

磷石膏浮选提纯及制备 β 半水石膏

董雄波^{1,2}, 叶光利^{3,4}, 牛梦圆^{1,2}, 张诚^{1,2}, 张峻^{3,4}, 杨华明^{1,2,3,4}

1. 中国地质大学(武汉) 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心, 湖北 武汉 430074;
2. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 湖北 武汉 430074;
3. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083;
4. 中南大学 矿物材料及其应用湖南省重点实验室, 湖南 长沙 410083

中图分类号: TD923; TQ177.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)06-0122-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.06.009

摘要 磷石膏大量堆存对环境有着重大威胁, 杂质含量高、白度低等特点严重制约其高值化应用。以湖北省某企业磷石膏作为研究对象, 结合磷石膏工艺矿物学研究, 采用分级浮选进行其高效提纯, 结果表明: 盐酸、水玻璃、捕收剂 ZX-4-4、起泡剂 Q1 作为浮选药剂时, 经过一次粗选、两次精选和中矿顺序返回的闭路工艺流程, 磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量由 89.65% 提升至 98.15%, 品位远高于磷石膏国标 GB/T 23456—2018 一级品要求, 白度由 37.10% 提升至 52.44%, 总回收率最高达 83.47%; 其中, 磷石膏中二氧化硅含量由 6.16% 降低至 0.58%, 铁含量最低降低至 0.006 2%, 直接焙烧所制备的 β 半水石膏白度超过 80%。采用浮选的方法可显著提高磷石膏品质及其制品的性能。

关键词 磷石膏; 工艺矿物学; 浮选; 除杂增白; β 半水石膏

引言

磷石膏主要来源于传统湿法制备磷酸化工行业, 每生产 1 t 磷酸副产 4.5~5.5 t 磷石膏^[1-2]。目前, 我国磷石膏堆存量约为 6 亿 t, 每年新增磷石膏约 7 500 万 t。但是, 磷石膏综合利用率仍较低, 致使堆存量逐年递增^[3], 造成严重的环境污染、土地资源浪费及地质风险^[4-5]。磷石膏一般为黑灰色或灰黄色粉末, 水溶液呈酸性, pH 值为 1~5, 无明显胶凝性, 且耐水性差, 粒度分布不均匀^[6]。磷石膏主要成分为二水硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 纯度通常高于 80%, 其中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的品位高于大部分天然石膏矿, 采用磷石膏取代天然石膏矿生产石膏制品可显著降低生产成本。磷石膏资源化利用的主要问题在于其杂质含量高、种类多, 如硅化物、磷化物、氟化物、铁化物及少量重金属杂质和放射性杂质, 其中铁化物等严重影响磷石膏白度, 部分氟化物和磷化物严重劣化磷石膏制品性能, 限制了磷石膏的高值化应用^[7]。磷石膏提纯作为其高值化利用的重要手段, 已实现了规模化应用。

浮选法作为最常用的高效选矿方法, 已广泛应用于分离提纯黄铁矿、黄铜矿、煤炭等矿物, 可以有效实现脉石矿物和有用矿物的分离, 同样在磷石膏的提纯除杂增白方面应用前景广阔。朱鹏程等^[8]采用一次粗选一次精选的浮选工艺, 采用浮选柱 72 h 中试实验结果比传统模式槽浮选 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 回收率提高 8 个百分点; 王进明等^[9]通过正一反浮选联合工艺对磷石膏进行提纯, 通过脱泥开路反浮选、一次粗选一次扫选两次精选、中矿顺序返回闭路正浮选流程的净化工艺后, 磷石膏白度显著提高, 纯度大于 96%, 达到国标中规定的特级石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量要求, 可溶磷、氟含量分别下降至 0.08% 和 0.02%, 超过磷石膏一级品的国家标准; 沈维云等^[10]利用硫酸和自制的阳离子捕收剂 WS-1 采用一次反浮选一次粗选五次精选的反一正浮选开路流程, 精矿产率为 63.12%、白度超过 80%, 并根据产出 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 品位不同, 以不同方式对其加以利用, 提高了磷石膏的附加值。现有的磷石膏浮选技术已经取得了较佳的效果, 但是获得高品位精矿需要较多段浮选, 工艺复杂, 亟需开发磷石膏高效浮

收稿日期: 2024-06-13

基金项目: 湖北省科技重大专项(2022ACA004-7); 中国科协青年人才托举工程(2024QNRC001)

作者简介: 董雄波(1993—), 男, 湖北监利人, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事固废高值化利用、环境矿物材料等方面的研究工作, E-mail: dongxiongbo@cug.edu.cn。

