

在DT—曲线上,可以清楚地发现样品的热特性依其组分和温度纪录条件而产生的变化。这样,在盐酸浸出后便根本不存在碳酸钙的分解效应,而样品4中硫化铁含量的降低造成了盐酸浸出后实际上一个阶段的样品物料的氧化,虽然样品1在良好焙烧条件下经过了两个阶段的氧化作用(曲线2和曲线4)。在中矿盐酸浸出过程中,物料中可能另外出现了硫化物相,以致在随后焙烧时促成了其更强烈的氧化作用。放热效应开始时的温度下降和物料在一个阶段的氧化(曲线4)也表明了这一点。当样品中的扩散阻力下降(在圆盘上进行温度测试)时,最强烈的氧化作用发生在第一阶段及温度较低情况下(曲线1和曲线2)。

从表2数据中得知,在用坩埚焙烧经过盐酸浸出的中矿的情况下,当不能均匀搅拌焙烧物时,残余砷含量有点超过极限允许浓度。此外,当进入的空气有限时,硫便得不到彻底清除。某一数量的硫以硫酸盐的形式残存于物料中。在圆盘里焙烧经过盐酸浸出的中矿时,砷和硫的含量降至所要求的值(分别 ≤ 0.05 和 $\leq 0.5\%$)。但是,在焙烧时过量氧的存在会导致砷的过氧化并形成不挥发的砷化物,因而精矿中砷的含量可能超过 0.05% 。在焙烧未经盐浸出的白钨矿中矿时,其砷和硫的含量都超出极限允许浓度。

利用所获得的白钨矿中矿的热分析和盐酸浸出资料,我们在求得的最佳温度状态下对经过盐酸浸出的白钨矿中矿进行了一系列的焙烧试验。本着这个目的,把潮湿样品均匀分层放入旋转着的细颈瓶中(见图1)。把细颈瓶工作区温度逐渐增至 200°C ,然后增至 $600-800^{\circ}\text{C}$,以便把样品烘干。在弱氧化环境下焙烧两小时,用旋转的细颈瓶进行搅拌。表3中援引的试验结果表明,经过盐酸浸出的焙烧物在温度为 600°C 和均匀搅拌条件下,通过旋转细颈瓶并同时吹入空气的方法,保证获得磷含量 $< 0.04\%$,磷 $0.8-0.6\%$,砷 $0.08-0.05\%$ 的精矿。将焙烧温度提高到 800°C ,进一步降低了杂质的含量:砷 $\leq 0.05\%$,硫 $\leq 0.5\%$ 。

必须指出,由于在盐酸浸出中方解石被浸出,因而提高了钨的品位。钨在盐酸浸出和焙烧中损耗很小。综合处理以后,精选精矿中钨的品位达 $55-60\%$ (原矿中 $45-50\%$)。

因此,综合采用盐酸浸出和弱氧化环境下的焙烧,有可能精选白钨矿中矿,以获得相当于KШ牌号的精矿。

刘吉成译自《Комплексное использование
минерального сырья》1980,
№ 5, 21—27, 王维勇校

贫磷块岩矿石的综合利用

Г.Ф.Ранц 等

研制并推广能使矿产资源得到综合利用的高效工艺流程,对开采和加工贫矿石的企业有着特别大的意义。金吉赛普《磷块岩》生产联合公司就属于这样的企业,这个公司开采金吉赛普磷块岩矿床(P_2O_5 含量 $5-7\%$,获得优质精矿— P_2O_5 达 30% 的磷粉。利用这种磷酸盐原料,世界上还没有先例。

在开采金吉赛普矿床北矿段初期，这个企业是大大赢利的。随着矿山工作向南矿段转移，剥离系数明显增大，矿石运输路程很远，难选的碳酸盐矿石的比例剧增，其它采矿技术条件也变坏，因此，《磷块岩》公司的采选联合企业现在已经亏本了。从根本上提高金吉赛普矿床开采效果的主要方向，是原料的综合利用，而且，进行综合利用的先决条件，目前又已经具备。

金吉赛普矿床磷块岩中的主要造岩矿物是石英，有用矿物呈磷酸盐介壳和其碎片，只占矿量的18—20%。从结构上看，矿石是些散砂，在个别矿段被白云石胶结在一起。矿石可进行露采。由于矿层厚度不大（2.0—2.5米），主要组份含量低，选矿厂处理原矿的生产能力高，所以采矿场向前推进的速度快，必须占大片土地。

选矿厂回收磷酸盐，使用的是直接浮选方法，就是把矿石预先粉碎到0.3毫米，再用脂肪酸和非极性捕收剂进行浮选。选矿的废料，亦即浮选尾矿，是碎石英砂，它以固体密度40%的矿浆形式由水运系统输送到专门修建的尾矿场中。

大量的石英废料，需要大笔运输和储存费用。选矿厂的尾矿设施固定基金为600多万卢布，而年经营费用才约1700万卢布，或者说一吨废料花费0.33卢布。根据设计，对已开始修建的第三尾矿场的基建投资超过900万卢布，而经营费用——一吨尾矿0.44卢布。为储存尾矿，现在占地已在600公顷左右，此外，由于风的侵蚀，邻近的大片土地也逐渐遭到砂的污染。已经积累的石英废料超过6000万吨。

与此同时，在西北、波罗的海和邻近的中央经济区各州，建筑材料工业，铸造生产，日用化学工业，玻璃、玻璃纤维、玻璃板生产等部门的企业，在石英原料的保证上却有很大困难。为了生产建筑零件，列宁格勒州1985—1990年缺砂470万吨。

西北地区和波罗的海地区没有优质玻璃砂矿床，被迫从乌克兰、莫斯科州和乌里扬诺夫州运进玻璃砂。当地的砂只能用来制造低级玻璃。这两个地区的铸造生产，有35%也是从莫斯科州、唐波夫州、白俄罗斯、伏尔加河地区和顿涅茨-德聂伯地区运进的铸型砂予以保证的。

据苏联机床制造工业部的资料，为了保证铸造工业和提高铸造质量，必须组织经过选别的铸型砂和粉状石英的生产，前者年产300万吨。

据苏联建筑材料工业部的资料，1990年需要玻璃砂60万吨。苏联化学工业部全苏玻璃板联合公司确定，1990年生产玻璃纤维和构件玻璃板需要石英原料41万吨。

为了满足西北和波罗的海经济区对建筑用砂、玻璃砂和铸型砂的需要，建筑材料工业部和机床制造工业部计划建设几个专门的采砂场和选矿厂，所以这两个地区须把另外的大片土地归公使用。在这种条件下，利用《磷块岩》公司现已储存的和仍在不断产生的石英废料，就是一项重要的国民经济任务。完成了这项任务，只要花费最少的材料、劳力和资金，就能保证该区对石英原料的需要，并且会收到很大的自然保护效果。

很多组织和研究所（Лиси, Ленэниэп, Союздорнии等）研究了石英废料对各种生产需要的适用性。研究结果证明，把已经积累起来的石英废料用来进行工业建设和交通建设上的计划工作，以及用作生产建筑零构件和硅砖的原料，在技术上是可能的，在经济上是合理的。Вниигалургия研究制定了一个以尾矿场为基础建设采砂场的方案，年产砂300万立方米。建筑材料厂将成为用户之一，这个工厂计划建在《磷块岩》公司境内，生产蜂窝式混凝土

和硅砖,年耗砂 86 万立方米砂还将供应列宁格勒州和爱沙尼亚共和国的其它建筑零件厂。

现有的石英废料储存量和选矿厂计划到 1985 年 稳定补充的石英废料数量, 将保证所设计的采砂场工作 25 年以上。把《磷块岩》公司的石英废料用于建筑业的各种方案的经济效果, B. B. 契斯齐亚科夫 (1974) 在其著作中进行过详细探讨。

把石英废料用于其它领域, 例如用作玻璃砂和铸型砂, 只有进行选别以后才行。最好在浮选以后就对当时的石英废料 (尾矿) 进行直接富选, 这是因为, 由于尾矿场中还有来自其它工序 (矿石脱泥、浮选精矿脱水等) 的废料, 浮选时的石英废料在粒度组成和化学成分上比尾矿场中的废料好。此外, 利用当时的尾矿, 还能降低尾矿的运输和储存费用, 减少废料的占地面积。

国立矿物化工原料科学研究所 (ГИГХС) 已研制成从金吉赛普磷块岩浮选尾矿中回收玻璃砂的工艺。只要把脱泥、淘洗、分级和在 КМЦ 参与下用阳离子捕收剂对石英进行浮选这几道工序结合起来, 就能获得符合国定标准 22551—77 型号 BC—050—1 的玻璃砂。这种工艺也被推荐用来回收铸型砂。

国定标准对玻璃砂和铸型砂的要求以及金吉赛普矿床磷块岩矿石浮选时的尾矿的成分特征, 列于表中。虽然谁都知道, 在铸型混合物中磷是一种有害杂质, 它会降低铸造质量, 但由于传统的石英原料实际上不含磷, 所以现行国定标准对玻璃砂和铸型砂中的磷含量未作规定。《磷块岩》公司选矿厂当时的石英尾矿, 含 P_2O_5 0.5—1.8%。尾矿里的磷集中在介壳碎片中, 介壳碎片的化学成分如下 (以重量百分比计): P_2O_5 34.14%, CaO 50.77%, MgO 0.5%, K_2O 0.09%, Na_2O 0.36%, SiO_2 0.42%, Fe_2O_3 2.86%, Al_2O_3 0.48%。

从浮选尾矿中去除磷酸盐介壳, 不仅会有助于降低 P_2O_5 的含量, 而且还会有助于降低铁氧化物、碱土金属氧化物和碱金属氧化物的含量, 也就是说, 能使尾矿的化学成分接近于国定标准对玻璃砂和铸型砂的要求 (见表)。必要的粒度组成可通过分级取得。

磷块岩矿石浮选尾矿的化学成分和粒度组成

同国定标准对石英原料的要求的对比

指 标 (%)	国定标准 22551—77 型 号 BC—050— 1 的玻璃砂	国定标准 2138—74 型号 OB1—2KO 2 的铸型砂	磷块岩矿石 的浮选尾矿	从浮选尾矿 中富选出来 的铸型砂
SiO_2 含量不低于	98.5	98.0—98.5	94.0—95.5	98.7
Fe_2O_3 含量不高于	0.05	0.2—0.4	0.12—0.20	0.07
Al_2O_3 含量不高于	0.6	—	0.08	0.3
碱土金属氧化物和碱金 属氧化物含量不高于	—	0.4—0.75	2.0—2.5	0.33
粘土组份 (粒 径 0.022 毫米) 含量不高于	—	0.2—0.5	1.4—1.9	—
№08 筛上的残 留 量 不 高于	0.5	—	0.1—0.3	—
通过№01 筛的数 量 不 高于	5.0	—	18.6—23.0	—
№0315、020、016筛上 的总残留量不低于	—	80.0	55.6—58.4	86.0
透气量 (升/立方米)	—	275	75	280

国立化工原料研究所的金吉赛普综合研究实验室同乌拉尔选矿研究设计院一起研制出了一种石英废料加工工艺,这种工艺考虑了石英废料成分的上述特点。工艺流程包括以下几道工序:(1)原始浮选尾矿脱泥;(2)粗粒浮选,其目的是把粒度超过浮选机容许的普通浮选粒度(0.25毫米)的磷酸盐颗粒更充分地回收到泡沫产物中;(3)在乌拉尔选矿研究设计院设计的串联分级机中进行水力分级。研究表明,按照这种工艺,从石英尾矿中提取国定标准 2138—74 型是 ОБ1—2K 的 02A、0315B 和 016A 型经过富选铸型砂是可能的。并且,缺少阳离子浮选这道工序,能使生产铸型砂比生产玻璃砂省钱。

由于 02 型铸型砂和玻璃砂的化学成分和粒度组成相近,因而适合在研制一种统一的石英废料加工工艺方面进行研究,这种工艺在于,加工了石英废料后,接着就分门别类地精选必要数量的精制产品,使其达到国定标准对商品石英原料相应品种和型号的要求。同从磷矿石原始浮选尾矿中分别提取每种商品石英相比较,这种解决办法在技术上、组织上和经济上的优点是显而易见的。

分析表列数据表明,所取得的 02 型铸型砂,不符合国定标准对型号 BC—050—1 的玻璃砂的要求,主要是因为其铁含量偏高。于是,金吉赛普综合科学研究实验室进行了研究,结果表明,用磁选法使铁含量(主要是因为有一些零星的海绿石颗粒)降低到标准含量是可能的。使用过去研制的石英阳离子浮选法,也能达到降低石英产品中铁含量的目的。通过进一步的研究,将会选定最有效的工艺流程。

在金吉赛普磷矿石富选后的原始尾矿中,可以用来生产玻璃砂和铸型砂的主要是其颗粒部分。所以,浮选尾矿剩余的细粒的细粒级(主要是粒度为 0.1 毫米和更小的细碎石英)的利用值得注意。

在苏联国民经济中,有许多把细碎石英用作原料或辅助材料的工业部门,例如铸造生产,绝缘器材、玻璃纤维、玻璃板、细陶瓷器的生产,日用化学工业等。用天然的细石英砂(粉石英),或者用经过粉碎的玻璃砂。

由于石英的粉碎过程在技术上和卫生上比较复杂,而且耗能量高,所以最好最大限度地利用现有的在选矿过程中已经粉碎过的石英产品。

国立化工原料研究所在研制玻璃砂生产工艺时,规定将次要废料——浮选尾矿的细粒级——部分用来在日用化学工业上制备洗涤剂的石英磨料添加剂。按照 ВНИИГалургия 的设计,在《磷块岩》公司已开始修建一个年产 5 万吨石英磨料的车间。

分析提取玻璃砂和铸型砂后剩下的《磷块岩》公司石英废料的粒度组成表明,还可能从其中分离出符合国定标准 9077—59 要求的粉磨石英不用再进行粉碎。对从这些废料细粒级中回收用来生产玻璃纤维和构件玻璃板的石英原料的可能性,也进行了研究。供这些用户使用的石英原料,粒度应低于 0.1 毫米。

目前,金吉赛普综合科学研究实验室正会同《磷块岩》公司,试制一种工业装置,其用途是获取研制的铸型砂回收工艺流程的参数,制作用来在铸造生产中扩大工业试验的铸型砂。还在探索加工磷矿石富选尾矿细粒级的技术方法。

上述内容说明,《磷块岩》公司选矿厂当时的石英废料的全部粒级,在同一联合企业中组织充分利用,基本上是可行的。并且,对石英原料的需要量,实际上也完全可能得到满足。

概略的技术-经济评价证明, 石英废料利用问题的上述解决办法, 无论对《磷块岩》公司还是对石英原料用户, 在经济上都是有利的。

据苏联非金属矿物科学研究设计院 (Союзгипронефуд) 技术经济论证的资料, 从《磷块岩》公司当时的浮选尾矿中提取一吨玻璃砂的成本为 4.63 卢布, 单位基建投资为 9.97 卢布, 利润为 1.55 卢布/吨。同以涅博尔钦纳和新孜布科夫矿床为基础的先进企业提取同一数量 (60 万吨) 的类似质量的石英砂相比较, 利用《磷块岩》公司的废料, 每年将向国民经济提供 310 万卢布的经济效益或 (一吨玻璃砂 5 卢布以上)。并且, 单位产量的成本将比上述企业低三分之一到二分之一, 单位基建投资则低三分之二。经技术经济论证采纳了化工原料研究所研制的从浮选尾矿中生产玻璃砂的工艺。如上所述, 这种工艺也被推荐用来回收铸型砂, 只是在回收要求粒度的产品时, 必须另外进行分级。而且, 细粒级还可用来提取符合石英磨料、粉状石英要求的产品, 并可作为生产玻璃纤维和玻璃板的原料。

鉴于分级费用不大, 大体上可以认为, 这些产品的成本、单位基建投资和单位利润, 将和苏联非金属矿物科学研究设计院技术经济论证玻璃砂的上述数据差不多 (按照金吉赛普综合科学研究实验室的上述研究成果提高产量和简化工艺, 特有助于降低消耗)。

因此, 若从尾矿中回收 60 万吨玻璃砂、300 万吨铸型砂、41 万吨生产玻璃的石英原料、30 万吨相当于粉状石英的产品, 就可能获得年利润 $1.55 \times 4.31 = 6.7$ 百万卢布。此外, 按 ВНИИГалургия 的设计生产 5 万吨石英磨料, 将获得年利润 42 万卢布。

减少 436 万吨尾矿的运输和储存费用, 将降低磷粉的成本 $4.36 \times 0.33 = 1.44$ 百万卢布。

从利用石英产品和由于取消浮选尾矿的中间储存工序而降低费用中获得的利润总额 ($6.7 + 0.42 + 1.44 = 8.56$ 百万卢布), 完全能弥补《磷块岩》公司生产磷粉的大约 600 万卢布的损失。

此外, 利用金吉赛普综合科学研究实验室研制的回收铸型砂的工艺, 还能从浮选尾矿中把一部分主要有用组份——磷酐 (P_2O_5) 回收到泡沫产品中, 从而将使选矿厂的磷酐总回收率提高 5%。根据实验室研究结果完成的概略技术-经济评价表明, 补充利润为 260—280 万卢布, 向国民经济提供的年经济效益为 80—100 万卢布。

可见, 由于把《磷块岩》公司的富选尾矿用于生产上述石英产品以代替建设新的专门采砂场和选矿厂而可获得的总的经济效果, 据粗略估计, 每年在 2000 万卢布以上。建筑材料工业部和机床制造工业部已经原则上同意拨款, 用于建设以《磷块岩》公司的浮选尾矿为基础生产石英产品的项目。所以, 《磷块岩》公司最好是加速贫磷矿石的无废料加工工艺的研制、改进和推广, 并利用已经积累的石英废料。

张国容译自《Комплексное Использование
минерального сырья》1980, №3. 78—83

王凤岐校