

## 中低品位铝土矿添加铁酸钙的溶出规律及机制

李新华<sup>1,2</sup>, 顾松青<sup>1,2</sup>, 尹中林<sup>2</sup>, 武国宝<sup>2</sup>, 王亚东<sup>2</sup>, 翟玉春<sup>1</sup>

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004 ;

2. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041)

**摘要:** 研究添加铁酸钙条件下铝硅比(A/S)为 5.96 的铝土矿的溶出规律对溶出赤泥进行 X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析。结果表明: 随铁酸钙添加量增多, 溶出赤泥铝硅比和钠硅比均下降; 随配矿量减少, 溶出温度升高, 溶出时间延长, 溶出赤泥铝硅比降低; 在温度为 250 °C, 时间为 60 min, 使用铁酸钙添加剂, 得到的赤泥铝硅比为 0.69, 钠硅比(N/S)为 0.21; 赤泥中硅矿物以铁取代铝的水化石榴石为主, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的饱和系数为 0.73, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的饱和系数为 0.22, SiO<sub>2</sub> 饱和系数接近 1, 硅矿物组成改变是赤泥铝硅比和钠硅比降低的原因。

**关键词:** 铝土矿; 铁酸钙; 拜耳法; 溶出

**中图分类号:** TF 803.21      **文献标识码:** A

## Digesting rule and mechanism of middle and low grade bauxite with calcium ferrite

LI Xin-hua<sup>1,2</sup>, GU Song-qing<sup>1,2</sup>, YIN Zhong-lin<sup>2</sup>, WU Guo-bao<sup>2</sup>, WANG Ya-dong<sup>2</sup>, ZHAI Yu-chun<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Zhengzhou Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China)

**Abstract:** The digesting rule of diasporic bauxite with A/S of 5.96 was studied by adding calcium ferrite. With increasing addition of calcium ferrite, A/S and N/S in the red mud are reduced. Under the conditions of higher digestion temperature and longer time, A/S in the red mud is reduced with lower bauxite addition. Under the condition of 250 °C, 60 min and adding calcium ferrite, large scale experiments have been done, which results in that A/S in the red mud is 0.69, N/S is 0.21. The main Si-mineral of red mud is ferrite hydro-garnet through analysis of X-ray diffraction and SEM. The coefficient of SiO<sub>2</sub> approaches 1, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.22, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.73 in ferrite hydro-garnet. It is because the structure of Si-mineral is changed that A/S and N/S in the red mud is greatly reduced.

**Key words:** bauxite; calcium ferrite; Bayer process; digestion

我国铝土矿资源特点是高铝、高硅、低铁、中等品位为主的一水硬铝石矿<sup>[1-2]</sup>。主要采用能耗高、流程复杂的混联法处理<sup>[3-4]</sup>。拜耳法工艺简单、成本低、能耗低。拜耳法过程中, 铝土矿中的硅以钠硅渣(Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·1.7SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O)形式成为赤泥的主要成分排出<sup>[5]</sup>, 理论上拜耳法溶出赤泥铝硅比(A/S)最低只能达到 1。随矿石品位降低, 硅矿物含量升高, 采用传统拜耳法处理, 赤泥中氧化铝和氧化钠的损失就会大幅增加。为降低碱耗提高氧化铝的回收率, 得采用混

联法等其它方法处理。添加水化铁酸钙拜耳法新工艺<sup>[6-8]</sup>通过加入预先制备的水化铁酸钙添加剂<sup>[9]</sup>能使铝土矿中的部分硅在处理过程中转变为铁水化石榴石<sup>[10-11]</sup>(3CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O), 并成为赤泥的主要成分分析出, 从而降低赤泥的铝硅比和钠硅比<sup>[12-13]</sup>。但水化铁酸钙的制备及应用较复杂, 要先将铁矿石和石灰石烧制成铁酸二钙, 再加氧化钙水化, 然后与铝土矿碱液预处理后再溶出, 才能达到降低溶出赤泥 A/S 和 N/S 的目的。本文作者采用铁矿石和石灰石烧制成铁

酸钙作为添加剂直接加碱液处理后再溶出同样也能达到降低溶出赤泥 A/S 和 N/S<sup>[14-15]</sup>的目的, 简化了添加剂的制备流程。在添加铁酸钙的条件下对于 A/S 为 5.96 的铝土矿, 研究了铁酸钙的加入量、矿石量、溶出温度、时间等对赤泥 A/S、N/S 的影响规律; 进行了 10 L 反应釜的溶出实验<sup>[12]</sup>, 结果表明, 使用添加剂铁酸钙降低赤泥 A/S 和 N/S 的效果明显。通过对溶出赤泥进行 X 射线衍射、扫描电镜和能谱分析, 表明赤泥中硅矿物以铁水化石榴石为主, 硅矿物组成改变是赤泥铝硅比和钠硅比降低的原因。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

铁矿石取自工业现场的铁选精矿, 主要矿物成分为磁铁矿,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量为 98.5%。

石灰石取自工业现场, 矿物成分为方解石, CaO 含量为 53.18%。

铝土矿取自工业现场的普铝矿, 经破碎、混匀、缩分、磨细过 147  $\mu\text{m}$ , 作为实验用矿样, 其主要化学成分和矿物组成列于表 1。

实验用母液: 取自工业现场的蒸发母液加以调整, 主要成分为:  $\text{N}_T$  236.98 g/L,  $\text{N}_K$  220 g/L,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  120.4 g/L。

### 1.2 实验方法

添加剂铁酸钙的制备, 用铁矿石和石灰石按  $n(\text{CaO}): n(\text{Fe}_2\text{O}_3)=2:1$  比例配料混匀、压团, 放入马弗炉中在一定温度下焙烧得到铁酸二钙, 作为添加剂备用。

铝土矿溶出实验在熔盐浴钢胆溶出器中进行。在钢弹中装入母液, 根据实验要求加入一定量的铝土矿和添加剂铁酸钙, 置于盐浴中进行溶出反应。反应一定时间后的浆液过滤, 滤液分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、苛性  $\text{Na}_2\text{O}$ , 滤饼(赤泥)用热去离子水洗涤、烘干后, 分析  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 。计算溶出赤泥中的 A/S 和 N/S 以及氧化铝的实际溶出率。

表 1 铝土矿的化学成分和矿物组成

Table 1 Chemical and mineralogical composition of bauxite (mass fraction, %)

$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	LOI
58.16	9.76	12.44	3.21	1.68	0.34	0.13	1.47	13.28
Diaspore	Kaolinite	Illinite	Hematite	Goethite	Anatase	Rutile	Calcite	
58.6	10.0	11.0	7.0	5.8	2.1	1.0	2.8	

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁酸钙添加量对溶出赤泥 A/S 和 N/S 的影响

在 260  $^\circ\text{C}$ 、60 min, 根据矿石中  $\text{SiO}_2$  的含量按生成铁水化石榴石  $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot(6-2n)\text{H}_2\text{O}$  的系数分别为  $n=1.4$ 、1.6、1.8、2.0、2.2, 加入添加剂铁酸钙, 进行溶出实验,  $\text{SiO}_2$  系数与溶出赤泥 A/S、N/S 的关系如图 1 所示。

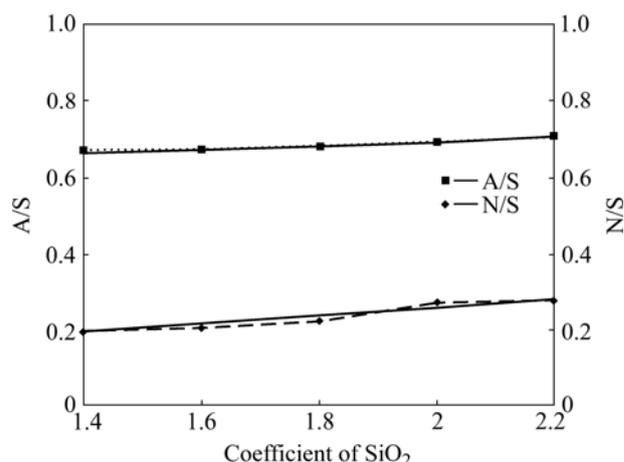


图 1  $\text{SiO}_2$  系数与溶出赤泥 A/S、N/S 的关系曲线

Fig. 1 Relation between coefficient of  $\text{SiO}_2$  and A/S, N/S in red mud

从图 1 可以看出, 随  $\text{SiO}_2$  系数减小(添加量增加), 溶出赤泥 A/S、N/S 降低, 即铁酸钙加入量越多, 溶出后赤泥 A/S、N/S 越低, 且在该实验条件下, A/S 都在 0.8 以下, N/S 都在 0.3 以下。但加入量过大, 工业生产上不易接受, 适宜  $\text{SiO}_2$  系数为 1.8~2.0。

### 2.2 矿石量对溶出赤泥 A/S 的影响

在 260  $^\circ\text{C}$ 、60 min, 铁酸钙按  $\text{SiO}_2$  系数为 1.8 加入,  $a_K$  分别为 1.40、1.50、1.60、1.70、1.80 时进行溶出实验, 配料  $a_K$  与溶出赤泥 A/S 的关系曲线如图 2 所示。

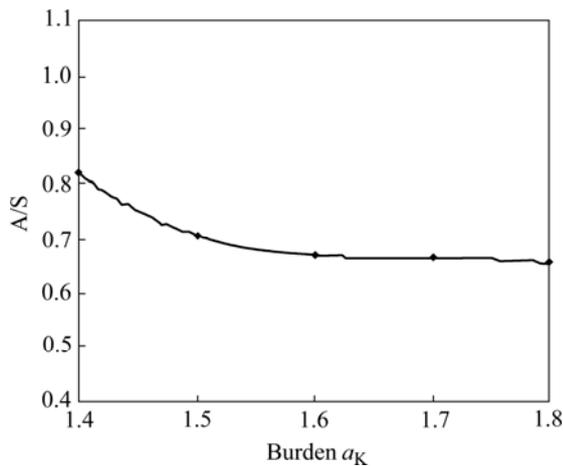


图 2 配料  $\alpha_K$  与溶出赤泥 A/S 的关系曲线

Fig. 2 Relation between burden  $\alpha_K$  and A/S in red mud

从图 2 中可以看出, 随配料  $\alpha_K$  增大(加入矿石量减少), 溶出赤泥 A/S 降低。配料  $\alpha_K \geq 1.45$  后溶出赤泥 A/S 在 0.75 左右基本变化不大。

### 2.3 溶出温度和时间对溶出赤泥 A/S 的影响

添加量按  $\text{SiO}_2$  的系数为 1.8 加入, 溶出温度为 220、240、260 和 280  $^\circ\text{C}$  进行溶出时间为 15、30、45、60、90、120 和 150 min 的实验, 溶出实验结果分别见表 2、3、4、5。

从表 2、3、4、5 中可得, 提高溶出温度和反应时间对降低溶出赤泥 A/S 有利。温度对溶出结果有较大影响, 在溶出温度较低时如 220  $^\circ\text{C}$ , 溶出时间即使延长至 150 min, 赤泥 A/S 也降不到 1 以下; 而在 240  $^\circ\text{C}$ , 溶出 60 min, 赤泥 A/S 就可降到 0.95, 120 min 可降

表 2 220  $^\circ\text{C}$  不同时间的溶出实验结果

Table 2 Digestion test results after different time at 220  $^\circ\text{C}$

Technique No.	Time/min	Mass fraction/%			A/S	N/S
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$		
1	90	14.88	9.74	2.41	1.53	0.25
2	120	13.63	9.93	2.64	1.37	0.27
3	150	12.80	10.02	2.62	1.28	0.26

表 3 240  $^\circ\text{C}$  不同时间的溶出实验结果

Table 3 Digestion test results after different time at 240  $^\circ\text{C}$

Technique No.	Time/min	Mass fraction/%			A/S	N/S
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$		
1	60	10.03	10.61	2.83	0.95	0.27
2	90	8.68	10.67	2.82	0.81	0.26
3	120	8.13	10.66	2.72	0.76	0.26

表 4 260  $^\circ\text{C}$  不同时间的溶出实验结果

Table 4 Digestion test results after different time at 260  $^\circ\text{C}$

Technique No.	Time/min	Mass fraction/%			A/S	N/S
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$		
1	15	10.80	10.28	2.55	1.05	0.25
2	30	8.71	10.70	2.68	0.81	0.25
3	45	7.53	10.92	2.80	0.69	0.26
4	60	7.35	10.84	2.77	0.68	0.26
5	90	7.43	10.91	2.97	0.68	0.27

表 5 280  $^\circ\text{C}$  不同时间的溶出实验结果

Table 5 Digestion test results after different time at 280  $^\circ\text{C}$

Technique No.	Time/min	Mass fraction/%			A/S	N/S
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$		
1	15	7.35	10.87	2.82	0.68	0.26
2	30	7.34	10.83	2.73	0.68	0.25
3	60	7.71	10.91	2.76	0.71	0.25
4	90	7.77	10.91	2.68	0.71	0.25

到 0.76; 在 260  $^\circ\text{C}$ , 溶出 45 min, 赤泥 A/S 就可降到 0.69; 在 280  $^\circ\text{C}$ , 只需 15 min, 赤泥 A/S 就可降到 0.68。即溶出温度越高, 得到的赤泥 A/S 越低, 达到较低 A/S 的时间越短。适宜的溶出温度为 250~260  $^\circ\text{C}$ 、时间为 60 min。

### 2.4 溶出机制

采用新型添加剂铁酸钙溶出 A/S 为 5.96 的铝土矿实验结果表明, 随添加量增加, 溶出赤泥 A/S、N/S 降低; 随配矿量减少、溶出温度升高、溶出时间延长, 赤泥 A/S 降低。根据上述实验结果, 在 250  $^\circ\text{C}$ , 60 min, 铁酸钙按  $\text{SiO}_2$  系数为 1.9 加入, 在 10 L 反应釜中进行了溶出扩大实验, 得到赤泥 A/S 为 0.69, N/S 为 0.21 的较好结果, 明显低于常规拜耳法理论赤泥 A/S 为 1, N/S 为 0.608。

为了解赤泥 A/S、N/S 降低的原因, 对扩大实验的赤泥进行了荧光分析、X 射线衍射分析以及 SEM(扫描电镜)和能谱分析。扩大实验溶出赤泥的主要化学成分如表 6 所列。X 射线衍射谱如图 3 所示。扫描电镜和能谱曲线照片以及局部区域的元素含量如图 4 所示。

赤泥的 X 射线分析结果表明, 赤泥的矿物组成为铁水化石榴石、水化石榴石、赤铁矿、钙霞石和钙钛矿。

从产物的摩尔比可以计算出:

$$n(\text{CaO})/n(\text{Si})=14.41/5.06=2.85$$

$$[n(\text{Al})+n(\text{Fe})+n(\text{Ti})/2]/n(\text{Si})=[(2.68+8.8+1.07/2)]/5.06=2.37$$

表6 扩大试验溶出赤泥的主要化学组成

Table 6 Chemical composition of red mud for large scale test

Mass fraction/%								A/S	N/S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO		
8.04	11.64	36.48	4.21	0.11	2.39	24.11	1.73	0.69	0.21

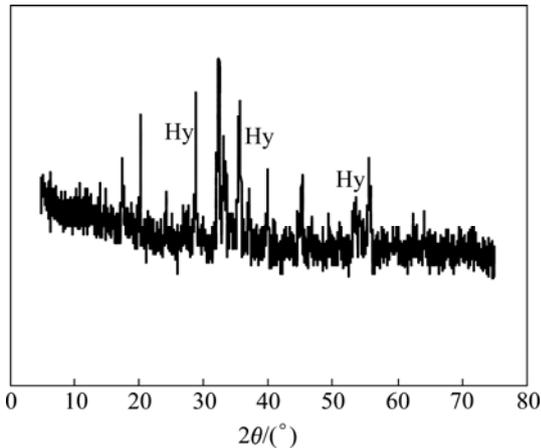
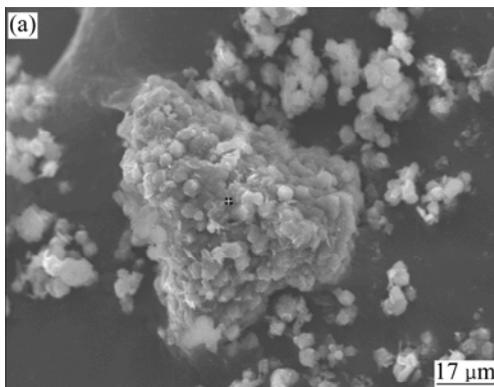


图3 赤泥的XRD谱(Hy为铁铝水化石榴石)

Fig.3 XRD patterns of red mud(Hy is Fe-Al hydro-garnet)



(b) Element	w/%	x/%
O	44.90	67.98
Al	2.99	2.68
Si	5.86	5.06
Ca	23.84	14.41
Ti	2.12	1.07
Fe	20.30	8.80
Total	100.00	

图4 赤泥样品的扫描电镜像及能谱分析结果

Fig.4 SEM image and energy spectrum for red mud sample

在  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot(6-2n)\text{H}_2\text{O}$  的水化石榴石中,  $n=1$  时按化学计量计算,  $n(\text{Al}_2\text{O}_3)/n(\text{SiO}_2)=3$ ,

$n(\text{CaO})/n(\text{SiO}_2)=2$ , 与实际测定产物的摩尔比十分接近。因此, 生成产物为  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2)\cdot\text{SiO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的水化石榴石,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要被  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及少部分  $\text{TiO}_2$  取代,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  占 73%, 即  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的系数为 0.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  占 22%, 即  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的系数为 0.22,  $\text{TiO}_2$  占 4%, 即  $\text{TiO}_2$  的系数为 0.04。电镜照片中这种物质较多。

从 X 射线衍射曲线和扫描电镜及能谱分析可结果可知得, 赤泥中的硅矿物以铁钛取代铝的水化石榴石为主,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的系数为 0.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的饱和系数为 0.22,  $\text{SiO}_2$  饱和系数接近 1。硅矿物组成的改变是溶出赤泥 A/S 和 N/S 降低的原因。

### 3 结论

1) 采用新型添加剂铁酸钙溶出 A/S 为 5.96 的铝土矿实验中, 随添加剂用量的增加, 溶出赤泥 A/S、N/S 降低; 随配矿量减少、溶出温度升高、溶出时间延长, 赤泥 A/S 降低。

2) 在 250 °C, 60 min, 铁酸钙添加量按  $\text{SiO}_2$  系数为 1.9 加入进行扩大试验, 赤泥的 A/S 可达 0.69, N/S 可达 0.21。

3) 赤泥中的硅矿物以铁取代铝的水化石榴石为主,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的饱和系数为 0.73,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的饱和系数为 0.22,  $\text{SiO}_2$  饱和系数接近 1。硅矿物组成的改变是赤泥 A/S 和 N/S 降低的原因。

### REFERENCES:

- [1] 钮因健. 对我国铝土矿资源和氧化铝工业发展的认识[J]. 轻金属, 2003(3): 3-8.  
NIU Yin-jian. Review for Chinese resource of bauxite and development on alumina industry[J]. Light Metals, 2003(3): 3-8.
- [2] 杨纪倩. 我国铝土矿与氧化铝生的现状与探讨[J]. 世界有色金属, 2006(11): 17-19.  
YANG Ji-qian. The actuality and the discussion on bauxite and alumina industry in our country [J]. World Nonferrous Metals, 2006(11): 17-19.
- [3] 顾松青. 我国的铝土矿资源和高效低耗的氧化铝生产技术[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(S1): 91-97.  
GU Song-qing. Alumina production technology with high efficiency and low consumption from Chinese bauxite resource [J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2004, 14(S1): 91-97.

- [4] 艾孟井,程宗浩.论混联法生产氧化铝的工艺改革[J].有色冶炼,2002,31(2):3-4.  
AI Meng-jing, CHENG Zong-hao. Argument technical innovation for combine process to produce alumina [J]. Non-ferrous Smelting, 2002, 31(2): 3-4.
- [5] 刘桂华,范旷生,李小斌.氧化铝生产中的钠硅渣[J].轻金属,2006(2):13-17.  
LIU Gui-hua, FAN Kuang-sheng, LI Xiao-bin. Sodium aluminosilicate hydrate in alumina production [J]. Light Metals, 2006(2): 13-17.
- [6] 刘丕旺,朱金勇.拜耳法溶液添加水化铁酸钙反应动力学研究[R].59974024.中国铝业股份有限公司,2003.  
LIU Pei-wang, ZHU Jin-yong. Report on kinetic for bayer liquor adding hydro calcium ferrite[R]. 59974024. China Aluminum Co LTD, 2003.
- [7] 刘丕旺,朱金勇.添加水化铁酸钙拜耳法新工艺研究试验报告[R].2002A-BB-113.中国铝业股份有限公司,2003.  
LIU Pei-wang, ZHU Jin-yong. Report on bayer new process adding hydro calcium ferrite [R]. 2002A-BB-113. China Aluminum Co LTD, 2003.
- [8] 李新华,刘丕旺,朱金勇,晏唯真,王亚东,武国宝.添加水化铁酸钙拜耳法新工艺的机理、研究进展及应用前景[C]//中国有色金属学会第六届学术年会论文集,北京,2005:373-376.  
LI Xin-hua, LIU Pei-wang, ZHU Jin-yong, YAN Wei-zhen, WANG Ya-dong, WU Guo-bao. Mechanism, progress and application feasibility on Bayer new process adding hydro calcium ferrite [C]// Proceedings of the Sixth Annual Meeting of Nonferrous Metals Society of China, Beijing, 2005: 373-376.
- [9] 刘丕旺,朱金勇,赵清杰,陈建华.一种拜耳法溶出添加剂及其制备和使用方法.中国专利 03121955.1[P].2003.  
LIU Pei-wang, ZHU Jin-yong, ZHAO Qing-jie, CHEN Jian-hua. A method on how to prepare and use a new addition for Bayer process digestion. CN 03121955.1[P]. 2003.
- [10] ZOLDI J, SOLYMAR K, ZAMBO J, JONAS M K. Iron hydrogarnets in the Bayer process [C]// Proceedings of 116th Annual Meeting. Denver, Colorado: TMS, Light Metals, 1987: 105-111.
- [11] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1982:79.  
YANG Zhong-yu. Technology for alumina production[M]. Beijing: Metallurgic industry Press, 1982:79.
- [12] 李新华,王亚东.添加  $C_3FH_6$  拜耳法新工艺扩大试验研究报告[R].ZY2004CAQC01.中国铝业股份有限公司,2005.  
LI Xin-hua, WANG Ya-dong. Report on large scale tests for Bayer new process adding hydro calcium ferrite[R]. ZY2004CAQC01. China Aluminum Co LTD, 2005.
- [13] 李新华,顾松青,翟玉春,王亚东,武国宝.添加水化铁酸钙拜耳法新工艺溶出试验研究[J].中国稀土学报,2006,24(S1):553-555.  
LI Xin-hua, GU Song-qing, ZHAI Yu-chun, WANG Ya-dong, WU Guo-bao. Study on bayer new process adding hydro calcium ferrite [J]. Journal of Rare Earth Society, 2006, 24(S1): 553-555.
- [14] 李新华,尹中林,王亚东,邓平,武国宝.一种拜耳法溶出添加剂的制备方法.中国专利 1888096[P].2006.  
LI Xin-hua, YIN Zhong-lin, WANG Ya-dong, DENG Ping, WU Guo-bao. A method on how to prepare a new addition for Bayer process digestion. CN 1888096[P]. 2006.
- [15] 李新华,尹中林,武国宝.一种一水硬铝石矿型铝土矿的溶出方法.中国专利 101054626[P].2007.  
LI Xin-hua, YIN Zhong-lin, WU Guo-bao. A digestion method for diasporic bauxite. CN 101054626[P]. 2007.

(编辑 龙怀中)