DOI:10. 19431/j. cnki. 1673-0062. 2020. 04. 009

# 铝土矿尾矿制备聚合氯化铝的浸出试验研究

# 刘三军,刘 永,李向阳,史文革,祝雯霞,芮钰哲, 熊 畅,武志超,何贤龙,蒋振伟

(南华大学 资源环境与安全工程学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:以铝土矿尾矿焙烧浸出制备聚合氯化铝研究中,借助热重差示扫描仪和 X 射线衍射仪,确定铝土矿尾矿焙烧的温度范围。通过单因素条件实验,确定最佳焙烧 条件为:焙烧温度 750 ℃,焙烧时间 1 h;最佳盐酸浸出的条件为:盐酸浓度质量百分 浓度为 20%,搅拌温度为 100 ℃,搅拌浸出时间为 2.5 h。采用铝土矿尾矿制备聚合 氯化铝,可以减少选矿成本和提高选矿附加值,综合兼顾环境保护与经济利益。 关键词:铝土矿尾矿;聚合氯化铝;浸出;盐酸 中图分类号:TQ133.1 文献标志码:A 文章编号:1673-0062(2020)04-0054-05

# Experimental Study on Leaching of Poly Aluminium Chloride (PAC) from Bauxite Tailings

# LIU Sanjun, LIU Yong, LI Xiangyang, SHI Wenge, ZHU Wenxia, RUI Yuzhe, XIONG Chang, WU Zhichao, HE Xianlong, JIANG Zhenwei

(School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: In the study of preparing polyaluminium chloride by roasting bauxite tailings, the temperature range of roasting bauxite tailings was determined by means of thermogravimetric differential scanner and X-ray diffractometer. Through the single-factor experiment, the optimal roasting conditions were determined as follows: roasting temperature 750  $^{\circ}$ C, roasting time 1 h; The optimum conditions for hydrochloric acid leaching are: hydrochloric acid

收稿日期:2020-03-21

基金项目:铀矿冶放射性控制技术湖南省工程研究中心和湖南省铀尾矿库退役治理技术工程技术研究中心联合基 金项目(2018YKZX2003);核燃料循环技术与装备湖南省协同创新中心、核设施应急安全作业技术与装备 湖南省重点实验室联合开放基金项目(2019QFQ01);常规与非常规铀资源绿色高效开发技术南华大学一 流重点建设学科开放基金项目(2019KZ019);湖南省教育厅重点项目(15A162)

作者简介:刘三军(1979-),男,讲师,博士,主要从事矿物加工和湿法冶金等方面的研究。E-mail:75488369@qq.com

mass concentration 20%, stirring temperature 100 °C, stirring leaching time 2.5 h. The preparation of polyaluminium chloride from bauxite tailings can reduce the cost of mineral processing and increase the added value of mineral processing.

key words: bauxite tailings; poly aluminium chloride; leaching; hydrochloric acid

# 0 引 言

铝土矿是生产金属铝的最佳原料,我国铝土 矿资源丰富,位居世界第四,但我国的铝土矿质量 较差,且适宜露天开采的铝土矿不多,矿床工作地 质条件复杂<sup>[1]</sup>,原矿处理量大,尾矿产率接近 50%。随着铝土矿选矿处理量增大,尾矿堆存量 也日益增加。由于铝土矿尾矿粒度细,含水率高, 尾矿处理问题一直没有得到有效地解决,通常直 接堆存或转存,占用大片土地。在铝土矿尾矿中 含有40%~45%的三氧化二铝,可作为聚合氯化 铝的原料。传统的聚合氯化铝制备原料为铝金 属、铝盐和铝土矿富矿等,在聚合氯化铝的制备中 消耗了大量的铝资源,用铝土矿尾矿制备聚合氯 化铝(poly aluminium chloride, PAC)可以节约含 铝资源,又可以有效利用选矿的尾矿。

