

# 河北某含方解石超细粒级低品位磷矿选矿试验研究<sup>①</sup>

王龙<sup>1</sup>, 闫雷超<sup>2</sup>, 王香媛<sup>2</sup>, 李佳超<sup>2</sup>, 韩国英<sup>3</sup>, 蔡桂良<sup>3</sup>, 刘兆旺<sup>3</sup>

(1.长沙矿山研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012; 2.承德综环矿业有限公司, 河北 承德 067000; 3.滦平建龙矿业有限公司, 河北 承德 067000)

**摘要:** 针对河北某含方解石超细粒级低品位磷灰石精矿品位不达标、难以利用的问题, 开展了提高磷灰石精矿品位试验研究。结果表明, 影响磷灰石精矿品位的主要脉石为方解石, 采用高效方解石抑制剂 CD-8 以及高选择性磷灰石捕收剂 CK-P, 采用一粗一扫三精、中矿顺序返回的正浮选流程, 实验室闭路试验获得了  $P_2O_5$  品位 32.02%、回收率 70.92% 的磷精矿。该流程应用于工业生产, 流程运行正常, 浮选指标稳定, 实现了超细难选磷资源的高效利用。

**关键词:** 磷矿; 浮选; 方解石; 磷灰石; 捕收剂; 抑制剂

中图分类号: TD923

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.03.021

文章编号: 0253-6099(2025)03-0125-05

## Experimental Research on Beneficiation of Ultra-fine Low-Grade Calcite-Containing Phosphorite from Hebei

WANG Long<sup>1</sup>, YAN Leichao<sup>2</sup>, WANG Xiangyuan<sup>2</sup>, LI Jiachao<sup>2</sup>, HAN Guoying<sup>3</sup>, CAI Guiliang<sup>3</sup>, LIU Zhaowang<sup>3</sup>  
(1. Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China; 2. Chengde Zonghuan Mining Co., Ltd., Chengde 067000, Hebei, China; 3. Luanping Jianlong Mining Co., Ltd., Chengde 067000, Hebei, China)

**Abstract:** The ultra-fine low-grade calcite-containing apatite concentrate that comes from Hebei Province cannot meet the grade requirement and is difficult to be utilized. For solving this problem, an experimental research was carried out to improve the concentrate grade. A depressant of CD-8 was adopted for calcite, the dominate gangue mineral affecting the grade of apatite concentrate, and a collector of CK-P with high selectivity was adopted for apatite. A closed-circuit experiment was performed with a direct flotation flowsheet, consisting of one roughing, one scavenging and three cleaning, with middlings sequentially returned. As a result, a phosphate concentrate with  $P_2O_5$  grade of 32.02% was finally obtained with a recovery of 70.92%. This flowsheet was applied to industrial production with normal operation and stable flotation indicators, indicating that efficient utilization of such ultra-fine and refractory phosphorus resource was actualized.

**Key words:** phosphorite; flotation; calcite; apatite; collector; depressant

磷是不可再生资源, 在国民经济和农业生产中占有重要地位, 广泛应用于农业、医药和化工等行业<sup>[1]</sup>。磷矿作为磷的主要来源, 是磷工业的重要原料, 磷矿中有价值的矿物之一是磷灰石。随着矿产资源不断开采, 高品位磷灰石型磷矿资源越来越少, 而低品位磷灰石与碳酸盐矿物可选性相近, 分选难度大<sup>[2]</sup>。

我国低品位磷灰石型磷矿伴生有磁铁矿、云母、长石等矿物, 主要分布于冀、辽、陕等地, 磷矿品位 1%~3%, 目前生产中主要采用正浮选法处理这类低品位磷矿石。但磷灰石与方解石、白云石等碳酸盐矿物理化性质

相似, 碳酸盐矿物含量过高时, 碳酸盐矿物会在磷灰石精矿中富集, 导致正浮选法难以获得合格磷精矿。采用正浮选-反浮选工艺处理这类矿石因药剂成本高、矿石价值低而没有经济效益<sup>[3-5]</sup>, 因此, 高效分选低品位磷矿物是当前矿物分选面临的重要课题。本文对河北某含方解石超细粒级低品位磷矿进行选矿试验研究, 运用高效方解石抑制剂 CD-8 和高选择性磷灰石捕收剂 CK-P, 实现超细难选磷资源的高效利用, 研究成果对实现矿物资源的合理高效利用有重要意义。

