

氟离子对碳酸盐矿物浮选的影响及其机理

聂光华^{1,2}, 孙体昌¹, 刘志红², 罗国菊²

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;
2. 贵州大学 矿业学院, 贵阳 550025)

摘要: 对单矿物和钙质磷矿石进行浮选试验, 采用扫描电镜和能谱仪分析氟离子与碳酸盐矿物表面作用机理。结果表明: 当 pH 值约为 5 时, 白云石和方解石可浮性较好, 氟磷灰石可浮性差, 氟离子对 3 种矿物浮选影响较小。而在中性和碱性条件下, 氟离子对白云石、方解石和氟磷灰石都具有活化作用。在磨机中添加氟化钠, 获得良好的磷矿石浮选指标; 氟离子与碳酸盐在矿物表面作用生成氟化钙, 生成反应与矿物粒度、NaF 浓度及反应时间相关, 氟离子首先会与小粒度矿物发生作用。绘制加氟离子后方解石和白云石的 LSD 图, 分析表明较高的氟浓度和碱性条件有利于氟化钙的形成和矿物溶解, 促进碳酸盐矿物的浮选。

关键词: 白云石; 方解石; 氟离子; 浮选; 磷矿

中图分类号: TD91

文献标志码: A

Effect of fluoride ion on flotation behavior of carbonate minerals and its mechanism

NIE Guang-hua^{1,2}, SUN Ti-chang¹, LIU Zhi-hong², LUO Guo-ju²

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The pure mineral and phosphate rock flotation tests were conducted, and fluorine content on the carbonate mineral surface was analyzed by EDS. The results show that floatabilities of dolomite and calcite are better than that of fluorapatite when pH value is 5, while the effect of fluoride ion on three minerals flotation is little. The dolomite, calcite and fluorapatite are activated by fluoride ion at neutral and alkaline conditions. When NaF is added before ore grinding, the better flotation indexes of phosphate rock can be obtained. Fluoride ion reacts with the carbonate to form calcium fluoride on the mineral surface. The reaction is affected by the factors, such as mineral grain size, NaF concentration and chemical reaction time. Fluoride ion will react with the small particle firstly. Logarithmic concentration diagrams of calcite and dolomite suspension in saturated solution and air were drawn. Based on the analysis of the diagrams, it is believed that, at higher fluorine concentration and alkaline conditions, the formation of calcium fluoride and dissolution of minerals can be easily performed, which promotes flotation of the carbonates.

Key words: dolomite; calcite; flotation; fluoride ion; phosphate rock

磷块岩矿是由外生作用形成, 由隐晶质或显晶质磷灰质及其他脉石矿物组成的堆集物(胶磷矿)是世界磷矿资源中最主要的矿石, 占世界磷矿总储量的 70%

以上^[1-2]。中国贵州沉积型钙质磷块岩矿资源巨大, 该种钙质磷块岩矿中主要有用矿物为氟磷灰石, 并与碳酸盐矿物方解石和白云石密切伴生^[3-4]。获得高品位磷

基金项目: 贵州省自然科学基金资助项目(黔科合 J 字[2012]2174 号)

收稿日期: 2014-04-18; 修订日期: 2014-06-24

通信作者: 孙体昌, 教授, 博士; 电话: 010-62314078; E-mail: suntc@ces.ustb.edu.cn

精矿的主要方法是采用反浮选碳酸盐矿物来富集磷矿物。浮选一般采用硫酸为调整剂, 采用磷矿物为抑制剂, 采用脂肪酸盐为捕收剂浮选碳酸盐矿物, 获得 P_2O_5 品位大于 30%、 MgO 品位低于 1.2% 的磷精矿, 再以磷精矿为原料湿法生产磷酸及磷肥^[5-8]。但含钙碳酸盐矿物和含磷矿物的晶格中都含有钙阳离子, 且在浮选矿浆体系中伴随着矿物组分的溶解以及矿物表面的相互转化, 使得矿物表面的物理化学性质更为相似, 这增加了碳酸盐与磷矿物浮选分离的难度^[9-11]。氟离子是氟磷灰石的晶格离子, 在浮选过程中有氟离子的溶出。同时, 在浮选过程中广泛使用磷化工酸性废水调整浮选矿浆, 废水中亦含有大量氟离子, 这些离子与钙离子反应生产氟化钙, 这必然会对浮选产生一定的影响^[12-14]。本文作者通过单矿物及磷矿石浮选实验, 采用扫描电镜和能谱分析以及浮选溶液化学理论分析, 讨论氟离子对方解石、白云石和氟磷灰石浮选的影响和作用机理。

1 实验

所用方解石矿物取自贵州平坝, 白云石和胶磷矿取自贵州开阳。经手选、锤碎和干式磨矿使粒径小于 0.106 mm。样品经 XRD 衍射分析和化学分析, 方解石和白云石矿物纯度均大于 98%, 胶磷矿中氟磷灰石的含量大于 90%。

钙质磷矿石取至贵州瓮安县。矿样经过自然晾干后, 破碎至粒径小于 2 mm, 取出部分进行分析化验和工艺矿物学研究样后, 将浮选样装袋备用。样品的多元分析结果见表 1。

表 1 钙质磷矿石多元素的化学成分
Table 1 Chemical compositions of phosphate rock (mass fraction, %)

P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
22.35	5.58	46.27	7.70	0.58	0.53

从表 1 中可以看出, 矿石中 P_2O_5 的含量为 22.35%, 属于中低品位的磷矿石, MgO 的含量较高为 7.70%。试样的 XRD 物相分析结果表明: 主要的矿物为氟磷灰石, 脉石矿物为白云石和石英, 含量分别为 27.65%、65.86%和 5.79%, 其次还有少量方解石、蒙脱石、伊利石、角闪石、长石、叶腊石和三水铝石等硅酸盐矿物。

单矿物浮选试验采用 XFG II 挂槽浮选机, 转速

2010 r/min。每次称取 4.0 g 粒径小于 0.106 mm 的矿样, 放入 40 mL 浮选槽中, 加入去离子水, 在调浆 2 min 后, 用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值, 用 pH 计测量并记录; 在搅拌 2 min 后, 加入调整剂作用 2 min, 然后加入油酸钠, 搅拌 3 min, 浮选 5 min; 最后将产品进行过滤、烘干和称质量, 并计算上浮率。

在钙质磷矿石小型浮选试验中, 采用 XMQ-240×90 棒磨机磨矿, 实验用水为自来水, 捕收剂 SOP 主要成分为脂肪酸钠^[15], 添加前加热捕收剂溶于水, 其他实验药剂均为化学纯。单个样品质量为 300 g, 浮选矿浆浓度为 33%。

为了研究氟离子与矿物作用机理, 取 4 g 粒径小于 0.106 mm 的样品放入 40 mL 浮选槽中, 加入去离子水, 采用 XFG II 挂槽浮选机搅拌。在搅拌调浆 2 min 后, 根据实验要求, 加入不同用量的 NaF, 搅拌到要求时间后, 利用锥形漏斗过滤并用去离子水多次洗涤。最后对干燥后的样品进行扫描电镜及能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 氟离子对不同矿物浮选的影响

图 1 所示为在不同 pH 值条件下氟离子对方解石、白云石和氟磷灰石的可浮性影响。

从图 1(a)中可以看出, 当 pH 值在 6~10 范围内, 氟离子的添加大大地提高了方解石的上浮率, 上浮率由 60%提高到 80%左右。由图 1(b)可知, 在 pH 值大于 6 的条件下, 氟离子提高了白云石的上浮率; 当 pH 值小于 6 后, 氟离子添加有利于白云石的浮选, 但影响并不是很大; 而当 pH 值为 6 左右时, 氟离子对白云石可浮性影响最小, 且此时白云石可浮性最差。由图 1(c)可知, 当 pH 值在 6~8 的范围内, 氟离子的添加提高了氟磷灰石的上浮率, 但在其他 pH 值条件下, 氟离子对浮选影响不大。由图 1(c)可以看出, 当 pH 值约为 5 时, 白云石和方解石可浮性较好, 氟磷灰石可浮性差, 氟离子对 3 种矿物浮选影响较小, 这与文献[14, 16]研究一致。而在 pH 值为中性和碱性条件下, 对白云石、方解石和氟磷灰石都具有活化作用。

2.2 钙质磷矿石浮选实验结果

在前期探索试验的基础上进行粗选条件实验, 重点考察了磨矿细度、pH 值、捕收剂 SOP 用量、调整剂选择及氟化钠用量对浮选指标的影响。在磨矿前添加 NaF 0.1 kg/t、磨矿细度小于 74 μm 的占总量 65%、pH 为 5.2、SOP 用量为 0.8 kg/t 的条件下, 获得粗精

