

油酸钠与十二胺混合药剂浮选胶磷矿试验研究

阮耀阳¹, 李海华¹, 周芳¹, 罗惠华¹, 王辛龙², 池汝安¹, 邓博纳^{1*}

¹武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉

²四川大学教育部磷资源综合利用与清洁加工工程中心, 四川 成都

收稿日期: 2026年4月14日; 录用日期: 2026年5月18日; 发布日期: 2026年5月27日

摘要

本文以湖北某胶磷矿为研究对象, 对矿石进行了矿物成分分析, 确认其主要脉石矿物为石英, 并含有少量 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 等杂质。矿石中 SiO_2 与 MgO 含量分别为17.53%和1.8%, 属于典型的中低品位硅钙质胶磷矿。针对该矿石特性, 研究了反浮选分步加药工艺以实现脱镁脱硅。实验发现, 分步加药可获得 P_2O_5 品位30.7%、回收率73.81%的磷精矿, 但尾矿品位仍偏高。为此, 进一步探索了油酸钠与十二胺混合加药的反浮选流程: 在磨矿细度-0.074 mm占82.3%的条件下, 以硫酸12 kg/t、 Ca^{2+} 500 g/t、油酸钠3 kg/t、十二胺200 g/t、MIBC 570g/t为粗选药剂制度; 粗精矿经十二胺100 g/t一次精选脱硅, 粗选尾矿与精选尾矿合并后以 Ca^{2+} 200 g/t、MIBC 380 g/t进行扫选。结果表明, 该混合加药工艺能够达到常规双反分步浮选的效果, 在开路浮选条件下获得 P_2O_5 品位30.69%、回收率70.37%、 MgO 含量仅为0.61%的磷精矿, 实现了对该中低品位混合型磷矿的有效分选, 为同类矿石的浮选分离提供了可行参考。

关键词

磷矿, 反浮选, 油酸钠, 十二胺, 混合药剂

Experimental Study on Flotation of Collophane Using a Mixed Reagent of Sodium Oleate and Dodecylamine

Yaoyang Ruan¹, Haihua Li¹, Fang Zhou¹, Huihua Luo¹, Xinlong Wang², Ru'an Chi¹, Bona Deng^{1*}

¹School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²Engineering Research Center of Comprehensive Utilization and Clean Processing of Phosphorus Resources, Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu Sichuan

Received: April 14, 2026; accepted: May 18, 2026; published: May 27, 2026

*通讯作者。

文章引用: 阮耀阳, 李海华, 周芳, 罗惠华, 王辛龙, 池汝安, 邓博纳. 油酸钠与十二胺混合药剂浮选胶磷矿试验研究[J]. 矿山工程, 2026, 14(3): 678-691. DOI: 10.12677/me.2026.143068

Abstract

This study investigates the beneficiation of phosphate ore from Hubei Province, China. Mineralogical analysis revealed that quartz is the dominant gangue mineral, accompanied by minor amounts of Al_2O_3 , Fe_2O_3 , and MgO . The chemical composition, characterized by SiO_2 and MgO contents of 17.53% and 1.8%, respectively, categorizes this ore as a typical mid-to low-grade siliceous-calcareous phosphate rock. Based on its mineralogical characteristics, a reverse flotation process employing staged reagent addition was investigated for the removal of magnesium and silica. A phosphate concentrate assaying 30.7% P_2O_5 with a recovery of 73.81% was achieved; however, the tailings grade remained undesirably high. Consequently, a reverse flotation process utilizing a combined reagent scheme of sodium oleate and dodecylamine was adopted. At a grinding fineness of 82.3% passing 0.074 mm, the rougher flotation conditions were as follows: sulfuric acid at 12 kg/t, Ca^{2+} at 500 g/t, sodium oleate at 3 kg/t, dodecylamine at 200 g/t, and MIBC (methyl isobutyl carbinol) at 570g/t. The rougher concentrate was subjected to one cleaning step for silica removal using dodecylamine at 100 g/t. The combined rougher and cleaner tailings were subjected to a scavenging step with Ca^{2+} at 200 g/t and MIBC at 380g/t. The results demonstrate that the reverse flotation utilizing the combined sodium oleate and dodecylamine scheme achieved a separation performance comparable to that of the conventional double reverse flotation process with staged reagent addition. Under open-circuit conditions, a final concentrate with a P_2O_5 grade of 30.69%, a recovery of 70.37%, and an MgO content of only 0.61% was obtained. This process enables the efficient beneficiation of this mid- to low-grade mixed-type phosphate ore and provides a valuable reference for processing similar ores.

Keywords

Phosphate Ore, Reverse Flotation, Sodium Oleate, Dodecylamine, Mixed Reagent

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

磷矿作为我国国民经济与现代化化工体系的关键战略性矿产资源，是磷肥、精细磷化工等产业的核心原料基础[1]。我国虽然磷矿资源总量丰富，位列全球主要磷矿产区，但资源禀赋整体欠佳，普遍表现为原矿品位偏低、组分复杂且质量波动显著，其中可供直接高效利用的高品位磷矿相对稀缺，而占比显著的中低品位胶磷矿因嵌布关系复杂、矿物共生紧密，属于典型的难选冶矿石类型，其高效清洁利用已成为制约磷资源产业可持续发展的技术瓶颈[2][3]。我国中低品位胶磷矿中主要有用矿物为氟磷灰石，主要脉石矿物包括石英、白云石、长石和云母等，伴生少量方解石、赤铁矿、黄铁矿。杂质元素以硅、铝、铁、镁为主，其中硅、铝主要赋存于铝硅酸盐矿物(如云母、石英)，镁主要存在于白云石，铁则以黄铁矿和赤铁矿形式存在[4]-[6]。这些杂质元素对湿法磷酸生产工艺中磷酸品质及磷石膏结晶具有显著影响[7]。例如， MgO 会部分中和磷酸中的第一 H^+ ，降低反应活性；铝、铁等倍半氧化物不仅会干扰硫酸钙结晶、增加硫酸消耗，还会生成细小的铁铝磷酸盐，导致料浆黏度升高、管道结垢，并影响后续磷铵料浆的浓缩干燥及产品物性[8][9]。在磷肥生产中，铁、铝杂质还会抑制磷酸脲结晶，降低产品品质。因此，工业标准要求一类磷精矿中 R_2O_3 含量不高于 2.5%，二类不高于 3.0% [10]。高效提纯、降低杂质含量是胶磷矿利用的前置关键环节。

针对磷灰石与脉石矿石白云母紧密共生、杂质组分复杂、嵌布粒度低的胶磷矿，由于白云母与磷灰石的比重、介电常数相近，简单物理选别方法难以有效将磷灰石与脉石矿物分离，而浮选法可有效实现

