

编 号: 0148

内 部

科学技术成果报告

直接浮选湖北王集硅钙质
沉积磷块岩的研究

科学技术文献出版社

目 录

前言.....	(1)
一、原矿性质及其可选性的评述.....	(1)
(一) 原矿性质.....	(1)
(二) 矿石可选性的评述.....	(3)
二、直接浮选工艺技术路线的确定.....	(3)
(一) 硅钙质型沉积磷块岩的国际选矿水平.....	(3)
(二) 直接浮选工艺技术路线的确定.....	(4)
三、直接浮选工艺流程向工业化过渡的几个问题的研究.....	(9)
(一) 适宜的磨矿细度的探讨和确定.....	(9)
(二) 浮选机的改造研究.....	(12)
(三) 污水处理的研究.....	(15)
四、结语.....	(17)
参考文献.....	(18)
附件：石油化学工业部一九七七年为直接浮选湖北王集沉积非变质硅钙型磷块岩 的技术鉴定结论.....	(19)

直接浮选湖北王集硅钙质 沉积磷块岩的研究

化学工业部化工矿山设计研究院

前 言

“农业是国民经济的基础”，随着国民经济的发展，为适应农业发展的需要，作为磷肥生产的基本原料磷精矿的需求量正在大幅度增长。我国的磷矿资源丰富，但占磷矿资源总储量的90%以上为采出品位低于25%的中低品位磷矿石，其中属于难选的硅钙质型的沉积磷块岩又占80%。这种含钙量高的矿石，不宜直接制取酸法磷肥，必须用选矿方法排除矿石中伴生的碳酸盐和硅质物，提高精矿中的 P_2O_5 的含量，方能使磷矿资源得以合理利用。因此，中低品位硅钙质型磷块岩的选矿研究，是“开发矿业”的重要课题之一。

湖北省王集硅钙质型磷块岩矿床储量大，地理位置适中，交通极为便利。矿石性质典型地代表了我国磷矿资源中占大部份的硅钙质型磷块岩。早在六十年代已将王集矿的选矿试验研究列入国家十二年科学技术发展规划。我院从一九六六年至一九七七年，采用简单的直接浮选工艺，突破了中低品位硅钙质型磷块岩的选矿技术关，且具备了过渡到工业化的条件，使我国储量丰富的中低品位沉积非变质磷块岩的开发利用成为可能，对加速我国磷肥工业的发展将起重要的作用。

一、原矿性质及其可选性的评述

(一) 原矿性质

王集磷块岩矿床，位于震旦系上统灯影组陡山沱段中。具有工业意义的矿层是一层矿(P_{n1})和三层矿(P_{n3})。本试验矿石为三层矿的混合样。其矿石自然类型划分为砂岩状磷块岩、互层状磷块岩、含磷白云质泥灰岩等三种。矿物成分经显微镜观察有：胶磷矿、磷灰石、白云石、方解石、石英、玉髓、褐铁矿、磁铁矿、粘土质、有机质、黄铁矿等。原矿组分分析见表1。

表 1 原 矿 组 分 分 析

组 分	P_2O_5	SiO_2	酸不溶物	CaO	MgO	CO_2	烧失量	R_2O_3	F	Cl
%	14—16	28.49	30.20	29.71	6.31	15.68	15.80	2.59	1.48	无

矿石组织结构:

1. 矿石结构构造:

由于矿石为沉积型经轻微区域变质类型, 因而使结构构造较为复杂。从宏观上看, 基本为层状、条带状、星点状、填充状等构造, 其中以条带状, 层状构造为主; 矿石结构有假鲕状, 鲕状, 假鲕交代残余等, 而以假鲕状结构为主。

2. 矿物颗粒度测定:

(1) 矿物颗粒度测定:

在显微镜下对主要矿物颗粒作了粒度测定, 经统计综合换算后结果如表 2。

表 2 主要矿物粒度测定结果

矿物名称	最大粒度(微米)	最小粒度(微米)	一般粒度(微米)
胶磷矿	320—400	<16	16—160
碳酸盐	4160	16—64	1104—4160
石英	400—560	<16	160—240
玉髓	1104—1600	16—64	1104—1600

由以上测定结果看出, 各矿物颗粒最小级别下限除胶磷矿和石英<16微米外, 其它均在16—64微米。碳酸盐最大级别上限达4160微米, 胶磷矿最大上限达400微米。各矿物粒级频率分布又不集中, 要想对它们进行机械分离, 必须破碎到16—64微米才能使单体基本分离。

(2) 胶磷矿鲕粒或团聚体测定:

磷矿物大都不以单独颗粒出现, 而是以胶磷矿鲕粒或团聚体出现, 它们在薄片呈椭圆形或不规则形。鲕粒或团聚体亦不是单一地由磷矿物组成, 而往往含有不少数量的细粒碳酸盐矿物、石英、玉髓等杂质, 但不是所有鲕粒都含有相同的杂质。按鲕粒杂质含量不同, 分为五个级别, 对各级别分别统计, 综合后得出表 3 的结果。

表 3 杂质含量不同的胶磷矿鲕粒大小及百分数

杂质含量%	鲕粒粒级(%)					占鲕粒%
	<64微米	64—112微米	112—160微米	160—240微米	>240微米	
<5	4.0	29.0	42.0	21.0	4.0	18.09
5—10	3.0	15.0	33.0	32.0	17.0	17.14
10—20	1.0	14.0	42.0	27.0	16.0	15.85
20—30	2.0	15.0	30.0	38.0	15.0	19.29
>30	2.0	17.0	30.0	40.0	11.0	29.63
合计	2.38	17.97	34.60	32.73	12.32	100.00

由表 3 看出, 胶磷矿鲕粒集中分布在64—240微米之间, 占总体鲕粒的85%。鲕粒中平均杂质含量<15%的约占50%, <25%的约占70%。这些为胶磷矿的分选提供了有利条件。但欲使杂质不同的胶磷矿鲕粒与脉石矿物基本解离, 一般要磨细到112微米以下。

3. 矿物嵌布特性:

经显微镜镜下观察, 矿物嵌布特性为:

(1) 碳酸盐、石英、玉髓等矿物,以极细的机械混入物呈均匀与不均匀的状态分布在胶磷矿鲕粒中,它们与胶磷矿紧密共生,颗粒极细小,用机械方法是难于将它们分离的。

(2) 胶磷矿鲕粒与碳酸盐等矿物紧密相嵌,颗粒之间相嵌界限不平整,不圆滑,有的接触界线不清晰。

(3) 非均质磷矿物由胶磷矿变化而来,常保持原有胶磷矿鲕粒的形状,一般分布在细粒碳酸盐颗粒中。

(4) 结晶磷灰石分布在矽化强烈的部位。

(二) 矿石可选性的评述

有用矿物胶磷矿是以假鲕状、鲕状结构为主,其鲕粒粒度95%以上大于64微米(见表3),70%的鲕粒中杂质平均含量 $<25\%$ 。这为胶磷矿的富集创造了有利条件。但从矿物组分和矿物之间嵌布特性等分析,该类型的矿石的可选性是属难选的。其原因是:

(1) 从矿石组分分析:组成矿石的主要组分是有用矿物胶磷矿、脉石矿物碳酸盐(以白云石为主)和硅质物(石英和玉髓)。它们的含量大约各占三分之一。矿石的工业类型属硅钙质型沉积磷块岩。要使磷块岩中的胶磷矿富集到满足酸法磷肥加工的要求,必须排除脉石矿物碳酸盐和硅质物。因白云石和胶磷矿具有相同的钙离子等原因,采用浮选法分离是困难的。采用焙烧—消化法,将原矿在 $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 高温条件下焙烧一定时间后,经消化虽能脱除大部分碳酸盐,但原矿中酸性氧化物 SiO_2 含量仍高达30%左右。因此,在高温焙烧以白云石为主的碳酸盐时,这必将影响焙烧、消化的效率,而且焙烧后采用浮选法或重选法进一步去除硅质物。则燃料消耗大,流程复杂。如果先浮选去除硅质物后焙烧的话,那末磨细的粉矿焙烧是比较困难的。这些在技术经济上都难于合理。因此从矿石组成分析,该类型的矿石的可选性是属难选的。

(2) 从矿物之间嵌布特性分析:脉石矿物以极细的机械混入物呈均匀与不均匀的状态分布在胶磷矿鲕粒中,鲕粒和碳酸盐等矿物紧密相嵌,界限不平整,不清晰,除部分呈基底或胶结外,一般呈接触式胶结。在含磷白云质泥灰岩中,胶磷矿鲕粒呈稀疏状零星分布。这种嵌布特性对于以矿物表面性质为基础的浮选法来说,是不利的,它将导致磨矿细度比较细,而磨矿细度细,不仅使磨矿费用高,次生矿泥量大,各矿物的表面性质之差异减小,造成浮选分选的困难,而且使分选后的精、尾矿后处理存在很大的困难。这种嵌布特性对焙烧—消化来说也是十分不利的。在熟料消化后,用分级方法脱除石灰乳时,必将使细粒磷酸盐在石灰乳中损失大。从矿物之间嵌布特性分析,这种嵌布情况对机械选矿方法来说是十分麻烦的。

(3) 从各主要矿物的物理性质分析:主要矿物胶磷矿、白云石、石英、玉髓等,它们之间不仅比重差别很小,而且它们的导电性差别也很微小,故采用重力选矿法和电磁选矿法难于将它们分离。从原矿筛分试验得知,在各粒级中有用矿物和脉石矿物分布均匀,因此,也难以用选择性破碎和其它简单的机械筛分方法使有用矿物达到有效的富集。

综上所述,王集硅钙质型沉积磷块岩因其含钙量高、矿物之间嵌布粒度细,且互相浸染,加之它们之间的物理性质相近等原因,该矿是属难选的磷矿之一。

二、直接浮选工艺技术路线的确定

(一) 硅钙质型沉积磷块岩的国际选矿水平

中低品位的磷块岩,尤其是碳酸盐与磷酸盐共生的硅钙质型磷块岩的选矿富集在国际范

围内都认为是个难题。1975年4月和1977年8月分别在意大利和巴西召开的第十一、十二届国际会议上，专门安排了关于含钙质脉石的贫磷矿选矿讨论会^[1]。从会上发表的学术论文看，该类型磷矿的选矿绝大多数尚处在试验研究阶段。工业化的流程只见到苏联在六十年代用复杂的反—正浮选法选别卡拉套硅钙质磷块岩^[2]。矿石品位 P_2O_5 22~23%， MgO 2.8~3.0%， CO_2 8~10%，酸不溶物16—20%。先破碎到0.15毫米，并部分脱除0.01~0.02毫米粒级的泥，然后在一种用磷酸（6公斤/吨）制得的酸性介质中（ pH 4.8~5.0）用合成脂肪酸（ $C_{10} \sim C_{16}$ ）作捕收剂（耗量为0.3公斤/吨），将碳酸盐浮出。再将粗选后的磷酸盐和硅质矿物尾矿置于碱性介质（苏打1.5公斤/吨）中浮选，用塔尔油（1.7公斤/吨）、煤油和水玻璃（0.5公斤/吨）回收磷酸盐。最终得磷精矿品位 P_2O_5 28%， MgO 1.3%， CO_2 4.9%，酸不溶物11.0%，回收率75%。美国矿业局奥尔贝尼研究中心研究的浮选方案^[3]（双部浮选）用 H_2SiF_6 抑制磷酸盐，用脂肪酸松油乳剂从磷酸盐中浮选碳酸盐，碳酸盐浮起后，直接添加阳离子胺类捕收剂浮选硅石。用此法处理部分蚀变的爱达荷州东南波卡德耳的含磷页岩矿床，矿样含 P_2O_5 24.8%、 CaO 36.9%、 SiO_2 20.6%、 MgO 1.8%、有机碳3.8%，在30公斤/时的连续流程中，获得精矿含 P_2O_5 30%、 MgO 0.9%、回收率71%的结果。为了除去有机物，再用焙烧法使精矿中 P_2O_5 提高2~3%。

