我国硫酸钾工业的现状及未来发展展望

何红丽
(青海大学成教学院, 青海 西宁 810028)

摘要: 通过对硫酸钾工业赖于存在的钾盐资源概况、产业现状、国内外钾肥市场的发展变化、以及主要生产工艺技术研究进展的分析, 指出了硫酸钾工业目前存在的问题, 并进一步揭示硫酸钾工业未来发展的趋势。

关键词: 硫酸钾; 钾盐资源; 现状和展望
中图分类号: TQ443.2 文献标识码: A 文章编号: 1008－858X(2002)03－0060－11

硫酸钾是钾肥中的重要品种, 是一种优质肥料, 其盐碱地指数仅是氯化钾的40%左右, 特别适合于一些如烟草、西瓜、茶叶、柑桔、葡萄等忌氯的经济作物。使用硫酸钾既可提高作物产量, 还可改善其品质, 用于缺硫土壤, 可提高作物的抗病能力。况且我国是一个严重缺钾的农业大国, 对无氯钾肥的使用有着非常急迫的需求, 由于我国钾资源的相对匮乏和技术开发研究的滞后, 使我国硫酸钾的生产规模远远满足不了国内需求, 国家每年需损失许多外汇, 进口大量的硫酸钾产品以满足我国农业生产的需要。近几年随着我国改革开放形势的进一步深入, 以及国际间技术贸易的加强, 我国产业界和研究单位引进和自我开发了许多硫酸钾生产工艺, 上马了许多新的硫酸钾生产项目, 硫酸钾的生产能力有所增加, 部分缓和了硫酸钾需求矛盾。但新的经济形势也摆在我们的面前, 伴随着世界经济一体化的发展和我国加入WTO的新形势, 近几年硫酸钾无序发展的负面影响将逐渐暴露出了, 如何针对硫酸钾工业的现状, 从资源、技术、需求出发进行硫酸钾工业的技术经济分析, 指出问题, 确定发展战略, 这将对我们把握时机进行硫酸钾产业结构的调整有着重要的现实意义。

1 钾盐资源的回顾

自然界中可以直接利用的硫酸钾矿物资源至今未被发现。现有硫酸钾产品的生成大多依赖氯化钾或其它含钾盐类的化学转化, 因此目前钾盐资源是硫酸钾生产的物质基础。地球表面上钾的分布十分广泛, 地壳中钾的含量平均为2.6%。但基本上是火成岩、沉积岩和变质岩, 属于水难溶性矿物且很难加以利用[1]; 另一类则为经过长期地质作用所形成的可溶性钾盐矿床(占可开采利用矿物的95%), 另外5%来源于盐湖、海水制盐后的苦卤、地下卤水等。海洋水也含有一定浓度的钾, 且其储量丰富, 但由于目前还没有经济可行的提钾技术, 只能作为替在资源考虑。现在已知的钾盐矿床大致可分为三种类型[2,3]: 首先是氯化物型矿床, 主要为钾石盐矿、伴生有水氯镁石的光卤石矿和溢晶石矿; 其次为硫酸盐型矿床, 主要为钾盐镁矾、无水钾镁矾、杂卤石和硫镁矾并伴生有岩盐和硬石膏混合盐矿; 最后一类是指介于第一和第二类的钾镁混盐矿床。据现有地质资料分析, 大部分钾盐矿床属于氯化物型。目前已开采利用的钾盐矿床多为钾石盐矿, 少数为钾石盐和钾镁矾的混合盐类、钾盐镁矾、无水钾镁矾等, 此外近几年对盐湖和地

收稿日期: 2002－04－18

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

作者简介: 何红丽(1965—) , 女, 会计师, 主要从事工业经济管理和技术经济分析的教学与研究.

下卤水中钾资源的开发呈上升趋势。下面仅就钾盐资源的地理区域分布分述如下:

1.1 国外钾盐资源的回顾

国外可溶性钾盐资源的探明储量约 1400 亿 t(K_2O)[2]。其中加拿大和前苏联储量最大, 各为 454 亿 t(K_2O) , 其次为德国 99.32 亿 t (K_2O) 、东南亚的泰国也拥有近 100 亿 t(K_2O) 储量。在整个世界钾盐资源的格局中, 发达国家占有已探明钾盐资源储量的 87%, 而发展中国家已探明的钾资源储量约为 180 亿 t(K_2O) , 约占世界总储量的 13%, 其中泰国、刚果、约旦和巴西是发展中国家钾盐资源较为集中的国家。

从矿床类型来看, 加拿大、前苏联和美国的钾盐矿床多属于氯化物型, 在这些国家分布着 18 个大型钾盐矿床。硫酸盐类矿床仅发现两处, 分别是波兰的赫洛波夫地区的杂卤石矿和意大利西西里的钾盐镁矾矿。欧洲西部的蔡希斯坦盆地、美国二迭纪盆地、里海和埃塞俄比亚等地分布着 8 个大型的第三类钾盐矿床。世界钾盐矿床的分布及储量详见表 1。

表 1 世界钾盐矿床的分布及其储量(亿 tK_2O)

Table 1 Distribution and storage of the world' s potassium mineral beds

国 别	钾盐存在形式	地质年代	品位 w(K_2O) %	伴生矿	储量
加拿大	钾石盐	泥盆纪	20— 30	光卤石	454
前苏联	钾石盐, 钾盐镁矾, 无水镁矾和杂卤石	二叠纪中新世泥盆纪朱罗纪	10— 26	光卤石	454
泰国	光卤石钾石盐				100
德国	钾石盐, 光卤石硫酸盐, 硬盐	上二叠纪	13— 15		99.32
伊朗	盐湖卤水	白垩纪	24— 25		60
刚果	钾石盐, 光卤石	白垩纪	16— 38	溢晶石	50
以色列、约旦	表面卤水	第四纪	0.72	Ca、Mg	20
巴西	钾石盐	中白垩纪	5.7— 8.2	光卤石	12
美国	钾石盐, 无水钾镁矾 晶间卤水, 表面卤水	第四纪	9— 7 3.2— 1.9	B、Li、Br	5
英国	钾石盐		25		3
法国	钾石盐	老第三纪	18— 24	光卤石	2.72
西班牙	钾石盐, 光卤石	始新世	12— 22		2.7
意大利	钾钠镁矾	中新世	10— 18		2.0
智利	地下卤水	近代			0.70
老挝	钾石盐	白垩纪	24— 25	光卤石	0.50
埃塞俄比亚	杂卤石, 钾石盐钾盐镁矾			硬石膏	0.50
澳大利亚	盐卤			氯化钠	0.44
摩洛哥	钾石盐, 光卤石	三叠纪			0.30
突尼斯	地下卤水	近代	0.5— 4		0.25
墨西哥	地下卤水, 钾石盐	朱罗纪			0.12
秘鲁	地下卤水	第四纪		氯化镁	0.12
利比亚	地下卤水, 光卤石	近代	2.3— 15.7		0.02

在上述的 22 个国家的可溶性钾盐矿床中, 主要集中于固体钾盐矿床, 但盐湖钾资源也占据了一定的份额, 在相当数量的盐湖中钾盐是其重要的矿物资源。在北美智利的阿塔卡玛盐湖, 美国的大盐湖、西尔斯湖, 俄罗斯的卡拉博加兹湾以及中东地区的死海等盐湖中拥有丰富的钾盐资源。盐湖钾盐资源包括可溶性固体含钾盐类和盐湖卤水, 由于其开采方法简单, 并伴生有许多其它无机盐类, 因此最适宜资源的综合利用, 是一种最为经济的钾盐矿床。由于这

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

一原因, 近年对盐湖钾盐资源的开发不断上升,

表2　国外主要盐湖基本数据和钾盐储量

Table 2　Statistics of several salt lakes abroad and their storages of potassium salts

基本数据项目	死海	大盐湖	阿塔卡玛	西尔斯湖
湖面海拔/ m	－400	1 280	2 300	512
面积/ km^2	1 000	3 600	1 400	1 000
湖水水深/ m	329	5	晶间卤水	晶间卤水
KCl 储量/ 万 t	200 000	10 000	11 000	2 850

1.2　国内钾盐资源概况

我国总体钾盐资源贫乏, 并且缺少大型可溶性钾盐矿床。据有关资源显示[4], 截止 1999 年我国钾资源保有储量为55 815万 t, 折合 K_2O 约3 518万 t, 在已探明的钾盐资源中, 其分布多集中于我国西北地区, 其占有储量占整个探明储量的 96%, 我国西南地区也有部分钾盐资源, 但仅占探明储量的 2.6%。而这些地区大多经济发展相对落后, 自然条件十分艰苦。相对经济基础和自然环境较好的东部地区, 基本无钾盐资源分布。近年探明的罗布泊钾盐矿床仍分布于西部地区。从当前看, 相比于 50 年代以前我国可溶性钾盐资源储量几近为零的历史, 我国钾资源的堪查有了长足的进步。

我国钾盐资源的另一个特点是, 目前已探明的钾盐资源多为内陆湖相沉积的液体矿床, 其资源储量占总储量的 95%以上, 固体钾盐资源仅在云南省江城勐野井地区发现, 其保有储量为1 199万 tKCl, 这一矿床属白垩纪－第三纪古代钾盐矿床, 其矿石矿物为钾石盐和光卤石。

内陆湖相沉积的液体钾盐矿床, 多分布于我国四大盐湖区的许多近代盐湖中, 其中我国最大的钾盐液相矿床是位于柴达木盆地青海湖区中的察尔汗盐湖, 除察尔汗盐湖外, 位于该区的昆特依湖、马海湖、大浪滩干湖、一里坪－台吉乃尔等盐湖均为大型盐湖卤水钾盐矿床。据最新资料估计全国富钾盐湖的氯化钾储量约为 5 亿 t 左右, 察尔汗盐湖氯化钾的储量占全国估计量的60%, 约 3 亿 t。目前我国已开发利用的钾盐矿区有 9 处, 开发利用规模较大的有青海省柴达木盆地的察尔汗钾盐矿床和云南省江城勐野井钾矿, 可供规划利用的矿区有 3 处, 全表 2 列出国外主要含钾盐湖的资源状况。部分布于柴达木盆地的现代盐湖中, 因此柴达木盆地是我国名副其实的钾盐资源基地。

从我国钾盐资源远景分析, 除已探明储量的地区尚有氯化钾地质储量近 5 000 万 t, 另外还有较为丰富的潜在的难溶性钾盐资源, 如钾长石、明矾石、含钾岩石等。上述三种潜在钾盐资源的保有储量为 25 亿 t, 其中明矾石为 1.5 亿 t, 钾长石 1.5 亿 t, 含钾岩石 22 亿 t。

2　我国硫酸钾生产工艺和主要生产企业

从钾盐资源概况和整个世界钾肥工业来看, 钾石盐是钾肥工业的主要原料来源, 少量为光卤石、多矿物钾盐矿和盐湖卤水, 极少量是一些难溶性矿物, 如明矾石、钾长石和杂卤石等。在钾肥工业最重要的无氯钾肥硫酸钾生产中, 其所用的原料, 50%来自硫酸盐型或多矿物钾盐矿, 37%来自氯化钾的转化, 13%来自盐湖卤水以及其它来源。因此硫酸钾生产中所涉及的化合物主要为: 硫酸、硫酸钠、硫酸镁、石膏、钾盐镁矾和无水钾镁矾等, 而我国硫酸钾生产采用的加工工艺主要围绕上述化合物展开。

2.1　曼海姆法和主要企业[5, 7]

用硫酸和氯化钾制取硫酸钾的方法最早产生于 19 世纪末的德国, 由德国化学家 Mannheim Verein 开发研制, 以后即以其名命名为曼海姆法。其基本原理是: 硫酸和氯化钾在机械炉内在较低温度下生成硫酸氢钾, 再在高温下转化成硫酸钾并副产盐酸, 其技术核心为反应炉的设计。经过近百年发展, 人们从反应炉结构的设计、加工流程的优化、有机溶剂的使用逐渐完善了该工艺技术, 是目前最为成熟的硫酸钾生产工艺。该方法的优点是: 生产出的硫酸钾产品质量较好(91% ~95%), 并副产高浓度的盐酸产品。其缺点是反应炉生产能力低, 设备腐蚀严重, 能耗很大, 并应考虑盐酸的利用问题。

我国云南磷肥厂于 20 世纪 90 年代初引进日产公司技术和设备, 于 1992 年 9 月建成 1.2 万 t/ a 曼海姆硫酸钾生产装置, 并副产 1.17 万

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

t/a 工业盐酸,总投资 2800 万元(包括外汇 230 万美元)。苏州精细化工集团有限公司引进台湾青上公司的技术和设备,建成 10 万 t/a 硫酸钾生产装置,副产 8 万 t/a 工业盐酸,且该公司利用副产的盐酸与硫酸车间的 SO_3 反应合成 4 万 t/a 氯磺酸产品,较好解决了工业盐酸的出路问题,是目前我国效益较好规模最大的曼海姆法硫酸钾生产企业。全套设备由我国自主设计的曼海姆法生产装置于 1997 年在山东省聊城鲁丰钾肥有限公司、大连瑞泽化工厂、盘锦永兴化学工业有限公司等建成,全套生产装置投资不足引进设备的 1/5,项目投资回收期为 2.2 年。其它采用曼海姆法生产硫酸钾的已建和拟建企业参见表 3[7]。

表 3 用曼海姆法生产硫酸钾的主要企业

Table 3 Manafacturers of potassium sulfate using the Mannheim methed

生产厂家名称	硫酸钾生产能力/ $kt \cdot a^{-1}$	其它相关事项
苏州精细化工集团有限公司	100	五套装置
上海青上公司	20	独资
厦门青上化工有限公司	20	
广州青上化工有限公司	20	
云南磷肥厂	12	一套为引进设备,另一套为国产设备
盘锦永兴化学工业有限公司	20	
天津硫酸厂	20	
天津天青化工公司	10	
开封化肥厂	40	
大连瑞泽化工厂	10	国产设备
山东莒南磷肥厂	12	
山东聊城鲁丰钾肥有限公司	10	国产设备
山东莒南青上化工有限公司	18	
上海台湾青上化工有限公司	10	
无锡震宇化工有限公司	40	与日本丸红公司合资
川化集团公司	20	与台湾青上公司合资
青上化工(株州)有限公司	20	与富利香港有限公司合资
广东东莞长青化工厂	40	国产设备
合计	434	其中拟建生产能力 70

2.2 芒硝法和主要企业[5,7,8]

芒硝法又可叫做转化法,是利用硫酸钾(以芒硝形式)和硫酸镁(以泻利盐形式)转化氯化钾生产硫酸钾的方法。它在上世纪的 60 年代即已应用于生产。该法的理论基础是有关水盐体系相图的研究,水盐体系相图的确定是选择工艺路线的基础。在反应过程中利用溶解度较小的复盐形成来提高钾的收率,另一个关键因素是合理的利用过程中所产生的大量母液。几十年来,各国研究人员针对该法不同的问题进行了深入的研究,如不同的母液合理应用途径、反应温度的选择、母液的循环量、产品粒度的控制等,该法实际反应过程为两步三段转化,其反应式如下:

第一步第一段

$$Na_2SO_4 + 2KCl \longrightarrow K_2SO_4 + 2NaCl$$

第二步第二段(温度 25 ℃)

$$4Na_2SO_4 + 6KCl \longrightarrow 3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 + 6NaCl$$

第二步第三段(温度 60—100 ℃)

$$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 + 2KCl \longrightarrow 4K_2SO_4 + 2NaCl$$

总的来看,此法工艺简单,对原料要求质量不高,投资省,能耗也低且没有污染,装置易于大型化。但其主要问题是钾、钠分离不彻底,产品质量不易提高。原化工部连云港设计研究院针对上述问题进行研究,对传统工艺进行了改进,创新出“控速分解法”,该法变常规两步三段法为两步两段法,同时采用 G 点方案配料,母

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

液处理采用掺兑蒸发结晶工艺, 省去盐析、冷却等复杂操作, 使水分蒸发量减少了 40%, 探索出较为简捷的工艺流程结构。改进后的工艺对原料适应性强, 实现了常温连续化作业, 其硫酸钾产品质量可达 98%以上, 副产氯化钠纯度达 94%, 研究院已在江苏建成 5 万 t/a 硫酸钾生产装置。

我国山西运城盐湖胜产品质优良的芒硝产品, 因此采用芒硝法生产硫酸钾有其丰富的资源基础。山西南风化工集团于 1996 年投资约 4 900万元兴建 4 万 t/a 硫酸钾装置, 实际生产能力达 6 万 t/a, 后又追加投资 1.2 亿元新上一套 10 万 t/a 生产装置, 最终形成 16 万 t/a 的生产能力。江苏洪泽县拥有中国东部地区唯一的特大型高品位芒硝矿, 现拟与西班牙合资兴建 15 万 t/a 硫酸钾装置。

芒硝法生产硫酸钾工艺虽然研究开发较早, 但由于其工艺本身的原因, 使硫酸钾质量很难达到产品标准的要求, 为了改善这一局面, 化工部连云港设计研究院积多年探索, 集成整合出"控速分解法"工艺流程, 改善了原有工艺的不足, 为解决多年来芒硝法生产硫酸钾的产品质量问题提供了一条可行的技术路线。采用芒硝法生产硫酸钾的企业如表 4[7]。

表 4　用芒硝法生产硫酸钾的部分企业

Table 4　Some manufacturers of potassium sulfate using the mirabilite method

生产厂家名称	硫酸钾生产能力/ $kt \cdot a^{-1}$	其它相关事项
山西南风化工集团	160	
四川新津芒硝厂	32	
四川眉山芒硝厂	50	
四川博泰化工公司	20	结晶法
青海钾肥厂	115	光卤石— 芒硝
青海格尔木市硫酸钾厂	10	光卤石— 芒硝
青海格尔木钾镁厂	22	
连云港设计研究院	1.5	中试装置
连云港华晶公司	50	控速分解结晶法
甘肃高台钾肥厂	10	
江苏南风化工有限责任公司	150	与西班牙合资
湖南醴陵	50	
湖北	100	
江西	30	完成可行性报告
福建	20	
合计	811.5	其中拟建生产能力 590

2.3　缔置法和主要企业

该方法是沈阳市化工综合利用研究所发明的专利技术, 会同原化工部科学技术研究总院共同开发完成。基本原理是: 利用有机溶剂对盐酸和硫酸的亲合力不同的性质制取硫酸钾。首先离子交换树脂与硫酸亲合形成固定床系统, 使树脂负载上硫酸根。其次将氯化钾溶液通过固定床, 以使氯离子与树脂上的硫酸根交换, 获取硫酸钾溶液。最后此溶液进入结晶系统产出硫酸钾。为了有机缔置剂的循环利用需用氨解缔, 使氨与有机溶剂中的氯结合生成氯化氨, 解缔后的母液返回循环使用, 生成的氯化氨也是很好的氮肥。

相比于上述方法, 此工艺获取的硫酸钾质量甚好, 硫酸钾含量达 99.5%, 且是常压操作, 易控制, 反应温度低, 无污染, 副产品为较好的氮肥, 据说, 兴建一座年产 15 万 t 的硫酸钾厂相比于曼海姆法, 其投资费用可减少 1/3, 能耗将降低 65%。但该法在目前进行的产业化项目中出现了缔合剂中毒问题, 影响了正常的生产, 相关科研单位正努力研究解决。使用此法

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

的单位有广东英德硫铁厂(5 000t/a),中国烟台化肥厂和山西太原兴安化学材料厂等。

2.4 利用硫酸盐型富钾盐湖卤水生产硫酸钾技术[6]

从对我国钾盐资源的回顾分析中可以看出,我国有许多硫酸盐型富钾盐湖,其资源量占我国可溶性钾盐资源量的 97%。对这一资源的初步开发是以生产氯化钾产品为目标,但随着我国农业经济结构和种植结构的调整,对钾肥的使用将更加注重硫酸钾,单一品种的氯化钾生产已不能满足企业经济效益的要求和钾肥需求的变化,利用我国硫酸盐型富钾盐湖卤水生产硫酸钾的技术研究,一直是我国科研工作者研究的重要课题[9]。

美国是最早利用盐湖卤水加工钾盐的国家,20 世纪 70 年代,美国大盐湖矿物化学公司已开发出利用硫酸型盐湖卤水生产硫酸钾的技术工艺,其原理为:以 K^+、Na^+、Mg^{2+}//Cl^-、SO_4^{2-}—H_2O 体系介稳相图为物化基础,利用天然相分离技术在盐田生产钾盐镁矾。首先将盐田中不同组成的卤水混合并日晒蒸发浓缩,以加入淡水或母液调节盐田卤水组成,使卤水组成进入该平衡体系的钾盐镁矾结晶区,促使卤水中的钾主要以钾盐镁矾的形式析出,控制石盐、光卤石的析出量。其次,由于最初析出的钾盐镁矾纯度只有 30%,需用浮选法将其提纯,提纯后的钾盐镁矾会同后期析出的高品质的钾盐镁矾与循环母液作用转化生成软钾镁矾,用母液洗去石盐和泻利盐等杂质获得高质量的软钾镁矾。最后将软钾镁矾送入结晶器与氯化钾反应,获得硫酸钾晶浆,后经结晶处理产出纯度为 96%的硫酸钾产品。

我国科研人员对利用硫酸盐型盐湖卤水制取硫酸钾的工艺技术也进行了艰苦卓绝的研究。中国科学院青海盐湖研究所很早就提出由盐湖卤水通过兑卤的方法,天然制取软钾镁矾的工艺路线,后经逐步完善,先后取得了两项发明专利。在以后的研究中又进一步创新,发展成为用盐田光卤石和天然无水芒硝生产硫酸钾的工艺技术,并经工业化试验取得良好效果,又取得发明专利两项。目前该所科研人员针对工业化试验过程中出现的问题,采用化学和物理方法重新整合这一工艺,新集成的工艺已顺利通过中间试验,不久将应用于盐湖资源综合利用产业化项目,这是目前最符合我国钾盐资源特点且具有自主知识产权的硫酸钾生产技术。

2.5 其它硫酸钾生产工艺技术和企业

目前我国硫酸钾的生产工艺路线大致可分为三种[8],即以硫酸与氯化钾为转化物质的曼海姆法。以离子交换为基础的缔置法,其实缔置法也是一种改进了的曼海姆法。第三种则是以硫酸盐为基础的硫酸盐复分解法。其中硫酸盐复分解法除了上面介绍的芒硝法、钾盐镁矾和软钾镁矾法外还包括硫铵法、苦卤法和石膏法。另外有关科研单位在对明矾石、钾长石等难溶性钾盐矿物研究中探索出综合利用的技术方法。

石膏法又可分为一步法和二步法,一步法是在氨为催化剂的情况下,石膏与氯化钾反应生成硫酸钾和氯化钙。二步法则是由碳酸氢铵与石膏反应生成碳酸钙和硫酸铵,然后硫酸铵与氯化钾进行复分解反应制取硫酸钾。据文献报道,山东省枣庄冶金化工局与枣庄化肥厂合作,采用石膏两步转化法生产硫酸钾联产超细碳酸钙中试成功。南昌大学对两步转化法进行了改进,转化过程中添加有机溶剂,使钾的收率提高到 90%。江西贵溪化肥厂已建成 5 万 t/a 生产装置。成都科技大学与沈阳化肥总厂、山东青岛东方化工集团公司联合开发,建成 1 万 t/a 生产装置。湖北大峪口为解决当地的磷石膏问题,也拟引进技术建 5 万 t/a 硫酸钾厂。

硫酸铵法是利用硫酸铵与氯化钾在溶液中的离子反应和反应物的溶解度差异来分离获取硫酸钾产品。此法南化集团研究院率先开发,上海化工研究院、河北工学院相继进行研究。从使用此法的实际来看,生产规模普遍偏小,钾的收率也较低,因此成本较高。采用这一方法的企业有四川邛崃化肥厂、山东烟台化肥厂、北京新平化肥厂和上海长征化工厂等。

利用制盐后苦卤生产硫酸钾,我国已有自主知识产权的专利技术。国内首创综合利用制盐苦卤生产硫酸钾技术创造了世界上较为先进

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

的物理分离方法, 详细内容可参见相关专利说明书。

此外, 1992 年浙江温州引进俄罗斯综合利用明矾石技术, 建成 2.4 万 t/a 硫酸钾生产装置, 福建省福鼎的 25 万 t/a 硫酸钾项目已完成可行性研究报告。历时几年的钾长石生产硫酸钾项目已由长沙化工研究设计院完成, 据介绍, 中试效果十分理想。表 5 列出采用其它方法的硫酸钾企业[7]。

3　硫酸钾市场供求关系的分析[8,9,10]

据有关资料报道, 硫酸钾工业约开始于 20 世纪 60 年代, 至今不过几十年的发展历史, 但就在这几十年的发展中, 硫酸钾工业伴随着世界范围的需求得到了迅速的发展和壮大, 成为

表 5　用其它方法生产硫酸钾的部分企业

Table 5　Some manufasturers of potassium sulfate using other methods

生产厂家名称	硫酸钾生产能力/ kt·a^{-1}	其它相关事项
浙扛温州化工厂	24	明矾石与氯化钾
山东海化集团	15	制盐苦卤
山东维坊海洋化工集团	30	制盐苦卤
河北大清河盐场化工厂	10	制盐苦卤
广东省增城市化肥厂	5	硫酸碳铵盐
山东红日集团	50	硫酸钾三元复合肥
山东肥城市泰兴化工厂	20	
湖北烟草公司	10	
鲁南化肥厂	10	
河南辉县电化厂	5	
山东荣城生物厂	3	
四川奉节磷肥厂	3	
山西钾盐厂	3	
福建省福鼎	250	明矾石综合利用
陕西华源有限责任公司	50	待招商合资
合计	488	其中拟建生产能力 340

无机盐产业的重要化学工业门类, 下面仅就国外和国内硫酸钾工业供求关系的发展趋势分析如下:

3.1　国外硫酸钾的供需状况

就世界范围而言, 由于钾盐资源分布的不均衡性使硫酸钾生产仅集中于少数几个国家的少数大公司中, 例如, 仅德国、比利时、意大利和美国的生产能力之合就占去世界整个生产能力的72%。钾盐作为无机工业产品和原料, 在人类生活中处于十分重要的地位。从硫酸钾的消费结构看, 目前世界各国生产的硫酸钾大约有95%作为化学肥料用于农业生产, 仅有 5%用于中间体、澄清剂、香料工业助剂、食品添加剂或制备其它钾盐盐类。硫酸钾农业肥料消费中, 主要消费区域在西欧和亚洲, 仅西欧地区年硫酸钾消耗量达 100 万 t 以上, 近年亚洲硫酸钾的消费呈上升趋势, 年消费量也达 100 万 t, 此外, 非洲、美洲、独联体、东欧年消费为 300 万 t。目前全世界硫酸钾生产能力达 450 万 t/a, 实际产量约 350～400 万 t/a, 国外主要硫酸钾生产企业和产量见表6。年总消费量在 320 万 t 左右, 并以 4%～5%的比率递增, 全球硫酸钾贸易量为 200 万 t/a, 进、出口各占 50%。据专家分析, 世界硫酸钾消费地区和国家主要是中国, 其次是美国、欧洲、日本等。近年来硫酸钾占整个钾肥消费中的比例有所提高, 由过去的 5%上升到目前的 7%。从总体看, 硫酸钾呈现供过于求的状态, 但市场价格基本平稳。

3.2　国内硫酸钾供需状况

由于我国钾盐资源的匮乏, 资源结构中的特殊性, 以及对钾肥在农业生产中的作用的重新认识, 我国钾肥工业起步较晚, 而硫酸钾工业

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

的产生和发展才是近 10 年的事。1992 年在原化工部召开全国硫酸钾交流大会之前,在国内仅温州化工总厂有少量硫酸钾生产,其它地区则一片空白。但随着我国近 10 年的改革开放,农业经济结构面临全方位的调整,种植结构的优化是农业生产对硫酸钾需求的直接动力,再加上我国耕地普遍缺钾,土壤缺钾问题已经成为制约增产的主要原因,这一问题受到我国政府和农业部门的高度重视,我国硫酸钾工业就是在这一宏观背景下,通过引进技术、引进资金、自我开发的形式发展状大起来。目前,我国大约拥有 123 家硫酸钾企业,这一数字包括拟建和已停产的企业数,其生产能力可达 250 万 t/a。最新资料表明,我国硫酸钾的实际产量为 40 万 t/a。这一产量远远满足不了我国农业生产的需要,于是政府一方面通过努力发展本国硫酸钾工业增加实际产量外,另一方面就是消耗大量外汇用于进口硫酸钾以满足国内需求,近年来我国每年约进口硫酸钾 50~60 万 t。表 7 列示了我国近 7 年硫酸钾实际产量和进口数量,这从一个侧面反映出我国硫酸钾的供需状况。

表 6 世界主要硫酸钾生产企业及基本情况

Table 6 The world's major potassium sulfate manufacturers and their basics

所属国家或地区	企业名称	生产能力/万 $t \cdot a^{-1}$	生产工艺和说明
德国	Kal und Salz	120	硫镁矾与氯化钾转化法
加拿大	IMC Kalium	18	无水钾镁矾与氯化钾
	Big Quill Resources Inc。	5	离子交换和转化法
美国	GSL.(美国大盐湖矿物和化学品公司)	45	盐田钾混盐加工
	The North American Chemical Co。	5	钾混盐加工
法国	Enterprise Minier et Chimique	89	曼海姆法
芬兰	Kokkola, Helsingborg	28	曼海姆法
西班牙	Potasas y Derivados	13	曼海姆法
希腊	Drapetsona Fertilizers	2.2	
意大利		2.5	
智利	Minsal	25	盐田钾混盐加工
日本	共 5 家	8.8	
韩国	Kyunggi ChemicalCo。	9	
中国台湾	共 2 家	11	曼海姆法
以色列	Fertilizer & Chemicals	5	
独联体		34	

表 7 近年来国内硫酸钾产量及进口情况

Table 7 Statistics of the domestic output and import of potassium sulfate

	1993 年	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年
产量/万 t	0.516	1.898	5.610	10	18	25	
进口量/万 t	65.5	57.1	44	417	628	53.4	19.7
耗外汇/万美元	13 008.6	11 876.8	8 987.2	8 451.7	12 711.2	11459.1	4034.9

3.3 产品价格分析

国际硫酸钾的贸易量近几年基本维持在 200 万 t/a 左右,而我国的进口硫酸钾贸易量约占其贸易总量的 1/4,从进口的硫酸钾价格看,1985 年到 1998 年一直保持在 198~241 美元/t,最近几年则在 200~214 美元/t 徘徊。

国内硫酸钾市场价格有一个不断转换的过程。1993 年前,硫酸钾作为重要的农业生产资料,受到国家计划管理的严格控制,硫酸钾生产企业享受着非市场的价格补贴,因此售价与国际市场价格缺少可比性。1995 年后,国家全面

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

放开农业肥料的市场价格, 硫酸钾此时的售价才是真正意义上的市价, 放开后不久, 其价格一度提高到1 900元/t, 1998 年初达到2 000元/t, 最近价格有所回落。目前国内硫酸钾的价格受到许多因素的影响, 如人民币对美元的汇率变化、生产原料的价格、替代品的价格、以及国际市场和国内供需关系的变化。据有关专家预测, 未来硫酸钾产品的价格呈现稳中趋降的态势。

4　对我国硫酸钾工业的展望

通过对我国钾盐资源、生产技术、生产规模、供需状况的分析和回顾, 较为全面地描述出当前我国硫酸钾工业发展的概貌, 由于我国对无氯钾肥的强劲需求, 带动我国硫酸钾工业 10 年来的快速发展, 从最初的一片空白, 形成如今年产 40 多万 t 的重要工业门类, 对我国国民经济和农业生产做出了应有的贡献。但从上述的回顾中也可清淅地看出, 由于多年了的无序发展所显现出来的许多问题, 如生产规模过小问题、生产能力的区域分布缺乏统一规划问题、企业经济运行质量较低问题、自有硫酸钾生产工艺技术的开发创新问题、以及资源利用的可持续性发展等, 一一摆在我们面前。另一方面, 随着科学技术的不断发展和知识经济时代的来临, 全球经济一体化的步伐越来越快, 伴随着我国进入 WTO, 中国经济现已很大程度与世界经济融为一体, 再加上国家正在实施的西部大开发战略, 将根本改变硫酸钾工业发展的社会经济背景, 在这一新的发展条件下, 已有的硫酸钾企业将面临新的发展机遇和挑战, 同样整个硫酸钾工业将会面临存量资源和新生资源的整合, 出现有利于产业结构和产品结构调整的新的发展趋势。

4.1　国际环境下的市场竞争将会重组我国现有的硫酸钾生产能力

我国加入 WTO 对化工产品关税、非关税措施的承诺, 将使我国硫酸钾企业与国外强大的竞争对手站在一个起跑线上, 而我国进入 WTO 后的农业产业结构和种植结构的调整, 展现出未来对硫酸钾产品的强劲市场需求, 这无疑对国外硫酸钾企业形成颇具诱惑的替在市场, 但从我国现有硫酸钾企业现状看, 在 123 家硫酸钾生产企业中, 达到规模效益的不足 10 家, 规模偏小的现实制约着我国硫酸钾工业的国际竞争力, 而这些规模偏小的硫酸钾生产厂家之所以能够形成和存在, 是源于我国钾肥政策的宽松和国内硫酸钾生产量的严重不足, 但是, 随着硫酸钾生产的外部生存条件的改变, 大批缺乏规模效益的生产厂家将面临新的调整, 借助政策和市场化力量进行存量资源的重组将是我国硫酸钾提升竞争力的发展方向。

4.2　西部大开发战略的实施和我国钾盐资源的独特分布, 使西部省区成为我国硫酸钾增量资源投入的战略要地

我国钾盐资源分布的特点是缺少大型的可溶性固体钾盐矿床, 钾资源储量主要集中于现代盐湖卤水中, 而这些盐湖大多分布于我国的西部, 尤其青海省的柴达木盆地和新疆的罗布泊地区。西部大开发战略的实施, 为这些钾盐资源的开发利用提供了条件, 因为在这些地区制约资源利用的主要因素是自然环境恶劣和基础设施的落后, 西部开发, 提升了西部基础设施的水平, 改善了自然环境和人文环境, 为资源优势转化为经济优势, 吸引外部投资打下了良好的基础。最近西部地区钾盐资源开发的事实, 已显现出硫酸钾工业战略转移的动态趋势。

据报道, 2000 年 9 月, 新疆三维矿业投资公司、新疆德隆集团、新疆地矿局、原化工部长沙设计研究院等 7 家区内外单位共同发起组建新疆罗布泊钾盐科技开发有限公司, 加快推进钾盐资源开发, 其开发规划是第一期第一步总投资 7.3 亿元, 到 2004 年形成 20 万 t/a 硫酸钾产能, 到 2007 年形成年产钾肥 120 万 t 产能; 第二期到 2010 年形成 220 万 t 产能, 届时真正成为我国钾肥生产基地。罗布泊卤水提取硫酸钾项目已列入国家“十五”重点科技攻关项目, 一期工程第一步中的酸钾盐原料系数建设已拉开序幕。此外, 西部拥有钾盐资源的其它省区, 正

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk

表 8 西部部分省区硫酸钾拟发展项目

Table 8 Planned potassium sulfate projects of some western provinces

省区名称	企 业 名 称	设计产能/ 万 $t \cdot a^{-1}$	事项说明
陕西省	三原县硫酸钾肥厂	2	合资、合作
	华县龙源有限责任公司	5	
甘肃省	金昌化工集团有限责任公司	10	合资、合作
青海省	大柴旦计委筹建处	3	全资
	青海省地矿局	12	
新疆	新疆化肥厂	10	合资

在引进技术和资金拟建硫酸钾项目, 基本情况列于表 8。

4.3 我国硫酸钾生产工艺技术和工程化研究创新体系的建立, 是构造硫酸钾生产企业核心竞争力的基础

经过十几年的快速发展, 我国硫酸钾工业生产技术经历了引进、吸收消化、自我创新、形成特色的发展道路。这一方面缩短了与世界硫酸钾生产技术的差距, 另一方面也扩大了硫酸钾产业的规模, 为今后走向自主创新发展的轨道打下了基础。从对硫酸钾生产技术开发的现状可以看到, 国内已出现符合我国钾盐资源特点的, 具有自主知识产权的生产技术工艺。如利用硫酸盐型盐湖卤水制取硫酸钾工艺技术、利用制盐苦卤制取硫酸钾技术以及混合盐和氯化钾制备硫酸钾的方法等。这些技术将是我国硫酸钾产业未来发展的希望, 也是我国硫酸钾工业参与世界竞争的根本所在。所以当前在我国进入 WTO 的过渡时期, 硫酸钾生产技术的研究部门, 必须建立强有力的知识创新体系, 尽快将现有研究成果集成整合, 加强工程化研究, 快速提高自主技术在整个硫酸钾工业生产中的份额, 这是我国硫酸钾工业未来发展的必由之路。

4.4 我国农业种植结构的全方位调整和硫酸钾市场需求的专业化细分, 将使我国硫酸钾的产品结构发生巨大变化

钾肥产品结构的变化直接决定于市场需求的变化, 这一需求呈现两个明显的特点, 即肥料营养成份浓度的提高和多种营养成份的并存。此外, 由于种植方式的改变所带来的肥料形态上的变化也是不可忽视的方面, 因此多品种、多规格、复合化的硫酸钾产品将更能获得市场份额。硫酸钾产业在集约化趋势运动的同时, 会向专业化产品结构的趋势发展。

参考文献:

[1] Kirk Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology[M]. 4th Ed. 1993.

[2] 王方强, 等. 世界钾盐工业原料基地现状[J]. 化工矿山译丛, 1985, (1): 63.

[3] 曹兆汉. 国外钾肥工业及其科研动态(一)[J]. 盐湖研究, 1986, (1): 75.

[4] 李文光. 我国钾盐资源的开发利用[J]. 盐湖研究, 1994, 2(3): 65.

[5] 化肥工业大全编辑委员会. 化肥工业大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.

[6] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等. 中国盐湖自然资源及其开发利用[M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[7] 胡小云. 硫酸钾生产现状及展望[J]. 硫酸工业. 2000, (5): 15.

[8] 陈一中, 李伟峰. 我国硫酸钾发展现状与前景[J]. 化工矿物与加工. 2000, 29(11): 1.

[9] 王孝峰. 硫酸钾肥料价格走势分析[J]. 化工技术经济. 1998, 16(3): 46—48.

[10] 宋彭生. 盐湖及相关资源开发利用进展(续一)[J]. 盐湖研究. 2000, 8(2): 33.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnk

Present Situation and Trend of Production of Potassium Sulphate in China and Its Prospect

HE Hong-li

(The adult school of Qinghai university, Qinghai Xining 810003, China)

Abstract: The present situation and trend of the production of potassium sulfate at home and abroad were reviewed in brief. The advantages and disadvantages of all methods, which are being used in the production of potassium sulfate in China, are introduced and analyzed emphatically. Some views on the development of the potassium sulfate industry in China are put forward by the author.

Key words: Potassium sulfate; Potassium resource; Situation and prospect

(上接第 72 页)

其结果是使 $CsCl^+$ 的发射非常困难;

3. 实验分别采用 Re, Pt, W, Ta 四种材料为电离带,所测得的比值相关不大,均基本接近于标准值 0.318976±0.000125(2σ),因此从对测定的影响角度来看,四种材料均适合测定要求,可采用为电离带的带材料。并且四种材料的功函数也都较高,都可满足测定的需要;同时,基于 Cs_2Cl^+ 的正热电离质谱法由于采用石墨涂样技术,电离温度很低,一般在 200~400 ℃之间,此温度远远低于四种带材料的熔点,所以四种材料也都可满足测定的需要。但一般来讲,Pt 价格昂贵,从实验成本角度看,不宜采用 Pt 带。而相对来讲,Ta 价廉易得,故测定氯同位素采用 Ta 为电离带为好;

4. 以光谱纯的 Cs_2CO_3 中和 HCl 的方法将 Cl 转化为 CsCl 时,pH 值的影响是相当巨大的。研究发现,pH 值 2.5~6.0 时为适合氯同位素测定的最佳范围,在此范围内,所测得的比值非常接近于标准值。同时,通过两组对比实验,进一步确定了进行氯同位素测定的最佳 pH 值范围,也为解释 pH 值的影响机理捉供了实验依据。当 pH<2.5 时,在样品离子化过程中,质量数较小的 $H^{35}Cl$ 较质量数较大的 $H^{37}Cl$ 更易挥发损失,其结果是使 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值升高;当 pH>6.0 时,由于 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 的影响,也使 $^{37}Cl/^{35}Cl$ 比值升高;而在 6.0≥pH≥2.5 时,由于 HCO_3^- 或 CO_3^{2-} 的含量较低,不会对测定产生影响。而此时 HCl 的量也很少,$H^{37}Cl$ 和 $H^{35}Cl$ 的挥发性的差异同样不会造成同位素分馏;

5. 论文第一次采用 Ag—树脂交换的方法对样品进行预处理,就此方法的一些方面做了细致的研究并讨论了该法的优缺点。

论文完成者:逮海

论文导师:肖应凯(中国科学院青海盐湖研究所研究员)

(供稿　宋粤华)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnk