

微细粒磷灰石-白云石浮选体系中矿物疏水聚团行为及矿浆流变性研究

赵丽娜¹, 陈傲傲¹, 张覃^{2,3,4}, 高过²

1. 贵州大学, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001;
3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD923;TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)05-0104-08
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.05.012

摘要 微细粒磷矿中磷灰石与白云石等矿物嵌布紧密, 因细磨会产生大量的微细粒矿物, 从而导致矿浆流变性复杂、浮选效率低等问题。以油酸钠为捕收剂, 考察了搅拌时间、油酸钠浓度和 pH 值对微细粒磷灰石和白云石的疏水聚团行为及流变性的影响, 通过测定流变学参数表观黏度值评价微细粒矿物颗粒之间的相互作用, 进一步阐明了浮选矿浆中颗粒的聚团程度。研究表明, 油酸钠会使磷灰石和白云石颗粒表面疏水而聚团, 在 pH=9、油酸钠质量浓度 200 mg/L、搅拌时间 30 min 的条件下, 磷灰石平均粒径 (d_{mean}) 达到 79.48 μm , 白云石平均粒径 (d_{mean}) 为 16.47 μm ; 在 pH=5、油酸钠质量浓度 200 mg/L、搅拌时间 30 min 的条件下, 白云石的 d_{mean} 达到 59.74 μm , 磷灰石平均粒径 (d_{mean}) 为 16.71 μm 。pH 值是影响微细粒磷灰石和白云石疏水聚团的主要因素, 微细粒磷灰石在碱性条件下可以较好地聚团, 在酸性条件下聚团效果大幅降低, 而微细粒白云石则刚好相反, 这为实现微细粒磷灰石和白云石高效浮选分离创造了有利条件。此外, 浮选矿浆的颗粒聚团程度与矿浆流变性存在相关性, 随着矿浆表观黏度增大即颗粒间的相互作用力尤其是疏水引力增强, 微细粒矿物颗粒之间因疏水而聚团。该研究为调控微细粒疏水聚团、实现浮选高效分离提供了新思路, 也为强化微细粒磷矿浮选分离奠定了基础。

关键词 微细粒; 磷灰石; 白云石; 疏水聚团; 矿浆流变性; 浮选; 油酸钠

引言

磷矿是中国重要的战略性矿产资源, 是制备磷肥和保障粮食安全的重要原料, 是精细磷化工业的物质基础。磷矿也直接关系到世界粮食供应安全和磷化工的可持续发展, 具有重要的经济和社会价值^[1-4]。近年来, 磷矿需求不断增加, 预计到 2023 年, 磷矿消费量将增加到 5 000 万 t^[5]。中国是磷矿资源储量大国, 根据《中国矿产资源报告 2022》显示, 截至 2021 年底中国磷矿储量为 37.55 亿 t, 位居世界第二^[6]。磷矿可分为海相沉积型、火成岩型、变质岩型、风化沉积型和生物成因型 5 种类型。中国磷矿以海相沉积型为主^[7], 但我国磷矿贫矿多富矿少, 90% 以上为中低品位磷矿, 其中以胶磷矿为主, 占全国总储量的 70% 左右,

这类矿石特点是多为鲕粒、假鲕粒结构, 嵌布紧密, 矿物颗粒细, 杂质含量高, 磷灰石呈隐晶质、微晶质, 没有特定的晶体结构, 白云石是其主要的脉石矿物, 为使磷灰石颗粒充分单体解离, 选矿过程需要细磨, 从而会产生大量的微细粒矿物^[8-9]。浮选是有效分离磷灰石和脉石矿物的常用方法^[10-11]。

浮选效率与矿物的粒度密切相关, 对于微细颗粒矿物, 由于质量小, 与气泡碰撞黏附概率较低, 会降低浮选速率; 另外, 由于微细颗粒矿物比表面积大、表面能大, 会导致药剂用量大、捕收剂选择性差、浮选泡沫过稳定等问题^[12-13]。为了消除微细颗粒矿物对浮选的影响, 在实际磷矿石浮选中通常先采用水力旋流器预先抛尾, 但这会造成磷灰石资源的浪费^[14]。随着全球磷矿供应日趋紧张, 我国磷矿资源稀缺性日渐显现^[15]。

收稿日期: 2022-09-23

基金项目: 国家自然科学基金(52164018)

作者简介: 赵丽娜(1994—), 女, 贵州遵义人, 博士研究生, 主要从事难选矿石的选矿及资源综合利用等方面的研究工作, E-mail: 1512722530@qq.com。

通信作者: 张覃(1967—), 女, 贵州安顺人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事难选矿石的选矿及资源综合利用等方面的研究工作, E-mail: zq6736@163.com。

实现微细粒磷矿资源的高效回收对解决我国磷矿资源的可持续发展、创造更大的经济效益具有十分重要的意义。

大量研究表明,通过疏水聚团增大颗粒表观粒径是改善微细粒矿物浮选效率的有效途径^[16-18],即采用表面活性剂使微细颗粒矿物疏水,从而使得纳米级或微米级的疏水颗粒之间通过疏水引力而聚团,再用常规浮选法回收或沉降分离^[19-20]。另外,疏水聚团颗粒具有结构致密、表面疏水等特点,与相同粒径的正常颗粒具有相似的浮选行为^[21-22]。Yin 等^[23]用油酸钠诱导赤铁矿疏水后,通过机械搅拌作用使颗粒克服能垒引起颗粒选择性聚团,显著提高了鞍山细粒赤铁矿回收率。Xue 等^[24]研究了硫化钠和丁基黄原酸钠在微细粒闪锌矿中的作用,发现硫化氢离子和黄原酸盐离子的吸附提高了闪锌矿表面疏水性,EDLVO 计算表明强疏水引力促进了团聚体的形成,从而提高了闪锌矿细颗粒的可浮性。目前已有许多关于高岭石^[25]、闪锌矿^[26]和辉钼矿^[27]等细粒矿物疏水聚团的研究成果,但对微细粒磷矿疏水聚团的研究却很少。油酸钠是磷矿浮选中常用的捕收剂,能选择性作用于矿物表面并使其疏水,所以选择油酸钠体系研究微细粒磷矿疏水聚团行为是很有意义的。此外,颗粒间相互作用,特别是疏水引力是决定颗粒聚团的主要因素,疏水引力越大,疏水性越强,团聚程度越好,成团越规则。这对研究浮选分离过程,特别是微细颗粒的浮选分离具有重要意义^[28-30]。除了疏水引力,分子间的相互作用还包括范德华力和静电力,然而,浮选矿浆中的这些力较为复杂且难以精确测量,也难以量化颗粒间的相互作用^[31-32],所以找到一种简便可靠的评价微细粒矿物颗粒间相互作用的方法,对调控微细粒矿物的选择性疏水聚团具有重要意义。