胶磷矿中杂质的脱除,进而实现磷矿物的富集。根据目的矿物与脉石矿物种类、性质的不同,常用的浮选工艺流程有正浮选、反浮选、反-正浮选、正-反浮选、双反浮选[11]-[14],影响浮选结果的主要因素有矿物在水溶液中的表面性质、矿物解离度、粒径分布、Zeta 电位等[15]。反浮选脱硅(铝)是降低倍半氧化物的核心工艺。而反浮选的效果极大程度上依赖于捕收剂的选择性与效能[16]。单一捕收剂(如阳离子型的胺类或阴离子型的脂肪酸类)在处理成分复杂的胶磷矿时,往往存在选择性不足、对特定脉石(如云母、石英)捕收能力有限或对环境敏感等问题,组合捕收剂得以成为新的突破口,经过不断地研究与反复尝试,从一开始的两两混合到后来的多元混合,比起单一的胺类或脂肪酸类捕收剂,组合捕收剂具有效果更好、成本更低的特点,具备广阔的开发与应用前景[17]。

本文以湖北某胶磷矿为研究对象,对该矿石进行工艺矿物学分析,以掌握原矿的矿物组成,为矿石可选性研究提供科学依据。基于反浮选工艺,提出进行油酸钠与十二胺混合药剂浮选胶磷矿试验研究,确定适宜的反浮选工艺,获得了良好的精矿指标,为实现磷矿资源的可持续开发提供了一定的技术支撑。

2. 矿石性质与研究方法

2.1. 矿石性质

胶磷矿先后采用颚式破碎机和辊式破碎机将其破碎至 2 mm 以下,破碎产品通过“堆锥法”和“环锥法”混匀,每份取 1 kg 原矿装袋并用于磨矿和浮选试验。对原矿的化学成分进行检测,检测结果如表 1。

Table 1. Multi-element analysis of a collophane in Hubei province

表 1. 湖北某胶磷矿多元素分析结果

| 组分 | P ₂ O ₅ | P ₂ O ₅ | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | F |
|------|-------------------------------|-------------------------------|-------|------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|
| 含量/% | 23.80 | 25.08 | 36.83 | 17.53 | 1.80 | 4.22 | 2.36 | 1.98 |

由分析结果可知,胶磷矿中 P₂O₅ 品位为 23.80%,主要杂质组分为 SiO₂,其含量为 17.53%,其次还含有少量 Al₂O₃、Fe₂O₃ 和 MgO 等,因此可判定该胶磷矿属于典型中低品位硅钙质磷矿。

2.2. 试验过程与方法

取破碎后混匀装袋的 1 kg 原矿样品用棒磨机棒磨,磨一定时间后用湿式分样机均匀分装成 6 组,每次取 1 组用于浮选试验。浮选试验使用 XFG5-35 型 0.5L 型单槽浮选机,叶轮转速为 2000 r/min。浮选药剂为硫酸、MIBC 和十二胺、Ca²⁺、Al³⁺。浮选产品经过滤、烘干、称质量及制样后,采用钼酸铵滴定法分析 P₂O₅ 含量,并且计算矿物的回收率以及选矿效率。如公式 1~4 所示:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{N_1 V_1 - N_2 V_2}{M} \times 0.3086 \quad (1)$$

其中: $\omega(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 P₂O₅ 品位; N₁ 为 NaOH 标准溶液当量浓度; N₂ 为 HCl 溶液的当量浓度; V₁ 为 NaOH 标准溶液消耗体积(单位为 ml); V₂ 为 HCl 溶液消耗体积(单位为 ml); M 为样品质量(单位为 g)。

$$\gamma_{\text{精}} = \frac{Q_k}{Q_n} \times 100\% \quad (2)$$

$$\gamma_{\text{尾}} = \frac{Q_n - Q_k}{Q_n} \times 100\% \quad (3)$$

其中: $\gamma_{\text{精}}$ ——精矿产率; $\gamma_{\text{尾}}$ ——尾矿产率; Q_k ——精矿质量; Q_n ——原矿质量;

$$\text{回收率} = \frac{\gamma^* \beta}{\alpha} \times 100\% \quad (4)$$

其中： γ ——精矿产率； β ——精矿品位； α ——原矿品位；选矿效率 = 回收率 - 产率。

3. 结果与讨论

3.1. 十二胺反浮选胶磷矿脱硅试验

在磷矿反浮选脱硅过程中，药剂制度通常为 pH 调整剂和阳离子捕收剂，故本节内容考察磨矿细度、矿浆 pH 值、十二胺用量以及金属离子对脱硅指标的影响，以获得较佳的工艺参数和分选指标。浮选试验流程如图 1 所示。

3.1.1. 矿浆 pH 影响

pH 值直接影响矿物表面电位和溶液组分浓度，因此该因素对十二胺浮选过程影响显著。在磨矿细度 -0.074 mm 占比 64.1%，十二胺用量为 100 g/t，探究 pH 值对十二胺作捕收剂时浮选结果的影响。试验结果如图 2 所示。

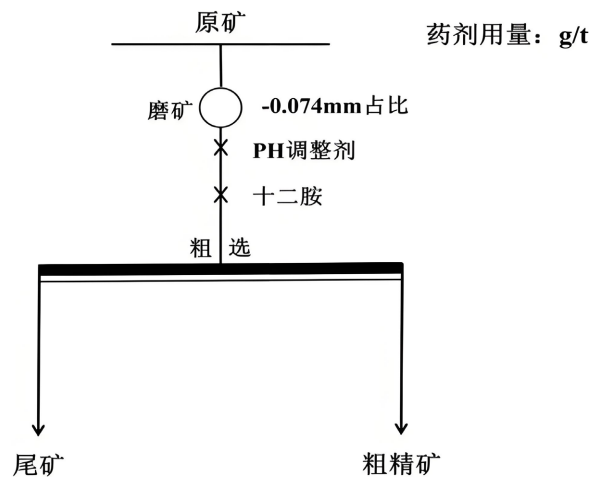


Figure 1. Flotation process flow diagram of reverse flotation for silicon removal from colophane ore using dodecylamine
图 1. 十二胺反浮选胶磷矿脱硅浮选试验流程图

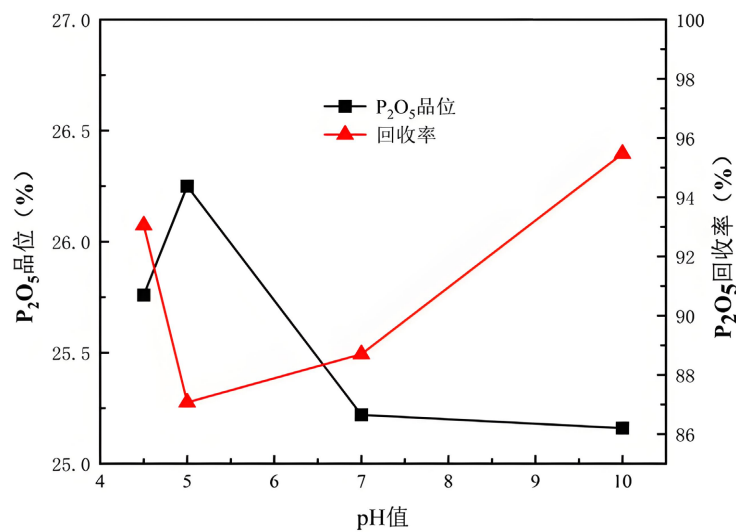


Figure 2. Effect of different pH values on the flotation results of colophane
图 2. 不同 pH 值对胶磷矿浮选结果影响

由图3中试验结果可知,在pH = 4.5~10范围内,精矿 P_2O_5 品位先升后降,回收率则先降后升。其中,pH=5时精矿品位最高,为26.25%,当增大pH到10,精矿 P_2O_5 品位从26.25%降低至25.16%,选矿效率由8.16%下降至5.55%。由于pH为4.5~5时精矿 P_2O_5 品位与选矿效率指标较高,后续探究十二胺与油酸钠用量时选定pH在4.5至5之间。

3.1.2. 十二胺用量影响

在磨矿细度为-0.074 mm 占比92.2%的条件下,不添加pH调整剂,探究十二胺用量对浮选结果的影响,试验结果如表2、图3所示。

Table 2. Effect of dodecylamine dosage on the flotation of collophane

表2. 十二胺用量对胶磷矿浮选结果影响

| 十二胺用量 g/t | 产品名称 | 产率 γ /% | 品位 β /% | 回收率 ε /% | 选矿效率 E/% |
|-----------|------|----------------|---------------|----------------------|----------|
| 75 | 精矿 | 85.98 | 27.20 | 91.35 | 5.37 |
| | 尾矿 | 14.02 | 15.81 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 25.60 | | |
| 100 | 精矿 | 75.52 | 27.29 | 82.53 | 7.01 |
| | 尾矿 | 24.48 | 17.81 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 24.90 | | |
| 125 | 精矿 | 76.51 | 27.34 | 84.1 | 7.59 |
| | 尾矿 | 33.49 | 16.74 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 24.85 | | |

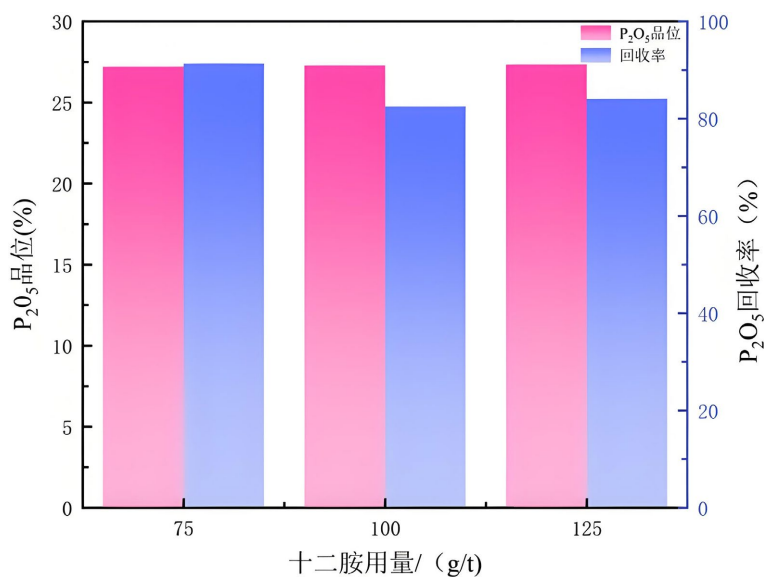


Figure 3. Effect of dodecylamine dosage on the flotation of collophane

图3. 十二胺用量对胶磷矿浮选结果影响

从表2、图3试验结果可知,当十二胺用量为75 g/t时,精矿品位为27.20%,回收率为91.35%,当增大十二胺浓度至125 g/t后,精矿品位为27.34%,基本无变化,但选矿效率由5.37%提高至7.59%,考虑十二胺作捕收剂时起泡性强,且选择性不高,故暂定十二胺用量100 g/t,后续根据最终精矿指标再进

行适当调整。

3.1.3. 磨矿细度试验

磨矿细度对磷矿阳离子脱硅过程具有重大影响，当胶磷矿磨矿细度较低时，矿物解离度不高，分选指标难以保证；而提高磨矿细度虽可提升矿物解离度，但会显著增加产物中细粒级含量，阳离子捕收剂对矿泥敏感，选择性差且泡沫粘度大。为了获得适宜的磨矿条件，本节探究 pH 值 5 左右，十二胺用量为 100 g/t 时，不同磨矿细度对浮选结果的影响。结果如图 4、表 3 所示。

Table 3. Effect of grinding fineness on silicon removal from phosphate ore by flotation

表 3. 磨矿细度对磷矿浮选脱硅的影响

| 磨矿细度/ $-0.074\text{ mm}\%$ | 产品名称 | 产率 $\gamma/\%$ | 品位 $\beta/\%$ | 回收率 $\epsilon/\%$ | 选矿效率 $E/\%$ |
|----------------------------|------|----------------|---------------|-------------------|-------------|
| 92.2 | 精矿 | 75.21 | 25.91 | 81.89 | 6.68 |
| | 尾矿 | 24.79 | 17.39 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.80 | | |
| 71.7 | 精矿 | 82.49 | 25.70 | 89.07 | 6.58 |
| | 尾矿 | 17.51 | 14.86 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.80 | | |
| 64.1 | 精矿 | 78.91 | 26.25 | 87.07 | 8.16 |
| | 尾矿 | 21.09 | 14.58 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.79 | | |

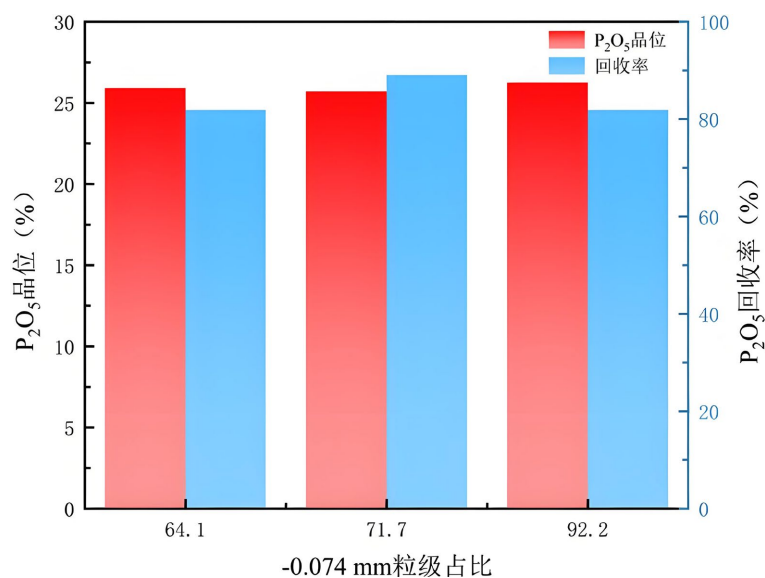


Figure 4. Effect of grinding fineness on silicon removal from phosphate ore by flotation

图 4. 磨矿细度对磷矿浮选脱硅的影响

由图 4、表 3 结果可知，磨矿细度 -0.074 mm 占比从 64.1%升高至 92.2%时，回收率先增大后减小，尾矿 P_2O_5 品位逐渐降低，说明磨矿产品粒度细不利于获得较佳的分选效果，尾矿磷损失较高。对比磨矿细度 -0.074 mm 占比分别为 71.7%和 64.1%的指标，较粗的条件虽然精矿品位较高，但仅高 0.55 个百分点，回收率却低两个百分点，故考虑到后续脱镁流程，选定磨矿细度为 -0.074 mm 占比 71.7%。

3.1.4. 钙离子对十二胺浮选过程影响

在磨矿细度-0.074 mm 占 71.7%的条件下, pH 值为 5, 十二胺用量 100 g/t, 探究不同浓度的 Ca^{2+} 对实际矿浮选结果的影响, 浮选流程图和试验结果分别如图 5 所示。

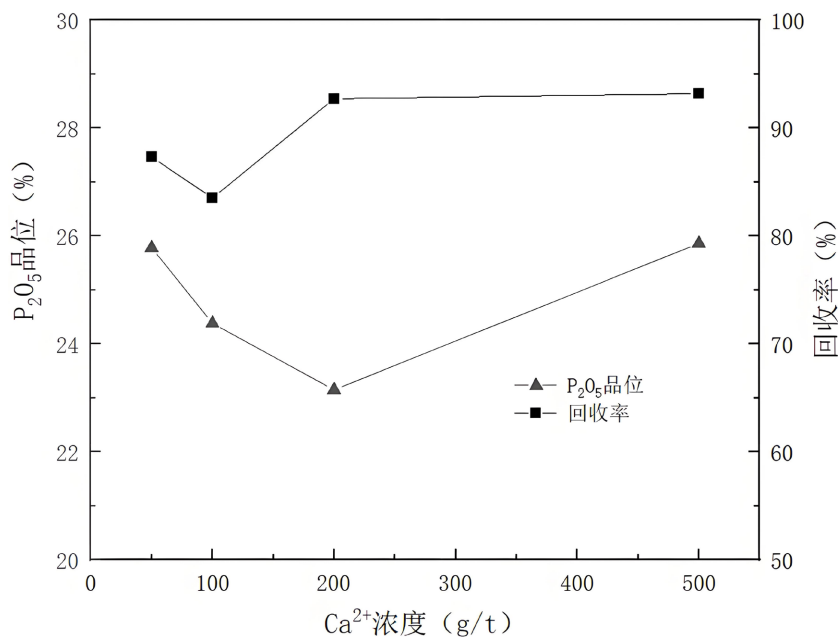


Figure 5. Effect of calcium ions on concentrate grade and recovery during the reverse flotation process of colophane for desilication

图 5. 胶磷矿反浮选脱硅过程钙离子对精矿品位和回收率的影响

根据图 5 试验结果, 钙离子浓度对胶磷矿反浮选脱硅过程的精矿品位有一定影响, 其中, 在 100 g/t 十二胺作用条件下, Ca^{2+} 浓度 50 g/t~500 g/t 范围内, 增大 Ca^{2+} 浓度, 精矿品位与回收率均先减后增, 其中 Ca^{2+} 浓度为 500 g/t 时, 精矿品位和回收率均较高, 分别为 25.86% 和 93.18%, 说明较高浓度 Ca^{2+} 对胶磷矿中铝硅酸盐矿物的浮出具有促进作用, 故选定 Ca^{2+} 适宜浓度为 500 g/t。

3.2. 油酸钠反浮选胶磷矿脱镁试验

在磷矿反浮选脱镁过程中, 药剂制度通常为 pH 调整剂(亦作为磷酸盐抑制剂)和脂肪酸捕收剂, 故本节内容考察硫酸用量和油酸钠用量对脱镁效果影响, 以获得较佳的工艺参数和分选指标。浮选流程如图 6。

3.2.1. 硫酸用量影响

脂肪酸类捕收剂(油酸钠)脱镁对细粒级敏感度低于胺类脱硅。在脱硅试验基础上略微提高细度(从 71.7% 到 73.7%), 旨在为后续的混合加药试验探索一个可能更优的、兼顾脱硅脱镁的总体磨矿细度。确定给矿磨矿细度-0.074 mm 占 73.7%, 油酸钠用量 2 kg/t 前提下进行硫酸用量条件试验。试验结果分别见图 7 和表 4。

由图 7 和表 4 中试验结果可知, 在 H_2SO_4 用量 8 kg/t~12 kg/t 范围内, 增加其浓度, 精矿品位由 25.64% 下降至 24.17%, 尾矿品位则由 12.17% 降至 9.84%, 选矿效率由 8.01% 降低至 3.13, 而回收率由 91.29% 增加至 96.98%, 说明 H_2SO_4 对胶磷矿中的磷灰石有抑制作用, 综合考虑精矿品位、尾矿品位、选矿效率以及药剂消耗, 选定 H_2SO_4 用量 12 kg/t 作为适宜条件。

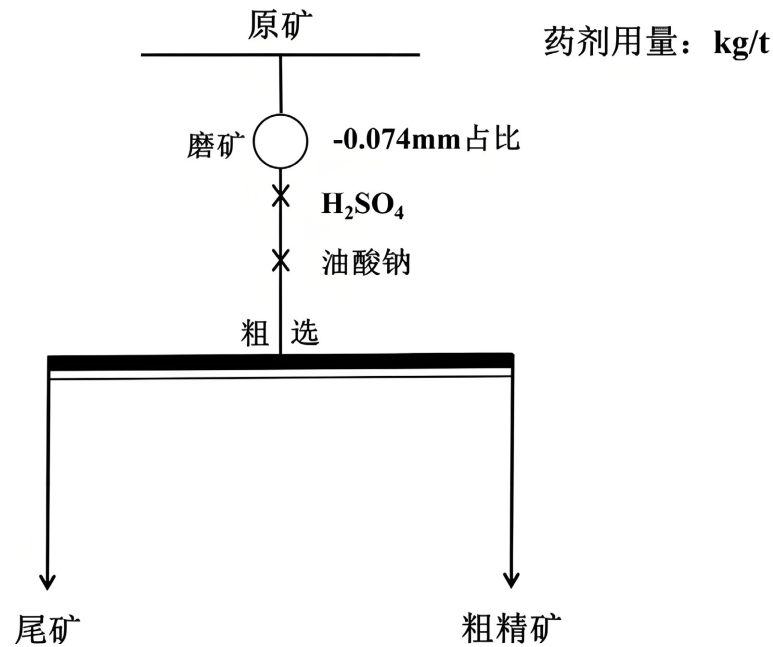


Figure 6. Flow diagram of reverse flotation process for magnesium removal from collophane using sodium oleate

图 6. 油酸钠反浮选胶磷矿脱镁试验流程图

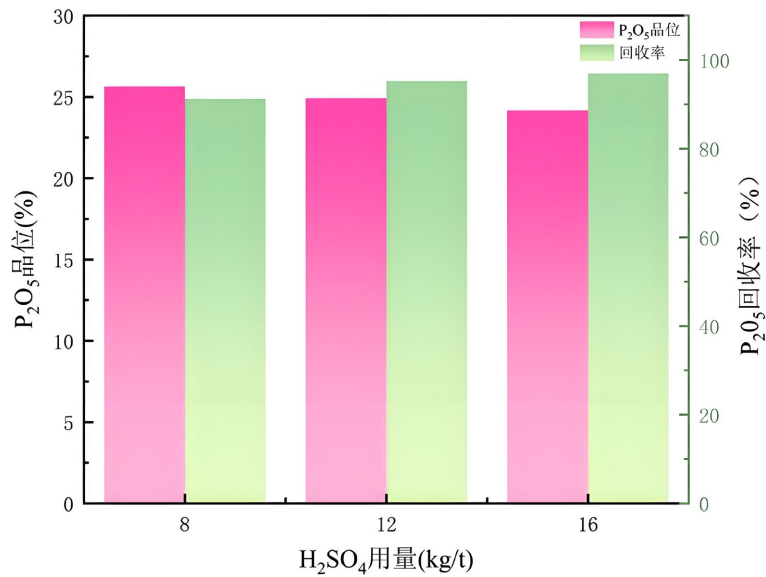


Figure 7. Flotation results of H₂SO₄ dosage

图 7. H₂SO₄ 用量试验浮选结果

Table 4. Flotation results of H₂SO₄ dosage

表 4. H₂SO₄ 用量试验浮选结果

| H ₂ SO ₄ 用量 kg/t | 产品名称 | 产率 γ /% | 品位 β /% | 回收率 ϵ /% | 选矿效率 E /% |
|--|------|----------------|---------------|-------------------|-------------|
| 8 | 精矿 | 83.28 | 25.64 | 91.29 | 8.01 |
| | 尾矿 | 16.72 | 12.17 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.39 | | |

续表

| | | | | | |
|----|----|--------|-------|-------|------|
| 12 | 精矿 | 89.41 | 24.92 | 95.26 | 5.87 |
| | 尾矿 | 10.59 | 10.47 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.39 | | |
| 16 | 精矿 | 93.85 | 24.17 | 96.98 | 3.13 |
| | 尾矿 | 7.15 | 9.84 | | |
| | 原矿 | 100.00 | 23.39 | | |

3.2.2. 油酸钠用量影响

基于脱镁对细粒级敏感性相对较低的认知，且硫酸用量试验所得精矿品位与原矿相比提升不大，尾矿上浮量较小，为给后续的混合用药工艺探索一个总体更优的解离度，将磨矿细度-0.074 mm 占比从 73.7% 适度提高至 82.3%。在此细度下进行油酸钠用量试验。确定硫酸用量 12 kg/t，油酸钠用量条件变化由 2 kg/t 增加至 3.5 kg/t，结果如图 8 所示。

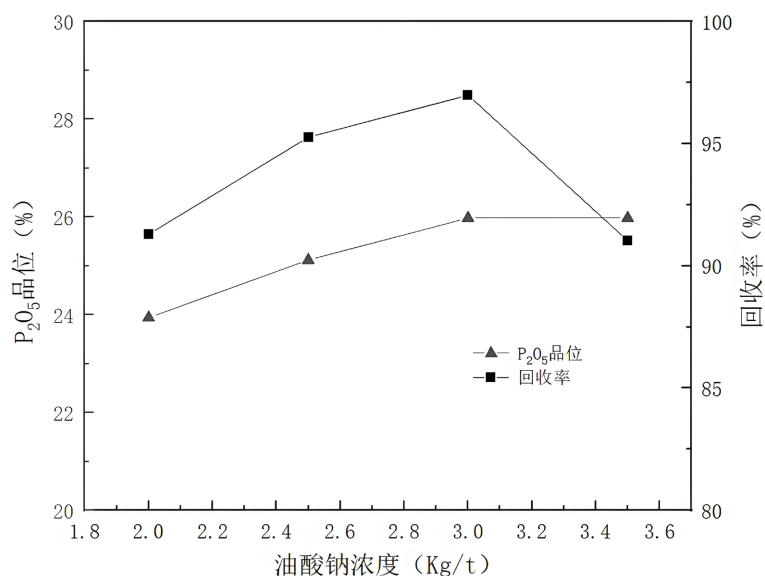


Figure 8. Flotation results of sodium oleate dosage

图 8. 油酸钠用量试验浮选结果

由图 8 中试验结果可知，在油酸钠用量 2 kg/t~3.5 kg/t 范围内，增大油酸钠浓度，精矿品位由 23.94% 逐渐上升至 25.98%，回收率先增加后减少，其中油酸钠用量为 3 kg/t 时，精矿品位和回收率较高，分别为 25.98% 和 96.98%，故可确定油酸钠适宜用量为 3 kg/t。

3.3. 油酸钠与十二胺混合浮选胶磷矿验证试验

根据前面的条件试验结果，获得了胶磷矿反浮选脱硅脱镁的适宜条件，在此基础上进行油酸钠与十二胺的分步加药以及混合加药浮选胶磷矿验证试验。

3.3.1. 胶磷矿分步加药反浮选试验

确定采用先脱镁后脱硅双反浮选工艺(图 9)，首先，在最佳脱镁条件下(磨矿细度-0.074 mm 占 82.3%，H₂SO₄ 用量为 12 kg/t，油酸钠用量为 3 kg/t)进行反浮选脱镁，得到含镁尾矿和脱镁粗精矿。然后，将脱镁

粗精矿在最佳脱硅条件下(pH = 5, Ca^{2+} 用量为 500 g/t, 十二胺用量为 200 g/t)进行反浮选脱硅, 得到含硅尾矿和最终磷精矿。浮选流程如图 9 所示, 浮选结果见表 5。

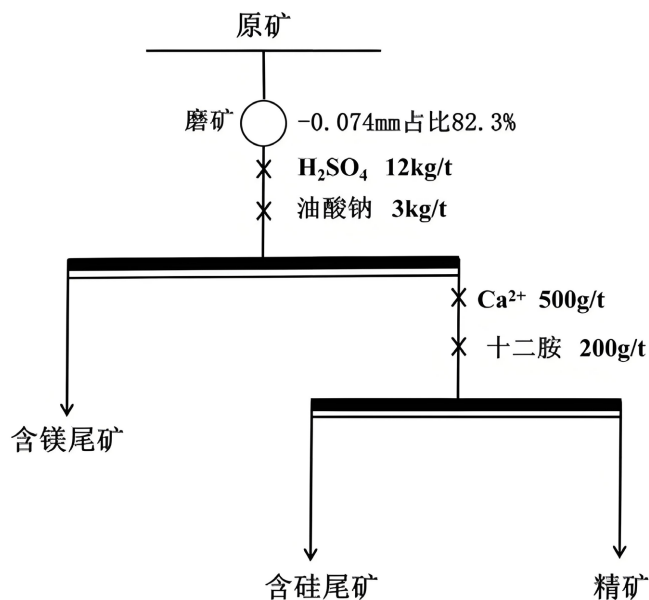


Figure 9. Flow diagram of the stepwise magnesium and silicon removal flotation process I of collophane

图 9. 胶磷矿分步脱镁脱硅浮选试验 I 工艺流程图

Table 5. Flotation results of the stepwise magnesium and silicon removal from collophane through process I

表 5. 胶磷矿分步脱镁脱硅浮选试验 I 结果

| 产品名称 | 产率 $\gamma/\%$ | 品位 $\beta/\%$ | 回收率 $\varepsilon/\%$ |
|------|----------------|---------------|----------------------|
| 精矿 | 82.03 | 26.74 | 91.34 |
| 含硅尾矿 | 9.22 | 15.41 | 5.92 |
| 含镁尾矿 | 8.75 | 7.51 | 2.74 |
| 原矿 | 100.00 | 24.01 | 100.00 |

根据表 5 中试验结果, 尽管两种尾矿产品品位不太高, 精矿回收率大于 90%, 但精矿品位依然较低, 达不到 30%以上。分析其原因, 极有可能是油酸钠选择性差且起泡性低, 为了提高精矿质量, 下步试验加入 MIBC 作起泡剂, 并增加一次精选流程, 其工艺流程如图 10 所示, 试验结果见表 6。

根据表 6 中胶磷矿分步脱镁脱硅浮选试验结果, 最终精矿品位 30.70%, 回收率为 73.81%, 精矿质量达到合格要求, 但尾矿品位仍较高, 流程冗长, 需要两套粗选调浆系统; 中矿循环复杂, 产率高达 33.76% (中矿 + 含硅尾矿), 且品位不低(19.01%, 14.09%), 意味着大量中间产物需要处理, 回收率有提升空间但流程复杂度增加。下一步考虑进行油酸钠与十二胺混合加药反浮选胶磷矿试验。

3.3.2. 胶磷矿混合加药反浮选试验

确定磨矿细度-0.074 mm 占 82.3%, 混合加药浮选粗选条件为: 硫酸用量 12 kg/t, Ca^{2+} 用量 500 g/t, 油酸钠 3 kg/t, 十二胺 200 g/t, MIBC 570g/t, 粗精矿进行一次精选脱硅, 十二胺用量 100 g/t, 粗选尾矿和精选尾矿合并后扫选, 药剂制度为: Ca^{2+} 用量 200 g/t, MIBC 380g/t。浮选流程图与试验结果分别如图 11 和表 7 所示, 浮选产品多元素分析结果见表 8。

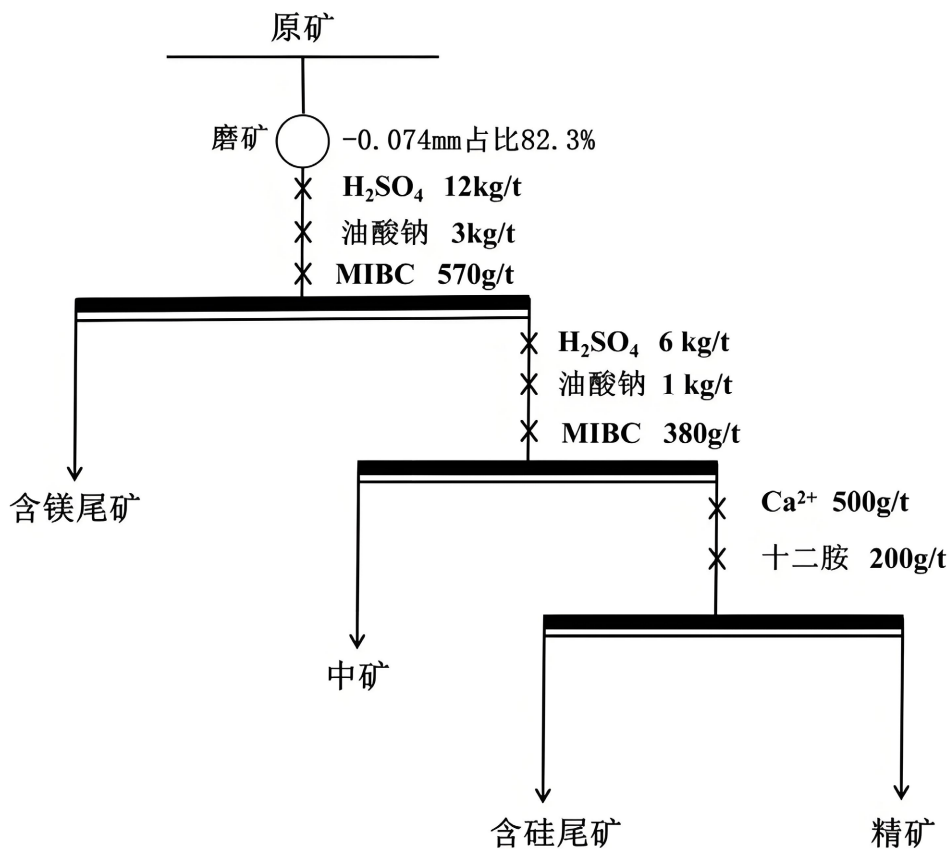


Figure 10. Flow diagram of the stepwise magnesium and silicon removal flotation process II of colophane

