

非金属矿开发利用

# 叶营伊利石矿制取钾肥及硅粉的试验研究\*

张军营, 陈廷臻

(河南省地质科学研究所, 郑州市, 450053)

**摘要:**介绍了平顶山市叶营伊利石矿的矿床地质特征、矿石特征。该伊利石矿经焙烧、酸解、加氨中和、蒸凝可制取钾肥, 酸浸渣粉磨即得工业补强剂硅粉, 该工艺为伊利石的开发利用开辟了新的途径。

**关键词:**伊利石, 钾肥, 硅粉, 焙烧, 酸解, 中和

中图分类号: TD875+.9 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2002)04-0014-06

## A Study on Preparation of Potassic Fertilizer and Silica powders from Yeying Illite Ores

ZHANG Jun - ying , CHEN Ting - zhen

(He 'nan Institute of Geological Science , Zhengzhou 450053 , China)

**Abstract :** This paper introduces deposit geological characteristics and ore features of Yeying illite ores deposit in Pingdingshan City. Potassic fertilizer can be prepared from the ore by a process of "roasting—acid dissolution—neutralization by ammonia—evaporation—coacervation" and the industrial filling, silica powder, can be obtained from the acid leaching residue by pulverization. This technique opens up a new way for utilization of illite ores.

**Key words :** illite ores ; potassic fertilizer ; roasting , acid dissolution , neutralization

伊利石又称水白云母, 因最早发现于美国的伊利岛而得名; 是一种富钾的层状硅酸盐云母类粘土矿物。因为伊利石具有良好的吸附性和可塑性, 以及明亮、光滑、质软、粒径细小、耐热、遮光率高等优良性能, 而广泛应用于陶瓷、塑料、橡胶、造纸、建材、化工等领域。

## 1 矿床地质特征简况

河南省平顶山市叶营伊利石矿位于华北地台南缘, 华熊台缘凹陷带中部, 澠池—确山陷褶东中段。区内地层出露有(1)太古界太华群铁山岭组(Art)黑云斜长混合片麻岩夹鞍山式磁铁矿层, 厚度大于 186m。(2)中元古界汝阳群云梦山组(Pt<sub>2</sub>Y)紫红色、灰白色

\* 收稿日期 2002-04-24

基金项目: 原河南省地质矿产厅 1997 年度科技计划项目(豫地字 1997[29]号文)

作者简介: 张军营(1967-), 男, 河南尉氏人, 大学本科, 工程师, 主要从事非金属矿产开发利用研究和  
万方数据  
矿山环保。

中粒石英砂岩夹灰绿色、紫红色页岩等,厚197m。(3)震旦系罗圈组(ZL)按岩性分为2段,下段(ZL<sup>1</sup>)为灰紫色、黄绿色泥砂质冰碛砾岩,上段(ZL<sup>2</sup>)为紫红色含铁质页岩及灰绿色水云母粘土岩(伊利石矿层),厚39m。(4)寒武系(ε)按岩性分为2组,辛集组(ε<sub>1</sub>X)是一套含磷碎屑岩系,厚21m;朱砂洞组(ε<sub>1</sub>Z)为泥质条带豹皮灰岩,厚21m。(5)第三系洛阳组(N<sub>1</sub>L)灰白色、灰黄色细砂岩、泥岩和灰岩,厚25m。(6)第四系主要为中更新统及全新统亚粘土、亚砂土,厚3~8m。

区内地质构造比较简单,褶皱以辛集背斜为主,断裂主要以北西西向为主并控制矿区南部边界。含矿层位为震旦系罗圈组上段,岩性为灰绿色含粉砂质泥岩。矿石自然类型为伊利石水云母粘土岩。

矿区水文地质条件简单,没有较大河流,只有冲沟,常年干枯无水,大气降水易自然排泄,基本无水患之忧。矿区工程地质条件亦属简单。

矿体走向近东西,上部覆盖有1~10厘米厚度不等的第四系堆积物,埋藏浅,适合露天开采。据勘探资料,该矿床长3km,宽600m,面积1.8km<sup>2</sup>,平均厚度34m,总储量C+D级1140.25万t,为一特大型矿床。

## 2 矿石特征

### 2.1 矿石物理特征

灰白微带浅黄绿色,致密一致细粒结构,块状构造。具滑感,硬度低,指甲可划动。稍用力即可劈成小块。潮湿时,块状可擀成饼状,有一定粘性,在水中能较快地分解成细小碎块,但不膨胀。经搅拌即可形成胶状悬浮液,说明矿石的粒度组成很细,分散性良好。经煅烧后颜色呈肉红~褐红色。具较好的加工性能。矿石中伊利石含量较高,达75%。

### 2.2 矿石的化学成分

水云母是一种富钾的层状硅酸盐矿物,

晶格中含有不等量的铁、镁等阳离子,成分比较复杂,其化学结构式: $K_{<1}(H_2O)_k\{Al_2[Al-Si_3O_{10}](OH)_{<2}\cdot nH_2O\}$ ,其中K<sup>+</sup>可被Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等离子置换,而Al<sup>3+</sup>可被Fe<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等离子置换。矿石的化学成分为:SiO<sub>2</sub>60.60%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>17.03%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>6.73%、K<sub>2</sub>O 5.79%、Mn 0.046%、Cu 0.0016%,经提纯后的伊利石化学成分:SiO<sub>2</sub>54.58%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>21.93%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>7.41%、TiO<sub>2</sub>0.90%、K<sub>2</sub>O 8.88%、Na<sub>2</sub>O 0.39%、MgO 1.37%、CaO 1.25%。

### 2.3 矿石的矿物组成

据显微镜下观察,X射线衍射分析结果及化学多项分析数据,水云母粘土岩的矿物组成为:水(白)云母74%,石英17%,长石4%,褐铁矿(含少量针铁矿)3%,绿泥石1%,菱铁矿1%,金红石、黑云母及白云母等少量及微量。

可以看出,原矿中水(白)云母的含量达74%左右,说明矿石纯度较高,矿石中粘土矿物只有伊利石(水白云母)一种,不见蒙脱石、高岭石等难与伊利石分离的矿物,矿石中主要的铁矿物为褐铁矿,还有菱铁矿及绿泥石中少量的铁,金红石和白铁矿含有少量的钛,钛的主要载体还是伊利石(水白云母)。

### 2.4 矿石的结构特征

矿石中主要矿物水白云母结构极为细微,多数粒径在1~2μm,有部分小于1~0.5μm,能穿透滤纸,在高倍光学显微镜下也难以分辨出其颗粒界限,极少数水白云母鳞片可达40~50μm。矿石中的石英在显微镜下可分出两种:一种为较粗的石英颗粒,它们有的成单体,有的与褐铁矿构成团块;另一种为微粒石英,粒径小于400目,这部分石英很难在分级提纯过程中与水白云母分离。矿石中褐铁矿多数呈非晶质胶状或铁硅质团块存在,其中有少量的已结晶成针铁矿,这些团块

在调浆中不易分散,因此大部分成为沉砂而除去。但矿石中还有部分微细粒褐铁矿夹杂在水白云母中,与微粒石英一样,也很难在分选过程中与水白云母分开,因此最终产品中铁含量较高。矿石的粒度分布见表1。

表1 伊利石的粒度分布(%)

粒度( $\mu\text{m}$ )	-2.0	-5.0	-10	-15
含量	16.0	42.8	85.7	95.7
粒度( $\mu\text{m}$ )	-20	-25	-45	-60
含量	96.5	97.5	98.9	100

### 3 加工工艺试验

#### 3.1 试验仪器、设备

主要仪器、设备有:实验室用陶瓷磨、烘箱、双联电炉、箱式电阻箱、恒温水浴锅、振筛机、离心沉淀机、高速加热混合机、天平、台秤、计量筒、烧杯、漏斗等。

#### 3.2 样品的制备

样品制备方法为:手选、干燥、粉磨、湿法选别。手选在矿区进行,将矿石中的杂质手工剔出,包装运回实验室干燥、粉磨、筛分。根据后续试验方案分成不同的级别(粒级)以备加工。湿法选别是粘土矿物最常用的选矿方法之一,矿石样经湿法棒磨、调浆,按自然沉降法分级、浓缩、脱水、烘干、研磨、筛分,制备试验用矿样。

表2 水(白)云母粘土样品主要化学成分(%)

样号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ym	60.26	17.84	7.78	5.04
Py	54.58	21.93	8.68	7.41

经过两种不同工艺路线加工发现:干法粉磨和湿法处理所得矿样其化学成分差别较小,对后续试验影响不大。经过对比选择,采取干法粉磨制样,加工成-100目、-200目、-325目三种粒级,经分析三种粒级试样成分基本一致。此处需说明的一点是选用冲