通信作者: 杨华明(1968—), 男, 浙江绍兴人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事矿物功能材料、能源与环境材料、生物医药材料、固废资源化等方面的研究工作, E-mail: hm.yang@cug.edu.cn; hmyang@csu.edu.cn。

选药剂, 缩短浮选工艺流程, 实现磷石膏的低成本深度净化。

本研究在磷石膏工艺矿物学特性及理化性质分析的基础上, 确定了分级浮选工艺, 开展浮选药剂用量的条件浮选实验, 选用实验室自制 ZX 系列捕收剂, 实现磷石膏中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 资源的高效回收, 为磷石膏的资源化综合利用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

本次实验样品为湖北省某磷化工企业产生的磷石膏, 矿样为黑灰色粉末, 泥质。磷石膏原矿纯度和白度为 89.65% 和 37.10%。其化学组分和物相分析结果分别见表 1 和图 1。

表 1 磷石膏化学成分 XRF 分析结果 /%

Table 1 XRF results of chemical composition of phosphogypsum

氧化物	BaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	SO ₃
含量	0.14	0.15	0.20	0.57	1.04	1.11	6.16	35.11	51.72

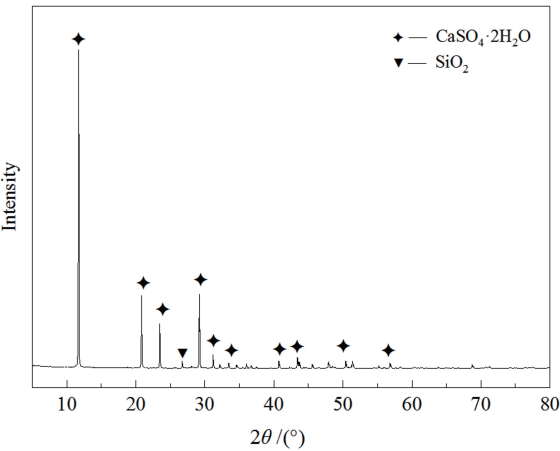


图 1 磷石膏原矿 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of raw phosphogypsum

由表 1 可知, 磷石膏中 SO_3 含量为 51.72%, CaO 含量为 35.11%, 杂质相石英含量为 6.16%, 同时含有少量的 Ba、Na、Fe、K 和 Al 等。磷石膏总 F 和 P_2O_5 含量分别为 845.55 和 86 230.15 mg/kg, 水溶性 F 和 P_2O_5 含量分别为 4.35 和 119.09 mg/kg。

由图 1 可知, 实验原矿的衍射峰分别与 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#70-0982)、 SiO_2 (PDF#05-0490) 的衍射峰基本匹配, 磷石膏原料组分主要以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主, 少量 SiO_2 是主要杂质。总体上看, 该特征衍射峰较窄并尖锐, 则说明磷石膏原料具有较强的结晶性。原矿粒度筛分结果见表 2, 不同粒级矿物化学组成及物相分析见表 3 和图 2。表 2 筛分结果显示, 粗粒级 (+0.15 mm) 含量较少, 只有 6.46%; 细粒级 (−0.043 mm) 较多, 含量

为 40.61%; −0.15+0.043 mm 粒级含量最多, 达到了 52.93%。

表 2 磷石膏原矿筛分分析结果

Table 2 Particle size distribution of raw phosphogypsum

粒级/mm	+0.15	−0.15+0.074	−0.074+0.043	−0.043+0.03	−0.03
产率/%	6.46	30.56	22.37	16.45	24.16

表 3 磷石膏各粒级 XRF 分析结果

Table 3 XRF analysis results of different particle size fractions of phosphogypsum

粒级 / mm	SO ₃ / %	CaO / %	SiO ₂ / %	P ₂ O ₅ / %	Al ₂ O ₃ / %	Fe ₂ O ₃ / %	K ₂ O / %	BaO / %
+0.15	47.94	30.6	12.52	1.24	2.34	0.88	1.63	0.19
−0.15+0.074	51.89	34.87	5.58	1.21	1.04	0.4	0.65	0.13
−0.074+0.043	52.93	35.99	3.71	1.25	0.68	0.21	0.36	0.11
−0.043+0.030	52.35	35.39	4.64	1.33	0.8	0.19	0.043	0.15
−0.030	43.56	29.47	18.15	2.16	3.06	0.26	1.5	0.33

