

文章编号:1674-2869(2018)05-0550-05

# 低品位硅钙质胶磷矿扩大连选的试验研究

郑桂兵,任爱军\*,李松清,宋振国,胡晓星

北京矿冶科技集团有限公司矿物加工科学与技术国家重点实验室,北京 102628

**摘要:**为了验证某难选低品位硅钙质胶磷矿选矿工艺获得合格品位磷精矿的可靠性,依据小型试验确定的“阶段磨矿—多段反浮选—磁选”联合流程的工艺参数,配置了扩大试验设备,开展了1.0 t/d的选矿扩大试验研究,连续运行72 h的累计选矿指标为:磷精矿 $P_2O_5$ 品位33.80%,回收率80.02%,倍半氧化物含量为2.49%。扩大试验所用药剂种类少,药剂选择性较好;工艺流程简单、操作稳定,对低品位硅钙质磷矿适应性较强。

**关键词:**硅钙质胶磷矿;低品位;扩大连选试验;倍半氧化物;反浮选

中图分类号:TD923 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2018.05.014

## Pilot Test of Low Grade Collophanite Ore Containing Calcium and Silicon

ZHENG Guibing, REN Aijun\*, LI Songqing, SONG Zhenguo, HU Xiaoxing

State Key Laboratory of Mineral Processing, BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China

**Abstract:** To verify the reliability of the processing technology obtaining qualified phosphate concentrates from a low grade silicon-calcareous collophanite ore, the equipments for pilot test were installed with the process parameters determined by the small-scale laboratory tests of the combined flowsheet of "stage grinding—multi-stage reverse flotation—magnetic separation". The pilot test was carried out at 1.0 t/d. The phosphate concentrates with 80.02% of  $P_2O_5$  recovery rate, 33.80% of grade and 2.49% of sesquioxide content were obtained after the continuous operation of 72 h. A few kinds of reagents with high selectivity were used in the pilot test, the technological process is simple, and the operation is stable and highly adaptable to low grade silicon-calcareous collophanite ore.

**Keywords:** collophanite ore containing calcium and silicon; mid-low grade; pilot test; sesquioxide; reverse flotation

磷矿石按地质成因可分为磷灰石矿、磷块岩矿和磷灰岩矿三种,其中沉积型磷块岩矿石是世界磷矿资源中最主要的类型<sup>[1]</sup>。根据含硅矿物和含钙矿物的含量,又可分为硅质磷矿、钙质磷矿和硅-钙质磷矿。沉积型硅-钙质磷块岩类磷矿石即胶磷矿,是磷矿石中最难选的一种。我国磷矿资源居世界第二位,但实际可开采储量约37亿吨,主要分布在云南、贵州、四川、湖北和湖南五省<sup>[2]</sup>。全国磷矿平均品位仅16.95%, $P_2O_5$ 品位大于30%的

富矿仅占6.75%,易选的沉积变质磷灰岩少,难选的磷块岩储量多,严重制约了我国磷肥和磷精细化工行业的发展<sup>[3-5]</sup>。

根据矿石性质的不同通常采用不同的选矿方法。硅质磷矿采用 $Na_2SiO_3$ 等抑制硅酸盐矿物而用阴离子捕收剂正浮选磷酸盐矿物的正浮选工艺,捕收剂常采用脂肪酸及其改性产物等<sup>[7-8]</sup>,分选效果较好,如宁夏贺兰山矿。沉积型钙质磷块岩采用 $H_2SO_4$ 或 $H_3PO_4$ 抑制磷酸盐,阴离子捕收剂浮选

收稿日期:2017-08-27

基金项目:十二·五科技支撑项目(2013BAB07B03)

作者简介:郑桂兵,硕士,教授级高级工程师。E-mail:zheng\_gb@bgrimm.com

\*通讯作者:任爱军,硕士,教授级高级工程师。E-mail:ren\_aj@bgrimm.com

引文格式:郑桂兵,任爱兵,李松清,等.低品位硅钙质胶磷矿扩大连选的试验研究[J].武汉工程大学学报,2018,40

(5):550-554.

白云石、方解石等碳酸盐矿物的单一反浮选工艺,如瓮福磷矿A层矿。沉积变质型硅-钙质磷灰岩属易浮磷灰石型磷块岩,含硅矿物和含钙矿物采用 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 等抑制,阴离子捕收剂正浮选磷灰石的直接浮选工艺<sup>[9-12]</sup>,如湖北大悟县黄麦岭选矿厂。沉积型硅-钙质磷块岩类磷矿石即胶磷矿是磷矿石中最难选的一种。胶磷矿是一种结晶微细的与硅酸盐、碳酸盐胶结在一起的细晶磷灰石,晶格中的 $\text{Ca}^{2+}$ 可被 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Sn}$ 等元素的离子所置换,磷酸根离子也可被其他阴离子基团所替代,造成表面性质发生变化。胶磷矿中磷灰石的嵌布粒度非常细,与脉石矿物的单体解离较困难;而脉石矿物除含有硅酸盐矿物外,白云石、方解石等与磷灰石可浮性相近的杂质矿物也较多,选矿除杂非常困难。常用的工艺流程有3种:正-反浮选、反-正浮选和双反浮选<sup>[13-15]</sup>。正-反浮选工艺流程,首先通过正浮选实现含硅矿物与磷矿物的分离,然后对粗精矿反浮选浮出碳酸盐矿物,获得磷精矿。反-正浮选工艺流程,先利用反浮选浮出碳酸盐矿物,再对槽内矿浆进行正浮选,获得磷精矿。由于难选胶磷矿石中含磷矿物的产率一般

超过50%,采用正浮选不符合“浮少抑多”的浮选原则。双反浮选是先浮出碳酸盐,然后浮出硅酸盐,最终精矿pH值呈中性,易于过滤<sup>[16-17]</sup>。

本文针对贵州某沉积型硅-钙质胶磷矿,通过系统的小型试验研究,开发了“多段反浮选-磁选联合流程”的选矿工艺,有效脱除了 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 及倍半氧化物等杂质,获得合格品位的磷精矿。与正浮选相比,反浮选工艺的一段磨矿粒度相对较粗,可节省磨矿费用。为了进一步验证选矿流程的可靠性,开展了扩大连续选矿试验研究,为该类磷矿资源开发利用提供了设计依据。

1 矿样性质

原矿的主要化学成分分析结果列于表1中,有效成分为 $\text{P}_2\text{O}_5$ ,主要有害杂质包括 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。原矿主要矿物组成及其质量分数列于表2中。

表1 原矿主要化学成分分析结果

Tab. 1 Chemical analysis results of raw ore %

<i>w</i> ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )	<i>w</i> ( $\text{CaO}$ )	<i>w</i> ( $\text{MgO}$ )	<i>w</i> ( $\text{SiO}_2$ )	<i>w</i> ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	<i>w</i> ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )	<i>w</i> (S)	烧失
25.80	39.36	2.85	15.23	3.02	1.44	0.71	7.74

表2 原矿矿物组成

Tab. 2 Mineral components of raw ore %

<i>w</i> (胶磷矿 <sup>+</sup> )	<i>w</i> (白云石)	<i>w</i> (方解石)	<i>w</i> (石英)	<i>w</i> (水白云母)	<i>w</i> (长石)	<i>w</i> (高岭石)	<i>w</i> (黄铁矿)	<i>w</i> (褐铁矿)
62.32	13.69	2.24	10.76	4.18	2.91	2.62	1.27	0.76

矿石中主要有用矿物为胶磷矿,即呈胶态形式存在的磷灰石,白云石、石英及铝硅酸盐矿物为主要脉石矿物,还有少量含铁的褐铁矿和黄铁矿等。矿石中胶磷矿、白云石的嵌布粒度以粗粒为主,石英以中、细粒为主,而铝硅酸盐等矿物及黄铁矿、褐铁矿多以细粒、微细粒包裹体的形式赋存在胶磷矿中。

2 小型试验确定的选矿工艺流程及设备配置

本文研究的矿石中目标矿物胶磷矿含量高,而脉石矿物白云石、石英、硅酸盐矿物的相对含量较低。采用了阴离子捕收剂反浮选脱除白云石、阳离子捕收剂反浮选脱除石英和硅酸盐矿物,采用强磁选脱除氧化铁矿物,开发了“阶段磨矿—多段反浮选—磁选”联合流程的提磷降杂选矿工艺。通过小型试验确定的工艺流程图见图1,以此流程的工艺参数配置了扩大试验设备,扩大试验设备联系图见图2。

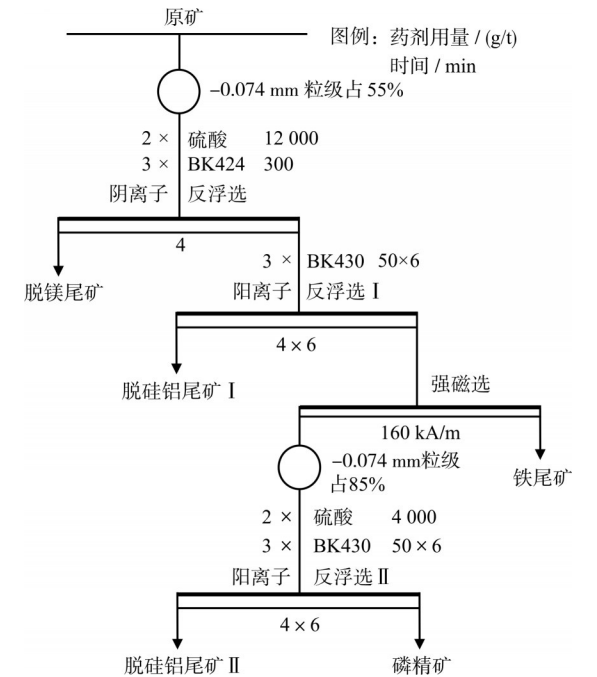


图1 阶段磨矿—多段反浮选—磁选选矿工艺流程图  
Fig. 1 Mineral separation flowsheet of stage grinding—multi-stage reverses flotation—magnetic separation

