

文章编号:1674-2869(2012)03-0045-06

湖北某中低品位硅质磷矿工艺矿物学研究

田 兴,石和彬,赵 静,陈常连,池汝安,黄志良^{*}
(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘 要:对中国湖北某硅质中低品位磷矿的工艺矿相进行了研究,主要分析了其化学组成、矿物组成、胶磷矿的嵌布粒度和嵌布特征,结果显示:原矿中的主要成分为 P_2O_5 、 CaO 、 SiO_2 等;矿物组成主要为胶磷矿和石英质矿物;胶磷矿嵌布粒度为: $-0.313\ 6+0.039\ 2\ mm$ 粒级占 90.60%,属于细粒嵌布;胶磷矿同脉石矿物的嵌镶关系主要是包裹嵌镶和毗连嵌镶。根据工艺矿相分析结果制定出了相关的选矿工艺路线,并对该工艺路线进行矿相跟踪考察,结果显示制定出的浮选工艺符合中低品位磷矿选矿要求。

关键词:中低品位胶磷矿;工艺矿相;嵌布;选矿

中图分类号:TD913

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.03.010

0 引言

磷是生命循环过程中不可或缺的元素之一,在生物制剂、农业肥料、精细化工等行业中具有非常重要的作用。人类社会的生存和发展需要大量的磷资源,然而由于世界上各国都实行“先富矿后贫矿,先易选矿后难选矿”的开采原则,在经过长期大量的开采之后,磷矿资源逐渐趋于贫化,高品位磷矿明显减少^[1-5],人类正面临磷矿资源短缺和磷矿质量不断下降的威胁,从而迫使人们积极寻求中低品位磷矿的利用途径,我国国土资源部已将磷矿列于 2010 年后不能满足国民经济发展需要的重要矿种之一^[6]。

中低品位磷矿是指 P_2O_5 含量在 25% 以下的磷矿资源。磷矿浮选工艺广泛使用于磷矿选矿的实际生产中,经过约 20 年的发展,已经形成了如正浮选、反浮选、正一反浮选和二次反浮选等浮选工艺^[7]。浮选主要适用于硅质磷矿和变质型硅—钙质磷矿,分选效果较好;单一反浮选主要是脱除含钙(镁)的脉石,对于沉积型的钙(镁)磷矿浮选指标较好;正一反浮选和二次反浮选都是通过除去硅酸盐和碳酸盐矿物达到富集磷矿物的目的,适用于较难选的沉积型硅钙(镁)质磷块岩。然而浮选工艺的选择主要取决于磷矿石中脉石矿物的类型、含量和成分^[8]。本文通过研究湖北某地区的

磷矿石的化学组成、矿物组成,结合其矿物学特征,从而确定了该矿区磷矿资源的选矿工艺,达到了传统的中低品位磷矿一次浮选工艺难以达到的 P_2O_5 品位必须在 30% 以上、 SiO_2 含量 15% 以下、 MgO 和倍半氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等)含量分别低于 1% 和 4% 的选矿要求,对于处理该矿区磷矿生产中出现的问题、解决矿产工程工艺和合理有效的利用该矿区磷矿资源具有重要的意义。

1 矿物的化学组成及矿物组成

1.1 矿物的化学组成

对原矿样品进行多元素分析,得到矿物的化学组成结果如表 1,从表 1 中可以看出,原矿中的主要成分为 P_2O_5 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 ,占矿物总质量的 90% 以上,其中 P_2O_5 质量分数为 19.13%, SiO_2 则达到 37.32%,说明该磷矿为硅质中低品位磷矿,而 MgO 和倍半氧化物(Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等)是磷矿浮选过程中需要尽量去除的成分,所以在以后的考察中,是以 P_2O_5 、 CaO 、 MgO 、 SiO_2 和倍半氧化物为主要组分。

表 1 原矿样品化学组成分析

Table 1 Chemical composition of run-of-mine ore

组分	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
质量分数/%	19.13	28.58	2.01	37.32	1.27	2.25
组分	K_2O	Na_2O	F	CO_2	MnO	A·I
质量分数/%	0.40	0.14	1.96	3.06	0.13	39.06

收稿日期:2011-12-26

基金项目:湖北省自然科学基金(2011CDA050);国家 973 预研项目(2011CB411901);教育部长江学者及创新团队项目(IRT974)

作者简介:田 兴(1988-),男,湖北武穴人,硕士研究生。研究方向:无机非金属材料。

通讯作者:黄志良,男,教授,博士。研究方向:无机非金属材料。

1.2 矿石的矿物组成

矿石中 useful 矿物主要为胶磷矿(氟磷灰石), 其次还有少量的隐晶磷灰石、碳氟磷灰石及次生银星石. 脉石矿物主要有石英、玉髓、白云石, 还有少量的长石—粘土类矿物(白云母、高岭石、斜长石)、黄(褐)铁矿、有机质及微量锆石、电气石. 利用可视化偏光显微镜观测, 采用过尺线测法, 先测

定矿石中各矿物平均体积含量, 再根据比重计算矿石中各矿物平均质量百分比, 测定结果如表 2. 可以看出, 在原矿石中, 胶磷矿和石英质矿物为主要矿物成分, 分别占总质量的 50.75% 和 32.15%, 碳酸盐矿物占 3.69%, 粘土、长石类矿物占 6.91%, 铁碳质矿物占 4.60%.

表 2 各矿物在原矿中的含量

Table 2 Contents of several minerals of run-of-mine ore

矿物	线测长度/(L/cm)	体积/(cm ³ /100)	体积分数 H/%	密度 d/(g/cm ³)	质量分数 w/%
胶磷矿	38.85	61 281.520	49.03	2.98	50.75
碳酸盐矿物	16.78	4 920.707	3.93	2.70	3.69
石英质矿物	36.46	45 081.630	36.07	2.65	32.15
粘土类矿物	22.01	9 619.951	7.70	2.54	6.91
铁碳质矿物	15.25	4 096.192	3.27	4.00	4.60
合计	129.35	125 000.00	100.00		99.462 33

2 矿石中主要组分在各矿物中的赋存状态

2.1 矿物单体成分测定

将单体解离出的矿物看成为单体, 被包裹物的最小粒度确定为 0.039 4 mm, 采用磷钼酸喹啉容量法测定磷矿石中的 P₂O₅ 含量、EDTA—DCYTA 法分别测定 CaO 和 MgO 含量, 通过碱熔—氟硅酸钾容量法测定 SiO₂ 含量、邻菲咯啉比色法测定 Fe₂O₃ 含量、铜盐回滴 EDTA 法测定 Al₂O₃ 含量, 测定结果为:

a. 胶磷矿(化学分析, 质量分数): P₂O₅ 39.50%; MgO 0.04%; CaO 54.35%; SiO₂ 0.14%;

Fe₂O₃ 0.31%; Al₂O₃ 0.36%.

b. 碳酸盐脉石矿物(质量分数): MgO 19.89%; CaO 30.52%; CO₂ 30.57%.

2.2 主要组分在矿物中的赋存状态

通过单矿物成分测定数据, 结合矿物在矿石中的平均含量, 依次查清原矿中主要考查组份在各矿物中的赋存状态, 所得的结果如表 3. 从表 3 中可以看出, P₂O₅ 全部赋存于胶磷矿中; SiO₂ 主要赋存于石英质矿物, 分布率达到 89.35%; MgO 主要赋存于碳酸盐矿物中, 分布率为 96.43%, CaO 主要赋存于胶磷矿中, 分布率达 94.45%, 为选矿流程各阶段产物主要考查组份的走向提供了数据.

表 3 原矿中主要组份在各矿物中的赋存状态

Table 3 Occurrence of main components in various minerals in run-of-mine ore

矿物	质量 分数	P ₂ O ₅ 含量/ 分布率	CaO 含量 /分布率	MgO 含量/ 分布率	SiO ₂ 含量/ 分布率	Fe ₂ O ₃ 含 量/分布率	Al ₂ O ₃ 含量/ 分布率
胶磷矿	50.89	19.09/100	26.87/94.45	0.07/3.57	0.12/0.33	0.32/23.70	0.29/12.56
碳酸盐矿物	4.01		1.58/5.55	1.89/96.43	0.01/0.74	0.08/3.46	
石英质矿物	32.93			32.88/89.35		0.07/3.03	
长石类、粘土 类矿物	6.51				3.80/10.33		1.87/80.95
铁碳质矿物	5.66					1.02/75.56	
合计	100.00	19.09	28.45	1.96	36.80	1.35	2.31
原矿品位		19.13	28.58	2.01	37.32	1.27	2.25
平衡		99.79	99.54	97.52	98.61	106.30	102.67

3 胶磷矿的嵌布粒度和单体解离度分析

3.1 嵌布粒度测定

采用过尺线测法在显微镜下对原矿石中的胶磷矿的嵌布粒度进行测定,统计结果见表4。从表中可以看出,胶磷矿在 $-0.313\ 6\sim+0.039\ 2\ \text{mm}$ 粒级占90.60%,属中粒嵌布。

表4 原矿中胶磷矿的嵌布粒度

Table 4 Dissemination size of collophanite in run-of-mine ore

粒级	粒度范围/mm	比粒径 d	线测颗数 n	含量比 nd	含量分布/%	累计含量/%
IV	+0.156 8-0.313 6	8	322	2 576	26.18	26.18
V	+0.078 4-0.156 8	4	714	2 856	29.02	55.2
VI	+0.039 2-0.078 4	2	1 712	3 424	34.8	90
VII	+0.019 6-0.039 2	1	984	984	10	100
共计			3 732	9 840	100	

表5 主要矿物单体解离度

Table 5 Dissociation degree of monomer of main minerals

矿物	1/4	1/2	3/4	1	平均单体解离度/%
胶磷矿	589	547	379	1647	70.03
白云石	665	752	356	650	44.54
石英	490	519	321	226	26.63

注:解离度

$$L_{(s)} = \frac{N_{m(p)}}{N_{m(p)} + \frac{3}{4}N_{L(3/4)} + \frac{1}{2}N_{L(1/2)} + \frac{1}{4}N_{L(1/4)}} \quad (1)$$

式(1)中, $L_{(s)}$ 为粒级目的矿物单体解离度; $N_{m(p)}$

3.2 单体解离度分析

在测定胶磷矿的单体解离度时,由于胶磷矿在形成过程中包裹有细粒脉石矿物(如石英、碳酸盐矿物等),本研究将被视为胶磷矿单体包裹的脉石矿物的最大极限粒度确定为 $0.02\ \text{mm}$,所选粒度范围为 $-0.074\ 8+0.045\ \text{mm}$ 粒级,利用直线法测量得到主要矿物单体解离度见表5。

为目的矿物单体数;

N 为连生体中不同大小目的矿物单体数。

从表5中可以看出,在 $-0.748+0.045\ \text{mm}$ 粒级中,胶磷矿单体解离度为70.03%,白云石为44.05%,石英为26.62%。说明胶磷矿的单体解离度良好,符合选矿的要求^[9]。

4 矿物嵌布嵌镶特征分析

本矿区的胶磷矿的嵌布特征主要是均匀嵌布,有少许的杂乱状嵌布(图1)。胶磷矿同脉石矿

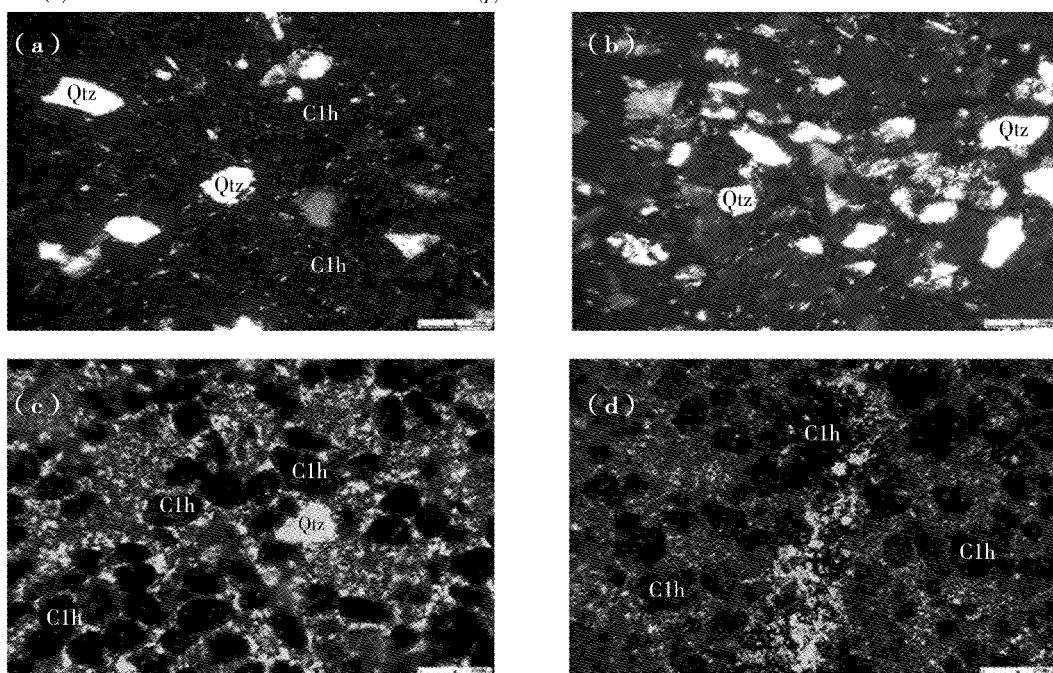


图1 几种矿物的工艺矿相照片(正交偏光:10×10)

Fig. 1 Processing mineralogy pictures of several minerals (Cross polarizer, 10 × 10)

物的嵌镶关系主要有两种:一是包裹嵌镶,二是毗连嵌镶关系.如图 1a 为硅质磷块岩工艺矿相照片,胶磷矿(Clh)与大颗石英(Qtz)毗连嵌镶,与小颗石英包裹嵌镶;图 1b 为硅质磷块岩工艺矿相照片,胶磷矿(Clh)与石英(Qtz)毗连嵌镶;图 1c 为鲕状磷块岩,鲕状胶磷矿(Clh)与玉髓(Cln)毗连嵌镶;图 1d 为白云质、硅质磷块岩,胶磷矿(Clh)与玉髓(Cln)毗连嵌镶.

5 选矿工艺及矿相跟踪质量流程图

5.1 中低品位磷矿选矿工艺流程图

根据对该矿区磷矿的工艺矿相分析结果可以看出,原矿中 P_2O_5 含量为 19.13%, SiO_2 为 37.12%, CaO 为 28.58%, MgO 为 2.01%, 说明该矿区的磷矿属于中低品位硅质低镁磷矿,其中

P_2O_5 和 CaO 主要赋存于胶磷矿中, SiO_2 主要赋存于石英质、粘土质矿物中,而 96.43% 的 MgO 则存在于碳酸盐矿物中.为了满足磷矿浮选的要求, P_2O_5 品位必须在 30% 以上、 SiO_2 含量 15% 以下、 MgO 和倍半氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3 等)含量分别低于 1% 和 4% 的选矿要求^[10],传统的对于中低品位磷矿的一次浮选工艺难以达到上述选矿要求,为此制定了如图 2 的中低品位磷矿选矿的工艺:先将原矿进行选择性研磨,再经过正浮粗选,将磷矿品位提高到 24.85%,粗选后的矿分别经过正浮精选和正浮扫选后,部分矿掺入到正浮粗选中进行二次正浮粗选,剩余部分进入反浮粗选阶段,最后经过反浮精选得到 P_2O_5 含量分别为 31.02% 的精矿,提高了该矿区的磷矿的品位,且 P_2O_5 的回收率达到 72.15%.

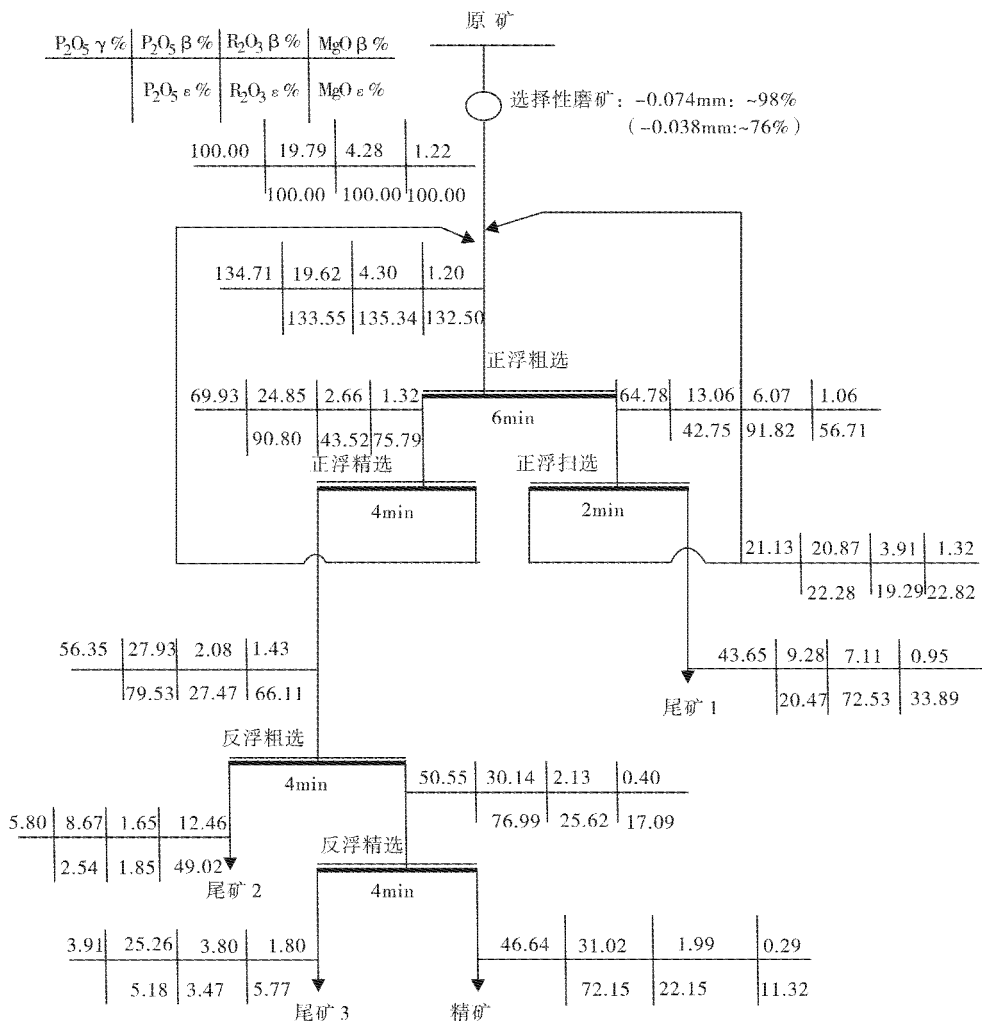


图 2 湖北某中低品位磷矿选矿工艺流程图

Fig. 2 Flow chart of beneficiation technology for middle-low grade phosphorite in Hubei

5.2 磷矿矿相质量跟踪

为了检验所制定出的湖北某中低品位磷矿浮选工艺路线,根据上述工艺流程(如图2)进行矿相跟踪考察,结果如表6所示,可以看出,原矿中的胶磷矿含量为50.89%,碳酸盐、石英质、长石类、铁碳质矿物含量分别为3.73%、33.54%、6.86%和

4.60%,在经过上述选矿工艺后,胶磷矿含量提高到77.14%、单体解离度达到82.49%,碳酸盐矿物和石英质矿物分别降低至0.86%和14.22%,长石类和铁碳质矿物含量也分别比原矿中有所减少。我们再将浮选后精矿中矿物含量根据表3换算成主要成分的含量,结果如表7。

表6 中低品位磷矿矿相跟踪质量统计表

Table 6 Tracking the quality of mineral phase for middle-low grade phosphorite

矿相跟踪	矿物含量 $w/\%$					胶磷矿单体解离度
	胶磷矿	碳酸盐矿物	石英质矿物	长石类/粘土类矿物	铁碳质矿物	
原矿	50.89	3.73	33.54	6.86	4.60	
选择性磨矿	50.10	3.61	29.55	10.02	6.72	70.01
正浮粗选	精矿	65.06	3.91	20.63	4.17	75.43
	尾矿	33.06	3.14	40.06	9.53	58.95
正浮精选	精矿	70.71	4.23	16.93	3.26	79.77
	尾矿	49.67	3.55	29.96	6.75	68.48
正浮扫选	精矿	52.84	3.91	27.96	6.14	72.33
	尾矿	23.49	2.81	45.89	11.16	52.71
反浮粗选	精矿	76.30	1.18	14.19	3.34	85.76
	尾矿	21.95	36.88	34.72	2.59	50.66
反浮精选	精矿	77.14	0.86	14.22	3.12	82.49
	尾矿	66.38	5.32	13.44	5.96	75.98

由表7可以很直观的看出,经如图2所示的浮选工艺后,得到的精矿中的 P_2O_5 品位提高到31.02%、 SiO_2 的含量为14.20%、 MgO 含量低于1%、倍半氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3)含量为2.88%;均符合中低品位磷矿的选矿要求。

表7 精矿中主要组分含量

Table 7 Contents of main components in beneficiation

组分	P_2O_5	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3
质量分数/%	31.02	14.20	42.27	0.41	1.83	1.05

6 结 语

a. 原矿中的主要组分为 P_2O_5 、CaO、MgO、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 ,其中 P_2O_5 含量为19.13%, SiO_2 含量达到37.32%;胶磷矿、石英质矿物和为主要矿物成分,分别占总质量的50.75%和32.15%。

b. P_2O_5 全部赋存于胶磷矿中; SiO_2 主要赋存于石英质矿物,分布率达到89.35%; MgO 主要赋存于碳酸盐矿物中,分布率为96.43%,CaO主要赋存于胶磷矿中,分布率达94.45%。

c. 矿石中的胶磷矿在 $-0.313\ 6\ +$

$0.039\ 2\ mm$ 粒级占90.60%,属中粒嵌布;胶磷矿在 $-0.748\sim+0.045\ mm$ 粒级中的单体解离度为70.03%。

d. 本矿区胶磷矿的嵌布特征主要是均匀嵌布,有少许的杂乱状嵌布,胶磷矿与脉石矿物的嵌镶关系主要有包裹镶嵌和毗连镶嵌两种。

e. 结合该矿区中低品位磷矿的工艺矿相特征,制定出了先经正浮粗选,再正浮精选和正浮扫选后,部分掺入到正浮粗选矿中进行二次正浮粗选,剩余部分进入反浮粗选阶段,最后经过反浮精选的选矿工艺,并对其进行矿相跟踪考察,结果显示,最后得到的精矿的 P_2O_5 品位提高到31.02%、 SiO_2 的含量为14.20%、 MgO 含量低于1%、倍半氧化物(Al_2O_3 和 Fe_2O_3)含量为2.88%,符合中低品位磷矿的选矿要求。

参考文献:

- [1] 刘代俊. 我国磷矿资源贫化危机与对策[C]//中国化工学会无机酸碱盐专业委员会. 2004年无机盐学术年会论文集. 北京:中国化工学会,2004: 12-16.
- [2] 刘颐华. 我国与世界磷矿资源及开发利用现状[J].

- 磷肥与复肥,2005(9):1-5.
- [3] 任清宇,姚金蕊. 中国磷矿资源的特点及开发策略[J]. 矿业快报,2006(2):1-4.
- [4] 吴初国. 我国磷矿资源优势与可持续供应的对策建议[J]. 化肥工业,2004(4):3-5.
- [5] 鹿爱莉,谢承祥. 我国矿产资源可供性分析工作现状与建议[J]. 中国矿业,2009,18(5):7-10.
- [6] 国土资源部. 保护性开采的特定矿种勘查开采管理暂行办法[J]. 矿产勘查,2010(1):7-8.
- [7] Dufour, Philippe. Process for the beneficiation of phosphate ores[P]. US 6341697. January 29,2002.
- [8] 谭明,魏明安. 磷矿选矿技术进展[J]. 矿冶工程,2010,19(4):1-6.
- [9] 胡为柏. 矿石可选性研究[M]. 北京:中国工业出版社,1963.
- [10] 黄大雨. 选矿手册第8卷第五分册[M]. 北京:冶金工业出版社,1984:14.

Process mineralogy study of siliceous mid-low grade phosphate rocks in Hubei Province

TIAN Xing, SHi He-bin, ZHAO Jing, CHEN Chang-lian, CHI Ru-an, HUANG Zhi-liang

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Process mineralogy of siliceous mid-low grade phosphate rocks in Hubei Province was studied, which contained the analysis of chemical composition, mineral composition and dissemination size and dissemination characteristics of collophanite. The results show that the main chemical components of run-of-mine ore are P_2O_5 , CaO, SiO_2 and so on, and the collophanite and quartz mineral are the main minerals. 90.60% collophanite exists in $-0.3136 + 0.0392$ mm grains belonging to middle grains. The main mosaic types between collophanite and gangue minerals are wrapped mosaic and adjacent mosaic. According to the results of analysis of process mineralogy, related route of beneficiation technology was formulated, then the expedition of tracking the quality of mineral phase on the technology route was carried out. The results indicate that developed flotation-roughing technology meets the requirements of flotation-roughing of mid-low grade phosphate rocks.

Key words: mid-low grade collophanite; process mineralogy; embedded; mineral processing

本文编辑:龚晓宁



(上接第 44 页)

Dielectric properties and relaxation characterization for PZT95/5 films

WANG Ying, ZHANG Chao, CHI Yuan-yuan, YU Da-shu

(College of Physics and Electronic Information Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China)

Abstract: The dielectric properties on PZT95/5 films by Sol-Gel process was studied by means of dielectric spectrums for temperature and frequency, respectively. The results showed that the transition peak of $\varepsilon(T)$ curve got broad and flat with increasing frequency and the $\varepsilon^{-1}(T)$ curve at high frequency didn't obey the Curie-Weiss law. The $\varepsilon^{-1}(f)$ curves with different temperatures were fitted by the universal relaxation law, and the exponent $n(T)$ curve was obtained. In this curve, there were abnormal points near the two characteristic temperatures of FE-PE and AFE-FE transition, which was discussed combining the change in microstructure with the AFE-FE-FE transition process.

Key words: Sol-Gel; AFE-FE phase transition; dielectric spectrum; universal relaxation laws

本文编辑:龚晓宁