

钾长石水热制备钾霞石体系滤液循环实验研究

霍光祥, 路华龙, 段永华, 勾明雷, 高嘉屿, 陈紫宛

(河南科技大学化学化工学院, 河南 洛阳 471000)

摘要: 为提高水热法制备钾霞石工艺中钾长石硅的利用率及解决该工艺所产生的碱性废液问题, 本研究进行了钾长石水热制备钾霞石体系滤液循环实验, 探讨了反应时间、反应温度、硅铝比 SiO_2 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的摩尔比、碱浓度对硅的利用率及产物结构的影响, 并对反应历程进行了探究。通过对最优条件下的滤液进行循环实验, 探究了循环次数对硅的利用率、产物结构以及工艺稳定性的影响规律, 并对改进前后的工艺流程作了对比。结果表明, 当反应时间 4.0 h、反应温度 280°C、硅铝比 0.8、碱浓度 12 mol/L 时, 钾长石中硅的利用率可达 94.2%, 较工艺改进前提高了 60%, 产物钾霞石物相均一、品质优异, 循环工艺稳定。

关键词: 钾长石; 水热法; 钾霞石; 循环滤液; 利用率; 稳定性

中图分类号: TQ107.9

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)01-0207-09

Experimental study on circulation of filtrate of potassium feldspar hydrothermal preparation of kaliophilite system

HUO Guang-xiang, LU Hua-long, DUAN Yong-hua, GOU Ming-lei, GAO Jia-yu and CHEN Zi-wan
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

Abstract: To enhance the utilization ratio of silicon from potassium feldspar in the hydrothermal synthesis process of kaliophilite and address the issue of alkaline waste liquid produced by this process, this research carried out the filtrate recycling experiment in the hydrothermal synthesis system of potassium feldspar to kaliophilite. The effects of reaction time, reaction temperature, the molar ratio of SiO_2 to $\text{Al}(\text{OH})_3$ and alkali concentration on Si utilization and product structure were discussed, as well as by investigating the reaction process. The effect of the number of cycles on the utilization ratio of silicon, the structure of the product and the stability of the process were investigated by the circulating experiment of the filtrate under the optimal conditions. The reaction mechanism was further explored and the process before and after the improvement was compared. The results demonstrate that when the reaction time was 4.0 h, the reaction temperature was 280°C, the molar ratio of SiO_2 to $\text{Al}(\text{OH})_3$ was 0.8, and the alkali concentration was 12 mol/L, the utilization ratio of silicon in potassium feldspar could attain 94.2%, representing an increase of 60% compared to the process was improved. The product kaliophilite was homogeneous, superior quality and the recycling process was stable.

Key words: potassium feldspar; hydrothermal method; kaliophilite; circulating filtrate; utilization ratio; stability

Fund support: Key Project of Henan Province (212102210601)

收稿日期: 2024-09-13; 接受日期: 2024-12-06; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 河南省重点攻关项目(212102210601)

作者简介: 霍光祥(2000-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 钾长石综合利用, E-mail: huohuohuo1021@163.com; 通讯作者: 段永华(1979-), 男, 副教授, 博士, 研究方向: 矿产资源高值化利用, E-mail: paper_haust@163.com。

中国可溶性钾盐资源稀缺、分布不均,以盐湖卤水钾矿为主,主要分布在西藏藏北盐湖区、青海柴达木盆地和新疆罗布泊盐湖(张永生等, 2021),但是以钾长石为代表的难溶性钾资源储量丰富、分布较广(熊增华等, 2020)。我国钾肥需求量大,进口率常年处于50%以上,从保障我国农业用肥的安全角度而言,充分开发和利用钾长石中钾元素具有战略意义(张艳松, 2023)。

钾霞石常被用作催化剂、玻璃、发光材料等(徐德龙等, 2013; Song *et al.*, 2014; He *et al.*, 2019; Reziwanguli *et al.*, 2023),也是矿物钾肥的主要成分(李小燕等, 2015; 梁世栋等, 2020),钾霞石的研发可有效缓解我国钾肥长期依赖进口的问题。目前制备钾霞石的方法主要有焙烧法、溶胶-凝胶法、微波活化法和水热法。焙烧法是一种通过焙烧高岭土制备钾霞石的方法(Fu *et al.*, 2021),此方法制备的钾霞石粒径不均一、反应周期长、能耗高(车东晖等, 1997);溶胶-凝胶法是通过氨水调节pH值,使正硅酸乙酯-硝酸钾-硝酸铝-水体系迅速胶凝,将干凝胶进行热处理得到钾霞石的方法,此方法所得产品纯度高、颗粒大小均匀,但原料成本较高(郑骥等, 2007);微波活化法是以钾长石、碳粉和无机碱为原料,通过微波反应炉活化制备钾霞石的方法,此方法制备的钾霞石产品粒度小、比表面积大,但设备成本高且较难实现工业化(茹广川等, 2017);水热法是以钾长石为原料在高温高压条件下与碱性溶液反应制备钾霞石的方法。与其他方法相比,水热法制备钾霞石操作简单、原料价格低廉、制备周期短、具有较好的工业化前景(苏双青等, 2012; 马鸿文等,

2017, 2018),但钾长石水热法制备钾霞石的过程中会产生大量碱性含硅废液,钾长石中硅的利用率较低(苏双青等, 2013),约为33%,如何处理废液提高钾长石中硅的利用率是钾长石水热制备钾霞石实现工业化的一大难题。

本实验以钾长石为主要原料,通过向循环滤液中加入一定量的氢氧化钾溶液调整循环滤液碱浓度与原滤液碱浓度一致,再向其中加入氢氧化铝补充铝源,最后加入钾长石粉体,使循环体系的硅铝比与循环前保持一致,在一定温度条件下反应一段时间制得钾霞石,对钾霞石粉体进行物相分析与表征。此工艺中钾长石中钾的利用率和产品钾霞石的产率均有较大提高,且循环工艺稳定。与焙烧法、溶胶-凝胶法、微波活化法、传统水热法相比,本方法具有操作简单、原料价格低廉、制备周期短、原料利用率高、废液循环工艺稳定等优点,具有较好的工业化前景,但实现工业化之前需要解决碱性废液浓缩工艺能耗问题。

1 实验

1.1 实验原料与试剂

实验采用的原料主要有氢氧化铝、氢氧化钾、钾长石,其中氢氧化铝由江苏帝蓝化工原料有限公司提供,纯度 $\geq 99.8\%$,平均粒径为 $10\ \mu\text{m}$,工业级;氢氧化钾由青海盐湖镁业有限公司提供,纯度 $\geq 90\%$,片状,LM类II型工业级;钾长石来自洛阳嵩县某钾长石矿,其化学成分见表1。

表1 钾长石成分表

$w_{\text{B}}/\%$

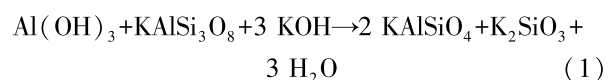
Table 1 Composition of potassium feldspar

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	其他	总量
含量	58.95	17.27	1.82	1.95	1.45	14.70	0.63	0.10	0.27	2.86	100

1.2 实验原理

钾长石水热制备钾霞石的化学反应式如式(1)所示。各反应物的作用过程为:Al(OH)₃在强碱性溶液中以Al(OH)₄⁻的形式存在;钾长石在碱性水热环境下,硅铝骨架结构被破坏,Si—O键和Al—O键断裂,硅和铝则形成可溶性的SiO₃²⁻和Al(OH)₄⁻,K⁺被释放到水热反应体系中,SiO₃²⁻在碱性环境中较为活跃,在OH⁻的催化作用下SiO₃²⁻与H₂O发生反

应形成[SiO₄]⁴⁻四面体,在后续水热转化过程中Al(OH)₄⁻和[SiO₄]⁴⁻发生配位反应生成含有Si—O—Al官能团的中间体,该中间体与K⁺发生缩聚反应生成钾霞石一级结构单元(KAlSiO₄大分子),钾霞石一级结构单元之间发生晶化反应,生成具有六方结构的钾霞石晶体。



1.3 实验方法

1.3.1 水热法工艺改进实验

称取一定量氢氧化钾和去离子水配制碱液,向其中加入一定量的氢氧化铝后,在 90~100℃ 下加热、搅拌,待氢氧化铝在碱液中完全溶解后,向其中加入一定量的钾长石,继续搅拌,使钾长石与碱液混合均匀,再将碱液转移到水热合成反应釜中,在一定温度下反应一段时间。反应结束后自然冷却至室温,抽滤,将滤饼洗涤至中性,在 150℃ 下干燥 10 h 后,得到钾霞石产品。采用单因素法,分别探究了反应时间 ($t_1 = 2.5 \sim 4.5$ h)、反应温度 ($t_2 = 220 \sim 300$ ℃)、硅铝比 [SiO_2 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 摩尔比 0.6~1.4]、碱浓度 ($C_{\text{KOH}} = 6 \sim 14$ mol/L) 对钾长石中硅利用率以及产物结构的影响,找出最优实验条件,对最优实验条件下的碱性含硅滤液进行收集,为后续循环过程准备。钾长石硅的利用率计算如式(2)所示。

$$n = m_1 w_1 / m w \times 100\% \quad (2)$$

其中 n 为钾长石中硅的利用率(%), m_1 为产物钾霞石的质量(g), w_1 为产物钾霞石的硅含量(%), m 为加入原料钾长石的质量(g), w 为钾长石的硅含量(%).

1.3.2 滤液循环实验

在最优实验条件下制备和收集碱性含硅滤液,向碱性含硅滤液中补加一定量氢氧化钾、水、氢氧化铝、钾长石粉体,调整滤液碱浓度和硅铝比与最优条件保持一致。待钾长石粉体与循环碱液充分混合后,将反应体系转移至水热合成反应釜,在一定温度条件下反应一段时间,反应结束后自然冷却至室温、抽滤、将沉淀物洗涤至中性、干燥得到产品、对产品进行物相分析与表征、收集碱性含硅滤液用于后续循环过程。

1.4 表征方法

物相分析采用日本 RigakuD/max-2200PC 型 X 射线衍射仪分析, Cu 靶, K_α 射线 ($\lambda = 0.1541$ nm), 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$; 热分析采用美国梅特勒-托利多 PE-STA8000 型热分析仪(TG-DSC)。以上分析在科学指南针实验服务中心完成。二氧化硅含量检测采用 ICPE-9820 型电感耦合等离子体光谱仪; 形貌分析采用日本 FlexSEM-1000 型扫描电子显微镜(SEM); 样品化学基团变化分析采用 IRTracer-100 型傅里叶变换红外光谱(FTIR), KBr 压片。以上分析在河南科技大学完成。其中碱浓度在酚酞指示剂的作用下通过标定后的盐酸进行滴定; 铝离子浓度

在溴酚蓝和 PAN 指示剂的作用下通过 EDTA 进行滴定(李文超等, 2023)。

2 结果与分析

2.1 水热法工艺优化实验

2.1.1 反应时间的影响

固定反应温度为 280℃, 硅铝比为 0.8, 碱浓度为 12 mol/L, 在此条件下进行实验, 考察反应时间对钾长石中硅利用率以及产物结构的影响, 结果见图 1。

由图 1 可知, 反应时间小于 3.0 h 时, 钾长石中硅利用率较低, 由 XRD 结果可知产物中存在钾长石的特征衍射峰; 当反应时间达到 4.0 h 之后, 钾长石中的硅利用率提升并不明显, 与 PDF#87-1707 标准卡片对比可知, 产物均为钾霞石, 这表明钾长石中的硅在碱液中 4.0 h 即可基本完全溶解, 并且此时产物钾霞石的衍射峰强度较大。

图 2 为不同反应时间下所得产物的微观结构图, 图 2a 为反应时间 2.5 h 产物的微观结构图, 可看出钾长石结构被破坏, 钾长石粉与碱液中的有效物质团聚为絮状物; 图 2b 为反应时间 3.0 h 产物的微观结构图, 可看出部分絮状物转化为六方结构的钾霞石晶体; 图 2c 为反应时间 3.5 h 产物的微观结构, 絮状物基本消失, 出现大量六方结构的钾霞石晶体; 图 2d 为反应时间 4.0 h 产物的微观结构, 絮状物完全消失, 具有六方结构的钾霞石晶体发生团聚现象。这表明随着反应时间的延长, 钾长石溶解后先逐渐转化为钾霞石的一级结构单元, 一级结构单元进行晶化反应得到钾霞石晶体, 最后钾霞石晶体之间相互作用发生团聚现象。

图 3 为不同反应时间下产物的 FTIR 图谱。3 398 cm^{-1} 和 1 654 cm^{-1} 处谱带为钾霞石物理吸附水的 O—H 伸缩振动, 987、690、610、464 cm^{-1} 处谱带为钾霞石的特征谱带, 987 cm^{-1} 处谱带为 Si(Al)—O 反对称伸缩振动, 690 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} 处谱带为 Si(Al)—O 对称伸缩振动, 464 cm^{-1} 处谱带为 Si(Al)—O 弯曲振动, 1 134、772、727、644、580、540、426 cm^{-1} 为钾长石特征谱带, 1 134 cm^{-1} 处谱带为 Si—O 伸缩振动, 772 cm^{-1} 处谱带为 Si—Si 伸缩振动, 727 cm^{-1} 处谱带为 Si—Al 伸缩振动, 644 cm^{-1} 和 580 cm^{-1} 处谱带为 O—Si—O 的弯曲振动, 540 cm^{-1} 处谱带为 O—Al—O 的弯曲振动, 426 cm^{-1} 处谱带为

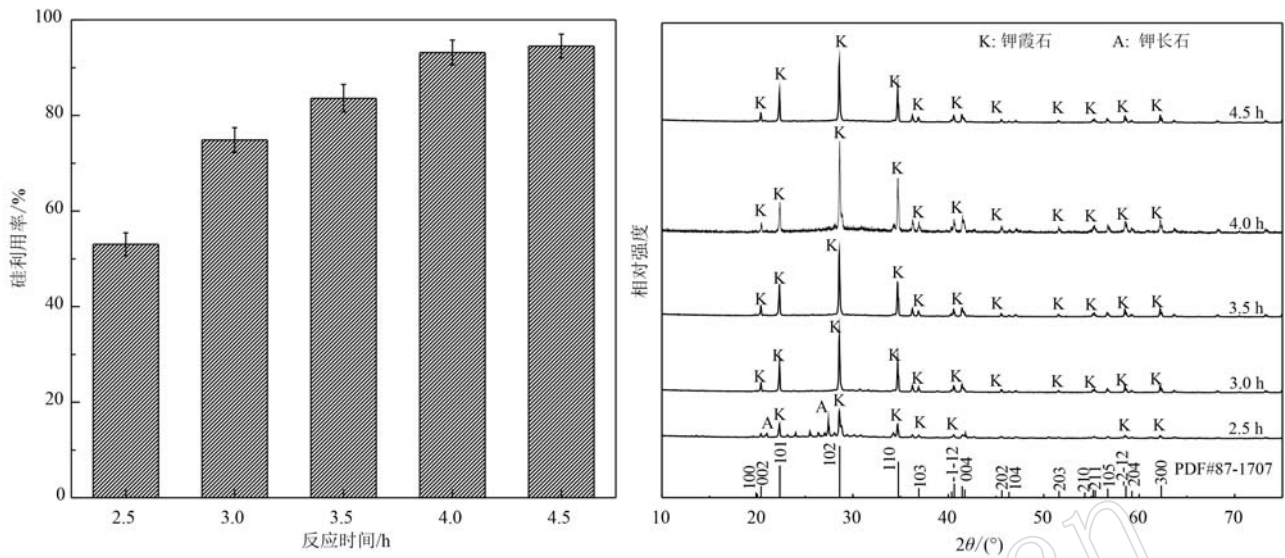


图1 反应时间对硅利用率及产物结构的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on silicon utilization and product structure

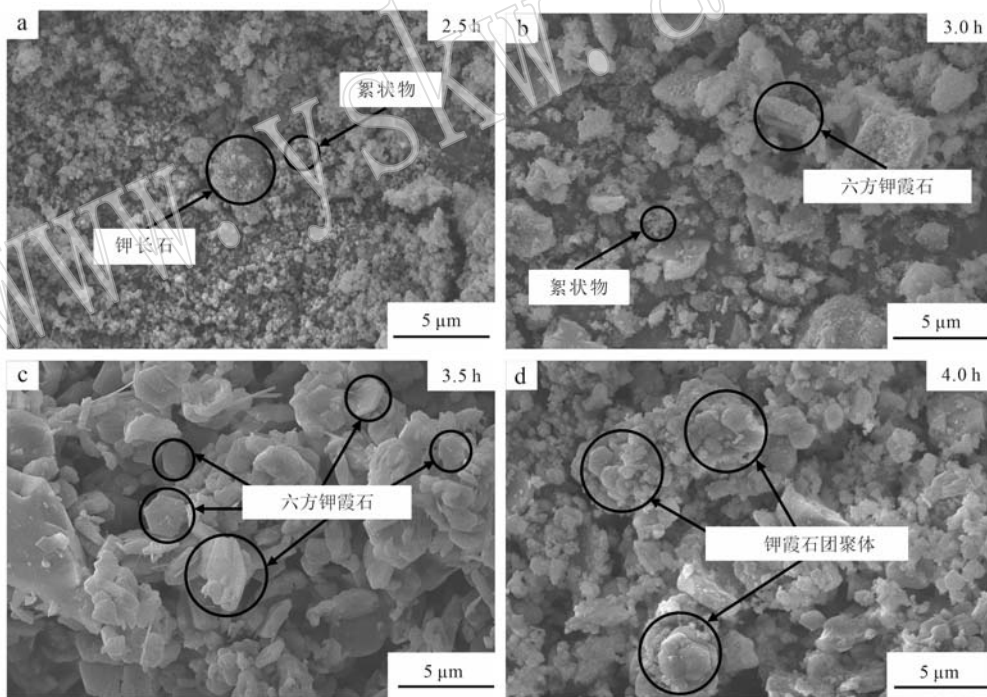


图2 不同反应时间下产物的微观结构图

Fig. 2 Microstructure of products at different reaction time

Si—O—Si 的弯曲振动。随着反应时间的延长,钾长石在 1134 cm^{-1} 、 $426\sim 772\text{ cm}^{-1}$ 处谱带消失,转化为钾霞石的 Si(Al)—O 谱带,这表明钾长石架状结构被破坏, Si—O—Si 键断裂, Al 进入到 Si—O 的骨架结构中,进而形成了 Si—O—Al 官能团,确定了钾霞石的形成(郑骥等, 2006; Liu *et al.*, 2020),

862 cm^{-1} 处谱带为石英 Si—O 伸缩振动,这是由于反应时间不足时,钾长石中未完全反应的硅在体系中以 SiO_2 的形式存在。

2.1.2 反应温度的影响

反应时间为 4.0 h,其他条件不变,在此条件下进行实验,考察反应温度对钾长石中硅利用率以及

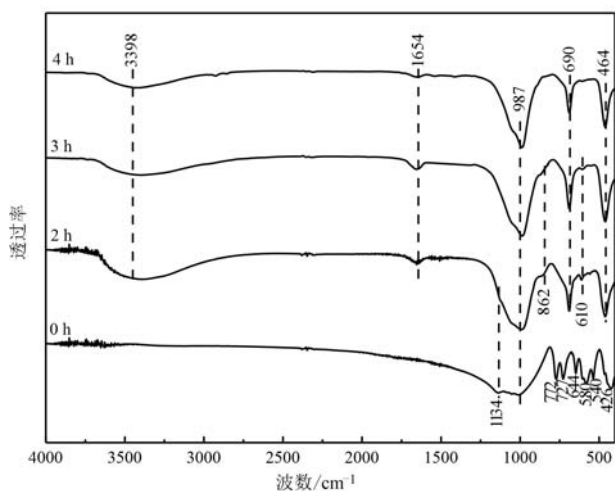


图 3 不同反应时间下产物的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of products at different reaction time

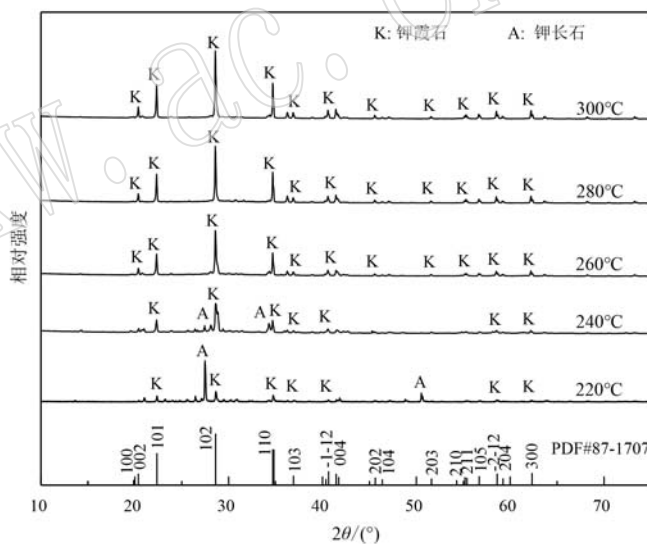
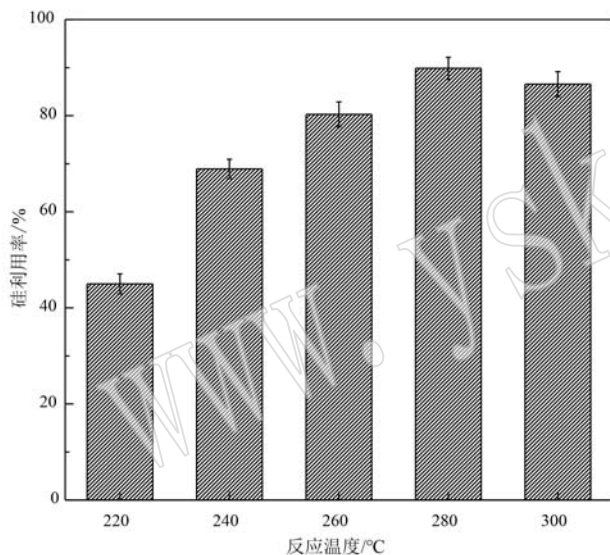


图 4 反应温度对硅利用率及产物结构的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on silicon utilization and product structure

用率逐渐降低,硅铝比为 0.8 时,钾长石中硅利用率达到 98%,结合式(1)可知,氢氧化铝的用量增加有利于反应的正向进行,可以使钾长石中的硅被更充分地利用,但当反应体系中引入过量的铝时,XRD 谱图显示产物中并无杂相,这表明过量的铝并未参与反应,而是以 $Al(OH)_4^-$ 的形式存在于碱液中。

2.1.4 碱浓度的影响

硅铝比为 0.8,其他条件不变,在此条件下进行实验,考察碱浓度对钾长石中硅利用率以及产物结构的影响,结果见图 6。

由图 6 可知,碱浓度小于 10 mol/L 时,钾长石中硅利用率较低且产物中存在未反应的钾长石,当碱

产物结构的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,反应温度低于 260°C 时,钾长石中硅利用率较低,产物 XRD 分析结果中存在钾长石的特征衍射峰;当反应温度为 280°C 时,钾长石中硅的利用率达到 89.8%,与 PDF#87-1707 标准卡片对比可知,产物均为钾霞石,当温度高于 280°C 时,钾长石中硅利用率略有下降,这表明较低的温度不易破坏钾长石的架状结构,温度过高时少部分钾霞石会溶于碱液中。

2.1.3 硅铝比的影响

反应温度为 280°C,其他条件不变,在此条件下进行实验,考察硅铝比对钾长石中硅利用率以及产物结构的影响,结果见图 5。

由图 5 可知,随着硅铝比的提高,钾长石中硅利

浓度达到 12 mol/L 之后,钾长石中的硅利用率提升并不明显,与 PDF#87-1707 标准卡片对比可知,产物均为钾霞石,结合式(1)可知,较大的碱浓度和 K^+ 浓度有利钾霞石的生成。

2.2 优化条件实验

根据单因素实验,得到钾长石水热法制备钾霞石改进后的最佳工艺条件为:反应时间 4.0 h、反应温度 280°C、硅铝比 0.8、碱浓度 12 mol/L。在此最佳工艺条件下进行 5 次重复验证实验,钾长石中硅利用率分别为 93.6%、94.1%、94.4%、94.3%、93.8% 钾长石中硅平均利用率达 94.04%,标准差为 0.336%,这表明实验具有良好的可重复性,并为后续滤液循

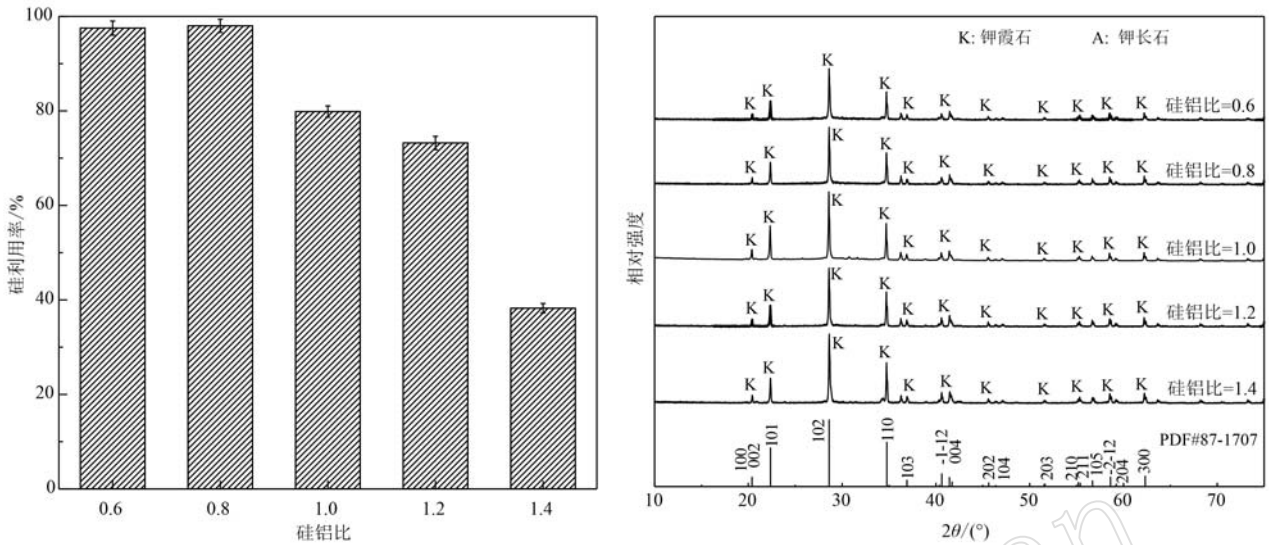


图5 硅铝比对硅利用率及产物结构的影响

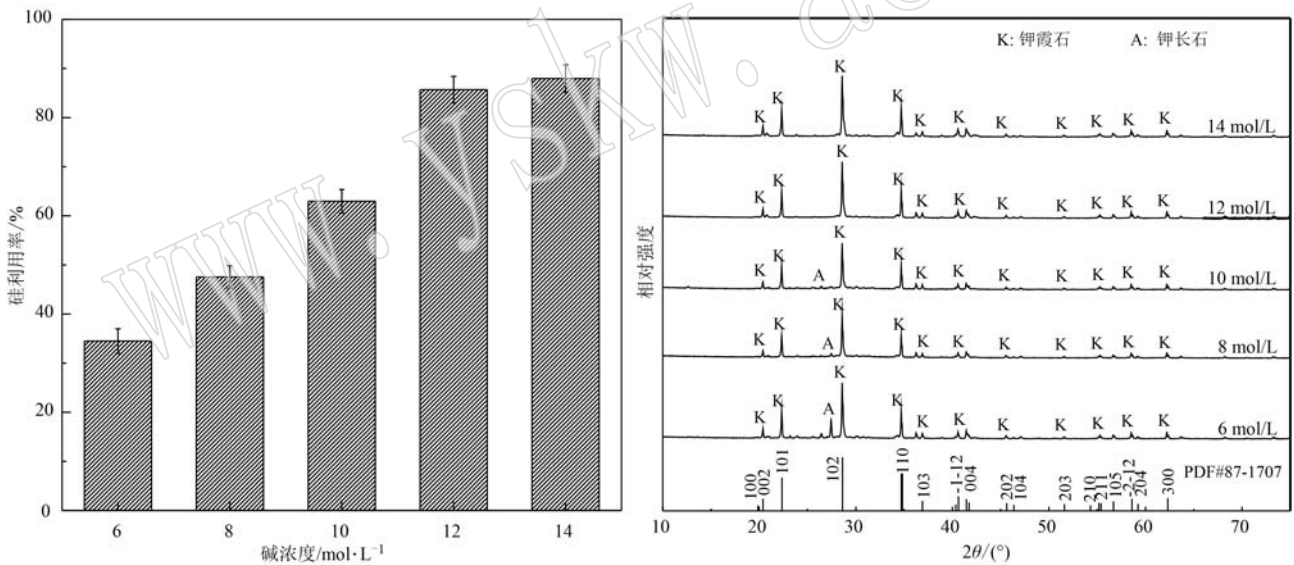
Fig. 5 Effect of the molar ratio of SiO_2 to $\text{Al}(\text{OH})_3$ on silicon utilization and product structure

图6 碱浓度对硅利用率及产物结构的影响

Fig. 6 Effect of alkali concentration on silicon utilization and product structure

环实验奠定了基础。

2.3 滤液循环实验

在最优条件下对碱性滤液进行循环,通过滴定与仪器检测相结合的方式测定碱性滤液的碱浓度、硅含量、铝含量,通过补加 KOH 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 H_2O 控制碱性滤液碱浓度和硅铝比与循环前一致,循环碱液 OH^- 、 Al^{3+} 、 SiO_3^{2-} 浓度及原料补加情况见表2。

结果表明,随着循环次数的增加,碱性滤液中硅的含量在 0.1 mol/L 水平上保持稳定,碱性滤液中铝

的含量先快速升高到 0.5 mol/L 之后变化缓慢,在 0.6 mol/L 的水平上保持稳定,滤液碱浓度先升高后在 10.5 mol/L 的含量水平上保持稳定,而碱性滤液剩余量随循环次数的增加影响较大,这是由于随着循环反应的进行,少量钾霞石微晶在碱性滤液中形成了胶体,吸附了一部分自由水。循环次数对钾长石中硅的利用率无明显影响,稳定在 93%。

循环产物物相结构表征如图7。可知,循环产物的衍射峰均为钾霞石特征衍射峰(PDF87-1707),

表 2 滤液循环实验结果

Table 2 Experimental results of filtrate circulation

循环序号	滤液离子浓度/mol · L ⁻¹			滤液体积/mL	补加原料质量/g			硅利用率/%
	OH ⁻	Al ³⁺	SiO ₃ ²⁻		KOH	Al(OH) ₃	H ₂ O	
1	8.02	0.12	0.135	82	89.45	18.36	118	94.27
2	9.51	0.30	0.105	151	44.27	16.04	49	92.24
3	9.80	0.59	0.144	100	70.76	14.79	100	93.11
4	10.13	0.53	0.107	155	36.53	13.20	45	92.01
5	10.46	0.51	0.094	153	34.78	13.31	47	93.15
6	10.81	0.50	0.103	144	37.39	13.82	56	92.86
7	10.79	0.54	0.112	130	46.17	13.98	70	93.00
8	10.39	0.53	0.098	144	40.82	13.50	56	93.21
9	10.37	0.54	0.097	163	29.56	12.71	37	92.38
10	10.75	0.60	0.084	165	24.72	11.67	35	93.37
11	10.66	0.59	0.115	115	56.49	14.04	85	93.62
12	10.52	0.61	0.106	124	51.94	13.42	76	93.64
13	10.71	0.58	0.101	155	31.31	12.55	45	92.42
14	10.68	0.59	0.124	105	62.56	14.48	95	93.77

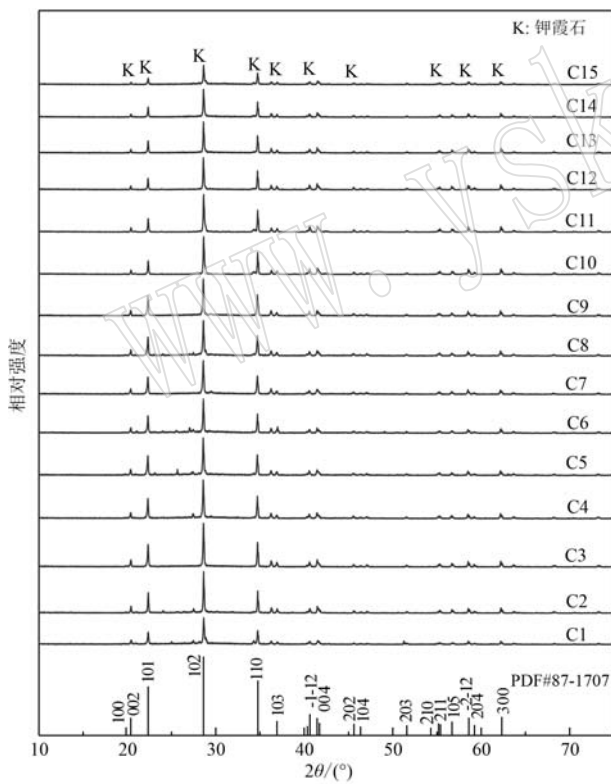


图 7 循环产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD pattern of the recycled product

且峰形尖锐、无杂峰出现,循环次数的增加对钾霞石的物相结构无明显影响,这表明钾霞石物相均一、循环工艺性能稳定。

产物钾霞石的 TG-DSC 曲线见图 8, 热重曲线表明在 30~1600℃ 时,钾霞石的总失重为 1.5%,

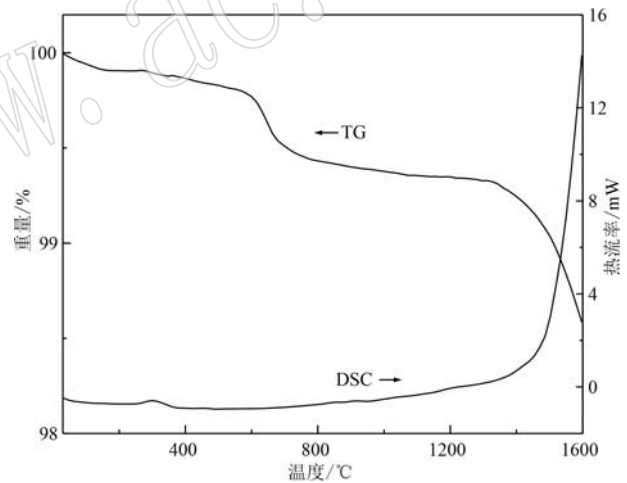


图 8 产物钾霞石 TG-DSC 曲线

Fig. 8 TG-DSC curve of the product potassium nepheline

在 30~200℃ 时钾霞石失重率为 0.1%,这是由于钾霞石中自由水被脱除,200~400℃,钾霞石没有明显的质量损失,在 300℃ 时,出现了较小的放热峰,这是由于钾霞石失去了结合水, TG 与 DSC 曲线表明,在 500~800℃ 失重率为 0.4%,1300~1600℃ 失重率为 0.8%,这是由于在 500~800℃ 时未转化为钾霞石的 Si—O—Al 中间体发生了解聚,在 1300~1600℃ 钾霞石架状结构逐渐被破坏,这表明循环产物钾霞石具有良好的热稳定性。

2.4 改进前后工艺流程对比

工艺改进前后流程对比如图 9。图 9a 为改进前工艺流程图,改进前工艺通过向碱性滤液中补加氧

化钙制备轻质硅酸钙,但目前轻质硅酸钙市场已过度饱和,若无法销售,副产物需以固体废弃物进行处理;图9b为改进后工艺流程图,改进后工艺通过向碱性滤液中补加氢氧化钾、氢氧化铝,充分利用碱性滤液中的硅生产钾霞石,这不仅降低了碱性滤液的处理成本、提高了钾霞石的产率、较工艺改进前钾长石中硅利用率提高了60%左右,并且提高了经济效益。

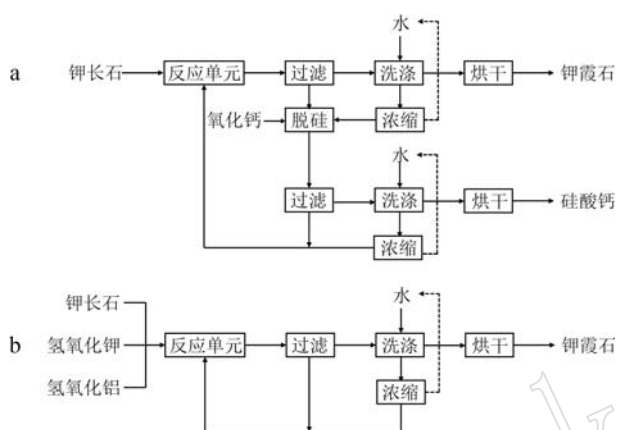


图9 改进前后工艺流程图

Fig. 9 Process flow chart before and after improvement

3 结论

对钾长石水热制备钾霞石的工艺进行了改进,实验结果表明,最佳制备条件为反应时间4.0 h、反应温度280℃、硅铝比0.8、碱浓度12 mol/L,该工艺条件下钾长石中硅的利用率为94%,较原有工艺中硅的利用率提高了60%。在最优条件下对滤液进行循环,循环过程中钾长石中硅的利用率相对稳定、钾霞石物相均一并且热稳定性良好。相比于原有工艺,水热循环工艺产率更高,对钾长石中硅的利用率更充分,且对环境友好,具有更高的经济效益和良好的工业化前景。

References

Che Donghui, Li Zhenhua and Gao Jianguo. 1997. Improvement of roasting process of synthetic potassium nepheline[J]. *Qilu Petrochemical Technology*, 25(4): 13~15 (in Chinese with English abstract).
Fu J X, Zhao Y J, Chen J G, *et al.* 2021. Study on the integrated roasting process of kalsilite ore-CaCl₂ · 2 H₂O system[J]. *Minerals Engineering*, 172(1): 106 996~107 009.

He Y P, Zhang J Y, Chen H, *et al.* 2019. Low-energy synthesis of kalio-phillite catalyst from circulating fluidized bed fly ash for biodiesel production[J]. *Fuel*, 257(12): 1~10.
Li Wenchao and Zhang Ning. 2023. Study on the determination of aluminum content in aluminum electrolyte by EDTA volumetric method [J]. *World Nonferrous Metals*, 30(6): 112~114 (in Chinese with English abstract).
Li Xiaoyan, Wan Fuwei, Peng Xueping, *et al.* 2015. Study on mineral composition of calcined potassium feldspar to produce silica-calcium-potassium fertilizer[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 34(12): 3 648~3 651, 3 669 (in Chinese with English abstract).
Liang Shidong, Li Xiaoyan, Wan Fuwei, *et al.* 2020. Experimental study on preparation of silica-calcium potassium fertilizer by calcination of potassium feldspar with different grades[J]. *Non-metallic Minerals*, 43(5): 1~4 (in Chinese with English abstract).
Liu X H, Jiang J P, Zhang H L, *et al.* 2020. Thermal stability and microstructure of metakaolin-based geopolymer blended with rice husk ash[J]. *Applied Clay Science*, 196(10): 1~12.
Ma Hongwen, Shen Jixue, Yang Jing, *et al.* 2017. Hydrolyzation-hydrothermal crystallization of nano-kaolinite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 45(5): 722~728 (in Chinese with English abstract).
Ma Hongwen, Yang Jing, Zhang Pan, *et al.* 2018. Reaction principle of potassium-rich syenite resources and potassium-salt production by hydrothermal alkali method in China[J]. *Earth Science Frontiers*, 25(5): 277~285 (in Chinese with English abstract).
Reziwanguli Y, Palidan A, Taximaiti Y, *et al.* 2023. Preparation of novel KAlSiO₄: Ce³⁺ broadband cyan-emitting phosphors via partial cation substitution for applications in white-light LEDs[J]. *Ceramics International*, 49(10): 19~28.
Ru Guangchuan, Li Cuiyan, Zhou Zhenfeng, *et al.* 2017. A method for preparing potassium nepheline by microwave activation of potassium feldspar and the potassium nepheline prepared by the method[P]. Shaanxi Province: CN201610214396. 9, 2017-12-26 (in Chinese with English abstract).
Song Q, Zhang H B, Shao J, *et al.* 2014. Preparation and characterization of Eu³⁺ doped Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂ transparent glass-ceramics[J]. *Gongneng Cailiao*, 45(17): 36~39.
Su Shuangqing, Ma Hongwen, Yang Jing, *et al.* 2012. Hydrothermal synthesis of hexagonal-potassium nepheline from microcline powder and its characterization[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 40(1): 145~148 (in Chinese with English abstract).
Su Shuangqing, Ma Hongwen, Yang Jing, *et al.* 2013. Hydrothermal

synthesis of hexagonal-potassium nepheline from potassium feldspar powder[P]. Beijing: CN201010543249.9, 2013-04-10 (in Chinese with English abstract).

- Xiong Zenghua and Wang Shijun. 2020. Review on development technology and industry of potassium resources in China[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 40(6): 1~7 (in Chinese with English abstract).
- Xu Delong, Xu Liang, Xue Qunhu, *et al.* 2013. Feasibility study on co-production process of potash fertilizer and cement using potash feldspar as raw material[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 32(2): 181~185(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yansong. 2023. Research on the Security Situation and Global Governance of China's Potassium Salt Resources[D]. Wuhan: China University of Geosciences (Wuhan) (in Chinese with English abstract).
- Zhang Yongsheng and Zheng Mianping. 2021. Metallogenic regularity and deep exploration technology demonstration of potash salt mineral bases in China[J]. Earth Science Frontiers, 28(6): 1~9 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Ji and Ma Hongwen. 2006. Preparation and characterization of potassium nepheline by rapid sol-gel method[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 25(4): 341~344 (in Chinese with English abstract).
- Zheng Ji and Ma Hongwen. 2007. Preparation of potassium nepheline by fast sol-gel method and its reaction mechanism[J]. Chinese Journal of Engineering, 53(1): 55~58 (in Chinese with English abstract).
- 梁世栋, 李小燕, 万夫伟, 等. 2020. 煅烧不同品位钾长石制备硅钙钾肥试验研究[J]. 非金属矿, 43(5): 1~4.
- 李文超, 张宁. 2023. EDTA 容量法测定铝电解质中铝含量的方法研究[J]. 世界有色金属, 30(6): 112~114.
- 李小燕, 万夫伟, 彭学平, 等. 2015. 煅烧钾长石生产硅钙钾肥的矿物组成研究[J]. 硅酸盐通报, 34(12): 3 648~3 651, 3 669.
- 马鸿文, 申继学, 杨静, 等. 2017. 钾霞石酸解-水热晶化纳米高岭石[J]. 硅酸盐学报, 45(5): 722~728.
- 马鸿文, 杨静, 张盼, 等. 2018. 中国富钾正长岩资源与水热碱法制取钾盐反应原理[J]. 地学前缘, 25(5): 277~285.
- 茹广川, 李翠艳, 周镇峰, 等. 2017. 一种钾长石微波活化制备钾霞石的方法及该方法制备的钾霞石[P]. 陕西省: CN201610214396.9, 2017-12-26.
- 苏双青, 马鸿文, 杨静, 等. 2012. 微斜长石粉体水热合成六方钾霞石及其表征[J]. 硅酸盐学报, 40(1): 145~148.
- 苏双青, 马鸿文, 杨静, 等. 2013. 利用钾长石粉体水热合成六方钾霞石的方法[P]. 北京市: CN201010543249.9, 2013-04-10.
- 熊增华, 王石军. 2020. 中国钾资源开发利用技术及产业发展综述[J]. 矿产保护与利用, 40(6): 1~7.
- 徐德龙, 徐亮, 薛群虎, 等. 2013. 以钾长石为原料钾肥-水泥联产工艺可行性研究[J]. 硅酸盐通报, 32(2): 181~185.
- 张艳松. 2023. 中国钾盐资源安全态势与全球治理研究[D]. 武汉: 中国地质大学(武汉).
- 张永生, 郑绵平. 2021. 中国钾盐矿产基地成矿规律与深部探测技术示范[J]. 地学前缘, 28(6): 1~9.
- 郑骥, 马鸿文. 2006. 钾霞石快速溶胶-凝胶法制备及表征[J]. 岩石矿物学杂志, 25(4): 341~344.
- 郑骥, 马鸿文. 2007. 快速溶胶凝胶法制备钾霞石及其反应机理[J]. 北京科技大学学报, 53(1): 55~58.

附中文参考文献

- 车东晖, 李振华, 高建国. 1997. 合成钾霞石焙烧工艺的改进[J]. 齐鲁石油化工, 25(4): 13~15.