

中国有色金属学会

第一届全国选矿学术讨论会 论文集

(下册)

中国有色金属学会选矿学术委员会
中国选矿科技情报网

一九八六年十一月

目 录

第四部份：非金属矿物的选矿

59. 中国磷矿选矿.....化工部化工矿山设计研究院 肖云汉 徐校灿(421)
60. 高镁型沉积变质磷灰岩矿石浮选新抑制剂的研究.....
化工部化工矿山设计研究院 杨祖武(433)
61. 硅镁质沉积磷块岩选矿工艺研究.....
昆明冶金研究所 赵 毅 余天佳 蒋明志 李光铨(445)
62. 萤石浮选及其与重晶石分离新工艺的研究.....广州有色金属研究院 周维志(461)
63. 硼镁矿浮选.....辽宁省地矿局中心实验室 曾邦任(476)
64. 四川江津石英砂岩选矿试验及综合利用的研究.....
地质矿产部成都综合岩矿测试中心 黄绍伦 陈波蓉 冬继沅(487)
65. 保护及回收大鳞石墨的研究.....武汉工业大学 曾宪滨(494)
66. 陕西凤县九字沟磷矿尾矿透辉石综合利用研究.....
陕西省地矿局西安测试中心 孙继寿(497)
67. 晶质石墨矿选别新工艺.....河南省地矿局岩石矿物测试中心 赵青田(499)
68. 选冶联合、综合利用铝磷酸盐矿石.....化工部化工矿山设计研究院 林如茂
地矿部矿产综合利用研究所 黄绍云 霍显裕(505)
69. 中国硅灰石选矿及其应用.....吉林省地质实验研究中心 申余广 宋业文(514)

第五部份：细颗粒矿物处理

70. 微细粒浮选中的粗粒效应.....中南工业大学 邱冠周 王庭佐 胡为柏(528)
71. FCF工艺处理锡 矿 泥.....
昆明冶金研究所 谢 光 朱广洋 赵智臻 王 云(531)
72. 微细粒锡石矿选别的重—浮联合工艺.....
北京矿冶研究总院 刘少先 金云虹(542)
73. 重选处理锡尾矿的合理工艺研究.....
云南锡业公司经济技术委员会 张木铎 执 笔(551)
74. 锡矿石重选特性与锡回收率关系研究.....云南锡业公司 李尚贤(561)
75. 试论锡矿泥重选设备的分选机理.....云南锡业公司羊坝底采选厂 杨才顺(571)
76. 腐植酸盐做絮凝剂分选细粒锡石的研究.....昆明工学院 杨 敖(577)
77. 鼓筒式电选机电极结构及分选细粒的研究.....中南工业大学 刘永之 成楚永(589)
78. 细粒级物料的脱水过滤研究.....长沙矿冶研究院 郭汉骥(597)

79. 陕西某地微细粒金红石原主矿选冶试验研究

陕西省地矿局西安测试中心 席毓春(600)

第六部份：数模及计算机应用

80. 分批和连续浮选动力学模型

81. 粒度分布模型的研究

82. 使用模拟器对现有选厂寻求最佳浮选能力和循环负荷的分配

北京矿冶研究总院 陈子鸣 茹 青 加拿大 A.L.Mular(637)

83. 一种新的浮选两相动力模型

84. 应用模糊相似优先比设计选矿试验流程

85. 选矿厂原矿配矿过程数学模型及微型机应用

武汉工业大学北京研究生部 苏奋伟(653)

86. 百墨再磨静态模型的研究

87. 论述功指数计算中F80、P30的计算回归问题及袖珍电子计算机在测定邦德功

指数中的应用

88. 选矿过程的灰色控制

第七部份：选矿工艺和下一步工艺的综合

89. 提高韶关精选厂钨精矿质量的选矿工艺研究

广州有色金属研究院 向延松 张先华(628)

90. 钛汞合金试验与生产中存在问题探讨及其解决措施

贵州汞矿研究所 黄家柱(695)

91. 离子吸附型稀土矿床中离子吸附相稀土的提取工艺

江西地矿局实验测试中心 全生根(708)

92. 浮选工艺在液态矿产资源综合利用中的应用——浮选和蒸发结晶、萃取工艺的
结合

地矿部成都综合岩矿测试中心 黄荣级 崔善根 谢 尧 许成忠 陈文忠

龙晓强(717)

93. 浮选工艺在液态矿产资源综合利用中的应用——连续浮选硼、钾过程中分离富
集铀和钼

地矿部成都综合岩矿测试中心 黄荣级 崔善根 陈文忠 龙晓强 谢 尧

许成忠(723)

94. 硫化汞精矿悬浮电解制取汞系列产品的研究

贵州汞矿 严清湖 杨玉霜(730)

第四部分：非金属矿物的选矿

中国磷矿选矿

化工部化工矿山设计研究院

肖云汉 徐灿校

一、前言

由于农业生产的需求，我国的化肥工业已取得很大的发展。但是为了提高施肥效益，必须调整氮、磷、钾肥之间的比例关系。目前我国施肥的平均氮磷比为1:0.23。据规划，至2000年要求达到1:0.35。因而，对于磷矿石，特别是对于适宜于用作高效磷肥生产原料的高质量磷矿石的需求已日趋迫切。

我国磷矿资源丰富。探明储量仅次于摩洛哥、美国、苏联，居世界第四位、足可满足我国磷肥工业及其它磷酸盐化学品生产的需要。

但是，在我国易于开发利用的岩浆岩磷灰石和沉积变质磷块岩矿床不多，而具有工业价值的大型磷矿床多属沉积（未变质和浅变质）磷块岩，占磷矿总储量的69%（以 P_2O_5 计约占90%）。这些磷块岩矿床具有以下特点：

1) 大多以化学沉积为主产出震旦纪、寒武纪等古老的元古代和早古生代地层中，因而矿物颗粒微细，磷矿物与脉石矿物紧密共生，矿石坚硬。磷矿物主要为碳氟磷灰石系列，呈均质胶体或隐晶、微晶质，故亦称胶磷矿。磷矿物集合体多为鲕粒、假鲕粒结构，并由磷矿物鲕粒构成致密块状、条带状、层状构造。在磷矿物鲕粒之间，甚至鲕粒之中，常混入数量不等的碳酸盐、硅质等泥质矿物，形成所谓“内生”脉石。

2) 脉石矿物含量较高。主要脉石是碳酸盐矿物如白云石、方解石和硅质矿物如石英、玉髓，此外还有铁、铝杂质。其中硅—钙质磷块岩占沉积磷块岩储量的30%左右。

3) 大抵为缓倾斜—倾斜中厚矿体。顶板多为白云岩，矿体中常有厚度不一的白云岩夹层，且矿床围岩大多不稳固，因而不易选择性分采，而在混采过程中必然混入相当量的白云岩，使采出矿石贫化。

4) P_2O_5 含量大多在12~25%之间，属中低品位磷矿，很难直接用作磷肥，特别是高效磷肥生产的原料。

5) 资源分布不均衡。全国磷矿资源的约78%集中分布于中南、西南的云、贵、川、湘鄂五省。因而必须就地富集或就地加工成高效磷肥，以减轻长途运输的负担。

从上述的中国磷矿资源的特点可以看出，在继续提高易选的岩浆岩型磷灰石和沉积变质磷块岩矿石的选矿水平的同时，选择技术经济合理的选矿流程，开发利用难选的中低品位细粒嵌布沉积磷块岩是我国磷矿选矿工作者面临的主要任务。

我国沉积磷块岩资源的特点给选矿工作者带来的主要困难是——

1) 磷矿物属碳氟磷灰石系列, 即氟磷灰石晶格中的 PO_4^{3-} 被 CO_3^{2-} 部分取代。按 CO_3^{2-} 取代量的递增, 我国又将该系列矿物分为微碳氟磷灰石、低碳磷灰石、碳氟磷灰石及高碳氟磷灰石。由于 CO_3^{2-} 的取代, 不仅使磷矿物中 P_2O_5 的理论含量降低, 而且使磷矿物晶胞参数 a 变小, 结晶形态变差, 大多呈胶状均质、隐品质和微品质体。因而其可浮性也渐次降低。

2) 由于磷矿物和脉石矿物细粒嵌布, 根据矿物学研究, 往往需磨细至-320目80—90%方能单体解离。不仅磨矿费用高, 而且这种高细度物料会给选矿过程带来许多困难。就浮选而言, 由于细颗粒具有较高的表面能等原因, 会导致颗粒之间的非选择性团聚; 颗粒与药剂之间的非选择性吸附; 不同矿物颗粒之间固有的可浮性差别减小; 颗粒与气泡之间的有效碰撞几率减少; 浮选泡沫不易破碎; 恶化精、尾矿脱水等。细颗粒通常也会对其它选矿方法带来不同程度的危害。

3) 矿石中存在大量的碳酸盐和硅质脉石。特别是在碳酸盐和硅质脉石同时存在的情况下, 单一的选矿方法常难奏效。必须寻求技术经济合理的联合选矿流程。如要采用工艺较简单的直接浮选磷矿物的流程, 则必须研制对硅质和碳酸盐脉石均有选择性抑制作用的抑制剂或是对磷矿物有选择性捕收作用的捕收剂。

现在我国的磷矿工业已有了长足的发展, 近年磷矿石产量已达1250万吨/年。我国的磷矿选矿工作者不仅在继续提高现有岩浆岩磷灰石和沉积变质磷块岩矿石选矿厂的技术经济效益方面做出了有成效的工作, 而且根据各种类型的难选沉积磷块岩的矿石特点, 开发了一些相应的选矿流程, 取得了可喜的进展。其中一些已进行了扩大试验和工业试验。一座年处理难选细粒嵌布硅—钙质沉积浅变质磷块岩矿石150万吨规模的选矿厂已在湖北荆襄建成, 即将投入生产。

二、各种类型磷矿石的选矿

我国的磷矿选矿研究, 始于本世纪五十年代。六十年代以来, 主要的研究对象是沉积磷块岩。现按矿石类型将我国磷矿选矿的生产和研究进展分述如下。

1. 岩浆岩型磷灰石和沉积变质磷块岩矿石的选矿

根据脉石种类, 此两类矿石各自又可分为硅质型、钙质型和硅—钙质型, 由于矿石中磷矿物和脉石矿物嵌布粒度较粗, 且磷矿物主要是晶粒较大、晶形较完整因而可浮性较好的氟磷灰石, 所以同属易选磷矿。在我国, 此两类矿石均采用直接浮选磷矿物的富集工艺。在已投产的选矿厂中, 以锦屏磷矿选矿厂规模最大。

锦屏磷矿位于江苏省连云港市。其选矿厂于1958年建成并投产, 年处理原矿112万吨, 精矿产量30万吨/年。该矿属硅—钙质沉积变质磷块岩。磷矿物为氟磷灰石, 脉石矿物主要为方解石、白云石、白云母、石英等。浮选原则流程见于图1。

所用药剂是: 碳酸钠 (1kg/T)、水玻璃 (1—1.2kg/T)、纸浆废液 (1.2—1.6kg/T)。所得精

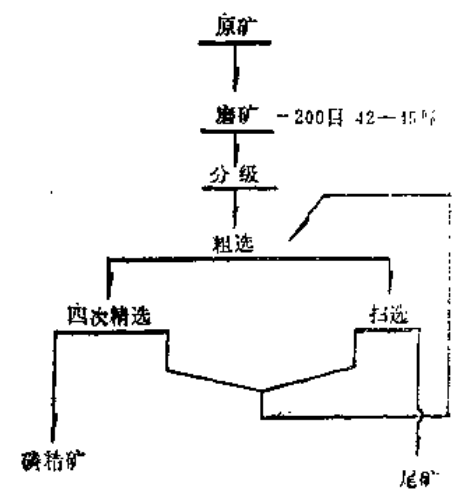


图1 锦屏磷矿选矿厂浮选原则流程

尾矿质量指标见表1。

表1

锦屏磷矿选矿厂精、尾矿化学分析

项目%	P_2O_5	CaO	MgO	CO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO
精矿	30.76	47.93	5.02	11.44	0.45	0.27	0.34	0.44
尾矿	1.45	21.03	12.38	26.92	26.26	2.53	0.48	1.39
原矿	9.18	28.99	10.46	23.13	19.57	1.91	3.25	1.10

精矿中 P_2O_5 回收率为88—89%。如 P_2O_5 回收率降低到70%，精矿 P_2O_5 含量可提高到38.6%。

由于锦屏磷矿逐步向深部开采，采出原矿 P_2O_5 含量日趋下降，而白云石及其它脉石的含量相应增加，给选矿带来了困难。为此，近年来在磷酸盐抑制剂方面做了许多有成效的工作。特别是在用L-339（木素衍生物）作硅—钙脉石抑制剂时，可由含 P_2O_5 9.08%，MgO 10.57%的原矿，获得含 P_2O_5 >38%，MgO<1.2%的精矿， P_2O_5 回收率92%，碳酸盐和硅质脉石的排除率分别达97.46%和98.68%。同时还可使捕收剂用量由原来的1.2—1.6kg/T降至0.25kg/T，并由原来的一次粗选、一次扫选、四次精选的闭路流程简化为一次粗选、一次精选的开路流程。此种高效抑制剂即将在锦屏磷矿选矿厂投入使用。

2. 硅质沉积磷块岩的选矿

一般说来，在沉积磷块岩矿石中，硅质型矿石是较易分选的，因为硅质矿物与磷矿物的天然可浮性及在浮选介质中的可浮性差别较大。决定此类矿石分选难易程度的主要因素是矿物的嵌布特性。如我国河南省鲁山磷矿，虽然矿物组成简单，但磷矿物在石英、长石、海绿石等碎屑表面呈皮壳状产出，皮壳极薄，一般为0.015—0.044mm，最薄仅0.0025mm。对于该矿石，只用通常的浮选磷矿物的流程也可取得好的结果，但磨细度需达-320目99%。要实现工业化是困难的。

对于此类矿石，应充分研究其矿物的嵌布和解离特性，在某些情况下，可考虑采用阶段磨矿—阶段浮选流程。在这方面，我们对宁夏贺兰山磷矿所作的选矿研究，是一个较成功的实例。

贺兰山磷矿系沉积层状磷块岩矿床，产于中、下寒武纪地层。矿石含硅质较高，致密坚硬。磷矿物属微晶磷灰石，主要呈胶结物产出，其次呈鲕粒状、假鲕粒状和碎

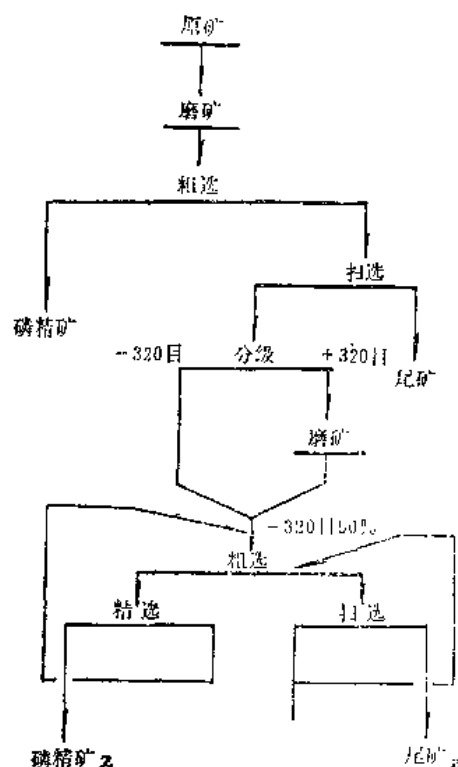


图2 贺兰山磷矿阶段磨矿—阶段浮选流程

屑状。磷矿物集合体中含有较多细分散的黄铁矿等铁质物及碳酸盐、石英、水云母、绢云母等，不易解离。磷矿物有部分晶化现象。矿物学研究表明，要使磷矿物大部单体解离，至少需磨细至-320目。然而由于矿石中部分磷矿物碎屑和鲕粒较粗，分别为0.560—1.28mm和0.172—0.272mm，同时石英和碳酸盐矿物也有部分较粗颗粒，为阶段磨矿—阶段浮选流程提供了有利条件。

所用药剂为碳酸钠、水玻璃、木素和脂肪酸。

表2 原矿和精、尾矿化学分析

项目%	P ₂ O ₅	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	CO ₂	P ₂ O ₅ 回收率
合并精矿	31.10	14.55	2.33	0.59	43.49	1.03	3.48	90.74
尾矿	2.81	71.46	6.02	3.60	6.49	1.67	3.74	9.26
原矿	16.45	43.02	4.20	1.83	24.64	1.33	3.64	100.00

贺兰山磷矿10万吨/年规模的选矿厂已投入生产。

研究表明，对于磷矿物和脉石矿物呈不均匀嵌布，或呈致密块状、条带状构造的磷矿石，阶段磨矿—阶段浮选流程有其不可忽视的优越性。该流程可由粗磨浮选获得部分粗粒磷精矿和尾矿，中矿再磨再选获高质量的磷精矿。由于及时分离出粗磨中已解离的矿物颗粒，既避免了已解离颗粒的过磨，在一定程度上克服了细粒浮选所带来的困难，同时又节省了磨矿费用。除贺兰山磷矿之外，我们对一些具有上述特点的磷矿石，包括硅—钙质沉积磷块岩矿石也进行过这方面的工作，取得良好的效果。

3. 钙质沉积磷块岩的选矿

此类磷矿石富集的可选择流程较多，如浮选、焙烧及化学选矿等。应根据矿石特性，对精矿的质量要求及当地的能源条件进行合理选择。一般说来，对于一定程度上可实现粗磨的钙质磷矿石，反浮选可发挥其工艺简单，投资少，能耗小等优点，而对于细粒均匀嵌布的钙质磷矿石，焙烧—消化流程可获得浮选流程所难以获得的高质量磷精矿，但投资大，能耗高，石灰乳难以处理。

(1) 反浮选

对贵州瓮福磷矿英坪矿段b层钙质沉积磷块岩矿石进行了反浮选研究。该矿床赋存于震旦纪上统陡山沱系地层，矿石中磷矿物磷约占70%，属含微碳氟磷灰石，呈非晶质和隐晶质产出，脉石矿物以白云石为主，约占21%，硅质脉石<5%。矿石中碳酸盐矿物与磷矿物胶结。但由于碳酸盐脉石的嵌布粒度较磷矿物粗，一般为0.02—0.08mm，因而

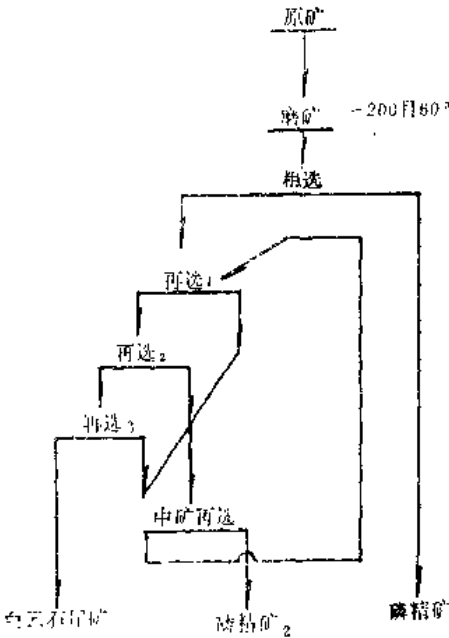


图3 瓮福磷矿英坪矿段b层矿反浮选流程

有可能利用碳酸盐颗粒易于粉碎的特点,在较粗磨的条件下,用反浮选使白云石作为泡沫产品除去。且于原矿中 P_2O_5 含量较高,用反浮选时泡沫量少,从流程上讲也较合理。

用硫酸(7.5kg/T)作抑制剂,脂肪酸(1.4kg/T)作捕收剂,在常温条件下进行白云石浮选[5,6]。浮选流程见图3。

规模为1.5吨/日的连续扩大试验所得浮选产品的化学分析见表3。

表3 浮选产品化学分析

项目 %	P_2O_5	CaO	MgO	Al、I、	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5 回收率
磷精矿 ₁	36.62	49.85	1.03	2.89	0.25	0.11	60.46
磷精矿 ₂	33.17	48.06	2.53	4.00	0.54	0.22	33.72
合并精矿	35.30	49.17	1.59	3.31	0.35	0.15	94.18
尾矿	8.62	34.78	16.75	1.16	0.65	0.16	5.82
原矿	29.44	46.75	4.54	2.84	0.51	0.28	100.00

该流程充分利用了碳酸盐矿物比磷矿物易磨碎的特点,采用了以硫酸作抑制剂的粗磨常温反浮选,节省了能耗,方便了精、尾矿的脱水处理,所用药剂种类少,来源广,工艺流程简单。试验表明, P_2O_5 22—30%, MgO 4—8%的入选原矿,均能获得较优的工艺指标。所得精矿制备含 $P_2O_5 > 50\%$ 的磷酸,是高效磷肥的适宜原料。

(2) 焙烧—消化

由于焙烧—消化流程所得精矿质量较好,同时考虑到碘的综合回收以及试图用碳化处理石灰乳的办法来弥补该流程固有的不足,因而对瓮福磷矿英坪b层矿进行了焙烧—消化流程的研究。

12—0mm物料在1000℃焙烧0.5小时,然后加水消化,分级。+0.076mm粒级为磷精矿。窑气回收碘后,利用其 CO_2 对-0.076mm粒级的石灰乳进行碳化,过滤得碳酸盐尾矿。滤液返回消化作业使用。原则流程见图4。3—5吨/日的连线扩大试验所得精、尾矿化学分析见表4。

该流程的特点是可获得高质量的磷精矿,碘的作业回收率为80%,精制后的总回收率预计>65%,石灰乳经窑气碳化后有利于堆存。

(3) 光电拣选

光电拣选是利用各种矿物表面对各种波长的光的反射强度不同进行分选的技术。具有处理粒度大,生产能力高,无细粒尾矿,无污染等优点。我国对贵州开阳磷矿等进行了光电拣

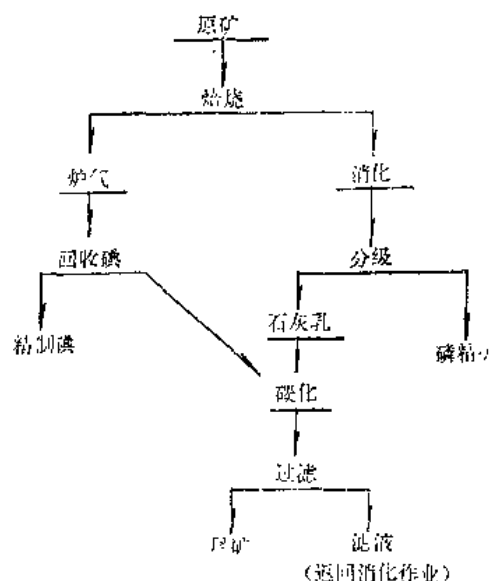


图4 焙烧消化原则流程

表4

精、尾矿和原矿化学分析

项目% 产品	P ₂ O ₅	CaO	MgO	A、I、	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅ 回收率
磷精矿	37.54	50.55	1.27	2.94	0.46	0.25	96.89
石灰乳	7.00	44.59	26.24	1.35	0.55	0.42	3.11
原矿	29.44	46.75	4.54	2.98	0.52	0.28	100.00

选试验。

开阳磷矿属晚震旦纪海相沉积矿床。矿体呈缓倾斜—倾斜产出。由于在地下开采中混入大量碳酸盐围岩，需经选矿富集方可作为高效磷肥的生产原料。

按矿石的结构构造及表面颜色取10种矿岩标本进行了光学特性测定。结果见表5和图5。

表5

采取矿样类型

类型	颜色	所占比例%	含量%		光学特性测定编号
			P ₂ O ₅	MgO	
致密块状 磷块岩	黑灰色	50.78	36.23	0.97	9—1 9—2
鲕状粒状 磷块岩	黑灰色	19.92	36.44	0.54	8—1 8—2
致密块状 粒状磷块岩	红褐色	4.08	36.86	0.34	10—1 10—2
硅质砂粒状 磷块岩	麻灰色	2.64	37.01	0.42	7—1 7—2
白云质粒状 磷块岩		1.29	1.53	18.68	6—1 6—2
泥质条带状 磷块岩	灰黄相间	1.55	27.59	0.53	5—1 5—2
细晶白云石	肉色、浅白色	9.76	0.28—0.42	21.28	1—1 1—2
粒状、砾状 白云岩	乳白色	3.68	0.37—0.85	21.43	2—1 2—2
泥质页岩	红色、黄色	0.13	15.45	20.40	3—1 3—2
石英砂岩	兰灰色	6.20	0.95	0.91	4—1 4—2

采用Sortex621M和1011M型光电拣选机，矿石按6—10mm，10—15mm，15—20mm

m, 20—35mm四个粒级分别处理, 结果见表6。

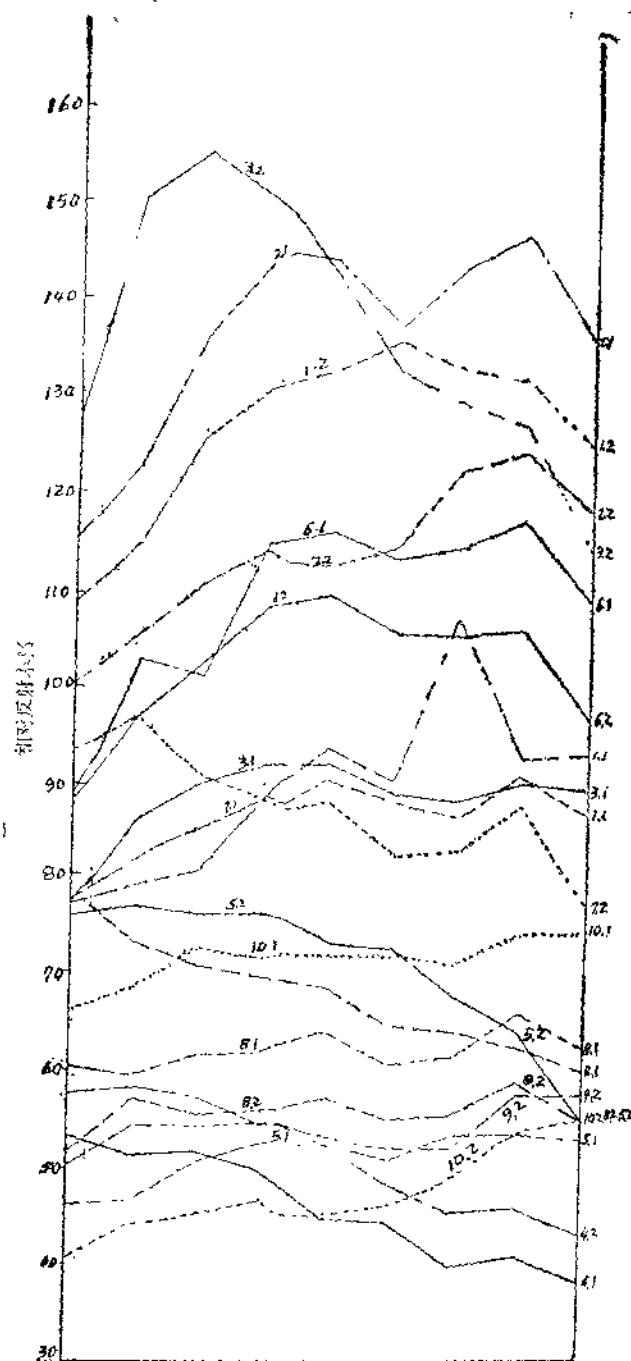


图5 矿岩标本的化学特性

6—0mm级别磨细至-200目56.40%, 在常温条件下浮选碳酸盐, 可获得 $P_2O_5 > 34\%$, $MgO < 1.5\%$ 的精矿, P_2O_5 回收率为92.76%。

上述结果表明光电选矿在开阳磷矿及其它富磷矿石和脉石间有相应光学特性差异且在相

表5

光电拣选产品的化学分析

项目%	P_2O_5	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	CO_2	CaO	SiO_2	P_2O_5 回收率
精矿	34.27	1.38	1.59	1.62	4.36	48.06	4.05	85.70
中矿	27.60	5.19	1.43	1.30	12.66	44.81	4.22	6.01
尾矿	16.74	10.59	1.31	1.21	22.75	37.76	6.29	8.29
原矿	31.11	3.05	1.54	1.52	7.73	46.24	4.44	100.00

当粗的粒度即可达到一定程度的解离的磷矿是具有应用前景的。

4. 硅—钙质沉积磷块岩的选矿

从选矿来说,该类矿石兼有嵌布粒度细及磷矿物与硅质、碳酸盐脉石共存所带来的困难。我们对此类矿石的选矿进行了比较深入的研究。

(1) 直接浮选磷矿物

用该流程对湖北荆襄磷矿王集三层矿进行了从实验室试验到工业试验的研究。该矿属于区域性轻微变质浅海相沉积磷块岩,产出于震旦纪上统灯影组陡山沱地层中。主要呈砂岩状和互层状构造。磷矿物为微碳氧磷灰石,其中少量有晶化趋向。脉石矿物主要为白云石、方解石、石英。磷矿物集合体常呈鲕状、假鲕状。部分鲕粒被碳酸盐、石英等杂质交代,嵌布粒度极细。其矿物组分见表7

表7

荆襄磷矿王集三层矿矿物组成(%)

磷矿物	白云石	石英	云母炭质	褐铁矿
37	29	27	4	3

已于1984年6月成功地完成了规模为60吨/日的清水和回水工业试验。回水试验流程见图6。

所用药剂为碳酸钠、水玻璃、S—808(磺化稠环化合物)和脂肪酸。

试验表明,该流程的碳酸盐(主要是白云石)和硅质的排除率均在80%以上。

为了循环使用尾矿水,采取了相应的技术措施,严格控制尾矿水的含固量<30克/升,可溶盐类<4300毫克/升,使工艺回水率达80%左右,从而不仅节省了流程用水,且使碳酸钠和抑制剂用量分别降低53%和63%,并大幅度降低了废水排放量。废水经处理,已达到国家排放标准。

加入适量硫酸将加快精矿浓缩脱水过程。经过滤,干燥,最终精矿水分含量约4%。尾矿用水力旋流器分级,+0.030mm物料可自行堆坝。

上述流程所得精矿中MgO含量还嫌偏高。但与王集一层矿选矿精矿合并所得最终干燥精矿含 P_2O_5 31.5%,MgO<1.50%, R_2O_3 <3.0%,可满足硝酸磷肥生产的需要。

年处理量原矿150万吨的选矿厂已在湖北荆襄建成,计划于1986年内投产。

(2) 焙烧碳化浮选

贵州瓮福磷矿为大型海相沉积磷块岩,产出于上震旦纪下部陡山沱系。其中穿岩洞矿段

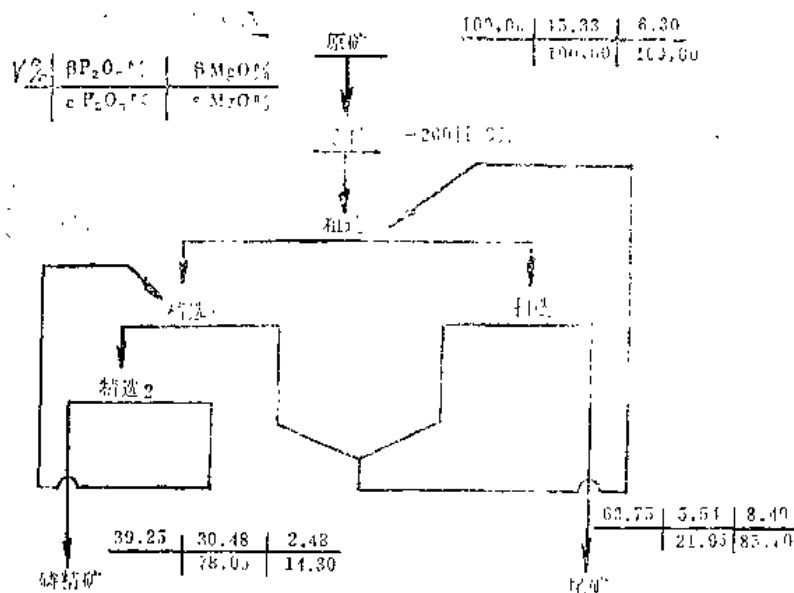


图6 荆襄磷矿王集三层矿浮选流程

分A、B两个工业矿层。A层矿为硅—钙质磷块岩。矿石类型单一，主要为薄层状砂泥质磷块岩。磷矿物为低碳氟磷灰石，呈胶态集合体和假鲕状。鲕粒内常混杂有白云石、石英、黄铁矿微粒。磷矿物鲕粒一般 $<0.02\text{mm}$ ，主要脉石为白云石和石英，粒级分别为 $0.01\sim0.03\text{mm}$ 和 $0.01\sim0.05\text{mm}$ 。

对该矿石进行了焙烧—碳化—阳离子浮选试验。原则流程见图7。

同时还对该矿石进行了采用S—808作抑制剂的直接浮选磷矿物的研究。结果比较如表8

由表8可见，用直接浮选和焙烧碳化阳离子浮选均可获得良好的富集效果。后者所得硅磷质精矿的硅钙比为0.8，是生产元素磷的合格炉料，因而其 P_2O_5 的工艺总回收率高达98.25%，尾矿排出量仅为原矿量的8%，且磨矿费用也较低，其缺点是工艺流程较长，设备投资较高。

对荆襄磷矿王集一层矿所进行的焙烧—碳化—阴离子浮选磷矿物的研究也取得了良好的结果。

5. 风化沉积磷块岩矿石的选矿

一般说来，风化磷矿是工业价值最大的磷矿资源，应当优先开发利用。对于此类矿石的选矿，应充分利用其矿石松软易磨，泥化物高以及磷矿物与脉石矿物因淋沥作用而发生的结合关系上的分异现象，因而擦洗脱泥是其重要环节。对于我国云南滇池区域的大多数风化磷矿石，原则上均可用费用较低的擦洗脱泥处理，以消除矿泥对制酸过程和选矿过程的危害，

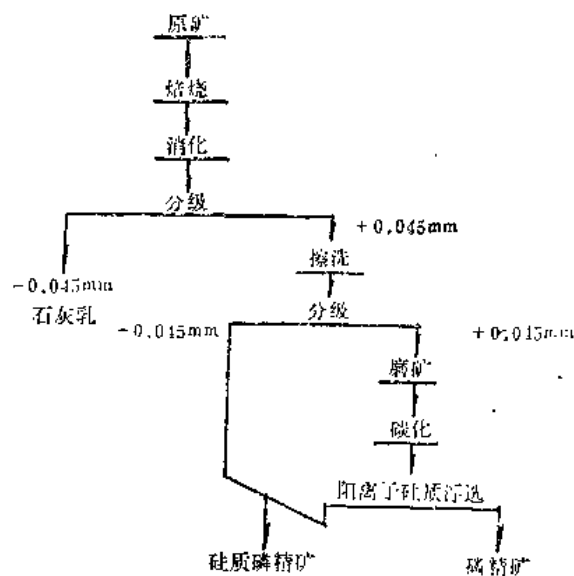


图7

表8

两种流程所得精矿的化学分析

项目%		P_2O_5	CaO	MgO	A、I、	Fe_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5 回收率
产品								
直接浮选磷矿物		34.08	47.49	1.04	7.89	1.03	1.58	91.44
焙烧碳化浮选	磷精矿	34.61	47.52	0.87	9.13	1.55	2.25	57.33
	硅质磷精矿	23.82	34.22	3.07	28.10	2.63	4.49	40.92
原 矿		24.32	38.00	3.52	15.62	1.94	3.29	

从而提高现行商品磷矿的质量或改善下一步选矿作业。

(1) 擦洗脱泥

对于云南晋宁沉积磷块岩风化矿石进行了擦洗脱泥富集研究。

该矿床产出于下寒武纪地层，磷矿物为微碳氟磷灰石。由于风化沥淋作用，碳酸盐矿物已基本流失，剩下的脉石矿物主要为石英和玉髓。铁、铝含量较高，具有10%左右的磷矿物被铁、铝严重污染。矿石中含量较高的泥质物势必恶化湿法磷酸加工过程。对该矿床的富矿、中品位矿和低品位矿分别进行了擦洗脱泥富集试验。晋宁磷矿中品位矿石化学分析见表9。

表9

晋宁磷矿中品位矿石的化学分析 (%)

P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SiO_2	CaO	CO_2
24.37	1.93	2.83	0.22	32.41	32.89	0.82

该矿石经自然粒级擦洗脱泥 ($-0.038mm$)，可得到含 P_2O_5 27.1%的精矿， P_2O_5 回收率94.45%。研究表明，该精矿在用作湿法磷酸加工原料时，磷石膏的过滤性能较差，其它指标均可。

如将该矿石碎磨至 $-0.25mm$ 后再行擦洗脱泥 ($-0.038mm$)，由于粒隙间硅质及铁、铝杂质进一步析出，精矿 P_2O_5 可提高至30%，铁、铝、镁、硅杂质含量相应下降，从而改善了制酸性能。但 P_2O_5 回收率下降至81.83%，应探讨脱出矿泥可能的利用途径。

(2) 擦洗脱泥—浮选

云南海口磷矿属海相硅—钙质沉积磷块岩，含磷矿体赋存于寒武纪下统渔户村组地层中。矿石构造主要为假鲕状磷块岩，条带状磷块岩和白云质条带状磷块岩。磷矿物属碳氟磷灰石，呈假鲕状、不规则粒状和皮壳状产出。脉石矿物主要为白云石、石英和玉髓。矿物嵌布粒度较细。海口磷矿上层矿由于受到较强的风化淋沥作用，可期望用擦洗脱泥弃去矿泥，由中间级别获得部分高质量的磷精矿，而粗粒未风化物料则可用反—正浮选相继浮出白云石和磷矿物。下层矿因风化作用较弱，磷矿物和白云石均匀地分布在各粒级中，因而可在脱除原生矿泥后，相继用反—正浮选脱除硅—钙质脉石。

1.5—2吨/日规模的连续扩大试验验证了实验室结果。

曾用S—808作抑制剂对含 P_2O_5 22%，MgO2.85%的海口磷矿上、下层混合矿进行过

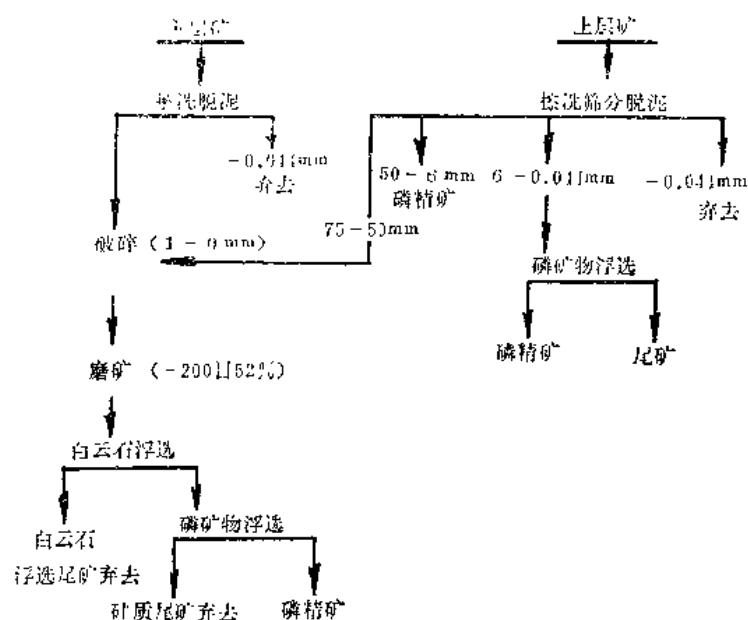


图8 海口磷矿上下层矿选矿原则流程

表10

海口磷矿精矿和原矿的化学分析

项目%	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅ 回收率
上层矿筛分精矿	31.51	43.35	0.72	2.16	15.46	1.11	1.51	33.18
上层矿浮选精矿	34.37	47.62	0.56	1.86	8.59	0.81	1.03	13.31
反一正浮选精矿	32.30	43.35	0.79	2.47	11.48	1.50	0.83	35.16
合并精矿	32.44		0.69					86.65
上层矿原矿	23.10	32.12	1.24	3.52	27.20	2.42	4.80	
下层矿原矿	20.85	32.15	3.21	6.70	25.63	2.07	3.82	

直接浮选磷矿物的研究，所得精矿含P₂O₅33.22%，MgO1.26%，P₂O₅回收率81%。但采用擦洗脱泥—浮选流程可减少磨矿费用，降低药剂消耗，并便于尾矿水处理。

三、对几个问题的讨论

1. 硅—钙质沉积磷块岩矿石的选矿，是我们近些年来研究的重点，开发了多种相应的选矿流程。除本文中已介绍的直接浮选磷矿物（荆襄），焙烧碳化浮选（瓮安），反—正浮选（海口）流程外，还进行过低温焙烧浮选及阴阳离子双反浮选等流程的研究，都取得了好的效果。这些流程有其各自的适应性和特点。直接浮选磷矿物的流程具有较强的适应性，除荆襄磷矿外，我们还对陕西金家河、江西朝阳、贵州瓮福、云南海口等许多硅—钙质沉积磷块岩矿石进行过研究，均获得好的效果，且流程较简单，不失为此类难选磷矿富集的有效途径之一。其缺点是要求磨细度高，药耗大，此外，碳酸盐的排除率虽>80%，但在某些情

况下，磷精矿中 MgO 含量仍 $>1.5\%$ 。焙烧碳化阳离子浮选流程较适宜于原矿 P_2O_5 含量较好而碳酸盐含量相对较低的磷矿石。对于脉石以硅质为主的矿石，则可考虑反—正浮选流程，如原矿中含有较多的有机质，则可用低温焙烧浮选流程，因为低温焙烧不仅可烧除有机质，而且改善了磷矿物的可浮性。总之，对上述流程，应根据具体的矿石特性，对磷精矿的质量要求及地区条件而适当选择。

2. 我们所开发的用反浮选脱除白云石的流程的特点之一是：实现了在较粗磨条件下的常温浮选。在用脂肪酸作捕收剂的浮选过程中，矿浆需要加温是一个普遍性的问题，在我们用脂肪酸作捕收剂浮选磷矿物的流程中，也存在这一问题，一直未能很好解决。而在同样使用脂肪酸的浮选白云石的流程中，浮选作业温度可低至 $9^{\circ}C$ ，不仅大大降低了能耗，而且稳定了浮选过程。该流程的另一特点是用硫酸作磷矿物的抑制剂取得了磷酸一致的效果。研究认为硫酸的作用一是使介质达到白云石可浮性较好的 pH 区域，二是优先溶解碳酸盐矿物表面的 CO_3^{2-} ，使该矿物表面具有较多的阳离子活化质点，以利于阴离子捕收剂的吸附。试验表明，硫酸可在再选作业中加入，粗选可在自然 pH 条件下进行。在该流程的研究中，我们还发现，同是脂肪酸类捕收剂，但由于不饱和酸和支链酸含量不同，效果有很大差别。研究表明在瓮福磷矿的反浮选中，如采用另一化工厂的含不饱和酸和支链酸较低的脂肪酸，则选择性大幅度提高，从而只需一次粗选一次再选的开路流程，即可获得与上文介绍的一次粗选三次再选的闭路流程相同的指标，大大简化了流程。此外，还要提及的是，在上述流程中，如采用P201（有机磷化合物）作磷矿物的抑制剂，可在用石灰作调整剂的碱性介质（ $pH9-10$ ）中，经一次粗选，即获得含 P_2O_5 35%的磷精矿， P_2O_5 回收率91%，P201的用量仅60g/T。可以期望采用此种药剂将会给传统的酸性介质中浮选碳酸盐的流程带来变革。

3. 在焙烧消化流程中，由于实现了磷的回收，并用碳化改善了石灰乳的处理，使该流程更趋于合理。试验表明，当原矿中的碳酸盐脉石主要为白云石时，宜用灼热矿料（ $>250^{\circ}C$ ）和常温水消化，有利于矿料崩裂，改善消化效果，否则由于石灰乳粘度大，影响钙镁的脱除。而当原矿中的碳酸盐脉石主要为方解石时，消化时矿料的温度对钙镁脱除率的影响不大。还要指出，在本文所介绍的焙烧消化流程中，系用油作燃料。可以预料如果改用煤作燃料，煤中所含杂质如铁、铝、硅等及燃烧后产生的煤灰都将对消化分级带来不良影响。

4. 焙烧碳化浮选是把化工过程与传统的选矿过程成功地结合在一起的新的选矿流程。在该流程中，必须在消化分级阶段尽可能地脱去游离钙、镁，即碳化前的物料中 CaO 含量应 $<1.5\%$ 。显然，这是因为碳化过程中生成的新生态的 $MgCO_3$ 、 $CaCO_3$ 具有较高的活性，易于吸附药剂和附着在矿粒表面。如果这种新生态的 $MgCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的量超过某一限度，必将恶化浮选过程。碳化的基本作用是消除矿浆中游离的钙、镁，同时调整 pH 。碳化程度必须严格控制，如果碳化过度，浮选过程立即被破坏，这说明 CO_2 在矿浆体系中还产生着其它作用。

5. 一些年来，我们相继研制成功了以S—808和L—339为代表的若干种硅—钙脉石的有效抑制剂，这是用直接浮选磷矿物流程选别硅—钙质磷矿石获得成功的前提条件。这些抑制剂都是带有活性基团的有机化合物。

6. 浮选机的性能对于细粒磷矿浮选的成败具有决定性的影响。在硅—钙质沉积磷块岩矿石的浮选中，这一问题尤其突出。目前国际通用的几种浮选机很难适应要求。我们对现有

浮选机进行了改造,效果得到明显改善。研究认为,细粒磷矿浮选对浮选机的基本要求是:由于磷矿石比重小,加之颗粒细,因而其自由沉降速度低,相应地,维持其悬浮所需的矿浆重直向上的速度分量也要低,即要求较低的浮选机搅拌叶轮转动的线速度;由于细颗粒之间具有较强的团聚力,因而要求有足够的搅拌强度,即在不同流束之间产生足够的速度差使颗粒充分分散,对于细颗粒,又需要相对稳定的矿浆环境以促进气泡和颗粒的附着,因而要求充气量小,气泡的弥散性好。目前,我们正在这些认识的基础上继续工作,以求研制出一种真正适应细粒磷矿浮选的新型浮选机。

四、结 论

针对中国各类型难选磷矿石的特点,开发了阶段磨矿—阶段浮选,反浮选、焙烧消化、直接浮选磷矿物、焙烧碳化浮选、擦洗脱泥、擦洗脱泥浮选等选矿流程。

同时还对浮选药剂和浮选机进行了较深入的研究,取得了可喜的成果。

鸣 谢

本文撰写过程中,得到本院吴良图工程师的帮助尤多,鸣谢。

高镁型沉积变质磷灰岩矿石浮选新抑制剂的研究

化工部化工矿山设计研究院 杨祖武

一、引 言

作为磷肥工业原料的磷矿石,在我国和世界上均不乏其资源。但是,高品位磷矿或经简单富集处理可获高质量产品的矿石已日趋减少,中低品位难选磷矿的开发已提上日程。众所周知,这类资源的大部分都是磷矿物与碳酸盐脉石紧密共生的矿石。由于磷酸盐碳酸盐矿物的晶体结构、表面性质相近而导致可浮性相近,难以分离的问题,一直困扰着各国的选矿工作者。

在碳酸盐脉石中,白云石的分离尤为困难。而含有白云石的磷矿在世界上却分布很广,如美国佛罗里达南部,苏联卡拉套和北非某些磷矿。在我国,无论从苏北至鄂东的沉积变质磷灰岩,还是从中南或西南大量的沉积磷块岩矿石,都含有较高的MgO杂质;而且,在某些矿床,随着由地表风化矿向深部原生矿开采, P_2O_5 品位逐渐降低,MgO含量逐渐增高,有白云石化的趋势。

另一方面,随着磷肥向高浓度复合肥料发展,对磷精矿不仅要求 P_2O_5 含量高,而且要求杂质尤其是MgO含量低。因此,从磷矿石中分离白云石,降低磷精矿中MgO含量,在我国选矿界正成为一个迫切需要解决的重要课题,在国外也已十分关注。

近年来,国内外对从磷矿石中分离白云石做了不少研究。对硅钙质磷矿而言,在选矿工艺和白云石选择性浮选药剂两方面的研究,取得了一定进展。

美国矿业局对佛罗里达白云岩化磷酸盐矿石制定了脱泥—正浮选— SO_2 浸出联合流程,

对对曼纳蒂1*矿样,经多次擦洗脱泥后,以碳酸钠,脂肪酸和燃料油粗选,再加硅酸钠三次精选,从 P_2O_5 6.8%、 MgO 5.16%的原矿得到 P_2O_5 29.8%、 MgO 1.2%的精矿,总回收率58.8%。从 P_2O_5 8.1%、 MgO 5.32%的哈迪矿样经相同流程,得到 P_2O_5 29.0%、 MgO 1.36%的精矿,总回收率54.4%。浮选精矿再经 SO_2 浸取, MgO 可降至0.5~0.8%,但 P_2O_5 又损失10%。

对 P_2O_5 6.64%、 MgO 4.63%的佛罗里达原矿,采用了分级脱泥—互磨擦洗脱泥—正浮选—双反浮选流程,矿石脱泥后在碱性矿浆以脂肪酸燃料油粗选,脱药后以胺反浮选脱硅,再加磷酸以脂肪酸和燃料油反浮选脱碳酸盐,最终得到 P_2O_5 29~30%、 MgO 0.7~0.8%的精矿,总回收率<50%。

法国对含 P_2O_5 11.7%、 MgO 6.6%的原矿,采用了擦洗脱泥—双反浮选—正浮选流程,原矿经擦洗分级再脱泥后,先在酸性介质反浮选脱碳酸盐,再以胺、醚胺及燃料油反浮选脱硅,然后以 HF 抑制碳酸盐,以胺类及燃料油正浮选磷酸盐,获得 P_2O_5 33.1%、 MgO 0.73%的精矿,回收率69.1%。

上述联合流程可以有效地排除白云石,精矿中 MgO 可降至1%以下。但是流程和药剂制度复杂,磷的损失大,总回收率低。

采用白云石的选择性浮选药剂者效果较好,如法国对原矿 P_2O_5 26.4% MgO 1.75%的矿样,经浆化擦洗分级脱泥后,先以 Na_2S 、 F_2 或硫酸在酸性介质用磷酸酯反浮选白云石,再以胺反浮选脱硅,得到 P_2O_5 34%、 MgO 0.24%的精矿,回收率89.8%。国内锦屏沉积变质磷灰岩矿石浮选,采用了不同的抑制剂,所得精矿中 MgO 含量均比原生产流程的有所降低,如表1所示。

表1 锦屏磷矿采用不同抑制剂的浮选效果

抑 制 剂	浮选流程	浮选精矿指标%				备 注
		P_2O_5 品位	P_2O_5 回收率	MgO 含量	MgO/P_2O_5	
N_2SiO_3	一粗一扫四精	30.31	88.73	4.78	15.77	现生产实践指标
F_{103}	一粗一扫二精	30.45	90.56	3.40	11.17	[4]
棉浆造纸黑液	一粗一扫二精	31.59	93.54	2.41	7.63	[5]
SG-10	一粗一扫二精	37.56	84.94	1.41	3.75	[4]

我国的沉积变质磷灰岩矿有相当储量,并建有若干中型选矿厂,是目前生产磷精矿的重要矿山。但是,随着深部开采,原矿中 P_2O_5 品位渐低, MgO 含量增高。如锦屏磷矿目前原 P_2O_5 仅8~9%,而 MgO 高达10~11%。原生产流程所得精矿 P_2O_5 虽达30~31%,但 MgO 在4.5~5%左右,上述试验虽有所进展,但精矿质量仍未能达高浓度磷肥要求。

我们针对此类高镁沉积变质磷灰岩矿石,研制了新型浮选抑制剂L-339,获得了优异指标,在精矿 P_2O_5 高品位高收率的前提下, MgO 含量大幅度降低,流程也大为简化。