

中低品位磷块岩在磨矿过程中的成分分异

石和彬^{1,2}, 钟 宏¹, 刘 羽³, 王树林², 魏以和⁴

(1. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410081;

2. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074;

3. 福州大学紫金矿业学院, 福建 福州 350108;

4. 武汉工程大学环境与城市建设工程学院, 湖北 武汉 430074)

摘 要:报道了 3 种不同类型中低品位磷块岩在磨矿过程中成分发生分异的基本特征, 并对其机理进行了探讨. 在磨矿过程中, 细粒级磷块岩粉体趋于贫化, 胶磷矿含量降低、脉石矿物含量增加. 层状铝硅酸盐矿物在硅质及硅钙质磷块岩细粒级粉体中明显富集, 对矿石的浮选将产生不利影响. 磷块岩在磨矿过程中成分发生分异的程度取决于矿物的工艺性质, 包括硬度、嵌镶关系、嵌布粒度以及解离性等.

关键词:磷块岩; 磨矿; 成分分异; 工艺矿物学; 浮选

中图分类号:TD913

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2011.03.025

0 引 言

磷肥是农作物生长不可或缺的养分, 随着人口的不断增加, 对农产品的需求量不断上升, 带动了磷肥产量逐年攀升^[1]. 磷肥的主要原料是磷矿石, 我国磷矿石的主要类型是磷块岩, 随着高品位磷块岩的消耗殆尽, 中低品位磷块岩矿石的开发利用受到了日益广泛的重视. 为了获得适合湿法磷酸要求的磷精矿, 中低品位磷块岩矿石必须进行选矿加工. 磷块岩的选矿现在主要采用的是浮选, 包括正浮选、反浮选、正反浮选、双反浮选等工艺, 我国已实现了钙质磷块岩反浮选、硅钙质磷块岩正反浮选及双反浮选的工业化生产^[2]. 硅钙质磷块岩的工艺性质比较复杂, 要获得合格的精矿, 必须既排除硅酸盐脉石矿物、又排除碳酸盐, 由于胶磷矿、石英、白云石的易磨性与可浮性不同, 选矿难度较大, 生产过程的稳定性及工艺技术水平等均有待进一步提高^[2-3].

已有研究表明, 在磷块岩矿石的浮选过程中, 粉体的粒度及其分布会对浮选效果产生一定的影响. 一般而言, 极粗粒级和极细粒级比较难以起浮, 而中间粒级的起浮相对容易. 中低品位磷块岩矿石中胶磷矿的嵌布粒度一般较细, 要进行有效的浮选, 就必须磨矿粒度较细, 这将导致细粒级粉体含量上升, 增加了选矿的难度^[4-8]. 工艺矿物学研究是制定合理的选矿工艺的基础, 其主要内容

包括矿石的物质组成、主要有用有害组分的赋存状态、矿物的嵌布特征与解理性等, 深入的工艺矿物学研究可为改进选矿工艺提供可靠的指导^[9].

在研究云南中低品位硅钙质磷块岩工艺矿物学特征的过程中, 发现经过磨矿之后, 对不同粒级的磷矿石粉体而言, 不仅胶磷矿等主要矿物的解离度不同, 而且粉体的矿物成分也随粒度不同呈现出一定规律的变化, 即细粒级粉体中石英、白云石等脉石矿物含量增加, 而胶磷矿含量减少^[3], 这可能是细粒级矿粉浮选难度较大的原因之一^[4-7]. 因此, 深入了解磷块岩粉体的成分随粒度变化的规律及其内在本质, 对理解磷块岩的浮选机制、改善浮选工艺、提高选矿效率等具有一定的参考价值. 本文拟对不同工业类型磷块岩矿石在磨矿过程中的成分分异现象进行比较系统的分析, 并对其内在规律进行探讨, 以期为中低品位磷块岩矿石选矿工艺的优化提供一定的依据.

