

利用卢氏县钾长石制备碳酸钾的实验研究

方心灵, 王英滨, 马鸿文, 任金响, 刘 贺
(中国地质大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以河南省卢氏县钾长石制备雪硅钙石后的提钾母液为研究对象, 成功地制备了电子级碳酸钾。母液经酸化、除杂、浓缩后, 当溶液密度增加到 1.444 1 g/mL 时, 通过加入乙醇降低 KHCO_3 溶解度的方法制得了碳酸钾。化学分析结果表明产品达到了 GB/T 1587_2000 II型碳酸钾的要求。

关键词: 钾长石; 碳酸钾; 溶解度; 制备

中图分类号: P578.968; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 06- 0638- 05

The preparation of potassium carbonate from potassium feldspar of Lushi County, Henan Province

FANG Xin_ling, WANG Ying_bin, MA Hong_wen, REN Jin_xiang and LIU He
(China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: After the synthesis of tobermorite from potassium feldspar of Lushi County, Henan Province, the authors successfully prepared potassium carbonate from the mother solution. The solution was acidified by CO_2 and concentrated by vaporizing after the removal of residue by filtration. When the density increased to 1.444 1 mg/L, the ethanol was added to the solution to reduce the solubility of potassium bicarbonate. Thus, the potassium carbonate was prepared. The electronic class K_2CO_3 prepared by the filtrated solution is up to GB/T 1587_2000 II specification.

Key words: potash feldspar; potassium carbonate; solubility; preparation

我国水溶性钾矿资源严重贫乏, 且分布很不均匀, 而非水溶性富钾岩石资源非常丰富, 其中钾长石矿总量达百亿吨, 如能加以有效利用, 可在一定程度上弥补国内水溶性钾盐资源的不足。国内开展钾长石提钾的研究工作非常活跃, 文献(韩效钊等, 2003a, 2003b; 戚洪彬等, 2001; 王励生等, 2000; 邱龙会等, 2000; 彭清静等, 2003)报道了近年来由钾长石制取钾肥及提钾的研究成果。我国利用非水溶性钾矿提钾的工艺目前还没有形成规模化工业生产, 仍仅限于实验阶段。主要是由于现有的工艺流程长、能耗高($1200\sim 1400^\circ\text{C}$)、尾渣多, 产品档次低, 综合效益差, 其技术和产品质量均缺乏市场竞争力。

本文为中国地质大学(北京)材料科学与工程学院马鸿文教授主持的“非水溶性钾矿提取碳酸钾及综合利用技术”课题的组成部分(王刚等, 2003; 苗世顶等, 2004)。从钾长石制备雪硅钙石后的提钾母液经过 CO_2 酸化处理、除杂纯化、蒸发、加乙醇结晶制备出电子级碳酸钾。实验的原料是河南省卢氏县的钾长石矿, 工艺流程如图 1 所示。

钾长石矿石经过预处理得到钾长石精矿粉, 经中国地质

大学(北京)化学分析室湿法化学分析, 精矿粉的化学成分($w\%$)为: SiO_2 61.16, TiO_2 0.75, Al_2O_3 17.68, Fe_2O_3 2.29, FeO 0.00, MgO 0.06, CaO 0.98, Na_2O 0.33, K_2O 15.56, P_2O_5 0.051, H_2O^+ 0.83, H_2O^- 0.15。再对精矿粉进行分解, 得到雪硅钙石和提钾母液(Saxena et al., 1956)。

1 实验方法

1.1 仪器与药品

波美度计、酸度计、磁力搅拌器、密度瓶、火焰分光光度计、真空抽滤泵、 CO_2 (纯度 98.5%, 工业级)等。

1.2 母液中钾含量占钾长石中总钾量的百分率

实验称取一定量的钾长石, 按照 $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al}) = 0.8\sim 1.0$ 水/固相质量比 = 20~30 的配比进行动态分解得到母液, 分析了母液中钾含量占钾长石中总钾量的百分率, 实验数据如表 1 所示。从表 1 可以看出, 在水热条件下分解钾长石, K_2O 的溶出率较高, 达 96.3%~97.8%, 说明钾长石中的 K_2O

收稿日期: 2005-06-10; 修订日期: 2005-07-11

基金项目: 河南省科技厅科技攻关资助项目(0524250042)

