

含碳酸盐和石英脉石磷矿石的选矿

B. M. Moudgil等

海相沉积矿床占世界磷盐岩总产量的80%，而火成矿床只占世界磷盐岩总产量的17%。火成岩中的磷矿物比沉积岩中的磷矿物易于结晶，而且可浮性较好。同沉积型矿石共生在一起的主要脉石矿物为硅酸盐和碳酸盐。虽然采用浮选从沉积磷矿石中分选石英有几十年的实践，但随着高品位矿石储量的减少，要进行新的探索，以提高现有石英分选工艺的效率和研究选别同碳酸盐脉石共生的磷矿的新方法。本文论述了含碳酸盐和石英脉沉积型磷矿的选矿最新进展。

前 言

随着高品位磷矿床的逐渐耗尽，提高现有工艺的分选效率和改善硅质和白云-石灰质磷矿石选矿的新方法是一项迫切的任务。Moudgil和Somasundara (1936)介绍了提高现行工艺效率和选别与碳酸盐共生的磷矿的成果。下面论述了从硅质磷矿石中回收细粒磷矿物和白云质磷矿的最新进展。

硅质磷矿石的选别用脂肪酸捕收剂通过浮选从磷矿石中分选石英杂质已有几十年的历史。在某些实例中，为除去细粒石英也用阳离子捕收剂进行精选。最近Huout等(1985)介绍了使用单一捕收剂采用两段浮选除去硅质和碳酸盐脉石的工艺，所用的捕收剂为两性表面活性剂。它在碱性PH值条件下吸附在白云石上，而在弱酸性PH值(5左右)条件下吸附在石英上。据报导，特别是选别富矿或所含脉石结晶良好的松散矿石，采用这种捕收剂可获得高品位精矿(28~32%)，回收率85%左右。然而这种方法的主要缺点是只有在浮选给矿粒级细时才能除去石英。

Pradi(1986)报导了用选择性絮凝从印度迈顿矿山的含磷矿泥中除去细粒石英的方法。用六偏磷酸钠(5%的量)分散矿浆，在酸性(PH值为5.5)条件下用阴离子聚丙烯酰胺絮凝脉石矿物(聚合度155)，已报导了采用这种絮凝法能使原矿品位大幅度提高(20% P_2O_5)，而精矿品位能达到35%。然而得到的磷矿物的回收率却只有50%左右，并且使用的分散剂量过多(300~700kg/t原矿)，经济上不合算。Shaw(1987)报导了采用

因此，所研究的热化学精选工艺，可以用来处理含碳酸盐高的难选磷矿石。该法的优点是流程简单，水能充分循环，工艺过程可实现闭路和生态平衡不受影响。在必要的情况下，可为铁合金工业制取最终白钨精矿，可能将部分白钨选成含60% WO_3 的精矿。

采用处理高碳酸盐模数的矿石得到白钨粗精矿的精选联合流程，可保证提高钨的选冶总回收率，与浮选精选流程相比，要高4%以上。

中亚有色金属公司所作的技术经济计算表明，热化学处理贫钨精矿所需的费用比用高温高压浸出或苏打硅酸盐熔炼法低45%；比用盐酸溶解除钙工艺低18%。

肖志昌 译自《Цветные металлы》1988, №8, 92—95

江涛校

长1m, 直径300mm)中进行的。焙烧温度750~950℃, 焙砂的浸出是在容积为10m³的反应器中进行的。

在整个试验期间, 共处理4t原矿, 其含量为, %: WO₃ 25.87, Mo 1.90, CaO总 33.33, CaO碳酸盐 26.73, CO₂ 21.0, F 1.3, Fe 0.39, K₂O 0.07, S 0.34, SiO₂ 2.10, Al₂O₃ 0.68, MgO 0.3, Na₂O 0.42, H₂O 4.0。

物料焙烧前在圆盘造粒机上制粒, 利用亚硫酸-纤维素碱渣作为粘结剂, 其密度为1.16

表3 在试验工厂试验时热化学精选贫白钨钼精矿的金属平衡

台 称	量 量 (kg)	品 位 • (%)		分 布 率 (%)	
		WO ₃	Mo	WO ₃	Mo
给 料					
二次精选磨矿	675.2	$\frac{25.87}{149.10}$	$\frac{1.90}{10.95}$	100.0	100.0
产 出					
最终白钨精矿	356.3	$\frac{41.45}{147.68}$	$\frac{2.23}{10.44}$	99.5	95.34
循环的钨尘	1.40	$\frac{25.87}{0.36}$	$\frac{2.32}{0.03}$	0.24	0.27
溶 液	7.45	$\frac{0.10}{0.79}$	$\frac{0.03}{0.44}$	0.53	4.02
含 钙 产 品	141.20	$\frac{0.14}{0.20}$	$\frac{0.02}{0.03}$	0.13	0.27
气 体	168.95	$\frac{—}{0.7}$	$\frac{—}{0.01}$	0.05	0.10

• 分子为金属含量%, ; 分母为重量kg

~1.17g/cm³。造粒物料的粒度组成为: +10mm, 0.01%; -10+6mm, 10.15%; -6+2mm, 68.13%; -2+1mm, 9.63%; -1mm, 10.90%。

将含有7~10%水分的粒团进行焙烧, 烘干的粒团和物料按2mm的粒度进行分级。

在焙烧过程中, 物料的平均粒度变化不大, 同时发现-2+1mm粒级的产率有所提高(对于有水分的球, 提高9.3%; 对于干球提高2.3%), 大部分是-6+2mm的粒度。

在试验期间, 脱除碳酸盐的平均效率为92~97%, 活性氧化钙在焙砂中的量为21.1~25.2%。

焙烧时从炉子中带走的粉尘, 对湿的粒团占给料量的0.13~0.34%, 而对于干的粒团, 则为0.24~0.44%。排出粉尘的成分和原物料的成分相似, 但钼除外, 粉尘中钼的含量比原精矿提高20%, 钨和钼没有随粉尘带走, 因此不会增加损失, 其损失量不超过0.05~1%(表3)。

在处理焙砂时, 获得了含WO₃ 32~47%, 活性氧化钙不超过5%的白钨精矿, 钨的损失没有增加, 即在1%以下。

一段活性苏打浸出获得的白钨精矿, 在225℃、液固比为4:1, 苏打浓度为4当量, 浸出时间为2h的条件下, 溶液中钨的回收率为98.5~99.0%。

选择性絮凝和浮选联合工艺选别非泥化硅质磷矿石的方法。在该方法中,首先分散非泥化矿浆和用脂肪酸捕收剂调浆,随后在浮选之前加入絮凝剂(聚乙烯氧化物)。据报导,使用该选别流程当总回收率为70%时可得到31% P_2O_5 的精选精矿。

白云石化-钙质磷矿的选别 用浮选除去磷灰石中白云石的试验包括使用阴离子和阳离子型捕收剂两个方案。Shaw (1979) 和 Lawver 等 (1983) 研究了混合使用脂族伯铵和煤油从白云石中浮选磷灰石的方法。还报导了在白云石浮选过程中使用无机试剂,如氟化物和磷酸盐 (Lawver 等, 1984)、氟硅酸 (Rule and Dallenbach, 1985)、焦磷酸 (Hsiel and Lehr, 1985)。Kiurrola (1987) 报导了在碱性 (pH8~11) 条件下使用两性捕收剂 (N-取代肌胺酸) 成功地选别含10%磷灰石、22%方解石和白云石、65%金云母和3%角闪石的细粒磷矿石的结果。

Anaia和Hanna (1987) 实现了在酸性 (pH值4.5左右) 条件下用脂肪酸作捕收剂和松油作起泡剂选别南佛罗里达和印度塔马科特拉的白云石质磷矿石。在该方法中,采用少调浆或不调浆进行浮选。该法浮选的选择性是由于在酸性介质条件下产生的强氢键和富含磷酸盐的水膜对磷灰石的抑制。另外,脂肪酸捕收剂在碳酸盐矿物上的吸附量比在细晶磷灰石上的吸附量高,这说明在碳酸盐矿物上 CO_2 微泡的集结有助于分选。

Moudgil等 (1987) 试图用聚乙烯氧化物作絮凝剂采用选择性絮凝从磷灰石中除去细粒白云石。单矿物絮凝试验表明,由于聚乙烯氧化物只絮凝白云石,而不絮凝磷灰石。所以预定的分选目的是有希望达到的。然而在两种矿物的混合物中选择性一般或者无选择性,混合矿物体系选择性降低的原因是由于多种絮凝现象造成的 (Maidgil等)。

在分离方解石和磷灰石的混合物实验中,Fu和Somasandaran (1986) 评价了茜素红-S染料作浮选调整剂的作用,发现争夺捕收剂吸附位置的染料在磷灰石上吸附量比在方解石上大。在茜素红-S存在时 $pH > 9$, 磷灰石的浮选完全受到抑制。同时方解石可浮性也从95%减少到50%。调浆时间短时 (1min), 在混合矿物体系中可看到类似情况。发现较长时间 (10min) 调浆会使方解石浮选受到抑制,因而降低选择性。这是由于溶解的矿物导致方解石的表面化学性质的改变。据报导,调浆前将矿样进行酸洗可提高选择性。

下面介绍作者在实验室里做的除去磷矿石中石英和白云石的试验,这些磷矿石采自不同地区并具有不同的性质。

印度磷矿泥中石英杂质的除去

印度迈顿的磷矿石一般要细磨才能解离磷矿石中的硅质杂质。磨细样品的泥化会导致细粒部分磷矿物损失20% (PradiP, 1986)。从磷矿泥扫描电子显微镜的照片上看到由钟状细粒级包裹的球形颗粒存在。能量色散X射线 (EDAX) 分析表明,球形颗粒主要含铝和硅,而针状颗粒有高度富集的钙和磷。因此似乎石英或粘土颗粒上复盖有细粒磷酸盐,这就需要有有效的分散。

在实验室所用的方法中,用硅酸钠作分散剂时,含21% P_2O_5 的细磨给矿 (-400目) 在脱离子水中停留5分钟,然后声震2分钟,就得到较好的分散矿浆。在pH10时 (其它情况除外) 加入油酸钠后2分钟就可使矿浆絮凝。在某些情况下可添加聚乙烯氧化物。现在研究的絮凝体不象前面研究的那样,以前研究的是采用浮选分离出来的,不是通过沉降得到的。表

1、2、3 的结果表明,适当的选择PH和表面活性剂的浓度,可在高回收率情况下得到相当高的精矿品位。例如,在PH为8,表面活性剂(油酸钠)浓度为4.2kg/t固体条件下,可获得精矿品位30%,回收率76%的结果(表2)。

加入聚乙烯氧化物会产生高粘性泡沫,从而使磷矿物回收率提高。然而得到的精矿品位略低于不添加聚合物时获得的精矿。

表1 PH值对磷矿物回收率和精矿品位的影响

实验号	pH值	油 酸 钠 用 量 (%)		P ₂ O ₅ 回收率(%)	精矿品位(%)P ₂ O ₅
		絮凝阶段	浮选阶段		
1	10.0	0.025	0.125	61	29.5
2	9.0	0.025	0.100	84	28.0
3	9.0	0.025	0.050	64	29.0
4	8.0	0.025	0.050	82	26.25
5	8.0	0.000	无	80	29.0

表2 矿浆浓度对捕收剂用量的影响

矿浆浓度固体含量(%)	油酸钠 (kg / t)		P ₂ O ₅ 回收率(%)	精矿品位(%)P ₂ O ₅
	重量 (%) 给矿			
2.0	0.025	12.5	80	29.0
6.0	0.025	4.2, 4.2	80, 76	27.0, 29.0

表3 聚合物添加量对磷矿回收率和精矿品位的影响

药剂用量	重 量 (%)		P ₂ O ₅ 回收率 (%)	精矿品位P ₂ O ₅ (%)
	油酸钠	聚乙烯氧化物		
0.0125	0.00125	(12.5ppm)	66	25.0
0.0125	0.00250	(25ppm)	89	23.8
0.0125	0.00500	(50ppm)	97	24.8

从磷矿石中分选白云石

两段调浆工艺 用两段调浆工艺完成了从南佛罗里达磷矿中白云石的分选。该工艺包括浮选前在PH值为10时首先用脂肪酸捕收剂调浆,然后在PH值低于4.5时再次调浆(Moudgil and Chanchani, 1985a, 1985b)。发现浮选的选择性由于在二调浆时捕收剂对磷矿物的有效性比对白云石的有效性低得多。选别流程见图1。用两段调浆技术在实验室成功地分选了两种白云石含量高的矿石。传统的浮选工艺得到精矿的氧化镁含量比用二段调浆工艺高1.5倍到4.5倍,还发现药剂用量在现行选别原生硅质矿石选厂的实际用量范围。还试图用该工艺对塔马科特拉的磷矿石(印度)进行可行性评价。发现两段调浆工艺可将该矿石MgO含量从10.3%降到0.9%,此时P₂O₅回收率为82%。在PH为2.7条件下直接浮选时获得了含MgO为1.5%的精矿,P₂O₅回收率为86%。

表4 用两段调浆工艺从南佛罗里达磷矿石中分选白云石的结果

样 号	原 矿 分 析 (%)			精 矿 品 位 (%)			P ₂ O ₅ 回收率(%)
	P ₂ O ₅	MgO	不 溶 物	P ₂ O ₅	MgO	不 溶 物	
1	7.7	0.9	71.7	32	0.8	2.0	80
2	7.1	0.3	78.6	29	0.5	11	86

捕收剂——脂肪酸 1.9到2.6kg/t给矿;

起泡剂——十二烷基硫酸钠 0.03kg/t给矿;

pH调整剂——硫酸、氢氧化钠。

第二种浮选工艺 为选别南佛罗里达高白云石的磷矿样,研究了使用特殊的调整剂(专利品)的替代浮选工艺(Moudgil和Ince, 1986)。该工艺与两段调浆不同,它包括在一段调浆后在pH4~4.5时选别白云石杂质(见图2)。在添加表面活性剂以前,往矿浆中加入这种调整剂,这种调整剂改变了磷灰石表面上油酸的吸附量和性质。因此,抑制了磷灰石的浮选。然而,随着调整剂的加入白云石的浮选仍未受到影响。表5中的结果表明,该工艺有提高含白云石脉石磷矿品位的潜力。

两性捕收剂的应用(肌氨酸型) 在pH为10.7时用N⁻取代的肌氨酸作为捕收剂,对南佛

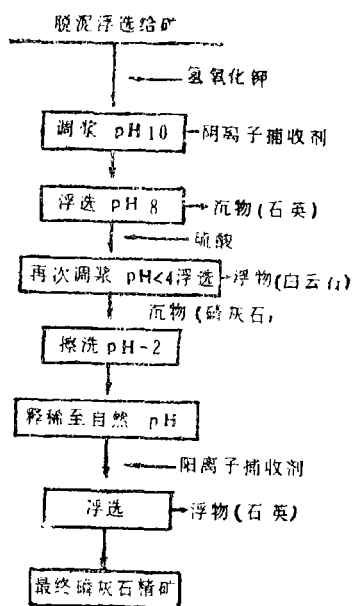


图1 两段调浆工艺的简化流程

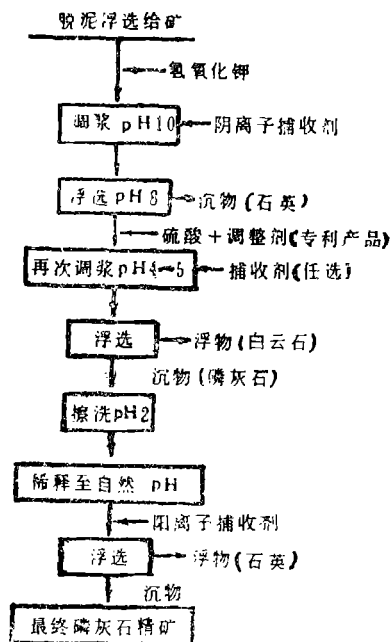


图2 第二种浮选工艺的简化流程

罗里达的白云石型磷灰石的初步浮选试验表明,在粗选段磷灰石和石英都回收在浮物中,而白云石留在沉物中。这些实验中, P₂O₅回收率在80%以上时可使70%白云石受到抑制,认为粗粒白云石是难浮的,但肌氨酸型两性捕收剂似乎对于粗粒部分含白云石较多的矿石更有效(Moudgil and Vasudeven, 1987)。

用电浮游重选法精选含锡产品

A. Φ. МОРОЗОВ

文中报道了用电浮游重选法精选含锡产品的结果, 电浮重选法与普通浮游重选法相比, 所得商品精矿中锡回收率提高2~2.5%; 对浮游重选尾矿进行精选时, 粗精矿中锡的回收率可提高14%。

为了从锡的重选粗精矿中分离硫化矿及其它矿物, 在摇床上进行浮游重选的方法已得到广泛应用。大家知道, 如果把细粒级部分(-0.2mm)从精矿中先分离出去(通常送去浮选), 再用浮游重选法精选粗精矿的效果更好。为了强化浮游重选法, 提出了各种能改善疏水矿物(如硫化矿)与空气接触条件的装置。

还可用其它方法提高浮游重选法的效果, 例如, 为了形成矿粒——气泡的浮选综合体(气泡絮凝体)可以利用电解气体产生的气泡, 这时由于附着在矿粒上的微小气泡, 即使浮力增加很小也足以能使矿粒进入硫化物产品中。这种工艺设备较简单, 并能根据入选产品的组成来调整电解制度。

由于它与电浮选法比较相似, 所以作者将这一工艺称作电浮游重选法。

本文论述了电浮游重选法工业试验的结果, 该试验是在赫鲁斯塔利采选公司选矿厂的粗粒锡粗精矿精选工序中(与普通浮游重选流程比较)和从再磨后的浮游重选尾矿中再回收锡的工序中(与不加药剂的普通摇床精选比较)进行的。

表5 用第二种浮选工艺选别南佛罗里达磷矿石的结果

样 号	原 矿 分 析 (%)			精 矿 分 析 (%)			P ₂ O ₅ 回收率(%)
	P ₂ O ₅	MgO	不 溶 物	P ₂ O ₅	MgO	不 溶 物	
1	7.7	0.9	71.7	30.0	1.1	6.0	78
2	10.2	1.0	62.0	33.9	0.6	1.2	86

捕收剂——脂肪酸 1~1.5kg/t原矿, 起泡剂——十二烷基硫酸钠 0.4kg/t原矿, pH调整剂——硫酸、氢氧化钾。

结 束 语

本文报导了选别南佛罗里达矿山低品位白云石磷灰石的两个浮选流程的研究结果。当白云石含量减少到允许量时($<1\%$ MgO), 在实验中用这两种方法都可以得到磷矿物回收率较高的($>80\%$)结果。用两段调浆工艺也可能使取自塔马科特拉白云石磷盐岩样品的MgO含量明显减少(从10.3%到0.8%), 用选择性絮凝工艺, 处理来自迈顿矿山(印度)磷矿泥, 在P₂O₅回收率80%时, 可得到含P₂O₅30%的精矿。

郭保万 译自《Minerals and Metallurgical Processing》Aug. 1988.

肖至培 校