1 实验方法

磷块岩矿石按选矿样品要求取自云南、湖北等我国主要磷资源产地, 矿石类型按我国《磷矿地质勘查规范》分别为硅质型、钙质型以及混合型^[10]. 样品在实验室粉碎、分级, 化学成分采用 ARL ADVANT'XP 型 X 射线荧光光谱仪进行分析, 物相分析采用日本岛津 XD-5A 型衍射仪(铜靶, K α)进行 X 射线衍射(XRD). 块样制备成厚

0.03 mm 的光学薄片,采用奥林巴斯 BH-2 型研究级偏光显微镜进行岩矿鉴定及工艺矿物学性质研究等光学显微分析.用 HV-120 型维氏硬度计测试矿物的显微硬度.

2 结果与讨论

2.1 矿石的基本特征

光学显微分析结合 XRD 分析(图 1)的结果表明,实验所用磷块岩矿石的有用成分是胶磷矿及少量重结晶碳氟磷灰石,主要脉石矿物包括石英、白云石、玉髓、伊利石(水云母)、绢云母、白云母、褐铁矿等.在 XRD 分析(图 1)中,各类矿石可见碳氟磷灰石的特征衍射峰,说明胶磷矿实为隐晶质碳氟磷灰石集合体.

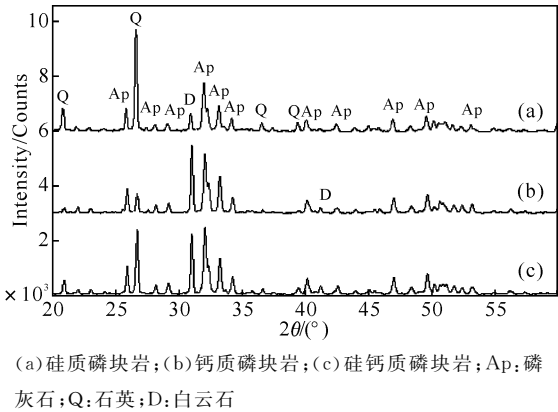


图 1 磷块岩的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of phosphate rocks

磷块岩中的主要杂质成分 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等大都以结构离子的形式赋存于脉石矿物中, MgO 主要赋存在白云石中,白云石常以胶结物的形式产出,但在钙质磷块岩中主要以条带状产出.石英一般为陆源碎屑,以石英单晶或硅质岩碎屑的形式产出,而玉髓实际上是微细粒石英的集合体,主要呈胶结物产出,成分及硬度与石英相似,含量一般较低,在矿物含量统计中一般与石英归为一类.伊利石、绢云母、白云母同属具有层状结构的铝硅酸盐矿物,其中伊利石较为常见,其次是绢云母,白云母较少见.这几种铝硅酸盐矿物多呈微细粒片状产出,成分及工艺性质相近,可统一计为层状矿物.含铁矿物主要是褐铁矿,一般呈微细粒集合体包裹在其它矿物中,或产于其它矿物之间的界面上,单体结晶粒度极细,多为亚微米级.

3 种不同类型磷块岩矿石的主要矿物组成及见表 1,其 CaO/P_2O_5 分别为 1.40、1.84 和 1.56,分属硅质及硅酸盐型(简称硅质)、碳酸盐型(简称钙质)及混合型磷块岩矿石^[10],其中混合型其实为

硅钙质磷块岩.本文所述硅质及硅酸盐型磷块岩按照现有的磷矿选矿工艺条件,如果选择单一正浮选或反浮选脱硅,则精矿中的 MgO 含量将超过 1%,而如果采用单一反浮选脱镁,则精矿中 P_2O_5 的含量将达不到 30%,因此从工艺类型来看,与硅钙质磷块岩一样,需要采用正反浮选或双反浮选工艺,而表 1 中所述碳酸盐型磷块岩只需要采用单一反浮选脱镁即可得到合格精矿.由此也可以看出,我国磷块岩工业类型的划分并不能确切地反应矿石的工艺性质.

表 1 磷块岩矿石主要矿物成分的光学显微分析

Table 1 Volume content of main minerals in different industrial type of phosphate rock 体积分数/%

矿石类型	胶磷矿	白云石	石英	层状矿物	褐铁矿
硅质及硅酸盐	48	9	28	12	2
碳酸盐型	60	32	4	2	1
混合型	56	18	16	7	2

2.2 磷块岩粉体的化学成分随粒级变化的基本特征

图 2 表示了 3 种磷块岩矿石不同粒级粉体的化学成分与粒度之间的关系,由于主要成分与次要成分的含量差别较大,如果使用同样的坐标系,次要成分的变化难以体现出来,因而对主要成分与次要成分分别作图.从图 2 中可以看出,虽然 3 种磷块岩矿石的类型、品位及磨矿细度均不相同,但化学成分随粒度的变化表现出了相似的规律性.随着粒度变细,矿粉中 CaO 、 P_2O_5 含量逐渐降低,而 SiO_2 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 与 K_2O 等成分的含量则呈现有不同程度的上涨.亦即随着粉体粒度变细,矿石的品位降低、各种有害组分含量增加,说明磷块岩矿石粉体随着粒度变细趋于贫化具有一定的普遍性.

在磷块岩矿石中,白云石嵌布粒度一般与胶磷矿相当,但其显微硬度(330 MPa)低于胶磷矿(约为 450~550 MPa),且发育三组菱面体完全解理,易磨性较好.因此,白云石与胶磷矿相比,更容易在细粒级矿粉中富集,导致 MgO 的含量在细粒级矿石中升高.伊利石、绢云母等层状铝硅酸盐矿物嵌布粒度细、且发育一组极完全解理,而褐铁矿的结晶粒度极细、硬度很低,这些矿物也会在细粒级中富集,造成 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 等倍半氧化物的含量增加.石英虽然显微硬度高(1 250 MPa)、易磨性差,但由于石英本身的嵌布粒度小于胶磷矿,解离之后也趋向于进入细粒级,因此在细粒级粉体中的 SiO_2 含量的增加值高于层状铝硅酸盐矿物中与 Al_2O_3 、 K_2O 相对应的 SiO_2 量.总之,磷块岩在磨矿过程中将产生成分分异,细粒级矿石将产

生贫化,胶磷矿含量降低、脉石矿物富集。

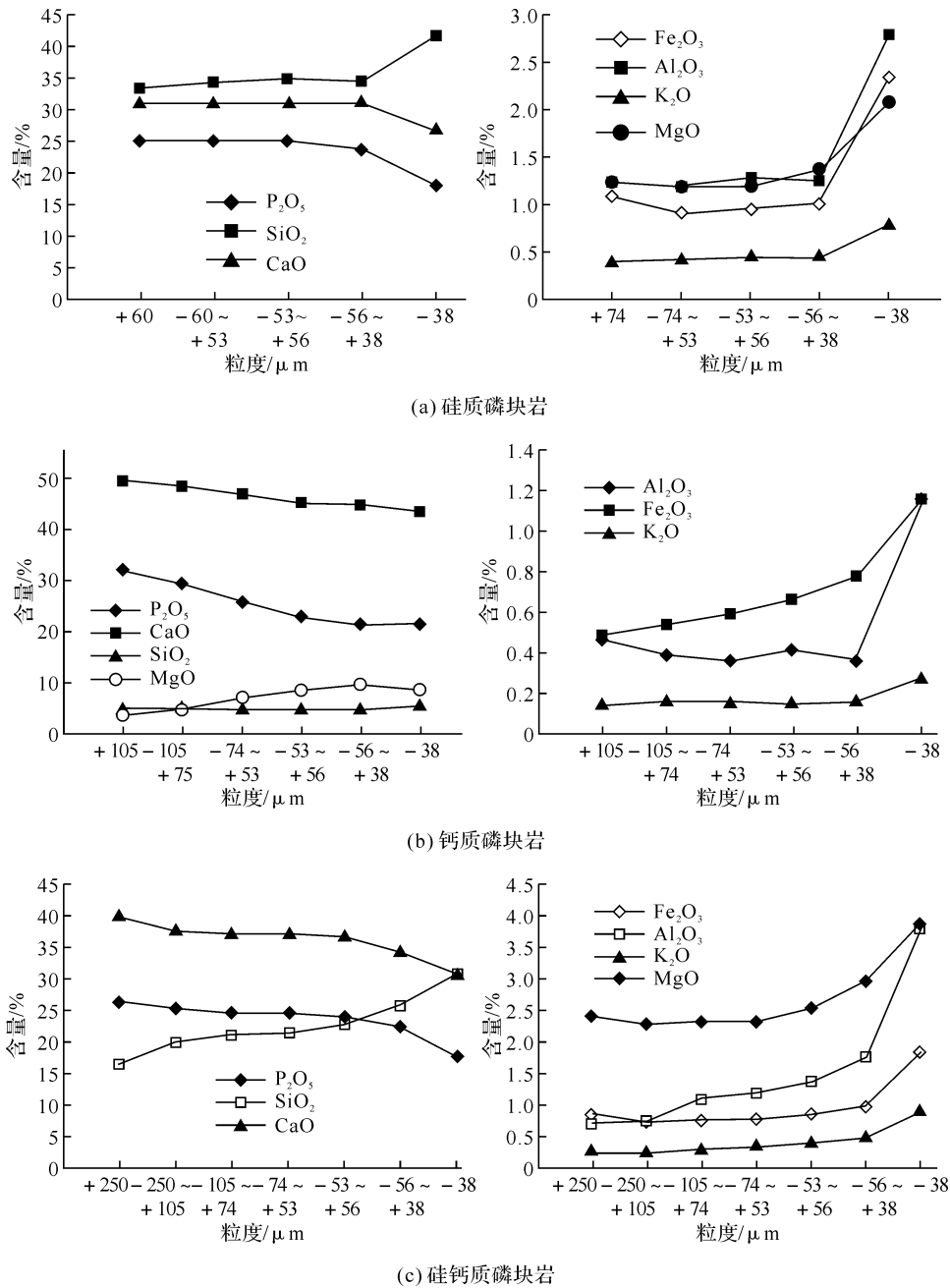


图 2 不同类型磷块岩的化学成分与粒度的关系

Fig. 2 Relationship between chemical composition and grain size of phosphate rocks

2.3 磷块岩粉体成分在磨矿过程中的分异规律

图 2 直观地表示了磷块岩不同化学成分的含量随粒度变化的趋势及含量变化的大小,但由于各种成分在磷块岩中的含量差别很大,所以图 2 还不能直接地反映各种成分含量变化的程度.为了更好地认识不同类型矿物成分在粉磨过程中的行为差别,探讨磷块岩粉体的成分随粒级变化的规律,笔者以 3 种磷块岩矿石中最粗粒级粉体的化学成分为基数,求出各粒级粉体中相应成分的含量与之的比值,以此作为成分分异系数,该系数可以反映各种成分富集或贫化的程度,其与粒度

的关系如图 3 所示.当成分分异系数大于 1 时,数值越大表明富集越明显、分异程度越高;当该值小于 1 时,则数值越小表明贫化越明显、分异程度越高.

前已述及 SiO_2 的含量在细粒级中增加的绝对值大于 Al_2O_3 及 K_2O (图 2),但从图 3 来看,在细粒级中 Al_2O_3 、 K_2O 的分异系数明显高于 SiO_2 ,说明层状铝硅酸盐矿物比石英更容易在细粒级中富集,体现了层状铝硅酸盐矿物易磨性大大高于石英的特征.由于伊利石、绢云母等层状铝硅酸盐矿物解离后呈片状,不仅比表面积大,而且由于表

面断键多、吸附能力也很强,因而对细粒级粉体的分散、选矿药剂的选择性作用等都将产生不利的影响^[6,11]. 硅质型及硅钙质型磷块岩中层状铝硅酸盐矿物的含量较高(表 1),其解离后的碎片在细粒级中的高度富集,可能是这些矿石选矿难度大的重要原因之一. Fe_2O_3 的含量变化与 Al_2O_3 具有类似的规律,与褐铁矿单体为微细粒结构有关,部分磷块岩经历了渗滤交代、风化等成岩及后期作用,会造成了一些褐铁矿呈微粒集合体的形式产出,嵌布粒度变粗,更容易解离,解离出来的微细颗粒会在细粒级中产生富集.

