云南海口某低品位胶磷矿浮选实验研究

张　华[1,2]，何海涛[1,2]，杨稳权[1,2]，杜雄雁[1,2]，杨隽峰[1,2]

（1. 云南磷化集团有限公司 研发中心，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］针对云南海口地区某$w(P_2O_5)$ 17.74%的低品位胶磷矿进行单一反浮选实验研究，确定浮选工艺参数及流程。实验结果表明，在磨矿细度为≤0.075 mm的颗粒占比92.69%，反浮选粗选磷酸用量3 kg/t、硫酸用量10 kg/t、捕收剂YP6-4用量1.4 kg/t的条件下，采用粗选预先抛尾、一次扫选、中矿返回的闭路工艺流程，获得了精矿$w(P_2O_5)$ 28.51%、$w(MgO)$ 0.81%、产率50.06%、P_2O_5回收率80.56%的选矿指标；单一反浮选工艺是分选该类低品位胶磷矿的高效、简单的工艺。

［关键词］低品位胶磷矿；单一反浮选；预先抛尾
［中图分类号］TD97　　［文献标志码］A　　［文章编号］2097-4566（2025）06-0030-05

Research on flotation experiment of a low-grade collophanite in Haikou area of Yunnan province

ZHANG Hua[1,2], HE Haitao[1,2], YANG Wenquan[1,2], DU Xiongyan[1,2], YANG Junfeng[1,2]

(1. *R & D Center, 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: A single reverse flotation test is conducted on low-grade collophanite with $w(P_2O_5)$ of 17.74% in Haikou area of Yunnan province, and the flotation process parameters and flow are determined. The experimental results show that under the condition of grinding fineness ≤ 0.075 mm accounting for 92.69%, phosphoric acid dosage of 3 kg/t, sulfuric acid dosage of 10 kg/t, and YP6-4 collector dosage of 1.4 kg/t for reverse flotation coarse selection, the process flow of coarse selection with pre tailings throwing, one-time sweeping, and returning intermediate to coarse selection is adopted, the beneficiation indicators with concentrate $w(P_2O_5)$ of 28.51%, $w(MgO)$ of 0.81%, yield of 50.06%, and P_2O_5 recovery rate of 80.56% are obtained in a closed circuit. The single reverse flotation process is an efficient and simple process for sorting low-grade phosphate rock of this type.

Key words: low-grade collophanite; single reverse flotation; pre tailing throwing

0　引言

磷矿资源为我国优势矿产之一，截至2023年年底，我国磷矿储量为36.97亿t，集中分布在云南、贵州、四川、湖北和湖南5省[1]。云南省磷矿资源储量居全国首位，但90%以上都是中低品位难选胶磷矿。海口磷矿位于滇池西侧，属浅海相沉积大型层状磷块岩矿床[2]。为提高云南省磷矿资源的综合利用率和利用量，笔者团队针对海口地区某$w(P_2O_5)$ 17.74%的低品位胶磷矿进行单一反浮选实验研究，以期为云南低品位胶磷矿资源工业利用提供数据支撑。浮选实验结果表明，采用单一反浮选可获得较好的选矿指标，单一反浮选工艺是分选该类低品位胶磷矿的高效、简单工艺。

