

磷石膏浮选—酸浸耦合除杂增白工艺研究

郭万鑫¹, 董万强^{1,2}, 邓祥意¹, 池汝安^{1,3}, 陈卓¹, 孙宁杰¹

1. 武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430074;
2. 武汉渠清工程咨询有限公司, 湖北 武汉 430074;
3. 湖北三峡实验室磷石膏利用研发中心, 湖北 宜昌 443007

中图分类号: TD923; TQ177.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)06-0129-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.08.008

摘要 磷石膏是湿法制磷酸过程产生的大宗固废, 目前仍以集中堆存为主要处置方式, 磷石膏的大量堆存可能导致严重的环境污染问题。本文以湖北某磷肥生产企业磷石膏作为原料, 开展了浮选和酸浸条件实验。研究结果表明, 在十二胺用量为 200 g/t、矿浆 pH 值 2.0、5% 硫酸液固比 5 : 1、酸浸温度 35 ℃、酸浸时间 2 h 的条件下, 可获得白度>70%、CaSO₄·2H₂O 含量>97.83% 的磷石膏精矿, 精矿中可溶磷、氟含量分别降低至 0.098% 和 0.052%; Zeta 电位、表面张力、FT-IR 分析表明, 十二胺捕收剂在磷石膏表面作用以氢键和物理吸附为主, 浮选后精矿中 SiO₂ 含量显著降低。该工艺具有较强适用性, 操作简便, 可为磷石膏的高附加值资源化利用提供指导。

关键词 磷石膏; 浮选; 十二胺; 酸洗; 耦合工艺; 白度

引言

磷石膏是湿法磷酸生产过程中产生的副产物, 其组成复杂, 主要成分为二水硫酸钙 (CaSO₄·2H₂O), 还有少量磷酸、氧化物、氟化物、酸不溶物和有机质等, 通常呈灰白色或灰黑色^[1]。每生产 1 t 磷酸副产 4~5 t 的磷石膏。目前, 国内磷石膏年增量为 7 500 万 t/a^[2], 累计堆存量约 8 亿 t^[3]。新增磷石膏利用率仅为 45%, 主要利用途径为制备水泥缓凝剂、石膏板和建筑石膏粉等建材产品^[4-5]。未资源化利用部分则以无害化堆存进行处置。磷石膏资源化利用和无害化堆存时均面临磷、氟杂质元素溶出导致的环境污染问题^[6], 同时值得关注的是磷石膏资源化利用时, 磷、氟杂质元素往往会对磷石膏建材产品性能产生不利影响^[7-9], 磷石膏中磷酸、铁化合物、铝化合物、炭质等^[10]致色杂质对磷石膏建材产品白度亦存在不利影响。因此, 磷石膏的提质增白一直是研究的热点。

近年来, 科研工作者在磷石膏净化除杂方面进行了大量的研究, 目前比较常见的磷石膏净化方法有水洗法、浮选法、酸碱处理、热处理等^[11]。水洗法能去

除大量的可溶磷、氟杂质, 但是会产生大量的二次废水, 成本较高, 工业应用时经济性较差^[12-13]; 浮选法可以脱除磷石膏表面的有机杂质和矿泥, 提升磷石膏白度, 但对可溶性杂质脱除效率不高^[14]; 酸处理利用酸溶解来脱除磷石膏中杂质^[15], 碱处理通过复分解反应将磷石膏中的可溶磷、可溶氟杂质转化成难溶盐从而去除^[16], 但酸碱处理容易产生二次污染, 成本较高; 煅烧热处理可以较好地去除磷石膏中氟类和有机杂质, 但煅烧法存在能耗高的问题^[17]。此外, 为了实现磷石膏的深度提质增白, 一些耦合处置工艺被提出。王伟等人^[18]采用“煅烧—酸浸”法处理浮选脱硅后的磷石膏精矿, 成功将磷石膏的白度由 51.5% 提升到 92.7%。代典等人^[19]采用先浮选脱硅, 再“酸浸—煅烧”脱铁、铝的方案, 最终得到了白度 95%、CaSO₄·2H₂O 含量 93.5% 的白石膏粉。

与单一处理工艺相比, 耦合处理工艺可以高效去除磷石膏中杂质, 显著提升产品白度, 使磷石膏在综合利用时符合相关国家标准, 提高磷石膏的利用率。

本文以十二胺为正浮选捕收剂, 耦合酸浸工艺, 通过单因素实验, 研究浮选及酸浸过程中的实验条件

收稿日期: 2023-11-13

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3902702); 湖北三峡实验室首席科学家项目 (SXCS2204); 湖北三峡实验室开放/创新基金项目 (SK211002)

作者简介: 郭万鑫 (1999—), 男, 山西晋城人, 硕士研究生, 主要从事磷石膏深度净化研究, E-mail: 13103568659@163.com。

通信作者: 池汝安, 福建宁化人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物综合利用研究, E-mail: rac_wit@163.com。

对磷石膏净化增白效果的影响,得到了最优的磷石膏净化增白工艺条件。

1 实验部分

1.1 原材料和试剂

磷石膏取自湖北某磷肥生产企业,磷石膏样品外观为灰白色粉末, pH 值为 2.73, 白度为 13%, 二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量 85%。采用 X 射线荧光光谱分析(XRF)测定样品中化学组成, 结果如表 1 所示。由表 1 可知磷石膏主要元素为 Ca 和 S, SO_3 含量为 52.1%, CaO 含量为 37.2%, SiO_2 含量为 7.69%。杂质元素主要为 Si、P、F 等, 同时含有少量 Al、Fe、K 等元素, 其中总磷含量为 1.28%, 总氟含量为 1.12%。通过扫描电子显微镜(SEM)对磷石膏进行微观形貌分析, 分析结果如图 1a 和图 1b 所示, 由图 1a、b 可知磷石膏中石膏晶体主要呈棒状和块状结构。采用 X 射线衍射(XRD)对磷石膏物相进行分析, 分析结果如图 1c 所示, 磷石膏中主要矿物相为石膏、石英和羟基磷灰石等, 其中石膏矿物相的衍射峰具有较高的强度, 半峰宽窄且尖锐, 表明磷石膏原样中石膏矿物相具有较好的结晶度。采用能谱仪(EDS)磷石膏表面元素构成进行分析,

分析结果如图 1d 所示, 由图 1d 可知磷石膏主要元素组成为 Ca、S、Si、P、F, 该分析结果与化学多元素分析结果一致。

表 1 磷石膏化学多元素分析结果

/%

Table 1 Chemical multi-element analysis results of phosphogypsum

元素	SO_3	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	P_2O_5	F	TiO_2	MgO	BaO	K_2O
含量	52.10	37.20	7.69	0.35	0.45	1.28	1.12	0.14	0.05	0.15	0.44

实验主要仪器为 RK/FDⅢ型 0.5 L 单槽浮选机, 纸邦 ZB-B 型白度仪, Zetasizer Nano-ZEN3600(Malvern, UK) 型 Zeta 电位仪。实验用捕收剂十二烷基胺为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 纯度大于 99.0%; 油酸为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司, 纯度为 85.0%; 硫酸为分析纯, 质量分数大于 95.0%; 盐酸为分析纯, 质量分数大于 36.0%。

1.2 实验方案

1.2.1 浮选实验

实验用 H_2SO_4 和 NaOH 作为矿浆 pH 调节剂, 浮选后精矿、尾矿样品过滤、烘干后进行检测和表征。

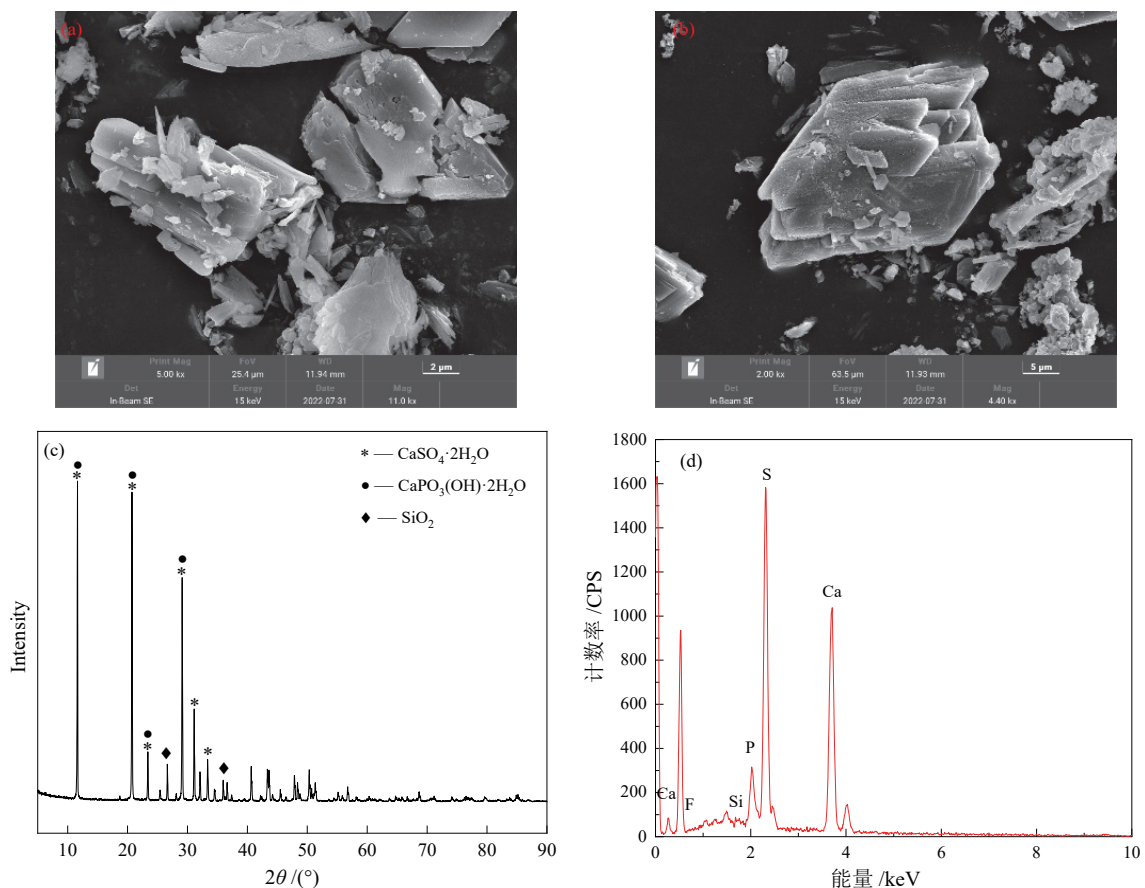


图 1 磷石膏原矿 SEM(a), (b), XRD(c)和表面元素分布(d)

Fig. 1 SEM (a) and (b), XRD pattern (c), and surface element distribution (d) of raw phosphogypsum

1.2.2 磷石膏分析测试

用于测试白度和纯度的磷石膏样品烘干后均先在研钵中研磨以确保样品的均匀性和可测性,采用纸邦 ZB-B 型白度仪测量样品白度,多次测量取平均值。

可溶磷、氟含量按照 JC/T 2073—2011《磷石膏中磷、氟的测定方法》进行检测。结晶水含量按照 GB/T 5484—2024《石膏化学分析方法》中测试方法测定,结晶水含量可由式(1)计算:

$$\omega = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中: ω 为结晶水的质量分数,%; m_1 为试料的质量, g; m_2 为烘干后试料的质量, g。

采用 GB/T 23456—2018《磷石膏》中给定方法测定二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)纯度,二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)纯度由式(2)计算:

$$G = 4.7785 \times \omega \quad (2)$$

式中: G 为二水硫酸钙含量,%; 4.7785 为以结晶水含量换算为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)含量的系数; ω 为结晶水的质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 脱泥反浮选实验

磷石膏原矿中含有部分矿泥和有机物是导致其白度较低的主要原因之一。本文以油酸钠为反浮选捕收剂,在温度 25 ℃、矿浆 pH=2.0 的条件下考察了油酸钠用量(分别为 100 g/t、200 g/t、300 g/t、400 g/t、500 g/t)对磷石膏原矿浮选效果的影响,实验流程见图 2,最终产品的分析结果如图 3a、b 所示。由图 3 可知,当油酸钠用量为 100 g/t 时,精矿中磷石膏白度由 13% 提升至 16.41%, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度由 85% 提升至 86.25%,回收率为 94.4%。继续增加用量,白度有所降低且稳定在 15%~16% 之间。这说明油酸钠作为反浮选捕收剂对磷石膏的净化效果有限,用量过多会导

致部分硫酸钙被吸附,进一步影响最终精矿的白度,且油酸钠在浮选过程中起泡性能较低,与石英、矿泥等杂质吸附后不能充分随气泡上浮。反浮选实验结果表明油酸钠作为反浮选捕收剂时对磷石膏提质增白效果并不显著,经反浮选工艺处理后磷石膏白度仅增加 3.5%,纯度仅提升 1.25%,可能的原因是在酸性浮选条件下石膏矿物与矿泥表面均呈电负性,浮选分离难度较大,因此在后续实验中均不设置反浮选工艺环节。

2.2 正浮选实验

2.2.1 粒径对浮选效果的影响

磷石膏中杂质在不同粒径中分布并不均匀^[20],本文将磷石膏筛分为 6 个粒级,分别测定不同粒级磷石膏中可溶磷、可溶氟含量,测试结果如表 2 所示。由表 2 可知磷石膏中磷杂质主要在 150 μm 以上粒级中富集,氟元素杂质在不同粒级磷石膏中分布较为均匀。本文以十二胺为正浮选捕收剂,控制温度为 25 ℃,pH=2.0,十二胺用量 200 g/t,对不同粒级的磷石膏进行了浮选实验,实验流程见图 4、结果见图 5a、b。由图 5 可知,十二胺捕收剂对不同粒级磷石膏原矿白度提升均有较显著的效果,−850+250 μm 粒级磷石膏浮选后

