

宜昌某磷尾矿工艺矿物学

曹阳阳¹, 唐远¹, 田承涛², 刘学锋², 李智力¹, 何东升¹

(1. 武汉工程大学 资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 湖北三宁化工股份有限公司, 湖北 宜昌 443200)

摘要: 这是一篇工艺矿物学领域的论文。采用矿物表面自动定量分析系统 (AMICS), 对某选厂的磷尾矿进行了系统的工艺矿物学研究。着重分析了磷尾矿中的化学成分、矿物组成、矿物嵌布特征、有价值组分的粒度和赋存状态以及矿物解离度等性质。结果表明: 该尾矿试样中主要脉石矿物为白云石, 还含少量石英。磷矿物主要为胶磷矿, 以贫连生体的形式存在, 磷矿物粒度微细并与脉石矿物共生关系密切。论文研究结果可为磷矿选矿工艺优化及尾矿资源综合利用提供一定的指导。

关键词: 磷尾矿; 工艺矿物学; 嵌布特征; 解离度

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.02.027

中图分类号: TD912 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 02-0165-05

引用格式: 曹阳阳, 唐远, 田承涛, 等. 宜昌某磷尾矿工艺矿物学[J]. 矿产综合利用, 2024, 45(2): 165-169.

CAO Yangyang, TANG Yuan, TIAN Chengtao, et al. Process mineralogy research on the phosphorus tailings in yichang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(2): 165-169.

磷是一种重要的生命元素, 是农作物生长过程中必需的元素, 其主要来源于磷肥等化工制品^[1]。磷肥及其他磷化工产品的开发利用离不开对磷矿资源的开采和加工。磷矿是我国重要的经济矿产资源, 除了可用于生产磷肥外还可以用于制备黄磷、赤磷和其他磷化工产品, 被广泛应用于农业、化工、医药、轻工和国防等多个领域。磷矿资源具有不可再生性的特点, 属一次性矿产资源^[2]。因此磷矿资源对保障我国国家安全和经济社会发展发挥着战略性的作用。全球磷矿资源储量丰富, 但分布相对集中, 主要分布于非洲、北美洲、亚洲、中东和南美洲等地区^[3]。我国磷矿资源相对较丰富, 已探明资源量位居世界第二位, 仅次于摩洛哥, 但总体上呈现以下几个特点: 南多北少; 中低品位磷矿多, 高品位磷矿少; 难选磷矿多, 易选磷矿少^[4-7]。随着磷化工行业的快速发

展, 磷尾矿在我国大宗工业固体废弃物中的占比迅速增加。选矿厂产生的磷尾矿堆存一方面会造成资源的浪费, 占用大量土地, 同时还会对生态环境造成破坏^[8-9]。因此磷尾矿中有价组分综合回收的利用空间巨大, 开展磷尾矿中有价组分综合回收利用研究已成为当今科研工作者的热点问题, 现阶段也取得了一定的研究成果^[10-12]。

经过多年的开发和利用, 目前湖北宜昌某磷矿选厂的尾矿堆存量增长速度不断加快。随着分选技术的进步, 尾矿中 P_2O_5 的含量明显下降, 钙镁元素含量较高, 具有较大的潜在回收价值。利用矿物表面自动定量分析系统 (AMICS) 等先进的测试技术, 对宜昌某磷矿选厂的磷尾矿资源进行系统的工艺矿物学研究, 为原分选工艺流程的优化提供一定的依据, 对磷资源和钙镁元素的综合回收利用建立基础数据支撑。

收稿日期: 2022-07-01

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No. 2019YFC1905801); 湖北省尾矿 (渣) 资源化利用工程技术研究中心项目 (No. 2019ZYD070); 武汉工程大学自然科学基金项目 (No. K2021099)

作者简介: 曹阳阳 (1994-), 男, 硕士研究生, 主要从事选矿工艺的研究。

通信作者: 唐远 (1990-), 男, 副教授, 博士, 主要从事复杂难选矿分离理论与技术研究。

1 磷尾矿试样成分分析

1.1 化学成分分析

采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 对该磷尾矿试样的化学元素组成进行分析, 结果见表 1。

表 1 试样的主要化学元素分析/%
Table 1 Chemical composition of the samples

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	TiO ₂
2.69	31.38	19.04	2.85	0.49	0.45	0.25	0.09	0.09	0.05

表 1 结果表明, 试样中 CaO 和 MgO 总含量

高达 50.42%, 有害元素组分 Al₂O₃、TFe 的含量分别为 0.49% 和 0.45%, 此外, Na₂O、MnO、K₂O 等元素组分较少。尾矿试样中有价磷元素剩余较少, 表明原矿石浮选脱镁效果显著。

1.2 矿物组成分析

磷尾矿试样的主要矿物组成及其相对含量分析结果见表 2。由表 2 结果可知, 试样中所含矿物种类较多, 其中主要有用矿物为胶磷矿; 主要脉石矿物为白云石, 其次为石英, 还含少量的钾长石、透辉石、方解石和硅灰石等。

表 2 磷尾矿试样中矿物组成及相对含量/%
Table 2 Mineral components and contents of the phosphorus tailing samples

白云石	胶磷矿	石英	钾长石	透辉石	方解石	硅灰石	黄铁矿	辉石	萤石	绿泥石	金云母	生石膏	钠长石
89.85	5.71	2.05	0.36	0.33	0.26	0.26	0.07	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

2 磷尾矿试样主要矿物嵌布特征

2.1 胶磷矿与脉石矿物嵌布关系

利用 AMICS 对具有代表性磷尾矿试样中的主要矿物进行表面微观形貌和微区成分分析, 测定

过程见图 1。其中图 2 为主要矿物颗粒经制片后观察到的电镜照片 (图中深灰色部分为白云石和石英等脉石矿物, 浅色部分为胶磷矿, 下同), 图 3 为试样中胶磷矿、白云石和石英等主要矿物间的嵌布关系。

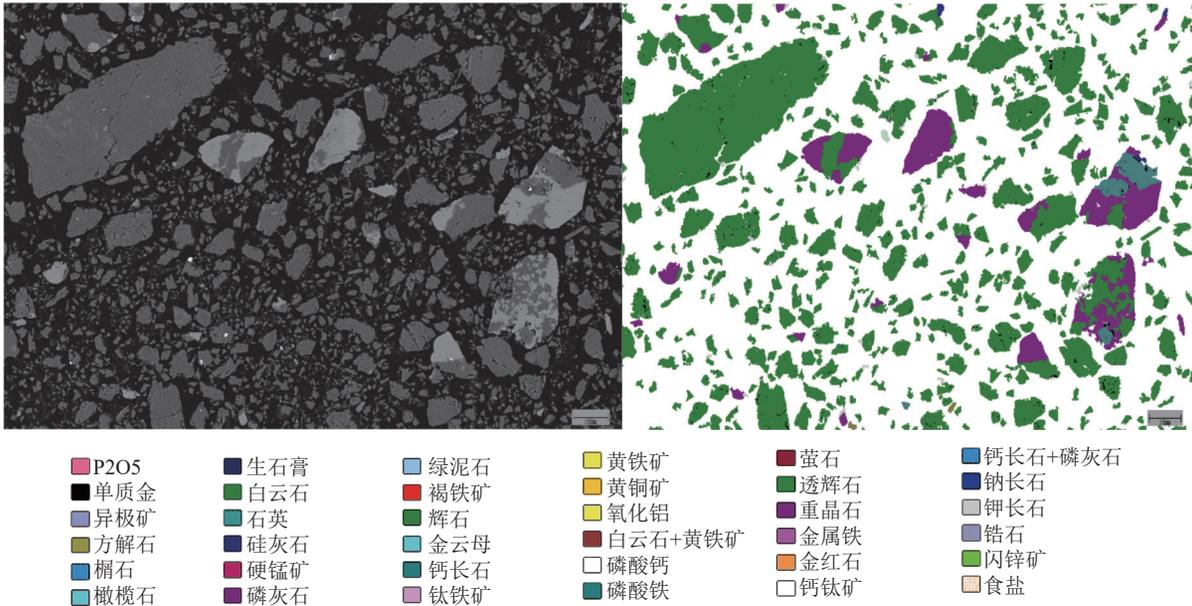


图 1 AMICS 测定磷尾矿试样过程
Fig.1 Determination process of the phosphorus tailing samples using AMICS

由图 2 可看出, 尾矿试样中胶磷矿单体颗粒极少, 脉石矿物的单体颗粒较多; 胶磷矿主要与脉石矿物紧密共生相互交代, 镶嵌关系复杂, 大部分胶磷矿周围都分布着脉石矿物, 以胶磷矿的贫连生体为主。

由图 3 可见, 尾矿试样中的胶磷矿以连生体

为主, 其次为单体 (见图 3a), 主要脉石矿物白云石主要以单体形式存在, 其次是呈连生体。胶磷矿与白云石共生关系紧密 (见图 3b), 偶有无规则的胶磷矿大颗粒包裹碎屑状、角砾状或熔蚀状的白云石 (见图 3c), 另一方面, 白云石也会包裹细粒、微细粒或云雾状的胶磷矿 (见图 3d),

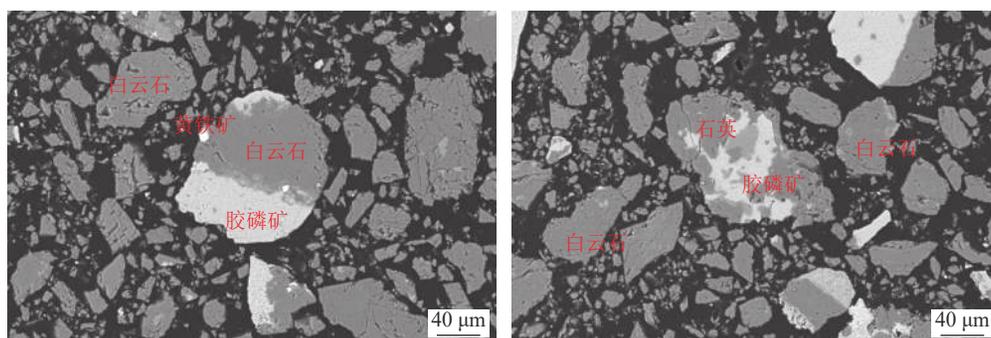


图2 磷尾矿试样扫描电镜
Fig.2 SEM of the phosphorus tailing samples

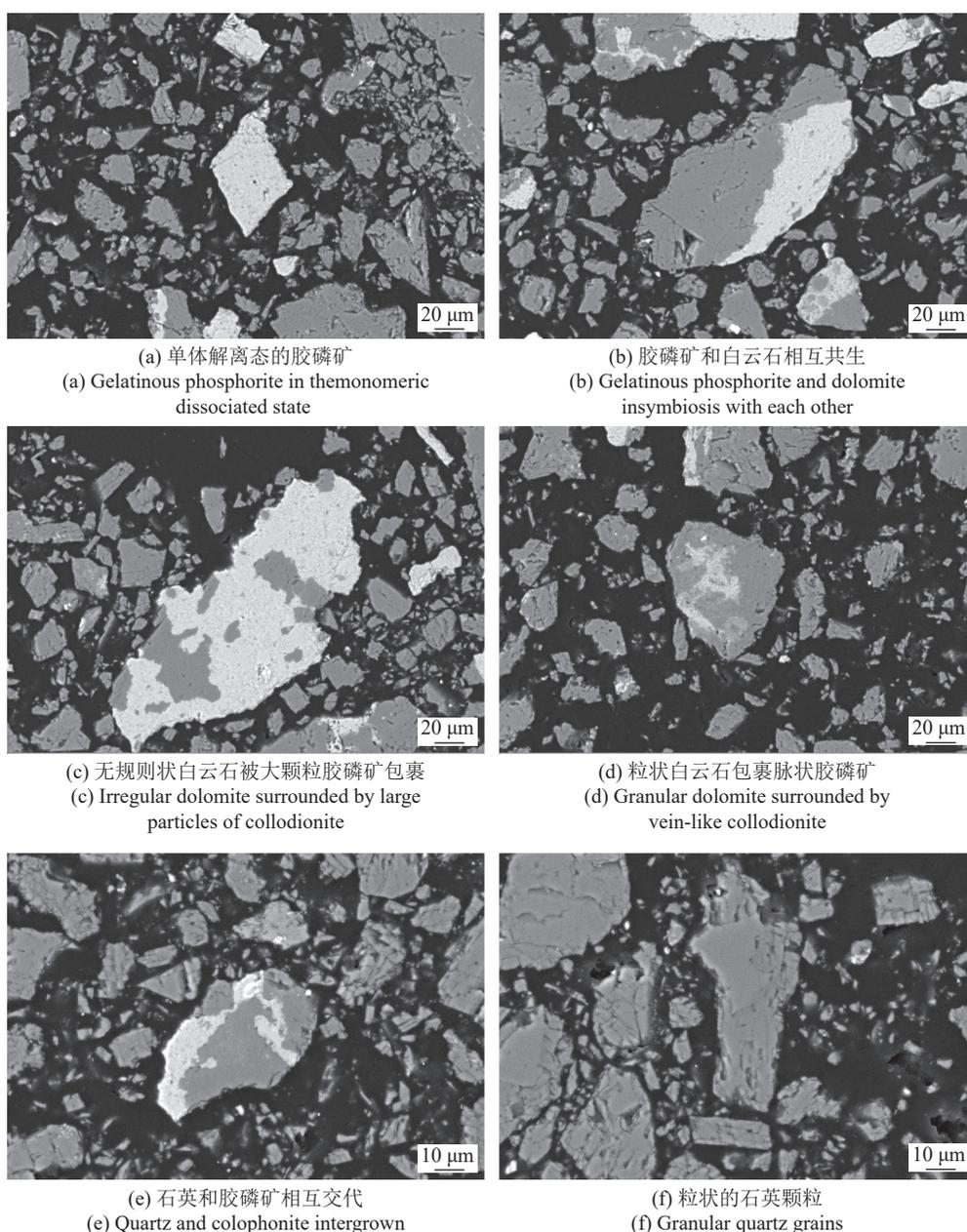


图3 磷尾矿试样中主要矿物间的嵌布特征
Fig.3 Embedded characteristics of the major minerals in the phosphorus tailing samples

这部分胶磷矿很可能即使经过再磨也很难实现单体解离。石英多呈半自形或他形结构，少数胶磷矿矿边部镶嵌或被中间包裹于石英脉石矿物中（见图 3e），主要仍以普遍的单体颗粒形式存在（见图 3f）。试样中偶见黄铁矿、方解石，但含量极少，多呈单体赋存，部分呈微细粒包裹体形式嵌布在白云石或胶磷矿等矿物中。

2.2 胶磷矿与脉石矿物嵌布粒度

图 4 为试样中胶磷矿、白云石和石英等主要矿物的嵌布粒度分析结果。

由图 4 可见，尾矿试样粒度较细，其中-38 μm 粒级白云石的含量为 54.56%，明显高于相同粒级的胶磷矿和石英的含量。因此，脉石矿物白云石的粒度明显小于胶磷矿，而石英的粒度普遍比胶磷矿粗。

3 磷尾矿试样主要矿物解离特征

对未经磨矿处理的磷尾矿试样进行主要矿物单体解离度特性的系统性测定，结果见表 3~5。

由表 3~5 中可看出，该磷尾矿试样中主要矿

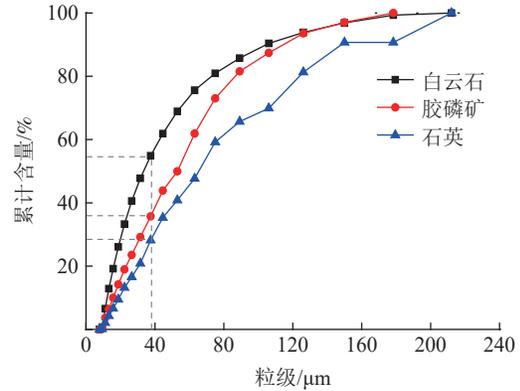


图 4 磷尾矿试样中主要矿物嵌布粒度分析结果
Fig.4 Analysis results of dissemination particle sizes of major minerals in the phosphorus tailing samples

物单体解离度相差较大，其中白云石的单体解离较充分（单体解离度达 89.72%），而胶磷矿单体解离并不充分（单体解离度仅 28.68%），其主要与白云石连生，石英主要与白云石和胶磷矿连生。因此，为获得更高的磷和钙镁元素的综合回收指标，可考虑对该磷尾矿进行细磨，使得胶磷矿与白云石和石英的连生体充分解离。

表 3 磷尾矿试样中胶磷矿单体解离度测定结果/%

Table 3 Collophanite liberation results in the phosphorus tailing samples

矿物名称	方解石	白云石	石英	硅灰石	白云母	透辉石	钠长石	钾长石
单体解离					28.68			
二元共生关系	0.14	52.10	1.78	0.38	0.03	0.09	0.30	0.27
三元共生关系	0.13	6.89	3.32	0.31	0.04	0.49	0.00	0.09

表 4 磷尾矿试样中白云石单体解离度测定结果/%

Table 4 Dolomite liberation results in the phosphorus tailing samples

矿物名称	方解石	石英	硅灰石	胶磷矿	黄铁矿	萤石	透辉石	钾长石	高岭石	绿泥石
单体解离										89.72
二元共生关系	0.03	0.88	0.07	5.11	0.11	0.02	0.17	0.31	0.03	0.01
三元包裹关系	0.02	0.30	0.06	0.54	0.05	0.02	0.10	0.15	0.01	0.02

表 5 磷尾矿试样中石英单体解离度测定结果/%

Table 5 Quartz liberation results in the phosphorus tailing samples

矿物名称	方解石	白云石	硅灰石	胶磷矿	绿泥石	黄铁矿	透辉石	钙长石	钾长石
单体解离									35.00
二元共生关系	0.24	32.24	0.09	5.11	0.17	1.08	0.00	0.12	0.03
三元包裹关系	0.03	9.77	0.24	12.13	0.10	0.12	1.22	0.00	0.16

4 尾矿综合利用的建议

工艺矿物学研究表明，该磷尾矿试样中主要矿物为白云石，其次为胶磷矿和石英，白云石与

胶磷矿矿物间的共生关系复杂，综合回收该部分资源的关键是实现胶磷矿与白云石有效分离。针对试样中主要矿物的粒度进行分析，结果显示各矿物间的粒度差异较大，白云石嵌布粒度最细，其

次是胶磷矿，石英嵌布粒度最粗。因此，可考虑采用进一步的磨矿处理达到胶磷矿单体解离的目的，但此时需要注意白云石可能存在的过磨现象。

综上所述，针对原分选工艺，建议尽可能地优化磨矿工艺以促进胶磷矿更好的解离。此外，在后续可以开展的分选实验研究的基础上，确立更加合理的分选工艺，以期达到更加理想的选别效果，提高精矿产品质量。

5 结 论

(1) 磷尾矿试样中 P_2O_5 和钙镁组分含量分别为 2.69% 和 50.42%，主要存在着大量的白云石，其次是胶磷矿以及石英。白云石为该磷尾矿中的主要矿物，磷元素主要赋存于胶磷矿中。磷尾矿试样中白云石的产出粒度较细，而胶磷矿的产出粒度相对较粗，部分胶磷矿与白云石共生关系密切。

(2) 磷尾矿试样中胶磷矿、白云石和石英的单体解离度分别为 28.68%、89.72% 和 35.00%，即胶磷矿的单体解离程度较低，要想高效回收其中磷矿物，须使磷矿物充分解离，尤其是需减少胶磷矿-白云石连生体的含量。

(3) 为提高磷元素的分选指标，综合回收尾矿中的钙镁等资源，可考虑从以下两个方面开展后续研究：一是调整原磨矿工艺，增强胶磷矿的单体解离效果，减少白云石的过粉碎，进而优化浮选工艺流程，提高胶磷矿的回收率；二是对磷尾矿进行再磨再选，即提高磷矿物解离度，而后再进行磷矿物的再选。

参考文献：

[1] 张亚明, 李文超, 王海军. 我国磷矿资源开发利用现状[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(6):43-46.
ZHANG Y M, LI W C, WANG H J. Status quo of development and utilization of phosphate resources in China[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(6):43-46.

[2] 刘文彪, 黄文萱, 马航, 等. 我国磷矿资源分布及其选矿技术进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(12):23-29.
LIU W B, HUANG W X, MA H, et al. China's phosphate ore resources distribution and the progress of phosphate ore dressing technology[J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(12):23-29.

[3] 吴发富, 王建雄, 刘江涛, 等. 磷矿的分布、特征与开发现状[J]. 中国地质, 2021, 48(1):82-101.
WU F F, WANG J X, LIU J T, et al. Distribution, geology and

development status of phosphate resources[J]. *Geology in China*, 2021, 48(1):82-101.

[4] 余新文, 王盼盼, 陈林, 等. 四川某低品位难选磷矿石工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2022 (3): 202-206.

YU X W, WANG P P, CHEN L, et al. Study on process mineralogy of a low-grade refractory phosphate ore in Sichuan[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2022 (3): 202-206.

[5] 王涛, 付磊, 李宁. 某硅钙质胶磷矿正反浮选试验[J]. 矿产综合利用, 2020(2):91-95.

WANG T, FU L, LI N. Study on direct-reverse flotation of a silica calcinate phosphate ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):91-95.

[6] 马一嘉, 武俊杰, 倪天阳. 我国磷矿资源的开发利用现状及进展[J]. 矿冶, 2018, 27(2):53-56.

MA Y J, WU J J, NI T Y. Current situation and development of the exploitation and utilization of phosphate ore resources in China[J]. *Mining and Metallurgy*, 2018, 27(2):53-56.

[7] 谢志豪, 何东升, 刘爽, 等. 贵州织金某含稀土磷矿工艺矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2020(6):135-141.

XIE Z H, HE D S, LIU S, et al. Study on process mineralogy of a rare earth-bearing phosphate ore in Zhijin, Guizhou[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(6):135-141.

[8] 张慧颖, 代启亮. 磷矿尾矿料微观特性与宏观力学性质试验分析[J]. 矿产综合利用, 2019(2):144-147.

ZHANG H Y, DAI Q L. Experimental analysis of micro-characteristic and macroscopic mechanical properties of phosphate tailings material[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2):144-147.

[9] 刘润哲, 刘丽芬, 欧志兵, 等. 磷矿尾矿资源化利用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2020, 49(2):52-56.

LIU R Z, LIU L F, OU Z B, et al. Research progress on utilization of resources of phosphate tailings[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2020, 49(2):52-56.

[10] 张汉泉, 周峰, 许鑫, 等. 中国磷矿开发利用现状[J]. 武汉工程大学学报, 2020, 42(2):159-164.

ZHANG H Q, ZHOU F, XU X, et al. Development and utilization of phosphate ore in China[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2020, 42(2):159-164.

[11] 刘虹利, 张均, 王永卿, 等. 磷矿固体废弃物资源化利用问题及建议[J]. 矿产综合利用, 2017(1):6-11.

LIU H L, ZHANG J, WANG Y Q, et al. Problems and proposals of solid waste utilization of phosphate[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(1):6-11.

[12] 王圳, 张均, 陈芳, 等. 贵州省磷矿固体废弃物治理现状与建议[J]. 矿产综合利用, 2019(1):11-15.

WANG Z, ZHANG J, CHEN F, et al. Present situation and suggestion of management of phosphate rock solid waste[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(1):11-15.

(下转第 200 页)

aerogels[J]. *Fine Chemicals*, 2022, 39(3):433-441

[16] LI C C, QIAO X C. A new approach to prepare mesoporous silica using coal fly ash[J]. *The Chemical Engineering Journal*, 2016, 302:388-94.

[17] 黄燕, 白英臣, 王彬, 等. 环丙沙星在亚高山草甸土和沼泽土中的吸附特性[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(3): 9.

HUANG Y, BAI Y C, WANG B, et al. Adsorption

characteristics of ciprofloxacin on subalpine meadow soils and marsh soils[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(3): 725-733.

[18] ZHA, Na C B, J S C, et al. Modification of coal fly ash and its use as low-cost adsorbent for the removal of directive, acid and reactive dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021.

Study on the Adsorption Properties of Coal Gasification Slag to Xanthate in Mine Wastewater

CHEN Jiayi, NIU Jida, LYU Jianqiao, LI Xiaoteng, LI Lin

(School of Energy and Mining Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong, China)

Abstract: This is an article in the field of environmental engineering. In this article, the composition, structural characteristics and surface properties of coal gasification crude slag (CGCS) and coal gasification fine slag (CGFS) were characterized by X-ray fluorescence analyzer, scanning electron microscopy, FTIR spectroscopy, specific surface area and pore size analysis, and the results showed that CGFS had a more developed pore size structure and larger specific surface area. The adsorption test results show that the adsorption of n-butyl sodium xanthate by the two coal gasification slags is consistent with the Langmuir adsorption isotherm model and is a spontaneous heat process, which conforms to the quasi-secondary kinetic model, and the adsorption rate constant CGFS > CGCS. Among them, the adsorption performance of CGFS to n-butyl sodium xantho can reach 181.95 mg/g due to CGCS.

Keywords: Environmental engineering; Coal gasification slag; Xanthate; Adsorption properties



(上接第 169 页)

Process Mineralogy Research on the Phosphorus Tailings in Yichang

CAO Yangyang¹, TANG Yuan¹, TIAN Chengtao², LIU Xuefeng², LI Zhili¹, HE Dongsheng¹
 (1.School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, Hubei, China; 2.Hubei Sanning Chemical Industry Co., Ltd., Yichang 430074, Hubei, China)

Abstract: This is an article in the field of process mineralogy. Systematic process mineralogy study on phosphorus tailings was carried out by using the advanced mineral identification and characterization system (AMICS). The chemical compositions, mineral components, embedded characteristics of minerals, particle size, and the characteristics of liberation degree and the other characteristics were mainly studied. The results show that the gangue minerals are mainly dolomite and quartz. The phosphate mineral is mainly collophane which exists in the form of poor intergrowth. The phosphate mineral is extremely finely disseminated and closely associated with the gangue minerals. This study can provide some guidance for the optimization of phosphate ore dressing and the comprehensive utilization of tailings resources.

Keywords: Phosphorus tailings; Process mineralogy; Embedded characteristics; Liberation degree