1　实验矿样及药剂、设备

1.1　实验矿样

取与实验矿样同构造类型的矿样标本进行切片、磨片处理，然后在偏光显微镜下观测，其结构类型见图1。图1显示，矿样主要有粒屑结构、鲕状结构、凝胶状结构。

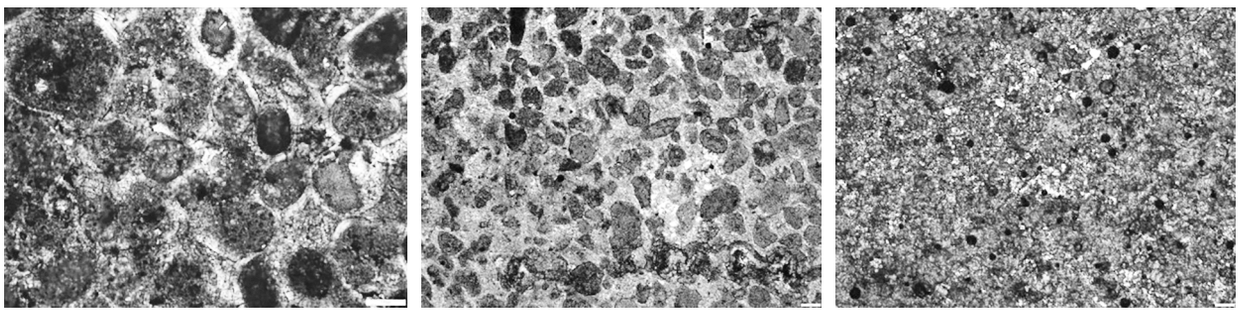
工艺矿物学分析结果表明，实验矿样中主要有用矿物为胶磷矿；脉石矿物主要有白云石、石英、玉髓，其次还有少量方解石、铁碳质矿物、黏土矿物等。胶磷矿与白云石呈细粒嵌布，紧密共生，导致该类矿石较为难选。实验矿样多元素分析结果见表1。

由表1可知，实验矿样$w(P_2O_5)$为17.74%，为低品位磷矿石，其中$w(MgO)$为7.96%。此类磷矿常

［收稿日期］2024-04-29；　［修回日期］2025-05-22

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

［通信作者］何海涛(1987-)，云南泸西人，高级工程师，主要从事选矿技术研发与浮选药剂开发工作。



a. 鲕状结构　　b. 粒屑结构　　c. 凝胶状结构

图1　实验矿样结构

Fig. 1　Structure of experimental rock

表1　实验矿样多元素分析结果

Table 1　Multi element analysis results of experimental rock　%

$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(SiO_2)$	$w(CaO)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$
17.74	7.96	15.87	32.44	1.07	1.70

采用单一反浮选工艺脱除含MgO的白云石脉石矿物[3]，获得$w(MgO)$小于1%的磷精矿。

1.2　实验药剂与设备

浮选实验所用主要药剂及设备分别如表2、表3所示。

表2　实验主要药剂

Table 2　Main reagents for the experiment

药品名称	规格	溶液w/%	生产厂商
硫酸	工业级	40	云南磷化集团有限公司磷化工事业部
磷酸	工业级	10	云南磷化集团有限公司磷化工事业部
YP6	工业级	1	云南磷化集团有限公司试剂厂

表3　实验主要设备

Table 3　Main equipments for the experiment

设备名称	型号
球磨机	XMG-63
0.5 L、0.75 L单槽浮选机	XFDⅢ
精密pH计	pH-3C
真空过滤机	XTLZΦ260/200
电子计量秤	ACS-A
精密电子天平	JJ-3000
电热鼓风干燥箱	101A-4

2　浮选实验

2.1　实验流程

取破碎至粒径≤1 mm的样品1 kg至球磨机，添加1 L水进行磨矿，然后采用湿式分样机将矿浆分成12份，每3份作为一组开展浮选实验。浮选温度为常温，浮选机主轴转速为1 992 r/min，浮选充气量为0.05 m^3/h，浮选各作业产品过滤、烘干、称量、化验并计算选矿指标，浮选工艺流程见图2。

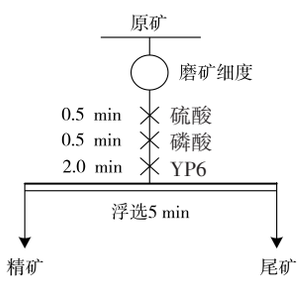


图2　浮选实验工艺流程

Fig. 2　Process flow of flotation test

2.2　磨矿细度实验

为了使有用矿物与脉石矿物充分解离，在磷酸用量3 kg/t、硫酸用量8 kg/t、YP6用量1.1 kg/t的药剂条件下进行磨矿细度实验[4]。磨矿细度实验结果见表4。

表4　磨矿细度实验结果

Table 4　Results of grinding fineness test

磨矿细度≤0.075 mm占比/%	产品名称	产率/%	$w(P_2O_5)$/%	$w(MgO)$/%	P_2O_5回收率/%	MgO脱除率/%
69.01	精矿	63.93	24.49	3.39	87.80	72.75
	尾矿	36.07	6.03	16.04		
	原矿	100.00	17.83	7.95		
75.23	精矿	59.85	25.81	2.51	87.11	81.04
	尾矿	40.15	5.69	15.99		
	原矿	100.00	17.73	7.92		
88.48	精矿	57.48	26.06	2.23	83.64	83.23
	尾矿	42.52	6.89	14.96		
	原矿	100.00	17.91	7.64		
92.69	精矿	56.67	26.16	2.24	83.48	83.69
	尾矿	43.33	6.77	15.04		
	原矿	100.00	17.76	7.79		
96.05	精矿	56.51	26.08	2.20	82.86	83.98
	尾矿	43.49	7.01	14.99		
	原矿	100.00	17.79	7.76		

