

# Study on Effect of Inorganic Phosphate on Flotation Behavior of Fluorite and Calcite

Qin Cai, Wenqing Qin, Hailing Zhu\*, Chen Chen, Haibo Deng, Haiyang Ren

School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha Hunan  
Email: \*599123265@qq.com

Received: Jun. 22<sup>nd</sup>, 2017; accepted: Jul. 15<sup>th</sup>, 2017; published: Jul. 18<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

The effect of sodium hexametaphosphate, sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate on flotation behavior of fluorite and calcite was investigated through single mineral flotation experiments. The results show that when the modified fatty acid DW-1 is used as the collector, the three phosphates present a certain inhibition to fluorite and calcite, and the inhibition ability decreases in the order of sodium hexametaphosphate > sodium tripolyphosphate > sodium pyrophosphate. The inhibition of sodium hexametaphosphate has no selectivity; sodium pyrophosphate and sodium tripolyphosphate show better selective inhibition to calcite at pH > 9, while have little influence on floatability of fluorite, so it is expected to achieve their flotation separation.

## Keywords

Fluorite, Calcite, Flotation Separation, Inorganic Phosphate, Inhibition

---

# 无机磷酸盐对萤石和方解石浮选行为的影响研究

蔡 钦, 覃文庆, 朱海玲\*, 陈 臣, 邓海波, 任海洋

中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙  
Email: \*599123265@qq.com

收稿日期: 2017年6月22日; 录用日期: 2017年7月15日; 发布日期: 2017年7月18日

---

## 摘 要

通过单矿物浮选试验考察了六偏磷酸钠、焦磷酸钠以及三聚磷酸钠对萤石和方解石浮选行为的影响, 结论\*通讯作者。

文章引用: 蔡钦, 覃文庆, 朱海玲, 陈臣, 邓海波, 任海洋. 无机磷酸盐对萤石和方解石浮选行为的影响研究[J]. 矿山工程, 2017, 5(3): 82-88. <https://doi.org/10.12677/me.2017.53012>

果表明使用改性脂肪酸DW-1作捕收剂时, 三种磷酸盐对萤石和方解石均表现出一定的抑制作用, 其抑制能力按照六偏磷酸钠 > 三聚磷酸钠 > 焦磷酸钠的顺序递减, 其中六偏磷酸钠的抑制作用没有选择性, 焦磷酸钠和三聚磷酸钠在pH > 9时对方解石表现出较好的选择性抑制作用, 而对萤石的可浮性影响较小, 有望实现萤石和方解石的浮选分离。

## 关键词

萤石, 方解石, 浮选分离, 无机磷酸盐, 抑制

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

## 1. 引言

萤石是我国重要的非金属矿产资源, 是工业氟元素的主要来源, 广泛应用于冶金、化工、建材、光学、国防等领域[1]。我国萤石资源丰富, 但富矿比例不到10%, 大部分的萤石与石英、方解石、重晶石等脉石矿物嵌布共生, 需要通过浮选等方法进行富集[2]。研究表明采用脂肪酸类捕收剂, 在弱碱性介质中配以合适的抑制剂可以实现萤石和方解石的浮选分离[3] [4] [5]。对石英—萤石型矿石, 多采用“磨矿—粗选—粗精矿再磨—多次精选”的工艺流程, 常用水玻璃作为抑制剂, 脂肪酸类作为捕收剂; 对于原矿CaF<sub>2</sub>含量61.74%, SiO<sub>2</sub>含量33.61%的萤石矿, 邓海波[6]采用氧化石蜡皂作为捕收剂, 水玻璃作为抑制剂, 对粗精矿再磨7次精选, 得到精矿CaF<sub>2</sub>品位98.63%, 回收率80.64%, SiO<sub>2</sub>品位0.48%, 石英与萤石得以分离; 而对碳酸盐—萤石型矿石, 一般先用脂肪酸类捕收剂优先浮出萤石, 添加栲胶、水玻璃、单宁等抑制重晶石和方解石。对于晴隆萤石矿, 方解石含量达10%-15%, CaF<sub>2</sub>含量为35%, 牛云飞[7]等采用盐化水玻璃和六偏磷酸钠作为方解石的抑制剂, 油酸作为捕收剂, 得到萤石精矿含CaF<sub>2</sub> 98.10%, CaCO<sub>3</sub> 0.83%, CaF<sub>2</sub>回收率83.68%, 实现了萤石与方解石的有效分离。

