

钙镁质磷矿石粒级解离特性对其浮选行为的影响研究^①

杨俊¹, 邱跃琴^{1,2,3}, 卯松^{1,2,3}, 张章^{2,3,4}

(1.贵州大学矿业学院, 贵州 贵阳 550025; 2.喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025; 3.贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025; 4.贵州科学院, 贵州 贵阳 550001)

摘要: 以中低品位钙镁质磷矿石为原料, 研究了磨矿细度-0.075 mm 粒级占 56.74% 磨矿产品中的粗粒级 (+0.15 mm、-0.15+0.106 mm 和 -0.106+0.075 mm) 和细粒级 (-0.075+0.038 mm 和 -0.038 mm) 颗粒解离特性对浮选行为的影响。使用 X 射线荧光光谱分析和 X 射线粉末衍射分析各粒级不同矿物组分含量, 结合扫描电镜背散射扫描分析各粒级连生体及单体解离情况, 发现单体矿物含量随粒径减小而增多, 氟磷灰石主要富集在 +0.075 mm 粗粒级中, 白云石主要集中在 -0.075 mm 细粒级中。增强 -0.038 mm 粒级中有用矿物和脉石矿物选择性聚集, 可减少 P_2O_5 损失; 减少 +0.075 mm 粗粒级含量、同时增加 -0.075+0.038 mm 粒级含量, 可以有效提高精矿中 P_2O_5 品位和回收率。

关键词: 钙镁质磷矿; 解离特性; 浮选

中图分类号: TD923

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2023.01.011

文章编号: 0253-6099(2023)01-0050-05

Influence of Particle Liberation Characteristics of Calcium-Magnesium Phosphate Ore on Its Flotation Behavior

YANG Jun¹, QIU Yueqin^{1,2,3}, MAO Song^{1,2,3}, ZHANG Qin^{2,3,4}

(1. School of Mining, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China; 2. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China; 3. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, China; 4. Guizhou Academy of Science, Guiyang 550001, Guizhou, China)

Abstract: A medium-low grade calcium-magnesium phosphate ore was ground to a fineness of 56.74% -0.075 mm and was used to study the liberation characteristics of particle size within varied ranges on its flotation behavior. The particles were classified into coarse ranges (+0.15 mm, -0.15+0.106 mm and -0.106+0.075 mm) and fine ranges (-0.075+0.038 mm and -0.038 mm). The content of different minerals in each size range was estimated by using X-ray fluorescence spectroscopy and X-ray powder diffraction analysis, while the intergrowth and monomer liberation was evaluated with the backscattering images obtained from scanning electron microscopy. It is found that the content of liberated minerals increases as the particle size decreases. Fluorapatite is primarily enriched in the coarser particles within the size range of +0.075 mm, whereas dolomite is concentrated mainly in fine particles of -0.075 mm. By improving the selective aggregation of valuable minerals and gangues in size range of -0.038 mm, the P_2O_5 loss can be reduced. Furthermore, by reducing the content of coarse particles within the size of +0.075 mm and increasing the content of particles within -0.075+0.038 mm range, both P_2O_5 grade and recovery of the concentrates can be effectively improved.

Key words: calcium-magnesium phosphate ore; liberation characteristics; flotation

磷矿石是目前磷酸盐工业及商业原料的主要来源^[1]。在磷矿石加工过程中,常采用浮选^[2-4]进行分

离。单矿物实验结果表明,在磷矿浮选过程中,颗粒通过影响泡沫稳定性进而影响矿物回收率。其中,由于

① 收稿日期: 2022-09-14

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFE0110300)

