

云南某低品位磷矿双反浮选工艺研究

朱鹏程, 刘江林, 彭操

(云南省化工研究院, 云南 昆明 650228)

摘要: 运用矿物解离度测定仪 (MLA), 研究了云南某低品位磷矿的化学组成、元素分配、矿物成分、解离度及共生关系。通过不同磨矿细度条件下矿物的解离度测定确定了浮选的最佳磨矿细度。针对该矿石低磷高硅高镁的特性, 选用硫磷混酸作为抑制剂、HYY-2 作为脱镁捕收剂、H2-Z 作为脱硅捕收剂, 进行双反浮选工艺试验研究。闭路流程试验结果表明, 采用反浮选脱镁“一次粗选、一次精选、一次扫选”, 反浮选脱硅“一次粗选、一次扫选”的双反闭路流程, 可获得磷精矿 P_2O_5 品位 29.66%, 回收率 75.96%, MgO 含量为 0.83% 的良好指标, 实现了低品位磷矿综合利用的目标。

关键词: 低品位磷矿; 工艺矿物学; 双反浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.02.011

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 02-0047-05

我国磷矿资源正处于“多而不富、南多北少、难选难分”的现状^[1-2]。由于近年来云南磷化工产业的迅速发展, 对磷精矿的需求量猛增^[3], 但随着适合单一反浮选脱镁工艺的磷矿 (P_2O_5 含量 20%~25%) 消耗, 如何合理有效的利用低品位磷矿 (P_2O_5 含量 10%~15%) 是磷化工产业不久将必然面临的难题。云南某矿区通过资源储量核实矿区内低品位磷矿矿石量 4985.26 万 t, 平均 P_2O_5 含量 12.31%, 占核实查明总量的 46.90%。本文对该矿区低品位磷矿进行了 MLA 工艺矿物学研究, 针对其矿石性质, 采用双反浮选工艺, 选择 HYY-2 作为反浮选脱镁捕收剂和 H2-Z 作为反浮选脱硅捕收剂, 获得了较好的选矿指标, 为今后开发利用此矿区或类似低品位磷矿奠定了基础。

1 试验试剂和方法

1.1 矿样与试剂

试验所用矿样是云南某矿区详勘获得的低品位磷矿, 用于 MLA 工艺矿物学研究和实验室浮选

试验。

试验所用药剂主要有: 反浮选脱镁捕收剂 HYY-2, 是一种改性橡胶籽脂肪酸为主的组合药剂; 捕收剂 H2-Z 为实验室自制, 是一种以烷基醚胺为主的组合药剂; 硫酸和磷酸作为抑制剂; 碳酸钠作为 pH 值调整剂。

1.2 试验方法

原矿通过 MLA 分析系统进行工艺矿物学测试, MLA 分析系统是由澳大利亚昆士兰大学 JK 矿物学研究中心开发研制的矿物解离度测定仪, 是目前世界上最先进的工艺矿物学参数自动定量分析测试仪器^[4]。工艺矿物学研究主要包括磷矿的化学成分、元素分配、矿物组成、共生关系和解离度等。

单因素试验在 XFD (1 L) 型浮选槽进行。实验室闭路试验在开路试验基础上采用反浮选脱镁“一次粗选、一次精选、一次扫选”, 反浮选脱硅“一次粗选、一次扫选”的双反浮选闭路流程 (见图 1)。

收稿日期: 2016-11-09

基金项目: 云南省科技计划项目 (2016DC038)

作者简介: 朱鹏程 (1986-), 男, 工程师, 硕士, 主要从事磷钾资源选矿工艺及药剂研究。

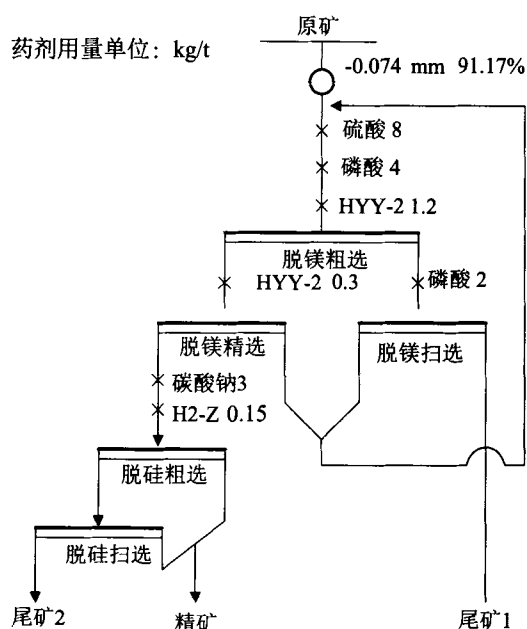


图 1 闭路试验流程

Fig. 1 Flowsheet of the closed-circuit test

2 结果与讨论

2.1 工艺矿物学研究

2.1.1 化学元素分析

原矿化学成分分析结果见表 1。

表 1 原矿主要化学分析结果 /%

Table 1 Main chemical composition analysis results of the ore

P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	F	K ₂ O	Na ₂ O
13.63	9.46	1.22	1.06	16.30	33.21	1.65	0.38	0.52

矿样中的经济元素为磷元素，赋存在磷灰石中，属于低品位磷矿。从样品元素分配率可以看

出，镁完全赋存在白云石中，铁赋存在针铁矿中，硅绝大部分赋存在石英（90.29%）中，少部分赋存在钾长石（7.11%）和白云母（2.60%）中，而铝主要赋存在白云母（69.46%）中，少部分赋存在钾长石（30.54%）中。

2.1.2 矿物成分分析

由原矿扫描电镜背散射图、MLA 分析检测图和各组分含量（表 2）分析可知，此磷矿属于难选的硅钙质沉积型磷块岩，主要的经济矿物为氟磷灰石，占总量的 32.48% 左右，主要的脉石矿物为白云石、石英、钾长石（针铁矿，除此之外还有少量的方解石、白云母等矿物。由于原矿 P₂O₅ 品位较低，而 MgO 和 SiO₂ 品位均较高，因此为了能获得满足湿法磷酸要求的磷精矿，需要对此原矿进行脱镁脱硅。

表 2 矿物成分含量 /%

Table 2 The contents of all mineral components

氟磷灰石	石英	白云石	钾长石	方解石	针铁矿	白云母	共计
32.48	26.41	35.45	3.65	0.26	1.03	0.71	100.00

2.1.3 不同磨矿细度对主要矿物解离度的影响

为查明原矿磨矿产品中氟磷灰石等重要矿物的单体解离情况，运用 MLA 对细度 -0.074 mm 81.34%，85.61%，91.17%，94.36% 四个磨矿产品中的氟磷灰石、石英和白云石的单体解离度及连生情况进行了测定，结果见表 3。

表 3 不同磨矿条件下样品中主要矿物的解离特征

Table 4 Mineral liberation of main minerals in samples under different grinding conditions

-0.074mm 含量 /%	矿物	氟磷灰石 /%	石英 /%	白云石 /%	钾长石 /%	针铁矿 /%	白云母 /%	解离度 /%
81.34	氟磷灰石	0.00	4.86	13.26	0.08	0.18	0.03	81.59
	石英	17.28	0.00	2.85	0.40	0.24	0.02	79.21
	白云石	19.06	1.15	0.00	0.11	0.16	0.01	79.51
85.61	氟磷灰石	0.00	5.01	10.00	0.20	0.09	0.00	84.70
	石英	15.74	0.00	2.18	0.20	0.22	0.01	81.65
	白云石	14.60	1.01	0.00	0.06	0.12	0.00	84.21
91.17	氟磷灰石	0.00	4.83	3.87	0.28	0.15	0.04	90.83
	石英	9.11	0.00	0.37	0.13	0.14	0.07	90.18
	白云石	5.35	0.27	0.00	0.01	0.07	0.00	94.30
94.36	氟磷灰石	0.00	3.66	3.23	0.17	0.13	0.03	92.78
	石英	8.27	0.00	0.32	0.11	0.12	0.05	91.13
	白云石	4.62	0.24	0.00	0.01	0.05	0.01	95.07

从表3结果看出,在磨矿细度为-0.074 mm 81.34%时,氟磷灰石、石英和白云石的解离度分别为81.59%、79.21%和79.51%,解离效果较一般。随着磨矿细度的增加,各矿物的解离度均有所提高,当磨矿细度在-0.074 mm 91.17%时,氟磷灰石、石英和白云石的解离比较充分,氟磷灰石解离度达到90.83%,只有4.83%与石英连生、3.87%与白云石连生;随着磨矿细度的进一步增加,各个矿物解离度有所提升,但提升的幅度较小。MLA工艺矿物学研究表明,在磨矿细度为-0.074mm 91.17%左右时,各个主要矿物的解离度较高能够获得较好的选矿指标。

2.2 反浮选试验研究

2.2.1 反浮选脱镁抑制剂试验

根据目前矿区浮选厂生产情况和前期研究工作基础,磷矿反浮选脱镁较佳浮选pH值为4.5~5.0左右,拟定脱镁捕收剂HYY-2药剂用量为1.2 kg/t,抑制剂试验分别采用硫酸、磷酸和硫磷混酸作为反浮选抑制剂进行试验,试验结果见表4。

表4 不同抑制剂试验结果
Table 4 Test results of different depressing agents

抑制剂	用量 / (kg · t ⁻¹)	药剂成 本 / 元	精矿 产率 / %	P ₂ O ₅ 品位 / %	MgO 品位 / %	P ₂ O ₅ 回收率 / %
硫酸	16	8.00	40.16	22.31	2.83	65.73
磷酸	8	14.40	37.97	24.15	1.51	67.27
硫磷 混酸	12	11.20	38.64	24.23	1.48	68.69

注:硫磷混酸中H₂SO₄与H₃PO₄用量之比为2:1,为浮选厂抑制剂药剂制度

表4结果表明,单独使用硫酸时,精矿P₂O₅品位和回收率较低,且精矿中MgO含量较高为2.83%,因此单一的硫酸作该磷矿的抑制剂不能很好的实现白云石和磷灰石的分离。采用硫磷混酸所得精矿的P₂O₅品位和回收率均略高于单独使用磷酸,能有效地降低精矿中MgO的含量,实现脉石矿物和经济矿物的分离,同时采用硫磷混酸的药剂成本要低于单独使用磷酸。

综合考虑技术经济指标,使用硫磷混酸作为抑制剂,既能获得良好的选矿指标,又能降低药剂成本。

2.2.2 反浮选脱镁捕收剂用量试验

采用确定的抑制剂药剂制度:硫酸8 kg/t,磷酸4 kg/t,改变反浮选脱镁捕收剂HYY-2的药剂用量进行试验,结果见图2。

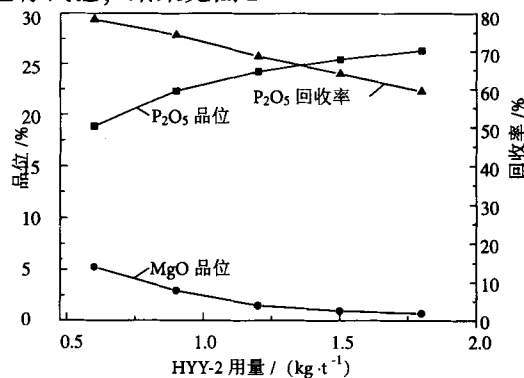


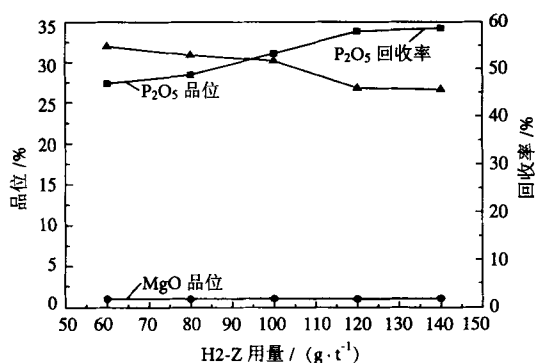
图2 HYY-2 用量试验

Fig. 2 Results of HYY-2 collector dosage test

从图2可以看出,随着捕收剂HYY-2用量的增加,精矿的P₂O₅品位逐步增加,而P₂O₅的回收率和MgO的品位则逐步的递减。当捕收剂HYY-2用量超过1.5 kg/t时,精矿品位上升幅度不大,但精矿P₂O₅回收率大幅度下降。根据目前湿法磷酸生产对磷精矿的MgO含量的质量要求,综合考虑浮选指标及药剂成本,选定反浮选脱镁捕收剂HYY-2用量为1.5 kg/t。此时精矿中P₂O₅品位为25.45%,回收率为64.03%,MgO品位为0.97%。

2.2.3 反浮选脱硅捕收剂用量试验

反浮选脱镁后的磷精矿P₂O₅品位偏低,须继续脱除部分SiO₂,来满足目前湿法磷酸生产的质量要求。工艺矿物学研究表明,SiO₂绝大多数以石英的形式存在,且石英的解离度为90.18%,依据浮少抑多的原则,采用反浮选脱硅工艺比正浮选脱硅工艺更为合理。因此对反浮选脱镁后的精矿进行反浮选脱硅研究,试验中添加3 kg/t用量的碳酸钠将矿浆pH值调节至中性,改变H2-Z捕收剂用量进行试验,结果见图3。

图3 H₂-Z 用量试验Fig. 3 Results of H₂-Z collector dosage test

从图3可以看出,随着捕收剂 H₂-Z 药剂用量的增加,精矿的 P₂O₅ 品位逐步增加,而回收率逐渐降低。综合考虑选取 H₂-Z 药剂用量 100 g/t,此时精矿中 P₂O₅ 品位为 31.08%,回收率为 51.69%,MgO 品位为 0.92%。

2.2.4 闭路试验

在上述单因素试验的基础上,进行浮选闭路试验,以保证磷合理的回收率。试验流程及药剂制度见图1,即反浮选脱镁“一次粗选、一次精选、一次扫选”,反浮选脱硅“一次粗选、一次扫选”的双反闭路流程。试验结果及数质量流程分别见表5和图4。

表5 闭路试验结果

Table 5 Results of the closed-circuit test

产品名称	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%	MgO 品位/%	SiO ₂ 品位/%	P ₂ O ₅ 回收率/%
精矿	35.39	29.66	0.83	16.56	75.96
尾矿 1	56.84	4.77	16.23	10.24	19.62
尾矿 2	7.77	7.86	0.67	59.21	4.42
合计	100.00	13.82	9.57	16.28	100.00

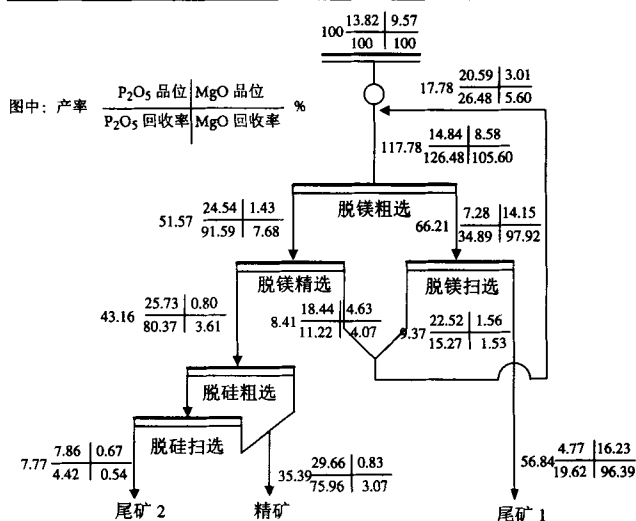


图4 双反浮选数质量流程

Fig. 4 Mass flow chart of double reverse flotation

表5数据表明,闭路试验得到磷精矿产率为 35.39%, P₂O₅ 品位达到 29.66%, 回收率 75.96%, MgO 含量为 0.83%, 能满足后续湿法磷酸工艺对磷精矿产品质量的要求。

3 结 论

(1) 云南某磷矿 P₂O₅ 品位较低为 13.63%, 而 MgO 和 SiO₂ 均较高分别为 9.46% 和 16.30%。通过 MLA 对该矿物进行工艺矿物学及主要矿物在不同细度下的解离度研究,确定了合适的磨矿细度。

(2) 单因素条件试验获得了较佳的试验参数。反浮选脱镁药剂条件硫磷混酸 (2:1) 用量 12 kg/t、HYY-2 用量 1.5 kg/t; 反浮选脱硅药剂条件碳酸钠用量 3 kg/t、H₂-Z 用量 100 g/t。

(3) 矿样经反浮选脱镁“一次粗选、一次精选、一次扫选”和反浮选脱硅“一次粗选、一次扫选”的双反工艺流程分选后,可获得精矿 P₂O₅ 品位 29.66%, 回收率 75.96%, MgO 含量为 0.83% 的良好指标,为此低品位磷矿的开发利用提供了基础依据。

参考文献:

- [1] 黄志良. 磷灰石矿物材料 [M]. 北京: 化学工业出版社. 2008.
- [2] 张苏江, 易锦俊, 孔令湖, 等. 中国磷矿资源现状及磷矿国家级实物地质资料筛选 [J]. 无机盐化工, 2016 (2): 1-5.
- [3] 何海淘, 杨稳权, 李若兰, 等. 某磷矿擦洗尾矿浮选试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2015 (11): 4-6.
- [4] 葛英勇, 查辉, 余永富, 等. 还原焙烧铁矿磁选精矿的工艺矿物学及反浮选机理研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2014 (5): 514-520.
- [5] 张明, 张露, 张鑫, 等. 放马山低品位磷矿常温正反浮选吨级试验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2015 (2): 1-2.

Study on Double-reverse Flotation of a Low-grade Phosphate Ore in Yunnan

Zhu Pengcheng, Liu Jianglin, Peng Cao

(Yunnan Chemical Research Institute, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: In this paper, we studied the chemical composition, element distribution, mineral composition, dissociation degree and symbiosis of a low-grade phosphate rock in Yunnan by mineral liberation analyser (MLA). And the best grinding fineness was determined by measuring the degree of dissociation of minerals under different grinding size. Based on the characteristic of this ore with low phosphorus-high silicon and magnesium, we used the mixed acid as inhibitor, HYY-2 as collector for magnesium removal and H2-Z as de-silicon collector in the double-reverse flotation process. The results from closed-circuit test in the double-reverse flotation process show that when adopted “one roughing-one cleaning-one scavenging” reverse flotation technique to demagnesium, and “one roughing- one scavenging” reverse flotation technique to de-silicon, a product of P_2O_5 with a grade of 29.66% and a recovery rate of 75.96% was obtained, in which the impurity content of MgO is only 0.83%. Finally, we achieved the goal of comprehensive utilization of low-grade phosphate rock.

Keywords: Low-grade phosphate ore; Process mineralogy; Double-reverse flotation

////////////////////////////////////
(上接 85 页)

Discussion of Coal Quality Characteristics and Flotation Technology of Refractory Kailuan Coal Slime

Hu Zhongbo¹, Ren Xiangjun¹, Dai Zhaobin¹, Wang Shiwei²

(1. Anhui Coal Science Research Institute, Hefei, Anhui, China;

2. School of chemical engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, Jiangsu, China)

Abstract: Kailuan coking coal mud area is a typically difficult floated slime. Over years, the recovery of combustible ash flotation is slightly low and so is the ash content in tailing coal flotation, which results in high quality scarce resources run off. In this paper, through the physical property analysis of the selected slime, the mineral liberation method is used to explore the effect of the grinding process on the flotation of coal slime. Seek new ways of releasing scarce resources and improving the recovery of coal flotation concentrate. By a series of modern analytical methods, such as IR, diffraction and scanning electron microscopy, the study gets some discoveries as follows: the metamorphism of the flotation slurry is not deep and the main content in coal are mineral impurities like kadenite and quartz; coal particles take on a scattering distribution and there are a great deal of fine clay minerals on particles' surface and fractures, among which higher surface is liable to competitive adsorption with coal, which can lead to refractory slurry. Combining those basic tests like screening and drifting and so on, the study gets that: the density of the middle part is higher; Coal and mineral impurities are usually in the form of intergrowth. When prefabricated fine ash gets to 12%, the coal slurry is categorized into medium floating. Test results show that the combustible recovery rate of middings coal grinding flotation was 77.85%, ash 12.50%. Compared with the raw coal grinding flotation, the recovery rate was increased by 5.13%, Compared with the direct flotation of raw coal, the recovery rate was increased by 8.23%, which is efficient to improve the resource utilization.

Keywords: Refractory slurry ; Grinding dissociation ; Flotation ; Recovery rate of fuel