

明矾石综合利用途径的探析 和热熔提 Al 的试验研究

朱继存

(安徽合肥工业大学资源与环境科学系, 合肥, 290009)

摘 要 明矾石综合利用的研究, 有多种方法可供参考, 通常是利用明矾石中的 K、S、Al 三种元素。碱熔法从明矾石中提 Al 的试验研究确定了从明矾石中提 Al 的物理工作参数和综合利用明矾石的方向。

关键词 明矾石, 综合利用, 碱熔实验, Al_2O_3 的转换率, 4A 沸石

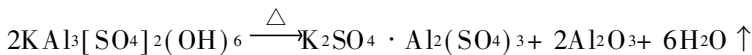
1 明矾石综合利用方法简述和分析

作为一种化肥、化工和冶金的综合资源, 明矾石的利用和开发, 有很多有益的研究。归纳起来, 可以分为三种。

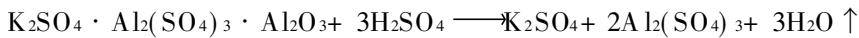
1.1 酸法从明矾石中提 K、Al

基本原理和工艺流程是:

(1) 明矾石脱水焙烧



(2) 用 H_2SO_4 浸取



(3) 过滤加压水解



(4) 碱式明矾锻烧, 加水溶解, 可将 K_2SO_4 和 Al_2O_3 分离。

酸法利用了明矾石本身固有的酸性, 工艺过程中硅、铝分离简单, 但设备材料的腐蚀问题严重, 酸根不容易回收。另外, SO_2 将矿石中的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 易进入溶液, 铝盐中除铁困难。

实验 胡宗军, 侯向辉, 俞志敏指导。

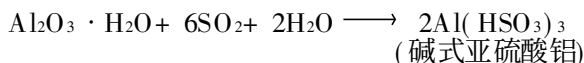
收稿日期 1998-09-23 改回日期 1998-10-20

作者简介: 朱继存, 男, 1945 年生。讲师, 矿物岩石材料和矿产综合利用研究。

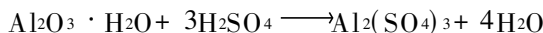
1.2 酸碱法制钾氮混肥和冶金级 Al_2O_3

基本原理和工艺流程是:

- (1) 明矾石脱水焙烧;
- (2) 熟料粉碎, 在水中通入氨气;
- (3) 过滤制钾、氮混肥;
- (4) 含氧化铝渣通入 SO_2 ,



- (5) 用 H_2SO_4 处理,



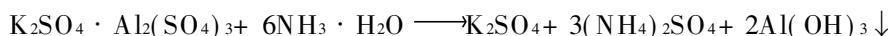
(6) 碱式亚硫酸铝和硫酸铝在混合器内反应生成碱式硫酸铝作铝盐原料或进一步加工成冶金级的 Al_2O_3 。

酸碱法的缺点在于工艺流程过长。如果要得到冶金级的 Al_2O_3 , 需要添加多种原料配合。此外, 循环母液中铁的富集问题亦未能很好地解决。

1.3 碱法综合利用明矾石中的 K、S、Al

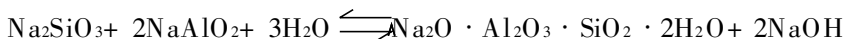
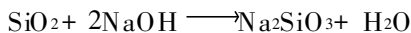
1.3.1 氨碱法 基本原理和工艺流程是:

- (1) 明矾石经脱水焙烧后用氨溶液浸取,



过滤后过滤液浓缩结晶得钾氮肥;

- (2) 滤渣碱浸



- (3) 脱硅,

- (4) 分解



- (5) 过滤焙烧得 Al_2O_3 。

1.3.2 碱浸法 工艺流程示图 1

碱浸法是在氨碱法综合利用明矾石基础上发展起来的一种方法。和氨碱法不同, 矿石经过焙烧后的熟料直接水浸提取 K_2SO_4 , 而提取 Al_2O_3 的工艺没有什么变化。二次世界大战后, 随着流态技术的出现, 碱浸法的研究在前苏联实现了工业化, 也是综合利用明矾石中唯一的实现了工业化的方法。因为是用 SO_2 作还原剂焙烧, 所以也叫还原热解碱浸法。

