

盐酸法处理磷矿中氯化钙废液的成分特征

崔姗姗^{1,2}, 王宁¹, 顾汉念¹

(1. 中国科学院地球化学研究所 地球内部物质高温高压重点实验室, 贵州 贵阳 550081

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

磷矿是一种具有有限性和不可再生性的战略资源。我国磷矿资源丰富, 储量较大, 分布集中。但是随着富矿资源的日渐被开采殆尽, 磷肥的生产以中低品位磷矿为原料是该行业的发展趋势。中低品位磷矿中又多含稀土元素, 稀土是重要的战略资源, 因此国家相关规定开采中低品位磷矿时需同步提取稀土元素, 从磷矿回收稀土资源和磷资源, 回收价值可观。既实现了资源的可持续发展, 又为社会带来效益。由于目前对磷矿中稀土缺乏成熟的工业化应用技术, 因此限制了该类矿石的开采。

中低品位伴生稀土磷矿中稀土的工业化可行性提取回收技术是亟待解决的问题(袁凤英等, 2013), 是否能带来可观的利润空间是目前选择方法时的主要影响因素。提取方法一般采用酸处理方式使磷矿中部分稀土进入溶液, 随后采用沉淀法富集稀土, 其原理是稀土磷酸盐的溶解度随酸度降低和温度升高而降低。根据处理方式不同可分为硫酸法、硝酸法、盐酸法等。硫酸法的特点是稀土总回收率低, 小于 58%, 且会消耗大量的硫酸。硝酸法能耗极高。目前, 国内盐酸法酸解磷矿工业化的程度很低, 而工业盐酸相当廉价, 且盐酸法对于磷矿的品位要求不高, 为此对于盐酸法酸解磷矿制备磷酸或者进一步制备磷肥并从中回收稀土的研究是急需解决的问题。盐酸法处理磷矿存在的最主要问题是该方法会产生大量的难以处理的氯化钙废液, 而目前还没有很好的综合利用技术, 只能作为废水排放, 这样不但会污染环境, 而且会造成资源的浪费, 因此寻找有效的氯化钙废液回收技术十分必要。

氯化钙废液的处理是开发利用中低品位磷矿需要解决的关键技术之一。要解决该废液的综合利用问题首先应该研究其成分特征。本论文采集了萃磷酸前后的不同氯化钙样品进行分析, 以研究其所含元素及含量。由于萃磷酸前氯化钙废液成分更为复杂, 所以测定一个平行样, 结果如下表所示, 其中 1 号样为萃磷酸之后的氯化钙废液, 2-1 和 2-2 样为萃磷酸之前的。

表 1 氯化钙废液各元素含量表

	Ca	Mg	Fe	P	Al	Ba	Cu	K	La	Li	Mn	Na	Ni	Pb
序号	%	mg/L	mg/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
1	5.45	2560	0.20	NSS	2.20	8.39	0.27	237	0.09	1.4	6.25	142.0	1.28	0.29
2-1	12.00	6390	0.29	1.67	1415	114.0	3.65	743	78.6	3.9	98.5	589	3.36	98.7
2-2	12.05	6420	<0.01	1.65	1430	114.5	3.80	756	79.1	3.9	100.5	572	3.32	99.1

氯化钙废液成分复杂, 测试出的元素多达 42 种, 除了表中列出的含量高的这几种元素外还包括 Ga、Hg、Sn、Se 等元素。如表 1 所示 Ca 的含量在萃磷酸之前高达 12%, 萃磷酸之后为 5.45%, 这是因为萃磷酸过程中 H_3PO_4 以磷酸盐的形式被回收, 制备 $CaHPO_4$ 或磷酸铵盐(王斌等, 2014)。氯化钙废液除了含 $CaCl_2$ 之外还有一定量的 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 等杂质(王斌等, 2014), 其中 Mg 和 Al 的含量也很高, 而 Fe 的含量并不高, 这可能是由于选用的磷矿不同。但是萃磷酸前这些元素的含量均高于萃磷酸后的, 其中 P 的含量显著降低, 可见萃磷酸后磷酸确实被回收。综合看来, 萃磷酸前后氯化钙废液所含元素总类基本相同, 只是含量不同, 萃磷酸前氯化钙废液的杂质要多一些。

参 考 文 献:

- [1] 曾从江, 2010. 从磷石膏中提取稀土的实验研究. 贵阳: 贵州大学.
 [2] 王斌, 张宗凡, 罗康碧, 罗珍. 2014. 盐酸法湿法磷酸工艺研究现状. 化学工程师, 27 (8): 46-49.

基金项目: 本论文由国家自然科学基金(41402039)、中国科学院地地合作项目资助

作者简介: 崔姗姗, 女, 1990 年生, 硕士研究生, 从事固体废物处置与综合利用研究. E-mail: 18786029731@163.com

通讯作者: 王宁, 男, 1964 年生, 研究员, 从事环境矿物学领域研究. E-mail: nwang@vip.gyig.ac.cn