

萃余酸在磷矿浮选中的应用

张波¹, 王静明¹, 郑永兴²

1. 云南磷化集团海口磷业有限公司, 云南 昆明 650113;
2. 昆明理工大学, 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明, 650093

中图分类号: TD971+.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2021)01-0061-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2021.01.009

摘要 为了清洁高效利用湿法磷酸生产得到的萃余酸, 创新性地提出将其应用于磷矿浮选过程。在磨矿细度、捕收剂用量、pH 几乎不变条件下, 萃余酸全部取代硫酸的闭路浮选后, 获得 P_2O_5 品位为 29.73%、MgO 品位为 0.78%、 P_2O_5 回收率为 88.55% 的浮选精矿。用萃余酸作为磷矿反浮选 pH 调整剂, 用量远低于硫酸, 为磷矿企业萃余酸循环利用提供了新思路。
关键词 萃余酸; 磷矿; 反浮选

浮选得到的磷灰石精矿, 首先通过硫酸浸出一固液分离获得湿法磷酸浸出液和石膏渣。湿法磷酸溶液经过预处理脱除氟、砷、固体等杂质后, 加入磷酸萃取剂进行萃取, 由于萃取率无法达到百分之百, 不可避免地会有部分磷酸余留下来, 这部分磷酸即为萃余酸, 主要成分为 P_2O_5 。目前, 国内对萃余酸的利用都仅限于生产磷酸一铵 (MAP) 和磷酸二铵 (DAP) 等农用化肥^[1-2]。近年来, 由于高浓度磷复肥产能过剩, 市场价格波动, 萃余酸的高效、清洁利用成了磷化工企业的技术难题。为提高萃余酸的二次利用利用价值, 提出萃余酸回收利用新思路, 对湿法磷酸产业的可持续性发展具有现实意义。

云南某磷矿企业具有磷矿采矿、选矿和化工于一体的完整生产线, 下游工序湿法磷酸萃取产生大量的萃余酸, 目前只能部分用于生产 MAP, 少部分低价出售, 致使产销不平衡, 严重影响了湿法磷酸生产的顺利进行。该企业上游磷矿选矿工序采用反浮选, 硫酸作为浮选矿浆 pH 调整剂。由于磷矿中含有大量的含钙镁碱性矿物, 致使硫酸用量较大^[3-4]。为了更好地发挥企业产业链的优势, 本文利用湿法磷酸生产过程中得到的萃余酸替代硫酸作为反浮选调整剂, 进行了浮选试验研究。该研究一方面可以降低磷矿浮选过程中外购硫酸的生产成本, 另一方面为萃余酸的清洁和高

效利用提供了新思路, 兼顾了经济和环境效益, 对提高类似磷矿企业的核心竞争力具有重要的指导意义。

1 试验原料

1.1 原矿组成

矿样取自云南某磷矿采矿场, 主要为块矿样。矿样采用颚式破碎机、对辊式破碎机, 破碎到 1 mm 粒度, 用于磨矿、浮选和化学多元素分析, 化学多元素分析结果见表 1。

表 1 矿样多元素分析结果表 /%

Table 1 Results of multi-element analysis of samples

元素	P_2O_5	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	CaO
含量	20.40	5.66	0.86	1.36	16.36	36.52

从表 1 可以看出, 矿样中氧化钙的含量最高, 同时含有 5.66% 的氧化镁, 说明该矿样属于碳酸盐型磷矿石。结合生产实践^[5-6], 通过反浮选可以实现碳酸盐矿物与磷矿物的浮选分离, 从而获得合格的磷精矿。

1.2 萃余酸化学组分

试验用的萃余酸取自云南某化工厂磷酸车间, 萃

余酸具有铁、镁、铝等杂质含量高、五氧化二磷含量高、浓度高、黏度大等特点。结合表 1、表 2 可知,萃余酸的杂质成分与磷灰石浮选体系中杂质成分相似,故不会对后续浮选产生影响。同时,萃余酸中难免含有部分前端湿法磷酸固液分离后残余的固体悬浮物,这部分物质大多以微细颗粒甚至胶体粒子的形式存在,固液分离难度大、效率较低,效果不明显。用萃余酸来作为磷灰石反浮选的 pH 调整剂,这些固体不会对磷矿实际矿石浮选造成影响。因此,在磷矿浮选过程中,我们直接添加萃余酸,不需要增加工序将固体物过滤后再添加。缩减了流程,提高了效率。

