

磷矿粉化学浸提法脱镁工艺研究

陈彬, 吴有丽, 项双龙*, 廖吉星

(贵州开磷集团股份有限公司, 贵州 贵阳 551109)

摘要:以贵州开阳磷矿粉为原料,研究了磷矿粉化学浸提法脱镁工艺。通过正交试验及极差分析获得磷矿粉脱镁最佳工艺条件:脱镁剂硫酸溶液浓度为2.0 mol/L, pH为1.0~2.0,反应时间为3.0 h,反应温度为45℃,液固比为3.0:1,同时得到脱镁后磷矿粉的镁磷比数学模型为 $y = 15\ 570\ 522\ 604.536 \times T^{-5.296} \times [\text{pH}]^{7.540} \times \tau^{-2.090} \times G^{-1.370} \times c^{-0.683} + 1.475$ 。在最佳工艺条件下,磷矿浆MgO脱除率为89.2%,P₂O₅损失率为2.8%,镁磷比为0.86%,达到HG/T 2673—1995湿法磷酸用矿优等品II类标准。采用脱镁后磷矿粉模拟生产重过磷酸钙,所得产品质量达到HG 2219—1991优等品标准。磷矿粉脱镁液经NH₄HCO₃溶液处理后可得到MgNH₄PO₄·6H₂O肥料副产物。

关键词:磷矿粉;化学浸提法;脱镁工艺;脱镁液

中图分类号:TQ115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)01-0058-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.014

Magnesium removal process from phosphate rock slurry by chemical extraction method

CHEN Bin, WU You-li, XIANG Shuang-long*, LIAO Ji-xing

(Guizhou Kailin Group Co., Ltd., Guiyang 551109, China)

Abstract: A magnesium removal process from Guizhou kaiyang phosphate rock powder is studied by chemical extraction method. The optimal process conditions are obtained by the orthogonal test and range analysis: 2.0 mol·L⁻¹ of sulfuric acid solution as magnesium removal agent, 1.0-2.0 of pH value, 3.0 hours of reaction time, 45℃ of reaction temperature and 3.0:1 of liquid phase/solid phase ratio. Based on the analysis of experimental data, a mathematical model of magnesium/phosphorus weight ratio is obtained as follows: $y = 15\ 570\ 522\ 604.536 \times T^{-5.296} \times [\text{pH}]^{7.540} \times \tau^{-2.090} \times G^{-1.370} \times c^{-0.683} + 1.475$. The removal rate of MgO from phosphate rock powder is 89.2% with 2.8% of P₂O₅ loss and 0.86% of $w(\text{MgO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$, meeting the HG/T 2673—1995 standard of phosphate rock in excellent product Grade II for the process of wet phosphoric acid. The phosphate rock powder after removal of magnesium is then used to simulate the production process of calcium triple superphosphate. The resultant product meets HG 2219—1991 excellent product standard. Moreover, MgNH₄PO₄·6H₂O fertilizer by-product can also be recycled from demagging liquid of phosphate rock powder by NH₄HCO₃ solution.

Key words: phosphate rock powder; chemical extraction; magnesium removal process; demagging liquid

磷矿伴生有害杂质中镁对湿法磷酸及磷复肥的生产危害尤为明显,当磷矿中镁质量分数过高,将影响磷酸钙晶体成长和转化过程,降低磷酸萃取槽生产能力,增加磷酸黏度,增加磷酸浓缩过程阻力等。同时,在磷铵生产中生成难溶的MgNH₄PO₄,降低产品水溶磷和有效磷含量,在重过磷酸钙生产中降低磷矿转化率,产品易吸湿结块^[1]。

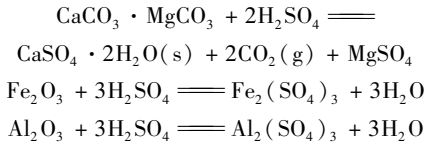
磷矿中镁质量分数已成为湿法磷酸生产中评价磷矿质量的主要指标之一。贵州开阳磷矿资源虽然品位较高,可不经选矿即可用于磷肥等生产,但伴随其中的镁质量分数亦明显偏高,给实际生产过程带来诸多不利影响。目前,磷矿脱镁方法主要有擦洗脱泥法^[2]、磁选法^[3]、重介质分选法^[4]、光电拣选

法^[5]、高温煅烧法^[6]、浮选法^[7]及化学浸提法^[8]。其中化学浸提法操作简单,除杂效率高,但当前所报道的磷矿化学浸提法脱镁工艺MgO脱除率较低,P₂O₅损失率较高,脱镁液无法有效处理,由于各自的缺陷都难于满足工业生产要求,因此,研究磷矿浆化学浸提法脱镁新工艺尤为重要。

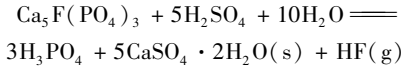
1 实验原理

天然磷矿石分为磷灰石和磷块岩2类,其主要成份均为氟磷酸钙[Ca₅F(PO₄)₃],磷矿中镁基本都以白云石(CaCO₃·MgCO₃)形式存在。利用弱硫酸介质下CaCO₃和MgCO₃的反应活性远大于氟磷酸钙的特性,使H⁺通过磷矿颗粒微细孔隙渗透至白

云石微粒表面参加反应,以达到分解 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 及脱除 Mg^{2+} 的目的。同时,稀酸中的 H^+ 还会和 Fe_2O_3 及 Al_2O_3 反应,其反应如下:



氟磷酸钙在稀酸脱镁过程中也会有少量分解,其反应如下:



2 实验部分

2.1 实验原料

磷矿粉(贵州开阳磷矿生产),其主要化学组成如表1所示;硫酸,质量分数为98%,成都市科龙化工试剂厂生产;蒸馏水。

表1 磷矿粉主要化学组成

组份	P_2O_5	MgO	R_2O_3	CO_2	SiO_2	CaO	F	Al
质量分数/%	32.07	2.59	2.68	5.03	4.68	46.95	3.72	6.00

2.2 工艺流程

磷矿粉化学浸提法脱镁工艺流程如图1所示。一定液固比的磷矿浆在一定温度及搅拌强度下,逐滴滴加脱镁剂稀硫酸溶液,控制料浆 pH,反应一定时间,反应结束后过滤,固相经洗涤干燥后得脱镁后磷矿粉,脱镁后磷矿粉用作重过磷酸钙生产原料。过滤和洗涤后液相可循环使用调配磷矿浆原料液固比,当过滤和洗涤液相中镁和磷富集一定程度后,以 NaOH 溶液处理生产副产物 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 优质化肥。

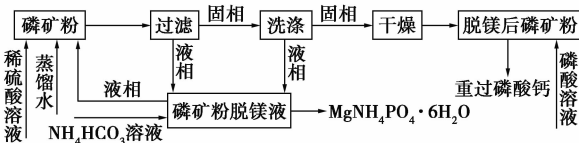


图1 磷矿粉化学浸提法脱镁工艺流程

2.3 分析方法

磷矿粉及脱镁液中 P_2O_5 质量分数采用磷钼酸喹啉质量法(GB/T 1871.1—1995)进行测定; MgO 质量分数采用 EDTA 容量法(GB/T 1871.1—1995)进行测定。

3 结果与讨论

3.1 正交试验设计

本实验中,主要探讨反应温度、pH、反应时间、

液固比及脱镁剂稀硫酸溶液浓度对磷矿粉脱镁效果的影响,设计五因素四水平正交试验表 $L_{16}(4^5)$,以确定磷矿粉最佳脱镁工艺条件。正交试验因素水平如表2所示。

表2 正交试验因素水平表

水平	因素				
	反应温度 (A)/ $^{\circ}\text{C}$	pH (B)	反应时间 (C)/h	液固比 (D)	脱镁剂浓度 (E)/(mol·L ⁻¹)
1	35	1.0~2.0	1.5	1.5:1	2.0
2	45	2.0~3.0	2.0	2.0:1	3.5
3	55	3.0~4.0	2.5	2.5:1	5.0
4	65	4.0~5.0	3.0	3.0:1	6.5

实验中测定的指标为脱镁后磷矿粉 $w(\text{MgO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 值。

