

技术进展

非水溶性钾研究现状与应用前景

曲均峰, 赵福军, 傅送保

(中海石油化学股份有限公司科技发展部, 海南 东方 572600)

摘要: 我国是一个水溶性钾资源十分匮乏的国家, 70% 以上的钾肥依靠进口, 但非水溶性钾资源极其丰富。通过介绍非水溶性钾研究现状, 提出如何利用好非水溶性钾资源是解决我国钾肥短缺的有效途径。

关键词: 钾肥; 非水溶性; 钾矿; 钾长石

中图分类号: TQ443

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)06-0016-04

Current situation and application prospects of water insoluble potash

QU Jun-feng, ZHAO Fu-jun, FU Song-bao

(Research and Development Centre of China Blue Chemical Limited, China National Offshore Oil Corporation, Dongfang 572600, China)

Abstract: China is extremely short of potassium resource and imports almost 70% of potassium fertilizers for its annual consumption. Meanwhile the abundant mine of water insoluble potassium is unavailable to China's agriculture. By way of describing the current research situation on the exploration of water insoluble potassium, it is advocated that insoluble potassium mineral resources should be well utilized to solve the potassium fertilizer shortage in China.

Key words: potassium fertilizer; water insolubility; potassium ore; potash feldspar

钾资源按其可溶性可分为水溶性钾盐矿物和非水溶性含钾的铝硅酸盐矿物。前者是自然界可溶性的含钾盐类矿物堆积构成的可被利用的矿产资源, 它包括含钾水体经过蒸发浓缩、沉积形成的水溶性固体钾盐矿床(如钾石盐、光卤石等)和含钾卤水。铝硅酸类岩石是不可溶性的含钾岩石或富钾岩石(如明矾石、钾长石等)。目前世界范围内开发利用的主要对象是可溶性钾盐资源。世界钾盐资源极为丰富, 可利用的资源主要有钾石盐、光卤石、硫酸钾、混合钾盐及液态钾盐 5 种类型。从经济利用的角度讲, 以钾石盐类型最为重要, 其 K_2O 含量也最高, 通常为 15% ~ 20% (质量分数, 下同)。液态钾盐主要是现代盐湖的表层卤水和晶间卤水, K_2O 含量为 2% ~ 3%。全世界的钾盐储量丰富, 但分布极不平衡, 加拿大、俄罗斯、白俄罗斯和德国合计占世界总储量的 93%, 而且量大质优^[1-5]。大多数发展中国家和地区钾盐储量很少, 根本满足不了需求。2007 年全世界钾盐产量为 3 343.2 万 t (折合 K_2O), 比 1997 年增长 31.9%。其中加拿大、俄罗斯、白俄罗斯、德国 4 国的产量总和占 90%, 发展中国家使用的钾盐则主要依赖进口。

我国钾矿贫乏, 仅占世界总储量 1.63%, 几乎没有可利用的固体钾盐资源, 液体盐湖资源不到世界钾盐资源的 5%, 我国目前已探明的水溶性钾盐

资源总量(折合 K_2O)约为 4.1 亿 t^[6-7]。与 2000 年 90% 以上依靠进口相比, 2008 年进口比例约为 60%, 我国钾盐的自供能力有了较大提高。但综合国内钾盐资源以及需求情况来看, 长期依赖进口的局面在一定时期内难以改变。2009 年公布的《石化产业调整和振兴规划》就我国钾肥的发展, 特别是钾资源的勘探开发, 提出了具体明确要求。该规划提出到 2009—2011 年, 我国钾肥产量要达到 400 万 t (折纯), 因此钾肥发展任务艰巨。但我国非水溶性钾矿资源丰富, 且种类繁多, 如钾长石、明矾石、伊利石、富钾页岩等。这些钾矿资源几乎遍布全国各地, 而且储量巨大, 保守估计其资源总量超过 200 亿 t^[4], 主要分布在安徽、内蒙古、黑龙江、新疆等 23 个省区。其中钾长石是其中最重要的一种, 纯矿物含 K_2O 为 16.9%, 在地壳储量大, 分布广, 是许多含钾硅铝盐岩石的主要组分。如果此类非水溶性钾矿资源得以规模化高效利用, 则是解决我国钾肥短缺的有效途径。因此, 除了寻找和开发水溶性钾盐资源外, 还应探索新的技术途径, 充分利用非水溶性钾矿资源, 从而有效解决我国水溶性钾盐资源的不足。

1 开发非水溶性钾资源的迫切性

随着我国农业生产条件的不断改善, 氮、磷肥施用量的日益增加, 农作物产量在不断提高, 土壤中的

钾素迅速减少,尤其是在我国南方地区更为明显。据中国农业科学院对我国土地情况的调查,我国土壤的缺钾现象正从南方向北方扩展,缺钾面积也逐年增大,已占耕地总面积的56%,缺钾已成为许多地区农作物增产的主要制约因素。钾肥需求量也将大幅上升(见表1),据国家非金属矿产供需形势报告统计,钾盐是我国最为紧缺的2种非金属矿产之一。

表1 我国未来100% K₂O(KCl)需求预测表^[8] 万t

年份	钾肥	其他行业对钾盐需求	合计(K ₂ O)	合计(KCl)
2010	865	46	911	1442
2013	971	50	1021	1616
2015	1040	55	1095	1733
2020	1100	58	1158	1833
2030	1200	63	1263	1999~2000

我国水溶性钾资源极其匮乏,产地主要集中在青海的柴达木盆地和新疆的罗布泊地区,约占总储量的96%以上,地理位置相对偏僻,交通不便,其中青海盐湖集团就是我国最大的钾肥生产企业。国内可溶性钾资源的严重匮乏,已经远远不能满足国内需要,必须大量进口钾肥。目前我国已是全球最大的钾肥进口国,钾肥对外依存度高达70%以上。近年来在国际粮食价格逐步走高的影响下,国际钾肥价格一路攀升,我国进口钾肥合同价格在2006年涨价25美元/t,2007年涨价5美元/t之后,2008年狂涨400美元/t,导致目前港口红钾价格达到4700元/t,白钾达到5000元/t^[9]。进口钾肥价格完全脱离成本,纯属垄断所致的价格飙升,大大提高了农民的种粮成本,农民已经开始少用或不用钾肥了,这很可能会加重土壤中钾素的短缺,影响农业收成,严重威胁我国的粮食生产安全。

2 利用非水溶性钾矿提钾的研究现状

利用非水溶性钾矿提钾一直是国际上非常重视的研究课题。前苏联、美国和我国早在20世纪60年代就利用明矾石为原料,采用还原热解法制取K₂SO₄和Al₂O₃。日本曾采用高温高压碱溶等方法分解钾长石;美国曾用高温焙烧硫酸提取等方法分解钾长石;印度等国曾采用水泥窑法提钾工艺^[10],但窑灰钾肥的产量受水泥生产规模的限制,且易导致混凝土制品中出现集料反应破坏问题,因而未实现工业化。

目前只有前苏联大规模利用霞石正长岩取得成

功,但也主要是为了提取其中的氧化铝,副产碳酸钠和碳酸钾,同时得到水泥。其中氧化铝、碳酸钾产量仅分别相当于水泥产量的10%和2%。这一技术存在高污染、高能耗(1360℃煅烧)、高物耗(1t霞石精矿需消耗约3t石灰石)、产品结构不合理等难以克服的问题。

我国从1958年开始,先后有16个省市采用30余种方法,进行过利用钾长石提取钾肥的研究,主要产品有钾钙肥、钙镁磷钾肥、硅镁钾肥、窑灰钾肥、氯化钾、碳酸钾等。国内山西闻喜县钾肥厂等单位采用水泥窑法提钾,虽然也曾形成较成熟的工艺,但却未形成规模化生产。20世纪80年代以来,上海化工研究院、浙江化工研究院、温州工科所采用酸法提钾取得了一定的成果。长沙化学矿山设计研究院利用酸法提钾也取得重要进展^[11]。四川省地矿局利用富钾凝灰岩(绿豆岩)提钾及综合利用实验的国家攻关项目于1994年通过国家科委的评审验收^[12]。马鸿文等^[13]近几年在利用水热法提取非水溶性钾矿制取钾研究方面取得很多代表性成果。

2.1 利用钾长石制取钾肥

钾长石(K[AlSi₃O₈])是一种含钾的硅酸盐矿物,其矿物理论K₂O含量为16.9%。钾长石不溶于水,也不溶于一般的无机酸,但能溶于氢氟酸。制钾肥所使用的钾长石其K₂O边界品位要求大于6%,K₂O工业品位要求大于9%。我国从20世纪50年代末就开始了钾长石利用研究,六七十年代主要是用高温法生产复合肥料,主要产品有钾钙肥、钾镁磷肥、硅镁钾肥,七八十年代对在生产水泥时的副产品窑灰钾肥进行了研究。20世纪90年代开发出氢氟酸分解钾长石的液相提钾法,还出现了钾长石矿提钾联产水泥的综合利用方法。同时,越来越多的学者从事了提钾的理论研究。例如,韩效钊^[14]、彭清静等^[15]研究了不同添加剂对钾长石提取率的影响,以安徽宁国钾长石为原料研究了CaCl₂与钾长石烧结的工艺条件,钾溶出率达到95%以上,并对烧结机理进行了初步探讨;通过研究不同添加剂NaCl、CaCl₂、SrCl₂及BaCl₂对钾长石中钾离子交换度的影响,提出了提钾过程为离子交换反应。张雪梅等^[16]分别研究了H₂SO₄、CaCl₂和NaOH作为添加剂对钾长石溶出率的影响,指出加入H₂SO₄对钾长石的结构无明显影响,加入CaCl₂作为添加剂,当焙烧温度800~900℃、焙烧时间3h、CaCl₂和钾长石质量比为0.8时,钾最高溶出率达89.08%;当加入NaOH作为添加剂时,钾最高溶出率为98.06%。戚龙水

等^[17]实验探讨了钾长石加 K_2CO_3 体系热分解反应热力学过程的最佳工艺条件,指出最佳焙烧温度为 $860^\circ C$,钾长石和碳酸钾的质量比为 1:1.2,最佳焙烧时间为 60 min,并用 XRD 方法初步分析了反应机理。邱龙会等^[18]对钾长石热分解过程进行了较为详细的研究,主要研究了 $CaSO_4$ 、 $CaCO_3$ 以及 $CaSO_4 + CaCO_3$ 混合试剂作为添加剂时钾长石热分解过程的工艺条件和动力学实验,同时应用热力学计算对钾长石热分解反应机理进行了探讨。

2.2 利用伊利石制取钾肥

伊利石因最早发现于美国的伊利岛而得名,是一种富含钾的硅酸盐云母类黏土矿物,其 K_2O 含量为 6%~9%。伊利石具有黏土矿物的轻白细软、化学惰性、熔点高、比热大、导电率低等共性,同时也有它独有的特性,如富钾、高铝、比表面积大。

吉林省东辽县的宴平伊利石矿,生产的伊利石精矿粉可制得钾氮肥,同时还可获得白炭黑、4A 沸石、净水剂等产品。陈履安对贵州水云母黏土岩进行了释钾作用的初步探索性实验研究,为其在直接农业利用方面提供了初步的实验依据。陶大权等进行了伊利石黏土岩制氮钾肥工艺的研究,制得的氮钾肥除可直接用作农作物肥料外,还可配制适当比例的复合肥,同时在工艺过程中有大量的石膏生成,它能降低土壤碱度和改善土壤性质。

2.3 综合利用明矾石生产钾肥

明矾石为一种含水的钾铝硫酸盐矿,其成分为 $KAl(SO_4)_2(OH)_6$ 。明矾石常为细粒状、土状或纤维块状,其含 K_2O 0.3%~5.0%。明矾石不溶于水,几乎不溶于一般的酸或碱,但能溶于氢氧化钾、氢氧化钠、浓热的硫酸或高氯酸中。利用明矾石可提取钾盐,回收率可达 78%,是化学工业和冶金工业的重要矿物原料。

利用明矾石或从明矾石的综合利用中提取钾肥是采取多途径生产或获取钾肥的一种有效方法。我国是明矾石矿产资源较丰富的国家,利用明矾石生产钾肥大有可为。最早利用的不溶性钾矿物就是明矾石。这种提钾方法在国内外都有悠久的历史,工艺流程种类很多,其中以氨浸法和还原热解法最常用。氨浸法是用氨水处理焙烧过的脱水明矾石,从而制取钾氮肥,并综合利用残渣制取。还原热解法是将脱水明矾石用还原剂,制取 H_2SO_4 、 K_2SO_4 及 Al_2O_3 。

此外近几年内我国在利用绿豆岩、霞石、含钾砂页岩、富钾火山岩进行提钾的研究方面也有很大进步。

3 工艺制取方法的比较

我国对非水溶性钾资源的开发利用比国外起步晚,直到 20 世纪 50 年代起才开展钾长石提钾的研究,在化肥、陶瓷、白炭黑和分子筛等方面取得了不少研究成果。在这类含钾岩石中,钾通常以离子形式存在于铝硅酸盐矿物的晶格中,在自然环境下很难游离出来。利用不溶性钾矿制取钾肥的基本原理就是利用各种方法破坏铝硅酸盐矿物结构,使钾离子释放出来,形成可被植物吸收的可溶性钾盐。对利用钾长石制取钾肥先后进行了多种工艺研究,综合起来主要采用的工艺方法有火法^[19](如钙镁磷肥法和窑灰钾肥法等)、硫-氟混酸低温分解法^[17]、加压浸取法^[20]、硫酸加助剂低温分解法^[13]、高温烧结水浸取法^[21]以及熔盐浸取法^[2]等。火法能耗高且钾长石添加量有限;低温分解法副产物量太大,生产受副产品限制;加压浸取法对设备要求高。因此,到目前为止还没有真正推广应用的方法。利用钾长石制造钾肥,目前世界各国所研制的生产方法,在技术和经济上都有一些问题,存在能量消耗大、工艺复杂、尾矿残渣多等缺点。到目前为止,一直未见大规模工业生产。由此可见,非水溶性钾矿资源开发利用的关键在于:科学设计工艺流程,提高 K_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 资源利用率;开发高值产品,提高总体效益;保证整个工艺过程高效节能,实现完全清洁生产。

4 钾长石产业化的前景

钾肥短缺一直是我国农业的关键问题,这一问题涉及农业生产和人民生活,也涉及到一些依靠农产品的工业部门。近年来我国钾盐需求量持续增长,目前钾盐产品年消耗量已达 1 100 万 t,是世界上最大的钾盐消费国,而我国钾盐年产量仅约 300 万 t,60% 依靠进口。而国际钾盐市场高度垄断,在国际钾肥贸易中,卖方已形成了两大垄断集团,即北美国家的 CANPOTEX 销售公司和前苏联地区的 BPC 销售联盟。这两大集团占有全球 75% 的钾肥产能。因此,在近年来国际钾肥贸易的定价谈判中不断抬高价码,每年的钾肥贸易谈判都经历了漫长的拉锯战,而最终结果是价格节节攀高。

我国如何突破钾资源短缺的瓶颈?一是要加大我国可溶性钾矿资源的探矿、找矿力度,鼓励风险投资的大举进入;二是加大利用钾长石、明矾石等非水溶性钾资源的创新技术开发力度,推进产业化衔接

的进程。我国钾长石资源丰富,目前这些钾资源还不能被作物吸收利用。如何把这些钾资源利用起来,加快开发利用非水溶性钾矿制造钾肥乃是当务之急,势在必行,以解决我国土地的缺钾问题。利用非水溶性含钾矿制造钾肥的关键是技术,即加工工艺的选择、经济效益的核算。在加工工艺选择方面,应克服以往工艺中提钾能耗高、资源利用率低、产品档次低的缺点,综合利用钾矿中各种元素,开发出多种高附加值的副产品,提高总体经济效益。根据我国具体情况,可本着就地取材、就地施用的原则进行小规模的生产,同时还应加强综合利用研究,不断改进加工技术,降低成本。我们应该相信,利用当代先进的科学技术,无坚不可摧,将此类岩石制成效益高、成本低的农用钾肥是完全可能的。因此,利用非水溶性含钾矿制造钾肥具有广阔的开发利用前景。

5 结语

纵观 20 多年来,化肥施用量一致呈上升趋势,且钾肥需求量急剧增加,所以只有广辟钾源才是解决钾肥资源缺乏的唯一出路。从长远看,我国农业要改变目前耕地普遍缺钾状况,保证农业不但增产,实现农业可持续发展,保障国家粮食安全,必须给土壤补充钾肥,实现科学的平衡施肥。近年来逐步研究用矿物钾来制取钾肥,取得一定成果。如何突破技术难关,有效利用非水溶性钾矿资源生产钾肥是真正解决我国钾肥短缺的有效途径。

参考文献

- [1] 徐邦梁. 农肥矿产[M]. 北京:科学出版社,1980:1-4.
- [2] 陶红,马鸿文,廖立兵. 钾长石制取钾肥的研究进展及前景[J]. 矿产综合利用,1998(1):28-32.
- [3] 林耀庭. 关于钾盐资源问题的思考[J]. 中国地质,1998(9):43-45.
- [4] 宋新宇,郎一环. 多途径解决我国钾盐资源紧缺的对策探讨[J]. 地质与勘察,1998,34(6):10-13.
- [5] 陈廷臻. 不溶性钾矿制造钾肥的现状与前景[J]. 河南地质情报,1994(4):13-16.
- [6] 王万金,白志民,马鸿文. 利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J]. 地质科技情报,1996(3):59-63.
- [7] 王弭力,刘成林. 罗布泊盐湖钾盐资源[M]. 北京:地质出版社,2001:47-67.
- [8] 郑绵平,项仁杰,葛振华. 我国钾、镁、锂、硼矿产资源的可持续发展[J]. 国土资源情报,2004(3):27-32.
- [9] 张卫峰,汤云川,张四代,等. 全球粮食危机中化肥产业面临的问题与对策[J]. 现代化工,2008,28(7):1-7.
- [10] Dasgupta A. Fertilizer and cement from Indian orthoclase[J]. Indian J Tech,1975,13(8):359-361.
- [11] 丁喻. 常压低温分解钾长石制钾肥新工艺[J]. 湖南化工,1996,26(4):3-4,9.
- [12] 郑大中. 用绿豆岩制钾肥及其综合利用浅析兼论含钾磷岩石开发利用的可行性[J]. 四川化工与腐蚀控制,1998(1):4-9.
- [13] 马鸿文. 一种新型钾矿资源的物相分析及提取碳酸钾的实验研究[J]. 中国科学,D辑,2005,35(5):420-427.
- [14] 韩效钊,姚卫棠,胡波. 离子交换法从钾长石提钾[J]. 应用化学,2003(4):373-375.
- [15] 彭清静. 用硫-氟混酸从钾长石中提钾的研究[J]. 吉首大学学报,1996,17(2):62-65.
- [16] 张雪梅,姚日生,邓胜松. 不同添加剂对钾长石晶体结构及钾熔出率的影响研究[J]. 非金属矿,2001,24(6):13-15.
- [17] 戚龙水,马鸿文,苗山顶. 碳酸钾助熔焙烧分解钾长石热力学实验研究[J]. 中国矿业,2004,13(1):73-75.
- [18] 邱龙会,金作美,王励生. 钾长石热分解生成硫酸钾的实验研究[J]. 化肥工业,2000,27(3):57-60.
- [19] 乔繁盛. 我国利用钾长石的研究现状及建议[J]. 湿法冶金,1998(2):22-28.
- [20] 蓝计香,颜涌捷. 钾长石中钾的加压浸取方法[J]. 高技术通讯,1994(8):26-28.
- [21] 韩效钊,金国清,许民才,等. 钾长石烧结法制钾肥时共烧结添加剂研究[J]. 非金属矿,1997,9(5):27-28. ■

“2010年公众开放日”活动在上海化学工业区成功举办

2010年6月5日“世界环境日”之际,上海化学工业区管理委员会、国际化学品制造商协会(AICM)携手拜耳、赢创工业、孚宝和上海天原氯碱化工在上海化学工业区举办了盛大的“2010年公众开放日”活动。上海化学工业区和附近村镇、社区、学校、AICM会员企业代表以及媒体等共180余人参加了以“化学致力于美好生活”为主题的公众开放日活动。

自AICM 2008年5月29日在北京携手24家会员企业在华的最高负责人共同签署《责任关怀北京宣言》以来,在中国政府的大力支持下,AICM已多次携手会员企业以“公众开放日”的形式,与社会各界进行了公开透明的交流与沟通。“公众开放日”这一品牌活动,已逐渐成为AICM及其会员企业增加自身透明度,建立良好社会形象的重要举措。

作为AICM本年度系列活动的第一站,在上海化学工业区举办“公众开放日”活动有其特殊意义。上海化

学工业区是中国改革开放以来第一个以石油和精细化工为主的专业开发区,同时也是“十五”期间布局上海六大产业基地的南块中心。随着园区的开发建设,已形成了较为完善的“一体化”开发建设格局,通过对区内产品项目、公用辅助、物流传输、环境保护和管理服务的有效整合,为进区投资者提供了最佳的投资环境。上海化学工业区与AICM对EHS(环境保护、健康和安)理念的持续追求,促成了本次开放日活动的举行,同时也将该活动推向了新的高度。

此次活动作为整个“公众开放日”系列活动的开始,国际化学品制造商协会还将与其他会员企业合作,陆续面对公众开放会员企业的化工生产、经营和研发环境,展示他们所生产的与生活息息相关的化学产品。帝斯曼、朗盛、PPG工业公司等会员企业已经将履行《“责任关怀”北京宣言》承诺、举行公众开放日活动排定在近期日程表上。(范维君)