

四川某低品位难选磷矿石工艺矿物学研究

余新文^{1,2}, 王盼盼^{1,2}, 陈林¹, 吴俊峰¹

- (1. 四川省地质矿产勘查开发局成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610081;
2. 稀有稀土战略资源评价与利用四川省重点实验室, 四川 成都 610081)

摘要:以四川某低品位难选磷矿石为研究对象,采用化学分析、显微鉴定分析、X射线衍射分析、红外吸收光谱分析等手段进行了详细工艺矿物学研究。矿石矿物主要由胶态磷灰石、细晶白云石和石英三大部份组成,另含有少量黄铁矿、褐铁矿、水云母、炭质等。试样中 P_2O_5 、 MgO 、 SiO_2 含量分别为 17.54%、6.83%、18.36%,属于高镁中硅型低品位沉积磷块岩。研究结果表明,该磷矿石采用单一反浮选工艺无法获得合格的磷精矿产品,可以采用正-反浮选工艺或者 X 射线分选技术获得高品质磷精矿产品。

关键词:磷矿石;低品位;难选;工艺矿物学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.03.036

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2022)03-0202-05

磷矿属于不可再生资源,指在经济上能被利用的磷酸盐类矿物的总称,其中的主要矿物为磷灰石,是重要的化工原料,绝大部分用于制取磷肥。磷矿是国家的战略性资源,涉及国家粮食安全,广泛应用于食品、农业、医药、陶瓷、化工及国防等领域^[1-3]。

我国已探明的磷矿资源分布在 27 个省自治区,其中湖北、湖南、四川、贵州和云南等五省是主要的磷矿富集区。按成矿作用类型可分为岩浆岩型磷灰石、沉积岩型磷块岩和沉积变质岩型磷灰岩等三类。岩浆岩型磷灰石主要分布在我国北方;沉积变质岩型磷灰岩主要分布在江苏、安徽、湖北等省;沉积岩型磷块岩主要分布在我国中南和西南的云、贵、川、鄂、湘等五省,此类矿石约占总贮量的 70%^[4]。

低品位难选复杂沉积型磷矿石是指矿石中 P_2O_5 含量小于 20% 且含两种以上脉石矿物成分的磷矿石。由于矿石中脉石矿物多且复杂需几种工艺配合才能去除脉石矿物,这就造成了选矿工艺复杂、成本高、难以实施等问题。朱鹏程等人以云南某低品位镁硅质磷矿石为研究对象,采用自研镁硅捕收剂,在原矿 P_2O_5 品位 13.82% 时入选,经过双反浮选工艺脱硅和脱镁,获得了

P_2O_5 品位 29.66%,回收率 75.96% 磷精矿产品^[5]。

目前国内对这种低品位复杂难选沉积型磷矿石的研究大多以选矿工艺研究为主,对矿石本身性质研究较少。本文以四川某地复杂难选沉积岩型磷矿石为研究对象,对所采矿样进行化学分析、显微镜鉴定、X 射线衍射分析、红外吸收光谱分析等系统研究,查明了该磷矿石的化学组成及矿物组成,有用矿物结构构造,确定了主要矿物的赋存状态、嵌布粒度及工业类型等特征,为该类型磷矿石的选冶加工性能提供矿物学基础。

1 试样化学组成

试样化学多项分析结果见表 1。

由表 1 可知,试样中 PO_5 含量为 17.54%,有害成分 SiO_2 和 MgO 含量分别为 18.36% 和 6.83%。此外,试样中还含有少量的硫铁矿。

2 试样矿物组成

2.1 试样显微鉴定分析

对试样进行偏光显微镜和反光显微镜鉴定分析^[6],试样中各矿物组成见表 2。

由表 2 可知,试样中主要矿物为磷灰石、白

收稿日期:2020-07-02

作者简介:余新文(1978-),男,高级工程师,主要从事矿物加工和资源二次利用等技术研究及管理工作。

表1 试样化学多项分析结果/%
Table 1 Results of chemical multinomial analysis of the samples

P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F	CO ₂	S
17.54	6.83	18.36	32.62	0.841	2.204	1.64	14.81	1.77

云石和硅质矿物。另外还有少量方解石、水云母及褐铁矿等。

表2 试样矿物成分分析
Table 2 Analysis of the mineral composition of the samples

矿物名称	胶态磷灰石	纤晶磷灰石、细晶磷灰石	白云石	石英（玉髓）
相对含量/%	35~45	1~5	10~15	15~25
矿物名称	方解石	水云母	黄铁矿、褐铁矿、金红石、炭质等	
相对含量/%	1~5	1~5	2~8	

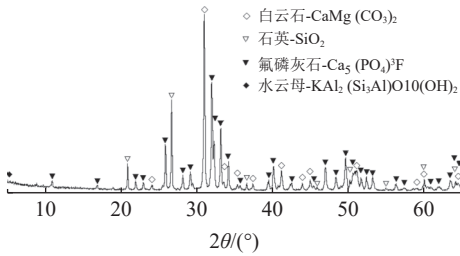


图1 试样X射线衍射分析
Fig.1 X-ray diffraction pattern of the samples

2.2.1 磷灰石

X射线衍射分析时，磷灰石特征衍射线几乎全部均可出现，特别是磷灰石的 $d=2.594$ 、 3.218 、 3.200 、 3.214 、 3.312 、 3.412 、 $4.015\text{\AA}$ 强度高的衍射线均清晰可见，说明矿石中的磷矿物为氟磷灰石，其特征衍射线强度的高低与矿石中磷灰石含量的多少呈正相关。

2.2.2 白云石

白云石特征衍射线均出现，特别是白云石的 $d=3.112$ 、 4.123 、 $5.107\text{\AA}$ 衍射线强而明显。白云石衍射线强度较磷灰石衍射线强度要高，与磷灰石矿物一样白云石矿物各特征衍射线的强弱与矿石中所含白云石矿物量呈正相关。

2.2.3 石英（玉髓）

石英特征衍射线 $d=2.132$ 、 2.663 、 5.012 、 $6.011\text{\AA}$ 等均出现，说明石英作为矿石中的主矿物之一的存在，其衍射线强弱与矿石中石英矿物的含量呈正相关。

2.2.4 水云母

含量微，仅在主衍射线有微弱反映。

2.3 试样红外吸收光谱分析

从图2试样红外吸收光谱分析可知，图谱中

2.2 试样X射线衍射分析

为进一步确定矿石矿物成分，进行了X射线衍射分析见图1^[7]。由图1X可知，矿石中的磷灰石、白云石及石英三大类矿物的衍射线全部出现，其他矿物由于其含量低微除水云母略有反映外，黄铁矿、褐铁矿等均未见明显衍射线出现。

显示有磷灰石、白云石和石英吸收振动谱带，未见其他矿物吸收振动谱带。

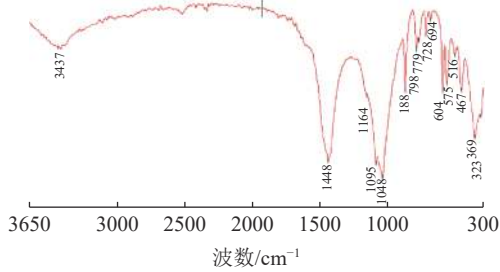


图2 试样红外吸收光谱分析
Fig.2 Infrared spectrometry of samples

试样红外吸收光谱图谱中磷灰石矿物的 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 四个基频振动吸收带非常清楚。非对称伸缩振动谱带(γ_3)出现在 1448 cm^{-1} 、 1095 cm^{-1} ，为分裂将很清楚的两个强的吸收带；面内弯曲振动谱带(γ_4)出现在 604 cm^{-1} 、 575 cm^{-1} 亦为分裂将很清楚的一对谱带；对称伸缩振动谱带(γ_1)出现在 965 cm^{-1} 左右，为一个弱但峰锐的吸收带，其随磷灰石含量减少而强度减小至消失；面外弯曲振动谱带(γ_2)出现在 323 cm^{-1} 、 369 cm^{-1} 。

白云石的振动谱带分别出现在（ 1450 、 728 、 881 ） cm^{-1} 。石英谱带出现在（ 798 、 780 、 692 、 $514\sim 517$ 、 467 ） cm^{-1} 。

3 主要矿物嵌布特征

3.1 磷灰石

磷灰石为六方晶系，有灰白、黄褐等色，玻璃光泽，性脆，硬度5，比重 $3.18\sim 3.21$ ^[8]。试样中磷灰石均为氟磷灰石，主要以团粒状胶态产出

亦称胶磷矿。磷灰石主要为浅褐色-深褐色-黑褐色隐晶质磷灰石和少量微晶白云石、玉髓、水云母等一起组成等轴球状、椭球状、枕状等形态的团粒状集合体。磷灰石团粒虽然以球-椭球形为主,但也有一些呈豆角形、枕状或不规则的弯曲条形。球-椭球形者,径比多为 1:1~2:1。豆角形和弯曲条形者长宽比达 3:1~5:1。最小团粒在 (0.1×0.2) mm 左右,最大在 (1.0×2.0) mm 左右,一般分布范围多数在 (0.2×0.35~0.5×1.0) mm。在组

成特征上白云石、石英(玉髓)等脉石矿物含量较磷灰石矿物多,形成磷质白云石、玉髓条带。这种条带含磷矿物小于 30%,而白云石、玉髓含量大于 70%。磷灰石矿物组成及集合体工艺粒度分别见表 3 和表 4,具体显微图片见图 3 和图 4。

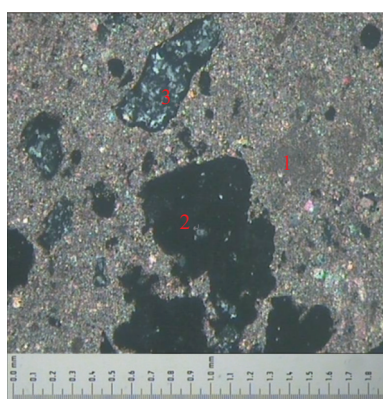
表 3 胶磷矿团粒矿物组成

Table 3 Agglomerate mineral composition of collophanite				
矿物名称	磷灰石	白云石	硅质矿物	其他
含量/%	75~85	3~15	5~20	<1

表 4 磷灰石集合体工艺粒度测定结果

Table 4 Results of particle size determination of apatite aggregate

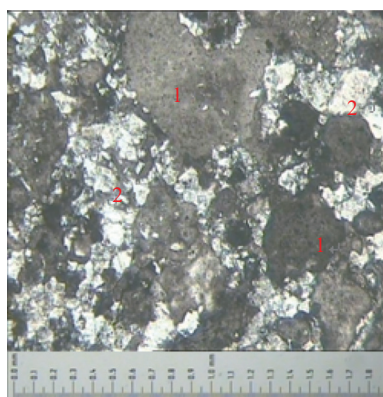
项目	2~1.0	1.0~0.50	0.50~0.25	0.25~0.125	0.125~0.063	0.063~0.03	0.03~0.01
个别/%	4.72	23.10	36.39	21.38	10.21	3.75	0.45
累计/%	4.72	27.82	64.21	85.59	95.80	99.55	100.00



1. 白云石 2. 胶磷矿 3. 石英

图 3 薄片(正交偏光)

Fig.3 Sheet (orthogonal polarizing)



1. 胶磷矿 2. 白云石

图 4 薄片(单偏光)

Fig.4 Sheet (single polarized light)

3.2 白云石

白云石(图 4)以结晶白云石为主,它形粒状,晶粒粒度多数 0.05~0.25 mm,以不规则集合

体胶结磷灰石团粒。结晶白云石晶粒之间或解理面上常嵌布有云雾状胶态磷灰石,导致白云石带淡褐色调。另有少量微晶磷灰石组成云雾状白云石团粒,以独立团粒形式产出,或以磷灰石团粒的核心形式产出。团粒内白云石,部分粒度 2~5 μm 微晶,它形点状;部分粒度达 10~30 μm,它形粒状或自形菱面体。白云石集合体工艺粒度测定结果见表 5。

3.3 硅质矿物

3.3.1 石英(玉髓)

矿石中 90% 以上的 SiO₂ 是以石英(玉髓)形式产出,但是,不同矿石中石英(玉髓)的空间分布有存在明显不同。

矿石中石英(玉髓)见图 3 无色透明,自形柱状,微细粒状或微细粒状集合体,团粒状集合体,偶见球粒状集合体。自形柱状石英粒度一般 (5×20~15×60) μm。微细粒状或微细粒状集合体,小者仅 5 μm,大者 0.1 mm,多数 30~60 μm。团粒状和球粒状玉髓集合体粒径一般 50 μm 左右,个别达 0.2 mm。

