

四川某中低品位磷矿选矿工艺研究

官长平^{1,2} 徐慧远¹ 翟计划³ 缙可贞¹ 周高明¹

1. 宜宾天原集团股份有限公司 四川 宜宾 644005

2. 四川省有色矿冶科技有限公司 四川 成都 611731

3. 成都理工大学材料与化学化工学院 四川 成都 610059

摘要: 以四川马边某中低品位磷矿为研究对象,开展了其化学组成、物相组成和粒度筛分分析,结果表明该矿样主要有价组分以磷灰石的形式存在,存在的脉石矿物主要为白云石和石英,高品位(P_2O_5)粒级主要集中在0.1-0.45mm粒度区间内。在此基础上进行了该中低品位磷矿的选矿工艺研究,最终确定了“一粗二扫反浮选脱镁除杂+一粗一扫反浮选脱硅+中矿顺序返回”的选矿工艺,在系列条件试验的基础上确定了最佳的药剂制度,最终获得了产率为41.89%, P_2O_5 品位为31.95%,回收率61.24%的磷精矿,化学组成分析表明该磷精矿MgO含量为0.86%, SiO_2 含量为6.48%。

关键词: 磷矿; 选矿; 捕收剂; 反浮选

磷是一种重要的非金属元素,是植物生长所必需的营养元素之一,广泛用作农业肥料调节植物生长^[1,2]。同时,磷在生物体内起着重要的生物学作用,是DNA、RNA和ATP等生物分子的组成部分,也是细胞膜的结构要素之一^[3]。在工业上,磷主要用于生产磷酸盐化合物,如磷酸二氢钾和磷酸三钠,这些化合物在肥料生产、食品加工、洗涤剂制造等方面有着广泛的应用^[4-6]。此外,磷还被用作阻燃剂、缓蚀剂和金属表面处理剂等^[7]。近年来伴随新能源行业的快速发展,磷作为电极材料生产的主要元素之一被广泛应用(如磷酸铁锂电池的大规模商业化应用)。

自然界中磷有多种矿物形式,但磷酸盐矿是人类加工提取磷资源的主要天然矿产资源。由于不可再生及不可替代的特性,磷矿在全球范围内被广泛认为是一种战略非金属矿产资源^[8,9]。我国磷矿资源储量位居全球第二位,是世界上主要的磷矿石和磷化学品生产国之一^[10]。

我国的磷矿资源主要以中低品位胶磷矿的形式存在,由于磷矿资源的不断开采与利用,矿石变得更贫更细更杂,这也就意味着对其加工富集的难度日益增加^[11,12]。因此,提高中低品位磷矿石的选矿水平对于我国磷矿资源的合理开发和利用具有重大意义。

本研究以四川马边某中低品位磷矿为研究对象,通过系列条件实验和浮选新药剂的使用,实现了磷精矿的有效回收,这为黏土(细泥)、碳质及硅镁杂质组分含量较高的中低品位磷矿的选别回收提供了一定的借鉴作用。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用磷矿来自四川马边某地,首先对矿样进行破碎、筛分、混匀和缩分后制成-3mm试验备样。然后取部分矿样进行化学组成(X射线荧光光谱)分析,试验结果如表1所示。

表1 磷矿原矿化学组成(wt.%)

成分	CaO	MgO	MnO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	P_2O_5	SO_3	Cl
含量(%)	37.11	6.84	0.06	11.49	1.44	0.61	0.05	0.34	21.69	0.79	0.02

由表1可知,该矿样 P_2O_5 含量为21.69%,主要杂质组分为硅镁组分,其中 SiO_2 含量11.49%,MgO含量6.84%。同时借助XRD定量分析对该矿样进行分析,其中磷灰石36%,石英16%,白云石37%,石膏4%,伊利石5%,其它组分2%。

对该矿样进行了粒度组成筛分分析,试验结果如表2所示。由表2结果可知,矿样各粒级呈中间高、两头低

的分布,高品位粒级主要集中在0.1-0.45mm粒度区间范围内。

表2 原矿筛分分析结果

粒级(mm)	产率(%)	负累积产率(%)	P_2O_5 品位(%)	P_2O_5 回收率(%)
+1	20.7	20.7	21.74	20.18
1-0.45	13.8	34.5	22.39	13.86

