云南某磷石膏工艺矿物学特征及浮选制备高纯石膏研究

张　华[1,2]，杨稳权[1,2]，李海兵[1,2]，何海涛[1,2]，王姝然[1]

（1. 云南磷化集团有限公司，云南 昆明　650600；2. 国家磷资源开发利用工程技术研究中心，云南 昆明　650600）

［摘　要］为了探究云南某磷石膏的除杂方法，提高磷石膏的纯度和白度，采用体视镜、矿物解离分析仪（MLA）、扫描电子显微镜、X-射线荧光光谱仪分析云南某磷石膏的工艺矿物学特征，研究获得该磷石膏的化学组成、矿物组成、主要矿物的矿物学特征、主要矿物解离情况及连生关系等。根据该磷石膏工艺矿物特征，进行浮选试验研究，采用一粗一精一扫，中矿合并再磨后返回的闭路浮选工艺，可以获得白度为82.40%、$w(SiO_2)$ 0.36%、$w(CaSO_4\cdot 2H_2O)$ 为97.63%的高纯磷石膏。

［关键词］磷石膏；工艺矿物学；浮选；脱硅；提纯

［中图分类号］X781　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）08-0088-06

Research on mineralogical characteristics and preparation of high-purity gypsum by flotation of a phosphogypsum in Yunnan province

ZHANG Hua[1,2], YANG Wenquan[1,2], LI Haibing[1,2], HE Haitao[1,2], WANG Shuran[1]

（1. *Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming* 650600, *China*; 2. *National Engineering and Technology Research Center for Development & Utilization of Phosphorous Resources, Kunming* 650600, *China*）

Abstract: In order to explore the impurity removal method of a certain phosphogypsum in Yunnan province and improve its purity and whiteness, the mineralogical characteristics of a phosphogypsum in Yunnan province are analyzed using stereoscope, MLA, scanning electron microscope, and X-ray fluorescence spectrometer. The chemical composition, mineral composition, mineralogical characteristics of the main minerals, dissociation of the main minerals, and their interrelationships are obtained. Based on the mineral characteristics of the phosphogypsum process, flotation experiments are conducted using a closed-loop flotation process consisting of one coarse one fine and one sweep, merging and grinding of intermediate ores, and then returning to coarse process. This process results in a high-purity phosphogypsum with a whiteness of 82.40%, SiO_2 content of 0.36%, and $CaSO_4\cdot 2H_2O$ content of 97.63%.

Key words: phosphogypsum; process mineralogy; flotation; desilication; purification.

磷化工行业是云南、贵州、四川、湖北等省的重要支柱产业[1]。随着我国现代农业快速发展，磷复肥的需求量不断增长，磷酸的需求量也急速增加[2]。云南省是我国重要的大型磷化工基地[3]，生产湿法磷酸过程中排放出大量磷石膏废渣。云南省磷石膏年排放量约2 000万t，截至目前，全省累计堆放磷石膏近9 000万t[4]，给环境带来了巨大压力，严重制约磷化工行业的可持续发展。云南省湿法磷酸用磷矿原料$w(SiO_2)$ 13% ~ 17%[5]，对应副产磷石膏$w(SiO_2)$（11% ~ 15%）也较高[6]，此外有机质分布于晶体表面，严重影响了磷石膏的白度。云南省磷石膏SiO_2含量高、品质差、白度低是造成其综合利用率低的主要原因。常见的磷石膏净化方法有湿法分级、水洗、浮选、酸碱处理、煅烧等[7]，湿法分级可使石膏纯度得到一定提高，但只能去除部分SiO_2和P_2O_5杂质，提质能力有限[8]。水洗法可以有效去除磷石膏中可溶性杂质，但是水洗后的废水处理是一个较大的难题[9]。酸碱处理容易产生二次污染[10]，煅烧法存在能耗高的问题[11]。浮选法是净化磷石膏的有效方法，不同地区磷石膏所用的浮选工艺与捕收剂各不相同[12-15]，本研究针对云南某大型磷化工企业副产磷石膏进行工艺矿物学特征研究，并开展相对应的浮选试验研究，达到

［收稿日期］2024-08-28；　［修回日期］2025-05-30

［作者简介］张　华(1985-)，女，湖北襄阳人，高级工程师，主要从事磷矿浮选药剂开发与磷矿选矿研究。

［通信作者］杨稳权，硕士，正高级工程师，主要从事磷矿加工工程研究工作。

浮选净化磷石膏的目的。

本研究利用体视镜、矿物解离分析仪（MLA）、扫描电子显微镜、X-射线荧光光谱仪分析云南磷石膏的工艺矿物学特征，获得该磷石膏的化学组成、矿物组成、主要矿物的矿物学特征、主要矿物解离情况及连生关系等。并针对该磷石膏工艺矿物特征，进行浮选试验研究，脱除SiO_2及着色有机质，提升磷石膏的纯度及白度，为磷石膏的综合利用提供技术支撑。

1　磷石膏原料、试剂及主要设备

1.1　磷石膏原料

试验磷石膏原料取自云南省某磷化工企业，40 ℃恒温烘干后测定游离水质量分数为34.13%。烘干后样品呈灰白色，白度为58.80%，w（有机质）为0.097%，X-射线荧光光谱分析结果见表1。

表1　磷石膏试样主要化学成分分析结果

Table 1　Analysis results of main chemical components of phosphogypsum samples　%

$w(SO_3)$	$w(CaO)$	$w(SiO_2)$	$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(K_2O)$	$w(Fe_2O_3)$
39.14	28.46	11.72	1.05	0.39	0.27	0.15	0.06

由表1可知，磷石膏试样中$w(SO_3)$为39.14%，$w(CaO)$为28.46%，主要杂质$w(SiO_2)$为11.72%，$w(P_2O_5)$为1.05%，其他化学成分含量均较低。

1.2　试验药剂

试验所用的pH调整剂为硫酸和石灰乳，配制成质量分数10%的溶液；YP8-2为自主研发的反浮选脱硅阳离子捕收剂，配制成质量分数1%的溶液。

1.3　试验设备

美国FEI MLA；荷兰帕纳科Empyrean锐影X-射线衍射仪；德国netzsch同步热分析仪；日本Hitachi台式扫描电子显微镜；美国热电ARL ADVANT′X型X射线荧光光谱仪；德国ZEISS体视镜；0.5 L、0.75 L XFDⅣ型单槽浮选机；PHS-3C型pH计；WSB-V型智能白度测定仪。

2　磷石膏试样工艺矿物学特征研究

2.1　试样状态

采用体视镜对烘干后的磷石膏试样进行观察，见图1。结合MLA分析结果可知，样品主要由无色透明二水石膏颗粒及少量灰色、棕色、黑色颗粒和白色不透明球粒石英组成。

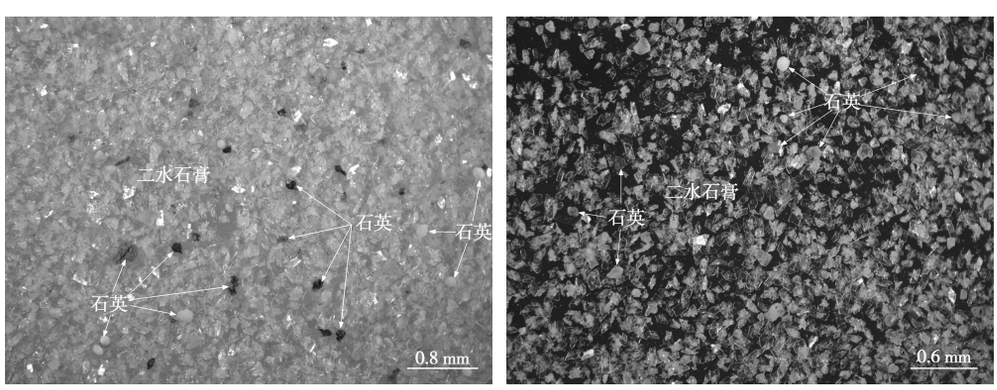


图1　磷石膏试样体视镜图

Fig. 1　Visual mirror image of phosphogypsum sample

2.2　矿物组成

为确定磷石膏试样中二水石膏的含量，使用同步热分析仪对试样进行分析[16]。测得磷石膏试样中w（结晶水）为18.15%，计算得出磷石膏试样中w（二水石膏）[17]为86.73%。

使用MLA矿物分析系统对磷石膏试样进行分析，以确定其矿物组成。磷石膏矿物组成与含量见表2。

表2　磷石膏矿物组成与含量

Table 2　Mineral composition and content of phosphogypsum　%

w（二水石膏）	w（石英）	w（钾长石）	w（白云母）	w（绿泥石）	w（斜长石）	w（其他）
86.78	11.77	0.35	0.37	0.17	0.08	0.48

由表2可知，磷石膏试样的矿物组成较为简单，有用矿物二水石膏含量最多，主要脉石矿物为石英，其他脉石矿物质量分数均小于1%，因此脱除绝大部分石英就可以达到富集二水石膏的目的。

2.3　主要矿物的矿物学特征

2.3.1　二水石膏矿物学特征

二水石膏的X-射线能谱分析图见图2。分析结果显示，二水石膏中w（磷）0.36%、w（硅）

0.14%、w（铝）0.04%、w（镁）0.02%、w（氟）0.08%。

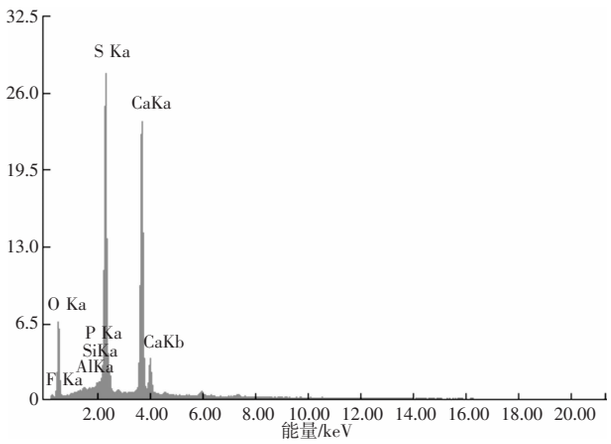


图 2　二水石膏 X–射线光电子能谱图

Fig. 2　X-ray energy spectrum analysis of dihydrate gypsum

磷石膏体视镜图像如图 3 所示，扫描电镜图像如图 4 所示。由图 3、图 4 可知，二水石膏呈无色透明，自形程度高，单晶多呈菱形、六边形板状，单晶颗粒极为少见，绝大多数为多晶集合体。二水石膏颗粒多数干净、透明，少数集合体夹角处夹杂少量细粒石英、杂质或有机质，导致颗粒局部呈黑色。二水石膏的共生关系较为简单，集合体几乎全部为单体颗粒，极少数颗粒与石英、白云母等矿物共生。

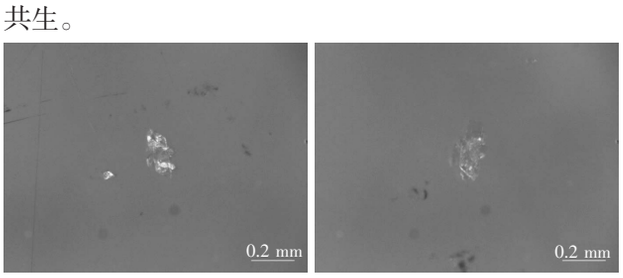


图 3　二水石膏体视镜图像

Fig. 3　Mirror image of dihydrate gypsum

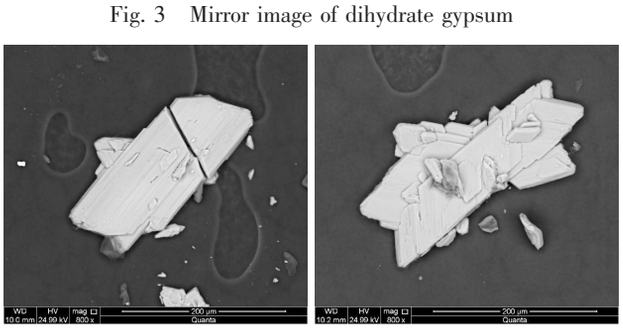


图 4　二水石膏扫描电镜背散射电子图像

Fig. 4　Scanning electron microscopy backscattered electron image of dihydrate gypsum

2.3.2　石英矿物学特征

石英的 X–射线能谱分析图谱见图 5、图 6。X–射线能谱分析结果显示：无色透明石英不含杂质；棕色、褐色、黑色石英，含有 C、P、Al、F 等杂质，石英中 w（磷）0.09%、w（硅）45.54%、w（铝）0.83%、w（氟）0.28%，镁未检出。

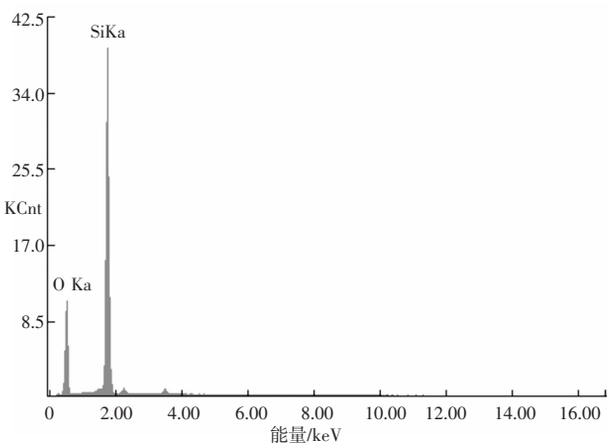


图 5　无色透明石英 X–射线能谱图

Fig. 5　X-ray energy spectrum analysis spectrum of colorless and transparent quartz

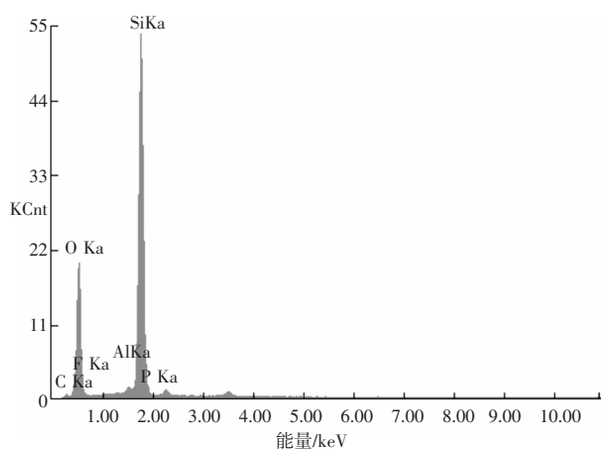


图 6　棕色、褐色、黑色石英 X–射线能谱图

Fig. 6　X-ray energy spectrum analysis spectrum of brown and black quartz

石英体视镜图片如图 7 所示，有白色不透明球粒状石英单体颗粒、无色透明石英单体粒状、棕色石英单体粒状、黑色石英粒状 4 种。扫描电镜图片如图 8 所示，分别为白色不透明球粒状石英、不规则粒状石英、疏松多孔状石英单体颗粒、不规则粒状石英与少量片状石膏连生。

由体视镜及扫描电镜图片可知，石英的嵌布特征较为复杂，典型特征有 3 种：（1）大部分石英呈灰色、棕色、黑色，因夹杂或浸染杂质元素或有机质所致，无固定形态，部分具贝壳状断口，部分为疏松土状；（2）部分石英呈白色不透明球粒状，颗粒成分均匀，硬度低易压碎；（3）少数石英呈无色

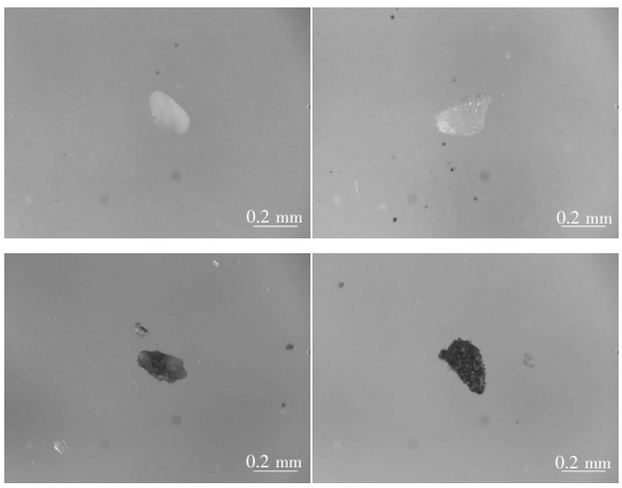


图7　石英体视镜图像

Fig. 7　Mirror image of quartz

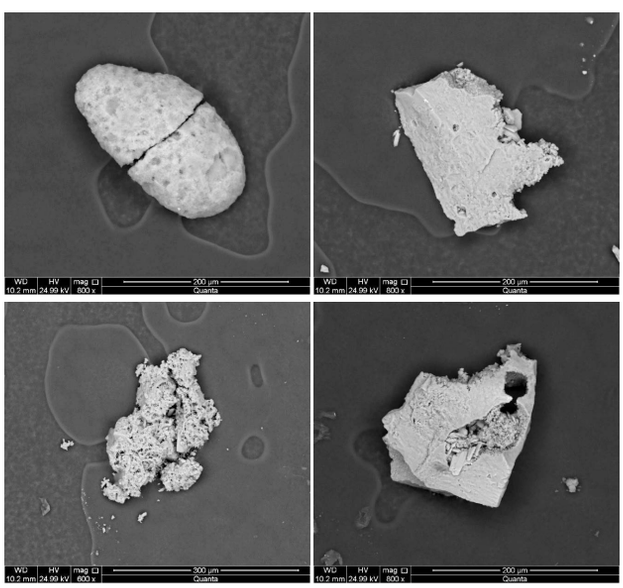


图8　石英扫描电镜背散射电子图像

Fig. 8　Backscattered electron image of quartz scanning electron microscope

透明不规则粒状，经X-射线能谱分析，颗粒成分较为纯净，不含杂质。

2.4　主要矿物的解离度特征分析

采用MLA对矿石中主要矿物二水石膏、石英的解离度特征进行分析，分析结果见表3、表4。

表3　二水石膏的解离度特征

Table 3　Characteristics of dissociation degree of dihydrate gypsum

解离指标/%	解离程度	区间解离度/%	累计解离度/%
100	完全解离	92.58	92.58
75 < x < 100	3/4解离 ~ 完全解离	6.29	98.87
50 < x ≤ 75	1/2解离 ~ 3/4解离	0.64	99.51
25 < x ≤ 50	1/4解离 ~ 1/2解离	0.34	99.85
0 ≤ x ≤ 25	未解离 ~ 1/4解离	0.15	100.00

表4　石英的解离度特征

Table 4　Characteristics of dissociation degree of quartz

解离指标/%	解离程度	区间解离度/%	累计解离度/%
100	完全解离	84.92	84.92
75 < x < 100	3/4解离 ~ 完全解离	10.62	95.54
50 < x ≤ 75	1/2解离 ~ 3/4解离	2.10	97.64
25 < x ≤ 50	1/4解离 ~ 1/2解离	1.34	98.98
0 ≤ x ≤ 25	未解离 ~ 1/4解离	1.02	100.00

表3、表4结果表明，试样中二水石膏解离水平较高，完全解离的颗粒达92.58%，绝大部分为单体颗粒；石英的解离水平稍低，完全解离的颗粒在84.92%以上。主要有用矿物二水石膏和主要脉石矿物石英的解离度都较高，有利于浮选分离。

3　磷石膏试样单一反浮选

根据磷石膏试样工艺矿物学特征，有用矿物二水石膏较为干净、透明，脉石矿物石英因夹杂有机质和染色矿物呈灰色、棕色、黑色。磷石膏中二氧化硅解离度较好，较为好浮。采用阳离子捕收剂反浮选脱除绝大部分石英，既可以富集二水硫酸钙，又可以提升白度。

3.1　浮选矿浆pH试验

固定浮选机叶轮转速1 992 r/min、矿浆w(固)为25%、阳离子捕收剂YP8-2用量为200 g/t，采用40%硫酸和10%石灰乳调浆，进行反浮选矿浆pH试验，试验结果见图9。

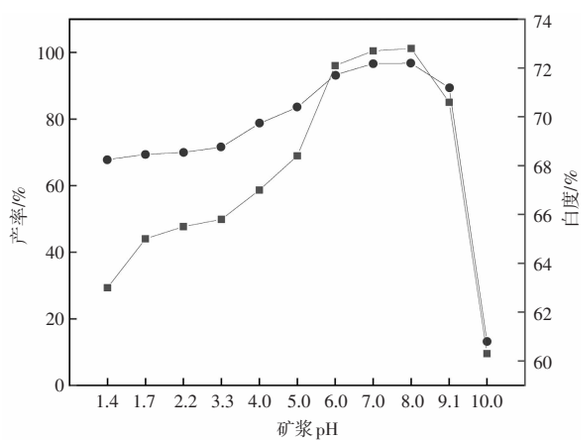


图9　矿浆pH试验结果

Fig. 9　Results of pH test for slurry

从图9可知，随着pH升高，精矿产率及白度都先增大后减小，矿浆pH在6.0 ~ 8.0时精矿产率和白度都较高。由于磷石膏矿浆为酸性，调到中性及碱性需消耗大量的石灰乳，综合考虑试剂成本，矿浆pH为6.0左右。

3.2 捕收剂用量试验

固定浮选机叶轮转速 1 992 r/min、矿浆 w(固)为 25%、矿浆 pH 为 6 左右，进行捕收剂 YP8-2 用量试验，试验结果见图 10。

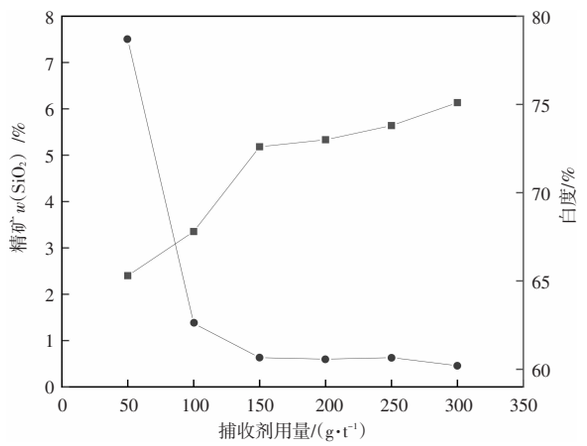


图 10 捕收剂用量试验结果

Fig. 10 Experimental results of collector dosage

从图 10 可知，随着捕收剂 YP8-2 用量增大，磷石膏试样 SiO_2 含量逐渐降低，白度逐渐增加。当捕收剂用量超过 150 g/t 时，$w(SiO_2)$ 降至 1%以下，且降幅变缓；白度提升至 72%以上，且白度增幅变缓。综合考虑捕收剂成本及产率，捕收剂 YP8-2 用量定在 150 g/t 较为合适。

3.3 浮选机主轴转速试验

二水石膏颗粒多数干净、透明，少数集合体夹角处夹杂少量细粒石英、杂质或有机质，导致颗粒局部呈黑色。固定矿浆 w(固）为 25%、矿浆 pH 为 6.0 左右、捕收剂 YP8-2 用量 150 g/t 进行浮选机主轴转速试验，试验结果见图 11。

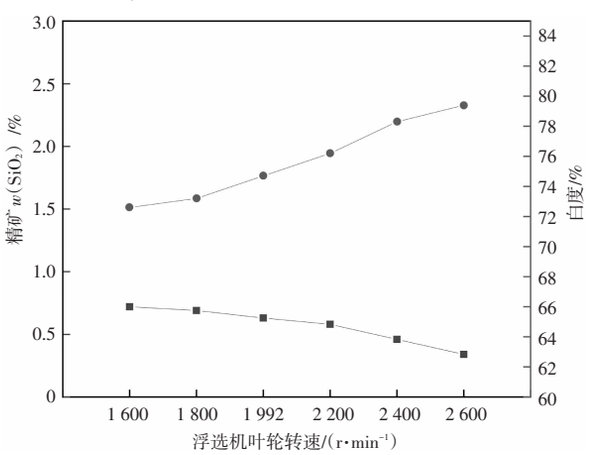


图 11 浮选机主轴转速试验结果

Fig. 11 Test results of spindle speed of flotation machine

从图 11 可知，随着浮选机主轴转速提高，磷石膏精矿中 SiO_2 含量缓慢降低，白度缓慢增加。说明适当增加浮选机的主轴转速有利于磷石膏中集合体夹角处夹杂少量细粒石英、杂质或有机质的脱除。

3.4 闭路浮选试验

在最佳粗选条件的基础上，添加 50 g/t 捕收剂 YP8-2 对粗选磷石膏精矿进行精选，进一步提高磷石膏纯度。对粗选尾矿进行扫选，回收粗选尾矿中有用的二水硫酸钙。精选、扫选中矿合并磨矿后返回粗选形成闭路，试验流程及药剂制度见图 12，试验结果见表 5。

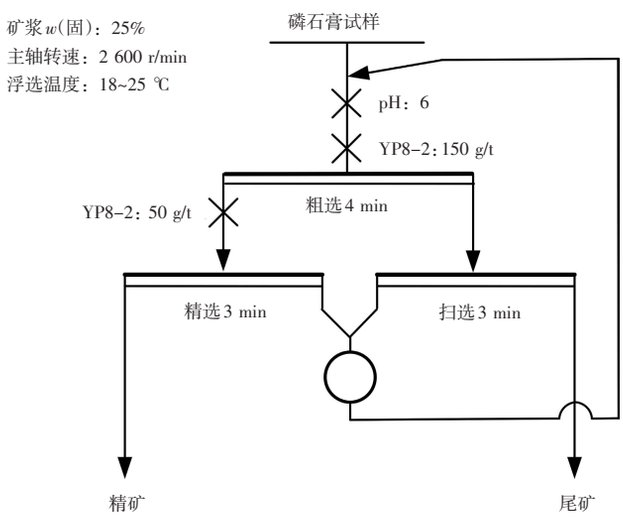


图 12 闭路浮选工艺流程

Fig. 12 Closed circuit flotation process flow

表 5 闭路浮选试验结果

Table 5 Results of closed circuit flotation test

产品名称	产率/%	$w(CaSO_4·2H_2O)$/%	$w(SiO_2)$/%	$CaSO_4·2H_2O$ 回收率/%
精矿	84.86	97.63	0.36	95.64
尾矿	15.14	24.95	73.14	
Σ原矿	100.00	86.63	11.38	

磷石膏浮选精矿体视镜图像见图 13。经过闭路

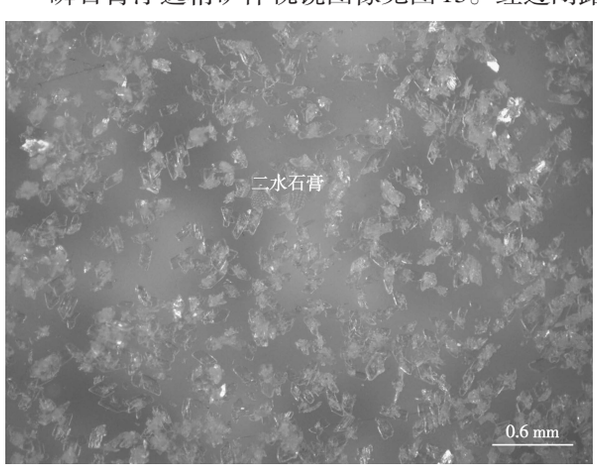


图 13 磷石膏精矿体视镜图像

Fig. 13 Stereoscopic mirror image of phosphogypsum concentrate

浮选后的磷石膏精矿二水石膏呈多晶集合体状，干净，透明。磷石膏精矿测得白度为82.40%，w(有机质）为0.003 2%。

磷石膏原矿试样含有大量的二氧化硅及少量的黑色有机质，白度为58.80%，经过闭路浮选脱硅后$w(SiO_2)$降低至0.36%，白度提升至82.40%，$w(CaSO_4\cdot 2H_2O)$提升至97.63%，磷石膏的白度和纯度都大幅度提升。

4　结论

（1）云南某磷石膏试样中w(CaO）为28.46%，主要杂质$w(SiO_2)$为11.72%，为高硅型磷石膏。

（2）磷石膏试样有用矿物二水石膏质量分数86.78%，主要脉石矿物石英质量分数为11.77%。二水石膏呈无色透明，自形程度高，绝大多数为多晶集合体。石英呈无固定形态、不透明球粒状、不规则形粒状3种，大部分石英因夹杂或浸染杂质元素或有机质呈灰色、棕色、黑色。

（3）采用一次粗选、一次精选、一次扫选、中矿合并再磨后返回的闭路浮选工艺，可以获得白度为82.40%、$w(SiO_2)$为0.36%、$w(CaSO_4\cdot 2H_2O)$为97.63%的高纯石膏。

［参考文献］

［1］ 钟艳君，陈彦逍，王辛龙，等.浅析我国磷化工绿色化发展现状与趋势[J].磷肥与复肥，2019，34(9)：9-12.
ZHONG Y J，CHEN Y X，WANG X L，et al. Analysis on present situation and trend of green development of phosphorus chemical industry in China[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2019，34(9)：9-12.

［2］ 马航，匡家灵，籍婷婷，等.磷肥的创新与应用[J].生态产业科学与磷氟工程，2024，39(6)：33-40.
MA H，KUANG J L，JI T T，et al. Innovation and application of phosphate fertilizer [J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering，2024，39(6)：33-40.

［3］ 尹伟.“十三五”以来云南省磷化工产业概况[J].磷肥与复肥，2018，33(7)：1-3.
YIN W. General situation of phosphorous chemical industry in Yunnan province since 13th Five-year plan [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2018，33(7)：1-3.

［4］ 马丽萍.云南磷石膏资源化综合利用现状及发展思考[J].云南化工，2019，46(11)：48-56.
MA L P. Comprehensive utilization of phosphogypsum in Yunnan-present situation and analysis [J]. Yunnan Chemical Thchnology，2019，46(11)：48-56.

［5］ 李耀基.云南磷矿选矿研究与实践[J].武汉工程大学学报，2011(2)：12-16.
LI Y J. Research and practice in phosphate beneficiation in Yunnan province [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology，2011(2)：12-16.

［6］ 肖洪贵.云南云天化股份有限公司磷石膏综合利用现状分析[J].磷肥与复肥，2019，34(7)：35-37.
XIAO H G. Status analysis on comprehensive utilization of phosphogypsum in Yunnan Yuntianhua Co.，Ltd..[J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2019，34(7)：35-37.

［7］ 张婧，孟醒，唐永波，等.磷石膏杂质处理及综合利用研究进展[J].磷肥与复肥，2021，36(9)：25-28.
ZHANG J，MENG X，TANG Y B，et al. Research progress of phosphogypsum impurity treatment and comprehensive utilization [J]. Phosphate & Compound Fertilizer，2021，36(9)：25-28.

［8］ 赵建华，杨祥，高士浩.石膏矿物学分析及除杂研究[J].硫酸工业，2018，(9)：9-12，15.
ZHAO J H，YANG X，GAO S S. Gypsum mineralogy analysis and impurity removal research[J]. Sulfuric acid industry. 2018，(9)：9-12，15.

［9］ 方竹堃.磷石膏高效水洗净化处理技术[J].云南化工，2023，50(2)：114-116.
FANG Z K. High Efficiency water washing purification technology of phosphogypsum [J]. Yunnan Chemical Technology，2023，50(2)：114-116.

［10］ 张利珍，张永兴，吴照洋，等.脱除磷石膏中水溶磷、水溶氟的实验研究[J].无机盐工业，2022，54(4)：40-45.
ZHANG L Z，ZHANG Y X，WU Z Y，et al. Experimental study on removal of water-soluble phosphorus and water-soluble fluorine from phosphogypsum[J]. Inorganic Chemicals Industry，2022，54(4)：40-45.

［11］ 王伟，彭伟军，田家新，等.磷石膏煅烧-酸浸除杂增白实验[J].矿产综合利用，2024(3)：70-74.
WANG W，PENG W J，TIAN J X，et al. Removal Impurity and Whitening of Phosphogypsum via Calcination and Acid Leaching [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources，2024(3)：70-74.

［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 J M，DONG F Q，WANG Z J，et al. Study on New Technology of Phosphogypsum Whitening and Purification by Flotation[J]. Non-metallic minerals，2019，42(5)：1-5

［13］ 郭永杰，李江丽，范培强，等.云南某磷石膏分级浮选脱硅新工艺试验研究[J].非金属矿，2022，45(4)：53-56.
GUO Y J，LI J L，FAN P Q，et al. Experimental Study on a New Process of Classification Flotation Desilication of Phosphogypsum in Yunnan[J]. Non-metallic minerals，2022，45(4)：53-56.

［14］ 时春昱，杨思原，周俊伟，等.湖北某低品质磷石膏浮选增白试验研究[J].金属矿山，2024(3)：117-124.
SHI C Y，YANG S Y，ZHOU J W，et al. Study on the Flotation Purification and Whitening Test of a Low-grade Phosphogypsum in Hubei Province[J] Metal Mine，2024(3)：117-124.

［15］ 朱鹏程，王国栋，曾波.磷石膏浮选脱硅试验研究[J].矿产综合利用，2014(6)：39-42.
ZHU P C，WANG G D，ZENG B. Experimental Study on Phosphogypsum Desilication by Flotation [J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources，2014，(6)：39-42.

［16］ 国家质量技术监督局.石膏化学分析方法：GB/T 5484—2012.[S].北京：中国标准出版社，2013.

［17］ 国家市场监督管理总局，中国国家标准化管理委员会.磷石膏GB/T 23456—2018.[S].北京：中国标准出版社，2018.