



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111533154 A
(43)申请公布日 2020.08.14

(21)申请号 202010319296.9

(22)申请日 2020.04.21

(71)申请人 贵州大学

地址 550025 贵州省贵阳市花溪区贵州大学

(72)发明人 曹建新 杨林 李玉录

(74)专利代理机构 北京联创佳为专利事务所
(普通合伙) 11362

代理人 韩炜

(51)Int.Cl.

C01F 11/46(2006.01)

C01B 25/22(2006.01)

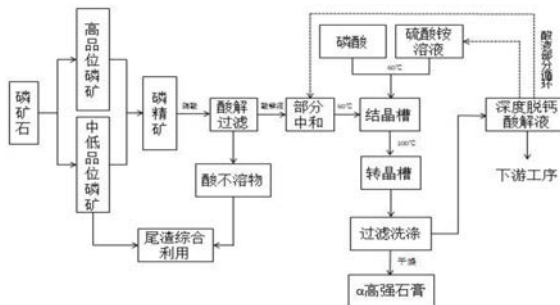
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法

(57)摘要

本发明公开了一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法。利用硝酸分解磷矿后,将酸不溶物滤除,首先对酸解液进行部分中和,调控酸解液中钙离子浓度后,将酸解液添加到盛有外加磷酸和硫酸铵的混合溶液的结晶槽中,控制反应温度为50-70℃、反应时间为0.5-2小时先生成二水石膏,然后将反应料浆流入转晶槽中,升温至95-110℃并反应一段时间后,即可副产出 α 型高强石膏产品,本发明具有使酸解液得以用于生产精细磷酸盐和高水溶性磷肥等产品,同时使酸解液中的钙资源转化为 α 高强石膏产品,变“固废”磷石膏为“产品”石膏,消除磷铵行业副产大量固废磷石膏带来的环境风险,促进磷复肥行业调整产品结构、减少固废排放,推动磷化工产业持续发展的有益效果。



1. 一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:具体包括有以下步骤:

(1) 酸解:将磷精矿与硝酸进行酸解反应,得粗酸解液;

(2) 过滤:将步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

(3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,得中和酸解液;

(4) 稀释中和酸解液:稀释步骤(3)的中和酸解液中的钙离子浓度,得稀释酸解液;

(5) 稀释酸解液除钙:将步骤(4)的稀释酸解液预热,与事先预热的磷酸和硫酸铵的混合溶液混合,恒温反应,得反应料浆;

(6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温、恒温反应后,过滤;滤液为除钙酸解液,滤渣干燥,即得 α 高强石膏;

(7) 除钙酸解液部分返浆:将步骤(6)的除钙酸解液,可部分返浆用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液和用于步骤(4)中和酸解液的稀释。

2. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(1)中,硝酸的质量浓度为40-70%,硝酸与磷精矿的酸矿比为1.15-1.35:1,硝酸的酸过量系数为105-125%;酸解反应的温度为50-70 $^{\circ}$ C,酸解反应的时间为1-3小时。

3. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(2)中,酸解液中的硝酸质量浓度为5-30%; P_2O_5 质量浓度为6-20%;氧化钙浓度为8-25%。

4. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(3)中,将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控 $NH_3:HNO_3$ 的摩尔比为0.4-1.6:1。

5. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(4)中,将步骤(3)的中和酸解液用清水或除钙酸解液稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为4-12%。

6. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(5)中,根据稀释酸解液中钙离子含量以及 P_2O_5 含量,调控 $Ca^{2+}:SO_4^{2-}$ 的摩尔比为1:1.3-1.9;调控除钙反应体系中 P_2O_5 的质量浓度为2-15%。

7. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(5)中,磷酸和硫酸铵的混合溶液用:用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为25-40%的硫酸铵溶液和质量分数为60-85%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液。

8. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(5)中,稀释酸解液、磷酸和硫酸铵的混合溶液分别预热至50-70 $^{\circ}$ C后,混合除钙,恒温反应时间控制在0.5-2小时。

9. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(6)中,升温至95-110 $^{\circ}$ C,恒温反应8-16小时。

10. 根据权利要求1所述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,其特征在于:所述步骤(7)中,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于步骤(4)中的中和酸解液的稀释的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$ 。

一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,特别是一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法。

背景技术

[0002] α 型高强石膏的矿物组成是 α 型半水石膏。不同结晶形态的 α 型半水石膏具有不同的胶凝强度,其中针状 α 型半水石膏强度最低,甚至还不如鳞片状 β 型半水石膏的强度。短柱状 α 型半水石膏在标准稠度下具有水膏比小,凝结时间短,抗折抗压强度大的特点,广泛应用于石膏陶瓷模具、精密铸造,建筑装饰材料等领域。因此,生产出短柱状 α 型半水石膏是石膏制品具有高强度的关键。

[0003] 湿法生产磷酸,可用硫酸或硝酸分解磷矿。不论用硫酸还是硝酸分解磷矿,能否经济且环境友好地从酸溶液中分离钙,是生产湿法磷酸及其下游产品的关键。

[0004] 硫酸法磷酸工艺已成为一个完整的现代化磷酸工业生产体系。其明显的特点之一是酸解过程直接生成硫酸钙沉淀,液固相分离易于实现,使磷酸的生产方法大为简化。但硫酸仅用于分解磷矿,进而生产氮磷复合肥料时,还需要另外引入氨,肥料通常只含有铵态氮,而生成的硫酸钙是废渣。

[0005] 用硝酸处理磷矿时,硝酸不仅用于分解磷矿,还使复合肥料含有更易于植物吸收的硝态氮,而酸解液的除钙方法有多种,其中,比较行之有效且工业化的有冷冻法和硫酸盐法。受经济可行性的限制,冷冻法除钙的除钙率只能控制在70-80%,酸溶液中的钙离子会在中和过程中生成大量枸溶性或不溶性磷酸钙盐或复盐,降低磷利用率,难以生产精细磷酸盐和水溶肥等产品;硫酸盐法除钙率高,有利于提高硝酸磷肥产品水溶率,母液能用于生产磷铵和其它磷酸盐产品,但生成的硫酸钙仍然可能成为废渣。

[0006] 本领域急需开发一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的工艺技术,使酸解液得以用于生产精细磷酸盐和水溶肥等产品,同时变“固废”磷石膏为“产品”石膏,消除磷铵行业副产大量固废磷石膏带来的环境风险,促进磷复肥行业调整产品结构、减少固废排放,推动磷化工产业持续发展。

[0007] 用硝酸分解磷矿生产复合肥的技术主要是冷冻法。我国使用冷冻法工艺生产硝基复合肥企业有天脊煤化工集团股份有限公司(原山西化肥厂),是从挪威引进的Norsk Hydro冷冻法硝酸磷肥装置。该装置使用国内中低品位磷矿生产硝酸磷肥,工艺上存在很多技术问题。贵州芭田生态工程股份有限公司通过技术攻关,在2015年成功完成了国内首套年产30万吨国产化冷冻法硝酸磷肥装置试车投产,副产的硝酸钙主要用于生产硝酸铵钙肥料。但是其冷冻除钙率在70-80%,脱钙母液不能生产精细磷酸盐和高水溶性磷肥产品。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于,提供一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法。本发明具有使酸解液得以用于生产精细磷酸盐和高水溶性磷肥等产品,同时使酸解液中的钙

资源转化为 α 高强石膏产品,变“固废”磷石膏为“产品”石膏,消除磷铵行业副产大量固废磷石膏带来的环境风险,促进磷复肥行业调整产品结构、减少固废排放,推动磷化工产业持续发展的特点。

[0009] 本发明的技术方案:一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,具体包括有以下步骤:

[0010] (1) 酸解:将磷精矿与硝酸进行酸解反应,得粗酸解液;

[0011] (2) 过滤:将步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

[0012] (3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,得中和酸解液;

[0013] (4) 稀释中和酸解液:稀释步骤(3)的中和酸解液中的钙离子浓度,得稀释酸解液;

[0014] (5) 稀释酸解液除钙:将步骤(4)的稀释酸解液预热,与事先预热的磷酸和硫酸铵的混合溶液混合,恒温反应,得反应料浆;

[0015] (6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温、恒温反应后,过滤;滤液为除钙酸解液,滤渣干燥,即得 α 高强石膏;

[0016] (7) 除钙酸解液部分返浆:将步骤(6)的除钙酸解液,可部分返浆用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液和用于步骤(4)中和酸解液的稀释。

[0017] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(1)中,硝酸的质量浓度为40-70%,硝酸与磷精矿的酸矿比为1.15-1.35:1,硝酸的酸过量系数为105-125%;酸解反应的温度为50-70 $^{\circ}$ C,酸解反应的时间为1-3小时。

[0018] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(2)中,酸解液中的硝酸质量浓度为5-30%; P_2O_5 质量浓度为6-20%;氧化钙浓度为8-25%。

[0019] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(3)中,将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控 $NH_3:HNO_3$ 的摩尔比为0.4-1.6:1。

[0020] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(4)中,将步骤(3)的中和酸解液用清水或除钙酸解液稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为4-12%。

[0021] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(5)中,根据稀释酸解液中钙离子含量以及 P_2O_5 含量,调控 $Ca^{2+}:SO_4^{2-}$ 的摩尔比为1:1.3-1.9;调控除钙反应体系中 P_2O_5 的质量浓度为2-15%。

[0022] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(5)中,磷酸和硫酸铵的混合溶液用:用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为25-40%的硫酸铵溶液和质量分数为60-85%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液。

[0023] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(5)中,稀释酸解液、磷酸和硫酸铵的混合溶液分别预热至50-70 $^{\circ}$ C后,混合除钙,恒温反应时间控制在0.5-2小时。

[0024] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(6)中,升温至95-110 $^{\circ}$ C,恒温反应8-16小时。

[0025] 前述的硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法中,所述步骤(7)中,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于步骤(4)中的中和酸解液的稀释的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$ 。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0027] 1、文献1中国专利《一种生产高浓度硝酸磷肥的工艺方法》(申请号:20091009223.3),它包括下述步骤:磷矿加硝酸酸解、酸不溶物沉淀分离、硝酸钙冷冻结晶、硝酸钙过滤、母液中和、蒸发、造粒与干燥,在硝酸钙过滤与母液中和之间有母液深度除钙步骤,该步骤包括下述过程:(I)母液深度除钙,母液添加硫酸或硫酸铵,母液的钙离子和硫酸根离子生成二水硫酸钙结晶;(II)反应料浆分级处理,采用分级设备对反应料浆进行分级处理,带有小颗粒硫酸钙的反应料浆返回母液深度除钙,带有大颗粒硫酸钙的反应料浆送到硫酸钙过滤;(III)硫酸钙过滤,反应料浆经过过滤机过滤和洗涤,初滤液和一洗液送往中和工序,二洗液返回过滤机。

[0028] 文献2中国专利《一种硝酸分解磷矿粉生产硝硫基复合肥副产石膏的方法》(申请号:201110022207.5),该方法为一种硝酸分解磷矿粉生产硝硫基复合肥副产石膏的方法,其步骤如下:(1)将磷矿粉磨后与硝酸进行酸解反应;(2)将步骤(1)得到的粗酸液进行过滤,除去其中的酸不溶物和有机浮游物,滤液为精酸解液;(3)将步骤(2)得到的精酸解液加入硫酸铵或硫酸进行复分解反应脱钙,将反应液进行过滤,固体为二水石膏,经洗涤干燥后即是高纯度二水石膏,滤液即为脱钙酸解液;(4)将步骤(3)中的脱钙酸解液与气氨中和反应,得到含硝酸铵、磷酸一铵的硝酸磷肥料浆,料浆经蒸发后加入粉状硫酸钾,再经造粒、干燥得到硝硫基复合肥。

[0029] 文献3《硝酸分解磷矿半水-二水法脱钙生产硝基肥新工艺》,该文献介绍硝酸和磷矿在萃取槽反应生成含滤渣萃取液,经压滤机分离后,滤渣(含有大量有机物、硝态氮和磷)通氨中和后去生产有机-无机复合肥;滤液进入结晶槽,在结晶槽加入硫酸铵(先生成半水石膏),再加入含二水石膏晶种的母液和水;二水石膏经过滤、洗涤后去生产高附加值的石膏产品;滤液进一步中和除去部分杂质后去生产高品质硝基复合肥。

