

国家自然科学基金

铝酸亚铁非等温氧化动力学及机理研究

陈健¹, 王洪阳^{1,2}, 曹泽平¹, 汪佳瑶¹, 王子如¹

1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院, 安徽 淮南 232001;
2. 安徽理工大学 安徽省煤基固废新材料共性技术研究中心, 安徽 淮南 232001

中图分类号: TF821 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0079-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.01.007

摘要 铝酸亚铁的氧化分解对其后续拜耳法提取氧化铝具有重要意义。对铝酸亚铁的非等温氧化动力学进行研究, 并借助 XRD 和 XPS 分析其氧化分解机理。结果表明: 铝酸亚铁在 650~900 K 和 900~1100 K 氧化时分别受化学反应控制和内扩散控制, 反应活化能分别为 59.36 kJ/mol 和 20.69 kJ/mol。铝酸亚铁首先氧化分解为磁铁矿和 γ -氧化铝, 温度升高促使磁铁矿进一步氧化为 γ -氧化铁并最终转变为稳定的 α -氧化铁, 而 γ -氧化铝则转变为 α -氧化铝。铝酸亚铁中的铁氧化物优先于氧化铝往颗粒表面迁移, 从而对颗粒内部铝酸亚铁的氧化分解起到阻碍作用。该研究为降温过程中同步实现铝酸亚铁的氧化分解奠定理论基础。

关键词 铝酸亚铁; 氧化动力学; 氧化机理; 氧化铁; 氧化铝

前言

在我国山西、新疆以及内蒙古地区集中储存有约 1 000 亿 t 的高铝煤(灰分中氧化铝含量>35%)^[1-2], 折合铝土矿资源约 70 亿 t。高铝煤在开采及洗选过程中产生的煤矸石占原煤产量的 10%~15%^[3]。其堆存处置不仅占用土地, 也会对周围的水、空气及土壤造成污染, 是亟需治理的重大污染源^[4]。我国 2021 年氧化铝产量已高达 7 400 万 t, 占世界氧化铝产量的 53%^[5], 每年需消耗铝土矿约 1.6 亿 t。而我国铝土矿资源储量仅为 10 亿 t, 其资源保障年限<15 年, 资源严重不足^[6,7]。因此, 高铝煤矸石中氧化铝的经济提取, 不仅能够有效缓解我国铝土矿资源储量不足的压力, 而且从根本上解决其因堆存而产生的环境污染问题, 对我国经济与环境的可持续发展具有重要意义。

高铝煤矸石中 80% 以上的无机物为高岭石, 氧化铝和氧化硅质量比 (A/S) 约 1.0^[8]。长期以来, 国内外学者从高铝煤矸石中提取氧化铝已进行了大量的研究^[8-11]。鉴于氧化铝为两性氧化物, 即可溶于酸溶液也可溶于碱溶液。根据浸出剂的不同, 从高铝煤矸石中提取氧化铝的工艺可主要分为酸法和碱法。酸法工艺难以获得电解铝生产要求的砂状氧化铝, 还存在设

备腐蚀严重、废水难以利用以及溶液净化困难等问题。碱法工艺(烧碱法和高压水化学法)成本较高而不具备市场竞争力, 赤泥产生量大且难以处置是限制其工业化应用的另一原因。因此, 迄今为止尚未有经济清洁的方法以高铝煤矸石为原料进行氧化铝的生产。鉴于目前工业上普遍采用拜耳法从铝土矿 (A/S \geq 6.25) 中提取氧化铝^[12], 若将高铝煤矸石进行深度预脱硅, 获得高 A/S 精矿, 再由经济的拜耳法生产氧化铝, 是一条值得研究的技术路线。

高岭石在 1 253 K 会分解为无定型氧化硅和含铝尖晶石, 后续经碱浸可对无定型氧化硅进行选择性的浸出, 此时含铝尖晶石不参与反应而残留在渣相中, 从而提高浸出渣的 A/S, 该工艺即传统的焙烧-碱浸工艺^[13]。早在 20 世纪 40 年代, 德国的劳塔厂就采用该工艺处理高硅铝土矿, 而我国对此工艺的研究开始于 20 世纪 50 年代^[14]。但是, 焙烧-碱浸工艺至今仍无突破性进展, 限制该工艺广泛工业化应用的主要问题是碱浸过程中氧化硅浸出率较低。实验室的碱浸脱硅率可达到 60% 左右, 而半工业化试验结果只有 30%~40%^[15]。因此, 焙烧碱浸工艺仅适于处理 A/S>4 的高岭石系高硅铝土矿。采用此方法处理 A/S 仅有 1.0 左右的高铝煤矸石时, 难以获得适于拜耳法生产氧化铝

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (52004194); 安徽理工大学引进人才科研启动基金 (2022yjrc25); 安徽高校协同创新项目 (GXXT-2022-083)

作者简介: 陈健(2002-), 男, 广西玉林人, 本科生, 主要研究方向为复杂矿石综合提取与利用, jchen0410@126.com。

通信作者: 王洪阳(1989-), 男, 河南永城人, 博士, 副教授, 硕士生导师, 主要研究方向为复杂矿石综合提取与利用, hywang3@aust.edu.cn。

的高 A/S 精矿。

若想采用拜耳法从高铝煤矸石中提取氧化铝,其前提是要实现氧化铝和氧化硅的碱浸深度分离,即要求:(1)在焙烧过程中要实现高岭石中的 Al-O-Si 键的完全化学解离;(2)焙烧产物中游离氧化硅在低温下易溶于碱溶液而含铝矿物在此条件下不反应。基于此,本文作者研究发现,通过与氧化铁在 1373 K 还原焙烧,可将高岭石完全转变为铝酸亚铁(FeAl_2O_4)和二氧化硅固溶体(石英固溶体和方石英固溶体),且二氧化硅固溶体在约 383 K 氢氧化钠溶液中即剧烈反应,为高铝煤矸石中氧化铝和氧化硅的深度分离提供了新思路^[16-18]。浸出渣的 A/S 可达到 15.0 以上,然而其主要物相为具有尖晶石结构的铝酸亚铁,难以直接作为拜耳法原料进行氧化铝的提取。鉴于铝酸亚铁中的铁为+2 价,通过氧化焙烧可转变为+3 价,同时实现铝酸亚铁的完全分解,为后续拜耳法提取氧化铝创造条件。本文作者前期对铝酸亚铁氧化过程中的物相

变化及焙烧产物中氧化铝的拜耳法提取进行了研究^[19]。然而,对于铝酸亚铁的氧化动力学及其氧化机理则缺乏关注。

1 试验

1.1 试验原料

高铝煤矸石取自我国内蒙古准格尔某选煤厂,将高铝煤矸石与氧化铁按 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比 1.2 : 2.0 进行配料,并在 1373 K 还原焙烧 60 min 以获得还原焙烧熟料,后续经氢氧化钠溶液浸出脱硅即获得本实验所用的铝酸亚铁原料^[19]。铝酸亚铁的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、粒度分布(particle size distribution, PSD)及扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)图如图 1 所示。铝酸亚铁具有良好的结晶形态,其平均粒度为 8.74 μm 。由于铝酸亚铁为碱浸脱硅产物,其颗粒具有多孔结构。

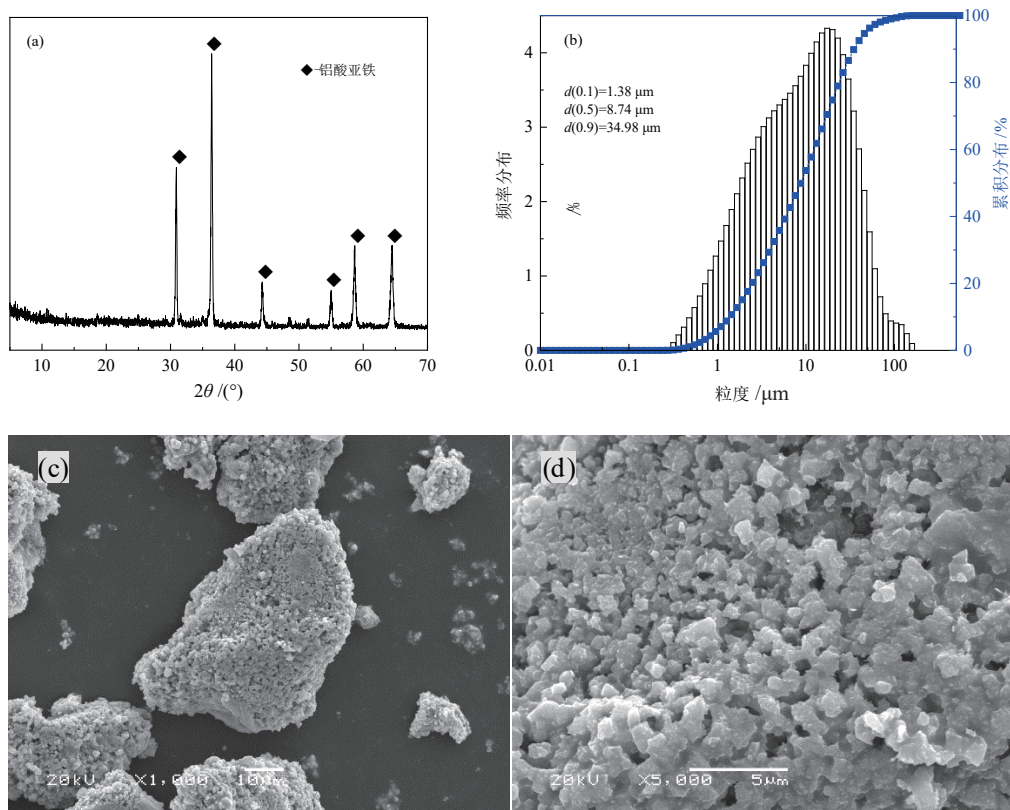


图 1 铝酸亚铁的 XRD(a)、PSD(b) 及 SEM(c, d) 图

Fig. 1 XRD(a), PSD(b) and SEM(c, d) images of hercynite

1.2 试验过程

铝酸亚铁的氧化分解是在型号为 TL1200 的卧式管炉(南京博蕴通仪器科技有限公司,中国)中进行。首先将卧式管炉升至设定温度,然后将装有 10 g 铝酸亚铁的刚玉坩埚置于卧式管炉中并开始计时,待反应结束后将刚玉坩埚从卧式管炉中取出并置于空气中

冷却至室温,以获得铝酸亚铁的氧化熟料。

1.3 分析测试

铝酸亚铁的热重分析采用型号为 SDTQ600 热分析仪(TA, USA)进行分析。温度区间为室温至 1573 K,加热速度 5 K/min,空气流速 50 mL/min。氧化焙烧产物的物相组成采用 TTR-III 型 X 射线衍射仪(Rigaku

Corporation, Japan) 进行分析, Cu-K α 射线 ($\lambda=1.540\ 6\ \text{\AA}$), 扫描角度 $5^\circ\sim 75^\circ$, 扫描速度 $10^\circ/\text{min}$ 。氧化焙烧产物中无定型相则采用型号为 ESCALAB 250XI 的 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 进行分析, 选用 C1s 峰的 284.5 eV 对实验数据进行矫正, 并采用 XPS Peak Fit 软件对 XPS 图谱进行分峰拟合。

2 试验结果与讨论

2.1 铝酸亚铁氧化

铝酸亚铁的热重 (TG) 曲线及其一阶微分曲线 (DTG) 如图 2 所示。铝酸亚铁的热重 (TG) 曲线可分为三个区间, 其中室温至 600 K 为区间 I, TG 曲线未发生明显变化, 说明铝酸亚铁在此温度区间可稳定存在。当温度达到区间 II (600~1 200 K) 时, 铝酸亚铁因氧化而不断分解, 其表现为 TG 曲线随温度的升高而不断增加。氧化温度超过 1 200 K 时, TG 曲线区域平缓, 意味着铝酸亚铁已被完全氧化。DTG 曲线峰值出现在温度区间 II, 进一步证实了铝酸亚铁在此温度区间可被剧烈氧化。

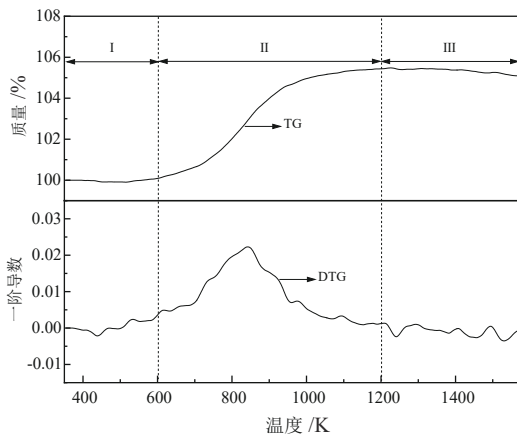


图 2 铝酸亚铁氧化时的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of hercynite oxidation

2.2 非等温氧化动力学分析

实验中铝酸亚铁氧化焙烧是非等温反应过程, 其反应温度和反应率都是时间的函数, 通过推导可得到公式 (1)^[20]:

$$\ln \frac{F(x)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

式中, $F(x)$ 为动力学方程; A 为指前因子; E 为表观反应活化能; R 为普适气体常数; T 为热力学温度; β 为恒定的升温速率。

非等温过程中不同温度下的反应率 x 可采用 TG 曲线中的质量变化计算, 其计算公式如式 (2) 所示:

$$x = \frac{w_0 - w_T}{w_0 - w_\infty} \quad (2)$$

式中, w_0 为物料初始质量; w_T 为温度 T 下的物料质量; w_∞ 为反应完成时的物料质量。

铝酸亚铁氧化为增重过程, 根据公式 (2) 及图 2 中的 TG 结果可计算出铝酸亚铁氧化反应率与温度之间的关系, 其结果如图 3 所示。采用非等温热分析对反应进行动力学分析时, 需选择合适的反应机理函数。铝酸亚铁氧化分解过程中发生的反应符合流-固反应, 反应动力学可按照“收缩未反应核模型”进行处理。在该模型中假设铝酸亚铁物料为粒度和表面化学活性均一的球形颗粒, 氧化反应的控制步骤主要有外扩散、内扩散和化学反应。不同控制步骤的反应动力学方程如表 1 所示^[21]。

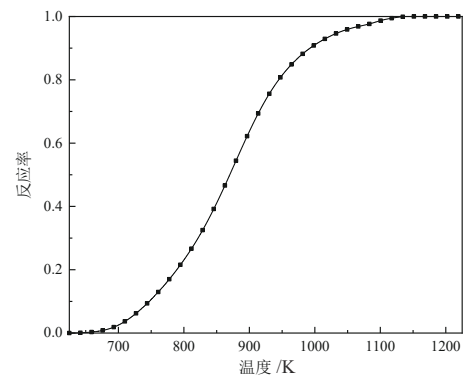


图 3 铝酸亚铁氧化的反应率与温度的关系曲线
Fig. 3 Relationship between reaction rate and temperature during hercynite oxidation