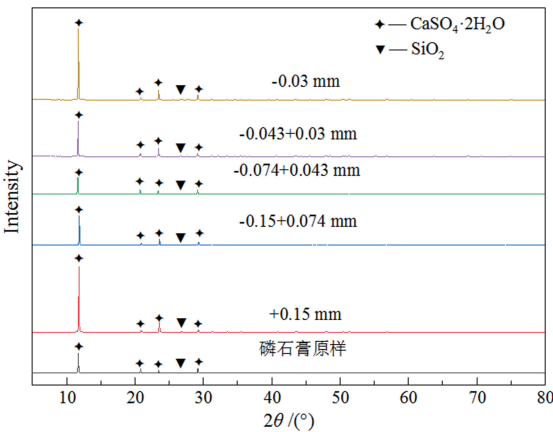


图 2 磷石膏原矿及筛分各粒级的 XRD 对比

Fig. 2 Comparative XRD patterns of raw phosphogypsum and its screened size fractions

从图 2 可知, 各粒级主要成分仍然为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 杂质物相以 SiO_2 为主, 同时, 相对于原矿来说, +0.15 mm、−0.15+0.074 mm、−0.074+0.03 mm、−0.03 mm 四个粒级在 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 (020) 和 (040) 两个晶面峰强有所提高, 可能是筛分后这四个粒级中这两个面暴露得更多。

从磷石膏各粒级 XRF 分析结果中不难发现, 各粒级氧化物组分差异十分明显。 SiO_2 主要集中在 −0.03 mm 和 +0.15 mm 两个两端的粒级中, 而 SO_3 和 CaO 则主要分布在 −0.15+0.03 mm 的中间粒级中, 可见, −0.15+0.043 mm 粒级的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 纯度较高。

利用偏光显微镜对磷石膏嵌布特征进行研究, 主要观察其包裹体的数量、杂质粒度分布情况, 不同放大倍数下的偏光显微镜分析结果见图 3。从图 3 可以看出, 磷石膏原矿在透射光下主要呈现透明状, 表明其中主要成分为石膏, 石膏主要呈菱形、板状和条状, 大颗粒中部分石膏与石英等杂质连生, 小颗粒中石膏

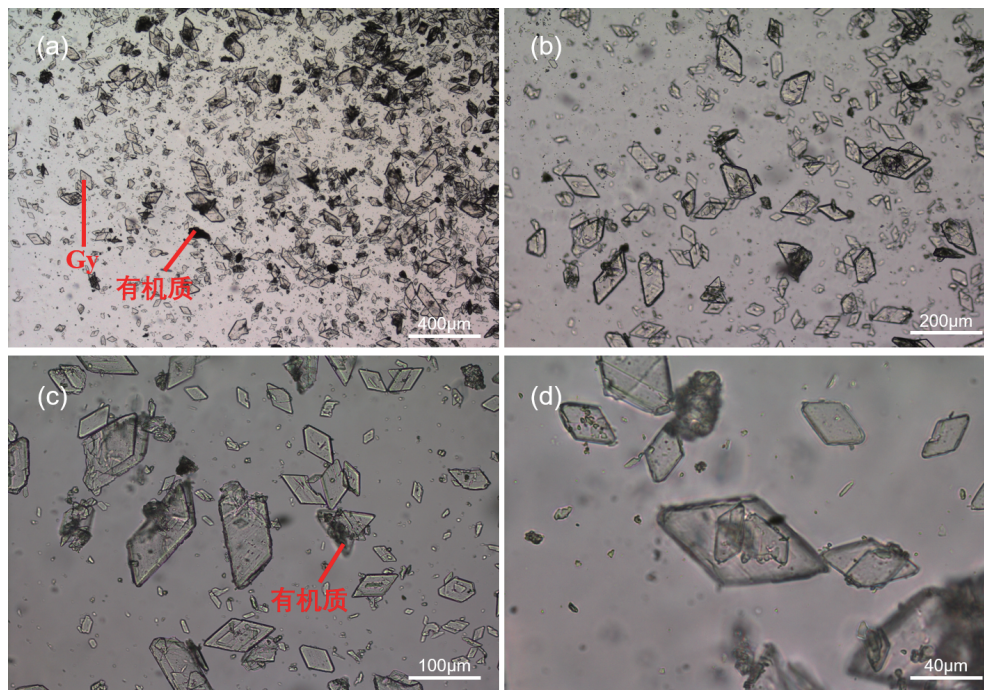


图3 磷石膏原矿偏光显微镜照片(a—放大25倍;b—放大50倍;c—放大100倍;d—放大250倍)

Fig. 3 Polarized light microscopy images of raw phosphogypsum (a—magnification 25×; b—magnification 50×; c—magnification 100×; d—magnification 250×)

