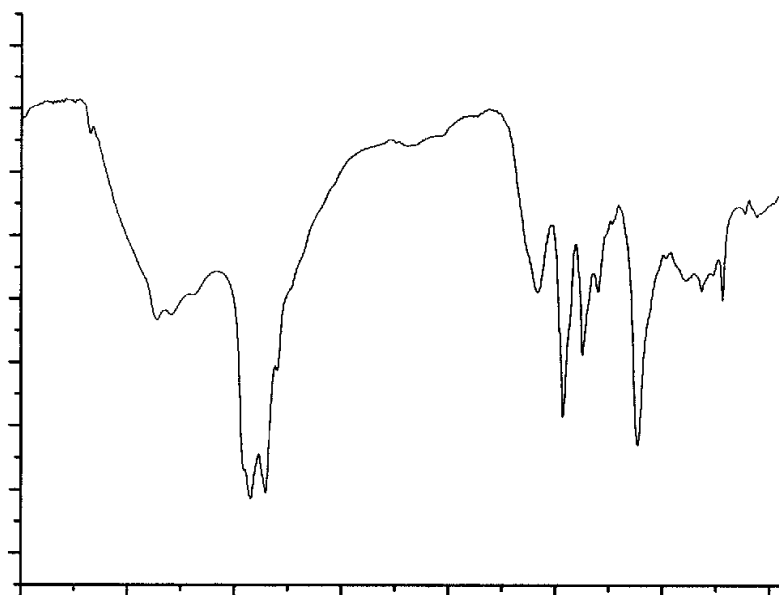


图 8-4 GE-609 的红外光谱

从图 8-4 可以看出： $3363\text{cm}^{-1}$  和  $3297\text{cm}^{-1}$  是  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动； $1587\text{cm}^{-1}$  是  $-\text{NH}_2$  的面内弯曲振动； $2922\text{cm}^{-1}$ 、 $2853\text{cm}^{-1}$  是亚甲基的伸缩振动； $1465\text{cm}^{-1}$ 、 $1375\text{cm}^{-1}$  为甲基的弯曲振动； $1115\text{cm}^{-1}$  处的强峰是醚的伸缩振动； $722\text{cm}^{-1}$  是  $-(\text{CH}_2)_4-$  或的骨架振动。这说明该化合物具有胺基、烷基以及醚基，属于醚多胺类捕收剂。这些正是试验所需要的基团。

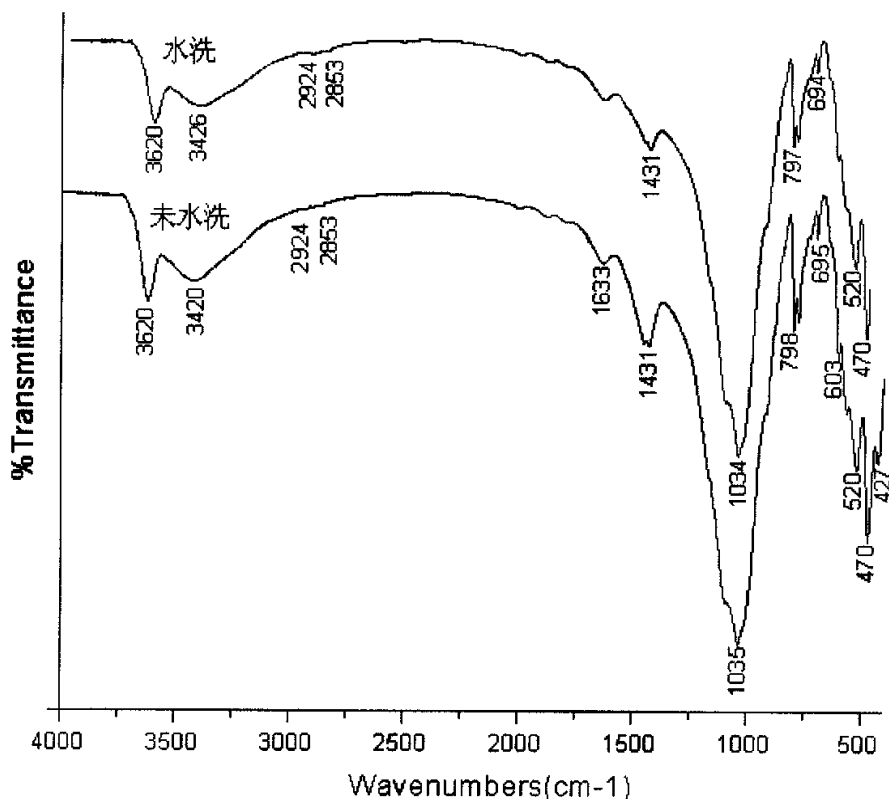


图 8-5 脱硅尾矿水洗前后的红外光谱

由图 8-5 看出, 这两图的吸收峰都没有大的变化, 说明 GE-609 在石英表面的吸附能力强, 用水洗很难使 GE-609 从石英表面脱附, 这有利于胶磷矿和石英的分离。

### 8.1.2.3 GE-609 与石英的作用机理探讨

GE-609 在水溶液中存在以下的化学平衡<sup>[36]</sup>:

溶解平衡:  $\text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_{2(l)} = \text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_2(\text{aq})$

电离平衡:  $\text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_3^+ = \text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_2 + \text{H}^+$

二聚平衡:  $2\text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_3^+ = (\text{RO}(\text{R}'\text{NH})_n\text{R}'\text{NH}_2)_2^{2+}$

其中:  $\text{R}-\text{C}_8\sim\text{C}_{14}$  的烃基;  $\text{R}'$ —正丙基;  $n \geq 1$ ,  $n$  为正整数。

从矿物与表面活性剂作用的机理分析可知: 石英的等电点的 pH 值在 2~3 范围内。大于此 pH 值石英表面带负电, 而胺类表面活性剂在 pH 值小于 9.5 时, 主要以  $\text{RNH}_3^+$  形式存在<sup>[37]</sup>。所以在 pH3~pH9.5 范围内, 胺类表面活性剂可以在带负电的石英表面静电吸附, 而胶磷矿的提纯就是从磷精矿中降杂质  $\text{SiO}_2$ , 通过浮选的方法去除。由于胶磷矿表面已吸附磷酸分子而变的亲水, 因此在弱碱性范围内用胺类捕收剂可以较好的在石英表面发生静电吸附, 使石英随泡沫上浮, 从而实现磷精矿降硅的目的。



