

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01100474.6

C05D 1/04

C01D 1/04

C01D 7/07

C01D 5/00

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1207250C

[22] 申请日 2001.1.15 [21] 申请号 01100474.6
 [71] 专利权人 中国科学院地质与地球物理研究所
 地址 100029 北京市德外祁家豁子
 [72] 发明人 韩 成
 审查员 靖 瑞

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
 司
 代理人 胡交宇

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 一种从富钾岩石 - 石灰水热法制取钾肥的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种从富钾岩石制取钾肥的方法，包括：将富钾岩石及石灰粉碎至 2cm 以下；按照富钾岩石：石灰为 1：0.8~1 的比例，将 2cm 以下的富钾岩石及石灰碎块输送至球磨机中进行湿法球磨，湿法粉碎时，固：液 = 1：0.75~1.20，通过湿法球磨将物料磨细至 200 目以下；将磨好的物料输送至贮料器中，调整水分，使固液比在 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，得到 KOH；使用得到的 KOH 制取钾盐。

1. 一种从富钾岩石-石灰水热法制取钾肥的方法，包括：
 - 5 (1) 将富钾岩石及石灰粉碎至 2cm 以下；
 - (2) 按照富钾岩石:石灰为 1:0.8~1 的比例，将 2cm 以下的富钾岩石及石灰碎块输送至球磨机中进行湿法球磨，湿法粉碎时，固:液=1:0.75~1.20，通过湿法球磨将物料磨细至 200 目以下；
 - (3) 将磨好的物料输送至贮料器中，调整水分，使固液比在 1:1~3，
10 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 至 24 小时，得到含 KOH 的提取液；
 - (5) 打开反应釜，取出反应物进行过滤除去矿渣，将含 KOH 的提取液送入蒸发器进行浓缩，使未反应完的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 余渣析出，然后进行第二
15 次过滤，除去余渣，获得 KOH 溶液；
 - (6) 使用得到的 KOH 溶液制取钾肥。
2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中，步骤 (4) 中的反应是在 170-190℃下进行 7 至 12 小时。
3. 按照权利要求 1 所述的方法，其中，使用得到的 KOH 溶液制取
20 钾肥的步骤是通过往 KOH 溶液中通入 CO_2 气体或加入 H_2SO_4 ，再经蒸发结晶，制得 K_2CO_3 或 K_2SO_4 产品。

5 一种从富钾岩石-石灰水热法制取钾肥的方法

技术领域

本发明涉及一种从富钾岩石-石灰水热法制取钾肥的方法。

10 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 8-16%。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。

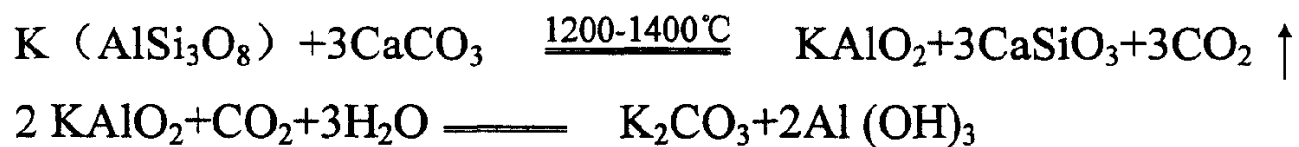
我国是一个可溶性钾盐资源十分缺乏的国家，为了解决农用钾肥严重不足问题，正在与以色列联合开发青海察尔汉盐湖的可溶性钾盐矿，每年还从国外进口大量的 KCl ，并计划与周边国家（如泰国等）联合开发当地可溶性钾盐矿，但仍不能完全解决问题。如果利用富钾岩石制取钾肥获得成功，并能大量投入生产，势必为我国农业的持续健康发展作出巨大贡献。

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，溶解出的偏铝酸钾，

经碳化反应可制得 K_2CO_3 和 $Al(OH)_3$ ，反应可表示为：



5

化工部矿山设计研究院采用钾长石:石灰石=1:2.61, 在 $1330^\circ C$ 下熔融, 熟料磨细后浸取含钾溶液制取 K_2CO_3 , 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: Na_2CO_3 =1:1.1~1.4 在 $800-830^\circ C$ 煅烧 1.5-2 小时, 浸取液用于制 K_2CO_3 , 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 $900^\circ C$ 下反应 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 $800-820^\circ C$ 煅烧, 熟料浸渍提取 KCl 。江苏省丰县钾肥厂采用食盐氯化焙烧法提取 KCl , 冶炼温度高达 $1900^\circ C$ 。还有人报导, 将含钾岩石与石灰石、氧化钙混合后在 $700^\circ C$ 焙烧 1h, 钾的转化率可达到 66%; 钾长石、石灰石、白云石、萤石、焦炭混合物在 $1500^\circ C$ 冶炼, 可提取 K_2CO_3 ; 富钾页岩:磷灰石:白云石:焦炭=1:0.2:0.72:0.45 在 $1200-1300^\circ C$ 熔融, 可制得钙镁磷钾肥。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 $1300-1500^\circ C$ 高温下, 可得到含有 K_2CO_3 及 K_2SO_4 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。

15

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 $800-850^\circ C$ 焙烧 2h, 然后用 30% H_2SO_4 溶液按液固比 3:1, 在 $70-80^\circ C$ 条件下浸出, 可制得 K_2SO_4 。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。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 $100^\circ C$ 条件下分解钾长石, 以提

25

30

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 100-400 °C 时
5 NaOH- $Ca(OH)_2$ 混合液高压萃取钾长石中的钾。Cherman 发现, 在 150-200 °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
10 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。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
15 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。

发明目的

本发明的目的是提供一种降低能耗和成本的从富钾岩石制取钾肥的
20 新方法。

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。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。如果矿渣能得到进一步合理利用, 则可大大降低成
25 本, 必将为解决我国钾肥严重不足问题开创一条新途径。

本发明提供了一种从富钾岩石制取钾肥的方法, 包括:

- (1) 将富钾岩石及石灰粉碎至 2cm 以下;
- (2) 按照富钾岩石:石灰为 1:0.8~1 的比例, 将 2cm 以下的富钾岩石及石灰碎块输送至球磨机中进行湿法球磨, 湿法粉碎时, 固:液=1:0.75~
30 1.20, 通过湿法球磨将物料磨细至 200 目以下;

(3) 将磨好的物料输送至贮料器中，调整水分，使固液比在 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 至 24 小时，优选 7 至 12 小时，得到含 KOH 的提取液；

(5) 打开反应釜，取出反应物进行过滤除去矿渣，将含 KOH 的提取液送入蒸发器进行浓缩，使未反应完的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 余渣析出，然后进行第二次过滤，除去余渣，获得 KOH 溶液；

(6) 使用得到的 KOH 溶液制取钾肥。

在本发明的上述方法中，使用得到的 KOH 溶液制取钾肥的步骤可以通过往 KOH 浓缩液中通入 CO_2 气体（或加入 H_2SO_4 ），再经蒸发结晶，可制得 K_2CO_3 （或 K_2SO_4 ）产品。

在本发明的上述方法中，对富钾岩石及石灰进行粉碎的步骤可以通过采用颚式破碎机来进行。

使用本发明的方法在 8 次试验中钾的提取率平均为 62.10%。

本发明的方法具有以下特点：

(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+} 物质，可以使分离提纯工序得到简化，易获得较纯的钾肥制品。

(2) 本工艺采用湿法球磨，可把细磨与混料两道工序合并，在磨料中使参与反应的几种物料达到充分的混合，同时还可以收到较好的防尘效果。

(3) 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，提高了物料处理量，也就是扩大了生产规模。

(4) 在进行大规模工业生产时，可采用卧式高压反应釜，因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。

(5) 在进行该项生产工艺研究时，我将工作重点放在富钾岩石中钾的溶出工序上，一方面后面的钾盐制取工序（从过滤工段开始）有比较成熟的工艺可以借鉴，创新成分不大，另一方面单就钾的溶出工序而言，即可视为硅钙钾混合肥的生产工艺，本身即为发明和创新，它特别适合于我国南方地区，这种混合肥对农作物大有益处，而且生产成本还比较低。

具体实施方式

实施例

10 原料

富钾岩石：采自北京市密云县南山，它的化学组成（%）：

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。

15 石灰：CaO 含量 97%，市场购买。

(1) 将富钾岩石粗粉 5.000g 及石灰粗粉 5.000g 置入玛瑙研钵中，加入约 10ml 水，充分研磨，使物料粒度达到 200 目以下，并均匀混合，然后将物料转移至塑料器皿内，再补加些水，使固:液=1:3；

(2) 将盛有样品的塑料器皿置入高压反应釜中，在 190℃ 恒温 7h；

20 (3) 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，为将反应产物中可溶性钾尽可能全部萃取出，采用过量水，试验中获得 100ml 含钾提取液；

(4) 将提钾液稀释 20×10=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 K₂O 及 Na₂O 浓度分别为 3960mg/l 及 32mg/l，其 Na₂O/K₂O 浓度比为 0.0081，对以后制取纯钾盐极为有利。

25 (5) 富钾岩石含 K₂O 12.79%，5 克粉样可含 K₂O 639.5mg,提取液折合 K₂O 浓度 3960mg/l,则 100ml 含 K₂O 396.0mg,因此,富钾岩石中钾的提取

率为 $396.0 \div 639.5 \times 100\% = 61.92\%$ 。

(6) 提钾后的矿渣风干后, 经 X 射线粉晶衍射分析, 主要物相为水合硅酸盐。

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
5 浓缩而析出的沉淀物 (主要为未反应完的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$), 将获得的清液通入
 CO_2 气体 (或加入 H_2SO_4), 再经蒸发结晶可制得 K_2CO_3 (或 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。矿渣
10 的综合利用有待进一步深入研究。

实验中所用仪器

(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。