

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.<sup>4</sup>  
C05B 11/00



# [12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 85 1 02403 A

CN 85 1 02403 A

[43]公开日 1986年9月24日

[21]申请号 85 1 02403  
 [22]申请日 85. 4. 1  
 [71]申请人 杨广荣  
 地址 四川省成都市字道街39号四川省科委  
 内  
 [72]发明人 杨广荣

[74]专利代理机构 四川省专利服务中心代理部  
 代理人 谢辅俊 余精庭

[54]发明名称 以磷矿石与含钾岩石生产磷酸钾盐

[57]摘要

以磷矿石与含钾岩石生产磷酸钾盐(或磷酸钾铵盐),其特征在于以磷矿石与硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、王水都不溶解的含钾岩石共生的磷钾共生矿石或这两种矿石分别存在的矿石为原料。首先用稀盐酸分解磷钾共生矿粉或磷矿粉;酸分解液经加入石灰乳(或石灰石粉)悬浮液制取沉淀磷酸钙;酸分解渣或含钾岩石粉或酸分解渣加含钾岩石粉(物料A)经配料焙烧制取硫酸氢钾,然后将制得的沉淀磷酸钙与硫酸氢钾在酸性条件下反应制得磷酸钾盐产品,该产品主要作肥料用,矿石尾渣用于制造水泥并副产石膏。

242/8603136/12

## 权 利 要 求 书

1、以磷矿石与含钾岩石生产磷酸钾盐，其特征在于用稀盐酸分解磷矿石与硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、王水都不溶解的含钾岩石（简称含钾岩石）共生的磷钾共生矿石或磷矿石原料矿石粉制得含磷酸和氯化钙的酸分解液，在酸分解液中加入石灰乳（或石灰石粉）悬浮液制取沉淀磷酸钙（ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ），利用分离沉淀磷酸钙的滤液氯化钙配酸分解渣或含钾岩石粉或酸分解渣加含钾岩石粉（物料A）、石灰粉（或石灰石粉）配制成提钾焙烧料，提钾焙烧料在高温炉中焙烧，或从焙烧尾气中回收氯化钾，或用水浸取焙烧后的提钾焙烧料得到含氯化钾、氯化钙的溶液，此溶液加入硫酸除去氯化钙后，由氯化钾制取硫酸氢钾，再由硫酸氢钾与沉淀磷酸钙在酸性条件下反应制成磷酸钾盐与磷酸的混合溶液，这种混合液经不同的加工处理制得磷酸钾盐产品。

2、根据权利要求1的方法，其特征在于分解原料矿石粉的稀盐酸浓度是含氯化氢6—25%（按重量计）。

3、根据权利要求1和2的方法，其特征在于提钾焙烧料的配料比是物料A（按重量计）：氯化钙（按有效成份重量计）：石灰粉（或石灰石粉，均按重量计）=1：0.3~0.8：1—5。

4、根据权利要求1和3的方法，其特征在于提钾焙烧料在高温炉中的焙烧温度是700℃—1500℃。

5、根据权利要求1和4的方法，其特征在于在磷酸钾盐与磷酸混合液中加入氢氧化钾中和其中的磷酸，制得磷酸钾盐晶体产品。

6、根据权利要求1和4的方法，其特征在于在磷酸钾盐与磷酸混合液中加入氢氧化铵中和其中的磷酸，制得磷酸钾铵盐晶体产品。

7、根据权利要求1和4的方法，其特征在于在磷酸钾盐与磷酸的

混合液中加入甲醇或乙醇、或丙醇、或丁醇、或异戊醇、或丙酮（称溶剂B）吸收其中的磷酸分离出磷酸钾盐固体产品，蒸馏溶剂B与磷酸混合液，回收溶剂B，同时得到磷酸。

8、根据权利要求1和7的方法，其特征在于沉淀磷酸钙、氯化钙、提钾焙烧料焙烧提钾后的尾渣、氯化钾、石膏、磷酸都可单独为产品使用或出售。

## 以磷矿石与含钾岩石生产磷酸钾盐

本发明是关于以磷矿石与硫酸、盐酸、硝酸、磷酸、王水都不溶解的含钾岩石（以下称含钾岩石）共生的磷钾共生矿石及这两种矿石分别存在的矿石为原料，采用化学化工的方法生产磷酸钾盐（或磷酸钾铵盐，下同）化工产品。

众所周知，磷酸钾盐是一种高效复合肥料，在工业上也有用途。目前制取磷酸钾盐的方法很多，主要有以下几种：

（1）中和法：用磷酸与氢氧化钾（或碳酸钾）中和反应制成，这种方法已用了100多年，至今仍在采用，参见《无机盐工业》83年9期1页。

（2）复分解法：用磷酸与氯化钾复分解反应制成，参见《无机盐工业》83年9期1页。

（3）直接法：用磷矿石、氯化钾、硫酸为原料制成，参见《化肥工业》1978年3期54页。

前两种方法均以磷酸、钾盐或钾碱为原料成本较高。第三种方法虽然直接采用磷矿石，但这种磷矿石必须是含磷品位高，铁、铝、镁杂质含量低或经过选矿处理的优质磷矿，而且仍需要成本较高的氯化钾为原料。

《四川化工》1980年第2期45页报导了用盐酸分解中品位磷矿石粉，酸分解液加入石灰乳（或石灰石粉）悬浮液制取沉淀磷酸钙；由商品氯化钾加硫酸制硫酸氢钾，最后由沉淀磷酸钙与硫酸氢钾反应制取磷酸钾盐的方法。此工艺需要商品氯化钾和存在对环境有污染的付产物氯化钙的处理问题。

磷矿石与含钾岩石特别是磷矿石与含钾岩石共生的磷钾共生矿石，一般含磷品位低，铁、铝、镁杂质含量高，按一般生产湿法磷酸评价磷矿的标准：在矿石中三氧化二铁+三氧化二铝与五氧化二磷之比 $\times 100\% < 8\%$ ；氧化镁与五氧化二磷之比 $\times 100\% < 3-5\%$ 。按此要求许多磷矿石都大大超过这个比值，磷钾共生矿石更是如此。对磷钾共生矿这类矿石一般难以加工处理，至今仍被认为是开采价值不大。随着高品位磷矿石和可溶性钾盐矿的开采耗费，如何利用这类矿石逐渐引起了人们的重视，许多研究者在致力于这方面的研究；国内有工厂曾用磷钾共生矿石经高温熔融水淬，粉碎后用磷酸或其他无机酸分解，制取磷酸钾盐，试验未取得成功；国内也有单位以类似矿石为原料，用硫酸钾与硫酸分解直接制取磷酸二氢钾，由于矿石中的铁、铝杂质的影响，试验亦未取得成功。

本发明的目的是利用磷矿石与含钾岩石特别是从含磷品位低，铁、铝、镁杂质高的磷矿石与含钾岩石共生的磷钾矿石中提取磷钾制造高含量的磷酸钾盐，这种方法是现有技术没有的。

本发明的特征是提供一种以磷矿石与含钾岩石共生的磷钾共生矿石或这两种矿石分别存在的矿石为原料，生产磷酸钾盐的方法：

(1) 将磷矿石与含钾岩石共生的磷钾共生矿石或磷矿石粉碎成20—120目，优先选择40—80目，在反应器中与含氯化氢6—25%（按重量%计）的稀盐酸，在20—60℃条件下分解反应5—130分钟，优先选择10—30分钟，得到含磷酸与氯化钙的酸分解液和含铁、铝杂质与含钾岩石的酸分解渣，从而将磷钾共生矿中的磷与铁、铝杂质和含钾岩石分开。

(2) 含有磷酸和氯化钙的酸分解液，通过加入石灰乳（或石灰石粉）悬浮液反应，中和其中的磷酸，然后沉降过滤得到沉淀磷酸钙

( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，使磷得到富集，滤液为氯化钙溶液。

(3) 将酸分解渣或含钾岩石粉或酸分解渣加含钾岩石粉(即物料A) 1份(按重量计)，配入分离沉淀磷酸钙的滤液氯化钙0.3—0.8份(按氯化钙重量计)，石灰粉(或石灰石粉) 1—5份(按重量计)优先选择1.5—3.5份(按重量计)制成提钾焙烧料；将提钾焙烧料置于高温炉中在 $700^\circ\text{C}$ — $1500^\circ\text{C}$ 下焙烧3小时—10分钟，或从焙烧制水泥的尾气中回收氯化钾，或将焙烧后的提钾焙烧料用水浸取，浸取液为含氯化钾与氯化钙的混合液，浸渣作制造水泥原料。将氯化钾与氯化钙的混合液加入硫酸反应先除去氯化钙生成石膏(硫酸钙，下同)并过滤出石膏，再将氯化钾(或从焙烧制水泥的尾气中回收的氯化钾)与硫酸反应，制取硫酸氢钾，放出的氯化氢回收成盐酸循环用于分解原矿，石膏为副产品。

(4) 将制得的硫酸氢钾与前制得的沉淀磷酸钙在酸性条件下反应生成磷酸钾盐和磷酸的酸性混合液。

(5) 在制得的酸性混合液中，加入少量氢氧化钾中和其中的磷酸，并进一步除去磷酸铁、铝杂质，经结晶分离得磷酸钾盐晶体产品；加入氢氧化铵中和其中的磷酸，进一步除去磷酸铁、铝杂质，经结晶分离得磷酸钾铵盐晶体产品；加入甲醇或乙醇、或丙醇、或丁醇、或异戊醇、或丙酮等吸收磷酸的溶剂(以下简称溶剂B)吸收其中的磷酸，分离出固体磷酸钾盐产品，蒸馏溶剂B与磷酸混合液，得到磷酸产品，溶剂B被回收利用。

