

我国铝矾土品位下降对棕刚玉冶炼影响的研究*

晋腾超¹, 王庆伟¹, 纪小会¹, 胡勇², 黄一红³

(1 河南工业大学, 河南 郑州 450001; 2 贵州达众第七砂轮有限责任公司, 贵州 清镇 551414; 3 郑州白鸽集团股份有限公司, 河南 郑州 450007)

摘要:简述了我国铝矾土资源的概况及其在棕刚玉行业的利用现状, 通过对矿物杂质元素在棕刚玉冶炼工艺过程中的反应机理及其对产品性能的影响分析, 阐明了铝矾土品位下降对棕刚玉冶炼生产过程造成的影响, 并对棕刚玉行业的发展方向提出了一些建议。

关键词: 铝矾土; 棕刚玉; 冶炼

中图分类号: TD862.5; TQ175.74¹ **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2016)02-0043-05

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2016.02.009

Influence of the Grade Declining in Chinese Bauxite on Brown Corundum Smelting

JIN Tengchao¹, WANG Qingwei¹, JI Xiaohui¹, HU Yong², HUANG Yihong³

(1. Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China; 2. Guizhou Dazhong No. 7 Grinding Wheel Co. LTD., Qingzhen 551414, Guizhou, China; 3. Zhengzhou White Dove Group Co. LTD., Zhengzhou 450007, China)

Abstract: The overview of bauxite resources in China and the utilization of bauxite in brown corundum industry were briefly described in this paper. According to the reaction mechanism of mineral impurities in brown corundum smelting and its impacts on product performance were analyzed, thereby classifying the influence of decline of bauxite grades on brown corundum smelting. Furthermore, some suggestions about the development direction of brown corundum industry were also proposed.

Key words: bauxite; brown corundum; smelting

铝矾土主要用于工业氧化铝的生产, 在耐火材料、高铝水泥和磨料等领域也有广泛的应用。近年来随着我国经济的高速发展, 铝工业、耐火材料行业、高铝水泥、磨料磨具与磨削等领域对铝矾土的需求量日趋增多, 铝矾土资源的消耗量越来越大。过度的开采和消耗导致大部分优质铝矾土资源已经开始枯竭与贫化, 国内优质铝矾土的产量已经满足不了工业快速发展的需求, 特别是棕刚玉行业铝土矿供给与需求矛盾十分严峻。

优质铝矾土资源的匮乏对依赖铝矾土资源生存

的棕刚玉行业造成了很大的影响, 主要生产原料供给不足和价格的不断上涨, 供矿品位的不断下降, 导致棕刚玉产品的生产成本提高, 各项技术经济指标变差, 市场竞争力下降, 这严重制约了我国棕刚玉行业的健康可持续发展。面对国内棕刚玉行业的现状, 采用价格低廉的中低品位铝矾土作为其生产原料是缓解优质铝土矿供给不足的重要途径, 因此, 研究中低品位矿物中杂质元素对棕刚玉熔炼过程的影响, 并对现有棕刚玉冶炼工艺进行改进, 成为棕刚玉行业的重要研究方向。

* 收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 河南省科技攻关项目(132102210405)

作者简介: 晋腾超(1988-), 男, 硕士生, 研究方向为材料学。

通讯作者: 王庆伟(1964-), 男, 教授, 研究方向为无机非金属材料, qwking@163.com。

1 我国铝土矿资源概况

铝矾土又称铝土矿^[1],是铝工业、耐火材料、刚玉磨料、高铝水泥等行业的主要生产原料。目前世界上已知的赋存铝矾土资源的国家有 49 个^[2]。中国是世界上主要铝矾土生产国之一,2013 年我国查明的铝矾土资源储量约为 40.2 亿 t,新增查明资源储量 24 087 万 t,中国铝土矿资源储量占世界铝矾土资源总储量的 3%,但产量却占世界总产量的 10%^[3]。虽然我国矾土矿资源总储量较为丰富,但是铝矾土的质量偏低,矿物构成主要以一水硬铝石型为主,属于高铝高硅低铁难溶的中低品位矿石^[4]。我国铝矾土的硅铝比分布大部分在 4~9 之间,而铝硅比较高的优质高铝矾土资源相对较少^[5]。依我国铝矾土现有的资源储量,其静态服务年限只有 15 年^[6]。

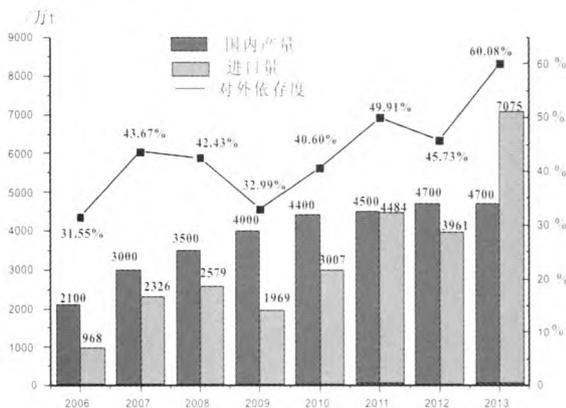


图 1 2006~2013 年我国铝矾土国内产量与进口量

我国铝矾土资源后备储量不足,资源保障程度较低,已远不能满足市场需求。铝矾土的供给矛盾导致我国每年需要大量进口国外资源。近几年中国都是世界上铝矾土第一大进口国,主要的进口来源为印度尼西亚、澳大利亚、印度等国家^[7]。2006 年~2013 年我国铝矾土国内产量和进口数据见图 1。可以看出,国内铝矾土的开采量和进口量呈逐年递增的趋势,铝矾土的对外依存度已超过 50%,而 2013 年我国铝矾土进口量大大增加是由于受印尼政府出台政策限制铝矾土原矿出口的影响而提前大量备货^[8],自 2014 年 1 月 12 日起印尼禁止未经加工的原矿出口,我国铝矾土的进口来源受到较大的影响,2014 年我国铝矾土进口量为 3 653 万余 t^[9],国内部分氧化铝厂铝矾土供应捉襟见肘,中国铝矾土供应形式变得更加严峻。

2 我国棕刚玉行业铝矾土利用现状

棕刚玉是一种人造工业原料,因其硬度高、高温抗氧化能力强、化学稳定性好、磨削性能优良,作为耐火原料及磨料被广泛应用于陶瓷、冶金、建材和机械加工等领域。

铝矾土是冶炼棕刚玉的主要原料,也是棕刚玉行业生存的前提条件。我国铝矾土资源大部分被用来冶炼金属铝,仅有一小部分用作耐火材料、刚玉研磨材料、陶瓷及其它化学制品工业的原料。目前我国每年平均消耗铝矾土资源 14 500 万 t 左右(含进口矿),其中铝工业 12 500~13 000 多万 t,耐火材料及磨料 1 100~1 200 万 t(含电熔料、高铝矾土熟料和高铝水泥等),陶瓷及其它工业 400~500 万 t。随着我国氧化铝产能的迅速扩大,用于棕刚玉冶炼的优质铝矾土资源将越来越紧张。

优质铝矾土资源的匮乏,导致铝矾土的价格不断上涨,目前脱水后的轻烧熟铝矾土的价格已突破千元大关,铝矾土的价格耗费在棕刚玉冶炼生产成本中占大约 1/3~1/2 之间,同时冶炼棕刚玉的铝矾土品位也在不断下降,品位下降就意味着冶炼棕刚玉的原料中矿物杂质含量增加,这不仅会对棕刚玉熔炼工艺和产品质量产生影响,而且也会大大增加其冶炼的能耗。现在用电和石墨电极的价格也在不断上涨,而棕刚玉的冶炼主要靠电能转化为热能将物料熔化还原,电能耗费占其冶炼生产成本的 2/5~1/2^[10]。综上所述,这些情况致使棕刚玉的生产成本居高不下,目前每吨棕刚玉块冶炼生产成本已经达 3 000 多元。冶炼棕刚玉能耗加大和生产成本的提高,导致棕刚玉生产企业的生存压力很大,利润很薄甚至亏损。棕刚玉作为一种价格相对较低的产品已经较难承受高昂的成本费用,在我国一部分中小型棕刚玉生产企业因冶炼成本无法维系已经停产。

3 铝矾土品位下降对棕刚玉冶炼的影响

3.1 杂质矿物成分对棕刚玉冶炼工艺及产品性能的影响

棕刚玉冶炼的目的主要是还原轻烧熟铝矾土中的钛、硅、铁等杂质氧化物,使其生成密度较大且磁化性能良好的硅铁(钛)合金,从而实现与刚玉熔液的分离而获得符合质量要求的刚玉熔液,并经适当

冷却结晶而生产棕刚玉块。

为了探究杂质矿物元素在棕刚玉冶炼工艺过程中的反应行为及其在熔块不同部位的富集行为,作

者对国内某公司大型棕刚玉倾倒炉进行取样分析,同一炉对应的铝矾土熟料及接包不同部位熔块的化学成分如表1所示。

表1 某公司大型倾倒炉用轻烧铝矾土熟料及接包不同部位熔块化学成分

/%

样品编号 及部位	化学成分							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1 熟铝矾土	88.20	3.10	2.86	3.87	1.13	0.56	0.07	0.10
2 炉盖	94.42	0.61	0.19	2.37	0.65	0.43	0.05	0.01
3 缩孔	93.71	0.99	0.14	2.70	0.79	0.55	0.05	0.02
4 芯部	96.54	0.52	0.26	1.02	0.30	0.18	0.06	0.02
5 底部(致密块)	95.31	0.29	0.13	2.01	0.53	0.31	0.03	0.00
6 炉皮	94.95	0.39	0.24	2.28	0.59	0.38	0.05	0.01

冶炼棕刚玉的主要生产原料为轻烧熟铝矾土,从表1中1号样品的成分可以看出铝矾土的主要化学成分是Al₂O₃,除此之外还含有部分SiO₂、Fe₂O₃和TiO₂,以及微量的CaO、MgO、Na₂O、K₂O。对比1号样品与2~6号样品可以看出,经冶炼后棕刚玉的杂质成分含量明显减少,而从对刚玉制品的纯度要求来看,棕刚玉中除Al₂O₃以外的化合物均应视为杂质成分。棕刚玉的冶炼实质是用碳作还原剂去还原熟铝矾土中的杂质,主要还原的杂质成分有SiO₂、Fe₂O₃和TiO₂;其中SiO₂是影响冶炼工艺过程和产品纯度的最主要的杂质;而Fe₂O₃经过还原后生成的铁单质与Si形成硅铁合金从而达到脱硅的目的,是冶炼工艺可用的杂质矿物;TiO₂是棕刚玉着色的主要原因,加入适量的TiO₂能够提高磨料的韧性;其它杂质矿物含量虽然较少,但会与Al₂O₃形成低共熔点、硬度低的化合物,影响产品的耐火度和磨削性能。

随着铝矾土品位的不断降低,冶炼棕刚玉所用的铝矾土杂质的含量越来越高,而冶炼过程中不能忽视对杂质含量的控制,因为各种杂质矿物在高温熔炼过程中的反应行为以及在刚玉晶体组织结构中的赋存状态不同,有的对刚玉冶炼工艺和晶体结构性能影响很大,有的虽然对产品性能影响不大,但会导致耗电量增加从而使生产成本升高。各种杂质成分及添加元素在冶炼过程中发生的反应及其对冶炼工艺和棕刚玉产品性能的影响如下所述。

3.1.1 Fe₂O₃

Fe₂O₃是冶炼棕刚玉可用的杂质矿物成分,因为在冶炼过程中轻烧熟铝矾土中Fe₂O₃被还原成铁单质进而能生成硅铁合金,从而减少铁屑添加物的加

入量,而Fe₂O₃在冶炼过程中的还原过程为:在铝矾土熔化(一般温度在1850℃以上)后,Fe₂O₃先转变成FeO,然后FeO与溶液中的SiO₂和Al₂O₃形成铁铝尖晶石和铁橄榄石,铁铝尖晶石在熔化时就分解了,而铁橄榄石则被C还原,最终形成的硅铁(钛)合金与刚玉熔液不同相,并因熔液密度不同而实现刚玉与杂质的分离;但仍有极少量的Fe₂O₃可与氧化铝生成铁铝尖晶石,对棕刚玉的质量有一定的影响。如果铝矾土中的Fe₂O₃含量过多,不仅会影响棕刚玉的品质,而且会大大增加能耗。

3.1.2 SiO₂

当Fe₂O₃被还原降低到一定浓度时,SiO₂才开始被还原,并与单质铁结合为高比重的硅铁合金,部分硅矿物被还原为气态的SiO和Si挥发掉,少量的SiO₂也会在刚玉矿物物相中与Al₂O₃和CaO结合生成莫来石、钙斜长石、玻璃质等硬度较低的矿物杂质,这些矿物能够降低棕刚玉的磨削能力和增加棕刚玉的脆性;同时SiO₂对棕刚玉冶炼也有很大的影响,有资料表明SiO₂在铝矾土中的含量每增加2%时,其单位耗电量可增加8%~16%^[11]。冶炼生产实践表明,SiO₂的含量增多至高达5%以上时会造成炉况不稳定,易粘结电极和结块,增加操作难度,产量明显降低,质量也不稳定,刚玉块单位耗电高、各种原料及辅料的消耗也随之增加^[12]。

3.1.3 TiO₂

对于杂质钛,以何种钛氧化物和何种钛离子价态存在于刚玉熔液中,并在刚玉熔液冷却结晶时赋存于刚玉矿物相中,这是值得研究的课题,目前尚未有一致的结论。

矿物学研究结果表明,钛在铝矾土中的存在形式以锐钛矿为主,经高温轻烧之后部分可转化为金红石型态。在冶炼过程中, SiO_2 还原反应结束后, TiO_2 开始部分被还原,熔体存在 TiO_2 、 TiO_3 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_4 等不同价态的氧化物,其中以 TiO_2 和 Ti_2O_3 最为稳定。最终部分被还原成单质钛,在铁单质的参与下,生成铁钛合金或者铁硅钛合金。

钛氧化物在溶液状态时是以三价的钛氧化物 Ti_2O_3 为主,因为棕刚玉冶炼是在碳质还原气氛下进行的,钛的各种氧化物在溶液状态时除了还原为金属钛外,未还原或部分还原部分最为稳定的、存在量最多的氧化物是 Ti_2O_3 。在刚玉熔液冷却过程中接触空气部分熔液冷却结晶体中钛氧化物是以二氧化钛 TiO_2 为主;未接触空气部分熔液冷却结晶体中钛氧化物是以 Ti_2O_3 为主,固溶于刚玉晶体中或以玻璃质形式存在于刚玉晶界之间。

固溶的 Ti_2O_3 会增加刚玉的硬度,不能固溶的 Ti_2O_3 和 TiO_2 能促进棕刚玉晶体微晶化而提高刚玉的韧性和耐冲击强度。钛氧化物种类及其固容量、析晶大小对棕刚玉着色起着主要作用。如果铝矾土中含有过量的 TiO_2 ,则会与 Al_2O_3 发生反应生成钛酸铝,从而影响棕刚玉的品质。

3.1.4 CaO 和 MgO

CaO 和 MgO 在高品位铝矾土中的含量较少,前者在冶炼的过程中很难被还原,绝大部分仍存在于棕刚玉中。当 CaO 的含量达到3%时, CaO 与 Al_2O_3 生成六铝酸钙,这不仅会造成一部分 Al_2O_3 不能生成刚玉,而且会降低棕刚玉的显微硬度,严重影响棕刚玉材料的热学性能^[13],所以对于轻烧熟铝矾土中的 CaO 的含量是有所要求的;而 MgO 是刚玉的微晶促进剂,在生产微晶刚玉时要求 MgO 的含量为0.3%~0.8%,含量太少则达不到微晶化效果,含量超过0.8%时,会限制刚玉的结晶,同时与 Al_2O_3 生成镁铝尖晶石,故适当的加入 MgO 能够使刚玉结晶微晶化从而提高其强度和韧性。而在高温还原气氛下, MgO 的稳定性发生了变化, MgO 在棕刚玉熔体中的还原性是还需进一步研究。

3.1.5 Na_2O 和 K_2O

Na_2O 和 K_2O 等碱金属对棕刚玉的品质是有害的,在冶炼的过程中虽然部分经高温会挥发,但是不能被还原,会与 Al_2O_3 生成高铝酸钠、高铝酸钾和玻

璃质等硬度较低的矿物,从而影响棕刚玉的质量。

3.1.6 其它添加元素

为了提高刚玉的品质,常在生产中添加一些其他矿物元素来提高刚玉的一些性能指标。如添加 Cr_2O_3 ,在冶炼过程中 Cr_2O_3 能与 Al_2O_3 形成连续的固溶体,刚玉晶体中 Al^{3+} 被 Cr^{3+} 取代,使刚玉的晶格的晶面间距增大,晶格产生变形,从而增加了晶体的抗冲击能力,提高了刚玉的韧性;添加锆英砂,锆英砂中的 ZrO_2 能与 Al_2O_3 生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 共晶体,其中 ZrO_2 从立方相转变为亚稳态的四方相,这些共晶体均匀的存在于 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 的晶界处,能够提高刚玉的韧性和强度。

与美国、俄罗斯等国相比,我国对于杂质元素在棕刚玉冶炼反应过程中的反应行为的理论研究并不完善,特别是对于碱金属和碱土金属以及含硫等有害杂质矿物在棕刚玉熔炼过程中的行为和赋存状态的理论研究,至今尚未见有明确的研究结论^[14]。面对我国棕刚玉行业现有的主要原料铝土矿资源匮乏和品位的不断降低的现状,这就迫使我们从根本理论上去研究杂质元素的反应行为及其对棕刚玉冶炼工艺、产品性能的影响,调整和改进棕刚玉冶炼的生产工艺,或探索新的生产工艺,实现我国棕刚玉行业的健康可持续发展。

3.2 铝矾土品位降低对棕刚玉冶炼能耗的影响

在棕刚玉冶炼生产过程中,对原料来源的选择和原料的质量控制是至关重要的,因为原料的选择在一定的程度上决定了其产品的质量、使用性能以及使用范围。冶炼棕刚玉的主要原料是轻烧熟铝矾土,轻烧熟铝矾土是对铝矾土在1 000~1 200℃进行轻度焙烧处理来提高其品位,同时也可以减少能耗。有试验对焙烧与不焙烧的二种铝矾土做过工艺对比,结果认为焙烧后可以降低单位能量消耗的14%~18%^[15]。我国的铝矾土是高硅低铁矾土,铝硅比越高,其品位就越高,而棕刚玉冶炼技术经济指标的好坏,很大程度取决于主要原料铝矾土的质量,即品位越高,棕刚玉冶炼的技术经济指标就越好。棕刚玉作为高能耗产品,节能对于棕刚玉生产来说就显得尤其重要,而铝矾土的品质的好坏决定了能耗的高低。对于铝矾土质量对棕刚玉冶炼技术经济指标影响,我国已做了大量的研究工作。张润宣^[16]

曾定量地分析某厂单位耗电和原材料消耗,该厂使用硅铝比在 11.57 至 18.44 之间的铝矾土,其硅铝比提高 1 时,每炼 1 t 棕刚玉块电耗可以降低 71.6 kVA,最后得出结论:硅铝比高的铝矾土单位电耗低,冶炼 1 t 棕刚玉所需的铝矾土量少;杨则恒^[17]在对第七砂轮厂数据统计作出了矾土硅铝比与主要技术经济指标的关系图,揭示了铝矾土品位越高越好,冶炼工艺过程容易掌握,炉况稳定,小时产量高,单位耗电低,对原料的消耗也少;王进先^[18]等在电熔法冶炼刚玉的节能意见中提出矾土杂质 SiO₂ 含量越高,冶炼时的炉况就越复杂,单位耗电高且产量低,甚至可能造成刚玉加工磁选困难。

由此可以推断出,随着我国优质铝矾土资源的匮乏和铝矾土品位的不断降低,不仅使棕刚玉冶炼的成本和能耗增加,同时也使冶炼过程更不易控制,而且制得的产品各项经济指标变差,产品质量不稳定,市场竞争力也必将下降。

4 发展趋势

随着我国优质铝矾土资源的匮乏,铝矾土品位的不断降低,棕刚玉冶炼的成本越来越高,能耗也越来越大,这不仅不符合当前工业节能减排的发展形势,更不利用棕刚玉行业健康可持续发展。面对我国铝矾土资源和棕刚玉行业的现状,未来的棕刚玉行业必将要在生产技术上有所创新,如何利用低品位铝矾土来生产高品质的棕刚玉产品,把我国丰富的铝矾土矿资源优势转化为技术优势和经济优势,提高铝矾土资源的综合利用率,使我国棕刚玉行业能够健康可持续发展。我们认为可以从如下几方面着手。

(1) 开展中低品位铝矾土冶炼前化学法或物理提纯法工艺技术研究,提高铝矾土的品位;

(2) 根据高温下,杂质成分的化学反应行为及其物理性能的改变对棕刚玉冶炼工艺的影响,探讨 7 500 kVA 及其以上大功率或超大功率利用中低品位矾土进行棕刚玉冶炼的可行性;

(3) 根据杂质对棕刚玉性能的影响,创新电弧炉熔炼棕刚玉的冶炼工艺。

参考文献:

- [1] 郭有民. 浅析铝土资源在非金属材料产业的应用[J]. 中国矿业, 2012, 21: 136 - 138.
- [2] 崔萍萍, 黄肇敏, 周素莲. 我国铝土矿资源综述[J]. 轻金属, 2008(2): 6 - 8.
- [3] 何广武. 世界铝土资源概述[J]. 科技展望, 2015(9): 228.
- [4] 王秋霞, 张克仁, 赵军伟, 等. 我国铝土矿资源及开发利用现状、问题及对策[J]. 矿产保护与利用, 2008(5): 46 - 50.
- [5] 陈树森. 用中低品位铝矾土和菱镁矿制备轻质耐高温材料研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.
- [6] 李旺兴. 中国铝工业中长期发展战略的研究与思考[C]//全国铝冶金技术研讨会文集. 贵阳: 全国铝冶金技术研讨会, 2013.
- [7] AIA. World Aluminium[EB/OL]. (2014 - 2 - 13) [2015 - 08 - 16]. <http://www.world-aluminium.org/statistics/>.
- [8] 中国所需铝土矿 60% 来自进口[J]. 中国粉体工业, 2014(3): 35.
- [9] 张玲玲. 我国进口铝土矿市场现象[N]. 中国国土资源报, 2015 - 3 - 14(6).
- [10] 成泽琨, 许炳勋. 棕刚玉冶炼炉能平衡及节能研究与应用[J]. 河南科技, 2014(11): 200 - 202.
- [11] 许炳勋, 周扬, 徐建理, 等. 棕刚玉冶炼(倾倒炉)节能降耗研究[C]//新形势下全国耐火材料原料发展战略研讨会. 太原: 全国耐火材料原料发展战略研讨会, 2014.
- [12] 胡勇. 棕刚玉冶炼中节能技术若干实例[J]. 节能技术, 1991(1): 46.
- [13] 沈兰英. 冶炼棕刚玉用高硅、钙铝矾土原料的工艺设计与控制[J]. 磨料磨具通讯, 2010(10): 1 - 6.
- [14] 王庆伟. 低品位铝矾土及替代资源提纯制备均化耐火原料[C]//第十四届六省市耐火材料学术交流会论文集. 临汾: 耐火材料学术交流会, 2010.
- [15] 孙斯衡. 刚玉制造[M]. 郑州: 机械工业部机床工具工业局, 1983: 6.
- [16] 张润宣. 矾土硅铝比与冶炼棕刚玉单位能耗和矾土消耗关系[J]. 磨料磨具与磨削, 1984(6): 9 - 10.
- [17] 杨则恒. 矾土品位对棕刚玉冶炼技术经济指标的影响[J]. 磨料磨具与磨削, 1984(6): 7 - 8.
- [18] 王进先, 黄今吾, 赵显章. 电熔法冶炼刚玉节能意见[J]. 磨料磨具与磨削, 1982(4): 1 - 6.