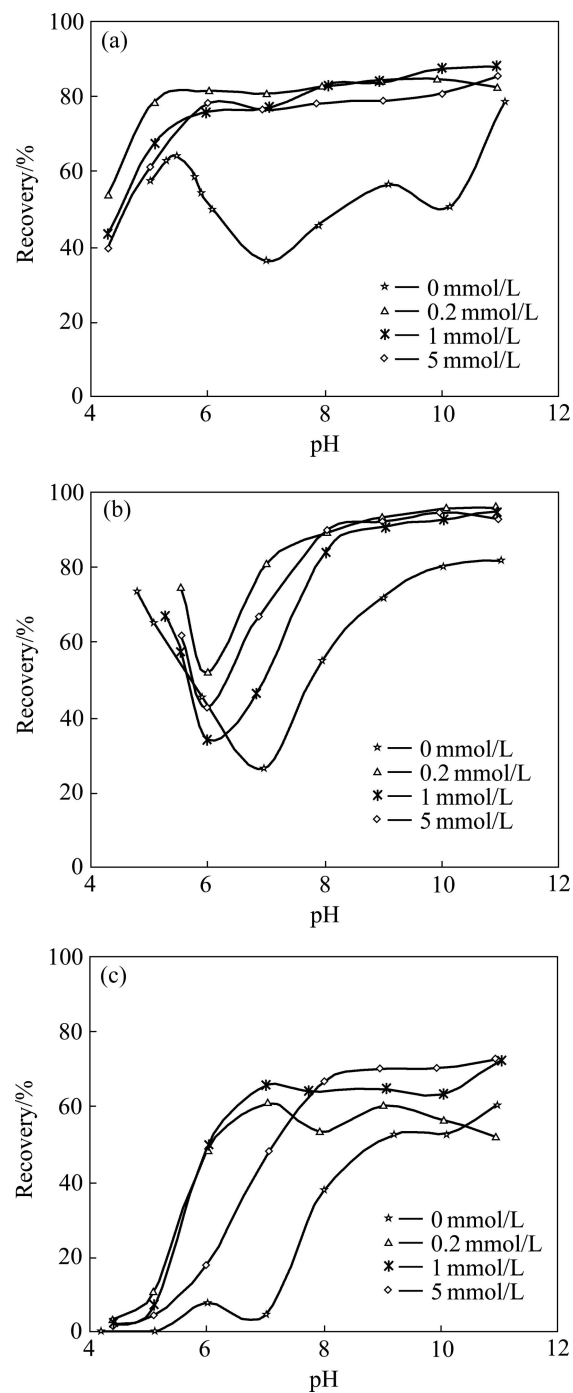


图 1 在不同 pH 值下氟离子含量对方解石、白云石和氟磷灰石可浮性的影响

Fig. 1 Effects of F⁻ ion concentration on recovery of calcite(a), dolomite(b) and apatite(c)

矿 P₂O₅ 品位为 26.10%，P₂O₅ 回收率为 91.78%，具有较好的浮选指标。其中，氟化钠添加及氟化钠用量对浮选指标的影响如表 2 和图 2 所示。

由表 2 可见，在 pH 值为 5.2 时，氟离子对浮选影响较小，这与单矿物浮选结果及文献[13-14]实验结果

表 2 F 离子添加对浮选指标的影响

Table 2 Effect of fluoride ion on flotation indexes				
NaF addition	Product	Yield/%	P ₂ O ₅ grade/%	P ₂ O ₅ recovery/%
Without addition	Concentrate	83.48	24.06	90.91
	Tailing	16.52	12.15	9.09
	Ore	100.00	22.09	100.00
Addition in flotation cell	Concentrate	79.61	23.18	83.63
	Tailing	20.39	17.72	16.37
	Ore	100.00	22.07	100.00
Addition in mill	Concentrate	77.67	26.10	91.78
	Tailing	22.33	8.13	8.22
	Ore	100.00	22.09	100.00