本发明方法过程中制得的沉淀磷酸钙、氯化钙、氯化钾、硫酸钾(由氯化钾加入硫酸反应制成)、提钾焙烧料经焙烧提钾后的尾渣、石膏、磷酸都可单独作为产品利用或出售。

由于本发明有效地利用了磷矿石与含钾岩石共生的磷钾共生矿石及这两种矿石分别存在的矿石中的磷钾生产高品位磷酸钾盐，不存在氯化钙对

环境的污染和处理问题，不用或少用商品钾盐、钾碱，加之对原料矿石和付产物进行了综合利用，因而产品成本比其他方法大幅度降低。四川有一个磷钾共生矿，地质普查储量十多亿吨。

按本发明说明书的附图是用于描述本发明使用磷矿石与含钾岩石共生的磷钾共生矿石或这两种矿石分别存在的矿石为原料生产磷酸钾盐的简易流程。

按附图的流程将稀盐酸（线20）加入反应器（1）中再加入磷钾共生矿粉或磷矿石粉（线21）进行酸分解反应，然后分离出酸分解渣（线22）和酸分解液（线23）；将酸分解液送入反应器（2）中再加入石灰乳（或石灰石粉）悬浮液（线24）进行中和反应，然后分离反应料浆，滤渣为沉淀磷酸钙（线25），滤液为氯化钙（线26）；将氯化钙浓缩后在配料器（3）中与酸分解渣或含钾岩石粉或酸分解渣加含钾岩石粉（线26、27）即物料A、石灰粉（或石灰石粉，线28）配合成提钾焙烧料（线29）；将提钾焙烧料送入高温焙烧炉（4）中焙烧后送入浸取槽（5）中用水（线30）浸取，浸出液为氯化钾、氯化钙混合液（线31），分离浸渣（线32）浸液，浸渣作制水泥原料，浸液送入反应器（6）加入硫酸（线33）与氯化钙反应生成石膏（线34）被除去，氯化钾与硫酸反应制取硫酸氢钾（线35）生成的氯化氢（线36）回收成盐酸用于分解原料矿石；将硫酸氢钾在反应器（7）与沉淀磷酸钙在酸性条件下反应生成石膏（线37）和磷酸钾盐与磷酸混合液（线38），石膏被除去，将混合液送入反应器（8）。若加入氢氧化钾（虚线39）中和其中的磷酸进一步除去磷酸铁、铝杂质，浓缩结晶分离出磷酸钾盐晶体产品（线40）；若加入氢氧化铵（虚线39）中和其中的磷酸，进一步除去磷酸铁、铝杂质，浓缩结晶分离出磷酸钾铵盐晶体产品（线40）；若加入溶剂B（虚线39）吸收其中的磷酸，磷酸钾盐被析出，经分离得磷酸钾盐固体产品

(线40)·蒸馏溶剂B与磷酸混合液,回收溶剂B再利用,同时得到磷酸产品。

附图中反应器(8)的虚线表示加入不同的化学物质。

附图中高温焙烧炉(4)的(线41)表示从焙烧制水泥的尾气中回收氯化钾。

实施例:按本发明附图的流程,将化学组成为表1细度20—120目的磷钾共生矿粉1000克,与稀盐酸在5000毫升烧杯中分解反应,得到酸分解渣和酸分解液,再将酸分解液倒入5000毫升烧杯中,加入石灰乳进行中和反应,并过滤分离出沉淀磷酸钙,滤液为氯化钙溶液。〔原料矿石,酸分解渣,沉淀磷酸钙的主要化学组成(重量%)比较见表1〕。将物料A和过程中得到的氯化钙、石灰配制成提钾焙烧料,提钾焙烧料在马弗炉中焙烧后在浸取槽中用水浸取,过滤分离除去浸渣,浸液在5000毫升烧杯中加入过量硫酸生成石膏,除去石膏后制得硫酸氢钾,最后将前面制得的沉淀磷酸钙与硫酸氢钾在5000毫升烧杯中在酸性条件下反应制得磷酸钾盐和磷酸、石膏混合料浆,过滤分离出石膏得磷酸钾盐和磷酸混合液。此混合液在5000毫升烧杯中加入氢氧化钾中和其中的磷酸,进一步除去磷酸铁、铝杂质,结晶分离得磷酸钾盐产品226克。外观为白色晶体,全部为水溶,其化学组成见表2。

本发明不限于本实施例的范围。

附表1:原料矿石、酸分解渣、沉淀磷酸钙主要可比化学组成(按重量%计)比较

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	其他成份
原料矿石 (磷钾共生矿)	15.26	6.30	8.71	3.23	1.60	24.74	40.16
酸分解渣	1.34	11.30	15.75	5.29	4.70		61.12
沉淀磷酸钙	37.41	/	微	0.37	微	41.22	21.00

附表 2：产品磷酸钾盐（磷酸二氢钾）主要化学成份  
（重量%）

$P_2O_5$	$K_2O$	水份	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$MgO$	$SO_4^{=}$	$Cl^-$	其他成份
46.17	32.83	4.70	微	微	微	5.4	微	10.80

说明书附图

