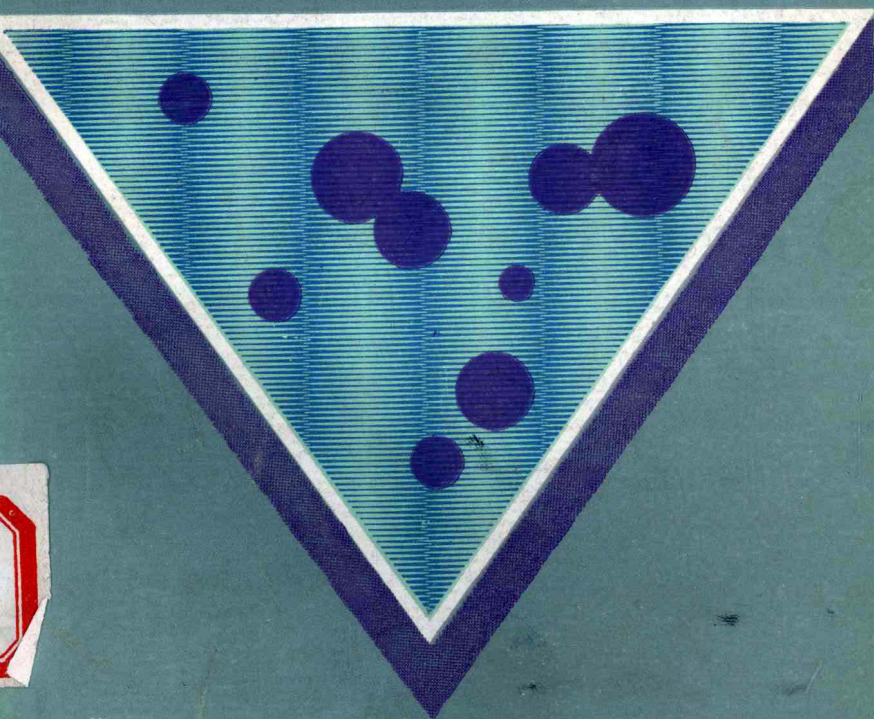


[苏联] B·И·克拉辛 著

化学原料矿选矿

HUAXUEYUANLIAOKUANGXUANKUANG



化学工业出版社

化学原料矿选矿

[苏联] В. И. 克拉辛 著

郑飞 顾丽兰 译

化学工业出版社

内 容 提 要

本书译自苏联《矿产》出版社1979年出版В. И. 克拉辛著的《Обогащение руд (Химического сырья)》一书。

书中介绍了化学工业主要矿物原料的概况。列举了磷灰石和磷块岩矿石以及天然硫和钾盐矿物的主要矿床。阐述了这些矿石的特殊和一般选矿方法, 以及化学肥料和其他生产对精矿质量的要求。还介绍了硫、磷灰石、磷块岩和钾矿石的选矿厂及其所用的设备, 以及选矿厂生产的技术经济指标, 并指出了化工原料选矿的发展前景。

本书可作为高等矿业院校“选矿”专业学生的教科书, 也可供从事矿业和化学矿研究、设计生产的技术人员参考。

本书第一、二、四章由郑飞翻译, 第三章由顾丽兰翻译。全书由郑飞统一, 张树立审校。

ОБОГАЩЕНИЕ РУД (Химического Сырья)

Издательство «Недра» МОСКВА 1979

В. И. К Л А С С Е Н

化学原料矿选矿

郑飞 顾丽兰 译

责任编辑: 叶铁林

封面设计: 许立

※

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

※

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8^{1/2}$ 字数195千字 印数1—2,410

1984年8月北京第1版 1984年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3609 定价0.90元

前 言

化学矿物原料在国民经济中起着重要的作用,它是生产无机肥料的主要原料,是提高农业效率的主要源泉,最终为人民造福。

化学矿物原料的选别,由于它的性质决定,具有许多特点。这些原料主要含有非硫化矿的有用矿物,因而具有独特的可选性,特别是可浮性。与其它矿石相比,化学矿物原料含有大量有用矿物,因此精矿产量高,脱水工段极为庞杂。

由化学矿物原料所得的精矿,应当价廉,这就决定了必须采用比较简单的选矿流程和方法。

除本书所述的含磷、钾和硫的矿石选别以外,化学工业还处理一些其它含钡、砷和硼的矿石。但是这些矿石的处理规模不大,因此,其选别没有列入教学大纲之内,本书也未加以描述。

本书的方针是,在大学生读完全部选矿科目之后再阅读。因此,本书介绍具有化学矿山工业特点的各种过程、设备和自动化装置。其它方面,读者可找另外的教科书及有关文献。主要注意化学矿物原料的特点及其选别。

在撰写本教材之时,在文献中还找不到类似的总结。有关化学矿山矿石选矿的文献,多为零散报道,这使撰写本书的工作更加复杂。因此,作者特别感谢在化学矿山工作的许多同事在素材选择和系统化方面所给予的大力协助,在这一方面,首先应感谢国立化学矿山原料科学研究院的同事们。

国外磷块岩和磷灰石矿石的选别各节,由技术科学副博士 А. И. 安格洛夫撰写。

绪 论

要生产无机肥料以增加农作物的产量，并提高农业效率，化学矿需要选矿。

要不断提高人民福利，在许多情况下，就要保证向农业提供优质肥料，这是国家的主要任务。因此，生产无机肥料是发展国民经济计划中一个重要部分，并非权宜之计。

为了使植物正常生长和发育，土壤中的许多营养元素，诸如氧、氢、碳、氮、磷、钾、硼、铜、钼、锰及其它元素，应有最佳比例。此时，被植物所吸收的磷，被转化为含磷蛋白质和其它化合物，来调节植物生长的许多主要过程。此外，磷还能促进植物增强抗寒能力，并改善作物的质量。变成碳水化合物的钾，可提高果实和牧草的质量及植物的抗寒能力。氮是植物蛋白质和叶绿素的组成部分，可保证植物的正常发育和生长。三种主要营养元素中，有两种（磷和钾）是化学矿矿石经粗加工或选矿后取得的。在生产含磷的无机肥料时，硫酸起着主要作用，硫酸目前主要还是由天然硫制取的。它也是从化工原料中回收得到的。此外，元素硫也用于农业和其它用途。

根据农业化学家的资料，由于土壤中主要营养元素达到最佳含量，收获量可取得下列增长（每吨营养元素取得产品的吨数）：

	N	P ₂ O ₅	K ₂ O
冬小麦（麦粒）.....	18~20	20~25	3~5
皮 棉.....	10~12	5~6	1~2
甜 菜（根）.....	110~100	50~70	50~60
马铃薯（块茎）.....	100~120	60~70	50~60

但是，由于植物吸收和水的冲刷，土壤中经常缺乏主要的营养元素。向土壤施加无机肥料，对弥补营养元素的不足有着重大作用。因此，发展无机肥料的生产，总是政府的注意中心。由此也可看出化学矿矿石选矿的巨大作用。

与其它国家不同，苏联必须建立化肥工业。革命前的俄国，有几家小厂生产数量不多的无机肥料（每年约生产17000吨营养元素）。头两个五年计划完成以后，到1937年，苏联就能年产肥料达70万吨营养元素，占世界产量的8%。第二次世界大战给苏联经济带来巨大损失，肥料因此而减产三分之二。战后，和其它生产一样，生产得以恢复。

在苏联的许多科研机构，如在选矿研究设计院（Механообр）的科研基础上，发展了选矿。根据该选矿研究设计院的设计，曾在科拉半岛设计了第一座磷灰石—霞石选矿厂。后来，在卫国战争年代中决定建立的国立化学矿山原料科学研究所（ГигХС），越来越起着巨大的作用。以后，在这个研究院的基础上，建立了全苏制盐科学研究所（ВНИИГ）和国立化学矿山设计院（Госгорхимпроект）。在这些院所以及选矿研究设计院的工作基础上，建立了苏联的化学矿山工业：建成许多处理磷块岩、钾矿和硫矿石的选矿厂。

结果无机肥料的生产得到迅猛发展。1961到1965年期间，无机肥料的年产量，与1950年相比，增长三倍，年产营养元素740万吨（相当1940年的九倍）。特别是近年来，无机肥料工业更加蓬勃发展。在1966年至1975年期间，苏联无机肥料的生产几乎增长了二倍（世界产量增长0.9倍）。苏联无机肥料的生产增长情况见表1^[1]。

表 1 苏联无机肥料逐年产量 (千吨营养元素)

肥料种类	年 份					
	1940	1965	1970	1973	1974	1975
氮肥	199	2712	5423	7241	7852	8534
磷肥	326	2300	3585	4261	4800	5510
钾肥	221	2368	4087	5918	6586	7944
共计	746	7380	13095	17420	19238	21988

在第九个五年计划结束之时，苏联化学肥料的年产量达到9000万吨。在第十个五年计划的最后一年，年产肥料14300万吨。因此，选矿工作者面临着更加繁重的任务。

首先，由于产量急剧增长，需要采用高效能的设备和妥善经营大型选矿厂。

第二，由于矿石尤其是磷块岩矿石质量下降，需要采用更加复杂的选矿流程和制度，同时还要保持高的选矿技术经济指标。

第三，最近几年，所有现有的和重新投产的企业，为了保护水源不受污染，必须利用全部回水，这使矿石的浮选更加复杂化。

对选矿工作者提出更高要求的第四个任务，是必须生产优质的高浓度和粒化的无机肥料。

对于解决上述任务的有关问题，在本书中都有阐述。

目 录

前言

绪论

第一章 磷块岩矿石的选别	1
第一节 概 论	1
第二节 磷块岩矿石的矿物-岩石特性和化学特性	3
第三节 苏联主要磷块岩矿床	10
第四节 精矿使用方法和对精矿质量的要求	13
第五节 洗 矿	20
第六节 磨矿法生产磷块岩粉	24
第七节 磷块岩矿石的浮选	27
第八节 磷块岩的焙烧	48
第九节 磷块岩矿石的静电分选	56
第十节 某些原料基地的选矿工艺	62
第十一节 选矿过程的控制及自动化	69
第十二节 选矿厂及其工作指标	73
第十三节 苏联以外国家磷块岩矿石的选别	97
第二章 磷灰石矿石的选别	106
第一节 磷灰石矿石的主要矿物	106
第二节 磷灰石矿床的特性和对精矿的要求	108
第三节 磷灰石矿石的浮选	112
第四节 选矿厂及其生产指标	134
第五节 某些矿床磷灰石矿石的可选性	142
第六节 选别磷灰石矿石时设备的改进和新方向	146
第七节 磷灰石矿石的综合利用	153
第八节 回 水	159
第九节 选矿过程的自动化	162
第十节 苏联以外国家磷灰石矿的选别	167

第三章 天然硫矿石的选别	169
第一节 天然硫的性质	170
第二节 天然硫矿石的主要矿床	171
第三节 矿石特性	173
第四节 对硫的质量要求	174
第五节 天然硫矿石的处理方法	175
第六节 矿石的破碎和磨矿	177
第七节 硫矿石的浮选	180
第八节 硫矿石的其它选矿方法	192
第九节 硫矿石选矿过程的自动化	194
第十节 污水的净化	194
第十一节 选矿厂的工作指标	195
第十二节 苏联以外国家硫矿石的选矿	196
第四章 钾矿石的选别	199
第一节 概 论	199
第二节 钾矿石的矿物及其水溶液	203
第三节 钾矿的主要矿床及其特性	209
第四节 矿石的破碎、磨矿和分级	211
第五节 钾矿石的脱泥	213
第六节 钾矿石的浮选	217
第七节 钾矿石的电选	237
第八节 钾矿石的重选	239
第九节 选矿厂及其生产指标	241
第十节 石盐废料的利用	252
第十一节 选矿过程的自动化	253
第十二节 苏联国外钾矿石的选别	255

第一章 磷块岩矿石的选别

第一节 概 论

磷块岩矿石和磷灰石一样，也是磷的主要原料来源。

世界磷酸盐原料的储量，能保证无机肥料和其它化学产品的扩大生产，至少够用几个世纪（表2）。

表 2 世界磷灰石和磷块岩矿石储量及含磷量

国 家	矿石中平均含量%		储量，百万吨	
	P	P_2O_5	矿 石	P
苏联	9	20.5	26800	2400
摩洛哥	14	32	60100	8400
美国	10	23	61000	6100
突尼斯	13	30	6200	800
阿尔及利亚	12	27.5	3400	400
其它国家	11	25	8200	900
共计	—	—	165700	19000

磷矿矿床，一般根据矿物—岩石特征分为两种，即磷灰石矿床和磷块岩矿床。

已知在全地球都有磷矿矿床的分布。然而能有效开采的矿床少得多，都有较大局限性。为了矿床适宜开采，既要在地理位置方面，又要在本身特点（储量、开采、选矿和化学处理的

可能性，等等）方面符合许多要求。决定产品运给用户的可能性的地理位置是重要因素，因为商品磷矿，甚至经选别以后，价格也比较低。在某些情况下，商品磷矿由产地运至化工厂用户地点的费用占总价值的一半。所开采的矿床位置常常靠海；另一种情况是在工业和农业高度发达的国家，实际上是就地消费磷矿。

最近二十年间，世界磷矿工业，产量有很大增长。例如，世界的磷矿产量，1957年为3200万吨，而1967年达7400万吨，1974年竟达11000万吨，这样，不到二十年，产量增长2.5倍。

目前，磷矿工业是重工业主要环节之一，在采矿生产中占很大的比重。磷矿工业是许多发展中国家的主要经济部门。

苏联、美国和摩洛哥是磷矿的最大生产国。其产量占全世界产量的78%。

在生产磷矿的主要国家中，只有为数不多的国家和地区，如苏联、美国和阿尔及利亚，以及南非地区，部分或是完全消费国内所产磷矿，而其它国家实际上几乎全部产品主要以精矿形式出口，而最近几年，也以磷酸和肥料形式出口。

为了满足对用磷矿生产磷肥、黄磷和磷酸盐类的未来需求，必须大大增加磷矿，即扩大磷块岩和磷灰石的生产规模。

到1990年，从磷块岩矿石中生产的磷要比目前增多，这个工业部门的发展速度空前增快。

目前，苏联现有许多企业正在开采磷块岩矿石和粗加工这些矿石。这些企业是：卡拉套生产联合体（Производственное Объединение）（捷拉克套和科克章矿床等），金吉谢普“磷”联合体，莫斯科近郊化学矿山公司（耶戈里耶夫斯克和谢维尔斯基矿床），布良斯克磷块岩矿山（波尔平矿床），上卡姆斯克磷块岩矿山和马阿尔杜化学矿山公司。

在第十个五年计划期间,除了大量增加卡拉套磷块岩原料的生产以外,契里赛和托奥尔谢企业将投入生产。

所勘探的储量中 P_2O_5 的平均品位约为13% (摩洛哥矿的品位为29~34%;而美国为15~32%)。将来,打算利用更贫的(4~8% P_2O_5)矿石进行加工。因此,选矿在发展磷矿工业中将日益起着更大的作用。

第二节 磷块岩矿石的矿物-岩石特性和化学特性

磷块岩矿石矿物-岩石成分的复杂性,是由三个主要因素所决定的:一是嵌布的高度分散性;二是磷酸盐物质本身性质的多变性;三是经常具有与磷酸盐性质相近的各种矿物相结合的形式多样性。现在我们来研究一下这些因素。

磷块岩——在海底形成的化学沉积岩。磷块岩岩层与某类沉积层有联系,而在以后的地质时期又能发生很大的变化。

磷酸盐物质

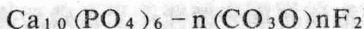
磷块岩的磷酸盐矿物绝大多数在成分方面接近氟磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ 。由于磷酸盐物质高度分散,而且几乎不形成良好规则的结晶,因而极难利用显微镜对磷酸盐矿物进行研究。

磷块岩的磷酸盐物质与纯磷灰石的主要差别是部分磷被碳有时被硫类质同象交代,有时羟基还进入晶格中。

x射线结构分析表明,所有磷矿物晶化呈氟磷灰石的结晶格,但是以后产生 PO_4^{3-} 离子被 CO_3^{2-} 和 OH^- 类质同象交代,并且矿物的晶格及其性质都发生变化^[2-3]。许多作者认为,磷块岩的磷酸盐矿物特性,在其形成的最初时期就决定了。同

时还着重指出磷酸盐物质在形成的后期存在很大变化的可能性^[5]。最初形成被碳和羟基所富集的磷酸盐矿物。它的特点是磷酸盐含量高，磷酸盐易溶于土壤中的酸（所谓柠檬酸溶的磷酸盐），适合以磷块岩粉的形式作为肥料使用。如果这种磷酸盐覆盖层厚，又受较高的温度和压力的作用，则就大为变化，同时富集磷，失去大部分碳和羟基，氟碳酸盐磷灰石逐渐转变为氟磷灰石^[4, 5]。

类质同象 $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ 的氟磷酸盐（含3%和更多的氟），即氟碳酸盐磷灰石，在磷块岩矿石中最广泛分布。氟碳酸盐磷灰石的分子式如下：



或



式中 n ——被碳所交代的磷原子数。

关于类似磷灰石的磷矿中的磷酸性质问题，至今还在争论。除了关于碳酸盐基类质同象加入矿物结构中的意见之外，还指出 CO_3^{2-} 存在于细分散机械或吸附的杂质组分中的可能性。

氟碳酸盐磷灰石的磷也被硫以 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$ 所交代。磷酸盐中硫的含量一般在0.5~2%之间，但有时达到3~4.5%。

发现氟碳酸盐磷灰石的密度与 CO_2 含量有着明显的关系。氟磷灰石的密度为3.18克/厘米³，随着 CO_2 含量的增加（例如耶戈里耶夫斯克矿床矿石的磷酸盐），便降至2.87克/厘米³^[6]。含大量碳酸的氟碳酸盐磷灰石，较易溶于弱酸中（一般都根据在柠檬酸中的溶解度进行评价），其磷直接施于土壤中时植物吸收较好。

CO_2 含量高的磷酸盐一般比表面大。

部分氟被羟基所取代（ $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ ）的、分子式为

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{CO}_3)_n(\text{F}, \text{OH})_2$ 的氟羟基碳酸盐磷灰石, 是碳酸盐磷灰石类中独立的一类。其中包括它存在于腕足类磷酸盐介壳瓣中, 组成波罗的海沿岸的介壳磷块岩矿床。

伴生矿物

在磷块岩中, 除了磷酸盐物质外, 还含许多陆源的(符合生成磷块岩的介质的组成)和自生成因的其它矿物(在海域底部化学沉积而形成的), 以及在岩石中现有矿物的一组变化产物^[2]。

第一组 石英是地台磷块岩的主要矿物之一, 主要是结核状和粒状的。在结核状磷块岩的砂岩变种中, 石英含量达50~70%。石英一般呈0.15~0.5毫米尺寸的滚圆形(很少呈尖角形)的颗粒, 无序分布于磷酸盐物质的胶结体中。其次是长石, 它也属于这一组矿物。

第二组 此组矿物有海绿石、方解石、白云石、玉髓、有机物质和一些放射性矿物。

海绿石 $(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Al}, \text{Mg})_{2-3}[\text{Si}_3(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 n\text{H}_2\text{O}$ 是地台型磷块岩的经常伴生矿物, 它是磷块岩相指示者之一。常常呈粒状, 特别是在结核磷块岩的海绿石变种中(耶戈里耶夫斯克矿床等等), 粒度由0.01~0.5毫米不等。

方解石 (CaCO_3) 经常以某种形式存在于磷块岩矿石中。在其中, 不管其成因如何, 磷酸盐和碳酸钙都紧密共生。方解石一般贯穿于结核地台磷块岩的整个磷酸盐中, 与磷酸盐一起胶结陆源矿物。

白云石 (MgCO_3) 不久前认为好象是磷酸盐对抗物。然而, 最近几年, 发现了许多矿床, 其矿石中, 白云石是主要杂质之一。例如在卡拉套的某些矿石中, 白云石呈粒度为0.01~

0.5毫米的细粒结晶颗粒组成胶结主体，有些地方取代磷酸盐和二氧化硅。

玉髓 (SiO_2) 相当普遍分布于地槽层状磷块岩中，同时呈细尘粒（几微米）贯穿鲕状磷酸盐颗粒，此外，在磷块岩中呈胶结物胶结这些鲕粒。

有机物质 是所有磷块岩的通常伴生矿物（变质岩除外）。它使磷块岩呈黑色或暗褐色。对这种物质，研究得不够。其中碳的数量为0.16~0.9%，是由沥青、腐植酸和残余煤炭所组成。磷块岩越古老，其中残余的煤炭就愈多；较年轻的磷块岩中大部分是腐植酸。

在某些情况下，磷块岩中有机物质和铀之间有一定的相关关系。

常常在磷块岩中存在黄铁矿 FeS_2 、菱铁矿 FeCO_3 和鲕绿泥石 Fe^{2+} , $\text{Al} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_6n\text{H}_2\text{O}]$ ，然而数量不多。

磷块岩中存在铀和某些其它的放射性矿物，可以辐射法快速分析矿石和选矿产品的质量，但是，精矿的放射性过高，会妨碍它用来生产肥料。

在某些情况下，甚至从磷块岩矿石中回收铀作为副产品（例如从美国佛罗里达磷块岩中回收铀）。

估计铀是从海水进入矿石中（海水含约 $1 \cdot 10^{-7}\%$ 铀），并且与磷酸盐物质共生。

第三组矿物 是磷块岩以后转变过程中所生成的，属于此组的有褐铁矿、石膏、次生碳酸钙（方解石和文石）、磷灰石、石英、透闪石，等等。褐铁矿（是生成高度分散细泥的来源）和石膏在浮选时强烈地改变矿浆液相的离子组成，因为其溶解度较高。

岩石分类和磷块岩主要类型的特性

根据综合材料, 各种磷块岩矿床有一总的成岩分类^[4, 6]。

根据结构特征, 特别是根据磷酸盐化组分的数量, 海成类型的矿床分为结核、粒状和层状(块状或微粒)。

在结核的磷块岩层中, 磷块岩呈大小不等的单个结核, 但常常是很大的, 达5~10厘米(图1), 它由各种非磷酸盐矿物组成, 由石英、粘土矿物、海绿石和其它胶结有磷酸盐物质的其它矿物所组成(常常和碳酸盐、有机杂质和氧化铁一起)。耶戈里耶夫斯克矿床结核的磷酸盐物质含34% P_2O_5 , 但是, 实际上能从中选出 P_2O_5 含量不超过29.5~30.7%的产品。结核一般散布于围岩(砂、海绿石、粘土、白垩、石灰石等等)中。

粒状和介壳磷块岩充满细粒(0.5~0.7毫米, 很少达1.5毫米)磷块岩, 后者被粘土铁化或碳酸盐胶结物所胶结, 岩石根据其性质称为磷块岩砂岩、磷酸盐化石灰石或白垩。磷块岩颗粒是细粒的砾石或磷酸盐化的介壳(图2)。

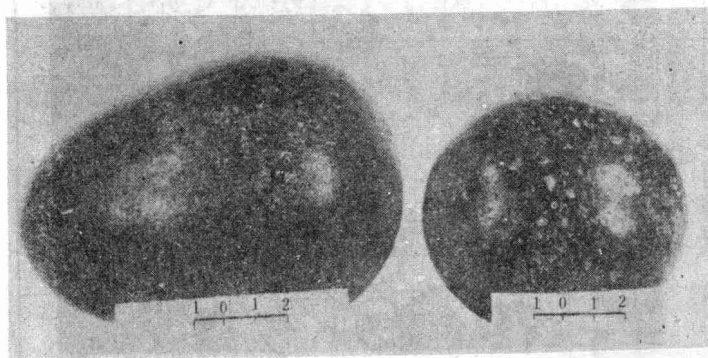


图1 波多尔斯克矿床的滚圆形磷块岩结核

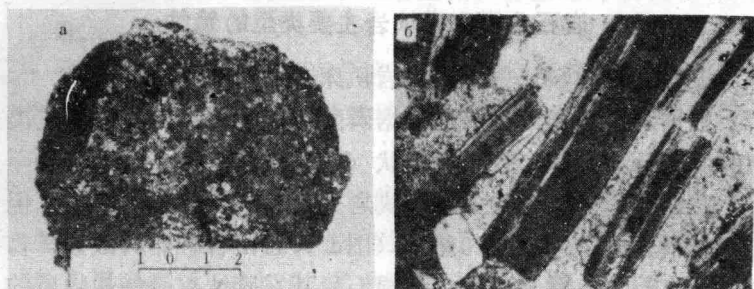


图 2 马阿尔杜矿床的磷块岩介壳

a — 外形；b — 显微镜下的磨片，放大72倍

层状的磷块岩是一种致密的块状岩石，其中未见到结核或磷块岩颗粒，这种岩石全部磷酸盐化，由极细的鲕粒和微粒（0.01~0.1毫米）的被磷酸盐—碳酸盐和磷酸盐—含硅的胶结物所胶结的磷酸盐物质所组成（图3）。层状的磷块岩主要由

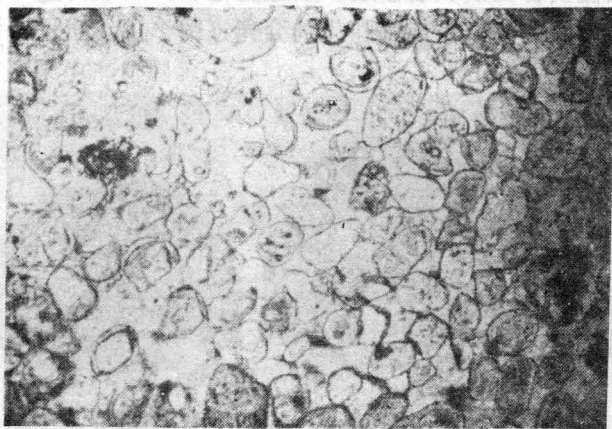


图 3 卡拉套矿床层状磷块岩磨片的显微照片。碳酸盐胶结物中的磷酸盐颗粒和鲕粒，放大100倍