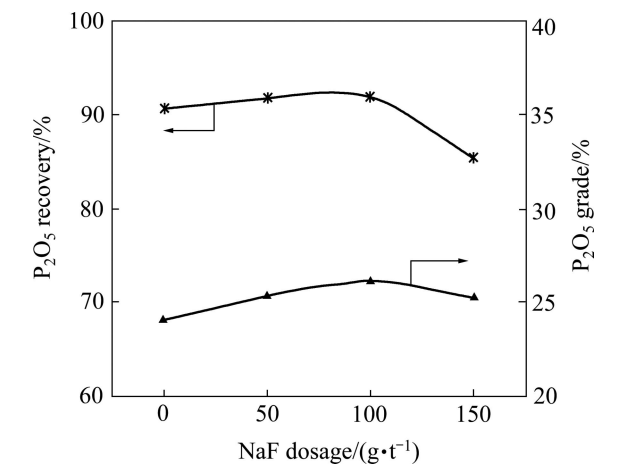


图 2 氟化钠用量对浮选指标的影响

Fig. 2 Effect of NaF dosage on flotation indexes

较为一致。而当在磨矿前添加氟化钠时，有利于粗精矿品位和回收率的提高。由图 2 可见，在 NaF 用量低于 100 g/t 的条件下，NaF 能活化碳酸盐，可以获得较好的浮选指标。

2.3 氟离子与矿物作用机理研究

实验采用扫描电镜能谱分析矿物表面氟元素含量变化，研究在 NaF 浓度分别为 0.2、1 和 5 mmol/L，反应时间分别为 5、10 和 15 min 条件下，氟元素在矿物表面含量变化情况。图 3 所示为方解石和白云石与氟离子作用后的扫描电镜能谱分析结果。

研究表明：在 NaF 浓度 0.2 mmol/L，反应时间 5 min 条件下，扫描电镜能谱测试出在粒径小于 2 μm 方解石的表面有氟元素。而白云石在 NaF 浓度为 1 mmol/L、搅拌 10 min 条件下，扫描电镜能谱分析在粒径小于 2 μm 白云石的表面也有氟元素。而在大于

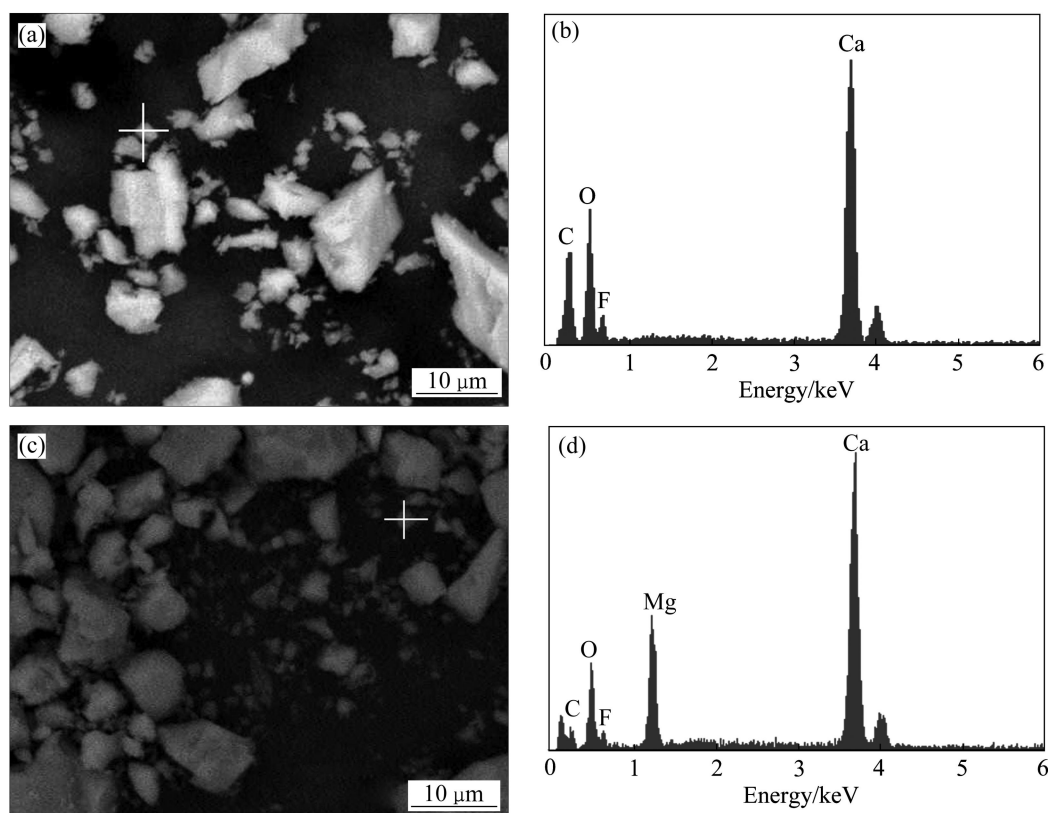


图 3 在 NaF 浓度 1 mmol/L、反应时间 10 min 的条件下方解石和白云石描电镜分析结果

Fig. 3 SEM image((a), (c)) and EDS analysis((b), (d)) of dolomite under condition of NaF concentration 1 mmol/L and reaction time 10 min

这一粒径的矿物表面, 没有发现氟元素。在氟磷灰石表面氟元素含量变化不大。结果表明: 溶液中的氟离子与碳酸盐矿物相互作用形成氟化钙, 且最易在方解石表面生成氟化钙, 而这一反应与矿物粒度、NaF 浓度及反应时间有关, 氟离子首先与粒径小的矿物表面发生作用, NaF 浓度越大, 反应时间越长, 碳酸盐矿物表面氟元素含量越多, 而在氟磷灰石表面没有氟化钙生成。

2.4 氟离子对矿物浮选影响机理分析

上述实验结果表明, 在碱性条件下, 氟离子在方解石和白云石表面形成氟化钙, 使矿石表面萤石化, 可浮性提高。而氟磷灰石表面没有形成氟化钙, 当浮选体系 pH 值调整为 5 左右时, 氟磷灰石受到抑制, 而方解石和白云石保持很好的可浮性。方解石和白云石都为可溶性矿物, 氟离子的添加会影响矿浆体系中各种溶解离子浓度及矿物的溶解。根据矿物在开放体系饱和溶液中的化学平衡, 绘制加氟离子后方解石和白云石的溶解组份溶解度对数图。根据 $\text{CaF}_2(\text{s})$ 的溶解平衡, 在 pH 值为 7 时, 绘制相应的溶解组份对数与

pF 关系图, 如图 4 所示。

图 4 中阴影部分为氟化钙的稳定区。由图 4 可看出, pH 在 8 附近, 氟化钙稳定区最大。而酸性条件下, 体系中钙和氟离子平衡浓度的增加不利于氟化钙生成。因此, 在酸性条件下, 氟离子对含钙碳酸盐矿物浮选影响小。氟离子浓度增加有利于氟化钙的生成, 溶液中钙离子的下降也会促进方解石和白云石的溶解。因此, 在中性及弱碱性条件下添加氟离子, 在矿物表面形成氟化钙, 同时保证了矿物表面溶解的阳离子浓度, 这有利于羧酸根在矿物萤石化表面形成化学吸附, 也利于羧酸根与矿物表面溶出的阳离子形成羧酸盐, 形成多层吸附, 从而促进碳酸盐活化浮选。

3 结论

1) 单矿物浮选实验结果表明: 当 pH 值约为 5 时, 白云石和方解石可浮性较好, 氟磷灰石可浮性差, 此时, 氟离子对 3 种矿物浮选影响较小。而在碱性条件下, 氟离子对白云石、方解石和氟磷灰石都具有活化