① 收稿日期: 2024-12-14

作者简介: 王龙(1989—), 男, 辽宁绥中人, 硕士, 工程师, 主要从事有色金属浮选药剂研发与选矿工艺研究工作。E-mail: 1120498499@qq.com

## 1 矿石性质

河北某含方解石超细粒级低品位磷矿原矿化学多元素分析结果见表1。矿样中可供回收的磷矿  $P_2O_5$  品位为 2.56%，主要杂质为  $SiO_2$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $TFe$ 、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$  等。

表1 原矿化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Multi-elemental analysis results of raw ore %

$P_2O_5$	CaO	MgO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	TFe
2.56	28.41	1.59	38.83	8.30	6.82
$TiO_2$	$Na_2O$	$K_2O$	S	F	
1.44	1.11	1.01	0.20	0.27	

原矿矿物组成分析结果见表2。矿样中主要有用矿物为磷灰石,主要脉石矿物为角闪石、黑云母、方解石、石英以及少量的蛇纹石、绿泥石、赤(褐)铁矿、金红石、白云石等。原矿中脉石矿物方解石、白云石合计含量达 12.35%,方解石、白云石与目的矿物磷灰石可浮性相似,磷灰石与方解石、白云石难以有效分离,可能是难以获得高品位磷精矿产品的原因之一<sup>[6-7]</sup>。

表2 原矿矿物组成(质量分数)

Table 2 Mineral composition of raw ore %

磷灰石	方解石	白云石	角闪石	蛇纹石	黑云母
6.01	11.52	0.83	40.87	2.55	28.40
绿泥石	石英	赤(褐)铁矿	金红石	其他	
2.57	4.46	2.03	0.37	0.39	

矿石粒度筛析结果见表3。由表3可知,  $-37\ \mu\text{m}$  粒级产率为 86.60%,  $P_2O_5$  分布率为 92.20%,  $-25\ \mu\text{m}$  粒级产率为 58.76%,  $P_2O_5$  分布率为 67.81%, 矿样泥化现象严重, 浮选回收难度大, 且目的矿物磷灰石和脉石矿物方解石、白云石都易泥化, 难以通过浮选提高精矿品位, 同时泥化矿物还会无选择性地吸附捕收剂, 夹带于精矿中, 影响精矿品质。

表3 矿石粒度筛析结果

Table 3 Sieve analysis results of raw ore

粒度/ $\mu\text{m}$	产率/%	$P_2O_5$ 品位/%	分布率/%
+74	5.15	1.34	2.70
-74+37	8.25	1.58	5.10
-37+25	27.84	2.24	24.39
-25	58.76	2.95	67.81
合计	100.00	2.56	100.00

## 2 结果与讨论

### 2.1 现场浮选工艺及存在的问题

河北某含方解石超细粒级低品位磷矿选矿厂现场日处理量 3 000 t, 设计流程为一粗一扫三精正浮选, 以碳酸钠为调整剂、水玻璃为抑制剂、油酸钠为捕收剂, 现场工艺流程见图1, 生产指标见表4。现场生产的磷精矿  $P_2O_5$  品位 19.75%、回收率 66.12%, 获得的磷精矿品位较低, 难以达到行业标准。对磷精矿进行镜下分析, 发现影响精矿品位的主要脉石矿物为方解石。

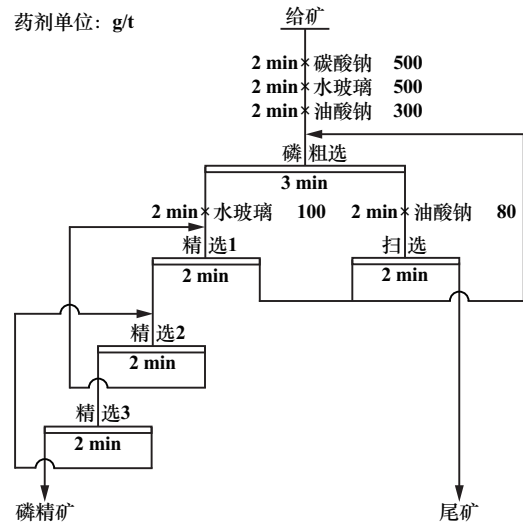


图1 现场工艺流程

Fig. 1 On-site process flowchart

表4 现场生产指标

Table 4 On-site production indicators

产品名称	产率/%	$P_2O_5$ 品位/%	$P_2O_5$ 回收率/%
磷精矿	8.58	19.75	66.12
尾矿	91.42	0.95	33.88
给矿	100.00	2.56	100.00

### 2.2 新药剂的应用

采用正浮选分离磷矿物与碳酸盐矿物(方解石、白云石)时使用传统脂肪酸类捕收剂选择性差, 捕收剂捕收磷矿的同时, 白云石、方解石亦大量上浮, 导致正浮选难以获得合格磷精矿<sup>[8-10]</sup>。本文主要从两个方面强化磷灰石与方解石的分离: 一是筛选高效磷灰石捕收剂, 改善泡沫结构、提高其选择性, 二是筛选特效抑制剂强化抑制方解石。试验流程见图2。

#### 2.2.1 碳酸钠用量试验

碳酸钠不仅能消除矿浆中  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等有害离子的影响, 对矿泥还有分散作用, 能减弱或消除矿泥的不良影响<sup>[11]</sup>。按照图2所示流程, 在水玻璃用量 1 000 g/t、捕收

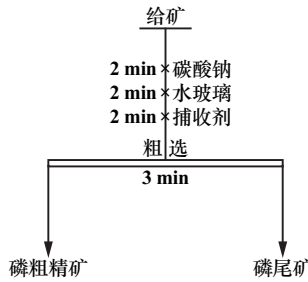


图2 浮选试验流程

Fig.2 Flotation process flowchart in test

剂油酸钠用量 400 g/t 条件下进行了碳酸钠用量试验,结果如图 3 所示。不加碳酸钠时,磷粗精矿品位及回收率均较低;碳酸钠用量 1 000 g/t 时可获得 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位 16.56%、回收率 71.85%的磷粗精矿;再继续增加碳酸钠用量,磷粗精矿 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位及回收率降低。综合考虑,碳酸钠用量 1 000 g/t 为宜。

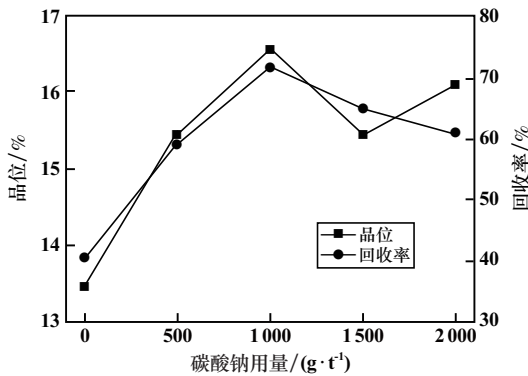


图3 碳酸钠用量试验结果

Fig.3 Test results of sodium carbonate dosage

### 2.2.2 水玻璃用量试验

水玻璃被广泛用作石英、硅酸盐、方解石等脉石的抑制剂。按照图 2 所示流程,在碳酸钠用量 1 000 g/t、捕收剂油酸钠用量 400 g/t 条件下进行了水玻璃用量试验,结果如图 4 所示。随着水玻璃用量增加,磷粗精矿品位逐渐提高,回收率逐渐降低;水玻璃用量超过 1 000 g/t 后,磷粗精矿品位提升幅度较小,而回收率下降幅度较大。适宜的水玻璃用量为 1 000 g/t。

### 2.2.3 捕收剂种类试验

捕收剂油酸钠选择性差,不能有效实现磷灰石与方解石、白云石等含钙碳酸盐矿物的分离。针对此问题,按照图 2 所示流程,在碳酸钠和水玻璃用量均为 1 000 g/t 条件下进行了捕收剂种类试验,捕收剂用量均为 400 g/t,结果见图 5。爰尔油皂捕收能力强,磷粗精矿回收率高,但品位较低,浮选过程中发现泡沫黏稠、脉石夹带较多,不利于提高精矿品位;石油磺酸钠

