块状磷矿石硝酸溶浸试验研究*

马凯，马培华
（中国－阿拉伯化肥有限公司，河北 秦皇岛，066000）

摘 要：采用硝酸直接分解浸取块状磷矿石，磷浸出效果较好。在矿石粒度3.5～5 mm、硝酸浓度为20%～60%、浸出时间1～2 h、微沸条件下，高、中、低三种品位磷矿石的浸出率均在95%以上。

关 键 词：块状磷矿石；硝酸；浸取
中图分类号：TF111.31；TD971⁺.3 **文献标识码**：B **文章编号**：1001－0076(2010)01－0030－03

Study on Leaching of Massive Phosphorite Ore with Nitric Acid

MA Kai, MA Pei－hua
(Sino－Arab Chemical Fertilizers Company Limited, Qinhuangdao, Heibei 066000, China)

Abstract: Direct leaching of massive phosphorite ore with nitric acid, and the leaching efficiency of phosphor was good. Under the following conditions as massive phosphorite ore diameter 3.5～5 mm, nitric acid concentration 20%～60%, leaching time 1～2 hours and slightly boiling, the leaching ratio of high, middle and low grade phosporite ore reached more than 95%.

Key words: massive phosphorite ore; nitric acid; leaching

磷矿石经过爆破采出后，一般要经过破碎、磨矿使磷矿物与杂质之间实现单体解离，再浮选得到磷精矿，才能作为生产磷肥的原料。我国磷肥的生产绝大部分是采用硫酸来分解磷精矿先生产出磷酸，再氨化浓缩生产磷肥，因硫酸与磷矿粉的反应产物硫酸钙是微溶于水的，会附着于磷矿的表面而阻止磷矿的进一步分解，因此磷矿必须粉碎到一定细度才能避免因硫酸钙覆盖膜引致的溶出速度下降、浸出率低的问题。磨矿作业固定资产投资大，生产能耗高。浮选需加入浮选药剂，增加成本。这种选矿方式对大于30%的高品位磷矿效果较好，但不适于低品位矿，或者当磷矿品位较低时，成本急剧升高。而我国中低品位磷矿占有很大比例。全国磷资源平均品位为20.36% P_2O_5。在308个矿点中，品位大于30%的储量占7%，品位25%～30%的占15%，品位20%～25%的占25%，品位小于20%的占53%。因此开发中低品位磷矿具有重要意义[1]。

硝酸对磷矿中的磷具有较强的溶出作用，因溶出后产物硝酸钙是极易溶于水的，因此也就不存在保护膜的问题，可以采用从矿山直接运回的大块矿石或者稍加破碎后进行浸出。据统计，矿石粉碎过程中的能耗分布为：爆破能耗占3%～5%，破碎能耗占5%～7%，磨矿能耗占85%～90%[2]。直接采用块状磷矿石浸出，可以省去磨矿能耗和占选矿最大比例的磨矿部分的设备投资。

世界已发现含磷（P_2O_5）在1%以上的矿物200多种，但能为工业所利用的只有磷灰石族和磷酸铝族，以磷灰石族为主。我国沉积磷矿占绝大多数，变质磷矿和内生磷矿占少数，次生及鸟粪磷矿极少，意义不大[3,4]。因此以最具代表性的沉积磷矿原矿石

* 收稿日期：2009－10－13；修回日期：2010－01－04
作者简介：马凯（1979－），男，山东济宁人，工艺工程师，硕士学位，主要从事氮磷钾三元复合肥生产新工艺开发和中试验证工作，Email：iakam2000@yahoo.com.cn。

万方数据

为原料进行酸溶出试验。

1 试验方法

1.1 试验原料

三种不同来源磷矿原矿典型性质如下:

(1)1#样,磷矿品位低,采自湖北胡集矿区大峪口矿段,灰青色,最致密坚硬整块体结构,赋存于震旦系下统陡山沱组,矿石类型为浅海相沉积型硅钙质磷灰石,主要矿物成分为胶磷矿(碳氟磷灰石)和氟磷灰石,杂质成分主要为白云石、方解石、石英、褐铁矿、黄铁矿、粘土等,普氏硬度系数(f)为 14 ~ 16,含水率 0.17%。

