

·环境矿物学·

添加剂对 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系反应 表观活化能的影响

石林, 曾小平, 柴妮, 杨国友

(华南理工大学 环境科学与工程学院, 广东 广州 510006)

摘要: 首先测定了 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系在不同焙烧条件下钾长石转化成可溶性氧化钾的转化率, 进而通过模拟计算表明 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系的固相扩散动力学过程符合金斯特林格动力学方程, 反应表观活化能 E_a 为 128.92 kJ/mol。并着重考察了 4 种添加剂 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF 对 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系的影响, 结果表明: 向体系中分别加入占反应物总质量 3% 的 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 1% 的 NaF 后, 体系的反应表观活化能 E_a 从原来的 128.92 kJ/mol 依次下降至 87.15、98.71、117.38 和 126.14 kJ/mol, 这表明 4 种添加剂中 Na_2SO_4 的效果最好, 它能较大程度上降低反应表观活化能, 从而降低反应温度和提高了固相反应速率。

关键词: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系; 添加剂; 钾长石转化率; 反应表观活化能

中图分类号: P578.968; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2010)01-0090-05

The effects of the addition of four types of fusing agents on the apparent activation energy of the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system

SHI Lin, ZENG Xiao-ping, CHAI Ni and YANG Guo-you

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: K-feldspar (KAlSi_3O_8) is a major potassic aluminosilicate mineral in nature, and its total reserves are up to 4.641 billion tons in China. Up till now, however, there still exist many difficulties in using this resource directly as potash fertilizer in agriculture due to its high insolubility. In order to decrease the calcination temperature and shorten the calcination time for transforming K-feldspar into soluble potash salt and hence reducing the production costs, this paper has discussed the influences of the addition of four types of fusing agents on the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system and selected the most favorable fusing agents. The transformation ratios from K-feldspar mineral to soluble K_2O in the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system under different calcination conditions were detected systematically. A simulation calculation on such a basis demonstrated that the solid diffusion dynamical process in this reaction was in accordance with the Ginstling dynamic equation, with its apparent activation energy E_a being 128.92 kJ/mol. Four types of fusing agents, namely Na_2SO_4 , Na_2SO_3 , NaCl and NaF , were added into this reaction system respectively by 3%, 3%, 3% and 1% of the total mass of reactant, and the value of the apparent activation energy E_a was decreased from 128.92 to 87.15, 98.71, 117.38 and 126.14 kJ/mol in turn. It is thus shown that Na_2SO_4 may be the most favorable fusing agent, which can reduce apparent activation energy E_a , decrease reaction temperature effectively and speed up solid diffusion velocity in the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system.

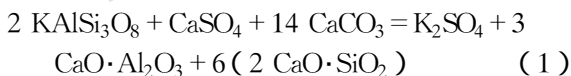
收稿日期: 2009-10-28; 修订日期: 2009-11-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20877026); 广州市环保局科研资助项目

作者简介: 石林(1963-), 男, 汉族, 博士, 教授, 主要从事工业固体废弃物资源化利用研究, E-mail: celshi@scut.edu.cn

Key words: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system; fusing agent; transformation ratio of K-feldspar; apparent activation energy

钾肥是农业生产不可或缺的肥料品种,是保证农业增产增收的关键因素之一。当前我国钾肥行业发展较慢,国内钾肥需求长期依赖进口。这主要是因为我国钾资源不足,目前全球已探明的钾盐工业储量在 200 亿吨以上,而我国钾资源基础储备仅有 2.89 亿吨。世界五大钾肥生产商的氯化钾生产占全球 65%,形成高度垄断,促使钾肥价格始终处于高位。较高的对外依存度使得我国钾肥行业在生产、销售与使用等诸多环节不具备明显的竞争力,产业安全也面临着严峻考验(鲁国顺,2009)。而与此同时,我国以钾长石(KAlSi_3O_8)为主的不溶性钾矿资源却异常丰富,截止 2005 年底,不溶性钾资源的查明资源量为 46.41 亿吨(李刚,2009)。如何更有效地将这些不溶性钾矿资源转化成可溶性钾盐一直是一项研究难题。在钾长石提取可溶性钾盐的研究过程中,以 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系研究最多。在一战期间,国外就有学者对 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系下的热分解过程进行研究, Saxena 等(1956)和 Bakr 等(1979)均认为:按照 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{:CaSO}_4\text{:CaCO}_3$ 的质量比 1:(0.3~1):(2~3) 在 $800\sim 1\,200^\circ\text{C}$ 下进行焙烧,可获得 80% 以上钾长石的转化率。国内学者邱龙会等(1998)和王励生等(2000)也对该体系进行过系统的研究。冯武威等(2004)、石林(2007)给出了该体系 7 类反应中最容易发生的化学反应方程式为:



但利用这一反应生产硫酸钾,焙烧温度仍需高达 $1\,150^\circ\text{C}$ 。为了降低反应温度,缩短反应时间,降低生产成本,需向此体系中加入一定量的添加剂。常见的添加剂有硫酸盐类、亚硫酸盐类和卤化物类。本文首先考察了 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系对固体扩散动力学方程——金斯特林格动力学方程的符合程度,计算了此体系的反应表观活化能。随后,着重考察了 4 种典型的添加剂 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF 对该体系反应表观活化能的降低程度,选择出效果最好的添加剂,从而为降低能耗下利用钾长石生产硫酸钾提供理论依据和技术支持。

1 实验设计

1.1 反应物料及成分分析

钾长石采自山东烟台,呈肉红色块状结构。用

裹布榔头敲碎至 2 cm,挑选出晶体自形程度较好者,用盘式振动研磨仪进行粉碎,过 200 目(0.074 mm)孔径标准筛,筛分样品在中国科学院广州地球化学研究所做硅酸盐成分全分析(表 1)。而其他反应物料 CaSO_4 、 CaCO_3 以及 4 种添加剂 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF 均采用化学纯试剂。

表 1 钾长石样品的主要氧化物成分分析 $w_B/\%$

Table 1 Major oxide composition of K-feldspar

氧化物	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO
含量	16.15	0.08	18.34	64.53	0.30	0.01	0.01

1.2 实验流程

实验流程如图 1 所示。将 200 目的钾长石矿粉,按照反应方程式(1)的摩尔配比,分别与 CaSO_4 、 CaCO_3 以及不同比例的添加剂混合,一起研磨约 10 min 后,称取约 10 g 物料置于刚玉坩埚内,放入已经设定好温度和时间的马弗炉内进行焙烧,焙烧完毕后,将样品迅速取出置于干燥箱内冷却至室温,然后研磨成粉末装瓶。每次称取焙烧粉末样品约 0.05 g 精确至 0.2 mg。然后用 0.1 mol/L 柠檬酸溶液进行溶解,转入 100 mL 容量瓶内定容,用 PF640 钾钠火焰光度计测定浸取液中可溶性 K_2O 的含量,从而按照公式(2)计算出钾长石转化成可溶性氧化钾的转化率 $\eta(\%)$,每个样品做 3 个平行样,结果取平均值。

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{K}_2\text{O}}}{m \times C_{\text{K}_2\text{O}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $m_{\text{K}_2\text{O}}$ 为浸取液中可溶性 K_2O 的质量, m 和 $C_{\text{K}_2\text{O}}$ 分别为样品中钾长石的质量和钾长石中 K_2O 的质量分数。

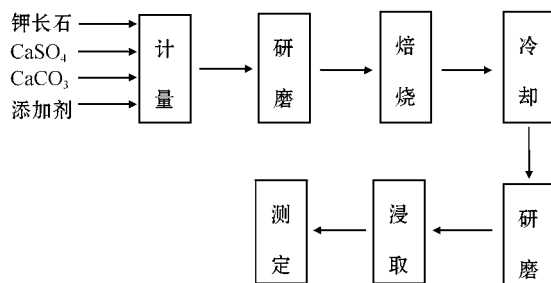


图 1 实验流程图

Fig. 1 Flow chart of the experiment

2 结果与讨论

2.1 反应的动力学过程

金斯特林格方程(Ginstling's equation)是对固体稳定扩散动力学过程进行描述的常见方程式(贺蕴秋等,2005;宋晓岚等,2006)。方程的球状模型考虑了反应进程中反应截面积随反应进程变化这一事实,因而具有更大的适应范围,它不仅适合于反应初期,而且也适用于中期,要求反应的实际转化率一般小于 0.8 即可。对于 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系,可简单地将参与反应的一种反应物,在反应过程中被反应了的体积分数(即反应的转化率 G)看成钾长石转化成可溶性 K_2O 的转化率 η (%)。其反应动力学扩散模型可用金斯特林格动力学方程来表述:

$$F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^{2/3} = K_K t \quad (3)$$

式中 G 为反应的转化率; K_K 为反应速率常数。

为了验证此固相体系反应对金斯特林格方程的符合程度,分别将制备好的混合物料置于马弗炉内进行焙烧,焙烧温度分别设定在 1 423、1 373、1 323、1 273 和 1 223 K 下,焙烧时间可控,使测定的反应转化率 G 值均小于 0.8,以符合金斯特林格方程对反应转化率的要求。将不同温度下测定的反应转化率 G 值及反应时间 t 代入金斯特林格方程中进行计算,所得结果如表 2 所示。

以焙烧时间 t 为横坐标,以金斯特林格动力学方程 $F_K(G)$ 的计算结果为纵坐标作图(图 2)。从图 2 可以看出: $F_K(G)$ 与焙烧时间 t 呈现出良好的线性关系,相关系数 R^2 均在 0.993 以上,说明焙烧过程的固相扩散反应非常符合金斯特林格动力学方程。

为了进一步计算此体系的反应表观活化能 E_a 的大小,依据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程,对其两边取自然对数:

$$\ln k = -E_a/RT + \ln k_0 \quad (4)$$

表 2 利用金斯特林格方程对 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系的计算结果

Table 2 Calculation results of the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system according to Ginstling's equation

温度 T/K	时间 t/min	转化率 G	金斯特林格方程			
			$F_K(G)$	K_K	$\ln K_K$	$\ln K_K$ 平均值
1 423	5	0.272 7	0.009 460	0.001 892	-6.270 15	-6.290 2
	10	0.369 8	0.018 413	0.001 841	-6.297 27	
	15	0.443 2	0.027 724	0.001 848	-6.293 50	
	20	0.503 9	0.037 386	0.001 869	-6.282 19	
	25	0.545 2	0.045 135	0.001 805	-6.316 98	
1 373	10	0.292 7	0.011 022	0.001 102	-6.810 49	-6.671 4
	15	0.382 2	0.019 821	0.001 321	-6.629 09	
	20	0.431 6	0.026 090	0.001 304	-6.641 94	
	25	0.479 3	0.033 237	0.001 329	-6.622 97	
	30	0.511 4	0.038 724	0.001 291	-6.652 50	
1 323	12	0.304 5	0.012 009	0.001 001	-6.907 02	-7.235 5
	24	0.361 3	0.017 485	0.000 729	-7.224 46	
	36	0.411 3	0.023 381	0.000 649	-7.339 33	
	48	0.464 6	0.030 912	0.000 644	-7.347 80	
	60	0.508 6	0.038 217	0.000 637	-7.358 81	
1 273	15	0.281 1	0.010 099	0.000 673	-7.303 38	-7.642 1
	30	0.343 2	0.015 606	0.000 520	-7.561 33	
	45	0.382 7	0.019 879	0.000 442	-7.724 77	
	60	0.421 3	0.024 692	0.000 412	-7.795 63	
	75	0.458 4	0.029 965	0.000 400	-7.825 21	
1 223	15	0.208 0	0.005 314	0.000 354	-7.945 42	-8.038 6
	35	0.299 8	0.011 610	0.000 332	-8.011 27	
	55	0.361 4	0.017 496	0.000 318	-8.053 12	
	75	0.411 3	0.023 381	0.000 312	-8.073 30	
	95	0.448 9	0.028 551	0.000 301	-8.109 93	

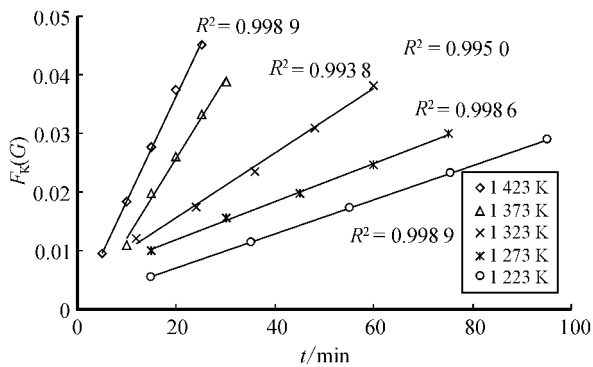


图 2 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系对金斯特林格动力学方程的符合程度

Fig. 2 The consistency of the Ginstling dynamical equation with the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system

式中 E_a 为活化能 (J/mol) ; T 为反应温度 (K) ; R 为气体常数 $8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$; k_0 为指前因子或表观频率因子 ; k 为反应速率常数 , 等同于金斯特林格动力学方程中的 K_K 值。

利用表 2 计算的数据 , 求出 $\ln k$ 对 $1/T$ 的线性回归方程 $\ln k = -15\,514/T + 4.584\,6$ 的相关系数 $R^2 = 0.991\,6$, 由此而计算出直线的斜率 , 即得此体系的反应表观活化能 $E_a = 128.92 \text{ kJ/mol}$ (图 3)。

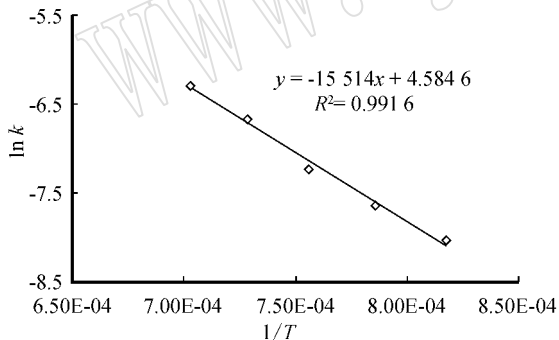


图 3 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系中 $\ln k$ 与 $1/T$ 的 Arrhenius 图解

Fig. 3 Arrhenius diagram between $\ln k$ and $1/T$ in the $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ system

2.2 添加剂对反应表观活化能的影响

在 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系中分别添加反应物料总质量 1% ~ 5% 的添加剂 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF , 考察它们在 1000°C 、 2.0 h 下对钾长石转化率的影响 (图 4)。

从图 4 可以看出 : 与不加添加剂相比 , 在体系中

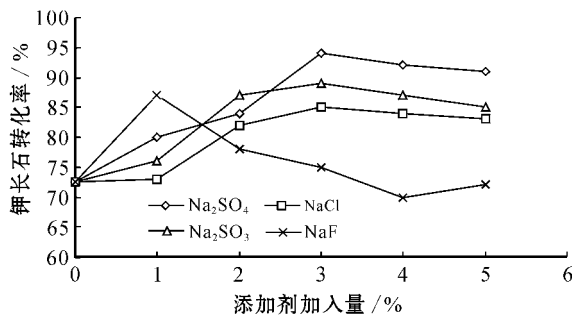


图 4 不同添加剂对钾长石转化率的影响

Fig. 4 The influence of the addition of different fusing agents on the transformation ratio of K-feldspar

加入一定量的添加剂后 , 钾长石转化率除 NaF 在加入量较大时稍有下降外 , 其他均有不同程度的提高。其中 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 和 NaCl 呈现出一致性的趋势 , 即随着添加剂添加量的增多 , 钾长石转化率增高 , 添加量质量分数 (下同) 达到 3% 时转化率达到最大值 , 以后会略有降低。而 NaF 却有所不同 , 在约 1% 时就呈现出最高的转化率值 87% , 以后随着添加量的增多 , 转化率反而有所下降 , 出现最低值 70% , 比不加添加剂时还低一些。通过添加实验可以得出 : Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF 取得最大转化率 G 值时的添加量分别为 3%、3%、3% 和 1%。依据它们分别在 1 423、1 373、1 323、1 273 和 1 223 K 和不同焙烧时间下转化率 G 值的大小 , 代入金斯特林格动力学方程 $F_K(G) = 1 - \frac{2}{3}G - (1-G)^3 = K_K t$ 中 , 计算出平均的 $\ln k$ 值以及 $1/T$ 值 , 进行线性回归 , 得出回归方程和相关系数 R^2 , 从而计算出相应的反应表观活化能 E_a 值 (表 3)。

从计算结果可看出 : 当 Na_2SO_4 、 Na_2SO_3 、 NaCl 和 NaF 添加剂加入到该体系中 , 反应表观活化能从原来的 $E_a = 128.92 \text{ kJ/mol}$ 分别下降至 87.15、98.71、117.38 和 126.14 kJ/mol 。这说明这些添加剂均能起到降低此体系反应表观活化能的作用 , 从而能起到降低反应温度和加快固相反应速率的作用。而 Na_2SO_4 对反应表观活化能降低的幅度更大一些 , 效果也最好。

3 结论

研究了 $\text{KAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3$ 体系的反应固

表 3 KAISi₃O₈-CaSO₄-CaCO₃ 体系加入 4 种添加剂后的反应表面活化能 E_a 值Table 3 Apparent activation energy E_a values for four types of fusing agents added into the KAISi₃O₈-CaSO₄-CaCO₃ system

T/K	$1/T(10^{-4} K^{-1})$	$\ln K_{Na_2SO_4}$	$\ln K_{Na_2SO_3}$	$\ln K_{NaCl}$	$\ln K_{NaF}$
1 423	7.027 4	-5.931 7	-6.208 6	-5.836 0	-5.653 6
1 373	7.283 3	-6.256 0	-6.454 7	-6.124 4	-5.990 8
1 323	7.558 6	-6.580 3	-6.797 4	-6.572 7	-6.486 9
1 273	7.855 5	-6.824 5	-7.209 8	-7.039 5	-6.948 8
1 223	8.176 7	-7.156 8	-7.535 2	-7.406 8	-7.355 7
回归方程		$\ln K_{Na_2SO_4} = -10 487/T + 1.399 7$	$\ln K_{Na_2SO_3} = -11 878/T + 2.163 1$	$\ln K_{NaCl} = -14 125/T + 4.111 4$	$\ln K_{NaF} = -15 179/T + 5.018 9$
相关系数 R^2		0.994 4	0.996 6	0.995 6	0.996 6
$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$		87.147 0	98.706 2	117.378 8	126.137 5

相动力学扩散过程对金斯特林格方程的符合程度, 计算出了该体系的反应表观活化能 E_a 为 128.92 kJ/mol。在此基础上, 着重考察了 4 种添加剂 Na₂SO₄、Na₂SO₃、NaCl、NaF 对体系反应转化率的影响, 计算了它们加入后体系后反应表观活化能 E_a 的下降幅度。实验表明: 在体系中分别加入 Na₂SO₄ = 3%、Na₂SO₃ = 3%、NaCl = 3% 和 NaF = 1% 后, 它们的反应表观活化能从原来的 128.92 kJ/mol 分别降至 87.15、98.71、117.38 和 126.14 kJ/mol, 这说明 Na₂SO₄ 对体系反应表观活化能的降低幅度较大, 能较大程度上降低反应所需要温度, 加快固相反应速率。

致谢 华南理工大学环境科学与工程学院的柯亮、许飞等同学也参加了本次实验工作, 在此表示感谢。

References

- Bakr M Y, Zaitout A A and Mouhamed M A. 1979. Orthoclase, gypsum and limestone for production of aluminum salt and potassium salt [J]. *Interceram*, 28(1): 34~35.
- Feng Wuwei and Ma Hongwen. 2004. Thermodynamic analysis and experiments of thermal decomposition for potassium feldspar at intermediate temperature [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 32(7): 789~799 (in English with Chinese abstract).
- Saxena E, Data D R and Zaheer S. 1956. Extraction of potash from feldspar [J]. *Trans. Indian Cerama Soc.*, (19): 12.
- He Yunqiu, Wang Deping and Xu Zhenping. 2005. Physical Chemistry of Inorganic Material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 139 (in Chinese).
- Li Gang. 2009. The industrial status and its development of Chinese potash salt [A]. Beijing: The Forum on the Industrial Development of China Potash Salt (Potash Fertilizer) & Annual Symposium Hosted by Branch of Potash Salt Industry, Association of Inorganic Industry, China in 2009 [C]. 3~8 (in Chinese).
- Lu Guoshun. 2009. Right facing to challenge and seeking develop-

ment—The Forum on the Industrial Development of China Potash Salt (Potash Fertilizer) Industry & the Fourth BB Fertilizers Industry, China in 2009 [N]. Special Issue for Agricultural Means, Chinese Cooperation Times, 2540: B1 (in Chinese).

- Qiu Longhui, Wang Lisheng and Jin Zuomei. 1998. Studies on the thermal dissociative process of microcline [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 19(3): 345~349 (in Chinese with English abstract).
- Shi Lin. 2007. Research on K-feldspar-CaSO₄-CaO thermal decomposition system [J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 12(4): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Song Xiaolan and Huang Xuehui. 2006. Scientific Foundations of Inorganic Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1~443 (in Chinese).
- Wang Lisheng, Jin Zuomei and Qiu Longhui. 2000. Manufacture of potassium sulfate by use microcline from Ya An prefecture [J]. *Phosphate & Compound Fertilizer*, 15(3): 7~10, 20 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 冯武威, 马鸿文. 2004. 中温分解钾长石的热力学分析与实验 [J]. *硅酸盐学报*, 32(7): 789~799.
- 贺蕴秋, 王德平, 徐振平. 2005. 无机材料物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 139.
- 李刚. 2009. 中国钾盐产业现状与发展 [A]. 北京: 2009 中国钾盐(钾肥)产业发展论坛暨中国无机盐工业协会钾盐行业分会年 [C]. 3~8.
- 鲁国顺. 2009. 直面挑战, 共谋发展——2009 中国(钾盐)钾肥产业发展论坛及第四届中国 BB 肥行业发展论坛成功举办 [N]. *中国合作时报, 农资专刊*, 2540: B1.
- 邱龙会, 王励生, 金作美. 1998. 钾长石矿热分解过程的研究 [J]. *高等学校化学学报*, 19(3): 345~349.
- 石林. 2007. 钾长石-石膏-石灰(石)热分解体系研究 [J]. *矿物岩石*, 12(4): 1~7.
- 宋晓岚, 黄学辉. 2006. 无机材料科学基础 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1~443.
- 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, 20.