

文章编号:1674-2869(2018)04-0386-05

磷尾矿循环酸浸试验的研究

杨 成¹,李 防²,潘志权¹,张华丽^{*1}

1. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
2.湖北兴发化工集团股份有限公司,湖北 宜昌 443000

摘 要:采用工业盐酸对高镁磷尾矿进行酸解预处理,得到酸解滤液和渣相,对得到的渣相进行水洗,水洗液与酸解滤液混合后产生固体1,再对其固液分离后的液体进行酸化处理,酸化滤液进行浓缩产生固体2,浓缩滤液通过循环酸解使滤液中的磷和镁得到富集。结果表明,经富集后酸解液中 MgO 和 P₂O₅ 的质量浓度可分别达到 116.07 g/L 和 49.99 g/L,酸化液中 MgO 和 P₂O₅ 的质量浓度可分别达到 170.37 g/L 和 72.06 g/L。经 XRD 物相和 XRF 化学组成分析可知固体 1 主要物质为 CaClH₂PO₄·H₂O 和 CaSO₄·2H₂O,固体 2 主要物质为 MgCl₂ 以及 Ca(PO₃)₂,为进一步利用该物质打下基础。

关键词:磷尾矿;循环;酸解

中图分类号:TD926 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2018.04.007

Circulating Acidolysis Test of Phosphate Tailings

*YANG Cheng¹, LI Fang², PAN Zhiquan¹, ZHANG Huali^{*1}*

1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. Hubei Xingfa Chemical Group Co., LTD, Yichang 443000, China

Abstract: The phosphate tailings with high magnesium content were pretreated by industrial hydrochloric acid, obtaining the acid solution and slag. We washed the slag with water, then mixed washing water with the acid solution, gaving the solid No.1. The filtrate during the preparation of the solid No.1 was acidified with sulphuric acid and concentrated to produce solid No.2. The phosphorus and magnesium in the concentrated filtrate were enriched by cyclic acid hydrolysis. The results showed that magnesium oxide and phosphorus pentoxide in the acid solution reached 116.07 g/L and 49.99 g/L, respectively, and magnesium oxide and phosphorus pentoxide in the acidizing fluid reached 170.37 g/L and 72.06 g/L, respectively after enriching. Testing by X-ray diffraction spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry, the main components of the solid No.1 were monocalcium chlorophosphate and dihydrate gypsum, and the main components of the solid No.2 were magnesium chloride and calcium metaphosphate, which laid the foundation for further utilization of these substances.

Keywords: phosphate tailings; circulate; acid hydrolysis

我国磷矿资源储量丰富,但约 80%以上为中低品位磷矿^[1],为了满足优质磷酸和浓度高的磷肥生产需求,必须经过选矿富集后才能加以利用^[2]。浮选工艺原理表明,磷矿经浮选后会产生大量的

尾矿,其中质量分数 $w(\text{MgO}) \geq 15\%$, $w(\text{P}_2\text{O}_5) \leq 10\%$ ^[3]。目前这些尾矿的随意堆放,不仅会浪费资源,并且会造成环境污染^[4],因此,对磷矿资源的二次开发综合利用极其重要^[5]。综合开发利用磷尾

收稿日期:2017-08-20

作者简介:杨成,硕士研究生。E-mail:18602755250@163.com

*通讯作者:张华丽,博士,副教授,硕士研究生导师。E-mail:zhanghl413@126.com

引文格式:杨成,李防,潘志权,等. 磷尾矿循环酸浸试验的研究[J]. 武汉工程大学学报,2018,40(4):386-390.

