

四川磷石膏浮选脱硅实验研究

李俊旺, 张云海, 呼振峰

(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: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。磷石膏是生产湿法磷酸时产生的副产物。目前, 我国磷石膏每年新增排放量较大, 存在环保和安全风险, 严重制约了磷化工企业的可持续健康发展。针对四川磷石膏中二氧化硅含量高的问题, 采用反浮选工艺进行了磷石膏脱硅实验研究。实验结果表明, 在矿浆自然 pH 值为 5.3, 采用 BK421B 为捕收剂, 通过“一粗一精一扫, 中矿顺序返回”的反浮选工艺流程, 可以获得产率为 89.63%, 二水硫酸钙品位为 96.85%、SiO₂ 含量为 1.85%, 二水硫酸钙回收率 96.72% 的石膏精矿, 取得了良好的选矿指标, 为磷石膏的资源化利用提供了技术支持。

关键词: 磷石膏; 矿物加工工程; 捕收剂; 脱硅; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.023

中图分类号: TD953 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0139-04

磷石膏是生产湿法磷酸时产生的副产物。目前, 我国磷石膏每年新增排放量较大, 存在环保和安全风险, 严重制约了磷化工企业的可持续健康发展^[1-3]。磷石膏的主要矿物成分是 CaSO₄·2H₂O, 但与天然石膏不同。尽管其 CaSO₄·2H₂O 的含量较高, 由于含有磷、氟和有机物等有害杂质, 湿基磷石膏呈酸性, 从而影响了磷石膏的广泛应用^[4-6]。

四川某地磷石膏中 SiO₂ 的含量较高, 成为制约其综合利用的重要因素。本文采用反浮选工艺

有效地降低了磷石膏中的 SiO₂ 含量, 提高了磷石膏的品位和质量, 为进一步资源化利用提供了技术支持。

1 实验原料

磷石膏取自四川磷化工公司, 其主要化学成分见表 1。从表 1 可以看出, 磷石膏主要成分是 CaO 和 SO₃。在杂质中, SiO₂ 含量为 5.72%, 是影响磷石膏资源化利用的主要杂质。

表 1 磷石膏主要化学成分及含量/%
Table 1 Main chemical composition of phosphogypsum

CaO	SO ₃	SiO ₂	Fe	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MgO	C
31.58	41.25	5.72	0.098	0.096	0.16	0.38	0.95	0.083	0.068

磷石膏 X 射线衍射 (XRD) 分析结果见图 1。结果表明, 磷石膏的主要矿物组成为石膏 (CaSO₄·2H₂O), 另有少量石英 (SiO₂), 其次为钾长石、钠长石和白云母等硅酸盐矿物。其中, 石膏的显微形貌见图 2, 可见石膏主要呈板状聚集, 少量呈纤维状, 有的石膏晶形较差, 呈粒状、土状聚集; 偶见石膏与石英、黄铁矿等矿物连生, 部分石膏表面分布有一些杂质颗粒。

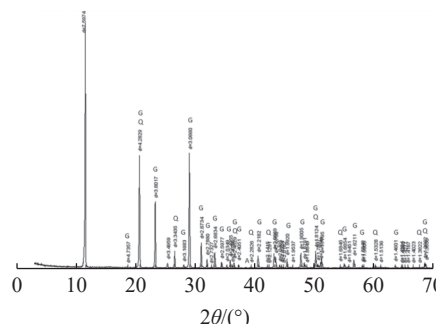


图 1 磷石膏 XRD
Fig.1 XRD of phosphogypsum

收稿日期: 2022-02-21

作者简介: 李俊旺 (1982-), 男, 博士, 主要从事硫化矿选矿理论与技术研究。

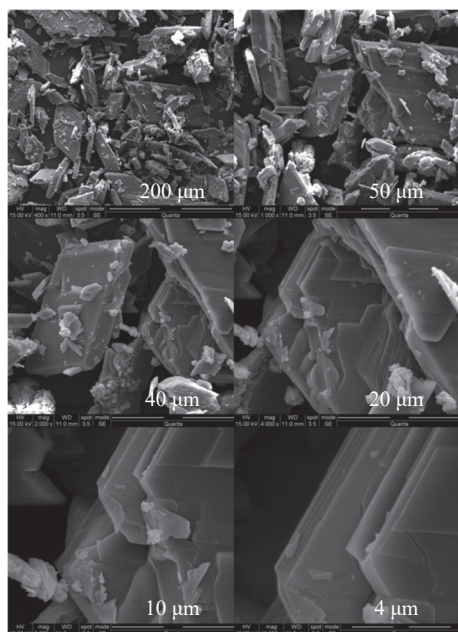


图2 石膏的 SEM
Fig.2 SEM of phosphogypsum

磷石膏呈细粒状，粒度筛析结果见表2。结果表明，磷石膏主要分布在-0.030 mm 粒级，含量占31.67%；其次分布在-0.105+0.074 mm、-0.074+0.045 mm 粒级，含量分别占22.86%、21.85%。可见，磷石膏粒度较细，-0.074 mm 71.46%。