作者简介: 方心灵(1977-), 女, 满族, 在读硕士, 应用化学专业, E-mail: fangxin0@sohu.com。

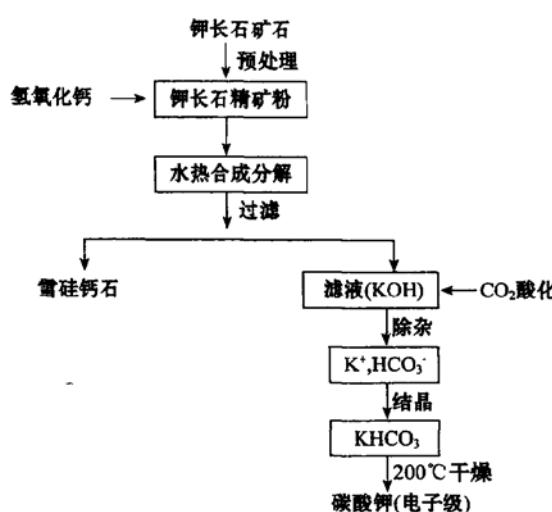


图1 钾长石提取电子级碳酸钾综合利用工艺流程图

Fig. 1 Multipurpose utilization flow chart for preparation of potassium carbonate from k-feldspar

表1 K₂O含量的实验数据分析结果

Table 1 Analytical result of the experiment data of the potassium content

样品号	样品质量/g	洗涤次数	溶出K ₂ O质量/g	K ₂ O溶出率/%
LS_1	15	3	2.273	97.39
LS_2	15	3	2.284	97.86
LS_3	15	4	2.283	97.81
LS_4	10	4	1.498	96.27

基本转化为水溶性钾, 只有少量残留在雪硅钙石粉体中。

1.3 母液的酸化中和反应

在本项实验中, 对滤液采用通入CO₂进行酸化中和反应, 其主要原因是: ①中和滤液的反应是在CO₂与KOH水溶液之间进行的, 反应条件较为温和, 只需控制CO₂的通入流量即可。②在工业生产中, 可利用本项工艺的前段工序和后续工艺中产生的大量CO₂气体, 将回收的CO₂气体经过净化后用于对滤液相的酸化。这样不仅可显著减少生产成本, 而且避免了向大气环境中排放温室效应气体CO₂, 有利于改善生产区周围的大气环境质量, 实现生产过程的完全清洁化。

对1.0 L滤液进行酸化中和的工艺条件为: 溶液比重应控制在16~18°Bé, 反应温度为室温, 不断搅拌, 控制CO₂流量为2.0 m³/h, 酸化中和反应先控制在pH值为6.5~7.0之间, 此时有大量的絮状沉淀, 过滤后, 再通入CO₂使pH值在8.0~8.5之间, 可将Si、Al杂质大部分除去, 有利于后面的除杂工作。

母液的主要成分是KOH的稀溶液, 经过CO₂酸化, 前后的化学成分分析结果见表2, 为计算方便, 含量均以氧化物计(下同)。滤液酸化中和的主要化学反应如下:

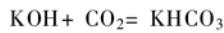
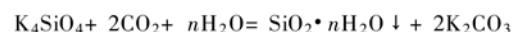


表2 母液酸化前后的化学成分分析结果 mg/L

Table 2 Chemical composition of the solution before and after acidification

样号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
LS_3	13.80	0.0526	50.899	0.4237	2.899	5.970	62.50	2788.46	0.1125
LS_31	8.000	0.0526	2.0759	0.5150	4.093	5.015	69.44	2916.67	0.150

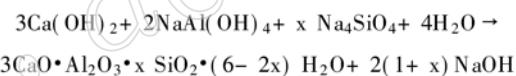
注: LS_3是酸化前的溶液, LS_31是酸化后的溶液。



1.4 杂质的去除

(1) Si去除

酸化反应时pH值在6.5~7.0之间, 可以将Si、Al³⁺杂质大部分除去; 但是要制得电子级碳酸钾, 需对溶液进行深度脱硅处理。在含Na⁺、Al³⁺、Ca²⁺的溶液中, 不含Si时, Ca²⁺能与铝酸根溶液反应生成多种水合铝酸钙, 其中3CaO·Al₂O₃·H₂O最稳定, 但如果溶液中含有Si时, 向铝酸根溶液中加入饱和石灰水就会生成比铝硅酸钠溶解度更小的铝硅酸钙。其反应如下:



所以, 本实验采用饱和石灰水法, 向所得溶液中加入适量的饱和石灰水溶液, 搅拌过滤, 即可达到深度脱硅的目的(纪柱等, 1987), 其中K⁺损失可以忽略不计。

实验取100 mL滤液, 开始用碳酸将溶液的pH值调至5.0~6.0之间, 在不断搅拌的条件下加入一定量的(根据溶液分析的含Si量加入)2.0 mol/L Ca(OH)₂溶液, 然后进行过滤除去沉淀杂质。实验证明, 用饱和石灰乳进行深度脱硅, 能达到预期的效果。

(2) Ca²⁺杂质的去除

由表2可以看到, 滤液中的杂质主要为Al³⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Si等。在除去Si后得到的滤液中主要的杂质就是Ca²⁺、Mg²⁺还有少量的Al³⁺。

除钙的原理是在深度脱硅后的溶液中加入一定量的无水K₂CO₃, 利用的是Ca(OH)₂与CaCO₃的溶解度的不同, CaCO₃比Ca(OH)₂的溶解度更小, 更稳定。所以用加入无水K₂CO₃的方法进行除钙。除钙过程中发生的主要反应如下:



实验过程: 在不断搅拌下, 向深度脱硅后的滤液中加入无水碳酸钾, 溶液中有少许白色絮状沉淀产生, 静置, 过滤即可达到除Ca²⁺的效果。

(3) Al³⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等杂质的去除

在不同的pH值条件下, 通过控制pH值可得到不同状态的金属氢氧化物沉淀形式, 表3为几种主要氢氧化物的沉淀和再溶解所需的pH值(陆九芳等, 1993)。由表3可以看出, 当pH值在5.2时, Al(OH)₃和Fe(OH)₃均以沉淀的形式存

在,即两者共沉淀。随着pH值逐渐升高,Al(OH)₃逐渐溶解,Fe(OH)₃不溶解。在实验过程中,将溶液用KOH溶液将pH值调至5.2~7.8,此pH值范围内Al³⁺、Fe³⁺均以氢氧化物沉淀形式存在,沉淀同时还可以吸附硅等杂质。过滤后,过滤液为KOH溶液。发生的主要化学反应为:

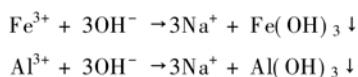


表3 金属氢氧化物沉淀和再溶解时的pH值

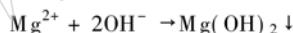
Table 3 pH values of metal hydroxides during precipitation and re-dissolution

氢氧化物	开始沉淀初 始离子浓度	开始沉淀初 始离子浓度	沉淀完全 溶解	沉淀完全 溶解
	1 mol/L	0.01 mol/L		
Al(OH) ₃	3.3	4.0	5.2	7.8
Fe(OH) ₃	1.5	2.3	4.1	14
Mg(OH) ₂	9.4	10.4	12.4	-

根据Al(OH)₃的K₁、K₂、K₃多元弱碱的解离常数及其分布系数,pH值在3.8~5.2范围内大部分Al(OH)₃可以沉淀除去。控制pH值在7.8以内,否则Al(OH)₃会重新开始溶解。少量的剩余Al在酸性环境中不会影响测量结果。

实验过程:取100 mL的滤液,首先用碳酸调节滤液的pH值至5.2~7.8之间,然后不断搅拌,逐滴加入2.0 mol/L KOH溶液,此时溶液中会有少量的沉淀,过滤即可。

由表3看到,调pH值在9.4~12.4,可以除去杂质Mg,发生的化学反应为:



实验过程:取一定体积的滤液,在不断搅拌的条件下逐渐加入2.0 mol/L KOH溶液,过滤沉淀即可。

综上所述,在除杂过程中,除了Si的去除时要注意Ca(OH)₂溶液的加入量外,其他的杂质去除时没有引入更多的杂质,还能以粗制纯,从而使实验相对简化,减少了很多工作量,且结果良好,除杂后总的杂质含量仅为0.0884%。表4列出了溶液除杂前后的化学成分分析结果。

表4 滤液除杂前后的化学成分分析结果 mg/L

Table 4 Chemical composition of the mother solution before and after removing the residue

样品号	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
LS_3	33.89	0.0263	1.019	0.3247	1.0234	8.597	29.41	1923.1	0.0034
LS_31	0.887	0.0526	0.251	0.0063	0.434	0.172	未测出	2041.7	0.0034

注:LS_3是除杂前的滤液,LS_31是除杂后的滤液

1.5 碳酸氢钾在乙醇和水的混合溶液中溶解度的研究

为了减少提钾母液中水的蒸发量,降低能耗,本实验研究通过向溶液中加入乙醇来降低KHCO₃的溶解度,使碳酸氢

钾更快的析出。有关KHCO₃在乙醇和水的混合溶液中的溶解度实验结果见表5。常温下KHCO₃在水中的溶解度为33.7 g,从表5可以看出,在乙醇与水的混合溶液中,KHCO₃溶解度随着乙醇含量的增高而减少。因此,向提钾母液中加入乙醇可以降低KHCO₃的溶解度,减少蒸发量,降低了能耗。但是考虑到乙醇回收成本问题,本文选择乙醇和水的比值为1.5,此时KHCO₃的溶解度为2.9195 g。从图2可更直观地看出溶解度的变化,乙醇回收后,可以循环使用。

表5 KHCO₃在乙醇和水的混合溶液中的溶解度

Table 5 Solubility of potassium bicarbonate in the mixed solution of water and ethanol

样品号	V _{乙醇} /V _水	m溶解KHCO ₃ /g	样品号	V _{乙醇} /V _水	m溶解KHCO ₃ /g
1	无水乙醇	0.2181	6	1:1	4.4200
2	9:1	0.5292	7	2:3	7.2581
3	4:1	0.9014	8	3:7	9.6484
4	7:3	1.7505	9	1:4	12.5795
5	3:2	2.9195	10	1:9	21.195

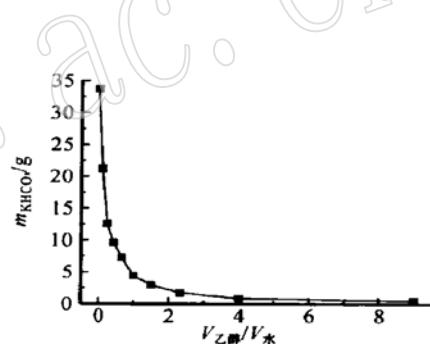
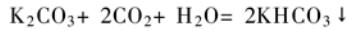
图2 KHCO₃在乙醇和水的混合溶液中的溶解度

Fig. 2 Solubility of potassium bicarbonate in the mixed solution of water and ethanol

1.6 碳酸钾的分离提纯

由于滤液的浓度较稀(约7~8°Bé),需首先进行蒸发,当滤液浓缩至一定浓度时,通入CO₂进行酸化中和反应后,可以将Si、Al杂质大部分除去,其主要成分为KHCO₃和少量Ca²⁺、Mg²⁺、Al³⁺、Fe³⁺等杂质,需要进行上述的杂质去除工作(侯秋实等,1997)。

除杂以后再对溶液进行浓缩,其浓度随蒸发的进行逐渐增大(见表6)。当浓度为1.4441 g/mL以后,加入定量的乙醇,由于在蒸发浓缩过程中已将大部分的HCO₃⁻转化成了CO₃²⁻,需要再次通入CO₂进行酸化,使其生成HCO₃⁻,即可得到KHCO₃晶体,其析出率可达到91%以上。反应如下:



从表6看到,自样品4开始,溶液密度减小,其主要原因是:在加热过程中HCO₃⁻会转化为CO₃²⁻,随着加热时间的延长,大部分的HCO₃⁻转化为CO₃²⁻,CO₃²⁻的量逐渐增多,而

CO_3^{2-} 溶液与乙醇是不互溶的(加入乙醇后有分层现象, 并且含 CO_3^{2-} 的溶液位于底层部分), 因而上层溶液中的离子浓度就会降低, 测得的密度值就会如表 6 所示有所下降。过滤后少量的余液(乙醇和水的混合溶液)中含 K_2O 量不足 10%, 可以并入下一轮提钾溶液中循环使用。

将实验制备的 KHCO_3 烤饼在 200 °C 下干燥 30 min, 即得到电子级碳酸钾产品。

表 6 除杂后溶液浓缩过程中密度的变化 g/mL

Table 6 Density variation of solution in the process of evaporation

样品号	1	2	3	4	5	6
原溶液	1.1208	1.1232	1.1416	1.1576	1.1851	1.4441
加乙醇溶液	1.0567	1.0609	1.0731	1.0683	1.0598	1.0357
现象	a	b	c	d	e	f

注: 溶液通入 CO_2 过滤后的密度是 1.02 g/mL; a—通入 CO_2 后无结晶析出; b—原溶液中有少量的絮状沉淀出现, 加入乙醇后, 通入 CO_2 无结晶析出; c—原溶液中仍有絮状沉淀, 量比 b 中要多, 加入乙醇后, 通入 CO_2 有少许结晶析出; d—加入乙醇后, 通 CO_2 很快有结晶析出; e—加入乙醇后, 通 CO_2 很快有大量的结晶析出; f—加入乙醇后立刻有结晶析出, 通 CO_2 析出大部分(91% 以上)的 HCO_3^- 。

2 结果与讨论

2.1 碳酸钾制品的 X 射线粉晶衍射分析

在石油科学研究院对制备的 K_2CO_3 产品(LS_3)做了 X 射线粉晶衍射分析, 结果为 $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 卡号为

11_0655), $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (卡号是 73_0470), 相应的 X 射线粉末衍射图见图 3。之所以得到含结晶水的碳酸钾, 是因为碳酸钾极易潮解, 在样品分析过程中, 因暴露于空气中时间过长, 故而测得物相是含结晶水的碳酸钾。

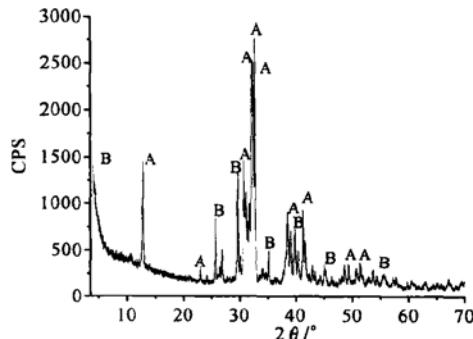


图 3 K_2CO_3 制品的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 3 XRD patterns of potassium carbonate product

2.2 碳酸钾的理化性能

实验制备的碳酸钾为白色粉末, 易溶于水, 呈碱性, 有很强的吸湿性。由滤液样品制备的碳酸钾的化学成分分析结果见表 7。制品的各项指标测试是依据中华人民共和国国家标准 GB/T 1587_2000 推荐的方法: 碳酸钾含量的测定采用四苯硼钾重量法, 氯化物和硫酸盐含量的测定用比浊法, 铁含量的测定采用 1_10_邻菲啰啉分光光度法; 水不溶物的测定, 先用玻璃砂芯坩埚抽滤, 再将不溶物干燥至恒重, 根据不溶物的质量确定水不溶物含量; 烧失量是在 270~300 °C 下灼烧, 根据灼烧前后的差量确定烧失量。分析结果表明, 实验制备的碳

表 7 碳酸钾制品的化学成分分析结果

w/w %

Table 7 Chemical composition of the product of potassium carbonate product

样品号	K_2CO_3	氯化物(KCl)	硫化合物(K_2SO_4)	铁(Fe)	水不溶物	烧失量
LS_3	99.60	0.029	0.009	0.0010	0.001	0.001
LS_4	99.10	0.013	0.037	0.0010	0.001	0.02
GB1587_2000(II型)	> 99.0	< 0.03	< 0.04	< 0.001	< 0.04	< 0.80

测试单位: 北京市理化分析测试中心

酸钾产品, 达到了中华人民共和国 GB/T 1587-2000 II 型的标准, 符合电子级碳酸钾的技术要求。

可行。

3 K_2O 的提取率

在优化实验条件下, 以 10 g 钾长石的实验为例, 样品合母液, 溶液含 K_2O 1.49 g, 实验提取 K_2CO_3 产品 1.063 2 g, 折算成 K_2O 为 0.724 6 g, 除去分析用去的含 K_2O 0.695 g 的溶液后, K_2O 提取率为 91.14%, 实验结晶后的余液中含有 K_2O 0.066 g, 占溶液中 K_2O 含量的 4.43%, 这部分仍可回收, 总的提取率为 95.57%。从物料平衡可以看出, 方法完全

本文以河南省卢氏县钾长石提钾母液为原料, 通过加入乙醇的方法降低蒸发能耗制备出碳酸钾产品, 化学分析结果表明, 制品的性能指标达到了国标 GB1587_2000 中 II 型碳酸钾(电子级)的要求。结合本研究中的另一种产品雪硅钙石综合考虑, 生产过程中达到了“三废”接近零排放, 符合节能、高效且完全清洁化生产的要求, 具有良好的产业化前景。

4 结论

Reference

- Saxena E, Datar D and Zaheer S. 1956. Extraction of potash from feldspars[J]. Trans. Indian Cerama Soc., 19: 12.
- Han Xiaozhao, Yao Weitang, Hu Bo, et al. 2003a. Extraction of potassium from potash feldspar by ion_exchange[J], Chinese Journal of applied Chemistry, 20(4): 373~ 375 (in Chinese with English abstract).
- Han Xiaozhao, Yao Weitang, Hu Bo, et al. 2003b. Study on the potassium extraction through the reaction between the phosphorite, phosphoric acid and potassium feldspar by enclosed constant temperature technique[J]. China Mining, 12(5): 56~ 58 (in Chinese with English abstract).
- Hou Qiusi and Wang Honji. 1997. Technic and reform of preparation of potassium carbonate by ion_exchange[J]. Abio_salt Industry, (in Chinese with English abstract).
- Ji Zhu, Li Yujuan and Song Ze, 1987. Purification of potassium carbonate solution[P]. China Patent, CN8601220A (in Chinese with English abstract).
- Lu Jiufang, Li Zongcheng, Bao Tiezhu, et al. 1993. Separating Process Chemistry[M]. Beijing: Tsinghua University press.
- Miao Shiding, Ma Hongwen, Zheng Ji, et al. 2004. An experimental study of the dissociation process of potassium shale with potash[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 23(3): 273~ 278 (in Chinese with English abstract).
- Peng Qingjing, Peng Liangbin, Zou Xiaoyong, et al. 2003. Study on the extracting potassium from potash feldspar ores with calcium chloride[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 17(2): 185~ 189 (in Chinese with English abstract).
- Qi Hongbin, Ma Hongwen, Liao Libing. 2001. Test of extracting potassium carbonate and white carbon black from potassium rich rock[J]. China Mining, 10(3): 68~ 70 (in Chinese with English abstract).
- Qiu Longhui, Jin Zuomei, Wang Lisheng, et al. 2000. Experimental study of thermal decomposition of potash feldspar to from potassium sulfate[J], Journal of the Chemical Fertilizer Industry, 27(3): 19~ 21 (in Chinese with English abstract).
- Wang Gang, Ma Hongwen, Feng Wuwei, et al. 2003. The preparation of mineral polymer from potassium distilled waste residue and fly ash: an experimental study[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 453~ 457 (in Chinese with English abstract).
- Wang Lisheng, Jin Zuomei, Qiu Longhui, 2000. Manufacture of potassium sulfate by use microcline from Ya'an prefecture[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 15(3): 7~ 10 (in Chinese with English abstract).
- 韩效钊, 姚卫堂, 胡波, 等. 2003a. 离子交换法从钾长石提钾[J]. 应用化学. 20(4): 373~ 375.
- 韩效钊, 姚卫堂, 胡波, 等. 2003b. 封闭恒温法由磷矿磷酸与钾长石反应提钾机理探讨[J]. 中国矿业, 12(5): 56~ 58.
- 侯秋实, 王洪记. 1997. 离子交换法生产碳酸钾工艺的技术与革新[J]. 无机盐工业, 1.
- 纪柱, 李玉娟, 宋锋. 1987. 碳酸钾溶液的提纯方法[P]. 中国专利: CN8601220A.
- 陆九芳, 李总成, 包铁竹, 等. 1993. 分离过程化学[M]. 北京: 清华大学出版社.
- 苗世顶, 马鸿文, 郑骥等. 2004. 碳酸钾焙烧分解富钾页岩的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 23(3): 273~ 278.
- 彭清静, 彭良斌, 邹晓勇, 等. 2003. 氯化钙熔浸钾长石提钾过程的研究[J]. 高校化学工程学报, 17(2): 185~ 189.
- 戚洪彬, 马鸿文, 廖立兵. 2001. 由富钾岩石合成沸石母液提取碳酸钾和白炭黑的实验研究[J]. 中国矿业, 10(3): 68~ 70.
- 邱龙会, 金作美, 王励生等. 2000. 钾长石热分解生成硫酸钾的实验研究[J]. 化肥工业, 27(3): 19~ 21.
- 王刚, 马鸿文, 冯武威等. 2003. 利用富钾岩石提钾废渣制备矿物聚合材料的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 453~ 457.
- 王励生, 金作美, 邱龙会. 2000. 利用雅安地区钾长石制硫酸钾[J]. 磷肥与复肥, 15(3): 7~ 10.

附中文参考文献