

# 有用矿物工艺学

下 册

M. A. 菲 什 曼 著

徐忠本 郭長生 譯

冶金工业出版社

56.838  
674.  
:3

# 有用矿物工艺学

## 下 册

M. A. 菲什曼著  
徐忠本 郭长生譯

冶金工业出版社

М. А. Фишман  
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ  
Металлургиздат (Москва, 1955)

有用矿物工艺学 下册  
徐忠本 郭长生 譯  
冶金工业出版社出版(北京市灯市口甲 45 号)  
北京市書刊出版业营业許可証出字第 093 号  
西四印刷厂印 新华書店发行

— \* —  
1959年11月 第一版

1959年11月北京第一次印刷

印数 3,012 册

开本 850×1168 · 1/32 · 153000字 · 印张 7 10/32

— \* —  
统一書号 15062·1925 定价 0.93 元

本書系根据苏联国立黑色与有色冶金科技書籍出版社出版的技术科学副博士，菲什曼(М. А. Фишман)副教授所著“有用矿物工艺学”(Технология полезных ископаемых) 1955年修訂再版本譯出。

中譯本分上、中、下三冊出版。上冊包括緒言至第十五章，其內容为有用矿物的物質組成和性質、矿物的破碎和分級、有用矿物的选矿、脱水和收尘，有用矿物的焙烧和燒結。中冊包括十六章至二十七章，內容为金屬矿物工艺過程。

本書为下冊，包括二十八章至三十九章，內容为非金屬矿物工艺過程，燃料矿物工艺過程，有用矿物的取样分析和工艺試驗。

本書可供广大的采矿工作人員使用，也可作为采矿、冶金和地質勘探学院师生的参考書。

原書的評閱者为博士 B. A. 巴茹金教授和工程师 A. B. 特洛依茨基。

# 目 录

## 第七篇 非金属矿物工艺

<b>第二十八章 磷钙石与磷灰石工艺</b> .....	1
§ 152 磷的性质 .....	1
§ 153 历史简述 .....	2
§ 154 磷和磷化物的应用 .....	3
§ 155 磷的矿物和矿石 .....	4
§ 156 磷灰石和磷钙石的选矿 .....	6
§ 157 磷肥的生产 .....	9
§ 158 元素磷的生产 .....	15
§ 159 磷酸的生产 .....	19
<b>第二十九章 钾石盐和光卤石工艺</b> .....	29
§ 160 钾石盐和光卤石的组成与性质 .....	29
§ 161 历史简述 .....	25
§ 162 钾石盐和光卤石的应用 .....	26
§ 163 氯化钾的生产 .....	27
<b>第三十章 云母工艺</b> .....	39
§ 164 云母的矿物和矿石 .....	39
§ 165 云母的性质 .....	37
§ 166 历史简述 .....	43
§ 167 云母的用途 .....	44
§ 168 云母的加工 .....	45
§ 169 云母材料与制品的制造 .....	47
<b>第三十一章 石棉工艺</b> .....	56
§ 170 石棉的矿物和矿石 .....	56
§ 171 历史简述 .....	60
§ 172 石棉的用途 .....	62
§ 173 石棉矿石的选矿 .....	64
§ 174 石棉制品及材料的制造 .....	70
<b>第三十二章 石墨工艺</b> .....	79

02268

§ 175 石墨的性質 .....	76
§ 176 历史簡述 .....	77
§ 177 石墨的用途 .....	78
§ 178 石墨的矿石 .....	79
§ 179 石墨矿石的选矿 .....	81
§ 180 石墨制品及材料的制造 .....	85
<b>第三十三章 重晶石工艺 .....</b>	<b>90</b>
§ 181 重晶石的性質 .....	90
§ 182 重晶石的用途 .....	90
§ 183 重晶石矿石 .....	91
§ 184 重晶石矿石的选矿 .....	93
§ 185 重晶石粉、鋅銀白、銀盐及銀制剂等的制造 .....	95
<b>第三十四章 滑石工艺 .....</b>	<b>102</b>
§ 186 滑石的性質 .....	102
§ 187 滑石岩 .....	102
§ 188 滑石的加工 .....	104
§ 189 滑石的用途 .....	106
<b>第八篇 燃料矿物工艺</b>	
<b>第三十五章 煤炭工艺 .....</b>	<b>112</b>
§ 190 煤的利用 .....	112
§ 191 历史簡述 .....	115
§ 192 矿物煤产地 .....	116
§ 193 煤的組成和性質 .....	118
§ 194 选煤 .....	127
§ 195 煤的热解加工 .....	136
§ 196 煤的炼焦 .....	137
§ 197 煤的低温炼焦 .....	159
§ 198 中溫炼焦 .....	162
§ 199 煤的气化 .....	163
§ 200 煤的加氢 .....	168
<b>第三十六章 石油工艺 .....</b>	<b>170</b>
§ 201 石油的性質 .....	170

§ 202 历史简述.....	171
§ 203 石油的用途.....	172
§ 204 石油的炼制.....	173
§ 205 石油气.....	190
<b>第三十七章 天然气 .....</b>	<b>193</b>
§ 206 天然气及其利用.....	193
 <b>第九篇 有用矿物的取样和工艺試驗</b>	
<b>第三十八章 采出的有用矿物和商品有用矿物的取样 .....</b>	<b>196</b>
§ 207 总則.....	196
§ 208 取样方法.....	203
§ 209 試样的加工.....	207
<b>第三十九章 有用矿物工艺試驗概述 .....</b>	<b>212</b>
§ 210 总則.....	212
§ 211 工艺試样.....	218
<b>参考文献 .....</b>	<b>229</b>

## 第七篇 非金屬矿物工艺

### 第二十八章 磷鈣石与磷灰石工艺

#### § 152 磷的性質

磷有数种同素異型体，其分子結構、物理性質和顏色都不相同。实际上所常見的只有两种：白磷和赤磷。

白磷极毒，具有特殊的臭味，在黑暗中发出磷光。它的原子量是 31.02，比重 1.8，熔点 44°C，沸点 281°C。白磷实际上不溶于水，但易溶于二硫化碳。在光的作用下，白磷因生成为少量的赤磷而呈現黃褐色，所以通常在技术上把白磷叫做黃磷。在空气中，白磷易于氧化，且能自燃，因此人們把它保存在水中，并尽可能地放置在黑暗的地方。

把白磷加热至 280~340°C，就轉变成赤磷。赤磷是比重为 2.3 的粉末，无毒，不溶于二硫化碳，在空气中不会燃着，而于强热时升华。

磷在过量的氧气中燃烧时，生成白色的結晶物質——磷酸酐  $P_2O_5$ ，磷酸酐极善于吸湿，所以是一种最强的气体干燥剂。

磷酸酐和水互相作用，生成数种磷酸：偏磷酸  $HPO_3$ ，焦磷酸  $H_4P_2O_7$  和正磷酸  $H_3PO_4$ 。正磷酸通常簡称为磷酸，是一种无色的吸湿性晶体，在 42.3°C 时熔融；它在技术上的价值最大。磷酸一般是呈溶液的形态加以应用。磷酸无毒。

磷酸衍生物的用途广泛而繁多，在农业上的价值特別大。酸式磷酸鈣  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ，就是极重要的含磷无机肥料——

过磷酸鈣——的主要成分。

磷具有特殊的化学活性，所以它能与氢、硫以及其他多种元素相化合，而生成大量的不同种类的化合物；这些化合物在国民经济上的价值是十分巨大的。

### § 153 历史简述

早在十七世纪人们就已知道了磷。1770年，曾用骨头制得了磷，但是直到十九世纪的后半期才开始在工厂中制磷。这时所用的原料，已经不是骨炭，而是天然磷钙石。最初在甑式炉中制磷，而在十九世纪的末期已开始采用电炉制磷。在二十世纪，特别是在第一次世界大战之后，用电热法制造黄磷获得了很大的发展。苏联根据D.布利茨克院士的建议，拟制了在竖窑中制取磷的方法。

