

北方某铁尾矿浮磷试验研究

荣一阳, 叶国华*, 亢选雄, 朱思琴, 宋昌淑, 项新月, 张云

(昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 北方某选铁尾矿含 P_2O_5 2.93%, 多数为晶质磷灰石, 属于低品位磷资源。为了实现铁尾矿中磷的高效回收, 针对其性质特点, 进行了浮磷试验研究, 并分析了主要因素的影响。最终, 在最佳条件下(以氧化石蜡皂为捕收剂, 用量为 1 200 g/t; 碳酸钠为 pH 调整剂, 用量为 2 000 g/t; 水玻璃为抑制剂, 用量为 200 g/t)采用“一粗—三精”的大开路小闭路流程, 获得了理想的技术指标, 磷精矿含 P_2O_5 达 33.19%、回收率达 82.98%。

关键词: 铁尾矿; 磷灰石; 浮选; 综合回收

中图分类号: TD923

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)05-0111-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.05.017

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental study on phosphorus flotation of an iron tailings in northern China

Rong Yiyang, Ye Guohua*, Kang Xuanxiong, Zhu Siqin, Song Changxu, Xiang Xinyue, Zhang Yun

(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: An iron tailings in the northern China contains 2.93% P_2O_5 , most of which is crystalline apatite and belongs to low-grade phosphorus resources. In order to realize the efficient recovery of phosphorus in the iron tailings, the experimental study on phosphorus flotation was carried out according to its characteristics, and the influence of main factors was emphatically analyzed. Finally, the optimal conditions were obtained using oxidized paraffin soap as the collector with the amount of 1 200 g/t, sodium carbonate as the pH adjusting agent with a dosage of 2 000 g/t and water glass as the inhibitor with the amount of 200 g/t. The ideal technical index was obtained with the P_2O_5 content of 33.19% in the phosphate concentrate and the recovery rate of 82.98% under the large open and small closed circuit process with "one coarse-three fine".

Key words: iron tailings, apatite, flotation, comprehensive recovery

0 引言

磷是最常见的元素之一,也是维持动植物生命必不可少的组分,广泛用于制备磷肥、磷酸和其他含磷化学产品。磷矿是我国重要的战略资源,对于国民经济的发展和社会建设都有重要的影响^[1]。我国北方地区拥有丰富的低品位铁磷矿资源,主要分

布在河北、辽宁、内蒙古、新疆、山东、山西等省份。迄今为止,已探明磷资源量高达 27 亿 t,大约占全国磷总储量的 12%^[2]。这些铁磷矿大部分为磁铁矿—磷灰石型矿石,属于低品位的磁铁矿和磷矿,有些还含有钒、稀土等组分,关于此类矿石的回收利用研究并不多见。北方某公司采用“先磁后浮”工艺处理含钛低品位铁磷矿,先经弱磁选获得铁精矿,选铁

收稿日期: 2023-07-03

作者简介: 荣一阳, 1998 年出生, 河南商丘人, 硕士研究生, 研究方向为钒的提取, E-mail: shangqiurong0102@126.com;

* 通讯作者: 叶国华, 博士, 教授, 长期从事钒资源的物理分选与化学提取研究, E-mail: ghye581@163.com。

尾矿(尾矿含磷高于2%)再由“一粗—扫—二精”浮选流程回收磷精矿^[3]。但随着矿石的不断开采,原矿性质有所变化和波动,现有的选磷流程和药剂制度已无法满足生产指标的要求,致使磷精矿产率偏小、磷回收率低下,磷资源损失很是严重,亟需对现有的选磷流程和药剂制度进行优化与调整。由于矿石中有用组分含量较低,进行单独回收时选矿比大,选矿成本较高。因此,对其进行综合回收利用可以有效降低选矿成本,提高经济效益,同时可以避免资源的浪费,减少固体废弃物排放,符合国家绿色发展理念。此外,尾矿资源化也是资源综合回收利用的重要方向,经过初步磨选加工后,尾矿中有用成分得以充分利用,有助于节约矿物资源,促进资源节约型循环经济的发展^[4]。

笔者以北方某选铁尾矿为研究对象,分析了其性质特点,在此基础上开展浮选回收磷的试验研究,以期实现铁尾矿中磷的高效回收,减少矿产资源的流失,为该类含磷铁尾矿的综合利用提供重要参考。

1 矿石性质

试样取自北方地区某含钛低品位铁磷矿经过弱磁选铁后得到的选铁尾矿,此矿样多数为晶质磷灰石,样品为细砂状,呈浅灰色,无需进行粉碎处理,其宏观形貌见图1,原矿化学元素分析结果见表1。工艺矿物学研究表明,磷灰石嵌布粒度粗,单体解离度较高,且磨矿时容易泥化,因此选择在较粗粒度下进行选别,无需进行磨选。将矿样混匀、筛分,作为化验样及试验样,采用筛析法进行了粒度分析试验,结果见表2。



注:图中的块状部分是矿浆固结所致,并非试样的实际粒度。

图1 试样(选铁尾矿)宏观形貌

Fig. 1 Macromorphology of the sample (iron tailings)

由表1可知,试样 TFe 含量为 12.17%,属于超贫铁尾矿, P_2O_5 的含量为 2.93%,具有回收价值,且 S 和 V_2O_5 含量较低,不具备回收价值。

由表2可以看出,尽管磷在细粒级(-0.045 mm)

中有所富集,但粗粒级部分的产率较高,仍有 48.65% 的磷分布于其中。因此,采用分级手段实现抛废预富集,基本不具备可行性,无需采用预富集提高选别指标。

表1 原矿多元素分析结果

Table 1 Results of multi-element analysis of raw ore %

TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	TiO ₂	V ₂ O ₅
12.17	43.45	13.46	8.39	5.04	0.421	2.93	2.31	0.053

表2 原矿粒度分析结果

Table 2 Particle size analysis result of raw ore %

粒级/mm	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%		P ₂ O ₅ 分布率/%	
		个别	平均	个别	累计
+0.25	16.29	1.51		8.91	
+0.15 ~ -0.25	11.15	1.87	0.45	7.55	16.46
+0.075 ~ -0.15	23.54	2.28	0.99	19.45	35.91
+0.045 ~ -0.075	12.97	2.71	1.34	12.74	48.65
-0.045	36.05	4.38	2.92	51.35	100.00

本次试验旨在获取选铁尾矿矿样中的有用组分磷。为此,根据相关研究成果和经验,结合该矿样的性质特点,对药剂进行了优选,并提出了适合该矿样性质特点的工艺。在分选过程中,正反浮选是常用的两种方法。正浮选适用于有用矿物的浮选性能好的情况,例如硫化矿物、氧化矿物等。正浮选的操作方法是将矿物粉末浸入水中,加入起泡剂,使有价矿物浮起来脱附,而废石沉下去。反浮选则是在正浮选后,向浮选液中加入抑制剂,使原本能够浮起来的有价矿物变得沉淀。反浮选适用于有用矿物的浮选性能不好的情况,例如膨润土、煤等。基于试验的目的,选用正浮选方法进行选磷条件试验,分别探究了正浮选适宜的捕收剂、pH 调整剂(碳酸钠)以及抑制剂(水玻璃)的用量^[5-6]。

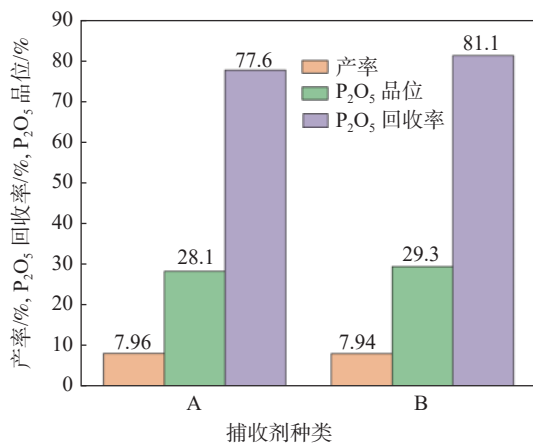
2 结果及讨论

2.1 捕收剂的选择及试验

目前用于磷灰石浮选主要使用的捕收剂是脂肪酸类,如油酸、油酸钠、氧化石蜡皂等^[7-10]。试验中所使用的捕收剂多为油酸钠、氧化石蜡皂、二者的组合以及二者与其他的组合等,但由于油酸钠价格相对较高,一般不单独使用。

本次试验采用油酸钠(800 g/t)+氧化石蜡皂(800 g/t)以及氧化石蜡皂(1 600 g/t)两种捕收剂,在不磨条件下,以碳酸钠为 pH 值调整剂、水玻璃为分散剂与抑制剂。采用“一粗—两精”开路流程进行两组捕收剂的优选试验,结果见图2。由图2可知,不

磨直接浮选,采用两种类型的捕收剂,均可获得较优的指标,精矿产率均接近8%。其中,与油酸钠和氧化石蜡皂组合捕收剂相比,以单一的氧化石蜡皂为捕收剂时,精矿磷品位和回收率也相对较高。此外,氧化石蜡皂含有长链脂肪酸,能与多种矿物金属表面生成络合物,提高矿物表面的疏水性,同时也兼备起泡性,可替代其他多种脂肪酸皂类的捕收剂,用于磷矿的正浮选工艺,且氧化石蜡皂价格较油酸钠更为便宜^[11]。最终确定以单一氧化石蜡皂为捕收剂。



注: A 代表油酸钠+氧化石蜡皂: 800 g/t+800 g/t;

B 代表氧化石蜡皂: 1600 g/t

图2 捕收剂的优选试验结果

Fig. 2 Optimal test results of collectors

2.2 氧化石蜡皂用量的影响

氧化石蜡皂常作为磷矿的捕收剂,用量大小会直接影响捕收剂与矿物表面的作用,且氧化石蜡皂具备起泡剂的特性,可以替代多种脂肪酸皂类的阴离子捕收剂。

在碳酸钠用量为 2 000 g/t, 水玻璃用量为 200 g/t 的条件下,采用“一粗-两精”开路流程进行了氧化石蜡皂用量条件试验,结果见图3。

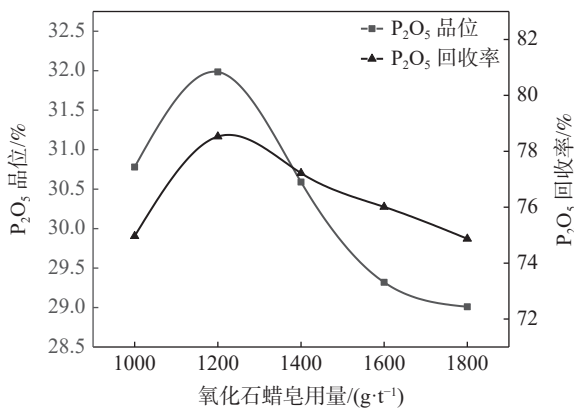


图3 氧化石蜡皂用量对选别指标的影响

Fig. 3 Effect of dosage of oxidized paraffin soap on selection index

由图3可知,在一定的捕收剂浓度范围内和确定 pH 值的条件下,随着药剂用量的增加,浮选回收率会提高。然而,当药剂用量达到一定值后,随用量的增加回收率的提高幅度会逐渐减小。当药剂用量过高时,回收率不再升高,甚至会下降。此外,氧化石蜡皂具有起泡性,过高的用量会导致泡沫发粘,甚至出现“跑槽”现象,使操作变得困难或造成泡沫产品的输送和脱水变得困难。且在氧化石蜡皂用量为 1 200 g/t 时,P₂O₅ 品位和回收率均达到最高。因此,最终氧化石蜡皂用量确定为 1 200 g/t。

2.3 碳酸钠用量的影响

碳酸钠对矿浆 pH 值有缓冲作用,可稳定矿浆的酸碱度,同时具有分散矿泥的功效^[12],通过沉淀作用,它可以去除矿浆中的有害离子,如钙镁离子等。碳酸钠的使用量对于调节泡沫层的多少和厚薄起着关键作用^[13-15]。在水玻璃用量为 200 g/t, 氧化石蜡皂用量为 1 200 g/t 的条件下。采用“一粗-两精”开路流程进行了碳酸钠用量条件试验,结果见图4。由图4可知,在整个碳酸钠用量范围内,磷精矿品位及回收率变化都比较大,当添加碳酸钠为 1 000 g/t 时,磷回收率最低。随着碳酸钠用量的增加,磷回收率呈现出先增加后减少的情况;当碳酸钠用量增至 2 000 g/t 时,精矿磷品位和磷回收率均较好,此时碳酸钠用量不大,可节省药剂成本;继续增加碳酸钠用量,品位会大幅下降,并且在到达 2 800 g/t 后,回收率也会逐渐下降。综合试验分析,碳酸钠用量选择 2 000 g/t 为宜。

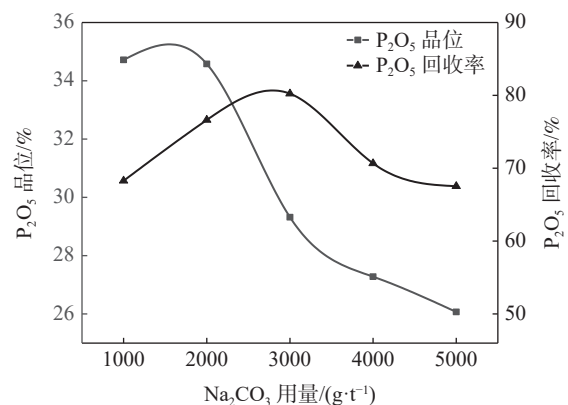


图4 碳酸钠用量对选别指标的影响

Fig. 4 Effect of sodium carbonate dosage on separation index

2.4 水玻璃用量的影响

试样中石英、硅酸盐等脉石矿物含量较高,如何抑制这些脉石矿物是提高精矿品位的关键环节之

一,且试样中含有一定的矿泥,为消除矿泥带来的不利影响,需对矿浆进行分散处理。

水玻璃是一种无机胶体,是一种良好的矿泥分散剂,其抑制和分散效果与其用量密切相关。在碳酸钠用量为 2 000 g/t,氧化石蜡皂用量为 1 200 g/t 的条件下,采用“一粗—两精”开路流程进行了水玻璃用量条件试验,结果见图 5。

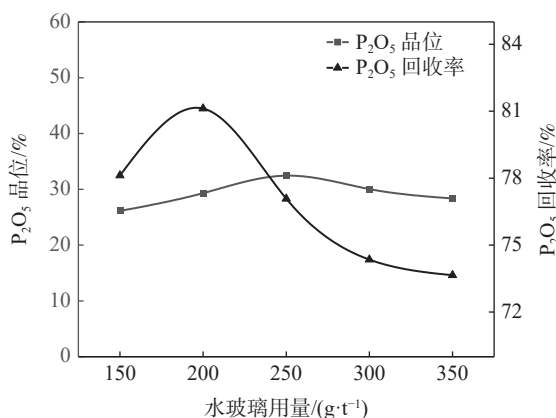


图 5 水玻璃用量对选别指标的影响

Fig. 5 Effect of water glass dosage on selection index

从图 5 可知,在用量达到 350 g/t 时,浮选时的泡沫明显减少,精矿产量也随之减少,因此不在进行后续的条件试验。且在水玻璃用量为 150 g/t 到 200 g/t 的范围内,磷精矿回收率随着水玻璃用量的增多而不断提高,然而随着水玻璃用量的持续增加,磷精矿回收率却不断下降,在水玻璃用量为 200 g/t 左右时,回收率达到最大;当水玻璃量为 250 g/t 时,磷精矿品位最高。综合试验现象以及具体指标考虑,水玻璃用量确定为 200 g/t 为宜。

2.5 综合试验

根据条件试验结果,确定最佳工艺条件为:氧化石蜡皂为捕收剂,用量为 1 200 g/t,碳酸钠为 pH 调整剂,用量为 2 000 g/t,水玻璃为分散剂与抑制剂,用量选择 200 g/t。

在此最佳条件的基础上,采用了“一粗—一扫—三精”流程,进行了全闭路浮选试验,其流程如图 6 所示,结果见表 3。根据表 3 可知,“一粗—一扫—三精”全闭路试验结果并不能获得预期的理想指标(精矿磷品位未达到 33% 以上)。同时,在扫选环节中矿循环量很大,且在以上最优试验过程中发现,粗选尾矿品位和扫选尾矿品位相差无几,扫选精矿品位很低,因此去掉扫选环节,采用不磨“一粗—三精”的浮选流程。