从上述例子可以看出，目前国外采用的生产和研究的技术方案存在的问题：一是技术指标不高，如苏联的卡拉套磷矿，该矿与王集矿的性质相近。二是工艺条件复杂，在反—正浮选中，大量的磷酸用量必然造成酸性流程管理困难。双部浮选中耗费价昂的阳离子捕收剂。据了解，目前国外尚未出现处理这种类型矿石的合理的工艺流程。

国内选矿工作者多年来积极开展了中低品位硅钙质磷块岩的选矿研究。其中以地质部地质科学研究所对于荆襄磷矿的研究和中国科学院长沙矿冶所对于浏阳磷矿的研究为例^[4-6]列于表4。

表4 国内某些中低品位硅钙质磷块岩矿石选矿研究实例

矿石名称	选矿方法和流程	原 矿			精 矿		
		P_2O_5 %	CO_2 %	SiO_2 %	品 位 P_2O_5 %	回收率 P_2O_5 %	
荆襄磷矿	正一反浮选	14—15	14—15	29—30	32.64	84.84	
浏阳磷矿	正一反浮选	20.94	13.46	12.66	29.99	86.32	
浏阳磷矿	直接浮选	15.80	13.83	22.60	28.09— 30.62	67.54— 50.62	

上表第一例正浮选用油酸作捕收剂，反浮选用7公斤/吨磷酸作抑制剂；第二例以17.6公斤/吨硫酸作抑制剂；第三例用碳酸钠8公斤/吨作调整剂，水玻璃作抑制剂，“科矿101”作捕收剂。

以上国内实例就其根本而言，依然没有克服耗酸量大的缺点。

（二）直接浮选工艺技术路线的确定

根据矿石性质和国内外对该类型矿石的生产和研究状况，首先对可能采用的反—正浮选、正一反浮选、焙烧—消化脱泥—浮选、直接浮选等原则流程进行探索，以寻求技术经济合理的选别技术路线。

1. 正一反浮选：

该技术路线是基于在碱性介质中硅酸盐的可浮性小于碳酸盐和磷酸盐，在酸性介质中碳

酸盐的可浮性大于磷酸盐，从而达到矿物的分离。

正浮选部份用碳酸钠作调整剂，水玻璃和三氯化铁作硅质物的抑制剂；反浮选部份用磷酸或硫酸调整矿浆pH值，六偏磷酸钠作磷酸盐的抑制剂，捕收剂用精塔尔皂和2#软蜡皂代替油酸钠，磨矿细度-230目占98%，得精矿品位 P_2O_5 31.5%，回收率79.37%。

2. 反—正浮选:

该技术路线基于在酸性介质中首先使碳酸盐成为泡沫产品浮出，获得硅质物—磷酸盐混合精矿，然后在碱性介质中正浮选磷酸盐，获最终精矿。在反浮选试验阶段，尽管使用了不同的酸（磷酸、硫酸等）和多种捕收剂进行了大量的试验，但作为尾矿的泡沫产品品位 P_2O_5 仍大于8%，且泡沫特性极差一大、空且粘，以致难以进一步处理以得到合格的最终废弃尾矿。故该技术路线未得到最终试验结果。

3. 焙烧—消化脱泥—浮选:

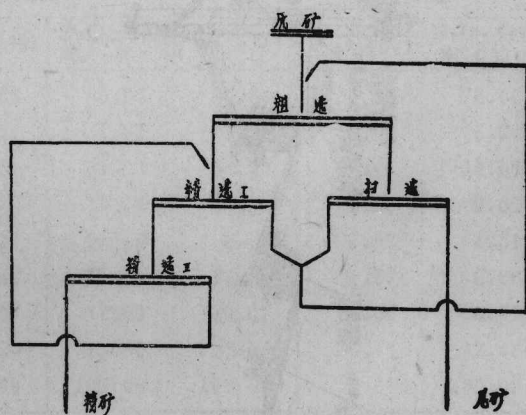
原矿中的白云石在高温（900—1000℃）焙烧条件下，可分解为 CaO 、 MgO 、 CO_2 。烧后料加水消化，使 CaO 、 MgO 转化为 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ ，然后以分级脱泥的方法脱除。残存的钙、镁以 NH_4Cl （1%水溶液）处理，使其以 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 的形式转入液相，获得硅质物—磷酸盐混合粗精矿，然后以浮选法分离硅质脉石，从而得最终精矿。按此流程，探索试验的结果可获得精矿品位 P_2O_5 27.95%，回收率67.17%的指标。

4. 直接浮选:

该技术路线是将脉石矿物全部抑制，而直接浮出有用矿物，获得磷精矿。该方法流程简单，是谋求该类型矿石技术经济合理的选矿方案的重要途径。其技术关键在于寻求（或研制）对硅质物和碳酸盐矿物同时具抑制作用的抑制剂，或者对磷酸盐具选择性捕集作用的捕收剂，使磷酸盐与硅—钙质脉石矿物选择性分离，而实现直接浮选磷酸盐的目的。

在寻找和研制硅钙质脉石的抑制剂试验中，我院研制的丹宁类的缩合栲胶、 S_{217} 、木质素类的氯化木质素缩合物，分选效果较好。用缩合栲胶为抑制剂，经一次粗选三次精选可获得精矿品位 P_2O_5 30.25%，回收率82.06%的分选指标。以 S_{217} 为抑制剂，经一次粗选四次精选可以获得精矿品位 P_2O_5 30.35%，回收率81.53%的分选指标。

