

煅烧高岭土粒料的结构与酸溶反应速率 的关系研究

张其春 叶巧明

摘要：在轻度润湿状态下制备的高岭石团粒，经煅烧后，仍具有发达的粒内大孔结构。在用盐酸加热浸取时，该类球粒内的铝质组分表现出高酸溶反应活性，不同粒级的该类球粒有相似的浸出率—时间曲线，且大部分铝能被迅速浸出。将传统的球粒—颗粒模型加以修改，即以两个尺寸相差悬殊的孔结构层次表达该类球粒内的离子运移通道，能圆满解释这类球粒的反应曲线的特征。

该研究结果表明，避免高岭土球粒在煅烧时被“烧死”，能使粗粒煅烧高岭土的酸溶反应易于进行。

关键词：煅烧高岭土；大孔结构；铝浸出；活性

中图分类号：TD927.2 文献标识码：A 文章编号：1000-6532(1999)03-0022-05

Study on the Influence of Metakaolin Pellet Structure on Aluminum Extraction Rate

ZHANG Qichun, YI Qiaoming

(Material Science and Engineering Department, Department, Chengdu Institute of
Technology, Chengdu, Sichuan, China)

Abstract: Leaching experiments of metakaolin show that the final Al extraction rate in a batch reaction is strikingly influenced by the inferior pore structure geometry of the metakaolin pellets. By calcining low humidity pelleted kaolin, a kind of metakaolin pellet, inside which the macroporous structure developed, has been prepared. The structure remarkably benefits reactant ion transference. So, the variety has high acid leaching reactivity, even coarse as the pellets are, its reaction kinetic is still maintained zero order up to a significant conversion rate. A revised Pellet-Particle Model has been developed to interpret the structure influence on Al extraction rate.

It can be seen from this study that avoiding a hardened and impervious lump formed in calcination can accelerate Al extraction from coarse metakaolin pellets, and a high leaching rate can be reached within a batch process.

Key words: Calcined kaolin; Macroporous structure; Aluminum extraction; Reactivity

1 引言

未经煅烧的高岭石的晶格铝结合较牢固, 酸溶反应活性低, 使铝的加热酸浸出反应通常要在加压条件下进行。为避免使用压力设备带来的不便, 应先将高岭土煅烧, 转化高岭石为活性较高的偏高岭石, 使加热酸溶反应能在常压下进行。当需要提高煅烧高岭土内的氧化铝的浸出比例, 利用浸出后留下的硅质组分制备白炭黑时, 因单次浸出率较低, 需进行重复酸浸, 以达到高浸出率^[1, 2]。即使是单纯以提取铝为目的时, 提高单次浸出率也有利于提高铝的回收率。Yoshio等人在对高岭土进行酸浸除铁处理时, 发现煅烧后的高岭土的铁浸出率显著低于未经煅烧的风干高岭土; 同时, 在盐酸浓度和处理温度达到一定值后, 风干高岭土内的大部分铁能在短时间内被溶出, 而高岭土的粒径和矿浆浓度对铁浸出率影响不大^[3]。该处煅烧产物表现出的酸溶活性降低, 可能是煅烧形成的致密结构对传质的阻滞作用的结果。据此设想, 如果使粗粒煅烧高岭土具备类似于风干高岭土的疏松多孔结构, 可能将有利于浸铝操作的顺利进行。

众所周知, 在含水的微细颗粒集合体的煅烧过程中, 由于水的高表面张力导致微孔内表面水膜的强烈收缩, 使微孔壁面受到很大的压力, 在其作用下, 微孔收缩、孔壁垮塌, 逐渐致密化。因此, 为获得结构疏松的煅烧高岭土粒料, 降低高岭土粉料粘结造粒时的用水量是一条可能途径。

我们针对煅烧高岭土的结构对铝浸出率的影响进行研究, 确定了结构与单次浸出率的关系, 同时提出了适当的模式以解释这一影响因素的作用机理。

2 实验结果

2.1 偏高岭石粒料的制备

用于本次试验的高岭土的化学成分为 Al_2O_3 39.14%、 Fe_2O_3 0.18%、 TiO_2 0.13%。事先将其粉碎过200目筛后备用。

实验使用了两种偏高岭石粒料(HM和LM), 它们的差别在于高岭石物料入炉煅烧时的含水量。HM是高含水物料入炉煅烧的产物, 即加水润湿-200目粉料, 使其呈湿饼状, 直接送入700℃马弗炉中煅烧1h, 煅烧产物为硬块, 有收缩开裂现象出现, 在显微镜下其结构致密, 无可见孔隙。将硬块粉碎后, 筛分出下列狭窄粒级的粒料作为反应给料, 它们分别为16—20目(HM1)、32—35目(HM2)、80—100目(HM3)、170—200目(HM4)。

在轻度润湿状态下制备LM类粒料时, 先将-200目粉料置于带垂直折流板的圆柱形容器内, 调整折叶式搅拌叶轮的转速, 使粉料在容器内呈上下强烈翻动的运动状态, 将水以微细雾状喷入, 粉料润湿并相互粘连成粒, 当粒度大约达1—2mm时停止造粒操作, 将粒料取出, 经类似煅烧后, 获得性质松脆的聚集体产物, 因其结合强度小, 稍施压即可使其碎裂, 过筛后, 取+16—20目(LM1)及+32—35目(LM2)作为反应给料。镜下可见, 该类团粒大体由粒度为数10 μm的颗粒粘连而成, 颗粒间的孔隙极为发育。

2.2 试验方法

酸浸反应是在带搅拌器及冷凝回流装置的硬质蒸馏瓶内进行。使用盐酸量为化学计量值的130%, 盐酸浓度固定在20%, 所用盐酸为化学纯。在油浴上加热至瓶内盐酸沸腾时, 立即加入计量的偏高岭石粒料, 待瓶内酸液重新沸腾时开始计时。经一定的反应时间间隔后, 分别用注射器从瓶内取出大约2ml悬浮液, 过滤后, 按常规的原子吸

收分光光度法测定溶液中的铝含量，测定在日立18080原子吸收分光光度计上进行，以此为基础计算出到取样时间为止的铝浸出量。反应进行1h后将其终止，迅速抽滤悬浮液，洗涤后的滤饼烘干、称重，然后测定其铝含量，计算出滤饼的总含铝量，进而得出总的铝浸出量。以铝浸出量与原始物质的总铝量之比作为铝浸出率X。

2.3 结果

图1、图2给出两个低湿度润湿造粒后入炉煅烧的偏高岭石粒料的铝浸出率随浸出反应时间的变化关系。可以看出，在浸出反应前期，偏高岭石内铝的浸出十分迅速，到10min时，两个样品的铝浸出率均已达80%以上，两个不同粒级的偏高岭石粒料的铝浸出率均与时间呈较好的线性相关关系，即在此区间内，存在

$$X=f.t \quad (1)$$

此后，随酸溶反应时间的进一步加长，浸出率的上升转缓，直接表现在X—t关系线偏离线性而向下折转。继续反应50min后，二者的铝浸出率分别达到97.1%(LM1)、97.6%(LM2)。两种粒度不同的团粒的铝浸出率—反应时间曲线的形态很相近，表明物料的粒度对铝的浸出速率无甚影响。

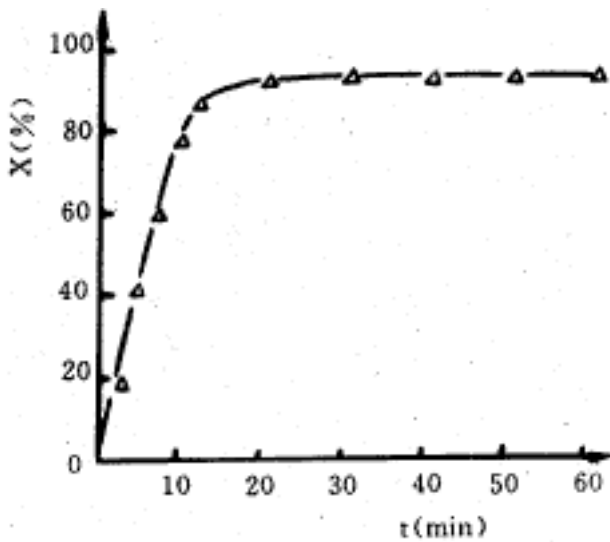


图1 偏高岭石粒料LM1的铝浸出率与反应时间的关系

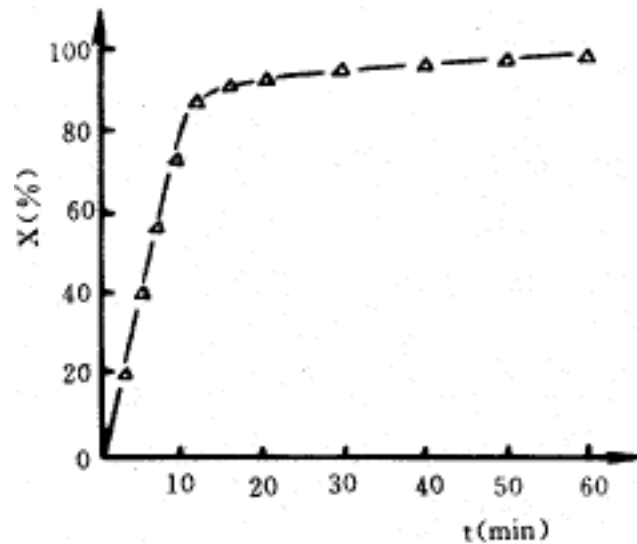


图2 偏高岭石粒料LM2的铝浸出率与反应时间的关系

作为对比，同样在回流状态下沸腾反应1h后，高湿状态入炉煅烧所获的偏高岭石粒料的铝的总浸出率分别为HM1 28.3%；HM2 42.7%；HM3 75.2%；HM4 90.9%，该结果反映出铝的总浸出率与此类物料的粒度反相关。

3 对反应速率影响因素的分析

在回流条件下，盐酸对偏高岭石的酸溶反应过程可以视为在间歇式反应器中发生的等温、恒容不可逆反应，显然，反应前期LM类物料表现出来的铝的浸出率与反应时间的线性相关关系与间歇反应器内的零级不可逆反应的特征吻合。但是，随后反应的转缓使反应的动力学特征又与零级反应不相一致。

另一个值得追索的现象为：入炉煅烧时润湿状态不同的这两类物料的反应能力相差甚大。在同等状态下，低湿度润湿的LM类并未显示出HM类的粒度依赖特征。考虑到两类煅烧球粒的孔隙结构发育差异以及该差异对液相反应物的扩散迁移能力的可能影响，可以认为，它们的反应速率的特征应该与之直接相关。

为此,我们对传统的球粒-颗粒模型(Pellet-Particle-Model)加以修改,从而可以较好地说明上述现象。

在Szekely等人提出的球粒-颗粒模型中^[4],近似把组成球粒的次一级颗粒视为粒度均匀的微小球体,将球粒看作由上述颗粒密集堆积而成,颗粒间仅有微细粒间间隙存在。当该类球粒与流体发生反应时,由于微细粒间间隙对流体扩散的阻滞作用,因此反应流体仅能进入球粒内的有限距离内,即形成一个壳形扩散区域,该区域的流体相反应物浓度从外向内递减,流-固相反应仅发生于该扩散区域内。随反应的进行,该扩散区域逐渐向球粒中心推进。对于留下惰性固体产物的反应而言,单个反应颗粒遵从未反应核模型,其反应程度受它在球粒内的位置决定,即位于扩散区域内层的颗粒的反应程度浅于位于外层的颗粒。

在偏高岭石的酸溶过程中,随铝质的溶出,留下惰性硅氧四面体片层组成的集合体。已有的研究表明,当原高岭石内晶格铝的抽提已近于完全时,留下的非晶质二氧化硅微片以集合体形式存在,它继存了原始高岭石个体的形态^[5]。作为球粒-颗粒结构的次一级组成单元,本处的偏高岭石颗粒的原始组成方式为微米级高岭石晶粒(片)的堆叠,这种本身间隙不大的堆叠方式,在煅烧过程中还会出现一定程度的紧密化,使颗粒内部的孔隙尺度应该在微米或亚微米级别上。因此,对本处的酸溶反应而言,认为单个颗粒的酸溶反应遵从未反应核模型是合适的,惰性的非晶质二氧化硅产物构成了未反应核以外的灰层。但是,如果本处直接引用上述球粒-颗粒模型,它仅能解释HM类颗粒的反应活性的粒度依赖性,而无法说明粗、细两类LM球粒的X-t关系图象的相似性。

我们将传统的球粒-颗粒模型的反应区的模式特征加以修改,以反映球粒内部不同孔隙的作用特征:由于存在于LM类球粒内部的大孔隙结构有利于反应物离子的运移,使球粒的铝浸出反应不单是发生在一个有限厚度的壳形扩散区域内,而是在整个球粒内的所有组成颗粒上以同等程度进行。在同一时刻,当近似认为颗粒具有粒度均匀性时,位于球粒内部不同部位处的颗粒的反应界面深度相同。

对传统球粒-颗粒模型的反应区特征进行上述修正后,能反映出存在于LM类球粒内部以及其组成颗粒内部这两个层次内的尺寸相差悬殊的扩散迁移通道对液相反应物的运移的影响结果。在适当搅拌下,LM类球粒内的大孔隙通道对反应物 H_3O^+ 的扩散迁移的阻力可以忽略,经过该离子自由运移通道,在球粒内不同部位处,液相反应物浓度可视为均一,这就意味着铝的浸出反应发生在一个很大的总反应面上。在对颗粒的未反应核以外的灰层进行均一化处理,即把继承原始高岭石晶体形态的非晶质二氧化硅个体与位于其间的微间隙对反应物离子的扩散传质的阻滞作用一并以灰层的阻滞作用代表时,液相反应物穿越颗粒表面灰层扩散到达未反应核表面的传质速率与发生在未反应核表面上的化学反应速率的相对大小,将决定反应的宏观动力学特征。在浸取反应的早期,液相主体的反应物浓度高,穿越颗粒表面的壳状灰层到达未反应核表面处的液相反应物的量足以维持酸浸反应的需要,这时,宏观反应速率呈现零级反应特征。随着反应深入进行,液相主体的反应物浓度下降,同时,颗粒的未反应核缩小,灰层增厚使液相反应物的传质距离增大。当到达反应界面处的液相反应物的补给速率跟不上反应消耗速率时,宏观反应速率转而受液相反应物的补给速率制约,零级反应的本征动力学特征被反应面上液相反应物的供给不足掩蔽,表现为铝的浸出率开始偏离与反应时间的线性相关关系。

因此,既然LM类的球粒都由同种次一级颗粒以相同方式粘聚而成,且具有相同的

粒内大孔结构, 则不同粒径的球粒在酸浸反应中表现出类似的浸出率-时间相关关系就很自然了。

按修改后的球粒-颗粒模型, 基于HM类球粒的致密结构特征, 可将它的粒内结构与LM类球粒内的颗粒的结构相互类比, 这样, LM类球粒个体可以被视为尺寸增大的颗粒, 使得单个球粒在酸浸反应中的行为遵从未反应核模型。对粗粒径的HM类球粒而言, 由于球粒内缺乏离子能够自由运移的通道, 在整体的铝浸出率尚不高时, 球粒表面的惰性固体产物层的厚度已增大至超出单一组成颗粒的尺度, 该灰层对液相反应物的扩散阻力显著加强, 当反应界面上的液相反应物的供给不足时, 就会使宏观反应速率减缓。显然, 该阻滞作用应当随球粒粒径加粗而强化, 因此该类球粒内铝的总浸出率表现为与球粒尺寸反相关。

可以看出, 通过控制入炉煅烧时高岭土物料的含水量, 并设法削弱高岭土颗粒间的紧密聚集, 从而改变煅烧产物的内部结构, 使之疏松化, 将大大有利于球粒内部各组成颗粒表面处反应物离子的有效供给, 从而使酸浸反应的宏观对象由大直径的球粒缩小为球粒内的各组成颗粒。这样, 由于充分利用了偏高岭石颗粒的大比表面积, 使物料在酸浸时表现出高活性特征。即使是使用粒径粗大的给料时, 仍可在短时间内达到较高的铝浸出率。

4 结 论

1. 研究了两类在湿度悬殊条件下造粒的高岭土的煅烧产物的酸溶反应结果。在轻度润湿状态下入炉煅烧所获的偏高岭石粒料具有发达的粒内大孔结构, 它的铝质组分表现出高酸溶反应活性。在盐酸沸腾浸出过程中, 该类球粒的粒度对铝的浸出速率及转化率无明显影响, 在相当大的转化率范围内, 铝的总浸出率与反应时间呈线性关系, 显示该阶段的零级反应特征。与此成对比, 以湿高岭土块体入炉煅烧所获的偏高岭石团粒, 因其结构致密化而减慢了铝的浸出速率。

2. 盐酸对这两类偏高岭石团粒的浸出速率差异主要来自它们各自的粒内孔结构特征。将传统的球粒-颗粒模型加以修改, 反映出存在于第一类球粒内部以及其组成颗粒内部这两个层次内的尺寸相差悬殊的扩散迁移孔道对液相反应物的运移的影响结果, 就能圆满解释这类球粒的反应特征。

3. 控制入炉煅烧时高岭土物料的含水量, 并设法削弱高岭土颗粒间的紧密聚集, 从而避免团粒在煅烧过程中被“烧死”, 能使粗粒煅烧产物的酸溶反应易于进行, 在一次浸出过程中达到高浸出率。这一性质有利于简化从高岭土中提取铝的工艺过程。

作者单位: 成都理工学院材料科学与工程系, 四川 成都 610059

参考文献

- [1] 李宜志、陈芳云.高岭土制备白炭黑的工艺研究 [J].化学世界, 1988(5): 198
- [2] 张兴法.高岭土制备碱式氯化铝和白炭黑 [J].化学工程师, 1994(5): 22
- [3] Yoshi, O.et al., On the Iron Removal From "Akabaannendo" by Mineral Acid Treatment, J. of Mining & Met.Inst.of Japan, 1986(1175):27
- [4] Szekely, J. and Evans, J. W. Gas-Solid Reactions. I. Structural Model for the Reaction of

Porous Oxides with a Reducing Gas, Met. Trans., 1971(6):1691

[5] 张其春.由高岭土转化来的片状白炭黑的特征 [J] .成都地质学院学报, 1993(4): 104

收稿日期: 1998-11-26