续表:

粒级(mm)	产率(%)	负累积产率(%)	P ₂ O ₅ 品位(%)	P ₂ O ₅ 回收率(%)
-0.45+0.3	9.23	43.73	23.12	9.58
-0.3+0.2	11.09	54.82	23.32	11.6
-0.2+0.15	3.54	58.36	25.25	4.01
-0.15+0.1	8.89	67.25	24.14	9.62
-0.1+0.075	7.35	74.6	22.92	7.55
-0.075	25.4	100.00	18.37	23.60
合计	100		21.70	100.00

矿样的工艺矿物学研究表明, 氟磷灰石、碳质、硅质和碳酸盐为该矿样的主要四种矿物, 其中碳质主要为无定形碳, 属于胶体类; 硅质主要为硅质岩, 属于原来的胶体脱水形成的微细粒石英组分; 碳酸盐为晚期形成的白云石。显微镜下各矿物组分统计含量分别为氟磷灰石43%, 硅质14%, 碳质18%, 白云石25%, 偶见黄铁矿。

1.2 试验方法

试验过程中所用到的磨矿设备XMQ240×90试验室球磨机, 所用浮选机为XJF系列浮选机(0.5-1.5L), 所用浮选药剂均为工业级产品, 其中硫酸用作调整剂, 瓮福1号做脱镁捕收剂(WF-1), 脱硅捕收剂(BHF-1)为自研捕收剂。每次试验所得产品经过105摄氏度干燥后取样进行X射线荧光光谱分析, 确定产品化学组成为进一步优化浮选试验提供支撑。

2 结果与讨论

2.1 反浮选脱镁试验

矿样分析结果表明矿样中的主要脉石矿物为白云石, 本研究考虑采用反浮选进行镁组分的脱除。试验首先考察了脱镁粗选磨矿细度及药剂用量对选矿指标的影响。

2.1.1 磨矿细度试验

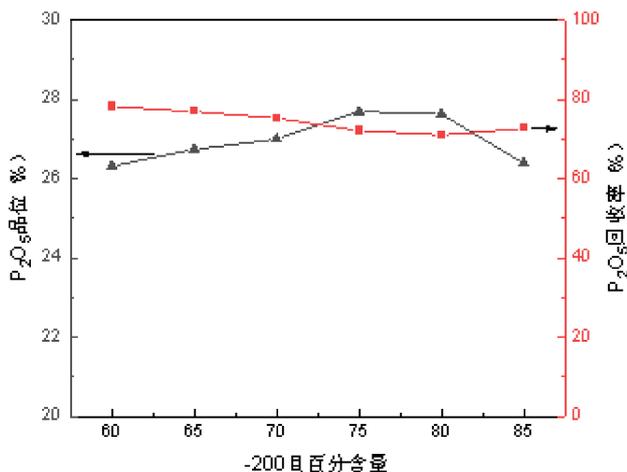


图1 磨矿细度对磷矿粗选指标的影响

磨矿细度对浮选指标有着决定性的影响, 当磨矿细

度不够时, 矿样中可用矿物与脉石矿物不能实现有效单体解离, 后续无法获得合格精矿产品; 当磨矿过细的时候, 矿物泥化反而不利用后续浮选并且使浮选药剂用量变大、效果变差。特别对于中低品位磷矿, 磨矿细度是首先考虑的浮选影响因素之一。试验过程中固定硫酸用量为35kg/t, WF-1用量为1000g/t, 考察在不同磨矿细度下粗精矿的P₂O₅品位和回收率, 试验结果如图1所示。

由图1结果可知, 随着磨矿细度的增加(-200目含量占比60%~80%), 粗精矿P₂O₅品位逐渐升高, 回收率逐渐降低, 当磨矿细度大于75%(-200目含量占比75%~80%)时, 精矿P₂O₅品位和回收率趋于平缓; 但当磨矿细度为-200目占比85%时, 磷精矿P₂O₅品位反而下降, 这可能是由于磨矿粒度过细导致有用矿物与脉石矿物分离选择性变差。综合考虑粗选磷精矿的P₂O₅品位和回收率, 选择粗选磨矿细度为-200目占比75%, 此时含磷粗精矿产率为56.39%, P₂O₅品位为27.70%, 回收率为72.15%。

2.1.2 粗选脱镁捕收剂用量试验

粗选脱镁捕收剂WF-1用量将决定磷矿中镁组分的脱除率, 进而影响磷精矿的P₂O₅品位, 为了确定WF-1用量对磷矿粗选指标的影响, 固定磨矿细度为-200目占比75%, 硫酸用量为35kg/t, 考察在不同WF-1用量下反浮选脱镁粗选粗精矿的P₂O₅品位和回收率变化规律, 试验结果如图2所示。

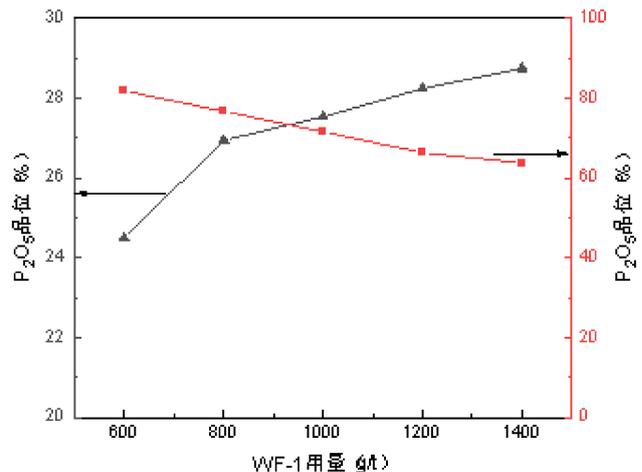


图2 脱镁捕收剂WF-1用量对磷矿粗选指标的影响

由图2可知, WF-1用量的增加可以使磷矿中镁组分脱除, 从而使粗精矿P₂O₅品位逐渐升高, 但与此同时粗精矿P₂O₅回收率呈逐渐降低趋势。综合考虑粗精矿P₂O₅品位和回收率以及浮选捕收剂药剂成本, 选择磷矿反浮选脱镁粗选阶段WF-1药剂用量为800g/t, 此时粗精矿产率为63.59%, P₂O₅品位为26.94%, 回收率为

76.68%。

2.1.3 硫酸用量试验

本研究采用硫酸做矿浆pH调整剂，试验过程中固定磨矿细度为-200目占比75%，WF-1用量为800g/t，考察在不同硫酸用量下粗精矿的P₂O₅品位和回收率，试验结果如图3所示。

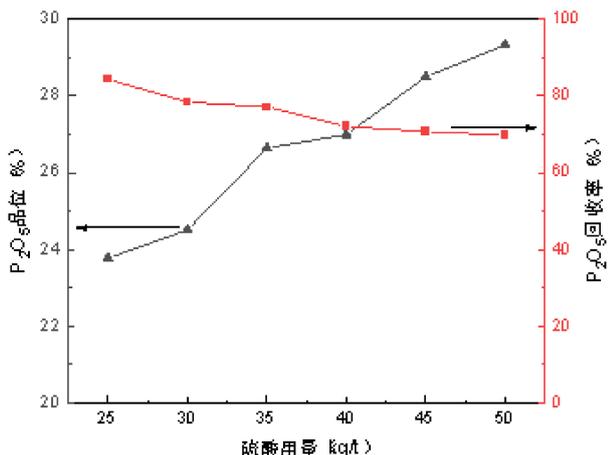


图3 硫酸用量对磷矿粗选指标的影响

图3的结果表明，随着硫酸用量的增加，磷矿脱镁粗精矿P₂O₅品位呈现出逐渐升高的趋势，但相应的浮选回收率随之逐渐降低。综合考虑粗精矿P₂O₅品位和回收率，选择磷矿反浮选脱镁粗选硫酸用量为35kg/t，此时粗选得到的精矿产率为62.63%，P₂O₅品位为26.64%，回收率为77.18%。

