

混合型胶磷矿选矿技术



HUNHEXING JIAOLINKUANG
XUANKUANG JISHU

李耀基 周琼波 张 晖 著



中国工信出版集团



电子工业出版社
PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY
<http://www.phei.com.cn>

云南省科技领军人才项目“胶磷矿采选关键技术集成研究与工程示范”
(项目编号: 2014HA004) 资助出版

混合型胶磷矿选矿技术

李耀基 周琼波 张 晖 著

扫码免费加入矿物加工工程读者圈。

既能与行业大咖亲密接触，
又能与同行讨论技术细节。
圈内定期分享干货知识点，
不定期举办音频视频直播。



电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京·BEIJING

内 容 简 介

本书简要介绍了国内外磷矿选矿现状,探讨了表面活性剂的基本性质、浮选的基本原理及过程。对混合型胶磷矿进行了工艺矿物学研究,查明了硅质脉石的赋存状态,较为全面地介绍了单矿物浮选、反浮选、正浮选等工艺,提出了分级浮选及化学脱硅的方法。

本书内容系统全面、言简意赅、观点新颖,总结了最新的研究成果,为胶磷矿选矿理论与实践提供了技术支撑,可供磷矿选矿专业技术人员参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。
版权所有,侵权必究。

图书在版编目(CIP)数据

混合型胶磷矿选矿技术 / 李耀基, 周琼波, 张晖著. —北京: 电子工业出版社, 2018.1
ISBN 978-7-121-33060-5

I. ①混… II. ①李… ②周… ③张… III. ①胶磷矿—选矿技术 IV. ①P578.92

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 284085 号

责任编辑: 杨秋奎 (yangqk@phei.com.cn)

特约编辑: 孙 悦

印 刷: 三河市双峰印刷装订有限公司

装 订: 三河市双峰印刷装订有限公司

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本: 720×1 000 1/16 印张: 15.75 字数: 212 千字

版 次: 2018 年 1 月第 1 版

印 次: 2018 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 55.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题, 请向购买书店调换。若书店售缺, 请与本社发行部联系, 联系及邮购电话: (010) 88254888, 88258888。

质量投诉请发邮件至 zlts@phei.com.cn, 盗版侵权举报请发邮件至 dbqq@phei.com.cn。

本书咨询联系方式: (010) 88254755。

扫码免费加入矿物加工工程读者圈。

既能与行业大咖亲密接触，

又能与同行讨论技术细节。

圈内定期分享干货知识点，

不定期举办音频视频直播。



前言

磷是生物细胞必不可少的元素，在自然界的生命活动中具有非常重要的意义。人类维持生命所需的磷，大多直接或间接来源于粮食作物。第二次世界大战以后，随着人口的急剧增长，人类对粮食的需求量也大幅增加。然而，粮食作物仅依靠自然界中的磷循环已经不能满足人类的需求，因此必须从磷矿石中获得补充。

磷矿石是生产磷肥、黄磷及磷化工产品的重要化工原料，在国民经济发展中占据重要的地位。磷矿是不可再生资源，也是不可替代资源，是国家磷化工产业发展的重要基础。

据美国地质调查局统计，截至 2014 年全世界探明磷矿石储量 666.95 亿吨，分布在 60 多个国家和地区。非洲磷矿资源占 80%，亚洲占 13%，美洲、大洋洲也有一些。磷矿储量在 10 亿吨以上的国家有摩洛哥、中国、阿尔及利亚、叙利亚、约旦、南非、美国、俄罗斯和澳大利亚，合计 633.03 亿吨，占世界储量的 95%。磷矿资源最多的是摩洛哥，其磷矿资源占世界的 74.97%。

据 2014 年的统计资料,我国磷矿石资源的基础储量为 30.73 亿吨,占世界的 4.61%。云南是我国乃至世界有名的磷都,是我国磷矿资源第二大省,且磷矿中放射性元素含量低,被誉为“卫生级”磷矿。截至 2009 年年底,云南省磷矿资源保有储量 42.40 亿吨,其中基础储量 8.07 亿吨,可开采储量 3.76 亿吨,资源储量位列湖北之后居全国第二位。云南省磷矿资源保有储量虽然较大,但目前开采条件下可利用部分相对较少,实际经济可采部分仅约 3.76 亿吨。从磷矿石结构看,主要以磷块岩为主(俗称胶磷矿),磷灰石分布甚少;从矿石品质看,中低品位矿居多,矿石丰而不富, $P_2O_5 \geq 28\%$ 的富磷矿约占 10%,中低品位磷矿约占 90%,需浮选富集才能利用。

