

非水溶性钾矿制取碳酸钾：副产硅铝胶凝材料

马鸿文, 杨 静, 王英滨, 王 刚, 苗世顶, 冯武威, 丁秋霞

中国地质大学矿物材料国家专业实验室, 北京 100083

摘要: 白云鄂博稀土—铌—铁矿床上部围岩产富钾板岩, 其 K_2O 平均含量达 13.0%, 钾资源储量巨大。矿石的物相组成以微斜长石、黑云母为主, 是一种重要的非水溶性钾矿资源。实验表明, 以碳酸钠为助剂, 经中温烧结, 矿石分解率达 98.2% 以上。烧结物料中 K_2O 的浸出率约 70%, 且在水浸酸化反应过程中, 大部分 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Mn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等杂质离子与硅铝质胶体同时沉淀析出, 为制取电子级碳酸钾提供了可能。硅铝质胶体滤渣用于制备矿物聚合材料。采用本项技术开发利用此类非水溶性钾矿资源, 符合节能高效和“清洁生产”的要求, 兼有规模化经济效益和良好的环境效益。

关键词: 非水溶性钾矿; 富钾板岩; 钾长石; 碳酸钾; 矿物聚合材料。

中图分类号: P619.23

文章编号: 1000-2383(2007)01-0111-08

收稿日期: 2006-06-18

Preparation of Potassium Carbonate from Potash Slate of Bayan Obo: An Experimental Study

MA Hong-wen, YANG Jing, WANG Ying-bin, WANG Gang, MIAO Shi-ding, FENG Wu-wei, DING Qiu-xia

National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: The potash slate of Bayan Obo REE-Nb-Fe deposit is characterized by potassium feldspar as major mineral phase enriched with potassium, from which potassium feldspar powder with purity up to 74% was prepared first. And then, with sodium carbonate as additives, the powder was calcinated at the temperature of 760 °C to 830 °C, leading to thermal decomposition of potassium feldspar to form a mixture of sodium metasilicate and sodium (potassium) metaluminate. By injecting CO_2 gas into the liquid coexisting with the calcinated materials and then filtrating it, the liquor became a solution of $NaHCO_3 - KHCO_3 - H_2O$. By evaporating, crystallizing of $NaHCO_3$, separating it from the liquid, and then purifying the residual liquor, evaporating, and crystallizing of $KHCO_3$, owing to much lower solubility of the former, both of the precipitants were separated, and at last by calcinating the precipitants at 200 °C for 2 h, both sodium carbonate and potassium carbonate were prepared. The filtered aluminosilicate colloid was made into flyash-based mineral polymer with excellent mechanical properties and chemical stability. In this way, the components of K_2O , Al_2O_3 , and SiO_2 in potassium feldspar of the ore are all made into industrial products, giving rise to nearly 100% output efficiency of the potassium feldspar resources, close to zero discharge of solid wastes, waste water, and exhaust gases. The technique is a “green process”, characterized by energy conservation, and clean production. It is therefore feasible to be manufactured both for economic benefits and environmental friendliness.

Key words: insoluble potassium ore; potash slate; potassium feldspar; potassium carbonate; mineral polymer.

我国水溶性钾盐资源很少, 其中 95% 以上的储量分布在青海柴达木盆地, 其余分布于云南、新疆、四川和甘肃等省区。截至 2003 年底, 我国水溶性钾盐折合 K_2O 储量仅为 4.1 亿 t, 而非水溶性钾矿资

基金项目: 教育部博士学科点基金项目 (No. 1999049114); 内蒙古自治区科技攻关项目 (No. 20020307); 矿物材料国家专业实验室开放基金课题 (No. 04103)。

作者简介: 马鸿文 (1952—), 男, 教授, 博士生导师, 岩石学、矿物学、材料学专业, 从事矿物材料科学及制备技术、硅酸盐体系化学平衡与材料设计、结晶岩热力学与相平衡领域的教学与研究。E-mail: mahw@cugb.edu.cn

源丰富,估计资源量超过 200 亿 t(马鸿文等,2005a)。因此,高效清洁利用非水溶性钾矿资源,对于弥补我国水溶性钾盐资源的不足,保证国家经济发展的战略安全,建设现代化农业,无疑具有十分重要的意义。

本研究拟以白云鄂博产出的富钾板岩为原料,探索利用非水溶性钾矿制取电子级碳酸钾,同时利用提钾后的硅铝质滤渣制备粉煤灰基矿物聚合材料,对制品的理化性能进行系统分析,对工艺技术可行性和环境效应进行概略评价,从而为矿山的可持续发展提供新的技术途径,为同类资源的高效清洁利用提供示范。

1 资源概况

富钾板岩分布于内蒙古白云鄂博稀土—铌—铁矿区。矿体长约 3.0 km,宽约 0.5 km,延深约 300 m。矿区主矿、东矿采区内矿石储量即达 2.8 亿 t,全矿区远景储量达 16.7 亿 t。矿石的 K_2O 平均含量在 13.0% 以上。富钾板岩属于稀土—铌—铁矿体上部围岩,目前已作为废石大量堆存,为其规模化开发利用提供了便利条件。

富钾板岩呈深灰色,斑状变晶结构,块状构造。矿物成分以微斜长石为主,此外还有黑云母、角闪石、黄铁矿、白云石、磷灰石、磁黄铁矿、重晶石、萤石、独居石、易解石、氟碳铈矿、铌铁矿等(图 1)。微斜长石变斑晶呈短柱状或板状,含量 $<5\%$,粒径多 <0.1 mm。基质为隐晶质。暗色矿物多已蚀变为绿泥石。

富钾板岩中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 TFe_2O_3 为主要组分(表 1)。按照物质平衡原理(马鸿文等,2006)计算,主要矿物含量为:钾长石 73.6%,黑云母 14.4%,角闪石 1.0%,黄铁矿 5.1%,白云石 3.6%,

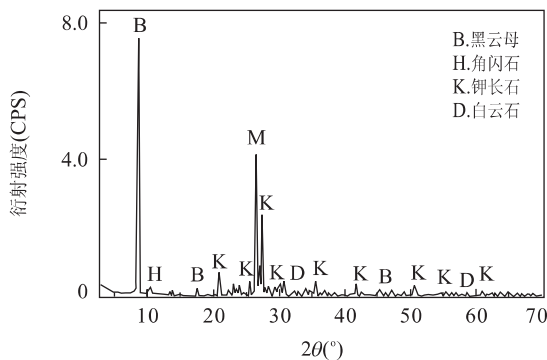


图 1 富钾板岩的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the potash slate

磷灰石 0.4%,其他 1.9%。

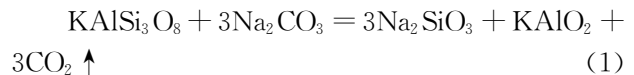
主要矿物相的电子探针分析结果见表 2。

化学分析结果表明,富钾板岩的 TFe_2O_3 高达 9.179%(表 1)。含铁矿物包括黑云母、黄铁矿、角闪石和铁钛氧化物。经摇床重选,仅 FeO 含量降低 2.3%,矿石可选性较差(陈煌,1999)。因此,后续研究中直接利用富钾板岩粉体进行其他实验。

2 矿石烧结及钾浸取实验

2.1 矿石烧结实验

将富钾板岩矿石破碎、粉磨至 <0.074 mm。选择碳酸钠为助剂,富钾板岩粉体/碳酸钠(质量比)为 1.0,采用球磨机进行粉磨与混料,时间 45~60 min。烧结过程主要发生如下反应(Feng *et al.*, 2004a, 2004b):



烧结实验在山东铝业研究院的不锈钢电加热回转窑中进行。回转窑尺寸 $\phi 1 \times 10$ m。生料配制合格后,首先制成粒径 3~8 mm 料球,含水率 10%~15%。然后,料球经喂料机从窑尾送入回转窑中进行烧结实验(表 3)。

实验结果表明,在烧结温度为 760~830 °C,恒温时间 1.0 h 条件下,矿石分解率达 98.2%~99.1%,烧结效果良好。反应产物主要为偏硅酸钠和偏铝酸钾,化学成分见表 1。

2.2 钾浸取实验

实验条件为,烧结物料与加水量的比例为 1:10(质量比), CO_2 通气速率 0.5 L/min。实验过程中,随着酸化反应的进行,液相的 pH 值持续减小;至 pH 值约为 10 时,偏硅酸胶体基本沉淀完全;液相的 K_2O 、 Na_2O 浓度在 pH 值为 10~9 之间显示先减小后增大的小幅变化(图 2)。

随着酸化反应的进行,液相的 pH 值降低至 8.0 以下, Fe_2O_3 、 Al_2O_3 杂质的浓度也随之分别由 0.18 g/L 和 0.12 g/L 降低至小于 0.03 g/L。实验控制酸化反应的 CO_2 通气终点 pH 值约为 8.0。

烧结物料加入适量水后进行搅拌,同时通入 CO_2 进行酸化,发生以下反应:

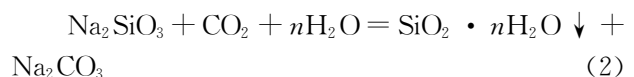


表 1 富钾板岩及其烧结物料的化学成分分析结果(%)

Table 1 Chemical analysis of the potash slate and the calcinated materials

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	烧失	总量
BY-020	56.00	0.32	14.65	2.92	5.69	0.14	1.72	2.17	1.23	13.00	0.05	0.48	1.17	99.54
BY-S03	35.26	0.16	9.30	3.83	0.23	0.07	1.40	1.65	38.83	8.60	0.02	0.53	—	99.88

注:BY-020,富钾板岩;BY-S03,烧结物料;中国地质大学(北京)化学分析室陈力平分析.

表 2 主要矿物相的电子探针分析结果(%)

Table 2 Microprobe analysis of the principal minerals

矿物名称	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	TFeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	总量
钾长石	67.66	0.03	18.48	0.18	0.02	0.06	0.00	0.10	0.75	12.56	99.84
黑云母	40.25	1.80	10.10	18.17	1.53	0.01	15.10	0.07	0.03	10.38	97.44
角闪石	55.19	0.14	0.07	15.89	1.82	0.10	13.85	2.83	5.82	2.17	97.88

注:TFeO,全铁含量;中国地质大学(北京)电子探针室赵磊分析.

表 3 富钾板岩粉体的烧结实验结果

Table 3 Representative results of the potash slate calcination experiments

实验点	烧成带温度(°C)	窑尾温度(°C)	物料颜色	分解率(%)
1	760	405	灰绿色	98.2
2	790	410	灰绿色	98.5
3	800	412	灰绿色	98.8
4	810	420	灰绿色	99.0
5	830	432	灰绿色	99.1

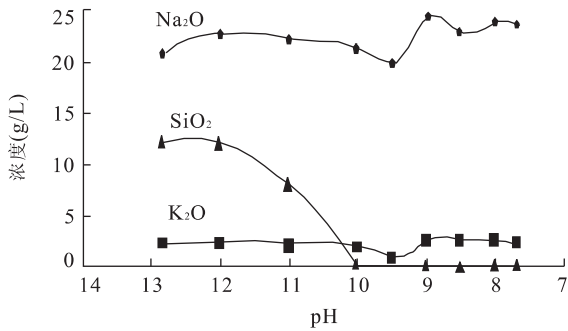


图 2 水浸酸化过程中的液相主要成分变化

Fig. 2 Concentrations of SiO₂, Na₂O, and K₂O in the leaching liquor with decreasing pH value

反应结束后,过滤除去少量硅铝质不溶物,即得到 NaHCO₃-KHCO₃-H₂O 体系的浸取液(表 4), K₂O 浸出率为 69.4%~72.7%.

3 制备碳酸钾实验

3.1 分离碳酸钠实验

酸化后浸取液为 NaHCO₃-KHCO₃-H₂O 酸盐体系. 利用 KHCO₃ 和 NaHCO₃ 的溶解度差异,

采用多步蒸发、结晶工艺,首先回收 Na₂CO₃ 副产品,剩余滤液用于制备电子级碳酸钾(马鸿文等, 2003a; Ma *et al.*, 2005b). 将浸取液浓缩至不超过 25°Bé, 过滤除去絮状物杂质;在 80~90 °C 下蒸发滤液,生成 NaHCO₃ 结晶,采用真空泵(真空度 0.01 MPa)减压抽滤,得到 NaHCO₃ 沉淀;剩余滤液为含少量钠盐的 KHCO₃ 溶液. 实验过程中液相的 pH 值和比重变化见表 5.

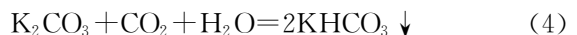
所得 NaHCO₃ 滤饼在 200 °C 下煅烧,即制得碳酸钠副产品. 依据国标 GB210-92 测定,制备的优等纯碳酸钠占碳酸钠总量的 84.7%(表 6).

3.2 滤液纯化实验

浸取液结晶分离 NaHCO₃ 后,滤液的比重约为 41.0°Bé, pH 值约 11.0. 蒸发浓缩至比重为 46.5°Bé (1.45 g/cm³). 为制备电子级碳酸钾,加入浓度 5.0 g/L 的 KMnO₄ (分析纯)溶液,以进一步纯化剩余滤液. 实验表明,当 KMnO₄ 溶液加入量为 0.25~0.30 mL/L (滤液)时, SiO₂ 杂质含量由约 76 mg/L 降低至 5~9 mg/L,除杂效果最佳(图 3).

3.3 碳酸钾结晶实验

经除杂后的滤液,继续蒸发浓缩至 54°Bé (1.60~1.62 g/cm³),绝大部分 KHCO₃ 即分解为 K₂CO₃ (纪柱等,1987; Frantz, 1998),过滤除去固体析出物钾钠复盐. 滤液为 K₂CO₃ 的饱和溶液. 再次通入 CO₂ 进行酸化,使其生成 KHCO₃, 发生如下反应:



由于 KHCO₃ 的溶解度远小于 K₂CO₃ 的溶解度,因而大部分 KHCO₃ 晶体析出. 经过滤洗涤,将碳酸氢钾滤饼在 200 °C 下煅烧,即制得电子级碳酸钾(马鸿文等,2003a).

表 4 浸取液的化学成分分析结果

Table 4 Chemical analysis of the leaching liquor after acidification by entrancing CO₂

氧化物	SiO ₂ (g/L)	TiO ₂ (mg/L)	Al ₂ O ₃ (mg/L)	Fe ₂ O ₃ (mg/L)	MnO (mg/L)	MgO (mg/L)	CaO (mg/L)	Na ₂ O (g/L)	K ₂ O (g/L)	P ₂ O ₅ (mg/L)
BY-L1	0.52	3.23	37.52	17.25	7.38	27.78	75.03	51.08	4.52	97.72

注:中国地质大学(北京)化学分析室陈力平分析。

表 5 蒸发过程中溶液的 pH 值和比重的变化

Table 5 Variations of pH value and density of the liquor while evaporated

体积(L)	188	120	80	40	30	25	20	15	11.5
比重(°Be)	8.1	16.0	25.5	26.0	26.5	41.5	47.0	51.0	54.0
pH 值	9.04	9.52	10.05	10.50	10.92	11.02	11.50	11.55	11.54

表 6 实验制备的碳酸钠制品与 GB210-92 的对比

Table 6 Chemical analysis results of the prepared sodium carbonate

指标名称	BY-N	GB210-92(Ⅲ类,优等品)
总碱量(以 Na ₂ CO ₃ 计,%)	99.26	≥99.1
氯化物(以 KCl 计,%)	0.032	≤0.70
铁含量(%)	0.0018	≤0.004
水不溶物含量(%)	0.026	≤0.04
烧失量(%)	0.62	≤0.8
堆积密度(g/mL)	0.7~0.9	≤0.9

表 7 实验制备的碳酸钾的分析结果

Table 7 Chemical analysis results of the prepared potassium carbonate

指标名称	浸取液		GB/T1587-2000(Ⅱ型)
	K-NC	BY-K	
K ₂ CO ₃ (%)	99.10	99.30	≥99.0
氯化物	0.028	<0.03	≤0.03
硫化物	0.036	<0.04	≤0.04
铁(Fe)	0.00081	0.00085	≤0.001
水不溶物含量	0.034	<0.04	≤0.04
灼烧失量	0.75	<0.80	≤0.80

注:样品 BY-K 由北京谱尼理化分析测试中心测定;氯化物,以 KCl 计,%;硫化物,以 K₂SO₄ 计,%;铁(Fe),%;不溶物含量,%;灼烧失量,%。

实验制备的碳酸钾符合 GB/T1587-2000 Ⅱ 型之要求(表 7)。其中 I 型为一般工业用,Ⅱ型主要用于制造显像管玻壳。

4 制备矿物聚合材料实验

4.1 实验原料与方法

矿物聚合材料(马鸿文等,2002b)是近年来新发展起来的一类由铝硅酸盐胶凝成分结合的化学键

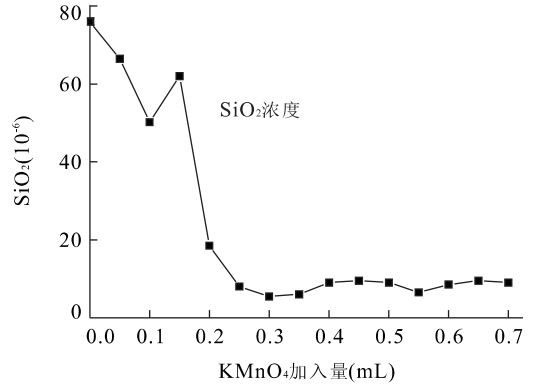


图 3 液相中 SiO₂ 杂质浓度随 KMnO₄ 加入量的变化
Fig. 3 Concentration of SiO₂ in the liquor with increasing KMnO₄

陶瓷(Davidovits, 1988; Ikeda, 1998)。本项实验的原料为富钾板岩提取碳酸钾后的硅铝质滤渣、粉煤灰和少量工业级氢氧化钠(马鸿文等,2003b)。

粉煤灰取自华北某热电厂,其中 SiO₂、Al₂O₃ 总量达 85% 以上,主要物相为莫来石和铝硅酸盐玻璃相。粒度范围 0.317~250 μm,平均粒径 18.04 μm (李贺香和马鸿文,2006)。

提钾滤渣的实测含水率约 50%。烧结物料在水浸、酸化反应过程中,析出的硅铝质胶体吸附 Na⁺ 和 K⁺,形成胶体粒子 SiO₂[SiO₃²⁻(2Na⁺, H⁺)]和 Al(OH)₃[AlO₂⁻(K⁺, H⁺)](王刚等,2003),可用以替代制备矿物聚合材料所需的硅酸钠水玻璃、高岭土及大部分氢氧化钠(马鸿文等,2002a)。提钾滤渣的化学成分见表 8。

制备粉煤灰基矿物聚合材料的原料配比(王刚等,2003)为:提钾滤渣 25.3%,氢氧化钠 4.0%,粉煤灰 51.5%,水含量 19.2%。实验方法参见马鸿文等(2003b)。

4.2 制品性能表征

按照行业标准 JC/T446-2000,经国家建筑材料工业房建材料质监检测中心测试,实验制品(TJ-1, TJ-2, TJ-4)符合混凝土路面砖的行业标准 JC/T446-2000 要求。结果如下:

(1)抗压强度:平均值 52.8 MPa,单块最小值

表 8 提钾滤渣的化学成分分析结果(%)

Table 8 Chemical analysis of the aluminosilicate colloidal residue from the potash slate

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	总量
S-NC	43.45	0.16	12.72	6.35	0.00	0.11	1.08	2.60	14.56	5.68	0.05	8.53	4.28	99.46

注:中国地质大学(北京)化学分析室陈力平分析.

表 9 实验制品(TJ-3)的耐腐蚀性的测试结果

Table 9 Anti-etching test results of the mineral polymer product (TJ-3)

实验条件	颜色	质量(g)	化学稳定性	国家标准
酸处理前	灰白色	25.25	耐酸性(%)	耐酸砖(%)
HCl 溶液	灰白色	25.23	99.90	≥99.80(GB8488-87)
碱处理前	灰白色	24.92	耐碱性(%)	玻璃马赛克(%)
NaOH 溶液	灰白色	24.90	99.92	≥99.88(GB7697-89)

HCl 溶液. 5%, 室温 24 h; NaOH 溶液. 1 M, 室温 24 h.

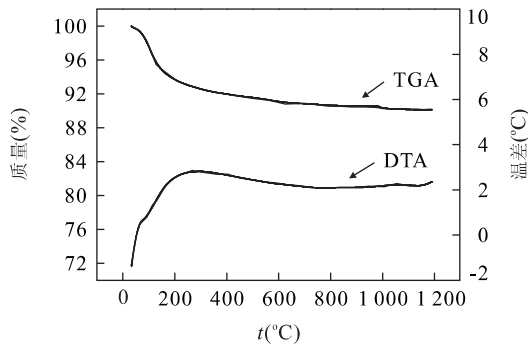


图 4 实验制品(TJ-1)的差热分析

Fig. 4 DTA and TGA curves of the mineral polymer product (TJ-1)

46.1 MPa;符合强度等级 Cc50 指标要求。(2)耐磨性:33.6~30.6 mm;符合合格品至一等品指标要求。(3)吸水率:3.6%;符合优等品指标要求。(4)抗冻融性:外观质量无表面剥落、缺棱掉角、裂纹、分层;强度损失 14.1%;符合 Cc40 等级要求。

实验制品的耐酸性、耐碱性分别达到了耐酸砖和玻璃马赛克的质量标准(表 9)。

采用 LCP-1 型差热仪对制品的热稳定性进行测定,升温速率 10°C/min。结果表明,从室温至 200 °C,其质量损失率为 6.29%,主要为残余水分蒸发所致;200~1 200 °C,质量损失率为 3.81%,未出现明显热效应,且热失重曲线大致保持恒定(图 4),说明未出现新的物相,表明制品的热稳定性能良好。

代表性制品(TJ-3)的体积密度为 1.77~1.88 g/cm³,线收缩率仅为 0.12%~0.28%(n=5)。采用 GRD-II 型热导仪测定,其导热系数为 0.462~0.510 W/m·°C。采用 POL-BK 型显微硬

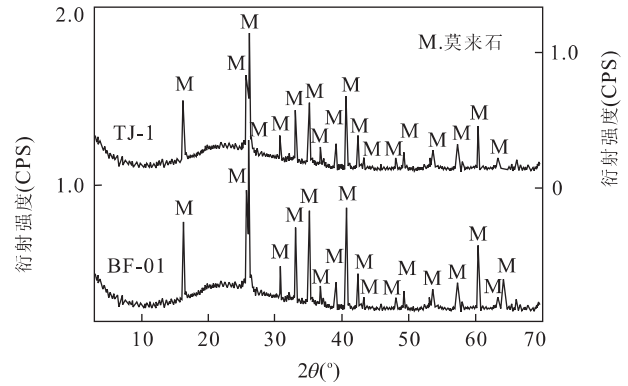


图 5 粉煤灰原料(BF-01)和制品(TJ-1)的 X 射线粉末衍射图对比

Fig. 5 XRD pattern comparison of the mineral polymer product (TJ-1) with the flyash raw materials (BF-01)

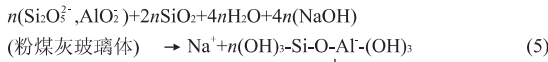
度仪测定,平均维氏硬度为 302.3 kg/mm²。

4.3 反应机理

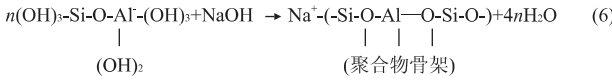
矿物聚合材料的物相分为固体颗粒骨料相和基体相(马鸿文等,2002b)。基体相由提钾滤渣在强碱性条件下与粉煤灰玻璃体形成的铝硅酸盐聚合物固化而成(王刚等,2003)。与粉煤灰原料相比,莫来石的衍射峰强度有所降低,且无新的结晶相出现(图 5),说明在制品固化过程中粉煤灰颗粒与硅铝质溶胶相发生了聚合反应,生成铝硅酸盐凝胶相,进而与粉煤灰颗粒表面生成了新的化学键(马鸿文等,2002b)。

显微镜下观察,制品的基体相(浅色部分)呈填充状充填于粉煤灰颗粒骨料(深色部分)之间(图 6)。基体相与粉煤灰玻璃体之间结合为致密块体,赋予材料良好的力学性能。

在矿物聚合材料的固结过程中,粉煤灰玻璃体首先在碱硅酸盐溶液相中溶解,形成的铝硅配合物由粉煤灰颗粒表面向颗粒间隙扩散,继而形成凝胶相,导致碱硅酸盐溶液与铝硅配合物发生式(5)和式(6)的聚合反应(Mysen, 1990; Xu and Van Deventer, 2002)。最后,铝硅酸盐凝胶相逐渐排除剩余水分,固结成矿物聚合材料块体(马鸿文等,2002a, 2002b)。由此形成的基体相组成与沸石类似,而结构上呈非晶质至半晶质,聚合反应过程需要类似于水热合成沸石的条件(Xu and Van Deventer, 2002)。因此,材料固化过



(OH)₂
(聚合物前驱物)



(OH)₂
(聚合物骨架)

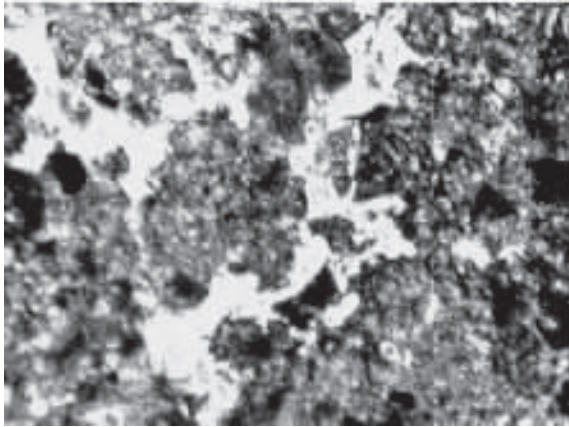


图 6 矿物聚合材料制品(TJ-1)的显微结构

Fig. 6 Micro-texture of the mineral polymer product (TJ-1)
单偏光, 视域宽度 2 mm

程需要硅铝质胶体,并在碱性条件下发生聚合反应,才能固结成具有一定强度的材料。

5 结果讨论

烧结实验表明,以碳酸钠为助剂,富钾板岩矿石的分解温度可降至 830~760 °C,分解率达 98% 以上,估计能耗较之石灰石烧结法(Guillet, 1994)降低 70% 以上. 烧结物料通过控制加水量、搅拌时间和酸化过程,其中约 70% 的 K₂O 被浸出而进入浸取液中. 对浸取液进行蒸发、分离、纯化、结晶等操作,可制得优等纯碳酸钠和电子级碳酸钾产品(马鸿文等, 2003a).

以硅铝质胶体滤渣代替国外工艺(Davidovits, 1988; Xu and Van Deventer, 2000; Ikeda *et al.*, 2005)中制备矿物聚合材料的全部高岭土、硅酸钠水玻璃和大部分氢氧化钠原料,使材料生产成本降低约 40%(马鸿文等, 2003a). 加之材料生产过程无需高温烧成,在低温下即可固结硬化,因而能耗比普通硅酸盐水泥降低 70% 以上,CO₂ 排放量减少 80% 以上(Davidovits, 1993).

实验制品的力学性能和其他物理性能符合我国

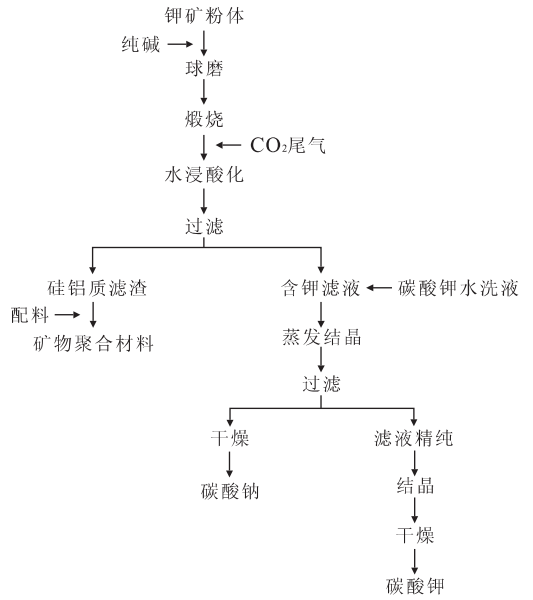


图 7 非水溶性钾矿制取碳酸钾综合工艺流程图

Fig. 7 Flowsheet for preparation of potassium carbonate from the potash slate

混凝土路面砖行业标准 JC/T446-2000 的指标要求,且耐酸碱腐蚀性能和热稳定性良好. 采用本项技术,还可制备石英基高强矿物聚合材料(丁秋霞等, 2003)、轻质保温材料或墙体材料(冯武威等, 2004a, 2004b)等新型建材制品。

基于本项实验研究,设计富钾板岩提取碳酸钾综合技术的工艺流程见图 7。

目前,国内 7 个主要碳酸钾生产厂,除成都化工股份有限公司采用离子膜—流化床法外,其余均采用离子交换法工艺(王兆中, 1998),所用氯化钾原料 70% 依赖进口(主要来自俄罗斯),价格 1 450 元/t,碳酸钾生产成本 3 100~3 400 元/t(李占远, 2004). 离子交换法生产过程产生大量氯化铵废水(约 25t/吨碳酸钾),因而存在腐蚀设备、高能耗(回收氯化铵)等问题. 相比之下,本项技术的工艺过程条件温和,不存在氯化铵废水和其他“三废”排放问题. 若达到处理富钾板岩矿石 150 万 t/a 的工业化开发规模,则碳酸钾产量可达 20 万 t,因而可望对我国钾盐工业的可持续发展产生重要影响。

6 结论

富钾板岩矿石经破碎、粉磨后,以碳酸钠为助剂,经中温烧结,分解率可达 98% 以上. 能耗较之石灰石烧结法降低 70% 以上. 烧结物料加入适量水

后,经搅拌同时通入 CO_2 进行酸化,其中约 70% 的 K_2O 可有效地被浸出。浸取液经蒸发、结晶、分离、纯化、再结晶、煅烧等工序,可制得优等纯碳酸钠和电子级碳酸钾。

提钾后的硅铝质滤渣,可用于生产粉煤灰基矿物聚合材料。制品的力学性能和其他物理性能符合混凝土路面砖 Cc50 或 Cc40 地面砖的指标要求,且其他性能总体良好。

以富钾板岩为原料制取电子级碳酸钾,同时利用提钾滤渣生产矿物聚合材料的技术,符合高效节能和清洁生产的“绿色过程”要求,同时可大量消耗热电厂排放的粉煤灰,实现工业固体废物资源化,改善区域生态环境。

致谢:山东铝业股份有限公司研究院为矿石烧结中试提供试验条件,李文成高级工程师提供技术指导和帮助,包头市科技开发研究院孙锡平、王佩忠高级工程师合作参与了矿石烧结实验,论文附图由硕士生苏双青绘制,谨致谢忱。

References

Chen, H., 1999. Synthesizing zeolite molecular sieves from the potash slate of Bayan Obo, with relevance to comprehensive utilization (Dissertation). China University of Geosciences, Beijing, 1—55 (in Chinese).

Davidovits, J., 1988. Geopolymer chemistry and properties. Geopolymer '88, 1st European Conference on Soft Mineralurges, Compiègne, France, 1: 25—48.

Davidovits, J., 1993. Geopolymer cements to minimize carbon dioxide greenhouse-warming. *Ceram. Trans.*, 37: 165—182.

Ding, Q. X., Ma, H. W., Wang, G., et al., 2003. Preparation of quartz-based mineral polymer: An experimental study. *New Building Materials*, (12): 6—8 (in Chinese with English abstract).

Feng, W. W., Ma, H. W., 2004. Thermodynamic analysis and experiments on thermal decomposition for potassium feldspar at intermediate temperatures. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 32(7): 789—799.

Feng, W. W., Ma, H. W., Wang, G., et al., 2004a. Preparation of lightweight geopolymer from inflated pearlite: An experimental study. *Journal of Materials Science & Engineering*, 22(2): 233—239 (in Chinese with English abstract).

Feng, W. W., Ma, H. W., Zhao, Y. X., 2004b. Preparation of lightweight wall materials based on inflated pearlite

from colloidal aluminosilicate waste residue. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 32(11): 1410—1417 (in Chinese with English abstract).

Frantz, J. D., 1998. Raman spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures; Comparison with theoretical simulations. *Chemical Geology*, (152): 211—225.

Guillet, G. R., 1994. Nepheline syenite. In: Carr, D. D., ed., *Industrial minerals and rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 711—730.

Ikeda, K., 1998. Consolidation of mineral powders by the geopolymer binder technique for materials use. *Shigen to Sozai*, 114: 497—500.

Ikeda, K., Feng, D., Mikuni, A., 2005. Recent development of geopolymer technique. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 206—213.

Ji, Z., Li, Y. J., Song, D., 1987. A method for purifying solution of potassium carbonate. China Patent, CN8601220A.

Li, H. X., Ma, H. W., 2006. Thermal decomposition of mulite and silicate glass in high-alumina flyash. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 25(4): 1—5 (in Chinese with English abstract).

Li, Z. Y., 2004. The current status and development aspect of potassium carbonate industry at home. *Hebei Chemical Engineering*, (3): 28—29, 64 (in Chinese with English abstract).

Ma, H. W., Bai, Z. M., Yang, J., et al., 2005a. Preparation of potassium carbonate from insoluble potash ores: With 13X molecular sieve coproduct. *Earth Science Frontiers*, 12(1): 137—155 (in Chinese with English abstract).

Ma, H. W., Feng, W. W., Miao, S. D., et al., 2005b. New type of potassium deposit: Modal analysis and preparation of potassium carbonate. *Science in China (Ser. D)*, 48(11): 1932—1941.

Ma, H. W., Ling, F. K., Yang, J., et al., 2002a. Preparation of mineral polymer from potassium feldspar wastes: An experimental study. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 27(5): 576—583 (in Chinese with English abstract).

Ma, H. W., Yang, J., Ren, Y. F., et al., 2002b. Mineral polymer: Current developments and prospects. *Earth Science Frontiers*, 9(4): 397—407 (in Chinese with English abstract).

Ma, H. W., Wang, Y. B., Miao, S. D., et al., 2003a. A tech-

- nique for preparation of electronic grade potassium carbonate from potash rocks. China Patent, No. ZL03100563. 2, 2006-11-08.
- Ma, H. W., Yang, J., Wang, G., et al., 2003b. A technique for production of mineral polymer from potassium feldspar. China Patent, No. ZL03100562. 4, 2006-11-08.
- Ma, H. W., Yang, J., Liu, H., et al., 2006. Chemical equilibrium in silicate systems; Part 1. Mass balance principle. *Geoscience*, 20(2): 329-339 (in Chinese with English abstract).
- Mysen, B. O., 1990. Relationships between silicate melt structure and petrological processes. *Earth-Science Reviews*, 27: 281-365.
- Van Deventer, J. S. J., Xu, H., 2002. Geopolymerization of aluminosilicates: Relevance to the minerals industry. *The Aus. IMM Bulletin*, 1: 20-27.
- Wang, G., Ma, H. W., Feng, W. W., et al., 2003. Preparation of geopolymer from flyash and aluminosilicate residue after extraction of potassium carbonate from potash rocks: An experimental study. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 453-457 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Z. Z., 1998. Review on production of potassium carbonate by ion-film-flowing bed technique. *Sea and Lake Salt Chemical Engineering*, 27(2): 18-21 (in Chinese with English abstract).
- Xu, H., Van Deventer, J. S. J., 2000. The geopolymerization of aluminosilicate minerals. *Int. J. Miner. Process*, 59: 247-266.
- 附中文参考文献**
- 陈煌, 1999. 白云鄂博富钾板岩合成沸石分子筛及综合利用研究[硕士学位论文]. 北京: 中国地质大学, 1-55.
- 丁秋霞, 马鸿文, 王刚, 等, 2003. 利用石英砂制备矿物聚合材料的实验研究. 新型建筑材料, (12): 6-8.
- 冯武威, 马鸿文, 王刚, 等, 2004a. 利用膨胀珍珠岩制备轻质矿物聚合材料的实验研究. 材料科学与工程学报, 22(2): 233-239.
- 冯武威, 马鸿文, 赵印香, 2004b. 利用提钾废渣制备膨胀珍珠岩轻质墙体材料. 硅酸盐学报, 32(11): 1410-1417.
- 纪柱, 李玉娟, 宋铎, 1987. 碳酸钾溶液的提纯方法. 中国专利: CN8601220A.
- 李贺香, 马鸿文, 2006. 高铝粉煤灰中莫来石及硅酸盐玻璃相的热分解过程. 硅酸盐通报, 25(4): 1-5.
- 李占远, 2004. 我国碳酸钾现状及前景展望. 河北化工, (3): 28-29, 64.
- 马鸿文, 白志民, 杨静, 等, 2005a. 非水溶性钾矿制取碳酸钾研究: 副产 13X 型分子筛. 地学前缘, 12(1): 137-155.
- 马鸿文, 凌发科, 杨静, 等, 2002a. 利用钾长石尾矿制备矿物聚合材料的实验研究. 地球科学——中国地质大学学报, 27(5): 576-583.
- 马鸿文, 杨静, 任玉峰, 等, 2002b. 矿物聚合材料: 研究现状与发展前景. 地学前缘, 9(4): 397-407.
- 马鸿文, 王英滨, 苗世顶, 等, 2003a. 利用富钾岩石制取电子级碳酸钾的方法. 中国发明专利, 专利号: ZL03100563. 2, 2006-11-08.
- 马鸿文, 杨静, 王刚, 等, 2003b. 利用钾长石生产矿物聚合材料的方法. 中国发明专利, 专利号: ZL03100562. 4, 2006-11-08.
- 马鸿文, 杨静, 刘贺, 等, 2006. 硅酸盐体系的化学平衡: (1) 物质平衡原理. 现代地质, 20(2): 329-339.
- 王刚, 马鸿文, 冯武威, 等, 2003. 利用提钾废渣和粉煤灰制备矿物聚合材料的实验研究. 岩石矿物学杂志, 22(4): 453-457.
- 王兆中, 1998. 离子膜——流化床法生产碳酸钾综述. 海湖盐与化工, 27(2): 18-21.