

汉源磷钾矿矿石性质及工艺特性研究

吕莉¹, 张允湘²

(1. 四川大学分析测试中心, 四川 成都 610065;

2. 四川大学化工学院, 四川 成都 610065)

摘要 对汉源磷钾矿的化学组成及矿物组成进行了研究。结果表明, 汉源磷钾矿主要矿物为氟磷灰石(31%)和钾长石(42%), P_2O_5 含量13.56%, K_2O 含量7.05%, 杂质含量较高。形貌分析显示, 氟磷灰石为致密、深黑色颗粒, 钾长石则为疏松砂状颗粒。同时对汉源磷钾矿的反应特性及发泡特性进行了研究。

关键词 磷钾矿; X射线衍射; 反应活性

中图分类号: P578.92 文献标识码: A 文章编号: 1000-653X(2004)02-0028-04

氮、磷、钾是农作物不可缺少的三种重要元素, 它们对农作物的作用互不相同, 彼此不可替代。在我国, 肥料元素比例严重失调, 多氮少磷缺钾现象十分严重, 急需大力发展磷钾肥^[1]。我国的磷资源分布不均, 且90%以上的磷矿为中低品位矿; 我国可溶性钾资源短缺, 仅占世界已探明储量钾盐的1.74%^[2]。目前我国的钾肥依然主要依赖于进口。另一方面, 我国以钾长石为主的难溶性钾资源却十分丰富且分布广, 利用难溶性钾资源制取钾肥前景广阔^[3]。

四川汉源磷钾矿是我国迄今为止发现的唯一的磷钾共生新型矿, 普查储量达20亿吨。其主要成分是胶磷矿和钾长石, 充分利用汉源磷钾矿制取磷钾复肥, 具有重大意义, 有利于促进西部开发与我国磷钾肥行业的发展。

由于汉源磷钾矿含磷、钾成分较低, 杂质含量高, 钾长石中的钾又为难溶性钾盐, 因此

有关汉源磷钾矿制高效复肥的研究和相关报道较少。为了研究采用汉源磷钾矿制取磷钾复肥的新工艺, 需对汉源磷钾矿的品质和特性进行综合的评价, 为汉源磷钾矿的进一步开发和利用奠定基础。本文对汉源磷钾矿的化学组成及矿物组成进行了分析, 并对影响湿法磷酸生产影响较大的矿石特性, 包括反应活性及发泡特性等进行了研究。

1 汉源磷钾矿的基本性质

1.1 汉源磷钾矿的化学组成分析

汉源磷钾矿主要分布于四川汉源县富泉、市荣、水桶沟和椅子山四个矿区。本研究矿样由四川汉源元康实业有限公司提供。该矿化学组成分析按《料浆法制磷氨的生产与操作》^[4]中元素的分析方法进行, 分析结果见表1。

从分析结果看, 汉源磷钾矿 $P_2O_5 + K_2O$ 约为21%, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ 约为12%, 酸不溶

表 1 汉源磷钾矿化学组成

成 分	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	F	A. I
含量/%	13.56	7.05	21.64	7.91	3.92	2.22	1.69	52.00

物(A. I)为 52%(其主要成分为 SiO₂)。可见,汉源磷钾矿属于中低品位矿,杂质含量较高。

1.2 汉源磷钾矿 X 射线衍射分析

汉源磷钾矿成分复杂,杂质含量高,因此需对其矿物组成及含量进行全面的分析。本文采用 Philips X'pert MPD X 射线衍射仪(Cu Kα₁ = 0.15405nm, Kα₂ = 0.15444nm, 40kV, 40mA)对汉源磷钾矿进行了 X 射线衍射分析,矿样研磨至 <200 目粉末后压入玻璃样品架,2θ 从 10°~70°进行扫描(步长 = 0.01°, 设置时间 = 0.5s)。结果见图 1。同时,采用 RIR 法^[5~8]对汉源磷钾矿矿物组成的含量进行了计算,结果见表 2。

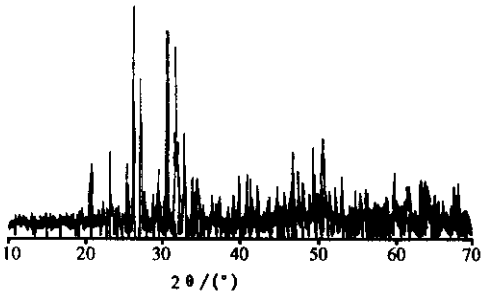


图 1 汉源磷钾矿 X 射线衍射图

表 2 汉源磷钾矿 X 衍射分析结果

矿物名称	化学分子式	含量/%
氟磷灰石	Ca ₅ F(PO ₄) ₃	31
钾长石	KAlSi ₃ O ₈	42
石英	SiO ₂	16
白云石	CaMg(CO ₃) ₂	11

1.3 汉源磷钾矿表面的显微结构

采用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜对汉源磷钾矿进行扫描。图 2 为汉源磷钾矿矿粉放大 1000 倍的扫描电镜图。图中 e 指

示的颗粒颜色较深,结构致密,为实心颗粒;g 指示的颗粒颜色较浅,呈疏松砂状;f 指示的颗粒较小,为致密型结构。

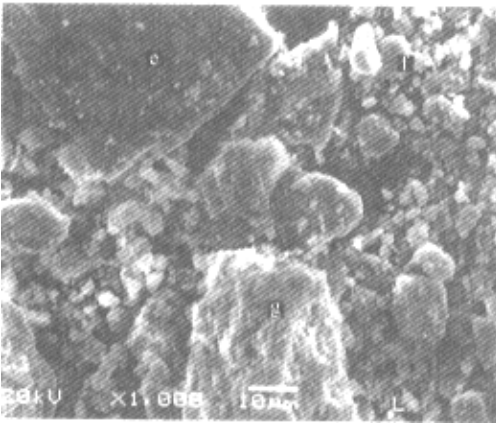


图 2 汉源磷钾矿 REM 图

采用 V4105 型 X 射线能谱仪分析各个指示点的元素组成及含量,结果见表 3。比较各点的组成可以看到,e 处的 Ca 和 P 的含量很高,K、Si、Al 的含量很低;g 处的 Ca 和 P 的含量很低,而 K、Si、Al 的含量很高;f 处的 C、O、Mg、Ca 含量很高,其他元素含量都较低。由此推断,e 为氟磷灰石颗粒,g 为钾长石颗粒,f 为白云石颗粒。图中一些较细小的颗粒则主要为 SiO₂。从分析看到,汉源磷钾矿的氟磷灰石和钾长石分布是不均匀的,尤其是氟磷灰石,由于其硬度较大,不易研磨,因此在分析取样时须注意取样的均匀性。

2 汉源磷钾矿的主要特性

反应特性和发泡性是磷矿重要的加工特性。反应特性又包括磷矿的反应活性和抗阻缓性。反应活性差,会降低磷矿的分解速度和分解率,对磷矿的粒度要求高,若抗阻缓性

表 3 图 2 中不同微区的元素组成及含量/%

项目	C	O	F	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
e	8.42	26.18	1.57	0.65	1.61	3.30	4.83	0.38	42.19	0.69
f	11.44	43.46	0.20	12.17	0.96	1.75	0.77	0.43	27.07	1.73
g	9.01	42.67	1.66	1.28	7.61	22.11	0.70	9.15	2.41	1.76

差,则磷矿抵抗钝化膜包裹的特性差,生产中硫酸浓度就不能太高。磷矿中含有碳酸盐和有机物,在生产中容易产生泡沫,会给生产带来危害^[8]。由于汉源磷钾矿的矿物组成与一般的磷矿有所不同,因此有必要对其反应特性和发泡特性进行研究。

2.1 汉源磷钾矿的反应特性

本实验采用磷酸浓度为 P_2O_5 30%,混酸浓度分别为 30% P_2O_5 + 2% H_2SO_4 , 30% P_2O_5 + 4% H_2SO_4 , 30% P_2O_5 + 6% H_2SO_4 。将 2g 矿加入 250g 磷酸或混酸中,在 60℃ 下反应 2min,迅速过滤、洗涤,分析残渣中 P_2O_5 的含量。实验结果见表 4。

表 4 汉源磷钾矿的反应活性和抗阻缓性					
磷矿中 P_2O_5 含量/%	混酸中不同硫酸浓度的分解率/%			反应活性/%	抗阻缓系数
	2%	4%	6%		
13.6	83.6	54.8	30.7	92.3	13.2

从分析结果来看,与其他磷矿的反应活性相比^[8],汉源磷钾矿的反应活性较低,抗阻缓系数较大,这对汉源磷钾矿的湿法磷酸生产不利,因此工业生产中要考虑采取适当

的措施加强汉源磷钾矿的反应速率和分解率。

2.2 汉源磷钾矿的发泡特性

发泡特性包括最大发泡能力和泡沫稳定指数。本实验在 1000mL 量筒中用 80mL 的 65% 硝酸分解 40g 汉源磷钾矿,搅拌速度为 250r/min,反应温度为 65℃。记录不同反应时间下的泡沫体积,作出发泡曲线如图 3 所示。

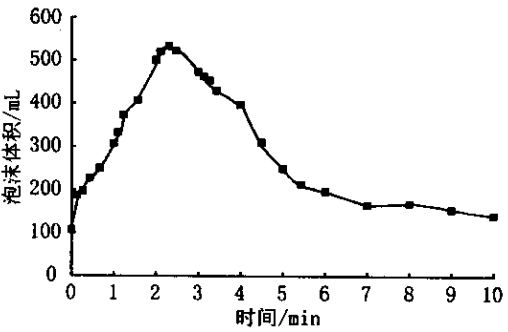


图 3 汉源磷钾矿发泡曲线

将发泡体积对反应时间积分得到泡沫稳定指数。表 5 为汉源磷钾矿与其他磷矿^[8]的泡沫稳定指数的比较。

表 5 汉源磷钾矿与其他磷矿的泡沫稳定指数比较

矿石种类	汉源磷钾矿	浏阳磷矿	开阳磷矿	金河磷矿	清平磷矿
泡沫稳定指数 /mL · min	2733.36	331.25	702.50	1165.75	720.50

从图 3 和表 5 可以看到,汉源磷钾矿的发泡能力很强,泡沫稳定,不易破碎,这对于生产而言危害较大。在实际生产中应考虑加入适量的消泡剂。

3 结 论

1. 汉源磷钾矿为中低品位矿, P_2O_5 含量为 13.56%, K_2O 含量为 7.05%,总养分约为

21% , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 约为 12% 酸不溶物(A. I)为 52% ,杂质含量较高。

2. 汉源磷钾矿主要矿物为氟磷灰石(31%)和钾长石(42%) ,杂质主要为石英(16%)和白云石(11%)。

3. 汉源磷钾矿的反应活性较低 ,抗阻缓系数较大 ,不利于汉源磷钾矿的湿法磷酸生产 ,因此在生产中须考虑采取适当的措施加强汉源磷钾矿的反应速率和分解率。

4. 汉源磷钾矿的发泡能力很强 ,泡沫稳定 ,不易破碎 ,对生产危害较大。在实际生产中应考虑加入适量的消泡剂。

参考文献：

[1]李寿生 ,牛波. 关于我国化肥工业发展的几个问题[J]. 现代化工 ,1998(5) 3 ~ 7.
[2]李金生 ,王石军. 国产钾肥现状及发展前景[J]. 化工矿物与加工 ,2000 29(1) 1 ~ 5.
[3]田改仓. 论钾长石制钾肥的开发前景[J]. 化学

工业 ,1997 24(2) :18 ~ 20.
[4]张允湘 ,等. 料浆法制磷氨的生产与操作[M]. 成都 :成都科技大学出版社 ,1987.
[5]F. H. CHUNG ,Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns , I . Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis ,J. Appl. Cryst ,1974a ,7 513 ~ 519.
[6]F. H. CHUNG ,Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns , II . Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures ,J. Appl. Cryst , 1974b ,7 526 ~ 531.
[7]F. H. CHUNG ,Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns ,III . Simultaneous determination of a set of reference intensities ,J. Appl. Cryst , 1975 8 17 ~ 19.
[8]周贵云 ,张允湘. 我国几种典型磷矿反应特性和发泡性的研究[J]. 磷肥与复肥 ,1996(4) :13 ~ 15.

Mineralogical Compositions and Technological Characteristics of Phosphate-potassium Ore ,Hanyuan

LU Li ,ZHANG Yun-xiang
(Sichuan University , Chengdu , Sichuan , China)

Abstract :The mineralogical compositions of phosphate-potassium ore ,Hanyuan ,are analyzed by both chemical and X-ray diffraction methods. The results indicate that Hanyuan's phosphate-potassium ore is a low-grade ore ,the contents of P_2O_5 and K_2O are 13. 56% and 7. 05% respectively. Also ,the technological characteristics of the phosphate-potassium ore ,including reactivity ,resistance to block and foaming ability ,are investigated. Compared with other phosphate ores ,the reactivity of the phosphate-potassium ore ,Hanyuan ,is lower ,its resistance to block is worse and the foaming ability is stronger.

Key words :Phosphate-potassium ore ; Mineralogical composition ; Technological characteristics