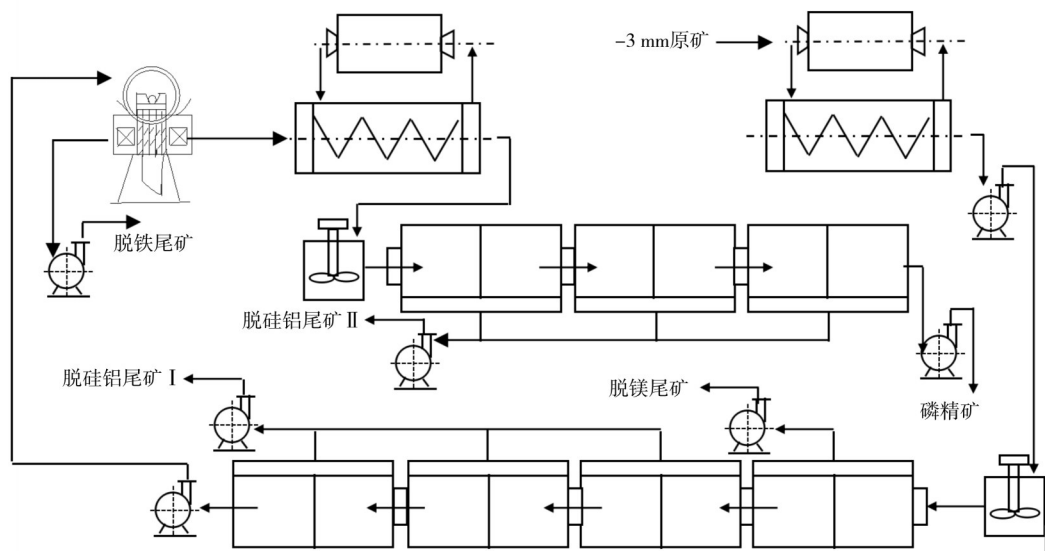


图2 扩大试验设备图

Fig. 2 Equipment configuration

工艺矿物学研究表明：一段磨矿细度为 $-0.074\text{ mm}$ 粒级占55%时，胶磷矿单体解离度为84.17%，解离较充分，在此磨矿细度即可实现白云石和部分石英、硅酸盐脉石矿物的脱除。倍半氧化物由铝（铁）硅酸盐矿物、褐铁矿及黄铁矿等组成，随着再磨细度的增加，强磁选铁尾矿中的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 回收率降低，阳离子反浮选Ⅱ脱硅铝尾矿Ⅱ中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 回收率增加。因此，原矿一段粗磨经过反浮选脱镁、一段反浮选脱硅铝后先强磁选脱铁，再磨二段反浮选脱硅铝，获得 $\text{P}_2\text{O}_5$ 品位34.17%的磷精矿， $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收率80.04%，几种杂质的含量分别为： $w(\text{MgO})=0.98\%$ 、 $w(\text{SiO}_2)=7.93\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.42\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1.03\%$ 。

脱镁反浮选捕收剂BK424，是一种阴离子捕收剂，选择性好、捕收能力强，添加一次捕收剂即可将磷精矿中 $\text{MgO}$ 含量降至1.0%左右。脱硅铝反浮选捕收剂BK430，是以改性混合胺为主要原料配制而得，兼顾选择性与捕收能力，分段加药效果更佳。

扩大试验规模为 $41.67\text{ kg/h}$ ，即 $1\text{ t/d}$ 。磨矿作业的设备：磨机为格子式连续球磨机，型号为 $\text{XMQL-}\phi 420\times 450$ ，与 $\phi 50\times 450$ 螺旋分级机形成磨矿分级闭路。浮选机采用24L FX机械搅拌式连续浮选机，其中脱镁反浮选2槽，第一段脱硅铝反浮选6槽，第二段脱硅铝反浮选6槽。脱铁选用SLon-500立式脉动高梯度强磁选机。

### 3 扩大试验

#### 3.1 扩大试验过程控制及要求

在扩大试验过程中，每个参数的变化均能导致磷精矿指标的变化，因此需对关键参数定期监测及时调整。

1)按照给矿量 $694.4\text{ g/min}$ 进行给矿，每1 h测量1次并记录，若偏差较大及时调整；

2)第一段磨矿分级溢流浓度为32%，细度 $-0.074\text{ mm}$ 粒级占55%；第二段磨矿分级溢流浓度为13%，细度 $-0.074\text{ mm}$ 粒级占85%。每0.5 h标定1次浓度并记录；每2 h标定1次细度并记录；

3)浮选药剂配制按要求的浓度和配制方法进行制备；每种药剂各加药点给药量1 h标定1次并记录；观察浮选现象，发现异常及时调整；

4)SLon-500立式脉动高梯度强磁选机在高磁场强度时夹杂严重，需在强磁分选箱中补充部分清水。

#### 3.2 扩大试验指标

调节各参数直到浮选指标稳定，记录每班药剂消耗和选别指标，选取稳定运行9个班72 h的综合数据作为扩大试验指标，见表3，累计磷精矿 $\text{P}_2\text{O}_5$ 品位为33.80%， $\text{P}_2\text{O}_5$ 回收率80.02%，几种杂质的含量分别为： $w(\text{MgO})=0.89\%$ 、 $w(\text{SiO}_2)=8.68\%$ 、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)=1.16\%$ 、 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)=1.23\%$ ，与小型流程试验结果基本吻合。

表3 扩大试验磷精矿综合指标

Tab. 3 Comprehensive index of phosphate concentrate for pilot test

%

班次	品位						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	34.05	0.84	8.60	1.22	1.27	2.49	80.07
2	33.60	0.84	8.83	1.34	1.27	2.61	79.79
3	33.39	0.92	9.52	1.34	1.16	2.50	80.22
4	33.21	0.89	8.30	1.24	1.21	2.45	80.24
5	33.82	0.91	8.73	1.17	1.19	2.36	80.75
6	33.73	0.90	8.60	1.29	1.20	2.49	79.70
7	34.55	0.90	7.92	1.13	1.28	2.41	78.74
8	34.30	0.93	7.69	1.20	1.26	2.46	80.18
9	33.60	0.84	9.78	1.37	1.25	2.62	80.44
合计	33.80	0.89	8.68	1.26	1.23	2.49	80.02

