



中低品位磷矿浮选药剂研究现状与展望

刘树永, 韩百岁, 赵通林, 陈中航, 董红卫

(辽宁科技大学 矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 我国磷矿资源丰富, 但品位普遍较低, 分选难度较大。浮选是磷矿选矿中最主要的方法, 其中浮选药剂对浮选指标起着至关重要的作用。本文从捕收剂和调整剂两大方面对国内外中低品位磷矿浮选药剂进行了介绍和总结。磷矿浮选捕收剂主要包括脂肪酸类捕收剂、胺类捕收剂以及两性捕收剂。其中, 捕收剂的混合使用在处理中低品位复杂型磷矿时体现出良好的选别效果, 因此将会成为以后主要研究方向。调整剂主要包括介质调整剂和抑制剂, 选择合适的或新型调整剂有助于进一步提升选磷效果。因此, 在未来磷矿浮选药剂发展中, 研发新型、高效、高选择性、耐低温、经济环保型单一捕收剂或混合捕收剂和调整剂将成为未来选磷浮选药剂的主要发展趋势。本文可为中低品位磷矿浮选药剂的研究提供参考依据。

关键词: 中低品位磷矿; 浮选药剂; 捕收剂; 调整剂

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.06.016

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 06-0091-10

磷矿资源是一种重要的农业和工业原材料, 已被用于多种重要领域, 如医药、军工、食品等, 是影响粮食安全和发展的关键战略性资源。据国际肥料发展中心 (IFDC) [1-2] 统计显示, 全球约 82% 的磷矿用于各种磷肥的生产, 约 3.3% 用于饲料添加剂的生产, 约 4% 用于洗涤剂的生产, 其余用于水处理、电镀、轻工、医药、等行业。

据美国地质调查局 2020 年 1 月发布的《矿产品商品摘要》数据显示 [3], 全球磷矿资源储量为 690 亿 t, 磷矿资源比较丰富。然而, 由于全球资源分布不均衡、地缘政治、优质磷矿日益减少等因素, 磷矿资源危机问题日趋严重。中国已探明的磷矿床有 400 余处, 分布在 27 个省自治区, 总储量达 252.84 亿 t, 占世界磷矿储量的 4.7% [4]。尽管我国拥有丰富的磷矿资源, 但平均品位仅为

17% 左右 [5], 难选矿多、易选矿少。此外, 我国磷矿资源分布极不平衡, 南多北少、西多东少, 大型磷矿及富矿高度集中在西南部地区 [6]。特别是随着磷矿资源的不断开采和利用, 不仅加剧了我国磷矿资源因分布不平衡而导致的资源供给矛盾, 也使得高品位、有害杂质低的磷矿资源消耗殆尽。

为满足磷化工和磷肥工业的需求、解决磷矿资源短缺带来的潜在威胁, 磷矿资源开发也正在也必然向着低品位磷矿资源方向发展。众所周知, 磷矿通常需经过选矿富集分离才能进一步满足磷化工和磷肥工业的需求, 对于不同杂质成分的磷矿, 通常采用重选、浮选、磁选及其联合工艺对其进行分选和富集 [7]。但由于低品位磷矿物颗粒细、磷矿物与脉石矿物嵌布关系复杂等因素, 导致其分选难度较大。因此, 浮选依然是磷矿选矿主要

收稿日期: 2020-10-22

基金项目: 辽宁省高校团队 (LT2018010)

作者简介: 刘树永 (1994-), 男, 硕士研究生。

通信作者: 韩百岁 (1987-), 男, 副教授, 硕士生导师。

采用的方法之一。此外,在浮选过程中,为了使有用矿物与脉石矿物有效分离,常需加入一定量的浮选药剂提高磷矿分选效果。因此,药剂制度是磷矿选矿的核心。磷矿浮选药剂按其用途可分为捕收剂、起泡剂、调整剂(如抑制剂、活化剂、pH 调整剂)、絮凝剂等,其中备受关注的是捕收剂和调整剂。近些年,国内外科研工作者在此方面做了大量工作,其中主要包括对传统药剂的改性研究和混合药剂的开发,目的是改善药剂的水溶性、选择性、抗硬水能力等性能,从而提高药剂对目的矿物的作用效果。本文主要以中低品位磷矿为研究对象,对其浮选中的捕收剂和调整剂的研究现状及热点进行归纳和总结。

1 磷矿捕收剂

目前而言,磷矿选矿工艺的研究已基本趋于完善,国内外选矿工作者已经把研究重心转向对选矿药剂的研究。在选矿药剂中,捕收剂是影响浮选指标的关键,主要包括脂肪酸类捕收剂、胺类捕收剂和两性捕收剂三种类型。近几年,磷矿浮选药剂主要向着多官能团化、官能团中心原子多样化、聚氧乙烯基化、异极性即两性化、弱解离或非离子化以及混合协同化的趋势发展^[8]。

1.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂是由极性基(-COOH)和非极性基(-R)两部分组成的异极性捕收剂的一种,其作用机理主要是羧酸根离子与矿石表面的钙离子结合而使目的矿物疏水。脂肪酸类捕收剂的来源主要包括三个方面:动植物油脂经水解得到的饱和及不饱和脂肪酸;工业副产品(塔尔油);有机合成产品(氧化石蜡皂)。但传统脂肪酸类捕收剂存在溶解度小、不耐硬水、分散性差、不耐低温、选择性差等问题。为了解决这些问题,近年来磷矿捕收剂研究主要集中在以下两个方面:一是通过开发改性脂肪酸类捕收剂以提高其对目

的矿物的选择性;二是通过研究混合捕收剂的配方等以降低浮选所需温度、提高浮选效果、从而达到节约选矿成本的目的。

1.1.1 改性脂肪酸类捕收剂

针对传统捕收剂不耐低温、分散性差、选择性差等问题,科研人员尝试将脂肪酸类捕收剂或植物油进行改性处理。改性处理时,主要是针对官能团羧基和 α 位上的亚甲基两部分进行修饰。对于官能团羧基的改性,主要可以分为两种方式:一是根据其反应性引入不同的官能团(如磺酸基);二是改变羧酸分子的极性,从而提高捕收剂的水溶性和适应性;或以脂肪酸为官能团,使其与磷酸反应合成脂肪酸磷酸酯。

孙佐浩等^[9]为解决某选矿厂中油酸需要加温以及精矿难以得到合格指标的问题,对油酸进行了硫酸皂化处理。结果表明,采用硫酸皂化处理后的油酸作为捕收剂,可将磷精矿尾矿 P_2O_5 品位控制在0.22%左右,回收率可达到91.25%。

周贤等^[10-11]通过对油酸进行酯化、磺化及中和一系列处理制得脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)。在以其为磷矿捕收剂的浮选实验中发现,MES的捕收性能虽然与油酸钠基本相当,但MES具有更好的选择性和更强的抗硬水能力。

朱一民等^[12]探究了新型改性脂肪酸捕收剂DYX对磷灰石单矿物浮选性能提升的影响。在矿浆温度为26℃,磷灰石的浮选回收率达到94.58%。南楠^[13]等为检测新型阴离子改性捕收剂DN-6的浮选性能,进行了针对磷灰石单矿物浮选实验,在矿浆温度28℃的条件下,磷浮选回收率可达97.59%。结果表明,DYX和DN-6两种捕收剂在常温条件下都具有较强的捕收能力。

王伟之^[14]、马金生^[15]等考查了AW系列捕收剂(AW-01)对磷矿浮选指标的影响。AW系列捕收剂是在烃链上引入表面活性分子,以解决传

统脂肪酸类捕收剂需要加温（35℃以上）和加碱的问题^[16]，适用于对磷灰石类型和沉积变质磷块岩型的磷灰石选别。实验结果表明，AW系列捕收剂具有良好的耐低温性，在15℃左右就可以获得磷精矿品位34.07%、产率4.37%、回收率79.33%的浮选指标。

除上文所述对官能团羧基的改性外，也常对 α 位上的亚甲基进行改性修饰。在对 α 位上的亚甲基进行改性处理时，主要是利用羰基对 α 位的亚甲基的活化作用，从而得到不同的功能化衍生物。由此，可以引入极性较大的基团，如卤素、硝基、磺酸基等，从而改变羧基的电荷分布、提高羧酸负离子的稳定性、增强捕收剂亲水基与矿物的作用，进而改善捕收剂的水溶性，在低温条件下实现浮选。黄奇茂等^[17-19]通过对不同官能团的性质以及功能团与金属离子螯合作用机理的研究，研制了不同种类的新型 α 取代脂肪酸衍生物磷矿捕收剂，其中包括含羧基的 α -氯代脂肪酸酯和 α -氨基脂肪酸类捕收剂。在将 α -氨基脂肪酸类捕收剂用于云南某磷矿的浮选实验中，在（10~12℃）的条件下，可以获得磷精矿品位28.57%、回收率76.11%的指标。

此外，由于传统脂肪酸类捕收剂在浮选过程中存在不耐低温、选择性差以及较大的药剂消耗等问题，因此需要寻找较为便宜的植物油（脚料）作为脂肪酸的替代品，如米糠油、大豆油、棉籽油和pataua棕榈树油^[20-22]等。这样不仅可以降低浮选成本，而且可以减轻由于废弃植物油下脚料等堆存所带来的环境污染^[23]。曾理等^[24]以植物油废料菜籽油下脚料为基础，制得CY系列捕收剂，并将其用于甘肃某低品位高硅磷矿浮选实验中。结果表明，与传统的油酸钠相比，CY01、CY02和CY04的选矿效率明显更高，CY01和CY04可将磷矿的 P_2O_5 含量从10.01%分别提高至26.77%和

25.91%，充分体现出该捕收剂较强的选择性。

综上所述，对脂肪酸类捕收剂进行改性处理后，其捕收性能较传统脂肪酸类捕收剂有了明显的提升，也使得浮选工艺流程得到了一定的简化。但对于某些性质比较复杂的矿物，改性脂肪酸类捕收剂仍难以获得理想的指标，仍需和其他捕收剂或增效剂混合使用才能达到选别指标。此外，植物油（或脚料）改性后虽然可以作为磷矿捕收剂的替代品，但改性后的植物油（或脚料）难以获得理想的指标。

1.1.2 混合捕收剂

近几十年来，由于药剂原料来源、成本等方面的原因及提高药剂浮选性能的迫切需求，多种捕收剂混合使用已成为科研重点和未来磷矿选矿药剂的发展趋势。混合用药主要包括两方面：一是将两种或多种脂肪酸与其衍生物或其他药剂按一定比例组合，使其能够共同作用于目的矿物，进而实现改善捕收性能、提高选择性的最终目的；二是在脂肪酸类捕收剂中加入少量其他种类的表面活性剂，从而产生协同效应、提高捕收剂的浮选性能。

潘行等^[25]以工业硬脂酸为原料合成了新型 α -氯代长链烷基羟肟酸，并与脂肪酸钠复配得到一种复合捕收剂，将该复合捕收剂用于某中低品位难选磷矿的浮选实验中。结果表明，经一粗一精浮选实验后，获得了精矿品位30.73%、回收率91.27%、 MgO 含量0.67%的指标，并且药剂用量较少，体现了羟肟酸在磷矿浮选中具有较好的选择性和捕收能力。

余秀英等^[26]比较了油酸、731氧化石蜡皂、ZP-02（由油酸、表面活性剂等组合而成的捕收剂）三种捕收剂对磷灰石纯矿物浮选的影响。研究表明，ZP-02由于加入了表面活性剂，在保证对磷矿的捕收能力和选择性的同时，比单一油酸和731

氧化石蜡皂具有更稳定的起泡性能。

罗惠华等^[27]以正十二醇、酒石酸反应合成一种表面活性剂,将其复配到棉油酸皂中得到一种混合药剂,并将其用于四川清平地区中低品位胶磷矿。结果表明,相较于其他几种药剂,使用复配捕收剂得到的磷精矿产率为75.86%、回收率为87.42%,且实验中药剂用量较少。体现了该复配型捕收剂较强的捕收能力和较好的选择性。

杨聪等^[28]以脂肪酸和具有抗低温作用的表面活性剂为基础,复合制备了新组合药剂HXP-7,并将其用于北方某中低品位磷矿低温浮选实验中。在8~10℃条件下进行的一粗两精闭路浮选实验表明,磷精矿品位可提升至34.76%,回收率可达到90.48%,实现了低温条件下的磷矿选别。

高杨等^[29]考查了油酸钠、改性油酸、氧化石蜡皂和一种复合型阴离子捕收剂对某含铁低品位磷矿石浮选性能的影响。结果表明,相较于其他几种捕收剂,在使用复合捕收剂条件下得到的粗精矿品位和回收率都较高,这也体现了复合捕收剂具有较好的选择性和较强的捕收能力。

综上所述,由于传统捕收剂的浮选性能较差且改性捕收剂常需与其他捕收剂或增效剂混合使用才能得到理想的指标,因此对混合捕收剂的研究和应用将成为磷矿选矿未来的主要发展趋势。混合捕收剂主要是将脂肪酸类捕收剂与其他捕收剂或者增效剂组合使用,以达到降低浮选温度,实现常温浮选的目的。但混合药剂的使用因表面活性剂或其他捕收剂的额外加入会增加选矿药剂的成本。

1.2 胺类捕收剂

胺类捕收剂是指分子结构中含有负三价氮原子的一些有机异极性化合物,可以看作是无机氨(NH₃)中的H被烃基R取代而形成的有机衍生物,主要包括脂肪胺、多胺、酰胺、醚胺、缩合

胺及季铵盐等类型。胺类捕收剂在水中容易水解生成铵根阳离子,因此显示出较强的亲水性。同时,由于铵根上的烃基部分具有疏水性,使得整个分子具有表面活性剂的功能。胺类捕收剂一般用于反浮选,即先对磷矿石中石英、长石等硅质脉石矿物进行浮选,然后再将磷矿石进行富集。尤其是针对硅质、钙质、硅钙质含量较高的磷矿,采用胺类捕收剂的反浮选性能较好^[30]。捕收剂存在泡沫多且黏、消泡难、仅适用于弱碱性矿浆条件等问题,因而制约了胺类捕收剂的发展。

杜橙幻等^[31]以贵州某高硅钙含镁低品位磷矿石为研究对象,对季胺盐类捕收剂WFCA-1、醚多胺类捕收剂T609、醚胺类捕收剂GE609的选磷效果进行了对比实验。结果表明,较比季胺盐类捕收剂WFCA-1, T609和GE609的浮选指标较好,但以GE609为捕收剂时,存在浮选泡沫量过多、泡沫较黏、消泡困难的问题,因此选择醚多胺类捕收剂T609。

吴中贤等^[32]在酸性条件下探究了新型阳离子捕收剂KDJ对反浮选脱硅的影响。获得了较好的浮选指标,解决了胺类捕收剂仅适用于弱碱性矿浆条件,为此类胶磷矿在酸性条件下的浮选提纯提供了选择。刘幸等^[33]以十二胺、单氰胺和冰醋酸为原料合成胍基阳离子型捕收剂,并将其用于贵州某钙质胶磷矿浮选。结果表明,引入胍基官能团后的新型捕收剂在浮选过程中所产生泡沫少且易消,解决了胺类捕收剂存在泡沫多且黏、消泡难的问题。

1.3 两性捕收剂

两性捕收剂是指分子中同时带有阴离子和阳离子的异极性有机化合物。两性捕收剂具有水溶性好、耐低温、抗硬水能力强等优点,其在矿物表面的吸附作用主要有物理吸附和化学吸附,并且可以与矿物表面的金属离子产生螯合作用^[34]。

其特点是随介质条件的变化而变化，在酸性溶液中显阳离子性质，在碱性溶液中显阴离子性质，在等电点时分子呈电中性^[35]。两性捕收剂主要有氨基酸型、氨基磺酸型、氨基磷酸型、氨基硫酸型等四大类型^[36]，其中前两类常用作磷矿捕收剂。两性捕收剂对磷矿常温甚至低温浮选脱硅、降低选矿成本等具有重大的意义，因此两性捕收剂在磷矿浮选应用上有较大的推广价值。

