

正长石矿物与氯化钠离子交换反应实验研究

刘 瑞, 王志华, 徐 强, 于 娜, 曹妙聪

(长春工程学院 勘查与测绘工程学院, 吉林 长春 130021)

摘 要: 将正长石与氯化钠进行混合, 在 810℃ 的温度条件下进行反应。对反应前后的样品进行 XRF 的定量成分分析。2 g 长石与 20 g NaCl 反应时间分别为 12、24、36、48、72 h, 反应后 Na₂O 含量从 3.35% 分别达到了 9.05%、9.33%、10.1%、10.5% 和 10.8%; 与 40 g NaCl 混合后长石中的 Na₂O 含量则分别变为 9.98%、10.3%、10.5%、10.9% 和 11.9%。反应 12 h 后正长石的离子交换速度减缓, 离子交换量缓慢增加。计算离子交换反应的 Na⁺ 分配系数, 可以看出高浓度的 NaCl 熔盐相对于低浓度的熔盐, 离子交换反应的分配系数值更高, 反应进行的更加充分。正长石在高温条件下显示部分离子筛效应, 可以成为良好的离子交换剂材料。

关键词: 正长石; 熔盐; 离子交换; 分配系数

中图分类号: P578.968; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0930-05

Experimental research on ion exchange reactions of orthoclase with sodium chloride

LIU Rui, WANG Zhi-hua, XU Qiang, YU Na and CAO Miao-cong

(School of Prospecting and Survey, Changchun Institute of Technology, Changchun 130021, China)

Abstract: In this study, orthoclase and sodium chloride powder were mixed up, and their chemical reaction was carried out at 810℃. The XRF analysis was applied to analyze the chemical composition before and after the reaction quantitatively. Two grams of orthoclase were mixed with 20 g and 40 g powders of NaCl, and the reaction lasted for 12, 24, 36, 48, 72 hours respectively. After mixture with 20 g NaCl, the content of Na₂O in orthoclase varied from 3.35% in original samples to 9.05%, 9.33%, 10.1%, 10.5% and 10.8% in the resultant materials, separately. However, after mixture with 40 g NaCl, the content varied to 9.98%, 10.3%, 10.5%, 10.9% and 11.9% correspondingly in the same time span. Ion exchange velocities for orthoclase slowed down after 12 hours and the quantity of ion exchange increased slowly. The Na⁺ distribution coefficient was calculated according to the formula of ion exchange reaction. The Na⁺ distribution coefficient for molten salt of higher concentration was higher than that of lower concentration in the experiment and the reaction under the condition of higher concentration proceeded more thoroughly. Orthoclase could serve as a good material of ion exchange.

Key words: orthoclase; molten salt; ion exchange; distribution coefficient

长石是地壳中最常见的矿物,它大约占地壳质量的 50%, 地壳体积的 64%, 具有储量大、分布广的特点。正长石同交沸石、水钙沸石一样属于架状硅酸盐矿物,具有(4/2)连接结构。正长石是由共角顶

的 [AlO₄] 与 [SiO₄] 四面体组成三维格架,格架孔隙中充填有 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Ba²⁺ 等碱金属和碱土金属离子,它们位于 TO₄ 四面体骨架的大空隙中 (Baur and Joswig, 1996; Hellmann and Tisserand, 2006; Tepley

收稿日期: 2013-07-26; 修订日期: 2013-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41172043)

作者简介: 刘 瑞 (1963-), 男, 汉族, 博士, 教授, 主要从事环境矿物材料研究, E-mail: gg1984@sohu.com.

et al., 2010)。高格架密度的正长石矿物具有潜在的离子交换性,在一定条件下可以成为离子交换材料。正长石离子交换性能的研究对长石在地质成矿中的作用和意义、矿物资源的工业应用均具有重要的理论和实际意义。Muller 通过离子交换反应实验生成了锂长石 (Muller, 1988)。谢和平等(2012)进行了钾长石矿化 CO₂ 联产可溶性钾的实验。为确定长石矿物的离子交换性质与特征,笔者进行了不同浓度和不同反应时间的正长石与 NaCl 熔体离子交

换实验研究,在一定程度上揭示了正长石矿物的离子交换性能,拓展了长石的环境属性和功能的认识。

1 实验过程及分析方法

长石样品采购自河北灵寿县,样品成分分析及实验在北京大学化学学院进行。长石样品的 XRF 成分分析结果见表 1。

表 1 正长石 XRF 成分分析结果

$w_B/\%$

Table 1 XRF chemical compositions of orthoclase

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	BaO	MnO	Cr ₂ O ₃	BaO	MgO	合计
1#	66.8	17.4	3.35	9.29	1.45	0.7	0.43	0.02	0.03	0.01	0.15	99.63

实验使用的 NaCl 试剂纯度为 99.9%。实验前将 NaCl 粉末在玛瑙研钵中研磨,使其粒度变得更细,以使反应进行的更为彻底。研磨后的 NaCl 与粒径 60 μm 的 1# 长石粉混合,其比例分别为 2 g 的正长石与 20 和 40 g 的 NaCl 混合。将 NaCl 与长石粉搅拌均匀后放入铂坩锅中,在一定的温度条件下进行离子交换实验。为了观察长石离子交换反应随时间的变化关系,进行了一系列不同反应时间的离子交换实验。

加热设备采用北京电炉厂生产的 SG2-1.5-12 型电阻炉,利用 Pt-Rh 热电偶控制温度,误差在 ± 5℃。实验温度为 810℃ ± ,反应时间分别为 12、24、36、48、60、72 h 不等。反应后的产物用去离子水反复振荡清洗,以去除没有反应的 NaCl。然后在 120℃ 条件下对样品进行烘干,以备分析测试。

利用 X 射线荧光光谱对反应前后的产物进行定量的成分分析,获得钠离子成分含量的变化特征。

分析在北京大学化学学院完成,使用德国 Bruker(布鲁克)公司的 S4-Explorer X 射线荧光光谱仪, X 光管电压为 50 kV,电流 20 mA,采用 LiF200 晶体,超薄 75 mm 镀窗。

2 实验结果

反应前长石矿物原样中含有 3.55% 的 Na₂O 成分,离子交换反应后的 Na₂O 含量见表 2。与 20 g NaCl 反应 12 h 后,长石粉中 Na₂O 的含量增加到了 9.05%,而与 40 g NaCl 反应后,长石中的 Na₂O 含量增加到了 9.98%,显然长石与 NaCl 熔盐发生了离子交换反应。而与 20 g 的 NaCl 反应 24 h 后,长石中 Na₂O 的含量增加得不大。反应时间增加到 36 h, Na₂O 的含量增加了 1.0%;从 36 h 到 72 h,长石中的 Na₂O 含量仅增加了 0.7%。这表明随着反应时间的延长,离子交换量也随之缓慢地增加。

表 2 长石与 NaCl 熔盐离子交换反应中随时间变化的 Na₂O 含量 XRF 分析结果

$w_B/\%$

Table 2 XRF analyses of Na₂O content for ion exchange reaction between feldspar and NaCl

NaCl 质量/g	20					40				
	12	24	36	48	72	12	24	36	48	72
Na ₂ O	9.05	9.33	10.1	10.5	10.8	9.98	10.3	10.4	10.9	11.9

上述实验结果显示,2 g 正长石与 40 g NaCl 的离子交换效果明显要比与 20 g NaCl 的交换效果好,说明长石离子交换反应程度与交换剂的浓度有一定的关系。40 g NaCl 与 2 g 长石反应 12 h 后,长石中

Na₂O 的含量增加了 6.43%,大于与 20 g NaCl 样品反应 24 h 后的离子交换量,说明反应速度变快了。反应时间 24 h 后离子交换的数量只是略微有些增长,离子交换的速度也随之放缓。反应时间 72 h 后

长石矿物的离子交换的量达到了 11.9% ,达到了它的最高值。从实验数据可以看出 ,正长石与 NaCl 熔盐的离子交换量与反应时间呈正相关关系 ,反应时间越长 ,Na⁺ 替代 K⁺ 的量越多。实验表明长石矿物中的碱性离子具有较好的化学活性 ,同价离子之间的交换反应效果明显。

3 离子交换量及分配系数

图 1 是 2 g 长石与 40 g NaCl 离子交换的 Na₂O 含量变化 XRF 谱图 ,反应产物中 Na₂O 含量随着反应时间的延长而增大。在反应 72 h 后 ,如果发生的全部是同价离子之间的交换 ,那么有 89.9% 的 K⁺ 被 Na⁺ 交换 ,表明熔盐的离子交换反应发生的较为彻底 ,但是还没有达到一个平衡点。

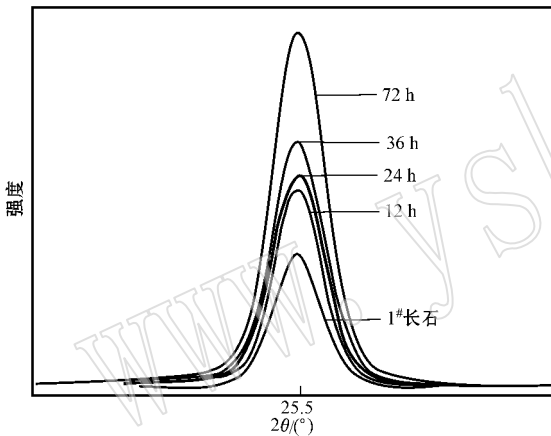
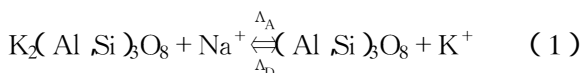


图 1 长石与 NaCl 熔盐离子交换反应 Na₂O 含量随时间变化 XRF 谱图

Fig. 1 XRF spectrum of Na₂O content variation after molten salt ion exchange reactions

离子在长石结构中的扩散是实现离子交换的关键 ,离子的交换速度受矿物结构特征所控制。人们很早就注意到了长石矿物的离子交换性能 ,但是由于交换速度缓慢 ,对它的研究还只是局限于成矿理论的研究方面 ,如元素的迁移和扩散等。长石矿物在 NaCl 熔盐体系中的离子交换反应 ,可用下式表示 :



式中 K⁺ 和 Na⁺ 是可交换阳离子 ,Δ 为表观分配系数 ,定义为 : Δ = Na 离子在长石相中的活度 / Na 离子在熔融剂中的活度 ,Δ_A (A = 吸附) 为阳离子 Na⁺

从盐相进入长石相中的分配系数 ,Δ_D (D = 解吸) 为阳离子 K⁺ 从长石相进入到盐相中的分配系数 (特雷米雍 ,1990) 。若 Δ_A = Δ_D ,则交换达到平衡 ,否则未达到平衡 ,表明有滞后效应。根据离子交换反应理论 ,离子交换反应动力学由两个独立工艺过程控制 : 矿物-熔盐界面交换和矿物内阳离子的扩散。

根据下式对实验中的分配系数 Δ 进行计算 ,获得反应的分配系数值 (表 3) :

$$\text{分配系数 } \Delta = \frac{\text{每克长石所交换的 Na 离子数}}{\text{每克 NaCl 中的 Na 离子数}} \quad (2)$$

表 3 长石与 NaCl 熔盐离子交换分配系数
Table 3 Ion exchange distribution coefficients for orthoclase and NaCl

离子交换 时间/h	交换的 Na ⁺ 数		分配系数 Δ	
	20 g NaCl	40 g NaCl	20 g NaCl	40 g NaCl
0	0	0	0	0
12	2.47E+21	2.87E+21	0.024	0.028
24	2.59 E+21	3.01E+21	0.025	0.029
36	2.92 E+21	3.09E+21	0.028	0.030
48	3.09 E+21	3.27E+21	0.030	0.032
72	3.22 E+21	3.70E+21	0.031	0.036

根据表 3 中的数据进行作图 ,获得了正长石与 NaCl 熔体的离子交换分配系数图 (图 2) 。由图 2 可以看出反应时间达到 36 h 后 ,正长石中钾、钠离子间的交换程度只呈缓慢的增加 ,可能接近于平衡状态。

离子交换分配系数与 1 的差值是衡量滞后效应大小的标准 ,这个数值越接近 1 ,表明离子交换的滞后效应越大 (特雷米雍 ,1990) 。长石矿物的表观分配系数在 0.024 ~ 0.036 之间变化 (表 3) ,从实验结果来看 ,反应中存在着一定的滞后现象。长石与 NaCl 熔盐的离子交换值随着反应时间的延长 ,离子交换量随之增大。在反应的初期阶段 ,离子交换速度明显较快 ,但 24 h 之后 ,离子交换的增长速度明显变缓 ,可能说明离子交换反应趋近了平衡 (图 2) 。滞后效应随着反应时间的延长而变小 ,离子交换反应的程度也变得越彻底。

4 讨论

长石与 NaCl 熔体的离子交换是一种固体与熔体间的复相反应 ,其交换过程包括 : ① 熔体中的阳离子通过长石表面向结构内扩散 ; ② 扩散进入长石中的阳离子与结构中的离子发生离子交换反应 ;

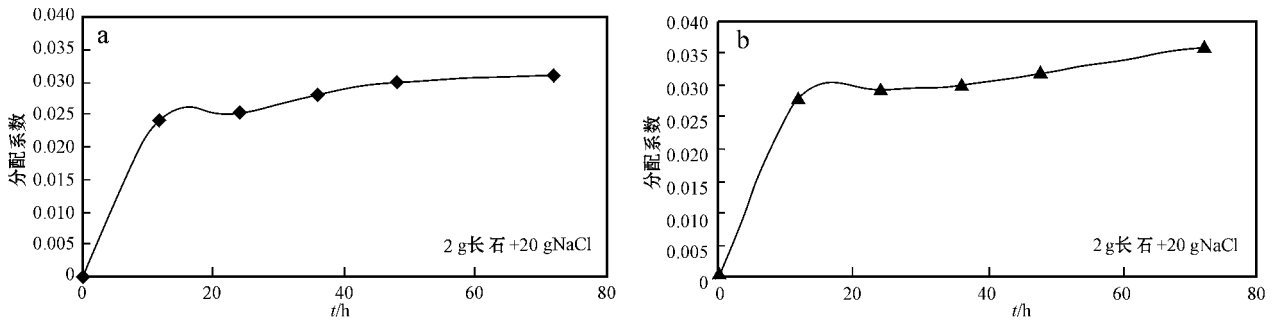


图2 长石与 NaCl 离子交换分配系数

Fig. 2 Ion exchange distribution coefficients for orthoclase and NaCl

③ 从长石矿物中交换出来的阳离子再向熔体中扩散。

从熔盐统计理论研究结果看,通常熔盐可以被看成是由离子组成的液体,离子间的化学键被看成是纯离子键,碱金属 Na、Ca、Sr、Ba 的卤化物熔盐可以被看成是离子熔体(特雷米雅,1990)。在较高的温度条件下,阳离子可获得足够高的能量,提高了离子的扩散速度,使交换反应易于进行(韩效钊等,2006; Gülönül *et al.*, 2012)。前人的反应实验表明在存在不同类型离子时,对称程度高的长石易于发生离子交换(Hellmann and Tisserand, 2006),这可能是由于对称程度高的长石结构中的空隙直径相对较大的原因。然而如果用离子半径较大的 K^+ 交代 Na^+ 时,长石从其晶体中释放出 Na^+ 的能力却较弱,这可以用离子半径的差异解释这一现象。半径较大的 K^+ (1.38 \AA) 比半径较小的 Na^+ (1.02 \AA) 更难与长石发生离子交换反应,因而 K^+ 很难进入钠长石的晶格中并与其中的 Na^+ 发生离子交换反应。

矿物离子交换的性质主要与矿物本身的结构特点、交换阳离子的性质和反应条件有关。由于正长石的高格架密度特点($FD=21.8$) (Baur and Joswig, 1996),使交换离子不能表现出常见的离子筛效应。但在高温条件下,温度的升高加速了离子交换反应的进行。这是因为温度升高可以增加离子的活化能,提高离子的扩散速度。在长石与 NaCl 熔盐离子交换过程中,尽管 Na^+ 的离子直径稍大于矿物结构空隙中的自由孔径,由于加热作用所造成的氧原子环的振动作用,交换仍然可以发生。在高温条件下,某些通常情况下不易发生的离子交换反应则也可以发生,这为正长石矿物材料用作离子交换剂提供了可能。

矿物离子交换过程中,无水的碱金属氯化物、硫酸盐或硝酸盐可以用来提供阳离子交换的熔盐溶液。正长石可以和这些碱金属的熔体在特定的温度条件

下发生离子交换反应,而不改变其晶体结构,从而显示出长石具有一定的离子交换效应。

正长石的离子交换反应主要是部分离子筛效应,这主要是由长石结构的空间效应所引起的不完全交换。由于长石的高格架密度特点使得在交换反应还没有进行完全时,熔体中的离子就进入到了长石矿物的结构中,占据了离子进出的通道,阻隔了内部没有被取代的可交换离子的路径,形成了不完全离子交换反应。

在正长石矿物中由于不同价态的离子与 SiO_4 骨架作用的键强方面的差异,高电价阳离子的移动性很小,而一价碱金属离子迁移率较大。Pelte 等(2000)计算出长石矿物离子交换容量为 3.9 meq/g ,这一离子交换容量数值高于丝光沸石的 2.62 meq/g 、毛沸石的 3.86 meq/g 和斜发沸石的 2.64 meq/g ,这也说明了长石矿物具有一定的离子交换能力,可以作为离子交换剂使用。在盐类熔体中进行离子交换反应的速度要远快于在室温条件下的反应速度,温度升高加快了化学反应的进程,并且有利于定量控制反应的进行。

正长石矿物的高温离子交换反应效应使得长石可以作为潜在的离子交换剂材料,这一效应已经被用于钾长石提钾实践中,也被用于制备氢长石和锂长石以及铅长石中(Muller, 1988; Liu *et al.*, 2006)。

5 结论

高格架密度的正长石矿物具有潜在的离子交换性,矿物格架中的 K^+ 、 Na^+ 等碱金属离子在一定的条件下可以和同价的阳离子发生离子交换反应,在一定条件下可以成为离子交换材料。通过将正长石在 $810^\circ\text{C} \pm$ 的高温条件下进行活化,可打破正长石原有的稳定结构,提高长石矿物的化学反应活性。

将 2 g 长石分别与 20 g 和 40 g 的 NaCl 熔盐混合,反应时间分别为 12、24、36、48、72 h 后,和 20 g NaCl 混合后长石中的 Na_2O 含量从 3.35% 相应达到了 9.05%、9.33%、10.1%、10.5% 和 10.8%;与 40 g NaCl 混合后长石中的 Na_2O 含量则相应变为 9.98%、10.3%、10.5%、10.9% 和 11.9%。计算熔盐交换反应的 Na^+ 分配系数,可以看出不同的熔盐浓度,分配系数不同。高浓度的 NaCl 熔盐相对于低浓度的熔盐,离子交换反应的分配系数值更高。

高温条件下正长石离子交换效应的揭示将为开发利用量多面广的长石矿物资源提供了实验证据,为更广泛地利用长石矿产资源提供理论和实验支撑,同时也为利用长石矿物潜在的环境污染治理功能提供了可能。

致谢 感谢北京大学鲁安怀教授为实验进行提供的帮助。

References

Baur W H and Joswig W. 1996. Mechanics of feldspar framework: crystal structure of Li-feldspar[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 121: 12~23.

Bernard Turley Mignon. 1990. *Molten Salt Chemistry: Principles and Applications*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 15~40(in Chinese).

Gülönlü İ, Karagüzel C, Çinar M, *et al.* 2012. Interaction of sodium ions with surfaces and its effect on the selective separation of Na- and K-feldspars[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 33(13): 233~245.

Han Xiaozhao, Hu Bo, Lu Yangling, *et al.* 2006. Kinetic analysis of ion-exchange process of potash feldspar with sodium chloride[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 57(9): 2201~2206(in Chinese).

Hellmann R and Tisserand D. 2006. Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 364~383.

Liu Rui, Lu Anhuai and Qin Shan. 2006. Synthesis of Pb-feldspar by ion exchange reaction and its implication[J]. *Acta Geologica Sinica*, 80(2): 175~179.

Muller G. 1988. Preparation of hydrogen and lithium feldspar by ion exchange[J]. *Nature*, 332: 435~436.

Pelte S, Flamant G, Flamand R, *et al.* 2000. Effects of thermal treatment on feldspar sorptive properties: identification of uptake mechanism[J]. *Minerals Engineering*, 13: 609~622.

Tepley III J F, Lundstrom C C, McDonough F W, *et al.* 2010. Trace element partitioning between high-An plagioclase and basaltic to basaltic andesite melt at 1 atmosphere pressure[J]. *Lithos*, 118: 82~94.

Xie Heping, Wang Yufei, Ju Yang, *et al.* 2012. Simultaneous mineralization of CO_2 and recovery of soluble potassium using earth-abundant potassium feldspar[J]. *Chinese Science Bulletin*, 57(26): 2501~2506(in Chinese).

附中文参考文献

贝尔纳·特雷米雍. 1990. 熔盐化学——原理和应用[M]. 北京: 冶金工业出版社, 15~40.

韩效钊, 胡波, 陆亚玲, 等. 2006. 钾长石与氯化钠离子交换动力学[J]. *化工学报*, 57(9): 2201~2206.

谢和平, 王昱飞, 鞠杨, 等. 2012. 地球自然钾长石矿化 CO_2 联产可溶性钾盐[J]. *科学通报*, 57(26): 2501~2506.