

块状磷矿石在磷酸溶液中的溶出研究^{*}

马凯, 马培华

(中国-阿拉伯化肥有限公司, 河北 秦皇岛, 066000)

摘要:磷酸直接与磷矿石反应浸取生产浓磷酸, 可以使用较大粒度、低品位的磷矿石, 充分利用反应热, 不需要浓缩, 节约成本。当以 18.8% P_2O_5 含量的磷矿石为原料, 磷酸量为理论量的 2 倍时, 磷酸直接浸取磷矿石的最佳反应条件为反应温度 70℃, 时间 3 h, 磷酸浓度 54% P_2O_5 , 矿石粒度 0.9 ~ 2.8 mm; 当以 22.87% 中品位磷矿为原料时, 磷酸直接浸取磷矿石的最佳反应条件为反应温度 90℃, 时间 2 h, 磷酸浓度 45% P_2O_5 , 矿石粒度小于 0.45 mm, 磷酸用量为理论量的 4.5 倍。

关键词:块状磷矿石; 磷酸溶液; 磷溶出

中图分类号: TQ442.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2011)02-0036-04

Study on Leaching of Massive Phosphorite Ore in Phosphoric Acid Solution

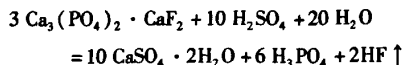
MA Kai, MA Pei-hua

(Sino-Arab Chemical Fertilizers Company Limited, Qinghuangdao, Hebei 066000, China)

Abstract: Leaching of phosphorite ore in phosphate acid solution to produce concentrated phosphate acid, massive and low grade phosphorite ore was used as materials. This method can utilize reaction heat sufficiently, have non-concentrated step and save cost. While using phosphorite ore of 18.8% P_2O_5 as materials and phosphate acid with twice of theoretical dosage, the optimal leaching conditions were temperature 70℃, reaction time 3 hours, phosphate acid concentrate 54% P_2O_5 and the size of phosphorite ore 0.9 ~ 2.8 mm; While using phosphorite ore of 22.87% P_2O_5 as materials, the optimal leaching conditions were temperature 90℃, reaction time 2 hours, phosphate acid concentrate 45% P_2O_5 , the size of phosphorite ore less than 0.45 mm and phosphate acid with 4.5 times of theoretical dosage.

Key words: massive phosphorite ore; phosphoric acid solution; leaching of phosphorus

湿法磷酸的主要生产工艺为二水法工艺, 即磨细磷矿粉或磷矿浆与浓硫酸进行反应, 同时加入水调节反应体系的浓度和温度, 生成磷酸溶液和 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 沉淀, 经过滤后得到磷酸。



为了能得到粗大的易于过滤的 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 结

晶, 需要控制反应温度为 70 ~ 80℃, 反应溶液 P_2O_5 含量小于 33%, 因此反应过程中需要移走大量的反应热, 所得磷酸的浓度小于 32% P_2O_5 , 当使用中品位磷矿时, 磷酸浓度一般在 20% ~ 25% P_2O_5 ^[1]。这样浓度的磷酸生产磷复肥时需要进一步的蒸发浓缩。此外, 为了防止该条件下在磷矿表面生成过厚的硫酸钙的“固态膜”而阻止进一步的反应, 磷矿粉

• 收稿日期: 2010-09-08; 修回日期: 2011-01-30

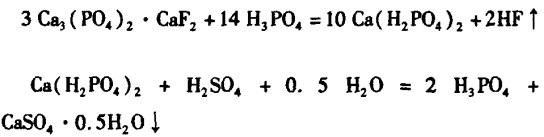
作者简介: 马凯(1979-), 男, 山东济宁人, 技术开发部工艺工程师, 硕士, 主要从事氮磷钾三元复合肥生产新工艺开发和中试验证。

的细度一般要求有 85% ~ 90% 通过 100 目筛网,这就需要增加磨矿的费用。

为了克服以上困难,并充分利用反应热,减低能耗和成本,简化工艺,可以用磷酸直接分解块状磷矿石,因所得的磷酸二氢钙水溶性较好,不会产生“固态膜”或钝化现象,分解液再与硫酸反应,得到 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和高浓度的磷酸溶液,过滤分离后的磷酸一部分作为产品,另一部分去分解磷矿。 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 可以在 120℃、54% P_2O_5 含量的磷酸中稳定存在,因此所需的工艺控制条件更为宽泛,便于操作, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 更易于形成粗大的、聚合的晶体,易于过滤和洗涤。

磷酸对块状磷矿石的浸取,是工艺的关键步骤。选用 18.8% 和 22.87% P_2O_5 含量的中低品位磷矿,

采用不同磷酸浓度、反应温度、粒度及反应时间,检验磷酸溶液对磷矿石中磷的溶出效果。分步反应的化学方程式如下:



1 试验原料及方法

1.1 试验原料

磷酸,分析纯,浓度 ≥ 85%;
所用磷矿石来自湖北大峪口,性状及粒度组成分别见表 1、2。

表 1 大峪口中低品位磷矿石外观性状

编号	磷矿品位	外观性状	采矿地点	赋存地质年代	矿石类型	矿物成分	杂质成分	普氏硬度系数/f	含水率/%
1#	低	灰青色,最致密坚硬整体块状结构	湖北胡集矿区大峪口矿段	震旦系下统陡山沱组	浅海相沉积型硅钙质磷灰石	胶磷矿(碳氟磷灰石)和氟磷灰石	白云石,方解石,石英,褐铁矿、黄铁矿、粘土等	14 ~ 16	0.17
2#	中	灰黄色,较致密硬夹层状结构	湖北胡集矿区王集矿段	震旦系下统陡山沱组	浅海相沉积型硅钙质磷灰石	胶磷矿(碳氟磷灰石)和氟磷灰石	白云石,方解石,石英,褐铁矿、黄铁矿、粘土等	6 ~ 10	2 ~ 3

表 2 大峪口中低品位磷矿石主要组分

编号	品级	出产地	外观性状	粒径/mm	各粒度 P_2O_5 含量/%	平均 P_2O_5 含量/%	平均(CaO + MgO) 含量/%
1#	低品位矿	湖北大峪口磷矿	灰青色,致密坚硬整体块状结构	5 ~ 2.8	20.34	18.80	34.8
				2.8 ~ 0.9	19.17		
				0.9 ~ 0.45	18.19		
				小于 0.45	17.48		
2#	中品位矿	湖北大峪口磷矿	灰黄色,较致密硬夹层状结构	5 ~ 2.8	21.61	22.87	42.6
				2.8 ~ 0.9	22.87		
				0.9 ~ 0.45	24.95		
				小于 0.45	22.05		

1.2 试验及检测方法

将 85% 分析纯磷酸兑水后,配制成试验所需的浓度,磷矿石破碎后筛分出试验所需的粒度。按比例将磷矿石与磷酸混合,置于恒温箱中加热,反应结束后,加入大量冰水混合物稀释冷却,迅速过滤,用

水洗涤未分解的残渣。将未分解的残渣加入足量 1 : 3 的硝酸盐盐酸混合酸,煮沸分解,检测残渣中磷的含量。

磷检测采用喹钼柠酮重量法,见国标 GB/T 1871.1 - 1995。

2 试验结果及讨论

采用磷含量为 18.80% 的 1#磷矿石为原料时,考察反应温度、反应时间、磷酸浓度和矿粉粒度对磷溶出率的影响,正交试验结果见表 3。

根据表 3 正交试验结果,当采用 18.8% 的低品位磷矿石时,对磷矿石中磷溶出影响最大的因素是反应温度,其次依次是磷酸浓度、反应时间和矿粉粒度,最佳的反应条件为温度 70℃,时间 3 h,磷酸浓度 54%,矿石粒度 0.9~2.8 mm。

表 3 以低品位磷矿石所得试验结果

序号	温度 /℃	反应时间 /h	磷酸浓度 (P ₂ O ₅)/%	粒度 /mm	溶出率 /%
1	40	1	18	5~2.8	20.50
2	40	2	36	0.9~2.8	43.53
3	40	3	54	0.9~0.45	57.52
4	70	1	36	0.9~0.45	79.83
5	70	2	54	5~2.8	74.11
6	70	3	18	0.9~2.8	74.20
7	100	1	54	0.9~2.8	63.96
8	100	2	18	0.9~0.45	39.43
9	100	3	36	5~2.8	67.41
K ₁	40.52	54.76	44.71	54.01	
K ₂	76.05	52.36	63.59	60.56	
K ₃	56.93	66.38	65.20	58.93	
R	35.53	14.02	20.49	6.56	

注:溶浸磷矿石理论所需的磷酸量是指磷酸恰好能将磷矿石中的钙镁离子完全转化为磷酸二氢钙和磷酸二氢镁所需的量,本表 9 组试验磷酸用量均为理论量的 2 倍。

采用磷含量为 22.87% 的 2#磷矿石为原料时,考察反应温度、反应时间、磷酸浓度、矿粉粒度和磷酸过量倍数对磷溶出率的影响,正交试验结果见表 4。

表 4 正交试验结果表明,当采用 22.87% 中品位磷矿石时,对磷矿石中磷溶出影响最大的因素是粒度,其次依次为反应温度、磷酸浓度、反应时间和磷酸过量倍数。最佳的反应条件为温度 90℃,反应时间 2 h,磷酸浓度 45%,粒度小于 0.45 mm,磷酸用量为理论量的 4.5 倍。

从表 3 和 4 结果分析来看,对于不同的磷矿石,因其硬度,杂质组分及物相结构不同,矿粉粒度这个因素对其影响程度是不一样的。采用 18.80% 的质地坚硬结构均一的低品位磷矿石时,粒度对其影响很小,不需要将矿石粉碎过细;而采用 22.87% 的具

有层状结构质地较 1#软的中品位磷矿石,粒度的影响最大,需要粉碎至一定细度才有较高的浸出率。磷酸浓度、反应温度、反应时间及磷酸用量对浸出率的影响,这两种矿是一致的,综合看较佳的反应条件范围为磷酸浓度不宜过稀也不宜过浓,以 45%~54% 为宜,反应温度也不宜过高或过低,以 70~90℃ 为宜,反应时间 2~3 h,磷酸用量为理论量的 2~3 倍。

表 4 以中品位磷矿石所得试验结果

序号	温度 /℃	反应时间/h	磷酸浓度 (P ₂ O ₅)/%	粒度 /mm	磷酸过量倍数	溶出率 /%
1	30	0.5	15	5~2.8	1.5	6.39
2	30	1	30	0.9~2.8	3	28.65
3	30	1.5	45	0.9~0.45	4.5	57.93
4	30	2	60	≤0.45	6	65.46
5	60	0.5	30	0.9~0.45	6	40.75
6	60	1	15	≤0.45	4.5	52.49
7	60	1.5	60	5~2.8	3	~4.31
8	60	2	45	0.9~2.8	1.5	24.97
9	90	0.5	45	≤0.45	3	89.48
10	90	1	60	0.9~0.45	1.5	55.65
11	90	1.5	15	0.9~2.8	6	36.36
12	90	2	30	5~2.8	4.5	56.35
13	120	0.5	60	0.9~2.8	4.5	12.70
14	120	1	45	5~2.8	6	23.57
15	120	1.5	30	≤0.45	1.5	59.33
16	120	2	15	0.9~0.45	3	50.91
K ₁	39.61	37.33	36.54	20.50	36.59	
K ₂	28.48	40.09	46.27	25.67	41.18.8	
K ₃	59.46	37.33	48.99	51.31	44.87	
K ₄	36.63	49.42	32.38	66.69	41.54	
R	30.99	12.10	16.61	46.19	8.28	

3 充分利用反应热

100% 硫酸与纯的磷矿粉反应,理论上可以得到 100% 浓度的磷酸,放出 1.544×10^6 kJ/t P₂O₅ 的热量。但在实际生产中,考虑到反应过程中物料性质和反应的动力学因素,当采用 93% 浓度硫酸与磷矿粉反应,生成磷酸的浓度为 30% P₂O₅ 时,放出热量为 1.95×10^6 kJ/t P₂O₅,需移走过剩热量 1.23×10^6 kJ/t P₂O₅,而再将该浓度的磷酸进一步浓缩至 50% P₂O₅ 的磷酸来生产复合肥时,需要消耗 0.2 MPa 蒸汽量为 2.00 t/t P₂O₅,折热量为 5.42×10^6 kJ/t P₂O₅。即在反应过程中需要移走反应热至环境,而

在接下来的浓缩过程中却要以蒸汽形式输入热量,使得该法生产的磷酸能耗和成本增加。

当采用 93% 硫酸直接生成浓度为 54% 的 P_2O_5 含量磷酸时,放出热量 1.50×10^6 kJ/t P_2O_5 ,需移走热量为 0.84×10^6 kJ/t P_2O_5 。因此,如果能直接由浓硫酸与磷矿粉反应制取 50% P_2O_5 浓度以上的磷酸溶液,则不仅可以省去浓缩过程的建设投资和能耗,而且可以减少需要移出系统的热量 30% 以上^[2]。根据实际反应的特点,过程需要分两步完成:第一步是用磷酸浸取磷矿石,得到磷酸和磷酸二氢钙的混合溶液;第二步加入硫酸沉淀钙离子,在钙离子大量过量的状况下,温度即使上升至 120℃,也不会生成颗粒细小难以过滤的无水 $CaSO_4$ 结晶,而是以粗大粒聚结、易于过滤洗涤的 $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$

形式析出,过滤后,一部分磷酸返回第一步分解磷矿,一部分作为成品浓磷酸,无需再浓缩。该工艺过程所需移出的反应热更少,操作条件更为宽泛,更易于控制。相比之下,湿法磷酸需要严格控制温度在 70 ~ 80℃,加酸速度、矿粉细度、游离硫酸浓度、 P_2O_5 % 含量等因素的可调范围也很小。

参考文献:

- [1] 张五平,张璠. 无机化工工艺学[M]. 北京:化学工业出版社,2001:124 - 128.
- [2] 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,1999:167 - 173.