

铝土矿中矿物组成分析两例（可公开）

XRD-018

摘要：铝土矿是工业提炼金属铝的最主要矿物原料。铝土矿中矿物相的定性定量分析对于铝土矿的选矿、冶炼工艺流程的选择以及铝土矿矿物学等研究工作有着重要的意义。本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了两种铝土矿粉末，进行了物相分析，对谱图进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好。Rietveld 精修对物相定性结果进行了验证，并一次性给出了各矿物相的含量。结果显示，两种铝土矿主要物相分别是三水铝石、一水铝石、铝针铁矿和高岭土，矿源的不同导致物相含量差异很大，为后续的冶炼工艺选择指明了方向。

关键词：铝土矿 矿物相定性定量 Rietveld 精修 岛津 X 射线衍射仪

铝土矿是工业提炼金属铝的最主要矿物原料，优质铝土矿是提炼氧化铝的重要原料，劣质的铝土矿则可作为耐火材料和高铝水泥的原料。铝土矿中往往是多种矿物共生，主要矿物有三水铝石、一水硬铝石、一水软铝石、铝针铁矿、赤铁矿、黄铁矿、石英、锐钛矿等，还有高岭石、叶腊石等铝硅酸盐。

目前工业上主要使用拜耳法即利用碱浸法来溶出氧化铝。不同铝矿物氧化铝溶出的难易程度不同。三水铝石易溶于酸，同时也易溶于碱。而一水硬铝石结构致密，难与酸起作用，而且也难溶于碱。另外，钛矿物会使一水硬铝石的溶解性能显著恶化，而锐钛矿的危害比金红石更严重，工业上消除锐钛矿的措施是在溶出过程中添加石灰^[1]，这意味着不同矿物组成的铝土矿须使用不同的冶炼工艺，因此对铝土矿进行矿物相的定性定量分析具有重要意义。

目前铝土矿的成分分析手段主要有化学方法、XRF、XRD 等。化学方法操作复杂，每次只能分析一个目标矿物，效率较低。XRF 只能给出样品中的元素信息，但是并不能给出元素的赋存状态，比如 XRF 测试出的 Al，可能来源于三水铝石或一水铝石，也可能来源于铝针铁矿或者高岭石等。X 射线衍射方法是了解矿物物相组成的最佳方法，利用成熟的 PDF 卡片库，可以对

衍射谱图做出定性的物相鉴定，更进一步可以使用 K 值法给出物相含量。然而，研究发现，三水铝石、石英、铝针铁矿的衍射峰和其他矿物互相重叠，存在干扰，而且三水铝石为层状结构，很容易存在择优取向，K 值法给出的含量很容易与实际矿物组成相差很大。

H.M.Rietveld 于 1967 年提出了粉末衍射全谱最小二乘拟合结构修正法，开拓了对粉末衍射数据处理根本变革的时代^[2]。经过几十年的发展，Rietveld 精修不仅用于结构参数的精修，更拓展到无标样品物相定量以及从头解晶体结构等领域。Rietveld 精修使用全谱拟合而不是某几个峰来获得物相含量，整个衍射谱的信息都得到了利用，而且精修过程中很容易发现择优取向的存在，并可使用适当的模型对择优取向进行处理。更为重要的是，即使某些物相的衍射峰重叠比较严重，K 值法无法处理的情况下，Rietveld 精修也能给出良好的结果。

综合目前的文献检索情况来看，国内尚无将 Rietveld 精修用于铝土矿物相定量分析的文献报道。本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了澳洲和印尼进口的铝土矿粉末，进行了物相分析，并使用 Rietveld 精修对物相定性结果进行了验证，一次性给出了各物相含量，这些结果对于评价矿源质量和决定冶炼工艺具有重要意义。

实验部分

1.1 仪器



岛津X射线衍射仪XRD-7000

1.2 分析条件

表1 XRD测试参数

仪器: XRD-7000	发散狭缝: 1°
激发源: CuK α , $\lambda=0.15406$ nm	防散射狭缝: 1°
单色化: 石墨单色器	接收狭缝: 0.3 mm
管压/管流: 40 kV / 30 mA	步长 / 时间: 0.02° / 3 s
扫描模式: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角度范围: 10-80°

1.3 样品处理

适度研磨后, 取适量倒入铝样品池, 使用玻璃板轻轻压平, 直接放入 XRD 仪器中测试。

■ 结果与讨论

2.1 XRD 谱图及物相分析结果

两个样品的 XRD 衍射谱图见图 1。衍射谱图中峰形较尖锐, 说明两个样品中矿物结晶良好。两个样品出峰位置基本一致, 说明它们有相似的物相组成, 但是箭头所指处衍射峰强度差异明显, 说明物相含量差异较大。

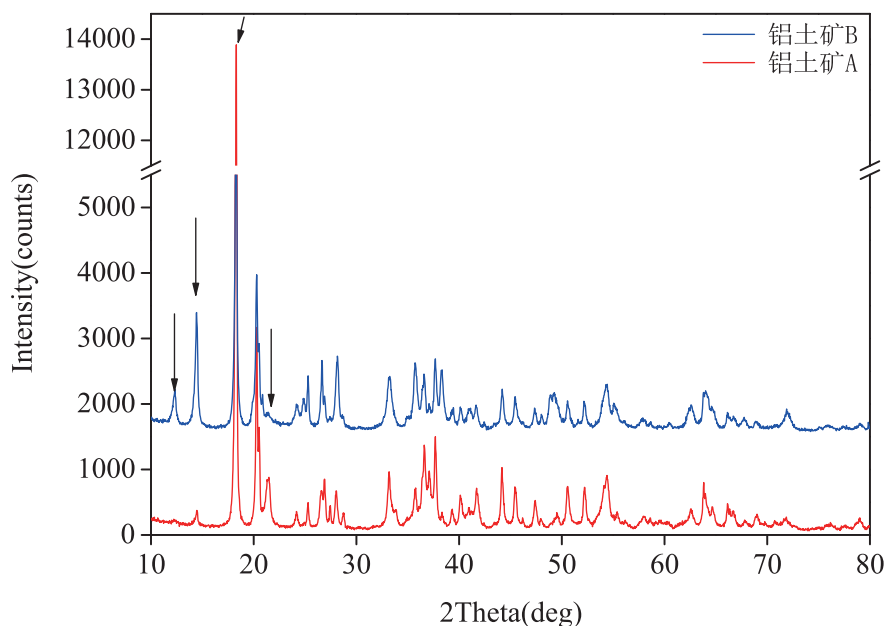


图1 两个样品衍射谱图叠加