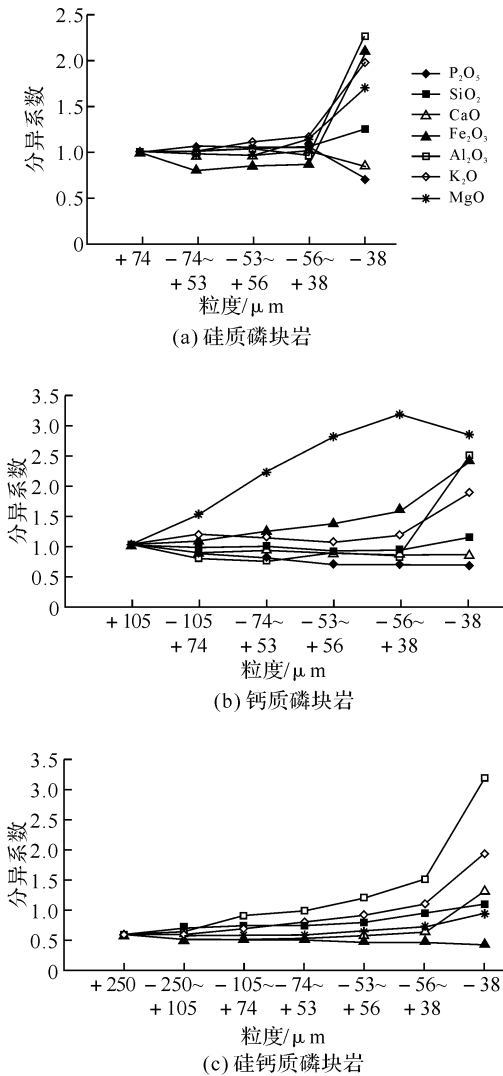


图 3 磷块岩粉体化学成分的分异系数与粒度之间的关系
Fig. 3 Differentiation ratios of chemical composition along with grain size of phosphate rocks

MgO 的分异系数的变化特征在不同类型矿石中的差别较大,其中在钙质磷块岩中随粒度变化的分异系数很高,而在硅质及混合型矿石中相对较低,其原因主要是与白云石在矿石中的嵌镶关系、嵌布粒度以及解离性有关. 在实验所用的钙质磷块岩中,白云石主要呈微晶集合体的形式产

出,为中粗粒嵌布,白云石集合体主要呈条带与胶磷矿条带交替产出,构成界限分明的条带状构造,嵌镶关系简单. 由于白云石本身硬度低、解理发育,所以白云石比较容易解离出来,并在细粒级中富集. 而该矿石中的伊利石等铝硅酸盐矿物嵌布粒度为细粒级,且常常被包裹在胶磷矿与白云石之中,难以完全解离,造成 Al_2O_3 的分异系数低于 MgO . 当粉体粒度达到 $-56\ \mu\text{m}$ 以后, MgO 的分异系数趋于稳定,应该与白云石已基本完全解离有关. 而随着粒度的降低,伊利石的解离程度则不断提高,到 $-38\ \mu\text{m}$ 时 Al_2O_3 分异系数已变得与 MgO 相当,层状铝硅酸盐矿物含量的快速增加,导致白云石的含量相对降低,以至 MgO 的分异系数略有下降(图 2b). 而在硅质及硅钙质磷块岩中,白云石多呈胶结物的形式产出,为中~细粒嵌布,包裹嵌镶比较发育,常常被胶磷矿围闭,解离性相对较差,导致 MgO 的分异系数较低.

由于磷块岩中主要脉石矿物的性质决定了它们将在细粒级中富集,胶磷矿在细粒级中的贫化也就成了普遍现象. 其中硅质磷块岩 P_2O_5 含量的分异系数最低、贫化率最高,与其品位低、脉石矿物含量高有关,而从硅质磷块岩、硅钙质磷块岩到钙质磷块岩,胶磷矿含量依次增加(表 1),相应地 P_2O_5 含量的分异系数也依次上升(图 2). 由于含钙矿物白云石在细粒级中富集, CaO 含量的分异系数虽然也呈降低的趋势,但高于 P_2O_5 . 在细粒级中胶磷矿贫化、而白云石富集,意味着磨矿之后白云石的比表面积在总体上将高于胶磷矿. 在现有技术条件下,如果不添加对白云石有效的抑制剂,在正浮选过程中白云石的起浮性将会优于胶磷矿,显然对胶磷矿的起浮将产生不利影响^[4-8],但对于以脱镁为目的的反浮选可能是有利的.

对于目前选矿难度较大的硅钙质磷块岩而言,由于白云石以及层状铝硅酸盐矿物在细粒级中的富集,对于正反浮选工艺而言,主要是对正浮选将产生负面的影响,对双反浮选而言,层状铝硅酸盐矿物的富集则会影响反浮选脱硅^[6,11],这些从一个侧面较好地说明硅钙质磷块岩选矿难度较大的原因.

3 结 语

由于不同类型磷块岩矿石的选矿工艺试验方法不同,本文述及的几种样品的磨矿细度并不相同,但粉体化学成分随粒度变化发生分异呈现出了相似的规律性,恰好也说明了磷块岩在磨矿过程中发生成分分异是一种普遍现象,可以得出以

下结论:

- a. 中低品位磷块岩矿石在磨矿过程中会发生成分分异,粉体粒级不同则成分也不相同,细粒级矿石会趋于贫化;
- b. 磷块岩成分随粒度变化的程度主要受各种矿物的易磨性、嵌镶关系、嵌布粒度以及解离性的影响;
- c. 伊利石、绢云母等层状铝硅酸盐矿物在细粒级中高度富集,对磷块岩矿石的浮选将产生不利的影响.
- d. 白云石在细粒级中明显富集,不利于正浮选过程中胶磷矿的起浮.

参考文献:

[1] Gharabaghi M, Irannajad M, Noaparast M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching [J]. Hydrometallurgy, 2010,103:96 - 107.

[2] 余永富,葛英勇,潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. 矿冶工程,2008,28(1):29 - 33.

[3] 石和彬,王树林,梁永忠,等. 云南中低品位硅钙质磷

块岩工艺矿物学研究[J]. 武汉工程大学学报,2008,30(2):5 - 8.

[4] 魏以和,李小东,熊刚,等. 磷矿正反浮选产品粒度分布与存在问题分析(Ⅰ)—清水流程实验[J]. 化工矿物与加工,2007,36(6):1 - 4.

[5] 魏以和,李小东,熊刚,等. 磷矿正反浮选产品粒度分布与存在问题分析(Ⅱ)—回水流程实验[J]. 化工矿物与加工,2007,36(8):5 - 4,14.

[6] 魏以和,王妹娟,李晓东. 磷矿正反浮选产品粒度分布与存在问题分析(Ⅲ)—流程的发展与云南磷矿的浮选[J]. 化工矿物与加工,2007,36(10):1 - 4.

[7] 李根,李冬莲,李文洁,等. 正一反浮选产品粒度分布与存在的问题分析(Ⅳ)—宜昌磷矿的分级浮选[J]. 化工矿物与加工,2009,38(9):5 - 8.

[8] 李根,李冬莲,李文洁等. 正一反浮选产品粒度分布与存在问题分析(Ⅴ)—晋宁磷矿的分级浮选[J]. 化工矿物与加工,2009,38(12):1 - 6.

[9] 贾木欣. 国外工艺矿物学进展及发展趋势[J]. 矿冶,2007,16(2):95 - 99.

[10] DZ/T 0209-2002. 磷矿地质勘查规范[S].

[11] 罗惠华. 湖北宜昌中低品位胶磷矿选矿工艺探讨[J]. 矿冶,2007,16(4):10 - 13,48.

Component differentiation of mid-low grade phosphate rocks in grinding

SHI He-bin^{1,2}, ZHONG Hong¹, LIU Yu³, WANG Shu-lin², WEI Yi-he⁴

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410081, China;
2. School of Materials Science and Engineering Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;
3. Zijin Mining Institute, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;
4. School of Environmental and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: This paper reported some component differentiation features of three types of mid-low grade phosphate rocks in grinding. The related mechanisms were discussed. By grinding, the finer phosphate rock powders tended to be impoverishment, for the decrease of collophane and the increase of gangue minerals. Phyllo-aluminosilicate minerals obviously concentrated in fine powders of siliceous and siliceous calcareous phosphate rocks, which is unfavorable to the flotation of the ores. The differentiation degree of minerals depends on their process properties, including hardness, grain size, intergrowth patterns and liberation properties.

Key words: phosphate rock; grinding; component differentiation; process mineralogy; flotation

本文编辑: 龚晓宁