作者简介: 杨俊(1996—),男,四川资阳人,硕士研究生,主要研究方向为难选矿石的选矿及资源综合利用。

通信作者: 邱跃琴(1974—),女,贵州福泉人,副教授,硕士研究生导师,主要研究方向为矿物材料加工与利用。

毛细管机制,氟磷灰石、方解石、白云石和石英细颗粒有助于泡沫稳定性,而大颗粒导致泡沫不稳定或破裂^[5]。但在实际磷矿石反浮选过程中,不仅颗粒大小影响浮选效率,不同粒级颗粒的解离特性(包括润湿性和连生体颗粒含量)也会影响浮选行为。本文旨在确定钙镁质磷矿石反浮选过程中不同粒级颗粒的解离特性对浮选行为的影响,并通过 X 射线粉末衍射(XRPD)分析和 X 射线荧光光谱(XRF)分析矿物组成,结合扫描电镜(SEM)观察各粒级的连生体,分析各粒级的解离特性,并进一步讨论粗、细粒级矿物的浮选行为差异。

1 试验材料与方法

1.1 试验样品

试验所用钙镁质磷矿石取自贵州某磷块岩区。对采集到的样品进行破碎和筛分,使其粒径全部小于 1 mm。采用 XRF 分析其主要化学成分,结果如表 1 所示。

表 1 磷矿石主要化学成分分析结果(质量分数) %

P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	F	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	其他
21.09	45.55	7.90	10.16	1.50	0.99	0.53	0.36	11.93

该磷矿石中磷主要以氟磷灰石形式存在,主要脉石矿物为白云石和石英。试样中 P₂O₅ 含量 21.09%, CaO、MgO 和 SiO₂ 含量分别为 45.55%、7.90% 和 10.16%, 倍半氧化物含量为 1.52%。根据《磷矿地质勘察规范》(DZ/T 0209—2002)中磷矿石工业类型分类标准,该磷矿石中 CaO/P₂O₅ 比为 2.16,酸不溶物为 10.16%,该磷矿石属于典型的中低品位碳酸盐型磷矿石,可以使用脂肪酸类捕收剂,采用反浮选工艺去除 MgO。

1.2 磨矿产品的粒级解离特性分析

通过磨矿细度试验确定合适的磨矿细度后,对磨矿产品按+0.15 mm、-0.15+0.106 mm、-0.106+0.075 mm、-0.075+0.038 mm 和 -0.038 mm 粒级进行筛析。同时,使用 XRPD 对 5 个粒级进行衍射分析并使用 Rietveld 方法精修,分析各粒级的矿物组成。采用扫描电镜背散射分析观察各粒级中矿物单体与连生体情况,进一步分析各粒级的解离特性。

2 试验结果与讨论

2.1 磨矿细度对磷矿石浮选的影响

磨矿是矿物解离和获得合适粒级的重要手段。使用 XMQ-Φ240×90 球磨机获得不同的磨矿细度产品,

并考察不同磨矿细度对浮选指标的影响。按照图 1 所示流程与药剂制度进行磨矿细度条件试验,其中捕收剂为脂肪酸类捕收剂 GJBW(自制,浓度 1%,主要成分为油酸钠),试验结果见图 2。

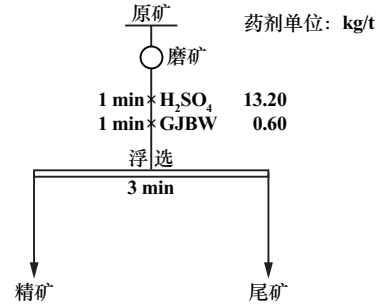


图 1 反浮选试验流程

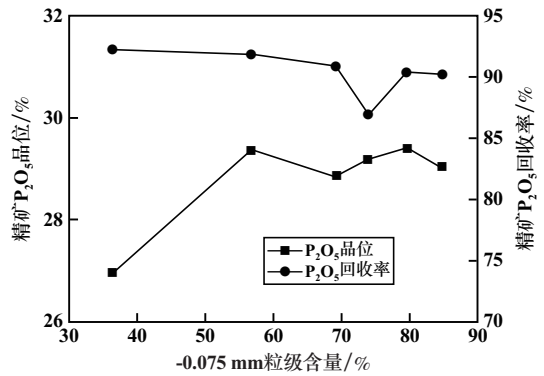


图 2 磨矿细度对磷矿石浮选指标的影响

由图 2 可知,当 -0.075 mm 粒级含量 56.74% 时, P₂O₅ 回收率与品位均较高,兼顾磨矿成本,选择磨矿细度为 -0.075 mm 粒级占 56.74%,该条件下品位和回收率分别为 29.37% 和 91.92%。

