

钾长石矿热分解过程的研究*

邱龙会 王励生 金作美

(四川联合大学应用化学系, 成都, 610065)

摘要 研究了钾长石矿热分解过程的反应行为和动力学。对6种钾长石体系进行了热力学分析, 计算了各反应在800~1600 K的 ΔG_T^0 , 并以此指导实验。研究了焙烧温度、停留时间和助剂配比对钾长石体系热分解为水溶性钾的影响, 得出最佳操作条件。添加0.9%添加剂I能使适宜焙烧温度由1323 K降至1223 K, 钾分解率可达84%。不加与加入添加剂I的2种钾长石体系热分解过程皆符合克-金-布动力学方程, 均受固膜扩散控制, 表观活化能分别为184.84 kJ/mol和158.9 kJ/mol, 并给出相应的动力学方程。

关键词 钾长石, 热分解, 热力学, 动力学

分类号 TQ 443.5

文献^[1,2]先后报道了以CaO(或CaCO₃)、CaO(或CaCO₃)与CaCl₂、石膏与CaO(或CaCO₃)作为钾长石热分解的助剂, 同时在工艺条件方面也做了不少工作, 但仅限于对特定矿的分析, 并且缺乏从热力学、动力学及反应机理方面深入系统研究, 仅郭峰等^[3]对碳还原高炉冶炼钾长石进行了热力学分析和动力学研究。

我们对钾长石体系热分解进行了热力学分析与计算, 以此指导工艺实验。研究了物料配比、焙烧温度、停留时间和添加剂对钾分解率的影响, 并在选定条件下进行了动力学实验, 拟定了钾长石矿热分解过程的动力学方程。

1 钾长石体系热分解的热力学分析与计算

利用热力学数据及CaO-A1₂O₃-SiO₂和K₂O-A1₂O₃-SiO₂^[4]体系相图, 对钾长石及其分别添加CaO、CaCl₂、CaSO₄、CaCl₂+CaO和CaSO₄+CaO 6种钾长石体系的热分解进行了分析, 并计算了大量可能反应在800 K、1000 K、1200 K、1400 K和1600 K时的 ΔG_T^0 。

1.1 钾长石及有关化合物的热力学稳定性分析

钾长石在1423 K熔融分解为白榴石(KAlSi₃O₈)和SiO₂, 可能出现的化合物有KS、Al₂O₃、Al₂Si₂O₇、KAlSi₂O₆、KAlSiO₄、KAlSi₃O₈等, 在CaO作用下进一步分解为Ca₂Al₂Si₂O₇、CaSi₂O₆等。在体系CaO-A1₂O₃-SiO₂中, 随组成与温度不同, 可能出现较稳定的复合氧化物: C₂S、CS、C₃S、C₃S₂、CA、CA₂、C₃A、C₁₂A₇、C₂AS、CA₂S₂、CAS和C₃AS₃等。在钾长石与CaO的热分解产物中, Datar D.^[1]认为以C₃S为主。

1.2 钾长石体系热分解的热力学计算

1.2.1 化学反应的 ΔG_T^0 的计算方法 各反应均按式(1)计算。热力学数据在文献^[5]中不能查得的可由文献^[6]提供。

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298 K}^0 - T \Delta \Phi \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{298\text{ K}}^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f, 298\text{ K}}^0(\text{产物}) - \sum \nu_i \Delta H_{f, 298\text{ K}}^0(\text{反应物})$, $\Delta \Phi_T = \Phi_{T,i}(\text{产物}) - \Phi_{T,i}(\text{反应物})$.

1.2.2 钾长石体系热分解反应的 ΔG_T^0 表 1 仅列出各体系具有代表性的反应和相应的 $\Delta G_{1200\text{ K}}^0$ 及 $\Delta G_{1600\text{ K}}^0$.

Table 1 ΔG^0 data of some representative reactions			
Reaction	$\Delta G_{1200\text{ K}}^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{1600\text{ K}}^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{SiO}_2$	443.72	427.39	(2)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{K}_2\text{O} + 1/3\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 13/3\text{SiO}_2$	215.08	200.80	(3)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 = 2\text{KCl} + 1/2\text{CaSi}_2\text{O}_7 + 1/2\text{CS}_2 + 11/2\text{SiO}_2$	65.43	51.45	(4)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 = 2\text{KCl} + \text{CaSi}_2\text{O}_7 + 4\text{SiO}_2$	11.72	-21.50	(5)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 = 2\text{KCl} + \text{CaSiO}_3 + 5\text{SiO}_2$	28.55	11.53	(6)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSi}_2\text{O}_7 + 4\text{SiO}_2$	56.43	5.36	(7)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CaSiO}_3 + 5\text{SiO}_2$	73.38	8.47	(8)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{CaSO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 3\text{SiO}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	222.95	28.67	(9)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CaO} = \text{K}_2\text{O} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6\text{C}_3\text{S}$	-56.76	-108.71	(10)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 12\text{CaO} = \text{K}_2\text{O} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 3\text{C}_3\text{S}$	-57.22	-61.12	(11)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 9\text{CaO} = \text{K}_2\text{O} + \text{CaSiO}_3 + 4\text{C}_2\text{S}$	-171.67	-202.18	(12)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 18\text{CaO} = \text{K}_2\text{O} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 5\text{C}_3\text{S}$	-210.47	-258.61	(13)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 14\text{CaO} = 2\text{KCl} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6\text{C}_2\text{S}$	-394.20	-420.61	(14)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 8\text{CaO} = 2\text{KCl} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 3\text{C}_2\text{S}$	-393.27	-391.35	(15)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaCl}_2 + 20\text{CaO} = 2\text{KCl} + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6\text{C}_3\text{S}$	-393.27	-444.72	(16)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaSO}_4 + 18\text{CaO} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6\text{C}_3\text{S}$	-340.24	-396.20	(17)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaSO}_4 + 20\text{CaO} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 6\text{C}_3\text{S}$	-346.52	-406.34	(18)
$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{CaSO}_4 + 11\text{CaO} = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10} + 3\text{C}_3\text{S}$	-347.02	-358.74	(19)

6 种钾长石体系的各代表反应的 ΔG_T^0 与 T 的关系示于图 1. 从图 1 可以看出, 钾长石直接加热分解或单独添加 CaSO_4 或 CaCl_2 时, 除反应 (5) $T > 1300\text{ K}$ 的 ΔG_T^0 为负外, 其余 ΔG_T^0 皆为正, 反应不能进行. 钾长石单独添加 CaO 时, 各反应 $\Delta G_{1600\text{ K}}^0$ 最低值为 -258.6 kJ/mol ; 钾长石分别添加 $\text{CaCl}_2 + \text{CaO}$ 或 $\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$ 时, $\Delta G_{1600\text{ K}}^0$ 最低值分别为 -444.7 kJ/mol 和 -406.3 kJ/mol , 上述 3 个钾长石体系的 $\Delta G_{1600\text{ K}}^0$ 皆为负值, 且负值较大, 反应可能进行, 其中趋势最大的反应都存在 C_3S 和 C_3A 两种产物. 在添加 $\text{CaSO}_4 + \text{CaO}$ 时, 反应趋势较大的反应物 KAlSi_3O_8 、 CaSO_4 和 CaO 的分子数之比在 1:1:8 到 1:1:20 之间.

2 实验部分

2.1 原料

四川某地钾长石矿, 在 MAX-III C 型衍射仪上进行了 X 射线粉晶衍射分析, 其主要成分

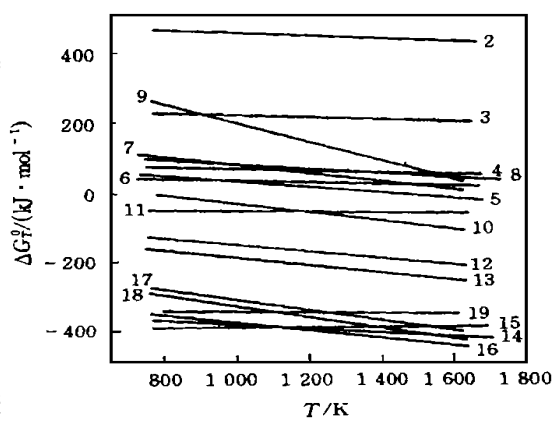


Fig 1 The relationship between Gibbs energy and temperature of representative reactions

为氟磷灰石、微斜长石和石英。用 H_2SO_4 分解制取湿法磷酸以回收磷, 将滤渣洗净烘干, 作为试验用钾长石试样, 其主要成分为磷石膏、微斜长石和石英, 部分氧化物含量见表 2, 分别由 SO_3 和 K_2O 的质量分数换算得到 CaSO_4 33.96% 和钾长石 (KAlSi_3O_8) 44.32%。

Table 2 Some components of microcline sample

Component	SO_3	K_2O	CaO	Free water	Crystal water	P_2O_5
w (%)	19.97	7.50	14.82	0.447	6.37	0.608

2.2 实验方法

实验中试剂均使用分析纯。钾长石全钾量由火焰光度法测定; 水溶性钾采用四苯硼酸钾重量法测定, 磷用双波长磷钒钼黄分光光度法在 722 型光栅分光光度计上测定; 钙由草酸钙沉淀法测定; SO_3 由 BaSO_4 重量法测定。

将精确称量的钾长石试样与助剂充分混匀, 置于坩埚内, 放入 RJXG-5-13 型高温箱式电炉中, 由 XM T-101 型温度显示调节仪调控, 温度误差 $\pm 3^\circ\text{C}$, 达指定温度及停留时间后取出烧成物, 在室温下冷却后磨细, 测定其中水溶性钾, 由 (2) 式计算钾分解率 R 。

$$R = \frac{W_{\text{K}_2\text{O}}}{w \times w_{\text{K}_2\text{O}}}$$

(2)

式中, $W_{\text{K}_2\text{O}}$ 为水溶性 K_2O 重量, w 和 $w_{\text{K}_2\text{O}}$ 分别为钾长石试样重量及其 K_2O 的重量百分比。

3 结果与讨论

3.1 添加 CaSO_4 对钾分解的影响

在钾长石试样中加入少量石膏使 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与钾长石等重, 将试样在 1 223 K、1 323 K 和 1 423 K 下分别焙烧 4.0 h, 测得钾提取率皆小于 0.5%, 可以认为在 1 423 K 以下, 单独添加石膏不能分解钾长石为水溶性钾盐, 这与热力学计算相符。

3.2 添加 CaSO_4 和 CaCO_3 对钾分解率的影响

焙烧温度 1 323 K、停留时间 3.0 h 及不同物料配比 (固定钾长石与石膏重量之比为 1:1) 下的钾分解率列于表 3。其中 CaCO_3 /钾长石的钙量为物料总钙量减去石膏的钙量。

Table 3 The effect of substance weight ratio on the potash decomposition rate R

$m(\text{CaCO}_3)/m(\text{KAlSi}_3\text{O}_8)$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
R (%)	47.06	54.91	65.46	76.48	83.37	83.56	84.33	84.64	84.96

表 3 表明, 当 CaCO_3 为钾长石重量的 3 倍时, 钾分解率达 83.4%; 再增加到 5 倍时, 钾分解率无明显增加。可以看出, 适宜的物料配比 $m(\text{钾长石})/m(\text{石膏})/m(\text{CaCO}_3) = 1/1/3$; 经换算, 相对应的反应物分子比 $m(\text{钾长石})/m(\text{石膏})/m(\text{CaO}) = 1/1/19.12$ (其中 CaO 为反应物料总钙量减去与钾长石等物质的量的石膏中的钙量), 这与热力学计算的结果相符合。因而试验选用物料配比 $m(\text{钾长石})/m(\text{石膏})/m(\text{CaCO}_3) = 1/1/3$ 。

3.3 停留时间对钾分解率的影响

在焙烧温度 1 323 K 下进行实验, 结果示于图 2(A)。时间从 0.5 h 到 2.0 h, 钾分解率增加较快, 至 3.0 h 时, 钾分解率达 84%, 继续延长停留时间, 钾分解率增加不明显。

3.4 焙烧温度对钾分解率的影响

在 1 248~1 423 K 范围内及停留时间 3.0 h 下, 研究了焙烧温度对钾分解率的影响, 结果示于图 2(B)。图 2(B) 表明, 焙烧温度由 1 248 K 升到 1 323 K, 钾分解率快速增加, 在 1 323 K 以上, 升高温度钾分解率无明显增加。因此, 适宜的焙烧温度为 1 323 K。

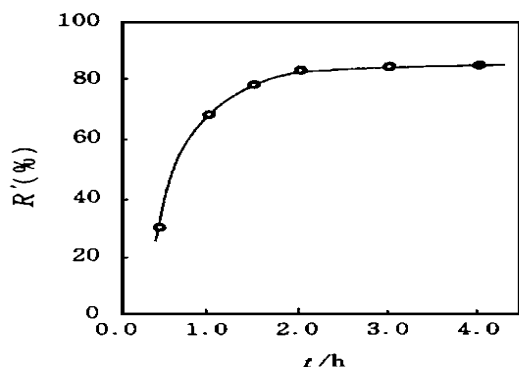


Fig 2 The effect of retention time t on the potash decomposition rate R

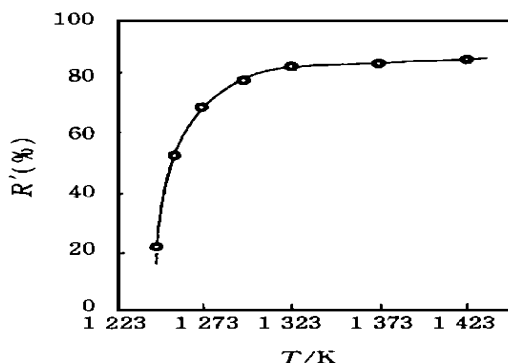


Fig 3 The effect of roasting temperature on the potash decomposition rate R

3.5 添加剂 I 对钾分解率及焙烧温度的影响

对多种添加剂进行了筛选,发现添加剂 I 有较明显的作用。在 m (钾长石) : m (石膏) : m (CaCO_3) = 1 : 1 : 3 的体系中,加入不同量的添加剂 I, 分别在 973~1 373 K 范围内进行焙烧实验,停留时间为 3.0 h, 结果示于图 4。可以看出,加入添加剂 I 的适宜量为 0.9%, 相应的适宜焙烧温度由不加添加剂 I 时的 1 323 K 降至 1 223 K, 此时钾分解率为 83.87%。说明添加剂 I 能有效降低焙烧温度,但不能提高钾分解率。

3.6 动力学实验

在实验选定的最佳物料配比条件下,分别研究了不加入添加剂 I 和加入 0.9% 添加剂 I 的 2 种条件下,钾长石热分解过程动力学。在不同反应温度下测定钾分解率与反应时间的关

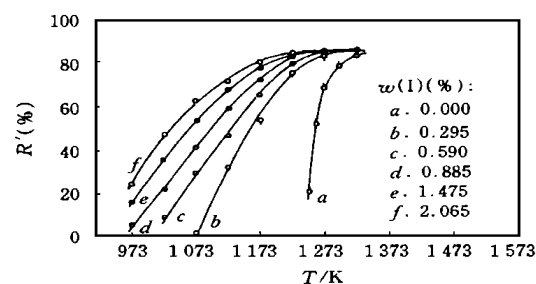


Fig 4 The effect of additive I on the potash decomposition rate R

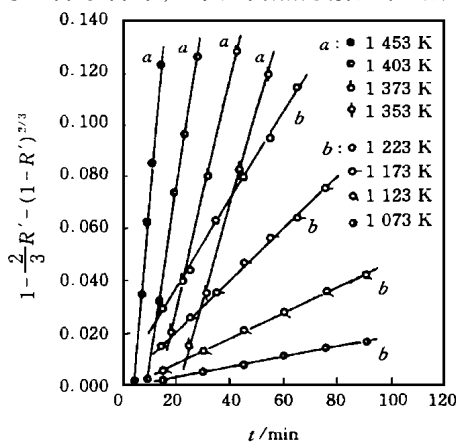


Fig 5 The relationship between the potash decomposition rate and roasting time

w (Additive I) (%): a. 0.0; b. 0.9

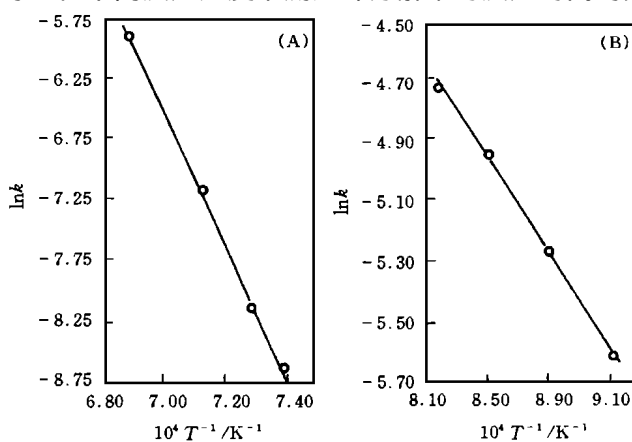


Fig 6 The relationship between apparent rate constant k and roasting temperature T

w (Additive I) (%): a. 0.0; b. 0.9

系, 分别代入常见的固-固反应动力学模型尝试, 发现在 2 种物料配比条件下, 钾长石热分解过程均符合克-金-布动力学方程[式(3)], 说明其热分解过程皆受固膜扩散控制。用最小二乘法线性回归, 可得良好的直线关系, 直线斜率即为其表观速率常数 k , 见图 5。

$$1 - (2/3)R - (1 - R)^{2/3} = kt \quad (3)$$

利用各温度下的表观速率常数 k 和 Arrhenius 公式, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图得直线, 用直线斜率分别求取钾长石体系热分解过程的活化能, 不加入添加剂 I 时为 184.4 kJ/mol [图 6(A)]; 加入 0.9% 添加剂 I 时, 活化能降低到 158.9 kJ/mol [图 6(B)]。相应的动力学方程可表示如下:

不加添加剂 I 时,

$$1 - (2/3)R - (1 - R)^{2/3} = k_0 e^{-184400/RT} t \quad (4)$$

加入 0.9% 添加剂 I 时,

$$1 - (2/3)R - (1 - R)^{2/3} = k_0 e^{-158900/RT} t \quad (5)$$

参 考 文 献

- 1 Saxena E., Datar D., Zaheer S. *et al.* Trans Indian Ceram Soc., 1956, **19**: 12
- 2 Bakr M. Y., Zatout A. A., Mohamed M. A. *et al.* Interceram, 1979, **28**(1): 34
- 3 GUO Feng (郭峰), YUAN Xiao-Chun (袁孝淳). Chemical Fertilizer Industry (化肥工业), 1986, (4): 25
- 4 DING Zi-Shang (丁子上), WANG Min-Quan (王民权), LIN Yun-Fei (林云飞) *et al.* Physical Chemistry of Silicates (硅酸盐物理化学), Beijing: Chinese Architectural Industry Press, 1980: 232
- 5 YE Da-Lun (叶大伦). Handbook of Thermodynamical Data of Practical Inorganic Compounds (实用无机物热力学数据手册), Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981
- 6 LIN Chuan-Xian (林传仙), BAI Zheng-Hua (白正华), ZHANG Zhe-Ru (张哲儒) *et al.* Handbook of Thermodynamical Data of Ores and Related Compounds (矿物及有关化合物热力学数据手册), Beijing: Science Press, 1985

Studies on the Thermal Dissociative Process of Microcline

QIU Long-Hui*, WANG Li-Sheng, JIN Zuo-Mei

(Applied Chemistry Department, Sichuan Union University, Chengdu, 610065)

Abstract The microcline- CaSO_4 - CaO system was determined to be used to obtain K_2SO_4 by thermodynamical analysing and computing lots of possible reactions of microcline systems. The effects of roasting temperature, time and ratios of reactants on the potassium recovery of the microcline- CaSO_4 - CaCO_3 were studied and the favorable conditions were determined as follow: 1323 K , 3.0 h , $m(\text{microcline}) : m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : m(\text{CaCO}_3) = 1 : 1 : 3$. In the presence of 0.9% additive I, the roasting temperature decreased from 1323 K to 1223 K and the potassium recovery was 84%. Kinetic experimental data of the two systems with or without additive I both fitted a diffusion-through-product-layer-reaction-control model, and their kinetic equations were presented with apparent activation energies $184.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $158.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ respectively.

Keywords Microcline, Thermal dissociation, Thermodynamics, Kinetics

(Ed: I, G)