

氧化钙对高铁铝土矿烧结-分选效果的影响

袁致涛, 方萍, 张松, 李丽匣

(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 采用还原烧结-磁选法处理高铁铝土矿, 考察了氧化钙对烧结及烧结产品铝铁分离效果的影响, 借助于X射线衍射仪、扫描电子显微镜, 研究了不同氧化钙用量下还原烧结产品的物相组成及微观特性。结果表明, 当氧化钙的质量分数为70%时, 烧结物料的金属化率达到了93.95%, 磁选精矿中铁的质量分数为83.10%, 富铝渣的 Al_2O_3 浸出率为61.14%, CaO 分别与 Al_2O_3 和 SiO_2 全部生成了 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ca_2SiO_2 , 铁元素得到较好的还原, 同时非铁物质能够与铁颗粒分离。

关 键 词: 高铁铝土矿; 氧化钙; 还原焙烧; 烧结; 磁选

中图分类号: TD 927

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2015)04-0585-05

Effects of Calcium Oxide on Sintering-Separation of High Iron-Bearing Bauxite

YUAN Zhi-tao, FANG Ping, ZHANG Song, LI Li-xia

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: dyuanyanzhit@163.com)

Abstract: Reduction sintering - magnetic separation process was adopted to deal with high iron-bearing bauxite. The effects of calcium oxide on sintering and Al-Fe separation effect of sintering product were analyzed. Components and microstructure of the reduced sintering product added different dosage of calcium oxide were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscope. The results showed that metallization rate of sintering product reached 93.95%, the mass fraction of Fe in the magnetic concentrate was 83.10% and Al_2O_3 leaching rate of rich aluminum slag increased to 61.14% when the mass fraction of calcium oxide is 70%. CaO could completely react with Al_2O_3 and SiO_2 to produce $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ and Ca_2SiO_2 , respectively, while Fe element was well reduced to iron which can be well separated from non-ferrous gangues by the magnetic separation.

Key words: high iron-bearing bauxite; calcium oxide; reduction roasting; sinter; magnetic separation

随着我国工业化的快速发展,对铁和铝等原材料的需求量增大,我国高铁铝土矿超过15亿t,合理利用高铁铝土矿对缓解我国铁矿石和铝土矿供需紧张的局面具有重要意义^[1]。目前国内外对高铁铝土矿的选矿工艺主要有浮选、磁选、电选、重选、生物法^[2-4]及生物-浮选联合法^[5-7]等,高铁铝土矿中铁矿物、铝矿物和硅矿物间嵌布关系复杂,采用传统工艺很难获得满意的分选指标,而拜耳-赤泥磁化焙烧法因赤泥中含铁量较

大,沉降非常困难,影响生产的正常进行。烧结法虽然能耗较拜耳法高,但是处理高铁铝土矿效果很好。本文采用还原烧结-弱磁分选法处理高铁铝土矿。在高铁铝土矿还原烧结过程中,氧化钙的质量分数对烧结效果具有很大的影响^[8]。本文以四川某高铁铝土矿为试验原料,研究烧结过程中氧化钙的质量分数对铝铁分离效果的影响。考察添加氧化钙时烧结物料的金属化率、铝铁分离效果及铝元素的存在状态,获得氧化钙适宜的质量分数,并

研究氧化钙在还原烧结过程中的作用机制。

1 试验原料及方法

试验原料为四川绵阳地区高铁铝土矿,矿样经两段颚式破碎机,一段对辊破碎机闭路破碎至 -2 mm 。原矿主要矿物组成(质量分数,%)为赤铁矿 18.50,褐铁矿 13.86,磁铁矿 0.13,黄铁矿 0.03,三水铝石 53.22,胶铝矿 3.31,高岭土 3.85,石英 7.10。试验所用的氧化钙和碳酸钠为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

取高铁铝土矿矿样 30 g,加入一定量的煤粉和氧化钙,充分混匀后放入 100 mL 的陶瓷坩埚中,将陶瓷坩埚放入高温烧结炉中进行烧结试验。烧结试验结束后,取样化验烧结产物的 TFe(全铁)、MFe(磁性铁),计算还原物料的金属化率。借助于 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM),研究还原物料的物相组成和微观结构。

将还原烧结物料在振动研磨机中研磨,然后进行磁选管分选,将磁选精矿和尾矿分别称重,计算精矿和尾矿中 TFe 和 Al_2O_3 的质量分数,分析铝铁分离效果并计算铁回收率。称取 10 g 磁选尾矿(富铝渣)置于烧杯中,添加 200 mL 质量浓度为 $120\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 溶液,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温加热磁力搅拌器中搅拌溶出 80 min。使用真空泵过滤溶出液,将滤渣称重、化验,计算 Al_2O_3 的质量分数和浸出率。

2 试验结果与讨论

2.1 氧化钙对高铁铝土矿烧结效果的影响

控制箱式高温烧结炉还原温度为 $1\text{ }350\text{ }^\circ\text{C}$,还原时间为 60 min,矿石粒度为 $0\sim 0.18\text{ mm}$,配碳系数(煤粉中碳和铁氧化物中氧的物质量之比)为 2.0,分别在氧化钙的质量分数为 0,25%,50%,60%,70%,80% 时进行还原烧结试验。氧化钙对还原烧结物料金属化率的影响如图 1 所示。

由图 1 可见,随着氧化钙的质量分数的增加,金属化率呈上升趋势,当氧化钙的质量分数大于 50% 时,金属化率趋于稳定,氧化钙的质量分数继续增加到 80% 时,金属化率为 94.28%。

2.2 氧化钙对烧结产品铝铁分离效果的影响

分别称取 20 g 不同的质量分数的氧化钙烧结产品,采用振动研磨机磨矿,磁选管磁选,考察氧化钙对还原烧结物料磁选效果的影响。固定试验条件为:振动研磨机粉磨 1 min,磁场强度为

60 kA/m。对还原烧结物料的磁选产品称重、化验、并计算回收率。氧化钙对还原烧结物料磁选效果的影响如图 2 所示。

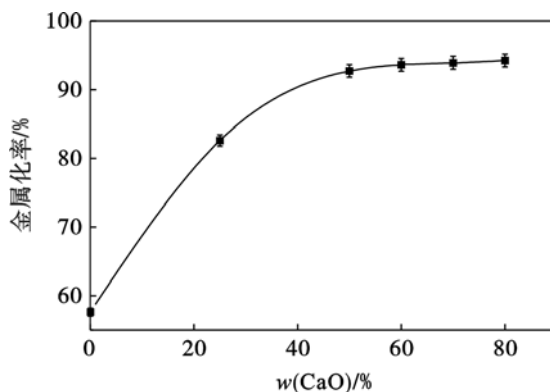


图 1 氧化钙对还原烧结物料金属化率的影响

Fig. 1 Effect of CaO on metallization rate

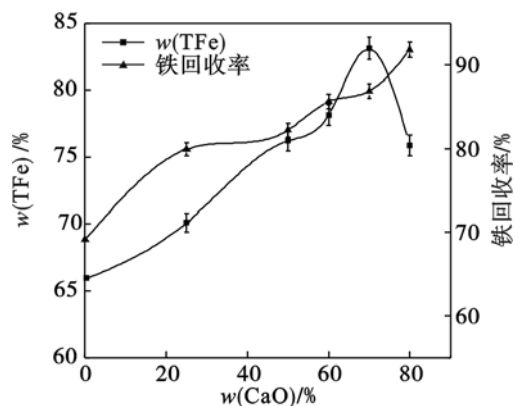


图 2 氧化钙对烧结产品磁选效果的影响

Fig. 2 Effect of CaO on magnetic separation of sintered products

由图 2 可知,随着氧化钙质量分数的增加,磁选精矿铁的质量分数先增加后减少,在氧化钙的质量分数为 70% 时达到最大值 83.10%;而磁选回收率不断提高,在氧化钙的质量分数为 80% 时,磁选回收率达最大值 91.80%。对还原烧结物料的磁选尾矿(富铝渣)进行 Al_2O_3 浸出实验,结果如图 3 所示。

图 3 表明,在氧化钙的质量分数大于 25% 时, Al_2O_3 开始浸出并且浸出率逐渐增加。在氧化钙的质量分数为 70%~80% 时, Al_2O_3 浸出率增加缓慢,浸出率由 61.14% 达到最大值 63.71%。

分别测定高铁铝土矿烧结物料的磁选精矿中 Al_2O_3 的质量分数和富铝渣中 TFe 的质量分数,获得氧化钙影响高铁铝土矿铝铁分离效果的规律,结果如图 4 所示。

图 4 表明,不添加氧化钙时,铝铁分离效果不明显。随着氧化钙的质量分数的不断增加,富铝渣中 TFe 的质量分数和磁选铁精矿中 Al_2O_3 的质

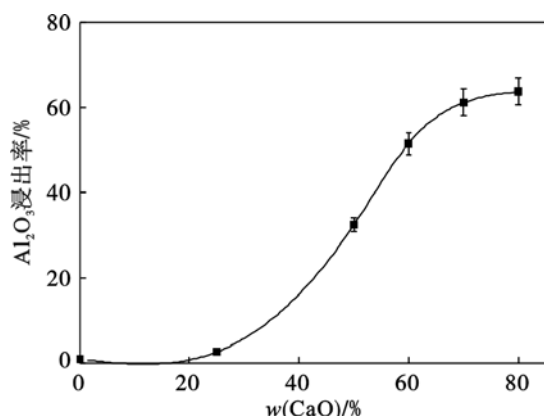


图3 氧化钙对富铝渣浸出率的影响

Fig. 3 Effect of CaO on leaching rate of high Al-bearing slag

量分数均不断降低,铝铁逐渐分离. 氧化钙的质量分数达到 70% 时,富铝渣中 TFe 的质量分数为 2.10%,铁精矿中 Al_2O_3 的质量分数达到最小值为 2.99%,铝铁分离效果较好. 当氧化钙的质量分数继续增加时,烧结产品胶结性增加,磁选环境恶化,导致磁选精矿中 Al_2O_3 的质量分数增加. 因此,确定适宜的氧化钙质量分数为70%,金属化

率为 93.95%,磁选精矿中铁的质量分数为 83.10%,相比于深度还原的金属化率 86.81%^[9] 和常规选矿的铁的质量分数 56%^[10] 的指标有较大幅度提高.

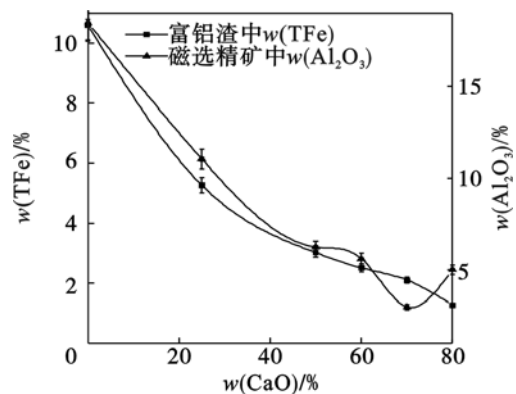


图4 氧化钙对还原烧结物料铝铁分离效果的影响

Fig. 4 Effect of CaO on separation efficiency of Fe and Al for sintered products

2.3 烧结产品的物相组成及微观结构

对还原烧结产品进行 X 射线衍射分析,结果如图 5 所示.

