

常压下高浓度 NaOH 浸取铝土矿预脱硅

杨波^{1,2}, 王京刚¹, 张亦飞², 张懿²

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要: 探讨了常压下高浓度 NaOH 浸取铝土矿的预脱硅过程中初始 NaOH 浓度、反应温度、浸出时间和碱矿比等因素对氧化铝、氧化硅浸出率及剩余固相中铝硅比的影响, 并得出动力学方程。结果表明, 在 50% NaOH 溶液、碱矿比 2.5 及 135 °C 浸出时, 反应时间 5~20 min 内, 可使铝土矿铝硅比由 7.6 提高到 12 以上, 从而满足拜尔法生产氧化铝对铝土矿的品位要求。用此方法处理铝土矿预脱硅, 可以免去物理选矿环节, 与其他化学选矿方法相比, 具有节能降耗的优点, 同时提高铝土矿品位, 为中低品位铝土矿的开发利用开辟了一条新途径。

关键词: 预脱硅; 铝土矿; 亚熔盐; 浸出

中图分类号: TF111.31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2007)05-0922-06

1 前言

氧化铝的工业生产方法主要有拜尔法、联合法和烧结法。不同的生产方法要求的铝土矿品位不同, 而铝土矿中的含硅矿物是氧化铝生产最主要的杂质, 铝土矿的铝硅比(A/S)在氧化铝生产中是一项很重要的指标, 它关系到设备的生产能力、氧化铝回收率和原材料消耗量等。拜尔法要求铝土矿的 A/S>8~10, 联合法要求 5~7, 烧结法则可处理 A/S=3.5~5.0 的铝土矿。我国铝土矿 98% 以上是含硅量高的一水硬铝石型铝土矿, 目前国内使用这种铝土矿进行氧化铝工业生产, 一般采用烧结法或混联法生产工艺, 比拜尔法工艺流程长、能耗大、成本高, 而且产出赤泥量多, 对环境造成的影响比较严重^[1]。因此, 预先脱除矿石中部分 SiO₂, 提高铝土矿的铝硅比, 不仅可以改善溶出与脱硅条件, 而且有助于节省生产成本^[2]。与石灰拜尔法^[3]或选矿拜尔法^[4]相比, 铝土矿预脱硅-拜尔法具有原料利用率高、介质可循环利用的特点。但在传统拜尔法流程中, 工艺碱液的浓度较低, 用于预脱硅的效果难以达到对中低品位铝土矿预脱硅的要求。

在铝土矿化学脱硅的研究中, 主要用 NaOH 浓度低

于 20% 的稀碱溶液处理, 常见的方法有焙烧-氢氧化钠溶出脱硅和氢氧化钠直接溶出-分选脱硅法^[5-8]。这些方法由于焙烧工序的存在和使用较高液固比处理矿物, 能耗和碱耗较大, 使之对工业应用提出了经济上的难题。在亚熔盐氧化铝清洁生产工艺^[9,10]中存在 NaOH 浓度较高的工艺物流, 可用于铝土矿的预脱硅后循环利用^[11-13]。本工作在常压下采用高浓强碱直接浸取铝土矿的脱硅方法, 可以免去物理选矿环节, 与其他化学选矿方法相比, 具有节能降耗的优点, 同时提高铝土矿品位。其原理是根据一水硬铝石和高岭石在不同反应条件下的溶解特性实现脱硅。通过实验, 初步研究了碱液初始浓度、反应温度、反应时间和碱矿比等因素对铝土矿脱硅的影响及反应动力学特性。

2 实验

2.1 主要原料与仪器

主要原料: 氢氧化钠, AR; 盐酸, AR; 去离子水; 铝土矿为河南矿, 其化学成分经元素分析结果如表 1 所示, 矿物组成经分析表明主要为一水硬铝石、高岭石和二氧化钛。

表 1 铝土矿化学成份

Table 1 Chemical composition of bauxite ore

Component	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	Loss of weight in ignition	Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Content (% ω)	64.07	8.43	5.63	1.23	2.74	13.22	7.60

