

中国钾资源与钾盐工业可持续发展

马鸿文¹, 苏双青^{1,2}, 刘浩², 杨雪², 彭辉³, 俞子俭³

1. 中国地质大学(北京)矿物材料国家专业实验室, 北京 100083

2. 昊青新材技术有限公司, 北京 100083

3. 陕西大秦矿业有限公司, 陕西 西安 710065

Ma Hongwen¹, Su Shuangqing^{1,2}, Liu Hao², Yang Xue², Peng Hui³, Yu Zijian³

1. National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences(Beijing), Beijing 100083, China

2. Blue Sky Technology Co. Ltd, Beijing 100083, China

3. Shaanxi Daqin Mining Co. Ltd, Xi'an 710065, China

Ma Hongwen, Su Shuangqing, Liu Hao, et al. Potassium resource and sustainable development of potash salt industry in China. *Earth Science Frontiers*, 2010, 17(1):294-310

Abstract: Insoluble potash ores of different types from fourteen representative localities are characterized by microcline as principal mineral phase enriched in potassium. By pretreating the ores with such a procedure as ore crushing, bed sorting, wet magnetic sorting, and so on, potassium feldspar powders with purities up to 75% to 95% are prepared first. And then, with sodium carbonate as an additive, the powders are sintered at intermediate temperature, or with alkaline-lime as additive, the powders are hydrothermally treated, the both procedures lead to structural decomposition of potassium feldspar to form a mixture of sodium metasilicate and sodium (potassium) metaluminate. And further, the aluminosilicate mixtures are hydrolyzed to form liquors rich in K^+ , Na^+ , and $[SiO_2(OH)_2]^{2-}$ ions. By introducing CO_2 gas into the liquors, the liquors are then converted into water-salt solutions in the ternary system of $NaHCO_3$ - $KHCO_3$ - H_2O . By evaporation, crystallization of $NaHCO_3$, separation from the liquors, and then evaporating the residual liquors, and crystallization of $KHCO_3$, owing to much smaller solubility of the former, both of precipitants are separated, and at last by calcinating the precipitants at $200\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h, potassium carbonate, or potassium sulfate and potassium nitrate are easily prepared, by reacted respectively with sulphuric acid and nitric acid. In such a way, the components of Al_2O_3 , and more than 40% of SiO_2 in potassium feldspar of the ores are also manufactured into valuable chemical products, i.e., various alumina and inorganic siliceous compounds, giving rise to nearly 100% output coefficient of the potassium feldspar resources, close to zero discharge of solid wastes, waste waters, and exhaust gases. The procedures are of energy saving, high efficiency, and clean production. It is therefore feasible to be industrialized at large scale both in decreasing import volume of potash fertilizer and maintaining the safety of crop productions in China, as well as enhancing the self-supply degree of soluble potassic resources.

Key words: insoluble potash ore deposit; potassium feldspar; potassium carbonate; potassium nitrate; potassium sulfate; potash fertilizer industry; clean production

收稿日期: 2009-12-28

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划课题(2006BAD10B04)

作者简介: 马鸿文(1952—), 男, 教授, 博士生导师, 岩石矿物材料学专业, 从事矿物材料科学及制备技术、硅酸盐体系化学平衡与材料设计、结晶岩热力学与相平衡领域的教学与研究。E-mail: mahw@cugb.edu.cn

摘要: 对全国 14 个代表性产地的非水溶性钾矿物的研究表明, 其主要富钾矿物相均为微斜长石。对此类矿石进行选矿预处理, 可制得纯度达 75%~95% 的钾长石粉体。实验研究结果表明, 采用以碳酸钠为配料的中温烧结法, 或以碱石灰为配料的水热分解法, 均可使钾长石的结构发生分解, 生成偏硅酸钠、偏铝酸钾(钠)等化合物, 并水解为富含 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 、 Na^+ 、 K^+ 的碱性溶液, 通入 CO_2 进行酸化反应, 滤液为 $\text{NaHCO}_3\text{-KHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 三元水盐体系, 经浓缩、分离、纯化、结晶, 可制取碳酸钾或硫酸钾、硝酸钾等其他钾盐(肥)产品。原矿中的 Al_2O_3 和 40% 以上的 SiO_2 组分亦可制成不同规格的氧化铝和无机硅化合物等高值产品。整个工艺过程符合钾长石资源利用率 100%、“三废”接近零排放的高效节能和清洁生产的要求。本项技术实现规模化工业生产, 将有助于缓解我国水溶性钾盐资源极缺的矛盾, 显著减少钾盐(肥)消费的进口依存度, 提高中国钾盐资源的保证程度, 维护粮食供给的战略安全。

关键词: 非水溶性钾矿; 钾长石; 碳酸钾; 硝酸钾; 硫酸钾; 钾肥工业; 清洁生产

中图分类号: P619.235 文献标志码: A 文章编号: 1005-2321(2010)01-0294-17

1 中国钾资源及钾盐供需状况

1.1 钾盐资源概况

钾是决定农业丰产的三大营养元素之一。2005 年钾素对中国 GDP 的贡献达 2 000~2 500 亿元, 占 GDP 总量的 20%~30%, 其中 95% 是作为钾肥对农作物的增产增收^[1]。据土壤普查资料, 全国约 70% 的耕地缺钾, 其中 45% 的耕地严重缺钾。2007 年我国农业施肥氮钾比例为 1:0.16, 与发达国家 1:0.42 的基础比例差距甚大^[2]。

世界钾盐产量的 90% 以上用作钾肥^[3], 主要有氯化钾、硫酸钾和钾镁复合肥 3 种。作为工业原料, 氯化钾经加工后制品达 180 余种, 主要有碳酸钾、碘化钾、溴化钾、氰化钾、硝酸钾、氯酸钾、高锰酸钾、氢氧化钾等, 用于显像管、照相、玻璃、陶瓷、染料、纺织、制革、制皂、印刷、农药、黑色炸药、洗涤、焰火等工业中。

全世界水溶性钾盐资源丰富, 主要有钾石盐、光卤石、硫酸钾、混合钾盐和液态钾盐 5 种类型。最主要的沉积钾盐矿物有钾石盐、无水钾镁矾、钾盐镁矾、光卤石、杂卤石、钾芒硝等(表 1)。其中以钾石盐型最为重要, K_2O 含量为 15%~20%, 次为混合钾盐、光卤石和硫酸钾, K_2O 含量 < 15%。液态钾盐主要是现代盐湖卤水, K_2O 含量为 2%~3%。

世界钾盐储量折合 K_2O 为 83 亿 t, 储量基础为 180 亿 t。按目前的生产水平, 已探明储量可供开采 300 年以上。按储量, 加拿大排第一, 占世界的 53%, 俄罗斯第二, 占 22%, 白俄罗斯和德国分别列第三、四位, 各占 9%, 其余储量较多的国家依次为巴西 (3.61%)、美国 (1.00%)、以色列和约旦 (0.50%) 等国^[4]。

中国的水溶性钾盐资源中, 96.9% 的储量分布在青海柴达木盆地的察尔汗盐湖和新疆塔里木盆地的罗布泊盐湖, 其余分布于云南、四川和甘肃等省区。截至 2005 年, 中国钾盐储量折合 K_2O 为 8 291.6 万 t, 仅占世界总储量约 1%^[5]。

1.2 钾盐供需状况

钾盐是中国最为紧缺的两种非金属矿产之一。2003 年, 国内生产钾肥 164.5 万 t, 而进口钾肥达 623.5 万 t, 占市场消费量的 79.1%^[7]。2007 年, 中国进口钾肥折合 K_2O 为 597.2 万 t(表 2), 约占表观消费量的 71.8%^[8]。

中国作为农业大国, 近年来大力扶持钾肥工业的发展, 将新疆罗布泊和青海柴达木盆地确定为两大钾肥化工基地。随着罗布泊钾盐 120 万 t 硫酸钾和青海盐湖钾肥 210 万 t 氯化钾两大项目的投产, 中国钾肥产能将大幅度提高。即便如此, 估计 2009 年钾肥仍有 50%~60% 的缺口。由此可见, 现有钾盐供应远不能满足国民经济发展的需要。

因此, 除高效利用水溶性钾盐资源外, 还应充分利用非水溶性钾矿资源, 即主要富含钾长石、霞石、白云母及水云母类粘土矿物的各类富钾岩石^[9]。利用此类钾矿制取钾盐(肥), 是保障我国农业和国民经济可持续发展的战略需要, 具有巨大的潜在经济价值^[10-11]。

2 钾长石分解反应热力学评价

非水溶性钾矿的主要富钾矿物几乎均为微斜长石^[10]。晶体化学式 $(\text{K}, \text{Na})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; 三斜晶系, $C_1 - P\bar{1}$; $a_0 = 0.854 \text{ nm}$, $b_0 = 1.297 \text{ nm}$, $c_0 = 0.722 \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ 39'$, $\beta = 115^\circ 56'$, $\gamma = 87^\circ 39'$; $Z = 4$ 。晶体结构中, $[\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4]$ 四面体连接成四元环, 环与环连

表 1 自然界常见的含钾矿物

Table 1 Potassic minerals occurred in nature

矿物名称	晶体化学式	折合 K ₂ O 含量 / %
Chlorides:		
钾石盐 (Sylvite)	KCl	63.1
光卤石 (Carnallite)	KCl · MgCl ₂ · 6H ₂ O	17.0
Chloride-Sulfates:		
钾盐镁矾 (Kainite)	MgSO ₄ · KCl · 3H ₂ O	18.9
Chloride-Sulfates-Carbonates:		
碳酸芒硝 (Hanksite)	KCl · 9Na ₂ SO ₄ · Na ₂ CO ₃	3.0
Sulfates:		
明矾石 (Alunite)	K ₂ [Al(OH) ₂] ₆ (SO ₄) ₄	11.4
杂卤石 (Polyhalite)	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 2CaSO ₄ · 2H ₂ O	15.5
无水钾镁矾 (Langbeinite)	K ₂ SO ₄ · 2MgSO ₄	22.6
钾镁矾 (Leonite)	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4H ₂ O	25.5
钾石膏 (Syngenite)	K ₂ SO ₄ · CaSO ₄ · H ₂ O	28.8
镁钾钙矾 (Krugite)	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 4CaSO ₄ · 2H ₂ O	10.7
钾芒硝 (Aphthitalite)	(K, Na) ₂ SO ₄	42.5
软钾镁矾 (Picromerite)	K ₂ SO ₄ · MgSO ₄ · 6H ₂ O	23.3
钾明矾 (Kalinite)	K ₂ SO ₄ · Al ₂ (SO ₄) ₃ · 24H ₂ O	9.9
Nitrates:		
硝石 (Niter)	KNO ₃	46.5
Silicates:		
白榴石 (Leucite)	KAl(SiO ₃) ₂	21.4
Feldspars:		
正长石 (Orthoclase)	KAlSi ₃ O ₈	16.8
微斜长石 (Microcline)	KAlSi ₃ O ₈	16.8
歪长石 (Anorthoclase)	(Na, K)AlSi ₃ O ₈	2.4 ~ 12.0
Micas:		
白云母 (Muscovite)	H ₂ KAl ₃ (SiO ₄) ₃	11.8
黑云母 (Biotite)	(H, K) ₂ (Mg, Fe) ₂ Al ₂ (SiO ₄) ₃	6.2 ~ 10.1
金云母 (Phlogopite)	(H, K, Mg, F) ₃ Mg ₃ Al(SiO ₄) ₃	7.8 ~ 10.3
锂云母 (Lepidolite)	KLi[Al(OH, F) ₂]Al(SiO ₃) ₃	10.7 ~ 12.3
铁锂云母 (Zinnwaldite)	H ₂ K ₄ Li ₄ Fe ₃ Al ₃ F ₈ Si ₁₄ O ₁₂	10.6
钒云母 (Roscoelite)	H ₈ K(Mg, Fe)(Al, V) ₄ (SiO ₃) ₁₂	7.6 ~ 10.8
海绿石 (Glauconite)	KFeSi ₂ O ₆ · nH ₂ O	2.3 ~ 8.5
钒铀铀矿 (Carnotite)	K ₂ O · 2U ₂ O ₃ · V ₂ O ₅ · 3H ₂ O	10.3 ~ 11.2
霞石 (Nepheline)	K ₂ Na ₆ Al ₈ Si ₉ O ₃₄	0.8 ~ 7.1

注: 引自 Collins(1955)^[6]。

表 2 1996—2007 年中国钾肥进口量

Table 2 Import volume of potassic fertilizer in China during 1996-2007

年份	氯化钾 / 万 t	硫酸钾 / 万 t	硝酸钾 / 万 t	复合肥 / 万 t	折合 K ₂ O 量总计 / 万 t
1996	347	42	—	213	266
1997	463	62.8	—	259	353
1998	512	53	—	233	369
1999	520	19.7	—	236	357
2000	599	19.1	4.8	199	401
2001	516	26	11.1	226	359
2002	665	30	5.9	282	456
2003	623	33	6.3	224	427
2004	718	16.9	7.2	205	473
2005	883.3	19.0	1.1	228.5	574.2
2006	705.3	24.7	4.9	195.2	466.9
2007	941.4	17.95	7.19	135.1	597.2

注: 数据来自中国钾盐产业及市场需求真实运行情况报告(2008)。

结成沿 a 轴的折线状链, 链与链相连形成架状结构 (图 1)。环间有较大空隙, 由 K^+ 、 Na^+ 和少量 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等阳离子占据。

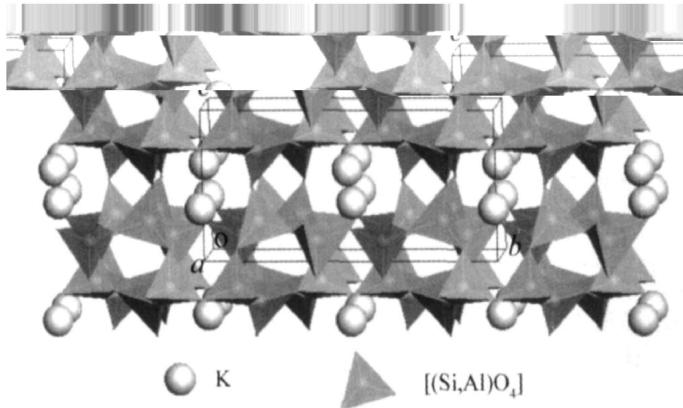


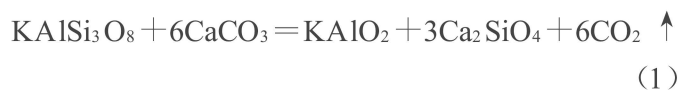
图 1 微斜长石的晶体结构
Fig 1 Crystal structure of microcline

利用非水溶性钾矿制取钾盐必须满足: (1) 以最低能量破坏钾长石的晶体结构, 即其分解反应过程必须节能高效; (2) K_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 3 种组分必须实现资源化利用, 即工艺过程符合清洁生产要求。下文对不同体系中钾长石的分解反应进行热力学分析, 以期为此类资源高效清洁利用技术提供理论依据。

2.1 分解反应热力学

2.1.1 $KAlSi_3O_8$ - $CaCO_3$ 体系

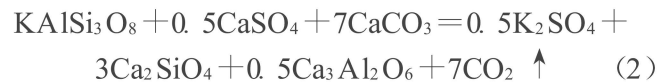
前苏联的铝土矿资源缺乏, 因而在 1941—1970 年间, 先后在 Volkov、Pikalevo、Achinsk 建立了 3 个生产厂, 利用 Kola 半岛等地的磷霞岩、霓霞岩矿石回收磷灰石后的霞石精矿, 综合生产氧化铝和 Portland 水泥, 副产碳酸钠和碳酸钾。霞石正长岩矿泥与石灰石粉均匀混合后烧结, 发生如下反应^[12]:



烧结产物与氢氧化钠溶液反应, 碱铝酸盐溶解并进入溶液, 通入 CO_2 反应, 即生成氢氧化铝沉淀; 滤液通过结晶分离过程, 分别制取碳酸钠和碳酸钾。所得硅钙滤渣与石灰石、低品位铝土矿和硫铁矿矿渣混合, 在 $1600^\circ C$ 下煅烧后, 再掺入 β 硅酸二钙干料 15% (质量分数) 和石膏 5% (质量分数), 经球磨制得 Portland 水泥^[12]。反应 (1) 在 900 K 时就可以进行 (表 3), 实际工业生产的烧结温度为 $1300^\circ C$ 。

2.1.2 $KAlSi_3O_8$ - $CaCO_3$ - $CaSO_4$ 体系

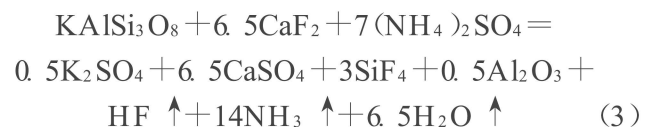
在硬石膏和碳酸钙作用下, 钾长石发生热分解而生成硫酸钾, 化学反应为^[13-14]



在钾长石 : 硬石膏 : 碳酸钙的质量比为 1 : 1 : 3.4, 烧结温度 $1050^\circ C$, 反应时间 2~3 h 条件下, 钾长石的分解率达 92.8%~93.6%^[14]。反应 (2) 在约 900 K 时即可进行 (表 3)。反应产物经水浸、过滤, 滤液用于制取硫酸钾^[14]。

2.1.3 $KAlSi_3O_8$ - CaF_2 - $(NH_4)_2SO_4$ 体系

在萤石和硫酸铵共存条件下, 钾长石经低温焙烧发生如下反应^[15-16]:



当加热至约 $200^\circ C$ 时, CaF_2 与 H_2SO_4 共热代替 HF, F^- 能破坏钾长石结构, 使 K^+ 析出进入溶液中^[15]。反应物料在约 $200^\circ C$ 下共热 60 min 后用水浸取, 滤液分离后可制硫酸钾, K_2O 浸取率可达 90% 以上^[16]。反应 (3) 在 600 K 以下即可进行 (表 3), 但反应过程中会产生大量 NH_3 和 HF 气体, 因而环境相容性差。

2.1.4 $KAlSi_3O_8$ - Na_2CO_3 体系

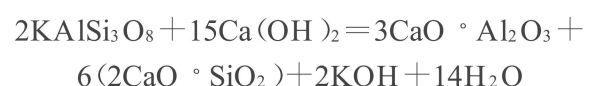
在 $KAlSi_3O_8$ - Na_2CO_3 体系, 中温烧结过程中发生如下反应^[10, 17]:



烧结产物加入水浸取, 同时通入 CO_2 进行酸化反应, 经过滤得 $NaHCO_3$ - $KHCO_3$ - H_2O 体系溶液和硅铝质胶体沉淀。前者用于制备电子级碳酸钾; 后者则可作生产矿物聚合材料的原料^[11, 18]。烧结产物亦可用于制备 X 型分子筛、白炭黑、氧化硅气凝胶等副产品^[10, 19-20]。反应 (4) 在约 1000 K 时就可进行 (表 3), 工业化试验确定的烧结温度为 $760 \sim 830^\circ C$, 钾长石的分解率达 98% 以上^[11]。

2.1.5 $KAlSi_3O_8$ - $Ca(OH)_2$ - H_2O 体系

Yamasaki 以 $Ca(OH)_2$ 为助剂水热分解钾长石, 发生如下化学反应^[21]:



利用钾长石粉体水热合成雪硅钙石, 实验过程的化学反应为^[22-25]

