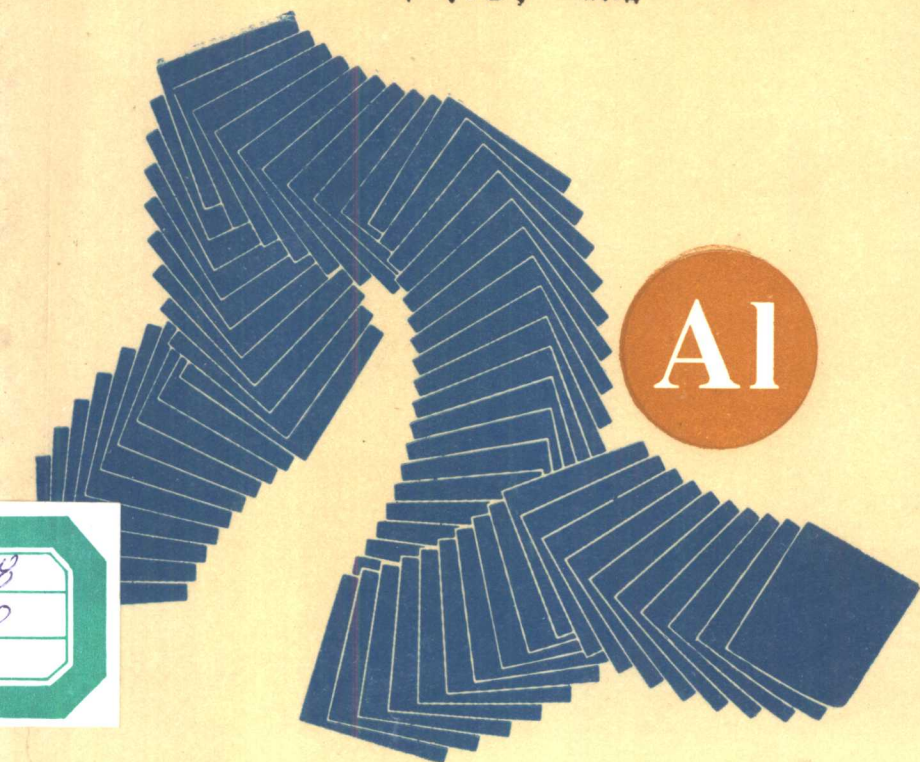


国家自然科学基金资助项目

铝土矿的 拜耳法溶出

毕诗文等 编著



冶金工业出版社

国家自然基金委员会项目

铝土矿的 拜耳法溶出

李博成等 编著



冶金工业出版社

国家自然科学基金会资助项目

铝土矿的拜耳法溶出

毕诗文 杨毅客 李殿楠
付高峰 王阳 姜小凯
刘铸战 编著

北京
冶金工业出版社
1996

责任编辑 谭学余

内容提要

拜耳法溶出是氧化铝生产中的主要工艺过程。本书首先概述了铝土矿、铝酸钠溶液及拜耳法基本原理和工艺流程,详细阐述了氧化铝、含硅矿物、含铁矿物、含钛矿物、氧化钙、氧化镁和其它杂质在溶出过程中的行为以及它们对生产工艺、设备、技术参数的影响,生产实践中采取的措施与对策等;书中对铝土矿溶出工艺、溶出过程中的结疤与防治也作了介绍,最后探讨了我国氧化铝工业发展中的问题与出路。

图书在版编目(CIP)数据

铝土矿的拜耳法溶出/毕诗文等编著. —北京:冶金工业出版社,1997.3

ISBN 7-5024-2023-1

I. 铝… II. 毕… III. 铝土矿-拜耳法(氧化铝生产)-浸出 IV. TF821.321

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 01323 号

出版人 卿启云(北京沙滩嵩祝院北巷39号,邮编100009)

中国人民警官大学印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

1997年3月第1版,1997年3月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32; 9.625印张; 259千字; 299页; 1-1500册

20.00 元

前 言

铝土矿的溶出是拜耳法生产氧化铝的核心。为了强化拜耳法氧化铝的生产过程,近年来许多研究人员和科技工作者对铝土矿的拜耳法溶出过程进行了深入的研究,取得了很多成果。

东北大学有色金属冶金系轻金属冶金教研室,近年来也一直在对铝土矿的溶出过程进行研究,还与日本东北大学及中国长城铝业公司进行了合作研究。这期间曾得到了国家自然科学基金委员会(批准号 59374155)、中国有色金属工业总公司科技局的资助和有关领导的大力支持,取得了一些研究成果。

本书集我们这些年来的研究成果及国内外许多研究工作者的成果于一体,较全面地介绍了铝土矿拜耳法溶出过程的基本理论、工艺和新技术等方面的内容,可供氧化铝生产方面的研究人员和工程技术人员参考。

本书由东北大学毕诗文、杨毅宏、李殿锋、付高峰和中国长城铝业公司王锡慧、姜小凯、刘铸战编著。全书由毕诗文教授审阅定稿。

由于编者水平有限,书中错误和缺点在所难免,敬请读者给予批评指正。

作者

1996 年 10 月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 氧化铝工业的发展	(1)
1.2 我国氧化铝工业	(3)
1.3 氧化铝生产的基本方法	(5)
2 铝土矿	(11)
2.1 铝土矿的化学组成及矿物组成	(11)
2.2 铝土矿矿石结构特点	(14)
2.3 世界铝土矿概况	(15)
2.4 我国铝土矿概况	(16)
3 铝酸钠溶液	(18)
3.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 系	(18)
3.2 铝酸钠溶液的稳定性	(27)
3.3 铝酸钠溶液的物理化学性质	(29)
3.4 铝酸钠溶液的结构	(37)
4 拜耳法的原理和基本工艺流程	(40)
4.1 拜耳法的原理	(40)
4.2 拜耳法的基本流程	(43)
5 铝土矿中氧化铝的溶出	(48)
5.1 液-固多相反应	(48)
5.2 铝土矿的溶出性能及动力学	(50)
5.3 氧化铝的溶出率、 Na_2O 损失率及赤泥产出率	(62)
5.4 溶出过程的配料计算	(66)
5.5 影响铝土矿溶出过程的因素	(69)
5.6 铝土矿溶出过程的强化	(79)
6 含硅矿物在溶出过程中的行为	(93)
6.1 含硅矿物与碱液的作用	(93)
6.2 硅矿物的溶解及脱硅动力学	(94)

6.3	SiO ₂ 在铝酸钠溶液中的平衡溶解度	(119)
6.4	铝酸钠溶液中硅矿物析出的平衡固相	(129)
7	含铁矿物在溶出过程中的行为	(136)
7.1	铁矿物在溶出过程中的行为	(136)
7.2	铝酸钠溶液中铁的存在形式	(146)
7.3	铁矿物对氧化铝溶出率的影响	(146)
8	含钛矿物在溶出过程的行为	(148)
8.1	钛矿物与苛性碱溶液的反应	(148)
8.2	含钛矿物在溶出过程中的危害	(154)
8.3	消除 TiO ₂ 不良影响的措施	(156)
9	氧化钙和氧化镁在溶出过程中的行为	(165)
9.1	氧化钙与铝酸钠溶液的反应	(166)
9.2	溶出过程中添加 CaO 的作用	(174)
9.3	石灰的作用机理	(179)
9.4	石灰的质量	(180)
9.5	MgO 对一水硬铝石拜耳法溶出过程中的影响	(183)
10	铝土矿中其他杂质在溶出过程中的行为	(186)
10.1	含硫矿物在溶出过程中的行为	(186)
10.2	有机物在溶出过程中的行为	(199)
11	铝土矿溶出过程工艺	(208)
11.1	溶出技术的发展过程	(208)
11.2	管道化溶出技术的优越性	(220)
11.3	国外三种不同的管道加热溶出装置	(223)
11.4	我国拜耳法溶出技术的进步	(229)
11.5	我国不同地区铝土矿强化溶出工艺方案的选择	(239)
11.6	高压水化学法	(243)
12	溶出过程中结疤的生成与防治	(256)
12.1	结疤的形成及危害	(256)
12.2	结疤形成的物理化学	(260)
12.3	结疤的防治	(270)

12.4	结疤的清理.....	(277)
13	我国氧化铝工业发展中的问题与出路.....	(278)
13.1	我国氧化铝生产工艺状况.....	(278)
13.2	拜耳-烧结串联法	(280)
13.3	拜耳-水热联合法	(283)
13.4	选矿脱硅-拜耳法溶出工艺	(286)
13.5	焙烧预脱硅拜耳法溶出工艺.....	(290)
13.6	焙烧压力预脱硅-过量石灰拜耳法浸出工艺	(291)
13.7	预焙烧-拜耳法强化溶出	(293)
	参考文献.....	(295)

1 绪 论

1.1 氧化铝工业的发展

由于铝及其合金具有许多优良性能,而且铝的资源又很丰富,因此,铝工业自问世以来发展十分迅速。1890年至1900年,全世界金属铝的总产量约为2.8万t,到本世纪50年代中叶,铝的产量已超过铜而居有色金属之首位,产量仅次于钢铁。1990年世界原铝产量为1600多万t(此外还有占铝总消耗量20%左右的再生铝),约占世界有色金属总产量的40%。

冰晶石-氧化铝熔体电解仍然是目前工业生产金属铝的唯一方法,所以铝生产包括从铝矿石生产氧化铝以及电解炼铝两个主要过程。每生产1t金属铝消耗近2t氧化铝。因此,随着电解炼铝的迅速增长,氧化铝生产也迅速发展起来。

表1-1给出了1985年至1995年世界各地区氧化铝总产能。

表 1-1 1985~1995 年世界氧化铝总产能(kt/a)

国家或地区	1985 年		1989 年		1995 年	
	产 量	占总量/%	产 量	占总量/%	产 量	占总量/%
美国	4350	11.38	4945	12.12	5535	11.29
加拿大	1125	2.94	1140	2.79	1140	2.32
西欧	4782	12.51	4270	10.47	4270	8.71
澳大利亚	9420	24.64	10525	25.80	13225	26.97
日本	1360	3.56	910	2.23	910	1.86
非洲	620	1.62	620	1.52	670	1.37
拉丁美洲和加勒比海	5325	13.93	6935	17.00	10110	20.62
亚洲	653	1.71	1607	3.94	1807	3.69
世界总计	38225	100.00	40792	100.00	49033	100.00

1994年西方45个氧化铝厂产能为3900万t,东欧、前苏联地区和中国22个生产厂产能为1000万t,合计为4900万t。实际产量估计为4200万t。

90%以上的氧化铝是供电解炼铝用,因此,氧化铝工业的盛衰主要取决于电解炼铝工业的发展状况。电解炼铝以外使用的氧化铝称之为非冶金用氧化铝或多品种氧化铝。世界上非冶金用氧化铝的开发十分迅速,并在电子、石油、化工、耐火材料、精密陶瓷、军工、环境保护及医药等许多高新技术领域取得广泛的应用。1989年世界非冶金用氧化铝产量314.8万t,1990年340万t,预测2000年将达到760万t。目前非冶金用氧化铝已达300多种。

世界第一个用拜耳法生产氧化铝的工厂投产于1894年,日产仅1t多。一百多年来,随着世界铝需求量的增加,氧化铝工业发展很快,1995年世界氧化铝总产能已达到4903.3万t。氧化铝工业的发展,促使其生产技术和装备水平不断提高。