表2 磷石膏粒度筛析结果
Table 2 Screening results of phosphogypsum

粒级/mm	产率/%	负累计/%
+0.2	0.52	100.00
-0.2+0.15	1.66	99.48
-0.15+0.105	3.50	97.81
-0.105+0.074	22.86	94.32
-0.074+0.045	21.85	71.46
-0.045+0.038	5.20	49.61
-0.038+0.030	12.74	44.41
-0.030	31.67	31.67
合计	100.00	

2 实验结果及分析

根据磷石膏的性质，采用反浮选脱硅工艺，重点考查了磨矿细度、捕收剂种类、矿浆 pH 值以及浮选浓度对磷石膏脱硅指标的影响。

2.1 磨矿细度实验

磷石膏原料呈细粒状，在自然矿浆 pH 值为 5.3、浮选浓度为 25%、捕收剂 BK421B 用量为 100 g/t 的条件下，考查了磨矿细度对磷石膏脱硅的影响。磨矿细度实验流程见图3，实验结果见图4。

图4。

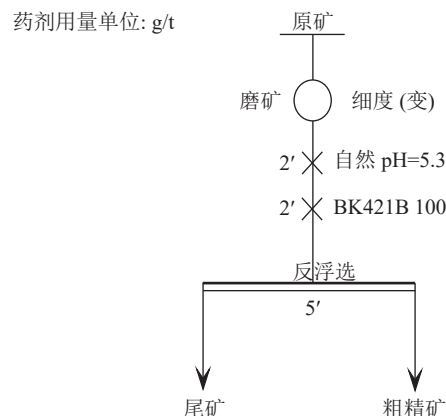


图3 磨矿细度实验流程
Fig.3 Flowsheet of grinding fineness test

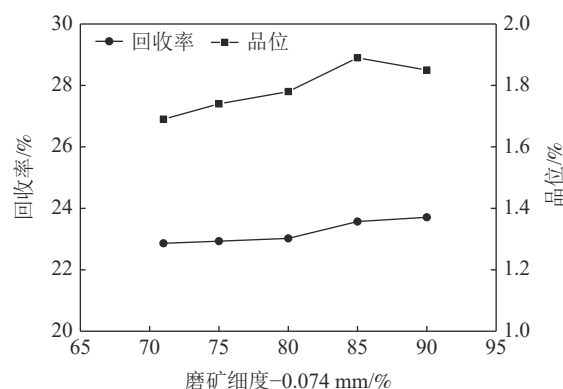


图4 磨矿细度实验结果
Fig.4 Results of grinding fineness test

实验结果表明，随着磨矿细度的提高，磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率逐渐升高， SiO_2 的含量也有所上升，可能与粒度过细导致石英的可浮性下降有关。因此，确定不进行磨矿，在原始细度-0.074 mm 71.46% 的条件下，磷石膏调浆搅拌后直接浮选脱硅。

2.2 捕收剂种类实验

石英浮选主要采用胺类捕收剂，本文在自然矿浆 pH 值为 5.3、捕收剂用量为 100 g/t 的条件下，磷石膏调浆搅拌后直接浮选，对比了几种不同结构的胺类捕收剂对磷石膏脱硅的影响，实验结果见图5。

实验结果表明，当采用十二胺、十八胺作捕收剂时，磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率较高， SiO_2 含量分别达到 6.52%、5.32%，分选效果不理想。采用醚胺作捕收剂时，磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率略有降低，但 SiO_2 含量仍高达 4.42%。采用 BK421B 作捕收剂时，磷石膏粗精矿

