

利用钾长石粉体合成雪硅钙石的实验研究

张盼, 马鸿文

(中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 以氧化钙为反应物料, 在 200~ 250 °C 的水热反应条件下分解钾长石。实验研究了在不同的 Ca/(Si+ Al) 摩尔比、水固比、反应温度和反应时间条件下, 钾长石中 K₂O 的溶出率和固相的物相变化。结果表明, 液相中 K₂O 的溶出率为 40%~ 87%, 固相反应产物为结晶良好雪硅钙石晶体。采用化学分析、XRD、SEM、DSC-TG 和 BET 等方法对合成的雪硅钙石粉体进行了表征, 结果表明, 合成的雪硅钙石粉体是由长 5~ 10 μm、宽 100~ 200 nm、厚度为 49~ 50 nm 的薄片纤维晶体交织成的直径为 30~ 40 μm 的空心球形团聚体, 耐火温度高于 650 °C, 是制备硅酸钙保温材料的良好原料。

关键词: 钾长石; 雪硅钙石; 氧化钾; 水热反应

中图分类号: P579; TU 55⁺ 1.37

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 04- 0333- 06

The synthesis of tobermorite from potassium feldspar powder: An experimental study

ZHANG Pan and MA Hong_wen

(National Laboratory of Mineral Materials, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: The dissolving rate of K₂O from potassium feldspar and the solid phase transformation were experimentally studied at 200~ 250 °C on hydrothermal_dissolving potassium feldspar, with CaO as the reactant and under the conditions of different Ca/(Al+ Si) molar ratios, liquid/solid weight ratios, reaction temperatures and reaction periods. The experimental results indicate that the dissolving rate of K₂O from potassium feldspar is 40%~ 80% and the solid product is well_crystallized fibrous tobermorite. Wet chemical analysis, XRD, SEM, DSC_TG and BET methods were used to characterize the synthesized tobermorite powers. The synthesized samples are hollow spherical agglomerates formed by fibrous tobermorite crystals, which are 49~ 50 nm in thickness, 100~ 200 nm in width and 5~ 10 μm in length, suitable for making calcium silicate insulation materials. The heat insulating temperature of the synthesized tobermorite powder materials is as high as 650 °C.

Key words: potassium feldspar; tobermorite; potassium oxide; hydrothermal decomposition reaction

利用非水溶性钾矿提钾的难题在于其主要物相钾长石的分解以及硅铝组分的综合利用(章西焕等, 2003; 王刚等, 2003)。以钾长石为主要物相的富钾岩石是重要的非水溶性钾矿资源, 水热分解钾长石可以有效地克服高温固相反应分解钾长石的能耗

高、污染大的缺点。

硅酸钙保温材料是一种新型节能材料, 具有容重低、导热系数低、抗压和抗折强度高、使用温度高、施工方便、损耗率低、可重复利用等优良性能(倪文等, 1998)。雪硅钙石是一种层状硅酸盐矿物, 斜方

收稿日期: 2004-12-17; 修订日期: 2005-03-25

基金项目: 矿物材料国家专业实验室开放基金资助项目(04103)

作者简介: 张盼(1980-), 男, 硕士研究生, 材料学专业, 新型矿物材料方向。

晶系,分子式为 $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 结构中部分 Si^{4+} 可被 Al^{3+} 代替, 替代量可达 10% 以上(王濮等, 1987; Merlino *et al.*, 2001)。雪硅钙石晶体形态为针状或片状, 质轻, 耐火温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 是生产硅酸钙保温材料的主要原料(倪文等, 1998)。

以氧化钙为反应物料水热分解钾长石, 前人多以固相转化为水合硅酸二钙为目标(韩成, 2001; 赵恒勤等, 2002), 反应物料使用量大。硅酸钙保温材料是以氧化钙和粉石英在水热条件下添加助剂而合成(梁宏勋等, 2002a, 2002b; Huang Xiang *et al.*, 2002, 2003; Coleman *et al.*, 2003), 研究表明, Al 的存在有利于雪硅钙石型硅酸钙保温材料的形成(Asaga, 1985; Klimesch, 1999), KOH 的存在能促进反应的进行(Asaga, 1985)。钾长石中富含 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O , 但是以钾长石为原料合成雪硅钙石的研究未见报道。本实验拟采用氧化钙为反应物料, 在水热分解钾长石的同时合成雪硅钙石, 旨在有效

地解决钾长石中 SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 组分的综合利用问题。为此, 合理地选择配料比例和实验条件, 使钾长石中 3 种主要组分最大程度地转化为雪硅钙石和可溶性钾成为迫切需要研究的问题。

1 实验原料及试剂

实验原料采用河南嵩县霓辉正长岩。对此富钾正长岩采取破碎、粉磨、再重选的预处理工艺, 得到 250 目钾长石粉体原料 SOX_JK。其物相组成主要为微斜长石(图 1), 结合电子探针对主要矿物相的分析结果, 按照物质平衡原理计算, 微斜长石的含量约为 97%。化学分析结果(表 1)表明, SiO_2 、 Al_2O_3 和 K_2O 为钾长石粉体的主要组分。 SiO_2 、 Al_2O_3 为合成雪硅钙石有效组分, K_2O 为后续母液提钾奠定了物质基础。实验中需要的其他原料为氧化钙(A. R.) 和蒸馏水。

表 1 钾长石粉体原料 SOX_JK 的化学成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition of potassium feldspar powder SOX_JK

| 样品号 | SiO_2 | TiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | FeO | MnO | MgO | CaO | Na_2O | K_2O | P_2O_5 | H_2O^+ | H_2O^- | 总量 |
|--------|----------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------|
| SOX_JK | 65.00 | 0.22 | 16.38 | 0.66 | 0.48 | 0.03 | 0.00 | 0.86 | 0.89 | 13.83 | 0.12 | 1.23 | 0.17 | 99.87 |

分析者: 中国地质大学(北京) 化学分析室王军玲。

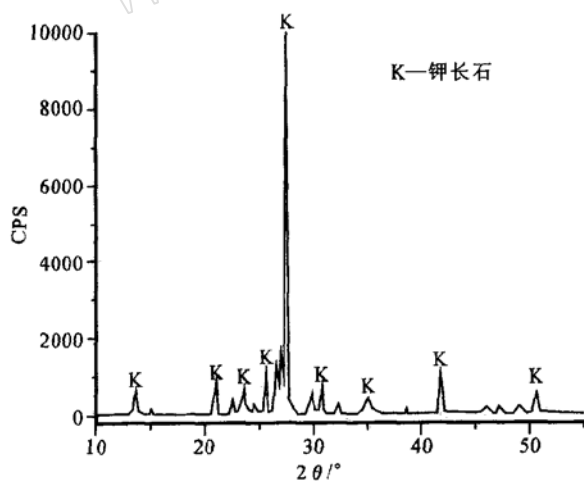


图 1 钾长石粉体原料 SOX_JK 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of potassium feldspar powder SOX_JK

2 实验方法

配料中钾长石和氧化钙的比例分别为 $\text{Ca}/(\text{Si}+$

$\text{Al})$ 摩尔比 = 0.75、0.83、1.00, 水与固料的质量比分别为 15:1、20:1、30:1。配料经过充分搅拌后倒入反应釜(WHFS_1 型, 1 L, 控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, 永磁旋转式搅拌)中, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 分别加热到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $250\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度为 $400\text{ r}/\text{min}$, 保温时间为 3 h、5 h、8 h, 冷却后对得到的料浆进行固液分离。液相经过定容、稀释后用火焰光度计测定 K_2O 的浓度, 进而求得 K_2O 的溶出率。固相经过洗涤、干燥, 得到雪硅钙石粉体(表 2), 并在优化条件下重复合成雪硅钙石(表 3)。用 X 射线衍射仪(D500D 型, 实验条件: Cu 靶, $\text{K}\alpha_1$ 辐射源, 管电压 40 kV , 管电流 40 mA , 扫描速度 $4\text{ }^\circ/\text{min}$, 2θ 范围 $4.0\sim 70.0$) 分析粉体的物相, 用扫描电镜(LEO 435VP 型) 观察粉体的微形貌, 用 Autosorb_1 型比表面积分析仪(N_2 气吸附, 脱气温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 脱气时间为 4 h) 测定粉体的比表面积, 用 NETZSCH STA 449C 综合热分析仪(氮气气氛, 测温范围 $35\sim 1100\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) 研究粉体的热稳定性。

表 2 水热晶化反应的实验结果
Table 2 Results of hydrothermal crystallization

| 实验号 | Ca/(Si+ Al) (摩尔比) | H ₂ O/ 固料 (质量比) | 晶化温度 / °C | 晶化时间 / h | 转速 / r·min ⁻¹ | K ₂ O 液相浓度 / g·L ⁻¹ | K ₂ O 溶出率 / % | 固相物相 和微形貌 |
|--------|----------------------|-------------------------------|--------------|-------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--------------|
| SOX_01 | 0.75 | 15 | 200 | 5 | 400 | 2.76 | 40 | - |
| SOX_02 | 0.75 | 15 | 230 | 5 | 400 | 4.56 | 66 | TQP |
| SOX_03 | 0.75 | 15 | 250 | 5 | 400 | 5.53 | 60 | TQZ |
| SOX_04 | 0.75 | 15 | 250 | 3 | 400 | 5.16 | 56 | - |
| SOX_05 | 0.75 | 15 | 250 | 8 | 400 | 5.72 | 62 | TQZ |
| SOX_06 | 0.75 | 20 | 250 | 8 | 400 | 4.15 | 60 | TQZ |
| SOX_07 | 0.83 | 15 | 230 | 8 | 400 | 4.91 | 71 | TQP |
| SOX_08 | 0.83 | 15 | 250 | 8 | 400 | 6.73 | 73 | TPZ |
| SOX_09 | 0.83 | 20 | 250 | 8 | 400 | 5.88 | 85 | TQZ |
| SOX_10 | 0.83 | 30 | 250 | 8 | 400 | 3.96 | 86 | TPZ |
| SOX_11 | 1.00 | 20 | 250 | 8 | 400 | 6.02 | 87 | TQZ |
| SOX_12 | 1.25 | 20 | 250 | 8 | 400 | 6.16 | 89 | TQP |

注: T—雪硅钙石, P—片状晶体, Q—球形团聚, Z—针状晶体。

表 3 雪硅钙石的合成条件

Table 3 Synthetic conditions of tobermorite

| 实验号 | Ca/(Si+ Al) (摩尔比) | H ₂ O/ 固相 (质量比) | 晶化温度 / °C | 晶化时间 / h | 转速 / r·min ⁻¹ |
|--------|----------------------|-------------------------------|--------------|-------------|-----------------------------|
| SOX_Y1 | 0.75 | 20 | 250 | 8 | 400 |
| SOX_Y2 | 0.83 | 20 | 250 | 8 | 400 |
| SOX_Y3 | 1.00 | 20 | 250 | 8 | 400 |

3 结果讨论

3.1 Ca/(Si+ Al) 摩尔比的影响

合成雪硅钙石反应体系配料的 Ca/(Si+ Al) 摩尔比对晶化反应的最终结果具有重要影响。反应体系中 Ca/Si 摩尔比值的不同, 生成产物雪硅钙石有不同的分子式: Ca₄Si₆O₁₄(OH)₄·2H₂O (Ca/Si = 0.67); Ca₅Si₆O₁₆(OH)₂·4H₂O (Ca/Si = 0.83) 和 Ca₆Si₆O₁₈·2H₂O (Ca/Si = 1.00) (Tsuji and Komarneni, 1989)。因此, 在 Ca/(Si+ Al) 在 0.67~1.00 之间都能合成雪硅钙石。实验结果(表 2)表明, Ca/(Si+ Al) 为 0.75~1.25 时, Ca/(Si+ Al) 比值越高越有利于 K₂O 的溶出, 但当 Ca/(Si+ Al) 值在 0.83~1.25 时, K₂O 的溶出率提高不大, 且 Ca/(Si+ Al) 值在大于 1.00 时, 雪硅钙石特征衍射峰强度降低, 峰宽变宽(图 2), 生成的雪硅钙石结晶度逐渐降低。在 Ca/(Si+ Al) 摩尔比为 0.83 时, 生成的固相为结晶良好的雪硅钙石针状晶体相(图 3)。

3.2 水固比的影响

水和固料的质量比也是影响雪硅钙石粉体合成

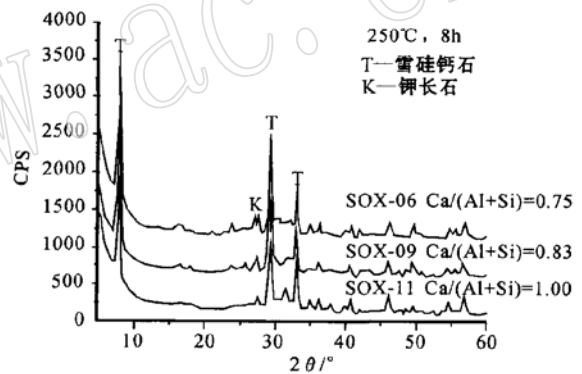


图 2 不同 Ca/(Si+ Al) 摩尔比条件下合成的雪硅钙石 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of tobermorite synthesized at different Ca/(Si+ Al) molar ratios

的重要因素。由于 CaO 消化生成的 Ca(OH)₂ 要吸附大量的水, 若水固比小于 10, 则反应釜中料浆的粘度过大, 不利于水热晶化反应的进行; 当水固比小于 15 时, 雪硅钙石粉体的表观密度增大。适当提高水固比, 可以改善反应体系的均一性、钾长石的溶解量和 K⁺ 迁移速率, 有利于雪硅钙石粉体的纤维状晶体和球形团聚体的生长, 但若水固比超过 30 时, 反应后滤液中 K₂O 的浓度太低(表 2), 不利于后续提取 KOH, 合适的水固比为 20~30。

3.3 反应时间和温度的影响

水热分解钾长石、合成雪硅钙石粉体时, 随反应温度的升高, 反应体系的水饱和蒸气压也相应随之增大。在饱和蒸气压下存在气泡, 其直径随着蒸气

压的增大而减小, 气泡的存在能增加成核的位置, 提高成核速率, 大大降低成核能, 有利于雪硅钙石结晶。温度越高越有利于钾长石分解、雪硅钙石晶体和球形团聚体的生长(图4)。同时, 相同的反应温度

下, 反应时间延长也有利于钾长石分解、雪硅钙石晶体和球形团聚体的长大(图5)。实验结果表明, 在250℃下, 晶化反应8h, 就能生成结晶良好的雪硅钙石晶体相(图3)。

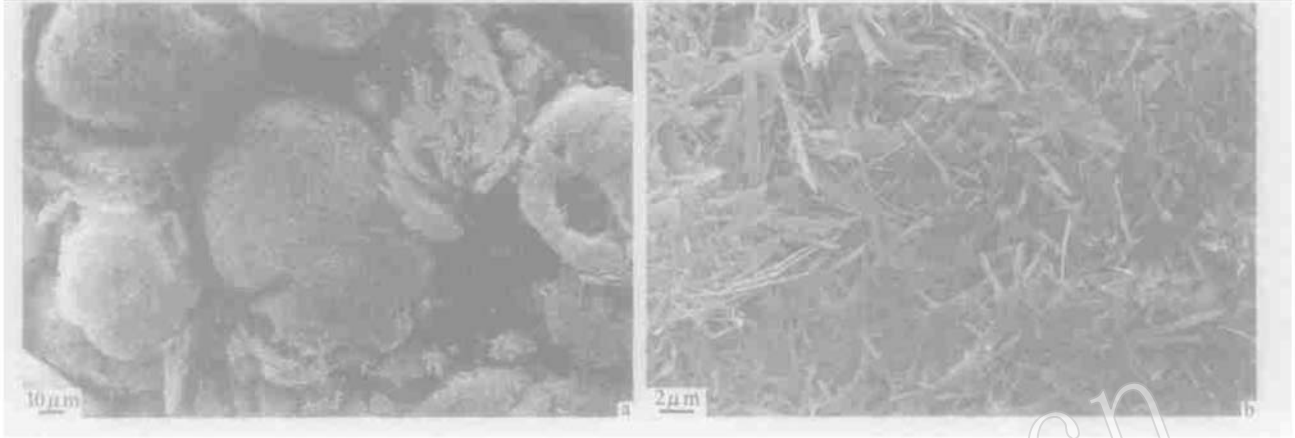


图3 雪硅钙石的扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM photographs of synthesized tobermorite

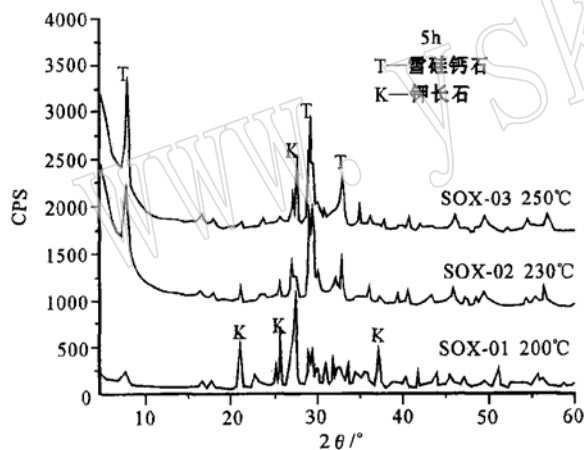


图4 不同晶化温度下合成的雪硅钙石的X射线粉末衍射图

Fig. 4 XRD patterns of tobermorite synthesized at different crystallizing temperatures

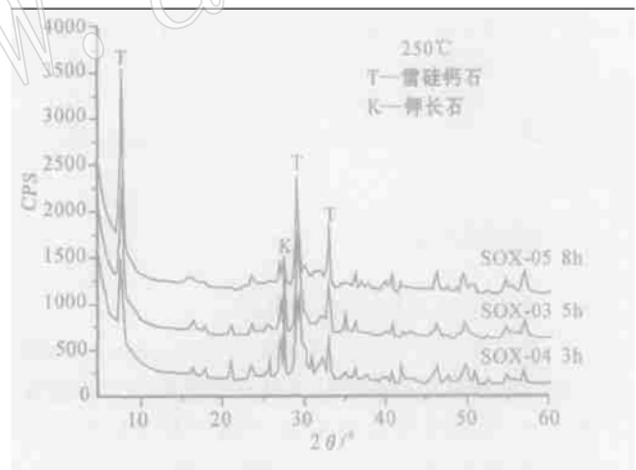


图5 不同晶化时间下合成雪硅钙石的X射线粉末衍射图

Fig. 5 XRD patterns of tobermorite synthesized at different crystallizing times

4 雪硅钙石的表征

4.1 化学成分

化学分析结果(表4)表明, 合成的雪硅钙石的主要成分为 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 和结构水(H_2O^+), 与雪硅钙石的理论化学式相比, 合成样品中的 Al^{3+} 替代了部分 Si^{4+} , $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ 摩尔比值为0.7~0.9, 与

反应初始物料 $\text{Ca}/(\text{Si} + \text{Al})$ 比值一致, 且都在雪硅钙石的成分范围0.67~1.00之内。

4.2 物相组成

合成的雪硅钙石的X射线粉晶衍射结果(图6)表明, 其主要衍射峰均为雪硅钙石的衍射峰, 指标化求得的晶胞参数(表5)与JCPDS卡片中No. 83_1520的雪硅钙石基本一致。

表 4 合成雪硅钙石的化学成分分析结果

w_B/%

Table 4 Chemical composition of synthesized tobermorite

| 样品号 | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | H ₂ O ⁺ | H ₂ O ⁻ | 剩余烧失 | 总量 |
|--------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------|------|-------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|--------|
| SOX_Y1 | 39.01 | 0.10 | 10.75 | 0.74 | 0.08 | 0.006 | 1.39 | 34.05 | 0.30 | 3.21 | 8.26 | 1.34 | 1.82 | 100.36 |
| SOX_Y2 | 37.23 | 0.11 | 9.70 | 0.68 | 0.08 | 0.006 | 0.50 | 36.15 | 0.27 | 2.46 | 8.98 | 1.25 | 2.18 | 99.60 |
| SOX_Y3 | 35.85 | 0.10 | 9.26 | 0.66 | 0.08 | 0.005 | 0.38 | 40.82 | 0.29 | 1.48 | 8.09 | 0.69 | 2.07 | 99.70 |

分析者: 中国地质大学(北京) 化学分析室王军玲。

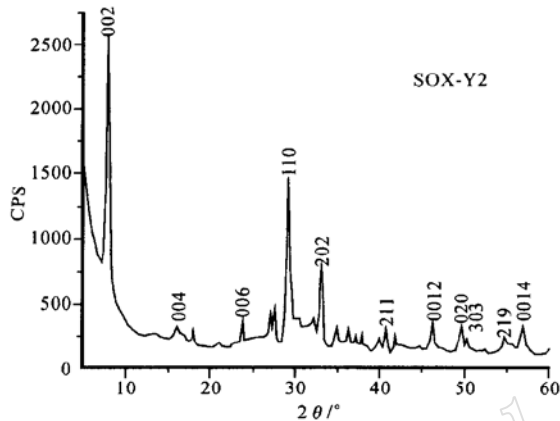


图 6 合成雪硅钙石的 X 射线粉末衍射图
Fig. 6 XRD patterns of synthesized tobermorite

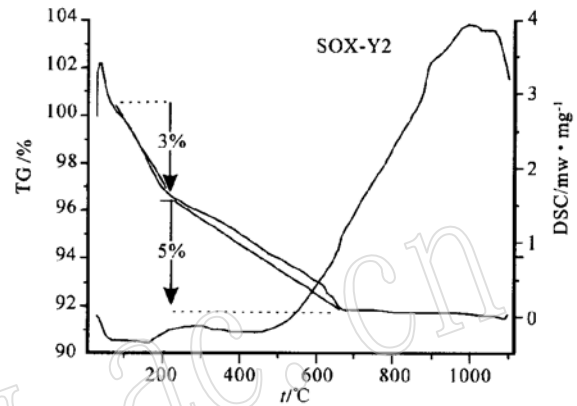


图 7 合成雪硅钙石的差式量热和热重分析图
Fig. 7 DSC_TG curves of synthesized tobermorite

表 5 合成的雪硅钙石的晶格常数 nm
Table 5 Cell data of synthesized tobermorite

| 样品号 | SOX_Y1 | SOX_Y2 | SOX_Y3 | JCPDS |
|----------------|---------|---------|---------|----------|
| a ₀ | 0.556 5 | 0.558 1 | 0.556 5 | 0.558 64 |
| b ₀ | 0.368 9 | 0.368 4 | 0.369 6 | 0.369 62 |
| c ₀ | 2.277 1 | 2.278 4 | 2.279 3 | 2.277 97 |

注: 晶胞参数计算误差为 ±0.000 5 nm。

4.3 显微形貌

合成的雪硅钙石样品(图 3)在低倍镜(×1 500)下观察,为带毛刺的空心球体,在高倍镜(×10 000)下观察,空心球体由长 5~10 μm、宽 100~200 nm 的薄片纤维晶体穿插交织而成。

4.4 热稳定性分析

合成雪硅钙石在 200 °C 失重 3% (图 7),为部分结晶水的失去,此时雪硅钙石 d₀₀₂由 1.1 nm 变为 0.9 nm; 650 °C 时失重 8% (图 7),为全部结晶水的失去,此时雪硅钙石结构并没有破坏,证明合成雪硅钙石样品的耐火温度为 650 °C。

4.5 比表面积

采用氮气吸附法测定,合成的雪硅钙石的比表面积为 24.03 m²/g,孔径分布为 20~100 nm,为雪

硅钙石纤维晶体交叉形成的二次孔道,没有微孔存在。扫描电镜观察,为长 5~10 μm、宽 100~200 nm 的薄片纤维晶体,由所测比表面积计算纤维厚度为 49~50 nm,表明所合成的雪硅钙石粉体为纤维状纳米粉体。

5 结 论

以河南嵩县霓辉正长岩制备的钾长石粉体为原料,氧化钙为反应物料,通过水热分解-晶化反应实验,在温度 200~250 °C、Ca/(Si+Al)摩尔比为 0.75~1.00、水固比为 15~30、反应时间为 5~8 h 的条件下合成了结晶良好的雪硅钙石,钾长石中 K₂O 的溶出率可达 40%~87%。合成的雪硅钙石样品为长 5~10 μm、宽 100~200 nm、厚度为 49~50 nm 的薄片纤维状晶体交织成的直径为 30~40 μm 的空心球形团聚体,耐火温度为 650 °C,适合作为生产硅酸钙保温材料原料。

Reference

Asagusa K, Sasaki M, Choi S, et al. 1985. Effect of KOH and Al(OH)₃

- on the morphology of tobermorite[J]. *Gypsum and Lime*, 196: 22~30.
- Coleman N J and Brassington D S. 2003. Synthesis of Al₁-substituted 11 Å tobermorite from newsprint recycling residue: a feasibility study [J]. *Materials Research Bulletin*, 38: 485~ 497.
- Klimesch D S and Ray A. 1999. DTA-TGA evaluations of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system treated hydrothermally[J]. *Thermochimica Acta*, 334: 115~ 122.
- Merlino S, Bonaccorsi E and Armbruster T. 2001. The real structure of tobermorite 11 Å normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications[J]. *European Journal of Mineral*, 13: 577~ 590.
- Han Cheng. 2001. The technique of obtaining potassium fertilizer or potassium salt with hydrothermal-treated potassium-rich rock and lime[J]. *Patent Bulletin* (in Chinese).
- Huang X, Jiang D L and Tan S H. 2002. Novel hydrothermal synthesis method for tobermorite fibers and investigation on their thermal stability[J]. *Materials Research Bulletin*, 37: 1 885~ 1 892.
- Huang X, Jiang D L and Tan S H. 2003. Novel hydrothermal synthesis of tobermorite fibers using Ca(II)-EDTA complex precursor[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 123~ 126.
- Liang Hongxun and Li Maoqiang. 2002a. Effect of Sr(NO₃)₂ on spherical xonotlite agglomerates during hydrothermal synthesis[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 30(2): 294~ 299 (in Chinese with English abstract).
- Liang Hongxun and Li Maoqiang. 2002b. Study on the formation of xonotlite during dynamic hydrothermal synthesis and the effect of Sr(NO₃)₂ addition [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 30(3): 258~ 262 (in Chinese with English abstract).
- Ni Wen, Li Jianping, Fang Xing, *et al.* 1998. *Introduction to Material Mineralogy*[M]. Beijing: Science Publishing House, 240~ 244 (in Chinese).
- Tsuji M and Komarneni S. 1989. Alkali metal ion exchange selectivity of Al₁-substituted tobermorite[J]. *Journal Materials Research*, 4(3): 698~ 703.
- 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 Pu, Pan Zhaolu, Weng Lingbao, *et al.* 1987. *Systematization Mineralogy (Middle volume)* [M]. Beijing: Geological Publishing House, 410 (in Chinese).
- Zhang Xihuan, Ma Hongwen, Yang Jing, *et al.* 2003. An Experimental synthesis of 13X zeolite molecular sieves from potassium feldspar powder with high concentration of Fe₂O₃[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 167~ 172 (in Chinese with English abstract).
- Zhao Hengqin, Hu Chongjie, Ma Hualong, *et al.* 2002. Digestion of potassium feldspar ore through high pressure hydrochemical process [J]. *China's Manganese Industry*, 20(1): 27~ 30 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 韩成. 2001. 一种从富钾岩石-石灰水热法制取钾肥或钾盐的方法[J]. 发明专利公报.
- 梁宏勋, 李懋强. 2002a. 硝酸锶对水热合成硬硅钙石球形团聚体的影响[J]. *硅酸盐学报*, 30(2): 294~ 299.
- 梁宏勋, 李懋强. 2002b. 硬硅钙石水热合成的形成历程及硝酸锶对它的影响[J]. *硅酸盐学报*, 30(3): 258~ 262.
- 倪文, 李建平, 方兴, 等. 1998. *矿物材料学导论*[M]. 北京: 科学出版社, 240~ 244.
- 王刚, 马鸿文, 冯武威, 等. 2003. 利用提钾废渣和粉煤灰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.
- 王濮, 潘兆楹, 翁玲宝, 等. 1987. *系统矿物学(中册)*[M]. 北京: 地质出版社, 410.
- 章西焕, 马鸿文, 杨静, 等. 2003. 利用高铁钾长石粉合成 13X 沸石分子筛的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2): 167~ 172.
- 赵恒勤, 胡宠杰, 马化龙, 等. 2002. 钾长石的高压水化学法浸出[J]. *中国锰业*, 20(1): 27~ 30.