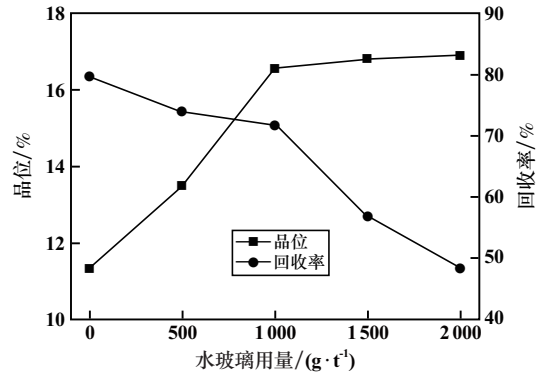


图4 水玻璃用量试验结果

Fig.4 Test results of sodium silicate dosage

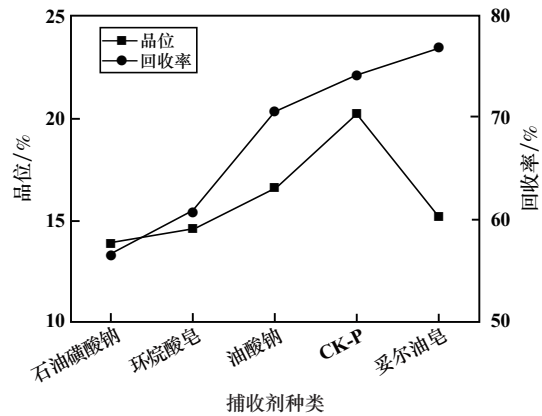


图5 捕收剂种类试验结果

Fig.5 Test results of collector type

和环烷酸皂捕收能力及选择性皆较差;捕收剂 CK-P 由脂肪酸经硫酸磺化改性皂化后与氧化石蜡皂复配而成,具有羧基、磺酸基和羟基等多种官能团,它兼具捕收性和选择性,浮选泡沫脆,矿泥夹带少,获得的磷粗精矿品位高。适宜的磷灰石浮选捕收剂为 CK-P。

### 2.2.4 方解石抑制剂种类试验

为实现磷灰石与方解石的高效分离,进行了方解石抑制剂种类试验,试验流程见图 6,结果见表 5。不添加方解石抑制剂,经一粗三精正浮选,磷灰石精矿 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位只有 22.50%;抑制剂羧甲基纤维素(CMC)选择性较差,它在抑制方解石的同时也强烈抑制了磷灰石;硫酸铝和苛性淀粉对方解石的抑制能力均偏弱,难以实现方解石与磷灰石的有效分离;抑制剂 CD-8 由多糖与果胶复配而成,具有羧基和羟基等多种官能团<sup>[12]</sup>,能够选择性抑制方解石,可获得 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 品位 32.23%、回收率 48.84%的磷精矿。适宜的方解石抑制剂为 CD-8。

### 2.3 全流程闭路试验

在条件试验基础上,进行了全流程闭路试验,试验流程见图 7,结果见表 6。以碳酸钠为矿浆 pH 值调整

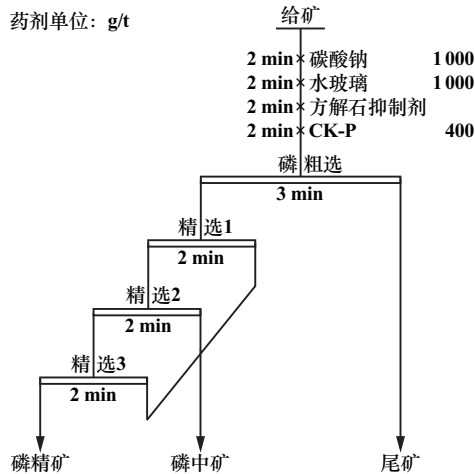


图6 方解石抑制剂种类试验流程

Fig.6 Flowchart in test on calcite inhibitor type

表5 方解石抑制剂种类试验结果

Table 5 Test results of calcite inhibitor type

抑制剂种类及用量/ (g · t <sup>-1</sup> )	产品名称	产率/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率/%
不添加	磷精矿	5.97	22.50	52.36
	磷中矿	3.71	14.43	20.87
	尾矿	90.32	0.76	26.77
	给矿	100.00	2.56	100.00
CMC 100	磷精矿	2.42	28.58	26.87
	磷中矿	4.03	13.49	21.14
	尾矿	93.55	1.43	51.99
苛性淀粉 300	磷精矿	4.85	27.85	51.94
	磷中矿	5.34	10.31	21.15
	尾矿	89.81	0.78	26.91
硫酸铝 500	磷精矿	4.84	24.45	46.64
	磷中矿	3.23	15.45	19.65
	尾矿	91.93	0.93	33.71
CD-8 300	磷精矿	3.86	32.23	48.84
	磷中矿	4.35	12.91	22.01
	尾矿	91.79	0.81	29.15
	给矿	100.00	2.55	100.00

剂、水玻璃为硅酸盐脉石抑制剂、CD-8为方解石抑制剂、CK-P为磷灰石捕收剂,采用一粗一扫三精、中矿顺序返回的正浮选流程,闭路试验获得了P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位32.02%、回收率70.92%的磷精矿。

#### 2.4 新药剂工业试验技术指标

新型方解石抑制剂、磷灰石捕收剂的实验室试验取得了较好的浮选指标,为后续工业调试提供了技术指导。2023年12月,在现场选铁尾矿细泥选磷车间开展了细泥浮选回收磷灰石新药剂工业生产调试。工业生产流程与实验室流程一致,经过一周的生产调试,

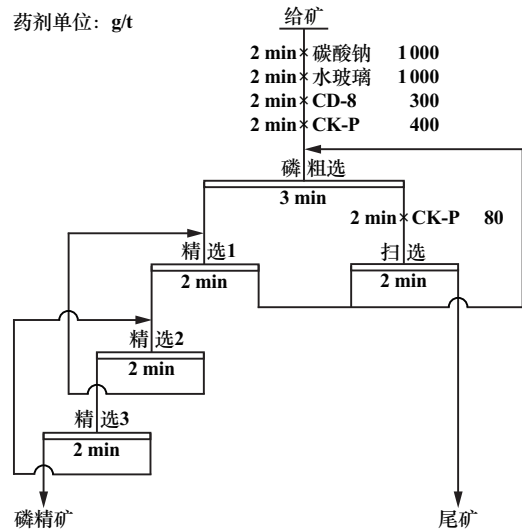


图7 闭路试验流程

Fig.7 Flowchart for closed-circuit test

表6 闭路试验结果

Table 6 Closed-circuit test results

产品名称	产率/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率/%
磷精矿	5.68	32.02	70.92
尾矿	94.32	0.79	29.08
给矿	100.00	2.56	100.00

逐步确定了合适的药剂制度:取消了碳酸钠、水玻璃的添加,方解石抑制剂CD-8用量400 g/t,捕收剂CK-P总用量500 g/t,试验结果如表7所示。工业试验获得了P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位31.82%、回收率73.51%的磷精矿,品位及回收率较原现场生产指标(见表4)均有大幅提升。2023年12月底以来,工业生产流程运行正常,浮选指标稳定,实现了超细难选磷资源的综合利用,同时也可作为类似磷资源的高效利用提供参考。

表7 工业试验结果

Table 7 Industrial test results

产品名称	产率/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 品位/%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 回收率/%
磷精矿	5.68	31.82	73.51
尾矿	94.32	0.69	26.49
给矿	100.00	2.46	100.00

### 3 结论

1) 矿样中可供回收的磷矿P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>品位为2.56%,磷矿物主要以磷灰石形式存在,主要脉石矿物为角闪石、黑云母、方解石、石英以及少量蛇纹石、绿泥石等。原矿中脉石矿物方解石、白云石合计含量高,是磷精矿

品位难以提高的主要原因。矿样泥化现象严重,浮选回收难度大,且目的矿物磷灰石和脉石矿物方解石、白云石都易泥化,难以通过浮选提高精矿品位,同时泥化矿物还会无选择性地吸附捕收剂,夹带于精矿中,影响精矿品质。

2) 以 CK-P 为捕收剂、水玻璃为硅酸盐脉石抑制剂、CD-8 为方解石抑制剂,采用一粗一扫三精、中矿顺序返回的正浮选流程,实验室闭路试验获得了  $P_2O_5$  品位 32.02%、回收率 70.92% 的磷精矿。

