

铝土矿焙烧和溶出脱硅的 X 射线衍射研究^①

钱崇梁 刘永康[†] 吴恩熙

(中南工业大学粉末冶金国家重点实验室、[†]矿物工程系, 长沙 410083)

何伯泉

(中国有色金属工业总公司, 北京 100814)

摘 要 通过对高岭石和铝土矿焙烧过程物相变化的 X 射线衍射研究, 阐明了铝土矿化学选矿预脱硅的机理。实验表明, 矿石中固有的 α - SiO_2 (石英) 是不能被脱除的, 只有在焙烧温度高达 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上、由偏高岭石分解形成的那部分非晶 SiO_2 才能被 NaOH 溶出而脱除。此外, 溶出精矿的相分析结果澄清了过去认为在低压溶出脱硅条件下高岭石是稳定存在的误解。给出了提高铝土矿铝硅比值的最佳焙烧工艺制度。

关键词 铝土矿 高岭石 脱硅 焙烧 X 射线衍射

工业上有多种方法可以从铝矿石或其他含铝原料中提取氧化铝, 其中拜尔法的工艺流程短、能耗低, 但只有当所用铝矿石的铝硅比值 (A/S) 大于 8 时, 采用纯拜尔法生成氧化铝才是最经济的^[1]。我国的铝土矿资源很丰富, 但在已探明的 $50 \times 10^8 \text{ t}$ ^[2] 储量中绝大部分是含硅和铁量较高的一水硬铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 AlOOH) / 高岭石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 型矿石, 其 A/S 值偏低, 约 80% 的矿石 $A/S < 7$ ^[3]。为此, 将中低品位的铝土矿经化学选矿, 即对铝土矿的焙烧产物用 NaOH 溶出过滤先脱除一部分硅, 获得 $A/S > 9 \sim 10$ 的铝精矿, 以便采用拜尔法生产氧化铝, 这是当前提高我国氧化铝工业经济效益的重点课题。

未经处理的一水硬铝石/高岭石型铝土矿在 NaOH 中能溶出的 Si 极少, 即脱硅率很低, 而矿石经焙烧(空气中)处理后再溶出, 其脱硅率将大为提高。为了解焙烧对铝土矿化学选矿脱硅的影响, 本文首先对高岭石的焙烧相变过程, 然后对铝土矿原矿的焙烧相变以及它们分别溶出后得到的精矿的相组成进行系统的 X 射线衍射研究, 以期阐明铝土矿化学选矿脱硅的机理, 并给出提高 A/S 值的较合适的焙烧工

艺制度。

1 实验方法

高岭石取自广东高州市瓷土厂的机选 A 级产品, 铝土矿取自山西铝厂生产用的普铝矿, 它们的化学成分列于附表, 相组成见图 1。

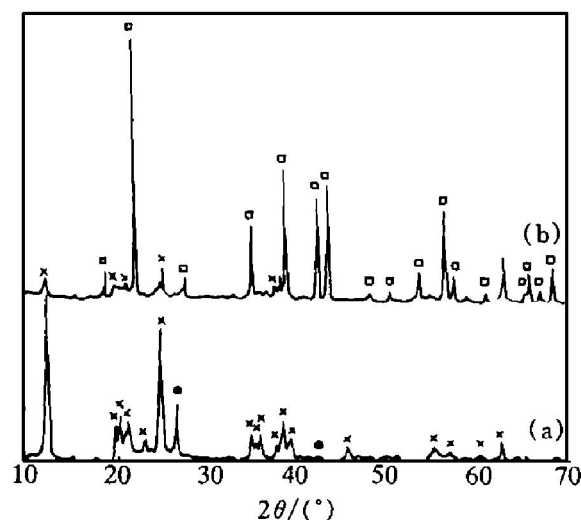


图 1 高岭石(a)和铝土矿(b)原矿相组成
□ — AlOOH ; × — 高岭石; ● — α - SiO_2

① “九五”国家重点科技攻关资助项目, 编号 96- 112- 01- 05
钱崇梁, 男, 56 岁, 副研究员

收稿日期: 1997- 05- 15; 修回日期: 1997- 06- 28

附表 高岭石和铝土矿的化学成分(%)

成分	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
高岭石	35.50	50.58	0.45	0.35	0.30
铝土矿	64.55	14.18	4.26	2.15	0.19

成分	Na ₂ O	CaO	MgO	灼减	A/S
高岭石	0.19	0.11	0.113	12.38	
铝土矿	0.036	0.15	0.024	14.44	4.55

矿石都经振动磨碎磨成粉末。

1.1 焙烧

粉末样盛于刚玉瓷舟中,先在管式炉口短时预热,再推入高温区(空气气氛)焙烧规定的时间后快速拉出冷却。

1.2 溶出

按设定的液固比、焙烧试样量和 Na₂O_k 浓度,在 DY8 型群釜低压试验装置中完成溶出,经过滤、烘干得精矿。

1.3 A/S 值测定

按文献[4]的方法对溶出的滤液进行化学分析,测定其 SiO₂ 的含量,计算脱 Si 率。

1.4 X 射线衍射测量

用日本理学 3014 X 射线衍射仪 CuK_α 辐射,扫描速度为 4(°)/min,测定数据经定量匹配计算各相的含量。

2 实验结果及分析

图 2(a) 和(b) 分别是高岭石经不同温度、时间焙烧后的产物和再进一步经化学选矿溶出脱硅后的精矿 X 射线衍射图。

图 2(c) 是铝土矿经不同温度、时间焙烧后的产物 X 射线衍射图。

图 3 和图 4 分别是高岭石和铝土矿经不同温度焙烧、溶出的脱硅率与焙烧时间的关系。

由图 2(a) 可见,高岭石原矿含有较多的结晶 α-SiO₂(石英)和伊利石。前者一直加热到 1200 °C 还稳定不变,后者直到 1000 °C 才消失。高岭石在 450 °C 开始脱水转变成非晶偏高岭石(Al₂O₃·2SiO₂)^[5],形成 XRD 图中的非晶包。

尽管直到 1000 °C 非晶包无多大变化,但

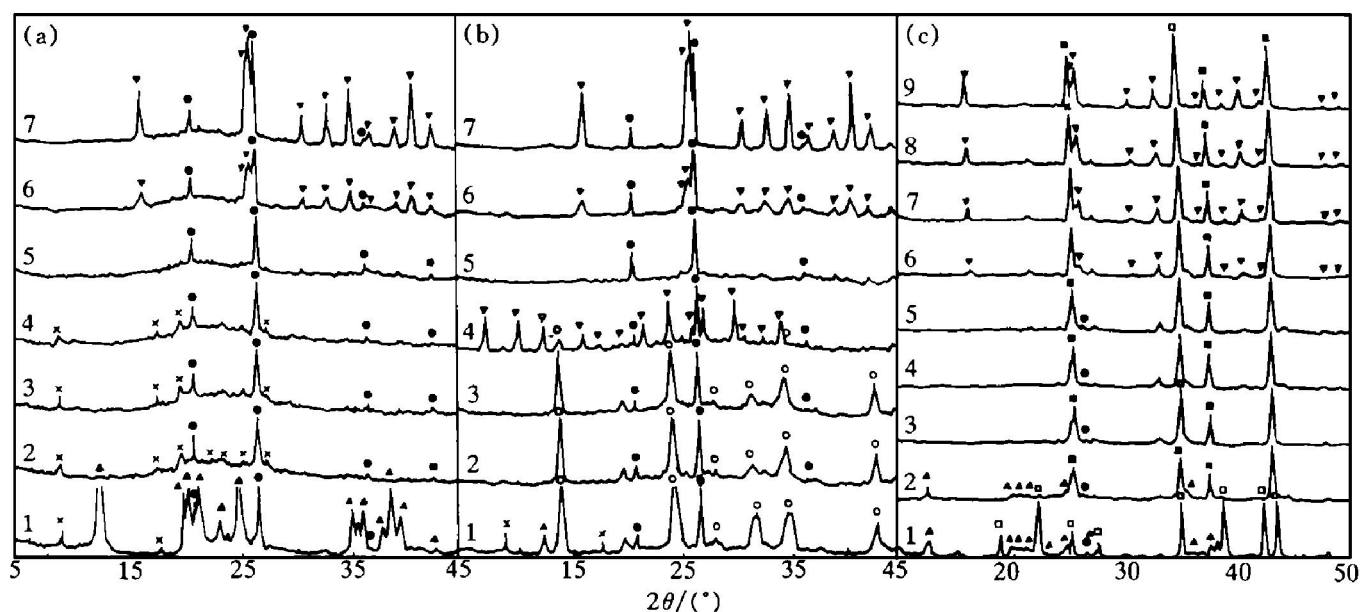


图 2 高岭石焙烧产物(a)、高岭石焙烧和溶出精矿(b)及铝土矿焙烧产物(c)的 XRD 图

▲—高岭石; ×—伊利石; ●—SiO₂; ▼—莫来石; ■—α-Al₂O₃;

□—AlOOH; ○—3Na₂O·3Al₂O₃·6SiO₂·4H₂O; ▽—Na₂O·Al₂O₃·1.85SiO₂·5.1H₂O;

1—原矿石; 2—500 °C, 40 min; 3—800 °C; 4—900 °C; 5—1000 °C; 6—1100 °C;

7—1200 °C; 8—1300 °C, 8 min; 9—1400 °C, 6 min 注: 未注明时间的都为 90 min

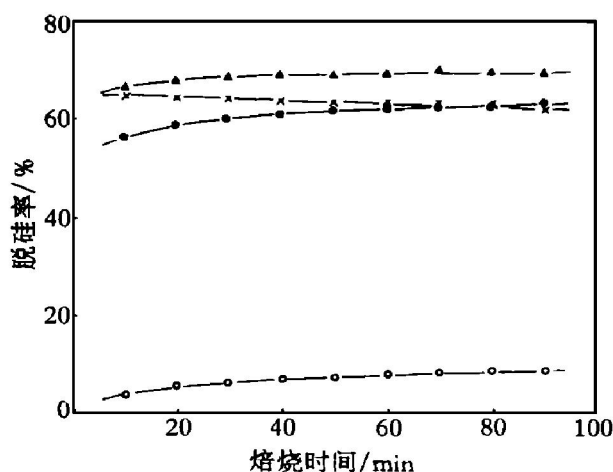


图3 焙烧时间对高岭石脱硅率的影响

○—900 °C; ●—1000 °C; ▲—1100 °C; ×—1200 °C

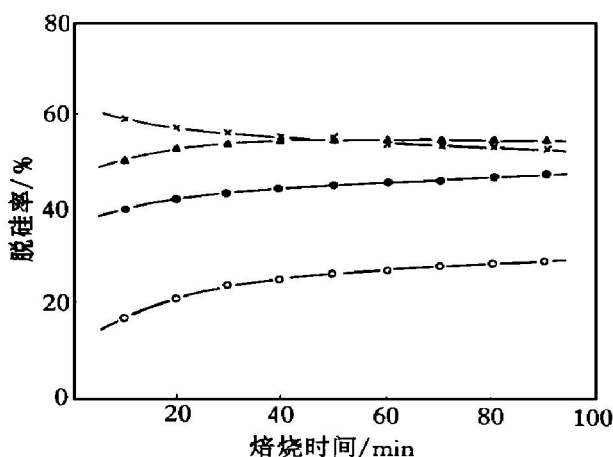
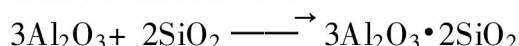


图4 焙烧时间对铝土矿脱硅率的影响

○—900 °C; ●—1000 °C; ▲—1100 °C; ×—1200 °C

文献[6, 7]指出, 900 °C左右偏高岭石开始分解成非晶 SiO_2 和非晶 Al_2O_3 。进一步升高温度, 非晶包明显减小, 这时, Al_2O_3 和 SiO_2 这两种非晶相结晶成莫来石:



900 °C以下焙烧的高岭石脱硅率很低, 仅 0.2%~0.4%, 与未经焙烧的原矿几乎一样, 说明该高岭石矿中原本就存在有少量可溶性的 SiO_2 。对照图 2(a) 和图 2(b) 可见, 原矿中结晶 αSiO_2 (石英) 是不能被溶出脱除的。由图 2(b) 可见, 未焙烧原矿和 900 °C 焙烧样溶出精矿均出现大量的由高岭石和偏高岭石与 NaOH 反应生成的 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.85\text{SiO}_2 \cdot 5.1\text{H}_2\text{O}$, 但

由于它不溶于水, 不能进入溶液而仍留在滤饼中, 所以这时的偏高岭石对脱硅并无贡献。可见长期以来认为高岭石在溶出脱硅时不能与 NaOH 发生反应的观点^[8, 9]是不正确的。图 5 中溶出精矿的非晶包的消失说明对脱硅有贡献的是非晶部分。对照图 2(a)、2(b) 和 3 可见, 900 °C 焙烧样的脱硅率已明显提高到 4%~9%。这时偏高岭石已开始发生分解, 可见正是所形成的非晶 SiO_2 对脱硅率的提高有贡献。随焙烧温度的升高, 偏高岭石分解形成的非晶 SiO_2 量增多, 所以 1000 °C 时脱硅率猛增到 55%~70%, 由于 1100 °C 开始又出现莫来石相, 由图 2(b) 可见, 莫来石与 NaOH 不发生反应, 故它的形成对脱硅不利, 因此, 最佳焙烧制度应是获得尽可能多的非晶 SiO_2 相和尽可能少生成莫来石。考虑到工业生产的经济效益, 拟推荐合适的焙烧制度为 1100 °C, 10 min。

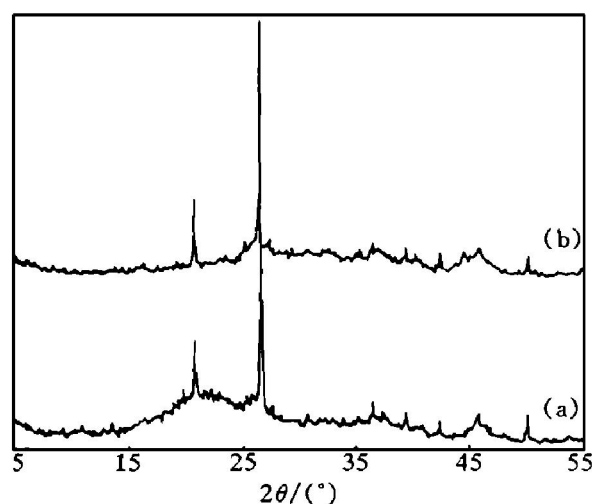


图5 1000 °C/90 min 焙烧处理高岭石的 XRD 图

(a) 焙烧产物; (b) 溶出精矿

由图 2(c) 可见, 铝土矿原矿中主要相为一水硬铝石 (AlOOH), 有较多的高岭石和少量 TiO_2 、 Fe_2O_3 等杂质, 当加热到 500 °C 时, AlOOH 脱水转变成 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, 直到 1200 °C, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 仍旧没有变化。所含高岭石的相变过程与前述高岭石的基本相同, 因此, 图 4 所示的铝土矿脱硅率的规律与图 3 所示高岭石的相

似, 铝土矿经焙烧/溶出脱硅, 实际上是脱除所含高岭石组分分解出来的非晶 SiO_2 。实验表明前述高岭土的焙烧制度(1100 °C, 10 min)对工业生产中应用回转窑处理铝土矿的工艺也是合适的。

3 结论

(1) 高岭石矿固有的结晶形 $\alpha\text{-SiO}_2$ (石英)和高岭石脱水形成的非晶偏高岭石都不能被碱溶出脱硅, 因此, 低于 900 °C 焙烧样的脱硅率很低, 与未焙烧的原矿无多大差别。

(2) 只有在高于 900 °C 焙烧时, 偏高岭石分解出的非晶 SiO_2 才能被碱溶出脱除。

(3) 高于 1000 °C, 非晶 SiO_2 开始与非晶 Al_2O_3 生成不能与 NaOH 反应的、不利于脱硅的莫来石。因此, 应控制焙烧过程使生成尽可能多的非晶 SiO_2 和限制莫来石的生成。推荐合理的焙烧制度为 1100 °C, 10 min。

(4) 一水硬铝石、高岭石型铝土矿的焙烧、溶出化学选矿脱硅, 实际上是脱除其所含高岭石中的硅, 其规律与高岭石相似。

参考文献

- 1 王恩孚. 轻金属, 1996, 7: 3~6.
- 2 赵祖德. 世界铝土矿和氧化铝工业. 北京: 科学出版社, 1994.
- 3 谢 岷. 有色金属(选矿部分), 1995, 6: 12~16.
- 4 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会. 轻金属冶金分析. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- 5 陈国玺. 矿物热分析粉晶分析相变图谱手册. 成都: 四川科学技术出版社, 1989.
- 6 Nandi D N. Handbook on Refractory. New Delhi: Tata McGraw-Hill publishing Company Ltd, 1987.
- 7 杜海清. 陶瓷原料与配方. 北京: 轻工业出版社, 1986.
- 8 尼 兀 兀, 拉伊兹曼 B 兀(著), 郑州铝厂(译). 联合法处理低质铝原料生产氧化铝. 郑州: 郑州铝厂, 1990.
- 9 阿布拉曼夫 B 兀(著), 陈谦德等(译). 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988.

X-RAY DIFFRACTION STUDY ON DESILICATION OF DIASPORIC BAUXITE BY ROAST AND DIGESTION

Qian Chongliang, Liu Yongkang, Wu Enxi

P/M National Key Laboratory,

Central South University of Technology, Changsha 410083

He Boquan

China National Nonferrous Metals Industry Corporation, Beijing 100814

ABSTRACT The phase transitions of kaolinite and diasporic bauxite during roasting were studied by means of XRD analysis. The desilication mechanism of diasporic bauxite by chemical processing was explained. It was shown that the $\alpha\text{-SiO}_2$ (quartz) in green ores can not be separated, but the amorphous SiO_2 formed by roasting kaolinite at temperature above 900 °C can be desilicated. The XRD analysis results of digested products cleared the misunderstanding that the kaolinite was the stable phase under the low pressure digestion condition. The suitable roast rule to increase the Aluminum/Silicon ratio(A/S) of diasporic bauxite was also presented.

Key words diasporic bauxite kaolinite desilication roast XRD

(编辑 袁赛前)