

资源开发

磷矿石生产饲料级磷酸氢钙萃取新工艺研究

李小云, 张越, 康文通, 李建军
(河北科技大学化学工程系, 河北 石家庄 050018)

摘要:本文介绍了一种以磷矿石为原料生产饲料级磷酸氢钙的萃取新工艺, 提高了磷矿石的萃取率, 降低了硫酸消耗和萃取液中氟含量。

关键词:磷矿石; 萃取磷酸; 磷酸氢钙

中图分类号:S815.71 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)06-0040-03

目前, 我国饲料级磷酸氢钙多采用湿法磷酸生产: 硫酸萃取磷矿粉得到的湿法磷酸和石灰乳反应生成磷酸二氢钙, 磷酸二氢钙继续和石灰乳反应生成磷酸氢钙, 过滤、干燥即得饲料级磷酸氢钙, 磷酸二氢钙在水中溶解度很大, 这就可以在生产饲料级磷酸氢钙萃取磷酸时, 通过降低硫酸和磷矿粉加入比例, 使萃取液主要以磷酸二氢钙形式存在, 这样既可以降低硫酸的消耗, 又可以降低磷酸和石灰乳反应时石灰乳的消耗, 同时由于溶液中钙离子浓度的增加, 形成氟化钙沉淀, 也降低溶液中的氟含量。因此, 降低萃取磷酸时硫酸和磷矿粉的加入比例, 有较好的经济效益, 我们对此进行了研究。

1 原有流程

目前, 萃取磷酸流程大体可以分为两类。第一类如图1所示。

此流程为间歇萃取磷酸流程, 硫酸、硫酸和返酸同时加入, 反应一定时间过滤洗涤, 过滤母液进入磷酸槽, 洗涤液进入返酸槽, 视情况磷酸槽中的一部分磷酸返回返酸槽, 以保

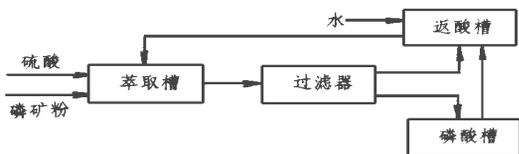


图1 间歇磷酸萃取原则工艺流程

证萃取磷酸的浓度, 间歇萃取磷酸流程硫磷比一般为1.00—1.05。若用间歇萃取磷酸流程降低硫磷比进行萃取存在以下几个方面的问题:

1. 对间歇磷酸萃取流程, 硫酸的加入量降低, 使萃取过程中酸度降低, 磷矿粉分解推动力减小, 萃取速度减慢, 从而导致萃取时间延长, 降低了生产强度。
2. 由于硫酸的加入量降低, 造成萃取率降低。

第二类如图2所示。

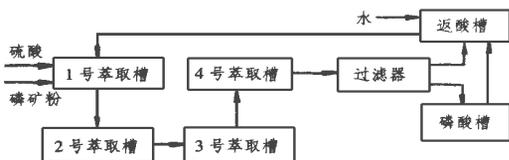


图2 连续磷酸萃取原则工艺流程

此流程为连续萃取磷酸流程, 硫酸、硫酸和返酸连续加入, 料浆分别经过1号萃取槽、

2号萃取槽、3号萃取槽和4号萃取槽,最后过滤洗涤,过滤母液进入磷酸槽,洗涤液进入返酸槽,视情况磷酸槽中的一部分磷酸返回返酸槽,以保证萃取磷酸的浓度,连续萃取磷酸流程硫磷比一般为0.92—0.95。连续萃取磷酸流程同样存在间歇萃取磷酸流程的几个问题。

2 改进后的工艺流程及操作条件

改进后的工艺流程如图3所示。

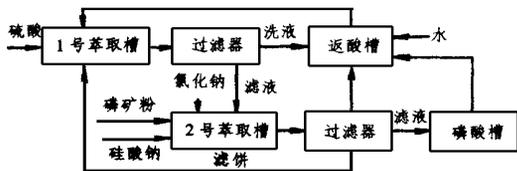


图3 改进后的磷酸萃取原则工艺流程

2.1 流程介绍

本流程采用二级逆流间歇萃取。硫酸和返酸进入1号萃取槽与2号萃取槽的固相反应,磷矿粉、硅酸钠和氯化钠加入2号萃取槽与1号萃取槽的液相反应。由于1号萃取槽的硫磷比比前面两种流程高,萃取率比前两种流程高。

2.2 操作条件

2.2.1 1号萃取槽操作条件

1号萃取槽应有较高的硫磷比,以提高萃取率和增加1号萃取槽的萃取速度,缩短萃取时间。同时1号萃取槽还应有较高的反应温度,由于2号萃取槽的酸度低,氟分解得较少,大部分氟在1号萃取槽分解,因此,提高温度有利于氟的分解和逸出,减少料浆中的氟含量。1号萃取槽操作条件见表1。

2.2.2 2号萃取槽操作条件

降低2号萃取槽硫磷比,有利于形成氟

表1 1号萃取槽操作条件

反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (h)	硫磷比	返酸浓度 (%)
95	2	1.1	15

化钙沉淀,但增加了萃取时间。较低的反应温度,可使含氟沉淀的溶解度降低,溶液中氟含量减少。2号萃取槽操作条件见表2。

表2 2号萃取槽操作条件

反应温度 ($^{\circ}\text{C}$)	反应时间 (h)	硫磷比	硅酸钠加入量 (kg/t 磷矿)	氯化钠加入量 (kg/t 磷矿)
60	2	0.65	25	40

3 运行情况

我们1997年5月在河北邢台利用间歇萃取槽进行了实验,萃取率大于98%,磷酸中氟含量(按用此磷酸生产的磷酸氢钙的氟含量计算)小于0.25%,硫酸消耗降低20%,石灰乳消耗降低40%。

4 结论及存在的问题

工厂实验表明饲料级磷酸氢钙生产中磷酸萃取采用逆流萃取工艺可以降低硫酸和石灰乳的消耗,降低产品的氟含量,提高萃取率,有较好的经济效益。但存在劳动强度增大和2号萃取槽反应温度不易控制的问题。

【参考文献】

- [1] 天津化工研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996
- [2] A·V·斯拉克编. 磷酸[M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1976
- [3] B·H·科契考夫编. 磷肥手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988

A New Extraction Process for Production of Feedstuff-grade Calcium Monophosphate from Phosphate Rock

LI Xiao-yun; ZHANG Yue; KANG Wen-tong; LI Jian-jun

(Department of Chemical Engineering, Hebei University

of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei, China)

Abstract: This article introduces a new extraction process for production of feedstuff-grade

超细非金属矿物颗粒表面的无机化改性*

林海, 松全元, 李定一, 陆爱军
(北京科技大学资源工程学院, 北京 100083)

摘要:借助矿物表面改性的方法和原理,通过优化改性工艺参数,制备了以超细煤系煅烧高岭土颗粒为基体的无机化改性产品。运用SEM、TEM、XRD等手段对改性产品进行了测试分析,结果表明基体颗粒表面包覆的水合二氧化钛膜均匀、致密,膜的厚度约150nm,整个改性产品呈结晶程度很差的锐钛型结构。对该产品进一步加工即可成为钛白粉代用品。

关键词:超细非金属矿物颗粒; 煤系煅烧高岭土; 无机化表面改性; 钛白粉

中图分类号:TD926.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)06-0042-04

1 前言

利用非金属矿物原料深加工制备新型矿物复合材料已越来越受到资源、化工和材料等行业的普遍重视。天然矿物原料性能优异,来源广泛,经过包括颗粒加工技术等手段进行处理,改变矿粒的表面特性,从而制备出具有专门用途的新型功能材料或较低成本的功能材料的代用品,其使用功能和经济价值将明显提高。矿物表面改性是利用各种化学药剂或某些材料,通过物理、物理化学或化学作用,使矿粒表面性质发生变化,从而赋予矿物以新的功能并提高其使用价值。

矿物表面改性的方法很多^[1],在这些改性方法中,沉淀反应改性法适宜于制备新型矿物复合材料,它是通过化学反应的方法将某些氧化物如ZnO、Al₂O₃、SiO₂等沉积在矿

物颗粒表面,形成一层或多层“改性层”,这样可制备出矿物粉体所不具备的新型功能材料,例如珠光颜料^[2]、导电填料、铅、铬的防锈颜料,以及防腐、耐酸、阻燃、增韧等某种专用功能的新型粉体材料^[3]。另外可增加粉体材料的功能价格比,降低成本。与此同时,可改变矿物粉体的性能^[4,5],例如降低或控制其溶解性、增强耐碱性以及湿润性、分散性、颜色及磁学等性质。因此,这种改性方法越来越引起矿业、化工、材料等行业人们的普遍重视。

本研究正是基于上述原理并结合我国煤系高岭土的特点,首次将TiO₂通过沉淀反应改性方法包覆在超细煤系煅烧高岭土颗粒(称基体,下同)表面,从而制备出接近钛白粉性能的钛白代用品。

2 试验与测试方法

calcium monophosphate from phosphate rock. This process can increase extraction rate of phosphate rock and decrease consumption of sulfuric acid and fluorine content of phosphoric acid.

Key words: Phosphate rock; Extraction of phosphoric acid; Feedstuff-grade calcium monophosphate