探索试验结果表明：正—反浮选流程在技术上是可行的，其分选效果和分选指标比较满意，磷酸有立足于矿山，不受其它工业部门综合利用的制约的特点。但流程复杂，药剂种类繁多，药剂耗量（尤其是酸、碱）大，给操作控制、设备维修、生产管理等都带来一定的困难。故在一般情况下，该技术路线在技术经济上难于合理。焙烧—浮选联合流程的主要问题是 NH_4Cl 用量大（40公斤/吨），矿泥中 P_2O_5 含量高，大量细粒磷矿物损失于矿泥中导致回收率低，而且流程复杂，工艺环节繁多，燃料消耗大，选分指标欠佳。直接浮选流程的特点是流程结构简单，酸耗和燃料消耗少，药剂种类比较简单。尽管试验是探索性的，工艺条件尚有改善的余地，分选指标尚有进一步提高的可能，但已说明使用硅钙质脉石的有效抑制剂，采用通常的浮选工艺流程，即可达到满意的分选指标。



图一 直接浮选原则流程图

该方案在技术上是切实可行的，经济上也将是比较合理的。

缩合栲胶和S₂₁₇相比，缩合栲胶具有原料广、价格便宜、加工简单的优点，但 该 药 剂 受外界条件（如气温、存放时间）影响比较大，对药剂用量（特别是在精选作业时）非常敏感，工艺条件较难控制，尚需对其性能作进一步的研究。试验确定S₂₁₇为王集矿脉石的抑制剂。以后，根据药剂原料来源和加工工艺等，又研制了S₇₁₁、S₈₀₄、S₈₀₈。其中S₈₀₈原

表 6 清水流程稳定运转结果（不同捕收剂）

指 标	纸 浆 废 液			三 线 碱 渣			氧化石蜡皂与三线碱渣1:1混合		
	精 矿	尾 矿	原 矿	精 矿	尾 矿	原 矿	精 矿	尾 矿	原 矿
产 率 %	40.60	59.40	100.00	37.17	62.83	100.00	41.90	58.10	100.00
品 位 %	31.37	4.87	15.62	30.63	5.96	15.13	31.82	3.68	15.50
回 收 率 %	81.50	18.50	100.00	75.25	24.75	100.00	86.21	13.79	100.00
	2吨/日规模			3吨/日规模			6吨/日规模		

注：磨矿细度均为 - 200目占93%。

表 7 清水流程药剂制度

药剂名称	搅拌 1	搅拌 2	搅拌 3	粗 选	精 选	扫 选	合 计
碳 酸 钠	4—4.5				4—4.5		8—9
S ₈₀₈		1.5			0.70		2.20
不同捕收剂	纸浆废液		0.15	0.165	0.35		0.665
	三线碱渣		0.323	0.161		0.277	0.761
	混合捕收剂		0.30	0.08		0.12	0.50

注：混合捕收剂为三线碱渣与氧化石蜡皂1:1混合。当捕收剂不同时，其它药剂用量略有增减。药剂用量单位 公斤/吨。

表 8 精、尾矿产品筛分分析结果

粒 级（毫米）	精 矿（泡沫）			尾 矿（浮选）		
	产率（%）	P ₂ O ₅ （%）	P ₂ O ₅ 分配率（%）	产率（%）	P ₂ O ₅ （%）	P ₂ O ₅ 分配率（%）
+0.10	1.50	20.88	0.98	4.34	7.18	6.07
0.1~0.076	2.55	23.07	1.87	3.31	8.07	5.28
0.076~0.044	13.45	27.26	11.62	12.34	6.64	16.05
0.044~0.030	15.80	30.49	15.26	10.56	4.38	9.00
0.030~0.020	16.22	32.15	16.49	8.78	2.52	4.31
0.020~0.010	22.00	33.42	23.27	16.36	1.97	6.26
0.010~0.005	16.13	35.17	17.95	10.67	5.06	10.57
-0.005	12.34	32.20	12.56	33.64	6.46	42.46
合 计	100.00	31.59	100.00	100.00	5.11	100.00

注：0.044毫米以下用淘析法分析测定。

料来源广阔，价格低廉，制备简单，选择性抑制效果好，更具有实际应用的价值。

直接浮选原则流程如图一所示：

按此原则流程完成了实验室小试验后，进入了规模分别为2、3、6吨/日的中间试验。仅举中间试验结果如下：

中间试验设备联系图见图二。

中间试验最终结果、主要工艺条件见表5—10。

表9 精、尾矿产品多元素分析结果

产 品	P ₂ O ₅ %	CaO %	SiO ₂ %	酸不溶物 %	烧失量 %	MgO %	CO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	F %
精 矿	31.66	42.43	12.52	13.18	4.45	2.32	4.34	1.17	0.42	2.89
尾 矿	4.92	17.05	46.17	50.21	16.30	6.65	14.51	4.00	1.91	0.55

表10 处理一吨原矿车间成本计算

序 号	成 本 项 目	单 位	单 价 (元)	每吨原矿消耗	每吨原矿处理费 (元)
一、	材 料				
	1. 碳酸钠	公 斤	0.25	6	1.5
	2. S ₈₀₈	公 斤	0.40	0.9	0.36
	3. 纸浆废液	公 斤	0.12	0.55	0.066
	4. 钢球	公 斤	0.80	3.0	2.40
	5. 滤布 (锦纶毯)	米 ²	25.00	0.00096	0.024
	6. 干油	公 斤	1.30	0.06	0.078
	7. 硫酸	公 斤	0.12	0.208	0.025
二、	燃料及动力				
	1. 煤 (烘干)	公 斤	0.025	16.32	0.383
	2. 供电	度	0.075	41	3.075
三、	供 水	米 ³	0.11	2.54	0.279
四、	其 它				3.333
五、	选矿车间成本				11.52

注：(1) 材料消耗选取55%回水量的流程。

(2) 二、四项取自王集矿设计文件，其中第四项包括生产工人工资、车间经费、尾矿人工作坝处理费等。

(3) S₈₀₈单价系估算。

三、直接浮选工艺流程向工业化过渡的几个问题的研究

采用 S_{808} 作硅钙质磷块岩脉石的抑制剂，直接浮选磷矿物的工艺流程，经实验室和中间试验研究表明，流程简单，运转过程稳定，试验数据可靠，分选指标比较满意，比较国内外处理同类型矿石的技术路线是优越的。但在本工艺过程中尚存在如下问题：一是因磨矿细度细（主要由原矿性质决定），造成磨矿费用高，浮选药剂用量大，而且最终精、尾矿的后处理工业化困难将有多大尚不清楚；二是采用了新研制的抑制剂 S_{808} ，其尾矿水对环境污染的可能程度有多大需弄清楚；三是实验室试验研究得出的胶磷矿浮选对浮选机的要求不同于一般硫化矿的浮选。这些问题解决的好坏是直接关系到本工艺流程能否顺利实现工业化的大问题。为此进行了这方面的研究。

