

磷钾伴生矿酸解提取磷钾的过程研究

吕莉, 唐盛伟, 罗洪波, 胡晓伟, 张国权

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610041)

摘要: 采用 H_2SO_4 分解高温焙烧后的磷钾伴生矿, 提出直接分离 P_2O_5 和 K_2O , 制备复合化肥的工艺。研究过程考察了不同硫酸浓度、粒度、反应温度及搅拌转速对磷、钾浸出过程的影响。结果表明, 当硫酸浓度为 5% 时, 酸解产物 CaSO_4 的结晶度不完全, 随着硫酸浓度的增大, CaSO_4 的晶须逐渐长大变粗壮, 而当硫酸浓度为 30% 时, 原有的粗大 CaSO_4 晶须断裂、变短; 不同粒径下的焙烧渣成分不同, 当颗粒的粒径大于 $325\ \mu\text{m}$ 时, 其 P_2O_5 的含量可达 8.39%, 而 $75\ \mu\text{m}$ 以下的颗粒中仅含 2.99% 的 P_2O_5 。当在硫酸浓度为 20%, 搅拌转速为 200 r/min, 反应时间 60 min, 反应温度为 80°C 条件下, P_2O_5 和 K_2O 的浸出率可达 90% 以上。

关键词: 磷; 钾; 磷矿; 硫酸钙; 酸解

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2018.01.014

中图分类号: TD989; TF826.1 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2018) 01-0066-05

磷是农业化肥原料中的重要组成, 从含磷类矿物中提取磷来生产磷酸, 再达到制备含磷元素的复合肥料已经成为磷化工行业上的主要技术路线之一^[1-2]。采用硫磷混酸技术处理含磷的富矿, 对全流程硫磷混酸的作用原理、酸解过程的物料衡算、热力学稳定性及动力学限制性因素都有较为深入的研究^[3-5]。但是, 我国磷矿中磷的含量相对较低, 且多为伴生矿, 处理难度大, 难以实现磷的提取和共伴生元素的高效利用^[6-7]。

汉源磷钾矿是我国四川省境内的一个特大型磷矿, 总储量超过 20 亿 t ^[8]。汉源磷钾矿的特点为矿中磷、钾元素共生, 且二者的品位均较低, 而杂质铝、镁和铁的含量高。目前关于汉源磷钾矿的研究, 主要集中在直接采用盐酸、硫酸或氢氟酸一步酸解, 达到磷、钾分离的效果, 而有关焙烧后的浸出分离磷和钾过程的机理性研究较少^[9-10]。

课题组此前采用高温焙烧工艺对汉源磷钾矿的焙烧机理进行了深入研究, 指出其矿物中部分含磷相的反应活性较差, 在高温环境下不与添加剂反应, 也不发生自身物相分解, 只是存在高温条件下的含磷相晶格结构畸变^[11]。本文重点讨论磷、钾在焙烧渣酸浸过程中的行为, 分析不同因

素对二者浸出过程的影响, 揭示磷钾伴生矿分离磷钾过程的工艺。

1 试验过程及方法

1.1 试验方法

在质量百分比为汉源磷钾矿: CaSO_4 : $\text{CaCO}_3=10:6:15$, 焙烧温度为 1100°C , 焙烧时间为 2 h 的条件下, 进行混料焙烧, 将得到的焙烧渣进行破碎筛分得到适于酸解反应的原料。焙烧矿的化学组成(质量百分含量): P_2O_5 为 5.86%, K_2O 为 3.02%, CaO 为 56.08%, MgO 为 1.16%, Al_2O_3 为 3.29%, Fe_2O_3 为 1.37, F 为 0.53%, 其他酸不溶物为 20.45%。采用的焙烧矿物粒径分布为: 大于 $325\ \mu\text{m}$ 的颗粒为 2.4%, $325\sim180\ \mu\text{m}$ 的颗粒为 25.2%, $180\sim120\ \mu\text{m}$ 的颗粒为 22.3%, $120\sim96\ \mu\text{m}$ 的颗粒为 2.5%, $96\sim75\ \mu\text{m}$ 的颗粒为 10.3, 小于 $75\ \mu\text{m}$ 的为 37.3%。

试验过程中将焙烧后的物料和一定浓度的硫酸放入置于恒温水浴加热装置中的三口烧瓶中, 在瓶口处安装冷凝管和机械搅拌装置, 达到一定温度后, 进行浸出, 整个过程利用热电偶控制水

收稿日期: 2017-08-28; 改回日期: 2017-10-20

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFD0200404); 中央高校基本科研研究专项(SCU2015C002); 四川大学专职博士后研发基金(2017SCU12017)

作者简介: 吕莉(1970-)女, 副教授, 博士。

浴装置的温度，反应计时结束后，采用真空抽滤的方式进行液固分离，得到浸出液和浸出渣，将得到的浸出渣进行称重，分析其中 P_2O_5 和 K_2O 的含量，计算二者的浸出率。

1.2 分析方法

酸解后溶液中 P_2O_5 含量采用钼酸喹啉重量法进行分析。 K_2O 的含量采用四苯硼酸钾重量法测定。酸解产物 SEM 分析采用 JSM-5900 LV 型扫描电子显微镜进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 硫酸浓度对 P、K 浸出过程的影响

在搅拌转速为 200 r/min，浸出温度为 80 ℃、浸出时间为 60 min 的条件下，考察硫酸浓度从 0.5% 增大到 45% 过程中，磷和钾的浸出率，结果见图 1。

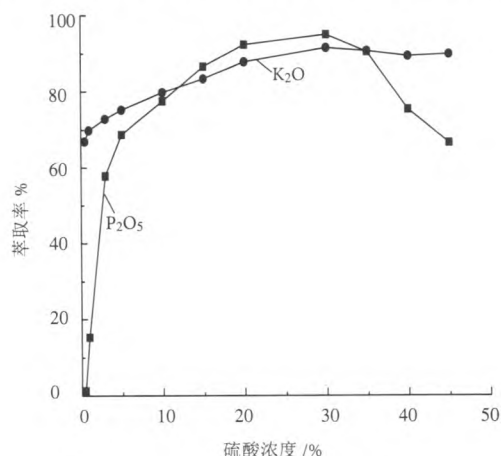


图 1 硫酸浓度对 P、K 浸出过程的影响

Fig. 1 Effect of H_2SO_4 concentration on the leaching process of P and K

从图 1 中可以看到，在硫酸浓度由 0 增大到 45% 的过程中， K_2O 浸出率变化不明显，而 P_2O_5 的浸出率则从 0 增大到了 60%。在 0.5% 的 H_2SO_4 浓度下， K_2O 的浸出率可达到 66.9%，而 P_2O_5 几乎不被浸出；随着硫酸浓度的由 0.5% 增大到 20%， K_2O 的浸出率由 66.9% 增大到了 87.8%， P_2O_5 的浸出率则达到了 92.3%。在硫酸浓度由 30% 增大到 45% 的过程， K_2O 浸出率未发生明显变化，而 P_2O_5 的浸出率则出现明显下降。

在高温焙烧过程中，汉源磷钾矿和 $CaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 发生了熔融反应，原有的钾长石相开始分解，生成了可溶性含钾硫酸盐，导致水浸或低酸浸出即可得到较高浸出率的钾。

在 1 h 的浸出时间，对比常温空白水浸、升温空白水浸和 20% 浓度的 H_2SO_4 浸出过程，对钾的浸出率的影响，结果发现：常温水浸过程浸出率为 66.4%，80 ℃ 加热水浸为 70.6%，采用 20% 硫酸浸出的浸出率为 87.8%。

由于硫酸钾在水中的溶解度受到温度的影响，当提高水溶液温度，钾元素的溶解度增大，因此升温过程有利于钾元素的浸出；当采用硫酸体系进行浸出时，由于 H^+ 浓度的增大，促进了浸出反应的进行，钾元素的浸出率也会提高

考虑到汉源磷钾矿焙烧酸解后的产物主要为 $CaSO_4$ ，其结晶程度对酸解后的混合料浆的液固分离效果有很大的影响，将不同 H_2SO_4 浓度下酸解的产物进行 SEM 表征，得到的结果见图 2。

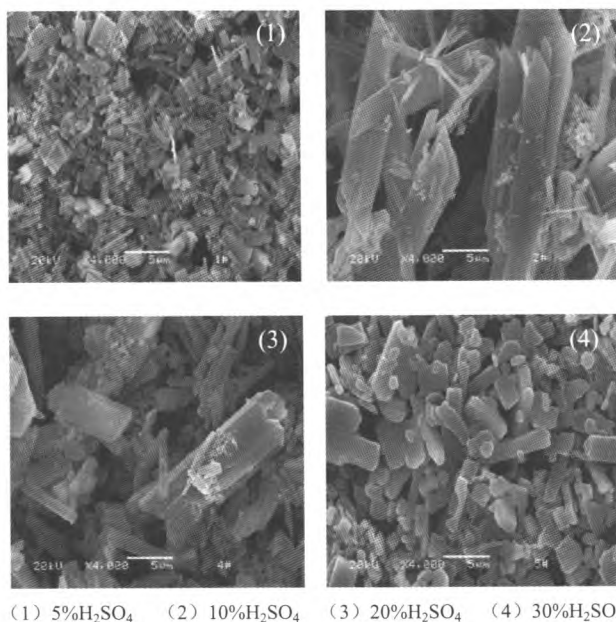


图 2 不同 H_2SO_4 浓度下酸解产物 $CaSO_4$ SEM

Fig. 2 SEM analysis of $CaSO_4$ in different sulfuric acid concentration

由图 2 可以看出，当 H_2SO_4 浓度为 5% 时， $CaSO_4$ 的形貌呈现为散碎短小状，这表明整个酸解反应进行的不够完全。当 H_2SO_4 浓度增大到 10% 或 20% 时，可以明显看到 $CaSO_4$ 的晶体形貌呈现粗大棒状，试验过程同时发现过滤性能比低浓度硫酸试验中有明显提高。然而，当 H_2SO_4 浓度达到 30% 时， $CaSO_4$ 的晶须结晶程度开始恶化，已长大的棒状晶须变短，形成短小的块状，此时溶液的过滤性能也开始下降。这可能是由于硫酸浓度过高，将使磷矿表面局部出现钝化包裹，从而

影响到固相硫酸钙的结晶过程。由此可知，酸解过程中硫酸浓度不易过高，否则产生的 CaSO_4 的结晶程度不好，影响液固分离过程。

2.2 矿物粒径对 P、K 浸出过程的影响

由于本研究中所用的矿物为磷钾伴生矿，各化学组分和物相分布存在分布不均的情况，因此研究过程中将其焙烧后进行破碎、筛分，得到不同粒径的焙烧样品进行化学成分分析，结果见表 1。

表 1 不同粒径分布内焙烧物的化学成分组成 / %

Table 1 The chemical composition of the roasted sample in different particle size

粒径分布/ μm	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3
325	8.39	4.09	49.14	1.27	2.31	4.12	16.10	14.58
-325+180	6.91	3.51	54.13	0.94	1.92	3.72	14.70	14.18
-180+120	6.46	3.32	56.15	0.83	2.19	3.44	13.49	14.12
-120+96	5.39	3.15	57.36	0.99	2.04	3.41	13.87	13.79
-96+75	4.36	3.07	59.68	1.01	2.32	3.67	13.02	12.87
-75	2.99	2.16	68.86	1.34	2.50	3.21	9.83	9.11

