

明矾制备氧化铝和硫酸钾的试验研究*

王瑞永

(紫金矿业低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室,福建 上杭,364200)

摘要:以明矾为原料,采用焙烧—浸出—结晶的工艺路线制备氧化铝和硫酸钾,研究了明矾焙烧过程温度、时间及明矾焙砂浸出温度、时间、液固比等因素对氧化铝产品质量及回收率的影响。优化工艺条件下试验结果表明,氧化铝和硫酸钾的回收率均在90%以上,得到的 α -氧化铝、硫酸钾化学成分分别符合GB/T 24487-2009(AO-3)、GB 20406-2006的要求。

关键词:明矾;制备;氧化铝;硫酸钾;焙烧;浸出

中图分类号:TF803.2⁺2;TQ443.6 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2012)05-0030-04

Experimental Research on Roasting - Water Leaching - Crystallization

Process to Produce Alumina and Potassium Sulfate from Alum

WANG Rui - yong

(State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low - Grade Refractory Gold Ores, Shanghang, Fujian 364200, China)

Abstract: In this paper, using alum as raw materials, and the roasting - water leaching - crystallization process were carried out to produce alumina and potassium sulfate. The factors impact on the quality and recoveries of alumina were studied, such as the roasting temperature and time, leaching temperature, time and liquid solid ratio of alum calcine, etc. In the optimum conditions, the experiment results showed that recoveries of alumina and potassium sulfate were more than 90%, and the chemical composition of α - alumina and potassium sulfate prepared in laboratory respectively conform the GB/T 24487 - 2009(AO - 3) and GB 20406 - 2006's requirements.

Key words: alum; preparation; alumina; potassium sulfate; roasting; leaching

我国明矾石资源丰富,居世界前列。其中大部分被加工为明矾,但由于用量不大且资源丰富,造成明矾价格低廉、市场暗淡。目前,针对明矾存在的价格低、市场暗淡的现状,研究从明矾中回收硫酸钾和氧化铝,获得“高附加值”产品,已越来越引起人们的重视。

钾盐是中国最为紧缺的两种非金属产品之一。近年我国缺钾的耕地面积日益增加,但由于经济、技

术等原因,每年都需要大量进口钾肥。同时,我国虽然是氧化铝和金属铝的生产和消费大国,但铝土矿整体质量差、加工困难、能耗大的一水硬铝石矿占全国总储量的98%以上。因此,研究以明矾为原料获得其下游产品硫酸钾和氧化铝具有重要的意义。

本文以温州的明矾为试验原料,采用焙烧—水浸—结晶的工艺制备氧化铝和硫酸钾,主要考察了工艺过程中各因素对氧化铝的产品质量及回收率的

* 收稿日期:2012-08-15;修回日期:2012-09-10

基金项目:福建省杰出青年基金项目(编号:2011J0103)

作者简介:王瑞永(1981-),女,硕士,工程师,主要从事冶金、资源综合利用等方面的研究工作。

影响,并对氧化铝和硫酸钾的产品进行分析研究。

1 试验部分

1.1 试验原料

明矾原料来源于温州矾矿生产的明矾,明矾的多元素分析结果见表1。

项目	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Ga(10 ⁻⁶)
含量	99.88	<0.01	0.002	0.031	<0.1

从表1结果可知,明矾的纯度达99.88%,对氧化铝产品质量有影响的硅、铁、钠等元素含量很低。

1.2 试验方法

焙烧试验:明矾焙烧的目的使明矾分解为可溶于水的硫酸钾和不溶于水的氧化铝,固液分离后可实现钾和铝的分离^[1]。明矾置于刚玉坩埚内,在KSS-1600℃型马弗炉中焙烧脱水、脱硫酸,焙烧完成后计量焙砂产率,研究焙烧温度和时间对氧化铝质量及回收率的影响。

水浸试验:明矾焙砂置于500 ml烧瓶中,采用JJ-1精密增力电动搅拌器搅拌水浸,KDM型调温加热套控制加热温度,浸出后固液分离,计量浸出渣率,研究不同浸出温度、时间和液固比对氧化铝质量及回收率的影响。

1.3 试验流程

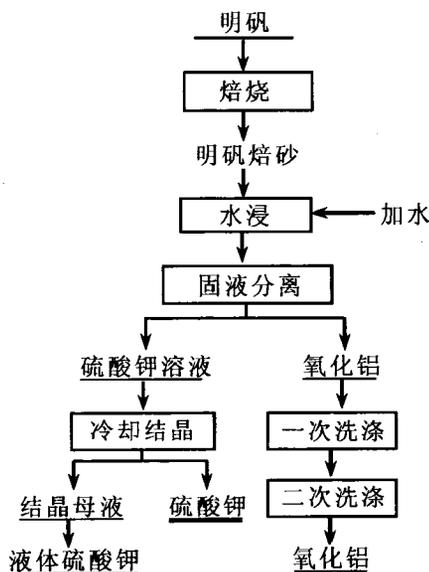


图1 明矾制备硫酸钾和氧化铝的工艺流程

明矾焙烧—水浸—结晶制备硫酸钾和氧化铝的工艺流程如图1所示。

2 试验结果与讨论

2.1 焙烧条件研究

2.1.1 焙烧温度条件试验

焙烧条件:焙烧时间2 h,焙烧温度分别为800、900、1 000、1 100、1 200℃。

浸出条件:浸出温度90℃、浸出时间1 h、L/S=3、搅拌速率300 r/min,试验结果如表2所示。

焙烧温度/℃	焙砂产率/%	Al ₂ O ₃ 纯度/%	杂质含量/%				Al ₂ O ₃ 回收率/%
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
800	57.25	49.50	11.61	0.12	0.1	0.54	65.25
900	33.00	97.95	0.47	0.2	0.32	1.06	97.06
1000	29.12	98.69	0.42	0.12	0.064	0.71	95.99
1100	29.12	99.66	0.05	0.094	0.068	0.13	96.03
1200	29.92	99.65	0.06	0.19	0.071	0.029	94.21

注:依据GB/T 24487-2009,氧化铝的纯度为100%减去表中所示的各杂质含量总和的余量,下同。

从表2可见,在温度为800℃时,焙砂产率较高,说明明矾的焙烧脱水、脱硫酸不完全,氧化铝的纯度很低。根据文献^[2]中明矾热分析的介绍知,明矾的最后一个吸热峰位于855℃,因此,在温度低于855℃时明矾的脱出硫酸反应尚未进行。继续升高温度,当焙烧温度在900~1 100℃范围内,氧化铝的纯度随温度升高而增加,在1 100℃时达到最高,为99.66%,同时氧化铝的回收率较之800℃焙烧时也有明显的提高;但是回收率的变化趋势无规律可循,可能原因是氧化铝的回收率很高,而每次水浸试验取样品50 g,同时水浸渣率相对较低,由于试验操作或电子秤等原因导致氧化铝的回收率数值会左右波动。当温度升高至1 200℃,氧化铝的纯度基本没有增加,相反还有下降的趋势,可能原因是温度过高,焙烧过程使用的设备中的SiO₂等易进入明矾焙砂中。从氧化铝的纯度、能耗及成本等方面综合考虑,选择焙烧温度1 100℃。

2.1.2 焙烧时间条件试验

焙烧条件:焙烧温度1 100℃,焙烧时间分别为1、1.5、2、2.5、3 h。浸出条件同2.1.1。试验结果如表3所示。

表3 焙烧时间试验结果

焙烧时间/h	焙砂产率/%	Al ₂ O ₃ 纯度/%	杂质含量/%				Al ₂ O ₃ 回收率/%
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
1.0	28.29	99.10	0.22	0.17	0.2	0.31	90.09
1.5	30.12	99.31	0.17	0.17	0.15	0.20	91.18
2.0	29.12	99.64	0.05	0.094	0.09	0.13	96.01
2.5	30.12	99.48	0.11	0.14	0.12	0.15	91.34
3.0	29.87	99.54	0.16	0.076	0.07	0.15	95.02

由表3可见,焙烧时间对氧化铝纯度的影响不是很大,但是当焙烧时间低于1.5 h时,杂质K₂O和SiO₂以及灼减量都较高,可能是时间不足导致焙烧不是很充分。但是氧化铝的回收率的变化趋势无规律可循,可能原因与2.1.1节分析相同。从制备高品质的氧化铝方面考虑,选择焙烧时间为2 h。