## 8.2 抑制剂作用机理探讨

### 8.2.1 水玻璃与石英的作用机理

#### 8.2.1.1 概述

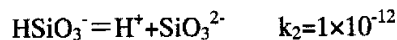
水玻璃是一种无机胶体,在浮选中被用作调整剂。它既可作为各种硅酸盐脉石矿物的有效抑制剂(能有效地抑制石英、硅酸盐和铝硅酸盐矿物),又可作为某些可浮性颇为相似的非硫化矿物(如萤石、磷灰石、白钨矿等与重晶石、方解石)分离时的选择性抑制剂,用量较大时对硫化矿物也有抑制作用。它对矿泥还有着良好的分散效应,且价格低廉,所以水玻璃也是浮选中使用最为广泛的矿泥分散剂<sup>[38]</sup>。

水玻璃是各种多硅酸钠盐的混合物,化学组成不固定,水玻璃的化学组成通常可用  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$  表示。 $m$  是  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  之比平均值,称为“模数”或叫“硅钠比”, $m$  值一般为 2~6 左右。

浮选实践表明,模数越大,抑制作用越强,但模数过高难溶于水不便使用;反之,模数越小,越易溶于水,但抑制作用越弱。浮选用的水玻璃,模数以 2~3 左右较为适宜<sup>[39]</sup>。

#### 8.2.1.2 水玻璃的水解反应及其解离产物

水玻璃是强碱弱酸盐,在溶液中易发生强烈的水解反应,解离出的硅酸是极弱的二元酸,分步电离常数  $K_1$  及  $K_2$  值甚小( $K_1$ 、 $K_2$  值在文献报导中互有出入),故可使溶液呈碱性<sup>[40][41]</sup>。为简便起见,上述反应可用简便式可表示如下:



矿浆中的各组分含量与溶液浓度、pH 值以及水玻璃的浓度均有直接关系。本试验用水玻璃模数为 2.5,粗选用量为 3500g/t,原矿 250g/份,浮选槽体积 1L,据计算 pH 值与各主要有关组分含量的关系见表 8-1 所示。

表 8-1 在不同的 pH 值下,矿浆中水玻璃的解离产物  $\times 10^{-3}$

pH 值	$\text{SiO}_3^{2-}$	$\text{HSiO}_3^-$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$
7	$4.13 \times 10^{-7}$	$4.13 \times 10^{-2}$	4.13
8	$3.75 \times 10^{-5}$	$3.75 \times 10^{-1}$	3.75
9	$2.07 \times 10^{-3}$	2.07	2.07
9.5	$3.18 \times 10^{-2.5}$	3.18	1.01
10	$3.72 \times 10^{-2}$	3.72	3.72
11	$3.72 \times 10^{-1}$	3.72	3.72
12	2.07	2.07	2.07
13	3.76	$3.76 \times 10^{-1}$	3.76

早在 1968 年, Fuerstenau. M. C 等人就对水玻璃溶液的成分进行过系统研究, 他们指出: 溶液中的水玻璃不仅可发生水解反应, 且解离出的硅酸钠分子还会发生程度不等的聚合作用。水解初生成的硅酸是单分子的, 可溶于水, 但溶解度较小, 它们在不同情况下会或快或慢地发生聚合作用, 逐渐成为双分子的二聚物、三分子的三聚物以及更多分子的聚合物, 溶解度也从可溶变成完全不溶。所以溶液中的硅酸分子( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), 实际包括单分子的硅酸及程度不等的硅酸聚合物和硅酸胶粒。

总之, 水玻璃不是单一的偏硅酸钠, 而是模数不等的多种硅酸钠的混合物, 它们在溶液中水解后的组份甚为复杂, 并有不同的研究报导, 但为简便起见, 一般仍认为, 在通常浮选条件下  $\text{HSiO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  是起抑制作用的有效成份, 胶态的  $\text{SiO}_2$  (即硅酸胶粒) 则可能是更为主要的有效成份。

### 8.2.1.3 水玻璃对硅酸盐矿物的抑制作用

基于上述分析, 一般认为水玻璃对矿物的抑制作用, 在通常浮选条件下  $\text{SiO}_3^{2-}$  离子以及单分子的硅酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  可能不是最有效成分; 主要起抑制作用的应是亲水, 且带负电荷的硅酸胶粒(或称胶态硅酸)以及硅酸氢根( $\text{HSiO}_3^-$ ), 它们可吸附在某些矿物表面, 使矿物强烈亲水引起抑制作用。例如, 胶态硅酸和  $\text{HSiO}_3^-$  离子与硅酸盐矿物具有相同的酸根, 于是比较容易吸附在这些矿物表面, 且吸附比较牢固, 所以水玻璃对石英、硅酸盐等脉石矿物有着良好的抑制作用。在 pH 值为 9~12 之间时, 按照理论计算, 矿浆中水玻璃的主要存在形式为  $\text{HSiO}_3^-$  与  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , 此时  $[\text{HSiO}_3^-]$  大约是  $[\text{H}_2\text{SiO}_3]$  的 3 倍, 参照表 8-1。这就有理由相信 pH 值在 9.5 时胶磷矿的回收率和选矿效率最高, 是硅酸胶粒和硅酸氢根作用的结果。

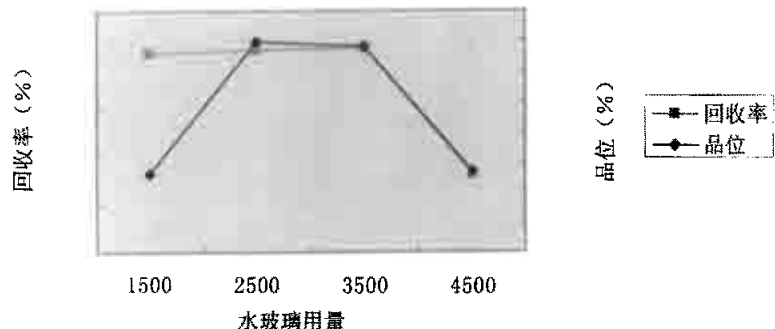


图 8-6 水玻璃用量对浮选指标的影响

图 8-6 说明, 在水玻璃用量合适时能活化磷矿、抑制石英; 用量过小, 有效成分的浓度过低, 对石英的抑制作用就会减弱, 导致精矿品位过低; 在用量较大时则失去选择性, 磷灰石和石英一同被抑制。

#### 8.2.1.4 水玻璃对矿泥的分散作用

微细矿粒群（简称矿泥）在矿浆中容易自发相互凝聚成较大团粒，影响分选结果，而水玻璃则对矿泥具有良好的分散作用，使之处于悬浮分散状态。其作用机理主要是水玻璃解离出的胶态硅酸、 $\text{H}_2\text{SiO}_3^-$ 以及  $\text{SiO}_3^{2-}$ 离子在矿泥表面吸附后形成了一层强亲水性且带负电荷的“抗凝聚”覆盖物，它一方面增强了矿泥表面水化层的强度和亲水性，使相互凝聚受到空间阻碍，更重要一方面是提高矿泥表面负电位的绝对值，增强微细矿粒间同性电荷的静电排斥力，使它们难于相互接近和靠拢。

由水玻璃的单因素试验及正浮选精选 I 的试验结果分析可知：随水玻璃用量的增加，精矿回收率递增，这充分表明水玻璃可“活化”胶磷矿的浮选。产生这种现象的原因，可认为与水玻璃的分散性有关，因为胶磷矿易产生泥化现象，而泥化的胶磷矿又可能与其它泥矿颗粒产生无选择性的所谓“异相凝聚”作用，结果造成胶磷矿流失或降低精矿质量，加入水玻璃由于矿泥得到了良好的分散，防止或减轻异相凝聚现象，于是可提高微细粒级胶磷矿的回收率并改善磷精矿质量<sup>[42]</sup>。

### 8.2.2 有机抑制剂 S-721 对白云石的抑制机理

#### 8.2.2.1 S-721 的红外光谱分析

对一羟基苯磺酸或萘磺酸与甲醛或其它醛（如糠醛、乙醛、丙醛等）的缩合产物，称为合成单宁。S-721 属于合成单宁的一种。S-721 的红外光谱如图 8-7 所示：

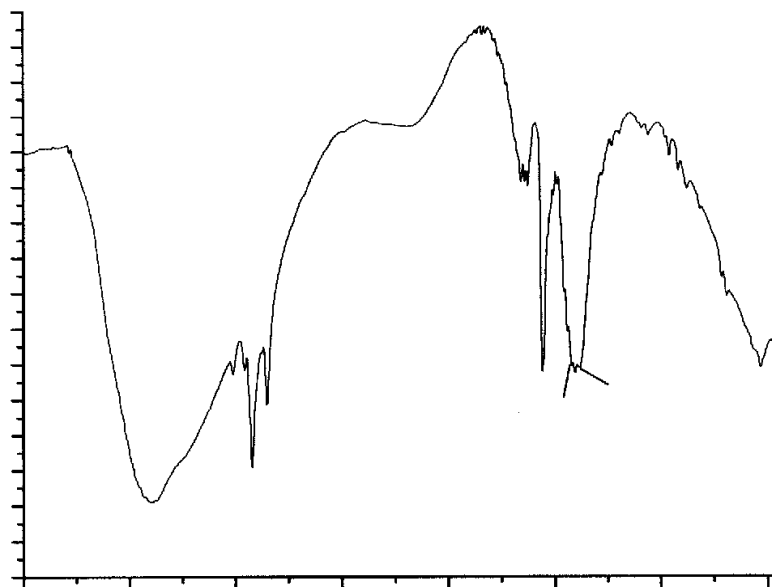
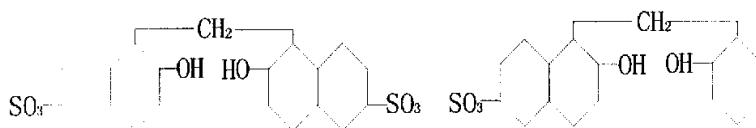


图 8-7 S-721 的红外吸收光谱

分析 S-721 的红外光谱可知：3384 处宽而强的是多聚体中羟基的振动吸收峰；1660~2000 $\text{cm}^{-1}$  波段的一组弱峰是苯环中=C-H 面外振动的倍频和合频振动吸收峰；1164  $\text{cm}^{-1}$  为酚羟基的振动吸收峰；1028  $\text{cm}^{-1}$ 、517  $\text{cm}^{-1}$  分别为磺酸基中硫氧键的对称振动和弯曲振动吸收峰；578  $\text{cm}^{-1}$  处的中强峰为磺酸基与碳环相连的 C-S 键的振动吸收峰；665~900 $\text{cm}^{-1}$  波段是苯环中=CH 面外振动吸收峰，其中 882  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环中孤立氢的振动吸收峰。

由红外光谱分析结合 S-721 的物理性质，可推断 S-721 的主要组分大致如下：



#### 8.2.2.2 S-721 对白云石的抑制机理

目前较多的学者认为，萘磺酸甲醛缩合物本身并不与白云石起化学反应生成新的产物，而只是起表面物理化学作用。

萘磺酸甲醛缩合物是一种阴离子聚电解质，在浮选过程中起以下作用。

(1) 润湿与润滑作用

萘酚磺酸甲醛缩合物离解后,电负性大的极性亲水基团—磺酸基靠表面电性定向吸附于白云石颗粒表面,羟基基团则朝向水,羟基很容易和水分子以氢键形式缔合起来,这种氢键缔合作用的作用力远远大于磺酸根与白云石颗粒间的静电引力。当白云石颗粒表面吸附了足够多的萘磺酸盐后,借助于R-OH与水分子中氢键的缔合作用,再加上水分子间的氢键缔合,使得在白云石颗粒表面形成一层稳定的溶剂化水膜,这层“空间屏障”阻止了白云石颗粒的直接接触,并使白云石表面亲水受到抑制。

当萘酚磺酸甲醛缩合物被吸附在固体表面层后,其亲水基团的一端往往会吸附一层水分子。水分子在萘酚磺酸甲醛缩合物的亲水基团面形成一层水膜,而使相邻的两个固相表面很容易被水分湿润而分开,从而改变了固体表面相互接触之间的摩擦力,使原来固相间摩擦力因水化层的润滑作用而减小,这就叫润滑作用<sup>[43]</sup>。这就可以解释“加入S-721后矿浆的流动性变好、同样的搅拌强度下浮选槽中的矿浆液面升高”的现象。

## (2) 对白云石的抑制作用

阴离子聚电解质在矿浆碱性介质中解离成带电荷的阴离子和普通金属阳离子。 $R(OH)-SO_3^-Na \rightarrow R(OH)-SO_3^- + Na^+$ ,大分子量的阴离子  $R(OH)-SO_3^-$  通过静电引力与范德华力被白云石颗粒表面选择性的吸附。萘酚磺酸根定向吸附于白云石颗粒表面,而萘酚磺酸缩合物另一端的羟基指向水溶液,形成一层溶剂化的单分子膜,白云石表面由于这层膜的亲水作用而受到抑制。

为了从理论上说明萘磺酸甲醛缩合物对胶磷矿和白云石的选择性,以及矿浆中离子对萘磺酸甲醛缩合物的影响,前人曾经用量子力学方法计算了浮选过程中吸附体系的成键特性<sup>[44]</sup>。通过建立萘磺酸甲醛缩合物的活性功能团— $SO_3^-$ 与金属阳离子的成键的数学模型,以及双原子吸附配合物的相互作用能  $E(AB)$ 和键集居数  $n(AB)$ 分析,可得出如下结论:

① 萘磺酸根上S—O(简称  $O_{20}$ )与Ca的相斥能大,而与Mg相斥能相对就弱的多。在  $Mg^{2+}$ 、 $MgCO_3$ 和  $MgPO_4^{5-}$ 体系中的  $O_{20}$ 与Mg的  $E(AB)$ 分别为-0.371、-0.231、-0.117,在不同程度上表现出相吸。表明镁盐比钙盐更容易与萘磺酸甲醛缩合物形成吸附配合物。

②  $O_{20} \sim Ca$ 的键集居数比分子内部的键集居数小得多(分别为0.187, 0.165, 0.139),表明其键合强度弱。而模型中  $O_{20} \sim Mg$ 的键集居数(分别为0.509, 0.470, 0.443)接近分子内部集居数,进一步证实了相互作用能的分析。镁盐比钙盐更容易形成吸附配合物。

从上述计算不难看出,  $Mg^{2+}$ 比  $Ca^{2+}$ 、 $MgCO_3$ 比  $CaCO_3$ 、 $MgPO_4^{5-}$ 比  $CaPO_4^{5-}$ 易于与萘磺酸甲醛缩合物形成吸附产物。这是分离胶磷矿与白云石具有良好选择性的根本原因。

### (3) 分散作用

在破碎磨矿过程中, 容易泥化的应该是硬度较低且容易单体解离的矿物。根据原矿 XRD 图谱可知, 原矿中主要矿物为胶磷矿、方解石、白云石、石英和粘土矿物。原矿主要矿物的半定量分析结果是: 胶磷矿 45%, 石英含量为 24%, 绢云母和粘土为 15%, 方解石为 6%, 白云石为 5%, 其他 5%。其中粘土矿物硬度最低, 白云石和方解石次之。由于白云石以很纯的微晶集合体存在, 所以在磨矿过程中容易单体解离且很容易过粉碎。

白云石颗粒在溶液中吸附了 S-721, 在颗粒表面形成扩散双电层改变了原有双电层的厚度和结构, 引起之电位的变化。 $\xi$  电位重要特性之一是反映了带同性电荷颗粒间存在的相互排斥力,  $\xi$  电位越大, 排斥力越大, 分散作用也越大。总之, S-721 对矿浆显示出较强的分散作用是由于: 固-液界面上的正吸附, 表面自由能下降而使分散体系固有的热力学不稳定程度降低, S-721 分子在白云石上的定向吸附, 使白云石的  $\xi$  电位提高, 因而静电斥力增大, 形成了抑制凝聚倾向的定向吸附层<sup>[45]</sup>。

S-721 用量的单因素试验表明: 当 S-721 用量从 300~1000g/t 递增时, 粗精矿产率及回收率都呈递增趋势。同样, 粗选 I S-721 用量在区间 800~1400g/t 变化时, 根据正交表试验结果分析, 随 S-721 用量的增加, 精矿产率及品位也都呈递增趋势。从这两点可以说明, 当 S-721 用量较小时可以活化胶磷矿、抑制白云石。主要原因可认为是 S-721 对矿浆的分散作用的结果, S-721 的加入, 减弱了矿泥间的团聚作用, 减少了矿泥在胶磷矿的表面罩盖, 从而增加了捕收剂与胶磷矿之间接触碰撞的几率。

## 第9章 结论

本课题根据国内外低品位胶磷矿的研究现状,针对降镁难的难题进行了大量的研究。研究了胶磷矿正浮选、正-反浮选以及双反浮选工艺流程,并介绍了影响胶磷矿浮选的各类主要因素:药剂用量、增效剂、搅拌强度、充气量、温度等;也通过红外光谱的测试手段探讨了捕收剂与矿物的作用机理,通过表面张力的测试手段探讨了表面活性剂见的协同效应。得出如下结论:

1、胶磷矿浮选工艺研究表明:

(1) 磨矿细度试验表明,最佳磨矿细度为-200 目占 92~93%;

(2) 正一反浮选的最佳转速和充气量为 2100r/min, 0.06m<sup>3</sup>/h;

(3) 正一反浮选的最佳药剂制度为:

正浮选: 碳酸钠 9600g/t, 水玻璃 3500 g/t, S-721 1400g/t, G-4 2600g/t;

正精选: 碳酸钠 1600g/t, 水玻璃 1580 g/t, S-721 1600g/t;

正扫选: G-4 400g/t;

反浮选: 反粗选 硫酸 2800 g/t, 磷酸 2800 g/t, y-3 350 g/t;

反扫选: 油酸皂 350 g/t。

(4) 双反浮选的最佳药剂制度为:

脱镁, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1200g/t, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2200g/t, MG 捕收剂 2000g/t;

脱硅, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2800g/t, 淀粉 480g/t, GE-609 480g/t。

(5) 通过正一反浮选, 双反浮选可以使远安低品位胶磷矿分别达到酸法加工磷肥用磷矿的二级品、黄磷专用磷矿的二级品、钙镁磷肥专用磷矿的二级品质量标准要求。

(6) 通过对正浮选流程、正-反浮选流程、双反浮选流程的比较发现: 正-反流程和双反流程均能达到较好的浮选指标。但是, 双反流程采用阳离子捕收剂, 能在较低温度下浮选, 一定程度上克服了脂肪酸捕收剂冬季加温的缺点; 另外, 双反浮选流程成本较低, 因此具有较好的工业前景。但是, 双反工艺流程在国内的应用尚无先例, 因此建厂前首先需要进行工业性试验。

2、对脂肪酸捕收剂 G-4 的增效剂研究表明:

十二烷基磺酸钠 (SDS) 对 G-4 具有较好的增效性能: 在 SDS 用量为 G-4 的 4% 时, 粗精矿的回收率及品位分别为 92.26%、24.44%, 明显优于 G-4 的单独浮选指标。

3、对浮选药剂与矿物间的作用机理研究表明:

(1) 脂肪酸捕收剂 G-4 对胶磷矿的捕收作用是以化学吸附为主、化学吸附

与物理吸附共同作用的结果。

(2) 在弱碱性条件下, 胺类捕收剂 GE-609 与石英表面具有强烈的吸附作用, 用蒸馏水多次洗涤很难使 GE-609 在石英表面脱附。这种吸附属于静电物理吸附。

(3) 通过对水玻璃溶液的分析表明: 对石英起抑制作用的最有效组分是  $\text{HSiO}_3^-$  与硅酸胶粒; 水玻璃不是单一组分的溶液, 而是各种模数不等的水玻璃的集合体, 在不同的 pH 值范围内, 水玻璃溶液的组分会随之变化。



参考文献

- [1] 任慧,丁一刚,吴元欣等. 充填浮选柱正一反浮选胶磷矿工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2001 (2): 1-3, 28.
- [2] 曹效权. 瓮福磷矿穿岩洞矿段磷矿石选矿研究[J]. 化工矿物与加工, 1999 (5): 5-7.
- [3] 张红茹. 反浮选脱硅捕收剂研究[J]. 化工矿物与加工, 1998 (4) 10-11.
- [4] 谭菲玲. 滇池风化磷矿擦洗脱泥装置述评[J]. 化工矿物与加工, 1995 (2) 46-49.
- [5] 郑其, 张文彬. 用焙烧消化工艺处理碳酸盐磷矿[J]. 矿产综合利用, 1998 (3) 5-8.
- [6] 刘盛庚. 湖南洗溪磷矿重介质选精矿利用途径的探讨[J]. 湖南化工, 1994 (1) 8-11, 19.
- [7] 谢恒星, 李冬莲, 张傲时等. 增效作用对胶磷矿浮选行为的影响[J]. 武汉化工学院学报, 1998 (12) 33-36.
- [8] 郑忠, 胡纪华. 表面活性剂的物理化学原理[M]. 广州:华南理工大学出版社, 1995: 115-117.
- [9] 周强, 卢寿慈. 表面活性剂在浮选中的复配增效作用[J]. 金属矿山, 1993 (8): 28-31.
- [10] 李冬莲, 彭儒. 增效剂 Tween80 实现磷矿常温浮选机理研究[J]. 武汉化工学院学报, 1992 增刊: 10-17.
- [11] 谢恒星, 李冬莲, 张傲时等. 增效作用对胶磷矿浮选行为的影响[J]. 武汉化工学院学报, 1998, 20: 33-36.
- [12] 纪丽凡. 新浦磷矿浮选药剂及常温浮选研究[J]. 化工矿物与加工, 2000 (7): 9-10.
- [13] 郑居然. 脂肪酸类捕收剂对大峪口磷矿选别效果的研究[J]. 化工矿物与加工, 2003 (6): 8-10.
- [14] 史继斌, 王明艳, 许瑞波. 复合增效剂在磷矿浮选中的应用研究[J]. 化工矿物与加工, 2003 (10): 16-17.
- [15] 钟康年, 罗惠华, 姚杨. 捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2003 (11): 1-3.
- [16] 丁浩.  $C_{112}$  作捕收剂浮选磷灰石和方解石及其作用机理的研究[J]. 化工矿山技术, 1991 (4) .
- [17] 李雪坤. 选磷抑制剂 S-711 与棉浆造纸黑液的研究[J]. 化工矿山技术, 1987 (3): 15-17.
- [18] 巴洪春等. 硅钙质胶磷矿浮选抑制剂 SM101[J]. 化工矿山技术, 1985 (6): 33-36.
- [19] 《C.A.》. Vol.108: 134-326
- [20] 孙克己等. 含磷化合物在磷矿选矿中的应用[J]. 化工矿山技术, 1992 (4): 33-35.
- [21] 谢娟, 兰斌明. 磷钼酸铵容量法误差探讨[J]. 西北地址, 199932 (3): 39-41.
- [22] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 364.
- [23] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 260.

- [24] 许时. 矿石可选性研究[M]. 1981: 315.
- [25] 金良超. 正交设计与多指标分析[M]. 中国铁道出版社,1988: 15-69.
- [26] H 西斯等. 磷酸盐矿石浮选药剂评述[J]. 国外金属矿选矿, 2003 (10): 8-13.
- [27] 钟康年,罗惠华,姚杨. 捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J]. 化工矿物与加工, 2003 (11): 1-3.
- [28] H·艾夏尔. 浮选佛罗里达磷矿的浮选柱的优化研究[J]. 国外金属矿选矿, 2002 (8): 33-36, 9
- [29] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 168.
- [30] 胡为柏. 浮选[M]. 湖南: 中南矿冶学院, 1980: 55-56.
- [31] Lai W. M., Fuersten D. W.. Surface properties of magnesite and surfactant adsorption mechanism[J]. Trans, AIME, 1976, 260:105-106.
- [32] Fuersten D.19.. Streaming potential studies of quartz in solutions of aminium acetates in relation to the formation of hemimicells at the quartz-solution interface[J]. Mineral Sci. Eng., 1979, 11(1):36-63.
- [33] Choi H.S.. Anionic activation function in cationic flotation of hematite[J]. 日本矿业杂志, 1965, 81:615-620.
- [34] Iwasaki L.. Cationic flotation of oxide and silicates[J]. Trans.A11v1E.1962,233.
- [35] 陈达. 阳离子捕收剂分离磁铁矿和石英的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学矿物加工系, 2004: 47.
- [36] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社,1991: 189.
- [37] 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京:科学出版社,2001.
- [38] 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: 324.
- [39] 胡熙庚.浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 222.
- [40] 胡熙庚.浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 223.
- [41] 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: 325.
- [42] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 湖南: 中南工业大学出版社, 1991: 227.
- [43] 马保国, 胡红梅, 朱火明. 减水剂对高铝水泥的作用及机理研究[J]. 中国建材科技, 1996, 5 (2): 20-25.
- [44] 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: 277-281.
- [45] 王谦. 萘系减水剂吸附与保塑性能的研究[D]. 南京: 应用化学系, 2003: 2-7.

## 致 谢

在论文完成之际，首先我由衷地感谢我的导师高惠民副教授。三年来，导师在完成自己繁重工作和科研任务的同时，从我论文的选题、资料查阅、试验设计以及论文的撰写和修改工作，每一个步骤导师都为我倾注了大量的心血。导师渊博的学识、一丝不苟的治学态度和严谨的治学理念以及严谨求实的工作态度给我以很大的启迪，使我受益匪浅。

张凌燕老师、管俊芳老师、王国志老师以及葛英勇老师在试验过程中给予了无私的帮助，武汉工程大学鄢小双老师帮助完成了试验结果的化验工作。在此，我对各位老师的帮助表示诚挚的谢意！

感谢其他老师和我的同学王金玲、牛艳萍、荆正强、毛益林等在论文试验环节以及论文撰写工作中给予的大量帮助！

感谢三年来所有关心和支持我的亲人、老师和朋友们。

## 附录：硕士研究生期间发表的论文及参加项目

发表论文：

陆川富硅高岭土选矿试验研究. 非金属矿. ISSN 1000-8098. 2004(4).

参加项目：

1. 2004.09~2005.02 青海都兰县海寺硅灰石超细针状粉制备及应用试验研究
2. 2004.10~2005.12 远安磷矿矿石特性及选矿探索性研究
3. 2005.05~2005.07 远安低品位胶磷矿选矿研究
4. 2005.07~2005.10 辽宁朝阳萤石选矿试验研究

作者: [王向荣](#)  
学位授予单位: [武汉理工大学](#)

## 参考文献(45条)

1. [任慧, 丁一刚, 吴元欣, 李定或](#) 充填浮选柱正-反浮选胶磷矿工艺研究[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2001(2)
2. [曹效权](#) 瓮福磷矿穿岩洞矿段磷矿石选矿研究 1999(05)
3. [张红茹](#) 反浮选脱硅捕收剂研究 1998(04)
4. [谭菲玲](#) 滇池风化磷矿擦洗脱泥装置述评 1995(02)
5. [郑其, 张文彬](#) 用焙烧消化工艺处理碳酸盐磷矿 1998(03)
6. [刘盛庚](#) 湖南洗溪磷矿重介质选精矿利用途径的探讨 1994(01)
7. [谢恒星](#) 增效作用对胶磷矿浮选行为的影响[期刊论文]-[武汉化工学院学报](#) 1998(4)
8. [郑忠, 胡纪华](#) 表面活性剂的物理化学原理 1995
9. [周强, 卢寿慈](#) 表面活性剂在浮选中的复配增效作用 1993(08)
10. [李冬莲, 彭儒](#) 增效剂Twccn80实现磷矿常温浮选机理研究[期刊论文]-[武汉化工学院学报](#) 1992(z1)
11. [谢恒星](#) 增效作用对胶磷矿浮选行为的影响[期刊论文]-[武汉化工学院学报](#) 1998(4)
12. [纪丽凡](#) 新浦磷矿浮选药剂及常温浮选研究[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2000(7)
13. [郑居然](#) 脂肪酸类捕收剂对大峪口磷矿选别效果的研究[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2003(6)
14. [史继斌, 王明艳, 许瑞波](#) 复合增效剂在磷矿浮选中的应用研究[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2003(10)
15. [钟康年, 罗惠华, 姚杨](#) 捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2003(11)
16. [丁浩](#) C112作捕收剂浮选磷灰石和方解石及其作用机理的研究 1991(04)
17. [李雪坤](#) 选磷抑制剂S-711与棉浆造纸黑液的研究 1987(03)
18. [巴洪春](#) 硅钙质胶磷矿浮选抑制剂SM101 1985(06)
19. [查看详情](#)
20. [孙克己](#) 含磷化合物在磷矿选矿中的应用 1992(04)
21. [谢娟, 兰斌明](#) 磷钼酸铵容量法误差探讨[期刊论文]-[西北地质](#) 1999(3)
22. [胡熙庚, 黄和慰, 毛锯凡](#) 浮选理论与工艺 1991
23. [胡熙庚, 黄和慰, 毛锯凡](#) 浮选理论与工艺 1991
24. [许时](#) 矿石可选性研究 1981
25. [金良超](#) 正交设计与多指标分析 1988
26. [H·西斯](#) 磷酸盐矿石浮选药剂的评述[期刊论文]-[国外金属矿选矿](#) 2003(10)
27. [钟康年, 罗惠华, 姚杨](#) 捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[期刊论文]-[化工矿物与加工](#) 2003(11)
28. [H·艾夏尔](#) 浮选佛罗里达磷矿的浮选柱的优化研究[期刊论文]-[国外金属矿选矿](#) 2002(8)
29. [胡熙庚, 黄和慰, 毛锯凡](#) 浮选理论与工艺 1991
30. [胡为柏](#) 浮选 1980
31. [Lai W M, Fuersten D W](#) Surface properties of magnesite and surfactant adsorption mechanism 1976
32. [Fuersten D](#) Streaming potential studies of quartz in solutions of aminium acetates in relation to the formation of hemimicells at the quartz-solution interface 1979(01)
33. [Choi H S](#) Anionic activation function in cationic flotation of hematite 1965

34. [Iwasaki L](#) [Cationic flotation of oxide and silicates](#) 1962

35. [陈达](#) [阳离子捕收剂分离磁铁矿和石英的研究](#)[学位论文]硕士 2004

36. [胡熙庚](#).[黄和慰](#).[毛锯凡](#) [浮选理论与工艺](#) 1991

37. [孙传尧](#) [硅酸盐矿物浮选原理](#) 2001

38. [朱玉霜](#).[朱建光](#) [浮选药剂的化学原理](#) 1996

39. [胡熙庚](#).[黄和慰](#).[毛锯凡](#) [浮选理论与工艺](#) 1991

40. [胡熙庚](#).[黄和慰](#).[毛锯凡](#) [浮选理论与工艺](#) 1991

41. [朱玉霜](#).[朱建光](#) [浮选药剂的化学原理](#) 1996

42. [胡熙庚](#).[黄和慰](#).[毛锯凡](#) [浮选理论与工艺](#) 1991

43. [马保国](#).[胡红梅](#).[朱火明](#) [减水剂对高铝水泥的作用及机理研究](#) 1996(02)

44. [朱玉霜](#).[朱建光](#) [浮选药剂的化学原理](#) 1996

45. [王谦](#) [萘系减水剂吸附与保塑性能的研究](#)[学位论文]硕士 2003

相似文献(10条)

1. 期刊论文 [杨稳权](#).[李若兰](#).[彭杰](#).[YANG Wen-quan](#).[LI Ruo-lan](#).[PENG Jie](#) [不同模数的水玻璃在晋宁磷矿正浮选中的应用 -磷肥与复肥](#)2009, 24(5)

水玻璃是一种无机胶体,在胶磷矿选矿中被广泛用作石英、硅酸盐等脉石矿物的抑制剂、矿泥分散剂和pH值调整剂等.在云南晋宁胶磷矿选矿中不同模数的水玻璃作为抑制剂和矿泥分散剂,以高模数(模数为3.1)水玻璃的选矿效率最高,选别效果更为明显.

2. 期刊论文 [袁启东](#).[翁金红](#).[Yuan Qidong](#).[Weng Jinhong](#) [云南东川包子铺高磷赤褐铁矿石选矿工艺研究 -金属矿山](#) 2007, "" (4)

云南东川包子铺铁矿石性质复杂,有用矿物为赤铁矿和褐铁矿,杂质磷和硅含量较高,磷主要以胶磷矿或类质同象形式赋存在赤铁矿和褐铁矿之中,属高磷难选赤褐铁矿石.在对该矿石进行了多方案实验室小型试验研究的基础上,采用阶段磨矿-高梯度强磁选粗粒抛尾-正浮选除磷-反浮选得精工艺流程进行扩大连选试验,获得了铁精矿品位58.72%(烧后62.13%)、含磷0.397%、铁回收率58.20%的选别指标.

3. 期刊论文 [刘丽芬](#).[赵凤婷](#).[张朝旺](#).[LIU Li-fen](#).[ZHAO Feng-ting](#).[ZHANG Chao-wang](#) [一种脱硅增效剂在磷矿脱硅中的应用 -化工矿物与加工](#)2008, 37(12)

本公司在处理中低品位硅钙质胶磷矿时,主要采用正反浮选流程,在正浮选作业中适当添加脱硅增效剂后,可以提高正浮选脱硅的效率,脱硅效率从71.82%提高到77.62%.正浮选作业从原来的一粗一精一扫中矿再选简化为一粗一精流程.

4. 会议论文 [钟康年](#).[刘志恒](#).[刘威](#) [胶磷矿反浮选的研究](#)

用油酸钠做辅助剂分离胶磷矿和白方石时,在碱性介质中为正浮选,在酸性介质中呈反浮选,其杂折点约PH7.3.反浮选可有数脱除MgO,酸性介质中白云石溶解并放出CO<sub>2</sub>;使其表面实际的PH值高于胶磷矿表面,处于较好可浮状态,这是两者能分离的重要原因.引入“脱MgO效率”来衡量脱除MgO效果.放马山矿石试验表明正-反浮流程比卡拉套的反-浮选流程有更好的效果.其优点是不需脱泥和正浮脱MgO效率大大高于卡拉套且药剂易得无毒.在开路试验中用HPO<sub>4</sub>调整反浮选PH可获总脱MgO效率38%,超过卡拉套的闭路指标37.3%,获得含MgO合格的精矿.若采用HCl,总脱MgO效率为31.7%.(本刊录)

5. 学位论文 [肖曲](#) [高镁胶磷矿浮选工艺及其机理研究](#) 2009

随着磷资源的不断匮乏和政府相关法规的出台,贫富兼采和贫矿选矿势在必行,本文针对湖南某胶磷矿嵌布粒度细、含Mg量高等问题,进行系统的选矿试验研究,制定合理工艺流程,为开发利用湖南省大量中低品位难选胶磷矿,提高资源的综合利用率奠定基础,将地方资源优势转化为经济优势.

矿物工艺学研究表明,该矿属于钙-硅质难选胶磷矿,MgO含量高达8.68%,SiO<sub>2</sub>13.62%.该胶磷矿嵌布粒度细,胶磷矿主要呈两种状态存在,球状和粒状(单体),颗粒一般20~80 μm,最大可达120 μm.白云石为褐色微粒状,呈集合体形式存在,单体颗粒一般在10 μm以下.石英为粒状,一般为60 μm.含少量的方解石、黄铁矿和其他矿物(氯碳酸钠镁石).<br>

浮选试验研究表明,采用单一反浮选工艺无法使P<sub>205</sub>含量达到28%以上,无法满足可用磷灰石的最低指标:通过正-反浮选工艺,当磨矿细度为-0.074mm含量占97.38%时,采用“一粗两精”,正浮粗选,反浮精选的闭路工艺流程可获得产率为36.46%,品位30.27%,回收率66.02%,MgO含量为1.05%的最终精矿,满足酸法磷酸的二级工业指标;通过浮选工艺条件试验可知,该胶磷矿在大转速低充气量选矿指标较好,温度对浮选效果有较大影响,27℃时的浮选效果较好,回水利用试验表明,磨矿和正浮选采用正浮过滤水,反浮选则采用反浮过滤水.<br>

浮选药剂与矿物作用机理研究表明,弱酸性条件下,磷灰石与白云石的表面电性差异较大,有利于浮选分离,且YSB-2在白云石表面的吸附作用也强于磷灰石;水玻璃在碱性介质中,主要以HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>形式存在,HSiO<sub>3</sub><sup>-</sup>离子与硅酸盐矿物具有相同的酸根,容易吸附在这些矿物表面,且吸附比较牢固,对石英、硅酸盐等脉石矿物起到良好的抑制作用.

6. 期刊论文 [朗莹](#).[裴正广](#).[刘天寿](#).[叶国庆](#).[LANG Ying](#).[PEI Zheng-guang](#).[LIU Tian-shou](#).[YE Guo-qing](#) [利用低位热能降低选矿能耗 -磷肥与复肥](#)2007, 22(6)

简单介绍我国中低品位胶磷矿选矿的5种工艺,其中单一正浮选与正-反浮选工艺过程中,矿浆均需加热升温至45℃.原利用蒸汽为热源,现节能技改,回收硫酸干吸工段低位热能预加热冷水至20(冬季)~30℃(夏季),供80万t/a选矿厂使用,从而节约蒸汽10t/h,年节约蒸汽费用792万元.

7. 期刊论文 [邓伟](#).[余媛元](#).[沈静](#).[辜国杰](#).[罗鸿](#).[夏胜鸿](#).[黎世富](#).[DENG Wei](#).[YU Yuan-yuan](#).[SHEN Jing](#).[GU Guo-jie](#).

[LUO Hong](#).[XIA Sheng-hong](#).[LI Shi-fu](#) [常温正反浮选新工艺在难选清平磷矿中的应用 -化工矿物与加工](#)2009, 38(1)

针对清平磷矿矿石特性,因地制宜地提出“矿浆无需加温”、“正浮选无需添加碳酸盐抑制剂”、“反浮选无需添加磷酸”、“反浮选无需添加碳酸盐捕收剂”的“四无”正反浮选工艺,在原矿P205 22.22%、MgO 2.91%、磨矿细度-200目93%的条件下,进行连续运转72 h的1 t/d扩大连续性试验,可获得P205 30.37%、MgO 0.53%、精矿产率60.71%、回收率82.99%的工艺指标。

8. 学位论文 [周杰强 低品位胶磷矿浮选试验研究 2007](#)

针对目前低品位胶磷矿浮选过程中泡沫发粘、回收率偏低及工艺流程不够合理等难题,论文对低品位胶磷矿进行了药剂组合、浮选新药剂、工艺条件及工艺流程的浮选研究,并通过溶液化学计算及红外光谱测定等方法系统研究了浮选药剂与矿物间的作用机理。

试验结果表明,复合捕收剂用油酸钠和煤油以质量比为2:1为最佳乳化比例,其效果优于单独使用油酸或油酸钠。  
考察了磨矿细度及矿浆pH值对浮选指标的影响,结果表明,最佳磨矿细度为-200目90.03%,矿浆在pH值为9.5左右时有最佳的浮选指标。  
确定了一次粗选,两次精选作业的正浮选流程为合理的实验室工艺流程,常规调整剂碳酸钠和硅酸钠与新型调整剂SJ-01和FS的浮选试验结果对比表明:精矿品位从29.96%提高到31.17%,产率从43.38%提高到52.49%,回收率从64.50%提高到81.20%。

工业应用表明:工业生产的流程由一次粗选、两次扫选和六次精选作业组成,获得了成品P<,2>O<,5>品位35.98%,产率42.83%,回收率76.48%的良好工业指标。与常规药剂相比,新药剂应用到工业生产后,成品P<,2>O<,5>品位提高了2.38%,产率提高了5.16%,回收率提高了13.67%。

为了考察新药剂的适应性,本研究同时将新型调整剂应用到云南昆明附近的擦洗尾矿和广西大新的高硅质胶磷矿,试验均获得了比较理想的浮选指标,说明了新药剂对磷矿石具有较好的适应性。

通过红外光谱测定以及溶液化学计算研究表明:在pH值为9.5的矿浆中,复合捕收剂主要以 $01\langle' \rightarrow$ 和 $(01)\langle, 2\rangle\langle' 2 \rightarrow$ 的形式存在。 $01\langle' \rightarrow$ 与溶液中的 $Ca\langle' 2 \rightarrow$ 作用生成 $Ca(01)\langle, 2\rangle$ ,附着在胶磷矿的表面而使其变得疏水,吸附是以化学吸附为主,由物理吸附和化学吸附的共同作用的结果。认为调整剂SJ-01电离出的 $OH\langle' \rightarrow$ 和油酸钠阴离子的竞争反应不会影响到磷矿的浮选。而SJ-01对胶磷矿的作用可归结为活化作用,由于氢氧化钙的溶度积比较大( $5.5 \times 10^{-6}$ ),所以认为这种活化作用是由于油酸钙比它们的氢氧化物的溶解性低得多的缘故。抑制剂 $Na\langle, 2\rangle SiO\langle, 3\rangle$ 在pH值为9.5时的主要存在形式为 $HSiO\langle, 3\rangle\langle' \rightarrow$ 与 $H\langle, 2\rangle SiO\langle, 3\rangle$ 胶粒,它们优先吸附石英表面,使石英强烈亲水而被抑制。对于抑制剂FS,在pH值为9.5时, $SiF\langle' 2 \rightarrow\langle, 6\rangle$ 占有绝对优势,其与 $Na\langle, 2\rangle SiO\langle, 3\rangle$ 发生反应,促进胶态硅酸的生成,加强了胶态硅酸和 $HSiO\langle, 3\rangle\langle' \rightarrow$ 对 $SiO\langle, 2\rangle$ 的抑制效果。

9. 期刊论文 [杨稳权. 罗廉明. 张路莉. 张朝旺. YANG Wen-quan. LU Lian-ming. ZHANG Lu-li. ZHANG Chao-wang 碳酸钠](#)

[在云南胶磷矿正浮选中的作用效果探索 -化工矿物与加工2008, 37\(8\)](#)

碳酸钠作为一种无机调整剂,在胶磷矿选矿中被广泛用作pH调整剂、脉石细分散剂、活化剂等。本文对云南胶磷矿进行了加与不加碳酸钠对比试验,结果表明:在相同的刮泡时间内,加碳酸钠浮选流程的精矿产率为81.04%、累积回收率为90.97%,而不加碳酸钠的两次纯水玻璃浮选工艺流程试验的精矿产率分别为70.49%和74.28%、累积回收率分别为80.07%和74.85%,说明碳酸钠在胶磷矿正浮选中的活化作用非常明显。

10. 期刊论文 [罗惠华. 程静. 余爱萍. Luo Huihua. Cheng Jing. Yu Aiping 宜昌中低品位磷矿常温正-反浮选试验研究](#)

[-中国非金属矿工业导刊2007, ""\(2\)](#)

根据宜昌磷矿的性质,采用正-反浮选工艺处理胶磷矿,在正浮选中未添加碳酸钠和碳酸盐矿物抑制剂且采用常温浮选工艺,反浮选中,高效抑制剂W-98作为磷酸盐矿物的抑制剂,来抑制磷矿物而浮白云石等脉石,从原矿P205品位为22.33%、MgO为6.19%中,获得磷精矿品位31.23%、MgO 0.78%、回收率86.96%的正-反浮选指标,研究表明,此工艺合理,产品质量较好。

引证文献(1条)

1. [周杰强. 陈建华. 穆泉. 魏宗武 磷矿浮选药剂的进展\(下\) \[期刊论文\]-矿产保护与利用 2008\(3\)](#)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis\\_Y813071.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Thesis_Y813071.aspx)

授权使用: 中南大学(zndx), 授权号: 3a7073ac-6b3e-4a6e-83b8-9e0801032d08

下载时间: 2010年10月7日