表 2 萃余酸分析结果 /%

组分	P ₂ O ₅	含固量	密度 (g · mL ⁻¹)	SO ₄ ²⁻	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	H ⁺
含量	46.65	11.49	1.78	3.88	1.53	2.9	4.55	0.56

1.3 试验器材及药剂

磨矿试验所用介质为钢棒,磨矿机尺寸为 XMB - 200 × 240。浮选试验所用设备为 1.0L 自吸式浮选机。浮选 pH 调整剂为工业级硫酸与上述萃余酸,磷矿物浮选捕收剂为 YP6 - 3,由云南磷化集团研发中心研制,主要组分为不饱和脂肪酸。

2 试验内容

2.1 磨矿细度试验

试验流程采用单、反浮选工艺,具体流程与药剂制度如图 1 所示。磨矿能够实现有用矿物与脉石矿物的充分解离,但过磨又会恶化矿石浮选矿浆体系。因此,首先对磨矿细度对浮选指标的影响进行研究,以确定最佳的磨矿细度,具体试验结果见图 2。

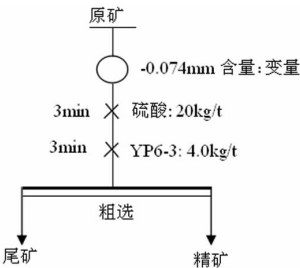


图 1 浮选试验流程图
Fig. 1 Flow chart of flotation tests

从图 1 可知,当 -0.074 mm 含量小于 86.44% 时,随着磨矿细度的增加,精矿中 P₂O₅ 品位呈现略微上

升,P₂O₅ 回收率不断增加至 87.59%。当磨矿细度进一步增加时,浮选精矿中 P₂O₅ 品位和回收率呈下降趋势,这是矿石过磨导致大量矿泥生成,从而进一步恶化矿浆环境所致。另外,精矿中 MgO 的含量相对平稳。因此,选择最佳的磨矿细度为 -0.074 mm 含量占 86.44%。

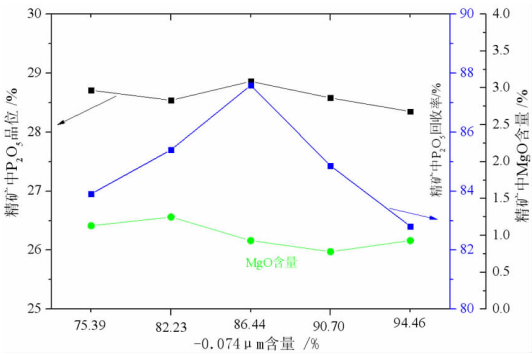


图 2 磨矿细度试验结果
Fig. 2 Test results of grinding fineness

2.2 捕收剂用量试验

在磨矿细度为 -0.074 mm 含量占 86.44% 的条件下,进行捕收剂用量试验,试验工艺流程同图 1,试验结果见图 3。

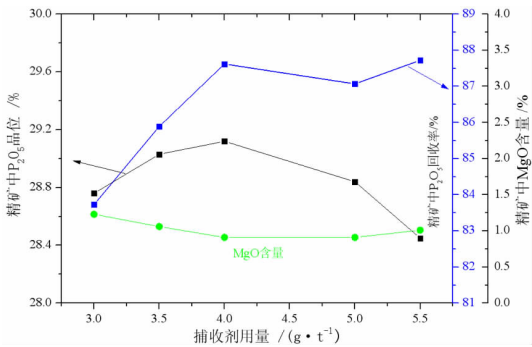


图 3 捕收剂用量试验结果
Fig. 3 Test results of collector dosage

由图 3 可知,当捕收剂的用量从 3.00 kg/t 增加到 4.00 kg/t 时,精矿中 P₂O₅ 的品位呈现略微增加的趋势,P₂O₅ 的回收率从 83.73% 增加到 87.62%,MgO 的含量呈现下降的趋势。当捕收剂用量超过 4.00 kg/t 时,精矿中 P₂O₅ 的浮选回收品位和回收率变化不大,MgO 的含量变化也不大。对比 2.1 节浮选试验结果可知,浮选精矿中 P₂O₅ 品位和回收率分别波动在 28.86% ~ 29.12% 和 87.59% ~ 87.62% 范围内,说明浮选试验重现性较好。因此,选择捕收剂最佳用量为 4 kg/t。