2.2 明矾焙砂浸出条件试验研究

选取焙烧温度100℃,焙烧时间2 h为条件,焙砂产率为29.12%。制备一批明矾焙砂进行水浸制备硫酸钾和氧化铝试验。明矾焙砂的多元素分析结果如表4所示。

表4 明矾焙砂多元素分析结果 /%

项目	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O
含量	34.02	36.78	28.20	0.42	0.36	0.08

2.2.1 明矾焙砂浸出温度条件试验

浸出条件:浸出时间1 h、L/S=3、搅拌速率300 r/min,浸出温度分别为30、45、60、75、90℃,试验结果如表5所示。

表5 浸出温度条件试验结果

浸出温度/℃	水浸渣率/%	Al ₂ O ₃ 纯度/%	杂质含量/%				Al ₂ O ₃ 回收率/%
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
30	36.2	97.29	2.13	0.092	0.39	0.1	95.29
45	36.0	98.60	0.84	0.072	0.4	0.093	96.03
60	35.8	99.03	0.43	0.078	0.35	0.11	95.92
75	34.8	99.44	0.33	0.077	0.054	0.095	93.63
90	34.8	99.50	0.27	0.088	0.062	0.085	93.68

由表5可见,随着浸出温度增加,氧化铝的纯度也逐渐增加,各杂质的含量也依次降低。且温度越高,硫酸钾溶液自然结晶硫酸钾时的温度差越大,有利于硫酸钾晶体的析出,综合考虑氧化铝的质量及硫酸钾结晶等方面,选择浸出温度为90℃。

2.2.2 明矾焙砂浸出时间条件试验

水浸条件:浸出温度90℃、L/S=3、搅拌速率300 r/min,浸出时间分别为15 min、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 h,试验结果如表6所示。

表6 浸出时间条件试验结果

浸出时间/h	水浸渣率/%	Al ₂ O ₃ 含量/%	杂质含量/%				Al ₂ O ₃ 回收率/%
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
15 min	36.0	98.41	1.02	0.19	0.22	0.16	95.85
0.5	35.8	99.08	0.41	0.2	0.2	0.11	95.97
1.0	37.4	99.20	0.43	0.11	0.2	0.06	96.06
1.5	35.6	99.18	0.41	0.18	0.2	0.03	95.53
2.0	36.4	99.19	0.4	0.14	0.19	0.08	96.08
2.5	35.8	99.11	0.4	0.13	0.2	0.16	96.00

由表6可见,当浸出时间很短,为15 min时,氧化铝中的杂质K₂O的含量较高,导致氧化铝的纯度偏低。继续延长浸出时间至0.5 h以上,氧化铝的纯度和回收率的变化不是很大,当水浸时间为0.5 h时,得到的氧化铝的试验指标良好,回收率也接近96%。因此,从节约能耗方面考虑,选择浸出时间为0.5 h。

2.2.3 明矾焙砂浸出液固比条件试验

水浸条件:浸出温度90℃、浸出时间为0.5 h、搅拌速率300 r/min、浸出的液固比分别为2、3、4、5、6。试验结果如表7所示。

表7 浸出液固比条件试验结果

浸出液固比	水浸渣率/%	Al ₂ O ₃ 含量/%	杂质含量/%				Al ₂ O ₃ 回收率/%
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
2	35.8	98.51	0.95	0.12	0.27	0.11	92.75
3	37.4	99.08	0.45	0.10	0.22	0.06	94.90
4	35.6	99.07	0.44	0.12	0.22	0.03	93.82
5	36.4	99.04	0.46	0.11	0.24	0.08	94.86
6	35.8	98.92	0.47	0.23	0.23	0.16	94.74

由表7可见,当液固比达到3后,再增加液固比对氧化铝的质量影响不是很大。得到的各试验指标较好,从能耗及硫酸钾溶液浓缩结晶等方面综合考虑,选择浸出的液固比为3。

2.3 综合条件试验

明矾在焙烧—水浸—结晶的最优条件下进行综合条件试验,综合条件试验共进行4组,每组试验得到的浸出渣送样检测,各组氧化铝的试验指标结果

如表8所示。每组的浸出液混合在一起自然冷却结晶硫酸钾。

表8 明矾的综合条件试验结果 /%

试验序号	水浸渣率	Al ₂ O ₃ 含量	杂质含量				Al ₂ O ₃ 回收率
			K ₂ O	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	LOSS	
1	35.4	99.04	0.46	0.11	0.27	0.12	94.86
2	35.2	99.04	0.49	0.12	0.24	0.11	94.32
3	35.4	99.01	0.55	0.11	0.23	0.1	94.83
4	35.4	98.95	0.52	0.14	0.25	0.14	94.77
平均值	35.35	99.01	0.51	0.12	0.25	0.12	94.70

由表8可见,综合条件试验的效果较好,各组氧化铝的含量和回收率的指标基本平衡,可为下一步的扩大试验提供技术支撑。综合试验取平均值后得氧化铝的纯度和回收率分别为99.01%、94.70%。

2.4 氧化铝产品 XRD 测试

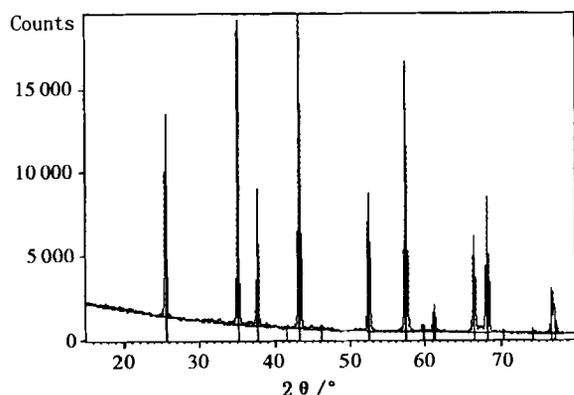


图2 氧化铝产品的XRD检测图谱

从图2中的XRD图谱可看出,典型的特征峰 d 值0.1959、0.1941、0.17、0.1323 nm; 2θ 为43.30、35.11、57.45、25.54°。这里给出 2θ 所用的X射线为Cu靶的 $K\alpha$ 线。可知氧化铝为 α -Al₂O₃,结晶良好,衍射峰很尖锐。 α -Al₂O₃属三方晶系,在铝的氧化物中是最稳定的相,具有熔点高、硬度大、耐磨性好、机械强度高、电绝缘性好、耐腐蚀等性能,是制造纯铝系列陶瓷、磨料、磨具及耐火材料的理想原料。

2.5 硫酸钾和氧化铝产品质量分析

在明矾焙烧—水浸—结晶最优条件下,得到氧化铝、硫酸钾两种产品质量分析结果如表9和表10所示。

表9 试验制备的氧化铝的分析结果 /%

指标名称	实验室氧化铝	GB/T 24487-2009(AO-3)
Al ₂ O ₃	99.47	≥98.4
SiO ₂	0.06	≤0.06
Fe ₂ O ₃	0.004	≤0.03
K ₂ O	0.42	≤0.70
灼减量	0.041	≤1.0

表10 试验制备的硫酸钾的分析结果 /%

指标名称	实验室硫酸钾	GB 20406-2006(粉末状优等品)
K ₂ O	53.75	≥50.0
Cl ⁻	0.02	≤1.0
水分	0.2	≤0.5
游离酸	0.01	≤1.0

从表9、表10中知,试验制备的氧化铝和硫酸钾分别达到了GB/T 24487-2009(AO-3)、GB 20406-2006的国标要求。

3 结论

(1)明矾焙烧试验结果表明,明矾的最佳焙烧温度为1100℃,焙烧时间为2h,该焙烧条件下明矾焙砂的产率为29.12%。

(2)熟料水浸结果表明,在浸出温度90℃、时间为0.5h、液固比为3时,得到的氧化铝的纯度为99.01%,回收率为94.70%;硫酸钾中K₂O的含量为53.75%,回收率为99.50%。

(3)化学分析及XRD分析表明,制备的产品符合国标要求。制备的氧化铝为最稳定的相 α -Al₂O₃,硫酸钾符合农业用硫酸钾中的粉末优等品的要求。

(4)明矾焙烧—水浸—结晶生产氧化铝和硫酸钾具有工艺简单、不需要添加任何试剂、无需进行杂质分离等优点,且制备的氧化铝、硫酸钾产品均符合国标要求。

参考文献:

- [1] 叶钊,赵景总,廖骥,等.明矾制硫酸钾和氧化铝的研究[J].福州大学学报(自然科学版),1996,24(1):104-107.
- [2] 傅培鑫.明矾石综合利用物理化学原理[M].香港:香港出版社,2005:169-169.