

文章编号:1674-2869(2015)09-0040-05

# 氧化法从水云母中提钾及其机理

李紫谦,黄志良\*,孟 鹏,危 钰,陈常连,张占辉

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

**摘 要:**为了解决我国大量的难溶性含钾矿物未能有效提钾利用的问题,采用氧化法从水云母中提取可溶性钾离子,确定了反应温度、反应时间和交换阳离子(钡离子)的最佳工艺条件.用 X-射线衍射图谱和 X-光电子能谱手段研究氧化过程机理及云母结构的细微变化.结果表明,在反应温度为 45 ℃,反应时间为 3 h,钡离子摩尔质量为 0.035 mol 时,提钾效果最好.提出了库伦效应提钾机理:水云母八面体空隙内的三价钒离子氧化为五价钒离子后,减弱四面体层对钾离子的库仑力束缚,选择交换阳离子进行交换,在不破坏水云母结构的前提下,可以达到提钾的目的.采用氧化法从水云母中提钾,提钾率可以达到 35%左右.

**关键词:**钾;水云母;氧化法;库伦效应

**中图分类号:**TD985

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2015.09.007

## 0 引 言

我国已产业化利用的可溶性钾矿资源短缺,而储量巨大的难溶性含钾矿物却未得到工业利用,我国这些难溶性钾矿主要集中在硅酸盐类<sup>[1-2]</sup>.硅酸盐类中又属含水云母较高的含钾页岩居多,占 70%,另一部分则是霞石类<sup>[3]</sup>.对含量巨大的含钾页岩的提钾研究程度还较低.国内外存在的几种从难溶性钾矿中提钾的方法中,湿化学法<sup>[4-9]</sup>、焙烧法<sup>[6,8,10-15]</sup>、生物法<sup>[6,15]</sup>、高压水热法<sup>[16-17]</sup>主要是应用在钾长石-霞石类中.这几种方法大多以破坏云母结构为前提,耗能大且工艺复杂.

所以,迫切需要研究出一种从含钾页岩中高效提取钾元素的新方法,这不仅能缓解我国钾资源的供需矛盾,还能更好的利用我国的难溶性钾矿资源,避免资源浪费<sup>[18]</sup>.本文以含钾页岩中载钾矿物水云母作为主要研究对象,分析了水云母的结构以及钾在水云母结构中的存在状态,提出了一种新的脱钾方法——氧化法.钾处于水云母的层状结构中,自身携带的一个正电荷补偿了因水云母中铝代硅现象缺失的一个正电荷,因而钾离子的难以析出主要缘于水云母中两个四面体层对钾离子的库仑力束缚.氧化水云母八面体中的  $V^{3+}$ (少量

$V^{4+}$ )使其变成更高价态的  $V^{5+}$ ,代替原本钾离子的补偿电荷作用,减弱了钾离子受到的束缚力,使钾离子呈游离态,更容易被交换阳离子提取出.该方法不会高温耗能,不会破坏云母良好的层状结构,对环境友好.

## 1 实验部分

### 1.1 提钾方法

水云母为湖北宜昌含钾页岩富集选矿产品,水云母的 BEI(Backscattered electron imagin)背散射电子像分析表明:其含钾量( $K_2O$ )为 9.21%(文中涉及%皆为质量分数),含钒量( $V_2O_5$ )为 3.14%.将 0.2 g 水云母粉倒入容器中,同时加入盐酸(催化剂)、次氯酸钠(氧化剂)和蒸馏水,液体总体积为 20 mL.然后加入不同摩尔质量的  $BaCl_2$ ,放入已升至所需温度(30,45,60,80 ℃)的磁力搅拌器中,在不同的反应时间后(30,60,90,120,180,240 min)取出,过滤,烘干.滤液用于含钾量测定,过滤后的固体以作价态分析以及物相分析.

### 1.2 测试与表征方法

采用英国 Kratos Ltd.公司的 XSAM800 型 X 射线光电子能谱仪测定水云母的化学成分(真空为  $2 \times 10^{-7}$  Pa,分辨率为 0.9 eV/104 CPS,信背比为

收稿日期:2015-5-15

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

作者简介:李紫谦(1991-),男,湖北武汉人,在读研究生.研究方向:无机非金属材料的成分、结构研究.\*通信联系人.

30:1). 采用火焰光度计(型号:FP640)测量滤液中的含钾量(线性误差  $K \leq 0.005 \text{ mol/L}$ ). 采用德国生产的 Ru-200 型 X 射线粉末衍射仪 [X-ray Diffraction (XRD)], Cu 靶  $K\alpha$  射线, 40 kV 管电压, 100 mA 管电流, 扫描步长  $0.04 (^\circ)/\text{s}$ ] 测定样品的物相. 用 X 射线光电子分光镜检查 [X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)] 测样品的元素化学状态.

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳工艺条件选择

在初步确定用钡离子作为交换阳离子、次氯酸钠作为氧化剂和盐酸作为活化剂的基础上, 本文主要探究该氧化反应的交换阳离子用量、反应温度以及反应时间 3 个工艺条件.

**2.1.1  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量** 本组实验的  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量为  $0 \sim 0.04 \text{ mol}$ , 其它条件一致(环境酸度为  $0.45 \text{ mol/L H}^+$ , 温度为  $45^\circ\text{C}$ , 氧化剂为  $2 \text{ mL NaClO}$ , 反应时间为  $3 \text{ h}$ ). 从图 1 中可以看出, 随着钡离子用量逐渐的增加, 提钾率也逐渐增大. 并且在  $0 \sim 0.025 \text{ mol}$  之间, 增大  $\text{Ba}^{2+}$  用量提钾率提高效果很明显,  $0.025 \text{ mol}$  之后加大  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量, 提钾效果增大的不明显, 特别是  $0.035 \text{ mol}$  之后基本没什么提高,  $0.035 \text{ mol}$  时提钾率为  $33.78\%$ , 而  $0.04 \text{ mol}$  时为  $34.12\%$ . 这是因为当温度为  $45^\circ\text{C}$  时, 氯化钡在水中的最大溶解度约为  $36 \text{ g}$  ( $20 \text{ mL}$  溶剂时约为  $7.2 \text{ g}$ , 即约  $0.035 \text{ mol BaCl}_2$ ), 再增加钡离子的用量, 钡离子不会形成水合阳离子进入云母层中, 故而选择  $0.035 \text{ mol}$  作为  $\text{Ba}^{2+}$  交换钾的最佳用量.

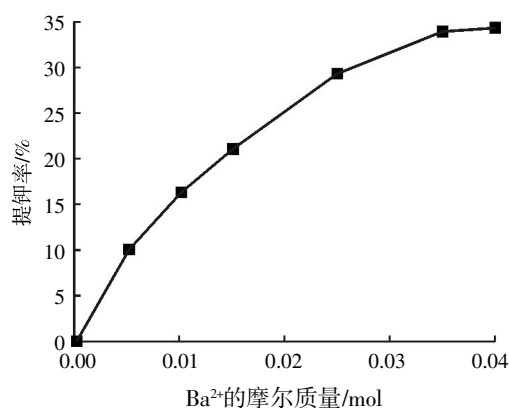


图1 不同摩尔质量  $\text{Ba}^{2+}$  的提钾率

Fig.1 Extraction rate of potassium with different molar mass of  $\text{Ba}^{2+}$

**2.1.2 反应温度** 选择  $30, 45, 60, 80^\circ\text{C}$  四个温度点, 并且在  $0.005, 0.02$  和  $0.035 \text{ mol}$  3 种不同  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量下实验, 其它条件一致(氧化剂  $2 \text{ mL Na-}$

$\text{ClO}$ , 酸环境  $\text{H}^+$  浓度  $0.45 \text{ mol/L}$ , 反应时间  $3 \text{ h}$ ). 从图 2 看出, 同一种  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量时, 提钾率随着温度的升高先增大后减小. 当反应温度为  $45^\circ\text{C}$  时, 提钾率达到最大值(在  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量  $= 0.035 \text{ mol}$  时, 最大提钾率  $= 33.78\%$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量  $= 0.02 \text{ mol}$  时, 最大提钾率  $= 24.02\%$ ;  $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量  $= 0.005 \text{ mol}$  时, 最大提钾率  $= 11.78\%$ ). 由此, 选择最佳反应温度  $T = 45^\circ\text{C}$ .

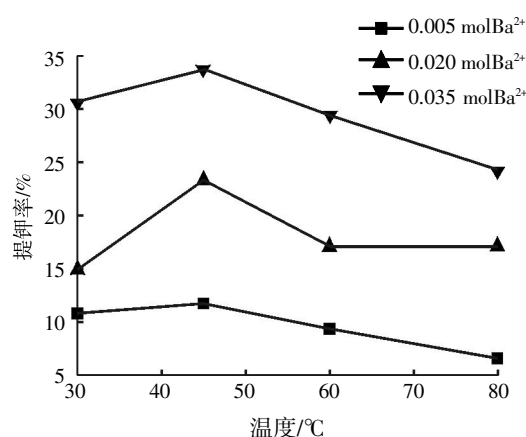


图2 不同温度下的提钾率

Fig.2 Extraction rate of potassium at different temperatures

**2.1.3 反应时间** 选择的反应时间分别是:  $30, 60, 90, 120, 180, 240 \text{ min}$ , 其它条件均一致( $\text{Ba}^{2+}$  摩尔质量为  $0.02 \text{ mol}$ , 温度:  $45^\circ\text{C}$ , 酸环境:  $\text{H}^+$  浓度  $0.45 \text{ mol/L}$ ). 从图 3 中可以看出, 随着反应时间的增加提钾率越来越高, 在反应时间为  $180 \text{ min}$  时提钾率达到最大值.  $180 \text{ min}$  以后随着时间增加提钾率有降低的趋势, 所以选择最佳反应时间  $t = 3 \text{ h}$ .

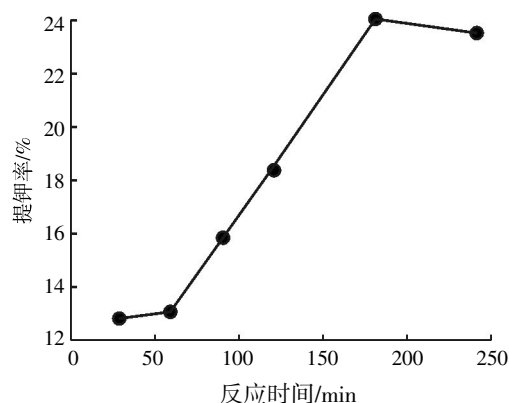


图3 不同反应时间的提钾率

Fig.3 Extraction rate of potassium at different times

### 2.2 不同摩尔质量 $\text{Ba}^{2+}$ 氧化前后提取效果对比

选择  $0.005, 0.010, 0.015, 0.025, 0.035 \text{ mol}$  5 种摩尔质量. 其他条件一致(环境酸度  $0.45 \text{ mol/L}$

H<sup>+</sup>, 温度 45 ℃, 氧化剂 2 mL NaClO, 未氧化组则加入等体积蒸馏水, 反应时间 3 h). 分别检测 5 种不同量的交换阳离子在氧化与未氧化两种条件下的提钾率. 结果(图 4)表明: 对于 5 种不同量的 Ba<sup>2+</sup> 氧化后均能提高提钾率, 当钡离子摩尔质量为 0.035 mol 时, 未经过氧化处理的提钾率为 25.95%, 氧化后提钾率可以达到 33.78%.

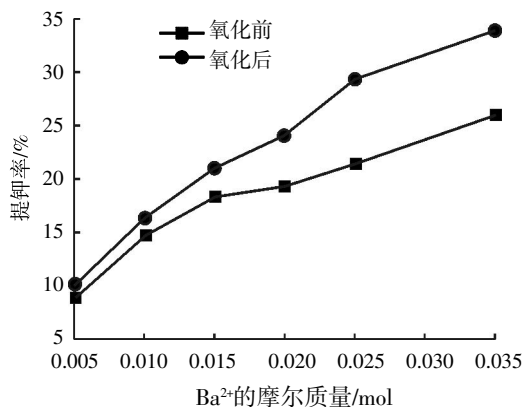


图 4 不同摩尔质量 Ba<sup>2+</sup>氧化前后提钾效果对比图

Fig.4 Comparison of extraction rate of potassium before and after oxidation with different molar mass of Ba<sup>2+</sup>

## 2.3 水云母氧化过程的表征

2.3.1 XPS 表征 图 5 是水云母氧化之前的 XPS 测试结果, 检索 XPS 数据库以及根据元素价态越高 XPS 所测元素结合能越高的原理得知 514.490 代表的是 V<sup>3+</sup>V2P3 轨道上的结合能, 516.249 代表的是 V<sup>4+</sup>V2P3 轨道上的结合能, 图 6 是氧化之后的 XPS 测试结果, 从图中可以看到 V2P3 轨道上的结合能升高为 517.738, 说明加入氧化剂使得 V<sup>3+</sup>和 V<sup>4+</sup>均氧化成了结合能更高的 V<sup>5+</sup>, 由此可以证明加入 NaClO 使得水云母八面体空隙中的低价钒氧化成了高价钒.

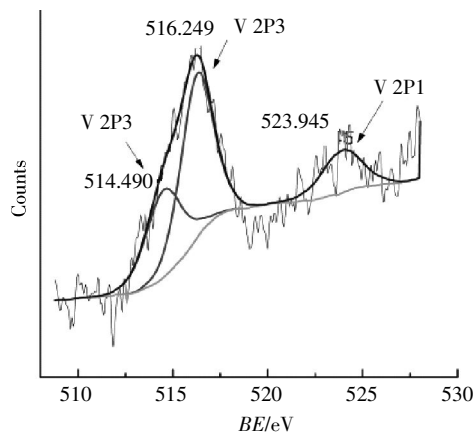


图 5 氧化前水云母 X 射线光电子图谱

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy spectrum of hydromica before oxidation

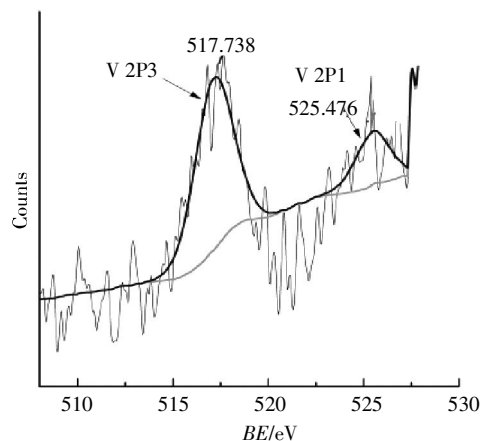


图 6 氧化后水云母 X 射线光电子图谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy spectrum hydromica after oxidation

2.3.2 XRD 表征 XRD 分析(图 7)表明: 水云母晶型主要是 Muscovite-2M2 型, 氧化前后的固体均有水云母的特征峰(图中其他微弱峰为对含钾页岩提纯过程中未完全除去的绿泥石, 石英等矿物). 说明在氧化提钾这一系列过程中, 水云母结构并未遭到破坏.

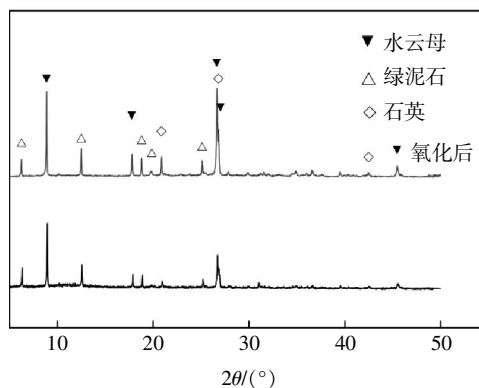


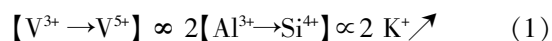
图 7 水云母氧化前后的 X 射线衍射图

Fig.7 X-ray diffraction patterns of hydromica before and after oxidation

## 2.4 氧化提钾的库伦效应机理

氧化提钾机理可以用图 8 来表示: 当加入氧化剂将八面体空隙中的 V<sup>3+</sup>(少量 V<sup>4+</sup>) 氧化成 V<sup>5+</sup>后, 原本作为补偿电荷的钾离子此时受到这一电价增加过程的影响而受到排斥作用, 从而导致其受到的束缚力减弱——库伦效应, 更有利于交换阳离子将钾交换出来. 库伦效应提钾机理可以表述如下:

当一个 V<sup>3+</sup> 氧化成 V<sup>5+</sup> 后, 增加 2 个正电荷, 便解除硅氧四面体层对 2 个钾离子的束缚, 从而使 2 个钾离子逸出, 用式(1)表示:



同理,当一个  $V^{4+}$  氧化成  $V^{5+}$  后,增加 1 个正电荷,便解除硅氧四面体层对 1 个钾离子的束缚,从而使 1 个钾离子逸出,用式(2)表示:

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

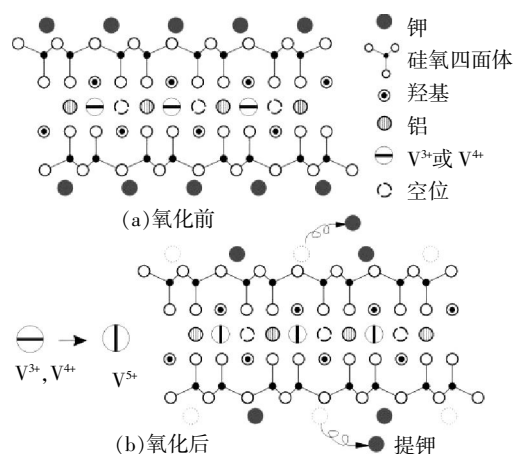


图8 氧化法提钾机理示意图

Fig.8 Schematic diagram of the potassium extraction mechanism by oxidation method

### 3 结 语

本实验使用氧化法从水云母中提取钾元素,确定了最佳工艺条件:交换阳离子( $Ba^{2+}$ )摩尔质量选择为 0.035 mol(水云母量为 0.2 g)、反应温度 45 ℃、反应时间 3 h,最终提钾率 33.78%。对反应后固体进行 XPS 表征证明水云母八面体空隙中的  $V^{3+}$ (少量  $V^{4+}$ ) 氧化成  $V^{5+}$ ,XRD 测试分析表明经过本方法提钾不会破坏云母结构。提出利用库伦效应氧化法提钾机理:氧化位于水云母八面体空隙内的低价态钒至高价态,从而减弱层间结构的钾离子库仑力束缚,使之更有利于被交换阳离子提取出来。

### 致 谢

感谢国家自然科学基金委员会、湖北省科技厅、武汉工程大学对本研究的支持!

### 参考文献:

- [1] 刘杰. 富钾岩石钾赋存状态及提钾研究[D]. 沈阳:东北大学, 2005.  
LIU Jie. Research on occurrence state of potassium-rich rock and extracting potassium [D]. Shenyang: Dongbei University, 2005.(in Chinese)
- [2] 刘杰,韩跃新,印万忠. 难溶性钾矿资源制备钾肥研究现状及展望[J]. 有色矿冶, 2005, 21(增刊): 172-174.
- [3] 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): 1-8.
- [4] Varadachari C. Potash fertilizer from biotite [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(11): 4768-4773.
- [5] 王万金,白志民,马鸿文. 利用不溶性钾矿提钾的研究现状及展望[J]. 地质科技情报, 1996, 15(3): 59-63.  
WANG Wan-jin, BAI Zhi-ming, MA Hong-wen. Developments and prospects of extracting potash from insoluble potash ores [J]. Geological Science and Technology Information, 1996, 15(3): 59-63. (in Chinese)
- [6] 罗怡,戴福盛,孙承兴. 某地含钾火山岩释钾能力实验研究[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 1999, 24(1): 80-83.  
LUO Yi, DAI Fu-sheng, SUN Cheng-xing. Experimental researches on K-releasing ability of potassium-bearing volcanic rocks somewhere [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 1999, 24(1): 80-83. (in Chinese)
- [7] 赵立刚,彭清静,黄诚,等. 氯化钠熔盐浸取法从钾长石中提钾 [J]. 吉首大学学报: 自然科学版, 1997, 18(3): 55-57.  
ZHAO Li-gang, PENG Qing-jing, HUANG Cheng, et al. Research on extracting potassium from the potash feldspar with melting NaCl [J]. Journal of Jishou University: Natural Science Edition, 1997, 18(3): 55-57. (in Chinese)
- [8] 黄志良. 磷矿共生含钾页岩特征及蚀变法浸钾过程 [J]. 中国矿业, 1996, 5(3): 21-24.  
HUANG Zhi-liang. The characteristics of paragenic potassium-bearing shale under colloplane deposits and the processes of soaking out potassium by alteration [J]. China Mining, 1996, 5(3): 21-24. (in Chinese)
- [9] Kathstoshi Tomita, Mitsuhiko Dozono. Formation of an interstratified mineral by extraction of potassium from mica with sodium tetraphenylboron [J]. Clays and Clay Minerals, 1972(2): 225-231.
- [10] 任志学. 高炉冶炼钾长石回收钾盐联产石膏熔渣白色水泥总结 [J]. 化肥工业, 1986(3): 20-26.
- [11] 郭峰,袁孝惇. 钾长石热分解及还原的热力学分析 [J]. 化肥工业, 1988(1): 29-33.
- [12] 王守明. 注重不溶性钾矿资源开发利用的研究 [J]. 矿产保护与利用, 1989(1): 7-9.
- [13] 韩跃新,刘杰,印万忠. 富钾页岩的焙烧提钾实验研究 [J]. 中国矿业, 2007, 16(10): 98-102.  
HAN Yue-xin, LIU Jie, YIN Wang-zhong. Study on roasting extracting potassium from the potassium rich shale [J]. China Mining, 2007, 16(10): 98-102. (in Chinese)
- [14] 刘新才. 从水泥窑灰中提取无氯钾肥的工艺流程 [J]. 矿物岩石, 1995, 15(4): 100-104.  
LIU Xin-cai. Technological processes of extracting

- chlorine-free potassium fertilizer from different kinds of cement kiln dust[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 1995, 15(4):100-104.(in Chinese)
- [15] 王元龙. 难溶性含钾岩矿制造钾肥的研究现状及前景分析[J].地质地球化学, 1996(6):14-17.
- [16] 刘杰, 韩跃新, 印万忠. 富钾页岩的高压水热化法提取钾研究[J]. 矿冶, 2008, 17(4):31-35.  
LIU Jie, HAN Yue-xin, YIN Wang-zhong. Potassium extraction from potassium-rich shale by high pressure hydrothermal method[J]. Mining and Metallurgy, 2008, 17(4):31-35.(in Chinese)
- [17] 邓志敢, 樊刚, 魏昶, 等. 不溶性富钾页岩加压浸出提取钾的研究 [C]//2012 年全国冶金物理化学学术会议.北京:中国稀土学会, 2012.
- DENG Zhi-gan, FAN Gang, WEI Xu, et al. Pressure leaching potassium from insoluble potassium-rich shale [C]//The 2012 National Conference on Physical Chemistry of Metallurgy Album.Beijing: The Chinese Society of Rare Earths, 2012. (in Chinese)
- [18] 刘艺玮. 宜昌地区磷钾伴生矿及磷尾矿的矿物学研究及浮选工艺[D]. 武汉:武汉工程大学, 2014.  
LIU Yi-wei. The mineralogical study and flotation process for phosphorus and potassium associated ore and phosphate tailing of Yichang area[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2014.(in Chinese)

## Extracting potassium from hydromica by oxidation method and its mechanism

*LI Zi-qian, HUANG Zhi-liang, MENG Peng, WEI Yu, CHENG Chang-lian, ZHANG Zhan-hui*

School of Material and Engineering, wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

**Abstract:** To solve the problem that large amount of insolubility potash resources are not utilized effectively in China, oxidation methods were used to extract soluble potassium ions from hydromica. The effects of the using quantity of cation-exchanger (barium ions), reaction temperature and reaction time on the optimum reaction conditions were explored. The oxidation mechanism and the changes of chemical structure in hydromica were investigated by X-ray diffraction spectrometry and X-ray photoelectron spectrometry. The result shows that the rate of extracting potassium is high when the mass ratio of barium ions is 0.035, the reaction temperature is 45 °C and the reaction time is 3 h. The coulomb effect was proposed to interpret the extraction mechanism; the oxidation of trivalent vanadium ions in octahedral site to tetravalent vanadium ions weakened the electrostatic force between potassium ion and tetrahedral sheet, then the exchange cations were introduced to extract potassium without damaging hydromica's structure. The extracting ratio of potassium from hydromica reaches 35% by using oxidation methods.

**Keywords:** potassium; hydromica; oxidation method; coulomb effect

本文编辑: 龚晓宁