

非金属矿开发利用

碱石灰烧结法处理含钾砂页岩的试验研究*

马化龙^{1,2}, 赵恒勤^{1,2}, 胡四春^{1,2}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 郑州, 450006; 2. 国家非金属矿产综合利用工程技术研究中心, 郑州, 450006)

摘要:采用碱石灰烧结法—碱浸工艺, 在温度 1 250℃、时间 120 min、配料钙硅比为 2.0、碱比为 1.0、添加一定量的 CaF₂ 焙烧, 所得熟料在液固比为 3.0、温度为 80℃、浸出时间为 60 min、浸出液苛性碱浓度为 40 g/L 和碳酸碱浓度 30 g/L 条件下浸出, 可以得到氢氧化铝、碳酸钾产品, 并能得到适合用作硅肥的浸出渣, 氧化钾的浸出率达到 69.44%, 氧化铝的浸出率达到 59.23%, 所得浸出渣中的有效 SiO₂ 为 28.40%, 有效 CaO 为 51.09%, 达到了国家农业部硅肥的行业标准。

关键词:含钾砂页岩; 钾长石; 碱石灰烧结法; 碱浸; 氢氧化铝; 碳酸钾; 硅肥

中图分类号: TD971⁺.1 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2008)06-0015-04

Experimental Study on the Treatment of Potassic Sandshale by Soda-lime Sintering Process

MA Hua-long, ZHAO Heng-qin, HU Si-chun

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, CAGS, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Using soda-lime sintering process-alkali leaching process, under the sintering conditions of temperature 1 250℃, time 120 minutes, calcium-silicon ratio 2.0, alkali ratio 1.0 and adding a certain quantity of calcium fluoride, and leaching conditions of liquid-solid ratio 3.0, temperature 80℃, time 60 minutes, caustic alkali concentration 40 g/L, alkali carbonate concentration 30 g/L, qualified aluminum hydroxide, potassium carbonate and leaching residue which can be used for silicon fertilizer were obtained. Under these conditions, the leaching rate of potassium oxide and alumina were 69.44% and 59.23% respectively. The effective content of SiO₂ and CaO in the leaching residue were 28.4% and 51.09% respectively, and reached the silicon fertilizer industry standards of Agriculture Ministry.

Key words: potassic sandshale; potassium feldspar; soda-lime sintering process; alkali leaching; aluminum hydroxide; potassium carbonate; silicon fertilizer

我国非水溶性钾矿资源丰富, 估计资源量超过 200 亿吨, 仅河南省林州市资源储量就达 4 亿吨, 目前由于没有经济、技术都可行的工艺, 该资源未能开发利用。因此, 能高效清洁地利用这一非水溶性钾矿资源, 对于缓解我国水溶性钾盐资源不足的局面、

保证国家经济发展的战略安全、建设现代化农业, 无疑具有十分重要的意义。不过利用非水溶性钾矿资源提钾肥却尚未实现工业化, 其主要问题是综合利用程度低, 经济上不可行, 有些工艺(如钠化焙烧法、硫酸浸出法)存在着设备腐蚀而造成投资费用

* 收稿日期: 2008-11-09

基金项目: 国土资源大调查项目(1212010661201)

作者简介: 马化龙(1958-), 男, 河南义义人, 高工, 大学本科, 主要从事矿产资源综合利用研究。

高,设备折旧费高,成本大幅度增加,虽工艺上可行,但由于设备原因经济上不可行。我们经过大量的探索工作,最终采用碱石灰烧结—碱浸工艺综合提取其中的钾、铝并得到适用于作硅肥的浸出渣,提出了一套综合利用程度高、经济可行、工业上可实现的新工艺。

1 试验样品的物化性质

1.1 原矿化学组成、矿物组成

原矿的矿物组成见表 1,化学组成见表 2。

表 1 原矿的矿物组成(%)

矿物名称	钾长石	石英	伊利石	方解石	赤铁矿	灼碱
含量	41.9	25.3	19.8	4.3	3.1	3.62

表 2 原矿的化学组成(%)

成分	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂
含量	9.16	0.11	15.20	2.42	1.90	61.33
成分	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	S	P	灼碱	
含量	3.11	0.57	0.065	1.66	3.62	

从分析的化学成分看,该矿属于中等含量的含钾砂页岩。该含钾岩石含 K₂O 为 9.16%,含 Al₂O₃ 为 15.20%,含 SiO₂ 为 61.33%。

1.2 原矿的扫描电镜和 X 射线衍射分析

为了弄清原矿的矿物组成,对样品进行了扫描电镜和 X 射线衍射分析。分析表明:原矿主要矿物组成为钾长石和石英,另含有少部分伊利石、方解石等矿物,见图 1、图 2。



图 1 林州含钾砂页岩原矿扫描电镜图

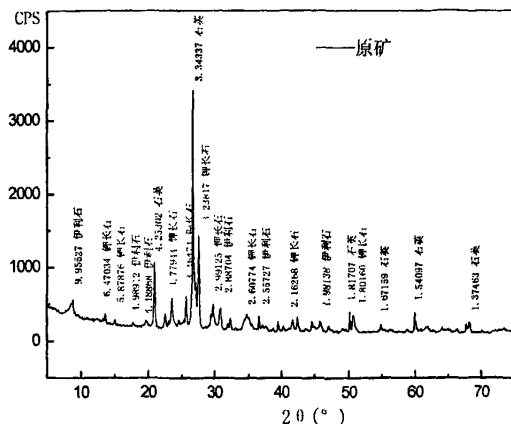


图 2 林州含钾砂页岩原矿 XRD 图

2 碱石灰烧结试验

经过分析和探索工作,我们选取温度、烧结时间、钙硅比、碱比等几个因素做条件试验。经试验,熟料在液固比为 3.0、温度为 80℃、浸出时间为 60 min、浸出液苛性碱浓度为 40 g/L 和碳酸碱浓度 30 g/L 时有最好的氧化钾和氧化铝的浸出率,所以熟料都选择在此条件下溶出,以氧化钾、氧化铝的溶出率为考察指标。

2.1 烧结温度的选择

烧结温度是影响烧结效果的最主要因素,过高的温度不利于生产实践,并增加能耗;温度太低,则难于反应充分。我们选择 1 150℃、1 200℃、1 250℃、1 300℃、1 350℃ 五种不同温度进行试验对比,其反应条件为:钙硅比 C/S = 2.0,焙烧时间 120 min, CaF₂ 添加量占原矿的 1%,碱比为 1.0,其结果见图 3。

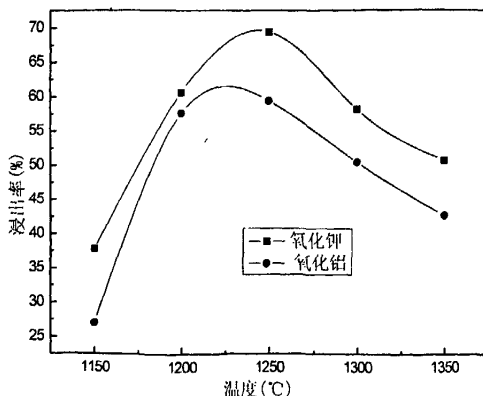


图 3 焙烧温度与氧化钾和氧化铝的浸出率关系

从图3可以看出:氧化钾和氧化铝的浸出率随温度变化是先升高后降低。从实际烧结情况看,在1 150℃时物料烧结程度很低,物料基本未熔化,配入物料中的CaO基本未与原矿熔结,高温化学反应程度低。1 300℃以后已经过烧,物料表面有熔结现象,而且烧结后的熟料硬度很大,已看不到气孔现象,很难破碎。故焙烧温度选1 250℃左右为最好,此时氧化铝和氧化钾的回收率最高。

2.2 配料钙硅比的条件试验

配料钙硅比就是配好的原料中氧化钙和氧化硅的分子比,我们选择四种不同的配料钙硅比分别为1.5、1.75、2.0、2.1进行试验对比,其反应条件为:温度1 250℃,焙烧时间120 min, CaF₂添加量占原矿的1%,碱比为1.0,其结果如图4。

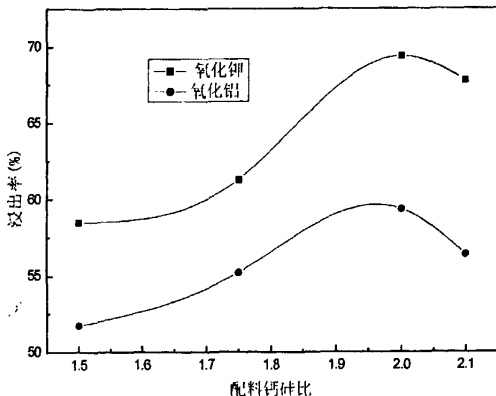


图4 配料钙硅比与氧化钾和氧化铝的浸出率关系

从图4可以看出,在钙硅比为1.5和1.75时,氧化钾和氧化铝的浸出率比钙硅比为2.0和2.1时要小。钙硅比为2.0和2.1时氧化钾和氧化铝的浸出率相差不多,但是配更多的钙会带来物料消耗增加,物料处理量大,经济效益降低。所以我们选择钙硅比为2.0。

2.3 烧结时间的条件试验

由于烧结过程是一个既有固-固相,又有固-液和液-液相的复杂的高温物理化学反应过程。因此这一过程主要取决于动力学反应速度,没有足够的反应时间是不可能保证烧结反应的完成。我们选择60、90、120、150 min四种不同时间进行试验对比,其反应条件为:温度1 250℃,配料钙硅比2.0, CaF₂添加量占原矿的1%,碱比为1.0,其结果如图5。

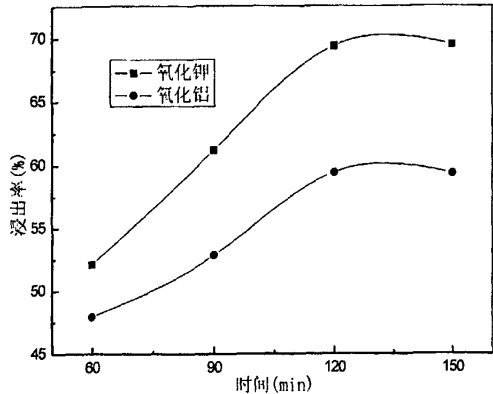


图5 焙烧时间与氧化钾和氧化铝浸出率关系

从图5可以看出,焙烧时间从60 min到120 min氧化钾和氧化铝的浸出率逐步提高,而从120 min到150 min氧化钾和氧化铝的浸出率变化不大,从节约能源的角度考虑,焙烧时间选120 min为宜。

2.4 配料碱比的条件试验

配料碱比就是配好原料中氧化钾和氧化钠之和与氧化铝的分子比,我们分别选择0.9、1.0、1.1、1.2四种不同的配碱比进行试验对比,其反应条件为:温度1 250℃,配料钙硅比2.0,焙烧时间120 min, CaF₂添加量占原矿的1%,其结果如图6。

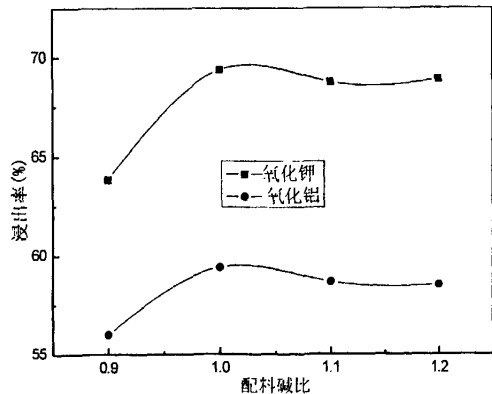


图6 配料碱比与氧化钾和氧化铝浸出率关系

从图6可以看出,碱比为1.0时比0.9时,氧化钾和氧化铝的浸出率都增加比较显著;而碱比1.0、1.1、1.2时氧化钾和氧化铝的浸出率都差不多,但是配更多的钠为后续提钾的钾钠分离带来麻烦,而且物料消耗增加,物料处理量增大,经济效益降低,所以我们选择碱比为1.0。

2.5 钾长石最佳工艺条件的验证试验

为了验证最佳条件结果,我们在最佳条件下做了三个同等条件下的平行试验,其条件是:焙烧钙硅比为2.0,焙烧温度1250℃,焙烧时间120min,CaF₂添加量占原矿的1%,碱比为1.0和浸出液固比为3:1,浸出温度80℃,浸出时间60min,浸出液浓度:K₂O_c为30g/L,K₂O_k为40g/L,其结果见表3。

表3 熟料最佳条件验证试验结果(%)

条件	K ₂ O 浸出率	Al ₂ O ₃ 浸出率	有效 SiO ₂	有效 CaO
试验 1	69.53	59.02	28.06	50.89
试验 2	69.82	59.79	28.82	51.31
试验 3	68.96	58.88	28.32	51.08
平均	69.44	59.23	28.40	51.09

从表3可以看出:在焙烧最佳条件和浸出最佳条件下,K₂O 浸出率为69.44%,Al₂O₃ 浸出率为59.23%,有效SiO₂的含量为28.40%,有效CaO的含量为51.09%,有效SiO₂和有效CaO的含量符合且大大超过了国家农业部的硅肥标准。

2.6 熟料的X射线衍射结果及分析

根据烧结熟料的XRD图可以看出:烧成熟料的主要矿物是硅酸二钙,其组成是Ca₂SiO₄。

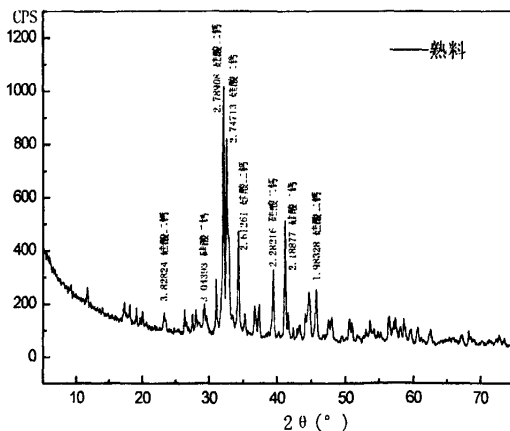


图7 烧结熟料XRD图

2.7 浸出渣的化学成分和X射线衍射结果及分析

根据烧结熟料浸出渣的XRD图可以看出:烧成熟料浸出渣的主要矿物是硅酸二钙,其组成是

Ca₂SiO₄。根据化学成分分析,烧成熟料浸出渣中有少量的氧化钾、氧化铝、氧化钠,其中有效SiO₂和有效CaO含量达到了国家农业部的硅肥标准。

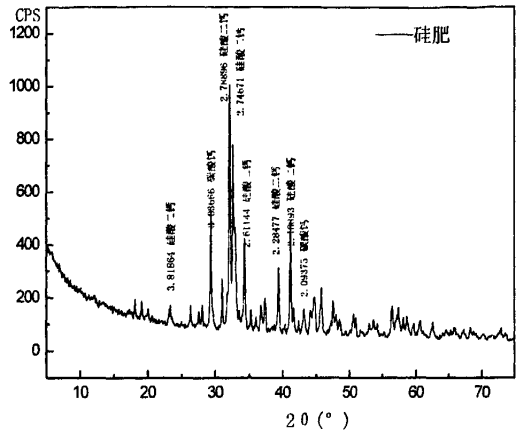


图8 熟料浸出渣(用作硅肥)XRD图

表4 熟料浸出渣(用作硅肥)的化学组成(%)

成分	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	有效 CaO
含量	1.45	0.54	4.34	3.55	51.09
成分	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	As ₂ O ₃	HgO	有效 SiO ₂
含量	1.51	0.28	0.006	0.011	28.40
成分	ZnO	Cr ₂ O ₃	CdO	灼减	其它
含量	0.018	0.058	0.014	4.75	1.10

3 结论

采用碱石灰烧结法—碱浸工艺,在焙烧温度1250℃、焙烧时间为120min、配料钙硅比为2.0、碱比为1.0、添加一定量的CaF₂,所得熟料在溶出液固比为3.0、溶出温度为80℃、溶出时间为60min、溶出液苛性碱浓度为40g/L和碳酸碱浓度为30g/L时,可使林州含钾砂页岩中氧化铝的浸出率达到59.23%,氧化钾的浸出率达到69.44%,浸出渣中的有效SiO₂为28.40%,有效CaO为51.09%,达到了国家农业部对硅肥的行业标准NY/T 797-2004。

参考文献:

[1] 冯元琦. 硅肥应成为我国农业发展中的新肥料[J]. 化肥工业,2000,27(4):9-11.
 [2] 胡波,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,2005,27(1):26-32.
 [3] 苗世顶,等. 煅烧分解钾长石提取碳酸钾的实验研究[J]. 非金属矿,2004,27(1):5-32.