

# 高铝煤矸石脱硅滤饼碱石灰烧结法 制备氢氧化铝的实验研究

耿学文, 马鸿文, 苏双青, 马世林

中国地质大学 矿物材料国家专业实验室, 北京 100083

**摘要:**采用碱石灰烧结法从内蒙古三道沟地区的高铝煤矸石中提取了氢氧化铝, 实验原料经过碱液预处理, 使其中的铝硅质量比( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ )由原来的 0.86 提高到 2.21。实验研究了烧结过程中烧结温度为 1100℃、1200℃、1250℃、1300℃ 以及生料中  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 0.94~1.0,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 1.90~2.10 时, 对熟料烧结质量的影响。结果表明, 在烧结温度为 1200℃、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 1.0,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  摩尔比为 2.1 时, 熟料的烧结质量最好, 其中氧化铝的溶出率最高达到 94%。最佳条件下得到的溶出液以一水铝石为晶种, 在添加甲醇并于 30℃ 下分解 5 h, 铝酸钠溶液中氧化铝的分解率达到 88.9%; 扫描电镜结果显示, 生成的铝氧水合物呈片状生长。

**关键词:**高铝煤矸石; 碱石灰烧结; 氢氧化铝

**中图分类号:** TQ133.1    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1007-2802(2012)06-0635-05

## The Preparation of Aluminum Hydroxide from High-Alumina Gangue Desilication Residues Based on Soda Lime Sintering Method

GENG Xue-wen, MA Hong-wen, SU Shuang-qing, MA Shi-lin

China University of Geosciences National Laboratory of mineral materials, beijing 100083, China

**Abstract:** Alkali lime sintering method was used to prepare aluminum hydroxide from a coal gangue powder collected from the Sandao valley of the Inner Mongolia Autonomous. The weight ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  in the powder increased from 0.86 to 2.21 after treated with alkaline solution. The influences of different conditions, e. g. temperates of 1100, 1200, 1250 and 1300℃,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mole ratio from 0.94 to 1.0, and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mole ratio from 1.90 to 2.10, on the quality of clinker were investigated. The results indicated that the best quality clinker was obtained in the conditions of 1200℃,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio is 1.0 and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  ratio is 2.1, in which the resolution ratio of alumina is up to 94%. By adding boehmite and certain methanol solution, the resolution ratio of alumina from sodium aluminate can be up to 88.9% after 5 hours at the temperature of 30℃. The scanning electron microscopy results show that the obtained product is slice shaped.

**Key words:** high-alumina gangue; alkali lime sintering process; aluminum hydroxide

氢氧化铝是制备冶金级氧化铝的主要原料, 也可作为阻燃剂和牙膏、玛瑙填料<sup>[1]</sup>。铝土矿是目前氢氧化铝生产中最主要的资源<sup>[2]</sup>, 但我国铝土矿资源并不丰富, 直接制约了氢氧化铝的生产。同时由于我国用煤量居高不下, 煤矸石作为煤的开采、洗选加工过程中产生的固体废弃物也逐年增加。利用煤矸石制备氢氧化铝, 不仅缓解我国铝土矿短缺的现状而且实现了工业废弃物的综合利用。

国内外对煤矸石资源的综合利用主要有以下几方面: ①用作燃料。美、英、法、波、日等建立用洗选法从煤矸石中回收煤炭的选煤厂; ②用作建筑材料。法国巴德加莱矿区的宛高制砖工厂, 采用湿塑法生产方孔空心砖; ③用作填筑材料。英国利用煤矸石铺筑公路的基层和工厂的地基, 每年用煤矸石大概 600 万吨; ④用来生产氧化铝或水泥, 将煤矸石低温煅烧磨细用酸浸分解等方法制得氧化铝产品。国

收稿日期: 2012-02-22 收到, 03-26 改回

第一作者简介: 耿学文(1985-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 岩石矿物材料。E-mail: gengxuewen2008@163.com.

通讯作者: 马鸿文(1952-), 男, 教授, 研究方向: 硅酸盐体系化学平衡与材料设计及矿物资源绿色化学加工。E-mail: mahw@cugb.edu.cn.

内近几年对煤矸石的利用也有很多研究,杨利霞等<sup>[3~5]</sup>采用酸浸法从已焙烧活化的煤矸石中浸出氧化铝;也有采用石灰烧结与碳酸化分解法制备得到氢氧化铝。这些工艺要用到强酸,因此对工业设备要求苛刻,且碳酸化分解温度高时间长。本项研究以内蒙古三道沟地区的高铝煤矸石为原料,采用碱石灰烧结法在加入甲醇并添加一水铝石晶种条件下进行种分分解得到制品氢氧化铝。实验不消耗强酸,

对设备要求低,并可以低温快速分解制得氢氧化铝。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

实验采用内蒙古三道沟地区的高铝煤矸石,其主要成分见表1。采用日本理学公司生产的D/Max2500型X射线粉末衍射仪进行物相分析,得到其主要矿物组成为高岭石(图1)。

表1 煤矸石原料及预脱硅后的化学成分分析结果

Table 1 Chemical analyses of the coal gangue sample

样品号	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失量	总量
MGS-01	41.85	0.45	36.13	0.27	0.01	0.24	0.40	0.16	0.09	0.05	20.04	99.66
	23.34	1.11	51.64	0.40	0.01	0.56	2.25	2.63	0.00	0.14	17.26	99.34

分析者:中国地质大学(北京)化学分析室龙梅、王军玲、梁树平

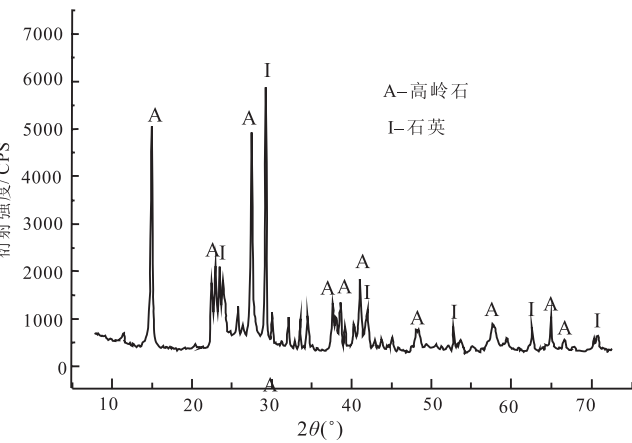


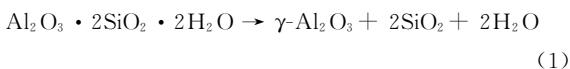
图1 高铝煤矸石(MGS-01)的X射线粉晶衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of the coal gangue sample

### 1.2 实验原理及分析方法

1.2.1 实验原理 高铝煤矸石的主要物相为高岭石,其晶体化学式为  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ <sup>[6]</sup>,在1100℃下煅烧,可生成部分亚稳态的SiO<sub>2</sub>;亚稳态SiO<sub>2</sub>可溶于NaOH溶液经过液固分离带走;剩余滤饼添加Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和CaCO<sub>3</sub>在一定温度下烧结得到烧结熟料NaAlO<sub>2</sub>和Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>;NaAlO<sub>2</sub>可迅速水解进入液相中,Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>成为硅钙渣分离;处理后的铝酸钠溶液经过分解可得到氢氧化铝制品。以上各阶段发生的主要化学反应如下:

煅烧过程:



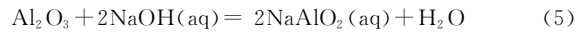
脱硅过程:



烧结过程:



溶出过程:



分解过程:



## 2 实验结果与讨论

### 2.1 原料预处理

原料高铝煤矸石在1000℃下煅烧,并保温3h,得到煅烧物料。用3.75 mol/L的NaOH在95℃下按(2)式进行预脱硅,溶出时液固质量比为3。经液固分离水洗后,采用化学分析方法测定所得滤饼的化学成分(表1),由结果可知物料中氧化铝的含量由原来的36.13%提高到51.64%,X射线粉晶衍射物相分析(图2)发现,预脱硅后的主要物相为结晶态SiO<sub>2</sub>。

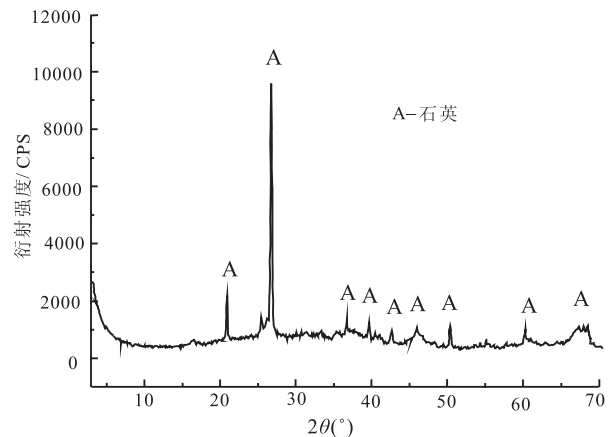


图2 脱硅煤矸石的X射线粉晶衍射图

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the desilication coal gangue sample

### 2.2 烧结实验

根据马鸿文课题组的研究<sup>[7~9]</sup>,采用碱石灰烧结法可以处理低铝硅比的原料来生产氢氧化铝。实验中采用饱和配方:钠铝摩尔比( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )为1.0,钙硅摩尔比( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )为2.0,称取纯度为99%的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和纯度为98%的 $\text{CaCO}_3$ 。将上述原料于球磨罐中球磨1h。取磨好的混料分别在1100℃、1200℃、1250℃、1300℃下烧结,反应2h。由图3可知,烧结熟料为铝酸钠和硅酸二钙。

将不同烧结温度下的烧结熟料做标准溶出率的测定,结果如表2所示。

由以上结果可知,烧结熟料在1200℃时烧结质量最好,标准溶出率最高。以饱和配方为依据( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1, $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为2),

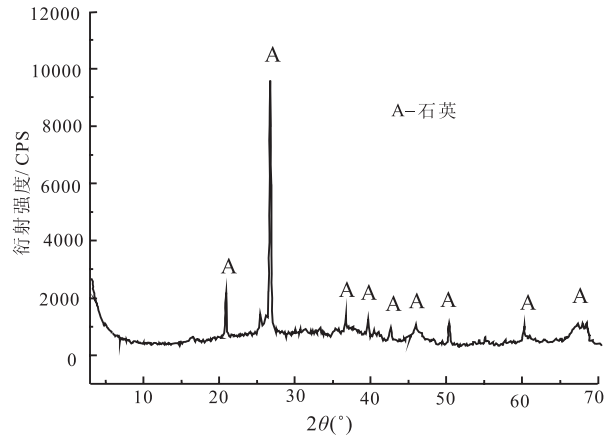


图3 不同烧结温度下熟料的X射线粉晶衍射图  
Fig.3 X-ray diffraction spectra of the sintered at various temperatures

表2 不同烧结温度下的标准溶出率

Table 2 Standard dissolution rates at different sintering temperatures

序号	烧结制度	熟料	化学成分(%)		溶出渣	化学成分(%)		标准溶出率(%)
			$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO		$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	
1	1100℃/2 h	SG-01	0.305	0.257	BG-01	3.95	56.36	94.1
2	1200℃/2 h	SG-02	0.305	0.257	BG-02	4.60	57.54	94.2
3	1250℃/2 h	SG-03	0.305	0.257	BG-03	4.51	56.03	93.3
4	1300℃/2 h	SG-04	0.305	0.257	BG-04	3.98	57.78	93.2

在此基础上逐渐变化钙比碱比的数值,做对比实验。先将物料在行星式球磨机中用酒精湿磨6h,再将滤饼烘干,干燥后的混合物料在箱式电炉中于1200℃烧结反应1h。经振动磨将烧结熟料磨细,测定其标准溶出率(表4),从而判断各个熟料烧结的质量。

由以上实验数据可知,在 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 摩尔比一定时,熟料中氧化铝的标准溶出率随 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比的增加而增加,最后趋于不变;在 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比一定时,氧化铝的标准溶出率随 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 摩尔比的增加而增加。从而确定烧结物料的配比为 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比为1.0, $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 摩尔比为2.1,烧结温度为1200℃。得到的烧结熟料烧结质量最好,熟料的化学成分见表4,X射线粉晶衍射图见图4。

表3 不同物料配比下烧结熟料的标准溶出率

Table 3 Standard dissolution rates of various mixture ratios

实验号	碱比	钙比	溶前(%)		溶后(%)		标准溶出率(%)
			CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
RC-01	0.94	2.00	39.9	36.7	72.6	5.7	91.5
RC-02	0.96	2.00	39.1	36.2	71.9	5.1	92.3
RC-03	0.98	2.00	33.5	41.0	70.4	6.6	92.8
RC-04	1.00	2.00	39.0	36.1	73.6	4.1	94.0
RC-05	1.02	2.00	37.9	35.3	73.3	4.1	94.0
RC-06	1.00	1.90	38.1	36.8	70.7	5.9	91.4
RC-07	1.00	1.95	38.6	36.5	71.7	5.2	92.2
RC-08	1.00	2.05	38.4	36.3	73.4	4.1	94.0
RC-09	1.00	2.10	40.4	35.7	73.7	3.6	94.4

### 2.3 溶出实验

取烧结熟料100g,加入到300mL已经在水浴中升温至85℃的调整液中,搅拌反应15min,然后迅速进行液固分离,沉淀水洗4次。用化学分析方法

表4 烧结熟料的化学成分分析结果

Table 4 Chemical analyses of the Sinter clinker

样品号	$\text{SiO}_2$	TiO <sub>2</sub>	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TFe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	总量
SL-01	15.11	0.72	33.43	0.26	0.01	0.36	29.61	20.42	0.09	100.01

$w_B$  (%)

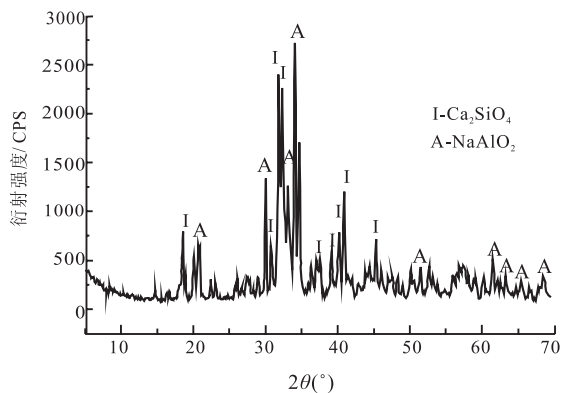


图4 烧结熟料的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 4 X-ray diffraction spectra of the sinter clinker

测定溶出液中主要化学成分的含量(g/L)为:SiO<sub>2</sub> 4.24, Na<sub>2</sub>O 98.46, Mr 1.59, A/S 24.07,对溶出渣进行 X 射线衍射分析,分析结果见图 5。

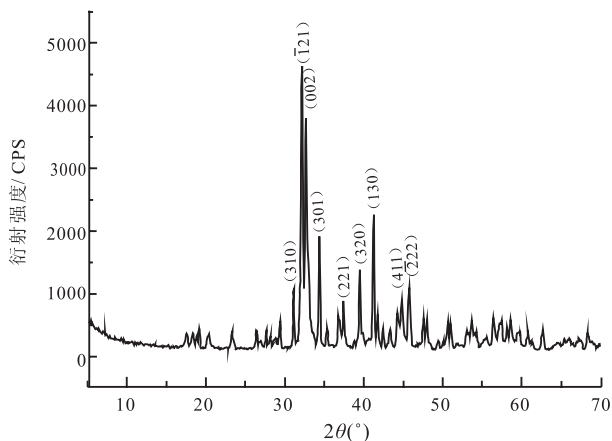


图5 溶出硅钙渣的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 5 X-ray diffraction spectra of the solid residue after stripping

## 2.4 分解实验

将粗制的铝酸钠溶液经脱硅处理<sup>[10]</sup>,得到符合分解条件的铝酸钠精制液。影响铝酸钠溶液分解的限制条件有外加物的影响、分解时间、温度及晶种性质等。传统的种分分解中初始铝酸钠溶液中的游离碱和分解过程中新产生的游离碱会吸附在晶种表面,这样就使晶种带上负电荷,而铝酸根离子也是带负电的,由于同性相斥,阻碍了生长基元与晶种相遇的难度,降低了分解速率<sup>[11]</sup>。而醇能和游离碱结合,且随着醇含量的增加溶液中游离碱的浓度降低<sup>[12]</sup>;且在铝酸钠溶液分解过程中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的平衡浓度(C<sub>eq</sub>)及过饱和系数σ可由下式计算<sup>[13]</sup>:

$$C_{eq} = C_{Na_2O} (6.2106 - 2486.7/T + 1.08753 C_{Na_2O}/T), \quad (7)$$

$$\sigma = (C - C_{eq}) / C_{eq}. \quad (8)$$

式中:T为温度(K),C为瞬时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度(g/L)。

由上式可知,温度越低过饱和系数越大,反应动力越大,分解速率更大<sup>[14]</sup>;但随着反应的时间的延长,溶液中游离 NaOH 浓度增大,而反应速率逐渐减小,溶液中氧化铝的分解率提高不大<sup>[15]</sup>。

根据以上理论基础,设定实验过程为:精制铝酸钠溶液 50 mL,其 A/C(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>O 质量比)为 1.0,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浓度为 110 g/L,加入同体积的甲醇和 100 g/L 的一水铝石晶种,在 30℃下反应 5 h,使溶液中氧化铝的分解率达到 88.9%。图 6、7 分别为所得铝氧水合物的 X 射线粉晶衍射图谱和扫描电镜图。由图 7 可知,产品成片状团聚状,这是因为在铝酸钠溶液中加入醇类后,提高了溶液的过饱和度,从而加强了溶液中颗粒间的附聚作用<sup>[16,17]</sup>。

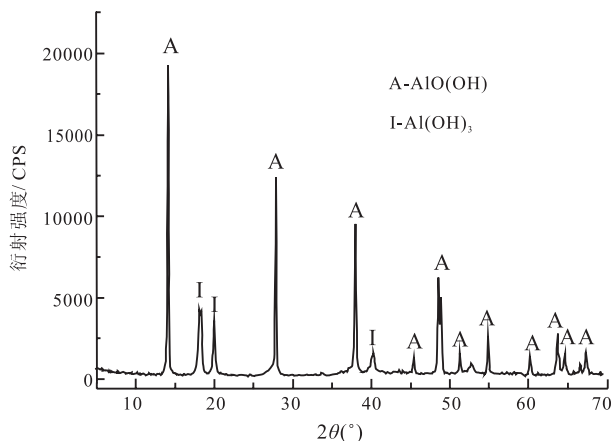


图6 所得铝氧水合物的 X 射线粉晶衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction spectrum of the hydrated alumina

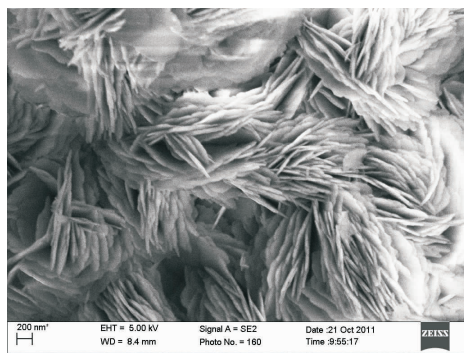


图7 所得铝氧水合物的扫描电镜图

Fig. 7 SEM micrograph of the hydrated alumina

## 3 结 论

(1)在 1200℃烧结时烧结熟料中氧化铝的标准溶出率最高,可达到 94.2%。这是因为反应温度过低物料中的成分没有充分反应,温度太高物料出现熔块导致硬度较大,从而影响溶出效果;

(2)烧结物料配比实验表明,在物料配比

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔为 1.0,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  摩尔为 2.1 时, 烧制熟料的烧制质量最好, 其氧化铝的标准溶出率为 94.4%;

(3) 烧制熟料的溶出实验说明, 在 85℃ 的调整液中反应, 溶出液中氧化铝的浓度可达 102 g/L, 溶液中硅量指数达到 24, 基本符合铝酸钠溶液初步脱硅条件;

(4) 铝酸钠溶液分解实验表明, 在分解温度为 30℃ 并添加体积比为 1:1 的甲醇条件下反应 5 h, 溶液中氧化铝的分解率达到 88.9%, 因为此条件下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的平衡浓度及过饱和系数影响, 使反应向着生成氢氧化铝的方向进行。分解产物经 X 射线粉晶衍射分析为一水铝石和三水铝石的混合物相; 扫描电镜结果显示产物呈层片状生长。

## 参考文献 (References):

- [1] 张占民. 化学品氧化铝[M]. 香港: 世华天地出版社, 2004: 19—22.  
Zhang Zhanmin. Alumina of chemical grade[M]. Hong Kong: Shihua Word Press, 2004: 19—22. (in Chinese)
- [2] 毕诗文. 拜耳法生产氧化铝[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 8—11.  
Bi Shiwen. Production of alumina by bayer process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 8—11. (in Chinese)
- [3] 杨利霞, 张永锋, 林婧. 酸浸法从高铝煤矸石中提取氧化铝的研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2009, (5): 46—49.  
Yang Lixia, Zhang Yongfeng, Lin Jing. Acid leaching extraction of alumina from high alumina coal gangue[J]. Coal Process Comp. Util., 2009, (5): 46—49. (in Chinese)
- [4] 肖秋国, 傅勇坚, 张红, 李佳秋, 刘小波. 从煤矸石中提取氧化铝的影响因素[J]. 煤炭科学技术, 2002, 30(2): 60—62.  
Xiao Qiuguo, Fu Yongjian, Zhang Hong, Li Jiaqiu, Liu Xiaobo. Affected factors to extract oxidized aluminum from coal refuse[J]. Coal Science and Technology, 2002, 30(2): 60—62. (in Chinese with English abstract)
- [5] 夏士朋, 石光耀. 煤矸石制备氢氧化铝和氧化铝新工艺研究[J]. 四川化工与腐蚀控制, 2001, 4(1): 25—27.  
Xia Shipeng, Shi Guangyao. New technology of preparation aluminum hydroxide and alumina from gangue [J]. Sichuan Chemical and Corrosion Control, 2001, 4(1): 25—27. (in Chinese with English abstract)
- [6] 马鸿文. 工业矿物与岩石(第3版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 73.  
Ma Hongwen. Industrial minerals and rocks (3rd Edition) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 73. (in Chinese)
- [7] 丁宏娅, 马鸿文, 王蕾, 李贺香. 利用高铝粉煤灰制备氢氧化铝的研究[J]. 现代地质, 2006, 20(3): 405—408.  
Ding Hongya, Ma Hongwen, Wang Lei, Li Hexiang. Preparation of aluminum hydroxide from high-alumina fly ash: An experimental study[J]. Geoscience, 2006, 20(3): 405—408. (in Chinese with English abstract)
- [8] 苏双青, 马鸿文, 邹丹. 高铝粉煤灰两步碱溶法提取氢氧化铝的实验研究[J]. 矿物学报, 2010, sl: 176.  
Su Shuangqing, Ma Hongwen, Zou Dan. Study of the extraction of aluminum hydroxide from high alumina fly ash by two-step alkali-solution[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2010, 176. (in Chinese with English abstract)
- [9] 张晓云, 马鸿文, 王军玲. 利用高铝粉煤灰制备氧化铝的实验研究[J]. 中国非金属矿工业导报, 2005(4): 27—30.  
Zhang Xiaoyun, Ma Hongwen, Wang Junling. Study of preparation of aluminum oxide from high-alumina fly ash[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2005(4): 27—30. (in Chinese with English abstract)
- [10] 王霞, 马鸿文, 俞子俭, 王晓艳, 邹丹. 霓辉正长岩制取铝酸钠溶液预脱硅的实验研究[J]. 现代地质, 2011, 25(1): 157—162.  
Wang Xia, Ma Hongwen, Yu Zijian, Wang Xiaoyan, Zou Dan. Pre-desilication of sodium aluminate solution from aegirine-augite syenite: An experimental study[J]. Geoscience, 2011, 25(1): 157—162. (in Chinese with English abstract)
- [11] Parias D, Asimidis P, Paspaliaris I. Solubility of boehmite in concentrated sodium hydroxide solutions: Model development and assessment[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 15—29.
- [12] 杨柳, 王志, 郭占成. 铝酸钠溶液乙醇分解法制备——水软铝石[J]. 过程工程学报, 2009, 9(4): 738—744.  
Yang Liu, Wang Zhi, Guo Zhancheng. Preparation of boehmite from supersaturated solution of sodium aluminate with ethanol-water solvent[J]. Chinese J. Process Eng., 2009, 9(4): 738—744. (in Chinese with English abstract)
- [13] Misra C, White E T. Kinetics of crystallization of aluminium trihydroxide from seeded caustic aluminate solutions [J]. Chem. Eng. Pro. Sym. Series, 1970, 110: 53—65.
- [14] Dash B, Tripathy B C, Bhattacharya I N, *et al.* Effect of temperature and alumina/caustic ratio on precipitation of boehmite in synthetic sodium aluminate liquor[J]. Hydrometallurgy, 2007, 88: 121—126.
- [15] 陈滨, 李小斌, 周秋生, 彭志宏, 刘桂华. 铝酸钠溶液中析出——水铝石过程的宏观动力学[J]. 化学研究, 2006, 17(3): 60—63.  
Chen Bing, Li Xiaobin, Zhou Qiusheng, Peng Zhihong, Liu Guihua. Kinetics of boehmite precipitation from sodium aluminate solutions[J]. Chemical Research, 2006, 17(3): 60—63. (in Chinese with English abstract)
- [16] Zeng J S, Yin Z L, Chen Q Y. Effect of organic additives with various functional groups on gibbsite morphology[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17: 1172—1176.
- [17] Walting H, Loh J, Gatter H. Gibbsite crystallization inhibition 1: Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275—288.