图 10. 胶磷矿分步脱镁脱硅浮选试验 II 工艺流程图

Table 6. Flotation results of the stepwise magnesium and silicon removal from colophane through process II

表 6. 胶磷矿分步脱镁脱硅浮选试验 II 结果

| 产品名称 | 产率 γ /% | 品位 β /% | 回收率 ε /% |
|------|----------------|---------------|----------------------|
| 精矿 | 56.31 | 30.70 | 73.81 |
| 中矿 | 2.08 | 19.01 | 1.69 |
| 含镁尾矿 | 31.68 | 13.70 | 18.53 |
| 含硅尾矿 | 9.93 | 14.09 | 5.97 |
| 原矿 | 100.00 | 23.42 | 100.00 |

Table 7. Results of the reverse flotation test with mixed reagents for colophane

表 7. 胶磷矿混合加药反浮选试验结果

| 产品名称 | 产率 γ /% | 品位 β /% | 回收率 ε /% |
|------|----------------|---------------|----------------------|
| 精矿 | 56.01 | 30.69 | 70.37 |
| 中矿 | 9.74 | 20.85 | 8.32 |
| 尾矿 | 34.25 | 15.20 | 21.31 |
| 原矿 | 100.00 | 24.43 | 100.00 |

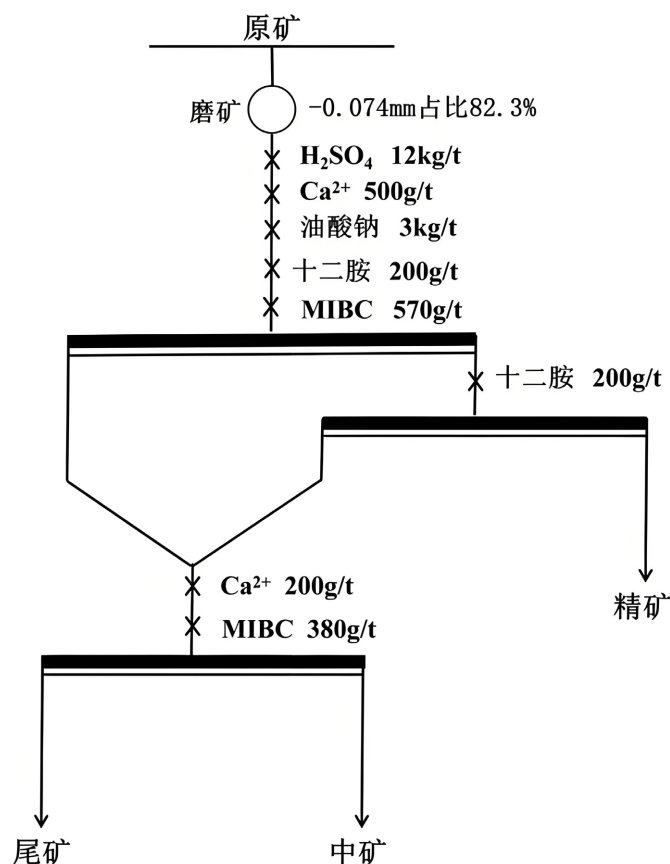


Figure 11. Flow diagram of the reverse flotation process with mixed reagents for collophane

图 11. 胶磷矿混合加药反浮选工艺流程图

Table 8. Multi-element analysis results of the products obtained from the reverse flotation process of collophane with mixed reagents

表 8. 胶磷矿混合加药反浮选产品多元素分析结果

| 产品名称 | 化学组分及含量 | | | | | | |
|------|-------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|------|
| | P ₂ O ₅ | MgO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | SiO ₂ | F |
| 精矿 | 31.89 | 0.61 | 1.69 | 2.28 | 43.60 | 11.15 | 2.64 |
| 中矿 | 21.28 | 1.73 | 2.68 | 5.63 | 31.14 | 25.9 | 1.27 |
| 尾矿 | 16.79 | 3.77 | 3.37 | 6.98 | 27.39 | 25.60 | 1.10 |

根据表 7 和表 8 结果可知, 胶磷矿采用 Ca²⁺作助剂, 油酸钠与十二胺混合加药进行反浮选, 可获得常规双反分步浮选的效果, 开路浮选条件下可获得精矿品位 30.69%, 回收率 70.37%, MgO 含量仅 0.61%, MgO 含量降低到 0.61%, Al₂O₃ 从 4.22% 降至 2.28%, 硅、镁、铝杂质同步高效脱除。

3.4. 工艺对比与创新性分析

本研究采用油酸钠与十二胺混合加药进行反浮选工艺在获得相近精矿品位 30.69% 和更低 MgO 含量 (0.61%) 的同时, 大幅简化了流程结构。例如, 朱鹏程等[18]处理云南某低品位磷矿, 采用“脱镁-脱硅”双反浮选, 反浮选脱镁时需进行“一次粗选、一次精选、一次扫选”, 反浮选脱硅时进行“一次粗选、一次扫选”, 流程复杂。赵梦燕等[19]对高硅、高镁的混合型硅钙质低品位胶磷矿原矿品位为 17.1% 的磷

矿进行“正浮选一粗二精一扫反浮选一粗二扫”试验,获得了精矿 P_2O_5 品位为 29.51%,回收率为 77.12% 的选矿指标。采用正-反浮选,需先抑制硅浮磷,再抑制磷浮镁,药剂制度复杂。本工艺将核心的捕收过程合并为一步粗选,“协同一步法”直接针对硅镁杂质,思路更简洁高效,减少了设备投资和操作难度。将捕收剂进行组合并同步反浮选脱硅脱镁的短流程新工艺,突破了传统分步浮选的思维定式,缩短了浮选流程,并且精矿 P_2O_5 品位、MgO 含量、倍半氧化物脱除率均达到优质磷精矿标准。

4. 结论

本研究旨在为处理中低品位硅钙质磷矿提供工艺参考,针对矿样中的脉石,主要包括硅质矿物石英和含镁矿物白云石,依次开展分步脱硅脱镁的工艺试验研究,得出以下结论:

1) 采用十二胺和油酸钠分别作为胶磷矿反浮选脱硅脱镁捕收剂,通过条件试验确定脱镁过程适宜条件为: H_2SO_4 用量 12 kg/t, 油酸钠用量为 3 kg/t; 脱硅过程适宜条件为: 磨矿细度-0.074 mm 占 71.7%, pH 在 4.5 至 5 之间, Ca^{2+} 适宜浓度为 500 g/t 以及十二胺用量 100 g/t。

2) 胶磷矿在适宜的药剂制度下,采用分步脱镁脱硅浮选,获得了最终精矿品位 30.70%和回收率为 73.81%的选矿指标;采用混合加药浮选工艺,确定磨矿细度为-0.074 mm 占 82.3%,粗选条件为:硫酸用量 12 kg/t, Ca^{2+} 用量 500 g/t, 油酸钠 3 kg/t, 十二胺 200 g/t, MIBC 570g/t, 粗精矿进行一次精选脱硅,十二胺用量 100 g/t, 粗选尾矿和精选尾矿合并后扫选,药剂制度为: Ca^{2+} 用量 200 g/t, MIBC 380 g/t。开路浮选条件下可获得精矿品位 30.69%,回收率 70.37%,倍半氧化物含量下降 2.61%,MgO 含量仅 0.61% 的分选指标。

基金项目

国家重点研发计划(2022YFC2904701);国家磷资源开发利用工程技术研究中心开放基金(NECP-2024-01);教育部磷资源综合利用与清洁加工工程研究中心开放课题基金(2022CUCPPR03);武汉知识创新专项项目(2023020201020437),湖北省自然科学基金联合基金(2023AFD208)。

参考文献

- [1] Zhu, Z., Dong, Z., Zhang, Y., Suo, G. and Liu, S. (2020) Strategic Mineral Resource Competition: Strategies of the Dominator and Nondominator. *Resources Policy*, **69**, Article ID: 101835. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101835>
- [2] 徐长明, 何东升, 唐远, 等. 湖北某高钾胶磷矿石反浮选高效分离工艺研究[J]. 金属矿山, 2025(12): 124-130.
- [3] Lai, X., Cheng, W., Pan, X. and Huang, W. (2023) Flotation Behavior and Interface Characteristics of Apatite with Co-Depression by Sulfuric Acid and Phosphoric Acid. *Minerals*, **13**, Article 1275. <https://doi.org/10.3390/min13101275>
- [4] 张振宇, 马睿, 杨丙桥, 等. 湖北某硅钙质胶磷矿短流程分选试验研究[J/OL]. 化工矿物与加工: 1-10. <https://link.cnki.net/urlid/32.1492.TQ.20260124.1314.002>, 2026-05-20.
- [5] Deng, J., Zhang, K., He, D., Zhao, H., Hakkou, R. and Benzaazoua, M. (2020) Occurrence of Sesquioxide in a Mid-Low Grade Collophane-Sedimentary Apatite Ore from Guizhou, China. *Minerals*, **10**, Article 1038. <https://doi.org/10.3390/min10111038>
- [6] 赵思匡, 罗惠华, 蔡忠俊, 等. 中低品位难选胶磷矿正反多步浮选脱镁降倍半氧化物研究[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(9): 7-13.
- [7] 李绪, 朱干宇, 宫小康, 等. 胶磷矿中杂质赋存形式及酸解过程变化[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(4): 1288-1293.
- [8] He, D., Shen, H., Fu, Y., Chen, F., Li, Z., Tang, Y., et al. (2026) Double Reverse Flotation of Low-Grade High-Potassium Phosphate Ores: Selective Separation of Dolomite and Potassium Feldspar via Targeted Reagent Interactions. *Applied Surface Science*, **715**, Article ID: 164476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164476>
- [9] 蔡忠俊, 杨稳权, 何海涛, 等. 倍半氧化物在磷矿中赋存状态及分选方法研究进展[J]. 中国矿业, 2023, 32(12): 219-225.

-
- [10] 庞建涛, 李树建, 肖喆, 等. 滇池地区磷块岩中倍半氧化物的赋存特征[J]. 矿冶, 2023, 32(4): 132-138.
- [11] 张明强, 黄玉烽. 湖南某中低品位胶磷矿正-反浮选扩大连续性试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2026, 55(4): 25-29.
- [12] 杨启鹏, 申培伦, 何海洋, 等. 中低品位混合型磷矿浮选试验研究[J/OL]. 矿物学报: 1-13. <https://link.cnki.net/urlid/52.1045.P.20250526.1658.001>, 2026-05-20.
- [13] Li, W., Huang, Z., Wang, H., Liu, R., Ouyang, L., Shuai, S., *et al.* (2023) Froth Flotation Separation of Phosphate Ore Using a Novel Hammer-Like Amidoxime Surfactant. *Separation and Purification Technology*, **307**, Article ID: 122817. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122817>
- [14] Farid, Z., Abdennouri, M., Barka, N. and Sadiq, M. (2022) Grade-Recovery Beneficing and Optimization of the Froth Flotation Process of a Mid-Low Phosphate Ore Using a Mixed Soybean and Sunflower Oil as a Collector. *Applied Surface Science Advances*, **11**, Article ID: 100287. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100287>
- [15] Sajid, M., Bary, G., Asim, M., Ahmad, R., Irfan Ahamad, M., Alotaibi, H., *et al.* (2022) Synoptic View on P Ore Beneficiation Techniques. *Alexandria Engineering Journal*, **61**, 3069-3092. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.039>
- [16] Huang, Z., Cheng, C., Liu, Z., Zeng, H., Feng, B., Zhong, H., *et al.* (2019) Utilization of a New Gemini Surfactant as the Collector for the Reverse Froth Flotation of Phosphate Ore in Sustainable Production of Phosphate Fertilizer. *Journal of Cleaner Production*, **221**, 108-112. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.02.251>
- [17] Derqaoui, M., Aarab, I., Abidi, A., Yaacoubi, A., EL Amari, K., Etahiri, A., *et al.* (2022) Review of the Reagents Used in the Direct Flotation of Phosphate Ores. *Arabian Journal of Geosciences*, **15**, Article No. 49. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-09293-4>
- [18] 朱鹏程, 刘江林, 彭操. 云南某低品位磷矿双反浮选工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2018(2): 47-51.
- [19] 赵梦燕, 陶齐, 刘丹章, 等. 低品位硅钙质胶磷矿正反浮选试验研究[J]. 云南化工, 2023, 50(8): 45-49.