# 低品位高硅铝土矿静态焙烧溶出

马长喜,夏飞龙2,张姗姗,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 贵阳 550501; 3. 贵州大学材料与冶金学院,贵州 贵阳 550025; 4. 贵 州省冶金工程与过程节能重点实验室,贵州 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,云南 昆明 650503)

**摘要**:针对低品位高硅铝土矿溶出性能差,本文采用低温静态焙烧溶出工艺,考查焙烧温度、焙烧时间 及矿石粒径对氧化铝溶出效果的影响。其结果表明:矿石含铝主要物相为一水软铝石、一水硬铝,其在焙烧过 程中分解温度为 515 ℃。经过焙烧后,矿石结构变为疏松孔洞及沟壑结构。在焙烧温度 600 ℃、焙烧时间 90 s、矿石粒径 150 µm 条件下,氧化铝相对溶出率最优,较原矿提高 7.57% 达到了 97.88%。焙烧矿氧化铝溶 出限制性环节为内扩散,其表观活化能为 44.72 kJ/mol。

关键词: 高硅; 铝土矿; 焙烧; 溶出; 热重

截止 2020 年底全球氧化铝产量达到 1.14 亿 t, 中国产能达 0.61 亿 t。我国铝土矿储量占全球比重 低,储量相对较少,但铝土矿需求量大<sup>[1]</sup>。中国在 已探明的铝土矿储量中,超过 30% 铝土矿属于复 杂难处理矿石<sup>[2]</sup>。此类矿石矿物因成矿机理不同, 呈现高铁、高硅、高硫等特点。由于复杂矿物特 征导致其溶出效果差、难以直接工业应用<sup>[3-4]</sup>。

对于复杂难处理铝土矿研究,主要集中于石 灰强化拜耳法、活化焙烧法、脱硅精矿溶出法<sup>[5-7]</sup>。 石灰强化拜尔法,存在赤泥渣量大、影响赤泥沉 降速度的问题<sup>[8]</sup>。活化焙烧法存在成本高及能耗高 的问题,矿石溶出性能因矿物特征而异<sup>[9]</sup>。脱硅精 矿溶出法,需要增加脱硅工艺流程<sup>[10]</sup>。 因此,基于上述存在问题,本文以未开采低 品位、复杂难处理铝土矿为原料,采用静态快速 焙烧溶出工艺,解决矿石焙烧存在问题。考查焙 烧温度、焙烧时间、焙烧粒度对氧化铝溶出性能 影响。为复杂难处理铝土矿应用与开发,提供借 鉴和思路。

## 1 实 验

#### 1.1 实验原料

实验研究铝土矿原料为低品位高硅铝土矿, 其化学成分见表1。由表1可知该矿石为低品位高 硅铝土矿。溶出实验所用溶出母液取自工厂,化 学分析采用分析纯级试剂。

表1	铝土矿化学成分/%	
 4 01		

Table 1 Chemical composition of bauxite										
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ts	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	LOSS	总计
62.83	4.15	16.42	2.37	1.20	0.35	0.26	0.52	0.11	11.23	99.44

收稿日期: 2021-02-25 基金项目:国家自然科学基金低品位高硫铝土矿闪速焙烧脱硫与碱溶脱硅的调制机制(51774079);加压酸浸 锰烟尘回收锰过程选择性强化机理研究(51764007) 作者简介:马长喜(1988-),男,实验师,主要研究方向为矿物加工及资源综合利用。 通信作者:夏飞龙(1993-),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为湿法冶金。

#### 1.2 实验方法及原理

实验原理: 高硅铝土矿经过低温静态焙烧, 含铝矿物发生活化相变具有更好的化学活性。在 拜耳法溶出过程中,含铝矿物极易溶出。

铝土矿焙烧实验:将矿石磨成矿石粉末,通 过筛子将矿石按照粒径筛分。称取一定量铝土矿 试样,置于刚玉舟中。将刚玉舟推入马弗炉(MXQ1100, 上海微型机械设备公司)关闭箱门。设定以5℃/ min 升温速率,到达设定焙烧温度并计时。焙烧保 温计时完成后,立即打开马弗炉大门强制冷却。 待冷却到室温,取出焙烧矿样放置于真空干燥 皿。焙烧试样干燥一定时间,并称量分析。

拜耳法溶出采取熔盐加热钢弹方式,将焙烧 铝土矿样按照计算公式配矿。加入有铝酸钠溶液 的钢弹中,待高压釜溶出结束。取出钢弹并水冷 至 50~60 ℃,对矿浆进行过滤,对赤泥干燥后进 行分析。

2 实验结果及讨论

对原矿进行焙烧—高压溶出实验,考查焙烧 温度、焙烧时间、焙烧粒度对矿石溶出效果的影 响,溶出条件固定为溶出温度 280 ℃、溶出时间 60 min、苛碱浓度 245 g/L、石灰添加量 8%。

#### 2.1 焙烧温度对氧化铝溶出效果的影响

考查不同焙烧温度对矿石溶出性能的影响, 焙烧时间固定为 90 s、矿石粒度固定为 75 μm,实 验结果见图 1。由图 1 可知:焙烧温度对氧化铝溶 出的性能呈现先上升后下降的趋势。焙烧温度为 400 ℃时,氧化铝的相对溶出率为 93.25%;焙烧 温度增加到 600 ℃时,氧化铝的相对溶出率达到





97.34%; 焙烧温度超过 600 ℃ 时氧化铝溶出率下降,在 900 ℃ 时为 92.89%。当焙烧温度处于 400~600 ℃ 时,由矿石矿物特点决定因此焙烧能够让矿石物相及微观结构发生变化,因此矿石溶出率得到提升<sup>[11]</sup>。焙烧温度超过 600 ℃,矿石存在过烧结及含铝物相向α氧化铝晶型转变导致溶出率下降。

#### 2.2 焙烧时间对氧化铝溶出效果的影响

考查焙烧时间对矿石氧化铝溶出性能的影 响,焙烧温度固定为600℃、矿石粒度固定为75 µm。实验结果见图2。由图2可知:焙烧时间处 于30~90s,氧化铝相对溶出率从92.33%增加 到97.31%。焙烧时间超过90s时,氧化铝相对溶 出率呈现下降趋势;120s时氧化铝相对溶出率为 95.43%;180s时氧化铝相对溶出率继续下降到 93.67%。30~90s时延长时间矿石充分焙烧,矿 石中的硫化物能够有效氧化,矿石微观形貌结构 改变溶出率得到提升。当焙烧时间过长存在过烧 及含铝物相变为完整晶体结构,此时矿石氧化铝 溶出性能下降。







#### 2.3 焙烧粒度对氧化铝溶出效果的影响

考查焙烧过程中不同矿石粒度对矿石氧化铝 溶出性能的影响,焙烧温度固定 600 ℃、焙烧时 间固定 90 s。实验结果见图 3。由图 3 可知,当焙 烧矿石粒度为 48 µm 时,矿石氧化铝相对溶出率 为 95.43%;矿石粒度增大氧化铝相对溶出率缓慢 增加,粒度在 150 µm 时达到 97.88%;粒度为 270 µm 时,氧化铝相对溶出率为 96.84%。矿石粒度对氧 化铝相对溶出率影响并不明显。矿石粒度过小, 在焙烧过程中矿石粒度间的空隙较小,不易于空





气与热量扩散;当矿石粒度较大时,焙烧效果不 好,因此溶出效果差。

#### 2.4 表征手段及动力学

为进一步分析矿石在焙烧过程中的物理化学 变化,对原矿进行 XRD 物相及差热-失重综合热 分析。以 TG/DTA7300 热重差热综合热分析仪对 矿石在室温至 1000 ℃ 之间的加热过程中发生的热 效应和质量损失进行测定(氩气保护气氛,升温 速率为 10 ℃/min,升温的区间为 26~1000 ℃),原 矿物相见图 4,测得样品的 TG/DTA 见图 5。图 4 可知,原矿其物相组成来看,物相主要由一水硬 铝石、一水软铝石、高岭石、黄铁矿、二氧化硅 及金红石组成。含铝物相主要为一水铝石及高岭 石,含硅杂质主要以硅酸铁及二氧化硅,含硫物 相为黄铁矿。





由图 5 可知: 0~100 ℃ 之间 TG 与 DTA 曲线 下降,随着温度增加样品质量减小,曲线无明显 失重峰,样品中吸附水的汽化。100~400 ℃ 过程



中,质量损失 TG 曲线进一步下降,同时 DTA 曲 线也下降主要是矿石脱去结晶水和晶体结构微小 重排。420~475℃,TG 曲线下降趋势明显,样品 重量开始明显减少区,DTA 出现较大放热峰,结 合 XRD 分析结果,为黄铁矿 的氧化反应。在 475~545℃ 区间内,TG 曲线急剧下降,样品重 量损失严重,DTA 曲线有明显的吸热峰,结合物 相分析结果为一水铝石分解。545~905℃ TG 曲 线有不明显的峰,由于高岭石分解铝硅及其他矿 物发生微小晶体结构重排。在 750~900℃ 出现一 个微小的失重区间,DTA 曲线有一个跨度大的放 热峰,结合物相分析结果可能是一水软铝石分解 产生γ氧化铝及 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所致<sup>[12]</sup>。