2.2 磨矿产品中不同粒级颗粒浮选行为分析

每个粒级颗粒的浮选行为可以通过回收率与粒度的关系来评价。图 3 为精矿产品中 P₂O₅ 回收率、富集比与粒度的关系。

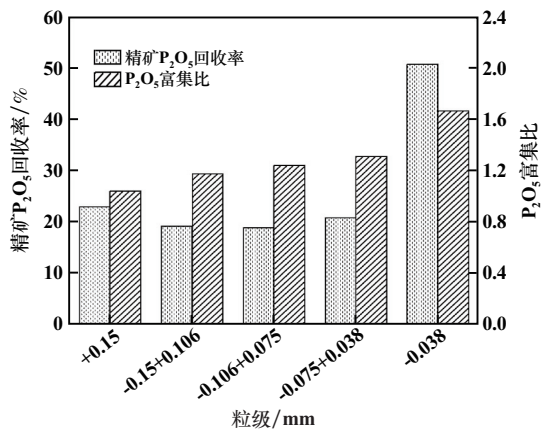


图 3 精矿产品中 P₂O₅ 回收率、富集比与粒度关系

由图3可知,精矿中细粒级 P_2O_5 回收率比粗粒级高,其中-0.038 mm粒级最高,可见细粒级的浮选效率比粗粒级更好。而粗粒级 P_2O_5 富集比小于细粒级,其中-0.038 mm粒级 P_2O_5 富集比最高。这是因为粗粒级中存在大量未完全解离的矿石颗粒,浮选分离效果

差,精矿中 P_2O_5 品位没有更多改善。然而随着粒度减小, P_2O_5 富集比增大,浮选分离效果得到提升。对精矿和尾矿进行粒度组成分析,进一步考察 P_2O_5 在各粒级中的富集与损失以及MgO在各粒级脱除效果,结果列于表2。

表2 精矿和尾矿中不同粒级 P_2O_5 和MgO分析

粒级/mm	产率/%		P_2O_5 品位/%		MgO品位/%		P_2O_5 分布率/%		MgO分布率/%	
	精矿	尾矿	精矿	尾矿	精矿	尾矿	精矿	尾矿	精矿	尾矿
+0.15	22.08	3.10	26.82	9.47	3.29	18.30	20.83	4.21	34.43	3.05
-0.15+0.106	16.31	7.30	28.81	7.23	2.70	20.41	16.53	7.57	20.87	8.01
-0.106+0.075	15.20	11.36	30.28	6.37	1.95	18.91	16.19	10.38	14.05	11.55
-0.075+0.038	15.92	22.03	27.07	5.12	0.93	18.51	15.16	16.18	7.02	21.92
-0.038	30.49	56.16	29.17	6.29	1.63	17.73	31.28	50.68	23.55	53.53

分析表2可知,精矿中 P_2O_5 主要集中在较细粒级(-0.038 mm)中,分布率为31.28%,MgO在该粒级中分布率也较高,说明其中夹杂着较多白云石,需要进一步脱除。在较粗粒级(+0.15 mm)中,MgO分布率较高,为34.43%,可能是在该粒级中有大量未解离的连生体颗粒,这也使精矿 P_2O_5 品位降低。中间粒级(-0.15+0.038 mm) P_2O_5 分布较为均匀,随着粒级减小,MgO分布率减小,可见MgO脱除效果随之增强,其中,-0.075+0.038 mm粒级MgO分布率最小,MgO脱除效果最好。同时,分析尾矿可知, P_2O_5 和MgO分布率均随粒度减小而增大,说明随着粒级减小, P_2O_5 损失增大,MgO脱除效果增强。-0.038 mm粒级 P_2O_5 分布率为50.68%,MgO分布率为53.53%,在该磨矿细度条件下, P_2O_5 主要损失在-0.038 mm粒级,MgO主要也在该粒级脱除。

