



钙盐对磷钾模拟伴生矿中钾溶出率的影响

田士梅¹,李亮²,林青²,袁桥²

(1. 宁夏精科检测有限公司,宁夏 银川 750000;2. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205)

摘要:本试验研究磷钾模拟伴生矿与硫酸共浸的体系中钙盐对钾溶出率的影响,整个试验过程均采用控制变量法,首先通过多次试验研究原料配比、硫酸用量、氟化铵用量、反应时间和反应温度,目的确定最佳的反应条件,最终研究确定了磷钾模拟伴生矿 2.0 g 作为原料,硫酸用量(70%)5 mL,氟化铵用量(8%)0.30 g,反应时间 120 min,反应温度 140 ℃。然后在此条件下分别加入一定量的氟化钙、氯化钙和硫酸钙做三组对比试验,试验得出结论:分别加入三种钙盐钾的溶出率均有所提高,且加入硫酸钙时钾的溶出率最高。为证明以上结论的正确性,本试验通过分析未添加钙盐及分别添加三种钙盐的 XRD 图谱,得到分别添加三种钙盐反应前后不溶物种类有明显变化,即原料中含钾的不溶物几乎变为含钙不溶物,进一步证明了氟有利于钾离子的溶出,而钙盐比氟更有利于钾离子的溶出。

关键词:磷钾模拟伴生矿;温度;氟化铵;钙盐;XRD

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.06.026

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)06-0119-05

我国水溶性钾矿资源贫瘠,目前探明的只在青海省察尔汗等少数地有发现,年开采量(以 K_2O 计)仅有 100 万 t ^[1],远远不能满足需求,90% 依赖进口。相反非水溶性含钾岩矿资源十分丰富,其主要富钾矿物相多为钾长石。钾长石是含钾较高的矿石,如何将钾长石中的钾由不溶性转变为可溶性是有效利用该资源的关键^[2-3]。近年来,湖北省宜昌市夷陵地区发现胶磷矿与钾长石伴生的磷钾伴生矿,矿石的主要成分有胶磷矿、钾矿物、白云母及石英等,其中含 P_2O_5 6%~12%, K_2O 4%~9%,普查存量 4 亿 t 。

由于该磷钾伴生矿属于中低品位矿物,在实际工艺生产前需要通过浮选等技术进行富集,故本文将钾长石精矿与磷精矿混配模拟富集后的磷钾伴生矿(以下本文均称“磷钾模拟伴生矿”),减少其他矿物对钾溶出率的干扰,如白云石、石英、含镁碳酸盐

等,通过加热反应对钾长石、磷矿、钙盐反应体系进行研究,探讨了反应温度、氟化物用量和不同钙盐及其用量对反应过程的影响,探讨磷钾矿在提钾过程中的反应机理,并对加入钙盐前后的不溶性反应产物进行了 XRD 分析。

1 试验部分

1.1 试验仪器和试剂

仪器:FA201N 电子秤,ML-1.5-4 恒温加热板,TA5-990 火焰原子吸收分光光度计。

试剂:硫酸,氟化铵,氯化钙,氟化钙,硫酸钙,均为化学纯。

1.2 试验原料

试验将钾长石与磷矿按质量比为 1:1 混配模拟磷钾伴生矿,其主要成分即为钾长石和磷矿的主要成分,钾长石和磷矿主要成分分别见表 1。

表 1 原料的主要化学成分/%

Table 1 Main chemical composition of materials

名称	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	KO ₂	CaO	CO ₂	F	Cl
钾长石	3.774	0.174	18.24	64.87	0.163	0.036	10.41	0.851	/	/	/
磷矿	/	1.21	5.21	13.2	31.3	1.11	0.588	42.3	0.749	2.88	0.0164

1.3 试验流程

试验流程见图 1。称量 2.0 g 的磷钾模拟伴生矿装入聚四氟坩埚中,加入 70% 硫酸 5 ml、0.3 g 氟化铵和一定量的钙盐在一定温度下反应 120 min,对反应后的滤液进行分析检测。

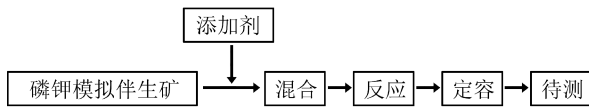


图 1 钾长石和磷矿混合物提取钾的流程

Fig. 1 Potassium feldspar and phosphate rock mixture extraction potassium flow chart

1.4 钾的测定

测定条件:工作灯 K 元素,预热灯 Na 元素,阴极空心灯,空气-乙炔氧化型,电流 10 mA,光谱带宽 2 nm,负高压 300 V,燃气流量 1400 mL/min,燃烧器高度 5 mm,燃烧器位置 1.7 mm,波长 404.41 nm。配置一系列已知浓度的 K₂O 溶液,以 K₂O 的浓度对应吸光度制图,绘制标准曲线 $y = 1.3125x - 0.00217, R^2 = 0.99924$ 。

2 结果与讨论

磷钾模拟伴生矿与硫酸共浸体系中提取钾会受到反应时间、反应温度、硫酸用量、氟化铵用量和钙盐种类及其用量的影响,通过试验对所有影响因素进行研究,根据其影响效果得显易程度,本文主要探讨了氟化铵、反应温度、钙离子浓度和钙盐种类及其用量对钾溶出率的影响。

2.1 氟化铵用量对钾溶出率的影响

取磷钾模拟伴生矿 2.0 g,70% 硫酸 5 mL,分别加入不同用量的氟化铵,在 130 °C 下加热 120 min,考察氟化铵用量对磷钾模拟伴生矿中钾溶出率的影响,试验结果见图 2。

由图 2 曲线可以看出,随着氟化铵用量的增加,钾溶出率呈先上升后下降的趋势。当氟化铵用量为 0.3 g(0.15 g/g)时,钾溶出率达到峰值 69%。分析认为,加入的氟化铵与硫酸作用生成 HF,破坏钾长

石的硅氧四面体网状结构,包裹其内的 K⁺ 得以释放,钾溶出率不断上升;但 F⁻ 过量添加就会生成 SiF₆²⁻,与反应所得的水溶性钾离子结合,生成不溶于水的 K₂SiF₆,降低了钾的溶出率^[4-5]。

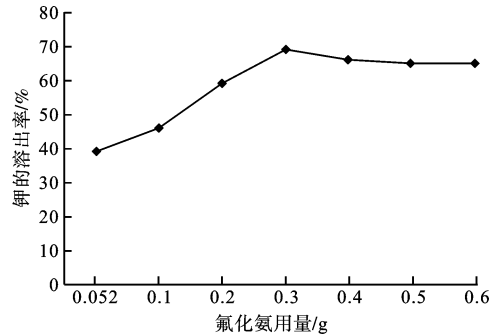


图 2 氟化铵用量对钾溶出率的影响

Fig. 2 Effect of ammonium fluoride dosage on potassium dissolution rate

2.2 反应温度对钾溶出率的影响

取磷钾模拟伴生矿 2.0 g,70% 硫酸 5 mL,氟化铵 0.3 g,分别在不同温度下反应 120 min,考察反应温度对钾溶出率的影响,试验结果见图 3。

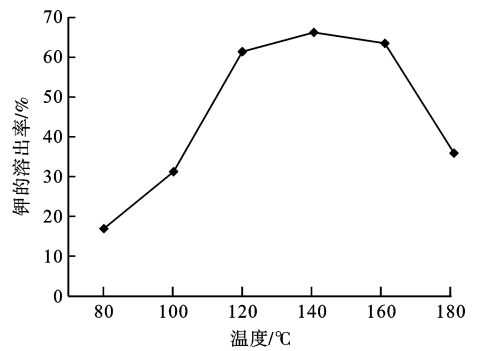


图 3 温度对钾溶出率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on potassium dissolution rate

由图 3 曲线可以看出,随着反应温度的升高,钾的溶出率不断增加,当反应温度达到 140 °C 时,钾的溶出率达 66%;继续升高温度,钾的溶出率反而下降。分析认为,开始阶段反应温度的提升加速了溶质分子扩散,固-液接触更加频繁;同时,钾长石网

状结构中各节点原子活动加剧,促使 Si-Si、Si-O、Al-Si 等分子间距扩张,利于钾离子逃脱^[6-8]。但反应温度过高,HF 易被水蒸气带离反应体系未充分参与反应,反而降低钾长石的分解速率。在进行反应产物润洗时明显感觉试管壁发热,说明反应产物局部有残留的硫酸,故而进一步说明温度过高,水分蒸发量大,造成局部流动性降低,反应不能充分进行,钾的溶出率下降。综上所述,反应温度取 140 ℃ 为宜。

2.3 钙离子浓度对钾溶出率的影响

取磷钾模拟伴生矿 2.0 g,70% 硫酸 5 mL,氟化氨 0.3 g,分别加入 0.001 ~ 1.0 g 的氯化钙在 140 ℃ 下加热 120 min,考察钙离子对磷钾模拟伴生矿中钾溶出率的影响,试验结果见图 4。

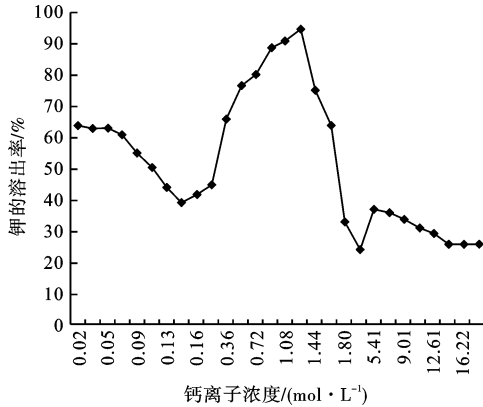


图 4 钙离子浓度对钾溶出率的影响

Fig. 4 Effect of calcium ion concentration on potassium dissolution rate

由图 4 可看出,随着钙离子浓度不断增加,钾的溶出率呈现先降后升又降的趋势。钙离子浓度 0.0144 mol/L 时,钾溶出率到达最大值 97.3%。

酸浸过程中涉及反应方程式见表 3。

根据表 3 反应方程式的平衡常数可知,在磷钾模拟伴生矿酸浸体系中加入 F⁻ 和 Ca²⁺ 后,反应发生的先后顺序是(1)、(2-1)、(2-2)、(3)^[11]。结合图 4 分析认为,氟离子与 H⁺ 离子结合生成 HF,其水解产物 F⁻ 及 HF₂⁻ 积极参与反应进程。但钙离子进入体系,会优先夺取氟离子生成 CaF⁺,进而生成沉淀 CaF₂,抑制 HF₂⁻ 生成造成酸解反应速率降低,曲线显现下降趋势;随着钙离子浓度增加,溶液体系中 CaF₂ 过饱和,促使方程式(4)速率加速,并与方程式(5)和(6)成协同作用,曲线不断攀升至峰值;随着反应进程的推进,体系中生成的 SiF₄ 水解生成

SiF₆⁻,使其将溶解出的钾离子重新包裹变成不溶性钾盐,大量游离的 Al³⁺、Si⁴⁺ 与 OH⁻ 结合形成胶融物附着在矿石表面,阻碍反应进度,造成曲线再次下降。

表 3 钙离子在溶液体系中的反应方程式

Table 3 Reaction equation of calcium ion in solution system

反应方程式	平衡常数	编号
$H^+ + F^- \rightleftharpoons HF$	1500	(1)
$Ca^{2+} + F^- \rightarrow CaF^+$	10	(2-1)
$CaF^+ + F^- \rightarrow CaF_2 \downarrow$		(2-2)
$HF + F^- \rightarrow HF_2^-$	3.9	(3)
$CaF^+ + Si^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + SiF_4 \uparrow$		(4)
$Ca^{2+} + K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + K_2SO_4 + 4SiO_2 \downarrow$		(5)
$12HF_2^- + 2KAlSi_3O_8 + 8H^+ \rightarrow 2K^+ + 2Al^{3+} + 6SiF_4 \uparrow + 16H_2O$		(6)
$H_2O + 2K^+ + SiF_4 \rightarrow K_2SiF_6 \downarrow + 2H_3O^+$		(7)

因此,体系中氟钙比适度时,两者的协同作用更有利于钾的溶出。

2.4 钙盐种类对钾溶出率的影响

取磷钾模拟伴生矿 2.0 g,氟化铵 0.3 g,70% 硫酸 5 mL,分别加入不同用量的 CaF₂、CaCl₂ 和 CaSO₄,在 140 ℃ 下恒温加热反应 120 min,考察钙盐种类及用量对钾溶出率的影响,结果见图 5。

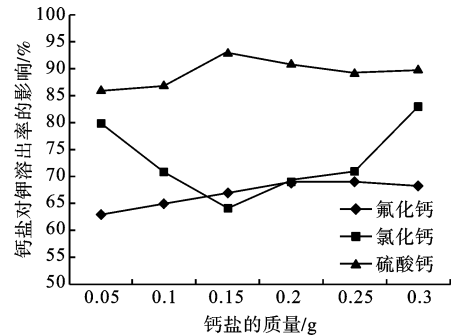


图 5 不同钙盐对钾溶出率的影响

Fig. 5 Effect of different calcium salts on potassium leaching rate

由图 5 可看出,用氟化钙溶出时钾溶出率曲线稍有上升后趋于平缓。分析认为,直接添加氟化钙对酸解反应影响较小,且氟化钙属于微溶物,钙钾离子交换作用不凸显^[11],故曲线上升趋势较小,趋于平缓;而随着氟化钙量的增多,体系中出现 SiF₆⁻ 与 K⁺ 的络合作用,曲线稍有下降。

用 CaCl_2 溶出时,钾溶出率曲线呈现先下降后上升的趋势。分析认为,添加的 Cl^- 与溶液中 H^+ 结合生成易挥发的 HCl 造成了 H^+ 损失, HF 生成量也随之降低^[6];随着氯化钙投加量的增大, Ca^{2+} 浓度迅速增加,游离的钙离子即可生成 CaF^+ 加速离子交换反应,又可直接参与离子交换反应,致使离子互换反应占据上风,钾的溶出率开始逐渐上升至高点。

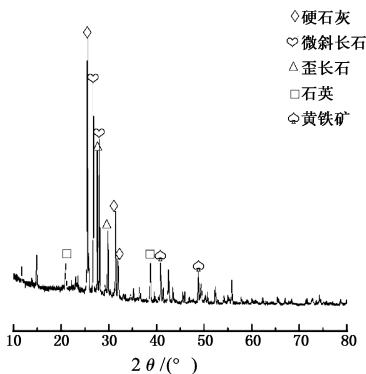
用 CaSO_4 溶出时,钾溶出率曲线比前两者显著,由最初的 86% 上升至 93% 又降至 90%。分析认为,由于氟化钙比硫酸钙的溶度积常数更小,体系中加入硫酸钙后能够生成 CaF^+ ,增强了钙钾离子交换反应^[11],且与酸解反应成协同作用,故曲线明显上升;随着硫酸钙量的增加体系中生成 SiF_6^- 富集,将溶出的钾离子重新包裹,且大量游离的 Al^{3+} 、 Si^{4+} 与 OH^- 结合形成胶融物附着在矿石表面,阻碍反应进度则曲线逐渐下降,直至反应达到平衡,曲线趋于平缓。这也与图 4 中加入钙离子的反应机理一致。

根据图 5 取同质量钙盐,硫酸钙曲线均高于氟化钙和氯化钙。质量为 0.15 g(0.075 g/g)时,氯化钙曲线开始低于氟化钙,直至质量为 0.25 g(0.125 g/g)时,氯化钙曲线与氟化钙趋于相交且逐渐高于氟化钙。因此,同质量钙盐硫酸钙曲线均高于氯化钙与氟化钙,氯化钙曲线峰值高于氟化钙。

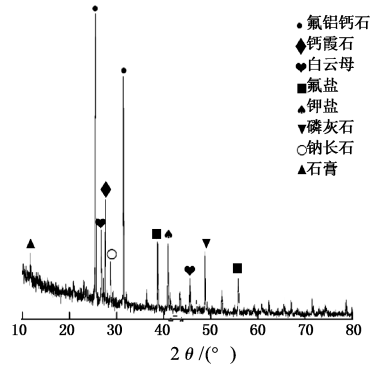
综上所述,添加三种钙盐钾的溶出率均有所提高,且提钾效果最好的硫酸钙用量为 0.15 g 时钾的溶出率高达 93%。

2.5 XRD 分析结果

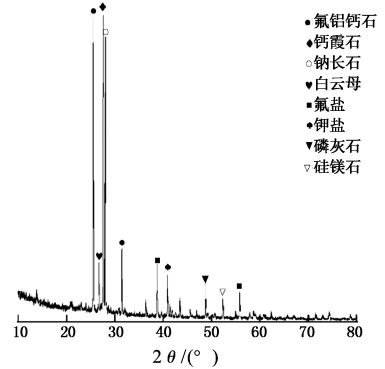
通过对实验釜底的水不溶性产物进行 X-衍射分析,分析反应的机理。未添加钙盐的水不溶性产物及添加三种钙盐水不溶性产物的 XRD 图谱,分别见图 6。



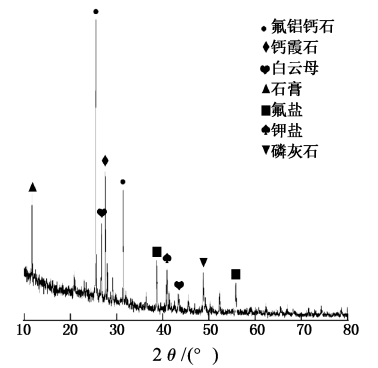
a 未添加钙盐的水不溶物



b 添加氯化钙的水不溶物



c 添加氯化钙的水不溶物



d 添加硫酸钙的水不溶物

图 6 不溶性产物 XRD

由图 6-a 可知,未加入钙盐的滤渣中主要含有没有反应完全的长石和难以反应的石英等物质,还有一些长石常见的伴生杂质,如黄铁矿。由图 6-b、c、d 图可知,添加钙盐后,滤渣残留物发生了明显的变化——出现了新型物质氟铝钙石,且其强度由强到弱依次为:添加氯化钙的不溶物>添加硫酸钙的不溶物>添加氟化钙的不溶物。另 6-c 中钾盐强度

也均高于图6-b、d,结合图5综合可知,虽然添加氯化钙的酸浸体系反应完成率大于其他两者,但由于不溶性钾盐量的增加,造成可溶性钾盐量减少。

3 结 论

(1)本试验在磷钾模拟伴生矿 1.0 g,70% 硫酸 5 mL,氟化铵 0.30 g(0.15 g/g),反应温度 140 °C,反应时间 120 min 的条件下钾的溶出率最大 69%。

(2)在此基础上分别添加氯化钙 0.30 g(0.15 g/g)、氟化钙 0.20 g(0.1 g/g)和硫酸钙 0.15 g(0.075 g/g)时钾的溶出率分别为 83%、73% 和 93%。分析三种钙盐得到钾的溶出率由高到低:硫酸钙>氯化钙>氟化钙。

(3)根据 XRD 图谱分析可知,钙盐的添加使钾的不溶物几乎变为钙的不溶物,且添加氯化钙的体系中含钙不溶物量几乎是添加硫酸钙和氟化钙的两倍左右,但由于其不溶性钾盐过多,造成可溶性钾盐减少,从而使添加氯化钙钾的溶出率低于硫酸钙。

参考文献:

- [1]柯亮,石林,陈定盛.钾长石-硫酸钙-碳酸钙体系提钾添加剂的实验研究[J].非金属矿,2007(05):12-14.
- [2]黄珂,王光龙.钾长石低温提钾工艺的机理探讨[J].化

学工程,2012(05):57-60.

- [3]丁振武,王伟,储伟,等.氟硅酸水热法分解钾长石提钾[J].四川大学学报:工程科学版,2014(S2):151-154.
- [4]孙雪飞,王为国,王存文.低品位磷钾矿与磷酸共浸提取磷和钾工艺研究[J].化工矿物与加工,2011(01):6-10.
- [5]胡波.钾长石离子交换基础理论及应用研究[D].合肥:合肥工业大学,2005.
- [6]张燕燕,韩效钊,王忠兵,等.钾长石与氯化钙在磷酸体系中的反应过程探讨[J].安徽化工,2009(04):26-29.
- [7]石林,陈定盛.钾长石-硫酸钙-碳酸钙体系的热力学分析[J].华南理工大学学报:自然科学版,2007(05):94-99.
- [8] Daniela Freyer, Wolfgang Voit. Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄-Based Salts[J]. Monatshefte für Chemie, 2013, 134:693-719.
- [9] Ling YUAN, Dehua FANG, Zhihui WANG. Bio-mobilization of potassium from clary minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypteedling roots[J]. Plant and Soil, 2004, 262(1-2):356-361.
- [10] Taylor P. R, Matos M, Martins G. P. Modeling of noncatalytic fluid-solid reactions: The quasi-steady state assumption [J]. Metallurgical Transactions B, 1983, 14(1):49-53.
- [11]诱导结晶法回收和去除氟化盐工业废水中的氟[D].长沙:中南大学,2014.

Effect of Calcium Salt on the Dissolution Rate of Potassium in Simulated Phosphorus and Potassium

Tian Shimei¹, Li Liang², Lin Qing², Yuan Qiao²

(1. Ningxia Zhongke Jingke Detection Technology Limited Company, Yinchuan, ningxia, China;

2. Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: The experimental simulation of the phosphorus and potassium calcium salt and sulfuric acid leaching ore is studied in the system of the potassium leaching rate of the whole experiment process using control variable method, first through several experimental studies of raw material ratio, the dosage of sulfuric acid, ammonium fluoride dosage, reaction time and reaction temperature, to determine the optimal reaction conditions, the final study to determine the phosphorus and potassium ore 2 simulated g as raw material, sulfuric acid(70%) 5 mL, ammonium fluoride amount(8%) of 0.30 g, the reaction time is 120 min, the reaction temperature is 140 degrees. Then the conditions were adding a certain amount of calcium fluoride, calcium chloride and calcium sulfate in three groups of experiments. Conclusions were obtained: adding three calcium potassium salt dissolution rate increased, and adding calcium sulfate potassium when the highest dissolution rate. In order to prove the correctness of above conclusion, the experimental XRD profiles were added to three kinds of calcium salt and calcium salt was added through the analysis, obtained three kinds of calcium salts were added before and after the reaction of insoluble species have obvious change, namely the material contained potassium insoluble calcium into almost insoluble, further proved that fluoride is beneficial to the dissolution of potassium ion, calcium salt and potassium fluoride than more conducive to digestion.

Keywords: Simulated phosphorus and potassium; Temperature; Ammonium fluoride; Calcium salt; XRD