

文章编号: 1004-0609(2003)02-0480-05

铝土矿酸介质中铁的行为^①

袁明亮, 赵国魂, 胡岳华

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究了高温高压条件下铝土矿中铁在硫酸介质中的溶解行为, 结果表明: 在一定的温度条件下, 铝土矿的赤褐铁矿能较好地溶于硫酸溶液中, 而铝土矿中含铝矿物的性质不发生变化, 从而为铝土矿的进一步加工利用提供了条件。详细讨论了反应温度、反应时间、硫酸浓度、液固比等因素对铁的溶解行为的影响, 得出了在最佳工艺条件, 即在反应温度 160 ℃、反应时间 3 h、硫酸浓度 0.7 mol/L 和液固比 6:1 时除铁效率最高。

关键词: 铝土矿; 高压; 铁矿; 溶解

中图分类号: TP 111.31

文献标识码: A

我国铝土矿主要是古代一水硬铝石型铝土矿, 分布在山西、河南、山东、贵州及广西等地。矿石主要组成矿物是一水硬铝石, 呈现高铝高硅的基本特征, 且铝硅质量比较低(一般多为 4~7)。氧化铁、二氧化钛以及氧化钾、氧化钠为主要杂质。二氧化钛含量一般较高, 在 2%~4% 范围内波动, 氧化铁含量变化较大, 多数在 1.5% 左右。

钛矿物主要呈微细粒均匀分布在一水硬铝石中, 且大部分小于 5 μm, 铁矿物嵌布粒度一般在 5~50 μm 之间, 常呈不规则粒状浸染分布于矿石中, 其中褐铁矿常呈脉状铁质薄膜充填于裂隙中。

铝土矿作为炼铝原料时, 不同的冶炼方法对其质量要求不同。拜耳法要求铝土矿的铝硅质量比为 8~10, 联合法为 5~7, 烧结法则为 3.5~5.0, 因而作为炼铝原料, 铝土矿选别的首要任务是提高铝硅质量比, 同时对矿石中的氧化铁含量要求低, 因其会降低拜耳法炼铝的生产率, 降低烧结生产时熟料温度, 并妨碍氧化铝转化为铝酸钠。而作为耐火材料的原料时, 则需要降低铁矿物和 TiO₂ 的含量, 因为矿石中的铁、钛杂质会使耐火材料在高温下过早地出现玻璃相而降低耐火材料的性能。此外, 氧化钾、钠在铝土矿中, 起着阻碍二次莫来石的生成和分解已形成的一次莫来石的作用, 使网状结构受到破坏, 大大降低耐火材料的荷重软化点。而作为复合材料填料使用时, 对铝土矿白度要求高, 同样须降低主要染色杂质铁矿物的含量, 因此, 为提高铝资源利用价值, 对铝土矿进行处理并研究杂质在处

理中的行为势在必行。

铝土矿除铁方法包括物理选矿法、化学处理法和生物法^[1-10]。已报道的化学加工包括氯化焙烧法、直接酸浸法、还原酸浸法、氧化酸浸法和还原-氧化酸浸法, 实际应用中除杂技术是依据不同矿物中铁的含量、矿物类型、嵌布状态来选择。

然而对上述方法进行的试验结果显示这些方法对试验用铝土矿原料作用效果不理想, 因此尝试采用高温、高压湿化学法脱除铝土矿中的铁杂质, 结果获得了满意的效果。

1 原料条件和实验

实验采用的铝土矿原料为郑州长城铝业公司的一水硬铝石型铝土矿浮选尾矿, 化学成分见表 1。

表 1 铝土矿主要化学成分

Table 1 Main chemical composition of bauxite (%)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
39.92	28.75	7.31	3.25	0.61	0.46	4.71	0.82

