



南川地区高硫铝土矿稀相输送床焙烧特征

赵 博, 陈延信, 酒少武, 韩 丁

(西安建筑科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710055)

摘 要: 在稀相输送床焙烧装置中对全硫质量分数为 1.35% 的高硫铝土矿进行焙烧脱硫, 通过对焙烧前后铝土矿中硫物相、矿物组成、微观和宏观结构及氧化铝溶出效果的分析, 探讨焙烧温度对脱硫效率和焙烧矿加工性能的影响规律。结果表明: 输送床低温焙烧可实现高硫铝土矿在数秒内快速脱硫, 输送床中含水矿物的脱水反应进程明显滞后于脱硫反应进程, 与堆积态热分析结果有明显区别; FeS_2 脱硫反应伴随着 Fe_2O_3 吸收 SO_2 的反应, 高温又使得硫酸盐分解; 输送床快速焙烧-冷却方式大幅度增加了焙烧矿的比表面积, 同时使 Al-O 矿物微晶尺寸细化, 有利于 Al_2O_3 溶出; 在试验设定的焙烧温度范围内, 温度与脱硫率、 Al_2O_3 溶出率正相关; 综合考虑焙烧能耗和焙烧矿的溶出性能, 高硫铝土矿的焙烧温度宜选取在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 硫化物型硫质量分数可以降低到 0.01%, 氧化铝相对溶出率可以达到 99% 以上。

关键词: 高硫铝土矿; 稀相输送床; 脱硫率; 相对溶出率

文章编号: 1004-0609(2021)-12-3645-10

中图分类号: TF803.1

文献标志码: A

引文格式: 赵 博, 陈延信, 酒少武, 等. 南川地区高硫铝土矿稀相输送床焙烧特征[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(12): 3645-3654. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41011

ZHAO Bo, CHEN Yan-xin, JIU Shao-wu, et al. Roasting characteristics of Nanchuan high sulfur bauxite in dilute-phase conveying bed[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(12): 3645-3654. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41011

高硫铝土矿是指硫含量大于 0.7%(质量分数)的铝土矿, 其中 90% 以上的硫元素以黄铁矿(FeS_2)形式存在。目前, 中国铝土矿储量约 10 亿 t, 其中高硫铝土矿储量达 1.5 亿 t^[1], 高硫铝土矿的高效利用迫在眉睫。高硫铝土矿中的 S_2^{2-} 在拜耳法生产过程中逐渐转变为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 等^[2], 对拜耳法氧化铝工艺造成的主要危害如下: 1) 硫化物和硫代硫酸盐加剧钢设备的腐蚀泄漏, 同时导致氧化铝中铁含量超标; 2) 增加碱的消耗, 1 kg 的硫大约会额外损失 1~1.5 kg 的氢氧化钠; 3) 造成反应器和管道结疤, 降低传热系数, 增加热耗; 4) 降低种分分解率; 5) 原矿中的绝大部分硫最终以硫化物和硫代硫酸盐等形态进入赤泥, 由于它们易吸附较多的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Na^+ 和吸附水, 将使赤泥沉降性能变差

^[3-4]。硫酸盐可以通过生产过程中排盐的方法排出, 除了增加碱耗无其他危害, 硫化物型硫是影响高硫铝土矿利用的最主要原因。

目前绝大多数氧化铝生产企业要求矿石中硫的质量分数低于 0.3%。针对高硫铝土矿的脱硫研究主要有浮选脱硫、焙烧脱硫和过程脱硫。浮选脱硫工艺通过抑制一水硬铝石, 采用黄药类捕收剂浮选含硫矿物, 浮选脱硫的关键在于黄铁矿的强化捕收、一水铝石的选择性抑制以及矿泥的选择性分散等, 实际生产过程中, 浮选工艺的氧化铝回收率较低、设备腐蚀严重、所得硫精矿不能利用、水耗大, 生产难度极大^[5-7]。过程脱硫是在氧化铝溶出过程中, 加入一定的氧气或者过氧化氢等作为氧化剂, 使得原矿中的有害硫成分被氧化为硫酸根, 或者添加还

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0303400)

收稿日期: 2021-01-14; **修订日期:** 2021-08-26

通信作者: 赵 博, 博士; 电话: 17792518719; E-mail: lilolmln@163.com

原剂使硫化物型硫形成沉淀排出,在一定程度上避免了有害硫对生产设备和工艺过程的不利影响,但过程脱硫只能处理硫含量较低的高硫铝土矿^[8-10]。高硫铝土矿中的黄铁矿可以在中低温下实现氧化脱硫反应,焙烧脱硫研究主要是通过对高硫铝土矿的直接焙烧脱硫和添加剂焙烧展开的,部分学者对回转炉焙烧、沸腾炉焙烧和流化床焙烧等密相焙烧方法在实验室中进行了较多的研究,但至少需在 750~850 °C 焙烧 10~30 min, 所得焙烧矿能够满足后续工段对硫质量分数的要求, 焙烧时间长、温度高^[11-15]。

相对于密相床,在稀相输送态气固体系中,气固两相接触面积大,传热、传质和反应速率高。本文作者采用热红联用的方法分析高硫铝土矿的热反应特征,在此基础上,于半工业化装置中开展了高硫铝土矿输送床焙烧的温度条件试验,分析比较了原矿和焙烧矿的溶出性能,借助硫物相分析、XRD 和比表面积测试手段,阐述了输送床焙烧提高铝土矿加工性能的机理,为高硫铝土矿的高效利用提供了技术支撑。

1 实验

1.1 原料

高硫铝土矿取自中国重庆南川地区,矿石破碎粉磨并烘干,粒径小于 75 μm 的占 39.1%, 150 μm 方孔筛的筛上量占 12.5%。表 1 所示为原料的化学元素分析结果,所用仪器为德国布鲁克公司 S4-Pioneer 型 X 线荧光光谱仪,硫物相分析采用《硫酸钡重量法》;矿物相分析采用日本理学(RIGAKU) D/MAX2200 型 X 线衍射仪(Cu 靶,扫描速率为 10 (°)/min, 2θ 为 5°~75°),图 1 所示为该高硫铝土矿的 XRD 图谱,结合化学元素分析结果对原料进行矿物相定量分析,各矿物相质量分数如表 2 所示。

表 1 高硫铝土矿的化学组成

Table 1 Chemical composition and ignition loss of high-sulfur bauxite (mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	S _T	S ₂ ⁻	LOI
66.20	7.90	5.22	0.45	0.32	3.00	1.35	1.20	13.11

S_T—Total sulfur content; LOI—Loss on ignition

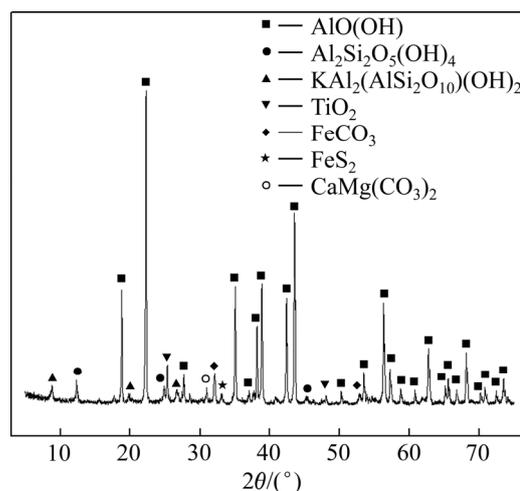


图 1 高硫铝土矿的 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD pattern of high-sulfur bauxite

表 2 高硫铝土矿的矿物组成

Table 2 Mineral composition of high sulfur bauxite (mass fraction, %)

Diaspore	Kaolinite	Muscovite	Pyrite
68.38	12.47	6.85	2.25
Siderite	Anatase	Dolomite	
5.21	3.00	1.48	

1.2 热-红外联用分析实验

热分析仪(NETZSCH 409PC STA, 德国)和红外光谱仪(Bruker FTIR-7600, 德国)的测试参数为 90%N₂+10%O₂ 气氛,流速为 75 mL/min,加热速率分别为 5、10、15 和 20 °C/min,样品质量为(5.0±0.5) mg。通过对 TG、DTG 和 FTIR 数据的分析,确定高硫铝土矿中发生的主要反应及其各自的反应温度区间。

1.3 输送床焙烧试验装置及方法

高硫铝土矿输送床焙烧试验装置由铝土矿粉磨系统、悬浮预热系统、输送床反应器、悬浮冷却系统、烟气净化系统和动力系统等组成,引风机为系统提供运行动力。图 2 所示为高硫铝土矿输送床焙烧系统工艺流程图。高硫铝土矿粉磨成粉,送入输送床焙烧系统的高固气比多级悬浮换热系统与来自输送床反应器的高温烟气换热;加热之后的铝土矿粉进入输送床反应器,在燃煤产生的烟气携带下呈气固两相输送态完成反应;气固两相经高温气

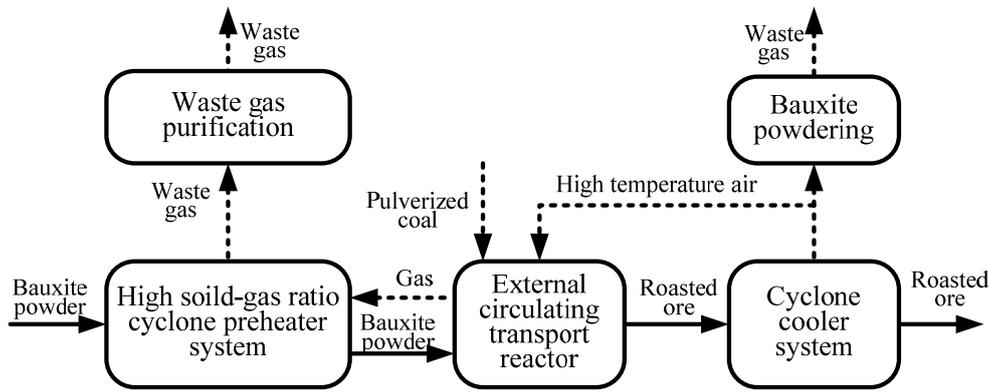


图 2 高硫铝土矿输送床焙烧系统工艺流程简图

Fig. 2 Flow chart of roasting experimental in conveying system for high sulfur bauxite

固分离后进入多级旋风冷却系统, 与环境空气换热冷却至 80~100 °C。冷却系统产生的高温空气分两部分, 一部分作为原燃料的烘干热源, 另一部分作为煤粉燃烧的助燃空气。焙烧系统产生的高浓度 SO₂ 废气在气体净化单元处理达标之后排空。

试验时, 首先对系统进行升温蓄热, 待炉内达到一定温度后开始投料, 初始投料量 300 kg/h, 通过调整煤粉用量、系统总风量、冷却系统风量和投料量, 使炉内温度达到预期设定值。系统稳定运行时, 投料量为(850±10) kg/h, 在 520~720 °C 之间共进行 11 个温度下的焙烧试验, 以上温度点是指输送床反应器中部温度, 每个温度点下的稳定运行 5 h 左右。系统工况稳定时, 每间隔 10 min 对焙烧产品进行取样, 将其冷却密封保存。将每个焙烧温度下的数个焙烧矿样品各取一定量进行缩分均化, 用于后续试验。

1.4 溶出试验装置及方法

铝土矿溶出试验在熔盐钢弹溶出器中进行。按照配料要求, 将一定比例的溶出用母液、铝土矿及石灰加入钢弹中, 将矿浆搅匀后加盖密封, 装在可旋转运动的钢弹架中, 放入已升至预定温度的熔盐浴中并立即搅拌。当达到预定时间后, 取出钢弹, 立即放入水中骤冷, 再用真空抽滤的方法使溶出液与赤泥分离, 分析溶出液的化学成分。赤泥经洗涤烘干后, 分析化学成分及物相组成。根据铝土矿及溶出赤泥的铝硅比, 计算氧化铝的溶出率。根据中试条件实验的结果, 在溶出温度分别为 230、240、