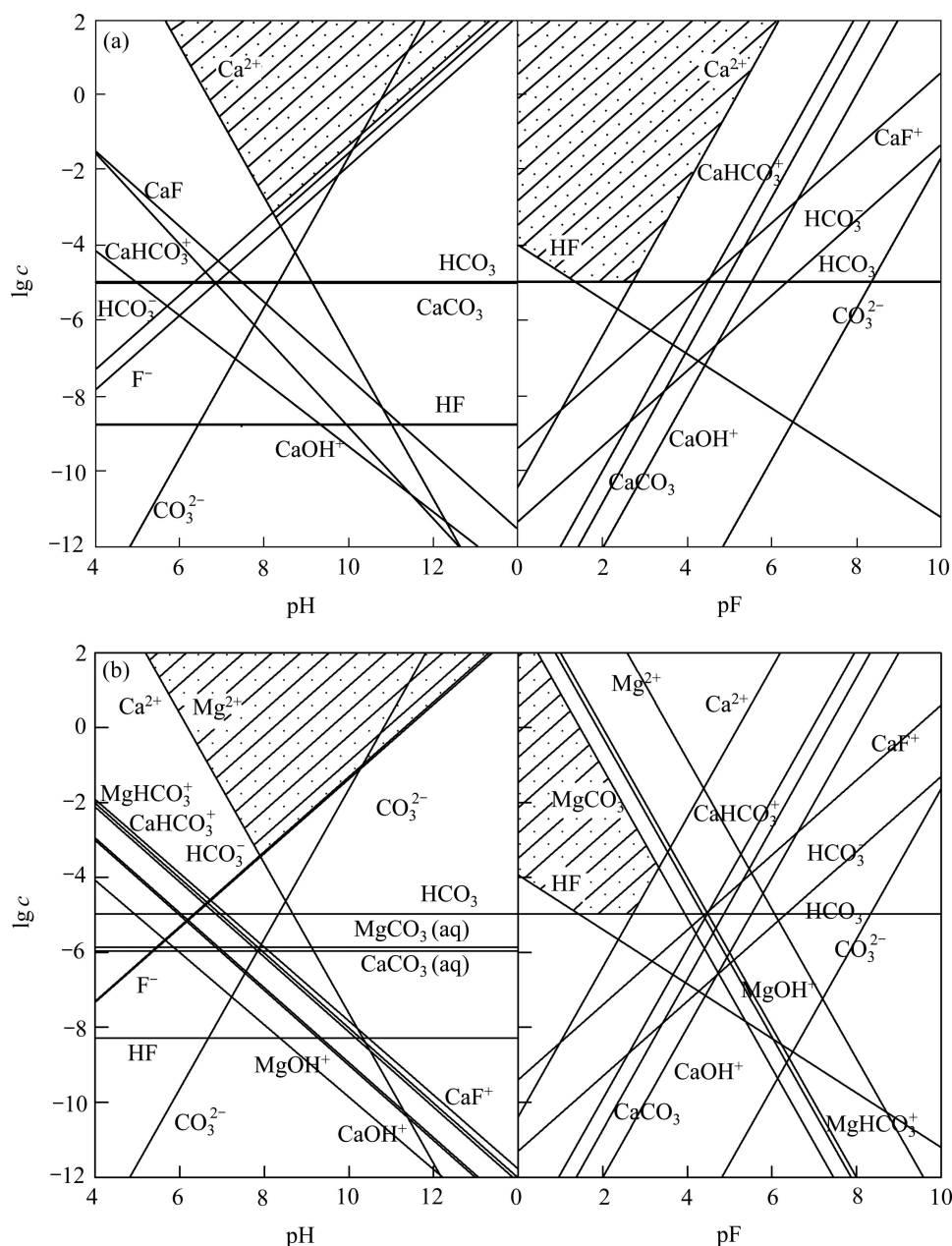


图 4 添加氟离子饱和溶液方解石和白云石的 LSD 图

Fig. 4 LSD diagrams of calcite(a) and dolomite(b) in saturate solution adding F^- ion

作用。

2) 钙质磷矿石浮选实验结果表明：在磨机中添加氟化钠，氟化钠对碳酸盐有较强的活化作用。在 NaF 用量 0.1 kg/t、磨矿细度小于 $74\ \mu\text{m}$ 的占总量 65%、pH 值 5.2、SOP 用量 0.8 kg/t 条件下，获得磷粗精矿 P_2O_5 的品位为 26.10%， P_2O_5 回收率为 91.78%，具有较好浮选指标。

3) 采用扫描电镜能谱分析氟离子与矿物表面作用机理。实验表明氟离子与碳酸盐矿物表面钙离子作用生成了氟化钙；氟化钙的生成反应与矿物粒度、NaF 浓度及反应时间相关；氟离子首先与小粒度矿物表面

发生作用。

4) 绘制了加氟离子后矿物溶解组份溶解度对数图，分析了氟离子对体系和浮选的影响。结果表明：氟离子的添加有利于在含钙碳酸盐矿物表面形成氟化钙，同时保证了矿物表面溶解的阳离子浓度，这有利于碳酸盐的活化浮选。

REFERENCES

- [1] 任爱军, 魏明安, 郑桂兵, 李松清. 贵州某沉积型磷块岩矿选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2013, 42(11): 1-3.

