



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104291350 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201410514376.4

(22)申请日 2014.09.29

(73)专利权人 中国地质大学(北京)

地址 100083 北京市海淀区学院路29号

(72)发明人 杨静 马鸿文 曾诚 王时健

刘昶江 马玺 王红丽

(74)专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理

有限公司 11100

代理人 程凤儒

(51) Int. Cl.

C01B 39/02(2006.01)

C01B 33/32(2006.01)

审查员 王蕾

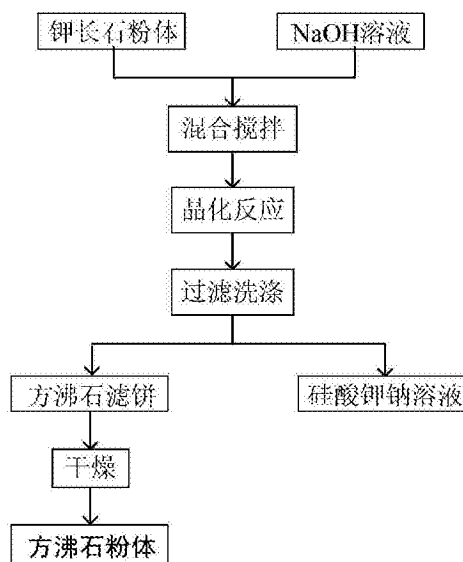
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

## (54)发明名称

一种钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺

## (57)摘要

本发明公开了一种钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺。此工艺是将钾长石矿石破碎、研磨至粒径 $<74\mu\text{m}$ 的粉体,再将钾长石粉体与一定浓度的氢氧化钠溶液充分混合,配置成料浆,料浆在反应釜中进行水热处理1~12小时,温度为 $180\sim 260^\circ\text{C}$ 。反应结束后,将所得混合物进行过滤、洗涤和干燥,即制得方沸石粉体,所得滤液为硅酸钾和硅酸钠混合碱液,可用于制取钾盐。本发明不仅为合成方沸石提供了廉价的钾长石原料和简单易行的工艺,同时解决了钾长石制取钾盐过程中硅铝副产品的减量化和高效利用问题。



1. 一种钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺,包括以下步骤:

钾长石原矿预处理:钾长石原矿经破碎、磨矿、选矿处理,得到钾长石含量大于65%的粉体物料;

原矿浆制备:将氢氧化钠与水混合得到氢氧化钠碱性溶液,将钾长石粉体与氢氧化钠碱性溶液充分混合得到原矿浆;

制备方沸石:将原矿浆进行水热碱法处理,即对原矿浆进行加热处理,经洗涤、过滤,所得滤饼经干燥即为方沸石粉体;滤液为硅酸钾钠混合碱液;所述的水热碱法处理钾长石粉体的反应温度为180~260℃,时间为1~12小时。

2. 根据权利要求1所述的利用钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:在所述的原矿浆制备和所述的制备方沸石中,直接利用氢氧化钠溶液对钾长石粉体进行水热处理,即直接利用氢氧化钠溶液和钾长石粉体进行加热反应。

3. 根据权利要求1或2所述的利用钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:在所述的制备方沸石中,水热碱法处理后的反应产物,先过滤,再洗涤,并将洗涤液并入滤液。

4. 根据权利要求1或2所述的利用钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:在所述的制备方沸石中,直接利用水热碱法处理钾长石粉体得到滤饼进行干燥,得到方沸石。

5. 根据权利要求1或2所述的利用钾长石水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:在所述的制备方沸石中,直接利用水热碱法处理钾长石粉体得到可用于制取钾盐的硅酸钾钠混合碱液。

6. 根据权利要求1或2所述的利用钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:所述原矿浆制备步骤中,

氢氧化钠溶液浓度:0.5~6M;

钾长石粉体粒度:<74μm;

原矿浆液固比的质量比,即氢氧化钠溶液/钾长石粉体的质量比:1~10。

7. 根据权利要求1或2所述的利用钾长石水热碱法合成方沸石的工艺,其特征在于:所述的水热碱法处理钾长石粉体的步骤采用单罐反应釜或管道溶出设备。

## 一种钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺

### 技术领域

[0001] 本发明涉及钾长石合成沸石及制取钾盐领域,具体是涉及钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺。

### 背景技术

[0002] 钾长石是构成地壳的主要铝硅酸盐矿物之一,包括透长石、正长石和微斜长石。在长期地质作用下,钾长石遭受风化或热液作用后,可以转变为沸石,其中的钾可以直接变为碳酸钾。但在实验室中,利用钾长石粉体直接合成沸石的难度很大,往往需要先将钾长石与纯碱等助剂进行混合、煅烧,得到水溶性或酸溶性化合物,再合成沸石。钾长石直接水热处理合成沸石的方法未见报道。

[0003] 发明人马鸿文等利用不同产地、来自不同岩石类型的钾长石粉体进行了合成微孔分子筛及提取钾盐的研究,在合成沸石以前,均需要利用碳酸钠等与钾长石一起焙烧,然后利用焙烧熟料,补充部分铝源、钠源或钾源作为合成沸石的原料。苏双青等利用碱性溶液处理钾长石,但得到的固体产物为钾霞石、霞石、水羟方钠石等似长石类矿物以及雪硅钙石矿物。韩效钊等同样利用氢氧化钠溶液与钾长石反应得到了霞石相。然而,迄今为止,将钾长石粉体在碱性溶液中直接转化为沸石的研究尚未见报导。

[0004] 与高岭石原料相比,钾长石用于合成沸石不仅可以提供硅铝组份,还同时提供了钾钠组份。通过钾长石粉体与氢氧化钠溶液反应,采用一步水热处理成功合成方沸石,钾长石中的钾离子同时被溶出,可用于制取钾盐。将钾长石中的大部分硅铝组份直接合成沸石,对于利用钾长石粉体制取钾盐过程中硅铝副产品的减量化以及高效化利用具有重要意义。

### 发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题主要包括:在不引入沸石晶种、硅酸钠以及其他模板剂原料的条件下,钾长石粉体经水热碱法处理直接合成方沸石的简单易行和高效利用的技术;为合成方沸石提供富硅铝碱的廉价矿物原料;钾长石粉体制取钾盐过程中硅铝副产品的减量化和高效利用技术;提供钾长石制取钾盐需要的富钾溶液。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供的技术方案如下:采用钾长石矿为原料,经破碎、研磨制得钾长石粉体,将钾长石粉体与0.5~6M氢氧化钠溶液按一定比例充分混合,得到混合料浆,将混合料浆在反应釜或管道溶出设备中,采用180~260℃,1~12小时的条件进行热处理,反应结束后,将得到的混合物进行过滤、洗涤至pH=7左右,即可得到富钾溶液和方沸石滤饼,滤饼在105~110℃条件下烘干,即得到方沸石粉体。

[0007] 本发明的工艺步骤:

[0008] (1)钾长石原矿预处理:钾长石原矿经破碎、磨矿、选矿等常规处理,得到钾长石含量大于65%、粒度<74μm的粉体物料;

[0009] (2)原矿浆制备:将氢氧化钠与水混合得到一定浓度的碱性溶液(0.5~6M),将钾长石粉体与氢氧化钠溶液以一定配比(氢氧化钠溶液/钾长石粉(质量比)=1~10)充分混

合得到原矿浆；

[0010] (3)原矿浆水处理：采用单罐反应釜或管道溶出设备对原矿浆进行水热碱法处理，即对原矿浆进行加热处理，温度和时间分别为180~260℃和1~12小时，从而得到水热产物。

[0011] (3)产物过滤和洗涤：将水热处理后的矿浆进行过滤，洗涤4~5次，将洗涤液并入滤液，所得滤液即为可用于制取钾盐的富钾溶液，同时得到方沸石滤饼。

[0012] (4)滤饼干燥：将上述方沸石滤饼进行干燥处理，干燥条件为105~110℃和16~24小时，即得到方沸石粉体。

[0013] 具体而言，一种钾长石粉体水热碱法合成方沸石的工艺，包括以下步骤：

[0014] 钾长石原矿预处理：钾长石原矿经破碎、磨矿、选矿处理，得到钾长石含量大于65%的粉体物料；

[0015] 原矿浆制备：将氢氧化钠与水混合得到氢氧化钠碱性溶液，将钾长石粉体与氢氧化钠碱性溶液充分混合得到原矿浆；

[0016] 制备方沸石：将原矿浆进行水热碱法处理，即对原矿浆进行加热处理，经洗涤、过滤，所得滤饼经干燥即为方沸石粉体；滤液为硅酸钾钠混合碱液。

[0017] 在所述的原矿浆制备和所述的制备方沸石中，直接利用氢氧化钠溶液对钾长石粉体进行水处理，即直接利用氢氧化钠溶液和钾长石粉体进行加热反应。

[0018] 在所述的制备方沸石中，水热碱法处理后的反应产物，先过滤，再洗涤，并将洗涤液并入滤液。

[0019] 在所述的制备方沸石中，直接利用水热碱法处理钾长石粉体得到滤饼进行干燥，得到方沸石。

[0020] 在所述的制备方沸石中，直接利用水热碱法处理钾长石粉体得到可用于制取钾盐的硅酸钾钠混合碱液。

[0021] 所述原矿浆制备步骤中，

[0022] 氢氧化钠溶液浓度：0.5~6M；

[0023] 钾长石粉体粒度： $<74\mu\text{m}$ ；

[0024] 原矿浆液固比的质量比，即氢氧化钠溶液/钾长石粉体的质量比：1~10。

[0025] 所述的水热碱法处理钾长石粉体的反应温度为180~260℃，时间为1~12小时。

[0026] 本发明的有益效果如下：

[0027] 本发明利用钾长石粉体水热碱法合成方沸石，通过钾长石粉体和氢氧化钠溶液反应，将钾长石粉体中60%以上的 $\text{SiO}_2$ 和近全部 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 用于制备方沸石，85%以上 $\text{K}_2\text{O}$ 溶出，可用于制备钾盐。充分利用了钾长石粉体中的硅铝组份直接水热合成高附加值的方沸石粉体，与采用化工原料合成方沸石的工艺相比，可明显降低原料成本。同时钾长石中的大部分 $\text{K}_2\text{O}$ 溶出，得到高浓度的富钾溶液，可降低制备钾盐的成本。与采用高岭石等矿物原料合成方沸石相比，还可以充分利用钾长石中的钾资源制取钾盐，进一步提高经济效益

## 附图说明

[0028] 图1合成方沸石的X射线粉晶衍射图

[0029] 图2钾长石粉体水热碱法合成方沸石工艺流程图

### 具体实施方式

[0030] 如图2所示,采用钾长石矿为原料,经破碎、研磨制得钾长石粉体,将钾长石粉体与0.5~6MNaOH溶液按一定比例充分混合,经混合搅拌,得到混合料浆,将混合料浆在反应釜或管道溶出设备中,采用180~260℃,1~12小时的条件进行热处理,晶化反应结束后,将得到的混合物进行过滤、洗涤至pH=7左右,即可得到富钾溶液即硅酸钾钠溶液和方沸石滤饼,方沸石滤饼在105~110℃条件下烘干,干燥后即得到方沸石粉体。

[0031] 本发明利用钾长石粉水热碱法合成方沸石和工艺,通过钾长石粉和碱性溶液反应,将钾长石粉中60%以上的SiO<sub>2</sub>和近全部Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>用于制备方沸石,85%以上K<sub>2</sub>O溶出,可用于制备钾盐。充分利用廉价矿物原料钾长石粉中的硅铝组份直接水热合成高附加值的方沸石粉体。同时钾长石中的大部分K<sub>2</sub>O溶出,得到高浓度的富钾溶液,即硅酸钾钠溶液可降低制备钾盐的成本。

[0032] 实施例1

[0033] 钾长石原矿经破碎、磨矿、选矿处理得到钾长石粉体原料,化学成分如下(%):

[0034] 表1 钾长石粉体的化学成分分析结果(wB%)

[0035]

样品号	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量	总量
XS1204	59.69	0.58	18.56	1.39	1.39	0.12	0.89	2.18	4.30	8.51	0.05	1.88	99.54

[0036] 该钾长石矿粉的主要物相组成为:钾长石69%。

[0037] 将钾长石粉体原料、氢氧化钠与蒸馏水按配比(氢氧化钠溶液浓度为2M,氢氧化钠溶液/钾长石粉的质量比=1:2)混合,充分搅拌后,将混合物浆料移入1000mL高压反应釜中,加热到260℃,恒温3小时,自然冷却至室温,过滤,洗涤4~5次至洗液液pH=7~8时,将滤饼放入烘箱,烘干温度105℃,时间16~24h,得到固体样品,固体样品即为方沸石。

[0038] 实施例2

[0039] 钾长石原矿经破碎、磨矿、选矿处理得到钾长石粉体原料,化学成分如下(%):

[0040] 表1 钾长石粉体的化学成分分析结果(wB%)

[0041]

样品号	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量	总量
XS1204	59.69	0.58	18.56	1.39	1.39	0.12	0.89	2.18	4.30	8.51	0.05	1.88	99.54

[0042] 该钾长石矿粉的主要物相组成为:钾长石69%。

[0043] 将钾长石粉体原料、氢氧化钠与蒸馏水按配比(氢氧化钠溶液浓度为6M,氢氧化钠溶液/钾长石粉的质量比=1:10)混合,充分搅拌后,将混合物浆料移入1000mL高压反应釜中,加热到260℃,恒温8小时,自然冷却至室温,过滤,洗涤4~5次至洗液液pH=7~8时,将滤饼放入烘箱,烘干温度105℃,时间16~24h,得到固体样品,固体样品即为方沸石。合成方沸石的化学成分(表2)和物相分析图(图1)如下:

[0044] 表2 合成方沸石的主要化学成分(wB%)

---

	样品号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	硅铝摩尔比
[0045]	XSZ03	45.42	20.38	16.39	2.06	1.89

---

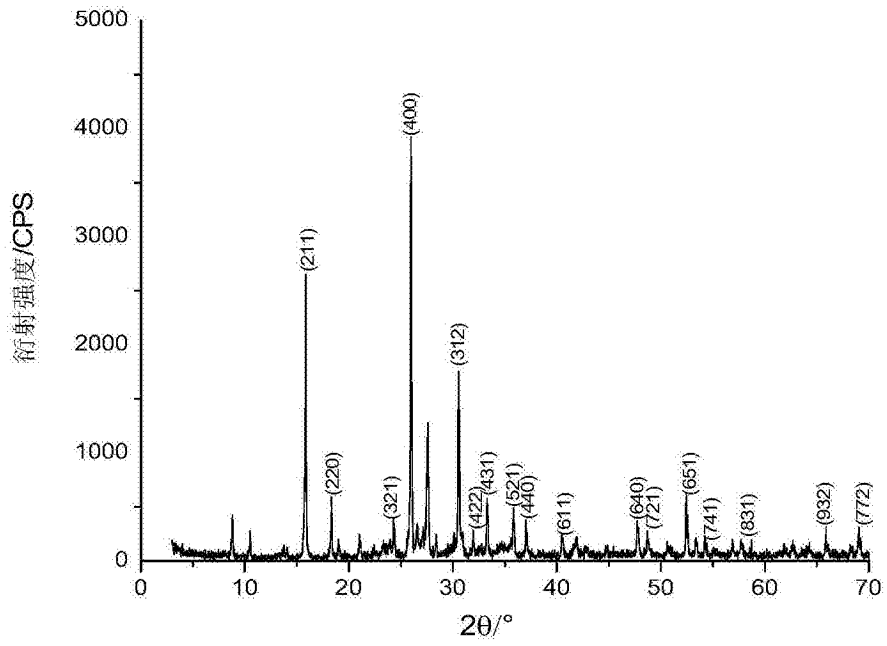


图1

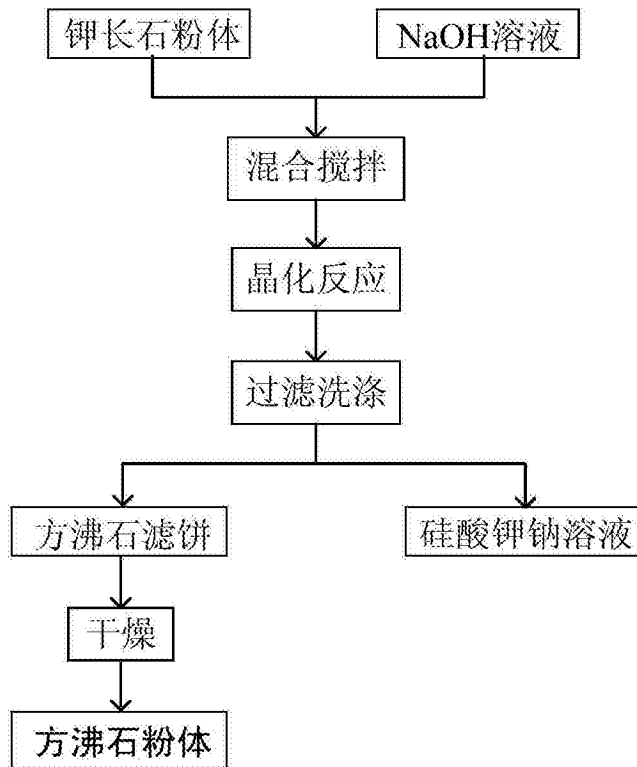


图2