

文章编号:1674-2869(2020)04-0420-04

钠离子交换法从黑云母中提钾及水钠云母的电化学性能

程怡林,黄志良*,姚东辉,吴昌盛,陈松

武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:为了解决我国钾资源短缺的问题,从难溶性钾矿物中提取可溶性钾元素的技术需要被进一步研究。以钾含量相对较高的黑云母为研究对象,通过钠离子交换法从黑云母中提取出可溶性钾元素并制备出水钠云母负极材料。在80℃的水热反应温度下,钾离子与钠离子发生交换,通过过滤反应液从滤液中获取可溶性钾盐并得到水钠云母负极材料。X-射线衍射结果表明:反应后的云母层状硅酸盐结构未被破坏,8 h内提钾率高达92.3%。通过电化学工作站测定黑云母及提钾后水钠云母的电化学性能,在0.4 A/g电流密度下进行恒流充放电,测得水钠云母负极材料的首次放电比电容为9.8 F/g,较黑云母原矿的电化学性能有明显的提高。

关键词:云母;钠;钾;离子交换;提钾率;电化学性能

中图分类号:TD985

文献标识码:A

DOI:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.201909018

Potassium Extraction from Biotite by Sodium Ion Exchange and Electrochemical Properties of Hydrated Sodium Mica

CHENG Yilin, HUANG Zhiliang*, YAO Donghui, WU Changsheng, CHEN Song

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

Abstract: To solve the problem of shortage of potassium resources in China, the technology of extracting soluble potassium from insoluble potassium minerals needs to be further studied. The soluble potassium was extracted from biotite by sodium ion exchange method and the aqueous sodium mica anode material was prepared. At the temperature of 80 °C, potassium ion was exchanged with sodium ion, and the soluble potassium salt was obtained from the filtrate by filtering the reaction liquid, and the hydrated sodium mica negative electrode material was obtained. X-ray diffraction results show that the structure of mica phyllosilicates is not destroyed and the potassium extraction rate is as high as 92.3% within 8 h. The electrochemical performance of biotite and aqueous sodium mica after potassium extraction were determined by electrochemical workstation. Constant current charge and discharge was carried out at the current density of 0.4 A/g, and the first discharge specific capacity of hydrated sodium mica negative electrode material was measured to be 9.8 F/g, indicating it has better electrochemical performance than biotite mineral.

Keywords: mica; sodium; potassium; ion exchange; potassium extraction rate; electrochemical properties

收稿日期:2019-09-09

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);武汉工程大学第十一届研究生教育创新基金(CX2019067)

作者简介:程怡林,硕士研究生。E-mail:1179060363@qq.com

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

引文格式:程怡林,黄志良,姚东辉,等.钠离子交换法从黑云母中提钾及水钠云母的电化学性能[J].武汉工程大学学报,2020,42(4):420-423.

我国不仅是农业大国,更是缺钾大国。生产制造钾肥主要用钾,在我国农业生产中,所用的常用肥料之一就是钾肥^[1],它不仅是农作物生长发育的促进剂,还能帮助农作物抗病抗虫^[2]。我国的钾肥自给率在经过60多年的开发建设后已经接近60%^[3-4],中国钾资源储量只有世界储量的2.2%,但是农作物耕地面积却占全球总耕地面积的8%。近年来,我国钾资源年消耗量还在不断地增长,这表明钾资源的不足正在面临着严峻的挑战^[5-7]。钾资源主要分为两种:难溶性含钾矿物和可溶性含钾矿物^[8-9]。其中可溶性钾资源又主要分为两种:可溶性的固态钾盐矿、可溶性液态盐湖卤水或海水^[10],我国目前的钾元素主要来自于可溶性钾资源。难溶性钾资源主要指的是以硅酸盐形式存在的含钾矿物,我国目前已经明确的难溶性钾资源的储量超过100亿t^[11-12],但是这类难溶性钾资源并未被高效率开发利用,是对资源的浪费,因此,从难溶性钾资源中有效地提钾可缓解全国钾资源供需不足的问题。

目前已知常用的提钾方法都是在破坏云母的层状结构的前提下进行的^[13],该提钾方法不利于资源的有效合理利用。因此需要研究用一种不破坏云母层状结构的方法来提钾^[14],并将提钾后的云母回收利用,制备成水钠云母负极材料。云母中的八面体空位常常含有可变价离子,如二价铁离子等,在水热条件下铝氧八面体空位中的可变价离子发生氧化反应,从而使其价位升高,这样会导致云母四面体片层的电负性变小,钾离子受到层间的库仑力也变小,从而使钾离子更容易被置换出来^[15]。取代层间钾离子的钠离子在云母层间以更大体积的水合钠离子的形式存在,钠离子包裹着水分子微微撑开了云母片层,使得云母的层与层之间的距离变大,拓宽了钾钠离子的交换通道,能进一步促进钾钠离子的交换过程,还能保证云母的层状结构不被破坏^[16]。该方法改变了云母层与层之间的钾离子和其他阳离子的离子键连接,产生“库伦效应”^[15]。利用这种效应可以通过置换钠离子将钾离子置换出来,且不会破坏云母的层状结构,并将提钾后的云母制备成水钠云母负极材料,有利于资源的综合利用。

选用含钾量较高的黑云母(K₂O的质量分数为8%~11%)为研究对象制备水钠云母,将黑云母置于水热环境下进行氧化处理,氧化处理后的黑云母四面体片层间的钾离子被钠离子取代,钠离子在层间以更大体积的水合钠离子存在,包裹着水

分子的水合钠离子略微撑大了黑云母晶体结构中层与层之间的空间,并不会破坏云母的片层结构,再将提钾后的云母制备成水钠云母负极材料。提钾后的水钠云母的电化学性能可以通过恒电流充放电和循环伏安法来测试。

1 实验部分

1.1 实验原料

黑云母(中国灵寿矿业公司,墨绿色,片状,光泽度良好,纯度大于99%),使用前将黑云母矿石粉碎,平均粒径为74 μm。硝酸钠(国药集团,呈白色粉末状);稀盐酸:由实验室浓盐酸与蒸馏水稀释而成,浓度为0.5 mol/L。

1.2 实验仪器

电子天平、恒温水浴锅、恒温磁力搅拌器、循环水真空泵,恒温真空干燥箱。

1.3 实验过程

离子交换实验:以1,2,3,4,5,6,7,8 h作为一组时间梯度,其他条件均一致。在分析天平上称取1.0 g黑云母原矿粉(B₀)与13 g硝酸钠,将黑云母原矿粉(B₀)与硝酸钠放入250 mL的锥形瓶中,再缓慢倒入195 mL的蒸馏水,然后逐滴加入0.5 mol/L的稀盐酸(约5 mL),调节混合溶液pH值为1.5,将溶液均匀混合,再将锥形瓶放入80 ℃的恒温水浴锅中搅拌,每间隔1 h就取出锥形瓶(编号为B₁,B₂,B₃,B₄,B₅,B₆,B₇,B₈),使用真空抽滤瓶抽滤收集反应后得到的样品,用蒸馏水多次洗涤后将样品放入80 ℃的真空干燥箱中进行恒温干燥12 h以上。

电极片的制备:取40 mg成品水钠云母(取提钾率最高的B₈),加入50 μL 3%的聚四氟乙烯黏结剂和5 mg乙炔黑,将混合物置于玛瑙研钵内充分研磨,在一定压强下将混合物压制成薄片,再将薄片切割成方形膜片,膜片厚度约为0.3 mm,长为0.5 cm,宽0.5 cm。辅助电极为铂片电极,参比电极为氯化银电极,工作电极为方形膜片,以1 mol/L的KOH溶液作为电解液组成电容器。

1.4 表征方法

1.4.1 X-射线衍射(X-ray diffraction,XRD)分析 使用X-射线衍射仪(Bruker D8 ADVANCE,德国)对样品进行结构表征,工作电压为40 kV,X-射线波长0.154 18 nm,工作电流为40 mA,扫描速度为6 (°)/min,扫描范围为5°~50°。

1.4.2 电化学性能测试 采用电化学工作站(武汉科斯特仪器股份有限公司,型号CS2350)对方形

膜片进行了电化学性能测试。电极比电容由下式计算：

$$C=\frac{I\Delta t}{m\Delta U}$$

(1)

式(1)中： C 为电极的比电容， F/g ； I 为充放电电流， A ； Δt 为充放电时间， s ； m 为电极中水合钠云母的质量， g ； ΔU 为充放电时间内电压的变化， V 。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对提钾率的影响

通过 XRD 分析黑云母原矿 (B_0) 和水钠云母 (B_2 、 B_4 、 B_6 、 B_8 分别为反应了 2, 4, 6, 8 h 的水钠云母) 的物相, 如图 1 所示。

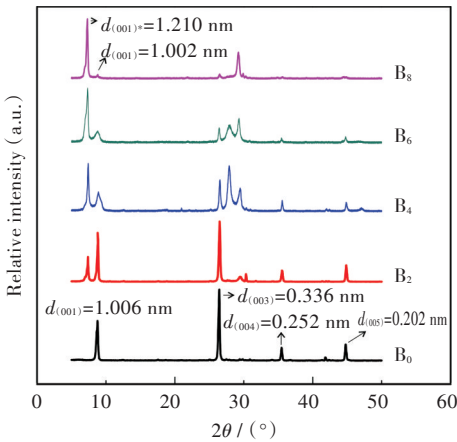


图 1 黑云母原矿和水钠云母的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of biotite mineral and hydrated sodium mica

由图 1 可以看出, 水钠云母样品中黑云母原矿的 (001) ($d=1.002\text{ nm}$) 特征峰几乎消失, 出现了新的 (001)* ($d=1.210\text{ nm}$) 特征峰, 黑云母的层间距扩大了约 0.208 nm , 这是因为“库仑效应”使取代层间钾离子的钠离子以更大体积的水合钠离子的形式存在于黑云母层间, 水合钠离子撑大了黑云母层空间, 使得层空间变大。离子交换后的水钠云母和原黑云母的特征峰尖锐明显, 这表明黑云母的层状结构并未因为发生钠交换反应而被破坏, 这有利于云母的综合利用。

XRD 图中 $d_{(001)}$ 的变化只能反映钠离子是否置换到黑云母层间, 而钠离子交换率 I (即提钾率) 可以定量计算钠离子与钾离子的交换程度。其公式如下：

$$I=\frac{I_{(001)^*}}{(I_{(001)^*}+I_{001})}\times 100$$

(2)

式中, $I_{(001)^*}$ 为 XRD 图中新产生的 $d_{(001)^*}$ 衍射峰的强度, I_{001} 为 XRD 图中原 $d_{(001)}$ 衍射峰的强度。根据公式计算出不同反应时间下的提钾率, 如图 2 所示。

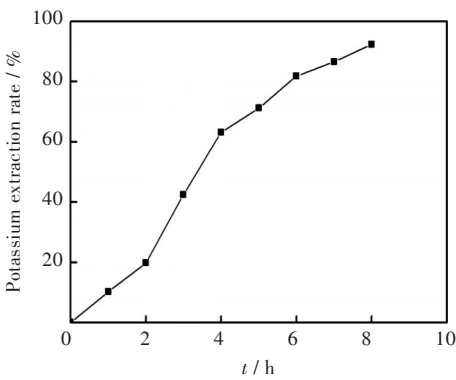


图 2 提钾率随反应时间的变化曲线

Fig. 2 Change curve of potassium extraction rate with reaction time

由图 2 可以看出, 反应时间与提钾率的关系曲线可分为 3 个部分: 第一部分为反应前期, 提钾率变化较小, 这是因为前期刚刚开始进行离子交换, 只有少量钠离子缓慢进入层间与钾离子进行交换; 第二部分为反应中期, 提钾率变化较大, 这是因为在离子交换过程中, 水合钠离子不断进入层间使层间距变大, 拓宽了钾钠离子交换通道, 削弱了层间钾离子受到的库仑力, 也提高了钾离子的交换速率; 第三部分为反应后期, 提钾率变化较小, 由于层间空间有限和浓度差, 导致提钾速率变慢, 在 8 h 后提钾率达到最高, 为 92.3%。

2.2 水钠云母 (B_8) 的电化学性能

图 3(a) 为 0.4 A/g 电流密度下水钠云母 (B_8) 的充放电曲线, 第 1 次充放电共需 34 s , 充电时间明显短于放电时间。根据曲线数据, 按式 (1) 计算 0.4 A/g 电流密度下水钠云母 (B_8) 的第 1 次放电比容量为 9.8 F/g , 在 0.4 A/g 电流密度下黑云母原矿 (B_0) 的第 1 次放电比容量为 2.34 F/g , 改性后云母的放电比容量明显增加, 表现出良好的电化学性能。

图 3(b) 为水钠云母 (B_8) 负极材料在 100 mV/s 的扫描速度下的前 3 次循环的循环伏安曲线, 如图 3(b) 所示, 在前 3 次循环过程中, 氧化峰和还原峰的位置及强度基本无变化, 在 -0.82 V 处出现一个强还原峰, 在 -0.58 V 处出现一个微弱的氧化峰。氧化还原峰对应了水钠云母 (B_8) 的脱嵌钠过程, 如图 3(b) 所示, 循环伏安曲线呈不对称状态, 水钠云母 (B_8) 电极反应不可逆。

图 3(c) 给出了水钠云母 (B_8) 负极材料在 $50, 100, 150\text{ mV/s}$ 的扫描速率下的循环伏安曲线。由图 3(c) 可知, 在不同扫描速率下, 氧化峰和还原峰的位置无变化, 但是强度发生了改变, 且随着扫描速率的不断增大, 峰电流也不断增大, 符合电化理论对于扩散控制的电极过程, 峰电流 I_p 与扫描速

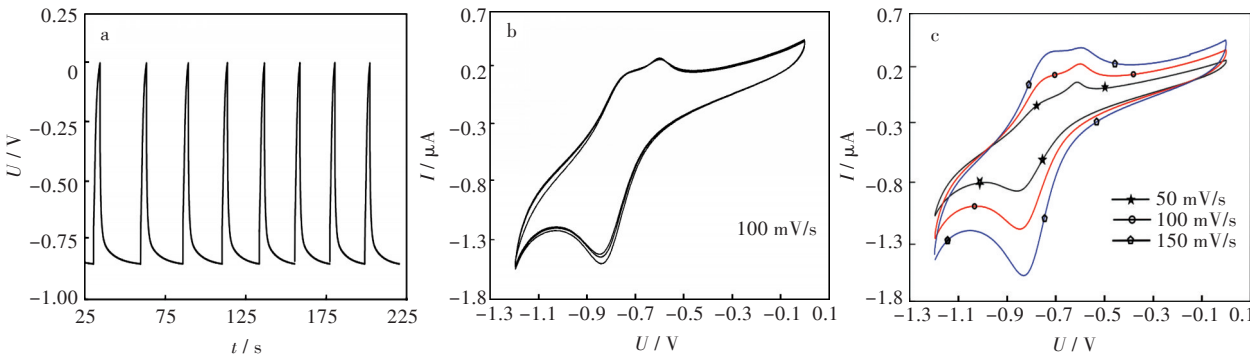


图3 水钠云母(B₈):(a)在0.4 A/g 电流密度下的循环充放电曲线,(b)在100 mV/s 的扫描速率下的循环伏安曲线,(c)在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 3 Hydrated sodium mica(B₈):(a)cyclic charge-discharge curve at 0.4 A /g current density, (b)cyclic voltammetry curves at scanning rate of 100 mV/s,(c)cyclic voltammetry curves at different scanning rates

率呈正比关系,且 $I_p \sim v^{1/2}$ 为一直线。随着扫描速率的增加,水钠云母(B₈)的比容量减小,这是因为在较高扫描速率下,电解离子与电活性材料的内表面相互作用的机会较小。

3 结 论

以钠离子交换法从黑云母中提取钾元素,用时短,提钾效果较好,且不会破坏黑云母的层状结构,在8 h内最大能提取出92.3%的K⁺,还制备出了水钠云母负极材料。以水钠云母为负极材料的比表面积仅为125 cm²/g,但在0.4 A/g 电流密度下充放电时,水钠云母负极材料的放电比容量可达9.8 F/g,较黑云母原矿的比容量(2.34 F/g)有较大幅度的提升。

参考文献

[1] 张险峰. 钾肥在农业生产中的重要作用[J]. 现代农业, 2005(10): 22-23.
[2] PERRENOUD S. Potassium and plant health [M]. Basel, Switzerland: International Potash Institute, 1990.
[3] 王兴富,王石军. 青海盐湖钾矿开发建设规模探讨[J]. 化工矿物与加工, 2016, 45(2): 62-66.
[4] 朱振光. 盐湖钾盐资源现状及提钾工艺技术的进展[J]. 智能城市, 2018, 4(23): 148-149.
[5] 鲍荣华,闫卫东,姜雅,等. 我国钾盐供应风险分析[J]. 化肥工业, 2018, 45(6): 58-62.
[6] CICERI D, MANNING D A C, ALLANORE A. Historical and technical developments of potassium resources [J]. Science of the Total Environment, 2015, 502: 590-601.

[7] 李春斌,侯元昌,应辉,等. 西部钾矿资源分布特征与开发前景[J]. 世界有色金属, 2019(1): 97-99.
[8] 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.
[9] 王栋,冯明伟,李慧英. 中国钾盐资源发展现状及建议[J]. 中国矿业, 2017, 26(增刊2): 5-9.
[10] SUN Y S, FENG F, LIANG W M. Chemistry of marine resources—XVI. A new potassium reagent and its enrichment behaviour for potassium ion in seawater [J]. Acta Oceanologica Sinica, 1990, 9(2): 263-275.
[11] 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[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(增刊1): 6-7
[12] 王鑫,李恩泽,程芳琴. 国内外钾资源及钾肥生产现状[J]. 广州化工, 2018, 46(14): 9-10.
[13] LI L, LEI S M, LIU Y Y, et al. Extraction and reaction mechanism of potassium from associated phosphorus and potassium ore [J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2016, 31(6): 1255-1260.
[14] 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.
[15] 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.
[16] MENG P, LI Z Q, HUANG Z L, et al. Extraction of potassium from biotite by Ba²⁺/K⁺ ion exchange and the structural transformation [J]. Physics and Chemistry of Minerals, 2016, 43(6): 387-393.