

磷矿中 MgO 的赋存状态与其浮选脱除的关系

罗廉明, 刘 鑫

(云南磷化集团有限公司研发中心, 云南 昆明 650113)

摘 要:例举了不同自然类型磷矿石主要考查组份的赋存状态, 以及它们的浮选试验结果, 对磷矿石中 MgO 的赋存状态及浮选去除关系进行了简述.

关键词:MgO 去除率; 赋存状态; 浮选

中图分类号:TD97

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.006

0 引 言

提倡“精料政策”是生产高效磷肥的重要举措, 有效去除磷矿中杂质含量, 特别是白云石的含量(含 MgO 主要矿物)凸显重要. 结合浮选试验, 着重论述 MgO 的赋存状态及其去除间的关系.

1 MgO 在酸法加工过程的影响

酸法制肥中, 经酸解反应后, 磷矿石中的含 MgO 矿物一般全部溶解并存在于磷酸中, 浓缩后也不易析出. 这是由于磷酸镁盐在磷酸溶液中溶解度很大的缘故, 也是镁盐产生严重不利影响的原因. $Mg(H_2PO_4)_2$ 使磷酸粘度剧烈增大, 造成酸解过程中离子扩散困难和局部浓度不一致, 影响硫酸钙结晶的均匀成长, 增加过滤困难. 在磷矿酸解过程中, 镁的存在使磷酸中第一氢离子被部分中和, 降低了溶液中氢离子的浓度, 严重影响磷矿的反应能力. 如果为了保持一定 H^+ 浓度而增加硫酸用量, 又将使溶液中出现过大的 SO_4^{2-} 浓度, 这不但增加了硫酸消耗而且还造成硫酸钙结晶的困难. 此外, 由于镁盐在反应过程中也会生成一部分枸溶性磷酸盐, 并且镁盐对产品的吸湿性影响比铁、铝盐类大, 因而会影响产品物理性能, 使水溶率降低, 质量下降.

镁盐过大的溶液使磷酸的粘度显著增大, 也给后加工工序如磷酸浓缩或料浆浓缩带来十分不利的影响. 例如, 某高镁磷矿在料浆法磷铵的工艺评价试验中, 其技术经济指标都欠佳. 由于 MgO 含量高(产品中 MgO 含量高达 10.99%)使得浓缩料浆粘度太高, 当中和度为 1.15, 料浆终点浓度含水 35.2% 时, 料浆粘度已高达 1.44 Pa·s(料浆温

度 106 °C), 不能进行正常浓缩操作. 产品含 N 量约 8%, 小于国家标准的要求 ($N > 10\%$)^[1].

磷矿中 MgO 含量已成为酸法加工评价磷矿质量的主要指标之一. 中国磷矿中 MgO 含量明显偏高, 对磷酸、磷铵的生产和其它酸法磷肥生产都带来不良影响. 因此研究降低 MgO 含量的富集方法, 已成为中国磷矿生产科研中的一个重要课题.

2 磷矿石中 MgO 的赋存状态和其去除方法

磷矿石中 MgO 的赋存状态, 大致可分为“外生”和“内生”两大类. 所谓“外生”者, 实际上是指围岩, 脉石夹层和经破碎后而分离出的非矿条带的那些呈单体(或游离)存在的白云石脉石矿物, 因而可根据其与磷矿物间的破碎性、比重、光性, 用破碎筛分、光电、重悬浮液、常规浮选这类简单方法予以除去, 且效率也高. 所谓“内生”者, 是指与磷矿物互相紧密共生的白云石, 这既包括以磷矿物为基质而胶结的白云石, 又包括以白云石为基质而胶结的磷矿物, 此外, 还有互为薄膜覆盖的状态, 因而导致其结构、构造方式各异. 而欲使它们相互分离必须细磨. 对于嵌布粒度细的矿物, 即使细磨, 也难达到完善的分离效果. 所以, 在采用浮选法处理时, 脱除“内生”型 MgO 困难较大, 致使磷矿质量难以令人满意. 在“内生”者中, 不可忽视的还有磷矿物晶格中少量的 Ca 被 Mg 取代这一情况, 其量因矿石不同而异. 显然, 这些 MgO 只能借助于化学处理法予以去除. 除上述者外, 还应考虑共生于磷矿石中的某些含 MgO 的硅酸盐矿物, 如石榴子石、辉石、黑云母、蛭石等. 它们的

分离,当然需视其赋存情况而定。

由上述可知,为除去磷矿石中 MgO 而采用的选矿方法和评价其结果时,应考虑:(1)属何种含 MgO 矿物及其质量数量;(2)属“外生”还是“内生”及其分布率;(3)若属“内生”,其嵌布粒度如何;(4)含 MgO 矿物颗粒表面是否被其它矿物污染,或相反,对具体的磷矿石而言,含 MgO 矿物的赋存状态为多种,只是比例不同,因而其去除方法有别。

去除磷矿石中 MgO(仅指白云石)的选矿方法以浮选为主,此法可用于脉石矿物赋存状态不一、P₂O₅ 含量和嵌布粒度不同的多种磷矿石。除浮选法外,焙烧法也常用于钙质磷矿,但能耗过高而受限制。此外尚有化学或浮选-化学和用于某一主要作业前的如光度、重悬浮液同选择性破碎筛分这类联合法。

3 主要含镁矿物—白云石矿物学特征

3.1 偏光显微镜下

为不均匀的深灰色、浅土黄色,不规则粒状集合体。玻璃光泽,硬度低,性脆。闪突起,干涉色高级白,一轴晶。粒径一般在 0.01~0.05 mm 之间。其空间分布形式为:(一),主要呈细晶、微晶结构组成白云岩条带;(二),少量呈细脉状穿插于块岩条带中;(三),约有 1% 的微量白云石在磷矿物集合体中呈微细包体,粒度约 0.002~0.004 mm。

白云石是矿石中主要的含镁脉石矿物,其成份、物相如图 1、表 1 所示。

3.2 白云石化学成份

能谱分析表明,白云石除含 Mg 和 Ca 外,还经常混杂有 Al、Si、Y 等微量矿物或机械混入物。

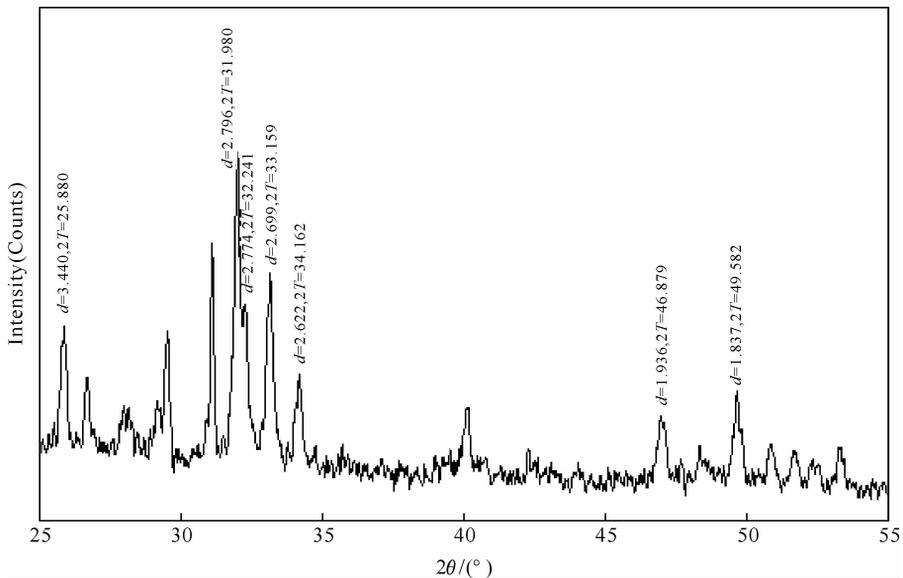


图 1 白云石的 XRD 分析

Fig. 1 The XRD pattern of dolomite

表 1 原矿样品多元素分析

Table 1 Chemical composition of raw ore

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	其它
含量	20.28	1.31	29.18	36.41	1.27	2.41	0.40	0.14	8.60

3.3 白云石 X 衍射物相(XRD)分析

XRD 分析表明:主要物相为白云石晶相。

4 不同自然类型矿石中 MgO 组份的赋存状态及其去除效果

4.1 硅质磷块岩

以晋宁磷矿为例进行试验和分析。

4.1.1 原矿全层多元素分析 矿样元素分析见表 1。

4.1.2 矿物含量 在全层矿石中,胶磷矿 51.27%,碳酸盐矿物 3.73%,石英质矿物 33.54,

粘土、长石类矿物 6.86%,铁碳质矿物 4.60%。

4.1.3 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态 把能被单体解离出的矿物看成为单体,即被包裹物的最小粒度确定为 0.039 2 mm。则全层矿中主要考查组份如表 2 所示。

把能单体解离出的矿物看成是单体,即被包裹物的最小粒度确定为 0.039 2 mm,则胶磷矿单体中各主要考查组份的品位为:P₂O₅ 39.50%、MgO 0.08%、CaO 54.36%、SiO₂ 0.27%、Fe₂O₃ 0.60%、Al₂O₃ 0.70%。

表 2 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态测定结果表

Table 2 Occurrence of main components in various minerals in the whole layer ore %

矿物	矿物含量	品位/分布率							
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CO ₂	F	Al ₂ O ₃
胶磷矿	51.27	39.50 /100.00	54.36 /95.58	0.08 /3.08	0.27 /0.38	0.60 /23.66		3.82 /100.00	0.70 /14.40
碳酸盐矿物	3.73		34.58 /4.42	33.78 /96.92		0.27 /0.76	28.42 /34.08		2.95 /4.40
石英质矿物	33.54				99.73 /91.92				0.27 /3.60
长石类矿物粘土类矿物	6.86				40.82 /7.69				28.28 /77.60
铁碳质矿物	4.60					21.52 /75.57	44.57 /65.92		
合计	100.00	20.25 /100.00	29.16 /100.00	1.30 /100.00	36.39 /100.00	1.31 /100.00	3.11 /100.00	1.96 /100.00	2.50 /100.00
原矿品位		20.28	29.18	1.31	36.41	1.27	3.06	1.96	2.41
平衡		99.85	99.93	99.24	99.95	103.15	101.63	100.00	103.73

对 MgO 组份来说,96.92%赋存在碳酸盐矿物中,3.08%赋存在胶磷矿单体中。

4.1.4 脱除 MgO 方法 该类型矿石通常采用正浮选处理,主要的选矿任务是排除硅质脉石矿物。但因原矿中 MgO 含量为 1.31%,通过正浮选较难获得满意的 MgO 指标,除在正浮选时采用高效的碳酸盐矿物抑制剂外,往往还要引入反浮选脱镁工艺^[3],以确保精矿中 MgO 的有效排除。试验流程如图 2 所示,结果见表 3。

由浮选试验结果可知,原矿经正一反浮选处理后可以得到 P₂O₅ 品位 30.45%、m(MgO)/m(P₂O₅)为 2.20%的磷精矿。

4.1.5 MgO 去除效果分析 由于原矿含 MgO 较高为 1.31%,需进行单独的脱镁流程以提高的 MgO 脱除率,因此,浮选流程为正一反浮选流程。

反浮选排除 MgO,排除率为 52.91%,此时精矿 MgO 含量为 0.67%、m(MgO)/m(P₂O₅)为 2.20%,达到化工行业优等品 I 级对磷精矿中 MgO 含量的要求(≤2.5%)^[4]。

4.2 镁质磷块岩

以尖山磷矿为例,进行试验和分析。

4.2.1 原矿全层多元素分析 原矿化学成份分析如表 4 所示。

表 4 原矿化学成份分析(X 荧光分析)

Table 4 Chemical composition of raw ore (X-ray fluorescence analysis) %

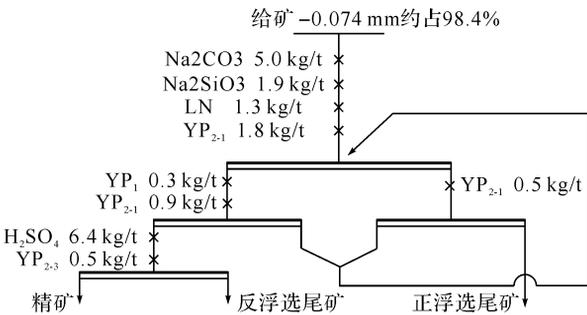
项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量	24.61	4.03	43.90	0.22	13.70	0.92	1.95
项目	K ₂ O	Na ₂ O	F	Cl	总 S	挥发组份	A·I
含量	0.681	0.149	3.18	0.0657	0.306	12.66	15.65

4.2.2 矿物含量 在全层矿石中,胶磷矿 65.70%,碳酸盐矿物 17.23%,石英质矿物 12.20%,粘土类矿物 3.52%,铁碳质矿物 1.35%。

4.2.3 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态 其测定结果如表 5 所示。

(1)如最小粒度确定为 0.074 mm,则胶磷矿单体中主要考查组份的品位为:P₂O₅ 37.49%、MgO 0.81%、CaO 54.84%、SiO₂ 3.61%、Fe₂O₃ 0.50%、Al₂O₃ 0.73%。

(2)MgO 组份里,86.82%的 MgO 赋存在碳酸盐



注(下同):YP₂₋₁为正浮选用捕收剂;YP₂₋₃为反浮选碳酸盐矿物捕收剂;LN为碳酸盐矿物抑制剂

图 2 浮选流程图

Fig. 2 The flow chart of flotation process for Jinning phosphate rock

表 3 正-反浮选试验结果

Table 3 The experimental results by direct-reverse flotation %

产品名称	产率 γ	品位			回收率		
		P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂
精矿	54.10	30.45	0.67	19.17	81.63	27.57	27.94
反尾	4.80	7.78	14.44	7.65	1.85	52.91	0.99
正尾	41.10	8.11	0.62	64.19	16.52	19.52	71.07
正精	58.90	28.60	1.79	18.23	83.48	80.48	28.93
给矿	100.00	20.18	1.31	37.12	100.00	100.00	100.00

矿物中,13.18%的 MgO 赋存在胶磷矿单体中.

表 5 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态测定结果表

Table 5 Occurrence of main components in various minerals in the whole layer ore %

矿物	矿物含量	品位/分布率					
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
胶磷矿	65.70	37.49 /100.00	54.84 /87.37	0.81 /13.18	3.61 /16.17	0.50 /36.26	0.73 /23.88
白云石	17.23		30.24 /12.63	20.26 /86.82	2.55 /3.00	0.23 /4.40	0.58 /4.98
石英质矿物	12.20				93.36 /77.69		
粘土类矿物	3.52				13.07 /3.14		40.63 /71.14
铁碳质矿物	1.35					40.00 /59.34	
合计	100.00	24.63 /100.0	41.24 /100.0	4.02 /100.0	14.66 /100.0	0.91 /100.0	2.01 /100.0
原矿品位		24.61	43.90	4.03	14.12	0.92	1.95
平衡		100.08	93.94	99.75	103.82	98.91	103.08

4.2.4 脱除 MgO 方法 原矿中碳酸盐矿物含量为 17.23%,若将大部分碳酸盐矿物去除,磷精矿品位可以达到 P₂O₅ 29%,能够满足湿法磷酸盐用矿要求.再者,碳酸盐矿物的天然可浮性好于磷矿物,反浮选碳酸盐矿物是处理镁质磷矿石的适宜方法.浮选流程如图 3 所示,试验结果见表 6.

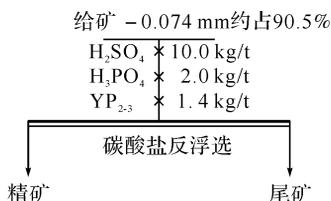


图 3 尖山矿样试验流程图

Fig. 3 The flow chart of flotation process for Jianshan phosphate rock

表 6 单一反浮选试验结果

Table 6 The experimental results by singlereverse flotation

产品名称	产率 γ/ %	品位/%			回收率/%		
		P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂
精矿	72.04	29.30	1.08	17.33	85.55	19.49	88.19
反尾	27.96	12.75	11.46	5.98	14.45	80.51	11.81
给矿	100.00	24.67	3.98	14.16	100.00	100.00	100.00

由浮选试验结果可知,原矿经一次反浮选碳酸盐后可以得到 P₂O₅ 品位 29.30%、 $m(\text{MgO})/m(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 3.68% 的磷精矿.

4.2.5 MgO 去除效果分析 13.18%的 MgO 以“内生”形态赋存于胶磷矿中,且胶磷矿单体中 MgO 含量为 0.81%,此部份 MgO 难以通过浮选法实现分离,若要提高 MgO 去除率,可使用高选择性的捕收剂,分离部分含 MgO 的磷矿物,这样必然造成 P₂O₅ 回收率的损失^[5].

通过反浮选碳酸盐可以得到 $m(\text{MgO})/m(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 3.68% 的磷精矿, MgO 的排除率为

80.51%. 此类型矿石,若要得到较高的 MgO 去除率可以考虑化学浸出的方法^[6].

4.3 硅(镁)质磷块岩

4.3.1 原矿全层多元素分析 以海口磷矿为例,其化学成份分析如表 7 所示.

表 7 原矿化学成份分析

Table 7 Chemical composition of raw ore %

项目	P ₂ O ₅	MgO	CaO	MnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
含量	25.90	2.65	36.60	0.09	25.30	1.42	3.76
项目	K ₂ O	Na ₂ O	F	Cl	总 S	挥发组份	A · I
含量	1.07	1.55	2.32	0.05	0.34	2.71	25.30

4.3.2 矿物含量 在全层矿石中,胶磷矿占 67.91%,白云石矿物占 5.12%,石英质矿物占 20.15%,粘土、长石类矿物占 5.51%,铁碳质矿物占 1.31%.

4.3.3 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态 其测定结果如表 8 所示.

(1) 如被包裹物的最小粒度确定为 0.039 2 mm,则胶磷矿单体中各主要考查组份的品位为:P₂O₅37.49%、MgO0.47%、CaO49.46%、SiO₂3.52%、Fe₂O₃ 0.90%、Al₂O₃1.06%.

(2) 对 MgO 组份来说,87.79%的 MgO 赋存在碳酸盐矿物中,12.21%的 MgO 赋存在胶磷矿单体中.

4.3.4 脱除 MgO 方法 矿石属钙硅混合型磷矿石,加之原矿品位较高,通过排除部分硅质脉石,并辅以适当排镁即可达到酸法制肥磷精矿标准,所以该类型矿石较为合理的浮选工艺为双反浮选、反—正浮选或正—反浮选,即采用反浮碳酸盐去除 MgO,采用正浮选抑制硅或反浮硅酸盐去除硅,目前较为成熟且经济可行的工艺为双反或正—反浮选工艺.

分别进行了正一反浮选和单一反浮选试验. 正一反浮选试验流程如图 4 所示, 试验结果如表 9 所示.

表 8 全层矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态测定结果表

Table 8 Occurrence of main components in various minerals in the whole layer ore %

矿物	矿物含量	品位/分布率					
		P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
胶磷矿	67.91	37.49 /100.00	49.46 /91.30	0.47 /12.21	3.52 /9.25	0.90 /43.57	1.06 /19.30
白云石	5.12		62.50 /8.70	44.92 /87.79			
石英质矿物	20.15				100.00 /80.28		
粘土类矿物	5.51				46.46 /10.20	54.63 /80.70	
铁碳质矿物	1.31					60.31 /56.43	
合计	100.00	25.46 /100.0	36.79 /100.0	2.62 /100.0	25.10 /100.0	1.40 /100.0	3.73 /100.0
原矿品位		25.90	36.60	2.65	25.30	1.42	3.76
平衡		98.30	100.52	98.87	99.21	98.59	99.20

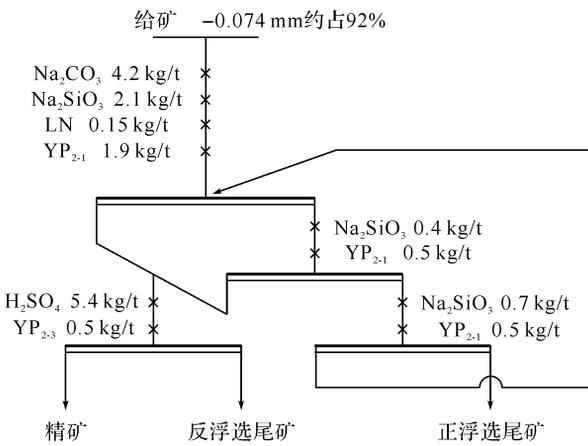


图 4 浮选流程图

Fig. 4 The flow chart of flotation process

表 9 正-反浮选试验结果

Table 9 The experimental results by direct-reverse flotation

产品名称	产率 γ/ %	品位/%			回收率/%		
		P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂
精矿	68.33	32.69	0.59	18.24	86.31	15.32	49.49
反尾	13.40	7.73	14.35	13.70	4.00	73.08	7.29
正尾	18.27	13.73	1.67	59.57	9.69	11.60	43.22
正精	81.73	28.60	2.85	17.50	90.31	88.40	56.78
给矿	100.00	25.88	2.63	25.18	100.00	100.00	100.00

由浮选试验结果可知, 原矿经正一反浮选处理后可以得到 P₂O₅ 品位 32.69%、m(MgO)/m(P₂O₅) 为 1.80% 的磷精矿.

单一反浮选试验流程如图 5 所示, 结果如表 10 所示.

由浮选试验结果可知, 原矿经单一反浮处理后可以得到 P₂O₅ 品位 28.98%、m(MgO)/m(P₂O₅) 为 2.35% 的磷精矿.

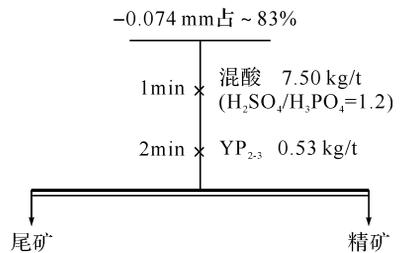


图 5 海口磷矿样试验流程图

Fig. 5 The flow chart of flotation process for Haikou phosphate rock

4.3.5 MgO 去除效果分析 处理硅(镁)质磷矿石常用浮选工艺为正一反浮选工艺, 此技术路线符合“抑易抑、浮易浮”的原则, 即先通过正浮选排除部分易抑制的硅质矿物, 再通过反浮选浮出易浮的碳酸盐矿物以排除大部分含 MgO 矿物.

表 10 反浮选试验结果

Table 10 The experimental results by reverse flotation

产品名称	产率 γ/ %	品位/%			回收率/%		
		P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	SiO ₂
精矿	85.60	28.98	0.68	27.13	95.81	22.02	92.17
尾矿	14.40	7.53	14.35	13.70	4.19	77.98	7.83
原矿	100.00	25.89	2.65	25.20	100.00	100.00	100.00

由于所列举的海口矿样, 原矿 P₂O₅ 品位较高为 25.9%, MgO 含量为 2.6%, 且 87.79% 的 MgO 赋存在白云石中, 采用单一反浮碳酸盐工艺即可有效排除 MgO 并得到品位 P₂O₅ 28.98%、MgO 0.68% 的精矿, MgO 的去除率为 77.98%. 若要获得高品质的磷精矿, 可采用正一反浮选工艺, 可获得 P₂O₅ 32.69%、MgO 0.59% 的精矿, MgO 的去除率为 84.68%.

可见,此类矿石中的 MgO 较易排除,一般经一次反浮选即能有效排除。

5 结 语

a. 磷矿中 MgO 的含量已成为酸法加工评价磷矿质量主要指标之一,对磷酸磷铵及其它酸法磷肥生产都将带来不良影响(如退肥效应、过滤困难、磷肥吸潮等),因此,研究降低磷矿石中 MgO 含量的方法是制取高效磷肥的重要课题。

b. 在磷矿石中大部份 MgO 常以“外生”态赋存在白云石中,适宜的去方法为反浮选碳酸盐;还有一部份以“内生”态赋存在磷矿物中,此时难以通过浮选法去除,可考虑化学选矿或浮选—化学选矿法去除 MgO;此外尚有赋存在粘土类矿物中的现象,可以采用反浮选硅酸盐去除,但由于粘土矿物复杂,反浮选需使用的阳离子捕收剂受到诸多不利因素影响,效果往往不甚理想。

c. 硅质磷块岩中碳酸盐矿物含量较低,白云石(MgO)含量少,主要脉石矿物为硅质矿物,一般经正浮选处理即可得到满意磷精矿,一般不需要专门进行除 MgO 流程,但当矿石中 MgO 的含量有所提高时,应辅以使用碳酸盐矿物抑制剂,避免 MgO 在精矿中的过多富集。当精矿中 MgO 含量超标时可采用反浮碳酸盐适量排除。MgO 的赋存

状态对浮选指标的影响不显著。

d. 镁质磷块岩的主要选矿任务是排除含 MgO 碳酸盐矿物,常用的选矿方法为反浮选碳酸盐矿物。若胶磷矿单体中“内生”MgO 含量较高,则很难得到 $m(\text{MgO})/m(\text{P}_2\text{O}_5)$ 较低的磷精矿,可考虑焙烧消化或化学选矿的方法脱除 MgO。

e. 在去除 MgO 的方法中,反浮选碳酸盐矿物应属重点,但同时考虑筛分方法作为预选作业有时亦可获得较好的效果。此外,遇到 MgO 赋存于硅酸盐中(主要为铝硅酸盐矿物)时,可考虑使用阳离子捕收剂进行去除。

参 考 文 献:

- [1] 陈五平,张彦. 无机化工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2001:116-119.
- [2] 黄志良,刘羽. 磷灰石矿物材料[M]. 北京:化学工业出版社,2008:40-43.
- [3] 彭儒,罗廉明. 磷矿选矿[M]. 武汉:武汉测绘科技大学出版社,1992:33-36.
- [4] HG/T2673-95 酸法加工用磷矿石的标准[S].
- [5] 黄芳,刘世荣. 磷尾矿中磷镁赋存状态及其矿物特征研究[J]. 矿物学报,2010,30(2):257-261.
- [6] 王乾坤,马荣骏. 高镁硫化锌中镁的赋存状态及预处理脱镁的研究[J]. 有色金属(冶炼部分),1993(6):41-44.

Relations between MgO occurrence of phosphorite and its removal by flotation process

LUO Lian-ming, LIU Xin

(Yunnan Phosphate Chemical Group Co., Ltd, Kunming 650113, China)

Abstract: This paper illustrated the main composition occurrence and their flotation results of the different types of nature phosphate rocks, and the relations between MgO occurrence of phosphorite and its flotation removal were clarified.

Key words: MgO removal ratio; occurrence; flotation

本文编辑:陈小平