250、255、260 和 265 °C; 溶出时间 50~70 min; 配料分子比(溶液中 Na₂O 与 Al₂O₃ 的摩尔比)1.50; 苛性碱浓度 236 g/L; CaO 掺量 9%, 石灰中有效 CaO 91.21%, 总 CaO 为 93.10%。以氧化铝相对溶出率和赤泥中的 A/S 来考察原矿和焙烧矿的溶出效果。

$$\eta = \frac{(A/S)_{\text{ore}} - (A/S)_{\text{red mud}}}{(A/S)_{\text{ore}} - 1} \times 100\% \quad (1)$$

式中:(A/S)_{ore} 为铝土矿中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的质量比; (A/S)_{red mud} 为赤泥中 Al₂O₃ 和 SiO₂ 的质量比。

1.5 分析方法

采用 X 线荧光能谱仪结合 X 线衍射仪分析对高硫铝土矿的焙烧效果进行分析和表征。具体方法为: 通过 XRF 检测焙烧矿的主要元素, 通过 XRD 检测分析焙烧矿的物相组成和微晶结构, 比表面积采用 NOVA2000series 气体吸附仪测试; 铝土矿中总硫质量含量和硫酸盐质量含量的分析采用硫酸钡重量法, 硫化物型硫含量采用差减法求得。

2 结果与讨论

2.1 基于热-红外试验的高硫铝土矿热反应特征

一水硬铝石型高硫铝土矿在氧化焙烧过程中主要发生一水铝石、高岭石等含结晶水矿物的脱水吸热和黄铁矿氧化脱硫放热反应。采用多重升温速率实验方法对铝土矿样品进行热分析及红外光谱联用分析, 测试分析铝土矿中矿物组分的脱水和脱硫过程。热分析采用 NETZSCH 409PC-TG-DSC 同

步分析仪, 红外分析采用 BRUKER FTIR-7600 型红外光谱仪。热分析测试的条件如下: 样品质量为 5.5~5.8 mg, 气氛为 $N_2+8\%O_2$ 混合气氛, 温度范围为 50~850 $^{\circ}C$, 气体流量为 85 mL/min。将热分析逸出的气体通入红外分析检测器, 对气体的红外吸收光谱进行解析, 即可确定释放气体的种类和流量变化, 直观反映出气体产物释放量与反应温度的对应关系。红外分析以 15 $^{\circ}C/min$ 条件为例, 得到的 3D 红外吸收光谱见图 3。

从图 3 解析出不同温度(时间)释放气体的红外吸收光谱, 再根据解析结果, 对单一组分的红外吸收光谱数据按照 GramSchmidt 算法, 进行转换、积分等后期运算, 得到三种气体的 GramSchmidt 积分流量变化与温度的关系, 如图 4 所示。

该高硫铝土矿在 15 $^{\circ}C/min$ 的加热过程中主要

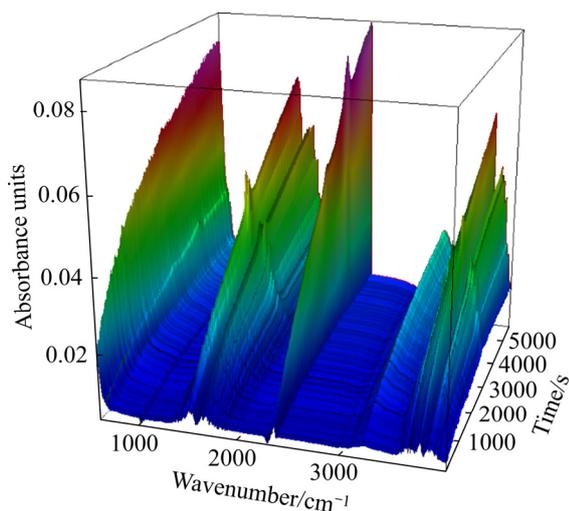


图 3 升温速率为 15 $^{\circ}C/min$ 的高硫铝土矿释放气体的红外光谱

Fig. 3 Infrared spectra of gas released from high sulfur bauxite with heating rate of 15 $^{\circ}C/min$

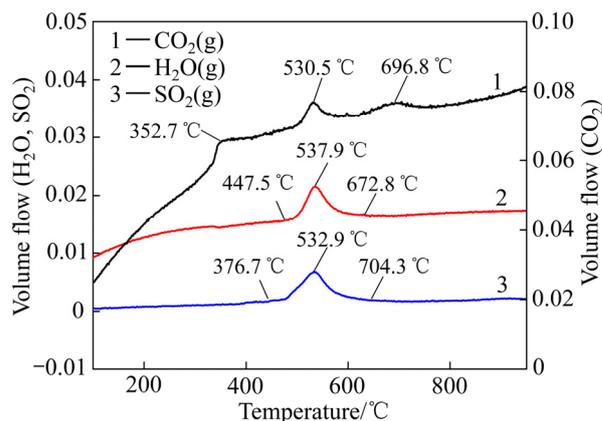


图 4 升温速率为 15 $^{\circ}C/min$ 时 3 种气体的 GramSchmidt 积分流量与温度的关系

Fig. 4 Relationship between temperature and GramSchmidt flow of three kinds of gas with heating rate of 15 $^{\circ}C/min$

发生有机质的氧化(352.7 $^{\circ}C$ 附近)、含水矿物的脱水反应(447.5~672.8 $^{\circ}C$)、黄铁矿的氧化脱硫反应(367.7~704.3 $^{\circ}C$)和碳酸盐类矿物的分解反应(530.5 $^{\circ}C$ 附近和 696.8 $^{\circ}C$), 其中 530.5 $^{\circ}C$ 附近是菱铁矿的氧化分解温度区域, 696.8 $^{\circ}C$ 是白云石一次分解的温度区域。在黄铁矿氧化脱硫的反应温度区间内, 也会同时会发生一水铝石、高岭石等含水矿物的脱水反应和菱铁矿等碳酸盐的分解反应, 三类反应温度区间存在相当大的重合区域, 基本同步进行。表 3 所示为受热温度低于 800 $^{\circ}C$ 时该铝土矿可能发生的反应方程式及根据 Kirchhoff 方程计算得到的不同温度下各反应的标准摩尔反应热。黄铁矿氧化脱硫是强放热反应, 而一水铝石、高岭石等含水矿物的脱水是吸热反应, 结合表 2 可以看出, 黄铁矿氧化脱硫的反应率和含水矿物脱水的反应率决定着高硫铝土矿焙烧过程的热量需求。