2.3 硫酸用量试验

磷矿反浮选通常在弱酸介质中进行,使得磷酸盐矿物表面带负电性而含镁矿物表面带正电,与阴离子捕收剂脂肪酸分别发生排斥与吸附作用,使得含镁矿物上浮进入泡沫产品而磷酸盐矿物进入尾矿,从而实现磷矿物与脉石矿物浮选分离的目的^[7-8]。硫酸、磷酸和柠檬酸是常见的浮选 pH 调整剂,由于硫酸价格低廉且容易得到,是磷矿浮选常用的 pH 试剂^[9-10]。在上述试验条件下,进行硫酸用量对浮选指标影响的试验研究,结果如图 4 所示。

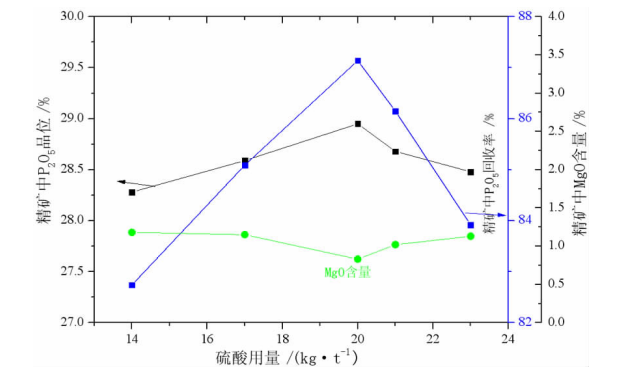


图 4 硫酸用量试验结果
Fig. 4 Test results of sulfuric acid dosage

由图 4 可知,当硫酸用量从 14.00 kg/t 增加到 20.00 kg/t 时,对应矿浆的 pH 值由 5.24 降低到 4.42,精矿中的 P_2O_5 品位变略微上升, P_2O_5 的回收率不断增加,试验过程中发现矿浆泡沫的矿化效果越来越好。当硫酸用量增加至 23 kg/t 时,矿浆的 pH 值继续下降至 3.97,精矿中的 P_2O_5 品位略微下降,但是 P_2O_5 的回收率急剧下降。另一方面,在整个浮选 pH 范围内,精矿中的 MgO 的含量变化不大。综合考虑,选择最佳的硫酸用量为 20 kg/t,对应矿浆 pH 为 4.42。

2.4 萃余酸部分替代硫酸试验

为了探索萃余酸在磷矿反浮选中的效果,首先尝试使用萃余酸部分替代硫酸进行试验研究。试验过程中固定硫酸用量为 10 kg/t,通过补加萃余酸来使矿浆 pH 控制在 4.42 左右。由于萃余酸酸性较弱,当萃余酸添加量从 4 kg/t 增加到 6 kg/t 时,矿浆的 pH 在 4.38~4.52 范围内波动,具体试验结果如图 5 所示。

从图 5 可知,萃余酸添加量在 4~6 kg/t 范围内,精矿中 P_2O_5 的品位均在 28% 以上,回收率也在 86% 以上,取得了较好的浮选效果。对比图 4 可知,在浮选指标相当的条件下,硫磷混酸的用量只需要 14 kg/t,小于单一硫酸用量。这是由于磷矿石中含有大量的钙

镁碳酸盐和磷酸钙,由于硫酸的酸性比磷酸强,故硫酸与这些含钙镁矿物反应较剧烈,从而导致大量的硫酸被消耗。另一方面,磷矿石中钙镁碳酸盐的含量远远小于磷酸钙,磷酸主要与前者发生反应从而消耗部分氢离子,而大部分的氢离子仍然可以起到调整 pH 的作用^[11-12]。

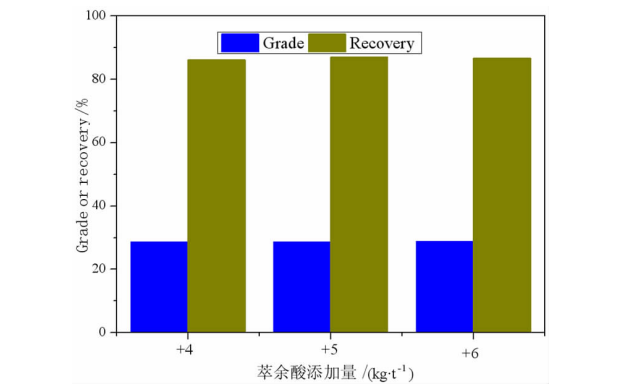


图 5 硫磷混酸体系下磷矿石浮选试验结果
Fig. 5 Flotation results of phosphate ore using the mixture of sulfuric acid and raffinate acid

2.5 萃余酸全部替代硫酸试验

由 2.4 节可知,使用萃余酸做 pH 调整剂可以减少硫酸用量。为了进一步验证试验结果,进行萃余酸全部替代硫酸试验研究。试验过程控制浮选矿浆 pH 值在 4.42 左右,具体试验结果见表 7。

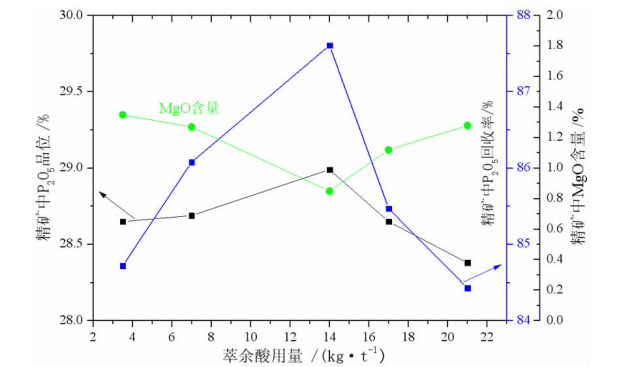


图 6 萃余酸试验结果
Fig. 6 Test results of raffinate acid

由图 6 可以看出,当萃余酸用量从 3.50 kg/t 增加到 14.00 kg/t,对应矿浆 pH 值从 4.88 减少到 4.40,浮选精矿中 P_2O_5 的品位变化不大,回收率从 84.72% 增加到 87.61%,精矿中 MgO 的含量呈现轻微下降的趋势。进一步增加萃余酸用量,对应矿浆 pH 值从 4.40 降低到 3.80,浮选回收率下降至 84.43%,精矿中 MgO 的含量略微上升。因此,选择最佳的萃余酸用量为 14 kg/t。结合图 4 和图 5 可知,在浮选指标相近的条件

下,硫酸用量需要 20.00 kg/t,硫磷混算的用量约为 14 kg/t,萃余酸的用量为 14 kg/t,进一步证明了使用萃余酸可以减少硫酸的用量。

3 闭路浮选试验

由上述试验结果可知,使用萃余酸做 pH 调整剂可以减少硫酸用量,经过单一反浮选后,可获得合格磷精矿。为了验证工业连续生产流程的稳定性,开展了闭路浮选试验。浮选工艺流程如图 6 所示,试验结果如表 3 所示。

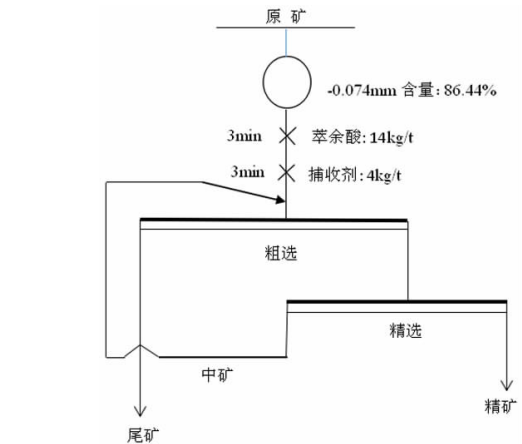


图 7 反浮选闭路试验工艺流程
Fig. 7 Closed circuit flowsheet of reverse flotation

表 3 闭路浮选试验结果

Table 3 Test results of closed circuit

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%
		P ₂ O ₅	MgO	P ₂ O ₅
精矿 ^a	61.91	29.73	0.78	88.55
尾矿 ^a	38.09	6.25	13.21	11.45
原矿 ^a	100.00	20.78	5.71	100.00

由表 3 可知,采用“一粗一精”精选中矿返回粗选的选别流程,可获得 P₂O₅品位为 29.73%、MgO 品位为 0.78%、P₂O₅回收率为 88.55% 的浮选精矿,进一步验证了工艺路线的可行性。

4 结论

云南某磷矿企业湿法磷酸萃取产生大量的萃余酸,由于浓度高,铁、镁、铝等杂质含量高,难以被有效利用,只能临时储存,严重影响了湿法磷酸生产流程。将萃余酸应用于企业上游磷矿石浮选,不但可以节约

外购硫酸成本,还可以回用萃余酸,使其进入后续湿法磷酸生产流程,实现内部循环利用。

萃余酸部分取代或全部取代硫酸用于云南某磷矿企业磷矿选矿是可行的。在磨矿细度 -0.074 mm 含量为 86.44%,捕收剂用量 4 kg/t,矿浆 pH 约为 4.42 条件下,获得 P₂O₅ 品位为 29.73%、MgO 品位为 0.78%、P₂O₅ 回收率为 88.55% 的浮选精矿。在获得浮选指标相当的条件下,用萃余酸作为磷矿反浮选 pH 调整剂,用量远低于硫酸,为湿法磷酸生产萃余酸清洁高效利用提供了新思路。

参考文献:

[1] 范益堃. 萃余酸生产工业级磷酸一铵工艺优化及氮化数值模拟[D]. 武汉:武汉工程大学,2016.

[2] 黄春梅,陈泽恩,张峰,等. 扩散渗析法分离纯化萃余酸技术研究[J]. 磷肥与复肥,2020,35(5):11-14.

[3] LIU X, LUO H H, CHENG R J, et al. Effect of citric acid and flotation performance of combined depressant on collophanite ore [J]. Minerals Engineering, 2017, 109: 162-168.

[4] 谢国先,罗廉明,夏敬源,等. 钙(镁)质胶磷矿脱镁反浮选酸的作用机理探析[J]. 化工矿物与加工,2010,39(10):9-10.

[5] 方福跃. 胶磷矿正反浮选工艺在海口磷矿的工业探索[C]. 第六届世界磷矿加工大会论文集. 2011:57-59.

[6] 李若兰,宋慧琳,张朝旺,等. 海口磷矿正-反浮选工艺选矿试验研究[J]. 非金属矿,2015(5):45-47.

[7] KWANGSOK J, YONGCHOL H, SOKCHOL R. Flotation Mechanism of Oleic acid amide on Apatite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 532: 127-131.

[8] WILLS BA. Nappier - Munn TWills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery [M]. Butterworth - Heinemann, Elsevier, 1988.

[9] YANG B, CAO H S, ZHU Z L, et al. Selective flotation separation of apatite from dolomite utilizing a novel eco - friendly and efficient depressant for sustainable manufacturing of phosphate fertilizer[J]. Journal of Cleaner Production,2020,124949.

[10] EVERTON P S, ACHILLES J B D, JOSE F O. The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 143: 34-38.

[11] 王淀佐,胡岳华著. 浮选溶液化学[M]. 长沙:湖南科学技术出版社,1988.

[12] LIU X, RUAN YY, LI CX, et al. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system, International Journal of Mineral Processing,167,2017: 95-102,

[13] LIU X, RUAN Y Y, LI C X, et al. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system [J]. International Journal of Mineral Processing, 2017, 167(10): 95-102.

Application of Raffinate Acid to Flotation of Phosphate Ore

ZHANG Bo¹, WANG Jingming¹, ZHENG Yongxing²

1. Yunnan Phosphate Chemical Group Haikou Phosphorus Co. ,Ltd. , Kunming 650113 , China;
2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093 , China

Abstract: The raffinate acid obtained from the production of wet – process phosphoric acid for clean and efficient utilization is innovatively used in the flotation of phosphate ore. The flotation concentration with the P_2O_5 grade of 29.73% , the MgO grade of 0.78% and the P_2O_5 recovery of 88.55% is obtained under the condition of stable grinding fineness, collector dosage, pH after the closed – circuit flotation where the raffinate acid completely replaces the sulfuric acid. The raffinate, whose dosage is much lower than sulfuric acid, is used as pH regulator for reverse flotation of phosphate ore, which provides a new idea for recycling raffinate in phosphate mining enterprises.

Key words: raffinate acid; phosphate ore; reverse flotation

引用格式:张波,王静明,郑永兴. 萃余酸在磷矿浮选中的应用[J]. 矿产保护与利用,2021,41(1):61 – 65.

Zhang B, Wang JM, and Zheng YX. Application of raffinate acid to flotation of phosphate ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2021, 41(1): 61 – 65.