均处于游离状态。磷石膏样品中石膏单体解离度较好。基于磷石膏中杂质的粒级差异,将原矿筛分作为预处理手段,能够减小后续分选压力并提高分选效率。

浮选所用药剂:盐酸(国药集团化学试剂有限公司)、水玻璃(阿拉丁试剂股份有限公司)、醇类起泡剂(Q1)和胺类捕收剂(ZX系列)为实验室自制。

1.2 实验方法

浮选实验主要设备为恒城选矿设备有限公司生产的XFD-Ⅲ-0.5L型号,浮选后所得精矿和尾矿通过抽滤、烘干后进行检测分析。

1.3 磷石膏分析测试

磷石膏物相组成测试利用德国布鲁克科学仪器公司D8 Advance型号X-射线衍射测试仪;化学组分分析利用德国布鲁克科学仪器公司S6 Jaguar X射线荧光光谱仪;磷石膏嵌布特征分析采用蔡司的Axioscope A1型偏光显微镜;白度测试利用上海昕瑞仪器仪表WSB-2A型白度仪;纯度测试按照国标GB/T 23456—2018中规定,通过结晶水的测试进行推算,根据公式(1)算出样品中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量 G (质量分数,%),4.778 5为结晶水换算 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 系数, H 为结晶水含量,%。

$$G = 4.7785 \times H \quad (1)$$

结晶水测量方法以国标GB/T 5484—2012第10章规定为基准,采用同步热分析仪德国耐驰STA449

对结晶水进行测定。

2 结果与讨论

2.1 条件浮选实验

由磷石膏的工艺矿物学特性可知,磷石膏原矿-0.03 mm粒级杂质含量最多,其次是+0.15 mm粒级。考虑实际工业生产中,0.03 mm筛分难度较大,且-0.043 mm细粒级容易泥化,且该粒级占比较大,粒度分布不均,容易恶化对-0.15+0.043 mm粒级的浮选,基于此暂定浮选方案为+0.15 mm粒级筛选后直接作为尾矿处理,-0.15+0.043 mm粒级和-0.043 mm粒级则经过筛分后分别进行浮选。以最优粒级-0.15+0.043 mm矿样为浮选条件实验研究对象,重点分析pH、抑制剂用量、捕收剂种类及制备方法以及抑制剂用量对于浮选结果的影响。

2.1.1 矿浆pH值

实验条件为:-0.15+0.043 mm粒级矿样100 g,加入500 mL水,pH调整剂为盐酸,抑制剂水玻璃用量为400 g/t,捕收剂ZX-2用量为200 g/t,起泡剂Q1用量为300 g/t,确定较佳的矿浆pH值。实验结果如图4所示。

研究表明,pH值约为2时,石英和石膏表面电位差异较大。因此,本实验设定pH为1.5~3.5对矿浆最佳pH值进行探索。如图4可知,pH>2,磷石膏精矿白度和纯度均大幅下降,pH=1.5白度最高,这可能是因

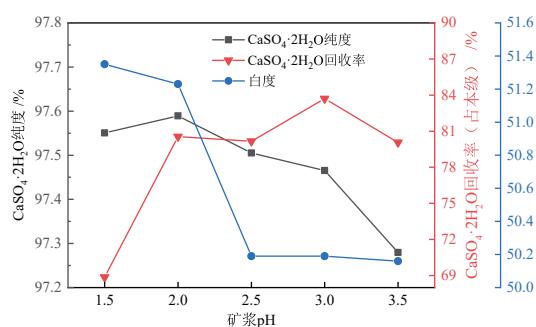


图 4 矿浆 pH 值对磷石膏浮选的影响

Fig. 4 Effect of slurry pH on the flotation of phosphogypsum

为酸性较强时部分着色物溶解。但是,该条件下,磷石膏精矿回收率显著降低,故选用 pH=2 为最佳工艺条件对后续工艺进行进一步优化。

2.1.2 水玻璃用量

实验条件为: $-0.15+0.043$ mm 矿样粒级 100 g, 加入 500 mL 水, 盐酸调节 pH=2, 抑制剂为水玻璃, 捕收剂 ZX-2 用量为 200 g/t, 起泡剂 Q1 用量为 300 g/t, 确定较佳的水玻璃用量。实验结果如图 5 所示。