（一）适宜的磨矿细度的探讨和确定

1. 适宜的磨矿细度的探讨：

磨矿细度是选矿工艺的重要因素，它关系到选矿指标、加工成本、基建投资等各方面，因此合理地确定磨矿细度是一项重要的工作。磨矿细度的基本要求是达到矿物的基本单体解离，矿物表面不为其它矿物所污染，且满足选矿方法所能适应的粒度范围。根据原矿特性，实验室试验曾将原矿磨细到98%小于320目（44微米）时，直接浮选获得精矿品位 $P_2O_5 32\sim$

表11 磨矿细度对粗选指标的影响

细 度 -200目 (%)	产 品 名 称	产 率 (%)	品位 P_2O_5 (%)	回收率 (%)
~70	精 矿	78.54	16.91	91.65
	尾 矿	21.46	5.62	8.35
	原 矿	100.00	14.49	100.00
81.77	精 矿	72.89	17.92	89.76
	尾 矿	27.11	5.51	10.24
	原 矿	100.00	14.55	100.00
86.00	精 矿	74.54	18.14	92.16
	尾 矿	25.46	4.51	7.84
	原 矿	100.00	14.67	100.00
89.07	精 矿	73.04	18.18	92.22
	尾 矿	26.96	4.17	7.78
	原 矿	100.00	14.40	100.00
96.40	精 矿	74.27	18.23	94.35
	尾 矿	25.73	3.15	5.65
	原 矿	100.00	14.35	100.00

33%，回收率80%以上的满意结果。但如此细的粒度，从工业化角度看，将给磨矿工艺，尤其是精、尾矿后处理带来极大的困难。矿石磨得如此之细，国内矿山生产实践也少见。因此合理的磨矿细度的确定是关系到本流程能否顺利实现工业化的十分重要的工作。进行此项工作的目的，是在保证产品质量的前提下，寻求可能达到的最粗粒度。为此在实验室进行了大量的工作，详情见表11—13。

表12 磨矿细度-200目80%粗选尾矿单体解离度测定

粒级（网目）	产 率 %	品 位 P ₂ O ₅ %	分配率 %	胶磷矿 单 体 %	磷-碳 连生体 %	磷-硅 连生体 %	磷-硅-碳 连生体 %
>150	10.78	14.14	28.15	13	68	4	15
150—200	19.14	7.52	26.67	18	67	8	7
200—250	8.09	4.44	6.67	20	54	12	14
250—320	9.43	1.89	2.96	37	45	9	9
<320	52.56	3.67	35.55	—	—	—	—
合 计	100.00	5.38	100.00				

注：杂质含量<20%算作单体矿物

表13 磨矿细度对精选指标的影响

浮选流程（闭路）	磨矿细度	产品名称	产率%	品 位 P ₂ O ₅ %	回收率%	备 注
一段磨矿	- 200目	精 矿	40.74	28.29	80.52	抑 制 剂 S ₂₁₇
		尾 矿	59.26	4.71	19.48	
五次精矿	~85%	原 矿	100.00	14.32	100.00	
一段磨矿	- 200目	精 矿	38.10	28.71	86.01	抑 制 剂 S ₈₀₈
		尾 矿	61.90	2.88	13.99	
二次精选	90%	原 矿	100.00	13.10	100.00	
一段磨矿	- 320目	精 矿	36.06	33.10	83.85	抑 制 剂 S ₂₁₇
		尾 矿	63.94	3.60	16.15	
五次精矿	98.6%	原 矿	100.00	14.22	100.00	
阶段磨矿	粗选-200目 87%	精 矿	37.64	32.07	84.88	抑 制 剂 S ₈₀₄
		尾 矿	62.36	3.45	15.12	
阶段浮选	精选-320目 96.7%	原 矿	100.00	14.22	100.00	

从表列结果明显看出：（1）随着磨矿细度的增加，粗精矿品位提高，回收率上升，尾矿品位下降，说明在所试验的粒度范围内，磨矿细度越细分选效果越好。（2）尽管磨矿流程有所不同，但反映的一致规律是：随着入选精选物料细度的增加，精矿品位或回收率增加。（3）磨矿细度粗则尾矿中P₂O₅含量高的原因主要是>200目粒级P₂O₅含量过高所致，

而该粒级 P_2O_5 含量过高又是因80%以上为有用矿物和脉石矿物的连生体所致。(4)要想得到 $P_2O_5 > 32 \sim 33\%$ 的精矿品位,精选入料细度-320目必须在95%以上。如果要求得精矿品位28%、回收率80%的起码指标,则磨矿细度-200目占85%为宜。

2. 最终磨矿细度的确定:

实验室小试验当磨矿细度-200目占90%时,获得精矿品位 P_2O_5 28.71%,回收率86%的分选指标(见表13)。该细度的原矿单体解离度已达72%。-200目粒级单体解离度达80%,在320目以下单体解离度已达90%, P_2O_5 分配率为70%。说明磨矿细度-200目占90%左右为获得较高质量精矿、提高分选效果提供了良好的条件。根据化工部下达中间试验的分选指标:精矿品位 P_2O_5 30%以上,回收率85%的要求,又考虑到工业化的可能,最终确定原矿磨矿细度-200目为93%入选。其粒度组成见表14。

表14 人选原矿粒度组成

粒度(毫米)	产 率 %	品位 P_2O_5 %	P_2O_5 分配率 %
+0.10	5.50	15.55	5.67
0.1 ~0.076	2.38	14.59	2.31
0.076~0.044	14.31	17.03	16.07
0.044~0.030	13.77	20.38	18.51
0.030~0.020	10.32	17.66	11.99
0.020~0.010	10.59	15.86	11.07
0.010~0.005	6.62	8.64	3.75
-0.005	36.51	12.73	30.63
合 计	100.00	15.18	100.00

