

doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2024.07.011

# 磷石膏浮选脱色提纯工艺试验研究

赖婧怡<sup>1</sup>, 李炜民<sup>1</sup>, 孙桦林<sup>2</sup>, 李 防<sup>2,3</sup>, 汪凤玲<sup>3</sup>, 魏以和<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学 资源与安全工程学院, 武汉 430060;

2. 宜都兴发化工有限公司, 湖北 宜都 443300;

3. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 兴山 443700)

**摘 要:** 磷石膏是湿法制取磷酸工艺中产生的副产物, 是磷化工行业产生的大宗工业固废, 对自然环境和经济发展造成了严重危害。由于磷石膏中含有可溶磷、可溶氟、有机质及石英等杂质, 使其难以直接被大规模利用, 因此需要选择合适的方法对磷石膏进行脱色提纯。为降低长江流域尤其是湖北省的磷石膏尾矿库的堆存风险, 针对湖北宜昌某大型磷化工企业产生的磷石膏, 研究了浮选法对磷石膏脱色提纯的影响, 采用表面活性剂的复配对磷石膏进行增白和提纯, 把不同类型的表面活性剂进行一定的组合复配后, 得到复配后的混合物往往比原先单一组分的药剂在性能上更加优越, 在试验时复配药剂产生增效加和的作用, 更有利于磷石膏的脱色; 再以十二胺作为捕收剂研究了磷石膏进一步浮选除杂提质的工艺, 把重心放在增加精选次数上会更有效地获得符合预期指标的磷石膏精矿; 最后确定了将磷石膏完成脱色提纯的药剂制度和浮选工艺。采用一次反浮选脱色流程, 可以获得产率为 90.88%、精矿白度为 53.80% 的浮选指标; 通过“一反一正三精”的浮选工艺进行脱色提质, 最终可获得产率为 80.59%、精矿白度为 60.80%、石膏纯度为 99.32% 的浮选指标。提纯后的磷石膏精矿达到企业要求的选别指标, 为磷石膏的资源化利用提供了性价比更高的渠道。

**关键词:** 磷石膏; 浮选法; 浮选药剂; 工艺流程

**中图分类号:** TD923; TD97

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1671-9492(2024)07-0085-08

## Experimental Study on Decolorization and Purification Process of Phosphogypsum by Flotation

LAI Jingyi<sup>1</sup>, LI Weimin<sup>1</sup>, SUN Hualin<sup>2</sup>, LI Fang<sup>2,3</sup>, WANG Fengling<sup>3</sup>, WEI Yihe<sup>1</sup>

(1. School of Resource and Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430060, China;

2. Yidu Xingfa Chemical Co., Ltd., Yidu 443300, Hubei, China;

3. Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd., Xingshan 443700, Hubei, China)

**Abstract:** Phosphogypsum is a by-product produced in the wet-process of producing phosphoric acid, the largest industrial solid wastes in the phosphorus chemical industry and a potential hazard to the natural environment and economic development. Due to impurities such as the soluble phosphorus, soluble fluorine, organic matter, and quartz contained in phosphogypsum, it is difficult to directly utilize it on a large scale, it is necessary to select appropriate methods to decolorize and purify phosphogypsum. In order to reduce the storage risk of phosphogypsum tailings pond in the Yangtze River basin, especially in Hubei province, aiming at phosphogypsum generated by a large phosphorus chemical enterprise in Yichang, Hubei province was decolorized and purified by flotation method. Whitening and purification of phosphogypsum is carried out by using a mixture of surfactants. After certain combination of different types of surfactants, the mixture property of the compounded reagent is often better than that of the original single component reagent. The synergistic effect of the compounded reagent during the test is more conducive to the decolorization of phosphogypsum. Then the further flotation impurity removal and quality improvement process of phosphogypsum was studied with dodecylamine as the collector, and the focus would be on

收稿日期: 2023-07-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3902703)

作者简介: 赖婧怡(1998—), 女, 江西南昌人, 硕士研究生, 主要从事非金属矿选矿研究工作。

increasing the cleaning times to obtain phosphogypsum concentrate that meets the expected indicators more efficiently. Finally, the reagent system and flotation processing flowsheet for the decolorization and purification of phosphogypsum were determined. By using a single reverse flotation decolorization process, a flotation concentrate with a yield of 90.88% and a concentrate whiteness of 53.80% can be obtained. Through the flotation process of “one-reverse, one-direct and three-cleanings” for decolorization and quality improvement. The flotation target of 80.59% yield, 60.8% whiteness, and 99.32% grade is obtained. The processed phosphogypsum has reached the target required by the enterprise, providing a cost-effective channel for the utilization of phosphogypsum.

**Key words:** phosphogypsum; flotation; flotation reagents; flotation process

磷石膏是一种工业固体废物,来源于湿法磷酸工艺,每生产1 t湿法磷酸会产生4~5 t左右的磷石膏<sup>[1]</sup>。据统计,2019年湿法磷酸工艺产生的磷石膏达7 500万 t<sup>[2]</sup>,这些工业固体废物需要庞大的资金进行运输和堆存,同时给环境造成巨大的压力<sup>[3-5]</sup>。在总量上,磷石膏的库存堆积近年来有放缓的趋势,但是由于经年累月的累积,所以相对利用率仍然是偏低的<sup>[6-10]</sup>。

浮选法作为一种能耗低、成本低且对环境友好的方法,现已广泛应用于分离提纯黄铁矿、黄铜矿等矿物,但将浮选工艺用于磷石膏净化的研究较少,目前相关研究有:姜威等<sup>[11]</sup>使用浮选脱泥脱硅的联合工艺,显示磷石膏中的杂质去除率达99%;王进明等<sup>[12]</sup>利用浮选法对磷石膏进行提纯。经过浮选加工后的磷石膏白度显著提高;考虑整体的固废处理成本、处理工艺的复杂程度、处理后的产品质量,以及不同地区产生的磷石膏的成分差异等因素,本研究拟采用浮选法作为磷石膏净化的方法,满足固废处理工艺流程能耗低、生产药剂成本低的要求,解决目前阶段磷石膏尾矿库大量堆积的问题。

## 1 试验矿样及药品设备

### 1.1 试验矿样

试验选用湖北宜昌某大型磷化工企业产生的磷石膏,经过检测,磷石膏原样在45±5℃时的白度为42.7%,石膏纯度为90%。

### 1.2 试验药品及设备

试验药品:硫酸、氢氧化钠、十二胺、表面活性剂等均为分析纯;煤油、柴油、汽油、白油、松醇油、浸润剂等为工业级。

试验设备:XFD-IV型单槽浮选机;101-2A型恒温干燥箱;WH-II型小型多用途高压压滤机;BSM-220.4型电子天平;WSB-2白度仪;CS石膏相组成水分仪等。

## 2 选矿试验及结果讨论

### 2.1 磷石膏脱色试验

#### 2.1.1 脱色捕收剂种类筛选和用量试验

在该磷石膏的脱色试验中,对煤油、柴油、汽油、白油这四种非离子型捕收剂进行筛选。试验流程为单一反浮选,捕收剂用量暂定为500 g/t,试验结果见表1。从表1可以看出,用柴油作磷石膏的反浮选脱色捕收剂最为合适。

表1 脱色捕收剂筛选试验结果

Table 1 Results of decolorization collectors screening tests /%

| 药剂种类    | 产率    | 白度    |
|---------|-------|-------|
| 汽油      | 97.33 | 38.80 |
| 煤油      | 98.91 | 38.40 |
| 柴油      | 98.80 | 38.90 |
| 白油(15号) | 97.58 | 37.80 |

为确定合适的柴油用量,进行了柴油用量试验,试验结果见表2。由表2可知,综合药剂成本和白度指标,在后续的试验中将捕收剂柴油的用量定为250 g/t。但仅使用柴油对磷石膏脱色后白度偏低,并未能达到理想效果。因此,考虑后续对多种表面活性剂进行筛选和复配组合,从而提高磷石膏脱色的目的。

表2 脱色捕收剂用量试验结果

Table 2 Results of decolorizing collector dosage tests

| 柴油用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 产率/%  | 白度/%  |
|---------------------------|-------|-------|
| 0                         | 97.96 | 37.60 |
| 83                        | 98.06 | 38.20 |
| 166                       | 98.08 | 38.40 |
| 250                       | 98.13 | 39.20 |
| 500                       | 98.33 | 38.80 |
| 750                       | 98.80 | 38.90 |
| 1 000                     | 98.83 | 38.80 |

2.1.2 表面活性剂筛选、复配及用量试验

2.1.2.1 表面活性剂的筛选、复配试验

在确定了脱色捕收剂的种类及其用量之后,开始对常用的表面活性剂进行筛选,表面活性剂作为泡沫稳定剂,分为高分子型、离子型、非离子型等,进行试验后分别选择出脱色能力较强的表面活性剂,以备后续的复配和用量试验,表面活性剂用量均暂定为 300 g/t。试验流程见图 1,试验结果见表 3。