成分分析采用岛津 ICPQ-100 型等离子体光谱计及其配件 CTM-50 型单色扫描仪组成的电感耦合等离子体发光分光分析(ICP-AES 分析)装置。

晶相分析采用 D/Max-IIIC 全自动 X 粉晶衍射仪

(Philips), 5°/min, 全扫描。

反应器由不锈钢制成, 自带加热套, 通过 KWT 型可控硅温度控制器控温, 用镍铬-镍硅热电偶测温, 温控精度为±2 °C, 反应器上装有搅拌装置和回流冷凝管,

收稿日期: 2006-12-25, 修回日期: 2007-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 0303011134)

作者简介: 杨波(1983-), 女, 河北省保定市人, 硕士研究生, 环境工程专业; 张亦飞, 通讯联系人, E-mail: yfzhang@home.ipe.ac.cn.

其接口处、采样口以及釜盖均采取密封措施, 利用取样勺取样. 实验装置如图 1 所示.

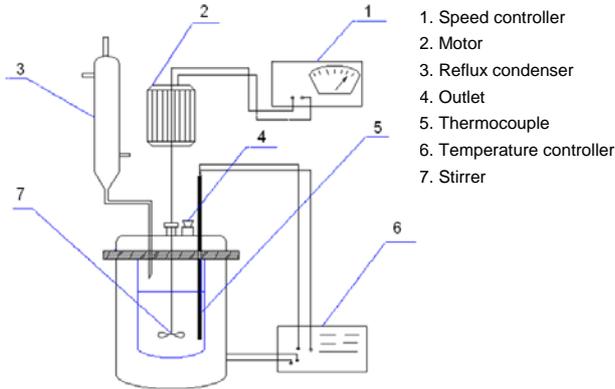


图 1 实验装置图
Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 实验方法

称取一定量分析纯氢氧化钠放入反应釜中, 加去离子水至设定浓度, 开通回流冷凝管中的冷却水, 并开始搅拌. 将反应釜升温到设定温度, 待体系温度恒定后, 按一定的碱矿比(NaOH 与铝土矿的质量比)加入铝土矿, 即反应开始计时. 定时取样, 样品经骤冷、称重后用 15% NaOH 溶液稀释, 过滤、洗涤, 滤液由盐酸溶液中和, 再定容、稀释, 用 ICP-AES 分析其铝、硅含量.

3 结果与讨论

3.1 NaOH 初始浓度的影响

实验选取与亚熔盐溶出过程相适应的 NaOH 浓度 (33%~50%,¹ ω), 为使高岭石与碱液充分反应, 令反应温度为 105 °C, 碱矿比 2.5. 不同 NaOH 初始浓度对 Al₂O₃、SiO₂ 的溶出率以及渣相中 A/S 的影响见图 2.

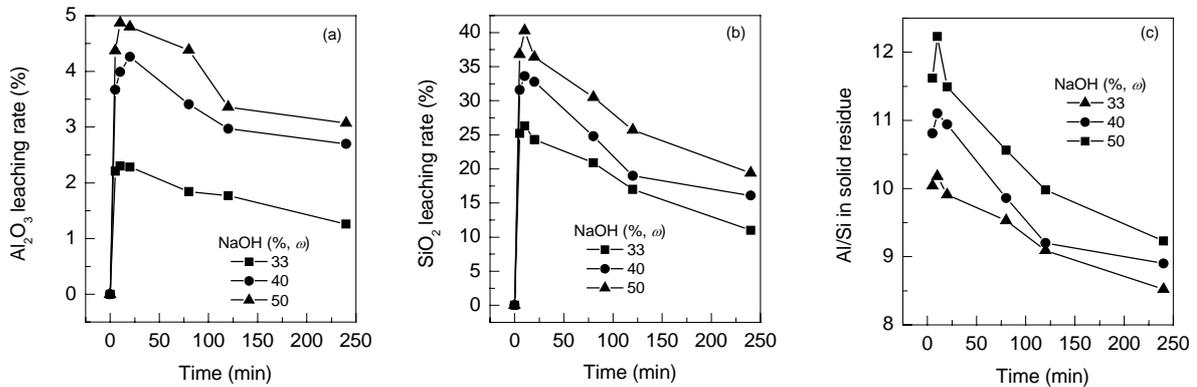
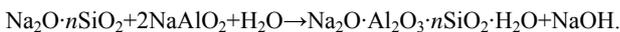
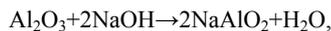


