

钾长石-氯化钙高温反应体系热力学分析

袁 博¹, 吕 莉¹, 梁 斌¹, 岳海荣¹, 李 春¹, 绳昊一¹,
叶龙泼¹, 王昱飞², 朱家骅¹, 谢和平²

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065;

2. 四川大学 CCUS 与 CO₂ 矿化利用研究中心, 四川 成都 610065)

摘要:对窑炉反应器中钾长石-氯化钙高温焙烧反应体系进行了系统的热力学分析。结果表明,在温度<1423 K 时钾长石转化提钾主要是通过反应 $\text{CaCl}_2 + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{KCl}$ 实现的,按照氯化钙配料为化学计量比配料的5倍计算,当温度 ≥ 1073 K 时钾长石的平衡转化率可达85%。标准状况下纯氯化钙在高温水蒸气中是稳定的,但当二氧化硅存在时氯化钙将按照反应 $3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + 6\text{HCl}$ 发生显著水解,当入窑空气温度为25℃、相对湿度75%时,1073 K 反应平衡时氯化氢分压>10 kPa;在钾长石- CaCl_2 高温焙烧过程中少量产物七铝酸十二钙的形成途径可能是: $14\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 54\text{CaO} = 14\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 7\text{K}_2\text{O}$;钠长石与氯化钙反应的热力学趋势远大于钾长石,因此应尽量选用低钠长石含量的钾长石矿为原料。

关键词:钾长石;氯化钙;提钾;热力学分析

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.06.018

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)06-0071-06

钾是农作物生长的三大必需元素之一,在含钾不足的土壤上施用钾肥一般可增产20%~30%^[1]。水溶性钾盐是钾肥的主要来源,是中国最为紧缺的非金属矿产之一。中国已探明水溶性钾盐资源总量(折合K₂O)约为2.1×10⁸ t,仅占全球钾盐资源的2.2%^[2-4],2011年中国钾肥进口量约为农业总需求量的52%^[5]。另一方面,非水溶性钾长石(主要物相KAlSi₃O₈)钾矿资源却十分丰富,总量超过200×10⁸ t^[6]。因此,如何从非水溶性钾长石中高效低成本地提取钾一直是中国科研工作者努力的方向。

天然钾长石结构异常稳定,在常温常压下几乎不被任何酸、碱分解。到目前为止,国内外对钾长石分解的研究主要集中在高温焙烧助剂的选择和工艺条件控制等方面。纯碱生产副产固废氯化钙具有较低的熔点,受到了科研工作者的广泛关注。

韩效钊等^[7]以CaCl₂为助剂,在800~900℃下焙烧,钾的提取率可达90%~95%;彭清静等^[8]测定了钾长石-CaCl₂体系不同反应条件的平衡转化率,并对反应动力学作了初步研究。邱龙会等^[9-10]对钾长石中分别添加CaO、CaSO₄、CaCl₂、CaO+CaCl₂等进行焙烧反应,并以KCl、SiO₂以及CaO·Al₂O₃或CaO·2Al₂O₃+CaO·SiO₂或CaO·Al₂O₃·SiO₂或CaO·Al₂O₃·2SiO₂作为可能的反应产物进行热力学分析,他们发现在527~1327℃范围内仅有生成KCl、SiO₂和CaO·Al₂O₃·2SiO₂的反应能够发生。马鸿文等^[11]对不同助剂体系中钾长石分解反应的Gibbs自由能变化做了计算,结果表明只有在高温条件钾长石与CaCl₂才能发生反应,认为试验确定的烧结温度为800℃^[7]是可信的。近期,谢和平

收稿日期:2015-03-16

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(21236004,21336004);国家科技支撑项目(2013BAC12B03);教育部CCUS-CO₂矿化利用科技攻关项目

作者简介:袁博(1989-),男,硕士研究生。

通讯作者:李春(1965-),男,教授,主要从事化工冶金、无机化工和材料制备等领域的新技术与新工艺开发。E-mail:lic@scu.edu.cn。

等^[12]利用六水合氯化钙为助剂,在 800°C 下获得 84.7% 的钾提取率,并利用提钾渣矿化固定 CO₂;叶龙泼等^[13]对钾长石-CaCl₂高温焙烧提钾及矿化 CO₂做了进一步工艺研究。目前还没有对氯化钙/钾长石反应体系系统的热力学分析的报道。

有报道钾长石在高温下易分解^[14],纯 CaCl₂在高温下易发生水解^[15-16],并由此可能导致一系列反应,这使得钾长石/氯化钙高温焙烧反应过程十分复杂,涉及到气-固、液-固和固-固等多种多相反应。

从生产效率、工程放大以及节能等多方面考虑,采用回转窑或竖窑等设备作为反应器是适宜的。本文从热力学角度对窑炉反应器中氯化钙-钾长石体系可能发生反应的标准吉布斯自由能变化、标准反应热以及平衡转化率等进行计算,分析各反应的可行性及反应条件,以期对进一步工艺优化及工程化提供理论指导。

1 计算方法

窑炉中各高温反应可视为在标准压力 (101.3 kPa) 下进行。

考虑到相变,设 ΔH_{1i} 、 ΔH_{2i} ... 分别为物质组分 i 在相变温度 T_{1i} 、 T_{2i} ... 下的相变热,则组分 i 在温度为 T 时的标准生成焓 (ΔH_i^0) 和标准绝对熵 (S_i^0)^[17] 分别为:

$$\Delta H_i^0 = \Delta H_{298.15i}^0 + \int_{298.15}^{T_1} C_{pi} dT + \Delta H_{1i} + \int_{T_1}^{T_2} C_{pi} dT + \Delta H_{2i} \quad (1)$$

$$S_i^0 = S_{298.15i}^0 + \int_{298.15}^{T_1} \frac{C_{pi}}{T} dT + \frac{\Delta H_{1i}}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{pi}}{T} dT + \frac{\Delta H_{2i}}{T} \quad (2)$$

对于组分 i 的等压热容可表示为 $C_{pi} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$ 式中 a, b, c 和 d 分别为常数。等压等温条件下化学反应的标准反应焓变化 (ΔH_r^0)、标准熵变 (ΔS_r^0) 和标准吉布斯自由能变化 (ΔG_r^0)^[18] 分别为:

$$\Delta H_r^0 = \sum_i \nu_i \Delta H_i^0 \quad (3)$$

$$\Delta S_r^0 = \sum_i \nu_i S_i^0 \quad (4)$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T \Delta S_r^0 \quad (5)$$

式中, ν_i 为反应式中相应物质的化学计量系数。将式(1)~(4)代入式(5),整理得:

$$\Delta G_r^0 = f(\Delta H_{298.15i}^0, S_{298.15i}^0, a, b, c, d, \Delta H_{ji}^0, T_j) \quad (6)$$

式(6)中,组分 i 在 298.15 K 的标准生成焓 ($\Delta H_{298.15i}^0$),标准绝对熵 ($S_{298.15i}^0$), a, b, c, d 和不同相变温度 T_{ji} 下的相变热 ΔH_{ji} 等数据均可以从热力学数据手册中查到^[19-20]。

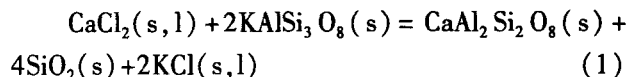
常见化合物的热力学数据均取自伊赫桑·巴伦主编的《纯物质热化学数据手册》^[20]。

鉴于回转窑或竖窑中气相温度可以达到 1500 K,故选择计算温度范围为 300 ~ 1500 K。钾长石按微斜长石晶型计算。

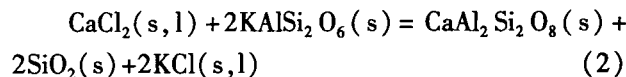
2 结果与讨论

2.1 钾长石-CaCl₂体系主反应

已有研究表明^[21-22],在高温条件下, CaCl₂ 中的 Ca²⁺ 与钾长石中的 K⁺ 发生离子交换,生成水溶性的 KCl,其化学反应式可表示为:



根据 KAlSi₃O₈-SiO₂ 相图^[23],钾长石在 1423K 左右开始发生部分熔融,分解为白榴石 (KAlSi₂O₆) 晶体和富含 SiO₂ 熔体,白榴石可能进一步与氯化钙发生如下反应:



根据反应(7)和(8)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化和标准反应热,结果分别见图 1 和图 2。

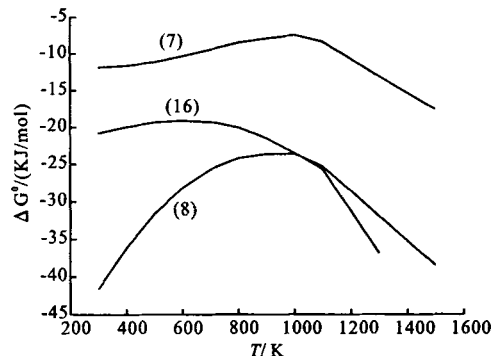


图 1 反应(7)、(8)和(16)标准吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 1 Relationship of standard Gibbs energy change of reactions(7), (8) and (16) with temperature

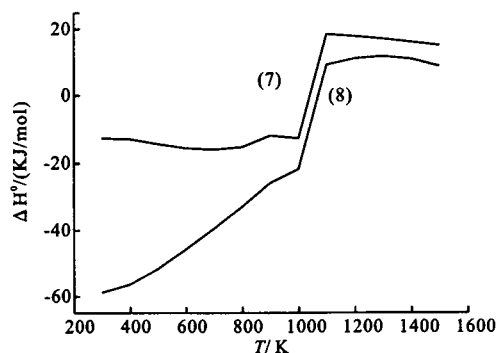


图2 反应(7)和(8)标准反应热与温度的关系

Fig. 2 Relationship of standard reaction heat of reactions(7) and(8) with temperature

从图1可以看出,反应(7)和(8)的标准自由能变化在300~1500 K内均为负数,表明这两个反应在标准状况下均可以自发进行,比较而言,反应(8)具有更大的热力学反应趋势。注意到,两个反应的 ΔG° 均随温度升高先略有升高然后快速下降,转折点出现在1045 K,相应于氯化钙的熔点温度,表明在温度>1045 K时反应的热力学趋势快速增大。

计算出1073 K、1173 K、1273 K以及1373 K四个温度点的平衡常数,见表1。鉴于在这几个温度下氯化钙与氯化钾均为液相,反应平衡常数可表示为 $K = C_{KCl}^2 / C_{CaCl_2}$ (为简化,以浓度代替活度),由此计算出当按照氯化钙配料为化学计量比配料的5倍时氯化钙的理论转化率(等于钾长石或白榴石的转化率),结果也见表1。当温度 ≥ 1073 K时反应(7)中钾长石的平衡转化率在80%以上,这一结果与叶龙波等^[13]在800~900°C时的试验结果很接近。尽管反应(8)白榴石的平衡转化率已在95%以上,但是鉴于钾长石分解为白榴石要求的温度达到1423 K,当温度<1423 K时钾长石先分解然后再与氯化钙反应不是钾长石转化的主要途径。因此,可以认为在1073~1423 K温度范围钾长石转化提钾主要是通过反应(7)进行。

从图2可以看到,反应(7)和(8)的反应热很小,在低于1045 K时反应为放热反应,而当高于此温度后为吸热反应,这主要是由于反应物氯化钙及产物氯化钾均在此温度附近出现由固相——液相转变所致。

表1 不同温度下反应(7)和(8)平衡常数及平衡转化率

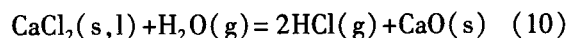
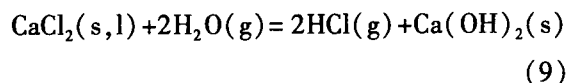
Table 1 Relationship of equilibrium constants and equilibrium conversion rate of reactions(7) and(8) at different temperatures

温度/K	1073	1173	1273	1373
反应(7)平衡常数	2.56	3.02	3.46	3.86
反应(7)钾长石转化率/%	80.0	82.1	83.8	85.0
反应(9)平衡常数	17.12	18.71	20.37	21.89
反应(9)白榴石转化率/%	95.7	96.1	96.4	96.7

2.3 钾长石-CaCl₂体系可能发生的副反应

2.3.1 CaCl₂高温水解

Kondo等^[15]和蒋旭光等^[16]都研究了含水气氛中纯氯化钙的高温稳定性,他们发现在当温度 ≥ 973 K、水蒸气分压101.3 kPa下将发生如下水解反应:



根据反应(9)和(10)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化,由于Ca(OH)₂分解为CaO温度为795 K,故反应(9)只绘出300~700 K之间曲线,结果见图3。

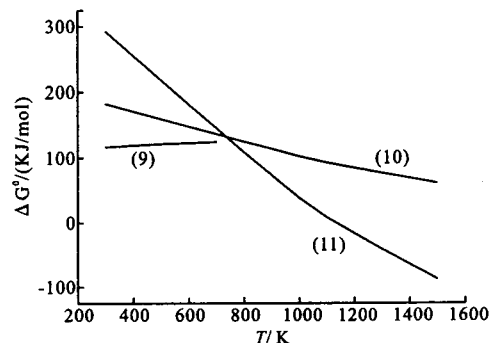


图3 反应(9)~(11)标准吉布斯自由能变与温度的关系

Fig. 3 Relationship of standard Gibbs energy changes of reactions(9)~(11) with temperature

可以看出,反应(9)和(10)在300~1500 K范围内 $G^\circ > 0$,说明在标准状态下均不能自发进行。

计算出1073 K、1173 K、1273 K以及1373 K四个温度点反应(10)的平衡常数,见表2。已知该反应平衡常数可表示为 $K = P_{HCl}^2 / (P^0 \cdot P_{H_2O})$ (式中 $P^0 = 101.3$ kPa),由此计算出当水蒸气分压为101.3 kPa时氯化氢平衡分压,结果也见表2。

表 2 不同温度下反应(10)反应平衡常数及当水蒸气分压 101.3 kPa 时氯化氢平衡分压

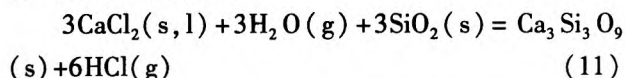
Table 2 Relationship of equilibrium constants and hydrogen chloride equilibrium partial pressure with water vapor partial pressure of 101.3 kPa of reaction(10) at different temperatures

温度/K	1073	1173	1273	1373
反应(2-4) 平衡常数	2.39×10^{-5}	1.37×10^{-4}	5.82×10^{-4}	1.97×10^{-3}
反应(2-4) 氯化氢平衡分压/kPa	0.495	1.186	2.444	4.496

表 2 结果说明, 尽管反应(10)平衡常数不大, 但在非标准状态下, 当水蒸气分压为 101.3 kPa 时, 氯化氢平衡分压仍可以达到 1 kPa, 上述反应仍能发生, 这可以解释 Kondo 等^[15] 和蒋旭光等^[16] 的试验结果。

2.3.2 SiO_2 存在下 CaCl_2 高温水解

谢和平等^[12] 和叶龙泼等^[13] 都发现氯化钙/钾长石焙烧产物中含有相当数量的假硅灰石 ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$), 鉴于天然钾长石矿物中通常含有 SiO_2 并且钾长石与 CaCl_2 高温反应时又有 SiO_2 生成, 而 SiO_2 与反应(10)产物 CaO 的反应具有很大的热力学趋势, 因而可以认为 SiO_2 存在下 CaCl_2 高温水解将更易进行, 该反应可表示为:



根据反应(11)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化, 结果也见图 3。可以看出, 在标准状况下, 当温度 ≥ 1100 K 时反应(11)可自发进行, 且该反应具有比反应(9)和(10)大得多的反应趋势, 因此, 钾长石-氯化钙体系中氯化钙的高温水解主要是通过反应(11)进行。

在采用窑炉进行钾长石-氯化钙焙烧提钾过程中烟气中水蒸气的分压远远小于标准大气压 (101.3 kPa), 因此有必要计算实际工况下烟气中氯化氢可能达到的最大分压 (平衡分压)。为简化, 不考虑燃料燃烧产生水蒸气, 仅考虑助燃空气带入水蒸汽。假设进入窑炉空气温度分别为 15°C、20°C、25°C、30°C、35°C, 相对湿度 $\varphi = 75\%$, 计算出不同焙烧温度下的反应(11)氯化氢平衡分压, 结果见图 4。

可以看出, 随着焙烧温度和空气绝对湿度的提

高, 氯化氢平衡分压随之升高。随入窑空气温度不同, 1073 K 时氯化氢平衡分压变化在 8 ~ 20 kPa, 而在 1173 K 时氯化氢平衡分压变化在 12 ~ 30 kPa, 这表明在实际工况下, 由于二氧化硅存在下氯化钙将发生显著水解。

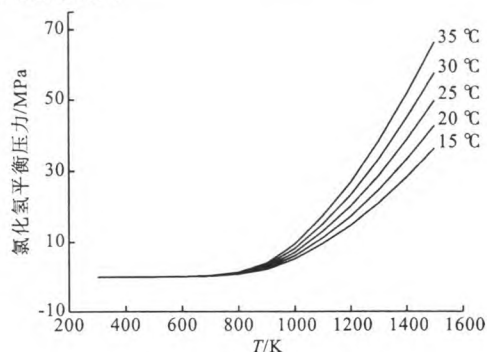


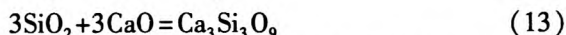
图 4 不同空气湿度下反应(11)氯化氢平衡分压与温度的关系

Fig. 4 Relationship of hydrogen chloride equilibrium partial pressure of reaction(11) with temperature at different air humidities

因此, 在钾长石焙烧过程中氯化钙将同时发生竞争的钾长石转化反应和高温水解反应, 从而将影响钾的提取, 并使烟气的处理复杂化。可考虑降低进窑空气的湿度, 比如脱水, 以及采用惰性物料包裹反应物氯化钙与钾长石等方法减轻氯化钙的高温水解。

2.3.3 CaO 与 SiO_2 反应

氯化钙/钾长石体系中 CaO 除主要来自氯化钙水解外, 还有部分源自天然钾长石中伴生石灰石 (CaCO_3) 热分解所致, CaO 与 SiO_2 除生成假硅灰石 ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) 外, 还可能生成硅灰石 (CaSiO_3), 反应式如下:



根据反应(12)和(13)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化, 结果见图 5。

可以看出, 在高温焙烧过程中硅灰石 (CaSiO_3) 和假硅灰石 ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) 均可以生成, 但生成假硅灰石 ($\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$) 的热力学趋势更大。这可以解释在氯化钙/钾长石焙烧反应产物中未观察到硅灰石物相的原因。

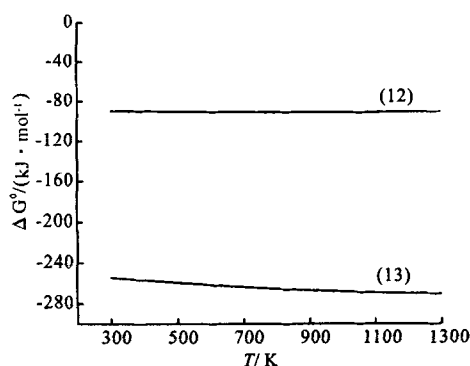


图5 反应(12)和(13)的标准吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 5 Relationship of standard Gibbs energy change of reactions (12) and (13) with temperature

2.3.4 CaO 与 KAlSi_3O_8 反应

谢和平等^[12]在钾长石 CaCl_2 反应产物中还发现有七铝酸十二钙 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), 可能发生的反应为:

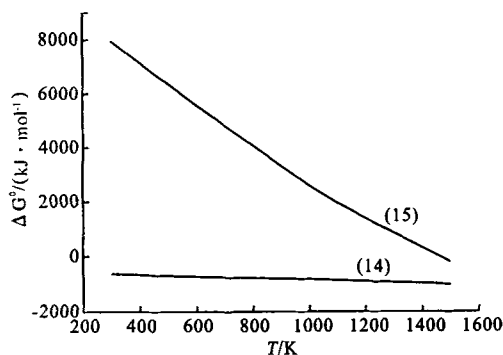
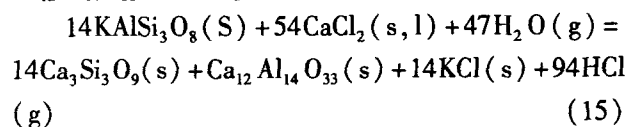
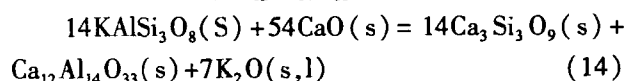


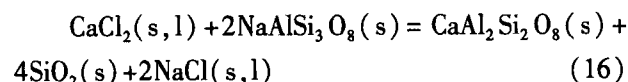
图6 反应(14)和(15)标准吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 6 Relationship of standard Gibbs energy change of reactions (14) and (15) with temperature

根据反应(14)和(15)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化, 结果见图6。由图6可以看出, 反应(14)在温度300 K就可以进行, 且反应的热力学趋势很大, 而反应(15)尽管随着温度升高, 反应趋势增加, 但是直到 $T > 1400$ K 时反应才能自发进行。因此, 在钾长石 CaCl_2 高温焙烧过程中, 生成七铝酸十二钙可能主要是通过反应(14)实现的。

2.3.5 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 与 CaCl_2 反应

天然钾长石中常常伴生有少量钠长石, 氯化钙将可能与两者同时发生竞争的转化反应, 参照钾长石的反应, 钠长石与氯化钙反应可表示为:



根据反应(16)计算出不同温度下反应的标准吉布斯自由能变化, 为便于比较, 结果也绘于图1中。由图1可以看出, 钠长石与氯化钙反应的热力学趋势远大于钾长石, 这不仅对于提钾是不利的, 而且还使后续提钾过程中的钾钠分离变得困难。因此, 应尽量选用伴生钠长石比较少的钾长石矿为原料。

3 结 论

(1) 尽管钾长石在高温下会分解为白榴石, 且白榴石与氯化钙的反应程度更大, 但在温度 < 1423 K 时钾长石转化提钾主要是通过反应 $\text{CaCl}_2 + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{KCl}$ 实现的, 按照氯化钙配料为化学计量比配料的5倍计算, 当温度 ≥ 1073 K 时钾长石的平衡转化率可达85%。

(2) 标准状况下纯氯化钙在高温水蒸气中是稳定的, 但当二氧化硅存在时氯化钙将按照反应 $3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + 6\text{HCl}$ 发生显著水解, 随着焙烧温度和空气绝对湿度的提高, 氯化氢平衡分压随之升高。当入窑空气温度为 25°C 、相对湿度75%时, 1073 K 反应平衡时氯化氢分压 > 10 kPa。

(3) 天然钾长石中会伴随有少量石灰石, 在钾长石- CaCl_2 高温焙烧过程中少量产物七铝酸十二钙的形成途径可能是: $14\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 54\text{CaO} = 14\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 7\text{K}_2\text{O}$ 。

(4) 钠长石与氯化钙反应的热力学趋势远大于钾长石, 为了避免后续提钾工段中钾钠分离带来的困难, 因此应尽量选用低钠长石含量的钾长石矿为原料。

参考文献:

- [1] 黄理承, 陈太平, 韩效钊, 等. 用低碳经济理念发展钾长石提钾技术[J]. 安徽化工, 2010, 36(B09): 76-78.
- [2] 鲍荣华, 亓昭英. 2012年世界钾盐供需形势分析[J]. 云南化工, 2013, 40(6): 20-24.
- [3] 鲍荣华, 亓昭英, 周大通. 钾盐资源及钾肥供需情况分析及预测[J]. 磷肥与复肥, 2013, 28(3): 1-5.
- [4] 国土资源部信息中心. 世界矿产资源年评 2013[M]. 北

- 京:地质出版社,2013. 259-266.
- [5] 元昭英,段盛青,刘富昌,等. 近几年我国钾肥生产供应现状与发展预测[J]. 磷肥与复肥,2012,27(6):1-3.
- [6] 苏双青,杨静,马鸿文,等. 非水溶性钾资源制取钾盐技术评价[J]. 化工矿物与加工,2014(2):46-51.
- [7] 韩效钊,姚卫棠,金国清,等. 安徽宁国钾长石共烧结工艺研究[J]. 矿物岩石地球化学通讯,2002,21(3):210-213.
- [8] 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.
- [9] 王励生,金作美,邱龙会. 利用雅安地区钾长石制硫酸钾[J]. 磷肥与复肥,2000,15(3):7211.
- [10] 邱龙会,金作美,王励生. 钾长石热分解生成硫酸钾的实验研究[J]. 化肥工业,2000,27(3):57260.
- [11] 马鸿文,苏双青,王芳,等. 钾长石分解反应热力学与过程评价[J]. 现代地质,2007,21(2):426-434.
- [12] 谢和平,王昱飞,鞠杨,等. 地球自然钾长石矿化 CO₂ 联合可溶性钾盐[J]. 科学通报,2012,57(26):2501-2506.
- [13] Ye, L. P.; Yue, H. R.; Wang, Y. F.; Sheng, H. Y.; Yuan, B.; Lv, L.; Li, C.; Liang, B.; Zhu, J. H.; Xie, H. P. CO₂ mineralization of activated k-feldspar+CaCl₂ slag to fix carbon and produce soluble potash salt. Ind. Eng. Chem. Res. 2014,10557-10565.
- [14] 郭峰,袁孝淳. 钾长石热分解及还原的热力学分析[J]. 化肥工业,1988(1):29-33.
- [15] Kondo, H.; Asaki, Z.; Kondo, Y. Hydrolysis of fused calcium chloride at high temperature. Metall. Trans. 1978, 9B, 477-483.
- [16] 蒋旭光,李琦,李香排,等. CaCl₂ 的高温稳定性试验研究[J]. 燃料化学学报,2003,31(6):553-557.
- [17] 天津大学物理化学教研室编著. 物理化学(上)[M]. 4 版. 北京:高等教育出版社,2001. 216-226.
- [18] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2007. 33-40.
- [19] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2 版. 北京:冶金工业出版社,2002.
- [20] 程乃良,牛四通,徐桂英,等译. 纯物质热化学数据手册[M]. 北京:科学出版社,2003. 49-1496.
- [21] 张雪梅,姚日生,邓胜松. 不同添加剂对钾长石晶体结构及熔出率的影响研究[J]. 非金属矿,2001,24(6):13-15.
- [22] 韩效钊,姚卫棠,胡波,等. 离子交换法从钾长石提钾[J]. 应用化学,2003,20(4):373-375.
- [23] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists (volume I) [M]. Columbus: American Ceramic Society, 1969.

Thermodynamic Analysis of Potassium Feldspar-CaCl₂ Reaction System

Yuan Bo¹, Lv Li¹, Liang Bin¹, Yue Hairong¹, Li Chun¹, Sheng Haoyi¹,

Ye Longpo¹, Wang Yufei², Zhu Jiahua¹, Xie Heping²

(1. Multi-phases Mass Transfer and Reaction Engineering Laboratory, College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China;

2. Center of CCUS and CO₂ Mineralization and Utilization, Sichuan University, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: A systematic thermodynamic analysis to various reactions occurred during potassium feldspar/CaCl₂ calcinations in kilns was conducted. The results show that the extraction of potassium by roasting conversion of the potassium feldspar with CaCl₂ was primarily through the reaction $\text{CaCl}_2 + 2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 4\text{SiO}_2 + 2\text{KCl}$ at the temperatures lower than 1423K. The equilibrium conversion of potassium feldspar reached 85% at the temperatures higher than 1073K in accordance with the ingredient of calcium chloride was 5 times as the stoichiometric ratio. Pure CaCl₂ was high-temperature stable in a humid moisture atmosphere under standard condition. In the presence of SiO₂, however, a significant thermal hydrolysis of the calcium chloride occurred according to the reaction $3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2 = \text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + 6\text{HCl}$. With an inlet air to kilns of 25 °C and relative humidity 75%, the equilibrium partial pressure of hydrogen chloride exceeded 10kPa at 1073K. The possible formation route for calcination product Ca₁₂Al₁₄O₃₃ was $14\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 54\text{CaO} = 14\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9 + \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} + 7\text{K}_2\text{O}$. The thermodynamic trend for the reaction of CaCl₂ with sodium feldspar was stronger than that with potassium feldspar, thus the preferred potassium feldspar feedstock was the one with low content of sodium feldspar.

Keywords: Potassium feldspar; Calcium chloride; Potassium extraction; Thermodynamic analysis