



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112007762 A

(43)申请公布日 2020.12.01

(21)申请号 201911296514.5

(22)申请日 2019.12.16

(71)申请人 中蓝连海设计研究院有限公司

地址 222000 江苏省连云港市海州区朝阳
西路51号

(72)发明人 李丰 刘星强 刘云涛

(74)专利代理机构 连云港润知专利代理事务所
32255

代理人 刘喜莲

(51)Int.Cl.

B03D 1/01(2006.01)

B03D 103/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

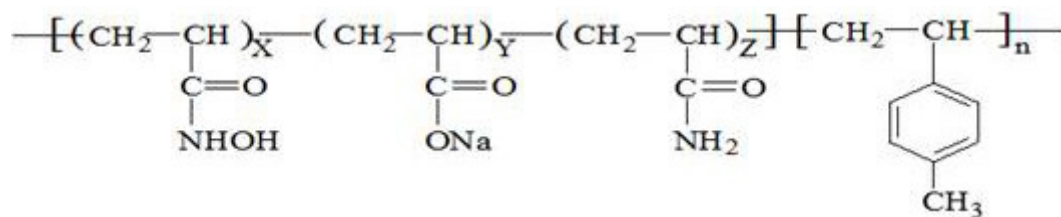
(54)发明名称

用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂及方法与用途

(57)摘要

本发明公开了一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,其主要成分为聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐。本发明还公开了一种针对高倍半氧化物胶磷矿的正浮选方法:经过磨矿作业将磨矿产品细度控制为-0.074mm粒级占85~97%,浮选体系的pH控制在9-11,依次加入pH调整剂、本发明所述的调整剂、抑制剂水玻璃和捕收剂不饱和脂肪酸,调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业。本发明还公开了聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐的用途。将本发明应用于含高倍半氧化物胶磷矿正浮选工艺中,可增强对细粒级含硅矿物的选择性抑制作用,同时可在一定程度上消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对捕收剂的影响,改善胶磷矿正浮选的效果。

1. 一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂, 其特征在于: 该调整剂的主要成分为结构式如式I的聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐:



I

式I中: $87X+94Y+71Z+120n=1.6\sim 1.8\times 10^6$; X, Y, Z和n均为正整数。

2. 一种含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选方法, 其特征在于: 该方法使用权利要求1所述的正浮选调整剂, 且磨矿细度为-0.074mm粒级占80~99%。

3. 根据权利要求2所述的正浮选方法, 其特征在于: 正浮选过程中聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐调整剂的用量为50~80g/t原矿。

4. 根据权利要求2所述的正浮选方法, 其特征在于: 正浮选过程中使用水玻璃或者改性水玻璃作为抑制剂, 其用量为2.0~6.0kg/t原矿。

5. 根据权利要求2所述的正浮选方法, 其特征在于: 正浮选过程中使用C12~C20不饱和脂肪酸或其皂化物作为捕收剂, 用量0.5~2.0kg/t原矿。

6. 根据权利要求2所述的正浮选方法, 其特征在于: 正浮选过程中pH控制在9~11, 使用氢氧化钠或者碳酸钠作为pH调整剂。

7. 一种如权利要求1所述的聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐的用途, 其特征在于: 该用途为将聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐用作含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂。

8. 根据权利要求7所述的用途, 其特征在于, 聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐调整剂的用量为50~80g/t原矿。

用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂及方法与用途

技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工技术领域,涉及一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,本发明还涉及其浮选方法和用途。

背景技术

[0002] 在我国,磷矿资源主要集中在云贵川湘鄂等地,以沉积型磷块岩为主,其中以中低品级胶磷矿为主,其中有一部分低品级硅质胶磷矿中含铝含铁倍半氧化物(R_2O_3)较高,在传统的湿法生产磷酸中,铁、铝元素不仅能造成会使磷酸形成淤渣,还能极大地影响硫酸钙结晶的成长,最终造成后续浓缩过程中 P_2O_5 损失较大,因此,为了降低对湿法磷酸及酸法制肥过程的影响,需要尽可能的降低磷精矿中含铁、铝倍半氧化物的含量。

[0003] 目前针对高铝高铁低品级硅钙质型胶磷矿,主要采用反浮选脱铁铝和正浮选脱铁铝,捕收剂选用胺类药剂,流程存在药剂选择性较差,流程受矿泥影响较大,铁铝矿物脱除率低的特点,但正浮选作业由于回水中细粒级泥质物多、回水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度高的问题,正浮选流程指标波动大的缺点。

