

氯化钠熔浸钾长石提钾过程

彭清静, 邹晓勇, 黄诚

(吉首大学化工研究所, 湖南 吉首 416000)

摘要:对熔融氯化钠浸取钾长石的提钾过程进行了研究. 结果显示, 最佳反应条件是: 反应温度 890~950°C; 氯化钠与钾长石的质量配比为 1; 钾长石的粒径为 0.208 mm 以下. 动力学分析显示, 过程由 Na^+ 和 K^+ 在钾长石内部的离子扩散控制, 扩散系数与反应温度之间的关系服从 Arrhenius 公式, 即 $D_{\text{eff}}=D_0\exp(-E_a/RT)$, 其中, $E_a=81.42 \text{ kJ/mol}$, $D_0=0.324 \text{ mm}^2/\text{h}$.

关键词:钾长石; 提钾; 氯化钠; 动力学; 熔盐浸取

中图分类号: TQ443.5; TQ013.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2002)02-0146-05

1 前言

钾是植物生长过程中的主要营养元素之一. 在施用化肥时, 氮、磷、钾需按一定的比例才能发挥较好的效果. 目前, 发达国家化肥中氮磷钾的比例为 1:0.5:0.5, 按此比例, 我国钾肥远远不足, 这与我国钾资源状况有关. 我国便于利用的钾资源较少, 主要有青海察尔汗盐湖的氯化钾、浙江平阳和安徽庐江的明矾石, 而不便于利用的钾长石资源却遍布全国各地. 要想缓解我国钾不足的现状, 充分利用钾长石不失为一条好的出路. 在这方面, 我国从 50 年代就开始了钾长石的研究, 已报道的主要方法有火法^[1](如钙镁磷钾肥法和窑灰钾肥法等)、硫-氟混酸分解法^[2]、加压浸取法^[3]、硫酸加助剂低温分解法^[4]以及熔盐浸取法^[5,6]等. 火法能耗高且钾长石添加量有限, 分解法副产物量太大, 生产受副产品的销售限制, 加压浸取法对设备要求高. 因此, 到目前为止还没有真正推广应用的方法. 经综合分析后我们认为熔盐浸取法有一定的优势, 它的废渣可用于建材, 能耗也不高, 工艺简单, 成本低. 为了便于此法的推广应用, 本文对氯化钠熔浸钾长石的过程进行了研究和探讨.

2 实验

2.1 实验原料

NaCl, 化学纯, 用前粉碎成粉末; 钾长石, 采自湖南江华, 含 K_2O 12.53%, Na_2O 0.52%, Al_2O_3 17.97% 和 SiO_2 66.14%.

2.2 实验方法

将钾长石粉碎后分别用 200 目、150 目、100 目、65 目、48 目、35 目和 28 目分样筛筛析为 6 个已知粒径范围的筛分, 然后根据实验要求分别取 100 g 不同粒径范围的钾长石颗粒与 NaCl 粉末混合均匀, 放入 250 ml 的氧化铝坩锅内入高温炉加热熔浸, 坩锅内无搅拌. 达到设定时间后取出冷却并用水浸取, 浸取液用四苯硼钠分析钾的含量, 从而算出钾的熔出率(熔浸时采用 3 个平行样, 结果取平均值).

3 结果与讨论

3.1 影响熔浸过程的主要因素

氯化钠熔浸钾长石属多相反应过程, 可以看成是一可逆反应, 其主要反应式为



熔浸时固相中的钾被钠替换而熔出到液相之中, 随着反应的进行, 固相中钾越来越少, 液相中的钾越来越多, 最终固、液相达到平衡, 这时, 钾的熔出率达到最大值, 即平衡熔出率(x^*). 只要熔浸时间足够长, 就可近似认为反应达到平衡. 实验时可近似认为各条件下的最终熔出率即为该条件下的平衡熔出率.

影响熔浸的主要因素有氯化钠与钾长石的配比、钾长石的粒径、反应时间和反应温度.

3.1.1 反应温度的影响

反应温度对熔出率有较大的影响, 只有当温度高于氯化钠的熔点时, 才能有较好的熔出率. 而当温度达 1000°C 以上时, 物料有烧结现象, 这时的熔出率反而较低. 所以, 温度以 830~950°C 为宜. 钾长石的熔点为 1220°C, 钠长石的熔点为 1118°C, 钾长石和钠长石为类质同像物, 可形成固溶体, 其最低共熔点为 1076°C [7]. 因此, 可认为反应为液固相反应. 把钾的最终熔出率近似看成是平衡熔出率, 则各温度下的平衡熔出率示于表 1. 表 1 显示, 随着温度的升高, 平衡熔出率略有增加但幅度不大, 可见熔浸反应是一吸热反应, 但热效应不大.

表 1 温度对熔出率的影响
Table 1 Effect of reaction temperature on melt leaching rate

Temp. (°C)	Reaction time (h)									x^*
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	5.0	
770					0.003	0.007	0.011	0.017	0.021	
800	0.021	0.038	0.054	0.073	0.091	0.127	0.149	0.165	0.183	
830	0.297	0.394	0.481	0.531	0.575	0.626	0.669	0.685	0.687	0.687
860	0.322	0.418	0.515	0.569	0.624	0.671	0.690	0.689		0.690
890	0.354	0.481	0.579	0.648	0.691	0.699	0.694	0.696		0.699
920	0.397	0.531	0.624	0.697	0.708	0.709				0.709
950	0.424	0.561	0.669	0.713	0.714	0.710				0.714
1000	0.404	0.413	0.428	0.575	0.617	0.603				

Size of ore: 0.208~0.147 mm, mixing ratio of NaCl to potash feldspar: 2.0 (weight ratio).

3.1.2 钾长石粒径的影响

钾长石粒径的影响如表 2 所示, 粒径对最终熔出率几乎没有影响, 而对相同反应时间内达到的熔出率的影响很大, 因为粒径实质上反映了矿物的表面积, 也就是反应面积. 因此, 粒径越小, 反应速率越快. 熔浸时适当减小粒径可缩短反应时间, 但太小会增加粉碎的负荷和费用.

表 2 钾长石粒径对熔出率的影响
Table 2 Effect of size of potash feldspar on melt leaching rate

Size of ore (mm)	Reaction time (h)							
	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
0.104~0.074	0.626	0.702	0.701					
0.147~0.104	0.477	0.634	0.697	0.700				
0.208~0.147	0.354	0.481	0.579	0.648	0.691	0.699	0.694	0.696
0.295~0.208	0.273	0.364	0.443	0.495	0.550	0.588	0.621	0.658
0.417~0.295	0.200	0.271	0.329	0.372	0.415	0.450	0.479	0.508
0.589~0.417	0.137	0.197	0.225	0.266	0.295	0.324	0.348	0.367

Reaction temperature: 890°C, mixing ratio of NaCl to potash feldspar: 2.0 (weight ratio).

从表 2 可以看出, 粒径为 0.208 mm (65 目) 以下时达到平衡的时间不到 3 h, 完全可以达到工业生产的要求. 故粒度以过 65 目筛为好.

3.1.3 氯化钠与钾长石配比的影响

氯化钠与钾长石质量配比的影响见表 3, 由表可以看出, 配比太小时因熔融的氯化钠不能完全浸润钾长石, 使反应不能完全, 从而使熔出率偏低. 当配比达到 1:1 以后, 配比对熔出率的影响不大. 所以, 最佳配比在 1:1 左右, 太大会增加钾钠分离的负担.

表 3 氯化钠与钾长石质量比对熔出率的影响

Table 3 Effect of weight ratio of NaCl to potash feldspar on melt leaching rate

Weight ratio	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
Melt leaching rate (%)	0.451	0.689	0.695	0.699	0.700

Reaction temperature: 890°C, reaction time: 4.0 h, size of ore: 0.208~0.147 mm.

3.2 熔浸过程动力学分析

3.2.1 数据的选用

进行动力学分析时温度区间为 830~950°C. 因只有熔出率小于平衡熔出率的数据对速率才有意义, 所以选用熔出率小于平衡熔出率时的数据. 当粒径很小时, 反应速率太快, 粒径太大时, 反应速率太慢, 都不便于测定反应速率, 因此, 粒径选择在 0.589~0.104 mm. 为了保持反应过程中氯化钠的浓度基本不变, 以便于进行动力学分析, 因此氯化钠与钾长石的配比采用 2:1. 另外, 可近似认为氯化钠的浓度 C_{A1} 在反应过程中保持不变.

3.2.2 动力学模型

钾长石结构致密, 并能与反应后生成的钠长石形成固溶体, 故在反应过程中结构不会改变, 所以, 反应过程可考虑用粒径不变的缩核模型表示. 液固相反应与气固相反应的主要区别在于反应界面的移动速率相对于反应物通过固相产物层的扩散速率的大小不同, 当忽略反应界面的移动时, 即把反应过程视为拟定态, 则液固相反应与气固相反应的数学模型具有相同的形式. 因此, 单颗粒的反应速率方程与文献[8]相同.

钾长石中 K 的浓度习惯于用 K_2O 表示, 则氯化钠熔浸钾长石的反应可用下式表示:



考虑到钾长石中 K_2O 的含量 x_k 以及最多只能达到平衡熔出率 x^* , 并用 ρ 表示钾长石的密度, 则固相反应物中 K_2O 的可浸出的总浓度为 $\rho x_k x^*/M_k$. 不同控制步骤下的反应动力学方程如下:

$$\text{外扩散控制: } x = 3bM_k k_1 C_{A1} t / (\rho x_k R_s x^*),$$

$$\text{内扩散控制: } 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) = 6bM_k D_{\text{eff}} C_{A1} t / (\rho x_k R_s^2 x^*),$$

$$\text{化学反应控制: } 1 - (1-x)^{1/3} = bM_k k f C_{A1} t / (\rho x_k R_s x^*).$$

3.2.3 控制步骤的确定

在实验中所用钾长石粉末的粒径是控制在一定的粒径范围内的, 为便于进行动力学计算, 钾长石的粒径 R_s 取该组筛分最大粒径与最小粒径的几何平均值. 以 $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$ 在不同温度下对时间 t 和在不同时间下对 R_s^{-2} 分别作图得图 1 和 2, 可见 $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$ 对时间及对 R_s^{-2} 有较好的线性关系. 因此, 可认为氯化钠熔浸钾长石过程符合缩核模型且由内扩散控制.

3.2.4 扩散系数与温度的关系

经实测, 熔融氯化钠的密度为 1990 g/L, 由此计算得氯化钠初始浓度 C_{A1} 为 34 mol/L. 把各温度时 $1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x)$ 与时间 t 的对应数据用最小二乘法进行处理, 并把反应系数 b 为 0.5、 K_2O

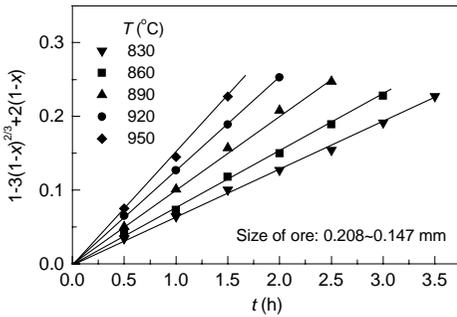


图 1 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ 与反应时间的关系
Fig.1 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ as a function of t

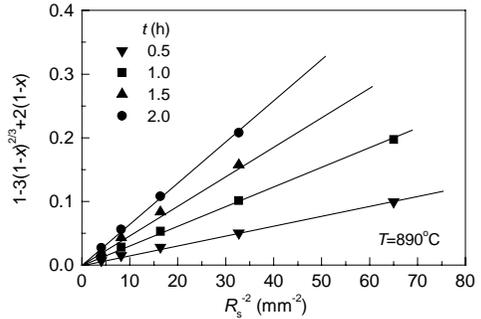


图 2 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ 与粒径的关系
Fig.2 $1-3(1-x)^{2/3}+2(1-x)$ as a function of R_s^{-2}

分子量 M_k 为 94、氯化钠浓度 C_{Al} 为 34 mol/L、钾长石的密度 ρ 为 2553 g/L、钾长石中 K_2O 含量 x_k 为 0.1253 以及各温度下的平衡熔出率代入，可以得到各温度下的扩散系数 D_{eff} ，见表 4。

表 4 不同温度下的扩散系数
Table 4 Diffusion coefficient at different reaction temperatures

$T(^{\circ}C)$	1103	1133	1163	1193	1223
$D_{eff}(\times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{h})$	0.4620	0.5479	0.7145	0.9105	1.0643

然而 $\ln D_{eff}$ 与 T^{-1} 确有良好的线性关系(见图 3)。这与过程由内扩散控制并不矛盾，而是说明这时的扩散不是 NaCl 和 KCl 分子在钾长石内部扩散，而是 Na^+ 和 K^+ 在钾长石内部扩散。这时，为了进行扩散， Na^+ 和 K^+ 必须克服由邻近负离子所产生的势垒，即扩散的策动力是化学位梯度。在这种情况下，扩散系数依下式(即 Arrhenius 公式)而随温度变化^[9]：

$$D_{eff} = D_0 \exp(-E_a/RT).$$

对图 3 数据进行最小二乘法处理可得 $E_a=81.42 \text{ kJ/mol}$ ， $D_0=0.324 \text{ mm}^2/\text{h}$ 。

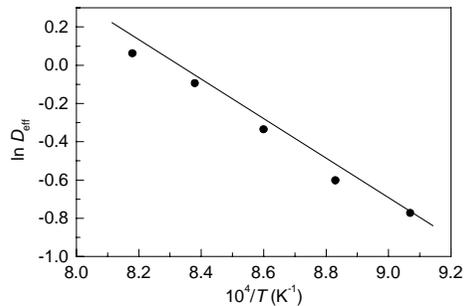


图 3 $\ln D_{eff}$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.3 $\ln D_{eff}$ as a function of T^{-1}

4 结论

氯化钠熔浸钾长石提钾过程是一液固相反应，因此，减小粒径可缩短达到最高熔出率的时间。对于反应温度，只有当氯化钠很好地熔融时反应才能较好进行，钾的熔出率才会较高，而当温度太高时会因钾长石熔化烧结而影响钾的熔出率。因此，温度在 890~950 $^{\circ}C$ 的范围内较为适宜。氯化钠与钾长石的质量比在 1:1 左右为佳。

整个过程由 Na^+ 和 K^+ 在钾长石内部扩散(即内扩散)所控制， Na^+ 和 K^+ 扩散时必须克服由邻近负离子所产生的势垒(即化学键)，扩散系数与温度的关系式为

$$D_{eff} = 0.324 \exp(-9790T^{-1}).$$

符号表：

b	NaCl 与 K_2O 的反应比	$f(C_{Al})$	氯化钠浓度(C_{Al})的函数	t	时间 (h)
C_{Al}	液相中钠的浓度 (mol/L)	k	化学反应常数	x	钾的熔出率
D_{eff}	扩散系数 (mm^2/h)	k_l	液膜传质分系数	x_k	钾长石中 K_2O 的质量分率
D_0	频率因子	M_k	K_2O 的分子量	x^*	钾的平衡熔出率
E_a	活化能 (kJ/mol)	R_s	钾长石的粒径 (mm)	ρ	钾长石的密度 (g/L)

参考文献：

- [1] 乔繁盛. 我国利用钾长石的研究现状及建议 [J]. 湿法冶金, 1998, (2): 22-28.
- [2] 彭清静. 用硫-氟混酸从钾长石中提钾的研究 [J]. 吉首大学学报, 1996, 17(2): 62-65.
- [3] 蓝计香, 颜涌捷. 钾长石中钾的加压浸取方法 [J]. 高技术通讯, 1994, (8): 26-28.
- [4] 丁喻. 常压低温分解钾长石制钾肥新工艺 [J]. 湖南化工, 1996, 26(4): 3-4.
- [5] 中国科学院盐湖研究所, 上海化工研究院. 钾肥工业 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1979. 191-192.
- [6] 陶红, 马鸿文, 廖立兵. 钾长石制取钾肥的研究进展及前景 [J]. 矿产综合利用, 1998, (1): 28-32.
- [7] 素木洋一. 硅酸盐手册 [M]. 刘达权, 陈世兴译. 北京: 轻工业出版社, 1982. 254-255, 263.
- [8] 朱炳辰. 化学反应工程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1993. 173-181.
- [9] 基泰尔 C. 固体物理导论 [M]. 杨顺华, 金怀诚, 王鼎盛, 等译. 北京: 科学出版社, 1979. 594-595.

Extraction of Potassium from Potash Feldspar Ores with Sodium Chloride

PENG Qing-jing, ZOU Xiao-yong, HUANG Cheng

(Research Institute of Chemical Engineering, Jishou University, Jishou, Hunan 416000, China)

Abstract: The main factors that affect the leaching rate of potassium in potash feldspar were studied. It is shown that the best reaction conditions are reaction temperature of 890~950°C, size of potash feldspar ores below 0.208 mm, and the weight ratio of sodium chloride to potash feldspar ores being 1. The study showed that the leaching process is controlled by the internal ionic diffusion of Na^+ and K^+ in potash feldspar. The relations between diffusion coefficient and reaction temperature is expressed by the Arrhenius formula: $D_{eff}=D_0\exp(-E_a/RT)$, with $E_a = 81.42$ kJ/mol, $D_0=0.324$ mm^2/h .

Key words: potash feldspar; potash extraction; sodium chloride; kinetics; molton salt leaching