在试验条件为浸出温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、硫酸浓度 20%、浸出时间为 60 min，搅拌转速为 200 r/min 时，考察不同颗粒粒径对浸出过程的影响，结果见图 3。结果表明， P_2O_5 的浸出率在粒径范围 328~180 μm 时为 55.4%，随着粒径的减小，浸出率大幅提高，粒径小于 75 μm 时达到 98.8%。粒径小于 180 μm 以下时 K_2O 的浸出率即可达到 92% 以上。这是由于磷钾矿经焙烧提钾后生成的钾盐为水溶性的硫酸钾， K_2O 水浸即易于浸出，而磷矿中的 P_2O_5 则依赖于酸的浸取，粒径较小的颗粒有利于增大液固间的接触面积，从而有利于 P_2O_5 的提取。

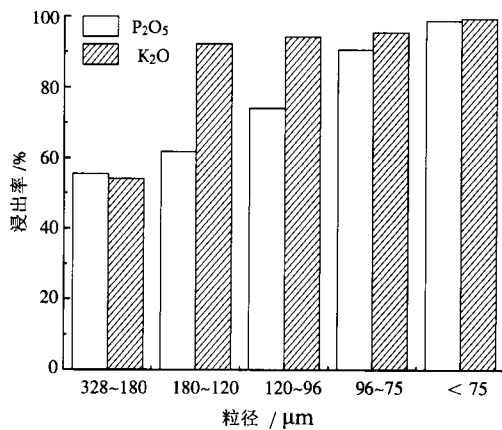


图 3 粒径对 P、K 浸出过程的影响

Fig.3 Effect of phosphate rock particle size on P and K leaching process

由表 1 可知， P_2O_5 和 K_2O 的含量在不同粒径分布的样品中是不同的，当颗粒平均尺寸大于 325 μm 时，其含 P_2O_5 为 8.39%， K_2O 为 4.09%；当平均粒径尺寸小于 75 μm 时，其含 P_2O_5 为 2.99%， K_2O 为 2.16%。由于，颗粒粒径增大会造成比表面积减小，降低 H^+ 与含磷、钾焙烧渣的反应效果，影响液固两相扩散传质速率，进一步导致 P_2O_5 和 K_2O 浸出率降低，因此为了获得较好的浸出效果，应控制焙烧矿物的粒径在一定范围内。

2.3 反应温度对 P、K 浸出过程的影响

在试验条件为， H_2SO_4 浓度为 20%、浸出时间为 60 min，搅拌转速为 200 r/min 时。考察不同浸出温度对酸解过程的影响，结果见图 4。

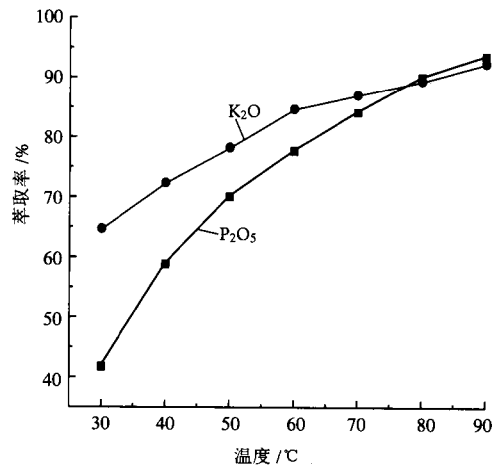


图 4 粒径对 P、K 浸出过程的影响

Fig. 4 Effect of phosphate rock particle size on P and K leaching process

由图 4 可知，温度对 P 的浸出效果影响较大，当浸出温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时，P 的浸出率小于 70%；随着浸出温度的增大，P 的浸出率逐渐上升；当浸出温度达到 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时，P 的浸出率可达 90% 以上，此时钾的浸出率也达到了 90%。根据阿伦尼乌斯公式，

温度的提升有助于液固两相传质反应的进行，促进液固界面间化学反应。

2.4 搅拌转速对 P、K 浸出过程的影响

在试验条件为浸出温度 80 ℃、硫酸浓度 20%、浸出时间为 60 min 时。考察不同搅拌速度对酸解过程的影响，结果见图 5。

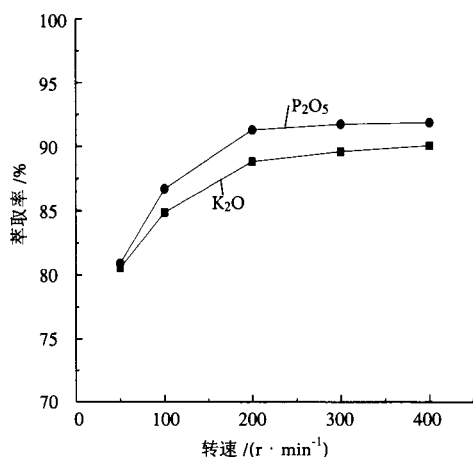


图 5 搅拌转速对浸出过程的影响

Fig. 5 Effect of stirring speed on the leaching process of P and K

提高搅拌转速能够促进反应物的扩散传质过程，由图 5 可知，当搅拌速率为 50 r/min 时，磷和钾的浸出率均小于 82%；随着搅拌转速进一步大，磷和钾的浸出率逐渐增大；当转速达到 200 r/min 时，磷的浸出率可达 90% 以上，钾的浸出率可达 87% 以上，然而随着搅拌转速由 200 r/min 增大到 400 r/min 的时，磷和钾的浸出率均无明显变化，也因此确定搅拌转速为 200 r/min 为最佳工艺。

3 结 论

(1) 当硫酸浓度从 0 增大到 30% 时，P₂O₅、K₂O 的浸出率逐渐增大，而硫酸浓度在 30~45% 之间变化时，P₂O₅ 的浸出率则呈现下降趋势。当硫酸浓度达到 30% 时，已经长大的产物 CaSO₄ 的晶须断裂形成细小状，影响过滤过程。

(2) 不同粒径下的焙烧渣成分不同，随着粒径的变细，P₂O₅ 的成分逐渐减少，当粒径达到 75 μm 以下时，其含 P₂O₅ 为 2.99%。

(3) 适宜的 P₂O₅ 和 K₂O 浸出条件为：硫酸

浓度为 20%，搅拌转速为 200 r/min，反应时间 60 min，反应温度为 80 ℃，此时二者浸出率可达 90% 以上。

参考文献：

- [1] Schorr Michael, Valdez Benjamin. The phosphoric acid industry: equipment, materials, and corrosion[J]. Corrosion Reviews, 2016, 34(1-2): 85-102.
- [2] Shu L, Schneider P, Jegatheesan V, Johnson J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant[J]. Bioresource Technology, 2006, 97(17): 2211-2216.
- [3] Li Feihu, Wu Wenhao, Li Renying, Fu Xiaoru. Adsorption of phosphate by acid-modified fly ash and palygorskite in aqueous solution: experimental and modeling[J]. Applied Clay Science, 2016, 132(SI): 343-352.
- [4] Gharabaghi Mahdi, Irannajad Mehdi, Noaparast Mohammad. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1-4): 96-107.
- [5] Heydarpour T, Rezai B, Gharabaghi M. A kinetics study of the leaching of a calcareous phosphate rock by lactic acid[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2011, 89(10A): 2153-2158.
- [6] Sequera O, Ramirez R. Available phosphorus, calcium and sulfur from acidulated phosphate rock with sulfuric acid and ammonium thiosulfate[J]. Interciencia, 2003, 28(10): 604-610.
- [7] Benbrahim F, Mgaidi A, Elmaaoui M. Exploration of mesoporous structure of tunisian raw and acid-leached phosphate ore particles[J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 1997, 75(4): 759-764.
- [8] 吕莉, 张允湘. 汉源磷钾矿矿石性质及工艺特性研究 [J]. 矿产综合利用, 2004(02): 28-31.
- [9] Ma Jiayu, Zhang Shuang, Lv Renliang, Wang Weiguo, Qin Yuanhang, Wang Cunwen. The leaching kinetics and mechanism of potassium from phosphorus-potassium associated ore in hydrochloric acid at low temperature[J]. Separation Science and Technology, 2017, 52(1): 132-141.
- [10] Zhang Yan-fang, Ma Jiayu, Qin Yuan-hang, Zhou Jun-feng, Yang Li, Wu Zai-kun, Wang Tie-lin, Wang Wei-guo, Wang Cun-wen. Ultrasound-assisted leaching of potassium from phosphorus-potassium associated ore[J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 237-242.
- [11] 吕莉. 汉源磷钾矿特性与制复肥反应过程机理研究 [D]. 成都: 四川大学, 2004.

(下转 54 页)

参考文献:

- [1] 胡熙庚. 有色金属硫化矿选矿 [M], 北京, 冶金工业出版社, 1987. 1-6.
- [2] 周中定. 某地铁铜矿石浮磁选流程试验研究 [J], 有色金属: 选矿部分, 2004 (2): 21.
- [3] 胡为柏. 浮选 [M]. 北京, 冶金工业出版社, 1983. 241-245.
- [4] 韩英梅. 腐殖酸钠在铜硫矿石浮选中的作用机理 [J]. 武汉科技大学学报: 自然科学版, 2002 (4): 25.
- [5] 何发钰, 孙传尧, 宋磊. 磨矿环境对硫化矿物浮选的影响 [J]. 中国工程科学, 2006 (8): 92-100.

Experimental Study on Comprehensive Recovery for One Low-grade Copper Sulphide Ore Containing Iron in Yunnan

Li Wei

(The Research & Design Institute of YT(Holding) co., Ltd., Gejiu, Yunnan, China)

Abstract: The content of Cu, Fe, S, CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O is 0.485%, 10.84%, 0.382%, 6.06%, 49.46%, 12.50%, 2.58%, 4.07% respectively in one low-grade copper sulphide ore containing iron in Yunnan. Copper in the form of an independent mineral occurred in chalcopyrite, bornite, covellite and malachite, mainly in the form of chalcopyrite and malachite. Iron mainly in the form of an independent mineral occurred in magnetite, secondly isomorphic in the form of quartz, chlorite, amphibole, plagioclase, garnet. The ore structure is very complex and the particle size is very uneven. Based on the process mineralogy and test study of the ore, the process of "flotation-low-intensity magnetic separation" was determined. The concentrate grade of Cu, Fe is 19.95%, 61.24%, the recovery of Cu, Fe is 90.72%, 50.09% through the amplifying tests. The process provides a good technical support to utilize the low content ore.

Keywords: Copper sulphide ore containing iron; Comprehensive recovery; Flotation; Magnetic separation

////////////////////////////////////
(上接 69 页)

Extraction of Phosphorus and Potassium by acid from a complex Phosphoric Mineral

Lv Li, Tang Shengwei, Luo Hongbo, Hu Xiaowei, Zhang Guoquan

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: The process of separating P₂O₅ and K₂O by sulfuric acid leaching roasted phosphate was proposed to prepare compound fertilizers. The effect of stirring speed, H₂SO₄ concentration, particle size and reaction temperature on the leaching process was researched. The results indicate that when the concentration of sulfuric acid is 5%, the crystallinity of acid hydrolysate CaSO₄ was not complete; with the concentration of sulfuric acid increasing, the whiskers of CaSO₄ gradually grow and become thicker; when the sulfuric acid concentration is 30%, the original coarse CaSO₄ whiskers are broken and shortened. Meanwhile, the chemical composition of the roasted slag in different particle size is various. When the particle size is larger than 325 μm, the content of P₂O₅ is 8.39%, while that of 75 μm or less is only 2.99%. In the condition of 20% sulfuric acid concentration, 200 rpm, 60 min, 80℃, both the leaching rate of P₂O₅ and K₂O can reach 90%.

Keywords: Phosphorus; Potassium; Phosphoric mineral; Calcium sulfate; Acid leaching