

综合治理钼选矿尾砂生产优质硅肥

董 坚

(沈宏集团股份有限公司, 辽宁 锦州 121004)

摘要:选矿尾砂是钼(铜)矿山的主要污染物,可能污染水源、成为沙尘源甚至泥石流灾难的隐患,矿山企业为此付出大量的人力、物力仍难以根治。而其中的硅、钾、钼等成分又是农用肥料的原料,可制成含钾、钙、镁、铜、铁、锌、锰、钼等多种营养元素的优质硅肥。通过对钼尾矿的综合治理,实现资源再利用,为农业提供优质价廉的肥料,对矿山企业、环境保护和农业现代化建设都有重要的意义。

关键词:钼尾矿;综合治理;资源再利用;硅肥

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1006-2602(2007)04-0038-05

COMPREHENSIVE TREATMENT OF MOLYBDENUM BENEFICIATION MILLTAILINGS BY PRODUCING HIGH GRADE SILICON FERTILLZER

DONG Jian

(Sing Horn Group Co., Ltd., Jinzhou 121004, Liaoning, China)

Abstract: The molybdenum beneficiation milltailing, which can cause water-pollution, air-pollution and even the mud-rock flow disaster, is the main contamination in molybdenum(copper) mine. The mining enterprises pay large amount of manpower and material resources to deal with it, but couldn't effect a radical cure. But the components of molybdenum beneficiation milltailings such as silicon, potassium and molybdenum are the raw materials of agriculture fertilizer and can be made high-grade silicon fertilizer that contains various nutrition elements such as potassium, calcium, magnesium, copper, iron, zinc, manganese and molybdenum. Recycling the natural resources through comprehensive treatment of molybdenum beneficiation milltailings can provide agriculture with super quality and low price fertilizer. It is very meaningful to the mining enterprises, environment and modernization agriculture.

Key words: molybdenum beneficiation milltailings; comprehensive treatment; recycling resources; silicon fertilizer

平均入选品位0.2%的矿山每生产1t45%钼精矿,会产生250t以上的尾矿,几乎与所处理的矿石相当。一个日处理矿石1500t的中小型选厂,年排放尾矿30~50万t,治理尾矿所需建库、维护费用需数百万,每万t约10万元。尾矿库沥渗液会污染水源、产生沙尘、占用土地、破坏植被,甚至可能因山洪暴发冲垮尾矿坝造成泥石流灾害,是矿山最大的环境问题。随着采选时间延长,合适的坝址越来越少、越来越难选、成本越来越高,潜在的环境危害也越来越大,尾矿问题已经在很多矿区对可持续发展产生了重大的负面影响。

为了彻底解决尾矿引起的环境问题,并努力实现资源的再利用,沈宏集团从1999年开始探索钼尾矿的治理方法。从诸多可能中选定用尾矿制造硅肥

的方向,并且经过试验制造出含钾、钙、镁、钼及其它微量元素的硅肥,在田间试验中表现良好,取得了生产和推广许可。

1 既往研究

河北某陶瓷厂在对尾矿的试验报告中指出:

(1)尾矿在此粒度下进行选矿难以把铁降到很低,须进一步磨矿,使矿物单体解离,达到分离目的。

(2)精矿中钾、硅、铝达不到质量要求。因硅铝矿物磁性和比重与钾长石相差不大,无法用磁选和重选解决。

(3)基本能够满足日用陶瓷作配料和釉料的要求。

(4)原矿直接制成钾肥,钾低、钙镁偏高,需要探讨简单的选矿方法获得合格的钾长石。

2004年底,通过研究河南科学院硅肥中心蔡德龙博士、沈阳农业大学张玉龙教授以及互联网上发

布的相关资料,认识到以所含二氧化硅为基础,辅以钙镁,综合利用钾、钼、铁、锌,制作含多种中微量元素硅肥,应该是钼矿尾砂最能实现资源价值的综合利用途径。并对尾矿组份进行了初步的分析探索。

尾矿问题越来越引起地矿工作者的重视。2005年7月,黑龙江省地质研究所与沈宏集团合作进行多宝山铜钼矿选冶试验,地质、选矿和冶金专家一致同意将尾矿综合利用列入试验内容,同时一致同意将硅肥作为主攻方向,从而开始了钼尾矿制硅肥研究的实际进程。到2006年初,用多宝山铜钼矿尾矿制成合格的硅多元素矿质肥,并在当年多点、多作物的田间试验中有了优良的表现。

2 尾矿资源分析

2.1 钼尾矿是优良的硅肥原料

表1列出了河北涿源一个钼矿4次尾矿样品组份分析的平均值。

表1 百克尾矿元素含量(g)与摩尔数

元素	SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe	Cu	Zn	Mn	Mo	P ₂ O ₅
含量	61.6	6.30	0.62	4.40	6.20	11.02	2.2	0.07	0.16	0.03	0.08	0.12
摩尔	1.03	0.07	0.01	0.08	0.15	0.11						
当量(R ²)	-1.03		0.31		0.11							

通过酸性氧化物和碱性氧化物按二价离子当量比较,有足够多的二氧化硅可以与碱金属、碱土金属氧化物生成有效二氧化硅,是能够生产出合格硅肥的。其中三氧化二铝为两性氧化物,一种可能是生成难以利用的莫来石(硅酸铝),减少游离硅酸酐,另一种情况是与铁、钙、镁反应生成偏铝酸盐,使碱性氧化物固定为难溶盐类,提高碱性氧化物的需要量,生产过程表明大多数时候是按后一种方式反应的。同时,钾、磷、钙、镁等大、中量营养元素,铜、铁、锌、钼、锰等微量营养元素都可以实现肥料价值,适当的组配可以生产出非常有价值的多元素矿质肥料,从而使资源得到尽可能充分的利用。

2.2 尾矿重金属含量不致影响硅肥质量

土壤重金属离子会对植物生长发育及农产品品质产生不良影响,因此国家对肥料中的重金属含量作了严格规定。对钼尾矿及其它原料中有害重金属的考察和实验,证明钼尾矿所含重金属元素不会影响肥料产品的质量,见表2。

表2 涿源钼尾矿和硅肥主要原料及熟料中有害重金属含量

重金属元素/%	铅(Pb)	砷(As)	铬(Cr)	镉(Cd)	备注
钼尾矿(沈宏)	0.009	0	0.005	0.0015	(1)艾和石灰石平均含铅0.0055%、镉0.001%。
石灰石(红泉)(1)	0.009	0	0.005	0.0006	
无烟煤(蔚县)	0.005	0	0	0.0005	(2)根据水泥生料/熟料=1.7的常数测算。
生料中(30/55/15)	0.0084	0	0.00425	0.000855	
预计熟料中(2)	0.01428	0	0.00723	0.00145	(3)在1200℃煅烧时接近一半的铅烧失,18次重复试验中结果基本一致。
熟料试样中(3)	0.0078	0	0.0080	0.0013	
标准(≤)	0.0100	0.0020	0.0300	0.0020	

应用涿源钼尾矿及当地其它辅、燃料生产硅肥,不会发生重金属超标的问题,但改变来源,则需要经过检验和试验。

2.3 数量巨大的宝贵资源

日处理含钼0.2%的矿石1500t的沈宏选厂,产出5~6t钼精矿(45%折基)的同时,也产出大约与矿石等量的尾矿,尾矿与精矿的比值大于250。从1998年投产,已累计产出尾矿150万t以上,并以每年30万t以上的数量增加。仅当年产出的尾矿,就可以满足年产50万t优质硅肥的持续生产。这样,不仅10万t二氧化硅,还有10万t氧化钙、2.5万t氧化镁、1.5万t氧化钾、0.5万t微量元素(Fe、Cu、Zn、Mn、Mo)可以成为肥料。特别是其中可能被作物利用的60~90t钼(其中六价钼能被植物吸收,低价氧化钼在土壤中逐渐氧化后也变为六价钼后可以逐渐利用),以传统钼肥(钼酸铵)供应等量的钼营养,接近3年平均价,需要4000~6000万元。尽管农业科技早已证明了钼对多种农作物的增产、提高品质(降解植物体内的硝酸盐和亚硝酸盐等致癌物)和提高氮肥利用率等效能,因而称为微量元素的明星,而实际应用却一直很少,就是太贵了用不起。如果将这些巨大而又宝贵的资源解放出来,对资源和农业的意义都是很大的,由于避免了另行采矿来获取等量资源,对环境的意义更大。

3 硅肥的制造技术的试验研究

钢渣和某些冶金炉渣,已经在造渣时完成了硅酸盐的化合,用化学激活剂激活即可以生产出合格的硅肥产品;而钾长石等矿物原料则需要通过煅烧,在熔融状态下完成硅酸盐的化合,以生产硅肥。钼

尾矿属于含氧化钾不足的钾长石,适合用煅烧法。

硅肥合成的主反应发生在酸性氧化物与碱性氧化物之间,属离子反应,必须在溶液或熔融状态下进行,所以,不仅需要考虑两者在反应式中的比例,还要考虑两者比例对熔点的影响,以及碱性氧化物种类对熔融的影响。

表3 不同钙镁加入量 1 200 °C 煅烧试验结果

白云灰:原矿(摩尔比)	平均枸溶性二氧化硅/%
1.5:1	9.03
2.0:1	11.61
2.5:1	13.06

上面的例子表明在一定的范围内,全硅含量与有效硅含量间不是正相关而是负相关,碱性氧化物与二氧化硅的活化率呈正相关。

同是碱性物质,碱金属和碱土金属离子与二氧化硅的反应所需温度和反应速度不同,少量碱金属离子的存在,能降低反应所需温度加快反应速度,具有类似催化剂的作用。试验的例证:在 1 200 °C 煅烧硅/钙(摩尔)从 2/3 到 3/2 各个比例的炉料,均不能达到熔融或半熔融状态;在硅/钙 1/1,加入 0.5% ~ 5% 的碱性物(有机钠盐)之后,呈现由微熔、半熔融的过渡状态,到完全液化,有效硅也成倍提高,不同激活剂的活化效果有很大差异,成本也有极大的差别,需要根据当地条件尽量筛选廉价的工业废弃物。

表4 不同激活剂 1 200 °C 煅烧结果

配料比例	结果(枸溶性硅/%)		
	1	2	平均
(尾矿:白云灰+激活剂)			
1:1 + 0	7.91	8.21	8.06
1:1 + 0.005(A)	26.19	26.17	26.68
1:1 + 0.05(B)	20.38	20.22	20.30
1:1 + 0.05(C)	26.77	27.14	26.955

注:(A)一种含碳酸钠 50% 的有机化工废料;(B)一种含钾盐,(C)氢氧化钾。

观察熔融状态(在物料一定时由炉内温度决定)也与二氧化硅的活化率呈正相关。

表5 对同炉中不同状态熟料有效硅检测结果

状态	熔融程度	有效二氧化硅/%
粉末	未熔融	12.3
疏散块	半熔融	21.6
紧实块	熔融较好	29.0
玻璃体	完全液化	36.5

在同等摩尔比时,白云石比纯的石灰石(或电石渣)同二氧化硅的反应似更容易些,较快熔融并使有效硅提高 3 ~ 5 个百分点。参照水泥煅烧的反应来分析,可能是由于在煅烧成硅酸钙时收缩,而煅烧硅酸镁时膨胀,产生的空隙有利于进一步的离子反应,另外等摩尔镁的原子量只有钙的 60%,相应地提高了硅肥中有效二氧化硅的重量百分比。

水泥煅烧过程中,有一个重要的工艺参数铁铝比对硅肥煅烧工艺很有意义。铁铝酸三钙较早形成液相促进硅钙间的反应,并有利于液固两相保持适当的比例,保证立窑的稳定运行。虽然从硅肥的营养元素需求上,铝和过量的铁无益,但在工艺上不可缺少。钼尾矿含三氧化二铝 10% 左右,三氧化二铁 3% ~ 5%,基本满足,不必刻意去除掉,铁不足时还应该选用含铁高的石灰石或补充一些铁。

水泥煅烧中用萤石(氟化钙)促进矿化成盐过程也可能借鉴,因为减少钠盐对土壤和农作物有利,但须明了氟对农作物的影响以及在煅烧中发生的变化对环境的影响。

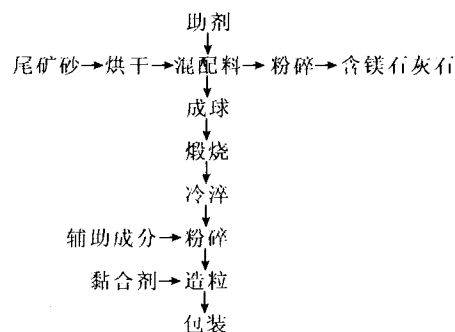


图2 用水泥立窑煅烧硅肥的原则工艺流程

实际生产硅肥熟料时,由于要适应立窑运行需要,往往不能按照理想的比例配料,加之窑况波动等影响,有效硅只达到 22% ~ 28%,平均 24% 左右,不过已能满足硅肥的质量要求。

用钢渣生产的硅肥,以硅酸钙为主,含枸溶性二氧化硅 20% 左右、氧化钙 25% 左右,还有微量元素铁铜锌锰等。

试产品枸溶性二氧化硅 24%、钾钙镁硫和量 25% 以上,铜铁锌锰钼和量 1% 以上,包含了除硼、硒外的全部中微量元素;由于钾、钠参与了二氧化硅的活化反应,含有少量水溶性硅酸盐的速效肥分;用白云石配料使肥料比较易于风化分解吸收。特别是尾矿所含钼,使肥料含有 0.02% 以上的钼化合物,可以提供速效和缓释的钼营养。因而肥用价值更高。

4 硅肥对农作物的作用及试产品在田间试验中的表现

4.1 硅肥对农作物的作用

硅参与植物细胞壁的组成,与体内的果胶酸、多糖醛酸、糖脂等形成稳定而低溶解度的多硅酸复合物,增强组织的机械强度和稳固性。硅主要积累在植物的表皮形成硅化细胞层,并且促进由细胞壁构成的维管束的良好发育,提高水、无机盐、气体和光合作用产物的输导作用。

在作物体干物质所占的比例:水稻、甘蔗等含硅量高的作物,5%~20%;含硅量中等的旱作禾本科作物,2%~4%;豆科和双子叶植物,1%以下。

硅影响光合作用和蒸腾作用,硅化细胞对散射光的透过率是绿色细胞的10倍,增加光能吸收;同时使叶片上举,改善下部叶片受光形态,提高群体光合作用效率,调节蒸腾过程,减少蒸发,干旱条件下有利于光合作用。

植物体内的硅氮比与抗病性相关,较高的硅氮比能改善因氮肥过多引起的组织软化,使机械组织和保卫组织强化,提高抗倒伏性、抗病性和抗虫性。

硅能够与土壤重金属离子化合成为难溶的硅酸盐,减少植物对重金属的吸收;能与进入体内的铁、锰形成稳定盐类积淀在液胞中,缓解植物体内过多的铁锰离子的毒害;减少对农药和过量肥料元素的吸收和积累,提高农作物的品质和风味。

4.2 试产品在田间试验示范中的表现

试产品多元硅肥于2006年在辽、吉、黑3省,水稻、玉米、果树、蔬菜多作物进行了田间试验,取得了优良的效果。

4.2.1 水稻

增产3%~20.5%,无一例减产。早熟3~5天,叶片上举,茎秆强壮,抗倒伏,穗数、穗粒数、千粒重、结实率都有增加。2006年低温,导致东北水稻区稻瘟病大发生,试验地表现出极好的抗稻瘟病性能,不进行防治病情均在轻微(1级)以下,对照经3次以上多药联合防治仍有2级以上病情,严重的甚至半绝产。稻谷容重提高10%,垩白减少18.9%,蛋白质提高4.4%、铅减少20%、镉减少33%,米饭香味口感明显优于对照。稻农的农药肥料总成本略有下降。

4.2.2 玉米

辽宁省凌海市红石村齐德义在1公顷玉米中的0.53公顷地试用,0.47公顷地作对照。施肥情况见

表6。

表6 施肥情况

肥料	二铵	尿素	钾肥(KCl)	硅多元素肥	施肥成本(±)/元
试验	10	20	0	20	85
对照	10	20	15	0	86

根据苗情,试验区亩保苗3600~4000株,对照区按习惯保苗2800~3200株,其他耕作措施一致。

生长期情况调查:(1)苗期抗旱性显著增强,普遍萎蔫时,硅肥区全无萎蔫现象;(2)整个生育期间氮肥供给均匀,无氮过量(黑苗)和脱氮(黄苗)现象,对照区追肥前和黄熟期叶色偏黄,追肥后黑绿;(3)扬花后群体透光性明显改善,叶片坚挺上举,虽加大密度但无田间郁闭发生;(4)乳熟期暴雨,当地大面积倒伏,对照区中度倒伏,约3%~5%茎秆折断,试验区仅个别倾斜,无折断;(5)伏天高温少雨,下午田间普遍萎蔫,只有硅肥区不萎蔫,对灌浆期光合作用有利。收获期考种见表7。

表7 收获期考种

	株数 /公顷	株高 /cm	穗粒数	百粒重 /g	穗粒重 /g	理论公顷 产/kg
硅肥	57000	285	981.2	35.9	294.3	16774.5
对照	48000	280	967.3	34.0	262.2	12585

实收产量:硅肥区0.53公顷共收8750kg,亩平均1093.75kg;对照0.47公顷共收5260kg,亩平均751.43kg。平均亩增产342.32kg,比对照增产45.5%。

4.2.3 蔬菜

2006年10月,对葫芦岛市金星镇大棚黄瓜应用硅肥示范调查情况如下:

(1)形态。在高温、高湿、大量施肥条件下,黄瓜植株繁茂,组织软化,叶片下披。施硅肥的叶片厚实坚挺,15~30度上举,茎粗壮、维管束发育好,花大而鲜艳,不易脱落。

(2)病害。大棚南边小气候恶劣,温差大,湿度大,属病害易发生区域,霜霉病等叶部病害集中,对照区感病带宽1.5m,由南到北重、中、轻程度递减,1.5m以北病情轻微;硅肥区带宽0.5m,程度低于轻度。白粉病在对照区轻度发生,硅肥区未见。

(3)虫害。当期仅见白飞虱,对照区平均每叶背面有3个以上虫团蛰伏,相邻的硅肥区平均3~5个叶片可见一个虫团,远离对照处完全见不到。

(4)产量。3天采摘1次,硅肥区多摘50%~70%,由于混箱销售,没有产量累计。

(5)品质。黄瓜顶花大而鲜艳,不易脱落;黄瓜断面鲜绿,口感脆,甜头,有黄瓜特有的清香气味。商品品质和食用品质都有显著改善。

(6)土壤。当地黄黏土,虽然施用有机肥,仍显粘性,灌水后有轻度板结,施硅肥后表土疏松,易于耕作。

4.2.4 果树

锦州沈家台果树站杨青春0.13公顷高度密植果园,土壤和管理水平在当地均属上等,黄土层较厚,有灌溉条件,共200多株,皆为2000年后推广的新优品种。前一年秋株施有机土肥30 kg/株,2006年试验树平均施硅肥5 kg/株,结合春整地撒施,翻盘20 cm,留20株做对照。

生育期观察,(1)枝条生长量增加、强度提高,叶片增大增厚,颜色较深;(2)果实增大、着色度明显强于对照,果形周正匀称;(3)新梢生长量大,封顶率高,花芽明显增多,发育好;(4)腐烂病、干腐病均无,虫口相对减少,用药少于常年;土壤疏松,雨后及灌溉之后不板结。(5)耐贮藏性提高,锦丰梨一般只能贮藏到12月份,施用硅肥的贮藏到2月份仍然完好,无烂果。

收获期累计180株试验树总产1200 kg,平均6.65 kg,比对照多40%,而且果大、周正、色泽好、甜度高,卖价平均多1/3。

5 综合利用尾矿开发硅肥的意义

作为循环经济(清洁生产、资源再利用)的一个项目,对企业、社会、环境、农民都具有重要和积极的

意义。

(1)铝采选企业由于连续几年铝价处于高位,利润很高,但是如果铝价回落到中等价位利润就会大大降低,回落到低位便只有微利甚至亏损;任何环保事故都可能造成停产,大的事故如尾矿库垮坝形成泥石流灾害更可能使企业彻底破产。硅肥项目的实施,能够大大提高企业抵御市场风险的能力,化解环保风险,充分利用资源,实现可持续发展。

(2)一个年产50万t硅肥的企业,能增加超过2.5亿元以上的产值,增加上千人就业机会,避免矿区单一矿业经济的诸多不平衡,造富于民,促进地域经济持续稳定发展。

(3)保护环境,不给当代造成沙尘、水污染和泥石流灾害,不给后矿业时代留下一片废墟,促进“矿业富县”和“保护青山绿水”目标的真正实现。

(4)反哺农业,让农民用到优质廉价的肥料,提高科学种田的水平,恢复和保持土壤肥力,促进农业现代化步伐,为社会主义新农村建设作出贡献。

(5)减少农药化肥的过量使用,拮抗土壤重金属离子的毒害,提高农产品品质,为国民提供优质粮、菜、果品,提高全民族的健康水平。

参考文献

- [1] 陈宝纯. 涑源铝尾矿综合利用钾长石探索[J]. 沈宏集团内部技术刊物,2003,6.
- [2] 董坚. 涑源尾矿综合利用的途径[J]. 沈宏集团内部技术刊物,2005,2.
- [3] 董坚,刘元宝. 铜铝选矿尾沙制造硅肥试验[J]. 沈宏集团内部技术刊物,2006,3.
- [4] 农业行业标准:NY/T797-2004[S].
- [5] 蔡德龙. 硅肥及施用技术[M]. 台海出版社,2001.

专利名称:一种铁、碳、钼、硼、二氧化锆金属陶瓷材料及其制备工艺

专利申请号:CN200510044361.7

公开号:CN1736946

申请日:2005.08.02

公开日:2006.02.22

申请人:山东大学

本发明公开了一种铁、钼、碳、硼、二氧化锆系的金属陶瓷材料及其制备方法,属于金属复合材料技术领域。其中,配比为(质量分数):ZrO₂ 20%~

82%;Fe 9%~40%;Mo 9%~40%;C 0.3%~1%;Al 0.2%~3%;B 0.4%~10%;其制备工艺为:将铁、钼、碳、硼、二氧化锆粉末,利用球磨机对配制好的粉料进行球磨,粉碎到粒径小于0.5 μm;使用模具压坯、烧结成形;经过无氧化条件下的烧结,烧结体再经过加热和快冷的热处理获得。使用本发明制得的金属陶瓷主要用于腐蚀条件下的耐磨和抗冲击构件,特别适用于腐蚀环境下泥浆泵的壳体和叶轮、化工设备中高压管路的弯头、海洋机械的耐磨构件等。具有冲击韧度高、硬度高、耐磨性好等优点。