



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107697894 A

(43)申请公布日 2018.02.16

(21)申请号 201710912087.3

(22)申请日 2017.09.29

(71)申请人 徐州市禾协肥业有限公司

地址 221000 江苏省徐州市沛县能源经济
技术开发区郝寨路南

(72)发明人 张建军 陈贵有 华建青 刘法安

(74)专利代理机构 深圳青年人专利商标代理有
限公司 44350

代理人 傅俏梅

(51)Int.Cl.

C01B 25/01(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法及应
用

(57)摘要

本发明公开了一种提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法及应用,其中方法步骤包括:将磷矿原料粉碎至平均粒径为0.1~1.5mm后进行煅烧;或,将磷矿原料进行煅烧,煅烧后将煅烧渣渣粉碎至的平均粒径为0.1~1.5mm;或,将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后将煅烧渣再进行粉碎,使得煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm;将煅烧后的煅烧渣于铵离子溶液中进行浸取;对浸取后的浸取浆液进行固液分离。采用本发明的方法特异性采用的磷矿原料的粒径进行全部过程,整体上能同时保证热解、浸取和分离都能具有比较高的效率,平衡了粒径小利于热解和浸取、而不易分离,粒径大易于分离而不利于的热解和浸取的问题,能同时具备比较好的热解效率、浸取效率和压滤效率。

1. 一种提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,包括如下步骤:
将磷矿原料粉碎至平均粒径为0.1~1.5mm后进行煅烧;或,
将磷矿原料进行煅烧,煅烧后将煅烧渣粉碎至的平均粒径为0.1~1.5mm;或,
将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎至煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm;
将所述煅烧渣于铵离子溶液中进行浸取;对所述浸取后的浸取浆液进行固液分离。
2. 如权利要求1所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎至煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm步骤中,
煅烧前所述磷矿原料粉碎的粒径为1~3mm。
3. 如权利要求1或2所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,所述粉碎后的煅烧渣平均粒径为0.5~1mm。
4. 如权利要求1或2所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,所述固液分离采用压滤或沉降剂沉降进行。
5. 如权利要求1或2所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,所述浸取反应的过程为:
先调整水溶液体系的pH为7.2~8.2进行钙浸取,再调整水溶液体系的pH为6.5~7.2进行镁浸取。
6. 如权利要求1或2所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,所述煅烧过程中温度条件为900~1100℃。
7. 如权利要求6所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,所述煅烧过程的时间为40~50min。
8. 如权利要求1至7任一项所述的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法在肥料制备中的应用。

提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及磷矿加工技术领域,尤其涉及一种提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法及应用。

背景技术

[0002] 我国磷矿贮量居世界第二位,但贮量的80%左右是中低品位磷矿,其中多为难选的中低品位胶磷矿,矿物颗粒细、嵌布紧密,伴生镁等杂质较高,它会降低磷矿石的品位,增大磷矿湿法处理时的硫酸消耗,影响磷酸及磷酸盐深加工的过程及产品的质量。传统中对于中低品位的磷矿进行选矿处理,以此来降低磷矿中镁等杂质的含量,然后再进行下一步深加工,以降低后续磷矿利用的难度。但选矿后会产生难以处理的磷尾矿,并且磷的损失率较大。

[0003] 为了提升在肥料制备的原料的品质,贵州省化工研究院在专利号为ZL201510226362.7名称为“一种由中低品位磷矿制取磷精矿副产碳酸钙、氧化镁的工艺”的发明专利中提出了一种对中低品位磷矿进行加工去除其中的钙镁杂质,过程包括将中低品位磷矿为主要原料在900~1100℃的温度下煅烧,并将煅烧后的煅烧渣依次用60~100℃的水进行消化、硝酸铵溶液浸取,最后再经过硫酸铵溶液浸取得到磷精矿,能够有效地将煅烧渣中氧化钙、氧化镁中钙、镁元素分离,提高磷精矿中五氧化二磷的含量。

[0004] 其中,采用以上方法在整个磷精矿产品制备的实施过程中,磷矿原料的添加方式都由技术人员根据自身经验进行,受物料差异和经验标准的影响,导致制备的过程中热解效率、浸取效率和压滤效率重现性比较差,而且无法共同都达到比较好的标准,不利于大量生产和工业化。

发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,旨在同时保证热解、浸取和分离都能具有比较高的效率,易于大量生产和工业化。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,其特征在于,包括如下步骤:

[0007] 将磷矿原料粉碎至平均粒径为0.1~1.5mm后进行煅烧;或,

[0008] 将磷矿原料进行煅烧,煅烧后将煅烧渣粉碎至的平均粒径为0.1~1.5mm;或,

[0009] 将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎至煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm;

[0010] 将所述煅烧渣于铵离子溶液中进行浸取;对所述浸取后的浸取浆液进行固液分离。

[0011] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎至煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm步骤中,

[0012] 煅烧前所述磷矿原料粉碎的粒径为1~3mm。

[0013] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,所述粉碎后的煅烧渣平均粒径为0.5~1mm。

[0014] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,所述固液分离采用压滤或沉降剂沉降进行。

[0015] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,所述浸取反应的过程为:

[0016] 先调整水溶液体系的pH为7.2~8.2进行钙浸取,再调整水溶液体系的pH为6.5~7.2进行镁浸取。

[0017] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,所述煅烧过程中温度条件为900~1100℃。

[0018] 优选的,上述提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法中,所述煅烧过程的时间为40~50min。

[0019] 本发明进一步还提出上述方法在磷肥制备中的应用;采用本发明进行磷肥制备中,对磷矿原料采用特异性的粒径进行,整体上能同时保证热解、浸取和分离都能具有比较高的效率,平衡了粒径小利于热解和浸取、而不易分离,粒径大易于分离而不利于的热解和浸取的问题,能同时具备比较好的热解效率、浸取效率和压滤效率;并且过程标准可控,易于大量生产和工业化。

具体实施方式

[0020] 本发明目的的实现、功能特点及优点将结合实施例做进一步说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0021] 本发明提供一种提高磷矿热解、浸取和分离效率的方法,包括如下步骤:

[0022] S10,将磷矿原料粉碎至平均粒径为0.1~1.5mm后进行煅烧;或,将磷矿原料进行煅烧,煅烧后将煅烧渣粉碎至的平均粒径为0.1~1.5mm;或,将磷矿原料粉碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎至煅烧渣的平均粒径为0.1~1.5mm;

[0023] S20,将步骤S10获得的煅烧渣于铵离子溶液中进行浸取;

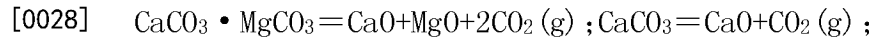
[0024] S30,对浸取后对浸取浆液进行固液分离,分离得到的固相成分即为磷精矿产品。

[0025] 本发明方法针对的是待进行精加工的磷矿原料,主要针对的是中低品味磷矿;中低品位磷矿是指磷含量低于30%,镁含量在1.5%以上、4%以下的磷矿。本发明在实施中,创造性地通过粒径控制来调节热解效率、浸取效率和压滤效率,使在制备中三者的效率能同时达到较高的水平。因此本发明通过探究之后特异性将磷矿原料粉碎至粒径为0.1~1.5mm范围内进行煅烧/浸取,一方面提升在煅烧的过程中料粒的内部均匀膨胀性,降低因为煅烧分解引起的安定性不良和崩溃不良的影响,从而促使磷矿中杂质分解充分完全;另一方面增加浸取体系中的局部浓度,并促进浸取过程中粒子/液相扩散,从而提升浸取效率;同时由于以上粒径还处于压滤机的过滤介质的拦截和沉降的粒径下,能实现协同高效。

[0026] 在上述实施过程中,粉碎可以在煅烧前进行、煅烧后进行、以及煅烧前后都进行,控制在浸取前浸提底物煅烧渣的粒径在0.1~1.5mm。进一步在步骤S20的实施之前,优选将煅烧渣粉碎的粒径控制在为0.5~1mm的范围。一方面通过粉碎来提升颗粒的均一性,保证浸取过程中粒子扩散从而有助于浸取反应的进行;另一方面还能平衡反应体系中局部浓度差,使浸取的效率整体平衡。当然,在实施中如果是煅烧前后都进行粉碎(即将磷矿原料粉

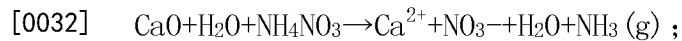
碎后进行煅烧,煅烧后再将煅烧渣进行粉碎时),第一次煅烧前磷矿原料的粒径可以先粉碎至0.1~3mm、煅烧之后再粉碎至要求的0.1~1.5mm范围内。

[0027] 其中,各个步骤实施的过程中可以反应前后的原料和产物的重量差来验证和评估反应的效率。在步骤S10中,煅烧的过程中主要的钙镁杂质进行形态转化,白云石和方解石在煅烧温度750℃以上时就开始分解,如下:



[0029] 因此煅烧处理之后,磷矿原料中的钙、镁杂质转化成CaO、MgO的氧化物形态、与磷共同存在煅烧渣中。那么煅烧过程中重量损失主要就是上述分解释放二氧化碳所产生的损失,因此通过煅烧的重量损失即可评估磷矿的分解效率,煅烧渣的重量相比煅烧前的磷矿原料重量之比越小,则煅烧的热解效率越高。

[0030] 而同样在同等浸取条件下,采用本发明以上磷矿颗粒的粒径进行浸取,浸取效率可以通过浸取后固体量与浸取前固体量的比值确定,比值越小,浸取效率越高。因为浸取反应过程中的化学过程为,



[0033] 则浸取过程中损失的重量就是镁/钙氧化物被铵离子置换的量,因此根据浸取前后固相物的重量损失即可确定浸取效率。

[0034] 而分离效率可以测定在等同的压滤条件、粒径不同的情况下,压滤之后固体中所含水量与固体值得比值测定,比值越小,压滤分离效率越高。当然,如果分离采用的是加入沉降剂沉降的方式进行固液分离,那么对应计算沉降效率。

[0035] 当然,步骤S10在实施过程中,于温度900~1100℃条件下进行,避免在更高温度下煅烧造成氟磷灰石($\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$)的分解,而产生更多样的杂质和在后续步骤中磷元素的原料流失。而煅烧时间优选控制40~50min,采用本发明上述粒径范围的原料进行煅烧,相比能在更短的时间内煅烧完全,大大提升了分解的效率。其中,以上为中低品位磷矿作为磷矿固体颗粒来源进行热解的实施过程,基于相同的实施目的,高品位的磷矿虽然其中的杂质含量和形态不如低品位磷矿,但是在相同的浸取除杂方法工艺需要时,也可以按照本发明的上述过程进行磷矿热解。

[0036] 同时,步骤S20实施中,可以采用硝酸的缓步添加控制浸取步骤的过程,可以先加入硝酸调整浸取反应体系的pH为7.2~8.2进行钙浸取,钙浸取之后再继续加入硝酸调整浸取反应体系的pH至6.5~7.2进行镁浸取。钙镁只有在各自适当的pH范围才能具有比较好的浸取率。其中,在钙浸取的过程中,如果pH范围过高,大量将铵离子转化为气态分子;当pH范围过低至中性或者酸性,反应体系中铵根离子会大量置换镁,造成钙溶出的竞争性抑制、降低了钙的浸取效率;同时,pH范围继续过低会导致磷元素流失。而在镁浸取的过程中,pH范围过高反应体系中铵根离子会大量置换钙,造成镁溶出的竞争性抑制、降低了镁的浸取效率;同时,pH范围过低会导致磷元素流失。因此采用上述条件控制在分步浸取中浸取反应,整体浸取中并不进行体系分离,完成之后一并进行固液分离,获取浸出液和磷精矿产品,具有更高的浸取效率和更好的操作便利性。

[0037] 在上述提高磷矿热解、浸取和分离效率方法的基础上,本发明进一步提出采用上述方法在磷肥制备中的应用;采用本发明进行磷肥制备中,对磷矿原料采用特异性的粒径

进行,整体上能同时保证热解、浸取和分离都能具有比较高的效率,平衡了粒径小利于热解和浸取、而不易分离,粒径大易于分离而不利于的热解和浸取的问题,能同时具备比较好的热解效率、浸取效率和压滤效率;并且过程标准可控,易于大量生产和工业化。

[0038] 为使本发明上述的方法细节更利于本领域技术人员的理解和实施,以及验证本案提高磷矿热解、浸取和分离效率方法实施中的进步性效果,以下通过具体的实施例来对本案的上述内容进行举例说明。

[0039] 实施例1

[0040] S11,将购买的中低品位磷矿原料(瓮福集团),于气流粉碎机中进行粉碎之后过0.7mm筛,获取粒径0.7mm的矿料;

[0041] S12,称取步骤S11的0.7mm粒径矿料1000g于温度950℃的煅烧炉中煅烧0.8h,获取煅烧渣;

[0042] S21,将步骤S12的煅烧渣加入到2000克浓度2mol/L硝酸铵溶液中初步预反应,时间控制20~60min即可;

[0043] S22,然后向反应体系中后加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为7.6进行钙浸取,反应体系的温度设定为75℃,浸取1h;

[0044] S23,继续步骤S22钙浸取之后的溶液体系加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为6.8进行镁浸取,浸取1h;

[0045] S31,将步骤S23反应得到的混合浆液压滤、分离得到的固相沉淀则是磷精矿产品。

[0046] 上述每个步骤实施中,实时记录各个步骤获取的物料的重量,为了测定浸取效率,将磷精矿烘干去除水分计量,并计算热解、浸取和压滤效率。同时,进一步,为了全面体现本发明的制备方法的进步性效果,按照以上实施例1的相同的步骤,变化不同的磷矿颗粒的粉碎粒径进行相同实施,统计结果如下表:

[0047]

磷矿原料粒径	煅烧取样量	煅烧渣重量 g	热解效率%	磷精矿的含水率%	磷精矿干重 g	浸取效率%
0.04mm	1000g	861.6	86.2	7.52	714.3	82.9
0.06mm	1000g	865.2	86.5	7.32	706.9	81.7
0.08mm	1000g	871.3	87.1	7.01	718.8	82.5
0.1mm	1000g	879.6	88.0	6.22	668.5	76.8
0.2mm	1000g	882.2	88.2	6.11	683.7	77.5
0.4mm	1000g	880.8	88.1	5.59	670.3	76.1
0.6mm	1000g	899.1	89.9	5.62	706.7	78.6
0.8mm	1000g	899.4	89.9	5.05	715.0	79.5
1.0mm	1000g	901.5	90.1	4.83	709.5	78.7
1.3mm	1000g	900.6	90.0	4.56	722.3	80.2
1.5mm	1000g	901.7	90.2	4.25	737.6	81.8
1.7mm	1000g	900.9	90.1	4.36	740.5	82.2
1.9mm	1000g	901.1	90.1	4.47	753.3	83.6

[0048] 实施例2

[0049] S11,将购买的中低品位磷矿原料(瓮福集团),于气流粉碎机中进行粉碎之后过2.5mm筛,获取粒径2.5mm的矿料;

[0050] S12,称取步骤S11的2.5mm粒径矿料1000g于温度1100℃的煅烧炉中煅烧50min,获取煅烧渣;

[0051] S21,将步骤S12的煅烧渣进一步于气流粉碎机中粉碎之后过1mm筛之后进行后续步骤;

[0052] S22,将步骤S21的煅烧渣加入到2000克浓度2mol/L硝酸铵溶液中初步预反应,时间控制20~60min即可;

[0053] S23,然后向反应体系中后加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为7.6进行钙浸取,反应体系的温度设定为75℃,浸取1h;

[0054] S24,继续步骤S22钙浸取之后的溶液体系加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为6.8进行镁浸取,浸取1h;

[0055] S31,将步骤S24反应得到的混合浆液压滤、分离得到的固相沉淀则是钙杂质浸取之后的磷精矿。

[0056] 同样,上述每个步骤实施中,实时记录各个步骤获取的物料的重量,为了测定浸取效率,将磷精矿烘干去除水分计量,并计算热解、浸取和压滤效率。同时,进一步,为了全面体现本发明的制备方法的进步性效果,按照以上实施例2的相同的步骤,在步骤S21的粉碎步骤中变化不同的煅烧渣粉碎粒径进行相同实施,统计结果如下表:

[0057]

磷矿原料 粉碎粒径	煅烧取 样量	煅烧渣 重量 g	热解效 率%	煅烧渣粉 碎粒径	磷精矿的 含水率	磷精 矿干 重 g	浸取 效 率%
1mm	1000g	900.5	90.0	0.05mm	7.62%	742.0	82.4
1mm	1000g	900.5	90.0	0.08mm	7.11%	722.2	80.2
1mm	1000g	900.5	90.0	0.1mm	6.52%	715.0	79.4
1mm	1000g	900.5	90.0	0.2mm	6.23%	696.1	77.3
1mm	1000g	900.5	90.0	0.4mm	5.77%	680.0	75.5
1mm	1000g	900.5	90.0	0.6mm	5.72%	687.1	76.3
1mm	1000g	900.5	90.0	0.8mm	5.06%	690.7	76.7
1mm	1000g	900.5	90.0	1.0mm	4.84%	700.6	77.8
1mm	1000g	900.5	90.0	1.3mm	4.66%	712.3	79.1
1mm	1000g	900.5	90.0	1.5mm	4.52%	732.1	81.3
1mm	1000g	900.5	90.0	1.7mm	4.57%	742.9	82.5
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.05mm	6.89%	727.5	80.9
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.08mm	6.52%	714.9	79.5
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.1mm	6.12%	713.1	79.3
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.2mm	5.78%	696.9	77.5
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.4mm	5.45%	678.0	75.4
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.6mm	5.65%	688.8	76.6
2.5mm	1000g	899.2	89.9	0.8mm	4.76%	690.6	76.8
2.5mm	1000g	899.2	89.9	1.0mm	4.64%	704.1	78.3

[0058]

2.5mm	1000g	899.2	89.9	1.3mm	4.69%	711.3	79.1
2.5mm	1000g	899.2	89.9	1.5mm	4.87%	734.6	81.7
2.5mm	1000g	899.2	89.9	1.7mm	4.57%	739.1	82.2

[0059] 实施例3

[0060] S11,将购买的中低品位磷矿原料(瓮福集团),于气流粉碎机中进行粉碎之后过0.5mm筛,获取粒径0.5mm的矿料;

[0061] S12,称取步骤S11的0.5mm粒径矿料1000g于温度1000℃的煅烧炉中煅烧50min,获取煅烧渣;

[0062] S21,将步骤S12的煅烧渣加入到2000克浓度2mol/L硝酸铵溶液中初步预反应,时间控制20~60min即可;

[0063] S22,然后向反应体系中后加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为7.6进行钙浸取,反应体系的温度设定为75℃,浸取1h;

[0064] S23,继续步骤S22钙浸取之后的溶液体系加入65%浓度的硝酸,调整溶液pH为6.8进行镁浸取,浸取1h;

[0065] S31,将步骤S23反应得到的混合浆液压滤,用日本住友化学阳离子快速沉降剂

(FC209) 分离得到的固相沉淀则是磷精矿产品。

[0066] 上述每个步骤实施中,实时记录各个步骤获取的物料的重量,为了测定浸取效率,将磷精矿烘干去除水分计量,并计算热解、浸取和沉降效率。同时,进一步,为了全面体现本发明的制备方法的进步性效果,按照以上实施例1的相同的步骤,变化不同的磷矿颗粒的粉碎粒径进行相同实施,统计结果如下表:

[0067]

磷矿原料粒径	煅烧取样量	煅烧渣重量 g	热解效率%	沉降剂沉降效率%	磷精矿千重 g	浸取效率%
0.04mm	1000g	857.2	85.7	75.3	679.8	79.3
0.06mm	1000g	864.3	86.4	75.5	688.0	79.6
0.08mm	1000g	863.7	86.4	76.8	677.1	78.4
0.1mm	1000g	865.9	86.6	78.6	670.2	77.4
0.2mm	1000g	877.3	87.7	80.3	672.9	76.7
0.4mm	1000g	884.4	88.4	82.2	708.4	80.1
0.6mm	1000g	885.9	88.6	81.8	713.1	80.5
0.8mm	1000g	898.1	89.8	80.7	732.8	81.6
1.0mm	1000g	903.3	90.3	79.7	734.4	81.3

[0068]

1.3mm	1000g	900.7	90.1	80.3	740.4	82.2
1.5mm	1000g	912.2	91.2	80.9	745.3	81.7
1.7mm	1000g	917.8	91.8	79.6	757.2	82.5
1.9mm	1000g	924.7	92.5	78.8	765.7	82.8

[0069] 从上述实施的多次测量的检测结果中,按照本发明的方法进行磷矿的热解、浸取和分离,并且特异性采用的磷矿原料的粒径进行全部过程,整体上能同时保证热解、浸取和分离都能具有比较高的效率,平衡了粒径小利于热解和浸取、而不易分离,粒径大易于分离而不利于的热解和浸取的问题,能同时具备比较好的热解效率、浸取效率和压滤效率;并且过程标准可控,易于大量生产和工业化。

[0070] 以上仅为本发明的优选实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书内容所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。