

硼镁石真空铝热炼镁还原渣提取高白氢氧化铝

狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 冯乃祥
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 以煅烧硼镁石为原料真空铝热还原炼镁得到的还原渣中富含 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 该还原渣可通过氢氧化钠和碳酸钠的混合碱液溶出得到铝酸钠溶液和富硼料, 铝酸钠溶液通过碳酸化分解可制备氢氧化铝。以硼镁石铝热炼镁所得还原渣为原料, 研究了溶出温度、时间、碳酸钠及氢氧化钠质量浓度对氧化铝溶出率的影响, 并对碳分产物进行性能研究。结果表明, 在氢氧化钠质量浓度 12 g/L , 碳碱质量浓度 210 g/L , 溶出时间 120 min , 溶出温度 $95\text{ }^\circ\text{C}$, 液固比为 6 的条件下, 炼镁还原渣中氧化铝的溶出率为 85.21% 。氢氧化铝产品为 $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$, 白度大于 98, SEM 显示其晶粒小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

关 键 词: 硼镁石; 还原渣; 溶出; 碳分; 高白氢氧化铝

中图分类号: TF 111.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2014)05-0716-05

Extract of High-Whiteness Aluminum Hydroxide from Residues of Magnesium Production by Aluminothermic Reduction Szaibelyite

DI Yue-zhong, PENG Jian-ping, WANG Yao-wu, FENG Nai-xiang

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: DI Yue-zhong, E-mail: diyz@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The vacuum aluminothermic reduction process can produce magnesium metal and the reducing residue contains rich $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. The reducing residue can be solved by a mixture solution of sodium hydroxide and sodium carbonate. The filter residue is rich boron stuff and the filtrate is a solution of sodium aluminate which can be decomposed by CO_2 to obtain aluminum hydroxide. In present work the effects of leaching temperature, time, NaOH concentration and Na_2CO_3 concentration on the leaching rate of alumina were investigated systematically and the performances of aluminum hydroxide obtained were detected with the reduction residue as raw materials. The results showed that the alumina leaching rate from the residue was above 85.21% at the conditions of NaOH concentration 12 g/L , Na_2CO_3 concentration 210 g/L , leaching temperature $95\text{ }^\circ\text{C}$, leaching time 120 min and liquid-solid ratio 6. The whiteness of the aluminum hydroxide obtained was over 98. The chemical formulation of the product is $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. The SEM results showed that the grain size was less than $1\text{ }\mu\text{m}$.

Key words: szaibelyite; reduction residue; leaching; carbonation precipitation; high-whiteness aluminum hydroxide

硼镁石是我国辽宁地区特有的含硼、镁成分的矿石,其主要成分为 $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。目前我国利用硼镁石主要用于碳碱法生产硼砂,但是该工艺对硼的利用率不到 75% ,同时产生大量的硼泥,不仅浪费资源,而且污染环境。硼镁石矿的综合利用已经成为目前业内关注的重要课题^[1-2]。

张显鹏^[3]以硼镁铁矿高温熔融选择性还原

除铁后的硼渣代替部分硼酸,用于生产无碱玻璃纤维,并进行了工业化实验,由于渣中镁含量偏高,影响了该工艺的推广。但是该结果为硼镁石的高效利用提供了思路,即通过真空热还原的方式实现硼镁分离,得到金属镁和富硼料。武小雷等^[4-5]对真空热还原法实现硼镁石和硼泥中的硼镁分离进行了深入研究,发现以硅为还原剂同时

配入 CaO 可实现硼镁分离,CaO 的配入量不足就会使镁还原率大幅降低,但是 CaO 配入量过高又会使还原渣中硼的品位降低;以 CaC_2 为还原剂时虽然不需另加 CaO,但镁还原率不高,且 CaC_2 易吸水;而用铝粉为还原剂,按还原产物为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 进行配料时所需 CaO 配入量较低,且还原渣可通过碱液浸出得到铝酸钠溶液和富硼渣.最高的 Al_2O_3 溶出率仅为 63.60%,其因为在真空炼镁过程中加入了 CaF_2 ,还原后生成的 $11\text{CaO} \cdot \text{CaF}_2 \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 相在碱性溶液中较难分解^[6]. Wang 等^[7] 在新法铝热炼镁还原渣浸出氧化铝的过程中也发现相同现象.因此为提高还原渣的溶出率,在真空铝热还原阶段应尽量避免添加氟化物,同时优化还原工艺来保证高的镁还原率.

本文以不添加 CaF_2 得到的硼镁石炼镁还原渣为原料,对还原渣通过碱液溶出、碳酸化分解制备氢氧化铝的过程及产品性能进行研究.

1 实 验

1.1 原 料

还原渣为以硼镁石和碳酸钙混合煅烧产物为原料铝热还原炼镁得到的固体渣.化学组成如表 1 所示.还原渣的主要物相为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$,如图 1 所示.

表 1 还原渣的主要化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of reduction residue (mass fraction)

Al_2O_3	CaO	CaB_6	SiO_2	MgO	B_2O_3	其他
45.51	42.35	7.6	1.37	1.46	1.21	<0.5

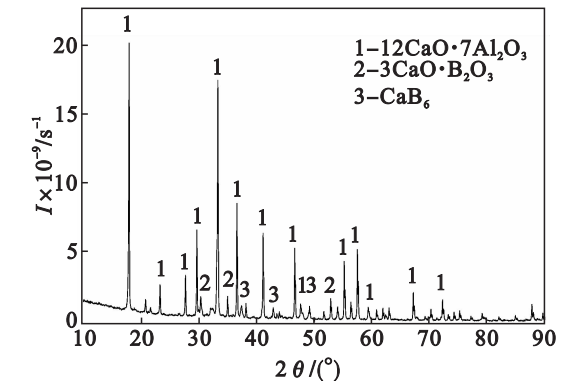


图 1 还原渣的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD pattern of residue

实验所用试剂均为分析纯化学试剂,实验用水为新制备的去离子水,实验用 CO_2 纯度 99.5%.

1.2 仪 器

JJ200 精密电子天平,常熟双杰测试仪器厂;PW3040/60 型 X 射线衍射仪(XRD),荷兰 Panalytical B. V 公司($\text{Cu K}\alpha$ 辐射,最大管电流 60 mA,最大管电压 60 kV,最大功率 3.6 kW);SSX-550 型扫描电镜(SEM),日本岛津公司(分辨率 3.5 nm);BT-9300HT 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;WSB-1 白度计,上海昕瑞仪器仪表有限公司.

1.3 实验方法

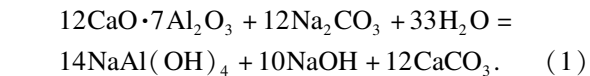
1) 对硼镁石铝热还原得到的还原渣破碎磨细至粒径小于 $74\text{ }\mu\text{m}$,取经过预处理的还原渣置于溶出容器锥形瓶中,瓶口接有循环水冷凝装置,瓶底采用磁力搅拌.溶出实验于恒温水浴箱中进行.溶出液由相应量的 NaOH 和 Na_2CO_3 ,以及去离子水配制而成;将水浴加热到设定温度后,将锥形瓶放入水浴当中,并开始计时;在溶出达到预定时间后迅速取出,热去离子水洗涤过滤 3 次;然后采用化学滴定法测定溶出溶液中的氧化铝含量,计算还原渣中的氧化铝溶出率.

2) 以溶出后获得的铝酸钠溶液为原液,在恒温水浴中用 CO_2 气体对其进行分解,分解终点采用碳酸化分解率进行控制,其具体操作为:将碳分设备安装调试完毕后进行碳分,每间隔一定时间从取样孔移取 10 mL 的分解浆液;迅速用离心分离机进行液固分离,取分离出的铝酸钠溶液进行氧化铝的浓度分析;计算溶液中氧化铝的转化率.当铝酸钠溶液中氧化铝的转化率达到 90% 以上即停止通入 CO_2 ,将溶液进行液固分离,得到氢氧化铝,温水洗涤 3 次后在烘箱中烘干 15 h,得到产品氢氧化铝,并对其性能进行检测.

2 结果与讨论

2.1 还原渣的混合碱液溶出

硼镁石炼镁还原渣中的铝酸钙化合物主要为 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (12C7A),传统观点认为 12C7A 是铝酸钙化合物中比较容易通过碳碱溶出氧化铝的一种,国内外对该化合物单一存在及在复杂体系中的碱液溶出过程进行了较多的研究^[8-11],认为其碱液溶出过程的主要化学反应为



影响炼镁还原渣中氧化铝溶出性能的主要因素有浸出温度、浸出时间、液固比、氢氧化钠浓度、碳酸钠浓度和搅拌速度等.孙会兰等^[11] 对

12CaO·7Al₂O₃ 溶出动力学进行研究,发现搅拌速度在 600 r/min 以上对氧化铝的溶出率影响不大,溶出温度和碳碱浓度的提高有利于改善氧化铝的溶出性能. 因此本实验取液固比为 6,搅拌速度 600 r/min,考察其他因素对氧化铝溶出性能的影响如图 2,图 3 所示,由于还原渣中有部分未完全反应的 Al 粉存在,因此溶出过程中还可能发生的化学反应如下:

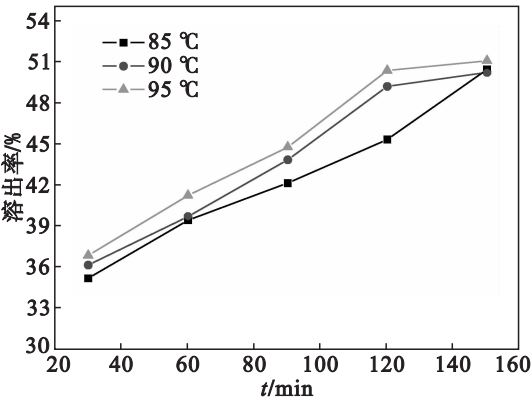
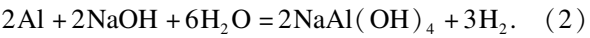


图 2 不同溶出温度时时间对氧化铝溶出率的影响
Fig. 2 Effects of leaching time on leaching rate of alumina at different temperature

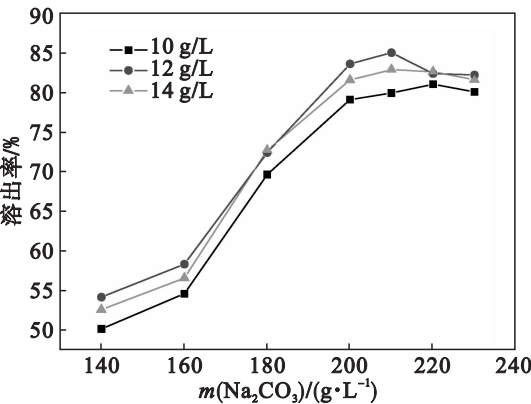


图 3 不同 NaOH 浓度时 Na₂CO₃ 质量浓度对氧化铝溶出率的影响
Fig. 3 Effects of Na₂CO₃ concentration on leaching rate of alumina of residue at different NaOH concentration

常压条件下,浸出温度越高其浸出速度越快.在前期的研究过程中发现相同类型的还原渣的溶出温度低于 80 °C 时,氧化铝溶出率很低,溶出过程受表面化学反应控制,因此本文在 NaOH 为 10 g/L,Na₂CO₃ 为 140 g/L 的混合碱液下,选择溶出温度范围为 85 ~ 95 °C 进行考察.从图 2 可知,氧化铝溶出率伴随温度的继续升高明显提高,在 95 °C 时达到 51.08%.溶出时间在 30 ~ 120 min 时,随着溶出时间的增加,氧化铝的溶出率逐渐增

加. 主要因为此时溶液中的苛碱浓度最大,渣中的铝粉和碱液的反应发生在这一时间段内,根据平衡移动原理,有利于正向溶出反应的进行;当氧化铝溶出过程进行到中后期阶段时,溶出时间达到 120 min 之后,体系趋于平衡状态,在溶出时间延长到 150 min 的过程中,氧化铝溶出率升高不明显.由图 2 可知,通过提高温度和延长浸出时间已经很难使氧化铝的浸出率有明显提高,因此,需要通过调节 Na₂CO₃ 和 NaOH 的浓度来促进氧化铝的溶出.

根据文献[7]以及前期研究结果,新法炼镁还原渣溶出过程基本在碳酸钠质量浓度在 100 ~ 130 g/L,氢氧化钠质量浓度在 60 ~ 110 g/L 之间可以达到较好的溶出效果.而且都出现了随着碳酸钠浓度和氢氧化钠浓度的提高氧化铝溶出率逐步提高,而继续升高会导致氧化铝溶出率变化不明显或有小幅度下降趋势.导致这一现象的原因主要是:碳酸钠在溶出过程与 CaO 反应生成 CaCO₃,防止铝酸钠与 CaO 反应生成水合铝酸钙.而当 Na₂CO₃ 的浓度相对较低时,溶出时部分氧化钙就会变为 Ca(OH)₂,进而与铝酸钠反应生成水合铝酸钙,造成氧化铝的损失,其反应为

$$3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH}. \quad (3)$$

同样 NaOH 在溶出过程中首先与未反应的铝粉反应生成铝酸钠,因此在还原渣溶出的初始阶段,氧化铝的溶出率随 NaOH 的浓度的增大而增大,当浓度增大到一定程度后,溶液中的 OH⁻ 离子大量存在,导致碳酸钠分解水合铝酸钙的反应式(4)的进行,也会造成溶出过程氧化铝的损失,使还原渣中氧化铝的溶出率趋于稳定或有所减小.因此,通过上述的分析可知,要获得较好的氧化铝溶出效果,必须通过合理调控 Na₂CO₃ 和 NaOH 浓度来实现.

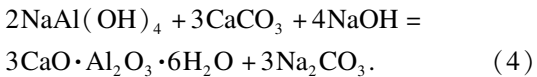


图 3 为溶出温度 95 °C,溶出时间 120 min,调整后碳酸钠浓度对氧化铝浸出率的影响.可以看出实验结果与之前所得规律基本一致.但是该还原渣溶出过程中使溶出率达到 80% 以上所需的碳酸钠浓度明显高于前期研究结果.推断造成此现象的原因为该还原渣中氧化铝的总含量低于新法炼镁还原渣,溶出过程中接触几率降低,因此需要较高的碳酸钠过量系数.根据以上结果可以得到较佳的溶出条件是:溶出时间 120 min,溶出温度 95 °C,Na₂CO₃ 质量浓度 210 g/L,NaOH 质量浓

度 12 g/L,液固比 6. 在此条件下得到的氧化铝的溶出率为 85. 21% .

溶出前后还原渣的形貌如图 4 所示. 从颜色上可以看出溶出的效果比较明显. 图 5 为溶出渣的 XRD 分析.

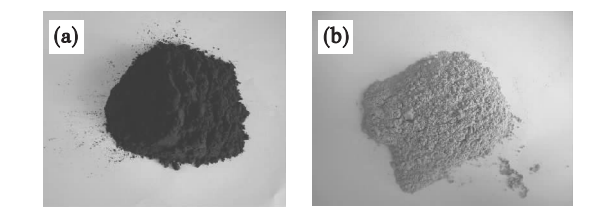


图 4 溶出前后还原渣的形貌
Fig. 4 Appearance of residue before and after leaching
(a)—溶出前; (b)—溶出后.

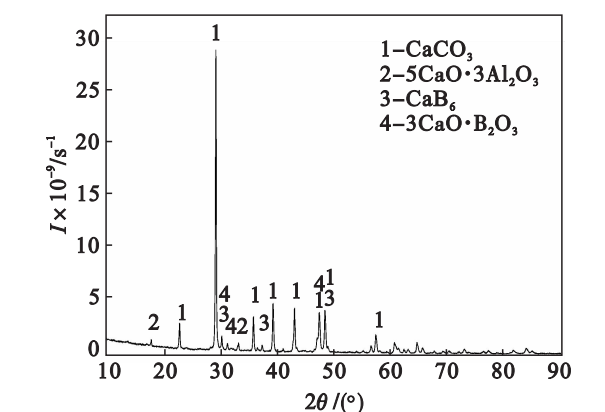


图 5 溶出渣的 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of leaching residue

溶出渣的主要物相为 CaCO_3 , CaB_6 和 $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, 还原渣中的大量的易溶出氧化铝的铝酸钙相 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 已经基本消失, 剩下少部分 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. 还原渣在溶出的过程中, 氧化铝最好的溶出率也只有 85% 左右, 无法获得进一步提高. 其主要原因是: 从还原渣的 XRD 分析中可见还原渣中还存在部分 $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, 同时还原渣中部分活性氧化钙会在溶出过程中与溶液中的铝酸钠反应生成水合铝酸钙也会造成氧化铝的损失, 这两部分氧化铝的损失就使得氧化铝溶出率在达到一定的程度后很难再升高.

