

鄂西某高磷铁矿石浸出脱磷试验研究

皮科武^{1,2}, 龚文琪¹, 李育彪¹

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;

2. 湖北工业大学化学与环境学院, 湖北 武汉 430068)

摘 要: 分别采用酸浸、生物浸出方法, 对鄂西某高磷铁矿石(铁品位 43.50%, 磷含量 0.85%)进行湿法浸出脱磷实验研究。试验结果表明: 当矿浆浓度为 2% 时, 100ml 单一的 0.1mol/L 草酸($C_2H_2O_4$)、柠檬酸($C_6H_8O_7$)、 H_2SO_4 、 HNO_3 、HCl 中, 无机酸提铁降磷效果优于有机酸。其中, H_2SO_4 的提铁除磷效果最佳, 处理后矿石铁品位为 49.08%, 铁回收率为 99.57%, 除磷率为 93.91%; 草酸与柠檬酸的混合酸浸矿中, 在混合比例介于 100:0~20:80 之间时, 提铁除磷效果较好; 当矿浆浓度低于 5% 时, 单一硫酸浸出后矿石中的磷含量为 0.18%; 采用 *At. f* 菌和黑曲霉菌进行微生物浸矿除磷, 浸出后固体中磷含量分别为 0.25%、0.22%。

关键词: 高磷铁矿石; 酸浸; 生物浸出; 除磷

中图分类号: TD951 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-4051(2010)09-0078-04

Experimental study on leaching dephosphorization of high-phosphorus iron ore in western Hubei

PI Ke-wu^{1,2}, GONG Wen-qi¹, LI Yu-biao¹

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: Acid leaching, bioleaching were used to remove phosphorus from a high-phosphorus iron ore in western Hubei (iron grade 43.50%, phosphorus content 0.85%). The results showed that: under the condition of 2% pulp density, with 100ml single 0.1mol/L of oxalic acid ($C_2H_2O_4$), citric acid ($C_6H_8O_7$), H_2SO_4 , HNO_3 , HCl, the inorganic acid was better than organic acid, in which H_2SO_4 was the most effective, and the iron grade, recovery, and phosphorus removal rate were 49.08%, 99.57%, and 93.91%, respectively; in the mixed acid leaching of oxalic acid and citric acid, with the ratio between the range of 100:0~20:80, the phosphorus removal rate was accepted; when the pulp density was less than 5%, with the sulfuric acid leaching, the phosphorus content in the treated ore was 0.18%; In the bioleaching tests, the pulp density was 2%, with the Acidophilic Thiobacillus ferrooxidans (*At. f*) and the *Aspergillus niger* to treat the iron ore, the phosphorus content was reduced to 0.25% and 0.22%, respectively.

Key words: high phosphorus iron ore; acid leaching; bioleaching; dephosphorization

随着钢铁工业的发展, 可利用的铁矿资源日益趋向于贫、细、杂^[1]。我国高磷铁矿石储量占总储量的 14.86%, 达 74.5 亿 t^[2,3]。目前, 因含磷

较高而无法得到充分利用^[4-6]。

鄂西高磷铁矿石中, 主要矿物——赤铁矿的嵌布粒度一般极细, 且常与其他矿物共生、胶结或互相包裹, 目前被国内外公认为最难选的铁矿石类型^[7]。因此, 研究铁矿石除磷技术具有重要的意义^[8]。

近年来, 国内外针对不同的矿石性质, 进行了较为深入的铁矿石除磷工艺研究^[9], 而酸浸及微生物浸出方法, 对该类铁矿石进行浸矿除磷实验研究, 被认为是行之有效的方法^[10,11]。本试验采

收稿日期: 2010-03-04

基金项目: 国家“十一五”支撑计划项目(2007BAB15B01); 国家重点基础研究发展计划“973”项目(编号: 2004CB619204); 武汉理工大学自主创新研究基金在校研究生创新研究项目

作者简介: 皮科武(1975—), 男, 博士研究生, 研究方向: 生物选矿技术与清洁生产;

龚文琪(1948—), 男, 博士生导师。

用酸浸及微生物浸出法对该类矿石进行处理,以期达到提铁除磷的效果。

经镜下鉴定、XRD 和扫描电镜综合研究表明,矿石的组成矿物种类较为简单,铁矿物以赤铁矿为主,其次是褐铁矿,偶见磁铁矿;脉石矿物以石英居多,次为鲕绿泥石、伊利石、胶磷矿、白云石、方解石和高岭石。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

草酸 ($C_2H_2O_4$)、柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 均为分析纯,配制成 0.1mol/L ;

菌种。生物浸出试验中,菌株采用嗜酸氧化亚铁硫杆菌 (*At. f* 菌) 和黑曲霉菌。其中, *At. f* 菌采自广西某温泉水,经纯化鉴定得到,黑曲霉菌采自武汉某菜地土壤,经纯化鉴定得到。

培养基。*At. f* 菌选用 9K 培养基^[12]: $(NH_4)_2SO_4$ 3 g, KCl 0.1 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g, K_2HPO_4 0.5 g, $Ca(NO_3)_2$ 0.01 g, 蒸馏水 700 mL, $pH = 3.0$, $121^\circ C$ 灭菌 20 min, 加入 300 mL 预先配成 14.78% 的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶液并过滤除菌;黑曲霉选用无机磷培养基^[13]: 葡萄糖 10g, $(NH_4)_2SO_4$ 0.5g, $NaCl$ 0.3 g, KCl 0.3g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.3 g, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.03g, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 0.03g, 其中 3g $Ca_3(PO_4)_2$ 改为 K_2HPO_4 1g, 蒸馏水 1L, 自然 pH , $121^\circ C$ 灭菌 20 min。

1.2 试验方法

酸浸试验采用 250ml 锥形瓶,分别盛装相应的酸溶液 100ml,加入原矿,在空气浴振荡器中进行振荡搅拌,反应时间为 40h。

生物浸出试验采用 250ml 锥形瓶,分别选用在摇床中培养 7d 的 *At. f* 菌过滤液和培养 15d 的黑曲霉菌过滤液 100ml (中速滤纸过滤),矿浆浓度均为 2%。

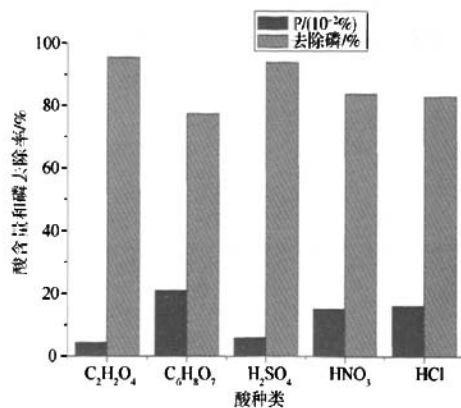
在没有特别说明的情况下,培养菌液时锥形瓶体积为 250mL,培养基体积为 100mL, *At. f* 菌接种量为 10%,真菌选用 1ml 黑曲霉菌孢子溶液,其浓度为 10^8cpu/ml ,在摇床中振荡,其中 *At. f* 菌所用摇床转速 140r/min,温度 $30^\circ C$,黑曲霉菌所用摇床转速 180r/min,温度 $32^\circ C$ 。

2 结果与讨论

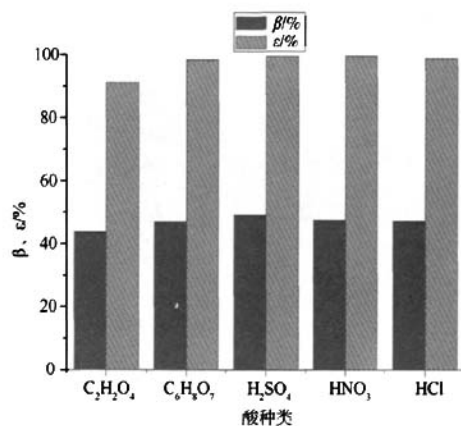
2.1 酸浸除磷

酸种类对浸除磷效果的影响。分别采用 0.1mol/L 的草酸 ($C_2H_2O_4$)、柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、

H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 对该矿石进行浸矿除磷效果的试验研究,矿浆浓度为 2%,其结果见图 1。



(a) 处理后矿石中磷含量及磷去除率



(b) 处理后矿石铁品位及回收率

图 1 5 种酸对矿石的提铁降磷效果

从图 1 (a) 中可以看出,柠檬酸 ($C_6H_8O_7$) 除磷效果最差,仅为 77.84%,其余 4 种酸的磷去除率均在 80% 以上,其中,草酸 ($C_2H_2O_4$) 除磷效果最佳,为 95.52%,其次为硫酸 (93.91%),硝酸与盐酸效果接近。

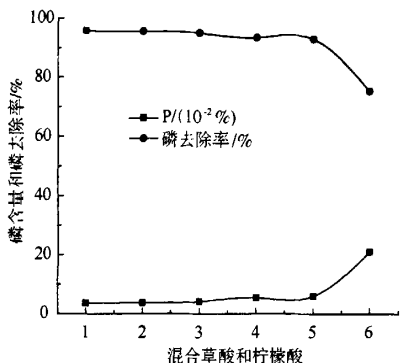
从图 1 (b) 可以看出,除草酸浸矿后铁品位与原矿接近 (43.73%),其余 4 种酸作用后铁品位均有提高。其中,在提高铁品位方面,硫酸效果最佳,处理后铁品位为 49.08%,硝酸与盐酸效果接近,但均高于柠檬酸。另外,针对铁损失率方面,除了草酸作用后,铁损失率为 8.83% 外,其余 4 种酸处理后,铁损失率都低于 2%。其中,无机酸效果好于有机酸,硫酸处理后铁回收率为 99.57%。

由以上分析可知,单一无机酸提铁除磷综合效果优于单一有机酸,其中硫酸效果最佳。

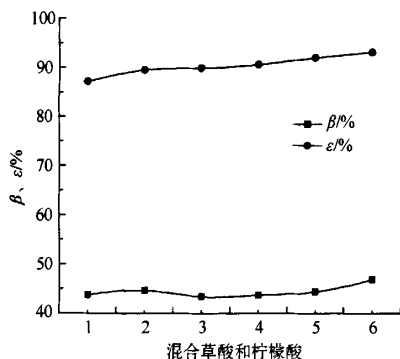


但自然界中很多真菌能同时产生多种有机酸, 其中黑曲霉菌能同时产生大量的草酸、柠檬酸等。考虑到柠檬酸除磷效果差, 但具有提铁效果, 草酸除磷效果较好, 除磷效果不佳等综合因素, 将草酸与柠檬酸按不同比例混合进行浸矿除磷。

混合有机酸对浸矿除磷效果的影响。将不同比例的草酸与柠檬酸进行混合浸矿, 其混合比例分别为 100:0、80:20、60:40、40:60、20:80、0:100, 矿浆浓度为 2%, 其结果如图 2 所示。



(a) 处理后矿石中磷含量及磷去除率



(b) 处理后矿石铁品位及回收率

图 2 混合草酸与柠檬酸对矿石的提铁降磷效果

(1. 100:0; 2. 80:20; 3. 60:40; 4. 40:60; 5. 20:80; 6. 0:100)

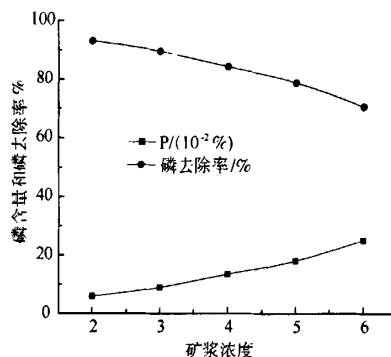
从图 2 (a) 中可以看出, 随着草酸与柠檬酸混合比例的降低, 除磷率呈下降的趋势。在比例为 100:0~20:80 之间, 除磷率均在 92% 以上; 但当酸液中只有柠檬酸时, 除磷率明显降低, 只有 75.29%。说明酸液中有草酸存在的情况下, 除磷效果比较显著。

由图 2 (b) 中可看出, 在混合比例 100:0~20:80 之间, 铁品位相对原矿变化不大, 均为 44% 左右; 而当只有柠檬酸存在时, 处理后铁品位为 46.87%, 提铁效果较好; 而随着草酸与柠檬

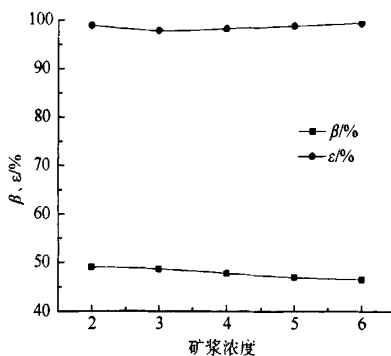
酸比例的降低, 铁的回收率呈逐渐增加的趋势。

由以上分析, 可进一步确定草酸除磷效果优于柠檬酸, 但柠檬酸提铁效果优于草酸。而两种酸的混合物能达到较好的提铁除磷效果, 这可为将来确定真菌产酸种类起到一定探索作用。

矿浆浓度对硫酸浸矿除磷效果的影响。在矿浆浓度为 2% 时, 单一硫酸浸矿除磷效果最佳, 浸矿后的浸出液 pH 值仍较低, 故其酸性仍能处理部分铁矿石。考察矿浆浓度对硫酸浸矿除磷效果的影响, 其结果如图 3 所示。



(a) 处理后矿石中磷含量及磷去除率



(b) 处理后矿石铁品位及回收率

图 3 硫酸在不同矿浆浓度条件下对矿石的提铁降磷效果

从图 3 (a) 中可以看出, 随着矿浆浓度的增加, 除磷率逐渐降低。当矿浆浓度为 2% 时, 除磷率达到 93.06%; 当矿浆浓度达到 5% 时, 处理后矿石中磷含量为 0.18%; 除磷率为 78.82%; 当矿浆浓度达到 6% 时, 矿石中磷含量为 0.25%, 除磷率为 70.59%。

从图 3 (a) 中可以看出, 在矿浆浓度低于 6% 时, 铁回收率均大于 97.89%, 且相对变化不大。而铁品位方面, 随着矿浆浓度的增加, 铁品位呈降低的趋势。当矿浆浓度为 6% 时, 铁品位为 46.54%。



由以上分析可知, 当矿浆浓度 $\leq 5\%$ 时, 除磷效果能达到工业要求。

2.2 生物浸出除磷试验

采用 *At. f* 菌进行浸矿试验, 将生长 7d 后的 *At. f* 菌用慢速滤纸过滤, 用过滤后的菌液浸矿, 矿浆浓度 2%, *At. f* 菌生长过程中 pH 值变化见图 4。24d 后将矿浆过滤, 烘干, 其固体中磷含量为 0.25%。

黑曲霉菌浸矿除磷。取 2 环黑曲霉菌孢子接种于 100ml 无机磷培养基中, 黑曲霉菌生长过程中 pH 值变化见图 5。

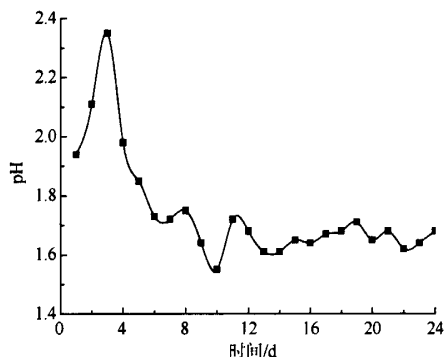


图 4 *At. f* 菌浸矿过程中 pH 的变化

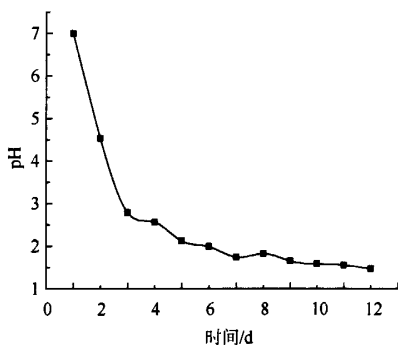


图 5 黑曲霉菌生长过程中 pH 值变化

由于一步浸矿过程中, 黑曲霉菌丝会将矿物包裹, 导致浸矿后菌矿难以分离, 故采用两步浸矿法进行浸矿。将过滤液 (不含菌丝和孢子) 直接浸矿, 矿浆浓度为 2%, 反应 40h 后, 过滤、烘干矿石, 化验结果为: 剩余磷含量为 0.22%, 达到了较好的除磷效果。

3 结论

(1) 酸浸除磷试验中采用 100ml 0.1mol/L 的草酸 ($C_2H_2O_4$)、柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、 H_2SO_4 、

HNO_3 、 HCl , 矿浆浓度为 2%, 单一的无机酸提铁降磷效果优于有机酸。其中, 硫酸效果最佳; 柠檬酸除磷效果最差, 但对提高铁品位有一定效果; 草酸除磷效果最好, 但铁损失率最大。

(2) 有机混合酸浸矿方面, 随着草酸与柠檬酸混合比例的降低, 除磷率逐渐降低, 回收率逐渐提高, 处理后铁品位相对稳定。在混合比例介于 100:0~20:80 之间时, 除磷效果较理想。

(3) 随着矿浆浓度的增加, 单一硫酸浸矿除磷率逐渐降低, 处理后矿石铁品位也逐渐降低, 铁回收率变化不大。当矿浆浓度为 5% 时, 除磷率能达到 78.82%; 高于 6% 时, 除磷效果达不到相关要求。

(4) 采用 *At. f* 菌和黑曲霉菌进行浸矿除磷, 浸出后固体中磷含量分别为 0.25%、0.22%, 达到了较好的除磷效果。

参考文献

- [1] 陈宏. 世界铁矿石资源和生产概况 [J]. 钢铁, 2001, 36 (11): 69-73.
- [2] 何良菊, 胡芳仁, 魏德洲. 梅山高磷铁矿石微生物脱磷研究 [J]. 有色矿冶, 2000, 9 (1): 31-35.
- [3] 何良菊, 等. 梅山高磷铁矿石性质及微生物脱磷的可行性 [J]. 黄金学报, 2000, 2 (1): 26-29.
- [4] 袁致涛, 高太, 印万忠, 等. 我国难选铁矿石资源利用的现状 & 发展方向 [J]. 金属矿山, 2007 (1): 1-6.
- [5] 孙炳泉. 近年我国复杂难选铁矿石选矿技术进展 [J]. 金属矿山, 2006 (3): 11-13.
- [6] 崔吉让, 方启学, 黄国志, 等. 高磷铁矿石脱磷工艺研究现状 & 发展方向 [J]. 矿产综合利用, 1998, (6): 20-24.
- [7] 余永富. 我国铁矿山发展动向、选矿技术发展现状 & 存在的问题 [J]. 矿冶工程, 2006 (1): 21-25.
- [8] 姜涛, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出铁矿石脱磷技术 [J]. 中国有色金属学报, 2007 (10): 1718-1722.
- [9] 杨龙. 铁精矿选矿降磷工艺优化研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2003.
- [10] Muhammed, M., Zhang, Y. A Hydrometallurgical process for the dephosphorization of iron ore. Hydrometallurgy, 2: 3. 1989, 277-292.
- [11] Pedro Delvasto, Antonio Ballester, Jesus Angel Munoz. Dephosphorization of an iron ore by a filamentous fungus. VII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Oruro Preto-Brazil November 20 to 24, 2007, 285-293.
- [12] 沈艳杰, 等. 氧化亚铁硫杆菌的形态及对 Fe^{2+} 的氧化研究 [J]. 生物技术, 2005, 15 (2): 64-66.
- [13] 杨慧. 溶磷高效菌株筛选鉴定及其溶磷作用研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2007.