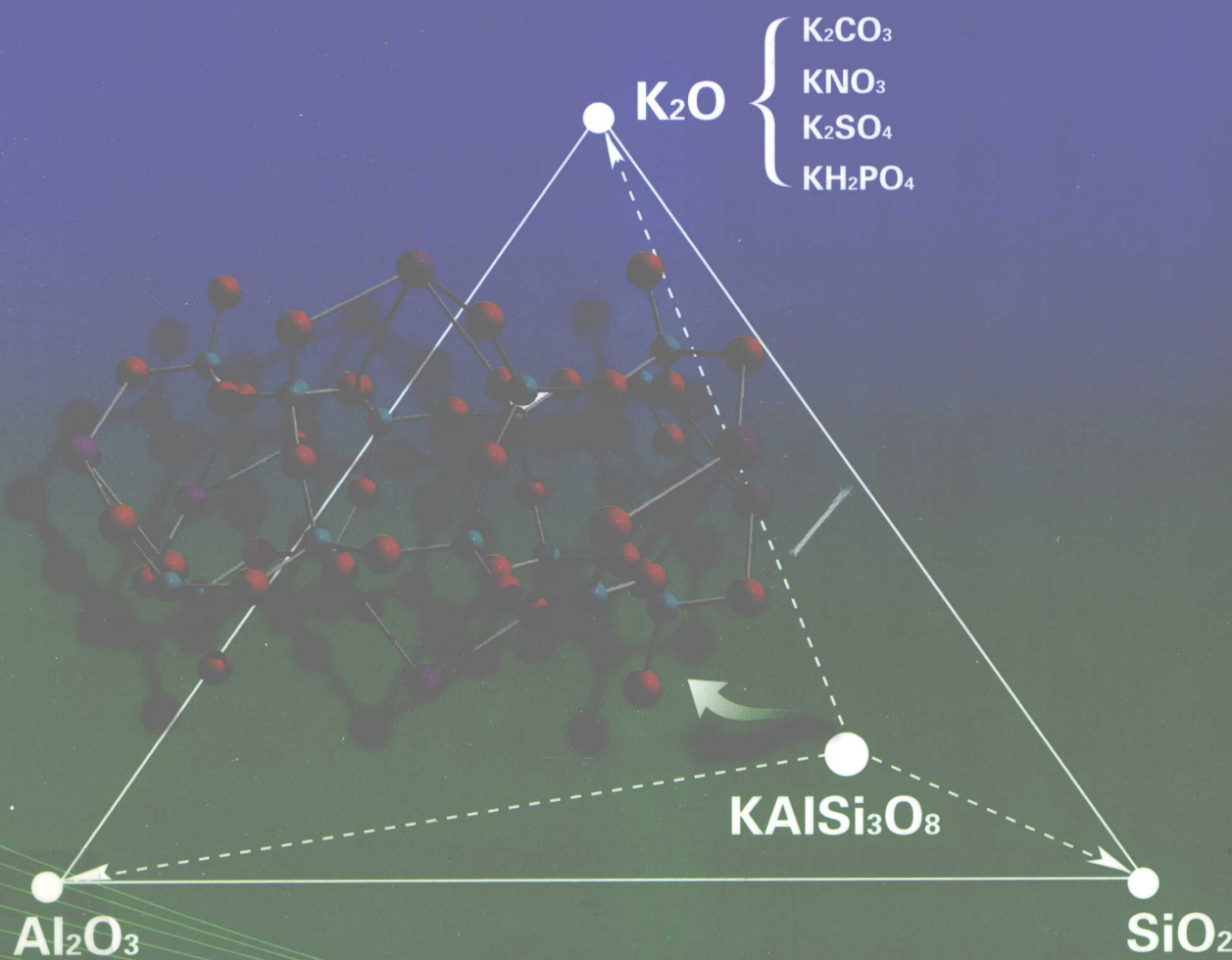


POTASSIC ROCKS IN CHINA:
Resource and Clean Utilization Techniques

中国富钾岩石

——资源与清洁利用技术

马鸿文 等著



化学工业出版社

国家科技支撑计划课题 2006BAD10B04 成果

P578
M068

中国富钾岩石

——资源与清洁利用技术

POTASSIC ROCKS IN CHINA: Resource and Clean Utilization Techniques

马鸿文 等著



化学工业出版社

· 北京 ·

自 1993 年以来,中国地质大学(北京)马鸿文教授课题组对中国代表性的富钾岩石(非水溶性钾矿)资源概况与高效清洁利用技术进行了长期系统的研究。本专著即是在上述实验研究的技术报告、学位论文和课题组发表的相关学术论文进行系统总结的基础上完成的。全书绪论部分论述了中国钾资源与钾盐(肥)工业可持续发展问题;上篇富钾岩石各论部分论述了代表性产地非水溶性钾矿的研究简史与地质背景、资源概况、矿石的物相组成与化学成分、高效清洁利用技术及重要实验制品的理化性能等研究成果;下篇相关应用技术部分介绍了实验制品 13X 型分子筛用于净化处理含重金属(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+})及 NH_4^+ 废水、对海水中 K^+ 的吸附性能以及用作洗涤助剂,以钾长石粉体为原料水热合成 L 型分子筛,实验合成雪硅钙石用于净化含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 废水,钾长石尾矿用于制备 β -硅灰石微晶玻璃、泡沫玻璃和矿物聚合材料,以及提钾硅钙渣用于制备轻质可承重墙体材料等相关的实验研究成果。其中有关富钾岩石的物相组成(及化学成分)与清洁利用技术的内容,为著者课题组 16 年来积累的独有研究成果。此外,书中对前人有关的研究成果也作了简要介绍。上述内容系统反映了近年来国内对富钾岩石的研究新进展和开发应用研究现状,堪称迄今国内外对非水溶性钾矿进行工业化应用技术研究的集大成之作。

本书适用于地质学、资源勘察工程、矿物材料学及化学工程、无机非金属材料、材料物理与化学等专业研究人员和研究生作为工具书或参考书使用,也适用于地质、矿业、化工、建材类高校有关专业作为参考教材。

图书在版编目(CIP)数据

中国富钾岩石:资源与清洁利用技术/马鸿文等著.
北京:化学工业出版社,2010.1
ISBN 978-7-122-06966-5

I. 中… II. 马… III. ①钾矿物-资源开发-中国②
钾盐-化学工业-可持续发展-中国 IV. ①P578②F426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 196102 号

责任编辑:窦臻 杜春阳
责任校对:郑捷

文字编辑:咎景岩
装帧设计:王晓宇 马鸿文

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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 彩插 3 印张 40 字数 1025 千字 2010 年 2 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:160.00 元

版权所有 违者必究

序

天下的事什么最大？“民以食为天”，吃饭的问题最大，13 亿人的吃饭问题尤其大，粮食安全是我们国家头等重要的问题。氮、磷、钾是粮食作物的基本营养元素，是决定粮食产量和品质的关键之一。肥料中钾的来源除了俗称的“农家肥”外，唯一的来源就是钾盐。中国是一个“贫钾”的国家，所以我们几代地质学家都在为寻找钾盐矿而努力奋斗，在柴达木盆地和罗布泊找到了一定储量的钾盐和含钾卤水，虽然问题有一定程度的缓解，但是缺钾的严峻形势基本没有改变。我国缺少水溶性的钾盐，但是非水溶性含钾硅酸盐却非常丰富，所以人们自然就想到从含钾的硅酸盐中提取钾，五十多年来我国的化工专家和矿物学家为此付出了艰辛努力。我本人没有研究过这个问题，但是四十多年来一直关注它的进展，与它有不解的缘分。1963 年，天津化工研究院的纪柱同志到中国科学院地质研究所进修学习岩矿鉴定技术，何作霖先生把纪柱分配到我所在的小组，于是我和纪柱同志有过几个月的共同生活和学习，我从他那里知道从钾长石中提取钾是化工部的重点项目。20 世纪 80 年代中，云南化工研究院的一位同志和我谈起从个旧霞石正长岩提钾的问题，我向他介绍天津纪柱先生的工作，特别提醒他前苏联费尔斯曼院士有这方面的成功技术，不妨到俄罗斯去考察一下。90 年代初我的同事韩成开展了含钾页岩的提钾研究，同时我了解到马鸿文教授也在进行这方面的攻关。我和马教授认识有二十多年了，他 16 年来一直坚持从事从富钾岩石中提取钾的研究，硕果累累，现在出版的《中国富钾岩石》就是成果的系统总结。这些成果有以下创新之处：

1. 选择以纯碱（碳酸钠）为配料，中温分解钾长石，工艺过程能耗最低。在中温下分解钾长石（750~860℃），与以石灰石为配料（前苏联综合利用霞石正长岩技术）相比，能耗大大降低。他们研究过中国 14 种含钾长石的岩石，其技术有普遍的适应性。

2. 钾、铝、硅三种组分综合利用，资源利用率高，加工过程符合清洁生产要求。富钾岩石原料经烧结过程，矿石中的主要组分均转变为可溶性铝硅化合物，经过后续的硅铝分离、钾钠分离，可分别制备无机硅化合物、氧化铝和各种钾盐（碳酸钾、硝酸钾、硫酸钾、磷酸二氢钾）产品，剩余废渣则可用于生产建材制品（如轻质可承重墙体材料、硅铝胶凝材料等），不仅可实现非水溶性钾矿资源的利用率接近 100%，而且加工过程基本上无废渣、废水和有害气体排放，其中温室气体二氧化碳排放量比以石灰石为配料（前苏联综合利用霞石正长岩技术）减少 50% 以上。

3. 对工艺过程的研究重点放在解决关键科学问题——硅酸盐体系的化学平衡，如对工艺过程的能耗评价、物相平衡优化，以及硅铝分离、钾钠分离效率优化等。这些关键科学问

题的突破，也是关键技术原理的突破。以此为基础，现已成功研发出4套系统工艺技术，其中对山西紫金山假白榴正长岩制取碳酸钾综合技术（副产品冶金级氧化铝、橡胶补强剂白炭黑、轻质墙体材料）和陕西洛南霓辉正长岩生产矿物基硝酸钾技术两个项目，目前已完成工业化试验生产线的工艺包设计，即将进入工业化实施阶段。

《中国富钾岩石》这部专著出版的意义，在于它为我国的钾肥工业提供了新的技术路线和方法，而且是绿色的化工技术，符合循环经济理念的技术。这部著作是一部优秀的无机化工著作，尤其是一部矿物材料科学的优秀著作。我要强调一下的是，本书硅酸盐化学平衡和反应的物理化学分析方面的特点，正是马鸿文教授的专长。所以我认为这部著作可以作为无机化工和矿物材料科学的教学参考书。我对马鸿文很高的理论水平和严谨的学风有极为深刻的印象，常常向矿物材料的研究生推荐马老师的论著作为参考。马老师要我为他们的专著作序，我欣然命笔。

中国科学院院士

中国科学院地质与地球物理研究所研究员

叶大年

二〇〇九年五月廿一日

前 言

自 1993 年以来,本书著者课题组对中国代表性的富钾岩石(即非水溶性钾矿)的资源概况与高效清洁利用技术进行了长期系统的研究。本专著即是在对上述 22 份技术研究报告、11 份博士学位论文、43 份硕士学位论文和课题组公开发表的 70 余篇有关学术论文进行系统总结的基础上完成的。

绪论部分作为全书的总纲,概述了中国钾盐资源状况,总结了我国富钾岩石的研究历史及现状,并与国际上代表性的研究作了对比分析,提出了富钾岩石的成因分类方案,归纳了本课题组迄今研究提出的非水溶性钾矿资源高效清洁利用的代表性工艺路线。在此基础上,分析提出了我国钾盐(肥)工业可持续发展的可能技术途径。

上篇富钾岩石各论部分,论述了代表性产地非水溶性钾矿的研究简史与地质背景、资源概况、矿石的物相组成与化学成分、高效清洁利用技术及重要实验制品的理化性能等研究成果。其中有关富钾岩石的物相组成(及化学成分)与清洁利用技术的内容,为著者课题组 16 年来积累的独有研究成果。

下篇相关应用技术部分,介绍了实验制品 13X 型分子筛用于净化处理含重金属(Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Ni^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+})及 NH_4^+ 废水、对海水中 K^+ 的吸附性能以及用作洗涤助剂,以钾长石粉体为原料水热合成 L 型分子筛,实验合成雪硅钙石用于净化含 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 废水,钾长石尾矿用于制备 β -硅灰石微晶玻璃、泡沫玻璃和矿物聚合材料,以及提钾硅钙渣用于制备轻质可承重墙体材料等相关的实验研究成果。

此外,书中对前人有关的研究成果也作了简要介绍。上述内容较系统地反映了近年来国内对富钾岩石的研究新进展和开发应用技术研究现状。

本专著适用于地质学、资源勘查工程、矿物材料学及化学工程、无机非金属材料、材料物理与化学等专业研究人员和研究生作为工具书或参考书使用,也适用于地质、矿业、化工、建材类高校有关专业作为参考教材。

本项研究执行过程中,先后获得如下基金项目和研究经费资助:

原国家教委“跨世纪优秀人才计划”基金(部分)(1995—1997);

教育部博士学科点基金(1999049114)(2000—2002);

北京市农业科技发展计划项目(953500400)(1998—2000);

天津市地矿局富钾岩石详查项目(津地任[1997]10号)(1999—2000);

山西省科技发展计划项目(001065)(2001—2002);

内蒙古自治区科技攻关项目(20020307)(2002—2003);

矿物材料国家专业实验室开放基金课题 (04103) (2004—2005);

河南省科技攻关项目 (0524250042) (2005—2006);

国家科技支撑计划课题 (2006BAD10B04) (部分) (2006—2010)。

本专著所反映的研究成果是集体劳动的结晶。作为本项研究的首席科学家和项目领导组织者,本书作者对主要合作者杨静博士、王英滨博士、戚洪彬博士、郑红教授、白志民教授、白峰博士以及龙梅、王军玲、梁树平、周惟公几位高工或高级实验师,姜浩副教授、方勤方博士等同仁自 1993 年以来的创造性工作和辛勤劳动深表谢意。正是由于他们与 50 余位研究生的团结协作、不懈努力和共同付出,才使本专著得以问世。

基于上述对非水溶性钾矿资源高效清洁利用关键技术的研究,课题组除系统发展了有关钾化合物(碳酸钾、硝酸钾、硫酸钾)的制备技术外,还派生和带动了硅铝质微孔分子筛和氧化硅介孔分子筛水热合成技术,无机硅化合物(白炭黑、高比表面积超细氧化硅、氧化硅气凝胶、多孔氧化硅、层状结晶硅酸钠等)制备技术,矿物聚合材料(高强制品、轻质墙体材料、塞隆纳胶凝材料等)与硅铝质固体废物资源化技术,含重金属、氨氮工业废水深度净化处理技术,工业和生活污水中磷的回收再循环利用技术,以及高铝粉煤灰制备氧化铝清洁生产关键技术等独具地学特色的重要研究方向,逐步形成了中国地质大学(北京)矿物材料科学与制备技术领域的创新学术团队和在国内的优势学术地位。

为尽可能客观、真实地反映每位参加者的具体研究成果,书中各章标题之下均酌列当时参加实验研究和技术报告编写者,并以脚注形式进一步注明参加相关研究工作的成员名单。另以附录形式列出本专著所引用或参阅的著者课题组相关博士和硕士学位论文、发明专利以及课题组成员在此期间公开发表的研究论文目录。为节省篇幅,这些文献资料在书中参考文献部分不再列入。

本专著中所涉及的全部化学分析数据均由中国地质大学(北京)化学分析室龙梅、王军玲、梁树平、陈力平、姜浩等完成,谨致以衷心的感谢。本书由马鸿文、杨静、戚洪彬、郑红、肖万、白峰等整理编写,全书由马鸿文统稿,杨静等负责大部分初稿内容的核校。刘浩、苏双青等负责全书图件的整理和内容校对,王晓艳、王霞负责参考文献的核校和整理。书中尚存的疏漏或不当之处,敬请读者赐正。

2005 年 4 月 7~9 日,本书第一作者赴江苏丰县考察华山富钾页岩资源,适逢当地第六届梨花节,兼与高德实业股份有限公司签订技术合作框架协议,拟合作开发华山富钾页岩资源,因填《鹊桥仙·梨花凤城》小令记之。值本书付梓,谨录于序尾,以赞自然山水之绮美,记从事本领域研究之愿景。词曰:

一洗蓝天,一泓碧水,飞龙鸣凤帝乡。万顷梨花香雪海,绿长堤、十里白杨。
福地桃源,钾岩硕璞,技术十载金汤。亿年造化成经济,炳高德、青史流芳。

马鸿文

2009 年 5 月 18 日于北京

目 录

绪论 中国钾资源与钾盐工业可持续发展	1
0.1 富钾岩石的定义与分类	1
0.2 钾资源概况及利用技术研究现状	2
0.3 钾长石分解反应热力学与过程评价	12
0.4 高效清洁利用关键技术	22
0.5 钾盐（肥）工业可持续发展	30
参考文献	37

上篇 富钾岩石各论

第1章 北京平谷钾质响岩	42
1.1 地质背景与研究历史	42
1.2 资源概况与岩相学	45
1.3 矿石预处理与烧结实验	48
1.4 水热合成 13X 型分子筛实验	55
1.5 制取白炭黑及碳酸钾实验	60
1.6 技术可行性与环境影响评价	62
第2章 天津蓟县钾质粗面岩	65
2.1 地质背景与研究历史	65
2.2 资源概况与岩相学	66
2.3 矿石预处理与烧结实验	67
2.4 水热合成 13X 型分子筛实验	72
2.5 制取白炭黑及碳酸钾实验	77
2.6 技术可行性与环境影响评价	79
第3章 天津蓟县富钾白云质泥岩	81
3.1 地质背景与研究历史	81
3.2 资源概况与岩相学	82
3.3 矿石烧结与钾浸取实验	84
3.4 制取电子级碳酸钾实验	89

3.5	制备轻质矿物聚合材料实验	92
3.6	技术可行性与环境影响评价	100
第4章	河北赤城正长岩型金矿尾矿	102
4.1	地质背景与研究历史	102
4.2	资源概况与物相组成	103
4.3	尾矿预处理与烧结实验	104
4.4	水热合成 13X 型分子筛实验	106
4.5	制取白炭黑及碳酸钾实验	115
4.6	技术可行性与环境影响评价	117
第5章	河北涉县富钾页岩	118
5.1	地质背景与研究历史	118
5.2	实验原料与烧结实验	119
5.3	水热合成 13X 型分子筛实验	120
5.4	制取白炭黑及碳酸钾实验	131
第6章	山西临县紫金山霞石正长岩	133
6.1	地质背景与研究历史	133
6.2	资源概况与岩相学	135
6.3	原料烧结及水浸实验	139
6.4	水浸滤液酸化及制备白炭黑实验	142
6.5	酸化滤液制备碳酸钾实验	143
6.6	水浸滤饼制备氧化铝实验	146
6.7	技术可行性与环境影响评价	154
第7章	内蒙古白云鄂博富钾板岩	159
7.1	地质背景与研究历史	159
7.2	资源概况与岩相学	161
7.3	矿石预处理与烧结实验	163
7.4	钾浸取液酸化实验	166
7.5	制取电子级碳酸钾实验	170
7.6	制备矿物聚合材料实验	175
7.7	技术可行性与环境影响评价	178
第8章	江苏丰县富钾页岩	181
8.1	地质背景与研究历史	181
8.2	资源概况与岩相学	182
8.3	矿石预处理与烧结实验	183
8.4	水热合成 13X 型分子筛实验	186
8.5	制取白炭黑及碳酸钾实验	207
8.6	技术可行性与环境影响评价	210
第9章	安徽金寨响洪甸霞石正长岩	212
9.1	地质背景与研究历史	212
9.2	资源概况与岩相学	213

9.3	矿石预处理与烧结实验	214
9.4	水热合成 13X 型分子筛实验	216
9.5	制取白炭黑及碳酸钾实验	220
9.6	技术可行性与环境影响评价	221
第 10 章	福建沙县田口钾长石	223
10.1	地质背景与研究历史	223
10.2	资源概况与岩相学	224
10.3	矿石预处理与烧结实验	225
10.4	水热合成 13X 型分子筛实验	226
10.5	制取白炭黑及碳酸钾实验	237
10.6	技术可行性与环境影响评价	245
第 11 章	河南嵩县霓辉正长岩	247
11.1	地质背景与研究历史	247
11.2	资源概况与岩相学	249
11.3	矿石预处理及可选性实验	251
11.4	水热合成雪硅钙石粉体实验	252
11.5	制取电子级碳酸钾实验	262
11.6	技术可行性与环境影响评价	265
第 12 章	河南卢氏白云母正长岩	267
12.1	地质背景与研究历史	267
12.2	资源概况与岩相学	267
12.3	矿石预处理及可选性实验	270
12.4	水热合成雪硅钙石粉体实验	272
12.5	制取电子级碳酸钾实验	279
12.6	制取农用硫酸钾实验	286
12.7	技术可行性与环境影响评价	290
第 13 章	陕西洛南霓辉正长岩	292
13.1	地质背景与研究历史	292
13.2	资源概况与岩相学	293
13.3	钾长石水热分解反应动力学实验	295
13.4	矿物基硝酸钾制备及养分释放实验	300
13.5	霓辉正长岩烧结反应能耗测定	304
13.6	烧结物料制取农用硫酸钾实验	309
13.7	技术可行性与环境影响评价	313
第 14 章	云南个旧白云山霞石正长岩	316
14.1	地质背景与研究历史	316
14.2	资源概况与岩相学	320
14.3	烧结反应热力学分析与实验	323
14.4	硅酸盐溶解反应与硅铝分离实验	326
14.5	层状硅酸钠制备实验	329

14.6	制取冶金级氧化铝实验	334
14.7	技术可行性与环境影响评价	340
第 15 章	其它产地富钾岩石	342
15.1	富钾侵入岩类	342
15.2	富钾火山岩类	351
15.3	富钾黏板岩类	356
15.4	富钾砂页岩类	356
15.5	富钾黏土岩类	361
	参考文献	363

下篇 相关应用技术

第 16 章	13X 型分子筛净化含 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 废水实验	370
16.1	重金属废水的危害及治理技术	370
16.2	13X 型分子筛合成及表征	373
16.3	13X 型分子筛吸附重金属离子实验	375
16.4	13X 型分子筛解吸及浓缩液处理	377
16.5	处理效果评价及可行性分析	381
第 17 章	13X 型分子筛净化含 Hg^{2+} 废水实验	385
17.1	含 Hg^{2+} 废水的危害及治理技术	385
17.2	净化含 Hg^{2+} 废水的条件实验	387
17.3	13X 型分子筛解吸与重复利用实验	392
17.4	工业废水中 Hg^{2+} 的回收	393
17.5	处理效果评价及可行性分析	394
第 18 章	13X 型分子筛净化含 Cr^{6+} 废水实验	396
18.1	含 Cr^{6+} 废水的危害及处理技术	396
18.2	净化含 Cr^{6+} 废水的条件实验	397
18.3	解吸及浓缩液处理实验	405
18.4	处理效果评价及可行性分析	407
第 19 章	13X 型分子筛净化含 Ni^{2+} 废水实验	409
19.1	含 Ni^{2+} 废水的危害及处理技术	409
19.2	13X 型分子筛合成及表征	412
19.3	13X 型分子筛对 Ni^{2+} 的吸附实验	414
19.4	解吸及浓缩液处理实验	419
19.5	含 Ni^{2+} 电镀废水处理实验	420
19.6	处理效果评价及可行性分析	422
第 20 章	13X 型分子筛净化含 Fe^{2+}、Mn^{2+} 地下水实验	424
20.1	地下水 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 的危害及治理技术	424
20.2	水中 Fe^{2+} 的吸附实验	428
20.3	水中 Mn^{2+} 的吸附实验	430

20.4	解吸及浓缩液处理实验	434
20.5	处理效果评价及可行性分析	436
第 21 章	13X 型分子筛净化含 NH_4^+ 废水实验	438
21.1	含 NH_4^+ 废水的危害及处理技术	438
21.2	13X 型分子筛净化低浓度 NH_4^+ 废水实验	441
21.3	13X 型分子筛吸附中等浓度 NH_4^+ 静态实验	445
21.4	13X 型分子筛的再生实验	449
21.5	13X 型分子筛吸附废水中 NH_4^+ 动态实验	451
21.6	处理效果评价及可行性分析	456
第 22 章	13X 型分子筛对海水中 K^+ 吸附实验	457
22.1	海水提钾技术研究现状	457
22.2	对 K^+ 的静态吸附条件实验	459
22.3	对模拟海水中 K^+ 的吸附量实验	463
22.4	对模拟海水中 K^+ 的动态吸附实验	465
22.5	13X 型分子筛吸附 K^+ 反应机理	468
22.6	吸附效果评价及可行性分析	470
第 23 章	13X 型分子筛用作洗涤助剂的实验	472
23.1	洗衣粉助剂的研究现状	472
23.2	13X 型分子筛吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 条件实验	473
23.3	13X 型分子筛用于洗涤助剂的实验	480
23.4	13X 型分子筛的助洗机理	489
23.5	洗涤效果分析与环境影响评价	494
第 24 章	微斜长石粉体水热合成 L 型分子筛实验	496
24.1	缓释肥料及研究背景	496
24.2	前驱化合物制备实验	499
24.3	L 型分子筛水热合成实验	504
24.4	合成产物性能及可行性分析	509
第 25 章	雪硅钙石用于回收污水中磷的实验	512
25.1	地表水体富营养化及治理技术	512
25.2	雪硅钙石用于回收污水中磷的静态实验	515
25.3	雪硅钙石用于回收污水中磷的动态实验	524
25.4	回收磷的循环再利用技术	527
25.5	技术可行性与环境影响评价	528
第 26 章	雪硅钙石净化含 Pb^{2+}、Cd^{2+}、Hg^{2+} 废水实验	530
26.1	重金属废水的危害及处理技术	530
26.2	雪硅钙石处理含 Pb^{2+} 废水实验	532
26.3	雪硅钙石处理含 Cd^{2+} 废水实验	535
26.4	雪硅钙石处理含 Hg^{2+} 废水实验	538
26.5	吸附反应热力学与动力学	540
26.6	处理效果评价与可行性分析	546

第 27 章 钾长石尾矿制备微晶玻璃实验	547
27.1 微晶玻璃概述	547
27.2 基础玻璃熔制实验	550
27.3 晶化热处理实验	553
27.4 晶化反应动力学	560
27.5 技术可行性与环境影响评价	562
第 28 章 钾长石尾矿制备泡沫玻璃实验	564
28.1 泡沫玻璃概述	564
28.2 基础玻璃熔制实验	566
28.3 泡沫玻璃制备实验	570
28.4 泡沫玻璃制品性能表征	575
28.5 技术可行性与环境影响评价	577
第 29 章 钾长石尾矿制备矿物聚合材料实验	579
29.1 矿物聚合材料研究现状	579
29.2 材料制备实验	585
29.3 制品性能表征	587
29.4 铝硅酸盐聚合反应机理	589
29.5 技术可行性与环境影响评价	594
第 30 章 提钾硅钙渣制备轻质墙体材料实验	596
30.1 轻质墙体材料研究现状	596
30.2 新型墙体材料制备实验	597
30.3 制品性能表征	602
30.4 材料固化过程反应机理	606
30.5 技术可行性与环境影响评价	610
参考文献	613
附录 著者课题组有关学位论文、专利和研究论文目录	620
后记	625

绪论

中国钾资源与钾盐工业可持续发展

马鸿文, 刘 浩, 苏双青, 彭 辉, 俞子俭

0.1 富钾岩石的定义与分类

富钾岩石是指自然界产出的 K_2O 含量达到工业利用要求 ($K_2O > 9\%$) 的富钾硅酸盐岩石。按其形成条件, 可划分为岩浆成因、沉积成因和变质成因三大类 (马鸿文, 2005)。岩浆成因者可进一步划分为富钾正长岩 (富钾侵入岩类) 和富钾火山岩两个亚类, 沉积成因者主要包括富钾页岩和富钾砂岩, 变质成因者目前已发现的只有富钾板岩。

富钾正长岩 是一类富含钾长石 (通常为微斜长石, 条纹长石亦常见) 的侵入岩, 多呈半自形粒状结构、块状构造。钾长石含量通常高达 $70\% \sim 93\%$; 次要矿物常见的有霞石、白榴石或假白榴石 (绢云母+正长石集合体)、白云母、霓辉石等, 有时可见少量富钠斜长石、方钠石、方沸石、钙霞石等矿物; 副矿物常见有磁铁矿、钛铁矿、榍石、磷灰石、锆石、独居石、铌钽铁矿等 (邱家骧, 1985)。依据次要矿物种类, 可进一步划分为霞石正长岩、假白榴正长岩、霓辉正长岩、白云母正长岩等种属。

富钾火山岩 是一类富钾的喷出岩, 包括钾质粗面岩、钾质响岩、富钾凝灰岩等。岩石呈紫红色至深灰色, 斑状结构, 斑晶以钾长石 (微斜长石、正长石) 为主, 基质主要由钾长石微晶、绿泥石和赤铁矿、磁铁矿等不透明矿物组成。可含少量更-钠斜长石、霞石、白榴石、钠沸石、方沸石等, 霓辉石、钠铁闪石、铁黑云母可呈斑晶出现, 副矿物有磁铁矿、钛铁矿、榍石、锆石、磷灰石等。矿物粒度细小, 粒径 $< 0.4\text{mm}$ 者占 90% 以上。岩石基质为粗面结构, 气孔或杏仁构造。杏仁体多为绿泥石、碳酸盐及硅质所充填。

富钾页岩 是一种富含 K_2O 的具页片状或薄片状层理的黏土岩, 由弱固结的黏土经较强的压固作用、脱水作用和重结晶作用后形成。岩石主要呈灰绿色、棕黄色至棕灰色, 泥质碎屑结构, 条带状、纹层状构造, 碎屑粒度通常 $< 0.2\text{mm}$, 微斜长石、伊利石是主要含钾矿物相 (马鸿文, 2005)。

富钾砂岩 是一类富钾的已固结的碎屑沉积岩, 其中粒径 $0.625 \sim 2\text{mm}$ 的砂粒含量占 50% 以上, 其余为基质或胶结物。其矿物成分与富钾页岩差别不大, 主要为钾长石、伊利石、石英、海绿石等矿物, 含少量斜长石、高岭石、绢云母、黑云母、白云母、碳酸盐等。

富钾板岩 是一种富钾的具特征板状构造的浅变质岩石。由中酸性凝灰岩经浅变质作用而形成。原岩因脱水硬度增大, 矿物成分发生重结晶作用, 具变余结构, 外观呈致密隐晶

质,矿物颗粒细小。岩石呈深灰至灰黑色,矿物组成相当复杂,除主要矿物微斜长石外,其它矿物有黑云母、角闪石、黄铁矿、白云石、磷灰石、独居石、易解石、氟碳铈矿、铌铁矿等。岩石具斑状变晶结构,致密块状构造。微斜长石变斑晶呈短柱状,基质为隐晶质结构,黑云母、角闪石多已蚀变为绿泥石。

0.2 钾资源概况及利用技术研究现状

0.2.1 钾盐资源与供需状况

钾是地壳中赋存丰富的碱金属元素,在自然界以各种化合物的形式存在。钾是决定农业丰产的三大营养元素之一。钾元素在作物体内分布很广,尤其在细胞分裂活跃部位,并随作物生长最旺盛部分移动。钾的主要功能有:促进光合作用,提高酶的活性;提高作物对氮的吸收和利用;增强豆科作物根瘤菌的固氮作用;促进作物有效利用水分,降低水分损耗;促进碳水化合物代谢和产物的输送、贮存;增强作物的抗逆性,如抗寒、抗旱、抗病等;消除过量氮、磷所造成的不利影响,达到营养平衡作用。作物对钾有奢侈吸收现象,多余的钾对作物无不良影响;而钾不足时,作物出现缺钾症状,影响作物的正常生长(冯元琦,1999)。

中国作为农业大国,钾资源对国民经济发展具有重要作用。2005年钾元素对GDP的贡献达2000亿~2500亿元,占GDP总量的20%~30%,其中95%是作为钾肥对农作物的增产增收(李达等,2008)。由于农作物产量和复种指数不断提高,中国大部分土壤有效钾含量迅速降低,年下降量为0.58~3.32mg/kg。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。1998年我国农业施肥氮钾比例为1:0.167,2007年为1:0.16,与农科单位提出的1:0.25和发达国家1:0.42的基础比例差距甚大(冯元琦,2008)。

世界钾盐产量的90%以上用作钾肥,其余用于各种化工生产和纺织工业生产的原料(李文光,1997)。钾肥主要有氯化钾、硫酸钾和钾镁复合肥3种,其中氯化钾用量最大,占钾肥总量的90%以上。钾盐作为工业产品供应市场始于1861年。钾盐作为工业原料主要是氯化钾。经加工后,钾化合物制品达180余种。主要产品有碳酸钾、碘化钾、溴化钾、氰化钾、硝酸钾、氯酸钾、高锰酸钾、氢氧化钾等,分别用于电视显像管、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。

钾资源分为水溶性钾盐资源和非水溶性钾矿资源两大类。全世界水溶性钾盐资源丰富,可利用的主要有钾石盐、光卤石、硫酸钾、混合钾盐和液态钾盐等5种类型。具有经济价值的钾盐矿,大都是内陆海在干燥条件下,蒸发水分后干涸的沉积矿床。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。从经济利用角度,以钾石盐型最为重要,其 K_2O 含量最高,通常为15%~20%,次为混合钾盐、光卤石和硫酸钾, K_2O 含量 $\leq 15\%$ 。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%。非水溶性钾矿资源主要有钾长石、白榴石、霞石、明矾石,以及富含云母及水云母类黏土矿物的富钾砂页岩、富钾正长岩、富钾火山岩、富钾板岩等(表0-1)。

表 0-1 自然界中常见的含钾矿物

矿物名称	晶体化学式	折合 K_2O / %
Chlorides		
钾石盐 (Sylvite)	KCl	63.1
光卤石 (Carnallite)	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$	17.0
Chloride-Sulfates		
钾盐镁矾 (Kainite)	$MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3H_2O$	18.9
Chloride-Sulfates-Carbonates		
碳酸芒硝 (Hanksite)	$KCl \cdot 9Na_2SO_4 \cdot Na_2CO_3$	3.0
Sulfates		
明矾石 (Alunite)	$K_2[Al(OH)_2]_6(SO_4)_4$	11.4
杂卤石 (Polyhalite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$	15.5
无水钾镁矾 (Langbeinite)	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	22.6
钾镁矾 (Leonite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	25.5
钾石膏 (Syngenite)	$K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$	28.8
镁钾钙矾 (Krugite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4CaSO_4 \cdot 2H_2O$	10.7
钾芒硝 (Aphthitalite)	$(K, Na)_2SO_4$	42.5
软钾镁矾 (Picromerite)	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	23.3
钾明矾 (Kalinite)	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$	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)	$KAlSi_3O_8$	16.8
微斜长石 (Microcline)	$KAlSi_3O_8$	16.8
歪长石 (Anorthoclase)	$(Na, K)AlSi_3O_8$	2.4~12.0
Micas		
白云母 (Muscovite)	$H_2KAl_3(SiO_4)_3$	11.8
黑云母 (Biotite)	$(H, K)_2(Mg, Fe)_2Al_2(SiO_4)_3$	6.2~10.1
金云母 (Phlogopite)	$(H, K, Mg, F)_3Mg_3Al(SiO_4)_3$	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)	$H_2K_4Li_4Fe_3Al_3F_8Si_{14}O_{12}$	10.6
钒云母 (Roscoelite)	$H_8K(Mg, Fe)(Al, V)_4(SiO_3)_{12}$	7.6~10.8
海绿石 (Glaucinite)	$KFeSi_2O_6 \cdot nH_2O$	2.3~8.5
钒铀矿 (Carnotite)	$K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 3H_2O$	10.3~11.2
霞石 (Nepheline)	$K_2Na_6Al_3Si_9O_{34}$	0.8~7.1

注：引自 Collings (1955)。

美国地质调查局统计，当前世界钾盐储量折合 K_2O 为 83 亿吨，储量基础 170 亿吨。按目前的生产水平，现有探明储量可供开采 300 年以上。但世界钾盐的分布很不均衡，目前已发现 33 个世界级钾盐盆地和大型矿床都集中在北纬 $40^\circ \sim 60^\circ$ 之间。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%，上述四国合计占世界总储量的 93%，其余储量及储量基础较多的国家依次为巴西、美国、约旦和以色列等国 (Kostick, 2007)。

水溶性钾盐资源是钾盐的主要来源，也是目前钾肥生产的主要原料。1997 年，世界钾盐产量为 2535 万吨 (K_2O)，其中加拿大、前苏联、德国的产量占 75.3%。至 2006 年，世界钾盐产量增至 2907.8 万吨，主要生产国加拿大、俄罗斯、白俄罗斯、德国、以色列、美

国和约旦的产量占 91.6%以上 (Kostick, 2007)。

中国的水溶性钾盐资源很少,且分布很不均匀,其中 96.9%以上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。2005 年中国钾盐储量为 13705.75 万吨 (KCl),折合 K_2O 为 8291.6 万吨,仅占世界总储量的 1% (地质矿产部信息中心,2007)。

钾盐是中国最为紧缺的两种非金属矿产之一 (国土资源部信息中心,2005)。1990 年,我国进口钾肥 242.4 万吨,1998 年增至 565.0 万吨,年均递增 11.16%。1990~1998 年期间,我国共进口钾肥 3336 万吨,年均进口量 370.6 万吨。2003 年,国内生产钾肥 164.5 万吨,而进口钾肥达 623.5 万吨,占当年市场消费量的 79.1%;2004 年,钾肥进口量进一步上升为 743.0 万吨,增长达 13.1% (林仟同,2005)。2006 年,钾肥表观消费量为 652.2 万吨。2007 年,中国进口钾肥 597.2 万吨 (折合 K_2O) (表 0-2),约占国内钾盐表观消费量的 71.8% (王孝峰,2008)。

表 0-2 1996~2007 年中国钾肥进口量 万吨

年 份	氯化钾	硫酸钾	硝酸钾	复合肥	折合 K_2O 总计
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)。

中国作为农业大国和人口大国,为了减少对进口的依赖,近年来国家大力扶持国内钾肥工业的发展。目前已将新疆罗布泊和青海柴达木盆地确定为国内两大钾肥化工基地。随着罗布泊钾盐 120 万吨硫酸钾和青海盐湖钾肥 210 万吨氯化钾两个大项目的投产,中国钾肥生产能力将大幅度提高。但从中国钾肥产能来看,预计 2009 年,钾肥仍有 50%~60%的缺口。由此可见,对于中国占世界 14%的消费量,现有钾盐供应远不能满足工农业发展的需要。因此,除高效利用水溶性钾盐资源外,还应探索新技术,充分利用非水溶性钾矿资源。

我国非水溶性钾矿资源丰富,以钾长石、伊利石为主的各类富钾岩石遍布全国。资料显示,仅分布于京津地区的大红峪组富钾火山岩、山西临县紫金山霞石正长岩、江苏丰县富钾页岩、内蒙古白云鄂博富钾板岩、晋冀中南部富钾砂页岩、云南个旧白云山霞石正长岩等,其资源总量即超过 100 亿吨,估计全国非水溶性钾矿资源量至少达 200 亿吨以上。如果这部分资源得以高效利用,则可在一定程度上弥补水溶性钾盐资源的不足。

钾长石 ($KAlSi_3O_8$) 具有稳定的架状结构,常温常压下几乎不能被任何酸、碱所分解。早期研究者尝试将破碎后的钾长石直接施撒在农田中使用。但结果证明,钾长石直接施用的肥效非常低,且对土壤有一定的沙化作用 (王万金等,1996)。研究表明,植物从土壤中吸收养分和水分的同时,还通过根系向土壤中分泌出大量草酸、苹果酸、酒石酸和柠檬酸等有