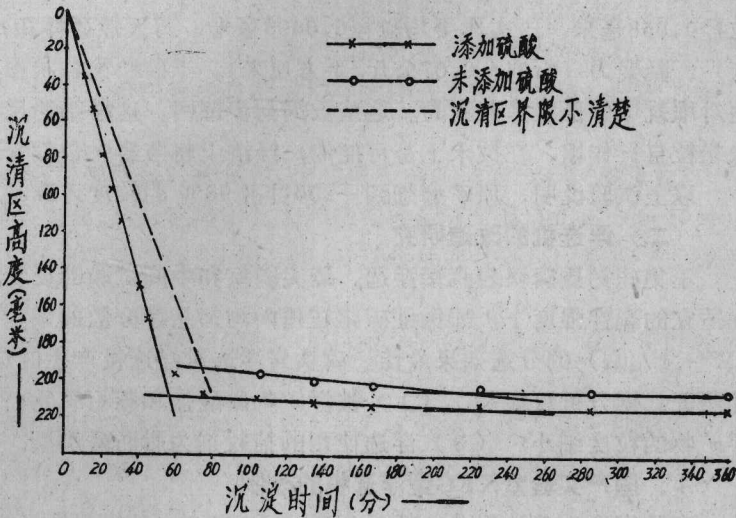
在该细度条件下,经2、3、6吨/日的不同规模的中间试验反复证明,获得如表6所列分选指标是稳定可靠的,其结果也是令人满意的。将中试所得精矿粉送往国外进行化肥加工评价试验,表明能生产高效氮磷复合肥料。

3. 精矿泡沫脱水和尾矿堆坝试验研究:

为了进一步证明在该细度下所得精、尾矿产品的后处理实现工业化的可能性,对精矿泡沫脱水以及尾矿堆坝作了试验研究。

(1) 精矿泡沫的脱水:

采用常规脱水方案对粒度较细(见表8),矿浆pH值较高(pH10.3),而且泡沫较粘的磷精矿进行试验。



图三 浮选精矿浆添加硫酸与沉清速度观察结果(自由沉降)

浓缩脱水：浮选泡沫首先进入第一段浓密机脱水。为了破坏矿浆分散系统的稳定性，加速沉降速度，减少浓密机溢流中的细粒跑失，在浓缩作业中添加不同凝聚剂作了对比试验。添加凝聚剂后沉清速度的顺序为：聚丙烯酰胺 $>H_2SO_4 > CaO > 清水$ 。过滤速度（小试验测定）的顺序为聚丙烯酰胺 $>H_2SO_4 > 清水 > CaO$ 。根据药剂的来源、用量和效果等综合考虑，推荐工业硫酸为精矿泡沫浓缩脱水的凝聚剂。其沉降曲线见图三。

当工业硫酸用量为500克/吨精矿时，矿浆pH值由10.3降到10.0，溢流中的含固量由清水时的3.06克/升降到1.66克/升，浓密机表面的泡沫层由清水时的80—90毫米厚减薄至18—20毫米。此时浓密机参考定额为0.3吨/日· M^2 左右。

真空过滤脱水：经浓缩脱水后的物料，采用0.4 M^2 外滤式鼓形真空过滤机进行第二段脱水，过滤介质用锦纶毯或21/26 $\times$ 27型锦纶帆布。当入料浓度 $>61\%$ 时，滤饼水份16—17%，滤饼厚度为6—10毫米，滤液是间断排放。

第三段干燥脱水因限于设备未作。

脱水试验虽属定性性质，但说明了精矿泡沫在浓缩作业中加入工业硫酸作凝聚剂后，增大了细粒物料的沉降速度，减少了溢流中细粒的跑失；在过滤作业中经采用锦纶毯或锦纶帆布作过滤介质防止细粒穿滤等措施后，采用常规脱水方案在技术上是可行的。

（2）尾矿砂堆坝试验：

根据试验所得尾矿砂的粒度筛分数据（见表8），未来选矿厂废弃的尾矿，平均粒径约0.023毫米，其物料组成大致为50%硅质，30%白云石，以及少量的粘土质泥和磷酸盐。对这样的物料综合利用尚无多大价值。因此将按一般矿山传统处理方法，用天然山谷作尾矿砂堆放库场，但必须围筑尾矿坝。如采用人工石料筑坝，以每年百万吨以上规模的选矿厂计，光尾矿场构筑物一项投资就达千万元以上。但如能实现细粒物料自行堆坝，其经济和技术意义无疑是很大的。国内细粒尾矿自行筑坝的成功经验，是用水力旋流器分级得+30微米沉砂自行筑坝。但设计单位对本试验尾矿要求是以30微米为分级界线，这时沉砂产率应为20~30%，沉砂中+30微米占有率达80%以上^[7]。本试验采用 $\phi 250$ 毫米工业型水力旋流器，以30微米为分级界线，分级后得沉砂产率38.75%，沉砂中+30微米占有率为81%，从而满足了设计单位的要求。同时又将水力旋流器分级所得沉砂进行了压实试验和有关参数测定，得沉砂平均粒径0.058毫米，压实体平均粒径0.0696毫米，与天然砂样相比有较高的内摩擦角（29~33度）、凝聚力（0.04~0.07公斤/平方厘米）。干砂和饱和状态下的内摩擦角都在29度以上，这对堆筑坝体稳定是有利的。这些数据初步证明，这样细的尾矿采用分级处理，抽取+30微米粗粒自行作坝，在技术上是可能的，经济上将节省大量投资。

以上试验说明，原矿磨细到-200目占93%的粒度入选是合理的，具备工业化的条件。

（二）浮选机的改造研究

王集硅钙质磷块岩直接浮选，经实验室和中间试验的反复证明，采用机械搅拌式浮选机在适宜的搅拌强度下，即保证矿浆在槽内均匀悬浮分散的条件下，以较小的充气量（0.1 M^3 /分）的分选效果最佳。磷块岩浮选对浮选机产生的这种要求的原因，尚须进一步地研究。据分析可能是：（1）被浮矿物磷酸盐和脉石矿物白云石等浮游特性相近。（2）被浮矿物的粒度细小。（3）浮选使用的捕收剂为脂肪酸类型。

1. 国产实验室XFG型浮选机的改制：

实验室选别磷块岩，一般采用XFG和XFD二种型号的浮选机，其中以XFG型优于XFD型。但即使是使用XFG型浮选机，也必须使叶轮转速控制在中—低转速，同时还需要将其

搅拌充气部分的叶轮进行适当的改制。XFG3—63型浮选机改制后的叶轮厚度为6—8毫米，直径65毫米，叶轮叶片倾角12度左右，转速1450—1800转/分，采用低矿液面人工刮泡。叶轮改制前后试验结果见表15。

表15 浮选机叶轮改制对分选效果的影响

设备条件	产品名称	粗选指标%			精选指标%			备 注
		产 率	品位 P ₂ O ₅	回收率	产 率	品 位 P ₂ O ₅	回收率	
叶轮改制 4.7 米/秒线速度	精 矿	55.16	23.24	90.22	41.60	29.06	84.43	细度—200目占87% 精选流程： 一次粗选三次精选
	尾 矿	44.84	3.09	9.78	58.40	3.81	15.57	
	原 矿	100.00	14.21	100.00	100.00	14.32	100.00	
叶轮原状 6.11 米/秒线速度	精 矿	70.04	18.49	90.18	40.74	28.26	80.52	细度—200目占85% 精选流程： 一次粗选五次精选
	尾 矿	29.96	4.71	9.82	59.26	4.71	19.48	
	原 矿	100.00	14.36	100.00	100.00	14.32	100.00	

表列数据表明：叶轮的线速度改为4.7米/秒的浮选机的分选效果，明显优于原叶轮线速度为6.1米/秒的浮选机的分选效果，而且在浮选总时间相近时，精选作业次数由五次减为三次。说明为适应磷块岩的浮选，机械搅拌式浮选机应作适当的改制。

2. 中间试验机械搅拌式浮选机的改制：

本工艺流程的中间试验，根据不同的规模，采用的浮选机分别为国产的12立升、39立升和M-1A型等机械搅拌式浮选机。这类型号的浮选机如不经任何改制而直接使用，尽管变化各种工艺条件，终因其充气量大（一般 $>0.5\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{分}$ ）使之泡沫产品发粘，矿化差，分选效果不好，难于复证实验室的试验指标。从而进一步说明机械搅拌式浮选机必须进行适当的改制，才能适应磷块岩的直接浮选。

众所周知，机械搅拌式浮选机是叶轮在叶轮腔高速旋转，产生搅拌力搅动矿浆，同时，叶轮腔形成负压吸入空气，由叶轮强烈搅动并析出空气形成气泡。因此转速快，则搅拌力强，吸入空气量大，反之吸入空气量小。机械搅拌式浮选机的吸气量跟叶轮转速有直接的关系。如能研制一种既能满足充气量，又能保证足够的搅拌力的浮选设备那当然更好，但需要一定的时间。为满足矿山生产的急需，我们首先对机械搅拌式浮选机进行改制。改制方案有二个。

（1）对39立升浮选机的改制采用降低叶轮转速，使线速度由原来的7.8米/秒降为3.6—4.8米/秒的办法，来满足充气量的要求。此时盛满矿浆的浮选槽内的充气量为 $0.07\sim0.13\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{分}$ ，在这样的设备条件下，经规模为2吨/日和3吨/日装置的连续运转，获得了比较满意的分选指标。其结果见表6。

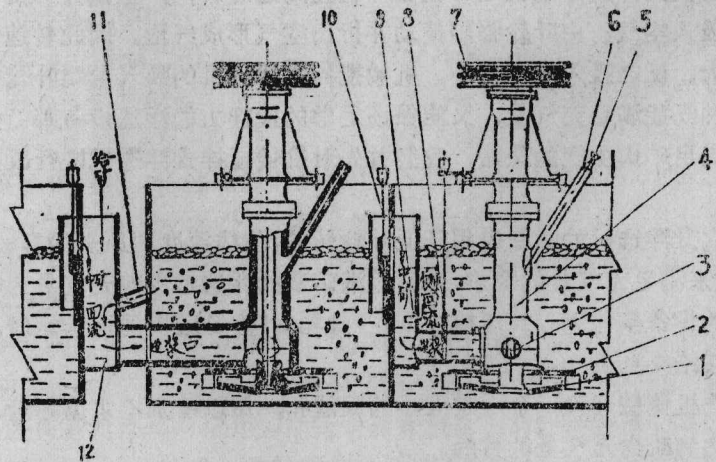
（2）在浮选机侧壁开设一个一定大小的回流孔，用以增加矿浆循环量，在保持叶轮原转速的情况下，达到减少充气量的目的。

原理：A型浮选机的充气量和通过叶轮腔的矿浆量有关，矿浆量太少，不足以形成足够的负压，充气量减少；矿浆量太多，充满了入口处的整个有效面积，则叶轮被窒息，充气量也会下降。据有关资料介绍A型（米哈诺贝尔）的特点是当一分钟通过叶轮腔的矿浆量为槽子容积的二倍时，其充气量最大。

据此原理，改变通过叶轮腔的矿浆量可以起到调节充气量的作用。通过叶轮腔的矿浆来自三条途径：回路管进入的矿浆、经盖板回流孔循环的矿浆、打开中轴套筒上的循环孔闸门进入的矿浆。后二者经试验调整，当盖板回流孔全部打开或中轴套筒上的循环孔打开时，对充气量的影响是明显的，但要达到要求的充气量，则电动机电流升高明显，致使电机的电流超过额定电流。回路管进入的矿浆量增加对充气量的影响也是明显的，但电机电流的升高在额定电流以内。回路管增加矿浆所起的作用除了上面所述的原因外，还有因增大矿浆量后封闭间隔槽的进浆管口，避免了大量空气的直接吸入，也起到减少充气量的重要作用。由于进浆管通过的矿浆量受工艺条件的控制，是相对稳定的，因此只有引出本槽内的矿浆才能解决问题。于是出现了侧壁回流孔的设计，详见图四。侧壁回流孔的位置在间隔槽进浆管口的上方，在泡沫层的下边。正常运转时，浮选槽内的矿浆通过侧回流孔进入间隔槽，再由进浆管同上一槽来的中矿一起返回。当侧回流量达到一定时，间隔槽内矿浆封闭进浆管口。由于进浆管挤满给料，增大了叶轮腔的矿浆量，又避免了空气的直接吸入，从而达到了降低充气量的目的。由于侧回流量可以随意调节，不会因工艺条件变化使矿浆返回量受影响。利用这些原理

表16 改制后M-1A浮选机的分选指标

叶轮线速度 (米/秒)	产品名称	产率 %	品位 P_2O_5 %	回收率 %	备 注
5.2	精 矿	40.26	31.81	82.74	混合捕收剂
	尾 矿	59.74	4.41	17.26	
	原 矿	100.00	15.24	100.00	
6.2 (原速)	精 矿	40.88	31.50	86.38	混合捕收剂
	尾 矿	59.12	3.44	13.62	
	原 矿	100.00	14.91	100.00	



图四 改造后的M-1A浮选机示意图

1. 叶轮 2. 导向轮 3. 轴 4. 套筒 5. 气阀门 6. 进气管
7. 皮带轮 8. 进浆闸门 9. 侧回流孔 10. 矿浆液面闸门 11. 回流管
12. 间隔槽

改制的39立升和M-1A型浮选机,保持叶轮原速,适当调整叶轮与盖板的间隙,能使充气量最大不超过 $0.2\text{M}^3/\text{M}^2\cdot\text{分}$ 。利用改造后的M-1A型浮选机,当处理量为6吨/日时,连续运转80天,获得了比较满意的分选指标,详见表16。

以上二种改制方案各有利弊:采用降低线速度的办法,改制十分简便,运转过程稳定,分选指标比较满意,但它比较适用于浮选粒度细,矿浆浓度不高的条件。因为降低了搅拌强度,往往在矿浆浓度大,浮选粒度变粗时,就不能保证矿浆槽内矿浆的悬浮均匀分散,也影响到气泡的扩散和均匀分布。另外因叶轮搅拌速度降低,使叶轮腔内的负压减小,自吸矿浆力减弱,在采用本改制方案时,中间泡沫均借助砂泵输送。这些都为工业化生产的操作管理等带来一定的麻烦。采用开设侧壁回流孔的办法,改制简单,运转过程稳定,分选指标比较满意。由于叶轮保持高速或较高速的旋转,不仅保证矿浆在槽内悬浮均匀分散,而且使搅拌区有足够的负压,保证了中间泡沫自流返回,割除了借助砂泵输送环节。另外同其它回流方式一样,矿浆多次通过充气机构对改善分选效果是有益的。其不足之处是:电动机电流升高明显,意味着电耗增加;回流孔位置在侧壁,根据A型浮选机的搅拌矿浆运动规律,该位置同时会给分选效率带来不利的一面;同时因没有改动设备的主体部件,因此充气量仍受到叶轮搅拌速度的一定影响。两者比较后,采用侧回流方式较之其他方法更易达到减少充气量的要求,优越性更大一些。因此推荐设计采用的M-6A浮选机采用该方案改制。为了减少电耗,在保证中矿能自吸返回的前提下,也同时适当降低了叶轮转速。

(三) 污水处理的研究

用直接浮选工艺选别王集矿采用新型的抑制剂 S_{808} 。为了查清 S_{808} 和使用 S_{808} 后工艺过程中排出的污水对环境可能产生的污染程度,专门研究了尾矿水和 S_{808} 的毒性程度及尾矿水在工艺过程中的循环使用等问题。

1. 尾矿水在工艺过程中循环回收使用:

大量的污水如能在工艺过程中循环使用,则对环境保护,综合回收其中的浮选药剂,减少新鲜水的消耗,具有很重要的意义。因此要首先考虑尾矿回水的利用。

尾矿水回水是在室内用浓密机浓缩后获得的。浓缩是二台直径为1.8米的浓密机串联进行的(见图二)。不加凝聚剂,澄清水返回地点是球磨机的排矿端。以不同的回水量考查对分选指标的影响,分别为总尾矿水量的37%、55%,前者在工艺过程中连续运转15天,后者在前者连续运转的基础上,增大回水量继续运转19天,实际回收的尾矿水在工艺过程中连续循环运转34天。其回水55%时的试验结果见表17—19。

尾矿水回收在试验条件下,经工艺过程中循环使用较长时间考核证明:适当调整浮选药剂的添加量,控制回水中的含固量,对分选指标的影响不大;由于回水残留有各种浮选药剂,使用回水后,各种浮选药剂有较大幅度的下降。对比表7、表19,碳酸钠用量减少33%, S_{808} 减少59%以上,捕收剂减少17%左右,节约新鲜水48%。说明回水利用不仅技术上可行,经济上有价值,更重要的是减少了大量污水的排放。

使用回水,建议主要控制指标是水中的含固体量,它将是影响分选指标的主要因素。因为回水中所含固体的品位(P_2O_5)低于原矿,高于尾矿,这部分固体(泥)是在浓密机中经一定时间的浓缩沉淀后溢流出的微细粒,几乎呈胶体状,其超过一定限量后必然对浮游分选起干扰破坏作用。本流程试验控制回水中的含泥量为34克/升以下。至于回水中残余的各种浮选药剂对工艺则无不良影响。因为直接浮选单一有用矿物磷酸盐,流程简单,这些残留在回水中的药剂均是浮选磷矿物工艺所需要的,不仅不产生干扰影响,反而在不影响分选指标