对铝土矿原料进行 X 射线衍射分析, 结果见图 1。从分析结果可以看到, 样品中的铝矿物主要是一水硬铝石、伊利石等。化学物相分析表明其中一水硬铝石含量为 17.29%、高岭石含量为 20.79%, 杂质矿物主要是赤铁矿和锐钛矿。为了进一步确定

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064901)

收稿日期: 2002-07-12 修订日期: 2002-09-23

作者简介: 袁明亮(1968-), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 袁明亮, 副教授, 中南大学资源加工与生物工程学院; 电话: +86-731-8830543; E-mail: Chenke@mail.csu

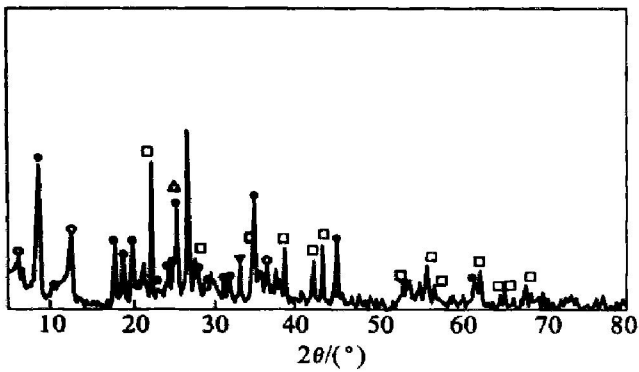


图 1 原矿矿物成分 X 射线衍射分析图

Fig. 1 XRD pattern of composition of original mine
○—Kaolinite; ●—Illite; □—Diasporite;
△—TiO₂; ▽—Fe₂O₃

矿物中的铁的赋存形态, 以便选择合适的杂质处理技术, 对样品中的铁进行了化学物相检测, 结果见表 2。

表 2 铝土矿中铁的赋存形态

Table 2 Subsistent configuration of iron in bauxite (%)

Iron carbonate	Pyrites	Magnetite	Limonite	Iron silicate
0.033	0.013	0.084	6.52	0.66

实验中按照一定的液固比和硫酸浓度配制稀硫酸溶液, 称取定量铝土矿尾矿加入到溶液中配制成矿浆, 将矿浆倒入高压釜容器中, 将反应容器密封, 启动搅拌器和控温仪加热反应, 反应过程中以水冷却搅拌器转轴并严格控制反应温度。反应一定时间后, 冷却高压釜, 取出矿浆溶液, 进行固液分离, 滤饼洗涤 3 次。将滤饼烘干后, 研磨成粉末, 并送样检测粉末中的铁含量, 实验所用反应器为 FYX-1 型高压釜。

实验研究了反应温度、反应时间、硫酸浓度、液固比等参数对除铁率的影响。

2 结果与讨论

2.1 探索性实验

实验分别采用高梯度磁选法、简单酸浸法、还原和络合酸浸法对铝土矿进行处理, 结果见表 3~ 5。

表 3 所列是铁在高梯度磁场作用下与铝土矿的分离实验结果, 实验中调整了矿浆浓度、分散剂种类、物料流速等条件, 但都表明强磁选对该铝土矿尾矿的除铁基本上没有效果。表 4 所列为采用直接酸浸法处理铝土矿的实验结果, 与强磁选法相比,

表 3 磁选样品的除铁结果

Table 3 Result of eliminating iron by magnetic method

No	B/T	w (Fe) / %	Rate of eliminating iron/ %
C1	0.1	6.53	10.67
C2	0.2	5.64	22.85
C3	0.3	5.59	23.53
C4	0.4	5.48	25.03

表 4 直接酸浸试验的除铁结果

Table 4 Result of eliminating iron by direct acid leaching

No	Acid	Acid concentration / (mol·L ⁻¹)	w (Fe) / %	Rate of eliminating iron/ %
V1	Muriatic acid	2.0	3.99	45.42
V2	Muriatic acid	2.5	3.55	51.42
V3	Vitriol	1.41	2.24	69.36
V4	Vitriol	1.88	2.14	70.73

