



Blue Sky Tech

钾矿资源绿色加工技术分析手册系列

昊青新材（北京）技术有限公司 组织编写

霞石正长岩制取磷酸钾 清洁生产工 艺 化学分析手册



化学工业出版社



Blue Sky Tech

钾矿资源绿色加工技术分析手册系列

霞石正长岩制取 磷酸钾 清洁生产 化学分析手册

昊青新材(北京)技术有限公司 组织编写



化学工业出版社

· 北京 ·

本手册是“钾矿资源绿色加工技术分析手册系列”丛书之四，是为满足利用霞石正长岩资源制取磷酸钾工业项目中的矿石原料、辅助原料、中间产物及终端产品的分析、检测需要而编写的。

本手册主要依据散见于有关专业领域的国家标准或行业标准以及个别产品的 ISO 标准而整理编写，内容主要包括对硅酸盐岩（矿）石、氢氧化铝和氧化铝、沉淀硅酸钙、碳酸钠、碳酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾以及溶液中硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠等组分的分析测定方法等，可以满足此类项目工业化生产过程中的原料分析、中间产品检测以及终端产品的分析检验等需要。

本手册对于地质学、资源勘查工程、矿物材料学及无机盐化工、精细化工、矿产品加工等领域的企业分析技术人员、相关领域科研人员、研究生和教师等，均具有重要实际应用价值，也适用于地质、矿业、化工、建材类高校有关专业作为参考书使用。

图书在版编目（CIP）数据

霞石正长岩制取磷酸钾清洁生产工艺化学分析手册/
昊青薪材（北京）技术有限公司组织编写. —北京：化
学工业出版社，2014.7

（钾矿资源绿色加工技术分析手册系列）
ISBN 978-7-122-20769-2

I. ①霞… II. ①昊… III. ①霞石正长岩-应用-
磷酸钾-生产工艺-无污染工艺-化学分析-技术手册
IV. ①P588.12-62②TQ114.34-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2014）第 106631 号

责任编辑：窦 臻	文字编辑：刘志茹
责任校对：陶燕华	装帧设计：尹琳琳

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）
印 装：北京京华虎彩印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张 10 ³ / ₄ 字数 206 千字 2014 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）	售后服务：010-64518899
网 址： http://www.cip.com.cn	
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。	

定 价：39.00 元	版权所有 违者必究
-------------	-----------

编写、责任人员名单

手册编写：胡晓飞 苏双青 林 斐

手册审校：马鸿文 刘梅堂

项目负责：张 盼

《钾矿资源绿色加工技术分析手册系列》序

水溶性钾盐是中国最为紧缺的非金属矿产，现探明储量折合 K_2O 为 2.1 亿吨 (2010)，仅占世界储量约 2.2%。而非水溶性钾矿石资源量至少达 200 亿吨以上，折合 K_2O 超过 24 亿吨。因此，研究非水溶性钾矿制取钾盐/肥清洁生产关键技术，对于保障我国粮食的战略安全和建设现代化高效农业，无疑具有巨大的经济效益和社会效益。

中国钾盐工业经过 50 多年的发展，青海柴达木盆地的察尔汗盐湖、新疆罗布泊盐湖已发展为主要的钾盐生产地。2010 年中国钾盐产量 334.13 万吨，占世界总产量 9.9%；而当年钾肥表观消费量 707.72 万吨，进口量 300.19 万吨，进口依存度达 46.7%。钾肥供给严重受制于国际市场，进口依存度高已成为制约中国农业可持续发展的瓶颈。

1993 年以来，中国地质大学（北京）“矿物资源绿色加工”研究团队，对全国 16 处代表性非水溶性钾矿资源高效利用技术做了系统研究，涉及不同成因类型的钾矿石资源量超过 100 亿吨；获得国家发明专利 20 余项；研究成果集中反映在《中国富钾岩石：资源与清洁利用技术》专著中（马鸿文等，2010）；完成了利用非水溶性钾矿资源制取碳酸钾、硫酸钾、硝酸钾、磷酸钾等关键技术攻关；系统建立了非水溶性钾矿资源的高效清洁利用技术体系，具有完全自主知识产权。“十一五”期间，取得国家科技支撑计划课题（2006BAD10B04）鉴定成果 4 项，经教育部组织鉴定，制取碳酸钾、硫酸钾、硝酸钾、磷酸钾 4 项关键技术，分别达到国际先进（2 项）和国际领先（2 项）水平。

“十二五”期间，本研究团队热切期望，通过实施“非水溶性钾矿制取钾盐/肥清洁生产示范工程”项目，推进其关键技术的集成优化和产业化进程，并形成一定规模的钾盐/肥生产能力。基于相关技术的工程化实施，以及“非水溶性钾资源制取钾盐及前景分析”（科 [2013] 01-038-010）项目的实施成果，适时向政府主管部门提出在东秦岭、大别地区建立“非水溶性钾资源国家级钾盐/肥化工产业基地”的具体建议。本系列分析手册，即是为满足上述技术工程化实施过程中相关企业的急需而组织编写的。

本系列丛书内容，包括利用非水溶性钾矿资源制取碳酸钾、硫酸钾、硝酸钾、磷酸钾、腐殖酸钾、氢氧化钾清洁生产工艺中的矿石原料、中间产物、钾盐/肥产品及主要副产品的分析、检测方法，可望对于地质学、资源勘查工程、矿物材料学及无机盐化工、精细化工、矿产品加工等领域的分析技术人员、相关领域科研人员、研究生和教师等，具有重要实用价值，亦期望适用于地质、矿业、化工、建材类高校有关专业作为参考书使用。

马鸿文

前 言

霞石正长岩类是一种优质非水溶性钾矿资源，也是一种重要的氧化铝资源。其钾长石含量通常大于 55%，霞石或假榴石含量约 30%， K_2O 品位达 10.0%~13.0%， Na_2O 一般为 3.0%~8.0%， Al_2O_3 含量达 19.0%~23.5%。且矿体通常大面积裸露，适合露天开采。此类资源是一种潜在的生产碳酸钾、磷酸二氢钾等钾盐产品和冶金级氧化铝的优质原料。

“十一五”期间，本团队在科技支撑计划课题（2006BAD10B04）“非水溶性钾矿资源高效利用技术”研究项目的资助下，系统开展了利用优质富钾正长岩制取碳酸钾过程的副产物水合硅酸钙为晶种回收污水中的磷，进而制取磷酸二氢钾关键技术的探索性实验研究。本项成果于 2011 年 4 月通过教育部评审，认为“本项成果形成的污水磷回收再利用制取磷酸二氢钾清洁生产技术，在非水溶性钾资源利用及解决相关的关键技术基础问题方面，达到了国际领先水平”。

在以上研究基础上，自 2013 年 7 月始，由安徽华岳矿物材料有限公司提供岳西钾长石矿样，昊青新材（北京）技术有限公司继续开展了利用钾长石粉体制取农用磷酸二氢钾的关键技术试验研究，取得了数项全新的技术成果，奠定了利用霞石正长岩矿石制取农用磷酸二氢钾的技术基础，为本项技术的工程化实施提供了可能。

本手册即是为满足上述利用霞石正长岩资源等非水溶性钾资源制取磷酸二氢钾技术工程化实施过程中的矿石原料、辅助原料、中间产物及终端产品的分析、检测需要，主要依据有关专业领域的国家标准或行业标准而整理编写的。内容主要包括对硅酸盐岩（矿）石、氢氧化铝和氧化铝、沉淀硅酸钙、碳酸钠、碳酸钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾以及溶液中硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠等组分的分析测定方法等，可以满足此类项目工业化生产过程中的原料分析、中间产品检测以及终端产品的分析检验等需要。

本项目技术研究由张盼负责。本手册由胡晓飞、苏双青、林斐编写，全部内容由马鸿文、刘梅堂审校。手册中尚存的疏漏或不当之处，敬请业界同仁与读者赐正。

马鸿文

2014 年 4 月 28 日

目 录

第1章 硅酸盐岩石化学分析方法	1
1.1 概述	2
1.2 硅酸盐分析流程	2
1.3 硅酸盐岩石主要项目快速化学分析方法	3
1.3.1 吸附水	3
1.3.2 灼烧减量	4
1.3.3 二氧化硅	5
1.3.4 二氧化硅的回收	6
1.3.5 氧化钙	7
1.3.6 氧化镁	8
1.3.7 氧化铝	8
1.3.8 三氧化二铁	10
1.3.9 二氧化钛	11
1.3.10 五氧化二磷	13
1.3.11 氧化钠和氧化钾	15
1.3.12 氧化锰	16
1.3.13 氧化亚铁	18
1.3.14 化合水	18
第2章 氢氧化铝化学分析方法	21
2.1 重量法测定水分	22
2.2 重量法测定灼烧减量	23
2.3 钼蓝光度法测定二氧化硅含量	24
2.4 邻菲罗啉光度法测定三氧化二铁含量	27
2.5 氧化钠含量的测定	29
2.5.1 火焰分光光度法	29
2.5.2 火焰原子吸收光谱法	32
第3章 氧化铝化学分析方法	35

3.1	重量法测定水分	36
3.2	重量法测定氧化铝的灼烧减量	37
3.3	钼蓝光度法测定氧化铝中二氧化硅含量	38
3.4	邻菲罗啉分光光度法测定氧化铝中三氧化二铁含量	39
3.5	氧化铝中氧化钠含量的测定	41
3.5.1	火焰分光光度法	41
3.5.2	火焰原子吸收光谱法	43

第4章	沉淀硅酸钙化学分析方法	45
-----	-------------	----

4.1	沉淀硅酸钙的要求	46
4.2	采样	46
4.3	二氧化硅含量的测定	46
4.4	灼烧减量的测定	48
4.5	钙、钠以及硅元素的测定	48
4.6	筛上残留物的测定	51
4.7	105℃挥发物含量	52
4.8	灼烧减量	53
4.9	吸油量	53
4.10	水悬浮液的 pH	53

第5章	碳酸钠化学分析方法	55
-----	-----------	----

5.1	工业碳酸钠化学分析方法	56
5.1.1	总碱量的测定	56
5.1.2	汞量法测定氯化物的含量	57
5.1.3	铁含量的测定	58
5.1.4	硫酸盐含量的测定	61
5.1.5	水不溶物含量的测定	62
5.1.6	灼烧减量的测定	63
5.2	食品添加剂碳酸钠化学分析方法	64
5.2.1	鉴别	64
5.2.2	总碱量的测定	65
5.2.3	氯化物含量的测定	65
5.2.4	铁含量的测定	68
5.2.5	重金属含量的测定	69
5.2.6	砷含量的测定	70
5.2.7	灼烧减量的测定	71

5.2.8 水不溶物含量的测定	72
-----------------	----

第6章 碳酸钾化学分析方法	75
----------------------	-----------

6.1 工业碳酸钾化学分析方法	76
6.1.1 碳酸钾含量的测定	76
6.1.2 钠含量的测定	78
6.1.3 钙、镁含量的测定	79
6.1.4 比浊法测定氯化物含量	80
6.1.5 硫化物含量的测定	81
6.1.6 铁含量的测定	82
6.1.7 水不溶物含量的测定	83
6.1.8 灼烧减量的测定	84
6.2 食品添加剂碳酸钾化学分析方法	85
6.2.1 鉴别试验	85
6.2.2 碳酸钾的测定	86
6.2.3 钠的测定	88
6.2.4 钙、镁总量的测定	88
6.2.5 氯化物的测定	89
6.2.6 硫化合物的测定	92
6.2.7 铁的测定	93
6.2.8 水不溶物的测定	94
6.2.9 重金属(以Pb计)的测定	95
6.2.10 砷的测定	96
6.2.11 灼烧减量的测定	96

第7章 磷酸二氢钾化学分析方法	97
------------------------	-----------

7.1 工农业级磷酸二氢钾分析方法	98
7.1.1 磷酸二氢钾的测定	98
7.1.2 水分的测定——干燥失重法	100
7.1.3 pH的测定	101
7.1.4 水不溶物的测定	102
7.1.5 氯化物含量的测定	102
7.1.6 铁含量的测定	106
7.1.7 砷含量的测定	108
7.1.8 重金属含量的测定	111
7.1.9 氧化钾含量的测定	113

7.2 食品添加剂磷酸二氢钾分析方法	114
7.2.1 鉴别试验	115
7.2.2 磷酸二氢钾的测定	115
7.2.3 水不溶物的测定	117
7.2.4 砷的测定	118
7.2.5 重金属的测定	119
7.2.6 铅的测定	120
7.2.7 氟化物的测定	121
7.2.8 pH 的测定	123
7.2.9 干燥减量的测定	123
7.3 饲料级磷酸二氢钾分析方法	123
7.3.1 鉴别试验	124
7.3.2 磷酸二氢钾的测定	124
7.3.3 钾含量的测定	125
7.3.4 水分测定	127
7.3.5 氯化物含量的测定	127
7.3.6 硫酸盐含量的测定	128
7.3.7 砷含量的测定	128
7.3.8 重金属含量的测定	130
7.3.9 氟化物含量的测定	130

第 8 章 磷酸氢二钾化学分析方法

133

8.1 鉴别实验	134
8.2 磷酸氢二钾的测定	134
8.2.1 重量法（仲裁法）	134
8.2.2 酸碱滴定法	135
8.3 水不溶物的测定	137
8.4 砷的测定	137
8.5 重金属的测定	137
8.6 铅的测定	138
8.7 氟化物的测定	139
8.8 pH 的测定	140
8.9 干燥减量的测定	140

第 9 章 磷酸三钾化学分析方法

141

9.1 鉴别试验	142
----------------	-----

9.2	磷酸三钾的测定	143
9.2.1	重量法（仲裁法）	143
9.2.2	酸碱滴定法	144
9.3	pH 的测定	145
9.4	砷的测定	145
9.5	氟化物的测定	146
9.6	重金属的测定	147
9.7	铅的测定	148
9.8	水不溶物的测定	149
9.9	灼烧减量的测定	150
第 10 章 溶液中硅、铝、铁、钙、镁、钾、钠等元素的测定		151
10.1	溶液中硅的测定	152
10.2	溶液中铝的测定	152
10.3	溶液中铁的测定	152
10.4	溶液中钙的测定	152
10.5	溶液中镁的测定	152
10.6	溶液中钾、钠的测定	152
附录		153
参考文献		158

第 1 章

硅酸盐岩石化学分析方法

1.1 概述

霞石正长岩为硅酸盐类岩石，其化学分析方法按照硅酸盐岩石的化学分析方法执行。

硅酸盐岩石种类较多，组成复杂多变。硅酸盐要求测定的成分众多，分析操作又较复杂，且在每一操作步骤中都要防止由于元素相互影响或其他因素而产生误差。当共存元素情况特殊，存在量过多或过少，含有难以分解的矿物等特殊情况时，需要能够事先做出判断，并根据具体情况选择适当的分析方法，或对分析步骤作必要的修正。因此，分析工作者不仅要有熟练的技术和耐心，还要在工作中注意积累、丰富实践经验，不断提高自己的分析质量和完善硅酸盐分析方法。

绝大多数晶质硅酸盐岩石的矿物组成都较为复杂，只由一种矿物构成的单矿物岩石是很少见的。硅酸盐岩石主要由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 FeO 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 H_2O^+ 和 H_2O^- 10 种成分组成，这些成分的总量约达 98%。除此之外，少量的 TiO_2 、 P_2O_5 、 MnO 、 CO_2 亦几乎普遍存在于岩石中。

在岩石中含量（以氧化物表示）超过 1% 的称为主要成分，含量介于 0.01%~1.00% 之间的称为次要成分，低于 0.01% 的称作微量元素。如无特殊要求，通常的岩石全分析包括上述的主要成分和次要成分。

岩石矿物化学分析的直接对象是样品，如果样品无代表性，或样品因制备不当或在储存过程中发生变化而失去代表性，则显然化学分析工作徒劳而无功，同时，从化学分析得到的信息也不能反映事实。所以，化学分析工作者对于取样和制样的一些原则应该有所了解。

制备分析样品必须经过破碎、过筛、混匀、缩分等程序。在加工中样品绝对不能污染，制备好的样品应有 50~100g，粒度—200 目。

1.2 硅酸盐分析流程

硅酸盐岩石分析中，需要测定的项目比较多，在多年的分析工作中，分析者设计了不同的分析系统，努力做到同一份称样中，通过试样分解、分离、掩蔽等步骤，测定多种组分。

已有的分析系统很多，目前广泛应用的过氧化钠-氢氧化钠熔融快速分析系统见图 1-1，酸溶分析系统见图 1-2。

H_2O^+ 及 FeO 的测定需要单独称样，分析流程见图 1-3。

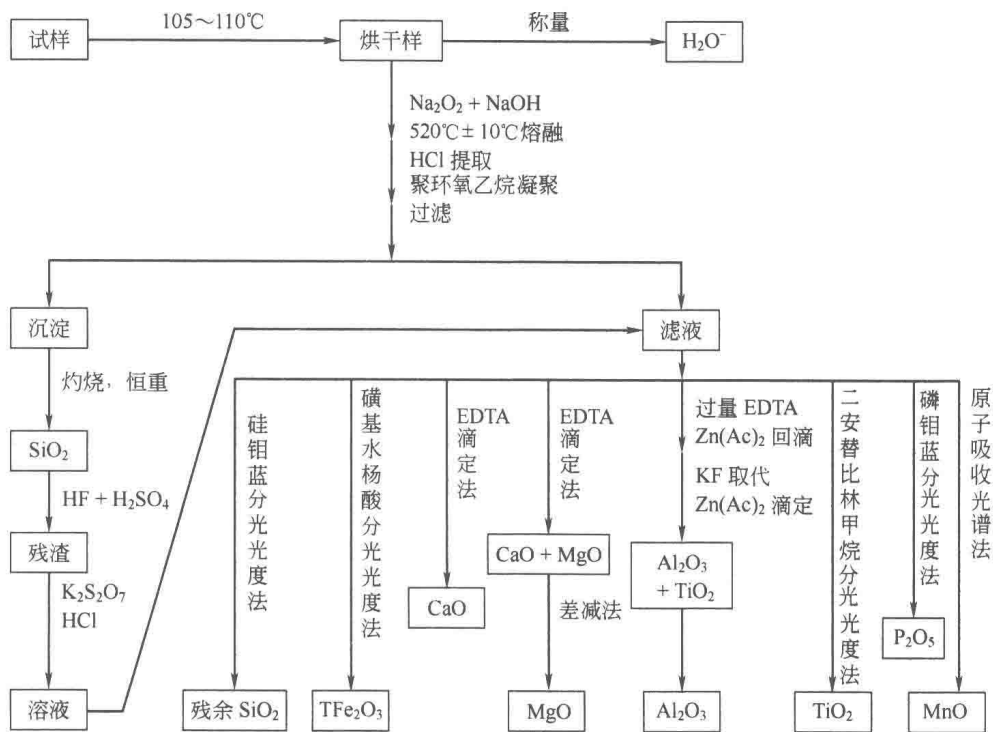


图 1-1 过氧化钠-氢氧化钠熔融快速分析系统

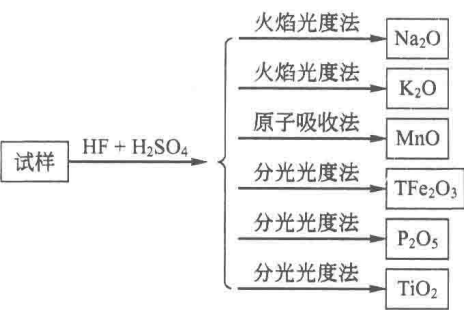


图 1-2 酸溶快速分析系统

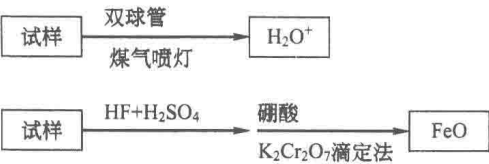


图 1-3 单独称样分析项目

1.3 硅酸盐岩石主要项目快速化学分析方法

1.3.1 吸附水

吸附水 (H₂O⁻) 通常存在于矿物或岩石的表面或孔隙之中, 形成很薄的膜。吸附的程度与矿物的性质、试样的粒度以及空气中的湿度有关。硅酸盐岩石及氧化

性矿石样品的烘干温度通常为 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ ，对含化合水较多的矿物或含硫较多的矿石，烘干温度一般应为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。烘干温度应在实验报告中注明。为了避免吸附水对样品测定结果的影响，在湿度大的地区或季节，以及对吸湿性强的试样，均应在相同风干的条件下，将测定吸附水和其他项目的试样同时称取。

分析方法：先将铂坩埚于 1000°C 下灼烧 $5\sim 10\text{min}$ 后，取出放入干燥器中冷却 30min ，称重。再称 $250\sim 300\text{mg}$ 样品于已称重的铂坩埚中，置于 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 2h ，取出，放入干燥器中冷却 30min ，称重，直至恒重为止。

吸附水含量的质量分数 $w(\text{H}_2\text{O}^-)$ ，数值以 % 表示，按式(1-1) 计算：

$$w(\text{H}_2\text{O}^-) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中 m ——空坩埚的质量，g；

m_1 ——试样+坩埚的质量，g；

m_2 —— $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘后试样+坩埚的质量，g。

注意：在烘箱中烘样品时，要盖好盖子，以免烘箱内掉东西。

1.3.2 灼烧减量

在硅酸盐的全分析中，通常考虑到氟、氯、硫、二氧化碳及氧化亚铁、锰等含量不高，有时以灼烧减量^[1]代替含水量以计算试样的百分含量总和。但如果岩石组成较为复杂，或上述某些组分含量较高时，往往各单项测定结果之和与灼烧减量的结果相差较大。因此，在此情况下应分别测定水分、二氧化碳、硫和氟等，以计算百分含量总和。灼烧过程中，挥发成分的损失与灼烧温度、灼烧时间有密切关系。应该把试样的质量变化看作是相当于各种化学反应质量增加或减少的代数和。

在计算硅酸盐的百分总和时，如以灼烧减量的结果参加计算，则应对试样中各项组分在灼烧后的成分变化加以换算。如不计算试样的百分总和，并以灼烧减量的结果发出实验报告时，即使出现负值，其结果亦不需进行任何校正^[2]。

分析方法：将测定吸附水后的样品，放入高温炉内从低温开始逐渐升至 1000°C 灼烧 40min ，取出坩埚，放入干燥器中冷却 30min ，称重直至恒重为止。

灼烧减量的质量分数 $w(\text{LOI})$ ，数值以 % 表示，按式(1-2) 计算：

$$w(\text{LOI}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% + 0.1113w(\text{FeO}) \quad (1-2)$$

式中 m_1 ——未干燥前试样和坩埚的质量，g；

m_2 ——灼烧后试样和坩埚的质量，g；

m ——试样的质量，g。

注意：

[1] 灼烧减量主要包含 CO_2 、 H_2O^+ 、 H_2O^- 以及少量的 S、F、Cl、C 等元素。

[2] 若样品中 FeO 含量高的话，应在灼烧减量中加以校正。

1.3.3 二氧化硅

聚环氧乙烷一次脱水法：试样用 Na_2O_2 - NaOH 熔融、热水浸取， HCl 酸化，蒸干，在浓 HCl 溶液中，用聚环氧乙烷凝聚，使二氧化硅转化为不溶性硅酸，灼烧，称重，用 $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ 处理，残留于溶液中的硅酸用硅钼蓝分光光度法测定。此法正确应用时可以凝聚 SiO_2 含量中的 99.5%，亦即溶液中的残余 SiO_2 可低于 0.5%。此方法快速，加入的聚环氧乙烷不干扰铁、钛、铝等元素的分离和测定。

(1) 主要试剂

① HCl (分析纯)。

② 0.1% 聚环氧乙烷 (PEO)：在小烧杯中称取 0.1g 的聚环氧乙烷，加入少量的水，放置过夜，溶解后转入 100mL 容量瓶中，加入 2 滴 HCl (1+1)，用水稀释至刻度，摇匀。

(2) 分析方法

将灼烧后的样品中加入 (样品量的 7~10 倍) $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$ (2:1)，混匀^[1]，于 520℃ 分解 15~20min^[2]，取出冷却。将坩埚放入 150mL 塑料杯中，倒入热水，待剧烈反应停止后，冷却，慢慢加入 20mL 的浓 HCl ^[3]，用 H_2O 洗出坩埚，把溶液全部转移到 250mL 铂蒸发皿中^[4]，于水浴上蒸发至干，取下。

加入 8mL 浓 HCl ，将其盐类轻轻压碎，再加入 0.1% 聚环氧乙烷 (PEO) 4mL^[5]，放置 3min 后，加入 25mL 沸水，快速搅拌使盐类溶解。用中速滤纸过滤，滤液用 250mL 容量瓶承接，用温水洗涤铂蒸发皿并用垫擦加滤纸擦洗，用 HCl (1+19) 洗涤沉淀 6~7 次，最后用水洗 7~8 次。

将沉淀连同滤纸一起放入铂坩埚中，在电炉上低温灰化，并逐渐升温使沉淀变成白色。将沉淀放入高温炉 1000℃ 中灼烧 40min，取出冷却 30min，称重，直至恒重为止。

向称重后的坩埚中加数滴水润湿沉淀，加入 H_2SO_4 (1+1) 5~6 滴， HF 5mL，在电炉上小心蒸发至干并冒尽白烟。放入高温炉 1000℃ 中再灼烧 15~20min，取出冷却 30min，称重。处理后的残渣用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 熔融，熔融物用稀 HCl 浸提，将溶液合并滤液中。

SiO_2 含量的质量分数 $w(\text{SiO}_2)$ ，数值以 % 表示，按式 (1-3) 计算：

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% + \text{回收的 } w_1(\text{SiO}_2) \quad (1-3)$$

式中 m_1 —— HF 处理前沉淀与坩埚的质量，g；

m_2 —— HF 处理后坩埚的质量，g；

m ——试样的质量，g。

注意：

[1] 在混合样品时应尽量快，避免吸水。