doi：10.3969/j.issn.1005-7854.2020.04.010

河南舞阳赵案庄铁矿伴生 P_2O_5 可选性试验

涂恩照[1,2] 吕 良[3] 戴帅军[1,2]

（1. 河南省有色金属矿产探测工程技术研究中心，郑州 450016；
2. 河南省有色金属地质矿产局第四地质大队，郑州 450016；
3. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所，郑州 450010）

摘 要：舞阳赵案庄铁矿 P_2O_5 品位较高，以磷灰石形式伴生于磁铁矿中，在铁尾矿中进一步富集。为了研究其利用价值，对铁尾矿进行了磨矿细度、药剂用量等条件试验。采用一次粗选、一次扫选、三次精选的选矿流程，磷精矿品位可以达到 30.43%，回收率达 93.43%，获得了良好的选矿指标，有效提高了舞阳赵案庄铁矿综合利用效益。

关键词：赵案庄铁矿；P_2O_5；磨矿细度；药剂制度

中图分类号：TD985 **文献标志码**：A **文章编号**：1005-7854(2020)04-0050-05

Zhaoanzhuang iron ore companion P_2O_5 mineral processing condition experiment in Wuyang, Henan province

TU En-zhao[1,2] LYU Liang[3] DAI Shuai-jun[1,2]

(1. Non-ferrous Mineral Exploration Engineering Research Center of Henan Province, Zhengzhou 450016, China;
2. No. 4 Geology Team, Henan Provincial Nonferrous Metals Geological and Mineral Resources Bureau, Zhengzhou 450016, China;
3. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450010, China)

Abstract: The P_2O_5 grade of Zhaoanzhuang iron ore in Wuyang is high. It is associated with magnetite in the form of apatite, and further enriches in iron tailings. In order to study its utilization value, the grinding and agent dosage of iron tailings are tested. The concentration process of one roughing, one scavenging and three cleaning is adopted, and good beneficiation indexes such as the apatite concentrate grade 30.43% and the recovery 93.43% are obtained, suggesting effective improvement in the comprehensive utilization efficiency of the iron ore.

Key words: Zhaoanzhuang iron ore; P_2O_5; grinding fineness; agent system

河南省舞阳铁矿是我国重要的铁矿基地，赵案庄型铁矿是其重要矿床类型，为与超基性岩有关的岩浆矿床，磷灰石作为岩浆岩和变质岩中的副矿物存在[1]，该类型铁石中伴生 P_2O_5 含量较高，并大量存置于选矿尾矿中[2]，目前没有对 P_2O_5 的可选性进行过实验研究，大量 P_2O_5 还没有被利用，造成资源的浪费。本文采集了舞阳赵案庄型铁矿石，以选铁实验后的尾矿为原料，针对常规磁选选铁尾矿，开展了伴生磷灰石综合利用选矿试验研究。通过磨矿细度、药剂用量等条件试验[3]，获得了粗选较佳的选别工艺参数，在此基础上进行了开、闭路试验，获得了磷灰石最终的选别指标，为选厂综合利用 P_2O_5 提供了有效途径。

1 矿石性质

1.1 矿石化学成分

为了确定矿石中元素组成特征，本次研究对原矿进行了 XRF 荧光半定量全分析，分析结果见表 1。

收稿日期：2019-12-15

基金项目：2018 河南省国土资源厅年省地质科研项目（豫国土资发［2018］98-09）

第一作者：涂恩照，硕士，教授级高级工程师，现主要从事矿产地质勘查、科研及管理工作。E-mail：tezyssd@163.com

表 1 原矿荧光光谱全分析结果

Table 1 Results full spectrum analysis of ore /%

成分	CO_2	F	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3
含量	6.14	0.239	0.387	24.6	4.85	22.5	3.08	5.46
成分	Cl	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5	MnO	Fe_2O_3	NiO
含量	0.05	0.315	8.24	0.686	0.068 1	0.096	23.2	0.008 5
成分	CuO	ZnO	Ga_2O_3	SeO_2	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	ThO_2
含量	0.005 2	0.007 3	0.004	0.001 8	0.007 9	0.004 2	0.006 3	0.005 5

分析结果显示，样品中 P_2O_5 含量达 3.08%，达到铁矿石中伴生组分的要求。

1.2 尾矿化学成份含量

对选铁尾矿进行化学多项分析，分析结果见表 2。

分析结果显示，赵案庄铁矿选矿尾矿中 P_2O_5 为 2.34%，达到伴生有益组分指标[3]，可考虑综合回收利用。

表 2 尾矿化学元素分析结果

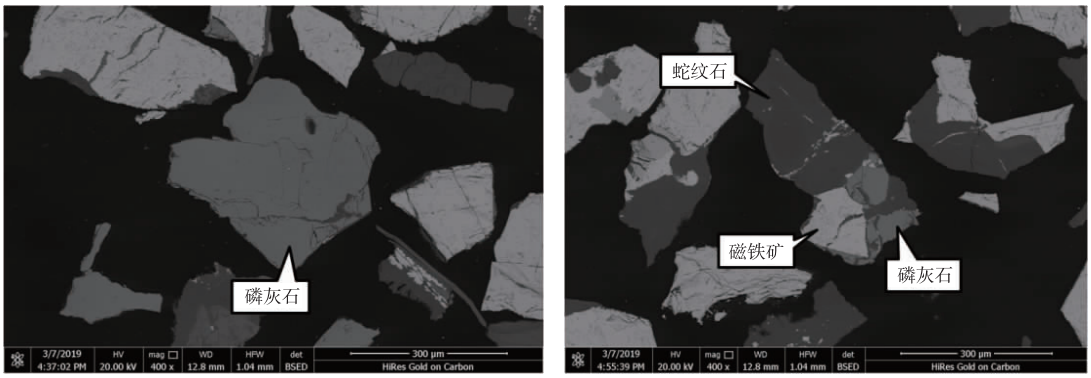
Table 2 Chemical element analysis results of tailings /%

成分	TFe	P_2O_5	U	Th	V_2O_5	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
含量	5.83	2.34	0.0011	0.0113	0.028	32.69	4.88	7.27	27.26

1.3 磷灰石工艺矿物学特征

选铁尾矿石中 P_2O_5 主要以磷灰石形式存在，磷灰石呈灰白色、肉红色、浅绿色至无色透明，半自形至他形粒状集合体，粒径 0.1～1.5 mm。因受动力变质作用，裂纹发育。镜下常呈波消光，多以不规则状或浸染状与磁钛铁矿共生（图 1a、b），次与镁-贵橄榄石、斜硅镁石及白云石共生。

本次研究采用 MLA 分析等方法检测了矿石中主要磷灰石的嵌布粒度。分析结果见表 3。



(a)不规则状 (b)浸染状

图 1 磷灰石背散射照片

Fig. 1 Back scattering photos of apatite

表 3 磷灰石嵌布粒度表

Table 3 Results of apatite embed grain size

粒度/μm	300～500	150～300	75～150	38～75	20～38	10～20	－10
比例/%	1.14	12.46	27.24	23.00	16.75	10.02	9.37

分析结果显示，矿石中磷灰石等矿物粒度较粗，主要分布在 38～150 μm，单体解离难度不大，有利于其选矿富集。

2 磷灰石综合回收试验

2.1 原则工艺流程的选择与制定

目前，磷灰石的选矿方法主要有浮选法、重选法、重—浮联合流程、磁—浮联合流程、擦洗脱泥—浮选联合流程以及焙烧—消化工艺[4]，分析前人研究成果，并结合工艺矿物学该矿石中主要的脉石矿物为蛇纹石、角闪石等硅铝酸盐矿物，磷灰石结晶粒度中细的结论，试验采用磨矿-正浮选的原则工艺进行磷灰石综合回收[5-6]。回收探索试验结果见表 4。

表 4 磷灰石回收探索试验结果

Table 4 Results of recycling apatite explore test /%

产物名称	作业产率	P_2O_5品位	P_2O_5作业回收率
精矿	12.85	22.36	63.13
中矿	17.67	7.81	30.3
扫精	15.22	1.50	5.01
尾矿	54.26	0.13	1.55
合计	100.0	4.55	100.0

由表 4 可知，通过二次粗选、一次扫选、一次精选的正浮选工艺，尾矿 P_2O_5品位降至较低水平，粗选回收率较高，达到 93.43%，表明采用正浮选工艺回收样品中的磷灰石较为适宜。