对样品衍射谱图进行物相鉴定，对照 ICDD-PDF 卡片库进行检索匹配，完成物相的定性分析。物相鉴定结果分别见图 2 和图 3。

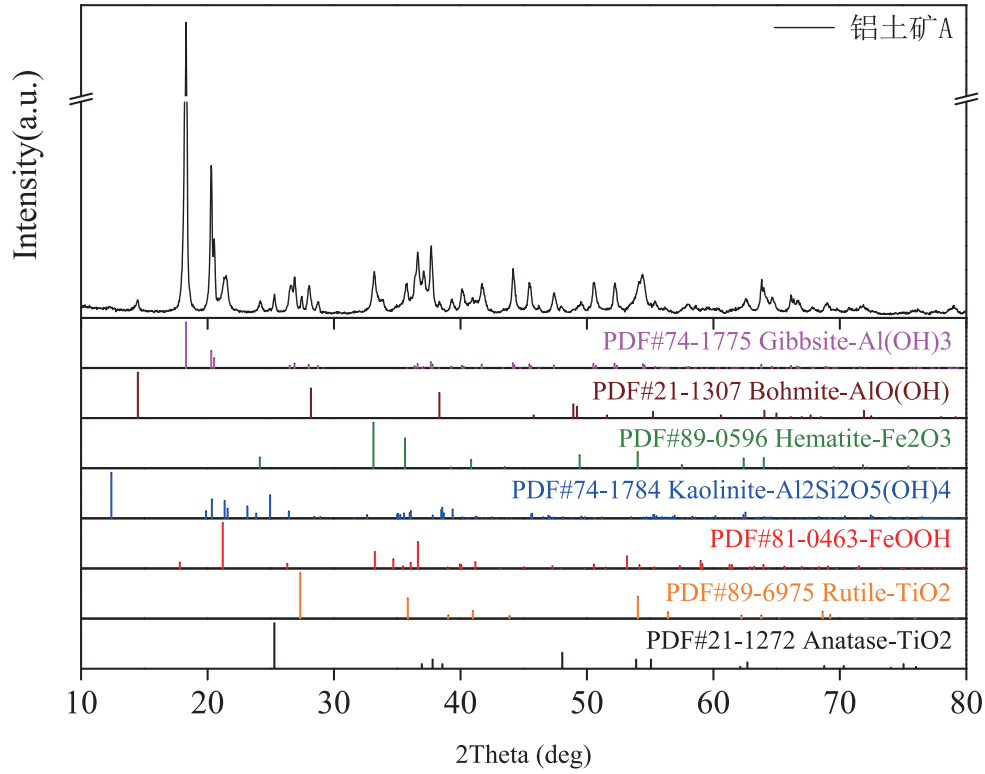


图2 铝土矿A物相分析结果

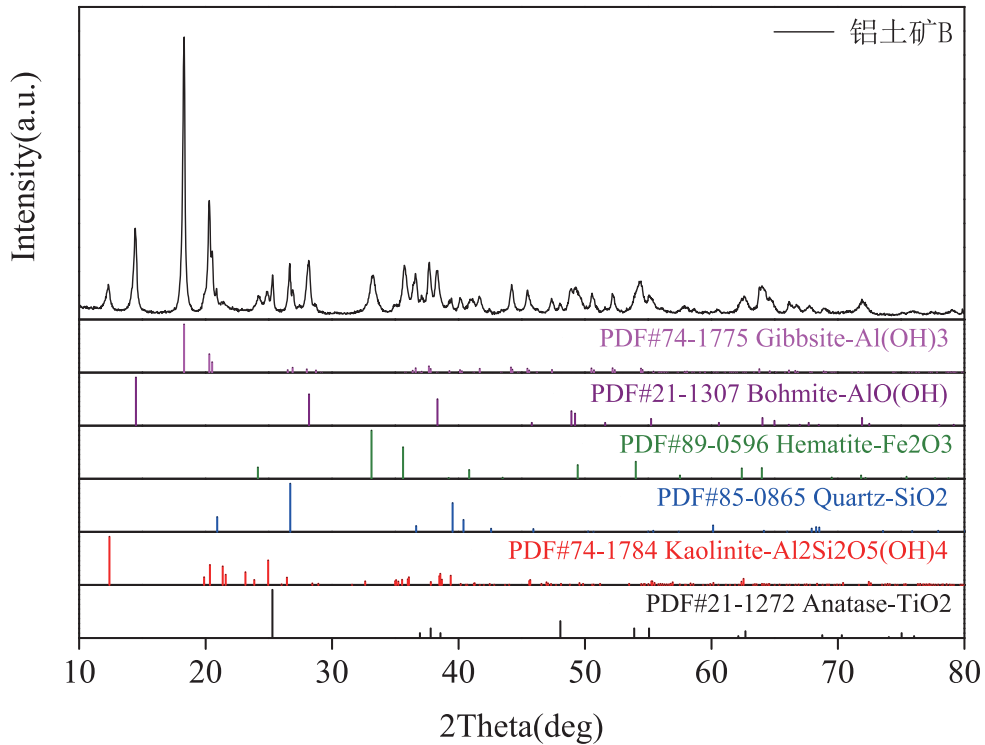


图3 铝土矿B物相分析结果

结合物相分析结果,可以看出箭头所指处对应的物相,从左至右,分别为高岭土、一水铝石、三水铝石和铝针铁矿,如图 4 所示。从衍射峰强度来推测,这意味着这两个样品由于矿源不同,上述这四个物相组成差异较大。

