

doi:10.3969/j.issn.2095-1744.2021.10.011

高硅铝土矿焙烧-碱浸脱硅及热力学研究

李威¹, 夏飞龙², 张姗姗¹, 张强^{1,3,4,5}

- (1. 商丘工学院 机械工程学院, 河南 商丘 476000;
2. 贵州瓮福蓝天氟化工股份有限公司, 贵州 福泉 550501;
3. 贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025;
4. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵阳 550025;
5. 共伴生有色金属资源加压湿法冶金技术国家重点实验室, 昆明 650503)

摘要: 为有效解决中低品位高硅铝土矿脱硅及矿石溶出性能, 采用焙烧-碱浸脱硅技术方案, 考察焙烧温度、焙烧时间、焙烧矿石粒度对脱硅效果的影响。结果表明: 最佳焙烧脱硅条件为温度 950 ℃、时间 60 s、矿石粒度 150 μm。焙烧过程中含硅物相转变为无定型二氧化硅, 碱浸过程中氧化铝、二氧化硅共存时优先生成 $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。在最佳脱硅条件下矿石脱硅率为 47.12%, 相比原矿、焙烧矿精矿溶出率提高, 可达 97.68%。

关键词: 高硅; 铝土矿; 焙烧; 脱硅; 热力学

中图分类号: TF821

文献标志码: A

文章编号: 2095-1744(2021)10-0074-05

Study on Alkali Desilication and Thermodynamics of High Silicate Bauxite

LI Wei¹, XIA Feilong², ZHANG Shanshan¹, ZHANG Qiang^{1,3,4,5}

- (1. College of Mechanical Engineering, Shangqiu Institute of Technology, Shangqiu 476000, China;
2. Guizhou Wengfu Lantian Fluorine Chemical Co., Ltd., Fuquan 550501, China;
3. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
4. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China;
5. State Key Laboratory of Pressure Hydrometallurgical Technology of Associated Nonferrous Metal Resources, Kunming 650503, China)

Abstract: In order to effectively solve the desiliconization and ore dissolution performance of low-grade high-silica bauxite, the roasting alkali leaching desiliconization technology scheme was used to investigate the influence of roasting temperature, roasting time, and roasting ore particle size on the desiliconization effect. The research results show that the best roasting and desiliconization conditions are temperature 950 ℃, time 60 s, and ore particle size 150 μm. During the calcination process, the silicon-containing phase transforms into amorphous silica, NaAl_2 and $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ is preferentially formed when alumina and silica coexist during the alkaline leaching process. Under the optimal desilication conditions, the desilication rate of ore is 47.12%, which is 97.68% higher than that of raw ore and roasted ore concentrate.

Key words: high silicon; bauxite; roasting; desilication; thermodynamics

收稿日期: 2021-01-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774079)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51774079)

作者简介: 李威(1989—), 男, 本科, 讲师, 主要从事湿法冶金工艺研究。

通信作者: 夏飞龙(1993—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事湿法冶金工艺研究。

引用格式: 李威, 夏飞龙, 张姗姗, 等. 高硅铝土矿焙烧-碱浸脱硅及热力学研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(10): 74-78.

LI Wei, XIA Feilong, ZHANG Shanshan, et al. Study on Alkali Desilication and Thermodynamics of High Silicate Bauxite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2021, 11(10): 74-78.

随着我国铝工业持续快速发展,我国铝土矿资源日趋匮乏,优质铝土矿资源日渐减少,资源短缺已成为制约我国氧化铝工业发展的瓶颈。硅矿物在溶出过程中,会造成碱耗增加、氧化铝损失、赤泥产量增加^[1-6]。因此,针对未被利用高硅、低铝硅比矿石利用技术开发研究显得尤其重要。