表 3 高硫铝土矿在焙烧过程中涉及的反应及其标准摩尔反应热

Table 3 Reactions and standard molar reaction heat of high sulfur bauxite during roasting process

Chemical reaction equation	$\Delta H_T^{\ominus} / (kJ \cdot mol^{-1})$			Reaction No.
	500 $^{\circ}C$	550 $^{\circ}C$	600 $^{\circ}C$	
$4FeS_2 + 11O_2(g) = 2Fe_2O_3 + 8SO_2(g)$	-3339.29	-3334.7	-3331.68	(2)
$2AlO(OH) = Al_2O_3 + H_2O(g)$	87.05	88.29	88.82	(3)
$Al_2Si_2O_5(OH)_4 = Al_2Si_2O_7 + 2H_2O(g)$	403.25	289.22	286.91	(4)
$4FeCO_3 + O_2(g) = 2Fe_2O_3 + 4CO_2(g)$	-67.84	-68.71	-69.72	(5)
$CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2(g)$	-	-	-	(6)
$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 = KAl_2(AlSi_3O_{11}) + H_2O(g)$	-	-	-	(7)

升温速率在 15~50 °C/min 范围内的热分析结果显示: 随着升温速率的提高, 脱水和脱硫反应温度区间向高温区偏移, 相应的拐点温度差距有较小幅度的增加。相对于密相床, 在稀相输送焙烧系统中, 气体与颗粒之间接触良好, 反应界面大, 热质边界层传递动力大, 其传热、传质系数往往超过密相床 2 个数量级^[16-17]。粉料进入悬浮炉后能够与气相快速完成换热。理论计算表明, 在固体颗粒充分分散的过程中, 固相颗粒仅在加速段的起始区即完成了 99.5% 的换热量^[18-19]。因此在输送态下, 高硫铝土矿脱硫和脱水反应最大速率所对应的温度会比热分析实验中对应的温度高。

2.2 输送床焙烧温度对高硫铝土矿的影响

高硫铝土矿在焙烧过程中会发生黄铁矿的氧化反应、含水矿物的脱水反应, 还可能存在着二氧化硫与粉体颗粒之间的“吸附”和“解吸”的现象, 所以在考察焙烧反应效果时, 引入硫化物型硫的脱硫率(α)、硫酸盐型硫增长率(β)和含水矿物脱水率(γ)的概念, 以氧化铝为固定基来计算, 表达式如下:

$$\alpha = \left(1 - \frac{\omega(\text{S}_{\text{sulfide}})_{\text{R}} \times \omega(\text{AO})_{\text{O}}}{\omega(\text{S}_{\text{sulfide}})_{\text{O}} \times \omega(\text{AO})_{\text{R}}} \right) \times 100\% \quad (8)$$

$$\beta = \left(\frac{\omega(\text{S}_{\text{sulfate}})_{\text{R}} \times \omega(\text{AO})_{\text{O}}}{\omega(\text{S}_{\text{sulfate}})_{\text{O}} \times \omega(\text{AO})_{\text{R}}} - 1 \right) \times 100\% \quad (9)$$

$$\gamma = \left(1 - \frac{\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{R}} \times \omega(\text{AO})_{\text{O}}}{\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{O}} \times \omega(\text{AO})_{\text{R}}} \right) \times 100\% \quad (10)$$

式中: α 为硫化物型硫脱除率, %; β 为硫酸盐型硫增加率, %; γ 为含水矿物脱水率, %; $\omega(\text{S}_{\text{sulfide}})_{\text{R}}$ 为焙烧矿中硫化物型硫质量分数, %; $\omega(\text{S}_{\text{sulfide}})_{\text{O}}$ 为原矿中硫化物型硫质量分数, %; $\omega(\text{AO})_{\text{R}}$ 为焙烧矿中 Al_2O_3 质量分数, %; $\omega(\text{AO})_{\text{O}}$ 为原矿中 Al_2O_3 质量分数, %; $\omega(\text{S}_{\text{sulfate}})_{\text{R}}$ 为焙烧矿中硫酸盐型硫质量分数, %; $\omega(\text{S}_{\text{sulfate}})_{\text{O}}$ 为原矿中硫酸盐型硫质量分数, %; $\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{R}}$ 为焙烧矿中化学水质量分数, %; $\omega(\text{H}_2\text{O})_{\text{O}}$ 为原矿中化学水质量分数, %。

图 5 所示为不同焙烧温度下焙烧矿的硫化物型硫的脱硫率(α)、硫酸盐型硫增加率(β)和含水矿物脱水率(γ)等三个率值、焙烧矿中硫化物型硫含量与焙烧温度的关系趋势。在试验设定的 520~720 °C 之间

的 11 个焙烧温度下, 高硫铝土矿粉料在悬浮炉内停留 2 s 左右可以完成高硫铝土矿的快速脱硫, 除 520 °C 的焙烧矿外, 其他温度下所得焙烧矿中总硫含量 $\leq 0.37\%$, 硫化物型硫含量 $\leq 0.11\%$ 。

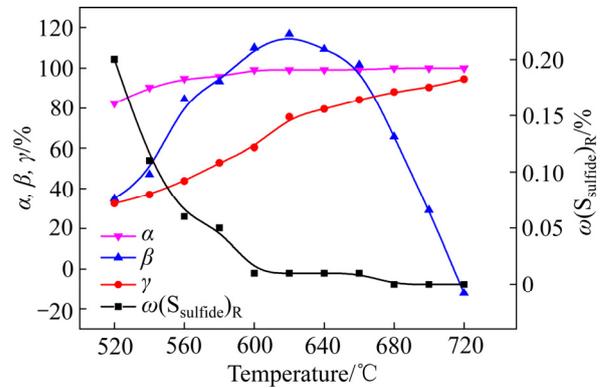


图 5 焙烧温度对 α , β , γ 和焙烧矿中硫化物型硫含量的影响趋势

Fig. 5 Effect of roasting temperature on α , β , γ and sulfide sulfur content in roasted ore: α —Desulphurization ratio of sulfide sulfur; β —Increasing ratio of sulfate sulfur; γ —Dehydration ratio

从图 5 可以看出, 焙烧温度与硫化物型硫脱硫率 α 、含水矿物脱水率 γ 正相关, 在 520~620 °C 区间内硫化物型硫脱硫率 α 和含水矿物脱水率 γ 的增长速率较高, 520 °C 时焙烧矿中的硫化物型硫脱硫率 α 达到 80.4%, 相对于含水矿物脱水率 γ , 硫化物型硫脱硫率 α 对于温度更加敏感; 600 °C 时焙烧矿中的硫化物型硫含量已经降至 0.01%, 硫化物型硫的脱硫率 α 达到 99.2%, 而此时含水矿物脱水率 γ 仅为 60.4%, 说明在输送床中黄铁矿的氧化脱硫反应速率要远高于含水矿物脱水反应速率; 620 °C 之后含水矿物脱水率 γ 的增长速率明显下降, 焙烧温度提高到 680 °C 时, 焙烧矿中的硫化物型硫脱除殆尽, 脱硫率 α 达到 100%, 对应含水矿物脱水率 γ 为 88.1%, 这说明两类反应在输送床中的热反应速率有较大差别。因此, 通过控制输送床反应器中的焙烧温度可以使黄铁矿实现较大脱硫率的同时, 使含水矿物的脱水率相对较小, 如此, 可以使高硫铝土矿焙烧需热量维持在较低水平, 减少能量消耗。

相对于密相床(如回转窑、沸腾炉和循环流化床等), 稀相输送床体系中, 铝土矿粉体颗粒能够充分地分散在气相当中, 颗粒之间的堆积和相互挤

压现象极大减少, 颗粒与气体的有效接触面积急剧增大, 传热传质界面扩大, 有利于传热传质速率的提高; 气相和颗粒湍流充分发展, 使得雷诺系数增大, 进而热量传递的温度边界层(附面层)和质量传递的边界层(附面层)厚度变小, 温度梯度和浓度梯度变大, 传递动力增大, 传热传质速率得到极大提升, 使得高硫铝土矿与热烟气在数秒之内实现了气固两相的换热和反应。

硫酸盐型硫含量呈现先增加后降低的趋势, 说明高硫铝土矿在焙烧过程中有硫酸盐生成, 其增加率在 620 °C 左右达到最高值 116.8%; 620 °C 之后增加率大幅度降低, 表明硫酸盐发生了分解, 720 °C 时增加率变为负值, 焙烧矿中的硫酸盐总量低于高硫铝土矿中的原生硫酸盐。吴菊贤^[20-21]等在堆积态研究氧化铁吸收 SO₂ 的反应机理时发现: 氧化铁在 380~580 °C 温度区间具有良好的吸收固硫效果, α -Fe₂O₃ 的固硫效果最好, 产物为 Fe₂(SO₄)₃; 硫酸铁从 600 °C 开始发生分解, 生成 Fe₂O₃、SO₃ 和 SO₂。在高硫铝土矿焙烧过程中, 黄铁矿脱硫反应和菱铁矿分解反应生成的 Fe₂O₃ 与 SO₂ 化合生成硫酸铁, 促使焙烧矿中的硫酸盐含量增加; 焙烧温度提高后, 硫酸盐开始分解, 当焙烧温度达到 620 °C 左右后, 硫酸盐分解反应速率提高, 使得硫酸盐型硫的增加率减小。因此, 高硫铝土矿在一定温度范围内焙烧时, 存在黄铁矿脱硫、吸附 SO₂ 生成硫酸盐和硫酸盐分解等三个与硫相关的反应过程。

图 6 所示为不同焙烧温度下焙烧矿的 XRD 谱。从图 6 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 一水铝石、高岭石、菱铁矿的特征衍射峰高度快速降低; 焙烧温度为 600 °C 时, 三种矿物的特征衍射峰基本消失, 表明一水铝石和高岭石的脱水反应、菱铁矿的分解反应已经接近完成。黄铁矿和赤铁矿的特征衍射峰重合, 从 XRD 图谱中无法分辨, 结合表 4 焙烧矿中硫化物型硫含量可以确定, 600 °C 时黄铁矿的氧化反应也接近完成。白云石和云母的特征衍射峰高度在温度变化过程中变化甚微, 说明在焙烧温度 \leq 720 °C 的范围内这两种矿物不发生或者发生极少脱水和分解。

高硫铝土矿在稀相输送床中快速完成了脱硫和脱水反应。一水铝石和高岭石是主要的含铝矿物, 脱水后分别转变为 α -Al₂O₃ 和 Al₂O₃·2SiO₂, 这两种反应产物的化学活性直接影响 Al₂O₃ 的溶出效

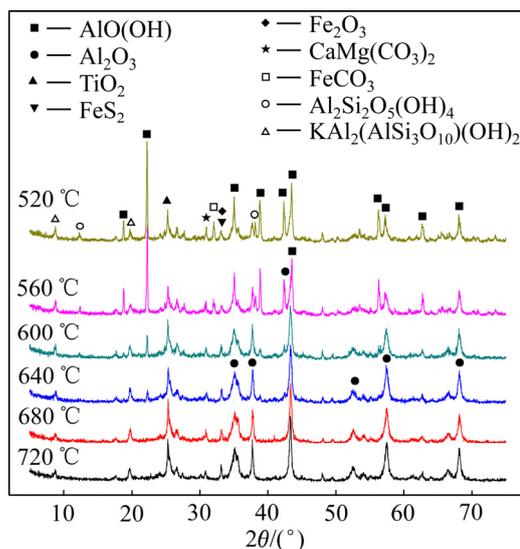


图 6 不同焙烧温度下焙烧矿的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of roasted ore at different temperatures

果。对比图 1 和图 6 可以发现: 焙烧矿中 α -Al₂O₃ 的衍射峰(2θ 为 35.3°, 43.4°, 57.4°和 68.2°) 宽阔而弥散, 锯齿波增加, 说明结晶较好的一水硬铝石脱水形成了晶粒细小或者有晶体缺陷的 α -Al₂O₃; Al₂O₃·2SiO₂ 在焙烧矿的 XRD 谱中没有明显的衍射峰或者“非晶包”(2θ 介于 15°~30°之间), 非晶相的物质难以有晶格振动峰, 说明偏高岭石以非晶化程度极高的无序结构存在于焙烧矿中。造成这种结果的原因是: 在稀相悬浮态下, 矿石脱水和焙烧矿冷却过程在数秒内连续完成, 闪速焙烧和冷却使得 α -Al₂O₃ 和偏高岭石处于温度急剧变化的生长环境中, 温度在空间和时间方向的梯度很大, α -Al₂O₃ 难以形成具有稳定结构的规则晶体; 高岭石原有的铝氧八面体结构被严重破坏, 非晶化程度急剧增加, 高岭石脱水转化成高度无序的非晶相偏高岭土。

2.3 焙烧矿的溶出性能

影响铝土矿溶出性能的外界因素较多, 包括溶出温度、溶出时间、石灰添加量、矿浆浓度、母液苛性碱浓度、配料分子比, 等等。对工业溶出过程影响最大的是溶出温度和溶出时间, 因此, 本文仅以两个因素作为变量, 考察不同焙烧温度所得焙烧矿氧化铝相对溶出率的变化规律。

图7所示为在溶出时间60 min、石灰添加量9%、苛性碱浓度236 g/L、配料分子比为1.50的条件下溶出温度对原矿和不同焙烧温度所得焙烧矿溶出效果的影响。图8所示为在溶出温度260℃、石灰添加量9%、苛性碱浓度236 g/L、配料分子比为1.50的条件下溶出时间对原矿和不同焙烧温度所得焙烧矿溶出效果的影响。

从图8可以看出,溶出温度对铝土矿溶出效果影响显著,原矿相对溶出率受溶出温度的影响尤为显著,相对溶出率与溶出温度正相关。相同溶出温度下,焙烧矿的相对溶出率均高于原矿的相对溶出率,且焙烧温度越高,相应焙烧矿的相对溶出率越高,说明在试验设定的焙烧温度和溶出温度范围内,焙烧温度的提高有利于焙烧矿中氧化铝的溶

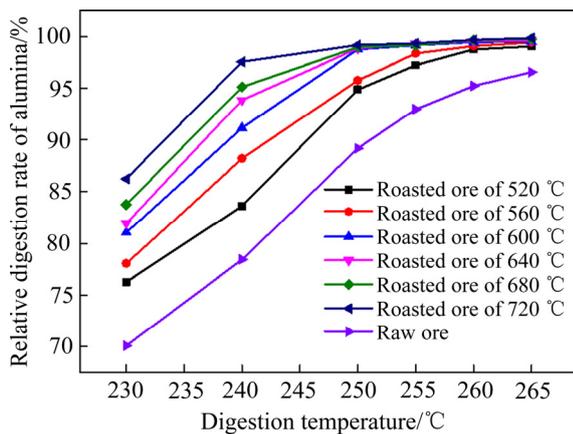


图7 溶出温度对氧化铝相对溶出率的影响

Fig. 7 Effect of digestion temperature on relative digestion rate of alumina

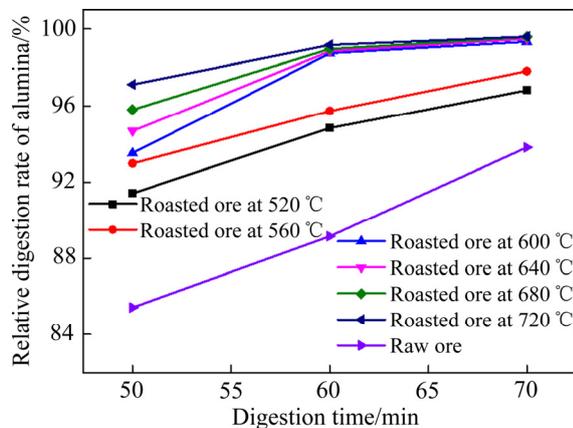


图8 溶出时间对氧化铝相对溶出率的影响

Fig. 8 Effect of digestion time on relative digestion rate of alumina

出。相对于溶出温度而言,溶出时间对焙烧矿的溶出效果影响不明显,原矿相对溶出率受溶出时间的影响相对较为显著。

在溶出温度250℃、溶出时间60 min的条件下,焙烧温度600~720℃的焙烧矿中氧化铝相对溶出率已经达到99.0%以上,焙烧矿中的 Al_2O_3 基本溶出完全。对于焙烧温度较高的焙烧矿而言,提高溶出温度或者延长溶出时间对相对溶出率的影响很小。

2.4 稀相输送床焙烧对于铝土矿溶出性能的强化机理

一水硬铝石型铝土矿在输送态下快速焙烧后,表现出比原矿更好的溶出性能,氧化铝相对溶出率得到大幅度的提高,在相对更低溶出温度和更短溶出时间条件下即可取得更好的溶出效果。

高硫铝土矿在稀相输送体系中快速完成了脱硫和脱水反应。一水铝石脱水转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,通过XRD检测对一水硬铝石和焙烧矿中氧化铝的微晶结构进行分析,利用谢乐公式计算出微晶结构参数 D_{hkl} ,以此来了解一水铝石在输送床焙烧后微晶尺寸的变化情况。谢乐(Scherrer)公式的表达式为

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (11)$$

式中: D_{hkl} 为微晶在垂直于晶面(hkl)方向上的尺寸; K 为参数,取0.89; λ 为辐射的波长,按 $K_{\alpha 1}$ 的波长计算,对于铜靶,其值为0.154056 nm; θ 为半衍射角; β 为衍射峰的加宽, $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$, B 为样品的衍射峰宽(FWHM), b 为仪器物理宽度。

图9所示为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶尺寸随焙烧温度变化的趋势图。焙烧矿中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶在垂直于晶面104、113、116和030面的尺寸处于纳米级,最大微晶尺寸 ≤ 24.5 nm,而原矿中一水硬铝石的各向微晶尺寸都大于100 nm,说明输送床快速焙烧脱水使得铝土矿中的Al-O矿物晶体细化。Al-O矿物晶体尺寸减小一个数量级,生成的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体尺寸细小,微观反应界面增大;再者,焙烧得到的偏高岭石是高度无序的非晶相结构,在两方面的共同作用下,焙烧矿在加碱溶出时反应活性大大提高,促进了 Al_2O_3 溶出率的提高。随着焙烧温度的提高, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微晶平均尺寸由520℃的14 nm增加到780℃的20 nm,说明更高的焙烧温度会导致

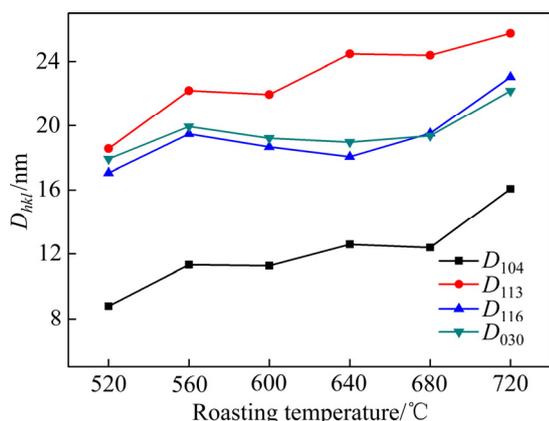


图9 焙烧矿中微晶尺寸随焙烧温度变化的趋势图

Fig. 9 Trend figure of α - Al_2O_3 microcrystallites size in roasted ore with temperature variation

α - Al_2O_3 微观晶体尺寸粗化, 对于氧化铝溶出是负面影响, 但是微观晶体尺寸没有发生数量级层面的变化, 对氧化铝溶出没有产生较大影响。

图10所示为采用多点 BET 法测定的原矿和焙烧矿比表面积的结果。原矿比表面积仅为 $60 \text{ m}^2/\text{g}$, 经过输送床快速焙烧, 焙烧矿的比表面积显著增加; $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下的焙烧矿比表面积增加幅度相对较小, $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 之后增加幅度变大, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧矿的比表面积相对原矿增加一倍以上, $720 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧矿比表面积达到 $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 。高硫铝土矿输送床焙烧时, 数秒内完成了气固换热和黄铁矿的脱硫反应、含水矿物的脱水反应, 气固之间的温度梯度和物质浓度梯度大, 传热传质速率高, 使得气固反应能够快速完成。同时, 高传递速率和高热力强度使得粉体颗粒

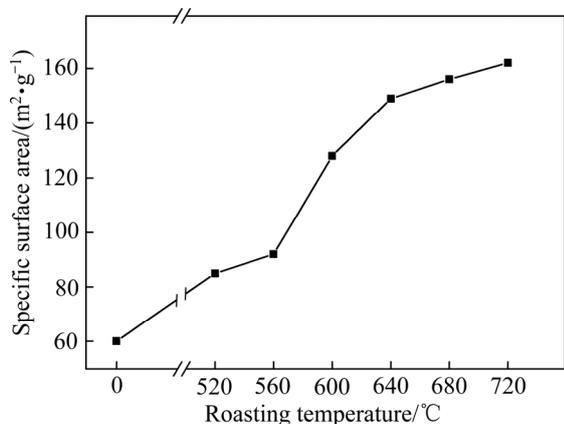


图10 不同焙烧温度下焙烧矿的比表面积(BET 测试法)

Fig. 10 Specific surface area of bauxite at different temperatures by BET

因气体逸出而产生更多的孔隙和裂隙, 增大了焙烧矿的比表面积, 且在一定温度范围内, 焙烧矿的比表面积与温度正相关。因此, 焙烧矿溶出过程中的液固反应界面增加, 对于氧化铝相对溶出率和溶出条件温和化都是有益的。

输送床焙烧细化了 Al-O 矿物的晶体尺寸, 增加了焙烧矿的比表面积, 使得后续液固反应的微观反应界面和宏观反应界面大幅度增大, 溶出时焙烧矿表现出比原矿优异的溶出效果, 极大提升了铝土矿的加工性能。

3 结论

1) 采用自主开发的高硫铝土矿输送床焙烧-快速冷却中试装置对硫质量分数为 1.35% 的一水硬铝石型高硫铝土矿开展了焙烧实验, 粉料在反应器内的有效停留时间为 2 s 左右, 可以实现该高硫铝土矿的快速高效脱硫, 综合考虑焙烧能耗和焙烧矿的溶出性能, 高硫铝土矿的焙烧温度宜选取在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 焙烧矿中硫化物型硫质量分数可以降低到 0.01%, 在相对温和的溶出条件下氧化铝相对溶出率可以达到 99% 以上。

2) 在输送床焙烧系统中, 该高硫铝土矿的脱水率和硫化物型硫脱硫率与温度正相关, 脱水反应的总体进程明显滞后于脱硫反应, 与堆积态热分析结果有明显区别; 焙烧过程涉及黄铁矿脱硫反应、新生成的 Fe_2O_3 吸收 SO_2 的硫酸化反应, 以及硫酸盐的分解反应, 硫化物型硫增加率近似抛物曲线, 硫酸盐型硫含量在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大, 之后随温度升高发生分解。

3) 输送床焙烧使得铝土矿中的 Al-O 矿物晶体细化, 焙烧矿的比表面积大幅提高, 加碱溶出时, 反应界面增大, 有利于 Al_2O_3 溶出。

REFERENCES

- [1] 彭欣, 金立业. 高硫铝土矿生产氧化铝的开发与应用[J]. 轻金属, 2010(11): 14-17.
PENG Xin, JIN Li-ye. Development and application of alumina production from high-sulfur bauxite[J]. Light Metal, 2010(11): 14-17.
- [2] 谢巧玲, 陈文汨, 杨权平. 4 种钢在含硫拜耳液中的腐蚀

- 行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2014, 45(8): 2560–2565.
- XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi, YANG Quan-ping. Corrosion behavior of four kinds of steels in sulfide-containing Bayer liquor[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2014, 45(8): 2560–2565.
- [3] 毕诗文. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 98–103.
- BI Shi-wen. Alumina production process [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 98–103.
- [4] 李小斌, 席亚伟, 王一霖, 等. 拜耳法溶出条件下含硫脱硅产物的形成和转化[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(8): 1906–1914.
- LI Xiao-bin, XI Ya-wei, WANG Yi-lin, et al. Formation and transformation mechanism of sulfur-containing desilicization products under simulated Bayer digestion conditions[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1906–1914.
- [5] CHAI Wen-cui, HUANG Yan-fang, PENG Wei-jun, et al. Enhanced separation of pyrite from high-sulfur bauxite using 2-mercaptobenzimidazole as chelate collector: Flotation optimization and interaction mechanisms[J]. Minerals Engineering, 2018, 129(12): 93–101.
- [6] ZHOU Jie-qiang, MEI Guang-jun, YU Ming-ming, et al. Effect and mechanism of surface pretreatment on desulfurization and desilication from low-grade high-sulfur bauxite using flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(4): 940–950.
- [7] 王晓民, 张延安, 吕国志, 等. 高硫铝土矿浮选除硫的工艺[J]. 稀有金属, 2009, 33(5): 728–732.
- WANG Xiao-min, ZHANG Ting-an, LÜ Guo-zhi, et al. Flotation process for desulfurization of high sulfur bauxite[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2009, 33(5): 728–732.
- [8] LIU Zhan-wei, YAN Heng-wei, MA Wen-hui, et al. Digestion behavior and removal of sulfur in high-sulfur bauxite during Bayer process[J]. Minerals Engineering, 2020, 149(2): 93–101.
- [9] ZHOU Xue-jiao, YIN Jian-guo, CHEN Yong-li, et al. Simultaneous removal of sulfur and iron by the seed precipitation of digestion solution for high-sulfur bauxite[J]. Hydrometallurgy, 2018, 181(11): 7–15.
- [10] LIU Zhan-wei, LI Dun-yong, MA Wen-hui, et al. Sulfur removal by adding aluminum in the Bayer process of high-sulfur bauxite[J]. Minerals Engineering, 2018, 119(1): 76–81.
- [11] WU Hong-fei, CHEN Chao-yi, LI Jun-qi, et al. Digestion mechanism and crystal simulation of roasted low-grade high-sulfur bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6): 1662–1673.
- [12] HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi, XIE Qiao-ling. Sulfur phase and sulfur removal in high sulfur-containing bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1641–1647.
- [13] 周剑飞, 赵博, 陈延信, 等. 黔北务正道地区铝土矿焙烧脱硫及溶出性能的提升[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2394–2402.
- ZHOU Jian-fei, ZHAO Bo, CHEN Yan-xin, et al. Roasting desulphurization and leaching performance promotion of bauxite in Wuchuan-Zheng'an-Daozhen Area, Northern Guizhou Province[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(10): 2394–2402.
- [14] 胡小莲, 陈文汨, 谢巧玲. 高硫铝土矿氧化焙烧脱硫研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(3): 852–858.
- HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi, XIE Qiao-ling. Desulfuration of high sulfur bauxite by oxidation roasting[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2010, 41(3): 852–858.
- [15] LOU Zhen-ning, XIONG Ying, FENG Xiao-dong, et al. Study on the roasting and leaching behavior of high-sulfur bauxite using ammonium bisulfate[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165(10): 306–311.
- [16] 郭慕孙, 李洪钟. 流态化手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 136–140.
- GUO Mu-sun, LI Hong-zhong. Handbook of fluidization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 136–140.
- [17] LI Jing-hai, KWAIK Mooson. Particle-fluid two-phase flow—The energy-minimization multi-scale method[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1994: 60–66.
- [18] 徐德龙, 胡道和. 稀相输送床中气固两相运动及换热特征[J]. 硅酸盐学报, 1987, 15(4): 295–301.
- XU De-long, HU Dao-he. The characteristics of momentum and heat transfer between gas and particles in transport bed[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1987, 15(4): 295–301.
- [19] LI Qi, XU De-long, CHEN Yan-xin, et al. Decomposition of ammonium sulfate residue in a high solid/gas ratio

- suspension state with an industrial-scale reactor system (production line)[J]. *Particuology*, 2015, 22(5): 107–113.
- [20] 吴菊贤, 刘世斌, 韩镇海. 氧化铁吸收 SO_2 的反应机理[J]. 硫酸工业, 1992(5): 18–23, 64.
- WU Ju-xian, LIU Shi-bin, HAN Zhen-hai. Mechanism of sulphur dioxide absorption on ferric oxide[J]. *Sulphuric Acid Industry*, 1992(5): 18–23, 64.
- [21] 吴菊贤, 刘世斌. 氧化铁脱除 SO_2 本征动力学研究[J]. 环境科学学报, 1990, 10(1): 49–57.
- WU Ju-xian, LIU Shi-bin. Kinetics of desulfurization using $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1990, 10(1): 49–57.

Roasting characteristics of Nanchuan high sulfur bauxite in dilute-phase conveying bed

ZHAO Bo, CHEN Yan-xin, JIU Shao-wu, HAN Ding

(College of Materials Science and Engineering,
Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: High sulfur bauxite with total sulfur mass fraction of 1.35% was roasted in the dilute phase conveying bed. Through analyzing the sulfur phase, mineral composition, micro and macro structure, and alumina digestion effect in the bauxite ore and roasted bauxite, the influences of roasting temperature on desulfurization efficiency and digestion performance of roasted ore were discussed. The result shows high sulfur bauxite can be desulfurized in a few seconds by roasted in the conveying bed at relative low-temperature, meanwhile, the mineral dehydration reaction process falls behind the desulfurization reaction process obviously, which is obviously different from the thermal analysis results on stacked state. Desulfurization of FeS_2 accompanies the absorbing of SO_2 by Fe_2O_3 , and sulfate decomposes at high temperature. The specific surface area of roasted ore greatly increases and the micro crystal of Al-O mineral refines, which is conducive to the digestion of Al_2O_3 . Within a certain range of roasting temperature, the desulfurization rate and digestion rate of alumina increase with increasing the temperature, and the roasting temperature of high-sulfur bauxite can be selected at 600 °C due to the appropriate roasting energy consumption and the digestion performance of roasted ore. The mass fraction of sulfide sulfur decreases to 0.01%, and the relative digestion rate of alumina can exceed 99%.

Key words: high sulfur bauxite; dilute-phase conveying bed; desulfurization rate; relative digestion rate

Foundation item: Project(2016YFB0303400) supported by the National Key Research and Development Program of China

Received date: 2021-01-14; **Accepted date:** 2021-08-26

Corresponding author: ZHAO Bo; Tel: +86-17792518719; E-mail: lilolmln@163.com

(编辑 龙怀中)