3) 2023 年 12 月底以来,工业生产流程运行正常,浮选指标稳定,实现了超细难选磷资源的高效利用,同时也可类似磷资源的高效利用提供参考。

### 参考文献(References):

- [1] 张汉泉,周峰,许鑫,等. 中国磷矿开发利用现状[J]. 武汉工程大学学报, 2020,42(2):159-164.  
ZHANG Hanquan, ZHOU Feng, XU Xin, et al. Development and utilization of phosphate ore in China[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2020,42(2):159-164.
- [2] 张帆,管俊芳,李小帆,等. 磷矿选矿工艺和药剂的研究现状[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2014(4):25-28.  
ZHANG Fan, GUAN Junfang, LI Xiaofan, et al. Overview of phosphate ore beneficiation technology and reagents[J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2014(4):25-28.
- [3] 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.  
YANG Jun, QIU Yueqin, MAO Song, et al. Influence of particle liberation characteristics of calcium-magnesium phosphate ore on its flotation behavior[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(1):50-54.
- [4] 刘树永,韩百岁,赵通林,等. 中低品位磷矿浮选药剂研究现状与展望[J]. 矿产综合利用, 2021(6):91-100.  
LIU Shuyong, HAN Baisui, ZHAO Tonglin, et al. Current status and prospects of the research on flotation reagent for medium and low grade phosphorite ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(6):91-100.
- [5] 杨稳权,张华,何海涛,等. 磷矿浮选药剂研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2021,50(11):29-36.  
YANG Wenquan, ZHANG Hua, HE Haitao, et al. Research progress on flotation reagents for beneficiating phosphate rock[J]. Industrial Minerals & Processing, 2021,50(11):29-36.
- [6] 秦玉芳,王其伟,李娜,等. 内蒙古某低品位磷矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2019(3):17-22.  
QIN Yufang, WANG Qiwei, LI Na, et al. Study on flotation process of a low grade phosphate rock in Inner Mongolia[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2019(3):17-22.
- [7] 黄俊玮,王守敬,李洪潮,等. 新疆某低品位磷灰石型磷矿浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2022(3):137-142.  
HUANG Junwei, WANG Shoujing, LI Hongchao, et al. Experimental study on flotation of phosphorite ore from a low-grade apatite deposit in Xinjiang[J]. Metal Mine, 2022(3):137-142.
- [8] 刘长森,卫敏,吴东印,等. 青海低品位磷灰石型磷矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2014,34(3):29-32.  
LIU Changmiao, WEI Min, WU Dongyin, et al. Experimental study on flotation of phosphorite ore from a low-grade apatite deposit in Qinghai[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014,34(3):29-32.
- [9] 缙明亮,霍杰,沈文辉. 陕西某低品位磷矿选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2014,34(5):36-40.  
HOU Mingliang, HUO Jie, SHEN Wenhui. Experimental research on mineral processing of a low grade phosphate ore in Shaanxi[J]. Mining Research and Development, 2014,34(5):36-40.
- [10] 戴川,彭丽群,刘润哲,等. 云南某低品位胶磷矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(4):68-70.  
DAI Chuan, PENG Liqun, LIU Runzhe, et al. Experimental study on mineral processing of low grade collophanite ore from Yunnan[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(4):68-70.
- [11] 祁忠旭,王龙,孙大勇,等. 新型捕收剂 CK-2 浮选某低品位白钨矿的研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(2):66-69.  
QI Zhongxu, WANG Long, SUN Dayong, et al. Flotation of low-grade scheelite ore with new-type collector CK-2[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(2):66-69.
- [12] 钟春晖,冯博,张文谱,等. 抑制剂海藻酸钠浮选分离磷灰石和方解石的作用及机理[J]. 中国有色金属学报, 2021,31(2):490-498.  
ZHONG Chunhui, FENG Bo, ZHANG Wenpu, et al. Effect and mechanism of depressant sodium alginate on flotation separation of apatite and calcite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(2):490-498.
- 引用本文:王龙,闫雷超,王香媛,等. 河北某含方解石超细粒级低品位磷矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(3):125-129.  
WANG Long, YAN Leichao, WANG Xiangyuan, et al. Experimental research on beneficiation of ultra-fine low-grade calcite-containing phosphorite from Hebei[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(3):125-129.