



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103614547 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310613820. 3

审查员 李琼芳

(22) 申请日 2013. 11. 28

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
932 号

(72) 发明人 李光辉 姜涛 曾精华 张元波
范晓慧 饶明军 杨永斌 郭宇峰
许斌 刘明霞 罗骏 李卓宣
黄柱成 李骞 陈许玲 朱忠平
徐斌 甘敏 李帅军

(74) 专利代理机构 长沙正奇专利事务所有限责
任公司 43113

代理人 马强

(51) Int. Cl.

C22B 1/02 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,该方法将铝土矿先氧化焙烧再还原焙烧;焙烧矿经水淬、磨矿后,采用碱液溶出其中的二氧化硅,固液分离得到滤渣和含硅碱溶液;弱磁选滤渣,得到磁铁矿精矿与氧化铝精矿;氧化铝精矿用于拜耳法生产氧化铝,磁铁矿精矿作为炼铁原料。本发明实现了一水硬铝石型铝土矿中铝、铁和硅的分离,具有工艺流程简单,成本低,产品质量优,资源综合利用率高等特点,为充分、合理利用铝土矿资源提供有力的技术支撑。

1. 一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,该方法包括焙烧、碱浸分离硅和弱磁选分离铁铝步骤,其特征是,所述焙烧的方法为先氧化焙烧再还原焙烧,具体为:将铝土矿破碎至粒度小于 15 mm,首先在 950℃~1050℃温度下,于自然的空气气氛中氧化焙烧 15 min~45 min;然后,在同样的温度下,于弱还原气氛中还原焙烧 5 min~12 min,得焙烧矿;所述弱还原气氛的气体组成为 CO 和 CO₂,体积比为 CO/(CO+CO₂)= 1%~15%。

2. 根据权利要求 1 所述的从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,其特征是,将所述的铝土矿破碎至粒度为 3 mm~8 mm;氧化焙烧的温度为 1000℃,氧化焙烧时间为 25 min~35 min;弱还原焙烧的温度与氧化焙烧一致,弱还原气氛的气体组成为 CO 和 CO₂,体积比为 CO/(CO+CO₂)=10%~15%,还原焙烧时间为 5min~10min。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,其特征是,所述碱浸分离硅和弱磁选分离铁铝步骤是将焙烧所得焙烧矿进行水淬后,用碱液浸出,固液分离得到滤渣和含硅碱溶液,对滤渣进行水洗去除碱;将滤渣进行弱磁选,得到磁铁矿精矿与氧化铝精矿。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,其特征是,所述一水硬铝石型铝土矿中 Fe₂O₃ 含量大于 15%,Al₂O₃ 与 SiO₂ 质量比小于 3。

一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法

技术领域

[0001] 本发明属于矿物加工领域,涉及一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法。

背景技术

[0002] 钢铁和铝是国民经济发展最重要的物质基础。随着我国钢铁工业和氧化铝工业的迅猛发展,对资源的需求快速增长,铁、铝矿石短缺的矛盾日益突出,国内优质铁矿、铝土矿资源的数量与质量均急剧下降。在优质资源供不应求的紧迫形势下,迫切需要依靠技术进步,充分开发和合理利用国内低品位复杂难选矿石资源,以保障我国钢铁工业和氧化铝工业的持续稳定发展。

[0003] 目前,在中国及东南亚地区国家,储有丰富的低品位高铁高硅铝土矿。在我国国内,此类资源主要分布在广西、福建、海南、云南、山西等地。该类矿石铝品位低,铁、硅含量高,铝硅比低。若将该类矿石直接用于拜耳法生产,氧化铝的实际溶出率低,赤泥产量大,严重降低氧化铝生产的经济效益。由于高铁赤泥难以利用,导致目前无法回收铝土矿中的铁,造成铁资源的大量浪费。因此,高效分离铝土矿中的杂质硅、铁,提高氧化铝品位,提高铝硅比,并将铁矿物回收利用,为氧化铝工业和钢铁工业提供优质的原料,对缓解我国铝土矿和铁矿资源严重短缺的压力,提高矿产资源的综合利用率,具有重要的现实意义。

[0004] 国内外对铝土矿的选矿研究较多,在脱硅和除铁方面都有广泛的研究。在高硅铝土矿的脱硅方面,主要方法有正浮选、反浮选、化学法等。采用正浮选法,药剂成本低,但精矿上浮量大,药剂用量高;且精矿中药剂残余量高,对后续拜耳溶出工艺产生有害影响;浮选精矿过滤脱水困难,不利于降低拜耳法溶出过程的能耗;对于矿物组成复杂、嵌布粒度细的铝土矿要求细磨,磨矿能耗高,同时也容易导致可磨性好的铝硅酸盐矿物过粉碎和泥化,对浮选过程产生不利的影晌。正浮选所得氧化铝精矿的铝硅比可提高至 11 以上, Al_2O_3 回收率为 85~90%。采用反浮选,由于铝硅酸盐矿物硬度低、易磨,而一水硬铝石硬度高,易于实现粗磨矿,有利于降低磨矿能耗和精矿含水量;上浮产品产率小,药剂用量小;且精矿易过滤,也将有利于降低水分含量;机械夹带少,有利于改善产品质量。目前,采用反浮选方法可将铝硅比提高至 9 左右,而 Al_2O_3 回收率大约为 80% 左右。热活化脱硅法,是将铝土矿在一定的温度下进行焙烧处理,使矿石中的铝硅酸盐矿物分解生成无定形 SiO_2 , 水铝矿物分解为 $\alpha-Al_2O_3$, 然后利用无定形 SiO_2 与 $\alpha-Al_2O_3$ 在 NaOH 溶液中溶解性的差异,实现铝、硅分离。热活化脱硅法,有高温焙烧工序,能耗相对较高,但该方法技术指标较高,氧化铝精矿的铝硅比可提高至 11~15, Al_2O_3 回收率达 98% 以上。

[0005] 在高铁铝土矿的铝铁分离方面,正在广泛开展研究。近年来,提出了许多种处理方法,大致可分为以下 8 类:选矿法、磁化焙烧法、金属化焙烧法、还原烧结法、熔融冶炼法、酸法和高浓度碱法。

[0006] 选矿法主要包括重选、磁选、浮选、电选、絮凝以及强磁选-阴离子反浮选等联合选矿工艺。对于铁、铝嵌布关系简单的矿石,这些方法能在一定程度上实现铝铁分离。但

是,一般高铁铝土矿中铁矿物粒度较细,铝、铁矿物赋存关系复杂,嵌布紧密,且由于铝铁的地球化学和晶体化学行为相近,常出现类质同象替代,选矿法对此类矿石的铝铁分离效果则较差。

[0007] 酸法是利用铁、铝在不同的条件下溶于酸的能力的差异,将铁和铝分别溶于酸中,得到的铁和铝的盐溶液经浓缩结晶,再经热分解得到氧化铝和氧化铁。酸法存在的问题和缺点是:从铝盐溶液中除铁困难;耗酸量大,酸的再生过程复杂,回收和循环使用难度很大,故对环境构成破坏而且成本高;对设备的腐蚀严重,需要价格昂贵的耐酸设备。这些都阻止其应用于工业生产。

[0008] 磁化焙烧法,是以还原性气体或煤作为还原剂,将铁矿物还原为强磁性的磁铁矿,再通过磁选将磁铁矿分离出来,得到铁精矿和高品位的铝精矿。或者在磁化焙烧后,进行拜耳法溶出,再通过磁选从赤泥中回收铁。对于铁矿物嵌布粒度细的矿石,采用该法铁的分选效果不佳,铁的回收率较低。

[0009] 金属化焙烧法,一般采用煤作为还原剂,在固态条件下将矿石中的铁矿物还原为金属态,通过磁选分离得到海绵铁,铝精矿进行拜耳法溶出。采用金属化焙烧法,存在的问题是,由于高铁铝土矿中铁矿物颗粒细微,还原后的金属铁晶粒难以聚合长大,因此,磁选的分选效果往往不佳。因此,有研究者在高铁高硅铝土矿中配入钠盐作为促进铁矿物还原和铁晶粒长大的添加剂,进行金属化还原焙烧,经磁选得到高品位的海绵铁粉和富铝的非磁性物;然后采用硫酸处理非磁性物,铝、硅溶解,用多孔吸附剂吸附浸出液中的硅,被吸附的硅用来制备白炭黑,除硅后的溶液制备硫酸铝等化工产品。该工艺通过配入添加剂破坏矿石结构,促进铁的物质迁移,获得了很好的铁铝分离效果,而后序采用硫酸浸出,活性炭吸附的方法处理富铝渣以实现铝硅分离,酸法存在的问题成为该工艺的不足。此外,还有通过高温和渗碳作用促进金属化焙烧过程中铁晶粒长大的工艺。该工艺以煤作为还原剂,在相对较高的温度(1250~1450℃)下,通过半熔融作用和渗碳作用将铁矿物还原为粒铁,再通过快速冷却、磁选分离得到海绵铁和氧化铝精矿。但是该工艺能耗增大,且磁性产物的铁品位也不高。

[0010] 还原烧结法,是在氧化铝工业传统的石灰苏打烧结法的基础上发展改进而来的。在高铁高硅铝土矿中加入纯碱、生石灰和煤粉,进行还原性烧结;与传统烧结法一样,铝矿物与纯碱作用生成固态铝酸钠,硅矿物与石灰作用生成硅酸钙,而铁矿物则被还原为磁铁矿或者金属铁;烧结熟料采用碳酸钠溶液浸出,再从赤泥渣中磁选回收磁铁矿或金属铁,或通过磁选将铁和铝分离后,再将非磁性部分铝酸钠溶出提取氧化铝和碱。该法配煤量大(为炉料量的10~20%)、高温烧结困难、熟料干法细磨、铁易与其它物相包裹或夹杂造成有用成分的损失,氧化铝净溶出率低于90%,铁的回收率低(<80%)等问题。

[0011] 铝酸钙炉渣冶炼法,是在高铁铝土矿配入石灰石(或生石灰)、焦炭,在回转窑、高炉或电炉等高温设备中,在半熔融或熔融状态下,进行烧结或冶炼,将铁矿物还原为金属铁固体颗粒或铁水,同时制取铝酸钙炉渣。通过铁水与铝酸钙炉渣的渣铁分离,或者通过磁选分离铁粒,实现铝铁分离。铝酸钙炉渣经缓慢冷却发生自粉化,转变为易溶的 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA),最后用碳酸钠溶液浸出铝酸钙炉渣,以提取氧化铝。该法熔炼温度高、石灰消耗量大,炉渣量大;炉渣冷却速度应控制在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 以下,占用场地大,经济可行性差。

[0012] 高浓度碱法,是将铝土矿与高浓度的碱溶液或铝酸钠溶液混合,使矿石中的铝和硅尽可能完全溶出,溶出渣即为铁精矿。在溶出液中加入石灰脱硅,硅渣可制备沸石。高浓度的铝酸钠溶液分为两部分,小部分进入氧化铝生产的晶种分解工序或直接生产铝酸钠晶体,大部分返回溶出铝土矿。该法实现了矿石中铁、铝、硅的高效分离,但是由于大部分铝酸钠溶液返回溶出工序,生产效率低。

[0013] 由于以上各种铝铁分离工艺存在经济上和技术上的问题,或能耗高,或流程长,或环境污染严重,或技术指标差,目前尚无任何一种工艺应用于工业生产。

[0014] 综上所述,在高铁铝土矿的铝铁分离和高硅铝土矿的脱硅方面,已有较多的研究,但由于各种原因,仍然还没有工业应用的实例。而对于铝土矿,更是未有合理的工艺可以经济有效地同时实现铝、铁、硅三者的分离和铁、铝的综合回收。

发明内容

[0015] 本发明旨在提供一种工艺流程简单,生产效率高、能耗低、成本低,能够同时实现铝土矿中铝、硅、铁分离和综合回收铝精矿、铁精矿的选矿方法。铁、铝、硅分离效果好,且都制备成了产品;氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位高,A/S高,是拜耳法生产氧化铝的优质原料;铁精矿可用于高炉炼铁;铁、铝回收率高,分别为75%,85%。碱溶液可循环再生使用。

[0016] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:

[0017] 一种从一水硬铝石型铝土矿中分离铁铝硅的方法,该方法包括焙烧、碱浸分离硅和弱磁选分离铁铝步骤,所述焙烧的方法为先氧化焙烧再还原焙烧,具体为:将铝土矿破碎至粒度小于15 mm,首先在 $950^{\circ}C \sim 1050^{\circ}C$ 温度下,于自然的空气气氛中氧化焙烧15 min ~ 45 min;然后,在同样的温度下,于弱还原气氛中还原焙烧5 min ~ 12 min,得焙烧矿;所述弱还原气氛的气体组成为CO和 CO_2 ,体积比为 $CO/(CO+CO_2)=1\% \sim 15\%$ 。

[0018] 优选将所述的铝土矿破碎后的粒度为3 mm ~ 8 mm;氧化焙烧的温度为 $1000^{\circ}C$,氧化焙烧时间为25 min ~ 35 min;弱还原焙烧的温度与氧化焙烧一致,弱还原气氛的气体组成为CO和 CO_2 ,体积比为 $CO/(CO+CO_2)=10\% \sim 15\%$,还原焙烧时间为5min ~ 10min。

[0019] 所述碱浸除硅和弱磁选分离铁铝步骤优选是将焙烧所得焙烧矿进行水淬后,用碱液浸出,固液分离得到滤渣和含硅碱溶液,对滤渣进行水洗去除碱;将滤渣进行弱磁选,得到磁铁矿精矿与氧化铝精矿。

