

# 盐酸法处理磷矿中氯化钙废物综合利用技术

崔姗姗<sup>1,2</sup>, 赵成东<sup>3</sup>, 顾汉念<sup>1</sup>, 王 宁<sup>1</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所中科院地球内部物质高温高压重点实验室, 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049

中国是磷矿资源生产大国, 也是磷矿资源消耗大国, 由于中国磷肥产业的迅速发展, 磷矿石资源消耗速度不断加大, 据预测, 10 年之后中国的富矿将消耗殆尽, 形势十分严峻。目前, 在我国磷矿开发利用主要用硫酸处理磷矿物的湿法磷酸工艺, 该工艺不仅产生大量的磷石膏工业废弃物, 而且对原料的品位要求较高。

贵州的织金磷矿是国内典型的特大型中低品位磷矿, 其特点是伴生稀土等多种有用元素, 磷品位低, 平均为 17% 左右, 储量约 14.9 亿 t, 其中稀土含量为 0.08% 左右, 总量约 145 万 t, 重稀土部分大于 60%。该矿石中磷主要以磷酸盐矿物形式存在, 磷酸盐矿物主要为非晶质凝胶结合体和泥晶碳氟磷灰石, 该稀土磷矿中稀土元素的赋存状态与磷元素赋存状态关系较为密切。对于该类型磷矿目前还没有成熟的工业化综合利用技术。目前正在研究的一种方法是采用盐酸处理该类含稀土的中低品位磷矿, 该方法不仅可以制备饲料及磷酸氢钙、磷酸及磷肥, 同时有利于获得稀土富集物和氟硅酸盐富集物, 实现该磷矿中磷和稀土元素的有效回收利用。该方法会产生大量的氯化钙废液, 目前对该类废液和处理方法是采用氨水处理为氯化铵和碳酸钙, 但是该工艺操作复杂, 条件要求比较苛刻, 因此不能很好实现氯化钙废液的处理与处置。

赤泥是氧化铝工业生产过程中产生的黑色和暗红色粉泥状废料, 颜色会随含铁量的不同发生变化, 赤泥具有物相组成复杂、粒径细小、排放量大、高碱性和放射性等特征。赤泥成分、性质的差异, 决定了不同赤泥的利用方法。根据赤泥的成分和性质的不同, 其利用方法大致可分为 3 种: 1) 提取其中的有用成分以及有价金属回收利用; 2) 应用于建筑材料; 3) 在环境保护领域的应用, 其中赤泥用于建筑材料是实现大规模利用赤泥最可能的途径。限制赤泥在建筑材料中应用的主要因素是其高放射性和高碱性。对于高放射性可以通过控制赤泥的添加量来解决。高碱性只能通过降低赤泥中的碱含量来解决。

赤泥碱性大, 通常 pH 值为 10.29~11.83, 其浸出液的 pH 值为 12.1~13.0, 超出《有色金属工业固体废物污染控制标准》(GB5058-85), 属于强碱性有害残渣。赤泥的高碱性是因为氧化铝在生产过程中会掺入大量的苛性钠, 赤泥中的钠主要包括可溶性和不可溶性两部分。前者主要是赤泥附液中的少量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 可以水洗除去。后者主要是固相中的较大的(不溶性)硅铝酸钠, 它是一种沸石型的化合物, 具有离子交换性能。赤泥除在生产过程中随液体带入的碱以外, 其固体物化学性质基本稳定, 无毒; 但粒度很细, 沉降缓慢, 增密困难。目前赤泥脱碱的方法主要有石灰脱碱法、盐浸出法、酸浸出法、工业“三废”中和法、膜脱钠技术、海水浸出法、 $\text{CO}_2$  浸出法、钙离子置换法、细菌浸出脱钠法以及水洗法等。

氯化钙除了是一种多用途的干燥剂外, 还可用作螯合剂、固化剂、钙质强化剂等, 但是氯化钙的需求量不大, 不能解决氯化物的环境问题。因此盐酸法处理磷矿后的氯化钙废弃物用于处理赤泥, 对赤泥进行脱碱, 其机理为:



该方法不仅可以降低脱碱成本, 而且可以降低环境负荷。因此利用氯化钙对赤泥进行脱碱是值得探索的一个研究方向。

基金项目: 中国科学院院地合作项目; 贵州省重大专项(黔科合重大专项字[2012]) 6016)

作者简介: 崔姗姗(1990—), 女, 硕士研究生, 从事固体废弃物处置与综合利用研究, E-mail: 18786029731@163.com

通信作者: 王宁(1964—), 男, 研究员, 从事环境矿物学领域研究, E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn.