

钾长石-盐酸-氟化钙体系酸浸提钾研究

荣静静^{1,2}, 谢肥东^{1,2}, 化全县^{1,2}, 孙梦怡^{1,2}, 胡朝霞^{1,2}, 陈泽昊^{1,2*}

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 国家钙镁磷复合肥料技术研究推广中心, 河南 郑州 450001)

摘要:中国可溶性钾资源储量有限, 但难溶性钾资源储量丰富, 开发高效提钾技术对保障可溶性钾资源供给至关重要。探究了钾长石-HCl-CaF₂ 体系的酸浸过程, 通过单因素和响应面优化实验, 考察了反应温度、反应时间、盐酸浓度及 CaF₂ 质量对钾浸取率的影响。结果表明, 各因素对钾浸取率的影响顺序为盐酸浓度>反应温度>反应时间>CaF₂ 质量; 最优工艺条件为盐酸浓度 4 mol/L、反应温度 210.4℃、反应时间 178 min、钾长石与氟化钙的质量比为 1:0.699。最优工艺条件下, 钾的浸取率为 73.51%, 与预测值 71.07% 相近。对反应产物进行了晶型、微观形貌、表面官能团的分析; 结果表明 HF 通过破坏钾长石的 Si-O-Al 骨架结构释放钾离子, 盐酸的氢离子质子化作用可加速这一过程。

关键词: 钾长石; 单因素实验; 响应面分析; 浸取; 化学反应; 活化

中图分类号: TQ443.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)07-0112-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.021

Study on acid leaching of potassium extraction from potassium feldspar-hydrochloric acid-calcium fluoride system

RONG Jing-jing^{1,2}, XIE Fei-dong^{1,2}, HUA Quan-xian^{1,2}, SUN Meng-yi^{1,2},
HU Zhao-xia^{1,2}, CHEN Ze-hao^{1,2*}

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 2. National Research and Promotion Center for Calcium, Magnesium and Phosphorus Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The reserve of soluble potassium resources is limited in China, but that of the insoluble is abundant. In this paper, the acid leaching process of potassium feldspar-HCl-CaF₂ system was investigated. The effects of reaction temperature, reaction time, hydrochloric acid concentration and CaF₂ mass on the leaching rate of potassium were investigated by single factor and response surface optimization experiments. The results show that the order of influence of various factors on potassium leaching rate was: hydrochloric acid concentration>reaction temperature>reaction time>CaF₂ mass. The optimal process conditions are hydrochloric acid concentration of 4 mol/L, reaction temperature of 210.4℃, reaction time of 178 min and the mass of potassium feldspar to calcium fluoride is 1:0.699, under which the leaching rate of potassium was 73.51%, which is similar to the predicted value of 71.07%. The crystal structure, microstructure, and surface functional groups of the reaction products were analyzed. The results show that HF releases potassium ions by destroying the Si-O-Al skeleton structure of potassium feldspar, and the protonation of hydrochloric acid can accelerate this process.

Key words: potassium feldspar; single-factor test; response surface analysis; leaching; chemical reaction; activation

中国可溶性钾资源储量有限, 但难溶性钾资源储量预计超过 200 亿 t^[1-3]。为解决中国钾肥供需不平衡的问题, 高效、低成本地利用难溶性钾资源具有重要意义。钾长石是难溶性钾资源的主要矿物之一^[4-5], 因其钾含量高、储量大、分布广而受到研究人员的广泛关注。目前从钾长石中提取钾已成为化肥行业的战略需求^[6-8]。

如图 1 所示, 钾长石 (KAlSi₃O₈) 为三维网状结构, 其中一个 Si 或 Al 被 4 个 O 环绕形成四面体骨架, K⁺、Na⁺ 等阳离子分散于骨架的缝隙中, 这种架框结构导致它化学性质稳定, 在普通的酸性或碱性介质中很难分解^[9]。目前, 针对钾长石的提取方法

主要有高温焙烧法^[10]、水热法^[11]、微生物分解法^[12]、酸分解法^[13]等。然而, 这些方法仍然存在一些技术问题。例如, 高温焙烧法通常在高温下进行 (>1 300℃), 但该方法能耗高、产生的废渣多, 对设备要求较高^[14-17]; 水热法通常会大量产生难以直接利用的固体炉渣 (例如, 铝硅酸钙)^[17-19]; 微生物分解反应速率慢且钾浸出率较低^[20-22]; 低温酸浸工艺因其温度低而受到广泛关注^[23-26]。近年来, 低温酸分解法的研究重点集中在强化钾的浸出过程、提高钾的浸取率和降低氟化合物的酸耗。Liu 等^[25]用表面活性剂来强化磷钾共生矿-HCl-CaF₂ 浸出过程, 发现阴离子表面活性剂会提高钾的浸取率。Ma

收稿日期: 2025-09-03; 修回日期: 2026-04-27

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFD0200606)

作者简介: 荣静静 (1999-), 女, 硕士生, 研究方向为矿产资源与加工利用, 15136768509@163.com; 陈泽昊 (1994-), 博士, 副研究员, 研究方向为分离工程, 通讯联系人, zhchen0520@zzu.cn。

等^[13]则通过超声波来强化低温浸出过程。

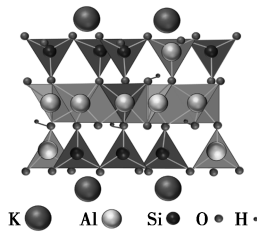


图 1 钾长石结构单元

本研究在此基础上,创新性地采用水热条件(高温高压环境)构建钾长石-HCl-CaF₂反应体系,考察了反应温度、反应时间、盐酸浓度及 CaF₂ 添加量等因素对钾长石浸出过程的影响,并通过单因素和响应面实验优化了工艺参数,详细讨论了钾长石的分解机理。在浸取剂选择方面,盐酸较其他酸价格低廉、来源广泛^[27]。本研究通过水热强化了酸浸工艺,在提高钾的浸取率的同时,降低了氟化合物的酸耗。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

实验试剂:钾长石来自河南南阳、盐酸(分析纯)、CaF₂(分析纯)、实验过程中所用的去离子水由纯水机制取。

测试仪器:X 射线衍射仪(Rigaku, Rigaku Smart-Lab SE, Japan);冷场扫描电镜(Hitachi, Regulus 8100, Japan);傅里叶变换红外光谱仪(Thermo Fisher, IS 50, America);原子吸收分光光度计(北京普析, TAS-986, China);激光粒度分析仪器(上海仪电, WJL-628, China)。

1.2 实验步骤

按一定配比称取 1 g 钾长石和相应质量的 CaF₂,混合均匀后放入 100 mL 聚四氟乙烯的内衬中,然后加入 40 mL 盐酸,将聚四氟乙烯内衬放入水热反应釜后压紧、封闭。把水热反应釜移入设定好温度的马弗炉中反应一段时间,反应完成后冷却至室温,用布氏漏斗抽滤分离固体和液体。采用火焰原子吸收方法分析滤液中的钾含量,并算出 K₂O 的浸取率。

通过式(1)计算 K₂O 浸取率。

$$W = \frac{(C \times V \times t \times M \times 1.205)}{(m_0 \times \alpha \times 10^3)} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W 为 K₂O 的浸取率,%; C 为测定液中钾浓度, mg/L; V₁ 为过滤后定容体积, L; t 为分取倍数; M 为钾的摩尔质量, g/mol; m₀ 为钾长石的质量, mg; α 为

钾长石中氧化钾的质量百分含量, 9.911%; 1.205 为钾换算系数。

1.3 实验设计

本研究系统探究了反应温度、反应时间、盐酸浓度和 CaF₂ 质量对钾长石中钾浸取率的影响。首先,在固定温度(210℃)、时间(90 min)和物料质量配比[m(钾长石):m(氟化钙)=1:0.2]条件下,考察了盐酸浓度(0.5、1、2、4、6 mol/L)的影响,并确定了最佳浓度;随后,选取最佳盐酸浓度,研究了反应温度(110、140、170、210、240℃)的影响。进一步地,在确定的最佳盐酸浓度和反应温度下,考察了反应时间(30、60、90、180、210 min)的影响。最后,探究了 CaF₂ 质量(0、0.2、0.5、0.7、1 g)的影响;为进一步研究各因素的交互作用,采用 Design-Expert V8.0.6.1 软件 CaF₂,以钾浸取率(R₁)为响应值,反应温度(A)、反应时间(B)、盐酸浓度(C)和 CaF₂ 质量(D)为变量,设计了四因素三水平的响应面实验。通过 29 组实验(每组实验平行 3 次取平均值),建立了钾浸取率(K₂O 提取率)的二次回归模型,并优化了工艺条件。

2 结果与讨论

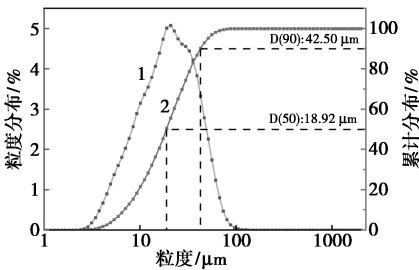
2.1 钾长石表征分析

通过 X 射线荧光光谱(XRF)对钾长石的元素成分进行分析,其结果如表 1 所示。表中 K₂O 含量为 9.911%。此外,钾长石中还含有 Al₂O₃ 为 20.968%, SiO₂ 为 63.696%,以及少量的 Na₂O、CaO 和 Fe₂O₃。

表 1 钾长石成分分析

氧化物	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅
含量/%	3.209	0.182	20.968	63.696	0.045
氧化物	K ₂ O	CaO	BaO	Fe ₂ O ₃	其他
含量/%	9.911	0.521	0.580	0.610	0.278

钾长石粒度分析结果如图 2 所示,可以看出颗



1—粒度分布;2—累计分布

图 2 钾长石矿粒度分布图

粒径主要分布在 2.3 μm 至 125 μm 的粒度的颗粒的含量,最多的粒径在 50 μm 处,约 80 μm 以下的粒子占 100%。

2.2 单因素分析

2.2.1 盐酸浓度的影响

钾长石在 $\text{HCl}-\text{CaF}_2$ 体系中的浸出过程受内扩散控制。从图 3 中可以看出,在较低的盐酸浓度下,酸对钾长石结构的破坏作用有限,阻碍了浸出液向钾长石基体中心扩散。提高盐酸浓度可使盐酸和氟化钙的反应生成更多的 HF , HF 通过破坏钾长石的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 骨架结构释放 K^+ ,同时盐酸的 H^+ 质子化作用可加速这一过程,从而促进了钾长石的分解。随着盐酸浓度超过 4 mol/L,钾浸取率开始降低。这是因为过量的 H^+ 会占据钾长石表面活性位点,抑制 HF 在 $\text{Si}-\text{O}$ 键上的吸附,导致 F^- 与 Cl^- 发生竞争吸附。此外,高 H^+ 浓度使化学平衡 $[\text{HF}] \rightleftharpoons [\text{H}^+] + [\text{F}^-]$ 左移,降低 F^- 浓度,削弱对 $\text{Si}-\text{O}$ 键的攻击。所以综合考虑反应速率及原料的利用率,盐酸浓度为 4 mol/L,钾浸取率最高,可达到 47.19%。

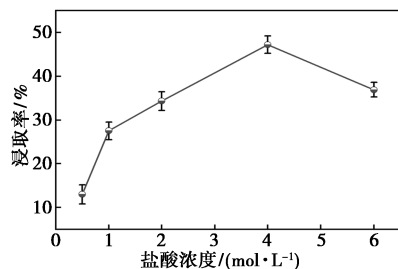


图3 盐酸浓度对钾浸取率的影响

2.2.2 反应温度的影响

通常,温度是关于化学过程的反应动力学的关键的参数^[28]。如图4所示,钾浸取率随温度的升高而增加。这是因为随着温度的升高,浸出液的粘度降低、扩散系数增加。从而加速了 HF 向钾长石内部的扩散过程,使其更有效地破坏 $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ 骨架结构,加速钾的释放。但是,温度上升到 210℃ 以上时,钾长石的浸取率逐渐下降,原因是液体温度越

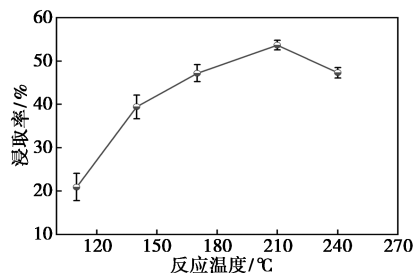


图4 反应温度对钾浸取率的影响

高,越有利于空化的形成。当温度足够高时,气泡的蒸汽压升高,气泡的封闭增强了缓冲作用,从而减弱了空化现象^[29]。因此综合考虑体系的反应速率和酸性物质的挥发损失,确定最佳反应温度为 210℃,此时钾浸取率为 53.68%。

2.2.3 反应时间的影响

从图5中可以看出,反应时间的增加,有利于 HF 在体系中扩散,从而增强了 HF 与钾长石的相互作用,促进了钾长石的分解,钾浸取率明显提高。当反应时间延长至 3 h 时,钾浸取率达到 62.63%。继续延长反应时间,反应接近平衡,钾浸取率没有明显变化。

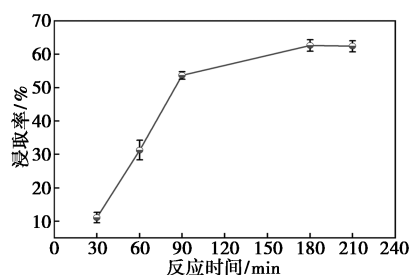


图5 反应时间对钾浸取率的影响

2.2.4 CaF_2 质量的影响

从图6中可以看出,反应体系中不加 CaF_2 时,钾浸取率非常低,仅有 4.73%。说明钾长石几乎不与盐酸反应。随着 CaF_2 质量的增加,钾浸取率不断增加。其原因是随着 CaF_2 质量的增加, CaF_2 与盐酸反应能够产生更多的 HF ,加速了钾长石的分解,提高了钾的浸取率。当 CaF_2 用量为 0.7 g 时,钾的浸取率达到 70.11%。然而,随着 CaF_2 用量增加至 0.7 g 时,钾浸取率降低。其原因是过量的 CaF_2 消耗了大量的盐酸,使反应釜中的有效酸浓度降低,钾浸取率下降^[13]。

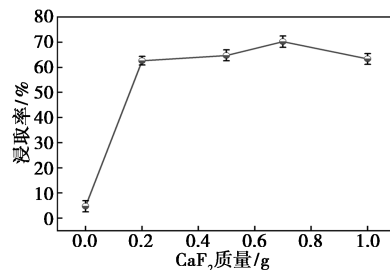


图6 CaF_2 质量对钾浸取率的影响

2.3 响应面优化实验结果

2.3.1 响应面工艺优化

反应温度(A)、反应时间(B)、盐酸浓度(C)和 CaF_2 质量(D)为响应变量,以钾浸取率(R_1)为响应

值,采用 Design - Expert V8.0.6.1 软件的 Box - Behnken 设计,实验结果为表 2,进行多项式回归拟合表 2 数据,建立响应面优化钾浸取率的回归方程如式(2)所示。

$$R_1 = 71.07 + 0.151\ 7A - 0.139\ 2B + 0.254\ 2C - 0.043\ 3D - 0.92AB - 0.04AC - 0.097\ 5BC - 0.04BD - 0.8CD - 5.13A^2 - 1.28B^2 - 8.63C^2 - 2.23D^2 \quad (2)$$

对表 2 结果进行方差分析,结果见表 3。回归模拟的 P 值差异极显著 ($<0.000\ 1$),说明回归模拟有效;而失拟项的 P 值不显著 ($P=0.881\ 8>0.1$),表明实验值和预测值之间良好的一致性,实验结果与模型拟合程度较好,实验误差小。相关系数 $R^2=0.992\ 5$,调整相关系数 $R^2_{Adj}=0.985\ 0$,且两者之差为 $0.007\ 5<0.2$,说明该方程拟合效果良好。表明 98.50% 的响应值可以用该模拟进行解释,一次项 A 、二次项 B^2 、 C^2 、 D^2 和交互项 AB 对钾浸取率影响极显著 ($P<0.01$), F 值大小可知,各输入变量对钾浸取率的影响主次顺序为盐酸浓度>反应温度>反应时间>CaF₂ 质量。

表 2 实验设计与实验结果

序号	反应温度/ ℃	反应时间/ min	盐酸浓度/ (mol·L ⁻¹)	CaF ₂ 质量/ g	浸取率/ %
1	210	180	4.0	0.7	70.75
2	190	160	4.0	0.7	63.76
3	190	180	4.5	0.7	56.73
4	210	160	4.5	0.7	62.13
5	230	180	4.5	0.7	57.48
6	210	180	4.0	0.7	70.60
7	210	160	4.0	0.8	67.82
8	210	180	4.0	0.7	70.29
9	210	180	4.5	0.6	60.84
10	230	160	4.0	0.7	65.68
11	190	180	3.5	0.7	56.58
12	210	200	4.0	0.6	66.89
13	210	180	4.5	0.8	60.12
14	210	200	3.5	0.7	60.67
15	230	180	3.5	0.7	57.49
16	230	180	4.0	0.8	63.52
17	210	200	4.5	0.7	61.56
18	210	160	4.0	0.6	67.32
19	230	180	4.0	0.6	64.19
20	210	180	4.0	0.7	71.85
21	210	180	3.5	0.6	60.11

22	230	200	4.0	0.7	63.89
23	190	180	4.0	0.8	63.87
24	210	180	3.5	0.8	60.11
25	190	180	4.0	0.6	63.84
26	210	200	4.0	0.8	67.23
27	210	160	3.5	0.7	60.85
28	210	180	4.0	0.7	71.84
29	190	200	4.0	0.7	65.65

表 3 响应面模型方差分析

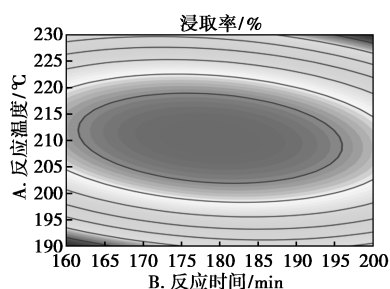
方差来源	平方和	自由度	均方值	F 值	P 值	
模型	576.13	14	41.15	132.57	<0.0001	显著
A	0.276	1	0.276	0.8893	0.3617	
B	0.2324	1	0.2324	0.7487	0.4015	
C	0.7752	1	0.7752	2.5	0.1364	
D	0.0225	1	0.0225	0.0726	0.7915	
AB	3.39	1	3.39	10.91	0.0052	显著
AC	0.0064	1	0.0064	0.0206	0.8879	
AD	0.1225	1	0.1225	0.3946	0.5400	
BC	0.038	1	0.038	0.1225	0.7315	
BD	0.0064	1	0.0064	0.0206	0.8879	
CD	0.1296	1	0.1296	0.4175	0.5286	
A^2	170.6	1	170.6	549.59	<0.0001	
B^2	10.66	1	10.66	34.35	<0.0001	
C^2	483.06	1	483.06	1556.19	<0.0001	
D^2	32.28	1	32.28	104	<0.0001	
残差	4.35	14	0.3104			
失拟项	2.21	10	0.2213	0.415	0.8818	不显著
纯误差	2.13	4	0.5332			
总偏差	357.99	28				
R^2	0.9925					
R^2_{Adj}	0.9850					

2.3.2 交互项作用分析

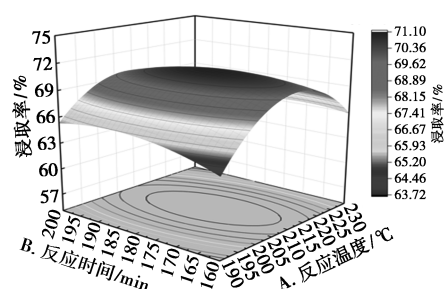
曲面陡峭程度与倾斜度反映了各因素的交互作用对响应值的影响,且等高线的疏密程度及呈现的形状反映各因素之间的交互作用的显著性。由图 7(a)~(e)和图 8(a)~(e)可知,从上述等高线可以看出,反应温度和反应时间、CaF₂ 质量和反应温度、盐酸浓度与反应时间、盐酸浓度与 CaF₂ 质量对钾浸取率的交互作用影响显著。从图 7(a)和图 7(b)可以看出,以反应温度为自变量、固定反应时间,钾浸

取率随反应温度的增加先上升后下降,极大值出现在反应温度为 210℃ 和反应时间 180 min;从图 7(e)

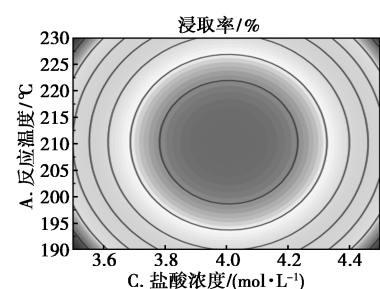
和图 7(f) 可以看出,以反应温度为自变量、固定 CaF_2 质量,钾浸取率随反应温度的增加先上升后下



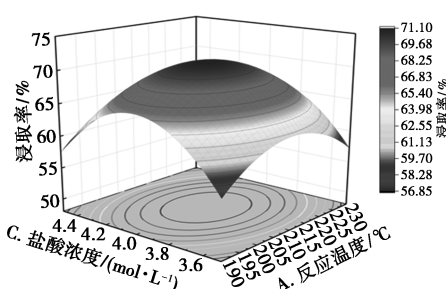
(a) A-B 因素等高线图



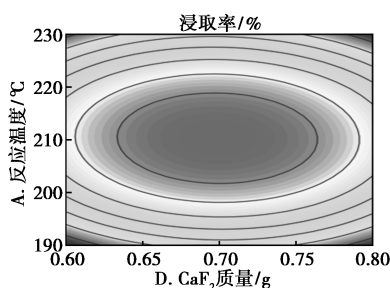
(b) A-B 因素响应面图



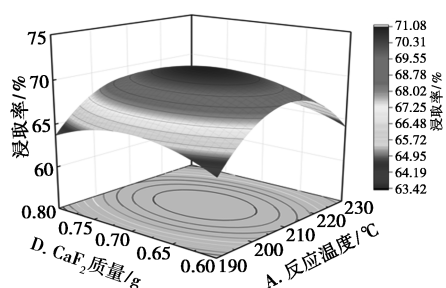
(c) A-C 因素等高线图



(d) A-C 因素响应面图

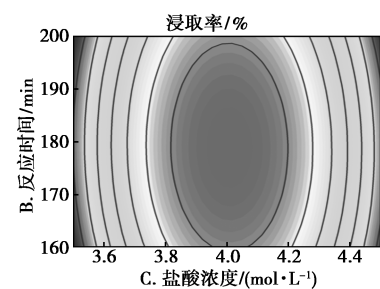


(e) A-D 因素等高线图

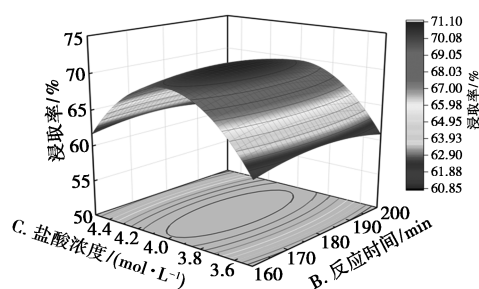


(f) A-D 因素响应面图

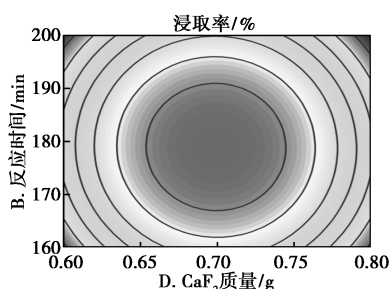
图 7 对钾浸取率的交互影响



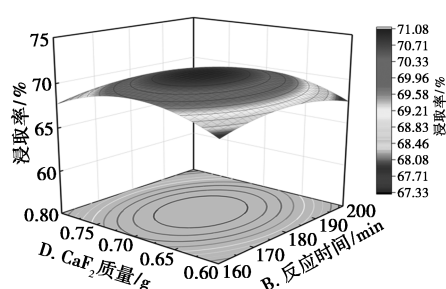
(a) B-C 因素等高线图



(b) B-C 因素响应面图



(c) B-D 因素等高线图



(d) B-D 因素响应面图

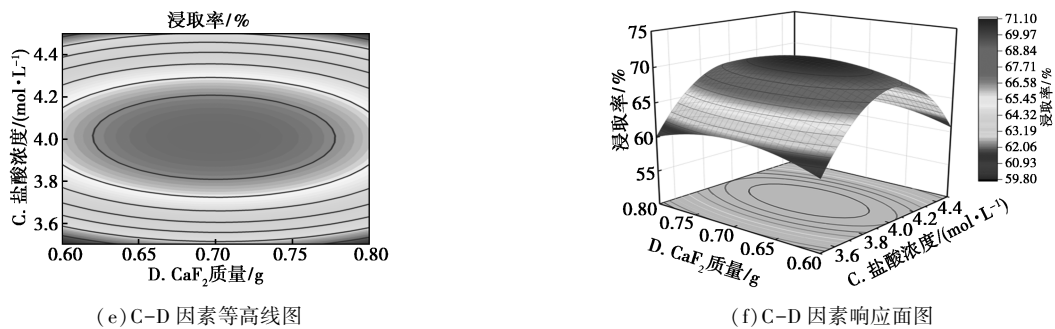


图 8 对钾浸取率的交互影响

降,在反应温度为 210℃ 和 CaF_2 质量为 0.7 g 取最大值;从图 8(a) 和图 8(b) 可以看出,反应时间在 160~200 min 之间,钾浸取率随盐酸浓度的增加先上升后下降。极大值出现在反应时间 180 min 和盐酸浓度 4 mol/L;从图 8(e) 和图 8(f) 可以看出, CaF_2 质量在 0.6~0.8 g 之间,钾浸取率随盐酸浓度的增加先上升后下降;在盐酸浓度为 4 mol/L 和 CaF_2 质量为 0.7 g 取最大值。从所有的 3D 曲面图可以观察到,各因素对钾浸取率的影响都呈现先上升后下降的趋势,形成了上凸型曲面。这表明在各因素之间的交互作用下,钾浸取率在一定范围内达到最大值。

2.3.3 优化结果对比

利用回归模型结合响应面预测钾浸取率,并得到最优工艺条件,为了验证其有效性,通过实验对预测值进行了验证,钾浸取率预测值为 71.07%。最优工艺条件为:反应温度为 210.4℃、反应时间为 178 min、盐酸浓度为 4 mol/L、 CaF_2 质量为 0.699 g;最优工艺条件下进行的 3 次实验所得的钾浸取率依次为 73.50%、72.44%、74.59%,其平均值为 73.51%。

2.4 钾长石产物表征分析

2.4.1 SEM 分析

采用扫描电镜-能量色散 X 射线光谱(SEM-EDS),在 20 kV 的电压和 1~10 K 的放大倍数下,对钾长石和反应产物进行了元素和形貌分析。图 9(a)、(c)和图 9(e)是钾长石的 SEM-EDS 图像,图 9(b)、(d)和图 9(f)是最优工艺条件下的反应产物 SEM-EDS 图像。从图 9(a)、(c)可以看出钾长石的微观形貌呈现不规则块状,矿石表面光滑、表面附着长条形小颗粒。从图 9(b)、(d)可以看出,与钾长石原料相比,产物呈现出颗粒细小、小球状的松散结构。通过对比图 9(e)、(f)中的 EDS 图谱,可以清楚地看出反应后的钾的含量显著降低。

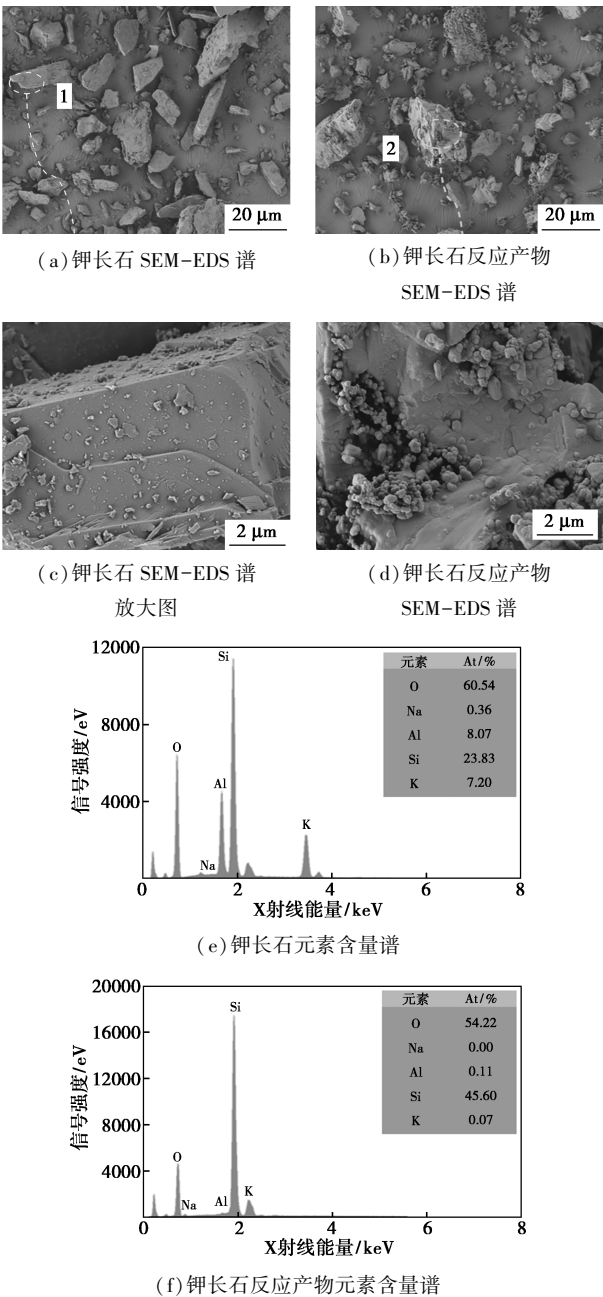
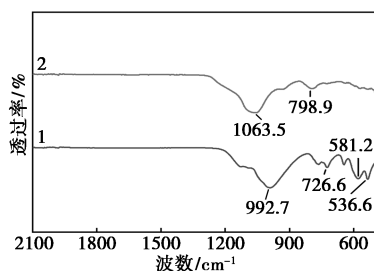


图 9 钾长石及反应产物扫描电镜照片

2.4.2 FT-IR 分析

采用傅里叶变换红外光谱仪,在分辨率为 4 cm^{-1} 、

扫描时间为 8 s 以及测试范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 下,对钾长石及反应产物的官能团进行了检测。钾长石原料和最优工艺条件下反应产物的红外光谱如图 10 所示,针对钾长石红外光谱图,其在 992.7 cm^{-1} 处主要为 Si—O 键反对称伸缩振动峰。 726.6 cm^{-1} 的峰为 Si—Si(Al) 键伸缩振动峰, 581.2 cm^{-1} 主要为 O—Si(Al)—O 键的弯曲振动峰, 536.6 cm^{-1} 处为 K—O 键伸缩振动峰。通过红外光谱分析说明钾长石为架状硅酸盐结构的矿物,常温下难以有效浸出^[16]。针对反应产物红外光谱图,在 $1\,063.5\text{ cm}^{-1}$ 处主要为 Si—O 键反对称伸缩振动峰。 798.9 cm^{-1} 主要为 Al—Si 的伸缩振动峰^[9],表明钾长石分解造成 Si—O 键弯曲振动峰和 Si—Si(Al) 伸缩振动的吸收峰强度逐渐降低、O—Si(Al)—O 弯曲振动峰和 K—O 键伸缩振动峰消失。

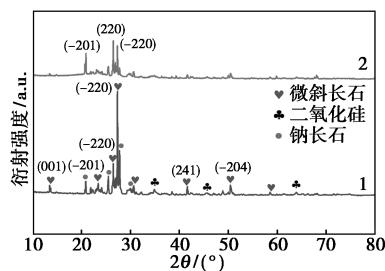


1—钾长石;2—钾长石反应产物

图 10 钾长石及反应产物 FT-IR 图谱

2.4.3 XRD 分析

利用 X 射线粉末衍射仪在连续扫描下,采用铜靶辐射,扫描范围为 $5 \sim 80^\circ$,步进扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,对钾长石和反应产物的物相及结构进行检测。图 11 是钾长石以及最优工艺条件下钾长石反应产物的 XRD 的对比图谱。钾长石中微斜长石和钠长石是主要矿物相,游离二氧化硅是次要相。此外,硅以微斜长石、钠长石和游离二氧化硅的形式存在。与钾长石原料相比,水热产物的主衍射峰(-220 晶面)强度变低,衍射峰变平缓,说明生成的 HF 进入



1—钾长石;2—钾长石反应产物

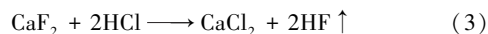
图 11 钾长石及反应产物 XRD 图谱

到钾长石内部,使钾长石矿物中的 Si—O 键发生断裂,破坏了钾长石的架状晶体结构。

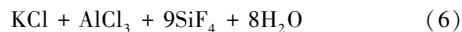
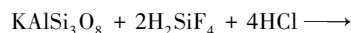
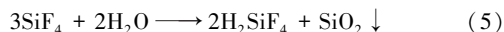
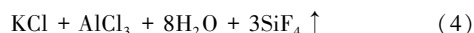
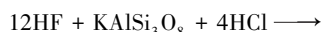
2.5 浸取机理

钾长石在盐酸溶液中加入 CaF_2 浸出钾的过程分 2 步进行。

第一步: CaF_2 与 HCl 反应生成 HF 气体。



第二步: HF 通过破坏钾长石的 Si—O—Al 骨架结构释放钾离子。这一过程的本质是 F 原子取代 O 原子,形成更稳定的 Si—F 键。



HF 打断 Si—O 键的途径有很多可能:(1)直接反应:HF 直接与钾长石表面反应,打断 Si—O 键,如图 12(a)所示;(2)间接反应:HF 中氢与 Si—O 中的氧形成氢氧基,随后打断 Si—O 键,如图 12(b) I、II 所示;途径 I 表示形成的氢氧基团对 Si—O 键产生极化和弱化作用,以促进氟离子的进一步极化和弱化 Si—O,从而使 Si—O 键断裂,如图 12(b)中①所示;途径 II 表示硅酸盐基体在 HF 的作用下,弱化和打断其中的 Si—O 键,导致氟离子取代氢氧基团,如图 12(b)中②所示。

强酸或盐的存在可以促进 HF 的作用速度并起

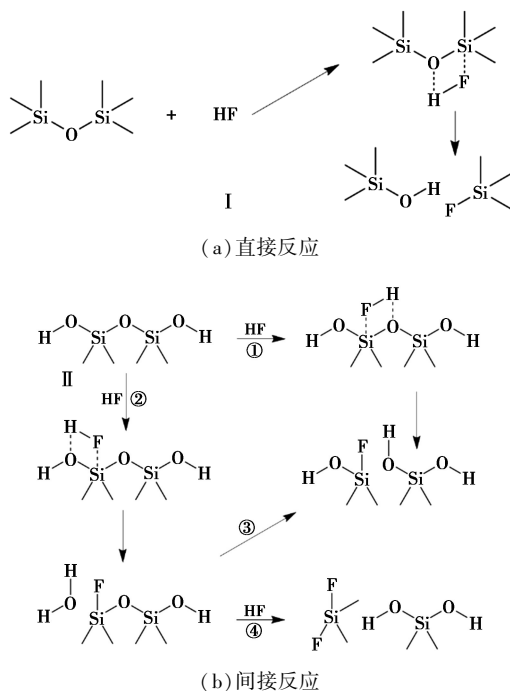
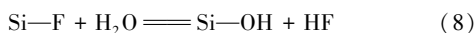
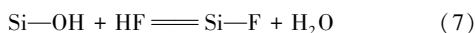


图 12 HF 腐蚀硅酸盐矿物的反应途径

到催化作用,其催化机制主要体现在以下两个方面:第一, H^+ 会吸附在硅酸盐表面的羟基上,造成硅酸盐表面的质子化。这种质子化作用会产生两个重要效果:(1)使表面氧原子的电子云向 H^+ 偏移,导致相邻的 Si—O 键被显著弱化;(2)使矿物表面带正电,更易吸引带负电的 F^- 。第二,如图 12(b)中③所示,在质子化表面上会发生以下连续的反应:



这种动态平衡导致:Si—O 键在反复的氟化-水解过程中持续被极化。最后在水分子作用下, Si—O 键发生不可逆断裂;或在 HF 作用下使 Si—O 键断裂,如图 12(b)中④所示。

综上, HF 通过直接或间接机制破坏 Si—O/Al—O 键,释放 K^+ , 而酸性环境可显著提高反应速率。

3 结论

本文探究了钾长石-HCl-CaF₂ 体系的酸浸过程,考察了盐酸浓度、CaF₂ 质量、反应时间和反应温度对钾长石浸出的影响,并在此基础上分析了反应机理。通过单因素和响应面优化实验,确定了最优工艺条件为:反应温度为 210.4℃、反应时间为 178 min、盐酸浓度 4 mol/L, $m(\text{钾长石}):m(\text{CaF}_2)=1:0.699$ 。在此条件下,钾预测浸取率为 71.07%,实际值为 73.51%。预测值与平均值的一致性较好。表明优化结果准确可行。钾长石反应机理分析表明:HF 通过破坏钾长石的 Si—O—Al 骨架结构释放钾离子。红外光谱(FT-IR)和 X 射线衍射(XRD)证实,反应后的产物晶体结构被显著破坏, Si—O 和 Al—O 特征峰发生位移或减弱、K—O 键伸缩振动峰消失,进一步验证了反应机理。本研究具有反应条件温和、钾浸取率高、工艺稳定等特点,未来可进一步研究反应副产物的综合利用及工艺的节能降耗优化。

参考文献

- [1] Shi Y L, Jiang Y F, Liu C L, *et al.* Effect of manganese salts on recovery of potassium from K-feldspar by means of a calcination reaction in the chloride salts-calcium carbonate system [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019, 45(2): 6150-6161.
- [2] Jena S K, Dhawan N, Rao D S, *et al.* Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 133: 13-22.
- [3] Ciceri D, Manning D A C, Allanore A. Historical and technical de-

velopments of potassium resources [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 502: 590-601.

- [4] Chatziparaschos M, Daskalakis N, Myriokefalitakis S, *et al.* Role of K-feldspar and quartz in global ice nucleation by mineral dust in mixed-phase clouds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2023, 23(3): 1785-1801.
- [5] Shirale A O, Meena B P, Gurav P P, *et al.* Prospects and challenges in utilization of indigenous rocks and minerals as source of potassium in farming [J]. *Journal of Plant Nutrition*, 2019, 42(19): 2682-2701.
- [6] Li C, Wang S, Wang Y, *et al.* Study on synergistic leaching of potassium and phosphorus from potassium feldspar and solid waste phosphogypsum via coupling reactions [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, 65: 117-129.
- [7] Zhao Q, Li X, Wu Q, *et al.* Evolution of mineral phases and microstructure of high efficiency Si-Ca-K-Mg fertilizer prepared by water-insoluble K-feldspar [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 94(1): 3-10.
- [8] Ciceri D, Close T C, Barker A V, *et al.* Fertilizing properties of potassium feldspar altered hydrothermally [J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, 50(4): 482-491.
- [9] Chihara H, Koike C. Infrared absorption spectra of plagioclase feldspar: Dependencies of composition and temperature [J]. *Planetary and Space Science*, 2017, 149: 94-99.
- [10] Liu J N, Wu S Q, Zhang Y J, *et al.* Roasting of potassium feldspar with sodium hydroxide and sodium carbonate mixed additives to extract silica [J]. *Silicon*, 2025, 17: 1303-1321.
- [11] Liu C, Ma H. Hydrothermal decomposition process of K-feldspar in NaOH solution [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2020, 16(1): 1-9.
- [12] 刘晓玉, 盛锡兴, 廖宗文, 等. 生物-化学联用对钾长石的活化效果及其肥效 [J]. *中国农业科技导报*, 2022, 24(7): 132-140.
- [13] Ma J, Zhang Y, Qin Y, *et al.* The leaching kinetics of K-feldspar in sulfuric acid with the aid of ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35: 304-312.
- [14] Fu J, Zhao Y, Chen J, *et al.* Study on the integrated roasting process of kalsilite ore-CaCl₂·2H₂O system [J]. *Minerals Engineering*, 2021, 172: 1-13.
- [15] Balogun A F, Baba A A, Ogundepo T O, *et al.* Preparation and characterization of potassium chloride from the roast-leaching treatment of a Nigerian quartz-rich muscovite ore [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2024, 137(5): 2683-2699.
- [16] 方小宁, 匡飞, 刘程琳. 钾长石混盐焙烧-浸出提钾过程研究 [J]. *无机盐工业*, 2024, 56(5): 53-57.
- [17] Li G H, Cao Y S, Liu S, *et al.* Efficient leaching of potassium from K-feldspar in KOH-Ca(OH)₂ solution via one-step hydrothermal process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 1-12.
- [18] Wang Z, Zhang Q, Yao Y, *et al.* The extraction of potassium from K-feldspar ore by low temperature molten salt method [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2018, 26(4): 845-851.
- [19] Wu Y S, Li L, Liu X, *et al.* Decomposition of K-feldspar by potassium hydroxide solution in the hydrothermal system [J]. *Minerals Engineering*, 2022, 178: 1-7.

(下转第 127 页)

- tions and impact of MDO processing[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 191: 109683.
- [7] Yang K, Dai J, Zhao W, *et al.* Bio-based epoxy resin demonstrating high breakdown strength and low dielectric loss via intrinsic molecular charge traps construction[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 284: 111728.
- [8] Tang Q, Ji C, Wei G, *et al.* Microfluidic electrospinning core-shell nanofibers for anti-corrosion coatings with efficient self-healing properties[J]. *Advanced Science*, 2024, 12(6): 2409751.
- [9] Fan L X, Chen L, Zhang H Y, *et al.* Dual photo-responsive diphenylacetylene enables PET in-situ upcycling with reverse enhanced UV-resistance and strength[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(52): e202314448.
- [10] Hornak J, Kadlec P, Kopriva J, *et al.* Dielectric, structural and mechanical properties of thermally aged biaxially oriented polymeric substrates for flexible electronics[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 199: 109906.
- [11] Li W, Ni X, Zhang X, *et al.* UV-NIR dual-responsive nanocomposite coatings with healable, superhydrophobic, and contaminant-resistant properties[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, 12(42): 48101–48108.
- [12] Lu Y, Xu X, Li L, *et al.* Interweaved filler network in epoxy resin with reduced interface thermal resistance via in-situ high-temperature “welding” for significantly improved thermal conductivity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153160.
- [13] Qian B, Zheng Z, Michailidis M, *et al.* Mussel-inspired self-healing coatings based on polydopamine-coated nanocontainers for corrosion protection[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(10): 10283–10291.
- [14] Wang Q, Wang W, Ji X, *et al.* Self-healing coatings containing core-shell nanofibers with pH-responsive performance[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2021, 13(2): 3139–3152.
- [15] Xin H, Xu Y, Chen Y, *et al.* Development of fluorosilicon bivalve isocyanate microcapsules for multifunctional coatings with excellent self-repairing properties, enhanced hydrophobicity, and corrosion protection properties[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 191: 108462.
- [16] Zeng F, He Y, Xu S, *et al.* Accelerated degradation of PET-based photovoltaic backsheets under UV and acetic acid exposure[J]. *Polymer*, 2024, 312: 127671.
- [17] Zhang J, Cao D, Yin X, *et al.* Investigation on the effect of accumulated charge-induced degradation on multilayer photovoltaic insulating backsheets based on atomic force microscopy[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8946–8952.
- [18] Miao Y, Pourquié O. Modeling human trunk development[J]. *Nature Biotechnology*, 2023, 42(8): 1185–1186.
- [19] Tidball J G. Regulation of muscle growth and regeneration by the immune system[J]. *Nature Reviews Immunology*, 2017, 17(3): 165–178.
- [20] Ma S, Ji Z, Zhang B, *et al.* Spatial transcriptomic landscape unveils immunoglobulin-associated senescence as a hallmark of aging[J]. *Cell*, 2024, 187(24): 7025–7044.
- [21] Ishida T, Kitagaki R, Hagihara H, *et al.* Role of moisture in photo-ageing-macromolecular architecture evolution of acrylic-urethane network[J]. *Polymer Testing*, 2021, 96: 107123.
- [22] Mane P, Keché A J, Chopra S, *et al.* Effect of polycarbonate (PC) content on the mechanical properties, morphology and transesterification mechanism of PBT/PC immiscible blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(36): e55902.
- [23] Wu Y, Xing W, Meng M, *et al.* Multiple-functional molecularly imprinted nanocomposite membranes for high-efficiency selective separation applications: An imitated core-shell TiO₂ @ PDA-based MIMs design[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 198: 108123.
- [24] Liang Y, Xu D, Feng P, *et al.* Municipal sewage sludge incineration and its air pollution control[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 295: 126456.
- [25] Sit S, Chakraborty G, Das N C. Superior EMI shielding effectiveness with enhanced electrical conductivity at low percolation threshold of flexible novel ethylene methyl acrylate/single-walled carbon nanotube nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2022, 62(6): 2047–2060.
- [26] Nikbakht N M, Sedaghat D A, Mezzenga R. Modification approaches of plant-based proteins to improve their techno-functionality and use in food products[J]. *Food Hydrocolloids*, 2021, 118: 106789.
- [27] Wang S, Huang Y, Zhao C, *et al.* Theoretical modeling and experimental verification of percolation threshold with MWCNTs’ rotation and translation around a growing bubble in conductive polymer composite foams[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 199: 108345. ■
- (上接第 119 页)
- [20] Chen M, Zhao L, Huang Y, *et al.* Review on K-Feldspar mineral processing for extracting metallic potassium as a fertilizer resource[J]. *Minerals*, 2024, 14(2): 1–14.
- [21] Chi R, Xue Y, Xiao C, *et al.* Screening of high-efficiency potassium-dissolving strains and optimization of the potassium-dissolving process[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, 57(2): 1–13.
- [22] 崔永亮, 李艳梅, 李利军, 等. 钕钛磁铁矿尾矿土壤解钾细菌的多样性及镉对其解钾能力的影响[J]. *应用与环境生物学报*, 2019, 25(1): 76–82.
- [23] Gao F, Chen T, Li L. Influence of addition of calcium salts on extraction of potassium from phosphorus-potassium associated mineral[J]. *Main Group Chemistry*, 2021, 20(2): 219–229.
- [24] Zhou J F, Liu C C, Ma J Y, *et al.* Intensification of potassium leaching from phosphorus-potassium associated ore with lauryl alcohol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 191: 1–7.
- [25] Liu C, Liu S, Qin Y, *et al.* The intensified leaching behavior of potassium from phosphorus-potassium associated ore in HCl-CaF₂ system with surfactant; Part I kinetics and modelling[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 89–100.
- [26] Liu C, Wang W, Yang F, *et al.* The intensified leaching mechanism of phosphorus-potassium associated ore in HCl-CaF₂ system with sodium dodecyl sulfate[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2020, 149: 1–8.
- [27] Luo Q, Chen G, Sun Y, *et al.* Dissolution kinetics of aluminum, calcium, and iron from circulating fluidized bed combustion fly ash with hydrochloric acid[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(51): 18184–18191.
- [28] Su S, Ma H, Chuan X. Hydrothermal decomposition of K-feldspar in KOH-NaOH-H₂O medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156: 47–52.
- [29] Zhang R L, Zhang X F, Tang S Z, *et al.* Ultrasound-assisted HCl-NaCl leaching of lead-rich and antimony-rich oxidizing slag[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 27: 187–191. ■