目前对含方解石较高的萤石矿的分离思路主要集中在开发高效选择性捕收剂和调整剂上。水玻璃是萤石浮选最常用的抑制剂, 以往研究直接将水玻璃或是水玻璃与其他药剂的组合作为抑制剂。而本文以改性脂肪酸DW-1为捕收剂, 主要考察六偏磷酸钠、焦磷酸钠以及三聚磷酸钠三种无机磷酸盐对萤石和方解石浮选行为的影响, 探索无机磷酸盐对萤石矿中伴生方解石的抑制效果, 进一步提高碳酸盐型萤石矿的回收利用。

## 2. 试验原料及研究方法

试验原料: 萤石和方解石纯矿物经人工手选、刚玉破碎机破碎、陶瓷球磨机磨矿后, 筛分出-0.074 mm~+0.038 mm 粒级用于浮选试验。化学分析结果显示CaF<sub>2</sub>和CaCO<sub>3</sub>含量分别为95.43%和98.21%, 符合单矿物试验样品要求。

试验药剂: pH调整剂盐酸和氢氧化钠, 抑制剂六偏磷酸钠、焦磷酸钠以及三聚磷酸钠, 捕收剂改性脂肪酸DW-1, 试验用水为去离子水。

试验方法: 单矿物浮选浮选试验在容积为40 ml的XFG挂槽式浮选机上进行, 固定转速1650 r/min。待矿浆充分混匀后, 依次加入pH调整剂, 搅拌2 min; 抑制剂, 搅拌3 min; 捕收剂, 搅拌3 min, 浮选刮泡3 min。将泡沫产品和槽内产品分别过滤、烘干、称重, 计算萤石和方解石的浮选回收率。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 捕收剂 DW-1 对萤石、方解石可浮性的影响

图 1 和图 2 分别表示 DW-1 作捕收剂时, pH 和 DW-1 用量对萤石和方解石浮选行为的影响。由结果可知, DW-1 对萤石与方解石均有良好的捕收能力, 在整个试验 pH 区间内, 萤石和方解石的浮选回收率均在 90% 以上; 当 pH = 9 时, 随 DW-1 用量增加, 萤石和方解石的回收率逐渐增加, 当用量超过 10 mg/L 时基本保持在 90%, 且方解石的回收率略大于萤石的回收率, 浮选没有选择性, 需要添加适宜的抑制剂才能实现萤石和方解石的浮选分离。

#### 3.2. 在 DW-1 浮选体系下, 抑制剂对萤石、方解石可浮性的影响

##### 3.2.1. 六偏磷酸钠对萤石和方解石可浮性的影响

六偏磷酸钠是常见的矿浆分散剂以及无机抑制剂, 为螺旋状链状聚合物, 分子式为  $(\text{NaPO}_3)_n$  ( $n = 20 - 100$ )。冯其明等研究表明六偏磷酸钠并不是通过在方解石表面吸附来起到抑制作用的, 而是通过溶解方解石表面的  $\text{Ca}^{2+}$ , 减小方解石表面活性点, 导致油酸钠的阴离子活性基团难以在方解石表面吸附来实现其对方解石的抑制[8]。固定捕收剂 DW-1 用量为 10 mg/L, 考察了六偏磷酸钠对萤石和方解石浮选行为的影响, 结果见图 3 和图 4。当矿浆中加入 5 mg/L 六偏磷酸钠时, 随 pH 升高, 萤石和方解石的浮选回收率均先上升后下降, 在 pH = 9~10 之间回收率最高。与单一 DW-1 体系相比较, 萤石和方解石的可浮性在 pH = 6~12 之间均明显下降。当 pH = 9.5 时, 随六偏磷酸钠用量增加, 萤石和方解石的回收率均逐渐降低, 二者回收率的差值较小, 当其用量为 12 mg/L 时, 萤石和方解石的回收率均低于 20%, 表明六偏磷酸钠对萤石和方解石均有良好的抑制作用, 无法实现它们的浮选分离。

##### 3.2.2. 焦磷酸钠对萤石和方解石可浮性的影响

焦磷酸钠的分子式为  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 溶于水, 与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等金属离子有较强的络合能力, 可有效抑制方铅矿、方解石、白云石等矿物[9] [10]。固定捕收剂 DW-1 用量为 10 mg/L, 考察了

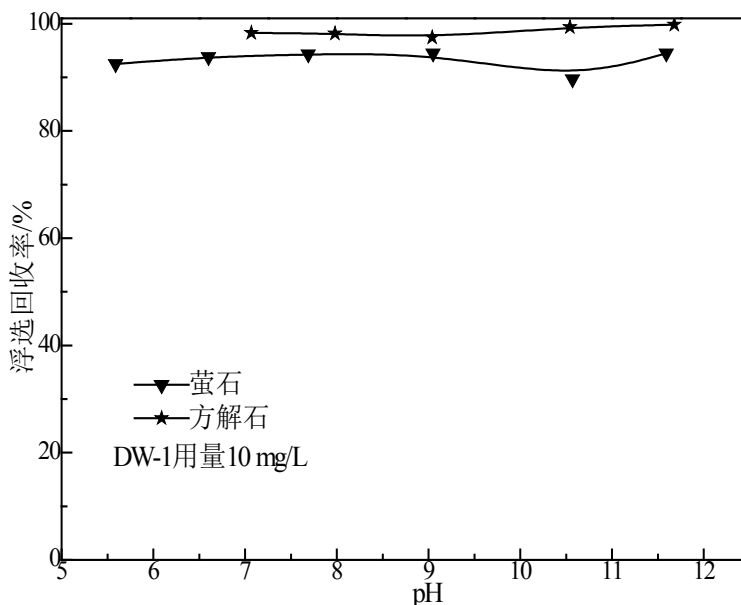


Figure 1. Effect of pH on floatability of fluorite and calcite

图 1. pH 对萤石、方解石可浮性的影响

焦磷酸钠对萤石和方解石浮选行为的影响, 结果见图 5 和图 6。当矿浆中加入 5 mg/L 焦磷酸钠时, 随 pH 升高, 萤石的浮选回收率逐渐增加, 而方解石的回收率先增大后减小, 二者的回收率差值越来越大。与单一 DW-1 体系相比较, 萤石的回收率在  $\text{pH} < 9$  时显著降低, 而  $\text{pH} > 9$  时无明显变化, 而方解石的回收率在整个试验 pH 区间均下降, 从而表明焦磷酸钠  $\text{pH} > 9$  对方解石表现出一定的选择性抑制作用。当  $\text{pH}=11.6$  时, 随着焦磷酸钠用量增加, 方解石的回收率逐渐下降, 萤石的回收率无明显变化, 当焦磷酸钠用量为 12 mg/L 时, 萤石和方解石的回收率分别约为 94% 和 20%, 有望实现它们的浮选分离。

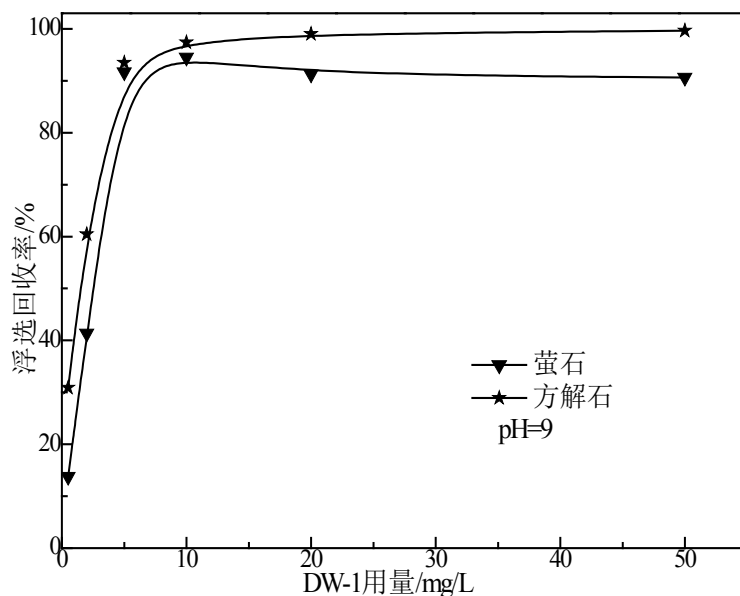


Figure 2. The effect of DW-1 dosage on the floatability of fluorite and calcite  
图 2. DW-1 用量对萤石、方解石可浮性的影响

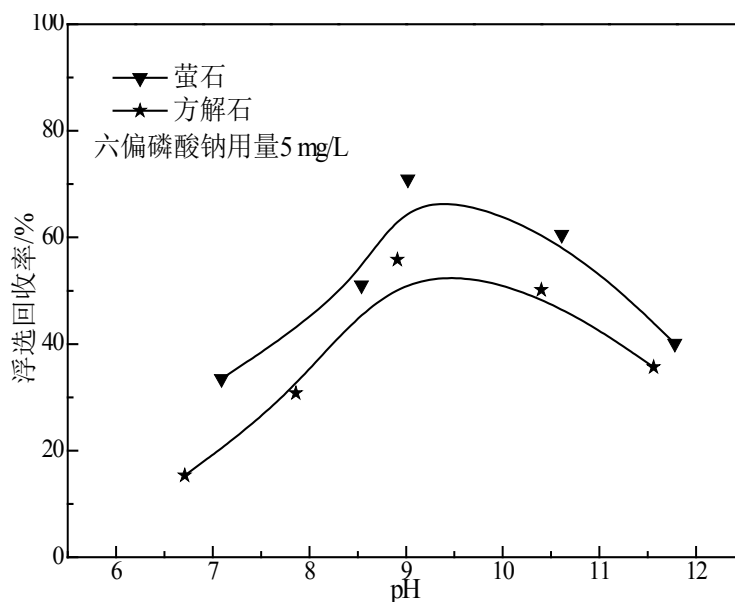


Figure 3. The effect of pH on the floatability of fluorite and calcite  
图 3. pH 对萤石、方解石可浮性的影响

### 3.2.3. 三聚磷酸钠对萤石和方解石可浮性的影响

三聚磷酸钠的分子式为  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ，易溶于水，与溶于水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等金属离子反应生成可溶性络合物，研究表明其对蛇纹石有良好的分散作用[11]。固定捕收剂 DW-1 用量为 10 mg/L，考察了三聚磷酸钠对萤石和方解石浮选行为的影响，结果见图 7 和图 8。当矿浆中加入 5 mg/L 三聚磷酸钠时，萤石和方解石的浮选回收率变化规律与焦磷酸钠作用下相似，且相同条件下方解石的回收率更低，表明三聚磷酸钠对方解石的抑制作用更强。当  $\text{pH} > 9$  时，萤石和方解石的回收率差距随  $\text{pH}$  升高而增大。固定  $\text{pH} = 11.7$ ，随着三聚磷酸钠用量增加，方解石的回收率显著下降，萤石的回收

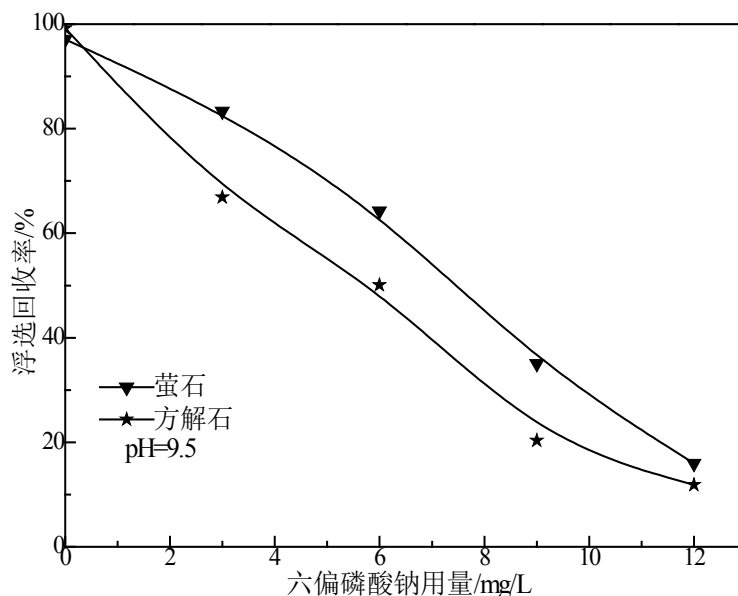


Figure 4. The effect of SHMP dosage on the floatability of fluorite and calcite  
图 4. 六偏磷酸钠用量对萤石、方解石可浮性的影响

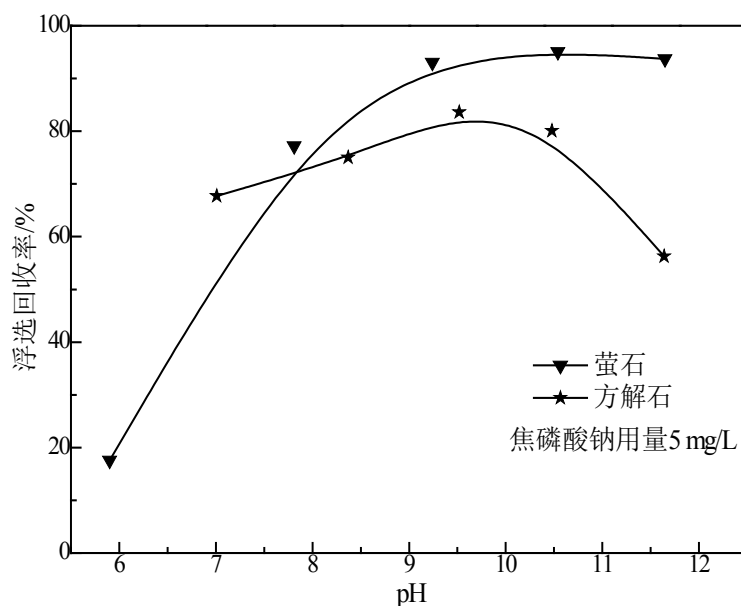
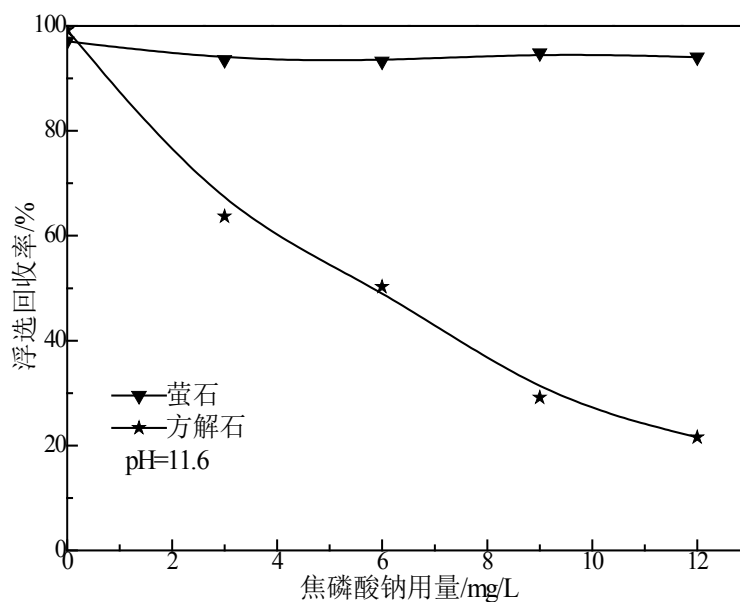
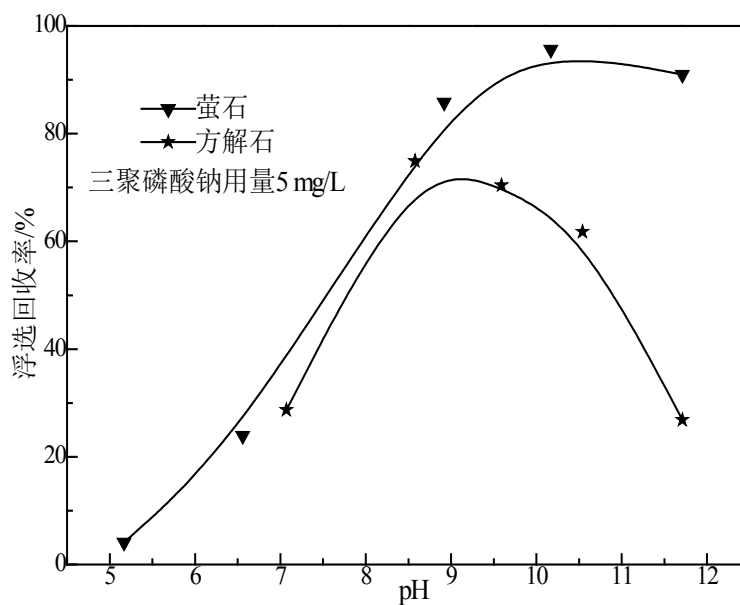


Figure 5. The effect of pH on the floatability of fluorite and calcite  
图 5. pH 对萤石和方解石可浮性的影响



**Figure 6.** The effect of sodium paraphosphate dosage on the floatability of fluorite and calcite  
**图 6.** 焦磷酸钠用量对萤石、方解石可浮性的影响

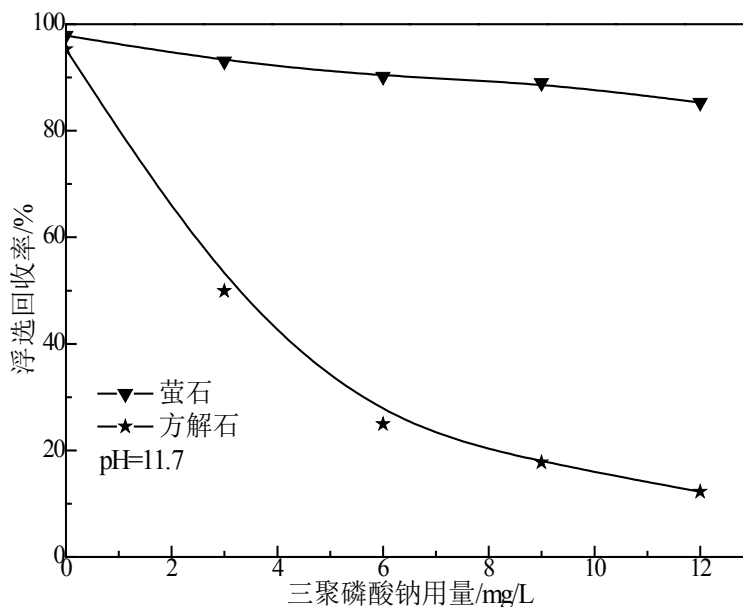


**Figure 7.** The effect of pH on the floatability of fluorite and calcite  
**图 7.** pH 对萤石和方解石可浮性的影响

率略有降低，当三聚磷酸钠用量为 12 mg/L 时，萤石和方解石的回收率分别约为 85%和 12%，有望实现它们的浮选分离。

#### 4. 结论

- (1) 改性脂肪酸 DW-1 对萤石和方解石均有良好的捕收能力，需要配以合适的抑制剂才能实现它们的浮选分离。
- (2) 六偏磷酸钠对萤石和方解石均有良好的抑制作用，无法实现它们的浮选分离。



**Figure 8.** The effect of STPP dosage on the floatability of fluorite and calcite  
**图 8.** 三聚磷酸钠用量对萤石、方解石可浮性的影响

(3) 焦磷酸钠和三聚磷酸钠在强碱性条件下对方解石表现出良好的选择性抑制作用,有望实现萤石和方解石的浮选分离。

### 参考文献 (References)

- [1] 袁俊宏. 我国萤石资源开发利用情况[J]. 有机氟工业, 2005, 33(2): 27-29.
- [2] 张晓晤, 王中海. 萤石的开发利用及分选[J]. 矿业快报, 2007(7): 50-53.
- [3] 郑桂兵, 黄国智. 萤石与方解石浮选分离抑制剂研究[J]. 非金属矿, 2002, 25(5): 41-42.
- [4] 余力, 刘全军, 高扬, 等. 浙江某碳酸盐型萤石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2016, 39(3): 70-73.
- [5] 曹学锋, 朱溢洋, 卢建安. 湖南某难选萤石矿选矿试验研究[J]. 非金属矿, 2014, 37(3): 40-42.
- [6] 邓海波, 杨运海. 永丰萤石矿粗精矿再磨浮选新工艺研究[J]. 化工矿山技术, 1997, 26(3): 21-23.
- [7] 牛云飞, 黄敏. 晴隆碳酸盐型萤石矿选矿生产实践[J]. 矿产保护与利用, 2010(3): 16-19.
- [8] 冯其明, 周清波, 张国范, 等. 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.
- [9] 魏茜. 硫化铜铅矿浮选分离研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [10] 杨治仁, 边雪, 吴文远. 油酸钠为捕收剂时四种抑制剂对人造萤石的抑制研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2016(2): 90-92, 97.
- [11] 卢毅屏, 丁鹏, 冯其明, 等. 不同结构的磷酸盐对蛇纹石的分散作用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(12): 3599-3604.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[me@hanspub.org](mailto:me@hanspub.org)