

文章编号:1674-2869(2014)012-0022-05

富钾页岩矿粉的酸浸提钾

田宝宝^{1,2},王 岩¹,万革枝¹,王 亚¹,陈金芳^{1,3*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;

2. 湖北中孚化工集团有限公司,湖北 宜昌 443100;

3. 绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430074

摘 要:为了有效利用矿样的难溶性钾资源,针对湖北宜昌地区的富钾页岩,首先直接用硫酸浸取提钾,然后在页岩中加入一定质量配比的磷矿后再用硫酸浸取提钾.考查了矿样质量配比,硫酸质量分数,硫酸用量,反应时间对钾提取的影响.结果表明:在常温常压下钾岩矿直接用硫酸提钾,浸出率只有12%左右;富钾页岩矿粉与磷矿矿粉按一定比例混合后用硫酸得到较好的钾的浸出率.最佳的工艺条件为:富钾页岩矿与磷矿的质量比为0.8,硫酸用量为4 mL/g,硫酸质量分数为60%,常温下反应2 h,钾的浸出率为73%左右.

关键词:富钾页岩;硫酸提钾;磷矿;

中图分类号:TQ443.3

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.012.005

0 引 言

钾是农作物生长过程中必需的元素,钾肥也是三大化肥之一,但是我国的水溶性钾资源比较短缺,非水溶性钾资源又不能得到有效的利用,导致钾肥缺口比较大,国家每年需要从国外进口大量的钾肥^[1].但我国难溶性钾资源却相对来说比较丰富,因此,对难溶性钾资源提钾的研究有着重要的意义.钾在富钾页岩中的存在形式通常是以离子的形式存在于硅酸盐矿物的晶格中,从难溶性钾矿提钾其实就是要破坏矿物的硅酸盐结构,使钾离子从中释放出来成为可溶性钾盐^[2].我国对难溶性钾的提取很早就有研究,方法也很多,主要可以分为直接法、湿化学法、煅烧法、挥发法和生物法5类^[3],其中本实验所采用的湿化学法就是采用酸碱盐等化学试剂在溶液中分解钾矿石,使矿石中的钾转变为水溶性,然后再浸取出来制成钾肥^[4-5].国外对难溶性钾矿提钾也有很多的报道,例如,Varadachari C^[6-7]利用白云母和磷酸之间的反应,

从白云母废料中回收钾盐;Chandrika Varadachari^[8]等人对从黑云母中提钾进行了大量的研究,最后进入到了中试规模.本实验针对湖北宜昌地区的富钾页岩矿进行酸浸提钾的研究,并以磷矿为添加剂作为对比,对实验中各个影响因素进行探讨,优化工艺条件,并得到一些实验成果.

1 实验部分

1.1 原料

富钾页岩矿粉由湖北柳树沟矿业集团提供,其化学成分分析结果如表1所示.磷矿粉由湖北省黄冈市祥云公司提供,其化学成分分析结果如表2所示.

1.2 方法

1.2.1 富钾页岩与硫酸反应提钾实验 称取50 g富钾页岩矿粉,配制一定质量分数的硫酸并取一定用量与富钾页岩矿粉在玻璃容器内反应,搅拌一段时间后静置,冷却至室温,熟化一段时间,加水浸取并过滤,滤渣多次用水浸泡洗涤并过滤,用

表1 富钾页岩矿样化学成分
Table 1 Chemical composition of the potassium-rich shale

成分	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	K ₂ O
质量分数/%	58.11	0.52	2.64	12.75	1.1	5.32	10.19

收稿日期:2014-04-16

作者简介:田宝宝(1989-),男,湖北宜昌人,硕士.研究方向:无机化工.*通信联系人

表2 磷矿矿样化学成分

Table 2 Chemical composition of the potassium-rich phosphate

组成	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O
质量分数/%	29.35	12.61	5.61	0.58	0.36	0.45	0.4
组成	CO ₂	F	Cl	I	Bsu	As	
质量分数/%	6.75	2.9	0.04	0.005	11.9	0.368	

离子色谱仪测定滤液及矿渣水洗液中可溶性钾的含量,计算钾的浸出率.钾的浸出率=(滤液及矿渣水洗液中 K₂O 的质量/富钾页岩矿中 K₂O 的质量).

