

铝土矿尾矿除钛和铁及其采用表面改性

袁明亮, 汪艳梅, 胡岳华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 采用铵化焙烧及机械力化学法对铝土矿进行尾矿除钛和铁及其表面化学改性。实验时样品中的铁与硫酸铵的摩尔比范围为 1:0.5~1:4, 除杂后样品采用 X 射线衍射与化学成分分析来表征。阐述了各参数对表面改性的影响, 实验得到最佳改性条件为: 磨矿浓度为 30%, 改性剂用量为 3%, 球料比为 5, 磨矿时间为 8 h, 球磨机转速为 500 r/min。结果表明: 铵化焙烧—酸洗法能有效脱除铝土矿中钛和铁杂质, 而其它矿物成分的性质不发生改变; 机械力化学法能使铵化焙烧除杂后的铝土矿尾矿起到良好的改性效果。

关键词: 铝土矿尾矿; 焙烧; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 机械化学改性

中图分类号: TP 111.31

文献标识码: A

Removing of titanium and iron from bauxite tails and its surface modification

YUAN Ming-liang, WANG Yan-mei, HU Yue-hua

(School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The removing of titanium and iron from bauxite tails by calcinations with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ was studied, and the surface modification of bauxite tails by mechanical force was investigated. The batch method was employed at molar ratio of Fe to $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ in samples ranging from 1:0.5 to 1:4. The treated samples were characterized by XRD and chemical analysis. The effects of the parameters on the surface modification were also given. The optimum conditions are obtained as follows: grinding concentration 30%; dosage of coupling agent 30%; ratio of ball to tails 5; the duration of modification 8 h; rotational velocity of mill 500 r/min. The results show that the calcinations with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ is a practical way to remove titanium and iron while keeping the properties of other minerals unchanged. And the mechano-chemical reaction can promote the modifying process of the above treated bauxite railings.

Key words: bauxite tails; calcinations; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; mechano-chemical modification

目前我国铝土矿尾矿的综合利用基本还不能应用于工业生产, 这不仅浪费了铝土矿资源, 还占用大量的土地资源^[1-2], 因此对铝土矿尾矿的综合利用极为重要。然而尾矿中杂质含量高尤其是钛和铁含量高, 严重影响了其使用性能^[3-4]。目前铝土矿尾矿除钛和铁杂质方法主要有磁选、浮选、化学法漂白及氯化法等^[5-11], 但这些方法的工艺比较复杂, 成本较高。同时, 已有研究表明, 采用湿化学法可以有效地脱除硅

酸盐矿物中的铁, 但目前尚无可行的方法将矿物中的钛分离除去。本研究采用铵化焙烧法, 试图同时脱除硅酸盐矿物中的铁和钛杂质, 获得较好的效果, 为铝土矿尾矿合成陶瓷、耐火材料等材料产品奠定基础。同时, 尾矿中含铝矿物除少部分未分离的一水硬铝石外, 主要为高岭石, 其中所含的铝无法用物理选矿或化学方法回收, 但仅仅使用机械化学激活作用进行表面处理, 难以满足应用领域的要求, 一般采用融合技术即

基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G199906490)

收稿日期: 2007-04-13; 修订日期: 2007-09-04

通讯作者: 袁明亮, 教授, 博士; 电话: 0731-8877209; E-mail: Chenke@mail.csu.edu.cn

磨矿和表面改性同时进行。近年来已有报道利用机械力化学对碳酸钙、硅灰石、伊利石和叶腊石的表面进行改性,但对高岭土^[12-14]及铝土矿浮选尾矿的研究相对较少。本文作者采用机械力化学法表面改性,将粉碎过程与表面改性过程相结合,具有工艺简洁、产品改性效果良好等特点。

1 实验

实验用铝硅酸盐矿物为河南郑州中国长城铝业公司的一水硬铝石铝土矿浮选尾矿,其化学成分列于表1。

表1 铝土矿尾矿的主要化学成分

Table 1 Main compositions of bauxite tails(mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
39.92	28.75	7.31	3.25	0.61	0.46	4.71	0.82

图1所示为尾矿原料X射线衍射谱。从图1可见,样品中的铝矿物主要是一水硬铝石、伊利石和高岭石等。化学物相分析表明一水硬铝石含量为17.29%,高岭石含量为20.78%,杂质矿物主要是铁矿物和TiO₂,为进一步确定矿物中铁的赋存形态,对样品进行化学物相检测,结果见表2。

从X射线衍射谱中看出含Ti矿物是锐钛矿和金

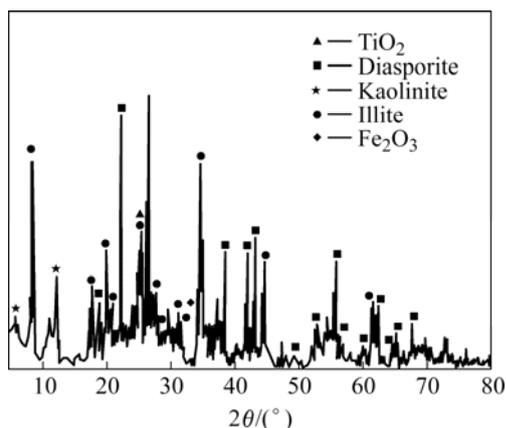


图1 尾矿矿物成分X射线衍射分析

Fig.1 XRD patterns of composition of bauxite tails

表2 铝土矿中铁的赋存形态

Table 2 Subsistent configuration of iron in bauxite(mass fraction, %)

Fe ₂ (CO ₃) ₃	Fe ₂ S ₃	Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ (SiO ₄) ₃
0.033	0.013	0.084	6.52	0.66

红石。尾矿中Ti和Fe杂质含量较高,所以在对其进行表面改性前必须先对其进行除杂。

取特定比例的铁与硫酸铵(摩尔比分别为1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4)进行研磨,在一定的温度下焙烧1h,冷却后加入一定浓度的稀硫酸充分洗涤过滤后烘干。对除杂后样品进行化学成份分析检测除杂后样品的钛和铁含量;采用X射线衍射分析除杂后的样品矿物组成。

改性过程用粒径5mm的氧化锆球为磨矿介质,密度6.31g/cm³,刚玉球罐。先将氧化锆球装入球罐中,倒入一定量除杂后的尾矿,加入适量经乙醇稀释后的钛酸酯,配加相应磨矿浓度的蒸馏水,进行细磨,研磨一定时间后取样。真空抽滤、洗涤、烘干,即得所需样品。用沉降体积、活化指数和接触角讨论改性结果。

2 结果与讨论

2.1 铝土矿尾矿除杂过程的影响因素

2.1.1 焙烧温度对除钛和铁的影响

如图2与3所示,当铁和硫酸铵的摩尔比分别为1:0.5, 1:1, 1:2时,焙烧温度较低,除钛和铁效果较差;温度较高时,效果较好。当铁和硫酸铵的摩尔比分别为1:3和1:4时,在此硫酸铵用量下,温度的升高反而不利于钛和铁的脱除,这主要是由于高温环境有利于硫酸铵的分解,故除杂效果不明显。最佳焙烧温度为350~420℃,样品中钛含量控制到0.5%以下,铁含量为2.5%左右。

2.1.2 硫酸铵与铁的比例对除钛、铁的影响

图4和5所示分别为硫酸铵与铁的配比对除钛和

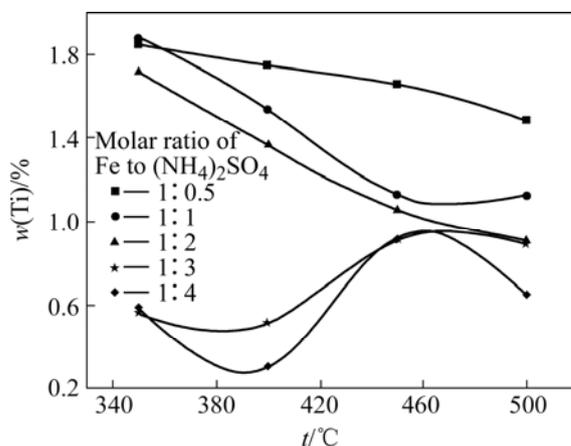


图2 温度对铝土矿除钛的影响

Fig.2 Effects of temperature on removal efficiency of Ti

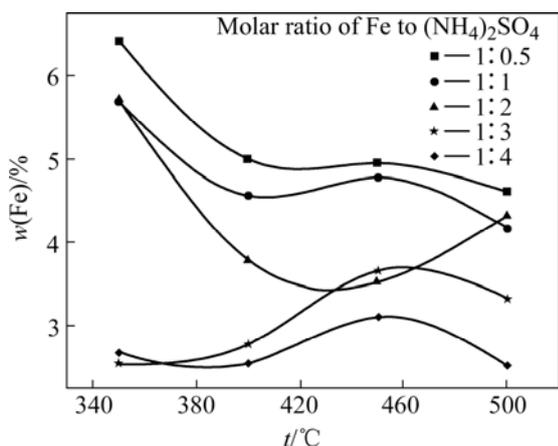


图 3 温度对铝土矿除铁的影响

Fig.3 Effects of temperature on removal efficiency of Fe

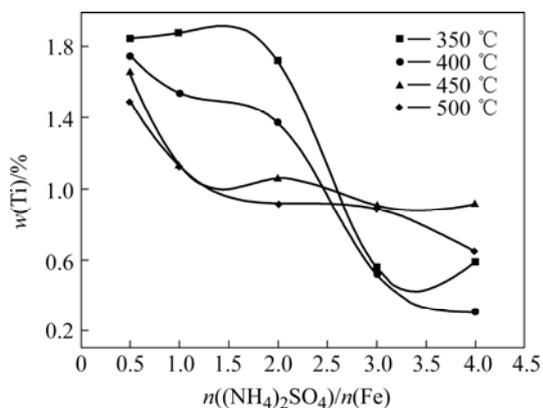


图 4 硫酸铵与铁的摩尔比对除钛的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to Fe on removal efficiency of Ti

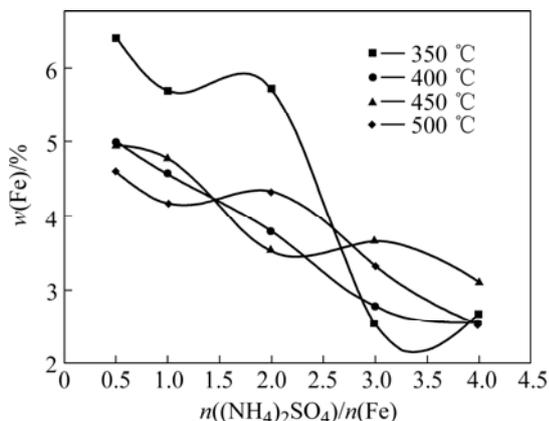


图 5 硫酸铵与铁的摩尔比对除铁的影响

Fig.5 Effect of molar ratio of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to Fe on removal efficiency of Fe

铁的影响。由图可知, 当铁与硫酸铵之比降低时, 图中曲线总体呈下降趋势, 这表明除杂后钛和铁含量逐

渐降低。当铁与硫酸铵之比较大时, 除钛和铁效果较差; 反之效果逐渐增强, 这主要是因为随着铁与硫酸铵之比的降低, 反应更充分, 故可以更有效地除杂; 而当配比过小时, 硫酸铵显著过量, 反应已进行完全, 所以含量变化不大。

图 6 所示为除杂后样品的 X 射线衍射谱, 对比分析原样品的 X 射线衍射谱可知, 除杂后样品中锐钛矿及氧化铁含量明显降低, 而其它成分没有发生变化。

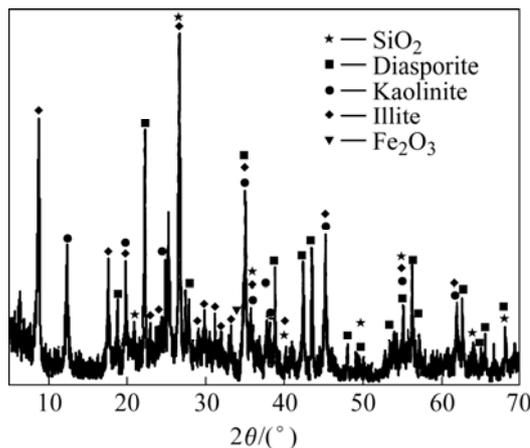


图 6 除杂后样品矿物成分 X 射线衍射谱

Fig.6 XRD patterns of composition of sample after removal

2.2 除杂尾矿表面改性机理及影响因素

2.2.1 改性机理

现有的一些研究结果表明^[14-15], 粉碎机械力化学高效改性是基于过程中新鲜表面和高活性表面的大量出现及这些表面因结构和结晶变化而出现的能量增高原理而实现的: 1) 新鲜表面和高活性表面的产生。在较弱的机械力作用下和超细磨矿初期, 矿物颗粒倾向于沿颗粒内部原生微细裂缝和强度较弱的部位断裂生成, 形成键力较弱的新鲜表面。随着磨矿时间的延长, 键力较强的键被冲击断开, 一部分粉碎输入能量在矿物表面贮存, 使表面被机械激活。2) 矿物表面能量的贮存与增高。粉碎过程中施加的大量机械能, 除消耗于颗粒细化外, 还有一部分能量贮存在颗粒表面, 这种能量的贮存及增高还通过晶格畸变和非晶化等作用来完成。高岭土表面结构官能团有: $-\text{Si}(\text{Al})-\text{OH}$ 、 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ 和 $-\text{Si}(\text{Al})-\text{O}$, 这些活性点是高岭土进行表面化学改性的物理化学基础^[13]。钛酸酯偶联剂的结构式为 $(\text{RO})_m\text{Ti}(\text{OXR})_n$, (式中 $1 \leq m \leq 4$, $m+n \leq 6$), 是一类具有两性结构的物质, 其分子中一端的烷氧基 $(\text{RO})_m$ 容易水解, 与无机物表面的自由质子发

生化学反应,形成牢固的 Ti—O 键,在无机物和有机物界面之间形成有机活性分子层^[5, 16-17],随着高岭土被粉碎和超细粉碎,这些活性点将进一步增加,有利于和偶联剂形成稳固的分子链。

2.2.2 表面改性的影响因素

未改性矿物表面是强极性的,具有极强的亲水性;改性后矿物表面是非极性的,具有极强的疏水性,在水中由于巨大的表面张力使其在水面上漂浮不沉。所以沉降高度和活化指数能直接反映表面处理效果好坏。

在球料比为 5、磨矿时间 5 h、球磨机转速 500 r/min、改性剂用量 2% 的条件下,磨矿浓度对改性效果的影响如图 7 所示。由图可知,浓度在 30% 时沉降高度最低,活化指数最大。控制磨矿浓度为 30% 其余参数不变,改变钛酸酯偶联剂的加入量,得到改性剂用量对改性效果的影响,结果如图 8 所示。由图可知,随着加入量的增加活化指数增大,而沉降高度的变

化趋势正好相反。当加入量达到 3% 时活化指数的增加趋于平稳。这是因为随着改性剂的加入,矿物表面由亲水性渐变为亲油性,活化指数增大,当钛酸酯偶联剂为某一值时,刚好将矿物表面全部覆盖,活化指数达一极限值,再增加改性剂的加入量,活化指数不再改变。

在机械力化学改性中,球料比和磨机转速都是重要的影响因素,两者太小则减少球和料之间的撞击机会,不利于矿物的破碎和新鲜表面的生成,过大使撞击机会增大反而会破坏改性剂和矿物之间的结合,改性效果也不佳,结果如图 9 和 10 所示。由图可知,当球料比为 5、转速在 500 r/min 时,效果最好。改性时间直观表明改性剂和矿物之间的作用时间长短,一般来说,改性设备对其影响很大,本次实验所使用的设备为行星球磨机,没有附带加热功能,改性所需温度完全由磨机自身发热来升高,因此改性时间相对较长。结果如图 11 所示,当磨矿时间达到 8 h 时,改性效果

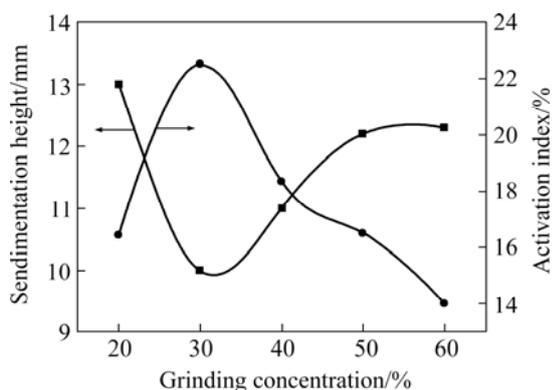


图 7 磨矿浓度对改性效果的影响

Fig.7 Effects of grinding concentration on modification

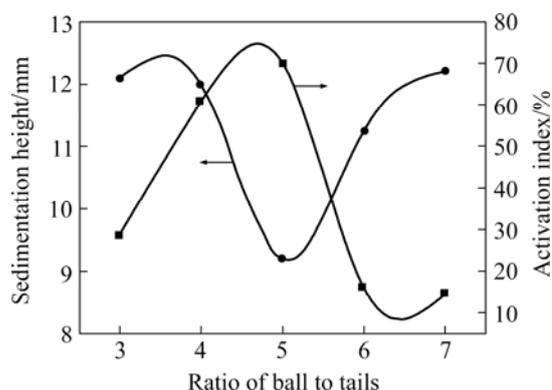


图 9 球料比对改性效果的影响

Fig.9 Effects of ratio of ball to tails on modification

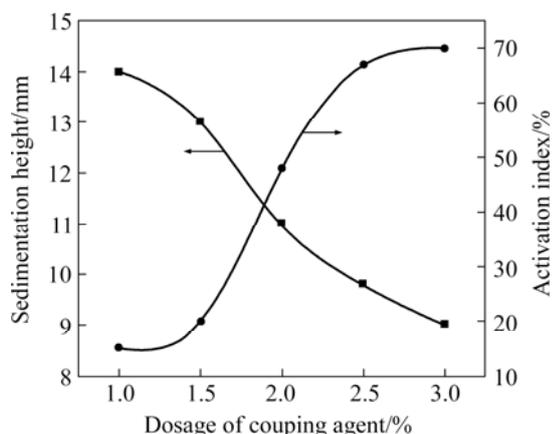


图 8 改性剂用量对改性效果的影响

Fig.8 Effects of dosage of coupling agent on modification

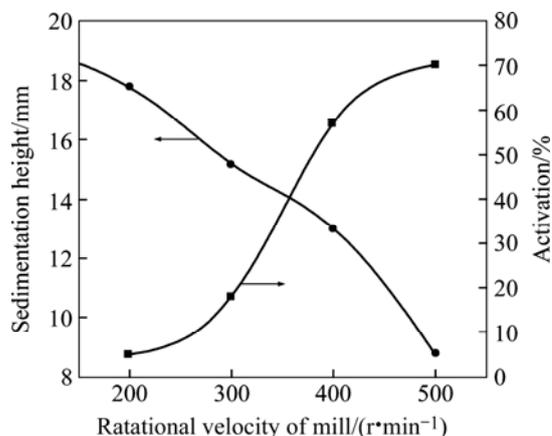


图 10 磨机转速对改性效果的影响

Fig.10 Effects of rotational velocity of mill on modification

明显, 活化指数为 70%, 沉降体积为 9 mL。

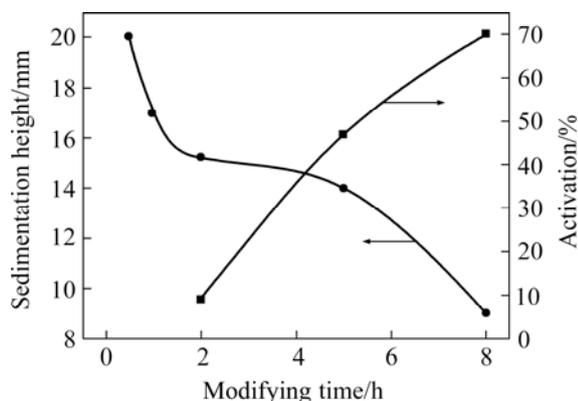


图 11 改性时间对改性效果的影响

Fig.11 Effects of modifying time on modification

2.3 改性前后尾矿的红外光谱图

图 12 所示为尾矿改性前后的红外光谱。由图可知, 改性尾矿在 2924.46 cm^{-1} 和 2856.48 cm^{-1} 处出现 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的振动吸收峰。在 3446.59 cm^{-1} 为吸附水的羟基振动峰。同时, $\text{Si}-\text{O}$ 键的特征峰从 1095.23 cm^{-1} 移到 1100.29 cm^{-1} , 这可能是由于钛酸酯与尾矿表面的 $\text{Si}-\text{O}$ 相结合的结果。而在 3643.72 cm^{-1} 处, $-\text{OH}$ 的特征峰有所增强且变得尖锐, 说明在湿法磨矿处理过程中, 尾矿表面缔合一定量的 $-\text{OH}$, 使得改性能顺利进行, 而且 $-\text{OH}$ 的存在, 也说明在尾矿和钛酸酯的结合中也存在氢键的结合。因此, 可以认为尾矿和钛酸酯的结合主要有共价键结合和氢键结合。

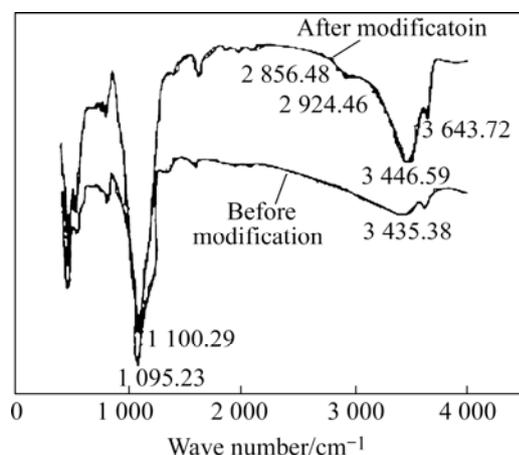


图 12 尾矿改性前后的红外光谱

Fig.12 FT-IR patterns of bauxite tails before and after modification

3 结论

1) 采用铵化焙烧—酸洗法脱除铝土矿尾矿中的铁和钛杂质, 效果较好, 为尾矿的进一步表面改性提供条件。

2) 铝土矿尾矿最佳脱除钛和铁的工艺条件为: 焙烧温度 $350\text{ }^\circ\text{C}$, 铁与硫酸铵的摩尔比为 1:3。

3) 利用机械研磨作用可激活尾矿表面, 使尾矿表面产生新的表面官能团, 使钛酸酯偶联剂和尾矿相互结合, 达到改性目的。

4) 利用行星磨机改性尾矿, 其最佳工艺参数为: 磨矿浓度 30%, 偶联剂用量 3%, 球料比 5, 改性时间 8 h, 磨机转速 500 r/min 。

REFERENCES

- [1] 方启学. 我国铝土矿资源特征及其开发利用前景[J]. 有色金属, 2000, 52(4): 113-117.
FANG Qi-xue. Features of bauxite resources and prospects for their exploitation and utilization in China[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(4): 113-117.
- [2] ZHONG Xiang-chong. Outlook on refractories development in china in the new century[J]. China's Refractories, 2001, 10(4): 3-9.
- [3] QU Yang-jian, LU Shou-ci. Research on resource characteristics of bauxite in China and their mineral processing technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resource, 1995(2): 24-27.
- [4] 刘新海, 李一波. 大同高岭土表面改性及效果评价[J]. 矿产综合利用, 2003(6): 11-14.
LIU Xin-hai, LI Yi-bo. Surface modification of Kaolin and its technical evaluation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2003(6): 11-14.
- [5] 邱冠周, 袁明亮, 杨华明, 宋晓岚, 王海东. 矿物材料加工学[M]. 第一版. 长沙: 中南大学, 2000.
QIU Guan-zhou, YUAN Ming-liang, YANG Hua-ming, SONG Xiao-lan, WANG Hai-dong. Mineral materials procession science[M]. 1st ed. Changsha: Central South University Press, 2000.
- [6] Laskou M, Margomenou-Leonidopoulou G, Balek V. Thermal characterization of bauxite samples[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 84(1): 141-145.
- [7] 周国华, 何伯泉. 铝土矿选矿除铁研究进展概况[J]. 矿产保护与利用, 1999(4): 44-47.
ZHOU Guo-hua, HE Bo-quan. Studies advances on beneficiation of iron removal from bauxite ores[J]. Conservation and

- Utilization of Mineral Resources, 1999(4): 44-47.
- [8] 全宏东. 铝土矿中氯化除钛、铁的研究[J]. 耐火材料, 1986(2): 24-27.
QUAN Hong-dong. Study on removing of titanium, iron by chlorination from bauxite[J]. Refractories, 1986(2): 24-27.
- [9] Patermarakis G, Paspaliaris Y. The leaching of iron oxides in boehmitic bauxite by hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 1989, 23: 77-90.
- [10] 袁明亮, 赵国魂, 胡岳华. 铝土矿浮选尾矿中铁的溶解行为[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 12-15.
YUAN Ming-liang, ZHAO Guo-hun, HU Yue-hua. Acidic dissolution behavior of iron in the floated tails of complicated bauxite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(1): 12-15.
- [11] 袁明亮, 赵国魂, 胡岳华. 铝土矿酸介质中铁的行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 480-484.
YUAN Ming-liang, ZHAO Guo-hun, HU Yue-hua. Behavior of iron in bauxite in acid solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 480-484.
- [12] Frost R L, Makó É, Kristóf J, Horváth E, Theo-kloprogge J. Mechano-chemical treatment of kaolinite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 239: 458-466.
- [13] 张桂兰, 陈晨曦. 非金属矿粉的表面改性研究及应用[J]. 化学建材, 2006, 22(5): 14-16.
ZHANG Gui-lan, CHEN Chen-xi. Surface modification of nonmetal and its application[J]. Chemical Materials for Construction, 2006, 22(5): 14-16.
- [14] Torres-Sánchez R M, Basaldella E I. The Effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterization by XPS and IEP measurements[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1999, 215: 339-344.
- [15] 潘兆麟. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1993.
PAN Zhao-lu. Crystallography and mineralogy[M]. Beijing: Geography Press, 1993.
- [16] Myers D. Surfactant science and technology[M]. 2nd ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1992.
- [17] Ski J, Krysztalkiewicz T, Ndrzej A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J]. Applied Surface Science, 2001, 172: 18-32.

(编辑 龙怀中)