

广西某铝土矿 Bayer-CaO 法溶出试验

刘琼霞, 单志强

(柳州职业技术学院 环境与食品工程学院, 广西 柳州 545000)

摘要: 对广西太平矿区外围铝土矿进行了矿物工艺学分析, 研究了铝土矿中各元素的赋存状态, 分析了母液苛性碱浓度 N_k 、石灰添加量、溶出温度、溶出时间对 Al_2O_3 溶出率的影响, 并对该工艺条件下获得的赤泥进行了沉降分析, 结果表明: 溶出时间 50 min、溶出温度 260℃、母液 Na_2O_k 240.00 g/L、 α_k 3.4、石灰添加量 6%-63 μm 为较佳工艺条件下, Al_2O_3 相对溶出率达到 97.71%。

关键词: 一水硬铝石; 石灰-拜耳法; 压煮溶出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.03.006

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 03-0027-04

广西平果县太平矿区外围铝土矿含量丰富, 目前, 勘探查明净矿石资源量 888.97 万 t, 矿石特点是高铝、高铁、低硅。在拜耳法生产氧化铝过程中, 铁含量过高, 不仅增大赤泥量, 增加碱耗, 还导致赤泥沉降性能变差, 并进一步影响到氧化铝产品的质量^[1]。因此, 我国很多高铁铝土矿尚未得到有效的开发利用。国内外学者研究了还原焙烧-磁选除铁、磁选、浮选等工艺进行铝铁分离再利用的工艺, 取得了一定成果, 但由于工艺流程的延长对生产不利, 同时增加了生产成本, 应用有一定局限性^[2-3]。本文针对该类矿石的特点, 采用石灰-拜耳法工艺进行了铝土矿石的溶出试验研究, 试验结果为该类矿石的开发利用提供了理论依据。

1 试验原料及方法

1.1 矿石矿物组分及构造

矿石矿物成分主要为铝矿物、铁矿物、硅矿物三大类。铝矿物以一水硬铝石为主, 占 35%, 其次为铝胶矿和三水铝石。铁矿物主要为褐铁矿, 在铝土矿石中占 4%~25%。硅矿物主要含绿泥石、高岭石, 含量分别为 <1%、6%~20%。此外还有少量金红石、碳酸盐类矿物。

矿石结构主要有针柱状结构、砾-砂屑结构、豆-鲕粒结构、粒屑结构; 根据矿物形态分为他形粒状、他形微粒状结构和隐晶质结构。矿石中粒屑含量达 70%, 粒屑及填隙物成分主要为一水硬铝、褐铁矿、赤铁矿、高岭石、铝胶矿等。矿石构造主要为块状, 粒屑分布较均匀, 无定向性; 部分矿石粒屑具定向排列、形成条带状构造或微层状构造, 显微镜下矿石以略具定向构造为主。

1.2 矿石化学组分

原矿主要化学成分分析结果见表 1。

表 1 广西太平外围矿区高铁铝土矿化学分析结果 /%

Table 1 Chemical analysis results of high-iron bauxite in Taiping peripheral mining area Guangxi

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	CO_2	S	烧失量
53.6	4.94	23.83	3.66	0.054	0.0096	0.047	0.051	0.20	0.55	0.025	13.7

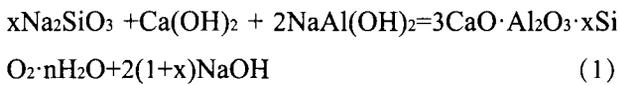
收稿日期: 2018-01-06

作者简介: 刘琼霞 (1980-), 女, 助教, 主要从事环境工程及矿产综合利用, 土壤污染防治等领域的研究工作。

由表 1 可知, 该矿石氧化铝含量 53.6%、氧化硅含量 4.94%, 铝硅比 (A/S)10.85, 三氧化二铁和氧化钛含量较高, 属品位较高的高铁一水硬铝石型铝土矿。

1.3 机理分析

该矿区铝土矿类型属于中低品位一水硬铝石, 硅含量相对较高, 磨矿过程中添加的石灰量除满足与二氧化硅反应外, 还应使溶出过程中的脱硅产物由方钠石型的含水铝硅酸盐转变为水化石榴石型的含水铝硅酸钙, 使溶出脱硅产物中不含钠, 以达到大幅度降低碱耗的目的, 其反应方程式为:



试验研究证明, 在一水硬铝土矿的溶出条件下, 反应式中的 x 为 0.9 ~ 1.0 脱硅产物中不含苛性碱, 当配入足够的石灰时, 理论上赤泥中氧化钠的化学损失趋于零, 氧化铝生产的碱耗与铝土矿中的二氧化硅的含量无直接关系, 这样就很大限度地放宽了拜耳法生产铝土矿 A/S 的限制, 使中低品位的铝土矿适应于拜耳法生产工艺。

1.4 试验方法

溶出试验是在 90SZ52A3-1 型高压反应釜 (威海行雨化工机械有限公司) 中进行, 试验固定母液体积量 (400 mL), 然后按照配料分子比和母液苛性碱浓度及理论溶出率计算出应配入的矿样量。在设定温度下反应预定时间后, 浆液进行真空过滤, 所得滤饼用沸水洗涤三次。洗涤后湿滤饼置于电热干燥箱中于 100℃ 下干燥 24 h, 烘干滤饼经称量、研磨后密封用于固相分析。

2 结果与讨论

2.1 矿石粒度的影响

一水硬铝石型铝土矿因其矿石硬度大, 致密度高, 矿石结晶完善, 磨矿时主要是破坏矿物颗粒间的共生体, 提高矿物颗粒表面的开裂程度。磨矿细度对溶出速度、氧化铝溶出率、赤泥分离与洗涤等都有影响。在溶出温度为 260℃、溶出时间 50 min、石灰添加量 6%、母液 Na_2O_k 240.00 g/L、

α_k 3.4、的条件下, 考察磨矿细度对铝土矿溶出性能的影响, 试验结果见图 1。

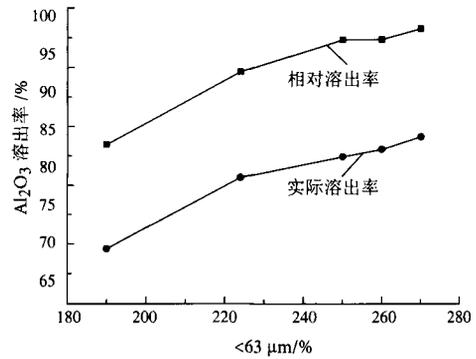


图 1 矿石粒度对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig. 1 Effect of ore size on Al₂O₃ dissolution rate

由图 1 可知, 矿石细度越细, 对氧化铝溶出越有利, -63 μm 83% 时, Al₂O₃ 相对溶出率为 97.32%, 矿石继续磨细对氧化铝溶出率无明显影响, 反而会增大动力消耗, 降低磨矿产能, 也不利于溶出后赤泥的沉降分离和洗涤, 而且在溶出过程中浆料还会自动细化。磨矿细度 (-63 μm 83%) 较为合理。

2.2 溶出温度的影响

温度是影响拜耳法溶出过程的主要因素, 提高温度有利于增加溶出速率, 溶出设备的产能因此也显著提高。根据 Al₂O₃-Na₂O-H₂O 体系相图, 温度提高后, 铝土矿在碱溶液中的溶解度显著增加, 溶液的平衡摩尔比明显降低。由于溶出液与母液的 Na₂O 浓度差缩小, 蒸发作业负担减轻, 使碱的循环效率提高。考察温度对 Al₂O₃ 溶出性能的影响, 在溶出时间 50 min、石灰添加量 6%、母液 Na_2O_k 240.00 g/L、 α_k 3.4、-63 μm 83% 的条件下, 试验结果见图 2。

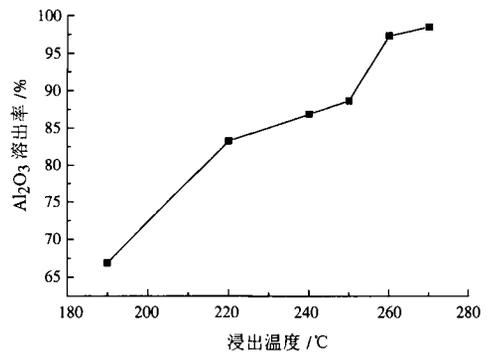


图 2 溶出温度对 Al₂O₃ 溶出率的影响

Fig. 2 Effect of dissolution temperature on Al₂O₃ dissolution rate

由图2可以看出,当温度由190℃上升到240℃时,该矿的溶出率快速上升,到了260℃后,Al₂O₃溶出率趋于平缓,此温度下釜体内压力约为4.03 MPa,继续提高温度会使溶液的饱和蒸气压急剧增大,对于溶出设备的要求和操作上的困难也随之增加,因此260℃是较为合理的溶出温度。

2.3 苛性碱浓度的影响

在其他因素相同条件下,溶出母液碱浓度(Na₂O_k)越高,Al₂O₃的未饱和程度越大,铝土矿中Al₂O₃的溶出速度越快,而且能得到摩尔比低的溶出液。考察苛性碱浓度变化,固定条件为溶出时间50 min、石灰添加量6%、溶出温度260℃、 α_k 3.4、矿石粒度-63 μm 83%。

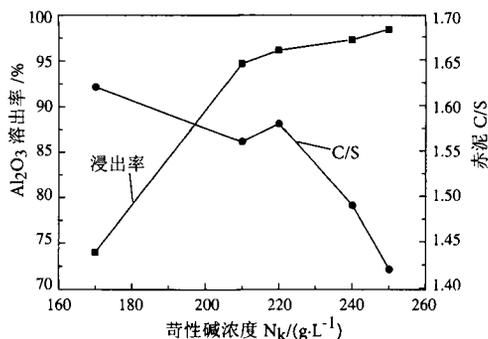


图3 苛性碱浓度对Al₂O₃溶出率及 α_k 的影响

Fig.3 Effect of caustic concentration on Al₂O₃ leaching rate and α_k

从图3可看出,溶出母液苛性碱浓度对氧化铝相对溶出率有较大影响。母液苛性碱浓度升高,氧化铝溶出率相应增加;当母液苛性碱浓度高于240 g/L时,对氧化铝溶出率的影响不大。试验结果说明,溶出母液碱浓度控制在230 g/L左右时能获得理想的氧化铝溶出率;同时,随苛性碱浓度的升高,浸出液苛性比逐步下降,溶液未饱和程度越大,利于后续的母液分解工序,同时降低了碱循环量,提高其利用效率。

2.4 石灰添加量的影响

广西太平矿区外围铝土矿中TiO₂平均含量在3.66%左右,它与铝酸钠溶液反应的产物能遮蔽矿粒表面,形成保护膜,减少铝土矿矿粒的反应有效面积,影响反应速度和溶出率,有时甚至使溶出无法正常进行。添加活性石灰,不仅使TiO₂矿物与CaO反应生成结晶状的CaTiO₃,还可有效阻止

TiO₂在一水硬铝石表面生成钛酸钠保护膜,而且大部分的SiO₂在溶出过程会与铝酸钠溶液反应生产钠硅渣进入赤泥中。因此,铝土矿中添加石灰不仅使氧化铝溶出速度加快,溶出率直线上升,而且溶出后赤泥中的含碱量下降。考察石灰添加量的影响,固定条件为溶出时间50 min、溶出温度260℃、母液Na₂O_k 240.00 g/L、 α_k 3.4、矿石粒度-63 μm 83%。试验结果见图4。

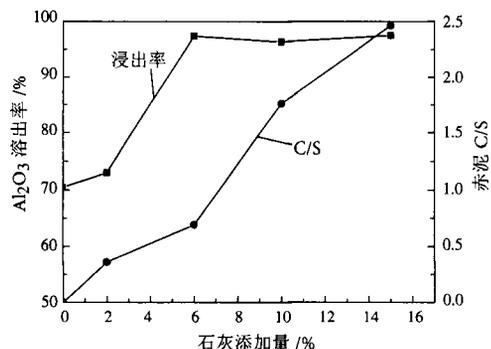


图4 石灰添加量对Al₂O₃溶出率及赤泥钙比的影响

Fig.4 Effect of adding lime on Al₂O₃ leaching rate and calcium ratio of red mud

由图4可以看出,在未添加石灰的情况下进行溶出,Al₂O₃相对溶出率仅为70.49%,石灰添加量从2%增加到6%,Al₂O₃溶出率明显提高,当石灰量继续增加,溶出率变化不再明显,且溶出液 α_k 值>1.66,不能满足生产要求;赤泥中钙硅比随石灰量增加而升高,同时浸出液中Na₂O_k的含量也相应增加,说明石灰的加入减少了钠渣的形成,降低了碱耗,由试验结果可知,石灰加入量6%较适宜。

2.5 溶出时间的影响

在铝土矿溶出过程中,只要氧化铝的溶出率没有达到最大值,增加溶出时间,氧化铝的溶出率就会增加。当溶出强度提高后,溶出时间对溶出率的影响相对减弱。在固定其他因素条件为:溶出温度260℃、母液Na₂O_k 240.00 g/L、 α_k 3.4、-63 μm 83%,石灰添加量为6%情况下,考察了时间因素对Al₂O₃溶出效果的影响,结果见图5。

由图5可知,相同溶出温度下(260℃),延长溶出时间,矿石中氧化铝的溶出率缓慢升高。因此,延长反应时间在一定程度上能提高氧化铝的溶出率。溶出20 min时氧化铝的相对溶出率已达87.96%,说明在较高温度及苛性碱浓度(Nk 240 g/L)下,

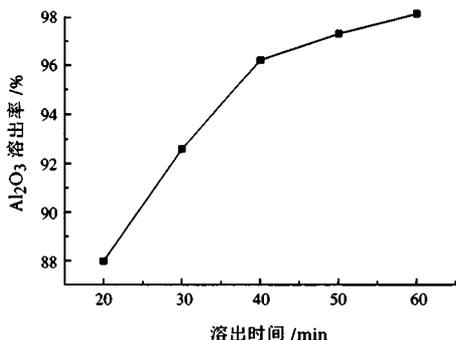


图 5 溶出时间对 Al₂O₃ 溶出率及赤泥钙比的影响

Fig. 5 Effect of dissolution time on Al₂O₃ dissolution rate and calcium ratio of red mud

Al₂O₃ 能够以较快的速度溶出，再继续延长溶出时间意义不大。

3 赤泥的沉降速度分析

铝土矿的矿物组成和化学成分能够影响赤泥浆液沉降、压缩性能。铝土矿中常见的一些矿物，如黄铁矿、针铁矿、高岭石、金红石等矿物能够降低赤泥沉降速度；而赤铁矿、菱铁矿、磁铁矿等则有利于沉降。除了矿物本身固有性质影响外，赤泥的沉降性能还受矿石粒度、絮凝剂、溶出过程中添加的石灰量以及溶出矿浆的稀释温度及浓度等有关。本研究主要考察 PAM 用量对赤泥沉降速度影响。条件：固含 65.49 g/L，恒温水浴温度 90℃，PAM 用量 0.05‰。试验结果见图 6。

聚丙烯酰胺 (PAM) 用量为干赤泥量的 0.1‰ 较为适宜，PAM 加入量偏低，将影响絮凝效果，使溢流浮游物超标，底流固含偏低；反之当用量达

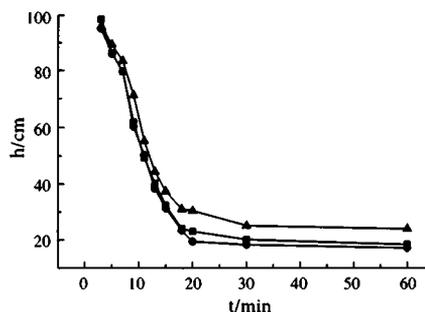


图 6 PAM 用量对赤泥沉降性能的影响

Fig. 6 Effect of PAM dosage on sedimentation property of red mud 0.6‰时，会使悬浮物形成稳定的结构网，影响赤泥的沉降性能。在实际生产中应分次多点添加可使絮凝剂有效扩散，与浆液充分接触，不仅可以降低絮凝剂用量，而且可以提高沉降速度和溢流澄清度。

4 结论

采用石灰拜耳法溶出工艺对广西平果太平矿区外围高铁铝土矿进行可溶性试验研究，溶出温度 260℃、母液 Na₂O_k 240.00 g/L、α_k 3.4、石灰添加量为 6%、溶出时间 50 min 条件下，氧化铝的相对溶出达到 97.71%，说明该矿石溶出性能良好。就溶出工序而言，该矿适宜于石灰拜耳法溶出。

参考文献：

[1] 张秀峰, 谭秀民, 张利珍, 等. 我国难利用高铁铝土矿的综合利用技术研究现状 [J]. 中国矿业, 2011, 20: 110 - 113.

[2] 张伦和. 铝土矿资源合理开发与利用 [J]. 轻金属, 2012(2): 3 - 11.

[3] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 59 - 61.

Tests on the lime-Bayer Dissolving Method for the Bauxite from Guangxi Taiping Mining Area

Liu Qionxia, Shan Zhiqiang

(CNMC Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi, China)

Abstract: The mineral technology analysis were carried on mining of Guangxi Taiping bauxite, and the occurrence of various elements in bauxite were studied. Factors affecting the dissolution rate of Al₂O₃ for caustic alkali concentration N_k, lime dosage, leaching temperature, leaching time were studied, and the settlement analysis of the red mud under the conditions had been carried. The results show that the dissolution time of 50 min, the dissolution temperature 260℃, Na₂O_k 240.00 g/L α_k 3.4, lime dosage 6%, -63 μm 83% for optimum conditions, Al₂O₃ relative dissolution rate reached 97.71%.

Keywords: Diaspore; Lime-bayer method; Pressure digestion