

磷石膏浮选脱硅试验研究

朱鹏程, 王国栋, 曾 波

(云南省化工研究院, 云南 昆明 650228)

摘要:针对磷石膏综合利用的加工特性要求,研究了磷石膏浮选脱硅工艺技术。研究表明,在捕收剂 H₂Z 用量为 260g/t,矿浆 pH=2.0,浮选温度 20℃ 的条件下,采用一粗二精,中矿逐级返回浮选试验流程处理该磷石膏,通过 72h 连续性试验,获得的精矿二水硫酸钙含量平均为 95.65%,SiO₂ 含量平均为 2.69%,二水硫酸钙回收率为 89.30%,试验取得了较好的脱硅指标。

关键词:磷石膏;浮选;脱硅

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.06.010

中图分类号:TD985 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)06-0039-04

磷石膏是湿法磷酸生产的副产物,其主要化学成分是硫酸钙。每生产 1t 湿法磷酸(100% P₂O₅)约产生 4.5~5.5 t 磷石膏^[1]。随着国内外湿法磷加工产业规模的不断扩大,湿法磷酸工业迅速发展,副产磷石膏的综合利用已成为行业可持续发展的共性问题;目前国内磷石膏堆存量已超过 2.5 亿 t^[2]。

磷石膏资源化利用是世界性技术难题,国内外企业长期以来一直致力于开发规模化和经济性的磷石膏利用技术。我国上世纪 90 年代就系统开展了磷石膏制硫酸、硫酸铵和磷石膏生产建材产品等工业性试验,并取得了工业化成果,山东鲁北化工实施了磷石膏制硫酸联产水泥的循环经济示范工程,并进行了长周期的生产运行。期间也发现磷石膏的纯度和杂质含量直接影响到磷石膏制硫酸生产的稳定性,其中 SiO₂ 含量对磷石膏热分解生产工艺和水泥产品质量影响较大,直接导致磷石膏热分解工艺难以正常生产。目前云南省磷矿原料 SiO₂ 含量一般为 13%~17%,湿法磷酸副产的磷石膏 SiO₂ 含量为 11%~13%,直接生产硫酸联产水泥,其磷石膏热分

解生产过程中容易结圈,水泥熟料产品质量不稳定,生产装置达不到经济运行的目标^[3-4];用于制取硫酸铵,其副产碳酸钙产品质量不合格,不能作为市场产品销售。SiO₂ 较高已成为云南磷石膏加工再利用的重要因素,因此针对高硅磷石膏的利用问题,寻求有效降低磷石膏 SiO₂ 含量的生产方法,以提高磷石膏质量为磷石膏资源化综合利用创造良好的技术条件。

1 试验原料、药剂及设备

1.1 试验原料

试验所用的磷石膏原料为云南湿法磷酸生产过滤机排出的新鲜磷石膏,磷石膏化学成分分析结果见表 1,筛分分析结果见表 2。通过 MLA 矿物结构分析,磷石膏原料的主要物质为二水石膏(86.42%)和石英(12.24%),其占到总含量的 97%以上,其余还有微量的白云母、磷灰石、针铁矿、白云石等矿物。磷石膏中不同矿物物质共生关系见表 3。

收稿日期:2014-04-29

作者简介:朱鹏程(1986-),男,工程师,从事磷钾资源药剂及工艺研究。

表 1 试样主要化学成分分析结果/%

Table 1 Analysis results of main components

SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
12.28	0.56	0.62	0.12	0.08
TiO ₂	K ₂ O	H ₂ O	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
0.07	0.05	25.03	85.83	

表 2 磷石膏原料筛分分析结果

Table 2 Screening analysis results of phosphogypsum

粒度/mm	产率/%	二水硫酸钙	SiO ₂	SiO ₂
		含量/%	含量/%	分配率/%
+0.15	2.20	72.46	20.09	3.67
-0.15+0.074	19.81	89.98	9.14	15.02
-0.074+0.050	12.08	91.43	7.95	7.96
-0.050+0.037	28.48	90.88	8.73	20.62
-0.037	37.43	78.70	16.99	52.74
总计	100.00	85.80	12.06	100.00

表 3 磷石膏矿物共生关系/%

Table 3 Intergrown relationship of phosphogypsum

矿物	石英	石膏	白云母	针铁矿	白云石	磷灰石	解离度
石英	0.00	4.00	0.26	0.09	0.00	0.01	95.60
石膏	0.79	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	99.13
白云母	5.68	5.46	0.00	0.00	0.05	0.00	88.81
针铁矿	11.65	3.46	0.00	0.00	0.08	0.00	84.80
白云石	1.10	5.54	0.80	0.23	0.00	0.00	92.33
磷灰石	9.75	15.04	0.00	0.00	0.00	0.00	75.21

从表 1 可以看出,二水硫酸钙的含量为 85.83%,二氧化硅含量较高为 12.28%,属于高硅磷石膏。从表 2 可以看出,磷石膏-0.074mm 77.99%,二氧化硅的分布+0.074mm 粗粒级占 18.69%,-0.037mm 细粒级占 52.74%,二氧化硅主要分布于细粒级;从表 3 可以看出,石膏和石英二者基本上以单体形式存在,只有极少数的石英颗粒和石膏胶结在一起,为次生磷石膏生成时包裹石英颗粒所致。

1.2 试验药剂及设备

试验药剂:试验所用的捕收剂 H2-Z 为自制,硫酸和氢氧化钠均为化学纯用于调节矿浆 pH 值。

设备:XFD 型单槽浮选机,容积为 1.0L、0.75L、0.5L,连选设备为加拿大 CPT 公司的 MPP 连选机,单槽容积为 1.7L。

2 试验结果与讨论

2.1 矿浆 pH 值试验

矿浆 pH 值试验采用一次粗选流程,试验矿浆温度为室温,捕收剂 H2-Z 用量为 230 g/t,试验结果见表 4。

表 4 矿浆 pH 值试验结果

Table 4 Test results of pulp pH value

浮选	产率	SiO ₂	二水硫酸钙	二水硫酸钙
pH	/%	含量/%	含量/%	回收率/%
1.50	75.74	4.65	93.38	82.40
2.00	86.74	5.79	92.24	93.21
2.50	85.36	6.82	91.33	90.83
3.00	82.13	8.63	89.64	85.78
4.00	80.23	9.02	89.42	83.59
6.00	78.48	10.35	88.12	80.57
8.00	77.35	10.46	88.04	79.34
10.00	75.72	10.55	87.86	77.51

从表 4 试验结果可以看出,随着 pH 值的升高,精矿中二氧化硅含量提高,二水硫酸钙的含量降低,pH 升高到一定程度后石膏和石英二者分离程度低。综合考虑,确定浮选 pH=2.0。

进一步研究表明,石膏的等电点在 pH=1~2 附近^[5],而石英的等电点在 pH=2.3~3 左右^[6]。当矿浆 pH=2 时,石英表面荷正电,而石膏矿物表面则带负电,H2-Z 表面活性剂可以在带负电的石膏矿物表面进行静电吸附,从而实现石膏与石英矿物的分离。

2.2 水质条件试验

由于磷石膏脱硅需要在强酸性条件下进行,故可利用含有游离酸的磷石膏堆场渗出的酸性水调整 pH,进行浮选脱硅,从而实现生产废水的综合利用。试验采用一粗选流程,矿浆温度为室温,捕收剂 H2-Z 用量 230g/t,试验结果见表 5。

从表 5 可以看出,试验过程中使用自来水的试验结果明显好过浮选过程中使用酸性水的。使用自来水浮选的精矿中的二水硫酸钙含量为 92.24%,

回收率为 93.21%, 其二氧化硅含量为 5.79%。而用酸性水因为含较高的金属阳离子如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 等对药剂有一定的影响, 故影响了浮选指标, 精矿中二氧化硅达 6.41%, 且二水硫酸钙的回收率为 91.12%。但考虑实际生产要使用酸性水, 通过提高浮选药剂用量和进行多次精选获得较好的指标。

表 5 水质条件试验

Table 5 Condition test of water quality

水质	浮选	产品	产率	SiO_2	二水硫酸	二水硫酸钙
条件	pH	名称	/%	/%	/%	回收率/%
自来水	2.03	精矿	86.74	5.79	92.24	93.21
		尾矿	13.26	54.73	43.95	6.79
		原矿	100.00	12.28	85.83	100.00
堆场渗出	1.93	精矿	85.29	6.41	91.70	91.12
		尾矿	14.71	46.31	51.81	8.88
		原矿	100.00	12.28	85.83	100.00
酸性水						

2.3 捕收剂用量试验

捕收剂用量试验采用“一粗二精”浮选工艺流程, 室温, 矿浆 pH 为 2.0, 试验结果见表 6。

表 6 药剂用量试验结果

Table 6 Test results of the dosage of reagents

药剂用量/ ($\text{g} \cdot \text{t}^{-1}$)	产率 /%	SiO_2 含量/%	二水硫酸 钙含量/%	二水硫酸钙 回收率/%
230	75.14	2.61	96.04	84.08
260	77.83	2.76	95.86	86.93
300	77.99	2.82	95.62	86.88
350	79.29	3.12	94.83	87.60

从表 6 可以看出, 随着捕收剂 H2-Z 用量的增加, 产品中二水硫酸钙的含量呈下降趋势, 二氧化硅含量呈上升趋势。综合考虑, 确定 H2-Z 捕收剂用量位 260g/t, 产品中二水硫酸钙含量为 95.86%, 回收率达 86.93%。

2.4 浮选温度试验

由于湿法磷酸生产的磷石膏温度高达 60℃ 以上, 磷石膏经过调浆后的料浆温度仍然在 40℃ 左右, 通过开展不同浮选温度条件下的浮选试验, 考察

温度对磷石膏浮选工艺的影响。试验采用“一粗二精”浮选工艺流程, H2-Z 捕收剂用量为 260g/t, 矿浆 pH 为 2.0, 试验结果见表 7。

表 7 温度对试验的影响

Table 7 Effect of temperature on test

温度 /℃	产率 /%	SiO_2 含量/%	二水硫酸钙 含量/%	二水硫酸钙 回收率/%
10	77.29	2.66	95.88	86.34
20	77.83	2.76	95.86	86.93
30	78.12	2.56	96.13	87.49
40	75.42	2.62	95.91	84.28
50	73.20	2.83	95.64	81.57

从表 7 中数据可以看出, 温度对磷石膏脱硅的效果影响较小, 精矿含量基本相当, 其中二氧化硅的含量在 2.70% 左右, 但是温度对精矿的产率有一定的影响, 10 ~ 30℃ 精矿产率变化不大, 温度 40 ~ 50℃ 时, 精矿的产率逐渐下降, 回收率也下降。从试验的效果上看, 浮选温度不宜过高。

3 连续性浮选试验

在获得的最佳浮选工艺和药剂制度条件下, 按照“一粗二精, 中矿逐级返回”浮选工艺, 采用 MPP 浮选试验装备进行磷石膏浮选脱硅 72h 连续试验, 试验工艺控制参数如下。

试验原料: 湿法磷酸生产过滤机排放磷的石膏

试验规模: 3kg/h 磷石膏 (以干基计算)

H2-Z 用量: 260g/t

pH 值: 2.0

浮选料浆浓度: 25%

浮选矿浆温度: 常温 (20℃)

72h 连续试验数质量流程见图 1。

通过 72 h 连续试验表明, 磷石膏浮选脱硅工艺稳定, 获得的精矿产品中二水硫酸钙含量为 95.65%, 二氧化硅含量为 2.69%; 精矿产率为 80.29%, 二氧化硅脱除率为 78.04%, 二水硫酸钙回收率为 89.30%。

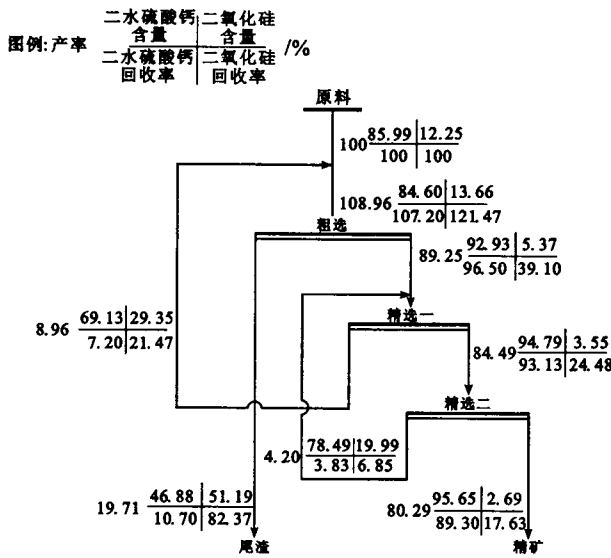


图 1 72h 数质量流程

Fig. 1 Process of 72h quantity and quality

4 结 论

(1) 云南湿法磷酸副产磷石膏二水硫酸钙含量一般为 85%, SiO_2 含量一般为 12%, SiO_2 多数赋存在细粒级中, 而且石膏和石英基本上以单体形式存在, 采用浮选分离工艺脱除磷石膏中 SiO_2 是可行的。

(2) 按照“一粗二精, 中矿逐级返回”浮选工艺, 控制 H2-Z 捕收剂用量为 260g/t, pH = 2.0, 温度

20℃, 以 3kg/h 磷石膏投矿量, 进行磷石膏浮选脱硅 72h 连续试验, 获得的精矿产品中二水硫酸钙含量为 95.65%, 二氧化硅含量为 2.69%; 精矿产率为 80.29%, 二氧化硅脱除率为 78.04%, 二水硫酸钙回收率为 89.30%, 试验取得了较好的脱硅指标。

参考文献:

- [1] 马林转, 宁平, 杨月红, 等. 磷石膏预处理工艺综述[J]. 磷肥与复肥, 2007(5): 62-63.
- [2] 汪家铭. 磷石膏综合利用技术现状与前景展望[J]. 硫磷设计与粉体工程, 2013(1): 7-11.
- [3] 余苏, 李建锡, 马丽萍, 等. 磷石膏分解特性对磷石膏制硫酸联产水泥新工艺的影响研究[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2010(4): 80-84.
- [4] 李飞. 磷石膏综合利用现状及“十二五”发展建议[A]. 第六届全国石膏技术交流会暨展览会论文集[C], 2011.
- [5] J. F. Adams, MSc Thesis, University of Toronto, Graduate Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, National Library of Canada(1999).
- [6] 孙传尧. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

Experimental Study on Phosphogypsum Desilication by Flotation

Zhu Pengcheng, Wang Guodong, Zeng Bo

(Yunnan Chemical Research Institute, Kun Ming, Yunnan, China)

Abstract: Based on the properties and characteristics of phosphogypsum, the flotation process of phosphogypsum desilication was studied. The results showed a product containing 95.65% of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 2.69% of SiO_2 was obtained after 72 hours continued test, and recovery of $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ was 89.30%. The conditions are as following: H2-Z was as the collector with a dosage of 260g/t, pulp pH was 2.0, the flotation temperature was 20℃, and the flotation flow was made from one roughing, two cleaning and middlings back step by step.

Keywords: Phosphogypsum; Flotation; Desilication