2.3 磨矿产品的粒级解离特性分析

2.3.1 磨矿产品的筛析及组成分析

氟磷灰石、白云石和石英硬度分别为5、3.5和7,硬度差异导致这3种矿物在磨矿产品各个粒级中差异分布。为了了解3种主要矿物在不同粒级的分布特征,对磨矿细度为-0.075 mm粒级占56.74%的磨矿产品进行筛析,结果如表3所示。

表3 磨矿产品筛析结果

粒级/mm	产率/%	品位/%			分布率/%		
		P_2O_5	SiO_2	MgO	P_2O_5	SiO_2	MgO
+0.15	14.46	25.70	15.30	3.33	17.51	22.47	7.05
-0.15+0.106	14.87	24.44	10.34	4.82	17.12	15.61	10.49
-0.106+0.075	13.93	24.36	9.80	5.86	15.99	13.86	11.95
-0.075+0.038	17.63	20.62	8.12	7.27	17.13	14.54	18.76
-0.038	39.11	17.50	8.44	9.04	32.24	33.52	51.75

由表3可知,该磨矿产品粒级主要集中于-0.075 mm

粒级,尤其是-0.038 mm细粒级,占比为39.11%。 P_2O_5 、MgO和 SiO_2 主要集中于-0.038 mm粒级中,占比分别为32.24%、33.52%和51.75%,其中, P_2O_5 均匀分布在+0.038 mm粒级中,MgO均匀分布在+0.075 mm粒级中, SiO_2 则均匀分布在-0.15+0.038 mm粒级中。在+0.075 mm粒级,MgO分布较少,为29.49%。随着粒度减小, P_2O_5 和 SiO_2 含量减少,MgO含量逐渐增加,尤其是-0.075 mm粒级中 P_2O_5 含量急剧下降,说明 P_2O_5 富集程度减小。

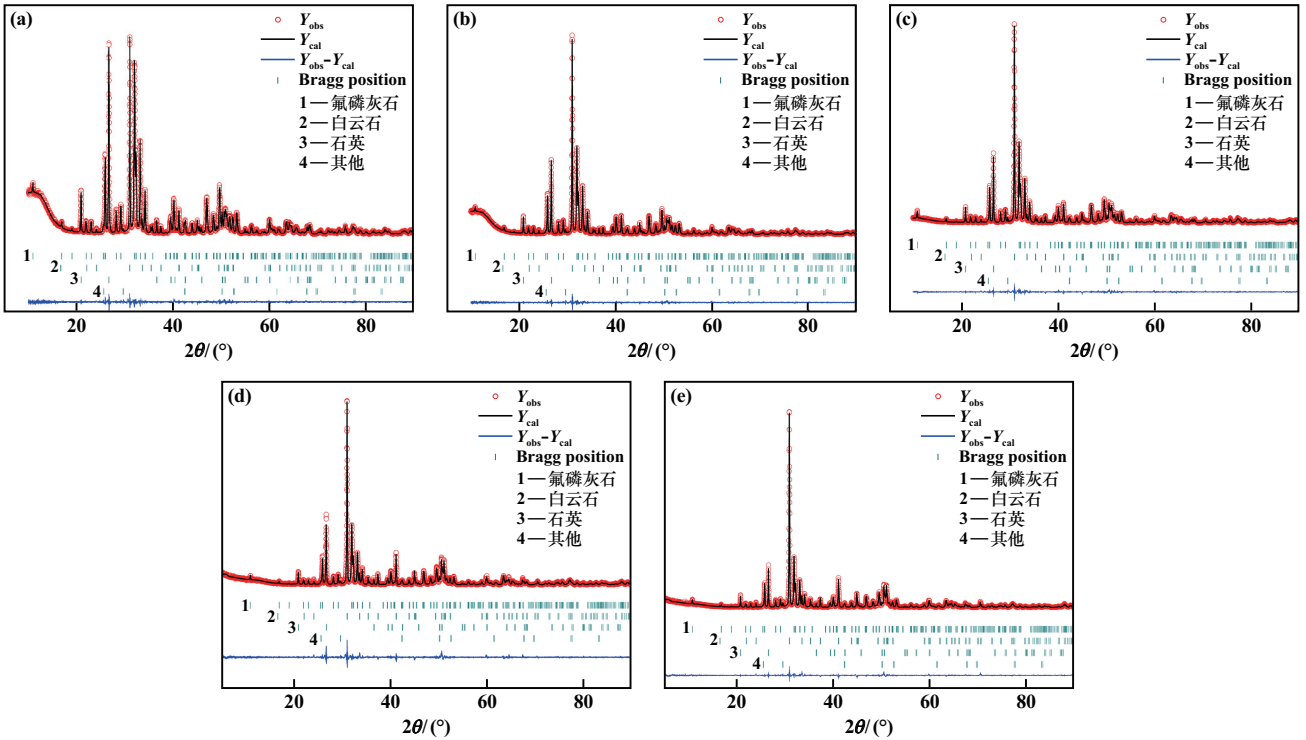
2.3.2 磨矿产品中不同粒级矿物定量分析

对磨矿细度为-0.075 mm粒级占56.74%的磨矿产品的5个粒级进行XRPD分析,可以区分出主要的3种矿物相:氟磷灰石、白云石和石英。通过Rietveld结构精修得到各粒级矿物定量分析的精修R因子 R_p 、 R_{wp} 、 R_{exp} ,拟合优度 χ^2 如表4所示,拟合图谱如图4所示。其中 Y_{obs} 为实测强度, Y_{cal} 为计算强度,Bragg position为4种矿物的Bragg峰位。

表4 矿物定量X射线粉末衍射(XRPD)分析的精修R因子和拟合优度 χ^2

粒级/mm	R_p	$R_{wp}/\%$	R_{exp}	χ^2
+0.15	3.82	5.53	4.36	1.61
-0.15-0.106	3.90	5.67	4.30	1.74
-0.106+0.075	6.23	8.66	7.05	1.51
-0.075+0.038	7.18	9.86	6.89	2.05
-0.038	6.78	9.26	6.66	1.93

可根据拟合图谱和R因子值判断精修结果的可靠性。其中拟合图谱中拟合强度和实测强度接近,说明拟合结构模型可靠;而R因子越小、拟合优度 χ^2 越接近1,拟合结果越好。根据一些学者的观点^[6],认为 R_{wp} 和 χ^2 较低($R_{wp} < 15\%$, χ^2 接近于1),结果是可靠的。



(a) +0.15 mm; (b) -0.15+0.106 mm; (c) -0.106+0.075 mm; (d) -0.075+0.038 mm; (e) -0.038 mm

图 4 各粒级 X 射线粉末衍射 (XRPD) 拟合谱图

由图 4 和表 4 可知,精修结果可靠。各粒级矿物定量分析结果见表 5。

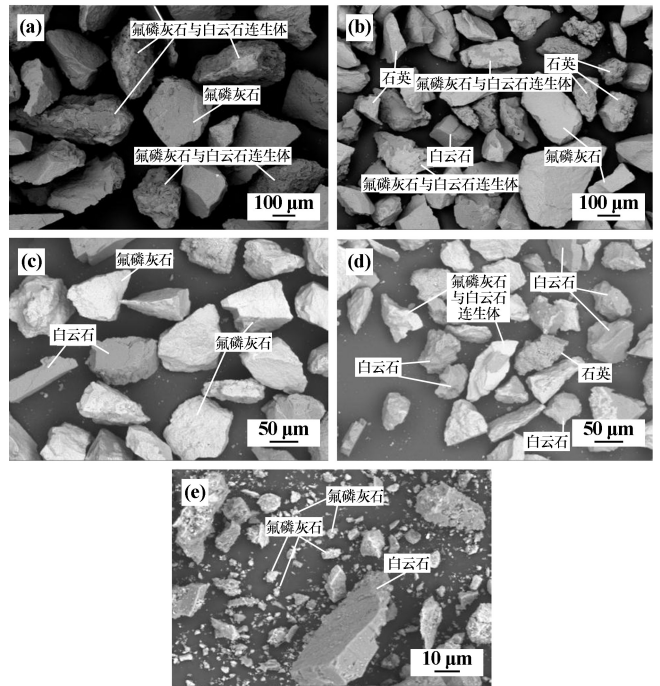
表 5 各粒级矿物定量分析结果

粒级/mm	含量/%			
	氟磷灰石	白云石	石英	其他
+0.15	55.62	30.58	13.77	0.03
-0.15+0.106	48.54	41.85	9.04	0.57
-0.106+0.075	47.42	42.72	8.45	1.41
-0.075+0.038	40.32	46.79	11.79	0.92
-0.038	34.96	56.41	7.10	1.53

由表 5 可知,各粒级矿物定量分析结果与化学组成的粒度分布基本一致。其中氟磷灰石含量 34.96%~55.62%,并且随着粒度减小而减少;其次为白云石,含量 30.58%~56.41%,随着粒度减小而增加;石英含量较低,变化趋势较小,为 7.10%~13.77%。-0.075 mm 粒级中白云石含量大于氟磷灰石含量。可见,白云石主要分布在 -0.075 mm 粒级中,尤其是在 -0.038 mm 粒级含量较高,这解释了粒度越细 MgO 含量越高的原因。

2.3.3 磨矿产品中不同粒级连生体分析

为了进一步分析各粒级氟磷灰石、白云石和石英的连生关系,对各粒级进行了 SEM-BSE 图像分析,结果如图 5 所示。



(a) +0.15 mm; (b) -0.15+0.106 mm; (c) -0.106+0.075 mm; (d) -0.075+0.038 mm; (e) -0.038 mm

图 5 各粒级背散射电子图像

由图 5 可知,白云石主要与氟磷灰石以连生体颗粒形式出现在 +0.106 mm 粒级中。并且, +0.106 mm

粒级中分布有白云石暴露面较大的连生体颗粒, 偶见氟磷灰石、白云石和石英单体矿物。 $-0.106+0.075$ mm 粒级中开始解离出少量的白云石单体矿物。然而, 随着粒度减小, 白云石单体矿物含量增多, 石英和氟磷灰石单体矿物含量减少。这进一步表明, 氟磷灰石主要富集在 $+0.075$ mm 粒级中, 白云石主要分布在 -0.075 mm 粒级中。同时发现, -0.038 mm 粒级中存在有碎屑状、微细粒级的氟磷灰石颗粒, 这可能也是造成尾矿中 -0.038 mm 粒级 P_2O_5 含量较高的原因。

2.4 粒级解离特性对浮选行为的影响

结合不同粒级颗粒的浮选行为与磨矿产品解离特性可知, 细粒级磷矿石浮选效果总体比粗粒级好。这是因为粗粒级颗粒质量较大, 无法被气泡附着进入尾矿, 同时氟磷灰石含量较多, 总体的疏水性减弱和亲水性增强降低了泡沫稳定性^[7], 使粗粒级磷矿石的可浮性减弱。而细粒级颗粒产率高、质量小, 与气泡附着后容易与气泡形成稳定的聚集体^[8]。同时, 细粒级中白云石含量明显多于氟磷灰石, 疏水性增大, 总体可浮性增强。因此, 相对于粗颗粒, 只需要少量的捕收剂就能使其浮出矿浆导致细颗粒受夹带作用明显增强^[9]。