聚合氯化铝(PAC)是无机高分子混凝剂,也 是一种新型净水材料。它对水中胶体和颗粒物具 有高度电中和及桥联作用,可强力去除微量有毒 物及重金属离子,性状稳定<sup>[2-3]</sup>。近几年来随着聚 合氯化铝在水处理领域的广泛应用<sup>[4-7]</sup>,其使用量 急剧增加。2017年,我国聚合氯化铝的用量在 1.2×10<sup>6</sup>t左右,消耗含铝物料近5×10<sup>5</sup>t。PAC可 用于处理铀矿废水,能有效去除浊度和 COD (chemical oxygen demand),使得铀矿废水达到国 家的排放标准。

本文综合考虑了铝土矿尾矿生产量大、难处 理以及 PAC 需求量快速增长等问题,创新性地提 出以铝土矿尾矿为原料制备 PAC,如此,既可提 高选矿的附加值,又可减少 PAC 的生产成本。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及设备

实验使用 ST-200 型热重差示扫描仪(佐能品牌,可测试温度范围为室温-1 350 ℃);4-10 的箱式电阻炉(富利达试验仪器厂);XRD-BTX 型 X 射线衍射仪(美国);79-1 磁力加热搅拌器(大地 自动化仪器厂)。浓硫酸购自国药控股化学试剂 有限公司,所有试剂均为分析试剂。铝土矿尾矿 的化学组分如表1 所示。

%  $SiO_2$  $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$ TiO<sub>2</sub>  $K_2O$ 成分  $Al_2O_3$ CaO MgO MnO 质量分数 37.070 0 45.900 0 0.7400 0.1000 0.043 0 0.056 0 0.1200 0.1900 成分 Na<sub>2</sub>O Cu  $\mathbf{Pb}$ Zn  $\operatorname{Cd}$  $Cr_2O_3$ WO<sub>3</sub> As 质量分数 0.032 0 0.0004 0.028 0 0.003 5 0.000 3 0.0100 0.001 1 0.0097

表 1 铝土矿尾矿主要组成成分 Table 1 Main components of bauxite tailings

采用滴定法对尾矿中的铝、硅、铁进行物相分 析可知,三水铝石、高岭石、一水硬铝石是该矿石 中铝元素主要的三种存在形式,其中高岭石的含 量较多,高达 32.9%,一水硬铝石和三水铝石含 量较少,因此该矿石适合用酸法浸出<sup>[8]</sup>。游离硅 和硅酸盐是该原矿中硅主要的两种存在形式,硅 酸盐对实验影响不大,其中游离硅的含量较低,仅 为 3.38%,尾矿中硅酸盐中硅含量高达 42.3%。 1.2 实验方法

# 取焙烧活化后的物料与一定量浓度的盐酸混 合于烧杯中,并将其置于磁力加热搅拌器上加温、

搅拌一定时长,过滤得到铝溶出液。铝溶液取样 在加热搅拌器上进行加温、搅拌蒸发多余水量,冷 却后得到产品,用反滴定法定量测量产品指标。

采用《GB/T22627—2014 水处理剂聚氯化 铝》中的方法测定三氧化铝的含量<sup>[9]</sup>。

## 2 实验研究

#### 2.1 焙烧点的确定

原矿的 TG-DSC 曲线如图 1 所示,由图 1 可 知 TG 曲线有两个较为明显的质量损失过程,分别 在 80 ℃左右和 400 ℃~600 ℃,其中低于 450 ℃时 主要是脱出吸附水和层间水,450 ℃~550 ℃之间 断崖式的质量损失主要为脱除高岭石的结构水。 DSC 曲线上有两个吸热峰位于 520 ℃和 800 ℃, 1 000 ℃位放热峰,这些吸热放热过程代表着某 种新的化学反应或者有新的物相产生。由此可以 推断焙烧点温度为 500 ℃~1 200 ℃。





