

一水硬铝石型高钛铝土矿中钛的赋存状态研究

郑晓倩¹, 金会心^{1,2}, 杨松¹, 肖冲¹, 吴宝珍¹

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要:本文采用常规化学分析方法以及 XRD、偏光显微镜、扫描电镜等现代先进分析检测仪器对云南一水硬铝石型高钛铝土矿的化学成分、物相组成、显微形貌进行研究,并结合扫描电镜元素分布图深入分析钛的赋存状态。结果表明,该矿石为高钛高铝硅比型铝土矿, TiO_2 含量高达 8.23%, Al_2O_3 含量 58.02%, SiO_2 含量 6.69%, A/S 为 8.68;矿石中还含有一定量的铁组分, Fe_2O_3 含量为 14.51%。矿石中含钛矿物主要以锐钛矿为主,其次也存在一定量的钛铁矿和少量的板钛矿,含钛矿物以规则或不规则团块或包裹形式嵌布矿石基体中。

关键词:铝土矿;含钛矿物;赋存状态

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.05.014

中图分类号:TD989,P86 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)05-0063-04

据报道,2015 年世界铝土矿资源的储量现在大约为 280 亿 t,我国约为 8.3 亿 t,其中一水硬铝石型铝土矿的储量占全国总储量的 90% 以上,铝土矿中 TiO_2 含量大于 4% 的为高钛铝土矿,其在我国的储量能达到上亿吨,以贵州、云南地区储量丰富^[1-3]。铝土矿中的含钛矿物主要以锐钛矿、金红石、板钛矿形式存在,还存在少量的无定形二氧化钛^[4-5]。对一水硬铝石型铝土矿溶出,含钛矿物溶出过程中会与铝酸钠溶液中的游离 Na_2O_k 反应生成钛酸钠晶体,钛酸钠晶体并吸附在铝土矿的表面,形成一层薄膜而阻止了铝土矿与碱液的反应,使得铝土矿的溶出性能严重下降并造成大量碱耗^[6-7]。在实际工业生产中一般采用添加石灰的方式来缓解钛矿物的危害^[8],但 TiO_2 会与 CaO 生成不溶解的钙钛化合物,这些化合物会在换热表面生成结疤,清理结疤会增加企业人力、财力的投入,影响严重时甚至会导致停产。目前,已有研究表明,含钛矿物的溶解动力学是确定钛矿物的存在是否会影响铝矿物溶出的重要因素之一,锐钛矿会严重影响氧化铝的溶出,而金红石、板钛矿对氧化铝的溶出的影响较小^[9-10]。李小

斌等人基于温度、溶出时间等条件下对纯锐钛矿型一水硬铝石型在高压溶出过程中的反应性能的影响进行了研究,初步确定了锐钛矿的反应机理^[11]。因此了解一水硬铝石型高钛铝土矿含钛矿物的赋存状态,对缓解我国铝土矿的供求矛盾有重要指导意义。

1 试验部分

1.1 原料制备

以云南某地高钛铝土矿为试验原料,样品经破碎、盘磨、球磨处理得到矿石粒度-0.075 mm 80% 以上,经四分法取样后用于矿石的化学成分分析和 XRD 物相分析;另取样品经切片抛光制成光薄片,用于偏光显微镜、扫描电镜进行形貌分析。

1.2 分析检测仪器

试验所用设备有颚式破碎机、球磨机、T6 新悦-可见分光光度计、X 射线衍射仪(X Pert Powder)、SUPRA40 型热场发射扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、Nikon-LV100POL 偏光显微镜(Y-02)。

1.3 分析方法

样品化学成分测定采用 YS/T575-2007《铝土

收稿日期:2016-09-19;改回日期:2016-10-14

基金项目:国家自然科学基金(51564003),国家自然科学基金(51364005),黔教合 KY 字[2014]222 以及黔科合人才团队(2015)4005 号

作者简介:郑晓倩(1991-),女,硕士,研究方向为复合矿物冶炼与伴生元素提取。

通讯作者:金会心(1972-),女,博士,教授,研究方向为资源综合利用。

矿石化学分析方法》分析标准,测定高钛铝土矿中的 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 含量;采用 X 射线衍射仪分析矿样物相组成;以 GB/T17412.1、GB/T17412.2、GB/T17412.3-1998、DZ/T0130.9-2006 为鉴定标准,采用偏光显微镜分析矿石的形貌、嵌布结构等;通过热场发射扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪分析和验证矿石中的含钛矿物。

2 结果与讨论

2.1 矿石的化学成分分析

该高钛铝土矿的化学分析结果见表 1。

表 1 化学成分分析结果/%

Table 1 Results of chemical composition analysis				
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$
58.02	6.69	14.51	8.23	8.68

从表 1 可以看出,该矿为高钛高铝硅比型的铝土矿。

2.2 矿石的物相组成分析

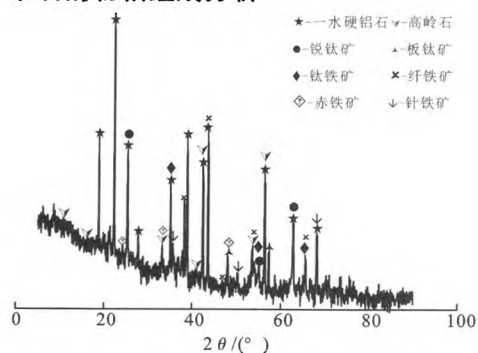


图 1 高钛铝土矿的 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD analysis of high titanium bauxite

表 2 矿物半定量分析

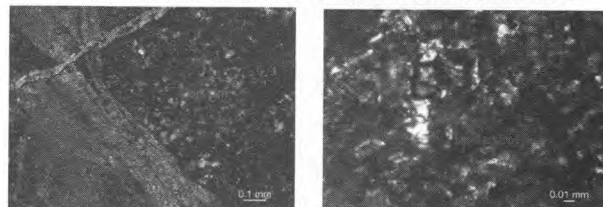
Table 2 Mineral semi-quantitative analysis							
矿物成分	一水硬铝石	锐钛矿	板钛矿	钛铁矿	纤铁矿	针铁矿	赤铁矿
相对含量/%	50	6	3	3	8	3	23

原矿的 XRD 分析衍射图见图 1,矿物的半定量分析见表 2。结合 XRD 图可以看出矿石中的钛矿物以锐钛矿为主,相对原子百分含量达到 6%,其次也存在一定量的钛铁矿和少量的板钛矿,铝矿物主要为一水硬铝石,含硅矿物主要为高岭石,含铁矿物主要以赤铁矿为主,也存在一定量的纤铁矿和少量针铁矿,此外,还偶见磁铁矿、金红石、准埃洛石、镁铁尖晶石零星分布,该矿石属于一水硬铝石型高钛铝土矿。

2.3 矿石的偏光显微镜分析

一水硬铝石型高钛铝土矿的形貌、嵌布结构等特征见图 2。

显微镜下,矿物成分主要为一水硬铝石及粘土矿物等。一水硬铝石为半自形板状,粒度 $0.004 \sim 0.06 \text{ mm}$ 不等紧密镶嵌分布。粘土矿物为显微鳞片状、蠕虫状水云母等,长径 $<0.02 \text{ mm}$,不均匀混杂硬水铝石分布或聚集为脉状分布。赤铁矿、褐铁矿为细小鳞片状 ($<0.02 \text{ mm}$)、非晶质胶状,多彼此连生,聚集为不规则团块、条带状、脉状分布;部分具黄铁矿假象,星散分布。部分褐铁矿为非晶质胶状,不均匀混染硬水铝石分布。由于切的薄片为磨制较厚的探针片,且含大量氧化铁质,显微镜下难于辨认出含钛矿物;其中部分样品的待定矿物星散分布或相对富集伴随粘土质条带分布,推测可能为含钛矿物,所以后续对矿样进行了扫描电镜分析来综合判断待定矿物。



透射光(-)10x10

透射光(-)10x50

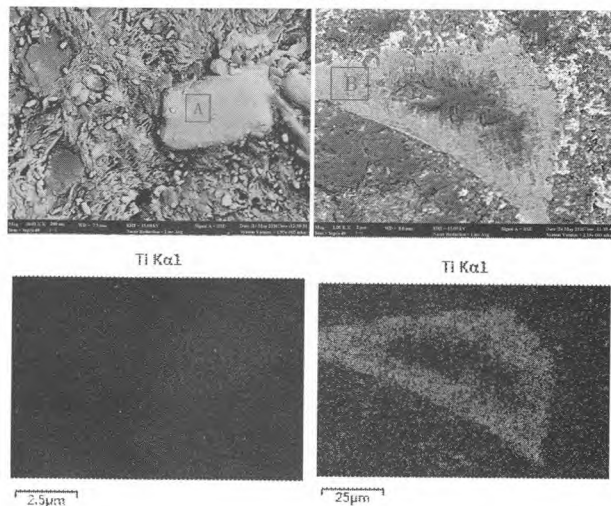
图 2 矿石矿物特征

Fig. 2 Minerals characteristics of ores

(Clay 为粘土, Dsp-Lim 为硬水铝石, Lim 为褐铁矿, Undetermined 为待定矿物)

2.4 矿石的扫描电镜分析

为了鉴定出含钛矿物的矿物形态、结构以及元素分布规律,对样品喷黄金后选取有代表性的面进行扫描电镜分析,面 1、面 2、面 3 内元素的分布以及 A、B、C 区域内 SEM 谱图见图 3。



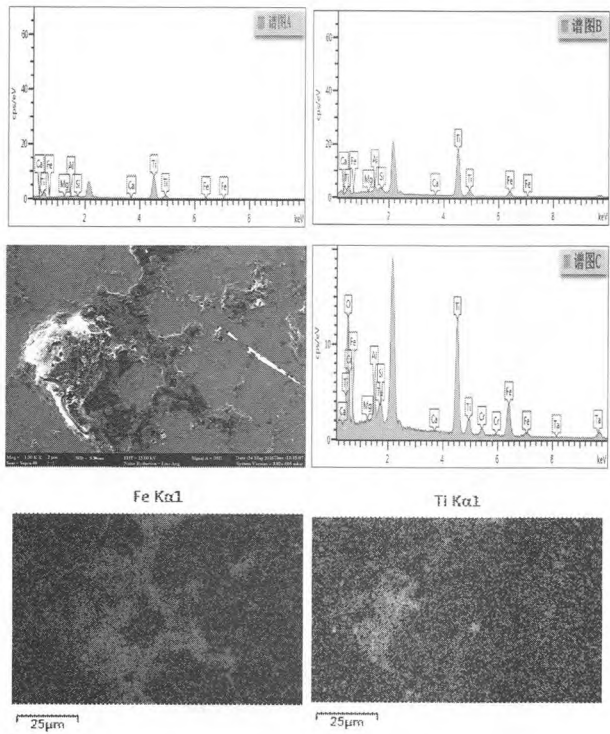


图3 SEM谱图及元素分布

Fig. 3 SEM spectra and element distribution

BSD 图片上铁含量越高的则显示出的颜色越亮,铝含量越高则显示出的颜色越暗,钛铁含量较高的区域则呈现灰色。谱图上未标注的高峰为金峰,A、B、C 区域内各元素的原子百分比见表 3,通过镜下观察,结合谱图和元素的原子百分比以及 XRD 分析结果,得出如下结论。

表 3 样品能谱分析数据

Table 3 The sample spectrum analysis data

元素	A	B	C
Al	1.93	5.84	9.14
Si	0.85	2.51	4.30
Ti	97.21	74.35	55.40
Fe	0.00	16.36	30.22
Ca	0.00	0.29	0.20
Mg	0.00	0.65	0.77
总量	100.00	100.00	100.00

(1)根据 SEM 下 1 号和 2 号面的 BSD 图片和钛元素分布,灰白色亮色区域和 Ti 元素分布几乎重合,轮廓清晰,分布性明显。结合原子百分比和谱图,A 区域 Ti 含量 97.21%,Al、Si 等元素含量较低,结合 XRD 分析,A 区域为锐钛矿,呈片状,形状规则,深灰色区域 B 中 Al、Si 元素含量较多,主要成分为高岭石,Al 元素和 Ti 元素交叉分布。

(2)2 号面内钛元素分布明显,区域 B 内钛含量

74.35%,铁含量 16.36%,结合 XRD 分析,主要成分为锐钛矿,含少量板钛矿、钛铁矿,颜色相同区域成分相似。中间部分的暗灰色区域的铝、铁、硅元素含量都高且均匀,颜色最深的灰色为铝矿物,主要为一水硬铝石。

(3)3 号面的 BSD 图片和钛、铁元素分布图相对比,发现部分区域内钛元素和铁元素分布呈现相关性,C 区域内钛元素和铁元素分布有大量重合部分,且钛元素和铁元素含量都较高,分别为 55.40%和 30.22%。谱图 C 上显示钛的峰值最大,其次为铁,结合 XRD 分析结果判断 D 区域主要矿物为钛铁矿。

3 结 语

(1)对矿石进行化学成分分析,TiO₂ 含量高达 8.23%,Al₂O₃ 含量 58.02%,SiO₂ 含量 6.69%,A/S 为 8.68;其次,矿石中含有一定量的铁组分,Fe₂O₃ 含量为 14.51%。为高钛高铝硅比型的铝土矿。

(2)对矿石进行 XRD 分析,其中含钛矿物主要以锐钛矿为主,其次也存在一定量的钛铁矿和少量的板钛矿,含铝矿物主要为一水硬铝石,含硅矿物为高岭石,含铁矿物以赤铁矿为主,也存在少量纤铁矿和针铁矿。

(3)对矿石进行偏光显微镜和扫描电镜分析,发现了含钛的独立矿物,含钛矿物以规则或不规则团块或包裹形式嵌布矿石基体中,确定偏光显微镜分析中的待定矿物为含钛矿物,且含钛矿物主要以锐钛矿形式存在,其次也存在一定量的钛铁矿和少量的板钛矿。

参考文献:

- [1]张吉龙,张伦和.铝土矿资源合理开发与利用[J].轻金属,2012,3(2):3-11.
- [2]张伦和.铝土矿资源合理开发与利用[J].轻金属,2012(2):3-11.
- [3]杨纪倩.我国铝土矿与氧化铝生产的现状与探讨[J].世界有色金属,2006(11):17-19.
- [4]王一雍,张延安,陈霞,等.我国铝土矿溶出技术的发展趋势[J].世界有色金属,2006(1):25-27.
- [5]李续平,周在毅,氧化铝蒸发节能降耗途径的探讨[J].轻金属,2006(8):37-38.
- [6]马海珠.氧化铝生产过程结疤防治的应用基础研究[D].贵阳:贵州大学,2015.45-63.
- [7]International Journal of Mineral Processing,2009,93(2):135-140.

(下转 84 页)

- [7] 王长龙,倪文,乔春雨,等. 铁尾矿加气混凝土的制备和性能[J]. 材料研究学报,2013,27(2):157-162.
- [8] 岳涛. 免蒸压粉煤灰加气混凝土开发研究[D]. 重庆:重庆交通大学. 2010.
- [9] 孙正,周威兵,朱教群,等. 免蒸压陶粒增强加气混凝土性能影响因素的研究[J]. 建材世界,2012,33(4):1-4.
- [10] 王斌. 铁尾矿加气混凝土的制备及其性能研究[D]. 沈阳:沈阳建筑大学,2014.

Experimental Study on Non-autoclaved Aerated Concrete from Molybdenum Tailings

Li Chun, Wang Enfeng, Cui Le, Cui Xiaowei, Zhang Xin, Wang Zhiyu, Guo Jialin

(Shangluo University Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo, Shannxi)

Abstract: The effect of molybdenum, cement, lime and slag on properties of autoclaved aerated concrete was studied by non-autoclaved process. The results show that with increasing of cement addition, the compressive strength of aerated concrete are increasing. With lime addition increased, the compressive strength of aerated concrete is firstly increasing and then decreasing. The dry density are all firstly decreasing and then increasing. The compressive strength of aerated concrete is obviously improved by the slag, but the dry density is increased. The best raw material rate is (molybdenum tailings:slag:cement:lime:plaster) = (40:25:10:22:3), and the addition of Al powder is 0.06%, and the ratio of water to material is 0.6. The compressive strength of aerated concrete is 3.12 MPa, and the dry density is 660 kg/m³.

Keywords: Molybdenum tailings; Aerated concrete; Non-autoclaved; Slag powder

(上接 65 页)

- [8] REDDYBR, MISHRASK, BANERJEE G N. Kinetics of leaching of a gibbsitic bauxite with hydrochloric acid[J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1):131-138.
- [9] 尹中林,顾松青. 石灰添加方式对一水硬铝石型铝土矿浆预热过程结疤的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5):910-914.
- [10] R. Chester, F. Jones, M. Loan, A. Oliveira, W. R. Richmond. The dissolution behaviour of titanium oxide phases in synthetic Bayer liquors at 90°C[J]. Hydrometallurgy, 2008(3):734-737.
- [11] Li Ziaobin, Fu Weian, Zhou Qiusheng. Reaction behavior and mechanism of anatase in digestion process of diasporic bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(1):142-146.

Research on the Form of Occurrence of Itanium in Diasporic Bauxite with High Tannium

Zheng Xiaoqian¹, Jin Huixin^{1,2}, Yang Song¹, Xiao Chong¹, Wu Baozhen¹

(1. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou, China;

2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: In this paper, the conventional chemical analysis method, XRD, polarizing microscope, scanning electron microscopy (SEM) and other modern advanced analytical instrumentation are used for the the chemical composition research, phase composition and microstructure morphology of Yunnan diasporic high titanium bauxite. At the same time, the occurrence state of titanium is analyzed by scanning electron microscope (SEM) element distribution graph. Results indicate that the ore belongs to bauxite of high titanium and high A/S. In the ore, the content of TiO₂, Al₂O₃, and SiO₂ is respectively 8.23%, 58.02% and 6.69%, and A/S is 8.68. Beyond that, the ore contains a certain amount of iron. The content of Fe₂O₃ is 14.51%. Ti-containing mineral in the ore is mainly the form of anatase, followed by a certain amount of ilmenite and a small amount of plate titanium ore, and they are embedded in the substrate of ore in the form of regular or irregular clumps or inclusions.

Keywords: Bauxite; Titanium mineral; Occurrence state