

硝酸复合溶剂酸解磷尾矿工艺条件研究

张萍花, 刘代俊, 陈建钧*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610025)

摘要: 为了减少磷尾矿对环境的污染, 实现磷尾矿中磷、镁、钙等资源的综合利用, 采用硝酸复合溶剂浸取法对磷尾矿中磷、镁、钙回收工艺进行了研究。考察了多种因素对磷尾矿酸解过程的影响, 并对工艺条件进行了优化。当液固比为 4:1, 反应时间为 2 h, 硝酸质量分数为 42%, 反应温度为 60℃, 转速为 400 r/min, 硝酸钙质量分数为 15% 时, 镁、钙的回收率分别为 94.53%、90.07%, P_2O_5 的回收率为 72.92%, P_2O_5 质量分数由 7.12% 提高到 20.65%。

关键词: 磷尾矿; 酸解; 硝酸复合溶剂

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)03-0104-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.03.025

Acid hydrolysis process for phosphate tailing by using nitric acid mixed solvent

ZHANG Ping-hua, LIU Dai-jun, CHEN Jian-jun*

(College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610025, China)

Abstract: To reduce the pollution of phosphate tailing, a process for recovery of phosphorus, magnesium, calcium, etc., from phosphate tailing by using nitric acid mixed solvent is proposed. The influencing factors on acid hydrolysis process are studied. The optimal conditions are shown as follows: 4:1 ratio of solid and liquid, 2 hours of reaction time, 42% mass fraction of nitric acid, 60℃ of reaction temperature, 400 r/min of stirring rate and 15% mass fraction of calcium nitrate. Under the optimal condition, the recovery rates of magnesium and calcium are 94.53% and 90.07%, respectively. The recovery rate of P_2O_5 is 72.92%. The mass fraction of P_2O_5 is also increased from 7.12% to 20.65%.

Key words: phosphate tailing; acid hydrolysis; nitric acid mixed solvent

磷尾矿主要来自于磷矿选矿剩下的尾渣, 属工业固体废弃物中的矿业固体废弃物^[1]。磷尾矿长期得不到有效处理, 既造成了环境的严重污染, 又造成资源的大量浪费, 因此对磷尾矿的综合利用具有重要意义^[2-5]。

路学军等^[6]以磷尾矿为原料生产加气混凝土制品; 管宗甫等^[7]利用磷渣、磷矿和磷尾矿配制成水泥熟料烧成助剂, 并用助剂烧成高强水泥熟料。虽然在一定程度上实现了磷尾矿的综合利用, 但成本较高, 工艺过程复杂, 利用有限。

国内不少学者^[8-9]对磷尾矿进行物相及化学组成分析, 研究结果表明, 目前磷尾矿大多为高镁钙的白云石。于是, 一些学者^[10-13]采用硫酸来酸解磷尾矿, 虽实现了高镁、钙回收率, 但由于 Ca^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成硫酸钙沉淀进入矿渣, 矿渣中 P_2O_5 品位未能得到大幅提升甚至略有下降。因此, 磷尾矿由“废石”转化成“商品矿”, 不但需要脱除大部分 MgO 、 CaO , 而且要使 P_2O_5 品位有较大的提升。笔者采用硝酸复合溶剂浸取磷尾矿, 不仅可以脱除磷

尾矿中镁和钙, 提高磷的质量分数, 而且进入酸解液中的镁、钙离子可经过进一步加工生产得到含镁钙产品, 笔者主要介绍磷尾矿酸解过程。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用的磷尾矿成分如表 1 所示。

表 1 实验所用磷尾矿成分

组分	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Fe_3O_4	Al_2O_3
质量分数/%	7.12	34.98	14.01	6.08	0.35	0.63

仪器: 电动搅拌器; 真空泵; 恒温加热套; 电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES); 蠕动泵。

主要实验试剂如表 2 所示。

表 2 实验主要试剂

用途	试剂名称	药品等级
脱镁钙	硝酸	分析纯
P_2O_5 测定	硝酸、盐酸、喹啉、钼酸钠、柠檬酸、丙酮	分析纯

收稿日期: 2015-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21076163)

作者简介: 张萍花(1989-), 女, 硕士生, 研究方向为化工新技术、新工艺开发, 18381086599@163.com; 陈建钧(1976-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为化工(含冶金)新材料、新工艺开发, 通讯联系人, chenjianjun@scu.edu.cn。

续表

用途	试剂名称	药品等级
MgO 测定	氢氧化钠、盐酸、三乙醇胺、乙二醇二乙醚 二胺四乙酸(EGTA)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA)、酸性铬蓝 K、萘酚绿 B、氯化钾、孔 雀绿指示剂、氯化铵、氨水	分析纯
CaO 测定	氢氧化钠、盐酸、三乙醇胺、乙二胺四乙酸 二钠(EDTA)、氧化钙、溴酚蓝指示剂、孔雀 绿指示剂、钙羧酸指示剂	分析纯

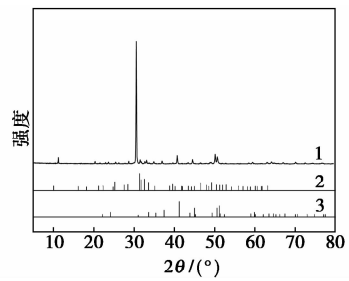
1—原料磷尾矿;2—标准 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;3—标准 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$

图1 原料磷尾矿的X射线粉末衍射图

1.2 实验方法

向反应器中加入一定量按比例配置好的硝酸复合溶剂,在合适的搅拌转速下,将复合溶剂升温至某一温度;向反应器中加入计算量的磷尾矿,加料完毕,保温反应 2 h,反应完后,过滤,将滤饼置于烘箱中于 95℃ 下干燥 2 h,得到酸解残渣。按照国标 GB/T 1871.1—1995《磷矿石和磷精矿中五氧化二磷质量分数的测定》,GB/T 1871.5—1995《磷矿石和磷精矿中氧化镁质量分数的测定》,GB/T 1871.4—1995《磷矿石和磷精矿中氧化钙质量分数的测定》分别测定酸解残渣中的 P_2O_5 、 MgO 、 CaO 的质量分数。

磷、镁、钙回收率采用如下公式进行计算(其中磷的回收率是指酸解残渣中 P_2O_5 的量与磷尾矿中 P_2O_5 的量的比值;镁、钙的回收率是指酸解进入液相中 MgO 、 CaO 的量与磷尾矿中 MgO 、 CaO 的量的比值):

$$Y_{\text{P}_2\text{O}_5} = (B \times X_{\text{P}_2\text{O}_5}) / (A \times X_{1\text{P}_2\text{O}_5}) \quad (1)$$

$$Y_{\text{MgO}} = 1 - (B \times X_{\text{MgO}}) / (A \times X_{1\text{MgO}}) \quad (2)$$

$$Y_{\text{CaO}} = 1 - (B \times X_{\text{CaO}}) / (A \times X_{1\text{CaO}}) \quad (3)$$

其中:A为磷尾矿的质量,g;B为酸解残渣的质量,g; $X_{\text{P}_2\text{O}_5}$ 为酸解残渣 P_2O_5 的质量分数,%; $X_{1\text{P}_2\text{O}_5}$ 为磷尾矿 P_2O_5 的质量分数,%; X_{MgO} 为酸解残渣 MgO 的质量分数,%; $X_{1\text{MgO}}$ 为磷尾矿 MgO 的质量分数,%; X_{CaO} 为酸解残渣 CaO 的质量分数,%; $X_{1\text{CaO}}$ 为原料磷尾矿 CaO 的质量分数,%。

2 实验结果和分析

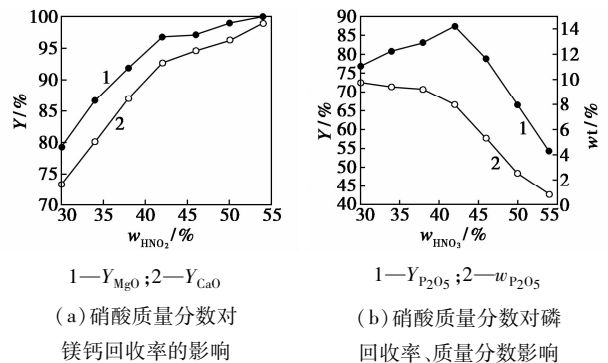
2.1 磷尾矿的物相分析

利用X射线粉末衍射仪对磷尾矿进行物相分析,结果如图1所示。

从图1中可以看出,磷尾矿主要由2种物质组成,经Jade软件分析得其主要是由白云石 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 以及少量的磷灰石组成。

2.2 硝酸质量分数对回收磷镁钙的影响

在液固比为 4:1,反应温度为 60℃,转速为 400 r/min,反应时间为 2 h 条件下,考察酸解液中硝酸质量分数对磷、镁、钙回收率的影响,结果如图2所示。

1— Y_{MgO} ;2— Y_{CaO} (a) 硝酸质量分数对
镁钙回收率的影响1— $Y_{\text{P}_2\text{O}_5}$;2— $w_{\text{P}_2\text{O}_5}$ (b) 硝酸质量分数对磷
回收率、质量分数影响图2 酸解液中硝酸质量分数对
磷、镁、钙回收率的影响

由图2可知,镁、钙的回收率随着硝酸质量分数的增加而增加,磷回收率随着硝酸质量分数的增加而下降。酸解残渣中 P_2O_5 质量分数随着硝酸质量分数的增加而增加,当硝酸质量分数大于 42% 后,继续增大硝酸质量分数,酸解残渣中 P_2O_5 质量分数下降。

这是由于白云石和氟磷灰石与硝酸反应可以看成是平行反应,根据热力学计算结果可知,白云石优先与硝酸反应。当硝酸质量分数较低时,此时体系中 H^+ 不足,硝酸主要和白云石反应,仅有少量的氟磷灰石与硝酸反应,绝大部分磷被留在固体中从而使酸解残渣中 P_2O_5 质量分数先增大;随着硝酸质量分数的增大,白云石完全反应,剩余 H^+ 与氟磷灰石反应,磷进入溶液,导致了磷回收率下降,酸解渣中 P_2O_5 质量分数也随之下落。考虑到硝酸质量分数大于 42% 时,镁钙回收率缓慢上升,而磷回收率、酸解渣中 P_2O_5 质量分数下降明显,故最佳硝酸质量分数为 42%。

2.3 酸解温度对回收磷镁钙的影响

在液固比为 4:1, 转速为 400 r/min, 反应时间为 2 h, 硝酸质量分数为 42% 的条件下, 考察酸解温度对磷镁钙回收率的影响, 结果如图 3 所示。

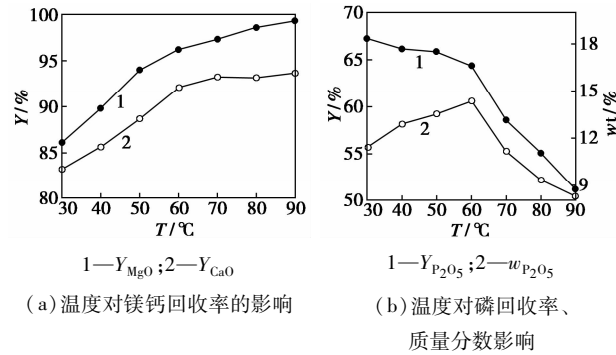


图 3 酸解温度对磷镁钙回收率的影响

从图 3 可以看出, 镁、钙回收率随着酸解温度的升高而升高, 磷回收率则相反, 酸解残渣中 P₂O₅ 质量分数随着酸解温度升高先上升到最大值 14.36% 后急剧下降。

硝酸复合溶剂分解磷尾矿的机理可认为是粒径减小的缩芯模型, 属于液膜控制的化学反应过程。温度上升, 有利于传质过程的进行, 同时表面反应速度也加快, 液相的黏度降低, 离子扩散速度加快, 减少了扩散阻力, 均有利于降低磷矿中磷的回收率和提高镁钙的脱除率^[14-16]。综合考虑这 4 个指标以及升高温度产生的费用, 最佳酸解温度为 60°C。

2.4 转速对回收磷镁钙的影响

在液固比为 4:1, 酸解温度为 60°C, 反应时间为 2 h, 硝酸质量分数为 42% 的条件下, 考察转速对磷镁钙回收率的影响, 结果如图 4 所示。

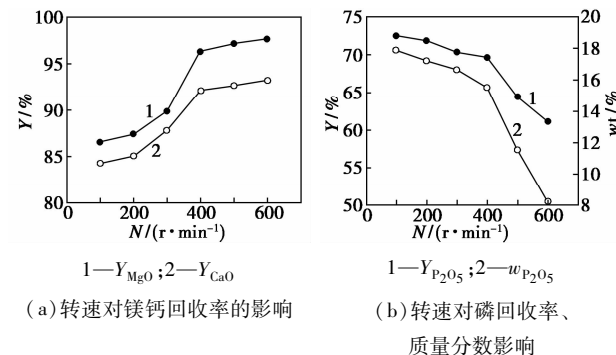


图 4 转速对磷镁钙回收率的影响

由图 4 可知, 在较低转速下, 镁、钙的回收率随着转速的增加显著增大, 当转速超过 400 r/min 时, 镁、钙的回收率增加缓慢; 在较低转速下, 磷的回收率、酸解残渣中 P₂O₅ 质量分数随着转速的增加缓慢下降, 当转速超过 400 r/min, 磷的回收率、酸解残渣

中 P₂O₅ 质量分数下降明显。

这是由于随着转速增大, 反应体系的扩散阻力被逐渐消除, 反应物料复合均匀, 反应进行的更加彻底, 有利于气体的挥发消除泡沫, 有助于消除局部过浓并加速界面层离子的扩散, 促进矿粉表面的更新, 增加反应速度, 改善结晶条件; 若继续增大转速则增加反应的动力消耗, 破坏晶体的结构。由图 4 可知, 当转速为 400 r/min 时, 此时扩散阻力已被完全消除, 故选取最佳转速为 400 r/min。

2.5 硝酸钙质量分数对回收磷钙镁的影响

在固液比为 4:1, 转速为 400 r/min, 反应时间为 2 h, 温度为 60°C, 硝酸质量分数为 42% 的条件下, 考察硝酸钙质量分数对磷镁钙回收率的影响, 结果如图 5 所示。

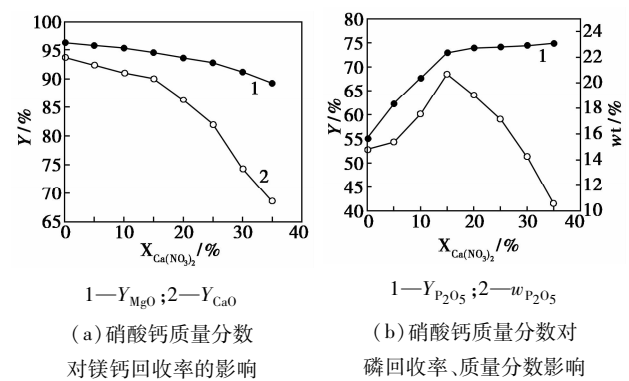


图 5 硝酸钙质量分数对磷镁钙回收率的影响

从图 5 可以看出, 酸解液中硝酸钙对镁的回收率的影响不明显, 对其他 3 个指标的影响较大。随着硝酸钙质量分数的增加, 钙回收率下降, 磷回收率上升, 酸解残渣中 P₂O₅ 质量分数先增大后减小。当硝酸钙质量分数大于 15% 时, 钙回收率、酸解残渣中 P₂O₅ 明显下降, 磷的回收率缓慢上升。

这是由于, 当溶液中存在 Ca²⁺ 时, 钙与磷酸根倾向于以磷酸盐的形式赋存, 他们的溶解度相对较低, 因此被留在固相, 从而有效地减少了磷损失率, 综合考虑, 确定硝酸钙质量分数为 15% 为最佳工艺条件。

3 总结

(1) 通过硝酸复合溶剂酸解磷尾矿实验表明: 硝酸质量分数、酸解温度、转速、硝酸钙质量分数是磷尾矿中 P₂O₅、MgO、CaO 回收率和酸解残渣中 P₂O₅ 质量分数的影响因素。

(2) 硝酸复合溶剂酸解磷尾矿的最优条件为:

(下转第 108 页)

复合制得自分散型 β -环糊精掺杂聚苯胺/聚丙烯酸(β -CD-PANI/PA)复合防腐蚀涂料,并考察了其对于A3钢的防腐蚀性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯胺、过硫酸铵、盐酸(36%)、聚丙烯酸涂料,均为分析纯; β -环糊精为生化试剂BR。

JSM-7500F 扫描电镜(日本 JEOL 生产);IR-Tracer-100 型红外光谱仪(日本岛津公司生产);CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司生产);Zetasizer Nano ZS 型纳米粒度仪(英国马尔文仪器公司生产)。

1.2 β -环糊精掺杂聚苯胺的制备

称取一定量苯胺(ANI)、过硫酸铵(APS)和 β -环糊精(β -CD),分别加入到10、15、15 mL浓度为1 mol/L盐酸溶液中。将 β -CD盐酸溶液加入ANI盐酸溶液中,搅拌0.5 h。随后将含有APS的盐酸溶液缓慢逐滴加入 β -环糊精和苯胺的混合酸溶液中,大约2 min后,溶液有较为明显的蓝绿色出现,并且颜色逐渐变深向蓝黑色发展,密封正在反应的锥形瓶和未添加完毕的剩余APS盐酸溶液。反应8 min左右,溶液变为蓝黑色液体,并有固体在瓶壁上出现。搅拌24 h后,缓慢加入剩余APS盐酸溶液,继续搅拌。24 h后停止搅拌,离心洗涤至中性,

通过抽滤分离固液,将固体用去离子水洗涤数次后取出,放于干燥处自然风干,得到墨绿色粉末状固体。

1.3 聚苯胺/聚丙烯酸复合防腐蚀涂层的制备

取不同量 β -环糊精掺杂聚苯胺粉末分别溶于一定量去离子水,混合均匀,制得5组不同浓度的聚苯胺溶液,每组质量均为10 g,分别与15 g水性聚丙烯酸涂料混合,搅拌均匀,从而制得5组不同质量分数的聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料,聚苯胺质量分数分别为0、0.25%、0.5%、1%。

用软毛刷将复合涂料均匀刷涂在已打磨处理并清洗干净的11.5 mm×72.4 mm A3钢表面,不能有气泡,30℃预干燥20 min,膜透明后可再刷涂1次,控制膜层厚度在50 μ m左右。在60℃烘干2 h后,制成电极,固定电极膜层面积为2.3 cm²。

1.4 测试与表征

利用扫描电镜观察聚苯胺和掺杂聚苯胺的表面形貌;通过傅里叶红外光谱对 β -环糊精、聚苯胺、掺杂聚苯胺进行结构表征;利用纳米粒度电位仪对掺杂聚苯胺、聚丙烯酸涂料以及聚苯胺/聚丙烯酸复合涂料的粒度分布进行表征。

通过三电极测试系统,在3.5%的氯化钠溶液中,利用CHI660E电化学工作站进行动电位扫描,其中辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞。扫描速率为0.005 V/s。

(上接第106页)

固液比为1:4,反应时间为2 h,硝酸质量分数为42%,反应温度为60℃,转速为400 r/min,硝酸钙质量分数为15%。

(3)在最佳的酸解条件下: P_2O_5 的回收率达到72.92%, P_2O_5 质量分数由7.12%提高到20.65%,可以直接作为精磷矿使用;此时镁钙的脱除率分别为94.53%、90.07%,可用于制备附加值更高的产品,实现磷尾矿的综合利用。

参考文献

- [1] 任清宇,姚金蕊.中国磷矿资源的特点与开发策略[J].矿业快报,2006,(2):1-4.
- [2] 吴初国,段耀峰,舒志明.我国矿产资源安全形势分析[J].国土资源情报,2013,(8):7-13+25.
- [3] 柳正.我国磷矿资源的开发利用现状及发展战略[J].中国非金属矿工业导刊,2006,(1):21-23.
- [4] 张军立,曹占芳.白云石开发利用研究进展[J].广州化工,2010,(9):56-58.
- [5] 我国磷矿供需形势分析及对策建议[J].化工矿物与加工,

2004,(5):1-2+23.

- [6] 路学军,吕子健,卢中宝,等.锦屏磷矿尾矿砂综合利用探讨[J].化工矿物与加工,2005,(5):28-30.
- [7] 管宗甫,陈益民,郭随华,等.磷矿石、磷渣、磷尾矿在烧成高强度水泥熟料中的作用[J].硅酸盐通报,2005,(3):81-84.
- [8] 高晓明,胡宏,解田.瓮福高镁低品位磷尾矿渣工艺特性的研究[J].贵州化工,2010,(6):4-6.
- [9] 金绍祥,杨涛,杨正良.高镁磷尾矿中钙、镁、磷赋存状态研究[J].中国无机分析化学,2012,(1):37-42+50.
- [10] 谭志斗,胡远芳,吕莉,等.某高镁磷尾矿硫酸分解工艺条件初步研究[J].矿产综合利用,2005,(4):38-41.
- [11] 谭志斗.硫酸连续分解高镁磷尾矿的实验研究[J].化工矿物与加工,2006,(2):7-9.
- [12] 谭志斗,刘燕.高镁磷尾矿在硫酸中的溶解动力学[J].化工矿物与加工,2006,(10):1-3+19.
- [13] 王政,李军旗,黄芳,等.硫酸浸出瓮福高镁磷矿的工艺条件研究[J].贵州化工,2008,(5):7-9.
- [14] 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,(3):6-8.
- [15] 丁炜,安泓沟,刘期崇,等.硝酸分解磷矿的宏观动力学研究[J].磷矿设计与粉体工程,2002,(2):4-8+1.
- [16] 黄隐华,丁炜,张允湘,等.硝酸分解磷矿的宏观动力学研究[J].化学研究与应用,2002,(2):153-156. ■