#### 2.2 活化温度的确定

采用 X 射线衍射对矿物粉末进行物相分析 得到不同焙烧点温度的 XRD 图,如图 2 所示。







由图 2 可以看出原矿中高岭石的 XRD 图呈 现尖锐峰,谱线清晰,结晶度完好。相比原矿, 500 ℃时高岭石 XRD 峰图谱宽化毛刺现象严重, 强度明显降低,石英的衍射峰有所增强,并且出现 了云母的衍射峰。进一步提高温度至 600 ℃,云 母和石英的衍射峰比500 ℃时有所增强,而属于 高岭石的 XRD 峰全部消失,此时高岭石转变为非 晶态的偏高岭石。700 ℃和800 ℃的谱图基本不 变,为典型的非晶质、无定形的特征,此时铝的氧 八面体层被完全破坏。因为硅氧四面体层基本保 持原有的层状结构的特征从而使得偏高岭土保持 了层片状结构<sup>[10]</sup>。当焙烧温度的升高至1000℃, 有新的物相的衍射峰出现,高岭石由结晶态脱 水,主要以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在转变为非晶态的 偏高岭石,900 ℃之后形成莫来石。因此考虑焙 烧过程中要限制莫来石的形成<sup>[11]</sup>和 SiO, 后续 的利用价值与本实验无关,活化温度范围确认 在700 ℃~800 ℃。同时经过反复多次实验培 烧600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃,矿物 浸出率最佳范围在 700 ℃~800 ℃之间,其他范 围效果不佳。

#### 2.3 焙烧温度和时间实验

单因素条件实验中,从图 3(a)可知,在固定 浸出时间为1h,在焙烧温度升高时,氧化铝的浸 出率升高,当温度 750 ℃时,浸出率达到最大值达 到 82.56%,可见此时是最好的活化温度,温度进 一步升高又不利于活化了。图 3(b)中,固定浸出 温度为 750 ℃时,当浸出时间增加,氧化铝的浸出 率升高,当浸出时间为1h后,浸出率增加不在明 显。考虑到工艺条件,采用浸出时间为1h,浸出 率为 82.76%。

#### 2.4 酸溶浓度和时间的实验

高岭土中氧化铝与盐酸反应属于液固型的反 应,反应的速度、反应的完全程度与酸溶温度和时 间以及液固接触面积有关<sup>[12-13]</sup>。因此除用适宜 的温度加快反应的速度外,还需控制酸浸时间的 长短。由图4(a)可以看出酸溶浓度越大溶出率 越高,所以最佳酸溶质量百分比浓度为25%,但 是考虑到其恒沸点为108.58 ℃(此时质量百分比 浓度为20.22%),所以实际最佳酸溶质量百分比 浓度为 20%:随温度升高平均溶出率必然增加. 而且增幅会比较大。但是盐酸为强挥发性酸,其 恒沸点为108.58 ℃,在常压下温度太高,盐酸的 挥发造成的损失量大,现有实验仪器难以进行超 过100℃的试验,因此在试验时,最高酸溶温度选 取为100 ℃。图4(b)可以看出,在测试范围内, 酸溶时长越长浸出率越高,并在2.5 h 时达平缓, 所以2.5 h 可视为最佳的反应时间。



#### 图 3 焙烧温度、焙烧时间对铝溶出率的影响





#### 图4 盐酸浓度、浸出时间对铝溶出率的影响

Fig. 4 Effects of hydrochloric acid concentration and leaching time on aluminum dissolution rate

# 3 结 论

本文对铝土矿尾矿制备 PAC 的影响因素进行了研究,主要研究了影响铝溶出过程的因素,包括焙烧温度与焙烧时间,酸浸温度与酸浸时间,在 实验条件范围内,得出以下结论:

 1)700 ℃~800 ℃温度下焙烧铝的浸出率受 温度的影响不大,在平均溶出率之差最小的情况
 下,可考虑选择750 ℃作为最佳温度。

2) 焙烧时间对浸出率影响为时间越长浸出 效果反而有所下滑,所以确定焙烧时间为1h。

3)酸溶浓度越大浸出效果越好,但是受制于 温度对挥发性的影响,以及盐酸达到沸点 108.58℃时的质量百分比浓度只有20.8%,会造 成环境污染且常温常压下难以实现的操作,在 20%的盐酸和 100 ℃ 的酸溶温度,酸溶时间在 2.5 h 左右浸出率达到稳定,故 2.5 h 可视为最佳 浸出时间。

## 参考文献:

- [1] 宋力. 絮凝剂在水处理中的应用与展望[J]. 工业水 处理,2010,30(6):4-7.
- [2] 李风亭,陶孝平,高燕,等.聚合氯化铝的生产技术与 研究进展[J].无机盐工业,2004,36(6):4-6.
- [3] 蒋馥华,张萍,申照全.碱法从铝土矿制备聚合氯化铝 [J].环境工程,1994,12(4):50-54.

(下转第65页)

- [14] PRANESH V, PALANICHAMY K, SAIDAT O, et al. Lack of dynamic leadership skills and human failure contribution analysis to manage risk in deep water horizon oil platform[J]. Safety science, 2017,92(2):85-93.
- [15] 殷杰. "桑吉"轮碰撞燃爆事故致因与应急处置的分 析与思考[J]. 中国航海,2019,42(1):42-46.
- [16] 牛丰,王昱,周诚. 基于 STAMP 模型的地铁施工安全 事故致因分析[J]. 土木工程与管理学报,2016,33 (1):73-78.
- [17] 胡宗顺,黄之杰,王余奎,等. 基于 STAMP 模型的航

空地面保障安全性分析[J]. 军事交通学院学报, 2017,19(11):17-21.

- [18] 让涛. 基于 STPA 的 IMA 平台应用系统的危害分析 方法研究[D]. 南京:南京航空航天大学,2016.
- [19] 谢海燕,蔡琦,张杨伟.事件序列图分层次建模用于 反应堆动态可靠性分析[J].舰船科学技术,2010, 32(5):31-34;79.
- [20] 蔡琦,谢海燕,张杨伟. 基于 ESD 的船用核动力装置 一回路系统失水事故的事件序列[J].核动力工程, 2012,33(3):83-88.

- (上接第57页)
- [4] 乔占印.聚合氯化铝和其制备方法及其用于处理污水的方法:201810230705.7[P].2018-10-31.
- [5] XUE M X, GAO B Y, LI R H, et al. Aluminum formate (AF):Synthesis, characterization and application in dye wastewater treatment[J]. Environmental sciences, 2018, 74:95-106
- [6] 李耀红,李兴隆,李洪伟.聚合铝铁处理造纸废水与再 生研究[J].北方环境,2002,27(4):67-69.
- [7] 李宛霖,夏举佩,郑光亚,等.煤矸石酸浸提取多金属 过程[J].化工科技,2019,27(3):41-45.
- [8] 历新宇,孟万,姜男哲. 焙烧活化后伊利石酸浸溶出铝 钾动力学研究 [J]. 硅酸盐通报, 2018, 37 (4): 1487-1491.

- [9] 粟良伟. EDTA 滴定法测定铝土矿石中氧化铝含量的 不确定度评定[J].贵州化工,2011,36(5):29-31;39.
- [10] 曾志镭. 偏高岭土地质聚合物发泡材料的制备与研 究[J]. 西部皮革,2016,38(16):20.
- [11] 晏永祥,陈夫山,栾兆坤. 高纯聚合氯化铅的制备及 其影响因素[J]. 工业水处理,2007,27(2):57-59.
- [12] 吴烈善,顾琦玮,钟华辉,等.氧化铝土矿制备聚合氯
  化铝铁和动力学机理的研究[J].非金属矿,2012, 35(2):5-7.
- [13] YE J Y, ZHANG W S, WANG Y. Reaction products and resistance to chemical attack of geopolymers synthesized from ore-dressing tailings of bauxite [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2010, 38(9):134-139.