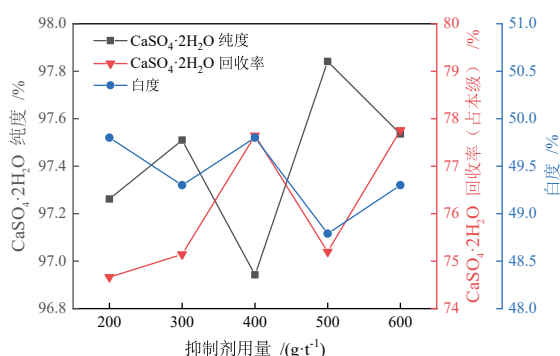


图 5 抑制剂水玻璃用量对磷石膏浮选的影响

Fig. 5 Impact of water glass dosage on the flotation of phosphogypsum

水玻璃在溶液中可以生成硅酸胶粒和 HSiO_3^{2-} 优先吸附在石英和硅酸盐矿物表面上, 抑制石英和硅酸盐矿物与捕收剂的结合^[4], 是常用的抑制这两种矿物浮选的抑制剂。分析图 5 可知, 水玻璃用量为 300 g/t 和 500 g/t 时精矿纯度相对较高, 但是在 500 g/t 时, 精矿的白度较低, 在水玻璃用量 600 g/t 时, 回收率、纯度和白度有微小提高, 考虑到药剂成本, 选择抑制剂用量为 300 g/t 进行后续实验。

2.1.3 捕收剂类型

对实验室自制的 5 种胺类 ZX 系列捕收剂进行同一用量水平下捕收性能实验, 实验条件为: $-0.15+0.043$ mm 粒级矿样 100 g, 加入 500 mL 水, 由于 ZX 系列捕收剂结构十分类似, 故采用上述所得条件进行探索, 即盐酸调节 pH=2, 抑制剂水玻璃用量为 300 g/t, 捕

收剂 ZX 系列用量为 200 g/t, 起泡剂 Q1 用量为 300 g/t。实验结果如图 6 所示。

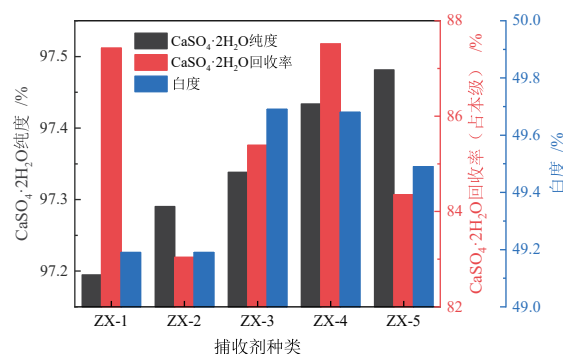


图 6 捕收剂种类对磷石膏浮选的影响

Fig. 6 Effect of collector type on the flotation of phosphogypsum

显然, ZX-4 捕收剂的精矿纯度、白度和回收率在五种捕收剂中显著较高, 是该磷石膏矿物优良的浮选捕收剂, 因此选用 ZX-4 作为后续实验的捕收剂。

2.1.4 捕收剂制备方法优化实验

在之前的实验中发现捕收剂不同制备方法对实验结果有着较为明显的区别, 因此对捕收剂的不同制备方法进行探索, 选用了四种制备方法进行对比, 主要变化的是辅助溶液盐酸的添加量与其他反应物的添加顺序, 实验条件为: $-0.15+0.043$ mm 粒级矿样 100 g, 加入 500 mL 水, 盐酸调节 pH=2, 抑制剂水玻璃用量为 300 g/t, 捕收剂用量为 200 g/t, 起泡剂 Q1 用量为 200 g/t。实验结果见图 7。

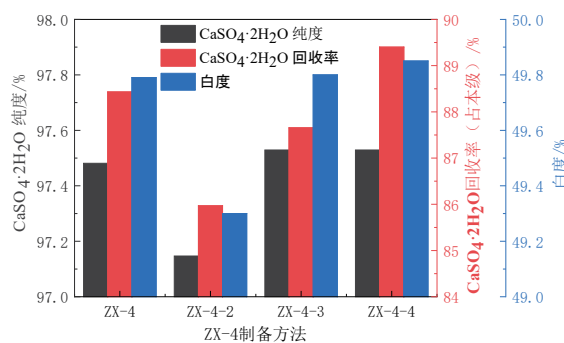


图 7 ZX-4 制备方法对磷石膏浮选的影响

Fig. 7 Impact of ZX-4 preparation method on the flotation of phosphogypsum

从图 7 可以明显看出, ZX-4 和 ZX-4-2 的精矿纯度明显优于 ZX-4-3 和 ZX-4-4, 同时对于白度和回收率而言, ZX-4 和 ZX-4-4 较优因此, 推测是由于制备方法的不同, 导致得到的捕收剂活性不同, 正确的捕收剂制备方法能够提高精矿纯度。

2.1.5 捕收剂用量实验

实验条件为: $-0.15+0.043$ mm 粒级矿样 100 g, 加入 500 mL 水, 盐酸调节 pH=2, 抑制剂水玻璃用量为

300 g/t, 捕收剂为 ZX-4-4, 起泡剂 Q1 用量为 300 g/t。捕收剂用量实验结果见图 8。

由图 8 可知, 随着 ZX-4 用量增加, 回收率提升明显; 在 200~300 g/t 时, 其回收率虽然持续上升但是趋势变缓; 同时用量在 150~250 g/t 时, 白度变化不大, 纯度持续上升。由于捕收剂成本较高, 综合考虑药剂成本, ZX-4-4 的用量为 200 g/t 是较佳用量选择。

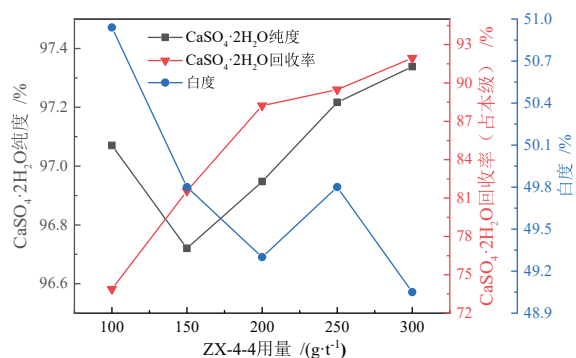


图 8 ZX-4-4 用量对磷石膏浮选的影响
Fig. 8 Effect of ZX-4-4 dosage on flotation of phosphogypsum

2.2 浮选闭路实验

基于上述条件浮选实验所得结果, 设计闭路实验方案 1: 磷石膏原样经过 0.15 和 0.043 mm 筛分后, +0.15 mm 粒级直接进入尾矿, -0.15+0.043 mm 和 -0.043 mm 分别进行浮选, 得到两种精矿, 分别为精矿 1 和精矿 2。考虑到实际工业体系下细筛比较困难, 同时设计闭路实验方案 2 和方案 1 进行对比, 方案 2 不分级浮选, 磷石膏原样只经过 0.15 mm 筛分, +0.15 mm 粒级直接进入尾矿, -0.15 mm 进行浮选, 得到一种精矿。

闭路实验方案 1 实验结果见表 4, 其中 -0.15+0.043 mm 粒级精矿产率为 46.00%, CaSO₄·2H₂O 纯度为 98.15%, 回收率为 51.15%, 白度提高至 50.80%; -0.043 mm 粒级精矿产率为 29.81%, CaSO₄·2H₂O 纯度为 95.67%, 回收率为 32.32%, 白度提升至 52.44%, 总回收率达到了 83.47%。-0.15+0.043 mm 粒级精矿纯度高于 -0.043 mm 粒级精矿, 但是白度较低, 这归因于 -0.043 mm 粒级颗粒较细。对于两种精矿产品后续采用梯级处理, 按照不同领域需要进行分别利用, 以提高产品附加值。

闭路实验方案 2 实验流程及结果分别见图 9 和表 5。相比于方案 1, 所得精矿纯度略低, 只有 97.58%, 回收率有明显提升, 达到了 86.75%。考虑实际工业情况, 选用方案 2 不仅工艺有所简化, 而且避免了细筛的操作, 虽然纯度有所下降, 但回收率、产量均有所提高, 因此在对精矿纯度要求不高的情况下利用方案 2 的工艺能够带来更高的经济效益。

表 4 方案 1 磷石膏闭路浮选实验结果 / %
Table 4 Results of closed-circuit flotation of phosphogypsum according to scheme 1

样品名称	产率	CaSO ₄ ·2H ₂ O 纯度	回收率	白度
精矿 1	29.81	95.67	32.15	52.44
精矿 2	45.99	98.15	50.88	50.80
尾矿	24.20	62.18	16.97	—
总计	100.00	88.71	100.00	—