云南中低品位胶磷矿矿石结构复杂,矿物结晶和嵌布粒度细小,必须细磨才能使矿物单体解离,磨矿细度比较高;胶磷矿胶结、连生现象严重,要有效剔除白云石、石英、黏土质等脉石矿物,提高精矿品位、降低尾矿品位比其他类型磷矿要难得多。

云南中低品位胶磷矿的天然可浮性差,需要高效药剂和先进设备的支撑、弥补才能实现有用矿物和杂质的分离,是世界公认的难选矿种之一。云南中低品位胶磷矿含较高的 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等多种杂质,想要提高精矿品位和质量,必须剔除上述杂质,其工艺流程、药剂制度要比其他类型的磷矿石选矿复杂得多。经过多年试验攻关,目前云南胶磷矿脱除碳酸盐杂质的浮选技术比较成熟,已经进行工业化生产,而脱除硅酸盐杂质的技术还有局限性,有待于进一步研究开发。

目前高品位磷矿资源已经濒临枯竭,中低品位磷矿的开发和利用已迫在眉睫。经过多年研究,针对高镁低硅的钙质磷矿,虽然已开发出合适的药剂制度并已在实际生产中应用,但是该类磷矿储量较低,仅占总储量的 10% 左右,不能满足磷矿日益增长的需求。含有硅质脉石的混合型磷矿、硅质及硅酸盐型磷矿储量较大,但其中的硅质脉石难以脱出。因此,脱硅药剂和浮选工艺的开发是解决目前磷矿资源不足的关键。

为了有针对性地开发混合型胶磷矿浮选药剂,本书首先开展了工艺矿物学研究。研究表明,混合型胶磷矿中主要有用矿物为胶磷矿,主要脉石矿物为石英、玉髓、白云石等。选矿富集胶磷矿的过程中,除脱除主要脉石矿物外,还需要考虑脱除部分长石、云母等硅酸盐矿物及褐铁矿,以满足下游用矿要求。石英为晶体,需要对其进行浮选机理研究,开发相应的浮选药剂。此外,部分硅质脉石为玉髓,玉髓是隐晶质,常含氧化铁和有机质等,并可含不定量的 H_2O 。过去磷块岩中的玉髓不被重视,没有开展过浮选机理研究,在一些硅质及硅酸盐型磷块岩选矿过程中出现了脱硅难的问题。经偏光显微镜下观察,该样品中存在玉髓,应针对玉髓开展浮选相关的研究。

浮选是一个较复杂的矿石处理过程,受诸多因素的影响,如磨矿细度、矿浆浓度、温度、药剂制度、充气和搅拌、浮选时间、浮选流程、水质等。其中,对浮选影响最大的是捕收剂的特点及性质。

在阳离子反浮选脱硅工艺中,阳离子捕收剂的碳链长度以 12~14 个为宜。碳链太短,会使捕收剂的表面活性降低,增加捕收剂的使用量,而过长的碳链会使捕收剂溶解度大幅下降,捕收剂不能有效地吸附在石英表面,最终影响其捕收能力。然而,在实际矿物浮选中,胺类捕收剂浮选泡沫太黏、流动性差,不仅难以提高磷矿品位,而且不能实现工业化生产。通过泡沫调整剂研究,开发出了能明显改善泡沫性质的多元醇 XC。泡沫性质改善后,精矿品位有所提高。

在脂肪酸正浮选工艺中,经研究,三种脂肪酸单独使用浮选性能的大小依次为棕榈酸<油酸<亚油酸,即不饱和程度越高捕收性能越好。饱和脂肪酸棕榈酸对磷矿几乎没有浮选能力。在 DGFC、XJFC、CZFC 和 DDFC 四种植物油脂脂肪酸中,捕收性能最好的是 CZFC, DGFC 捕收性能最差。这是因为 CZFC 中棕榈酸含量较低, DGFC 中棕榈酸含量较高。

胶磷矿中硅质脉石大部分以石英(或玉髓)形式存在。由于石英(或玉髓)与 NaOH 可以发生以下反应: $\text{SiO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaO} \cdot n\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ($n=1\sim 2$, 模数)。 $\text{NaO} \cdot n\text{SiO}_2$ 即水玻璃,在水中具有较高的溶解度。

氟磷灰石不与 NaOH 反应而留在固相物中。经过过滤，可以达到氟磷灰石与硅质脉石的分离。采用化学法可以有效脱出硅质及硅酸盐型胶磷矿中的硅质脉石，由于磷灰石不与 NaOH 发生反应，因此 P_2O_5 回收率接近 100%。

