

# 钾长石-磷石膏-活性炭提钾工艺的影响因素研究

唐海, 陶克义, 刘延静, 祁育林, 颜婷珪

(贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025)

**摘要:** 钾长石-磷石膏-焦炭提取钾肥是利用非可溶性钾资源的可行工业化路线, 其中焦炭与磷石膏的反应过程是影响提钾率的关键, 本文研究了  $N_2$  或  $CO_2$  气氛下活性炭比例对体系提钾率的影响, 并采用了随炉升温与定温加料两种不同的焙烧温度制度对比了不同气氛下的提钾率和焙烧产物。结果表明, 随着活性炭在体系中含量的升高, 提钾率出现先上升后下降的趋势。在  $N_2$  气氛下, 采用定温加料体系的提钾率大于随炉升温的提钾率; 在  $CO_2$  气氛下, 当活性炭与磷石膏的比例小于 3:6, 定温加料样品的提钾率大于随炉升温的样品, 而活性炭与磷石膏的比例大于 3:6, 随炉升温样品的提钾率大于定温加料样品。

**关键词:** 钾长石; 磷石膏; 随炉升温; 定温加料

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.04.030

中图分类号: TD981 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 04-0175-08

钾是植物所需的三大基本元素之一, 在作物生长发育、新陈代谢过程中具有十分重要的作用<sup>[1]</sup>。近年来中国钾肥工业快速发展, 青海、新疆的钾肥产量已支撑了中国钾肥需求的“半边天”, 我国钾肥的对外依存度已由 1997 年的 94% 降至 50% 左右<sup>[2]</sup>, 但仍过度依赖进口。粮食安全关系到我国稳定, 有必要提高本国钾肥资源的自给能力。钾长石是具有架状结构的非可溶性含钾硅酸盐,  $K_2O$  含量达 9%~14%。钾长石在我国储量超过 200 亿 t, 且在多达 23 个省份均有分布<sup>[3]</sup>。实现钾长石提钾工业化是解决我国钾肥短缺问题的可行路径。

我国对钾长石提钾工艺研究起步于 20 世纪 60 年代, 目前已开发出几十种提钾方法, 分为中高温焙烧法、中高温熔浸法、低温酸分解法、低温碱分解法和微生物分解法, 其中中高温焙烧法是目前唯一进行了工业化实践的方法<sup>[4]</sup>。高温焙烧法通常以  $CaSO_4$ 、 $CaCO_3$  等作为焙烧助剂, 提钾率可达 90%<sup>[5]</sup>。

贵州省磷矿资源开发过程始终伴随着大量磷石膏堆积和难以处理的问题。磷石膏是磷酸生产

中用硫酸处理磷矿石产生的固体残渣, 主要成分为二水硫酸钙, 还含有氟化物、游离磷酸、磷酸盐、重金属等杂质, 在堆存过程中易造成环境污染。自贵州省出台“以渣定产”政策以来, 省内金正大诺泰尔化学有限公司成功利用磷石膏和钾长石制备出硅钙钾肥, 既消耗了磷石膏还生产出枸溶性复合肥。

利用磷石膏提钾的工艺是将钾长石、磷石膏、焦炭在 1000~1250℃ 下焙烧生成硅钙钾镁肥<sup>[6]</sup>。目前钾长石-磷石膏-焦炭提取钾肥已有工业化实践, 焦炭与磷石膏的反应过程是影响提钾率的关键。以上研究表明还原剂的比例、加入方式皆对该工艺的提钾率有显著影响。目前报道的工艺多采用 1150℃ 以上的温度进行焙烧, 因低温下磷石膏的活化提钾效果不佳。若能降低焙烧温度并提高磷石膏分解转化为  $CaO$  的比例将有利于降低钾长石提钾工艺的能耗。本研究将以活性炭还原钾长石与磷石膏的反应机理为研究内容, 在 1000℃ 下探究活性炭比例、不同气氛、不同焙烧制度对钾长石与磷石膏体系提钾率的影响, 以期为钾长

收稿日期: 2020-07-27

基金项目: 国家自然科学基金(21808045); 贵州省自然科学基金(黔科合基础[2019]1066)

作者简介: 唐海(1998-), 男, 本科, 主要研究方向为磷矿固废利用。

通信作者: 颜婷珪(1991-), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向磷矿固废利用和煤气化排渣。

石-磷石膏-焦炭提取钾肥工艺优化提供理论依据。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验主要材料

本实验所使用钾长石为黄白色粉末，钾长石和磷石膏的主要化学组成见表 1，钾长石的 X 射线衍射分析 (XRD) 结果见图 1。从图 1 可知钾长

石中含有一部分钠长石和石英。磷石膏中的主要矿物为  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，其成分中除少量含磷的杂质外，其他元素的含量很低。

本实验使用的主要试剂：氢氧化钠、四苯硼钠、乙二醇四乙酸二钠、碳酸钙、无水碳酸钠、六水氯化镁、活性炭粉等皆为购于国药集团的分析纯试剂。

表 1 钾长石与磷石膏的主要成分/%  
Table 1 Chemical compositions of feldspar and phosphogypsum

名称	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
钾长石	65.83	17.18	2.05	2.04	7.28	2.05	0	0.51	0
磷石膏	4.51	0	0.13	39.98	0	0	54.11	0.21	1.29

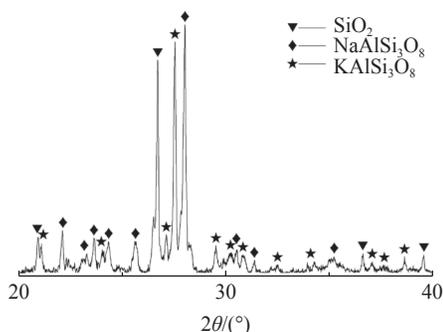


图 1 钾长石的 XRD 分析结果  
Fig.1 XRD analysis result of feldspar

实验使用的主要实验仪器：电子分析天平，衡际 2004 型；行星式球磨机，QM-3SP04 型；砂芯过滤器，T-50.1L 型；气氛管式炉，SGL-1700℃ 型；鼓风干燥箱，DHG-9055A 型。

### 1.2 主要实验流程:

实验操作流程见图 2，将钾长石、磷石膏和碳粉按照一定比例准确称量，放入研钵中研磨搅拌均匀，再放入行星式球磨机中球磨 30 min 进行机械混合，研磨好的样品置于干燥器中备用。本研究对比了随炉升温 and 定温加料两种焙烧方式对提钾率的影响，随炉升温是指生料随着加热炉从室温以 10℃/min 的升温速率加热至 1000℃；定温加料即炉温上升至 1000℃ 后再加入生料，两种焙烧方式中的样品在 1000℃ 的保温时长都为 70 min，在气氛保护下待自然冷却后取出样品。

可溶性钾的含量采用《GB/T 8574. 烧方式式复混肥料中钾质量分数的测定四苯硼酸钠重量法》进行测定，提取率计算公式为<sup>[7]</sup>：

$$\text{提钾率} = \frac{m_{\text{浸取K}_2\text{O}}}{m_{\text{钾长石原矿}} \times \omega_{\text{K}_2\text{O}}} \times 100\%$$

$m_{\text{钾长石原矿}}$ ：焙烧的钾长石质量； $\omega_{\text{K}_2\text{O}}$ ：钾长石中  $\text{K}_2\text{O}$  的含量； $m_{\text{浸取K}_2\text{O}}$ ：焙烧样品浸取出的  $\text{K}_2\text{O}$  质量。

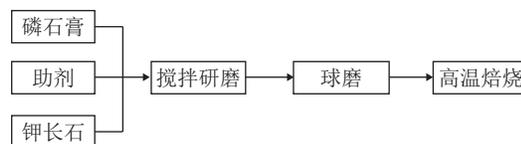


图 2 实验流程  
Fig.2 Test flowsheet

## 2 结果与分析

### 2.1 活性炭比例对提钾率的影响

本研究中活性炭粉作为还原剂在高温条件下与钾长石和磷石膏反应，任雪娇曾对该体系下钾长石-磷石膏-焦炭的不同比例反应方程进行了热力学分析，发现比例为  $n(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) : n(\text{CaSO}_4) : n(\text{C}) = 1 : 7 : 3$  的反应方程吉布斯自由能小于零的温度较低 (475℃)，并提出了钾长石与磷石膏-炭粉体系提钾的反应式 (1)<sup>[8]</sup>，此方程中的硅钙比接近 1:1。本实验为探究活性炭比例对提钾率的影响，样品组保持钾长石和磷石膏的硅钙比接近 1:1， $n(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) : n(\text{C}) : n(\text{CaSO}_4)$  的范围为 1:1:6~1:7:6，采用定温加料的方式进行焙烧的实验结果见图 3。从图 3 可以看出，钾长石中钾的溶出率在活性炭与磷石膏比例为 3:6 时达到较大值，此后提钾率迅速下降，该比例为 6:6 时提钾率接近于 0。可见过量的活性炭粉反而不利于提钾。

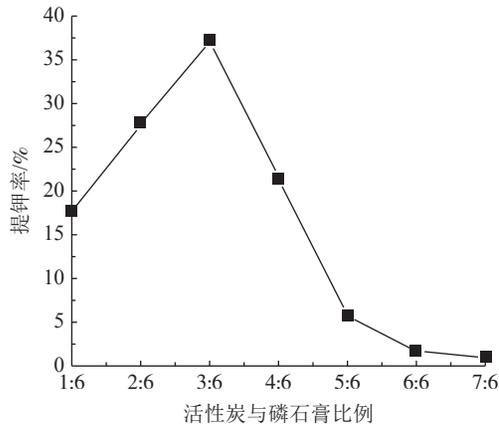
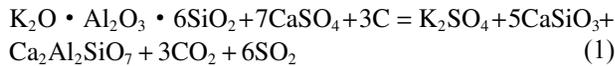


图3 不同活性炭比例样品的提钾率  
Fig.3 Potassium extraction rate of samples with different activated carbon ratios



取活性炭与磷石膏的比例为 1:6、3:6、5:6 的三组样品的焙烧渣进行 XRD 分析, 结果见图 4。活性炭与磷石膏比例为 1:6 时, 样品中存在较强的  $\text{CaSO}_4$  衍射峰, 说明该样品因活性炭含量不足磷石膏并没有分解完全, 另外两组样品中,  $\text{CaSO}_4$  衍射峰不明显, 说明磷石膏已完全分解。 $\text{SiO}_2$  的衍射峰强度则随着活性炭比例增加而逐渐减弱, 这是因为  $\text{SiO}_2$  会与  $\text{CaO}$  反应生成  $\text{CaSiO}_3$  从而被消耗, 但是活性炭与磷石膏的比例为 3:6 的样品中  $\text{CaSiO}_3$  的衍射峰较强, 而 5:6 的样品中出现了钙铝黄长石 ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ) 的衍射峰, 推测该样品中  $\text{CaO}$  的生成量较少, 因此形成的  $\text{CaSiO}_3$  较少, 部分  $\text{SiO}_2$  参与了钙铝黄长石的生成。夏举佩<sup>[9]</sup> 等对钾长石-磷石膏-焦炭体系高温焙烧过程进行研究后认为与钾长石反应的有效成分为  $\text{CaO}$ 。因此本实验中活性炭不足时, 磷石膏分解率较低限制了钾长石的提钾反应, 而活性炭过量时反应中形成的  $\text{CaO}$  可能反而较少, 导致提钾率降低。

活性炭可以降低硫酸钙的分解温度, 硫酸钙可与活性炭发生反应 (2) 生成  $\text{CaS}$ , 也可能发生反应 (3) 生成  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaS}$  与钾长石的反应较难发生<sup>[10]</sup>。此外  $\text{CaS}$  与  $\text{CaSO}_4$  的反应 (4) 也会生成  $\text{CaO}$ 。根据三个反应的热力学分析, 反应 (3) 和 (4) 在  $800^\circ\text{C}$  以上吉布斯自由焓才小于零, 因此在升温过程中反应 (2) 最容易发生<sup>[11]</sup>。在活性炭不足的样品中, 反应 (2) 在升温过程中消耗了大部分活性炭生成了  $\text{CaS}$ , 所剩余参与高温段反应的活性炭较少; 随着活性炭比例增加, 剩余更多活性炭

与  $\text{CaSO}_4$  在高温段发生反应 (3) 生成  $\text{CaO}$ , 且已生成的  $\text{CaS}$  也将与剩余的  $\text{CaSO}_4$  经反应 (4) 生成  $\text{CaO}$ , 因此生成可活化钾长石的有效成分  $\text{CaO}$  含量提高, 使体系的提钾率升高; 当活性炭过量时,  $\text{CaSO}_4$  被完全分解, 且由于反应 (2) 在低温段最容易发生, 大部分产物为  $\text{CaS}$ , 没有剩余的  $\text{CaSO}_4$  发生反应 (3) 或 (4) 生成  $\text{CaO}$ , 导致提钾率降低。

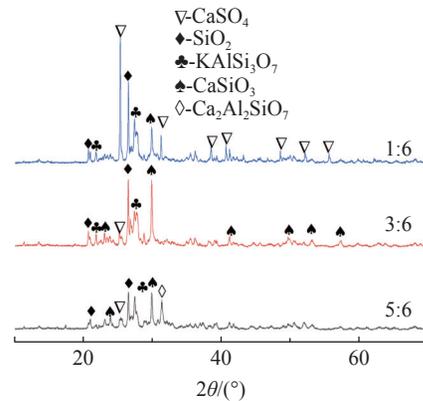
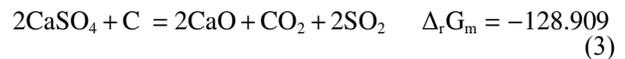
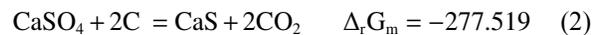


图4 不同活性炭比例焙烧渣的 XRD  
Fig.4 XRD diffraction patterns of samples with different activated carbon ratios



$\Delta_r G_m$  为各反应  $1000^\circ\text{C}$  下的标准摩尔反应吉布斯函数变化, 单位  $\text{kJ/mol}$ 。

## 2.2 气氛对体系提钾率的影响

$\text{CO}$  还原磷石膏比活性炭还原磷石膏的反应在低温时具有更低的吉布斯自由焓, 且  $\text{CO}_2$  可与活性炭反应生成  $\text{CO}$ 。本实验对比了  $\text{CO}_2$  气氛和  $\text{N}_2$  气氛下活性炭还原磷石膏活化提钾的效果, 结果见图 5。当活性炭与磷石膏的比例小于 3:6,  $\text{N}_2$  气氛下的提钾率比  $\text{CO}_2$  气氛下的提钾率更高, 但差别较小。因为活性炭与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CO}$  在高温下才容易发生, 见反应 (5), 活性炭含量较低时, 活性炭在较低的温度下与磷石膏反应被消耗殆尽, 高温段没有多余的活性炭用于生成  $\text{CO}$ , 因此两种气氛下的提钾率相差不大。活性炭与磷石膏的比例高于 3:6, 体系在  $\text{CO}_2$  气氛下的提钾率更高。随着活性炭比例增加, 剩余的活性炭可以与  $\text{CO}_2$  反应生成  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}$  还原一部分磷石膏反

应生成 CaO，因此 CO<sub>2</sub> 气氛下的提钾率更高。任雪娇等<sup>[12]</sup> 曾对 CO 与磷石膏的还原反应进行了热力学分析，经反应 (7) 生成 CaS 比经反应 (6) 生成 CaO 具有更低的吉布斯自由焓，且 CO 作为还原剂的反应吉布斯自由能随温度变化较小，可见 CO 还原磷石膏同样更容易生成 CaS 而非 CaO，所以 CO<sub>2</sub> 气氛下的体系也同样出现了活性炭过量而导致提钾率下降的现象。

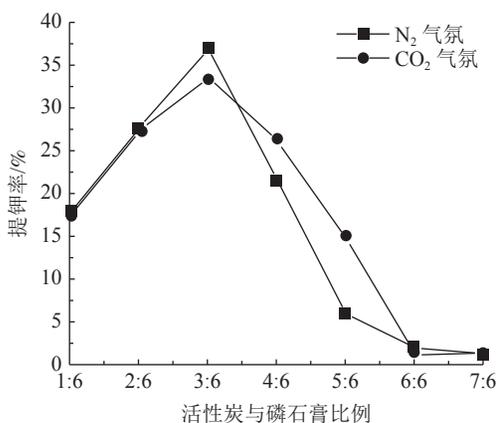
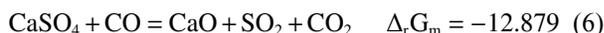


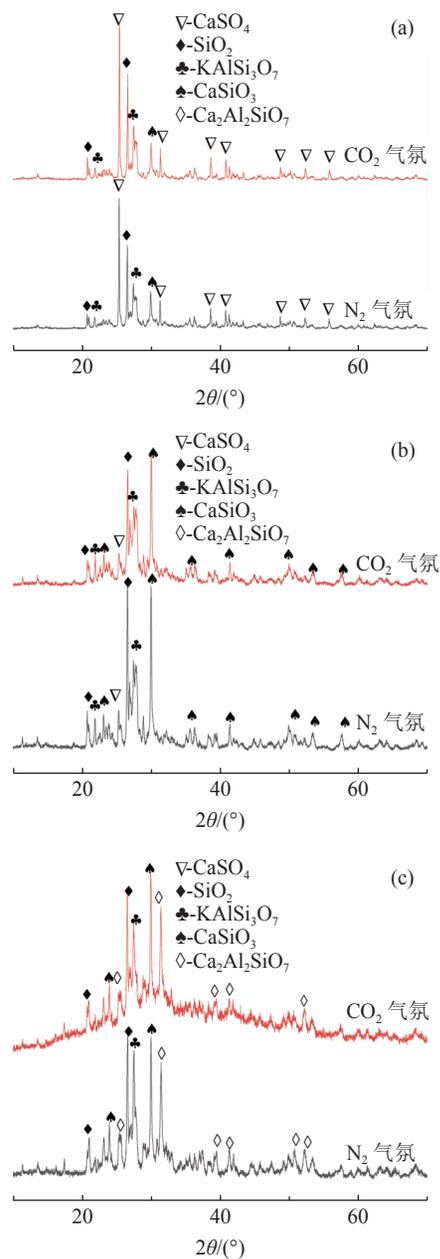
图 5 不同气氛下提钾率随活性炭比例的变化  
Fig.5 Changes of potassium extraction rate with carbon ratio under different atmospheres



$\Delta_r G_m$  为各反应 1000℃ 下的标准摩尔反应吉布斯函数变化，单位 kJ/mol。

图 6 为不同气氛下活性炭与磷石膏比例为 1:6、3:6、5:6 的焙烧渣的 XRD 衍射结果。活性炭与磷石膏比例为 1:6 时，CO<sub>2</sub> 气氛下焙烧产物中 CaSO<sub>4</sub> 的衍射峰较 N<sub>2</sub> 气氛下更强，其他矿物的衍射峰差别不明显，说明活性炭不足时，两种气氛下的反应基本一致。活性炭与磷石膏的比例为 3:6 时，N<sub>2</sub> 下焙烧产物中的 CaSiO<sub>3</sub> 峰更强，CaSiO<sub>3</sub> 源于 SiO<sub>2</sub> 与 CaO 的反应，说明 N<sub>2</sub> 下生成了更多的 CaO，该结果与 N<sub>2</sub> 气氛下更高的提钾率相符。由图 6 (c) 可知，消失的 CaSO<sub>4</sub> 衍射峰说明其完全分解，且有钙铝黄长石生成，两种气氛下焙烧产物中矿物类型差别很小，但是 CO<sub>2</sub> 气氛下焙烧产物的衍射图出现了较大的鼓包，且钾长石峰强度较低，说明钾长石分解更彻底，且焙烧产物中存在更多的无定形物。推测过量的活性炭与 CO<sub>2</sub> 发生反应生成 CO，提高了磷石膏的分解率

和 CaO 的生成量<sup>[12]</sup>，所以钾长石被活化更充分，从而提钾率较 N<sub>2</sub> 气氛下更高。



(a) 1:6, (b) 3:6, (c) 5:6  
图 6 不同气氛下不同活性炭与磷石膏比例样品的 XRD  
Fig.6 XRD patterns of samples with different ratio of activated carbon to phosphogypsum under different atmospheres

### 2.3 不同的焙烧制度对体系提钾率的影响

从上述两种气氛下的提钾率随活性炭比例的变化可知，不同还原剂与磷石膏反应都更容易生成 CaS，且生成 CaS 的反应在低温段即可发生，若磷石膏能够更多地转化为 CaO，将有效提高体系的提钾率。为了探究不同气氛下低温段和高温

段反应对提钾率的影响，对比了两种焙烧方式的提钾率及矿物转化结果。焙烧方式分为定温加料和随炉升温，定温加料即炉温上升到指定温度后再加入生料；随炉升温则是指生料随着加热炉从室温加热至指定温度，升至指定温度后两者保温时长一致。采用随炉升温焙烧方式的样品在升温过程中经历较长时间的低温段反应，而定温加料的样品发生低温段反应的时间包含于加料后短暂的传热过程，可认为定温加料样品发生低温段反应的时长较短。

### 2.3.1 N<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧温度制度对体系提钾率的影响

图7为惰性气氛下采用不同焙烧制度的提钾率。定温加料的样品的提钾率都大于随炉升温的提钾率，且随着活性炭比例增加，两种焙烧制度的钾溶出率越来越接近，说明活性炭比例增加使体系受焙烧制度的影响越来越小。

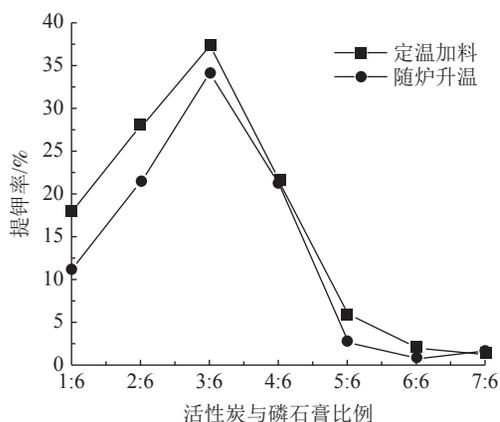
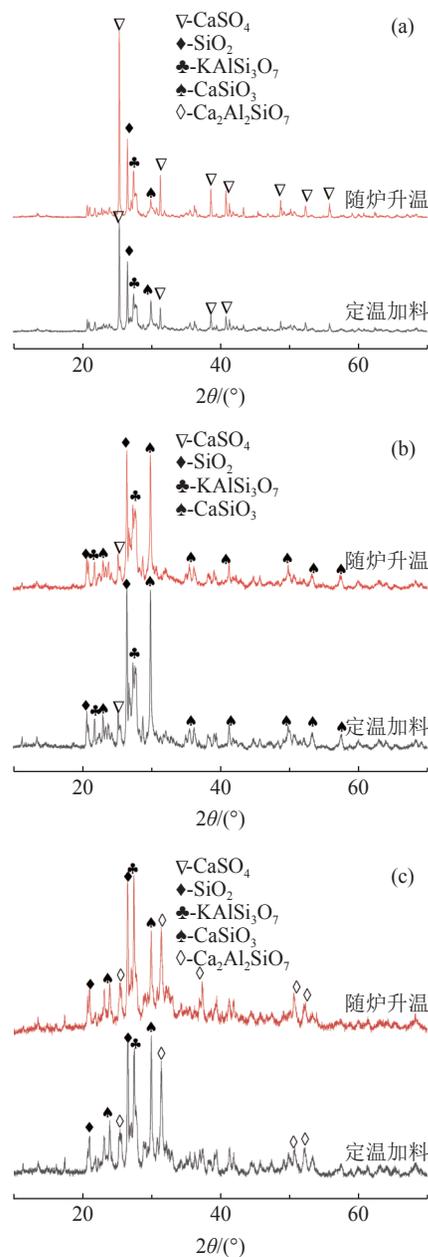


图7 N<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧制度下体系的提钾率  
Fig.7 Potassium extraction rate of the system under different roasting systems under N<sub>2</sub> atmosphere

图8为活性炭与磷石膏比例为1:6、3:6、5:6的样品在不同焙烧制度下所得焙烧产品的XRD衍射结果。活性炭与磷石膏的比例1:6时，随炉升温的CaSO<sub>4</sub>衍射峰更强，说明随炉升温下体系的CaSO<sub>4</sub>分解率更低，导致采用随炉升温样品的提钾率较低。由图8(b)和(c)可知，两种焙烧温度制度下的样品具有相似的晶体类型，说明惰性气氛下两者发生反应类型相似，只存在反应比例的差别，而其反应产物CaO和CaS在XRD中都被检出。当活性炭与磷石膏比例为3:6和5:6时，两种焙烧制度下CaSiO<sub>3</sub>峰差异较明显，采用定温加料的样品中CaSiO<sub>3</sub>的峰较强，推测有更多的CaSiO<sub>3</sub>生成。CaSiO<sub>3</sub>的来源既有可能是钾长石

与CaO反应所生成，也有可能来源于CaO与SiO<sub>2</sub>的直接反应，两类反应都暗示了体系中曾经生成了更多的CaO。因此N<sub>2</sub>气氛下采用定温加料的焙烧方式更有利于提高提钾率。



(a) 1:6, (b) 3:6, (c) 5:6  
图8 N<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧制度样品的XRD图  
Fig.8 XRD patterns of samples under different roasting systems under N<sub>2</sub> atmosphere

燕春培等<sup>[13]</sup>指出随炉升温过程中磷石膏被活性炭还原存在两阶段反应，一阶段反应集中发生在400~600 K，产物为CaS；1000 K以上发生第二阶段反应，最终主要产物为CaO。在温度达到第一阶段时，CaSO<sub>4</sub>与活性炭发生还原反应生成

CaS, 从而消耗活性炭; 由于部分活性炭已被消耗, 所以第二阶段生成 CaO 的含量比定温加料少。随着活性炭比例的增加, 采用随炉升温的样品中存在足够的活性炭参与高温段的反应, 因此两种焙烧制度下生成 CaO 的量越来越接近, 所受到焙烧制度影响也就越来越小。

### 2.3.2 CO<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧制度对体系提钾的影响

图 9 为 CO<sub>2</sub> 气氛下采用不同焙烧制度的体系的提钾率。当活性炭与磷石膏的比例低于 3:6, 定温加料的提钾率大于随炉升温的提钾率; 当该比例大于 3:6, 随炉升温的提钾率大于定温加料的提钾率; 且随着活性炭比例增大, 两种焙烧制度下体系的钾溶出率越来越接近, 说明活性炭比例越大, 该体系提钾率受焙烧制度影响越小。

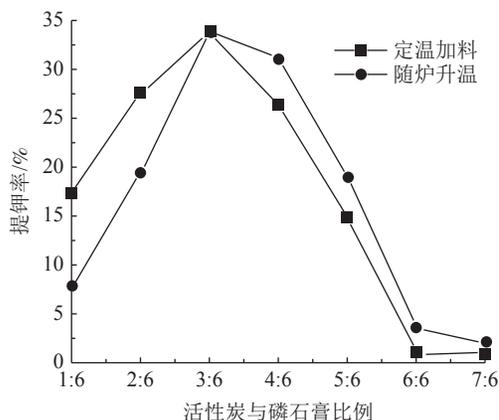
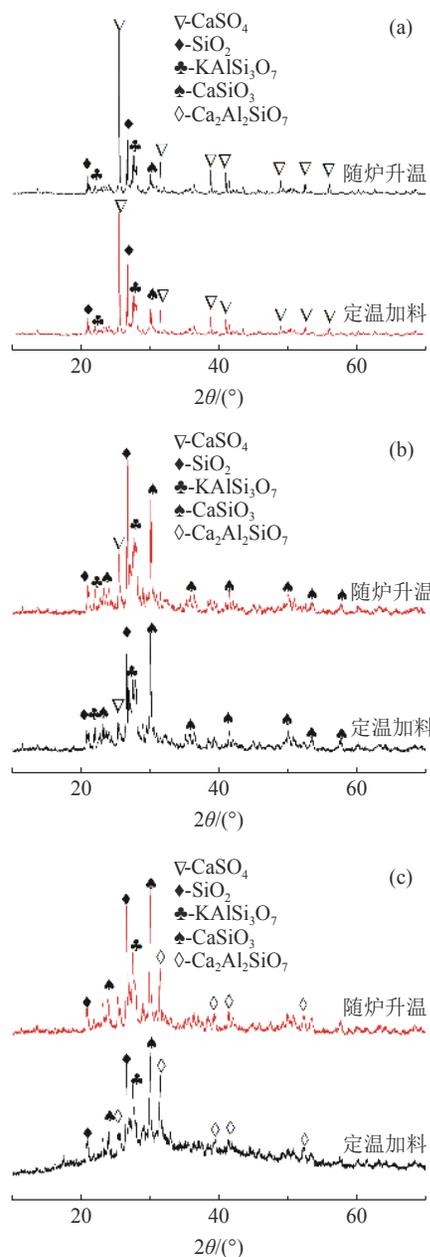


图 9 CO<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧温度制度下体系的提钾率

Fig.9 Potassium extraction rate of the system under different roasting systems under CO<sub>2</sub> atmosphere

图 10 分别为活性炭与磷石膏的比例为 1:6、3:6、5:6 样品的 XRD 衍射结果, 由图 10 (a) 知, 活性炭含量不足时, 采用随炉升温的焙烧产物中未分解 CaSO<sub>4</sub> 的含量比定温加料体系下的 CaSO<sub>4</sub> 更多, 因此其提钾率更低。由图 10 (c) 可见, 当活性炭有剩余, 两种焙烧制度下的产物中都不存在 CaSO<sub>4</sub> 的衍射峰, 而随炉升温样品的 CaSiO<sub>3</sub> 衍射峰更强, 这一结果与氮气下的结果相反, 说明 CO<sub>2</sub> 气氛下采用随炉升温的体系中形成了更多的 CaO, 参与形成了更多的 CaSiO<sub>3</sub>, 同时也参与了与钾长石反应提钾, 因此随炉升温体系的提钾率更高。

钾长石-磷石膏-活性炭体系在 CO<sub>2</sub> 气氛下反应的提钾率在活性炭不足和活性炭过量时分别呈现两种规律。当活性炭不足时, 随炉升温的样品将在升温过程中大量消耗活性炭生成 CaS, 而定温加



(a) 1:6, (b)3:6, (c)5:6

图 10 CO<sub>2</sub> 气氛下不同焙烧制度样品的 XRD

Fig.10 XRD patterns of samples under different roasting systems under CO<sub>2</sub> atmosphere

料的样品在低温段的停留时间较短, 消耗的活性炭更少, 有利于将活性炭用于高温段生成 CaO 的反应, 因此定温加料的样品提钾率更高。当活性炭过量时, CO<sub>2</sub> 将与 C 反应生成 CO, 反应在 700℃ 开始发生, 在 1000℃ 能够迅速发生达到平衡。反应式 (6)、(7) 表明 CO 过量时, CO 与磷石膏反应更容易生成 CaS, 当 CO 不足时磷石膏与之反应更容易生成 CaO。所以在 CO<sub>2</sub> 的气氛中, 随炉升温时活性炭在整个升温过程中被缓慢氧化生成

CO, 有限的 CO 参与磷石膏的还原分解反应; 而定温加料的样品中活性炭与 CO<sub>2</sub> 在 1000℃ 下的迅速反应形成了过量的 CO, 再与磷石膏反应生成 CaS, 因此活性炭过量时, 采用定温加料的样品形成的能够与钾长石进行活化提钾的 CaO 量反而比随炉升温少, 随炉升温的提钾率大于定温加料的提钾率。

### 3 结 论

(1) 对钾长石-磷石膏-活性炭体系进行高温焙烧提钾实验, 活性炭与磷石膏比例的单因素实验结果表明: 活性炭有利于降低磷石膏的分解温度, 但过量的活性炭反而会降低提钾率。当活性炭与磷石膏比例超过 3:6, 磷石膏将大部分转化为 CaS, 高温阶段由于缺少 CaSO<sub>4</sub> 而生成的 CaO 更少, 导致提钾率降低。

(2) N<sub>2</sub> 气氛与 CO<sub>2</sub> 气氛下的对比实验表明, 还原剂活性炭不足时, 两种气氛下的提钾率差别很小; 活性炭过量时, CO<sub>2</sub> 气氛下的提钾率更高。当还原剂不足时, 还原剂大部分都消耗于低温段的反应; 当还原剂活性炭过量, 将与 CO<sub>2</sub> 在高温段生成更强的还原剂 CO, 因此 CO<sub>2</sub> 气氛有利于磷石膏的分解, 从而提高提钾率。

(3) 焙烧制度的对比实验表明, N<sub>2</sub> 气氛下定温加料的提钾率大于随炉升温的提钾率, 因采用定温加料的样品停留在低温段的反应时间更短, 而高温有利于磷石膏转化为 CaO。CO<sub>2</sub> 气氛下, 反应提钾率在活性炭不足和活性炭过量时分别呈现两种规律。活性炭与磷石膏的比例小于 3:6, 定温加料的提钾率更高; 当该比例大于 3:6, 随炉升温的提钾率大于定温加料的提钾率。

(4) 磷石膏-钾长石-活性炭体系采用定温加料的方式有利于提钾率升高, 在 1000℃ 钾长石: 焦炭: 磷石膏摩尔比为 1:3:6 提钾率较高, 且气氛在该比例下对提钾率的影响很小。

### 参考文献:

[1] 李文学, 孙明光. 尾盐中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup> 离子的分布特点及能再利用钾硫资源量概算[J]. *矿产综合利用*, 2019(4):111-116.  
LI W X, SUN M G. The Distribution Characteristics of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup> in tail salt and the estimate of the

recoverable potassium and sulfur resource[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(4):111-116.

[2] 亓昭英, 屈小荣, 杜双江, 等. 2019 年我国钾肥行业运行情况 & 未来 5 年发展趋势分析[J]. *磷肥与复肥*, 2020, 35(4):1-5.

QI Z Y, QU X R, DU S J, et al. Analysis on the operation of potash fertilizer industry in 2019 and its development trend in the next five years[J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 2020, 35(4):1-5.

[3] 胡波, 韩效钊, 肖正辉, 等. 我国钾长石矿产资源分布、开发利用、问题与对策[J]. *化工矿产地质*, 2005(1):25-32.

HU B, HAN X Z, XIAO Z H, et al. Distribution of potash feldspar resources in China and its exploitation[J]. *Chemical Minerals Geology*, 2005(1):25-32.

[4] 宋一涵, 李洪枚, 马淑花, 等. 钾长石提钾及制备复合肥料的研究进展[J]. *过程工程报*, 2005, 18(1):25-32.

SONG Y H, LI H M, MA S H, et al. Research progress on extracting potassium and preparing compound fertilizer from potassium feldspar[J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 18(1):25-32.

[5] 陈定盛, 石林, 汪碧容, 等. 焙烧钾长石制硫酸钾的实验研究[J]. *化肥工业*, 2006(6):20-23.

CHEN D S, SHI L, WANG B R, et al. Experimental study of calcination of potash feldspar for manufacture of potassium sulfate[J]. *Chemical Fertilizer Industry*, 2006(6):20-23.

[6] 李兴平, 刘阳, 张西兴, 等. 磷石膏、钾长石与焦炭热反应试验及机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(5):124-128+123.

LI X P, LIU Y, ZHANG X X, et al. Study on the thermal reaction test and mechanism of phosphorus gypsum, potassium feldspar and coke[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(5):124-128+123.

[7] 李兴平, 刘阳, 胡兆平. 石灰石和钾长石焙烧法制备硅钙钾肥试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(2):82-86.

LI X P, LIU Y, HU Z P. Study on preparation of silicon-calcium-potassium fertilizer by calcining limestone and potassium feldspar[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(2):82-86.

[8] 任雪娇. 石膏、钾长石热反应基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013.

REN X J. Basic study on thermal reaction of gypsum and potassium feldspar[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013.

[9] 夏举佩, 彭健, 李国斌, 等. 钾长石在 CaSO<sub>4</sub> 及其分解产物下的焙烧反应研究[J]. *非金属矿*, 2014, 37(5):14-17.

- XIA J P, PENG J, LI G B, et al. Calcination reaction of potassium feldspar in  $\text{CaSO}_4$  and its decomposition products[J]. *Non-Metallic Mines*, 2014, 37(5):14-17.
- [10] 徐仁伟. 焦炭及其杂质对硫酸钙热解过程影响的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
- XU R W. Study on the influence of coke and its impurities on pyrolysis process of calcium sulfate[D]. Shanghai: East China University Of Science and Technology, 2011.
- [11] 李晓亚, 周托, 那永洁, 等.  $\text{CaS}$  氧化和  $\text{CaS}$  与  $\text{CaSO}_4$  固固反应机理[J]. *中国粉体技术*, 2019, 25(2):18-24.
- LI X Y, ZHOU T, NA Y J, et al. Mechanism of oxidation reaction of  $\text{CaS}$  and solid-solid reaction of  $\text{CaS}$  and  $\text{CaSO}_4$ [J]. *China Powder Science and Technology*, 2019, 25(2):18-24.
- [12] 任雪娇, 夏举佩, 张召述. 磷石膏还原分解反应热力学分析[J]. *环境工程学报*, 2013, 7(3):1128-1132.
- REN X J, XIA J P, ZHANG Z S. Thermodynamic analysis of reductive decomposition for phosphogypsum[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2013, 7(3):1128-1132.
- [13] 燕春培, 郁青春, 刘大春, 等. 真空碳热还原分解硫酸钙热力学分析及实验探究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2014, 34(5): 517-521.
- YAN C P, YU Q C, LIU D C, et al. Decomposition of calcium sulphate by carbothermic reduction at reduced pressures [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2014, 34(5): 517-521.

## Study on the Factors Influencing on Potassium Feldspar - Phosphogypsum - Activated Carbon Potassium Extraction Process

Tang Hai, Tao Keyi, Liu Yanjing, Qi Yulin, Yan Tinggui

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China)

**Abstract:** Extracting process of potassium fertilizer with potassium feldspar-phosphogypsum-coke system is a feasible industrialization route to utilize insoluble potassium resources, in which the reaction process of coke and phosphogypsum is the key to raise the potassium extraction rate. In this paper, the influence of the ratio of activated carbon to phosphogypsum on potassium extraction rate is studied under  $\text{N}_2$  or  $\text{CO}_2$  atmosphere. Two different roasting temperature systems, heating up with the furnace and feeding at constant temperature, are used to compare the potassium extraction rate and roasted products under different atmospheres. The results showed that as the content of activated carbon in the system increased, the potassium extraction rate increased first and then decreased. Under  $\text{N}_2$  atmosphere, the rate of potassium extraction in samples that heating with constant temperature is greater than that of samples heating with the furnace. In  $\text{CO}_2$  atmosphere, when the ratio of activated carbon to phosphogypsum is less than 3:6, the potassium extraction rate of samples heating with constant temperature is greater than that of samples heating with the furnace; when the ratio of activated carbon to phosphogypsum is greater than 3:6, the potassium extraction rate of samples heating with the furnace is greater than that of samples heating with constant temperature.

**Keywords:** Potassium feldspar; Phosphogypsum; Heating with the furnace; Feeding in given temperature