

焙烧-湿法预脱硅工艺处理高硫低铝硅比铝土矿石的试验研究及效果

——以贵州务川大竹园铝土矿区矿石为例

廖友常¹ 李元坤² 史光大²

(1.贵州省地矿局 106 地质大队, 贵州 遵义 563000; 2.中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:DS1 试样主要化学成分为 Al_2O_3 64.31%, SiO_2 8.92%, A/S 7.11, TS 0.30%; 该试样经焙烧-湿法预脱硅处理后, A/S 由 7.11 提高到 26.37, Al_2O_3 由 63.41% 升高到 78.53%, TS 从 0.30% 降低到 0.11%; 焙砂在温度 280℃, 时间 60 min, 配料比 α_k 1.45, 碱浓度为 220 g/l, 石灰添加量 4% 的最佳溶出条件下, Al_2O_3 的绝对溶出率为 95.52%, 相对溶出率 99.59%; Ga 的溶出率 91.63%, 溶出物在 1100℃ 下锻烧 2 h, 可获得 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$, 其他各项指标均优于 YS/T274-1998AO-1 行业标准的氧化铝产品。

GS1 试样经焙烧-湿法预脱硅处理后, A/S 由 5.31 提高到 18.80, Al_2O_3 由 61.37% 提高到 80.09%, SiO_2 由 11.55% 降低到 4.26%, TS 从 1.20% 降低到 0.16%。即高硫低铝硅比矿石经焙烧-湿法预脱硅处理后, 完全可达到拜耳法生产氧化铝对铝硅比以及硫含量的要求, 从而揭示了高硫低铝硅比矿石的应用前景。

关键词:高硫低铝硅比铝土矿石; 焙烧-湿法预脱硅; 试验研究及效果; 贵州务川大竹园

中图分类号:P618.45 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2011)01-0129-09

1 引言

本文所指高硫低铝硅比矿石, 系指 $\text{TS} > 0.8\%$ ^[1], A/S 值小于 6 的那部分矿石。据不完全统计, 中国的高硫铝土矿现有储量 1.5 亿 t^[2]。在贵州, 其保有资源/储量可达 1.168 亿 t(表 1), 约占贵州现有铝土矿资源总量 4.14 亿 t^[2] 的 30%, 主要分布在清镇的猫场和务川县以及正安县境内。在氧化铝生产企业中, 此类矿石一直被列为难利用矿石而被闲置, 成为“呆矿”。在以往相关学者的研究成果中, 针对高硫铝土矿作过较多的研究工作, 如将其作为矿柱和配矿处理^[3], 用碱性铝酸钠溶液浮选脱硫, 电位调控浮选脱硫^[4], 通过不同的溶出条件配比控制硫向溶液中的转化率^[5,6], 用焙烧方法进行预处理^[7], 采用化学方法、生物方法、物理方法进行

预脱硅处理^[8]等; 而关于高硫低铝硅比矿石的预脱硅脱硫工艺流程试验的报道甚少。本文试图通过贵州省务川县大竹园铝土矿区勘探所作的详细可溶性试验结果, 来探讨高硫低铝硅比矿石的预脱硅脱硫工艺流程试验及其效果。

2 矿石质量特征

2.1 矿石矿物成分

务川大竹园铝土矿区的矿石矿物以一水硬铝石为主, 其次为高岭石、伊利石和绿泥石及少量、微量赤铁矿、黄铁矿、锆石、锐钛矿、金红石及板钛矿和极少量的电气石等。

在铝土矿中, 一水硬铝石占整个矿石矿物组合的 57.28% 以上, 最大达 98%。该矿物显灰白、浅灰及黄褐色, 呈粒径小于 0.005 mm 的他形泥晶,

收稿日期: 2010-07-08; 改回日期: 2010-08-25

基金项目: 全国矿产资源潜力评价(1212010813023)及中国地质调查局地质大调查项目(1212010630405)资助。

作者简介: 廖友常, 男, 1956 年生, 高级工程师, 长期从事固体矿产勘查评价和地质技术管理工作; E-mail: lyc106@163.com。

表 1 贵州高硫铝土矿资源量汇总					
Table 1 Resources quantity summary table of high-sulfur bauxite in Guizhou					
矿区（段）名称	Al ₂ O ₃ /%	A/S	TS/%	高硫矿石量 及（级）类别/万 t	矿区资源量 /万 t
清镇猫场 ^②	59.08	7.20	2.47	4500(C+D)	17900
遵义苟江 ^②	58.78~69.52	3.25~12.43	0.73~11.51	632(B+C+D)	1439
务川大竹园 ^①	63.51	6.09	2.25	2443.2（332+333）	6166.16
遵义仙人岩 ^②	66.41	7.29	3.79	73.23（D）	1543
正安红光坝 ^③	56.25~59.9	4.64~7.32	0.81~4.09	732.26（332+333）	940.99
务川瓦厂坪 ^④	65.09	7.08	1.34	3298（332+333）	4397
合 计				11678.69	32386.16

0.005~0.015 mm 的半自形粒状泥晶及 0.015~0.060 mm 的自形片状、板柱状粉晶产出。泥晶大都表面浑浊,镜下颗粒边界不明显,粉晶则透明度较好,界线清楚。高岭石、伊利石等粘土矿物的粒径亦小于 0.005 mm,呈片状及鳞片状产出。部分粘土矿物在镜下与一水硬铝石泥晶难以区分。

2.2 矿石化学特征

矿区矿石含 Al₂O₃ 40.26%~81.20%,平均 65.34%。主要赋存于一水硬铝石中,其次呈铝硅酸盐的形式赋存于粘土矿物中。SiO₂ 0.46%~24.90%,平均 10.78%。主要呈铝硅酸盐赋存于粘土矿物中。Fe₂O₃ 0.46%~32.69%,平均 4.91%。主要赋存于赤铁矿、菱铁矿、绿泥石、黄铁矿及褐铁矿等矿物中。TS 0.004%

~16.640%,平均 0.649%。主要赋存于黄铁矿中。TiO₂ 0.36%~5.02%,平均 2.46%。主要赋存于钛铁矿中。LOI 9.38%~31.08%,平均 14.04%。主要包括 H₂O⁺、炭质和硫等。其中 H₂O⁺多赋存在一水硬铝石和粘土矿物中,硫主要在黄铁矿中。

2.3 矿石结构构造、自然类型和工业类型

区内铝土矿矿石结构有碎屑结构、豆鲕结构、粉晶结构和泥晶结构。矿石构造有块状构造、半土状构造和致密状构造。

矿石自然类型有半土状铝土矿、碎屑状铝土矿、致密状铝土矿和豆鲕状铝土矿。质量特征及所占比例见表 2。

矿区矿石工业类型主要有高铁低硫型和高铁高

表 2 大竹园铝土矿区矿石自然类型及其主要化学成分特征 [●]							
Table 2 Ore natural types in the Dazhuyuan bauxite ore district and their main chemical compositions and features							
矿石自然类型	化学成分平均含量/%				A/S	所占比例/%	统计样数/件
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TS			
半土状铝土矿	71.75	5.48	3.57	0.545	13.08	39.33	710
碎屑状铝土矿	67.02	9.54	4.24	0.440	7.03	31.37	
致密状铝土矿	56.61	15.89	4.07	0.791	3.56	26.90	
豆鲕状铝土矿	61.73	9.51	8.82	0.323	6.49	2.40	

注:各类矿石所占比例为各类样品真厚度的比例。

①雷志远,翁申富,廖友常,等.贵州省务川县大竹园铝土矿区勘探地质报告(初稿).贵州省地矿局 106 地质大队,2009.
②高企戎,朱成林,郑文祥,等.贵州省遵义县团溪铝土矿仙人岩矿区仙人岩矿段勘探地质报告.贵州省地质矿产局 106 地质大队,1990.
③翁申富,廖友常,雷志远,等.贵州省正安县红光坝铝土矿详查地质报告.贵州省地矿局 106 地质大队,2007.
④苏书灿,赵远由,等.贵州省务川县瓦厂坪铝土矿区详查地质报告.贵州省有色地质勘查局三总队,2007.

表 3 大竹园铝土矿区矿石工业类型及其主要化学成分^①

Table 3 Ore industrial types in the Dazhuyuan bauxite ore district and their main chemical compositions

矿石工业类型	矿石量/万 t	化学成分平均含量/%				A/S	所占比例/%
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TS		
低铁低硫铝土矿	3722.96	66.12	10.47	4.17	0.426	6.32	60.4
低铁高硫铝土矿	2443.20	63.51	10.43	5.50	2.254	6.09	39.6

注:工业类型所占比例为各工业类型矿石量的比例。

硫型。其化学组分特征见表 3。

3 试样采集

贵州省务川县大竹园铝土矿区是一个呈北东北向展布的向斜台地,矿体分布在转折端及其两翼。采样方法是:DS1 试样用刻面法,按不同自然类型和原基本分析样的长度重量比在向斜两翼 4 个山地工程中进行采集,总重量 500 kg;主要化学成分含量为 Al₂O₃ 64.31%,SiO₂ 8.92 %,A/S 7.11,TS 0.30%。

GS1 试样亦是按原基本分析样的长度重量比在向斜两翼 15 个钻探工程中采集并组合而成,样重 10 kg。主要化学成分为:Al₂O₃ 61.37%, SiO₂ 11.55 %, A/S 5.31,TS 1.20%,符合“高硫低铝硅比”的相关规范和本文的定义范围,两试样均具有代表性。

两试样均委托中国地质科学院矿产综合利用研究所进行试验。

4 试验设备与辅料、试验原则工艺流程及试验方法

试验的主要设备如下:

溶出设备:WHFS-2 型反应釜 (容量为 2 l), WHFS-5 型反应釜 (容量为 5 l),85-2 型恒温磁力搅拌器。

恒温设备:HH-S 数控水浴锅。

焙烧设备:马弗炉。

煅烧设备:Barnstead/Thermolyne Furnace 6000 型。

试验的主要辅助材料如下:氢氧化钠 :NaOH 含量 96%(分析纯),石灰:CaO 含量 98%(分析纯),絮凝剂:高分子有机物。

试验流程主要为原料-破碎-细磨-预脱硅-溶

出-晶种分解-煅烧-氧化铝(图 1)。

试验方法:DS1 试样采用全流程试验,GS1 试样只作预脱硅、脱硫试验。

4.1 DS1 试样的工艺流程试验

根据初步可溶性试验结果^②,选择湿法-预脱硅作为矿样的脱硅工艺方法,分别进行原矿直接湿法-预脱硅和焙烧-湿法预脱硅试验研究。

4.1 直接湿法预脱硅试验

4.1.1 湿法预脱硅正交试验

试验选择碱浓度(Na₂O)、溶出时间、溶出液固比共 3 个因子,4 个水平设计为 L16(4³)正交表,溶出温度固定为 90℃,矿样重为 50 g,试验 L16(4³)正交表见表 4。

根据正交试验结果对 SiO₂ 脱除率进行极差分析,各因子极差分析结果条件如下:碱浓度,R_A=1.52;溶出时间,R_B=4.75;液固比,R_C=8.13。由极差值 R 可以看出,溶出液固比对 SiO₂ 脱除率的影响最大,其次是溶出时间,最后是溶出碱浓度,即在所选条件中各因子对 SiO₂ 脱除率的影响按主次(从大到小)顺序为:溶出液固比>溶出时间>碱浓度。

根据正交试验结果,最佳条件为 A₂B₁C₄,即溶出碱浓度(Na₂O)为 80 g/l,溶出时间为 60 min,液固比为 6。

4.1.2 直接湿法预脱硅综合条件试验

直接湿法预脱硅综合条件试验结果见表 5。
综合条件试验结论:

(1)大竹园铝土矿直接湿法预脱硅的最佳工艺条件为:溶出温度为 90℃,溶出碱浓度(Na₂O)为 80 g/l,溶出时间为 60 min,溶出液固比为 6。

(2)大竹园铝土矿直接湿法预脱硅的硅脱除率平均为 16.51%;氧化铝溶出率平均为 2.58%;铝硅比

①雷志远,翁申富,廖友常,等.贵州省务川县大竹园铝土矿区勘探地质报告(初稿).贵州省地矿局 106 地质大队,2009.
②雷志远,廖友常,张华松,等.贵州省务川自治县大竹园铝土矿区详查地质报告.贵州省地矿局 106 地质大队,2007.

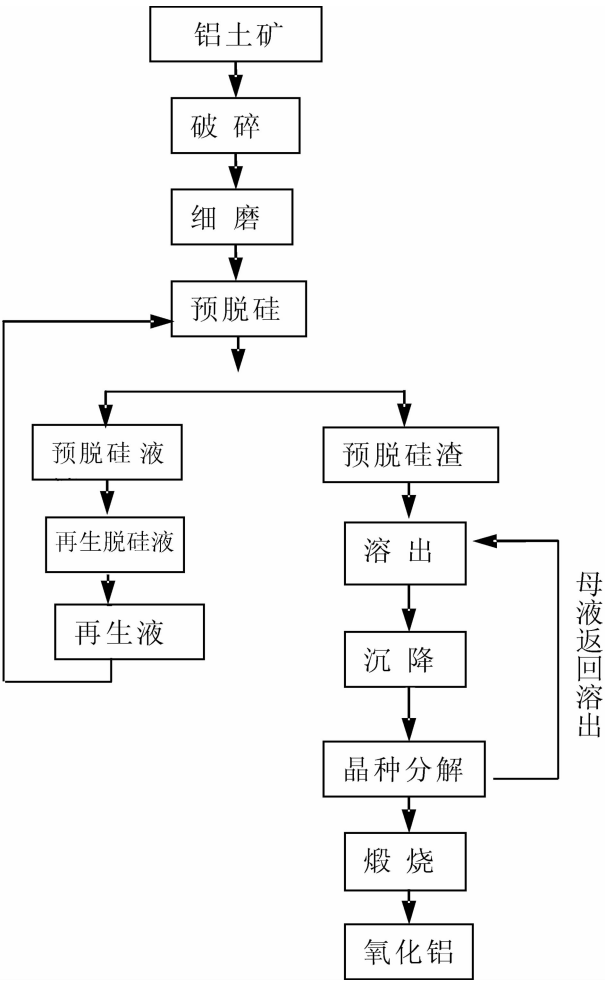


图 1 试验原则工艺流程

Fig.1 Experimental principles of technological process

从原矿的 7.11 增加到 8.28,仅增加了 1.17。
(3)Ga 在湿法预脱硅过程中,镓的回收率平均为 98.66%。
由综合条件试验结果不难看出:大竹园铝土矿

直接湿法预脱硅效果不理想,硅的脱除率仅为 16.51%。主要是铝土矿中的含硅矿物有无定形的蛋白石、石英等一类的氧化硅及其水合物,还有高岭石、叶蜡石、绢云母、伊利石、鲕绿泥石和长石等硅酸盐所致。它们与氢氧化钠溶液的反应能力取决于其存在的形态、结晶度及溶液成分和温度等因素。无定形的蛋白石化学活性最大,易溶于氢氧化钠溶液;高岭石在 50℃便开始与氢氧化钠溶液显著反应,鲕绿石在 70~100℃与氢氧化钠溶液反应;伊利石则受到溶液组成的影响,反应温度较高;石英的化学活性远低于蛋白石,温度在 150℃以上才开始显著与氢氧化钠溶液反应。大竹园铝土矿中石英石含量占总硅量的 71.05%,蛋白石占总硅量的 6.05%,硅酸盐占总硅量的 15.50%,其他占 7.33%,由此可见,大竹园铝土矿采用直接湿法预脱硅难以达到理想的效果。

4.2 焙烧-湿法预脱硅试验

在大竹园铝土矿焙烧-湿法预脱硅条件试验中,分别对焙烧温度、焙烧时间进行了试验,湿法溶出条件参照直接湿法预脱硅综合条件进行。

试验浸出固定条件:Na₂O 浓度 80 g/l,时间 60 min,温度为 90℃,液固比为 6。

焙烧条件:铝土矿 50 g,焙烧时间 15、30、45、60 min;

焙烧温度(℃):500,600,700,800,900,1000,1100,1200。

经条件试验得出:焙烧温度 1000℃,焙烧时间 45 min 为最佳条件。

4.3 焙烧-湿法预脱硅综合条件试验

在焙烧温度 1000℃,焙烧时间 45 min,Na₂O 浓度 80 g/l,时间 60 min,温度为 90℃,液固比为 6 的综合试验条件下,试验结果为:

表 4 湿法预脱硅 L16(4 ³) 正交试验					
Table 4 Perpendicular experimental table of wet method for pre-desilicon L16(4 ³)					
名 称	因子			氢氧化钠/(g/l)	
	A (Na ₂ O/g·L ⁻¹)	B (溶出时间/min)	C (液固比)		
水 平	1	60	60	3	81
	2	80	80	4	108
	3	100	100	5	134
	4	120	120	6	161

表 5 综合条件试验结果
Table 5 Test results under comprehensive conditions

试样编号		w-048		w-049		w-050		平均	
名 称		溶出液	溶出渣	溶出液	溶出渣	溶出液	溶出渣	溶出液	溶出渣
产品量(ml,g)		335	47.7	330	47.6	355	47.7	340	47.67
分析结果(g/l, %), Ga,10 ⁻⁶	SiO ₂	2.27	7.93	2.26	7.90	1.98	7.99	2.17	7.94
	Al ₂ O ₃	2.43	65.28	2.54	66.17	2.30	65.72	2.42	65.72
	Ga	0.49	105.4	0.67	105.7	0.44	105.6	0.53	105.57
产品中的 百分率(%)	SiO ₂	17.05	84.81	16.72	84.31	15.76	85.43	16.51	15.15
	Al ₂ O ₃	2.53	98.21	2.64	99.34	2.58	98.88	2.58	1.19
	Ga	3.22	98.58	4.34	98.65	3.06	98.76	3.54	98.66
脱硅渣(焙砂) A/S		8.23		8.38		8.23		8.28	

注:①液体产品量为 ml,固体为 g;②液体的化学成分单位 g/l,固体为 g;溶液中 Ga 的单位为 mg/l,固体单位为 10⁻⁶。

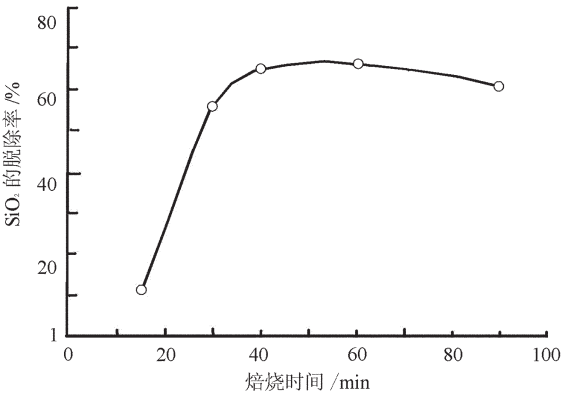


图 2 焙烧时间对硅脱除率的影响图

Fig. 2 Effects of firing time on desilicon rate

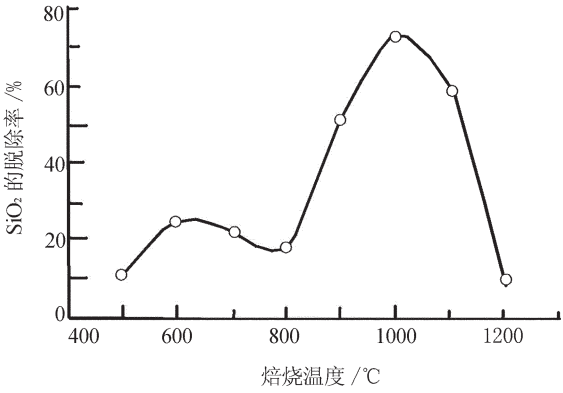


图 3 焙烧温度对硅脱除率的影响图

Fig.3 Effects of firing temperatures on desilicon rate

(1)A/S 值由 7.11 提高到 26.37,提高了 3.7 倍; Al₂O₃ 由 63.41%提高到 78.53%, 提高了 15.12%;TS 从 0.30%降低到 0.11%,降低了 19%;SiO₂ 由 8.92%降低到 2.38%, 降低了 6.54%; 硅脱除率^①为 73.35%, Al₂O₃回收率为 98.75%,脱硅渣(铝精矿)的产率为 86.6%,焙烧产率为 92.15%。原矿经焙烧-湿法预脱硅处理后,铝土矿的质量得到大幅度提高。

(2)在焙烧-湿法预脱硅过程中,预脱硅后的矿样中的镓回收率为 91.28%,有利于回收利用。

(3)焙烧-湿法预脱硅工艺不但能起到脱硅的作用,还具有较好的脱硫效果。

4.4 预脱硅浸出液再生试验

在脱硅渣(焙砂或铝精矿)-湿法预脱硅浸出液再生试验中,分别对 CaO 用量和反应时间进行了试

验,因预脱硅溶出温度为 90℃,故对再生试验的温度也选择为 90℃。

具体操作为将定量的预脱硅后的溶液加热到 90℃,加入乳化后的石灰进行再生反应,再生的矿浆进行渣液分离,对滤液进行 SiO₂ 含量分析,并计算 SiO₂ 的脱除率,确定最佳的工艺参数。用于再生的溶液中的 SiO₂ 含量为 11.05 g/l。

4.4.1 CaO 用量、反应时间条件试验

试验固定条件为预脱硅溶出液 200 ml,反应温度 90℃,反应时间 60 min,CaO 用量分别为理论用量的 1.0 倍、1.2 倍、1.4 倍、1.6 倍、1.8 倍和 2.0 倍,反应时间分别为 20 min、40 min、60 min 和 80 min。

经试验,CaO 用量取理论用量的 1.4 倍,反应时间选择 40 min 时最佳。

①硅脱除率=进入脱硅液的 SiO₂ 质量÷原料中 SiO₂ 质量×100%。

4.4.2 脱硅液再生综合条件试验

根据上述条件试验结果,确定的焙烧-湿法预脱硅溶液再生的最佳工艺条件进行了综合条件试验,其结果为:

预脱硅溶液经再生处理后,其 SiO₂ 含量可降到 1 g/l 以下,加大预脱硅溶出液处理量,提高搅拌强度,再生效果更加显著。当预脱硅溶液用量为 2000 ml,采用机械搅拌,再生后 SiO₂ 含量降至 0.046 g/l, SiO₂ 的脱除率达 99.50%。试验结果表明预脱硅溶出液可用石灰进行再生。

4.4.3 再生碱液脱硅试验

采用焙烧-湿法预脱硅的最佳工艺条件,用再生液进行预脱硅试验,其产品中 Al₂O₃ 的含量为 79.26%,A/S 为 26.31。

试验结果表明:采用再生碱液预脱硅,预脱硅的结果与直接用氢氧化钠进行预脱硅试验结果基本一致。

说明预脱硅后的溶液经过再生后,可进行循环使用,这有利于减少预脱硅过程中的碱用量,降低生产成本。

5 氧化铝溶出试验

为了研究矿样的溶出性能,用 DS1 矿样的脱硅砂进行了氧化铝的溶出试验。试样含 Al₂O₃ 79.13%, A/S 24.42, TS 0.11%, TiO₂ 3.61%, MgO 1.25%, CaO 0.52%, Ga 131×10⁻⁶。

5.1 正交试验

为了研究氧化铝溶出的最佳条件,用正交法进行了样品溶出条件试验。样品正交溶出条件试验中的因子有:溶出温度、配料比^①α_k、溶出时间、碱浓度和石灰添加量共 5 个,每个因子有 4 个水平,试验的因子水平见表 6。

通过对试验结果进行极差分析,各因子的极差结果如下:溶出温度:R_B=31.00,石灰添加量:R_E=22.76,配料比 α_k:R_A=11.79,溶出时间:R_C=9.43,碱浓度:R_D=5.51。由极差值 R 可以看出,各因子极差大小对氧化铝溶出率的影响主次为:R_B>R_E>R_A>R_C>R_D。即各因子对氧化铝溶出率的影响主次顺序(从主到次排列)为:溶出温度>石灰添加量>配料 α_k>溶出时间>碱浓度。

将试验因子中不同水平对溶出率的影响进行析对比后,得出溶出的最佳条件为:温度 280℃,时间 60 min,配料比 α_k 为 1.45,碱浓度为 220 g/l,石灰添加量 4%。

5.2 氧化铝溶出试验

据正交条件试验得出的最佳溶出条件:温度 280℃,时间 60 min,配料比 α_k 1.45,碱浓度为 220 g/l,石灰添加量 4%时,Al₂O₃ 的绝对溶出率为 95.52%,相对溶出率 99.59%;Ga 的溶出率 91.63%。表明大竹园铝土矿区矿石经焙烧-湿法预脱硅处理后,Al₂O₃ 溶出性能良好,绝大部分镓可进入溶液,有利于回收利用。

5.3 溶出温度对比试验

生产氧化铝的厂家为了降低生产成本、减少能耗,在碱法工艺中大都采用较低温度溶出。因此,在最佳溶出条件试验基础上,进行了较低溶出温度对比试验。

即其他试验条件不变,仅将温度降低为 260℃进行溶出试验。试验结果为:Al₂O₃ 的绝对溶出率为 94.29%,相对溶出率 98.39%。Ga 的溶出率 89.6%。与最佳溶出条件相比,Al₂O₃ 的绝对溶出率仅低了 1.23%。因此,在工业生产中,为了降低能耗,溶出温度取 260℃,同样能取得较好的溶出率。

5.4 赤泥沉降试验

赤泥沉降试验在恒温水浴锅中进行,恒定水温 90℃,絮凝剂添加量分别为 0.04%、0.06%、0.08%和 0.10%。最佳的结果为:絮凝剂添加量为 0.06%时,前 5 min 内赤泥的平均沉降速度达到了 0.84 m/h,表明赤泥沉降性能良好。

至此,试验本可以结束,但为了考查最终产品的质量,还作了进一步的深度脱硅,品种分解和煅烧试验。

表 6 正交试验因子水平

Table 6 Orthogonal experiment factor level

因子	配料比 α_k	溶出温度	溶出时间	碱浓度	石灰添加量	
		/℃	/min	/g·L ⁻¹	/%	
水 平	1	1.30	220	20	200	0
	2	1.35	240	40	220	1
	3	1.40	260	60	240	2
	4	1.45	280	80	260	3

①配料比=配料中 Na₂O 质量÷配料中 Al₂O₃ 质量×1.645。

5.5 深度脱硅试验

大竹园铝土矿区焙烧-湿法预脱硅矿样的高压溶出液中,Al₂O₃ 含量在 150 g/l 左右,硅量指数^①平均为 145。若直接用于晶种分解,分解效率低,产品含硅高,得不到合格的氧化铝产品。所以高压溶出液须经过稀释,使 Al₂O₃ 含量在 120~130 g/l,然后加入石灰深度净化脱硅,使硅量指数达到 250 以上才有利于晶种分解。

深度脱硅在 90℃条件下进行,脱硅时间为 60 min,脱硅结束后,加入 0.06%的絮凝剂进行沉降固液分离。另外,还进行了石灰添加量(g/l)分别为 2.5、5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 的用量试验。试验结果为:当石灰添加量为 5.0 g/l 时,硅量指数提高到 250 以上,可基本满足晶种分解的要求。当石灰加入量为 15 g/l,硅量指数可提高到 617.50。因此建议,深度脱硅的石灰加入量用 15 g/l,以便获取较高的硅量指数,利于晶种分解。

5.6 晶种分解试验

晶种分解在现行工业生产中是十分成熟的工艺,只要铝酸钠溶液中的硅量指数达到要求,即可产出合格的 Al(OH)₃ 产品。因此,参照生产厂家的生产条件,在试验中重点考察了在室温下分解时间对 Al₂O₃ 分解率的影响。试验结果见表 7。

由表 7 可看出,当分解时间为 48 h 时,铝酸钠溶液中的 Al₂O₃ 分解率高达 70.60%,随着分解时间的延长,铝酸钠溶液中 Al₂O₃ 的分解率增加幅度减小。试验结果表明:按以上工艺获得的铝酸钠溶液容易进行晶种分解,且分解时间短。经对分解后的 Al(OH)₃ 进行分析,其中的 Al₂O₃ 含量为 62.59%~64.20%,SiO₂ 0.010%~0.015%,Na₂O 0.085%~0.098%,Fe₂O₃ 0.010%~0.013%;均达到了生产氧化铝的要求。

5.7 煅烧试验

煅烧试验条件是:时间 2 h,温度 1100℃、1200℃。煅烧结果见表 8。从中可以看出,无论煅烧温度是 1100℃还是 1200℃,均可获得 Al₂O₃>99%,其他各项指标均优于 YS/T274-1998AO-1 的行业标准。

6 GS1 试样的焙烧-湿法预脱硅试验

从 DS1 试样的工艺流程和试验结果可以得出,低硫矿石经焙烧-湿法预脱硅处理后,可生产出 Al₂O₃>99%,其他各项指标均优于 YS/T274-1998AO-1 的行业标准的氧化铝产品。但由于 DS1 试样的 A/S 值已>7,TS 含量相对较低,试验所采用预脱硅工艺对矿区高硫低铝硅比矿石(T_S>0.8%,A/S<6)是否适用,需进行实验验证。因此,在采集 DS1 试样的同时,还采集了 1 件含 Al₂O₃ 61.37%,SiO₂ 11.55%,A/S 5.31,TS 1.20%的高硫低铝硅比矿样(GS1),进行焙烧-湿法预脱硅对比试验。

试验采用与 DS1 相同的试验条件,其结果为:Al₂O₃ 由 61.37%提高到 80.09%,提高了 18.72%;SiO₂ 由 11.55%降低到 4.26%,降低了 7.29%;A/S 由 5.31 提高到 18.80,提高了 3.54 倍;TS 从 1.20%降低到 0.16%,降低了 1.04%;脱硅渣(铝精矿)的产率为

表 7 分解时间对 Al₂O₃ 分解率的影响
Table 7 Effects of decomposition time on decomposition rate of Al₂O₃

试验编号	D1	D2	D3	D4	D5
分解时间/h	24	48	72	96	120
Al ₂ O ₃ 分解率/%	59.90	70.60	72.52	73.02	76.34

表 8 不同煅烧温度条件 Al₂O₃ 产品分析结果
Table 8 Analyses of Al₂O₃ produced at different roasting temperatures

试验编号	煅烧温度/℃	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Na ₂ O/%	Fe ₂ O ₃ /%	灼减/%
W-211-10	1100	99.47	0.010	0.41	0.014	0.040
W-212-10	1100	99.52	0.0094	0.39	0.019	0.059
W-211-11	1200	99.54	0.010	0.37	0.019	0.058
W-212-11	1200	99.51	0.014	0.44	0.0089	0.058
YS/T274-1998AO-1 *		98.6	0.02	0.5	0.02	1.0

注: * 表示氧化铝生产行业标准。Al₂O₃ 含量要求为≥,其他指标要求为≤。

①硅量指数=溶液中 Al₂O₃ 质量÷SiO₂ 质量。

85.0%;焙砂的产率为 89.59%,硅脱除率为 71.46%,硫的脱除率为 90.01%, Al_2O_3 回收率为 99.41%。

对比试验结果表明:务川大竹园铝土矿区无论是低硫高铝硅比矿石还是高硫低铝硅比矿石,用焙烧-湿法预脱硅工艺对矿样进行处理,脱硅、脱硫效果好。预脱硅后矿样的 Al_2O_3 、TS 和 A/S 值等指标,均达到或优于用“拜尔法”生产氧化铝对矿石质量指标的要求。

7 讨论与结论

(1)焙烧-湿法预脱硅工艺处理高硫低铝硅比矿石,不但能提高铝硅比,同时还解决了用高硫铝土矿石生产氧化铝碱耗过高,不经济,难利用的问题。至于焙烧过程中产生的 SO_2 ,可以用氧化铝生产过程中的副产物赤泥作为吸收介质回收^[9]。

(2)大竹园铝土矿直接湿法预脱硅正交试验结果表明,硅脱除率仅为 16.51%,故大竹园铝土矿采用直接湿法预脱硅难以到达理想的效果。

(3)焙烧-湿法预脱硅试验结果表明,在焙烧温度 1000℃,焙烧时间 40 min,浸出温度 90℃,碱浓度 Na_2O 为 80 g/L,浸出时间 60 min,浸出液固比为 6 的最佳条件下,硅脱除率为 75.52%, Al_2O_3 回收率为 98.77%;脱硅样品的铝硅比为 26.37,镓的回收率为 91.28%,预脱硅效果好。

(4)对比试验结果表明,尽管 GS1 样品的 A/S 比仅为 5.31,但经过焙烧-湿法预脱硅后, Al_2O_3 含量可提高到 80.09%, SiO_2 含量可降至 4.26%左右,TS 可降低到 0.16%;A/S 可提高到 18.80,硅的脱除率可达 71.16%, Al_2O_3 回收率可达 99.41%,完全可达到“拜尔法”生产氧化铝对铝硅比的要求。

(5)预脱硅处理后的脱硅渣(铝精矿)采用“拜尔法”溶出,在温度 280℃,时间 60 min,配料比 α_k 1.45,碱浓度为 220 g/L,石灰添加量 4%的最佳条件下, Al_2O_3 的绝对溶出率为 95.52%,相对溶出率 99.59%;Ga 的溶出率 91.63%, Al_2O_3 溶出性能较好。镓的溶出率为 90.33%,镓溶出效果较好,有利于伴生元素镓的回收。

(6)赤泥沉降试验表明:当絮凝剂添加量为 0.06%时,前 5min 内赤泥的平均沉降速度达到了 0.840 m/h,沉降性能较好。

(7)溶出产品在 1100℃下煅烧 2 h,。可获得 $\text{Al}_2\text{O}_3 > 99\%$,其他各项指标均优于 YS/T274-1998AO-

1 行业标准的产品。

(8)采用焙烧-湿法预脱硅工艺处理务川铝土矿,脱硅效果好,铝收率高,可为后续拜尔法生产氧化铝提供高品质铝精矿原料,同时还具有铝精矿氧化铝溶出性能好,赤泥产出少,具有利于三废治理和矿石有益组分综合利用的优势,工艺特别适用于中国类似务川铝土矿性质的、杂质硅主要以高岭石形态存在的铝土矿。而且该工艺对中国采用烧结法或联合法生产氧化铝的企业来说,可充分利用原有生产设备,以较低的改造成本实现该工艺的应用,工艺具有较强的实用性。因此,随着工艺的进一步完善,焙烧-湿法预脱硅工艺有望在近期内获得工业应用。

(9)本试验是由中国地质科学院矿产综合利用研究所完成,成果可信度高,确定的工艺流程为同类型铝土矿石的开发利用提供了技术依据。

致谢: 本文的编写得到了贵州省地矿局 106 地质大队高级工程师刘平、朱成林的悉心指导,在此深表谢意!

参考文献(References):

- [1] 姚公一,王志光,张录星,等. 铝土矿、冶镁菱镁矿地质勘查规范(DZ/T0202-2002)附录 B[M]. 北京:地质出版社,2003.
Yao Gongyi, Wang Zhiguang, Zhang Luxing, et al. The Geological Survey Regulations for Alunyte Ore, Magnesium and Magnesite Ores by(DZ/T 0202 - 2002) Appendix B[M]. Beijing:Geological Publishing House, 2003 (in Chinese with English abstract).
- [2] 《中国矿床发现史·贵州卷》编委会. 中国矿床发现史·贵州卷[M]. 北京:地质出版社,1996:93-118.
Editorial Committee of the *Chinese Deposits Discovery History (the Volume of Guizhou)* · The Chinese Deposits Discovery History (the Volume of Guizhou) [M]. Beijing:Geological Publishing House, 1996:93-118(in Chinese with English abstract).
- [3] 徐亨森. 试论猫场矿区的开发[J]. 轻金属, 1988, (11):4-6.
Xu Hengsen. Preliminary discussion of development in Maochang orefield [J]. Light Metal, 1988, (11):4-6 (in Chinese with English abstract).
- [4] 何伯泉,罗琳. 试论我国高硫铝土矿脱硫新方案[J]. 轻金属, 1996, (12):3-5.
He Baiquan, Luo Lin. Preliminary discussion of the new desulfation scheme for our national high sulphur alunyte[J]. Light Metal, 1996, (12):3-5(in Chinese with English abstract).
- [5] 何润德,黎志英,张念炳,等. 贵州高硫铝土矿溶出性能研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2005, 34(3):4-7.
He Runde, Li Zhiying, Zhang Nianbin, et al. The melting performance research for Guizhou high sulphur alunyte [J]. Science Journal of Guizhou Industrial University(Natural Scientific Edition),

- 2005, 34(3):4-7(in Chinese with English abstract).
- [6] 黎志英. 贵州高硫高品位铝土矿硫溶出性能研究 [J]. 贵州大学学报(自然科学版), 2009, 26(4):63-65.
- Li Zhiying. The sulphur melting performance research for Guizhou high sulphur high-grade almyte [J]. Science Journal of Guizhou University (Natural Scientific Edition), 2009, 26 (4):63-65 (in Chinese with English abstract).
- [7] 吕志国, 张延安, 鲍丽, 等. 高硫铝土矿的焙烧预处理 [J]. 过程工程学报, 2008, 8(5):892-896.
- Lu Zhiguo, Zhang Tingan, Bao Li, et al. The firing preprocessing for the high sulphur almyte[J]. Process Engineering Journal, 2008, 8 (5):892-896 (in Chinese with English abstract).
- [8] 赵世民, 王淀佐, 胡岳华, 等. 铝土矿预脱硅研究现状 [J]. 矿业研究与开发, 2004, 24(5):37-44.
- Zhao Shimin, Wang Dianzuo, Hu Yuehua, et al. Current study situation of almyte ore pre-desilicon[J]. The Mining Research and Development, 2004, 24 (5):37-44 (in Chinese with English abstract).

An experimental study of treating the high-sulphur low-alumina silicified bauxitic ore with the pre-desilicification technology of firing-wet method: a case study of the almyte ore from Dazhuyuan, Wuchuan County, Guizhou Province

LIAO You-chang¹, LI Yuan-kun², SHI Guang-da²

(1. No. 106 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Resources, Zunyi 563000, Guizhou, China;

2. Institute of Mineral Resources Comprehensive Utilization, CAGS, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: The major chemical components of DS1 samples are Al_2O_3 64.31%, SiO_2 8.92%, A/S 7.11, and TS 0.30%. After this sample was treated by the roasting wet pre-desilicification method, the A/S ratio increased from 7.11% to 26.37%, Al_2O_3 increased from 63.41% to 78.53%, and TS decreased from 0.30% to 0.11%. The roasting temperature was 280 °C and the time span was 60 minutes, the ingredient ak was 1.45 and the alkali concentration was 220 g/l. Under the best stripping condition in which the lime additive amount is 4%, the absolute stripping rate of Al_2O_3 was 95.52% and the relative rate was 99.59%, the stripping rate of Ga was 91.63%. More than 99% Al_2O_3 could be obtained when the dissolved substance was sintered at the temperature of 1100 °C for 2 hours. All the other indexes were better than the indexes of aluminium oxide of industrial standard YS/T274-1998AO-1.

The GS1 sample, after roasting wet pre-silicification treatment, A/S increased from 5.31 to 18.88, Al_2O_3 increased from 61.37% to 80.09%, SiO_2 decreased from 11.55% to 4.26% and TS decreased from 1.20% to 0.16%. These data suggest that, after the treatment, the high-sulfur low-alumina silicified bauxitic ore absolutely can attain the requirement for aluminum-silicon ratio and sulfur content of Bayer process, indicating the application prospect of the high-sulfur low-alumina silicified bauxitic ore.

Key words: high-sulfur low-alumina silicified bauxitic ore; roasting wet pre-silicification method; experimental study and result; Dazhuyuan of Wuchuan, Guizhou

About the first author: LIAO You-chang, male, born in 1956, senior engineer, engages in the solid mineral exploration and evaluation and technical management; E-mail: lyc106@163.com.