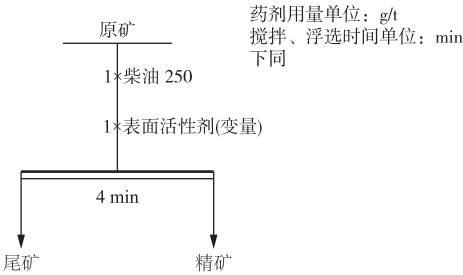


图 1 表面活性剂筛选试验流程

Fig. 1 Flowsheet of surfactant screening tests

表 3 表面活性剂筛选试验结果

Table 3 Results of surfactant screening tests/%

| 表面活性剂种类  | 精矿产率  | 精矿白度  |
|----------|-------|-------|
| 高分子 A    | 86.09 | 50.70 |
| 高分子 B    | 91.97 | 45.80 |
| 高分子 C    | 79.05 | 49.70 |
| 高分子 D    | 99.14 | 44.50 |
| 高分子 G    | 92.11 | 50.10 |
| 非离子 A    | 79.81 | 49.40 |
| 非离子 B    | 98.02 | 44.30 |
| 阴离子 A    | 72.62 | 42.60 |
| 十二烷基硫酸钠  | 81.80 | 43.20 |
| 十二烷基苯磺酸钠 | 97.31 | 42.30 |
| PEG800   | 92.19 | 47.50 |
| PEG1000  | 92.00 | 47.10 |
| MIBC     | 96.36 | 46.40 |
| 松醇油      | 98.23 | 49.10 |

经单一表面活性剂的浮选试验来看,数据较好的药剂有高分子 A、高分子 C、高分子 G、非离子 A、PEG-800、PEG-1000 和松醇油。结合药剂成本和浮选指标,按照 1 : 1 的比例组合脱色药剂,使用一次反浮选工艺进行复配组合试验,试验结果见表 4。

表 4 表面活性剂复配组合试验结果

Table 4 Results of surfactant combination tests

| 复配组合         | 精矿产率  | 精矿白度  |
|--------------|-------|-------|
| 松醇油+高分子 A    | 92.13 | 50.30 |
| 松醇油+高分子 C    | 84.84 | 46.20 |
| 松醇油+高分子 G    | 93.11 | 50.40 |
| 松醇油+非离子 A    | 86.94 | 48.30 |
| 松醇油+PEG 1000 | 94.19 | 47.50 |
| 松醇油+PEG 800  | 94.08 | 47.00 |

使用两种不同类型的表面活性剂复配后的试验指标优于使用单一成分的药剂得到的结果。在复配组合试验中,脱色效果最好的是松醇油和高分子 G 复配的组合。通过改变松醇油和高分子 G 的配比进行反浮选脱色试验,试验结果见表 5。

表 5 表面活性剂复配比例试验结果

Table 5 Results of surfactant mixture ratio tests

| 复配比例(松醇油 : 高分子 G) | 精矿产率  | 精矿白度  |
|-------------------|-------|-------|
| 15 : 85           | 87.84 | 51.60 |
| 20 : 80           | 90.64 | 51.50 |
| 25 : 75           | 89.04 | 51.70 |
| 30 : 70           | 90.12 | 51.40 |
| 35 : 75           | 91.58 | 51.20 |
| 40 : 60           | 92.27 | 51.00 |
| 45 : 55           | 92.43 | 50.90 |
| 60 : 40           | 94.56 | 50.20 |
| 70 : 30           | 94.89 | 50.10 |
| 75 : 25           | 95.06 | 50.40 |
| 80 : 20           | 97.46 | 49.10 |
| 85 : 15           | 98.49 | 49.20 |

从表 5 可以看出,松醇油和高分子 G 之间的比例不同,磷石膏脱色指标差别很明显,当松醇油所占的比例较高时,脱色药剂乳化、分散性较差,有色质和矿泥不容易从目标矿物表面剥离,影响最终精矿产品的白度;而高分子 G 占比也不宜过高,由于高分子 G 具有良好的起泡性能,会带走一些上层的细粒级矿物使得产率下降,脱色的效率不高。因此,松醇油与高分子 G 最适宜的比例应该控制在 15 : 85~35 : 75。

2.1.2.2 表面活性剂的用量试验

浮选过程中的药剂用量是影响浮选指标的重要因素之一。在上述比例试验中,当松醇油在表面活性剂复配组合中的占比过大时,药剂对磷石膏表面有色质的脱除力度较弱,固定松醇油用量为 75 g/t,仅改变高分子 G 的用量进行试验,以调整比例和药剂的总用量,试验结果见表 6。

表 6 表面活性剂用量试验结果

Table 6 Results of surfactant dosage tests

| 高分子 G 用量/<br>(g · t <sup>-1</sup> ) | 松醇油 :<br>高分子 G | 精矿产率/% | 精矿白度/% |
|-------------------------------------|----------------|--------|--------|
| 150                                 | 33 : 67        | 93.37  | 49.50  |
| 225                                 | 25 : 75        | 92.28  | 49.70  |
| 300                                 | 20 : 80        | 90.71  | 50.50  |
| 375                                 | 16 : 84        | 88.47  | 52.60  |
| 450                                 | 14 : 86        | 88.23  | 51.80  |

当高分子 G 的用量达到 375 g/t 时,磷石膏精矿的白度和产率指标达到最好,此时高分子 G 与松醇油的比例为 16 : 84。

2. 1. 3 浸润剂的用量和加入位置试验

O-25 是工业上常用的浸润剂。在印染工业中,浸润剂可作为匀染剂、扩散剂和剥色剂,用于去除染料分散,以及去除集结在织物上的污物;在金属加工过程中,浸润剂可以作净洗剂,特别是用于去除金属表面的油污,有利于下道工序的加工;在玻璃纤维工业中,浸润剂可作为乳化剂,用于制作出细腻均匀的润滑油乳液。因此在磷石膏浮选脱色的药剂中加入浸润剂进行复配,通过浸润剂的相关性质提高磷石膏浮选脱色的浮选指标,仍固定松醇油的用量为 75 g/t,在 375 g/t 的总用量为 375 g/t 时进行调整浸润剂和高分子 G 的比例试验,试验结果见表 7。

表 7 浸润剂和高分子 G 复配比例试验结果

Table 7 Results of composite ratio of sizing agent and polymer G tests /%

| 复配比例(O-25 : 高分子 G) | 精矿产率   | 精矿白度   |
|--------------------|--------|--------|
| 5 : 95             | 89. 63 | 50. 80 |
| 10 : 90            | 89. 16 | 52. 70 |
| 15 : 85            | 90. 39 | 53. 20 |
| 20 : 80            | 90. 62 | 53. 60 |
| 25 : 75            | 90. 26 | 52. 40 |
| 30 : 70            | 90. 77 | 51. 90 |
| 35 : 75            | 90. 12 | 51. 60 |
| 40 : 60            | 89. 64 | 51. 10 |
| 45 : 55            | 89. 76 | 51. 00 |
| 40 : 60            | 90. 30 | 51. 20 |

经过添加浸润剂的比例试验,在保证产率的前提下有效提高精矿白度。下面对 O-25 的加入位置进行试验。试验流程如图 2 所示,分别在图中①、②、③的位置添加浸润剂 O-25,比如第一组试验,在试验流程中的①号位置,即柴油之后,松醇油和高分子 G 之前加入 O-25,试验结果见表 8。

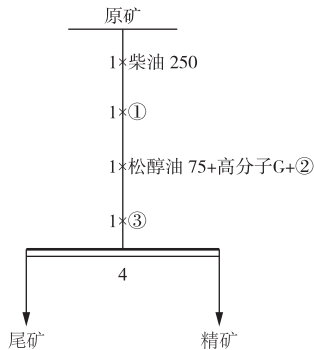


图 2 O-25 添加位置试验流程

Fig. 2 Flowsheet of O-25 adding position tests

表 8 O-25 添加位置试验结果

Table 8 Results of O-25 adding position tests

| O-25 添加位置 | 精矿产率   | 精矿白度   |
|-----------|--------|--------|
| ①         | 90. 88 | 53. 80 |
| ②         | 89. 00 | 53. 10 |
| ③         | 89. 52 | 53. 10 |

由表 8 可知,确保其他条件不变的情况下,在松醇油和高分子 G 之前加入 O-25 时,各项指标数据均优于在其他位置添加 O-25。这是因为在加入表面活性剂前加入浸润剂可以有效地分散磷石膏表面的矿泥、有机质等杂质,有利于后续表面活性剂将有色质带离矿物表面。

2. 1. 4 同种药剂制度下新鲜湿润和陈化的磷石膏的浮选比较

经试验得到实验室对宜昌某磷石膏的反浮选脱色部分的药剂制度,新鲜湿润的与陈化干燥后的磷石膏原矿经过同一药剂制度和浮选流程加工后进行比较,探究磷石膏脱色的最适原矿状态,试验结果见表 9。

表 9 陈化干燥磷石膏原矿与新鲜湿润磷石膏原矿的对比试验结果

Table 9 Comparison test results of aged dry phosphogypsum raw ore and fresh wet phosphogypsum raw ore

| 原矿状态      | 精矿产率   | 精矿白度   |
|-----------|--------|--------|
| 陈化干燥磷石膏原矿 | 89. 39 | 45. 90 |
| 新鲜湿润磷石膏原矿 | 89. 87 | 53. 50 |

由表 9 可以推出,新鲜湿润的磷石膏原矿在以柴油为捕收剂、表面活性剂复配的反浮选脱色药剂制度下,矿物晶体表面的有色有机质能更好地脱除,而陈化干燥的磷石膏原矿中矿物表面的有机质因为放置时间长,失去活性,导致浮选脱除的难度增大。因此在对磷石膏进行反浮选脱色时应尽可能在磷石膏为新鲜湿润状态下进行,以便更大限度发挥药剂的脱色效果,为后续的正选提质提供基础。

2. 2 磷石膏提纯试验

2. 2. 1 磷石膏提纯捕收剂 pH 环境、加入位置和用量试验

为了探究十二胺正选磷石膏的合适矿浆 pH 值,选用硫酸和氢氧化钠作为调整剂。暂定捕收剂十二胺的用量为 100 g/t,在反浮选脱色的基础上用十二胺进行正选捕收,试验流程见图 3,试验结果见表 10。

表 10 十二胺正选除杂 pH 试验结果

Table 10 Results of pH tests on dodecylamine direct flotation impurity removal

| pH  | 调整剂用量/(kg · t <sup>-1</sup> )    | 产品名称 | 产率/%  | 精矿白度/% |
|-----|----------------------------------|------|-------|--------|
| 2.7 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6 | 精矿   | 82.76 | 55.10  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.47 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 4.77  |        |
| 3.5 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4 | 精矿   | 81.22 | 55.60  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.84 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 5.93  |        |
| 4.7 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 | 精矿   | 80.34 | 54.60  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.55 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 7.10  |        |
| 1   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 | 精矿   | 78.42 | 54.80  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.71 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 8.87  |        |
| 6.3 | 自然 pH                            | 精矿   | 76.59 | 54.60  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.68 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 10.73 |        |
| 7.5 | NaOH 0.1                         | 精矿   | 73.22 | 55.00  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.74 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 13.95 |        |
| 8.6 | NaOH 1                           | 精矿   | 59.61 | 55.70  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.50 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 27.89 |        |
| 9.3 | NaOH 4                           | 精矿   | 35.92 | 54.20  |
|     |                                  | 尾矿 1 | 12.89 |        |
|     |                                  | 尾矿 2 | 51.19 |        |

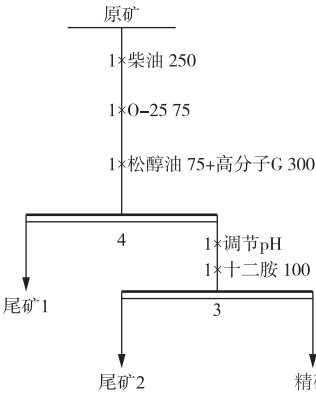


图 3 十二胺正选除杂 pH 试验流程

Fig. 3 Flowsheet of pH tests on dodecylamine direct flotation impurity removal

由表 10 可以看出,在酸性环境下随着 pH 值逐渐降低,磷石膏精矿产率逐渐增大,当硫酸用量为4 kg/t 时最佳。在碱性环境中,仅加入 1 kg/t 的 NaOH 和 3 kg/t 的 NaOH 精矿白度较高。碱性环境下的产率和白度整体低于酸性环境下,综合考虑精矿产率和白度,选择硫酸作为后续的 pH 值调整剂,用量定为

4 kg/t。为了整体的浮选脱色除杂工艺流程考虑,探究在脱色流程加入 pH 调整剂对最终的精矿品质是否有影响。pH 调整剂的加入对精矿产率和白度的影响试验流程见图 4,试验结果见表 11。

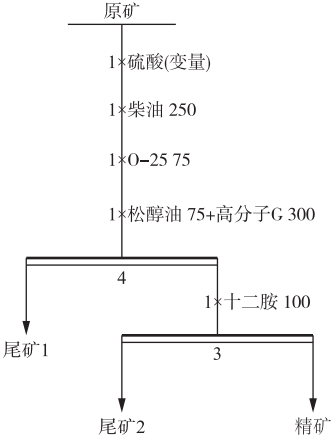


图 4 在脱色过程中 pH 调整剂的加入对精矿的影响试验流程

Fig. 4 Flowsheet of adding pH regulator tests during decolorization

表 11 在脱色过程中 pH 调整剂的加入对精矿的影响试验结果

Table 11 Results of adding pH regulator tests during decolorization

| pH  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 用量/<br>(kg·t <sup>-1</sup> ) | 精矿产率/% | 精矿<br>白度/% |
|-----|-------------------------------------------------------------|--------|------------|
| 3.6 | 4                                                           | 89.93  | 53.90      |
| 3.8 | 3                                                           | 89.90  | 53.70      |
| 4.5 | 2                                                           | 90.23  | 53.80      |
| 4.9 | 1                                                           | 89.98  | 53.80      |
| 5.7 | 0                                                           | 89.93  | 53.70      |

由表 11 可知,在脱色反浮选过程中加入硫酸调节,矿浆 pH 对精矿产率和白度几乎没有影响。综合考虑整体的工艺流程,选择在反浮选脱色阶段加入硫酸。

根据前面的试验结果,在硫酸用量为 4 kg/t 的环境下,进行捕收剂十二胺的用量试验,试验结果见表 12。综合考虑捕收剂十二胺的药剂成本和精矿白度等因素,确定捕收剂十二胺的合适用量为 150 g/t。

表 12 十二胺正选用量试验结果

Table 12 Results of dodecylamine dosage tests of direct flotation

| 十二胺用量/(g·t <sup>-1</sup> ) | 产品名称 | 产率/%  | 精矿白度/% |
|----------------------------|------|-------|--------|
| 50                         | 精矿   | 62.74 | 54.80  |
|                            | 尾矿 1 | 13.14 |        |
|                            | 尾矿 2 | 24.12 |        |
| 100                        | 精矿   | 79.43 | 55.70  |
|                            | 尾矿 1 | 13.71 |        |
|                            | 尾矿 2 | 6.86  |        |
| 150                        | 精矿   | 83.57 | 57.20  |
|                            | 尾矿 1 | 12.84 |        |
|                            | 尾矿 2 | 3.59  |        |
| 200                        | 精矿   | 83.55 | 57.00  |
|                            | 尾矿 1 | 13.62 |        |
|                            | 尾矿 2 | 3.03  |        |

2.2.2 磷石膏提纯阶段多次精选工艺比较试验

在后续试验中,对正选除杂部分的工艺流程进行不同精选次数的比较试验,脱色部分药剂用量为 750 g/t,正选提纯的粗选捕收剂十二胺用量为 150 g/t,多次精选工艺的试验结果见表 13。

表 13 多次精选工艺试验结果

Table 13 Results of multiple cleanings process tests

| 浮选工艺     | 产品名称 | 产率    | 精矿白度  |
|----------|------|-------|-------|
| 一反一正一次精选 | 精矿   | 80.06 | 58.60 |
|          | 中矿 1 | 0.77  |       |
|          | 尾矿 1 | 16.43 |       |
|          | 尾矿 2 | 2.74  |       |
|          |      |       |       |
| 一反一正二次精选 | 精矿   | 80.28 | 59.80 |
|          | 中矿 1 | 0.72  |       |
|          | 中矿 2 | 0.60  |       |
|          | 尾矿 1 | 15.44 |       |
|          | 尾矿 2 | 2.96  |       |
| 一反一正三次精选 | 精矿   | 77.35 | 60.80 |
|          | 中矿 1 | 0.78  |       |
|          | 中矿 2 | 0.82  |       |
|          | 中矿 3 | 1.60  |       |
|          | 尾矿 1 | 16.28 |       |
| 一反一正四次精选 | 精矿   | 53.93 | 63.60 |
|          | 中矿 1 | 0.84  |       |
|          | 中矿 2 | 1.08  |       |
|          | 中矿 3 | 2.06  |       |
|          | 中矿 4 | 23.21 |       |
| 一反一正五次精选 | 尾矿 1 | 15.52 |       |
|          | 尾矿 2 | 3.37  |       |
|          | 精矿   | 13.24 | 66.60 |
|          | 中矿 1 | 0.78  |       |
|          | 中矿 2 | 0.86  |       |
|          | 中矿 3 | 2.25  |       |
|          | 中矿 4 | 23.80 |       |
|          | 中矿 5 | 39.60 |       |
|          | 尾矿 1 | 16.06 |       |
|          | 尾矿 2 | 3.39  |       |

对比表 13 结果,综合考虑磷石膏精矿的产率和白度,选择三次浮选,即“一反一正三精”的工艺流程,可以获得较好的浮选指标。浮选闭路试验流程见图 5,试验结果见表 14。由表 14 可知,在重复 4~5 次后,磷石膏精矿的产率和白度基本稳定,可以获得产率 80% 以上、白度 60% 以上、精矿纯度 99% 以上的浮选结果。与磷石膏原矿相比,经过完整的闭路浮选条件试验后的精矿产率和白度均能满足指标,说明“一反一正三精”的工艺能够平衡精矿产率和白度,使两者都能在最低药剂用量条件下达到企业要求的选别指标。

对磷石膏原矿和精矿进行 SEM 扫描电镜分析,通过电镜观察原矿与处理过的精矿(图 6),直观地判断浮选效果<sup>[13]</sup>。

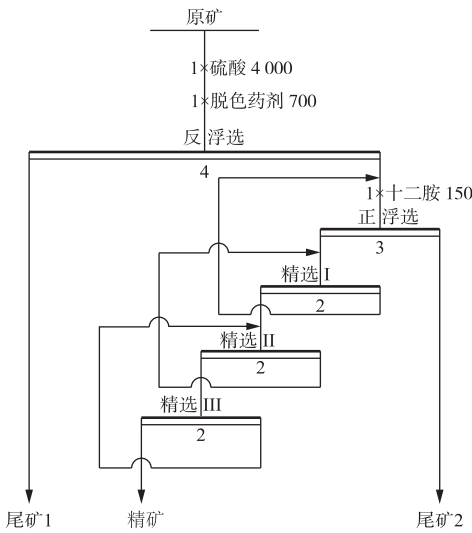


图 5 闭路试验流程

Fig. 5 Flowsheet of the locked-cycle tests

表 14 闭路试验结果

Table 14 Results of the locked-cycle tests

| 次数 | 产品名称 | 产率    | 精矿白度  | 石膏纯度  |
|----|------|-------|-------|-------|
| 1  | 精矿   | 80.49 | 61.50 |       |
|    | 尾矿 1 | 15.80 |       |       |
|    | 尾矿 2 | 3.70  |       |       |
| 2  | 精矿   | 81.86 | 60.00 |       |
|    | 尾矿 1 | 14.28 |       |       |
|    | 尾矿 2 | 3.85  |       |       |
| 3  | 精矿   | 80.48 | 60.20 |       |
|    | 尾矿 1 | 15.41 |       |       |
|    | 尾矿 2 | 4.11  |       |       |
| 4  | 精矿   | 80.75 | 60.30 | 99.25 |
|    | 尾矿 1 | 15.05 |       | 63.48 |
|    | 尾矿 2 | 4.21  |       | 31.18 |
| 5  | 精矿   | 80.59 | 60.80 | 99.32 |
|    | 尾矿 1 | 15.21 |       | 63.37 |
|    | 尾矿 2 | 4.20  |       | 31.67 |

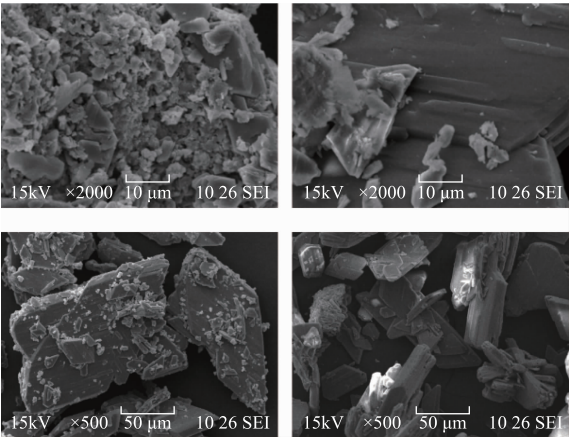


图 6 (a)磷石膏原矿 SEM 图;(b)磷石膏精矿 SEM 图  
Fig. 6 (a)SEM image of phosphogypsum raw ore;  
(b)SEM image of phosphogypsum concentrate

由图 6 可知,磷石膏原矿表面附着有较多杂质颗粒,而经过加工提纯后的磷石膏精矿可以清晰地看出板状的菱形结构,晶面较磷石膏原矿更为平整,表面几乎没有杂质颗粒。

3 结论

1)经过对磷石膏反浮选脱色药剂制度的研究探索,确定了最适合的反浮选脱色药剂制度:柴油用量 250 g/t,松醇油用量 75 g/t,O-25 用量 75 g/t,高分子 G 用量 300 g/t。采用一次反浮选的脱色流程,可以得到产率为 90.88%、白度为 53.80% 的浮选指标。同时在磷石膏处于新鲜湿润的状态下进行浮选脱色较陈化干燥的状态下能得到更佳的浮选指标。

2)采用十二胺作为捕收剂对磷石膏进行提纯,得到最佳的浮选提纯工艺路线为反浮选脱色加正浮选提质的二步浮选法:反浮选脱色的药剂用量为750 g/t,正选捕收剂为十二胺,用量为150 g/t,pH调整剂硫酸的用量为4 kg/t,通过“一反一正三精”的浮选流程,最终获得磷石膏精矿产率为80.59%、白度为60.80%、纯度为99.32%。提纯后的精矿已经达到企业要求。

#### 参考文献

- [1] 国亚非,赵泽阳,张正虎,等.磷石膏的综合利用探讨[J].中国非金属矿工业导刊,2021(4):4-7.  
GUO Yafei, ZHAO Zeyang, ZHANG Zhenghu, et al. Discussion on the comprehensive utilization of phosphogypsum [J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2021(4):4-7.
- [2] 孙志立,黄平,牛仁杰,等.碳达峰、碳中和背景下磷化工产业绿色低碳节能减排的研究与探讨[J].肥料与健康,2022,49(2):8-12.  
SUN Zhili, HUANG Ping, NIU Renjie, et al. Research and exploration on green, low-carbon, energy-saving and emission reduction in the phosphorus chemical industry under the background of carbon peaking and carbon neutrality[J]. Fertilizer and Health, 2022, 49(2):8-12.
- [3] CHERNYSH Y, YAKHNENKO O, CHUBUR V, et al. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects [J]. Applied Sciences, 2021, 11(4):1575.
- [4] 白海丹. 2019年我国磷石膏利用现状、问题及建议[J]. 硫酸工业, 2020(12):7-8.  
BAI Haidan. Current situation, problems, and suggestions for the utilization of phosphogypsum in China in 2019[J]. Sulfuric Acid Industry, 2020(12):7-8.
- [5] 孙志立,黄平,牛仁杰,等.碳达峰、碳中和背景下磷化工产业绿色低碳节能减排的研究与探讨[J].肥料与健康,2022,49(2):8-12.  
SUN Zhili, HUANG Ping, NIU Renjie, et al. Research and exploration on green, low-carbon, energy-saving and emission reduction in the phosphorus chemical industry under the background of carbon peak and carbon neutrality[J]. Fertilizer and Health, 2022, 49(2):8-12.
- [6] 唐湘平,李超,黄云阶,等.四川某地磷石膏开发利用试验研究[J].矿产综合利用,2019(5):28-31.  
TANG Xiangping, LI Chao, HUANG Yunjie, et al. Experimental study on development and utilization of phosphogypsum in Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):28-31.
- [7] YELIZAVETA C. Phosphogypsum recycling: a review of environmental issues, current trends, and prospects[J]. Applied Sciences, 2021, 11(4):1575-1575.
- [8] 王晓龙. 废渣磷石膏在建材生产中的应用解析[J]. 建材发展导向, 2020, 18(24):92-93.  
WANG Xiaolong. Application analysis of waste phosphogypsum in building materials production[J]. Development Direction of Building Materials, 2020, 18(24):92-93.
- [9] QIN X T. Resource utilization and development of phosphogypsum-based materials in civil engineering[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 387. DOI: 10.1016/j.jclepro. 2023. 135858.
- [10] WILLIAM B J, COSTA C C A, GUSTAVO M L, et al. Improving soil fertility with lime and phosphogypsum enhances soybean yield and physiological characteristics[J]. Agronomy for Sustainable Development, 2022, 42(2). DOI:10.1007/s13593-022-00765-9.
- [11] 姜威,龚丽,何宾宾,等.磷石膏硫酸法工艺制备硫酸钙晶须实验研究[J].磷肥与复肥,2022,37(11):11-13.  
JIANG Wei, GONG Li, HE Binbin, et al. Experimental study on preparation of calcium sulfate whiskers by Phosphogypsum sulfuric acid process [J]. Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer, 2022, 37(11):11-13.
- [12] 王进明,董发勤,王肇嘉,等.磷石膏浮选增白净化新工艺研究[J].非金属矿,2019,42(5):1-5.  
WANG Jinming, DONG Faqin, WANG Zhaojia, et al. Study on the new process of phosphogypsum flotation whitening and purification [J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(5):1-5.
- [13] 张文,田承涛,翁孝卿,等.矿物解离分析系统在磷石膏工艺矿物学研究中的应用[J].矿产综合利用,2022(1):236-242.  
ZHANG Wen, TIAN Chengtao, WENG Xiaoqing, et al. Research on the process mineralogy of phosphogypsum using mineral liberation analysis system[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(1):236-242.

(本文编辑 刘水红)