

超声波辅助草酸对钾长石促释性能研究

袁秋兰, 吴滢花

(龙岩学院化学与材料学院, 福建 龙岩 364012)

摘要:探讨了超声波辅助条件下钾长石低温提钾的工艺过程。以钾长石为原料,在超声波辅助下用草酸、磷酸的混合酸与钾长石反应,分析各影响因素对钾溶出率的影响。以温度、超声波时间、磷酸浓度、草酸浓度作为四个影响因素进行正交实验,结果表明各因素对钾溶出率的影响大小依次为:磷酸浓度>超声波时间>草酸浓度>温度。在固液比为1:15(钾长石的量为2.0000 g)的条件下,对体系进行单因素分析,探究得最佳提钾条件为温度40℃,磷酸浓度60%,草酸浓度0.6 mol/L,间歇超声波时间4 h,钾溶出率为15.82%,二次溶解的钾溶出率为28.17%。超声波辅助磷酸和草酸提钾,条件温和,能有效地提高钾的溶出率。

关键词:钾长石;超声波辅助提取;磷酸;草酸

中图分类号:TQ031

文献标志码:A

引言

我国水溶性钾资源缺乏,钾肥生产不能满足农业的需要,绝大部分依赖进口^[1]。但我国非水溶性钾资源非常丰富,尤其以钾长石为主的难溶性钾资源储量大,分布广,总量近80亿吨^[2]。因而开发利用难溶性钾资源,开展提钾工艺研究,具有重要的现实和经济意义^[3]。

目前,钾长石提钾方法主要有:高温分解法、低温分解法、高压水热法和微生物分解法等,但均存在一些不足。高温分解法^[4-5]需在高温下反应,能耗高、水耗大,对设备要求高;低温分解法^[6-7]在常压、低温条件下进行,虽然降低了能耗,但常用到含氟化合物,会造成环境污染和设备严重腐蚀;高压水热法^[8-10]不仅需要高温,还需要高压条件,对设备要求高,能耗大;微生物分解法^[11-12]技术还不够成熟。因此,开发一种环境友好、条件温和的方法提取钾长石中的钾具有十分重要的应用前景。

而超声波辅助提取技术主要是依据物质中有效成

分存在状态、极性和溶解性等,在超声波的空化作用下快速地进入到溶剂中,得到多成分混合的提取液,再将提取液以适当方法分开、精制、纯化处理,最后得到所需单体化学成分的一项新技术。超声波空化作用可分为物理作用和化学作用。物理作用是对颗粒的粉碎和表面改性以及对体系的搅拌,化学作用是空化产生的高温高压促使或加速化学反应或改变化学反应途径^[13-15]。

超声波辅助提取技术是一项成熟提取技术,但在钾长石提钾过程尚未应用,所以利用超声波辅助提取技术的优势,着重对超声波辅助在温和条件下对钾长石促释性能进行研究,并分析和讨论影响钾长石中钾溶出率的各种影响因素。

1 实验部分

1.1 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂制造);SK1200H超声波清洗机(上海科导超声仪器有限公司);800-B台式电动离心机(金坛市杰瑞尔电器

收稿日期:2016-03-25

基金项目:龙岩学院立服务海西项目(LYXY2011087)

作者简介:袁秋兰(1983-),女,福建上杭人,讲师,硕士,主要从事应用化学方面的研究,(E-mail) yuanql@lyun.edu.cn

有限公司);DHG-9076A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏仪器设备有限公司);四号玻璃坩埚(上海玻璃仪器厂)。

1.2 实验试剂

四苯硼酸钠(AR,广东省汕头市西陇化工股份有限公司);氢氧化钠(AR,广东省汕头市西陇化工股份有限公司);氢氧化铝(AR,广东省汕头市西陇化工股份有限公司);甲基橙(IND,广东省汕头市西陇化工股份有限公司);氯化钾(AR,三明市三圆化学试剂有限公司);柠檬酸(AR,三明市三圆化学试剂有限公司);磷酸(CP,广东省汕头市西陇化工股份有限公司);二水合草酸(广东省汕头市西陇化工股份有限公司);蒸馏水为一次蒸馏水。

钾长石,呈肉红色,取至江西丰南,根据HG/T 2957.7-2004方法采用氢氟酸溶解钾长石测得总钾含量(K_2O)为9.23%。

1.3 实验方法

将钾长石经破碎、干燥、研磨使其细度降至150目,将所得钾长石粉2.0g与混酸溶液充分混合,将混合液放置超声波清洗机中进行超声波辅助浸出,在一定温度下反应一段时间后,加入一定量的蒸馏水浸取后进行固液分离,即得含钾的浸出液。参照GB-T 17767.3-2010,采用四苯硼钾重量法测定浸出液中钾的含量。

钾溶出率: $x = \frac{W}{W_0} \times 100\%$, 式中, W 为浸出液的含钾量, W_0 为试样中钾长石的实际含钾量。

2 结果与讨论

2.1 正交实验

以温度(A)、超声波时间(B)、磷酸浓度(C)、草酸浓度(D)作为四个影响因素,选择三个水平,以钾溶出率作为参考指标,参照正交实验表 $L_9(3^4)$ 进行正交实验。正交实验及水平见表1,实验方案及结果见表2。

实验结果表明:对于钾溶出率,优水平的正交序列应为1332,即温度40℃,超声波时间3h,磷酸浓度60%,草酸浓度0.6mol/L,优水平下实验结果为钾溶出率12.78%。由表2可知,钾溶出率极差顺序为C>B>D>A,因而4个因素对钾溶出率影响程度的大小顺序为:磷酸浓度>超声波时间>草酸浓度>温度,草酸浓度和反应温度对钾溶出率的影响较小,磷酸浓度和超声波时间对钾溶出率的影响最大,磷酸浓度对钾溶出率起主导作用,超声波可以极大的促进钾的溶出,温度对钾溶出率的影响较小,40℃为最佳,但是随着温度的升高,钾长石的提取率反而下降,钾长石溶解度在中性和近中

性的pH值溶液最小,在酸性或碱性溶液中,随酸度或碱度的增溶解度增加。在强酸性溶液中,温度增加溶解下降;在碱性溶液中,温度升高溶解度增加^[16]。因此最佳反应温度为40℃,基于影响因素最大的3个因素(磷酸浓度、超声波时间、草酸浓度)做进一步的寻优实验。

表1 正交实验水平表

水平	因素			
	温度/℃	超声波时间/h	磷酸浓度	草酸浓度/mol/L
1	40	1	40	0.2
2	50	2	50	0.6
3	60	3	60	1.0

表2 正交实验方案及结果

实验编号	因素				钾溶出率/%
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	5.63
2	1	2	2	2	10.18
3	1	3	3	3	10.83
4	2	1	2	3	7.04
5	2	2	3	1	9.86
6	2	3	1	2	8.78
7	3	1	3	2	9.97
8	3	2	1	3	6.28
9	3	3	2	1	8.88
K_1	26.64	22.64	20.69	24.37	
K_2	25.68	26.32	26.10	28.93	
K_3	25.13	28.49	30.66	24.15	
k_1	8.88	7.55	6.90	8.12	总和 = 77.45
k_2	8.56	8.77	8.70	9.64	
k_3	8.38	9.50	10.22	8.05	
R	0.50	1.95	3.32	1.59	

注:钾长石质量2.0g,总反应时间24h。

2.2 单因素实验

2.2.1 磷酸浓度对钾溶出率的影响

改变磷酸浓度,确定最佳钾溶出率的最佳磷酸浓度,结果见表3。

表3 磷酸浓度对钾溶出率的影响

磷酸浓度/%	钾溶出率/%
40	5.42
50	6.93
60	12.78
70	9.97

注:钾长石质量2.0g,总反应时间24h,温度40℃,超声波时间3h,草酸浓度0.6mol/L。

磷酸对矿物具有很强的分解能力,磷酸根离子具有很强的配合能力,能与许多金属离子生成可溶性的配合物,一定浓度的磷酸对钾长石有着很好的溶解能力。由表3可得出,随着磷酸的加入量增大,钾溶出率是明显增加,当磷酸浓度增加到60%时,钾溶出率达到12.78%,继续增大磷酸的浓度,钾溶出率不增反而降,磷酸浓度增大,溶液粘度增大不利于与钾长石粉末浸润

接触,离子扩散交换速度变慢,所以磷酸的最佳反应浓度为60%。

2.2.2 草酸浓度对钾溶出率的影响

由表4可知,草酸的最佳浓度为0.6 mol/L。随着草酸的量增加,钾溶出率的趋势先增后减,这是因为加入的草酸为二元有机酸,不但络合能力强,水解能力亦强,解离度高,能与铝硅酸盐矿物发生水解作用,且在矿物固相表面有吸附和解吸作用,这促进了钾长石中钾元素的释放,所以随着草酸浓度的增大,钾溶出率先增加,但当草酸浓度继续增大,降低了反应体系的pH值,从而影响反应体系中的离子交换能力。

表4 草酸浓度对钾溶出率的影响

草酸浓度/(mol/L)	钾溶出率/%
0.2	9.64
0.6	12.78
1.0	10.83

注:钾长石质量2.0 g,总反应时间24 h,温度40℃,超声波辅助时间3 h,磷酸浓度60%。

2.2.3 超声波时间对钾溶出率的影响

改变超声波时间,确定超声波时间对钾溶出率的影响(表5)。

表5 超声波辅助时间对钾溶出率的影响

超声波时间/h	钾溶出率/%
0	3.57
1	6.18
2	9.32
3	12.78
4	15.82

注:钾长石质量2.0 g,总反应时间24 h,温度40℃,磷酸浓度60%,草酸浓度0.6 mol/L。

由表5可得出超声波辅助可以促进钾长石的溶解,钾溶出率随着超声波辅助时间的增加而增加,因为超声波将酸和钾长石混合的更充分,使酸和钾长石接触更紧密,并对矿体表面的晶键也有一定的破坏性,利于钾的溶出,条件允许的话可能超声波时间越长得到的钾溶出率越大。

2.2.4 二次溶解实验

根据单因素的具体分析,取最佳的提钾条件,即各因素的最佳水平:温度40℃,磷酸浓度60%,超声波时间4 h,草酸浓度0.6 mol/L,在该条件下对钾长石浸取残渣进行二次溶解,钾的总溶出率可达28.17%,为一次溶解钾溶出率的1.78倍,因此可以通过多次溶解来提高钾的溶出率。

3 结束语

超声波辅助草酸对钾长石促释性能研究,综合正交

实验得出4个因素对钾溶出率的影响大小顺序为:磷酸浓度>超声波时间>草酸浓度>温度,取最佳温度40℃,再以前三个影响较大的因素具体分析,确定出各因素最佳的水平为磷酸浓度60%,超声波时间4 h,草酸浓度0.6 mol/L,并且可通过多次溶解获得更高的钾溶出率,所以在超声波的辅助下磷酸和草酸在低温常压下对钾长石进行分解,具有很好的效果,该方法为钾长石低成本制取钾磷复合肥提供了一条新的思路。

参考文献:

- [1] 高永峰.国内(外)化肥工业的发展及展望[J].磷肥与复肥,2007,22(5):1-5.
- [2] 陈善继.我国电炉制磷副产物综合利用概要[J].硫磷设计与粉体工程,2004(4):7-12.
- [3] 孟小伟,王光龙.钾长石提钾工艺研究[J].化工矿物与加工,2010(12):22-24.
- [4] ZHANG Yan,ASSELIN E,LI Zhi Bao.Laboratory and pilot scale studies of potassium extraction from K-feldspar decomposition with CaCl_2 and CaCO_3 [J].J Chem Eng Jpn,2016,49(2):111-119.
- [5] YUAN Bo,LI Chun,LIANG Bin,et al.Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl_2 calcination route[J].Chin J Chem Eng,2015,23(9):1557-1564.
- [6] 丁振武,王伟,储伟,等.氟硅酸水热法分解钾长石提钾[J].四川大学学报:工程科学版,2014,46(s2):151-154.
- [7] 旷戈,林诚,林善军,等.一种钾长石加压酸浸提钾工艺[P].中国专利:201310154577,2013-07-10.
- [8] 刘杰,韩跃新,印万忠.富钾页岩的高压水热法提取钾研究[J].矿冶,2008,17(4):31-35.
- [9] LIU S K,HAN C,LIU J M,et al.Hydrothermal decomposition of potassium feldspar under alkaline conditions[J].Rsc Advances,2015,113(5):1590-1598.
- [10] MA Xi,YANG Jing,MA Hong Wen,et al.Hydrothermal extraction of potassium from potassic quartz syenite and preparation of aluminum hydroxide [J]. International Journal of Mineral Processing,2016, 147:10-17.
- [11] 鄢海印,刘可星,廖宗文,等.化学及生物活化钾长石的释钾效果比较[J].华南农业大学学报,2013,34(2):149-152.
- [12] Setiawati T C,Mutmainnah L.Solubilization of Potas-

- sium Containing Mineral by Microorganisms From Sugarcane Rhizosphere[J]. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2016, 9: 108-117.
- [13] 郭孝武. 超声波提取分离[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [14] 张龙力, 杨国华, 孙在春, 等. 超声波对沥青质分散作用的研究进展[J]. 应用声学, 2002, 21(2): 30-34.
- [15] 范兴祥, 彭金辉, 张利波, 等. 超声波强化草酸浸出氧化锌精矿[J]. 有色金属, 2003, 55(1): 51-53.
- [16] 罗孝俊, 杨卫东. 有机酸对长石溶解度影响的热力学研究[J]. 矿物学报, 2001(2): 183-188.

Effect of Oxalate Acid on Release From Potassium Feldspar Assisted by Ultrasonic

YUAN Qiulan, WU Yanhua

(College of Chemistry and Material Science, Longyan University, Longyan 364012, China)

Abstract: Potassium extraction technology from K-feldspar assisted with ultrasonic at low temperature was discussed. Effects of different parameters on potassium dissolution rate were analyzed when mixed oxalate-phosphoric acids reacted with K-feldspar assisted by ultrasonic under different conditions. The effect of reaction temperature, ultrasonic time, phosphoric acid concentration and oxalic acid concentration on the dissolution rate of potassium were studied by orthogonal experiment. The orthogonal experiment results showed the influencing degree of factors which affected potassium feldspar extraction: phosphoric acid concentration > ultrasonic time > oxalic acid concentration > reaction temperature. The suitable conditions were obtained through the optimization of single factor experiments as follows: the reaction temperature was 40 °C; the phosphoric acid concentration was 60%; the concentration of oxalic acid was 0.6 mol/L and ultrasonic time was 4 h under the solid-liquid ratio of 1:15 (the amount of potassium feldspar is 2.0000 g). Under those conditions, the potassium dissolution rate reached 15.82%, and the twice dissolved potassium dissolution rate could be up to 28.17%. This method can effectively save the reaction time and energy in the process during the reaction; and under mild conditions assisted with ultrasonic, it can effectively increase the dissolution rate of potassium.

Key words: potassium feldspar; ultrasonic assisted extraction; phosphoric acid; oxalic acid