

组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷

汪洋,唐敏,黄宋魏,王东,吴艳,牛晓英

昆明理工大学 国土资源工程学院,云南 昆明 650093

中图分类号:TD971⁺.3; TD923⁺.13 文献标识码:A 文章编号:1001-0076(2022)02-0080-05
DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.02.010

摘要 为了回收利用云南某钙硅质铁尾矿中的磷(P_2O_5 含量 18.56%),进行了浮选试验研究。试验结果表明,氧化石蜡皂+油酸钠组合捕收剂增强了捕收能力,改善了泡沫状态。闭路试验结果表明,在磨矿细度-0.074 mm 占 70%、pH 值调整剂 Na_2CO_3 用量 4 kg/t、抑制剂水玻璃用量 2 kg/t、组合捕收剂氧化石蜡皂+油酸钠用量 1.6+0.4 kg/t 条件下,采用一次粗选三次精选和一次扫选、中矿顺序返回的工艺流程,得到了磷精矿 P_2O_5 品位为 28.32%、回收率为 61.46% 的浮选指标。本研究对该类含磷铁尾矿中磷资源的回收利用具有一定的参考意义。

关键词 铁尾矿;磷;正浮选;组合捕收剂

引言

磷矿是不可再生的矿产资源,具有重要的战略意义,在农业、化工、医药、食品、轻工、冶金、建材和国防等领域有着广泛的应用^[1]。截至 2019 年,我国已探明的磷矿石储量约 32 亿 t,居世界第二,资源总量丰富,总体上具有富矿少、贫矿多、分布广但不均匀和可选性差等特点,主要以磷块岩型胶磷矿和多伴生磷灰石型磷矿为主,矿石嵌布粒度细且与脉石紧密共生^[2-3]。目前磷矿的选别方法包括擦洗脱泥、重介质选矿、化学浸出、光电选矿和浮选等。其中浮选是目前磷矿选别最有效也是最成熟的方法,需要根据矿石性质的差异,采用正浮选、反浮选、正反(反正)浮选以及双反浮选等工艺或联合工艺^[4]。

云南是我国的磷矿资源大省,但随着多年来大规模的开发,高品位、易富集的磷矿已经越来越少,为满足下游各行业对磷资源的需求,加强对中低品位磷矿石和含磷尾矿的综合回收具有重要意义。王静明等^[5]以 YP6-3 为捕收剂,采用一次粗选一次精选的闭路浮选流程,从云南某磷矿擦洗尾矿中获得了 P_2O_5 品位为 28.53%、回收率为 68.31% 的磷精矿。张作金等^[6]利用 $m(\text{MES}-1):m(\text{MES}-2):m(\text{氧化石蜡皂})=7:2:1$ 配比的组合捕收剂,采用一次粗选一次扫选和三次精选的浮选工艺流程,回收某铁尾矿中的超低品位

磷,获得了磷精矿 P_2O_5 品位为 34.60%、回收率为 87.91% 的良好浮选试验指标。由于含磷尾矿具有 P_2O_5 品位低、矿泥夹带严重、原矿成分复杂和现有捕收剂效果差等特点,因此开发对磷矿物有较强捕收能力和选择性强的新药剂是提高磷回收率的重要途径。

本文以云南某含磷铁尾矿为研究对象,在工艺矿物学的基础上开展浮选药剂和正浮选流程方案的研究,使用氧化石蜡皂和油酸钠组合药剂增强其捕收能力,改善泡沫状态,以实现尾矿中磷的有效回收,避免资源浪费,为该类含磷铁尾矿的综合利用提供参考。

1 试验材料、设备和方法

1.1 试验样品与药剂

本次试验样品为云南某铁矿磁选的尾矿,矿样为沙土状,大多为泥质土状物,样品化学多元素分析结果见表 1。

表 1 原矿多元素分析结果 /%

Table 1 Multi-element analysis results of raw ore

元素	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	Fe	SiO_2	Pb	Mn	CaO	MgO
含量	18.56	0.31	0.64	8.56	16.96	0.089	0.24	25.56	3.61

由表 1 可知,该矿样 P_2O_5 含量为 18.56%,CaO 含量为 25.56%, SiO_2 含量为 16.96%,属于中低品位钙

收稿日期:2022-04-02

作者简介:汪洋(1996-),男,硕士,研究方向为选矿技术与理论。E-mail:yangwang2021@qq.com。

通信作者:唐敏(1973-),女,博士,副教授,主要从事矿物综合利用研究。E-mail:mtang-kmust@foxmail.com。

硅质胶磷矿。原矿 XRD 结果显示,矿样中有用磷矿物为氟磷灰石,属于比较好浮的磷矿物。脉石矿物有方解石、石英、绿泥石、白云母和歪长石等,其中以方解石居多,其他矿物则较少。同时含有少量褐铁矿,矿泥含量较大,给浮选带来很大干扰。

原矿粒度筛析结果如图 1 所示, $-0.25 + 0.15$ mm 粒级 P_2O_5 品位达到最大值 24.68%, P_2O_5 分布率为 13.38%; $-0.5 + 0.15$ mm 粒级 P_2O_5 分布率达到最大值 25.28%, 品位为 19.98%; $+0.074$ mm 累计产率为 72.97%, 综合来看,含磷矿物主要集中在 $-0.5 + 0.074$ mm 粒级,一定程度的磨矿有利于磷矿物的浮选。

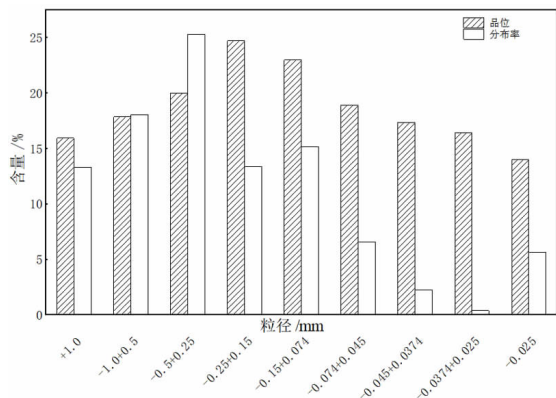


图 1 原矿各粒级 P_2O_5 品位和分布率

Fig. 1 P_2O_5 grade and distribution in different particle size rent classes of raw ore

浮选所用药剂:碳酸钠(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)、水玻璃(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司)、氧化石蜡皂(工业级,康迪斯化工有限公司)、油酸钠(分析纯,天津市光复精细化工研究所)、十二烷基硫酸钠(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)、十二烷基苯磺酸钠(分析纯,天津市致远化学试剂有限公司)。试验用水为自来水。

1.2 试验设备

试验所用主要设备:锥形球磨机(XMQ-240*90,武汉远征机械设备有限公司),单槽浮选机(XFD,南昌朝阳化验设备制造公司),恒温干燥箱(101A-4,上海崇明试验仪器厂),以及其他辅助设备。

1.3 试验方法

根据相关文献^[7-8]选用碳酸钠调节矿浆 pH 值,水玻璃抑制硅酸盐脉石和方解石,氧化石蜡皂作捕收剂采用正浮选试验回收磷矿物。每次称取矿样 500 g,磨矿质量浓度为 65%,磨至 -0.074 mm 占 70%,并按照图 2 所示浮选试验流程加入药剂进行试验,浮选得到的产品烘干、称重、制样并进行化验分析。

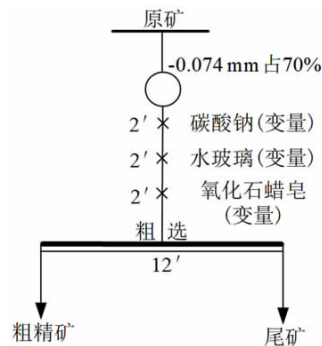


图 2 浮选试验流程

Fig. 2 Flowsheet of flotation tests

2 结果与讨论

2.1 磨矿细度

由图 1 可知,含磷矿物主要集中在 $-0.5 + 0.074$ mm 粒级中,必须磨矿才能使磷矿物单体解离。在磨矿细度试验中,碳酸钠用量为 4 kg/t,水玻璃用量为 1 kg/t,氧化石蜡皂用量为 1.5 kg/t,试验结果如图 3 所示。磨矿细度 -0.074 mm 含量从 50% 增加至 60% 时,精矿 P_2O_5 品位上升,回收率下降;当 -0.074 mm 含量升至 70%,精矿 P_2O_5 品位和回收率都大幅升高,此时精矿 P_2O_5 品位为 35.73%,回收率为 10.13%;继续增加磨矿细度至 -0.074 mm 占 80%,精矿 P_2O_5 品位和回收率虽然都有所提升,但增长的速率缓慢,考虑到进一步磨矿会增加选矿成本且原矿过磨泥化会给后续浮选带来困难,综合考虑,磨矿细度以 -0.074 mm 占 70% 为宜。

