

硫酸对磷矿酸解物性变化影响

龙章超

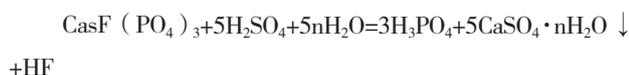
瓮福(集团)有限责任公司 贵州福泉 550501

摘要:“湿法磷酸”指的是在工业生产中通过硫酸或硝酸或者其他一些无机酸反应分解之后生产磷酸的工艺。现在在工业生产中最为广泛的生产方法就是通过硫酸分解之后来获取磷酸。其原理是将磷矿通过磷酸和硫酸的混合液分解之后获取磷酸,现阶段我国生产体系中主要研究在对于其酸解率和动力学方面的研究。本文主要结合本人的生产经验,对硫酸对磷矿酸解物性变化影响进行简单的探讨。

关键词: 硫酸; 磷酸; 湿法生产工艺; 结晶

引言:

通过硫酸法来生产磷酸的时候硫酸会与磷矿产生化学反应生成溶解性较低的硫酸钙结晶体,又被称之为磷石膏。反应过程中形成的结晶体颗粒非常的小,在过滤的时候会堵塞滤布,过滤的难度比较高。由于其水溶性较差因此也不容易清洗,会增加水溶性的含磷量,从而导致磷损失的情况出现。进一步影响到了企业磷酸的生产效率和经济效益。本文正是基于这一问题,通过对湿法磷酸生产过程中的化学反应以及外部影响因素进行研究,细致的分析磷酸矿在酸碱过程中所产生的各种变化,分析出结晶出现的节点和时间点。然后再结合实际的生产工具探讨处理结晶的方法和改变结晶的时间。通过合理科学的控制方法,提高企业的产能以及资源利用率,进而提高企业的经济效益,实现行业的健康发展。通过硫酸湿法生产磷酸的化学公式如公式1所示。



公式1、湿法生产磷酸中产生硫酸钙结晶的公式

一、关于磷酸钙的结晶研究

通过参考国内外相关研究文献发现,当反应环境设定为实验容器的温度为80度,每分钟的搅拌速度为300转时,收集反应进行三个小时的变化反应后通过多种物理化学检验方法得出。在湿法磷酸生产中,在反应到两个小时的时候,有大多数的磷酸化已经与硫酸反应,生成的二水的硫酸钙晶体($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),根据化学公式我们得知,硫酸钙晶体是在反应一开始的时候就开始出现了,由于晶体是基于磷矿所出现的,因此所产生的晶体最早是附着在磷矿表面上的,随着反应的进一步进行,磷矿表面的晶体附着层越来越厚。被附着的磷酸矿随着反应的进行会变得越来越少,而外部的附着晶体层会变得越来越厚,当反应到一定程度之后,磷酸矿难以支撑晶体便会导致晶体

的脱落,整个矿石结构也会遭到破坏。在这样的一个过程中结晶的体积会先变大在变小,在这样一个过程中孔性能的温馨曲线也会由原本的H3慢慢的变成H4。

二、湿法生产过程中的化学变化过程

基于湿法磷酸生产工艺,以时间为标准,分析反应液中磷矿固体状态与液体化学中成分含量的变化,最终所形成的结果如图1、图2所示。

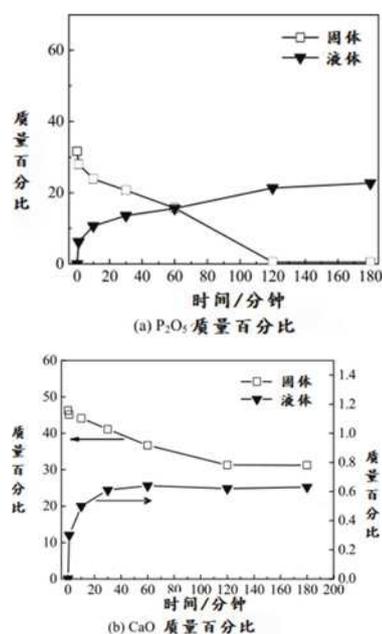
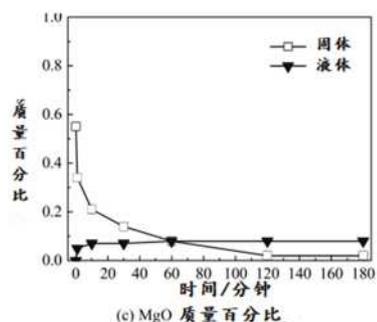


图1 在酸碱变化过程中 P_2O_5 以及CaO含量的变化



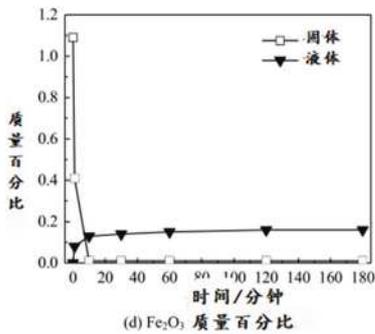


图2 在酸碱变化过程中MgO以及Fe₂O₃含量的变化

通过对图1的分析发现，从反应开始到开始到10分钟之内P₂O₅反应的速度特别的快，有明显的下降趋势。但是从第10分钟反应开始有所减缓，从第10分钟到第120分钟这段时间内反应的速率比较均衡，百分量下降的比较平稳。而等到第120分钟的时候基本上反应已经完成，虽然此刻还有P₂O₅固体含量但微乎其微，因此从第120分钟到180分钟内P₂O₅含量基本上没有发生变化。因此可以分析出，P₂O₅生成过程分为三个阶段，分别是刚开始10分钟的反应快速阶段和第10分钟到120分钟的反应稳定期以及从120分钟到180分钟之间的反应平衡。反应快速机主要是反应物接触面比较大，因此磷矿表面的化学反应比较激烈。

该反应阶段与图1中的b图取些变化以及图2中的c图曲线变化是相对应。分析图1中的b坐标图发现，从0~10分钟之内固体结晶的含量迅速增加，这也是矿物质表面形成结晶的一个过程，此时的反应相对剧烈表面开始形成结晶附着。等后期稳定反应阶段，整体呈扩散性反应，而此时的结晶速度已经达到了最大的状态，与此同时反映溶液中的溶质含量比开始有所下降，于a图中的液体变化量相对应。等到反应快结束的时候，反应中已经不在生成晶核了。

在整个化学反应过程中，从第120分钟开始，氧化钙的含量基本上没有发生变化。在磷矿中尚未产生化学反应的氧化钙此时主要是以Ca₃(PO₄)₃F以及CaCO₃的化学形式存在。再进行进体质酸之后，氧化钙再一次发生反应形成以CaSO₄·2H₂O为主要存在形式，同时在溶液中也存在着一些尚未完全反应的Ca₃(PO₄)₃F。因此可以推断出，导致氧化钙快速下降的一个因素就是其溶液中的固态形式，在MgO和Fe₂O₃激烈反应的时候快速的下降，等到第10分钟的时候，整个反应基本上已经完成。

将从反应开始到180分钟之内进酸过程中的固相能谱分析后发现，不同的化学元素已经发生了变化，不同元素在其中的含量如表1所示。

表1 化学组成成分的含量变化表

化学组成相对含量变化表 (原子比)

时间\分钟	Ca / %	S / %	O / %	F / %	P / %	Al / %	Fe / %
0	37.31	0.00	38.86	4.81	18.44	0.37	0.21
1	27.93	2.01	48.48	8.40	13.19	0.00	0.00
10	9.92	10.68	70.43	0.00	0.00	0.00	0.00
30	12.24	12.00	73.52	0.00	0.00	0.00	0.00
60	9.22	9.58	79.15	0.00	0.00	0.00	0.00
120	10.92	10.55	78.53	0.00	0.00	0.00	0.00
180	11.38	10.89	77.73	0.00	0.00	0.00	0.00

通过分析图1，图2以及表1后发现，在刚开始反应阶段的时候，由于形成的晶体并没有对磷矿进行全方位的覆盖，因此通过林普检测可以发现反应液中的磷元素含量。等到第10分钟中后，由于混合液中已经发生了非常激烈的反应，磷元素的百分比也降到了0，此时已经无法检测到磷元素。从开始到反应10分钟的时间内，钙元素的量也快速下降，因此也就证明氧化钙的形式已经发生了化学变化。随着化学反应的进行，化学反应过程中所形成的硫酸钙开始逐渐覆盖原本的磷矿，反映到第10分钟的时候，多种元素的含量已经基本稳定，反应速率有所减缓，接触到了稳定反应的阶段。发生的化学反应体系比较复杂，溶液中不同阶段的化学反应方程式如表2所示。

表2 不同阶段所发生的主要反应及其方程式

溶液中不同阶段的反应公式

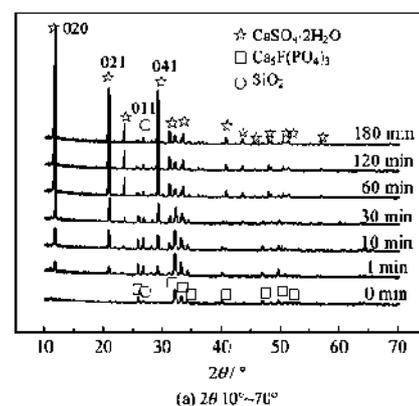
时间\分钟	化学反应方程式
0-10	Ca ₃ (PO ₄) ₃ F + 10H ⁺ + 5SO ₄ ²⁻ + 5H ₂ O → 5CaSO ₄ ·2H ₂ O + 3H ₃ PO ₄ + HF(g) MgCO ₃ + 2H ⁺ → Mg ²⁺ + H ₂ O + CO ₂ (g) CaCO ₃ + SO ₄ ²⁻ + 2H ⁺ + H ₂ O → CaSO ₄ ·2H ₂ O + CO ₂ (g)
10-120	Ca ₃ (PO ₄) ₃ F + 10H ⁺ + 5SO ₄ ²⁻ + 5H ₂ O → 5CaSO ₄ ·2H ₂ O + 3H ₃ PO ₄ + HF(g)

通过分析表2发现在刚开始的10分钟之内，反应的相对复杂，生成的物质也比较多，而且在反应中氢离子的分解反应也参与其中，等到稳定阶段之后，主要为分解Ca₃F(PO₄)₃的反应。

三、晶体结构及粒径尺寸变化

1. CaSO₄·2H₂O产生状态

通过分析变化中不同时间段所产生的固相结晶状态，得出随时间变化时的反应如图3所示。



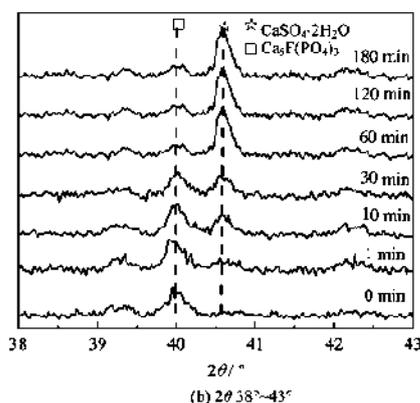


图3 晶体变化的过程的XRD衍射

通过分析图3发现,在反应进行之中有 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 产生量不断的增加,因此, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的衍射强度开始逐渐增高。

2. 固态反应物的粒径尺寸变化

通过收集在反应过程中不同时间的粒径结晶物的含量如表4所示。

表4 不同时间段内的粒径结晶物含量

Time / min	I ($\leq 100 \mu\text{m}$)	II ($> 100 \mu\text{m}$)
0	1.13	98.87
1	0.98	99.02
10	0.50	99.5100
30	0.64	99.36
60	36.71	63.29
120	80.73	19.27
180	91.85	8.15

通过分析表4发现,在反应刚开始的时候,磷矿粉的直径主要分布在II区间之内,但随着反应的进行磷矿粉的粒径开始发生变化。在反应到10分钟的时候此时磷矿滤筛尺寸在II区那已经达到了峰值状态,整体的反应相对平稳。从反应开始的前30分钟之内,磷矿粉的粒径尺寸主要分布在II区。磷矿表面开始覆盖大量的结晶体($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。等到反应持续到120分钟的时候,基本上已经结束了酸解反应。再根据图2的反应变化图,得知在第120分钟时,磷矿的结构已经破坏,形成大量的晶体。而在等到第120分钟时晶体粒径已经主要集中到了I区,而此时代表着整体的反应已经结束,没有再继续形成新的晶核,晶体量开始逐步增加,与同时溶液里面的饱和度开始有所下降,尚未反应的溶质附着到了晶体表面。

四、结束语

通过硫酸湿法获取磷酸的过程中,在磷矿的表面会

首先形成晶体,刚开始反应的时候,晶体形成的比较迅速,并堆积在磷矿的表面,随着反应的不进行磷化表面堆积的晶体会越来越多。等反应到一定程度之后由于磷矿的固相已经难以支撑晶体,最终导致矿石结构出现坍塌。根据这一特征,企业在生产磷酸的过程中结合实际的生产工艺探讨处理结晶的方法和改变结晶的时间。通过合理科学的控制方法,提高企业的产能以及资源利用率,进而提高企业的经济效益,实现行业的健康发展。

参考文献:

- [1]吴林,张杰.磷矿酸解过程硫酸钙结晶及磷石膏中稀土浸出研究[J].化工矿物与加工,2016,45(3):4.
- [2]刘辉,张志业,傅玉信,等.细粒磷矿硫酸酸解过程的磷石膏结晶研究[J].化工矿物与加工,2010,39(8):4.
- [3]刘代俊,钟本和,张允湘.磷酸复杂系统液固相反应动力学(I)分形介质中的扩散与反应机理[J].化工学报,2000(05):620-625.
- [4]赵丽红.磷矿酸解过程硫酸钙结晶及磷石膏中稀土浸出分析[J].中国化工贸易,2017,009(032):236.
- [5]杨稳权,罗廉明,彭杰.浓硫酸添加点对磷矿石反浮选作业的影响[C]/CNKI;WanFang.CNKI;WanFang,2011:3.
- [6]HUANG Fang(黄芳),LIU Shi-rong(刘世荣),WANG Hua(王华),et al. Research on ore structures and mineral composition of phosphate tailings with high magnesium content(高镁磷尾矿的矿石结构与矿物组成)[J]. Acta Mineralogica Sinica(矿物学报),2010,30(1):130-135.
- [7]HUANG Fang(黄芳),LIU Shi-rong(刘世荣),LI Jun-qi(李军旗),et al. A study on P and Mg existing states and their mineral characteristics in phosphate tailings(磷尾矿中磷镁赋存状态及其矿物特征研究)[J]. Acta Mineralogica Sinica(矿物学报),2010,30(2):257-261.
- [8]LIU Dai-jun(刘代俊),ZHONG Ben-he(钟本和),ZHANG Yun-xiang(张允湘). Reaction kinetics of phosphoric acid complex system (J) experimental study on digestion kinetics of phosphate ore particle system(磷酸复杂系统液固相反应动力学(II)磷矿颗粒系统酸解动力学实验研究)[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(化工学报),2001,52(1):28-34.