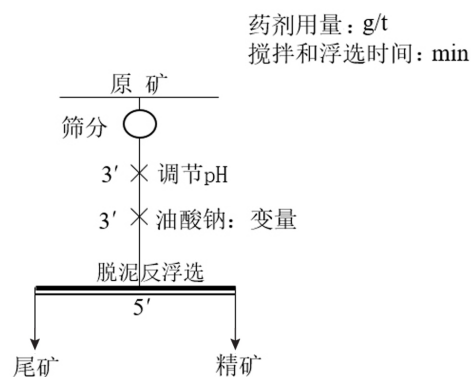


图 2 反浮选流程

Fig. 2 Schematic diagram of reverse flotation process

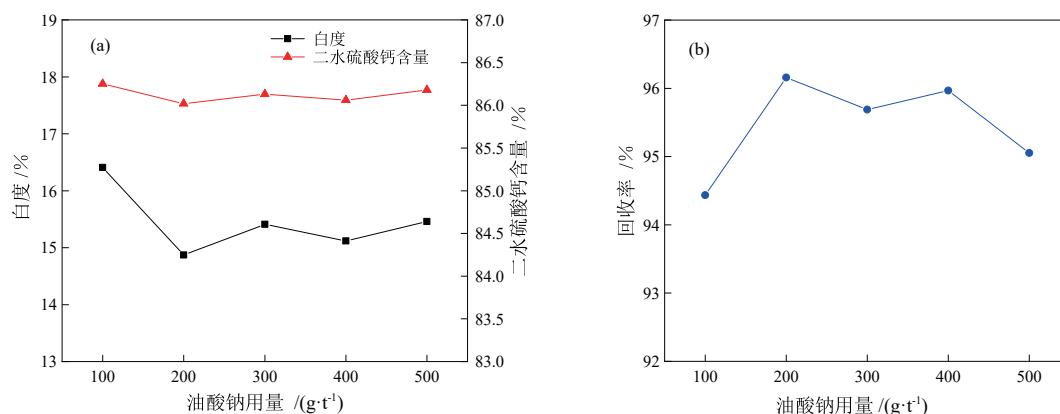


图 3 油酸钠用量对磷石膏白度的影响(a)和对浮选回收率的影响(b)

Fig. 3 Effect of sodium oleate dosage on phosphogypsum concentrate (a) and flotation recovery (b)

表 2 不同粒级磷石膏原矿质量占比及可溶磷氟含量

Table 2 Proportion of raw ore quality and soluble phosphorus and fluorine content of phosphogypsum with different particle sizes

粒级/ μm	产率/%	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量/%	可溶磷/%	可溶氟/%
-75	11	86.5	0.77	0.96
-106+75	16	86.9	0.79	0.96
-150+106	20	85.8	0.81	0.98
-250+150	21	85.0	0.83	0.99
-850+250	18	87.7	0.84	1.04
+850	14	80.6	0.87	1.21

白度达到 35.28%，浮选精矿中石膏纯度为 95.35%，产品回收率为 87.94%，略高于其他粒级浮选指标，因此后续实验中采用 -850+250 μm 粒级的磷石膏作为实验用原矿。

2.2.2 十二胺用量的影响

磷石膏中的含铁石英、黄铁矿、炭质等杂质均会影响磷石膏的白度^[21]，因此需要考虑把这部分杂质去除。 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在广泛的 pH 值区间表面带负电，阳离子捕收剂对其具有较好的捕收能力，因此阳离子捕收剂十二胺可作为浮选药剂对磷石膏进行分离提纯。在温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、pH=2.0 的条件下考察了十二胺用量 (100 g/t、200 g/t、300 g/t、400 g/t、500 g/t) 对磷石膏纯度及白度的影响，实验结果如图 6a、b 所示。由图 6a 可知，随着十二胺药剂用量的增加，磷石膏的白度、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度和回收率均呈现先增加后降低趋势，当十二胺用量为 200 g/t 时效果最优，浮选产物磷石膏白度 34.6%、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 质量分数 95.3%，回收率达到了 86%；随着十二胺用量继续增加，磷石膏白度和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度显著降低。由图 6b 可知当十二胺用量超过 200 g/t，磷石膏浮选精矿中石膏回收率没有显著提升。可能的原因是随着浮选药剂用量的增加，磷石膏矿物上浮量增大，与此同时杂质矿物上浮量也增

药剂用量：g/t
搅拌和浮选时间：min

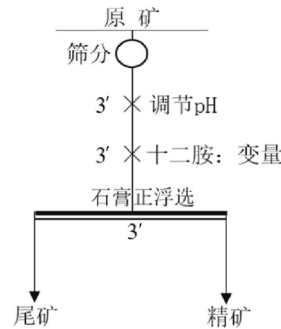


图 4 正浮选流程

Fig. 4 Positive flotation process

加，进而影响了磷石膏的白度和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度。综合考虑实验效果及十二胺药剂的成本因素，确定十二胺用量为 200 g/t。

2.2.3 矿浆 pH 值的影响

浮选矿浆 pH 值会影响矿物表面的电位值，进而影响其与捕收剂的结合能力。在温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、捕收剂十二胺用量为 200 g/t 条件下，考察了不同矿浆 pH 值 (分别为 1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1) 对浮选效果的影响，实验结果如图 7a、b 所示。由图 7 可知，随着矿浆 pH 从 1.5 升到 2.0，磷石膏精矿的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度和白度都呈现增大趋势，在 pH=2.0 时白度提升至 34.3%， $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到 95%，回收率为 86%。当 pH 大于 2 时，磷石膏的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度和白度开始下降，表明浮选药剂作用下石膏和石英分选效果减弱。导致该现象的主要原因是石膏等电点为 pH=1.0~2.0，石英等电点为 pH=2.3~3.0^[22]，当矿浆 pH>2.3 时，石膏和石英矿物表面均带负电，此时两种矿物均可被阳离子捕收剂吸附，从而难以实现二者的有效分离；当矿浆 pH≤2.0 时，石膏矿物表面呈电负性，而石英表面带正电或不带电，十二胺与石膏矿物结合

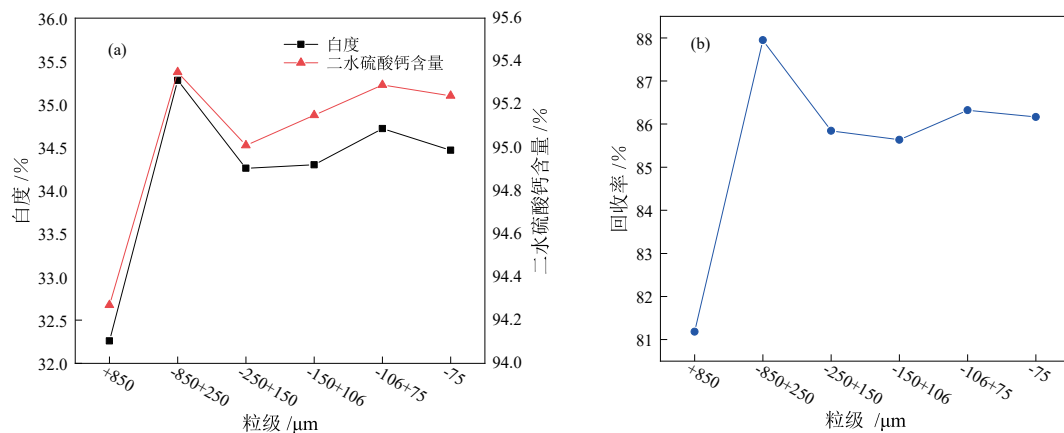


图 5 粒级对磷石膏精矿的影响 (a) 和对浮选回收率的影响 (b)

Fig. 5 Effect of particle diameter on phosphogypsum whiteness (a) and flotation recovery (b)

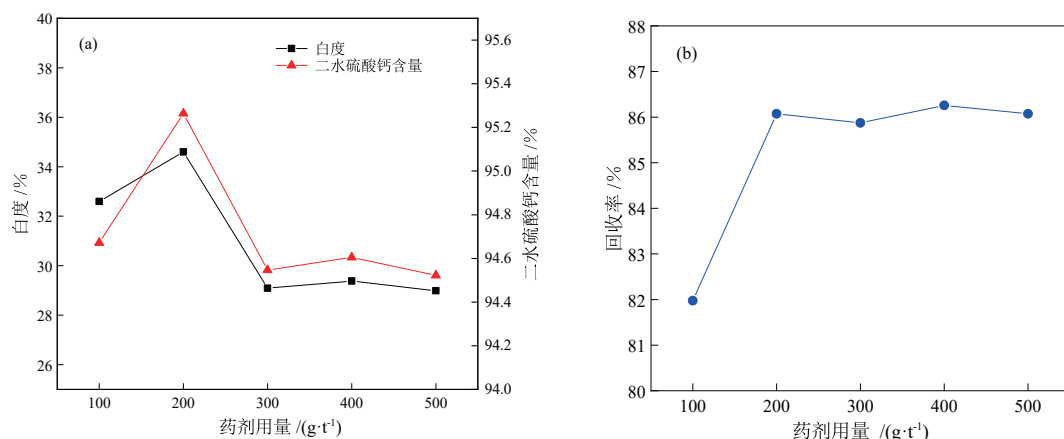


图 6 十二胺用量对磷石膏白度的影响 (a) 和对浮选回收率的影响 (b)

Fig. 6 Effect of dodecylamine dosage on phosphogypsum whiteness (a) and flotation recovery (b)

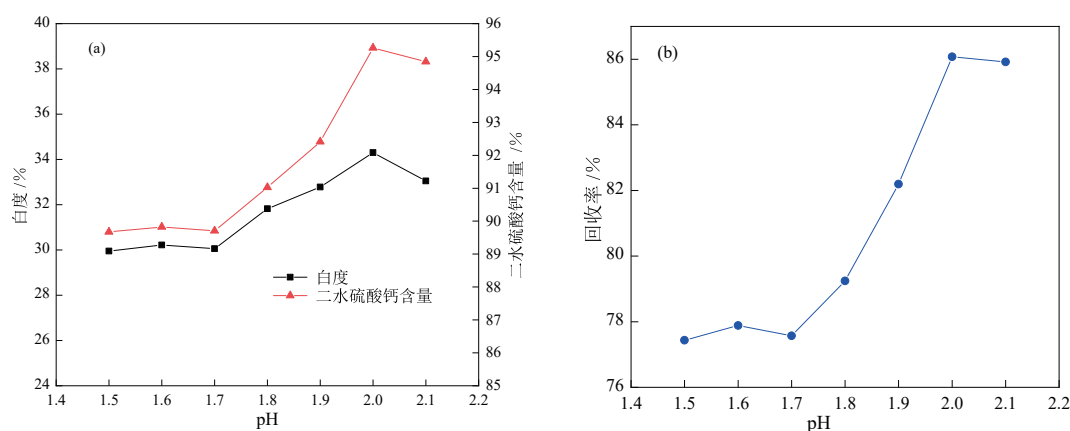


图 7 矿浆 pH 对磷石膏白度的影响 (a) 和对浮选回收率的影响 (b)

Fig. 7 Effect of slurry pH on phosphogypsum whiteness (a) and flotation recovery (b)

的可能性更高,能起到显著的分离效果^[23]。因此确定 pH=2.0 为浮选操作条件。

2.2.4 浮选实验总结

通过对磷石膏浮选实验的实验条件进行探究,粒径-850+250 μm 磷石膏较优浮选工艺条件为十二胺用量 200 g/t、pH=2.0,该工艺条件下浮选得到磷石膏精矿中 CaSO₄·2H₂O 含量为 95%、白度为 34.3%、回收率为 86%。

2.3 磷石膏精矿的酸浸实验

前述浮选实验后得到的磷石膏精矿中 CaSO₄·2H₂O 纯度达到了 95%,但白度仅为 34.3%,若将其作为高值化磷石膏建材原料还需要进一步提升产品白度。磷石膏中的炭、有机质以及含 Fe 矿物相等显色杂质是影响磷石膏白度的主要原因之一^[10],因此本文以浮选提质后磷石膏精矿为原料进一步通过酸洗进行深度净化处理,以除磷石膏中铁氧化物等致色矿物相以提升磷石膏白度。

2.3.1 酸洗液质量分数对磷石膏的影响

在温度 25 ℃、酸洗时间 2 h、酸洗液固比 5 : 1 条

件下考察了不同质量分数的 HCl 和 H₂SO₄ 溶液对磷石膏白度、纯度的影响。结果如图 8 所示。

由图 8 可知,在 HCl 体系中,随着酸浸液中 HCl 质量分数增加,磷石膏的白度变化并不显著。HCl 酸洗处理磷石膏后得到的酸洗液和磷石膏呈黄绿色,硫酸酸洗液色度则无明显变化,导致该现象的主要原因是铁氧化物与 HCl 中 Cl⁻ 形成络合物从而促进磷石膏中铁元素从磷石膏中以 Fe²⁺ 形态溶出,附着在磷石膏表面形成新的致色杂质进而影响产品白度。在 H₂SO₄ 体系中磷石膏的白度提升幅度明显,在 H₂SO₄ 质量分数为 5% 时磷石膏白度提升效果最为显著, CaSO₄·2H₂O 纯度由 96.25% 提升至 97.38%,白度由 37.85% 提升至 65%,但随着 H₂SO₄ 浓度增加,磷石膏中 CaSO₄·2H₂O “溶解—再结晶”过程被抑制,杂质不能完全暴露与 H₂SO₄ 反应而造成白度下降,因此在一定浓度条件下 H₂SO₄ 能促进磷石膏中 CaSO₄·2H₂O 晶体的分解,杂质也能充分暴露出来^[24]。因此,在后续实验中选择质量分数 5% 的 H₂SO₄ 溶液为酸洗液。

2.3.2 酸洗液液固比对磷石膏的影响

在温度 25 ℃、酸洗时间 2 h、硫酸浓度 5% 条件下探究了酸洗液液固比对磷石膏白度及纯度的影响,结

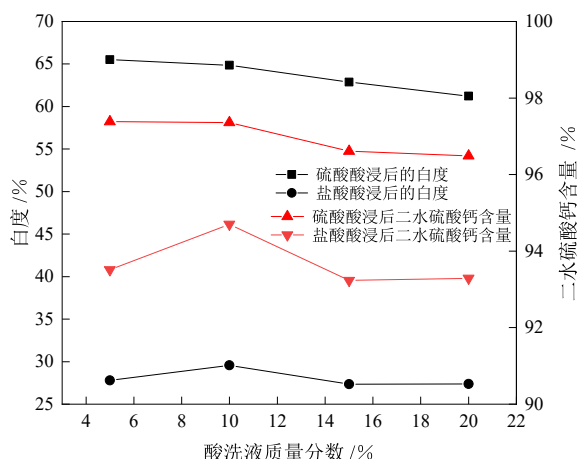


图8 酸洗液浓度对磷石膏白度的影响

Fig. 8 Effect of acid leachate concentration on the whiteness of phosphogypsum

果如图9所示。由图9可知,当酸洗液固比为5:1时,磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量提升至97.03%,白度提升到了63.69%,随液固比进一步增加,磷石膏的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度和白度均有所下降。导致该变化的主要原因是随着 H_2SO_4 体积的增加,磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 被过度溶解,影响了产品白度和纯度,同时液固比增加会导致酸耗和酸性废水产生量增加,运行成本变大,因此在后续实验中选择酸洗液固比条件为5:1。

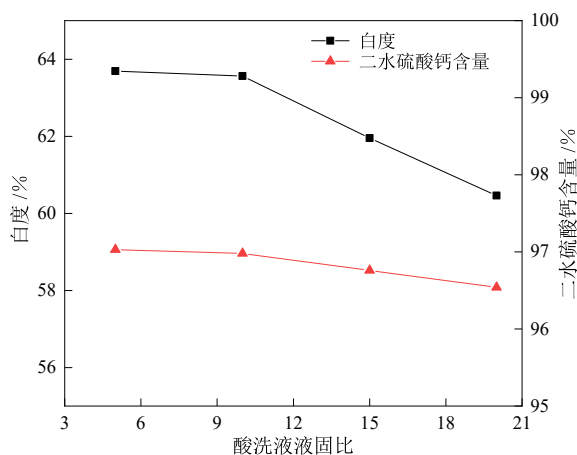


图9 酸洗液液固比对磷石膏白度的影响

Fig. 9 Effect of liquid-to-solid ratio of acid leachate on the whiteness of phosphogypsum

2.3.3 酸洗反应时间对磷石膏的影响

在 H_2SO_4 质量分数5%、温度25℃、液固比5:1的条件下,探究了酸洗反应时间对磷石膏白度及纯度的影响,结果如图10所示。由图10可知,磷石膏的白度会随着反应时间的增加先上升然后趋于稳定。当反应时间为2h时,磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到97.17%,白度提升至63.88%,随着反应时间继续增加, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度、白度均无显著变化。导致该现象的原因可能是磷石膏中的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体会随着反

应时间的延长而溶解,当酸洗时间为2h时 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体“溶解-再结晶”达到动态平衡,此时磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量,白度趋于稳定。因此磷石膏酸浸的最佳反应时间为2h。

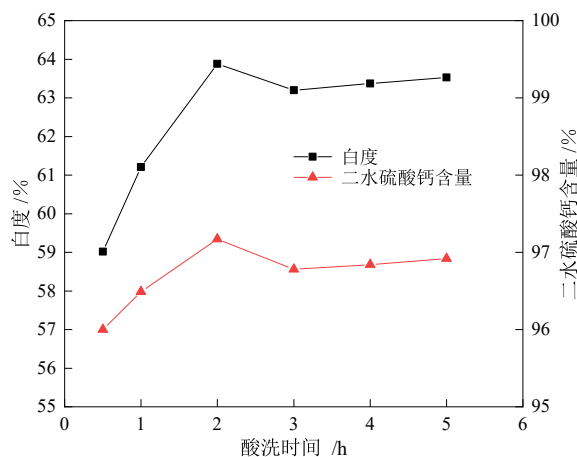


图10 酸洗时间对磷石膏白度的影响

Fig. 10 Effect of acid leaching time on the whiteness of phosphogypsum

2.3.4 酸洗反应温度对磷石膏的影响

酸洗的温度会影响磷石膏及其杂质的溶解速率。在硫酸质量分数5%、液固比5:1、酸洗时间2h的条件下,考察了酸洗温度对磷石膏白度的影响,结果如图11所示。由图11可知,温度对磷石膏白度的影响显著,随着反应温度的升高,酸洗磷石膏的白度先升高然后趋于稳定,最终稳定在70%左右。当酸洗温度为35℃,磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度达到了97.8%,白度达到了70.76%。温度的提升强化了 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 向 CaSO_4 的转变,酸洗温度越高,溶液中的离子运动越剧烈,离子交换能力越强,加剧了 H_2SO_4 与有色杂质的反应,短时间内更多的致色矿物相溶解转移酸洗液中被脱除^[25]。但值得注意的是实际生产过程中温度过高会造成能

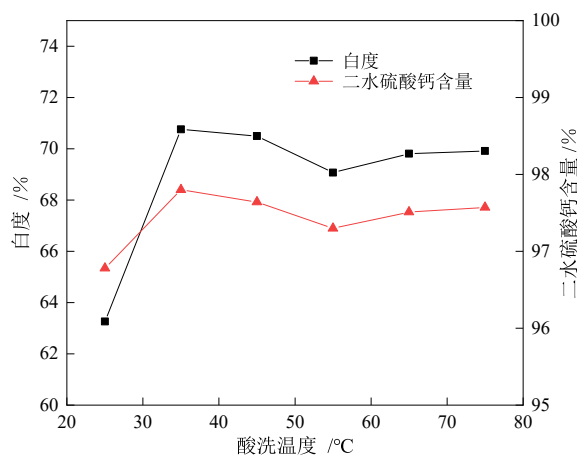


图11 酸洗温度对磷石膏白度的影响

Fig. 11 Effect of acid leaching temperature on the whiteness of phosphogypsum

耗、成本增加,工艺操作也更为复杂,因此在后续实验中确定酸洗温度为 35℃。

2.3.5 验证实验

研究结果表明,反浮选对磷石膏白度及纯度提升效果并不显著,同时还会造成磷石膏精矿收率降低,因此本文确定磷石膏提质增白耦合工艺流程为“正浮选+酸洗”工艺。本文基于该工艺进行了验证实验,将筛分得到-850+250 μm 粒级原矿在十二胺用量 200 g/t、pH=2.0、H₂SO₄ 质量分数 5%、液固比 5 : 1、酸洗时间 2 h、酸洗温度 25℃ 的条件下进行验证实验。实验结果如表 3 所示。

表 3 重复性验证实验结果

Table 3 Repeatability verification experimental results

序号	1	2	3	平均
白度 /%	70.82	70.57	70.91	70.77
二水硫酸钙含量 /%	97.83	97.64	97.93	97.8
可溶磷 /%	0.099	0.095	0.102	0.098
可溶氟 /%	0.052	0.049	0.054	0.052

三次重复性实验磷石膏产品白度分别为 70.82%、70.57%、70.91%, 平均白度为 70.67%, 磷石膏中 CaSO₄·2H₂O 含量大于 97%, 可溶磷、可溶氟含量平均值分别为 0.098%, 0.052%, 符合 GB/T 23456—2018《磷石膏》中磷石膏一级品要求,表明该工艺具有较好的稳定性。

2.4 机理分析

2.4.1 Zeta 电位分析

Zeta 电位是分析药剂与矿物相互作用机理的常用手段,矿物表面电位与浮选行为密切相关,矿物浮选过程中矿浆 pH 变化、药剂在矿物表面的吸附均会对矿物表面的电动电势造成显著影响。本文对磷石膏和石英纯矿物的表面 Zeta 电位随 pH 变化情况进行

了研究,测试结果如图 12 所示。

石英和石膏两者的等电位点不同,表现出浮选的选择性。由图 12a 可知,磷石膏原矿的等电点在 pH=1.0 左右。在十二胺作用下,磷石膏的电位点右移至 pH=2.0 左右,这表明十二胺捕收剂与磷石膏发生了吸附行为。由图 12b 可知,石英未与十二胺作用时等电点约为 pH=2.4,与相关文献相符^[26],与十二胺作用后,石英的等电点偏移至 pH=3.4 左右,当 pH>3.4 时石英表面电位为负值,十二胺在石英表面的吸附作用将显著降低。根据静电吸附原理,当溶液 pH 值低于等电点时,矿物表面带正电从而与表面带正电的阳离子捕收剂相互排斥,不利于捕收剂在矿物表面的吸附,反之则有利于捕收剂在矿物表面的吸附。矿物的表面电位与浮选之间有着密切的关系,与药剂作用后矿物表面电位的绝对值降低可使浮选效果变好^[27]。在浮选实验中,随着 pH 值的升高,磷石膏表面电位不断降低,在 pH=2.0 左右电位的绝对值最低,浮选效果最好,当 pH 继续升高,会达到石英的等电点,捕收剂会同时吸附石膏和石英,导致两种矿物分选效果降低。

2.4.2 表面张力分析

表面张力可以反映药剂的表面活性和浮选性能,为研究捕收剂对矿物表面疏水性的影响,本文测试了捕收剂在不同 pH 值下的表面张力,测试结果如图 13 所示。

由图 13 可以看出,随着溶液 pH 升高,捕收剂的表面张力先降低后升高,当 pH=2.0 时,溶液的表面张力最小,为 31.374 mN/m,当溶液 pH>2 后表面张力逐渐变大,最终稳定在 41~42 mN/m 左右。表面张力分析结果表明 pH=2.0 时,十二胺捕收剂降低矿浆表面张力的能力最强,此时捕收剂在矿物表面的吸附能力最大,在十二胺捕收剂的作用下增强了矿物的疏水性,使之更易随气泡上升被浮选出来,测试结果与前述单因素实验结果一致。

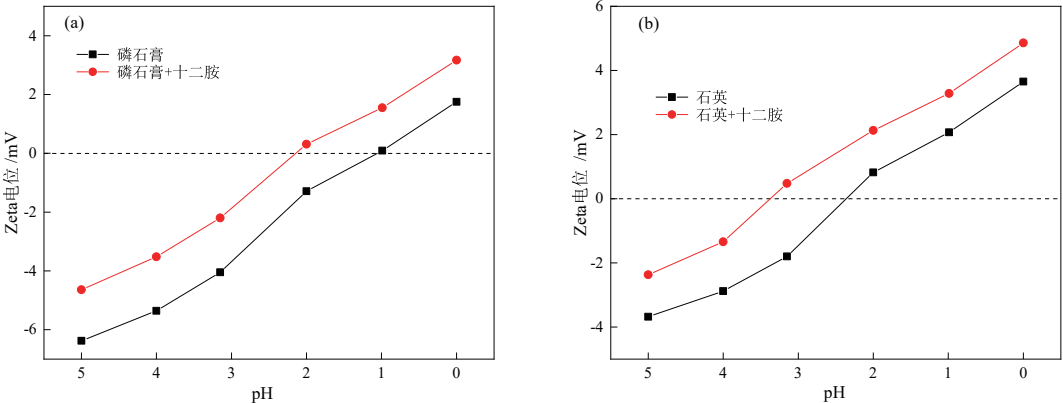


图 12 磷石膏 (a) 和石英 (b) 的表面 Zeta 电位与 pH 值的关系
Fig. 12 Relationship between surface Zeta potential and pH value of quartz

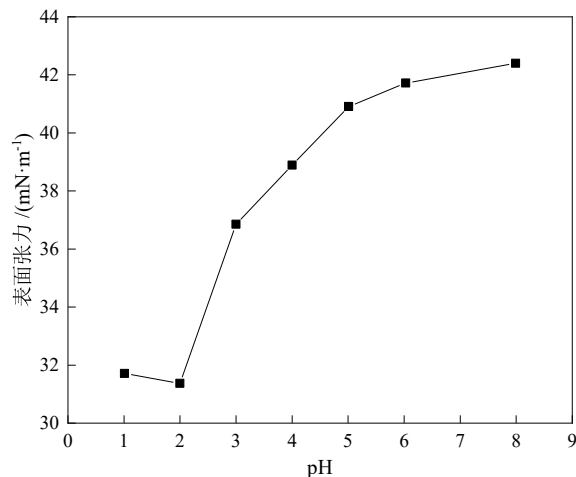


图 13 十二胺捕收剂的表面张力

Fig. 13 Surface tension of dodecylamine collector

2.4.3 红外光谱分析

本文采用傅里叶光谱仪对捕收剂作用前后的矿样进行了官能团结构分析,结果如图 14 所示。

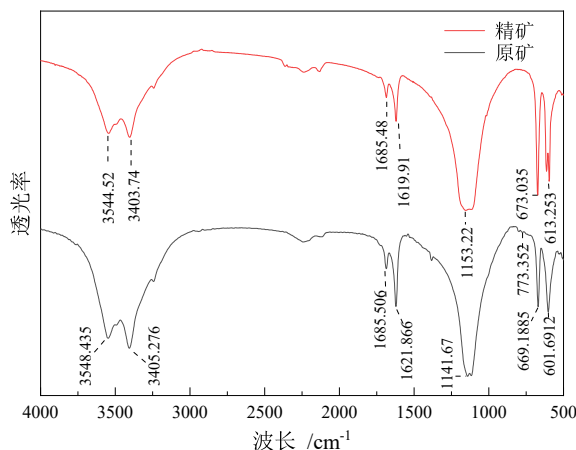


图 14 十二胺与磷石膏作用前后的红外光谱

Fig. 14 Infrared spectra of dodecylamine before and after interaction with phosphogypsum

