某高镁磷尾矿硫酸分解工艺条件初步研究*

谭志斗[1,2]，胡远芳[1]，吕莉[2]，张允湘[2]
（1. 湖北民族学院化学与环境工程学院，湖北　恩施　445000；
2. 四川大学，四川　成都　610065）

摘要：对高镁磷尾矿在硫酸中的酸解工艺条件进行了研究。讨论了各种因素对酸解过程的影响。在优化工艺条件下反应，MgO的转化率为98.36%，P_2O_5的转化率为94.53%。

关键词：高镁磷尾矿；酸解；工艺条件；转化率
中图分类号：TQ442.14　文献标识码：A　文章编号：1000-6532(2005)04-0038-04

我国80%的磷矿为中低品位磷矿[1]，为了满足湿法磷酸工艺对原料矿石的品位要求，通过各种选矿技术对磷矿进行富集，每年将产生大量的磷矿尾矿。磷矿尾矿如果任意堆放，不仅占用土地、浪费资源，而且会污染环境。我们对国内某大型磷矿尾矿进行物相及化学组成分析后发现，该尾矿的主要物相为$CaMg(CO_3)_2$及$Ca_5F(PO_4)_3$，其主要化学组成为：CaO 35.31%、MgO 19.02%，P_2O_5 5.94%，属高镁磷尾矿。由此我们尝试以该尾矿为原料，制取目前国际市场上行情看好的“$MgSO_4-Mg(H_2PO_4)_2$”产品。其工艺特性研究表明：该矿的反应活性较好(99.79%)，抗阻缓性较差(抗阻缓系数13.16)，发泡性较强且泡沫稳定[2]。通过与其他中低品位磷矿对比，我们可以把此尾矿当作高镁低品位磷矿处理。国内有不少人对中低品位磷矿在硫酸、磷酸、硝酸及硫磷混酸溶液中的酸解工艺条件进行了研究[3~5]，但对磷矿尾矿的酸解工艺条件研究还未见文献报道。

为了探索该尾矿在硫酸溶液中的酸解特性，通过实验室试验研究了该尾矿在硫酸中的酸解工艺条件。详细考察了酸过量系数、液固比、搅拌转速、反应温度、反应时间等对

Synthesis of Functionally Adsorbent by Self-transformation of Gangue in a Vapor Phase

QIN Hua, XU Yan
(Heilongjiang Institute of Science and Technology, Haerbin, Heilongjiang, China)

Abstract: The functionally adsorbent with high crystallinity and purity was synthesized by self-transformation of gangue in vapor phase of ethylamine and water at 373 ~ 400K. The products were investigated by means of XRD and static nitrogen adsorption capacity. The results show that the adsorbent color is pale and it has better adsorption performance.

Key words: Gangue; Functionally adsorbent; Vapor-phase method

---

* 四川大学化工学院2000级化学工程与工艺专业学生郝玉柱、宋永刚参与了实验研究工作。
收稿日期：2004-07-01
作者简介：谭志斗(1970－)，男，副教授，四川大学化工学院访问学者。

MgO 及 P_2O_5 转化率的影响,并得出了最佳工艺条件,为连续实验打下了基础。

1　实验部分

1.1　原料

将所采高镁磷矿尾矿在 80℃ 下烘干 2h,粉碎,筛分,取过 80 目筛的矿粉备用,其化学组成见表 1。

表 1　高镁磷矿尾矿的化学分析结果/%

CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	F	A · I	CO_2
35.31	19.02	5.94	0.74	0.68	0.60	1.24	35.60

注:A · I 为酸不溶物,其主要成分为 SiO_2。

1.2　实验原理

尾矿粉中所含的 CaO 与 H_2SO_4 反应生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 而除去,MgO 则与 H_2SO_4 及 H_3PO_4 反应生成 $MgSO_4$ 及 $Mg(H_2PO_4)_2$ 存在于滤液中,为了计算与表达的方便,用以下三式表示其反应:

$$CaO + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O \downarrow$$

$$MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$$

$$MgO + 2H_3PO_4 = Mg(H_2PO_4)_2 + H_2O$$

此外,矿粉中所含的 Al_2O_3、Fe_2O_3 等也要消耗少量的 H_2SO_4,因此在按以上三式算出理论加酸量后,需要取一定的酸过量系数(酸过量系数 = 实际加酸量/理论加酸量)。

1.3　实验装置

实验装置见图 1,所用反应器为 500mL 烧杯,搅拌桨为二叶斜桨,直径 25mm,光电测速仪位于搅拌器上端附近。

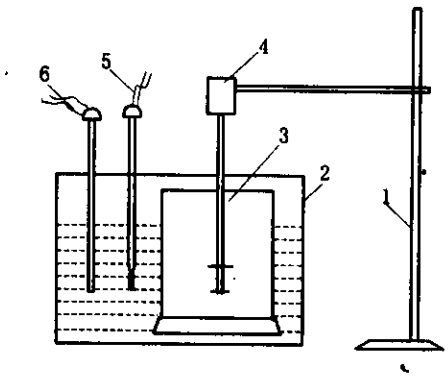

图 1　实验装置图

1. 铁架台,2. 超级恒温槽,3. 反应器,4. 搅拌器,5. 触点温度计,6. 加热器。

1.4　实验方法

实验时,将按一定的酸过量系数及液固比配好的硫酸溶液倒入反应器中,将反应器置于超级恒温槽中预热,同时开动搅拌,调节转速,到达反应温度后,将 50g 矿粉倒入反应器中,到指定反应时间,取出反应器,迅速减压抽滤,洗涤,将所得磷石膏在 80℃ 下烘干 4h,称重、取样,用钼酸喹啉重量法分析 P_2O_5 的含量,用 8 - 羟基喹啉重量法分析 MgO 的含量,按以下二式分别计算 P_2O_5 及 MgO 的转化率。

$$Kp_{P_2O_5} = \frac{m_1 - m_3 X_{P_2O_5}}{m_1} \times 100$$

$$Kp_{MgO} = \frac{m_2 - m_3 X_{MgO}}{m_2} \times 100$$

式中 $Kp_{P_2O_5}$——P_2O_5 的转化率,%;

Kp_{MgO}——MgO 的转化率,%;

$X_{P_2O_5}$——磷石膏中 P_2O_5 的含量,%;

X_{MgO}——磷石膏中 MgO 的含量,%;

m_1——50g 磷矿尾矿粉中 P_2O_5 的质量,g;

m_2——50g 磷矿尾矿粉中 MgO 的质量,g;

m_3——磷石膏的质量,g。

2　实验结果及讨论

2.1　硫酸过量系数对转化率的影响

在固液比为 4∶1,搅拌转速为 300r/min,反应温度为 80℃,反应时间为 1h 的条件下,考察硫酸过量系数对转化率的影响,实验结果如表 2 所示。

硫酸过量系数过低将会促使硫酸钙结晶

万方数据

表 2 硫酸过量系数对 MgO 及 P_2O_5 转化率的影响

硫酸过量系数	Kp_{MgO}/%	$Kp_{P_2O_5}$/%
1.00	97.38	91.41
1.05	98.36	94.53
1.10	98.47	95.57
1.15	98.91	96.19
1.20	99.05	96.64

成为难于过滤、洗涤的薄片状。同时,也会使矿粉分解不完全,转化率降低。工艺上希望适当提高硫酸过量系数。但酸过量系数过高,不但会增加硫酸的消耗,而且还会使硫酸钙晶形变坏或导致矿粉产生“包裹”,从而降低矿粉的分解率。从表 2 可以看出,随着酸过量系数的增加,MgO 及 P_2O_5 的转化率均呈上升趋势,但当酸过量系数超过 1.05 后增幅较小。此外还可以看出,MgO 的转化率高于 P_2O_5 的转化率,这是因为 $CaMg(CO_3)_2$ 被硫酸分解时由于有大量的 CO_2 气体产生,被“包裹”的现象没有 $Ca_5F(PO_4)_3$ 严重。为了降低硫酸的耗量,综合考虑以硫酸过量系数为 1.05 比较适宜。

2.2 液固比对转化率的影响

为了考察液固比对转化率的影响,实验在硫酸过量系数 1.05,搅拌转速 300r/min,反应温度 80℃,反应时间 1h 的条件下进行,结果如表 3 所示。

表 3 液固比对 MgO 及 P_2O_5 转化率的影响

液固比	Kp_{MgO}/%	$Kp_{P_2O_5}$/%
2:1	97.36	93.70
3:1	97.38	94.21
4:1	98.36	94.53
5:1	98.80	94.80
6:1	99.67	94.92

液固比过低不利于矿粉分解,提高液固比,降低液相粘度,有利于提高转化率。但过高的液固比,不仅会降低反应器的生产能力,而且会增加后续过滤液的浓缩工作量。由表 3 可见,当液固比达到 4:1 后再增加液固比,MgO 及 P_2O_5 的转化率升幅很小,故在本实验条件下以液固比为 4:1 较好。

2.3 搅拌转速对转化率的影响

保持硫酸过量系数为 1.05,液固比为 4:1,反应温度为 80℃,反应时间 1h,改变搅拌转速考察搅拌强度对转化率的影响,结果如表 4 所示。

表 4 搅拌转速对MgO及P_2O_5转化率的影响

搅拌转速/r·min^{-1}	Kp_{MgO}/%	$Kp_{P_2O_5}$/%
200	95.20	89.84
300	98.36	94.53
450	98.58	96.88

提高搅拌转速,能使反应物料混合均匀,有助于消除局部过浓并加速界面层离子的扩散(特别是在液相粘度较大的场合),促进矿粉表面的更新,对防止“包裹”现象,增加反应速度,提高转化率,消除泡沫等都有好处。但过高的搅拌强度,既增加动力消耗,又有可能使磷石膏结晶变小。由表 4 可以看出,在本实验条件下以搅拌转速为 300r/min 较为适宜

2.4 反应温度对转化率的影响

在硫酸过量系数为 1.05,液固比为 4:1,搅拌转速为 300r/min,反应时间为 1h 的条件下,考察反应温度对转化率的影响,结果见表 5。

表 5 反应温度对MgO及P_2O_5转化率的影响

反应温度/℃	Kp_{MgO}/%	$Kp_{P_2O_5}$/%
60	96.73	90.00
70	96.94	90.34
80	98.36	94.53
90	99.45	95.31

随着反应温度的升高,一方面使化学反应速度加快,另一方面可降低液相粘度、减小离子扩散阻力,这两方面的原因都有利于反应的进行,从而提高其转化率。但温度过高,会导致生成不稳定的半水物($CaSO_4$·

万方数据

$0.5H_2O$),甚至生成一些无水物($CaSO_4$),从而使得过滤困难。在该反应体系中温度达到80℃后,再提高反应温度,MgO 及 P_2O_5 的转化率提高幅度不大,故反应温度以 80℃ 为宜。

2.5　反应时间对转化率的影响

在硫酸过量系数为 1.05,液固比为 4:1,搅拌转速为 300r/min,反应温度为 80℃ 的条件下,考察反应时间对转化率的影响,结果如表 6 所示。

表 6　反应时间对MgO 及P_2O_5 转化率的影响

反应时间/h	Kp_{MgO}/%	$Kp_{P_2O_5}$/%
0.5	95.42	88.09
1.0	98.36	94.53
2.0	99.03	95.31
4.0	99.45	97.77

从表 6 可以看出,在起始阶段反应速率较快,当达到 1h 后,MgO 及 P_2O_5 的转化率升幅较小,若继续延长反应时间会降低反应器的生产能力。在不考虑反应时间对结晶生长的情况下,以反应时间 1h 为宜。

3　结　　论

1. 试验研究了硫酸分解高镁磷尾矿的生产工艺条件对酸解过程的影响。随着酸过量系数、液固比、搅拌转速增大,反应温度的升高及反应时间的增加,MgO 及 P_2O_5 的转化率均呈上升趋势。

2. 硫酸分解高镁磷尾矿的最佳生产工艺条件为:硫酸过量系数 1.05,液固比 4:1,搅拌转速 300r/min,反应温度 80℃,反应时间 1h。在该条件下,MgO 的转化率为 98.36%,P_2O_5 的转化率为 94.53%。

参考文献:

[1] 化学工业部化肥司,中国磷肥工业协会编写组. 磷酸磷铵的生产工艺[M]. 成都:成都科技大学出版社,1991,2~14.

[2] 谭志斗,谭小红,胡远芳,张允湘. 某高镁磷尾矿矿石工艺特性研究[J]. 矿产综合利用,2005(2):26~30.

[3] 李成蓉,钟本和,张允湘. 金河磷矿在硫、磷混酸中的溶解动力学[J]. 化工学报,1998,49(3):335~341.

[4] 张太明,黄隐华,张允湘,等. 金河磷矿在磷酸中的溶解动力学[J]. 四川联合大学学报(工程科学版),1997,1(3):26~32.

[5] 刘代俊,钟本和,张允湘,等. 磷酸中铁铝镁杂质对开阳磷矿分解速度的影响[J]. 四川大学学报(工程科学版),2001,33(3):41~45.

Technological Conditions for Digestion of High-Mg Phosphate Tailings in Sulfuric Acid

TAN Zhi-dou[1,2], HU Yuan-fang[1], LU Li[2], ZHANG Yun-xiang[2]

(1. Hubei Institute for Nationalities, Engshi, Hubei, China;
2. Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The technological conditions for digestion of high-Mg phosphate tailings in slfuric acid are studied. The effect of different factors on digestion process is discussed and the optimum technological conditions are given out. Under the optimum technological conditions, the conversion of MgO is 98.36% and P_2O_5 is 94.53%.

Key words: High-Mg phosphate tailings; Digestion; Technological condition; Conversion

万方数据