

国际化肥工业协会-中国化工进出口总公司

国际磷肥技术讨论会

专题资料

(北京·1983年3月)

化学工业部科学技术情报研究所

一九八三年十月

内 容 简 介

本资料介绍了近些年来国内外十几个国家的公司和生产厂在磷酸、磷肥生产, 劣质磷矿的富集和利用以及磷肥在农业中的使用等方面的科学研究成果和经验。

可供我国从事磷肥工业研究的科研、设计单位及生产厂的技术人员了解国内外情况之用。

国际磷肥技术讨论会专题资料

范可正编辑

(内部资料)

*

化学工业部科学技术情报研究所编辑出版

化学工业出版社印刷厂印刷

*

1983年10月 北 京

代 号: 83—12 • 定价: 2.80元

说 明

本资料是国际化肥工业协会 (International Fertilizer Industry Association Ltd. 简称IFA, 原名ISMA) 和中国化工进出口总公司 (简称CNCCC) 1983年3月在北京联合举办的“国际磷肥技术讨论会”的一份专题资料。资料分两部分: 会议论文集和与外商、专家的技术座谈总结。国外论文由本所人员翻译、校对, 技术座谈总结由参加座谈的我国代表根据记录整理。工作中得到了中国科学院南京土壤研究所朱荫渭同志的协助, 在此一并表示感谢。

编者

一九八三年七月

目 录

第一部分：会议论文集

1. 由高铁、铝、镁含量的磷矿石生产的湿法磷酸的利用和净化 (比利时)..... (1)
2. 用磷酸酯作捕收剂浮选除去沉积磷酸盐中的氧化镁 (法国)..... (9)
3. 用于磷酸生产的磷矿评价程序 (英国)..... (33)
4. 磷酸盐浮选中的碳酸盐脱除法 (美国)..... (45)
5. 在生产单一磷肥装置中蒙特爱迪生氟硅酸循环法的改进 (意大利)..... (63)
6. 从碳酸岩云母岩矿中优先浮选磷灰石并在凯米拉公司的工厂和
矿山生产磷酸 (芬兰)..... (77)
7. 关于大型磷肥装置的节能设计 (硫酸、磷酸、NPK) (法国)..... (97)
8. 印度在使用硅含量高的磷矿和选别硅和碳酸盐含量高的磷矿
方面的经验 (印度)..... (102)
9. 在实验室对如何利用塞内加尔、老街和卡拉套乌的低品位磷
矿的研究 (日本)..... (112)
10. 磷肥的使用和施用方法 (国际化肥工业协会)..... (123)
11. 来自各农业气候地区的磷肥施用经验 (西德)..... (132)
12. 印度农业中的磷酸盐肥料 (印度)..... (137)
13. “浓缩料浆法”生产固体磷酸铵 (中国)..... (149)
14. 杂质离子对湿法磷酸的粘度及密度的影响 (中国)..... (156)
15. 中国西南某地沉积磷块岩选矿富集的新工艺 (中国)..... (166)

第二部分：与外商、学者技术座谈总结

由高铁、铝、镁含量的磷矿石 生产的湿法磷酸的利用和净化

A. Davister, R. DE Coster

普来昂公司开发部, 比利时

(Prayon Development 4130 Engis Belgium)

一、序 言

这些年来, 虽然磷肥产量不断增长, 但这种增长是不稳定和不持续的。

磷矿石原料是化肥使用日益增长的基础, 由于它们从不同的来源以不同的方法形成, 因而它们以不同的类型和品位分布于世界各地。

不管磷矿石的来源和特性如何, 在我们行星上形成的磷矿石矿床根本不是化学纯的磷酸盐。

多年来, 对大多数已经开采的矿床, 很少考虑矿的可利用总量和将来的需要。反之, 为了使采矿成为一种简单和(或)有收益的操作, 首先开采的是最经济的磷矿石矿床或部分经济的磷矿石矿床。留下的较为严重的问题是要由后代很好地管理剩下的磷矿石。当然, 磷肥工业的先驱者有责任解决这些问题, 例如, 开矿者要开发可靠的设备和合适的工艺并制定合理的回采计划, 以使组织长期开采; 磷酸盐富集者要寻找一些化学品, 使它们能够有选择地帮助存在于各种化合物中的 P_2O_5 从富集装置中分离出来。化工厂的操作者在他们用能设法得到最好品位的磷矿调整装置以达到连续操作以前, 除要掌握结晶规律以外, 还要解决装置腐蚀和结垢问题。

确实, 当磷矿生产者开采最高品位磷矿石, 很少考虑整个 P_2O_5 的采矿/富集的收率的年代: 廉价的和容易开采的磷矿石是大量的而且它们的储量似乎是无限的。因此, 用户可以强烈地对品位和杂质含量或比例提出要求。

遗憾的是, 磷矿石资源的质量不是一成不变, 储量也不是无限的。近年来, 磷矿石生产者发现向用户提供所要求质量的磷矿已越来越困难。

1. 在磷矿石丰富的地区, 好矿即容易利用的品位高的磷矿正在贫化。新的和吸引力不大的矿必须进行开采。

2. 在许多大的矿床中, 当开采到地下较深区或扩展到这些矿床的不经济区时, 除了个别情况外, 磷矿的质量和品位都会下降。

3. 从生态学和经济学的观点看, 为了保持产品的质量不变而牺牲原料的数量是不行的。一方面, 目前, 对于浪费自然资源的行为是不允许的; 另一方面磷矿石价格和能源费用的急

剧增长促进了提高富集装置效率的想法，以使质量较低的磷矿石尽可能多地成为畅销产品。

由于磷酸生产可以认为是磷矿石的进一步化学富集而出现了新的概念。当然，综合的制造商会首先认识到这些事实并按照如下情况采用他们的生产流程：

①开采品位越来越低的磷矿石。

②为了出口，继续生产品位尽可能高的磷矿石。

③宁可向靠近采矿区的他们自己的化工厂提供较低品位的产品，而不是通过废弃少量的产品来提高富集收率。

当然这意味着他们的化工厂能够接受这些降低了质量的磷矿石。也意味着品位和质量适宜的下游产品仍能用经济的方法进行生产。

二、低品位和杂质对磷酸生产的影响

在磷酸生产过程中，磷矿石中杂质能起的作用很不相同。根据他们在磷矿石中存在的形式而表现出不同的特性。

1. 有一些杂质在反应工序完全不溶解，而同副产品石膏一起排出。例如，有些类型的硅（石英）就是这样的情况。

这些杂质除了有时会对输送料浆的设备部件增加磨损外，通常对磷酸生产工艺的影响很小，由于它们能增加处理物料的量，因而使生产能力略为降低。

2. 在反应期间，有一些杂质会部分或全部溶解。然而，在溶解以后，其中一些会形成其它化合物，同样也可以部分或全部地溶于磷酸料浆的介质中。有一些也可以部分地从反应工序的液相中离析出来。

在磷酸制造过程和生产装置下游，可溶性杂质会产生一系列问题：液相料浆的腐蚀性；在同样的 P_2O_5 含量下料浆密度和粘度增加；影响磷矿石的反应活性和石膏的结晶性。此外，在蒸发工序中，它们的溶解度下降，许多各种各样的盐类沉淀下来形成那些通常必须从干净酸中分离并加以处理的淤泥，一旦可能，淤泥中的 P_2O_5 的价值应通过它们在某些肥料生产中的利用来补偿。

除上述提及的困难以外，事实上磷矿石的特性不能通过考察它的化学分析来确定：正象上面所述，由于杂质存在的形式不同，他们所表现的性质是不同的；但是它们的性质还取决于某些物质在反应工序中溶解的比例。

氟的情况是在控制杂质特性规律的复杂性方面的典型例子：杂质以存在于磷矿石中的各种化合物形式存在，在磷矿石酸化期间，它们部分溶解。然而，当存在可溶性硅时，它以氟硅酸钠或氟硅酸钾的形式部分沉淀。它也部分地从反应介质中以 SiF_4 或甚至以 HF 形式逸出。当料浆分离时，如果不采用滤饼逆流洗涤使它部分溶解并回到反应工序，则不溶性氟硅酸盐就留在石膏里。

在蒸发工序，溶于稀磷酸中的氟也必然出现各种各样的结果：其中的一部分将沉淀，通常大部分从酸中逸出，很少一部分最终将仍然溶解在浓缩的酸中。

尽管磷矿石中存在的杂质会产生问题，它们也不总是有害的：通常，有适当数量的碳酸盐存在会增加磷矿石的反应活性；可溶性硅的存在能平衡可溶性氟和减少酸的腐蚀性；一些铝的存在能对石膏的结晶产生有益的作用。

三、在磷矿石中的主要阳离子杂质—铝、铁*、镁

磷矿石中的阳离子杂质对磷酸生产的经济性有直接的影响：

①在反应工序中它们的溶解需要消耗硫酸。

②在下一步的酸蒸发浓缩之后的冷却过程中，它们的继沉淀作用会降低对下游生产装置有用的可溶性 P_2O_5 的量。

在磷酸和磷肥生产中对阳离子杂质的特性已进行了长期的鉴定：铁和铝的氧化物已经和偶然还被使用某些类型沉积型磷矿的磷酸装置的操作者看做是很头疼的事情：仅仅在最近，镁才被当作主要杂质出现，但是它的危害早已被全世界大部分工厂的操作者所领教。

在磷酸生产中， Fe_2O_3 和 Al_2O_3 在反应阶段仅部分溶解，而对每种特定质量的磷矿，其溶解的速度是不同的。直到最近，对用于磷酸生产的磷矿中的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 仅限于3%。这意味着，在富集工厂，大量的Fe和Al元素必须在损失大量 P_2O_5 的情况下被除去。

现在，在磷矿石中允许较高数量的Fe、Al存在，但要确定所允许的Al和Fe最大含量，还是要根据这些元素在蒸发净化工序的特定性能。

由于商业品位的磷矿石约含有3% R_2O_3 ($Al_2O_3 + Fe_2O_3$)，因此52~54%磷酸净化后的净酸中的 P_2O_5 的百分比 (Cut) 通常预计约为65%；然而，用其它一些来源和含有6.5% R_2O_3 的磷矿在做试验时表明，通常，在具有足够适应性的装置上这些磷矿石能被加工，在某些情况下其在净酸中的 P_2O_5 百分比高达85%。

在一定程度上，镁有相类似的作用，但是它们有明显的区别。首先，存在于磷矿石中的镁几乎完全溶解在磷酸中。对磷酸装置本身，镁确实不会产生许多问题：它作为可溶性杂质，会增加磷酸比重和粘度；主要的影响是使石膏料浆的过滤速度和滤饼的逆流洗涤过程减慢。这样通常会降低装置的生产能力。镁超过一定含量时也会对萃取有不利影响，一些工厂已有机会经历这些情况，但对一些下游生产装置，例如过磷酸和多磷酸盐装置，镁还会带来最不利的影响。

四、铁、铝、镁含量高的磷酸的净化

上面曾叙述了用Fe、Al、Mg含量很高的磷矿提供设计，磷酸装置能够适应的工业经验和试验工作。我们曾谈到磷酸生产所使用的磷矿， R_2O_3 含量最高为6.5%；通过试验还得出结论：MgO含量达到2.5%的磷矿，其 P_2O_5 含量应为25%。

显然，使用这类磷矿需要对磷酸装置的设计作一些修改，但是必要的工艺特点要保留，技术要能适应不久的将来可能采用的磷矿。

得到的磷酸必须要利用，费用愈来愈贵的 P_2O_5 最好由政府采取一些补贴政策。因为正象早已叙述的Fe、Al和(或)Mg含量高的磷酸对肥料以外的所有进一步的用途是不适宜的。

如要使用，磷酸要经过处理，至少要把这些有害杂质消除到某一个含量。

有以下几种不同的处理方法：

1. 由于实验室的研究通常能够找到具有很好选择性的溶剂或溶剂混合物，因此最有效的方法可能是含有溶剂萃取的方法。磷酸通过适当的溶剂萃取后，质量是很高的，它甚至可

* Fe: 该杂质可认为仅以 Fe^{3+} 形式存在，虽然有时 Fe^{2+} 也存在于磷矿石中。

以作为食品级产品。比利时Socite Chimique Prayon-Rupel公司已经开发了这样的工艺，并已将它用于工业生产五年多之久。但是，如果仅需要部分净化，则这些工艺费用都太高。

2. 用吸附剂（硅、硅胶体或者活性炭）吸附，然后过滤的办法除去杂质的技术工作已经在进行。虽然，声称除去杂质（例如Fe）可以达到65%，但是该技术已经受到限制，至今，仍停留在实验阶段。

3. 其它除杂质的方法中有用化学反应的方法净化的，其中有一个是比利时 Socite chimique Prayon-Rupel公司开发的，这在本文的后面将进行叙述。

五、用氨部分中和法净化磷酸

我们的技术部门长期以来确信，磷酸中镁的所有不利影响不应该被认为是完全否定的因素。换句话说，虽然镁不能作为象 N. P. K 那样的肥料元素，但是它与钙都是植物的重要元素。

考虑到这一点，1977年我们研究室对镁含量高的磷酸进行了试验。试验表明，磷酸浓度为37~48% P_2O_5 ，MgO含量在0.5~4.5%的磷酸可以用来生产磷酸铵镁，采用的工艺是外加气氛，二步中和的工艺。

第一阶段，在一个常压下的搅拌容器中将 NH_3/H_3PO_4 分子比调节到1.3~1.4之间。第二阶段在一个捏合机类型的反应器中，把分子比降到0.96~1之间。

最近，我们研究部门有机会再次对含镁高的磷酸作了研究工作。然而，在这次试验中，磷酸中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的含量也比通常高，这种酸是从溶剂萃取磷酸的净化装置来的提余液。

我们研究部门已经确定了中和条件，在中和过程中，大部分杂质以低溶解度的磷肥形式沉淀。在选定的条件下，存在于被处理磷酸中的 P_2O_5 仅有少量与杂质一起沉淀，大部分留在高纯的磷酸铵溶液中。

1. 部分中和所采用的方法

被处理磷酸的部分中和是在使用气氛的加压条件下实现的。选择的介质最终压力和温度是以获得含最大杂质含量的易过滤沉淀为目的。尚若被处理磷酸的 P_2O_5 含量保持在某一个值，为了使沉淀过滤得快又容易的条件是能够确定的。条件的确定为滤饼洗涤和由此获得的稀液与被处理酸在中和前的混合提供了可能性。

2. 剩余溶液的特性

过滤以后得到的磷酸铵溶液是相当纯的，当然，溶液中仍含有一些杂质，这不仅取决于中和过程最终所达到的pH值，还取决于原先使用的磷矿。

我们试验过程中所达到的净化效果是：用获得的溶液除了可以生产较复杂的，如多磷酸铵溶液产品外，还可以生产各种类型的固体肥料。

3. 沉淀的特性

沉淀物是由相当易于过滤并保持有水分的细小颗粒，如硅组成。通过在一个加压薄膜过滤机上机械脱水，可以使高水份含量（约70%）降低到50%（在5个大气压下）。

当干燥到10~20%水份时，沉淀物呈固体状态，将它磨细可以得到一种无粉尘的颗粒或者粉状产品。

沉淀物含 P_2O_5 45%，其中大多数是枸溶性的，它可以用作配制复合肥料的配合料。

4. 工艺收率

根据所处理酸的质量和类型、中和过程最终达到的 pH 值以及可能获得的稀释效果，留在溶液中的 P_2O_5 含量为所处理的 P_2O_5 量的 70~80%，其余部分进入肥料级沉淀物中。

5. 分析数据表

(1) 第一批试验 (被处理酸为提余液 A)

	提余液(稀释前)	在下面三种pH值下，中和后得到的溶液			
		5.4	6.35	7.2	
比 重	1.503	1.231	1.252	1.254	
P_2O_5	40.5	21.1	22.1	21.5	
CaO	0.81	0.056	0.053	0.012	
SO_3	0.25	0.19	0.17	0.17	
F	0.32	0.004	0.012	0.068	
Al_2O_3	0.79	0.19	0.19	0.31	
Fe_2O_3	1.1	0.021	0.021	0.009	
MgO	1.9	0.069	0.015	0.005	
NH_3 (以N计)	—	5.8	7.4	8.2	
用水洗涤后的相应滤饼					
中和过程终点时 pH值		5.4	6.35	7.2	
水 份		72.4	73.1	72.0	
总 P_2O_5		43.1	42.5	45.5	
枸溶性 P_2O_5		43.1	41.8	38.3	
CaO		5.2	5.5	5.5	
SO_3		0.41	0.38	0.37	
F		1.0	2.0	2.2	
Al_2O_3		4.3	3.9	2.4	
Fe_2O_3		7.9	7.5	7.3	
MgO		12.0	12.1	13.0	
NH_3 (以N计)		6.5	6.7	7.2	

(2) 第二批试验 (被处理酸为提余液 B)

分 析	提余液(稀释前)	在四种pH值下中和后得到的溶液			
		4.8	6.3	7.9	8.4
比 重	1.633	—	—	—	—
P_2O_5	43	19.4	19.5	21.7	19.7
Fe_2O_3	3.29	0.0043	0.014	0.028	0.033
Al_2O_3	4.16	0.0075	0.132	0.40	0.34
MgO	2.0	0.116	0.016	0.003	0.003
用水洗涤后得到的相应滤饼					
中和过程终点 pH值		4.8	6.3	7.9	8.4
水 份		70	60*	62*	70
总 P_2O_5		49.7	46.5	39.1	46.3
NH_3 (计N计)		7.6	7.2	6.5	8.4

* 在薄的压缩滤饼上测的水份含量 (3个大气压)

6. 所得结果的讨论

以两种质量的残余液进行的所有实验具有类似的结果：对于 Al、Fe 和 Mg 来说，加压部分中和法的净化作用是非常明显的。

在残余液 A 中， R_2O_3 的含量相对于 P_2O_5 来说不是很高。然而，除去 Al_2O_3 是非常有意义的，除去 Fe_2O_3 甚至更有意义。

在残余液 B 中， R_2O_3 异乎寻常的高，除去这些杂质更加必要，因为氨化溶液中杂质的含量与第一组试验中所发现的杂质非常接近。

在这两组试验中，除去 MgO 也是十分重要的；所有图表都一致表明，当 pH 值较高时，除去的镁增加。

相反地，后一种意见也适用于下列情况，当 pH 值较低时，除去的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 较多。

7. 结论

由于上述技术的净化作用，从而可以避免磷酸中 Al、Fe 和 Mg 的众所周知的不利影响。

这种方法的经济效果尚未测定。然而，实现和操作这一工艺的费用虽然可能高于传统的磷酸净化技术，但是只要磷酸被确定用作 NP 肥料的生产时，这种方法似乎是一种具有吸引力的代用技术。

如果有人研究从磷矿选矿直到最终产品的综合经济效益，那么几乎没有疑问，我们介绍的技术与通常的方法相比， P_2O_5 的损失少，不必要的药剂消耗少，对环境的影响少，其次，分摊给每个有关人员的生产费用也少。

在磷矿含 MgO 数量高得多的情况下，上面介绍的技术和本章开头较简略介绍的两步中和法，可以象封闭式示意图中所表示的那样进行充分结合。

六、展望——未来的开发

二十多年来，Prayon-Rupel 联合化学公司的化肥厂，根据他们生产极其需要多样化的要求，已经得到不断发展。

另一方面，我们的工程部，通过与世界化肥工业的经常接触，保持着有关今天可以得到的或期望将来使用的各种磷矿特性和趋势的最新知识。特别是我们的试验装置已经用于 300 多种不同磷矿的评价。

这些方法的极好结合，已经使我们有可能对磷酸盐工业中面临的问题寻求适应性非常强的解决办法。

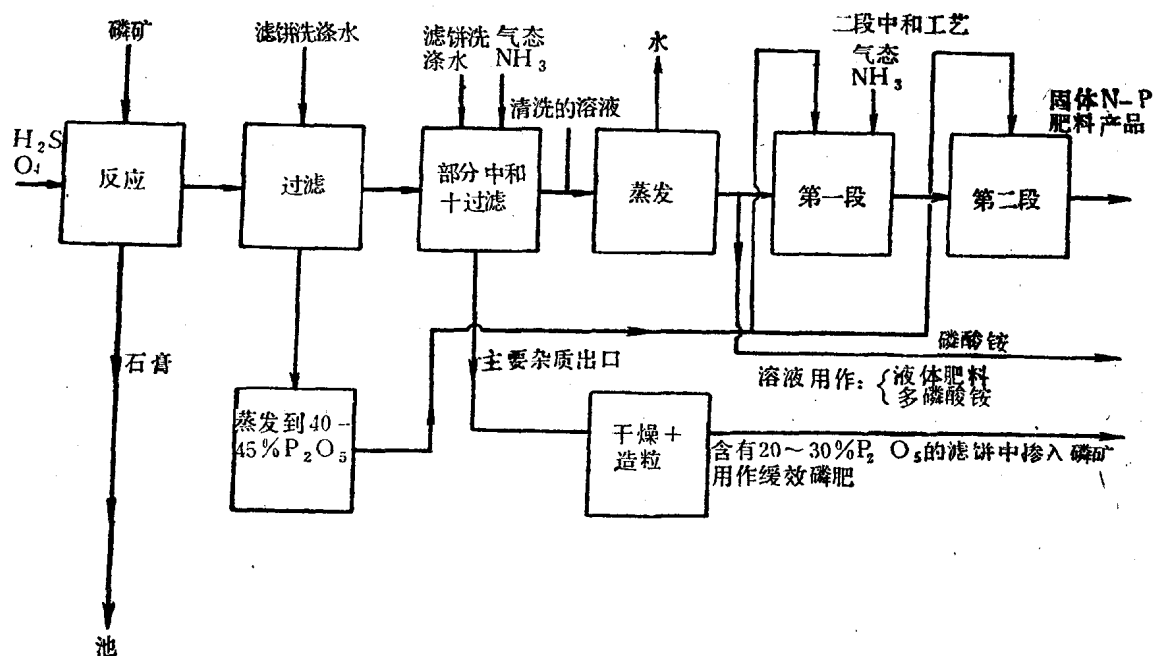
本篇论文中已经讨论的部分中和技术只是我们着手解决所遇到的一些问题的一个实例。

我们确实知道，当 Al、Fe 和 (或) Mg 杂质给装置的操作者带来麻烦时，这种技术并不能在所有情况下都能加以解决。我们觉察到，这种技术甚至对于我们自己的装置必须解决的问题也不能完全解决。这就是我们的研究工作为什么还要继续下去并且将来还要继续进行的理由。这种研究工作的最新成就是 1982 年成功地开发了通过从各种 P_2O_5 浓度的磷酸中沉淀出 $MgSiF_6$ 从而除去镁的技术。这后一种技术优于部分中和法，特别更加适合于只存在 MgO 的影响而 Al 和 Fe 处于正常含量的情况。

然而，我们相信，通过文献和我们的同事及我们以往在中国的某些直接接触，在已经掌握的有关中国磷矿情况的基础上，我们有可能推荐将非常好地适应于这些磷矿的流程类型。

的确，这种流程有以下优点：

1. 避免了过于复杂的选矿，因为这种选矿通常造成 P_2O_5 的大量损失。
2. 可以把常规用途的磷矿提供给传统的磷酸装置作原料。在这点上，普来昂二水物工艺的最新设计提供了所要求的可靠性和一切必要的灵活性。
3. 有可能通过简便的方法控制化学中和过程以净化产品酸，在化学中和过程中将不发生 P_2O_5 的损失；固体和液体对于农业来说都是有价值的产品。



由高镁磷矿综合生产固体肥料和聚磷酸盐溶液的典型示意图

参 考 文 献

- [1] Phosphate rock high in Fe, Al and/or Mg for the manufacture of wet process phosphoric acid. How to use it? How to clean the acid?
A. DAVISTER & T. de BRIEY, Société Chimique Prayon-Rupel, Belgium
- [2] Removal of MgO from sedimentary phosphate by flotation using phosphoric esters as collectors
G. BAUDET, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Orléans, France
- [3] Procedures to evaluate phosphate rocks for phosphoric acid manufacture
N. ROBINSON, Norsk Hydro Fertilizers Limited, United Kingdom
- [4] Rejection of carbonates in flotation of phosphates
J. M. WILLIAMS, Zellars-Williams Inc., United States
- [5] Some aspects on the calcination and quenching of Sabeiya East phosphate
T. R. BOULOS, Central Metallurgical Research and Development Insti-

tute, Egypt

- [6] Improvement of Montedison process for recycling hydrofluosilicic acid in plants for producing simple phosphatic fertilizers
G. BRUSASCO, R. MONALDI, Fertimont SpA, Italy
- [7] Selelctive flotation of apatite from carbonatite glimmerite ore and use of this concentrate for phosphoric acid production at the Siilinjärvi plant and mine of Kemira Oy, Finland
H. KARINEN, E. HÄNNINEN, Kemira Oy, Finland
- [8] Design and construction of large phosphate fertilizer complexes(H_2SO_4) P_2O_5 granular fertilizer
M. BREE, Heurtey Industries, France
- [9] Indian experience on use of high silica rock and beneficiation of high silica, high carbonate rock phosphate
B. K. JAIN, FAI, New Delhi, R. CHOUDHURI, RSMM, Udaipur, India
- [10] Study of utilization of low grade Senegal, Lao Kay and Kara Tau phosphates in laboratory
M. MIYAMOTO, S. NAKAJIMA & Y. ITO, Nissan Chemical Industries Ltd, Japan
- [11] Uses and methods of application of phosphate fertilizers
R. GERVY, IFA
- [12] Use and application of phosphate fertilizers-Experiences from various agroclimatological regions
K. F. KUMMER, W. WICHMANN, BASF AG, Germany
- [13] Phosphate fertiliser in Indian agriculture
B. C. BISWAS, FAI, India

郑友竹、范可正、曹珍元译

用磷酸酯作捕收剂浮选除去 沉积磷酸盐中的氧化镁

G·BAUDET

法国矿产部地质采矿研究局
(BRGM*—Departement Mineralurgie
—Orleans, France)

摘 要

磷酸盐精矿中氧化镁的含量高 ($>0.4\sim0.8\%$) 会给湿法磷酸生产带来问题, 如 $30\% \text{P}_2\text{O}_5$ 的酸过滤性会降低, 并在酸从 30% 加热浓缩到 $54\% \text{P}_2\text{O}_5$ 时形成沉淀。氧化镁含量低的磷酸盐可以用于生产过磷酸和液体肥料。

浮选可以认为是除去磷酸盐精矿中与白云石伴生的残余氧化镁的有效工艺。

新的浮选工艺适用于含有碳酸盐脉石的沉积磷酸盐, 该工艺用磷酸酯作为碳酸盐捕收剂, 氨基醋酸酯作为磷酸盐捕收剂。用含有白云石的矿石对新的浮选工艺进行了评价。矿石的化学成分分析如下: P_2O_5 26.3% , MgO 3.7% 和 P_2O_5 23.1% , MgO 4.75% 。

测定和分析了控制浮选的主要变量对精矿中除去镁和回收磷酸盐的影响。

在接近最佳条件下, 当 P_2O_5 的回收率为 89.8% 和 69.1% 时, 浮选精矿的成分分析分别为: P_2O_5 34% , MgO 0.24% 和 P_2O_5 33.1% , MgO 0.73% 。

碳酸盐分离工艺包括一个反浮选段或双浮选段: 反浮选后直接浮选。只要矿石的矿物学特性有利于用物理方法进行分离, 这些分离工艺就能够显著降低白云石含量高的矿石中的氧化镁含量。

用于湿法磷酸生产的磷酸盐精矿中残余氧化镁含量超过约 0.4% ^{[4][14]} 时, 对磷酸本身及磷酸衍生物的性质有不利的影晌。

虽然过量的氧化镁含量引起的问题与其他元素, 如铝、铁、氟、硅、钠等的浓度有关, 这些元素会影响磷酸及其衍生物中的镁, 但是, 通常镁会造成以下一些问题^[3]:

- ① 在 $30\% \text{P}_2\text{O}_5$ 的产品酸加热浓缩到 $54\% \text{P}_2\text{O}_5$ 的浓酸中形成细小的、难以分离的沉淀物。
- ② 在磷酸储存和运输中抑制继沉淀物和淤泥的生成。
- ③ 减少来自于磷铵肥料中的水溶性磷酸盐。

* BRGM: Bureau de Recherches Geologiques et Minieres

④ 在液体肥料制造和储存中形成沉淀物和继沉淀物。

考虑制造和储存问题,要求用于过磷酸生产的磷酸盐精矿中的氧化镁含量很低,约0.1%或更低些。

由于品位和操作费用上的原因,过量氧化镁是用磷酸盐精矿生产湿法磷酸或化肥的关键性因素,因此脱除矿石中的氧化镁,特别是沉积磷酸盐中的白云石也许是磷酸盐加工工艺所面临的最严重的问题。

浮选工艺成功地用于富集火成岩成因的低品位碳酸盐磷矿^{[15],[16]},而用于沉积磷矿时,通常产生的结果不令人满意。可以认为,这些工艺之所以效能低是由于沉积磷酸盐的结构和矿物学的特性造成的^[2],从而导致浮选的选择性降低:

① 磷酸盐颗粒的比表面积高(5~20米²/克),含有隐晶质碳酸盐母岩的粘土有时比表面积也高。

② CO₃²⁻和F⁻大量取代磷灰石晶格中的PO₄³⁻。

③ 碳酸盐矿物与磷酸盐颗粒的复杂连接和紧密结合。碳酸盐能够以在磷酸盐表面的包裹形式或以内生脉石矿的形式存在。

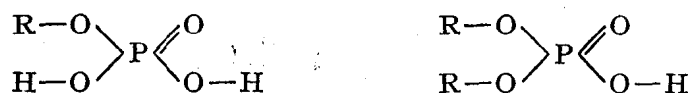
④ 在碳酸盐母岩内部可能有分散的磷酸盐细粒存在。

⑤ 沉积磷酸盐和隐晶质碳酸盐——粘土母岩在调整和浮选中有产生大量矿泥的趋向。

由于世界上大多数磷矿资源(约大于75%)为含碳酸盐的沉积磷酸盐^[1],这个事实使许多实验室的研究已致力于用浮选法对沉积型矿石进行碳酸盐——磷酸盐分离。迄今为止,已经开发的大多数浮选工艺都包含着使用传统的以脂肪酸为基础的捕收剂^{[6],[9]},结合用磷酸^[17]、氟^[8]、SiF₄²⁻^[18]、羧酸及其碱盐、碱性羧酸盐和硫化铝^[10]以及氨和碱性磷酸盐^[5]的混合物作为磷酸盐抑制剂的碳酸盐浮选工艺。还开发了一种用阳离子作捕收剂来浮选磷酸盐和用F⁻来抑制碳酸盐的直接浮选工艺^[7]。

最近,BRGM实验室和GERLAND公司(一个表面活性剂制造商)合作进行研究^{[11],[19]},并透露用磷酸酯、单酯或二元酯及其混合物作碳酸盐矿的捕收剂,并结合用硫酸或氟硅酸作为磷酸盐抑制剂,明显地提高了从沉积磷矿中浮选分离碳酸盐的选择性。

为了研究磷酸酯作为碳酸盐的捕收剂的可能性和论证其从磷酸盐中选择分离白云石的能力



力,已经完成了对二种沉积磷矿样品PR1和PR2(氧化镁成分为3.69%和4.75%)的全面试验工作。

研究的目的是测定主要操作变量对浮选效率的影响,并估价白云石浮选工艺对不同粒径分布的沉积磷酸盐的适用性。

一、用磷矿样品PR1进行的白云石浮选试验

沉积磷酸盐的原矿样品PR1被验明的成分为:26.4%P₂O₅[57.7%Ca₃(PO₄)₂],1.75%MgO,组成为:

① 含磷酸盐的颗粒,主要以骨岩屑形式存在,包括以内生脉石形式存在的黄铁矿。

② 粘土矿物,圆形的石英颗粒,白云石,黄铁矿,石膏,泻利盐(含水硫酸镁)和少

量的以外生脉石矿形式存在的蛋白石矿、长石、方解石。

大多数镁以菱形体结晶的白云石形式存在，粒径分布的范围很窄，约为20~160 μ m。在主要由蒙脱石、白云石和可溶性盐组成的填隙胶结料中不存在磷，有时，磷酸盐颗粒带有蛋白石薄膜形成的边缘，蛋白石还可作为磷酸盐颗粒烧结的粘结剂原料。

通过用水浆化，擦洗，湿法筛分分级和除去40 μ m矿泥的综合处理，得到了除去氧化镁的-2mm+200 μ m磷酸盐精矿和一种含有大部分白云石形式的氧化镁（约56%）的-200+40 μ m的细粒。

-200+40 μ m颗粒的化学成分为：26.14% P_2O_5 [57.1% $Ca_3(PO_4)_2$]，2.47% SiO_2 和3.69% MgO （相当于约20.5%白云石），1.5%石英和78%磷酸盐颗粒（包括黄铁矿和以内生脉石形式存在的硅石）。

为了除去白云石和选择性地除去硅石，进行了实验室试验，采用以磷酸酯作为白云石捕收剂和氨基醋酸酯作为石英捕收剂的多段反浮选工艺。

1. 试验条件

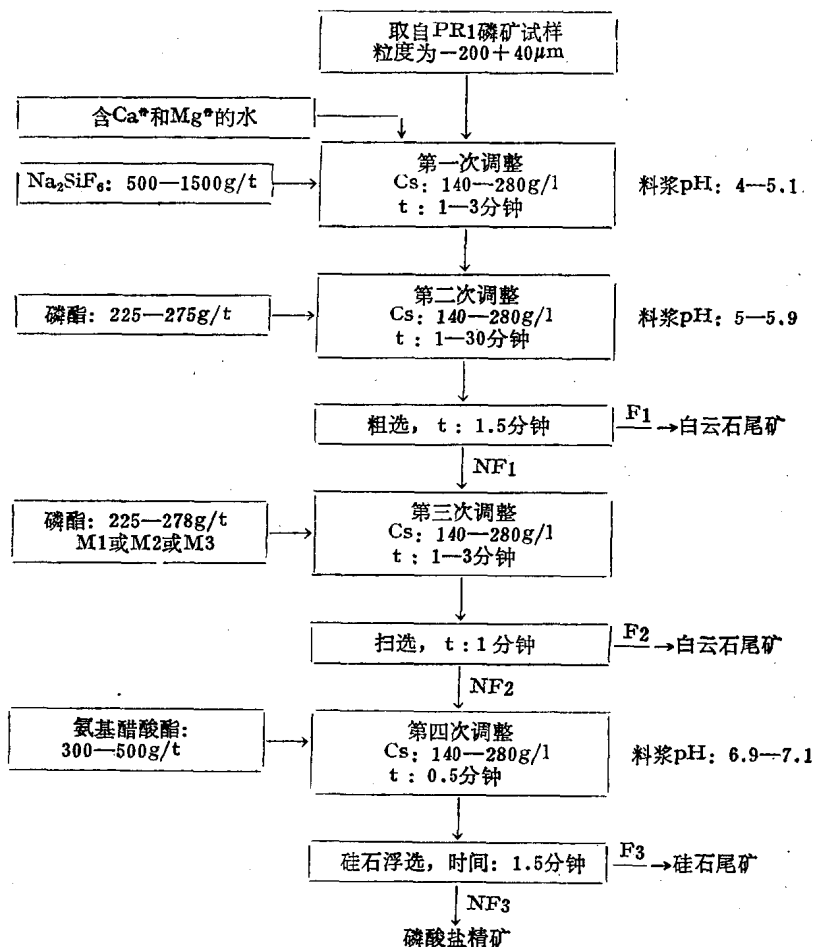


图 1: 用因子设计对PR1磷矿试样进行浮选试验的流程图

Cs: 固体物浓度 克/升
t: 时间
F: 浮起粒子
NF: 未浮起粒子

使用一个容积为1.5升的AGITAIR实验室浮选槽进行调整和浮选, 条件如下: 叶轮的旋转速度为1,000转/分, 空气流速5.4升/分。

分子量为 M_1 , M_2 和 $M_3 = (M_1 + M_2)/2$ 的磷酸样品是GERLAND公司生产的工业级试剂, C.E.C.A公司生产的NORAMACC作为以氨基醋酸酯为基础的阳离子捕收剂, Na_2SiF_6 是PROLABO公司生产的工艺级粉末试剂。

用于浮选试验的流程图见图1。在氟硅酸钠随同磷酸盐加入后, 调整矿浆的pH值由原来的4变为5.1。第一次加磷酸后矿浆pH值从5变成5.9。

在固体物浓度的范围为140克/升~280克/升(相当于矿浆的固体物为12.8%到23.7%)时实现调整。在最初的固体物浓度为12.8%时, 完成第一次浮选。在浮选以前用于调节矿浆密度的水中含有的以硫酸钙和硫酸镁形式存在的可溶性盐, 其总数可能相当于处理 Mg^{2+} 沉淀部分以后循环工艺水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的残留浓度。

在以下操作条件下, 还进行了一系列补充试验:

- ① 在调整和浮选中的固体物浓度: 12.5%。
- ② 用磷酸盐抑制剂和白云石捕收剂的调整时间: 2分钟。
- ③ 磷酸盐捕收剂的分子量: M_3
- ④ 抑制剂添加: 氟硅酸钠: 1000克/吨或硫酸: 2800克或3500克/吨。
- ⑤ 白云石捕收剂添加: 在三个阶段中为350~500克/吨。
- ⑥ 在调整和浮选以前使用自来水浆化矿石。

2. 实验的设计和试验结果

为了测定控制下列浮选变量的效果, 以及两个变量相互作用对影响浮选效率的残余氧化镁含量、磷酸盐精矿中(未浮起粒子)的磷酸盐品位和回收率的影响, 进行了因子设计的实验:

(每次试验以两种含量进行)

- (1) 磷酸盐抑制剂(氟硅酸钠)的添加
- (2) 碳酸盐捕收剂(磷酸)的添加
- (3) 用作捕收剂的磷酸的分子量
- (4) 硅石捕收剂(氨基醋酸酯)的添加
- (5) 工艺水中可溶性盐(硫酸镁和硫酸钙)的浓度
- (6) 用磷酸盐抑制剂调整的时间
- (7) 用碳酸盐捕收剂调整的时间
- (8) 调整时固体物的浓度

为了估算上面列出的八个主要效应和两因素相互作用组, 使用了分解IV组的 2^{8-4} 分级因子设计^{[12][13]}。主要效应与二因素的相互作用不会混同, 可以在一些二因素相互作用组内测定这些效应, 这种设计类型被认为是很有效的, 因为评价八个主要效应和七个相互作用组(与四因素相互作用组混同)包括所有的二因素相互作用的效应, 只要进行十六次试验。必须指出, 主要效应至少和三因素相互作用(假设它们的效应忽略不计)混同, 与相互作用组有关联的效应可以认为是4个二因素相互作用之和。从了解浮选工艺和分析结果来看, 如果保留的3个二因素相互作用可以假设为忽略不计的话, 往往可以把一个组的效应归因于占优势的二因素相互作用。

根据位于设计中心点的六次重复试验所获得的结果,推导出整个弯曲部分的效应和所得结果误差变数的估计值。因素的结合各自相当于按照含量位于两个极端因素含量中间(编码含量中的-1和+1)的所有因素。为了计算主要的和相互作用的效应,下列数学模式适合于在极端因素含量中所获得的结果:

$$\text{结果 } Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \cdots + b_8x_8 + b_g(x_1x_2 \text{ 或 } x_3x_4x_5x_6 \text{ 或 } x_7x_8) + \cdots b_{15}(x_4x_5 \text{ 或 } x_3x_6 \text{ 或 } x_2x_7 \text{ 或 } x_1x_8) \quad (1)$$

式中, b 是最小平方系数(回归系数), $x_1x_2 \cdots x_8$ 编码的无因次变量被定义为:

$$\text{变量 } x_i \text{ 的编码含量} = \frac{(\text{实际的变量值}) - (\text{中点的实际值})}{(x_i = 1 \text{ 的实际值}) - (\text{中点的实际值})}$$

并和因素 AB, …… H 有关。

假设回归系数 b 到 b_{15} 说明与占优势的二因素相互作用(预期存在于 7 组两因素相互作用的每一组中)相关的效应。

在 7 组中的每一组二因素相互作用的混同是通过下述方式安排的,即预期高的相互作用和那些预期低的相互作用相结合。

用于这个浮选研究的分级设计能产生以下情况:

① 最重要操作变量的鉴别,可选择这些变量以用于进一步的最佳研究。操作变量的主要效应可以考虑作为测定高度可靠性的手段,因为发现高数量级(三因素)的相互作用通常是低的。用降低重要性的数量级或对浮选性能的作用来测定各因素。

② 八个操作变量和 7 个选择的二变量相互作用的效应。

③ 评价与变量和相互作用有关的效应的统计意义。

④ 相互作用和弯曲部分效应的测定,根据研究中的变量,这些效应和研究结果的非线性变化有关。如果发现弯曲部分的效应在统计学上有意义的话,必须进一步研究使用实验设计,该设计可以估算全部第二个数量级的数学模型的系数。操作变量的低(编码变量符号中的-1)和高(+1)含量列于表 1。

根据分级因子设计进行的浮选试验的结果和分析列于表 2 到表 7 中。

因子结合列于这些表的第一纵行,它们符合于标准表示法,(1)表示全部变量在其低含量时的试验,字母 a, b, c …… 在因素结合中意味着变量 A、B、C …… 存在于高含量时,而在结合中以小的字母出现的其它因素定在其低含量时。回归系数栏给出了系数 b_0 (第一行)和 b_i (i 的范围从第二行起的 1 到第 15、16 行), b_i 代表用编码变量 X_i 表示的模型(1),该 X_i 相当于因素 A ($i=1$) 到 H ($i=8$)。平方总和这一栏用于测定主要效应和二因素相互作用效应的有效统计值相对于在中点的六次重复试验估算的实验误差的方差分析。F(1.5)表示用于置信水平为 95% 和 99.5% 的 1 和 5 自由度的方差分析中的方差比分布情况。

3. 用因子设计试验结果的说明

(1) 主要效应

主要效应对分离为未浮起粒子 2 和未浮起粒子 3 的磷精矿主要效应的结果分析如下: