

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02156824.3

[51] Int. Cl.

C05D 1/04 (2006.01)

C01D 5/00 (2006.01)

C01D 7/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1308265C

[22] 申请日 2002.12.19 [21] 申请号 02156824.3

[73] 专利权人 中国科学院地质与地球物理研究所
地址 100029 北京市德胜门外祁家豁子

[72] 发明人 韩 成

[56] 参考文献

CN1365957A 2002.8.28

CN1138567A 1996.12.24

JP51013679A 1976.2.3

CN1133274A 1996.10.15

CN1365958A 2002.8.28

钾长石的高压水化学法浸出 赵恒勤、胡
宠杰等,中国锰业,第 20 卷第 1 期 2002

审查员 白优爱

[74] 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责任
公司

代理人 刘秀娟 关 玲

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾
肥或钾盐的方法

[57] 摘要

一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法,工艺中所采用的碱性原料可以是轻烧氧化镁,或白云石灰,该方法包括:将富钾岩石、轻烧氧化镁,或白云石灰及石膏粉碎至 3mm 以下;按照富钾岩石:轻烧氧化镁,或富钾岩石:白云石灰:石膏之间 1:0.8~1:0.2~0.25 的比例,将 3mm 以下的富钾岩石、钙或/和镁的氧化物、石膏碎料输送至振动磨机中进行研磨至 200 目以下,同时达到均匀混合;将磨好的物料输送至贮料器中,加入水,调整固液比在 1:1~3,并进行搅拌混合;将物料转移至高压反应釜中,通入高压蒸气,在 130℃~250℃进行水热反应,恒温 5 至 24 小时,原富钾岩石中的钾被转变为可溶性钾;使用得到的可溶性钾制取钾盐。

1、一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法，其特征在于包括下列步骤：

(1) 将富钾岩石、轻烧氧化镁和石膏，或将富钾岩石、白云石灰和石膏粉碎至 3mm 以下；

(2) 按照富钾岩石：轻烧氧化镁：石膏，或按照富钾岩石：白云石灰：石膏之间 1：0.8～1：0.2～0.25 的比例，将 3mm 以下的富钾岩石、轻烧氧化镁和石膏，或将富钾岩石、白云石灰和石膏的碎料输送至振动研磨机中进行研磨，通过研磨将物料磨细至 200 目以下，并同时达到均匀混合；

(3) 将磨好的物料输送至贮料器中，加入水，调整固液比在 1：1～3，并进行搅拌混合；

(4) 将物料转移至高压反应釜中，通入高压蒸气，在 130～250℃ 进行水热反应，恒温 5～24 小时，水热反应完成后，原富钾岩石中难溶钾被转变为可溶性钾；

(5) 使用得到的可溶性钾制取钾肥或钾盐。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：步骤 (4) 中的反应是在 170℃ - 190℃ 下进行 7 至 12 小时。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在步骤 (4) 的反应完成后还包括以下步骤：

打开反应釜，取出反应物进行过滤除去矿渣，将含钾提取液送入蒸发器进行浓缩，使未反应完的氢氧化钙和氢氧化镁及石膏，或使氢氧化镁及石膏余渣析出，然后进行第二次过滤，除去余渣，获得高浓度的含钾溶液。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在步骤 (4) 后还可以包括下列步骤：在可溶性钾液中加入 H_2SO_4 ，再经过蒸发结晶，可制得 K_2SO_4 产品。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：在步骤 (2) 中采用振动研磨机研磨时可采用干法粉磨，或采用湿法粉磨。

6、一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法，其特征包

括:

(1) 将富钾岩石、轻烧氧化镁, 或将富钾岩石、白云石灰粉碎至 3mm 以下;

(2) 按照富钾岩石: 轻烧氧化镁, 或按照富钾岩石: 白云石灰之间 1:0.8~1 的比例, 将 3mm 以下的按照富钾岩石: 轻烧氧化镁, 或按照富钾岩石: 白云石灰碎料输送至振动研磨机中进行研磨, 通过研磨将物料磨细至 200 目以下, 并同时达到均匀混合;

(3) 将磨好的物料输送至贮料器中, 加入水, 调整固液比在 1:1~3, 并进行搅拌混合;

(4) 将物料转移至高压反应釜中, 通入高压蒸气, 在 130°C~250°C, 进行水热反应, 恒温 5~24 小时, 水热反应完成后, 原富钾岩石中难溶钾被转变为可溶性钾;

(5) 使用得到的可溶性钾制取钾肥或钾盐。

7、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 步骤(4)中的反应是在 170°C - 190°C 下进行 7 至 12 小时。

8、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 在步骤(4)的反应完成后还包括以下步骤:

打开反应釜, 取出反应物进行过滤除去矿渣, 将含钾提取液送入蒸发器进行浓缩, 使未反应完的氢氧化钙和氢氧化镁, 或使氢氧化镁余渣析出, 然后进行第二次过滤, 除去余渣, 获得高浓度的含钾溶液。

9、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 在可溶性钾液中通入 CO₂ 气体, 再经蒸发结晶, 可制得 K₂CO₃ 产品。

10、根据权利要求 6 所述的方法, 其特征在于: 在步骤(2)中采用振动研磨机研磨时可采用干法粉磨, 或采用湿法粉磨。

一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法

技术领域

本发明涉及一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法。

背景技术

富钾岩石（不溶性钾矿）是指主要由自生高钾硅酸盐矿物所组成的一类特殊岩石。该类岩石中，含钾矿物主要为钾长石、伊利石、海绿石、云母类矿物等，化学成分上 K_2O 含量较高，一般在 10% 以上。我国蕴藏着极为丰富的富钾岩石资源，并广为分布。据地矿部门专家估测，全国富钾岩石储量折合 K_2O 约 50 亿吨以上。

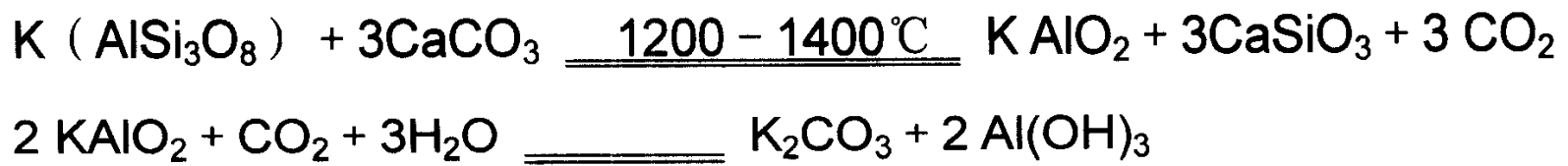
我国是一个可溶性钾盐资源十分缺乏的国家，为了解决农用钾肥严重不足问题，正在开发青海察尔汗盐湖及新疆罗布泊地区的可溶性钾盐矿，每年还从国外进口大量 KCl ，并计划与周边国家（如老挝等）联合开发当地可溶性钾盐矿，但仍不能完全解决问题。如果利用富钾岩石制取钾肥获得成功，并能大量投入生产，势必为我国农业的持续健康发展作出巨大贡献。

国外工业发达国家（如加拿大、法国、德国、俄罗斯、美国等）可溶性钾盐资源丰富，因此利用不溶性钾矿制取钾肥研究开展得相对较少。我国利用富钾岩石提钾的研究开始于五十年代末期，近十年来的研究和开发工作日益为人们所关注。归纳起来，目前国内外利用富钾岩石制取钾肥有三种途径，即煅烧法或烧结法，水热化学法，微生物分解法。

1. 煅烧法或烧结法

该法研究得比较多，原理是把富钾岩石与其它配料在高温条件下煅烧，使其结构破坏，钾与其它元素形成可溶性钾盐，达到提钾目的。在诸多方法中，碱熔法占主导地位。碱熔法是指长石类矿物与碱（ $NaOH$, Na_2CO_3 ）或/和 $CaCO_3$ 在高温下共熔，熔渣用水浸渍，溶解出偏铝酸钾，经碳化反应可制 K_2CO_3 和

Al(OH)₃，反应可表示为：



原化工部矿山设计研究院采用钾长石：石灰石 = 1：2.61，在 1330℃ 下熔融，熟料磨细后浸取含钾溶液制取 K₂CO₃，余渣用于制水泥。中国地质大学马鸿文等人采用富钾火山岩矿粉：Na₂CO₃ = 1：1.1 ~ 1.4 在 800 ~ 830℃ 煅烧 1.5 ~ 2h，浸取液用于制 K₂CO₃，余渣用于合成沸石。四川大学化工学院王励生报导，采用钾长石：石膏：石灰石 = 1：0.39：3，同时掺入 2.5% 2# 助剂，在 900℃ 反应 3h，钾溶出率可达 93%。四川有人采用绿豆岩：石灰石：NaCl = 1：1：0.6，在 800 ~ 820℃ 煅烧，熟料浸渍提取 KCl。安徽技术师范学院张雪梅等报导，采用钾长石：CaCl₂ = 1：0.8，在 800 ~ 900℃ 反应 3h，钾溶出率为 89%，而采用钾长石：NaOH = 1：1，在 500℃ 加热，钾的溶出率可达 98%。江苏省丰县钾肥厂采用食盐氯化熔烧法提取 KCl，冶炼温度高达 1900℃。还有人报导，将含钾岩石与石灰石、氧化钙混合后在 700℃ 焙烧 1h，钾的转化率可达 66%；钾长石、石灰石、白云石、萤石、焦炭混合物在 1500℃ 冶炼，可提取 K₂CO₃；富钾页岩：磷灰石：白云石：焦炭 = 1：0.2：0.72：0.45 在 1200 ~ 1300℃ 熔融，可制得钙镁磷钾肥。合肥工业大学韩效钊等采用氯化钙：钾长石 ≥ 0.809，在高于 800℃ 烧结 30min 以上，钾溶出率可达 95%。专利 (CN1259487A) 介绍了钾长石在高温下与 Na₂SO₄ 反应制取 K₂SO₄ 的工艺。山东科技大学薛彦辉等人按照钾长石：硫酸：NaF：CaCl₂：HCl = 1g：3ml：1g：0.5g：1ml，将物料混合，在 150 ~ 200℃ 焙烧，钾的溶出率可达 85% 以上。北京琉璃河水泥厂等单位曾在水泥生产中配入富钾岩石，在 1300 ~ 1500℃ 高温下，可得到含有 K₂CO₃ 及 K₂SO₄ 的窑灰，通过捕集法可获得窑灰钾肥。前苏联曾利用霞石提钾，但主要是为制取氧化铝，副产钾盐。

2. 水热化学法

原理是采用酸碱等化工产品，在溶液中分解富钾岩石，达到钾离子溶离出

来的目的。它又可细分为酸法和碱法。

酸法

含有伊利石、水云母的富钾岩石与酸反应,可使岩石中大部分钾释放出来,但酸(氢氟酸除外)对钾长石晶格中的钾却难以溶出。有资料报导,将伊利石粉碎后在 $800\sim 850^{\circ}\text{C}$ 焙烧2h,然后用 $30\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液按液固比 $3:1$,在 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下浸出,可制得 K_2SO_4 。原化工部天津设计院与河北省武安化肥厂采用加压酸溶法,自伊利石中提钾。华北水利水电学院王玉国利用 $55\% \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液与伊利石反应制取钾明矾,工艺条件是,伊利石矿粉: $55\% \text{H}_2\text{SO}_4 = 1:1.9$,反应温度 130°C ,压力 1.3MPa ,搅拌速度 $80-100\text{r/min}$,时间3h。长沙化工矿山设计研究院采用 H_2SO_4 和助剂(可能为氟化物),在 100°C 条件下分解钾长石,以提取钾,助剂回收后反复利用。有资料报导,有人采用强酸浸取法,在 H_2SO_4 存在下,利用氢氟酸将长石中的钾溶出,以制取钾盐。

碱法

碱法提钾工艺研究得很少。日本曾有人采用 $100\sim 400^{\circ}\text{C}$ 时 $\text{NaOH}-\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合液高压萃取钾长石中的钾,钾的浸出率为 90% 。有资料报导,将钾长石粉置于 300°C 的高压碱水体系中,可使矿石解离,得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及 KOH 溶液。Cherman发现,在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时, KOH 溶液与瑞士Opalinus地区页岩反应,可生成钙十字沸石,一方面使页岩中钾得到活化,另一方面由于钾离子处在沸石的空腔和通道中又不致于被水所淋滤,可制得一种长效钾肥。据中国科学报1994年1月24日报导,华东理工大学颜涌捷教授等采用加压石灰法对湖南省和江苏省两种钾长石进行提钾研究,但详细情况未见报导。

3. 微生物分解法

中国地质科学院地质力学研究所等单位以经核辐射诱变筛选的K-907菌株为活化剂,使海绿石、伊利石中结构钾转变为植物可吸收利用的可溶性钾。中国农业大学林启美等从蚯蚓肠道中分离得到1株对硅酸盐有很强溶解能力的细菌(鉴定为胶质芽孢杆菌),该菌可在土壤中大量繁殖,使有效磷钾含量大幅

度提高。专利(CN1290673A)报导,以钾长石、氧化钙、碳源和氮源物质等为固体发酵原料,与水及解钾细菌混合发酵,可制得菌钾肥,钾长石分解率可达80%。辽宁微生物所和中科院沈阳应用生态所共同开展了硅酸盐细菌解离钾长石中钾的研究。河北省科学院微生物所研究出生物钾肥“巨微生物钾”。中国农业科学院也进行过生物制钾肥的研究。

本发明的发明人自1996年以来,开展了自富钾岩石中提取钾的研究,在借鉴国内外提钾经验的基础上,创造了一种在半湿状态下石灰水热法提钾新工艺,此工艺反应在静态条件下进行,可大大降低能源消耗,已获得KOH、 K_2CO_3 和 K_2SO_4 制品。为此本发明人已在2001年申请了两项发明专利,其申请号分别为01100474.6及01100475.4,但这两项发明制备工艺中所采用的碱性原料只限于含CaO很高的纯石灰,这样限制了原料范围,成本相对较高一些。为此本发明人进行了此次发明,该工艺中所采用的碱性原料不仅只限于含CaO很高的纯石灰,可以是轻烧氧化镁(由菱镁矿在 950°C 下烧成),还可以是白云石灰($\text{CaO} \cdot n\text{MgO}$,又称苛性白云石或白云灰,由白云石在 $700-900^\circ\text{C}$ 煅烧而成),极大地扩展了碱性原料的来源,使水热反应法提钾新工艺具有更强大的生命力。

发明内容

本发明解决的技术问题是:提供一种进一步降低能耗和成本,且具有更高的钾提取率的利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法。

本发明解决的技术问题所采用的方案之一是:一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法,其特点包括下列步骤:

(1) 将富钾岩石、轻烧氧化镁、石膏,或富钾岩石、白云石灰、石膏粉碎至3mm以下;

(2) 按照富钾岩石、轻烧氧化镁、石膏,或富钾岩石、白云石灰、石膏之间 $1:0.8 \sim 1:0.2 \sim 0.25$ 的比例,将3mm以下的富钾岩石、轻烧氧化镁、石膏,或富钾岩石、白云石灰、石膏碎料输送至振动研磨机中进行研磨,研磨时

既可采用干法粉磨，也可采用湿法粉磨，通过研磨将物料磨细至 200 目以下，并同时达到均匀混合；

(3) 将磨好的物料输送至贮料器中，加入水，调整固液比在 1:1~3，并进行搅拌混合；

(4) 将物料转移至高压反应釜中，通入高压蒸气，在 130℃~250℃，优选在 170℃~190℃进行水热反应，恒温 5~24 小时，优选 7~12 小时，水热反应完成后，原富钾岩石中难溶钾被转变为可溶性钾；

(5) 使用得到的可溶性钾制取钾盐。

在本发明的技术解决方案之一中，可以在高压水热反应完成后打开反应釜，取出反应物进行过滤，矿渣可进行综合利用，含钾提取液送入蒸发器。在蒸发器中含钾溶液得到浓缩，同时还有未反应完的氢氧化钙和氢氧化镁及 CaSO_4 、或未反应完的氢氧化镁及 CaSO_4 余渣析出。然后进行第二次过滤，以除去余渣，可获得浓度较高的含钾溶液。

在本发明的技术解决方案之一中，使用得到的含钾液制取 K_2SO_4 的步骤是通过往含钾浓缩液中加入 H_2SO_4 ，再经蒸发结晶，可制得 K_2SO_4 产品。

本发明解决的技术问题所采用的方案之二是：一种利用水热化学反应从富钾岩石中制取钾肥或钾盐的方法，其特点包括：

(1) 将富钾岩石、轻烧氧化镁，或富钾岩石、白云石灰粉碎至 3mm 以下；

(2) 按照富钾岩石、轻烧氧化镁，或富钾岩石、白云石灰之间 1:0.8~1 的比例，将 3mm 以下的富钾岩石、轻烧氧化镁，或富钾岩石、白云石灰碎料输送至振动研磨机中进行研磨，研磨时既可采用干法粉磨，也可采用湿法粉磨，通过研磨将物料磨细至 200 目以下，并同时达到均匀混合；

(3) 将磨好的物料输送至贮料器中，加入水，调整固液比在 1:1~3，并进行搅拌混合；

(4) 将物料转移至高压反应釜中，通入高压蒸气，在 130℃~250℃，优选在 170℃~190℃进行水热反应，恒温 5~24 小时，优选 7~12 小时，水热

反应完成后，原富钾岩石中难溶钾被转变为可溶性钾；

(5) 使用得到的可溶性钾制取钾盐。

在本发明的技术解决方案之二中，可以在高压水热反应完成后打开反应釜，取出反应物进行过滤，矿渣可进行综合利用，含钾提取液送入蒸发器。在蒸发器中含钾溶液得到浓缩，同时还有未反应完的氢氧化钙和氢氧化镁、或未反应完的氢氧化镁余渣析出。然后进行第二次过滤，以除去余渣，可获得浓度较高的含钾溶液。

在本发明的技术解决方案之二中，步骤(4)水热反应完成后，打开反应釜取出反应物进行过滤，除去矿渣，则可获得 KOH 提取液，经过蒸发浓缩，第二次过滤去渣，得到高浓度 KOH 溶液，通过往 KOH 浓缩液中通入 CO_2 气体，再经蒸发结晶，可制得 K_2CO_3 产品。

在本发明的技术解决方案之二中，对富钾岩石、或轻烧氧化镁，或白云石灰的粗碎及中碎的步骤可以通过采用颚式破碎机及振动预磨机来进行。

本发明与现有技术相比的有益效果如下：

(1) 日本学者采用 $\text{NaOH} - \text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合液高压萃取钾长石中的钾，虽然可获得较高的钾溶出率，但因反应后滤液中含有大量 Na^+ ，为了得到钾盐制品，需要进行 Na^+/K^+ 分离，工艺上比较繁琐，而且成本高。我的工艺中不用含 Na^+ 物质，采用的是含 Ca^{2+} 或/和 Mg^{2+} 物质，可以使分离提纯工序得到简化，易获得较纯的钾盐制品。

(2) 本工艺所采用的原料中，既可以是比较纯的工业石灰，也可以是工业轻烧氧化镁，还可以用由白云石煅烧获得的白云石灰，其中 $\text{CaO} - \text{MgO}$ 可为任意比例，来源广泛，成本低，故有利于推广。

(3) 本工艺采用振动研磨机磨矿，可把细磨与混料两道工序合并，在磨料中使参与反应的数种物料达到充分混合；同时由于振动研磨机可对物料进行超细粉碎，可大大提高反应物料的比表面积，因此非常有利于水热反应中钾的溶出作用，富钾岩石中钾的提取率 10 次试验平均值为 93.23%。

(4) 配方中由于有石膏的存在，大大激发了 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或/和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的活性，使钾的溶出率更高。

(5) 配方中水的用量极其重要，水量过多或过少都对生产不利。本工艺水的用量比较低（固液比 1:1~3），一方面保证了钾的溶出效果，另一方面可在相同容积的反应釜中使参加反应的物料量增多，提高了物料的处理量，也就是扩大了生产规模。

(6) 在进行大规模工业生产时，可采用卧式高压反应釜，由于物料在细磨后已达到充分的混合，因而在釜内不需要再搅拌，溶出反应可在静态条件下进行，操作方便，能耗低，可使生产成本大大降低。

具体实施方式

实施例 1

(1) 选取原料，包括：

富钾岩石：采自北京市密云县南山，它的化学组成（%）如下：

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	合计
60.78	0.75	17.07	4.98	0.02	0.15	0.39	13.48	0.22	0.06	1.96	99.86

X 射线粉晶衍射分析指出，该富钾岩石矿物组成以钾长石为主，其它为石英等。

白云石灰：含 CaO 53.23%、MgO 36.27%、烧失量 8.07%，取自河北省怀来县八宝山石灰石矿。

半水石膏：购于市场。

(2) 将富钾岩石粗粉 5.000g，石灰粗粉 5.000g，半水石膏 1.000g 置入振动研磨机中充分研磨，使上述物料粒度达到 200 目以下，并均匀混合，在塑料器皿内加入 16.5ml 水，然后将物料转移至塑料器皿内，用玻棒搅拌均匀；

(3) 将盛有样品的塑料器皿置入高压反应釜中，在 190℃ 恒温 8 小时；

(4) 高压反应釜冷却后取出塑料器皿，将反应产物移入过滤器，进行过滤，试验中获得 126ml 含钾提取液；

(5) 将提取液稀释 $20 \times 10 = 200$ 倍 (两级稀释), 用火焰光度计法测定液中钾、钠浓度, 测定结果换算成 K_2O 及 Na_2O 浓度分别为 5060mg/l 及 220mg/l , 其 Na_2O/K_2O 浓度比为 0.0435 ;

(6) 5 克富钾岩石矿粉含 K_2O 674.0mg , 提取液折合 K_2O 浓度 5060mg/l , 则 126ml 含有 K_2O 637.6mg , 因此, 富钾岩石中钾的提取率为 $637.6 \div 674.0 \times 100\% = 94.60\%$;

(7) 提钾后的矿渣风干后, 称重为 12.4g , 经 X 射线粉晶衍射分析, 除了残存的氢氧化钙、氢氧化镁 (它们在空气中放置过久可形成 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 及 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) 外, 主要物相为非晶态的水合硅酸钙等。

将多次试验获得的提钾溶液混合, 在蒸发器内蒸发浓缩, 过滤除去因浓缩而析出的沉淀物 (主要为未反应完的 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 及 $CaSO_4$), 将获得的清液加入 H_2SO_4 , 再经蒸发结晶可制得 K_2SO_4 产品。产品物相已由 X 射线粉晶衍射分析所证实。

实施例 2

(1) 选取原料, 包括:

富钾岩石: 采自北京市密云县南山, 它的化学组成 (%) 如下:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	合计
60.78	0.75	17.07	4.98	0.02	0.15	0.39	13.48	0.22	0.06	1.96	99.86

X 射线粉晶衍射分析指出, 该富钾岩石矿物组成以钾长石为主, 其它为石英等。

石灰: CaO 含量 97% , 购于市场。

半水石膏: 购于市场。

(2) 将富钾岩石粗粉 5.000g , 石灰粗粉 5.000g , 半水石膏 1.000g 置入振动研磨机中充分研磨, 使上述物料粒度达到 200 目以下, 并均匀混合, 在塑料器皿内加入 16.5ml 水, 然后将物料转移至塑料器皿内, 用玻棒搅拌均匀;

(3) 将盛有样品的塑料器皿置入高压反应釜中, 在 194°C 恒温 7 小时;

(4) 高压反应釜冷却后取出塑料器皿，将反应产物移入过滤器，进行过滤，试验中获得 100ml 含钾提取液；

(5) 将提取液稀释 $20 \times 10 = 200$ 倍（两级稀释），用火焰光度计法测定液样中钾、钠浓度，测定结果换算成 K_2O 及 Na_2O 浓度分别为 6400mg/l 及 320mg/l，其 Na_2O/K_2O 浓度比为 0.050；

(6) 5 克富钾岩石矿粉含 K_2O 674.0mg，提取液折合 K_2O 浓度 6400mg/l，则 100ml 含有 K_2O 640.0mg，因此，富钾岩石中钾的提取率为 $640.0 \div 674.0 \times 100\% = 94.96\%$ ；

(7) 提钾后的矿渣风干后，称重为 12.45g，经 X 射线粉晶衍射分析，除了残存的氢氧化钙（它在空气中放置过久可形成 $CaCO_3$ ）外，主要物相为非晶态的水合硅酸钙等。

将多次试验获得的提钾溶液混合，在蒸发器内蒸发浓缩，过滤除去因浓缩而析出的沉淀物（主要为未反应完的 $Ca(OH)_2$ 及 $CaSO_4$ ），将获得的清液加入 H_2SO_4 ，再经蒸发结晶可制得 K_2SO_4 产品。产品物相已由 X 射线粉晶衍射分析所证实。

实施例 3

(1) 选取原料，包括：

富钾岩石：采自北京市密云县南山，它的化学组成（%）如下：

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	合计
60.78	0.75	17.07	4.98	0.02	0.15	0.39	13.48	0.22	0.06	1.96	99.86

X 射线粉晶衍射分析指出，该富钾岩石矿物组成以钾长石为主，其它为石英等。

轻烧氧化镁：含 MgO 68.27%、CaO 4.17%、烧失量 4.50%，取自辽宁省营口菱镁化工（集团）有限公司大石桥菱镁厂。

半水石膏：购于市场。

(2) 将富钾岩石粗粉 10.000g，轻烧氧化镁粗粉 10.000g，半水石膏 2.000g

置入振动研磨机中干法粉磨，使上述物料粒度达到 200 目以下，并均匀混合，在塑料器皿内加入 33ml 水，然后将物料转移至塑料器皿内，用玻棒搅拌均匀；

(3) 将盛有样品的塑料器皿置入高压反应釜中，在 193℃ 恒温 9 小时；

(4) 高压反应釜冷却后取出塑料器皿，将反应产物移入过滤器，进行过滤，试验中获得 200ml 含钾提取液；

(5) 将提取液稀释 $20 \times 10 = 200$ 倍（两级稀释），用火焰光度计法测定液样中钾、钠浓度，测定结果换算成 K_2O 及 Na_2O 浓度分别为 4700mg/l 及 160mg/l，其 Na_2O/K_2O 浓度比为 0.0340；

(6) 10 克富钾岩石矿粉含 K_2O 1348.0mg，提取液折合 K_2O 浓度 4700mg/l，则 200ml 含有 K_2O 940.0mg，因此，富钾岩石中钾的提取率为 $940.0 \div 1348.0 \times 100\% = 69.73\%$ ；

(7) 提钾后的矿渣风干后，称重为 25.4g，经 X 射线粉晶衍射分析，除了残存的氢氧化钙（它在空气中放置过久可形成 $MgCO_3$ ）外，主要物相为非晶态的水合硅酸镁等。

将多次试验获得的提钾溶液混合，在蒸发器内蒸发浓缩，过滤除去因浓缩而析出的沉淀物（主要为未反应完的 $Mg(OH)_2$ 及 $CaSO_4$ ），将获得的清液加入 H_2SO_4 ，再经蒸发结晶可制得 K_2SO_4 产品。产品物相已由 X 射线粉晶衍射分析所证实。

实施例 4

(1) 选取原料，包括：

富钾岩石：采自北京市密云县南山，它的化学组成（%）如下：

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	合计
63.09	0.71	15.69	4.41	0.02	0.15	0.37	12.79	0.22	0.04	1.93	99.42

X 射线粉晶衍射分析指出，该富钾岩石矿物组成以钾长石为主，其它为石英等。

石灰：CaO 含量 97%，购于市场。

(2) 将富钾岩石粗粉 5.000g, 石灰粗粉 5.000g 置入振动研磨机中充分研磨, 使上述物料粒度达到 200 目以下, 并均匀混合, 在塑料器皿内加入 30ml 水, 然后将物料转移至塑料器皿内, 用玻棒搅拌均匀;

(3) 将盛有样品的塑料器皿置入高压反应釜中, 在 190℃ 恒温 7 小时;

(4) 高压反应釜冷却后取出塑料器皿, 将反应产物移入过滤器, 进行过滤, 试验中获得 100ml 含钾提取液;

(5) 将提取液稀释 $20 \times 10 = 200$ 倍 (两级稀释), 用火焰光度计法测定液样中钾、钠浓度, 测定结果换算成 K_2O 及 Na_2O 浓度分别为 4540mg/l 及 53mg/l, 其 Na_2O/K_2O 浓度比为 0.0117;

(6) 5 克富钾岩石矿粉含 K_2O 639.5mg, 提取液折合 K_2O 浓度 4540mg/l, 则 100ml 含有 K_2O 454.0mg, 因此, 富钾岩石中钾的提取率为 $454.0 \div 639.5 \times 100\% = 70.99\%$;

(7) 提钾后的矿渣风干后, 称重为 11.8g, 经 X 射线粉晶衍射分析, 除了残存的氢氧化钙 (它在空气中放置过久可形成 $CaCO_3$) 外, 主要物相为非晶态的水合硅酸钙等。

将多次试验获得的提钾溶液混合, 在蒸发器内蒸发浓缩, 过滤除去因浓缩而析出的沉淀物 (主要为未反应完的 $Ca(OH)_2$), 将获得的清液通入 CO_2 气体, 再经蒸发结晶可制得 K_2CO_3 产品。产品物相已由 X 射线粉晶衍射分析所证实。

实施例 5

(1) 选取原料, 包括:

富钾岩石: 采自北京市密云县南山, 它的化学组成 (%) 如下:

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	MnO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	烧失量	合计
63.09	0.71	15.69	4.41	0.02	0.15	0.37	12.79	0.22	0.04	1.93	99.42

X 射线粉晶衍射分析指出, 该富钾岩石矿物组成以钾长石为主, 其它为石英等。

白云石灰: 含 CaO 53.23%、 MgO 36.27%、烧失量 8.07%, 取自河北省

怀来县八宝山石灰石矿，因放置过久，大块石灰吸附空气中水份后自然粉碎呈粉状物，其吸水量未测。

半水石膏：购于市场。

(2) 将富钾岩石粗粉 1000g，石灰粗粉 1100g，半水石膏 200g 置入振动研磨机中充分研磨，使上述物料粒度达到 200 目以下，并均匀混合，在搪瓷器皿内加入 2600ml 水，然后将物料转移至搪瓷器皿内，用木搅拌均匀；

(3) 将盛有样品的搪瓷器皿置入高压反应釜中，在 180℃ 恒温 11 小时；

(4) 高压反应釜冷却后取出搪瓷器皿，将反应产物移入过滤器，进行过滤，试验中获得 10174ml 含钾提取液；

(5) 将提取液稀释 $20 \times 20 = 400$ 倍（两级稀释），用火焰光度计法测定液样中钾、钠浓度，测定结果换算成 K_2O 及 Na_2O 浓度分别为 11015mg/l 及 308mg/l，其 Na_2O/K_2O 浓度比为 0.0280；

(6) 1000 克富钾岩石矿粉含 K_2O 127900mg，提取液折合 K_2O 浓度 11015mg/l，则 10174ml 含有 K_2O 112067mg，因此，富钾岩石中钾的提取率为 $112067 \div 127900 \times 100\% = 87.62\%$ ；

(7) 提钾后的矿渣风干后，称重为 2.4kg，经 X 射线粉晶衍射分析，除了残存的氢氧化钙、氢氧化镁（它们在空气中放置过久可形成 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 及 $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ）外，主要物相为非晶态的水合硅酸钙等。

将试验获得的提钾溶液，在蒸发器内蒸发浓缩，过滤除去因浓缩而析出的沉淀物（主要为未反应完的 $Ca(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ 及 $CaSO_4$ ），将获得的清液加入 H_2SO_4 ，再经蒸发结晶可制得 K_2SO_4 产品。产品物相已由 X 射线粉晶衍射分析所证实。

根据日本学者远山一郎的研究报告，水合硅酸钙可用做重金属吸附材料，我利用 $CuSO_4$ 溶液进行了定性试验，证实确有这方面的特性。另据文献报导，水合硅酸钙可用做水处理过滤材料、微生物载体、脱硫剂，若与双氧水联合使用，还可以驱除赤潮等异常繁殖的浮游生物。矿渣的综合利用有待进一步深入研究。

上述测试中所用仪器

- (1) 火焰光度计 HG-3型, 北京环境保护仪器厂制造;
- (2) X射线衍射仪 Y-3型, 丹东仪器厂制造。