

硫酸铵-高铁铝土矿焙烧法提取铝、铁*

辛海霞, 吴艳, 刘少名, 翟玉春

(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳, 110819)

摘要:研究了硫酸铵法提取高铁铝土矿中的铝、铁新工艺。采用X射线衍射分析和电镜分析,对原料的物相和形貌进行表征。采用硫酸铵焙烧法提取高铁铝土矿中的有价组元,高铁铝土矿中的铝、铁均能与硫酸铵体系反应,铝反应的最终产物为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$,铁反应的最终产物为 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$,试验考查了不同条件对铝、铁提取率的影响,结果表明:采用两段法焙烧可有效提高铝、铁提取率,硫酸铵与铝土矿质量比为3.5,300℃恒温50 min后450℃恒温焙烧30 min,铝、铁提取率分别可达90.20%和87.60%。

关键词:高铁铝土矿;物相组成;硫酸铵;焙烧工艺

中图分类号:TF821 文献标识码:B 文章编号:1001-0076(2013)04-0037-04

Recovery of Aluminum and Iron from High-iron Bauxite by Roasting Method Using Ammonium Sulfate

XIN Hai-xia, WU Yan, LIU Shao-ming, ZHAI Yu-chun

(School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Novel process for extraction of Al and Fe from the high-iron bauxite using ammonium sulfate was investigated. The phase structure and microstructure of raw materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The mixture of bauxite and ammonium sulfate was roasted, and the roasted product was investigated with phase analysis. The results show that aluminum and iron ores could react with ammonium sulfate system, and $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ and $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ are the reaction resultants. The effects of various reaction conditions on the extraction rate were also investigated. The results show that when the amount of ammonium sulfate is 3.5 times as the mass of the bauxite, the extraction rate of aluminum and iron are 90.2% and 87.6% respectively at 300℃ for 50 mins and 450℃ for 30 mins.

Key words: high-iron bauxite; phase composition; ammonium sulfate; roasting technique

我国广西中部地区储有大规模的高铁三水铝石型铝土矿矿床,此类矿床规模和储量都很大,作为未来铝、铁冶炼的重要潜在资源之一,其综合利用越来越受到重视。该类矿物具有高铁、高硅、低铝、低铝硅比的特点,成分和结构复杂,且矿物嵌布粒度细微,呈凝胶状态存在^[1,2],是我国难处理复合矿石资源之一。

为了合理开发利用此类铝土矿,我国科研工作

者进行了大量研究工作^[3,4],早期先后提出了三种利用方案:“先选后冶”工艺、“先铝后铁”工艺和“先铁后铝”工艺。“先选后冶”工艺是通过选矿的方法使含铝矿物与含铁矿物分离富集得到铝精矿与铁精矿,然后分别冶炼铝精矿、铁精矿。此类铝土矿中铁、铝互相嵌布,密切共生,为选矿带来极高的难度。“先铝后铁”工艺是采用先拜耳法将大部分铝溶出,再从溶出赤泥中回收铁。但由于铝土矿中存在大量

* 收稿日期:2013-06-17;修回日期:2013-08-05

基金项目:国家自然科学基金(51204034)支持

作者简介:辛海霞(1982-),女,山东烟台人,博士研究生,主要从事资源的综合利用。

铝针铁矿、铝赤铁矿,因此导致氧化铝浸出率低,且赤泥附碱给下一步炼铁带来困难。“先铁后铝”工艺是先将铝土矿在高炉或电炉内冶炼提铁,再从炼铁炉渣中提取氧化铝。此种方法存在的最大问题是高炉炉料烧结过程能耗高。因此,三种工艺均未能大规模应用于工业生产。近年来,多种处理高铁铝土矿新工艺被提出,例如:中南大学李光辉采用“钠化还原磁选-酸溶钠硅渣”工艺,陈怀杰及北京科技大学胡文韬等提出“同时提取铁铝”方案,东北大学张延安等提出“低温酸浸除铁-高温酸浸提铝”工艺等,这些工艺均为高铁铝土矿的综合利用提供了新思路。本文采用硫酸铵两段焙烧的方法提取铝土矿中的有价组元,以期为高铁铝土矿的合理利用提供依据。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验原料为广西某地铝土矿,将铝土矿磨细至粒度小于 $74\mu\text{m}$ 用于试验,其化学成分见表1。由表1可见,该矿属高铁低铝硅比型铝土矿。

表1 铝土矿主要化学成分 /%

成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MnO_2
含量	22.96	10.63	46.89	1.43	1.10

图1 铝土矿 X 射线衍射表明:铝土矿结晶不完全,铝土矿中的铝主要以三水铝石形式存在,铁主要以赤铁矿和针铁矿形式存在,矿中还含有石英和锐钛矿物相。

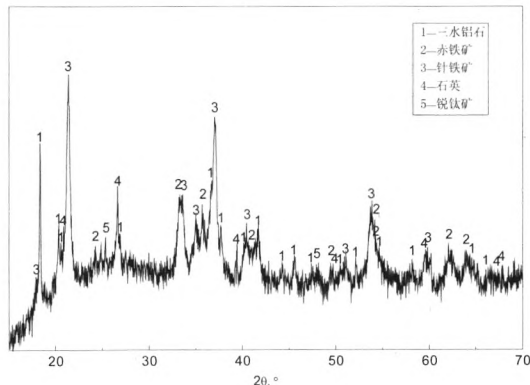


图1 铝土矿的 XRD 谱

采用扫描电镜对铝土矿形貌及组元进行分析,结果如图2所示。由图2所示,矿物表面较致密,形

状不规则。对矿物背散射图像中的元素分析知,铝、硅、铁元素均存在,且分布较均匀。

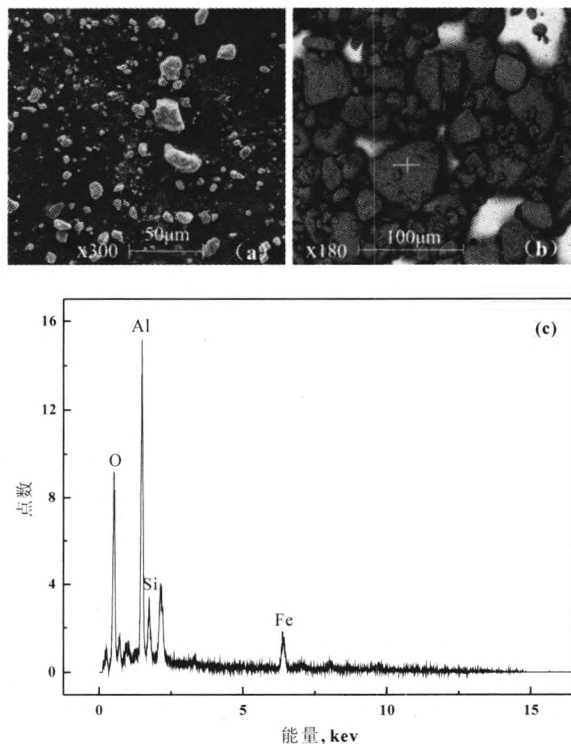


图2 铝土矿的 SEM 图及 EDS 结果

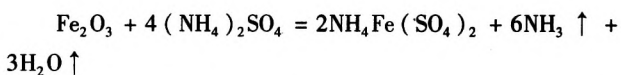
1.2 试验方法

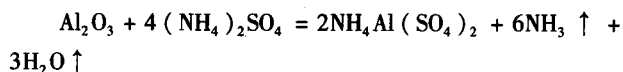
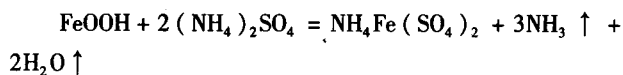
将固体硫酸铵与铝土矿按一定比例置于氧化铝坩埚中,充分搅拌后置于电阻丝炉中焙烧,电阻丝炉以 $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至某一温度,保温一定时间后取出,冷却,加水搅拌溶出,溶出水量为熟料质量的3倍,溶出温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,溶出时间30 min,溶出完毕后抽滤,滤渣洗涤两次,测定滤液中铝、铁量,计算铝、铁提取率。

试验所用硫酸铵为分析纯试剂,水为去离子水,分析检测用试剂均为天津科密欧公司生产,X 射线衍射仪为 Rigaku Ultima IV,扫描电镜为 SSX-550 型,热分析仪为 SDT 2960(美国 TA 公司)型。

2 试验原理

硫酸铵是一种酸化剂,在一定条件下可以与金属氧化物发生反应。铝土矿中存在三水铝石、针铁矿、赤铁矿等,理论上均可与酸发生反应生成相应的硫酸铵盐。主要的化学反应为:





3 试验结果与分析

3.1 硫酸铵和铝土矿热性质

硫酸铵是一种酸化剂,在温度小于 230 °C 基本是稳定的,在 230 ~ 300 °C 分解生成硫酸氢铵,随着温度的升高,硫酸氢铵继续分解形成焦硫酸铵,分解过程中产生的中间产物还有 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 等,这些中间产物均为酸化剂,所有中间产物在 450 °C 基本分解完全^[5,6]。