从表4实验结果来看，随着磨矿细度增加，精矿产率呈现逐渐减小趋势，精矿$w(P_2O_5)$呈增大趋势，但相差不大，w(MgO)呈逐渐降低的趋势，尾矿$w(P_2O_5)$呈先减小后增加趋势，精矿P_2O_5回收率逐渐减小。综合考虑，选择磨矿细度为≤0.075 mm占比92.69%较为适宜。

2.3 粗选捕收剂筛选实验

在磨矿细度≤0.075 mm占比92.69%、磷酸用量3 kg/t、硫酸用量8 kg/t、捕收剂用量1.4 kg/t条件下，进行捕收剂筛选实验，寻找适合脱除云南海口低品位胶磷矿中白云石矿物的最佳捕收剂。Tween 80[5]、十二烷基硫酸钠[6]、十二烷基苯磺酸钠[7]为常见的磷矿捕收剂增效剂，在YP6的基础上添加其质量5%的以上3种增效剂分别配制成捕收剂YP6-2、YP6-3、YP6-4。利用不同的捕收剂进行浮选实验，结果如表5所示。

表5 捕收剂筛选实验结果

Table 5 Results of collector screening experiment

捕收剂	产品名称	产率/%	$w(P_2O_5)$/%	w(MgO)/%	P_2O_5回收率/%	MgO脱除率/%
YP6	精矿	57.89	26.73	2.31	85.93	83.36
	尾矿	42.11	6.02	15.91		
	原矿	100.00	18.01	8.04		
YP6-2	精矿	54.22	27.04	1.93	82.04	86.97
	尾矿	45.78	7.01	15.02		
	原矿	100.00	17.87	7.92		
YP6-3	精矿	56.22	26.84	2.14	84.05	84.96
	尾矿	43.78	6.54	15.53		
	原矿	100.00	17.95	8.00		
YP6-4	精矿	54.00	27.35	1.75	82.35	88.10
	尾矿	46.00	6.88	15.21		
	原矿	100.00	17.93	7.94		

从表5实验结果来看，4种捕收剂都能很好地脱除该矿样中的碳酸盐矿物，使精矿中的P_2O_5得到富集。综合考虑精矿品位、P_2O_5回收率及MgO脱除率，在YP6的基础上添加其质量5%的十二烷基苯磺酸钠（YP6-4）能够将精矿中MgO脱除至最低，且能得到更好品质的精矿。因此实验选用YP6-4作为反浮选脱镁捕收剂。

2.4 粗选抑制剂硫酸用量实验

反浮选粗选以硫酸和磷酸作为矿浆pH调整剂[8]和磷矿物的抑制剂[9]。在磨矿细度为≤0.075 mm占比92.69%、反浮选粗选捕收剂YP6-4用量1.4 kg/t、磷酸用量3 kg/t的条件下，进行抑制剂硫酸用量实验，确定粗选抑制剂硫酸最佳用量。实验结果如图3所示。

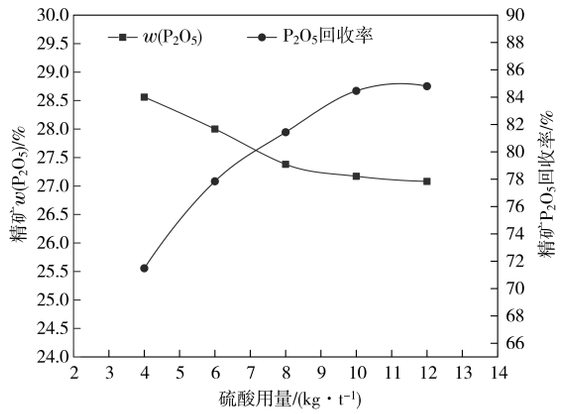


图3 粗选抑制剂硫酸用量实验结果

Fig. 3 Experimental results of coarse selection inhibitor sulfuric acid dosage

从图3实验结果可以看出，随着H_2SO_4用量增大，精矿$w(P_2O_5)$逐渐降低，P_2O_5回收率逐渐增加，但当H_2SO_4用量超过10 kg/t时精矿P_2O_5回收率变化趋势平缓。综合考虑药剂成本，粗选抑制剂硫酸用量为10 kg/t较为合理。

2.5 粗选捕收剂用量实验

在磨矿细度为≤0.075 mm占比92.69%，粗选抑制剂硫酸用量为10 kg/t、磷酸用量为3 kg/t的条件下，进行粗选捕收剂YP6-4用量实验，实验结果如表6所示。

表6 粗选捕收剂YP6-4用量实验结果

Table 6 Experimental results of coarse selection collector YP6-4 dosage

YP6-4用量/(kg·t⁻¹)	产品名称	产率/%	$w(P_2O_5)$/%	w(MgO)/%	P_2O_5回收率/%	MgO脱除率/%
1.0	精矿	57.89	26.73	2.04	86.03	85.30
	尾矿	42.11	5.97	16.28		
	原矿	100.00	17.99	8.04		
1.2	精矿	55.24	27.04	1.93	83.64	86.66
	尾矿	44.76	6.53	15.47		
	原矿	100.00	17.86	7.99		
1.4	精矿	52.65	27.51	1.57	81.57	89.81
	尾矿	47.35	6.91	15.38		
	原矿	100.00	17.76	8.11		
1.6	精矿	50.40	28.31	1.22	80.18	92.31
	尾矿	49.60	7.11	14.89		
	原矿	100.00	17.80	8.00		

由表6可知，随着捕收剂YP6-4用量增大，精矿产率和P_2O_5回收率呈下降趋势，精矿$w(P_2O_5)$逐渐升高，w(MgO)逐渐下降，尾矿$w(P_2O_5)$逐渐升高。综合考虑，捕收剂YP6-4用量选择1.4 kg/t较为适宜。

2.6　粗选抛尾实验

为了在粗选阶段抛掉部分尾矿，在前面确定的磨矿细度和药剂条件下进行粗选刮泡时间实验，以确定粗选抛尾时间。

粗选刮泡时间实验工艺流程如图4所示，实验结果如表7所示。

从表7实验结果可知，随着刮泡时间延长，尾矿产率呈减小的趋势，尾矿$w(P_2O_5)$呈上升趋势，尾矿$w(MgO)$呈下降趋势。鉴于精矿指标，粗选刮泡时间选择2 min较为适宜，此时负累计尾矿2的$w(P_2O_5)$为5.62%，可直接作为尾矿丢弃，实现预先抛尾。尾矿3至7进行下一个流程的扫选作业，回收尾矿中的部分有用矿物。

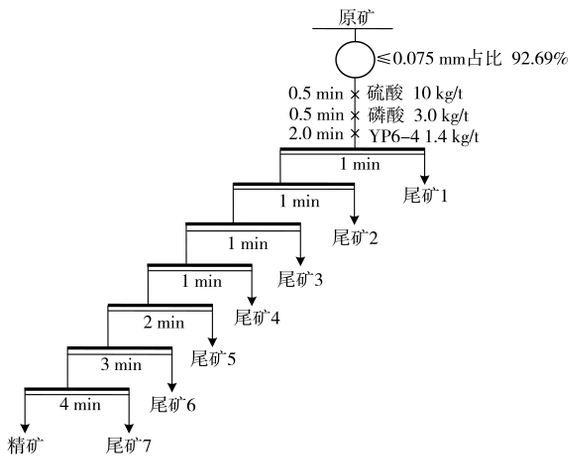


图4　粗选刮泡时间实验工艺流程

Fig. 4　Process flow of bubble scraping time test in rough selection

表7　粗选刮泡时间实验结果

Table 7　Results of bubble scraping time experiment in rough selection

样品	产率/%		$w(P_2O_5)$/%			$w(MgO)$/%		P_2O_5回收率/%		MgO分布率/%	
名称	单个	正累计	单个	正累计	负累计	单个	正累计	单个	正累计	单个	正累计
精矿	50.21	50.21	28.61	28.61	17.94	0.83	0.83	80.08	80.08	5.32	5.32
尾矿7	1.94	52.15	20.10	28.29	7.18	5.44	1.00	2.18	82.25	1.35	6.67
尾矿6	2.14	54.30	15.90	27.80	6.66	8.14	1.28	1.90	84.15	2.23	8.90
尾矿5	3.01	57.31	11.37	26.94	6.22	10.87	1.79	1.91	86.06	4.18	13.09
尾矿4	2.65	59.96	8.31	26.12	5.86	14.03	2.33	1.23	87.29	4.75	17.84
尾矿3	3.36	63.32	6.54	25.08	5.70	15.31	3.02	1.22	88.51	6.57	24.40
尾矿2	5.93	69.24	5.77	23.43	5.62	16.08	4.13	1.91	90.42	12.17	36.57
尾矿1	30.76	100.00	5.59	17.94	5.59	16.14	7.83	9.58	100.00	63.43	100.00
原矿	100.00		17.94			7.83		100.00		100.00	

2.7　尾矿扫选实验

将2.6节尾矿3至尾矿7进行扫选作业，回收其中部分有用矿物。尾矿扫选实验工艺流程如图5所示，实验结果如表8所示。

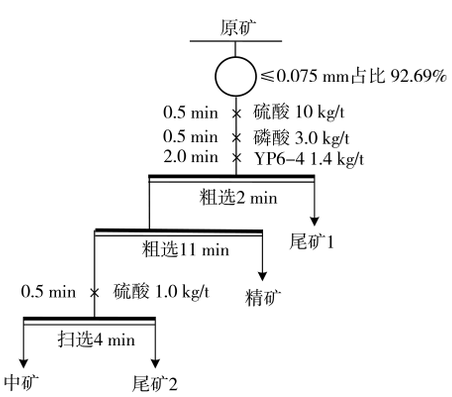


图5　尾矿扫选实验流程

Fig. 5　Process flow of sweeping experiment for tailings

尾矿扫选后获得$w(P_2O_5)$为20.51%、$w(MgO)$为3.41%的中矿。

表8　扫选实验结果

Table 8　Results of sweeping experiment

样品名称	产率/%	$w(P_2O_5)$/%	$w(MgO)$/%	P_2O_5回收率/%	MgO脱除率/%
精矿	49.37	28.37	0.88	78.70	94.54
中矿	5.33	20.51	3.41	6.14	
尾矿2	10.69	8.23	15.01		
尾矿1	34.61	5.25	16.59		
原矿	100.00	17.80	7.96		

2.8　闭路浮选

经过粗浮选后，精矿$w(P_2O_5)$提升至28.37%，$w(MgO)$脱除至0.88%。由于中矿P_2O_5含量较高，将尾矿1与尾矿2合并为最终尾矿，中矿返回原矿处进行闭路实验，实验工艺流程如图6所示，实验结果如表9所示。

经过反浮选粗选预抛尾、一次扫选、中矿返回粗选的闭路浮选工艺流程，获得磷精矿$w(P_2O_5)$ 28.51%、$w(MgO)$ 0.81%、产率50.06%、P_2O_5回收率80.56%，尾矿$w(P_2O_5)$为6.90%的选矿指标。

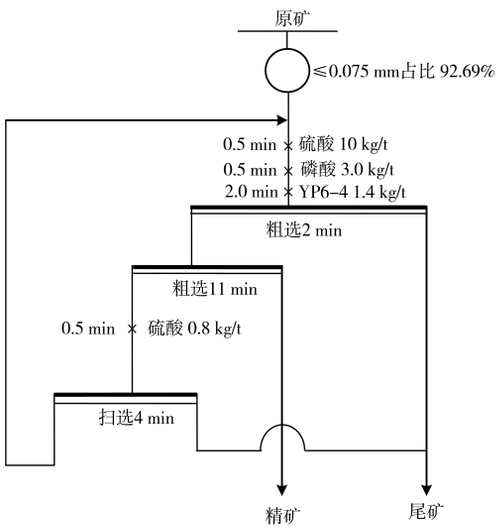


图 6 闭路浮选工艺流程

Fig. 6 Process flow of closed circuit flotation

表 9 闭路浮选实验结果

Table 9 Results of closed circuit flotation experiment

产品名称	产率/%	$w(P_2O_5)$/%	w(MgO)/%	P_2O_5回收率/%	MgO脱除率/%
精矿	50.06	28.51	0.81	80.56	94.96
尾矿	49.94	6.90	5.04		
原矿	100.00	17.72	8.05		

3 结论

云南海口某低品位胶磷矿主要有用矿物为粒屑状、凝胶状、鲕粒状胶磷矿；脉石矿物主要有白云石、石英、玉髓等，$w(P_2O_5)$ 17.74%，w(MgO) 7.96%，属于低品位碳酸盐型胶磷矿，且胶磷矿与白云石呈细粒嵌布，紧密共生。

采用单一反浮选工艺，在磨矿细度≤0.075 mm 占比92.69%，反浮选粗选磷酸用量 3 kg/t、硫酸用量 10 kg/t、捕收剂 YP6-4 用量 1.4 kg/t 时，采用粗选预先抛尾、一次扫选、中矿返回的闭路流程处理，实验获得精矿 $w(P_2O_5)$ 28.51%、w(MgO) 0.81%、产率 50.06%、P_2O_5 回收率 80.56% 的选矿指标。

[参考文献]

[1] 姜振宁,朱越琪,张杨,等.中国磷矿资源供需形势分析及对策建议[J/OL].地质论评.https://link.cnki.net/urlid/11.1952.P.20250527.1416.002.
JANG Z N, ZHU Y Q, ZHANG Y, et al. Supply and demand situation analysis and countermeasures of phosphate resources in China [J/OL].Geological Review. https://link.cnki.net/urlid/11.1952.P.20250527.1416.002.

[2] 柏中能,张文学,李耀基,等.云南海口中品位磷矿浮选产业化开发[J].武汉工程大学学报,2008,30(2):9-11.
BAI Z N, ZHANG W X, LI Y J, et al. The industrialization exploitation of the flotation of middle grade phosphate in Yunnan Haikou [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(2):9-11.

[3] 罗惠华,柏中能,钟康年,等.云南海口中低品位胶磷矿选矿工艺研究[J].武汉工程大学学报,2008,30(2):12-14.
LUO H H, BAI Z N, ZHONG K N, et al. Discussion on beneficiation for a mid-low grade collophanite ore of Yunnan Haikou [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2008, 30(2):12-14.

[4] 郭永杰,杜令攀,范培强,等.云南海口某磷矿磨矿优化试验研究[J].化工矿物与加工,2020,49(6):25-27,30.
GUO Y J, DU L P, FAN P Q, et al. Experimental study on optimization of phosphate rock grinding in a phosphate mine, Haikou, Yunna [J]. Industrial Minerals & Processing, 2020, 49(6):25-27,30.

[5] 谢恒星,李冬莲,张傲时.增效剂 Tween 80 对磷灰石浮选特性的影响[J].金属矿山,1998(9):32-33,44.
XIE H X, LI D L, ZHANG A S. The Effect of Tween 80 Promoter on the Flotation Behaviour of Apatite [J]. Metal Mine, 1998(9):32-33,44.

[6] 张央,李冬莲.几种表面活性剂在磷矿低温浮选中的应用[J].化工矿物与加工,2007(4):8-9.
ZHANG Y, LI D L. Application of surfactants in low temperature flotation of phosphate ore [J]. Industrial Minerals & Processing, 2007(4):8-9.

[7] 罗惠华,钟康年,魏以和.增效作用对磷灰石浮选的影响[J].化工矿物与加工,2000(5):8-10.
LUO H H, ZHONG K N, WEI Y H. Effects of synergism on the flotation performance of apatite at environmental temperature [J]. Industrial Minerals & Processing, 2000(5):8-10.

[8] 张华,黄云凡,李海兵,等.磷酸渣酸作为磷矿浮选调整剂实验研究[J].磷肥与复肥,2020,35(9):30-32.
ZHANG H, HUANG Y F, LI H B, et al. Experimental study on phosphoric acid sludge acid as flotation regulator of phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2020, 35(9):30-32.

[9] 刘亭,姜振胜,罗惠华.改性抑制剂在低品位胶磷矿浮选中的应用[J].磷肥与复肥,2018,33(4):30-31.
LIU T, JIANG Z S, LUO H H. Application of modified inhibitor in flotation of low-grade collophanite [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2018, 33(4):30-31.