

胶磷矿中杂质赋存形式及酸解过程变化

李 绪^{1,2}, 朱千宇³, 官小康¹, 李少鹏³, 徐 玮¹, 李会泉^{3,4*}

1. 宜都兴发化工有限公司, 湖北 宜都 443311
2. 湖北兴发化工集团股份有限公司, 湖北 宜昌 443007
3. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室(中国科学院过程工程研究所),
湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190
4. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049

摘 要 我国中低品位胶磷矿量大、分布广, 磷矿中杂质种类及含量对于磷石膏结晶及磷酸品质均有较大影响。以湖北某地区的典型低品位胶磷矿为原料, 采用 X 射线光电子能谱仪、扫描电镜、能谱等方法, 分析了磷矿及反应后磷石膏中的主要杂质种类及含量变化, 并以此推测湿法磷酸过程中杂质的主要变化。结果表明磷矿中的主要成分是氟磷灰石和石英, 杂质组分占比最高的分别是硅、铝、氟、镁, 其中硅主要以石英和硅酸钙存在, 氟主要存在于氟磷酸钙中, 铝是以不同形式的铝硅酸盐存在的, 而镁则是以 MgF_2 和部分硅酸盐存在。通过酸解反应, 钙与硫酸根生成磷石膏, 硅元素主要存在于固相石膏中, 而铝、氟、镁则大部分进入到液相磷酸中, 其中存在于固相中的硅则基本以石英形式存在, 硅酸钙溶解于酸液中, 铝主要以铝硅磷的化合物存在, 氟则以氟硅化物形式存在, 大部分的 MgF_2 溶解进入液相, 磷石膏中镁主要以镁硅酸盐形式存在。通过磷矿中杂质存在形式及反应过程的变化研究, 可以更好的明晰酸解过程中的体系变化, 从而为磷石膏结晶过程的考察和控制提供理论基础。

关键词 X 射线光电子能谱; 杂质; 赋存形式; 胶磷矿; 酸解

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)04-1288-06

引 言

我国磷矿储量丰富, 已探明的磷矿储量为 135.42 亿吨, 是我国湿法磷酸生产高效磷复肥产业的基本保证。我国磷矿主要集中于云、贵、川、鄂等省份中, 但大部分磷矿品质较低, 中低品位磷矿占 93%, P_2O_5 含量低于 20% 的矿可达 50%, 其中含有大量的 F, Fe, Mg, Al, Na 和 K 等杂质元素^[1]。

结晶过程中, 体系中存在的杂质会通过晶体中的晶格位置替代、共沉淀等方式进入到固相的结晶产物中, 另一方面杂质也会通过吸附的方式存在于晶体表面, 从而改变结晶物的形貌、物相等^[2]。而磷酸解过程中, 磷矿会带入大量的杂质元素, 这些对于所产磷酸的品质及硫酸钙的结晶都有较大影响, 而硫酸钙结晶的形状和大小将直接影响其过滤性

能, 同时对于所得磷石膏的进一步资源化利用有较大的影响, 因此国内外学者针对杂质对于硫酸钙结晶过程的影响开展了较多的研究^[3-5]。

Yang^[6]等考察了碱金属的 K^+ 和 Na^+ 对于硫酸钙结晶过程中的影响, 结果表明一定浓度的 K^+ 会提高硫酸钙晶体的生长速率; 部分学者研究了二价金属离子对于硫酸钙结晶过程的影响, 并发现 Mg^{2+} 会提高晶体的长度, 同时能够降低晶体的生长速率^[3, 7-8], 而 Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} 等二价离子浓度的提高则对于硫酸钙的结晶过程有阻碍作用^[7]; 三价金属离子中, Al^{3+} 对于硫酸钙结晶过程的影响研究较多, Hasson^[9]等发现, Al^{3+} ($0.13 \sim 0.54 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 的存在会增加二水硫酸钙晶体的颗粒厚度, 而 Fe^{3+} ($0.06 \sim 0.35 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 具有相似作用; Sara 和 John^[10]通过研究发现少量 Al^{3+} 会延长二水硫酸钙的结晶诱导期, 而添加量增大到一定程度后会导致诱导期的缩短; Feldmann^[2]等则全面分析了 K^+ ,

收稿日期: 2018-01-19, 修订日期: 2018-05-12

基金项目: 企业合作项目(1280-3-FW-1700024), 支持“率先行动”中国博士后科学基金会与中国科学院联合资助优秀博士后基金项目(2016LH0008), 内蒙古自治区科技计划项目(201501059)资助

作者简介: 李 绪, 1980 年生, 宜都兴发化工有限公司副总工程师 e-mail: xulixu01@163.com

* 通讯联系人 e-mail: hqli@ipe.ac.cn

Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} 等一系列杂质对于二水和无水硫酸钙结晶动力学的影响。上述研究主要考察金属离子对于硫酸钙结晶过程的影响, F^- 的影响亦有部分学者进行了详细研究, 结果表明不同 Al/F 比会导致一系列不同的 Al-F 系列阴离子化合物, 而 F^- 的增加会降低二水硫酸钙的生长速率, 同时晶体形貌则会由平板型逐渐转变为不规则的针状团聚体^[1]。上述研究仅仅是针对于单一杂质离子对于硫酸钙结晶过程中的影响, 现有研究缺乏对我国特色中低品味胶磷矿中杂质赋存形式的研究, 因此无法有效考察不同存在形式的同种杂质元素对于结晶过程会有不同的影响结果, 从而无法有针对性的考察体系中特有存在形式的杂质离子基团对于硫酸钙结晶过程影响, 不利于我国特色低品位磷矿利用过程中的磷石膏结晶控制及进一步利用。

针对湖北某地区特色胶磷矿及生产过程中副产石膏, 采用 X 射线光电子能谱、扫描电镜、能谱等分析手段, 考察矿样及磷石膏的组成、主要杂质的赋存形式、分布规律及形貌。通过酸解前后杂质的种类、赋存形式、含量的考察, 确定胶磷矿酸解前后固体物料性质的变化, 同时可进一步确定酸解过程基本规律, 从而为硫酸钙的结晶控制提供参考, 并为中低品位的胶磷矿利用提供了重要的基础依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

所用矿样及磷石膏均由湖北兴发化工集团股份有限公司提供, 其中矿样采自湖北省宜昌市兴山后坪综合矿, 为当地

典型低品味胶磷矿, 磷石膏样品采自于宜都市兴发工业园区湿法磷酸过程所产典型磷石膏, 所选样品均具有较好的代表性。

1.2 方法

样品的物相结构采用 EMPYREAN 型 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司) 分析, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, Cu-K α 射线, 波长 0.154 nm, 衍射角 2θ 为 $5.0^\circ \sim 90.0^\circ$, 扫描速度为 $9.43^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 步长为 0.026° 。样品的元素组成采用 AXIOS 型 X 射线荧光光谱仪 (XRF, 荷兰帕纳科公司) 分析, 样品的颗粒形貌采用 JSM-7610F 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM, 日本电子株式会社) 进行观察。样品中杂质的赋存形式采用 (ESCALAB 250Xi) X 射线光电子能谱仪进行分析, 激发源为单色化的 Al K α 源, 操作功率 150 W (15 kV, 10 mA), 光斑大小为 $500 \mu\text{m}$, 结合能用烷基碳或污染碳的 C(1s) 峰 (284.8 eV) 校正, 分析时的基础真空约为 2.0×10^{-9} mbar, 图谱采用 XPS Peak 软件进行分峰处理, 确定不同峰位置后与美国国家标准和技术局 (The National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库中标准峰位进行比对, 从而确定不同元素的存在形式。

2 结果与讨论

2.1 矿样分析

2.1.1 矿样组成及形貌分析

首先, 对矿样进行 XRD, XRF 和 SEM 分析, 以确定其主要物相, 结果如图 1 及表 1 所示。

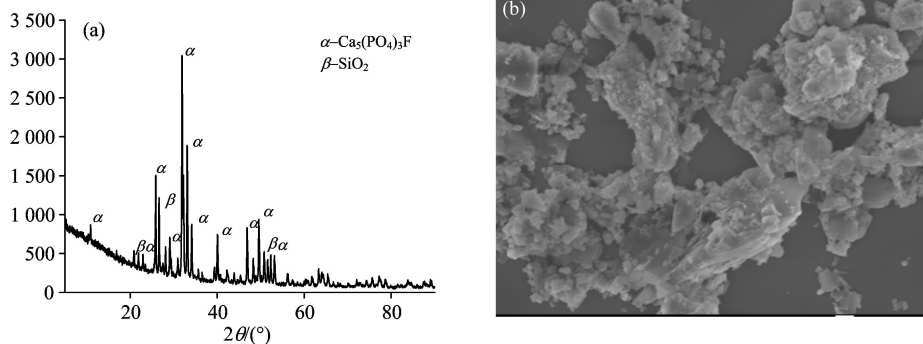


图 1 磷矿物相 (a) 及形貌 (b) 分析

Fig. 1 Phase and morphology analysis of phosphate rock

(a): XRD pattern of phosphote rock; (b): SEM micrograph of phosphohate rock

表 1 磷矿组成分析

Table 1 Content of phosphate rock

Oxides	CaO	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	MgO	K ₂ O	SO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
Wt%	45.95	32.24	11.57	2.942	2.508	1.485	1.193	1.042	0.662 2	0.193 7

从图 1 可以看出磷矿的主要矿相为氟磷灰石, 同时含有部分石英杂质; XRF 成分分析结果与物相分析结果相吻合, 除氧化钙和五氧化二磷外, 磷矿中的主要杂质为二氧化硅, 含量为 11.57%, 此外, 磷矿中的铝、镁、钾、铁的含量均较高; 而通过磷矿的形貌分析发现, 磷矿的形貌不规则, 没有

较为统一形貌的颗粒, 同时粒径大小也不均一。

2.1.2 杂质存在形式分析

根据 XRF 分析结果, 磷矿中的杂质含量以 Si, Al, Mg 和 F 最高, 因此选取此四种元素, 对其进行了 XPS 分析得到不同元素的结合能, 而结合能与其轨道周围的有效原子电荷

密切相关,核周围的电子云密度增加会导致结合能的减小^[12],因此通过分析结合能的变化可以确定不同杂质在磷

矿中的存在状态。Si, Al, Mg 和 F 四种元素的 XPS 分析结果如图 2 所示。

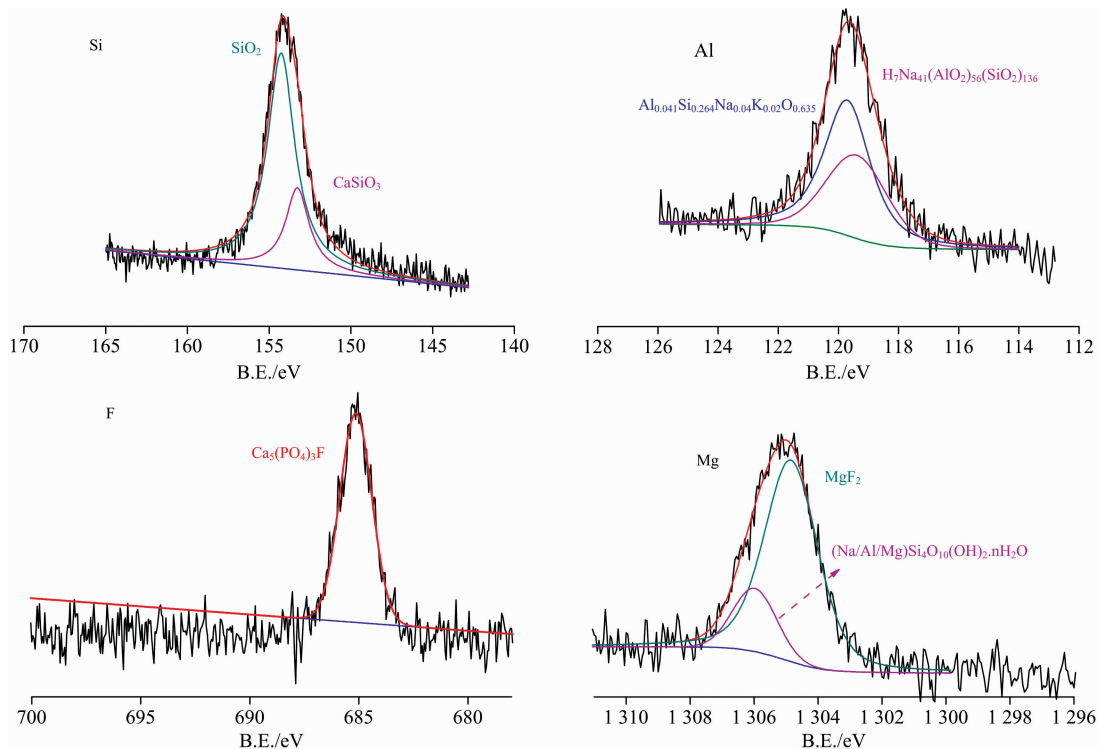


图 2 XPS 对磷矿中 Al/F/Mg/Si 赋存形式分析

Fig. 2 XPS occurrence of Al/F/Mg/Si elements in phosphate rock

首先对 Si 元素的 XPS 曲线进行了分峰处理,从图中可以看出 Si 曲线可以通过拟合分为两个峰,表明 Si 主要具有两种存在形式。XRD 分析结果表明磷矿石中含有一部分的 SiO_2 杂质,从而可知 Si 元素主要是以石英形式存在的,因此其对应的峰面积应较大,154.25 eV 处的拟合峰应归属于石英形式存在的 Si 元素。分峰结果表明在 153.3 eV 结合能位置处存在一个小峰,相比于石英峰,该处的结合能降低表明硅周围的电子云密度升高,结合 NIST 的标准结合能位置检索,确定该处峰归属于硅酸钙。对 F 元素的结合能曲线进行分峰,结果表明 F 仅存在一个结合能的峰,而 XRD 分析表明磷矿主要是以氟磷灰石存在,因此结合两者分析可以确定该处峰归属于氟磷灰石中 F 元素。

Al 的存在形式主要包括两种,结合能较高处的峰对应一种复杂的铝硅酸盐,这种存在形式与硅的存在形式分析结果相吻合,但其铝硅组成的比例略有偏差;而在结合能为 119.4 eV 处,可能对应两种物质,一种为图 2 所列分子式的不同种类的铝硅酸盐,另一种匹配则是 MgAl_2O_4 形式的铝酸镁化合物。但根据 Mg 元素的结合能分析可知, MgAl_2O_4 的对应峰位置为 1304.0 eV,而 Mg 的对应结合能峰位为 1304.85 和 1305.98 eV,与 MgAl_2O_4 的对应结合能峰位相差较多,因此根据后续 Mg 的存在形式分析结果, Mg 不存在 MgAl_2O_4 的对应匹配峰,因此可以确定铝是以两种不同形式的铝硅酸盐存在的^[13]。而通过 Mg 元素的结合能匹配,可以确定一种 Mg 是以硅酸盐形式存在,而另外一种镁则是

进入磷灰石晶格中,替代 Ca 形成了类似 MgF_2 的结构,但由于 Mg 与 Ca 结构类似,且相对量较少,因此 F 的匹配峰中只拟合得到一个结合能的峰位。

2.2 磷石膏分析

2.2.1 磷石膏组成及杂质分布分析

磷矿在酸解过程与硫酸反应生成了磷酸及磷石膏(即硫酸钙),磷石膏的物相如图 3 所示。

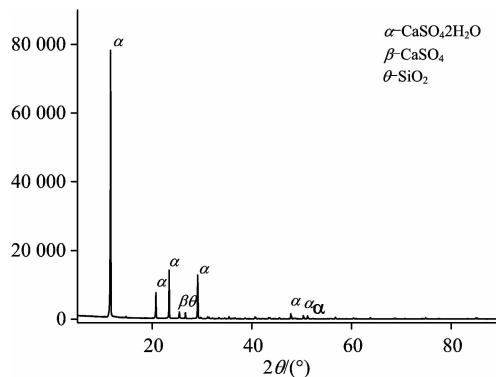


图 3 磷石膏物相分析图

Fig. 3 Phase of phosphogypsum

从图 3 可以看出,酸解反应后磷石膏中的物相主要以二水硫酸钙为主,同时含有少量的无水硫酸钙及二氧化硅石英相。酸解过程的物相变化导致了杂质在酸解过程中的变化,

因此分析确定杂质的存在形式及变化过程，是研究湿法磷酸过程中磷石膏结晶控制规律的基础条件。为了确定杂质在固

液相中的分配情况，首先分析了磷石膏的化学组成，结果如表 2 所示。

表 2 磷石膏组成分析
Table 2 Content of phosphogypsum

Oxides	CaO	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	F	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
Wt%	35.93	51.95	1.51	8.42	0.52	0.419	0.49	0.22	0.54

从表 2 中可以看出，Si, Al, Mg 和 F 几种杂质的含量差异较大。由于磷矿中的钙基本全部进入到磷石膏中，因此将各杂质百分含量除以氧化钙的百分含量，得到各杂质相对于氧化钙的相对含量，然后对比磷矿及磷石膏中的杂质相对含量变化，即可确定其在反应过程中的主要变化，结果如图 4 所示。

从图 4 中可以看出，硅主要在固相中存在，SiO₂/CaO 的比值由 0.25 仅仅降低至 0.23，主要原因在于石英相存在的硅比较稳定，在较高的酸浓度下亦无法转化，因此就以二氧化硅的形式继续存在于固相中；而 F, Al 和 Mg 等元素则主要进入到液相体系中，其中 F/CaO 由 0.055 降低至 0.012，Al₂O₃/CaO 由 0.064 降低至 0.014，而 MgO/CaO 则由 0.032 降低至 0.014。Al 和 Mg 主要以硅酸盐矿物形式存在，这表明在酸解过程中硅酸盐矿物是易在此条件下发生分解的；而 F 则是在磷灰石中存在，磷灰石酸解得到磷酸是该过程的主反应，因此 F 则在酸解过程中大部分进入液相中。为

考察杂质在磷石膏中的分布状态，以方便硫酸钙晶体与杂质的进一步分离利用，采用 SEM 及 EDS 中的 mapping 模式分析磷石膏的微观形貌及杂质分布情况，结果如图 5 所示。

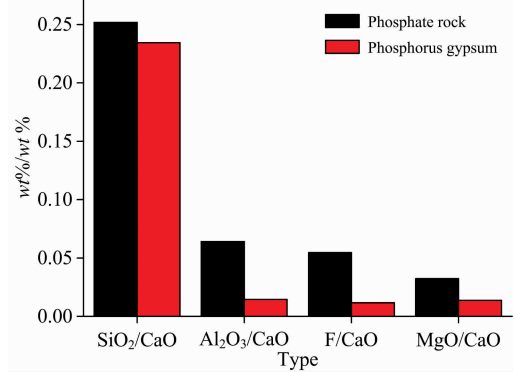


图 4 磷石膏中杂质含量变化
Fig. 4 Content changes of impurities

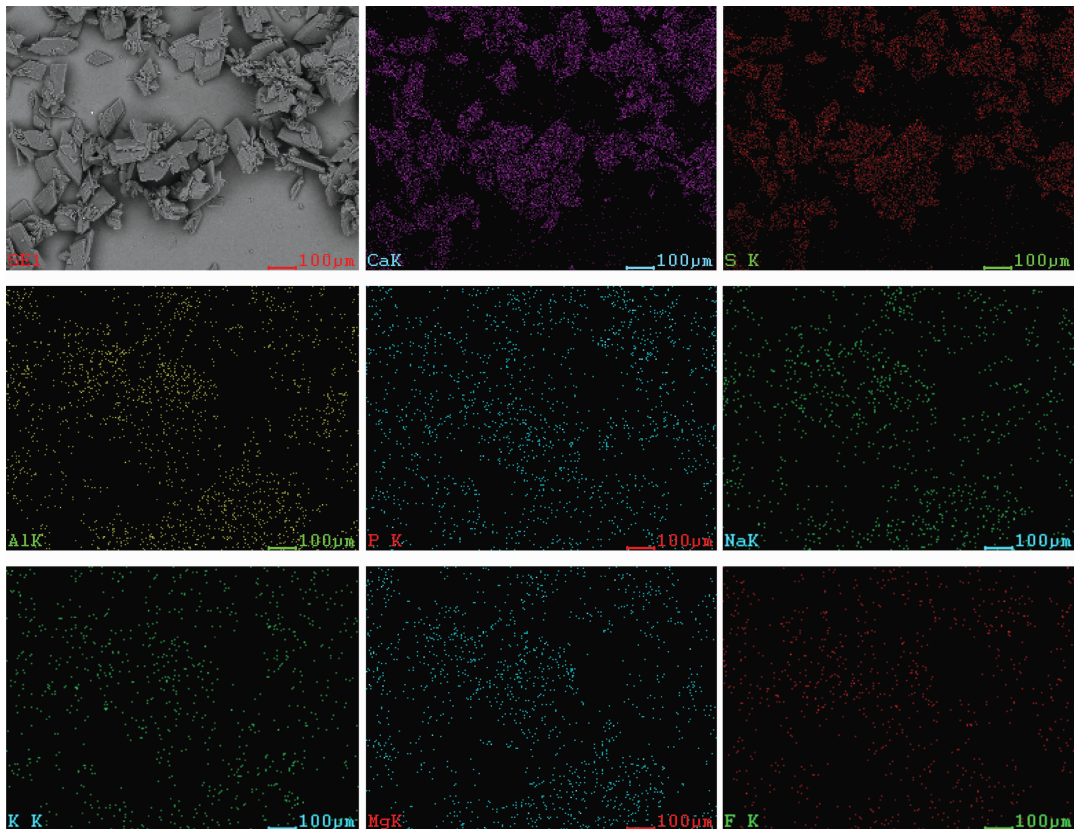


图 5 磷石膏 SEM 照片及 Ca, S, Al, P, Na, K, Mg, F 主要元素分布

Fig. 5 SEM micrograph and Ca, S, Al, P, Na, K, Mg, F elemental distribution on the surface of phosphogypsum

从图 5 可以看出, 磷石膏主要以块状的硫酸钙晶体形式存在, P, K 和 F 的分布较为分散, 说明大部分该种元素是以夹带等形式进入至固相产品中, 而 Na, Al 和 Mg 三元素在硫酸钙表面有分布外, 在没有硫酸钙大颗粒存在处亦有较明显的富集, 这表明部分 Na, Al 和 Mg 化合物是以细小颗粒

存在, 单独成固体结晶物, 而不与硫酸钙混杂。

2.2.2 磷石膏杂质赋存形式分析

磷石膏中 Si, Al, Mg 和 F 四种元素的 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果如图 6 所示。

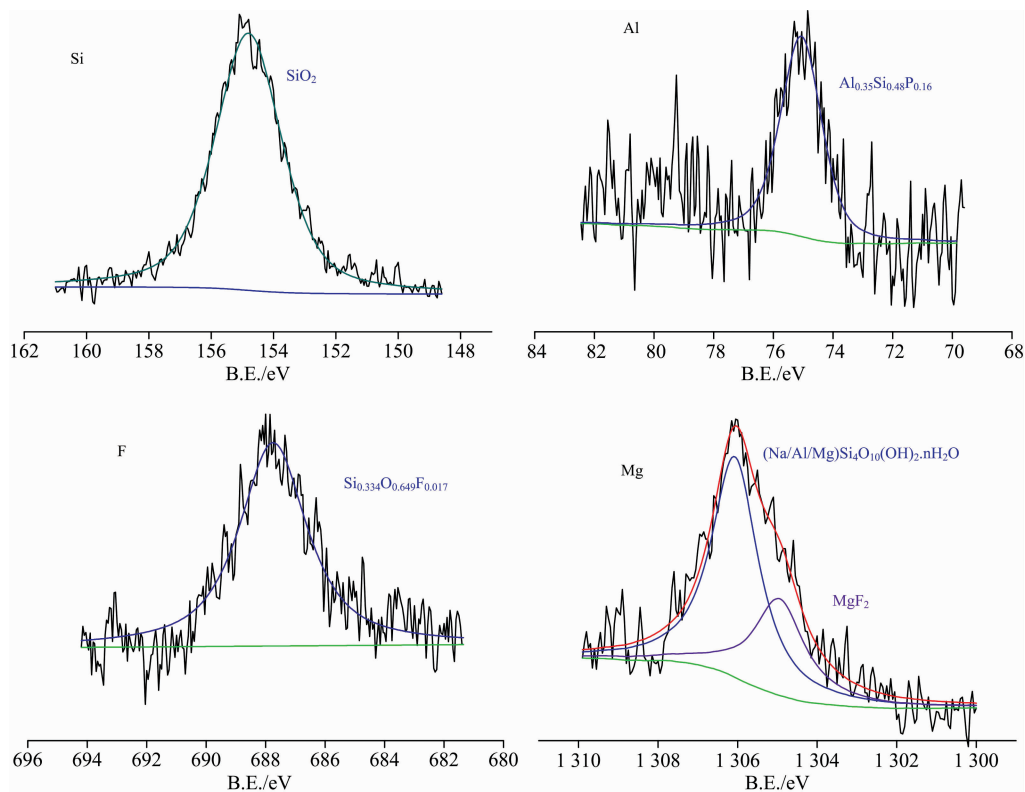


图 6 磷石膏中 Al/F/Mg/Si 赋存形式 XPS 分析

Fig. 6 XPS occurrence of Al/F/Mg/Si elements in phosphogypsum

通过磷石膏组成分析可知硅元素基本仍存在于固相中, 而从 XPS 分析可知, 磷石膏中 Si 主要是以石英形式存在, 而磷矿中存在的少量硅酸钙则在酸解过程中分解进入到液相中, 因此硅的含量略微降低; 酸解反应后, 磷矿中以铝硅酸盐存在的铝则在酸解过程中, 大部分被分解, 仅有少量的铝存在于固相中, 2s 轨道电子不易出峰, 因此图 6 中 Al 为 2p 轨道电子相应的峰, 峰位置较酸解前有所变化, 且以铝硅酸盐的形式存在; 磷矿酸解过程中主要是氟磷灰石与硫酸反应, 因此其中所含有的氟主要进入到液相中, 而存留在固相中的氟则主要是与硅氧结合形成的化合物^[14]; 磷石膏中 Mg 的存在形式基本没有变化, 仍是以 MgF_2 和 $(Na/Al/Mg)Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ 形式存在的, 但两者的相对量发生了变化, MgF_2 的含量大大降低, 相比于镁硅酸盐来说, MgF_2 更易与硫酸发生反应。

2.3 酸解过程杂质变化

根据上述分析, 酸解过程中氟磷灰石及各杂质的变化过程如图 7 所示。

从图 7 中可以看出, 硫酸通过质子化反应形成氢离子及硫酸根离子, 然后氟磷灰石在酸性介质下发生溶解, 形成磷酸根离子与钙离子, 其中磷酸根离子主要在液相中存在, 而

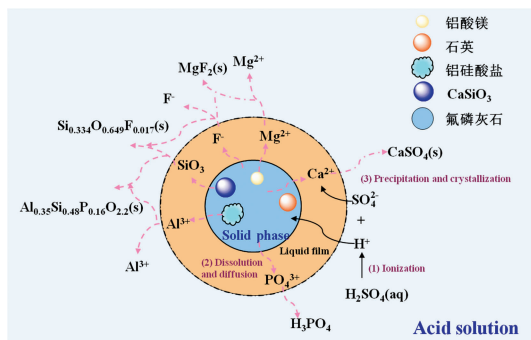


图 7 磷矿中各成分反应过程变化

Fig. 7 Changes of each component in the acidolysis reaction

钙离子则与液相中的硫酸根离子反应, 通过沉淀结晶形成固相石膏。在此过程中, 氟磷灰石中所携带的杂质也会发生反应, 其中氟磷灰石及氟化镁中的氟元素会进入液相中, 部分会与镁重新结合, 少量会与硅酸钙溶解得到的硅酸根离子结合形成氟硅氧的系列化合物; 同时另外一部分硅酸根会与溶解的铝硅酸盐结合形成新的铝硅磷氧型的新固相, 但大部分

铝进入到液相中成为磷酸中的主要杂质之一；大部分的硅则以石英的形式稳定的存在固相中。

3 结 论

分析了磷矿及磷石膏中的杂质组成及存在形式, 结果表明:

(1) 所分析磷矿主要成分为氟磷灰石, 杂质硅含量最高, 主要是二氧化硅和硅酸钙, 氟主要是伴生在氟磷灰石矿

中; 铝和镁均存在于复杂的硅酸盐矿物中, 同时大多数镁替代钙, 形成 MgF_2 的形式。

(2) 酸解过程对于二氧化硅的含量影响较小, 而铝、氟、镁都大多进入到液相中, 这表明硅酸盐类矿物易于与硫酸反应成为离子形态;

(3) 磷石膏中的硅主要以二氧化硅形式存在, 铝和氟则以铝硅磷酸盐及氟硅氧化物的形式存在于产品中, 而磷石膏中镁主要以镁硅酸盐形式存在。

References

- [1] LIU Dai-jun, ZHONG Ben-he, ZHANG Yun-xiang(刘代俊, 钟本和, 张允湘). Chem. Fertilizer Ind. (化肥工业), 1998, 25(5): 27.
- [2] Feldmann T, Demopoulos G P. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 6540.
- [3] Rashad M M, Mahmoud M H H, Ibrahim I A, et al. J. Cryst. Growth, 2004, 267: 372.
- [4] WANG Liang-shi, LONG Zhi-qi, YU Ying, et al(王良士, 龙志奇, 于 瀛, 等). Industrial Minerals & Processing(化工矿物与加工), 2008, 4: 1.
- [5] Jiang G M, Fu H L, Savino K, et al. Cryst. Growth Des., 2013, 13, 5128.
- [6] Yang L, Wu Z, Guan B, et al. J. Cryst. Growth, 2009, 311: 4518.
- [7] Hamdona S K, Alhadad U A. J. Cryst. Growth, 2007, 299: 146.
- [8] Gao X, Huo W, Zhong Y, et al. Chem. Res. Chin. Univ., 2008, 24: 688.
- [9] Hasson D, Addai-Mensah J, Metcalde J. Ind. Eng. Chem. Res., 1990, 29: 867.
- [10] Sara S, John W M. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1982, 32: 525.
- [11] Li J, Wang J, Zhang Y. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36: 2657.
- [12] Black L, Garbev K, Stemmemann P, et al. Phys. Chem. Miner., 2004, 31(6): 337.
- [13] Rossi A, Venezia A M, Deganello G, et al. Surf. Sci. Spectra., 1994, 3(2): 112.
- [14] Bosman H J M, Pijpers A P, Jaspers A W M A. J. Catal., 1996, 161(2): 551.

Occurrence of the Impurities in Phosphorus Rock and the Research of Acidolysis Process

LI Xu^{1, 2}, ZHU Gan-yu³, GONG Xiao-kang¹, LI Shao-peng³, XU Wei¹, LI Hui-quan^{3, 4*}

1. Yidu Xingfa Chemical Co., Ltd., Yidu 443311, China

2. Hubei Xingfa Chemical Group Co., Ltd., Yichang 443007, China

3. Key Laboratory of Green Process and Engineering and National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

4. School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract In the process of wet-process phosphoric acid, the impurities in the mineral have great effects on the crystallization of calcium sulfate and restrict the utilization of phosphogypsum. Choosing the typical low-grade phosphorus rock in Hubei province of China as the material, the types and contents of main impurities in phosphorus rock and phosphogypsum have been analyzed through X-ray photoelectron spectroscopy, scanning electron microscopy, and EDS. The main changes of the impurities have been evolved in wet-process phosphoric acid. The results show that fluorapatite and quartz are the main phases in phosphorus rock. The highest impurity components are silicon, aluminum, fluorine, and magnesium. Silicon exists in silica and calcium silicate, and fluorine is all in fluorapatite, and aluminum exists in different kinds of aluminosilicate, and most of magnesium exists as MgF_2 . Calcium reacts with sulfuric acid to form gypsum through acidolysis reaction. Silicon mainly remains in solid phase. Most of aluminum, fluorine, and magnesium decompose into liquid phosphoric acid. Silica still remains in phosphogypsum, and calcium silicate dissolves in acid solution. The compound comprised of aluminum, silicon and phosphorus forms in acidolysis process. Fluorine is mainly in silicofluoride. Most of MgF_2 dissolve into solution, and remaining part of Mg in phosphogypsum mainly exists as magnesium silicate. Through the research of occurrence of impurities, the system change may be better acknowledged in the process, and it can provide a basis for the investigation and control of phosphogypsum crystallization.

Keywords X-ray photoelectron spectroscopy; Impurity; Occurrence; Phosphorus rock; Acidolysis

* Corresponding author