

钾长石焙烧熟料中二氧化硅的溶出

刘佳因¹, 申晓毅¹, 张俊¹, 翟玉春^{1,2}

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 东北大学秦皇岛分校, 河北秦皇岛 066004)

摘 要: 以钾长石碱焙烧熟料为原料, 研究熟料中二氧化硅的溶出规律. 考察了溶出过程中溶出温度、溶出时间、搅拌强度、熟料粒度和 NaOH 溶液浓度对 SiO₂ 溶出率的影响. 利用扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 分析仪对熟料和碱溶渣的物相结构和微观形貌进行了表征并分析了溶出过程. 通过试验得到适合的溶出条件为: 溶出温度 95 °C、溶出时间 80 min、搅拌强度 400 r/min、熟料粒度 74 ~ 89 μm、NaOH 溶液浓度 0.2 mol/L. 在此条件下, SiO₂ 溶出率可达到 99%. 溶出后 Na₂SiO₃ 进入溶液, K 和 Al 在渣中富集, 得到分离.

关键词: 钾长石; 熟料; 二氧化硅; 溶出; 优化条件

中图分类号: TF 111.31 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)03-0363-05

Digestion of Silica from the Potash Feldspar Roasted Clinker

LIU Jia-nan¹, SHEN Xiao-yi¹, ZHANG Jun¹, ZHAI Yu-chun^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Northeastern University at Qinhuangdao, Qinhuangdao 066004, China. Corresponding author: ZHAI Yu-chun, E-mail: zhaiyc@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The digestion of silica in roasted clinker of potash feldspar with Na₂CO₃ was studied. The influences of digestion temperature, digestion time, stirring intensity, clinker granularity and NaOH concentration on the digestion efficiency of SiO₂ were analyzed. The mineralogical structure and microstructures of roasted clinker and residue by digestion were characterized and the process of digestion was analyzed by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analyzer. The appropriate digestion conditions were concluded as follows: digestion temperature 95 °C, digestion time 80 min, stirring intensity 400 r/min, clinker granularity 74 ~ 89 μm and NaOH concentration 0.2 mol/L. Under the conditions, the digestion efficiency of SiO₂ is up to 99%. Na₂SiO₃ is joined into solution and K, Al are enriched in residue through digestion, and then they are separated.

Key words: potash feldspar; clinker; silica; digestion; the appropriate conditions

钾是农作物生长的重要元素,世界上有多种含钾资源,例如:盐湖、岩石矿等.国外可溶性钾资源丰富,足以满足农业生产的需求.因此,利用难溶性的钾资源制取钾肥的研究较少^[1-2].而我国可溶性钾资源缺乏,但难溶性的和不溶性的钾矿物资源却相当丰富,钾长石就是一种富含钾的矿石.从钾长石中提取钾的方法有多种,如高温挥发法、熔盐离子交换法^[3]、水热分解法^[4]、高压水化法和低温分解法^[5]等.近年来,马鸿文等^[6-8]对碳酸钠中温焙烧钾长石提取钾的焙烧工艺进行了研

究.碳酸钠焙烧熟料在碱溶液中提取二氧化硅^[9-10]是一个关键环节,它直接影响到二氧化硅的提取率及对后续处理提取矿石中的铝、钾、钠等有价值组元.但此处理工艺还未见详尽的报道,为此开展了钾长石焙烧熟料中二氧化硅的溶出研究.

本文采用碳酸钠中温焙烧钾长石的熟料为原料,碱溶分离钾长石中部分二氧化硅并富集铝、钾等有价值组元,为后续铝、钾的提取创造条件,以实现钾长石绿色化综合利用.

收稿日期: 2014-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204054).

作者简介: 刘佳因(1987-),女,辽宁抚顺人,东北大学博士研究生; 翟玉春(1946-),男,辽宁鞍山人,东北大学教授,博士生导师.

1 试 验

1.1 试验原料

试验所用原料为碳酸钠与钾长石在碱矿摩尔比 1:1:1(钾长石完全反应所消耗的 Na_2CO_3 的量计为 1), 焙烧温度 $875\text{ }^\circ\text{C}$, 焙烧时间 80 min 条件下的焙烧熟料. 其主要化学成分(质量分数)为 SiO_2 44.50%, Al_2O_3 10.24%, K_2O 4.92%, Na_2O 39.24%, 铁、钙的含量较低. 图 1 为钾长石焙烧熟料的 XRD 图谱, 可见熟料中主要物相为硅酸钠和霞石.

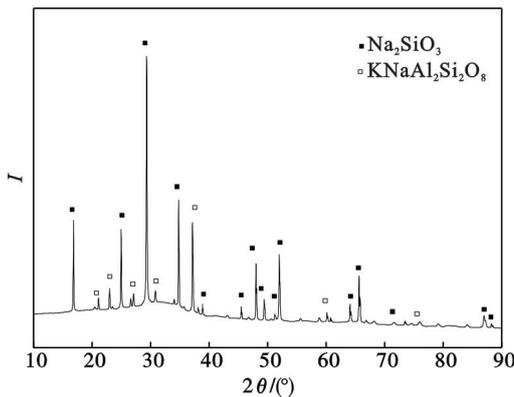


图 1 焙烧熟料的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of roasted clinker

试验所用试剂: NaF , NaOH , 甲基红, 浓 HCl 均为分析纯, 去离子水为实验室自制.

1.2 试验步骤

将焙烧熟料破碎研磨筛分至不同粒度并置于 1 L 的三颈烧瓶中, 加入一定浓度的氢氧化钠溶液, 控制液固比(质量比)4:1, 三颈烧瓶瓶口装有冷凝回流装置. 用水银温度计读取溶液的真实温度, 将装置放入恒温水浴锅中. 搅拌溶出一段时间后, 过滤分离, 滤饼用去离子水洗涤 3 次后烘干备用. 采用快速滴定法^[11]测定滤液中 SiO_2 含量, 计算 SiO_2 溶出率. 公式如下:

$$w(\text{SiO}_2) = 15 [c_1 (V_1 - V_3) - c_2 (V_2 - V_4)] V_0 / (V m) \times 100\% \quad (1)$$

式中: 15 为与 1 mol 盐酸标准滴定溶液相当的, 以克表示的二氧化硅的质量(g/mol); c_1 为盐酸标准溶液的浓度(mol/L); V_1 为滴定中消耗的盐酸体积(mL); V_3 为空白试验中消耗的盐酸体积(mL); c_2 为氢氧化钠标准溶液的浓度(mol/L); V_2 为滴定中消耗的氢氧化钠体积(mL); V_4 为空白试验中消耗的氢氧化钠体积(mL); V_0 为溶出液总体积(L); V 为所取溶出液体积(mL); m 为

样品中 SiO_2 质量(g).

1.3 分析仪器

采用美国 Perkin - Elmer 公司 Optima 4300DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪、日本理学公司 D/max - 2500PC 型 X 射线衍射仪及 SSX - 550 型扫描电子显微镜表征钾长石、焙烧熟料及碱溶渣的化学成分、物相结构及样品形貌.

2 结果与讨论

2.1 溶出温度对 SiO_2 溶出率的影响

在溶出时间 60 min、搅拌强度 400 r/min、熟料粒度 $74 \sim 89\ \mu\text{m}$ 和 NaOH 溶液浓度 0.5 mol/L 的条件下, 考察溶出温度对 SiO_2 溶出率的影响, 结果如图 2 所示. 由图可知, 随着溶出温度的升高, SiO_2 溶出率增大. 这是由于溶出温度升高活化分子增加, 从而提高反应速率. 同时焙烧熟料中的硅酸钠的溶解度随着温度的升高而增加, 故溶出温度升高促进溶出. 但考虑到溶出过程在常压条件下进行, 故选择溶出温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜.

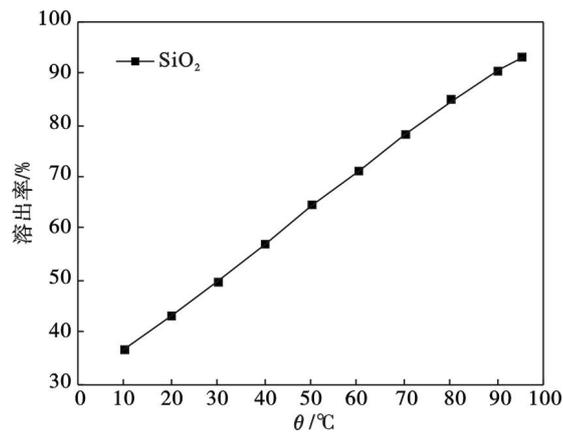


图 2 溶出温度对 SiO_2 溶出率的影响
Fig. 2 Effect of digestion temperature on digestion efficiency of SiO_2

2.2 溶出时间对 SiO_2 溶出率的影响

图 3 为溶出温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌强度 400 r/min、熟料粒度 $74 \sim 89\ \mu\text{m}$ 和 NaOH 溶液浓度 0.5 mol/L 时, 溶出时间与 SiO_2 溶出率的关系曲线. 由图可知, 随着溶出时间的延长, SiO_2 溶出率逐渐增大. 溶出时间超过 80 min, SiO_2 溶出率趋于平稳, 表明溶出时间 80 min 已经满足反应的进行. 考虑到效率及能耗, 选择溶出时间 80 min 较为适宜.

2.3 搅拌强度对 SiO_2 溶出率的影响

在溶出温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 、溶出时间 80 min、熟料粒度 $74 \sim 89\ \mu\text{m}$ 和 NaOH 溶液浓度 0.5 mol/L 的

条件下,考察 SiO_2 溶出率和搅拌强度的关系,如图4所示.由图可知,搅拌强度对 SiO_2 溶出率有一定的影响.随着搅拌强度的增强, SiO_2 溶出率增大.这是因为增强搅拌强度加大了焙烧熟料与碱溶液的接触机会,加快了可溶性组分在溶液中的分散速率,有利于反应的进行.当搅拌强度达到 400 r/min 时, SiO_2 溶出率趋于平稳.故选择搅拌强度 400 r/min .

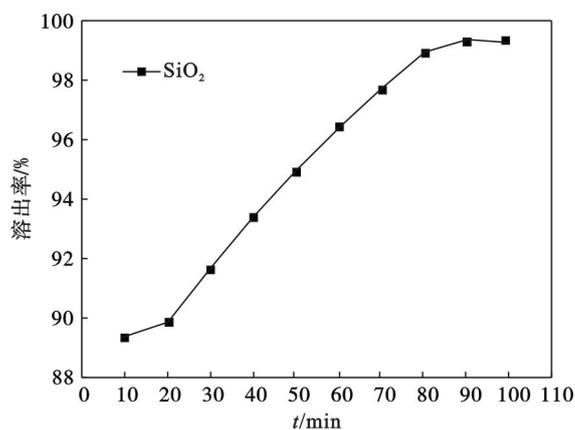


图3 溶出时间对 SiO_2 溶出率的影响

Fig. 3 Effect of digestion time on digestion efficiency of SiO_2

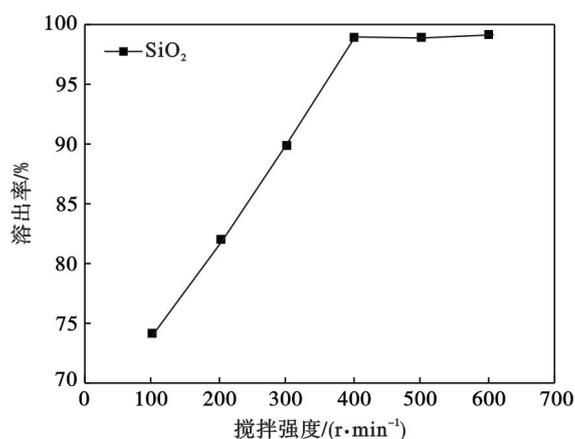


图4 搅拌强度对 SiO_2 溶出率的影响

Fig. 4 Effect of stirring intensity on digestion efficiency of SiO_2

2.4 熟料粒度对 SiO_2 溶出率的影响

图5所示为溶出温度 95°C 、溶出时间 80 min 、搅拌强度 400 r/min 和 NaOH 溶液浓度 0.5 mol/L 的条件下,熟料粒度与 SiO_2 溶出率的关系曲线.由图5可知,随着焙烧熟料粒度的减小, SiO_2 溶出率增大.说明熟料粒度对 SiO_2 溶出率有一定的影响.这是由于化学反应速率与熟料颗粒的比表面积成正比,焙烧熟料粒度减小,增加了接触面积,提高了反应速率,进而提高了 SiO_2 溶出率.当熟料粒度大于 $74 \sim 89 \mu\text{m}$ 时, SiO_2 溶出率随粒度的减小明显提高.当熟料粒度小于

$74 \sim 89 \mu\text{m}$, SiO_2 溶出率变化不大,故熟料粒度选择 $74 \sim 89 \mu\text{m}$ 为佳.

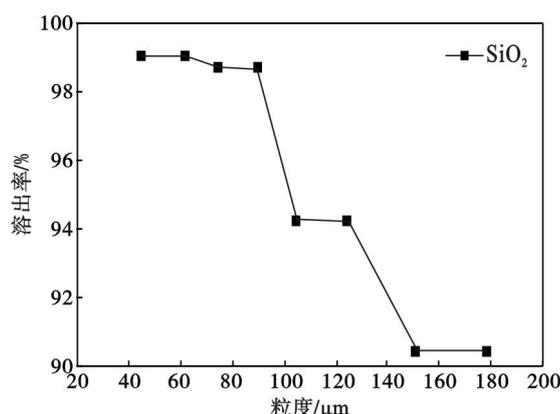


图5 熟料粒度对 SiO_2 溶出率的影响

Fig. 5 Effect of clinker granularity on digestion efficiency of SiO_2

2.5 NaOH 溶液浓度对 SiO_2 溶出率的影响

在溶出温度 95°C 、溶出时间 80 min 、搅拌强度 400 r/min 和熟料粒度 $74 \sim 89 \mu\text{m}$ 的条件下,考察 NaOH 溶液浓度对 SiO_2 溶出率的影响,结果如图6所示.由图可知,在 NaOH 溶液浓度低于 0.2 mol/L 时,随着 NaOH 溶液浓度的增大, SiO_2 溶出率明显升高.在保证高溶出率的前提下尽可能降低 NaOH 溶液浓度,故选择 NaOH 溶液浓度 0.2 mol/L 为宜.

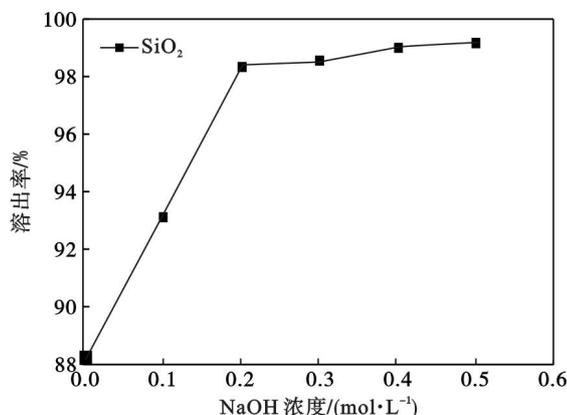


图6 NaOH 溶液浓度对 SiO_2 溶出率的影响

Fig. 6 Effect of NaOH concentration on digestion efficiency of SiO_2

2.6 正交试验的结果和分析

在单因素试验的基础上,采用正交表 $L_9(3^4)$ 设计正交试验,各因素和水平列于表1.

以 SiO_2 溶出率为指标进行正交试验,结果如表2所示.采用极差法对正交试验结果进行统计分析,由极差 R 可知:①在各因素选定的范围内,影响 SiO_2 溶出率各因素主次关系为 $B > A > D > C$,即搅拌强度的影响最为显著,其次是溶出温

度、NaOH 溶液浓度,熟料粒度影响最小;② 钾长石焙烧熟料中二氧化硅的溶出优化工艺条件为溶出温度 95 ℃、溶出时间 80 min、搅拌强度 400 r/min、熟料粒度 74 ~ 89 μm、NaOH 溶液浓度 0.2 mol/L。按照优化条件进行验证试验, SiO₂ 溶出率均可达到 99%。

表 1 正交试验因素水平表
Table 1 Factors and levels of orthogonal test

水平	A (溶出温度/℃)	B (搅拌强度/(r·min ⁻¹))	C (熟料粒度/μm)	D (NaOH 溶液浓度/(mol·L ⁻¹))
1	80	300	44 ~ 61	0.1
2	90	400	74 ~ 89	0.2
3	95	500	104 ~ 124	0.3

表 2 正交试验结果与分析
Table 2 Results and analysis of the orthogonal test

No.	A	B	C	D	溶出率/%
1	80	300	44 ~ 61	0.1	79.17
2	80	400	74 ~ 89	0.2	93.31
3	80	500	104 ~ 124	0.3	90.21
4	90	300	74 ~ 89	0.3	87.28
5	90	400	104 ~ 124	0.1	90.87
6	90	500	44 ~ 61	0.2	97.89
7	95	300	104 ~ 124	0.2	86.37
8	95	400	44 ~ 61	0.3	99.87
9	95	500	74 ~ 89	0.1	95.25
平均 1	87.5	84.27	92.31	88.43	
平均 2	92.01	94.68	91.95	92.52	
平均 3	93.83	94.42	89.12	92.42	
R	6.33	10.41	1.41	4.09	

图 7 为钾长石 X 射线衍射图谱,与图 1 比较,钾长石中微斜长石 (KAlSi₃O₈)、钠长石 (NaAlSi₃O₈) 和游离石英的衍射峰已消失,转化为霞石和硅酸钠。

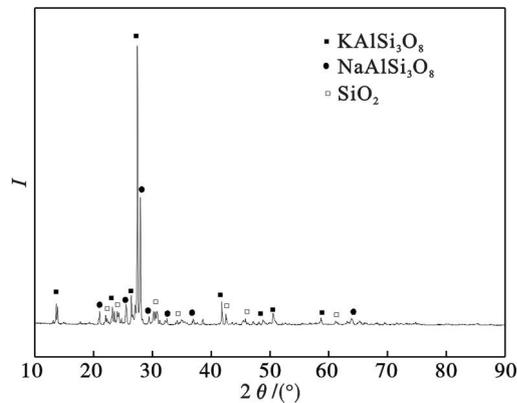
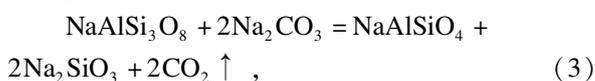
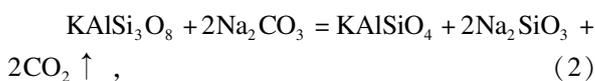


图 7 钾长石的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of potash feldspar

2.7 反应过程分析

钾长石呈架状结构,基本单元是四面体,即 4 个氧原子围绕 1 个铝或硅原子,每个四面体和相邻的四面体共用 1 个氧原子,钾、钠金属阳离子则位于骨架的空隙中。由价键理论可知, Si—O 键中 Si 和 O 的电负性差值为 1.7,造成了 Si—O 键长远小于硅氧原子半径之和,故 Si—O 键较为稳定。根据原子轨道计算可知, Al—O—Si 比 Si—O—Si 更为稳定,造成钾长石在常温、常压下不与除 HF 外的任何酸、碱反应。碳酸钠中温焙烧钾长石过程中,钾长石中部分 Si—O 键被破坏,由微斜长石 (KAlSi₃O₈)、钠长石 (NaAlSi₃O₈) 转化为六方霞石 (KNa(AlSiO₄)₂) 结构。钾长石中的二氧化硅与碳酸钠反应生成硅酸钠。反应如下:



溶出液中的 Na₂SiO₃ 经碳分、过滤、洗涤和烘干,得白炭黑,实现了钾长石中大部分二氧化硅的提取。而霞石是一种在酸性介质中易溶的化合物相,故经酸化、水浸、沉铝、过滤、洗涤和干燥等步骤得到氢氧化铝。与高温熔融法、高温挥发法、熔盐离子交换法、水热分解法、高压水化学法和低温分解法相比,本工艺具有能耗低、无废弃物和无污染物的优点,真正实现了钾长石的绿色化综合利用。

2.8 碱溶渣表征

在优化工艺条件下将钾长石焙烧熟料碱溶,过滤得到碱溶渣,对其化学成分分析。碱溶渣中的 Na₂O 质量分数明显下降到 7.84%,而 Al₂O₃ 和 K₂O 质量分数亦显著提高,分别达到 35.01% 和 16.31%。图 8 为碱溶渣的 XRD 图谱,由图可见,碱溶渣中主要物相为 KAlSiO₄ 和 NaAlSiO₄,其衍射峰尖锐。再一次证明了熟料碱溶出后, SiO₂ 以 Na₂SiO₃ 形式进入溶液, K, Na, Al 以 KAlSiO₄, NaAlSiO₄ 形态富集于渣中。

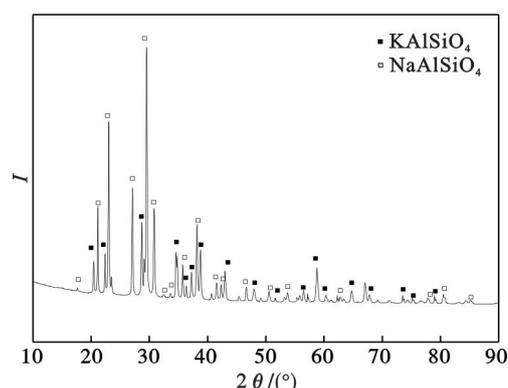


图8 碱溶渣的XRD图谱

Fig. 8 XRD pattern of residue by digestion

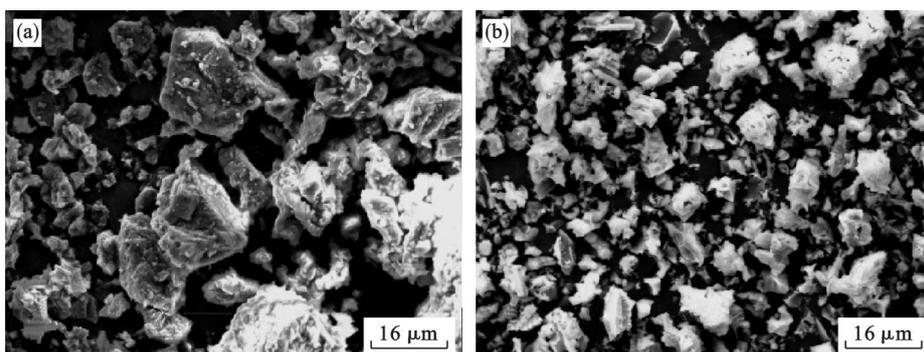


图9 焙烧熟料和碱溶渣的SEM照片

Fig. 9 SEM images of roasted clinker and residue by digestion

(a)—焙烧熟料; (b)—碱溶渣.

度 400 r/min、熟料粒度 74 ~ 89 μm 、NaOH 溶液浓度 0.2 mol/L.

2) 在优化工艺条件下 SiO_2 溶出率达到 99%. 钾长石熟料中大部分的二氧化硅以硅酸钠形式提取出来, 而铝、钾在碱溶渣中富集.

参考文献:

- [1] Crundwell F K. The mechanism of dissolution of the feldspars; part I dissolution at conditions far from equilibrium [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 151 - 162.
- [2] Crundwell F K. The mechanism of dissolution of the feldspars; part II dissolution at conditions close to equilibrium [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151: 163 - 171.
- [3] 韩效钊, 胡波, 陆亚玲, 等. 钾长石与氯化钠离子交换动力学[J]. 化工学报, 2006, 57(9): 2201 - 2206. (Han Xiao-zhao, Hu Bo, Lu Ya-ling, et al. Kinetic analysis of ion-exchange process of potash feldspar with sodium chloride [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2006, 57(9): 2201 - 2206.)
- [4] 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. (Nie Tie-miao, Ma Hong-wen, Liu He, et al. Reactive mechanism of potassium feldspar dissolution under hydrothermal condition [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(7): 846 - 850.)
- [5] 黄珂, 王光龙. 钾长石低温提钾工艺的机理探讨[J]. 化学工程, 2012, 40(5): 57 - 60. (Huang Ke, Wang Guang-long. Mechanism of low

temperature potassium extraction process from potassium feldspar [J]. *Chemical Engineering*, 2012, 40(5): 57 - 60.)

[6] 冯武威, 马鸿文. 中温分解钾长石的热力学分析与实验[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(7): 789 - 799. (Feng Wu-wei, Ma Hong-wen. Thermodynamic analysis and experiments of thermal decomposition for potassium feldspar at intermediate temperatures [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(7): 789 - 799.)

[7] 徐景春, 马鸿文, 杨静, 等. 利用钾长石尾矿制备 β -硅灰石微晶玻璃的研究[J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(2): 121 - 140. (Xu Jing-chun, Ma Hong-wen, Yang Jing, et al. Preparation of β -wollastonite glass-ceramics from potassium feldspar tailings [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2003, 31(2): 121 - 140.)

[8] Ma H W, Feng W W, Miao S O, et al. New type of potassium deposit: modal analysis and preparation of potassium carbonate [J]. *Science in China (Series D Earth Sciences)*, 2005, 48(11): 1932 - 1941.

[9] Mu W N, Zhai Y C. Desilicization kinetics of nickeliferous laterite ores in molten sodium hydroxide system [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20(2): 330 - 335.

[10] Wang R C, Zhai Y C, Ning Z Q, et al. Kinetics of SiO_2 leaching from Al_2O_3 extracted slag of fly ash with sodium hydroxide solution [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(6): 1928 - 1936.

[11] 中国国家标准化管理委员会. GB/T4209—2008 工业硅酸钠[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. (China National Standardization Management Committee. GB/T4209—2008 sodium silicate for industrial use [S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.)

3 结 论

1) 通过单因素和正交试验研究了钾长石焙烧熟料中二氧化硅在溶出过程中的优化工艺条件, 即: 溶出温度 95 $^{\circ}\text{C}$ 、溶出时间 80 min、搅拌强