中 SiO_2 的回收率明显降低, SiO_2 含量仅为 1.85%。因此, 选择 BK421B 作捕收剂进行脱硅实验。

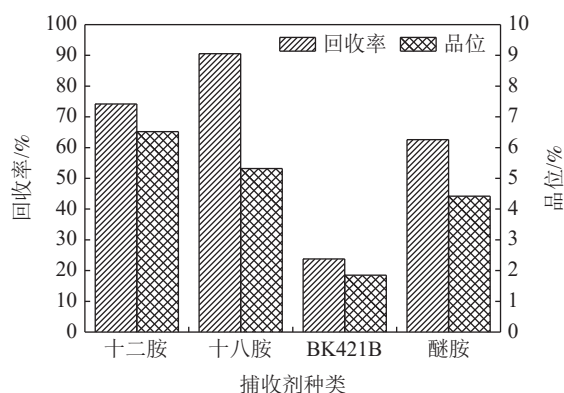


图5 捕收剂种类实验结果
Fig.5 Results of collector type test

2.3 矿浆 pH 值实验

矿浆 pH 值是浮选过程的关键影响因素之一, pH 值不仅能改变矿物的可浮性, 还能提高药剂与矿物之间相互作用的选择性。采用硫酸和氢氧化钠调整矿浆 pH 值, 在捕收剂 BK421B 用量为 100 g/t 的条件下, 考查了 pH 值对磷石膏脱硅的影响, 实验结果见图 6。

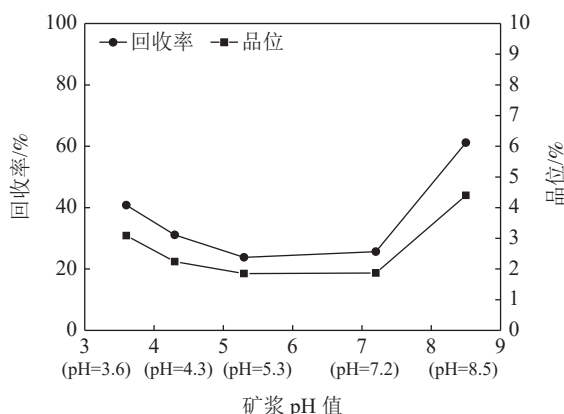


图6 矿浆 pH 值实验结果
Fig.6 Results of pulp pH value test

实验结果表明, 随着矿浆 pH 值的升高, 磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率和含量均呈现先降低后升高的趋势。在自然 pH 值为 5.3 的条件下, 磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率和含量最低, 而在其他 pH 值条件下磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率和含量较高。因此, 选择矿浆 pH 值为自然值 5.3。

2.4 浮选浓度实验

采用 BK421B 作捕收剂, 在自然矿浆 pH 值为 5.3, 捕收剂 BK421B 用量为 100 g/t 的条件下, 考查了浮选浓度对磷石膏脱硅的影响, 实验结果

见图 7。

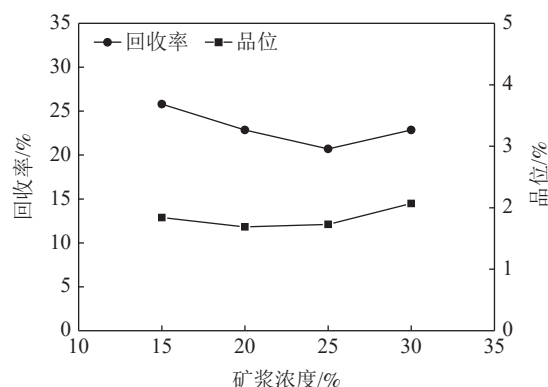


图7 浮选浓度实验结果
Fig.7 Results of pulp concentration test

实验结果表明, 随着浮选浓度的增加, 磷石膏粗精矿中 SiO_2 的回收率呈现先下降后升高的趋势, 粗精矿中 SiO_2 的含量缓慢升高。综合考虑, 推荐浮选浓度控制在 20%~25% 之间。

2.5 闭路流程实验

在条件实验的基础上, 按图 8 进行了闭路实验, 实验结果见表 3。

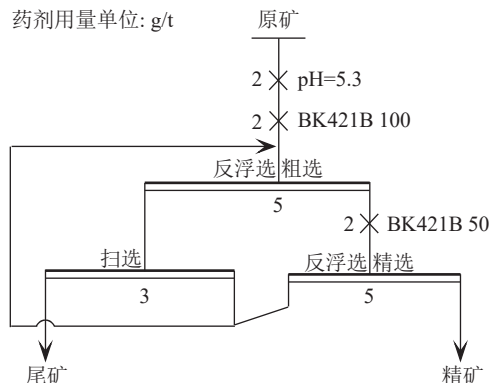


图8 闭路实验流程
Fig.8 Flowsheet of locked-cycle test

表3 闭路实验结果
Table 3 Results of locked-cycle test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SiO_2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SiO_2
精矿	89.63	96.85	1.85	96.72	27.88
尾矿	10.37	28.36	41.36	3.28	72.12
原矿	100.00	89.75	5.95	100.00	100.00

闭路实验结果表明, 通过“一粗一精一扫, 中矿顺序返回”的反浮选工艺流程, 可以获得产率为 89.63%, 二水硫酸钙品位为 96.85%、 SiO_2 含量为 1.85%, 二水硫酸钙回收率 96.72% 的石膏精矿, 取得了较好的指标, 为磷石膏的资源化利用提供

了良好的技术支持。

精矿产品镜下检查表明,二水硫酸钙主要呈单体产出,粒度一般为 $-0.074+0.020$ mm。杂质矿物主要是石英、磷灰石和长石,另有少量白云母、白云石、方解石、金红石等物质。石英、白云母、长石等硅酸盐矿物主要呈单体产出,少量与磷灰石、金红石等连生,粒度主要分布在 $-0.10+0.02$ mm。

3 结 论

(1) 磷石膏中 CaO 的含量为 31.58%,有害杂质组分 SiO_2 的含量为 5.72%。X 射线衍射(XRD)结果表明,磷石膏中绝大部分为石膏,少量为石英,其次为钾长石、钠长石和白云母等硅酸盐矿物。

(2) 在自然 pH 值 5.3 的条件下,采用 BK421B 为捕收剂,通过“一粗一精一扫,中矿顺序返回”的反浮选工艺流程,可以获得产率为 89.63%,二水硫酸钙品位为 96.85%、 SiO_2 含量为 1.85%,二水硫酸钙回收率 96.72% 的石膏精矿。

(3) 通过反浮选工艺可有效降低磷石膏中的 SiO_2 含量,提高了磷石膏的品位和质量,为磷石膏的资源化利用提供了良好的技术支持,对保护环境及我国石膏工业的健康可持续发展具有重要的意义。

参考文献:

[1] 朱鹏程,王国栋,曾波. 磷石膏浮选脱硅试验研究[J]. 矿

产综合利用, 2014, 35(6):39-42.

ZHU P C, WANG G D, ZENG B. Experimental study on phosphogypsum desilication by flotation[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2014, 35(6):39-42.

[2] 朱鹏程,曾波,王国栋. H2-Z 捕收剂正浮选石膏性能研究[J]. *矿冶工程*, 2015, 35(1):54-56+60.

ZHU P C, ZENG B, WANG G D. Study on the performance of H2-Z trap for positive flotation of gypsum[J]. *Mineral and Metallurgical Engineering*, 2015, 35(1):54-56+60.

[3] 唐湘平,李超,黄云阶,等. 四川某地磷石膏开发利用实验[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):28-31.

TANG X P, LI C, HUANG Y J, et al. Experimental study on development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):28-31.

[4] 胡敏,彭丽,郭娜,等. 磷石膏-炭化污泥胶凝材料力学性能试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(4):196-201.

HU M, PENG L, GUO N, et al. Study on mechanical properties of phosphogypsum-carbonized sludge composite cementitious materials[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(4):196-201.

[5] 国亚非,赵泽阳,张正虎,等. 磷石膏的综合利用探讨[J]. *中国非金属工业导刊*, 2021(4):4-7.

GUO Y F, ZHAO Z Y, ZHANG Z H, et al. Exploration of comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. *China Nonmetal Industry Journal*, 2021(4):4-7.

[6] 杜明霞,王进明,董发勤,等. 磷石膏工艺矿物学特征与可选性关系研究[J]. *非金属矿*, 2020(6):52-55.

DU M X, WANG J M, DONG F Q, et al. Study on the relationship between mineralogical characteristics and optionality of phosphogypsum process[J]. *Nonmetallic Minerals*, 2020(6):52-55.

Desilication Research of Sichuan Phosphogypsum by Flotation

Li Junwang, Zhang Yunhai, Hu Zhenfeng

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

Abstract: This is a paper in the field of mineral processing engineering. Phosphogypsum is a by-product produced during the production of wet process phosphoric acid. At present, China's phosphogypsum has a large annual new emissions, environmental and safety risks, which seriously restrict the sustainable and healthy development of phosphorus chemical enterprises. In order to solve the problem of high silica content in Sichuan phosphogypsum, the desilication tests were carried by reverse flotation process. The test results showed that through reverse flotation process of "one roughing, one cleaning, one scavenging, middling returning in sequence", gypsum concentrate was obtained with yield of 89.63%, grading 1.85% SiO_2 , grading 96.85% calcium sulfate dihydrate with recovery of 96.72%, under conditions of pulp pH value with 5.3, BK421B as collector. The research provides technical support for resource utilization of phosphogypsum.

Keywords: Phosphogypsum; Mineral processing engineering; Harvesting agents; Desilication; Flotation