

文章编号: 1000-4734(2023)06-0810-03

贵州某铝厂拜耳法生产氧化铝工艺流程中 关键金属的迁移规律

李孟杰^{1,2}, 范宏鹏¹, 金中国³, 张覃⁴, 黄智龙^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 重庆市綦江区古南街道办事处, 重庆 綦江 401420; 3. 贵州省有色金属和核工业地质勘查局, 贵州 贵阳 550005; 4. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001)

贵州铝土矿及其含铝岩系普遍富集多种关键金属^[1-10], 许多样品中 Li、Ga、Sc、REE 等元素含量达到或接近综合回收利用标准^[11]。为查明铝土矿开发过程中关键金属的迁移规律, 本次工作以贵州某铝厂为例, 从拜耳法生产氧化铝的生产线上系统采集了原矿、中间产物、排放赤泥等一系列样品, 包括原矿、拜耳余液、铝硅酸岩沉淀物、脱硅溶液、洗涤液、Al(OH)₃ 沉淀物、水样、灰尘、赤泥滤饼、赤泥洗涤液、赤泥、赤泥压滤液等, 利用电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 分析了这些样品中微量元素含量, 初步查明了 Li、Sc、Zr、REE 等关键金属的迁移规律, 为铝土矿拜耳法生产氧化铝过程中关键金属的综合利用提供参考。

铝厂原矿石源自黔中铝土矿成矿区, 含铝岩系为下石炭系九架炉组, 铝矿物主要为一水铝石、少量三水铝石, 黏土矿物主要为伊利石、少量绿泥石和高岭石, 含微量石英、长石、方解石、锐钛矿、黄铁矿、金红石、锆石等矿物。与克拉克值^[12] 相比 (表 1、图 1), 除 Cs、Rb、Ba、Zr、Hf、Co 等少数几个元素外, 其他元素均呈现不同程度的富集, U 富集系数 (实测值/克拉克值, 下同) 达 12.0 倍, Li 富集系数为 9.83 倍, La、Ce、Pr、Nd、Th、Pb 富集系数在 8.00~9.00 之间。原矿石中 Sc 含量为 51.8×10^{-6} , 高于 Sc 综合利用指标 20×10^{-6} ^[3]; Nb₂O₅ 含量为 86.8×10^{-6} , 达到风化壳型铌钽矿床边界品位 ((Nb+Ta)₂O₅ 为 80×10^{-6} ^[11]); 稀土氧化物总量 (Σ REO) 为 1392×10^{-6} , 其中轻稀土氧化物总量 (Σ LREO) 为 1284×10^{-6} , 高于风化壳离子吸附型稀土矿床轻稀土最低工业品位 (Σ LREO 为 500×10^{-6} ^[11])。

该铝厂拜耳法生产氧化铝工艺流程的中间产物拜耳余液、脱硅溶液、洗涤液、水样、灰尘、赤泥洗涤液、赤泥压滤液等绝大部分微量元素的含量低于检测限, 表 1 未列出。铝硅酸岩沉淀物是原矿石经破碎和湿磨后的产物, 其微量元素含量总体与原矿石相近 (表 1), 两者克拉克值标准化图不具明显区别 (图 1)。Al(OH)₃ 沉淀物是该工艺流程最重要的中间产物, 通过洗涤和煅烧除尘便可获得氧化铝; 赤泥是该工艺流程最主要的排放物, 通过洗涤压滤形成赤泥滤饼。相比之下, Al(OH)₃ 沉淀物除 Li 和 Ga 含量相对较高 (分别为 232×10^{-6} 和 49.0×10^{-6}) 外, 其他元素含量均明显低于赤泥和赤泥滤饼 (表 1), 如 Al(OH)₃ 沉淀物中 Sc 和 REE 的含量均低于检测限, 而赤泥和赤泥滤饼中 Sc 的含量分别为 85.1×10^{-6} 和 100×10^{-6} 、 Σ REO 含量分别为 2039×10^{-6} 和 2594×10^{-6} , 暗示该铝厂拜耳法生产氧化铝工艺流程中部分关键金属 Li、Ga 随 Al(OH)₃ 沉淀物迁移, 其他关键金属近 100% 随赤泥迁移。赤泥滤饼中大部分微量元素的含量略高于赤泥 (表 1), 两者的克拉克值标准化图不存在明显区别 (图 1)。

收稿日期: 2023-08-17 doi: 10.16461/j.cnki.1000-4734.2023.43.077

基金项目: 中国科学院“西部之光”人才培养计划; 贵州找矿突破战略行动重大协同创新项目 (编号: 黔科合战略找矿[2022]ZD004)

第一作者: 李孟杰, 1997 年生, 主任科员, 主要从事资源综合利用研究. E-mail: 347252985@qq.com

通讯作者: 黄智龙, 男, 1967 年生, 博士研究生, 研究员, 主要从事成矿规律与成矿预测研究. E-mail: huangzhilong@vip.gyig.ac.cn

除 Li、Ga 等少数元素外, 原矿和铝硅酸岩沉淀物中其他微量元素的含量均低于赤泥和赤泥滤饼(表 1, 图 1), 如赤泥滤饼中 Zr 和 Hf 含量分别为原矿中 2 个元素含量的 10.5 倍和 8.5 倍, HREE (Ho、Er、Tm、Yb、Lu 和 Y 等) 含量是原矿中相应元素含量的 5.0~6.5 倍, U、Cr 及部分 MREE (Gd、Tb 和 Dy 等) 的含量是原矿中相应元素含量的 2.3~4.0 倍, 其他微量元素的含量是原矿中相应元素含量的 1.5~2.0 倍。赤泥和赤泥滤饼中除 Sc 含量高于 Sc 的综合利用指标、Nb 含量达到风化壳型铌钽矿床边界品位、LREE 含量高于风化壳离子吸附型稀土矿床轻稀土最低工业品位外, 其重稀土氧化物总量

表 1 贵州某铝厂氧化铝生产工艺流程样品微量元素分析结果^① ($w_B/10^{-6}$)

样品号	样品名称	Li	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Ba
QZ2201	铝土矿原矿石	177	51.8	176	126	22.3	87.7	81.1	32.6	35.3	12.3	420	215
QZ2209	铝硅酸岩沉淀物	204	46	217	161	20.1	78.2	72.6	30.7	33.8	13.1	383	179
QZ2213	Al(OH) ₃ 沉淀物	232	-	1.28	0.34	-	0.1	-	27.4	49	0.72	0.88	0.35
QZ2223	赤泥	148	85.1	303	345	31.8	114	145	35.3	33.3	19.7	791	405
QZ2220	赤泥滤饼	171	100	313	372	35.5	149	141	45.2	31.5	15.4	748	345
样品号	样品名称	Zr	Hf	Nb	Ta	Cs	Pb	Th	U	La	Ce	Pr	Nd
QZ2201	铝土矿原矿石	157	4.26	60.7	4.16	1.31	124	73.3	20.4	260	523	56.2	216
QZ2209	铝硅酸岩沉淀物	215	5.82	50.2	3.5	1.26	80.8	65.9	25.6	182	413	42.8	160
QZ2213	Al(OH) ₃ 沉淀物	0.51	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-
QZ2223	赤泥	1520	33.1	108	7.34	2.56	158	120	40.7	335	694	68.2	249
QZ2220	赤泥滤饼	1650	36.3	117	8.09	2.16	168	143	47.8	415	829	86.9	326
样品号	样品名称	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
QZ2201	铝土矿原矿石	36.9	5.57	18.9	2.1	9.92	1.79	4.84	0.73	4.55	0.67	45.3	
QZ2209	铝硅酸岩沉淀物	29.7	4.76	17.3	2.12	11	2.1	5.86	0.91	5.89	0.88	54.5	
QZ2213	Al(OH) ₃ 沉淀物	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
QZ2223	赤泥	45.4	7.84	36	5.66	33.3	6.74	19.3	3.01	18.9	2.89	202	
QZ2220	赤泥滤饼	62.2	10.9	51.2	7.77	44.7	8.97	25.1	3.83	23.9	3.63	296	

注: 其他中间产物和排放物大部分微量元素含量低于检测限, 未列出; “-”为低于检测限。

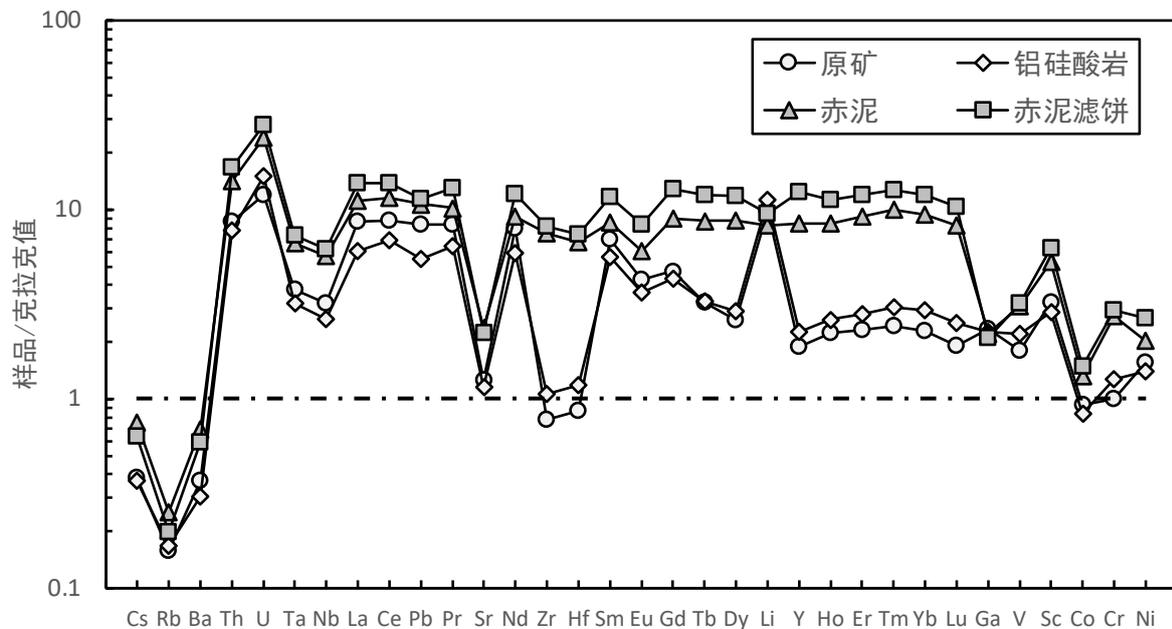


图 1 样品微量元素克拉克值标准化图 (克拉克值据文献[12])

(ΣHREO)分别为 401×10^{-6} 和 570×10^{-6} ,也高于风化壳离子吸附型稀土矿床重稀土最低工业品位(ΣREO 为 350×10^{-6} ^[11])。此外,赤泥和赤泥滤饼中 ZrO_2 含量分别为 2053×10^{-6} 和 2229×10^{-6} ,略低于风化壳型锆矿床边界品位(ZrO_2 为 3000×10^{-6} ^[11]);U含量分别为 40.7×10^{-6} 和 47.8×10^{-6} ,为克拉克值^[12]的23倍和28倍,均具有较好的综合开发利用价值。

赤泥中Sc、Ga、REE等关键金属回收利用是其绿色高值化利用的重要途径之一^[13-14]。本次工作显示,贵州某铝厂拜耳法生产氧化铝工艺流程中只有部分关键金属Li、Ga随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀物迁移,其他关键金属随赤泥迁移;与原矿相比,赤泥(和赤泥滤饼)中富集绝大部分微量元素,其中Sc、Nb、REE、Zr等关键金属具有较好的综合开发利用价值。该研究成果可供贵州省及其他地区的赤泥中关键金属综合回收利用提供参考。

参考文献:

- [1] 王登红,李沛刚,屈文俊,等.贵州大竹园铝土矿中钨和锂的发现与综合评价[J].中国科学:地球科学,2013,43(1):44-51.
- [2] Wang X M, Jiao Y Q, Du Y S, et al. REE mobility and Ce anomaly in bauxite deposit of WZD area, Northern Guizhou, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2013, 133: 103-117.
- [3] 金中国,周家喜,黄智龙,等.黔北务-正-道地区典型铝土矿床伴生有益元素锂、镓和钽分布规律[J].中国地质,2015,42(6):1910-1918.
- [4] Long Y Z, Chi G X, Liu J P, et al. Uranium enrichment in a paleo-karstic bauxite deposit, Yunfeng, SW China: Mineralogy, geochemistry, transport-deposition mechanisms and significance for uranium exploration[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2018, 190: 424-435.
- [5] 金中国,刘玲,黄智龙,等.贵州务一正一道地区铝土矿含矿岩系中三稀元素赋存状态、富集机理及资源潜力[J].地质学报,2019,93(11):2847-2861.
- [6] Ling K Y, Tang H S, Zhang Z W, et al. Host minerals of Li-Ga-V-rare earth elements in Carboniferous karstic bauxites in southwest China[J]. Ore Geology Reviews, 2020, 119: 103325.
- [7] 谷静,黄智龙,金中国.黔北务-正-道地区新木-宴溪铝土矿含矿岩系底部稀土元素富集机制[J].矿物学报,2021,41(4/5):413-426.
- [8] 刘国栋,付勇,何伟,等.中国铝土岩系中伴生钽资源富集规律及富集机制初探[J].地质论评,2021,67(4):952-972.
- [9] 苏之良,杜蕾,巩鑫,等.黔北道真新民铝土矿含铝岩系中关键金属富集特征与资源潜力[J].矿物学报,2021,41(4/5):400-412.
- [10] Wang Y F, Wang Z L, Chi G X, et al. Mechanisms of Ni-Co enrichment in paleo-karstic bauxite deposits: An example from the Maochang deposit, Guizhou Province, SW China[J]. Chemical Geology, 2022, 613: 121161.
- [11] 矿产资源工业要求参考手册编委会.矿产资源工业要求参考手册[M].北京:地质出版社,2021.
- [12] Wedepohl H. The composition of the continental crust[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59: 1217-1239.
- [13] Agrawal S, Dhawan N. Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review[J]. Minerals Engineering, 2021, 171: 107084.
- [14] 杜云鹏,董雄,谢贤,等.赤泥中钽等有色金属资源综合利用现状及展望[J].中国稀土学报,2023,41(2):256-271.