革命前的俄国，只是用手工操作的小型装置按照陈旧的甑式法来制取磷，也就是用硫酸分解骨炭来制磷的。

只是在十月革命之后，苏联才使用本国原料建立了电热法制磷的生产。

作肥料用的磷盐具有很大的价值。而革命前的俄国所生产的无机肥料却是很少的，主要依靠国外的进口来满足这种少量的需求。在苏维埃政权的年代里，则不然，无机肥料的生产在苏联已经达到了巨大的规模。例如，与1913年相比，过磷酸钙的产量就增大到100倍以上。

头一批磷钙石在俄国是由B.谢维尔平院士于1798年在乌拉尔发现的，而在1832年，П.雅崔柯夫在伏尔加河流域的白垩沉积层中发现了磷钙石。在布良斯克省、库尔斯克省、沃罗涅日省以及邻近的省区中，人们早就知道了磷钙石，并把它叫做“库尔斯克石”，不过那时人们把它当作了铁砂岩。许多世纪

以来，人們采掘它，并把它当作建筑石材用来砌筑屋基，鋪砌街道、人行道和公路。即使是今天，在庫尔斯克、德米特罗夫斯克和其他邻近的城市等的街道和人行道上还可以見到这种石材。1787年，B. 朱耶夫曾描述过“庫尔斯克石”，而在1845年，A. 賀德涅夫用多次的化学分析証明了，庫尔斯克石就是磷鈣石。

早在十八世紀，在文献中就記載了在波多里亞的德涅斯特河沿岸所見到的黑球。从外形看来，黑球往往象是砲弹。經彼得堡矿业学院在前世紀 40 年代所作的化学分析証明，波多尔斯克球系屬於磷鈣石。

革命后，苏联的地質学者 A.П. 卡尔平斯基和 A.Е. 費爾斯曼在科拉半島上發現了世界上最大的磷灰石矿床。

1935年，地質学家馬什卡拉在卡拉套山脈(哈薩克斯坦)發現了巨大的磷鈣石矿藏。这一矿藏的发现，不仅因为蘊藏量的丰富而具有巨大的价值，还因为与哈薩克斯坦和中亚細亚的农业区相毗邻，而具有重大的意义。

革命后所进行的大量的地質勘探工作的結果，在苏联其他許多区域也發現了磷鈣石矿床。

現在，苏联在磷酸盐原料的蘊藏量方面佔居世界第一位，而且其工厂出产着品种极多的磷肥。

### § 154 磷和磷化物的应用

磷的主要用途是用其天然磷酸盐(磷灰石和磷鈣石)来制造无机肥料：过磷酸鈣、磷鈣石粉、安福粉等。天然磷酸盐也是用以制取元素磷、磷酸和其他各种磷盐的原料。用天然磷酸盐和鐵矿石的混合物可在高爐中熔炼出磷鐵。

制造含磷托馬斯生鐵或含磷鑄造生鐵时，若鐵矿石中所含

的磷虽多但又不甚够，则在高爐熔炼的爐料中补加天然磷酸盐。

在鑄造业中，为了制造含磷量較高的金屬，可以用磷灰石矿石来代替磷鉄，同样，在制造磷化銅时，亦可以用前者来代替元素磷。

元素磷通常用来制造磷酸酐、磷酸和其他磷化物。

在火柴生产中，用赤磷作主要成分来制成涂料，涂于火柴盒的側面上。白磷由于有毒，而被禁止用来制造在任何坚硬表面上一擦即燃的火柴。用赤磷制成的火柴只能在特制的表面上摩擦才会着火。

磷酸用来制造磷肥，并且用来制造多种盐类以供食品工业、制糖业、陶瓷工业、玻璃工业、紡織工业以及其他工业部門需要。

磷的鈉盐——磷酸鈉  $\text{Na}_6\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  和磷酸氢二鈉  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ——具有很大的工业价值，可用来淨化鍋爐用水，用作洗滌剂和供其他目的而用。磷酸氢二鈉还用来制造人造絲。六聚偏磷酸鈉  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$  可用来使水軟化，用于紡織工业上，以及用于防止金屬腐蝕方面。

磷的有机衍生物——植酸鈣鎂和甘油磷酸脂——在医药上用作神經系統的强壮剂。

磷的氯盐用来合成各种有机物質。

### § 155 磷的矿物和矿石

制造磷肥、元素磷和磷化物的最主要的原料是天然磷酸盐：磷灰石和磷鈣石。

凡以通式  $\text{Ca}_{10}\text{R}_2(\text{PO}_4)_6$  (式中  $\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, (\text{OH})$ ) 表示其組成的这一类矿物，統称为磷灰石。其中最多的是氟磷灰石。

在磷灰石类矿物中，磷的含量如表 56 所示。

伴随磷灰石而生的有許多矿物和岩石，这些矿物和岩石有的是独立的有用矿物，有的是属于附带开采的矿物，都可能具有一定的工业价值；属于这类矿物的有：铁矿石、钛磁铁矿、霞石、萤石、云母等等。

磷灰石类矿物

表 56

名 称	化 学 式	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 的含量, %
氟磷灰石	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaF <sub>2</sub>	42.24
氯磷灰石	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub>	40.91
氢氧磷灰石	3Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	42.41

磷以高度分散的氟磷灰石形状而存在的磷酸盐，称为磷钙石。

伴随磷钙石矿床而生的、在工业上有附带开采价值的有用矿物是：海绿石、钒化物、褐铁矿、油页岩等等。

凡 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量为 8~40% 的磷酸盐矿床，都是工业矿床，但是在利用磷酸盐时，除 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的百分含量而外，其中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub> 和 CaO 等的含量同样亦有其意义。

磷灰石矿床，根据其成因而分为如下四类：1) 岩浆矿床，2) 接触交代矿床，3) 气成矿床和 4) 热液矿床。

岩浆矿床是位于深成岩间的厚大磷灰石矿床，其中伴生有霞石或磁铁矿。这类矿床的特点，是磷灰石的蕴藏量极大，因而有着重要的工业价值。在苏联，属于这类矿床的有科拉半岛的磷灰石矿床。

接触交代矿床，生成于石灰石与花岗石的接触层中，它常常是质量极高的磷灰石，但是蕴藏量却不大，所以这类矿床

的工业价值并不大。

气成矿床是范围不大的脉状矿床。其中伴随磷灰石而生的有金红石或金云母，所以这类矿床的开采是综合进行的。这类矿床的特点是蕴藏量小；若作为磷灰石的产源来说，则几乎没有工业价值。在苏联，属于这类矿床的有斯柳甸卡矿床。

热液矿床在工业价值方面与气成矿床相似，但是更为稀少。

按照 A. D. 阿尔汉格尔斯基的分类，磷钙石矿床分为两大类：海洋矿床类和大陆矿床类。每类又细分为若干亚门和组。

### § 156 磷灰石和磷钙石的选矿

磷灰石的主要选矿方法是浮选法。使用的捕集剂有脂肪酸类和脂肪酸皂类，煤油和泥煤焦油。在较大的程度上，浮选的效果依矿浆的浓度和温度而定。矿浆的浓度用苛性钠和水玻璃来调节。水玻璃兼是一种矿物的抑制剂。用脂肪酸和脂肪酸皂来浮选磷灰石时，在稍高的温度下( $35\sim40^{\circ}\text{C}$ )可以获得较好的效果。

浮选磷灰石矿石时，提出磷灰石之后的尾矿是霞石含量丰富的产物，继续加以浮选，便可以从其中提出高质量的霞石精矿。在磷灰石浮选尾矿中含有 75% 以下的霞石，8~12% 霞石，4% 以下的含钒钛磁铁矿和 3% 左右的榍石。霞石精矿是另外获得的有价值矿物，可以用来制造氧化铝、硅胶、水玻璃等等。

顺便提取霞石，就可以处理贫的磷灰石矿石；如果只是为了提取磷灰石而利用这种贫矿石是得不偿失的。

浮选磷灰石矿石和磷灰霞石矿石，得到的精矿的质量甚高，其中  $\text{P}_2\text{O}_5$  的含量为 35—40%。

磷灰霞石矿石的选矿流程如图 220 所示。

如果所见到的磷灰石是磁铁矿矿石中的杂质，则在这种情

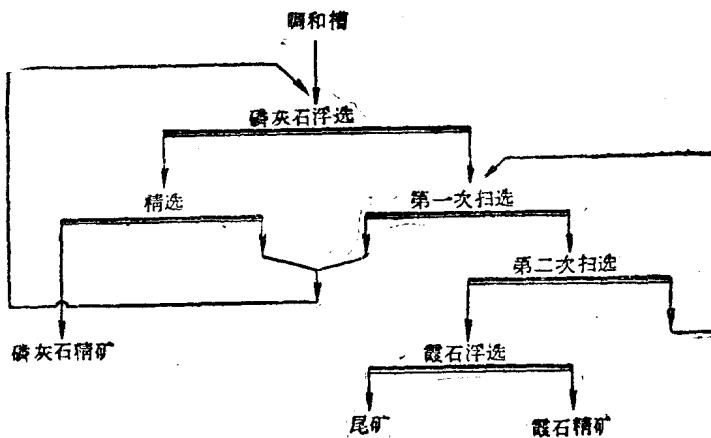


图 220 磷灰霞石矿石的选矿流程

况下系用浮选法来分离磷灰石，而磁鐵矿則殘留在尾矿中，因为当矿浆的硕度为某一定数值时，用脂肪酸是不能使磁鐵矿浮游起来的。

用电磁选法同样可以使磷灰石与磁鐵矿分离。在这种情况下，磁选的尾矿是磷灰石精矿。

对于生产无机肥料所用的原料磷灰石精矿，在标准中规定出下列技术条件：换算成絕對干燥的物质时， $P_2O_5$ 含量不应少于 39.4%；应有 92% 的颗粒不超过 0.15 毫米的研磨細度；水分含量不应超过 1%。

若磷鈣石矿石含有相当大量的  $P_2O_5$ ，而仅含少量的倍半氧化物（氧化鐵和氧化鋁），就可以无需选矿，而直接使用。只有磷鈣石的貧矿石才要經過选矿来提高  $P_2O_5$  的含量和除去倍半氧化物。

磷鈣石矿石的初选，可以用最简单的方法——洗选或篩

选——来进行。洗选法适用于粘土质矿石，是在长槽式洗选机中来进行的。用这种方法时，排除矿泥即可达到选矿的目的，但是随同矿泥还排除了少量的磷钙石。若矿石中粘土的含量不大，所含的水份亦少，则采用干式筛选；但是干式筛选法所获的效果往往不及湿式筛选法好。无论是用干式筛选法或是用湿式筛选法，都是依靠分离出  $P_2O_5$  含量少的细粒级来达到选矿目的。对于初选来说，采用湿式筛选法和洗选法最为有效。

在大多数情况下，用这种初选法所得到的精矿仍然较贫，尚不适用于用硫酸来处理。但是，却可以用来制造磷钙石粉和用电热升华法来制取磷。此外，可用少量的这种精矿与浮选后的磷灰石精矿相混合，去制造过磷酸钙。

随同洗选和筛选的尾矿排除了相当可观数量的磷钙石，从而降低了  $P_2O_5$  的回收率。

采用浮选法就可以提高初选精矿的质量和降低尾矿中  $P_2O_5$  的含量，浮选法同样可直接用于磷钙矿石。

若砾石是硅酸盐，则用浮选磷灰矿石的浮选剂来浮选磷钙矿石，同样可以得到满意的效果。浮选碳磷钙矿石，则是一个难题，因为碳酸盐矿物和磷钙石的浮选性质相近，而这常常是由于这两种矿物以细粒互结生长所致。

根据 J. M. 乔尔内的资料，用六聚偏磷酸钠来抑制磷酸盐而使碳酸盐矿物析出为泡沫产物，这样就可以有效地把浸染有大量粗粒矿物的磷钙石、碳酸石英矿石加以选集。

接着，用阳离子捕集剂来进行浮选，就可以把尾矿中的石英和磷酸盐分离开来，这时石英变为泡沫产物，而磷酸盐则留在尾矿中。

用浮游和化学联合选矿法，可以从磷钙矿石中选出适合制

造过磷酸鈣的高質量精矿。用这种方法时，浮选精矿再用盐酸加以处理，以便萃取其中的碳酸盐矿物。

### § 157 磷肥的生产

磷钙石粉的制造，包括磷钙矿石的粗破碎、干燥至含水量为2%、再行細破碎和細粉碎至80%为0.15毫米。

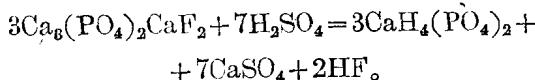
按照标准，磷钙石粉分为四个等級，第一級磷钙石粉应含有不少于22%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，而第四級，则应含有不少于16%的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，水分含量不得超过3%。

現在我們用經過选集的結核状磷钙石来制造磷钙石粉。在这种矿石中，P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的含量应不低于8~12%（根据所制造的磷钙石粉的等級而定）。

磷灰石和某几种变質磷钙石是不适于制造磷钙石粉的，因为这些矿物很难为土壤溶液所分解，其中所含的P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又不能为植物所吸收。

因此，我們就要用化学加工的方法来把难溶解的和不易为植物所吸收的天然磷酸盐制成为更易溶解的和易被植物所吸收的磷酸盐。

过磷酸鈣是一种应用最为普遍的磷肥，是用硫酸使磷钙石和磷灰石分解，而制得的酸式磷酸鈣盐，反应方程式如下：



在原料中有許多杂质存在，以及除磷酸二氢鈣外还有游离磷酸和磷酸一氢鈣生成，这使得上列反应变得很复杂。

在天然磷酸盐中，倍半氧化物——Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>——具有特別重大的影响。

在硫酸的作用下，倍半氧化物就生成为能与儲存中的过磷

磷酸钙发生反应的盐类，从而生成不溶解的，因而不能为植物所吸收的化合物。过磷酸钙这种转变为无效形式的现象，称为过磷酸钙退减现象。

特别有害的是氧化铁。这时具有意义的不是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的绝对含量值，而是  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  比率的大小。如果过磷酸钙中  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 10^3}{\text{P}_2\text{O}_5}$  比率不超过 7.5~8.0，则过磷酸钙就不会发生退减现象。

因为天然磷酸盐中所含的  $\text{P}_2\text{O}_5$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  全部都转入过磷酸钙盐中，所以矿石中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的许可含量就为这一比率所决定。

制取过磷酸钙时，在混合锅中将磷酸盐粉或磷灰石精矿与 62~68% 硫酸混合，然后把这时生成的半液态料浆从锅的活底中取出，而送入化成室中。在化成室中，半液态料浆经 20~30 分钟后即行硬化。

在苏联的过磷酸钙工厂里，采用的是别斯柯夫式车厢。别斯柯夫式车厢（图 221）是一座移动在许多轮子上的平台 3，平台上安设有一堵后壁 4。工人把车子推入化成室 2 中。在化成

室有两堵可移动的侧壁 5 和一扇门 6。在化成室的顶上安设着混合锅 1 和排气道 9。从锅中把料浆装入车厢中，料浆即在车厢内硬化并转变为过磷酸钙。然后，把盛有过磷酸钙的车厢从室中推出，用切削机 7 把大块过磷酸钙割开，并粉碎成粉末。切削机是一个在竖轴上旋转的圆筒，筒上有许多沿垂直方向装固的刮刀 8。

把粉碎的过磷酸钙送入料仓中，并堆成堆来储存。储存时，过磷酸钙就产生熟化作用。用磷钙石制得的过磷酸钙经储存十日后的熟化作用结束。而用磷灰石制得的过磷酸钙则须储存二十日方能结束熟化作用。制得的成品是一种灰色的粉末。

在别斯柯夫车厢中制造过磷酸钙的过程是间歇的。近年