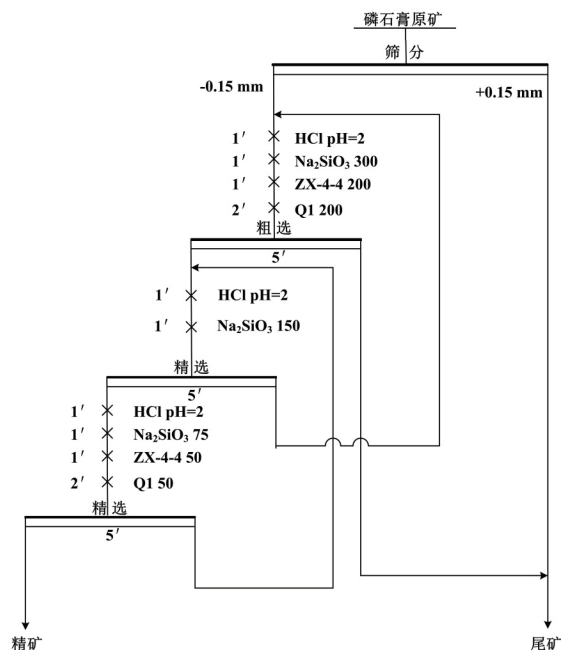


图 9 方案 2 磷石膏闭路浮选流程
Fig. 9 Flowchart of phosphogypsum closed-circuit flotation according to scheme 2

表 5 方案 2 磷石膏闭路浮选实验结果 / %
Table 5 Results of closed-circuit flotation of phosphogypsum according to scheme 2

样品名称	产率	CaSO ₄ ·2H ₂ O 纯度	回收率	白度
精矿	78.86	97.58	86.75	52.44
尾矿	21.14	55.62	13.25	—
总计	100.00	88.71	100.00	—

为了解精矿和尾矿的成分差异, 对产品的化学成分进行测定。精矿和原矿的各化学组成含量差异巨大, 方案 1 中精矿 1 和精矿 2 的 SiO₂ 含量由 6.16% 分别降至 2.74% 和 0.58%, Al₂O₃ 的含量由 1.04% 分别降低至 0.91% 和 0.2%, 方案 2 中精矿 SiO₂ 含量则降至 1.37%, Al₂O₃ 的含量降至 0.46%, 另外总铁含量也有较大差别, 在所得三种精矿 XRD 中, 均未能发现 Fe 元素, 因此将三种精矿进行溶解后利用 ICP 对其总 Fe 含量进行测定, 结果显示, 方案 1 中精矿 1 和精矿 2 总铁含量分别为 0.016 2% 和 0.006 2%, 方案 2 中精矿总铁含量为 0.011 3%。表明该工艺对磷石膏提纯效果显著,

对各种杂质去除效率较高。方案1所得精矿2品质最高,其次是方案2所得精矿,这也直接证明了 $-0.15+0.043$ mm 粒级磷石膏的优越性,验证了分级浮选的合理性。

2.3 磷石膏浮选产品制备 β 半水石膏

进一步通过对所得精矿制备的 β 半水石膏产品进行评价以了解其应用效果差异。将精矿在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧 10 h ,制备 β 半水石膏,并测量其白度。其中利用方案1精矿1制备而成的 β 半水石膏白度 74.49% ,利用方案1精矿2制备的 β 半水石膏白度 81.27% ,利用方案2所得精矿制备的 β 半水石膏白度为 78.95% ,品质均较高。

综上,考虑到细筛是一个困难而且精度不高的工艺,利用方案2所得精矿品质较高,工艺简单,回收率高,因此方案2的工业化更易实现。

3 结论

(1)磷石膏原矿杂质分布集中且单体解离度高,宜采用分级浮选净化工艺。磷石膏原矿主要杂质包括石英、有机质等,且主要集中在 $+0.15\text{ mm}$ 和 -0.03 mm 粒级。

(2)在矿浆质量浓度为 20% 、盐酸调节 $\text{pH}=2$ 、抑制剂水玻璃用量为 300 g/t 、捕收剂ZX-4-4用量为 200 g/t 、起泡剂Q1用量为 200 g/t 条件下,采用一次粗选两次精选和中矿顺序返回的实验流程,考虑到实际工业体系下细筛比较困难,设计两种闭路实验方案得到三种精矿进行对比,其中 $-0.15+0.043\text{ mm}$ 粒级精矿品质最高, -0.15 mm 粒级精矿次之,对精矿纯度要求不高的情况下利用只进行 0.15 mm 筛分的工艺能够带来更高的经济效益。

(3)磷石膏精矿杂质含量低,制备得到的 β 半水石膏满足高端建材要求。磷石膏中石英含量由 6.16% 降低至 0.58% ,铁含量降低至 0.0062% ,直接焙烧所制备的 β 半水石膏白度超过 80% ,分级浮选工艺能够以较简化的浮选流程制备优质磷石膏精矿,为磷石膏制备高端建材奠定了基础。

参考文献:

- [1] 李春洪,秦钢,霍冀川.磷石膏的工业资源化利用进展[J].四川建材,2011,37(3):1-3+5.
LI C H, QIN G, HUO J C. Industrial resource recycling progress of phosphogypsum[J]. Sichuan Building Materials, 2011, 37(3): 1-3+5.
- [2] YANG L, ZHANG Y, YAN Y. Utilization of original phosphogypsum as raw material for the preparation of self-leveling mortar[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 127: 204-213.
- [3] 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): 7-10.
BAI H D. Current situation, problems and suggestions of phosphogypsum utilization of 2019 in China[J]. Sulphuric Acid Industry, 2020(12): 7-10.
- [4] DEĞIRMENCI N. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(8): 1857-1862.
- [5] DENG L, ZHANG Y, CHEN F, et al. Reactive crystallization of calcium sulfate dihydrate from acidic wastewater and lime[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2013, 21(11): 1303-1312.
- [6] RASHAD A M. Phosphogypsum as a construction material[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 166: 732-743.
- [7] TAYIBI H, CHOURA M, LÓPEZ F A, et al. Environmental impact and management of phosphogypsum[J]. Journal of Environmental Management, 2009, 90(8): 2377-2386.
- [8] 朱鹏程,罗鸣坤,王国栋.磷石膏脱硅柱浮选工艺研究[J]. 云南化工, 2016, 43(5): 1-7.
ZHU P C, LUO M K, WANG G D. Desilicification of phosphogypsum by column flotation process[J]. Yunnan Chemical Technology, 2016, 43(5): 1-7.
- [9] 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 Mines, 2019, 42(5): 1-5.
- [10] 沈维云,郑光明,孙桦林,等.磷石膏提纯增白实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2022, 37(2): 5-6,28.
SHEN W Y, ZHENG G M, SUN H L, et al. Experimental study on purification and whitening of phosphogypsum[J]. Eco-industry Science & Phosphorus Fluorine Engineering, 2022, 37(2): 5-6,28.
- [11] 汪洋,唐敏,黄宋魏,等.组合捕收剂浮选回收云南某铁尾矿中的磷[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(2): 80-84.
WANG Y, TANG M, HUANG S W, et al. Flotation recovery of phosphorous from with combined collectors from an iron tailings in Yunnan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2022, 42(2): 80-84.

Flotation Purification of Phosphogypsum and Preparation of β -hemihydrate Gypsum

DONG Xiongbo^{1,2}, YE Guangli^{3,4}, NIU Mengyuan^{1,2}, ZHANG Cheng^{1,2}, ZHANG Jun^{3,4}, YANG Huaming^{1,2,3,4}

1. Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of Ministry of Education, Wuhan 430074, Hubei, China;

2. School of Materials and Chemistry, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan 430074, Hubei, China;

3. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

4. Hunan Key Laboratory of Mineral Materials and Application, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China

Abstract: The large-scale stockpiling of phosphogypsum poses a significant environmental challenge, mainly due to its high impurity content and low whiteness, which critically limit its potential for high-value applications. This study investigated phosphogypsum from a plant in Hubei Province, integrating process mineralogy with graded flotation for efficient purification. The results showed that the use of hydrochloric acid, water glass, collector ZX-4-4 and frother Q1 in a closed circuit flotation process – consisting of one rougher flotation, two cleaner flotations and a sequential middle return—significantly improved the quality of the material. Specifically, the $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ content of the phosphogypsum was increased from 89.65% to 98.15%, while the whiteness improved from 37.10% to 52.44%. The overall recovery rate reached 83.47% with a significant reduction in impurities: silica content decreased from 6.16% to 0.58% and iron content was minimized to 0.006 2%. The whiteness of the β -hemihydrate gypsum produced by direct calcination of the purified phosphogypsum exceeded 80%, significantly exceeding the first grade specifications of the national standard GB/T 23 456 –2018 for phosphogypsum. Thus, the flotation process significantly improved both the quality of the phosphogypsum and the performance of the derived products.

Keywords: phosphogypsum; process mineralogy; flotation; impurity removal and whitening; β -hemihydrate gypsum

引用格式: 董雄波, 叶光利, 牛梦圆, 张诚, 张峻, 杨华明. 磷石膏浮选提纯及制备 β 半水石膏[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(6): 122–128.

DONG Xiongbo, YE Guangli, NIU Mengyuan, ZHANG Cheng, ZHANG Jun, YANG Huaming. Flotation purification of phosphogypsum and preparation of β -hemihydrate gypsum[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(6): 122–128.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn