

钙镁质磷矿选矿尾矿综合利用技术现状及展望

张晋, 贺爱平, 李国栋, 尤大海, 张立, 彭兴华

(湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所), 矿产资源综合利用宜昌市重点实验室,
湖北省矿物材料及应用工程技术研究中心, 湖北 宜昌 443000)

摘要: 磷化工产业为湖北省的支柱产业, 磷矿是磷化工产业最主要的原材料。大量积存的磷矿选矿尾矿严重制约磷矿及磷化工产业健康发展。本文针对磷矿浮选尾矿性质特征及其综合利用现状展开论述分析, 指出开展磷尾矿高附加值综合利用及可工业化研究是社会和企业发展的共同需要, 也是顺应资源绿色高效利用、坚持环保健康和可持续发展国策的必然选择。

关键词: 磷尾矿; 资源; 综合利用

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2021.02.034

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2021) 02-0199-05

我国磷矿资源具有“三多四少”(贫矿多, 富矿少; 难开采矿体多, 易开采矿体少; 难选矿石多, 易选矿石少; 人均占有量少)的天然局限性, 加上长期采富弃贫等不健康的开采方式, 我国的富磷矿资源急剧减少^[1-7]。由于我国的磷矿多为中低品位胶磷矿, 不能直接用于磷化工生产, 需要经过选矿处理, 这样就产生了大量的磷尾矿。湖北省是磷矿资源大省, 每年排放磷尾矿近 300 万 t, 磷尾矿堆存量已达 3000 万 t 以上。

据统计, 我国磷尾矿的利用率仅为 10% 左右^[8], 大部分磷尾矿堆存于尾矿库中。国家“绿色发展”战略要求加强尾矿、固体废弃物和废水等资源化利用, 减少尾矿、矸石、废石等矿业固体废物的产生量和贮存量。到 2020 年, 力争重点企业选矿废水实现“零排放”, 危险固废无害化处置率达到 100%^[9]。因此, 磷尾矿的综合利用研究已成为我国尤其是鄂川云贵四省的研究热点。

1 钙镁质磷尾矿概况

某磷矿行业报告显示, 目前我国可开采的保有磷矿资源储量只有 21.11 亿 t^[10]。其中胶磷矿(沉积型磷矿岩)占 85%, 且大部分品位低于 18%^[3]。这部分磷矿石伴生矿物主要是白云石和方解石等钙镁质组分, 经过浮选等工艺处理后, 钙镁质组分会在尾矿中富集。下表为湖北某钙镁质磷尾矿化学多元素分析结果。

表 1 湖北某化工企业钙镁质尾矿化学多元素分析结果 / %
Table 1 Chemical element analysis results of a calcium-magnesium-phosphate tailing in Hubei

P ₂ O ₅	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TS	烧失
4.03	16.15	31.50	3.01	0.63	0.73	0.099	0.24	39.50

以湖北省为例, 2018 年全年磷尾矿排放量近 300 万 t, 尾矿堆积量已达 3000 万 t, 其中镁钙质磷尾矿堆积量约为 1800 万 t, 其主要成分为白云石(主要组分是 CaCO₃·MgCO₃, 占比 85%), 羟基磷灰石(含磷组分, 占比 8%~12%), 石英类矿物(含硅铝铁等组分), 因此钙镁质磷尾矿可作

收稿日期: 2019-12-20; 改回日期: 2020-01-24

基金项目: 湖北省技术创新专项(重大项目)资助 (2019ACA148)

作者简介: 张晋(1989-)男, 硕士研究生, 助理研究员, 主要从事矿产资源综合利用研究。

为一种富钙富镁资源。1800 万 t 钙镁质磷尾矿即约有 1400 万 t 以上的白云石资源, 相当于一个大中型白云石矿床, 具有巨大的利用价值。

2 钙镁质磷尾矿综合利用现状

2.1 尾矿再选回收磷

磷尾矿可作为低品位磷矿处理, 尤其是我国发展初期在选矿技术并不完善的基础上所排掉的磷尾矿, 更加具有再选价值。因此开发新药剂和新工艺对尾矿进行再处理的研究具有很大的意义。

杨舒然等^[11]对云南某磷尾矿进行工艺矿物学和再磨再选实验研究, 最终精矿指标达到了 P_2O_5 品位 26.96%, 回收率 65.75%, 再选尾矿 P_2O_5 4.72%。

