

问题讨论

关于煤系高岭岩制备铝硅钛合金几个问题的探讨^{*}

邵 群

淮南工业学院, 安徽 淮南 232001

摘要:本文对煤系高岭岩酸浸脱杂制备硅钛氧化铝以及电解生产铝硅钛合金有关的几个问题进行了讨论,分析了煤系高岭岩酸浸脱杂、硅钛氧化铝组成及电解工艺等对制备铝硅钛合金的生产成本和效益的影响。

关键词:煤系高岭岩; 铝硅钛合金; 酸浸; 脱杂; 硅钛氧化铝; 电解

中图分类号:TD926.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(1999)02-0043-04

1 前 言

1991年杨冠群^[1]提出了直接电解法生产铝硅钛合金新工艺,即以脱杂含铝矿物为原料制备硅钛氧化铝,再直接电解生产铝硅钛合金,这是一个与传统的先生产氧化铝,后电解获得纯铝,再与纯硅混配的合金生产路线截然不同的方法,与传统法相比具有许多优点。自1995年起,在安徽省科委资助下我们对煤系高岭岩酸浸脱杂制备硅钛氧化铝以及电解生产铝硅钛合金进行了研究,并取得阶段性成果,本文拟对影响新工艺的几个因素进行分析讨论,以便为更好地完善和利用新工艺奠定基础。

2 硅钛氧化铝制备

制备符合要求的硅钛氧化铝是实现煤系高岭岩生产铝硅钛合金的基础。硅钛氧化铝的制备有两个主要步骤,首先是脱除矿石中的杂质,再对脱除杂矿进行煅烧,下面对其分

别进行讨论。

2.1 煤系高岭岩矿石中的杂质脱除

煤系高岭岩制备符合冶金要求的硅钛氧化铝的关键是原料中杂质的脱除。煤系高岭岩化学成分中以硅和铝为主,是冶炼合金的主要原料;铁、钙、镁、钾、钠等属杂质成分,它们含量的高低不仅决定了合金的性能和质量,而且直接影响冶炼操作过程;镓、钒、稀土等成分能使合金的铸造、焊接及挤压轧制等性能得到明显改善,属有益成分;而钛的作用具有双重性,当钛含量低时是有益的,它可以细化铝硅合金的晶粒,提高其高温、耐腐蚀、耐磨等性能;当钛含量高时,会发生偏析现象,从而影响合金的性能。我国煤系高岭岩中 TiO_2 含量小于3%,比较适中。所以脱杂就尽可能地脱除矿石中铁、钙、镁、钾、钠等杂质,而同时应最大程度地保留铝、硅、钛和微量元素。

为了脱除煤系高岭岩中的杂质,首次提出了低温焙烧酸浸脱杂工艺^[2],试验结果表

明,焙烧能有效提高煤系高岭石矿石中杂质的活性,影响硅钛氧化铝组成的关键是焙烧温度的控制,温度低则不能有效活化矿石中的杂质,杂质脱除困难;温度过高则引起矿石中主体矿物高岭岩分解而导致铝的大量损失。盐酸是一种较合适的浸出剂,用盐酸浸出能脱除焙烧煤系高岭岩中的大部分杂质,脱杂产品中的杂质总量小于 1%。

2.2 脱杂高岭岩的煅烧

工业生产对 Al_2O_3 中 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量有一定的要求^[3],法国生产的 Al_2O_3 含有 90% $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$,前苏联生产的则含 30%,这主要有两个方面的原因^[4]:一方面 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 在冰晶石氧化铝熔体中能很快溶解,这对电解很重要;另一方面 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 转化为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 时体积减小 14.3%。对于 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$,焙烧温度由 450℃ 升到 950℃ 时,密度由 3.22 增加到 3.50—3.77 g/cm³,全部转化为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$,密度将增加到 4.0 g/cm³。所以脱杂高岭岩作为熔盐电解生产铝硅钛合金的原料,需经过严格煅烧,既要求较低的残留灼减,又要防止过烧以保持较高的活性,因而如何掌握最佳煅烧条件至关重要。

为了满足熔盐电解的要求,必须对脱杂高岭岩进行煅烧处理,破坏含铝、硅矿物的结构,烧失结构水,生成游离的 SiO_2 和 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 。煅烧的关键是煅烧温度的选择,煅烧温度的确定必须考虑两点:一是高岭岩中矿物失去水分的温度。由文献^[2]可知组成煤系高岭岩的大部分矿物在 900℃ 以前的中温区都得以分解,失去大部分结构水,为了使失水彻底,可适当提高煅烧温度。二是使 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 尽量多地转化为 $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在 400—1700K 范围内, Al_2O_3 存在着多晶转化现象, $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 的自由能与温度的关系遵循下列关系式: $\Delta G_T = -13583 - 11.06T \ln T + 4.02 \times 10^{-3}T^2 + 4.235 \times 10^5 T^{-1} + 74.5T$

由 ΔG_T 计算可知,在所有温度下 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ 均为氧化铝的不稳定相,而且随着温

度的升高,对 $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 有利。但温度过高会引起各化合物之间的复杂反应,降低了硅钛氧化铝的活性,也会影响其在电解质中的溶解速度。有关实验研究发现,煅烧温度 $T < 1370\text{K}$ 为宜,但又必须 $> 1150\text{K}$ ^[6]。

综上考虑及经实验证实,煅烧温度以 1270—1320K 比较适宜。

3 硅钛氧化铝直接电解的理论基础

矿石经处理后,其主要成分为铝、硅、钛以及少量铁、钙、镁、钾、钠等氧化物及其盐,用其做原料电解生产铝硅钛合金,至少应符合以下三个条件:(1) 上述各组分均可溶解于冰晶石熔体之中;(2) 铝硅钛成分能在电解条件下全部还原;(3) 铝硅钛能化合成合金。

3.1 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 在冰晶石熔体中的溶解性

关于 $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-SiO}_2$ 体系中各成分的溶解度有关文献已有报导。1010℃ 时, SiO_2 在冰晶石熔体中的溶解度为 5%^[3],亦有报导 1000℃ 为 8.82%^[1],但当存在 Al_2O_3 时 SiO_2 的溶解度随熔体中氧化铝浓度的提高而急剧增大,例如 SiO_2 在 1010℃ 冰晶石熔体中的溶解度最高能增高到 69%^[5]。

Al_2O_3 亦存在同样的规律, Al_2O_3 在 900℃ 冰晶石熔体中的溶解度为 11%,但若存在 5% SiO_2 时, Al_2O_3 在 960℃ 冰晶石熔体中的溶解度为 17%,即 Al_2O_3 和 SiO_2 在冰晶石熔体中的溶解是相互促进的,相互溶解能增加各自的溶解度,这对硅钛氧化铝的溶解非常重要。

TiO_2 在 1000℃ 冰晶石熔体中的溶解度为 4.87%。当熔体中存在 5% Al_2O_3 时,其溶解度稍有下降约为 4.15%^[5]。

杨冠群^[7]等人利用郑州新密矿务局煤矿石和河南铝土矿所制得的硅钛氧化铝进行了冰晶石熔体中的溶解性研究,1000℃ 测得的溶解度为 16.20%,溶解后体系中含

Al_2O_3 14. 20%、 SiO_2 1. 27%、 TiO_2 0. 67%, 其比例与硅钛氧化铝组成一致, 并认为硅钛氧化铝各主要成分全部溶于冰晶石体系中, 而且相同条件下, 硅钛氧化铝比工业氧化铝溶解速度快, 这对实现硅钛氧化铝电解生产铝硅钛合金非常重要。

另一方面, Al_2O_3 、 TiO_2 的介入, 也不会对体系稳定性造成不利影响, 亦有人研究 SiO_2 与冰晶石或 AlF_3 之间可能发生的反应^[5], 认为熔体化学成分的改变几乎可以忽略不计, 同时 TiO_2 能略微降低冰晶石的密度, 而 SiO_2 仅仅对高氧化铝浓度下的冰晶石氧化铝混合物的密度有所影响。

综上所述, 在直接电解过程中, 硅钛氧化铝加入量只要小于 10%, 就不会产生沉淀, 能形成稳定的熔盐体系。

3. 2 铝硅钛同步还原的可能性

当用碳阳极, 阳极产物主要为二氧化碳时, 电解温度下铝、硅、钛的理论分解电压 (E_d) 分别为 $E_{d\text{Al}_2\text{O}_3} = 1. 15 \text{ V}$, $E_{d\text{SiO}_2} = 0. 65 \text{ V}$, $E_{d\text{TiO}_2} = 0. 82 \text{ V}$, 其中 $E_{d\text{SiO}_2}$ 和 $E_{d\text{TiO}_2}$ 都小于 $E_{d\text{Al}_2\text{O}_3}$, 而三者实际测定的数值均高于理论值, 其原因在于测定分解电压时, 实验

条件差别很大, 电解槽结构也不相同。所以, 另有作者^[1]测得分解电压较高, 分别为 $E_{d\text{Al}_2\text{O}_3} = 1. 45 \text{ V}$, $E_{d\text{SiO}_2} = 0. 95 \text{ V}$, $E_{d\text{TiO}_2} = 1. 29 \text{ V}$, 但分解电压 $E_{d\text{SiO}_2}$ 和 $E_{d\text{TiO}_2}$ 亦小于 $E_{d\text{Al}_2\text{O}_3}$, 由此可见, 在铝电解条件下, 硅、钛因分解电压低而同步被还原是可能的。

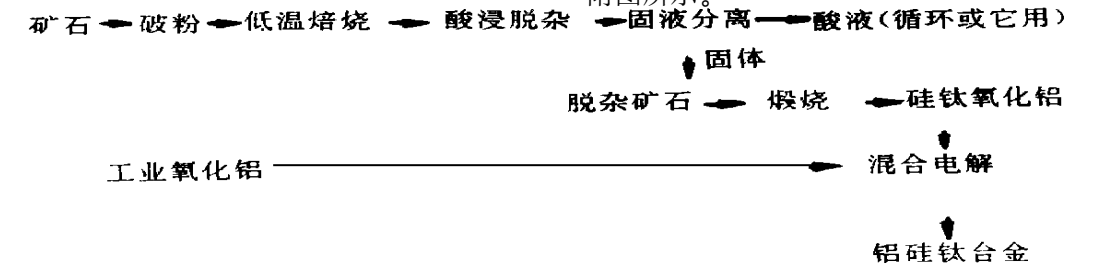
3. 3 铝硅钛化合成合金的可能性

杨冠群^[1]等人的研究表明, 在电解条件下, 含硅不超过 11%, 钛不超过 2%, 铝硅钛能很好地化合成合金, 成分均匀, 没有明显的偏析现象。如果温度进一步降低, 比如在铝锭浇铸温度下, 则要求钛含量不超过 1. 5%, 由于铝硅钛系同步还原析出, 不致于发生偏析, 各成分分布十分均匀。东北工学院的研究成果还证实硅含量可以适当增加。因此适当地调整原料铝硅比, 则可以获得一系列牌号的铝硅钛合金。

4 合金生产工艺流程和经济效益分析

4. 1 铝硅钛合金生产工艺流程

煤系高岭岩生产铝硅钛合金工艺流程如图附所示。



附图 煤系高岭岩生产铝硅钛合金工艺流程

与传统工艺相比, 新工艺流程简短, 物料循环量少, 能量消耗低。实现该工艺流程的关键是脱除矿石中的杂质, 而低温焙烧能提高其中的杂质活性, 酸浸能脱除大部分杂质。

4. 2 经济分析

硅钛氧化铝与氧化铝的混合电解, 其技术条件及原料消耗与纯氧化铝电解相近, 因此这里着重讨论高岭岩制备硅钛氧化铝的过

程。

初步经济分析表明, 以潘二矿高岭岩为原料, 按年产 3000t 硅钛氧化铝规模计算, 需工业盐酸 1000t/a, 消耗矿石 4000t/a; 需投资约 300 万元, 硅钛氧化铝按 1500 元/t 出厂价计, 年利税 148. 6 万元, 可解决 40 人的就业问题, 经济概算列于附表。

附表 年产 3000t 硅钛氧化铝经济概算

项目	定额	计算公式	万元/a
设备折旧	20%	$200 \times 20\%$	40.0
人员费用	40 人	$40 \times 450 \times 12 \times 10^{-4}$	21.6
矿 石	80 元/t	$4000 \times 80 \times 10^{-4}$	32.0
工业盐酸	800 元/t	$1000 \times 8000 \times 10^{-4}$	80.0
银行利息	8%	$300 \times 8\%$	24.0
水	0.7 元/t	$70000 \times 0.7 \times 10^{-4}$	4.9
电	0.5 元/kwh	150×0.5	75.0
管理费	80 元/t	$3000 \times 80 \times 10^{-4}$	24.0
年成本			301.4
年收入		$3000 \times 1500 \times 10^{-4}$	450.0
年利税			148.6

5 结 语

高岭岩的矿物和化学组成,决定了其可以作为铝硅钛合金的原料,制备铝硅钛合金的关键是脱除矿石中的杂质和调整铝硅比。
将煤系高岭岩的加工利用与冶金工业结

合起来,把它作为一种铝硅矿产资源来进行加工利用,对于合理开发利用我国煤系高岭岩资源有着广阔的前景和巨大的意义。

参 考 文 献

[1] 杨冠群·直接电解生产铝硅钛合金试验结果概述[J]·铝镁通讯,1991(1)

[2] 邵群、江明·潘二矿煤系高岭岩脱除 Fe_2O_3 工艺的研究[J]·淮南矿业学院学报,1998(1)

[3] 中南矿冶学院冶金系轻冶教研室编·小铝厂生产实践[M]·北京:冶金工业出版社,1973

[4] 格里奥特海姆著、邱竹贤译·铝电解原理[M]·北京:冶金工业出版社,1982

[5] 段淑贞等·熔盐化学-原理及应用[M]·北京:原子能出版社,1990

[6] 杨冠群·铝土矿酸法除铁工业试验[J]·有色金属,1985(5)

[7] 杨冠群·煤矸石综合利用新途径的探讨[J]·煤炭加工利用,1986(4)

Probing into Several Problems on Prepartion of Al-Si-Ti alloy from Kaolinite in Coal Measures

SHAO Qun

(Huainan Institute of Technology, Huainan, Anhui, China)

Abstract:Several problems on preparation of Al-Si-Ti oxide from kaolinite in coal measures by acid leaching for eliminating impurities, and production of Al-Si-Ti alloy by electrolysis were discussed in this paper·The influence of acid leaching of kaolinite for eliminating impurities, composition of the Al-Si-Ti oxide , electrolytic techniques , etc · on operating cost and economic benefit was evaluated·

Key words:Kaolinite in coal measures; Al-Si-Ti alloy; Acid leaching; elimination of impurities; Al-Si-Ti oxide