- REN Ai-jun, WEI Ming-an, ZHENG Gui-bing, LI Song-qing. Experimental study on processing of sedimentary phosphate rock in Guizhou[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2013, 42(11): 1-3.
- [2] U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2014[EB/OL]. [2014-04-18]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2014/mcs2014.pdf>.
- [3] 刘安荣, 聂登攀, 赵伟毅, 吴素彬, 何 灏, 赵丽君. 织金含稀土磷矿石反浮选试验研究[J]. *金属矿山*, 2012(4): 83-85.
- LIU An-rong, NIE Deng-pan, ZHAO Wei-yi, WU Su-bing, HE Jing, ZHAO Li-jun. Reverse flotation research on phosphate ore containing Rare earth from Zhijin[J]. *Metal Mine*, 2012(4): 83-85.
- [4] 祁 宗, 孙传尧. 脂肪酸作捕收剂白云石浮选规律及其机理研究[J]. *中国矿业大学学报*, 2013, 42(3): 461-465.
- QI Zong, SUN Chuan-yao. Study of flotation behavior and mechanism of dolomite with fatty acid as collector[J]. *Journal of China University of Mining Technology*, 2013, 42(3): 461-465.
- [5] MOHAMMADKHANI M, NOAPARAST M, SHAFAE S Z. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock rich in carbonate and silicate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 100(3/4): 157-165.
- [6] ABOUZEID A Z M, NEGM A T, ELGILLANI D A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: effect of ore characteristics International[J]. *Journal of Mineral Processing*, 2009, 90(1/4): 81-89.
- [7] GE Ying-yong, GAN Shun-peng, ZENG Xiao-bo, YU Yong-fu. Double reverse flotation process of collophanite and regulating froth action[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(3/4): 449-453.
- [8] 冯其明, 周清波, 张国范, 卢毅屏, 杨少燕. 六偏磷酸钠对方解石的抑制机理[J]. *中国有色金属学报*, 2011, 21(2): 436-441.
- FENG Qi-ming, ZHOU Qing-bo, ZHANG Guo-fan, LU Yi-ping, YANG Shao-yan. Inhibition mechanism of sodium hexametaphosphate on calcite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, 21(2): 436-441.
- [9] 肖力平, 陈 苾. 盐类矿物的浮选溶液化学[J]. *中国有色金属学报*, 1992, 2(3): 19-24.
- XIAO Li-ping, CHENG Jing. Solution chemistry of salt mineral[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1992, 2(3): 19-24.
- [10] 田学达, 张小云, 王淀佐, 李隆峰. 高碱度矿浆中含钙矿物的可浮性[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(1): 178-181.
- TIAN Xue-da, ZHANG Xiao-yun, WANG Dian-zuo, LI Long-feng. Floatability of calcium minerals in higher alkalinity pulp[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(1): 178-181.
- [11] GHARABAGHI M, IRANNAJAD M, NOAPARAST M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(6): 96-105.
- [12] 匡敬忠, 曹海英, 肖坤明, 曾军龙. 胶磷矿与白云石的浮选分离机理研究[J]. *化工矿物与加工*, 2013(2): 1-4.
- KUANG Jing-zhong, CAO Hai-ying, XIAO Kun-ming, ZENG Jun-long. Research on mechanism of flotation separation of cellophane and dolomite[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2013(2): 1-4.
- [13] 韩 英, 钟康年. 含钙矿物浮选中的本体沉淀及其对矿物可浮性的影响[J]. *武汉化工学院学报*, 1992, 14(S1): 1-3.
- HAN Yin, ZHONG Kang-nian. Bulk precipitation and its effect on mineral floatability in flotation of the ores containing calcium[J]. *Journal of Wuhan Institute of Chemical Technology*, 1992, 14(S1): 1-3.
- [14] 徐 进, 孙志岩, 巴再江, 邹 宇. 废酸水浮选低品位磷矿的理论分析及生产实践[J]. *化工矿物与加工*, 2008(2): 1-3.
- XU Jin, SUN Zhi-yan, BA Zai-jiang, ZOU Yu. Theoretical analysis of using acidic waste water to float phosphate rock and its practice[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2008(2): 1-3.
- [15] NIE Guang-hua, SUN Ti-chang, LI Shuai, LI Hai-lan. Containing rare earth phosphate rock processing and rare earth enrichment in those processes[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 734/737: 1022-1028.
- [16] 张国范, 冯 寅, 朱阳戈, 汤佩微. 钙、镁离子对磷灰石与白云石浮选行为的影响[J]. *化工矿物与加工*, 2011(7): 1-4.
- ZHANG Guo-fan, FENG Yin, ZHU Yang-ge, TANG Pei-hui. Influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} on apatite and dolomite flotation[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2011(7): 1-4.

(编辑 王 超)