

# 卡拉套磷块岩矿石的化学-浮游选矿

【苏联】 Н.Н.Трущенко

卡拉套磷块岩矿物-岩石成份的复杂性、硅质、碳酸盐及其他成分泥质包体的存在，决定了必须研制选别和加工这种磷块岩的新原则流程，使之能最好地适应矿石的自然性质，以保证磷的损失极小，并综合利用矿石中的有益组分，其中包括镁。

和磷一样，镁是植物生长必须的营养元素之一，养料中缺乏镁会导致农作物生长缓慢，产量降低，并降低植物对其它养分的吸收效果。萨莫依诺夫原料与杀虫灭菌剂科学研究所等科研单位的计算表明，施用镁肥能产生明显的农业化学效应和经济效益。但是，目前苏联每年对镁肥的需求只能满足50%。

因此，国立矿物化学原料科学研究所、列宁格勒劳动者代表苏维埃工艺学院、列宁格勒国家基础化学工业研究设计院与《卡拉套》生产联合企业一起，对卡拉套原料的低废联合选矿流程进行了研究，提出将化学选矿作为原料进一步处理的准备阶段之一，化学选矿不仅回收碳酸盐，而且为将尾矿加工成具有长期肥效的复合含镁肥料提供条件。

方法的实质在于用弱酸溶液处理原料，改变原料结构，使镁转入溶液中，这样就可以在以后精选时从原料成分中除去大部分酸不溶物，并获得含26~32% $P_2O_5$ 的精矿。在较宽的温度(20~80℃)和氢离子浓度(pH=1~4)范围内，对卡拉套不同矿床(科克章、贾拉塔斯、阿克赛、格列斯等)矿石的磷酸盐和碳酸盐溶解动力学的研究表明，在温度为50~80℃、pH=2.5~4.0

时，可以优先回收碳酸盐。

该方法的原则流程如图1所示。

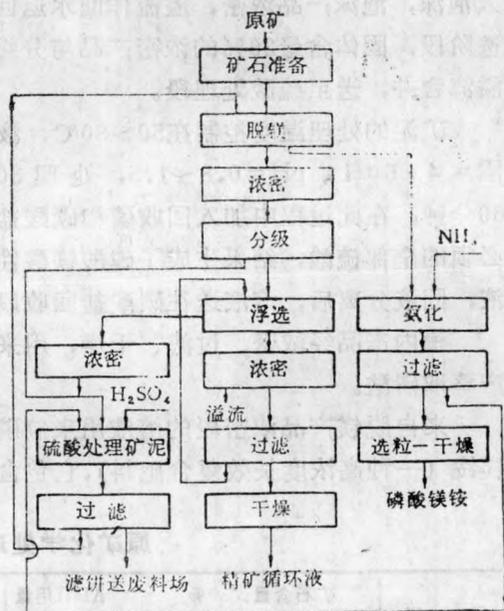


图1卡拉套磷块岩化学-浮游选矿原则流程图

矿石经粗碎、中碎、细碎到15~20毫米，然后进行磨矿和分级，在与螺旋分级机成闭路循环的球磨机中磨细到<0.15~0.25毫米，分级机溢流含28~30%固相组分，进入有透平搅拌机的反应器中回收碳酸盐，在温度为50~60℃和pH=2.8~4.0时，用分解矿泥和浮选尾矿时生成的溶液处理20~30分钟。在回收碳酸盐过程中，镁以 $MgSO_4 + Mg(H_2PO_4)_2$ 盐的等摩尔混合物形式转入溶液，此时钙以石膏形式沉淀。 $MgO$ 的回收率为65~70%，沉淀中残留有1.0~1.5% $MgO$ 。由于溶液中存在磷酸镁，固相磷酸盐