表 5 还原和络合浸出的除铁结果

Table 5 Result of eliminating iron by reduction and conjugation

No	Reagent	Reagent ratio/ %	w (Fe) %	Rate of eliminating iron/ %
V5	Oxalic acid	25	2.89	60.47
V6	Oxalic acid	30	2.29	68.67
V7	Rongalite	20	6.24	14.64
V8	Rongalite	25	6.15	15.87

铝土矿中铁含量明显降低, 但是该法要达到无机材料工业要求的 1% 的铁含量非常困难。实验中的反应时间为 3 h, 液固比为 6: 1, 反应温度为 90 ℃。表 5 所列是在酸浸的基础上加入草酸或保险粉进行铁的络合和还原浸出的实验结果。草酸在酸介质中可以和铁形成络合物而进入溶液, 使铁的溶解性明显改善, 但产品中的铁含量仍未达到有关要求。保险粉在反应体系中是作为还原剂, 将原料中的高价铁还原成低价铁, 以提高其溶解性, 然而实验结果显示其效果并不明显。为降低保险粉的分解率, 实验中温度确定在 30 ℃, 加草酸浸出的实验温度为 80 ℃。

从以上实验结果可以看出, 物理磁选法和常规的湿化学方法都不是理想的方案, 在酸介质中加入草酸以络合铝土矿中的铁收到一定的效果, 但药剂用量较大, 成本高, 因此必须寻找新的方案。

2.2 高温酸介质中铁的行为

2.2.1 反应温度对铝土矿除铁率的影响

图 2 描述了反应温度与铝土矿中铁的溶解性能的关系: 随着反应温度的增加, 铝土矿的除铁率急剧增大; 当反应温度增大到 170 °C 时, 除铁率的变化趋向于稳定。这是因为随着反应温度的增加, 会加快化学反应速度和分子扩散速度, 因而能加快浸出速度。在低温下, 化学反应速度往往远低于扩散速度, 即浸出过程是化学控制的; 在高温下, 化学反应速度会加快到远远高于扩散速度, 过程变为扩散控制。反应温度升高固然可以提高除铁率, 但升高温度会增加成本, 因此在铝土矿铁含量已达到工业标准时, 取合适的温度更具有工业可行性。

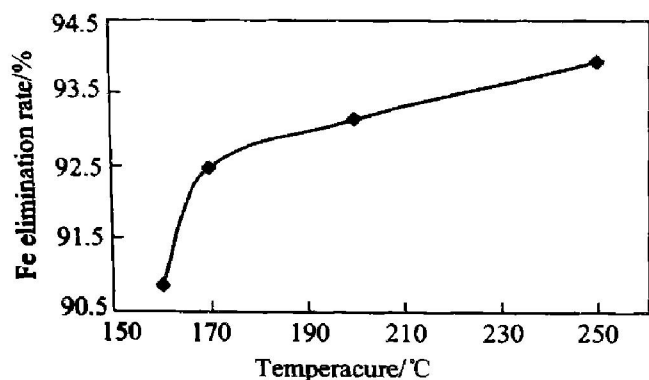


图 2 反应温度对铁浸出率的影响

Fig. 2 Effect of leaching temperature on iron elimination rate

Reaction time 3 h; vitriol concentration $0.78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; liquid solid ratio 6: 1

2.2.2 反应时间对铝土矿除铁率的影响

图 3 描述了反应时间与铝土矿除铁率的关系: 随着反应时间的增加, 铝土矿的除铁率快速上升, 在反应 3 h 时达到最大值, 继续延长反应时间, 除铁率呈明显的下降趋势。这是因为随着反应时间的增加, 浸出反应进行得更加充分, 但一定的反应时间后, 残余的硫酸会进一步和铝土矿中的其它矿物如铝矿物等发生反应, 消耗了残酸, 使反应体系的 pH 值增大, 同时由于反应体系中未加入还原剂, 原料中的铁是以三价铁离子的形式进入溶液, 在体系 pH 值增大时, 铁离子可能以氢氧化物的形式重新沉积于铝土矿表面, 造成除铁率的降低。实验发现, 较长的反应时间使溶液中铝离子浓度上升, 也充分证明了这一点。

2.2.3 硫酸浓度对铝土矿脱铁率的影响

图 4 描述了硫酸浓度与铝土矿除铁率的关系: 当硫酸浓度较小时, 除铁效果较差, 随着硫酸浓度

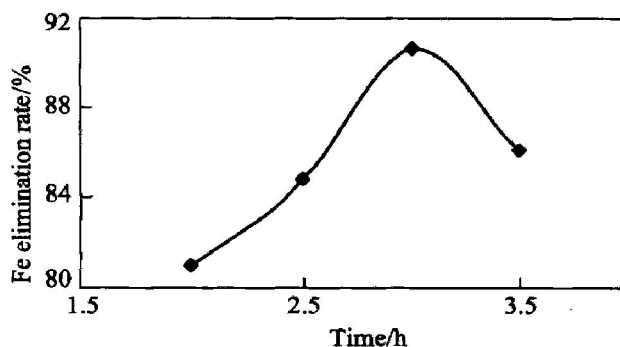


图 3 反应时间对铁浸出率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on iron elimination rate

Reaction temperature 160 °C; vitriol concentration $0.78 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; liquid solid ratio 6: 1

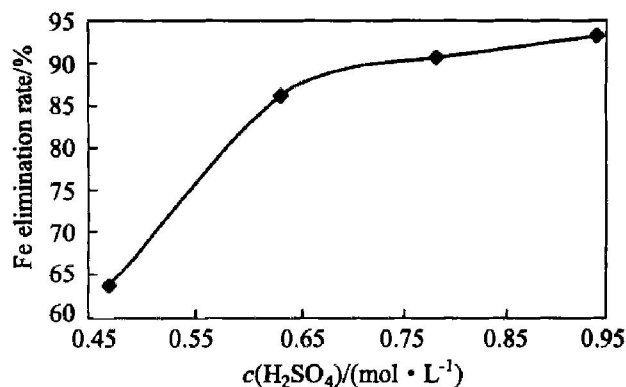


图 4 硫酸浓度对铁浸出率的影响

Fig. 4 Effect of vitriol concentration on eliminating iron rate

Reaction temperature 160 °C; reaction time 3 h; liquid solid ratio 6: 1

不断增加, 铝土矿的除铁率显著增加; 当硫酸浓度增大至 $0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, 除铁率的变化趋向于稳定。浸出速度随浸出剂的浓度增加而增大, 但硫酸浓度过大, 会使得有用组分如铝矿物分解并进入溶液, 选取适度的硫酸浓度可以获得较高的除铁率并同时尽可能降低铝的溶解量。

2.2.4 液固比对铁的溶解行为的影响

图 5 描述了液固比与铝土矿除铁率的关系: 随着液固比的增大, 铝土矿除铁率增大, 且在液固比为 6: 1 左右时出现极值, 再增加液固比, 铝土矿除铁率趋向于稳定, 即与液固比的变化关系不再明显。铝土矿在水中极易分散, 表现出很高的粘度, 当液固比较小时, 矿浆粘度高, 溶液在浸出界面过饱和, 从而阻止界面的浸出反应。随着液固比的增大, 提高了传质速度, 固液界面的溶液物不断向外扩散, 反应以最佳的速度进行。当液固比继续增加时, 固液界面的溶液饱和度不再变化, 因此除铁率

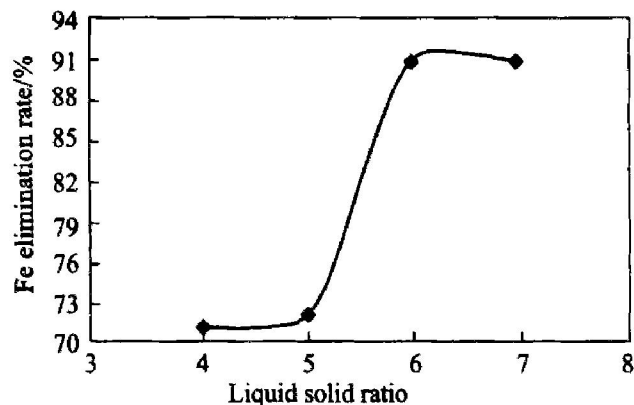


图 5 液固比对除铁率的影响

Fig. 5 Effect of liquid solid ratio on iron elimination rate

Reaction temperature 160 °C; reaction time 3 h;
vitriol concentration 0.78 mol·L⁻¹

趋向于稳定。

保持浸出剂浓度不变, 浸出速度通常是随矿浆浓度减小而增大, 因为这样能保持溶液中浸出物浓度始终较低。因此, 用大量浸出剂去浸出少量固体物料, 可提高速度, 但应考虑经济效益。

2.3 除铁后样品成分分析

对除铁后的铝土矿样品进行 X 射线衍射分析, 其分析结果如图 6 所示。

将除铁后的样品与原样的 X 射线衍射结果进行对比分析可知, 除铁后的样品中氧化铁含量大大降低, 而其中锐钛矿基本上没变化, 其它成分也没有变化。也就是说, 在酸介质中采用高温湿化学方法处理铝土矿尾矿, 可以明显降低含铁率, 而不会改变样品的化学性质, 这为铝土矿浮选尾矿的高质化综合利用提供了条件。

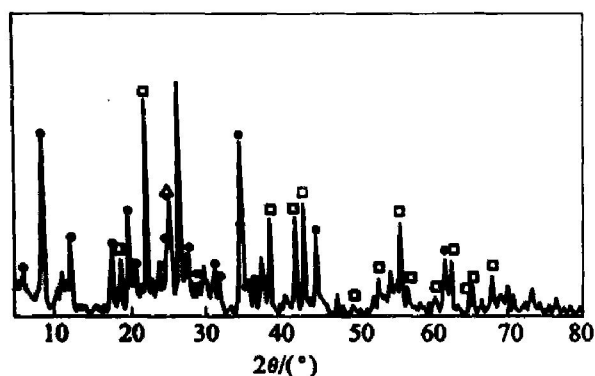


图 6 除铁后样品矿物成分 X 射线衍射分析图

Fig. 6 XRD pattern of composition of sample after eliminating iron

○—Kaolinite; ●—Illite; □—Diasporite; △—TiO₂

对除铁后样品进行了化学分析, 其铁含量为 0.45%, 钛含量为 2.95%, 可以看到, 高温湿化学方法对脱除铝土矿中的铁矿物杂质非常有效, 但对铝矿物中的钛作用不大。

3 结论

在探索性对比实验的基础上, 选择采用高温、高压湿化学工艺处理铝土矿浮选尾矿, 以脱除尾矿原料中的铁矿物, 获得了很好的效果。研究表明, 在一定的反应温度、反应时间、硫酸浓度等参数条件下, 铝土矿中铁的脱除率可达到近 92%, 与已有的研究报道相比, 这一结果是非常高效的。

研究还发现, 在对铝土矿进行高温、高压酸处理的同时, 产品中的一水硬铝石等含铝矿物的物相、含量等性质不发生变化, 这就为铝土矿尾矿的高质化综合利用提供了条件。

研究结果显示, 高温、高压湿化学技术对原料中的锐钛矿脱除作用不明显, 这一点是在以后的工作中须进一步探索的。

REFERENCES

- [1] 姚绍德, 余红, 雷绍明. 高岭土深加工技术研究的进展[J]. 金属矿山, 1996, (1): 37-43.
YAO Shaode, YU Hong, LEI Shaoming. Advance in the research of kaolin deep processing technology [J]. Metal Mine, 1996(1): 37-43.
- [2] 任子敏, 夏云凯. 煤系高岭土加氯沸腾煅烧工艺[J]. 非金属矿, 1998(4): 29-42.
REN Ziming, XIA Yukai. Ebullience calcination technology of coal-series kaolin by adding chlorine [J]. Non-metallic Mines, 1998(4): 29-42.
- [3] 雷绍明, 崔治国. 鄂西含碳硬质高岭土提纯试验研究[J]. 武汉工业大学学报, 1994, 16(2): 84-87.
LEI Shaoming, CUI Zhiguo. Purification experiment study of carbonous hard kaolin [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1994, 16(2): 84-87.
- [4] 欧阳坚, 卢寿慈. 我国铝土矿资源特征与选矿加工研究[J]. 矿产综合利用, 1995(2): 24-27.
OUYANG Jian, LU Shouci. Research on resource characteristics of bauxite in China and their mineral processing technology [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1995 (2): 24-27.
- [5] 周国华, 薛玉兰, 何伯泉. 铝土矿选矿除铁研究进展概况[J]. 矿产保护与利用, 1999, (4): 44-47.
ZHOU Guohua, XUE Yulan, HE Boquan. Studies ad-

- vances on beneficiation of iron removal from bauxite ores[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(4): 44 - 47.
- [6] 袁延英. 高岭土的几种除铁方法[J]. 国外金属矿选矿, 2000(9): 19 - 23.
YUAB Yan-ying. The several methods of iron removal from kaolin[J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 2000(9): 19 - 23.
- [7] 陈霞, 张连信, 张兴, 等. 高岭土漂白的途径—酸溶氢气还原法[J]. 中国矿业大学学报, 1998(1): 99 - 102.
CHEN Xia, ZHANG Lian-xin, ZHANG Xing, et al. New way for bleaching kaolin acid-dissolved hydrogen reduction method[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 1998(1): 99 - 102.
- [8] 陈霞, 倪嘉宝, 李新华, 等. 煤系高岭土酸溶氢气还原法增白提质新工艺[J]. 非金属矿, 1997(4): 53 - 55.
CHEN Xia, NI Jia-bao, LI Xin-hua, et al. New brightening and refining technique of coal series kaolin by acid solution and hydrogen reduction[J]. Non-metallic Mines, 1997(4): 53 - 55.
- [9] 孙保岐. 高岭土的化学漂白提纯[J]. 江苏陶瓷, 1994(1): 2 - 7.
SUN Bao-qi. Brightening and refining from kaolin[J]. Jiangsu Ceramic, 1994(1): 2 - 7.
- [10] 孙保岐, 吴一善, 梁志表, 等. 非金属矿深加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999. 50 - 53.
SUN Bao-qi, WU Yi-shan, LIANG Zhi-biao, et al. Deep Processing on Non-metallic Mines[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1999. 50 - 53.

Behavior of iron in bauxite in acid solution

YUAN Ming-liang, ZHAO Guo-hun, HU Yue-hua

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

Abstract: The dissolving behavior of iron in bauxite under high temperature and high pressure in vitriol solution was studied. The results show that the Fe_2O_3 in bauxite can be dissolved in vitriol solution rapidly, and meanwhile the technology would not change the property of aluminum bearer in bauxite, which offers good conditions to the processing and utilization of bauxite. The effects of reaction temperature, reaction time and vitriol concentration on the dissolving rate of iron were discussed in detail. The optimum conditions are: reaction temperature $160\text{ }^\circ\text{C}$, time 3 h, vitriol concentration $0.78\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, liquid solid ratio 6:1.

Key words: bauxite; high pressure; iron; dissolution

(编辑 吴家泉)