

文章编号:1673-9981(2020)02-0159-05

含钾磷矿综合利用研究现状^{*}

齐越超^{1,2}, 蒋海勇^{1,2}, 张 辉^{1,2}, 罗云波^{1,2}

1. 广东省资源综合利用研究所, 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广东省矿产资源开发与综合利用重点实验室, 广东 广州 510650; 2. 广州粤有研矿物资源科技有限公司, 广东 广州 510650



摘 要:磷、钾是我国农业的重要资源, 但长期面临缺磷少钾的难题. 针对湖北宜昌等地发现储量丰富、经济价值巨大的含钾磷矿(主要矿物为胶磷矿和钾长石), 阐述了目前对含钾磷矿在选矿工艺及选矿药剂领域的研究进展和存在的问题, 展示含钾磷矿资源综合利用的研究潜力, 以及选矿技术、浮选药剂对这类矿石的应用前景.

关键词:胶磷矿; 钾长石; 选矿工艺; 浮选药剂

中图分类号:TD985

文献标识码:A

缺磷少钾是我国作为农业大国面临的突出问题, 磷、钾资源限制了化肥工业的发展, 也很大程度上限制了我国农业的发展^[1-3]. 而我国磷、钾资源大多是中低品位磷矿和难溶性钾矿^[4-5], 早在 2002 年, 国土资源部在《全国矿产资源潜力评价总体实施方案》中已将磷、钾矿列为急缺和重要的矿产资源^[6], 磷、钾矿资源的需求量随着国民经济的飞速发展也愈来愈大^[7-8]. 目前, 在湖北宜昌地区发现了储量丰富磷钾伴生矿, 该矿主要为胶磷矿、钾长石(一般含 P_2O_5 为 10%~25%, K_2O 为 3%~7%), 并包含白云石、黄铁矿、云母和石英等脉石矿物^[9], 若仅回收利用其中一种矿物, 不利于磷、钾资源的持续开发利用, 造成化肥工业的资源损失. 通过矿物加工的方法, 可以有效分离和富集含钾磷矿中的磷和钾, 实现含钾磷矿的磷、钾资源综合利用, 有利于改善磷、钾资源紧缺的严峻问题. 结合我国农业发展现状, 确保国家粮食安全和化工行业等基础工业可持续发展, 对含钾磷矿综合回收利用具有重大意义.

1 含钾磷矿资源的现状

二十世纪七十年代, 四川西部山区汉源发现特

大型磷钾伴生矿. 该矿 P_2O_5 含量为 18%, K_2O 为 5%, 主要由胶磷矿、微斜钾长石以及石英、白云母等脉石矿物组成, 胶磷矿占矿石总量 40% 以上^[10], 该含钾磷矿用于钙镁磷钾肥的生产. 至八十年代初, 该矿区磷资源的储量、品位不断降低, 含钾磷矿的开发和利用才受到重视^[11]. 九十年代时, 首次对汉源磷钾矿采用正反浮选工艺选矿, 实现磷钾分离富集, 获得含 $w(K_2O) > 10%$, 回收率 85% 以上的钾精矿, 和含 $w(P_2O_5) > 27%$, 回收率大于 70% 的磷精矿^[12-13].

湖北宜昌作为中国主要磷矿生产基地, 其已探明的磷矿储量高居我国第二位, 普查储量达到 8 亿吨^[14]. 近年来, 在宜昌夷陵地区发现大量含钾磷矿, 该矿石含 P_2O_5 为 10%~25%、 K_2O 为 3%~7%, 白云石、黄铁矿等杂质较多. 钾长石化学式为 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, 由于钾长石中 K, Al 和 Si 呈稳定的四面体结构, 钾、钠等离子填充在架装结构空隙中^[15], 化学性质极其稳定, 常温常压下几乎不被氢氟酸、浓硫酸之外的任何酸和碱分解^[16], 而磷钾伴生矿石中钾长石结构更加复杂. 武汉工程大学等高校针对这类矿石进行了大量研究工作, 并取得良好

收稿日期:2020-06-03

^{*} 基金项目:广州市科技计划项目(201807010076); 广东省科学院专项(2020GDASYL-20200302009); 广东省科技计划项目(2017B030314046)

作者简介:齐越超(1992-), 内蒙古赤峰市人, 硕士研究生, 助理工程师, 研究方向为选矿药剂及选矿工艺研究

的成果。

2 钾磷矿的选矿工艺进展

目前国外有关含钾磷矿资源的研究报道相对较少,我国针对含钾磷矿的选别工艺通常以浮选工艺和化学浸出为主。

2.1 浮游选矿

对于含钾磷矿采用单一浮选一般难以实现磷、钾分离,甚至无法获得合格的磷精矿产品,往往需要联合选别工艺流程来处理含钾磷矿。

陕西某磷矿原矿品位 P_2O_5 含量为 1.92%, K_2O 含量为 1.87%, MgO 含量为 3.26%, Al_2O_3 含量为 12.79%, 主要矿物为斜长石、钾长石、磁铁矿和磷灰石,脉石矿物主要为方解石、石英、绿泥石和透辉石。武俊杰等人^[17]通过弱磁选铁—铁尾矿浮磷—磷尾矿反浮选除杂质—长石粗精矿强磁选除杂的联合工艺流程选别该矿,获得 TFe 铁品位 60.10% 和 TFe 铁回收率 16.04% 的铁精矿, P_2O_5 品位 25.22% 和 P_2O_5 回收率 81.10% 的磷精矿, K_2O 品位 2.58% 和 Na_2O 品位 5.62% 及 K_2O 回收率 81.04% 和 Na_2O 回收率 83.82% 的长石精矿,对该非金属矿完成了较好的综合回收。

朱排场等人^[18]根据宜昌某中低品位磷矿具有 MgO 低、 R_2O_3 高(钾长石、钠长石、黄铁矿)的特点,将 P_2O_5 品位 24.74% 和 R_2O_3 品位 6.88% 的原矿磨细至 -0.074 mm 占 67%,磷灰石、长石解离度均在 90% 以上,通过脱镁—脱硅双反浮选工艺,获得磷精矿产率 55.34%, P_2O_5 为 33.16%, R_2O_3 为 2.04%, 以及 P_2O_5 回收率 74.17% 的选矿指标。

四川雅安某含钾磷矿浮选尾矿中 K_2O 品位达到了 10.57%, MgO 为 3.13%, P_2O_5 为 4.25%, Fe_2O_3 为 2.53%, 其具有很大的回收价值。宋超等人^[19]通过反浮选和化学浸出的方法,最终获得了 K_2O 品位 12.91%, K_2O 回收率 68.23% 的钾长石产品。反浮选采用水玻璃和 KCl 为组合抑制剂,十二胺为捕收剂,可以有效降低产品中的 MgO 含量,再用浓度 20% 的硫酸,在 65℃ 下浸出 3h 后,钾长石产品的 Fe_2O_3 品位降低到 0.76%。

刘艺玮^[20]在酸性条件下正浮选钾长石的优化工艺参数:矿浆 pH=2,浮选矿浆浓度 50%,十二胺 400g/t,十二烷基苯磺酸钠 50g/t。采用该工艺使由

原矿 K_2O 的品位 8.95% 提高到 11.35%,回收率可达到 52%。再用硫酸与磷酸作为 pH 调整剂和抑制剂,TSM-96 药剂作为磷矿反浮选捕收剂,最终获得磷精矿 P_2O_5 品位 25.32% 及 MgO 品位 1.34% 的良好指标。

李想^[21]对湖北低品位含钾磷矿进行浮选研究,此含钾中低品位磷矿石中主要有用矿物为胶磷矿、钾长石,脉石矿物为石英、白云石及黄铁矿。在磨矿细度 -0.074 mm 占 93.64%,药剂用量为碳酸钠 6 kg/t、水玻璃 3 kg/t、TSM-46 为 1.8 kg/t,浮选时间 5 min,浮选温度 20 ± 1 °C 时,经过一次粗选, P_2O_5 品位由 20.92% 提升至 27.72%。通过精选、扫选实验进一步富集磷、钾后,得到精矿 P_2O_5 品位 31.84% 和 P_2O_5 回收率 70.53%,尾矿 K_2O 品位 9.53% 和 K_2O 回收率 52.80% 的选矿指标。

2.2 化学浸出

由于磷钾伴生矿的成分及结构较钾长石的更为复杂,采用酸浸出工艺可以高效、节能、环保地提取钾元素,实现资源综合利用,具有一定经济价值。

张爽^[22]研究了盐酸低温酸浸磷钾伴生矿提钾工艺,通过单因素试验研究粒度、反应温度、盐酸质量分数及用量、浸出时间、原料比、搅拌速率对钾浸出率的影响,指出当磷钾伴生矿质量为 20 g,磨矿时间为 15 min,盐酸质量分数为 23%,反应温度为 92 °C,反应时间 4 h,原料氟化钙/矿粉比为 0.2,盐酸用量为 80 mL,搅拌速度为 500 r/min,实验浸出率为 91.3%。杜学兰^[23]研究了磷-盐酸混酸提钾工艺,将 20 g 矿粉投入反应釜中,在盐酸质量分数为 10%、液固比为 5、氟化钙用量为 2 g、反应温度为 95 °C 时,钾的浸出率为 85% 左右。阴离子表面活性剂(SLS 及 SDS)的加入有利于钾的浸出,钾的浸出率最高可达 95%,但酸法处理也有缺陷,强酸会溶解部分有用矿物并导致磷精矿回收率降低,弱酸则会大大增加酸的消耗量,增加生产成本^[24]。

3 含钾磷矿的选矿药剂进展

目前磷矿所用捕收剂主要为离子型捕收剂,即阴离子捕收剂、阳离子捕收剂和两性捕收剂,但磷矿捕收剂一直以来存在选矿效率不高,耐低温性差,溶解性差,能耗偏大等缺点。而使用胺类阳离子捕收剂反浮选磷矿,会出现泡沫粘度增加,难以消泡等问

题,选矿指标难以稳定。因此,胺类阳离子捕收剂浮选时需要配合消泡剂使用。

3.1 捕收剂

在磷矿浮选中,阴离子捕收剂主要是指脂肪酸类及改性脂肪酸类捕收剂。为提高脂肪酸类捕收剂的选择性和耐低温性,通常将脂肪酸进行改性处理,在脂肪酸的基础上增加或改变一些基团,以提高捕收剂的浮选性能。饶欢欢等人^[25]研究了改性脂肪酸类捕收剂,在常温下对四川某中低品位的胶磷矿做浮选试验,对比柠檬酸改性脂肪酸类捕收剂与原脂肪酸对磷矿的浮选效果,研究发现改性脂肪酸能使磷精矿回收率显著提高。蒋忠文等人^[26]通过对几种脂肪酸进行氯代和中和反应得到其脂肪酸衍生物,对比脂肪酸改性产品和原脂肪酸对磷矿的浮选效果,结果表明改性脂肪酸对磷矿的浮选效果更好。

阳离子捕收剂主要以脂肪胺、醚胺等胺类捕收剂,其在磷矿反浮选脱硅和硅酸盐矿物中应用较为广泛。葛英勇^[27-30]用脂肪醇与丙烯晴聚合加氢,经多次循环反应合成出多种醚多胺类物质,其609系列醚胺对磷矿和铁矿反浮选脱硅取得了较好的分选效果,同时还研究了消泡剂对GE-609反浮选脱硅泡沫性能的影响,有效改善了阳离子捕收剂反浮选脱硅过稳定泡沫的问题。周泽富^[31]对放马山中低品位胶磷矿进行双反浮选试验研究,用新型醚胺捕收剂EA,分段给药反浮选脱硅,有效解决了泡沫发粘、选择性差的问题。刘鸣^[32]针对湖北某低品位难选硅钙(镁)质磷矿,其主要脉石矿物为钾长石,在原矿 P_2O_5 品位19.84%、磨矿细度 -0.074 mm 占80.16%时,预先进行脱镁、脱泥作业,用醚胺类捕收剂T-609搭配消泡剂TOP反浮选钾长石,获得 P_2O_5 品位33.65%、回收率72.83%的精矿,实现了磷灰石和钾长石的有效分离,这是由于醚胺类捕收剂T-609与钾长石主要以物理吸附为主,搭配使用消泡剂TOP,能有效改善阳离子捕收剂反浮选钾长石泡沫性能。

目前,由于胺类阳离子捕收剂在磷矿反浮选脱硅中存在浮选泡沫过稳定的问题,为后续作业带来较大困难,这限制了胺类捕收剂在选厂的大规模运用。因此,后期需要更多的从消泡剂和胺类阳离子捕收剂协同作用反浮选脱硅和硅酸盐矿物方面做研究,解决常温反浮选,浮选性能和指标良好,浮选泡沫状况等问题,使之得以工业化应用。

3.2 消泡剂

消泡剂是指能够降低矿物的表面张力,抑制泡沫的产生或者消除已产生泡沫的浮选药剂,从而改善浮选泡沫性能。

曾李明^[33]研究了消泡剂对磷矿反浮选脱硅的消泡原理,消泡剂可通过加速液膜的排液速度来降低泡沫的稳定性。曾小波^[34]研究了无机消泡剂CA对磷矿反浮选脱硅的泡沫进行了研究,表明当消泡剂CA加入量为943 g/t时,在不影响精矿指标的情况下,剩余泡沫量降低至1/4,浮选泡沫量流动性变好。杨远敏^[35]对沙特某钙质磷矿浮选研究了矿浆pH值对泡沫消泡速度的影响,当矿浆 $pH=4\sim 5$ 、消泡剂质量分数为1%时,在不影响浮选指标的情况下,取得了良好的消泡效果。

4 结 论

我国作为农业大国,磷钾资源是国民经济发展中不可或缺的重要资源,湖北宜昌等地已探明含钾磷矿资源,储量巨大,具有很高的经济价值。有效进行含钾磷矿中的磷、钾分离,并实现磷、钾资源的综合利用,才能将资源优势转化为经济优势。含钾磷矿多为胶磷矿和钾长石,但一般存在黄铁矿、白云石和石英等大量脉石矿物,还会有矿床热流蚀变等地质问题,选别难度较大,单一选矿流程无法获得合格磷精矿、钾精矿产品,需要根据矿石性质联合磁、重、浮、化学浸出等选矿工艺脱除杂质并实现磷、钾分离,在科研工作者的不断努力下,含钾磷矿的资源综合利用有了一定突破。含钾磷矿选矿药剂亦具有较大研究潜力,目前阴离子捕收剂存在耐低温差,溶解性差的问题,阳离子捕收剂会使浮选泡沫过多,导致工业生产中难以控制,采取混合用药,发挥药剂的协同效应,研究新型浮选药剂,也是未来含钾磷矿浮选的主要研究方向。

参考文献:

- [1] 张霞,蔡宗寿,李欢.我国化肥生产能源消费现状分析[J].现代化工,2014(10):12-15.
- [2] 邓强,余红林,胡万明.难溶性钾矿资源综合利用途径及展望[J].现代矿业,2013,526:138-140.
- [3] CAO Q, CHENG J, WEN S, et al. A mixed collector system for phosphate flotation [J]. Minerals Engineering, 2015,78:114-121.

- [4] 张苏江,崔立伟,高鹏鑫. 中国钾盐资源形势分析及管理对策建议[J]. 无机盐工业, 2015, 47(11): 1-6.
- [5] MOHAMMADKHANI M, NOAPARAST M, SHAFAEI S Z, et al. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate [J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(3/4): 157-165.
- [6] 陶俊法. 应正确定位我国磷矿资源的现状与前景—我国磷矿资源服务年限分析[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(3): 6-8, 16.
- [7] 张发莲, 王晓波, 刘万平. 我国难溶性钾资源制肥工艺研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2013, 9: 51-53.
- [8] 龙训. 磷矿选矿工艺和药剂的研究[J]. 中国化工贸易, 2019, 11(22): 74.
- [9] 刘艺玮, 覃远航, 王存文. 宜昌中间坪磷钾矿矿物学研究[J]. 矿产综合利用, 2014(1): 69-71.
- [10] 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(2): 28-31.
- [11] 韩延富. 汉源磷钾矿开发取得进展[J]. 化工矿山技术, 1994(1): 65.
- [12] 韩延富. 加快汉源磷钾矿深度开发的建议[J]. 四川化工, 1997(S3): 35-36.
- [13] 刘汉钊, 罗勤首, 崔永刚. 富泉磷钾矿综合利用研究[J]. 化工矿物与加工, 1999(3): 9-13.
- [14] 刘代俊, 谢克难, 何泽超. 磷资源加工研究进展: 钾长石与磷钾矿生产缓释肥研究进展[J]. 磷肥与复肥, 2010(2): 14-15.
- [15] 王为国, 贺方杰, 吕仁亮. 磷钾伴生矿酸浸液除氯过程的研究[J]. 化学与生物工程, 2015(3): 21-24+29.
- [16] 郭德月, 韩效钊, 王忠兵. 钾长石-磷矿-盐酸反应体系实验研究[J]. 磷肥与复肥, 2009, 24(6): 14-16.
- [17] 武俊杰, 孙阳, 苏超. 陕西某磷矿综合回收试验研究[J]. 矿山机械, 2016, 44(6): 62-67.
- [18] 朱排场, 李绪, 李防. 宜昌某磷矿工艺矿物学研究及浮选实验[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(6): 85-88.
- [19] 宋超, 刘全军, 高利坤. 磷钾矿浮选尾矿中钾长石资源化利用研究[J]. 非金属矿, 2019, 42(1): 56-59.
- [20] 刘艺玮. 宜昌地区磷钾伴生矿及磷尾矿的矿物学研究及浮选工艺[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2014.
- [21] 李想. 宜昌地区含钾中低品位磷矿石的选矿工艺研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [22] 张爽. 中低品位磷钾伴生矿低温酸浸提钾研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2015.
- [23] 杜学兰. 磷钾伴生矿磷酸-盐酸混酸提钾研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [24] 刘俊. 低品位磷矿的微生物浸出研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2008.
- [25] 饶欢欢, 罗惠华, 杨婕. 几种柠檬酸改性脂肪酸的浮选性能[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(12): 21-26.
- [26] 蒋忠文, 姜小明, 胡宗超. 几种脂肪酸衍生物的合成及其对磷矿浮选性能的研究[J]. 贵州科学, 2013, 31(1): 65-69.
- [27] 葛英勇. 新型捕收剂烷基多胺醚(GE-609)的合成及浮选性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [28] 葛英勇, 曾小波, 甘顺鹏. 中、低品位胶磷矿双反浮选研究[J]. 矿产保护与利用, 2006(3): 34-36.
- [29] 葛英勇, 甘顺鹏, 曾小波. 胶磷矿双反浮选工艺研究[J]. 化工矿物与加工, 2006, 35(8): 8-10.
- [30] 葛英勇, 季荣, 袁武谱. 远安低品位胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 7-10.
- [31] 周泽富, 陈明祥, 盛先芳. 放马山中低品位胶磷矿双反浮选试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2016(5): 5-7.
- [32] 刘鸣, 葛英勇, 孟雨. 湖北某磷矿反浮选钾长石试验研究[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(2): 644-648.
- [33] 曾李明. 胶磷矿双反浮选工艺优化试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- [34] 曾小波, 葛英勇. 胶磷矿阳离子反浮选泡沫行为调控研究[J]. 化工矿物与加工, 2008, 37(1): 1-3.
- [35] 杨远敏, 姜小明, 曾理. 沙特某钙质磷矿浮选过程中消泡问题的研究[J]. 化工矿物与加工, 2011, 40(11): 4-4.

Research progress on comprehensive utilization of collophanite with potassium

QI Yuechao^{1,2}, JING Haiyong^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}, LUO Yunbo^{1,2}

1. Guangdong Institute of Resources Comprehensive Utilization, State Key Laboratory of Separation and Comprehensive Utilization of Rare Metal, Key Laboratory of mineral resources development and comprehensive utilization of Guangdong Province, Guangzhou 510650, China; 2. Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Technology Co., Guangzhou 510650, China

Abstract: Phosphorus and potassium are important agricultural resources in China, but they are facing the problem of lack of phosphorus and potassium for a long time. In view of the discovery of collophanite with

potassium (mainly composed of collophanite and potash feldspar) with rich reserves and huge economic value in Yichang and other places, this thesis introduces the current research progress and problems of mineral processing and flotation reagents for collophanite with potassium, shows the research potential of comprehensive utilization of collophanite with potassium resources, and The application prospect of mineral processing technology and flotation reagent to the ore.

key words: collophanite; potash feldspar; mineral processing; flotation reagents