余俊等^[12]对湖北某具有较高的回收价值(原尾矿中 P_2O_5 品位为 14.86%, MgO 品位为 4.01%)磷尾矿进行研究。他们采用正反浮选工艺对其进行富集回收, 可获得 P_2O_5 品位 29.05%, 回收率 81.04%, MgO 含量 0.96% 的再选精矿产品, 从而很好地回收了尾矿中的磷组分。

美国矿业局针对某镁钙质组分含量高的磷尾矿, 采用化学方法直接从尾矿的泥浆中回收磷酸盐^[13]。其工艺主要是酸化处理后, 再用硫酸和甲醇的混合物提取磷组分。这种方法对粘土中磷酸盐的回收率可达到 65%~80%, 其条件是黏土质中的铁和铝的含量不高^[14]。

此类方法的优势在于: 可以将磷尾矿当做低品位磷矿处理, 重点是开发新药剂, 提高磷的回收率。缺点是磷尾矿的成分复杂, 粒度较细, 浮选难度大, 且会产生二次尾矿进而带来更为严重的环境问题。

2.2 化学法回收钙、镁

钙镁质胶磷矿经过反浮选后, 原矿中的镁和钙组分会在尾矿中相应的富集, MgO 含量约为 17% (相当于一种富镁资源), CaO 含量达到 33%。对于镁钙的回收, 国内外很多学者展开了相关研究。

黄芳等^[15-17]以贵州瓮福磷矿浮选后的尾矿资

源为研究对象, 在分析钙镁质磷尾矿物理化学特性、酸解反应特性及煅烧特性的基础上, 研究了“预先煅烧-铵盐浸出”工艺综合回收磷尾矿中磷、镁和钙三种组分的可行性。研究结果表明: 在煅烧温度为 900℃ 时, 尾矿中白云石分解, 而氟磷酸钙不分解; 煅烧熟料用硝酸铵浸出, CaO 浸出率可达 80.43%; 浸出渣用硫酸铵二次浸出, MgO 浸出率可达 91%, 二次浸出渣即为磷精矿, P_2O_5 品位高于 38%, P_2O_5 回收率达 88.58%。本研究较好地实现了 P 和 Mg 的分离, 但是在铵浸环节不可避免地产生了一定的环境污染, 此外药剂成本会大大增加工业化的难度。

贵州瓮福集团与四川大学、贵州大学展开了关于磷尾矿综合利用的研究。他们采用硫酸浸出一渣过滤一脱镁液净化一氨水沉淀氢氧化镁一氨回收的工艺, 使尾矿中的镁成为氢氧化镁, 部分磷以磷酸氢钙的形式回收。此工艺具有较好的经济效益和较高的资源利用率^[15]。

谭志斗^[18]模拟工业硫酸分解磷矿制磷酸流程, 研究了硫酸连续分解高镁磷尾矿的生产工艺条件对酸解过程的影响。研究了硫酸过量系数、搅拌转速、液固比、反应温度及反应时间对 MgO 和 P_2O_5 转化率的影响, 为硫酸连续分解高镁磷尾矿中试打下了基础。

化学法脱镁获得磷精矿制酸工艺是目前世界上对磷尾矿综合利用研究的主要方向。由于磷尾矿性质复杂, 原生及次生的微细粒矿物很多, 采用物理方法很难将其分离, 于是稀酸浸出成为了处理磷尾矿资源的主流方法。但是化学法的药剂成本和环境负面影响成为了该方法推广的关键。

2.3 磷尾矿在农业上的应用

磷元素是植物生长必需的一种元素^[19]。磷尾矿中含有大量的 P、K、Na、Mg 和 Ca 等植物生长所需的元素, 可以用于生产肥料, 也可以用作土壤改性剂, 来改善某些土壤(如盐碱地)。我国是农业大国, 肥料需求量极大, 磷尾矿用于

生产肥料可以消解大量库存尾矿，减少堆存处理所导致的环境污染。

范志平等^[20]发现目前我国磷尾矿、秸秆和酱油渣三种废弃资源不能得到有效利用。通过对以上三种废渣基本成分分析得知：酱油渣含粗蛋白为29.85%，磷尾矿含磷5.51%，分别采用黑曲霉、乳酸菌、醋酸菌和巨大芽孢杆菌4种菌株对磷尾矿进行液态发酵解磷实验。酱油渣和秸秆为菌株提供充足氮源，该培养基具备良好的透气性能，4种菌株均具有较好的解磷效果。这一结果为探索生产含磷生物肥料提供了依据。

