

文章编号:1674-2869(2017)06-0607-04

# 氧化-柱撑/离子交换法水云母中的提钾研究

姚东辉,黄志良\*,李紫谦,危钰

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

**摘要:**为缓解我国钾资源的供需矛盾,采用氧化-柱撑/离子交换法从水云母中提取钾元素.在60℃温度条件下,水热反应水云母和氧化剂、柱撑剂、离子交换剂等反应试剂,过滤反应液,从滤液中得到可溶性钾盐.通过原子吸收分光光度计和X射线衍射,测定反应后提钾率和云母脱钾过程中的结构变化.实验结果表明,经过氧化-柱撑/离子交换后的水云母的层状硅酸盐结构未被破坏,基面间距由1.0 nm 扩张到4.0 nm,14 h内层间K<sup>+</sup>几乎被全部提取出来,提钾率高达98%.

**关键词:**水云母;钾;氧化;柱撑;离子交换;基面间距

**中图分类号:**TD985 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2017.06.014

## Extracting Potassium from Hydromica by Oxidation-Pillar/Ion Exchange Method

YAO Donghui, HUANG Zhiliang\*, LI Ziqian, WEI Yu

School of Materials and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

**Abstract:** To alleviate the supply and demand contradiction of potassium resources in China, we proposed a new oxidation-pillar/ion exchange method for extracting potassium from hydromica. The soluble sylvite was obtained by mixing oxidant, pillared agent and ion-exchange agent in hydration reaction system at 60 °C. The extracting ratio of potassium was measured by atomic absorption spectrophotometer and the structural change of hydromica in the process of potassium release was characterized by X-ray diffraction. The experimental results indicate that product still keeps the structure of layer silicates by oxidation-pillar/ion exchange, the basal spacing of hydromica was expanded from 1.0 nm to 4.0 nm and the extraction rate of potassium is up to 98% in 14 h.

**Keywords:** hydromica; potassium; oxidation; pillar; ion-exchange; basal spacing

据2012年-2017年中国非金属矿行业市场供需与投资前景预测深度研究报告,钾是中国最为紧缺的2种非金属矿产品之一<sup>[1]</sup>.钾资源的赋存状态主要有3种:可溶性固态钾盐矿;可溶性液态盐湖卤水或海水;难溶性含钾矿物.目前对钾资源的提取主要集中在可溶性固态钾盐矿和可溶性液态

盐湖卤水或海水这2种可溶性钾资源上<sup>[2]</sup>,对第3种难溶性的含钾矿物还处于开发试验阶段.然而我国面临的资源局面是,一方面可溶性钾资源随着开采工作的进行,日益短缺;另一方面,大量的难溶性含钾矿物并未被很好地开发利用<sup>[3]</sup>.因此,难溶性含钾矿物的利用可以缓解我国钾资源的供需矛盾.

收稿日期:2017-04-21

基金项目:国家自然科学基金(51374155);湖北省科技支撑计划(2014BCB034,2015BAA105);湖北省自然科学基金(2014CFB796)

作者简介:姚东辉,硕士研究生. E-mail:2991850649@qq.com

\*通讯作者:黄志良,博士,教授. E-mail:hzl6455@126.com

引文格式:姚东辉,黄志良,李紫谦,等.氧化-柱撑/离子交换法水云母中的提钾研究[J].武汉工程大学学报,2017,39(6):607-610.

YAO D H, HUANG Z L, LI Z Q, et al. Extracting potassium from hydromica by oxidation-pillar/ion exchange method [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(6):607-610.

我国目前探明的难溶性钾资源70%赋存于震旦-寒武系与胶磷矿伴生的含钾页岩中,其载钾矿物为水云母( $K_2O$ 的质量分数达8%~11%)。胶磷矿已经得到开采和利用<sup>[4]</sup>,但大量伴生含钾页岩被丢弃,造成巨大的资源浪费,从胶磷矿伴生含钾页岩中提钾,做到资源的合理利用,具有重大意义,其技术关键就是要从其载钾矿物水云母中提钾。

钾在水云母中的结构位置是作为铝代硅现象的补偿电荷,以离子键合力存在于水云母层间,因此一般阳离子难以将其从层间结构中置换出来,形成可溶性的钾离子。目前的提钾方法集中在基于破坏云母结构的前提下进行,一是利用氢氟酸或其他混酸(如高氯酸和氢氟酸)在高温或高压的条件下,直接蚀变云母四面体晶格,摧毁钾离子静电束缚力的来源,使其游离出来<sup>[5]</sup>,二是采取高温焙烧法,将云母在600℃~1 000℃的高温条件下与其它配料混合焙烧,热解云母晶格,使钾元素和其它元素形成可溶性钾盐<sup>[6]</sup>。基于破坏云母结构的提钾方法是一次性的,不利于资源综合利用。实际上云母因其良好的片层结构和硅氧结构的良好热稳定性及抗酸碱能力,在石油裂解和高分子改性等领域均有其重要用途。因此提出一种既高效又低耗能,且不破坏云母良好片层结构的新方法十分必要。

本课题组经过多年来对宜昌地区的胶磷矿物研究,以胶磷矿伴生含钾页岩中的载钾矿物——水云母作为研究对象<sup>[7-11]</sup>,在水热条件下将水云母氧化处理,使水云母八面体位中的低价钒离子价态升高,降低水云母四面体片层电负性,从电荷密度上削弱层间钾离子受到的库仑力束缚,利用这种“库伦效应”使钾离子更容易被钡离子置换出来。并且在反应过程中加入柱撑剂十八烷基三甲基氯化铵(stearyl trimethyl ammonium chloride, STAC),增大水云母层间距,从离子键力上减弱钾离子的库仑力束缚,同时扩宽钡钾交换的反应通道,利用这种“空间效应”使提钾过程时效更高。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

黑云母:购自于河北灵寿,墨绿色片状,将其研磨成粉后备用。硝酸钡和十八烷基三甲基氯化铵:分析纯,购自于阿拉丁试剂有限公司。稀盐酸(0.5 mol/L)和蒸馏水均由实验室自制。

### 1.2 实验过程

氧化/离子交换实验:在分析天平上称取2.0 g水云母原矿粉,将其置入250 mL的玻璃锥形瓶内,

并缓慢倒入200 mL饱和硝酸钡溶液,然后将实验室自制的0.5 mol/L的稀盐酸逐滴加入溶液中,调节pH值为3,密封置入恒温水浴锅中搅拌,每隔1 h取出锥形瓶,收集反应后的样品,反复试验直到反应时间为20 h,收集得到钡云母样品。

氧化-柱撑/离子交换实验:称取2.0 g水云母原矿粉,将其置入250 mL的玻璃锥形瓶内,缓慢倒入200 mL饱和硝酸钡溶液和十八烷基三甲基氯化铵,用稀盐酸调节pH值为3,密封置入恒温水浴锅中搅拌,每隔1 h取出锥形瓶,收集反应后的样品,反复试验直到反应时间为20 h,收集得到柱撑云母样品。

### 1.3 表征方法

用原子吸收分光光度计(澳大利亚GBC科学仪器公司,GBC AVANTAM型)检测黑云母提钾产品中剩余钾含量。样品经氢氟酸溶解后用原子吸收分光光度法测定其中的钾元素含量,提钾率 $E_k=[\omega(K_{\text{原矿}})-\omega(K_{\text{提钾后}})]/\omega(K_{\text{原矿}})\times 100\%$ 。

采用转靶多晶粉末X-射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪用于对样品进行结构表征:Bruker D8 ADVANCE,产自德国。测试参数:铜靶,工作电压为40 kV,X-射线波长为0.154 18 nm,工作电流为40 mA,扫描速度为0.010 23(°)/s,扫描角度5°~50°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对提钾率的影响

氧化/离子交换和氧化-柱撑/离子交换的提钾率与反应时间的变化关系如图1所示。

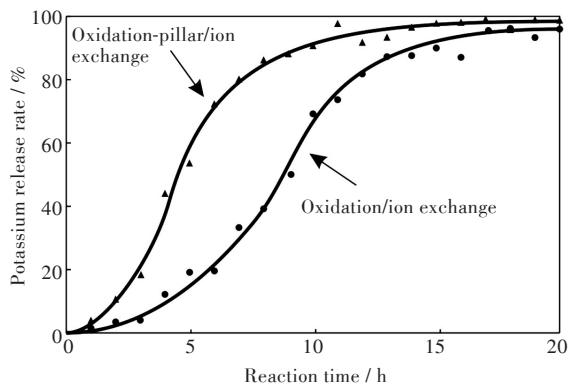


图1 氧化-柱撑/离子交换和氧化/离子交换脱钾率

Fig. 1 Potassium release rates by oxidation-pillar/ ion exchange method and oxidation/ion exchange method

从图1可以看出,未加入柱撑剂,采用氧化/离子交换法提钾,随着反应时间的延长,钾离子脱出率呈现明显上升趋势,脱钾率与反应时间的关系曲线为类“S”型曲线,“S”型曲线的两处拐点间隔

约6 h. 在0 h~6 h的反应时间内,脱钾率随着反应时间的延长,上升趋势较缓,脱钾率为0~20%. 这段时间的脱钾,发生在水云母层边缘部分,为脱钾初始阶段,脱钾动力主要是云母晶格中和水溶液中的Ba<sup>2+</sup>溶度差. 在6 h~12 h的时间段,曲线陡升,脱钾率为20%~80%,这段时间的脱钾区域由边缘逐渐向水云母片层中央区域靠近,为脱钾中期阶段,此时当1个Ba<sup>2+</sup>取代2个K<sup>+</sup>时,会产生1个点缺陷的空位. 其缺陷表达式如下:



产生的点缺陷空位可以为Ba<sup>2+</sup>持续进入水云母层间提供空位着床,加速钡钾交换的进行. 在6 h~20 h的时间段内,随着反应时间的延长,上升趋势再一次变得平缓,并且最终趋近于直线,脱钾率为80%~95%,这段时间为脱钾末期,逐渐到达Ba<sup>2+</sup>交换K<sup>+</sup>量的极限,含钾水云母转变为钡云母.

加入柱撑剂后,通过对比可以看出,氧化-柱撑/离子交换的脱钾率曲线和氧化/离子交换的脱钾率曲线趋势走向基本相同. 但达到相同提钾率所需要的时间明显缩短(如:达到50%提钾率左右时,用“氧化-柱撑/离子交换法”所需时间较“氧化/离子交换法”缩短一半),表明柱撑剂的加入仅仅加快了反应速率,而整个脱钾反应过程仍和氧化/离子交换法相类似. 分析表明:柱撑剂进入到云母层间后,撑开水云母晶层,减弱层间钾离子和四面体层六方环氧之间的静电库仑力,增大的层间距又拓宽了钡钾交换过程的钾钡出入通道<sup>[12-14]</sup>,这种“空间效应”进一步促进钡/钾离子的交换过程,在14 h内能将水云母层间钾离子几乎全部提取出来,提钾率高达98%.

2.2 提钾产品物相分析

将水云母原矿和脱钾产物进行XRD分析表征,分析样品物相变化,结果见图2.

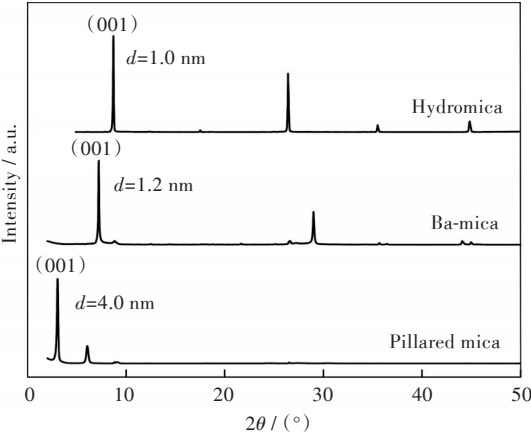


图2 水云母和钡云母与柱撑云母的XRD图

Fig. 2 XRD patterns of hydromica, Ba-mica and pillared mica

从图2可以看出,钡云母样品中原水云母(001)(d=1.0 nm)峰近乎消失,出现了新的(001)\*特征峰,d=1.2 nm. 两者相比较,层间距扩大了约0.2 nm,这是因为取代层间K<sup>+</sup>的Ba<sup>2+</sup>在云母层间以大半径水合钡离子形式存在,包裹的水分子略微撑开了水云母层,此现象和Yu等<sup>[15]</sup>观察到的现象一致.

柱撑云母中云母的衍射特征峰(001)和钡云母一样基本消失,但在低角度区,出现一个新的衍射峰,其(001)面的d值为4.0 nm,表明层间被大分子撑开,这是由于STA<sup>+</sup>分子通过离子交换,进入到云母层间导致云母晶层被撑大.

氧化/离子交换后的钡云母和被STA<sup>+</sup>柱撑后的云母的特征峰尖锐明显,表明云母在反应前后的层状结构被完整保存下来.

2.3 水云母结构演变

“库伦效应”和“空间效应”两种效应引起水云母八面体空位中的价态变化和层间结构的层间距变化可用示意图3表示.

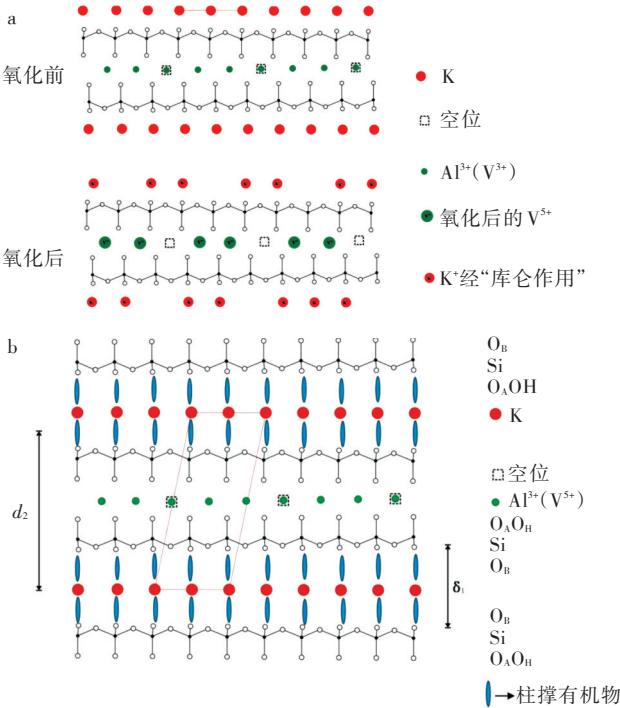


图3 (a)“库伦效应”机理,(b)“空间效应”机理

Fig. 3 Mechanisms of (a) coulomb interaction and (b) spatial effect

氧化前水云母片层结构由双四面体和八面体空位构成,称为TOT片层结构. K<sup>+</sup>位于层间结构,八面体位被Al<sup>3+</sup>和部分V<sup>3+</sup>占据. 氧化后,V<sup>3+</sup>被氧化至高价V<sup>5+</sup>,补偿电荷K<sup>+</sup>部分逸出云母晶格. 其过程可以描述为:1个V<sup>3+</sup>氧化成V<sup>5+</sup>后,新增2个正电荷,为了保持整体的电荷守恒,层间2个K<sup>+</sup>会从水

云母结构中的硅氧四面体层间脱出,表达式如式(2):

$$[V^{3+} \rightarrow V^{5+}] \propto 2[Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}] \propto 2K^{+} \nearrow \quad (2)$$

水云母的氧化过程可以简化表示为:



氧化/柱撑后水云母八面体位中的V<sup>3+</sup>被氧化为V<sup>5+</sup>,并且两单片层被撑开,层间距扩大.这种“空间效应”为离子交换过程提供更宽阔的反应通道,使得提钾率更高,这与测试提钾率实验得到的结果一致.

3 结 语

氧化-柱撑/离子交换法从胶磷矿伴生含钾页岩的载钾水云母中可以提取钾元素,相较于氧化/离子交换法,利用氧化/柱撑处理引起的“库伦效应”和“空间效应”能加快Ba<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup>交换进程,在14 h内最大提取出98%的K<sup>+</sup>.

参考文献:

[1] 中国化学矿业协会. 钾盐供需形势分析及对策建议[J]. 化工矿物与加工, 2004, 33(7): 1-2, 8.

[2] 鲍荣华, 亓昭英, 周大通. 钾盐资源及钾肥供需情况分析 & 预测[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(2): 4-8, 14.

BAO R H, QI Z Y, ZHOU D T. Analysis and forecast of supply and demand of potassium salt and potash fertilizer[J]. Phosphate & Compound Fertilizer, 2013, 28(2): 4-8, 14.

[3] 蒋政. 难溶性钾资源开发: 在困难中坚定前行[J]. 中国农资, 2016(1): 16.

[4] 王树林, 黄志良, 郭伟斌, 等. 宜昌胶磷矿伴生含钾页岩富集矿工艺矿物学研究[J]. 中国矿业, 2014, 23(9): 125-128.

WANG S L, HUANG Z L, GUO W B, et al. Process mineralogy study on enrichment shale containing kalium associated Yichang phosphate rock [J]. China Mining Magazine, 2014, 23(9): 125-128.

[5] 彭清静. 用硫-氟混酸从钾长石中提钾的研究[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 1996, 17(2): 62-65.

PENG Q J. The study of extracting potasslum from the potash feldspar with the mixture of sulfuric acid and hydrofluoric acid [J]. Journal of Jishou University (Natural Science Edition), 1996, 17(2): 62-65.

[6] JENA S K, DHAWAN N, RATH S S, et al. Investigation of microwave roasting for potash extraction from

nepheline syenite [J]. Separation and Purification Technology, 2016, 161: 104-111.

[7] 李紫谦, 黄志良, 孟鹏, 等. 氧化法从水云母中提钾及其机理[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(9): 40-44.

LI Z Q, HUANG Z L, MENG P, et al. Extracting potassium from hydromica by oxidation method and its mechanism [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(9): 40-44.

[8] 孟鹏, 黄志良, 李紫谦, 等. 钡离子交换/柱撑法从含钾水云母中提钾[C]//中国矿物岩石地球化学学会. 中国矿物岩石地球化学学会第15届学术年会论文摘要集(1). 北京: 科学出版社, 2015: 6-7.

[9] 胡名卫, 王宏全, 夏浩孚, 等. 难溶性含钾水云母矿柱撑提取钾离子[J]. 非金属矿, 2014, 37(1): 14-15.

HU M W, WANG H Q, XIA H F, et al. Potassium extraction from insoluble potassium mica mine with pillaring method [J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(1): 14-15.

[10] MENG P, HUANG Z L, LI Z Q, et al. Conditions and mechanism for extracting potassium from muscovite in potassium-bearing shale by the barium ion-exchange method [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 142: 107-112.

[11] MENG P, LI Z Q, HUANG Z L, et al. Extraction of potassium from biotite by Ba<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup>, ion exchange and the structural transformation [J]. Physics & Chemistry of Minerals, 2016, 43(6): 387-393.

[12] YU X F, ZHAO L Y, GAO X X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: I. The ion exchange of the interlayer cations in muscovite with Li<sup>+</sup> [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(5): 1569-1574.

[13] TOMLINSON A A G. Characterization of pillared layered structures [J]. Journal of Porous Materials, 1998, 5(3): 259-274.

[14] JIANG J Q, ZENG Z Q. Comparison of modified montmorillonite adsorbents: Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance [J]. Chemosphere, 2003, 53(1): 53-62.

[15] YU X F, ZHAO L Y, GAO X X, et al. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into muscovite by a two-step process: II. The intercalation of cetyltrimethylammonium cations into Li-muscovite [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2006, 179(5): 1525-1535.