[0030] 本发明的主要方法要点是:硝酸分解磷矿后滤除酸不溶物得酸解母液,经酸解液中和、钙离子浓度和磷酸浓度调控后,添加硫酸铵和磷酸的混合溶液、控制硫酸钙结晶生产除钙酸解液并副产 α 型高强石膏产品。

[0031] 文献1方法与本发明的区别在于:文献1方法对酸解母液先冷冻结晶除掉大部分钙后,再添加硫酸铵(或硫酸)二次除钙,副产二水硫酸钙,申请专利对酸解母液直接添加硫酸铵一次除钙,通过控制晶化,先形成二水硫酸钙然后转晶副产 α 高强石膏。虽然申请专利与文献1都是加入硫酸铵生成二水硫酸钙,但是申请专利延伸了对生成的二水硫酸钙进行转晶形成 α 高强石膏,这是要充分考虑到二水石膏形成的晶体形态及大小才能制备出 α 高强石膏,这是需要多次试验才能创造性发现;

[0032] 文献2方法与本发明的区别在于:文献2方法对酸解母液直接添加硫酸铵(或硫酸)除钙副产高纯度二水石膏,申请专利副产 α 高强石膏;

[0033] 文献3方法与本发明的区别在于:文献3酸解母液直接添加硫酸铵(或硫酸)除钙,反应过程先生成半水硫酸钙,降温至指定温度后,再加入含二水石膏晶种的酸解液生产晶粒粗大的二水石膏,申请专利同样对酸解母液直接添加硫酸铵除钙,但石膏转晶工艺路线为先生成的二水硫酸钙然后控制转晶形成副产 α 高强石膏,与文献3的硫酸钙结晶路线截然相反。申请专利的石膏晶化路线,不仅要改变反应温度等工艺条件。更重要的是,中强酸的酸性条件下和硝酸铵盐溶液环境下,利用硝酸根离子吸附在半水硫酸钙的(111)晶面上抑

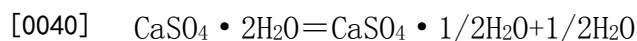
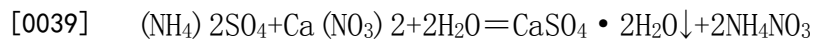
制其往C轴的方向生长,使得石膏的结晶形态向着六角短柱状方向生长,产出短柱状的 α 高强石膏产品。

[0034] 2、本发明的一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法工艺流程如图1所示,利用硝酸分解磷矿后,将酸不溶物滤除,首先对酸解液进行部分中和(无沉淀产生),调控酸解液中钙离子浓度后,将酸解液添加到盛有外加磷酸和硫酸铵的混合溶液的结晶槽中,控制反应温度为50-70℃、反应时间为0.5-2小时先生成二水石膏,然后将反应料浆送入转晶槽中,升温至95-110℃并反应一段时间后,即可副产出 α 型高强石膏产品(强度满足JCT-2038-2010《 α 型高强石膏》中国 α 高强石膏国家标准 α 30等级以上)。且将步骤(6)过滤得到滤液为除钙酸解液,其中,返浆用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于稀释步骤(4)中的中和酸解液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$,可见除钙酸液的部分返浆,可以达到生产成本降低的目的。

[0035] 3、本发明在硝酸分解磷矿的酸解液除钙前先过滤酸不溶和有机浮游物,酸解液除钙副产的石膏为 α 高强石膏,其硫酸钙纯度可达到99%以上,可以作为精密铸件模具石膏、模具石膏、医用骨材料填充石膏、填料、高端建筑装饰等高纯度石膏。解决了硝酸分解磷矿酸解液除钙产生磷石膏影响环境的问题,使酸解液中的钙资源转化为 α 高强石膏产品,实现对磷矿中钙资源的充分利用。

[0036] 4、本发明磷矿酸解液除钙率高达95%以上;本发明工序简单,操作简化,本发明可使硝酸分解磷矿酸解液得以用于生产精细磷酸盐和高水溶性磷肥等产品的同时,使酸解液中的钙资源转化为 α 高强石膏产品,变“固废”磷石膏为“产品”石膏,消除磷铵行业副产大量固废磷石膏带来的环境风险;且除钙酸解液部分返浆能降低外加磷酸的使用量,降低工艺生产成本。

[0037] 5、本发明所涉及的化学反应式:



[0041] 本发明的转晶条件是在磷酸和硝酸铵存在的酸和盐的混合溶液中,在控制温度为50-70℃、反应时间为0.5-2小时下先转晶为二水硫酸钙(步骤5);再升高温度至95-110℃下使二水硫酸钙溶解,水分子重新组合过程中被排出,形成新的晶核,并能让细小晶核溶解,大晶核再长大,这是晶体生长的通性。在中强酸的酸性条件下和硝酸铵盐溶液环境下,硝酸根离子吸附在半水硫酸钙的(111)晶面上抑制其往C轴的方向生长,使得石膏的结晶形态向着六角短柱状方向生长,从而在该体系中可以生产出短柱状的 α 高强石膏产品(步骤6)。

[0042] 实验证明:

[0043] 本发明实施例制备得到的 α 高强石膏形貌图如图2所示,由图2所示制备得到的 α 高强石膏,结晶形貌非常好,石膏的长径比约为(2.5-3):1,样品水化后具有良好的胶凝性能,绝干抗压强度可达到38MPa。

[0044] 综上所述,本发明具有使酸解液得以用于生产精细磷酸盐和高水溶性肥等产品,同时使酸解液中的钙资源转化为 α 高强石膏产品,变“固废”磷石膏为“产品”石膏,消除磷铵行业副产大量固废磷石膏带来的环境风险,促进磷复肥行业调整产品结构、减少固废排放,推动磷化工产业持续发展的有益效果。

附图说明

[0045] 图1是本发明的工艺流程图；

[0046] 图2是本发明生产的 α 高强石膏的形貌图。

具体实施方式

[0047] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步的说明,但并不作为对本发明限制的依据。

[0048] 实施例1、实施原料:1、磷精矿粉: P_2O_5 (31.12%) ;CaO (46.23%) ;2、硝酸;3、硫酸铵;4、磷酸;5、氨水。

[0049] 一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,具体包括有以下步骤:

[0050] (1) 酸解:将磷精矿粉加水后与硝酸进行酸解反应,硝酸的质量浓度为45%,硝酸与磷精矿的酸矿比1.25:1,硝酸的酸过量系数为115%,酸解反应的温度为65℃,酸解的反应时间为3小时,得粗酸解液;

[0051] (2) 过滤:将步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

[0052] (3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控 $NH_3:HNO_3$ 的摩尔比为0.8:1,得中和酸解液;

[0053] (4) 稀释中和酸解液:将步骤(3)的中和酸解液用清水(或除钙酸解液)稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为7%,得稀释酸解液;

[0054] (5) 稀释酸解液除钙:根据稀释酸解液中钙离子含量以及 P_2O_5 含量,调控 $Ca^{2+}:SO_4^{2-}$ (摩尔比)为1:1.5;调控除钙反应体系中 P_2O_5 的质量浓度为8%;用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为32%的硫酸铵溶液和质量分数为85%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液;将步骤(4)的稀释酸解液、磷酸和硫酸铵的混合溶液分别预热至65℃后,混合除钙,恒温反应1小时,得反应料浆;

[0055] (6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温至100℃,恒温反应9小时,过滤;滤液为除钙酸解液,固相干燥,即得 α 高强石膏;

[0056] (7) 除钙酸解液部分返浆:步骤(6)的除钙酸解液,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于稀释步骤(4)中的中和酸解液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$;

[0057] 实施1结果:本发明磷矿酸解液除钙率高达95%以上(除钙率=除钙酸解液中氧化钙质量/除钙前稀释酸解液中氧化钙质量,除钙率=(0.32/7)*100%=95.43%);高品质石膏:经检测石膏中硫酸钙含量为99.5%。初凝时间7min,终凝时间:14min,两小时抗压强度6MPa,绝干抗折强度11MPa,绝干抗压强度:35MPa。

[0058] 实施例2、实施原料:1、磷精矿粉: P_2O_5 (31.12%) ;CaO (46.23%) ;2、硝酸;3、硫酸铵;4、磷酸;5、氨水。

[0059] 一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,具体包括有以下步骤:

[0060] (1) 酸解:将磷精矿粉加水后与硝酸进行酸解反应,硝酸的质量浓度为60%,硝酸与磷精矿的酸矿比1.3:1,硝酸的酸过量系数为120%,酸解反应的温度为60℃,酸解的反应时间为2小时,得粗酸解液;

[0061] (2) 过滤:将步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

[0062] (3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控 $\text{NH}_3:\text{HNO}_3$ 的摩尔比为1.2:1,得中和酸解液;

[0063] (4) 稀释中和酸解液:将步骤(3)的中和酸解液用清水(或除钙酸解液)稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为9%,得稀释酸解液;

[0064] (5) 稀释酸解液除钙:根据稀释酸解液中钙离子含量以及 P_2O_5 含量,调控 $\text{Ca}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ (摩尔比)为1:1.7;调控除钙反应体系中 P_2O_5 的质量浓度为5%;用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为35%的硫酸铵溶液和质量分数为80%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液;将步骤(4)的稀释酸解液、磷酸和硫酸铵的混合溶液分别预热至 60°C 后,混合除钙,恒温反应1.5小时,得反应料浆;

[0065] (6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温至 105°C ,恒温反应12小时,过滤;滤液为除钙酸解液,固相干燥,即得 α 高强石膏;

[0066] (7) 除钙酸解液部分返浆:步骤(6)的除钙酸解液,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于稀释步骤(4)中的中和酸解液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$;

[0067] 实施2结果:本发明磷矿酸解液除钙率高达95%以上(除钙率=除钙酸解液中氧化钙质量/除钙前稀释酸解液中氧化钙质量,除钙率= $(0.41/9)*100\%=95.44\%$);高品质石膏:经检测石膏中硫酸钙含量为99.5%。初凝时间8min,终凝时间:15min,两小时抗压强度6.5MPa,绝干抗折强度12MPa,绝干抗压强度:38MPa。

[0068] 实施例3、实施原料:1、磷精矿粉: P_2O_5 (31.12%);CaO(46.23%);2、硝酸;3、硫酸铵;4、磷酸;5、氨水。

[0069] 一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,具体包括有以下步骤:

[0070] (1) 酸解:将磷精矿粉加水后与硝酸进行酸解反应,硝酸的质量浓度为40%,硝酸与磷精矿的酸矿比1.15:1,硝酸的酸过量系数为105%,酸解反应的温度为 50°C ,酸解的反应时间为1小时,得粗酸解液;

[0071] (2) 过滤:步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

[0072] (3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控 $\text{NH}_3:\text{HNO}_3$ 的摩尔比为0.4:1,得中和酸解液;

[0073] (4) 稀释中和酸解液:将步骤(3)的中和酸解液用清水(或除钙酸解液)稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为4%,得稀释酸解液;

[0074] (5) 稀释酸解液除钙:根据稀释酸解液中钙离子含量以及 P_2O_5 含量,调控 $\text{Ca}^{2+}:\text{SO}_4^{2-}$ (摩尔比)为1:1.3;调控除钙反应体系中 P_2O_5 的质量浓度为2%;用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为25%的硫酸铵溶液和质量分数为60%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液;将步骤(4)的稀释酸解液预热至 50°C ,与事先预热至 50°C 的磷酸和硫酸铵的混合溶液混合,恒温反应0.5小时,得反应料浆;

[0075] (6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温至 95°C ,恒温反应16小时,过滤;滤液为除钙酸解液,固相干燥,即得 α 高强石膏。

[0076] (7) 除钙酸解液部分返浆:步骤(6)的除钙酸解液,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 30\%$,用于稀释步骤(4)中的中和酸解液的除钙酸解液质量百分比 $\leq 15\%$ 。

[0077] 实施3结果:本发明磷矿酸解液除钙率高达95%以上(除钙率=除钙酸解液中氧化钙质量/除钙前稀释酸解液中氧化钙质量,除钙率=(0.32/4)*100%=95.50%);高品质石膏:经检测石膏中硫酸钙含量为99.5%。初凝时间9min,终凝时间:18min,两小时抗压强度5.34MPa,绝干抗折强度10.52MPa,绝干抗压强度:31MPa。

[0078] 实施例4、实施原料:1、磷精矿粉:P₂O₅(31.12%);CaO(46.23%);2、硝酸;3、硫酸铵;4、磷酸;5、氨水。

[0079] 一种硝酸分解磷矿酸解液除钙副产 α 高强石膏的方法,具体包括有以下步骤:

[0080] (1) 酸解:将磷精矿粉加水后与硝酸进行酸解反应,硝酸的质量浓度为70%,硝酸与磷精矿的酸矿比1.35:1,硝酸的酸过量系数为125%,酸解反应的温度为70℃,酸解的反应时间为3小时,得粗酸解液;

[0081] (2) 过滤:步骤(1)的粗酸解液过滤去除酸不溶物和有机物,得酸解液;

[0082] (3) 中和:将步骤(2)的酸解液进行氨中和,调控NH₃:HNO₃的摩尔比为1.6:1,得中和酸解液;

[0083] (4) 稀释中和酸解液:将步骤(3)的中和酸解液用清水(或除钙酸解液)稀释,调控稀释酸解液中氧化钙质量浓度为12%,得稀释酸解液;

[0084] (5) 稀释酸解液除钙:根据稀释酸解液中钙离子含量以及P₂O₅含量,调控Ca²⁺:SO₄²⁻(摩尔比)为1:1.9;调控除钙反应体系中P₂O₅的质量浓度为15%;用清水或除钙酸解液分别配制质量分数为40%的硫酸铵溶液和质量分数为85%的磷酸溶液后,混合即得磷酸和硫酸铵的混合溶液;将步骤(4)的稀释酸解液预热至70℃,与事先预热至70℃的磷酸和硫酸铵的混合溶液混合,恒温反应2小时,得反应料浆;

[0085] (6) 晶型调控:将步骤(5)的反应料浆送入转晶槽,升温至110℃,恒温反应8小时,过滤;滤液为除钙酸解液,固相干燥,即得 α 高强石膏。

[0086] (7) 除钙酸解液部分返浆:步骤(6)的除钙酸解液,用于配制步骤(5)中的磷酸和硫酸铵的混合溶液的除钙酸解液质量百分比 \leq 30%,用于稀释步骤(4)中的中和酸解液的除钙酸解液质量百分比 \leq 15%。

[0087] 实施结果4:本发明磷矿酸解液除钙率高达95%以上(除钙率=除钙酸解液中氧化钙质量/除钙前稀释酸解液中氧化钙质量,除钙率=(0.53/12)*100%=95.58%);高品质石膏:经检测石膏中硫酸钙含量为99.5%。初凝时间10min,终凝时间:19min,两小时抗压强度5.83MPa,绝干抗折强度11.52MPa,绝干抗压强度:34MPa。

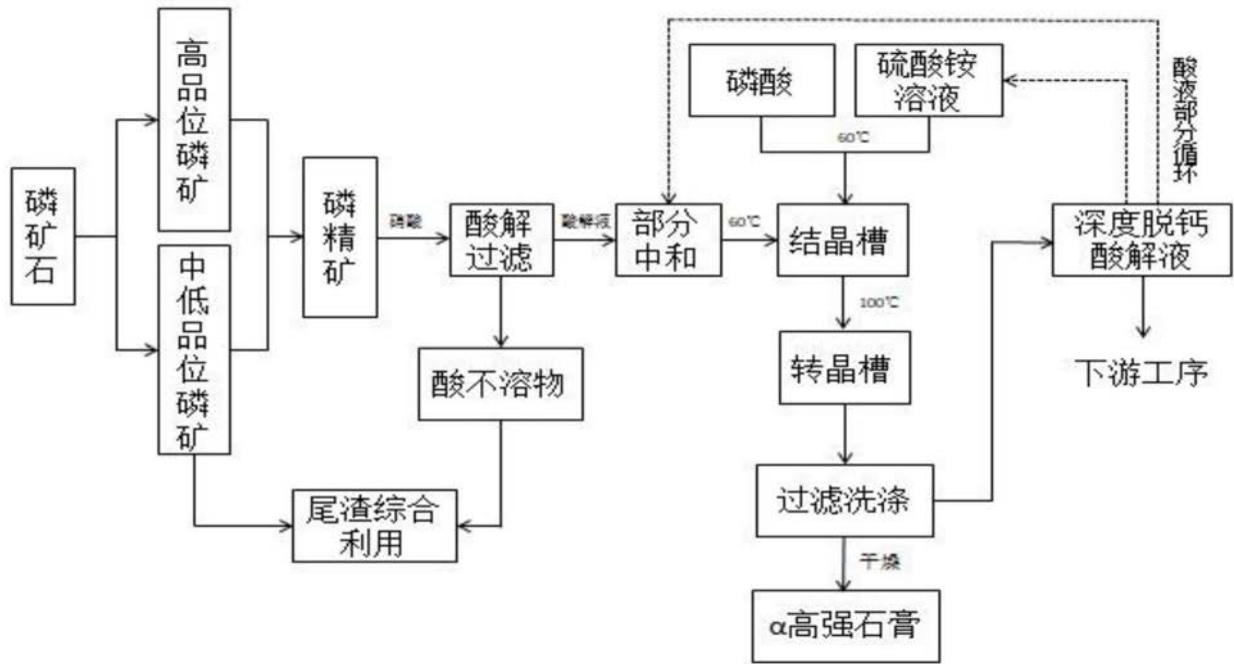


图1

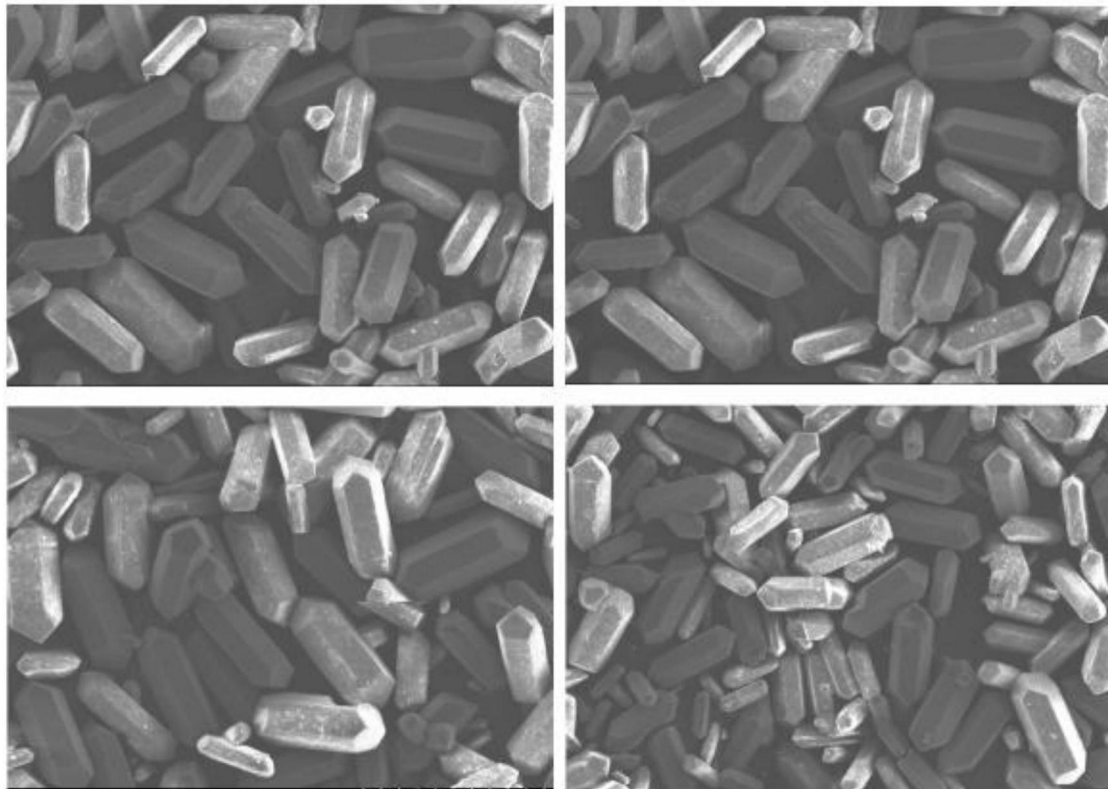


图2