晋艳娥等^[7]将矿石在 1 000 ℃焙烧 90 min 后,在 Na₂O_k 为 150 g/L、液固比 10、时间 2 h 条件下碱溶脱硅,获得 Al₂O₃ 含量为 83.66%,铝硅比 11.65 精矿,但未验证溶出性能。刘永轶等^[8]以铝硅比 7.06 的铝土矿为原料,采用 14 h 预脱硅溶出,使矿石相对溶出率达到 96.7%。吴鸿飞等^[9]以铝硅比 3.83 的高硅铝土矿(SiO₂ 含量 16.42%)为原料通过低温焙烧后,化矿石使溶出达到了 96.53%。陈延信等^[10]通过悬浮焙烧碱浸脱硅,在碱浸温度 100 ℃、碱浸时间 120 min、碱液浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 125 \text{ g/L}$ 、液固比 L/S=10 的条件下,脱硅率达到 64.95%,氧化铝的损失率 2.2%,但未验证矿石溶出性能。上述研究者研究存在能耗高、追求脱硅效果及矿石铝硅比、未验证溶出效果及溶出效果未达工业应用要求等问题。

因此基于上述研究存在的问题,本文采用含硫高硅铝土矿为原料,采取静态焙烧-碱浸脱硅技术路线,考察焙烧温度、焙烧时间、焙烧矿石粒度对脱硅影响,兼顾脱硅效率与溶出效果。并结合热力学分析,揭示焙烧碱浸脱硅机制。研究结果将为低品位高硫焙烧铝土矿开发利用提供理论基础,为氧化铝的生产提供理论支持和实际指导。

1 实验

1.1 实验原料

研究采用原料为未工业化应用铝土矿,表 1 所示为原矿矿石化学成分。由表 1 可知,该矿石为低品位高硅铝土矿。实验所用分析试剂,均为天津科密欧分析纯试剂。

表 1 铝土矿原矿化学成分

Compositions	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TFe	TiO ₂	A/S
Contents	57.22	13.15	10.15	4.21	4.35

1.2 实验方法及原理

焙烧实验:称取(500±0.5)g 铝土矿样,矿样平铺在刚玉舟中,然后放置于马弗炉中(MXQ1100,上海微型机械设备公司)。保持 5 ℃/min 升温速度,达到焙烧温度后保温焙烧。到达焙烧时间后,打开炉门降温。

脱硅实验:向烧杯中加入计算好的碱液量,并置于油浴锅中。烧杯温度到达反应温度后保持恒温,加入焙烧矿样机械搅拌并计时。待脱硅实验结束后,取出矿样,用热水洗涤过滤。分析脱硅溶液、脱硅精矿化学成分,并计算氧化铝损失率和脱硅率。脱硅实验固定条件:脱硅温度 95 ℃,浸出用碱液 Na₂O_k 浓度 110 g/L,浸出时间 10 min, L/S=10:1。

2 结果及讨论

2.1 焙烧温度对脱硅效果的影响

实验固定条件:焙烧前矿石粒度 75 μm,焙烧时间 90 s。探究焙烧过程中温度对矿石碱浸脱硅效果的影响,结果如图 1 所示。由图 1 可知,焙烧温度对碱浸脱硅影响比较大。当焙烧温度为 650~950 ℃时,升高温度有利于矿石脱硅进行,矿石脱硅率从 6.89% 提高到 45.29%,铝损失率从 7.88% 下降到 4.68%。温度超过 950 ℃时,矿石脱硅率下降,在 1 000 ℃时脱硅率只有 33.52%,铝损失率为 4.33%。对于该类矿石,焙烧温度过低硅没有达到活化,焙烧温度过高二氧化硅晶型结构完整,在常压条件不易反应。焙烧过程中含铝物相逐渐向晶型完整的刚玉相转变,晶体越完整其化学活性相对下降,因而焙烧温度升高碱浸过程中铝损失逐渐下降。因此要选择合适的焙烧温度,才能达到脱硅效果最优、铝损失较小。

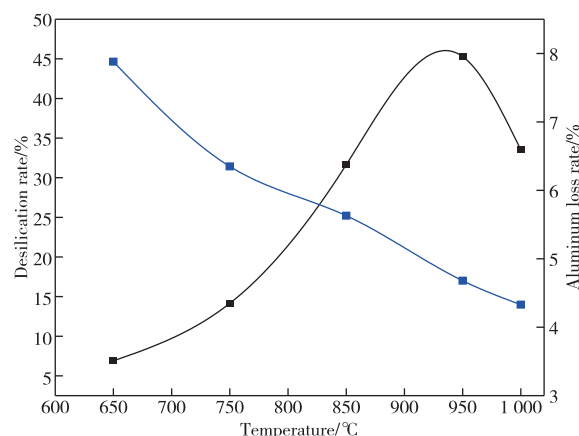


图 1 焙烧温度对脱硅影响

Fig. 1 Effect of roasting temperature on desilication

2.2 焙烧时间对脱硅效果的影响

实验固定条件为焙烧前矿石粒度 75 μm,焙烧温度 950 ℃。探究焙烧过程中时间对碱浸脱硅效果的影响,实验结果如图 2 所示。由图 2 可知,焙烧时间为 10~60 s,延长焙烧时间促进矿石脱硅,矿石脱硅率从 40.35% 提高到 47.12%,铝损失率从 6.56% 下降到 3.55%。焙烧时间超过 60 s 时,矿石

脱硅率逐渐下降。在 90 s 时矿石脱硅率为 45.29%，铝损失率为 3.03%。焙烧时间对矿石脱硅的影响较小，焙烧时间短含硅矿物未完全转变为非晶态二氧化硅，焙烧时间长完全变为晶态二氧化硅，在常压条件下化学活性较差。同时焙烧时间长，利于含铝物相转变为晶体完整的刚玉相，因此常压碱浸铝损失率降低。

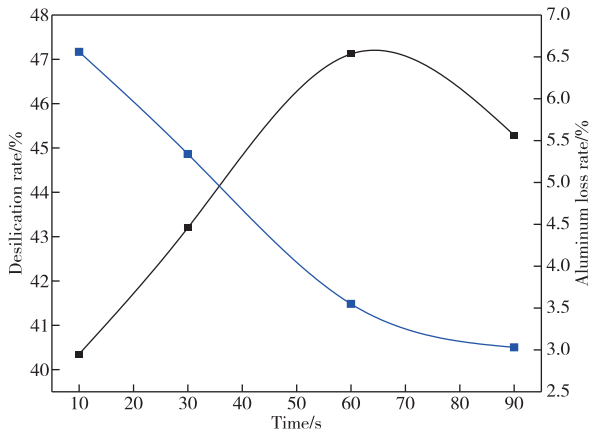


图 2 焙烧时间对脱硅影响

Fig. 2 Effect of roasting time on desilication

2.3 焙烧矿石粒度对脱硅效果影响

实验固定条件为焙烧温度 950 °C，焙烧时间 60 s。考察焙烧前矿石粒度对脱硅效果的影响，矿石粒度对脱硅效果影响如图 3 所示。由图 3 可知，焙烧矿石粒度对矿石脱硅粒度影响较小，矿石粒度为 48 μm 时矿石脱硅率为 45.10%，矿石粒度增加到 150 μm 时矿石脱硅率为 47.12%，脱硅率相对提高了 2.02 个百分点。当矿石粒度为 270 μm 时矿石脱硅率小幅下降，达到 46.21%。矿石粒度较小时在碱浸条件下黏度较大，影响矿石的传质过程，当矿石粒度过大相同条件下其传质扩散较慢，脱硅效

果也相对较差。而铝损失率随着矿石粒度增大，从 2.35% 增加到 4.32%。这是由于相同焙烧条件下，粒度越大含铝物相向刚玉相转变程度不完全。因此在常压碱浸过程中，铝损失率逐渐增加。

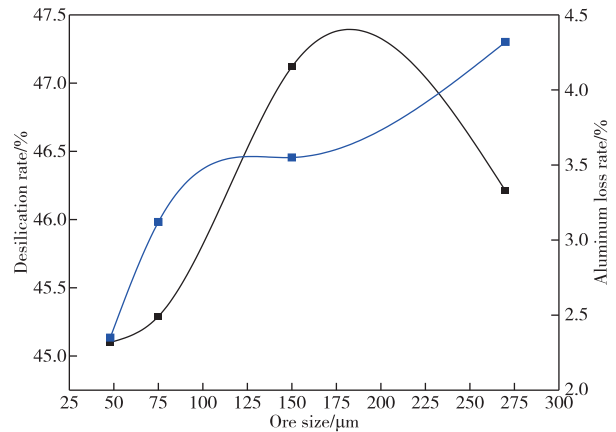


图 3 焙烧矿石粒度对脱硅影响

Fig. 3 Effect of roasting ore size on desilication

2.4 脱硅精矿溶出验证

通过分析焙烧温度、焙烧时间、矿石颗粒对碱浸脱硅的影响数据，最佳条件为：焙烧温度 950 °C，焙烧时间 60 s，矿石粒径 150 μm。通过对脱硅条件再次验证，其数据如表 2 所示。由表 2 可知，经过碱浸脱硅后矿石铝硅比提高到 7.10，矿石脱硅率为 47.12%，铝损失率为 3.55%。在溶出温度 280 °C、60 min、8% CaO 添加量、苛碱浓度 245 g/L 条件下，验证原矿、焙烧矿、脱硅精矿溶出性能。溶出实验结果表明：原矿相对溶出率为 90.35%，950 °C、60 s 焙烧矿溶出率为 89.69%，脱硅精矿溶出率为 97.68%。说明高硅铝土矿经过焙烧-碱浸脱硅，铝损失较小，矿石溶出性能得到极大提升。

表 2 脱硅条件验证

Table 2 Validation of desilication conditions

Roasted ore			Desilication concentrate			Desilication rate/%	Aluminum loss rate/%
Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	A/S	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	A/S		
59.84	14.42	4.08	62.22	8.76	7.10	47.12	3.55

2.5 焙烧-碱浸热力学分析

在相同溶出条件下，原矿相对溶出率为 90.35%，950 °C、60 s 焙烧矿溶出率为 89.69%，脱硅精矿溶出率为 97.68%。低品位高硅铝土矿经过焙烧-碱浸脱硅后能够有效解决含硅矿物对拜耳法工艺的影响，也能解决矿石溶出性能差的问题。为进一步研究焙烧-碱浸脱硅机制，对原矿及脱硅效果最好焙烧矿进行 XRD 物相分析，结果如图 4 所示。

由图 4 可知，原矿物相主要为一水硬铝石、珍珠石、二氧化硅、石英，焙烧矿物相为刚玉、赤铁矿、锐钛矿。结合物相分析，焙烧过程发生下列反应。一水硬铝石焙烧分解得到刚玉，珍珠石分解得到刚玉、无定型二氧化硅，二氧化硅、石英在焙烧过程中由晶态转变为非晶态二氧化硅，无定型的 Fe₂O₃ 转变为赤铁矿，非晶态 TiO₂ 转变为锐钛矿。焙烧碱浸脱硅关键在于焙烧过程中含硅物相变为无定型二氧化硅，

在焙烧过程中矿石变得疏松多孔利于脱硅,同时碱浸脱硅过程中氧化铝损失小^[11-12]。

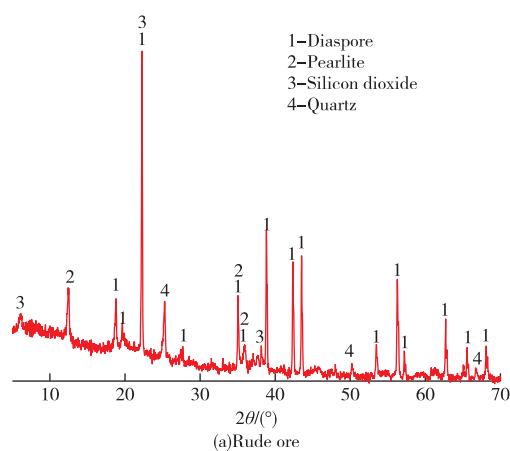
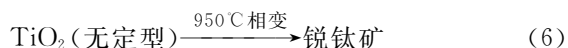
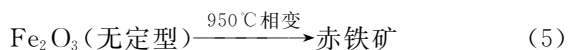
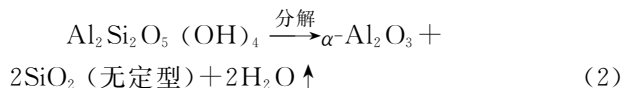


图 4 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns

焙烧矿在碱浸脱硅过程中的化学反应如式(7)~(11)所示,其中主要反应的吉布斯自由能热力学计算结果如图 5 所示。由图 5 可知,式(7)~(11),

其 $\Delta G < 0$,反应均能进行。从热力学计算结果可知, SiO_2 优先于 Al_2O_3 与 NaOH 反应。因此焙烧-碱浸路线关键在焙烧环节中控制含铝物相变为刚玉相,含硅物相转变为无定型二氧化硅。常压碱浸脱硅环节时尽可能脱去二氧化硅,减少含氧化铝损失。在 $\text{NaOH-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中,其反应优先反应顺序为:(10)>(11)>(9)>(7)>(8)。因此反应(11)优先其他反应进行,生成 $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。同时由表 3 可知,反应(7)~(11)的 K 值均小于 10^5 ,表明所有反应为可逆。式(10)随着温度升高其平衡常数逐渐减小,说明该反应逐渐释放热量同时抑制正向反应发生。由于碱溶液中 $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 等产物达到饱和溶解度时,热力学平衡发生改变反向反应得到氧化铝与二氧化硅进入铝精矿中。因此铝土矿碱浸脱硅过程中,无法实现 70%以上二氧化硅脱除率。

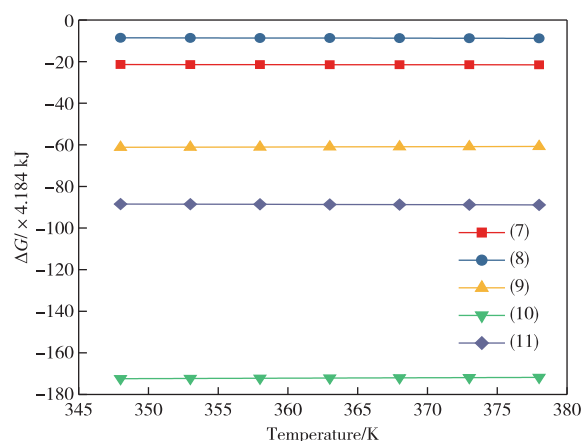
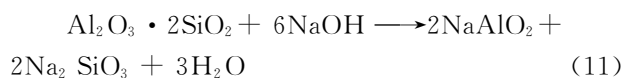
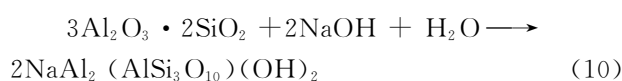
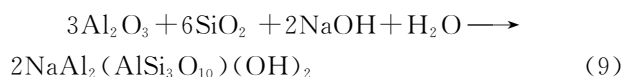


图 5 碱溶脱硅过程主要化学反应的 ΔG

Fig. 5 ΔG of main chemical reactions in alkali desilication process

表 3 不同温度条件下平衡常数

Table 3 Equilibrium constants at different temperatures

Equation	75 °C	80 °C	85 °C	90 °C	95 °C	100 °C	105 °C
(7)	1.128	1.130	1.117	1.111	1.106	1.100	1.095
(8)	0.730	0.726	0.722	0.718	0.714	0.710	0.706
(9)	1.584	1.578	1.751	1.565	1.558	1.552	1.546
(10)	2.035	2.028	2.022	2.015	2.009	2.003	1.997
(11)	1.745	1.739	1.733	1.727	1.722	1.716	1.711

3 结论

1)最佳焙烧碱浸脱硅条件为:焙烧温度 950 ℃,焙烧时间 60 s,矿石粒径 150 μm。该条件下铝土脱硅率为 47.12%,脱硅精矿溶出率较原矿、焙烧矿提高达到 97.68%。

2)原矿含铝物相主要为一水硬铝石、珍珠石,含硅物相为二氧化硅、石英,经过高温焙烧含铝物相转变为刚玉,含硅物相转变为无定型二氧化硅。

3)脱硅热力学表明:二氧化硅优先于氧化铝与碱液反应,氧化铝与二氧化硅同时存在条件下优先反应生产 $\text{NaAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ 。

参考文献:

- [1] WU Y, PAN X L, HAN Y J, et al. Dissolution kinetics and removal mechanism of kaolinite in diasporic bauxite in alkali solution at atmospheric pressure[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(12): 2627-2637.
- [2] 谢振山, 李军旗, 陈朝轶, 等. 中低品位高硫铝土矿焙烧脱硅研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(7): 13-16.
XIE Zhenshan, LI Junqi, CHEN Chaoyi, et al. Research on flash roasting-alkali dissolving desilication of low grade high-sulfur bauxite [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2018(7): 13-16.
- [3] 杨波, 王京刚, 张亦飞, 等. 常压下高浓度 NaOH 浸取铝土矿预脱硅[J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 922-927.
YANG Bo, WANG Jinggang, ZHANG Yifei, et al. Pre-desilicization of a bauxite ore through leaching by high concentration NaOH solution under atmospheric pressure [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(5): 922-927.
- [4] 刘子意, 黄芳, 刘学金, 等. 氧化铝生产高压溶出及蒸发工序结疤物质的矿物学特征及形成机理[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(4): 30-36.
LIU Ziyi, HUANG Fang, LIU Xuejin, et al. Mineralogical characteristics and formation mechanism of scab materials in high-pressure dissolution and evaporation process of alumina productions [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(4): 30-36.
- [5] 刘桂华, 刘鹏, 周秋生, 等. 一水硬铝石溶出预热套管结疤组成与表面性质间的关系[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(5): 1143-1150.
LIU Guihua, LIU Peng, ZHOU Qiusheng, et al. Relationship between composition of scale in pipe and surface property in preheating diasporic slurry process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(5): 1143-1150.
- [6] 梁玉冬, 牛婷婷, 包生重, 等. 氧化铝粒度及杂质对电解的影响[J]. 轻金属, 2018(8): 19-24.
LIANG Yudong, NIU Tingting, BAO Shengchong, et al. Effect of alumina particle size and impurities on electrolysis[J]. Light Metals, 2018(8): 19-24.
- [7] 晋艳娥, 刘百宽, 张翼, 等. 煅烧条件对铝土矿碱溶脱硅效果的影响[J]. 耐火材料, 2010, 44(2): 137-139.
JIN Yan'e, LIU Baikuan, ZHANG Yi, et al. Influences of calcination conditions on NaOH dissolved desilication effect of bauxite[J]. Refractories, 2010, 44(2): 137-139.
- [8] 刘永轶, 李其贵, 刘战伟. 预脱硅及石灰配比对铝土矿溶出性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(6): 30-36.
LIU Yongyi, LI Qigui, LIU Zhanwei. Effect of pre-desilication and lime ratio on dissolution performance of bauxites [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(6): 30-36.
- [9] 吴鸿飞, 夏飞龙, 李军旗, 等. 低品位高硫铝土矿静态焙烧脱硫及溶出性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(5): 1163-1173.
WU Hongfei, XIA Feilong, LI Junqi, et al. Desulfurization and digestion performance of low grade highsulfur bauxite by static roasting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2020, 51(5): 1163-1173.
- [10] 陈延信, 刘沛雨, 赵博, 等. 高硅铝土矿悬浮态焙烧矿碱浸脱硅试验[J]. 轻金属, 2017(11): 19-24.
CHEN Yanxin, LIU Peiyu, ZHAO Bo, et al. Alkali-leaching desilication test of high-silica bauxite suspension calcination[J]. Light Metals, 2017(11): 19-24.
- [11] 吕国志, 张延安, 鲍丽, 等. 高硫铝土矿的焙烧预处理[J]. 过程工程学报, 2008, 8(5): 892-896.
LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, BAO Li, et al. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2008, 8(5): 892-896.
- [12] XU Y P, CHEN C Y, LI J Q, et al. Desilication and recycling of alkali-silicate solution seeded with red mud for low-grade bauxite utilization [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(4): 7418-7426.