分析磨矿产品、精矿和尾矿的筛析结果可知, 精矿中 MgO 主要来自于粗粒级。同时, 粗粒级中 P_2O_5 损失较小。这是因为粗颗粒中含有较多的连生体颗粒, 比细颗粒更容易对浮选过程中的化学环境变化敏感, 捕收剂对矿物的选择性作用强^[10]。粗粒级磷矿石主要通过气泡附着和少量夹带两种方式进入浮选尾矿中。而对于细粒级, 随着磨矿产品中白云石单体矿物含量增多, MgO 脱除效果增强。值得注意的是, 精矿 $-0.075+0.038$ mm 粒级 MgO 分布较少、 P_2O_5 含量较高, 因此该粒级最具有回收价值。但 -0.038 mm 粒级尾矿中 P_2O_5 分布率最高, 损失最大。这是因为在浮选过程中碎屑状微细粒级的氟磷灰石被大量夹带进入尾矿。对于中低品位钙镁质磷矿石浮选, 建议尽可能让有用矿物和脉石矿物选择性聚集, 以减弱夹带作用, 同时减少粗粒级颗粒含量, 并增加 $-0.075+0.038$ mm 粒级含量, 以提高 MgO 的脱除效果。

3 结 论

1) 粒级解离特性研究结果表明, 在钙镁质磷矿石

磨矿产品中, 随着粒度减小, 连生体含量减少, 解离的单体矿物含量增多, 解离度增大。白云石主要分布在 -0.075 mm 粒级中, 氟磷灰石则主要富集在 $+0.075$ mm 粒级中。

2) 分析精矿中每个粒级的浮选回收率和富集比可知, 细粒级的浮选效果比粗粒级好。分析精矿和尾矿筛析结果可知, 为提高钙镁质磷矿石反浮选过程中 MgO 脱除效果, 应增强捕收剂在细粒级部分的选择性作用, 减少氟磷灰石被夹带进入尾矿; 同时应减少粗粒级含量, 使连生体解离, 尤其是增加 $-0.075+0.038$ mm 粒级含量。

参考文献:

- [1] 蒋俊. 中低品位磷矿的开发利用途径[J]. 矿产综合利用, 2014(4): 16-19.
- [2] 赵辉, 刘志红. 贵州某硅-钙质胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 57-59.
- [3] 阮耀阳, 罗惠华, 张泽强, 等. 难选硅钙质胶磷矿正反浮选研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(6): 38-41.
- [4] 刘朋, 葛英勇, 刘鸣, 等. 四川某磷矿双反浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(3): 63-65.
- [5] LIU S, GE Y, FANG J, et al. An investigation of froth stability in reverse flotation of colophane[J]. Minerals Engineering, 2020, 155: 106446.
- [6] ZHAO Piqi, LU Lingchao, LIU Xianping, et al. Error analysis and correction for quantitative phase analysis based on Rietveld-Internal standard method: Whether the minor phases can be ignored? [J]. Crystals, 2018, 8(3): 110.
- [7] Ji F A, Yga B, Jy C. Effects of particle size and wettability on froth stability in a colophane flotation system [J]. Powder Technology, 2021, 379: 576-584.
- [8] Wang L, Peng Y, Runge K, et al. A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation [J]. Minerals Engineering, 2015, 70: 77-91.
- [9] Hoang D H, Heitkam S, Kupka N, et al. Froth properties and entrainment in lab-scale flotation: A case of carbonaceous sedimentary phosphate ore [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 142: 100-110.
- [10] Alves Dos Santos N. Modelling flotation per size liberation class-Part 3-Modelling recoveries using particle surface area [J]. Minerals Engineering, 2018, 129: 15-23.

引用本文: 杨俊, 邱跃琴, 卯松, 等. 钙镁质磷矿石粒级解离特性对其浮选行为的影响研究[J]. 矿冶工程, 2023, 43(1): 50-54.