

文章编号:1674-2869(2011)02-00012-05

云南磷矿选矿研究与实践

李耀基

(云南磷化集团有限公司,云南昆明 650600)

摘 要:介绍了云南磷资源及云南磷化集团有限公司磷资源概况,结合生产实际及在建采选项目报告了钙质、硅质、混合型磷块岩矿石选矿实践情况。

关键词:云南;磷资源;选矿实践

中图分类号:TD97

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.02.003

0 引言

云南磷矿类型齐全,开采高品位磷矿石或通过简单的擦洗脱泥获得销售产品不符合国家关于提高资源利用率的政策。“浮选”是云南磷矿开发必行之路,云南磷化集团有限公司自 2006 年之后坚持发展浮选工艺,积累了一定的实践经验。

1 云南磷资源概况

1.1 储量及分布

据《2005 全国矿产储量通报》统计,云南磷资源量为国内第一,占全国的 24.1%。主要集中在昆明、玉溪和滇东北三个地区,其他区域有零星产出,其中 75.0%分布在昆明和玉溪地区,该区域磷矿资源由于地质研究程度高、区位及建设条件好,加之有云天化集团磷复肥项目布局和公司磷矿采选基地建设支撑,是近期内云南磷矿资源开发的主要区域;滇东北地区受地质研究程度及开发建设条件等限制,近期难以进行大规模开发利用,只宜进行小规模的开发,是未来云南磷矿开采的接替矿区,也是磷复肥、磷化工发展的后备资源区。

1.2 矿石类型

云南磷矿资源和磷矿供应绝大部分是沉积型磷块岩(胶磷矿)。根据矿石中主要脉石矿物种类和含量以及选矿加工技术特征分为硅质、钙质、混合型磷块岩,其中混合型分为钙(硅)质和硅(钙)质。这些类型磷矿石在云南都有不同数量的分布。

2 云南磷矿选矿特点

2.1 磷块岩矿石特征

磷块岩是海底形成的化学沉积岩、磷块岩岩

层与其它沉积岩岩层有着密切联系。由于成矿地质时期又能发生较大变化,所以矿物与岩石组成复杂,加上磷矿物嵌布高度分散,本身的多变性以及与其紧密共生的多种矿物(如白云石、方解石)性质相近,从而构成磷块岩矿石的多变性与复杂性。因此该类矿石被认为是最难选的磷矿石^[1]。

云南的磷块岩矿床主要是早寒武纪下统梅树阶磷块岩矿床和晚震旦纪陡山沱组磷块岩矿床。这两种磷块岩矿床的矿石有如下特征:

①矿物组成:主要矿物是“胶磷矿”(或者含有部分细晶—微晶的磷灰石)。脉石矿物一般是白云石、方解石、石英、玉髓、粘土矿物等。

②磷矿物主要是微晶—低碳氟磷灰石。

③“胶磷矿”多呈胶状块体和假鲕状、碎屑状产出。不论是胶状块体还是颗粒中,经常含有难以分离的白云石、方解石、石英、玉髓和铁质粘结物等微细杂质。

④矿石结构构造:常见粒状、胶状结构;条带状、条纹状、互层状、致密状和迭层状构造。

⑤原矿含 P_2O_5 一般为 15%~25%,杂质中 MgO 含量高。

⑥不同矿床、不同矿区、不同矿层、甚至不同矿段的磷块岩矿石中的含磷矿物的化学组成,可浮性多不一致,有的相差甚远。

⑦矿石工业类型大致分布:含 P_2O_5 量大于 28% 的富矿占 8%;硅质型磷块岩矿占 7%;钙质型磷块岩矿占 5%;硅(钙)—钙(硅)质型磷块岩矿占 80%。

2.2 选矿工艺特点

上述磷块岩矿石的特征决定了该类矿石的选矿特点^[2]。

从矿石性质可知,由于磷矿物高度分散和多

变性,加之共生的碳酸盐脉石矿物的性质与其相近,从而构成该类型磷矿选矿的高难度与复杂性.其特点如下:

首先,在磷块岩矿石选矿中,浮选仍然是占主导地位的选别方法.擦洗脱泥工艺也有应用,主要用于原矿 P_2O_5 品位较高的含泥质物多的磷矿石.

其次,由于胶磷矿中矿物高度分散,嵌布粒度细,因此入选磨矿细度高,一般磨矿细度要求达到 -0.074 mm 含量大于 80% ,有时即使细磨也很难达到理想的解离度.

第三,在正浮选时,对浮选温度敏感和药剂耗量较高.

第四,磷块岩的浮选,特别是混合型磷块岩的浮选流程是比较复杂的.一方面,因磨矿粒度细,磨矿流程技术指标要求较高;另一方面,选别中,难以采用较简单的浮选流程达到有效分离的目的,有时需采用复杂的流程结构,如多次精选、二次排除尾矿、中矿单独处理等.必要时,引入反浮脉石作业,构成正一反、反一正、双反浮选作业.

第五,在浮选时,对浮选的搅拌强度、充气量要求也比较严格.例如:磷矿浮选需要的充气量比较小,需要气量的精确调节;正浮选时,泡沫产品产率特别大,需改进刮泡方式,避免泡沫在槽内长时间驻留;矿浆粒度,pH 值,温度,液位等多参数集中化控制等.多年的实践表明,尽快研制出适合于胶磷矿浮选要求的浮选设备也是一个重要的研究课题.

总之,磷块岩类矿石的选矿虽然取得了显著

的技术进步,然而浮选这类矿石中表现出的高能耗、高药耗,作业效率低的状况仍然是使得磷精矿成本过高的主要原因.

3 选矿实践

3.1 钙质矿石

钙质型磷矿石主要的选矿任务是排除碳酸盐脉石矿物,单一反浮选是处理这类矿石最常用的方法.下面将介绍安宁浮选厂实践情况.

3.1.1 工艺矿相特点 原矿化学多元素分析结果如表 1 所示.

Table 1 Multi-element analysis of raw ore %					
组分	P_2O_5	MgO	CaO	SiO_2	酸不溶物
含量	22.01	5.56	39.01	14.66	13.38

由表 1 数据可知, P_2O_5 品位 22.01% , $m(\text{CaO})/m(P_2O_5)$ 为 1.77,酸不溶物为 13.38% ,属于钙质型磷块岩矿石.

矿石中 有用矿物为氟磷灰石,主要脉石矿物有三类:碳酸盐类矿物(白云石、方解石)、石英—长石—粘土类矿物(石英、玉髓、白云母、高岭石、钾长石、钠长石)、铁碳质矿物(黄铁矿、褐铁矿、碳质).所考查的磷矿石中胶磷矿占 57.87% ,碳酸盐矿物占 25.08% ,石英质矿物占 10.04% ,粘土、长石类矿物占 5.91% ,铁碳质矿物占 1.10% .

若把被包裹物的最小粒度确定为 0.074 mm ,原矿中主要考查组分赋存情况如表 2 所示.

表 2 原矿中主要考查组分在各矿物中的赋存状态测定结果表

Table 2 The determination result table of mainly examined components's occurrence mode in every mineral %							
矿物	矿物含量	品位/分布率					
		P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3
胶磷矿	57.87	22.04	30.32	0.24	3.08	0.17	0.32
		/100.00	/77.71	/4.29	/21.17	/18.75	/26.45
碳酸盐矿物	25.08		8.70	5.27	0.84	0.29	0.13
			/22.29	/95.71	/5.79	/32.50	/10.74
石英质矿物	10.04				9.05		
					/62.18		
粘土类矿物	5.91				1.58		0.76
					/10.86		/62.81
铁碳质矿物	1.10					0.43	
						/48.75	
合计	100.00	22.04	39.02	5.51	14.56	0.88	1.21
		/100.0	/100.0	/100.0	/100.0	/100.0	/100.0
原矿品位		22.01	39.01	5.56	14.66	0.78	1.25
平衡		100.14	100.01	99.10	99.32	112.82	96.80

胶磷矿单体中各主要考查组份的品位为: $P_2O_5\ 38.09\%$ 、 $MgO\ 0.41\%$ 、 $CaO\ 52.39\%$ 、 $SiO_2\ 5.32\%$ 、 $Fe_2O_3\ 0.29\%$ 、 $Al_2O_3\ 0.55\%$.

对于主要杂质 MgO 组分来说, 95.71% 赋存在碳酸盐矿物中, 4.29% 赋存在胶磷矿单体中,因

此,只要去除大部分的碳酸盐矿物,就能获得较好的 MgO 去除率.

胶磷矿主要是条带状嵌布,有少许的杂乱状嵌布.胶磷矿同脉石矿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.嵌布粒度分

析:70.3%的胶磷矿单体嵌布粒度大于 0.16 mm,属中—细粒嵌布;86.5%的碳酸盐矿物嵌布粒度大于 0.08 mm,属细粒嵌布;87.6%的石英—长石—粘土类矿物嵌布粒度大于 0.04 mm,属细粒嵌布.胶磷矿的单体解离度在-0.15 mm~+0.074 mm 粒级范围内为 79.65%.综合嵌布粒度分析和胶磷矿单体解离度测试结果,无论是从富集 P_2O_5 和排除 MgO 、 SiO_2 角度考虑,还是从产率角度考虑,入选粒度控制在 0.074 mm~0.053 mm之间为宜,过细则不利于选矿.

由工艺矿相研究可知,安宁钙质型磷矿石的选矿较易,95.71% MgO 浮选在碳酸盐矿物中,去除难度不大.应注意最佳磨矿细度,不宜细磨.

3.1.2 技术路线 原矿 P_2O_5 品位为 22.01%,碳酸盐矿物含量 25.08%,需进行反浮选排除碳酸盐矿物,获得钙磷比(镁磷比)较低的磷精矿.但单一反浮选只能获得 P_2O_5 品位 29%左右的磷精矿,若要获得品位高于 30%的磷精矿,需在反浮选碳酸盐矿的基础上再去除一部分硅质脉石矿物,以抵消反浮选作业时硅质矿物的富集.因下游湿法磷酸对磷精矿的指标要求为“ $P_2O_5\% \geq 28.0\%$ 、 $MgO\% \leq 0.80\%$ ”,采用单一反浮选碳酸盐矿物可满足湿法磷酸的用矿要求.工艺流程如图 1 所示.

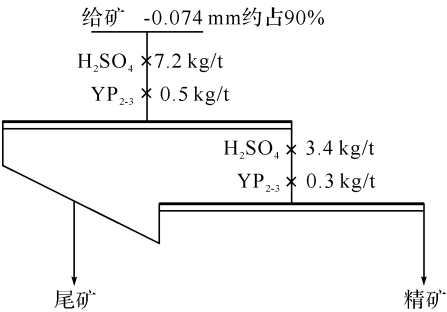


图 1 安宁单一反浮选工艺流程图

Fig. 1 Process flow diagram of single reverse flotation at Anning

注(下同): YP_{2-3} 为正浮选用捕收剂
表 3 为安宁浮选厂生产数据(磨矿细度为-0.074 mm 约占 86%).

表 3 钙质胶磷矿选矿实践结果

Table3 The mineral processing test results of Calcium colophonite %

	原矿品位		精矿品位		精矿产率	P_2O_5 回收率
	P_2O_5	MgO	P_2O_5	MgO		
数据	22.01	5.56	29.50	0.72	63.50	85.11

3.2 混合型矿石

云南磷矿以硅(钙)和钙(硅)质型为主,正一反浮选是目前处理此类矿石的有效手段.下面介绍海口浮选厂正一反浮选工艺实践情况.

3.2.1 工业矿相特点 原矿化学多元素分析结果如表 4 所示.

表 4 原矿多元素分析结果

Table 4 Multi-element analysis of raw ore %

组分	P_2O_5	MgO	CaO	SiO_2	酸不溶物
含量	21.86	4.56	35.34	19.67	21.22

由表 4 数据可知, P_2O_5 品位 21.86%, $m(CaO)/m(P_2O_5)$ 为 1.62,酸不溶物为 21.22%,属于混合型(钙—硅质)磷块岩矿石.

矿石中 有用矿物为 氟磷灰石,主要脉石矿物有三类:碳酸盐类矿物(白云石、方解石)、石英—长石—粘土类矿物(石英、玉髓、白云母、高岭石、钾长石、钠长石)、铁碳质矿物(黄铁矿、褐铁矿、碳质).所考查的磷矿石中胶磷矿占 56.44%,碳酸盐矿物占 19.34%,石英质矿物占 11.46%,粘土、长石类矿物占 11.54%,铁碳质矿物占 1.22%.

把被包裹物的最小粒度定为 0.039 2 mm,原矿中主要考查组分赋存情况如表 5 所示.

胶磷矿单体中主要考查组分的品位是: P_2O_5 38.87%、 MgO 0.56%、 CaO 52.14%、 SiO_2 4.21%、 Fe_2O_3 0.38%、 Al_2O_3 1.21%.

对 MgO 组分来说,92.91%赋存在碳酸盐矿物中,7.09%赋存在胶磷矿单体中,只要去除大部份碳酸盐矿物就可有效排除 MgO ,从总体上看,原矿降 MgO 较易.

对 SiO_2 组分来说,其在矿物中的分布较广,12.20%赋存在胶磷矿单体中,58.84%赋存在石英矿中,28.96%赋存在粘土类矿物中,石英较易去除,而粘土类矿物和赋存在胶磷矿单体中的 SiO_2 较难去除.总体看来,降硅较难,若要提高 SiO_2 的去除率,就预示着正浮选尾矿 P_2O_5 品位可能偏高.

胶磷矿主要是条带状嵌布,有少许的杂乱状嵌布.胶磷矿同脉石矿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;矿物包裹分析查明胶磷矿中包裹石英 1.0%、白云石 0.12%、铁碳质矿物 0.72%、粘土类矿物 0.75%.嵌布粒度分析:85.6%的胶磷矿单体嵌布粒度大于 0.039 2 mm,属细粒嵌布;75.6%的碳酸盐矿物嵌布粒度大于 0.039 2 mm,属细粒嵌布;67.9%的石英—长石—粘土类矿物嵌布粒度大于 0.039 2 mm,属细粒嵌布.

由于胶磷矿在形成过程中包裹有细粒脉石矿物(石英、白云石等),胶磷矿单体中被包裹脉石矿物的最大极限粒度确定为 0.02 mm,测定-0.074~+300 目粒度范围内矿物单体解离度为:胶磷矿 70.03%、白云石 44.05%、石英 26.62%.白云石和

表 5 原矿中主要考查组分在各矿物中的赋存状态测定结果表

Table 5 The determination result table of mainly examined components's occurrence mode in every mineral		品位/分布率						%
矿物	矿物含量	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	
胶磷矿	56.44	21.94	29.43	0.32	2.38	0.21	0.68	
		/100.00	/82.52	/7.09	/12.20	/23.85	/18.30	
碳酸盐矿物	19.34		6.23	4.14		0.01		
			/17.48	/92.91		/0.85		
石英质矿物	11.46				11.46			
					/58.84			
粘土类矿物	11.54				5.64		3.05	
					/28.96		/81.70	
铁碳质矿物	1.22					0.67		
						/75.30		
合计	100.00	21.94	35.66	4.46	19.48	0.89	3.73	
		/100.00	/100.0	/100.0	/100.0	/100.0	/100.0	
原矿品位		21.86	35.34	4.56	19.67	0.90	3.65	
平衡		100.37	100.91	97.81	99.03	98.89	102.19	

石英单体解离度较低,如要有效排除白云石和石英获得合格磷精矿,需提高磨矿细度.

由工艺矿相研究可知,海口混合型磷矿石中矿物嵌布粒度细,在-0.074~+0.053 mm 粒度范围的矿物单体解离度较低,选矿时需提高磨矿细度.且磷矿物中包裹有细粒脉石矿物,细磨也不一定能够获得满意的单体解离.可见该矿较难选.

3.2.2 技术路线 原矿中碳酸盐和硅质脉石矿物含量分别为 19.34%和 23.00%,且原矿 P₂O₅ 品位较低为 21.94%.单独采用单一反浮选碳酸盐矿物流程可获得的精矿 P₂O₅ 品位约 27%,采用正浮选流程获得精矿 P₂O₅ 品位为 25%左右,均不能满足精矿要求.可见,正一反浮选是处理此类矿石的适宜工艺.

浮选流程如图 2 所示,生产数据如表 6 所示.

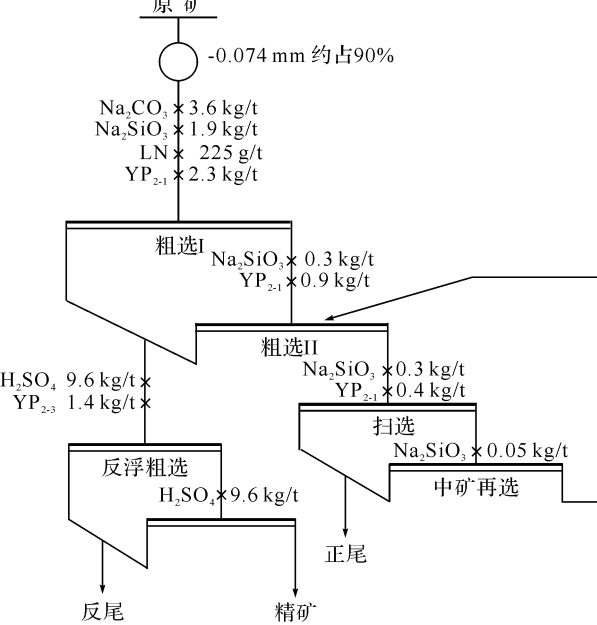


图 2 海口“正一反”浮选工艺流程图

Fig.2 Process flow diagrame of direct and reverse flotation at Haikou

表 6 “正一反”浮选生产实践结果

Table 6 The Production practice results of direct and 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	55.34	31.74	1.08	14.70	80.37	13.11	41.78	
反尾	26.63	8.28	13.24	13.38	10.09	77.33	18.30	
正尾	18.02	11.57	2.42	43.12	9.54	9.56	39.91	
原矿	100.00	21.86	4.56	19.47	100.00	100.00	100.00	

由表 6 可知,正浮选尾矿 P₂O₅ 品位偏高,若要提高 P₂O₅ 回收率,在提高正浮选效率、降低正浮选尾矿仍需研究,重点是强化磨矿作业.

4 技术进步

开发高效环保药剂、多种流程结构形式和多种新工艺是磷矿选矿的发展趋势.

4.1 浮选工艺

4.1.1 风化矿选矿工艺研究 随着磷肥需求的不断增长、富矿的逐渐减少,必须对中低品位的磷矿资源加以利用,其中,中低品位风化矿也成为重要的磷资源被开发利用.但由于风化矿在长期的风化作用中使原矿中白云石淋失,在矿石结构中留下大量孔隙结构,导致矿粒的体积密度减小、比表面积增大,磨矿中也较易产生泥化现象,这些特征会导致风化矿选矿及产品脱水极其困难,且会使湿法磷酸的萃取作业困难.因此,将风化矿中孔隙率高、体积密度小的组分分出单独处理是解决问题的有效手段之一.

经研究开发出了“重一浮”分级工艺,该工艺是利用具有孔隙结构的颗粒体积密度小、亲气性好的性质,在常规浮选机条件下,利用重介质和泡沫浮选实现轻组份与重组份分离的方法.“重”即指“重介质”,在浮选分级时,部份矿物颗粒起到重

介质的作用,起到了调节分级介质(矿浆)比重的作用.本分级方法工艺简单,可分离轻组份,分级效率高、容易操作,易实现现场改造,产生的轻组份产品可作为生产普钙的原料.

4.1.2 去杂技术 磷矿石品位逐年下降,精矿中杂质成份也变得更不稳定和复杂,严重影响磷化工生产中磷的利用率及产品质量^[3].在选矿上降低精矿中杂质含量,从原料上就开始为湿法磷酸深加工做准备,降低磷酸生产过程中净化的难度,去杂成本明显降低,符合国家的“精料政策”.

云南磷矿集团公司已就晋宁硅质磷矿选矿工艺进行了较多的研究工作,当原矿品位为 P_2O_5 19.79%、 MgO 1.22%、 R_2O_3 4.28% 时,通过正一反浮选工艺采用分级分选生产出的磷精矿 P_2O_5 品位 $> 30\%$ 、杂质 MgO 和 R_2O_3 的总含量 $\leq 2.2\%$.该工艺特点:在正浮选排除大量硅质脉石矿物的同时,加强了对含 R_2O_3 和含 MgO 矿物的抑制作用,通过正浮选排除了 72.53% 的 R_2O_3 和 33.89% 的 MgO .通过药剂调整使反浮选作业在排除含 MgO 矿物的时候,还可以排除含 R_2O_3 矿物.

4.2 浮选药剂

4.2.1 捕收剂自主研发生产 如前所述,钙质型、硅质型、混合型磷矿石在云南均有分布,且产地不同矿石性质也不同,因此对浮选药剂特别是捕收剂的性能要求也不一样.我国在药剂开发上不仅实现了捕收剂生产原料本土化,而且根据不同矿石性质开发出了相对应的捕收剂,例如 YP 系列正浮选捕收剂,在安宁风化矿和海口硅质型矿石上的应用就具有针对性,安宁风化磷矿石比重小、可浮性好,对捕收剂的选择性要求较高;而海口硅质型矿石比重大、可浮性差,对捕收剂的捕收性和选择性要求较高.

对反浮捕收剂的要求是除 Mg 效果好、效率高,通过改进也在逐步提高,2010 年浮选厂单反捕收剂平均用量 0.7 kg/t ,较原来下降了 45%.

4.2.2 常温浮选 胶磷矿浮选,特别是正浮选,有时需要加温浮选.但矿浆加温要消耗大量能源,处理每吨原矿的加热成本增加 10~30 元.

我公司采用自主研发的捕收剂,全年浮选,即使在气温为 0°C 左右时,也不需加温,有效降低了能耗、节约了成本.

4.3 浮选设备

4.3.1 设备大型化 选矿设备大型化是选厂设备发展的一个重要方向,有利于节约能源、提高综合效益,以获得更合理的技术经济效益.

磷矿浮选厂使用浮选机容积多为 30 m^3 、

50 m^3 ,且多为黑色金属或有色金属浮选设备直接在胶磷矿浮选中使用,不能充分满足磷矿选别要求.例如磷矿浮选的充气量比较小,泡沫产率比较大,对充气量的要求比较严格等.在设备大型化过程中,结合了磷矿浮选特点,在浮选机的搅拌机构、刮泡装置的设置、充气系统方面做了技术改造.晋宁 450 万吨/年采选项目所用的 130 m^3 浮选机就是浮选机大型化与适应性技术改造的成果.

4.3.2 浮选柱在磷矿浮选中的应用 浮选柱是一种高效的浮选设备,具有结构简单、占地面积小、技术指标好、维护费用低、操作控制简单等优点,且适合于细粒级选矿.经试验研究发现,浮选柱适宜在胶磷矿浮选中应用.

云南磷化集团在消化国外浮选柱基础上,成功将浮选柱应用于胶磷矿选矿的工业试验中,在柱体结构、气泡发生方式、液位控制技术、泡沫溢流方式等方面进行了研究,并获得了相应知识产权,在节能降耗方面取得了较好效果,研究成果已被晋宁 450 万吨/年浮选厂生产上选用.

5 结 语

a. 云南磷矿浮选研究及实践虽起步晚,但起点高,已工业化生产的浮选工艺有正一反、单一反,浮选能力为 400 万吨/年,加上即将投产 450 万吨/年生产装置,能处理各种类型的磷矿石.在国家十二五规划期间浮选能力将增至 1 150 万吨/年.

b. 浮选捕收剂实现了生产原料本土化,并实现产品多样化、常年不加温浮选.

c. 进一步优化中低品位胶磷矿选矿技术,在降低入选原矿品位、浮选去杂技术、风化矿选矿工艺上继续研究,推进浮选技术进步和扩大可用磷资源量.

e. 尽快研制出适合于胶磷矿浮选要求的浮选设备是一个重要的研究课题,对提高浮选作业效率,降低药剂耗量,推进胶磷矿浮选发展有着重要意义.浮选柱在胶磷矿浮选中的应用,将对行业发展起到积极作用.

参考文献:

- [1] 陈五平.无机化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2003:116-119.
- [2] 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.
- [3] 李冬莲,张央.宜昌中低品位磷矿工艺流程试验研究[J].武汉工程大学学报,2010,32(11):54-57.

(下转第 37 页)