文章编号: 1004-0609(2013)12-3470-08

煤系硫铁矿浮选尾矿热化学活化脱硅制备铝精矿

罗 骏,李光辉,饶明军,张吉清,郭宇峰,姜 涛

(中南大学 资源加工与生物工程学院,长沙 410083)

摘 要:提出热活化脱硅技术处理某煤系硫铁矿浮选尾矿制备铝精矿,对制备氧化铝精矿的工艺制度及脱硅机理进行研究。结果表明:该尾矿适宜的热化学活化脱硅制度为活化焙烧温度1150℃、焙烧时间15~20 min、碱浸溶硅温度125~140℃、溶出时间30 min、NaOH浓度140 g/L。在此条件下,对Al₂O₃和 SiO₂含量分别为46.22%和28.33%(质量分数)的硫铁矿浮选尾矿,焙砂 SiO₂溶出率达到71.91%,所得铝精矿中 Al₂O₃含量达 69.29%,铝硅比 5.59。XRD 结果表明:硫铁矿尾矿中伊利-蒙脱石、高岭石和叶腊石等铝硅酸矿物在焙烧过程中活化分解生成无定形 SiO₂和少量莫来石,与此同时,一水硬铝石转变成 *a*-Al₂O₃。在焙砂的碱浸过程中,无定形 SiO₂溶解于 NaOH 溶液被脱除,而 *a*-Al₂O₃和莫来石不能溶解,同时生成的水合铝硅酸钠(Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂)将导致 SiO₂溶出率降低。焙烧过程中尾矿中的黄铁矿转化为赤铁矿、锐钛矿部分转化成金红石,在碱浸过程中它们均不会溶解而进入铝精矿中。

关键词: 硫铁矿; 铝精矿; 尾矿; 热化学活化; 脱硅 中图分类号: TD 927.2; TD 925.6 文献标志码: A

Desilication of coal-derived pyrite flotation tailing for preparing alumina concentrate by thermochemical activation process

LUO Jun, LI Guang-hui, RAO Ming-jun, ZHANG Ji-qing, GUO Yu-feng, JIANG Tao

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Aiming at preparing alumina concentrate from coal-derived pyrite flotation tailing, a desilication technique using thermochemical activation process followed by alkali leaching was proposed, and the suitable processing parameters and desilication mechanism were investigated. The results show that the optimal thermochemical activation processing parameters are as follows: roasting temperature 1 150 °C, roasting time 15–20 min, alkali leaching temperature 125–140 °C, leaching time 30 min and NaOH concentration 140 g/L. In this case, an alumina concentrate with 69.29%Al₂O₃ and mass ratio of alumina to silica (A/S) of 5.59 is obtained from a pyrite flotation tailing bearing 46.22%Al₂O₃ and 28.33%SiO₂ (mass fraction), and the corresponding desilication ratio is 71.91%. XRD results show that aluminosilicates of the pyrite flotation tailing, including illite-montmorillonite, kaolinite and pyrophyllite, are decomposed into amorphous SiO₂ and small amount of mullite after thermochemical activation. Meanwhile, diaspore is transformed into α -Al₂O₃. During the alkali leaching of activated materials, amorphous SiO₂ dissolves in the caustic soda, while mullite and α -Al₂O₃ do not dissolve, and the formation of sodium aluminosilicate hydrate (Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂) during leaching leads to a decrease of desilication. Otherwise, rutile from thermal transformation of portion anatase, as well as hematite from oxidation, is not capable of being dissolved in alkali solution and shifted to alumina concentrate.

Key words: pyrite; alumina concentrate; tailing; thermochemical activation; desilication

收稿日期: 2013-01-07; 修订日期: 2013-05-06

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51174230,51234008);教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0515)

通信作者: 李光辉, 教授, 博士; 电话: 0731-88830542; E-mail: liguangh@csu.edu.cn

我国 40%~50%(质量分数)的硫酸生产是以硫铁矿 为原料。在国内硫铁矿资源中约 40%为煤系硫铁矿, 其有用矿物主要为硫铁矿,脉石矿物主要是铝硅酸盐 类黏土和碳质^[1]。煤系硫铁矿中黄铁矿嵌布粒度不均 匀,导致浮选过程中小部分黄铁矿进入尾矿,加之尾 矿粒度小,堆存易对生态环境造成污染,带来危害^[2-3]。 针对硫铁矿尾砂中含有较多的铝和钛等多种有价元 素,对其进行利用既可提高资源综合利用率,又可解 决硫铁矿选矿过程中尾矿废弃所产生的环境污染问 题。

目前,对硫铁矿尾矿资源利用的研究主要集中在 两个方面:一是直接利用。石英矿物含量高(一般在 40%以上,质量分数)、有价金属元素含量低的尾矿, 是制造普通建材和耐火材料的天然原料。根据尾矿化 学组成特性, 硫铁矿尾矿可用于制造烧结墙体材 料^[4-5]、制备微晶玻璃^[6]和生产蒸压加气混凝土砌块^[7] 等。直接利用的方式虽具有消耗尾矿量大、对设备要 求不高的特点,但其产品附加值低,未能实现大规模 工业化应用。二是回收硫铁矿尾矿中的有价元素。硫 铁矿多伴生着有色金属组分,如铝、铁和钛等,极具 综合回收价值^[8-12]。但煤系硫铁矿尾矿中铝和硅等矿 物粒度细小、嵌布关系复杂,导致选矿分选效率低、 资源的综合利用率不高。采用重选→混合煅烧→酸溶 等的联合流程,制备多孔二氧化硅、氢氧化铝和铁黄 颜料,实现了铝、铁和硅的增值加工,为硫铁矿尾矿 资源的利用提供了新思路。

近年来,针对高硅铝土矿的铝硅分离问题,中南 大学开发了热化学活化脱硅新工艺^[13-18],通过热处理 使铝土矿中铝硅酸盐矿物发生热化学反应,转变生成 无定形 SiO₂,经稀碱溶液溶出无定形 SiO₂,达到铝硅 分离的目的。该法特别适合处理含硅矿物以铝硅酸盐 为主的矿石,具有脱硅效果好、氧化铝回收率高等优 点。本文作者根据煤系硫铁矿尾矿中的含硅矿物同样 多为铝硅酸盐的特点,研究采用热化学活化脱硅技术 处理硫铁矿尾矿,实现铝硅分离、制备氧化铝精矿的 可行性及适宜工艺条件,并进一步对脱硅机理进行探 讨,以期为硫铁矿尾矿资源的高效利用提供新途径。

1 实验

1.1 实验原料

所用原料为某地煤系硫铁矿浮选连续实验回收黄 铁矿后的尾矿。连选实验表明:硫铁矿选矿尾矿量占 入选原矿量的 60%~70%(质量分数)。由表 1 所列的主 要化学成分可知,尾矿中虽然 Al₂O₃ 含量为 46.22%, 具有回收价值,但因 SiO₂ 含量高达到 28.33%,铝硅 比仅为 1.63,不能直接用于提取氧化铝,需采取预脱 硅技术提高矿石铝硅比,以达到现有氧化铝生产工艺 的基本要求。此外,尾矿中 TiO₂ 含量达 5.02%,也具 有一定综合回收价值,但铁、硫含量较高的现象表明 浮选过程中仍有部分黄铁矿未能有效回收。

表1 硫铁矿浮选尾矿的主要化学成分及烧损

Table 1 Chemical composition and LOI of pyrite flotationtailing (mass fraction,%)

Al_2O_3	SiO_2	TiO ₂	TFe	S	CaO	MgO	LOI
46.22	28.33	5.02	4.32	2.80	0.93	0.08	12.39

LOI: Loss on ignition.

结合 XRD 和图像分析结果, 硫铁矿浮选尾矿中 主要含铝矿物为一水硬铝石, 主要含硅矿物为伊利– 蒙脱石、叶腊石和高岭石等铝硅酸盐矿物, 其中, 一 水硬铝石占矿石中约 80%的 Al₂O₃, 其余 20%左右的 Al₂O₃赋存于铝硅酸盐黏土矿物中; 此外, 尾矿中还有 一定量的黄铁矿和锐钛矿。硫铁矿尾矿的主要物相组 成如表 2 所列。

表2 硫铁矿浮选尾矿的主要物相组成及含量

 Table 2 Phase composition and content of pyrite flotation tailing

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
Phase	Mass fraction/%			
Diaspore	44.53			
Illite-montmorillonite	29.27			
Kaolinite	8.08			
Pyrophyllite	6.65			
Anatase	5.04			
Pyrite	5.21			
Others	1.22			

1.2 实验方法

煤系硫铁矿浮选尾矿热化学活化脱硅制备氧化铝 精矿的主要工艺流程如图1所示。

实验方法如下:硫铁矿浮选尾矿采用 CZQ-d 1 000 mm×200 mm 型圆盘造球机制粒,造球机圆盘倾角 a=47°、转速为 22 r/min、制粒时间为 8~10 min、制粒 水分为 6%~8%、制粒后生球粒径为 6~8 mm。将生球 置于 105 ℃烘箱中充分干燥。

氧化焙烧实验在中南大学自行设计制造的回转管 炉中进行,回转管炉采用硅碳棒加热,加热室为尺寸



图 1 硫铁矿浮选尾矿热化学活化脱硅制备铝精矿的实验 流程

Fig. 1 Flow sheet of desilication of pyrite flotation tailing for preparing alumina concentrate by thermochemical activation process

d 140 mm×1 200 mm 的刚玉管,最高温度为1300 ℃。 当回转管炉温度略高于设定焙烧温度并恒定时,定量 称取干球团置于刚玉管内,并设定回转管炉转速为 2 r/min,待回转管炉内温度回升至设定温度时开始计 时,焙烧一定时间后取出。焙烧球团冷却后经磨矿至 粒度小于 74 μm 的占 90%后进行 NaOH 溶液溶出 SiO₂。

采用 DY-8 反应群釜进行焙砂的溶出实验,其加 热介质为甘油浴,反应容器为尺寸 d 43 mm×100 mm 的不锈钢制钢弹。实验时取一定量的焙砂置于钢弹中, 配入一定浓度、一定体积的 NaOH 溶液,混合均匀, 当甘油浴温度略高于设定溶出温度并恒定时,将钢弹置 于反应釜中,设定反应釜转速为 20 r/min,待甘油温度 回至设定温度时开始计时,溶出一定时间后取出,快 速过滤分离并反复洗涤 4 次,将滤饼置于烘箱中烘干 后取样化验分析 SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量。实验以焙砂的 SiO₂溶出率、铝精矿 Al₂O₃ 含量和 A/S 作为评价指标。

2 硫铁矿浮选尾矿热化学活化脱硅 工艺制度

2.1 尾矿的热化学活化制度

考察不同焙烧温度(1 000~1 250 ℃)和焙烧时间

(5~35 min)对硫铁矿尾矿中硅活化效果的影响。实验时 固定溶出制度为NaOH浓度140 g/L、溶出温度155 ℃、 溶出时间 30 min、液固比 10:1。实验结果如图 2~4 所示。

由图 2~4 可知,当焙烧温度较低(1 000~1 050 ℃) 时,随着焙烧时间的延长,焙砂的 SiO₂ 溶出率、铝精 矿的 Al₂O₃ 品位及 A/S 均呈明显的上升趋势,但 SiO₂ 溶出率整体不高,即使焙烧 35 min 的条件下,其溶出 率也不到 55%;焙烧温度在 1 100~1 200 ℃范围内时, 焙砂的 SiO₂ 溶出率首先随焙烧时间的延长而增大,并 在某一时间达到最大值,之后随着焙烧时间的增加, SiO₂ 溶出率反而下降。而且,不同焙烧温度下,SiO₂ 溶出率达到最大值的焙烧时间也不同,焙烧温度升高 所需焙烧时间变短;当焙烧温度达到 1 250 ℃、焙烧 时间为 5 min 时,SiO₂ 溶出率就已经达到最大值;再 延长焙烧时间,焙砂中 SiO₂ 溶出率降低,铝精矿的 Al₂O₃ 含量及 A/S 均下降。

对于焙烧时间,较短时间(5~10 min)条件下,随着 焙烧温度从 1 000 ℃逐渐升高到 1 200 ℃,焙砂的 SiO₂ 溶出率、铝精矿的 Al₂O₃ 含量及 A/S 均上升,脱硅率 从 1 000 ℃焙烧时的 29.22%提高到 1 200 ℃焙烧时的 67.95%;当焙烧时间较长(25~35 min)时,较低温度下 (1 000 ℃、1 050 ℃)焙砂的 SiO₂溶出率持续上升;而 在高于 1 100 ℃条件下焙烧,焙砂的 SiO₂溶出率、铝 精矿的 Al₂O₃ 品位及铝硅比 A/S 均会出现下降。

根据以上结果,对于实验所用硫铁矿尾矿,推荐 适宜的焙烧制度如下:温度1150℃、时间15~20min。

2.2 焙砂的碱浸溶硅制度

2.2.1 NaOH浓度的影响

采用在1150℃下焙烧15min的焙砂为原料开展



图 2 焙烧温度和时间对焙砂中 SiO2 溶出率的影响





图 3 焙烧温度和时间对铝精矿中 Al₂O₃ 含量(质量分数)的 影响

Fig. 3 Influence of roasting temperature and time on Al_2O_3 content (mass fraction) of alumina concentrate





Fig. 4 Influence of roasting temperature and time on A/S of alumina concentrate

碱浸溶硅制度的研究。固定 NaOH 溶出温度 140 ℃、 溶出时间 30 min、液固比 10:1,考察不同 NaOH 浓度 下焙砂中硅的溶出行为,结果如图 5 所示。由图 5 可 知,随着 NaOH 浓度从 80 g/L 增大到 140 g/L,焙砂 中 SiO₂溶出率及铝精矿的 Al₂O₃ 含量和 A/S 均有明显 的升高;在 NaOH 浓度为 140 g/L 时,达到最大值; 继续增大 NaOH 浓度至 160 g/L 时,焙砂中 SiO₂ 溶出 率、铝精矿的 Al₂O₃ 含量和 A/S 则出现下降趋势。因 此,推荐焙砂碱浸溶硅的适宜 NaOH 浓度为 140 g/L。 2.2.2 溶出温度与溶出时间的影响

对不同溶出温度(95~155 ℃)及溶出时间(10~60 min)下焙砂中 SiO₂ 的溶出行为进行研究。实验时固定 NaOH 溶液浓度 140 g/L、液固比 10:1,溶出温度和时 间对 SiO₂ 溶出率的影响如图 6~8 所示。



图 5 NaOH 浓度对焙砂中 SiO₂ 溶出率、铝精矿中 Al₂O₃ 含 量及 A/S 的影响

Fig. 5 Influence of NaOH concentration on leaching rate of SiO_2 of activated materials, Al_2O_3 content and A/S of alumina concentrate



图 6 溶出温度和溶出时间对焙砂中 SiO₂溶出率的影响 Fig. 6 Influence of leaching temperature and time on leaching rate of SiO₂ of activated materials



图 7 溶出温度和时间对铝精矿中 Al₂O₃含量的影响

Fig. 7 Influence of leaching temperature and time on Al_2O_3 content of alumina concentrate



图 8 溶出温度和时间对铝精矿 A/S 的影响 Fig. 8 Influence of leaching temperature and time on A/ S of alumina concentrate

从图 6~8 得出,溶出温度和时间对焙砂中 SiO₂ 的溶出率影响十分明显。当溶出温度为 95 ℃时,随着 溶出时间的延长,焙砂中 SiO₂的溶出率逐渐升高,但 整体不高,60 min 时,SiO₂的溶出率也不到 60%;当 溶出温度提高到 125 ℃和 140 ℃后,随着溶出时间的 延长,焙砂中 SiO₂ 溶出率则呈现先升高后下降的趋 势,在溶出时间为 30 min 左右时,达到最大值;当溶 出温度进一步提高至 155 ℃时,SiO₂的溶出率达到最 大值仅需 10 min。SiO₂溶出率随溶出温度变化所表现 出来的上述规律,其原因主要在于,低温条件下 (95 ℃),焙砂的溶出过程属于常压溶出,反应速率相 对较慢,达到最大溶出率所需的时间相对较长;在高 温条件下(高于 125 ℃),密闭容器内反应压力增大, 反应速率加快,达到最大溶出率所需的时间相应缩短。

另外,由图 6~8 可以看出,155 ℃时溶出 10 min 与 140 ℃或 125 ℃溶出 30 min 的培砂中 SiO₂ 溶出率、 铝精矿的 Al₂O₃ 含量及 A/S 相差不大,提高溶出温度 可缩短溶出时间,提高生产效率,但溶出温度越高, 对设备的要求也就越高。综合考虑,推荐焙砂的适宜 溶出温度 125~140 ℃,溶出时间 30 min 左右。此时, 焙砂中 SiO₂溶出率最大可达 71.91%,铝精矿中 Al₂O₃ 含量达到 69.29%, A/S 为 5.59。

因此,硫铁矿尾矿热化学活化脱硅的适宜工艺制度如下:主要活化焙烧条件为焙烧温度1150℃、焙烧时间15~20 min;主要焙砂溶出条件为 NaOH 浓度140 g/L、溶出温度125~140℃、溶出时间30 min。

3 尾矿的热化学活化脱硅机理

3.1 硅的热活化机制

图 9(b)所示为硫铁矿尾矿和 1 150 ℃下焙烧 15 min 的焙砂的 XRD 谱。对比未经焙烧的尾矿 XRD 谱 (见图 9(a))可以看出:尾矿焙砂中的一水硬铝石、伊 利-蒙脱石、叶蜡石、高岭石和黄铁矿等的衍射峰消 失,代之以 α-Al₂O₃、赤铁矿和莫来石等的衍射峰,此 外在 2θ 为 20°~30°范围内出现了属无定形物质特征的 漫射峰。这表明在焙烧过程中,硫铁矿尾矿中的一水 硬铝石转变为 α-Al₂O₃的同时,伊利-蒙脱石、高岭石 和叶腊石等铝硅酸盐矿物在高温条件下发生物相转 变。另外,在焙烧过程中,黄铁矿被氧化为赤铁矿, 锐钛矿部分转变成金红石。



图9 硫铁矿尾矿和焙砂的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of pyrite tailing(a) and activated materials(b)

结合以前的研究,铝、硅矿物在热活化焙烧过程 中将发生如下物相转变:

对于一水硬铝石[19-20],

$$A1_2O_3 \cdot H_2O \xrightarrow{450-550 \,^{\circ}C} \alpha - A1_2O_3 + H_2O \tag{1}$$

a-A12O3 在较低溶出温度和较低 NaOH 浓度的碱 溶液中难以溶解。

对于高岭石,

 $A1_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \cdot 2H_{2}O \xrightarrow{600 \ ^{\circ}C} A1_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} + 2H_{2}O \qquad (2)$

- $A1_{2}O_{3} \cdot 2SiO_{2} \xrightarrow{980 \ ^{\circ}C} \gamma A1_{2}O_{3} + 2SiO_{2(amorphous)}$ (3)
- 3γ -A1₂O₃+2SiO_{2(amorphous)} $\xrightarrow{1\ 100\ ^{\circ}C}$ $3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (4)

高岭石中硅的适宜热活化焙烧温度为 1 050~ 1 100 ℃^[21-24]。

对于叶腊石,

 $A1_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O \xrightarrow{660-880 \ ^{\circ}C} A1_2O_3 \cdot 4SiO_2 + H_2O \quad (5)$

- $3(A1_2O_3 \cdot 4SiO_2) \xrightarrow{1\ 100\ ^{\circ}C} 3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 6SiO_{2(amorphous)}$ (6)
- 叶腊石中硅的适宜热活化焙烧温度为 1 100~ 1 150 ℃^[21, 25-26]。

对于蒙脱石[27-28],

$$(Al,Mg)_{2}[Si_{4}O_{10}](OH)_{2} \cdot nH_{2}O \xrightarrow{659 \text{ C}} MgO \cdot Al_{2}O_{3} \cdot 4SiO_{2} + H_{2}O \qquad (7)$$

 $MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \xrightarrow{900-1\ 000\ ^{\circ}C} 2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 + 3SiO_{2(amorphous)}$ (8)

 $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \xrightarrow{1 \ 200 \ ^{\circ}C} \rightarrow$

$$3A1_2O_3 \cdot 2SiO_2 + MgO \cdot SiO_2 + 5SiO_{2(cristobalite)}$$
 (9)

蒙脱石中硅的适宜热活化焙烧温度为 1 000~ 1 050 ℃。

当焙烧温度达到1200℃时,上述反应中的无定 形 SiO₂将发生结晶反应,进一步转变生成方石英。

$$SiO_{2(amorphous)} \xrightarrow{>1 \ 200 \ ^{\circ}C} SiO_{2(cristobalite)}$$
 (10)

从反应式(1)~(10)可知,适宜的焙烧温度及焙烧时 间可以保证尾矿中的铝硅酸盐矿物发生热化学反应, 分解生成无定形 SiO₂,焙烧温度偏低或焙烧时间过短 时,铝硅酸盐矿物热分解反应将不完全;当焙烧温度 过高、焙烧时间过长时,无定形 SiO₂将转化成方石英 或发生莫来石化反应,导致无定形 SiO₂的生成量减少。 由于尾矿中 3 种铝硅酸盐矿物的适宜热活化温度不尽 相同,高岭石、叶腊石和蒙脱石适宜的活化温度分别 为1050~1100℃、1100~1150℃和1000~1050℃。 因此,应控制好焙烧条件,以保证高岭石、叶腊石和 蒙脱石 3 种铝硅酸盐矿物尽可能地生成无定形 SiO₂。

3.2 硅的碱浸溶出机制

NaOH 溶液用于溶解矿石中的无定形 SiO₂,在焙

砂的整个 SiO₂溶出过程中同时存在两个反应:一个为 溶解反应,即矿石中可溶性 SiO₂与苛性碱反应生成硅 酸钠进入溶液:

$$SiO_{2(amorphous)} + 2NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$
 (11)

而另一个反应则是析出反应,即已溶解的 SiO₂ 又与溶液中少量铝酸钠反应生成水合铝硅酸钠,其反应式^[15,29]为

$$n \operatorname{Na_2SiO_3+2NaAl(OH)_4} \longrightarrow \operatorname{Na_2O} \cdot \operatorname{Al_2O_3} \cdot n \operatorname{SiO_2} \cdot \operatorname{H_2O+} 2n \operatorname{NaOH+}(3-n) \operatorname{H_2O}$$
(12)

与图 9(b)中焙砂的 XRD 谱进行对比,经过碱浸脱 硅后铝精矿的 XRD 谱中(见图 10), 焙砂中的无定形 SiO₂ 漫射峰在氧化铝精矿的 XRD 谱中消失,表明在 碱浸溶硅过程主要发生的是反应(11),即无定形 SiO₂ 与 NaOH 反应溶解进入溶液,从而实现铝硅分离、提 高精矿 A/S 的目的。另外,铝精矿的 XRD 谱中出现 水 合 铝 硅 酸 钠 (俗 称 钠 硅 渣 , 其 分 子 式 为 Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂)的衍射峰,这是由于反应(12) 的存在,即在 NaOH 的溶出过程中无定形 SiO₂的溶解 必然伴随着水合铝硅酸钠的生成,导致 SiO₂溶出率降 低。



图 10 碱浸溶硅后所得铝精矿的 XRD 谱



此外, 从图 10 中还可以看出, 除了前面说明的两 个主要变化, 焙砂和铝精矿中的其他物相组成并无明 显变化, 表明在焙烧过程中生成的莫来石未与 NaOH 反应, 导致 SiO₂ 的溶出率降低; 而焙砂中的锐钛矿、 金红石和赤铁矿等在 NaOH 溶出反应中均表现为惰 性, 但其对碱浸过程基本无影响, 并进入铝精矿中 富集。

4 结论

1) 煤系硫铁矿浮选尾矿的矿物组成复杂,主要含 硅矿物为伊利-蒙脱石、叶腊石和高岭石等铝硅酸盐 矿物,其中 Al₂O₃ 含量为 46.22%, SiO₂ 含量达到 28.33%,铝硅比仅为 1.63,不能直接用于提取氧化铝。 采用热化学活化脱硅技术,可降低 SiO₂ 含量,提高铝 精矿中的 Al₂O₃ 含量和 A/S。适宜的工艺制度为活化 焙烧温度 1 150 ℃、时间 15~20 min,碱浸溶硅 NaOH 浓度 140 g/L、溶出温度 125~140 ℃、溶出时间 30 min。 在此条件下脱硅率达到 71.91%,所得铝精矿 Al₂O₃ 含量为 69.29%、铝硅比为 5.59。

2) 硫铁矿尾矿中的铝硅酸盐矿物在高温下均发 生热化学分解,生成无定形 SiO₂ 和莫来石,无定形 SiO₂与 NaOH发生反应溶解而脱除,莫来石不与 NaOH 反应,碱浸过程中钠硅渣(Na₈Al₆Si₆O₂₄(OH)₂(H₂O)₂) 的生成导致 SiO₂的溶出率降低; 焙烧过程中尾矿中的 黄铁矿氧化为赤铁矿、锐钛矿部分转变成金红石, 三 者在 NaOH 中不会被溶出而进入铝精矿中富集。

REFERENCES

 叶巧明,刘 建,张其春.川南煤系硫铁矿尾矿高岭土综合 利用研究[J].矿产综合利用,2002(1):41-45.

YE Qiao-ming, LIU Jian, ZHANG Qi-chun. Comprehensive utilization of kaolin in coal measure pyrite tailings in Southern Sichuan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2002(1): 41–45.

- [2] 刘敬勇,赵永久. 硫铁矿资源开采利用过程中的环境污染问题及控制对策[J]. 中国矿业,2007,16(7):55-57.
 LIU Jing-yong, ZHAO Yong-jiu. Environmental pollution and countermeasures in pyrite resources exploration[J]. China Mining Magazine, 2007, 16(7):55-57.
- [3] ACERO P, AYORA C, CARRERA J. Coupled thermal, hydraulic and geochemical evolution of Pyritic tailings in unsaturated column experiments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(22): 5325–5338.
- [4] 刘 蓉,刘媛媛. 硫铁矿尾矿制造烧结墙体材料的可行性研 究[J]. 砖瓦, 2010(4): 10-12.
 LIU Rong, LIU Yuan-yuan. Feasibility study on preparation of fired wall materials using pyrite tailing[J]. Block-Brick-Tile, 2010(4): 10-12.
- [5] 张 渊, 洪秉信. 川南硫铁矿尾矿的工艺性质与综合利用[J]. 矿产综合利用, 2006(5): 21-24.
 ZHANG Yuan, HONG Bing-xin. Technological properties and

comprehensive utilization of the pyrite tailings in South Sichan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2006(5): 21–24.

[6] 李 智,张其春,叶巧明.利用硫铁矿尾矿制备微晶玻璃[J]. 矿产综合利用,2007(1):42-45.

LI Zhi, ZHANG Qi-chun, YE Qiao-ming. Preparation of glass-ceramics using pyrite tailings[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2007(1): 42–45.

- [7] 广东省建筑材料研究院. 一种硫铁矿选矿尾砂蒸压加气混凝 土砌块及其生产工艺: 中国, 201010100862. 3[P]. 2010-01-22.
 Guangdong Building Material Research Institute. A technique for autoclaved aerated concrete and production from pyrite flotation tailing: China, 201010100862. 3[P]. 2010-01-22.
- [8] 厦门紫金矿治技术有限公司. 一种从含硫铁尾矿中综合利用 铁硫的方法: 中国,200810072531.6[P].2008-12-29.
 Xiamen Zijin Ming & Metallurgy Technology Co., Ltd,. A technique for the general utilization of sulfur and iron from pyrite tailing: China, 200810072531.6[P].2008-12-29.
- [9] 遵义天柱化工有限公司. 自硫铁矿尾矿中回收铝土矿的工艺 方法: 中国, 201110125530. 5[P]. 2011-05-16.
 Zunyi Tianzhu Chemical Co., Ltd,. A technique for recovery of bauxite concentrate from pyrite tailing: China, 201110125530.
 5[P]. 2011-05-16.
- [10] 冯启明, 王维清. 川南高铁钛硫铁尾矿全组分综合利用研究
 [J]. 中国矿业, 2004, 13(6): 74-76.
 FENG Qi-ming, WANG Wei-qing. Study on the general utilization of all components in pyrite tailings with high ferrous & titanic content in South Sichuan[J]. China Mining Magazine, 2004, 13(6): 74-76.
- [11] KUTSOVSKAYA M L, HEPWORTH M T, MCGAA J R. Recovery of lime, sulfur, and iron from gypsum and pyrite wastes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35: 1736–1746.
- [12] TAO D, CHEN S, PAREKH B K, HEPWORTH M T. An investigation of a thermochemical process for conversion of gypsum and pyrite wastes into useful products[J]. Advances in Environmental Research, 2001, 5: 277–284.
- [13] 姜 涛, 邱冠周, 李光辉, 黄柱成. 中低品位铝土矿选矿预脱 硅的新进展[J]. 矿冶工程, 1999, 19(2): 3-6.
 JIANG Tao, QIU Guan-zhou, LI Guang-hui, HUANG Zhu-cheng. Pre-desilication of mid-low grade bauxite using processing methods—Recent advances[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1999, 19(2): 3-6.
- [14] 姜 涛,李光辉,范晓慧,黄柱成,邱冠周.一水硬铝石型铝 土矿焙烧-碱浸脱硅新工艺(I)[J].中国有色金属学报,2000, 10(4):534-538.

JIANG Tao, LI Guang-hui, FAN Xiao-hui, HUANG Zhu-cheng, QIU Guan-zhou. Desilication from diasporic bauxite by roasting-alkali leaching process (I)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(4): 534–538. [15] 李光辉,姜 涛,范晓慧,黄柱成,邱冠周.一水硬铝石型铝 土矿焙烧-碱浸脱硅新工艺(III)[J].中国有色金属学报,2000, 10(6): 899-904.
LI Guang-hui, JIANG Tao, FAN Xiao-hui, HUANG Zhu-cheng, QIU Guan-zhou. Technology of desilication from diasporic

bauxite by roasting-alkali leaching process (III)[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 899–904.
[16] LI Guang-hui, JIANG Tao, QIU Guan-zhou, FAN Xiao-hui,

- [10] Er Guang-hui, JIANO Tao, QIO Guan-Zhou, FAN Xiao-hui, JIANG Hao. Technology and mechanism of desilication from roasted diasporic bauxite at atmosphere[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(1): 132–135.
- [17] LI Guang-hui, JIANG Tao, SUN Na, FAN Xiao-hui, QIU Guan-zhou. Desilication of bauxite ores bearing multialuminosilicate by thermochemical activation process[C]// BEARNE G. Proceedings of TMS Annual Meeting. Seattle: TMS, 2009: 57–61.
- [18] JIANG Tao, LI Guang-hui, QIU Guan-zhou, FAN Xiao-hui, HUANG Zhu-cheng. Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite[J]. Applied Clay Science, 2008, 40(1/4): 81–89.
- [19] 罗琳,刘永康,何伯泉. 一水硬铝石-高岭石型铝土矿焙烧 脱硅热力学机理研究[J]. 有色金属, 1999, 51(1): 25-30.
 LUO Lin, LIU Yong-kang, HE Bo-quan. Thermodynamic mechanism of roasting pre-desilication process of diasporic-kaolin type bauxite[J]. Nonferrous Metals, 1999, 51(1): 25-30.
- [20] CARIM A H, ROHRER G S, DANDO N R, TZENG S Y, ROHRER C L, PERROTTA A J. Conversion of diaspore to corundum: A new α-alumina transformation sequence[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(10): 2677–2680.
- [21] 李光辉. 铝硅矿物的热行为及铝土矿石的热化学活化脱硅[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
 LI Guang-hui. Thermal behaviors of silicon aluminum minerals and desilication from bauxite ores by thermochemical activation (TCA) process[D]. Changsha: Central South University, 2002.
- [22] JIANG Tao, LI Guang-hui, HUANG Zhu-cheng, FAN Xiao-hui, QIU Guan-zhou. Thermal behavior of kaolinite-diasporic bauxite and desilication from it by roasting-alkali leaching processing[C]// SCHNEIDER A. Proceedings of TMS Annual

Meeting. Seattle: TMS, 2002: 89-94.

Society, 2005, 24(2): 13-16.

- [23] QIU Guan-zhou, JIANG Tao, LI Guang-hui, FAN Xiao-hui, HUANG Zhu-cheng. Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process[J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2004, 33(2): 121–128.
- [24] 魏存弟,马鸿文,杨殿范,张 军,李 益. 煅烧煤系高岭石高温相变特征及火山灰活性研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, 24(2): 13-16.
 WEI Cun-di, MA Hong-wen, YANG Dian-fan, ZHANG Jun, LI Yi. Study on phase transformation of calicined coal kaolinite and activity of volcanic ash[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic
- [25] 张振禹, 汪 灵. 叶蜡石加热相变特征的 X 射线粉晶衍射分 析[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26(5): 618-629. ZHANG Zhen-yu, WANG Ling. X-ray powder diffraction analysis on characteristics of heating phase transformation of pyrophyllite[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1998, 26(5): 618-629.
- [26] 魏存弟,赵 峰,马鸿文,李金洪,杨殿范,三国彰.叶蜡石 加热相变及其演化特征[J]. 吉林大学学报:地球科学版,2005, 35(2):150-154.
 WEI Cun-di, ZHAO Feng, MA Hong-wen, LI Jin-hong, YANG Dian-fan, MIKUNI A. Heating phase transformation and evolutionary characteristics of pyrophyllite[J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2005, 35(2): 150-154.
- [27] 吴平霄,张惠芬,郭九皋.蒙脱石热处理产物的微结构变化研究[J]. 地质科学,2000,35(2):185-196.
 WU Ping-xiao, ZHANG Hui-fen, GUO Jiu-gao. The microstructure of montmorillonite and its thermal treatment products[J]. Scientia Geologica Sinica, 2000, 35(2):185-196.
- [28] DELLISANTI F, MINGUZZI V, VALDRE G. Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear[J]. Applied Clay Science, 2006, 31(3/4): 282–289.
- [29] MUKHERJEE S, BORTHAKUR P C. Chemical demineralization/ desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions[J]. Fuel, 2001, 80(14): 2037–2040.

(编辑 陈卫萍)