对铝土矿进行差热分析,结果如图 3 所示。

根据三水铝石和针铁矿性质:三水铝石在 150 ~ 300 °C 下会逐渐脱去水^[7],针铁矿在 200 ~ 350 °C 吸热脱水生成赤铁矿^[8]。由图 3 可知,高铁铝土矿在加热过程中一直处于失重状态,在 200 ~ 350 °C 有明显的失重,从 DTA 曲线可以看出,265.5 °C 处有强吸热峰,303.5 °C 处有弱吸热峰,推测为三水铝石和针铁矿分解峰。

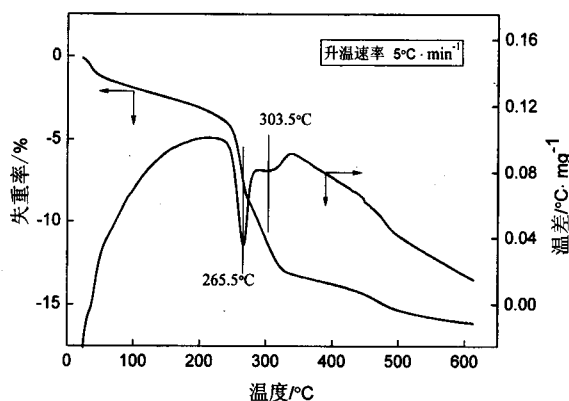


图3 铝土矿的TG-DTA曲线

3.2 铝土矿与硫酸铵混合焙烧提取铝、铁

3.2.1 焙烧温度对铝、铁提取率的影响

由于硫酸铵在 230 ~ 300 °C 分解生成硫酸氢铵,在 450 °C 基本分解完全。因此试验选取焙烧温度分别在 150 °C、200 °C、250 °C、300 °C、350 °C、400 °C 各恒温 50 min,再升温至 450 °C 恒温 30 min,同时考察了焙烧温度在 500 °C、550 °C 时铝、铁提取率。试验选取硫酸铵质量为铝土矿质量的 3.5 倍,结果如图

4 所示。由图 4 可知:温度对铝、铁提取率影响较大,在 250 °C 和 300 °C 恒温 50 min 时铝、铁提取率达到较大值,推测主要原因为:在 250 °C 和 300 °C 硫酸铵分解为硫酸氢铵,而硫酸氢铵熔点为 146 °C,因此在此温度段内,硫酸氢铵实际为液相,反应本身又产生部分水,强化了硫酸氢铵向铝土矿颗粒的内扩散过程,使得硫酸氢铵更好的分布于铝土矿颗粒内,最后温度达到 450 °C,使得体系温度升高,强化了反应过程,同时使得过量的硫酸铵分解。温度高于 450 °C 时,硫酸铵还未与铝土矿发生反应,便快速分解了,导致铝、铁提取率均明显下降。

对 300 °C 恒温 50 min 后 450 °C 恒温 30 min 所得熟料进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示,由图 5 可知:反应最终产物为 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

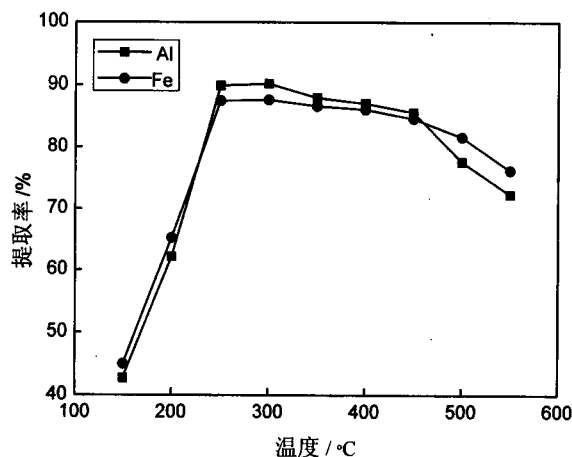


图4 焙烧温度对铝、铁提取率的影响

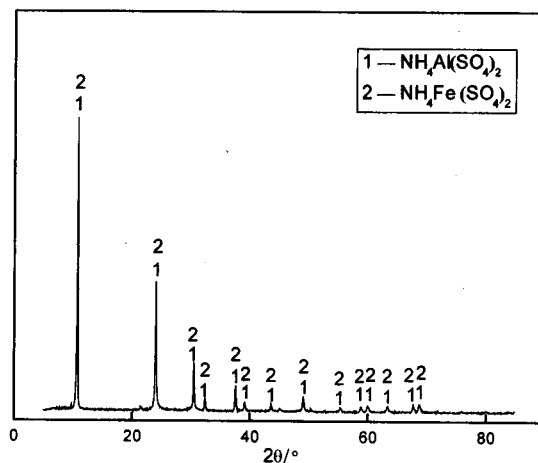


图5 硫酸铵与铝土矿混合物焙烧所得熟料XRD谱

3.2.2 恒温时间对铝、铁提取率的影响

硫酸铵加入量为铝土矿质量的 3.5 倍,考察

300 ℃ 时恒温时间对铝、铁提取率的影响,结果如图 6 所示,由图 6 可知,随着恒温时间的延长,铝、铁反应率均增大,反应时间大于 50 min 后,铝、铁提取率变化不大,说明反应在 50 min 时内扩散及反应已完成。

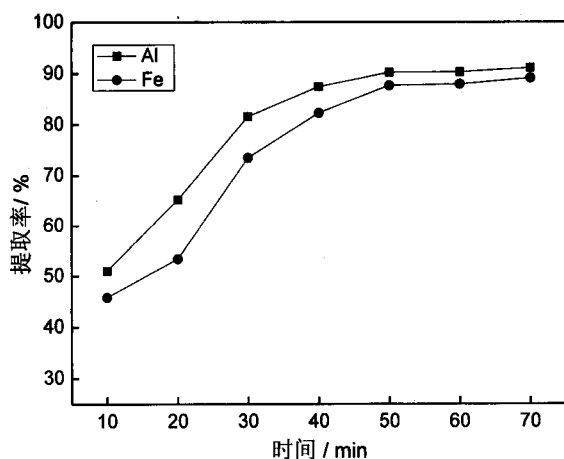


图6 恒温时间对铝、铁提取率的影响

3.2.3 硫酸铵加入量对铝、铁提取率的影响

300 ℃ 恒温时间 50 min 后再 450 ℃ 恒温 30 min 时,考察硫酸铵加入量对铝、铁提取率的影响。结果如图 7 所示,由图 7 可以看出,随着硫酸铵量的增加,铝、铁提取率均增加。在硫酸铵加入量大于铝土矿质量的 3.5 倍时,铝、铁提取率变化均不明显,说明硫酸铵量已足够。

4 结论

(1) 铝土矿与硫酸铵混合焙烧过程中,铝矿物、与硫酸铵反应生成 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$,铁矿物与硫酸铵反应生成 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 。

(2) 铝土矿与硫酸铵混合焙烧,可达到将铝、铁提取的目的,在硫酸铵加入量为铝土矿质量的 3.5 倍,300 ℃ 恒温焙烧 50 min,450 ℃ 恒温焙烧 30 min

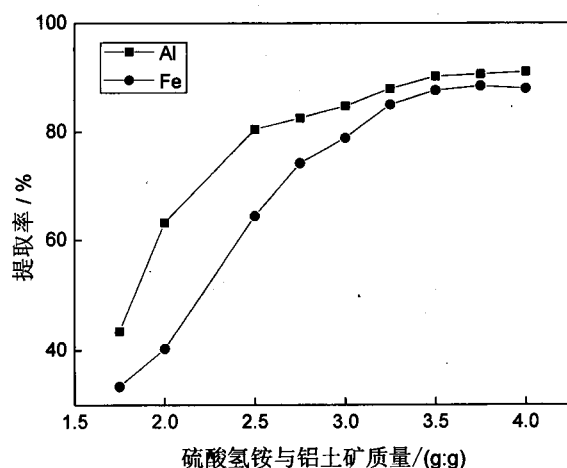


图7 硫酸铵加入量对铝、铁提取率的影响

时,铝、铁的焙烧提取率分别可达到 90.20% 和 87.60%。

参考文献:

- [1] 赵恒勤,赵新奋,胡四春,马化龙.我国三水铝石铝土矿的矿物学特征研究[J].矿产保护与利用,2008(6):40-44.
- [2] 陈世益,周芳,洪金鑫.广西贵港三水型铝土矿针铁矿中铝的类质同象置换[J].中南矿冶学院学报,1993,24(3):283-288.
- [3] 李殷泰,毕诗文,段振瀛,等.关于广西贵港三水铝石型铝土矿综合利用工艺方案的探讨[J].轻金属,1992(9):6-14.
- [4] 唐向琪,陈谦德.贵港式三水铝石矿综合利用方案比较[J].轻金属,1995(2):1-6.
- [5] 刘科伟,陈天朗.硫酸铵的热分解[J].化学应用与研究,2002,14(6):737-738.
- [6] 范芸珠,曹发海.硫酸铵热分解反应动力学研究[J].高校化学工程学报,2011,25(2):341-346.
- [7] 杨重恩.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1993:141.
- [8] 邹雪华,陈天虎,刘海波,等.热处理针铁矿的结构与色度演化[J].硅酸盐学报,2013(41):669.