[0004] 高分子药剂最大的特点是可根据使用需要采用合成的方法对碳氢链的长度进行调节,同时在碳氢链上可以引入不同性质的官能团。按其所带的电荷不同,可分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型絮凝剂。目前选矿中最常用的高分子药剂为淀粉、聚丙烯酰胺、羧甲基纤维素等,高分子药剂的作用机理就在于通过电荷中和、表面吸附和吸附架桥的作用使泥质颗粒之间有效团聚以及通过络合作业与金属离子结合,达到有效抑制的作用。所以,研究新的高分子化合物作为浮选调整剂具有重要的意义。

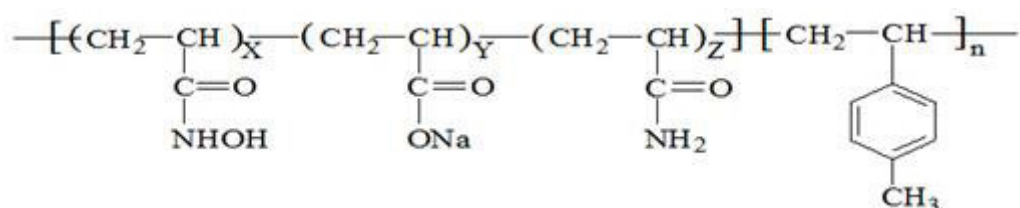
发明内容

[0005] 本发明主要解决的技术问题是针对现有技术的不足,提出一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,调整剂可增强对含硅矿物的选择性抑制作用,同时增强对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子的去除作用,达到改善正浮选脱硅效率的效果。

[0006] 本发明所要解决的另一个技术问题是提供了一种采用前述调整剂的正浮选方法,用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选。

[0007] 本发明所要解决的再一个技术问题是提供了聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐的用途。

[0008] 本发明所要解决的技术问题是通过以下技术方案来实现。本发明是一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,其特点是,其主要成分为聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸盐,其结构式为:



I

式I中： $87X+94Y+71Z+120n=1.6\sim 1.8\times 10^6$ ；X,Y,Z和n均为正整数。聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧膦酸盐可以采用现有技术常规方法制备。

[0009] 本发明还提供了一种针对高倍半氧化物单一硅质胶磷矿的正浮选方法，其特征是，采用正浮选脱硅工艺，磨矿细度为-0.074mm粒级控制在80~99%；在正浮选过程中pH控制在9~11，使用氢氧化钠或者碳酸钠作为pH调整剂，使用聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧膦酸盐作为调整剂，用量50~80g/t；使用水玻璃或者改性水玻璃作为抑制剂，用量2.0~6.0kg/t；使用C12~C20不饱和脂肪酸或其皂化物作为捕收剂，用量0.5~2.0kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业，泡沫产品为精矿，槽内产品为尾矿。

[0010] 本发明还公开了聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧膦酸盐的用途，其特点是：该用途为将聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧膦酸盐用作含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂。

[0011] 本发明的原理是：高倍半氧化物单一硅质胶磷矿，该类型胶磷矿含铝矿物主要为铝硅酸盐矿物，含铁矿物为三氧化二铁和铁硅酸盐矿物，正浮选作业主要脱出的为该类型矿物，该类型矿物入石英矿物相比，水玻璃抑制能力较差，同时由于正浮选磨矿细度较细，这样在整个生产中回水中含泥量和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子浓度，在一定程度上抑制了有用含磷矿物的浮选。本发明调整剂主体单体丙烯酰胺形成聚合物的分子主链，保持聚合物具有较高的分子量，同时保证聚合物具有水溶性。而疏水的芳香烃基作为功能单体，主要是利用其苯环的体积较大，能够适当增加分子链的刚性，形成类似空间网状的结构，更有利于相互间的缔合。酰胺基（ $-\text{CONH}_2$ ）具有很高的活性和亲水性，能通过氢键作用来吸附在颗粒表面上，使高分子链上的极性基团的静电斥力减小，高分子链发生卷曲，就像多孔的网一样从水溶液中将胶体、悬浮颗粒“清扫”下来。与此同时，它还能通过吸附作用在众多的粒子之间起到架桥作用，把许多颗粒聚集成大絮团，加强絮凝作用，起到絮凝助剂的作用。氧膦酸基对铁离子、铝离子有很强亲合力，而所以它对含铁铝的硅酸盐具有很强的凝聚力，能形成牢固的吸附，比原有的传统高分子药剂能更有效地捕捉细颗粒，并且能够形成更牢固、更能抵抗外来离解力的絮团。在分子结构上引入了氧膦酸基团，产生选择性吸附功能，可以与 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 形成结构致密的螯合物，从而达到强力抑制的效果。另外，羧酸基可以和 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子络合，降低矿浆溶液中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子浓度。