流变学是研究流体材料和悬浮物在外加应力作用下的变形和流动的一门科学^[33]。研究发现,浮选矿浆的流变学测量提供了对颗粒相互作用力的定量测量^[34]。用于表征矿浆的常见的流变参数是表观黏度和屈服应力,这两个参数都可作为评价浮选矿浆中颗粒间相互作用或聚团的直接方法,可作为一个有用的工艺控制参数^[35-36]。利用矿浆的流变特性来评价颗粒间的相互作用,已应用于硫化物矿物^[37-38]、煤^[39-40]、黏土^[41-42]和盐类矿物如方解石和萤石^[35,43-44]等。然而,在浮选相关条件下,很少有研究借助流变参数评价微细粒磷灰石与白云石颗粒间的相互作用。

本文主要研究了微细粒磷灰石和白云石在浮选相关条件下的疏水聚团行为及流变性,考察了搅拌时间、油酸钠质量浓度和 pH 值对微细粒磷灰石和白云石的疏水聚团行为及流变性的影响。通过粒度测量研究了疏水团聚性能,通过流变学参数表观黏度值评价了细粒矿物颗粒之间的相互作用,进一步阐明了浮选矿浆中颗粒的聚团程度。基于对微细粒矿物聚团和流变学研究,揭示了矿物颗粒聚团和矿浆流变性的内在联系,可为强化微细粒磷矿浮选分离奠定基础。

1 材料与方 法

1.1 材料和试剂

本研究中使用的磷矿来自中国贵州,手工挑选出磷灰石和白云石的纯矿物在盘磨机中研磨,得到-38 μm 粒级的颗粒,磷灰石样品的纯度为 91.10%,白云石样品的纯度为 97.75%,均满足试验需求。用激光粒度分析仪(LS13320,美国贝克曼公司)测量了磷灰石和白云石样品的粒度分布,如图 1 所示,磷灰石和白云石样品的粒度分布大致相同,磷灰石和白云石样品的 d_{90} 分别为 31.95 μm 和 29.36 μm。采用 X 射线荧光光谱分析仪(XRF)测定磷灰石和白云石的矿物化学元素组成,磷灰石和白云石中主要元素含量列于表 1 中。

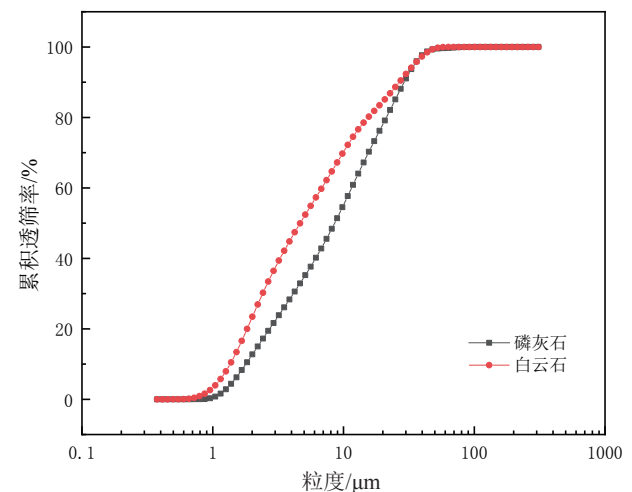


图 1 磷灰石和白云石累积粒度分布

Fig. 1 Cumulative particle size distribution of apatite and dolomite

油酸钠 ($C_{18}H_{33}NaO_2$) 购自天津市光复科技发展有限公司,磷酸 (H_3PO_4) 和氢氧化钠 ($NaOH$) 作为 pH 值调整剂,购自成都金山化学试剂有限公司。试验所用

表 1 磷灰石和白云石中主要元素含量

Table 1 Content of major elements in apatite and dolomite.

化学组成	P_2O_5	MgO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3
磷灰石	38.26	0.03	0.29	48.73	0.74	0.22
白云石	0.15	21.25	0.02	33.85	0.62	0.11

/%

试剂均为分析纯试剂, 所用水为去离子水。

1.2 方法

1.2.1 疏水聚团试验

在 250 mL 烧杯中分别进行微细粒磷灰石和白云石的疏水聚团试验, 4 g 纯矿物样品加 100 mL 水, 先用超声波清洗剂分散 5 min, 在悬浮液中加入一定量的油酸钠, 添加磷酸或 NaOH 调节 pH 值, 然后将型号为 JJ-1A、功率为 120 W 的电动搅拌器置于烧杯底部 30 mm 高度处, 在一定时间下, 以恒定的搅拌速率 600 r/min, 进行悬浮搅拌。聚团试验结束后, 使用直径为 10 mm、端口直径 >3 mm 的移液管 (为了尽量减少采样时颗粒的聚集和破碎) 移取悬浮液用激光粒度分析仪 (LS13320, 美国贝克曼公司) 进行粒度测定, 粒度测定不采用超声处理。

