

国外磷酸盐矿产 综合利用

译文集

中国化工勘察
设计协会 矿山设计协会

一九九〇年二月

国外磷酸盐矿产综合加工利用

译文集

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国化工勘察设计协会矿山设计协会

1990年2月

序

本专集收入了15篇较新的国外科技文献,介绍了苏联、欧美、日本等经济发达地区和国家在磷酸盐矿产综合加工利用领域内的科研成果和这些成果的工业化状况,如副产建筑材料、硫酸、稀土、氟化物、磷化铜等。本专集涉及和阐述的问题在我国也会遇到或者已经遇到。

专集提供了大量数据、指标、流程和具体资料,可供磷肥工业的科研、设计和生产人员借鉴,也可供地质、采选人员、专业教学和规划设计人员以及环境保护工作者参考。

专集由化工部化学矿山规划设计院情报室刘树汉同志编译,陈炳炎、于慕贤同志审定,范晓燕同志绘图,中国化工勘察设计协会矿山设计协会出版。专辑的出版得到了化工部化学矿山局领导的大力支持。由于时间仓促,不当之处在所难免。祈望读者批评斧正。

中国化工勘察设计协会矿山设计协会

一九九〇年一月

目 录

国外磷酸盐矿产的综合利用	刘树汉 (1)
世界磷肥工业中的磷石膏的潜在用途	A. P. Kouloheris (8)
在磷肥和三聚磷酸盐生产中作为副产品回收铀的可能性	Ana Neleon, M. Lazarevic (32)
从磷酸盐商品矿中回收铜系元素	Fathi Habashi (40)
磷酸厂内氟的回收	《P & K》编辑部 (49)
排除杂质提取镉铀改进磷酸质量	《P & K》编辑部 (58)
加速综合加工磷酸盐和稀有金属原料的途径	A. M. Кунаев (62)
工业用磷化铜的制取问题	Б. Т. Хусаинов (64)
在天然磷酸盐热液加工中生产氟化钠	В. И. Рогин (67)
细粒矿泥的絮凝脱水技术	Bernarad J. Schneineri (73)
波兰磷肥生产中通过回收氟保护环境的几个问题	P. Pozwadowski (82)
用卡拉套矿区的磷块岩制取低砷磷的可能性	Л. М. Воложин (85)
苏联阿克丘宾磷块岩区开发问题	А. И. Тиченко等 (90)
磷酸盐原料和含钒原料的综合加工工艺	A. M. Кунаев等 (92)
各国磷酸工业回收和处理石膏、氟、铀的概况	英国硫磺公司 (97)
1988年1月至1989年3月苏联期刊《矿物原料综合利用》中的有关文献题录	(108)

国外磷酸盐矿产的综合利用

刘树汉

磷酸盐矿产是重要的农业化肥原料，磷是植物三大营养素之一。90%左右的磷矿都用来生产化肥。磷矿石又是重要化工原料，用来制造元素磷及许多种磷化合物。某些磷酸盐制品也可以作饲料添加剂。世界磷酸盐矿产的开发利用规模巨大，商品磷矿的世界年产量1985年超过1.5亿吨，1986年下降到1.36亿吨，1987年1988年两年又连续回升，达到1.44和1.63亿吨。随着世界人口增长，磷矿产量总的趋势是逐年增加，预计2000年可达到2.6亿吨以上。随之而来的是每年产生大量废料，占用大量土地，并且有相当数量的新元素被带入土壤或排入大气和水体中。磷矿石成份复杂，含有多少不等的钙、硅、氟、碳、铝、铁、镁、钠、钾、硫、氯、钡、锶、镉、铀、镭等20余种元素。在这些伴生成份中，有些对农耕无益，有些妨碍工业加工或者危害人畜健康，可谓利害并存，情况复杂。

磷矿资源的综合利用不仅有助于资源和环境的保护，并且可以以低廉的费用获得国民经济许多部门需要的补充原料。正因为如此，磷酸盐工业的环境保护和综合利用问题受到了世界上经济发达国家的普遍重视，美国、苏联、西欧诸国投入的人力、物力相当可观。

我国在磷矿综合利用方面近几年也有所进展。如贵州白马洞磷矿的矿石经加工后已经开始从磷酸中提取铀235；连云港市化工部属化工矿山设计研究院从磷矿中提碘已获得成功；南京化工总公司的磷肥厂已经开始生产合成冰晶石；云南磷肥厂引进联邦德国设备建成了一座年产10万吨的水泥厂和同样规模的硫酸厂。尤其引人注目的是湖南浦市磷矿从1979年开始发展综合利用，开发新产品，由一个穷矿发展成为现在的浦市化工总厂，已生产普钙、黄磷、磷酸、草酸、电解锰等16个产品，其中电解锰等产品已出口南欧、日本、北美，年创汇150万美元。

本文和本专集仅就磷酸盐矿产的综合利用问题，介绍一下国外的研究和发展情况。本文所用的资料主要取材于最近二、三年内的国外专业期刊和会议文献。

迄今为止，国外磷酸盐工业已进行工业化生产或试生产的副产品和伴生产品有石膏、硫酸、铀、氟化物、镭系元素（即稀土元素）、钒、铁、霞石、云母等。

现将这些副产品的生产情况扼要作逐一介绍。

石膏

石膏（ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）是湿法磷酸生产中的副产品，大约每生产1吨 P_2O_5 的磷酸即会产生4.5—5吨石膏，每使用1吨商品磷矿会产生1.5吨石膏。这种石膏中含有一些含水磷酸和 P_2O_5 ，所以也称之为磷石膏。随着湿法磷酸生产规模的日益扩大（这是一种国际趋势），磷石膏的积存量日益庞大，占用场地，侵扰环境，形成公害。1985年以来，世界每年产生的磷石膏约有1.3亿吨，预计到2000年将达到2.8亿吨。

80年代石膏的主要出路是作糊墙纸板。最近十年来,国际上为寻找充分利用这些石膏的办法,研究和探索一直在进行。

苏联各磷酸厂每年排放磷石膏2000万吨,而所利用的只有150万吨,用以做砖块、水泥和土壤改良剂,磷石膏在美国也没有多大销路,建筑业大约只使用1%左右的湿法石膏,其余的只能堆存。磷石膏含 SO_3 44.30%,有可能从中提取硫酸。

从1982年开始,美国佛罗里达磷酸盐研究所和戴维麦基公司联合研究利用磷石膏生产硫酸和建筑材料的工艺。他们先是研究环形炉篦流程,终因生产的硫酸成本高,而硅石基集料又质量不高而搁置。但是,1986年1月,在用磷石膏和黄铁矿完成一系列试验后,取得了转化方法的突破。当时发现,新的铁基集料副产品质量优越,生产的硫酸成本约为37—40美元/吨。1986年3月又对流程进行了补充,解决了副产能源的问题,满足了磷酸盐化工厂对于蒸气和电力的全部需要,显著降低了集料的成本,硫酸成本也降低到22—25美元/吨。

目前此项技术已申报专利,美国的Freeport Mc MoRan公司已承建并准备经营一座试验厂。该厂设在路易斯安娜州,设计能力是每天处理35吨石膏,相当于生产29吨 H_2SO_4 和25吨合成集料,按其预计,应该是在1987年秋投入生产。工程费用估计为300万美元。所用流程将包括高温焙烧磷石膏、石油焦、粘土和其它添加剂,石膏分解产生 SO_2 气体,随即加工成硫酸、然后生产筑路之类工程上用的集料。

此外,美国佛罗里达磷酸盐研究所还为磷石膏找到了几项其它用途。1986年曾组建一台压砖机参加展出。它可以把二水磷石膏、半水磷石膏、砂和水泥的混合物制成砖或其它结构件。此种产品可以防酸,适于在有酸的化工厂使用。另外,佛罗里达的波克县在试验用半水石膏代替传统的筑路材料。

芬兰的锡林椰尔维磷矿年产磷灰石精矿50万吨,方解石精矿(钙肥)10万吨。磷灰石精矿在综合肥料厂制成磷酸并分离出优质白色磷石膏,供给5万吨/年的颜料厂。

在第七届国际工业矿物会议上有人著文指出了有效利用磷石膏的技术经济潜在的可能性:从中可以回收硫和硫的化合物,也可以生产有工业价值的工业矿物代用品。它的农业用途是可作钙和硫营养素肥料,可作盐碱地的复田剂和土壤改良剂。

铀

铀少量存在于工业矿物磷灰石中。如果磷灰石是来自海底矿床,则其精矿在多数情况下会含有50—200ppm U_3O_8 ,而在火成磷灰石精矿中 U_3O_8 含量一般比较低。美国佛罗里达和西部磷矿石中平均含 U_3O_8 0.015%,离析精矿后可达0.10%。矿石中的磷铀含量一般成正比关系。铀及其衰变产物氡(Rn)都是致癌物质,一旦被农作物吸收,随烟草、粮食进入人体就会危害健康。铀又是重要的能源和战略物资,所以从磷矿中回收铀,是具有双重意义的极为重要的工业环节。

世界上绝大部分磷矿石均含铀,并且都有办法回收。我们对美国矿山局1985年很保守的统计进行了补充,得出世界磷矿总可采储量约有786.2亿吨,按最低平均含量50ppm估算,此项铀储量应该有393.1万吨 U_3O_8 。

80年代初期已有成熟的技术可从磷精矿或某些磷矿的加工品中回收铀,但是从磷矿中直接提铀在经济上是不合算的,一般都从磷酸中回收铀。矿石所含的铀大约有70—

80%通过湿法工艺流程以可回收的状态进入磷酸产品，再用简单有效的技术即可回收。据80年代初期的估计，当时西方国家每年从磷矿产品中约可回收1140万磅铀(U_3O_8)，相当于当时需求量的16%。单是美国每年可回收730万磅。相当于其需求量的1/4。而且由于铀价上长（当时每公斤 U_3O_8 为88美元），小型铀回收厂在经济上也是可行的。为了满足小型磷酸厂回收铀的需要，美国能源部的Oak Ridge试验室于1983年研制了一种新的萃取方法。该法使用更浓的吸收酸，改善了反应机制，提高了经济效果。

80年代初期，美国至少建立了10座从佛罗里达的磷酸中用溶剂萃取法回收铀的工厂。80年代中期，其它国家和美国的其它地方也建立了类似的工厂。据报道，这些回收厂将可供应世界总需铀量的10%。

1987年巴西的两家公司已经就一座磷矿提铀厂的可行性研究签署了协议。该厂准备用巴西Itataia磷矿床的含铀磷灰石生产黄饼（人造钒铀矿）和磷酸，投资为2亿美元，年生产能力分别为700吨 U_3O_8 和10.5万吨 P_2O_5 。该矿床含有1800万吨 P_2O_5 与14.25万吨 U_3O_8 。工厂的反浮选法研究业已完成。已决定兴建中间试验厂，其年生产能力为50吨。中试厂分三步处理含铀磷矿石。首先浮选出含 P_2O_5 10—29%和含 U_3O_8 1000—2000ppm的混合精矿，然后用硫酸浸滤产生出石膏和含 U_3O_8 的磷酸，最后用溶剂提取磷酸中的 U_3O_8 。

我国核工业部早已研制成功从磷酸中回收铀的工艺，只因经济效益低而未能推广。

氟化物

世界上的磷酸盐矿床是元素氟的最大来源，几乎每一种商品磷矿都含氟。根据美国、苏联、摩洛哥、突尼斯、约旦等八大产磷国的统计，商品矿中的典型含氟量平均为3.6—4.1%（重量）。在肥料生产中，磷矿石中的许多氟都是呈气态（氟化氢、四氟化硅）出现或形成氟硅酸或氟硅酸盐留在酸性介质内。含氟的废气和废液都是危害环境的。我国颁发的GBJ4—73号试行标准要求，化工厂氟化物（以F计）排放量不得超过1.8公斤/小时，如果每天只排放一次并且不足1小时，则可能放宽到5.4公斤/小时。化工厂废水中的氟的无机化合物量不得超过10毫升（按F计）。在日本，排放的气体中允许的氟含量最高限度为10毫克/升，废水中允许的含氟量则不得超过15ppm。

另一方面，氟也有许多用途。在矿石加工过程中作为氟硅酸回收的氟可用来改进水质，合成冰晶石和氟化铝。为了化害为利，美国、加拿大、墨西哥、苏联、印度、日本、联邦德国、中国、奥地利等国都建成或正在筹建从磷矿中回收氟化物的工厂。预计将来从磷矿中回收氟的量将会增加。

据最近国外报刊报道，用洗涤法从磷酸厂排放的废气中排除氟和含氟液体的再利用，是当代流程设计的重要特色，而为了处理含氟废液，在大多数情况下，氟作为氟硅酸回收。考虑到在采选矿中的损失，总回收率不会超过磷酸盐原矿中的75%。在美国，据估计如果能回收制造化肥用的磷矿中的氟，则可满足美国总的氟需求量的1/3以上。80年代中期，美国佛罗里达州和路易斯安那州各有一个回收氟化物的磷肥厂，其氟化物产品供应铝工业使用。

氟硅酸是用硫酸酸化磷矿时回收的主要氟化物。在普通过磷酸钙和三元过磷酸钙的生产中，一般用洗涤器回收氟硅酸形成的氟。

为了除氟，各国的磷酸厂采用了五花八门的涤气系统。其中应用最广的恐怕是真空喷淋塔，其次是填充层、十字流和喷管型洗涤器。新鲜水、再循环水、海水和稀的氟硅酸，均可以作洗涤液使用，以氟硅酸的形式回收氟。涤气系统的选择和布局取决于磷酸生产方法等诸因素。

在小磷酸厂内，回收氟可能不切实际，那么可用石灰石或石灰中和，沉淀出氟化钙，再用循环水洗涤。

为了回收氟，通常用氟硅酸的稀释液反复洗涤。每次取部分液体，经过滤获得清洁产品并且补充水或者洗涤液，以保持必要浓度。为避免腐蚀，西欧有效地应用了一些专用过滤机，如Delkor Bond过滤机，其部件用聚丙烯处理过，外加不锈钢架。

当代磷酸厂最为流行的回收氟的方法有Lurgi法、日产法和法国的Rhône-Poulenc法。

Lurgi法是联邦德国Lurgi公司应用的方法，在制取磷酸的过程中，气体通过两个吸收阶段，每一段都包括一个喷管和一个真空喷淋塔。用稀的氟硅酸作洗涤液并且排除氟（四氟化硅），形成氟硅酸和硅。回收一种含氟硅酸18—22%的产品，排氟率超过99%。用过滤法排除酸中的硅石。一套单流程设备的最大通过量是5万立方米/小时左右。Lurgi公司的另一方法是利用真空系统回收氟，也是喷洒氟硅酸，借以排除气体中的四氟化硅和氟化氢，单机组的回收率大约是83—86%，通过量最大为45万立方米/小时。

日产法是日本日产公司生产磷酸并回收氟的半水-二水方法。该法使用一部整体的氟回收系统。大部分气态氟含在真空冷却器的排气中，用再循环的氟硅酸洗涤回收，借浓度控制可获得18—20%的氟硅酸。半水合物的消化和过滤阶段，二水合物的水合阶段、磷酸的浓缩阶段产生的氟分别用水或稀氟硅酸洗涤，然后回收氟硅酸。

Rhône-Poulenc法是法国Rhône-Poulenc公司发明的，它以二水模式生产磷酸并且不产生废液。该法使用两种低生产成本洗涤器。一种是高压降高效喷管，另一种是具有很高聚结和消雾效果的低压降旋流柱。矿石给料中的氟大约有50—80%进入稀磷酸，其中60—90%可在磷酸浓缩达到40—45%时进入蒸气相。这些氟在蒸发器和冷凝器之间的洗涤系统中回收。在两个加工阶段中可以排除90%的氟，回收20—25%的氟硅酸。这种方法已在苏格兰、约旦和塞内加尔的磷酸厂使用。

氟硅酸的用途

磷酸厂的副产品氟硅酸的用途有限。它具有杀菌和杀真菌的特性，可以在酿酒和木材保护中作消毒剂和浸渍剂，同盐类一起加入饮用水中以增加其中的氟化物含量。氟硅酸的最重要用途是生产氟化铝和冰晶石，电解铝厂用它们的降低铝的熔点。在氟硅酸盐的生产中也要使用有限量的氟硅酸。氟硅酸盐可作消毒剂，也可作生产其它氟化物的原料。此外，国外还发明了一些用氟硅酸作原料生产氢氟酸和氟石的方法，但尚未实现工业化生产。

总之，氟硅酸出路有限，需要便宜而又不危害环境的废物处理方法。目前常用的办法是中和溶液，使氟沉淀在固体化合物中。有一种可行方案是使氟硅酸再循环进入磷酸流程并且用它酸化磷矿，既节约硫酸，又会沉淀出一系列含氟的固体化合物，从而解决了废物处理问题。这个方案虽然尚有难点，但引起许多公司注意，如意大利的Agrimon^t SpA公司已在进行有效的试验。

镧系元素 (俗称稀土)

镧系元素以类质同象交代钙的形式存在于磷矿石里, 主要是镧 (La)、铈 (Ce) 和钕 (Nd)。世界各地的代表性磷矿中的镧系元素氧化物 (Ln_2O_3) 平均含量在 0.1 到 0.8% 之间, 0.3% 以下者居多数。当前全世界每年处理 1.4—1.5 亿吨商品磷矿, 因而可以说每年有大约 50—60 万吨镧系元素的潜在资源, 如能从磷矿中作为副产品回收, 则可显著节约镧系元素的天然资源。由于在用磷酸制造磷肥时所用的酸不同, 在溶液中可以发现部分或全部镧系元素, 并且可以在不影响肥料生产的情况下回收。生产黄磷后的炉渣中的镧系元素也可以回收。芬兰凯米尔公司曾于 1965—1972 年间从磷矿中回收镧系元素。苏联也有一个类似的回收厂。

镧系元素是世界耗量大约是每年 3 万吨, 它们用途很广, 如冶金、钢铁、陶瓷、建材、玻璃、电子、电工、核子、医疗等工业和部门。

镧系元素可以用硫酸、硝酸或盐酸浸滤回收。 H_2SO_4 浸滤法既可以从工业磷酸中回收, 又可以从磷石膏中回收。从工业磷酸中回收可用结晶法或沉淀法。 HNO_3 浸滤法又分结晶法、沉淀法和溶剂萃取法。

如上所述, 镧、铈和钕是磷矿中的主要镧系元素, 它们约占镧系元素的 80%。用 H_2SO_4 浸滤磷矿时, 镧系元素大部分损失在石膏残渣中。用 HNO_3 浸滤磷矿, 回收率最高。硝基磷酸盐溶液应该用 NaNO_3 脱氧, 游离酸部分地用 NH_3 中和到 pH 0.2, 但这不是沉淀。然后再用磷酸三丁酯萃取。镧系元素像磷酸盐精矿一样可以用水洗涤, 用 HN_3 沉淀。不含镧系元素的硝基磷酸盐溶液冷却到 -5°C , 结晶并分离出 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 然后用标准方法加工成磷酸铵。也可使用其它回收方法, 如在 200°C 温度下结晶, 用 NH_3 实现选择性沉淀。

用电炉生产元素磷时, 镧系元素留在炉渣内, 也可以回收。此种炉渣含有 0.7% Ln_2O_3 、48% CaO , 42% SiO_2 , 3% F 和其它少量杂质。用 HNO_3 浸滤炉渣, 通过过滤排除硅石, 再用磷酸三丁酯, 磷酸三异丁酯或 2-乙基磷酸萃取, 即可回收镧系元素, 回收率在 60% 左右。

目前已经能够在不影响肥料生产的前提下, 从磷矿中回收镧系元素。这说明对天然资源的保护和合理使用工作, 又前进了一步。

镉 (Cd)

镉是一种有毒的稀散重金属元素, 它在磷精矿中的含量为 0.8—255 ppm, 有 70% 会进入磷酸及其它磷酸盐制品中。镉也是一种有用金属, 主要用于制造轴承合金、钢铁电镀层, 另外在核工业、染料、电焊、电池制造业等方面也有所应用。

磷矿中的镉经化肥被农作物吸收, 通过食物链进入人体, 危害健康, 妨碍儿童智力发育, 因此人们愈来愈多地关注镉的排除, 却很少见到回收利用方面的报道。

1984 年欧洲经济共同体正式通过了限制向莱茵河排放含镉排泄物的提案。我国 73 年颁布的 GBJ 国家标准也规定了工业废水中镉及其无机化合物的含量 (Cd) 不得超过 0.1 毫克/升。为了排除湿法磷酸中的镉, 1984 年前后, 联邦德国的布登海姆化工厂发明了溶剂液—液萃取法, 法国研制出了离子浮选法, 另外还发明了吸收法、胶接法和静电沉淀法。

在这些方法中，液-液萃取法（即CFB法）受到了广泛的重视。CFB法是用常规的多段液-流程从磷酸中萃取镉，在适当的加工阶段用有一种有机氮化合物同镉络合，使镉进入有机相，然后从磷酸中分离出富含镉的有机相。在一定的pH值下镉被萃取入盐液，再加入硫酸钠，镉即作为硫化物沉淀，然后滤除。此法经进一步研究，可同时提取磷酸中的镉和铀。

后来联邦德国的另一家公司又发明了Adex法。该法能有效地从20—60% P_2O_5 的酸中排除Cd、Cu、Pb和Hg。单独将未稀释的酯二（2-乙基乙基）二硫代磷酸酯（0.05—0.3重量%）加入含重金属的磷酸中时，效果最佳，不用溶剂即可形成不溶性重金属络合物。生产出的剧毒性滤饼，金属含量高，适于金属加工厂使用。

法国Uranium Pechiney公司发明的磷酸排镉方法是一项四阶段整体流程：预处理原磷酸，络合镉离子，浮选并排除沉淀物，最后是无镉磷酸的脱油过滤。获得的镉精矿每升含镉数克，排镉率为90—95%。

铁、铝、钒、铌、锆及其它金属

一些磷矿石含有含量可观值得回收的某些金属。如果磷矿石中铁含量超过了1.5%并且时常有铝伴生，则可以给选矿流程辅以磁选，磁选可以结合湿式分级和干式分级进行，这样既可排出干扰提高磷酸盐产品的纯度又可以回收一部分氧化铝和氧化铁。在某些高含铁的磷灰石矿床开发中，铁有时成为主要产品，而磷灰石则降为副产品。例如瑞典基律纳的一家公司和南非法拉博瓦磷酸盐公司都使用湿式磁选机分离矿石中的铁和磷。

澳大利亚的低品位磷矿堆积如山，为此悉尼大学和圣诞岛磷酸盐技术公司1985年发明了一种用氢氧化钠代替硫酸，通过化学反应从废矿石生产优质磷肥并同时提炼出氧化铝和氢氧化铁的方法。

锶也是一种有毒元素。锶的化合物在钢铁、冶金、电子、电工、制糖、制药、陶瓷等工业中应用。苏联已设计出用硝酸法加工磷灰石精矿制造复合肥料并且副产锶元素和锶的工艺和设备流程，计划在1990年以前在一系列化学矿山企业内工业应用。

加拿大安大略省的Cargill和Marstison湖区磷矿床含有铌矿物烧绿石。Falconbridge公司评价了从中生产 P_2O_5 和 Nb_2O_5 两种精矿的可能性，完成了试验室和试验厂规模的选矿评价，研制了选别浮选的药剂制度。铌广泛应用于电子、宇航、机械工业及原子反应堆中。

粒状磷块岩，除铀而外一般还含有相当数量的其它金属。美国西部Phosphoria层系的粒状磷块岩就含有相当多的钒。在30年代和40年代，在爱达荷州采出的矿石送到蒙大拿州的工厂加工成湿法磷酸并且回收红饼——钒酸钠。从爱达荷州的电炉中制得的磷铁送入单独的工厂回收钒。钒是钢铁工业的重要原料，也可用来制造钒钛合金。五氧化二钒则广泛用于化工、石油、玻璃、陶瓷等工业部门。

苏联科拉半岛的磷灰石矿堆存的矸石已超过5000万吨，如何处理是一大难题。这些矸石含有镍、铜、锌、钛、稀土元素和霞石等。据1986年的外刊报道，苏联已同芬兰达成协议：由芬兰提供从废矸石中提取上述元素的新技术。

一、矽石、尾矿和废渣的利用

在上述各种副产品和伴生产品的阐述中已经谈过的，下文不再重复。

随着选矿工艺、技术和药剂的发展，世界各地磷矿山的许多表外矿进入平衡表内，从而扩大了磷矿储量。这是当代世界磷酸盐选矿业普遍趋向。

80年代初芬兰凯米尔磷酸盐公司用两段水力分级和大浮选槽的多段泡沫浮选法成功地富集了锡林贾维矿的低品位（含3.9% P_2O_5 ）碳酸盐型矿石。

以色列的津矿也在研究用选矿厂排出的矿泥和堆置的细粒磷矿生产磷酸的可能性。

美国也着手研究尾矿的利用问题。爱达荷州的康达磷矿试用水洗和浮选法从细粒尾矿中回收磷酸盐。佛罗里达州的各矿山有可能使用新型挖泥船回收尾矿和矿泥。老尾矿里的粗浮选给料含 P_2O_5 5—10%。含有-150 μ 的4—10% P_2O_5 的矿泥可作为选择性絮凝、浮选和（或）直到制磷酸的给料。

卡拉套盆地是苏联最大的磷酸盐原料基地，其磷矿资源约占全苏1/3。在卡拉套盆地的60亿吨预测矿石储量中，有4亿吨表外（含 P_2O_5 15—20%）磷块岩储量，6亿多吨硅质磷矿（含 P_2O_5 10—14%）以及大量含磷燧石（含 P_2O_5 1—5%）。早在20年前，苏联即着手研究这类边缘矿产的利用问题，经十年努力，在电热加工和酸加工方面均有所进展。1970年在磷酸盐的电热加工中用废弃的含磷燧石作助熔剂收到了良好的技术经济效益。1974年已开始利用表外高硅质磷矿制磷。1978年一家黄磷厂开始利用从前选矿留下来的大量废料——细粒磷矿。堆存的粉末状低品位（含 P_2O_5 20—21%）磷矿已可以加工成普通浮选精矿安福粉的原料。随着安福粉的生产改用此种原料及新型烧结厂的投产，粉末状磷矿得到了充分而有效的工业利用。

磷酸盐尾矿和废渣的重要出路是作建筑材料。苏联在层状磷块岩的开采中，同时采出大量的砂、粘土、石灰石、石膏以及其它可作建筑材料的岩石，但是所利用的只是其中一小部分。苏联某些磷矿每年从选矿厂排放含大量石英的尾矿，因此已研究出从洗矿机排出的废料和浮选尾矿中提取石英砂的生产工艺。该工艺包括洗矿、分级、脱水、干燥等工序。所获得的石英砂适于制作混凝土和各种砂浆及沥青混合物的填料。

巴西则用其碳酸盐型磷矿床的火成磷灰石浮选产生的方解石尾矿制造水泥。

美国用生产电炉磷时产生的硅酸钙作筑路碎石、铁路路渣及混凝土集料。过去许多年都用炉渣作混凝土块，但是由于炉渣具有低度放射性，所以已不再来作建筑材料。

二、霞石、云母、长石和钛磁铁矿

苏联科拉半岛的磷灰石-霞石矿石含霞石38%，现在对霞石已少量回收，用以生产矾土、碱金属碳酸盐和波特兰水泥。另外，也用含霞石正长岩的尾矿生产铝和陶瓷。

芬兰的凯米尔公司建造了一座云母工厂，每年从锡林耶尔维磷矿选厂的尾矿中回收1万吨原料云母和6000吨细磨云母。这两项占世界云母总销售量的6%以上。

苏联《磷灰石》公司还有一座半工业试验厂，它从磷灰石选矿厂尾矿中生产钛磁铁矿精矿和长石精矿。一套把长石和钛磁铁矿加工成钛钙白粉的设备也在运转，还打算设计工业生产用的工艺设备和流程。

三、总结和建议

综上所述，磷酸盐矿石是一种复合矿石，含有可以回收利用的多种有益和有害成

分,如石膏、铀、氟化物、镧系元素、铁、铝、钒、铈、镱、霞石、云母等。磷矿选矿厂及加工厂出来的大量矿石、尾矿、废渣形成庞大的公害,但又可以重新回收利用,提取磷肥或者生产建筑材料等。综合利用之所以重要,不仅在于防止环境污染而且可以低廉的费用获得国民经济许多部门需要的补充原料资源。

磷酸盐矿产的综合利用基本上限于美国、苏联、西欧等发达国家,前面叙及的许多项目尚处在初级阶段,但它无疑是一个发展方向。我国磷酸盐矿产的综合利用也是起步较晚,目前尚限于少数厂矿,但已取得喜人成果。如湖南浦市磷矿、贵州白马洞磷矿都取得了显著进展。

为了变废为宝,化害为利,合理利用和保护我国的磷酸盐矿产资源,本文的撰写者认为:

一、应组织科技情报力量,首先提高情报资源的利用率,翻译报道国外有关文献,尤其是专利文献,作为综合利用我国磷矿的借鉴,寻求开发利用的捷径。为此已编译了专题译文集。

二、应在充分研究国内外化工矿产,尤其是磷矿综合利用形势基础上,针对我国国情,提出综合利用的科研课题,委托科研院所进行研究和试验,然后再把科研成果有偿转让给有关生产企业。

三、磷酸盐矿产的综合利用涉及矿山、化工、冶金、建材、环保等多个部门和多道工序,不论是开发研究,还是工业生产,都要求进行厂际、部际协作。许多课题在狭小的范围内不易解决,而且更广阔的领域内就能比较好地解决。这也是我们今天谈论综合利用问题时应该想到的。

以上当然仅仅是个人粗浅的看法,只能供有关方面参考,不当之处欢迎批评指正。

世界磷肥工业中的磷石膏的潜在用途

A. P. Kouloheris

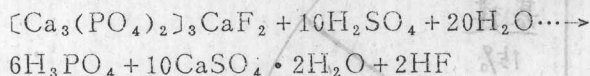
在制造磷肥过程中产生的磷石膏废料使世界磷肥工业面临环境问题和处理费用问题的困扰。此外,生产肥料所需的硫来源缺乏,费用上涨,情况极为严重。发展中国家有可能有效利用磷石膏废料生产硫或硫的等效化合物和(或)生产可能作工业矿物有用代用品的重要副产品。本文就介绍这些技术和经济的潜在可能性。为了评价每一种方法的潜在优点,本文将介绍方法的流程和初步的经济评价。还将讨论方法的研制程度,其重点是处理废料所面临的环境问题。

肥料工业目前面临的主要问题是磷石膏废料的处理和进口硫的来源和费用。硫是生产磷酸盐肥料用的一次性化学品并且永远丢失在磷石膏废料堆中。

本文的目的和范围就是全面阐述和技术评价磷石膏作为合成工业矿物和(或)有用副产品的可能性。磷肥工业部门正确开发利用磷石膏,就会缓解上述难题。

肥料工业的磷石膏问题

磷石膏是磷肥工业产生的废料（副产品）。当用硫酸消化磷酸盐矿石生产磷酸（磷肥的中间产品）时，就会产生磷石膏。包括消化过程的化学方程式如下：



显而易见的是，每生产6个克分子的 H_3PO_4 ，使用10个克分子的昂贵 H_2SO_4 。使用硫酸的时候，有一种废料以二水合 CaSO_4 形式在系统中存在，在工业中一般称之为磷石膏。另一方面， H_2SO_4 提供反应所需的能和氢离子，然后“一帆风顺”。这样作，工业部门能以最有效的方法使钙作为不溶物和高滤性石膏沉淀物沉淀出来，从而分离出磷酸。

根据磷矿质量和流程效率,这个工艺要求在工业生产规模下,每生产1吨 P_2O_5 ,要使用大约2.7吨 H_2SO_4 并同时产生大约4.7吨的磷石膏。在目前的硫酸来源和费用情况下,这一道工序是磷肥生产中最费钱的工序。因为在大多数情况下,硫酸是用硫生产的,所以这一工序的费用直接取决于世界上硫的费用和来源。

为了向读者提供一个关于这一问题的定量概念,表1列出了一个工厂的典型原料消耗和费用。

原料消耗和费用

表1

原 料	单位消耗	单位价格美元/吨	费用美元/吨P ₂ O ₅
磷矿	3.35吨/吨P ₂ O ₅	25	83.75
硫	0.93吨/吨P ₂ O ₅	140	130.20
总计			213.95

（译者注：本文的美元是指80年代初的美元。）

在典型情况下,也可以把 P_2O_5 的总生产费用分解成图1的样子。

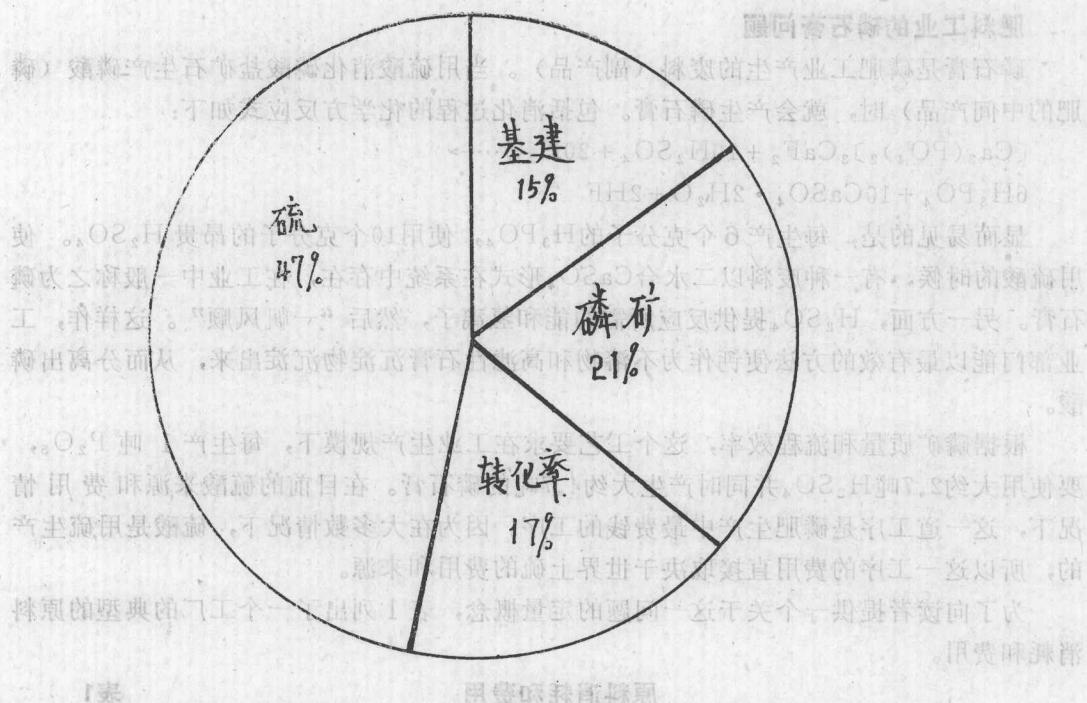


图1 P_2O_5 的生产费用分析

肥料工业面临的磷石膏问题的上述分析清楚表明，急需开发并应用能进一步利用副产品石膏的方法或者找出能把石膏重新分解为原来的 H_2SO_4 形式加以再利用的途径。本文力图介绍磷石膏利用的工艺可能性，以求有益于磷肥工业。

磷石膏的物理化学特点

天然石膏往往是要花高价进行地下开采和破碎，而磷石膏则是 H_3PO_4 酸生产中的化学沉淀物。由此可见，磷石膏具有某些对于潜在用户非常有益的固有优点。另一方面，磷石膏所处的物理状态，即呈滤饼或矿浆，要求在运给用户之前就地进行进一步加工。这主要是因为要考虑脱水和运输湿料的费用。这不同于天然石膏，天然石膏都是干矿物。但是，同样重要的是这样一个事实：开采、破碎并从遥远的矿区运送天然石膏到加工厂和用户市场的费用可能高得惊人。大的石膏用户和加工厂终于不会以大量投资去开发新矿山的，他们可以使用来自肥料加工业的取之不尽的磷石膏。

天然石膏的物理化学组成显然不同于“合成”磷石膏。磷石膏材料里面的杂质主要是氟化物、磷酸盐、硅石，还有少量碱化合物。因为磷石膏是一定加工过程的副产品，所以即使作为原料的磷矿质量有所变化，磷石膏的物理化学组成也不会显著变化。硫酸酸化磷矿时，溶解了大部分矿石杂质，使这些杂质进入磷酸产品中，而不进入石膏，从而困扰肥料生产公司。

显然，在 H_3PO_4 生产过程中，原料费用仅占总费用的68%，其中47%是硫的费用。只要增加硫的单位成本或者由于使用低质磷矿增加硫的单位消耗，或者成本和消耗同时增加都将严重影响磷肥成本。事实上未来磷肥工业的生命力可能取决于硫的来源和合理费用。图2表示了世界硫的供需关系。由图可以看出，80年代后期，需求将超过供应。所

以，如果真是这样，就会出现一个磷肥工业能否继续使用现行消化法并处理石膏废料的问题。

抛开上述因素不谈，目前磷石膏废料的处理问题已使磷肥工业受到严重损害。仅美国一国，这问题就已经尖锐到影响新厂建设的时间和费用的程度。针对磷石膏处理的环境保护研究就需要5年时间及高达200万美元的额外开支。磷石膏的物理、化学和机械性质使得在处理时造成环境压力。酸水的泄漏、氟的散射、放射性和石膏的稳定性构成了整个处理问题的各个方面。此外，已有石膏堆的基建和维护费用可观，显著增加工厂的整个投资。美国一家50万吨/年 P_2O_5 的典型工厂需要新建石膏堆置场的基建费用多达1000—1200万美元，运营和维护费用多达3—5美元/吨 P_2O_5 。

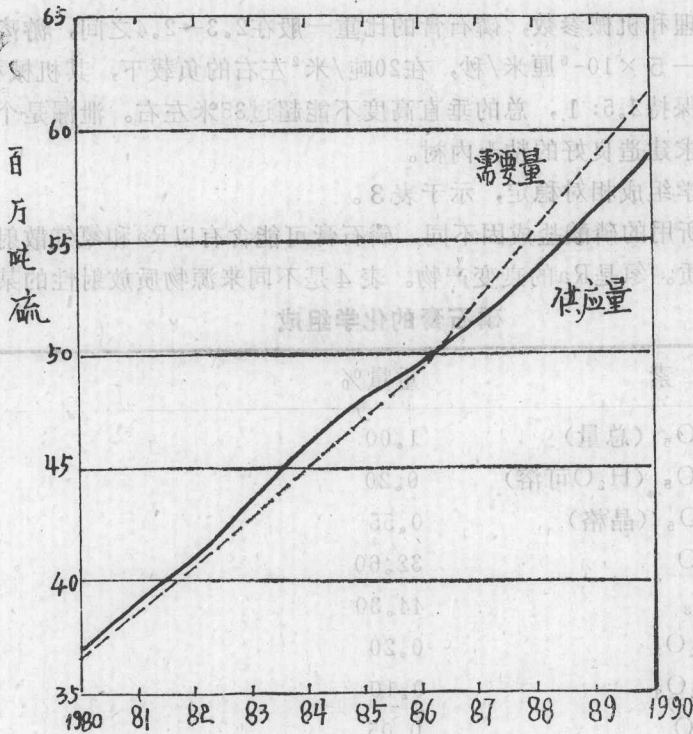


图2 世界硫的供应量和需求量

表2是典型磷石膏样品的粒度分析。图3各种来源的磷石膏样品的粒级分布，它表明粒度是相对稳定的。

磷石膏的粒度分析 表2

粒度 (微米)	重量%	累积重量%
+212	3.4	3.4
+150	10.9	14.3
+105	21.7	36.0
+74	13.5	49.5
+44	21.6	71.1
-44	28.9	—

至于其它物理和机械参数，磷石膏的比重一般在2.3—2.4之间，游离水份含量15—17%，渗透率 $3-5 \times 10^{-5}$ 厘米/秒，在20吨/米²左右的负载下，其机械稳定性适于堆垛，围墙坡度可保持2.5:1，总的垂直高度不能超过35米左右。泄漏是个常见现象，在开始堆垛时就要求建造良好的粘土内衬。

磷石膏的化学组成相对稳定，示于表3。

随着酸化时所用的磷酸盐成因不同，磷石膏可能含有以Ra和氡气散射形式出现的相当的放射性物质。氡是Ra的衰变产物。表4是不同来源物质放射性的某些典型值。

磷石膏的化学组成

表3

元 素	重量%
P ₂ O ₅ (总量)	1.00
P ₂ O ₅ (H ₂ O可溶)	0.20
P ₂ O ₅ (晶格)	0.55
CaO	32.60
SO ₃	44.30
Al ₂ O ₃	0.20
Fe ₂ O ₃	0.10
MgO	0.05
F	1.20
SiO ₂	1.00
Cd	10克/吨
Ti	75克/吨
U	5克/吨
Ra	22×10^{-6} 克/吨
结晶H ₂ O	19.00

磷石膏的放射性，微微居里/克

表4

佛罗里达	20
摩洛哥	31
多哥	20
科拉	2
钠石膏	1

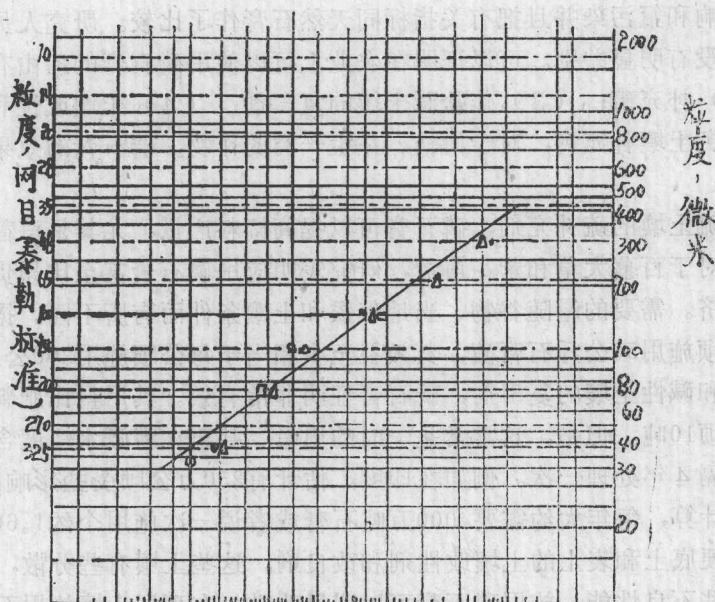
目前尚没有科学证据证明这样低的放射性是有害的。同样尚没有控制散射的环境法规。可以理解的是政府和公众都关心这一课题，为之最终解决这一问题正在进行相当规模的研究。某些国家制定了初步的鉴定极限，如表5所示。

磷石膏鉴定

表5

放射性，微微居里/克	鉴 定
<10	随便使用
10—20	必须申报
> 25	必须注册登记

排除放射性的方法下文还要讨论。



图例：

□ 典型磷石膏

○ 样品1

Δ 样品2

图3. 各种来源磷石膏的粒度分布