

[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。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

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。

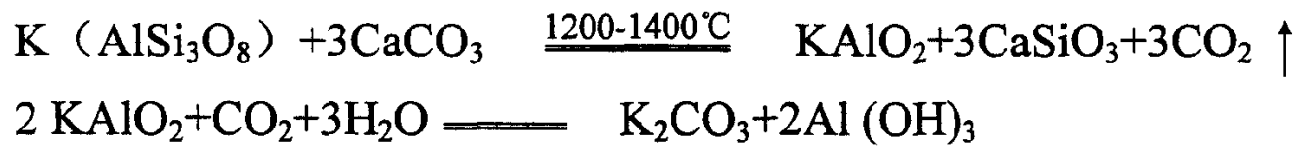
我国是一个可溶性钾盐资源十分缺乏的国家，为了解决农用钾肥严重不足问题，正在与以色列联合开发青海察尔汉盐湖的可溶性钾盐矿，每年还从国外进口大量的 KCl ，并计划与周边国家（如泰国等）联合开发当地可溶性钾盐矿，但仍不能完全解决问题。如果利用富钾岩石制取钾肥获得成功，并能大量投入生产，势必为我国农业的持续健康发展作出巨大贡献。

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 $100-400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $NaOH-Ca(OH)_2$ 混合液高压萃取钾长石中的钾。Cherman 发现, 在 $150-200\text{ }^\circ\text{C}$ 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。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。

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 $1:0.8\sim 1$ 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= $1:0.75\sim 1.20$, 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。