

# 拜耳法高压溶出液中铁浓度变化规律的研究<sup>①</sup>

刘桂华, 高君丽, 李小斌, 徐 双

(中南大学 冶金学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要:** 模拟拜耳法溶出一水硬铝石过程, 基于铝酸钠溶液中铁浓度的变化规律, 研究了  $S^{2-}$ 、 $Na_2O_k$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2SO_4$  浓度变化对  $Fe(OH)_3$ 、 $FeS$ 、 $FeS_2$  反应行为的影响规律。实验结果表明: 在 260 °C、反应时间 60 min、 $Na_2O_k$  160 ~ 300 g/L 时, 随着体系中硫化钠浓度的升高, 加入氢氧化铁时铁浓度明显升高, 而加入  $FeS$  和黄铁矿时溶液中铁浓度略有降低, 这可能与多硫化铁和羟基硫代铁酸钠的生成条件有关; 随着苛性碱浓度的升高, 加入氢氧化铁时, 溶液中铁浓度变化不明显, 而加  $FeS$  时溶液铁浓度降低, 加黄铁矿溶液铁浓度却升高;  $Na_2CO_3$  对溶出液中铁浓度有明显的促进作用; 而  $Na_2SO_4$  对溶出液中的铁浓度的影响不明显。

**关键词:** 氧化铝; 拜耳法; 高压溶出; 高硫铝土矿; 铁浓度; 除铁

中图分类号: TF821

文献标识码: A

文章编号: 0253-6099(2007)05-0038-03

## Study on Variation Rule of Iron in the Aluminate Solution after Digestion Process at High Temperature by Bayer Process

LIU Gui-hua, GAO Jun-li, LI Xiao-bin, XU Shuang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** The influence of concentration variations of  $S^{2-}$ 、 $Na_2O_k$ 、 $Na_2CO_3$ 、 $Na_2SO_4$  on the reaction behavior of  $Fe(OH)_3$ 、 $FeS$  and  $FeS_2$  was studied on the basis of the variation rule of iron concentration in aluminate solution. The results showed that under the conditions of 260 °C temperature, reaction time of 60 min and  $Na_2O_k$  160 ~ 300 g/L, the increase of  $S^{2-}$  ion concentration could favor iron into aluminate solution with addition of  $Fe(OH)_3$ , while the iron concentration decreased with addition of  $FeS$  or pyrite. The possible explanation was the formation of  $FeS_x$  and  $Na_2[FeS_2(OH)_2]$  during digestion process. The increase of  $Na_2O_k$  concentration could promote iron concentration in aluminate solution with addition of pyrite, but had little effect on iron concentration with addition of  $Fe(OH)_3$  and favor the precipitation of iron with addition of  $FeS$ . The results also showed that addition of  $Na_2CO_3$  can obviously promote iron concentration in aluminate solution, and  $Na_2SO_4$  had little effects on iron concentration in the aluminate solution.

**Key words:** alumina; Bayer process; high-pressure stripping; bauxite with high content of sulfur; iron concentration; iron removal

我国氧化铝产业在不断发展壮大, 但我国的优质铝土矿却在不断减少, 因而充分开发利用非优质矿进行氧化铝生产成为当务之急。在河南、贵州、重庆等地均发现大量高硫高品位铝土矿, 但是用目前的工艺来处理这类矿石时, 母液中的硫会在整个生产系统累积到很高的浓度<sup>[1]</sup>, 不仅使得设备腐蚀严重、生产组织困难, 而且溶出液铁含量大大超标, 达 200 mg/L (正常情况下铁含量为 20 ~ 30 mg/L)。溶出液所含的铁在拜耳法生产过程晶种分解阶段会随着过程的降温和细粒子的析出而与产品氢氧化铝一起析出, 导致产品中铁含量超标 (一级品要求产品中  $Fe_2O_3 \leq 0.03\%$ )<sup>[1]</sup>, 这严重影响了产品的质量, 也会影响铝电解过程。

除铁问题国内外已有一些相关的研究, 尤其是在水处理领域已提出很多除铁的方法<sup>[1-4]</sup>。何润德, 黎志英等对贵州的高硫铝土矿溶出性能进行了研究并得出了矿石适宜的溶出条件<sup>[5]</sup>。还有研究<sup>[5-10]</sup>表明, 加入适量的铝酸钡, 除硫率可高达 99%。国外提出了使用异羟肟酸盐等作添加剂的方法<sup>[11]</sup>能促进溶液中微粒铁化合物的絮凝和附聚, 从而使铁含量大大降低。也有人提出了流态化过滤的方法过滤除铁, 用添加含钙化合物除铁等多种方法和思路<sup>[1, 12]</sup>。但以上方法都没有明确铁在溶出过程中的变化规律及其影响因素。

本文对此进行了系统的实验研究, 并详细分析了铁在溶出过程中的行为, 以期对高压溶出过程铁的行

① 收稿日期: 2007-04-26

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623702)

作者简介: 刘桂华(1968-), 男, 湖南攸县人, 博士, 教授, 主要从事氧化铝生产工艺及理论研究。

为及其机理有个明晰的理解,并对相似过程有所启示。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

$\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaSO}_4$  均为分析纯;  $\text{FeS}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{FeS}_2$  (黄铁矿), 均为化学纯。

### 1.2 实验设备及仪器

群釜高压溶出设备(以熔盐为加热介质,电加热,控温精度  $\pm 1^\circ\text{C}$ ,中南大学机械厂);7230G 分光光度计(上海分析仪器厂);自制恒温玻璃水浴槽。

### 1.3 检测方法

用容量法分析铝酸钠溶液苛性碱和氧化铝浓度<sup>[12]</sup>;用邻二氮菲比色法分析溶出液铁浓度<sup>[12]</sup>。

### 1.4 实验步骤

用  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{NaOH}$  配制所需铝酸钠溶液。准确称取所需物质,放入钢弹(容积为 150 mL)中,移入 100 mL 铝酸钠溶液,并各放入 2 粒  $\text{O}20\text{ mm}$  和 4 粒  $\text{O}10\text{ mm}$  的钢球以加强搅拌,加盖密封,置于已升至  $270^\circ\text{C}$  的高压釜中。溶出 90 min 后将钢弹取出,置于冷水中冷至  $100^\circ\text{C}$  左右,然后打开钢弹将料浆转移至置于  $100^\circ\text{C}$  的水浴槽中的沉降管中,沉降分离(加入适量聚丙烯酰胺剂,加入量为  $40\text{ g/t}_{\text{赤泥}}$ )。在保温条件下,将上清液过滤,取少量滤液分析其中的铁含量。

## 2 结果与讨论

选用氢氧化铁、硫化亚铁、黄铁矿 3 种铁的化合物与铝酸钠溶液配对作为进行高压溶出反应的 3 种体系,详细研究各影响因素对溶出液铁浓度的影响,以分析该过程铁的反应行为。

### 2.1 $\text{S}^{2-}$ 对浸出液铁浓度的影响

分别在 3 种体系中加入  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (加入量以 S 计),研究  $\text{S}^{2-}$  对溶出液铁含量的影响,其结果如图 1 所示。所用铝酸钠溶液的苛性比值  $\alpha_k$  为 3.0,苛性碱( $\text{Na}_2\text{O}$  计)浓度为  $200\text{ g/L}$ ,反应温度为  $260^\circ\text{C}$ ,反应时间 60 min。

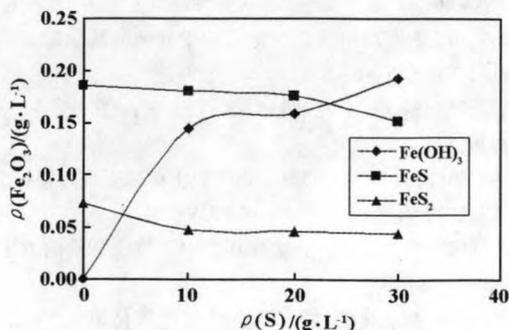


图1 拜耳法溶出过程中  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  对不同含铁化合物反应行为的影响

从图 1 可发现,氢氧化铁体系中随着硫加入量的增加,溶出液中铁含量升高,其浓度由添加量  $0\text{ g/L}$  时的  $0.005\text{ g/L}$  骤升到添加量  $30\text{ g/L}$  时的  $0.193\text{ g/L}$ 。这主要是因为:  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在碱性体系有一定的溶解度<sup>[13]</sup>,生成的铁离子或水合铁离子与硫离子作用,在还原性条件下,形成多硫化铁或羟基硫代铁酸钠,从而随着硫离子浓度的升高,铁的溶解度升高。反应过程可能如下:

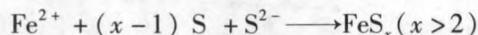


图 1 的结果还表明:  $\text{FeS}$  和黄铁矿体系中加入硫化钠对溶液中的铁浓度的影响不明显。其原因可能是在这两种体系中,  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  的加入抑制了  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  碱性体系中的溶解。

### 2.2 苛性碱浓度对溶出液铁浓度的影响

我国铝土矿主要属一水硬铝石型,溶出条件苛刻,碱浓度大,温度高,时间相对长。在我国氧化铝生产中,苛性碱浓度变化范围介于  $160 \sim 300\text{ g/L}$  之间。不同苛性碱浓度对溶出液铁浓度的影响见图 2。

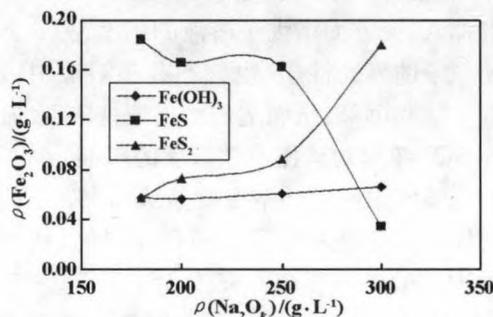


图2 拜耳法溶出过程中碱浓度对不同含铁化合物反应行为的影响

从图 2 中可以看出,在氢氧化铁体系中,溶出液铁浓度处在一较低的水平,碱浓度对溶出液铁浓度影响较小,氢氧根离子难以形成更复杂的铁配合物,因而难以明显改变铁的溶解度。  $\text{FeS}$  体系溶出液铁浓度随着溶液碱浓度的升高而降低,尤其是当碱浓度  $250\text{ g/L}$  以上时,溶出液铁含量急剧降低,由  $0.162\text{ g/L}$  降到  $0.034\text{ g/L}$ 。黄铁矿体系溶出液铁浓度随着溶液碱浓度的升高而升高,当碱浓度到  $250\text{ g/L}$  以上时溶出液中的铁含量急剧升高。这其中原因有待进一步明确。

从图 2 还可看出,在体系中同时存在铁和硫时才会出现溶出液铁含量过高的现象。所以,以下只研究  $\text{FeS}$  和黄铁矿两种体系。

### 2.3 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 浓度对溶出液铁浓度的影响

拜耳法种分母液中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浓度介于  $10 \sim 30\text{ g/L}$

(以  $\text{Na}_2\text{O}$  计)之间,这些碳酸钠大部分是铝土矿和石灰中的碳酸盐在溶出过程中发生反苛化作用生成的,少量是铝酸钠溶液吸入空气中二氧化碳生成的。为此对不同碳酸钠浓度对溶出液铁浓度的影响进行了研究,结果如图3所示。所用铝酸钠溶液的苛性比值  $\alpha_k$  为3.0,苛性碱浓度为200 g/L,反应温度为260 °C,反应时间60 min。

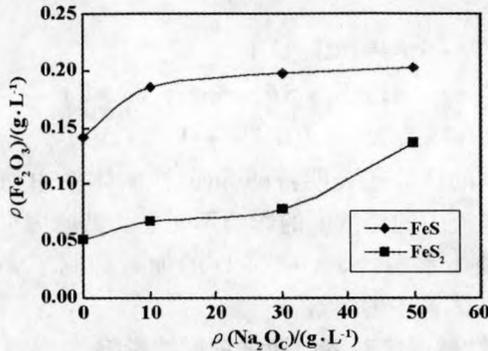


图3 拜耳法溶出过程中碳酸钠浓度对不同含铁化合物反应行为的影响

由图3可知,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的加入对铁进入溶出液都有促进作用,使得溶液中铁浓度升高。其原因可能是碳酸钠的加入,一方面增大了溶液的黏度,另一方面改变了固相粒子的界面性质,也就不利于溶液中微粒铁化合物的絮凝和沉降,从而造成溶出液铁浓度的提高。

#### 2.4 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 浓度对溶出液铁浓度的影响

拜耳法溶液中的硫酸钠主要是从铝土矿中的含硫矿物与苛性碱反应进入流程并循环积累的,我国氧化铝厂溶液中硫酸钠浓度(以  $\text{Na}_2\text{O}$  计)介于0~10 g/L间,而国外氧化铝厂溶液中硫酸钠浓度相对较高。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度对溶出液铁浓度的影响结果如图4所示。所用铝酸钠溶液的苛性比值  $\alpha_k$  为3.0,苛性碱浓度为200 g/L,反应温度为260 °C,反应时间60 min。

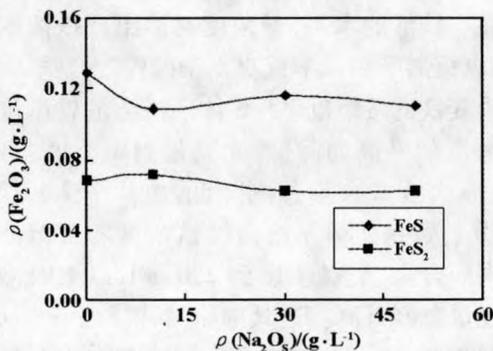


图4 拜耳法溶出过程中硫酸钠浓度对不同含铁化合物反应行为的影响

由图4可知,在FeS体系中,随着硫酸钠浓度的

升高,溶出液铁浓度则先下降,然后当硫酸钠加入量超过10 g/L后,溶出液铁浓度在图上几乎呈水平直线;而对黄铁矿体系,溶出液铁浓度变化不明显。其原因可能是在硫氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的系列反应过程中。根据化学平衡原理,产物  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度升高,有利于抑制正反应的进行,即有利于抑制含硫铁化合物的分解反应,从而导致溶出液铁含量有所下降。

### 3 结 论

1) 在拜耳法高压溶出一水硬铝石型铝土矿的过程中,随着体系中硫化钠浓度的升高,加入氢氧化铁时铁浓度明显升高,而加入FeS和黄铁矿时溶液中铁浓度略有降低,这可能和生成多硫化铁或羟基硫代铁酸钠的生成条件有关。

2) 随着苛性碱浓度的升高,加入氢氧化铁时,溶液中铁浓度变化不明显;加FeS时溶液铁浓度降低;加黄铁矿溶液铁浓度却升高,其中原因有待进一步研究。

3)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  对溶出液中铁浓度有明显的促进作用,这主要和粒子的界面性质有关;而  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  对溶出液中的铁浓度的影响不明显,主要是因为  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的增加会抑制可溶性铁化合物的生成。

#### 参考文献:

- [1] 杨惠惠. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.
- [2] Vaaramaa K, Lehto J. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange[J]. Desalination, 2003, 15: 157-170.
- [3] Aziz H A, Yusoff M S, Adlan M N, et al. Physicochemical removal of iron from semiaerobic landfill leachate by limestone filter[J]. Water Manag, 2004, 24: 353-358.
- [4] Sharma R, Shah S, Mahanta C. Hydrogeochemical study of groundwater fluoride contamination: a case study from Guwahati city, India, Asian[J]. Water Environ Pollut, 2005(2): 47-54.
- [5] 何润德,黎志英. 贵州高硫铝土矿溶出性能研究[J]. 贵州工业大学学报(自然科学版), 2005, 34(3): 4-7.
- [6] 何璞睿,车蓉. 从工业铝酸钠溶液中湿法除硫工艺研究[J]. 湿法冶金, 2001, 20(4): 186-190.
- [7] 何润德. 工业铝酸钠溶液氢氧化钡除硫[J]. 有色金属, 1996, 48(4): 63-66.
- [8] 何璞睿,田忠良. 用铝酸钡净化工业铝酸钠溶液除硫研究[J]. 轻金属, 2002(5): 10-15.
- [9] 何伯泉,罗琳,等. 试论我国高硫铝土矿脱硫新方案[J]. 轻金属, 1996(12): 3-5.
- [10] 皮齐尼铝公司. 含一水合氧化铝的铝土矿碱处理所得铝酸钠溶液中除铁的方法[P]. 中国专利, 95191724. 2.
- [11] 艾尔坎国际有限公司. 去除拜耳法中胶体铁杂质的方法[P]. 中国专利, 89102074. 8.
- [12] 《联合法生产氧化铝》组. 联合法生产氧化铝生产控制分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1977.
- [13] 梁美娜,朱义年,刘海玲,等. 氢氧化铁对砷的吸附研究[J]. 水处理技术, 2006, 32(7): 32-35.