

含刚玉的矽线石中 铝的物相分析方法

吴善浒 黄伶云

摘要 本方法仅适用于河北某地含刚玉的矽线石中铝的物相分析。主要根据矽线石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 中, 先测出 SiO_2 的结果再由全 Al_2O_3 减去矽线石中 Al_2O_3 , 即可得出刚玉的结果。

关键词 混酸冷浸 熔刚玉矽线石 差减得刚玉

作为优质耐火材料的三石(兰晶石、矽线石和红柱石)的物相分析方法, 国内外已多有报导^[1-4], 但含有刚玉的矽线石中铝的物相分析方法, 尚未见过。迄今为止, 三石的物相分析, 都未超出氢氟酸或与矿酸混合酸浸取分离除去其它铝硅酸盐, 在残渣中测定铝为三石的含量。如果含有铁铝榴石时, 有的采取校正^[2], 有的采用在 1000°C 的灼烧使铁铝榴石磁化后磁选除去^[4]。本文研究的含刚玉的矽线石产于河北某地, 含铝和铝硅酸盐的矿物除矽线石和刚玉外, 还含有钾长石、绢云母、黑云母和绿泥石。不含铁铝榴石, 故没有必要校正和分离。本文的分析方法仍采用氢氟酸和矿酸冷浸分离其它铝硅酸盐, 测定残渣中的矽线石和刚玉的铝和硅, 再由硅的含量计算成矽线石的矿物量。由残渣中总铝量差减的矽线石的铝后, 即为刚玉的含铝量。

一、试验部分

一、单矿物准备

1. 经强磁选后的矽线石(不含刚玉), 磨细至 200 目, 在 100ml 聚四氟乙烯烧杯中, 加氢氟酸冷浸(用聚四氟乙烯棒多次搅拌), 过夜, 倾去上层氢氟酸清液, 用 4% 硼酸加 1% 盐酸将矽线石转移至 75ml 离心管中, 在大离心机中离心五分钟, 倾去上层溶液, 再加 50ml 硼酸和盐酸溶液搅拌后重复离心并弃去溶液, 然后用水代替盐酸—硼酸溶液洗涤—离心, 弃去溶液, 直至水溶液无酸性为止。在 150°C 烘干。测得其中 Al_2O_3 为 62.27% SiO_2 36.85% $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ 比值为 1.6898 与理论值比 1.6968 接近。

2. 刚玉单矿物不含有矽线石, 磨细至 200 目, 同上处理。测定 Al_2O_3 为 98.06%, SiO_2 0.18%。

3. 其它铝硅酸盐矿物, 皆不含有矽线石刚玉和石英, 磨细至 200 目, 经测定 Al_2O_3 如表 1:

二、选择性溶剂及其对矿物的溶出情况

由于国内在三石选择性溶剂上已做了大量的工作, 因此本文经过比较采纳了如下的选择性溶剂和条件, 即 0.1 克样加 3ml 盐酸, 五小时后加 3ml 硝酸和 4ml 氢氟酸, 搅匀, 放置 24 小

单矿物的主要成分

表 1

单 矿 物	成 分	含 量 %	成 分	含 量 %
长 石	Al_2O_3	23.82	SiO_2	57.95
绢 云 母	Al_2O_3	14.24	SiO_2	36.25
黑 云 母	Al_2O_3	21.52	SiO_2	33.95
绿 泥 石	Al_2O_3	19.94	SiO_2	31.15

混合酸冷浸分离情况

表 2

单矿物及其含量			滤 液	残 渣	溶 出 率		
名 称	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3\%$	$\text{SiO}_2\%$
长 石	23.83	57.95		0.86	0.10	96.39	99.83
绢云母	14.24	36.25		0.57	0.10	96.00	99.73
黑云母	21.52	33.95		0.28	0.10	98.70	99.70
绿泥石	19.94	31.15		0.21		99.40	100
砂线石	62.27	36.86	0.86			1.38	
刚 玉	98.06	0.18	0.48			0.49	

注:各称样 0.1 克

时。得到如表 2 所示的分离效果。

从表 2 的结果表明,长石、绢云母、黑云母和绿泥石基本上都得到溶解,而砂线石和刚玉溶出得很少,可以选择性分离。由于有刚玉的矿石中从地质上已证明可能有游离石英存在,故石英的影响问题可以省略了。

三、合成样回收试验

为了证明方法可行性,用单矿物配制并混匀成人工合成样,用本方法测定砂线石、刚玉和其它铝硅酸盐三项铝的物相分析,从表 3 的回收结果证明,回收结果令人满意。

合成样回收情况

表 3

合 成 样 (克) *							非刚玉砂线石中 Al_2O_3			
长石	绢云母	黑云母	绿泥石	砂线石	刚玉	总重	加入克	%	回收	%
0.03011	0.02033	0.01031	0.01125	0.03038	0.01017	0.11225	0.01448	12.90	0.01438	12.81
0.01050	0.00508	0.00521	0.02448	0.05013	0.02027	0.11567	0.00918	7.93	0.00922	7.97
加入砂线石		加入刚玉		回 收						
加入 Al_2O_3 克	%	加入 Al_2O_3 克	%	砂线石+刚 玉 Al_2O_3 克	SiO_2 重克	换算成砂线石		刚玉 Al_2O_3		
						Al_2O_3	%	相减克	%	
0.01892	16.85	0.00997	8.88	0.02904	0.0113	0.01917	17.08	0.0987	8.79	
0.03122	26.99	0.01988	17.19	0.05034	0.0183	0.03088	26.70	0.01946	16.82	