2.1.4 反浮选脱镁一粗二扫闭路试验

在确定上述脱镁粗选磨矿细度及药剂用量的基础上，开展了试验矿样反浮选脱镁一粗二扫闭路试验，粗选阶段控制磨矿细度为-200目占比75%，硫酸用量35kg/t，WF-1用量为800g/t；扫选一硫酸用量5kg/t，WF-1用量为200g/t；扫选二仅使用部分捕收剂，用量为50g/t；其中扫选一和扫选二的中矿产品采取中矿顺序返回的方式返回浮选作业。试验结果如表3所示。

表3 一粗二扫反浮选脱镁闭路试验结果

产品名称	产率 (%)	P ₂ O ₅ 品位 (%)	P ₂ O ₅ 回收率 (%)
精矿	57.89	28.58	76.19
尾矿	42.11	12.28	23.81
原矿	100.00	21.72	100.00

由表3可知，采用一粗二扫反浮选脱镁工艺流程，可以获得产率为57.89%，P₂O₅品位为28.58%，回收率为76.19%的脱镁磷精矿产品。

2.2 反浮选脱硅试验

由于磷矿中含有较多的硅质组分影响磷精矿产品P₂O₅

品位的提高，本研究考虑采用反浮选的方法来脱除反浮选脱镁磷精矿中的硅质组分。试验过程中使用的脱硅捕收剂为自主研制的BHF-1。脱镁流程采用上述脱镁闭路试验所确定的工艺条件，在此基础上考察脱硅粗选捕收剂BHF-1用量对磷精矿的P₂O₅品位和回收率的影响，试验结果如图4所示。

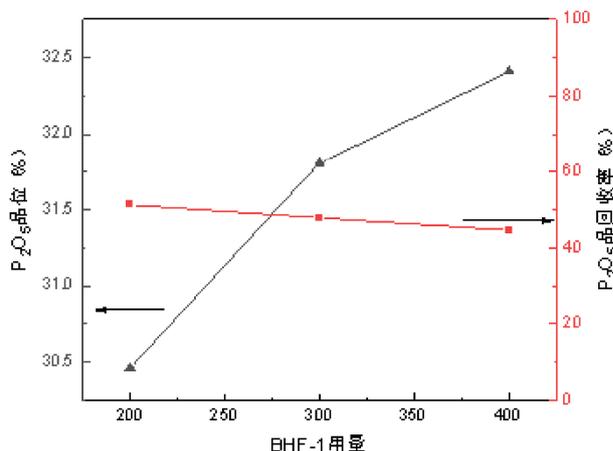


图4 脱硅粗选BHF-1用量对选矿指标的影响

由图4可知，随着BHF-1用量的增加，精矿品位逐渐上升，但同时精矿回收率呈逐渐下降趋势。综合考虑磷精矿品位及回收率，确定粗选脱硅捕收剂BHF-1用量为300g/t，此时磷精矿产率为31.45%，P₂O₅品位为31.81%，回收率为47.88%。

2.3 全流程闭路试验结果

综合上述脱镁和脱硅试验结果，同时考虑到磷矿中所含有的细泥及碳质组分会对磷精矿沉降及精矿品位产生影响，闭路试验采取添加辅助捕收剂（柴油及醇类混合物）强化磷矿矿浆中黏土及碳质组分的分离，该辅助捕收剂主要添加在反浮选脱镁作业。最终决定采取“一粗二扫脱镁除杂+一粗一扫脱硅”的联合流程来进行本磷矿的选矿加工，试验流程图如图5所示，试验结果如表4所示。

由表4结果可知，浮选原矿通过“一粗二扫”脱镁+“一粗一扫”脱硅浮选流程可获得产率为41.89%，P₂O₅品位为31.95%，回收率61.24%的磷精矿。对该磷精矿的进一步化学组成分析表明，该磷精矿MgO含量为0.86%，SiO₂含量为6.48%，CaO含量为39.76%。

表4 浮选闭路试验结果

产品名称	产率 (%)	P ₂ O ₅ 品位 (%)	P ₂ O ₅ 回收率 (%)
精矿	41.89	31.95	61.24
尾矿	58.11	14.58	38.76
原矿	100.00	21.86	100.00

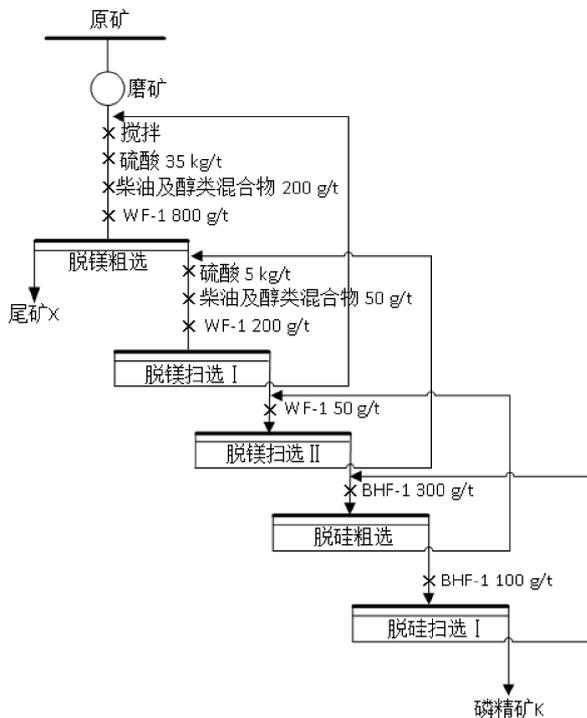


图5 浮选闭路试验流程图

3 结论

(1) 试验矿样化学组成及物相组成分析表明, 矿样主要有价组分以磷灰石物相的形式存在, 其主要伴生杂质为硅镁组分, 以石英和白云石物相为主, 其中高品位 (P_2O_5 品位) 主要集中在0.1-0.45 mm粒级范围内。

(2) 采用WF-1做磷矿脱镁专属捕收剂, 采取“一粗二扫-中矿顺序返回”的工艺可以实现磷矿中镁组分的脱除, 获得产率为57.89%, P_2O_5 品位为28.58%, 回收率76.19%的脱镁磷精矿产品。此外, 试验结果表明, BHF-1可以实现脱镁粗磷精矿中硅组分的有效分离, 提高磷精矿 P_2O_5 品位。

(3) 针对试验矿样, 采用“一粗二扫脱镁除杂+一粗

一扫脱硅”浮选流程可以获得 P_2O_5 品位为 31.95%, 回收率61.24%的磷精矿产品, 其中磷精矿含0.86%的MgO和6.48%的 SiO_2 。

参考文献

- [1] 陈敏鹏,郭宝玲,刘昱,等.磷元素物质流分析研究进展[J].生态学报, 2014, 35(20):6891-6900.
- [2] 胡绵好,袁菊红,向律成,等.不同氮磷比对多年生水生植物生长特性影响的研究[J].环境工程学报, 2011, 5(11):2487-2493.
- [3] 赵玉芬,李艳梅.磷化学与生命化学过程[J].高技术通讯, 1994(3):6-8.
- [4] 杨稳权,张华,何海涛,等.磷矿浮选药剂研究进展[J].化工矿物与加工, 2021,50(11):29-36.
- [5] 张亚明,李文超,王海军.我国磷矿资源开发利用现状[J].化工矿物与加工, 2020, 49(6):43-46.
- [6] 王诗瀚,张红,胡国涛,等.黄磷生产副产物泥磷酸制备肥料级磷酸二氢钾工艺研究[J].磷肥与复肥, 2022,37(1):12-14.
- [7] 王新龙,韩平.有机磷阻燃剂研究进展[J].精细石油化工进展, 2002, 3(6):33-37.
- [8] 刘艳飞,张艳,于汶加,等.资源与环境约束下的中国磷矿资源需求形势[J].中国矿业, 2014, 23(9):1-4.
- [9] 汪灵.战略性非金属矿产的思考[J].矿产保护与利用, 2019, 39(6):1-7.
- [10] 崔荣国,张艳飞,郭娟,等.资源全球配置下的中国磷矿发展策略[J].中国工程科学, 2019,21(1):128-132.
- [11] 张红新,李洪潮,郭珍旭,等.某低品位胶磷矿正反浮选试验研究[J].化工矿物与加工, 2020, 49(5):31-33.
- [12] 余攀,丁湛,袁家巧,等.我国胶磷矿浮选药剂研究进展[J].化工矿物与加工, 2024,53(2):71-86.