由图 14 可知, 3548 cm^{-1} 、 3405 cm^{-1} 处的吸收峰是矿物中的水分和羟基振动特征峰,同时由于变角振动和摇摆振动的共同作用,在 2239 cm^{-1} 和 2117 cm^{-1} 附近范围内出现较宽的谱带^[28]。 1685 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 处的吸收峰是由于石膏结晶水的典型变角振动造成,而 1115 cm^{-1} 、 669 cm^{-1} 、 601 cm^{-1} 处的峰位则是硫酸盐的拉伸和弯曲振动特征峰^[29],磷石膏原矿 773 cm^{-1} 处观测到 Si-O-Si 的吸收峰^[27],浮选精矿中该特征峰强度减弱,表明经过浮选工艺处置后磷石膏精矿中石英杂质含量降低。经过十二胺捕收剂作用后,矿物的吸收峰强度减弱, -OH 的吸收峰分别由 3548 cm^{-1} 、 3405 cm^{-1} 和 1621 cm^{-1} 向低频方向偏移至 3544 cm^{-1} 、 3403 cm^{-1} 和 1619 cm^{-1} ,说明十二胺药剂同时以物理吸附和化学吸附即氢键的方式作用在磷石膏矿物表面,石英与十二胺捕收剂的吸附作用也是物

理吸附和氢键同时作用,两者的吸附方式相同^[27]。

3 结论

(1) 本文通过正浮选处理磷石膏,选取 $-850+250\text{ }\mu\text{m}$ 粒径范围矿样,以十二胺作为正浮选捕收剂,在十二胺用量 200 g/t 、 $\text{pH}=2.0$ 的条件下,有效脱除了磷石膏中的杂质,磷石膏的白度和纯度得到显著提高。

(2) 对浮选处理后的磷石膏精矿酸浸处理,在 H_2SO_4 质量分数 5% 、反应温度 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 2 h 、液固比 $5:1$ 的条件下,最终得到的磷石膏产品白度为 70.76% ,可溶磷、氟含量分别降为 0.098% 和 0.052% 。验证实验表明本文提出的“正浮选+酸洗”耦合工艺具有较好的工艺稳定性,产品指标优于 GB/T 23456—2018《磷石膏》中一级品指标要求。

(3) Zeta 电位分析表明磷石膏与十二胺作用后磷石膏表面电位显著正向移动,在矿浆 pH 值为 2.0 时,十二胺与石膏作用效果最佳。表面张力测试结果表明十二胺可以增强矿物表面疏水性,矿浆 pH 为 2.0 时效果最佳。FT-IR 分析结果显示经浮选后磷石膏精矿中主要吸收峰强度变弱,表明十二胺成功吸附在矿物表面;羟基峰的显著红移表明十二胺与磷石膏结合形式主要为氢键吸附和物理吸附。

参考文献:

- [1] 韦家斌,吉永海,陈晓庆,等.磷石膏浮选提纯除杂工艺研究[J].非金属矿,2022,45(5): 57-60.
WEI J B, JI Y H, CHEN X Q, et al. Study on purification and impurity removal of phosphogypsum by flotation[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(5): 57-60.
- [2] 王进明,杜明霞,李国欢,等.浮选净化对磷石膏制备 β -半水石膏性能的影响[J].矿产保护与利用,2023,43(4): 57-60.
WANG J M, DU M X, LI G H, et al. Study on flotation purification and impurity removal of phosphogypsum flotation purification for the preparation of phosphogypsum β the effect of hemihydrate gypsum on its properties[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 57-60.
- [3] 吴磊,赵勇,杨俊.磷石膏净化处理方法探讨[J].广州化工,2023,51(8): 6-8.
WU L, ZHAO Y, YANG J, Discussion on purification treatment of phosphogypsum[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2023, 51(8): 6-8.
- [4] MASHIFANA T P. Chemical treatment of phosphogypsum and its potential application for building and construction[J]. Procedia Manufacturing, 2019, 35: 641-648.
- [5] MICHALOVICZ L, MARCELO M, MVLLER L, et al. Soil chemical attributes, nutrient uptake and yield of no-till crops as affected by phosphogypsum doses and parceling in southern Brazil[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2019, 65(3): 385-399.
- [6] 严超,彭秋桂,朱森,等.磷石膏综合利用及除杂方法综述[J].磷肥与复肥,2023,38(2): 27-33.
YAN C, PENG Q G, ZHU M, et al. Comprehensive utilization and impurity removal methods of phosphogypsum[J]. Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer, 2023, 38(2): 27-33.
- [7] 李恒,郭旭东,钟晋,等.磷石膏杂质及净化研究现状[J].磷肥与复