为进一步研究微观结构,选取原矿及溶出效 果最优的 600 ℃ 矿石进行 SEM 分析,其微观形貌 见图 6。由图 6 可知,原矿的矿石粒度微观形貌由



图 6 样品焙烧前后的 SEM Fig.6 SEM of samples before and after roasted

紧密块状构成,经过焙烧后矿石呈现沟壑及孔洞 结构。结合热重分析,焙烧矿孔洞及沟壑结构, 主要由于焙烧过程中结晶水分解、黄铁矿氧化、 一水铝石分解、高岭石分解造成。同时对比原矿 及焙烧矿溶出效果,焙烧矿石在溶出过程溶出母 液极易扩散到矿石内部结构,因此氧化铝溶出性 能得到提高。

探究温度对原矿及焙烧矿溶出性能影响,并 计算活化能判断限制性环节。通过实验分析,氧 化铝溶出率与时间关系数据见表2。

Table 2Data of alumina digestion rate versus time								
时间/min	ļ	原矿氧化铝溶出率9	V0					
н <b>.</b> ]  н]/ШШ	260 °C	270 °C	280 °C	260 °C	270 °C	280 °C		
10	7.865	8.35	9.854	9.85	10.65	11.95		
30	38.45	41.03	42.31	36.25	44.32	49.79		
45	56.38	58.65	58.35	58.65	63.54	67.17		
60	61.97	65.34	67.1	60.35	65.65	71.91		
70	66.37	68.34	69.82	63.25	69.08	72.09		

表 2 氧化铝溶出率与时间的关系

通过低温焙烧后氧化铝溶出率得到提升,这 说明氧化铝焙烧后活化。同一温度条件下氧化铝 随着时间增加氧化铝溶出率增加,前期氧化铝溶 出速度较快超过 45 min 后氧化铝速率放缓不在大 幅增加。氧化铝溶出过程中受到化学反应或外扩 散控制,其主要溶出速率方程见式 1<sup>[13]</sup>。

$$1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = kt \tag{1}$$

有研究表明:矿物复杂的铝土矿溶出过程为 内扩散过程控制<sup>[14]</sup>。其溶出速率方程见式 2。

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = kt$$
 (2)

上式中 α 为氧化铝实际溶出率, *k* 为速率常 速, *t* 为溶出时间。

以不同温度条件下氧化铝溶出率作为数据, 采用上式两个溶出速率方程。通过与时间进行作 图,结果见图 7。对比图 7 及图 8 拟合曲线,可知 原矿溶出主要限制性环节为化学反应或外扩散控 制,焙烧矿溶出限制环节为内扩散控制。通过计 算得到氧化铝溶出过程的原矿及焙烧矿阿仑尼乌 斯方程,原矿氧化铝溶出及焙烧矿氧化铝溶出 的阿仑尼乌斯公式分别为 lnK=-7.6T<sup>-1</sup>+15.17 和 ln= -5.38T<sup>-1</sup>+12.384。通过阿仑尼乌斯公式计算得到原 矿及焙烧矿溶出表观活化能分别为 63.18 kJ/mol 和 44.72 kJ/mol。原矿经过活化焙烧后,其氧化铝 溶出所需的活化能大幅下降,因此在相同溶出条 件下焙烧矿溶出性能得到提高。

## 3 结 论

(1) 低品位高硅铝土矿经过静态焙烧,能够

有效提高矿石中氧化铝的溶出性能。其较佳焙烧 实验条件如下: 焙烧温度 600 ℃,焙烧时间 90 s, 矿石焙烧粒度 150 μm。该焙烧条件下氧化铝相对 溶出率为 97.88%,较原矿提高 7.57%。

(2) XRD 物相分析表明:原矿其主要物相为 一水硬铝石、一水软铝石、高岭石、黄铁矿、二







图 8  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ =kt 模型动力学曲线 Fig.8 Model dynamics curve of  $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$ =kt

#### 氧化硅及金红石。

(3)热重分析表明一水铝石的分解温度在 515℃,焙烧过程发生物相分解及氧化反应,矿石 微观结构变为疏松孔洞及沟壑结构。动力学表 明:焙烧矿中氧化铝溶出受到内扩散限制,其表 观活化能为44.72 kJ/mol。

## 参考文献:

[1] 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 H F, XIA F L, LI J Q, et al. Static roasting desulfurization and dissolution properties of low-grade high-sulfur bauxite[J]. Journal of Central South University(Natural Science Edition), 2020, 51(5):1163-1173.

[2] WANG Shiqiang, ZHANG Zhaohui, WANG Zhihui. Bryophyte communities as biomonitors of environmental fact[J]. Science of the Total Environment, 2015, 538:270-278.

[3] Guozhi Lu, Tingan Zhang, Fangfang Guo, et al. Clean and efficient utilization of low-grade high-iron sedimentary bauxite via calcification-carbonation method[J]. Hydrometallurgy, 2019, 187.

[4] Hong-fei WU, Chao-yi CHEN, Jun-qi LI, et al. Digestion mechanism and crystal simulation of roasted low-grade high-sulfur bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2020, 30(6):1662-1673.

[5] WU Y, PAN X L, HAN Y J, et al. Digestion 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).

[6] 高慧, 赵东亮. 石灰质量对拜耳法氧化铝生产过程的影响[J]. 轻金属, 2020(8):24-26.

GAO H, ZHAO D L. Influence of lime quality on alumina production process by Bayer process[J]. Light Metals, 2020(8):24-26.

[7] 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.

LI Y Y, LI Q G, LIU Z W. Effects of pre-desilicization and lime ratio on the dissolution properties of bauxite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(6):30-36.

[8] 刘琼霞, 单志强. 广西某铝土矿 Bayer-CaO 法溶出实验 [J]. 矿产综合利用, 2019(3):27-30.

LIU Q X, SHAN Z Q. Tests on the Bayer-CaO dissolving method for the bauxite from Guangxi Taiping mining area[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(3):27-30. [9] 刘佳囡, 曹诗圆, 程颖, 等. 铝土矿中铝、铁和硅有价组分的综合利用研究[J]. 矿产综合利用, 2019(4):87-90.

LIU J N, CAO S Y, CHENG Y, et al. Research on comprehensive utilization of aluminium, iron and silicon from bauxite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):87-90.

[10] 马智敏, 陈兴华, 王玉才, 等. 铝土矿选矿脱硅技术研究 现状及前景展望[J]. 矿产综合利用, 2015(1):1-6,13.

MA Z M, CHEN X H, WANG Y C, et al. Research status and prospect of bauxite beneficiation and desilication technology[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2015(1):1-6,13.

[11] 吴鸿飞, 夏飞龙, 李军旗, 等. 低品位高硫铝土矿脱硅精 矿溶出及微观结构演变[J]. 中南大学学报 (自然科学版), 2019, 50(9):2074-2083.

WU H F, XIA F L, LI J Q, et al. Dissolution and microstructure evolution of desilication concentrates from low-grade highsulfur bauxite[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2019, 50(9):2074-2083. [12] 刘学飞, 王庆飞, 张起钻, 等. 广西靖西县新圩铝土矿 Ш号矿体矿石热分析[J]. 矿物岩石, 2008, 28(4):53-58.

LIU X F, WANG Q F, ZHANG Q Z, et al. Thermal analysis of ore body No. VII in Xinwei Bauxite Mine, Jingxi County, Guangxi[J]. Mineral Rock, 2008, 28(4):53-58.

[13] 马冬阳,张梅,郭敏. 焙烧对铝土矿尾矿相转变,失重率 及平均粒径与比表面积的影响[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9):2153-2157.

MA D Y, ZHANG M, GUO M. Effects of roasting on phase

transformation, weight loss rate, average particle size and specific surface area of bauxite tailings[J]. Bulletin of Silicate, 2014, 33(9):2153-2157.

[14] 杨会宾, 涂赣峰, 潘晓林, 等. 高铁三水铝石矿溶出动力学[J]. 有色金属 (冶炼部分), 2016(2):18-22.

YANG H B, TU G F, PAN X L, et al. Dissolution kinetics of high-speed iron gibbsite ore[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(2):18-22.

## Study on Digestion of Low Grade High Silica Bauxite by Static Roasting

Ma Changxi<sup>1</sup>, Xia Feilong<sup>2</sup>, Zhang Shanshan<sup>1</sup>, Zhang Qiang<sup>1,3,4,5</sup>

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

Resources, Kunming, Yunnan, China)

Abstract: Aiming at the problem of poor digestion performance of alumina from low-grade high-silica bauxite, the low-temperature static roasting and digestion process was used to investigate the effects of roasting temperature, roasting time and ore size on the digestion effect of alumina. The results show that the main phases of aluminum in the ore are boehmite and diaspore, and the decomposition temperature during the roasting process is 515 °C. After roasting, the structure of the ore becomes a porous and gully structure. Under the conditions of roasting temperature of 600 °C, roasting time of the 90 s, and ore particle size of 150  $\mu$ m, the relative digestion rate of alumina is the best, which is 7.57% higher than the raw ore to 97.88%. The limiting link of alumina dissolution from calcined ore is internal diffusion, and its apparent activation energy is 44.72 kJ/mol.

Keywords: High silicon; Bauxite; Roasting; Digestion; Thermogravimetry