[0020] 所述碱液浸出的工艺参数为:所述的碱液为氢氧化钠与碳酸钠混合溶液,其中以 Na_2O_k 计,氢氧化钠浓度为100 g/L ~ 150 g/L,以 Na_2O_c 计,碳酸钠浓度为5 g/L ~ 20 g/L,浸出温度 $95^{\circ}C \sim 105^{\circ}C$,液固比为5~12,浸出时间10 min ~ 30 min。优选方案:

[0021] 所述弱磁选的工艺参数优选为:磨矿矿浆质量浓度40%~60%,磨矿细度为-0.074mm粒级占90%~95%,磁场强度1000 Gs ~ 1500 Gs。

[0022] 所得磁铁矿精矿的TFe品位大于等于58%,Fe回收率大于等于75%,氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位大于等于60%,A/S大于等于8, Al_2O_3 回收率大于等于85%。

[0023] 还优选包括此步骤:再生氢氧化钠溶液

[0024] 向步骤二得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为0.9~1.1的比例加入生石灰,在 $200 \sim 240^{\circ}C$ 下水热反应4~6h,固液分离,得到的液体产物为氢氧化钠溶液,可返回步骤二浸出新的焙烧矿,固体产物为水合硅酸钙,可用于建筑、填料、造纸等行业。

[0025] 所述一水硬铝石型铝土矿优选 Fe_2O_3 含量大于 15%， Al_2O_3 与 SiO_2 质量比小于 3 的高铁高硅型一水硬铝石型铝土矿。

[0026] 下面对本发明的原理做进一步解释和说明：

[0027] 本发明的原理在于：本发明的关键在于步骤一，先氧化焙烧再还原焙烧。

[0028] 对矿石进行氧化焙烧时，铝土矿中的铝硅酸盐矿物发生分解，形成无定形 SiO_2 ；而一水硬铝石和三水铝石等水铝矿物发生脱水，分别生成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；同时，矿石中的各种铁矿物（赤褐铁矿、磁铁矿和黄铁矿等）发生脱水或氧化，转变为赤铁矿。脱除结晶水之后的矿石，气孔率增加，铁矿物的还原性可大大改善；由磁铁矿氧化再结晶得到的赤铁矿，还原性好；这都有助于下一步还原焙烧取得良好的还原效果。黄铁矿的氧化，可以脱除有害杂质硫。另外，矿石中的有机物也被燃烧脱除，可消除其对拜耳法生产的不利影响。

[0029] 在氧化焙烧过程中，需要对焙烧温度和时间进行合理控制。焙烧温度和焙烧时间的选择，要遵循以下 4 个主要原则：

[0030] 1、促进铝硅酸盐矿物中的硅充分转化为无定形 SiO_2 ，使硅得到最大程度的活化。无定形 SiO_2 是极易溶于稀碱溶液的。焙烧完成后，利用无定形 SiO_2 的这一特性，可采用稀碱溶液溶出其中的无定形 SiO_2 ，实现矿石的脱硅。温度越高，铝硅酸盐矿物分解反应速度越快；时间越长，分解反应进行得越充分。

[0031] 2、要使含铝矿物的分解产物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生钝化。焙烧温度和焙烧时间不同，得到的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的碱液溶出性能也不同。在用稀碱浸出无定形 SiO_2 时，应防止 Al_2O_3 也发生溶解。因此，必须很好的控制焙烧温度和焙烧时间，尽可能地降低 Al_2O_3 在稀碱溶液中的溶解度，使铝充分发生钝化。

[0032] 3、要有效抑制分解产物（ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 ）的再结晶。当焙烧温度过高时， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 会发生化合，生成莫来石，无定形 SiO_2 也会转变为方石英晶体。温度越高，化合和晶化反应速度越快；时间越长，反应进行得越充分。而方石英和莫来石都是极难溶于稀碱溶液的。生成了莫来石和方石英，硅就被“钝化”，碱浸脱硅效果无疑将变差。因此，焙烧温度和时间选择，必须抑制 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和无定形 SiO_2 的化合，以及无定形 SiO_2 向方石英的转化。

[0033] 4、在氧化焙烧过程中，还要促进铁矿物的充分分解和氧化。铁矿物得到充分的分解和氧化，其还原性越好，对后续的磁化焙烧越有利。

[0034] 总的来说，焙烧温度和焙烧时间的选择，应以“活化硅，钝化铝，氧化铁”为主要原则，还应该考虑尽可能地降低能耗。

[0035] 对矿石进行还原焙烧目的是使还原性良好的赤铁矿被还原为磁铁矿，以便通过磁选选别。在还原焙烧过程中，必须将赤铁矿还原为磁铁矿，但是又要避免铁矿物被过还原。如果弱磁性的赤铁矿未完全还原为强磁性的磁铁矿，将会导致磁选时铁矿物回收率低。而一旦铁矿物被过还原，生成无磁性的浮氏体（ FeO ），也会导致磁选时铁矿物低。更严重的是，浮氏体（ FeO ）的存在，会使无定形 SiO_2 与其快速发生化合反应，使脱硅效果也急剧变差。因此，必须控制条件，以得到适宜的铁矿物还原度。磁铁矿的理论还原度为 11.11%。还原焙烧时，应将还原度（ $R = (\text{Fe}^{2+}/3\text{TFe}) \times 100\%$ ）控制在 10.00%~12.50% 的范围内，才能获得良好的脱硅效果和磁选效果。焙烧温度，焙烧时间和还原气氛，是影响还原反应速度和铁矿物最终还原度的最重要因素。温度越高，还原性气氛越强，还原反应速度就越快；焙烧时间越长，得

到的铁矿物还原度则越高。因此,这三个因素的合理控制尤为重要。

[0036] 焙烧完成后,利用无定形 SiO_2 极易溶于稀碱溶液,而 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 发生钝化,溶解率极低,以及铁矿物不溶的特点,采用稀碱溶液浸出焙烧矿,选择性地溶出无定形 SiO_2 ,从而实现铝土矿的脱硅。而这一步,铝、铁基本上可达到 100% 的回收。

[0037] 脱硅后,通过弱磁选将磁铁矿分选出来,即可得到优质的氧化铝精矿和磁铁矿精矿,实现铁和铝的分离和回收。

[0038] 经过该工艺的处理,铝土矿中硅被脱除,铝硅比大大提高;铁矿物被分离,加上结晶水被脱除,使铝精矿的铝品位大大提高;另外,硫和有机物等杂质也被脱除;铝精矿的主要成分为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,两者具有良好的拜耳法溶出性能。因此,所得铝精矿是高铝品位,高铝硅比,低杂质和拥有优良溶出性能的优质氧化铝生产原料。所得到的磁铁矿,可用于烧结、炼铁,实现了铝土矿中铁矿物的利用,提高了资源的综合利用率。

[0039] 本发明通过合理地调节温度、时间和气氛,实现对铝土矿中铝、硅矿物分解反应,与铁矿物还原反应的先后顺序、反应进行程度的控制,在高温焙烧环节同时实现硅铝酸盐矿物的分解,铝矿物的钝化与铁矿物的快速磁化,并有效抑制铁、铝、硅各物相的化合和再结晶,为物理、化学选矿分离创造有利的条件,然后通过简单的浸出和磁选,实现的铁、铝、硅三者的分离和回收,解决了现有分离技术成本高、能耗高、资源综合利用率低的问题,使铝土矿资源得到最大程度的综合利用。

[0040] 氧化焙烧和还原焙烧并非是完全独立的两段工艺。两段焙烧过程是相互影响的。氧化焙烧和还原焙烧,都对选铁和脱硅的效果有影响。两者达到最佳的耦合,才可以得到良好的选铁和脱硅效果。因此,氧化焙烧和还原焙烧温度的选择,需要兼顾脱硅效果和还原效果。为使工艺在工业上容易实现,在该工艺中,氧化焙烧和还原焙烧的温度是保持一致的。

[0041] 水淬是一种冷却方式,在本发明中其作用有三点。第一,快速冷却,提高生产效率。第二,隔绝空气,可以避免磁铁矿在空气中自然冷却而被氧化。第三,迅速冷却于水中,可以保持无定形二氧化硅的活性,以免在空气中缓慢冷却时与其他成分发生化合反应。

[0042] 与现有技术相比,本发明的优势在于:

[0043] 1、通过合理的控制铝、硅矿物分解反应与铁矿物的还原反应的先后顺序和进行程度,在焙烧环节同时实现了铁、硅两种成分的物相转变,为后续的脱硅和选铁创造了有利的矿物学条件。

[0044] 2、采用“焙烧-浸出-磁选”工艺,操作简单、流程短、能耗低、生产效率高、综合成本低。

[0045] 3、铁、铝、硅分离效果好,且都制备成了产品;氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位高, A/S 高,是拜耳法生产氧化铝的优质原料;铁精矿可用于高炉炼铁;铁、铝回收率高,分别为 75%, 85%。碱溶液可循环再生使用。

[0046] 综上所述,本发明实现了铝土矿中铝、硅、铁的分离,具有工艺流程简单,成本低,产品质量优,铁、铝回收率高等特点,为充分、合理利用铝土矿资源提供有力的技术支撑,有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0047] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。实施例中所述还原气氛的气

体组成比例均为体积比。

[0048] 本发明实施例中所用一水硬铝石型铝土矿的主要化学成分如表 1 所示。

[0049] 表 1 一水硬铝石型铝土矿的主要化学成分 /%

[0050]

成分	TFe	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	S	P	烧损
含量	19.05	0.84	26.31	37.67	12.88	6.88	0.095	0.070	12.86

[0051] 实施例 1 :

[0052] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;然后,在弱还原气氛下进行磁化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 10 min,弱还原气氛的气体组成为 CO/(CO+CO₂)=10%;焙烧矿的还原度为 11.85%。

[0053] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃,Na₂O_k浓度为 120 g/L,Na₂O_c浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 69%,脱硅后矿石的 Al₂O₃含量为 46.31%,SiO₂含量为 5.37%,A/S 比为 8.6,Al₂O₃回收率为 96.4%。

[0054] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 58.77%,产率为 30.85%,Fe 回收率为 76.3%,氧化铝精矿的 Al₂O₃品位为 61.01%,A/S 比为 8.7,TiO₂含量为 10.10%,Al₂O₃回收率为 87.5%。

[0055] (4)向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰,在 200℃下反应 6h,得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0056] 实施例 2 :

[0057] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;然后,在弱还原气氛下进行磁化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 10 min,弱还原气氛的气体组成为 CO/(CO+CO₂)=5%;焙烧矿的还原度为 11.35%。

[0058] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃,Na₂O_k浓度为 120 g/L,Na₂O_c浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 72.4%,脱硅后矿石的 Al₂O₃含量为 46.80%,SiO₂含量为 4.74%,A/S 比为 9.8,Al₂O₃回收率为 97.6%。

[0059] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 59.25%,产率为 29.45%,Fe 回收率为 74.3%,氧化铝精矿的 Al₂O₃品位为 61.5%,A/S 比为 9.9,TiO₂含量为 9.85%,Al₂O₃回收率为 91.2%。

[0060] (4)向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰,在 200℃下反应 6h,得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0061] 实施例 3 :

[0062] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;然后,在弱还原气氛下进行磁化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 10 min,弱还原气氛的气体组成为 CO/(CO+CO₂)=2%;焙烧矿的还原度为 10.43%。

[0063] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸

出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 液固比为 7, 浸出时间为 30 min, 在此条件下, 二氧化硅的溶出率为 68.26%, 脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 46.99%, SiO_2 含量为 5.15%, A/S 比为 9.12, Al_2O_3 回收率为 98.65%。

[0064] (3) 对脱硅后的固体产物进行弱磁选, 磁场强度 1000 Gs, 矿浆浓度 50%, 所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 59.6%, 产率为 28.5%, Fe 回收率为 71.45%, 氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 59.8%, A/S 比为 8.3, TiO_2 含量为 9.81%, Al_2O_3 回收率为 91.00%。

[0065] (4) 向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰, 在 200℃ 下反应 6h, 得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0066] 实施例 4:

[0067] (1) 将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm, 首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧, 焙烧温度 950℃, 焙烧时间 40min; 然后, 在弱还原气氛下进行磁化焙烧, 焙烧温度 950℃, 焙烧时间 8 min, 弱还原气氛的气体组成为 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)=15\%$; 焙烧矿的还原度为 12.32%。

[0068] (2) 焙烧矿经水淬后, 采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出, 浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 液固比为 7, 浸出时间为 30 min, 在此条件下, 二氧化硅的溶出率为 68.64%, 脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 46.29%, SiO_2 含量为 5.26%, A/S 比为 8.8, Al_2O_3 回收率为 98.3%。

[0069] (3) 对脱硅后的固体产物进行弱磁选, 磁场强度 1000 Gs, 矿浆浓度 50%, 所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 58.56%, 产率为 30.2%, Fe 回收率为 74.32%, 氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 60.23%, A/S 比为 8.8, TiO_2 含量为 9.52%, Al_2O_3 回收率为 89.3%。

[0070] (4) 向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰, 在 200℃ 下反应 6h, 得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0071] 实施例 5:

[0072] (1) 将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm, 首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧, 焙烧温度 1050℃, 焙烧时间 20min; 然后, 在弱还原气氛下进行磁化焙烧, 焙烧温度 1050℃, 焙烧时间 6 min, 弱还原气氛的气体组成为 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)=1\%$; 焙烧矿的还原度为 12.46%。

[0073] (2) 焙烧矿经水淬后, 采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出, 浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 液固比为 7, 浸出时间为 30 min, 在此条件下, 二氧化硅的溶出率为 65.12%, 脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 46.87%, SiO_2 含量为 5.83%, A/S 比为 8.0, Al_2O_3 回收率为 98.9%。

[0074] (3) 对脱硅后的固体产物进行弱磁选, 磁场强度 1000 Gs, 矿浆浓度 50%, 所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 57.56%, 产率为 29.22%, Fe 回收率为 70.63%, 氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 58.8%, A/S 比为 8.0, TiO_2 含量为 10.88%, Al_2O_3 回收率为 87.36%。

[0075] (4) 向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰, 在 200℃ 下反应 6h, 得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0076] 对比实施例 1:(氧化焙烧-浸出-强磁选)

[0077] (1) 将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm, 在自然的空气气氛下进行氧化焙烧, 焙烧温度 1000℃, 焙烧时间 30min;

[0078] (2) 焙烧矿经水淬后, 采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出, 浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 液固比为 7, 浸出时间为 30

min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 73%,脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 47.45 %, SiO_2 含量为 4.61%, A/S 比为 10, Al_2O_3 回收率为 97.35%。

[0079] (3)对脱硅后的固体产物进行强磁选,磁场强度 9000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 36%,产率为 31%,Fe 回收率为 45%;氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 51%,A/S 比为 10, Al_2O_3 回收率为 75%。

[0080] 对比实施例 2:(氧化焙烧-浸出-强磁选)

[0081] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;

[0082] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 73%,脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 47.45 %, SiO_2 含量为 4.61%, A/S 比为 10, Al_2O_3 回收率为 97.35%。

[0083] (3)对脱硅后的固体产物进行强磁选,磁场强度 12000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 34%,产率为 44%,Fe 回收率为 60%;氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 54%, A/S 比为 10, Al_2O_3 回收率为 58%。

[0084] 对比实施例 3:(还原焙烧-浸出-弱磁选)

[0085] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,在弱还原气氛下进行焙烧,弱还原气氛的气体组成为 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)=1\%$,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 15min,得到焙烧矿中铁矿物还原度为 12.10%;

[0086] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 54.93%,脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 48.27%, SiO_2 含量为 7.36%, A/S 比为 6.56, Al_2O_3 回收率为 99.5%。

[0087] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 45%,产率为 25%,Fe 回收率为 52%;氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 53%,A/S 比为 6.56, Al_2O_3 回收率为 80%。

[0088] 对比实施例 4:(还原焙烧-浸出-弱磁选)

[0089] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,在弱还原气氛下进行焙烧,弱还原气氛的气体组成为 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)=1\%$,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30 min,得到焙烧矿中铁矿物还原度为 14.42%;

[0090] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 56.55%,脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 47.56%, SiO_2 含量为 8.06%, A/S 比为 5.9, Al_2O_3 回收率为 98.4%。

[0091] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 48%,产率为 19%,Fe 回收率为 44%,氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 54%,A/S 比为 5.9, Al_2O_3 回收率为 84%。

[0092] 对比例 1-4 说明:当采取“氧化焙烧-浸出-强磁选”工艺,省去还原焙烧环节时,这相当于采用已有技术(专利 CN00102465.5)先进行脱硅,再对脱硅后的固体产物用常规的

强磁选方法分离其中赤铁矿,这是已有技术的物理结合。采用该工艺,可以取得很好的脱硅效果。但是,由于赤铁矿属弱磁性矿物,采用强磁选方法仍然很难选别分离。因此,该工艺仅能实现脱硅,不能实现铝、铁分离,铁铝回收率低,得不到合格的铝精矿和铁精矿产品。

[0093] 当采取“还原焙烧-浸出-弱磁选”工艺,省去氧化焙烧环节时,为了使铝硅酸盐矿物分解,同样控制还原焙烧的温度为 1000℃。结果,得到的磁选和脱硅效果均不佳。采用该工艺,铁矿物的还原反应与铝硅酸盐的分解反应同时进行。要使铝硅酸盐矿物充分分解,焙烧温度必须大于 1000℃,焙烧时间至少需要 15 min 以上。但是,在 1000℃的高温下,还原反应速度非常快,即使控制气体浓度低至 1%~2%,焙烧时间小于等于 15 min,仍然发生铁矿物的过还原。一旦发生铁矿物的过还原,磁选时铁矿物回收率降低;由于浮氏体与无定形 SiO₂ 快速形成铁橄榄石,导致脱硅效果(二氧化硅的溶出率)也变差。

[0094] 对比实施例 5:(CO 浓度太高,发生过还原,脱硅效果变差,磁选也变差)

[0095] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;然后,在弱还原气氛下进行磁化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 5 min,弱还原气氛的气体组成为 CO/(CO+CO₂)=20%;焙烧矿的还原度为 14.28%。

[0096] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃,Na₂O_k 浓度为 120 g/L,Na₂O_c 浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 56.7%,脱硅后矿石的 Al₂O₃ 含量为 46.66%,SiO₂ 含量为 7.41%,A/S 比为 6.3,Al₂O₃ 回收率为 99.3%。

[0097] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 53.36%,产率为 23.4%,Fe 回收率为 52.4%,氧化铝精矿的 Al₂O₃ 品位为 54.26%,A/S 比为 6.3,TiO₂ 含量为 10.21%,Al₂O₃ 回收率为 84.67%。

[0098] (4)向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰,在 200℃下反应 6h,得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0099] 对比实施例 6:(还原时间太短,还原不足,磁选变差,Fe 回收率低)

[0100] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 30min;然后,在弱还原气氛下进行磁化焙烧,焙烧温度 1000℃,焙烧时间 3 min,弱还原气氛的气体组成为 CO/(CO+CO₂)=10%;焙烧矿的还原度为 9.20%。

[0101] (2)焙烧矿经水淬后,采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出,浸出温度为 95℃,Na₂O_k 浓度为 120 g/L,Na₂O_c 浓度为 10 g/L,液固比为 7,浸出时间为 30 min,在此条件下,二氧化硅的溶出率为 72.13%,脱硅后矿石的 Al₂O₃ 含量为 45.91%,SiO₂ 含量为 4.84%,A/S 比为 9.49,Al₂O₃ 回收率为 95.88%。

[0102] (3)对脱硅后的固体产物进行弱磁选,磁场强度 1000 Gs,矿浆浓度 50%,所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 55.64%,产率为 25.5%,Fe 回收率为 59.7%,氧化铝精矿的 Al₂O₃ 品位为 56.87%,A/S 比为 9.5,TiO₂ 含量为 10.42%,Al₂O₃ 回收率为 88.78%。

[0103] (4)向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰,在 200℃下反应 6h,得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0104] 对比实施例 7:(还原时间太长,还原过度,脱硅、磁选效果都变差,二氧化硅的溶出率低,Fe 回收率低)

[0105] (1)将铝土矿破碎至粒度为 3~8 mm,首先在自然的空气气氛下进行氧化焙烧,焙烧

温度 1000℃, 焙烧时间 30min; 然后, 在弱还原气氛下进行磁化焙烧, 焙烧温度 1000℃, 焙烧时间 20 min, 弱还原气氛的气体组成为 $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)=2\%$; 焙烧矿的还原度为 13.55%。

[0106] (2) 焙烧矿经水淬后, 采用碳酸钠与氢氧化钠的混合碱溶液对焙烧矿进行浸出, 浸出温度为 95℃, Na_2O_k 浓度为 120 g/L, Na_2O_c 浓度为 10 g/L, 液固比为 7, 浸出时间为 30 min, 在此条件下, 二氧化硅的溶出率为 58%, 脱硅后矿石的 Al_2O_3 含量为 46.51%, SiO_2 含量为 6.46%, A/S 比为 7.2, Al_2O_3 回收率为 95.7%。

[0107] (3) 对脱硅后的固体产物进行弱磁选, 磁场强度 1000 Gs, 矿浆浓度 50%, 所得磁铁矿精矿的 TFe 品位为 58%, 产率为 24%, Fe 回收率为 55%, 氧化铝精矿的 Al_2O_3 品位为 54.36%, A/S 比为 7.3, TiO_2 含量为 9.21%, Al_2O_3 回收率为 86.67%。

[0108] (4) 向脱硅得到的含硅碱溶液中按钙硅分子比为 1.0 的比例加入生石灰, 在 200℃ 下反应 6h, 得到氢氧化钠溶液。氢氧化钠可以返回步骤(2)中使用。

[0109] 对比实施例 5-7 说明在还原焙烧过程中, 还原温度, 还原气氛和还原时间的控制很重要。如果弱磁性的赤铁矿未完全还原为强磁性的磁铁矿, 将会导致磁选时铁矿物回收率低。而一旦铁矿物被过还原, 生成无磁性的浮氏体(FeO), 也会导致磁选时铁矿物低。更严重的是, 浮氏体(FeO) 的存在, 会使无定形 SiO_2 与其快速发生化合反应, 使脱硅效果也急剧变差。