(2)2#样,磷矿品位中,采自湖北胡集矿区王集矿段,灰黄色,较致密硬夹层状结构,赋存于震旦系下统陡山沱组,矿石类型为浅海相沉积型硅钙质磷灰石,主要矿物成分为胶磷矿(碳氟磷灰石)和氟磷灰石,杂质成分主要为白云石、方解石、石英、褐铁矿、黄铁矿、粘土等,普氏硬度系数(f)为 6 ~ 10,含水率 2% ~3%。

(3)3#样,磷矿品位高,采自贵州翁福矿区英坪矿段,灰土色,不致密松软块粒堆积结构,赋存于震旦系下统陡山沱组,矿石类型为浅海相沉积型钙质磷灰石,主要矿物成分为含碘微碳氟磷灰石,杂质成分主要为石英、碳酸盐、云母、白云石、炭泥质、铁质等,普氏硬度系数(f)为 5 ~ 7,含水率 8% ~ 10%。

三种不同磷矿原矿化学组分分析结果见表 1。

表 1　原矿典型化学组分分析结果

成分	P_2O_5	CaO	MgO	CO_2	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	F
1#含量/%	17.67	31.97	4.56	10.11	28.78	1.06	0.99	1.23
2#含量/%	23.31	39.85	2.92	9.40	18.09	2.03	2.64	1.98
3#含量/%	29.20	46.56	4.81	9.77	3.82	0.68	0.46	2.91

硝酸溶液采用 98% 浓度的工业硝酸配制。

1.2 试验方法

采用四因素三水平正交表进行正交试验,检验各种条件对磷矿石溶出率的影响。因素主要包括:磷矿石品位、粒径、硝酸浓度和反应温度。每个因素设置三个水平。

选取粒径在 25 ~ 40 mm 之间的大块磷矿石做溶出试验,硝酸浓度为 15%。每隔 10 min 取溶出样一次,测定磷含量,绘制大块磷矿石随时间的溶出曲线。取样结束后,加入少量浓盐酸,80℃恒温 24 h,检测磷溶出率,视为最大溶出率。

2 试验数据

2.1 正交试验结果

取磷矿石样品 50 g,四因素三水平正交试验结果如表 2。

表 2　四因素三水平的酸溶出试验数据

序号	矿石品位	矿石粒径/mm	硝酸浓度/%	浸出时间/h	磷溶出率/%
1	低	12.5 < d < 35	20	0.5	50.44
2	低	5 < d < 12.5	40	1.0	91.06
3	低	3.5 < d < 5	60	1.5	99.44
4	中	12.5 < d < 35	40	1.5	89.65
5	中	5 < d < 12.5	60	0.5	93.70
6	中	3.5 < d < 5	20	1.0	99.13
7	高	12.5 < d < 35	60	1.0	75.80
8	高	5 < d < 12.5	20	1.5	80.73
9	高	3.5 < d < 5	40	0.5	97.73
K_1	80.31	71.97	76.77	80.62	
K_2	94.16	88.49	92.81	88.66	
K_3	84.76	98.77	89.65	89.94	
R	13.84	26.80	16.04	9.32	

由表 2 可以看出:矿石品位、粒径、硝酸浓度及反应时间对磷浸出率均有影响。矿石品位影响比较复杂,并不是随品位增高而增高,这主要与矿石的结构组成有很大关系,2#层叠状矿石更易于溶出。粒径越小溶出率越高,因此块矿的粒径也不宜过大,当粒径小于 5 mm 时,高中低三种矿石溶出率均能达到 95% 以上。反应时间在 1 h 内溶出率已达较大值,再增加溶出时间效果不明显。硝酸浓度在 40% 时磷溶出率最大,原因是 40% 硝酸的 H^+ 浓度大于 20% 硝酸,溶出料浆的粘稠度小于 60% 硝酸,综合酸度及离子扩散速度的影响,以中等浓度 40% 硝酸溶出率最高。

2.2 大块磷矿石磷溶出试验

取大块磷矿石 136.5 g,用 15% 稀硝酸 1 100 g 进行溶出试验,高中低品位矿石在恒定的硝酸浓度中溶出率随时间的变化数据如表 3。

表 3 表明,15% 恒定浓度硝酸中,大块磷矿石中磷的溶出率在 40 ~ 60 min 后达到较高水平,再增加浸出时间,效果不明显。24 h 浸取后,低、中、高品

万方数据

位矿磷浸出率分别为67.87%、86.81%、78.35%。

表3 不同品位矿石浸出率与时间关系试验数据

序号	浸出时间/min	不同品位矿石浸出率/%		
		低	中	高
1	10	33.23	36.26	35.95
2	20	41.66	53.85	50.55
3	30	48.68	63.37	58.41
4	40	53.83	70.33	64.59
5	50	52.89	76.19	67.68
6	60	53.83	80.95	70.77
7	70	53.36		
8	80	54.76		
9	24h	67.87	86.81	78.35

3 节能降耗效果

以王集矿为例,因王集矿为胶磷矿,胶磷矿选矿一般磨矿细度-200目在90%以上,普氏硬度系数较大,选矿困难且能耗大[5,6]。当所选原矿 P_2O_5 含量为15.35%,浮选精矿 P_2O_5 含量为30.32%,磷回收率为71.87%时,选矿过程单位消耗指标见表4。

表4 每吨原矿消耗指标

消耗材料	消耗量	消耗材料	消耗量
一段钢球	1.80 kg	新水	1.06 m^3
二段钢球	1.20 kg	回水	4.61 m^3
衬板	0.36 kg	电	23.5 kW·h
碳酸钠	3.38 kg	S_{BOS}	1.80 kg
粗硫酸化皂	0.73 kg	硫酸	1.00 kg
水玻璃	1.00 kg	煤	20.00 kg
滤布(丙纶毯)	0.051 kg		

表5 60万t/a硝酸磷肥装置选矿部分每年指标消耗

消耗材料	消耗量	消耗材料	消耗量
一段钢球	1 958.4 t	新水	115.3万 m^3
二段钢球	1 305.6 t	回水	501.6万 m^3
衬板	391.7 t	电	2 556.8万 kW·h
碳酸钠	3 677.4 t	S_{BOS}	1 958.4 t
粗硫酸化皂	794.2 t	硫酸	1 088.0 t
水玻璃	1 088.0 t	煤	21 760.0 t
滤布(丙纶毯)	55.5 t		

以每年生产60万t硝酸磷肥(肥料品级NPK:20-20-0)来计算,则每年需要磷精矿为:600 000×20%/30.32%=39.6万t/a,需要15.35%的磷矿原矿为396 000×30.32%/15.35%/71.87%=108.8万t/a。相应的年指标消耗见表5。

当采用硝酸直接去分解磷矿石的时候,则以上的选矿费用就不再发生,而同样能将磷矿原矿中的磷取出,并进一步生产磷肥的目的。而且硝酸对块状磷矿石中磷的浸取率要高于一般的浮选工艺,因此所需原矿会比浮选法更少。

4 结论

(1)磷矿石在各种浓度的硝酸溶液中有很大的溶出速度和溶出率。当矿石粒径小于5 mm时,高中低三种品位的磷矿石磷浸出率在1.5 h以内即可达到95%以上。

(2)磷矿石的磷溶出率与矿石的自身性状结构组成和破碎直径关系较大,与磷矿的品位及硬度等关系不大。具有夹层结构的2#磷矿石,即直径25~40 mm,在15%的恒定浓度硝酸溶液中,仍有较高的溶出率,1 h溶出率达80.95%。

(3)硝酸对磷矿的溶出也有一定的针对性,但总体来讲,只要破碎到合适粒径,溶出率均较高。只有合适的磷矿品种才适合采用很大块的磷矿石直接溶矿,比如试验用的中品位的2#矿。这些特征可以与浮选法工艺形成互补关系,比如较硬质层状结构且品位低的矿石比较适合硝酸直接溶解,松软高品位的磷矿比较适合浮选工艺,优劣互补进一步降低磷矿采选成本,提高矿石采收利用率。

(4)与将磷矿原矿浮选提纯后再用来生产磷肥相比,该工艺可显著减少选矿过程中的物料消耗、能源消耗及设备投资,是一种将磷矿石转变为农作物可吸收的高效高水溶磷肥较直接的方法。

参考文献:

[1] 鲁如坤.我国的磷矿资源和磷肥生产消费[J].土壤,2004,36(1):1-4.

[2] 陈炳辰.破碎设备的新进展[J].金属矿山,1994,(8):40-44.

[3] 江善襄,方天翰,戴元法,等.磷酸、磷肥和复混肥料[M].北京:化学工业出版社,1999.

[4] 姚永发,方天翰.磷酸磷铵重钙技术与设计手册[M].北京:化学工业出版社,1997.

[5] 王聘仪,汤新林.化学添加剂对磷矿湿磨的影响[J].化工矿山技术,1986,(3):35-36.

[6] 张启溶,等.选矿设计手册[M].北京:冶金工业出版社,1988.

万方数据