

# Study on Hydrothermal Preparation of Acid-Soluble Potassium Aluminum Silicate Particle with Rod-Like Shape from Potash Feldspar

Guangchuan Ru<sup>1</sup>, Songtao Yi<sup>2</sup>, Fan Yu<sup>3</sup>, Yilei Wang<sup>1</sup>, Jianfeng Zhu<sup>3</sup>, Jie Fei<sup>3</sup>, Haibo Ouyang<sup>3</sup>, Xingang Kong<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>Shaanxi Daqinjiaye Co., Ltd., Shangluo Shaanxi

<sup>2</sup>Wuhan Zhongyou Compressed Natural Gas Co., Ltd., Wuhan Hubei

<sup>3</sup>Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an Shaanxi

Email: \*yezhu\_1983@163.com

Received: Oct. 4<sup>th</sup>, 2017; accepted: Oct. 19<sup>th</sup>, 2017; published: Oct. 31<sup>st</sup>, 2017

## Abstract

This paper describes that the hydrothermal preparation of the acid-soluble KAlSiO<sub>4</sub> rod-like particle from Potash Feldspar in the KOH solution. We investigate the effect of temperature, KOH concentration and reaction time on the KAlSiO<sub>4</sub> formation, and confirm that the required temperature, KOH concentration and reaction time are 140°C, 4 mol/L and 6 h, respectively. The phases and morphologies of obtained products are characterized by X-Ray diffractometer and scanning electron microscope. The formation mechanism of KAlSiO<sub>4</sub> rod-like particle is deduced. Such KAlSiO<sub>4</sub> rod-like particle can dissolve in dilute sulfuric acid, nitric acid and hydrochloric acid solution, respectively.

## Keywords

Potash Feldspar, Potassium Aluminum Silicate, Hydrothermal, Acid-Soluble

# 水热法钾长石制取酸溶性硅酸铝钾棒状粒子的研究

茹广川<sup>1</sup>, 伊松涛<sup>2</sup>, 喻璠<sup>3</sup>, 王亦嫫<sup>1</sup>, 朱建锋<sup>1</sup>, 费杰<sup>3</sup>, 欧阳海波<sup>3</sup>, 孔新刚<sup>1,3\*</sup>

<sup>1</sup>陕西大秦钾业有限公司, 陕西 商洛

<sup>2</sup>武汉中油压缩天然气有限公司, 湖北 武汉

\*通讯作者。

文章引用: 茹广川, 伊松涛, 喻璠, 王亦嫫, 朱建锋, 费杰, 欧阳海波, 孔新刚. 水热法钾长石制取酸溶性硅酸铝钾棒状粒子的研究[J]. 材料科学, 2017, 7(7): 666-673. DOI: 10.12677/ms.2017.77088

<sup>3</sup>陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安  
Email: \*yezhu\_1983@163.com

收稿日期: 2017年10月4日; 录用日期: 2017年10月19日; 发布日期: 2017年10月31日

## 摘要

本文以钾长石粉体为原料, 在KOH溶液中, 经过水热处理得到出具有棒状形貌的硅酸铝钾(KAlSiO<sub>4</sub>)粒子。通过水热温度、KOH浓度, 水热时间对产物的影响规律研究, 确定了硅酸铝钾生成所需温度为140℃、KOH浓度为4 mol/L, 时间为6 h。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析手段, 对产物的物相和微观形貌进行表征, 并且推测了硅酸铝钾棒状粒子的生成机制。这种水热法得到的硅酸铝钾棒状粒子在常温下, 可以完全溶解在稀的硫酸、硝酸、盐酸溶液中。

## 关键词

钾长石, 硅酸铝钾, 水热, 酸溶性

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

我国的钾长石矿储量非常丰富, 其在玻璃[1] [2] [3] [4]、陶瓷[5] [6]、分子筛[7] [8]、钾肥[9] [10]等行业中有着广泛的应用。由于钾长石的架状硅酸盐结构非常稳定, 所以常温下除氢氟酸外不被其它酸或碱所分解。常用来分解钾长石的方法主要有高温烧结法[10] [11]与熔浸法[12] [13], 这些方法存在的主要问题是能耗高、生产成本低、工艺流程复杂且容易污染环境。因此, 开发高效、节能、环保的钾长石分解技术是钾长石综合利用的关键, 也对钾长石产业链的可持续发展有着重大意义。

目前, 许多研究集中在水热技术分解钾长石方面[7] [8] [14] [15], 马鸿文, 苏双青[16]等人报道了钾长石水热脱硅技术, 实现钾长石中的钾由不可溶性向可溶性转变。首先, 钾长石粉体与 KOH 在 220℃~280℃的条件下水热反应 2~8 h, 得到六方钾霞石粉体, 用 20%~40% 硫酸浸提六方钾霞石中的钾, 可得到硫酸钾滤液和硅铝滤饼。该与其他方法相比, 该法能耗大大降低, 并且生产过程无有害物质产生, 对环境友好。

本文研究发现, 钾长石粉体经过硝酸微波水热预处理后, 可以在较低温度、较低 KOH 浓度水热处理条件下, 转变成棒状的硅酸铝钾粒子, 这种硅酸铝钾棒状粒子不具有钾霞石结构, 室温下它可以在稀硫酸、盐酸、硝酸溶液中完全溶解。溶解后得到的溶液很容易结晶出对应的钾盐和硅胶, 相比现有钾长石水热制备六方钾霞石技术, 本研究技术降低了反应温度与安全风险, 也大大降低了钾长石在综合利用过程中对设备的腐蚀, 更加适合工业化规模生产。

## 2. 实验部分

### 2.1. 硅酸铝钾棒状粒子的制备

将粒径小于 300 目 2 g 钾长石粉体与 30 ml 的不同浓度 KOH 水溶液混合放入高压釜中, 在不同温度

下进行水热反应，反应结束后，经过滤、洗涤和干燥，得到产物。

## 2.2. 硅酸铝钾棒状粒子的酸溶性

在 200 ml 的 0.1 mol/L 硫酸、盐酸、硝酸溶液中分别加入 1 g 硅酸铝钾棒状粒子，常温下搅拌 10 min 后，抽滤、去离子水洗涤、干燥，得少量沉淀并称重。

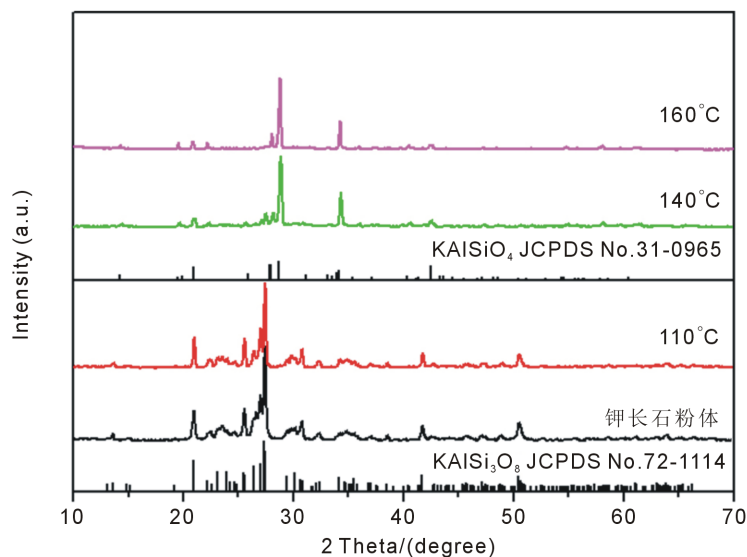
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 水热温度的影响

图 1 是钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中不同温度水热处理 12 h 后得到产物的 XRD 图谱，可以看出，钾长石粉体在 110℃ 水热处理前后，其衍射峰并没有明显的变化，并依然与标准 PDF 卡片(JCPDS NO.72-1114)一致。当水热温度达到 140℃ 时，产物的 XRD 衍射峰与钾长石相比，发生了明显变化，通过与标准 PDF 卡片比对，产物主要是硅酸铝钾(JCPDS NO.31-0965)和少量未反应的钾长石。当水热温度升高至 160℃ 时，产物的 XRD 图谱中仅显示了硅酸铝钾(JCPDS NO.31-0965)，而不再有钾长石的物相。图 2 是钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中不同温度水热处理 12 h 后得到产物的 SEM 照片。可以看出，水热处理前钾长石粉体为无规则的颗粒，其粒径为 0.5~2 μm。当在 110℃ 水热处理后，其粒径与形貌没有发生明显的变化，这与其 XRD 结果一致。当水热温度达到 140℃ 时，产物的大部分为长度约 5 μm、宽度约 0.5 μm 的棒状，但还有少部分呈现出无规则颗粒形貌。结合其 XRD 分析结果，这些无规则颗粒应该是未反应的钾长石粉体。当水热温度升高至 160℃ 时，产物中不再有无规则颗粒，全部为棒状粒子。以上结果表明，在 KOH 水热条件下，当温度达到 140℃ 时，钾长石无规则粉体颗粒逐步向棒状硅酸铝钾转变；当温度升高至 160℃ 时，能够完全转变成硅酸铝钾棒状粒子。因此，水热温度为 160℃ 是最佳温度。

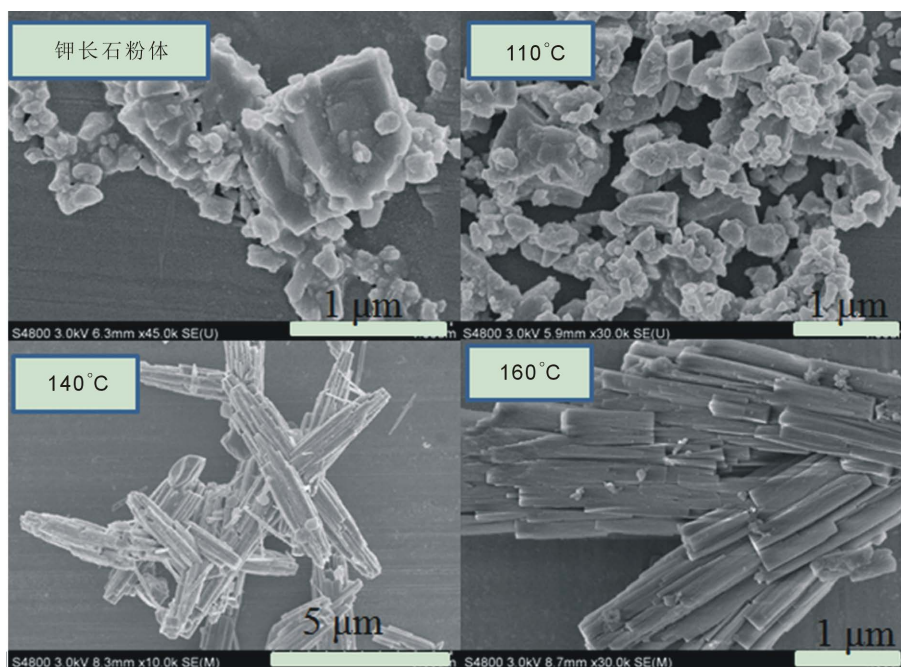
### 3.2. KOH 浓度的影响

在确定了最佳的水热温度后，我们研究了 KOH 浓度对水热产物的影响规律。图 3 为钾长石粉体在不



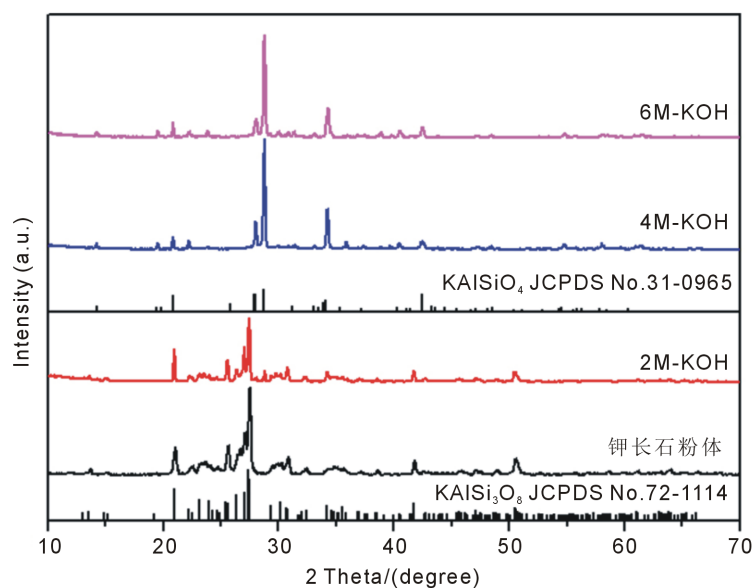
**Figure 1.** XRD patterns of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in 4 mol/L KOH solution for 12 h at different temperature

**图 1.** 钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中不同温度水热处理 12 h 后得到产物的 XRD 图谱



**Figure 2.** SEM images of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in 4 mol/L KOH solution for 12 h at different temperature

**图 2.** 钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中不同温度水热处理 12 h 后得到产物的 SEM 照片



**Figure 3.** XRD patterns of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in KOH solution with different concentration for 12 h at 160°C

**图 3.** 钾长石粉体在不同浓度 KOH 溶液中 160°C 水热处理 12 h 后得到产物的 XRD 图谱

同浓度 KOH 溶液中 160°C 水热处理 12 h 后得到产物的 XRD 图谱。可以看出,当 KOH 溶液浓度为 2 mol/L 时,钾长石粉体水热处理前后的衍射峰几乎没有发生变化。而 KOH 溶液浓度为 4 mol/L 时,水热产物的是硅酸铝钾(JCPDS NO.31-0965),当 KOH 溶液浓度升高至 6 mol/L 时,水热产物的依然是硅酸铝钾(JCPDS

NO.31-0965)。SEM 照片显示(图 4), 在 KOH 溶液浓度为 2 mol/L 的水热条件下时, 钾长石无规则颗粒形貌依旧保持。而 KOH 溶液浓度升高至 6 mol/L 时, 水热产物的形貌转变成棒状, 其长度约 3  $\mu\text{m}$ 、宽度约 1  $\mu\text{m}$ 。这表明, 在 160 $^{\circ}\text{C}$  水热条件下, KOH 溶液浓度为 4 mol/L 时, 钾长石无规则粉体颗粒能够变成硅酸铝钾棒状粒子, 随着 KOH 溶液浓度的升高, 硅酸铝钾棒状粒子的长径比变小。

### 3.3. 水热时间的影响

图 5 是钾长石粉体在 4mol/L 的 KOH 溶液中 160 $^{\circ}\text{C}$  水热处理不同时间后得到产物的 XRD 图谱。可以看出, 水热 2 h 处理后所得样品含有较弱的硅酸铝钾(JCPDS NO.31-0965)的衍射峰, 而其它衍射峰和未处理的钾长石粉体几乎一样。当水热处理时间为 6 h 时, 产物 XRD 图谱中几乎没有杂相, 显示为硅酸铝钾(JCPDS NO.31-0965)。随着水热时间延长至 24 h, 产物硅酸铝钾的衍射峰强度增大, 表明其结晶性增强。

图 6 为钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中 160 $^{\circ}\text{C}$  水热处理不同时间后得到产物的 SEM 照片。可以看出, 水热处理时间为 2 h, 产物中除了有无规则的颗粒外, 还存在少部分的棒状粒子, 这些棒状粒子应该是硅

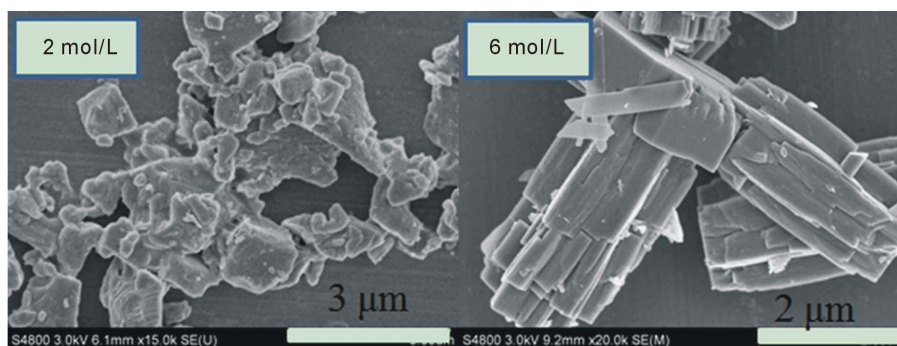


Figure 4. SEM images of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in KOH solution with different concentration for 12 h at 160 $^{\circ}\text{C}$

图 4. 钾长石粉体在不同浓度 KOH 溶液中 160 $^{\circ}\text{C}$  水热处理 12 h 后得到产物的 SEM 照片

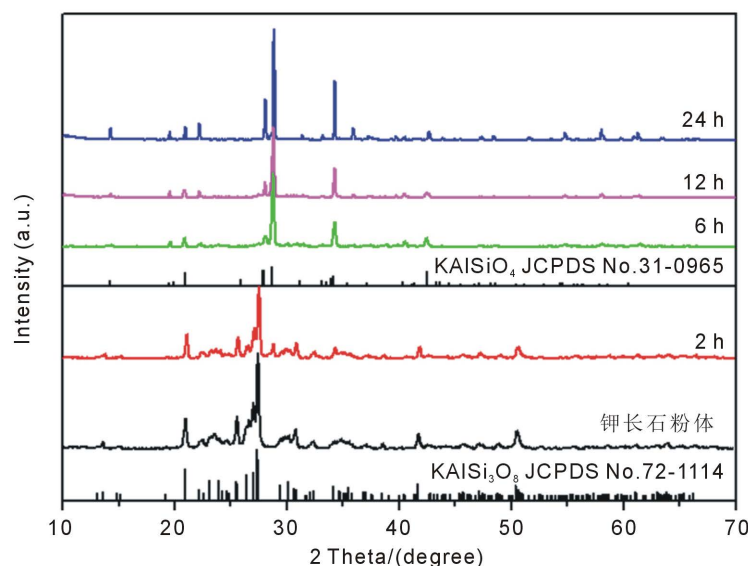
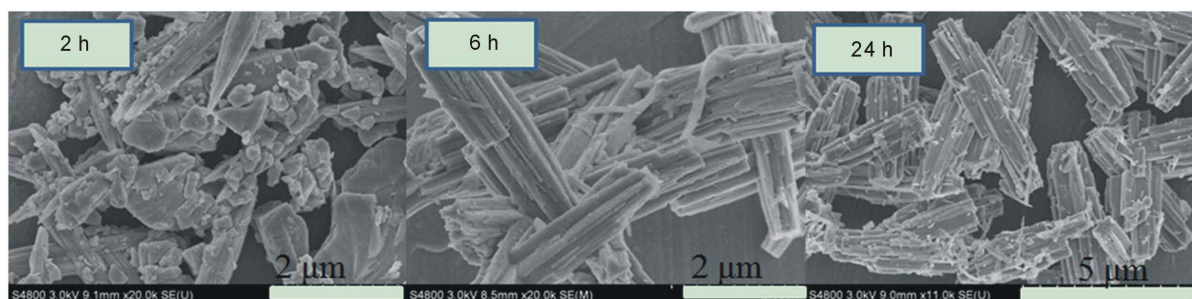


Figure 5. XRD patterns of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in 4 mol/L KOH solution for different time at 160 $^{\circ}\text{C}$

图 5. 钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中 160 $^{\circ}\text{C}$  水热处理不同时间后得到产物的 XRD 图谱





**Figure 6.** SEM images of product obtained after the hydrothermal treatment of potash feldspar powder in 4 mol/L KOH solution for different time at 160°C

**图 6.** 钾长石粉体在 4 mol/L 的 KOH 溶液中 160°C 水热处理不同时间后得到产物的 SEM 照片

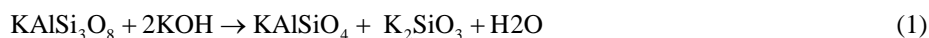
**Table 1.** Weight loss ratio potassium aluminum silicate particles in the different acid

**表 1.** 硅酸铝钾棒状粒子在不同种类酸中失重率

酸种类	温度(°C)	浓度(mol/L)	失重率(%)
硫酸	室温	0.1	97.5
硝酸	室温	0.1	96.8
盐酸	室温	0.1	98.1

酸铝钾。当水热时间为 6 h 时，产物中的粒子全部呈现出棒状。随着水热时间延长至 24 h，产物的形貌一直保持棒状，其长径比也没有明显变化。以上结果表明，水热时间为 6 h 时，钾长石粉体能够完全转变成硅酸铝钾棒状粒子，并且随着时间的延长，其结晶性增强。

通过分析不同水热时间得到产物的物相和形貌的演变，我们推测硅酸铝钾棒状粒子的生成机制是溶解 - 结晶过程。在水热条件下，反应按照方程式(1)进行。首先，钾长石粉体与 KOH 反应，在溶液中形成硅氧多面体和铝氧多面体生长基元，当这些生长基元达到过饱和成核浓度时，它们之间与钾离子相互聚集、缩聚，形成硅酸铝钾晶核并开始生长，当水热反应进行到 2 h 时，就有少量的硅酸铝钾棒状粒子生成(图 5 和图 6)，当反应进行到 6 h 时，钾长石粉体几乎完全消耗掉，生成了大量的硅酸铝钾棒状粒子和水溶性硅酸钾。



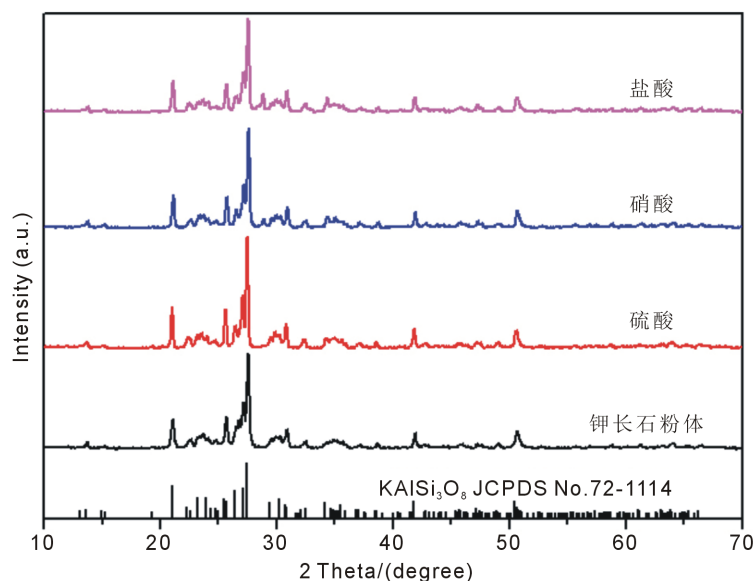
### 3.4. 产物的酸溶性

有大量文献报道[14] [15] [16]，水热处理钾长石得到的钾霞石经过酸浸提后，其中的钾很容易被溶出，而硅和铝不会被溶解。有趣的是，在我们的实验中发现，水热处理钾长石得到的硅酸铝钾棒状粒子在酸性水溶液中搅拌 10 min 后，几乎完全溶解，只有少量的残余物不溶解。表 1 是硅酸铝钾棒状粒子分别用 0.1 mol/L 硫酸、硝酸、盐酸在常温搅拌浸提 2 h 后的失重率。可以看出，硅酸铝钾棒状粒子经过不同种类的酸溶液浸提，其失重率几乎是一样的。

对不同种类酸浸提后的不溶残余物的物相进行 XRD 与 SEM 分析，见图 7 和图 8。我们发现，这些残余不溶物的衍射峰都与未经水热处理的钾长石的一样，并且 SEM 照片也显示这些不溶物与钾长石粉体有着相同的不规则形貌，推测这些残余物应该是由于水热处理过程中钾长石粉体未完全反应所致。通过不同种类酸浸提，表明这种硅酸铝钾棒状粒子在低浓度强酸性溶液中是可溶解的。

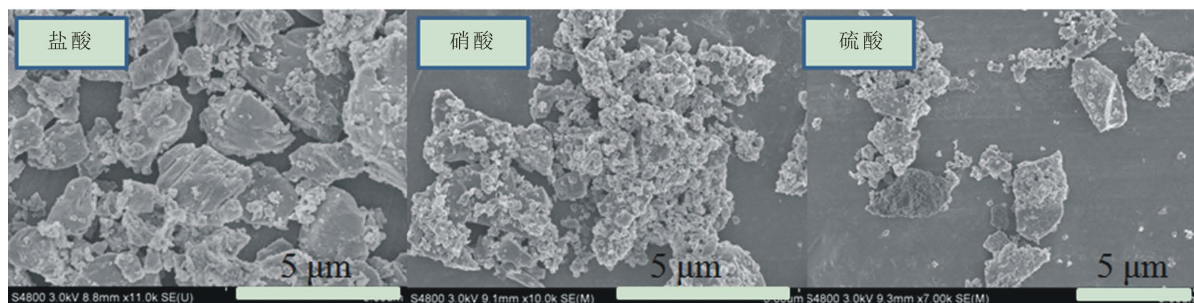
## 4. 结论

钾长石粉体经过硝酸微波水热预处理后，在 KOH 浓度为 4 mol/L 的溶液中，温度为 140°C 水热条件



**Figure 7.** XRD patterns of the insoluble residue obtained after the treatment of potassium aluminum silicate particles in different acid

**图 7.** 硅铝酸钾粒子在不同种类酸处理后的不溶残余物的 XRD 图谱



**Figure 8.** SEM images of the insoluble residue obtained after the treatment of potassium aluminum silicate particles in different acid

**图 8.** 硅铝酸钾粒子在不同种类酸处理后的不溶残余物的 SEM 照片

下,可成功制备出具有棒状形貌的硅酸铝钾粒子。这种水热法得到的硅酸铝钾棒状粒子在常温下,可以完全溶解在稀得硫酸、硝酸、盐酸溶液中。钾长石水热处理制备酸溶性硅酸铝钾的技术为钾长石中各元素的综合利用开辟了新思路。

## 基金项目

陕西省科技统筹创新工程计划项目(2015KTTSGY02-02); 陕西省重点研发计划(2017GY-186)。

## 参考文献 (References)

- [1] 冯伟乐, 田玉明, 白频波, 等. 利用焦宝石和钾长石制备低密高强陶粒支撑剂的研究[J]. 人工晶体学报, 2016(1): 128-132.
- [2] 李宁, 蔡海龙, 罗丽鹰, 等. 高铁高钾长石在玻璃绝缘子中的应用[J]. 江苏陶瓷, 2012, 45(3): 9-10.
- [3] 吴剑芳, 李珍, 何航, 等. 以钾长石制备  $\alpha$ -堇青石微晶玻璃及其性能研究[J]. 材料导报, 2013 (10): 124-127.
- [4] 杨淑敏, 张伟. 颗粒粒度及钾长石含量对矿渣微晶玻璃析晶能力的影响[J]. 科学技术与工程, 2014 (9): 88-92.
- [5] 宗培新. 陶瓷工业用钾长石应用技术及产业前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013 (6): 1-3.

- [6] 宗培新. 陶瓷工业用钾长石应用技术及产业前景[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013 (6): 1-3.
- [7] 吴诚, 张勇林, 税安泽, 等. 高温烟气过滤陶瓷的制备与性能研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(9): 1930-1935.
- [8] 王静洁, 赵斌, 李琳, 等. 钾长石水热合成 K-ZSM-5 分子筛[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 340-348.
- [9] 杜翠华, 赵斌, 郭宏飞, 等. KOH 碱熔活化钾长石制取全钾 W 型分子筛[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(1): 153-162.
- [10] 徐德龙, 徐亮, 薛群虎, 等. 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, 2013, 32(2): 181-185.
- [11] 李小燕, 万夫伟, 彭学平, 等. 煅烧钾长石生产硅钙钾肥的矿物组成研究[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(12): 3648-3651.
- [12] 刘阳, 庞世花. 以硫酸钠为助剂制备硅钙钾肥的试验研究[J]. 化肥工业, 2017, 44(1): 60-62.
- [13] 彭清静, 彭良斌, 邹晓勇, 等. 氯化钙熔浸钾长石提钾过程的研究[J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(2): 185-189.
- [14] 彭清静, 邹晓勇, 黄诚. 氯化钠熔浸钾长石提钾过程[J]. 过程工程学报, 2002, 2(2): 146-150.
- [15] 马鸿文, 杨静, 苏双青, 等. 富钾岩石制取钾盐研究 20 年: 回顾与展望[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 236-254.
- [16] 赵晶星, 赵建海, 孟姣, 等. 低温条件下微波对钾长石溶出性能影响的微观机理分析[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 34-39.
- [17] 马鸿文, 苏双青, 杨静, 等. 钾长石水热碱法制取硫酸钾反应原理与过程评价[J]. 化工学报, 2014, 65(6): 2363-2371.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ms@hanspub.org](mailto:ms@hanspub.org)