响应曲面法优化胶磷矿反浮选工艺研究

张树洪[1]，李海兵[1,2]，张　华[1,2]，赵凤婷[1,2]

（1. 云南磷化集团有限公司，云南 昆明　650600；2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明　650600）

［摘　要］针对云南某中低品位硅钙质胶磷矿的组成特性，进行反浮选单因素实验，明确影响反浮选的主要因素。在最佳工艺条件下，获得了$w(P_2O_5)$为29.49%、回收率为79.34%的精矿。在此基础上，应用响应曲面法分析优化了浮选分离效率的模型，并探讨各参数之间的相互作用。通过参数优化，得出最佳药剂制度条件为H_2SO_4、H_3PO_4、YP6-6用量分别为19.37、2.21、2.11 kg/t，最终得到的精矿$w(P_2O_5)$为29.53%，回收率为80.15%。

［关键词］胶磷矿；反浮选；响应面法

［中图分类号］TD97　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）02-0049-05

Optimization of reverse flotation process of collophanite based on response surface methodology

ZHANG Shuhong[1], LI Haibing[1,2], ZHANG Hua[1,2], ZHAO Fengting[1,2]

(1. *Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*; 2. *National Engineering and Technology Research Center for the Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming* 650600, *China*)

Abstract: A single-factor variable experiment is conducted using a reverse flotation process to determine the main parameters affecting the reverse flotation of a medium and low-grade calcium-silicate phosphate ore from Yunnan. Under the optimal process conditions, a concentrate with $w(P_2O_5)$ of 29.49% and a recovery rate of 79.34% is obtained. Based on the single-factor variable experiment, response surface optimization is performed to establish a response surface model of flotation separation efficiency, and the interaction of the parameters is also revealed. After parameter optimization, the optimal dosage conditions for H_2SO_4, H_3PO_4, and YP6-6 are determined to be 19.37 kg/t, 2.21 kg/t, and 2.11 kg/t, respectively, the P_2O_5 grade of the concentrate is improved to 29.53% and the recovery rate is improved to 80.15%.

Key words: collophanite; reverse flotation; response surface methodology

0　引言

云南省是我国磷资源的主要产地之一，然而该地区的磷矿资源以沉积型胶磷矿为主，具有低品位、细粒度和复杂成分等特征[1]。目前，胶磷矿的选矿方法包括重选、光电选和浮选等，其中最为广泛应用的是浮选法，具体有正浮选、反浮选、正-反（或反-正）浮选、双反浮选等多种工艺[2-8]。曹玉川等[9]针对某MgO质量分数达9.85%的高镁低硅胶磷矿进行矿物学特征研究，通过反浮选工艺，研究了pH调整剂、脱镁捕收剂等参数对实验结果的影响，获得了$w(P_2O_5)$大于30%、回收率大于75%的精矿。尽管传统的单因素方法操作简便，但由于只能分析离散数据，难以揭示各因素间的相互作用，导致实验精度不高。为了更好地揭示参数间的交互作用并实现优化，本研究采用响应曲面法建模，取得了优良的浮选指标。

1　实验部分

1.1　原矿性质

本研究所用磷矿石取自云南磷化集团有限公司某矿山，该矿石为难选胶磷矿。矿样经多段破碎、按粒级筛分、充分混匀后进行缩分作业。取具有代表性的矿样进行多元素分析，结果如表1所示。

物相分析结果显示，该矿石的主要有价元素为P_2O_5，目的矿物是氟磷灰石，脉石矿物则以石英和白云石为主。由于矿石中含有较高的MgO，可通过反浮选工艺去除白云石，从而提升精矿中P_2O_5的含量。

［收稿日期］2024-07-04

［作者简介］张树洪（1985-），男，云南禄丰人，高级工程师，主要从事矿物加工与利用研究。

［通信作者］李海兵（1986-），男，湖北荆州人，高级工程师，主要从事磷矿选矿技术的研究与开发。

［基金项目］云南省磷资源技术创新中心（科技人才与平台计划202305AK340002）

表 1 矿样多元素分析结果

Table 1 Multi-element analysis results of mineral samples %

$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(CaO)$	$w(SiO_2)$
22.34	6.82	1.63	0.91	41.91	12.48

1.2 试剂及仪器设备

实验中使用的 pH 调节剂（H_2SO_4）和抑制剂（H_3PO_4）均为分析纯试剂，捕收剂 YP6-6 为工业级产品（主要成分为脂肪酸皂）。H_2SO_4 和 H_3PO_4 由上海麦克林生化科技股份有限公司提供，YP6-6 由云南磷化集团有限公司生产。H_2SO_4 和 H_3PO_4 被配制成质量分数为 5% 的溶液使用，而 YP6-6 则配制成质量分数 2% 的溶液使用。浮选实验设备为 XFG 型 0.5 L 浮选机，生产厂家为南昌海峰矿机设备有限公司。

1.3 浮选实验

每次称取 1 000 g 矿样置于球磨机中进行磨矿作业，磨矿产品采用分样器均分为 5 份，每次浮选实验选取 1 份矿样。根据图 1 所示的实验流程，分别添加 H_2SO_4、H_3PO_4、YP6-6 进行反浮选作业。浮选流程为一粗一精，实验结束后将泡沫产品和浮选槽底产品制样分析，从而计算出磷精矿的产率及 P_2O_5 回收率。

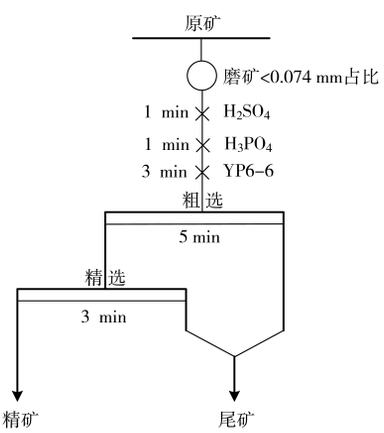


图 1 浮选工艺流程

Fig. 1 Flotation flowchart process

1.4 响应曲面模型设计及优化

以浮选分离效率为响应值，通过 Design-Expert 12.0 软件中的 Box-Behnken 模块构建响应曲面，分析 pH 调整剂（*A*）、抑制剂（*B*）、捕收剂用量（*C*）之间的交互作用并进行参数分析。

2 结果与讨论

2.1 单因素条件实验

通过前期相关的磨矿实验，选择磨矿细度 < 0.074 mm 占比 91.13% 的矿样进行实验。以粗选作业时 pH 调整剂 H_2SO_4、抑制剂 H_3PO_4 和捕收剂 YP6-6 的用量为自变量，研究其不同用量对浮选指标的影响。

2.1.1 H_2SO_4 用量实验

在矿样磨矿细度为 < 0.074 mm 占比 91.13%，H_3PO_4、YP6-6 用量分别为 2.0、1.7 kg/t 的条件下，以 H_2SO_4 用量作为单因素变量进行实验，最终实验结果如图 2 所示。

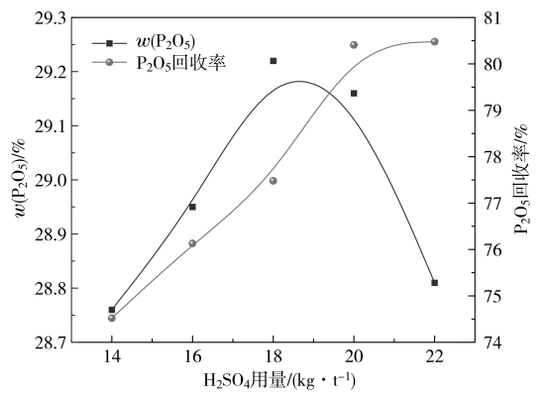


图 2 H_2SO_4 用量对胶磷矿浮选的影响

Fig. 2 Effect of H_2SO_4 dosage on the flotation of collophanite

由图 2 可知，当 H_2SO_4 用量增加，精矿 P_2O_5 品位呈现出快速上升的趋势，在 H_2SO_4 用量为 18.0 kg/t 时达到最大值，随后 P_2O_5 品位逐渐降低，与之相对应的是，P_2O_5 回收率在整个区间内呈现出增加的趋势。当 H_2SO_4 用量达到 20.0 kg/t 时，分选指标表现最佳，在此条件下获得的精矿指标为：$w(P_2O_5)$ 29.14%、P_2O_5 回收率 80.41%。

2.1.2 H_3PO_4 用量实验

在矿样磨矿细度 < 0.074 mm 占比 91.13%，H_2SO_4、YP6-6 用量分别为 20.0、1.7 kg/t 的条件下，选择 H_3PO_4 用量作为单因素变量进行浮选实验，结果见图 3。

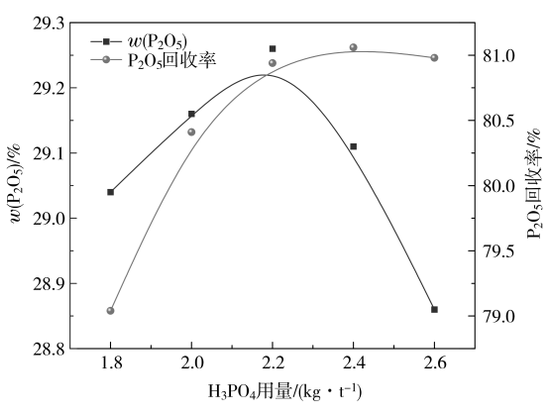


图 3 H_3PO_4 用量对胶磷矿浮选的影响

Fig. 3 Effect of H_3PO_4 dosage on the flotation of collophanite

由图3可以看出，H_3PO_4用量为1.8～2.2 kg/t时，随着H_3PO_4用量增加，精矿P_2O_5品位逐渐增加，当H_3PO_4用量大于2.2 kg/t后，精矿P_2O_5品位逐渐降低。而P_2O_5回收率在整个区间内呈现出先快速增加后趋于稳定的趋势。当H_3PO_4用量为2.2 kg/t时，浮选分离效果最佳，此时精矿$w(P_2O_5)$为29.26%，P_2O_5回收率为80.94%。

2.1.3　YP6-6用量实验

在矿样磨矿细度<0.074 mm占比91.13%，H_2SO_4用量为20.0 kg/t、H_3PO_4用量为2.2 kg/t的条件下，以YP6-6用量为单因素变量进行实验，结果如图4所示。

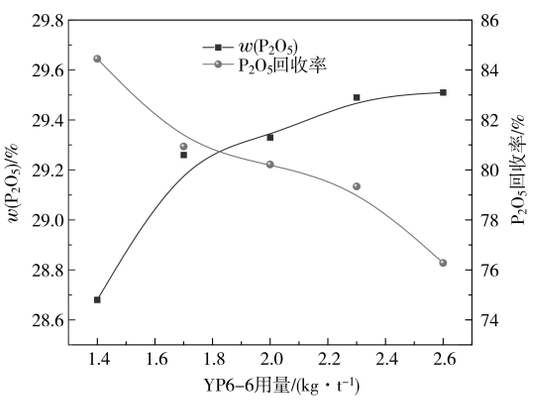


图4　YP6-6用量对胶磷矿浮选的影响

Fig. 4　Effect of YP6-6 dosage on the flotation of collophanite

由图4可以看出，随着YP6-6用量增加，精矿P_2O_5品位逐渐上升，而P_2O_5回收率则逐步下降。当YP6-6用量为2.3 kg/t时，分选指标最好，此时精矿$w(P_2O_5)$为29.49%，P_2O_5回收率达到79.34%。

2.2　响应曲面法建模及优化

2.2.1　响应曲面模型设计

为得到最佳实验参数及结果，通过计算分选效率的大小来评判浮选的优劣，分选效率计算如下：

$$E=(\varepsilon-\gamma)/(1-\alpha/\beta_x)。\tag{1}$$

式中，E为胶磷矿反浮选的分选效率，%；ε为精矿P_2O_5回收率，%；γ为产率，%；α为原矿$w(P_2O_5)$，%；β_x为纯矿物中P_2O_5质量分数，%。

使用Design-Expert 12.0软件中的Box-Behnken（复合设计）模块进行实验设计。表2列出了实验因素及其水平，而表3则展示了实验条件和结果。

表2　中心组合设计因素及水平

Table 2　Center combination design factors and levels

水平	A(H_2SO_4用量/(kg·t^{-1}))	B(H_3PO_4用量/(kg·t^{-1}))	C(YP6-6用量/(kg·t^{-1}))
−1	18.0	2.0	2.0
0	20.0	2.2	2.3
1	22.0	2.4	2.6

表3　中心组合设计实验方案及结果

Table 3　Experimental program and results of the central combination design

实验编号	A	B	C	E/%
1	18	2.0	2.3	40.61
2	22	2.0	2.3	40.14
3	18	2.4	2.3	40.52
4	22	2.4	2.3	39.96
5	18	2.2	2.0	41.68
6	22	2.2	2.0	39.74
7	18	2.2	2.6	39.96
8	22	2.2	2.6	41.12
9	20	2.0	2.0	41.18
10	20	2.4	2.0	41.55
11	20	2.0	2.6	41.06
12	20	2.4	2.6	40.58
13	20	2.2	2.3	41.92
14	20	2.2	2.3	42.08
15	20	2.2	2.3	42.16
16	20	2.2	2.3	42.31
17	20	2.2	2.3	42.05

2.2.2　回归方程方差分析

采用Design-Expert 12.0软件对表3进行拟合分析，得到的分选效率方程式如下：

$$E=-128.720\,14+8.359\,79A+82.128\,33B-0.901\,944C-0.056\,25AB+1.291\,67AC-3.541\,67BC-0.283A^2-16.612\,5B^2-3.855\,56C^2。\tag{2}$$

对分选效率进行方差分析，结果如表4所示。

表4　浮选分离效率模型回归方差分析

Table 4　Analysis of variance for response surface quadratic model of flotation separation efficiency

来源	平方和	自由度	均方	F值	P值	差异性
模型	11.720 0	9	1.300 0	55.51	<0.000 1	极显著
A	0.409 5	1	0.409 5	17.45	0.004 1	极显著
B	0.018 0	1	0.018 0	0.769 3	0.409 5	不显著
C	0.255 6	1	0.255 6	10.89	0.013 1	显著
AB	0.002 0	1	0.002 0	0.086 3	0.777 4	不显著
AC	2.400 0	1	2.400 0	102.39	<0.000 1	极显著
BC	0.180 6	1	0.180 6	7.70	0.027 5	显著
A^2	5.400 0	1	5.400 0	229.95	<0.000 1	极显著
B^2	1.860 0	1	1.860 0	79.24	<0.000 1	极显著
C^2	0.507 0	1	0.507 0	21.61	0.002 3	极显著
残差	0.164 2	7	0.023 5	–	–	–
失拟	0.081 3	3	0.027 1	1.31	0.387 7	不显著
纯误差	0.082 9	4	0.020 7	–	–	–
总离差	11.890 0	16	–	–	–	–

注：方差检查结果通过P值判断，当$P\leq0.01$时，差异极显著；当$0.01<P\leq0.05$时，差异显著；当$P>0.05$时，差异不显著[10]。

表4显示，回归模型在预测分选效率方面具有极显著性。分选效率模型拟合数据见表5，分选效率模型预测值与实验值对比见图5。由表5可以看出，模型的相关系数为0.986 2，正决定系数为0.968 4，预测决定系数为0.879 6，其值均接近1，

表 5　分选效率模型拟合数据

Table 5　The modeling fit data of separation efficiency

标准偏差	平均值	变异系数	相关系数	正决定系数	预测决定系数
0.153 2	41.10	0.372 7	0.986 2	0.968 4	0.879 6

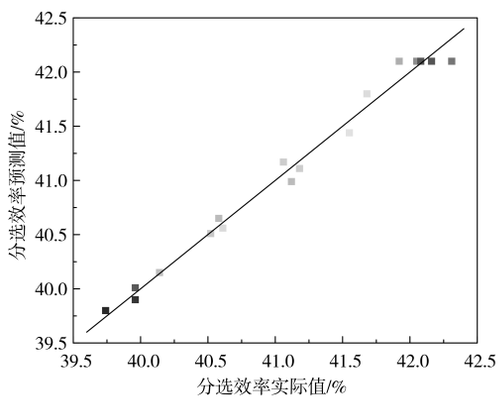


图 5　分选效率模型预测值与实验值对比

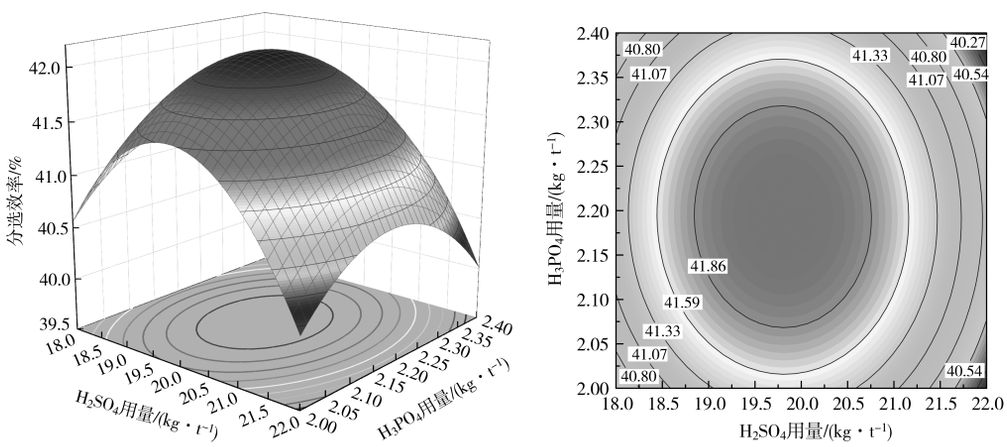
Fig. 5　Comparison of actual and predicted values of separation efficiency

且模型预测值与实验值基本一致，表明该回归模型可信度高。此外由表 4 可以看出，H_2SO_4用量（A）和 YP6–6 用量（C）的 P 值小于 0.05，表明 A 和 C 对分选效率具有显著影响。

2.2.3　响应曲面分析

通过曲面的陡峭程度、等高线的密集程度及形状特征可以判断交互作用对响应值影响的显著性及交互作用的强弱，一般而言，响应曲面越陡峭、等高线越密集，则影响越显著，等高线越接近椭圆，则两个因素间的交互作用越强。各因素的三维响应面和等高线展示分别见图 6、图 7、图 8。

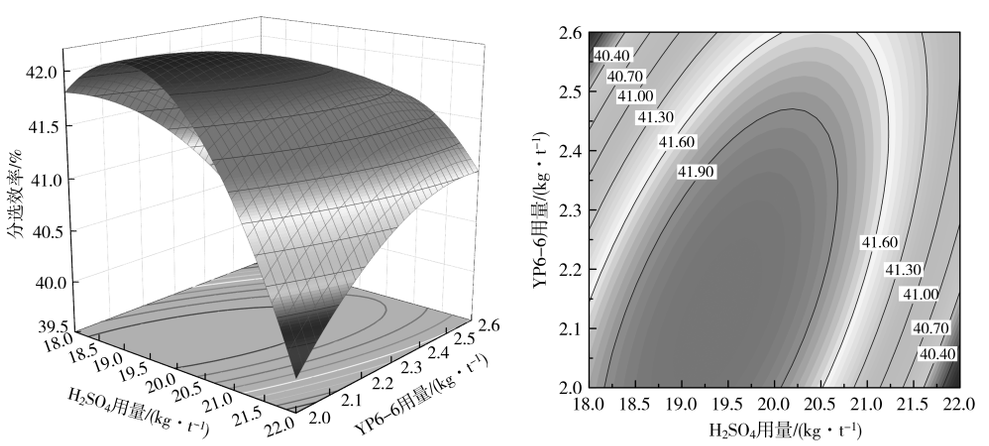
由图 6、图 7、图 8 可以看出，A 与 C、B 与 C 的交互作用等高线均呈椭圆形，表明 H_2SO_4 和用量 YP6–6 用量、H_3PO_4 用量与 YP6–6 用量的交互作用对分选效率具有显著影响。相比之下，B 与 C 交互作用的圆形度高于 A 与 C，表明 H_3PO_4 用量与 YP6–6 用量的交互作用显著程度低于 H_2SO_4 用量与 YP6–6



a. 响应曲面　　b. 等高线

图 6　H_2SO_4 用量–H_3PO_4 用量的响应曲面与等高线

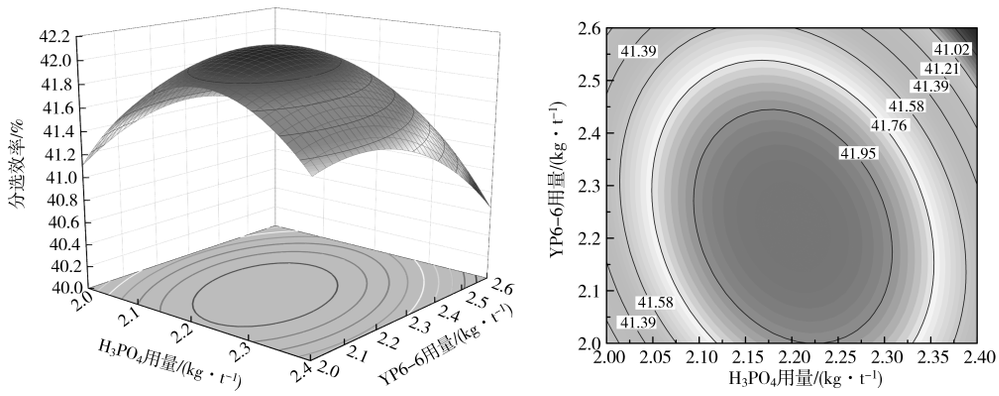
Fig. 6　Response surface and contour plot of H_2SO_4 dosage-H_3PO_4 dosage



a. 响应曲面　　b. 等高线

图 7　H_2SO_4 用量–YP6–6 用量的响应曲面与等高线

Fig. 7　Response surface and contour plot of H_2SO_4 dosage-YP6-6 dosage



a. 响应曲面　　b. 等高线

图8　H_3PO_4用量-YP6-6用量的响应曲面与等高线

Fig. 8　Response surface and contour plot of H_3PO_4 dosage-YP6-6 dosage

用量的交互作用。A与B的交互作用等高线接近圆形，说明H_2SO_4与H_3PO_4的交互作用不显著。

2.2.4　最佳浮选参数及指标

使用Design-Expert对实验结果进行优化拟合，预测得到反浮选流程中3种药剂H_2SO_4、H_3PO_4、YP6-6用量分别为19.37、2.21、2.11 kg/t。以上述最优条件进行实验，获得的高品质磷精矿$w(P_2O_5)$为29.53%，P_2O_5回收率为80.15%。

3　结论

（1）单因素实验结果表明，以H_2SO_4、H_3PO_4、YP6-6用量分别为20.0、2.2、2.3 kg/t作为实验参数，可获得$w(P_2O_5)$为29.49%，P_2O_5回收率为79.34%的磷精矿。

（2）通过响应曲面建模分析可知，H_2SO_4用量和YP6-6用量对分选效率的影响显著；H_2SO_4用量与YP6-6用量交互作用和H_3PO_4用量与YP6-6用量交互作用对分选效率也有显著影响，其中H_2SO_4用量与YP6-6用量交互作用的影响程度大于H_3PO_4用量与YP6-6用量的交互作用。

（3）基于响应曲面法优化条件进行实际浮选实验，在H_2SO_4、H_3PO_4、YP6-6用量分别为19.37、2.21、2.11 kg/t时，获得的磷精矿$w(P_2O_5)$为29.53%，P_2O_5回收率为80.15%。

［参考文献］

［1］ 胡敏.我国磷矿产业现状与发展趋势[J].磷肥与复肥,2023,38(11):1-5.
HU M. Current situation and development trends of phosphate rock industry in China.[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023,38(11):1-5.

［2］ 戴川,彭丽群,刘润哲,等.云南某低品位胶磷矿选矿试验研究[J].矿冶工程,2021,41(4):68-70,75.
DAI C, PENG L Q, LIU R Z, et al. Experimental Study on Mineral Processing of Low Grade Collophanite Ore from Yunnan[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2021,41(4):68-70,75.

［3］ 高扬,刘全军,宋建文.云南某高镁胶磷矿选矿试验研究[J].非金属矿,2017,40(3):61-63.
GAO Y, LIU Q J, SONG J W. Experimental Study on Mineral Processing of a High Magnesium Collophane Ore in Yunnan[J]. Non-Metallic Mines,2017,40(3):61-63.

［4］ 王建国,周丽君,李宏建.湖北某磷矿选矿实验研究[J].矿产综合利用,2023(5):160-165.
WANG J G, ZHOU L J, LI H J. Research on Beneficiation of a Phosphate Ore in Hubei Province[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2023(5):160-165.

［5］ 魏立军,夏敬源,刘鑫,等.光电选矿技术在中低品位胶磷矿选别中的应用研究[J].矿业研究与开发,2023,43(7):217-222.
WEI L J, XIA J Y, LIU X, et al. Research on the Application of Optoelectronic Beneficiation Technology in Beneficiation of Medium and Low Grade Phosphate Ores[J]. Mining Research and Development,2023,43(7):217-222.

［6］ 张华,何海涛,蔡忠俊,等.云南某难选高碳酸盐型胶磷矿浮选实验研究[J].磷肥与复肥,2023,38(8):7-9,49.
ZHANG H, HE H T, CAI Z J, et al. Flotation test of a refractory high carbonate collophane in Yunnan[J]. Phosphate & Compound Fertilizer,2023,38(8):7-9,49.

［7］ LIU X, LI C, LUO H, et al. Selective reverse flotation of apatite from dolomite in collophanite ore using saponified gutter oil fatty acid as a collector[J]. International Journal of Mineral Processing, 2017,165:20-27.

［8］ XU W, SHI B, TIAN Y, et al. Process Mineralogy Characteristics and Flotation Application of a Refractory Collophanite from Guizhou, China[J]. Minerals,2021,11(11):1249.

［9］ 曹玉川,黄光耀,杨柳毅,等.某高镁难选低品位胶磷矿浮选工艺研究[J].非金属矿,2016,39(6):63-66.
CAO Y C, HUANG G Y, YANG L Y, et al. Process Study on Some Low Grade Collophanite with High Content of Magnesium [J]. Non-Metallic Mines,2016,39(6):63-66.

［10］ 戴川,陈攀,孙伟,等.基于Box-Behnken响应面法的胶磷矿反浮选工艺优化[J].非金属矿,2023,46(5):60-64.
DAI C, CHEN P, SUN W, et al. Optimization of Reverse Flotation Process of Collophanite Based on Box-Behnken Response Surface Methodology[J]. Non-Metallic Mines, 2023, 46(5):60-64.