部分不会被分解。除了磷酸盐和硅质矿物以外，固相中还含有石膏。

液相（以后用来制磷酸镁铵）用浓密机浓缩后，浓密到含40%固相的产品按-0.074毫米级别分级，分级机溢流浓密到含固相20%，与浮选尾矿一起送到硫酸处理段。分级机沉砂用回水稀释到固体含量为40%，进行浮选分离出杂质（残留的石膏和硅质矿物）。浮选在pH=6.0~8.5的介质中用阳离子捕收剂进行，90%石膏和60%硅质矿物进入泡沫，泡沫产品浓密，溢流作回水返回浮选阶段，固体含量20%的浓密产品与分级机溢流合并，送至硫酸处理段。

矿泥的处理温度控制在50~80℃，液：固=4-6:1、pH=0.8~1.5，处理30~60分钟，在此过程中加入回收磷和碳酸盐所必须的全部硫酸，结果生成了磷酸镁酸性溶液，固液分离后，溶液送往碳酸盐回收段。

槽内产品经浓密、过滤、干燥，用来生产萃取磷酸。

来自脱镁产品浓密段的溶液用来制磷酸镁铵（一种高浓度长效复合肥料），它包含有

三种营养元素——磷、镁和氮。由于溶解度低，磷酸镁铵在土壤里分解成易被植物吸收的组分。磷酸镁铵在土壤中的硝化速度与硫酸铵相同。每年对磷酸镁铵的需求量为50万吨。

制取磷酸镁铵的过程在温度为80-90℃、pH=7.5~8.0的条件下进行，将用氨中和的矿浆过滤，固相造粒并干燥，产品含35~38%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，17~20%MgO，7~8%N。氨化阶段的液相用作硫酸处理矿泥阶段的返回溶液。

化学反应在有搅拌器的反应器中进行，用硫酸处理矿泥和回收碳酸盐在有耐酸衬里的反应器中进行，用鼓式过滤机和链带式过滤机进行矿浆分离。

按所述流程，最终获得两种产品——生产萃取磷酸和磷酸镁铵的精矿，最终产品中P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的总实收率为90~95%。

对科克章、贾纳塔斯和阿克赛矿床的矿石样品进行了回收碳酸盐和浮选脱镁矿石的实验室试验，表中列出了原矿化学处理和脱镁矿石浮选的结果。

原矿化学处理和脱镁矿石浮选指标

矿床	矿石含量, %		AHP用量 公斤/吨	产 品	产率 %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %		CaSO <sub>4</sub> , %		酸不溶物	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO				品位	回收率	品位	回收率	品位	回收率
科克章	24.7/24.7	3.3/0.7	0.15	精 矿	60.7	32.3	79.3	1.7	9.0	13.52	46
				尾 矿	39.3	13.0	20.7	28.0	91.9	26.7	54
				脱镁后矿石	100	24.7	100	12.0	100	18.0	100
贾拉塔斯	24.5/24.7	3.8/0.8	0.15	精 矿	68.5	30.1	83.5	2.6	15.5	14.27	56
				尾 矿	31.5	13.0	16.5	31.0	84.5	16.7	44
				脱镁后矿石	100	24.7	100	11.6	100	17.3	100
阿克赛	20.0/20.1	3.0/0.8	0.075	精 矿	52.0	27.4	70.8	2.0	7.0	16.9	33.7
				尾 矿	48.0	12.3	29.2	29.2	93.0	36.0	66.3
				脱镁后矿石	100	20.1	100	15.0	100	26.1	100

\* 分子为原矿，分母为脱镁后矿石。

用硫酸回收镁的过程选择性很强，在pH=3.4~3.6时，根据酸的用量，MgO的含量从3.0~3.8%变为0.7~0.8%，因而当有0.5~1.5%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>转入液相中时，MgO回收率

为73~78%。pH值降低到2.5时，转入液相中的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>提高到5~10%。脱镁后产品中的石膏含量取决于原料中钙的原始含量和碳酸盐的回收率。在所得样品中，硫酸钙含量

为11.6~15.0%。石膏晶体的大小决定于结晶条件：且pH值越低，石膏晶体越大。在pH=3.3~3.6范围内进行结晶时，晶体尺寸平均为40~50×5~10微米，电子显微镜分析结果表明，可通过脱泥或浮选除去石膏。

小于0.15~0.25毫米粒级酸处理的产品在开始循环中进行浮选，不需精选。初步分析表明，石膏富集在-74微米级别中。经水力旋流器预先脱泥，当P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>损失为6~10%时，可以分离出30~50%的石膏。

浮选时加入阳离子捕收剂ИМ-11和АНП，浮选科克章-0.25毫米粒级的矿石时，大部分石膏(78~91%)和55%不溶物分离到了泡沫产品中，此时产品质量提高到30.7~32.3%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>回收率为77.3~82.2%。预先脱泥和更细磨矿对浮选指标没有改进。

在浮选贾纳塔斯矿床-0.25毫米级别的矿石时，精矿含30.1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，回收率83.5%，有84.5%硫酸盐转入泡沫，酸不溶物含量不超过44%。

阿克赛矿床矿石浮选后，精矿含26.8~27.4%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，其回收率为70.8%。在有两次精选的闭路循环中，精矿质量提高到含

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>28.5%，回收率为71.1%。

矿石准备、脱镁和浮选三阶段都在半工业试验条件下进行了检验。用阿克赛矿床粉矿进行了化学-浮选过程研究，该粉矿含19.0P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、3.9%MgO、8.2%CO<sub>2</sub>和29.0%酸不溶物。

根据卡拉套磷块岩化学-浮游选矿半工业装置图(图2)，矿石从料仓1供入磨机2，然后到螺旋分级机3，分级机溢流用抽水泵4送入水力旋流器进行脱泥，以便浓密送入反应器中的悬浮液。水力旋流器的沉砂脱镁在三个串联工作的反应器中进行，每个反应器的容积为0.2米<sup>3</sup>，并装有旋转速度为120~180转/分的搅拌器。硫酸从高位槽6通过混合器7加入反应器，反应器的悬浮物溢入单螺旋分级机9脱泥，分级机溢流汇聚于浓密机12，送去加工为磷镁肥料。分级机沉砂通过调整槽10进入浮选机11的槽中浮选。设备的处理能力为0.2~0.4吨/小时矿石。

在用硫酸处理矿石时，当pH值从第一个反应器的3~4变到第三个反应器为2~2.3的条件下，处理25分钟，回收60~66%MgO和2~3%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，此时，生成的石膏晶体尺寸为100~225×12~47微米，残留在沉淀中的MgO为1.2~1.4%。

反应器的悬浮液进行分级，以便分离出石膏和酸不溶物。此时，含70~77%石膏的-0.074毫米产品进入了溢流。在脱镁-分级作业中，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>损失5~10%，沉砂中的CaSO<sub>4</sub>为1.7~2.6%。

用阳离子捕收剂进行一次精选，浮选药剂分散加入：第一和第二槽50%，第三和第四槽50%，浮选剂用量为每吨原料用0.3~0.7公斤，浮选泡沫质量令人满意，适于运输。所得精矿含26%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、1.5%SO<sub>3</sub>、1.4%MgO(质量)。泡沫产品中含11~12%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、34~36%酸不溶物和1.6~2%SO<sub>3</sub>。脱镁-浮选阶段P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的损失率为10~20%，其中在分级和浮选阶段为5~10%。考虑到

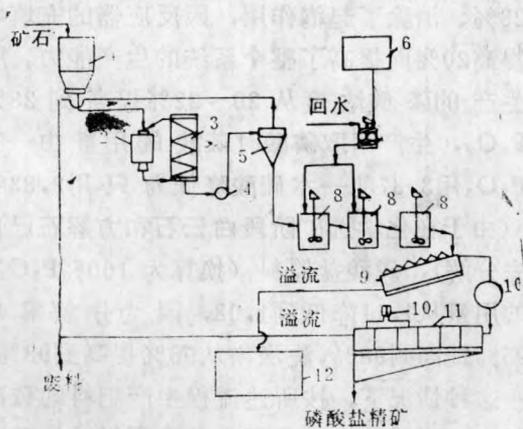


图2 卡拉套磷块岩化学-浮选半工业装置

- 1—料仓 2—磨机 3—螺旋分级机 4—泵 5—水力旋流器 6—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>槽 7—混合器 8—反应器 9—分级机 10—调整槽 11—六槽浮选机 12—浓密机

# 用团矿法制备磷块岩矿石

【苏联】 A·B·ПЕТРОВ等

用电热炉生产球团矿并进一步高温硬化焙烧是磷块岩矿石的制备方法之一。苏联黑色冶金有用矿物机械处理科学研究设计院进行了研究工作，制订了工艺方案，并设计了卡拉套矿床（ДЖАНАТАС矿段）磷块岩矿石球团厂。团矿法的优点是生产的产品具有均匀的化学与粒度组成，机械强度高，便于运输。

团矿制备包括研磨原矿，使原矿粒度小于0.16mm。同时，混匀矿石的多种组份，

使各种成份在球团中均匀分布。在分段状态中把被磨矿石（磷块岩矿粉）与水混合，然后造球。按拟定制度在带式炉篦机上焙烧12~20mm的球团。

在半工业装置上进行了广泛的、包括各种地质类型和化学组成的磷块岩矿样的造球与焙烧研究。矿样主要组份含量为： $P_2O_5$  20.5~24.8%； $SiO_2$  19~28%； $Al_2O_3$  1.1~3.3%； $CaO$  32~39%； $MgO$  1.5~3.7%； $Fe_2O_3$  0.8~1.9%； $Na_2O+K_2O$  0.5~

矿石准备阶段的损失，精矿 $P_2O_5$ 的回收率为70%。

在实验室条件下进行了从矿泥和浮选尾矿中回收磷的试验，结果表明，该工艺与温度、液固比和时间长短的关系不大，而主要取决于硫酸用量和矿泥中 $MgO$ 与 $P_2O_5$ 含量之比。当硫酸用量为制取磷酸镁铵所需化学计量的100%时，从 $MgO:P_2O_5=0.1\sim0.2$ 的原料中回收 $P_2O_5$ ，其回收率达95%。所得残渣中 $P_2O_5$ 含量不超过1.0~1.5%，易于过滤和洗涤，过滤能力以干燥洗涤滤饼计为700~900公斤/米<sup>2</sup>·小时。滤饼湿度为35%。

从含有等摩尔磷酸镁和硫酸镁混合溶液制取磷酸镁铵的工艺，列宁格勒化学工业研究所在《磷块岩》联合企业设备上进行了试验。根据研究结果，得出了在《卡拉套》联合企业设计试验设备的原始数据。初步技术经济计算表明，卡拉套矿石化学-浮选在经济上是合理的。所提出的方法可以大大降低用低质磷酸盐原料生产矿物肥料的费用。由于

实现了副产磷酸镁铵，使制取精矿的费用也降低了。从每吨精矿可得到250~300公斤磷酸镁铵。用优质精矿生产磷酸可以依靠每平方米过滤面积上磷石膏的产率由600公斤/小时提高到800公斤/小时、萃取时间降低约23%、消除了起泡作用，因反应器的充填率提高20%而提高了整个系统的生产能力。所生产的磷酸浓度从20~22%提高到28% $P_2O_5$ ，生产萃取磷酸时硫酸的用量由一吨 $P_2O_5$ 用3.37吨一水硫酸降低为只用2.83吨

（由于在化学选矿阶段白云石和方解石已预先分解），磷酸盐原料（换算为100% $P_2O_5$ ）的用量从1.11降低到1.08，因为分解率从95%提高到98%，洗涤率从96%提高到98%。在这种情况下，按所述流程生产肥料的硫酸耗量，不超过加工无预先选矿原料时的硫酸用量。

汪镜亮 译自苏联《ХИМ.ПРОМ-СТЪ》

1987. № 2。

杨若期 校