

File No. 09

钾的矿物资源

钾(K)是植物生长所需的3大元素之一。钾与氮和磷不同,钾不构成植物的组织,只是作为离子状态存在于植物体内,通过调节细胞的渗透压和各种生理反应,在植物体内的淀粉,蛋白质等的合成,移动,储存等生理活动上起着重要的作用。在光合成的光磷酸化反应里ATP合成和转流反应中钾是不可缺少的重要元素。

钾在植物生长中起到的主要作用有:

1. 调节水分的蒸发作用
2. 加快根系的生长发育
3. 强化植物组织,提高耐寒耐旱能力和加强对病虫害的抵抗性
4. 促进植物的开花结实
5. 减缓日照不足所导致的生长速度下降

等等。

钾在地壳上的存在量相当多,其重量约占地壳的2.6%,仅次于氧(O),硅(Si),铝(Al),铁(Fe),钙(Ca),钠(Na),为地壳重量第7位的元素。除了沙土和热带红土,通常的土壤中含有1~2.5%的钾(K₂O)。但是,这些钾基本上都存在于形成长石,云母,粘土的硅酸盐矿物中,完全不溶于水,不能被植物吸收利用。土壤中能够被植物吸收利用的水溶性钾和离子交换性钾的含量不多,为了能够保持农作物的正常生长,需要适当地从外部施加钾肥。

海水也含有0.046%的钾,其重量(按照K₂O)计算约有720亿吨的钾存在于海水中。但是海水里的钾浓度太低,尚未发现有合适的可以达到商业价值的浓缩抽提技术,所以不能作为钾资源看待。现在,能够作为钾资源的只有固体的可溶性钾盐矿物和液体的盐湖卤水,部分不溶性钾盐矿物。

一, 可溶性钾盐矿物

自然界里的含钾矿物数不胜数,但适合用于钾肥原料的可溶性钾盐矿物只有下面的3大类。主要的可溶性钾盐矿物如表1所示。

1. 钾的氯化盐类矿物

钾的氯化物是古代的浅海干涸后,海水中的钾析出而成的含钾的氯化盐类矿物。典型的含钾氯化物矿物有钾石盐(sylvine)(图1)和光卤石(carnallite)(图2)。钾石盐中氯化钾含量特别高,几乎是纯粹的钾石盐又被称为钾盐(sylvite)或天然氯化钾。纯粹的钾石盐和光卤石是无色透明的,但是因为常常含有各种金属元素,所以外观多是呈现为红色和黄色。常见的红色钾石盐和光卤石是因为所含的铁被氧化成红色的氧化铁而呈现出红色。

这类含钾氯化物的大矿床主要发现在加拿大的萨斯喀彻温省(简称萨省, Saskatchewan),俄罗斯和白俄罗斯,德国等地,全球钾生产量的75~80%都是以这类含钾氯化物的矿石为原

料生产的。



图 1. 钾石盐（加拿大萨斯喀彻温省产）



图 2. 光卤石（美国新墨西哥州产）

2. 钾的硫酸盐类矿物

部分内陆型古盐湖的湖水里含有多量的硫酸盐，在干涸时，湖水中的钾会做为硫酸盐和氯化盐析出形成含钾的硫酸盐矿物。主要的含钾硫酸盐矿物有钾盐镁矾 (kainite)，无水钾镁矾 (langbeinite)，杂卤石 (polyhalite)。该类含钾硫酸盐矿物在波兰和意大利等地有小型的钾矿床被发现。

3. 钾的硝酸盐和氯化盐，硫酸盐的混合矿物

含钾的硝酸盐和氯化盐，硫酸盐的混合矿物有智利硝石 (niter)，水硝碱镁矾 (humberstonite) 等，是硝酸钾与氯化物，硫酸盐的共结晶矿物。该类矿物的形成受地质条件和气候的影响，难以形成矿床，所以产出量很少。

表 1. 主要的可溶性钾矿物

名称	化学结构	密度	硬度	K ₂ O 理论含量 (%)
钾石盐 sylvine	KCl + NaCl			随 KCl 的比例不同而异
钾盐 sylvite	KCl	1.987	2.2	63.2
光卤石 carnallite	KCl·MgCl ₂ ·6H ₂ O	1.64	2.5	16.95
单钾芒硝 arcanite	K ₂ SO ₄	2.07 ~ 2.59	2~3	54.0
钾盐镁矾	KCl·MgSO ₄ ·3H ₂ O	2.08 ~	3	19.3

kainite		2.14		
无水钾镁矾 langbeinite	$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$	2.86	4.2	22.7
钾镁矾 leonite	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$	2.20	2.7	25.7
软钾镁矾 picromerite	$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$	2.03	2.5~3	23.4
钾芒硝 Aphitalit 或 Glaserite	$3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$	2.69	2.7	42.5
杂卤石 polyhalite	$3K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot H_2O$	2.72	3~3.6	15.6
智利硝石 niter	KNO_3	2.11	2	46.59
水硝碱镁矾 humberstonite	$Na_7K_3Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	2.25	3~4	12.45

二、含钾的盐湖卤水

通常，盐湖是部分浅海因地壳变动而被陆地隔离开来形成孤立的湖泊，或者是内陆湖经过长期的蒸发，湖水浓缩后形成的高盐分的湖泊。卤水中的氯化钾含量超出 1% 的盐湖称为钾盐湖，可以作为钾资源进行开发。

盐湖的水分在蒸发时，一般都是氯化钠(NaCl)首先达到饱和浓度，析出氯化钠晶体沉淀后，剩下的卤水中氯化钾和氯化镁的浓度比较高。卤水又分为在盐湖上层存在的表层卤水和在析出的盐类结晶沉淀的空隙里存在的结晶隙间卤水 2 种。一般来说，结晶隙间卤水的钾，镁，硼，碘等元素的含量高，利用价值要比表层卤水大。

世界著名的钾盐湖有中东的死海 (Dead sea)，美国的大盐湖 (Great salt lake)，拉丁美洲哥伦比亚的乌尤尼盐湖 (Salar De Uyuni)，中国的察尔汗盐湖 (Qarhan salt lake) 和罗布泊 (Lop Nor)。这些盐湖的卤水的化学组成如表 2 所示。

表 2. 各著名盐湖卤水的化学组成 (g/l)

元素名	死海	大盐湖	乌尤尼盐湖	察尔汗盐湖	罗布泊	普通海水 (比较)
Na+	40.1	85.60	66.0	20.96	76.39	10.556
K+	7.65	7.74	23.0	18.47	8.23	0.38
Mg ²⁺	44	13.50	26.0	68.34	16.48	1.272
Ca ²⁺	17.2	0.312	0.23	4.18		0.4
Li		0.066	1.7			

B	5.3	0.052	1.01			0.026
Cl ⁻	224	155	190.0	241.5	48.95	18.98
SO ₄ ²⁻		27.0	23.0	6.23	33.047	2.65
HCO ₃ ⁻		0.523		1.17		0.14

注 死海和美国大盐湖为表层卤水，其他盐湖为结晶隙间卤水。

盐湖卤水是重要的钾资源。以色列和约旦每年从死海中提取 400 万吨氯化钾，中国也从察尔汗盐湖等青海省的高原盐湖生产 600 万吨氯化钾，从罗布泊生产 120 万吨硫酸钾。全球钾生产量的 20~25%是从盐湖卤水中提取的。

三、不溶性钾矿物

不溶性钾矿物是钾与其他元素（主要是铝，硅等）结合成的矿物。这类矿物的结晶致密，不溶于水，所以称之为不溶性钾矿物。

常见的不溶性钾矿物有明矾石（alinite、 $K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ ），霞石（nepheline、 $(Na,K)AlSiO_4$ ），钾长石（potash feldspar、 $KO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）等。这类矿物的含钾量（以 K_2O 计算）在 8~24%之间。要将这类矿物中的钾释放出来，变成能够被植物吸收利用的可溶性钾的话，需要使用高温或强酸，强碱进行处理，将矿物的结晶破坏后才能达到目的。生产成本相当大，难以达到商业生产的标准。

因此，这类不溶性钾矿物中，只有极少量的钾长石用作生产硅酸钾肥料的原料之外，基本没有得到利用。但是，生产水泥时使用的粘土和长石等原料中的钾在高温焙烧时结晶构造受到破坏，其中的钾受热挥发，与烟道气中的亚硫酸和二氧化碳结合生成硫酸钾和碳酸钾，随着烟尘一起排出。所以，用除尘器除去的飞灰中含有一定量的可溶性钾，可以回收作为钾肥使用。