

“钙化-碳化”法处理高铁铝土矿过程中铝铁解离行为

张伟光, 张延安, 吕国志, 郭芳芳
(东北大学 多金属共生矿生态化利用教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 针对高铁一水硬铝石矿拜耳法工艺过程中铝铁难以解离的难题, 提出“钙化-碳化-还原提铁”工艺方法, 有效提取其中铝铁有价金属. 利用纯物质合成铁铝水化石榴石相, 研究其在“钙化-碳化-还原提铁”整个工艺过程中的转化行为, 为含铁铝资源中铝铁的有效解离和综合回收提供理论基础. 实验结果表明: 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系中, 铁铝水化石榴石相可在 483 ~ 533 K 的温度范围内生成, 且其性质相对稳定. 碳化过程铁铝水化石榴石相可全部分解, 生成碳酸钙相、硅酸钙相、三氧化铁相以及少量的水化石榴石相. 同时碳化渣经溶铝后, 其中 52.7% 的氧化铝可被提取; 尾渣经煤粉还原后其铁金属化率可达 77.2%.

关 键 词: 钙化-碳化法; 高铁一水硬铝石矿; 铁铝水化石榴石; 铝铁解离; 溶铝

中图分类号: TF 821 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)03-0351-06

Dissociation Behavior of Al-Fe in the “Calcification-Carbonization” Process for High-Iron Bauxite

ZHANG Wei-guang, ZHANG Ting-an, LYU Guo-zhi, GUO Fang-fang
(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, professor, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: Aiming at dissociation problem of Al-Fe in hydrometallurgical extraction process for high-iron diaspore bauxite, “calcification-carbonization-reducing iron” method was proposed for effectively extracting valuable metal Al and Fe. Andradite-grossular hydrogarnet was synthesized by pure material, and the transformation behavior in novel technology was investigated for effective dissociation and comprehensive recovery of Al-Fe from high-iron bauxite. The results showed that the andradite-grossular hydrogarnet is synthesized in the range of 483 ~ 533 K in $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ system, in which chemical property is relatively stable. In the carbonization process, andradite-grossular hydrogarnet is decomposed entirely, producing CaCO_3 , Ca_2SiO_4 , Fe_2O_3 and a little grossular hydrogarnet. Moreover, 52.7% of Al_2O_3 is extracted in dissolving alumina process and 77.2% of Fe is reduced in the directly reducing iron process.

Key words: calcification-carbonization method; high-iron diaspore bauxite; andradite-grossular hydrogarnet; Al-Fe dissociation; dissolving alumina

随着我国氧化铝工业的持续快速发展,我国优质铝土矿资源正逐步消耗殆尽,加之国外资源大国对铝土矿原料出口的限制,我国氧化铝工业面临着严峻的考验. 因此,开发利用我国中低品位铝土矿,对于我国铝工业可持续发展具有重大意义^[1].

我国的高铁一水硬铝石矿(氧化铁质量分数大于 15%)储量达 5 亿 t 以上,主要分布于广西、云南、山西、河南等地,属于高铁高硅型低铝硅比铝土矿. 目前,高铁一水硬铝石矿的利用主要以传统拜耳法工艺为主,由于矿石中一水硬铝石和赤铁矿相互包裹、镶嵌,铝铁类质同晶现象明显,溶出过程中铁、铝难以有效分离,氧化铝溶出率低及回收效果差^[2];另外,在拜耳法处理高铁一水硬铝石矿的过程中,矿物中一部分铁形成铁铝水化

石榴石,铁铝互相赋存现象更加严重,加大了高铁一水硬铝石矿利用过程中铝铁的有效分离难度.同时铁铝水化石榴石中的铁在直接磁选或还原-磁选过程中很难被回收,增大拜耳法赤泥选铁过程的难度^[3].

为了综合利用高铁一水硬铝石矿并有效回收其中铁、铝有价金属,本文提出“钙化-碳化-还原提铁”方法^[4-6].首先,通过钙化溶出过程,使铝土矿中的硅全部进入钙铝硅化合物即水化石榴石中;其次,用 CO_2 对钙化过程产生的渣进行碳化处理;碳化渣再通过低温溶铝和还原提铁后,即可得到主要成分为硅酸钙和碳酸钙的低铁、低铝的新型结构赤泥,完全可用于水泥工业.

本文利用纯物质合成了铁铝水化石榴石相,并研究其在整个新工艺过程中的转化行为,为“钙化-碳化-还原提铁”法综合利用高铁一水硬铝石矿提供理论基础.

1 实 验

1.1 实验原料

基于拜耳法溶出过程中含硅矿物的转化特点,为避免铝土矿中其他杂质的影响,本文采用氢氧化铁模拟铁源,氢氧化钠和氢氧化铝模拟循环母液,氧化钙模拟石灰, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为硅源,在高压反应釜(1L)中合成铁铝水化石榴石.其中氢氧化铁、氢氧化钠、氢氧化铝、氧化钙和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 均为分析纯试剂.

1.2 实验方法

具体工艺流程图如图 1 所示.

1) 铁铝水化石榴石合成与碳化过程.将用于铁铝水化石榴石合成的试剂按比例加入到高压反应釜体内,设定温度进行合成反应,反应结束后取出浆液,液固分离并用蒸馏水洗涤直至洗液接近中性为止.将合成的产物烘干后研磨、保存,随后进行 XRD 物相表征并作为碳化解的原料.

碳化过程同样在高压釜中进行.开始加热前先通入 CO_2 气体排除釜内空气,待温度升至设定值时,调节釜内分压至设定值,开始碳化反应.待反应结束后后续操作同合成反应过程相同.

2) 碳化尾渣溶铝及还原提铁过程.采用电热恒温水浴锅对碳化渣进行碱溶提铝.浴锅温度调节至设定的温度后加热,恒温后,将碳化渣和氢氧化钠溶液放入烧杯置于水浴中,采用机械搅拌器进行搅拌;反应完毕后,浆液抽滤、洗涤,直至洗出液为中性,所得固相烘干研磨,溶铝渣用压样机压

制成圆柱形团块,置入坩埚,预热后送入马弗炉采用煤粉进行还原提铁,还原渣进行物相分析和计算铁的还原率.

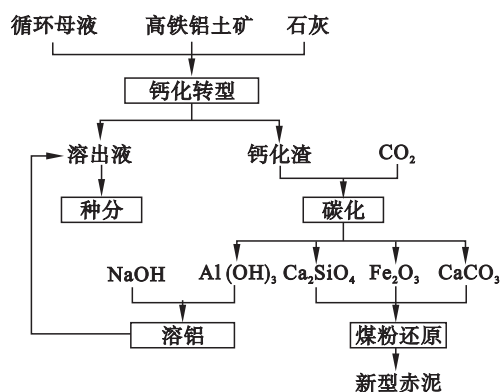


图 1 钙化-碳化法处理高铁一水硬铝石矿工艺流程图

Fig. 1 Flow chart of “calcification-carbonization” process for high-iron diasporic bauxite

3) 相关计算及分析检测方法.本文中氧化铝溶出率和铁还原率计算如下式所示:

$$\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(m_A/m_S)_{\text{溶铝前}} - (m_A/m_S)_{\text{溶铝后}}}{(m_A/m_S)_{\text{溶铝前}}}, \quad (1)$$

$$\beta_{\text{Fe}} = \frac{\text{Fe}_{\text{Metal}}}{\text{Fe}_{\text{Total}}} \times 100\%. \quad (2)$$

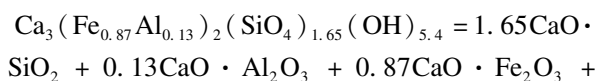
固相样品中 Al_2O_3 (A), SiO_2 (S), CaO , 全铁, Na_2O 含量采用 XRF 方法检测^[1], 固相样品中金属铁采用重铬酸钾滴定法测定^[7].物相分析采用德国 Bruker D8 全自动旋转靶 X-射线衍射仪,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波.管电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$, 步长为 0.01° .

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

2.1.1 铁铝水化石榴石合成热力学分析

1) 铁铝水化石榴石的 G_T^\ominus 估算.高铁一水硬铝石矿在钙化过程中形成的铁铝水化石榴石常见形态为 $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$, 其热力学数据未见文献报道^[8-10].本文采用温元凯复杂含氧酸盐热力学数据算法的主体思想将复杂酸盐矿物看成各碱性氧化物和酸性氧化物的复合物^[11].这样含氧酸盐的标准吉布斯自由能可看成各氧化物的吉布斯自由能之和与氧化物之间的反应自由能之和两部分组成.铁铝水化石榴石按式(3)拆分:



$$0.35\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2.35\text{H}_2\text{O} . \quad (3)$$

其标准吉布斯自由能按下式计算:

$$G_{\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.12})_2(\text{SiO}_4)_1.65(\text{OH})_{5.4}}^\Theta = \sum G_{\text{Oxide}}^\Theta + \sum G_{\text{r}}^\Theta, \quad (4)$$

$$\Sigma G_{\text{Oxide}}^{\ominus} = 3G_{\text{CaO}}^{\ominus} + 1.65G_{\text{SiO}_2}^{\ominus} + 0.13G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\ominus} +$$

$$0.87G_{\text{Fe}_2\text{O}_3}^\ominus + 2.7G_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus, \quad (5)$$

$$\Sigma G_r^\ominus = 1.65 \Sigma G_{r, \text{CaSiO}_3}^\ominus + 0.13 \Sigma G_{r, \text{CaAl}_2\text{O}_4}^\ominus +$$

$$0.87 \Sigma G_{\text{L,CaFe}_2\text{O}_4}^{\ominus} + 0.35 \Sigma G_{\text{L,Ca(OH)}_2}^{\ominus}, \quad (6)$$

$$\Sigma G_{\text{r-CaSiO}_3}^{\ominus} = G_{\text{CaSiO}_3}^{\ominus} - G_{\text{CaO}}^{\ominus} - G_{\text{SiO}_2}^{\ominus}, \quad (7)$$

$$\Sigma G_{\text{r-CaAl}_2\text{O}_4}^{\ominus} = G_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{\ominus} - G_{\text{CaO}}^{\ominus} - G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\ominus}, \quad (8)$$

$$\Sigma G_{\text{r-C}_2\text{F}_2\text{O}_2}^\theta = G_{\text{C}_2\text{F}_2\text{O}_2}^\theta - G_{\text{C}_2\text{O}_2}^\theta - G_{\text{F}_2\text{O}_2}^\theta, \quad (9)$$

$$\Sigma G_{\text{r-Ca}(\text{OH})_2}^{\ominus} = G_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^{\ominus} - G_{\text{CaO}}^{\ominus} - G_{\text{H}_2\text{O}}^{\ominus}. \quad (10)$$

参考高温水溶液热力学计算手册中的数据^[12],如表1所示,对铁铝水化石榴石的吉布斯自由能进行估算,并列于表1最后一行.

表 1 各物质在不同温度下的吉布斯自由能

Table 1 Gibbs free energy data of several substances at different temperatures

 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

物质	T/K								
	373	398	423	448	473	498	523	548	573
CaO	-649.07	-650.31	-651.63	-653.01	-654.47	-655.98	-657.56	-659.20	-660.89
SiO ₂	-925.69	-927.03	-928.47	-929.98	-931.57	-975.04	-934.98	-936.79	-938.68
Al ₂ O ₃	-1 693.81	-1 695.65	-1 697.63	-1 699.76	-1 702.02	-1 704.43	-1 706.97	-1 709.63	-1 712.42
Fe ₂ O ₃	-857.01	-859.91	-863.00	-866.27	-869.72	-873.33	-877.11	-881.05	-885.15
H ₂ O	-312.17	-314.32	-316.57	-318.93	-321.39	-323.94	-326.58	-329.32	-332.14
CaO·SiO ₂	-1 664.06	-1 666.7	-1 669.5	-1 672.46	-1 675.55	-1 678.79	-1 682.17	-1 685.67	-1 689.3
CaO·Al ₂ O ₃	-2 364.34	-2 368.02	-2 371.92	-2 376.02	-2 380.33	-2 384.84	-2 389.53	-2 394.41	-2 399.46
CaO·Fe ₂ O ₃	-1 530.5	-1 535.08	-1 539.88	-1 544.96	-1 550.24	-1 555.76	-1 561.48	-1 567.41	-1 573.55
Ca(OH) ₂	-1 017.14	-1 019.82	-1 022.65	-1 025.63	-1 028.75	-1 032.01	-1 035.39	-1 038.91	-1 042.53
Al(OH) ₄	-1 538.74	-1 540.58	-1 541.96	-1 542.88	-1 543.34	-1 543.34	-1 542.88	-1 541.96	-1 540.58
SiO ₃ ²⁻	-1 029.98	-1 026.4	-1 021.82	-1 016.22	-1 009.62	-1 002.02	-993.40	-983.77	-973.14
Fe(OH) ₃	-862.91	-866.27	-869.83	-873.56	-877.46	-881.53	-885.77	-890.17	-894.72
OH ⁻	-231.62	-230.30	-228.53	-226.31	-223.64	-220.52	-216.95	-212.93	-208.47
CO ₂	-473.13	-478.72	-484.38	-490.10	-495.89	-501.73	-507.62	-513.58	-519.59
CaCO ₃	-1 239.75	-1 242.54	-1 245.48	-1 248.57	-1 251.79	-1 255.16	-1 258.65	-1 262.28	-1 266.02
Al(OH) ₃	-1 310.63	-1 313.06	-1 315.68	-1 318.46	-1 321.42	-1 324.55	-1 327.85	-1 331.32	-1 334.96
铁铝水化石榴石	-5 474.19	-5 488.99	-5 504.59	-5 521.01	-5 538.13	-5 555.99	-5 574.56	-5 593.79	-5 613.67

2) 纯铁铝水化石榴石生成反应的热力学分析。钙化转型过程中,铁铝水化石榴石的生成反应与吉布斯自由能如下:

$$0.26\text{Al}(\text{OH})_4^- + 1.65\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{CaO} + 1.74\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1.35\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4} + 3.56\text{OH}^- \quad (11)$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln J. \quad (12)$$

根据表 1 相关物质的热力学数据和计算的铁铝水化石榴石的吉布斯自由能的数据, 求出钙化总反应在不同温度下的 $\Delta_r G^\ominus$ 值, 如图 2 所示。

由于反应体系中氧化钙、氢氧化铁和铁铝水石榴石均为固相,活度为 1,以离子态反应的物质浓度较小,且随温度升高水的饱和蒸汽压变化很大,使得式(12)的 $RT\ln J$ 项的值与 $\Delta_r G^\ominus$ 项相比很小,大约相差一个数量级,对总合成反应的 $\Delta_r G$ 值几乎不产生影响,故可用 $\Delta_r G^\ominus$ 预测反应

进行方向.

由图 2 可知, 在 373 ~ 573 K 时, 生成铁铝水化石榴石的 $\Delta_r G^\ominus$ 均小于零. 因此, 从热力学角度出发, 在此温度范围内可以合成铁铝水化石榴石; 且随着温度的升高 $\Delta_r G^\ominus$ 逐渐降低, 即升高温度有利于铁铝水化石榴石的生成.

2.1.2 铁铝水化石榴石碳化热力学分析

研究铁铝水化石榴石与二氧化碳的碳化过程对于氧化铝与氧化铁的回收起着至关重要的作用,碳化反应的结果将直接影响铝铁的有效分离程度和氧化铝的回收率。碳化过程的反应如下:

$$\begin{aligned} & \text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4} + \\ & 1.35\text{CO}_2 = 1.65\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 1.35\text{CaCO}_3 + \\ & 0.26\text{Al}(\text{OH})_3 + 0.87\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2.31\text{H}_2\text{O} . \quad (13) \end{aligned}$$

该过程是涉及多种物质参与的气液固三相反应,较为复杂,且温度、分压等因素对热力学规律

影响较大,故先计算出反应的 $\Delta_r G^\ominus$,再分别探讨不同温度、不同分压下铁铝水化石榴石碳化反应的 $\Delta_r G, \Delta_r G$ 表达式见式(12).

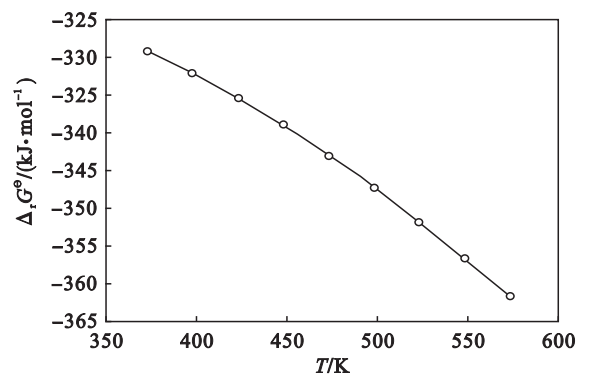


图2 不同温度下合成反应的 $\Delta_r G^\ominus$
Fig. 2 $\Delta_r G^\ominus$ of synthesis reaction at different temperatures

- 1) 碳化反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 计算. 根据表 1 中的热力学数据以及计算的铁铝水化石榴石的数据,求出不同温度下碳化反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 值,如表 2 所示.
- 2) 碳化反应随温度变化的 $\Delta_r G$ 计算. 碳化反应过程中,固相活度为 1,二氧化碳气相和水相因压力或温度的不同而改变 $RT\ln J$ 项,进而使整个反应的 $\Delta_r G$ 发生改变. 根据碳化反应条件,假设二氧化碳的分压为 1.0 MPa,计算铁铝水化石榴石在不同温度下碳化反应的 $\Delta_r G$ 值.

表 2 不同温度下碳化总反应的 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $RT\ln J$									
Table 2 $\Delta_r G^\ominus$ and $RT\ln J$ of carbonizing reaction at different temperatures									
变量	T/K								
	373	398	423	448	473	498	523	548	573
$\Delta_r G^\ominus$	-113.91	-107.80	-101.73	-95.66	-89.63	-83.62	-77.64	-71.67	-65.77
$RT\ln J$	-9.58	-3.89	1.69	7.20	12.65	18.05	23.42	28.77	34.13

2.2 铁铝水化石榴石合成与碳化反应

2.2.1 合成实验

合成实验条件:483 ~ 533 K 为合成温度,钙硅摩尔比 $n(\text{CaO}):n(\text{SiO}_2)$ 为 3:1.65,铁硅摩尔比 $n(\text{Fe}(\text{OH})_3)/n(\text{SiO}_2) = 1.2$,参考高铁一水硬铝石矿的铝硅比选定 $m(\text{A})/m(\text{S}) = 5.47$,母液 $c(\text{Na}_2\text{O}_k) = 240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\alpha_k = 3.1$,反应时间为 2 h,搅拌转速为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,不同温度下,合成产物 Fe_2O_3 质量分数为 19.05%,其物相分析如图 4 所示.

由图 4 可知,在合成温度范围内,合成的产物除了 $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$ 外,还存在有 $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ 相、 Fe_2O_3 相以及少量未反应的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 相. 由于所形成的铁铝水化石榴石相是由铁置换水化石榴石相中的铝而

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT\ln \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\ominus)^m}{(p_{\text{CO}_2}/p^\ominus)^n}.$$

(14)

设定二氧化碳分压为 1.0 MPa,水在不同温度下的饱和蒸汽压见文献[13],则式(14)中的 $RT\ln J$ 计算结果列于表 2 中. 根据表 2 的数据得出碳化总反应的 $\Delta_r G$ 值,如图 3 所示. 由图 3 可知,当碳化温度 373 ~ 573 K 时,铁铝水化石榴石碳化反应的 $\Delta_r G$ 小于零,在此温度范围内碳化反应均可进行;随着温度的升高碳化反应 $\Delta_r G$ 逐渐增大,表明温度升高不利于铁铝水化石榴石碳化分解.

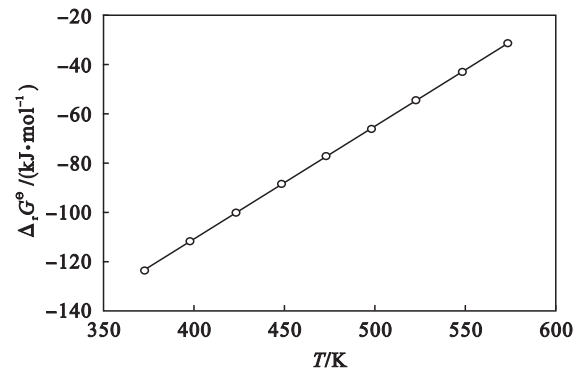


图3 不同温度碳化总反应的 $\Delta_r G$
Fig. 3 $\Delta_r G$ of carbonizing reaction at different temperatures

得,其置换系数铁铝比值难以准确控制;同时 XRD 分析卡片库中 $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$ 与 $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ 对应峰值非常接近,无法区分. 因此生成的铁铝水化石榴石相为 $\text{Ca}_3(\text{Fe}_{0.87}\text{Al}_{0.13})_2(\text{SiO}_4)_{1.65}(\text{OH})_{5.4}$ 与 $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$ 两相同时存在. 另外,随着合成温度的升高,超过 503 K,40°与 45°衍射峰出现裂缝,原因是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 取代 $[\text{OH}]^-$ 形成水化石榴石[14].

从图 4 可知,在 483 ~ 533 K 的温度范围内铁铝水化石榴石相均存在,说明在此温度范围内均可生成铁铝水化石榴石,与前文热力学分析结果一致. 因此,本文完全可以利用此条件下合成的铁铝水化石榴石考察其在“钙化-碳化-还原提铁”工艺过程中的行为.

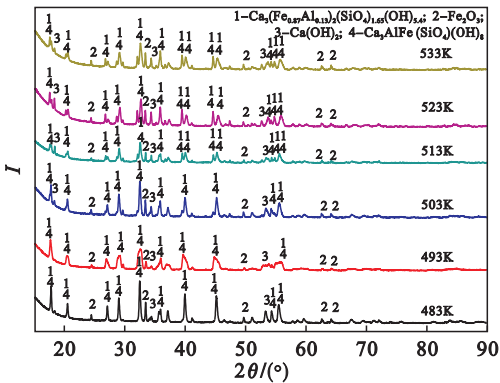


图 4 不同温度时合成产物物相分析
Fig. 4 XRD patterns of synthesized product at different temperatures

2.2.2 碳化实验

对不同温度下合成的铁铝水化石榴石进行碳分解,根据碳化反应的热力学结果,选取碳化温度为 393K;固定二氧化碳分压为 1.0 MPa,液固比为 10 : 1,反应时间为 2 h,搅拌速度为 300 r·min⁻¹,碳化后产物物相分析如图5所示.

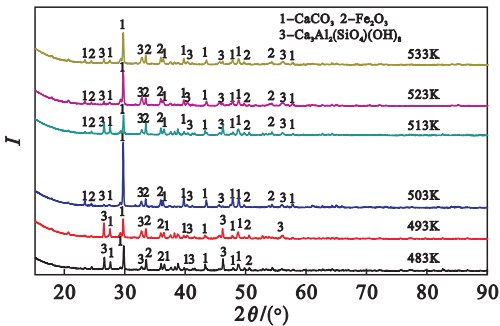
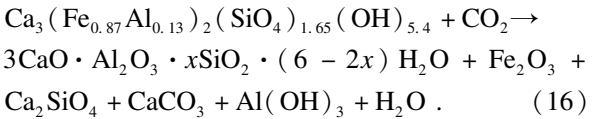
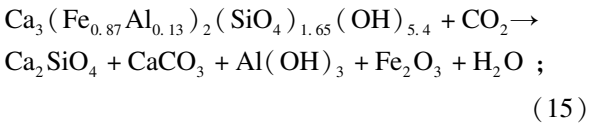


图 5 合成铁铝水化石榴石碳化分解渣的物相分析
Fig. 5 XRD patterns of carbonizing residue of andradite-grossular hydrogarnet synthesized

由图 5 可知,碳化渣中主要物相为碳酸钙、氧化铁以及少量水化石榴石相,铁铝水化石榴石相已不存在,证明不同温度合成的铁铝水化石榴石相经碳化处理后均被分解,实现铁铝的有效解离,有利于后续氧化铝和铁的提取. 然而从 X 衍射谱上并未发现 Al(OH)₃ 和硅酸钙相,可能因为其结晶不完善,难以显示其特征峰^[15];由此推断铁铝水化石榴石碳化过程发生的反应可能如下:



2.3 碳化尾渣溶铝及还原提铁的实验研究

铁铝水化石榴石经碳化处理后,铝铁得到有效解离,为进一步提取铝和铁,本文对碳化尾渣进行了溶铝实验和还原提铁实验.

2.3.1 溶铝实验

实验条件:溶铝温度为 333 K, $c(\text{Na}_2\text{O}_k) = 100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,液固比为 12:1,反应时间为 90 min,溶铝渣中各成分含量见表 3. 从表 3 可知,随着合成温度的升高,铁铝水化石榴石经碳化后的溶铝渣中铝硅质量比从 483 K 的 1.05 逐渐升高至 533 K 的 1.45;相应地,氧化铝溶出率从 483 K 的 52.70% 逐渐减小降低至 533 K 的 17.61%. 这表明,随着合成温度升高,生成的铁铝水化石榴石更加稳定,使其难以进一步碳分解. 因此在高铁一水硬铝石矿的钙化转型过程中,需要控制适宜的转型温度,既保证铝、硅、铁矿物能转型完全,又不致生成过于稳定的铝铁水化石榴石.

表 3 溶铝后渣中各成分质量分数
Table 3 Chemical composition of leaching residue

<i>T</i> /K	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	CO ₂	<i>m</i> (A)/ <i>m</i> (S)	溶出率(Al ₂ O ₃) %
483	<0.05	9.40	8.93	15.24	38.89	20.39	1.05	52.70
493	<0.05	12.30	9.11	11.64	39.63	16.35	1.35	37.21
503	<0.05	11.14	8.54	15.04	37.86	18.81	1.30	28.57
513	<0.05	11.62	8.69	14.73	38.71	15.99	1.34	22.09
523	<0.05	12.95	9.06	15.20	37.83	15.55	1.43	17.34
533	<0.05	13.16	9.09	15.28	36.85	16.46	1.45	17.61

2.3.2 还原提铁实验

实验条件:还原温度为 1 323 K,还原时间为 1 h,煤铁配比为 1:1,考察不同合成温度下的铁铝水化石榴石经碳化－溶铝后铁的还原效果,实验结果如图 6 所示.从图 6 结果可以看出,在合成温

度 483 ~ 533 K 内,溶铝后渣还原产物的铁还原率基本维持在 75% 左右,最高为 77.2% .

同时,对铁还原率最高的产物进行 XRD 物相分析,分析结果见图 7,还原产物主要物相为金属 Fe 相、氢氧化钙相和硅酸钙相. 还原产物经磁

选分离提铁后,剩余渣可作为水泥用原材料,实现高铁—水硬铝石矿资源的综合利用.

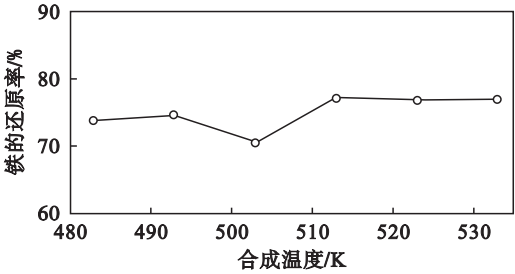


图 6 铁还原实验结果

Fig. 6 Experimental result of iron reduction

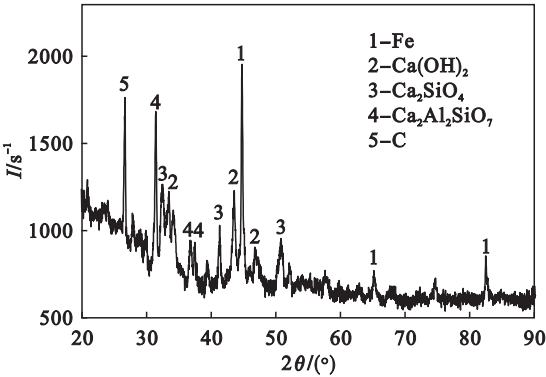


图 7 还原产物的物相分析结果

Fig. 7 Phase analysis result of reduction production

3 结 论

1) 在 483 ~ 533 K 的温度范围内,随着合成温度的升高,铁铝水化石榴石生成热力学优势更加明显,同时物相分析显示生成物以铁铝水化石榴石为主,性质相对稳定.

2) 碳化实验结果与碳化反应热力学分析相吻合,碳化过程中铁铝水化石榴石相可全部分解,铁与铝解离后完全进入三氧化铁相,同时存在碳酸钙相及少量的水化石榴石相.

3) 对碳化尾渣进行溶铝和还原提铁实验,其中 52.70% 的氧化铝可被提取;溶铝尾渣经煤粉还原后其铁还原率可达 77.2% .

参考文献:

[1] Liu W C, Yang J K, Xiao B. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2009, 93 : 220 – 231.

[2] 李光辉,董海刚,肖春梅. 高铁—水硬铝石矿的工艺矿物学及铝铁分离技术[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2006, 37(2) : 235 – 240.

(Li Guang-hui, Dong Hai-gang, Xiao Chun-mei. Mineralogy and separation of aluminum and iron from high ferrous bauxite [J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2006, 37(2) : 235 – 240.)

[3] 李卓宣. 高铁—水硬铝石型铝土矿中铝和铁的分离提取研究[D]. 长沙:中南大学, 2013 : 5 – 8.

(Li Zhuo-xuan. Research on extraction of iron and alumina from high-iron-content diasporite-type bauxite ore [D]. Changsha: Central South University, 2013 : 5 – 8.)

[4] 张延安,吕国志,刘燕,等. 一种铁铝共生矿中有价金属元素的综合利用方法: 103924074 A [P]. 2014 – 07 – 16.

(Zhang Ting-an, Lyu Guo-zhi, Liu Yan, et al. Comprehensive utilization of valuable metals from Fe-Al paragenous minerals: 103924074 A [P]. 2014 – 07 – 16.)

[5] Zhang T A, Lyu G Z, Zhu X F. Calcification-carbonation method for alumina production by using low-grade bauxite [C] // *Light Metals 2013 – 142nd Annual Meeting & Exhibition*. San Antonio: WILEY, 2013 : 233 – 238.

[6] Lyu G Z, Zhang T A, Zhu X F. Research on the phase transformation and separation performance in calcification-carbonation method for alumina production [C] // *Light Metals 2013 – 142nd Annual Meeting & Exhibition*. San Antonio: WILEY, 2013 : 245 – 250.

[7] 北京矿冶研究总院分析室. 矿石及有色金属分析手册 [M]. 北京:冶金工业出版社, 1989 : 96 – 97.

(Beijing General Research Institute of Mining. Ore and non-ferrous metal analysis handbook [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1989 : 96 – 97.)

[8] Pan X L, Yu H Y, Tu G F. Reduction of alkalinity in bauxite residue during Bayer digestion in high-ferrite diasporic bauxite [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 151 : 98 – 106.

[9] Zhang R, Zheng S L, Ma S H, et al. Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189 : 827 – 835.

[10] Li X H, Gu S Q, Yin Z L, et al. Regulating the digestion of high silica bauxite with calcium ferrite addition [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104 : 313 – 316.

[11] 温元凯,邵俊,陈德伟. 含氧酸盐矿物生成自由能的计算 [J]. *地质科学*, 1978(4) : 348 – 357.

(Wen Yuan-kai, Shao Jun, Chen De-wei. Calculation of standard free energies of formation of oxacid salt minerals [J]. *Scientia Geologica Sinica*, 1978(4) : 348 – 357.)

[12] 杨显万,何蔼平,袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册 [M]. 北京:冶金出版社, 1983.

(Yang Xian-wan, He Ai-ping, Yuan Bao-zhou. Calculation handbook of thermodynamics data in high temperature aqueous solution [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1983.)

[13] Speight J. Lange’s handbook of chemistry [M]. New York: McGRAWHILL, 2004 : 1224 – 1226.

[14] Jappy T G, Glasser F P. Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet $Ca_3Al_2Si_{3-x}O_{12-4x}(OH)_{4x}$ [J]. *Advances in Cement Research*, 1992, 4(1) : 1 – 8.

[15] 郑洁. 钠硅渣中氧化钠和氧化铝回收的基础研究 [D]. 长沙:中南大学, 2012 : 37 – 38.

(Zheng Jie. The basic research of recovering sodium oxide and alumina from sodium aluminosilicate hydrate [D]. Changsha: Central South University, 2012 : 37 – 38.)