

某高镁磷尾矿矿石工艺特性研究*

谭志斗^{1 2}, 谭小红², 胡远芳², 张允湘¹

(1. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065;

2. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 湖北 恩施 445000)

摘要 对某磷矿尾矿的物相和化学组成、反应特性及发泡性能进行了研究。结果表明:该尾矿的主要物相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, MgO 含量为 19.0%、 P_2O_5 含量为 5.94% ;尾矿的反应活性较好, 抗阻缓性较差, 发泡比较严重, 加入消泡剂 BMS-1 后, 发泡明显减弱。

关键词 高镁磷尾矿; 反应特性; 发泡性能

中图分类号: TQ126 文献标识码: A 文章编号: 1000-653X(2005)02-0026-05

世界上的磷矿资源经过几十年的开采, 逐渐趋于贫化, 高品位磷矿明显减少。我国磷矿储量居世界第四位, 但 80% 是中、低品位磷矿^[1], 为了满足湿法磷酸对原料矿石的

质量要求, 通过各种选矿技术的运用, 每年将产生大量的磷尾矿。如果能对磷尾矿进行综合利用, 不仅可以减少资源浪费, 还能避免尾矿堆积占用土地及对环境的污染。由于磷矿

[9] 黄秀犁. 微生物学 [M]. 北京: 高等教育出版社,

1998.

Mutation Breeding of *Thiobacillus ferrooxidans* Tolerable the Extremely Low pH Value and Adaptable Uranium Ores

LIU Ya-jie¹, LI Jiang², CHEN Gong-xin¹, LIU Yan¹

(1. East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi, China;

2. Fuzhou Teacher's College, Fuzhou, Jiangxi, China)

Abstract :An original *Thiobacillus ferrooxidans* strain isolated and enriched from "the 721 Uranium Mine" which is the biggest uranium mine in China has high activity of oxidizing ferrous and optimum pH value 2.0. When it is treated by ultraviolet irradiation, a mutant strain was obtained after a series of directional screening. This mutant strain can grow fast under the condition of pH1.2 and also can grow under the condition of pH 0.9 and 0.6. Meanwhile it is stable after 8 times inoculating culturing. It can be directly used for uranium bioleaching.

Key words :*Thiobacillus ferrooxidans*; Optimum pH value; Ultraviolet irradiation; Directional screening

* 湖北民族学院 2000 级化学工程与工艺专业学生徐亮、李莎莎、刘莉参与了实验研究工作。

收稿日期 2004-06-08

作者简介: 谭志斗 (1970 -), 男, 副教授, 四川大学化工学院访问学者。

形成机理及选矿方法的不同,各磷矿生产所产生的尾矿的组成也不相同。我们对国内某大型磷矿的尾矿进行物相及化学全分析后发现,该尾矿的主要物相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 及 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$,其中 P_2O_5 含量为 5.94%, MgO 含量高达 19.0%。而我国是一个镁资源严重不足的国家,如果能以此高镁磷尾矿为原料将其制成目前国际市场上行情看好的“ $\text{MgSO}_4 - \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ”产品,不仅能产生一定的经济效益,而且对实施可持续发展战略有重大的社会意义。

对中、低品位磷矿的物性,曾有不少人作过研究^[2,3];但对磷矿尾矿的物性测试与研究还未见文献报道。本文将对高镁磷尾矿的物相和化学组成及其反应特性、发泡性能进行研究并进行消泡实验,为高镁磷尾矿综合利用的进一步研究提供必要的基础。

1 实验部分

1.1 原料

将所采磷矿尾矿在 80℃ 下烘干 2h,粉碎并筛分成 $-0.60 + 0.15\text{mm}$ 及 $-0.15 + 0.078\text{mm}$ 两种粒度的矿粉备用。

1.2 仪器与试剂

仪器:Rigaku D/MAX3A X 射线衍射仪;300℃ 恒温干燥箱;1400℃ 马弗炉等。

试剂:98% 浓 H_2SO_4 ,85% 热法磷酸,均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 磷矿尾矿的物相组成与化学组成的确定

采用 X 射线衍射仪对磷矿尾矿进行物相分析($1.5405\text{\AA}$,铜靶)以确定尾矿的物相;用钼酸喹啉重量法分析 P_2O_5 的含量,以 8-羟基喹啉重量法分析 MgO 的含量,以容量法分析 CaO 的含量,其他组分均按《料浆法制磷铵的生产与操作》^[4]中各元素的分析方法进行。

1.3.2 磷矿尾矿的反应活性与抗阻缓性的

测定

磷矿尾矿的酸解反应是液固非均相化学反应,该过程不仅涉及化学反应,而且还存在液-液扩散、液-固扩散,要准确建立其动力学方程十分困难。实用的测定方法是将一定质量、粒度的尾矿颗粒在恒定的反应温度下,在一定浓度纯磷酸溶液中,分解一定时间,测定其转化率(即反应活性)。抗阻缓性的测定方法是将同样的尾矿颗粒,在(与反应活性测定时)相同质量的硫、磷混酸溶液(其中磷酸浓度不变)中进行分解,测定硫酸浓度变化对尾矿分解率的影响,并将实验数据与函数式关联。根据文献^[1]报道,磷矿的分解率与硫酸浓度存在以下关系:

$$y = a - bx$$

式中 y ——磷矿在混酸中的分解率,%;

x ——混酸中硫酸的浓度,%;

a ——磷矿在磷酸中的分解率(反应活性),%;

b ——磷矿的抗阻缓系数。

实验用磷酸浓度为 25% P_2O_5 ,混酸浓度分别为:25% $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\% \text{H}_2\text{SO}_4$,25% $\text{P}_2\text{O}_5 + 4\% \text{H}_2\text{SO}_4$,25% $\text{P}_2\text{O}_5 + 6\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 。将 2.0g 尾矿加入 250g 磷酸或硫、磷混酸溶液中,在反应温度 65℃、搅拌转速 300r/min 下反应 2min 后,迅速过滤、洗涤,将所得残渣在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 下烘 2h,测定其质量及磷含量,即可求得转化率。

由化学分析可知,该尾矿可当作高镁低品位磷矿来处理,故可采用测定磷矿的反应活性及抗阻缓性的方法来测定尾矿的反应活性及抗阻缓性。

1.3.3 磷矿尾矿的发泡性能(泡沫稳定指数的测定)及消泡实验

取磷矿尾矿 40g 于 1000mL 量筒内在搅拌转速 300r/min、反应温度 65℃ 的条件下用 80mL65% 硝酸溶液溶解,用秒表记录不同反应时间泡沫的体积,将泡沫体积对反应时间作图即得发泡曲线,将泡沫体积对反应时间

求积分,即得泡沫稳定指数^[1]。由于该尾矿发泡比较严重,本实验还用 BMS-1 型消泡剂在相同的实验条件下对该矿进行消泡实验。

2 实验结果与讨论

2.1 磷矿尾矿的物相和化学组成

图 1 为磷矿尾矿的 X 射线衍射图谱,从图谱中可见该尾矿的主要物相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$,此外还有 $\alpha\text{-SiO}_2$ 等含 K、Na、Al、Fe 的物相。

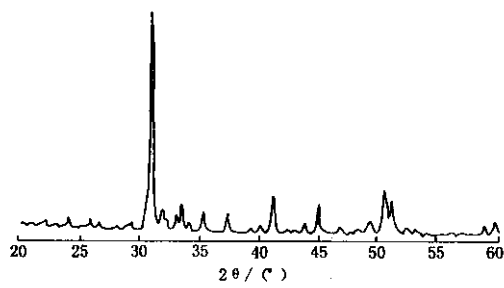


图 1 磷矿尾矿的 X 射线衍射图谱

尾矿的化学分析结果见表 1,为了便于分析比较,我们将四川金河磷矿、贵州开阳磷矿、宜昌晓峰磷矿^[5]的化学分析结果也列于表中。

表 1 磷矿尾矿的化学分析结果与比较/%

矿 石	CaO	P ₂ O ₅	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F	A. I	CO ₂	
某磷矿尾矿	- 0.15 + 0.078mm	35.34	5.96	19.05	0.72	0.67	0.58	1.21	35.53
	- 0.60 + 0.15mm	35.28	5.92	18.97	0.77	0.70	0.60	1.24	35.67
金河磷矿		36.70	25.79	1.498	2.28	2.44	2.62	19.11	
开阳磷矿		46.60	31.33	0.906	1.51	0.73	2.97	5.69	5.11
晓峰磷矿		15.68	10.88	0.658	2.22	2.02		59.99	6.42

注:A. I 为酸不溶物,其主要成分为 SiO_2 。

表 2 尾矿的反应活性和抗阻缓性

矿 样	P ₂ O ₅ /%	不同硫酸浓度下的分解率/%			反应活性 /%	抗阻缓 系 数
		2%	4%	6%		
-0.60 + 0.15mm	5.92	98.49	63.31	45.72	99.81	13.17
-0.15 + 0.078mm	5.96	98.02	61.11	45.60	99.77	13.14

万方数据

由表 1 可以看出,该磷矿尾矿 MgO 含量达 19.0%, P_2O_5 含量为 5.94%(平均含量)。与其他磷矿相比,该尾矿可认为是高镁低品位磷矿。在湿法磷酸生产中必须严格控制 MgO 含量,否则会急剧增大磷酸的粘度同时会增加硫酸消耗,但在“ $\text{MgSO}_4 - \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ”的生产中, MgO 的 Mg 就不再是一个有害杂质而是一个有益元素了。尾矿中的 CO_2 平均含量为 35.6%,经初步计算表明 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 约占 73%,其中 MgCO_3 约占 54.5%,而硫酸及磷酸都可以除去 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 中的 CO_2 而将 MgO 转变成成为 MgSO_4 及 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (需控制 pH 值), CaO 也可以转变成石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)而除去,所以单从工艺技术上来说,以此尾矿为原料生产含 MgSO_4 及 $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的产品是可行的。

2.2 高镁磷尾矿的反应特性

尾矿的反应特性包含反应活性及抗阻缓性两个方面。测定反应活性可了解尾矿被酸分解的难易及分解速度的快慢,从而为选择反应时间提供参考。测定抗阻缓性可了解尾矿在硫、磷混酸中的分解能力及分解速度,可为矿粉细度及液相 SO_3 浓度的选择提供依据。表 2 为该高镁磷尾矿在磷酸及硫、磷混酸溶液中的分解率数据及数据处理结果。

由表 2 可见,该尾矿的反应活性较好(由于高镁磷尾矿中碳酸盐含量高、分解速率快),易于被酸分解,同时该尾矿的抗阻缓系数较大,说明该尾矿对硫酸浓度很敏感、抗阻缓性较差。从表 2 中还可以看出,两种粒径的尾矿颗粒的反应活性与抗阻缓系数相差不大,说明矿粉细度对该尾矿的转化率影响不大,故矿粉的粒径可在较大范围内选择。据文献^[2]报道:开阳磷矿的反应活性为 99.62%,抗阻缓系数为 13.57;金河磷矿的反应活性为 98.18%,抗阻缓系数为 12.54。从中可看出该高镁磷尾矿的反应活性(平均值 99.79%)优于开阳磷矿及金河磷矿的反应活性,而抗阻缓系数在两者之间,更进一步说明可以把此高镁磷尾矿当作高镁低品位

磷矿来处理。

2.3 高镁磷尾矿的发泡特性及消泡实验

发泡特性是指磷尾矿在酸解过程中的发泡现象,它包括磷尾矿的最大发泡能力和泡沫的稳定性两个方面,通常矿中碳酸盐越高其发泡性越强,而有机物含量越高则形成的泡沫越稳定。由表 3 及图 2 可见,两种粒径矿样的发泡能力都较强,且泡沫稳定,不易破碎。这是因为尾矿中 CO_2 含量较高,同时由于选矿过程中尾矿混入了有机物所致。加入 BMS-1 消泡剂进行消泡处理后,泡沫稳定指数明显减小。故在生产上必须采取相应的措施,以增加设备的利用率,减少物料损失和环境污染。

表 3 尾矿的发泡特性

矿 样	CO_2 /%	发 泡		消 泡 处 理
		泡沫稳定指数/ $\text{mL} \cdot \text{min}$	泡沫稳定指数/ $\text{mL} \cdot \text{min}$	消泡剂用量/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
-0.60+0.15mm	35.67	1215.4	540.2	2.8
-0.15+0.078mm	35.53	1195.3	538.4	2.8

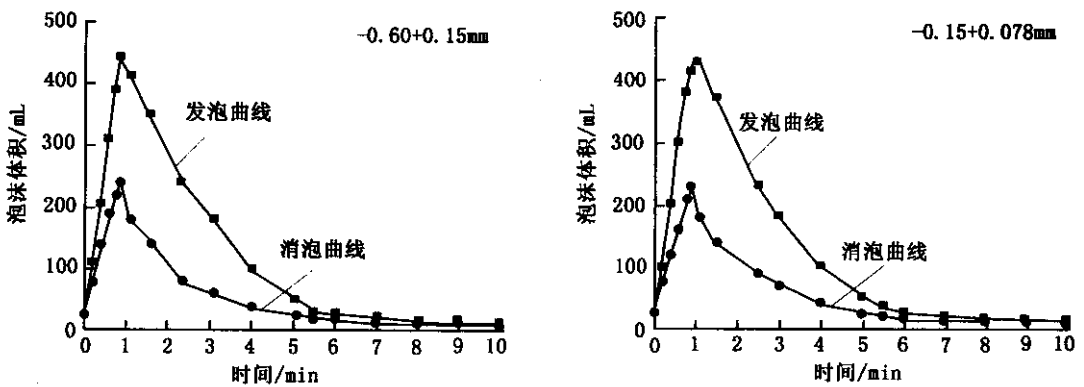


图 2 尾矿的发泡曲线与消泡曲线

3 结 论

1. 该磷矿尾矿的主要物相为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 及 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, 其中 MgO 含量为 19.0%, P_2O_5 含量为 5.94%, 生产上可将其作为高镁低品位磷矿来处理。

万方数据

2. 该高镁磷尾矿的反应活性较好, 达

99.79%(平均), 但抗阻缓系数较大, 抗阻缓性较差, 生产上必须严格控制液相 SO_3 浓度。

3. 该尾矿的发泡性和泡沫稳定性较强, 泡沫稳定指数较高, 属于发泡严重的尾矿, 加入 BMS-1 型消泡剂后, 泡沫稳定指数明显降低, 该消泡剂对其有明显的消泡效果。

参考文献:

综合评述

工业固体废弃物制备地质聚合物 技术的原理与发展

王恩,倪文,孙汉

(北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083)

摘要 地质聚合物是近年来新发展起来的一种新型无机非金属胶凝材料,综合性能优于普通硅酸盐水泥。制备地质聚合物的原材料主要为铝硅酸盐和碱激发剂,许多工业固体废弃物中含有大量铝硅酸盐。本文主要论述了以工业固体废弃物为原材料制备地质聚合物的原理,提出了原材料的硅氧四面体结构在很大程度上影响着地质聚合物性能的观点。

关键词 地质聚合物;固体废弃物;新型胶凝材料

中图分类号 X75 **文献标识码** A **文章编号** 1000-653X(2005)02-0030-05

[1] 化学工业部化肥司,中国磷肥工业协会编写组.
磷酸磷铵的生产工艺[M].成都:成都科技大学
出版社,1991.2~14.

[2] 周贵云,张允湘.我国几种典型磷矿的反应特性
和发泡特性的研究[J].磷肥与复肥,1996,12
(4):13~15.

[3] 杨林军,张允湘,钟本和.湖北磷矿的特性研究

[J].磷肥与复肥,2001,16(4):9~11.

[4] 张允湘,冯余清,应建康,等.料浆法制磷铵的生
产与操作[M].成都:成都科技大学出版社,
1987.153~188.

[5] 刘代俊,钟本和,张允湘.磷矿的铁铝杂质相
及其在磷酸中分解速率的实验研究[J].化肥工
业,1998,25(5):27~33.

Study on Technological Characteristics of a High-Mg Phosphate Gangue

TAN Zhi-dou^{1,2}, TAN Xiao-hong², HU Yuan-fang², ZHANG Yun-xiang¹

(1. Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China;

2. Hubei Institute for Nationalities, Engshi, Hubei, China)

Abstract The phase composition and chemical constituent, reaction properties and foaming ability of high-Mg phosphate gangue were studied. The results indicated that the main phase composition of the gangue was $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, the content of MgO was 19.0% and P_2O_5 5.94%. The gangue had high reaction activity and low resistance to retardency with highly foaming ability. When BMS-1 added as defoamer, the foaming ability weakened visibly.

Key words High-Mg phosphate gangue; Reaction properties; Foaming ability