大开路式闭路流程及条件见图 7,结果见表 4。

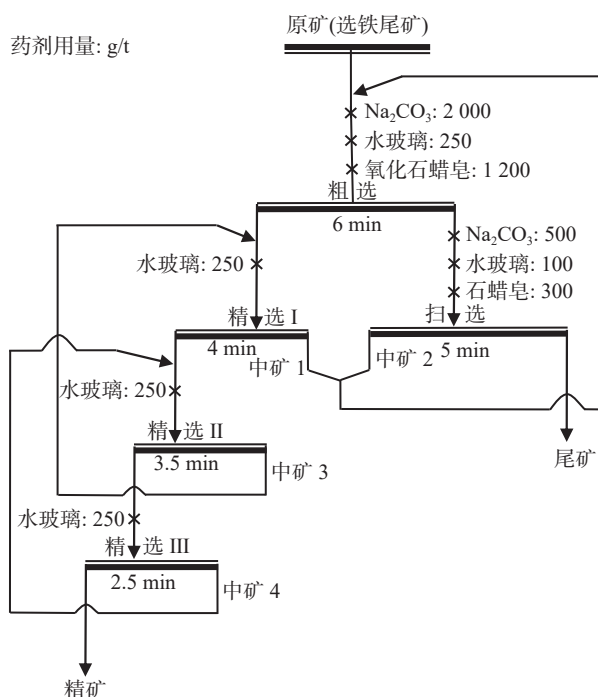


图 6 全闭路流程及条件

Fig. 6 Fully closed circuit process and conditions

表 3 一粗—一扫—三精全闭路试验结果

Table 3 One rough-one sweep-three fine full closed circuit test results

产品名称	产率/%	P ₂ O ₅ 品位/%		P ₂ O ₅ 回收率/%	
		个别	平均	个别	累计
精矿	7.90	31.09		85.56	
尾矿	92.10	0.45	2.87	14.44	100

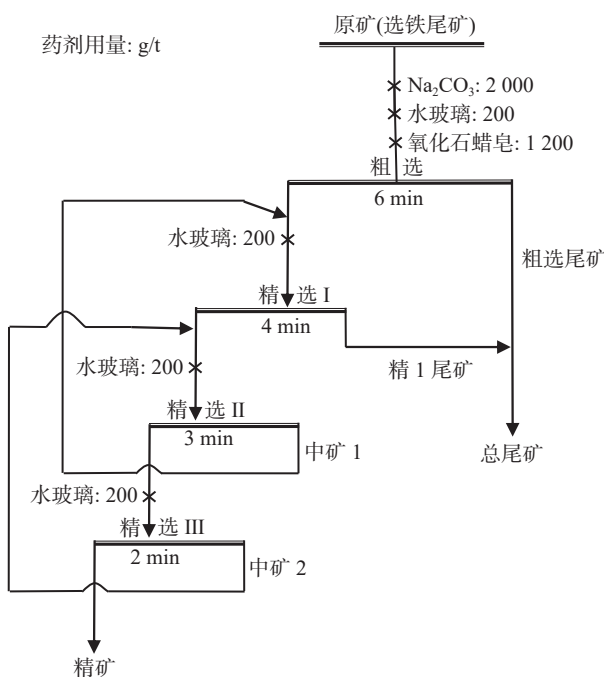


图 7 大开路式闭路流程及条件

Fig. 7 Schematic diagram of half-close flow process and condition

表4 大开路式闭路(一粗—三精)试验结果

Table 4 Open-circuit closed-circuit (one rough-three fine) test results

产品名称	产率/%		P ₂ O ₅ 品位/%		P ₂ O ₅ 回收率/%	
	个别	累计	个别	平均	个别	累计
精矿	6.90		33.19		82.98	
精Ⅰ尾矿	5.58	12.48	0.73	2.33	1.48	84.46
粗选尾矿	87.52	100	0.49	2.76	15.54	100

3 结论

1) 北方某选铁尾矿, TFe 含量为 12.17%, P₂O₅ 含量为 2.93%, 磷矿物多为磷灰石, 含磷量较低。对

该选铁尾矿进行了粒级分析, 发现磷在-0.045 mm 中有所富集, 但其他粒级部分有着较高产率, 仍有 48.65% 的磷分布于其中。因此, 采用分级手段实现抛废预富集, 基本不具备可行性。

2) 针对该矿石的性质特点, 确定以氧化石蜡皂为捕收剂, 用量为 1 200 g/t; 碳酸钠为 pH 调整剂, 用量为 2 000 g/t; 水玻璃为分散剂与抑制剂, 用量为 200 g/t。在此最佳条件下, 采用“一粗—三精”的大开路式闭路浮选工艺流程, 获得了理想的技术指标, 实现了选铁尾矿中磷矿物的经济有效回收。获得的 P₂O₅ 品位达 33.19%、回收率达 82.98%。