2.2 选磷条件试验

在探索试验的基础上，分别开展磨矿细度、药剂制度条件试验以确定最佳的粗选选别条件。

2.2.1 磨矿细度条件试验

根据岩矿鉴定结论，磷灰石嵌布粒度中细，其适合解离度是影响选别指标的重要因素[7]。

为查明细度对磷灰石选别的影响，针对前期不同细度原矿经磁选后的尾矿开展磨矿细度条件试验，结果见表 5。

表 5 选磷磨矿细度条件试验结果

Table 5 Results of grinding fineness conditions in phosphorite floatation

原矿磨矿细度(−0.074 mm 含量)/%	产品名称	作业产率/%	P_2O_5品位/%	P_2O_5作业回收率/%
35	粗精矿	15.89	14.2	46.23
	尾矿	84.11	3.12	53.77
	合计	100.0	4.88	100.0
45	粗精矿	21.29	13.39	64.2
	尾矿	78.71	2.02	35.8
	合计	100.0	4.44	100.0
55	粗精矿	24.74	13.14	72.73
	尾矿	75.26	1.62	27.27
	合计	100.0	4.47	100.0
65	粗精矿	30.52	13.94	93.44
	尾矿	69.48	0.43	6.56
	合计	100.0	4.55	100.0
75	粗精矿	35.25	11.32	93.34
	尾矿	64.75	0.44	6.66

试验结果表明，随着原矿磨矿细度增加，尾矿 P_2O_5呈逐渐降低，粗精矿 P_2O_5回收率呈逐渐增加的趋势，当细度达到−0.074 mm 占比 65%时，此时粗精矿品位和回收率均达到较高水平，在此细度下回收磷灰石较为适宜。

2.2.2 药剂选择

为获取选别磷灰石最佳的药剂制度及粗选指标，对前期选铁矿尾矿在−0.074 mm60%的磨矿细度下，采用阴离子正浮选流程(图 2)，按照三因素三水平正交试验表安排试验，以粗精矿 P_2O_5品位和回收率作为评价选别效果的依据。三因素分别是 pH 调整剂碳酸钠(A)、脉石抑制剂水玻璃(B)、阴离子捕收剂油酸钠(C)，各水平取值随机化后见表 6，按正交表 L9(33)进行正交试验，试验结果见表 7，表 7 中数据的极差分析结果见表 8。

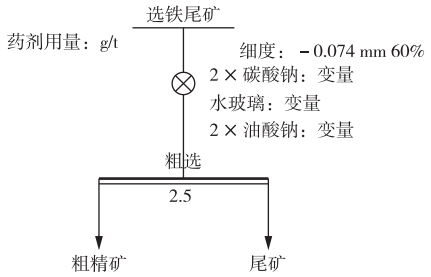


图 2 铁尾矿选磷正交试验工艺流程

Fig. 2 Flowsheet of pick phosphorus orthogonal test for iron tailings

表 6 药剂用量范围

Table 6 Range of pharmaceutical dosages /(g·t^{-1})

水平	因素		
	A	B	C
	Na_2CO_3	水玻璃	油酸钠
1	2 500	1 500	125
2	1 500	1 000	75
3	2 000	500	100

表 7 试验计划正交表

Table 7 Experimental plan orthogonal table

试验编号	各因素水平			$\beta_{P_2O_5}$/%	$\varepsilon_{P_2O_5}$/%
	A	B	C		
1	1	1	1	11.83	96.38
2	1	2	2	12.83	95.18
3	1	3	3	11.29	96.23
4	2	1	2	15.44	87.44
5	2	2	3	12.02	95.24
6	2	3	1	12.47	90.62
7	3	1	3	13.04	93.72
8	3	2	1	12.34	95.78
9	3	3	2	13.58	82.28

修正值：$CF = \frac{(\sum_{i=1}^{9} y_i)^2}{9}$ 各列效应平方和：$S_i = \frac{I_i^2 + II_i^2 + III_i^2}{3} - CF$

$F = \frac{S_i/\text{自由度}}{S_E/\text{自由度}}$（$F$ 为自由度，S_E为误差项）。

表 8 产品方差分析表

Table 8 Products variance analysis table

	方差来源	效应平方和	自由度	均方	F 值	显著性
磷品位	S_A	2.87	2	1.44	6.38	
	S_B	2.06	2	1.03	4.59	
	S_C	6.39	2	3.19	14.19	*
	$S_e=S_D$	0.45	2	0.23		
磷回收率	S_A	52.07	2	26.03	7.51	
	S_B	48.57	2	24.28	7.01	
	S_C	81.91	2	40.95	11.82	*
	$S_e=S_D$	6.93	2	3.47		

备注：查表得 $F_{0.05}(2,2)=19.00$，$F_{0.1}(2,2)=9.00$。

试验结果和分析数据表明 F_C 在 $F_{0.05}$ 和 $F_{0.1}$ 之间，说明捕收剂用量对磷灰石分选效果影响一般显著，而碳酸钠和水玻璃 F 值低于 $F_{0.1}$，说明其影响不显著。结合试验结果，碳酸钠在高用量时，磷回收率较高，因此选择 A1，水玻璃较高用量时，磷尾矿品位较高，因此选择 B2，捕收剂用量在此变化范围内均较高，从节约药剂成本角度考虑，选择 C1，因此药剂条件选用 A1B2C1，即碳酸钠用量 2 500 g/t，水玻璃用量 1 000 g/t，油酸钠用量 75 g/t。这一组试验在正交试验表中没有做，但包括在三因素三水平的全部排列组合中，所以可以肯定 A1B2C1 为 27 种组合中的最优配方。

2.3 开路试验

在确定粗选最佳的工艺参数后，为确定适合的精扫选段数，得到合格的磷精矿，开展磷综合回收开路试验，根据岩矿鉴定结论，由于此时磷灰石单体解离度已经达到 90%以上，因此精选过程中不再设置再磨作业，工艺流程见图 3，试验结果见表 9。

表 9 磷灰石回收开路试验结果

Table 9 Results of opened circuit test for apatite

产物名称	作业产率/%	P_2O_5 品位/%	P_2O_5 作业回收率/%
精矿	5.21	32.29	38.82
中矿 3	2.11	24.56	11.95
中矿 2	8.15	16.85	31.71
中矿 1	15.06	3.05	10.61
扫精	15.22	1.50	5.27
尾矿	54.26	0.13	1.63
合计	100.0	4.33	100.0

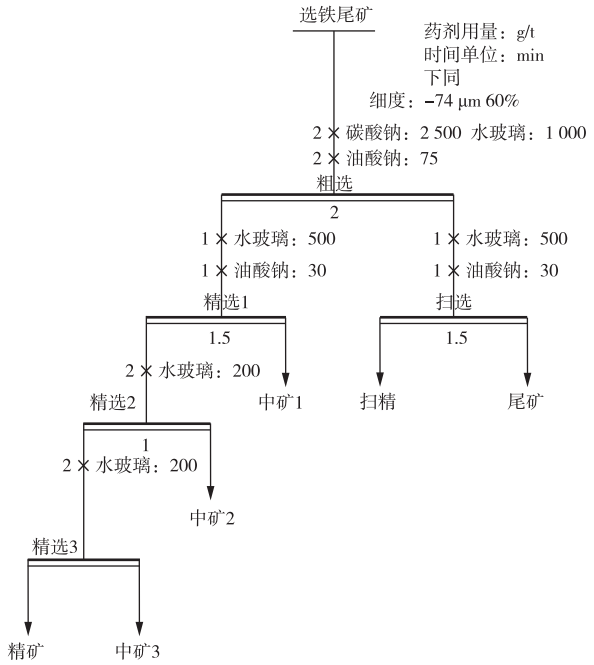


图 3 磷灰石回收开路试验流程

Fig. 3 Flowsheet of opened circuit test for apatite

试验结果表明，通过一次粗选、一次扫选、三次精选的开路流程，磷精矿品位可以达到 30%以上，且尾矿品位较低。

2.4 闭路试验

闭路试验按照开路试验确定的工艺流程进行，以获取最终的磷灰石综合回收指标，工艺流程见图 4，试验结果见表 10。

表 10 磷灰石回收闭路试验结果

Table 10 Results of closed circuit test for apatite /%

产物名称	作业产率	P_2O_5 品位	P_2O_5 作业回收率
精矿	14.08	30.43	91.30
尾矿	85.92	0.48	8.70
合计	100.0	4.69	100.0

试验结果表明，通过一次粗选、一次扫选、三次精选的开路流程，磷精矿品位可以达到 30%以上，P_2O_5 作业回收率较高，说明回收选铁尾矿中的磷灰石技术上可行，按目前磷精矿价格，具有综合回收价值。