3.2 流程考察

在扩大试验稳定运行期间,进行了流程查定。流程考察共6 h,每20 min取样1次。取样完毕测定各取样点的矿浆量、干矿量、浓度并进行各点的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量分析。图3为选矿扩大试验数质量流程。

由流程考察结果可知,阴离子反浮选脱镁尾

矿损失P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率2.64%,一段阳离子反浮选脱硅铝尾矿损失P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率6.77%,二段阳离子反浮选脱硅铝尾矿损失P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率8.75%,而含铁尾矿损失P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率1.37%。铁尾矿中R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为9.88%,强磁选作业在P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率损失较小的情况下,可以加强倍半氧化物的脱除。

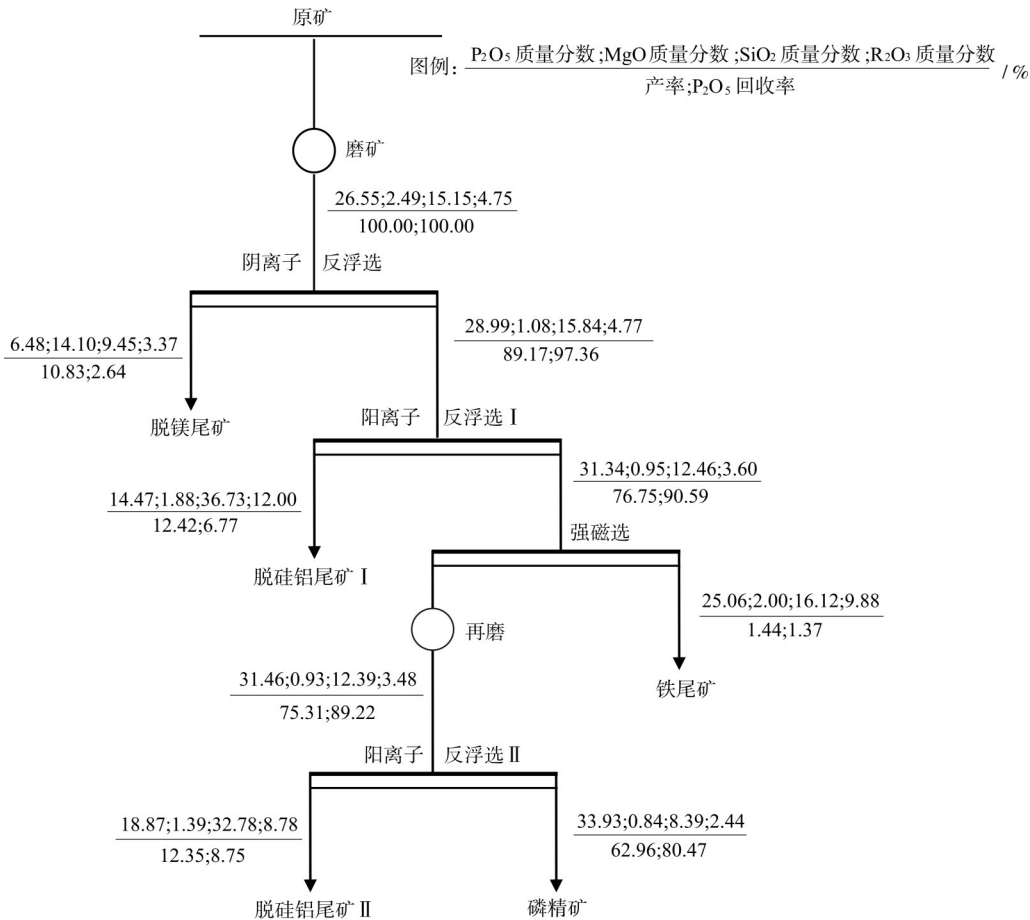


图3 扩大试验数质量流程

Fig. 3 Quantity-quality flowsheet for pilot test



4 扩大试验产品检测

4.1 磷精矿主要化学成分分析

稳定运行 9 个班的磷精矿取综合样作为选矿扩大试验的最终磷精矿,主要化学成分分析见表 4。

表 4 磷精矿主要化学成分分析

Tab. 4 Main component analysis of phosphate concentrate

%					
$w(\text{P}_2\text{O}_5)$	$w(\text{CaO})$	$w(\text{MgO})$	$w(\text{SiO}_2)$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$
33.87	48.51	0.88	8.63	1.26	1.20

4.2 磷精矿产品检查

磷精矿产品中矿物主要为磷灰石,少量石英、白云石,另有伊利石、钾长石、黄铁矿及褐铁矿等矿物,磷灰石粒度范围主要在 0.005 mm~0.030 mm,最粗粒度有 0.120 mm;黄铁矿的粒度范围在 0.002 mm~0.020 mm;褐铁矿的粒度范围一般为 0.010 mm;石英等矿物的粒度范围在 0.005 mm~0.050 mm。矿物组成及含量列于表 5 中。

表 5 磷精矿主要矿物组成含量

Tab. 5 Main mineral components of phosphate concentrate

%				
胶磷矿	白云石	石英	黏土矿物	褐铁矿等
81.72	4.07	6.97	3.72	1.50

5 结 语

- 1) 针对含 25.80%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、2.95%  $\text{MgO}$ 、15.23%  $\text{SiO}_2$ 、4.46%  $\text{R}_2\text{O}_3$  的中低品位硅钙质磷矿,采用“阶段磨矿—多段反浮选—磁选”联合流程,进行规模为 1.0 t/d 的选矿扩大试验,可以获得 33.87%  $\text{P}_2\text{O}_5$ 、0.88%  $\text{MgO}$ 、8.63%  $\text{SiO}_2$ 、2.46% 倍半氧化物的磷精矿;
- 2) 全流程浮选过程中,采用偏酸性矿浆,药剂消耗少,产品沉降快,有利于全回水利用;
- 3) 扩大试验所用药剂种类少,药剂选择性较好;流程结构简单、操作稳定,对中低品位硅钙质磷矿适应性较强。

参考文献:

[1] 王治政. 我国磷矿石工业类型讨论[J]. 化工矿山技术,1990,19(5):49-51.

[2] 孙传尧. 选矿工程师手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2014.

[3] 韦敏,张凌燕,邱杨率,等. 我国磷矿资源概况及选矿方法综述[J]. 选煤技术,2016(4):88-92.

[4] 杨隽峰,高丽红. 磷矿浮选工艺技术特点探讨[J]. 化学工程与装备,2015(4):15

[5] 余永富,葛英勇,潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 矿冶工程,2008,28(1):29-33.

[6] 任爱军. 贵州某沉积型磷块岩选矿试验研究[J]. 化工矿物与加工,2013,42(11):1-3.

[7] 黄齐茂,潘行,张明,等. 高效反浮选捕收剂的合成与应用[J]. 武汉工程大学学报,2013,35(4):43-47.

[8] 龚丽,刘润哲,张晖,等. 脂肪酸与磷灰石吸附机理及其在磷矿选矿中的应用[J]. 广州化工,2017,45(4):8-11.

[9] LU Y Q, DRELICH J, MILLER J D. Oleate adsorption at an apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy [J]. Journal of Collid and Interface Science,1998,202(2):462-476.

[10] 张金廷. 脂肪酸及其深加工手册[M]. 北京:化学工业出版社,2002.

[11] 钟康年,罗惠华,姚杨. 捕收剂的亚油酸/油酸比值对磷矿浮选的影响[J]. 化工矿物与加工,2003,32(11):1-3.

[12] 周贤. 新型磷矿捕收剂的制备及其浮选性能研究[D]. 武汉:武汉工程大学,2010.

[13] 杨峻杰,庾必阳,韩朗,等. 硅钙质磷矿石反浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发,2017,37(5):89-92.

[14] 郭小龙,葛英勇,余俊,等. 含铁低品位磷矿的浮选[J]. 化工矿物与加工,2017,46(1):4-7.

[15] 何东升,刘星,彭灿,等. 湖北某胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2017,46(1):1-3.

[16] 罗惠华,陈婷婷,陈慧. 宜昌中品位胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工,2010,39(1):4-5.

[17] 阮耀阳,肖春桥,张泽强,等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2015,37(5):1-5.

本文编辑:苗 变