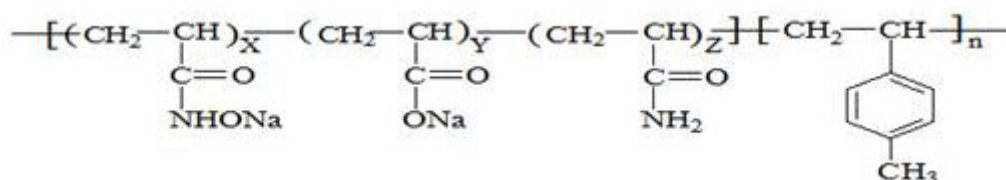
[0012] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：

本发明调整剂应用于含高倍半氧化物胶磷矿正浮选工艺中，可增强对细粒级含硅矿物的选择性抑制作用，同时可在一定程度上消除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对捕收剂的影响，改善胶磷矿正浮选的效果。

[0013] 具体实施方式：

为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合具体实施例对本发明进行详细描述，本部分的描述仅是示范性和解释性，不应对本发明的保护范围有任何的限制作用。

[0014] 实施例1，一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂，主要成分为聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧膦酸钠，其结构式为：

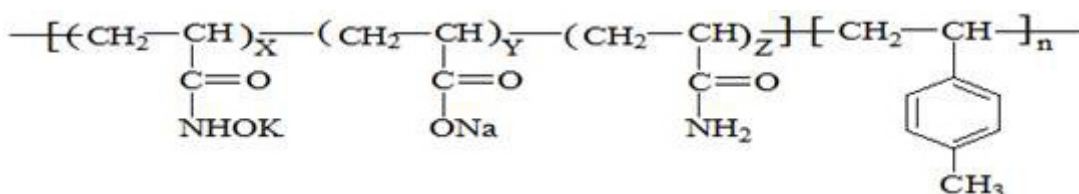


式中： $87\text{X}+94\text{Y}+71\text{Z}+120\text{n}=1.6\times 10^6$ ；X,Y,Z和n均为正整数。

[0015] 将其用于用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选时,采用正浮选脱硅工艺,磨矿细度为-0.074mm粒级为90%;正浮选过程中pH为9.5,调整剂碳酸钠用量3.0kg/t,调整剂聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸钠用量50g/t;抑制剂水玻璃用量2.5kg/t;捕收剂C18不饱和脂肪酸皂化物用量1.0kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业,泡沫产品为精矿,槽内产品为尾矿。

[0016] (3)结果如下,原矿 P_2O_5 品位为19.52%,经浮选后精矿 P_2O_5 品位为28.42%,浮选作业精矿 P_2O_5 回收率为78.62%。

[0017] 实施例2,一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,主要成分为聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸钾,其结构式为:



式中： $87\text{X}+94\text{Y}+71\text{Z}+120\text{n}=1.8\times 10^6$ ；X,Y,Z和n均为正整数。

[0018] (2)其使用方法为:浮选采用正浮选脱硅工艺,磨矿细度为-0.074mm粒级为95%;正浮选过程中pH为10,调整剂碳酸钠用量2.0kg/t,调整剂聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸钠用量60g/t;抑制剂水玻璃用量4.0kg/t;捕收剂C18不饱和脂肪酸皂化物用量1.3kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业,泡沫产品为精矿,槽内产品为尾矿。

[0019] (3)结果如下,原矿 P_2O_5 品位为16.37%,经浮选后精矿 P_2O_5 品位为28.95%,浮选作业精矿 P_2O_5 回收率为77.97%。

[0020] 实施例3,一种用于含高倍半氧化物胶磷矿的正浮选调整剂,它是一种改性高分子化合物,主要成分为聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸钾,其结构式为:

式中： $87\text{X}+94\text{Y}+71\text{Z}+120\text{n}=1.7\times 10^6$ ；X,Y,Z和n均为正整数。

[0021] (2)其使用方法为:浮选采用正浮选脱硅工艺,磨矿细度为-0.074mm粒级为80%;正浮选过程中pH为10,调整剂碳酸钠用量3.0kg/t,调整剂聚丙烯酰胺-对甲基苯乙烯基氧肟酸钠用量50g/t;抑制剂水玻璃用量2.0kg/t;捕收剂C18不饱和脂肪酸皂化物用量1.2kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业,泡沫产品为精矿,槽内产品为尾矿。

[0022] (3)结果如下,原矿 P_2O_5 品位为22.28%,经浮选后精矿 P_2O_5 品位为32.96%,浮选作业精矿 P_2O_5 回收率为78.85%。

[0023] 实施例4,对比试验1:

对比试验1为有无使用本发明的调整剂浮选效果做对比,数据见表一:

(1)对比例1没有使用本调整剂试验:浮选采用正浮选脱硅工艺,磨矿细度为-0.074mm粒级为90%;正浮选过程中pH为9.5,pH调整剂碳酸钠用量3.0kg/t,抑制剂水玻璃用量2.5kg/t;捕收剂C18不饱和脂肪酸皂化物用量1.0kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选

脱硅作业,泡沫产品为精矿,槽内产品为尾矿。

[0024] (2)结果如下,原矿 P_2O_5 品位为19.57%,经浮选后精矿 P_2O_5 品位为27.49%,浮选作业精矿 P_2O_5 回收率为67.87%。

[0025] 表一 对比试验结果

是否使用本发明的调整剂	产品名称	产率 (%)	P_2O_5 品位(%)	P_2O_5 回收率(%)
对比例 1 (无本发明的调整剂)	K	48.31	27.49	67.87
	Π	20.38	17.49	18.22
	扫 K	4.13	16.21	3.42
	X	27.18	7.56	10.50
	合计	100.00	19.57	100.00
实施例 1	K	54.00	28.42	78.62
	Π	13.14	16.79	11.30
	扫 K	4.25	13.04	2.84
	X	28.62	4.94	7.24
	合计	100.00	19.53	100.00

对比试验可以看出:在浮选试验中添加本发明的调整剂,精矿 P_2O_5 品位能提高1%左右, P_2O_5 回收率能提高11%以上,经济效益非常显著。

[0026] 实施例5,对比试验2:

对比试验2为有无使用本发明的调整剂浮选效果做对比,数据见表二:

(1)对比例2没有使用本调整剂试验:浮选采用正浮选脱硅工艺,磨矿细度为-0.074mm粒级为95%;正浮选过程中pH为10,调整剂碳酸钠用量2.0kg/t;抑制剂水玻璃用量4.0kg/t;捕收剂C18不饱和脂肪酸皂化物用量1.3kg/t。调浆后进入正浮选槽进行正浮选脱硅作业,泡沫产品为精矿,槽内产品为尾矿。

[0027] (2)结果如下,原矿 P_2O_5 品位为16.37%,经浮选后精矿 P_2O_5 品位为28.95%,浮选作业精矿 P_2O_5 回收率为77.97%。

[0028] 表二 对比试验结果

是否使用本发明的调整剂	产品名称	产率 (%)	P ₂ O ₅ 品位(%)	P ₂ O ₅ 回收率(%)
对比例 2 (无本发明的调整剂)	K	44.09	28.95	77.97
	Π	10.17	15.69	9.75
	扫 K	13.08	8.18	6.53
	X	32.67	2.88	5.75
	合计	100.00	16.37	100.00
实施例 2	K	45.55	29.17	80.59
	Π	9.50	14.25	8.21
	扫 K	12.60	7.82	5.98
	X	32.35	2.66	5.22
	合计	100.00	16.49	100.00

对比试验可以看出：在浮选试验中添加本发明的调整剂，精矿P₂O₅品位能提高0.3%左右，P₂O₅回收率能提高2%以上，经济效益比较显著。

[0029] 本文应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述，以上实例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，由于文字表达的有限性，而客观上存在无限的具体结构，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以做出若干改进、润饰或变化，也可以将上述技术特征以适当的方式进行组合；这些改进润饰、变化或组合，或未经改进将发明的构思和技术方案直接应用于其它场合的，均应视为本发明的保护范围。