

开发含高硅铁尾矿硅肥试验研究初探

赵淑芳, 王浩明, 高玉倩, 禹朝群

(河北钢铁集团矿山设计有限公司, 河北 唐山 063009)

摘要: 针对铁尾矿大量堆存排放的安全、生态隐患, 进行资源化研究利用。取细粒级铁尾矿采用液碱湿法活化工艺制备含硅肥料。试验结果得到 NaOH 和高硅铁尾矿的质量比为 1.2:1、反应时间为 7 h、反应温度为 180℃ 且 NaOH 溶液的质量分数为 40% 的条件下, 高硅肥样品的有效硅含量最高, 并进行了栽培试验。

关键词: 铁尾矿; 硅肥; 湿法活化

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.05.028

中图分类号: TD989

文献标志码: A

文章编号: 1000-6532 (2018) 05-0126-05

铁尾矿是铁矿山的固体废弃物, 目前我国铁尾矿的堆积量已达 25 亿 t 以上^[1], 占各类尾矿堆存总量的 1/3。每年新排出铁尾矿约 1.2 ~ 1.3 亿 t, 约占用土地 $1.2 \times 10^6 \text{m}^2$, 相当于近 200 个标准足球场的大小。高硅铁尾矿中含有 Si、Fe、Ca、Mg、Mn、Zn 等中微量元素^[2], 这正是维持植物生长和发育的必要元素。因此用尾矿可以生产系列含硅肥料, 为各种作物提供丰富的营养成分。本钢歪头山采用一种简单、能耗低、成本低的生产工艺以高硅铁尾矿生产农用土壤修复改良剂, 即对高硅铁尾矿作无害化处理, 尾矿消耗量大, 又对农作物起到明显增产作用^[3]。马鞍山矿山研究院通过对铁尾矿进行磁化处理后施入土壤, 使稻物平均增产 12%, 大豆平均增产 15%, 并利用这一试验成果建成了一座年产近 1 万 t 的磁化尾矿复合肥厂^[4]。根据化学成分、粒度分布特征, 紧密围绕当前资源化与综合利用产业化发展的政策导向, 对铁尾矿的综合回收利用问题已受到全社会的广泛关注。

1 尾矿性质研究

原料采自唐山石人沟的高硅铁尾矿, 对棒磨

山铁尾矿主要矿物组成、相对含量、粒度进行分析, 结果见表 1、2。

表 1 化学多元素分析结果 /%

Table 1 Chemical multi-element analysis results of the ore

TFe	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	S	P
5.69	0.8	1.8	2.2	2.1	4.0	2.14	83.00	0.03	0.09

表 2 原料粒度分析结果

Table 2 Particle size analysis results of the ore

粒级 /mm	产率 /%	累计产率 /%
+0.25	25.00	
-0.25+0.196	12.66	37.66
-0.196+0.152	9.19	46.85
-0.152+0.121	1.52	48.37
-0.121+0.101	5.35	53.72
-0.101+0.088	7.58	61.3
-0.088+0.08	1.52	62.82
-0.08+0.074	3.33	66.15
-0.074	33.85	100.00
合计	100.00	

从表 1、2 中可以看出, 铁尾矿中 TFe 5.69%, SiO₂ 的含量高达 83.00%, 次要成分为 CaO、MgO、Al₂O₃; 原料粒度分布不均, +0.272 mm 21.3%, -0.074 mm 33.85%。

收稿日期: 2018-04-09; 改回日期: 2018-05-02

作者简介: 赵淑芳 (1984-), 女, 硕士, 工程师主要从事应用化学专业研究工作。

2 高硅肥的制备

2.1 反应机理

在自然界中，二氧化硅的性质很稳定，如此大量的硅元素，并不能得到植物的充分吸收利用。 SiO_2 能与 NaOH 溶液反应生成 Na_2SiO_3 和水^[5-9]，通过这个反应，我们可以将植物在生长过程中无法吸收的 SiO_2 转化为可以吸收的 Na_2SiO_3 ，从而达到活化高硅铁尾矿并制备出硅肥的目的。将制得的硅肥施用到农田当中，不但能够促进农作物根系的生长发育，而且能够提高农作物抗寒、抗旱、抗倒伏、抗病虫害和吸收养分的能力，并且能够改善农作物的品质。反应方程式如下：



采用硅钼蓝分光光度法测定硅肥中 Na_2SiO_3 含量，以硅肥中含可溶性 SiO_2 即有效硅表示 Na_2SiO_3 含量。

2.2 制备方法

用分析天平称取 4.9994 g 高硅铁尾矿（粒度 $\leq 0.037 \text{ mm}$ ）于 50 mL 水热反应釜中，向水热反应釜中加入 15.3 mL 质量分数为 30% 的 NaOH 溶液，密封并摇匀，置于烘箱中，待加热到 160°C ，开始计时，反应 7 h 后停止加热。待反应釜冷却，取出产物于培养皿中，再次置于烘箱中， 110°C 下烘干至结成块状，从培养皿取下，研磨至粉末状，得高硅肥样品。

2.3 有效硅含量的影响因素

有效硅含量的影响因素主要有 NaOH 溶液和高硅铁尾矿的不同质量比、反应时间、反应温度以及 NaOH 溶液的质量分数，结果讨论如下。

2.3.1 质量比对有效硅含量的影响

在 NaOH 浓度 30%、反应温度为 160°C 、反应时间 7 h 的条件下， NaOH 和高硅铁尾矿质量比对硅肥中有效硅含量的影响见图 1。

从图 1 可以看出，随着 NaOH 和高硅铁尾矿 SiO_2 的质量比不断增大，有效硅含量逐渐增加，当二者质量比为 1.2:1 时，有效硅含量达到最大，当 NaOH 用量继续增多，有效硅含量反而减少，说明未参与反应的氢氧化钠过量太多，最佳

NaOH 和高硅铁尾矿质量比为 1.2:1。

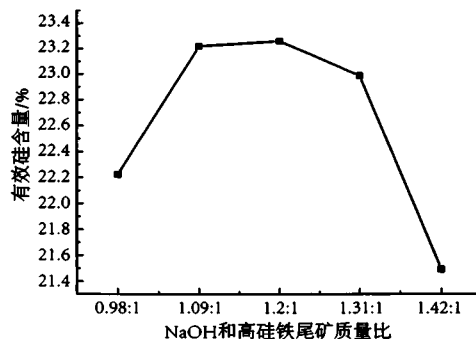


图 1 NaOH 和高硅铁尾矿 SiO_2 的质量比对有效硅含量的影响

Fig.1 Effect of mass ratio of NaOH and SiO_2 in high silicon iron tailings on effective silicon content

2.3.2 反应时间对有效硅含量的影响

在 NaOH 和高硅铁尾矿 SiO_2 的质量比为 1.2:1、 NaOH 浓度 30%、反应温度为 160°C 的条件下，试验结果见表 3。

表 3 反应时间对有效硅含量的影响

Table 3 Effect of reaction time on effective silicon content

反应时间 /h	吸光度	有效硅含量 /%
5	0.378	15.21
6	0.468	18.67
7	0.563	22.33
8	0.419	16.79
9	0.440	17.60

随着高硅铁尾矿和 NaOH 溶液的反应时间不断增加，吸光度的值先逐渐增大，再逐渐减小，在高硅铁尾矿和 NaOH 溶液的反应时间为 7 h 时，得到最大吸光度，同时也得到这组实验中的最大有效硅含量，22.33%，因此，确定高硅铁尾矿和 NaOH 溶液的较佳反应时间为 7 h。

2.3.3 反应温度对有效硅含量的影响

在反应时间为 7 h、 NaOH 和高硅铁尾矿 SiO_2 的质量为 1.2:1、 NaOH 溶液的质量分数为 30% 的条件下，试验结果见表 4。

表 4 反应温度对有效硅含量的影响

Table 4 Effect of reaction temperature on effective silicon content

反应温度 / $^\circ\text{C}$	吸光度	有效硅含量 /%
140	0.421	16.86
150	0.483	19.25
160	0.558	22.14
170	0.623	24.65
180	0.687	27.11

高硅铁尾矿和 NaOH 溶液的反应温度对有效硅含量的影响较为显著,随着反应温度不断升高,吸光度不断增大,有效硅含量不断增大,因此得出结论,在这个温度区间内,有效硅含量和反应温度呈正相关关系,从节省能源角度和硅肥有效硅含量要求,确定反应温度 180℃。

2.3.4 NaOH 溶液的质量分数对有效硅含量的影响

在反应温度为 180℃、反应时间为 7 h、NaOH 和高硅铁尾矿 SiO₂ 的质量比为 1.2:1 条件下,实验结果见图 2。

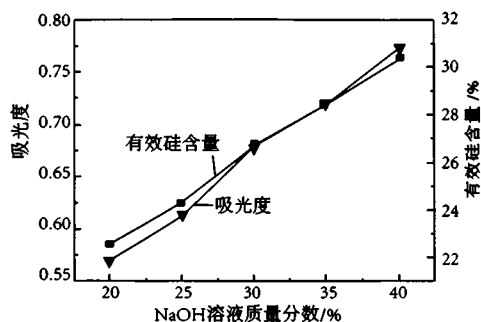


图 2 NaOH 溶液的质量分数对有效硅含量的影响

Fig. 2 Effect of mass fraction of NaOH solution on available silicon content

从图 2 中可以看出,NaOH 溶液的质量分数对有效硅含量的影响较为显著,随着 NaOH 溶液的质量分数不断增大,吸光度不断增大,有效硅含量不断增大,因此得出结论,在这个质量分数区间,有效硅含量和 NaOH 溶液的质量分数呈正相关关系。

通过以上试验,确定硅肥制备较佳反应条件为 NaOH 和高硅铁尾矿 SiO₂ 的质量比为 1.2:1、反应时间为 7 h、反应温度为 180℃且 NaOH 溶液的质量分数为 40% 的条件下,高硅肥样品有效硅含量最高,有效硅含量为 30.42%。

3 盆栽试验

3.1 试验材料

盆栽试验采集的土样属于盐碱土,利用 pH 计测得其 pH 值为 8.57。将采集的土样置于烘箱中烘干。供试的肥料为实验室制得的硅肥。供试种子品名为法国红丁水萝卜,产自吉林省吉祥地种业有限公司。

3.2 试验方法

将采集的土壤充分烘干,并过筛,然后分装在七个培养皿中。每个培养皿装土 100 g,分别标记序号 1、2、3、4、5、6、7。第一到六组盆栽硅肥的添加量分别为 0、2、4、6、8、10 g/kg,施入硅肥量占土壤总量的比重见表 5。第七组盆栽添加 6 g/kg 的未经处理的高硅铁尾矿。将土壤和肥料充分混合均匀后装入培养皿,并在每个培养皿中加水 25 mL,将培养皿中的土壤完全润湿。播种时将盆内土壤抚平,每个培养皿中播种 10 粒。深度约 0.5~1.0 cm,按照常规管理,定期浇水,每日记录观察水萝卜的生长状况,测定其发芽率,观察其发芽势,并测其株高。

表 5 施入硅肥量占土壤总量的比重

Table 5 The proportion of silicon fertilizer applied to the total amount of soil

试验组别	1	2	3	4	5	6
比重 / %	0	2	4	6	8	10

(备注:第七组施加占土壤总量 6% 比重的高硅铁尾矿。)

3.2.1 硅肥对水萝卜发芽率及生长的影响

水萝卜种子的发芽率情况见表 6。

表 6 水萝卜种子的发芽率

Table 6 Germination rate of radish seeds

	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	第 6 组	第 7 组
第 3 天	20%	0	0	0	0	0	10%
第 6 天	30%	20%	0	0	0	0	30%
第 9 天	30%	20%	0	0	0	0	40%
第 12 天	30%	20%	0	0	0	0	40%

整体来讲,水萝卜种子的发芽率普遍较低。法国红丁水萝卜更适宜在偏酸性的土壤中生长,然而此次盆栽试验用土为 pH=8.57 的盐碱土。

盆栽试验第 3 天,水萝卜种子开始发芽。提前发芽的是作为空白对照的第 1 组和作为尾矿对照的第 7 组。第 1 组的发芽势更好一些。施加硅肥的实验组均未发芽。

盆栽试验第 6 天,第 1 组和第 7 组发芽率升高,且第 7 组的发芽势更好一些。试验组中,施加硅肥量占土壤比重 2% 的第 2 组开始发芽,其余各组仍然均未发芽。实验室制得的硅肥呈碱性,经 pH 试纸粗测得知,其碱性较强,不利于水萝卜的生长,因而其余各组出现烧苗情况。若将实验室制

得的硅肥投入生产，并施用到农田当中，建议施加硅肥量要占土壤比重的 2% 以下。另外，这种碱性肥料更适用于酸性土壤地区，对于碱性土壤，应该根据需求向制备的硅肥中添加相应的辅料，以调节其酸碱性。盆栽试验第 9 天以及第 12 天，第 7 组的发芽率继续升高至 40%，并维持不变，第 1 组和第 2 组的发芽率保持不变，分别为 30% 和 20%。施加未经处理的高硅铁尾矿的第 7 组的发芽率和发芽势相对更好。

3.2.2 对株高的影响

水萝卜幼苗的平均株高情况见表 7。

表 7 水萝卜幼苗的平均株高
Table 7 Average plant height of radish seedlings

	第 1 组	第 2 组	第 3 组	第 4 组	第 5 组	第 6 组	第 7 组
第 3 天	0.2cm	0	0	0	0	0	0.2cm
第 6 天	2.0cm	2.6cm	0	0	0	0	0.4cm
第 9 天	2.7cm	3.8cm	0	0	0	0	0.6cm
第 12 天	3.1cm	4.2cm	0	0	0	0	1.0cm

根据第 12 天发芽各组的水萝卜幼苗的平均株高情况，显然可以得出，施加实验室制得的硅肥的实验组株高最大，施加未经处理的高硅铁尾矿的对照组株高最小。相同时间间隔，施加硅肥的实验组长势更好，长得更快。由上述现象可以说明，实验室制得的硅肥样品，能够促进水萝卜植株的长高，不仅长得高，而且长得快。

盆栽试验第 12 天，将水萝卜幼苗取出，拍照并对比发芽各组的根茎叶状况，见图 3（图中依次为第 1、2、7 组）。可以看出，施加了实验室制得的硅肥的第 2 组，根须更繁茂，茎秆更长，叶片更大，作为空白对照的第 1 组和尾矿对照的第 7 组，根须较稀疏，茎秆短小，叶片有些许枯萎。

由上述现象可以说明，实验室制得的硅肥样品，在水萝卜的生长过程中，对于水萝卜的根茎叶的生长，都有着良好的促进作用。



图 4 第 12 天发芽各组的水萝卜幼苗的根茎叶状况
Fig. 4 The roots and leaves of radish seedlings in each group of germination on the 12th day

4 结 论

(1) 通过试验探讨，得知在 NaOH 和高硅铁尾矿的质量比为 1.2 : 1、反应时间为 7h、反应温度为 180℃ 且 NaOH 溶液的质量分数为 40% 的条件下，高硅肥样品有效硅含量最高，有效硅含量为 30.42%。

(2) 通过盆栽试验，在土壤中施加硅肥，对水萝卜的发芽率并没有明显地提高，而且施入过多更会导致烧苗现象的发生，使发芽率更低；但是与空白对照组和尾矿对照组相比，施入硅肥量为 2% 的实验组对水萝卜的株高以及根茎叶的生长状况影响较大，实验室制得的硅肥可以促进水萝卜的生长发育。

(3) 试验室制得的硅肥呈碱性，因而更适用于施加在酸性土壤当中，若施加于碱性土壤当中，则需要添加一些辅料，通过这些辅料来调节 pH 值，从而最大发挥该硅肥的功效。

尾矿的大量堆存也是资源的极大浪费，铁尾矿本身已被加工磨细，其中含有许多可利用的成分，是潜在的二次资源 [10]，随着矿产资源的大量开发和利用，矿石日益贫乏，尾矿作为二次资源已受到世界各国的重视。因此，从社会、经济和环境效益综合考虑，开展尾矿综合利用研究是解决尾矿堆存问题的必然选择。

参考文献：

[1] 潘宝峰. 铁尾矿综合利用现状 [J], 西部探矿工程, 2015(5):153-154.
[2] 杨振兰. 浅谈尾矿在农业中的应用 [J], 本钢技术, 2015(2):5-9.
[3] 于洪浩. 鞍山高硅铁尾矿的增值化利用研究 [D]. 沈阳：东北大学, 2010.
[4] 卢升高, 马青, 俞劲炎. 选铁矿尾矿用作土壤磁性改良剂的效果与环境生态效应 [J]. 农业环境科学学报, 1991(3):112-115.
[5] 向小军. 湿法泡花碱工艺优化 [J]. 广州化工, 2009 (9):34-36.
[6] 牟文宁, 翟玉春, 刘岩, 等. 高浓度 NaOH 浸出红土镍矿中 SiO₂ 的研究 [J]. 东北大学学报：自然科学版, 2009, 30(5):708-711.

- [7] 于洪浩, 薛向欣, 黄大威. 铁尾矿碱浸出过程动力学 [J]. 材料与冶金学报, 2008, 7(4):239-242.
- [8] Hong-Hao Y U, Yan H E, Xue X X, et al. Decomposition kinetics of iron ore tailings by NaOH- NaNO_3 molten salt method[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(11):2958-2963.
- [9] Fu P, Yang T, Feng J, et al. Synthesis of mesoporous silica MCM-41 using sodium silicate derived from copper ore tailings with an alkaline molted-salt method[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 29:338-343.
- [10] 李根. 铁尾矿砂代替天然砂的实验研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2014.1-5.

Preliminary study on the development of silicon fertilizer containing high silicon iron tailings

Zhao Shufang, Wang Haoming, Gao Yuqian, Yan Chaoqun

(Hebei Iron and Steel Group Mining Design Co., Ltd, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: In view of the safety and ecological hidden dangers of large-scale storage and discharge of iron ore tailings, resource research and utilization are carried out. The fine-grained iron tailings are prepared by a liquid alkali wet activation process to prepare a silicon-containing fertilizer. The experimental results show that the high silicon fertilizer sample has the highest effective silicon content under the condition that the mass ratio of NaOH and high silicon iron tailings is 1.2:1, the reaction time is 7h, the reaction temperature is 180°C and the mass fraction of NaOH solution is 40%. Cultivation experiments are also carried out.

Keywords: Iron tailings; Silicon fertilizer; Wet activation

////////////////////////////////////
(上接 121 页)

Optimization of leaching technology of low zinc gas mud by response surface methodology

Zhang Jinxia^{1,2}, Zou Xuan¹, Niu Fusheng^{1,2}

(1 College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei, China;

2. Mining Industry Develops with Safe Technology Priority Laboratory of Hebei Province, Tangshan, Hebei, China)

Abstract: Acid leaching test study was conducted on low zinc of blast furnace gas mud, based on the condition of a series of single factor experiment. According to the principle of Box - Behnken, it established the regression equation between the response value on the leaching rate of Zn and three main influencing factors, by using the response surface methodology to further optimization of test conditions, to explore the best leaching test conditions, and the leaching experiment was studied under the optimized conditions. Under the optimal leaching process conditions, i.e., the normal temperature, the concentration of sulfuric acid was 0.58 mol/L, the liquid-solid ratio was 7:1, reaction time was 40 min. Through experiment verification, zinc leaching rate was as high as 96.95%, which obtained good technical index, and was in good agreement with the predicted values of the model (about 96.93%).

Keywords: Gas mud; Response surface methodology; Leaching