1.2.2 流变性测试

流变性测试采用 Brookfield DVnext 流变仪进行测试。聚团试验结束后, 使用直径为 10 mm、端口直径 >3 mm 的移液管移取悬浮液测试其流变性, 每组试验表观黏度值平行测试三次, 并画误差带图。矿浆流变性测试在室温下 (25°C) 进行, 测试矿浆流变性转子的扭矩范围保持在 10%~100%, 根据试验情况选择 LV62 号转子测量悬浮液表观黏度, 转速为 250 r/min。

2 试验结果与讨论

2.1 搅拌时间对微细粒磷灰石与白云石疏水聚团与流变性的影响

在油酸钠质量浓度 400 mg/L、pH=9 条件下, 考察不同搅拌时间 (0 min、10 min、20 min、30 min、40 min) 对微细粒磷灰石和白云石选择性聚团和流变性的影响, 结果如图 2 和 3 所示。由图 2(a) 可知, 随着油酸钠作用时间增加, 磷灰石平均粒径 (d_{mean}) 急剧增加, 与作用 0 min 相比, 当搅拌时间为 30 min 时, $-10 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 52.0% 降低至 8.63%, $10\sim 38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 42.8% 降低至 30.77%, 而 $38\sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 5.0% 增加至 35.2%, $+75 \mu\text{m}$ 磷灰石体积含量由 0.2% 增加至 25.4%, d_{mean} 由 $13.51 \mu\text{m}$ 增大到 $52.74 \mu\text{m}$ 。微细粒磷灰石发生聚团, 究其原因是, 油酸钠与磷灰石颗粒间相互作用尤其是疏水引力加强, 从而使微细粒磷灰石疏水聚团程度增强; 由图 2(b) 可以看出, 随着油酸钠搅拌时间的增加, 微细粒磷灰石矿浆的表观黏度随着颗粒聚团程度的增加而增加, 说明颗粒的聚团程度与矿浆的表观黏度存在相关性。因表观黏度可以用来表征颗粒间的相互作用, 所以随着矿浆表观黏度增大即颗粒间的相互作用力尤其是疏水引力增强, 使得微细粒磷灰石颗粒发生疏水聚团^[19-20]。

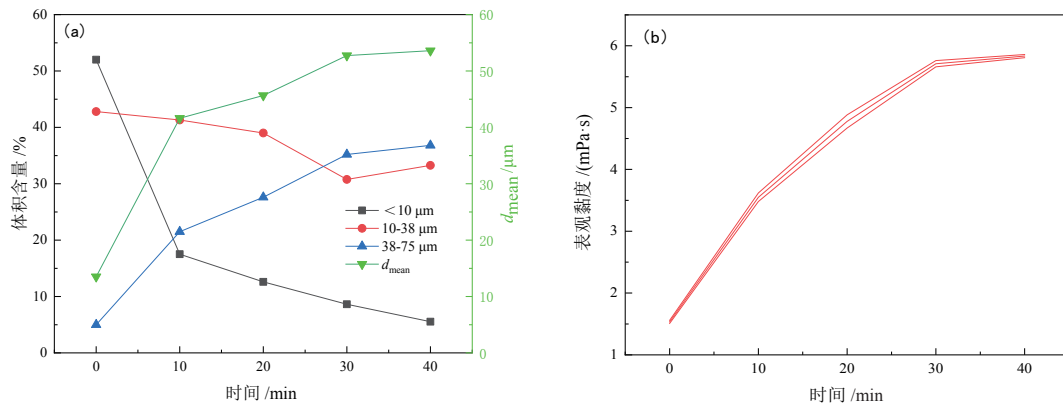


图 2 油酸钠不同搅拌时间下, 不同粒级磷灰石体积含量 (a) 及磷灰石矿浆的表观黏度 (b) (油酸钠质量浓度 400 mg/L; pH=9)
Fig. 2 Volume concentration (a) of apatite of different size fraction and apparent viscosity (b) under different stirring time of sodium oleate (mass concentration of sodium oleate 400 mg/L; pH=9)

在不同搅拌时间下, 不同粒级白云石体积含量及流变性如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 随着油酸钠搅拌时间增加, 白云石颗粒间疏水引力增强, 颗粒疏水聚团程度加强。与作用 0 min 相比, 当时间为 30 min 时, $-10 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 67.7% 降低至 60.5%, $10\sim 38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 27.3% 降低至 26.3%, 而 $38\sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量分别由 5.0% 增加至 10.4%, $+75 \mu\text{m}$ 白云石体积含量分别由 0 增加至 2.8%, d_{mean} 由 $10.37 \mu\text{m}$

增大到 $16.38 \mu\text{m}$; 由图 3(b) 可以看出, 随着油酸钠搅拌时间的增加, 微细粒白云石矿浆的表观黏度随着颗粒聚团程度的增加而增加, 究其原因, 随着矿浆表观黏度增大即颗粒间的相互作用力尤其是疏水引力增强, 促使微细粒白云石颗粒疏水聚团, 但微细粒白云石颗粒的聚团程度弱于磷灰石颗粒, 这可能是因为白云石颗粒间疏水引力弱于磷灰石颗粒。

综上分析可知, 油酸钠对微细粒磷灰石和白云石

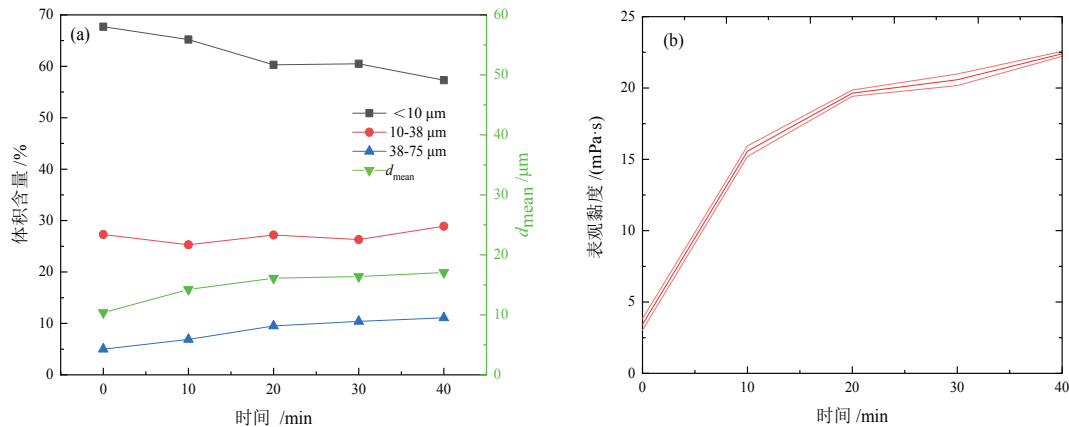


图 3 油酸钠不同搅拌时间下不同粒级白云石体积含量 (a) 及白云石矿浆的表观黏度 (b) (油酸钠质量浓度 400 mg/L; pH=9)
 Fig. 3 Volume concentration (a) of dolomite of different size fraction and apparent viscosity (b) under different stirring time of sodium oleate (mass concentration of sodium oleate 400 mg/L; pH=9)

均具有疏水聚团作用,其原因可能是溶液中油酸钠主要以 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO}$ 形式存在,磷灰石和白云石的表面性质相似,这两种矿物都含有钙离子,油酸钠会与磷灰石和白云石表面钙发生化学吸附,使磷灰石和白云石颗粒因表面疏水而聚团^[45-46],且磷灰石和白云石适宜的聚团时间均为 30 min。此外,由试验结果可知,表观黏度与颗粒聚团程度存在相关性,随着油酸钠搅拌时间的增加,磷灰石和白云石矿浆表观黏度增加,即颗粒间疏水引力增强,使得微细粒磷灰石和白云石颗粒间因疏水而聚团。

2.2 油酸钠质量浓度对微细粒磷灰石与白云石疏水聚团和流变性的影响

研究发现,颗粒表面疏水性越强,聚团程度越好,达到相同团聚程度所需的动能越小^[26],所以颗粒表面疏水性是疏水聚团的前提,聚团程度的变化可以用油酸钠在磷灰石表面的吸附来解释。在 pH=9、搅拌时间 30 min 的条件下,考察了不同油酸钠质量浓度 (100 mg/L、200 mg/L、300 mg/L、400 mg/L、600 mg/L、800 mg/L) 对微细粒磷灰石与白云石聚团和流变性的

影响。图 4 显示了不同油酸钠质量浓度对不同粒级磷灰石体积含量及矿浆的表观黏度的影响。由图 4(a) 可知,随着油酸钠质量浓度的增加,团聚程度显著增加,直到在油酸钠质量浓度为 300 mg/L 时显著下降,当油酸钠质量浓度为 200 mg/L 时, d_{mean} 为 85.62 μm ,与 100 mg/L 油酸钠相比, $-38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 45.3% 降低至 17.6%, $38 \sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由初始 38.6% 降低至 21.7%, $+75 \mu\text{m}$ 粒级含量由 16.1% 增加至 60.7%。当油酸钠质量浓度继续增大至 800 mg/L 时,磷灰石 d_{mean} 降低至 23.21 μm , $-38 \mu\text{m}$ 粒级含量迅速增至 88.7%; 由图 4(b) 可以看出,磷灰石表观黏度随着油酸钠质量浓度的增加,呈先增加后减小的趋势,在油酸钠质量浓度为 200 mg/L 时达到最大。发生以上变化是因为在油酸钠质量浓度低的时候,油酸钠以单层形式吸附在磷灰石表面,随着油酸钠质量浓度的增加,磷灰石矿浆表观黏度增加,颗粒疏水性增强, d_{mean} 增加,颗粒间的团聚程度增强。而在 300 mg/L 左右达到饱和时,磷灰石表面发生多层吸附,矿浆表观黏度降低,表面疏水性大幅降低,使磷灰石颗粒团聚变弱^[16]。综上可知,当油酸钠质量浓度为 200 mg/L 时,磷灰石聚团效果较佳。

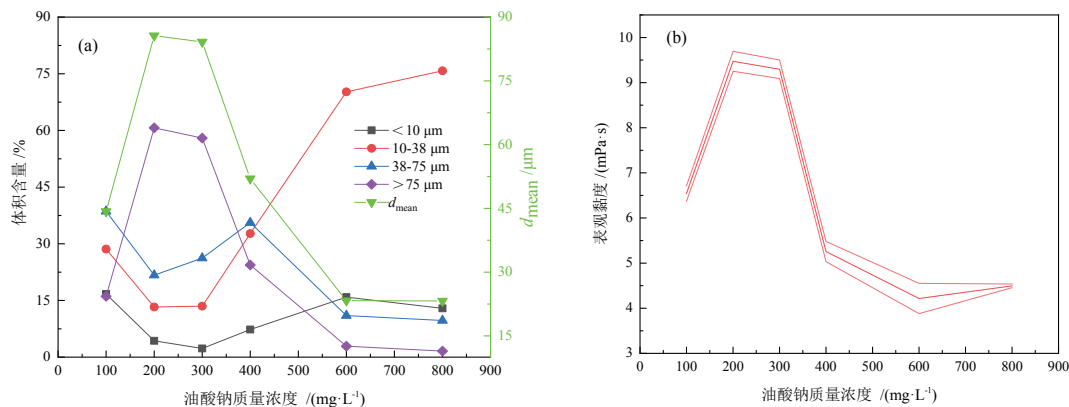


图 4 油酸钠质量浓度对微细粒磷灰石聚团 (a) 及矿浆表观黏度 (b) 的影响 (pH=9; 搅拌时间 30 min)
 Fig. 4 Effect of sodium oleate mass concentration on fine apatite aggregates (a) and apparent viscosity (b) (pH=9; stirring time: 30 min)

图 5 显示了油酸钠质量浓度对微细粒白云石聚团 (a) 及矿浆表观黏度的影响 (b)。白云石团聚体 d_{mean} 随着油酸钠质量浓度增加, 呈现先增大后减小的趋势, 但总体的粒度变化范围不大, 如图 5(a) 所示, 当油酸钠质量浓度为 200 mg/L 时, d_{mean} 为 17.86 μm , 与 100 mg/L 油酸钠相比, $-38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 86.1% 降低至 84.7%, $38 \sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 10.7% 增加至 11.4%, $+75 \mu\text{m}$ 粒级含量由 3.2% 增加至 3.9%。当继续增大油酸钠质量浓度至 800 mg/L 时, 白云石 d_{mean} 降低至 16.43 μm , 与磷灰石的情形相比, 油酸钠质量浓度对白云石聚团的影响不大; 由图 5(b) 可以看出, 油酸钠质量浓度在 100~300 mg/L 时, 随着油酸钠质量浓度增

加, 白云石的 d_{mean} 逐渐增大, 矿浆表观黏度增加; 当油酸钠质量浓度 >300 mg/L 时, 随着油酸钠质量浓度的增大, 白云石的 d_{mean} 减小, 但表观黏度仍逐渐增大。究其原因, 油酸钠质量浓度在 100~300 mg/L 时, 颗粒的聚团程度是影响矿浆表观黏度的主要因素, 颗粒间疏水引力增强, 白云石聚团程度增加; 当油酸钠质量浓度 >300 mg/L 时, 随着油酸钠质量浓度增大, 颗粒表面疏水性降低, 由于油酸钠具有起泡性, 白云石矿浆泡沫黏度大大增强, 此时的表观黏度不仅受矿浆中颗粒聚团程度的影响, 也与泡沫黏度有较大的关系^[47]。综上可知, 当油酸钠质量浓度为 200 mg/L 时, 白云石的 d_{mean} 和表观黏度均最大, 白云石聚团效果较佳。

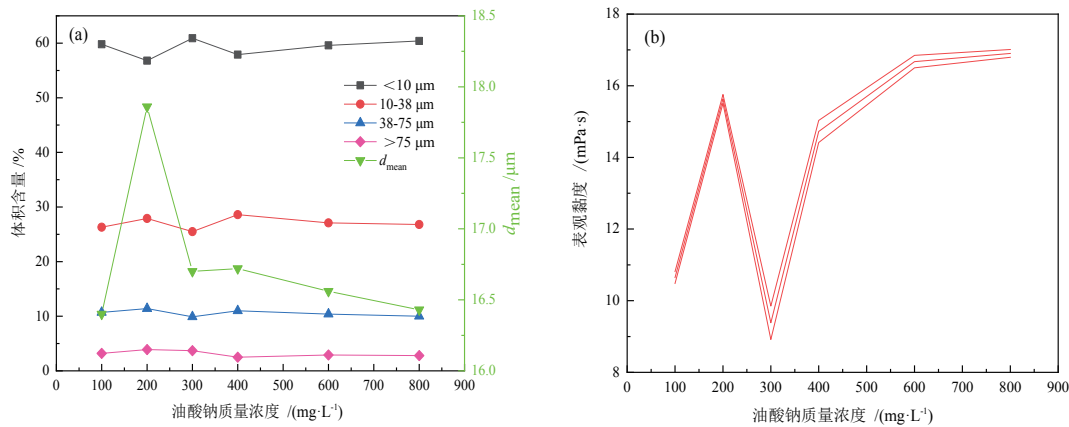


图 5 不同油酸钠质量浓度对不同粒级白云石体积含量 (a) 及矿浆的表观黏度 (b) 的影响 (pH=9; 搅拌时间 30 min)

Fig. 5 Effect of different sodium oleate mass concentration on volume concentration of dolomite of different size fraction (a) and apparent viscosity (b) (pH=9; stirring time: 30 min)

2.3 矿浆 pH 值对微细粒磷灰石和白云石疏水聚团和流变性的影响

在搅拌时间 30 min、油酸钠质量浓度为 200 mg/L 条件下, 考察了不同 pH 值 (3、5、7、9、11) 对微细粒磷灰石与白云石聚团和流变性的影响。图 6 显示了 pH 值对细粒磷灰石聚团 (a) 以及磷灰石矿浆表观黏

度随 pH 的变化 (b)。随着 pH 值的增加, 磷灰石的表观黏度随着团聚程度的增加而增加, 当 pH 值为 9 时, d_{mean} 的增长相对平缓, 与 pH 值为 3 相比, $-38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 95.4% 降低至 21.9%, $38 \sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 4.6% 增加至 25.9%, $+75 \mu\text{m}$ 粒级含量由 0 增加至 52.2%, d_{mean} 由 13.52 μm 增加到 79.48 μm 。由此可以看出, 碱性条件下更有利于细粒磷灰石聚团, 当 pH

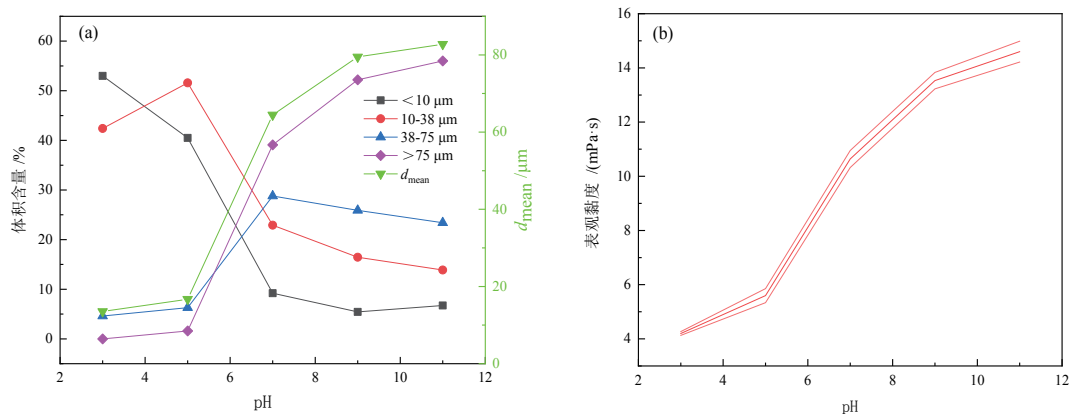


图 6 pH 值对不同粒级磷灰石体积含量 (a) 及磷灰石矿浆的表观黏度 (b) 的影响 (油酸钠质量浓度 200 mg/L; 搅拌时间 30 min)

