

文章编号: 1000-4734(2014)03-0421-06

# 高压溶出硅质结疤物的形态结构研究

袁艺<sup>1</sup>, 黄芳<sup>2\*</sup>, 刘华龙<sup>3</sup>, 刘世荣<sup>4</sup>, 马海珠<sup>2</sup>

(1. 贵州理工学院 材料与冶金工程学院, 贵州 贵阳 550003; 2. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025;

3. 中电投贵州遵义产业发展有限公司 务川氧化铝分公司, 贵州 遵义 564300;

4. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

**摘要:** 利用工艺矿物学研究手段, 对氧化铝生产高压溶出过程硅质结疤物的形貌结构进行深入研究, 从而为预防和治理硅结疤提供了理论依据。研究表明: 单套管预热器中硅质结疤物为钠硅渣, 呈微细粒状, 与铝针铁矿一起填充在晶形规整、晶体粗大的赤铁矿晶体间的空隙里; 压煮器中硅质结疤物为少量的微细粒钠硅渣, 与氢氧化镁基体共同沉积于钛的第一沉积旋回的层间局部; 停留罐中硅质结疤物以水化石榴子石和橄榄石为主, 它们以微细粒状填充于针铁矿晶体间隙中, 有少量针状碳酸钠及钠硅渣; 闪蒸器中硅质结疤物主要是铁石榴子石和  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$  相, 前者与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 共生成为球粒状结构中填隙物的主要成分, 后者以微细粒状与氢氧化铝相混合成为纹层状结构中的主要成分。

**关键词:** 高压溶出; 硅质; 结疤; 形态结构**中图分类号:** P575; P579; TF821**文献标识码:** A**作者简介:** 袁艺, 女, 1967年生, 研究员, 硕士, 有色金属冶金专业. E-mail: yuanyi6710@163.com

硅是氧化铝生产中不可避免的杂质, 也是最有危害的杂质之一。它们在铝土矿的溶出过程中被碱溶液分解, 以  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的形态进入溶液, 然后与铝酸钠溶液反应生成水合铝硅酸钠 (生产中称为钠硅渣), 大部分进入赤泥, 少量残留于溶出液中陆续缓慢析出。在一水硬铝石溶出过程中, 因添加石灰, 部分硅酸钠还将生成溶解度更小的水合铝硅酸钙 (水化石榴子石)、甚至含钛水化石榴子石。这些含硅的新生成物在生产设备和管道上, 特别是在换热器表壁上析出成为结疤后, 使传热系数严重降低, 增加能耗和清理工作量, 直接影响到氧化铝生产的技术经济指标。

前人对结疤问题给予了极大关注并开展了广泛而深入的研究。在研究硅疤的形成机理和影响因素<sup>[1-5]</sup>基础上, 对氧化铝高压溶出工艺流程、工艺条件进行优化以抑制或减缓硅疤的生成<sup>[6-8]</sup>, 对生成的硅结疤采用物理化学方法进行清理<sup>[9-11]</sup>。由于硅结疤的预防及清洗特性与其形貌结构有很大关系, 上述研究所得到的结果各有差异, 对所表现出来的结疤清理特性尚缺乏含硅矿物矿物学方面的解释或印证。因此, 本文通过

研究硅质结疤物的形貌结构及其矿物特征, 揭示硅结疤的防治与其形貌结构及矿物特征的内在关系, 旨在为形成一套科学高效的硅结疤防控技术提供理论基础。

## 1 分析仪器及方法

采用化学分析和 X 射线衍射分析 (XRD) 测定高压溶出器组各结疤样中  $\text{SiO}_2$  含量及其存在的物相, XRD (中科院地化所) 为日本理学公司的 D/Max-2200; 利用扫描电镜的能谱选区成分分析技术对硅质结疤物组成物质成分进行微区分析; 采用扫描电镜 (SEM) 的背散射电子成像分析技术对硅质结疤的内部形态结构进行研究, SEM (中科院地化所) 为日本电子公司 JSM-6460LV, 加速电压 25 kV, 放大倍数为 30 至 20000 倍。

