

File No. 26

难溶性钾资源及其利用

钾 (K) 是地壳中含量较多的碱金属元素。其用途作为重要的化工原料之外，还是植物生长中必不可少的养分，与氮，磷并列为植物的 3 大营养要素。

钾在植物生长中主要是调整植物体内的渗透压，在淀粉，蛋白质的合成，移动，储存等植物生理活动中起着重要的作用。在光合成的光磷酸化反应过程中可以促进 ATP 合成和输送。钾在植物组织中总是以钾离子 (K⁺) 的形态存在，容易在植物体内流转移动。所以钾不足时，其缺乏症状首先出现在老叶上，主要表现出老叶片的前端和叶缘出现黄化，果实的肥大受阻，外观和味道变坏等症状。土壤中缺乏钾时必须及时施加钾肥，否则影响植物生长，减少收获量。

通常，钾肥多以氯化钾或硫酸钾的状态作为化肥出售使用。也有少量的硝酸钾和磷酸二氢钾，硅酸钾作为特殊肥料施用在作物上。

钾具有活泼的化学反应性，容易失去电子成为钾离子 (K⁺) 而与其他元素结合成化合物，所以自然界里不存在单体钾。钾在地壳中的含量高达 2.6%，仅次于含量为 2.8% 的钠，是地壳中的重量顺序为第 7 位的元素。

因为生产成本的原因，通常只用可溶性的固体氯化钾或硫酸钾矿物（钾石盐，光卤石等）以及液体的含钾盐湖卤水作为钾肥原料。根据美国地质研究所（United States Geological Survey, USGS）的报告，2017 年已经确认了的全球具有商业采掘价值的可溶性钾资源（K₂O 换算，以下同样）达到 39 亿吨，推测出全球的可溶性钾资源可达到 350 亿吨以上。按照现在的开采使用速度，已经确认具有商业性开采价值的钾资源就可以满足将近 200 年的需求。

但是，可溶性的固体钾资源和液体钾资源的分布非常不平衡，偏于加拿大，俄罗斯，白俄罗斯等几个国家。表 1 是全球近几年的钾生产量和已经确认的具有商业采掘价值的钾资源储量。到约旦为止的上位 11 个国家拥有的商业采掘价值的钾资源就占了全球钾资源的 95% 以上。

表 1. 2017 年美国地质研究所发表的全球钾生产量和已确认具有商业采掘价值的钾资源储量

国名	钾生产量 (K ₂ O 换算, 万吨)				商业采掘价值的钾资源储量 (万吨)	
	2014 年	2015 年	2016 年	2017 年	原矿储量	K ₂ O 换算量
加拿大	1,100	1,100	1,080	1,200	420,000	100,000
俄罗斯	738	740	648	720	300,000	50,000
白俄罗斯	629	650	618	640	310,000	75,000
中国	440	420	620	620	NA	36,000
美国	85	77	50	48	100,000	21,000
德国	300	300	280	290	NA	15,000
智利	120	120	120	120	NA	15,000
巴西	31	31	30	30	170,000	24,000
以色列	177	180	205	220	NA	27,000

约旦	126	125	120	130	NA	27,000
西班牙	72	70	67	68	NA	4,400
英国	61	61	45	45	NA	4,000
其他国家	5	5	48	50	25,000	9,000
全球合计	3,880	3,880	3,930	4,200	NA	390,000

注：部分国家仅公布了 K_2O 为单位的具有采掘价值的钾资源储量，所以具有采掘价值的钾资源原矿储量数据不明，用 NA 表示。

钾在地壳中的含量高达 2.6%，除了上述的可溶性钾资源之外，在岩石和粘土中也存在丰富的钾。岩石和粘土中的钾通常是与硅和铝的氧化物共结晶形成硅酸盐矿物。少部分的钾则与硫等元素结合成硫酸盐矿物。这些矿物不溶于水，不能被植物吸收利用，所以称之为难溶性钾资源。

构成难溶性钾资源的主要有钾长石，霞石，明矾石，伊利石，含钾砂质页岩，海绿石等矿物。以下简单介绍一下这些矿物的特性。

1. 钾长石 (orthoclase)： 钾长石又称为正长石，是硅酸盐矿物的一种（图 1）。化学组成是 $KAlSi_3O_8$ ， K_2O 含量 10~13%，颜色多显肉红色或桃红色等带有黄色的淡红色，可作为陶瓷原料。另外还有玻璃长石 (sanidine)，微斜长石 (Microcline) 等含钾的碱长石。钾长石构造非常稳定，在常温常压下除了氟酸之外，不溶于其他无机酸和碱。

2. 霞石 (nepheline)： 霞石是在地下岩浆凝固成火成岩的时候，岩浆中的钠和钾较多，二氧化硅不足而形成的矿物。属于碱性火成岩，是硅酸盐矿物的 1 种（图 2）。化学组成是 $(Na,K)AlSi_3O_8$ ， K_2O 含量 5~8%。理化性质与钾长石相似。颜色多为白色，灰色，淡褐色，少数为无色透明。特点是矿物表面多呈有模糊的云霞模样的氤氲。即使是没有云霞模样的霞石，放入盐酸等强酸溶液中后，表面部分会溶解呈现出白浊，就像蒙上氤氲一样。所以成为霞石称呼的来源。不溶于水，部分溶于强酸强碱。



图 1. 钾长石 (中国产)



图 2. 霞石 (中国产)

3. 明矾石 (alunite): 明矾石是含钾和铝的硫酸盐矿物的 1 种 (图 3)。化学组成是 $KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$, K_2O 含量 0.3~5%。颜色多为白色或白色中带有黄色, 褐色以及红色。外观为块状, 纤维状或叶片状, 具有玻璃状的光泽。多产于因蒸气和热水而变性的火山岩中。不溶于水, 但可溶于热硫酸和热盐酸, 氢氧化钠, 氢氧化钾等强酸强碱。

4. 伊利石 (illite): 伊利石是层状硅酸盐或层状铝硅酸盐的粘土矿物的 1 种。又被称为黄色滑石。化学组成是 $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,(H_2O)]$, K_2O 含量 6~9%。多由白云母和长石, 热水变质岩和中性-酸性岩在风化后形成。普遍存在于泥质沉积岩和变质岩的风化物中。颜色多为黄色, 硬度低。不溶于水, 可溶于强酸强碱。



图 3. 明矾石 (德国产)



图 4. 海绿石砂岩 (日本石川县产)

5. 海绿石砂岩 (glauconite sandstone): 海绿石砂岩是海中沉积形成的层状铝硅酸盐矿物的 1 种 (图 4)。化学组成是 $K_{1-x}(Al,Fe)_2(Al_{1-x}Si_{3+x}O_{10})(OH)_2$, K_2O 含量 2~7%。因其颜色呈蓝绿, 青绿或黄绿色, 所以称之为海绿石。不溶于水, 可溶于强酸强碱。

6. 含钾砂页岩: 含钾砂页岩是页岩的 1 种。为钾长石和云母的碎片等在浅海沉积形成的矿物, 主要由钾, 硅和铝组成, K_2O 含量 3~9%, 因母岩不同, 钾含量变动较大。不溶于水, 可溶于强酸强碱。

难溶性钾矿物的资源数量颇多, 是可溶性钾资源的数十倍到数百倍。特别是钾长石广泛分布在全球各地, 可以说其储量是无穷无尽的。但这些钾矿物基本上都是硅酸铝盐化合物的结晶体, 完全不溶于水, 不能够被植物吸收利用。要被植物吸收利用, 必须事先破坏矿物的结晶构造, 使其转换成水溶性或枸溶性的物质后才有可能。到目前为止, 美国, 德国, 日本, 俄罗斯, 中国和墨西哥等国对这些难溶性钾矿物资源的有效利用开展了一系列的研究。

根据到目前为止的研究成果, 将难溶性钾矿物分解转换成可溶性钾的方法大致可分类为焙烧法, 高温熔融法, 化学分解法, 微生物分解法。下面就简单地介绍一下这些难溶性钾矿物

分解变换方法。

1. 高温熔融法：以钾长石为原料，加入助融剂和碱分解剂，高温加热使钾长石熔融，破坏钾长石的结晶构造，将其转换成枸溶性钾。助融剂采用白云石和石灰石，碱分解剂则采用氢氧化钠和氢氧化钾。熔融温度为 1000~1200℃，生成 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ， $K_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$ ， $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 等枸溶性钾的固溶体。

作者曾经指导中国的厂家采用高温熔融法，以 K_2O 含量 10% 以上的钾长石为原料，以氢氧化钠和氢氧化钾，白云石为助剂，生产出了符合日本的肥料登记标准的硅酸钾肥料，多次出口到日本。

但是，钾长石的结晶构造非常严谨致密， $KAlSi_3O_8$ 结晶通过高温熔融转换成枸溶性的钾固溶体的转化率最高也就能达到 80% 左右，加热温度不当或助剂不适合的话，转化率可能只有 50% 或更低。

2. 焙烧法：通过高温焙烧，将难溶性钾矿物中的钾从结晶中解放出来，以 K_2O 的形态挥发到大气中。用集尘装置对排放的烟尘进行收集处理，将烟尘中的钾以 KCl 和 K_2CO_3 的状态加以回收，做成可溶性钾肥。在单纯的高温焙烧条件下，难溶性矿物中的钾的挥发率并不高，专门建设焙烧炉来进行焙烧在成本上完全不可取。但是炼铁厂和水泥厂的焙烧炉亦可以用于回收可溶性钾肥。据作者所知，第 2 次世界大战之前，日本国内和台湾的水泥厂已经将集尘装置回收的尘灰作为钾肥销售。1960~1980 年代，日本国内有数家水泥厂使用政府的补助金设置了钾回收装置，将钾以氯化钾的形态进行回收后作为钾肥在日本国内销售。但因这些回收的氯化钾含量不高，质量低劣，不受欢迎，难以回收成本，最终还是没能维持下来。现在这类回收装置全都被关闭了。

3. 化学分解法：在低温（100~180℃）加压的条件下，使用强酸或强碱来溶解难溶性钾矿物，将钾溶解出来。按照使用的强酸强碱的种类分为硫酸分解法，盐酸分解法，氢氧化钠分解法，还原法等。

现在，使用硫酸或盐酸，在加压加热的条件下将难溶性钾矿物分解成硫酸钾和硫酸铝或氯化钾和氯化铝后，回收硫酸钾或氯化钾的工业生产方法已经确立了。矿物中的钾分解回收率为 60~80%。该法仅适用于海绿石砂岩，伊利石，明矾石和含钾砂页岩。钾长石的结晶构造非常紧密牢固，低温加压的条件下难以被强酸强碱分解。

在 20 世纪 40 年代和 60 年代，化学分解法曾经实用化过。美国在第 2 次世界大战中，为了有效利用犹太州的明矾石，曾经建设了 1 座使用硫酸来分解明矾石的工厂。设计生产能力为硫酸钾 35 万吨，氧化铝 16 万吨。1960 年代，旧苏联在阿塞拜疆共和国内建设了 1 座硫酸钾生产能力 17 万吨的示范工厂。但是，均因为生产成本低，排出的废弃物处理困难，很快就停产了。

4. 微生物分解法：利用微生物加快难溶性钾矿物的自然风化过程，将矿物的结晶结构破坏

后放出的钾供应给植物吸收利用。根据实验结果，确认了细菌中的 *Bacillus mucilaginosus* 和 *Bacillus circulans* 属的枯草菌具有分解硅酸盐矿物的能力，真菌中的 *Piloderma* sp., *Rock-eating fungi* 和 *Aspergillus niger* 等也有溶解难溶性钾，硅，铝的能力。在霞石和伊利石，海绿石砂岩的粉末中添加上述微生物，培养 20~40 日后，在培养液里测出了微量的钾，其分解能力为 12~50%。但是，微生物的增殖需要外部供给营养，培养环境要求很高，矿物的分解速度非常缓慢。在现阶段，微生物分解法的远远未能达到实用化的要求。

以难溶性钾矿物为原料生产钾肥的最大问题是生产成本。与可溶性钾资源相比，难溶性钾矿石生产钾肥的工程复杂，所需设备投资大，生产效率低，残渣和排气处理也麻烦。按 2015 年的成本计算，从可溶性固体矿物和液体卤水资源生产氯化钾的平均成本是俄罗斯 160 美元/吨，白俄罗斯 170~180 美元/吨，加拿大 200~220 美元/吨，约旦 230 美元/吨，以色列 230~240 美元/吨。与此相比，以钾长石为原料采用高温熔融法生产枸溶性钾 20% 的硅酸钾肥的生产成本高达 650 美元/吨。使用硫酸的化学分解法的生产成本稍微低些，从明矾石和海绿石生产硫酸钾的成本也超出了 1000 美元/吨。单纯计算，氯化钾的国际市场价格不涨到 800 美元/吨以上，利用难溶性钾资源生产钾肥在成本上是毫无竞争力的。

已经确认了的具有商业采掘价值的可溶性钾资源就可以维持 200 年的需要，加上未发现或未确认的可溶性钾资源，至少可以满足 1000 年以上的需求。在现阶段，有效利用难溶性钾资源的课题只是空谈，鼓吹利用难溶性钾资源的人物不是没有知识就是别有用心。