



不溶性含钾岩石制备钾肥研究现状与评述

顾汉念^{1,3}, 王 宁¹, 杨永琼^{2,3}, 田元江¹

¹中国科学院地球化学研究所地球深部物质与流体作用地球化学研究室, 贵州 贵阳 550002;

²中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

³中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘 要: 介绍了国内外主要含钾资源的种类, 指出我国含钾资源综合利用的研究现状。综述了近年来从不溶性含钾岩石中提取钾的主要工艺技术, 评价了各种工艺的优点及不足之处。指出开发利用不溶性含钾岩石的重要意义。

关键词: 含钾岩石; 钾肥; 开发利用; 制备方法

中图分类号: TD 985

文献标志码: A

文章编号: 1000 - 6613 (2011) 11 - 2450 - 07

Research progress of preparing potash fertilizer with potassium-bearing minerals

GU Hannian^{1,3}, WANG Ning¹, YANG Yongqiong^{2,3}, TIAN Yuanjiang¹

¹Laboratory for Study of the Earth's Interior and Geofluids, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, Guizhou, China; ²State Key Laboratory of Environment Geochemistry, Institute of

Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, Guizhou, China;

³Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The main types of potassium resources is introduced. The present status of potassium resources in China is described. Technologies for potassium extraction from potassium-bearing minerals are compared.

Key words: potassium resource; potash fertilizer; utilization; extraction method

钾是农作物生长需要的 3 种基本营养元素之一, 钾离子是植物各组织中最丰富的无机阳离子^[1-2]。钾肥是农作物不可缺少的养料, 它可促进作物的生长发育, 增进作物的抗病、抗逆性能。我国是有近 18 亿亩耕地农业大国, 也是世界主要钾肥消费国。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; 区域上尤以南方缺钾严重, 如广东省的水稻土壤有 95.3% 缺钾, 旱地土壤 94.6% 缺钾^[3]。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^[4-5]。

世界上大约 93% 的可溶性钾盐用于制造钾肥^[6], 主要钾肥有氯化钾、硫酸钾、硝酸钾和磷酸二氢钾等。长期以来我国钾肥产量很低, 钾肥生产在很大

程度上依赖于可溶性钾资源; 国内可溶性钾资源相对短缺, 且分布不均, 国外钾肥市场存在垄断行为。因此, 除高效利用可溶性钾资源外, 还应积极研究开发利用不溶性钾资源。本文作者仅就近 20 年国内外不溶性钾资源的开发利用研究情况进行评述。

1 钾资源的种类与分布

1.1 钾资源的种类

自然界可利用的钾资源包括可溶性钾资源和

收稿日期: 2011-04-19; 修改稿日期: 2011-07-08。

第一作者: 顾汉念 (1985—), 男, 博士研究生。E-mail guhannian@163.com。联系人: 王宁, 博士, 研究员, 主要从事环境矿物学研究。E-mail nwang@vip.gyig.ac.cn。

不溶性钾资源两类。庾莉萍^[7]指出,按含钾矿物的可溶性可将其分为可溶性钾盐矿物和不可溶性含钾的铝硅酸盐矿物;马鸿文等^[5]则将钾资源分为水溶性钾盐资源和非水溶性钾矿资源两大类。

可溶性钾资源,或称可溶性钾盐矿物、水溶性钾盐资源,是指自然界形成的各种含钾氯化物、硫酸盐、硝酸盐、硼酸盐等,主要矿物有钾石盐(KCl)、光卤石、钾盐镁矾、无水钾镁矾和杂卤石等。可溶性钾资源主要包括盐湖卤水、地下富钾卤水、固体钾矿和海水钾。

不溶性钾资源,或称非水溶性钾矿资源^[4-5]、不溶性钾矿资源^[7]、难溶性钾矿资源^[8],主要指富含钾长石、霞石、白云母或水云母类黏土矿物的各类富钾岩石^[3]或含钾岩石^[1],如富钾砂页岩、富钾正长岩、富钾火山岩、富钾板岩等。因此常用(不溶性)含钾岩石、富钾岩石、含钾矿物、含钾资源等代指不溶性钾资源。

从矿物角度来讲,常见的不溶性含钾矿物(potassium-bearing mineral)主要有钾长石、白榴石、黑云母、明矾石、海绿石、伊利石等(见表1)。主要含钾岩石有含钾页岩、水云母黏土岩、钾质火山岩与侵入岩等。

1.2 世界钾资源的分布

全世界可溶性钾资源储量丰富,但分布极不均衡(见表2)^[6]。据美国地质调查局统计资料^[6],2010年世界钾矿储量85亿吨(以K₂O计,下同),基础储量180亿吨,主要分布在北美、欧洲、中东、南美和亚洲的泰国、老挝^[2]等国家和地区,其中加拿大、俄罗斯、白俄罗斯、德国四国探明储量占世界总量的90%以上。

目前,世界钾盐来源主要依靠大型和超大型钾盐矿床和含钾盐湖生产供应。可溶性钾盐生产的钾肥,产量高、品质优,具有明显的市场优势。19世

表2 世界钾资源储量、基础储量与开采量(K₂O)

国家	储量/Mt	基础储量/Mt	开采量/kt	
			2008年	2009年
加拿大	4400	11000	10500	6500
俄罗斯	1800	2200	6730	3600
白俄罗斯	750	1000	4970	3850
德国	710	850	3280	2300
巴西	300	600	471	500
中国	200	450	2750	2750
美国	90	300	1100	840
以色列	40	580	2300	2000
约旦	40	580	1220	1100
乌克兰	25	30	11	10
英国	22	30	427	400
西班牙	20	35	435	400
智利	10	50	559	600
其它国家	50	140	—	—
合计(近似值)	8500	18000	35000	25000

纪早期,国外有关于从不溶性含钾岩石中提取钾的研究报道,自加拿大、俄罗斯等国的可溶性钾矿得以开采后,国外少有从含钾岩石中提钾的相关研究报道。

1.3 我国钾资源概况

钾盐是我国最为紧缺的两种非金属矿产之一,对外依存度高达70%左右^[4]。我国已探明钾资源储量只占世界储量的2%左右,且存在地理位置偏远、品位低、开采难度大、开采成本高、共生组分多、固体钾盐矿质量差等缺点。除西南的云南、四川等地有少量可溶性钾资源外,已探明钾盐主要集中在西北的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。

虽然我国的可溶性钾矿资源严重短缺,但不溶性钾资源(含钾岩石)却十分丰富,品质优良,且分布广泛。如南方的贵州地区含钾岩石矿点就有近百个,有十余个矿点的储量达到上千万吨,仅铜仁矿带的储量就超过50亿吨^[9];湘西地区钾岩矿点数十个,大型矿床2个,远景资源量在20亿吨以上^[10]。

2 不溶性含钾岩石开发利用现状

国外钾肥生产的主要原料以钾石盐用得最多,

表1 自然界常见不溶性含钾矿物

矿物种类	实验式	K ₂ O/%	备注
钾长石	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	16.9	架状结构硅酸盐矿物
白榴石	K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	21.6	似长石矿物
霞石	(K,Na) ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	<7.1	Na、K成类质同像
白云母	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	11.8	层状结构硅酸盐矿物
绢云母	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂ ·2H ₂ O	11.8	层状结构硅酸盐矿物
伊利石	K ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·8SiO ₂	10.7	层状含水硅酸盐矿物
明矾石	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	9.9	Na可取代K成类质同像

少数含钾肥来自含钾盐湖卤水。西方国家可溶性钾盐矿床资源丰富,利用不溶性钾矿制造钾肥的研究工作进行得相对较少。1914年,德国切断了钾盐的对外出口,寻找新的矿源成为当时各国钾盐工业发展的当务之急。与此同时,大量的研究工作转向了最常见的含钾矿物钾长石,希望能从这种富含 K_2O (9%~14%) 的矿物中提取出钾^[11]。美国、法国、日本等国家曾把不溶性含钾岩石中 K_2O 含量大于 8% 的钾岩石作为潜在钾肥资源。随着俄罗斯、加拿大、美国等国家可溶性钾矿资源的不断发现与开采,利用钾长石提钾的相关研究随之骤减。

我国对不溶性钾矿资源的开发利用始于 20 世纪 50 年代,国内学者围绕研究和开发利用不溶性钾矿,提出上百种制取钾肥的方案和方法,概括起来可以分为火法和湿化学法两大类。然而很多工艺过程涉及各类方法的组合与交叉,难以严格准确界定。本文根据含钾岩石钾的开发利用的基本工艺技术过程,将其分为三大类:一是将含钾岩石磨碎后直接施用于农田;二是采用活化转化法将含钾岩石中的钾转化为可溶性或可交换态钾,用于生产各类钾复肥;三是采用化学方法提取含钾岩石中的钾,进而制备纯度较高钾盐(肥)。

2.1 含钾岩石直接用于农业

在开发钾矿初期常采用直接法利用钾资源,主要方法是将含钾较高且具有一定活性的矿石经破碎、细磨后直接撒在农田中。

王德强等^[12]研究了云母类矿物在自然条件下的释钾能力,二八面体云母类矿物的释钾能力为:伊利石(467.8 $\mu\text{g/g}$) > 绢云母(237.8 $\mu\text{g/g}$) > 白云母(79.8 $\mu\text{g/g}$),实验证实了富含伊利石的土壤供钾能力强。杨国峰等^[13]对贵州息烽黑色含钾页岩进行了速效钾和缓效钾的测定,结果表明含钾页岩属于供钾高水平,可直接将含钾页岩破碎,加入农家肥中作为混合含钾肥使用。

该法不经湿法或火法化学处理,直接应用于农业,处理过程低碳环保,在一定程度上提高土壤供钾潜力。此外,含钾岩石还可能含有多种农作物必需的微量元素,直接施用除向土壤提供钾素外,还可向土壤补充微量元素,改良土壤结构,大量的黏土矿物还可以增强土壤对无机肥料的吸收作用。然而,该法对钾资源的利用属粗放型,对钾的利用率较低,且难以做到定量施用。

2.2 含钾岩石的活化与转化

活化转化法主要是通过一定条件改变含钾岩石(矿物)的活性,使不可交换的钾转变为可交换态的钾。其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。

活化转化法的产物一般是复合肥料,整体综合利用,不产生其它工业废料。高温转化活化法存在能耗高、配料量大、生产成本较高等缺点,尽管如此,高温法工艺简单、钾利用率高,是目前唯一得到产业化推广的方法;新兴的微生物转化法一定程度上避免了上述缺点,是一种发展前景较好的转化方法。

2.2.1 高温焙烧法

钾长石结构中的硅铝氧四面体结构非常稳定,但结构中存在有较大的空隙,在一定的条件下,其结构中的变网离子 K^+ 能够被 Ca^{2+} 等阳离子取代。高温焙烧法的原理是把钾长石等含钾矿物与其它配合料,如石灰石(碳酸钙)、白云石、磷石膏(硫酸钙)、脱硫石膏、氯化钙、氯化钠等,在高温条件下焙烧,破坏钾长石等含钾矿物的晶体结构,从而得到可溶性钾盐。

钾长石-硫酸钙-碳酸钙三元体系是高温转化法研究的热点之一。Bakr 等^[14]在前人研究基础上,利用钾长石、石膏和石灰石生产铝钾盐类,得出 K_2O 的出溶率与焙烧温度、焙烧时间及钾长石- $CaSO_4$ - $CaCO_3$ 三者的质量配比密切相关,在焙烧温度 1000 $^{\circ}\text{C}$,焙烧时间 5 h,钾长石- $CaSO_4$ - $CaCO_3$ 质量比为 1:2:2 时, K_2O 的出溶率在 80% 以上。事实上,上述体系烧结过程中存在复杂的物相转变关系^[15]。耿曼等^[16]通过高温焙烧(1150 $^{\circ}\text{C}$)研究了钾长石-硫酸钙-碳酸钙三元体系的热分解产物,结果表明,钾长石-硫酸钙-碳酸钙体系的焙烧产物是一种富含钾、钙、硅、硫等多种营养元素的复合肥料,可用于缺钾或现有酸性土壤的改性。石林等^[17]考察了硫酸钠、亚硫酸钠、氯化钠、氟化钠等 4 种添加剂对钾长石- $CaSO_4$ - $CaCO_3$ 体系反应表观活化能的影响,结果表明,4 种添加剂中硫酸钠效果最好,较大程度降低了体系反应表观活化能,从而降低反应温度,提高固相反应速率。

不溶性含钾矿石在碳酸钙和催化剂的作用下,

经高温烧结法破坏含钾矿石的结构，转化生成可溶性的钾盐和硅钙化合物，钾的转化率可达 95% 以上^[18]。薛彦辉等^[19]将钾矿石和助剂白云石、氯化钠等在高温下利用热化学转化法和热烧结法相结合，成功生产硅钾钙镁肥。

石灰石、白云石等钙质碳酸盐资源储量丰富，常作为不溶性含钾岩石活化转化的配合料加以应用。用磷石膏、脱硫灰渣等工业废渣代替上述碳酸盐，不但节约资源、降低成本，还解决了废渣的处置问题，有效综合利用其中有价组分。以工业废料脱硫灰渣与钾长石混合焙烧，可制取以钾为主的复合肥^[20]、钾钙硅镁硫肥料^[21]。张西兴等^[21]则用贵州地区磷化工排放的废弃物磷石膏代替石灰石，与不溶性含钾岩石煅烧制备钾钙肥，同时使磷石膏中的硫酸钙还原分解放出 SO_2 ，实验证明此工艺路线可行。

王德强等^[22]对粤北地区的绢云母岩类进行转化研究，矿样经简单的分选、粉碎处理后，利用助剂焙烧矿石粉制取绢云母矿钾肥，该矿钾肥比施用氯化钾更能提高作物的吸钾能力、改善土壤的供钾性能。

20 世纪 70~90 年代，国内出现不溶性含钾岩石高温挥发法制钾肥的相关研究。该法主要在水泥厂、磷肥厂等企业的回转窑内进行，利用转化所得钾盐（主要是氯化钾）的高温挥发性对其加以回收利用，增加回收灰尘装置回收窑灰钾肥。窑灰钾肥作为企业的副产品，可以为企业带来收益，提高资源利用率，国内多地有相关工业试验或工业生产，取得了一定成功。高温挥发法反应温度高，挥发不完全会牵制水泥、磷肥等的生产，造成主要产品性能指标的降低，对整个工艺过程造成一定影响^[5]。

2.2.2 微生物转化法

随着生物转化技术的迅猛发展，微生物在处理低品位含钾岩石方面的应用受到了微生物学研究者的广泛关注。大量研究表明，微生物能够风化含钾矿物，使不溶性含钾岩石转化为可溶性钾肥。

Glowa 等^[23]选择黑云母、微斜长石和绿泥石等 3 种土壤中常见硅酸盐矿物，研究了 *Piloderma* sp. 的释钾能力。结果表明，*Piloderma* sp. 菌株可通过加强对矿物的风化而获取营养，并能从黑云母中获取钾。*Pisolithus* XCl、*Pisolithus* sp.、*Pisolithus*

microcarpus、*Cenococcum geophilum* SIV 等 4 株真菌^[24]以及嗜热丝状真菌 (*Aspergillus fumigatus*)^[25]、硅酸盐细菌 GY92^[26]等真菌对含钾矿物都有生物转化作用。

真菌转化含钾矿物主要通过酸淋滤、螯合作用、机械作用 3 种途径进行^[25]。微生物与含钾矿物的相互作用其实质也是物理和化学的相互作用，只是相互作用是发生在微生物与矿物所形成的复合体或聚集体的内部^[25, 27]。利用微生物发酵法转化含钾岩石粉，生产有机生物钾肥，成本低、能耗低、流程短、无污染，具有较好的发展前景。

2.3 钾的提取

从含钾岩石（含钾矿物）中提取钾，一般原理是采用酸、碱、盐等化学试剂在溶液中分解钾矿石，溶出钾离子，进而得到可溶性的钾盐，分离后制成纯度较高的钾肥。反应优点是反应能耗相对较低、产品纯度高、可同时回收其它有价组分；缺点是工艺流程长、经济成本高、副产物量大、环境污染严重。

2.3.1 硫酸分解法

钾长石等含钾矿物不易为硫酸、盐酸、硝酸等无机酸所完全分解，该法利用硫酸作为矿化剂，在助熔剂协效促进下，使含钾岩石在较低温度下分解转化，并同时回收 Al、Si 等成分物。

丁喻^[28]报道了化工部长沙化学矿山设计研究院从 1989 年开始进行常压、低温分解钾长石制钾肥并副产铝盐和硅系列产品的试验。1995 年 4 月该院完成了钾长石综合利用的扩大试验， K_2O 收率可达 70%。该工艺的主要特点是采用硫酸及反应助剂在常压、低温下分解钾长石，钾长石分解率高。助剂通过专门设备回收，循环使用。除生产硫酸钾铵外，该工艺还设计生产氢氧化铝、氧化铝、聚合氯化铝以及偏硅酸钠、白炭黑等副产品。

在伊利石黏土岩中加入一定配比添加剂焙烧后，赋存于伊利石和正长石的钾转移到焙烧产生的中间产物钾霞石中。以硫酸作为酸浸液分解钾霞石， K^+ 进入溶液后，再用氨水中和，经分离、蒸发制得以硫酸铵和硫酸铵钾为主的氮钾肥^[29]。

2.3.2 混合酸提取法

常压下采用硫酸分解钾长石提钾的效率很低，钾溶出率只有 12% 左右。如果要提高钾的溶出率，单纯的钾长石-硫酸体系是很难完成的，需要添加适

当的助剂或使用混合酸处理。

彭清静等^[30]探索出硫酸和氢氟酸混合液分解钾长石的液相提钾法,以制取硫酸钾。钾长石可被氢氟酸迅速分解,在硫酸存在条件下生成硫酸钾等产品。

2.3.3 间接氟化法

钾长石只溶于氢氟酸和热磷酸中,低温分解钾长石必须选用含氟化合物作为助熔剂。间接氟化法主要指含氟化合物在酸性条件浸取含钾岩石,制取可溶性钾盐的方法。该法是对硫酸-氢氟酸法低温分解钾长石工艺的改进,避免直接大量使用具有强腐蚀性的氢氟酸。

萤石(CaF_2)理论含氟量为 48.9%,磷矿石[主要成分为 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]中氟含量约为 3%,两种矿石可提供分解含钾岩石所需的氟。杨波^[31]用硫酸和湿法磷酸的混酸分解钾长石和磷矿石的混合矿。将钾长石与磷矿石按 3:7 混合,选择硫酸、磷酸混合酸(硫磷比为 2.8:1)为矿化剂,在 95~98 °C 条件下反应,钾长石分解率大于 50%,磷矿分解率大于 90%。制得产品规格为(N-P₂O₅-K₂O%) 1.6-18-1 的氮磷钾复合肥料。为提高体系中氢氟酸的浓度,该反应还添加了适量的萤石,以利钾长石分解率的提高。

薛彦辉等^[32]利用天然矿物萤石和硫酸存在 150 °C 分解钾长石,钾的提取率可稳定在 96%以上,未分解的钾长石不高于 1%。

大量关于钾长石-磷矿-无机酸体系反应机理、工艺条件等的研究,确定了利用该体系提钾的可行性。韩效钊等^[33]研究了钾长石-磷矿-磷酸体系的反应机理,研究表明,该体系的反应过程分两步进行:首先是磷酸分解磷矿;然后是磷矿分解产物与钾长石发生离子交换反应。在水热反应釜中按钾长石粉:磷矿石粉(质量比)为 1:1.44 混合均匀,加入质量分数为 65%的磷酸溶液(2.23 mL:1 g),恒温 250 °C 反应 3 h,再经水浸、氨化等处理后可得氮磷钾复合肥^[34]。孙雪飞等^[35]用反浮选法预处理磷钾矿,使得磷和钾的品位得到一定程度的提高。建立磷钾矿与磷酸共浸反应体系,将低温磷酸酸解反应与中温离子交换反应分开进行,考察了反应温度、时间、酸用量等因素对该体系钾溶出率的影响。钾长石-磷矿-盐酸^[36]反应体系的反应机理类似于钾长石-磷矿-磷酸体系,即第一步是酸分解磷矿,磷矿

分解产物再与钾长石反应。钾长石-磷矿-盐酸体系反应产物主要为钾的磷酸盐和氯化物,溶液中含有游离酸,用氨水或氨气中和,再蒸发结晶可得到氮磷钾复合肥。孟小伟等^[37]通过实验证明钾长石-磷矿-硫酸体系提钾的可行性。

有将间接氟化法称之为低温烧结法或复合酸解法,事实上含氟化合物在酸性条件下体现出的是氢氟酸的作用。利用氢氟酸或含氟化合物来分解钾长石等矿物提钾,可降低反应温度,提高反应速率以及钾的分解率,但体系对反应釜等设备的要求较高,产生的有毒气体 SiF_4 环境污染严重。

2.3.4 熔盐浸取法

在特定条件下可实现 Na^+ 、 Ca^{2+} 与钾长石中的 K^+ 交换,进而钾的提取。赵立刚等^[38]、彭清静^[39]分别用氯化钠熔盐与氯化钙熔盐浸取钾长石中的钾。氯化钠熔盐浸取时,首先选定钾长石与熔盐的配比,将熔浸实验温度控制在 850~900 °C,反应 2.5~3.0 h,再经水浸、分离后可得到氯化钾产品,其纯度在 96%以上,钾的总收率达 70%。在熔融氯化钙浸取钾长石实验中,钾的溶出率与氯化钙的熔融程度有关,熔浸温度过低,氯化钙熔融程度不足,影响反应进行;熔浸温度过高则会因钾长石熔化烧结而影响钾的熔出率。综合考察影响熔浸过程的主要因素,并通过熔浸过程动力学分析,表明该体系适宜的熔浸温度为 870~960 °C。

成本较高是制约含钾岩石中提钾工艺发展的重要因素。就地取材,利用工业废渣、废料等为生产原材料,既节约资源又可降低成本。周蔚等^[40]研究青海省不溶性钾矿资源综合利用时,分别采用当地钾肥厂氯化钠和碱厂的氯化钙熔盐浸取钾长石,以氯化钠熔盐时,熔浸温度 1000 °C,熔浸 2.5 h 后, K_2O 的浸出率为 85.21%;以氯化钙熔盐时,熔浸温度 850 °C,熔浸 2.5 h 后, K_2O 的浸出率为 88.36%。

熔盐法利用了钾长石等矿物中钾离子的可交换性,经熔浸、水浸、分离等过程可得到纯度高纯度的 KCl 成品。但存在体系反应温度高(低于高温焙烧法,但一般在 700 °C 以上)、熔浸温度难以控制、水浸滤渣排放量大等缺点。

2.3.5 水热浸取法

罗功成等^[41]利用添加剂和热活化相结合的方法,研究了河南鲁山伊利石(K_2O 含量 6.18%)的

钾活化工艺，并对伊利石的释钾机理进行探讨。在最佳的活化工艺条件，所选用的两种添加剂对伊利石的钾活化效率分别可达 20% 和 25%。

以氧化钙为助剂在水热条件下的钾长石可发生分解^[42-43]，分解率最高达 89.01%。在碱性条件下，钾长石的分解反应并不是简单的离子交换作用，而是在碱金属离子与水作用的基础上，反应物中的活化离子 OH⁻ 先与矿物表面的金属离子 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 等生成前体，然后分解生成雪钙硅石。

基于低温水热反应理论，钾长石-氯化钙-磷酸体系可实现提钾要求。在低温封闭体系中，以钾长石和氯化钙质量配比 1 : 1.5、磷酸 (65%) 用量 2.23 mL/(g 钾长石)、200 °C 条件下反应 2 h，可得钾长石中 K₂O 溶出率可达 75% 以上^[44]。

水热浸取体系液固比较大，过滤分离所得滤液中 K₂O 浓度较低，制备钾盐产品时存在蒸发能耗较高等缺点。如何降低体系液固比，提高滤液中 K₂O 浓度将是该法今后的重要改进方向^[5]。

3 结 语

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。但可以通过转化或提取方法加以应用。开发利用不溶性钾矿资源生产钾肥是解决我国钾肥短缺的有效途径，具有一定战略意义。

近年来，我国研究应用含钾矿物岩石制取钾肥已取得一定成果。然而，由于经济成本等综合因素的制约，很多具有发展前景的工艺技术无法推广，真正走向产业化的研究成果极少。综合考虑，改进现有方法，如简化工艺流程、降低能耗物耗、减少三废排放等，仍是今后含钾岩石制备钾肥的研究重点。

参 考 文 献

- [1] Manning D A C. Mineral sources of potassium for plant nutrition [J]. *Sustainable Agriculture*, 2010, 30 (2): 281-294.
- [2] 王孝峰. 我国与世界钾资源及开发利用现状[J]. 磷肥与复肥, 2005, 20 (1): 10-17.
- [3] 石林. 脱硫灰与钾矿石复合生产钾钙硅镁硫肥料研究[J]. 环境工程学报, 2010, 4 (10): 2339-2342.
- [4] 马鸿文, 苏双青, 刘浩. 中国钾资源与钾盐工业可持续发展[J]. 地学前缘, 2010, 17 (1): 294-310.
- [5] 马鸿文, 等. 中国富钾岩石——资源清洁利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [6] U.S. Geological Survey (USGS). Mineral commodity summaries

- 2010 [EB/OL]. <http://www.usgs.org>. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/potash/mcs-2010-potas.pdf>, 2010-01.
- [7] 庾莉萍. 积极解决我国钾资源短缺的问题[J]. 磷肥与复肥, 2007, 22 (6): 7-11.
- [8] 刘杰, 韩跃新, 印万忠. 难溶性钾矿资源制备钾肥研究现状及展望[J]. 有色矿冶, 2005, 21: 172-174.
- [9] 闫超. 含钾矿物生物转化的初步研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2008.
- [10] 余沛然. 湘西钾矿资源开发利用浅谈[J]. 国土资源导刊, 2009(6): 67-68.
- [11] Whyte E F. A study of the extraction of potash from orthoclase feldspar by carbon dioxide and sulphur dioxide [J]. *Proceedings and Transactions of the Nova Scotian Institute of Science*, 1921, 15 (3): 145-151.
- [12] 王德强, 王辅亚, 张惠芬, 等. 云母类矿物的活化释钾性能[J]. 地球化学, 1999, 28 (5): 505-512.
- [13] 杨国峰, 张杰. 贵州难溶性含钾页岩提钾试验研究[J]. 化工矿物与加工, 2008 (9): 7-9.
- [14] Bakr M Y, Zatout A A, Mouhamed M A. Orthoclase, gypsum and limestone for production of aluminum salt and potassium salt[J]. *Interceram*, 1979, 28 (1): 34-35.
- [15] 邱龙会, 王励生, 金作美. 钾长石-石膏-碳酸钙热分解过程动力学实验研究[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14 (3): 258-263.
- [16] 耿曼, 陈定盛, 石林. 钾长石-CaSO₄-CaCO₃ 体系的热分解生产复合肥[J]. 化肥工业, 2010, 37 (2): 29-33.
- [17] 石林, 曾小平, 柴妮, 等. 添加剂对 KAlSi₃O₈-CaSO₄-CaCO₃ 体系反应表观活化能的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 2010, 29 (1): 90-94.
- [18] 王儒富, 徐光域, 廖碧蓉. 不溶性钾岩石转化为硅钙钾肥的研究[J]. 成都大学学报: 自然科学版, 1999, 18 (2): 45-49.
- [19] 薛彦辉, 张桂斋, 潘兆科, 等. 利用不溶性钾矿热法生产硅钾钙镁复合肥[J]. 化工矿产地质, 2006, 28 (2): 105-107.
- [20] 柯亮, 石林, 耿曼. 脱硫灰渣与钾长石混合焙烧制钾复合肥的研究[J]. 化工矿物与加工, 2007 (7): 17-20.
- [21] 张西兴, 庞世花, 朱云勤. 用磷石膏和不溶性含钾岩石制备钾钙肥的初步研究[J]. 化肥工业, 2008, 35 (5): 40-42.
- [22] 王德强, 王辅亚, 张惠芬, 等. 绢云母钾肥的研制及其肥效试验[J]. 矿物学报, 2001, 21 (3): 409-412.
- [23] Glowka K R, Arocena J M, Massicotte H B. Extraction of potassium and/or magnesium from selected soil minerals by piloderma[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2003, 20: 99-111.
- [24] Yuan L, Huang J G, Li X L, et al. Biological mobilization of potassium from clay minerals by ectomycorrhizal fungi and eucalypt seedling roots[J]. *Plant Soil*, 2004, 262 (1/2): 351-361.
- [25] Lian B, Wang B, Pan M, et al. Microbial release of potassium from K-bearing minerals by thermophilic fungus *Aspergillus fumigatus*[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72 (1): 87-98.
- [26] 连宾. 硅酸盐细菌 GY92 对伊利石的释钾作用[J]. 矿物学报, 1998, 18 (2): 234-238.
- [27] 连宾, 傅平秋, 莫德明, 等. 硅酸盐细菌解钾作用机理的综合效应[J]. 矿物学报, 2002, 22 (2): 179-183.
- [28] 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.

(下转第 2553 页)

由此可计算出: $q_m = 71.43 \text{ mg/g}$; $K = 0.0543 \text{ L/mg}$ 。

2.2.3 吸附性能的比较

表 1 中比较了本工作所制备的吸附剂与文献已报道的几种吸附剂对 Cu(II) 的吸附效果。由比较结果可知, 本文作者所研制的磁性 Fe₃O₄@CMC 纳米吸附剂具有比文献所述材料较高的饱和吸附量, 是一种潜在的能有效吸附和去除废水中 Cu(II) 的吸附剂。

表 1 不同吸附剂对 Cu(II) 吸附容量的比较

吸附剂	金属离子	饱和吸附量/mg·g ⁻¹	pH 值	参考文献
Fe ₃ O ₄ @CMC	Cu(II)	71.43	5.0	本文
Fe ₃ O ₄ @PAA-DETA	Cu(II)	12.43	5.0	[8]
Fe ₃ O ₄ @CMC	Cu(II)	21.50	5.0	[5]
AMPS-Silica	Cu(II)	19.90	4.5	[9]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -APTMS	Cu(II)	44.16	7.0	[10]

3 结 论

本研究成功制备了高脱乙酰度羧甲基化壳聚糖包覆的磁性 Fe₃O₄@CMC 纳米吸附剂, 其平均粒径约为 17 nm; 羧甲基化壳聚糖的包覆并未改变 Fe₃O₄ 纳米粒子的晶相; 制备的磁性 Fe₃O₄@CMC 纳米吸附剂对 Cu(II) 具有良好的吸附性能; $T = 298 \text{ K}$, $\text{pH} = 5$, $V = 5 \text{ mL}$, 吸附剂的饱和吸附容量 $q_m = 71.43 \text{ mg/g}$; 该吸附剂对 Cu(II) 的等温吸附线符合 Langmuir 模型。

参 考 文 献

- [1] Camp R T, Water and Its Impurities[M]. 2nd ed. New York: Reinhold, 1964.
- [2] Hu J, Chen G H, Lo I M C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2006, 132 (7): 709-715.
- [3] Tuutijärvi T, Lu J, Sillanpää M, Chen G. As (V) adsorption on maghemite nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166 (2-3): 1415-1420.
- [4] Guibal E. Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2004, 38: 43-74.
- [5] Chang Y C, Chen D H. Preparation and adsorption properties of monodisperse chitosan-bound Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for removal of Cu(II) ions[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2005, 283 (2): 446-451.
- [6] 周利民, 王一平, 刘峙嵘, 等. 羧甲基化壳聚糖-Fe₃O₄ 纳米粒子的制备及对 Zn²⁺ 的吸附行为[J]. *物理化学学报*, 2006, 22 (11): 1342-1346.
- [7] 周利民, 王一平, 刘峙嵘, 等. 磁性羧甲基化壳聚糖纳米粒子吸附铂和钯[J]. *北京科技大学学报*, 2009, 31 (1): 88-92.
- [8] Huang S H, Chen D H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163 (1): 174-179.
- [9] Wang H J, Kang J, Liu H J, et al. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption[J]. *Journal of Environmental Science*, 2009, 21: 1473-1479.
- [10] Wang J H, Zheng S R, Shao Y, et al. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349: 293-299.
- [29] 陶大权, 黎文辉. 伊利石黏土岩制氮钾肥工艺探讨[J]. *贵州工学院学报*, 1996, 25 (5): 84-88.
- [30] 彭清静, 彭良斌, 邹晓勇, 等. 氯化钙熔浸钾长石提钾过程的研究[J]. *高校化学工程学报*, 2003, 17 (2): 185-189.
- [31] 杨波. 硫磷混酸分解钾长石磷矿制氮磷钾复合肥料[J]. *陕西化工*, 1992 (4): 373-375.
- [32] 薛彦辉, 周广柱, 张桂斋. 钾长石-萤石-硫酸体系中分解钾长石的探讨[J]. *化学与生物工程*, 2004 (2): 25-27.
- [33] 韩效钊, 阎勇, 胡波, 等. 钾长石与磷矿磷酸反应机理研究[J]. *磷肥与复肥*, 2007, 22 (5): 19-23.
- [34] 韩效钊, 刘奎, 王忠兵, 等. 钾长石与磷矿共酸浸制 NPK 复合肥研究[J]. *化肥工业*, 2009, 36 (1): 30-33.
- [35] 孙雪飞, 王为国, 王存文. 低品位磷钾矿与磷酸共浸提取磷和钾工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2011 (1): 6-10.
- [36] 郭德月, 韩效钊, 王忠兵, 等. 钾长石-磷矿-盐酸反应体系实验研究[J]. *磷肥与复肥*, 2009, 24 (6): 15-16.
- [37] 孟小伟, 王光龙. 钾长石提钾工艺研究[J]. *化工矿物与加工*, 2010 (12): 22-24.
- [38] 赵立刚, 彭清静, 黄诚, 等. 氯化钠熔盐浸取法从钾长石中提钾[J]. *吉首大学学报: 自然科学版*, 1997, 18 (3): 55-57.
- [39] 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: 自然科学版*, 1996, 17 (2): 62-65.
- [40] 周蔚, 孙晓华, 赵玉卿. 青海省非可溶性钾矿提钾工艺初步研究[J]. *青海大学学报: 自然科学版*, 2010, 28 (5): 27-29.
- [41] 罗功成, 廖立兵, 王素萍. 伊利石活化钾及其机理的探讨[J]. *辽宁工程技术大学学报: 自然科学版*, 2002, 21 (2): 160-163.
- [42] 聂铁苗, 马鸿文, 刘贺, 等. 水热条件下钾长石的分解反应机理[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34 (7): 846-850.
- [43] 刘善科, 韩成, 刘建明, 等. 富钾岩石静态水热法制取钾-硅复合肥的初步实验研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31 (5): 28-31.
- [44] 张燕燕, 韩效钊, 王忠兵, 等. 钾长石与氯化钙在磷酸体系中的反应过程探讨[J]. *安徽化工*, 2009, 35 (4): 26-29.

(上接第 2455 页)