2. 2 碳分法制备氢氧化铝

本文所采用的硼镁石炼镁后得到的还原渣的形成过程与烧结法生产氧化铝过程类似, 因此可用于制备吸油率高、白度好的氢氧化铝, 而且通过初步验证, 将还原渣经过混合碱液溶出后的铝酸钠溶液直接碳酸化分解可以得到高附加值的高白氢氧化铝^[7]. 因此, 本文得到铝酸钠溶液可直接进行碳酸化分解. 分解温度高有利于生成结晶性良好、吸附能力小、机械强度高以及粗颗粒氢氧化

铝, 并且还有利于减少产品中 Na_2O 和 SiO_2 的含量. 铝酸钠在苛性碱溶液中的溶解度随溶液温度变化较大, 研究表明, 碳酸化分解温度越高, 越易形成颗粒较大的氧化铝, 相对较低的碳分温度适合生产较细粒度的氢氧化铝. 因此, 对于本文铝酸钠碳酸化分解温度仍然设定为 50 ℃. 图 6 为得到的氢氧化铝产物的形貌图. 对该条件下得到的氢氧化铝产物进行白度, 粒度, XRD, SEM 分析.



图 6 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 形貌
Fig. 6 Appearance of $\text{Al}(\text{OH})_3$

白度测量仍然采用 5 次测量求平均值, 白度为 98. 78. 图 7 为氢氧化铝产物的粒径分布, 中位径 D50 为 16. 441 μm , 体积平均径为 18. 31 μm , 最频值为 20. 80 μm , 三者差别不大, 基本呈高斯分布. 通过对白度和粒度的分析可以初步确定硼镁石真空铝热还原获得的还原渣经混合碱液溶出、碳酸化分解产物为高白氢氧化铝.

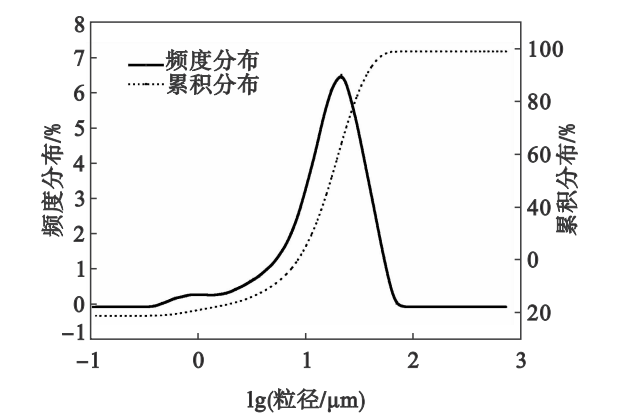


图 7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布
Fig. 7 Grain distribution of $\text{Al}(\text{OH})_3$

通过对碳分产物进行 XRD(图 8)和 SEM(图 9)分析, 可知其物相为 $\alpha - \text{Al}(\text{OH})_3$, 属于单斜晶系, 所得产品氢氧化铝是由结晶致密, 晶粒均匀, 且表面覆盖物较少的小晶体聚集而成, 而且相对于前期研究中的高白氢氧化铝的晶粒的粒度更

小,晶粒基本小于 1 μm.

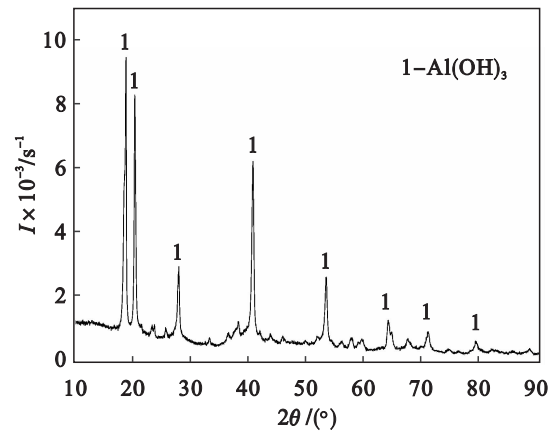


图 8 Al(OH)₃ 的 XRD 图
Fig. 8 XRD pattern of Al(OH)₃

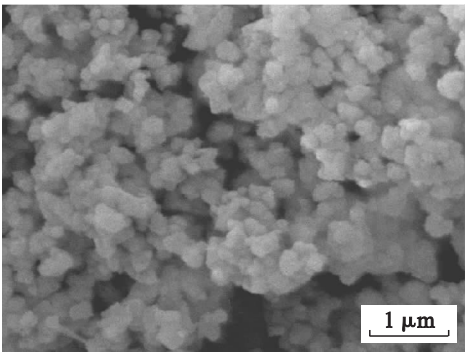


图 9 Al(OH)₃ 的 SEM 图
Fig. 9 SEM of Al(OH)₃

3 结 论

- 1) 以真空铝热硼镁石炼镁还原渣为原料,采用苛碱和碳碱的混合碱液溶出技术,在溶出时间120 min,溶出温度 95 ℃,Na₂CO₃ 质量浓度 210 g/L,NaOH 质量浓度 12 g/L,液固比为 6 的条件下,氧化铝溶出率达到 85. 21% .
- 2) 将溶出所得铝酸钠溶液在 50 ℃ 条件下进行碳分可得到产品氢氧化铝,其白度为 98. 78,平均粒度小于 20 μm,达到高白填料级特种氢氧化铝的基本要求.
- 3) 产品主要成分为 α - Al(OH)₃,结晶致密,晶粒基本小于 1 μm,分布均匀.

参考文献:

[1] Peng Q M,Palmer M R. The paleoproterozoic Mg and Mg-Fe borate deposits of Liaoning and Jilin provinces, northeast China[J]. *Economic Geology*,2002,97(1):93 – 108.

[2] Acarkan N,Bulut G,Kangal O, *et al.* A new process for upgrading boron content and recovery of borax concentrate [J]. *Minerals Engineering*,2005,18:739 – 741.

[3] 张显鹏,郎建峰,崔传孟,等. 低品位硼铁矿在高炉冶炼过程中的综合利用[J]. *钢铁*,1995,30(12):9 – 11.
(Zhang Xian-peng,Lang Jian-feng,Cui Chuan-meng, *et al.* Comprehensive utilization of low grade ludwigite ore with blast furnace smelting[J]. *Iron and Steel*,1995,30(12):9 – 11.)

[4] Wu X L,Feng N X,Peng J P, *et al.* Vacuum thermal extract magnesium from boron mud[C]//Nyberg E A,Agnew S R,Neelameggham M R, *et al.* *Magnesium Technology* 2009. San Francisco:TMS,2009:61 – 63.

[5] Peng J P,Wu X L,Feng N X, *et al.* Experimental study on magnesium extracted from ascharite mineral by aluminium [C]//Nyberg E A,Agnew S R,Neelameggham M R, *et al.* *Magnesium Technology* 2012. Orlando:TMS,2012:67 – 69.

[6] 武小雷. 硼镁石和硼泥真空热还原硼镁分离研究[D]. 沈阳:东北大学,2012.
(Wu Xiao-lei. Study of separation magnesium and boron from szaibelyite mineral and boron mud by vacuum thermal reduction process [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012.)

[7] Wang Y W,Feng N X,You J, *et al.* Study on extracting aluminum hydroxide from reduction slag of magnesium smelting by vacuum aluminothermic reduction [C]//Light Metals 2012. San Diego:TMS,2011:205 – 209.

[8] Singh V K. Sintering study of calcium aluminate[J]. *Journal of Materials Science A*,1996,31:5163 – 5168.

[9] Gawlicki M,Wczelik W,Pyzalski M. Studies on the hydration of calcium aluminates [J]. *Journal of Thermal Analysis*,1984,29:1005 – 1008.

[10] Das S K,Mitra A, Das Poddar P K. Thermal analysis of hydrated calcium aluminates[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996,47:765 – 768.

[11] 孙会兰,于海燕,王波,等. 12CaO·7Al₂O₃ 溶出动力学[J]. *中国有色金属学报*,2008,18(10):1920 – 1924.
(Sun Hui-lan, Yu Hai-yan, Wang Bo, *et al.* Leaching dynamics of 12CaO·7Al₂O₃ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*,2008,18(10):1920 – 1924.)