

高硫铝土矿的焙烧预处理及焙烧矿的溶出性能

吕国志, 张廷安, 鲍丽, 豆志河, 赵爱春, 曲海翠, 倪培远

(东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 采用马弗炉、旋转管式炉和流化床对我国高硫铝土矿进行焙烧预处理。考察焙烧温度、焙烧时间对硫含量以及焙烧矿溶出性能的影响; 利用 SEM 和 XRD 技术对焙烧矿的微观形貌及晶型结构进行表征; 探讨高硫矿焙烧脱硫机理。结果表明: 焙烧脱硫处理我国高硫铝土矿是可行的, 焙烧预处理矿可满足我国氧化铝生产的工业要求; 马弗炉、旋转管式炉焙烧预处理的合适工艺条件为: 焙烧温度 750 °C, 焙烧时间 30 min; 流化床焙烧预处理的合适工艺条件为: 焙烧温度 800 °C, 焙烧时间 10 min; 流化床焙烧矿溶出效果最好, 该焙烧矿在溶出温度 220 °C、溶出配料分子比 1.3、苛性碱浓度 220 g/L 的溶出条件下, 矿石中氧化铝的相对溶出率可达到 93.7%。

关键词: 高硫铝土矿; 焙烧预处理; 脱硫; 溶出性能

中图分类号: TF 803.21 文献标识码: A

Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite and digestion performance of roasted ore

LÜ Guo-zhi, ZHANG Ting-an, BAO Li, DOU Zhi-he, ZHAO Ai-chun, QU Hai-cui, NI Pei-yuan

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The high-sulfur bauxite was pretreated in muffle furnace, rotary tube furnace and fluidized bed. The effects of roasting temperature and roasting time on the desulfurization performance and digestion rate were studied. The changes in micromorphology and phase composition were analyzed and discussed by SEM and XRD, and the changing mechanism of desulfurization by roasting was tested. Digestion rate of roasted ore was also tested. The experimental results indicate that the sulfur element is successfully discharged as gas form and the sulfur content of roasted ore meets the industrial standard. The reasonable conditions of roasting pretreatment by using muffle furnace and rotary tube furnace are 750 °C for 30 min, and 800 °C for 10 min by using fluidized bed. The roasted ore by using fluidized bed has the best digestion performance. The alumina digestion rate of roasted ore by using fluidized bed reaches 93.7% at digestion temperature of 220 °C, digestion molecule ratio of 1.3 and caustic concentration of 220 g/L.

Key words: high sulfur bauxite; roasting pretreatment; desulfurization; digestion performance

我国高硫铝土矿现有储量约为 1.5 亿 t, 目前都没有在氧化铝工业生产中得以应用。其原因是直接使用高硫铝土矿作为原料在拜耳法溶出时的设备腐蚀及蒸发段结疤加剧的问题没有得到解决^[1]。如果解决了高硫铝土矿用于氧化铝生产中的脱硫问题, 将大大缓解

我国氧化铝生产的矿石资源紧张的问题。国内外针对金属硫化物的处理、铝土矿焙烧以及铝土矿脱硫问题做了不少研究工作^[2-12], 而目前关于焙烧预处理对矿石脱硫效果, 以及矿石溶出等后续工序的影响报道很少。

本文作者主要研究焙烧预处理对铝土矿脱硫效

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50644016, 50704011); 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB13504); 教育部高校博士点基金项目(20050145029); 辽宁省优秀青年科技人才基金项目(2005221012)

收稿日期: 2008-11-13; 修订日期: 2009-06-20

通信作者: 吕国志, 博士; 电话: 024-83687732; E-mail: jiaojie0530@sina.com

果、焙烧矿溶出情况及焙烧机理进行研究, 为我国高硫铝土矿的工业化应用提供理论依据。

1 实验

1.1 原料

铝土矿为国内某煤矿共生高硫型一水硬铝石矿, 其化学成分及物相组成如表 1 和 2 所示。

表 1 铝土矿的主要化学成分

Table 1 Chemical compositions of bauxite (mass fraction, %)

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
64.68	9.49	3.67	3.17
CaO	MgO	S	LOI
0.43	0.22	2.08	15.33

表 2 原矿的物相组成

Table 2 Mineralogical compositions of raw ore (mass fraction, %)

Diaspore	Pyrite	Anatase	Kaolinite
68.8	3.9	3.17	14.3

矿石的 XRD 谱如图 1 所示。由图 1 可知, 铝土矿矿相中主要成分为一水硬铝石, 另外还有一定量的针铁矿、高岭石和黄铁矿, 其中, 硫主要以黄铁矿(FeS₂)形式存在。

溶出实验采用的循环母液为国内某铝厂的种分母液和氢氧化钠(分析纯)及氢氧化铝(分析纯)配制而成。

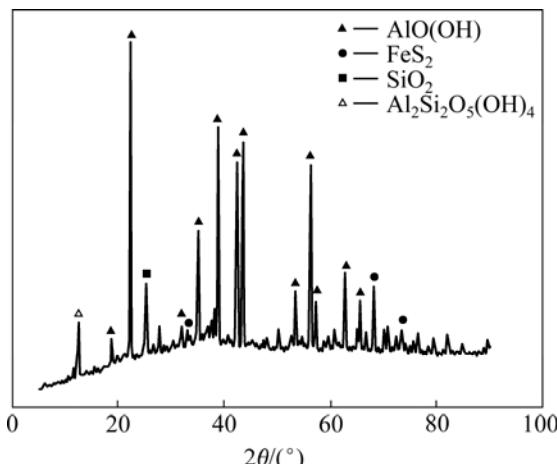


图 1 铝土矿样的 XRD 谱

Fig.1 XRD pattern of bauxite ore sample

1.2 焙烧脱硫实验

使用 SX₂ 型马弗炉、SZK₁₃ 型旋转管式炉和 SK2-4-12 型流化床进行焙烧脱硫预处理实验, 考察不同的焙烧温度、焙烧时间等工艺条件对铝土矿中的硫含量与硫存在形态的影响。其中, 旋转管式炉转速为 3.2 r/min; 流态化焙烧实验使用空气作为流化气体, 气体流速为 0.4 m/s, 流化数约为 2, 临界流化速度计算公式如下:

$$\mu_{mf} = 0.00923 \frac{\bar{d}_p^{1.82} (\rho_s - \rho)^{0.94}}{\mu^{0.88} \rho^{0.06}} \quad (1)$$

式中: μ_{mf} 为临界流化速度, m/s; μ 为气体黏度, Pa·s; ρ_s 为矿粉密度, kg/m³; ρ 为气体密度, kg/m³; \bar{d}_p 为矿石的粒径, m。

1.3 拜耳法溶出实验

使用 WHFS-1 型反应釜进行溶出实验, 溶出时间为 60 min, 石灰添加量为 15%。分别对溶出液和赤泥进行化学分析, 确定溶出液中的 Al₂O₃ 和 Na₂O_k 含量以及赤泥中的 Al₂O₃ 和 SiO₂ 含量, 考察苛碱浓度、溶出温度和配料分子比 α 对溶出液分子比 α_k 和相对溶出率的影响。

溶出液分子比计算公式如下:

$$\alpha_k = \frac{c(\text{Na}_2\text{O}_k)}{c(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1.645 \times \frac{m(\text{Na}_2\text{O}_k)}{m(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (2)$$

氧化铝相对溶出率计算公式如下:

$$\eta = \frac{\left[\frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{SiO}_2)} \right]_{\text{ore}} - \left[\frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{SiO}_2)} \right]_{\text{red mud}}}{\left[\frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{SiO}_2)} \right]_{\text{ore}}} \times 100\% \quad (3)$$

1.4 物相及表面结构分析

原矿及焙烧矿物相分析使用荷兰帕纳克公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪(铜靶), 衍射角范围 $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$, 扫描速率为 $7 (^{\circ})/\text{s}$ 。矿石微观结构使用 SSX-550 型扫描电子显微镜进行观测。

2 结果与讨论

2.1 焙烧脱硫实验

使用 SX₂ 型马弗炉、SZK₁₃ 型旋转管式炉和 SK2-4-12 型流化床进行焙烧脱硫预处理时, 在不同

焙烧温度和焙烧时间下对焙烧矿中硫含量的影响如图2~4所示。

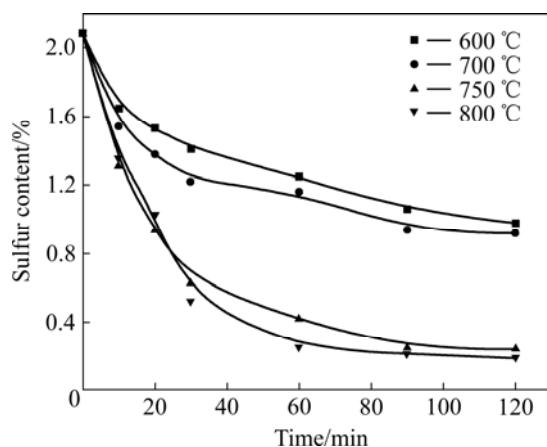


图2 马弗炉焙烧时间对焙烧矿脱硫的影响

Fig.2 Effects of roasting time on sulfur content of roasted ore by muffle furnace

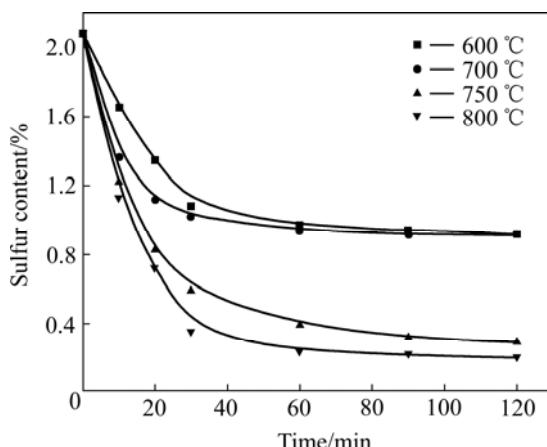


图3 旋转管式炉焙烧时间对焙烧矿脱硫的影响

Fig.3 Effects of roasting time on sulfur content of roasted ore by rotary tube furnace

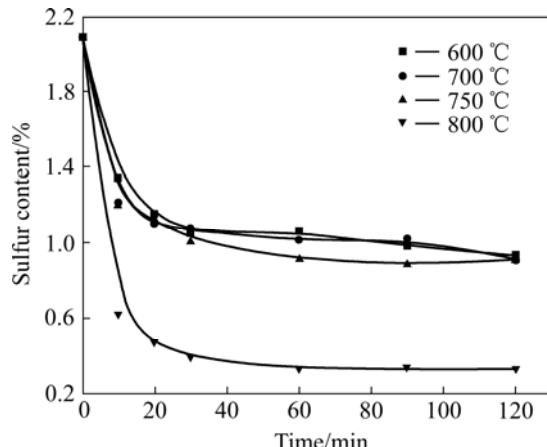


图4 流态化焙烧时间对焙烧矿脱硫的影响

Fig.4 Effects of roasting time on sulfur content of roasted ore by fluidized bed

铝土矿中硫含量低于0.7%时才符合拜耳法工业生产要求。从图中结果可知,当焙烧温度为750 °C、焙烧时间为30 min时,旋转管式炉与马弗炉焙烧矿中硫元素含量已低于0.7%的工业生产要求,但相同焙烧条件下旋转管式炉焙烧矿中硫含量略低于马弗炉焙烧矿。相同条件下流态化焙烧脱硫速度明显高于马弗炉和旋转管式炉焙烧脱硫速度,但是流态化焙烧脱硫预处理所需温度要略高于马弗炉和旋转管式炉焙烧脱硫温度。当焙烧温度为800 °C、焙烧时间为10 min时,焙烧矿中硫元素含量已低于0.7%的工业生产要求。

铝土矿在焙烧预处理脱硫时,硫元素转化为SO₂气体,该尾气直接排出会对环境造成污染。结合氧化铝生产工艺特点,本研究中采用氧化铝生产过程中的副产物赤泥作为吸收介质回收SO₂气体。

2.2 溶出性能实验

2.2.1 溶出温度对矿石溶出率的影响

不同溶出温度对原矿及焙烧矿的溶出率影响结果如图5所示。由图5可知,溶出温度对矿石的溶出率有较大影响,溶出温度从200 °C升高到240 °C,原矿中氧化铝的相对溶出率从16.52%增加到了95.52%,220 °C时马弗炉和旋转管式炉焙烧矿的氧化铝溶出率达到95%左右,而流态化焙烧矿在200 °C的溶出温度下氧化铝相对溶出率达到94%左右,而马弗炉和旋转管式炉焙烧矿在该条件下氧化铝的溶出率不到86%。

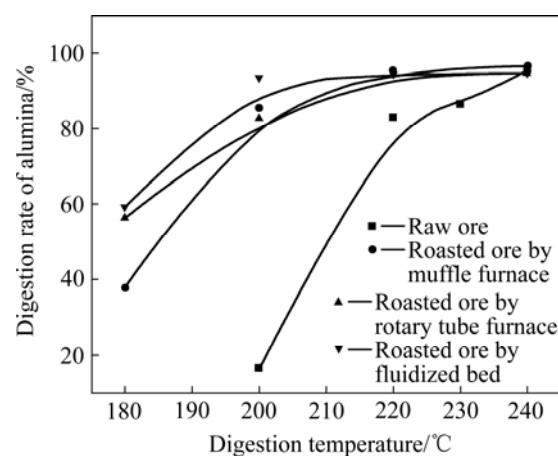


图5 溶出温度对原矿及焙烧矿溶出性能的影响

Fig.5 Effect of digestion temperature on digestion performance of raw ore and roasted ore

2.2.2 配料分子比对矿石溶出率的影响

原矿及焙烧矿溶出率与配料分子比变化情况如图

6所示。由图6可知, 在220 °C的溶出温度下, 当配料分子比为1.2~1.5时, 原矿氧化铝相对溶出率均在85%以下。溶出配料分子比高于1.4时马弗炉与旋转管式炉焙烧矿氧化铝相对溶出率在90%以上, 分别为93.25%和94.52%, 在配料分子比低于1.3时, 矿石中氧化铝相对溶出率均不到90%。配料分子比为1.2时, 流态化焙烧矿中氧化铝相对溶出率可达91.67%, 当配料分子比高于1.3时, 矿石中氧化铝溶出率在94%以上。

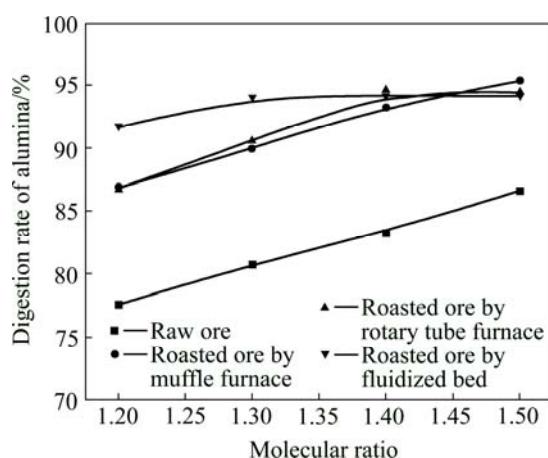


图6 配料分子比对矿石溶出性能的影响

Fig.6 Effect of molecular ratio on digestion rate of raw ore and roasted ore

2.2.3 母液苛碱浓度对矿石溶出率的影响

循环母液中苛碱浓度(N_k)对原矿及流态化焙烧矿氧化铝溶出率的影响如图7所示。原矿氧化铝相对溶出率随苛碱浓度的下降而显著下降。苛碱浓度为200 g/L时, 流态化焙烧矿氧化铝相对溶出率达90%以上;

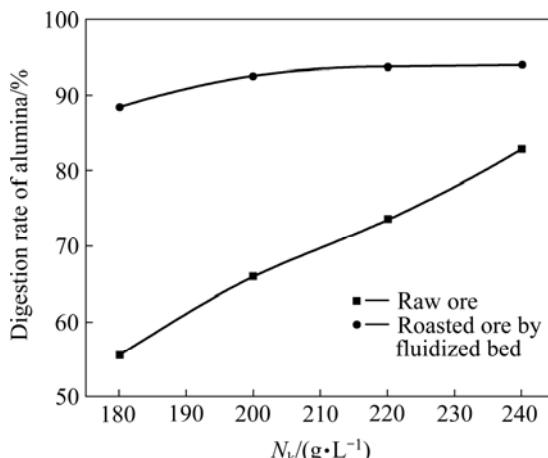


图7 苛碱浓度对矿石溶出性能的影响

Fig.7 Effect of caustic concentration (N_k) on digestion rate of alumina

母液苛碱浓度为220 g/L时, 氧化铝相对溶出率达93.7%。

根据焙烧矿与原矿溶出性能的对比, 可以看出, 焙烧预处理后, 矿石的溶出温度、溶出配料分子比与循环母液苛碱浓度要求较原矿均有所下降, 这可以有效降低吨氧化铝生产的平均能耗, 对工业化生产十分有利。

3 焙烧机制

铝土矿中含有黄铁矿等含硫物质, 黄铁矿在含氧气氛下焙烧会发生如下一系列反应^[13]:



图8所示为焙烧矿的XRD谱。由焙烧矿的XRD谱中铁的存在形态可以推测, 铝土矿中的硫元素在焙烧过程中的反应^[14]如式(10)所示:



焙烧过程中矿石中一水硬铝石的物相同时发生转变, 在焙烧温度800 °C、保温时间10 min的流态化焙烧矿中氧化铝相几乎全部转化为过渡态氧化铝, 相变过程如下:



焙烧预处理后, 焙烧矿中一水硬铝石点阵常数发生了变化, 晶胞参数 c/a 从0.646 4变化为2.734 0, 说明一水硬铝石的结构已经发生畸变。研究表明^[15~16], 一水硬铝石在高于500 °C的焙烧条件下开始脱水, 导致一水硬铝石晶体的链状结构被切断, $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6^{4-}$ 配位八面体处于悬空状态, 显然这种结构反应活性更强; 另外, 八面体顶角的 OH^- 和 O^{2-} 的脱除导致八面体中心的 Al^{3+} 裸露出来, 此时一水硬铝石矿晶体结构遭到了严重破坏, 因此铝土矿的溶出性能显著改善。而一水硬铝石转化为纯刚玉需要大量能量, 未达到一定的焙烧条件时, 即晶体没有获得足够的能量时, 焙烧矿中始终存在着高活性的中间态氧化铝, 这对于改善一

水硬铝石矿的溶出性能极其有利。在焙烧温度800℃、保温时间10 min的流态化焙烧条件下,矿石中氧化铝相晶胞由正交晶系 $Pbnm$ 的 $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6^-$ 八面体转变成了三方晶系 $R3c$ 的 AlO_6^- 八面体。由于纯刚玉的活性要低于一水硬铝石,所以其溶出条件较一水硬铝石更加苛刻。而本研究中焙烧矿溶出性能均比原矿好,从而可以推断焙烧矿中氧化铝相并非纯刚玉而是结晶形

态不完整的过渡态氧化铝。铝土矿焙烧脱硫预处理属于气固反应,在流态化焙烧过程中,矿石与空气接触比较充分从而导致脱硫速率较其他两种焙烧方式提高很多,缩短了焙烧预处理时间,也缩短了矿石中一水硬铝石相向纯刚玉相转变的时间,因而焙烧矿中氧化铝相晶体结晶更不完整,焙烧矿中氧化铝相拥有相对较高活性,因此其溶出性能较其他两种焙烧矿更高一些。

原矿与焙烧矿的SEM像如图9所示。由图9可以看出,原矿的结晶比较致密,界面纹理很明显,需要较高的温度才能破坏这种致密的晶体结构,因此,一水硬铝石矿溶出条件要求较高。铝土矿经焙烧预处理后,矿粉在焙烧过程中因脱水而导致颗粒表面均形成不同程度的孔隙和裂纹,这种空隙和裂纹的存在使得矿石在溶出过程中与母液的接触面积增大,促进了溶出反应,这也是焙烧矿氧化铝溶出率高的原因之一。

当马弗炉、旋转管式炉焙烧温度为750℃、流态化焙烧温度为800℃时,焙烧预处理后,焙烧矿中硫含量达到我国氧化铝生产的工艺要求,同时焙烧矿溶出活性也得到改善,不同焙烧方式下焙烧矿的溶出性能均较原矿有所提高,其中流态化焙烧矿中氧化铝溶出性能的改善最为明显。

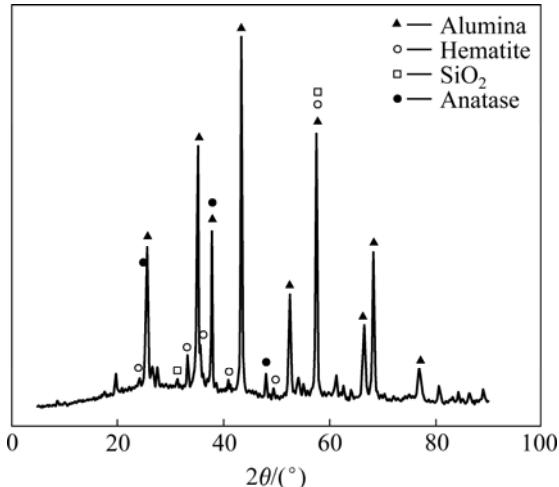


图8 流态化焙烧矿的XRD谱

Fig.8 XRD pattern of roasting ore by fluidized bed

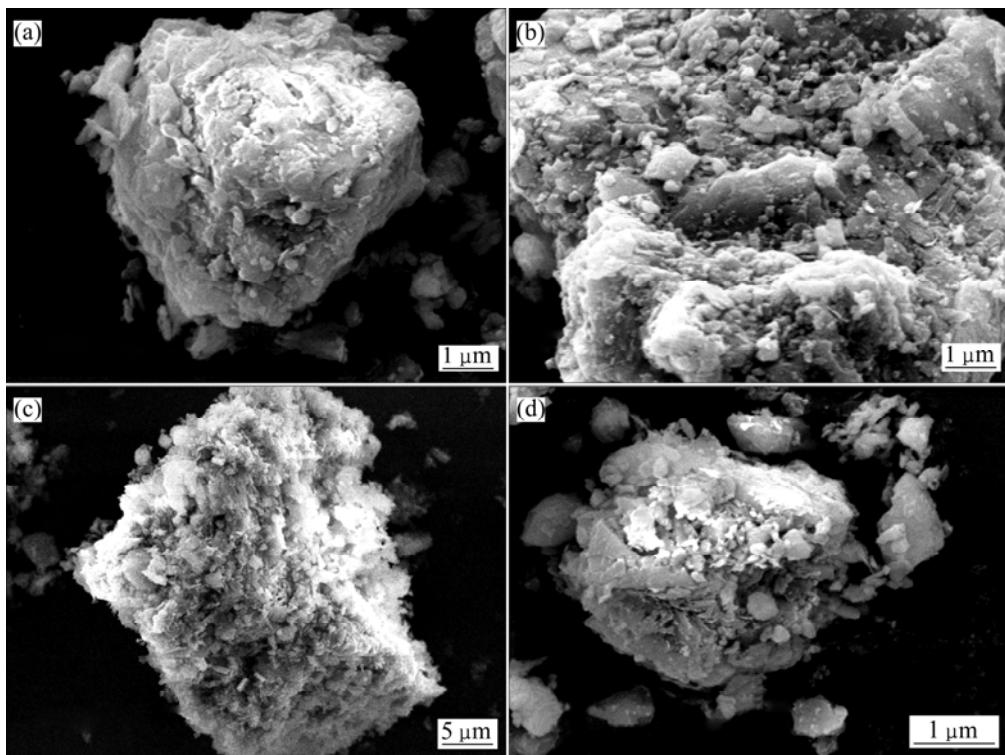


图9 原矿与焙烧矿的SEM像

Fig.9 SEM images of raw ore and roasted ore: (a) Raw ore; (b) Roasted ore by muffle furnace ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min); (c) Roasted ore by rotary tube furnace ($750\text{ }^\circ\text{C}$, 30 min); (d) Roasted ore by fluidized bed ($800\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min)

4 结论

1) 采用焙烧脱硫处理我国高硫型铝土矿在技术上是可行的, 焙烧脱硫预处理后焙烧矿中的硫含量均达到我国氧化铝工业的要求。马弗炉与旋转管式炉焙烧条件为: 焙烧温度 750 °C, 焙烧时间 30 min。流态化条件为: 焙烧温度 800 °C, 焙烧时间 10 min。

2) 焙烧预处理对矿石的微观结构和物相组成有很大的影响。焙烧预处理使得矿石表面出现孔隙和裂纹, 同时矿石的一水硬铝石晶体结构被破坏, 形成一种活性很高的过渡态结构, 更适宜氧化铝拜耳法溶出。

3) 所有焙烧矿的溶出性能均较原矿有所提高, 流态化焙烧矿溶出性能比马弗炉和旋转管式炉焙烧矿的溶出性能好, 当溶出温度为 220 °C、苛碱浓度为 220 g/L 及配料分子比 1.3 时, 焙烧矿中氧化铝溶出率达到 93%以上。

REFERENCES

- [1] 陈万坤, 彭关才. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 112–116.
CHEN Wan-kun, PENG Guan-cai. Strengthening digestion technology of diasporic bauxite[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 112–116.
- [2] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 19–78, 133–140.
YANG Zhong-yu. Alumina production technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 112–116.
- [3] 王一雍, 张廷安, 陈霞, 鲍丽. 微波焙烧对一水硬铝石矿浸出性能的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 317–321.
WANG Yi-yong, ZHANG Ting-an, CHEN Xia, BAO Li. Effects of microwave roasting on leaching behavior of diasporite ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(2): 317–321.
- [4] 赵恒勤, 杨重愚, 刘航博. 铝土矿预焙烧强化溶出的动力学研究[J]. 矿产保护与利用, 1998, 6(3): 28–32.
ZHAO Heng-qin, YANG Zhong-yu, LIU Hang-bo. Investigation on kinetics of bauxite's digestion improved by pre-roasting process[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1998, 6(3): 28–32.
- [5] PADILLA R, VEGA D, RUIZ M C. Pressure leaching of sulfidized chalcopyrite in sulfuric acid-oxygen media[J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(1/2): 80–88.
- [6] 何润德, 胡四春, 黎志英, 张念炳, 车蓉. 用高硫型铝土矿生产氧化铝过程中湿法除硫方法讨论[J]. 湿法冶金, 2004, 23(2): 66–68.
- [7] HE Run-de, HU Si-chun, LI Zhi-ying, ZHANG Nian-bing, CHE Rong. Discussion on the method of hydrometallurgical desulfurizing during producing alumina with high grade bauxite containing sulfur[J]. Hydrometallurgy of China, 2004, 23(2): 66–68.
- [8] 刘丕, 吕子剑, 韩中岭. 我国铝土矿预焙烧对拜耳法生产的影响及工业应用的分析[J]. 轻金属, 1997(4): 15–18.
LIU Pi, LÜ Zi-jian, HAN Zhong-ling. Analysis of pre-roasting on effect of Bayer process of Chinese bauxite[J]. Light Metals, 1997(4): 15–18.
- [9] ANDREW R H, SURESH K B, STEPHEN C G. The surface chemistry of Bayer process solids: A review[J]. Colloids Surf, A: Physicochem Eng Aspects, 1999, 146(1/3): 359–374.
- [10] 李小斌, 周秋生, 彭志宏, 刘业翔. 活化焙烧一水硬铝石矿增浓溶出过程动力学[J]. 中南工业大学学报: 自然科学版, 2000, 31(3): 219–221.
LI Xiao-bin, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Ye-xiang. Study on the kinetics of digesting roasted diasporite in the sweetening process[J]. Journal of Central South University of Technology: Natural Science, 2000, 31(3): 219–221.
- [11] 黄芳, 袁华俊, 李海波. 贵州黑铝土矿溶出性能研究[J]. 轻金属, 2005(11): 9–12.
HUANG Fang, YUAN Hua-jun, LI Hai-bo. Research on digestion performance of Guizhou black bauxite[J]. Light Metals, 2005(11): 9–12.
- [12] 何伯泉, 罗琳. 试论我国高硫铝土矿脱硫新方案[J]. 轻金属, 1996(12): 3–4.
HE Bo-quan, LUO Lin. Discussion on desulphurization new scheme of high-sulfur bauxite[J]. Light Metals, 1996(12): 3–4.
- [13] 吕国志, 张廷安, 鲍丽, 豆志河, 张伟光. 高硫铝土矿的焙烧预处理[J]. 过程工程学报, 2008, 8(5): 892–896.
LÜ Guo-zhi, ZHANG Ting-an, BAO Li, DOU Zhi-he, ZHANG Wei-guang. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(5): 892–896.
- [14] 岐立宽. 低品位和高硫铝土矿的处理法[J]. 轻金属, 1995(1): 14–16.
QI Li-kuan. Treatment method of low grade and high sulfur bauxite[J]. Light Metals, 1995(1): 14–16.
- [15] 王一雍. 一水硬铝石强化溶出过程的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008: 58–60.
WANG Yi-yong. Basic research on intensified digestion of diasporite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008: 58–60.
- [16] 陈霞. 焙烧预处理对一水硬铝石矿微观结构和溶出性能[D]. 沈阳: 东北大学, 2007: 48–50.
CHEN Xia. Effects of roasting pretreatment on diasporite microstructure and digesting behavior[D]. Shenyang: Northeastern University, 2007: 48–50.

(编辑 李向群)