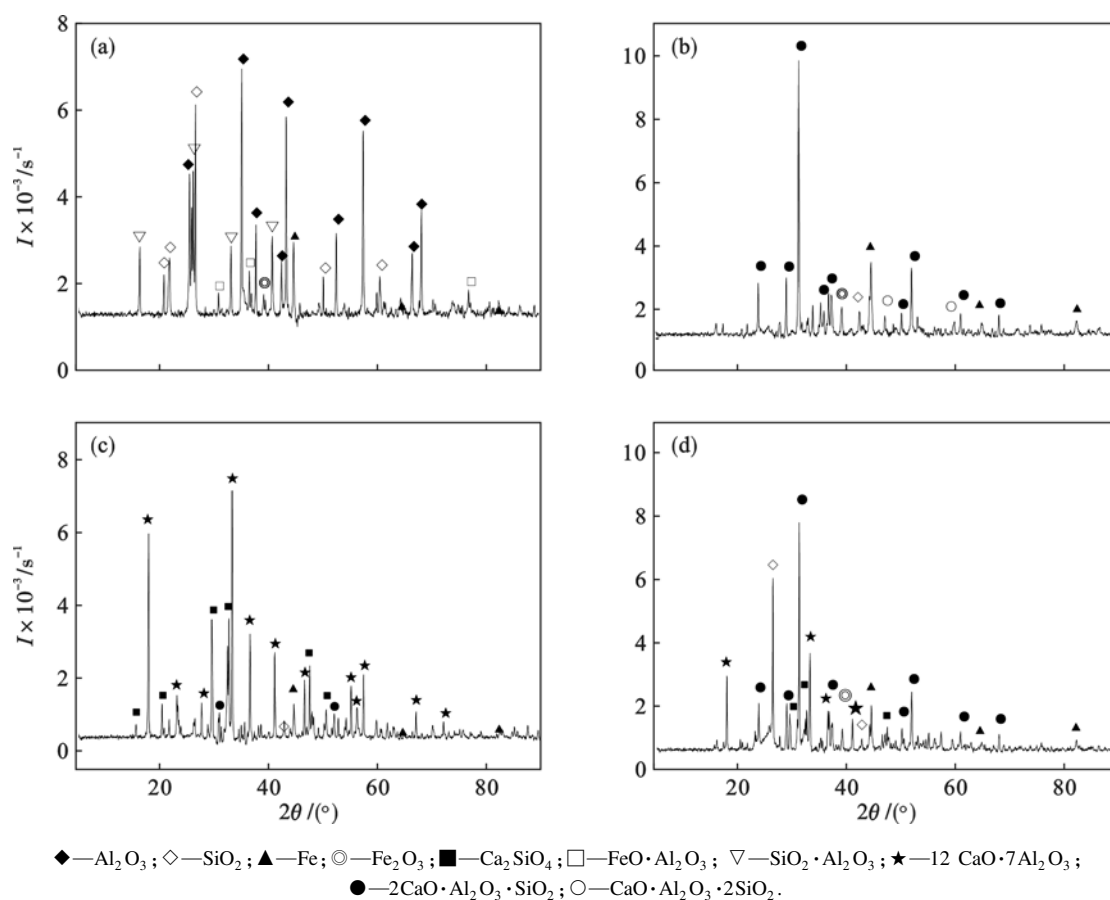


图5 烧结物料 XRD 分析图谱

Fig. 5 XRD patterns of sintered products

(a)—无添加; (b)—25% CaO; (c)—50% CaO; (d)—70% CaO.

由图 5a 知, 烧结物料中主要的物相为 Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 仅有微弱的金属铁衍射峰. 在此烧结温度下, 失水后的高铁铝土矿中大部分 Al_2O_3 , SiO_2 并没有发生反应, 部分 Al_2O_3 , SiO_2 反应生成 $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. 在还原气氛下铁氧化物失氧, 生成金属铁, 但是由于在铁氧化还原过程中, 会出现极为活泼的 FeO , 同时矿石中铁铝矿物嵌布紧密, 因此生成了一些 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, 此外还有少量没有被还原.

由图 5b 知, 氧化钙碱性较高, Al_2O_3 , SiO_2 都是酸性物质, 大部分 Al_2O_3 , SiO_2 和 CaO 结合生成 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 铁的还

原环境得到改善. 当氧化钙的质量分数增加到 50% 以后, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 衍射峰减弱(图 5c), 出现 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ca_2SiO_2 衍射峰, 进一步改善了铁的还原环境, 同时促进了铝铁分离效果. 当氧化钙的质量分数为 70% 时, Al_2O_3 基本上全部与 CaO 结合生成了 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, 而 SiO_2 与 CaO 结合成 Ca_2SiO_2 (图 5d).

图 6 为高铁铝土矿还原烧结产品显微图像, 在背散射电子成像下, 高铁铝土矿还原烧结物料中的金属铁粒比较亮, 其他物质较暗.

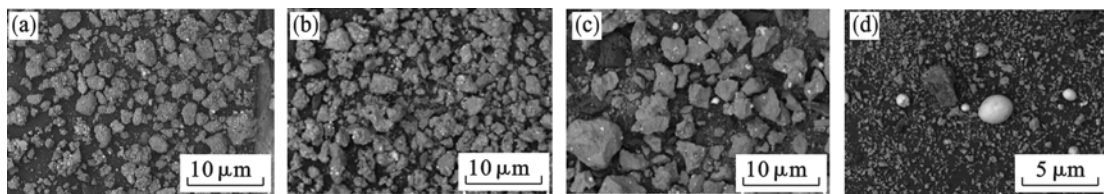


图 6 烧结产品的扫描电镜图像

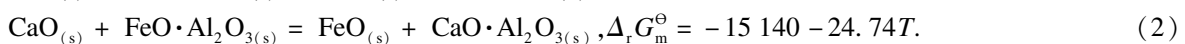
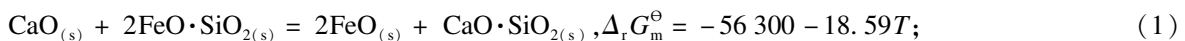
Fig. 6 SEM images of sintered products

(a)—无添加; (b)—25% CaO ; (c)—50% CaO ; (d)—70% CaO .

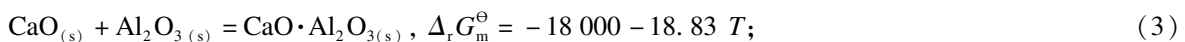
图 6a 表明, 无氧化钙添加时, 物料中的亮点和单个亮点的面积都较小, 说明铁氧化物还原得不够充分, 而且, 铁颗粒长大的趋势也不明显; 图 6b 中, 氧化钙的质量分数为 25% 时铁颗粒的亮点增多, 金属化率增加; 图 6c 表明, 氧化钙的质量分数为 50% 时, 亮点面积变大, 铁颗粒开始聚集长大, 同时, 随着氧化钙的质量分数增加, 开始有新的熔点较低的物质生成, 在还原烧结过程中处于微熔状态, 更加有利于铁氧化物的还原和铁颗粒的长大; 在图 6d 中, 氧化钙的质量分数为 70% 时, 铁元素得到较好的还原, 达到可以磁选回收的条件, 同时非铁物质生成能产生自粉现象的物质, 很好地和铁颗粒分离.

2.4 还原烧结过程的热力学分析

无氧化钙添加的还原烧结过程中, 高铁铝土



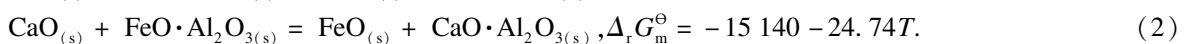
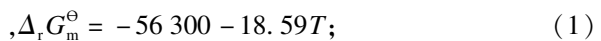
在烧结温度范围内, 式(1)~式(2)反应的吉布斯自由能均为负值, 而且随温度增加而减小, 说明反应向生成 FeO 和 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的方向进行. 置换出的 FeO 在还原环境下进一步被还原, 从而消除了含铁铝硅酸盐对铁氧化物还原的消极影响. 因此随着氧化钙质量分数的增加, 铁氧化物的金属化率不断增加, 铝铁分离效果逐渐



矿还原脱水后的主要化学成分为 Al_2O_3 , Fe_2O_3 和 SiO_2 . 热力学计算表明^[11], Al_2O_3 与 SiO_2 反应可生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 和 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

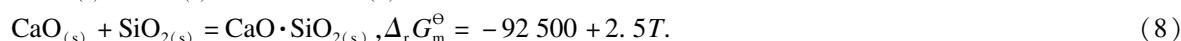
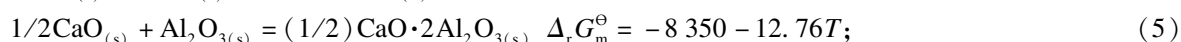
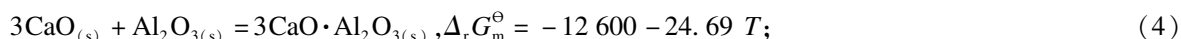
低温时 Al_2O_3 不会与 Fe_2O_3 直接发生反应, 温度高于 570 °C 时, 高价铁氧化物还原必须经过 FeO 阶段^[11], Fe_2O_3 在还原过程中产生的 FeO 与 Al_2O_3 和 SiO_2 分别发生反应, 生成 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$.

无氧化钙添加时, 在 200 ~ 1 800 K 的吉布斯自由能小于 0, 即上述反应都有可能发生. 如图 5 所示, 烧结后的物料中存在 $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 衍射峰. 此时铁氧化物的金属化率不高, 氧化铝溶出率很低, 铝铁分离效果很差. 在添加氧化钙的还原烧结过程中, 还原物料体系发生变化, 发生的反应为

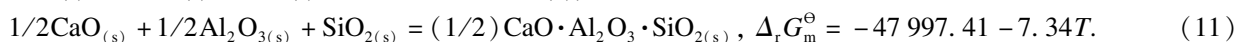
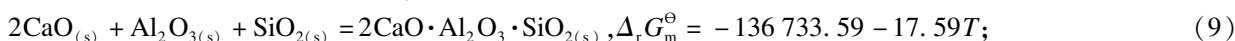


改善.

高铁铝土矿还原烧结过程添加氧化钙以后, 除了少量的 Al_2O_3 , SiO_2 在还原过程中由 CaO 置换出, 大部分处在 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 三元体系中. 体系中各组分的质量分数不同, 生成的结合物也不同. CaO 与 Al_2O_3 发生的反应见式(3)~式(5), CaO 与 SiO_2 发生的反应见式(6)~式(8).



式(9)~(11)为 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 三者之间发生的反应:



式(3)~式(11)的吉布斯自由能在还原烧结阶段都是负值,反应均有可能发生,高铁铝土矿还原烧结过程中产生的物相比较为复杂.然而在还原烧结温度区间内,各反应的吉布斯自由能差别较大,即在此环境下各反应进行的程度不同.无氧化钙添加时生成了 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. 添加氧化钙后,式(1)~式(11)均有可能进行.氧化钙的质量分数不同,各反应所需的吉布斯自由能不同,使得各反应进行的程度不同,反应平衡后组分也不同.

三元体系含铝化合物中的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 易溶解在 Na_2CO_3 溶液中, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 在 Na_2CO_3 溶液中有一定的溶解性, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 次之,其他化合物难溶于 Na_2CO_3 溶液.在 SiO_2 的化合物中, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在碳酸钠溶液中最为稳定, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 随温度的变化要发生多晶转变,即高温型 α , 中温型 α' , 介稳型(单变型) β 及低温型 γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的几种晶型.在碳酸钠溶液中的化学活性 α' 最强, β 次之, γ 最差.这说明 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 是最佳的烧结产物.

3 结 论

1) 随着氧化钙质量分数的增加,还原烧结产品的金属化率增加,磁选铁精矿的质量分数先增加后降低,磁选回收率增加,富铝渣的浸出率也不断增加.在 CaO 的质量分数为 70% 时,烧结物料中磁选精矿铁的质量分数达到 83.10%, Al_2O_3 浸出率达到 61.14%, 铝铁分离效果最好.

2) 未添加氧化钙时,烧结料间大部分 SiO_2 , Al_2O_3 未发生反应,仅有少量的铁氧化物生成.随着氧化钙质量分数的增加,铁的还原环境不断改善,当氧化钙的质量分数为 70% 时, CaO 分别与 Al_2O_3 和 SiO_2 全部生成了 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 Ca_2SiO_2 , 铁元素得到较好的还原,同时非铁物质能够与铁颗粒分离.

3) 添加一定量氧化钙后,由于吉布斯反应自由能不同,生成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 的反应进行的程度降低,促进了铁氧化物的还原,同时 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 等利于铝铁分离的物质也达到最大程度的生成.

参考文献:

- [1] 袁致涛,张松,李丽匣,等.我国高铁铝土矿铝铁分离技术现状[J].金属矿山,2013(9):100-103.
(Yuan Zhi-tao, Zhang Song, Li Li-xia, et al. Research status on ferrous and aluminum separation of high-Fe bauxite in China [J]. *Metal Mine*, 2013(9):100-103.)
- [2] Deo N, Natarajan K A. Studies on interaction of panibacillus polymyxa with iron ore minerals in reaction to beneficiation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1998, 55(1):41-60.
- [3] Natarajan K A, Doe N. Role of bacterial interaction and bioreagents in iron ore flotation [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 62(1):143-157.
- [4] Deo N, Natarajan K A. Role of corundum-adapted strains of bacillus polymyxa in the separation of hematite and alumina [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1999, 16(4):29-34.
- [5] Anand P, Modak J M, Natarajan K A. Biobeneficiation of bauxite using bacillus polymyxa; calcium and iron removal [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1996, 48(1):51-60.
- [6] Natarajan K A, Modak J M, Anand P. Some microbiological aspects of bauxite mineralization and beneficiation [J]. *Minerals and Metallurgical Processing*, 1997, 14(2):47-53.
- [7] Chaudhury G R, Das R P. Biological removal of iron from China clay [J]. *Erzmetall*, 1990, 43(5):210-212.
- [8] 毕诗文,于海燕.氧化铝生产工艺[M].北京:化学工业出版社,2006:1-327.
(Bi Shi-wen, Yu Hai-yan. The production process of alumina [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:1-327.)
- [9] 高文义.吉林临江羚羊铁矿石分选基础研究[D].沈阳:东北大学,2009.
(Gao Wen-yi. Fundamental research on separation of Jilin Linjiang Lingyang iron ore [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009.)
- [10] 魏党生.高铁铝土矿综合利用工艺研究[J].有色金属:选矿部分,2008(6):14-18.
(Wei Dang-sheng. Study on all-around utilization of high iron-aluminum ore [J]. *Nonferrous Metals: Mineral Processing Section*, 2008(6):14-18.)
- [11] Grymek J. Complex production of aluminum oxide and iron from laterite raw materials applying the calcium aluminates polymorphism [J]. *Light Metals*, 1985:87-99.