- 肥, 2023, 37(5): 22–26.
- LI H, GUO X D, ZHONG J, et al. Research status of phosphogypsum impurities and purification[J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2023, 37(5): 22–26.
- [8] 刘泽, 尹胜威, 何霞. 建筑物墙体泛碱成因及防治方法[J]. *辽宁建材*, 2005(1): 62.
- LIU Z, YIN S W, HE X. Causes and prevention methods of building wall alkalinity[J]. *Liaoning Building Materials*, 2005(1): 62.
- [9] 王进明, 董发勤, 王肇嘉, 等. 磷石膏浮选增白净化新工艺研究[J]. *非金属矿*, 2019, 42(5): 1–5.
- WANG J M, DONG F Q, WANG Z J, et al. Study on new technology of phosphogypsum whitening and purification by flotation[J]. *Non-Metallic Mines*, 2019, 42(5): 1–5.
- [10] 李美. 磷石膏品质的影响因素及其建材资源化研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.
- LI M. Study on quality influencing factors of phosphogypsum and its utilization as building materials[D]. Chongqing: Chongqing University, 2012.
- [11] 张婧, 孟醒, 唐永波, 等. 磷石膏杂质处理及综合利用研究进展[J]. *磷肥与复肥*, 2021, 36(9): 25–28.
- ZHANG J, MENG X, TANG Y B, et al. Research progress of phosphogypsum impurity treatment and comprehensive utilization[J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2021, 36(9): 25–28.
- [12] 方竹堃. 磷石膏高效水洗净化处理技术[J]. *云南化工*, 2023, 50(2): 114–16.
- FANG Z K. High efficiency water washing purification technology of phosphogypsum[J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2023, 50(2): 114–16.
- [13] 吴浩, 韩超南, 汤昱. 我国磷石膏资源化利用研究进展[J]. *现代化工*, 2023, 43(3): 18–21.
- WU H, HAN C N, TANG Y. Research progress on reutilization of phosphogypsum in China[J]. *Modern Chemical Industry*, 2023, 43(3): 18–21.
- [14] XIAO J H, LU T, ZHUANG Y F, et al. A novel process to recover gypsum from phosphogypsum[J]. *Materials*, 2022, 15(5): 1944.
- [15] 李琴, 胡玉婷, 刘雪竹, 等. 磷石膏制备白石膏工艺研究[J]. *广州化工*, 2018, 46(5): 94–97+158.
- LI Q, HU Y T, LIU X Z, et al. Preparation of opal paste from phosphogypsum[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2018, 46(5): 94–97+158.
- [16] 张利珍, 张永兴, 吴照洋, 等. 脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(4): 40–45.
- ZHANG L Z, ZHANG Y X, WU Z Y, et al. Experimental study on removal of water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine from phosphogypsum[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(4): 40–45.
- [17] 杜明霞. 磷石膏浮选净化资源化处理理论与工艺研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2022.
- DU M X. Study on the theory and technology of phosphogypsum flotation purification and resource recovery[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2022.
- [18] 王伟, 彭伟军, 田家新, 等. 磷石膏煅烧—酸浸除杂增白实验[J]. *矿产综合利用*, 2023: 1–9 (网络首发).
- WANG W, PENG W J, TIAN J X, et al. Study on removal impurity and whitening of phosphogypsum via calcination and acid leaching[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2023: 1–9.
- [19] 代典, 余学军, 潘志权. 浮选—化学法联用处理磷石膏制备高纯石膏[J]. *非金属矿*, 2020, 43(1): 44–48.
- DAI D, YU X J, PAN Z Q. Flotation—chemical method for treating high-purity gypsum with phosphogypsum[J]. *Non-Metallic Mines*, 2020, 43(1): 44–48.
- [20] 庞英, 杨林, 杨敏, 等. 磷石膏中杂质的存在形态及其分布情况研究[J]. *贵州大学学报(自然科学版)*, 2009, 26(3): 95–99.
- PANG Y, YANG L, YANG M, et al. Study on the existing forms and distribution of impurities in phosphogypsum[J]. *Journal of Guizhou University (Natural Sciences)*, 2009, 26(3): 95–99.
- [21] 梁洪超, 谭明洋, 李成琦. 磷石膏脱色增白技术研究进展[J]. *信息记录材料*, 2022, 23(4): 43–45.
- LIANG H C, TAN M Y, LI C Q. Research progress on decolorization and whitening technology of phosphogypsum[J]. *Information Recording Materials*, 2022, 23(4): 43–45.
- [22] 张利珍, 吕子虎, 张永兴, 等. 磷石膏提质降杂实验研究[J]. *无机盐工业*, 2021, 53(6): 171–173+184.
- ZHANG L Z, LV Z H, ZHANG Y X, et al. Experimental study on improving quality and reducing impurity of phosphogypsum[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2021, 53(6): 171–173+184.
- [23] JI F, GE Y Y, CHEN Z J, et al. Flotation purification of waste high-silica phosphogypsum[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 320: 115824–115824.
- [24] 李兵, 包伟军, 郑义文, 等. 磷石膏净化预处理技术[J]. *磷肥与复肥*, 2018, 33(3): 28–31.
- LI B, BAO W J, ZHENG Y W, et al. Pretreatment technology for phosphogypsum purification[J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2018, 33(3): 28–31.
- [25] 田家新, 彭伟军, 苗毅恒, 等. 磷石膏漂白—煅烧增白工艺研究[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(3): 76–80.
- TIAN J X, PENG W J, MIAO Y H, et al. Study on the bleaching calcination whitening process of phosphogypsum[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(3): 76–80.
- [26] 何东升, 刘星, 代江, 等. 两性捕收剂LDS浮选石英及其作用机理[J]. *矿产保护与利用*, 2017(2): 47–50.
- HE D S, LIU X, DAI J, et al. Flotation behavior and mechanism of quartz using amphoteric collector LDS[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 47–50.
- [27] 乔笑笑. 基于十二胺与仲辛醇的多元混溶药剂浮选性能及机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- QIAO X X. Flotation performance and mechanism of reagents based on dodecylamine and 2-octanol[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [28] 闫蔚, 曾柏淋, 孟江, 等. 石膏红外图谱鉴定研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2098–2103.
- YAN W, ZENG B L, MENG J, et al. Study on the identification of gypsum by infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2098–2103.
- [29] ZHANG H, CHAI W C, CAO Y J. Flotation separation of quartz from gypsum using benzyl quaternary ammonium salt as collector[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 576(B): 151834.

Study on the Process of Phosphogypsum Flotation Coupled with Acid Leaching for Impurity Removal and Whitening

GUO Wanxin¹, DONG Wanqiang^{1,2}, DENG Xiangyi¹, CHI Ruan^{1,3}, CHEN Zhuo¹, SUN Ningjie¹

1. Wuhan Institute of Technology, College of Resource and Safety Engineering, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. Wuhan Quqing Engineering Consulting Co., Ltd., Wuhan, 430074, Hubei, China;

3. Hubei Three Gorges Laboratory Phosphogypsum Utilization Research and Development Center, Yichang, 443007, Hubei, China

Abstract: Phosphogypsum, a bulk solid waste generated from the wet phosphoric acid process, is primarily disposed of through centralized stockpiling, which poses significant environmental risks. This study investigates the flotation and acid leaching conditions for phosphogypsum sourced from a phosphate fertilizer producer in Hubei, China. Optimal results were achieved under the following conditions: dodecylamine dosage of 200 g/t, slurry pH of 2.0, sulfuric acid concentration of 5%, liquid-solid ratio of 5:1, leaching time of 2 hours, and temperature of 35 °C. The treated phosphogypsum exhibited a whiteness of over 70%, a $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ purity exceeding 97%, and reduced soluble phosphorus and fluorine contents to 0.098% and 0.052%, respectively. FT-IR spectra, zeta potential, and surface tension analyses revealed that dodecylamine interacts with phosphogypsum surfaces through hydrogen bonding and physical adsorption. Additionally, the flotation process significantly decreased the silicon dioxide content in the concentrate. This method demonstrates simplicity, strong applicability, and potential to provide high-quality raw materials for the value-added utilization of phosphogypsum.

Keywords: phosphogypsum; flotation; dodecylamine; acid leaching; coupling process; whiteness

引用格式: 郭万鑫, 董万强, 邓祥意, 池汝安, 陈卓, 孙宁杰. 磷石膏浮选—酸浸耦合除杂增白工艺研究[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(6): 129–138.

GUO Wanxin, DONG Wanqiang, DENG Xiangyi, CHI Ruan, CHEN Zhuo, SUN Ningjie. Study on the process of phosphogypsum flotation coupled with acid leaching for impurity removal and whitening[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(6): 129–138.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn