

三水铝石矿机械活化性能及其动力学

吕国志, 张延安, 柯贤耀, 张伟光

(东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 分析了机械活化作用下铝土矿的溶出特点, 考察了溶出温度、溶出时间及机械活化转速等对铝土矿直接溶出与机械活化溶出性能效果的影响, 并探讨了该过程控制步骤的转化规律. 研究表明: 机械活化作用可有效降低三水铝石型铝土矿的溶出温度及溶出时间, 放宽给矿粒度, 在装球量为 30%, 钢弹转速为 100 r/min, 料球质量比为 1.2:1, 溶出温度为 150 ℃, 溶出时间为 40 min 的条件下, 矿物中氧化铝的实际溶出率可达 85% 以上; 机械活化作用可大幅度降低扩散控制对三水铝石矿溶出过程的影响.

关 键 词: 机械活化; 三水铝石矿; 溶出性能; 动力学; 控制步骤

中图分类号: TF 111

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)04-0512-05

Influence of Mechanical Activation on Digestion Performance of Hydrargillite

LYU Guo-zhi, ZHANG Ting-an, KE Xian-yao, ZHANG Wei-guang

(Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: ZHANG Ting-an, E-mail: zta2000@163.net)

Abstract: The digestion behavior of alumina from the hydrargillite by the mechanical activation digestion method was investigated. The effects of the mechanical activation stirring speed, digestion temperature and time on the digestion performance of the hydrargillite were examined, and the transformation rules of the process control procedures were also discussed. The results indicated that the mechanical activation effectively reduced the digestion temperature and time of the hydrargillite, and also relaxed the range of raw material sizes. The actual digestion rate of alumina from the hydrargillite reached over 85% under the conditions with digestion temperature of 150 ℃, the digestion time of 40 min, the stirring speed of 100 r/min, the ball addition ratio of 30% and the mass ratio of balls to the hydrargillite of 1.2:1. The mechanical activation can greatly reduce the effect of diffusion control on digestion processes of the hydrargillite.

Key words: mechanical activation; hydrargillite; digestion performance; kinetics; control step

我国是铝工业大国, 截止 2013 年, 中国的氧化铝总产量已达到 4 000 万 t 左右, 居世界首位. 我国铝土矿资源丰富, 但是优质的铝土矿储量并不大, 绝大部分 (>95%) 为高硅、高铝、低铁的一水硬铝石型铝土矿, 主要分布在河南、广西、山西、贵州及山东等省^[1-2]. 随着我国铝土矿资源的日益匮乏, 越来越多的氧化铝生产企业使用进口的三水铝石矿作为氧化铝生产过程的原料, 该类资源在氧化铝工业中的使用比例已超过 40%, 如何

高效利用该类资源已成为氧化铝生产企业的研究热点^[3-5].

我国进口的三水铝石矿资源多来自印度尼西亚或澳大利亚, 其中印度尼西亚的三水铝石矿的品位相对较低, 矿石中氧化铝与氧化硅质量比多在 4~6 之间, 而澳大利亚进口铝石矿的品位相对较高, 但运输等成本也比较高. 在使用中低品位三水铝石矿生产氧化铝时, 由于矿物中多存在石英等杂质相, 会增加磨矿过程的难度, 因此采用该类

收稿日期: 2015-03-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (U1202274, 51004033); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (N140204015); 辽宁省教育厅规划项目 (L2014096).

作者简介: 吕国志 (1981-), 男, 辽宁沈阳人, 东北大学副教授, 博士; 张延安 (1960-), 男, 河南周口人, 东北大学教授, 博士生导师.

原料通常不会将矿物的粒度降到很低的标准,这也会造成铝土矿中氧化铝溶出效率降低。

在针对难处理矿物的活化研究中,机械活化是一种常用的手段,如文献[6]在相关研究中采用机械活化预处理的方式处理锌渣并取得了良好的效果;文献[7-8]就三水铝石矿机械活化预处理过程参数与溶出性能的关系进行了探讨。现有的研究多针对机械活化和溶出过程之间的关系进行研究^[9-10]。本文针对我国氧化铝工业生产的现状及铝土矿溶出过程的反应特点,围绕机械活化-均相溶出过程中球磨转速、溶出温度及时间等参数对铝土矿溶出效果的影响及动力学进行探讨,为该技术在氧化铝生产中的应用提供理论依据。

1 实 验

1.1 原料

实验采用国内某氧化铝生产企业进口的三水铝石矿为主要原料,该矿物的物相组成和成分分析如表 1 及图 1 所示,其中矿物物相使用荷兰帕纳克公司 PW3040/60 型 X 射线衍射仪(铜靶)分析,2θ=5°~90°,扫描速率为 7°/s。

表 1 三水铝石矿的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical compositions of hydrargillite %

Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	灼减
38.51	18.58	19.26	1.09	0.05	0.08	22.20

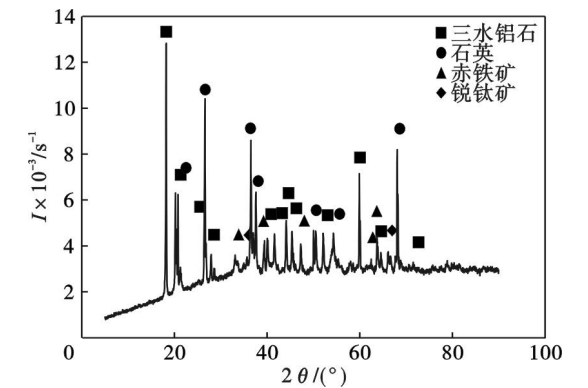


图 1 三水铝石矿物相分析
Fig. 1 XRD patterns of hydrargillite

由表 1 及图 1 可知,铝土矿矿相中主要成分为三水铝石(Al₂O₃·3H₂O),另外还有一定量的石英(SiO₂)、赤铁矿(Fe₂O₃)、锐钛矿(TiO₂)。

溶出实验采用的循环母液为国内某铝厂的种分母液和氢氧化钠(分析纯)及氢氧化铝(分析

纯)配制而成,其中苛性碱质量浓度(以氧化钠浓度计)为 160 g/L,母液中氧化钠与氧化铝的物质的量的比为 2.996。

1.2 机械活化溶出性能实验

1) 实验装置:采用自制的机械活化溶出装置进行溶出性能实验,设备如图 2 所示,该装置外部为厚保温箱体结构,内部设置 6 个溶出钢弹,采用空气加热。根据实验设定的溶出条件,将配制好的矿浆和钢球(直接溶出过程不加钢球)装入反应钢弹中,加盖密封,其中钢弹直径为 0.1 m,钢球的加入量按质量比大球(直径 20 mm):中球(直径 8~12 mm):小球(直径 3~7 mm)=2:3:5。接通均相反应釜电源开始加热,到达预设温度后,设定转速开始机械活化溶出,按自身实验要求控制保温时间,完成实验规定时间的浸出过程。浸出结束后,将钢弹放到冷却水中进行冷却后,打开釜盖取出溶出液进行固液分离。根据浸出液中氧化铝质量浓度及体积确定氧化铝溶出率,其计算公式为

$$\eta = \frac{(\rho_d - \rho_m)V}{m \times w} \times 100\% \quad (1)$$

式中:η 为氧化铝绝对溶出率,%;ρ_d 为溶出后母液中氧化铝的质量浓度,g/L;ρ_m 为溶出前母液中氧化铝的质量浓度,g/L;V 为溶出母液总体积,L;m 为矿石质量,g;w 为矿石中氧化铝的质量分数,%。



图 2 均相溶出反应釜
Fig. 2 Balanced ball milling reaction kettle

2 结果与讨论

2.1 球磨转速的确定

在机械活化溶出过程中,探索机械活化转速与溶出效果的关系是确定适宜的溶出参数的先决条件。在溶出温度为 150 ℃,溶出时间为 30 min,

初始矿物粒度为 -1 mm , 母液中氧化钠与氧化铝的物质的量的比为 2.996, 装球量 30% 的条件下, 机械活化转速对矿物中氧化铝溶出效果的影响如图 3 所示。

机械活化溶出过程中, 转速对矿石溶出效果有很大影响, 当转速由小到大时, 其溶出率先升高后降低, 在转速为 100 r/min 时达到最高。转速对溶出过程影响呈现波动状态的原因在于不同的转速下钢球的运动状态有较大区别。

1) 球磨机转速较低时, 球和物料沿筒体上升至一定角度后滚下, 称为泻落。摩擦作用是该状态下的主要破碎作用力, 如图 4a 所示。

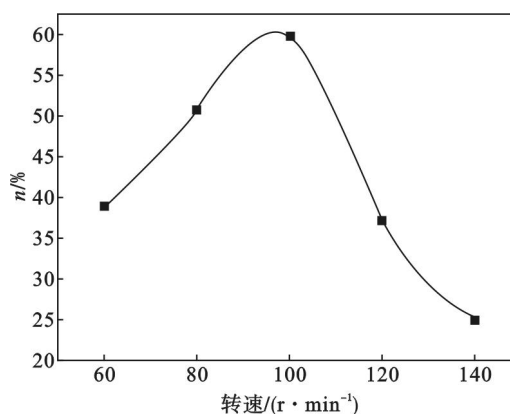


图 3 转速对溶出效果的影响

Fig. 3 Effect of rotate speed on digestion rate

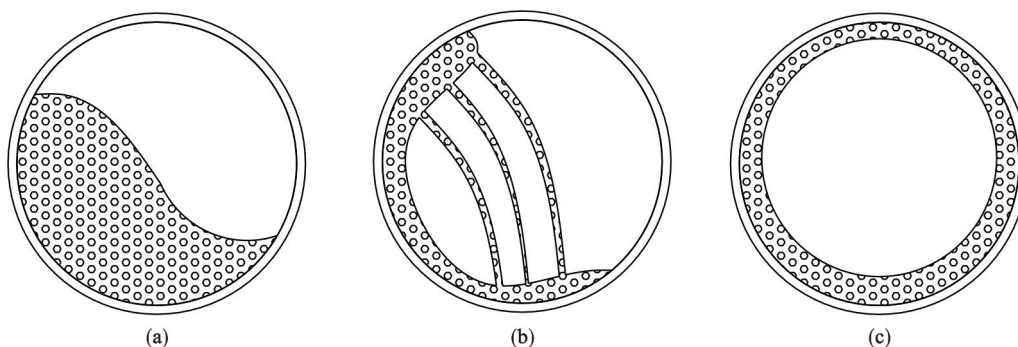


图 4 不同转速下的球磨运动状态

Fig. 4 Different moving states of balls in mill

(a) — 泻落; (b) — 抛落; (c) — 回转。

2) 球磨机转速较高时, 球在离心力的作用下, 随着筒体上升的高度较大, 然后在重力作用下下落, 称为抛落。这时物料不仅存在摩擦作用, 而且存在球落下时的冲击作用, 这也是比较理想的破碎状态, 如图 4b 所示。

3) 球磨机转速进一步提高, 当离心力超过球的重力时, 靠筒壁与筒体一起回转, 此时球对物料的粉碎作用将停止, 这时转速称为临界转速, 如图 4c 所示。

2.2 溶出温度和时间对溶出过程的影响

在确定了适宜的机械活化转速后, 进一步考察溶出温度及时间对三水铝石矿机械活化溶出效果的影响。在溶出时间为 30 min, 初始矿物粒度为 -1 mm , 母液中氧化钠与氧化铝的物质的量的比为 2.996, 溶出温度对溶出效果的影响如图 5 所示。

在相同温度和相同溶出时间对比实验中, 球磨溶出的溶出率比不加球的溶出率高 5% ~ 7%。对比实验表明: 当溶出时间为 30 min 时, 球磨溶出在 $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ 达到 78% 以上的溶出率, 而不加球的情况下需要在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才能达到该溶出率。机械活化作用可以有效降低三水铝石矿的溶出温度。

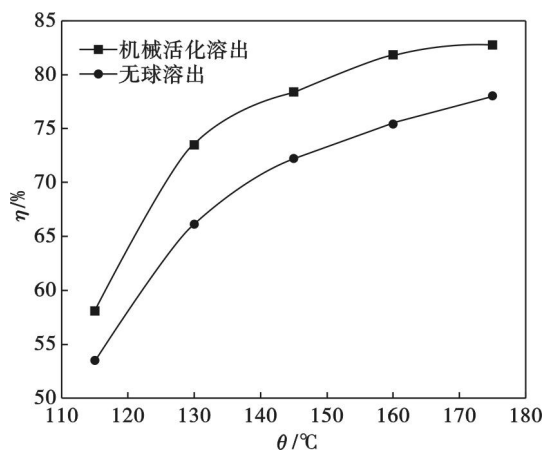


图 5 溶出温度对溶出效果的影响

Fig. 5 Effects of temperature on digestion process

在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 装球量为 30%, 初始矿物粒度为 -1 mm , 母液中氧化钠与氧化铝的物质的量的比为 2.996 的条件下, 溶出时间对溶出过程的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 在同一温度下, 球磨溶出在 40 min 时, 矿物中氧化铝溶出率可达 89.67%, 而达到该溶出率不加钢球时所需时间为 60 min, 所以整个溶出速率快速得到提升。另一方面, 工业上以该类矿石为原料的生产过程多采用

-0.5 mm的给矿粒度^[2],因此机械活化作用可以在一定程度上放宽给矿粒度。

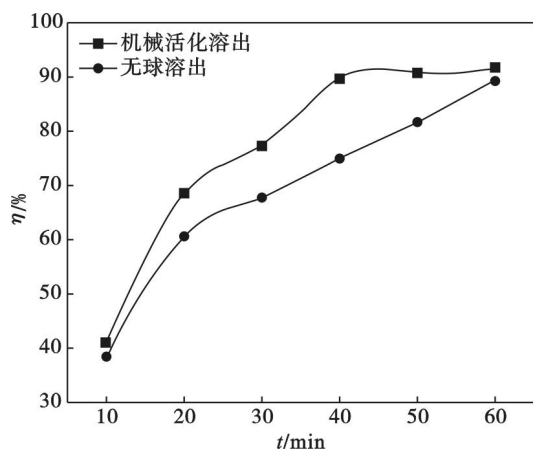
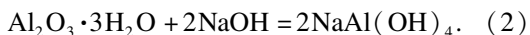


图6 溶出时间对溶出效果的影响

Fig. 6 Effects of time on digestion process

对溶出过程控制步骤进行进一步分析,三水铝石矿溶出过程的反应为



由于溶液中除氢氧化钠外,还存在一定浓度的氧化铝,因此对溶出过程的反应状态进行以下假定:

1) 该矿物表面疏松多孔,且有球磨的磨细和强烈搅拌作用,故扩散不是该反应的控制步骤,化学反应为该溶出过程的控制步骤。

2) 溶出过程中起作用的只是游离的那部分 OH^- ,而与氧化铝结合成 AlO_2^- 的那部分氢氧根离子不起溶出氧化铝的作用。

3) 矿物虽非球形,但矿物各维度上的尺寸基本一致,因此可参考球形矿物溶出过程的相关计算模型。

基于上述假设,该过程的动力学方程为

$$1 - (1 - \eta)^{1/3} = kt \quad (3)$$

针对图6中的结果进行拟合,结果如图7所示

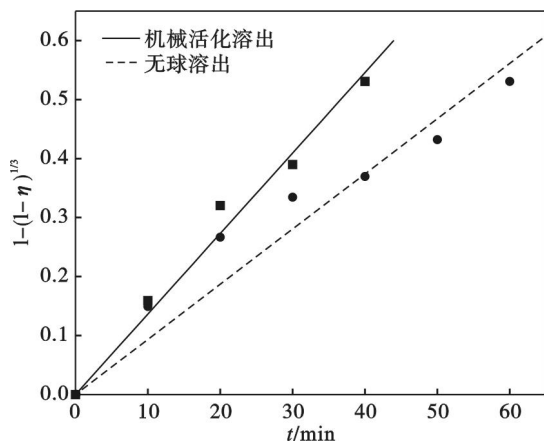


图7 化学反应控制模型拟合结果

Fig. 7 Linear fitting of chemical reaction control model

示,其中斜率代表机械活化溶出及无球溶出过程的反应速率.动力学拟合结果表明:机械活化溶出实验结果与该模型拟合较好,拟合度达到0.9823,而非机械活化溶出过程拟合结果仅在0.93左右.上述结果说明非机械活化作用下除了化学反应控制外,扩散作用也会对该过程造成较大影响,而在机械活化作用下扩散控制对反应过程的影响被弱化,这也是该方式促进铝土矿溶出过程的主要机理。

3 结 论

1) 在三水铝石型铝土矿溶出过程中添加机械活化作用可有效提高矿石中氧化铝的溶出效果,并放宽给矿粒度;在相同的溶出时间下,机械活化作用下矿物中氧化铝的溶出率可较直接溶出提高5%~7%。

2) 在150℃,装球量为30%,矿石粒度为-1mm,母液中氧化钠与氧化铝的物质的量的比为2.996,机械活化转速为100 r/min,溶出时间为40 min的条件下,三水铝石型铝土矿中氧化铝的溶出率为89.67%。

3) 非机械活化作用下除了化学反应控制外,还存在一定的扩散控制,而在机械活化作用下扩散控制对反应过程的影响被弱化。

参考文献:

- [1] 陈万坤,彭关才.一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术[M].北京:冶金工业出版社,1998:112-116.
(Chen Wan-kun, Peng Guan-cai. Strengthening digestion technology of diaspore bauxite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 112-116.)
- [2] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1993:19-78.
(Yang Zhong-yu. Alumina product technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 19-78.)
- [3] 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 (2): 313-316.
- [4] Xu B A, Lynette D S. The Bayer digestion behavior of transition aluminas formed from roasted gibbsite [J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 122: 22-28.
- [5] Amirpiran A, Andrey V B, Gordon D I, et al. A 1-D non-isothermal dynamic model for the thermal decomposition of a gibbsite particle [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2013, 91 (3): 485-496.
- [6] 姚金环,李延伟,黎铨海.机械活化过程中粒度对硬铝渣浸钢反应活化能的影响[J].矿产综合利用, 2009 (5):

44 – 46.

(Yao Jin-huan, Li Yan-wei, Li Xuan-hai. Effect of particle size on the apparent activation energy for leaching indium from hard-zinc during mechanical activation [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009 (5): 44 – 46.)

[7] Alex T C, Rakesh K, Roy S K, et al. Mechanically induced reactivity of gibbsite. Part 1: planetary milling [J]. *Powder Technology*, 2014, 264: 105 – 113.

[8] Alex T C, Rakesh K, Roy S K, et al. Mechanically induced

reactivity of gibbsite. Part 2: attrition milling [J]. *Powder Technology*, 2014, 264: 229 – 235.

[9] Liu X D, Cheng J, Michiel S, et al. Understanding surface acidity of gibbsite with first principles molecular dynamics simulations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 487 – 495.

[10] Alex T C, Rakesh K, Roy S K, et al. Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite [J]. *Powder Technology*, 2011, 208 (1): 128 – 136.

(上接第 511 页)

3) 采用传统最大群组数的颗粒群组法得到的颗粒数量密度更接近于精确解. 采用修正最大群组数的颗粒群组法得到的颗粒体积分数更接近于精确解.

4) 随着体积增量的增加, 传统最大群组数的颗粒群组法得到的颗粒数量密度的预测值呈下降趋势, 而颗粒体积分数的预测值呈上升趋势.

5) 随着体积增量的增加, 修正最大群组数的颗粒群组法得到的颗粒数量密度的预测值呈下降趋势, 而颗粒体积分数的预测值呈振荡趋势.

参考文献:

[1] Zhang L, Pluschkell W. Nucleation and growth kinetics of inclusions during liquid steel deoxidation [J]. *Ironmaking and Steelmaking*, 2003, 30 (2): 106 – 110.

[2] Zhang J, Lee H G. Numerical modeling of nucleation and growth of inclusions in molten steel based on mean processing parameters [J]. *ISIJ International*, 2004, 44 (10): 1629 – 1638.

[3] Lei H, Nakajima K, He J. Mathematical model for nucleation, Ostwald ripening and growth of inclusion in molten steel [J]. *ISIJ International*, 2010, 50 (12): 1735 – 1745.

[4] Nakaoka T, Taniguchi S, Matsumoto K, et al. Particle-size-grouping method of inclusion agglomeration and its

application to water model experiments [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (10): 1103 – 1111.

[5] Thomas D N, Judd S J, Fawcett N. Flocculation modeling: a review [J]. *Water Research*, 1999, 33 (7): 1579 – 1592.

[6] Miki Y, Thomas B G, Denissov A, et al. Model of inclusion removal during RH degassing of steel [J]. *Iron and Steelmaker*, 1997, 24 (8): 31 – 38.

[7] Zhang L, Taniguchi S, Cai K. Fluid flow and inclusion removal in continuous casting tundish [J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31 (2): 253 – 266.

[8] Lei H, Wang L, Wu Z, et al. Collision and coalescence of alumina particles in the vertical bending continuous caster [J]. *ISIJ International*, 2002, 42 (7): 717 – 725.

[9] Kwon Y J, Zhang J, Lee H G. A CFD-based nucleation-growth-removal model for inclusion behavior in a gas-agitated ladle during molten steel deoxidation [J]. *ISIJ International*, 2008, 48 (7): 891 – 900.

[10] Lei H, Zhao Y, Geng D. Mathematical model for cluster-inclusion's collision-growth in inclusion cloud at continuous casting mold [J]. *ISIJ International*, 2014, 54 (7): 1629 – 1637.

[11] 雷洪, 赫冀成. 基于 OpenMP 的湍流场中颗粒碰撞聚合的并行数值模拟 [J]. 东北大学学报 (自然科学版), 2009, 30 (11): 1602 – 1605.

(Lei Hong, He Ji-cheng. OpenMP-based parallel numerical simulation of collision and aggregation among particles in turbulent field [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2009, 30 (11): 1602 – 1605.)