

四川某地磷石膏开发利用试验

唐湘平¹, 李超¹, 黄云阶¹, 张水平²

(1. 中国地质科学院矿产综合利用研究所, 中国地质调查局金属矿产资源综合利用技术研究中心, 四川 成都 610041; 2. 云南滇中城市建设投资开发有限责任公司, 云南 昆明 650000)

摘要: 国内磷石膏堆存问题日益严峻, 石膏需求量逐步增大。本文针对四川某地磷石膏废渣, 采用反浮选工艺, 较低成本生产出满足水泥行业和防腐行业用石膏粉产品。通过条件试验确定了选优条件, 闭路试验得到产率 82.86%、含 SO₃ 43.16%、回收率 SO₃ 87.17% 的石膏粉精矿, 副产物硫精矿产率 2.87%, 含 S 36.11%, 对硫化矿物回收率大于 95%, 取得了良好的选矿指标。磷石膏采用合理的选矿工艺得到的石膏粉替代天然石膏作水泥缓凝剂技术可行。

关键词: 磷石膏; 反浮选; 石膏粉

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.05.006

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2019)05-0028-04

磷石膏是磷肥工业的固体废弃物, 一般每生产 1t 磷酸约产生 5~6t 磷石膏, 每生产 1t 磷酸二铵排放 2.5~5t 磷石膏。每年由磷化工企业排出的磷石膏约 7000 万 t, 累计排量超过 3 亿 t, 是石膏废渣中排量最大的一种, 排出的磷石膏渣占用大量土地, 形成渣山, 成为危害环境的工业废渣^[1-7]。由于排出的磷石膏渣的酸碱 pH 值只有 1.5~3.0, 甚至更低, 容易对地下水水质产生影响, 同时磷石膏含有很多杂质及少量重金属, 任意堆存排放都会对环境造成很大的污染。石膏是一种用途广泛的工业材料和建筑材料。目前国内每年的石膏消费量达到 3000 万 t, 居世界第一, 并且均来源于优质天然石膏矿产资源, 大部分以原矿的形式进入国内外市场或者以低价值的初级产品应用, 主要是被作为水泥缓凝剂应用, 这部分几乎占到了

总量的 85%, 对优质天然石膏矿产资源是极大的损耗。

磷石膏堆存问题日益严峻, 国内石膏需求逐步增大, 如何有效的将现有的工业废渣磷石膏通过低成本高效的处理工艺, 制备出满足水泥行业应用的石膏粉产品具有十分重大的意义, 不仅节约了天然石膏矿产资源, 同时从根本上解决了磷石膏污染的问题。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验样品取自于四川某磷化工厂过滤器下部的皮带运输机, 每隔 1 h 取一次, 每次 50 kg, 共取 12 次累积 600 kg。对采集的样品进行了 X- 荧光光谱分析结果见表 1。

表 1 磷石膏主要元素分析 /%
Table 1 Main components of phosphogypsum

SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SrO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	ZnO	MnO ₂	BaO	Ce ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
46.298	32.711	3.474	2.698	1.396	1.085	0.758	0.185	0.139	0.19	0.005	0.027	0.049	0.037	0.013

收稿日期: 2019-02-07

基金项目: 中国地质大调查项目“46 种重要矿产资源开发利用水平调查(中国地质科学院矿产综合利用研究所)”(DD20190574) 资助

作者简介: 唐湘平(1965-), 女, 助理工程师, 主要从事有色金属冶炼研究工作。

通讯作者: 李超(1989-), 男, 工程师, E-mail:lichaoatcsu@sina.com。

表1分析结果表明，原矿中主要有用元素是石膏，硫酸钙总量为79.009%；同时，有少量的黄铁矿可以综合回收；其次，含有少量的水云母、硫磷铝锶矿以及稀土矿物等。

1.2 试验方法

根据文献报道，影响磷石膏作水泥缓凝剂的主要因素是游离 PO_4^{3-} 、 Na^+ 、 F^- 和有机物以及难溶杂质，经过除杂、石灰中和后的磷石膏可以直接用作水泥缓凝剂^[8-11]。而制约磷石膏大量应用的主要因素是除杂成本过高，为了降低成本，针对四川境内磷石膏的特点，决定采用反浮选工艺生产满足水泥行业和防腐行业用石膏粉产品（具体工艺流程见图1）。

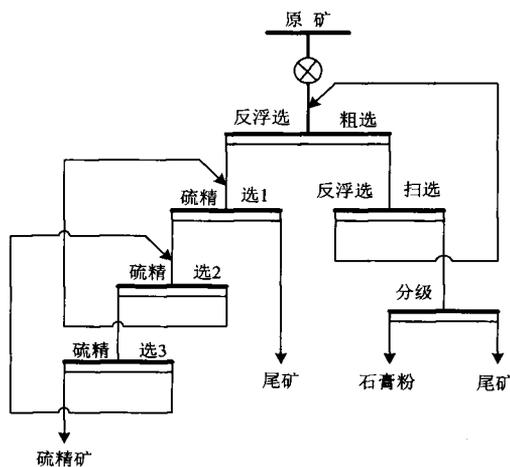


图1 工艺流程

Fig.1 Process flow chart

2 结果与讨论

按照设计的工艺流程对磷石膏样品进行了一系列反浮选条件试验。

2.1 活化剂用量试验

试验固定调整剂EMH01 4000 g/t (pH值6.1左右)、捕收剂EMH03 200 g/t、起泡剂EMH04 80 g/t、起泡剂EMH05 90 g/t，变更活化剂EMH02用量，采用一次粗选进行了活化剂用量试验，试验结果见表2。

表2 活化剂用量试验结果

Table 2 Results of activator dosage test

活化剂用量 / (g·t ⁻¹)	产品名称	产率 / %	S品位 / %	S回收率 / %
0	反浮选尾矿	8.10	21.62	9.91
75	反浮选尾矿	8.58	21.06	10.23
150	反浮选尾矿	8.90	21.00	10.58
225	反浮选尾矿	8.77	21.46	10.65
300	反浮选尾矿	8.54	21.34	10.31

表2试验结果表明，活化剂EMH02用量以150~225 g/t为宜，S回收率较高。

2.2 捕收剂用量试验

试验固定调整剂EMH01 4000 g/t (pH值6.1左右)、活化剂EMH02 150 g/t、起泡剂EMH04 80 g/t、EMH05 90 g/t，变更捕收剂EMH03用量，试验结果见表3。

表3 捕收剂用量试验结果

Table 3 Results of collector dosage test

捕收剂用量 / (g·t ⁻¹)	产品名称	产率 / %	S品位 / %	S回收率 / %
100	反浮选尾矿	7.27	22.30	9.17
200	反浮选尾矿	8.90	21.00	10.58
300	反浮选尾矿	9.72	20.60	11.33
400	反浮选尾矿	8.44	21.58	10.31

表3试验结果表明，捕收剂EMH03用量以200~300 g/t为宜。

2.3 起泡剂用量试验

试验采用两种起泡剂EMH04和EMH05组合，进行了用量试验。

2.3.1 起泡剂一用量试验

试验固定调整剂EMH01 4000 g/t (pH值6.1左右)、活化剂EMH02 150 g/t、捕收剂EMH03 200 g/t、起泡剂EMH05 90 g/t，变更起泡剂EMH04用量，试验结果见表4。

表4 起泡剂EMH04用量试验结果

Table 4 Results of EMH04 dosage test

起泡剂EMH04用量 / (g·t ⁻¹)	产品名称	产率 / %	S品位 / %	S回收率 / %
40	反浮选尾矿	8.14	21.80	10.04
80	反浮选尾矿	8.90	21.00	10.58
120	反浮选尾矿	8.71	21.33	10.51
160	反浮选尾矿	9.13	20.84	10.77

根据表4试验结果,起泡剂EMH04对试验影响不太敏感,用量以40~80 g/t为宜。

2.3.1 起泡剂二用量试验

试验固定调整剂EMH01 4000 g/t (pH值6.1左右)、活化剂EMH02 150 g/t、起泡剂EMH04 80 g/t、捕收剂EMH03 200 g/t,变更起泡剂EMH05用量,试验结果见表5。

表5 起泡剂EMH05用量试验结果

Table 5 Results of EMH05 dosage test

起泡剂EMH05用量 / (g·t ⁻¹)	产品名称	产率 /%	S品位 /%	S回收率 /%
45	反浮选尾矿	8.24	20.86	9.73
90	反浮选尾矿	8.90	21.00	10.58
135	反浮选尾矿	8.96	20.87	10.58
180	反浮选尾矿	8.91	21.08	10.63

由表5试验结果可以看出,起泡剂EMH05用量以90 g/t为好。

2.4 闭路试验

在1L浮选槽选优条件下:试验固定调整剂EMH01 4000 g/t (pH值6.1左右)、活化剂EMH02 150 g/t、捕收剂EMH03 200 g/t、起泡剂EMH04 80 g/t,起泡剂EMH05用量90 g/t,采用反浮选与摇床联合的工艺流程,反浮选采用一次粗选、一次扫选、中矿返回至给矿,所得粗选精矿采用三次空白精选、精选II、III所得中矿依

次返回、精选I尾矿为最终反浮选尾矿的工艺流程,在8L浮选槽上进行了闭路试验,试验结果见表6。

表6 浮选闭路试验结果

Table 6 Results of flotation closed-circuit test

产品名称	产率 /%	SO ₃ 含量 /%	SO ₃ 回收率 /%
石膏粉	82.86	43.16	87.17
硫精矿	2.87	3.13	0.22
反浮选尾矿	11.97	38.52	11.24
摇床尾矿	2.30	23.76	1.37
原矿	100.00	41.03	100.00

从表6闭路试验结果可以看出,磷石膏选矿获得了产率82.86%、含SO₃43.16%、回收率SO₃87.17%的石膏粉精矿,取得了良好的选矿指标。所得硫精矿产率2.87%,含S36.11%,对硫化矿物回收率大于95%,说明硫化矿物浮选亦取得了良好的选矿指标、达到了综合回收利用的目的。