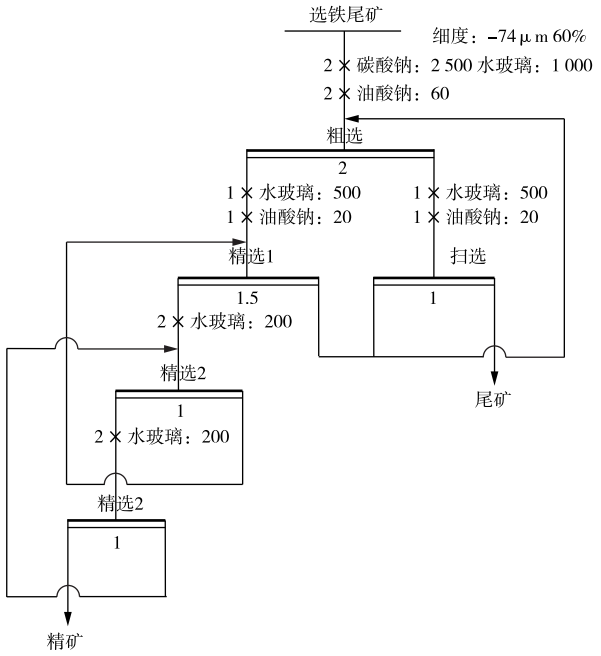


图 4　磷灰石回收闭路试验流程

Fig. 4　Flowsheet of closed circuit test for apatite

3　结论

1)通过岩矿分析，赵案庄铁矿矿石中P_2O_5含量为3.08%，经选铁后的尾矿中的P_2O_5含量为2.34%，其主要以磷灰石形式存在，是尾矿中的主要有用矿物。磷在石主要呈半自形至他形粒状集合体，粒径0.1～1.5 mm。因受动力变质作用，裂纹发育。镜下常呈波消光，多以不规则状及浸染状与磁铁矿共生，次与镁-硅橄榄石、斜硅镁石及白云石共生。单体解离难度不大，有利于其选矿富集。

2)通过条件试验确定了磷灰石粗选的最佳工艺条件：磨矿细度－0.074 mm 60%，碳酸钠用量2 500 g/t，水玻璃用量1 000 g/t，油酸钠用量75 g/t。

3)经闭路浮选试验，可获得品位30.43%，作业回收率91.30%，对原矿回收率90.05%，选矿指标显著，可利用性强。建议当地企业对该铁矿中的磷资源尽早综合回收，避免资源浪费，可显著降低企业成本，增加经济效益。

参考文献

[1]　兰彩云，赵太平，罗正传，等. 河南省舞阳赵案庄铁矿床成因：来自磁铁矿和磷灰石的矿物学证据[J]. 岩石学报，2015，31(6)：1653-1670.
LAN C Y，ZHAO T P，LUO Z Z，et al. The genesis of the Zhaoanzhuang Fe oxide deposit in Wuyang region of Henan province：Insights from magnetite and apatite [J]. Acta pertologica Sinica，2015，31(6)：1653-1670.

[2]　刘昭宜. 八台铁矿资源综合评价和利用[J]. 矿产保护与利用，2012(2)：16-19.
LIU Z Y. Comprehensive evaluation of mineral resources for Batai iron deposit [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources，2012(2)：16-19.

[3]　邵厥年，陶维屏，王炳全，等. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京：地质出版社，2010.
SHAO J N，TAO W P，WANG B Q，et al. Resources industry requirements manual [M]. Bei jing：Geological Publishing House，2010.

[4]　甄逢生，沙惠雨，刘长森，等. 中国磷矿石选矿工艺研究现状[J]. 金属矿山，2018(2)：7-13.
ZHEN F S，SHA H Y，LIU C M，et al. Research status of mineral processing technology of phosphate tock in China [J]. Metal Mine，2018(2)：7-13.

[5]　杨凯志，胡真，要汉文，等. 某钛铁矿尾矿中磷和稀土的综合回收利用[J]. 矿山机械，2019，47(2)：39-43.
YANG K Z，HU Z，YAO H W，et al. Comprehensive recovery of phosphate and rare earth from tailings of Ilmenite [J]. Mining & Processing Equipment，2019，47(2)：39-43.

[6]　南楠，朱一民，韩跃新，等. 采用磷灰石新型常温捕收剂DJX-6优化铁矿尾矿中磷的回收工艺[J]. 金属矿山，2019(2)：127-130.
NAN N，ZHU Y M，HAN Y X，et al. Optimization of phosphorus recovery process on iron tailings by new room temperature collector DJX-6 [J]. Metal Mine，2019(2)：127-130.

[7]　段希祥. 提高磨矿过程矿物单体解离度及改善产品质量研究[J]. 有色金属(选矿部分)，1998(3)：33-43.
DUAN X X. Study on improving the disoduability of mineral mononers and improving prkduct quality in the gringding process [J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)，1998(3)：33-43.