该法有以下不足: 碱耗过大, 实际碱耗约为理论碱耗的 3.8 倍; Al_2O_3 的回收率不甚理想。

2 实验部分

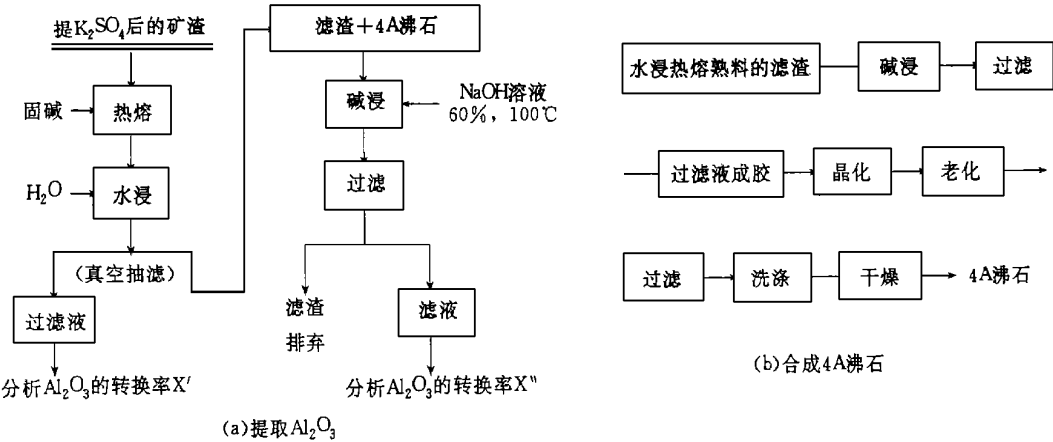


图2 明矾石提Al试验工艺流程图

Fig 2 Flow chart for Al- extraction form alunite

2.5 试验方法

固碱和提取 K₂SO₄ 后的矿渣, 按不同的配比(摩尔比) 混合拌匀送入马弗炉, 在不同的温度下, 用不同的时间进行碱熔处理, 摸索从提取 K₂SO₄ 后矿渣中提取 Al₂O₃ 的最佳物理工作参数。每组试验均测定 Al₂O₃ 的转换率 X ; 在 Al₂O₃ 的转换率 X 最大的工艺条件下, 测定 Al₂O₃ 的转换率 X''。

Al₂O₃ 滴定度的标定, 采用 GB4581. 1~4581. 11—14 中的容量法。

2.6 结果与分析

试验数据列表 2。

表 2 Al₂O₃ 转换率的实验数据表

Table 2 Al₂O₃ transfer ratio

温度/℃	固碱/(mol)\样品(mol)	时间/h	Al ₂ O ₃ 的转换率/%	
			X "	X
80	1/ 8	1		14. 15
200				35. 48
	1/ 16			39. 92
340	1/ 8			49. 50
400	1/ 4			
	1/ 8	0. 5	40. 56	
		1	22. 28	53. 47
		1. 5		42. 40
		2		38. 71
	1/ 12	51. 62		
	1/ 16	47. 93		
	500	1/ 8	1	44. 25
1/ 12		47. 93		
1/ 16		47. 93		

碱熔法从明矾石中提铝, 最佳工艺条件是: 固碱与样品的摩尔比为 1 比 8, 碱熔温度

400℃, 碱熔时间 1 小时。这时测得 Al_2O_3 的转换率为 75.75%。其中水浸碱熔矿渣过滤液中 Al_2O_3 的转换率 X 为 53.47%, 4A 沸石中 Al_2O_3 的转换率 X'' 为 22.28%。

3 讨论

3.1 碱熔法综合利用明矾石 Al_2O_3 转换率的影响因素

3.1.1 温度对 Al_2O_3 转换率 X 的影响 在固碱(mol)与样品(mol)之比为 1 比 8, 反应时间为 1h 的条件下以 Al_2O_3 的转换率 X 为纵坐标, 碱熔温度为横坐标作图(图 3)。十分明显, 400℃之前, Al_2O_3 的转换率 X 是随温度的升高而明显增加的; 400℃时达最大值 53.47%; 400℃之后随着温度的升高, Al_2O_3 的转换率反而明显地下降。图中不能看出在这个条件下, 500℃以后 Al_2O_3 的转换率 X 下降的情况。但有一组试验数据可以参考。即固碱(mol)与样品(mol)之比为 1 比 16, $t=1$ 时, 340℃、400℃、500℃时, Al_2O_3 的转换率 X 分别是 39.92%、47.93%、47.93%, 推测固碱(mol)与样品(mol)之比为 1 比 8, $t=1$ 时, 500℃以后 Al_2O_3 的转换率 X 也变不大。

3.1.2 碱熔时间对 Al_2O_3 的转换率 X 的影响 表 3 中仅列出了固碱与样品的量比为 1/8、碱熔温度为 400℃时, Al_2O_3 的转换率 X 的变化情况。能够看出, 0.5 小时到 1 小时, 是明显增加的; 1 小时最大; 1 小时后明显下降, 1.5 小时时下降到 42.40%; 1.5 小时后下降速度变慢, 到 2 小时下降到 38.71%。

表 3 Al_2O_3 的转换率 X 变化数值特征表

Table 3 Characteristics of X (Al_2O_3 transfer ratio) variation

Al_2O_3 的转换率 $X / \%$	40.56	53.47	42.40	38.71
相对于前一温度的差值 / %		+ 12.91	- 11.09	- 3.69
碱熔时间 / h	0.5	1	1.5	2

碱熔条件: 温度 400℃, 固碱(mol)\样品(mol) = 1/8

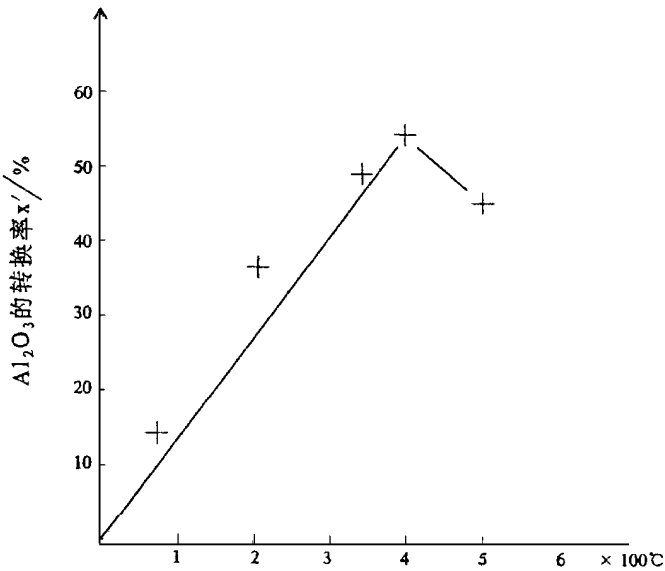
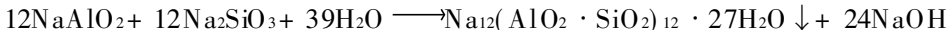


图 3 最佳工艺条件下 Al_2O_3 的转换率 X 和温度的工作关系图解

Fig 3 Plot showing relation between X (Al_2O_3 transfer ratio) and temperature under optimum condition
固碱(mol)/样品(mol) = 1/8 $t=1$ h

3.2 固碱和矿渣的化学反应

和碱浸法相同,在热熔工艺过程中,NaOH 和矿渣的化学反应也表现为:(1)NaOH 与 Al_2O_3 (包括无定形 Al_2O_3 和 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$) 作用生成偏铝酸钠(式);(2)NaOH 和 SiO_2 作用生成偏硅酸钠(式)。但这两种反应都是在固相体系中进行的。加水以后,偏铝酸钠和偏硅酸钠生成含水的碱金属铝硅酸盐沉淀物,



沉淀物经 X 射线衍射分析是 4A 沸石。

从明矾石中提取 Al_2O_3 , 应以 Al_2O_3 的转换率最大为目的。但是,如果按表 3 的数据作图 4, 明矾石矿合成 4A 沸石的碱熔时间可能是 2 小时, 图 3 推测合成 4A 沸石的温度是 500°C 。

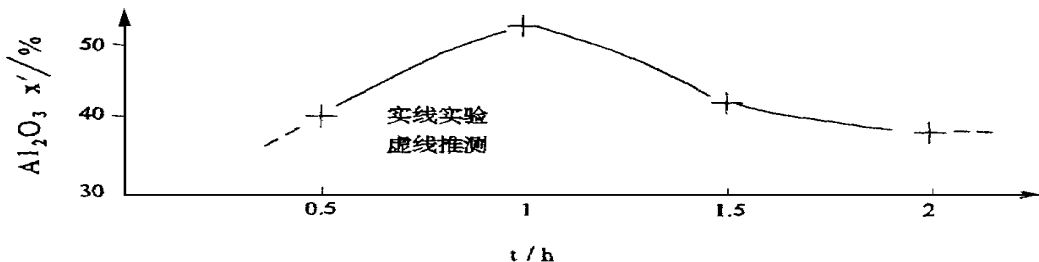


图 4 Al_2O_3 的转换率 X 随时间的变化曲线

Fig 4 X variation curve with time

固碱(mol)/样品(mol) = 1/8 温度 400°C

用明矾石矿合成 4A 沸石的研究,限于篇幅,容另文讨论。本文主要讨论从明矾中提 Al。

3.3 矿石的焙烧温度

明矾石在 500°C 左右,有一个明显的吸热反应,一般认为是脱羟温度; 760°C 左右有一个尖锐的放热峰,代表新相的生成点; 850°C 的吸热谷则是新相的分解反应,这个温度和高岭石相变为活性 Al_2O_3 或 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的温度靠近或相当。高岭石加热相变的过程,大致是 $500^\circ\text{C} \sim 570^\circ\text{C}$ 脱羟基水,相变为偏高岭石,约 1000°C 左右相变为硅铝尖晶石, 1200°C 相变为莫来石和方英石。

物相分析结果,矿石中含有一定数量的高岭土。组成高岭土的矿物成分虽然比较复杂,包括有水云母、蒙脱石、高岭石等,但以高岭石为主。高岭石并不影响明矾的工艺性质,反而产生较多的活性 Al_2O_3 , 包括 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。矿石在 900°C 温度下锻烧,能够达到这个目的。但同时也带来了一些不利的影响。高岭石在 900°C 温度下锻烧所生成的非晶质 SiO_2 和 NaOH 作用生成 NaSiO_3 , 既增加了碱耗,又使提 Al 的工艺变得复杂。笔者认为,碱浸法从明矾石中提 Al, 碱耗过大, Al_2O_3 的回收率不甚理想,主要和高岭石的含量有关。

4 结论

(1) 我国明矾石储量丰富,如福建的福鼎,浙江的平阳,安徽的庐江,研究明矾石的综合利

用有现实意义。

(2) 我国可溶性钾资源匮乏, 从明矾石中生产无氯钾肥有现实意义。

(3) 从明矾中提 Al, 可以摆脱 Al_2O_3 的来源单纯地依赖铝土矿的局面。

(4) 明矾石的综合利用方向应该是吸取相邻学科的成熟经验, 最大限度地综合利用矿石中能够被利用的组份。

参考文献

1. 张美鸽. 明矾石综合利用技术进展. 现代化工, 1991, (2)
2. 韩列钊, 等. 热分解法综合利用明矾石. 化肥工业, 1994, (6); 1995, (5); 1996(1)
3. 黄伯龄. 矿物差热分析鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1987
4. 窦涛, 等. 高岭土直接法制备洗涤用 4A 沸石的研究. 日用化学工业, 1990, (2)

DISCUSSION ABOUT MULTIPURPOSE USE OF ALUNITE AND LABORATORY STUDY ON Al EXTRACTION BY HEATING MELT METHOD

Zhu Jicun

(Resource and Environment Department of Hefei Industrial university)

Abstract

Many methods can be referred for multipurpose use of alunite. Generally, 3 elements of K, S and Al are extracted. Laboratory study on Al extraction by alkali melting method defines the working parameters and the direction for multipurpose use of alunite.

Key words alunite, multipurpose use, alkali-melting experiment, Al_2O_3 transfer ratio, 4A zeolit