李兵等^[21]用活化剂对华南某地镁钙质磷矿浮选尾矿进行处理，制备钙镁复混肥。按照磷尾矿：氯化铵：磷矿粉：氯化钾：尿素：活化剂=28:37:18:11:4:2的配比将原料混合、造粒，并控制造粒温度80℃，液相量3%~5%，经造粒后即得到钙镁复混肥成品。该制品肥效田间实验结果表明：施用钙镁复混肥与传统化肥相比，榨菜增产11.16%，肥料的主要原料成本降低210元/t，增产效果和经济效益良好，同时实现了磷矿浮选固体废弃物的资源化利用。

将磷尾矿直接用于农业，生产复合肥或土壤改性剂可以很好地避免产生二次污染，另外可以修复失地。但是磷尾矿残留的化学药剂及某些重金属离子会对农作物及土壤造成严重的危害，其次对微生物的选择和培养也是限制该技术发展的难题。

2.4 制备建筑材料

由于技术的局限性，磷尾矿的再选和生产复合肥都不可避免地产生二次污染，且由于尾矿的性质复杂、粒度过细，许多有用成分难以被充分利用。钙镁质磷尾矿中含有大量的镁钙硅等元素，这些元素都是制造建材或胶凝材料的有益元素，因此结合尾矿特点制造建筑材料是磷尾矿的另一个重要途径。

赖小莹等^[22]以磷矿浮选尾矿、硫磺、河沙和聚苯乙烯为原料按较优质量比制备了一种新型的硫磺混凝土试块。性能测试结果表明：试块密度

与普通混凝土相近，但平均渗水率低至0.42%，在质量分数98%的浓硫酸中浸泡24 h后，质量和抗压强度损失分别只有0.2%和4.8%；有害重金属浸出量极低，远远低于国家标准所要求的最高限度。微结构观测实验结果表明，试块内部结构致密，孔洞和裂缝极少，固结性能好。

向兴^[23]系统研究了水泥、硅灰、减水剂、硬脂酸钙、水灰比、成型温度、养护制度和磷尾矿掺量对泡沫混凝土抗压强度的影响。并得出在满足抗压强度要求的前提下，磷尾矿最多掺量为6.9%。当将磷尾矿进行高温煅烧后，其中的白云石相会分解生成游离的氧化钙和氧化镁，可以与二氧化硅反应从而具有一定的活性，可以作为活性集料使用。通过设计混料实验，得出在抗压强度达标的前提下，磷尾矿作为活性集料的使用量比磷尾矿直接作为惰性集料多8.6%。

尾矿作为制砖或胶凝材料是我国目前对各类工业固废应用的普遍方向，但此法的附加值较低，且产品的市场认可度不高，难以真正应用。

2.5 其他研究

向兴等^[24]以钙镁质磷尾矿和磷渣为主要原料制备保温板。研究得到制备保温板的较佳配比为：膨胀珍珠岩10%、磷尾矿60%、水泥3%、磷渣：生石灰（质量比）=4:1、水灰比0.24。按此配方配料，成型后经174.5℃、8 h蒸压养护所制得的保温板，其容重为1.49 g/cm³、抗折强度3.56 MPa、抗压强度12.5 MPa、导热系数0.143 W/(m·K)，超过了国标规定的指标。

3 钙镁质磷尾矿综合利用展望

近年来国家对环境问题日益重视。2018年习近平总书记在深入推动长江经济带发展座谈会上强调：要大力推进工业固体废物综合利用，重点推进长江中上游地区磷尾矿、磷石膏、粉煤灰、冶炼渣等工业固体废物综合利用。因此加强磷尾矿综合利用技术基础科学研究，进而提高磷尾矿的消耗量，有利于矿产资源集约节约综合利用，

推动磷化工产业绿色发展,产生良好的社会及生态环保效益,拥有广阔的市场前景。

湖北省科技创新重大专项-《钙镁质磷矿尾矿综合利用技术研究》的开展正是在这样的大环境中提出。项目拟研究钙镁质磷尾矿全资源化利用相关技术,通过对不同产地磷尾矿理化性质的研究,辅以一定的技术手段和加工工艺,实现磷、钙镁、硅铝(及其他)三者的相对分离和富集。其中磷富集为低品位磷精矿用以生产钙镁磷肥,钙镁用以制备耐火材料和冶金造渣材料(后者为试制)原料,硅铝(及其他)用以制备免烧结普通建筑用砖,最终得到符合技术标准的各类产品,从而将磷尾矿这一工业固废变为特色资源并加以全部综合利用,实现磷尾矿零排放的目标。

4 结 语

目前我国磷尾矿资源的综合利用已取得一定成绩,但总体仍呈现出较低附加值及再选工艺技术不成熟的状况,主要原因有两个方面:一是相对于国外的高质量磷矿石,我国的磷矿平均品位仅为18%,且多为难浮选胶磷矿,从而造成了磷尾矿成分复杂多变,综合利用方法难以推广;二是大型磷矿企业对其在生产过程中产生的磷尾矿的综合利用意识不足,加之二次产品附加值不高,企业的积极性不大,造成了极大的资源浪费。

因此,开展磷尾矿高附加值利用研究及普及推广的研究是社会和企业的共同需要,也是顺应资源绿色高效利用、坚持环保健康和可持续发展国策的必然选择。

参考文献:

- [1] 李小双,李耀基.我国磷矿资源开采现状及其展望[C].中国采选技术十年回顾与展望,北京:中国冶金矿山协会,2012.
- LI X S, LI Y J. Current situation and prospect of phosphate resource exploitation in China [C]. Review and prospect of mining and beneficiation technology in China for ten years, Beijing: China Metallurgical Mines Association, 2012.
- [2] 吴初国.我国磷矿资源与磷肥工业的可持续发展[J].化肥工业,2002(4): 19-21.
- WU C G. Sustainable development of phosphate resources and phosphate fertilizer industry in China [J]. Chemical Fertilizer Industry, 2002(4): 19-21.
- [3] 刘建雄.我国磷矿资源分析与开发利用[J].化肥工业,2009,36(6): 27-31.
- LIU J X. Analysis, development and utilization of phosphate resources in China [J]. Fertilizer Industry, 2009,36(6): 27-31.
- [4] 张文学.我国磷矿资源开发利用及趋势[N].武汉:湖北工业大学,2011(2).
- ZHANG W X. Development and Utilization of Phosphorus Resources in China [N]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2011(2).
- [5] 刘建雄.我国磷矿资源特点及开发利用建议[J].化工矿物与加工,2009(3): 36-39.
- LIU J X. Characteristics of phosphate resources in China and suggestions for development and utilization [J]. Chemical Minerals and Processing, 2009(3): 36-39.
- [6] 鄢正华.我国磷矿资源开发利用综述[J].矿冶,2011(3): 21-25.
- YAN Z H. Review on development and utilization of phosphate resources in China [J]. Mining and Metallurgy, 2011(3): 21-25.
- [7] 高永峰.我国磷矿资源的特点及加工利用建议[J].化学工业,2007(11): 1-6.
- GAO Y F. Characteristics of phosphate resources in China and suggestions for processing and utilization [J]. Chemical Industry, 2007(11): 1-6.
- [8] 谢英亮,向鹏成.矿山低品位矿利用的技术经济分析[J].中国资源综合利用,2001(12): 14-17.
- XIE Y L, XIANG P C. Technical and economic analysis of low grade ore utilization in mines [J]. China Comprehensive Utilization of Resources, 2001(12): 14-17.
- [9] 自然资源部.国函〔2016〕178号.全国矿产资源规划(2016-2020年)[R].北京:自然资源部2016.11
- Ministry of Natural Resources. Guohan [2016] No. 178. National mineral resources planning (2016-2020) [R]. Beijing: Ministry of Natural Resources, 2016.11
- [10] 前瞻产业研究院.2016-2021年中国磷矿行业市场前瞻与投资规划分析报告[R].深圳:深圳中企智业投资咨询有限公司,2016.5.
- Qianzhan Industry Research Institute. 2016-2021 China phosphate industry market outlook and investment planning analysis report [R]. Shenzhen:Shenzhen Zhongqi Zhiye Investment Consulting Co., Ltd. 2016.5.
- [11] 杨舒然.浮选磷矿尾矿再选实验探索[J].云南化工,2015(1): 15-17.
- YANG S R. Study on the re-separation experiment of flotation phosphate tailings [J]. Yunnan Chemical Industry, 2015(1): 15-17.
- [12] 余俊,姜振胜,叶林等.磷矿尾矿选矿实验研究[J].矿产保护与利用,2012(3): 42-45.
- YU J, JIANG Z S, YE L, et al. Experimental study on beneficiation of phosphate ore tailings [J]. Conservation and

Utilization of Mineral Resources, 2012(3): 42-45.

[13] Miller Jan D. Selective flotation of phosphate minerals with hydroxamate collectors [P]. US. 6341697. January 29, 2002.

[14] 吴礼定, 曾波, 王生军. 中低品位磷矿尾矿的综合利用研究进展 [J]. 云南化工, 2008(6): 55-58.

WU L D, ZENG B, WANG S J. Research progress on comprehensive utilization of middle and low grade phosphate tailings [J]. Yunnan Chemical Industry, 2008(6): 55-58.

[15] 黄芳. 高镁磷尾矿回收利用磷、镁的应用基础研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.

HUANG F. Application basic research on recovery of phosphorus and magnesium from high magnesium phosphorus tailings [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010.

[16] 黄芳, 王华, 李军旗, 等. 磷矿浮选尾矿煅烧铵盐法实验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2010(1): 10-12+20.

HUANG F, WANG H, LI J Q, et al. Experimental study on calcination of phosphate flotation tailings by ammonium salt method [J]. Chemical Minerals and Processing, 2010 (1) : 10-12 +20.

[17] 黄芳, 王华, 李军旗, 等. 高镁磷尾矿的物性测试和研究 [J]. 化工矿物与加工, 2009(10): 6-8+23.

Huang Fang, Wang Hua, Li Junqi, et al. Study on the characteristics of high magnesium phosphorus tailings [J]. Chemical Minerals and Processing, 2009 (10) : 6-8 +23.

[18] 谭志斗. 硫酸连续分解高镁磷尾矿的实验研究 [J]. 化工矿物与加工, 2006 (2): 7-9.

TAN Z D. Experimental study on continuous decomposition of high magnesium phosphorus tailings by sulfuric acid [J].

Chemical Minerals and Processing, 2006 (2): 7-9.

[19] 中国国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评 [M]. 北京: 地质出版社, 2009.

Information Center of Ministry of Land and Resources of China. Annual Review of World Mineral Resources [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2009.

[20] 范志平, 王修俊, 程艳波, 等. 利用磷矿尾矿生产含磷生物肥料的探索 [J]. 广东农业科学, 2013 (19): 63-65.

FAN Z P, WANG X J, CHENG Y B, et al. Research on the production of biofertilizer containing phosphorus from phosphate ore tailings [J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2013 (19): 63-65.

[21] 李兵, 梅胜明, 马川. 磷矿浮选尾矿制备钙镁复混肥及肥效实验研究 [J]. 磷肥与复肥, 2015 (7) : 40-41.

LI B, MEI S M, MA C. Preparation of calcium and magnesium compound fertilizer from flotation tailings of phosphate ore and its fertilizer effect [J]. Phosphate and Compound Fertilizers, 2015 (7) : 40-41.

[22] 赖小莹, 何宾宾, 张晖, 等. 磷矿浮选尾矿在硫磺混凝土制备中的应用研究 [J]. 磷肥与复肥, 2014 (9) : 47-49.

LAI X Y, HE B B, ZHANG H, et al. Application of phosphate ore flotation tailings in preparation of sulfur concrete [J]. Phosphate Fertilizer and Compound Fertilizer, 2014 (9) : 47-49.

[23] 向兴. 利用磷尾矿制备泡沫混凝土的研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.

XIANG X. Study on preparation of foamed concrete using phosphorus tailings [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[24] 向兴, 薛俊, 曾维, 等. 以磷渣—磷尾矿为主要原料的保温板研制 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013 (3) : 9-11+23.

XIANG X, XUE J, ZENG W, et al. Development of thermal insulation board with phosphorus slag-phosphorus tailings as main raw material [J]. China Nonmetallic Mineral Industry Guide, 2013 (3) : 9-11+23.

Status and Prospect of Comprehensive Utilization Technology of Calcium-magnesium Phosphate Tailings

Zhang Jin, He Aiping, Li Guodong, You Dahai, Zhang Li, Peng Xinghua

Hubei (Institute of Metallurgical Geology (Central South Institute of Metallurgical Geology), Yichang Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Mineral Resources, Hubei Engineering Technology Research Center of Mineral Materials and Application, Yichang, Hubei, China)

Abstract: The phosphate chemical industry is a pillar one in Hubei province, and the phosphate ore is the main raw material of the phosphate chemical industry. A large amount of accumulated phosphate ore dressing tailings severely restricts the healthy development of the phosphate ore and phosphate chemical industry. This paper discusses the characteristics of phosphate ore flotation tailings and their comprehensive utilization status. At the same time, it points out that the research on high-value-added comprehensive utilization and industrialization of phosphate tailings is a common need for the development of society and enterprises, and also is the inevitable choice of national policies for environmental protection, health and sustainable development.

Keywords: Phosphate tailings; Resources; Comprehensive utilization