矿石中极少见到石英(玉髓)和白云石共生。绝大部分石英(玉髓)和胶态磷灰石一起组成团粒状石英-磷灰石集合体。在所组成的集合体中,石英(玉髓)和磷灰石含量变化极大:从独立石英(玉髓)团粒,到石英(玉髓)和磷灰石各占一半的团粒,再到石英(玉髓)占 5% 磷灰石占 95% 的团粒。石英(玉髓)含量小于 10% 的团粒,在团粒系列中所占比例不过 30% 左右。

表5 白云石集合体工艺粒度测定结果
Table 5 Results of determination of technological granularity of dolomite aggregate

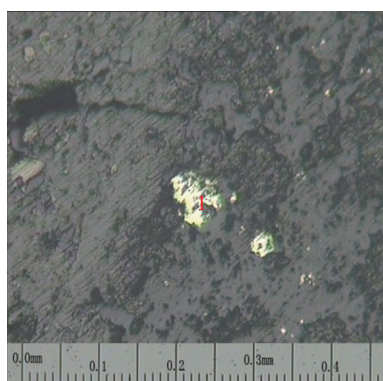
粒级/mm	3.0~1.0	1.0~0.50	0.50~0.25	0.25~0.125	0.125~0.063	0.063~0.03	0.03~0.01
个别/%	27.24	23.01	16.87	20.46	8.69	3.07	0.66
累计/%	27.24	50.25	67.12	87.58	96.27	99.34	100.00

3.3.2 水云母

水云母矿物在矿石中含量微，但矿石中均有水云母生成。矿石中水云母呈细小鳞片状，鳞片厚度一般仅1~2 μm，长度一般5~10 μm，大者（5~10×50~80）μm。矿石中常见水云母、炭质和微细粒黄铁矿紧密交织，生成宽度达（0.4~0.7）mm的水云母-炭质-黄铁矿条纹，仅少数水云母呈细小鳞片状星散嵌布于磷灰石团粒中。

3.4 其他矿物

矿石中黄铁矿为它形-半自形-自形粒状（图5），沿矿石条带延长方向呈条纹状分布，条纹宽度0.01~0.1 mm。黄铁矿晶粒呈粒度大小悬殊的两个粒度群，大者多为0.1~0.25 mm，小者多为0.002~0.01 mm。见微细黄铁矿、炭质、水云母紧密交织镶嵌，平行条带延长方向组成宽度达0.4~0.7 mm的水云母-炭质-黄铁矿条纹。



1. 黄铁矿

图5 光片（单偏光）

Fig.5 Optical plate (single polarizer)

矿石中褐铁矿由黄铁矿氧化生成，依黄铁矿呈假象。透射光强光下，细小颗粒和粗颗粒边部呈深褐红色，半透明。

4 选矿探索实验

对该磷矿石样品采用单一反浮选、正-反浮选以及X射线分选工艺进行了探索实验研究。采用单一反浮选脱镁工艺可以获得P₂O₅品位26.58%、MgO含量1.01%、SiO₂含量21.25%的磷精矿产品。采用正-反浮选除硅脱镁工艺可以获得P₂O₅品

位30.23%、MgO含量1.12%、SiO₂含量13.78%的磷精矿产品。采用X射线分选机先脱硅再用反浮选脱镁工艺可以获得P₂O₅品位31.59%、MgO含量1.14%、SiO₂含量11.34%的磷精矿产品。该磷矿石宜采用正-反浮选工艺或X射线光电选矿工艺来提高磷精矿产品质量。

5 结 论

（1）试样中P₂O₅、MgO、SiO₂含量分别为17.54%、6.83%、18.36%，属于高镁中硅型低品位沉积磷块岩。单就矿石矿物组成论，该矿石不具备单一反浮选的可能性。

（2）试样中矿物主要由胶态磷灰石、细晶白云石和石英（玉髓）三大部份组成，另杂有少量黄铁矿、褐铁矿及水云母等。由于选矿中需要排除的脉石矿物不仅有镁质矿物还有硅质矿物由此增加了选矿的难度。

（3）根据工艺矿物学特征和选矿探索实验结果，该磷矿石可以采用正-反浮选工艺或X射线光电选矿工艺抛掉白云石、石英（玉髓）这部分脉石矿物，就可以大大提高磷矿石精矿产品质量。

参考文献：

- [1] 邵厥年, 陶维屏, 等. 矿产资源工业要求手册 [M]. 北京: 地质出版社, 2014: 321-329.
- SHAO J N, TAO W P, et al. Mineral resources industry requirements manual[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2014: 321-329.
- [2] 郑水林. 非金属矿加工与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 211-215.
- ZHENG S L. Non-metallic mineral processing and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 211-215.
- [3] 黄晨蕾, 罗惠华, 蔡忠俊, 等. 2018年中国磷矿选矿年评[J]. 武汉工程大学学报, 2019(1):559-565.
- HUANG C L, LUO H H, CAI Z J, et al. Annual review of China's phosphate ore beneficiation in 2018[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2019(1):559-565.
- [4] 甄逢生, 沙惠雨, 刘长淼, 等. 中国磷矿石选矿工艺研究现

状[J]. 金属矿山, 2018(2):6-13.

ZHEN F S, SHA H Y, LIU C M, et al. Research status of phosphate ore beneficiation technology in China[J]. Metal Mine, 2018(2):6-13.

[5] 朱鹏程, 刘江林, 彭操. 云南某低品位磷矿双反浮选工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2018(2):47-51.

ZHU P C, LIU J L, PENG C. Research on the double reverse flotation process of a low-grade phosphate rock in Yunnan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):47-51.

[6] 周乐光. 工艺矿物学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009: 19-103.

ZHOU L G. Process mineralogy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009: 19-103.

[7] 杨南如, 岳文海. 无机非金属材料图谱手册 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 2000: 1-64.

YANG N R, YUE W H. Manual of atlas of inorganic nonmetallic materials[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2000: 1-64.

[8] 张志雄. 矿石学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 130-134.

ZHANG Z X. Mineralogy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1984: 130-134.

Study on Process Mineralogy of a Low-grade Refractory Phosphate Ore in Sichuan

Yu Xinwen^{1,2}, Wang Panpan^{1,2}, Chen Lin¹, Wu Junfeng¹

(1.Chengdu Analytical and Testing Center for Rocks and Ores of Sichuan Bureau of Geology and Mineral Resources, Chengdu, Sichuan, China; 2.Evaluation and Utilization of Strategic Rare Metals and Rare Resource Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process mineralogy of a low-grade refractory phosphate ore in Sichuan Province was studied by means of chemical analysis, microscopic identification, X-ray diffraction and infrared spectrometry analysis. The ore minerals are mainly composed of colloidal apatite, fine-grained dolomite and quartz, and contain a small amount of pyrite, limonite, hydromica, carbon and so on. The contents of P_2O_5 , MgO and SiO_2 in the samples are 17.54%, 6.83% and 18.36%. The results of the study show that the phosphate concentrate cannot be obtained by single reverse flotation process, and high-quality phosphate concentrate can be obtained by either forward-reverse flotation or x-ray separation.

Keywords: Phosphate ore; Low-grade; Refractory; Process mineralogy

(上接第 201 页)

Study on the Material Composition and Occurrence State of Yingfengya Lead Zinc Copper Polymetallic Deposit, Jinzhai County, Anhui Province

Li Lei, Wei Xu, Yang Shan, Zhang Qing, Yu Zhen, Yuan Xiaoling
(Anhui Provincial Institute of Geological Experiment, Hefei, Anhui, China)

Abstract: Through a large number of light and thin section identification under the microscope, a large number of mineral particle size and content measurement statistics, the main useful mineral purification, X-ray analysis, chemical multi-element analysis and other comprehensive research means, the detailed mineralogy, mineralogy and deposit geology research are carried out for yingfengya lead-zinc deposit, focusing on the mineral composition and imbued characteristics of the deposit to determine the beneficial and harmful components and their occurrence state in the deposit.

Keywords: Yingfengya, Jinzhai County; Lead zinc copper polymetallic deposit; Material ingredient; Occurrence State