

云南省磷尾矿资源化利用现状及发展建议

杜令攀^{1,2}, 李江丽², 范培强^{1,2}, 徐 帅², 肖亚楠², 王孟来^{1,2}, 谢海云¹

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
2. 云南磷化集团有限公司/国家磷资源开发利用工程技术研究中心, 云南 昆明 650600)

[摘要] 云南省磷资源丰富, 随着磷矿不断开采与利用, 所产生的浮选磷尾矿堆存量不断攀升, 对省内环境安全与生态保护带来了巨大压力。阐述云南省磷资源和磷尾矿的分布特征, 概括磷尾矿的利用现状, 从磷尾矿有价元素回收和磷尾矿基功能材料的制备两个方面详细阐述磷尾矿资源化途径, 并总结云南省磷尾矿利用优势与发展建议, 以期对磷尾矿多领域、多用途的资源化利用提供借鉴。

[关键词] 磷尾矿; 资源化; 尾矿再选; 材料制备

[中图分类号] TD926 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2025) 03-0085-09

Current situation and development suggestion of resource utilization of phosphorus tailings in Yunnan province

DU Lingpan^{1,2}, LI Jiangli², FAN Peiqiang^{1,2}, XU Shuai², XIAO Yanan², WANG Menglai^{1,2}, XIE Haiyun¹

(1. Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Yunnan Phosphate Group Co., Ltd. / National Engineering and Technology Research Center for Development and Utilization of Phosphorus Resources, Kunming 650600, China)

Abstract: Yunnan province is rich in phosphorus resources. With the continuous exploitation and utilization of phosphate rock, the stock of flotation phosphorus tailings keeps rising, which brings great pressure on environmental safety and ecological protection in Yunnan province. The distribution characteristics of phosphorus resources and phosphorus tailings in Yunnan province are expounded, the utilization status of phosphorus tailings is summarized, the resource utilization approaches of phosphorus tailings are elaborated from two aspects, such as recovery of valuable elements and preparation of phosphorus tailings based functional materials, and utilization advantages and development suggestions of phosphorus tailings in Yunnan province are profoundly summarized, in order to provide new enlightenment for the multi-field and multi-purpose resource utilization of phosphorus tailings.

Key words: phosphorus tailings; resource utilization; tailings re-selection; material preparation

0 引言

云南省作为我国重要的磷资源利用基地, 每年消耗磷矿石超过2 000万t, 产生磷尾矿近600万t。云南省磷尾矿整体堆存量超过4 000万t, 逐步成为制约众多磷企业持续发展的“卡脖子”问题^[1]。在磷尾矿等工业固体资源综合利用上, 《云南省工业绿色发展“十四五”规划》指出, 到2025年云南省工业固体废物综合利用率达到60%, 资源利用水平明显提高^[2]。

云南磷矿石 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 平均为17%, 需经过选矿富集, 使 $w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 达到28%以上、 $w(\text{MgO})$ 降低到1%以下才能满足下游磷化工需求。目前, 云南省90%以上的磷矿是通过浮选进行 P_2O_5 的富集, 过程

中会产生30%~40%的磷尾矿^[3]。通常磷尾矿的产生量与入选原矿品位直接相关, 入选原矿 P_2O_5 品位越低, 尾矿产生量越大。随着磷化工行业的发展, 云南省入选原矿品位逐渐降低, 意味着未来磷尾矿的产生量将逐年增加^[4-5], 大量的磷尾矿堆积在尾矿库中, 限制企业可持续发展的同时, 带来占用土地、污染地下水、使周边土壤沙化、产生二次扬尘等问题^[6-7]。

[收稿日期] 2024-11-01

[作者简介] 杜令攀(1988-), 男, 山东巨野人, 博士研究生, 选矿高级工程师, 研究方向为磷矿选矿与固废资源化利用。

[通信作者] 谢海云(1973-), 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为矿产综合利用与湿法冶金。

因此，为保证企业可持续发展，减少磷尾矿对环境的危害，推进云南省“无废城市”建设进程，云南省磷化工企业深入研究磷尾矿的物化特性，从磷尾矿有价元素回收和磷尾矿基功能材料的制备等方面加快磷尾矿的利用。

笔者综述了云南省磷尾矿分布、利用现状及磷尾矿的主要利用途径，分析当下磷尾矿资源综合利用机遇，并对磷尾矿的资源化利用提出新建议，以期对云南磷尾矿的资源化利用有所裨益。

1 云南省磷尾矿分布、利用现状

云南省目前已发现磷矿产地超130处，其中超大型矿床7处，大型矿床31处，中型矿床41处。从地区分布来看，云南省99%的磷矿资源分布在滇池及抚仙湖周边、滇东北地区；较为著名的矿床有昆明晋宁区昆阳磷矿床以及安宁市安宁磷矿床；探矿潜力最大的为镇雄-威信成磷区，据报道镇雄羊场背斜深部隐伏磷矿^[8-9]。

2015—2020年，云南省磷矿（折 $w(P_2O_5)$ 30%）产量呈波动下降态势，受磷矿石限采、征收资源税等因素影响，云南省磷矿产量从2015年的2 744.51万t下降至2020年的1 807.52万t。2022年，得益于下游磷化工需求大增，磷矿产量有所增长，达到2 493.00万t（见图1）。

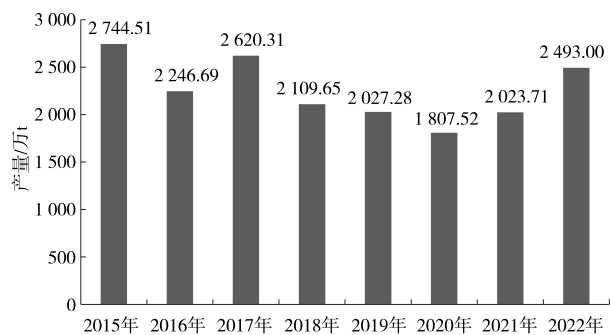


图1 2015—2022年云南省磷矿（折 $w(P_2O_5)$ 30%）产量
Fig.1 Production of phosphate rock in Yunnan province from 2015 to 2022 (converted to $w(P_2O_5)$ 30%)

注：资料来源于国家统计局。

云南省磷矿企业主要有云天化集团有限责任公司（简称云天化）、云南祥丰化肥股份有限公司、昆明市晋宁区磷都矿业开发建设有限公司、云南三明鑫疆集团有限公司、中化云龙有限公司等，其中，云天化是云南省最大的磷矿企业，在全国也占据着优势地位。从产能来看，云天化占据着云南省超60%的磷矿产能。

表1及表2为云南磷化集团有限公司反浮选脱镁磷尾矿分析数据^[10]，磷尾矿中含有磷、镁、钙、

表1 尾矿矿样中主要的矿物组成及含量

Table 1 Main mineral composition and its content in tailings samples %

$w(\text{碳氟磷灰石})$	$w(\text{白云石})$	$w(\text{方解石})$	$w(\text{石英、玉髓})$	$w(\text{白云母})$	$w(\text{褐铁矿})$	$w(\text{其他})$
19.18	70.20	4.88	4.71	1.23	0.85	0.20

表2 尾矿矿样多元素分析

Table 2 Multi-element analysis of tailings samples %

$w(P_2O_5)$	$w(MgO)$	$w(SiO_2)$	$w(CaO)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(Al_2O_3)$	$w(\text{其他})$
7.67	15.26	5.28	34.14	0.76	0.49	36.40

铁、铝、氟等资源，其中磷和镁的含量较为丰富，加之云南滇池周边磷矿中重金属等有害元素均不超标，所以磷尾矿也是一种富镁、低磷的二次资源。根据国家标准《一般固体废物分类与代码》（GB/T 39198—2020），磷尾矿属于一般固体废物大类中采矿业产生的一般固体废物^[10-11]。

目前云南省磷化工企业对磷尾矿进行多途径资源化利用，但是仍然存在诸多问题，主要表现在：（1）技术不成熟。如磷尾矿在制备建筑材料、土壤调理剂、功能性材料等方面，技术突破小，解决关键共性问题成效不显著，导致市场辐射范围不广。（2）经济效益低。鉴于磷尾矿的高值化利用技术尚未突破，因此磷尾矿的利用目前局限于基质土、路基材料等低附加值的产品，难以克服运输距离的限制。（3）磷尾矿资源化利用的政策支持力度不足，需要进一步提高^[12-15]。

2 磷尾矿主要利用途径

目前，云南省磷尾矿资源综合利用主要包括有价元素回收和磷尾矿基材料制备两个方面^[16-19]。

2.1 磷尾矿有价元素回收

经化学多元素分析，磷尾矿中主要有价元素为P、Mg和Ca。目前，磷尾矿中有价元素的提取主要通过选矿和冶金两种处理方法进行。

2.1.1 浮选法回收

浮选磷尾矿再选是基于磷尾矿中还存有损失的 P_2O_5 ，通过浮选药剂优化和工艺开发，将尾矿中的 P_2O_5 二次回收，提高 P_2O_5 产率的同时还能从源头上减少磷尾矿的产生量。以云南某浮选厂磷尾矿为例，磷尾矿中胶磷矿单体解离度测定结果如表3所示。

从表3磷尾矿中胶磷矿单体解离度测定结果可以看出，磷尾矿中胶磷矿多数呈单体形式存在，单体解离度为76.51%，在保证精矿品质的情况下，反浮选泡沫必然会携带有用矿物进入尾矿中，导致

表3 磷尾矿中胶磷矿单体解离度测定结果

Table 3 Determination results of the dissociation degree of collophanite monomer in phosphorus tailings

粒级/mm	产率/%	胶磷矿单体解离度/%	胶磷矿与白云石连生体		胶磷矿与玉髓、石英连生体	
			占比/%	占比/%	占比/%	占比/%
>0.074	10.31	40.75	37.12	22.13		
>0.048~0.074	13.14	42.08	41.96	15.97		
>0.038~0.048	21.13	72.27	21.33	6.40		
>0.025~0.048	8.71	84.34	10.22	5.44		
≤0.025	46.70	94.56	3.48	1.96		

尾矿中含有损失的 P_2O_5 ，基于此，该浮选厂采用磷尾矿预先浮选后浓缩、再磨、再选，最终浮选尾矿 $w(P_2O_5)$ 由8%~10%下降到7%以下，磷精矿产率提高了3%~5%，源头上减少磷尾矿排放量的同时，提高了磷资源回收率，尾矿再选工艺能从源头上减少磷尾矿的排放，具有显著的环境效益与经济效益^[20]，但磷尾矿经再选 $w(P_2O_5)$ 降到6%~7%以后， $w(P_2O_5)$ 继续降低的难度较大，减排量有限^[21]。

2.1.2 浸出法

随着低品位磷矿资源不断开发和磨矿细度不断提高，采用浮选方法回收磷精矿变得越来越困难。近年来，研究人员通过协同浸出的方法从磷尾矿中提取了磷、镁、钙等有价值的元素，并将其作为缓释肥料的原料，浸出渣可用于制备建筑材料而不产生任何废物^[21-22]。YU等^[23]提出了含磷炼钢渣与磷尾矿协同处理的方法。将炼钢渣和磷酸尾矿重熔，使磷富集在某一特定矿相中，再采用选择性浸出分离出富集磷矿相。浓缩磷渗滤液可用化学沉淀法回收磷酸钙。当渗滤液pH调整为7时，89.3%以上的磷酸盐离子以磷酸钙的形式沉淀析出，所得的沉淀中 $w(CaO)$ 为28.8%， $w(P_2O_5)$ 为19.8%， $w(SiO_2)$ 为47.2%，可作为潜在的磷硅肥，混合渣中P的总回收率约为80%，其他组分可在钢厂重复利用，实现了炼钢渣和磷酸盐尾矿的综合利用。

2.1.3 小结

因此，对于磷尾矿中有价值元素的回收，可根据磷尾矿中的矿物组成、化学组成、粒度特征以及有价值元素的状态，选择合适的提取方法。通过“以废治废”实现综合利用是今后磷尾矿中有价值元素回收的重点研究方向。