朱道鹏^[37]采用由醚胺与油酸甲酯中不饱和烯烃的亲核加成反应制得两性捕收剂DZ-8，并将其用于贵州某难选胶磷矿。结果表明，该合成药剂水溶性好、生产成本低、合成工艺简单，对硅酸盐及倍半氧化物有很好的捕收能力和选择性，因此具有良好的应用前景。

罗惠华等^[38]尝试将两性捕收剂SB-116应用于四川清平磷矿浮选。结果表明，在弱酸性介质中，SB-116可以浮出白云石以及含倍半氧化物的硅酸盐矿物，成功降低了正浮选中无法脱出的含倍半氧化物的硅酸盐矿物。

2 调整剂

调整剂主要包括促进欲浮废物颗粒与捕收剂作用的活化剂、pH值调整剂、抑制非欲浮颗粒可浮性的抑制剂、促使料浆中非欲浮细粒成分分散状态的分散剂、促使料浆中欲浮细粒联合变成较大团粒的絮凝剂等。其中，pH值调整剂和抑制剂是影响磷矿浮选指标的关键因素。

2.1 pH值调整剂

pH值调整剂可以通过调节矿浆的pH值来控制矿物表面特性、矿浆化学组成以及其他各种药剂的作用条件，从而改善浮选效果。目前磷矿浮选实验中，应用最多的pH值调整剂为碳酸钠和氢氧化钠。然而，磷矿分选过程中通常不采用单一碳酸钠或氢氧化钠作为pH值调整剂，其原因在于：当单独选用碳酸钠作为pH值调整剂时常面临药剂

消耗大的问题；当单独选用氢氧化钠作为pH值调整剂时又会面临成本昂贵的问题。因此，选磷作业时常常采用二者联合使用或者与其他药剂组合使用的方式，这样不仅能有效提高选磷指标，同时也能节约成本。

2.2 抑制剂

抑制剂可以提高目的矿物的亲水性并阻止脉石矿物与捕收剂作用，从而使脉石矿物的可浮性受到抑制，提高分选效果。国内外所使用磷矿浮选抑制剂见表1^[39]，按脉石矿物种类的不同可分为硅酸盐抑制剂、碳酸盐抑制剂及磷酸盐抑制剂3种。

表1 磷矿石浮选所用抑制剂
Table 1 Inhibitors used in the flotation of phosphate rock

抑制的矿物	抑制剂名称
磷灰石 / 磷酸盐矿物	硫酸铝与酒石酸钠和酒石酸钾氟硅酸
	碳酸钠、碳酸氢钠硫酸、磷酸、二磷酸、三聚磷酸钠SCO（含硫有机化合物）磷酸氢二钾、淀粉
碳酸盐矿物	水玻璃、氢氟酸、阿拉伯胶、淀粉、多聚糖、芳基磺化聚合物、柠檬酸
石英 / 硅酸盐矿物	水玻璃

2.2.1 硅酸盐抑制剂

水玻璃是一种强碱弱酸盐，水解可以生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 、 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 和 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 等，被广泛应用于硅酸盐矿物抑制剂。水玻璃对硅酸盐的抑制作用主要体现在两方面：一方面是带负电荷的硅酸胶粒以及 $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ 在矿物表面吸附后，使矿物亲水性增强；另一方面是因为硅酸胶粒与硅酸氢根离子与硅酸盐矿物具有相同的酸根，容易牢固吸附在矿物表面^[40]。而且水玻璃模数和用量的不同在浮选过程中对石英的抑制作用有明显的差别^[41]。

除此之外，水玻璃常与碳酸钠组合使用，从而达到改善水玻璃的抑制作用和提高分选效果的作用^[42]。这是因为碳酸钠在溶液中可以水解产生 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 离子，两种离子可以优先吸附在磷灰石表面，抑制了硅酸胶粒和 HSiO_3^- 离子在矿物

表面的吸附,从而减轻了对矿物的抑制作用;同时硅酸胶粒和 HSiO_3^- 离子可以优先吸附在石英及其他硅酸盐矿物表面,导致硅酸盐矿物强烈亲水而不会上浮,于是便可用脂肪酸类捕收剂将磷灰石浮出^[43]。

2.2.2 碳酸盐抑制剂

碳酸盐型磷矿中脉石矿物主要以白云石、方解石等为主。但在浮选过程中此类磷矿浮选过程中面临的重大难题是如何将磷灰石与白云石有效分离,由于白云石和磷灰石在水中的溶解度较大,溶解时生成的晶格离子在另一矿物表面发生吸附,而引起矿物表面电性与成分相互转化,最终造成矿物表面性质相似而难以使二者分离^[44]。因此,为了使白云石和磷灰石能够有效的分离,需要选择合适的抑制剂来对白云石等碳酸盐矿物进行抑制。国内外早已开始采用柠檬酸、阿拉伯(树)胶、羧甲基纤维素、腐植酸钠和木质素磺酸钙^[45]等来对碳酸盐矿物进行抑制。

合成单宁的类似物是碳酸盐矿物的常用抑制剂,它是通过羟基苯磺酸或萘磺酸与甲醛或其他醛类进行缩合反应制得,目前使用较多的有 S-808、S-711、S-214、S-217、S-804、S-721 等。其中 S-808 是目前公认的效果最佳的抑制剂,已成功地用于沉积岩型磷矿的浮选^[46]。但由于 S-808 毒性大,导致废水处理难度较大且费用较高,现已逐渐被 S-711 取代。

Wang Yunfan 等^[47]在以油酸钠为捕收剂、以柠檬酸为抑制剂进行了浮选实验,发现柠檬酸对被 Ca^{2+} 活化后的石英具有明显的抑制效果。张泽强^[48]以酸性水玻璃为抑制剂对某硅钙(镁)质胶磷矿进行了实验。结果表明,酸性水玻璃对被 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子活化的硅酸盐矿物有较强的选择性抑制作用,而且其选择性抑制效果比常规水玻璃等抑制效果明显。

Bin Yang^[49]等考查了新型环保抑制剂 PAMS 对磷灰石和白云石浮选分离的影响。在以油酸钠为捕收剂的条件下,发现 PAMS 能有效抑制白云石,而且对磷灰石的浮选性能影响较小。由此证明,PAMS 可以作为一种有效的白云石抑制剂并应用于磷灰石浮选实验中。

刘长淼等^[50]采用由褐煤经氢氧化钠处理后制得的腐植酸钠作为选磷过程中的降镁药剂,获得了合格的磷灰石精矿。此外,F103 作为腐植酸钠的改性产品,先后用于朝阳、海口等磷矿的探索实验和实验室实验,都获得了较好的浮选效果^[43]。

2.2.3 磷酸盐抑制剂

磷酸盐矿物的选别主要以反浮选为主,浮选抑制剂主要包括无机酸及盐类抑制剂(如磷酸、硫酸、硅氟酸等)和有机物类抑制剂(如双膦酸、羟乙叉二膦酸等)两种类型。

陈艳^[51]以硫酸和磷酸为抑制剂,对贵州某中低品位镁质磷矿石进行反浮选实验研究。结果表明,适量硫酸的加入不仅可以改善捕收剂的选择性,同时还可以有效提高精矿的品位与选矿效率。最终获得了 P_2O_5 品位 37.49%、 P_2O_5 回收率 84.20%、 MgO 脱除率 93.77% (MgO 0.86%) 的浮选指标。陈启如等^[52]以云南某中低品位胶磷矿为研究对象,进行了硫酸添加量和添加方式的优化实验。结果表明,浓硫酸一次添加比分段添加好,并且发现浓硫酸在浮选过程中具有两种作用:一方面是抑制了胶磷矿的上浮;另一方面活化了白云石,使得白云石容易上浮,从而达到富集磷的目的。

Liu X 等^[53]以某胶磷矿为研究对象,进行了柠檬酸和组合调整剂(柠檬酸+硫酸)的对比实验。结果表明,柠檬酸和硫酸都能有效抑制磷灰石,但二者组合使用不仅可以降低 30% 的硫酸用量,而且还可以活得较好的浮选效果。

Yu J 等^[54]以 β -萘磺酸甲醛缩合物 (NSFC) 为有机抑制剂,进行了胶磷矿与白云石的浮选分离实验。结果表明,抑制剂 NSFC 可以有效的抑制白云石,但对胶磷矿无明显抑制作用,从而实现了胶磷矿与白云石的选择性分离。

3 结论及展望

随着磷矿资源的不断开采利用,优质磷矿越来越稀缺,中低品位磷矿将成为最主要的磷矿资源。从目前来看,通过浮选实现此类磷矿资源的分离和富集依然是最主要的手段,而选磷指标的优劣很大程度上依赖于浮选药剂的好坏。磷矿浮选工艺主要分为正浮选和反浮选。正浮选过程中通常采用阴离子脂肪酸类捕收剂,主要以油酸和油酸钠为主,其捕收能力较强,但存在溶解度小、不耐硬水、分散性差、不耐低温、选择性差等问题;反浮选过程中,常采用十二胺、86D(脂肪一胺)、椰油二胺、工业二胺等阳离子胺类捕收剂,其效果比脂肪酸类捕收剂好,但阳离子胺类捕收剂存在泡沫多且黏、消泡难、仅适用于弱碱性矿浆条件等问题。因此,国内外科研人员针对中低品位磷矿浮选药剂开展了大量的研究,主要集中在新型药剂的研发和混合药剂。

在新型药剂研发中,科研重点主要集中在了对现有捕收剂分子的改性研究或现有捕收剂的选择效果评价,多采用取长补短、优势互补和优势嫁接的原理,设计和开发新型捕收剂。由此也产生了越来越多的新型捕收剂,然而,其选别效果和适应实际矿石的能力依然有待进一步评价。此外,由于混合捕收剂具有提高对目的矿物的选择性、易产生协同效应而有效改善捕收能力等优点,近些年受到了更为广泛的关注,必将成为未来磷矿浮选药剂发展的重要方向。然而,混合捕收剂的使用因需额外加入表面活性剂或其他捕收剂,极易造成选矿成本较高。因此,从实际问题出发,

结合矿物与捕收剂的核心作用机制,开发和设计具有较高效率、较多功能、较强选择性的新型捕收剂具有很重要的理论和实践意义。另一方面,从如何降低成本、节省能耗等关键性技术问题为出发点,寻找适合的混合捕收剂也是解决中低品位磷矿难选的可靠途径。同时,药剂的研制与开发在考虑经济性和高效性的同时,也正在更多的注重环保因素,因此今后必将向着低毒甚至无毒的方向发展。

参考文献:

- [1] Van Kauwenbergh S J. Global phosphate rock reserves and resources, the future of phosphate fertilizer[J]. 2014.
- [2] Kauwenbergh S J V. World phosphate rock reserves and resources[J]. 2010.
- [3] U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.
- [4] 崔荣国,张艳飞,郭娟,等.资源全球配置下的中国磷矿发展策略[J].中国工程科学,2019,21(1):128-132.
- [5] CUI R G, ZHANG Y F, GUO J, et al. Development strategy of phosphate rock in China under global allocation of resources[J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 128-132.
- [6] 柳正.我国磷矿资源的开发利用现状及发展战略(续)[J].中国非金属矿工业导刊,2006(2):7-9.
- [7] LIU Z. Present situation and development strategy of phosphate rock resources in China (continued) [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2006(2): 7-9.
- [8] 我国已探明磷矿资源分布情况 [J]. 硫酸工业, 2017(4): 8. Distribution of proven phosphate rock resources in China[J]. Sulphuric Acid Industry, 2017(4): 8.
- [9] 程亮,马志军,邵坤,等.辽宁某低品位磷矿选矿实验研究 [J]. 矿产综合利用,2021(1):99-103.
- [10] CHENG L, MA Z J, SHAO K, et al. Experimental study on beneficiation of a low-grade phosphate ore in Beipiao, Liaoning province [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2021(1):99-103.
- [11] 王涛,付磊,李宁.某硅钙质胶磷矿正反浮选实验研究 [J]. 矿产综合利用,2020(2):91-95.
- [12] WANG T, FU L, LI N. Study on direct-reverse flotation of a silica calcinate phosphate ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2020(2):91-95.

- [9] 孙佐浩,尹航,薛永娜,等.油酸硫酸化皂实验的研究[J].有色矿冶,2019,35(5):24-26.
- SUN Z H, YIN H, XUE Y N, et al. Experimental research on acidification and saponification of oleic acid[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2019, 35(5): 24-26.
- [10] 周贤,张泽强,池汝安.脂肪酸甲酯磺酸钠的合成及其磷矿浮选性能评价[J].化工矿物与加工,2010,39(1):1-3.
- ZHOU X, ZHANG Z Q, CHI R A. Synthesis of MES and evaluation of flotation properties in application to phosphate ore[J]. Industrial Minerals & Processing, 2010, 39(1): 1-3.
- [11] 周贤,王华,彭光菊,等.MES的合成及其磷矿浮选性能评价[J].武汉工程大学学报,2009,31(12):48-50.
- ZHOU X, WANG H, PENG G J, et al. Synthesis of MES and evaluation of its flotation properties to phosphate ores[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2009, 31(12): 48-50.
- [12] 朱一民,陈通,闫啸,等.新型磷灰石常温捕收剂的浮选实验研究[J].矿产综合利用,2017(6):39-43.
- ZHU Y M, CHEN T, YAN X, et al. Collecting performance of new collectors on apatite at room temperature[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(6): 39-43.
- [13] 南楠,朱一民,韩跃新,等.新型常温捕收剂DN-6对磷灰石的捕收性能研究[J].金属矿山,2020(4):89-92.
- NAN N, ZHU Y M, HAN Y X, et al. Study on the collection performance of a new collector DN-6 for fluorapatite at normal temperature[J]. Metal Mine, 2020(4): 89-92.
- [14] 王伟之,侯锁霞,梁冰,等.某铁尾矿中磷灰石的低温浮选回收实验研究[J].化工矿物与加工,2014,43(7):1-3.
- WANG W Z, HOU S X, LIANG B, et al. Tests on low temperature flotation recovery of apatite from certain iron tailings[J]. Industrial Minerals & Processing, 2014, 43(7): 1-3.
- [15] 马金生,张成龙,吕小焕,等.柏泉铁矿中磷矿的常温浮选实验研究[J].价值工程,2018,37(1):203-204.
- MA J S, ZHANG C L, LV X H, et al. Experimental research of flotation on phosphorus ore of Baiquan iron with ambient temperature[J]. Value Engineering, 2018, 37(1): 203-204.
- [16] 杨丽珍,魏祥松.北方低品位磷矿综合回收利用选矿研究及应用[J].化工矿产地质,2007(1):27-30.
- YANG L Z, WEI X S. Research and application of comprehensive recovery and utilization of low-grade phosphate ore in Northern China[J]. Geology of Chemical Minerals, 2007(1): 27-30.
- [17] 黄齐茂,邓成斌,潘志权,等.新型 α -取代脂肪酸衍生物类磷矿浮选捕收剂(Ⅰ)[J].武汉工程大学学报,2008(2):15-17.
- HUANG Q M, DENG C B, PAN Z Q, et al. Novel collector of α -substituted fatty acid ester collector for phosphate ore(Ⅰ)[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008(2): 15-17.
- [18] 黄齐茂,马雄伟,肖碧鹏,等. α -氨基酸型磷矿低温浮选捕收剂的合成与应用[J].化工矿物与加工,2009,38(7):1-4.
- HUANG Q M, MA X W, XIAO B P, et al. Synthesis and application of a new α -amino acid based low temperature flotation collector[J]. Industrial Minerals & Processing, 2009, 38(7): 1-4.
- [19] 黄齐茂,向平,罗惠华,等.新型复合捕收剂常温浮选某胶磷矿实验研究[J].化工矿物与加工,2010,39(4):1-4.
- HUANG Q M, XIANG P, LUO H H, et al. Flotation of phosphate rock at normal temperature using composite collectors[J]. Industrial Minerals & Processing, 2010, 39(4): 1-4.
- [20] Guimar Es R C, Araujo A C, Peres A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(2): 199-204.
- [21] Yaoyang R, Zeqiang Z, Huihua L, et al. Ambient Temperature Flotation of Sedimentary Phosphate Ore Using Cottonseed Oil as a Collector[J]. Minerals, 2017, 7(5): 65.
- [22] Oliveira P D, Mansur H, Mansur A, et al. Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2019, 8(5): 4612-4619.
- [23] 田爱华.用植物油研制磷矿浮选剂初探[D].武汉:华中科技大学,2011,49.
- TIAN A H. Elementary Exploration in applying vegetable oil to study and make phosphorite flotation reagents[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011, 49.
- [24] 曾理,姚占珍,周延财.几种改性菜籽油下脚料磷矿捕收剂浮选性能比较[J].现代矿业,2019,35(7):186-187.
- ZENG L, YAO Z Z, ZHOU Y C. Comparison of floatation performance of several modified phosphate collectors based on rapeseed oil[J]. Modern Mining, 2019, 35(7): 186-187.
- [25] 潘行,何太国,罗伍容,等.羟肟酸磷矿捕收剂合成与应用[J].矿产综合利用,2013(4):22-25.
- PAN H, HE T G, LUO W R, et al. Synthesis and application of hydroxamic acid as collector for a phosphate ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2013(4): 22-25.
- [26] 余秀英,夏青,邱廷省.难处理磷灰石浮选回收实验研究[J].四川有色金属,2012(1):28-32.
- YU X Y, XIA Q, QIU T S. Studies on flotation of refractory phosphorite[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 2012(1): 28-32.
- [27] 罗惠华,童义隆,李成秀,等.一种新型磷矿捕收剂的

- 研制与浮选性能[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 23-27.
- LUO H H, TONG Y L, LI C X, et al. Study and flotation performance of one new-type phosphorus collector[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(4): 23-27.
- [28] 杨聪, 陈兴华, 解文康, 等. 北方某中低品位磷矿低温浮选实验研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(2): 1-4.
- YANG C, CHEN X H, XIE W K, et al. Experimental study on flotation of a mid-low grade phosphate ore from north China at low temperature[J]. Industrial Minerals & Processing, 2017, 46(2): 1-4.
- [29] 高杨, 胡志刚, 张家琪. 辽宁某含铁低品位磷矿石选矿实验研究[J]. 中国矿业, 2020, 29(2): 100-105.
- GAO Y, HU Z G, ZHANG J Q. Experimental study on mineral processing of containing iron low-grade phosphate ores in Liaoning province[J]. China Mining Magazine, 2020, 29(2): 100-105.
- [30] 罗廉明, 刘鑫, 刘洋, 等. 磷矿反浮选碳酸盐脉石矿物捕收剂研究[J]. 化工矿物与加工, 2006(12): 6-7.
- LUO L M, LIU X, LIU Y, et al. Collector for carbonate gangue flotation in phosphate ore reverse flotation[J]. Industrial Minerals & Processing, 2006(12): 6-7.
- [31] 杜橙幻, 葛英勇, 刘鸣. 贵州某硅钙(镁)质磷矿石双反浮选实验[J]. 金属矿山, 2019(1): 92-95.
- DU C H, GE Y Y, LIU M. Study on double reverse flotation of silicon-calcareous (magnesium) phosphate ore from Guizhou[J]. Metal Mine, 2019(1): 92-95.
- [32] 吴中贤, 姜效军, 陶东平. 新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂实验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5): 1-9.
- WU Z X, JIANG X J, TAO D P. Experimental study of a novel cationic collector for reverse flotation of colophane for silica removal[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5): 1-9.
- [33] 刘幸, 罗惠华, 蔡忠俊, 等. 胍基阳离子型捕收剂的合成及磷矿浮选脱硅性能研究[J]. 现代矿业, 2019, 35(7): 166-169.
- LIU X, LUO H H, CAI Z J, et al. Synthesis and phosphate flotation desilication performance of guanidine cationic collector[J]. Modern Mining, 2019, 35(7): 166-169.
- [34] 田建利, 肖国光, 黄光耀, 等. 两性浮选捕收剂合成研究进展[J]. 湖南有色金属, 2012, 28(1): 13-16.
- TIAN J L, XIAO G G, HUANG G Y, et al. Research advance on synthesis of amphoteric flotation collectors[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2012, 28(1): 13-16.
- [35] 阮耀阳, 肖春桥, 张泽强, 等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(5): 1-5.
- RUAN Y Y, XIAO C Q, ZHANG Z Q, et al. Review of flotation reagent for phosphate[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(5): 1-5.
- [36] 杨婕. 两性捕收剂的合成及其浮选性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016. 124.
- YANG J. The synthesis and flotation performance of amphoteric collector[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016. 124.
- [37] 朱道鹏. 醚胺型两性捕收剂的合成及性能[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2017. 92.
- ZHU D P. The synthesis and flotation performance of ether amine amphoteric collector[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2017. 92.
- [38] Huihua L, Jie Y, Huanhuan R, et al. Experimental research on direct-reverse flotation of Sichuan Qingping phosphate by using amphoteric collector[J]. Mine Engineering, 2016, 4(1): 36-42.
- [39] 罗衡. 混合捕收剂浮选巴西某低品位磷矿的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014: 77.
- LUO H. Study on flotation of a low grade phosphate ore in Brazil by using mixed collectors[D]. Wuhan: Wuhan university of technology, 2014: 77.
- [40] 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. 68.
- TANG P H. Selective flotation between apatite and siliceous gangue[D]. Changsha: Central south university, 2011. 68.
- [41] Rao D S, Vijayakumar T V, Angadi S, et al. Effects of modulus and dosage of sodium silicate on limestone flotation[J]. Maejo International Journal of Ence & Technology, 2010, 4(3): 397-404.
- [42] 蔡忠俊, 罗惠华, 吴洁, 等. 晋宁低品位胶磷矿剪切絮凝浮选[J]. 矿产综合利用, 2019(6): 49-54.
- CAI Z J, LUO H H, WU J, et al. Shearing flocculation flotation of low-grade colophanite in Jinning[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6): 49-54.
- [43] 张旭, 戴惠新. 磷矿物浮选药剂的应用现状[J]. 矿业快报, 2008(4): 10-12.
- ZHANG X, DAI H X. Present situation of flotation reagents of phosphate ore[J]. Modern Mining, 2008(4): 10-12.
- [44] 唐云, 杨典奇, 王雪, 等. 羟肟酸协同脂肪酸分离磷灰石和白云石[J]. 金属矿山, 2016(4): 86-90.
- TANG Y, YANG D Q, WANG X, et al. Synergistic effect of fatty acid and hydroxamic acid in flotation separation of apatite and dolomite[J]. Metal Mine, 2016(4): 86-90.

- [45] Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review[J]. 2003, 16(7): 577-585.
- [46] 阮耀阳, 罗惠华, 张泽强, 等. 难选硅钙质胶磷矿正反浮选研究 [J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 38-41.
- RUAN Y Y, LUO H H, ZHANG Z Q, et al. Direct-reverse flotation of refractory siliceous-calcareous collophanite ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(6): 38-41.
- [47] Wang Y, Ahmed Khoso S, Luo X, et al. Understanding the depression mechanism of citric acid in sodium oleate flotation of Ca²⁺-activated quartz: experimental and DFT study[J]. Minerals Engineering, 2019, 140: 105878.
- [48] 张泽强. 酸性水玻璃在磷矿浮选中的作用 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2003(2): 39-41.
- ZHANG Z Q. Effect of acid sodium silicate on phosphorite flotation[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2003(2): 39-41.
- [49] Yang B, Zhu Z, Sun H, et al. Improving flotation separation of apatite from dolomite using PAMS as a novel eco-friendly depressant[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106492.
- [50] 刘长淼, 吕子虎, 马驰, 等. 甘肃某低品位磷矿选矿实验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2014, 43(3): 1-4.
- LIU C M, LV Z H, MA C, et al. Experimental study on a low grade phosphate ore in Gansu[J]. Industrial Minerals & Processing, 2014, 43(3): 1-4.
- [51] 陈艳. 贵州某中低品位高镁胶磷矿反浮选实验研究 [J]. 云南冶金, 2018, 47(5): 32-35.
- CHEN Y. The Reverse flotation experimental study on one low and medium grade collophanite with high magnesium in Guizhou[J]. Yunnan Metallurgy, 2018, 47(5): 32-35.
- [52] 陈启如, 曾茂青, 李向益, 等. 高镁低硅型中低品位胶磷矿反浮选工业实验 [J]. 矿产综合利用, 2015(2): 26-28.
- CHEN Q R, ZENG M Q, LI X Y, et al. The industrial test of reverse flotation of mid-low grade collophanite ore with high content of magnesium and low silicon[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(2): 26-28.
- [53] Liu X, Luo H, Cheng R, et al. Effect of citric acid and flotation performance of combined depressant on collophanite ore[J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 162-168.
- [54] Yu J, Ge Y, Guo X, et al. The depression effect and mechanism of NSFC on dolomite in the flotation of phosphate ore[J]. Separation & Purification Technology, 2016, 161: 88-95.

Current Status and Prospects of the Research on Flotation Reagent for Medium and Low Grade Phosphorite Ore

Liu Shuyong, Han Baisui, Zhao Tonglin, Chen Zhonghang, Dong Hongwei

(School of Mining Engineering, University of Science and Technology, Anshan, Liaoning, China)

Abstract: Phosphate resources are abundant in China, however, the grade of the phosphate ore is generally lower and is difficult to separate it with gangue minerals. Flotation is widely used in the beneficiation of phosphate ore, in which the flotation reagents play a critical role. This paper systematically summarized collectors and regulators used in flotation medium and low-grade phosphate ore from domestic and foreign research papers. The collectors for phosphate ore flotation mainly include fatty acid, amine, and amphoteric collector. Among them, the blending collector shows a good separation effect in treating the complex low-grade phosphate ore. Therefore, it will become the main research direction in the future. The regulator mainly includes pH modifier and depressant, and the selection of suitable or novel regulator is quite helpful to further improve the efficiency of phosphate ore separation. Therefore, the development of novel, high selectivity, low-temperature resistance, and economic environmental phosphate flotation reagents, i.e., collectors and regulators, will become the main trend in the future. This paper could provide references for the study of phosphate flotation reagents.

Keywords: Medium and low grade phosphorite ore; Flotation reagents; Collector; Regulator