

一水硬铝石型
铝土矿的
强化溶出技术

冶金工业出版社

一水硬铝石型铝土矿 的强化溶出技术

陈万坤 彭关才 著

冶金工业出版社

责任编辑 谭学余

图书在版编目 (CIP) 数据

一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术/陈万坤, 彭关才
著. —北京: 冶金工业出版社, 1997. 12

ISBN 7-5024-2116-5

I. — I. ①陈… ②彭… II. 铝土矿-蒸煮 IV. TF821

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 19969 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009)

北京昌平新兴胶印厂印刷 冶金工业出版社发行 各地新华书店经销

1997 年 10 月第 1 版, 1997 年 10 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32 8.25 印张; 220 千字; 252 页; 1-600 册

24.00 元

前 言

铝是质量比较轻的金属。由于铝具有许多优良的性能，因此它被广泛用于国民经济的各个部门。铝是仅次于钢铁的第二大常用金属。

氧化铝是生产原铝的主要原料，每生产 1t 铝要消耗近 2t 氧化铝。此外，有“怪物”之称的氧化铝及其水合物随其化学纯度、晶形结构、表面状态、粒度组成甚至制取方法不同而呈现出多种优良的物理化学特性和作用功能，广泛用作填料、吸附剂、催化剂、陶瓷、磨料和耐火材料，因此，氧化铝生产在国民经济中占有十分重要的地位。

视原料种类不同，生产氧化铝的方法有碱法、酸法、酸碱联合法及热法，目前工业上几乎全部采用碱法。

碱法生产氧化铝又有拜耳法、烧结法、拜耳—烧结联合法之分。拜耳—烧结联合法又分为串联法、并联法、混联法。

世界氧化铝产量超过 4000 万 t，90% 以上是以优质三水铝石型铝土矿为原料，采用流程简单、能耗低、产品质量好的拜耳法生产的。

我国的氧化铝工业是新中国成立以后逐步建立起来的，日本帝国主义侵略我国期间，曾在抚顺用铝酸钙炉渣法处理当地一水硬铝石型铝土矿和在台湾用拜耳法处理印度三水铝石型铝土矿生产过氧化铝。日本人采用碱-石灰烧结法在抚顺、淄博、丹东建厂生产氧化铝的计划未能实现。我国于 1950 年开始建设山东铝厂，用碱-石灰烧结法生产氧化铝，该厂于 1954 年 7 月 1 日投产，从此拉开了我国氧化铝工业生产的序幕。

继山东铝厂之后，我国郑州铝厂（1965 年）、贵州铝厂（1978 年）、山西铝厂（1987 年）、中州铝厂（1993 年）、平果铝厂（1995 年）相继投产。这样，经过 40 多年的努力，我国已形成包括矿山

在内的完整的氧化铝工业体系,氧化铝年生产能力1995年已达到3460kt,基本上可以满足国民经济发展的需要。

我国氧化铝工业是以烧结法起家的。由于采用了非饱和配方、低苛性分子比溶出、生料加煤排硫、深度脱硅等一系列技术,使得烧结法——古老的万能的方法有了新的发展,成绩斐然。然而,烧结法物料流量大,工艺复杂,特别是以高温(1200℃以上)烧成为主要工序,能耗特别高,吨氧化铝能耗达46GJ,能源费用在直接生产成本中约占53%。很显然,用烧结法生产氧化铝在国内外市场上是缺乏竞争能力的。

我国长城铝业公司氧化铝厂(原郑州铝厂)在世界上首先采用了“拜耳—烧结”混联合法生产氧化铝。经过30多年的努力,这种方法日臻完善,生产稳定,历史上达到的最好指标是,氧化铝总回收率92.2%,碱耗(按 Na_2CO_3 计)69kg/t,与山东铝厂烧结法相比,生产成本低15%以上。这样一来,贵州铝厂从1989年起由拜耳法改为混联法,山西铝厂1992年底由烧结法改为混联法,山东铝厂和中州铝厂也将由烧结法改为混联法。

各种方法生产的氧化铝占全国总产能的比例(%):

方法	1990年	1995年
拜耳法		8.67
烧结法	40.70	5.78
混联法	59.30	85.55
其中拜耳法	40.43	41.62
烧结法	18.87	43.93

我国拜耳法(包括混联法中的拜耳法)生产氧化铝的比例,1990年是40.43%,1995年达到50.29%,因此,拜耳法在我国占有重要地位。能否提高拜耳法的技术水平,就成为制约我国氧化铝工业发展的重要问题。

所谓“拜耳法”系奥地利化学家K.J.拜耳(Bayer)于1887年发明的处理优质铝土矿制取氧化铝的一种方法。它的要点是,用含有大量游离苛性碱的循环碱溶液溶出铝土矿中的氧化铝,用晶种搅拌分解法从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝。因此,铝土矿“溶

出”就是拜耳法的关键工序之一。

为了强化拜耳法溶出过程,人们从30年代起就进行了大量的试验研究工作。强化溶出过程的途径有:高温溶出、充分回收热量以及减缓或防止结疤,其中以采用新式溶出器实现高温溶出最为有效。60年代,联邦德国首先在工业上采用了管式反应器溶出(或称管道化溶出),这才实现了人们强化溶出过程的愿望。

所谓“强化溶出”,是指溶出温度为 260°C 或 260°C 以上的溶出。到目前为止,在工业上出现了三种强化溶出技术:

- (1) 管道化溶出(联邦德国,1966年);
- (2) 单管预热(150°C)—高压釜溶出(法国,1982年);
- (3) 管道—停留罐溶出(中国,1988年)。

我国铝土矿资源多属一水硬铝石型,它的溶出性能远比三水铝石型或一水软铝石型铝土矿差,要求更高的溶出温度和碱浓度,更长的溶出时间,采用强化溶出技术代替现有落后的蒸气直接加热高压釜溶出技术,就更加迫切。

目前强化溶出技术愈来愈受到人们的重视,在《中华人民共和国国民经济和社会发展“九五”计划和2010年远景目标纲要》(1996年3月17日通过)中已明确指出:“有色金属工业要加快技术应用的步伐,采用氧化铝强化溶出……”。作者多年从事强化溶出技术的研究工作,并收集了国内外有关文献,内容包括强化溶出的工艺、设备和理论问题。这些资料对从事这方面研究、设计、生产的科技人员,以及高等院校的师生都有一定的参考价值,对从事湿法冶金、化工的有关人员的工作也有好处。因此,将它们整理成书出版。

本书从我国铝土矿特点出发,分析各种影响溶出过程的因素,落脚在强化溶出技术本身,并力求提高其实用性。对于一些在国内外有争议的问题,也列出最新动态。由于涉及的问题复杂,加之作者水平有限,可能多有遗漏,叙述有误,恳请批评指正。

在本书出版之际,谨向中国长城铝业公司的领导,以及关心、支持和帮助本书问世的同仁,表示诚挚的谢意!

目 录

第一章 一水硬铝石型铝土矿	1
第一节 一水硬铝石	1
一、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系化合物	1
二、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系相平衡图	5
三、一水硬铝石的合成	7
四、一水硬铝石的物理化学性质	8
五、一水硬铝石的结构	9
六、一水硬铝石的碱溶解性能	11
第二节 一水硬铝石型铝土矿	17
一、铝土矿的命名与分类	17
二、矿床成因	18
三、储量及分布	20
四、我国一水硬铝石型铝土矿的特点	26
第二章 碱溶出一水硬铝石型铝土矿的动力学	29
第一节 铝酸钠溶液的性质和结构	29
第二节 溶出过程的机理	38
第三节 溶出过程的动力学方程式	41
第四节 影响溶出过程的因素	56
一、铝土矿的矿物组成及结构	56
二、温度	58
三、矿石粒度	60
四、矿浆搅拌强度	63
五、溶出前后溶液成分	66
六、溶出反应器	70
第三章 硅、钛等杂质对溶出过程的影响	76
第一节 含硅矿物	76
一、 SiO_2 在铝酸钠溶液中的溶解度	76

二、水合铝硅酸钠	82
三、水合铝硅酸钠的析出	94
四、含硅矿物的溶出行为	95
第二节 含钛矿物	104
第三节 含铁矿物	109
第四节 含硫矿物及黄铁矿	113
第五节 碳酸盐矿物	117
第六节 其它杂质矿物	120
一、磷	120
二、镓	121
三、钒	123
四、有机物	123
五、氟	124
六、氯	125
七、硼	126
八、锂	127
九、铬	128
第四章 溶出添加剂	130
第一节 石灰	130
一、石灰的作用	130
二、CaO 与铝酸钠溶液的反应	132
三、CaO 与 TiO ₂ 的反应	146
四、石灰的活性	147
五、石灰加入方式	154
六、石灰作用机理	156
第二节 碱土金属化合物	160
第三节 水化石榴石	163
一、含铁水化石榴石	163
二、钙水化石榴石	164
第四节 其它添加剂	165
一、氟化钠	165
二、绿泥石	166

第五章 强化溶出技术	167
第一节 发展概况	167
第二节 强化溶出技术	177
一、管道化溶出技术	177
二、单管预热 (150℃) — 高压釜溶出技术	187
三、管道—停留罐溶出技术	191
第六章 结疤的防止与清除	199
第一节 生成结疤的特征	200
一、溶出广西平果矿生成的结疤	200
二、溶出山西孝义矿生成的结疤	207
三、溶出河南登封矿生成的结疤	209
第二节 结疤的生成速度	211
第三节 影响结疤生成的因素	216
一、温度	216
二、矿石的物质组成	217
三、石灰	217
四、溶液中 Al_2O_3 和 SiO_2 浓度	218
五、矿浆流速	219
第四节 结疤的防止	219
一、原矿浆预脱硅	220
二、分段保温法	221
三、添加晶种	223
四、添加剂	224
五、双流法	224
六、换热器结构及表面处理	225
七、磁场处理	225
八、电场处理	225
九、超声波处理	227
第五节 结疤的清除	227
一、机械清除法	227
二、流体力学清除法	227
三、化学清除法	228

四、热法	229
第七章 主要设备	230
第一节 高压泵	230
一、活塞泵	230
二、油隔离泥浆泵	231
三、橡胶隔膜泵	235
四、液力提升泵	240
第二节 加热方式	241
第三节 多级自蒸发	245
参考文献	247

第一章 一水硬铝石型铝土矿

第一节 一水硬铝石

一、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系化合物

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系包括一系列化合物,它们具有不同的化学组成和繁多的晶形结构,从而形成各种不同类型的铝土矿和性质特异功能不同的多品种氧化铝。

Alumina(氧化铝)一词可能来源于 Alumen(明矾),而“明矾”一词最早的文字记载出现在公元前五世纪。纯氧化铝是1746年由 J. H. 波特(Pott)首先从明矾中提取出来的。1786年 L. B. 莫维约(De Morveau)认为明矾的主要成分是 Alumine(矾土),约到1820年英国才将 Alunine 译成 Alumina。C. 格来维尔(Greville)于1799年提出印度的一种矿物中含有 Al_2O_3 成分,称这种矿物为“刚玉”(Corundum)。刚玉(又称 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)是唯一一种纯氧化铝天然矿物。除它以外,从本世纪30年代起先后发现了 θ 、 η 、 δ 、 ζ 、 χ 、 γ 、 ϵ 、 ρ 、 λ 等多种氧化铝,它们都可以在加热氢氧化铝的过程中生成。在文献中可见到 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$,它实际上是高氧化铝含量的碱金属或碱土金属铝酸盐: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

1801年 R. J. 哈维(Hauy)^[1]首先对矿物一水硬铝石(diaspore)作了描述。1802年 L. N. 范奎琳(Vauquelin)^[2]认定它的分子式是 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。1820年 C. 戴威(Dewey)^[3]发现了矿物三水铝石(Gibbsite)。1924年 J. 波姆(Böhm)等人^[4]发现了矿物一水软铝石(Boehmite),1928年又发现了拜耳石(Bayerite)。1956年 R. A. 诺茨船德(Van Nordstrand)等人^[5]发现了诺尔石(Nordstrandite)。此外,1963年 M. 卡苏琳(Karsulin)^[6]在南斯拉夫铝土矿中发现了土凯石(Tucanite),分子式为 $2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。1967

年 E. 莱买克兹(Nemecz)等人^[7]在匈牙利铝土矿中发现了斯卡石(Scarbonite), 分子式是 $12\text{Al}(\text{OH})_3\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ 。

图 1.1 示出 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系化合物的分类。表 1.1 为该系的 Al_2O_3 多晶形情况。

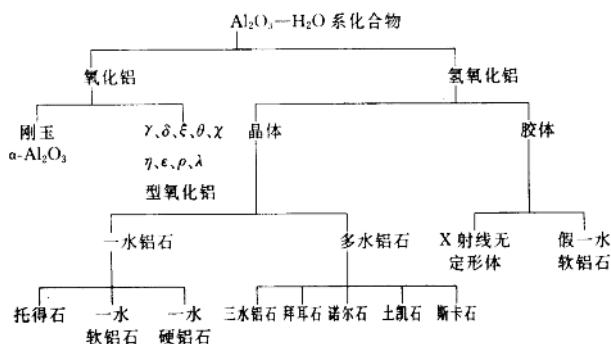


图 1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系化合物分类

表 1.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系化合物的多晶形

名称	分子式	晶系	晶格常数/nm			密度 /g·cm ⁻³
			a	b	c	
三水铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	0.868	0.507	0.972	2.42
三水铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	1.733	1.008	0.973	
拜耳石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	单斜	0.506	0.867	0.471	2.55
诺尔石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	三斜	0.875	0.507	1.024	2.42
土凯石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$					
一水软铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方	0.287	1.223	0.370	3.01
一水硬铝石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	斜方	0.440	0.943	0.284	3.44
托得石	$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	六方	0.558		0.877	3.71
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3					
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	正方	0.801		0.773	3.66
$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Al_2O_3	立方	0.795			3.29~3.42

续表 1.1

名称	分子式	晶系	晶格常数/nm			密度 /g·cm ⁻³
			a	b	c	
δ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃					3.65
γ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	六方				3.76
κ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	六方	0.964		0.894	3.74
θ -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	单斜	0.118	0.292	0.564	3.48
α -Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	六方	0.476		1.299	4.00

铝土矿中的富铝矿物有：三水铝石、一水软铝石、一水硬铝石、刚玉。

还应该提到的是，当前在文献中有关 Al₂O₃-H₂O 系中一些物质的命名相当混乱。

三水铝石、拜耳石和诺尔石是三氢氧化铝 (Aluminium trihydroxides) Al(OH)₃，而不是氧化铝三水化合物 (Alumina trihydrate)，因为在它们的结构中并没有 H₂O 分子，而只有 OH⁻、O²⁻、Al³⁺。同样，把一水软铝石和一水硬铝石说成是氧化铝一水水合物 (Alumina monohydrate) 也是不对的，应称为氢氧化氧化铝 (Alumina hydroxides) AlOOH。但是，在实际应用中，把三水铝石等称作三水氧化铝 [2Al(OH)₃—Al₂O₃·3H₂O]，把一水硬铝石等称作一水氧化铝 [2AlOOH—Al₂O₃·3H₂O]，似乎更方便些。

按希腊字母命名的 Al₂O₃-H₂O 系也是混乱的 (表 1.2)。F. 哈伯 (Haber)^[8]把三水铝石、一水软铝石归为 γ 类，把一水硬铝石和刚玉归于 α 类，他认为 γ 和 α 是两类不同的结晶体系，在同一类中物质转化容易。在德国和英国等欧洲文献中，基本上是哈伯的命名法，只是把拜耳石列为 α 类，认为它的结构与一水硬铝石相同。美国文献中，把三水铝石、一水软铝石和刚玉列为 α 类，理由是这三种物质比其它物质在自然界中存在更多些。

表 1.2 $Al_2O_3-H_2O$ 系某些物质命名

矿物名称		分子式	F. Haber 命名	欧洲命名	美国命名
中文	英文				
三水铝石	gibbsite (hydrargillite)	$Al(OH)_3$ 或 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$\gamma-Al(OH)_3$	$\gamma-Al(OH)_3$	$\alpha-Al(OH)_3$
拜耳石	bayerite				$\alpha-Al(OH)_3$
诺尔石 (拜耳石 I)	nordstrandite (bayerite I)			$\gamma-Al(OH)_3$	新 $\beta-Al(OH)_3$
一水软铝石	boehmite	$AlOOH$ 或 $Al_2O_3 \cdot H_2O$	$\gamma-AlOOH$	$\gamma-AlOOH$	$\alpha-AlOOH$
一水硬铝石	diaspore			$\alpha-AlOOH$	$\alpha-AlOOH$
刚玉	corundum	Al_2O_3	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$	$\alpha-Al_2O_3$

二、 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系相平衡图

1943年 A. W. 拉宾加约 (Laubengayer) 等人^[9]最先报道了 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系相变研究结果。三水铝石—一水软铝石的相变温度是 $155 \pm 5^\circ\text{C}$ ，一水软铝石—一水硬铝石的相变温度在 280°C 以上，还应加入 2% 的一水硬铝石晶种。450 $^\circ\text{C}$ 时一水硬铝石转变成刚玉。

1951年 G. 欧文 (Ervin) 等人^[10]得到了类似的结果 (图 I. 2)，130 $^\circ\text{C}$ 以下三水铝石是稳定相。一水软铝石稳定区的温度范围，在压力小于 14MPa 时为 130~385 $^\circ\text{C}$ ；在压力大于 14MPa 时为 130~275 $^\circ\text{C}$ 。一水硬铝石只是在压力高于 14MPa，温度 275~415 $^\circ\text{C}$ 才是稳定的。高于 415 $^\circ\text{C}$ ，刚玉是稳定相。

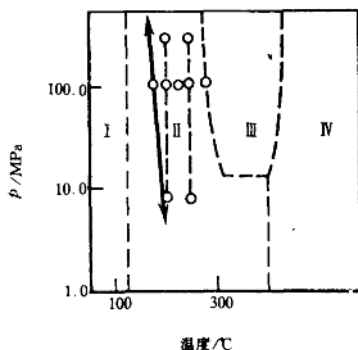


图 I. 2 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系状态图

I—三水铝石；II—一水软铝石；III—一水硬铝石；IV—刚玉

1959年 G. C. 肯尼迪 (Kennedy)^[11]认为压力在 2600~4000MPa 时，三水铝石能够直接转变成一水硬铝石，一水软铝石只是介稳相。在图 I. 2 中有一水软铝石相区，是由于低压下一水软铝石向一水硬铝石转变的速度非常慢造成的。在更高温度下，一水硬铝石转变成刚玉 (图 I. 3)。

K. 托卡 (Torkar) 等人^[12]报道了在 300~500 $^\circ\text{C}$ ，10~20MPa

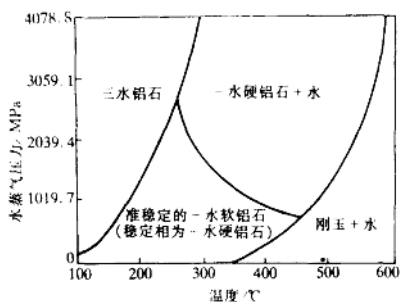


图 1.3 高压下的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

压力下 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系中几种非平衡相的析出情况。得到的 K1- Al_2O_3 结晶物质，是很小的六角形薄片（约 $0.5\mu\text{m}$ ），密度 $3.66\text{g}/\text{cm}^3$ ，折光率 1.73， H_2O 含量为 2.74%，相当于分子式 $1.6\text{H}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ，温度高于 700°C 时它转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。此外，在无定形氢氧化铝转变成晶体时，若缺少碱金属离子，最终产物是拜耳石，它在 20°C 下相当稳定。三种氢氧化铝（三水铝石、拜耳石、诺尔石）在平衡水蒸气压力下，转变成 AlOOH 的温度几乎是相同的。低于 $280\sim 300^\circ\text{C}$ ，只要不存在一水硬铝石晶种， AlOOH 就以一水软铝石存在。温度超过 300°C ，压力在 20MPa 以上， AlOOH 就以一水硬铝石存在。托卡等人^[13]将这些研究成果总结在图 1.4 中。

1983 年 R. 歌特 (Gout) 等人^[14]从热力学计算角度讨论了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系相平衡问题。得到的结果是：

(1) 在一水软铝石—一水硬铝石的 $p\text{—}t$ 图上，只能是具有负斜率的平衡曲线，一水软铝石是平衡固相；

(2) 在一水硬铝石—刚玉、一水软铝石—拜耳石的 $p\text{—}t$ 图上，平衡曲线的斜率与溶液及固体的平衡蒸气压有关。只有不考虑固体的蒸气压，且溶液蒸气压等于 0.1MPa 时，一水硬铝石—刚玉的 $p\text{—}t$ 图曲线斜率为正，而一水软铝石—拜耳石的 $p\text{—}t$ 图曲线

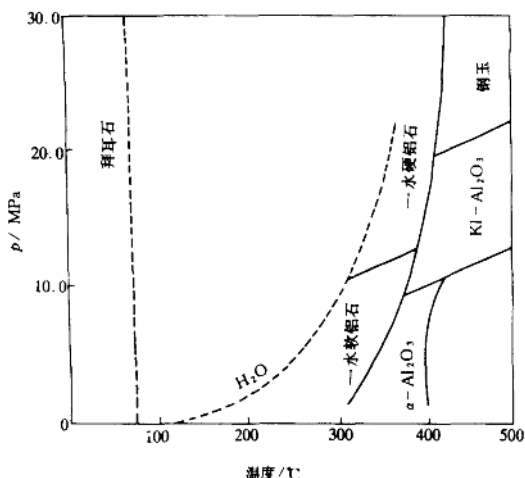


图 1.4 低压下 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系平衡状态图

斜率为负。

(3) 水的活度对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系的相平衡有很大的影响。水、有机物和细孔介质都对水的活度有影响。

迄今为止，对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系相图的研究不充分，一些研究结果还是互相矛盾的，然而这个问题对揭示铝土矿的形成、改进氧化铝生产工艺和开发多品种氧化铝都很有指导意义。

三、一水硬铝石的合成

根据 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系相图研究，在适当的温度和压力下，添加一水硬铝石晶种，用水热法处理各种氢氧化铝，都能得到一水硬铝石。

劳宾加耶尔等人将拜耳石或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 放入水中，并加入 2% 一水硬铝石晶种，在 280~450°C 下长时间 (50~200h) 压煮，就可以制得一水硬铝石。

1953 年 H. K. 德鲁日宁娜 (Дружина) [15] 详细地研究了一水硬铝石的合成问题。当温度 315°C，并加入 5% 一水硬铝石晶种，