

利用石梯高铁磷矿生产钙镁磷肥 的实验研究(一)*

张宝林 何大超**

(郑州工学院磷肥研究室)

摘 要: 本文通过对河南伊川石梯高铁磷矿的一系列实验研究,提出了利用该矿生产钙镁磷肥的可行性;实验表明,不仅可以生产符合国家标准的不同等级的钙镁磷肥,同时可回收数量可观的具经济价值的镍磷铁;并对其工艺条件作了初步探讨。

关键词: 钙镁磷肥, 磷矿床, 镍磷铁

中国图书分类号: TQ442.33

我国是一个磷矿资源丰富的国家,已探明储量 119 亿吨,居世界第四位^[1]。但对其中的中、低品位矿如何利用,特别是如何利用北方分散的磷矿资源,解决我国氮、磷比例失调,缓解“南磷北调”的运输压力是不容忽视的问题。

石梯磷矿区位于河南省伊川县。矿石主要以铁硅质、铁锰质和砾质磷块盐形式存在。平均 P_2O_5 含量 20.15%,系中、低品位的中型矿床。但是,该矿含铁量较高(以 Fe_2O_3 计,平均 10%左右),同时含有一定量的钾、锰、碳、钛等^[2]。能否利用这种矿制造钙镁磷肥,铁的存在会造成什么影响,这是利用该矿时,首先要考虑的问题。

关于配料中 Fe_2O_3 的含量,一般在钙镁磷肥生产中,约控制在 3% 左右。在此范围内,不会造成不利影响。

日本高炉法生产的钙镁磷肥, P_2O_5 含量 8.80~18.09%, FeO 含量 2.04~3.18%; P_2O_5 含量 10.88~15.42%, FeO 含量 7.16~5.65%,其转化率均在 90% 以上^[3]。

江西省南昌市磷肥厂曾用钢渣代替熔剂生产钙镁磷肥获得成功^[4],其配料中 P_2O_5 : 13~16%, Fe_2O_3 : 6~7%。

另有实验报道,加入钢渣,提高 Fe_2O_3 含量, P_2O_5 转化率呈降低趋势。

为了考察高铁含量对钙镁磷肥生产的影响,从而确定石梯类型磷矿(又如湖南怀化磷矿,国外乌干达磷矿、马里磷矿等)的可用性及使用方案,受伊川县二工局的委托,对石梯磷矿烧制钙镁磷肥进行实验研究。

* 收稿日期: 1989.11.24

** 参加试验研究工作的还有王光龙,孙以中,段平,赵尔胜,王好斌,许秀成等。

1 实验方案的制定

1.1 确定原、燃料组成

根据石梯磷矿的磷含量高低, 可简单分为: 低磷高铁矿、中磷中铁矿、高磷低铁矿。三种类型矿由石梯磷矿现场采样。为考察该矿的实用性, 所需熔剂选用国内有代表性的矿样。即选定广西鹿寨白云石、江苏东海蛇纹石为代表试样。焦炭选用洛阳市当地土焦。

对原、燃料进行取样、分析, 其结果见表1。

表1 原、燃料组成

名 称	组 分 (%)						
	P_2O_5	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	灼失量
P_1	20.82	31.54	4.64	21.94	14.62	2.87	1.83
P_2	24.96	36.22	3.73	18.60	10.11	2.48	1.62
P_3	27.18	37.50	1.98	19.78	4.32	2.76	1.90
P_4	24.00	34.52	3.31	20.86	9.47	2.82	1.87
P_5	22.89	33.88	4.19	20.27	12.37	2.68	1.73
蛇纹石		1.52	38.07	37.53	7.99	0.93	13.04
白云石		31.28	21.27	0.04	0.08	0.10	47.13
焦炭灰		7.35	1.73	46.98	13.18	28.02	/

注: 表中 P_1 、 P_2 、 P_3 分别表示上述三种磷矿;

P_4 为 P_1 和 P_3 矿等量混矿; P_5 为 P_1 和 P_2 矿等量混矿;

土焦炭灰含量为: 21%。

1.2 制定实验方案

从表1可以看出: 石梯磷矿与一般磷矿相比 Fe_2O_3 含量较高。为探讨其可用性与经济性, 确定实验方案如下:

①分别测定 P_1 、 P_2 、 P_3 磷矿的熔点 (T_1 、 T_2 、 T_3);

②以 P_1 、 P_2 、 P_3 磷矿为原料, 配以合适的熔剂, 分别制备各种等级的钙镁磷肥, 并测定各配料的熔点;

③考虑到生产中, 混合配料入炉的情况也是经常的, 以 P_4 、 P_5 磷矿配以适当的溶剂分别制备 3、4 级钙镁磷肥, 并测定其配料的熔点。

④对上述各配料方案分别按 $T_3+200^\circ\text{C}$ 和 $T_3+250^\circ\text{C}$ 进行高温熔融实验, 考查不同铁含量对熔点、 P_2O_5 转化率的影响、 Fe_2O_3 的还原及单质铁的分离情况、 P_2O_5 的损失情况等。不同方案的详细情况见表2, 其对应的配料计算组成及参数见表3;

⑤对实验制得的半成品作 X-射线衍射分析;

⑥对高铁磷矿作光谱半定量全分析。

表 2 实验配料方案 (单位: 克)

名 称	方 案									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P ₁	10.34	12.24								
P ₂			8.81	10.38	11.63					
P ₃						11.44	10.02			
P ₄								10.58		
P ₅									9.44	11.15
蛇纹石	5.49	3.91	7.34	5.77	4.52	2.86	3.76	5.57	5.81	5.00
白云石	0.32					1.86	2.38		0.91	
焦 灰	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85	0.85

表 3 配料计算组成(%)及参数

方 案	项 目								
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	O _b /Y _b	R	M/S
一	13.23	22.00	16.65	29.65	8.15	3.67	3.02	1.07	0.84
二	15.36	24.50	12.73	27.98	8.58	3.84	2.97	0.92	0.68
三	13.55	21.16	19.74	30.14	6.29	3.30	3.01	1.16	0.98
四	15.79	24.32	16.15	27.95	6.35	3.41	2.98	1.08	0.87
五	17.54	26.77	13.38	26.25	6.40	3.50	2.96	1.01	0.76
六	19.61	32.03	11.01	24.04	3.39	3.74	2.96	1.08	0.69
七	17.55	30.39	14.14	24.93	3.51	3.62	3.04	1.26	0.85
八	15.48	23.64	15.46	29.21	6.11	3.66	2.94	0.99	0.79
九	13.53	23.20	17.98	28.69	7.01	3.48	3.06	1.21	0.94
十	15.48	24.25	14.76	28.07	7.37	3.61	2.98	1.01	0.79
备注							玻璃结构因子	余钙碱度	镁硅比

2 实验与结果

2.1 熔点测点

将 P₁、P₂、P₃ 磷矿和十种方案的配料分别采用“测温锥”法, 在熔点测定仪上测定其 T₁、T₂、T₃, 其结果见表 4。

表4 磷矿及配料熔点(℃)

试样	软化温度 T_1	熔流温度 T_2	$\Delta T = T_2 - T_1$
P_1	1260	1330	30
P_2	1285	1368	48
P_3	1340	1386	14
方案一	1140	1190	30
方案二	1163	1210	35
方案三	1165	1250	70
方案四	1173	1255	67
方案五	1195	1265	65
方案六	1200	1280	60
方案七	1200	1280	60
方案八	1175	1260	80
方案九	1180	1270	72
方案十	1180	1290	90

2.2 高温熔融实验

在硅钼棒箱式熔阻炉中进行高温熔融实验。根据正交设计实验结果^[5], 为保证转化率(接近工业实际条件)又不使磷的挥发损失过大, 采用了高炉温短停留时间的条件。将经过高温熔融后获得的半成品制样分析。具体操作条件及化学分析结果见表5。

表5 高温熔融实验条件*及半成品组成(%)

试样	$C-P_2O_5$	转化率 C/T	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	实验温度 ℃
1-1	15.55	99.70						1400
1-2	15.41	97.60	22.15	17.99	31.36	9.48	4.15	1440
2-1	17.14	96.46						1400
2-2	17.34	94.24	24.61	13.76	30.20	9.24	5.90	1460
3-1	14.14	99.20						1440
3-2	13.97	97.20	21.15	22.30	30.88	5.02	3.62	1500
4-1	17.12	97.60						1460
4-2	17.01	93.10	25.70	17.29	30.53	5.75	3.47	1500
5-1	18.59	97.60						1460
5-2	17.15	89.00	28.23	13.18	34.53	2.09	3.47	1510
6-1	18.83	89.84						1480
6-2	19.10	95.40	33.39	11.49	29.51	2.53	4.24	1530
7-1	15.57	91.90						1480
7-2	14.48	88.60	32.75	15.61	30.92	1.08	3.92	1530
8-1	16.07	96.34						1460
8-2	15.34	88.90	24.43	16.18	34.24	3.47	4.16	1500
9-1	14.77	98.66						1480
9-2	15.64	97.30	24.55	18.43	30.69	7.65	4.87	1510
10-1	15.88	93.60						1490
10-2	14.36	90.90	25.35	16.43	34.16	2.54	4.26	1540

* 实验中, 予热时间为2分钟, 加热时间为5分钟。

2.3 根据分析结果, 选定配料品位较高的试样(6-2)及铁含量高、 P_2O_5 发生富集的试样(1-2)作 X-射线衍射分析, 其结果见图 1 和图 2。

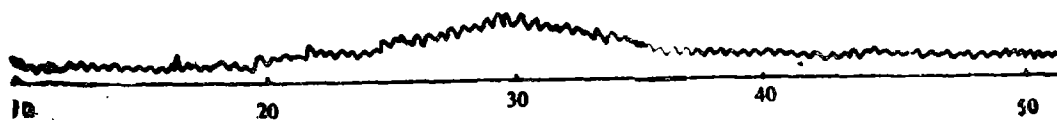


图 1 试样(6-2)X-射线衍射图谱

3.322



图 2 试样(6-2)X-射线衍射图谱

2.4 选定高铁磷矿 P_1 作光谱半定量全分析, 其分析结果见表 6。

表 6 P_1 磷矿光谱半定量分析结果*

组 分	铅 Pb	铜 Cu	铬 Cr	钴 Co	镍 Ni	镓 Ga	铍 Be	硼 B	钠 Na	钾 K
含量(%)	0.002	0.002	0.01	0.001	0.001	0.002	0.0003	0.001	<0.1	2

续表 6

组 分	锶 Sr	钡 Ba	钛 Ti	钒 V	锰 Mn	锆 Zr	磷 P	铁 Fe	镁 Mg	硅 Si
含量(%)	0.05	<5	0.3	0.003	0.3	0.005	~10	>10	0.3	>10

* 未列出不存在或未检出的成分。

2.5 氧化铁的还原及其分离

石梯磷矿系高铁磷矿, 从不同配料方案可以看出, 最高铁含量(以 Fe_2O_3 计)达到 9.48%, 一般也在 7% 左右。在高炉生产过程中, 由于炽热炭的还原作用, Fe_2O_3 被还原形成 FeO 以及单值 Fe。实验室模拟实验结果见表 7。

表 7 氧化铁的转化率、还原及分离

样品号	$C_{Fe_2O_3}$ %	C/T %	C_{FeO} %	铁比 $\frac{FeO}{Fe_2O_3 - FeO}$	析 Fe 量 g
1-2	8.99	94.83	2.98	49.09	0.0948
2-2					0.3465
4-2	5.61	97.56	1.91	51.62	0.5399
5-2					0.4022
6-2					0.3757
9-2	6.88	90.00	1.34	24.19	0.4217

*: $C_{Fe_2O_3}$ 、 $T_{Fe_2O_3}$ 为铁氧化物分析值, 实际为 Fe_2O_3 和 FeO 之和。

3 实验结果讨论

通过对石梯磷矿及其配料的实验结果分析可以看出: 该矿具有许多突出特点。

3.1 磷矿熔点较低

针对该矿三个典型矿样, 就其 T_3 言: 品位最高的 P_3 矿 (P_2O_5 : 27.18%), $T_3=1386^\circ\text{C}$; 品位最低、铁含量高的 P_1 矿 (P_2O_5 : 20.82%、 Fe_2O_3 : 14.62%), $T_3=1330^\circ\text{C}$ 。而目前已开采的国内磷矿:

贵州开阳矿 (P_2O_5 : 26.88%), $T_3=1462^\circ\text{C}$;

云南白登矿 (P_2O_5 : 35.05%), $T_3>1500^\circ\text{C}$ (仪器无法测出);

湖北宜昌矿 (P_2O_5 : 28.94%), $T_3=1482^\circ\text{C}$;

湖北大峪口矿 (P_2O_5 : 16.99%), $T_3=1346^\circ\text{C}$ 。

无论是云贵矿区还是湖北矿区, 与石梯磷矿相比, 相同 (或接近) 品位的矿, 石梯矿的 T_3 比其他矿低 80~100 $^\circ\text{C}$, 这对降低生产过程的燃料率和焦耗是有利的。

3.2 不同配料方案的熔点不高

配料为四级品的方案一, 其 $T_3=1190^\circ\text{C}$, 而配料为一级品的方案六, 其熔点也仅为 1280 $^\circ\text{C}$ 。与之相比, 云贵和湖北等矿区的磷矿, 其配料的熔点均相应较高。

在钙镁磷肥玻璃体中, Fe^{2+} 离子半径 $8\times 10^{-5}\mu\text{m}$, 而 Mg^{2+} 离子半径 $7.4\times 10^{-5}\mu\text{m}$, 二者比较接近。在玻璃体形成时取六配位, 处于空穴, 起的作用与 Mg^{2+} 相似^[6], 有利于降低配料的熔点。同时, 由于反应过程中, FeO 的存在, 与 SiO_2 、 CaO 等形成低共熔物; $2FeO\cdot SiO_2$ (T_3 为 1065 $^\circ\text{C}$), $CaO\cdot FeO\cdot SiO_2$ (T_3 为 1100 $^\circ\text{C}$)^[7], 从而导致熔点的降低。这就是本次实验中, 原料矿和配料熔点较低的原因之一。

但是, 由于在玻璃体结构中, Fe^{3+} 离子半径为 $6.7\times 10^{-5}\mu\text{m}$, 与 Al^{3+} 离子半径 $5.7\times 10^{-5}\mu\text{m}$ 相近, 起到与 Al^{3+} 离子相似的作用, 大部分进入 $[SiO_4]$ 四面体网络, 从而强化玻璃结构, 增加熔体的粘度。从表 4 中不同配料的 ΔT 与以刘冲磷矿配料的 ΔT 相比, 情况接近。从这一点讲, 有可能提高燃料率和焦耗。因此, 控制炉内气氛, 降低熔料中 Fe_2O_3 含量, 对生产是有利的。

3.3 铁的还原、分离

在高炉生产过程中, 形成了一个强的还原性气氛, 赤热的炭是主要的还原剂。这就导致 Fe_2O_3 的还原。从表 7 可以看出:

① Fe_2O_3 的还原, 以有效 Fe_2O_3 计, 半成品中 FeO 约占 Fe_2O_3 量的一半。

② Fe_2O_3 的枸溶率较高, 均在 90% 以上, 这就为肥料提供了可供作物吸收利用的有效铁。

③ 在高炉的还原性气氛中, 有相当量的铁被还原成单质铁, 铁以 $Fe-Mn-Ni-P$ 的形式存在, 可以回收利用。但如何提高铁的得率有待研究。

3.4 铁的存在对 P_2O_5 转化率的影响

从表 5 可求得, 平均 P_2O_5 转化率 94.6%, 没有显示出铁对转化率的不利影响。当然, 转化率的影响因素除与配料及其组分有关外, 尚与操作过程及其控制条件等有关。有

待工业实验进一步考查。

3.5 操作温度的确定

实验中, 根据 T_3 的数据, 分别取操作温度为 $T_3+200^\circ\text{C}$ 和 $T_3+250^\circ\text{C}$ 两个水平进行操作。从结果看, 两个温度条件对转化率没有大的差异。为降低消耗, 取操作温度为 $T_3+200^\circ\text{C}$ 即可。

3.6 可生产的肥料品级

从十个配料方案看: 一个一级品($C_{P_2O_5} \geq 18\%$)、两个二级品($16\% \leq C_{P_2O_5} < 18\%$)、四个三级品($14\% \leq C_{P_2O_5} < 16\%$)、三个四级品($12\% \leq C_{P_2O_5} < 14\%$)。

在熔融实验中, 十个方案进行了二十个试样的实验, 从成品分析结果看出: 三个一级品、六个二级品、十个三级品、一个四级品。部分试样发生了 P_2O_5 的富集, 这可能是高铁含量的配料, 单质铁析出的原因。

但是, 从三个矿的情况看, 其可生产肥料的品级是不同的, 应合理的加以利用: P_1 矿适宜作三、四级钙镁磷肥、 P_2 宜作二、三级品、 P_3 矿宜作一、二级品。

3.7 物相测定

通过对样品进行的 X-射线衍射分析结果可以看出: 试样(1-2), P_2O_5 转化率: 97.6%, $C_{P_2O_5}$: 15.41%为三级品; 试样(6-2), P_2O_5 转化率: 95.3%, $C_{P_2O_5}$: 19.1%为一级品, 转化率均较高。其衍射图谱(图 1、2)表现为一弥散的缓慢变化的散射峰, 没发生小角衍射, 也没有出现明显的磷灰石衍射峰。

从图中还看出, 衍射峰偏向 2θ 大的一方, 说明配料中碱性氧化物偏高。从配料参数亦可说明这一点。因此, 在这样的工艺条件下, 得到的钙镁磷肥是完全的玻璃体, 与化学分析结果完全一致。

3.8 磷矿中其他组分的应用

从 P_1 磷矿的光谱分析结果可以发现, 该矿除含有化学分析所提供的成分外, 尚含有作物生长过程必不可少的养分。如: Cu、Co、B、Mn 等以及 K。用这种原料生产的肥料已非单一型磷肥, 其肥效可想而知。此外, 组成中还含有少量的 Ni、Cr 等。这样, 回收的镍铁将是更有价值的。而含有的 Ba, 要研究其回收利用。

结 论

4.1 利用石梯高铁磷矿, 经过适宜的配料, 可以生产符合国家标准的钙镁磷肥, 利用 P_3 矿能够生产一、二级的产品。

4.2 由于铁的作用, 磷矿本身及其配料的熔点都较低, 操作温度不超过 1500°C 即可。

4.3 高铁的存在对 P_2O_5 转化率没有不利影响。由于铁的析出, 半成品中的 P_2O_5 含量比配料有不同程度的提高。

4.4 石梯磷矿本身含有 3~4% 的有效磷, 约占其磷含量的 15~20%, 因而, 在一些酸性土壤中, 可以直接磨细作底肥使用。

4.5 石梯磷矿除含有较高的铁外,尚含有锰、铜、硼、钾、钴等,生产出的钙镁磷肥含有效铁 7.0%左右,以其为原料可直接制取含微量元素铁、锰、硼、铜等的多元素肥料。

4.6 工业生产中,铁的排放方式对操作状况的影响、使用燃料的种类、消耗等情况,有待工业实验进一步考查。

参 考 文 献

- (1) 邓启儒. 发展磷肥应立足于开发国内磷矿资源. 磷肥与复肥, No.3, 1986
- (2) 化工部地质勘探公司河南地质勘探大队. 河南省伊川县石梯磷矿地质情况简介, 1987.3
- (3) 张光荣等. 高炉法钙镁磷肥, 1982, 9
- (4) 龙多禄等. 钢渣代白云石生产钙镁磷肥技术总结. 化肥工业, No.1, 1983
- (5) 张宝林. 利用陕西金家河磷矿生产钙镁磷肥的实验研究. 郑州工学院磷肥研究室报告, 1981.3
- (6) 化肥工业大全编委会. 化肥工业大全. 化学工业出版社, 1988.9第一版
- (7) 张成芳. 合成氨工艺与节能. 华东化工学院出版社, 1988.7第一版

Trial-Research of FMP with High-Iron Shiti Phosphorite and Comprehensive Utilization (I)

Zhang Baolin

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: By trial-researches on high-iron shiti phosphorite in Yichuan, Henan Province in this paper, it is present, the feasibility of making Fused Calcium Magnesium Phosphate (FMP) from the rock. Trial indicated: the rock can not only produce all levels FMP which is conformed to state standard, but also redeem "Nickel-Phosphorus Iron" that provide with a great number of economic interests. Last, the paper has a prilimenary approach to its technological conditions.

Keywords: Fused Calcium Magnesium Phosphate, phosphorus deposit, Nickel-Phosphorus Iron