## 2 结疤的化学成分与物相组成

结疤样是从贵州某氧化铝厂高压溶出器组的单套管预热器、压煮器、停留罐、闪蒸器中取出的, 其化学组成分析结果见表 1。

结疤样的 XRD 分析显示, 单套管结疤物质以钠硅渣、赤铁矿和铝针铁矿为主; 压煮器结疤物质以钙钛矿、镁结疤为主; 停留罐结疤物质主

**收稿日期:** 2014-01-22**基金项目:** 贵州省工业攻关计划项目 (编号: 黔科合 GY 字 [2012]3011)

\* 通讯作者, E-mail: hfcy\_215@163.com

要是水化石榴子石、橄榄石和针铁矿；闪蒸器结疤以三水铝石和钛酸钙铁为主。其中含硅物相主要有：钠硅渣、水化石榴子石、橄榄石、铁石榴子石和  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$  相，与赤泥中含硅物质有相同之处。表明，高压溶出过程含硅矿物发生反应生成了新相，并在各器壁上析出形成硅结疤。

### 3 硅质结疤形态结构

#### 3.1 单套管硅质结疤

单套管硅质结疤从成分上看主要是钠硅渣 ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )，其结构形貌如图 1 所示。利用扫描电镜的能谱选区成分分析对其物质组成进行分析，结果见图 2。

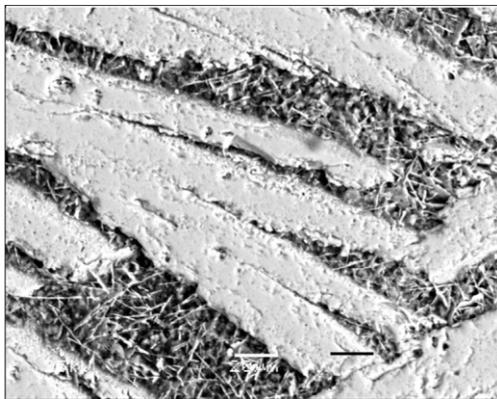


图 1 单套管硅质结疤的背散射电子图像  
Fig. 1. Back scattered electrons image for siliceous scab in single casing.

板状、柱状物成分为赤铁矿，化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为：FeO 88.14,  $\text{TiO}_2$  5.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3.64,  $\text{Na}_2\text{O}$  1.35,  $\text{SiO}_2$  1.16, CaO 0.49。

微细粒间隙成分为钠硅渣，针状物为铝针铁矿，化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为：FeO 53.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.12, CaO 6.61,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.52,  $\text{SiO}_2$  6.45,  $\text{P}_2\text{O}_5$  5.76,  $\text{TiO}_2$  2.34。

在图 1 中，形成密集晶簇，晶体呈板状、柱状，晶形规整，晶体粗大的为赤铁矿，垂直管壁生长。钠硅渣呈微细粒状，与呈针状、晶体细小的铝针铁矿一起填充在赤铁矿晶体间的空隙里。

#### 3.2 压煮器硅质结疤

经 SEM 图像分析，压煮器结疤中形成钙钛矿与氢氧化镁的层状交替沉积构造，钛有五个周期性的沉积旋回，见图 3a。硅质结疤主要在钛的第一沉积旋回中，未发现硅质结疤物在钛的其余四次沉积中，其背散射电子图像如图 3b 所示，利用扫描电镜的能谱选区成分分析对其物质组成进行分析，见图 4。其分析结果为：

亮白处成分为钙钛矿，化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为： $\text{TiO}_2$  53.94, CaO 31.88,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.78,  $\text{SiO}_2$  4.00,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.82, FeO 1.57。

层间局部成分为微细粒钠硅渣与氢氧化镁基体，化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为： $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.28, MgO 27.58,  $\text{SiO}_2$  19.65,  $\text{Na}_2\text{O}$  5.08,  $\text{TiO}_2$  4.7, FeO 4.48, CaO 3.47。

表 1 结疤的化学组成 ( $w_B/\%$ )

Table 1. Chemical composition of scab

结疤部位	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	灼减	$\text{H}_2\text{O}^+$	$\text{P}_2\text{O}_5$
单套管预热器	6.79	67.66	7.42	2.13	6.66	3.18	0.84	0.0059	2.50	0.34	4.14
压煮器	0.69	3.52	10.83	39.44	16.91	4.09	4.16	0.0053	5.86	0.47	0.21
停留罐	10.84	61.12	6.62	3.08	2.21	4.77	1.50	0.0074	4.61	0.91	1.08
闪蒸器	24.91	27.51	9.87	2.82	5.00	1.50	5.10	0.050	11.48	2.42	0.55

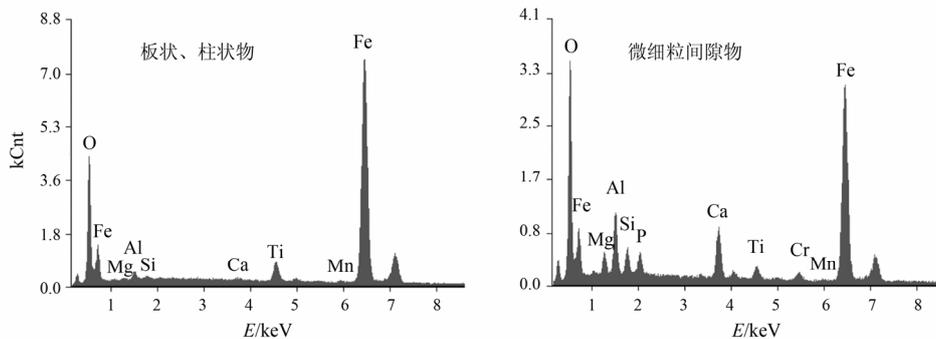


图 2 矿物成分分析谱线图

Fig. 2. Spectrogram images for mineral composition analysis.

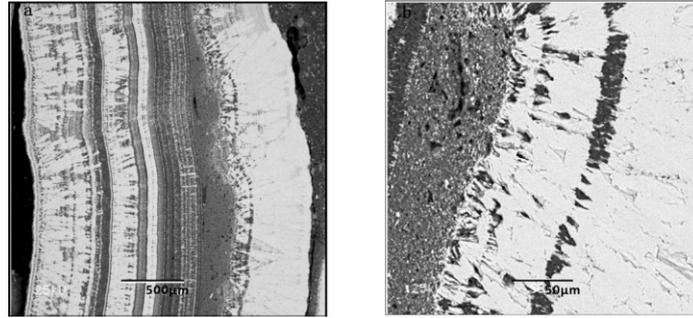


图 3 压煮器结疤的背散射电子图像

Fig. 3. Back scattered electrons image for scab in pressure boiler.

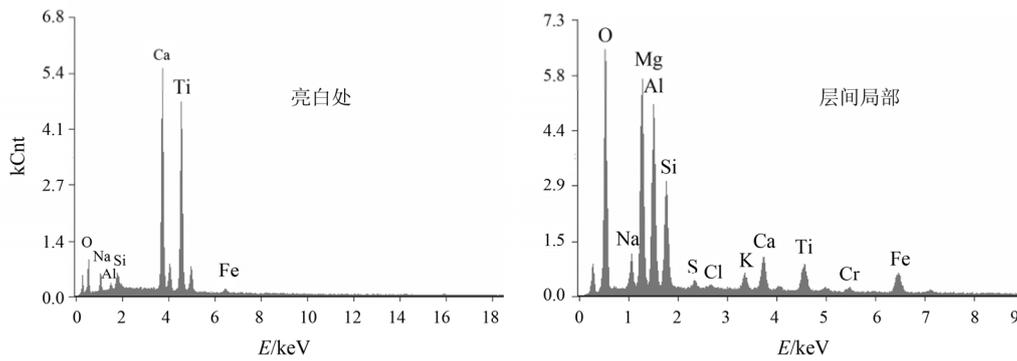


图 4 图 3b 中矿物成分分析

Fig. 4. Mineral composition analysis for Fig. 3b.

从图 3b 中可知, 少量的微细粒钠硅质与氢氧化镁基体沉积于层间局部, 且分散于氢氧化镁基体中。硅质结疤物在压煮器中较少。

### 3.3 停留罐结疤

停留罐中硅质结疤以水化石榴子石  $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$  和橄榄石 ( $Mg_2SiO_4$ ) 为主, 其结构形貌如图 5 所示。从图可看出, 晶体发育完美, 呈柱状, 晶形规整, 晶体粗大, 垂直管壁大量生长。呈灰白色衬度的是针铁矿, 它形成了停留罐薄层结疤的致密层状构造。利用扫描电镜的能谱选区成分分析对其物质组成进行分析, 结果见图 6。

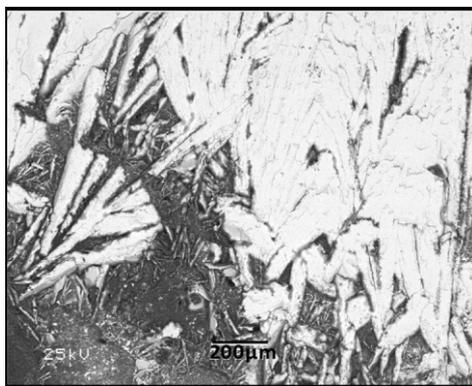


图 5 停留罐结疤的背散射电子图像

Fig. 5. Back scattered electrons image for scab in stay ladle.

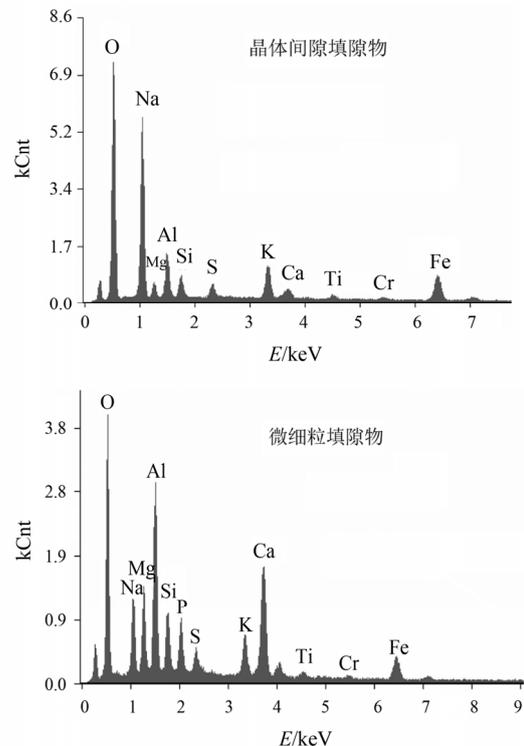


图 6 图 5 中矿物成分分析

Fig. 6. Mineral composition analysis for Fig.5.

晶体间隙填充物成分为钠硅渣, 化学组成 ( $w_B/\%$ ) 为:  $Na_2O$  46.78,  $Al_2O_3$  15.99,  $FeO$  10.54,  $SiO_2$  7.50,  $MgO$  5.56,  $K_2O$  5.44,  $SO_3$  4.28。

微细粒填隙物成分为水化石榴子石[Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]和橄榄石 (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), 化学组成 (w<sub>B</sub>/%) 为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28.89, MgO 13.08, CaO 11.17, Na<sub>2</sub>O 12.30, SiO<sub>2</sub> 10.90, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 9.89, FeO 4.78, SO<sub>3</sub> 4.40.

分析结果表明, 水化石榴子石 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 和橄榄石 (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) 以微细粒状填充于含铝钛的针铁矿晶体间隙中, 此外还包括少量硅渣。

### 3.4 闪蒸发器结疤

闪蒸发器硅质结疤主要是铁石榴子石和 Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 相, 分别存在于球粒状和纹层状两类典型结构中, 如图 7 所示。

利用扫描电镜的能谱选区成分分析技术对图 7a 中的物质组成进行分析, 结果见图 8。

皮壳层成分为比较纯净的氢氧化铝相, 化学组成 (w<sub>B</sub>/%) 为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 96.68, CaO 0.89, SiO<sub>2</sub> 0.83, FeO 0.57, Na<sub>2</sub>O 0.38。

皮壳层外边缘似三角形亮白色颗粒为铁石榴子石, 化学组成 (w<sub>B</sub>/%) 为: FeO 36.59, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 29.87, SiO<sub>2</sub> 25.23, MgO 4.44, CaO 1.65。

分析结果表明, 图 7a 球粒状结构中, 皮壳层成分为比较纯净的氢氧化铝相, 皮壳层球粒呈灰色衬度, 形态为椭圆状或不规则粒状, 大小主要为 400~1300 μm, 球粒核心常常形成空洞, 球粒间有灰白衬度的填隙物。球粒主要由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) 组成, 少量 Na、Mg、Si、Ca、Cr 和 Fe 共生于其中。填隙物主要成分虽然同样为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O), 但有许多大小不一的亮白衬度的铁石榴子石 (皮壳层外边缘似三角形亮白色颗粒物) 与之共生, 使得填隙物在化学组成方面, Si、Ca、Ti 和 Fe 等元素含量高于球粒。

同样, 利用扫描电镜的能谱选区成分分析对图 7b 中的物质组成进行分析, 结果见图 9。

灰白色纹层处成分为 Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 相和氢氧化铝相两相混合物, 其化学成分 (w<sub>B</sub>/%) 为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 70.15, SiO<sub>2</sub> 14.27, CaO 6.21, Na<sub>2</sub>O 3.17, SO<sub>3</sub> 1.83, FeO 1.35, MgO 1.32。

亮条纹处成分为富 Na<sub>2</sub>Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 相, 化学组成 (w<sub>B</sub>/%) 为: SiO<sub>2</sub> 35.94, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33.75, Na<sub>2</sub>O 10.41, CaO 10.07, SO<sub>3</sub> 6.15, MgO 1.05。

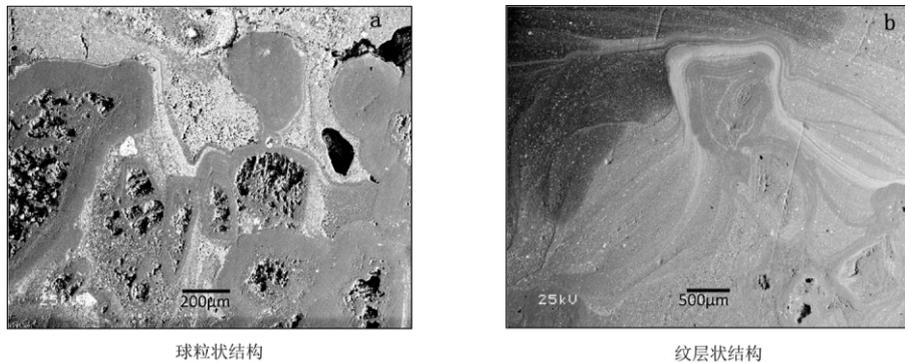


图 7 闪蒸发器结疤的背散射电子图像

Fig. 7. Back scattered electrons image for scab in flash type evaporator.

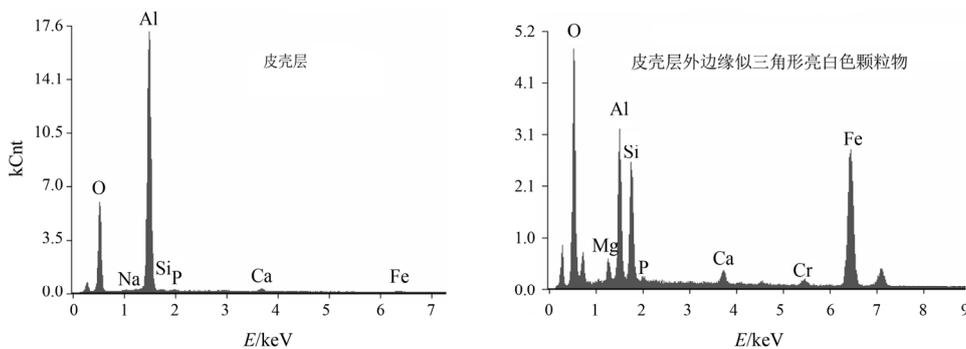


图 8 图 7a 中矿物成分分析

Fig. 8. Mineral composition analysis for Fig. 7a.

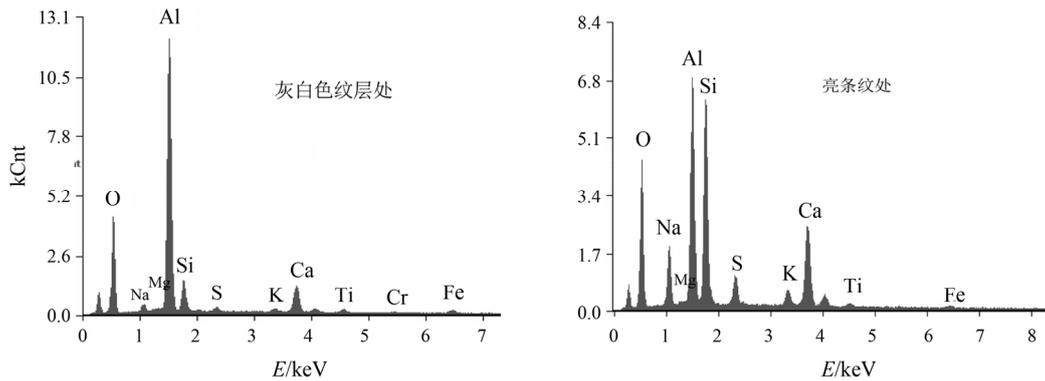


图9 图7b中矿物成分分析

Fig. 9. Mineral composition analysis for Fig.7b.

分析表明,图7b纹层状结构中,灰白色纹层蜿蜒曲折,绕过灰色衬度的铝质球粒或铝质团块,具有流动性特征。灰白色纹层组成特征是:比灰色铝质球粒富Na、Si、S、K、Ca,而贫Al,主要由微细粒氢氧化铝相和 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 相两相混合而成的物质,在流经灰色氢氧化铝球粒边缘的过程中沉淀形成灰白色纹层。亮条纹处成分为富集 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 相,浑圆状暗色团块成分为较纯净的氢氧化铝相,亮白色颗粒集中区域成分为含氢氧化铝相。

## 4 结论

- (1) 硅质结疤物随着高压溶出过程的进行,其物相、形貌结构及矿物特征发生变化;
- (2) 单套管预热器中硅质结疤物为钠硅质

渣( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ),呈微细粒状,与铝针铁矿一起填充在晶形规整、晶体粗大的赤铁矿晶体间的空隙里;

(3) 压煮器中硅质结疤物为少量的微细粒钠硅质渣,与氢氧化镁基体共同沉积于钛的第一沉积旋回的层间局部;

(4) 停留罐中硅质结疤物以水化石榴子石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 和橄榄石( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )为主,它们以微细粒状填充于针铁矿晶体间隙中,此外还包括少量针状碳酸钠及钠硅渣;

(5) 闪蒸器中硅质结疤物主要是铁石榴子石和 $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$ 相,前者与 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ 共生成球粒状结构中填隙物的主要成分,后者以微细粒状与氢氧化铝相混合成为纹层状结构中的主要成分。

## 参考文献:

- [1] Zhao Qing-jie, Yang Qiao-fang, Chen Qi-yuan. Behavior of silicon-containing minerals during Bayer digestion [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2010, 20: 1-9.
- [2] Xu Bingan, Smith P, Wingate C, De Silva L. The effect of calcium and temperature on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1): 75-81.
- [3] 尹中林, 顾松青. 石灰添加方式对一水硬铝石型铝土矿浆预热过程结疤的影响[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(5): 910-914.
- [4] 尹中林, 顾松青. 铝土矿浆在拜耳法预热过程中结疤速率和石灰添加量的关系[J]. 轻金属, 2001, 6: 27-29.
- [5] Xu Bingan, Smith P, De Silva L. The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2013, 122: 22-28.
- [6] 刘伟. 高温高碱“双流法”溶出的工业应用与实践[J]. 轻金属, 2007, 1: 9-15.
- [7] 芦东, 左会敏. 后增浓溶出技术在管道化溶出过程中的应用[J]. 轻金属, 2011, 12: 14-16.
- [8] 王利娟, 蒋涛, 杨会宾. 氧化铝生产过程中结疤的生成及防治技术的探索[J]. 轻金属, 2011, 2: 11-15.
- [9] 于勇, 李卫. 低温拜耳法管道化溶出器结疤的预防与清理[J]. 中国有色冶金, 2013, 42(3): 54-56.
- [10] 任新平. 关于氧化铝生产过程中结疤问题的探讨[J]. 有色金属设计, 2011, 38(3): 29-31.
- [11] 黄芳. 平果铝高压溶出过程结疤的形成机理及防治研究[D]. 贵阳: 贵州工业大学(硕士论文), 2000.

## A Research on Morphology Structure of Siliceous Scab in Process of High Pressure Digestion

YUAN Yi<sup>1</sup>, HUANG Fang<sup>2</sup>, LIU Hua-long<sup>3</sup>, LIU Shi-rong<sup>4</sup>, MA Hai-zhu<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Metallurgical Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China;

2. College of materials and metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;

3. CPI Wuchuan Alumina Branch of Guizhou Zunyi Industry Development CO., LTD, Zunyi 564300, China;

4. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** Morphology structures of siliceous scabs in the process of high pressure digester is studied by technological mineralogy methods for theroretically preventing and controlling. Results show that siliceous scabs in single tube preheater are fine granular sodium silicon slag, with filling in gaps between neat and bulky hematite crystals by alumogothite. Siliceous scabs in autoclave are small quantity of fine granular sodium silicon slag, and coprecipitate between local interlayers in the first sedimentary cycle of Ti with magnesium hydroxide matrix. Siliceous scabs in stay ladle are mainly hydrated garnet and olivine with micro-fine particle, filling in goethite crystal clearance, accompanied by a small amount of needle sodium carbonate and sodium silicon slag, while siliceous scabs in flash type evaporator are mainly iron garnet and  $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}$  Phase. The former, a filler content, is symbiotic with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), and the latter, a fine granular, blends with  $\text{Al}(\text{OH})_3$  as the main ingredient in spherulitic and layered structure respectively.

**Key words:** high pressure digestion; siliceous; scab; morphology structure