本书出版得到了云南省科技领军人才项目“胶磷矿采选关键技术集成研究与工程示范”（项目编号：2014HA004）的资助。在编写过程中，刘丽芬、杨稳权、郭永杰、刘润哲、庞建涛、李海兵等提供了大量研究资料，韩增辉博士给予了极大的帮助，著者在此深表感谢！

由于著者水平所限，书中不足之处，恳请各位专家和广大读者批评指正。

著者

2017年8月

扫码免费加入矿物加工工程读者圈。

既能与行业大咖亲密接触，
又能与同行讨论技术细节。
圈内定期分享干货知识点，
不定期举办音频视频直播。



目 录

第1章 绪论	1
1.1 世界磷矿资源简介	2
1.2 中国磷矿资源简介	3
1.3 云南省磷资源分析	4
1.3.1 云南省磷矿资源分布状况	4
1.3.2 云南省磷矿资源总体特征	5
1.3.3 云南省磷矿资源开发利用现状	6
1.4 国内外磷矿选矿简介	6
1.4.1 国外磷矿选矿简介	6
1.4.2 国内磷矿选矿简介	8
1.5 本课题研究的目的及意义	17

第2章 工艺矿物学研究	18
2.1 引言	19
2.2 胶磷矿构造特征	19
2.2.1 矿石的构造	19
2.2.2 矿石的结构	21
2.3 中硅中镁混合型胶磷矿	23
2.3.1 化学分析	23
2.3.2 矿物组成	23
2.3.3 化学指标在矿物中的分配	25
2.3.4 主要矿物的嵌布粒度特征	26
2.3.5 矿物单体及连生体测定	28
2.4 高硅低镁混合型胶磷矿	30
2.4.1 化学分析	30
2.4.2 矿物组成	31
2.4.3 化学指标在矿物中的分配	32
2.4.4 各类矿物的嵌布分析	33
2.4.5 样品粒度及化学指标分布	35
2.4.6 矿物单体及连生体测定	36
2.4.7 磷精矿中硅质矿物 (SiO_2) 粒度分布	40
2.5 本章小结	40
第3章 磷矿浮选与表面活性剂	43
3.1 引言	44
3.2 磷矿浮选	44
3.2.1 浮选原理	44
3.2.2 浮选药剂	49
3.2.3 浮选工艺	54
3.3 表面活性剂	63

3.3.1	临界胶束浓度	63
3.3.2	亲水亲油平衡值	65
3.3.3	Krafft 点与浊点	68
第 4 章	单矿物浮选	70
4.1	引言	71
4.2	矿样、药剂和方法	72
4.2.1	矿样	72
4.2.2	药剂	76
4.2.3	试验方法	76
4.3	结果与讨论	77
4.3.1	胺类捕收剂浮选石英	77
4.3.2	脂肪酸浮选磷矿石	94
4.4	本章小结	112
第 5 章	阳离子反浮选脱硅	114
5.1	引言	115
5.2	矿样、药剂和试验方法	116
5.2.1	矿样	116
5.2.2	药剂	116
5.2.3	试验方法	117
5.3	结果与讨论	117
5.3.1	硅质磷矿 I 反浮选脱硅	117
5.3.2	硅质磷矿 II 反浮选脱硅	129
5.4	本章小结	146
第 6 章	脂肪酸正浮选脱硅	147
6.1	引言	148
6.2	矿样、药剂和试验方法	148
6.2.1	矿样	148

6.2.2	药剂	149
6.2.3	试验方法	149
6.3	结果与讨论	149
6.3.1	硅质磷矿Ⅰ正浮选脱硅	149
6.3.2	硅质磷矿Ⅱ正浮选脱硅	157
6.4	本章小结	210
第7章	分级浮选	211
7.1	引言	212
7.2	+500目磷矿反浮选脱硅研究	213
7.2.1	十二胺(DS2)浮选试验	213
7.2.2	醚胺(GE-609)浮选试验	219
7.3	-500目磷矿正浮选研究	224
7.3.1	复合捕收剂的选择	224
7.3.2	CZFC+OP-10的用量试验	226
7.3.3	一粗一精浮选试验	227
7.3.4	CZFC+OP-10精选试验	229
7.4	本章小结	230
第8章	化学脱硅	231
8.1	引言	232
8.2	试验原理	232
8.3	试验结果	233
8.3.1	反应时间	233
8.3.2	反应温度	234
8.4	本章小结	236
附录A	磷矿浮选中常见药剂的解离常数	237
参考文献		238

第 1 章

Chapter 1

绪 论

扫码免费加入矿物加工工程读者圈。

既能与行业大咖亲密接触，

又能与同行讨论技术细节。

圈内定期分享干货知识点，

不定期举办音频视频直播。



磷是生物细胞必不可少的元素，在自然界的生命活动中具有非常重要的意义。人类维持生命所需的磷，大多直接或间接来源于粮食作物。第二次世界大战以后，随着人口的急剧增长，人类对粮食的需求量也大幅增加。然而，粮食作物仅依靠自然界中的磷循环已经不能满足需求，必须从磷矿石中获得补充。

磷矿是生产磷肥、黄磷及其磷化工产品的重要化工原料，它在国民经济发展中占据重要的地位。磷矿是不可再生资源，也是不可替代资源，是国家磷化工产业发展的重要基础。

1.1 世界磷矿资源简介

据美国地质调查局统计，截至 2014 年世界探明磷矿石储量 666.95 亿吨，分布在非洲、亚洲、美洲等 60 多个国家和地区。非洲磷矿资源占 80%，亚洲占 13%，美洲、大洋洲也有一些磷矿资源。磷矿储量在 10 亿吨以上的国家有 9 个，分别是摩洛哥、中国、阿尔及利亚、叙利亚、约旦、南非、美国、俄罗斯和澳大利亚，合计 633.03 亿吨，占世界储量的 95%。目前世界可供经济开采的磷矿资源可使用 300 年左右。磷矿资源最多的是摩洛哥，占世界磷矿资源的 74.97%。摩洛哥的磷矿资源主要分布在摩洛哥的西部，品位（以 P_2O_5 计）基本在 34% 以上，属于优质矿，主要有四大磷矿区，分别是乌拉德·阿布顿（Oulad Abdoun）、甘图尔高原（Gantour）、梅斯卡拉（Meskala）、欧德·埃德达哈布（Oued Eddahab）。

2014 年，全球 38 个国家（地区）的磷标矿产量为 2.4 亿吨。其中，磷矿石产量超过 100 万吨的国家（地区）有 19 个；超过 1000 万吨的国家（地区）有 4 个，分别是中国（12044 万吨）、摩洛哥（3000 万吨）、美国（2710 万吨）、俄罗斯（1000 万吨），四者合计约占世界

的 78%。2015 年，全球磷矿的年产量为 2.23 亿吨，预计到 2019 年将增加至 2.55 亿吨。

2015 年全球主要国家磷矿产量和储量见表 1-1。

表 1-1 2015 年全球主要国家磷矿产量和储量 (万吨)

国 家	产 量		储 量	国 家	产 量		储 量
	2014 年	2015 年 ^①			2014 年	2015 年 ^①	
美 国	2530	2760	110000	摩洛哥	3000	3000	5000000
安哥拉	150	120	220000	秘 鲁	380	400	82000
澳大利亚	260	260	103000	俄罗斯	1100	1250	130000
巴 西	604	670	31500	沙特阿拉伯	300	330	95600
中 国	10000 ^②	10000 ^②	370000	塞内加尔	90	100	5000
埃 及	550	550	125000	南 非	216	220	150000
印 度	111	110	6500	叙利亚	123	75	180000
伊拉克	20	20	43000	多 哥	120	100	3000
以色列	336	330	13000	突尼斯	378	400	10000
约 旦	714	750	130000	越 南	270	270	3000
哈萨克斯坦	160	160	26000	其他国家	237	260	38000
墨西哥	170	170	3000	世界合计	21800	22300	6900000

①估计产量。
②仅包括规模矿山数据。

1.2 中国磷矿资源简介

据 2014 年的统计资料，我国磷矿石资源（P₂O₅）的基础储量为 30.73 亿吨，占世界的 4.61%。主要分布在中西部地区，其中云、贵、川、湘、鄂五省磷矿查明资源储量占全国的 83.1%以上，P₂O₅≥30% 的磷资源有 12%。

我国磷矿资源蕴藏量相当丰富，是全球优势矿产之一。但其资源分布极不平衡，保有储量的 78% 集中分布在云、贵、川、湘、鄂五省（五省磷矿已查明资源储量：矿石储量为 144.7 亿吨， P_2O_5 的储量为 30.88 亿吨，分别占全国磷矿总资源储量的 77% 和 92%），其余则散布于辽、蒙、冀、苏、皖等省及自治区，从而形成“南磷北运”、“西磷东运”的局面。较长距离的运输与高额的运费，不仅限制了云、贵、川、湘、鄂等主要磷矿省份的资源开发，同时也在一定程度上影响了磷肥企业的原料供给与磷化工产品的成本，制约了现有磷矿企业的生产能力。

我国磷矿富矿少、贫矿多。全国富磷矿（ $P_2O_5 > 30\%$ ）仅为 11.2 亿吨，占探明总资源储量的 22.5%。且高度集中于除西藏外的其他西南部地区（四川：金河—清平地区、马边地区；贵州：开阳地区、瓮福地区；云南：滇池地区；湖北：宜昌地区、胡集地区、保康地区），而 $P_2O_5 < 18\%$ 的贫磷矿储量约占全国探明总资源储量的 50%（全国磷矿石 P_2O_5 的平均品位仅为 16.85%）。另外，全国保有储量中的胶磷矿、高镁磷矿较多，且大部分为中低品位矿石。

1.3 云南省磷资源分析

1.3.1 云南省磷矿资源分布状况

云南是我国乃至世界有名的磷都，是我国磷矿资源第二大省，且磷矿中放射性元素含量低，被誉为“卫生级”磷矿。

截至 2009 年年底，云南省磷矿资源保有储量 42.40 亿吨，其中基础储量 8.07 亿吨，经济可采储量 3.76 亿吨，资源储量位列湖北之后居全国第二位。 P_2O_5 平均含量为 22.20%，富磷矿资源储量位列贵州

之后居全国第二位。从总量上看,云南省磷矿资源保有储量较大,但目前开采条件下可利用部分相对较少,经济可采储量仅 3.76 亿吨。从磷矿石结构看,主要以磷块岩为主(俗称胶磷矿),磷灰石分布甚少;从矿石品质看,中低品位矿居多,矿石丰而不富, $P_2O_5 \geq 28\%$ 的富磷矿仅占 10%左右,中低品位磷矿约占 90%,需浮选富集后才能利用。

1.3.2 云南省磷矿资源总体特征

云南胶磷矿储量大、类型齐全,包括硅质及硅酸盐型、碳酸盐型、混合型,其中 90%为难选中低品位矿,主要为微晶、隐晶碳氟磷灰石,脉石矿物主要为白云石、方解石和硅质矿物石英、玉髓,其次为黏土矿物、次生铁泥质矿物、长石、云母、锆石、海绿石、电气石、金红石等。

磷块岩与含硅、镁、铁、铝等杂质的胶状沉积物磨至 500 目,在电镜下观测,仍可观测到较多的连生体和包裹体。矿石结构复杂、矿物结晶和嵌布粒度细小,导致磨矿细度比较小,必须细磨才能使矿物单体解离。胶磷矿胶结、连生现象严重,要有效剔除白云石、石英、黏土质等脉石矿物,提高精矿品位、降低尾矿品位,比其他类型磷矿要难得多。

云南中低品位胶磷矿的天然可浮性差,需要高效药剂和先进设备的支撑、弥补才能实现有用矿物和杂质的分离。云南中低品位胶磷矿含较高的 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等多种杂质,要提高精矿品位和质量,必须剔除大量的杂质,其工艺流程、药剂制度要比其他类型的磷矿石选矿复杂得多。经过多年试验攻关,目前云南胶磷矿脱除碳酸盐杂质的浮选技术比较成熟,已经进行工业化生产,但脱除硅酸盐杂质的技术还有局限性,有待于进一步研究开发。

云南胶磷矿涵盖磷矿选矿技术存在的共性复杂问题,是世界公认的难选矿种之一。如果能解决云南胶磷矿选矿难题,也就能为解决世

界各类型磷矿选矿技术提供借鉴。

1.3.3 云南省磷矿资源开发利用现状

目前,经过多年开采,云南优质磷矿资源已从8亿吨下降到1亿吨左右。此外,云南约有30亿吨的中低品位磷矿亟待选矿开发利用。中低品位磷矿浮选有充足的原料保证,资源支撑优势明显。经过近几年的产业化研究开发和装置建设,云南中低品位磷矿浮选已步入工业化阶段,但因云南磷矿多为混合类型,有用矿物与脉石嵌布复杂,倍半氧化物高,晶体细小,分离困难,无论是正浮选工艺,还是反浮选工艺,其精选和尾矿扫选收率都较低。大量有用矿物进入尾矿(尾矿平均抛尾品位8%~10%),造成资源的巨大浪费。正-反浮选工艺还因流程长、药剂种类多、药剂消耗量大造成技术经济指标不好。因此,低品位磷矿资源的综合利用已成为制约云南磷化工产业可持续发展的关键因素。

1.4 国内外磷矿选矿简介

世界各国磷矿特性和品位不同,所以采用磷矿富集的方法各异,下面分别就国外、国内的浮选工艺情况进行简单介绍。

1.4.1 国外磷矿选矿简介

1.4.1.1 摩洛哥

摩洛哥磷矿虽然大多都是磷块岩,但目前开采的品位一般较高。