

文章编号: 1000-582X(2012)01-081-05

高硫铝土矿微波焙烧预处理

张念炳^{1,2}, 白晨光¹, 邓青宇¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044; 2. 贵州师范大学 材料与建筑工程学院, 贵阳 550014)

摘要:为了解决高硫铝土矿马弗炉焙烧脱硫效率不高问题,采用微波加热方式对高硫铝土矿进行焙烧,考察了焙烧温度和焙烧时间对矿物中硫含量的影响。用 XRD 技术对焙烧矿物晶型结构进行了分析,结果表明,微波焙烧温度 400 °C、焙烧时间 2 min 时,焙烧矿中硫元素含量已低于 0.7%;微波焙烧温度 550 °C、焙烧时间 10 min 时,焙烧矿中硫元素含量为 0.23%。微波使黄铁矿分离出 S²⁻,并促使 S²⁻向表面扩散与氧反应生成 SO₂ 气体,加速硫的逸出,提高了脱硫效率。

关键词:微波;焙烧;脱硫;高硫铝土矿

中图分类号:TF 821

文献标志码:A

Microwave roasting pretreatment of high-sulfur bauxite

ZHANG Nian-bing^{1,2}, BAI Chen-guang¹, DENG Qing-yu¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. College of Material and Civil Engineering, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, P. R. China)

Abstract: To increase desulfurization efficiency of oxidizing roasting in muffle furnace, microwave is used to roast the high-sulfur bauxite. The influences of roasting temperature and time on sulfur content are investigated, and the final phases are recognized by XRD analysis. The results show sulfur content is less than 0.7% after being roasted at 400 °C for 2 min. If it's roasted at higher temperature for longer time, like 550 °C for 10 min, the sulfur content decreases to 0.23%. Sulfide ion can be dissociated by microwave and diffuses to the surface to form sulfur dioxide. This process will accelerate dissociation further so as to increase desulfurization efficiency.

Key words: microwave; roasting; removal sulfur; high-sulfur bauxite

我国目前探明的一水硬铝石高硫型铝土矿储量约为 1.5 亿 t^[1,2],随着探矿力度的加大,其储量会进一步增加。在探明的高硫铝土矿中,有 57.2%^[1]是高品质铝土矿。铝硅比大于 7 的高硫铝土矿,可用于拜耳法生产氧化铝,但硫会对拜耳流程产生一定影响,如:钢质设备、热交换管及筛网的腐蚀速度加快;使蒸发浓缩困难,降低蒸发能力;溶液黏度增加,

影响赤泥分离和沉降等。低品位高硫铝土矿可用于烧结法生产氧化铝,但硫会对烧结流程产生一定影响,如:硫酸钠在流程中循环积累,熟料的硫酸钠含量超过 4%,回转窑的作业便会出现严重困难;当熟料中硫酸钠含量达到 8%以后便出现一定的可塑性,容易在烧结带后部生成“后结圈”。高硫铝土矿脱硫问题的解决,将有助于缓解氧化铝生产矿石资

收稿日期: 2011-07-20

基金项目: 贵州省科学技术基金项目(黔科合 J 字[2011]2038); 贵州师范大学博士基金资助项目; 贵阳市科技计划项目(筑科合同[2011101]J1-39)

作者简介: 张念炳(1980-),男,博士,主要从事铝土矿脱硫及铝土矿烧结新方法的研究;
(E-mail)zhangnianbing@126.com。

源供应压力。

国内外对高硫铝土矿脱硫做了很多研究工作, 脱硫方法可分为: 浮选脱硫^[3]、预焙烧脱硫^[4]及湿法脱硫^[5,6]等。目前浮选研究存在药剂和水分影响氧化铝流程, 细粒矿物恶化沉降性能等问题。湿法脱硫方法对铝酸钠溶液起到净化作用, 脱硫效果好, 仍无法避免高硫铝土矿中的硫元素在溶出过程中的一些危害, 如对设备的腐蚀作用。铝土矿焙烧脱硫不仅能降低矿石中硫含量, 而且焙烧预处理后矿石的溶出性能有显著提高, 但仍存在脱硫效率不高问题。

由于矿物中各种物质吸波性能存在差异, 微波加热正逐渐发展成为一种有潜力的焙烧方法^[7-11]。高硫铝土矿中硫以黄铁矿(FeS_2)形式存在, 解决了黄铁矿从铝土矿基体中脱除就解决了高硫铝土矿的脱硫问题。由于硫化物吸收微波的特性较好, 而一水硬铝石的吸波特性较差, 利用这种吸收微波性能的差异, 将高硫铝土矿进行微波加热, 应能使黄铁矿快速加热, 提高硫的逸出速率, 有助于脱硫率的提高。

笔者拟对微波焙烧高硫铝土矿的脱硫效果进行研究, 并对高硫铝土矿微波焙烧脱硫机理进行了初步探讨。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

高硫铝土矿来自贵州某矿区, 其化学成分如表 1 所示。矿物磨后粒度如表 2 所示。

表 1 高硫铝土矿化学成分表 %

Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	LOI	S	A/S
67.47	5.98	2.53	4.58	15.47	1.39	26.67

表 2 高硫铝土矿粒度分布表

-120 目	-140 目	-160 目	-200 目
99.1	84.27	82.17	78.81

1.2 实验方法

称取 5 g 样品于 30 ml 瓷坩埚中, 放入马弗炉中焙烧, 加热达到指定温度后, 开始计时, 当时间达到指定时间后, 停止加热, 并对焙烧后的样品进行称量, 测定样品焙烧前后的全硫变化。同样称取 5 g 样品于 30 ml 瓷坩埚中, 如图 1 中所示方法放置, 在微波功率为 7~7.5 kW 条件下加热, 达到指定温度

后, 调整功率使温度恒定, 当时间达到指定时间后, 停止加热, 并对焙烧后的样品进行称量, 测定样品焙烧前后的全硫变化, 并对马弗炉和微波炉焙烧样品用 X-射线衍射分析仪(D/max-2500PC)进行分析。

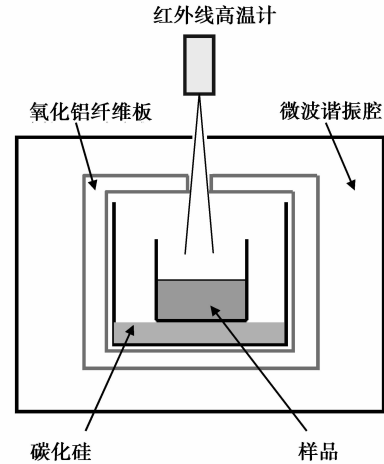


图 1 微波加热炉装置图

1.3 分析方法

全硫测定: 称取 1.000 0 g 样品于 30 ml 瓷坩埚中, 加入 2 g 艾氏试剂, 充分混匀, 上面再覆盖 1 g 艾氏试剂, 放入马弗炉中升温至 850 °C, 在此温度下焙烧 90 min, 取出坩埚冷却, 将坩埚中的残渣用热水洗入 300 ml 烧杯中, 加入煮沸的热水 100~150 ml, 在电炉上煮沸 5~10 min。用中速滤纸过滤, 烧杯中的残渣用热水洗涤 3 次, 将沉淀转入漏斗中, 继续以热水洗涤 8 次。往滤液中滴加 3 滴甲基橙指示剂, 然后加入 1:1 盐酸中和, 使溶液显弱酸性, 再过量 1:1 盐酸 2 ml, 将溶液煮沸, 在搅拌下缓慢加入 20 ml 5% 的氯化钡溶液, 在电炉上煮沸 10 min, 并保温 120 min, 放置 8 h 以上, 用致密慢速定量滤纸过滤, 用热水洗至无氯离子为止, 将沉淀及滤纸移入已恒重的坩埚中低温灰化, 然后再 800 °C 焙烧 30 min 取出, 冷却后称重, 在操作的同时进行空白试验。

硫含量计算:

$$w(\text{S}) = \frac{(W_1 - W_2) \times 0.1373}{G} \times 100\%$$

式中: W_1 为焙烧后硫酸钡的重量, g; W_2 为空白重量, g; 0.1373 为硫酸钡对硫的转换系数; G 为称取试样的重量, g。

焙烧脱硫率计算:

$$\eta_s = \frac{W_1 \times S_1 - W_2 \times S_2}{W_1 \times S_1} \times 100\%$$

式中: W_1 为焙烧前矿样的重量, g; W_2 为焙烧后矿样的重量, g; S_1 为原矿中硫含量, %; S_2 为矿样焙烧

后硫含量, %。

2 结果与讨论

2.1 马弗炉焙烧温度和时间对脱硫效果的影响

将高硫铝土矿放入马弗炉中,在指定温度和时间条件下进行焙烧,高硫铝土矿焙烧后硫含量如图 2 所示。

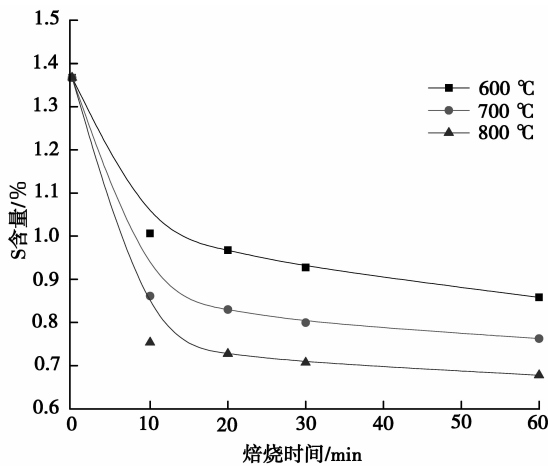


图 2 不同焙烧温度和时间焙烧矿样硫含量

由图 2 可以看出,随着焙烧温度的增加,焙烧后铝土矿中硫含量也随着焙烧温度的升高而降低;同时随着焙烧时间的延长,焙烧后铝土矿中硫含量也有降低的趋势。焙烧前 10 min,铝土矿中硫含量变化较大;焙烧时间超过 10 min 后,焙烧矿中硫含量变化趋于平稳。在焙烧温度 800 °C、焙烧时间 60 min 时,焙烧矿中硫元素含量低于 0.7%。

高硫铝土矿焙烧脱硫的变化趋势与硫的赋存状态有很大关系,高硫铝土矿中硫主要以黄铁矿存在,而且硫元素分布较集中,少量的硫会以浸染状态离散分布于基体中。张念炳等^[13]对高硫铝土矿中黄铁矿粒径统计结果表明,小于 0.074 mm 的颗粒数占总颗粒数的 56.43%;大于 0.074 mm 的颗粒数占总颗粒数的 43.57%;对高硫铝土矿中黄铁矿解离度进行了预测,磨后粒度大于 0.074 mm 部分的解离度仅为 20% 左右,未解离的黄铁矿与一水硬铝石以连生体或包裹体形式存在。

在焙烧脱硫的初期,由于黄铁矿表面与空气接触部分发生氧化反应,硫以二氧化硫气体排出,此时硫含量降低很快;随着焙烧的继续进行,黄铁矿氧化后形成的 Fe_2O_3 附着在黄铁矿的表面,其厚度不断增加,再在一水硬铝石连生或包裹作用阻力的共同作用下,氧化反应的阻力不断增大,使得脱硫趋势逐渐趋于平稳,脱硫效率较低。

2.2 微波焙烧温度和时间对脱硫效果的影响

将高硫铝土矿放入微波加热装置中,在指定温度和时间条件下进行焙烧,高硫铝土矿焙烧后硫含量如图 3 所示。

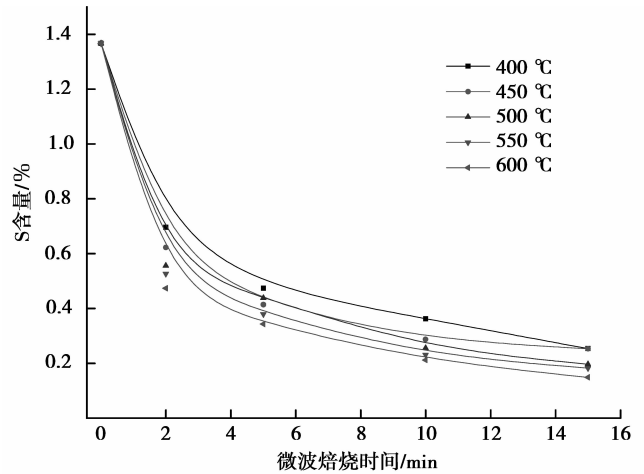


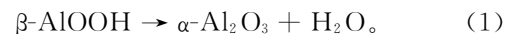
图 3 不同脱硫温度和时间微波焙烧矿样硫含量

由图 3 可以看出,随着微波焙烧温度的增加,微波焙烧后铝土矿中硫含量也随着焙烧温度的升高而降低;同时随着微波焙烧时间的延长,微波焙烧后铝土矿中硫含量也有降低的趋势。在微波焙烧温度 400 °C、焙烧时间 2 min 时,焙烧矿中硫元素含量已低于 0.7%;微波焙烧温度 550 °C、焙烧时间 10 min 时,焙烧矿中硫元素含量为 0.23%。微波焙烧与马弗炉焙烧脱硫的趋势大体一致,脱硫初期硫含量变化较快,随着反应的进行,硫含量减少趋势趋于平缓,但微波焙烧脱硫效果更好,焙烧温度更低、焙烧时间更短。

结合王一雍等^[12]的研究结果,微波焙烧在微波辐射温度为 535 °C、辐射时间为 5 min 时能显著提高氧化铝的浸出率。故选择微波脱硫温度为 550 °C 时较适宜。

2.3 焙烧产物 XRD 分析

由图 4 可以得出,高硫铝土矿主相是一水硬铝石 ($\beta\text{-AlOOH}$),在图谱中未见 FeS_2 的衍射峰,这主要是因为 FeS_2 含量较少的缘故。微波焙烧与马弗炉焙烧后的 XRD 图谱相似。从图谱中看出,一水硬铝石 ($\beta\text{-AlOOH}$) 经焙烧后转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 转变过程可用式 (1) 表示:



同时,出现了 Fe_2O_3 的衍射峰,这主要是 FeS_2 氧化焙烧后的产物。

2.4 微波焙烧机理初探

铝土矿中黄铁矿在含氧气氛下焙烧会发生如下

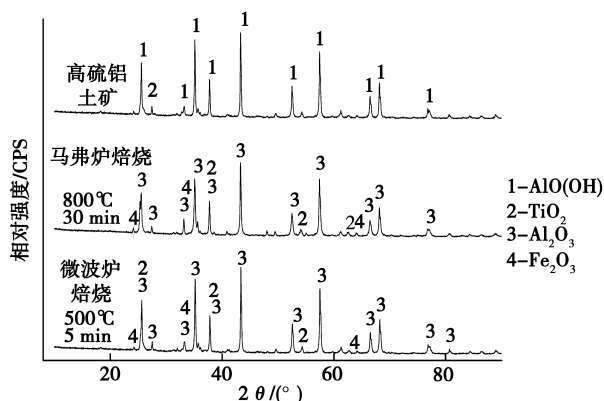
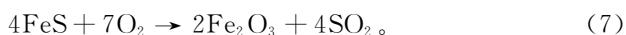
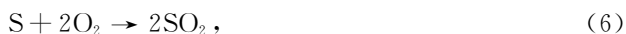
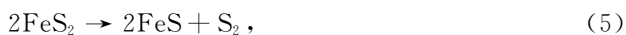
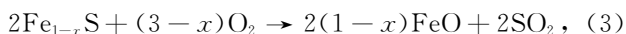
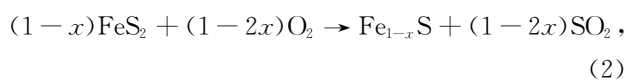
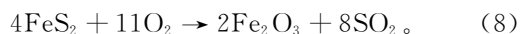


图 4 氧化焙烧脱硫及微波焙烧脱硫后的 XRD 图谱

一系列反应^[14]:



马弗炉焙烧脱硫后产物中铁元素的形态变化推断,含硫铝土矿焙烧主反应可以确定为下式:



与吕国志等^[4]的研究结论一致。由微波焙烧后的 XRD 图谱与常规焙烧后的 XRD 图谱相似,说明两种脱硫方式的产物是一致的。

目前,对煤的微波脱硫研究较多,其中也有关于微波脱硫机理的研究。煤中的硫通常分为有机硫和无机硫。有机硫包含硫醇类(R-SH)、硫醚类(R-S-R)、含噻吩环的芳香体系、硫醚类和二硫化物或硫蒽等,无机硫由硫铁矿、硫酸盐硫及少量元素硫组成。由 Weng^[15]、程荣^[16]和赵庆玲^[17]的研究结果,在微波照射期间,微波有选择的介电加热引起局部高温,使煤中黄铁矿硫与周围的活化物如 H_2 、 O_2 和吸收的水分等发生热脱硫反应,在反应过程中,由于微波电磁场的极化,黄铁矿分子中的 Fe-S 键断裂,在黄铁矿晶体中,由于 Fe-S 键的断裂分离出大量的 S^{2-} ,这些离子不断地向表面扩散,硫连续地以稳定的气态产物如 H_2S 、羰基硫(COS)或 SO_2 释放出来。

与煤比较,高硫铝土矿中硫元素以无机硫为主,而无机硫又以黄铁矿为主,因此高硫铝土矿中硫的形态相对单一。在煤微波脱硫机理的基础上,推断出高硫铝土矿的微波脱硫机理可能为:在微波照射期间,微波有选择的介电加热引起局部高温,由于微

波电磁场的极化,黄铁矿分子中的 Fe-S 键断裂,分离出大量的 S^{2-} ,这些离子不断地向表面扩散,以 SO_2 释放出来。

马弗炉焙烧脱硫是黄铁矿与氧气直接接触,才能使脱硫反应得以发生,但随着反应的不进行, Fe_2O_3 产物层不断增厚,使得黄铁矿与氧气的接触越来越难,致使其脱硫效率不高。而微波焙烧脱硫,能使黄铁矿 Fe-S 键断裂,并能使 S^{2-} 不断向表面扩散与氧气接触,使得脱硫反应不断的发生,致使其脱硫效率较高。

3 结 论

1)在焙烧温度 800°C 、焙烧时间 60 min 时,焙烧矿中硫元素含量低于 0.7%。而微波焙烧温度 400°C 、焙烧时间 2 min 时,焙烧矿中硫元素含量已低于 0.7%。

2)与马弗炉焙烧脱硫相比,微波焙烧脱硫具有温度低,时间短和脱硫率高等优点,是一种较好的焙烧脱硫方法。

3)脱硫机理可能为:微波照射使黄铁矿 Fe-S 键断裂,分离出大量的 S^{2-} ,这些离子不断地向表面扩散,以 SO_2 释放出来。

参考文献:

- [1] 何伯泉,罗琳. 试论我国高硫铝土矿脱硫新方案[J]. 轻金属, 1996(12):3-5.
HE BO-QUAN, LUO LING. Discussing the new desulfurization way of high sulfur bauxite [J]. Light Metals, 1996(12):3-5.
- [2] 吴荣庆. 我国矿产资源总体形式及主要短缺矿产的发展趋势[J]. 中国通报, 2006(42):5-11.
WU RONG-QING. The general form of mineral resources and the development trend of mainly shortage of mineral in china [J]. China Bulletin, 2006(42):5-11.
- [3] 陈文汭,谢巧玲,胡小莲,等. 高硫铝土矿反浮选除硫试验研究[J]. 矿冶工程, 2008,28(3):34-37.
CHEN WEN-MI, XIE QIAO-LING, HU XIAO-LIAN, et al. Experimental study on reverse flotation technique for desulfurizing of high-sulfur bauxite [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 28(3):34-37.
- [4] 吕国志,张延安,鲍丽,等. 高硫铝土矿的焙烧预处理及焙烧矿的溶出性能[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(9):1684-1689.
LU GUO-ZHI, ZHANG TING-AN, BAO LI, et al. Roasting pretreatment of high-sulfur bauxite and digestion performance of roasted ore [J]. The Chinese

- Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19 (9): 1684-1689.
- [5] 袁华俊,李琴琴. BaO 净化工业铝酸钠溶液工艺选择[J]. 轻金属, 1995(4): 13-17.
YUAN HUA-JUN, LI QING-QING. BaO purification of industrial sodium aluminate solution process selection[J]. Light Metals, 1995(4): 13-17.
- [6] 何润德,谭希发,张念炳,等. 铝酸钡净化拜耳赤泥洗液除硫试验研究[J]. 贵州大学学报:自然科学版, 2006, 35(6):29-31.
HE RUN-DE, TAN XI-FA, ZHANG NIAN-BING, et al. Barium aluminate-purifying bayer red mud lotion desulfuration experiment [J]. Journal of Gui Zhou University of Technology: Natural Science Edition, 2006, 35(6):29-31.
- [7] KINGMAN S W. Recent developments in microwave processing of minerals [J]. International Materials Reviews, 2006, 51(1): 1-12.
- [8] USLU T, ATALAY U. Microwave heating of coal for enhanced magnetic removal of pyrite [J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(1): 21-29.
- [9] THOMS T. Developments for the precombustion removal of inorganic sulfur from coal [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 43(2): 123-128.
- [10] MA S J, LUO W J, MO W, et al. Removal of arsenic and sulfur from a refractory gold concentrate by microwave heating [J]. Minerals Engineering, 2010, 23(1): 61-63.
- [11] NANTHAKUMAR B, PICKLES C A, KELEBEK S. Microwave pretreatment of a double refractory gold ore[J]. Minerals Engineering, 2007, 20(11): 1109-1119.
- [12] 王一雍,张延安,陈霞,等. 微波焙烧对一水硬铝石矿浸出性能的影响[J]. 过程工程学报, 2007, 7(2): 317-321.
WANG YI-YONG, ZHANG TING-AN, CHEN XIA, et al. Effects of microwave roasting on leaching behavior of diasporite ore [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(2): 317-321.
- [13] 张念炳,白晨光,黎志英,等. 高硫铝土矿中含硫矿物赋存状态及脱硫效率研究[J]. 电子显微学报, 2009, 28(3): 229-234.
ZHANG NIAN-BING, BAI CHEN-GUANG, LI ZHI-YING, et al. Research on the existence of sulfur mineral in high sulfur bauxite and the desulfurization efficiency [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2009, 28(3): 229-234.
- [14] QI Y Q, LI W, CHEN H K, et al. Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and 0.6% O₂-N₂ atmosphere [J]. Fuel, 2004, 83(6): 705-712.
- [15] WENG S, WANG J. Mossbauer study of coal desulphurization by microwave irradiation combined with magnetic separation and chemical acid leaching [J]. Science in China Series B: Chemistry, Life Sciences & Earth Sciences, 1993, 36(11): 1289-1299.
- [16] 程荣,丘纪华. 穆斯堡尔谱在煤粉微波脱硫试验分析中的应用[J]. 环境工程, 2002, 20(2): 34-36.
CHENG RONG, QIU JI-HUA. Application of mossbauer spectroscopy in the experiment of coal desulfurization by microwave radiation [J]. Environmental Engineering, 2002, 20(2): 34-36.
- [17] 赵庆玲,郑晋梅,段滋华. 煤的微波脱硫[J]. 煤炭转化, 1996, 19(3): 9-13.
ZHAO QING-LING, ZHENG JIN-MEI, DUAN ZI-HUA. Microwave desulphurization of coal [J]. Coal Conversion, 1996, 19(3): 9-13.

(编辑 王维朗)