2.5 产品检测

对所得石膏粉烘干产品进行了X荧光光谱分析(结果见表7),该分析结果表明,除了有一部分硫磷铝锶矿未排除外,其他杂质含量少,即采用合理工艺,能够获得纯度较高的产品。将石膏粉烘干产品送往德阳利森水泥有限公司进行相关性检测(试验结果见表8),送样测试结果表明低成本浮选工艺产出石膏粉能够满足水泥行业需要。

表7 石膏粉烘干产品X荧光分析结果%

Table 7 XRF results of gypsum powder drying product

SO ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	SrO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	其他
51.17	36.92	0.907	0.791	0.678	0.101	0.212	0.0937	0.0465	0.0722	≤ 212

表8 德阳利森水泥有限公司试验结果

Table 8 Deyang Lisen Cement Co., Ltd. test results

石膏来源	配比用量 /%	需加水量 /%	凝结时间 /min		抗折强度 (MPa)			抗压强度 /MPa		
			初凝	终凝	1 d	3 d	28 d	1 d	3 d	28 d
天然石膏	5.5	22.9	98	148	3.5	5.7	9.3	13.5	28.0	57.5
石膏粉烘干产品(生料)	4.00	23.2	96	168	3.7	5.2	8.5	12.9	26.0	52.5
石膏粉烘干产品(熟料)	4.00	23.7	86	159	3.5	5.7	8.6	13.3	30.0	57.3

3 结论

(1) 磷石膏通过反浮选工艺得到了产率82.86%、含SO₃43.16%、回收率SO₃87.17%的石

膏粉精矿,取得了良好的选矿指标。低成本浮选工艺技术生产出可以替代天然石膏的产品,能够满足水泥行业和防腐行业用石膏粉产品,对保护

环境及我国石膏工业的可持续发展具有非常重要的意义。

(2) 副产物硫精矿产率 2.87%，含 S 36.11%，对硫化矿物回收率大于 95%，说明硫化矿物浮选亦取得了良好的选矿指标、达到了综合回收利用的目的。

参考文献：

- [1] 林乐. 我国磷复肥工业发展现状和展望 [J]. 涂装指南, 2004(1):49-53.
- [2] 夏举佩, 阳超琴, 苏毅. 磷石膏基复合胶凝材料的制备 [J]. 云南化工, 2005, 32(1):21-23.
- [3] 王继祥, 刘尚文. 改性磷石膏作水泥缓凝剂的试验研究 [J]. 建材. 建筑. 装修, 2002(1):52-53.
- [4] 杨兆娟, 向兰. 磷石膏综合利用现状评述 [J]. 无机盐工业, 2007, 39(1):8-10.
- [5] 张恒, 许磊, 李鹏飞, 等. 磷石膏利用存在问题及解决新方法 [J]. 磷肥与复肥, 2016, 31(6):41-47.
- [6] 叶学东. “十二五”期间磷石膏利用现状及当前工作重点 [J]. 硫酸工业, 2017(1):40-43.
- [7] 李光明, 李霞, 贾磊, 等. 国内外磷石膏处理和处置概况 [J]. 无机盐工业, 2012, 44(10):11-13.
- [8] 张力, 格日乐, 王树, 等. 矾山磷矿磷石膏资源的利用途径 [J]. 磷肥与复肥, 2006, 21(4):66-67.
- [9] 曹建新, 陈前林, 姜华玉, 等. 改性磷石膏对不同品种水泥物理性能的影响 [J]. 贵州工业大学学报: 自然科学版, 2001, 30(3):75-78.
- [10] 应高达. 谈谈磷石膏在建材工业中的综合利用 [J]. 建材发展导向, 1981(4):11-16,30.
- [11] 蔡丰礼, 宋宗亨, 张志华. 用盐石膏代替天然石膏作水泥调凝剂的试验研究 [J]. 水泥, 1984(4):74-76.

Development and Utilization of Phosphogypsum in Sichuan

Tang Xiangping¹, Li Chao¹, Huang Yunjie¹, Zhang Shuiping²

(1. Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Research Center of Multipurpose Utilization of Metal Mineral Resources of China Geological Survey, Chengdu, Sichuan, China;

2. Central Yunnan City Construction Investment & Development Co., Ltd., Kunming, Yunnan, China)

Abstract: The problem of domestic phosphogypsum storage is becoming more and more serious, and the demand for gypsum is gradually increasing. In this paper, a kind of phosphogypsum waste residue in Sichuan is used, and the anti-flotation process is adopted to produce gypsum powder products for the cement industry and anti-corrosion industry at a lower cost. The optimum conditions were determined by the conditional test. The closed-circuit test yielded gypsum powder concentrate with a yield of 82.86%, a SO₃ content of 43.16%, and a SO₃ recovery rate of 87.17%. The by-product sulfur concentrate yield is 2.87%, containing S 36.11%, and the recovery rate of sulfide minerals is greater than 95%. Excellent mineral processing index was obtained. The gypsum powder obtained by using a reasonable beneficiation process instead of natural gypsum as cement retarder is feasible.

Keywords: Phosphogypsum; Anti-flotation; Gypsum powder