

石油磺酸钠低温浮选石英型萤石的试验研究

陈浩¹, 任子杰^{1,2}, 高惠民^{1,2}, 谢亚红^{3,4}, 邢宝宝¹, 王增仔¹

1. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
2. 矿物资源加工与环境湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430070;
3. 新疆大学 化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046;
4. 石油天然气精细化工教育部和自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046

中图分类号: TD971⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)03-0135-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.07.006

摘要 针对含 CaF_2 47.48%、 SiO_2 39.70% 的石英型萤石矿, 采用常规萤石浮选捕收剂油酸钠在低温度的矿浆环境下较难获得良好的选别指标, 为了改善该萤石矿在低温下的浮选效果, 采用耐低温性好的石油磺酸钠捕收剂 (PSK-13) 进行浮选试验研究。结果表明, 以碳酸钠作调整剂、水玻璃作抑制剂、PSK-13 作捕收剂, 采用 1 次粗选 6 次精选, 中矿顺序返回的闭路浮选流程, 可在矿浆温度为 5℃ 时获得 CaF_2 品位 98.57%、回收率为 75.02% 的 FC-98 级别的萤石精矿, 为该矿在低温下的浮选提供了技术参考。吸附量测试表明, 在 5~30℃ 间, PSK-13 在萤石表面的吸附量变化不大, 且均大于油酸钠的吸附量, 因此具有良好的低温捕收性能。

关键词 萤石; 石油磺酸钠; 低温浮选

萤石作为一种战略资源, 主要应用于冶金、建材、化工、医药、机械电子、国防等工业, 中国萤石资源储量居世界第三, 仅次于南非和墨西哥^[1]。随着应用领域的拓宽, 萤石需求量及产量稳步增加, 因此萤石资源的合理高效开发对工业领域具有重要意义。

萤石浮选一般以脂肪酸类 (特别是油酸类) 作捕收剂, 该类捕收剂的羧酸官能团可通过多种配位方式与萤石矿物表面的活性位点 Ca^{2+} 作用, 从而增强萤石的可浮性^[2]。由于油酸类捕收剂在低温下的溶解度小, 分散性差^[3], 需要将矿浆加温到 30℃ 以上才具有较好的捕收效果, 增加了生产成本, 故耐低温捕收剂的开发是萤石浮选领域的研究重点和热点。目前, 萤石耐低温浮选药剂的研究主要集中在对脂肪酸的改性^[4-11]及在脂肪酸中添加增效剂^[12-16], 这两种方法可以适当改善脂肪酸捕收剂的耐低温性, 但仍达不到理想效果, 此外, 经改性或添加增效剂后药剂成本大幅增加。

石油磺酸钠是具有不同烃链的钠磺酸盐混合物, 作为一种优良的阴离子表面活性剂, 具有较优的低温水溶性, 耐低温性较好, 作为石油化工行业副产品, 来源较为充足。石油磺酸盐受石油馏分影响导致组分复杂, 一直是浮选药剂研究中的难点, 使用石油磺酸钠浮

选石英型萤石的文献也鲜有报道。本试验以江西某石英型萤石矿为研究对象, 石油磺酸钠 PSK-13 作捕收剂, 研究了萤石低温环境下的选别工艺和条件, 为该资源在低温矿浆环境下的开发利用提供技术依据。

1 试验物料与方法

1.1 试验原料

试验所用矿石来自江西某萤石矿选矿厂。分别对萤石原矿进行了化学多元素分析以及粒度分析, 结果见表 1 和表 2。

表 1 原矿多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element analysis results of raw ore

Composition	CaF_2	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P2O5	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2
Concent	47.48	0.24	4.70	39.70	0.08	0.61	1.00	0.28	0.10

原矿中主要矿物成分为萤石和石英、含有少量的云母、长石类矿物等, 脉石矿物主要为石英。由表 2 可知, 试样中 CaF_2 主要集中在 0.15~0.50 mm 粒级, CaF_2 在 +0.074 mm 粒级分布含量达到 94.58%, 在

收稿日期: 2019-11-12

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (51704219); 武汉理工大学自主创新研究基金资助 (195208015); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (2018 III 007CG)

作者简介: 陈浩 (1996-), 男, 湖北随州人, 硕士研究生, 主要研究方向为萤石浮选工艺。

通信作者: 任子杰, 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为非金属矿提纯与矿物材料。

+0.15 mm 粒级分布含量为 81.16%,说明萤石嵌布粒度较粗。

表 2 萤石矿粒度分析结果

Mineral size /mm	Recovery /%	Grade /%	CaF ₂ distribution rate /%
+0.85	11.52	44.71	10.85
-0.85+0.50	23.39	43.58	21.47
-0.50+0.15	45.39	51.09	48.84
-0.15+0.074	12.03	52.98	13.42
-0.074+0.045	2.34	42.44	2.09
-0.045	5.33	29.62	3.33
Total	100.00	47.48	100.00

1.2 试剂及设备

药剂:碳酸钠,分析纯;硫酸,分析纯;水玻璃(模数 2.5),工业级;PSK-13 由中石油克拉玛依石化有限公司提供,是一种石油磺酸钠类阴离子表面活性剂,主要成分(活性物质)是磺酸盐,活性物含量 37%,其平均分子量为 453,具有与烷基连接的高亲水性硫基,从而产生 RSO₃Na 的结构式,其中 R 是烷基。

颚式破碎机,SP60×100,武汉探矿机械厂;辊式破碎筛分机,XPS-Φ250×150,武汉探矿机械厂;三辊四筒球磨机(2L),XMB-70,湖北省探矿机械厂;三头研磨机,XPM-Φ120×3,湖北省探矿机械厂;单槽浮选机(0.5L,1.0L),PK/FD,武汉洛克粉磨设备制造有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 浮选试验

将原矿混合破碎至 2 mm 以下进行混匀缩分,每次取 250 g 试样磨至一定细度,放入浮选机搅拌,控制矿浆浓度为 25%,依次添加调整剂、抑制剂和捕收剂,充气浮选得到精矿产品,粗选试验原则流程见图 1。

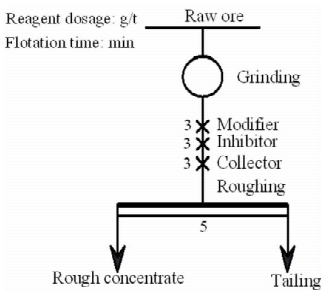


图 1 粗选试验原则流程
Fig. 1 Principle flowsheet of roughing experiment

1.3.2 吸附量测试

配制质量浓度分别为 10、20、30、40、50 mg/L 的油酸钠溶液和 PSK-13 溶液,分别测出其紫外吸光度,绘

制标准吸附曲线。称取 2.0 g 萤石纯矿物(38~74 μm,CaF₂ 含量 99%),加入 50 ml 100 mg/L 的药剂,调整 pH 值,在磁力搅拌器上搅拌 20 min,控制温度分别在 5℃、10℃、15℃、20℃、25℃、30℃。经离心分离,取上清液进行分析,通过该药剂标准吸附曲线读出对应质量浓度。根据公式(1)计算该药剂在矿物表面的吸附量:

$$q = (C_0 - C) \cdot V/m \tag{1}$$

式中:q 为药剂在矿物表面的吸附量,mg/g;C₀ 为初始药剂浓度,mg/L;C 为上清液中残余药剂浓度,mg/L;V 为药剂溶液体积,L;m 为矿样质量,g。

2 试验结果与讨论

2.1 粗选条件试验

2.1.1 磨矿细度试验

合适的磨矿细度既有利于提高萤石的单体解离度,获得理想的分选指标;又能减少萤石矿物过磨产生的泥化现象^[17]。按图 1 流程进行磨矿细度试验,磨矿产品-0.074 mm 粒级含量分别为 19.74%、32.32%、46.66%、56.31%、63.67%;碳酸钠作调整剂调节矿浆 pH 值为 8,水玻璃用量为 600 g/t,PSK-13 用量为 600 g/t,矿浆温度为 23℃,试验结果见图 2。

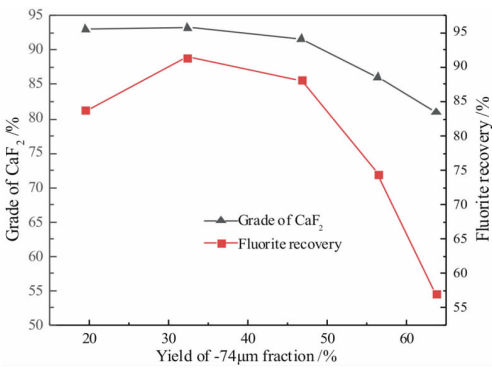


图 2 磨矿细度试验结果
Fig. 2 Results of grinding fineness experiment

由图 2 可知,磨矿细度对矿物浮选效果影响较大,随着-0.074 mm 粒级含量增加,萤石粗精矿 CaF₂ 含量和回收率均呈现先增加后降低的趋势,当矿石-0.074 mm 粒级含量占 32.32% 时,继续增加磨矿细度,粗精矿 CaF₂ 含量和回收率均下降。综合考虑,确定粗选磨矿细度为-0.074 mm 粒级含量 32.32% 进行后续试验。

2.1.2 矿浆 pH 值条件试验

矿浆 pH 影响药剂与矿物表面的作用及矿物表面的物化性质^[18]。按图 1 流程进行矿浆 pH 值条件试

验,采用碳酸钠或硫酸作 pH 调整剂,分别调节矿浆 pH 值为 5、6、7、8、9;磨矿产品细度为 -0.074 mm 粒级含量 32.32%,水玻璃用量为 600 g/t,PSK-13 用量为 600 g/t,矿浆温度为 23 ℃,试验结果见图 3。

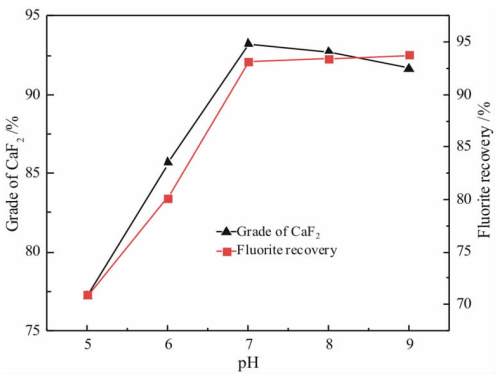


图3 pH 条件试验结果
Fig. 3 Results of pH condition experiment

由图 3 可知,随着矿浆 pH 值的提高,萤石粗精矿 CaF_2 含量逐步增加,当 pH 值为 7 时,达到最大值 93.18%,随着矿浆 pH 值的继续提高,粗精矿 CaF_2 含量开始平缓下降;pH 值在 5~9 范围内,回收率均呈持续增加的趋势,当 pH 值在 7~9 时,精矿回收率较高且增幅不大,在 93.18%~93.76% 之间。综合考虑,确定浮选矿浆 pH 值为 7 进行后续试验。

2.1.3 水玻璃用量试验

原矿中主要脉石矿物为石英,水玻璃中存在的胶态 SiO_2 可选择性地吸附在石英表面,使其亲水而受到抑制作用^[19]。采用水玻璃为抑制剂,按图 1 流程进行水玻璃用量条件试验,用量分别为 200 g/t、400 g/t、600 g/t、800 g/t、1 000 g/t;磨矿产品细度为 -0.074 mm 粒级含量 32.32%,矿浆 pH 值为 7,PSK-13 用量为 600 g/t,矿浆温度为 23 ℃,结果见图 4。

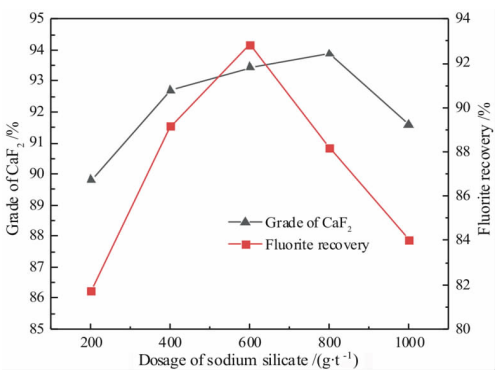


图4 水玻璃用量试验结果
Fig. 4 Results of the sodium silicate dosage experiment

由图 4 可知,随着水玻璃用量的增加,萤石粗精矿

CaF_2 含量先平稳上升后下降;当水玻璃用量为 800 g/t 时, CaF_2 含量最高为 93.87%,此时 CaF_2 回收率为 88.18%; CaF_2 回收率先增加后快速下降,水玻璃用量为 600 g/t 时, CaF_2 回收率最高为 92.86%,此时粗精矿 CaF_2 含量为 93.44%。综合考虑,确定水玻璃用量为 600 g/t 进行后续试验。

2.1.4 捕收剂种类试验

有研究表明,油酸钠对石英型萤石有较好的选别效果^[20-21],而且是萤石浮选工业界普遍采用的捕收剂,因此按图 1 流程,进行耐低温捕收剂 KSP-13 与捕收剂油酸钠的对比试验,浮选条件为:磨矿产品细度为 -0.074 mm 粒级含量 32.32%,矿浆 pH 值为 7,水玻璃用量为 600 g/t,捕收剂用量为 800 g/t;矿浆温度为 15 ℃,结果见表 3。

表3 捕收剂种类对 CaF_2 含量及回收率的影响

Table 3 Effects of collector types on CaF_2 content and recovery			
Collector type	Products	Grade/%	Recovery/%
Sodium oleate	Rough concentrate	95.71	74.55
	Tailings	18.70	25.45
	Total	46.68	100.00
PSK-13	Rough concentrate	95.18	87.04
	Tailings	10.51	12.96
	Total	46.57	100.00

由表 3 可知,在矿浆温度 15 ℃ 情况下,两种捕收剂所选出精矿的 CaF_2 含量相差不大,均达到了 95% 以上;PSK-13 所得精矿的 CaF_2 回收率为 87.04%,对比油酸钠所得精矿的 CaF_2 回收率 74.55%,增加了 12.49 个百分点。与油酸钠相比,PSK-13 具有更强的低温捕收性能。

2.1.5 PSK-13 用量试验

按图 1 流程进行 PSK-13 用量试验,用量分别为 400 g/t、600 g/t、800 g/t、1 000 g/t、1 200 g/t;磨矿细度为 -0.074 mm 粒级含量 32.32%,矿浆 pH 值为 7,水玻璃用量为 600 g/t,矿浆温度为 23 ℃,结果见图 5。

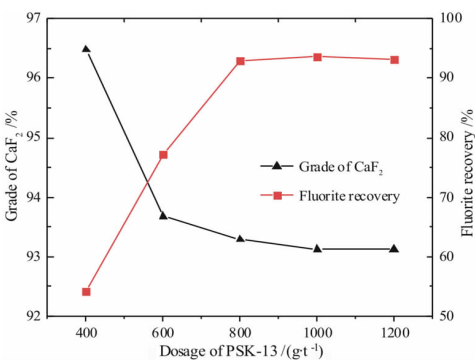


图5 PSK-13 用量试验结果
Fig. 5 Results of PSK-13 dosage experiment

由图 5 可知,随着 PSK-13 用量的增加,粗选精矿 CaF_2 含量呈逐渐下降的趋势,在 PSK-13 用量达到 800 g/t 后 CaF_2 含量下降趋于平缓; CaF_2 回收率呈逐渐上升趋势,在捕收剂用量达到 800 g/t 后 CaF_2 回收率增加趋于平缓,综合考虑,确定 PSK-13 用量为 800 g/t 进行后续试验。得到的萤石粗精矿产品 CaF_2 品位 93.29%,回收率为 92.89%。

2.2 闭路浮选温度试验

为提高精矿的回收率,在条件试验的基础上,将中矿依次返回上一级浮选作业进行闭路浮选作业,每次试验给矿量为 250 g,经 4 次试验物料量达到平衡。试验流程见图 6,结果见表 4。

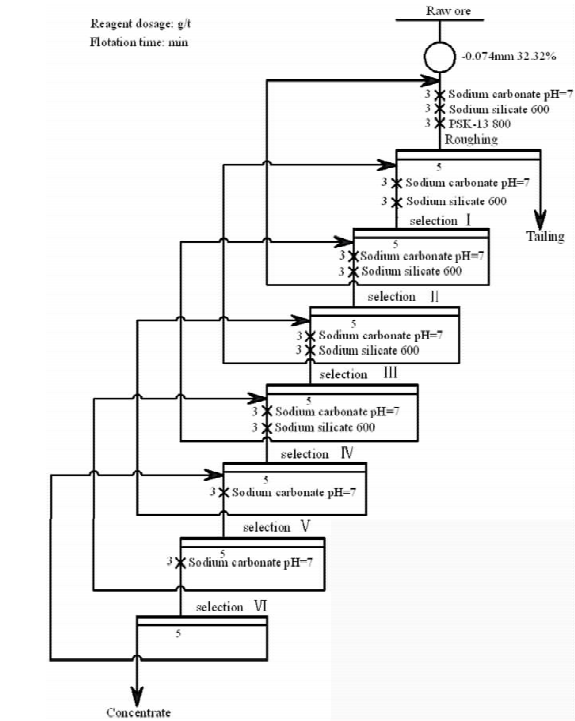


图 6 闭路试验流程
Fig. 6 Flowsheet of closed circuit experiment

表 4 闭路试验结果

Table 4 Results of closed circuit experiment

Temperature /℃	Products	Yield /%	Grade /%	Recovery /%
30	Concentrate	40.73	97.85	88.08
	Tailings	59.27	12.87	11.92
20	Concentrate	39.06	97.80	84.36
	Tailings	60.94	15.23	15.64
10	Concentrate	36.75	98.32	79.52
	Tailings	63.25	17.80	20.48
5	Concentrate	34.41	98.57	75.02
	Tailings	65.59	20.68	24.98

由表 4 可知,在矿浆温度为 30℃ 时,得到 CaF_2 含量为 97.85%,回收率为 88.08% 的萤石精矿。在矿浆温度为 20℃ 时,得到 CaF_2 含量为 97.80%、回收率为

84.36% 的萤石精矿。在矿浆温度为 10℃ 时,得到 CaF_2 含量为 98.32%、回收率为 79.52% 的萤石精矿。在矿浆温度为 5℃ 时,得到 CaF_2 含量为 98.75%、回收率为 75.02% 的萤石精矿。可知随着温度的降低,萤石精矿的 CaF_2 含量总体呈上升的趋势,说明 PSK-13 在低温下对萤石有更强的选择性;萤石精矿的 CaF_2 回收率呈逐渐下降的趋势,这可能与 PSK-13 在萤石表面的吸附量降低有关。

2.3 吸附量测试

为探索不同温度下油酸钠和 PSK-13 在萤石表面的吸附效果,进行了药剂吸附量测试。不同温度下两种药剂在萤石表面的吸附量如图 7。

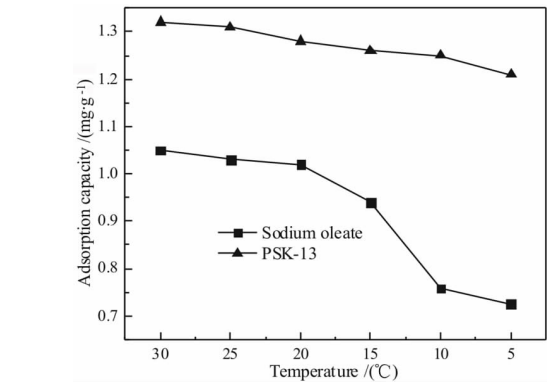


图 7 温度对两种药剂在矿物表面吸附量的影响
Fig. 7 Effect of temperature on the adsorption capacity of two agents on the surface of minerals

由图 7 可知,随着温度的降低,油酸钠在萤石表面的吸附量逐渐降低,当温度低于 15℃ 时,吸附量快速降低,因此油酸钠在 15℃ 以下时浮选效果较差。PSK-13 的吸附量随温度的降低呈缓慢降低的趋势,且在 5~30℃ 间,PSK-13 在萤石表面的吸附量均大于油酸钠。

3 结论

(1) 试验选用的萤石矿为石英型萤石矿, CaF_2 含量为 47.48%, SiO_2 含量为 39.70%,脉石矿物以石英为主,并含有少量的云母、长石等矿物。通过浮选条件试验,确定适宜的分选条件为磨矿细度 -0.074 mm 占 32.32%, $\text{pH}=7$,水玻璃作抑制剂,用量为 600 g/t,PSK-13 作捕收剂,用量为 800 g/t,在精 I、精 II、精 III 精选流程中分别添加适量水玻璃。

(2) 捕收剂 PSK-13 耐低温性较强,采用 1 粗 6 精选工艺流程进行闭路试验,矿浆温度为 30℃ 时,得到 CaF_2 含量为 97.85%、回收率为 88.08% 的萤石精矿;矿浆温度为 5℃ 时,最终得到 CaF_2 品位为 98.75%、回收率为 75.02% 的 FC-98 级别的萤石精矿;在更低温度下精矿品位略微提升,回收率有小幅下降,但依旧保持

75.02% ,在 5 ℃下也具有较好的浮选指标。

(3)在 5 ~ 30 ℃间,PSK - 13 在萤石表面的吸附量变化不大,且均大于油酸钠的吸附量,因此具有良好的捕收性和耐低温性。

参考文献:

[1] 方遒.安徽某难选萤石选矿试验研究[J]. 湖南有色金属,2017,33(3):16-18.

[2] GAO Z , FAN R , RALSTON J , et al. Surface broken bonds: An efficient way to assess the surface behaviour of fluorite[J]. Minerals Engineering, 2019, 130: 15-23.

[3] ZHU H , QIN W , CHEN C , et al. Interactions Between Sodium Oleate and Polyoxyethylene Ether and the Application in the Low - Temperature Flotation of Scheelite at 283K[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, (6): 1289-1295.

[4] 吕子虎,卫敏,吴东印,等. 新型捕收剂在萤石浮选中的应用研究[J]. 矿冶工程,2013,33(5):56-58.

[5] 周玉才,朱一民,周菁. 某萤石矿低温浮选试验研究及工业实践[J]. 湖南有色金属,2014,30(2):15-19.

[6] 张晓峰,朱一民,周菁,等. 细粒难选石英型萤石矿低温浮选试验研究[J]. 有色金属(选矿部分),2015(2):39-43.

[7] 朱一民,陈文胜,张晓峰,等. 白钨浮选尾矿回收萤石低温浮选试验研究[J]. 矿产综合利用,2014(1):25-27.

[8] 许霞. DW - 1 捕收剂低温浮选某石英型萤石矿的试验研究[D]. 长沙:中南大学,2014.

[9] 许海峰,钟宏,王帅,等. 一种新型环己烯羧酸的合成及其对萤石的浮

选性能[J]. 中国有色金属学报,2014(11):2935-2942.

[10] ZHANG Y , SONG S . Beneficiation of fluorite by flotation in a new chemical scheme[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7): 597-600.

[11] 黄俊玮,张成强,王守敬,等. 新型药剂体系在某石英脉型萤石矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用,2018(3):130-134.

[12] DENG L , ZHAO G , ZHONG H , et al. Investigation on the selectivity of N - ((hydroxyamino) - alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/ calcite flotation separation [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, (33): 131-141.

[13] KIENKO L A , SAMATOVA L A , VORONOVA O V , et al. Lower temperature flotation of carbonate fluorite ores [J]. Journal of Mining Science, 2010, 46(3): 317-323.

[14] 张行荣,朴永超,尚衍波,等. 一种耐低温型捕收剂在萤石浮选中的应用[J]. 矿产综合利用,2015(3):28-31.

[15] 岳岩. 新型低温萤石捕收剂 DL - 06 对内蒙古某萤石矿选矿试验研究[J]. 内蒙古科技与经济,2013(4):44-45.

[16] 王志安. 石油磺酸盐的合成及性能研究[D]. 青岛:中国石油大学,2008.

[17] 聂光华,孙体昌,李帅,等. 黔西南某碳酸盐型萤石矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发,2014(4):82-84.

[18] 岳涛. 微细粒级黑钨矿浮选动力学研究[D]. 赣州:江西理工大学,2013.

[19] 李明明,高惠民,任子杰,等. 含水铝氟萤石矿的提纯试验研究[J]. 非金属矿,2019,42(6):68-71.

[20] 姚建云,高惠民,张孝平,刘思,喻福涛,任子杰. 低品位萤石尾矿回收萤石试验研究[J]. 化工矿物与加工,2016(1):15-18.

[21] 艾光华,梁焘茂,袁勤智,等. 某低品位方解石 - 石英型萤石浮选试验研究[J]. 非金属矿,2018,41(1):70-72.

Experimental Study on Low - temperature Flotation of Quartz - type Fluorite with Petroleum Sodium Sulfonate

CHEN Hao¹, REN Zijie^{1,2}, GAO Huimin^{1,2}, XIE Yahong^{3,4}, XING Baobao¹, WANG Zengzi¹

1. School of Resourceful & Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;
2. Hubei Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment, Wuhan 430070, China;
3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China;
4. Key Laboratory of Oil and Gas Fine Chemicals, Ministry of Education and Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Urumqi 830046, China

Abstract: For quartz - type fluorite ore with CaF₂ content of 47.48% and SiO₂ content of 39.70% , it is difficult to obtain a good selection index using a conventional fluorite flotation collector of sodium oleate in a low - temperature pulp environment. In order to improve the flotation effect of the fluorite ore at low temperature, flotation experiments were conducted using sodium petroleum sulfonate collector (PSK - 13) with good low - temperature resistance. The results showed that the CaF₂ grade of 98.57% and the FC - 98 fluorite concentrate recovery of 75.02% could be obtained by the process of “closed flotation circuit of one roughing, six cleaning and middling returned cyclically” with the regulator of sodium carbonate, the depressant of water glass and the collector of PSK - 13 when the pulp temperature is 5 ℃ , which provided a technical reference for the low - temperature flotation. The results of the adsorption amount experiment showed that the adsorption amount of PSK - 13 fluorite on the surface changed little and is greater than the adsorption amount of sodium oleate from 5 ℃ to 30 ℃ , showing the good performance of low - temperature collection.

Key words: fluorite; petroleum sodium sulfonate; low - temperature flotation

引用格式:陈浩,任子杰,高惠民,谢亚红,邢宝宝,王增仔. 石油磺酸钠低温浮选石英型萤石的试验研究[J]. 矿产保护与利用,2020,40(3):135-139.

Chen H, Ren ZJ, Gao HM, Xie YH and Xing BB. Experimental study on low - temperature flotation of quartz - type fluorite with petroleum sodium sulfonate[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(3): 135-139.