2.2 材料制备

根据磷尾矿的物化特性，可以制备出不同用途的功能材料。磷尾矿粒度较细，富含白云石、石英和磷灰石等有用矿物，通常可用于砂石材料、建筑

材料、功能材料、化学材料和农业材料等方面^[24]，具有很大的应用潜力。

2.2.1 砂石材料

磷尾矿的化学性质稳定，其力学性能、颗粒组成和几何形状与天然砂类似，同时粒度较细，具备无需研磨的优势，是很好的天然砂替代材料。刘族东等^[25]将磷尾矿作为填料填充到废石形成的骨架结构中，磷尾矿与废石质量比为40:60，在 水泥、磷渣粉、矿质混合料质量比为5:6:89的条件下，制备出的路基材料7 d无侧限抗压强度达4.35 MPa，满足国家对一级公路路基材料的性能要求。毛伟等^[26]通过测试磷尾矿的物理性能指标发现，磷尾矿中粒径75 μm以上颗粒占比达30%左右，比水泥颗粒粗，活性指数仅为57%，即几乎无水化活性，不适宜做胶凝体系的掺和料，可用作填料。利用水泥稳定磷尾矿或水泥-磷渣粉综合稳定磷尾矿可满足现行标准对重交通二级公路底基层以及一级公路底基层的7 d强度要求，可用于路面工程。任园等^[27]使用黏土对磷尾矿进行改良，改良磷尾矿砂具有类似砂土的内嵌黏聚结构，充分压实后形成密实固结体，减少了重金属的迁移，突破磷尾矿单独作为路基材料时，强度、稳定性较低的瓶颈，在磷尾矿和黏土掺量为1:1时，黏土改良磷尾矿路基性能达到最优，成本相比只掺灰土可降低30%。

磷尾矿用于砂石材料能够在大量利用磷尾矿的同时降低成本造价，是当下磷尾矿规模化利用的重要途径之一，但是，磷尾矿作为砂石材料应用于地下，会损失其中的有价值元素，难以发挥可用成分的价值。

2.2.2 建筑材料

1) 磷尾矿制砖

云南某选矿厂的磷尾矿粒度分布见表4。由表4可以看出，磷尾矿的粒度>0.074 mm占比仅3.95%，而≤0.020 mm粒级占比62.32%，粒径非常小，在制备建筑材料中可以作为细骨料填充在试块中。同时磷尾矿的主要成分白云石经煅烧后可以分

表4 云南某选矿厂磷尾矿粒度分布^[28]

Table 4 Distribution of particle size of phosphorus tailings in a beneficiation plant in Yunnan

粒级/mm	占比/%	粒级/mm	占比/%
>0.074	3.95	>0.025~0.048	8.79
>0.048~0.074	6.70	>0.020~0.025	10.42
>0.038~0.048	7.82	≤0.020	62.32

解成碳酸钙、游离氧化钙和游离氧化镁，可以作为钙质原料制备蒸养砖。王其林^[29]在胶砂比（胶凝材料与砂的质量比）为4:6，胶凝材料中磷渣与石灰质量比为8:2，骨料中粗砂与磷尾矿质量比为3:7条件下，制备的蒸养砖抗压强度能达到60 MPa。在磷尾矿掺量为60.00%、磷渣掺量为25.90%、石灰掺量为6.70%、水泥掺量为7.40%、铝粉掺量为0.14%、水灰比（水与水泥的质量比）为0.45~0.50条件下，制备出的试块的密度达到行业标准《泡沫混凝土砌块》（JC/T 1062—2007）的要求。

2) 磷尾矿制备地质聚合物

地质聚合物是一种由硅铝酸盐反应生成的无机聚合物^[30]，其制备过程包括铝硅酸盐矿物的溶解、地质聚合物缩合形成凝胶和地质聚合物的固结3个步骤，制备工艺简单，磷尾矿内含有的Si、Al元素可以作为碱活化材料制备地质聚合物并替代普通硅酸盐水泥，在消纳固废的同时能降低能耗，这是实现磷尾矿资源化利用和节能降碳的一个重要方向^[24]。

ZHANG等^[31]以磷尾矿为主要原料、粉煤灰为活性硅铝材料、水玻璃为碱性激发剂，在磷尾矿和粉煤灰固体掺量分别为60%和40%、水灰比为0.22的条件下，制备得到抗压强度为38.8 MPa的高性能地质聚合物。由于磷尾矿中含有大量的石英和极少量的黏土矿物，活性较低，吴洁^[32]以磷尾矿为原料，对其进行碱热活化预处理，并加入富含活性物质的炉渣，使地质聚合物中生成C—(A)—S—H凝胶，改善产品强度，最终在碱热活化处理温度为600℃、炉渣添加量为50%时，制备出强度30.48 MPa的地质聚合物，强度相比不加炉渣时相增加了12.7倍。

利用磷尾矿制备地质聚合物能减少有害元素的溶出，提高尾矿利用率的同时，减少水泥的使用量，间接降低能耗，减少碳排放。但是由于磷尾矿内的碱活性低，需要增加预处理工艺，添加碱激发剂，导致成本增加，另外由于不同地区的磷尾矿矿物组成、粒度和碱度各异，产品的性能难以控制，目前尚未制定有关地质聚合物的性能标准，因此产业化利用难度较大。

3) 磷尾矿制水泥

磷尾矿中的白云石经煅烧分解为CaO和MgO，能代替水泥生料中的部分原料配料，而磷尾矿中的P₂O₅在水泥制备过程中的高温阶段能够有效降低液相黏度，促进C₃S的快速结晶生长，冷却阶段能够

维持C₂S为 α -C₂S这种较高对称性的三方晶系，提高熟料的后期强度^[32-33]。同时有研究表明磷尾矿中含有少量或微量的TiO₂以及稀土元素，这些微量元素，对增加水泥熟料液相量，改善液相性质有利^[34]。

JIANG等^[35]对贵州某磷尾矿开展细度对水泥标准稠度需水量、凝固时间、水泥砂浆稠度、力学强度和收缩性能等的影响实验。结果表明：随着磷尾矿平均粒径从15 μm增加到30 μm，磷尾矿水泥复合浆的初始凝固时间缩短了120 min，磷尾矿水泥复合砂浆的稠度降低了4 mm，28 d抗压强度降低了约8 MPa。细粒级磷尾矿能够增加水泥浆水化放热总量，促进水化新相水滑石矿物的出现。

磷尾矿在水泥制备中的应用，一定程度上能提高水泥的强度，但磷尾矿掺入量受限制，掺入量过多，会影响水泥的凝结性能，因此磷尾矿在水泥中的应用有限。

2.2.3 功能材料

1) 硅酸钙板

硅酸钙板自20世纪90年代逐渐在我国兴起，因其具有防火、耐高温、使用寿命长等特点，在我国的应用范围越来越广。而磷尾矿中含有较高的Ca、Si元素，在高温下，其主要成分白云石中的二氧化碳能逸出实现造孔功能，使产品的导热率降低，因此磷尾矿可以作为硅酸钙板的良好原料。

梁兴荣^[36]通过试验研究发现，惰性磷尾矿制备的硅酸盐钙板力学性能较差，技术上不具有可行性，而将磷尾矿在850℃煅烧后分解出富钙镁产物、富硅产物，随后将富钙镁产物、富硅产物和磷渣作为主要原料制备出硅酸钙板，在最佳配比下，制备的硅酸钙板颜色较浅，易于装饰，晶体发育较好。有研究表明^[29]，掺入8.5%磷尾矿、16.2%膨胀珍珠、26.9%磷渣、8.5%石灰、36.3%水泥能制得抗折强度为9.5 MPa、热导率为0.18 W/(m·K)的硅酸钙板。

利用磷尾矿制备硅酸钙板能提高产品的附加值，经济效益显著，但制备过程繁杂，能耗较高，且磷尾矿的掺入量较少，利用率较低，难以推动其规模化利用。

2) 轻质骨料

轻质骨料的表观密度低于普通骨料，具有轻质、高强、耐火和保温等特点，被广泛用于轻质混凝土、土木工程、污水处理等多领域。磷尾矿含有制备轻质骨料所需要的SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO等化学成分，同时具备高温下造孔等优势，适用于轻

质骨料的制备。

HUANG等^[37]利用贵州某磷尾矿烧结制备耐火陶瓷材料,在1 225 ℃下烧结后,制备的MgO-Al₂O₃-CaO基多孔陶瓷性能最好,表观孔隙率为62.8%,抗压强度为14.8 MPa,800 ℃时导热系数为0.106 W/(m·K)。沈凡等^[38]以53.81%磷尾矿、23.01%粉煤灰、8.12%助熔剂和15.00%硬脂酸为原料,在最佳烧结条件下,制备出各项性能均满足《轻集料及其试验方法第1部分:轻集料》(GB/T 17431.1—2010)轻集料及其试验方法中密度等级为800的轻质陶粒要求。

磷尾矿制备轻质骨料能充分利用其中的Si、Al元素,但对高含量的Ca、Mg元素的利用率较低,同时,利用磷尾矿制备轻质骨料对磷尾矿中Si与Al的物质的量之比、其余次要氧化物占比有严格要求,导致原料控制要求高,产品性能变化大。

3) 耐火材料

磷尾矿具有钙镁高磷低的特点,以云南磷化集团有限公司磷尾矿为例,其 $w(\text{CaO})$ 为34.14%, $w(\text{MgO})$ 约15.26%,可视为一种白云石资源,作为镁钙质耐火材料的生产原料加以利用。张晋等^[39]将磷尾矿再选后富集钙镁,随后将富集的钙镁组分通过造粒-预煅烧-分级-改性后,制得体积密度为3.09 g/cm³、耐火度大于1 800 ℃、荷重软化温度1 660 ℃、常温耐压强度为58.4 MPa的钙镁耐火颗粒,满足优质钢冶炼标准。林小化等^[40-41]利用HSC Chemistry软件对白云石质磷尾矿制备镁钙质耐火材料进行了热力学分析,结果表明,磷尾矿高温制备耐火材料过程中,CaO比MgO更加活泼,易与磷尾矿中的其余化学成分(如P₂O₅、Fe₂O₃、SiO₂、Al₂O₃)发生化学反应,生成能提高耐火材料致密度的氧化物。通过预煅烧和除杂,然后经过研磨、筛分、消化、成型、烘干、1 600 ℃高温煅烧等工艺后制得镁钙质耐火材料,并通过添加复合性能较好的ZrO₂、TiO₂改善其易水化的问题,最终耐火材料产品的密度为3.31 g/cm³、常温抗压强度为56.93 MPa、抗热震性能的余压强度为41.76 MPa,水化质量增加率降为13.7%。

利用磷尾矿替代白云石制备耐火材料能减少白云石的开采,同时其微量的磷、铁、硅、铝等杂质成分可作为镁钙质耐火材料配料成分设计使用。但制备过程复杂,综合成本太高,产业化应用难度大。

4) 吸附陶粒

陶粒具有机械强度高、耐水冲击、孔隙结构丰

富、易与水体分离等特点,已被广泛用于生态恢复领域,高镁钙磷尾矿的主要成分是白云石、磷灰石和一定量的有机物,这些成分在高温下会分解,从而产生大量的孔隙,为多孔陶粒的制备提供了发达的孔隙通道。而高硅磷尾矿中含有丰富的二氧化硅,在高温下容易形成陶粒骨架,提高陶粒的强度。因此,利用总磷尾矿制备多孔陶粒在理论上是可行的^[42-43]。

XIAO等^[44]以磷尾矿为原材料,采用烧结法制备了吸附磷的高性能陶粒,该陶粒在中性pH时对磷具有较高的吸附能力(20.40 mg/g),在pH值为3~11的范围内具有广泛的适用性,在共存离子存在下具有良好的选择性吸附性。HU等^[43]利用磷尾矿制备出多孔陶粒用于吸附污水中的Ag⁺,同时添加氯离子提高污水中Ag⁺去除率,多孔陶粒在烧结后表现出优异的综合性能,1 085 ℃保温1.5 h,表观孔隙率为47.3%,密度为1.53 g/cm³,抗压强度为2.85 MPa,吸水率为27.05%,在盐酸中可溶率为8.5%,Ag⁺的去除率可达到99.9%。

利用磷尾矿制备多孔陶粒应用于污水治理,不仅可以减少因磷尾矿堆积而造成的环境问题,同时也能达到“以废治废”的目的,但吸附材料的制备过程无法避免煅烧工序,应用场景也难以适配,因此产业化利用难度较大。

2.2.4 化工材料

磷尾矿中钙、镁以及磷元素丰富,可用于制备硫酸钙晶须及磷酸。潘益等^[45]采用常压酸化法制备二水硫酸钙晶须,制备流程如图2所示。在H⁺浓度为3 mol/L、Mg²⁺浓度为3.27 mol/L、PO₄³⁻浓度为1.112 mol/L的最优条件下,制备出长径比达到50以上、表面光滑的硫酸钙晶须。

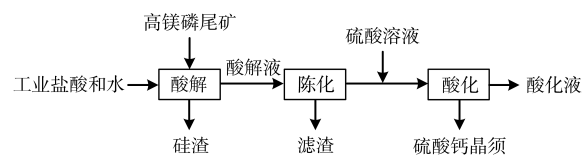
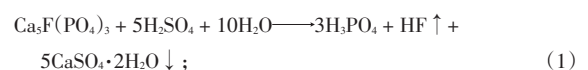
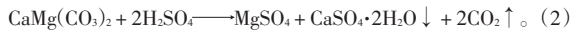


图2 常压酸化法制备硫酸钙晶须流程^[45]

Fig. 2 Flowchart of calcium sulfate whisker prepared by atmospheric acidification

四川大学熊维鲜等^[46]采用硫酸分解磷矿,逐级浸取,磷尾矿通过与硫酸反应,大部分杂质在酸解过程中被逐级分离,制得比较洁净的磷酸和磷石膏。反应式如下:





陈佳伟^[47]采用循环酸浸的方法处理湖北某高镁磷尾矿,在反应温度75℃、反应时间1.5h、搅拌转速150r/min、H⁺浓度3mol/L、Mg⁺浓度3.3mol/L的最优条件下,利用工业废酸酸解制备出的硫酸钙晶须,长径比可达60。孙娜等^[48]将磷尾矿煅烧后,采用氨循环法高效地分离出磷尾矿中的Ca、Mg以及P元素,制备出质量分数为99%的碳酸钙和质量分数为90%氢氧化镁产品。

利用磷尾矿制备化工材料能充分利用磷尾矿中的有益元素,环境效益显著,但制备过程涉及酸的消耗,导致成本高昂,未来可通过降成本的方式逐步推广应用。

2.2.5 农业材料

从农业生产角度来看,磷尾矿具有植物生长所需的P、Si、Ca和Mg等有益元素,可用于制备富含植物生长所需有益元素的土壤调理剂,在缓解资源浪费和环境污染压力的同时能提高土壤肥力。

胡宏等^[49]采用正交实验设计方法用高镁磷尾矿渣制磷镁复合肥料,在湿法磷酸用量95g、硫酸用量75g、反应时间30min、反应温度55℃条件下,MgO转化率为82.63%,表明高镁磷尾矿渣制取磷镁复合肥的综合利用是可行的。赵建国等^[50]以云天化磷尾矿为原料采用高炉法制钙镁磷肥,并与以中品位磷矿制备钙镁肥(价廉)的情况进行比较,结果表明,以磷尾矿为原料制备钙镁肥的产品制造成本为512.28元/t,比以中品位磷矿为原料的制造成本低120元/t,意味着以磷尾矿制备钙镁磷肥具有一定的经济效益。郑建国等^[51]将磷尾矿和磷酸铵按照一定比例混合反应,反应的料浆置于250~600℃马弗炉中煅烧1~5h合成聚合态钙镁磷肥,经检测产品P₂O₅的质量分数为50%~60%,CaO质量分数为17%,MgO质量分数为12%,产品克服了钙镁磷肥仅含枸溶磷的缺点,同时具有缓释性钙、镁、磷的优势,有利于减少养分随淋洗流失,但产品制备的机制不明晰,下一步有待加强研究。

磷尾矿制备农用产品已经具有一定的研究基础,但如何减少酸耗量,高效活化其中的有益元素,降低生产成本,缩短工艺流程是未来研究的重点。

3 云南省磷尾矿资源综合利用机遇

3.1 磷尾矿资源综合利用市场空间大

磷矿是云南的优势矿种之一,资源储量丰富,位居全国前三,在我国占有重要地位。目

前,云南磷矿储量接近40亿t;此外,镇雄已探明的储量12亿t,远景储量更是达87亿t。云南省磷化工产业起步较早,对磷矿的开采也经历了较长时间,持续开采使得云南堆积了大量的磷尾矿。这些尾矿多年来一直堆放在尾矿库中,不仅造成资源浪费,又增加成本,还污染环境。在大量的磷尾矿堆积以及政策推进尾矿库整治背景下,云南省磷尾矿资源综合利用市场空间巨大。

3.2 固废综合利用的战略性发展方向推动产业发展

当前,是“十四五”和“双碳”的交汇时期,全面提高资源利用效率有助于推动国家高质量发展。2019年以来,国家为推进固废综合利用进程,陆续发布了《关于推进大宗固体废弃物综合利用产业集聚发展的通知》《关于“十四五”大宗固体废弃物综合利用的指导意见》《关于开展大宗固体废弃物综合利用示范的通知》等多个政策。其中,云南省的东川区、安宁市和兰坪县入选工业资源综合利用基地名单,

同时,云南省也起草了《云南省固体废物污染防治条例(草案)》《云南省工业固体废物和重金属污染防治“十四五”规划》等政策文件,推动本省固体废物的防治。在此背景下,作为工业固体废物治理行之有效的方法之一,磷尾矿资源的综合利用将迎来大发展。

3.3 技术引领磷尾矿资源综合利用

云天化不仅在磷矿资源储量上在全国排名前列,在磷尾矿资源综合利用技术上也走在前列,带动云南省整体磷尾矿资源的综合利用。云天化于2005年成功突破了云南省胶磷矿浮选技术利用的世界性难题;随后针对云南胶磷矿的尾矿再选工艺,又形成了一套完善的胶磷矿利用集成技术工艺包,且获得了云南省科学技术厅和国家科学技术部的认可;近年来逐步加大在磷尾矿利用方面的投入,取得系列技术突破,实现了规模化利用,尾矿利用率持续提高。磷尾矿资源综合利用技术的不断突破将给云南省磷尾矿的回收利用带来发展机遇。

4 云南省磷尾矿资源化利用建议

磷尾矿资源的综合利用是世界性难题,主要涉及地质与资源、环境保护、矿山工程、生物生态、农业等多门学科,同时也受到市场、技术和人民接受度等多方面因素的影响。若要综合利用好尾矿资源,不但需要校企联合技术攻关以及企业资金的投入,还需要政府相关部门积极帮扶。

(1) 保护资源,加大资源综合利用力度。云南

省虽是我国磷矿资源主要省份之一,但磷矿资源禀赋较差,在下一步的发展中,应该更加注重保护资源。在源头上,加大技术研发力度,加强生产全过程管理,改进传统磷矿开采装备和工艺,减少磷尾矿排放量,降低杂质含量,提升磷尾矿品质。在综合利用上,推进资源化利用进程,加大对磷尾矿资源综合利用项目的支持力度,促进市场发展。

(2) 高度重视,完善政策体系。当前,公众对磷尾矿资源综合利用的认知度还不够高,政府要高度重视,引导社会及企业参与,加强对磷尾矿制品的知识普及。此外,在政策上,要进一步完善配套政策体系。对于磷尾矿综合开发利用需有法规或法律约束,同时出台相关政策给予支持,重点支持大型企业、大型矿区的磷尾矿资源利用工作,发挥引导示范作用。鼓励企业积极承担社会责任,加大对磷尾矿资源化利用的力度。

(3) 加快研发力度,促进成果转化。磷尾矿资源的综合利用技术涉及的学科范围更加广泛,需要开展多学科、交叉性的研究工作,其已经超出了传统的矿物加工技术领域。因此磷尾矿综合利用需要加强在技术、设备以及人才方面的投入,建设专门的研发管理团队,才能实现磷尾矿的大规模资源化利用。

[参考文献]

- [1] 杨稳权,张华,蔡忠俊,等.战略性非金属矿产资源现状及加工技术研究进展[J].化工矿物与加工,2024,53(1):35-49.
YANG W Q, ZHANG H, CAI Z J, et al. Research progress of strategic non-metallic mineral resources and processing technology [J]. Industrial Minerals & Processing, 2024, 53(1): 35-49.
- [2] 钱文敏,孙宇红,杨永宏.云南省磷矿开发利用存在问题及对策研究[J].环境科学导刊,2014,33(6):39-42.
QIAN W M, SUN Y H, YANG Y H. Problems and countermeasures on phosphate mine development in Yunnan [J]. Environmental Science Survey, 2014, 33(6): 39-42.
- [3] 杨俊杰,董永刚,张静,等.磷尾矿中物质元素的赋存状态与分布[J].无机盐工业,2023,55(12):111-118.
YANG J J, DONG Y G, ZHANG J, et al. Occurrence and distribution of material elements in phosphorus tailings [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(12): 111-118.
- [4] 唐远,朱奥妮,陈琲琲,等.我国战略性非金属矿产分离技术进步[J].化工矿物与加工,2022,51(11):19-31.
TANG Y, ZHU O N, CHEN B B, et al. Research and development of technologies for separating strategic non-metallic minerals in China [J]. Industrial Minerals & Processing, 2022, 51(11): 19-31.
- [5] 崔荣国,张艳飞,郭娟,等.资源全球配置下的中国磷矿发展策略[J].中国工程科学,2019,21(1):128-132.
CUI R G, ZHANG Y F, GUO J, et al. Development strategy of phosphate rock in China under global allocation of resources [J]. Strategic Study of CAE, 2019, 21(1): 128-132.
- [6] 胡敏.我国磷矿产业现状与发展趋势[J].磷肥与复肥,2023,38(11):1-5.
HU M. Current situation and development trend of phosphate rock industry in China [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2023, 38(11): 1-5.
- [7] 苗俊艳,齐帅亮,侯翠红,等.磷矿资源绿色全量利用技术研究现状及突破思路[J].化学与生物工程,2024,41(5):1-8.
MIAO J Y, QI S L, HOU C H, et al. Research status and breakthrough ideas of green full utilization technology of phosphate ore resources [J]. Chemistry & Bioengineering, 2024, 41(5): 1-8.
- [8] 卢映祥,施玉北,孙涛,等.云南关键矿产重要矿床成矿系列[J].地质与勘探,2021,57(4):693-727.
LU Y X, SHI Y B, SUN T, et al. Minerogenetic series of key mineral deposits in Yunnan province, China [J]. Geology and Exploration, 2021, 57(4): 693-727.
- [9] 秦欢.滇东北镇雄县羊场磷矿地球化学特征及其指示意义[D].昆明:昆明理工大学,2022.
QIN H. Geochemical characteristics and indicative significance of Yangchang phosphate rock in Zhenxiong County, Northeast Yunnan Province [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [10] 黄洋,叶义成,胡南燕,等.磷尾矿材料化综合利用途径研究进展[J].材料导报,2021,35(Z2):279-284,293.
HUANG Y, YE Y C, HU N Y, et al. Research progress in materialized utilization of phosphate tailings [J]. Materials Reports, 2021, 35(Z2): 279-284, 293.
- [11] 孙娜.我国磷尾矿综合利用现状及发展[J].当代化工研究,2019(3):2-3.
SUN N. Present situation and development of comprehensive utilization of phosphorus tailings in China [J]. Modern Chemical Research, 2019(3): 2-3.
- [12] 周倩倩,周克清.磷尾矿资源综合利用现状研究[J].化工矿物与加工,2018,47(9):67-70.
ZHOU Q Q, ZHOU K Q. Research on status of comprehensive utilization of phosphate tailings [J]. Industrial Minerals & Processing, 2018, 47(9): 67-70.
- [13] 张伟,代佳雨.磷尾矿综合利用现状及展望[J].化工矿物与加工,2015,44(9):52-55.
ZHANG W, DAI J Y. Current status and prospect of comprehensive utilization of phosphate tailings [J]. Industrial Minerals & Processing, 2015, 44(9): 52-55.
- [14] 张晋,贺爱平,李国栋,等.钙镁质磷选矿尾矿综合利用技术现状及展望[J].矿产综合利用,2021(2):199-203.
ZHANG J, HE A P, LI G D, et al. Status and prospect of comprehensive utilization technology of calcium magnesium phosphate tailings [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2): 199-203.
- [15] 吴汉军.磷尾矿综合利用研究[D].武汉:武汉工程大学,2015.
WU H J. Study on comprehensive utilization of phosphorus tailings [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [16] 颜鑫,魏义兰.含钙镁废渣综合利用的现状与展望[J].无机盐工业,2022,54(1):7-11.

- YAN X, WEI Y L. Present situation and prospect of comprehensive utilization of waste residue containing calcium and magnesium [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(1): 7-11.
- [17] 郑永明, 刘文彪, 傅英, 等. 某磷尾矿浮选工艺试验研究[J]. *矿冶*, 2022, 31(2): 53-58, 110.
- ZHENG Y M, LIU W B, FU Y, et al. Experimental study on flotation process of a phosphorus tailings [J]. *Mining and Metallurgy*, 2022, 31(2): 53-58, 110.
- [18] 范旭阳. 中低品位胶磷矿选冶联合新工艺研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2022.
- FAN X Y. Study on the new beneficiation-metallurgy combination process for mid-low grade colophonite ore [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2022.
- [19] 何东祥. 新型摩擦电选机的开发及磷矿电选试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- HE D X. Development of new triboelectric separator and experimental study on electric separation of phosphate rock [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [20] 庞建涛, 李树建, 肖喆, 等. 工艺矿物学在降低磷矿浮选尾矿品位中的应用[J]. *磷肥与复肥*, 2022, 37(9): 34-36.
- PANG J T, LI S J, XIAO Z, et al. Application of process mineralogy in reducing the grade of phosphate rock flotation tailings [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2022, 37(9): 34-36.
- [21] WU Z, SHE L, YE P, et al. Extraction of H_3PO_4 from low-grade phosphate rocks leachate of HCl-route by the mixture of TBP and IPE: Optimization, mass transfer and mechanism [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 370: 120681.
- [22] JIN C U, YANG J Q, CHEN B J, et al. Soilization utilization of solid waste: Ecological regulation of phosphorus tailings-based soil with physicochemical improvement and *Bacillus cereus*-addition [J]. *Environmental Research*, 2023, 236 (Part 2): 116856.
- [23] YU Y H, DU C M, YANG X. Recovery of phosphorus from steelmaking slag and phosphate tailings by a collaborative processing method [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 313: 123499.
- [24] 林升登, 饶峰, 郑艳金, 等. 磷尾矿、磷石膏和黄磷渣的地质聚合反应资源化利用研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2021, 41(4): 150-156.
- LIN S J, RAO F, ZHENG Y J, et al. Research progress on resource utilization of phosphorus tailings, phosphogypsum and yellow phosphorus slag by geological polymerization [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2021, 41(4): 150-156.
- [25] 刘族东, 李剑秋, 刘涛华, 等. 水泥磷渣粉稳定磷尾矿-废石路面基层材料的研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2021, 43(4): 6-12.
- LIU Z D, LI J Q, LIU T H, et al. Study on stabilizing phosphorus tailings - waste rock road base material with cement phosphorus slag powder [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2021, 43(4): 6-12.
- [26] 毛伟, 龙泉名, 张庆刚, 等. 水泥和水泥-磷渣粉稳定磷尾矿作路面底基层材料的对比研究[J]. *新世纪水泥导报*, 2021, 27(1): 69-73.
- MAO W, LONG Q M, ZHANG Q G, et al. Comparative study of cement and cement-phosphorus slag powder stabilized phosphorus tailings as pavement base material [J]. *Cement Guide for New Epoch*, 2021, 27(1): 69-73.
- [27] 任园, 邵静. 黏土改良磷尾矿砂用作路基填料的研究与应用[J]. *公路*, 2018, 63(11): 46-49.
- REN Y, SHAO J. Study and application of clay modified phosphorus tailings used as embankment filler [J]. *Highway*, 2018, 63(11): 46-49.
- [28] 郭永杰, 李江丽, 李海兵, 等. 磷尾矿工艺矿物学特征与资源化利用可行性分析[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2024(7): 30-37.
- GUO Y J, LI J L, LI H B, et al. Process mineralogy of phosphorus tailings and feasibility analysis of resource utilization [J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2024(7): 30-37.
- [29] 王其林. 磷尾矿在建筑材料中的应用研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2013.
- WANG Q L. Research on the application of phosphorus tailings in building materials [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2013.
- [30] XU H, VAN DEVENTER J S J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, 59(3): 247-266.
- [31] ZHANG S X, XIE X, XIE R Q, et al. Preparation and interface state of phosphate tailings: based geopolymers [J]. *Journal of Central South University*, 2024, 31(6): 1900-1914.
- [32] 吴洁, 饶峰, 印万忠. 通过地质聚合反应共同固结磷矿浮选尾矿与炉渣[J]. *金属矿山*, 2020(8): 216-220.
- WU J, RAO F, YIN W Z. Co-disposal of phosphate flotation tailings and blast furnace slag through geopolymerization [J]. *Metal Mine*, 2020(8): 216-220.
- [33] 刘德强, 朱波, 代惠英. 浮选磷尾矿渣用作熟料煅烧矿化剂的试生产[J]. *新世纪水泥导报*, 2022, 28(1): 52-54.
- LIU D Q, ZHU B, DAI H Y. Trial production of flotation phosphorus tail slag as clinker calcining mineralizer [J]. *Cement Guide for New Epoch*, 2022, 28(1): 52-54.
- [34] 封培然. 掺磷矿石尾矿生料的易烧性试验研究[J]. *新世纪水泥导报*, 2013, 19(2): 46-50.
- FENG P R. Experimental study on burnability for raw meal with phosphate ore tailings added [J]. *Cement Guide for New Epoch*, 2013, 19(2): 46-50.
- [35] JIANG L L, LI J Q, ZHANG Q G, et al. Influence of phosphorus tailings fineness on the hydration process and physical properties of ordinary Portland cement [J]. *Construction and Building Materials*, 2024, 417: 135349.
- [36] 梁兴荣. 利用磷渣、磷尾矿制备硅酸钙板的研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2015.
- LIANG X R. Research on preparation of calcium silicate board from phosphorus slag and phosphorus tailings [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2015.
- [37] HUANG Y, HU N Y, YE Y C, et al. Preparation and pore-forming mechanism of MgO-Al₂O₃-CaO-based porous ceramics using phosphorus tailings [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(20): 29882-29891.

- [38] 沈凡, 韦国苏, 谯理格, 等. 磷尾矿陶粒烧结工艺优化及其轻质超高强混凝土配制[J]. 桂林理工大学学报, 2022, 42(3): 717-724.
SHEN F, WEI G S, QIAO L G, et al. Optimization of sintering process of phosphorite tailings and preparation of lightweight ultra-high strength concrete [J]. Journal of Guilin University of Technology, 2022, 42(3): 717-724.
- [39] 张晋, 尤大海, 魏耀武, 等. 利用钙镁质磷尾矿制备镁钙耐火颗粒研究[J]. 非金属矿, 2024, 47(4): 17-20.
ZHANG J, YOU D H, WEI Y W, et al. Study on the preparation of magnesium-calcium refractory particles using calcium-magnesium phosphorus tailings [J]. Non-Metallic Mines, 2024, 47(4): 17-20.
- [40] 林小化, 张煜, 廖裕辉, 等. 白云石质磷尾矿制备镁钙耐火材料的热力学分析[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(2): 57-60, 65.
LIN X H, ZHANG Y, LIAO Y H, et al. Thermodynamic analysis of preparation of Mg-Ca refractories from dolomite phosphate tailings [J]. Industrial Minerals & Processing, 2019, 48(2): 57-60, 65.
- [41] 林小化. 白云石质磷尾矿制备抗水化环保型镁钙耐火材料[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.
LIN X H. Preparation of hydration-resistant environment-friendly magnesia-calcium refractory from dolomite phosphorus tailings [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [42] JIN H Y, LIN L, MENG X Y, et al. A novel lanthanum-modified copper tailings adsorbent for phosphate removal from water[J]. Chemosphere, 2021, 281: 130779.
- [43] HU N Y, LV Y F, LUO B Y, et al. Preparation and performance of porous ceramsite for Ag^+ removal in sewage treatment with total phosphorus tailings [J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 413: 137515.1-137515.8.
- [44] XIAO T T, FAN X Y, WANG H R, et al. Removal of phosphorus from water bodies using high-performance ceramsite prepared from solid wastes [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 342: 126962.
- [45] 潘益, 张华丽, 夏琰, 等. 高镁磷尾矿制备二水硫酸钙晶须的研究探讨[J]. 非金属矿, 2019, 42(6): 98-101.
PAN Y, ZHANG H L, XIA Y, et al. Study on preparation of calcium sulfate dihydrate whisker from high magnesium phosphate tailings [J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(6): 98-101.
- [46] 熊维鲜, 周贵云, 孙健. 硫酸分解磷尾矿工艺技术的研究[J]. 磷肥与复肥, 2015, 30(5): 13-15.
XIONG W X, ZHOU G Y, SUN J. Study on technology of phosphate tailings decomposition with sulfuric acid [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2015, 30(5): 13-15.
- [47] 陈佳伟. 高镁磷尾矿的综合利用试验研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2021.
CHEN J W. Study on comprehensive utilization of phosphate tailings [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2021.
- [48] 孙娜, 尤彩霞, 胡亚伟, 等. 磷尾矿氨循环法分离钙镁制取氢氧化镁碳酸钙的研究[J]. 无机盐工业, 2018, 50(3): 57-59.
SUN N, YOU C X, HU Y W, et al. Study on separation of magnesium hydroxide and calcium carbonate from phosphorus tailings by ammonia circulation method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2018, 50(3): 57-59.
- [49] 胡宏, 李艳. 高镁磷尾矿渣制取磷镁复合肥料的试验研究[J]. 贵州化工, 2009, 34(2): 20-21, 25.
HU H, LI Y. Production of P-Mg mixed fertilizer with high-Mg phosphate gangue [J]. Guizhou Chemical Industry, 2009, 34(2): 20-21, 25.
- [50] 赵建国, 张宗凡, 张峻, 等. 利用磷矿浮选尾矿制钙镁磷肥的可行性分析[J]. 磷肥与复肥, 2011, 26(6): 17-20, 22.
ZHAO J G, ZHANG Z F, ZHANG J, et al. Feasibility analysis of fused calcium magnesium phosphate fertilizer production with flotation tailings of phosphate rock [J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2011, 26(6): 17-20, 22.
- [51] 郑建国, 于南树, 刘永秀, 等. 磷酸活化磷尾矿制取聚合态钙镁磷肥的工艺条件研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(2): 43-46.
ZHENG J G, YU N S, LIU Y X, et al. Study on technological conditions of polymeric calcium magnesium phosphate fertilizer from phosphoric acid activated phosphate tailings [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2020, 52(2): 43-46.