

钾肥工业

中国科学院盐湖研究所 编
上海化工研究院

43

化学工业出版社

钾 肥 工 业

中国科学院盐湖研究所
上海化工研究院 编

化学工业出版社

本书是一本比较全面地介绍钾肥生产的知识性读物。书中依次介绍了各种水溶性和水不溶性含钾资源制取氯化钾、硫酸钾、碳酸钾、硝酸钾、偏磷酸钾、磷酸二氢钾、无氯氮磷钾复肥和水泥窑灰钾肥的生产方法、一般原理、工艺流程、生产工艺条件、原料消耗指标、主要设备结构及某些含钾资源的综合利用等。

本书初稿在无产阶级文化大革命前写成，这次出版前作者对初稿又进行了修改补充。本书由中国科学院盐湖研究所曹兆汉和上海化工研究院王志铿等同志执笔，上海化工研究院钾肥研究室组织有关同志进行了审阅。

本书主要供化肥战线各级领导同志阅读，也可供技术人员、工人及大专院校无机专业师生参考。

钾 肥 工 业

中国科学院盐湖研究所 编
上海 化 工 研 究 院

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $6 \frac{1}{8}$ 字数 134 千字 印数 1-12,750

1979 年 4 月北京第 1 版 1979 年 4 月北京第 1 次印刷

书号 15063·3042 定价 0.50 元

目 录

绪论	1
第一章 用钾石盐制取氯化钾	9
第一节 氯化钾的一般性质	9
第二节 钾石盐矿及其开采方法	10
第三节 溶解结晶法制取氯化钾	12
一、钾石盐的粉碎	16
二、溶浸和残渣的分离	20
三、饱和溶液的澄清和泥渣的洗涤	22
四、饱和溶液的冷却和氯化钾的结晶	25
五、氯化钾的分离和干燥	31
第四节 浮选法制取氯化钾	34
一、基本原理	35
二、浮选药剂	35
三、浮选的工艺过程	36
四、影响浮选工艺过程的因素	41
五、浮选设备	44
第五节 重力选法制取氯化钾	50
第六节 静电分离法制取氯化钾	55
第二章 用光卤石制取氯化钾	59
第一节 光卤石矿的性质	59
第二节 冷分解法制取氯化钾	60
第三节 热分解法制取氯化钾	65
第四节 冷分解与浮选联合法制取氯化钾	68
第五节 光卤石的综合加工	68

一、由光卤石和磷矿制取氯化钾和磷酸镁	68
二、电解法加工光卤石制取金属镁和钾肥	70
三、光卤石综合利用的途径	71
第三章 综合加工含钾盐湖卤水制取钾肥	74
第一节 盐湖概况	74
第二节 含钾盐湖卤水的利用及其加工路线	76
第三节 氯化物型盐湖卤水的综合加工	77
第四节 硫酸盐型盐湖卤水的综合加工	81
第五节 碳酸盐型盐湖卤水的综合加工	83
第四章 用苦卤制取氯化钾	89
第一节 苦卤的性质及其加工途径	89
第二节 兑卤法加工苦卤制取氯化钾	91
一、兑卤	94
二、蒸发浓缩	95
三、保温沉降	96
四、冷却结晶	97
五、光卤石分解制取氯化钾	98
第三节 日晒蒸发苦卤所得混合盐的综合加工	99
第四节 海水淡化所得咸水的综合加工	101
第五章 无氯钾肥	107
第一节 硫酸钾	107
一、硫酸钾及其制取方法	107
二、用氯化钾和泻利盐制取硫酸钾	108
三、用氯化钾和芒硝制取硫酸钾	110
四、用硫酸或二氧化硫和氯化钾制取硫酸钾	113
五、从复杂硫酸盐矿中制取硫酸钾	116
六、用钾盐镁矾矿制取硫酸钾	122
七、用无水钾镁矾制取硫酸钾	123
第二节 碳酸钾	126

一、碳酸钾的一般性质	126
二、氯化钾电解法制取碳酸钾	127
三、复盐法制取碳酸钾	129
四、异丙胺法制取碳酸钾	129
第六章 含钾复合肥料	132
第一节 硝酸钾	132
一、硝酸钾的一般性质和用途	132
二、转化法自硝酸钠和氯化钾制取硝酸钾	133
三、直接法自硝酸和氯化钾制取硝酸钾	135
第二节 偏磷酸钾	140
第三节 磷酸二氢钾	143
第四节 无氯的氮磷钾肥料	146
第七章 不溶性含钾资源的利用	149
第一节 综合利用明矾石生产无氯钾肥	150
一、明矾石的一般性质	150
二、还原热解法综合利用明矾石制取硫酸钾	152
三、氨碱法综合利用明矾石制取钾氮肥	164
第二节 霞石的综合加工	170
第三节 水泥生产中回收窑灰钾肥	174
第四节 杂卤石的加工	183
第五节 钾长石的加工	185
一、钾钙肥	186
二、钙镁磷钾肥	187
三、食盐法制取氯化钾	191

绪 论

在毛主席“深挖洞、广积粮、不称霸”的伟大战略思想指引下,全国人民认真地贯彻“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济的总方针,取得了巨大的成绩。为了进一步加快我国农业的现代化,在大力发展氮肥、磷肥工业的同时,必须相应地加快钾肥工业的前进步伐。按比例地发展和施用氮、磷、钾肥料,对提高农作物单位面积产量,起着重要作用。

钾同氮、磷一样,是植物生长过程的主要营养元素之一。它在植物体内所起的作用,表现在以下几个方面:

1. 帮助碳氢化合物(如糖、淀粉)和蛋白质的形成。
2. 调节植物的官能作用,减少叶子中水分的蒸发。作物施用钾肥后,水分蒸发量可减少30%左右。因此,可提高植物的抗旱能力。
3. 促进植物中细胞的形成。当植物体内缺钾时,细胞的增长将局部或全部停止。
4. 增强植物抵抗疾病和不良气候条件的能力。例如,钾能使植物根部发达,含糖量增多,从而增强了抗寒能力。
5. 具有平衡植物中氮、磷和其它营养元素的作用,生成坚实的植物组织。使植物秆壁增厚,能加强秆的强度达50%左右,防止作物倒伏。
6. 可改善作物的质量。如钾肥能使谷粒重量增加,改善作物的味、色,以及提高果类储存的耐久性。

钾肥对作物的增产效果,按土壤性质,作物种类,气候

条件，肥料质量，农业技术措施等的不同而有所差异。表 1 列出对某些作物的平均增产数值，并和氮、磷肥料作比较：

表 1 氮、磷、钾肥料对某些作物的增产情况

名 称	增产值 (吨/吨施肥量)		
	磷 肥 (以五氧化二磷计)	氮 肥 (以氮计)	钾 肥 (以氧化钾计)
籽 棉	5~6	10~14	2
甜 菜 根	50~70	100~150	40~50
甜 菜 中 糖 分	8~9	20	6~7
马铃薯块根	40~80	120	40~60
马铃薯中淀粉	6~6.5	17~18	5~5.5
小 麦	20~25	15~20	3~4

表 1 是将氮、磷、钾肥料各自换算成氮 (N)、五氧化二磷 (P_2O_5) 和氧化钾 (K_2O)。在某些常用肥料中，硫酸铵 (氮肥) 含 21% N，过磷酸钙 (磷肥) 中含 18% P_2O_5 ，氯化钾 (钾肥) 含 60% K_2O ，硫酸钾 (钾肥) 含 50% K_2O 。

根据农业实践，每市亩播种面积的施肥量大致如下：氮肥 (以氮计) 2~10 公斤，磷肥 (以五氧化二磷计) 3~8 公斤，钾肥 (以氧化钾计) 2.7~13 公斤。

根据我国南方几省对主要作物的 892 个钾肥肥效试验的不完全统计：豆科绿肥的增产幅度较大，约 44~135%；其次是薯类、棉花、烟草和油料作物，增产幅度为 12~40%；水稻、小麦、玉米等禾谷类作物为 10~16%，而大麦增产率可达 33% 左右。另外，橡胶树在施用钾肥后，可使树苗发育良好，加速树苗的生长速度，树干粗而且不易生黄叶病。麻类可提高其纤维拉力达 4~6 公斤。

钾肥用于基肥或早期追肥效果较好。但不同钾肥品种对

不同作物、土壤的施用方法、施肥数量和时间应根据具体情况加以确定，才能充分发挥钾肥的增产效果。

与磷相比，土壤中钾的含量是比较丰富的，但其中能被作物吸收的仅为 1~2%，远不能满足需要。农业中物质的循环，钾比磷有利，这是由于钾富含于稿秆而少含于子实中，而植物的稿秆又多于子实，所以大部分钾肥能和厩肥一起归还于田间。因而，如果厩肥的使用能达到足够的数量，作物对钾的需要通常要比氮、磷肥开始得晚一些。但当氮、磷肥的施肥量达到一定水平后，即需要按比例地增加钾肥用量，否则即使大量地施用氮、磷肥，其增产数量也将受到限制，并使作物容易倒伏和增加发病率。例如，在保证磷肥的供应情况下，每亩甜菜施用 6.94 公斤氮时，块根产量每亩为 1050 公斤；当增施到 14.8 公斤氮时，产量仅提高到 1470 公斤，若在同样条件下，同时施用钾肥，每亩产量可增加到 3800 公斤。

虽然世界上蕴藏有不少的含钾矿物，但大多是水难溶性或不溶性的，由于这类矿物加工过程繁杂，生产的钾肥成本高，因此，百余年来，用于生产钾肥的原料绝大多数是水溶性的钾盐矿，其中最主要的是钾石盐（一种石钾盐①和石盐②的混合物），其次是光卤石（含有六个结晶水的氯化钾和氯化镁复盐）、钾盐镁矾、无水钾镁矾等；少量来自盐湖卤水、制盐后的苦卤和地下卤水。缺少水溶性钾矿资源的国家或地区，正较多地进行着利用水不溶性钾矿制造钾肥或副产钾肥的研究工作。在第一次世界大战期间，由于当时德国垄断了世界的钾肥市场，停止向美国出口钾肥。美国即利用盐湖卤

① 石钾盐——是天然的氯化钾。② 石盐——是天然的氯化钠。

水、水泥窑灰、高炉气、明矾石、草木灰、糖蜜制酒精后的废液等原料来生产钾肥,总产量约达 40 万吨(以氧化钾计)。目前只有个别国家为了生产氧化铝,在综合加工明矾石、霞石过程中副产钾肥。表 2 列出分布较广的主要含钾矿物。

表 2 主要的含钾矿物

矿物名称	化 学 式	氧化钾含量 %	纯矿物硬度 刻划级
钾 石 盐	$\text{KCl} + \text{NaCl}$	6~38	
石 钾 盐	KCl	63.1	2
光 卤 石	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	17.0	1.5~2
钾 盐 镁 矾	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2.75 \text{H}_2\text{O}$	18.9	3
软 钾 镁 矾	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	23.3	2.6
钾 镁 矾	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	25.5	2.7
无水钾镁矾	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$	22.6	3~4
杂 卤 石	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10.7	2.5~3
明 矾 石	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4 \text{Al}(\text{OH})_3$	11.4	3.5~4
霞 石	$(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$	0.8~7.1	5~6
钾 长 石	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$	16.8	6
海 绿 石	$\text{KFeSi}_2\text{O}_6 \cdot n \text{H}_2\text{O}$	2.3~8.6	2~3

表 2 所列的是纯矿物组成,在天然矿物中都夹杂有其他矿物,如光卤石中一般都含有 20~50% 石盐,明矾石中有 40% 以上是二氧化硅、钾长石一般只有 60% 左右的纯度等。

除表 2 所列矿物外,还有盐湖卤水(含有钾、钠、镁等的氯化物、硫酸盐和碳酸盐等盐类),水泥窑灰、草木灰、糖蜜发酵和蒸出酒精后的残渣等含钾资源。近十多年来,利用盐湖卤水生产钾肥已有较快的发展。

据估计,目前世界水溶性钾盐矿的贮量,按氧化钾计,约 1360 亿吨。矿床的分布很不均匀,绝大部分集中在加拿

大、苏联、东德、西德等四国。大多数的钾盐矿床是在油、天然气的普查勘探过程中发现的，已探明的贮量占世界钾盐总贮量 50% 以上。

钾肥作为工业产品供应市场开始于 1861 年，那时德国利用光卤石矿生产氯化钾。1925 年以后，苏联、美国都先后发现了水溶性钾盐矿（主要是钾石盐），1930 年开始投入工业生产。加拿大虽在 1943 年才发现钾盐矿，1952 年开始开发，但钾肥产量增长很快，在不到十年时间内即超过美国（世界钾肥产量是按 100% 氧化钾统计的）。1960 年国外钾肥产量约为 1000 万吨，到 1975 年已增加到 2300 多万吨。表 3 和表 4 列出有关地区和国家钾肥消耗量和氮、磷、钾肥的产量。

1939 年以来，世界氮、磷、钾肥料消耗量之间的比例，以 $N:P_2O_5:K_2O$ 计：1939 年 1:1.39:1.12；1950 年 1:1.64:1.12；1961 年 1:1.03:1.02。1968 年前世界钾肥消耗量约占氮、磷、钾肥料总量的 30%。近十年来，磷、钾肥的消耗量

表 3 国外钾肥消耗量（单位：万吨氧化钾）

地 区	年 度	1973~1974	1974~1975
西 欧		555.9	485.8
东欧（包括苏联）		684.3	704.7
北 美		481.3	423.5
中 南 美		90.0	96.0
非 洲		30.9	35.7
亚 洲		161.9	169.8
大 洋 洲		28.8	22.5
国 外 合 计		2033.1	1938.1

表 4 近年国外化肥产量 (单位: 万吨)

品 种	氮 肥 (氮)		磷 肥 (五氧化二磷)		钾 肥 (氧化钾)		合 计	
	1973/ 1974	1974/ 1975	1973/ 1974	1974/ 1975	1973/ 1974	1974/ 1975	1973/ 1974	1974/ 1975
美 国	915.8	862.1	623.2	604.9	236.3	209.0	1775.3	1676.0
苏 联	724.1	785.6	323.6	386.8	591.8	658.6	1639.5	1831.0
西 德	147.3	157.4	96.2	90.0	253.9	265.9	497.4	513.3
法 国	164.2	169.4	169.3	172.0	208.2	207.9	541.7	549.3
加 拿 大	80.3	80.0	69.6	73.4	507.3	566.3	657.2	719.7
东 德	41.1	43.6	40.3	41.0	255.6	286.4	337.0	371.0
日 本	213.8	234.1	73.6	76.9	—	—	287.4	311.0
意大利	112.9	113.2	44.2	41.0	13.7	16.6	170.8	170.8
英 国	75.5	88.5	41.7	42.9	0.5	1.2	117.7	132.6
荷 兰	120.1	128.9	35.0	29.6	—	—	155.1	158.5
总 计	3769.7	3915.1	2402.2	2437.5	2193.0	2345.1	8364.9	8697.7

逐年增长,但由于氮肥消耗量的增长速度较快,世界氮、磷、钾肥的消耗比例有了变化,1973/1974年度为1:0.62:0.54,1974/1975年度1:0.59:0.51,虽然这样,钾肥的消耗量仍占世界化肥总消耗量的四分之一左右。由此可见,钾肥在化学肥料中所占的地位是何等的重要。多年来,全世界生产的钾盐(包括氯化钾、硫酸钾、硝酸钾等),约95%用于农业肥料,在工业上应用的仅占5%左右。

钾肥的原料来源虽是多方面的,但产品品种却不多,而且绝大部分是氯化钾,它占钾肥用量的90~94%,其次是硫酸钾,占5~8%,再就是钾镁硫酸盐和硝酸钾等。

主要的钾肥种类列举如下:

1. 氯化钾 绝大部分是用钾石盐为原料,经溶解结晶法或浮选法加工制得。其次来自光卤石用冷分解法、热溶法或

冷分解和浮选联合法制取；从盐湖卤水经过盐田日晒，用化学法或浮选法制取；从海水制盐后的苦卤和地下卤水中用化学法制取；少量由水泥窑灰中回收。作为钾肥产品的氯化钾，其中氧化钾含量一般都在 58~60%。氯化钾在工业上用作制取其他钾盐，如苛性钾、氯酸钾、过氯酸钾、碳酸钾和硝酸钾等的基本原料。

2. 硫酸钾 主要是由氯化钾和硫酸或硫酸镁、硫酸钠、无水钾镁矾等硫酸盐加工而得。其次来自硫酸盐型钾盐矿（如钾盐镁矾、钾镁矾等）和盐湖卤水。少量来自明矾石和水泥窑灰。用作肥料的硫酸钾，其中氧化钾含量一般在 50% 左右。对某些忌氯作物（如烟草、柑桔类、马铃薯等），硫酸钾是一种好肥料。

3. 硝酸钾 主要是由氯化钾和硝酸钠作用而制得，近年来已用硝酸和氯化钾直接反应来生产硝酸钾。作为肥料的硝酸钾，一般纯度在 98% 左右，其中约含 13% 氮和 44% 氧化钾。硝酸钾是一种优质的钾氮复合肥料，但由于生产成本低，只能施用于花草、蔬菜、果树等作物。

自从六十年代以来，世界化肥品种的发展有两个明显的特点：一是肥料中营养物质浓度不断提高以代替低品位的肥料；二是以多种营养物质综合在一起的复合肥料代替含单一营养物质的肥料。这些表明了世界化肥在向高浓度、复合肥料方面发展。生产高浓度、复合肥料相对地简化了总的加工过程，降低了总的生产成本；多营养高成分可以促进植物的吸收效果，简化施肥，节省农业劳动；还可以减少包装、运输、贮存费用。对钾肥来讲，近年来高纯钾肥的比重也大为增加。各品种的产量，虽然氯化钾仍占绝对优势，但增长速度以硫酸钾和含钾复肥为最快。国外近期新建的钾肥厂都生

© 2006 The Authors
Journal compilation © 2006 Blackwell Publishing Ltd

第一章 用钾石盐制取氯化钾

第一节 氯化钾的一般性质

氯化钾的化学分子式是 KCl ，为白色立方结晶，比重 1.99，熔点 $768^{\circ}C$ ，纯品中含 63.17% 氧化钾(K_2O)。 $0^{\circ}C$ 时每 100 克水中能溶解 27.6 克氯化钾； $100^{\circ}C$ 时为 56.7 克。

在大多数国家中，用作肥料的氯化钾，其中氧化钾的含量一般是 58~60%（即含 92~95% 氯化钾）。由溶解结晶法和浮选法制得的氯化钾产品一般成粉粒状，粒子的直径分别小于 0.75 和 0.15 毫米。由浮选法制得的氯化钾呈粉红色到红色，而溶解结晶法的产品为白色。为了降低氯化钾的结块性，有时在成品中加入少量的脂肪胺。除了细结晶的产品外，还有大结晶(0.42~1.6 毫米)和颗粒状(0.17~3.3 毫米)产品。

氯化钾是一种生理酸性^①的水溶性速效肥料，它能显著地提高大多数作物的产量。由于大量氯对某些忌氯作物，如烟草、马铃薯、茶叶的质量是不利的，因此，这些作物不施用氯化钾作钾肥。

氯化钾可用作基肥或追肥，作基肥时，可同农家肥料拌合使用；作追肥时，可掺和 5~6 倍干的细土。每亩氯化钾的用量范围大致是 10~25 斤。

氯化钾是钾肥的最主要品种，占钾肥用量 90~94%。虽

① 生理酸性肥料——肥料中养分被植物吸收后，其残留部分使土壤溶液变为酸性的肥料。

然近年来其他钾肥品种，如硫酸钾、硝酸钾等的产量有所增长，但氯化钾用量基本上仍保持原有水平。其主要原因是：

(1) 有广泛丰富的资源来源。在主要的水溶性钾盐矿中，如钾石盐、光卤石、盐湖卤水、制盐后苦卤等，其中钾盐一般是以氯化钾形式存在；(2) 加工过程简单，需要辅助原料很少，成本低；(3) 能显著提高大多数作物的产量；(4) 是加工其他品种钾肥，如硫酸钾、硝酸钾、偏磷酸钾等的主要原料。

氯化钾的制造，由于所用原料不同，加工方法亦有所差异。书中将分别给予介绍。

第二节 钾石盐矿及其开采方法

钾石盐矿由于它的组成简单，储量大和加工方便，因此它在钾肥工业的原料中占有最主要的地位。

天然钾石盐矿，是由古代三叠纪^①的大海缓缓蒸发时析出的石钾盐和石盐晶体结合起来的混合物。其中两种盐的含量，按矿床形成条件的不同而有很大的差异。就大的范围来说，石钾盐的含量可波动在 10~60%，石盐在 20~70% 之间。有的国家规定工业用的钾石盐，在磨碎后，其中石钾盐含量应不少于 22%。但到目前为止，世界上仍没有一个统一的工业品位指标。

钾石盐中的主要杂质是光卤石、硬石膏(硫酸钙)和粘土等物质。较复杂的矿更混有各种硫酸盐。纯净的钾石盐，即使其中钾盐的含量较低，由于加工方便，在工业上仍有应用的价值。钾石盐中光卤石的含量超过 5% 或混有多量的硫酸

^① 三叠纪——是地质年代中的一个单位，距离现在一亿八千万年，时间长度延续三千万年。我国四川省的盐、天然气就是产于三叠纪的灰岩中。

盐时，便会使加工过程复杂化。

钾石盐是一种由淡红玫瑰色、白色的大型晶体和个别红色晶体组成的盐。红色是由于存在有极细而分散的某些含铁矿物所引起的。一般钾石盐的潮解性^①小，有良好的松散性，但贮存时会结块。

钾石盐矿的开采，通常习用房柱式的开采法，其开采方式与地下煤矿的开采相似。近年来国外已在工业规模应用一种称为“溶解开采法”或“地下溶出法”的新技术。这种新方法是从地面向地下钾石盐矿床钻孔（深度可达2000米）。然后在钻孔中装设管道、与地下钾盐矿床相通。开采时，首先将水通过注入管，注入地下，浸蚀矿床，造成人工空穴，以便建立一个足供容纳溶出盐溶液的区域，然后将获得的溶液（接近氯化钾和氯化钠的饱和溶液^②）经管道抽至地面，再用人工或天然蒸发浓缩，用结晶法分离出氯化钾和氯化钠。所得母液经加水调节到所需饱和度和温度后，重返地下，用以重新溶出地下的钾石盐。

本法与一般采用的房柱法相比，具有以下一些优点：

1. 最主要的优点是可以开采较深的钾石盐矿。一般方法可开采的深度多为400~700米，个别可达1000米；此法则适于开采1000~2000米深度的钾石盐矿。

2. 当矿床呈严重波状起伏时，不能用房柱法开采。可用本法开采。

3. 矿床采掘建设时间比通常井下开采要短得多。

① 潮解——某些容易溶于水的物质，在比较潮湿的空气中，吸收空气中水分而溶解的现象。

② 饱和溶液——在一定温度和压力下，溶剂中所溶解的溶质已达到最大量（溶解度）的溶液，这里所指的溶剂是水，溶质是石钾盐和石盐。