煤系高岭岩制取超细氧化铝的试验研究

摘要:煤系高岭岩酸浸得到硫酸铝溶液,再采用 N1923 - P_{SOT} 混合萃取剂除铁、活性炭过滤除硅、共沉淀制取 AACH 结晶、热解煅烧等步骤,制得高纯超细氧化铝。讨论了用 N1923 - P_{SOT} 混合萃取剂进行三级逆流萃取时,水相 pH 值及萃取时间等操作条件对萃铁效果的影响;用 TG - DTA 研究了前驱物的热解特性,用 XRD、TEM 表征了 AACH 及其煅烧产物的物相及粒径;用 ICP 测定了煅烧产物的纯度。分析结果表明,铁的萃取率达到 99. 2%; AACH 的纯度满足制取高纯超细 Al_2O_3 的要求;产品为粒径 < 70nm、纯度 > 99. 95%的 Al_2O_3 。

关键词:煤系高岭土;超细氧化铝;萃取除铁; AACH

中图分类号:TD985 TF123 0614 文献标识码:A 文章编号:1000-6532(2009)01-0019-05

- [4] Mowla D, Karimi G, Ostadnezhad K, Removal of hematite from silica sand ore by reverse flotation technique [J]. Separation and Purification Technology, 2008, 58:419 ~ 423.
- [5] Veglió F, Passariello B, Barbaro M, Plescia P, Marabini A M. Drum leaching tests in iron removal from quartz using oxalic and sulphuric acids [J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 54(3-4):183~200.
- [6] 周永恒. 高纯度石英的酸浸实验研究[J]. 矿物岩石, 2005, 25(3): 23~26.
- [7] 沈久明. 石英微粉提纯工艺[J]. 非金属矿,2006,29 (4):39~41.
- [8] Styriakova I, Styriak I, Kraus I, Hradil D, Grygar T, Bezdicka

- P. Biodestruction and deferritization of quartz sand by Bacillus species [J]. Minerals Engineering, 2003, 16:709 ~ 713
- [9] Casadonte D J, Sweet J D. Sonochemical production of intermetallic coatings in heterogeneous media [J]. Ultrasonics, 1994,32(6):477 ~480.
- [10] Tomlinson W J, Talks M G. Erosion and corrosion of pure iron under cavitating conditions [J]. Ultrasonics, 1991, 29 (2):171~175.
- [11]袁延英. 高岭土的几种除铁方法[J]. 国外金属矿选矿, 2000(9):19~23.

A New Technology for Fe - and Ti - Removal from Quartz Sand

YAN Yong, LU Yi-Fei, ZHENG Cui-hong, ZHU Wei-chang (Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui, China)

Abstract: A new purification technology involving the calcining and acid – leaching processes was attempted to remove Fe and Ti impurities from quartz sand. The contents of Fe and Ti impurities were analyzed by using the atomic absorption spectrometry. The optimum technological parameters were found as follows: the dosage of NaCl is 2%, calcining temperature is 820%, calcining duration is 2h, the mixed acid solution is composed of 18% HCl and 2% HF, and acid – leaching temperature is 50%. The results of this investigation showed that the contents of Fe and Ti impurities in purified quartz sand were remarkably decreased, the content of Fe impurities was dropped from 66.4×10^{-6} to 0.8×10^{-6} , and the content of Ti impurities from 29.3×10^{-6} to 5.5×10^{-6} . Due to its advantages of high efficiency and simplicity, the purification technology is promising for industrial application.

Key words: Quartz purification; Acid - leaching; Calcination

收稿日期:2008-07-14

基金项目:安徽省教育厅基金项目(2006kj113B)

作者简介:薛茹君(1963-),女,副教授,博士,主要从事矿物化学加工、纳米材料与纳米结构研究。

高纯超细氧化铝粉体是制造荧光粉、高压钠灯 管、集成电路基片、人造宝石、功能陶瓷及生物陶瓷 等材料的重要原料[1]。但目前生产高纯超细氧化 铝的原料氢氧化铝价贵且紧俏[1-2]。我国煤系高岭 +(岩)资源丰富,其主要矿物为高岭石(约含95% 以上),杂质矿物有石英、云母、伊利石等,还含有微 量铁钛矿物、有机碳等,可采用酸法提取其中的铝类 化合物,并进行深加工制取超细 Al₂O₂^[2-4]。与火花 放电法、有机醇盐法、铵矾热解法等方法相比, AACH 法制备高纯超细 Al₂O₃ 具有成本低,不产生 污染气体,没有自溶解现象,而且热分解温度及煅烧 温度均较低,故粉体粒径小等优点[5~8]。因此,以煤 系高岭岩为原料,经酸浸一AACH 热解工艺制取超 细 Al₂O₃ 的应用前景必将极为广阔,其关键在于 Fe,O,、SiO,等杂质的去除。从硫酸铝溶液中除铁的 方法主要有重结晶法、沉淀法、有机物萃取法。重结 晶法和沉淀法的操作复杂、成本高、且除铁深度不

够,达不到产品要求,而萃取法则是一种行之有效的方法。国内外常采用的萃取剂有:磷酸酯类、胺类、脂肪酸类等^[9]。在铝-铁的萃取分离中,脂肪酸由于溶解损失比较大、除铁效果不太理想而难以达到要求。胺类对铁有较好的萃取效果和选择性,铝损失小。酸性磷酸酯类对铁也有较好的萃取效果,但其选择性较差,铝损失较大。有资料报道,将现有的萃取剂进行组合,其效果比单一萃取剂好^[10]。

本文研究了 N1923 - P_{sor}混合萃取剂萃取除铁、SiO₂ 等杂质的效果, AACH 热解煅烧以及煤系高岭岩制取高纯超细氧化铝的工艺条件。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验原料采用淮南煤系高岭岩,其化学成分见表1。

1.2 仪器和试剂

表 1 煤系高岭岩的化学成分/%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	S	P ₂ O ₅	MnO	烧失
45.42	37.74	0.57	0.46	0.03	0.06	0.06	0.12	0.01	0.08	< 0.01	15.44

N1923(工业级),P_{S07}(工业级),硫酸(AR),氨水(AR),碳酸氢铵(AR),活性炭(CP),仲辛醇(AR),PEG(AR)。

SX2-4-10 马弗炉, pHS-2 型酸度计,721 型分光光度计,SH-2 多用调速振荡器,JJ-1 精密定时电动搅拌器,ZK-82B 电热真空干燥箱,SK2-4-12 管式炉。

1.3 实验方法

高岭岩经粉碎、焙烧、 H_2SO_4 酸浸得到硫酸铝粗液,将其稀释调整至含 $Al^{3+}34g/L$ 、 $Fe^{3+}0.6g/L$,pH = 1.9,用 $N1923 - P_{50}$,混合萃取剂萃取铁。 用氨水中和至 pH = 3 时用活性炭柱过滤除去 SiO_2 ,继续中和至 pH = 4 得到约 0.2 mol/L 硫酸铝铵稀溶液 (AA)。碳酸氢铵配成 2 mol/L 水溶液 (ACH),将AA 加入到 ACH 中共沉淀,老化、分离;将碳酸铝铵 前驱体在 250℃热解,然后升温至 1100℃煅烧 lh,得到高纯超细氧化铝粉体。

1.4 分析及表征方法

水溶液中,高浓度 Fe³⁺采用容量法测定,低浓度 Fe³⁺采用分光光度法测定;Al³⁺采用 EDTA 容量 法测定;有机相中 Fe³⁺浓度用分光光度法测定。 氧化铝粉体用热分析(TG-DTA)研究其热解特性,用X射线衍射分析(XRD)确定其相组成,用等离子体发射光谱(ICP)测定纯度,用透射电镜(TEM)观察形貌。

萃取率 E(%) = 有机相中铁的质量/两相中铁的总质量×100% (1)

2 结果与讨论

2.1 粗制硫酸铝溶液萃取除铁

2.1.1 萃取剂体系的选择

实验采用 10% N1923 -5% P₅₀₇ -10% 仲辛醇 - 甲苯混合体系作为萃取剂。

根据文献报道,从硫酸溶液中萃取铁,伯胺的效果最好,也正是这个原因,其反萃取时就较为困难,必须用 1.5 mol/L 以上的硫酸才能将铁从有机相中反萃取下来,因此酸耗较高,且废水难于处理[11]。反萃取的难易与萃取的铁(Ⅲ)物种有关。例如,以羟基铁离子形式被萃取的铁(Ⅲ)易于反萃[11]。P₅₀₇萃取溶液中非水解 Fe³⁺的能力减弱而萃取 Fe (OH)²⁺能力增强,故添加磷类 P₅₀₇组成混合萃取剂体系可改善反萃性。醇类对伯胺有促萃作用,这是

因为与之形成氢键的醇羟基中的氧原子有给体作用,从而增强了伯胺的氮原子的给体作用。甲苯等 芳烃族溶剂可以提高伯胺的溶剂化能力,减轻其铵 盐的聚合程度,是最好的稀释剂。

 $RNH_2 - P_{sor}$ 混合萃取剂在硫酸中对铁具有较好的协同萃取效果,其萃取铁的反应方程式如下:

$$Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$$
 (2)
 $Fe(OH)^{2+} + SO_4^{2-} + P_{507} \longrightarrow Fe(OH)SO_4 \cdot P_{507}$ (3)
 $2RNH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow (RNH_3)_2SO_4$ (4)
 $Fe(OH)SO_4 \cdot P_{507} + (RNH_3)_2SO_4 \longrightarrow$ (5)
或 $Fe^{3+} + H_2O + SO_4^{2-} + P_{507} + 2RNH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow$ [$Fe(OH)(SO_4)$][$(RNH_3)_2SO_4$]· $P_{507} + H^+$ (6)
2.1.2 液相 pH 值对萃铁能力的影响

图 1 和表 2 分别给出了 N1923 和 P_{sor}的萃铁能力与液相 pH 的关系。

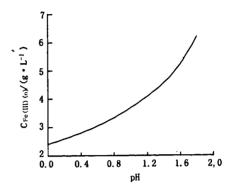


图 1 N1923 的萃铁能力与水相初始 pH 的关系 $(10\% \, \text{N1923} - \text{正辛烷}, \text{有机相/水相=1}, \text{接触时间 5min,}$ 操作温度 28% , $C_{\text{Fe}(\blacksquare)(a)} = 0.189 \text{mol/L})$

表 2 P₅₀₇的萃铁能力与液相 pH 的关系

料	液		余水相	有机相	E	
pН	$C_{Fe(II)(a)}/(\text{mol} \cdot L^{-1})$	pН	$C_{Fe(\mathbf{I})(\mathbf{s})}/(\operatorname{mol} \cdot \mathbf{L}^{-1})$	$C_{\text{Fe}(1)(0)}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	/%	
1.90	0.0447	1.42	0.0176	0.0271	60.6	
0.85	0.0438	0.84	0.0315	0.0123	28. 1	
0.46	0.0431		0.0356	0.0075	17.4	

注:有机相/水相=1,接触时间 20min,操作温度 28℃,10% Psor - 正辛烷

2.1.3 萃取时间的确定

因此,在稀释后的硫酸铝粗液中可加入氨水中

表 3 自由胺与铵盐萃取 Fe(Ⅲ)的 C_{Fe(Ⅲ)(0)} × 10⁴ 的比较/(mol·L⁻¹)

N1923	萃取时间/min							
状态 2	2	4	10_	40	50	60		
铵盐,0.05mol/L 3.	72	4.36	4.80	4.90	5.13	5.13		
自由胺,0.1mol/L5.	62	5.84	5.84					

和其中的残余硫酸至 pH = 1.9,以缩短萃取达到平衡所需的时间,单级接触时间取 5min。稀释虽然降低了 Fe(\square)浓度,但同时也降低了 Al^{3+} 浓度,这使得铝在萃取过程中的损失减小。

2.1.4 多级逆流萃取

采用 10% N1923 -5% P_{sor} -10% 仲辛醇 - 甲苯混合萃取剂体系,对料液(含 Al^{3+} 34g/L、Fe(\square) 0. 6g/L, pH = 1.9) 进行三级逆流萃取,有机相/水相 = 1:3,操作温度 28%,单级接触时间 5min,萃余水相的 $Fe(\square)$ 浓度为 0.005g/L,萃取率 E 为 99.2%;萃余水相的 $Al(\square)$ 浓度为 33.2g/L,损失率为 2.3%。由表 4 中数据可知,三级逆流萃取的萃余水相中 Fe

(Ⅲ)降到了 0.005g/L,可以满足后续工艺要求,而此时铝损失率较小;若再增加萃取级数,则由于水相中的铁已很少,会大大增加铝损失率。

表 4 萃取除铁后萃余水相和 负载有机相的离子浓度

级号	支	5余水相	负载有机相			
	pH∙	$C_{F_{e}(\blacksquare)}/(g \cdot L^{-1})$	$C_{Al(II)}/(g \cdot L^{-1})$			
1	2.06	0.318	1.48			
2	2.18	0.075	0.93			
3	2.52	0.005	2.40			

2.2 碳酸铝铵(AACH)热解煅烧制取超细氧化铝

关于 AACH 的合成条件国内已有较多文献报道^[7],故参照文献中的滴加方式和反应物浓度,在55℃制备 AACH,控制 AA 的滴人速度 < 20 mL/min,反应终点的 pH > 9。

2.2.1 前驱物的热解特性

图 2 是前驱物的 TG - DTA 曲线。DTA 曲线在 75~270℃之间的吸热峰是前驱物的热分解,对应在 TG 曲线上有 62. 1% 的失重,该失重率与 AACH 分解形成 Al_2O_3 的理论失重率 63. 3% 非常接近。 300℃以后 TG 曲线不再有变化。DTA 曲线上 850~900℃和 1150~1250℃之间有两个放热峰,分别是 无定形 $Al_2O_3 \rightarrow \theta$ - Al_2O_3 和 θ - $Al_2O_3 \rightarrow \alpha$ - Al_2O_3 的晶型转变。

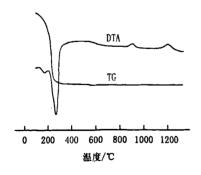


图 2 前驱物的 TG - DTA 曲线

2.2.2 物相组成、颗粒形貌及粒径

图 3 中 RT 是前驱物的 XRD 谱图。由图 3 可以看出,前驱体为 AACH,其纯度很高,无其他杂质;由 Scherrer 公式计算出,其粒径约为 9nm(与图 4TEM 结果相近)。图 3 中其余曲线是前驱物在不同温度煅烧后产物的 XRD 谱图,其中 1100° 煅烧 1h 的产物的衍射峰与 α - Al_2O_3 的完全一致,且峰形尖锐,说明前驱物在 1100° 煅烧 1h 已完全转变为 α -

 Al_2O_3 ,且晶粒发育完整,无其他过渡相 Al_2O_3 。此相 变温度较 γ - AlOOH 相应的相变温度低 100° 、故产物的粒径小,约为 70nm(见图 5TEM 照片)。

2.2.3 产品的 ICP 测定结果

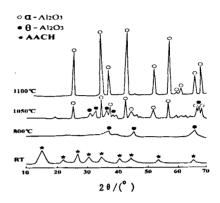


图 3 前驱物及煅烧产物的 XRD 谱图

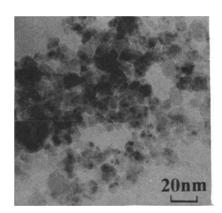


图 4 前驱物 TEM 照片

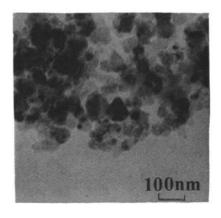


图 5 煅烧产物 TEM 照片

表 5	氧化铝粉中杂质含量/10-	6
AQ J	- AL N. 701か) ・ P カス・カス・ロータン・スト	

Fe	Si	Ti	K	Na	Mg	Ca	S	Mn	P
20 ~ 30	50	10	26	15	26	22	54	16	13

注: AACH 前驱物在 1100℃ 煅烧 1h

由表 5 数据可知,该工艺制取的氧化铝粉中杂质含量 $< 300 \times 10^{-6}$,氧化铝含量 > 99.95%。

3 结 论

采用萃取除铁、活性炭过滤、AACH 结晶等方法,控制前驱体中的杂质含量,可以从煤系高岭岩制取高纯超细氧化铝,产品粒径约为70nm、Al₂O₃含量>99.95%。其工艺条件为:

- (1)三级逆流萃取:水相/有机相 = 3,水相初始 pH = 1.9,操作温度 28℃,单级接触时间 5min;
- (2) AACH 制备:55℃,0.2mol/L(AA),2mol/L (ACH),AA 的滴入速度 < 20mL/min,反应终点 pH >9。
- (3) AACH 在 250℃ 热解,然后升温至 1100℃ 煅烧 1h。

参考文献:

- [1]谢冰,章少华. 纳米氧化铝的制备及应用[J]. 江西化工, 2004(1);21~25.
- [2]徐长耀,陈博. 煤矸石提铝与溶胶凝胶法合成纳米 α Al_2O_3 的研究[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2004,34

- (3);487.
- [3] 薛茹君,朱克亮. 煤系高岭岩制取氯化铝和水玻璃实验 [J]. 矿物学报,2001,21(2):169~173.
- [4] 田永淑. 煤矸石制取特种氧化铝的试验研究[J]. 中国资源综合利用,2000(12);13~15.
- [5]申小清,李中军,要红昌,等.碳酸铝铵热分解制备纳米 氧化铝粉体[J].无机化学学报,2003,19(6):650~654.
- [6]杨晔,吴玉程,李勇,等. 碳酸铝铵低温热分解制备 α Al₁O, 超细粉末[J]. 过程工程学报,2002,2(4):325 ~ 329
- [7]李云,吴平程,杨晔,等. 前驱体碳酸铝铵的制备及相变研究[J]. 合肥工业大学学报(自然科学版),2004,27(5):478~481.
- [8]马珑,沈利亚,李建功. 不同升温方式对碳酸铝铵热分解制备纳米 α Al₂O₃ 粉体的影响[J]. 兰州大学学报(自然科学版),2004,40(1);26~29.
- [9] 黄伦光,庄海兴. 溶剂萃取法从含铁硫酸铝溶液中除铁的工艺研究[J]. 湿法冶金,1998(2):1~10.
- [10]沈纬,王英,傅洵. 硫酸铝生产过程中的萃取法除铁 [1]. 应用化学,2002,19(5);464~467.

Experimental Research on the Preparation of Ultra – fine Alumina from Kaolinite in Coal Measures

XUE Ru-jun^{1,2}, CHEN Xiao-ling¹, WU Yu-cheng²

(1. Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui, China;

2. Hefei University of Technology, Hefei, Anhui, China)

Abstract: The Al₂(SO₄)₃ crude solution was obtained from kaolinite in coal – measures by acid leach. Then the processing technologies such as extracting – iron with the mixed extractant N1923 – P₅₀₇, filtering to desilication with activated carbon, co – precipitation to synthesize AACH crystal, and thermal decomposition calcination, etc were carried out to prepare high purity and ultra – fine alumina. The influence of the pH value of the aqueous phase and the extracting time on extracting – iron efficiency was discussed when three – stage counter – flow extraction with the mixed extractant was carried out. Thermal decomposition property was studied by TG – DTA. The phase and the particle size of the precursor and its calcination products were characterized by XRD and TEM. The purity of the ultra – fine alumina was determined by ICP. The analysis results shows that the extraction yield of iron is 99.2%. The purity of AACH satisfies the demand of preparing high purity and ultra – fine alumina, and the product is of a 70nm particle size, 99.95% purity alumina.

Key words: Kaolinite in coal measures; Ultra - fine alumina; Extraction separation of Fe(■), AACH