1.2.2 富钾页岩和磷矿混合与硫酸共浸提钾实验 称取一定量富钾页岩矿粉和磷矿粉于塑料容器中,混合均匀,配制一定质量分数的硫酸溶液并取一定用量与混合矿粉反应,冷却至室温并静置熟化一段时间,加水浸取并过滤,将滤渣多次用水浸泡洗涤并过滤,用离子色谱仪测定滤液及矿渣水洗液中可溶性钾的含量,并计算钾的浸出率.

2 结果及讨论

2.1 富钾页岩与硫酸反应提钾的探讨

2.1.1 硫酸质量分数对钾浸出率的影响 将硫酸用量固定为 100 mL,反应时间为 1.5 h,反应温度为常温,改变浓酸的质量分数进行多次反应,实验结果如图 1 所示.由图 1 可知,钾的浸出率在反应初期随着硫酸质量分数的增加而增加,当硫酸质量分数达到 60%时钾的浸出率最高,再增加浓酸质量分数后钾的浸出率已经变化不大,因此硫酸质量分数选择 60%左右.

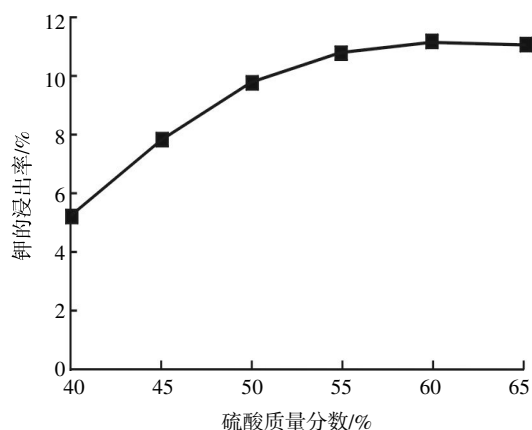


图 1 硫酸质量分数对钾的浸出率的影响

Fig.1 Effects of the sulfuric acid concentration on the extraction of potassium

2.1.2 反应时间对钾浸出率的影响 将硫酸用量固定为 100 mL,硫酸质量分数为 60%,反应温度为常温,改变反应时间进行反应,实验结果如图 2 所示,由图 2 可知,钾的浸出率随着反应时间的

延长而增加,但是当反应时间超过 2 h 后钾的浸出率增加趋势变缓,考虑能耗的影响,反应时间选择 2 h 为宜.

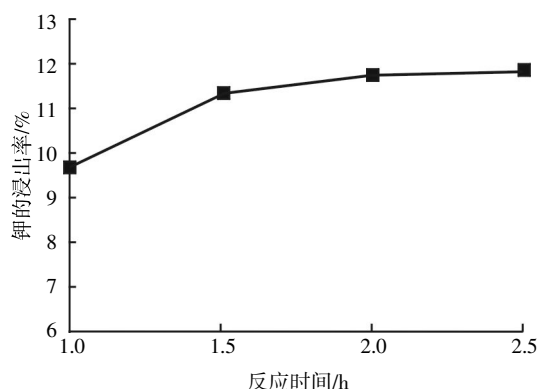


图 2 反应时间对钾的浸出率的影响

Fig.2 Effects of reaction time on the extraction of potassium

2.1.3 反应温度的变化 硫酸用量固定为 100 mL,硫酸质量分数为 60%,反应时间为 2 h,反应开始后每五分钟记录一次反应温度,反应温度的变化如图 3 所示,由图 3 可知,硫酸与矿粉反应的过程中,开始温度下降明显,可见反应过程中产生的气泡带走部分热量,使温度降低明显,15 min 以后,气泡已基本消失,此时温度下降并不明显,趋势是每五分钟下降 2℃,此后的反应现象并不明显,温度也接近常温.由此可知,在常温条件的反应中,反应初期放热明显,但温度下降速度较快,钾的浸出也主要在接近常温下进行.

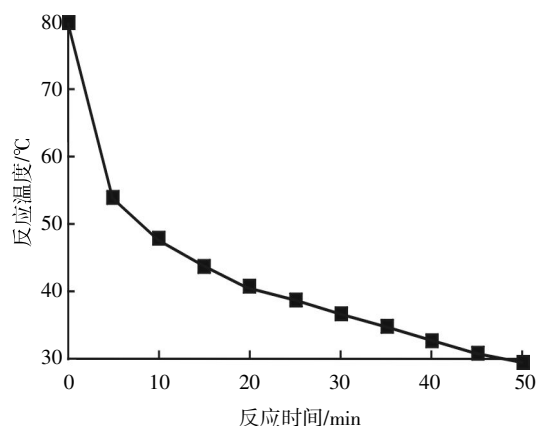


图 3 反应时间与反应温度的关系

Fig.3 The relationships of reaction time and reaction temperature

2.2 富钾页岩和磷矿硫酸反应体系可溶性钾的提取

2.1.1 富钾页岩矿粉与磷矿矿粉的配比对钾的浸出率的影响 硫酸用量为 3.5 mL/g, 硫酸质量分数为 60%, 反应时间为 2 h, 改变富钾页岩与磷矿的配比, 实验结果如图 4 所示, 由图 4 可知, 钾的浸出率随着物料配比的增加而减少, 当富钾页岩与磷矿的质量比在 0.8 左右时钾的浸出率最大, 因此富钾页岩与磷矿的配比选择 0.8 左右适宜。

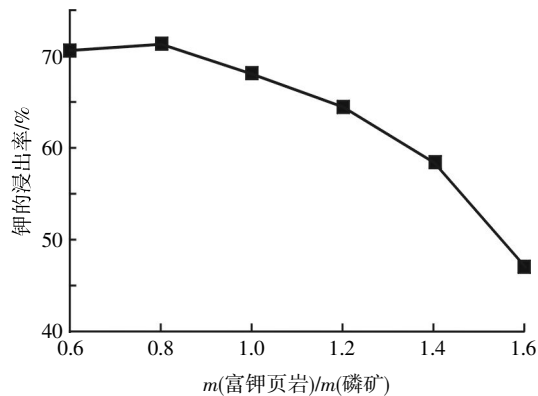


图 4 矿粉的质量比对钾的浸出率的影响

Fig.4 Effects of the mass ratio of mine on the extraction of potassium

2.1.2 硫酸质量分数对钾的浸出率的影响 富钾页岩矿与磷矿配比为 0.8, 硫酸用量为 3.5 mL/g, 反应时间为 2 h, 改变硫酸质量分数进行多组实验, 实验结果如图 5 所示, 由图可知, 硫酸质量分数越高越有利于钾的浸出, 但是硫酸质量分数在 60% 之后钾的浸出率已增加不明显, 可能是由于硫酸质量分数过大时黏度也很大, 在与矿粉颗粒表面剧烈反应而生成惰性膜层, 影响了硫酸对矿粉颗粒内部扩散渗透而进一步作用, 而且硫酸质量分数过高也使液固比减少而使湿润程度不均匀, 对实验不利. 综上考虑, 硫酸质量分数选择 60% 为宜.

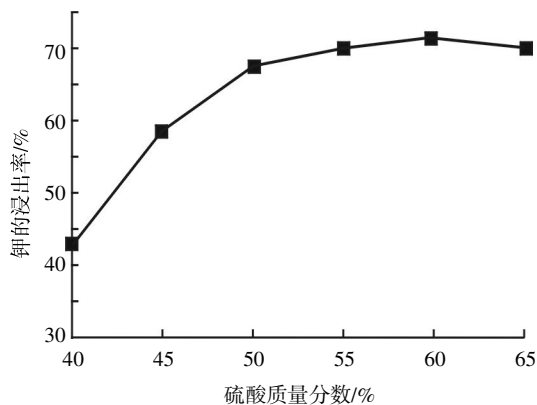


图 5 硫酸质量分数对混矿提钾中钾的浸出率的影响

Fig.5 Effects of the sulfuric acid concentration on the extraction of potassium

2.1.3 硫酸用量对钾的浸出率的影响 富钾页岩矿与磷矿配比为 0.8, 硫酸质量分数为 60%, 反应时间为 2 h, 改变硫酸用量进行实验, 实验结果如图 6 所示, 由图 6 可知, 钾的浸出率在随着硫酸用量的增加先增加后减少, 当硫酸用量为 4.0 mL/g 时钾的浸出率最高. 这是由于硫酸用量的过度增加会降低体系的 pH 值, 改变离子交换体系的性质, 使得交换阳离子出现钝化, 不利于反应的进行, 由上可知, 硫酸用量选择 4 mL/g 为宜.

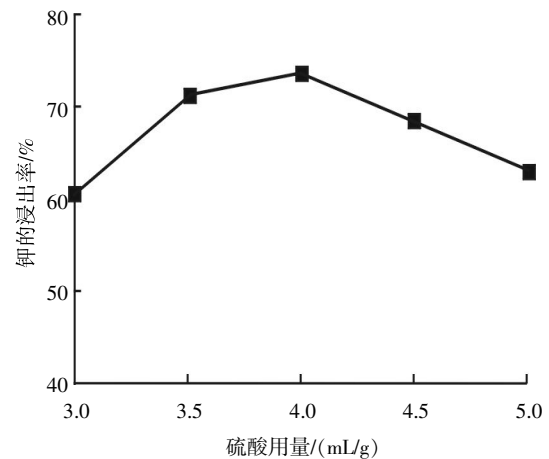


图 6 硫酸用量对混矿提钾中钾的浸出率的影响

Fig.6 Effects of dosage of sulfuric acid on the extraction of potassium

2.1.4 反应时间对钾的浸出率的影响 富钾页岩矿与磷矿配比为 0.8, 硫酸用量为 4 mL/g, 硫酸质量分数为 60%, 改变反应时间进行实验, 实验结果如图 7 所示, 由图可知, 反应时间越长反应会越充分, 钾的浸出率也随之增加, 但反应时间在 2 h 以后钾的浸出率增加幅度很小, 考虑能耗的因素, 反应时间选择 2 h.

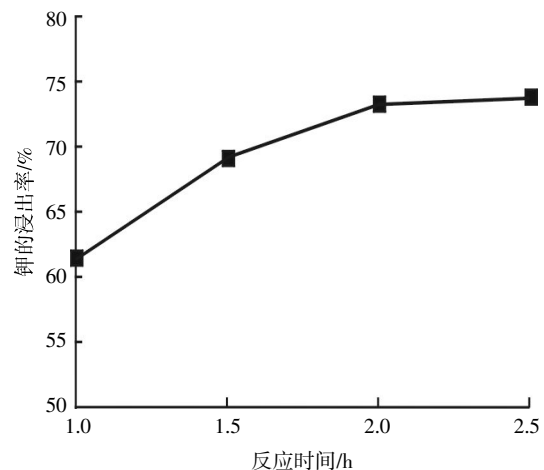


图 7 反应时间对混矿提钾中钾的浸出率的影响

Fig.7 Effects of reaction time on the extraction of potassium

3 结 语

在常温常压下用硫酸与钾岩矿反应钾的浸出率比较低,因为单纯用硫酸很难破坏钾岩矿内部的硅酸盐结构,钾的浸出率只有 12%左右,需要一定的添加剂或者外加条件才能提高钾的浸出率;富钾页岩矿粉与磷矿矿粉按一定比例混合与硫酸反应提钾实验中,能够得到较好的钾的浸出率,因为磷矿与硫酸反应生成氟化氢,而体系中氟化氢的存在加速了固相的溶解和扩散作用,可以促使富钾页岩中二氧化硅晶体结构发生转变,晶体结构的稳定性降低,活性提高,有利于反应的进行。最佳的工艺条件为:富钾页岩矿与磷矿的质量比为 0.8,硫酸用量为 4 mL/g,硫酸质量分数为 60%,反应时间为 2 h,反应常温,在上述条件下钾的浸出率为 73%左右。

致 谢

感谢湖北柳树沟矿业集团对本实验的资助!

参考文献:

- [1] 薛彦辉,张桂斋,胡满霞.钾长石综合开发利用新方法[J].非金属矿,2005,28(4):48-50.
XUE Yan-hui, ZHANG Gui-zhai, HU Man-xia. New method of complex utilization of potassium feldspar[J].Non-metallic Mines, 2005, 28(4):48-50. (in Chinese)
- [2] 印万忠,刘杰,韩跃新.富钾页岩提钾及机理研究[J].金属矿山,2007(4):34-38.
YIN Wan-zhong, LIU Jie, HAN Yue-xin. Research of extracting potassium from potassium-rich shale and its mechanisms[J].Metalmine, 2007(4):34-38. (in Chinese)
- [3] 刘杰,印万忠,韩跃新.富钾页岩酸浸提钾实验[J].矿冶,2008(3):38-4.
LIU Jie, YIN Wan-zhong, HAN Yue-xin. Research of extracting potassium from potassium-rich shale by sulfuric acid[J]. Mining & Metallurgy, 2008(3):38-4. (in Chinese)
- [4] 王万金,白志民,马鸿文.利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J].地质科技情报,1996,19(3):59-63.
WANG Wan-jin, BAI Zhi-min, MA Hong-wen. Developments and prospects of extracting potash from insoluble potash ores [J]. Geological Science and Technology Information, 1996, 19(3):59-63. (in Chinese)
- [5] 于滢.不溶性钾资源制钾肥研究现状[J].化工矿物与加工,2002(4):1-3.
YU Gan. Research status of preparing potash fertilizer with undissoluble potassium resource [J]. Industrial Minerals and Processing, 2002(4):1-3. (in Chinese)
- [6] VARADACHARI C. Phosphoric acid, phosphates and fertilizers for the future [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1992, B58:19.
- [7] VARADACHARI C. Indian fertilizer scene annual . phosphoric acid polymerization and its role in fertilizer development[M]. Bombay :Commercial Publications, 1992.
- [8] CHANDRIKA V. Potash fertilizer from biotite [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36:4768-4773.

Extracting potassium from mineral powder of potassium-rich shale by sulfuric acid

TIAN Bao-bao^{1,2}, *WANG Yan*¹, *WAN Ge-zhi*¹, *WANG Ya*¹, *CHEN Jin-fang*^{1,3}

1.School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Hubei zhongfu chemical group co., ltd., Yichang 443100, China;

3.Key lab for Green Chemical Process (Wuhan Institute of Technology), Ministry of Education, Wuhan 430074, China

Abstract: To utilize the slightly soluble potassium resources effectively from the potassium-rich shale produced in Hubei Province, we first extracted potassium by sulfuric acid directly, then added a mass ratio of phosphorite in the ore and extracted potassium by sulfuric acid. The influences of mass ratio, concentration of sulfuric acid, dosage of sulfuric acid and reaction time on extracting potassium were studied. The results show that the potassium leaching rate is 12% using sulfuric acid directly under the room temperature and the normal atmospheric pressure; the higher leaching rate is got while extracting potassium from potassium-rich shale with phosphorite as the additive by sulfuric acid; the optimum conditions for the leaching are sulfuric acid concentration of 60%, mass ratio of 0.8, sulfuric acid of 4 g/ml, reaction time of 2 h, finally the leaching rate of potassium reaches about 73%.

Keywords: potassium-rich shale; extracting potassium by sulfuric acid; phosphorite

本文编辑:张 瑞