Fig. 6 Effect of pH on volume concentration of apatite of different size fraction (a) and apparent viscosity (b) (mass concentration of sodium oleate 200 mg/L; stirring time 30 min)

值为 9 时颗粒的聚团效果较好, 而且颗粒的表观黏度与聚团程度有一定的联系, 随着 pH 的增加, 矿浆表观黏度增加, 颗粒间疏水引力增加, 微细粒磷灰石的聚团程度增加。

图 7 显示了 pH 值对微细粒白云石聚团 (a) 以及其表观黏度随 pH 的变化 (b)。如图 7(a) 所示, 随着 pH 值的增加, 白云石的 d_{mean} 先增后减, 团聚程度先增后减, 与 pH 值为 9 相比, 当 pH 值为 5 时, $-38 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 87% 降低至 46.5%, $38 \sim 75 \mu\text{m}$ 粒级体积含量由 11% 增加至 22.6%, $+75 \mu\text{m}$ 粒级含量由 2% 增加至 30.9%, d_{mean} 由 $16.47 \mu\text{m}$ 增加到 $59.74 \mu\text{m}$ 。如

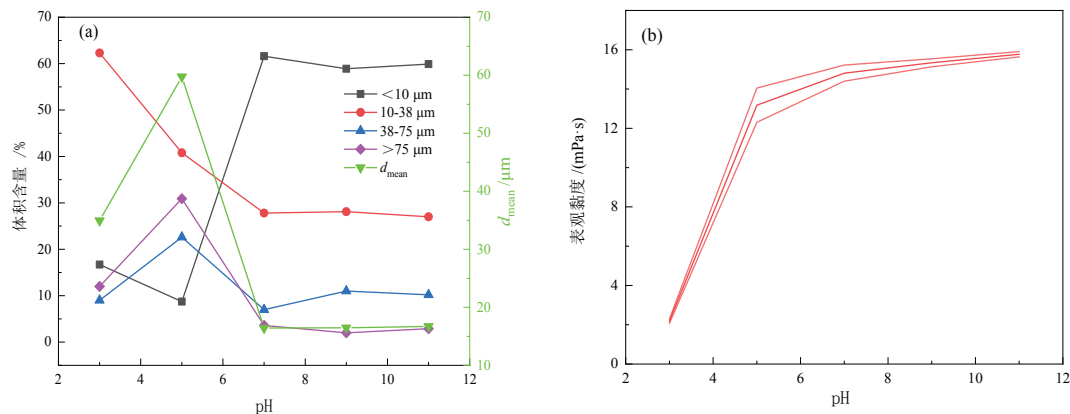


图 7 pH 值对不同粒级白云石体积含量 (a) 及其矿浆的表观黏度 (b) 的影响 (油酸钠质量浓度 200 mg/L; 搅拌时间 30 min)

Fig. 7 Effect of pH on volume concentration of dolomite of different size fraction (a) and apparent viscosity (b) (mass concentration of sodium oleate 200 mg/L; stirring time 30 min)

综上所述可知, 微细粒磷灰石在碱性条件下可以较好地聚团, 但在酸性时聚团效果不佳, 而微细粒白云石则刚好相反, 究其原因, 相比酸性条件, 在碱性条件下磷灰石颗粒能更好地与油酸钠作用并使其表面疏水, 这增强了磷灰石颗粒间的疏水引力, 从而使磷灰石颗粒能在碱性条件下较好地聚团, 而对于微细粒白云石在酸性条件才能较好地与油酸钠发挥作用使颗粒间因疏水而聚团, 可以通过对 pH 的调控使磷灰石和白云石颗粒不同程度疏水聚团, 这为实现微细粒磷灰石和白云石高效浮选分离创造了有利条件。

3 结论

(1) 油酸钠对微细粒磷灰石和白云石均具有疏水聚团作用。在油酸钠质量浓度 200 mg/L、pH=9、搅拌时间 30 min 的条件下, 微细粒磷灰石的 d_{mean} 由初始颗粒 $13.51 \mu\text{m}$ 增加到 $79.48 \mu\text{m}$, 微细粒白云石的 d_{mean} 由初始颗粒 $10.37 \mu\text{m}$ 增加到 $16.47 \mu\text{m}$; 在油酸钠质量浓度 200 mg/L、pH=5、搅拌时间 30 min 的条件下, 微细粒白云石的 d_{mean} 由初始颗粒 $10.37 \mu\text{m}$ 增加到 $59.74 \mu\text{m}$, 微细粒磷灰石的 d_{mean} 由初始颗粒 $13.51 \mu\text{m}$ 增加到 $16.71 \mu\text{m}$ 。此外, pH 值是影响微细粒磷灰石和白云石

图 7(b) 所示, 随着 pH 值的增加, 白云石矿浆的表观黏度逐渐增加, 当 pH 值为 7 后 d_{mean} 的增长相对平缓。由此可以看出, 弱酸性条件下更有利于微细粒白云石聚团, 当 pH 值为 5 时颗粒的聚团效果较好, 矿浆表观黏度在 pH 值为 3~5 时, 颗粒的聚团程度是影响表观黏度的主要因素, 随着 pH 值的增加, 表观黏度急剧增加, 白云石颗粒间的疏水引力增加, 使得颗粒聚团程度增强, 但当 pH 值到达 5 之后, 此时的表观黏度不仅受矿浆中颗粒聚团程度的影响, 也与泡沫黏度有较大的关系。

疏水聚团的主要因素。微细粒磷灰石在碱性条件下可以较好地聚团, 在酸性条件下聚团效果大幅降低, 而微细粒白云石则刚好相反, 这为实现微细粒磷灰石和白云石高效浮选分离创造了有利条件。

(2) 微细粒磷灰石和白云石颗粒聚团与矿浆流变性有相关性。总体来看, 在微细粒磷灰石和白云石聚团过程中, 随着矿浆表观黏度增大, 即颗粒间的相互作用力特别是疏水引力增强, 使得微细粒矿物颗粒之间因疏水而聚团。本研究为调控细颗粒疏水聚团, 实现浮选高效分离提供了新的思路。

参考文献:

- [1] CAO Q, CHENG J, WEN S, et al. A mixed collector system for phosphate flotation[J]. Minerals Engineering, 2015, 78: 114-121.
 - [2] GHARABAGHI M, IRANNAJAD M, NOAPARAST M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1/2/3/4): 96-107.
 - [3] ZHANG H, ZHOU F, YU H, et al. Double roles of sodium hexametaphosphate in the flotation of dolomite from apatite[J]. Colloids and Surfaces a: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127080.
 - [4] 杨晓健, 胡国涛, 王诗瀚. 中低品位磷矿脱镁技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 67-73.
- YANG X J, HU G T, WANG S H. Research progress on magnesite removal technology of medium and low grade phosphate ore[J].

- Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 67–73.
- [5] LANGTON T G. Phosphate rock[M]. Routledge, 2019: 123-142 .
- [6] WENBIAO L, WENXUAN H, HANG M, et al. China' phosphate ore resources distribution and the progress of phosphate ore dressing technology[J]. Industrial Minerals and Processing, 2020, 49(12): 7.
- [7] HALDAR S K. Mineral Exploration[M]. amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2018.
- [8] YAOYANG R, DONGSHENG H, RUAN C. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores[J]. Minerals, 2019, 9(4): 253.
- [9] PENG F F, GU Z. Processing Florida dolomitic phosphate pebble in a double reverse fine flotation process[J]. Min. Metall. Explor., 2005, 22(1): 23–30.
- [10] FORTES M, SILVA A, GUIMAR ES R C, et al. Pre-separation of siliceous gangue in apatite flotation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(21): 7027–7029.
- [11] M. S. OLIVEIRA, G. M. QUEIROZ, R. C. Guimarães. Selectivity in phosphate column flotation[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(2): 197–199.
- [12] L. QI, D. WANNAS, Y. PENG. Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2006, 80(2/3/4): 244–254.
- [13] GEORGE P, NGUYEN A V, JAMESON G J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(7/8): 847–853.
- [14] S. B. CASTOR, J. B. HEDRIK, J. E. KOGEL. Industrial minerals and rocks: Commodities, markets, and uses[J]. Soc. Min. Mineral United States, 2006, 7: 769–792.
- [15] Z. Q. Wei, Q. ZHANG, WANG X M. New insights on depressive mechanism of citric acid in the selective flotation of dolomite from apatite[J]. Colloids and Surfaces a:Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 130075.
- [16] YANG B, HUANG P, SONG S, et al. Hydrophobic agglomeration of apatite fines induced by sodium oleate in aqueous solutions[J]. Results in Physics, 2018, 9: 970–977.
- [17] TATU, MIETTINEN, AND, et al. The limits of fine particle flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(5): 420–437.
- [18] LI C, XU M, XING Y, et al. Efficient separation of fine coal assisted by surface nanobubbles[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 249: 117163.
- [19] FORBES E. Shear, selective and temperature responsive flocculation: a comparison of fine particle flotation techniques[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 99(1/2/3/4): 1–10.
- [20] LU S, SONG S. Hydrophobic interaction in flocculation and flotation I. Hydrophobic flocculation of fine mineral particles in aqueous solution[J]. Colloids and Surfaces, 1991, 57(1): 49–60.
- [21] B. YANG, S. SONG, A. LOPEZ-VALDIVIESO. Kinetics of hydrophobic agglomeration of molybdenite fines in aqueous suspensions[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2015, 51(1): 181–189.
- [22] SONG S, ZHANG X, YANG B, et al. Flotation of molybdenite fines as hydrophobic agglomerates[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 98: 451–455.
- [23] YIN W Z, YANG X S, ZHOU D P, et al. Shear hydrophobic flocculation and flotation of ultrafine Anshan hematite using sodium oleate[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(3): 652–664.
- [24] XUE J, REN D, CHEN T, et al. Hydrophobic agglomeration flotation of oxidized digenite fine particles induced by Na₂S and butyl xanthate[J]. Minerals Engineering, 2021, 168(14): 106932.
- [25] F. MIETTA, C. CHASSAGNE, J. C. WINTERWERP. Shear-induced flocculation of a suspension of kaolinite as function of pH and salt concentration[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(1): 134–141.
- [26] SONG S, LOPEZ-VALDIVIESO A, REYES-BAHENA J L, et al. Hydrophobic flocculation of sphalerite fines in aqueous suspensions induced by ethyl and amyl xanthates[J]. Colloid Surf. A., 2001, 181(1/2/3): 159–169.
- [27] B. YANG, S. SONG, A. LOPEZ-VALDIVIESO. Morphology of hydrophobic agglomerates of molybdenite fines in aqueous suspensions[J]. Separation Science and Technology, 2015, 50(10): 1560–1564.
- [28] G. Z. QIU, Y. H. HU, D. Z. WANG. Interactions between particles and flotation of fine particles[J]. Central South University of Technology Press, 1993: 129–131.
- [29] RAO S R. Surface chemistry of froth flotation: volume 1: fundamentals[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [30] Z. SHEN, Q. ZHANG. Hydrophobic agglomeration behavior of rhodochrosite fines co-induced by oleic acid and shearing[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282: 120115.
- [31] SUBRAHMANYAM T V, FORSSBERG K S E. Fine particles processing: shear-flocculation and carrier flotation — a review[J]. Separation and Purification Technology, 1990, 30(3/4): 265–286.
- [32] WARREN L J. Shear-flocculation of ultrafine scheelite in sodium oleate solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1975, 50(2): 307–318.
- [33] H. A. BARNES J. F. HUTTON, K. WALTERS. An introduction to rheology[M]. Elsevier, 1989.
- [34] FARROKHPAY, SAEED. The importance of rheology in mineral flotation: a review[J]. Minerals Engineering, 2012, 36: 272–278.
- [35] CHEN W, CHEN Y, BU X Z, et al. Rheological investigations on the hetero-coagulation between the fine fluorite and quartz under fluorite flotation-related conditions[J]. Powder Technology, 2019, 354: 423–431.
- [36] W. CHEN, F. F. CHEN, X. Z. BU, et al. A significant improvement of fine scheelite flotation through rheological control of flotation pulp by using garnet[J]. Minerals Engineering, 2019, 138: 257–266.
- [37] BASNAYAKA L, SUBASINGHE N, ALBIJANIC B. Influence of clays on the slurry rheology and flotation of a pyritic gold ore[J]. Applied Clay Science, 2017, 136: 230–238.
- [38] WANG Y, PENG Y, NICHOLSON T, et al. The different effects of bentonite and kaolin on copper flotation[J]. Applied Clay Science, 2015, 114: 48–52.
- [39] BOYLU F, DINER H, ATEOK G. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal–water slurries[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(4): 241–250.
- [40] TURIAN R M, ATTAL J F, SUNG D J, et al. Properties and rheology of coal-water mixtures using different coals[J]. Fuel, 2002, 81(16): 2019–2033.
- [41] FARROKHPAY S, NDLOVU B, BRADSHAW D. Behaviour of swelling clays versus non-swelling clays in flotation[J]. Minerals Engineering, 2016, 96: 59–66.
- [42] NDLOVU B, FORBES E, FARROKHPAY S, et al. A preliminary rheological classification of phyllosilicate group minerals[J]. Minerals Engineering, 2014, 55: 190–200.
- [43] TAN H, SKINNER W, ADDAI-MENSAH J. Influence of fluorite on

- the isothermal leaching and rheological behaviours of chlorite mineral pulps at low pH[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 123: 1–8.
- [44] A. PAPO, L. PIANI. Rheological behavior of calcite slurries: Effect of deflocculant addition[J]. *Particulate Science and Technology*, 2005, 23(1): 85–91.
- [45] QUAST, KEITH. Literature review on the interaction of oleate with non-sulphide minerals using zeta potential[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 94: 10–20.
- [46] LI X, ZHANG Q, HOU B, et al. Flotation separation of quartz from collophane using an amine collector and its adsorption mechanisms[J]. *Powder Technology*, 2017, 318: 224–229.
- [47] WANG L, LI C. A Brief Review of Pulp and Froth Rheology in Mineral Flotation[J]. *Journal of Chemistry*, 2020: 1–16.

Study on Mineral Hydrophobic Agglomeration Behavior and Slurry Rheology in Microfine Apatite-dolomite Flotation System

ZHAO Lina¹, CHEN Aoao¹, ZHANG Qin^{2,3,4}, GAO Guo²

1. Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;

2. Guizhou Academy of Sciences, Guiyang 550001, Guizhou, China;

3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China;

4. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Nonmetallic Mineral Resources, Guiyang 550025, Guizhou, China

Abstract: The complex slurry rheology and low flotation efficiency occur due to the reasons that minerals such as apatite and dolomite in the fine phosphate rock are closely embedded, and fine grinding will produce a large number of fine minerals. In this paper, sodium oleate was selected as the collector to investigate the effects of stirring time, sodium oleate concentration and pH on the hydrophobic agglomeration behavior and rheology of microfine grained apatite and dolomite. By measuring the apparent viscosity values of rheological parameters, the interaction between microfine mineral particles was evaluated to further elucidate the degree of particle agglomeration in the flotation pulp. The research results showed that sodium oleate caused hydrophobic agglomeration on the surface of apatite and dolomite particles. Under the conditions of pH=9, mass concentration of sodium oleate of 200 mg/L and stirring time of 30 min, the average particle size (d_{mean}) of apatite reached 79.48 μm and the d_{mean} of dolomite reached 16.47 μm . Under the conditions of pH=5, mass concentration of sodium oleate of 200 mg/L and stirring time of 30 min, the d_{mean} of dolomite reached 59.74 μm and the d_{mean} of apatite reached 16.71 μm . pH value was the main factor that affects the hydrophobic agglomeration of microfine apatite and dolomite. Microfine apatite could agglomerate well under alkaline conditions, but the agglomerate degree decreased greatly under acidic conditions, while microfine dolomite was just the opposite, which created favorable conditions for the efficient flotation separation of microfine apatite and dolomite. In addition, the degree of particle agglomeration in flotation pulp correlated with the pulp rheology. As the apparent viscosity of the pulp increased, i.e., the interaction force between particles, especially hydrophobic gravitational force, increased, the microfine mineral particles would aggregate due to hydrophobicity. This study is expected to provide an insight for regulating the hydrophobic agglomeration of fine particles to achieve efficient flotation separation, and will hopefully lay the foundation for strengthening the flotation separation of microfine particles of phosphate ore.

Keywords: fine particles; apatite; dolomite; hydrophobic agglomeration; rheology of pulp; flotation; sodium oleate

引用格式: 赵丽娜, 陈傲傲, 张覃, 高过. 微细粒磷灰石-白云石浮选体系中矿物疏水聚团行为及矿浆流变性研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(5): 104–111.

ZHAO Lina, CHEN Aoao, ZHANG Qin, GAO Guo. Study on mineral hydrophobic agglomeration behavior and slurry rheology in microfine apatite-dolomite flotation system[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(5): 104–111.