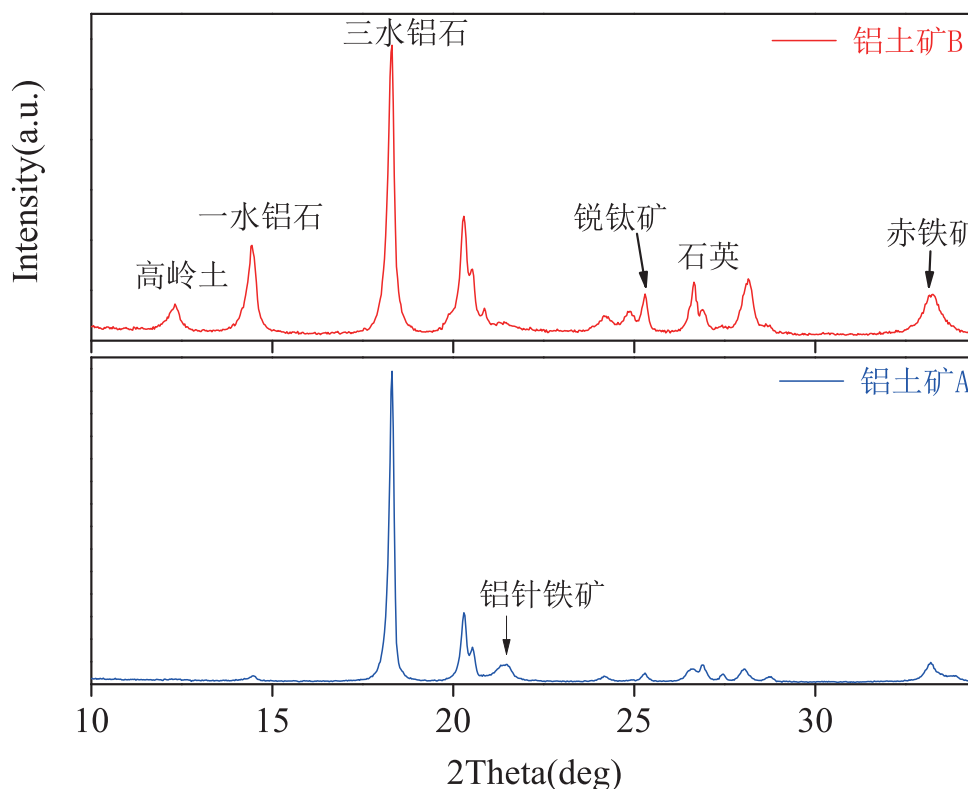


图4 铝土矿中主要矿物相的衍射峰位置

2.2 Rietveld 精修进行物相定量

利用 MAUD 程序^[3]完成 Rietveld 精修,依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、晶粒尺寸、微观应变等参数,完成背景、峰位和峰形的拟合,使得计算谱与实测谱基本重合。两者之间的差异见图 5 和图 6 中下方的误差线,可以看出,误差线较平直,表示两者偏差较小,拟合度较高,两个样品的 R_{wp} 分别为 10.9% 和 8.3%。

Rietveld 精修完成后,可以直接从 MAUD 软件读出各物相的含量,见表 2。

表2 MAUD软件精修结果——物相含量

矿物相	高岭土 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	一水铝石 $AlO(OH)$	三水铝石 $Al(OH)_3$	铝针铁矿 $(Fe_{0.83}Al_{0.17})O(OH)$	赤铁矿 Fe_2O_3	金红石 TiO_2	锐钛矿 TiO_2	石英 SiO_2
铝土矿A	1.05%	1.57%	70.16%	19.43%	5.06%	1.49%	1.24%	—
铝土矿B	32.77%	14.01%	45.96%	—	3.27%	—	2.75%	1.24%

Rietveld 精修结果和图 4 展示的结果一致,两个样品在高岭土、一水铝石、三水铝石和铝针铁矿等四个物相含量上确实有较大差异。铝土矿 A 主物相为三水铝石和铝针铁矿,一水铝石含量很低,事实上,铝土矿 A 的矿源是澳洲,这个结果与文献^[4]一致;铝土矿 B 矿源是印尼,其主物相为三水铝石和高岭土。这两个铝土矿样品的矿物相组成均与中国国内的铝土矿不同。中国国内的铝土矿的主物相为结构致密的一水硬铝石。这种矿物组成上的差异将会导致冶炼工艺的差别。工业上主要使用拜耳法即利用碱浸法来溶出氧化铝。拜耳法比较适合高铝硅比的铝土矿。国产的铝土矿往往需要做预处理或者加入添加剂处理才能更好的应用拜耳法^[5]。

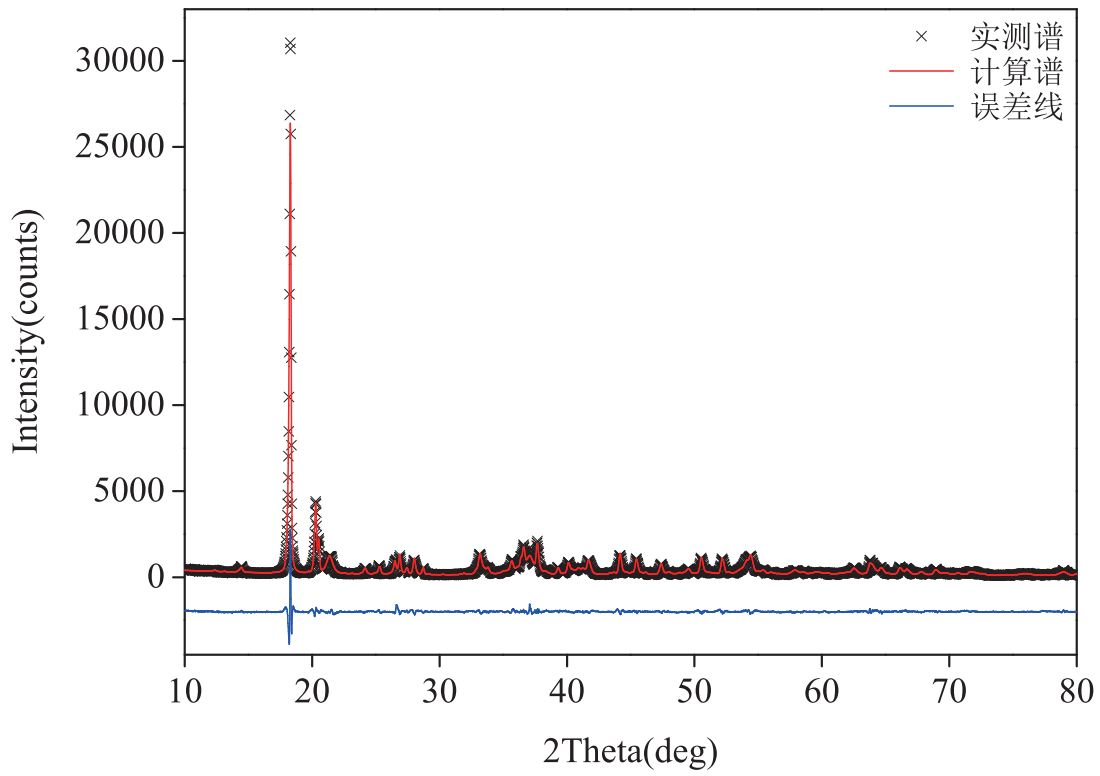


图5 铝土矿A的Rietveld精修结果

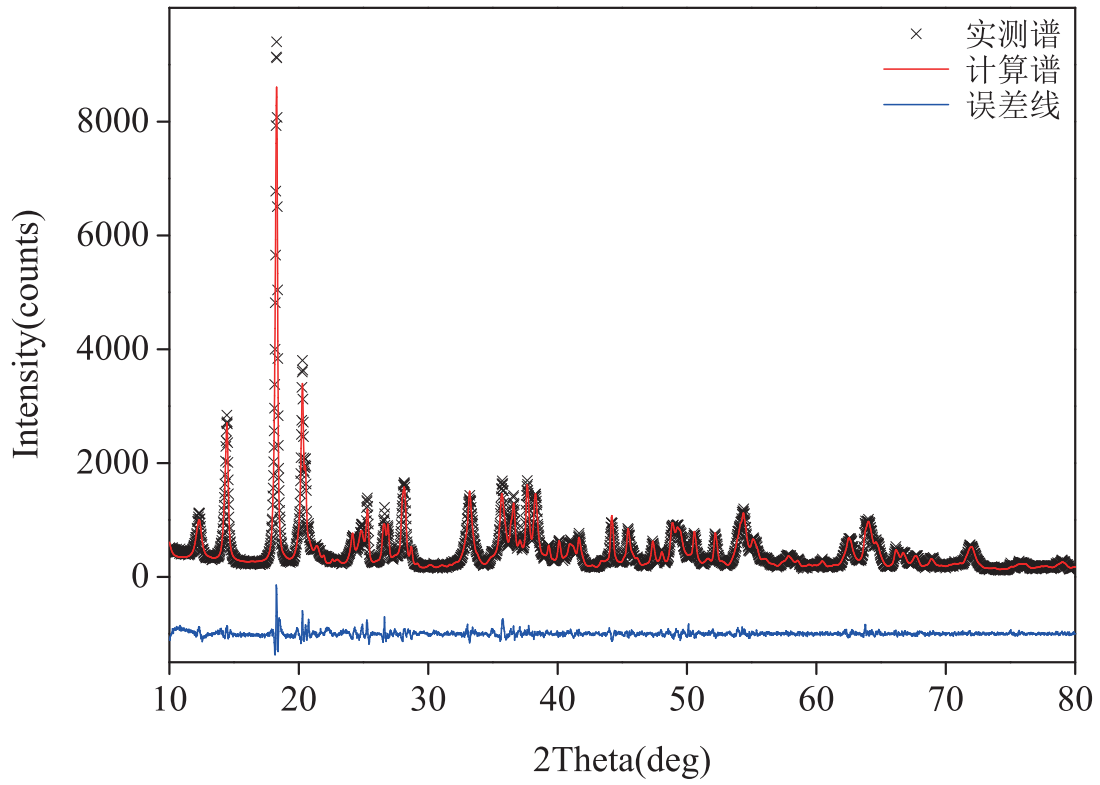


图6 铝土矿B的Rietveld精修结果

2.3 进一步的讨论

(1) 进行多相混合物的鉴定时，各矿物相必须要有足够的衍射强度。一般来说，准确判定某个物相的存在，该物相的主要衍射峰强度需要 500-3000 counts 或以上。另外，每种物相的布拉格反射能力不同，同样的测试参数，1% 的石英 (α -SiO₂) 就可以给出较强的衍射峰，而蒙脱石的衍射峰就会弱很多。所以，为了准确鉴定某个物相，优化制样过程，选择合适的测试参数是非常重要的；必要的时候通过选择性腐蚀去掉主要物相，富集弱相重新测试也不失为一个好办法。

(2) 即使有了足够的衍射峰强度，对于复杂的铝土矿物，要想做出准确的物相判断往往也并不容易。因为谱图上衍射峰众多，不同物相之间衍射峰可能还会互相重叠，不同的衍射峰组合对应着不同的物相选择，到底该如何组合和选择，这需要分析人员对铝土矿及其常见的伴生矿要有足够的了解。

(3) Rietveld 精修在这里不仅可以给出各物相的含量，同时也是对这种复杂多相混合物定性结果的确认。根据误差线的平直程度，可以判断样品中是否有择优取向，可以判断定性过程中选择的卡片是否正确。不合适的物相定性难以得到良好的拟合结果。所以这里 Rietveld 精修事实上起了确认物相定性结果的作用。

■ 结论

铝土矿中矿物相的定性定量分析对于铝土矿的选矿、冶炼工艺流程的选择以及铝土矿矿物学等研究工作有着重要的意义。本文利用岛津 XRD 衍射仪测试了两种铝土矿粉末样品，进行了物相分析，对谱图进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好。Rietveld 精修对物相定性结果进行了验证，并一次性给出了各矿物相的含量。结果显示，两种铝土矿主要物相分别是三水铝石、一水铝石、铝针铁矿和高岭土，矿源的不同导致物相含量差异很大，为后续的冶炼工艺选择指明了方向。

■ 参考文献

- [1] 金会心等. 云南某高铁高钛铝土矿矿物特性研究 [J]. 轻金属, 2015(05):5-9.
- [2] Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures (1969) J. Appl. Cryst. 2 65.
- [3] L. Lutterotti, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B, 268, 334-340, 2010.
- [4] 张树贵. 澳大利亚铝土矿 X 射线衍射定量分析方法研究 [J]. 轻金属, 1991(05):17-19.
- [5] 黄晓阳. 从铝土矿直接制备氧化铝载体的研究 [D]. 华东理工大学, 2013..