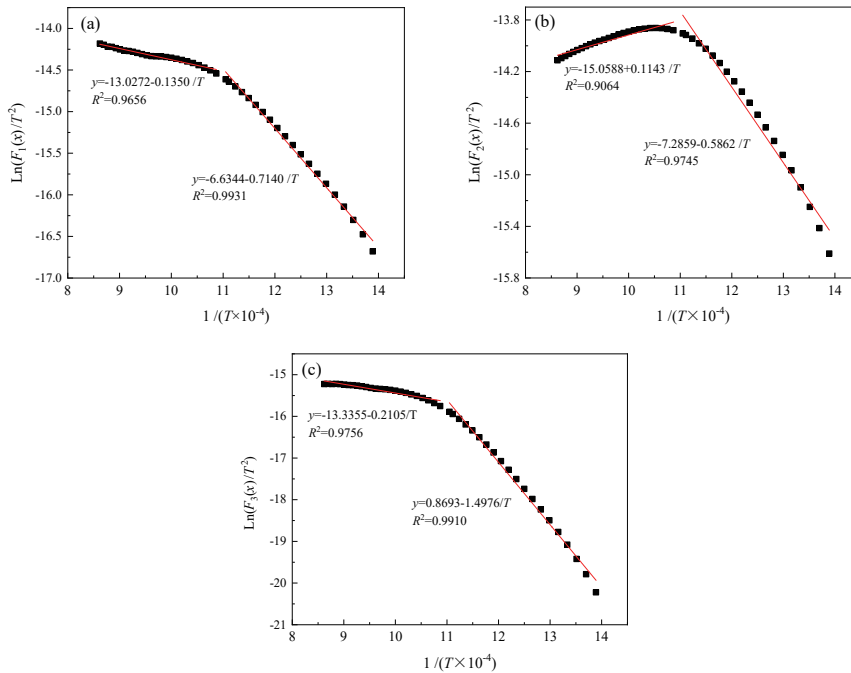
表 1 铝酸亚铁氧化反应动力学方程可能的形式
Table 1 Possible kinetic equations during hercynite oxidation

No.	Kinetic equation	Control step
$F_1(x)$	$1-(1-x)^{1/3}=k_1t$	Chemical reaction
$F_2(x)$	$x=k_2t$	External diffusion
$F_3(x)$	$1-2x/3-(1-x)^{2/3}=k_3t$	Internal diffusion

注: x 为反应率, t 为反应时间, k 为反应速率常数。

由公式 (1) 可知, 对于合适的动力学方程 $F(x)$, 得到的 $\ln(F(x)/T^2)$ 和 $1/T$ 呈直线关系, 其线性关系越好, 选用的动力学方程与实际反应越接近。因此, 将图 3 中不同温度下的反应率 x 分别代入表 1 中不同控制步骤下的机理函数 $F(x)$ 中, 并将 $\ln(F(x)/T^2)$ 对 $1/T$ 进行线性拟合, 线性回归结果如图 4 所示。

由图 4 可知, 不管采用化学反应、外扩散还是内扩散机理函数进行拟合, 各曲线均在 900 K 处出现拐点。说明铝酸亚铁在不同温度区间进行氧化时, 其反应机理会有所不同。目前, 对于反应机理函数的选择还没有统一的方法。传统的方法将表 1 中各种机理函数和实验数据分别代入公式 (1) 中进行线性回归, 找到线性相关系数高者作为最概然机理函数。通过对比可知, 在反应温度为 650~900 K 和 900~1 100 K



(a) $F_1(x) = 1 - (1-x)^{1/3}$; (b) $F_2(x) = x$; (c) $F_3(x) = 1 - 2x/3 - (1-x)^{2/3}$

图 4 铝酸亚铁氧化过程动力学机理函数线性回归结果

Fig. 4 Linear regression results of the kinetics equations of hercynite oxidation

两个温度范围段内,其反应动力学数据采用化学反应控制模型和内扩散控制模型进行线性化处理后的线性相关系数较大,说明铝酸亚铁在 650~900 K 氧化时受化学反应控制,而在 900~1100 K 温度区间受内扩散控制。根据拟合直线的斜率,进一步计算可求得铝酸亚铁在 650~900 K 反应活化能为 59.36 kJ/mol,在 900~1100 K 反应活化能为 20.69 kJ/mol。

2.3 铝酸亚铁氧化机理分析

分别对铝酸亚铁在 773 K 和 1073 K 不同时间下的氧化焙烧产物进行 XRD 分析,其结果见图 5。在 773 K

氧化焙烧时,铝酸亚铁的衍射峰强度随着时间的延长并没有明显的减弱,而其主衍射峰却发生了明显的偏移,从氧化 5 min 产物中的 36.63° 偏移至氧化 40 min 产物中的 36.93°。说明铝酸亚铁晶体此时发生了明显的改变。在 1073 K 焙烧 5 min 时,铝酸亚铁衍射峰强度明显减弱,此时焙烧产物中发现了赤铁矿的特征峰,但是未发现含铝物相特征峰的存在。意味着在此条件下,铝酸亚铁氧化分解为赤铁矿 (Fe_2O_3) 和无定型氧化铝 (Al_2O_3)。随着氧化时间的延长,铝酸亚铁的衍射峰强度逐渐减弱,而赤铁矿的衍射峰强度逐渐增加。因此,时间的延长对铝酸亚铁的氧化分解起促进作用。

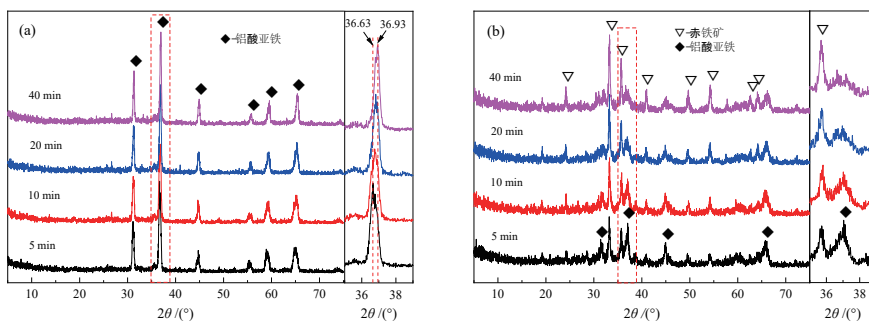


图 5 铝酸亚铁在 773 K (a) 和 1073 K (b) 氧化焙烧产物的 XRD 图谱

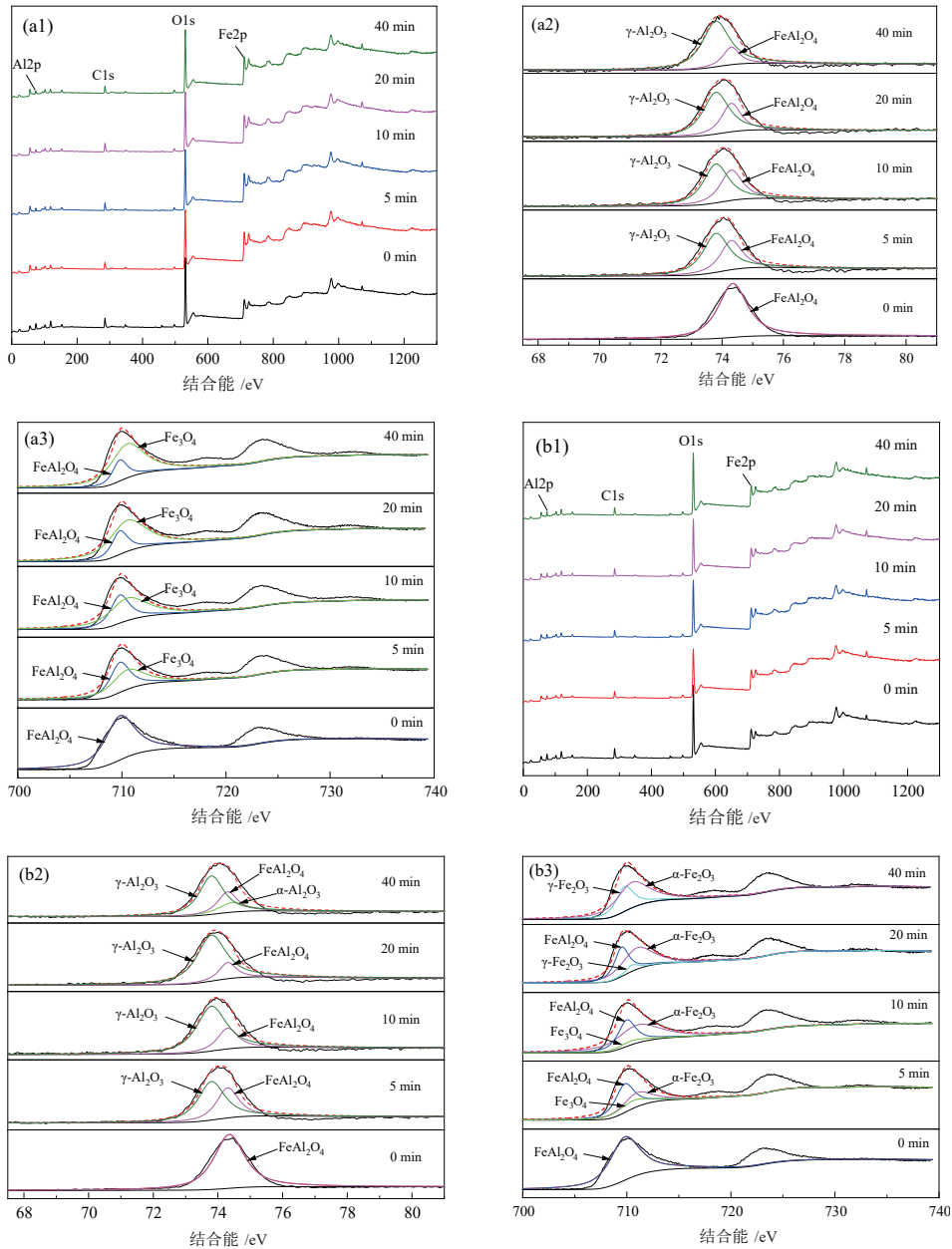
Fig. 5 XRD patterns of the oxidized products of hercynite at 773 K (a) and 1073 K (b)

为明确焙烧产物中非晶态产物的物相组成,分别对 773 K 和 1073 K 不同时间下的氧化焙烧产物进行 XPS 分析,其结果见图 6。由图 6 可知,773 K 氧化产物的 XPS 图谱中铝酸亚铁的特征谱逐渐减弱,而 γ -氧化铝的特征谱逐渐增强。含铁物相的分析结果表明,

铝酸亚铁特征谱减弱的同时伴随着磁铁矿特征谱的增强。因此,铝酸亚铁在 773 K 会被氧化分解为 γ -氧化铝和磁铁矿。需要说明的是,XPS 图谱中 γ -氧化铝和磁铁矿的含量随氧化时间的延长而逐渐增加,但是该物相并未在图 5 的 XRD 图谱中被发现。其原因为,

铝酸亚铁在 773 K 的分解率较低, 且分解产物的结晶形态较差, 致使通过 XRD 难以被有效分析。而 XPS 主要是对矿物中的结合能进行分析, 且对颗粒表面产

物比较敏感, 因此可发现铝酸亚铁颗粒表面的反应层厚度随氧化时间的延长而增加, 相应铝酸亚铁的含量则逐渐减少。



1. XPS 原始图; 2. Al 分峰拟合图; 3. Fe 分峰拟合图

图 6 铝酸亚铁在 773 K (a) 和 1073 K (b) 氧化焙烧产物的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS patterns of the oxidized products of hercynite at 773 K (a) and 1073 K (b)

铝酸亚铁在 1073 K 氧化 5 min 后, 产物中发现了 γ -氧化铝的存在, 且随着氧化时间的延长而增加, 此时铝酸亚铁的含量明显减少。当氧化时间达到 40 min 时, 产物中除 γ -氧化铝和铝酸亚铁外, 还发现了 α -氧化铝的存在。因此, 焙烧时间的延长不仅有利于铝酸亚铁的氧化分解, 而且促使 γ -氧化铝转变为 α -氧化铝。1073 K 氧化 5 min 产物中除铝酸亚铁和磁铁矿外, 也发现了 α -氧化铁的存在。氧化时间延长至 10 min 时,

产物中铝酸亚铁和磁铁矿含量减少, 而 α -氧化铁含量明显增加。在 20 min 氧化产物中并未发现磁铁矿的存在, 此时产物中的主要物相为铝酸亚铁、 α -氧化铁和 γ -氧化铁。 α -氧化铁和 γ -氧化铁是 40 min 氧化产物中的主要物相。因此, 铝酸亚铁在 1073 K 氧化时, 首先分解出磁铁矿随着时间的延长进一步被氧化为 γ -氧化铁并最终转变为稳定的 α -氧化铁^[22]。

对氧化焙烧产物中 Fe/Al 摩尔比进行分析, 其结

果见图 7。铝酸亚铁中 Fe/Al 摩尔比为 0.50, 和其理论值一致, 说明该铝酸亚铁的结晶形态较好。铝酸亚铁在 773 K 氧化产物中 Fe/Al 摩尔比明显高于其在 1 073 K 氧化产物中 Fe/Al 摩尔比。在 773 K 氧化时, 焙烧 5 min 产物中 Fe/Al 摩尔比即达到 1.27, 且随着时间的延长而略有增加, 并在焙烧 20 min 产物中达到最大值 1.35, 之后降低至焙烧 40 min 产物中 1.27。铝酸亚铁在 1 073 K 氧化 5 min 产物中 Fe/Al 摩尔比为 0.79。当氧化时间延长至 10 min 时, 产物中 Fe/Al 摩尔比增至 0.85, 之后随着时间的延长而逐渐降低, 氧化 40 min 产物中 Fe/Al 摩尔比为 0.72。结合 XPS 分析结果可知, 铝酸亚铁在 773 K 氧化时会分解为 γ -氧化铝和磁铁矿, Fe/Al 摩尔比的增加意味着磁铁矿比 γ -氧化铝更易于在氧化颗粒表面富集。当氧化温度达到 1 073 K, 铝酸亚铁分解的磁铁矿被直接氧化为更稳定赤铁矿, 从而抑制了含铁物相在氧化颗粒表面的进一步富集, 最终造成其氧化产物中 Fe/Al 摩尔比为 ≤ 0.85 。

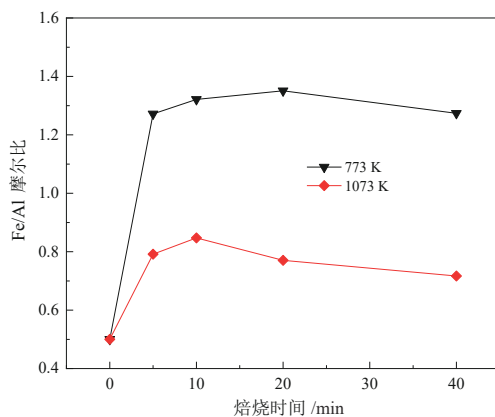


图 7 铝酸亚铁氧化产物中 Fe/Al 摩尔比
Fig. 7 Fe/Al molar ratio of oxidized products of hercynite

综上所述, 铝酸亚铁在氧化焙烧时, 首先分解为 γ -氧化铝和磁铁矿, 温度的升高会促使 γ -氧化铝转变为 α -氧化铝, 而磁铁矿先被氧化为 γ -氧化铁并最终转变为 α -氧化铁。此外, 在氧化分解时, 铝酸亚铁中的铁氧化物优先于氧化铝往颗粒表面迁移, 从而对颗粒内部铝酸亚铁的氧化分解起到阻碍作用。该实验结果可用于解释铝酸亚铁在 650~900 K 氧化时受化学反应控制, 而在 900~1 100 K 温度区间受内扩散控制。高铝煤矸石与氧化铁还原焙烧温度为 1 373 K^[9], 而铝酸亚铁在 1 073 K 即可被完全氧化分解。因此, 还原焙烧产物在冷却过程中有望同步实现铝酸亚铁的氧化分解, 进而缩短从高铝煤矸石中拜耳法提取氧化铝的工艺流程。

3 结论

(1) 铝酸亚铁在不同温度区间进行氧化时, 其反应机理有所不同。在 650~900 K 氧化时受化学反应

控制, 而在 900~1 100 K 温度区间受内扩散控制, 各温度区间的反应活化能分别为 59.36 kJ/mol 和 20.69 kJ/mol。

(2) 铝酸亚铁在 773 K 氧化时仅在颗粒表面发生反应, 其分解产物为磁铁矿和 γ -氧化铝, 且磁铁矿优先于 γ -氧化铝往颗粒表面迁移, 致使颗粒表面 Fe/Al 摩尔比大于 1.20。

(3) 在 1 073 K 氧化时, 铝酸亚铁首先氧化分解为磁铁矿和 γ -氧化铝, 随着时间的延长磁铁矿进一步氧化为 γ -氧化铁并最终转变为稳定的 α -氧化铁, 而 γ -氧化铝则转变为 α -氧化铝, 此时颗粒表面 Fe/Al 摩尔比大于 0.70。铝酸亚铁的完全氧化分解为其后续氧化铝的拜耳法提取创造有利条件。

参考文献:

- [1] LI F H, FANG Y T. Ash fusion characteristics of a high aluminum coal and its modification[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2925-2931.
- [2] 朱华雄, 章伟, 宁树正, 等. 华北石炭-二叠纪煤中铝分布及资源前景[J]. *中国煤炭地质*, 2018, 30(6): 21-25, 29.
ZHU H X, ZHANG W, NING S Z, et al. Aluminum distribution in North China permo-carboniferous coal and its resource prospect[J]. *Coal Geology of China*, 2018, 30(6): 21-25, 29.
- [3] 张庆松, 李恒天, 李召峰, 等. 不同粒径组合对煤矸石基充填材料性能的影响[J]. *金属矿山*, 2020, 523(1): 73-80.
ZHANG Q S, LI H T, LI S F, et al. Influence of different grain size combination on gangue-based filling material[J]. *Metal Mine*, 2020, 523(1): 73-80.
- [4] LI J Y, WANG J M. Comprehensive utilization and environmental risks of coal gangue: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*. 2019, 239: 117946.
- [5] USGS (United States Geological Survey). 2022. Mineral commodity summaries: bauxite and alumina. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-bauxite-alumina.pdf>.
- [6] 潘昭昭, 张照志, 张泽南, 等. 中国铝土矿进口来源国别研究[J]. *中国矿业*, 2019, 28(2): 13-17, 24.
PAN Z S, ZHANG Z Z, ZHANG Z N, et al. Analysis of the import source country of the bauxite in China[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(2): 13-17, 24.
- [7] 杨林, 张锦仙, 吕超, 等. 云南某低品位铝土矿铝硅浮选分离试验研究[J]. *金属矿山*, 2022, 549(3): 124-128.
YANG L, ZHANG J X, LV C, et al. Experimental study on flotation separation of aluminum and silicon for a low grade bauxite in Yunnan[J]. *Metal Mine*, 2022, 549(3): 124-128.
- [8] 贾敏, 杨磊. 煤矸石煅烧活化提取氧化铝技术研究[J]. *矿产综合利用*, 2020, 2: 140-144.
JIA M, YANG L. Study on technology of alumina extraction from coal gangue activated by calcination[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020, 2: 140-144.
- [9] 朱辉, 谢贤, 李博琦, 等. 从粉煤灰中提取氧化铝技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(6): 155-161.
ZHU H, XIE X, LI B Q, et al. Current situation of alumina extraction from fly ash[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(6): 155-161.
- [10] 李浩林, 夏举佩, 曾德恢, 等. 加压酸浸煤矸石中氧化铝工艺及动力学研究[J]. *煤炭转化*, 2020, 43(2): 89-96.
LI H L, XIA J P, ZENG D H, et al. Dynamics analysis and technical of

- leaching alumina from coal gangue by pressured acid leaching process[J]. *Coal Conversion*, 2020, 43(2): 89–96.
- [11] EIDEEB A B, BRICHKIN V N, KURTENKOV R V, et al. Extraction of alumina from kaolin by a combination of pyro- and hydro-metallurgical processes[J]. *Applied Clay Science*. 2019, 172: 146–154.
- [12] 曾宪飞, 杨志卿, 张顺飞. 拜耳法生产氧化铝溶出过程结疤行为研究[J]. *轻金属*, 2019, 11: 12–15.
ZENG X F, YANG Z Q, ZHANG S F. Study on digestion scarring behavior during Bayer process alumina production[J]. *Light Metals*, 2019, 11: 12–15.
- [13] 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 W, XIA F L, ZHANG S S, et al. Study on alkali desilication and thermodynamics of high silicate bauxite[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(10): 74–78.
- [14] RAYZMAN V L, ATURIN A V, PEVZNER I Z, et al. Extracting silica and alumina from low-grade bauxite[J]. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 2003, 55: 47–50.
- [15] 刘今, 程汉林, 吴若琼. 低铝硅比铝土矿预脱硅研究[J]. *中南工业大学学报*, 1996, 27(6): 666–670.
LIU J, CHENG H L, WU R Q. The study of pre-roasting desilication of low A/S ratio bauxite[J]. *Journal of Central South University*, 1996, 27(6): 666–670.
- [16] LI X B, WANG H Y, ZHOU Q S, et al. Reaction behavior of kaolinite with ferric oxide during reduction roasting[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(1): 186–193.
- [17] WANG H Y, ZHANG X X, YANG S Y, et al. Separation of alumina and silica from metakaolinite by reduction roasting-alkaline leaching process: Effect of CaSO_4 and CaO [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2022, 32: 999–1009.
- [18] 王洪阳, 张晓雪, 宋少先. 高岭石与氧化铁还原焙烧过程中二氧化硅固溶体的形成机理[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(3): 756–764.
WANG H Y, ZHANG X X, SONG S X. Formation mechanism of silica solid solution during reduction roasting of kaolinite and ferric oxide[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(3): 756–764.
- [19] LI X B, WANG H Y, ZHOU Q S, et al. Phase transformation of hercynite during the oxidative roasting process[J]. *JOM*, 2020, 72(10): 3341–3347.
- [20] 李尉, 付贵勤, 储满生, 等. 红格钒钛磁铁矿氧化物相转变及非等温氧化动力学[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(4): 517–521.
LI W, FU G Q, CHU M S, et al. Phase transformation and non-isothermal oxidation kinetics of Hongge vanadium-bearing titanomagnetite[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2017, 38(4): 517–521.
- [21] 李洪桂. 冶金原理[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
LI H G. *Metallurgical principle*[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [22] JASTRZĘBSKA I, SZCZERBA J, BŁCHOWSKI A, et al. Structure and microstructure evolution of hercynite spinel ($\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$) after annealing treatment. *European Journal of Mineralogy*. 2017, 29(1): 63–72.

Study on Kinetics and Mechanism of Non-isothermal Oxidation of Hercynite

CHEN Jian¹, WANG Hongyang^{1,2}, CAO Zeping¹, WANG Jiayao¹, WANG Zirui¹

1. *Anhui University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Huainan 232001, Anhui, China;*

2. *Anhui Generic Technology Research Center for New Materials from Coal-based Solid Wastes, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, Anhui, China*

Abstract: The decomposition of hercynite through oxidation roasting is significant for the subsequent alumina extraction by Bayer process. In this work, the non-isothermal oxidation kinetics of hercynite was studied and the oxidation mechanism was investigated through the analysis methods of X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy. The results showed that hercynite oxidation at 650~900 K and 900~1 100 K was respectively controlled by chemical reaction and internal diffusion, and the corresponding reaction activation energies were 59.36 kJ/mol and 20.69 kJ/mol. Hercynite was firstly oxidized into Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, elevated temperature promoted the oxidation of Fe_3O_4 into $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and further into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, meanwhile $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was transformed into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. The migration of iron oxides to particle surface was prior to that of alumina in hercynite, thereby hindering the oxidation of particle interior. This study lays the foundation for the simultaneous oxidation of hercynite during cooling process.

Keywords: hercynite; oxidation kinetics; oxidation mechanism; hematite; alumina

引用格式: 陈健, 王洪阳, 曹泽平, 汪佳瑶, 王子如. 铝酸亚铁非等温氧化动力学及机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(1): 79–85.

CHEN Jian, WANG Hongyang, CAO Zeping, WANG Jiayao, WANG Zirui. Study on kinetics and mechanism of non-isothermal oxidation of hercynite[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(1): 79–85.