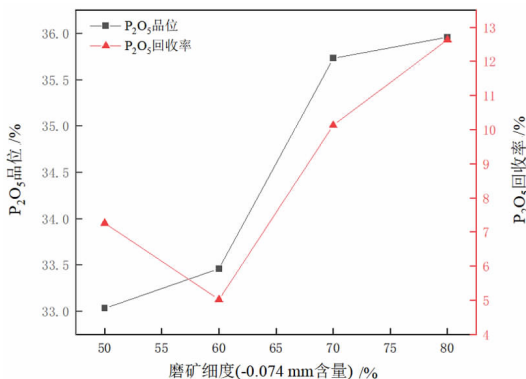


图 3 磨矿细度对磷矿浮选的影响

Fig. 3 Effect of grinding fineness on flotation of apatite

2.2 碳酸钠用量

据相关文献^[9]报道,磷灰石的可浮性在 Na_2CO_3 调浆体系中要优于 $NaOH$ 调浆体系,因此采用碳酸钠作为 pH 调整剂和活化剂。浮选中加入碳酸钠对矿浆 pH 具有缓冲作用,同时可减少矿浆中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等难免

离子数量,削弱 Ca^{2+} 对石英等硅酸盐类脉石矿物的影响,活化磷矿,加快浮选速度。在 -0.074 mm 占 70%、水玻璃用量为 1 kg/t 、氧化石蜡皂用量为 1.5 kg/t 的条件下碳酸钠用量试验结果如图 4 所示。

由图 4 可知,在碳酸钠用量为 $0\sim 15\text{ kg/t}$ 区间,精矿 P_2O_5 品位和回收率随着碳酸钠用量的增加而上升,其中碳酸钠用量为 $4\sim 15\text{ kg/t}$ 时,精矿 P_2O_5 品位和回收率增加缓慢;当碳酸钠用量超过 15 kg/t ,矿浆中产生的大量 CO_3^{2-} 离子与磷灰石表面的离子产生反应,使矿物可浮性变差,精矿品位和回收率大幅下降。由于碳酸钠价格较高,因此选择碳酸钠用量为 4 kg/t 进行试验,此时得到的精矿 P_2O_5 的品位为 28.89% ,回收率为 20.56% 。

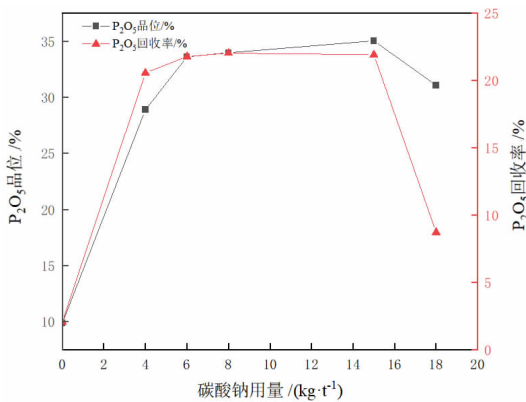


图 4 碳酸钠用量对磷浮选的影响

Fig. 4 Effect of sodium carbonate dosage on flotation of apatite

2.3 水玻璃用量试验

该矿样主要脉石矿物为方解石且含泥量较高,可采用水玻璃作抑制剂和矿泥分散剂。此外,水玻璃和碳酸钠组合使用时,碳酸钠在矿浆中解离出的 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子可优先吸附在磷灰石表面,而硅胶胶粒和 HSiO_3^{2-} 离子则优先吸附在方解石表面,显著改善了水玻璃抑制作用的选择性,提高分选效果^[10]。本条件

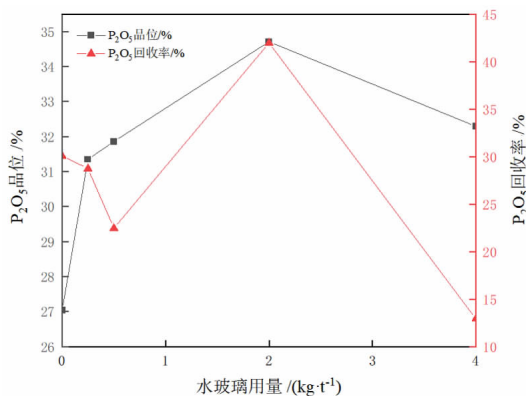


图 5 水玻璃用量对磷浮选的影响

Fig. 5 Effect of sodium silicate dosage on flotation of apatite

试验在 -0.074 mm 占 70%、碳酸钠用量为 4 kg/t 、氧化石蜡皂用量为 1.5 kg/t 时,考察水玻璃用量对磷矿物浮选的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着水玻璃用量增加,脉石矿物被抑制,精矿 P_2O_5 品位上升,回收率有所下降。当水玻璃用量为 2 kg/t 时,精矿 P_2O_5 品位和回收率达到最大值,分别为 34.71% 和 41.96% 。继续增加水玻璃用量,过量水玻璃在抑制脉石矿物的同时对磷灰石的抑制能力也会大幅加强,导致精矿的品位和回收率下降,所以水玻璃 2 kg/t 是较为适宜的用量。

2.4 氧化石蜡皂用量试验

氧化石蜡皂是磷矿浮选的常用捕收剂,价格便宜,捕收能力强。在 -0.074 mm 占 70%、碳酸钠用量为 4 kg/t 、水玻璃用量为 2 kg/t 的条件下考察了氧化石蜡皂用量对磷矿浮选结果的影响。由图 6 可知,氧化石蜡皂对磷的回收率影响较大,随着用量的增加,精矿的品位和回收率呈现先上升后下降的趋势。当氧化石蜡皂用量为 2 kg/t 时,可获得精矿 P_2O_5 品位为 29.55% 、回收率为 49.21% 的较好指标。增加氧化石蜡皂的用量,捕收能力增强但由于其选择性较差使精矿品位下降,因此确定氧化石蜡皂用量为 2 kg/t 。

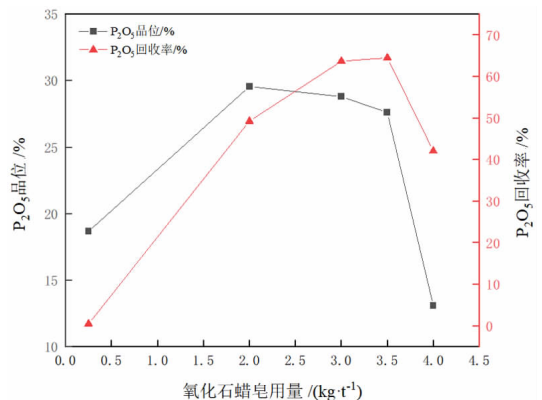


图 6 氧化石蜡皂用量对磷浮选的影响

Fig. 6 Effect of oxidized paraffin soap on flotation of apatite

2.5 组合捕收剂试验

碳酸钠作调整剂、氧化石蜡皂作捕收剂使用时泡沫变黏变厚且难以消泡,给后续的脱水作业带来极大的困难,因此尝试使用氧化石蜡皂和其他药剂按质量比 $4:1$ 配比组合捕收剂改善浮选泡沫的状态,提高精矿 P_2O_5 回收率。如图 7 所示,氧化石蜡皂 + 油酸钠用量 $2 + 0.5\text{ kg/t}$ 组合使用时精矿 P_2O_5 品位最高达 28.17% 、回收率为 53.88% 。油酸钠在碱性条件下增强了氧化石蜡皂的溶解性和分散性,使得磷矿物回收率得到提高^[11]。从氧化石蜡皂和油酸钠组合浮选试验现象可以看出,添加一定量的油酸钠,浮选泡沫变得

更加清爽,泡沫状态得到改善,使后续作业更为流畅。

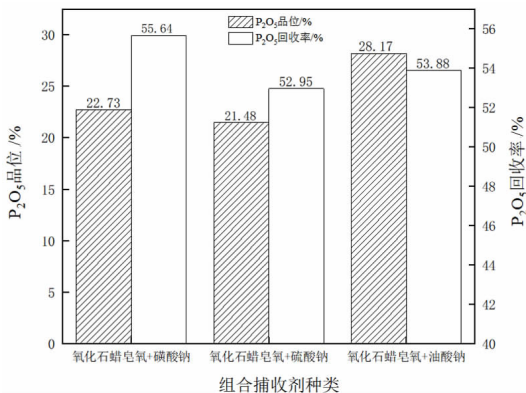


图 7 组合捕收剂对精矿 P₂O₅ 品位及回收率的影响
Fig. 7 Effect of combined collectors on P₂O₅ grade and recovery

2.6 闭路试验

在磨矿细度 -0.074 mm 占 70%、氧化石蜡皂和油酸钠作组合捕收剂、碳酸钠作调整剂、水玻璃作抑制剂的条件下进行浮选闭路试验。由于捕收剂在闭路中循环累积,浮选过程中泡沫量仍较大,影响浮选效果。因此试验过程中适当减少捕收剂用量以提高指标。试验流程与药剂用量如图 8 所示,试验结果见表 2。

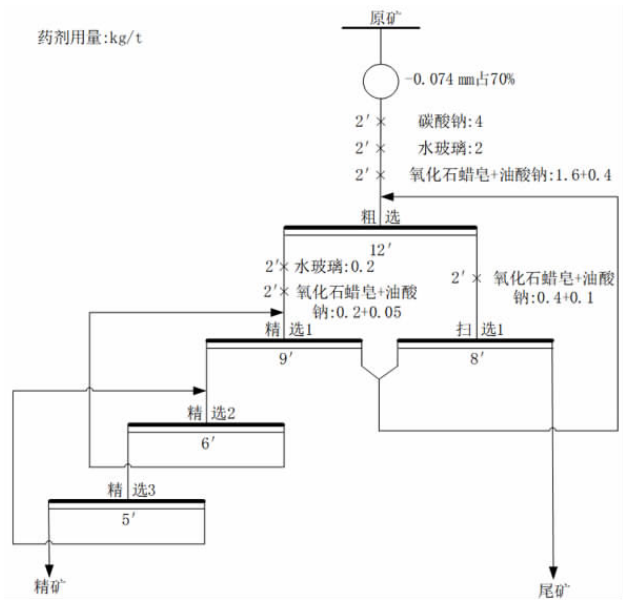


图 8 浮选闭路试验流程
Fig. 8 Flowsheet of flotation closed circuit tests

表 2 浮选闭路试验结果 /%

Table 2 Results of flotation closed circuit tests

产品名称	产率	品位	回收率
精矿	40.28	28.32	61.46
尾矿	59.72	11.98	38.54
原矿	100.00	18.56	100.00

由表 2 闭路试验结果可知,采用一次粗选三次精选和一次扫选、中矿顺序返回的正浮选闭路试验流程,最终获得了磷精矿产率为 40.28%、P₂O₅ 品位为 28.32%、回收率为 61.46% 的试验指标,浮选过程与指标稳定性良好。

3 结论

(1) 试验矿样为云南某含磷铁尾矿, P₂O₅ 含量为 18.56%, CaO 含量为 25.56%, SiO₂ 含量为 16.96%。XRD 结果显示主要有用磷矿物为氟磷灰石。金属矿物有褐铁矿等,脉石矿物以方解石和石英居多,含泥量较大,属于钙硅质中低品位难选磷矿。

(2) 闭路试验结果表明, pH 调整剂 Na₂CO₃ 用量为 4 kg/t、抑制剂水玻璃用量为 2 kg/t、组合捕收剂氧化石蜡皂 + 油酸钠用量 1.6 + 0.4 kg/t 时,采用一次粗选三次精选和一次扫选、中矿顺序返回的试验流程获得了磷精矿产率为 40.28%、P₂O₅ 品位为 28.32%、回收率为 61.46% 的良好指标。

(3) 采用氧化石蜡皂 + 油酸钠组合捕收剂,使泡沫变得清爽,有效改善了浮选过程中泡沫层较厚、难以消泡的问题,使用组合捕收剂对该矿石优于单一使用氧化石蜡皂。

参考文献:

[1] 张晋,贺爱平,李国栋,等. 钙镁质磷矿选矿尾矿综合利用技术现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(2): 199-203.
ZHANG J, HE A P, LI G D, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization technology of calcium and magnesium phosphate ore tailings [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2021 (2): 199-203.

[2] 赵玉凤,李文超,王海军. 中国磷矿资源开发利用现状与思考[J]. 产业创新研究, 2021(16): 62-63+69.
ZHAO Y F, LI W C, WANG H J. Status quo and consideration of development and utilization of phosphate mineral resources in China [J]. Industrial Innovation Research, 2021 (16): 62-63+69.

[3] 吴发富,王建雄,刘江涛,等. 磷矿的分布、特征与开发现状[J]. 中国地质, 2021, 48(1): 82-101.
WU F F, WANG J X, LIU J T, et al. Distribution, characteristics and development status of phosphate ore [J]. Geology in China, 2021, 48 (1): 82-101.

[4] 戴川,刘丽芬,李若兰,等. 云南某低镁中低品位胶磷矿浮选试验研究[J]. 磷肥与复肥, 2021, 36(10): 26-29.
DAI C, LIU L F, LI R L, et al. Experimental study on flotation of a low magnesium medium and low grade colophonite ore in Yunnan [J]. Phosphate and Compound Fertilizer, 2021, 36(10): 26-29.

[5] 王静明,张波,郑永兴,等. 云南某磷矿擦洗尾矿浮选试验研究[J]. 矿冶, 2021, 30(2): 15-20.
WANG J M, ZHANG B, ZHENG Y X, et al. Experimental study on flotation of scrub tailings of a Phosphate ore in Yunnan [J]. Mining and Metallurgy, 2021, 30(2): 15-20.

[6] 张作金,周振华,吴天来,等. 组合捕收剂回收某铁尾矿中的磷[J]. 矿产保护与利用, 2021, 41(2): 112-116.
ZHANG Z J, ZHOU Z H, WU T L, et al. Recovery of phosphorus from

- iron tailings by combined collector [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, 41(2): 112–116.
- [7] 胡岳华, 徐竞, 王淀佐. 水玻璃与磷灰石、方解石作用的溶液化学研究 [J]. 矿冶工程, 1992(2): 23–26.
HU Y H, XU J, WANG D Z. Study on solution chemistry of sodium silicate with apatite and calcite [J]. Mining and Metallurgy Engineering, 1992(2): 23–26.
- [8] 谢恒星. 无机调整剂碳酸钠和水玻璃对磷灰石分选特性的影响研究 [J]. 中国矿业, 1998(2): 56–59.
XIE H X. Effect of inorganic modifier sodium carbonate and sodium silicate on the separation characteristics of apatite [J]. China Mining, 1998(2): 56–59.
- [9] 汤佩徽. 磷灰石和硅质脉石浮选分离的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2011: 23–27.
- TANG P H. Study on flotation separation of apatite and gangue [D]. Changsha: Central South University, 2011: 50–51.
- [10] 杨稳权, 罗廉明, 张路莉, 等. 碳酸钠在云南胶磷矿正浮选中的作用效果探索 [J]. 化工矿物与加工, 2008, 37(8): 1–3.
YANG W Q, LUO L M, ZHANG L L, et al. Effect of sodium carbonate on flotation of Yunnan collophanite [J]. Chemical minerals & processing, 2008, 37(8): 1–3.
- [11] 钱鑫, 孙克己. 油酸钠和增效剂浮选磷灰石及其作用机理研究 [J]. 中国矿业, 1993(1): 77–80.
QIAN X, SUN KY. Flotation of apatite by sodium oleate and synergist and its mechanism [J]. China Mining, 1993(1): 77–80.

Flotation Recovery of Phosphorous from with Combined Colecters from an Iron Tailings in Yunnan

WANG Yang, TANG Min, HUANG Songwei, WANG Dong, WU Yan, NIU Xiaoying

Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China

Abstract: In order to recover phosphorus from a calc – siliceous iron tailings in Yunnan, flotation experiments were carried out. The experimental results illustrated that the combination of oxidized paraffin soap and sodium oleate could enhance the collecting ability and improve the foam state. The closed – circuit test results showed that under the conditions of 70% grinding fineness –0.074 mm, 4 kg/t dosage of regulator Na_2CO_3 , 2 kg/t dosage of inhibitor sodium silicate, 1.6 + 0.4 kg/t dosage of combined collector oxidized paraffin soap + sodium oleate, the flotation index of phosphorus concentrate with P_2O_5 grade of 28.32% and recovery of 61.46% was obtained by using the process of one stage roughing, three stages cleaning, one stage scavenging and middling returning in sequence. This study will contribute meaningful reference to the recovery and utilization of phosphorus resources in this kind of iron phosphorus tailings.

Keywords: iron tailings; phosphorus; direct flotation; combined collector

引用格式: 汪洋, 唐敏, 黄宋魏, 王东, 吴艳, 牛晓英. 组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷 [J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 80–84.

WANG Yang, TANG Min, HUANG Songwei, WANG Dong, WU Yan, NIU Xiaoying. Flotation recovery of phosphorous from with combined colecters from an iron tailings in Yunnan [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 80–84.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn