



磷矿脱镁研究进展

张冬冬, 魏爱斌, 瞿广飞, 宁平
(昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650500)

摘要:磷矿脱镁在湿法制备磷酸工艺中至关重要。本文分析了磷矿中的镁杂质(主要以白云石形式存在)对磷化工生产过程的影响,综述了近几十年来磷矿脱镁的工艺方法及应用,重点总结了浮选法和酸式浸提法在脱镁研究中的应用及其效果。浮选法主要采用反浮选法将胶磷矿和白云石分离,常在弱酸性介质中用捕收剂将白云石浮起以达到脱镁的目的,捕收剂的选择是浮选法成功的关键。酸式浸提脱镁的工艺简单,易操作,工业化应用前景广阔,是近年来的研究热点。酸式浸提法主要是利用白云石和磷矿物与酸性物质反应活性的差异,在浸提液酸性环境中选择性地溶解白云石,从而达到脱镁的效果。现有的脱镁方法都不可避免地面临磷损失和二次污染等问题,所以,开发复合型的除镁工艺和经济环保的新方法将是今后的研究方向。

关键词:磷矿;脱镁;磷化工;浮选;浸提

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.05.001

中图分类号:TD985;TQ126.3*5 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)05-0001-07

1 磷矿脱镁的必要性

我国是世界上主要产磷国之一,磷矿资源丰富,居世界第二位。磷矿本身含有大量的杂质,这些杂质会对磷化工产品的生产产生不利的影响,特别是磷矿中的镁杂质,绝大部分镁杂质以白云石($MgCO_3 \cdot CaCO_3$)的形式存在^[1]。在磷矿的形成过程中,由于镁的存在,可使天然磷在液相中的浓度大为提高,也就是说镁在磷的富集成矿过程中起到了十分重要的作用,所以在一些大型优质磷矿的矿床中镁的含量普遍较高,一般MgO含量都在1.5%以上,较高者达10%以上^[2],如四川清平原矿中MgO含量为7.14%,湖南洗溪原矿中MgO含量为6.65%。

如果磷矿中的MgO含量超过1%,将会对湿法磷酸以及后续磷产品的生产产生不利影响,导致磷矿不能直接采用湿法工艺加工^[3-4]。由于磷矿中的镁盐在湿法磷酸生产中将全部溶解在磷酸溶液中,使磷酸中 H^+ 浓度大大降低,影响磷矿的分解反应,为了保持一定的 H^+ 浓度,就必须提高液相的 SO_4^{2-} 浓度,这样又会造成硫酸钙结晶细小。大量的镁进入液相,给磷酸的后续加工带来不利影响:生产重钙,会引起二次磷矿分解率降低;生产磷铵,则生成

难溶 $MgNH_4PO_4$,使肥料的水溶磷和有效磷下降;生产磷酸盐,会降低其产品纯度,或使磷酸净化系统的负荷大大增加^[2]。因此,在制取湿法磷酸时,磷矿中镁杂质的脱除至关重要。

2 磷矿脱镁的方法

为了解决高镁中低品位磷矿石的直接利用问题,自20世纪70年代以来,先后有许多研究机构及研究者进行了相关研究。目前,磷矿石的选别工艺主要有擦洗脱泥、重力选矿、磁选、浮选、光电选矿、选择性絮凝、磁罩盖法、化学法等。而在脱镁工艺中主要运用的是浮选法和化学法,笔者就近年来在这些方面的研究进行简单的概述,总结各种脱镁剂的应用效果。

2.1 浮选法

成熟的浮选工艺是磷矿石主要而有效的选别方法,从20世纪20年代至今,约有超过一半的磷矿选别工艺采用的是浮选法^[5-6]。磷矿脱镁预处理中,所用的浮选法包括直接浮选,反浮选,正-反浮选,反-正浮选和双反浮选等工艺^[7-8]。其原理是在弱酸性介质中用捕收剂将白云石浮起,或用抑制剂抑制白云石等杂质,之后用捕收剂将磷矿浮出,实现镁

收稿日期:2014-02-17

基金项目:云南省高端科技人才引进计划项目(2010CII10);昆明理工大学分析测试基金(20130404,20140609)

作者简介:张冬冬(1982-),男,讲师,博士,主要研究方向为工业废气液相催化氧化及半导体光催化。

杂质与磷矿的分离^[9-10],浮选设备有传统的浮选槽和新型的浮选柱^[11-14]。该法的关键是选择良好的脱镁捕收剂或脉石矿物抑制剂,国内外学者在此方面做了大量研究^[5-6]。

2.1.1 直接浮选

直接浮选法是将磷矿石一次磨细到单体解离,添加抑制剂抑制所有脉石矿物,然后添加捕收剂将磷矿物浮出,实现磷矿与杂质的分离。直接浮选具有流程简单,杂质分离效率高的优点。但由于碳酸盐和胶磷矿的可浮性接近,且常用的捕收剂脂肪酸的选择性较差,所得产品的品位较低^[15]。另外,该法运行时往往需要额外加温,这样就导致生产成本偏高。综合来看,直接浮选工艺仅适用于 MgO 含量低的矿石,且产品过滤困难,限制了该工艺在我国磷矿中的应用和推广。

2.1.2 反浮选

反浮选工艺适用于含白云石等高碳酸盐的磷矿石,在弱酸性介质下抑制磷矿物,然后用选择性强的捕收剂浮出碳酸盐矿物。该工艺简单,碳酸盐分离效率高,且实现了常温浮选,可以有效降低成本,是目前应用较为广泛的方法。近年来,已开发出一系列性能优异的反浮选脱镁剂并应用于实际生产中。

FB-021 是一种阴离子除镁捕收剂,成分是阴离子表面活性剂混合物,广泛用于中低品位胶磷矿 P_2O_5 的浮选提纯,具有捕收能力强,选择性优等特点,对磷矿中碳酸钙镁有很强的选择吸附能力,是一种高效的除镁药剂。王安理等^[16] 针对四川某中低品位磷矿的反浮选工艺采用 FB-021 进行脱镁提质试验。研究表明,采用一次粗选,一次精选,二次扫选闭路反浮选工艺, MgO 的脱除率 75.37%,磷精矿产品质量达到酸法加工用磷矿石标准。

武汉理工大学采用自制的镁捕收剂 MG,对湖北某地 MgO 含量 3.0% 的难选胶磷采用反浮选工艺脱镁,将 MgO 的含量降低到 0.87%^[17]。后又采用改进的 MG-7 作为捕收剂,对宜昌地区中低品位磷矿进行了反浮选脱镁试验研究。通过一粗一扫反浮选工艺,可将原矿中含量 7.95% 的 MgO 降低到 0.93%,且 P_2O_5 的品位提高了近 10%^[18]。这些试验表明 MG 系列的捕收剂对胶磷矿和白云石具有很好的分选效果。

叶林等^[19] 针对贵州某磷矿中 MgO 含量高的特点,采用常温单一反浮选方法,使用硫酸或磷酸为抑制剂, Yj-1 为捕收剂,将原矿中的 MgO 从 3.82% 降低到 0.89%,可获得精矿 P_2O_5 品位 31.6% 以上,回收率均高于 96%。

2.1.3 正-反浮选

正-反浮选工艺是先通过正浮选浮出磷矿物,除去一部分杂质,然后对精矿进行反浮选,进一步除去杂质。杨帆等^[20] 对浏阳磷矿采用正反浮选,正浮选用水玻璃做抑制剂,湖南化工研究院研制的 PS-30 为捕收剂;反浮选用硫酸为抑制剂,浮出碳酸盐,获得的精矿 P_2O_5 品位 30.34%, MgO 含量 0.93%。这种方法在国外也有一定的应用,美国佛罗里达州白云质磷矿 MgO 含量 2.0%, Shuang-shii Hsieh 等人^[21] 采用正反浮选工艺,先用水玻璃抑制硅酸盐矿物、用脂肪酸和燃料油作捕收剂浮出磷灰石,然后在精选中用双磷酸抑制磷灰石而反浮出白云石,最终将 MgO 含量降低到 0.7% ~ 1.0%。

2.1.4 反-正浮选

与正反浮选工艺相反,先利用反浮选除去一部分杂质,然后对精矿进行正浮选,进一步除去杂质。化工部连云港设计研究院^[22] 曾以该法对海口磷矿下层矿进行连续扩大试验,经过擦洗,筛分,脱泥,反正浮选,获得最终精矿产率 59.83%, P_2O_5 品位 32.46%, MgO 含量从 3.29% 降低到 1.28%。

2.1.5 双反浮选

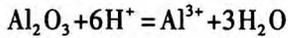
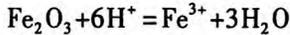
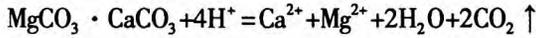
双反浮选工艺首先采用反浮选将白云石浮出,以达到去除杂质镁的目的,将脱镁精矿再反浮选石英和长石脱以去除硅、铝和铁等杂质。该法一般针对石英和白云石含量较高的硅钙质磷矿。该工艺特点是对矿石性质变化适应性强,可实现常温浮选。美国佛罗里达磷灰石研究中心对该州硅质磷矿采用双反浮选工艺,获得令人满意的结果^[23-25]。葛英勇等针对湖北某地镁、铁、铝等杂质含量较高的低品位难选胶磷矿,采用常温下双反浮选工艺也取得了不错的结果。获得的综合精矿产率 47.40%, P_2O_5 30.22%, 回收率 80.49% 的良好指标,精矿中 MgO 的含量降低到 0.76%^[17]。

综上所述,浮选法在磷矿脱镁工艺中应用非常广泛。但由于我国磷矿资源大多是难选的胶磷矿,在磷矿成型的过程中,杂质白云石会伴随矿石的形成进入磷矿石主体,与其紧密相连,而且在某些方面与矿石主体具有相同或相近的物理性质,致使单一的浮选工艺难以满足生产需要。另外,浮选法会产生大量的浮选尾矿,目前大多数是露天堆积,难以处理。浮选药剂的加入也增加了产生二次污染的风险,浮选废液需要进一步处理才能达到排放要求。

2.2 酸式浸提法

相对于浮选法,化学浸提脱镁的工艺简单,易操作,工业化应用前景广阔,其中最常用的是酸式浸提法。近年来已经成为合理应用中低品位磷矿的重点研究内容^[26]。该法主要是利用白云石和磷矿物与

酸性物质反应活性的差异,在浸提液酸性环境中选择性地溶解白云石,从而达到脱镁的效果,同时还可分解 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 等杂质^[5,27],而磷矿石主要成分氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$ 由于其结构与反应活性的原因很少参与反应。其主要反应为:



目前用于酸式浸提脱镁的主要有无机酸、酸性气体、酸式盐类和有机酸等。

2.2.1 硫酸

硫酸是最早被用作磷矿脱镁剂的无机酸。1971年 Petersen^[28] 首先用硫酸处理磷矿脱镁,直接用稀硫酸(25%)处理 MgO 含量 0.7% ~ 1.2% 的磷矿,镁的平均脱出率 52.9%,磷的损失率 4.2%。此外,用亚硫酸(H_2SO_3)进行脱镁被证明效果理想。亚硫酸与硫酸相比,工艺流程复杂、操作困难、 H_2SO_3 污染问题有待解决。80年代初, Ishaque^[29] 也尝试用过稀硫酸浸泡磷矿粉脱镁,但磷损失非常大。脱镁率为 26.4% 时 P_2O_5 损失率为 5.9%;当脱镁率为 66% 时,磷损失率高达 14.9%。在国内,湖南大学也研究了用稀硫酸洗涤磷矿脱镁^[30],结果磷损失较大。80年代中后期以来,我国部分学者开始对硫酸脱镁工艺进行改进。化工部第七设计院用开阳的磷矿进行了硫酸法脱镁试验。具体方法是先用水洗磷矿块矿,除去矿中大部分粘土,然后破碎成 80% 过 0.15 mm 的矿粉。控制反应温度为 50 ~ 60℃,矿浆液固比为 4:1,反应时间为 60 min 左右,间歇操作,脱镁精矿中 MgO 含量从 5.39% 降低到 1.5%,磷损失率为 3%。国内学者在马边磷矿也进行了硫酸脱镁的试验,脱镁率高达 84%,脱镁精矿中 MgO 含量降低到 1.17%,该项试验于 1989 年进行了工业性扩大实验^[31-32]。

从硫酸处理磷矿的方法中可以看出,用硫酸脱镁主要存在两个问题:(1)磷的损失大,几乎都在 3% 以上。原因在于作为脱镁剂的硫酸酸性很强,既可分解镁盐矿物,也具有分解磷矿物的能力。(2)稳定性差,可靠性不高。这是因为脱镁过程中,硫酸在反应槽中不可避免的存在随机的局部浓差现象,这就难以保证有较高的反应选择性,也很难达到稳定的操作指标。

为了解决这些问题,四川大学进行了磷矿脱镁方法改进的研究^[33-34],在湿法加工之前用硫酸对磷矿进行预处理,脱出磷矿中大部分氧化镁,使降镁后的磷矿石可用于制磷酸铵或饲料磷酸盐等磷化工产品。张雪杰等^[33]以稀硫酸为脱镁剂进行脱镁研究,

其脱镁率可达 68.42%,磷损失也控制在 2.61%,该成果是硫酸浸提法中比较成熟的,已经工业应用。在大量试验的基础上,他们还建立了磷、镁脱出的动力学模型,验证脱镁过程工艺的可行性,为相关高镁磷矿的酸法加工过程工艺提供参考^[34]。

近年来,武汉化工学院开发了一种新的硫酸浸取脱镁技术,试验表明,可以将原矿中 MgO 含量由 1.90% 降到 0.39%,浸取阶段 P_2O_5 回收率达 99.25%,但加工费用较昂贵,设备要求高,一般工业生产中很难应用^[35]。为了有效地降低成本,何光洪等^[36]研究了用稀硫酸对原磷矿进行预处理脱镁,得出了脱镁的较佳工艺条件:反应温度为 40℃、反应时间为 2 h, pH 值为 3.5。在此条件下 MgO 的脱除率为 50% ~ 80%, P_2O_5 的损失率为 2% ~ 3%。并且进行了中试研究,处理 1 t 原矿成本仅为 18.70 元,具有良好的经济效益。

在硫酸脱镁工艺中,有学者还研究了添加剂对脱镁的影响。陈宇等^[37]在磷硫混酸浸提的磷矿脱镁过程中,加入不同类型的表面活性剂,研究其对脱镁率及磷损失率的影响。研究发现,阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和十二烷基磺酸钠(SDS)的加入不利脱镁反应的进行;阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),在促进脱镁反应的同时增加了磷损失;非离子表面活性剂聚乙二醇(PEG)有利于抑制脱镁过程中的磷损失,并有效地促进了脱镁反应的进行。

硫酸法是磷矿脱镁的主要方法,但总体来说因为磷损失难以避免,在磷矿品位日益下降的今天,应用前景受到限制。

2.2.2 磷酸

日本 Hitach Shipbuilding^[38] 工程公司最早提出用磷酸处理磷矿的方法。具体做法是在 70℃ 下反应约 3 h 后过滤,滤液在 70℃ 下与氟化氢反应并过滤除去 MgF_2 ,再用石灰乳中和液相除去 CaF_2 ,最后滤液加入一定量的磷酸和水循环使用。但此方法工艺流程复杂、磷酸成本昂贵以及对环境的影响很大,至今没能投入工业生产。我国学者也曾经利用湿法磷酸对磷矿进行预处理研究^[39]。预处理过程将磷矿中的部分铁、铝、镁、氧化钙、碳酸盐等杂质预分解脱除掉,预处理后的磷矿杂质含量大大降低,品位得到提高。因此,磷矿萃取过程降低了硫酸消耗,磷石膏结晶变得粗大、均匀,易于过滤,提高了设备的生产能力。该法已于 1995 年申请了中国发明专利,并在工厂进行了应用,从生产情况看,原来 1.5 万 t P_2O_5 /年湿法磷酸装置,增加预处理后生产能力可达

到 2.0 ~ 2.2 万 tP₂O₅/y。

2.2.3 硝酸

硝酸也很早被用于磷矿脱镁研究。1978 年 Wolstein^[40]等在冷冻法硝酸磷肥生产之前,用硝酸处理磷矿除镁,但其成果只适于硝酸磷肥的配套生产,而且硝酸与硫酸相比价格较昂贵,所以研究不广泛,其应用范围受到了限制。然而,随着磷矿富矿开采殆尽,对于低品位磷矿或浮选尾矿的脱镁,硫酸并不能有效地达到预期的目的,而硝酸却能极大提高磷矿的品位。陈小林等^[41]采用硝酸对磷矿浮选尾矿进行脱镁处理,在较佳条件下脱镁率达到 94.26%,而磷溶解率也控制在 5.94%。尾矿经脱镁后 P₂O₅的品位由 7% 提高到了 30%,大大提高了尾矿的利用率,而且硝酸在后续工艺中可以用硫酸置换出来循环使用,为目前低品位磷矿和尾矿的综合利用提供了很好的方法。

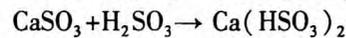
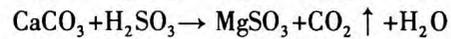
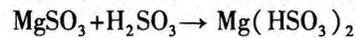
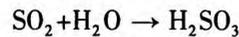
2.2.4 氟硅酸

湿法磷酸生产过程中会产生副产品氟硅酸,仅云南省每年就产生约 12 万 t,如何有效合理地利用这些氟硅酸,已成为国内湿法磷酸行业急需解决的问题。近年来,云南三环化工有限公司的研发中心开发了氟硅酸有效的利用途径,将氟硅酸作为脱镁剂应用于高镁磷矿的脱镁,有一定的效果。但当磷矿中的镁含量高达一定值时,将湿法磷酸副产的氟硅酸全部用于脱镁,还不能满足需要,必须额外加入硫酸。在优化的工艺条件下,氟硅酸法、氟硅酸和硫酸混酸法磷矿脱镁试验的 MgO 脱除率分别为 70.82% 和 79.13%^[42]。但此方法磷损失较大,且氟硅酸对设备有一定的腐蚀,生产成本高。

2.2.5 酸性气体

(1) SO₂

高浓度 SO₂是一种常用的酸性气体脱镁剂,但低浓度 SO₂工业废气用于磷矿脱镁还鲜见报道。在 20 世纪 70 年代末 80 年代初,有研究者用纯 SO₂ (98% SO₂) 处理石门磷矿的原矿和浮选精矿^[43-44],试验结果表明,经过纯 SO₂ 处理后,原矿的 P₂O₅ 由 19.5% 提高到 26% ~ 28%, MgO 含量由原矿中的 8.4% 下降到 1% 以下,磷的回收率达 93% 以上。精矿的 P₂O₅ 由 28.5% 提高到 33.5% ~ 34.3%, MgO 含量由 3.88% 下降到 0.7% ~ 0.8%。其原理是: SO₂ 遇水溶解后生产亚硫酸,亚硫酸与磷矿中的碳酸盐杂质 (CaCO₃ 和 MgCO₃) 反应,使其转化为溶解度很大的亚硫酸氢盐,二氧化碳气体逸出;然后将亚硫酸氢盐溶液与溶解度极小的氟磷酸钙过滤分离,滤渣即为磷精矿,实现了杂质的去除。主要反应式如下:



但使用纯 SO₂ 成本较高,陈昭宜和宁平等^[45-46]

将此法进行了改进,利用磷矿中丰富的 Fe³⁺ 离子,在酸性条件下将工业废气中低浓度的 SO₂ 液相催化氧化成硫酸来脱镁,其原理与硫酸法脱镁相似。具体做法是:采用含铁量 (以 Fe₂O₃ 计) 在 0.5% 以上, 0.15 mm 95% 的磷矿粉,与水配成一定固液比的浆液,通入含二氧化硫 0.5% ~ 0.7% 的废气,保持浆液中的 pH 值在 2.0 ~ 5.0 之间,然后在常温常压下反应 8 ~ 24 h 后,再用沉淀过滤法或沉降法等,将含镁的液相与磷精矿分离,精矿中含镁量在 1% 以下,磷损失率小于 5%。该工艺同时还具有脱硫的效果,环境及经济效益显著,但反应周期较长。

(2) NO_x

硝酸工业产生的尾气中含有大量 NO_x,随着国家 NO_x 排放标准的日趋严格,如何有效地去除和利用 NO_x 成为了研究热点。笔者认为,NO_x 也可作为磷矿脱镁剂使用。在酸性条件下,过渡金属离子如 Mn²⁺、Fe³⁺ 可将 NO_x 催化氧化成 HNO₃,国内外已有大量的研究^[47-51]。而磷矿中含有丰富的 Fe³⁺,湿法磷酸的生产条件也可以满足 NO_x 催化氧化反应的发生。由此看来,采用硝酸尾气来处理磷矿,不但可以脱除磷矿中的镁杂质,而且硝酸尾气可以同时脱硝,具有良好的经济效益和环境效益。

(3) Cl₂

氯气也是一种磷矿脱镁剂,其作用原理即为氯气溶于水后生成盐酸,然后分解白云石,从而脱除镁杂质,但磷损失较大,且对设备腐蚀严重,对生产过程不利^[52]。

(4) HF

磷铵工业生产过程中会产生大量 HF 废气,铝厂的电解炉、玻璃制造中的电熔融炉等也排放 HF 气体。在适当的条件下,氟化氢废气也可以用作磷矿脱镁剂。黎铨海等^[53]的研究可看成氟化氢废气应用于磷矿脱镁的例子:采用氢氟酸和碳酸钠为沉淀剂,通过引入钠、氟的办法,使湿法磷酸生产中的铝镁等杂质形成氟铝镁钠复盐沉淀,从而达到除杂的目的。该方法简单易行、成本较低,对脱除湿法磷酸中的铝、镁、铁等杂质有实际意义。岳海荣等^[54]采用氢氟酸和硝酸铵对粗湿法磷酸进行处理,使镁和铝杂质以一种很容易分离的络合物 [(NH₄)_xMg₂Al₂(F,OH)₆·2H₂O] 沉淀出来,也实现磷矿脱镁。

2.2.6 酸式盐

硫酸氢镁溶液可以应用于磷矿的循环洗涤脱镁,脱镁选择性较好,且磷损失可以控制在较低的水平。武汉化工学院在理论和试验的基础上开发了硫酸氢镁溶液循环洗涤磷矿除镁的方法,该方法除镁反应选择性高,磷损失小,方法简便易行,经济合理^[55-56]。杨建中等^[57]借鉴该法对云南海口磷矿做了试验研究,取得了比较理想的结果。该研究利用在弱酸性硫酸氢镁溶液中碳酸镁的活性远大于氟磷酸钙活性的特点,使 H^+ 通过磷矿颗粒的细微空隙渗透白云石的微粒表面,从而使白云石分解,最终可以使磷精矿中的 MgO 控制在0.5%以下,且磷损失不超过1%。但该法脱镁剂用量较大,且应用范围较窄,要求磷矿石中 P_2O_5 含量在32%以上^[55]。

2.2.7 有机酸

有机酸来源广泛,也常用来做磷矿脱镁剂,常用的有机酸有甲酸、乙酸和乳酸等。Zafar等采用甲酸^[58]和乳酸^[59]对磷矿石中的碳酸盐杂质进行分解去除,成功地将以 $MgCO_3$ 形式存在的镁杂质从磷矿中脱除。甲酸是小分子结构的有机弱酸,由于其渗透磷矿石表面的能力较强,在较优工艺条件下,可将磷矿中 P_2O_5 从28%左右提高至30%或35%,碳酸盐脱除率为70%左右。当采用乳酸为脱镁剂时,在其质量分数8%,反应温度为45℃、液固质量比为7的情况下,成功地脱除了磷矿石中的碳酸盐类杂质,满足了工业生产的要求。乙酸是常用的有机浸提脱镁剂,稀释后的乙酸作为一种有机弱酸,被广泛地应用于分解磷矿中的碳酸盐成分^[60-61]。Abu-Eishah等^[62]在乙酸质量分数为8%、液固质量比为6的情况下利用稀释后的乙酸将磷矿 P_2O_5 由32%提高至34.5%,碳酸盐分解率在70%以上。

2.3 其他方法

2.3.1 高温煅烧法

高温煅烧法主要应用于碳酸盐含量高且硅酸盐含量低的磷矿脱镁,当硅酸盐含量大于5%时不能用此技术^[63]。该法是在850℃以上的高温下,煅烧磨细至25~30 mm的磷矿,使碳酸盐分解,然后用水消化,使 CaO 和 MgO 转化为溶解和细粒悬浮态 $Ca(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 而随消化水流走,从而与磷矿物相分离,达到脱镁效果。如沙特阿拉伯的Al Jal-amid磷矿,碳酸盐含量为40%~50%,经850℃高温煅烧后用水消化去除石灰,并用5%的 NH_4NO_3 淬火去除镁杂质^[64]。该法能够有效脱除磷矿中的镁杂质,而且在脱镁的同时去除了其他杂质,提高了磷矿的纯度并有效地保证了后续磷产品的生产。但是高温煅烧也存在许多不足:设备费用高,需要消耗大

量能量,在磷矿粉碎过程中造成的磷损失也相当大,而且在以后的湿法磷酸生产中也会降低其反应速率和增大磷石膏过滤分离的难度^[55,65]。

2.3.2 重选

重介质选矿工艺具有分离效率高、环境污染小的特点,美国学者曾在实验室用重介质设备分选佛罗里达高镁磷矿,获得了较好的结果^[7]。我国也曾对湖北宜昌磷矿用重介质旋流器进行半工业试验,经重介质一次粗选,一次精选,中矿再选流程,可获得精矿 P_2O_5 品位33.26%, MgO 含量1.48%, P_2O_5 回收率71.6%的选矿指标。但该法仅适于一定的粒度范围的磷矿,其细粒级部分仍需辅以浮选等其他方法选别^[66-67]。

2.3.3 光电选矿

光电选矿是利用磷矿石和脉石之间的色差来进行选别的,是近年来电子技术发展的结果,其应用也越来越受到重视。此技术最突出的优点是不用药剂,不会造成二次污染。美国西部圣波罗公司最早选用了两台M16型光电拣选机进行磷矿石的拣选,目的是从磷矿石中预先拣出大块白云石。我国曾对开阳、宜昌磷矿进行过拣选试验,获得一定的效果,但此方法适合品位高的磷矿,实际应用并不广泛^[68]。

3 结 论

(1)磷矿中的 MgO 含量超过1%时,对湿法磷酸以及后续磷产品的生产将带来不利影响,随着磷矿资源的贫乏及品位的降低,磷矿脱镁具有极大的市场需求。

(2)目前,大多数脱镁工艺还仅停留在实验室研究阶段,存在各自的缺陷。随着磷化学工业的发展,单一的工艺已难以满足工业需求,复合脱镁剂的开发研究将有重要意义。

(3)开发低浓度 SO_2 等酸性气体磷矿脱镁工艺,既可以提高磷矿品位,又可以净化工业废气,有显著的环境效益和经济效益,具有良好发展前景。

参考文献:

- [1]刘建雄.我国磷矿资源特点及开发利用建议[J].化工矿物与加工,2009(3):36-39.
- [2]陈欣,张志业.镁对磷矿影响及合理利用途径研究[J].磷酸盐工业,2004(1):7-12.
- [3]Hignett. Production of wet-process phosphoric acid[M]. Intl Cong: Phosphorus Compounds, 1977. 401-429.
- [4]杨建中.湿法磷酸企业应对磷矿贫化技术措施[J].磷肥与复肥,2007,22(4):24-25.
- [5]Sis H, Chander S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review[J]. Minerals Engineering,

- 2003,16(7):577-585.
- [6] Guimaraes R C, Araujo A C, Peres A E C. Reagents in igneous phosphate ores flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2005,18(2):199-204.
- [7] 孙洪丽,岳辉,刘全军. 磷矿脱镁降硅进展及趋势[J]. *矿冶*, 2006,15(4):24-26.
- [8] 罗惠华,柏中能,钟康年,等. 云南海口中低品位胶磷矿选矿工艺研究[J]. *武汉工程大学学报*, 2008,30(2):12-14.
- [9] 刘颐华. 我国与世界磷矿资源及开发利用现状[J]. *磷肥与复肥*, 2005,20(5):1-5.
- [10] 余永富,葛英勇,潘昌林. 磷矿选矿进展及存在的问题[J]. *矿冶工程*, 2008,28(1):29-33.
- [11] 刘江林,熊明金,曾波. 胶磷矿采用浮选柱脱除镁杂质的可行性[J]. *磷肥与复肥*, 2008,23(4):5-8.
- [12] 王大鹏,刘炯天,曹俊俊,等. 中低品位胶磷矿柱式反浮选试验研究[J]. *中南大学学报:自然科学版*, 2011,42(12):3650-3656.
- [13] Wellenkamp F J, Martins A P, Oliveira M S, et al. Combined influence of five variables in laboratory scale column flotation[M]. *Switzerland: Materials Science Forum*, 2003. 341-346.
- [14] Li G S, Liu J T, Cao Y J, et al. Effect of a cyclonic flotation column on the separation of magnesium from phosphate ore [J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2011,21(5):647-650.
- [15] 冯寅. 磷灰石与白云石正浮选分离研究[D]. 长沙:中南大学, 2011.
- [16] 王安理,李建政,雒彩军,等. 四川某中低品位磷矿反浮选脱镁提质试验研究[J]. *矿冶工程*, 2012,32(3):54-57.
- [17] 葛英勇,甘顺鹏,曾小波. 胶磷矿双反浮选工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2006,35(8):8-10.
- [18] 张国松,葛英勇,曾李明,等. 新型药剂 MG-7 用于胶磷矿反浮选脱镁研究[J]. *矿冶工程*, 2012,32(4):41-43.
- [19] 叶林,姜振胜,余俊,等. 提高磷矿品位的单一反浮选试验[J]. *武汉工程大学学报*, 2012,34(9):22-25.
- [20] 杨帆,吴越清. 浏阳磷矿西井田深部磷块岩正-反浮选试验[J]. *化工矿山技术*, 1995(2):56-63.
- [21] Shuang-shii Hsieh. Beneficiation of a dolomitic phosphate pebble from Florida[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1988,27(4):594-596.
- [22] 骆兆军,王文潜,钱鑫. 磷矿浮选进展[J]. *化工矿物与加工*, 1997(7):1-7.
- [23] Zhang P, Yu Y, Bogan M. Challenging the "Crago" double float process II amine-fatty acid flotation of siliceous phosphate[J]. *Minerals Engineering*, 1997,10(9):983-994.
- [24] Ityokumbul M T, Brooks G, Yensco M, et al. Pilot-plant evaluation of amine flotation of rougher phosphate concentrate in a column cell[J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2003,20(1):53-56.
- [25] Peng F F, Gu Z. Processing Florida dolomitic phosphate pebble in a double reverse fine flotation process[J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2005,22(1):23-30.
- [26] 刘荣,郑之银,陈宇,等. 化学法脱除磷矿中镁杂质的研究进展. *磷肥与复肥*, 2012,27(4):11-13.
- [27] 谢国先,罗廉明,夏敬源,等. 钙(镁)质胶磷矿脱镁反浮选酸的作用机理探析[J]. *化工矿物与加工*, 2010(10):9-10.
- [28] Petersen A W. Process for treating phosphate ore[P]:US, 3,717,702,1973.
- [29] Muhammad I, Nasir A. Removal of magnesium by leaching from lagarban phosphate rock for phosphoric acid manufacture[J]. *Fertilizer News*, 1982,27(6):53-58.
- [30] 伍沅,黄玉琼,贺小平,等. 镁对磷矿化学加工的影响和对策[J]. *武汉化工学院学报*, 1991,13(4):35-40.
- [31] 侯长军,霍丹群. 硫酸磷酸混酸分解马边磷矿的反应过程动力学特性[J]. *磷肥与复肥*, 1999,14(3):15-17.
- [32] 罗惠华,程静. 四川马边磷矿反浮选不同抑制法试验研究[J]. *化工矿物与加工*, 2007(11):11-13.
- [33] 张雪杰,张志业,王辛龙. 高镁磷矿化学脱镁过程的工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2010,39(2):1-3.
- [34] 张雪杰,张志业,陈欣,等. 磷矿脱镁动力学过程的响应曲面分析[J]. *现代化工*, 2010,30(2):287-290.
- [35] 吴彩斌,段希祥. 我国磷矿石的处理工艺研究[J]. *云南冶金*, 2000,29(4):19-22.
- [36] 何光洪,党压固,赵浪. 磷矿净化脱镁研究[J]. *四川化工*, 2005,5(8):3-6.
- [37] 陈宇,王琪,崔鹏. 表面活性剂对磷矿脱镁过程的影响[J]. *应用化工*, 2013,42(4):644-646.
- [38] Hitachi Shipbuilding and Engineering Co. Ltd. Wet-process phosphoric acid production:Japan,57,166,302[P],1982.
- [39] 周贵云,陈仕刚. 湿法磷酸生产中磷矿预处理技术的应用[J]. *磷肥与复肥*, 2000,15(1):40-41.
- [40] Wolstein F E. Method for the conversion of phosphate rock containing magnesium into phosphoric acid and a mixture of magnesium and calcium carbonates [P]. US:4,152,379,1978.
- [41] 陈小林,刘代俊,谭得勤,等. 磷尾矿硝酸脱镁制取氢氧化镁工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2012,41(3):6-8.
- [42] 杨建中. 湿法磷酸副产氟硅酸用于磷矿脱镁试验研究[J]. *磷肥与复肥*, 2003,18(6):7-9.
- [43] 关影莲,肖雅龄,吕瑶姣. 用含 SO₂ 气体富集石门磷矿的探讨[J]. *化肥工业*, 1979(5):45-47.
- [44] 关影莲,肖雅龄,吕瑶姣. 用 SO₂ 处理硅钙质磷块岩[J]. *化工矿物与加工*, 1982(2):38-39.
- [45] 陈昭宜,沈树德,甘海明. 一种磷矿石除镁工艺[P]:. 中国专利:1035093,1989.
- [46] 宁平,马林转,杨月红,等. 磷矿浆催化氧化脱除低浓度二氧化硫的方法[P]. 中国专利:100415348C,2008.
- [47] Huang H Y, Yang R T. Removal of NO by reversible absorption on Fe-Mn based transition metal oxides[J]. *Langmuir*, 2001,17(16):4997-5003.
- [48] Wang Z H, Zhang X, Zhou Z J, et al. Effect of additive a-

- gents on the simultaneous absorption of NO_2 and SO_2 in the calcium sulfite slurry[J]. *Energy and Fuels*, 2012, 26(9): 5583–5589.
- [49] 马双忱, 赵毅, 郑福玲, 等. 液相催化氧化脱除烟道气中 SO_2 和 NO_x 的研究[J]. *中国环境科学*, 2001, 21(1): 33–37.
- [50] 王洁, 孙珮石, 和晓荣, 等. 液相催化氧化净化烟气中 SO_2 和 NO_x 的实验研究[J]. *云南大学学报*, 2006, 28(6): 526–529.
- [51] 宁平, 易红宏, 唐晓龙. 工业废气液相催化氧化净化技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [52] Yuksel A, Sabri C, Ahmet Y. Dissolution kinetics of phosphate rock with Cl_2 gas in water[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1): 13–25.
- [53] 黎铨海, 李华生, 潘柳萍, 等. 氢氟酸在湿法磷酸净化中的应用研究[J]. *广西大学学报: 自然科学版*, 2009, 34(1): 53–56.
- [54] 岳海荣, 应建康. 络合沉淀法脱除湿法磷酸中铝镁杂质的统计分析[J]. *无机盐工业*, 2009, 41(6): 51–53.
- [55] 黄玉琼, 伍沅. 磷矿除镁方法[J]. *磷肥与复肥*, 1993, 8(1): 42–45.
- [56] 陈昭宜, 沈树德, 甘海明. 磷矿除镁的新进展[J]. *化肥工业*, 1987(1): 52–54.
- [57] 杨建中, 李志祥. 湿法磷酸生产用磷矿化学法净化技术研究[J]. *磷肥与复肥*, 2003, 18(1): 12–15.
- [58] Zafar Z I, Anwar M M, Pritchard D W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: optimization of operating conditions[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 10(14): 1459–1461.
- [59] Zafar Z I, Ashraf M M. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 131(3): 41–48.
- [60] Zafar Z I. Beneficiation of low grade carbonate-rich phosphate rocks using dilute acetic acid solution[J]. *Fertilizer Research*, 1993, 34(2): 173–180.
- [61] Sengul H, Ozer A K, Gulaboglu M S. Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 122(3): 135–140.
- [62] Abu-Eishah, EI-Jallad, Touqan M. Beneficiation of calcareous phosphate rocks using dilute acetic acid solution: optimization of operating conditions for Ruseifa phosphate[J]. *International Journal Mineral Processing*, 1991, 31: 115–126.
- [63] 郑其, 张文彬. 用焙烧消化工艺处理碳酸盐磷矿[J]. *矿产综合利用*, 1998(3): 5–8.
- [64] Al-Fariss R F. Beneficiation of carbonate rich saudi phosphate rocks. In: El-Shall H, Moudgil B M, Wiegel R. *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice* [M]. SME, 1993: 251–259.
- [65] Elgillani D A, Abouzeid A Z M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media[J]. *International Journal of Mineral Process*, 1993, 38: 235–256.
- [66] 符瑞良, 樊旭东. 宜昌磷矿重介质选矿的生产实践[J]. *化工矿山技术*, 1993, 23(2): 29–30.
- [67] 刘盛庚. 湖南洗溪磷矿重介质选精矿利用途径的探讨[J]. *湖南化工*, 1994(1): 8–12.
- [68] 甘顺鹏. 难选胶磷矿新型高效复配脱镁捕收剂研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.

Progress of Removing Magnesium Impurities from Phosphoric Ore

Zhang Dongdong, Wei Aibin, Qu Guangfei, Ning Ping

(Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Magnesium impurity removal is very important for the preparation of wet-process phosphoric acid. In this paper, the influence of the existence of magnesium impurities, in the form of dolomite in most cases, on phosphoric ore on phosphorus chemical industry is discussed. The techniques and application effect of magnesium removal in recent decades are introduced; especially introduce the flotation and the acidic leaching technique and their effects in practical application. The dominant flotation process currently used is reverse flotation. In this process, dolomites are floated at faintly acid condition with collectors to separate with phosphoric ore. Thus, the selection of collectors is the key point of flotation. Relative to flotation, acidic leaching is a simple, easy operation and broad prospect in application technique, which becomes research focus in recent years. The acidic leaching is based on the difference reactivity of dolomite and phosphoric ore with acid. Dolomite is dissolved selectively in acid condition to remove magnesium impurities. At present, the reagents used for acidic leaching are inorganic acid, acidic gas, acidic salt, and organic acid. Facing the problem of phosphorus loss and secondary pollution in the process of magnesium impurity removal, to develop the compound, economic and environmental friendly technique will be a good choice in future.

Keywords: Phosphoric ore; Magnesium removal; Phosphorus chemical industry; Flotation; Leaching