

# 一种用霞石正长岩提铝硅钙渣制备 硅灰石的新方法

徐锦明,马鸿文,梁定卓,刘仲,刘宸  
(中国地质大学材料科学与工程学院,北京100083)

**摘要:**在充分考虑了云南个旧霞石正长岩硅钙渣的物质组成特点的基础上,不添加额外的硅源和钙源,以较低的温度(800~900℃),煅烧1 h,将个旧霞石正长岩硅钙渣合成为质量分数80%~85%的硅灰石。制品符合中国行业标准DZ/T 0207—2002的要求。

**关键词:**合成硅灰石;提铝硅钙渣;霞石正长岩

中图分类号:TQ133.1;X754

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)08-0043-03

## A new way for preparing wollastonite by sintering alumina-extracted residue of nepheline syenite

XU Jin-ming, MA Hong-wen, LIANG Ding-zhuo, LIU Zhong, LIU Chen

(School of Materials Sciences and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** By sintering alumina-extracted residue of nepheline syenite at lower temperature(800-900℃) for 1 hour a product containing 80% - 85% (mass ratio) of wollastonite is synthesized. The product can meet the Geology and Mineral Resources Industry Standard DZ/T 0207—2002 well.

**Key words:** synthetic wollastonite; alumina-extracted residue; nepheline syenite

开发我国储量丰富的非水溶性钾盐有望为解决我国铝土矿及钾盐短缺提供一条新的途径<sup>[1-2]</sup>。云南个旧白云山霞石正长岩远景储量23.95亿t,具有较高的综合利用价值和极好的开发前景,可生产氧化铝、碳酸钾等基础原料。但是由于传统的俄罗斯烧结法固有的工艺路线,每处理1t霞石正长岩就将产生约1.48t的硅钙渣,再加入配料后产出2.59t的波特兰水泥<sup>[1]</sup>,而水泥是一种运输半径有限的低附加值产品,因此该工艺路线严重影响了拟建企业的效益,从而使得白云山霞石正长岩石的开发利用未能实施。而以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>为助剂,采取高压水化学法生产氧化铝,每处理1t霞石正长岩,虽仅产出0.625t硅钙渣,但硅钙渣的利用仍然是制约霞石正长岩综合利用的一大技术难题。硅灰石(CaSiO<sub>3</sub>)目前主要应用于陶瓷工业,其次用作冶金保护渣和涂料、填料等。我国近年来发现的硅灰石资源虽多,但绝大部分品位较低(40%~50%),含矿率在80%以上的很少<sup>[3]</sup>。个旧霞石正长岩提铝

后的硅钙渣含摩尔比为1:1的SiO<sub>2</sub>和CaO,分别含这2种物质的石英砂和石灰石也是目前人工合成硅灰石的原材料<sup>[4]</sup>。笔者利用高压水化学法提取氧化铝后产出的硅钙渣,根据其化学成分配比,在较低温度下将其合成为具有较高产品附加值的建筑陶瓷用等硅灰石制品,有望破解个旧霞石正长岩开发利用过程中废料产出无法大规模利用的难题。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

测试仪器包括DTG-60AH差热热重仪、D/Max-R型X射线衍射仪。实验原料为个旧市白云山首采矿段内采得的花岗状霞石正长岩,其主要物相为微斜长石、霞石、黑云母。通过电子显微镜分析,得知白云山霞石正长岩的主要组成物相除由X粉末晶体衍射图确定的微斜长石、霞石、黑云母外,还有约5%的钙铁榴石,由电子探针还得到了各主要矿物的质量分数,结果见表1。

表 1 白云山霞石正长岩主要矿物相化学成分的电子探针分析结果

矿物相	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	总量
微斜长石	63.55	0.15	18.07	0.00	0.20	0.00	0.00	0.76	0.76	16.92	99.95
霞石	41.77	0.00	32.90	0.00	0.32	0.00	0.00	16.59	16.59	7.57	99.41
铁黑云母	35.22	2.41	13.73	0.00	24.31	1.27	1.85	0.37	0.37	10.28	95.44
钙铁榴石	34.73	3.18	4.25	23.36	1.19	1.08	0.12	0.18	0.18	0.00	101.36

根据表 1, 采用氢离子等量计算法计算各矿物的离子系数, 各矿物相的晶体化学式为: 微斜长石,  $(K_{1.007} Na_{0.069})_{1.076} [Al_{0.993} Si_{2.977} O_8]$ ; 霞石,  $(K_{0.237} Na_{0.790})_{1.027} [Fe_{0.006} Al_{0.950} Si_{1.026} O_4]$ ; 铁黑云母,  $(K_{1.042} Na_{0.057})_{1.100} (Fe_{1.615} Ti_{0.144} Mn_{0.086} Mg_{0.939} Al_{0.082})_{2.997} [Al_{1.203} Si_{2.797} O_{10}] (OH)_2$ ; 钙铁榴石,  $(Ca_{2.926} Mn_{0.075})_{3.001} (Fe_{1.529} Al_{0.422} Ti_{0.019}) [(Ti_{0.047} Si_{0.953})_{1.000} O_4]_3$ 。

按照物质平衡原理, 结合霞石正长岩和主要矿物相的化学成分分析结果, 采用线性规划法程序 LINPRO·FOR<sup>[5]</sup> 计算, 其物相组成为: 微斜长石 58.7%, 霞石 32.8%, 铁黑云母 2.6%, 钙铁榴石 5.7%。计算各矿物端员组成的摩尔分数为: 微斜长石中的  $KAlSi_3O_8$  0.936,  $NaAlSi_3O_8$  0.064; 霞石中的  $NaAlSiO_4$  0.769,  $KAlSiO_4$  0.231; 铁黑云母中  $KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  0.635,  $KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$  0.365。各矿物端员组分的摩尔分数列于表 2。

表 2 各矿物端员组分的摩尔分数 %

$NaAlSiO_4$	$KAlSiO_4$	$KAlSi_3O_8$	$NaAlSi_3O_8$
0.382	0.115	0.467	0.023
$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	$KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	$Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$	
0.008	0.004	0.025	

## 1.2 实验步骤

将霞石正长岩经过添加碳酸钠为助剂进行煅烧, 然后水浸提钾, 再将水浸滤饼进行碱浸, 提铝碱浸渣经过充分水洗, 回收其中的 NaOH, 过滤并将滤饼烘干, 精确称取 5 g 硅钙渣于坩埚内, 置于升到一

表 3 提铝硅钙渣和烧成硅灰石的化学成分

样品	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烧失	总计
霞石正长岩提铝硅钙渣	31.68	0.19	2.48	2.49	0.00	0.03	0.52	30.09	3.48	0.55	0.11	28.48	100.10
800℃煅烧合成的硅灰石	46.50	0.15	1.48	1.50	0.00	0.049	0.21	46.10	3.50	0.50	0.003	0.13	100.12

## 2.2 煅烧温度的确定

以 10.00℃/min 的升温速率, 在 35 ~ 900℃ 下对经过充分水洗后的霞石正长岩提铝硅钙渣的差热

定温度的马弗炉中灼烧 1 h, 取出冷却, 磨细后进行 X 射线表征, 并根据 X 射线粉晶衍射图中的峰强峰宽计算硅灰石的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 提铝硅钙渣的组成分析

提铝硅钙渣的前身碱浸渣的主要物相为  $NaCaHSiO_4$ , 经过水洗回收其中的碱后, 其主要物相为非晶态的硅钙混合物(见图 1), 有部分的  $CaCO_3$  物相,  $CO_3^{2-}$  的引入主要是在前期工艺流程中添加了  $Na_2CO_3$  作为助剂, 固相反应的不完全性使得部分未分解的  $Na_2CO_3$  助剂中的  $CO_3^{2-}$  继续进入碱浸工艺所致。

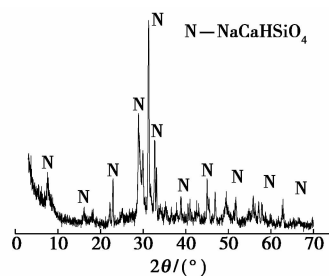


图 1 白云山霞石正长岩提铝碱浸渣 X 射线粉晶衍射图

碱浸渣经过充分水洗, 回收 NaOH 后其化学成分分析结果见表 3, 可以看出该硅钙渣含  $SiO_2$  31.68%,  $CaO$  30.09%,  $Si$  与  $Ca$  的摩尔比约等于 1, 与硅灰石  $CaSiO_3$  化学式一致, 故而可以考虑不用额外添加石英砂或石灰石作为硅源及钙源, 经过煅烧可直接生成硅灰石。

热重性质进行了实验, 结果见图 2。在 DTA 173℃ 吸热谷, 并且还伴随有持续失重, 该峰为层间吸附水的脱出; 在 710℃ 吸热谷是物相组成中的  $CaCO_3$  开始

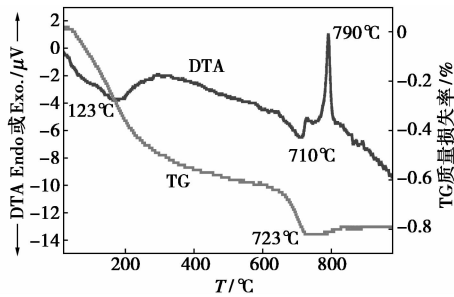


图2 白云山霞石正长岩提铝硅钙渣的 DTA-TG 图

分解,失重曲线也迅速下降,主要是因为  $\text{CO}_2$  逸出,

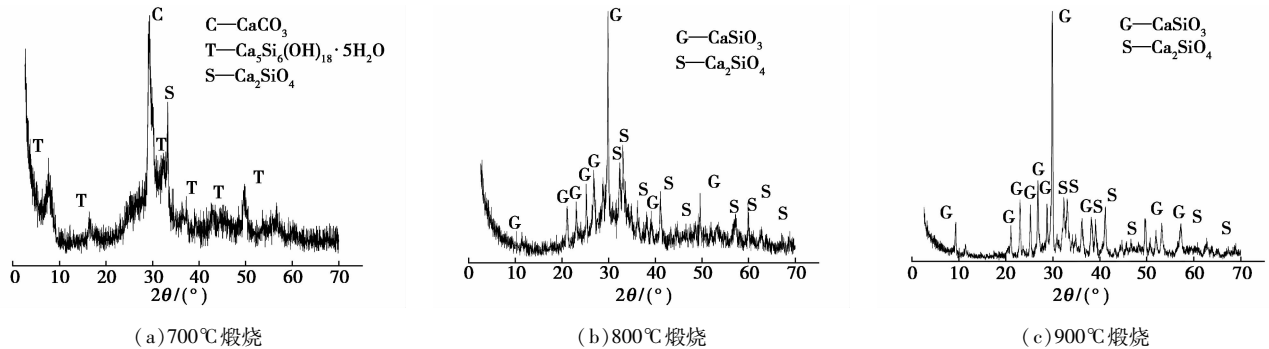


图3 硅钙渣煅烧产物 X 射线粉晶衍射图

700℃煅烧产物的主要成分为杂乱的非晶态物质,主要的结晶矿物相为方解石、斜硅钙石、雪硅钙石,并未出现硅灰石( $\text{CaSiO}_3$ )的物相峰,可以断定在该温度下不能合成硅灰石。800℃煅烧产物虽然物相中仍有非晶态物质的存在,但是  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3\text{Si}_6(\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的物相峰已经完全消失,主要结晶矿物物相为硅灰石和斜硅钙石,其中以硅灰石的峰强最高,说明在 800℃ 的温度下,硅灰石已经大量生成。900℃煅烧产物虽有少量非晶态物质存在,但是相对硅灰石的物相峰已经显著降低,主要物相依然为硅灰石和斜硅钙石,但是硅灰石的衍射峰进一步增强,相对 800℃ 的峰强增加了约 2.4 倍,说明升高温度,有利于硅灰石的生成。根据不同温度下煅烧产物的 X 射线粉晶衍射数据,对煅烧产物的各组分含量进行计算,得到如下结果(质量分数):700℃,方解石 23%、斜硅钙石 72%、雪硅钙石 4%;800℃,斜硅钙石 20%、硅灰石 80%;900℃,斜硅钙石 15%、硅灰石 85%。

700℃产物没有发现硅灰石的物相,说明此温度低于硅灰石的合成温度,主要原因是该温度低于方解石的分解温度,无法提供足够的钙离子参与固相反应。800℃产物,由于方解石已于 723℃ 分解完毕钙离子相对活泼,并且在 790℃ 时有相转变发生,导

温度达到 723℃ 以后,失重曲线趋于一条直线,说明硅钙渣中的  $\text{CaCO}_3$  完全分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ ,失重基本结束;而 DTA 曲线在 790℃ 时还出现明显的放热峰,说明在该温度附近可能存在有相变反应的发生。

根据差热热重分析结果,参照黄翔等合成硅灰石的工艺参数<sup>[4]</sup>,分别在相对以马春旭等用石灰石/石英砂合成硅灰石的 1420℃<sup>[4]</sup> 较低的 700、800、900℃ 条件下对硅钙渣进行 1 h 的煅烧,产物进行 X 射线物相表征(见图 3),并计算硅灰石含量。

致反应中硅灰石大量生成。900℃ 时可初步断定在硅钙渣煅烧生成硅灰石的过程中可能存在着由斜硅钙石向硅灰石相转变的过程存在。

通过计算,每 0.625 t 硅钙渣可合成 0.51 t 左右的硅灰石,即每处理 1 t 霞石正长岩矿,只产出相当于波特兰水泥产量 1/5 的硅灰石。由此可见将硅钙渣合成为硅灰石在霞石正长岩综合利用过程中更具优势。

温度 800℃ 下合成的硅灰石的化学分析结果如表 3。制备的样品符合中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T 0207—2002 中有关建筑陶瓷、冶金保护渣对硅灰石矿的要求,故该制品可以替代天然硅灰石矿用于建筑陶瓷和冶金保护渣工业。

### 3 结语

确定了在较低的温度下(800~900℃)煅烧 1 h,可将 Si 与 Ca 的摩尔比约等于 1 的个旧霞石正长岩提铝硅钙渣合成质量分数为 80%~85% 的硅灰石制品,该制品符合中华人民共和国地质矿产行业标准 DZ/T 0207—2002 中有关建筑陶瓷和冶金保护渣对硅灰石的要求。该技术有望为解决困扰云南个旧霞石正长岩多年的产品结构不合理的问题提供有益的借鉴。

(下转第 47 页)

## 1.4 复合材料的表征

采用日本理学公司 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对无机海泡石、有机海泡石和聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的层间距进行检测;采用德国 Bruker 公司 Vector-22 型傅里叶红外光谱仪 (IR) 对复合材料进行测试;采用日本电子株式会社 JSM-6390A 型电子扫描电镜对复合材料进行测试 (SEM);采用日本电子 JEM-1200EX 电子显微镜观察材料的微观结构 (TEM)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

海泡石和有机海泡石的 XRD 如图 1(a) 所示。可知海泡石具有明显晶体结构,最强衍射峰出现在  $2\theta = 9.50^\circ$ , 对应海泡石的片层间距为 0.93 nm。有机海泡石衍射峰发生了移动,到达了  $4.72^\circ$  的位置,其层间距扩大到 1.87 nm,说明改性剂十六烷基三甲基溴化铵已经成功插入海泡石层间。

有机海泡石和不同含量有机海泡石复合材料的 XRD 如图 1(b) 所示。有机海泡石层间距为 1.87 nm,谱线 2 层间距扩大到 3.47 nm,谱线 3 层间距扩大到 3.87 nm,谱线 4 为 4.28 nm,谱线 5 上已经没有衍射峰出现,说明复合材料已经达到纳米级分散。

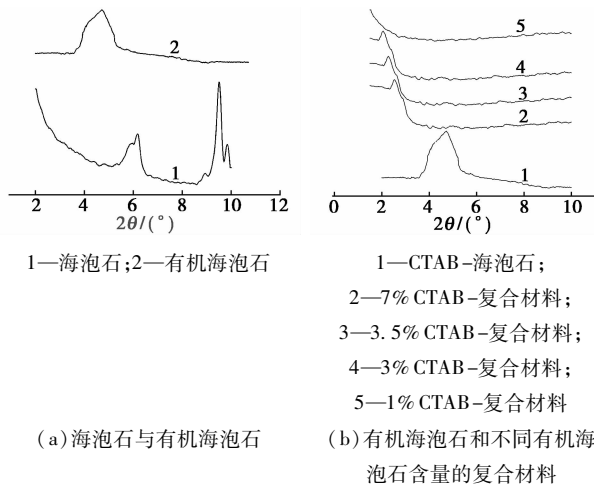


图1 各样品的 XRD 谱

### 2.2 复合材料的 FT-IR 分析

图 2 为 3% 海泡石/聚苯乙烯-丙烯腈复合材料的红外谱图。 $3061.0\text{ cm}^{-1}$  为苯环上不饱和 C—H 伸缩振动峰, $2922.1\text{ cm}^{-1}$  为饱和 C—H 伸缩振动, $2241.2\text{ cm}^{-1}$  为—CN 伸缩振动, $1730.1\text{ cm}^{-1}$  为芳环上 C—H 面外弯曲振动, $1602.8$ 、 $1494.8\text{ cm}^{-1}$  为芳环的骨架振动峰, $761.8$ 、 $702.1\text{ cm}^{-1}$  为芳环单取代的面外弯曲振动,为 PSAN 具有的特征吸收峰。 $3442\text{ cm}^{-1}$  为 O—H 伸缩振动, $1029.9\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 伸缩振动, $522.7\text{ cm}^{-1}$  为 Si—O 弯曲振动, $466.8\text{ cm}^{-1}$  为 Al—O 弯曲振动,为海泡石的特征吸收峰。由此证实了复合材料中含有海泡石和聚苯乙烯-丙烯腈聚合物。

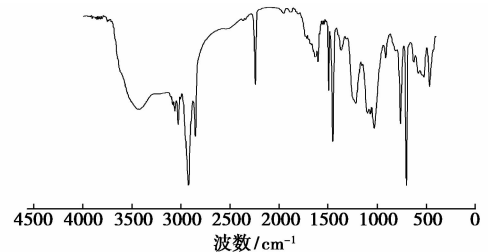


图2 聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料红外图

### 2.3 复合材料的 SEM 分析

聚苯乙烯-丙烯腈和聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的 SEM 如图 3 所示。海泡石经有机化改性后,不仅提高了片层表面对有机物的亲和性,而且增大了海泡石的层间孔隙,因而有利于后续的苯乙烯和丙烯腈单体插入。苯乙烯和丙烯腈在海泡石的片层之间发生了聚合反应生成了聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料,破坏了海泡石的片层结构,使其以厚度为 100 nm 左右的片层分散在聚苯乙烯-丙烯腈基体中,形成聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石纳米复合材料。从图 3(b) 中可观察到聚苯乙烯-丙烯腈/有机海泡石复合物中,海泡石片层的有序结构被完全破坏,部分海泡石片层以小于 100 nm 的状态分布于复合材料中,说明部分海泡石纤维在复合材料中以纳米纤维的形式存在于复合材料当中。

(上接第 45 页)

## 参考文献

[1] 谭丹君,马鸿文,李歌,等.假白榴正长岩烧结反应过程的热力学分析与评价[J].地学前缘,2009,16(4):269-276.  
[2] 马鸿文,苏双青,王芳,等.钾长石分解反应热力学与过程评价

[J].现代地质,2007,21(2):426-434.  
[3] 蒋伟峰.水淬高炉炉渣合成硅灰石的方法[J].化工矿物与加工,2003(3):17-22.  
[4] 余秀丽,孙亚光,张然.硅灰石合成及应用[J].化工新型材料,2005,33(1):58-60.  
[5] 马鸿文.结晶岩热力学软件[M].北京:地质出版社,1999. ■