参考文献

- [1] Zhang Hao. Phosphorus concentration test of iron tailing of Chengde Jinying mining Co., Ltd.[J]. *Modern Mining*, 2021, 37(10): 133-134.
(张浩. 承德金盈矿业有限公司选铁尾矿选磷试验[J]. *现代矿业*, 2021, 37(10): 133-134.)
- [2] Zhang Jin, Ge Yingyong, Cai Xinwei, *et al.* Recovery of low-grade phosphate from phosphorus iron ore[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2016, 36(2): 32-34, 37.
(张晋, 葛英勇, 蔡新伟, 等. 含磷铁矿中低品位磷的回收研究[J]. *矿冶工程*, 2016, 36(2): 32-34, 37.)
- [3] Han Jikang, Liang Bing, Li Guofeng, *et al.* Preparability test of a phosphorus-bearing iron ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, (2): 49-54.
(韩继康, 梁冰, 李国峰, 等. 某含磷铁矿的可选性试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020, (2): 49-54.)
- [4] Ding Xiaojiang, Wu Yanni. Comprehensive recovery research for low grade iron-phosphate ore of north China[J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2021, 43(2): 165-169.
(丁晓姜, 吴艳妮. 北方低品位磷铁矿综合回收研究[J]. *化工矿产地质*, 2021, 43(2): 165-169.)
- [5] Wang Yang, Tang Min, Huang Songwei, *et al.* Flotation recovery of phosphorous from with combined collectors from an iron tailings in Yunnan[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(2): 80-84.
(汪洋, 唐敏, 黄宋魏, 等. 组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(2): 80-84.)
- [6] Ruan Yaoyang, He Dongsheng, Chi Ruan. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores[J]. *Minerals*, 2019, 9(4): 253.
- [7] Lavrinenko A A, Shrader E A, Kharchikov A N, *et al.* Apatite flotation from brazilite-apatite-magnetite ore[J]. *Journal of Mining Science*, 2013, 49(5): 811-818.
- [8] Jafari M, Chelgani S Chehreh, Pourghahramani P, *et al.* Measurement of collector concentrations to make an efficient mixture for flotation of a low grade apatite[J]. *Measurement*, 2018, 121: 19-25.
- [9] Wang Zhiqiang, Ni Guanghua, Li Dewei, *et al.* Flotaation process optimization for phosphorus rock from Guizhou by response surface methodology[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2020, 40(3): 54-57, 61.
(王志强, 聂光华, 李德伟, 等. 响应面曲线法优化贵州某磷块岩浮选工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2020, 40(3): 54-57, 61.)
- [10] Chipakwe Vitalis, Jolsterå Rickard, Chelgani Saeed Chehreh. Nanobubble-assisted flotation of apatite tailings: Insights on beneficiation options[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(21): 13888-13894.
- [11] Sha Huiyu, Liu Changmiao, Feng Ansheng. The effect of anionic collectors on the flotation behavior of collophane[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2016, (3): 26-30.
(沙惠雨, 刘长淼, 冯安生. 阴离子捕收剂对胶磷矿单矿物浮选行为的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2016, (3): 26-30.)
- [12] Geng Zhiqiang, Sun Wei. Application of alkaline regulator in bertrandite flotation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2018, 8(3): 90-94.
(耿志强, 孙伟. 碱性调整剂在某羟硅铍石浮选中的应用研究[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(3): 90-94.)
- [13] Qu Jun, Ge Yingyong. Progress in research on beneficiation process and reagents for phosphate rock[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2014, 43(10): 1-6, 17.
(瞿军, 葛英勇. 胶磷矿选矿工艺和药剂研究进展[J]. *化工矿物与加工*, 2014, 43(10): 1-6, 17.)
- [14] Zhang T, Zhang Q. Research of nanobubbles enhanced reverse anionic flotation of a midlowgrade phosphate ore[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2022, 58(1): 113-125.
- [15] Guo Wenda, Zhu Yimin, Han Yuexin, *et al.* Study on the beneficiation of phosphorus-containing iron ore in Baiquan[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(10): 126-130.
(郭文达, 朱一民, 韩跃新, 等. 柏泉磷1-5. 铁矿石可选性研究[J]. *中国矿业*, 2018, 27(10): 126-130.)