* 其含 Al_2O_3 量见表 1

四、本方法适用范围

由于本方法是针对河北省某地含刚玉的矽线石矿进行的,该矿石中含铝的矿物除刚玉和矽线石外,还含有钾长石、绢云母、黑云母和绿泥石,对于上述矿物的分离和测定本文进行了研究。其他含刚玉的矽线石矿,如含有别的铝硅酸盐矿物,例如铝柘榴子石、十字石、堇青石等,未经单矿物试验证明,本方法不能应用。

二、分析方法

一、试剂:

1. 盐酸:分析纯。硝酸:分析纯。氢氟酸:分析纯。
2. 混合熔剂:硼酸:碳酸钠(无水):碳酸钾(无水)=1:2:2,混匀并磨细之。
3. 盐酸—硼酸混合溶液:1:9 盐酸 100 毫升加 4 克硼酸,加热溶解。
4. 其它常用的 EDTA— $ZnCl_2$ 法测定铝的试剂和动物胶重量法或铝兰比色法测定二氧化硅的试剂。

二、分析手续:

称取干燥试样 0.1 克于 25 毫升聚四氟乙烯坩埚中,加 3 毫升盐酸,5 小时后加 3 毫升硝酸和 4 毫升氢氟酸,用聚四氟乙烯棒搅匀,放置 24 小时,用慢速定量滤纸在塑料漏斗上过滤至 200 毫升聚四氟乙烯烧杯中,用加热的盐酸—硼酸混合液洗净坩埚,继续洗涤滤纸 10 次,再用热水洗至滤出液无酸性反应。

将滤液在电热板上加热至小体积后,加硝酸 1 毫升,过氯酸 8 毫升,继续加热至冒白烟,用水吹洗杯壁,再加热至冒白烟,使驱尽氟离子。以下加盐酸 5 毫升并用水稀释于 200 毫升容量瓶中,分液 50 毫升于 250 毫升三角瓶中,用常用的 EDTA— $ZnCl_2$ 法滴定铝。此为长石、绢云母、黑云母和绿泥石的总氧化铝量。

残渣在 25 毫升瓷坩埚中灰化并烧去滤纸碳,用玻璃棒使沉淀碾成粉末,加混合试剂 3 克充分混匀,并全部移至已垫有 1 克混合溶剂的白金坩埚中,将砷碳棒高温炉升到 $800^{\circ}C$ 时,把白金坩埚送入炉膛,继续升温至 $1140\sim 1160^{\circ}C$,保持 15 分钟,取出、冷却后用盐酸 30 毫升水 40 毫升的混合沸腾液浸出坩埚,并洗净。当矽线石含量低时,把试液移至 200 毫升容量瓶中并稀释之,摇匀后分液,用常用的铝兰比色法测定二氧化硅和 EDTA— $ZnCl_2$ 法滴定氧化铝。二氧化硅即为矽线石中的二氧化硅,氧化铝为刚玉和矽线石中的含量。由于矽线石(Al_2O_3 、 SiO_2)的组成固定,由 SiO_2 值乘以 Al_2O_3 / SiO_2 的比值(理论值为 1.6968)即为矽线石的 Al_2O_3 ,再由含量减去矽线石的 Al_2O_3 即得刚玉的 Al_2O_3 。

当矽线石含量高不宜用铝兰比色法测定 SiO_2 时把浸取后的试液置于水浴上蒸发至 3~5 毫升加入甲醇 10 毫升、蒸至干、加盐酸 3—5 毫升,再加甲醇反复处理两次,最后一次蒸至湿盐状,取下冷却。加入盐酸 10 毫升,新配制的 1% 的动物胶溶液 10 毫升,充分搅拌 2 分钟、于水浴中放置 10 分钟,加沸水 40 毫升,搅拌使盐类溶解,中速滤纸过滤于 200 毫升容量瓶中,用小片滤纸擦烧杯,投入漏斗中,以下用一般 SiO_2 —HF 挥发法完成 SiO_2 的测定。分取滤液用

EDTA— ZnCl_2 法滴定 Al_2O_3 , 再加上计算矽线石和刚玉的 Al_2O_3 含量。

如要求精确结果时, 应用铝兰法回收滤液中少量的矽酸。含钛高时应测定后补正铝的结果。本方法经配合选矿大量生产试验。

参考文献

[1] D. N. Tewari, Talanta (5) 269 (1978)

[2] 安贵贞 硅酸盐通报 6 P40 (1984)

[3] 罗泗坚 硅酸盐通报 1 (1985)

[4] 洪宝飞等 矿石中红柱石十字石和铁铝榴石的分离测定方法研究。全国岩矿分析学术报告会论文摘要 (1985)

THE PHASE ANALYSIS OF ALUMINIUM IN SILLIMANITE CONTAINING CORUNDUM

Wu Shanjie Huang Lingyun

(Tianjin Geological Academy, MMI)

Abstract

This method is suitable for sillimanite containing corundum in certain deposit of Hebei province. Firstly, aluminosilicates such as orthoclase, sericite, biotite and orthoclase are dissolved by $\text{HF}-\text{HCl}-\text{HNO}_3$ at room temperature. Then the residues are melted by mixed flux of $\text{H}_3\text{BO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ at $1140-1160^\circ\text{C}$ in order to get sillimanite and corundum. The SiO_2 and Al_2O_3 are determined by HCl dipping method. According to the compositions of sillimanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), the total Al_2O_3 can be calculated by SiO_2 and Al_2O_3 in corundum is got from the difference between total Al_2O_3 and Al_2O_3 in sillimanite.