首先,工厂的生产规模不断扩大。下面列出“西方国家”1970年和1988年工厂规模的变化情况。

1970年总产能1750万t

工厂规模(万t/a)	<50	<100	<150
比例(%)	28	70	100

1988年总产能2800万t

工厂规模(万t/a)	<50	<100	<200	>200
比例(%)	14	50	84	16

年产能大于100万t的工厂,在1970年只占30%,而1988年达50%,并出现了年产超过200万t氧化铝的工厂,而且占总产能达16%。

生产规模的扩大,生产工艺的改进,使生产设备日益大型化和高效化。溶出设备的单台体积已达420m³,分解槽单台为4500m³,单层沉降槽直径达30~40m,压力式赤泥过滤机为270m²,真空式为100m²,叶滤机为400m²等等。

设备大型化有利于工艺过程的自动监测和控制。以现代微机

为基础的监控装置和生产过程的计算机管理系统的应用,为氧化铝厂提高劳动生产率,降低原材料消耗和节能提供了巨大潜力。

另外,在流程和工艺上也有许多变化和提高。氧化铝生产技术的进步,集中表现在能耗和劳动力消耗大幅度降低,使生产成本下降。在 50 年代初期,每吨氧化铝的综合能耗为 $3.01 \times 10^7 \text{kJ}$,人工消耗在 10 个工时以上,到了 80 年代初,能耗降到 $1.30 \times 10^7 \text{kJ}$,人工消耗 0.9~1.6 工时。

1.2 我国氧化铝工业

我国氧化铝工业自中华人民共和国成立以来,经历了 40 余年的发展,取得了长足的进步。1954 年 7 月 1 日我国第一个氧化铝厂——山东铝厂建成投产,当时产量为 3.5 万 t。之后,郑州铝厂、山西铝厂、中州铝厂和广西平果铝厂相继建成投产,其中许多厂还进行了多次扩建。1995 年,我国六个氧化铝厂总产能达到 346 万 t。但由于各种原因,我国氧化铝的实际产量远低于产能。1994 年,实际产量为 184.6 万 t。

我国氧化铝工业,虽然取得了很大发展和技术进步,但是,与铝工业进一步发展的需要,特别是与国外先进水平相比,还存在较大差距。表现在以下几个方面:

(1)能耗高、物耗高、成本高、效益较差。我国四大氧化铝厂(山东铝厂、贵州铝厂、山西铝厂、郑州铝厂)的主要技术经济指标如表 1-2 所示。

表 1-2 四大氧化铝厂(山东铝厂、贵州铝厂、山西铝厂、郑州铝厂)的主要技术经济指标

指 标	1985 年	1986 年	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	1991 年
总回收率/%	86.71	86.31	85.81	84.01	80.31	80.71	81.22
1t 氧化铝吨碱量/kg	96.00	95.00	94.00	130.00	184.54	202.40	179.66
1t 氧化铝综合能耗(标煤)/kg	1662.0	1572.00	1561.0	1623.0	1911.0	1916.0	1901.0
1t 氧化铝工艺能耗(标煤)/kg	1417.0	1394.0	1381.0	1441.0	1720.0	1689.0	1626.0

1989年四大氧化铝厂生产1t氧化铝的总能耗为 4.47×10^7 kJ。而国外的氧化铝生产,绝大部分是采用拜耳法,其单位能耗一般为 1.37×10^7 kJ。国内氧化铝主要采用联合法和烧结法生产。联合法单位能耗为 3.34×10^7 kJ,烧结法为 4.72×10^7 kJ。

我国氧化铝生产成本及各项成本见表1-3和表1-4。

表 1-3 氧化铝成本表(1t/元)

单 位	1985 年	1988 年	1989 年	1990 年
平均成本	374.45	598.28	909.18	984.36
其中:郑州铝厂	284.99	486.57	691.68	738.92
山东铝厂	335.43	505.63	738.23	866.64
贵州铝厂	613.68	729.60	1195.83	1229.94
山西铝厂		1144.06	1906.81	1581.48

表 1-4 氧化铝生产各项成本表

项 目	1987 年	1988 年	1989 年	1990 年	占成本比例/%
平均成本	433.29	598.28	909.18	984.36	
其中:原材料费	144.35	207.17	348.28	385.68	43.8
燃料及动力费	175.95	225.47	303.92	353.93	32.3
工资、福利费	7.85	23.74	17.08	13.61	1.09
车间经费	75.30	92.52	145.47	156.15	14.67
企业管理费	30.11	49.38	68.42	74.99	8.14

造成成本上升的原因,有外部涨价因素,有自身管理问题。

(2)技术装备落后、自动化水平低、劳动生产率低。国外氧化铝厂,设备向大型化发展,生产单元的产能已达到75万t/a以上,甚至达到100万t/a,最大的氧化铝厂每年可生产275万t氧化铝。

而我国氧化铝专用设备的平均产能普遍较小,建厂起步规模产能仅为 20~30 万 t/a。

另外,自动化水平低。

(3)非冶金用氧化铝开发不够。我国非冶金用氧化铝的开发主要在山东铝厂,1978 年有 14 种,1991 年达到 94 种,但实际生产投放市场的品种不多。1990 年我国非冶金用氧化铝产量仅为 3.2 万 t,占世界非冶金用氧化铝产量的 0.9%。

(4)环境污染比较严重。氧化铝厂排出大量赤泥,赤泥利用和堆放的问题很突出。大量赤泥不但占用大量土地,而且其含碱附水渗透到周围污染水系和农田。目前,仅能利用部分烧结法赤泥生产水泥,而拜耳法赤泥还不能利用。近年来,在赤泥综合利用和防止环境污染方面,进行了和正在进行着卓有成效的研究工作。

1.3 氧化铝生产的基本方法

1.3.1 电解炼铝对氧化铝的质量要求

电解炼铝对氧化铝的质量要求:一是氧化铝的纯度,二是氧化铝的物理性质。

氧化铝的纯度是影响原铝质量的主要因素,同时也影响电解过程的技术经济指标。

如果氧化铝中含有比铝更正电性元素的氧化物(Fe_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 等),这些元素在电解过程中将首先在阴极上析出而使铝的质量降低。同时,如果电解质中含有磷、钒、钛、铁等杂质,还会使电流效率降低。

如果氧化铝中含有比铝更负电性的元素(碱金属及碱土金属)的氧化物,则在电解时这些元素将与氟化铝反应,造成氟化铝耗量增加。根据计算,氧化铝中 Na_2O 含量每增加 0.1%,每生产 1t 铝需多消耗价格昂贵的氟化铝 3.8kg。

因此,电解炼铝用的氧化铝必须具有较高的纯度,其杂质含量应尽可能低。氧化铝质量与生产方法有关,拜耳法生产氧化铝的纯度要高于烧结法。

我国氧化铝的质量标准列于表 1-5。

表 1-5 我国氧化铝质量标准(GB8178-87)

等级	化学成分/%				
	Al ₂ O ₃ 不低于	杂质(不高于)			
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	灼烧
一级	98.6	0.02	0.03	0.55	0.8
二级	98.5	0.04	0.04	0.60	0.8
三级	98.4	0.06	0.04	0.65	0.8
四级	98.3	0.08	0.05	0.70	0.8
五级	98.2	0.10	0.05	0.70	1.0
六级	97.8	0.15	0.06	0.70	1.2

对氧化铝的物理性质,从本世纪 70 年代中期以后才受到广泛的重视,而且要求越来越严格。70 年代初期以前,美洲国家用三水铝石矿为原料,以低浓度碱溶液溶出,生产砂状氧化铝。欧洲则用一水铝石矿为原料以高浓度碱溶液溶出,生产面粉状氧化铝。到 70 年代中期,电解炼铝采用了大型中间下料预焙槽和干法烟气净化技术,并得到推广应用。这种电解槽电流效率高、电耗低、环境污染轻而生产率高,但对氧化铝的物理性质要求严格。对氧化铝物理性质的主要要求是:粒度较粗而均匀,强度较高,比表面积大。另外对安息角、堆积密度和流动性也都有一定要求。而砂状氧化铝很好地满足了这些物理性质的要求。表 1-6 给出了不同类型氧化铝的物理性质。因此,70 年代中期开始,一些生产面粉状氧化铝的工厂也改为生产砂状氧化铝。

我国生产的氧化铝,粒度界于面粉状和砂状之间,称之为中间状氧化铝。本世纪 80 年代以来,我国对砂状氧化铝的生产工艺进行了大量研究,为发展我国的砂状氧化铝生产工艺打下了基础。

表 1-6 不同类型氧化铝的物理性质

物理性质	氧化铝类型		
	面粉状	砂状	中间状
$\leq 44\mu\text{m}$ 的粒级含量/%	20~50	10	10~20
平均直径/ μm	50	80~100	50~80
安息角/(°)	>45	30~35	30~40
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	<5	>35	>35
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.90	≤ 3.70	≤ 3.70
堆积密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.95	>0.85	>0.85

1.3.2 氧化铝生产方法

氧化铝生产方法大致可分为四类,即碱法、酸法、酸碱联合法和热法。但目前用于工业生产的几乎全属于碱法。碱法生产氧化铝的基本过程如图 1-1 所示。

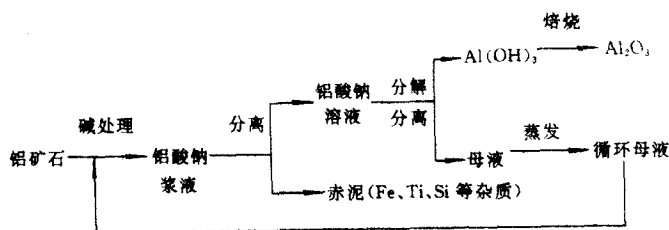


图 1-1 碱法生产氧化铝基本过程

碱法生产氧化铝,是用碱(NaOH 或 Na_2CO_3)来处理铝矿石,使矿石中的氧化铝转变成铝酸钠溶液。矿石中的铁、钛等杂质和绝大部分的硅则成为不溶解的化合物,将不溶解的残渣(由于含氧化铁而呈红色,故称为赤泥)与溶液分离,经洗涤后弃去或综合利用,以回收其中的有用组分。纯净的铝酸钠溶液分解析出氢氧化铝,经与母液分离、洗涤后进行焙烧,得到氧化铝产品。分解母液可循环使用,处理另外一批矿石。

碱法生产氧化铝又分为拜耳法、烧结法和拜耳-烧结联合法等多种流程。

拜耳法是直接用含有大量游离 NaOH 的循环母液处理铝矿石,以溶出其中的氧化铝而获得铝酸钠溶液,并用加晶种搅拌分解的方法,使溶液中的氧化铝以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 状态结晶析出。种分母液经蒸发后返回用于浸出另一批铝矿石。拜耳法流程简单,能耗低,产品质量好,成本也低。但是,矿石中主要杂质 SiO_2 是以水合铝硅酸钠($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)形式进入赤泥,造成 Al_2O_3 和 Na_2O 的损失。因此,拜耳法适合于处理高品位铝矿,铝硅比 A/S 一般要 9 以上。

烧结法是将铝矿石配入石灰石(或石灰)、苏打(含有 Na_2CO_3 的碳分循环母液),在高温下烧结得到含固体铝酸钠的熟料,用稀碱溶液溶出熟料便得到铝酸钠溶液。经脱硅后的纯净铝酸钠溶液用碳酸化分解法(向溶液中通入二氧化碳气体)使溶液中的氧化铝呈 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出。碳分母液经蒸发后返回用于配制生料浆。烧结法工艺比较复杂,能耗高,成本高,产品质量不如拜耳法。但是,矿石中的主要杂质 SiO_2 是以原硅酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)进入赤泥,如果不考虑溶出中的副反应,原则上 SiO_2 不会造成 Al_2O_3 和 Na_2O 的损失。因此,烧结法适合于处理高硅铝矿, A/S 可以为 3~5。

拜耳-烧结联合法兼有拜耳法和烧结法流程,因而可以兼收两个流程的优点,获得较单一的拜耳法或烧结法为好的经济效果。它适合处理 A/S 为 6~8 的中等品位铝矿。应该指出的是,联合法流程比单一方法更加复杂,所以只有当生产规模比较大时,采用联合法才是可行的和有利的。

酸法是用硝酸、硫酸、盐酸等无机酸处理含铝原料而得到相应的铝盐的酸性水溶液。然后使这些铝盐成水合物晶体(蒸发结晶)或碱式铝盐(水解结晶)从溶液中析出,亦可用碱中和这些铝盐的水溶液,使铝成氢氧化铝析出,煅烧所得的氢氧化铝或者各种铝盐的水合晶体或碱式铝盐,便可得到无水氧化铝。酸法适合处理高硅低铁铝矿,如粘土、高岭土等,但它的缺点是需要昂贵的耐酸设备,酸的回收比较困难,从铝盐溶液中除铁也比较困难。

酸碱联合法是先用电法从高硅铝矿中制取含铁、钛等杂质的

不纯氢氧化铝,然后再用碱法(拜耳法)处理。这一流程的实质是用酸法除硅,碱法除铁。

热法适于处理高硅高铁铝矿,其实质是在电炉或高炉内还原熔炼矿石,同时获得硅铁合金(或生铁)与含氧化铝的炉渣,二者借比重差分开后,再用碱法从炉渣中提取氧化铝。

针对广西贵港高铁高硅铝土矿资源的特点,东北大学经多年试验研究,提出了“烧结-高炉冶炼-氧化铝提取工艺”的综合利用方案,它实质是热法的应用。扩大试验结果表明,该工艺解决了高铝、超高碱度烧结矿的烧结和高炉冶炼问题,Fe 的实收率达到 98%;解决了铝酸钙炉渣冷却过程中的自粉,Al₂O₃ 的实收率达到 85%以上;同时对矿石中的钒和镓等有价金属均能得到有效地回收利用;以 2CaO · SiO₂ 和 CaCO₃ 为主要成分的铝酸钙浸后渣是生产水泥的良好原料。对广西贵港一带储量颇大的高铁高硅铝土矿来说,“烧结-高炉冶炼-氧化铝提取工艺”是一个较好的综合利用方案。

1.3.3 拜耳法生产氧化铝

目前,用于工业生产氧化铝的基本方法是碱法,而全世界生产的氧化铝和氢氧化铝,90%以上是用拜耳法生产的。拜耳法用于处理低硅的优质铝土矿时,流程简单,作业方便,产品质量好,能耗低,成本低,远比其它方法优越。拜耳法生产氧化铝的原则流程如图 1-2 所示。

铝土矿溶出过程是拜耳法生产氧化铝的关键环节,核心工序。不仅应该把矿石中的氧化铝充分地溶出来,而且要得到苛性比值尽可能低的溶出液和具有良好沉降性能的赤泥。这样才能提高拜耳法的循环效率,为后续工序创造良好的作业条件。即拜耳法溶出技术的好坏不仅反映溶出过程本身的先进和经济性,而且直接影响到氧化铝生产的各项技术经济指标。正因为如此,许多研究者和技术人员对铝土矿溶出过程,从理论到工艺技术与设备进行了大量试验研究工作;也正因为如此,拜耳法自诞生至今一百多年,尽管在基本方法上无实质性改变,但在生产技术上特别是铝土矿溶