3.2 正交试验结果与讨论

根据五因素四水平正交试验表 $L_{16}(4^5)$,进行磷矿粉脱镁试验,正交试验结果如表3所示。

表3 正交试验数据表

试验号	列号					指标
	A	B	C	D	E	$[w(\text{MgO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)]/\%$
P-1	35	4.0~5.0	3.0	3.0:1	2.0	2.67
P-2	35	3.0~4.0	2.5	2.5:1	3.5	2.83
P-3	35	2.0~3.0	2.0	2.0:1	5.0	2.81
P-4	35	1.0~2.0	1.5	1.5:1	6.5	2.12
P-5	45	4.0~5.0	2.5	2.0:1	6.5	2.25
P-6	45	3.0~4.0	3.0	1.5:1	5.0	1.65
P-7	45	2.0~3.0	1.5	3.0:1	3.5	1.53
P-8	45	1.0~2.0	2.0	2.5:1	2.0	1.00
P-9	55	4.0~5.0	2.0	1.5:1	3.5	5.13
P-10	55	3.0~4.0	1.5	2.0:1	2.0	2.10
P-11	55	2.0~3.0	3.0	2.5:1	6.5	1.15
P-12	55	1.0~2.0	2.5	3.0:1	5.0	0.90
P-13	65	4.0~5.0	1.5	2.5:1	5.0	3.69
P-14	65	3.0~4.0	2.0	3.0:1	6.5	1.83
P-15	65	2.0~3.0	2.5	1.5:1	2.0	0.88
P-16	65	1.0~2.0	3.0	2.0:1	3.5	0.76

为获得最优化工艺条件,对表3实验结果进行极差分析及方差分析,结果如表4及表5所示。

由极差分析及方差分析结果可知:影响磷矿粉脱镁效果各因素顺序为:B > C > A > E > D。即因

表 4 磷矿粉镁磷比极差分析表

指标	列号				
	A	B	C	D	E
k1	2.61	1.20	2.36	2.45	1.66
k2	1.61	1.59	2.69	1.98	2.56
k3	2.32	2.10	1.72	2.17	2.26
k4	1.79	3.44	1.56	1.73	1.84
R	1.00	2.24	1.14	0.71	0.90
较优水平	A2	B1	C4	D4	E1
因素主次	B1 > C4 > A2 > E1 > D4				

表 5 磷矿粉镁磷比方差分析表

方差来源	方差平方和	自由度	F 值	显著性
A	2.59	3	4.05	
B	11.44	3	17.88	**
C	3.46	3	5.41	*
D	1.10	3	1.72	
E	2.03	3	3.17	
误差	1.28	6		

注: $F(0.01)$ 临界值 = 9.78; $F(0.05)$ 临界值 = 4.76。

素 B 和 C 的水平变化对指标的影响最大, 显著性强, 因素 D 对指标的影响最小, 显著性弱。因此, 最佳磷矿粉脱镁工艺条件为 A2B1C4D4E1, 即反应温度为 45℃, pH 为 1.0 ~ 2.0, 反应时间为 3.0 h, 液固比为 3.0:1 及脱镁剂浓度为 2.0 mol/L。按照上述工艺条件进行磷矿粉脱镁实验, 脱镁后磷矿粉 $w(\text{MgO})/w(\text{P}_2\text{O}_5)$ 为 0.86%, 磷矿浆 MgO 脱除率为 89.2%, P_2O_5 损失率为 2.8%, 脱镁效果甚好。

贵州开阳磷矿粉脱镁效果的数学模型描述为:

$$y = a \cdot T^b \cdot [\text{pH}]^c \cdot \tau^{-d} \times G^e \times c^f + g$$

式中, y 为脱镁后贵州开阳磷矿粉镁磷比, %; T 为反应温度, K; pH 为反应料浆 pH; τ 为反应时间, h; G 为反应料浆液固比; c 为脱镁剂硫酸溶液浓度, mol/L; a, b, c, d, e, f, g 为待定常数。

根据正交试验结果, 经拟合得到的数学模型为:

$$y = 15\ 570\ 522\ 604.536 \times T^{-5.296} \times [\text{pH}]^{7.540} \times \tau^{-2.090} \times G^{-1.370} \times c^{-0.683} + 1.475$$

该数学模型相关系数 $R = 0.86$ 。

3.3 重过磷酸钙的制备

利用脱镁前后的磷矿粉模拟生产重过磷酸钙, 生产工艺条件为: 湿法磷酸 $w(\text{P}_2\text{O}_5) \geq 45.5\%$, $w(\text{含固}) \leq 5\%$, 酸温 $\geq 75^\circ\text{C}$, 酸矿比为 2.5:1, 熟化时间为 14 d, 熟化后造粒、干燥、筛分、冷却及包装得

产品。对比分析产品质量, 结果如表 6 所示。结果表明, 脱镁后磷矿粉用以生产重过磷酸钙, 质量远优于脱镁前磷矿粉生产的重过磷酸钙, 产品质量达到 HG 2219—1991 优等品标准。

表 6 脱镁前后磷矿粉模拟生产重过磷酸钙产品质量

样品	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{总}} / \%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{有效}} / \%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)_{\text{游离}} / \%$
	脱镁前磷矿粉生产重过磷酸钙	46.5	39.1
脱镁后磷矿粉生产重过磷酸钙	47.3	46.0	4.3

样品	$w(\text{H}_2\text{O})_{\text{游离}} / \%$	粒度(1.0 ~ 4.0mm) / %	颗粒平均抗压强度 / N
	脱镁前磷矿粉生产重过磷酸钙	4.0	91
脱镁后磷矿粉生产重过磷酸钙	3.5	93	31

3.4 磷矿粉脱镁液的处理

在最佳工艺条件下进行磷矿粉脱镁反应, 反应结束后料浆过滤, 脱镁滤液成分分析结果发现, 脱镁液中 P_2O_5 质量分数为 0.31%, MgO 质量分数为 0.99%, 具有一定的回收利用价值。研究发现, 以 NH_4HCO_3 溶液调节脱镁液 pH 为 5.5 ~ 5.7, 反应温度为 25℃, 反应时间为 30 min, 搅拌转速为 150 r/min, 此后陈化处理 120 min, 制得 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 肥料副产物, 脱镁液中 P_2O_5 回收率达 96% 以上。

4 结论

以贵州开阳磷矿粉为原料, 研究了磷矿粉化学浸提法脱镁工艺, 获得磷矿粉脱镁最佳工艺条件为: 脱镁剂硫酸溶液浓度为 2.0 mol/L, pH 为 1.0 ~ 2.0, 反应时间为 3.0 h, 反应温度为 45℃, 液固比为 3.0:1, 同时得到脱镁后磷矿粉的镁磷比数学模型为 $y = 15\ 570\ 522\ 604.536 \times T^{-5.296} \times [\text{pH}]^{7.540} \times \tau^{-2.090} \times G^{-1.370} \times c^{-0.683} + 1.475$ 。最佳工艺条件下, 磷矿浆 MgO 脱除率为 89.2%, P_2O_5 损失率为 2.8%, 镁磷比为 0.86%。相较于当前工业应用较为广泛的浮选法脱镁工艺, 硫酸化学浸提法脱镁工艺可避免浮选设备的巨大投资、化学药剂的大量使用及其对环境造成的严重破坏。同时扩大了集团公司使用磷矿的范围, 减少了资源对企业发展的制约, 该研究为中低品位磷矿特别是高镁磷矿的综合利用

(下转第 62 页)

的有效利用,达到汽油降苯的目的。因此,烷基化降苯方法的研究具有重要的现实意义。笔者利用改性 ZSM-5 分子筛对汽油降苯工艺过程进行分析优化,并考察了工业重整油的降苯效果,为烷基化降苯工艺的研发提供数据参考^[5-6]。

1 实验部分

1.1 催化剂及原料

苯及甲醇,分析纯,纯度 $\geq 99.0\%$ 。

催化剂由一定硅铝摩尔比的 HZSM-5 原粉与拟薄水铝石粘结剂混合均匀,酸化后加入特定助剂,经过挤条、烘干、焙烧等过程制备成型,通过适当条件水热改性并由浸渍法负载一定量的改性元素制得。其主要物化性质如表 1 所示。

表 1 催化剂的物化性质

项目	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	压碎强度/ ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-1}$)	强酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)	弱酸量/ ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)
数值	220.0	0.12	2.27	115	0.057	0.052

1.2 实验装置及方法

装填 5 g 催化剂于 10 mL 等温固定床反应器,程序升温至反应温度,氮气充压至设定压力。一定摩尔比混合的苯及甲醇原料通过计量泵进入反应体系,经预热段气化后进入反应器恒温段,冷却后进入气液分离器。气相产物收集于气袋,液相产物收集于取液瓶,利用色谱分析各产物组成。取 24 h 内产物平均值作为实验数据,苯转化率(X)及甲醇有效

利用率(Y)计算式如下:

$$X = \frac{[(\text{原料中苯的摩尔数} - \text{产物中苯的摩尔数}) / \text{原料中苯的摩尔数}] \times 100\%}{}$$

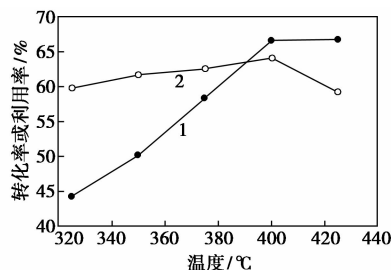
$$Y = (\text{苯系物支链碳原子摩尔数} / \text{原料甲醇摩尔数}) \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

苯与甲醇的烷基化反应是放热反应,温度对工艺过程的影响效果明显。过低的温度无法保证催化剂活性,反应速率减慢,对苯的脱除能力下降;而较高的温度抑制了烷基化过程,苯的平衡浓度较高,脱除效果不理想,而且还会引起芳烃组分的聚合生焦,降低产品收率。因此,需要确定适宜的反应温度^[6]。

利用 10 mL 恒温固定床反应器,在压力为 2.0 MPa,醇苯摩尔比为 2.0,苯的重时空速为 2.0 h^{-1} 的条件下,研究了反应温度对催化剂脱苯性能的影响。反应温度对苯的转化率及甲醇有效利用率的影响如图 1 所示。



1—苯的转化率;2—甲醇有效利用率

图 1 反应温度对苯转化率及甲醇有效利用率的影响

(上接第 60 页)

及规模化生产提供了理论依据。采用脱镁后磷矿粉模拟生产重过磷酸钙,所得产品质量达到 HG 2219—1991 优等品标准。此外,脱镁液经处理后制得的副产物 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 优质化肥具有潜在的经济价值。

参考文献

- [1] 刘荣,郑之银,陈宇等. 化学法脱除磷矿中镁杂质的研究进展[J]. 磷肥与复肥,2012,27(4):11-13.
- [2] Abdel Zaher M Abouzeid. Physical and thermal treatment of phosphate ores: An overview[J]. International Journal of Mineral Processing,2008,85(4):59-84.
- [3] Jdid E A, Blazy P. Removal of ferrous dolomite by magnetic separation from the Egyptian Abu Tartur phosphate ore [J]. Miner Process,1997,(49):49-58.

- [4] 魏祥松,黄启生,李宇新. 花果树磷矿重介质选矿研究与应用综述[J]. 化工矿产地质,2010,32(3):186-188.
- [5] 吴祥斌,段希祥,戴惠新. 中低品位磷矿富集的新方法—干式电选法[J]. 化工矿物与加工,2003,9:7-9.
- [6] Watti A, Alnjjar M, Hammal A. Improving the specifications of Syrian raw phosphate by thermal treatment[J]. Arabian Journal of Chemistry,2011,10(3):109-111.
- [7] Elmahdy A M, El-Mofly S E. Abdel-Khalek a bacterially induced phosphate-dolomite separation using amphoteric collector[J]. Separation and Purification Technology,2013,102:84-102.
- [8] Gharabaghi M, Noaparast M, Irannajad M. Selective leaching kinetics of low-grade calcareous phosphate ore in acetic acid[J]. Hydrometallurgy,2009,95(3/4):341-345. ■