矿中的有用成分不仅能改善生态环境和可持续利用资源,而且能产生巨大的经济和社会效益^[6]。

黄芳等^[7]对磷矿浮选尾矿在硫酸中的酸解行为进行了研究。黄芳等^[8]对磷尾矿的酸解动力学过程介微观现象进行了研究,解释了硫酸酸解过程的反应机理。赵琦^[9]以高镁磷尾矿为研究对象,对其进行新药剂再浮选,得到了品位为19.06%、回收率为91.19%的镁精矿。吴梦^[10]以磷尾矿为原料,采用氨水沉淀法制备纳米氢氧化镁,团聚现象明显,可作为添加型高效抑烟阻燃剂应用于塑料、橡胶等领域。马会娟等^[11]以磷尾矿为原料,采用工业盐酸分解高镁磷尾矿并制备硫酸镁产品,制得的七水硫酸镁产品符合国家行业一等品标准。马会娟等^[12]以磷尾矿为原料,采用循环酸浸-复盐结晶法制备磷酸二铵,制得的磷酸二铵产品符合国家标准优等品的要求。高金锋等^[13]以改性后的铁尾矿为原料,采用干压成型方法制备出蒸压砖;罗力等^[14]以铁尾矿、石灰石为原料制备出硅酸盐水泥熟料;Onuaguluchi等^[15]利用铜尾矿制备混凝土;Shettima等^[16]对采用铁尾矿作为细料制备混凝土的可行性进行了研究;张龙等^[17]针对沙柳木粉对添加造孔剂法制备粉煤灰基多孔陶瓷的影响进行了研究等。

试验选取湖北某地高镁磷尾矿作为原料,对此尾矿进行物相及化学全元素分析后发现,该尾矿的主要物相为白云石 $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 和氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$,其中 P_2O_5 质量分数为8.0%, MgO 为14.6%,而 CaO 为33.2%,可看作高镁磷尾矿。

试验采用工业盐酸对高镁磷尾矿进行酸解预处理,得到酸解滤液和渣相,对得到的渣相进行水洗,水洗液与酸解滤液混合后产生固体1,再对其固液分离后的液体进行酸化处理,酸化滤液进行浓缩产生固体2,浓缩滤液通过循环酸解使滤液中的磷和镁得到富集^[18]。

1 实验部分

1.1 实验原料

该磷尾矿来自于湖北某选矿企业,化学成分分析(质量分数,%) CaO ,49.506; MgO ,19.498; P_2O_5 ,15.992; SiO_2 ,7.654; Al_2O_3 ,1.797; K_2O ,0.420; TiO_2 ,0.186; MnO ,0.110; Fe_2O_3 ,0.957; Na_2O ,0.116; SrO ,0.039。

用X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)对尾矿进行物相分析,XRD检测结果见图1。

经图1分析可知,该磷矿尾矿主要以白云石

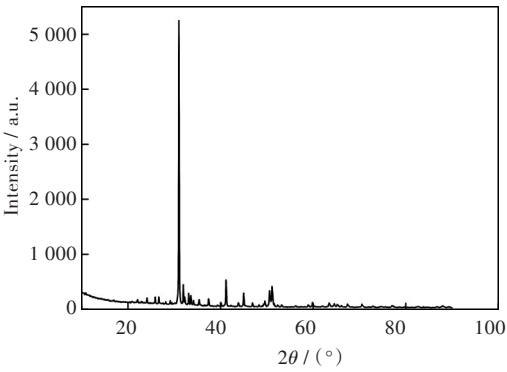


图1 尾矿XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of phosphate tailing

$[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ 和氟磷灰石 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ 等矿相组成,其质量分数分别为93.53%、6.47%。

1.2 实验方法

取适量工业盐酸倒入3 000 mL圆底烧瓶中,系统升温至某一温度,用加料漏斗连续性加入一定量的磷尾矿。待加完毕反应一段时间后停止搅拌,保温抽滤,滤饼为未参加反应的硅渣,用适量的水连续分别洗涤3次,烘干,测定硅渣的质量及其 CaO 、 MgO 和 P_2O_5 含量,计算其分解率^[18]。所得滤液为酸解液,将其与矿渣一次水洗液均匀混合静置,次日离心过滤,离心滤液测定钙镁磷含量后转入2 000 mL烧杯,用恒压滴液漏斗连续缓慢滴加与钙离子等摩尔的浓硫酸进行酸化除钙,待浓硫酸滴加完毕后继续反应一段时间使硫酸钙熟化完全,停止反应静置陈化。次日抽滤,用适量的水连续分别洗涤滤饼3次,测定石膏的质量及其 CaO 、 MgO 和 P_2O_5 质量分数,计算其夹带率^[12]。所得滤液为酸化液,与石膏一次水洗液混合后进行水平衡,过滤,测定滤液中 CaO 、 MgO 和 P_2O_5 含量,以及滤液的酸度。测量其体积,转入3 000 mL三口烧瓶中,补加工业盐酸使混酸的氢离子总物质的量与起初酸解磷尾矿所加工业盐酸氢离子总物质的量相等,如此循环分解,流程图如图2。

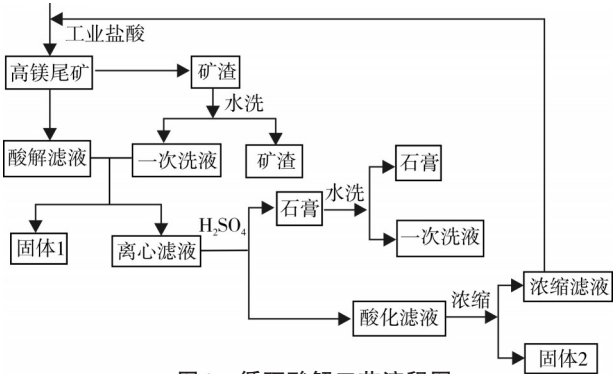


图2 循环酸解工艺流程图

Fig.2 Process flowchart of multicyclical acid immersion

2 结果与讨论

2.1 循环次数对 CaO、MgO、P₂O₅分解率的影响

循环次数对 CaO、MgO 和 P₂O₅分解率的影响的实验结果如图 3(a)所示。

由图 3(a)可知,MgO 分解率随着循环次数的增加基本保持不变,CaO、P₂O₅分解率均随着循环次数的增加先有所降低,循环到第 9 次后有所增加,这是因为在前 8 次循环的酸化过程中加入的酸的量都是根据钙的总摩尔量加入等摩尔的浓硫酸,当钙以硫酸钙的形式沉淀下来后,酸化滤液中仍有部分游离的硫酸根及微溶硫酸钙返回到下一次分解过程中,在酸解过程中,有大量的钙离子产生,于是硫酸根与钙离子反应产生的硫酸钙沉淀包裹在未来的及与工业盐酸反应的尾矿上,影响其分解过程的进行,随着循环次数增加,镁离子逐渐富集,浓度增加,所以每次进行下一次循环之前系统中游离的硫酸根越来越多,在酸解过程中产生的硫酸钙沉淀也越来越多,故包裹效应越来越严重,因此前 8 次矿渣的分解率随着循环次数的增加逐渐降低;而后进行的循环分解率又有所增加是因为在循环过程中,随着循环的次数不断增加,杂质含量不断的累积,致使在第 9 次循环分解时,进行水平衡浓缩出来的固体最多,而导致部分硫

酸钙沉淀被带出,硫酸钙的包裹现象减弱^[12]。总体来说,MgO 分解率均达到了 99%以上,循环分解效果比较好。

2.2 循环次数对酸解滤液及一次水洗液中 CaO、MgO、P₂O₅浓度的影响

循环次数对酸解滤液及一次水洗液中 CaO、MgO、P₂O₅浓度的影响的实验结果如图 3(b)。

从图 3(b)中可以看出,随着循环次数的增加,酸解滤液加一次水洗液混合液中 MgO、P₂O₅浓度是逐渐升高的,因为高镁磷尾矿中的 CaMg(CO₃)₂和 (Ca₅(PO₄)₃F)随着每次循环酸解的进行被分解,有效成分磷、镁在酸解滤液中得到了有效富集,故检测到 P₂O₅、MgO 浓度是逐渐升高的。酸解滤液中的 CaO 浓度是逐渐降低且趋于平衡的,这是因为在酸化过程中每次加入的浓硫酸的量都是根据钙的总摩尔量加入等摩尔的浓硫酸,除钙是彻底的,每次分解的氟磷灰石也是一定的,因此测得的 CaO 浓度趋于平衡。这说明循环酸浸能够有效富集有效元素磷、镁,硫酸除钙彻底。

2.3 循环次数对酸化滤液及一次水洗液中 CaO、MgO 和 P₂O₅浓度的影响

循环次数对酸化滤液及一次水洗液中 CaO、MgO、P₂O₅浓度的影响的实验结果如图 3(c)所示。

从图 3(c)可以看出,随着循环次数的增加,酸

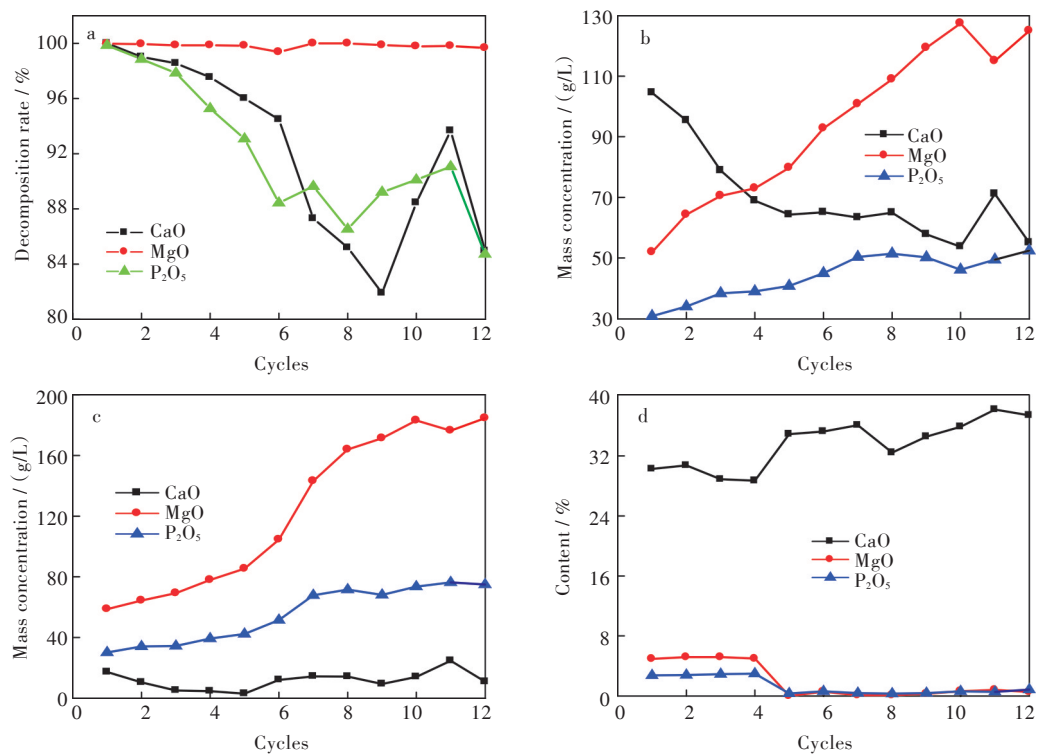


图 3 循环次数对(a)分解率,(b)酸解滤液浓度,(c)酸化滤液浓度,(d)石膏中 CaO、MgO 和 P₂O₅含量的影响

Fig. 3 Effect of cycles on (a) decomposition rate, (b)concentration of acid solution, (c) concentration of acidizing fluid, (d)content of CaO、MgO and P₂O₅ in gypsum

化滤液中 MgO 、 P_2O_5 浓度均是逐渐增加的,并且进行第6次循环后增加的程度明显大于前面5次循环过程增加的程度,这是因为前5次循环未加石膏一次水洗液,6次~12次循环加了石膏一次水洗液;第6次循环后,随着循环次数的增加,增加的幅度便不大,是因为随着循环次数的增加,酸化滤液中 P_2O_5 、 MgO 浓度都随着增加,进行水平衡操作时,则会有大量的磷、镁析出,因此后面的循环浓度增加幅度不大。 CaO 浓度随着循环次数的增加,均保持在较低浓度的平衡状态,说明在酸化除钙过程中,除钙操作稳定彻底。

2.4 循环次数对石膏中 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 含量的影响
循环次数对石膏中 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 含量的影响的实验结果如图3(d)。

从图3(d)可以看出,在循环过程中,石膏中 MgO 、 P_2O_5 的含量随着循环次数的增加而逐渐趋于最低平衡状态,在第5次循环过程中, MgO 、 P_2O_5 的含量突然降低,是因为前4次循环过程中未水洗石膏,在随后的循环过程中,均水洗石膏,致使石膏中夹带的 MgO 、 P_2O_5 被水洗出来,因此,石膏中的 MgO 、 P_2O_5 下降并趋于平衡。说明水洗石膏是必要的,可以大大降低损失。

2.5 产品的检测

所得固体经 XRD 物相分析,XRD 检测结果见图4。

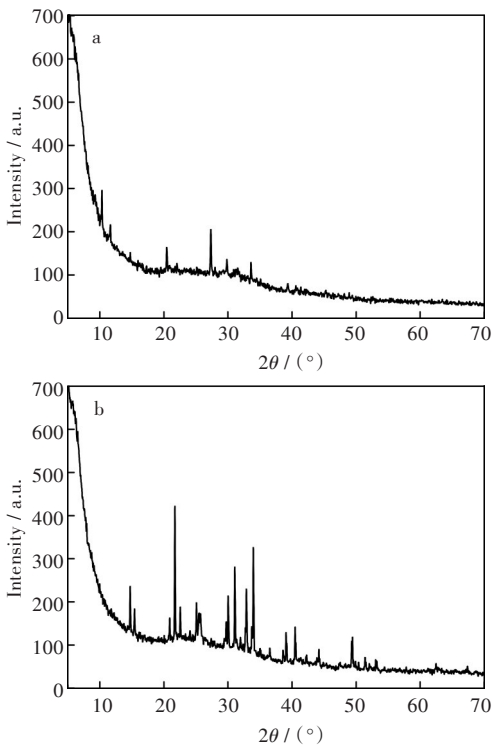


图4 (a)固体1,(b)固体2的XRD图谱
Fig.4 XRD patterns of solids: (a)No.1, (b)No.2

所得固体经 XRF 全元素分析,XRF 检测结果见表1。

表1 固体化学成分分析
Tab.1 Chemical compositions of solid

成分	固体1质量分数 / %	固体2质量分数 / %
SiO_2	0.000	0.081
Al_2O_3	0.206	0.041
Fe_2O_3	0.363	0.247
MgO	16.941	35.380
CaO	16.226	4.929
Na_2O	0.011	0.000
K_2O	0.000	0.004
MnO	0.060	0.043
TiO_2	0.003	0.001
P_2O_5	18.298	3.972
烧失量	48.050	55.340

经图4和表1可知,该固体1的主要物质为 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。固体2的主要物质为 MgCl_2 和 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, 还含部分 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 和 FeCl_2 等。

3 结 语

分别利用 XRD、XRF 对高镁磷尾矿进行分析可知:该尾矿的主要物相为白云石 [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] 和氟磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$], 其中 P_2O_5 质量分数为 8.0%, MgO 为 14.6%, 而 CaO 为 33.2%, 可看做高镁磷尾矿。

循环酸浸能够有效富集有效元素磷、镁,酸解循环过程中,酸解液加一次水洗液中 MgO 和 P_2O_5 分别可达到 116.07 g/L 和 49.99 g/L,酸化液加一次水洗液中 MgO 和 P_2O_5 分别可达到 170.37 g/L 和 72.06 g/L,且这些数据基本保持稳定。

固体1主要物质为 $\text{CaClH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 以及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 固体2主要物质为 MgCl_2 和 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, 此两种物质可作为生产磷镁肥原料或制备高端镁系材料的原材料。

参考文献:

[1] 国土资源部矿产资源储量司. 2003年中国矿产资源年报[M]. 北京: 北京地质出版社, 2004.
[2] 黄大雨. 选矿手册第8卷第五分册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 14.
[3] 卿黎, 曾波, 张宗华, 等. 云南中低品位磷矿选矿采用浮选柱的可行性探析[J]. 矿产综合利用, 2005 (6): 34-35.

[4] 化学工业部化肥司, 中国磷肥工业协会编写组. 磷酸磷铵的生产工艺[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1991.

[5] 中国资源综合利用年度报告(2012)[J]. 中国资源综合利用, 2013, 31(4):6-12.

[6] 王雪, 唐云, 朱文婷. 高镁磷尾矿提镁浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2014 (3): 9-11.

[7] 黄芳, 李军旗, 陈义, 等. 高镁磷尾矿酸解反应行为研究[J]. 贵州科学, 2010, 28(3):63-67.

[8] 黄芳, 王华, 李军旗. 磷尾矿酸解过程介微观反应机理[J]. 昆明理工大学学报(理工版), 2010, 35(3): 1-5, 50.

[9] 赵琦. 高镁磷尾矿浮选回收镁的研究[J]. 化工矿物与加工, 2017, 46(8):19-22.

[10] 吴梦. 磷尾矿制备原位改性氢氧化镁及其填充聚丙烯的性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.

[11] 马会娟, 杨成, 潘志权, 等. 磷尾矿制备硫酸镁试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(1):93-95.

[12] 马会娟, 杨成, 吴汉军, 等. 高镁磷尾矿循环酸浸制备磷酸二铵试验研究[J]. 非金属矿, 2017, 40(2): 88-90.

[13] 高金锋, 高伦, 安子博, 等. 铁矿尾矿的活化及蒸养砖的制备[J]. 武汉工程大学学报, 2016, 38(2): 158-162.

[14] 罗力, 张一敏, 包申旭. 利用铁尾矿制备硅酸盐水泥熟料[J]. 非金属矿, 2016, 39(3):50-52.

[15] OBINNA O, ÖZGUR E. Reusing copper tailings in concrete : corrosion performance and socioeconomic implications for the Lefke-Xeros area of Cyprus [J] . Journal of Cleaner Production, 2016, 112 (11) : 420-429.

[16] SHETTIMA A U, HUSSIN M W, AHMAO Y, et al. Evaluation of iron ore tailings as replacement for fine aggregate in concrete [J] . Construction and Building Materials, 2016, 120(5) :72-79.

[17] 张龙, 薛振华, 李正兰. 响应面法优化粉煤灰基多孔陶瓷的制备工艺[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(3) : 53-58.

[18] 吴汉军. 磷尾矿综合利用研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.

本文编辑: 张 瑞



(上接第 385 页)

[13] 张博, 刘立考. 气化废水综合治理的措施及成效[J]. 西部煤化工, 2013(2):12-14.

[14] FANG F, WU G, HAN H J, et al. Improvement effect of bioaugmentation with phenol degrading bacteria on lurgi coal gasification wastewater treatment [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2017, 24 (6):52-59.

[15] 付强强. 煤气化废水水质分析及深度处理工艺研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.

[16] 王伟, 韩洪军, 张静, 等. 煤制气废水处理技术研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(3):681-686.

本文编辑: 张 瑞