




当代  
杰出青年  
科学文库

# 铝硅矿物浮选 化学与铝土矿脱硅

胡岳华 王毓华 王淀佐 等著

 科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

当代杰出青年科学文库

# 铝硅矿物浮选化学 与铝土矿脱硅

胡岳华 王毓华 王淀佐 等著

## 内 容 简 介

本书揭示了一水硬铝石及铝硅酸盐矿物晶体结构、价键特性及溶液界面反应对其表面电性、润湿性、吸附性的影响及与正浮选和反浮选行为的关系;叶蜡石、伊利石、高岭石表面各向异性和阳离子捕收剂在矿物表面吸附层疏水化各向异性的规律;高岭石、伊利石、叶蜡石等硅酸盐矿物悬浮液的团聚-分散行为与控制分散的关系。针对铝硅矿物特点,进行了高效浮选剂分子的设计并研究了其结构性能关系;对铝硅矿物与浮选剂作用的溶液化学进行了研究,确定了一水硬铝石及其他铝硅酸盐矿物溶解与表面电性的变化规律及浮选剂与矿物表面的作用机理;建立了系统反浮选铝硅分离理论。

本书可作为大专院校矿物加工专业的教师和研究生在教学、科研参考书,也可供铝工业从事选矿冶金、化工、材料等科研技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅 / 胡岳华、王毓华、王淀佐 等著.

—北京:科学出版社,2004

(当代杰出青年文库)

ISBN 7-03-014151-2

I. 铝… II. ①胡… ②王… ③王… III. 铝硅矿物-浮游选矿  
IV. TD952.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 082581 号

责任编辑:周巧龙 彭克里 孙晓洁 / 责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencpp.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2004年9月第一版 开本:85(720×1000)

2004年9月第一次印刷 印张:17 3/4

印数:1—1 500 字数:336 000

定价:60.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

## 前 言

我国铝土矿资源中 80% 以上为铝硅比 5~8 的中低品位的一水硬铝石型矿石,成功地利用这种资源的关键在于通过选矿的方法提高铝土矿铝硅比。浮选是选矿脱硅的主要方法,包括正浮选脱硅和反浮选脱硅。针对我国铝工业发展现状,在国家重大基础研究发展规划项目“提高铝材质量的基础研究”中,“一水硬铝石型铝土矿浮选脱硅理论与应用研究”(G1999064901)被列为其子课题。

反浮选脱硅是一个国际上尚未解决的难题,其难点在于铝土矿中 useful 矿物与脉石矿物间化学组成及表面性质相近,选择性分离困难;主要脉石矿物高岭石、伊利石、叶蜡石晶体结构相似,但可浮性差异大,反浮选要将它们一同浮出,难度较大。

本书是“铝土矿浮选脱硅理论与应用技术”研究课题组研究成果的总结,全书共分 11 章。第 1 章简要介绍了我国氧化铝工业生产现状,选矿脱硅的必要性与主要的几种选矿脱硅方法。第 2 章从一水硬铝石型铝土矿主要组成矿物一水硬铝石、高岭石、叶蜡石、伊利石的晶体结构、晶体习性、化学成分等入手,研究了矿物解理特性、不同晶面断裂键性质与润湿性关系及对浮选的影响。第 3 章研究这几种矿物的晶体结构、化学成分与表面电性及其对浮选的影响,揭示铝土矿中重要的指标铝硅比对各矿物表面电性的影响规律,铝硅酸盐矿物各晶面异向性与浮选剂作用差异,以及由此带来的浮选行为变化对正反浮选脱硅的重要意义。第 4 章研究铝硅矿物晶面相互作用力的性质及其对团聚、分散与浮选行为的影响,以揭示控制分散在浮选中的作用。在这些研究工作的基础上,第 5 章阐述了新型高效铝硅酸盐矿物捕收剂设计思路,研究了合成的几类新型捕收剂对铝硅酸盐矿物的捕收行为及矿物表面作用机理与捕收剂结构性能关系,确定了铝土矿反浮选的几种高效捕收剂。第 6 章、第 7 章针对浮选脱硅体系,研究了无机调整剂在铝土矿浮选中的抑制、分散、活化行为及作用机理;进一步对浮选脱硅的有机调整剂进行了分子设计,研究了合成大分子有机调整剂对铝硅矿物的抑制与活化行为、作用机理、结构与性能关系,确定了铝土矿浮选脱硅的有效调整剂。第 8 章针对铝土矿浮选体系,研究矿物、捕收剂、调整剂作用的溶液化学行为,确定了最佳捕收与抑制作用条件及最佳分离条件。第 9 章与第 10 章,对铝土矿浮选、选择性磨矿、铝土矿正反浮选等工艺因素进行了研究与优化。第 11 章对铝土矿浮选产生的尾矿的综合利用问题进行了探讨。

参与本书撰写的其他作者如下:第 1 章,李光辉;第 2~4 章,刘晓文、孙伟;第

5章,曹学锋、蒋玉仁;第6章,陈湘清、王毓华;第7章,李海普;第8章,蒋昊、覃文庆;第9章,卢毅屏、韩跃新;第10章,何平波;第11章,杨华明。

在课题的研究过程中,得到了项目首席科学家钟掘院士及顾问组专家的大力支持,在此深表敬意和感谢。

胡岳华、王毓华、王淀佐

# 目 录

## 前言

第 1 章 一水硬铝石型铝土矿选矿脱硅概述	1
1.1 铝	1
1.1.1 铝的用途	1
1.1.2 铝的提炼	1
1.2 铝土矿资源特征与氧化铝生产方法	2
1.2.1 铝土矿资源的评价	2
1.2.2 氧化铝生产方法	4
1.2.3 我国一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝的问题	6
1.3 一水硬铝石型铝土矿选矿脱硅的研究内容	10
1.3.1 物理选矿脱硅	10
1.3.2 化学选矿脱硅	11
1.3.3 浮选脱硅	12
参考文献	14
第 2 章 铝硅矿物的晶体化学与表面润湿性	15
2.1 铝硅矿物的矿物学特征	15
2.1.1 晶体结构	15
2.1.2 化学成分	21
2.1.3 晶体习性	26
2.2 铝硅矿物晶面断裂键性质与润湿性	30
2.2.1 铝硅矿物层间断裂键性质	30
2.2.2 铝硅酸盐矿物各晶面断裂键性质	32
2.2.3 一水硬铝石各晶面断裂键性质	38
2.3 捕收剂作用下矿物表面黏附能与润湿性	40
2.3.1 捕收剂溶液中铝硅矿物表面的接触角	40
2.3.2 捕收剂作用下铝硅矿物表面的黏附能	43
2.4 捕收剂在一水硬铝石各晶面的吸附能与吸附量	45
2.4.1 力场与模拟原理	45
2.4.2 矿物表面吸附的动力学模拟计算	45
2.4.3 一水硬铝石各晶面的吸附能与吸附量	46

参考文献 .....	47
<b>第3章 铝硅矿物表面电性与浮选 .....</b>	<b>50</b>
3.1 铝硅矿物的双电层结构 .....	50
3.1.1 铝硅矿物的解离及类质同象与表面荷电机理 .....	50
3.1.2 铝硅矿物的双电层结构 .....	51
3.2 铝硅矿物的理论零电点 .....	53
3.2.1 理论零电点的计算 .....	53
3.2.2 一水硬铝石的理论零电点 .....	54
3.2.3 铝硅酸盐矿物的理论零电点 .....	54
3.3 铝硅矿物化学成分、解理面特性与表面电性 .....	55
3.3.1 一水硬铝石的铝硅比与表面电性 .....	55
3.3.2 铝硅酸盐矿物化学成分与表面电性 .....	59
3.3.3 高岭石解理面特性、表面电性与晶面间的相互作用 .....	63
3.4 捕收剂溶液中铝硅矿物表面电性与浮选 .....	65
3.4.1 一水硬铝石表面电性与浮选 .....	65
3.4.2 铝硅酸盐矿物表面电性与浮选 .....	68
3.5 阳离子捕收剂与高岭石(001)和(00 $\bar{1}$ )面的相互作用及浮选机制 .....	71
3.5.1 十二胺在高岭石表面的吸附与pH值关系 .....	71
3.5.2 高岭石(001)与(00 $\bar{1}$ )表面与十二胺作用的差异 .....	72
3.5.3 不同pH值条件下高岭石与十二胺的相互作用模型 .....	74
3.5.4 硬质和软质高岭石的浮选行为 .....	75
参考文献 .....	76
<b>第4章 铝硅酸盐矿物的分散与团聚 .....</b>	<b>79</b>
4.1 铝硅酸盐矿物晶面间的范德华相互作用 .....	79
4.2 铝硅酸盐矿物晶面间的静电相互作用 .....	80
4.2.1 晶面间静电相互作用能的计算 .....	80
4.2.2 端面与端面间的静电相互作用 .....	82
4.2.3 端面与底面间的静电相互作用 .....	82
4.2.4 底面与底面间的静电相互作用 .....	83
4.3 铝硅酸盐矿物晶面间相互作用的DLVO势能曲线 .....	85
4.3.1 酸性介质中各晶面间的相互作用 .....	86
4.3.2 中性介质中各晶面间的相互作用 .....	87
4.3.3 碱性介质中各晶面间的相互作用 .....	88
4.4 铝硅酸盐矿物的分散和团聚行为 .....	88
4.5 铝硅矿物间的异凝聚 .....	90
4.5.1 铝硅矿物间的异凝聚现象 .....	90

4.5.2 铝硅矿物间的异凝聚机理 .....	91
参考文献 .....	94
<b>第5章 铝硅酸盐矿物浮选捕收剂 .....</b>	<b>95</b>
5.1 铝硅酸盐矿物捕收剂的设计 .....	95
5.1.1 浮选药剂的结构特征 .....	95
5.1.2 铝硅酸盐矿物捕收剂亲矿物基及烃基设计的新构思 .....	95
5.2 铝硅酸盐矿物捕收剂的合成与物化性质 .....	99
5.2.1 多胺类化合物 .....	99
5.2.2 酰胺类化合物 .....	102
5.2.3 叔胺类化合物 .....	103
5.2.4 酰胺基胺类化合物 .....	105
5.3 新型胺类捕收剂的浮选性能 .....	107
5.3.1 多胺类化合物的浮选性能 .....	107
5.3.2 烷基丙基酰胺类化合物的浮选性能 .....	109
5.3.3 叔胺类化合物的浮选性能 .....	111
5.3.4 合成多胺、酰胺和叔胺捕收剂与十二胺的浮选性能比较 .....	112
5.3.5 酰胺基胺类化合物的浮选性能 .....	113
5.4 新型胺类捕收剂与铝硅酸盐矿物的作用机理 .....	115
5.4.1 多胺、酰胺和叔胺捕收剂与矿物的静电相互作用 .....	115
5.4.2 多胺类化合物在矿物表面的物理吸附 .....	117
5.4.3 酰胺类化合物在铝硅酸盐矿物表面的物理吸附 .....	122
5.4.4 叔胺类化合物与铝硅酸盐矿物作用后的红外光谱图 .....	123
5.5 新型捕收剂的结构与性能 .....	125
5.5.1 新型捕收剂极性基的亲固能力与选择性 .....	125
5.5.2 新型捕收剂非极性基的亲水-疏水平衡与捕收能力 .....	127
5.5.3 合成胺化合物氮原子上的静电荷值与静电作用 .....	129
参考文献 .....	132
<b>第6章 铝土矿浮选无机调整剂 .....</b>	<b>134</b>
6.1 调整剂在铝土矿浮选中的作用和意义 .....	134
6.2 硅酸钠对铝硅矿物浮选的影响及作用机理 .....	135
6.2.1 硅酸钠对铝硅矿物浮选的影响 .....	135
6.2.2 硅酸钠对矿物表面 $\zeta$ 电位的影响 .....	136
6.3 氟化物对铝硅矿物浮选的影响及作用机理 .....	136
6.3.1 氟化钠和氟硅酸钠对铝硅矿物浮选的活化 .....	136
6.3.2 氟化物对铝硅酸矿物表面的侵蚀作用 .....	139
6.4 六偏磷酸钠对铝硅矿物浮选的影响及作用机理 .....	144



6.4.1 六偏磷酸钠对铝硅矿物浮选性能的影响 .....	144
6.4.2 六偏磷酸钠对矿物 $\zeta$ 电位的影响 .....	147
6.4.3 六偏磷酸钠在矿物表面的化学作用 .....	148
6.4.4 六偏磷酸钠在一水硬铝石表面的选择性吸附 .....	150
6.4.5 六偏磷酸钠与铝硅矿物表面作用的差异及其浮选作用机理模型 .....	150
参考文献 .....	151
<b>第7章 铝土矿浮选有机调整剂</b> .....	<b>152</b>
7.1 有机浮选调整剂的结构-性能特点 .....	152
7.1.1 有机调整剂的作用机理 .....	152
7.1.2 有机浮选调整剂的作用方式 .....	153
7.1.3 有机调整剂的结构特点 .....	153
7.2 一水硬铝石抑制剂的分子设计 .....	154
7.2.1 一水硬铝石晶体结构与态密度计算 .....	154
7.2.2 一水硬铝石抑制剂的设计思路 .....	156
7.3 一水硬铝石抑制剂的合成 .....	160
7.3.1 变性淀粉的合成 .....	160
7.3.2 苯氧乙酸的合成 .....	166
7.3.3 羧甲基聚乙烯醇的合成 .....	170
7.4 一水硬铝石抑制剂的浮选性能 .....	172
7.4.1 合成抑制剂对一水硬铝石的抑制 .....	172
7.4.2 有机抑制剂与一水硬铝石的作用机理 .....	174
7.5 变性淀粉在一水硬铝石表面吸附的分子动力学模拟 .....	178
7.5.1 淀粉在一水硬铝石表面的吸附热 .....	178
7.5.2 化学吸附分子动力学模拟 .....	179
7.5.3 变性淀粉对捕收剂吸附的罩盖 .....	183
7.6 一水硬铝石有机抑制剂的结构与性能 .....	184
7.6.1 变性淀粉结构-抑制作用活性的量化计算 .....	184
7.6.2 苯氧乙酸结构与抑制活性 .....	188
7.6.3 合成苯氧乙酸类化合物的特性指数与浮选性能 .....	189
7.7 大分子调整剂对铝硅酸盐矿物浮选的活化 .....	190
7.7.1 铝硅酸盐矿物浮选活化的基本思路 .....	190
7.7.2 改性高分子化合物对高岭石的活化 .....	190
7.7.3 改性高分子化合物对高岭石絮凝活化浮选作用机理 .....	192
7.7.4 改性高分子化合物在高岭石表面的吸附 .....	194
参考文献 .....	196

<b>第 8 章 铝硅矿物浮选溶液化学</b> .....	198
8.1 铝硅矿物的溶解 .....	198
8.1.1 一水硬铝石的溶解与表面电性 .....	198
8.1.2 铝硅酸盐矿物的溶解与表面电性 .....	199
8.2 铝硅矿物浮选剂溶液平衡 .....	201
8.2.1 直链烷基胺捕收剂的链长与浮选行为 .....	201
8.2.2 合成胺溶液平衡与浮选活性组分 .....	205
8.2.3 阴离子捕收剂溶液平衡与浮选活性组分 .....	209
8.3 调整剂溶液平衡 .....	210
8.3.1 碳酸钠的溶液平衡 pH 值调整与活性组分 .....	210
8.3.2 磷酸盐的溶液平衡与抑制、分散活性组分 .....	211
8.4 捕收剂与铝硅矿物作用溶液化学 .....	213
8.4.1 一水硬铝石与脂肪酸盐作用溶液化学 .....	213
8.4.2 铝硅酸盐矿物活化浮选溶液化学 .....	214
8.5 捕收剂在矿物表面的吸附 .....	217
8.5.1 油酸钠在一水硬铝石表面的吸附 .....	217
8.5.2 胺类捕收剂在铝硅矿物表面的吸附 .....	218
8.6 阳离子捕收剂在铝硅酸盐矿物表面的吸附与疏水机制 .....	225
8.6.1 阳离子捕收剂在铝硅酸盐矿物表面的吸附与 pH 值的关系 .....	225
8.6.2 荧光探针法研究阳离子捕收剂溶液中矿物表面极性 .....	226
参考文献 .....	229
<b>第 9 章 铝土矿的磨矿</b> .....	231
9.1 铝土矿石中矿物的嵌布特性与选择性磨矿 .....	231
9.2 铝土矿石及其粉碎产品的特性 .....	232
9.2.1 铝、硅矿物的特性 .....	232
9.2.2 铝土矿石粉碎产品的特性 .....	232
9.3 磨矿方式与铝土矿的选择性磨矿 .....	234
9.4 磨矿介质与铝土矿的选择性磨矿 .....	236
9.5 影响铝土矿磨矿选择性的其他因素 .....	239
参考文献 .....	242
<b>第 10 章 一水硬铝石型铝土矿浮选工艺与实践</b> .....	243
10.1 一水硬铝石型铝土矿的可选性 .....	243
10.2 铝土矿浮选脱硅工艺的影响因素 .....	244
10.2.1 矿石性质 .....	244
10.2.2 粒度 .....	245
10.2.3 矿泥 .....	245

10.2.4 矿浆浓度 .....	246
10.2.5 药剂添加 .....	247
10.2.6 其他因素 .....	250
10.3 铝土矿正浮选脱硅工艺 .....	251
10.4 铝土矿反浮选脱硅工艺 .....	252
<b>第 11 章 铝土矿浮选尾矿的物理化学特性</b> .....	<b>256</b>
11.1 尾矿的成分与物相组成 .....	256
11.2 尾矿的热分析 .....	257
11.3 一水硬铝石热分解动力学 .....	258
11.3.1 理论基础 .....	258
11.3.2 一水硬铝石的热分解反应 .....	260
11.3.3 Coats-Redfern 积分法计算反应的动力学参数 .....	260
11.3.4 Kissinger 法计算反应的动力学参数 .....	262
11.3.5 动力学参数分析 .....	263
11.4 尾矿的机械化学变化 .....	263
11.4.1 一水硬铝石细磨过程的机械化学变化 .....	264
11.4.2 伊利石细磨过程的机械化学变化 .....	266
11.4.3 机械化学变化的热力学和晶格键能 .....	269
11.5 尾矿热处理过程结构变化与应用特性 .....	270
参考文献 .....	272

# 第 1 章 一水硬铝石型铝土矿 选矿脱硅概述

## 1.1 铝

### 1.1.1 铝的用途

铝是地壳中分布最广的元素之一,约占地壳成分的 8%,在金属中居于首位。铝的化学性质比较活泼,极易氧化,在自然界中多呈氧化物、氢氧化物和含氧硅酸盐矿物,极少发现有铝的自然金属存在。

由于铝的资源丰富,加上铝及其合金具有相对密度小、导电导热性好、易于机械加工及其他许多优良的性能,因此,被广泛地用于国民经济各部门及人们的日常生活中,成为仅次于钢铁的第二重要金属。

目前,全世界用铝量最大的是建筑、交通运输和包装部门,其消费约占总消费量的 60% 以上。另外,铝也是电器工业、飞机制造工业、机械工业和民用器具不可缺少的原材料。

### 1.1.2 铝的提炼

铝的冶炼历史并不太长,但发展较快,其发展大致可分为三个阶段:最初是化学法炼铝,它是采用钾汞齐、钾还原无水氯化铝、钠还原  $\text{NaCl-AlCl}_3$  混合盐、钠或镁还原无水氯化铝等方法提炼铝。1886 年,当美国霍尔和法国埃鲁特两人不约而同地提出电解冰晶石-氧化铝熔盐提炼铝的专利后,铝的冶炼进入了电解法炼铝的新阶段。起初,电解法炼铝是采用小型预焙电解槽,后来逐渐出现了小型侧部导电的自焙阳极电解槽和上部侧导电的自焙阳极电解槽<sup>[1]</sup>。

20 世纪 50 年代以后,大型预焙阳极电解槽的出现,使电解炼铝技术迈向大型化、现代化的发展阶段,电解槽的容量增大、设计安装和操作控制现代化。冰晶石-氧化铝熔体电解法仍然是目前工业生产金属铝的唯一方法。因此,铝的冶炼包括从铝矿石中生产氧化铝以及电解炼铝两个主要过程。

## 1.2 铝土矿资源特征与氧化铝生产方法

### 1.2.1 铝土矿资源的评价

#### 1.2.1.1 铝土矿矿石类型

铝土矿是生产氧化铝的主要原料,其含铝矿物主要为一水氧化铝(一水软铝石或一水硬铝石)或三水氧化铝(三水铝石)。因此,根据含铝矿物的不同把铝土矿分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型以及混合型4类。铝土矿的分类及各自的主要性质详见表1.1。

表 1.1 铝土矿的类型及其主要性质<sup>[2]</sup>

铝土矿类型	三水铝石	一水软铝石	一水硬铝石
化学分子式	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
氧化铝含量(质量分数)/%	65.35	84.98	84.98
化合水含量(质量分数)/%	34.65	15.02	15.02
晶系	单斜晶系	斜方晶系	斜方晶系
莫氏硬度	2.3~3.5	3.5~5	6.5~7
密度/(kg/L)	2.3~2.4	3.01~3.06	3.3~3.5

铝土矿资源中,三水铝石型和三水铝石—一水软铝石混合型铝土矿合计占世界总储量的90%以上。国外铝土矿主要属三水铝石型或三水铝石—一水软铝石混合型,而我国的铝土矿资源主要属一水硬铝石型。

#### 1.2.1.2 铝土矿中的矿物组成

铝土矿是一种以氧化铝为主要成分的复杂矿石,其主要化学组成有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ,少量的 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、硫化物,微量的镓、锆、磷、铬等元素的化合物。

$\text{SiO}_2$ 在铝土矿中含量高者可达20%以上,低者在1%以下。主要以高岭石、伊利石、叶蜡石、绿泥石等硅酸盐矿物存在,有的还含有石英、蛋白石(非晶质 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )以及其他黏土矿物。随着氧化硅在铝土矿中存在的形态不同,其化学活性也不相同,蛋白石的活性最大,其次为多水高岭石,石英的活性最小。在碱法生产工艺中, $\text{SiO}_2$ 与铝酸钠反应生成不溶性的水合铝硅酸钠(生产中称为钠硅渣),导致 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 损失。对于管道溶出工艺,钠硅渣的生成还将导致管道结疤,严重影响生产的正常进行。因而, $\text{SiO}_2$ 是碱法生产氧化铝过程最为有害的杂质之一。

铝土矿中的含铁矿物主要是赤铁矿,其次是针铁矿等。铝土矿中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量(质量分数)一般在 2%~25% 之间。采用碱法生产氧化铝时,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不与碱作用,进入残渣,残渣因之呈红色,故称为赤泥。氧化铁虽不与碱液作用而引起  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的化学损失,但矿石中含铁量过高,特别是当铁以针铁矿形式存在时,使赤泥分离与洗涤困难。铁的含量越高,赤泥量越大,由赤泥带走的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  损失也随之增大。另外,赤泥洗涤用水量的增大,需要蒸发的洗水量也随之增多,使生产成本增高。

铝土矿中的  $\text{TiO}_2$  多以锐钛矿和金红石存在,它们在矿石中的分散程度差别很大。高压溶出时,氧化钛能在一水硬铝石表面形成一层结构致密的钛酸钠膜,阻止铝土矿的进一步溶出。因此,在碱法生产氧化铝工艺中,  $\text{TiO}_2$  也是主要的有害杂质之一。

### 1.2.1.3 铝土矿铝硅比

由于氧化硅是一种酸性氧化物,能溶解于强碱性溶液中,因此在碱法生产氧化铝工艺中,特别是拜耳法生产工艺中,氧化硅是很有害的杂质。 $\text{SiO}_2$  的含量直接关系到氧化铝生产的成本、原料消耗、能量消耗、氧化铝回收率等主要经济指标。 $\text{SiO}_2$  含量低,氧化铝生产成本低,原料、能耗消耗也低,氧化铝回收率高。 $\text{SiO}_2$  含量的高低是衡量铝土矿质量好坏的主要指标之一。在氧化铝生产上,通常采用铝硅比(A/S)来衡量铝土矿质量的好坏。

$$\text{铝硅比} = (\text{矿石中 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的质量}) / (\text{矿石中 } \text{SiO}_2 \text{ 的质量})$$

目前工业生产氧化铝要求铝硅比不低于 3.0~3.5。表 1.2 是我国现行使用的铝土矿质量标准(GB—3497—83)。

表 1.2 按化学成分划分的铝土矿工业品级<sup>[1]</sup>

项目	铝土矿化学成分		用途
	铝硅比,不小于	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量/% ,不小于	
一级品	12	73	刚玉型研磨材料、高铝水泥、氧化铝
		69	氧化铝
		66	氧化铝
		60	氧化铝
二级品	9	71	高铝水泥、氧化铝
		67	氧化铝
		64	氧化铝
		50	氧化铝

续表

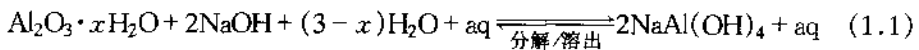
项目	铝土矿化学成分		用途
	铝硅比, 不小于	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 含量/% , 不小于	
三级品	7	69	氧化铝
		66	氧化铝
		62	氧化铝
四级品	5	62	氧化铝
五级品	4	58	氧化铝
六级品	3	54	氧化铝
七级品	6	48	氧化铝(限于三水铝石型)

### 1.2.2 氧化铝生产方法<sup>[3~6]</sup>

#### 1.2.2.1 拜耳法

拜耳法是根据拜耳于 1889~1892 年发明的两项专利,用于生产氧化铝而命名的方法。拜耳于 1889 年发现溶出烧结熟料的摩尔比为 1.8 的铝酸钠溶液,不通入二氧化碳气体,在常温下添加晶种氢氧化铝并不断搅拌,可从溶液中析出氢氧化铝,分解后的铝酸钠溶液的摩尔比提高到 6。这个过程即是铝酸钠溶液的晶种分解过程。1892 年他又发现加热分解后的摩尔比为 6 的铝酸钠溶液又可溶解铝土矿中的氧化铝水合物,铝酸钠溶液的摩尔比又可降到 1.8。这个过程即是种分母液溶出铝土矿的过程。

因此,拜耳法生产氧化铝的实质是下列反应在不同条件下的交替进行



式中,  $x$  在溶出一水铝石和三水铝石时分别取 1 和 3,在分解铝酸钠溶液时取 3。

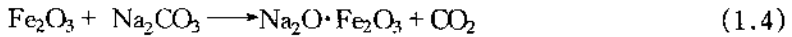
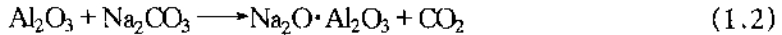
生产中首先使反应向右进行,即在高温下用苛性钠溶液或高摩尔比的铝酸钠溶液溶浸铝土矿中的氧化铝水合物,得到低摩尔比的铝酸钠溶液;然后使反应向左进行,即在常温下向得到的低摩尔比铝酸钠溶液中添加氢氧化铝作为晶种,连续搅拌分解,从中析出氢氧化铝;析出氢氧化铝后的铝酸钠溶液摩尔比高,又可溶浸另一批铝土矿,得到摩尔比低的铝酸钠溶液,低摩尔比铝酸钠溶液再次分解,又可得到一批新的氢氧化铝。如此不断循环,每循环一次可从铝土矿中提取一些氢氧化铝。

拜耳的两项专利交替应用,溶出过程和晶种分解过程串联起来,铝酸钠溶液循环使用,每处理一批铝土矿就可从中得到一些氧化铝产品,即构成了拜耳循环作业。

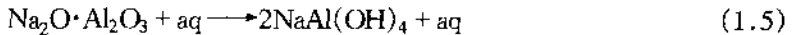
拜耳法适宜于处理低硅优质铝土矿(铝硅比大于8)。其特点是流程简单,产品质量好,能耗低,成本低,但它需要比较昂贵的烧碱。现在,全世界的氧化铝和氢氧化铝有90%以上是用拜耳法生产的。

### 1.2.2.2 烧结法

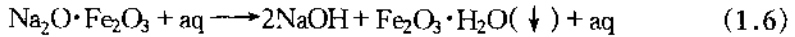
碱石灰烧结法的基本原理是由碱石灰、铝土矿组成的炉料经过烧结,使炉料中氧化铝转变为易溶的铝酸钠( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ),氧化硅转变为不溶的正硅酸钙( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ),氧化铁转变为易水解的铁酸钠( $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )



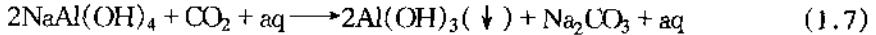
由这三种化合物组成的熟料,用稀碱溶液溶出时,铝酸钠很易溶于溶液



铁酸钠水解为 NaOH 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$



正硅酸钙不与溶液反应,全部转入赤泥,从而达到制备铝酸钠溶液和使有害杂质  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与有用成分  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分离的目的。得到的铝酸钠溶液经净化处理后,通入  $\text{CO}_2$  气体进行碳酸化分解,便得到晶体氢氧化铝



碳分母液的主要成分是  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,可以循环返回配料。

烧结法可以处理高硅铝土矿(铝硅比为3~5)和利用较便宜的碳酸钠,但流程复杂,能耗高,产品质量比拜耳法差,单位产品投资和生产成本高。

### 1.2.2.3 联合法

拜耳法和烧结法都有各自的优缺点和原料适用范围。含硅低的优质铝土矿宜采用拜耳法,而含硅高、铝硅比较低的铝土矿一般采用烧结法。但是为了充分利用矿石资源,并用廉价的苏打补偿拜耳法的苛性碱损失,降低成本,就采用拜耳法和烧结法同时处理含硅不同的两种矿石,构成联合法生产氧化铝。根据铝土矿的化学与矿物组成以及其他条件不同,二者可组成并联、串联和混联三种基本流程。

并联法是指拜耳法和烧结法两个系统平行配置,拜耳法系统处理高品位矿石(铝硅比大于8),烧结法系统处理低品位矿石(铝硅比为3左右)。烧结法系统的精液并入拜耳法系统,以补偿生产过程中的苛性钠损失。串联法是指拜耳、烧结两系统先后配置,将中等品位的铝土矿(铝硅比为5~7)先以较简单的拜耳法处理,提取其中的大部分氧化铝,然后再用烧结法回收拜耳赤泥中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和碱,所得铝



酸钠溶液补入拜耳法系统。混联法是指将拜耳法和同时处理拜耳赤泥与低品位铝土矿的烧结法结合在一起。目前,我国仍主要采用混联法生产氧化铝。

显然,上述三种生产工艺都是用碱( $\text{NaOH}$  或  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )处理含铝矿石,使矿石中的氧化铝变成可溶于水的铝酸钠。矿石中的铁、钛等杂质和绝大部分的硅则成为不溶性的化合物。将不溶性的赤泥与溶液分离,经洗涤弃之或综合处理回收其中的有用成分。把精制后的纯净铝酸钠溶液进行分解以析出氢氧化铝,经分离、洗涤和煅烧后,可获得氧化铝产品,分解母液则循环使用来处理下一批矿石,我们把上述基于氧化铝可溶于碱的特性而形成的生产方法总称为碱法。

由于碱法生产氧化铝工艺具有各自的优缺点,因此在工业生产中究竟采取哪一种方式,主要取决于作为氧化铝生产原料的铝土矿的质量,从某种意义上来说也就取决于铝土矿中氧化硅的含量。

### 1.2.3 我国一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝的问题

#### 1.2.3.1 我国铝土矿资源的特点

我国铝土矿资源较为丰富,居世界第四位,其资源有以下一些主要特点:

(1) 矿石类型主要为一水硬铝石型,分布比较集中。我国铝土矿资源中一水硬铝石型铝土矿要占 98% 以上,主要分布于山西、河南、广西、贵州、山东及四川、云南等 7 省区。其中沉积型铝土矿占总储量的 89.9%,堆积型铝土矿占总储量的 8.5%,其余 1.6% 基本上属于红土型铝土矿<sup>[7]</sup>。

(2) 我国的一水硬铝石型铝土矿中,大多数一水硬铝石呈均匀分布,只有少数呈微粒集合体产出;有的一水硬铝石则构成鳞片或同高岭石等铝硅酸盐矿物一起构成多层鳞片;还有一部分呈胶质或隐晶质出现。一水硬铝石的嵌布粒度一般为  $5\sim 10\mu\text{m}$ 。

(3) 铝土矿中矿物种类多、组成复杂,矿物嵌布粒度较细。除主要含一水硬铝石外,还含有其他一些杂质矿物,如含硅矿物高岭石、叶蜡石、伊利石、石英、绿泥石等,含铁矿物赤铁矿、褐铁矿、水赤铁矿等,含钛矿物锐钛矿、金红石等。此外,我国铝土矿组成的复杂性还表现在一水硬铝石与主要含硅矿物之间的嵌布关系复杂,一水硬铝石常与高岭石、叶蜡石和伊利石等含硅矿物彼此紧密镶嵌,解离较难。

(4) 与国外铝土矿相比,我国铝土矿明显具有高铝、高硅、低铁的特点。虽然,我国的铝土矿中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量比较高,但是由于矿石中同时含有较高的  $\text{SiO}_2$ ,因此矿石的铝硅比总体较低。我国主要省区铝土矿的基本特征与化学组成如表 1.3 所示。表 1.3 中的数据表明,约占我国铝土矿总储量 96% 的山西、河南、广西、贵州、山东及四川、云南等 7 省区的 255 个矿区中,铝土矿平均品位(质量分数)为:  $\text{Al}_2\text{O}_3, 61.99\%$ ;  $\text{SiO}_2, 10.4\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3, 7.73\%$ 。矿石的平均铝硅比仅 5.96。而在全