图 2 碱液浓度对氧化铝、氧化硅浸出率及剩余固相中 A/S 的影响
Fig.2 Effect of NaOH concentration on Al₂O₃ and SiO₂ leaching rates, and ratio of Al₂O₃ to SiO₂ in solid residue with time

由图可知, NaOH 初始浓度越高, Al₂O₃、SiO₂ 的溶出率和渣相的 A/S 越高, 这是由于碱液浓度的增高使体系中 OH⁻ 离子的活度增大, 使其与一水硬铝石和高岭石等矿物的反应更加充分. 另外, Al₂O₃、SiO₂ 的溶出率和渣相的 A/S 在反应过程中分别具有一个最高点(约 10~20 min 处), 其后均有下降趋势, 这是因为体系中同时进行如下反应:



生成的水合铝硅酸钠存在其不稳定形态的溶解过程和稳定形态的析出过程^[14,15]. 引入不稳定形态和稳定形态概念是由于水合铝硅酸钠的组成、结构和性质与生成条件(温度、溶液浓度和 α_K 等)有关. 脱硅溶出过程中最怕

出现这种铝工业中常见的“二次沉淀”反应, 即如果溶液中有足够浓度的 Al₂O₃, 则水合铝硅酸钠结晶沉淀物会立即产生, 这样会大幅降低溶液中的 SiO₂ 浓度, 在研究过程中应尽可能减少这种“脱硅副反应”的影响.

3.2 温度的影响

在 NaOH 初始浓度为 50%、碱矿比为 2.5 的条件下, 考察了反应温度对 Al₂O₃、SiO₂ 浸出率和剩余固相中 A/S 的影响. 为了尽量不破坏一水硬铝石的晶格结构而充分溶出高岭石等含硅矿物, 在大量预实验的基础上, 选取温度范围为 110~135 °C.

在不同反应温度时 Al₂O₃、SiO₂ 浸出率和剩余固相中 A/S 随时间的变化趋势如图 3 所示. 由图 3(a)可知, 温度越高, Al₂O₃ 的溶出率越大, 并且在此温度范围内, Al₂O₃ 的溶出率受温度影响比受 NaOH 初始浓度影响大. 135 °C 时 Al₂O₃ 的溶出率与 110 和 120 °C 时相比增长幅度

较大,在反应 80 和 240 min 时分别达到 16.3%和 25.4%,说明在此温度和碱液浓度条件下,随着反应时间的延长,已经有部分一水硬铝石被溶出.由图 3(b)可以看出,在反应前 80 min,温度越高, SiO_2 的溶出率越高,温度的提高对 SiO_2 的溶出率具有促进作用.但在 80 min 以后,由于体系中 Al_2O_3 浓度的大幅度增高,体系中存在

相对较高浓度的 Al_2O_3 ,使 SiO_2 溶解度骤然降低,导致 135℃时 SiO_2 的溶出率在 120 min 之后比 110 和 120℃时还低.如图 3(c)所示,剩余固相中 A/S 随时间的变化趋势与 SiO_2 溶出率的变化趋势相似,但反应温度为 135℃时,在 5~20 min 内剩余固相中 A/S 的直达 12 以上,所得精矿的 A/S 较理想.

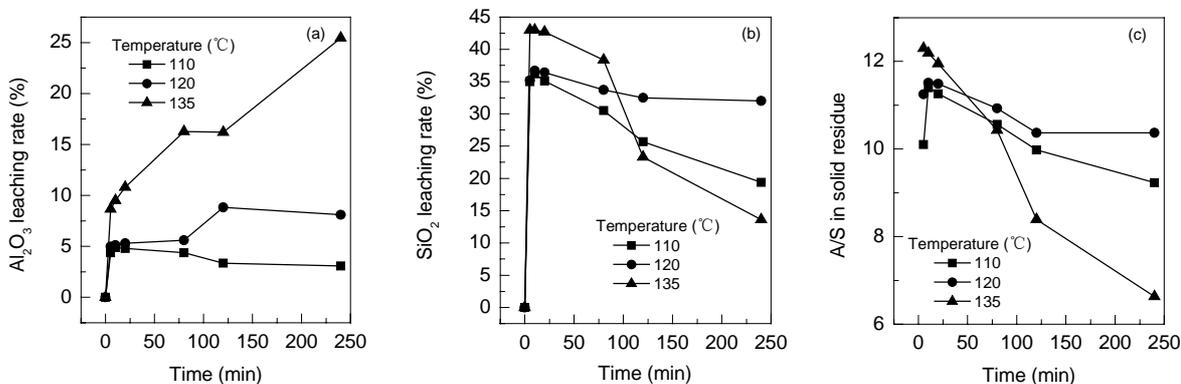


图3 温度对氧化铝、氧化硅浸出率及剩余固相中 A/S 的影响

Fig.3 Effect of temperature on Al_2O_3 and SiO_2 leaching rates, and ratio of Al_2O_3 to SiO_2 (A/S) in solid residue with time

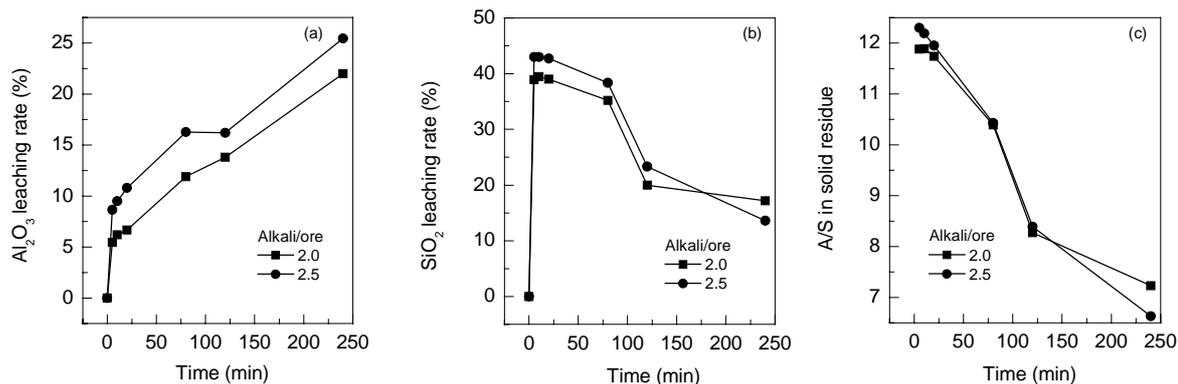


图4 碱矿比对氧化铝、氧化硅浸出率及剩余固相中 A/S 的影响

Fig.4 Effect of the ratio of alkali to ore on Al_2O_3 and SiO_2 leaching rates, and ratio of Al_2O_3 to SiO_2 (A/S) in solid residue with time

3.3 碱矿比的影响

溶出时的碱矿比应按矿石中 SiO_2 含量、溶出温度及碱液浓度和苛性比,对照 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系相图^[16]确定.由相图可知,一定量 Al_2O_3 的存在会影响 SiO_2 的溶解度,不利于 SiO_2 的溶出,因此碱矿比不宜过小,但碱矿比过大必然导致碱循环量增大.在一系列预实验的基础上,选择反应的碱矿比在 2.5 左右,并比较了 NaOH 初始浓度为 50%、反应温度 135℃、碱矿比为 2 和 2.5 时的 Al_2O_3 , SiO_2 溶出率及渣相 A/S 随时间的变化趋势,见图 4.

如图 4(a)所示,碱矿比为 2.5 时 Al_2O_3 的溶出率均略高于碱矿比 2 时的溶出率,且随着时间延长,二者整体呈上升趋势.如图 4(b)所示,反应进行初期,铝土矿

中 SiO_2 的溶出率较高,反应 20 min 后,由于铝硅酸钠的沉淀作用, SiO_2 的溶出率开始下降,且在反应的前一阶段碱矿比为 2.5 时 SiO_2 的溶出率略高于碱矿比 2 时的溶出率.直到反应时间为 180 min 以后,由于碱矿比为 2.5 时体系中 Al_2O_3 浓度较高,引起 SiO_2 溶解度的降低,导致 SiO_2 溶出率降低幅度较大,使碱矿比为 2.5 时 SiO_2 的溶出率低于碱矿比为 2 时 SiO_2 的溶出率.如图 4(c)所示,固相 A/S 随时间的变化趋势与 SiO_2 溶出率的变化趋势相似.同时可以看到,由于在此反应条件下脱硅反应快速,当碱矿比为 2.5 时,将反应时间控制在 20 min 内,固相 A/S 可以达到 12 以上,使得到的精矿很好地符合后续工艺的要求,因此不必增大碱矿比以避免碱液循环量的增大及循环效率的降低.

3.4 浸出时间的影响

由于在一定的反应时间内,体系中 SiO₂ 溶出率和渣相 A/S 均随温度和 NaOH 初始浓度的升高而增大,因此,考察了反应条件为 135℃, NaOH 初始浓度 50%, 碱矿比 2.5 时, 反应时间对 Al₂O₃ 和 SiO₂ 浸出率的影响, 见图 5.

如图所示, 在保证铝土矿与碱液充分接触的情况下, 二者一经混合即发生剧烈反应, 有大量 SiO₂ 被溶出, 而此时 Al₂O₃ 的溶出速度缓慢. 这是由于在此反应条件下, 短时间内铝土矿的主要成分—水硬铝石的晶格结构不会被破坏, 而主要含硅矿物高岭石可以与碱液充分反应, 预脱硅反应为快速反应.

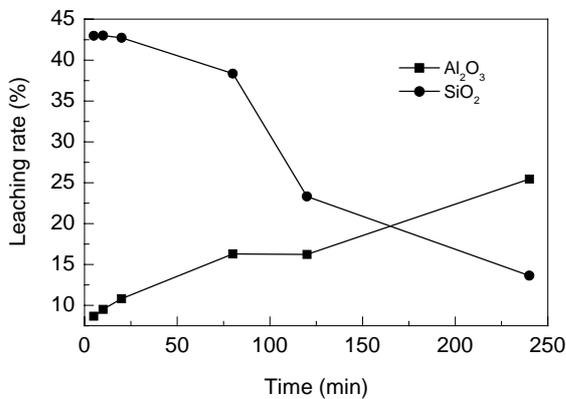


图 5 浸出时间对氧化铝和氧化硅浸出率的影响
Fig.5 Effect of leaching time on Al₂O₃ and SiO₂ leaching rates

图 6 为原矿及相同反应条件下反应时间 20 min 时渣相的 X 射线衍射图. 由图可知, 经处理后, 高岭石峰完全消失, 说明高岭石反应完全. 随着时间的延长, Al₂O₃ 的浸出率逐渐升高而 SiO₂ 的溶出率逐渐降低. 因

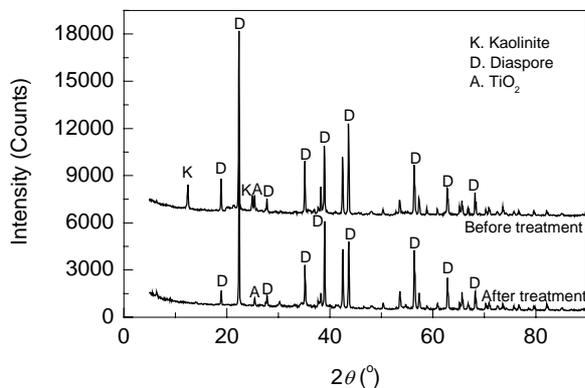


图 6 反应 20 min 剩余固相的 XRD 图
Fig.6 XRD patterns of bauxite ore before and after 20 min treatment

此, 在应用此方法进行铝土矿预脱硅时, 为了抑制“二次沉淀”作用, 应严格控制反应时间. 在反应的前 20 min 内, 可以较好地保证 SiO₂ 的高溶出率和 Al₂O₃ 的低溶出率, Al₂O₃ 回收率维持在 93% 以上, 并且固相残渣的 A/S 可达到 12, 脱硅效果较好.

3.5 脱硅动力学

3.5.1 动力学表征方法

利用等高切面法^[17]来确定表观活化能, 容易推知:

$$\ln(t_1/t_2) = \ln(k_2/k_1) = (E/R)(T_1^{-1} - T_2^{-1}), \quad (1)$$

或
$$\Delta \ln t = (E/R)\Delta T^{-1}. \quad (2)$$

式中, t 为脱硅时间(s), R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K), T 为脱硅温度, 以 $\ln t - T^{-1}$ 作图, 即可求得脱硅反应的表观活化能 E .

若浸出剂大大过量, 即 $C_0 \gg \Delta C$, 可近似认为脱硅过程中 C 不变, 可得

$$\Delta \ln t = -n \Delta \ln C_0, \quad (3)$$

式中, n 为表观级数, C_0 为反应物初始浓度(mol/L). 以 $\ln t - \ln C_0$ 作图, 即可求得表观级数.

按切线法求出某温度下的初始浸出速率, 利用公式

$$r = Ae^{-E/RT} S[\text{OH}^-]^n, \quad (4)$$

解出系数 A , 即可求得动力学方程, 其中 S 为矿物表面积(m²), r 为 SiO₂ 浸出速率(mol/s).

3.5.2 动力学研究结果

根据上述动力学研究方法, 采用图 3(b)中第 5 min 的 3 次重复实验数据的平均值, 利用等高切面法可得出计算反应表观活化能所用数据, 见表 2.

依据表 2, 以 $\ln t - T^{-1}$ 作图, 如图 7 所示. 由式(2)已知, 图中拟合斜率乘以 R 即为表观活化能值, 以此得出本研究采用的铝土矿的快速预脱硅反应的表观活化能为 23.4 kJ/mol.

同理, 由图 2(b)的相应数据利用等高切面法可得出计算反应表观级数所用数据, 见表 3.

依据表 3 以 $\ln t - \ln C_0$ 作图, 如图 8 所示. 由式(3)已知, 图中拟合斜率的相反数即为表观级数值, 由此得到本铝土矿快速预脱硅反应的表观级数为 0.9.

利用式(4)可求得本研究所用的铝土矿快速脱硅反应的动力学方程为

$$r = 1.22 \times 10^{-2} \exp[-23.4 \times 10^3 / (RT)] [\text{OH}^-]^{0.9}. \quad (5)$$

表2 计算铝土矿脱硅反应表观活化能所用数据
Table 2 Data for calculation of apparent activation energy

Temperature (K)	T^{-1} ($\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$)	SiO ₂ leaching rate 25%		SiO ₂ leaching rate 20%		SiO ₂ leaching rate 15%	
		Reaction time, t (min)	$\ln t$	Reaction time, t (min)	$\ln t$	Reaction time, t (min)	$\ln t$
383.15	2.61	4.57	1.52	3.67	1.30	2.75	1.01
393.15	2.54	3.56	1.27	2.83	1.04	2.14	0.76
408.15	2.45	2.91	1.07	2.34	0.85	1.75	0.56

表3 计算铝土矿脱硅反应表观级数所用数据
Table 3 Data for calculation of reaction order

Initial concentration of NaOH, C_0 (mol/L)	$\ln C_0$	SiO ₂ leaching rate 25%		SiO ₂ leaching rate 20%		SiO ₂ leaching rate 15%	
		Reaction time, t (min)	$\ln t$	Reaction time, t (min)	$\ln t$	Reaction time, t (min)	$\ln t$
8.25	2.11	4.95	1.60	3.97	1.38	2.97	1.09
9.97	2.30	3.97	1.38	3.16	1.15	2.36	0.86
12.6	2.53	3.39	1.22	2.72	1.00	2.03	0.71

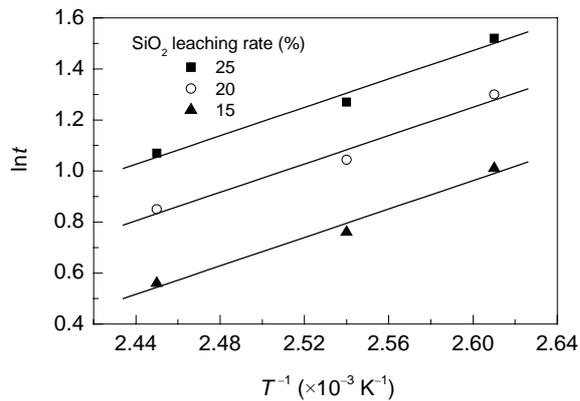


图7 铝土矿脱硅反应表观活化能
Fig.7 Apparent activation energy of desiliconization of bauxite ore

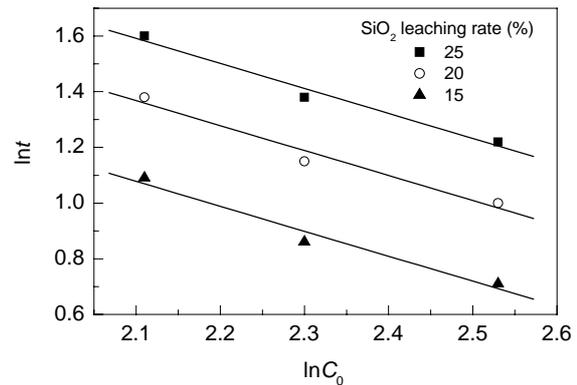


图8 铝土矿脱硅反应表观级数
Fig.8 Reaction order of desiliconization of bauxite ore

4 结论

(1) 通过浸出实验的比较, 得出在常压下利用高浓度的 NaOH 溶液采用直接浸取方法对铝土矿进行预脱硅处理的优化条件为: NaOH 溶液浓度 50%, 碱矿比 2.5, 浸出温度 135 °C。

(2) 应用此方法进行铝土矿预脱硅是快速反应, 预脱硅时间应控制在 5~20 min 内, 脱硅效果比较理想, 所得精矿的铝硅比可达 12 以上。

(3) 确定了铝土矿快速预脱硅反应的表现活化能为 23.4 kJ/mol, 反应级数为 0.9, 脱硅动力学方程为

$$r = 1.22 \times 10^{-2} \exp[-23.4 \times 10^3 / (RT)] [\text{OH}^-]^{0.9}.$$

(4) 用高浓度 NaOH 进行铝土矿预脱硅有望使生产成本大大降低。一方面, 此过程为常压下操作, 蒸汽能耗低; 另一方面, 由于在亚熔盐法生产铝土矿工艺中可循环使用的高浓氢氧化钠物流的存在, 相当于将铝土矿原矿直接进入工艺流程, 免去物理选矿及单独的化学选矿工序, 缩短了整体氧化铝生产流程, 为解决目前我国氧化铝生产流程复杂、能耗偏高问题开辟了一条新路。

参考文献:

- [1] 蒋昊, 李光辉, 胡岳华. 铝土矿的铝硅分离 [J]. 国外金属矿选矿, 2001, (5): 24-29.
- [2] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学, 修订版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 25-38.
- [3] 付高峰, 田福泉, 权昆. 中低品位铝土矿石灰拜耳法溶出的研究 [J]. 东北大学学报(自然科学版), 2005, 26(11): 1093-1095.
- [4] 刘丕旺, 张伦和, 张晓风. 预脱硅分选拜耳法新工艺的理论依据和工业化技术 [J]. 化工学报, 2000, 51(6): 734-739.
- [5] 赵世民, 王淀佐, 胡岳华, 等. 铝土矿脱硅研究现状 [J]. 矿业研究与开发, 2004, (10): 37-44.
- [6] 王一雍, 张延安, 陈霞, 等. 我国铝土矿溶出技术的发展趋势 [J]. 世界有色金属, 2006, (1): 25-27.
- [7] 白万全, 陈湘清. 我国铝土矿铝硅分离的研究与进展 [J]. 铝镁通讯, 2004, (4): 1-3.
- [8] 魏新超, 韩跃新, 印万忠. 铝土矿选矿脱硅的研究现状及进展 [J]. 黄金学报, 2001, (4): 269-272.
- [9] 张懿, 范秀英, 张微, 等. 环保产业与高新技术 [M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2001. 134-135.
- [10] Zhang Y, Li Z H, Qi T, et al. Green Chemistry of Chromate Cleaner Production [J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258-266.
- [11] 元炯亮. 高浓介质强化处理一水硬铝石型铝土矿新工艺的基础研究 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 1999. 8.
- [12] 邢鹏飞. 低温固化溶出一水硬铝石型铝土矿的基础研究 [D]. 北京: 中国科学院化工冶金研究所, 2000. 5.

- [13] 李迎辉. 亚熔盐反应-熟化新工艺溶出一水硬铝石矿的基础研究 [D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2002. 6.
- [14] Matijevic E, Mangravite F, Cassell A. Stability of Colloidal Silica. IV. The Silica-Alumina System [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1971, 4: 560-568.
- [15] Fricke R, Jucaitis P. Untersuchungen über die Gleichgewichte in den System $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1930, 191: 129.
- [16] 刘今, 程汉林, 吴若琼. 低铝硅比铝土矿预脱硅研究 [J]. *中南工业大学学报*, 1995, (6): 666-670.
- [17] 蒋安仁, 杨倩志. 有色冶金物理化学, 第 2 辑 [M]. 上海: 上海市科学技术编译馆, 1953. 49-51.

Pre-desiliconization of a Bauxite Ore through Leaching by High Concentration NaOH Solution under Atmospheric Pressure

YANG Bo^{1,2}, WANG Jing-gang¹, ZHANG Yi-fei², ZHANG Yi²

(1. *Col. Chem. Eng., Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;*

2. *Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: A leaching process for the pre-desiliconization of bauxite ore by high concentration NaOH solution under the atmospheric pressure was studied. The effects of leaching temperature, initial NaOH concentration, leaching time and mass ratio of alkali to ore on the leaching rates of Al_2O_3 and SiO_2 , and the ratio of aluminum to silicon in solid residue were investigated, and the kinetic equation was obtained. The results show that when the mass concentration of NaOH is 50%, the desiliconization temperature 135°C , mass ratio of alkali to ore 2.5 and the desiliconization time about 5~20 min, the ratio of aluminum to silicon of bauxite ore can be increased from 7.6 to 12, so as to meet the grade need of bauxite ore in Bayer process. The pre-desiliconization of bauxite ore can be realized by this process without physical processing. Compared with other chemical processing, the pre-desiliconization treatment can improve the grade of bauxite ore with the advantages of saving energy and reducing production costs, which may provide a new way of exploitation of mid-low grade bauxite ore.

Key words: pre-desiliconization; bauxite ore; submelt salt; leaching