击式粉碎工艺可以除去伊利石矿石中的部分杂质;另外加工制样工程中必须防止污染。

#### 3.3 试样的预处理

水云母矿含有结构水和多量的吸附水,其耐热程度不高,在酸解作业前对水云母矿粉进行焙烧,可以提高其反应活性,使酸解反应更能顺利进行。经试验证明:在不同温度下焙烧的试样,酸解工艺钾的提取率大不一样。

#### 3.4 酸化反应

##### 3.4.1 用酸选择

利用水云母粘土矿制取钾肥,如钾肥产品中含有Cl<sup>-</sup>,将使产品使用受到限制(有许多农作物忌氯),同时会降低产品的价值。据此我们选择H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为首选用酸。

##### 3.4.2 酸度确定

在酸解作业过程中,所投入的酸量往往是实际反应耗酸量的几倍,甚至更多。若酸量不够将使酸解反应不能充分进行,钾提取率将会很小,故应在保证酸解反应的基础上,适当提高反应酸度。我们进行了不同酸度条件下的酸解试验,其结果见表3。

表3 不同酸度(%)条件下的钾提取率(%)

试验组号	I			II		
	Ym-l	Ym-n	Ym-p	Py-e	Py-f	Py-m
反应酸度	40	50	60	40	47	60
钾提取率	37.1	43.7	57.1	6	15	38

注:每组试验除酸度不同外其它条件相同。

根据后续工艺试验结果,经过优选后针对不同酸度影响酸解作业钾提取率进行系列试验,表明酸解作业的酸度以50%~60%为佳。

##### 3.4.3 液固比的确定

酸解反应液固比的大小直接影响酸化反应的进行,液固比太小,虽然酸度较大,但反应速度较慢,液固比增大,保持一定的反应酸

度势必加大硫酸的用量,增加生产成本和作业循环流量。

干法焙烧后,焙烧物料粉化制浆,其液固比以1.5:1为好,若经湿法选矿提纯,为减少设备投资和作业环节,可待分级溢流物料充分静置沉淀后,提取上层清液,下层沉淀物料其液固比接近3:1,可直接加酸反应。

### 3.4.4 酸解反应条件试验

在上述条件相同固定的情况下,下列因素对钾提取率有重要影响。

(1)粒度:试验结果表明,矿石粒度对钾提取率影响不大,粒度细,钾提出率稍高,但粒度太小,将增加作业成本。

(2)温度:由试验可知,随着反应温度的提高,钾、铝等溶出率均能增高。

(3)压力:提高酸解反应的压力将会增加钾、铝等的溶出率。

(4)时间:时间太短,酸解反应不充分,钾、铝等溶出率低;时间延长,溶出率并不明显增高,反而增加能耗。

通过以上试验发现:水云母矿经适当焙烧活化后,更易于被硫酸酸解,钾、铝的溶出率(提取率)较高。其较为适宜的酸解反应条件为:水云母矿粉粒度-100目左右,反应体系酸度50%左右,酸解反应(溶出)时间为6~8h,反应温度95℃。在此条件下得到的酸解液及硅粉成分见表4、5。

表4 酸解反应浸取液成分分析(mg/L)

试验组号	K <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	2745	6300
II	5912	14527

表5 酸解反应后硅粉(洗涤至中性)成分分析(%)

样号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O
Py	92.17	2.67	0.43
Pm	90.46	3.84	0.62

### 3.4.5 浸取作业

酸解反应的产物为硫酸、硫酸铝、硫酸

钾、硫酸铁和其它微量硫酸盐以及大量硅渣(二氧化硅)的混合体,使它们有效地分离是制备钾肥和其它化工产品所必须的程序。我们采取多次浸取工艺,不但提高了作业效率,减少了酸液量,而且可以提高所得酸解液硫酸盐的浓度。

首先将酸化反应浆料加入2倍于矿粉量的热水,加热煮沸后静置分层,抽取上层液体作为一次浸取液,这部分液体含有大量未反应的硫酸,可循环至酸解反应的调浆作业,在保证反应体系酸度不变的情况下,这样可减少反应用酸量;也可备存供后续分离K<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>用。重复浸取作业2次可以把已反应出来的离子基本提出。若浸取作业使用冷水将加大用水量,使浸取液硫酸盐的浓度大大降低,并使后续晶化作业复杂化,增大作业成本。

### 3.5 浸取液制钾氮肥

浸取液是硫酸及硫酸盐(K<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>等)的混合液,根据浸取作业用水的多少和不同的浸取次数其硫酸盐的浓度也有差异。浸取液经氨化中和生成硫酸钾铵和氢氧化铝铁沉淀,经过滤可使K<sup>+</sup>与Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>分离,而分别制备钾氮肥(硫酸钾铵)和其它化工产品——氢氧化铝、聚羟基铝铁、4A沸石等。

#### 3.5.1 钾氮肥的制备

氨中和过滤所得滤液是硫酸铵和硫酸钾的混合液,经浓蒸、冷凝、结晶形成硫酸钾铵复盐(系二者的固溶体),这就是钾氮肥。所得试样化学成分分析见表6。

表6 钾氮肥化学成分分析(%)

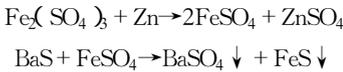
样号	1	2	3	4	5
K <sub>2</sub> O	7.30	5.17	9.13	8.41	11.36
NH <sub>3</sub>	16.41	14.62	16.27	17.32	17.02

系列试验表明:降低酸解反应的硫酸用量,可以显著提高钾肥产品中K<sub>2</sub>O的含量。根据市场的变化,亦可灵活地调整产品方案,

浸取液经除铁净化后,控制结晶条件可以分别产出钾明矾和硫酸铝,使得本项目有极强的市场适应性。

### 3.5.2 氢氧化铝的制备

利用浸取液可以制取氢氧化铝。为了提高氢氧化铝的纯度,可在氨中和反应前在浸取液中加入少量锌粉,使 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>,再加入 BaS 而使 Fe<sup>2+</sup> 与 Al<sup>3+</sup> 分离。其化学反应原理如下:



除铁净化后,滤液氨中和形成 Al(OH)<sub>3</sub> 沉淀,过滤、水洗、干燥即得氢氧化铝产品。

### 3.5.3 聚羟基铝铁的制备

氨中和过滤得到的滤饼是氢氧化铝和氢氧化铁的混合物,利用盐酸处理氢氧化铝铁可制取聚羟基铝铁(复合净水剂)。根据要求的盐基度选择配料比,反应温度控制在 95~98℃,反应时间 1h。制得的聚羟基铝铁成分:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>33.50%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.8%,pH4.3。

## 3.6 工业补强剂——硅粉的制备

### 3.6.1 硅粉物性分析

水云母粘土矿经酸解提钾后的尾矿其主要化学成分为 SiO<sub>2</sub>,水洗到中性经干燥、粉

磨,得到硅粉,是一种优良的物理填充剂。物性测试分析结果表明:硅粉(-325目)325目筛余 0.1%、比表面积 18.50m<sup>2</sup>/g、堆比重 0.28g/cm<sup>3</sup>、酸碱度中性、白度 82%、湿度 < 1%、形状为粒状和鳞片状、硬度 2~3。这种材料含有部分孤立的亚微非聚结的颗粒,可广泛地应用于粘合剂和聚氨酯甲酸酯、环氧树脂、聚酯树脂以及硅橡胶之中,同时可用于油漆、造纸等工业。

硅粉的化学成分随酸解反应进行的程度不同而不同,但其化学成分微量变化对其作为填料影响不大。

### 3.6.2 硅粉作为橡胶补强剂的应用

为检测硅粉(-325目)作为橡胶中补强剂的性能,我们委托相关橡胶厂进行了与半补强炭黑等橡塑填料填充性能的对比试验。所送样品 1# 为未改性硅粉;2# 物样经过改性处理,偶联剂系硅烷偶联剂,表面活性剂为硬脂酸,经高速加热搅拌机干法处理制得;3# 活性轻钙;4# 半补强炭黑;5# 未改性水云母矿粉;6# 改性水云母矿粉。配方:1# 烟片 100.00,氧化锌 5.00,硬脂酸 2.00,防老剂 D1.00,促进剂 CZ1.70,硫黄 3.30,松焦油 3.0,矿样添加量 50.00,合计 166.00 份。橡胶制品性能见表 7。

表 7 橡胶制品配方试验结果

样品号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
扯断强力(MPa)	22.10	26.10	21.60	≥24	17.7	23.7
300%定伸强力(MPa)	4.20	6.20	2.0~3.60	4.0~6.0	5.6	5.3
扯断伸长率(%)	580	640	620	>600	520	610
永久变形(%)	42	38	36		36	39
硬度(邵氏)	62	61	52	65	68	64

从试验结果可以得出结论:

(1)硅粉经粉磨加工后可以作为优良的橡胶制品填充材料。

(2)硅粉经改性处理后,其填充性能更优,可使制品获得较好的综合性力学性能指  
万方数据

标,可以作为半补强炭黑的代用品。

(3)硅粉和水云母原矿粉对比(1#、2#与 5#、6#对比)可知,前者填充性能远远优于后者,这是由于酸化反应增加了硅粉表面活性,同时又部分地保持了水云母鳞片状结构,使其更好地与有机体相融合。

### 3.6.3 硅粉作为造纸填料的应用

经有关造纸厂对 - 325 目硅粉进行测试,认为该粉样完全可以作为造纸填料。但由于原矿白度偏低,酸解处理后所得的硅粉白度不高,限制了使用范围。

但在上述水洗作业过程中,对悬浮液进行分级后而获得的 - 10 $\mu\text{m}$  硅粉,其白度测定为 85% 左右;若再提纯而得 - 2 $\mu\text{m}$  的微粒,其白度更高,用作造纸涂料是完全可行的。

### 3.7 最佳工艺流程

综上所述,伊利石粘土矿酸解提钾的最佳工艺流程如图 1 所示。

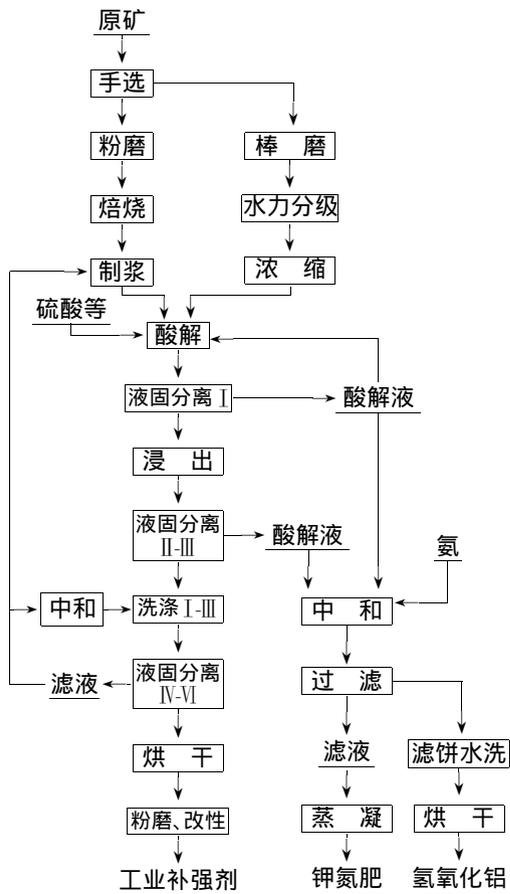


图 1 伊利石粘土矿酸解提钾最佳工艺流程

## 4 工业实施

处理 1t 伊利石原矿的原料消耗(t)为: 95% 硫酸 0.45、氨水 1.0、分散剂 0.002、煤 1.5t、电 400 度。按处理 1t 伊利石原矿计,可得钾氮肥 0.35t、氢氧化铝 0.15t、工业补强剂 0.45t。工业实施过程无废渣,废液部分闭路循环,部分经简单处理后可达标排放。本工艺可确保环境污染物实现零排放。

## 5 结语

河南省是伊利石资源大省,资源量居全国首位,但其开发利用程度较低,开发的产品主要为橡胶、塑料用填料。目前,国内钾肥主要依靠进口,多元复合肥料是现代化肥的发展趋势,利用伊利石取钾氮肥,同时开发生产出氢氧化铝、工业补强剂等产品,市场前景广阔,经济和社会效益良好。

### 参考文献:

- [1] 非金属工业手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1992. 12.
- [2] 江体乾,等. 化工工艺手册[M]. 上海:科学技术出版社, 1992. 2.
- [3] 张凌燕等. 石英型伊利石矿石选择性超细粉碎试验研究[J]. 矿产保护与利用, 1997(2).
- [4] 姬清海. 平顶山伊利石在橡胶中的应用研究[J]. 矿产保护与利用, 1999(3).
- [5] 赵继安. 我国伊利石研究开发的现状及展望[J]. 无机盐工业, 1999(4).
- [6] 郭国甫等. 伊利石粉料在塑胶制品中的开发应用初探[J]. 非金属矿, 1996(1).