

铝镁技术报导

从明矾石生产氧化铝

(译文集)

(九)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八四年九月

目 录

1. 处理明矾石的方法 3
苏联专利605, 791 (1978. 5. 5)
2. 从明矾石生产氢氧化铝的方法 7
苏联专利691, 072 (1979. 10. 5)
3. 处理明矾石的方法 12
苏联专利858, 555 (1981. 8. 23)
4. 粉状物料在沸腾层的冷却方法 18
苏联专利621, 766 (1978. 8. 3)
5. 明矾石还原过程控制方法 22
苏联专利689, 716 (1979. 10. 5)
6. 明矾石矿沸腾焙烧炉中还原过程的控制装置 28
苏联专利932, 170 (1982. 7. 7)
7. 分批给料沸腾焙烧炉的温度控制装置 35
苏联专利932. 180 (1982. 5. 30)
8. 从明矾石回收氧化铝的方法 41
美国专利4, 075, 068 (1978. 2. 21)
9. 从明矾石回收氧化铝的方法 58
美国专利4, 230, 678 (1980. 10. 28)

10. 从明矾石生产纯氧化铝的方法

美国专利4,331,636 (1982.5.25)

11. 从明矾石用还原热解——改良拜尔法生产氧化铝80

12. 明矾石矿自磨 97

13. 焙烧时明矾石矿磨碎细度和沸腾速度的选择 104

14. 从明矾石生产氧化铝 110

15. 明矾石矿渣的化学组成和粒度组成 115

16. 明矾石矿渣的处理和利用120

处理明矾石的方法

苏联专利 605'791 (1978.5.5)

本发明属于用碱法综合处理明矾石生产氧化铝、硫酸钾和硫酸方面，并用于处理含有对碱表现为活性的 SiO_2 （如蛋白石、玉髓）的明矾石。

已知的处理明矾石方法包括在 $520 \sim 540^\circ\text{C}$ 下的脱水焙烧，在 $540 \sim 560^\circ\text{C}$ 下的还原，而后用苛性碱溶液进行水化法处理，目的是从明矾石提取氧化铝和碱金属的硫酸盐。

已知的处理明矾石碱法的主要缺点是不能用来处理在脉石的组成中含有对碱呈活性状态的 SiO_2 （如蛋白石、玉髓）的明矾石。

已知的处理明矾石碱法只能推广到不含对碱呈活性的 SiO_2 或其含量不大（不超过矿石总重量的 1—3%）的明矾石矿。

含于明矾石矿中的每一公斤活性 SiO_2 ，在已知的处理明矾石矿碱法中，将造成以不溶物钠和钾的铝硅酸盐形式随残渣带走 0.9 公斤 Al_2O_3 和 0.7 公斤苛性钠（按 Na_2O 计）的损失。

事实上，在天然明矾石矿的脉石成分中常常存在对碱呈活性状态的 SiO_2 （如蛋白石和玉髓）。

本发明的目的就在于消除上述缺点，也就是研制出可从其脉石组分含有对碱呈活性的 SiO_2 （如蛋白石和玉髓）的明矾石矿中生产 Al_2O_3 、 K_2SO_4 、 H_2SO_4 的经济效果好的碱法。

要达到本发明所提出目的的作法是：在处理明矾石生产 Al_2O_3 、 K_2SO_4 、硫酸时，明矾石进行脱水焙烧和还原、用循环的苛性碱溶液浸出被还原了的明矾石并从铝酸钠溶液中析出 Al_2O_3 和 K_2SO_4 。脱水焙烧是在 $580\sim 650^\circ\text{C}$ 下进行，而还原是在 $560\sim 620^\circ\text{C}$ 下进行。

在这种条件下，由于再结晶的结果，使得对碱呈活性的 SiO_2 （如蛋白石）转变为非活性状态。此时没有发现 Al_2O_3 被烧死。并且可以肯定，在 $580\sim 650^\circ\text{C}$ 下明矾石中的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和其他杂质对 SiO_2 再结晶有促进作用。

含有对碱呈活性的 SiO_2 的明矾石原料在 $580\sim 650^\circ\text{C}$ 下焙烧以后得到还原的明矾石，在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 下的浸出阶段， SiO_2 实际上不同碱性铝酸钠溶液相互作用，而提取到溶液中的 Al_2O_3 可以达到98%或更高。

明矾石矿在焙烧阶段于 $580\sim 650^\circ\text{C}$ 下保持1—3小时。若保持时间少于1小时，则活性 SiO_2 再结晶进行得不完全；若保持时间超过3小时，则 Al_2O_3 被烧死。

明矾石矿还原料用循环碱液浸出和残渣洗涤，最好是在 $40\sim 60^\circ\text{C}$ 下进行。若在低于 40°C 温度下浸出则不能从还原明矾石矿中完全提取 Al_2O_3 和碱金属硫酸盐。当高于 60°C 浸出明矾石还原料和洗涤残渣时，会增加 Al_2O_3 和碱的损失。

这里所提出的处理明矾石方法如下述：

· 4 ·

磨碎的明矾石矿在 $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 下脱水焙烧并在这个温度下保持1—3小时。

焙烧后的明矾石矿用元素硫或转化的天然气在 $560\sim 620^{\circ}\text{C}$ 下进行还原以分解硫酸铝。被还原的明矾石用循环苛性碱液在 $40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下浸出并用水在 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ 下洗涤残渣。铝酸钠溶液接着进行搅拌分解和蒸发析出 Al_2O_3 和 K_2SO_4 。

例：取1公斤的明矾石矿，其中含265克 Al_2O_3 、280克 SO_3 、60克 K_2O 、15克 Na_2O 和150克蛋白石状态的 SiO_2 ，在 600°C 下脱水焙烧60分钟后接着在 600°C 下进行还原，有190克 SO_3 转入气相中。剩下的还原明矾石用含量为140克/升 Na_2O 和60克/升 Al_2O_3 的循环碱液在 50°C 下浸出并在 40°C 和液固比为3:1条件下洗涤残渣，结果有253克 Al_2O_3 、266克 SO_3 、57克 K_2O 、10克 Na_2O 和总共才1.5克的 SiO_2 转入溶液中。

本发明要点：

1. 处理明矾石的方法，包括焙烧和还原，其特点是：为了处理含有活性状态 SiO_2 的明矾石，脱水焙烧和还原分别在 $580\sim 650^{\circ}\text{C}$ 和 $560\sim 620^{\circ}\text{C}$ 下进行。

2. 按发明要点第1项的方法，其特点是明矾石在脱水阶段保持1—3小时。

曲 直 译
陈恒芳 校

从明矾石生产氢氧化铝的方法

苏联专利 691·072 (1979. 10. 5)

本专利属于有色冶金方面，属于其中的从矿石提取铝的方法，可以应用于从明矾石制取 $Al(OH)_3$ 。

已知的从明矾石得到 $Al(OH)_3$ 的方法，包括脱水焙烧；焙烧的矿石的二段浸出；从第一段浸出液中结晶析出 K_2SO_4 和得到母液；第二段浸出液脱硅得到溶液和硅渣；从脱硅后溶液分解析出 $Al(OH)_3$ 并得到 $NaOH$ 母液 (1)。

已知的方法经济性不高，因为在这一方法中未包括有副产品 (K_2SO_4 和在脱硅阶段得到的硅渣) 的利用。

本发明的目的是提高生产过程的经济性。

为达到此目的的作法是： K_2SO_4 结晶以后的母液通过 OH 型离子交换剂得到 KOH 溶液，离子交换剂用苛性钠处理以得到硫酸钠溶液，而苛性钾溶液返回第一段浸出。

除此之外，利用脱硅阶段得到的含铝硅酸钠的硅渣作为离子交换剂，利用分解析出 $Al(OH)_3$ 后的母液作为 $NaOH$ 。

附图示出本发明方法的工艺流程。

脱水焙烧后的明矾石送往第一段浸出。得到的浆液送往第一次分离，得到渣子和 K_2SO_4 溶液，从 K_2SO_4 溶液中结晶析出 K_2SO_4 ，结晶后

的部分母液返回第一段浸出矿石。

第一次分离后的渣子送往第二段用苛性钠溶液浸出，为的是把所含的铝组分转变为铝酸钠。从第二段浸出浆中分离出固体沉渣之后，溶液送去脱硅。脱硅后得到铝酸钠溶液和主要含铝硅酸钠的硅渣。铝酸钠溶液送往下一步分解析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 阶段，分解阶段的部分母液返回第二段浸出。

从 K_2SO_4 结晶阶段排出的 K_2SO_4 溶液通过离子交换剂，得到的 KOH 溶液返回第一段浸出。离子交换剂然后用 NaOH 处理，目的是使离子交换剂再生并得到 Na_2SO_4 溶液。可以利用分解 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后的母液作为 NaOH ，也可以利用脱硅后含有铝硅酸钠的硅渣作为离子交换剂。

例：利用如下组成（重量百分比%）的脱硅阶段的硅渣：钠 15—20； Al_2O_3 30—35； SiO_2 30—35。把预先在 100°C 下经 24 小时烘干的固体硅渣装入充满钾离子的离子交换柱，同时使 K_2SO_4 溶液通过交换柱。然后再让 NaOH 溶液通过交换柱，为的是用 Na^+ 换出 K^+ 并生成 KOH 。交换柱直径 2.5 厘米，高 122 厘米。使用的 K_2SO_4 溶液，其浓度为 45 克/升 K_2SO_4 和约 0.02 克/升 Na^+ ；苛性钠溶液含 21.7 克/升 Na^+ 和约 0.02 克/升 K^+ 。无论是对 K_2SO_4 或是对 NaOH ，容积流速都接近 0.3 ~ 0.4 毫升/分。下面列出从交换柱中排出的溶液中钾和钠含量的分析

结果。

K⁺饱和

试样号	K ⁺ (克/升)	Na ⁺ (克/升)	试样容积(毫升)
1	0.01	0.21	10
2	0.02	0.24	10
3	0.39	2.24	10
4	5.4	8.0	10
5	15.4	10.0	10
6	22.0	9.3	10
7	29.3	7.2	10

K⁺解吸(NaOH处理)

试样号	K ⁺ (克/升)	Na ⁺ (克/升)	试样容积(毫升)
1	0.63	2.71	10
2	0.42	0.13	10
3	0.42	0.14	10
4	1.80	0.62	10
5	9.0	3.0	10
6	11.0	5.0	10
7	20.0	5.7	10

上列结果表明, K^+ 饱和在第4或第5个试样时就已达到。从用过的 K_2SO_4 以 KOH 形式得到的钾的提取百分率是很高的。

采用本发明的效益在于第一段浸出所需的 KOH 可以从副产品 K_2SO_4 和 $NaOH$ 获得, 脱硅阶段的硅渣还可予以利用。

发 明 要 点

1. 从明矾石制取 $Al(OH)_3$ 的方法, 包括脱水焙烧; 焙烧矿的二段浸出; 从第一段浸出液中结晶析出 K_2SO_4 , 同时得到母液; 第二段溶出液脱硅得到精液和硅渣; 从脱硅后的溶液分解析出 $Al(OH)_3$ 并得到 $NaOH$ 母液。本法的特点是: 为了提高过程的经济性, K_2SO_4 结晶后的母液通过 OH 型离子交换剂, 得到苛性钾溶液。为了得到 Na_2SO_4 溶液, 离子交换剂用 $NaOH$ 处理, 而 KOH 溶液返回第一段浸出。

2. 按要点1的方法, 其特点是利用脱硅阶段得到的含铝硅酸钠的硅渣作为离子交换剂。

3. 按要点1的方法, 其特点是利用分解析出 $Al(OH)_3$ 后的母液作为 $NaOH$ 。

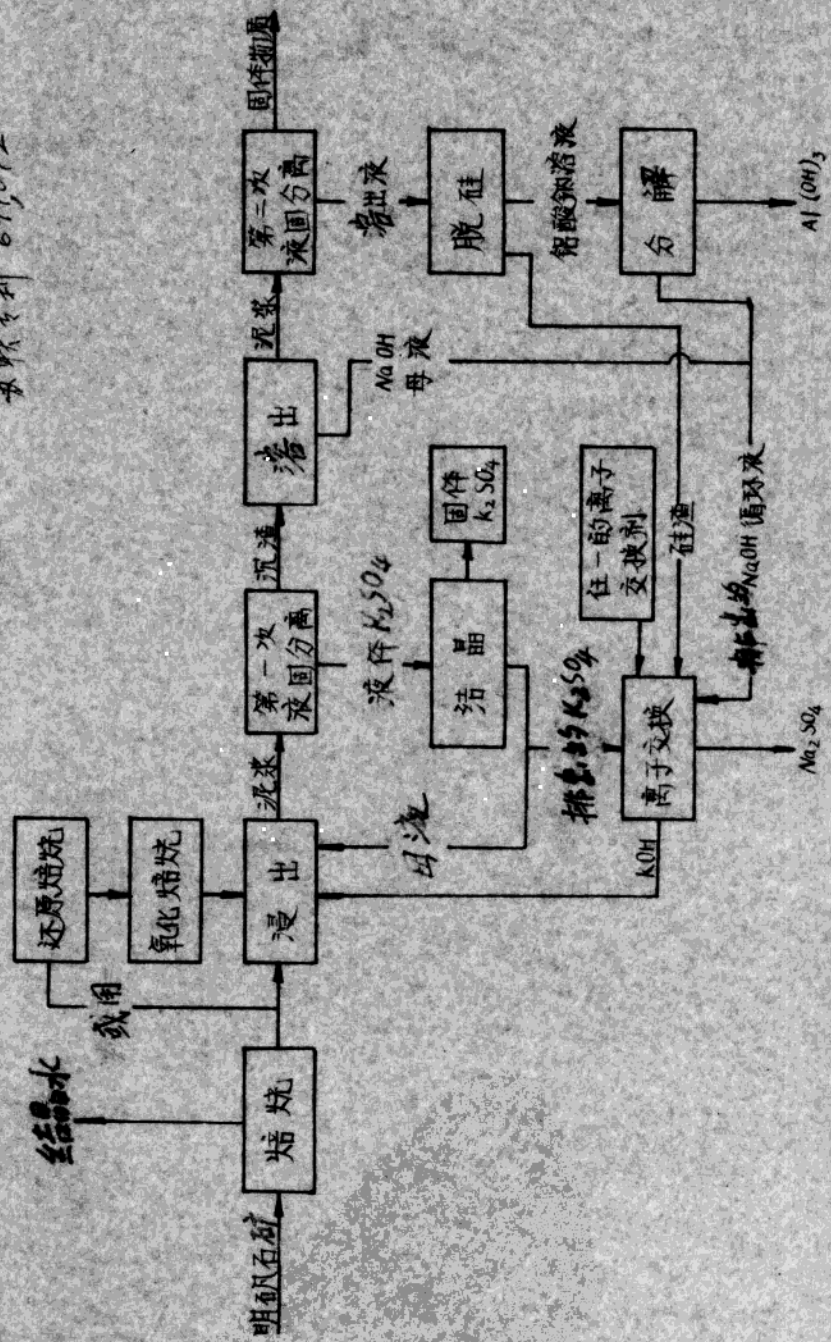
参 考 专 利

1. 美国专利: 3890426 (1975)

曲 直 译

陈恒芳 校

苏联专利 691072



处理明矾石的方法

苏联专利 858,555 (1981.8.23)

本发明属于有色冶金方面，可以用来处理明矾石。

已知的处理明矾石方法，包括脱水焙烧；焙烧过的明矾石二段浸出；从第一段浸出液中结晶析出硫酸钾；母液同硫酸钾结晶分离；第二段浸出液脱硅；含铝硅酸钠的固体沉渣同溶液分离；从脱硅的溶液分解析出氢氧化铝并得到苛性钠母液（1）。

但是已知方法的经济性不佳，因为它没有包括副产品（硫酸钾和脱硅时得到的沉渣）的利用。

本发明的目的是提高工艺过程的经济性。

下述的处理明矾石的方法可达到所要求的目的。该法包括脱水焙烧；二段浸出；从第一段浸出液结晶析出硫酸钾；硫酸钾结晶同母液分离；第二段浸出液脱硅；含有铝硅酸钠的固体沉渣与溶液分离；从脱硅溶液中分解析出氢氧化铝并得到苛性钠母液；硫酸钾结晶以后的母液通过钠型阳离子交换剂，然后用苛性钠处理阳离子交换剂并将得到的苛性钾溶液送往一段浸出。

采用脱硅后的含有铝硅酸钠的固体沉渣作为阳离子交换剂；采用分解析出 $Al(OH)_3$ 以后的母液作为处理阳离子交换剂的苛性钠。

本方法按如下步骤实现:

脱水焙烧以后的明矾石送往一段浸出,而后沉渣同硫酸钾溶液分离,从硫酸钾溶液中析出硫酸钾结晶并将结晶后的部分母液返回第一段浸出矿石。

第一次分离以后的沉渣送往第二段用苛性钠溶液浸出,使所含的铝组份转化为铝酸钠。分离出固体残渣以后的第二段浸出液送去脱硅,而后得到铝酸钠溶液和主要是含铝硅酸钠的沉渣。

铝酸钠溶液送往下一步分解析出 $Al(OH)_3$ 并将部分的含铝母液送往二段浸出。

从硫酸结晶阶段排出的硫酸钾溶液通过阳离子交换剂得到的苛性钾溶液送回到第一段浸出。

然后用 $NaOH$ 处理阳离子交换剂,使它再生,并得到硫酸钠溶液。可采用分解析出 $Al(OH)_3$ 以后的母液作为苛性钠;可采用脱硅后的含铝硅酸钠的沉渣作为阳离子交换剂。

例:采用作为磺化功能团存在的闭链的对二乙烯基苯量为10%的强酸型磺化聚苯乙烯树脂。

把容积为48毫升湿的固体树脂加入到直径为2.5厘米、高度为122厘米的立式交换柱中。树脂的粒度为15—50目筛。所用的硫酸盐溶液含50克/升 K_2SO_4 和0.02克/升硫酸钠。采用的苛性钠溶液浓度为26.9克/升并含约0.02克/升苛性钾。

硫酸盐溶液通过钠型阳离子交换剂。而后用苛性钠处理。通过阳离子交换剂的液流容积速度为0.3—0.5毫升/分。从排出的流体中连续取样分析其中的钠和钾。

通过阳离子交换剂的硫酸盐溶液的分析结果列在表1，而用NaOH处理阳离子交换剂的分析结果列在表2。

表1

试 样 №	在 排 出 流 体 中 的 含 量		流体的容积 (毫升)
	Na ⁺ (克/升)	K ⁺ (克/升)	
1	5.8	0.5	10
2	18.5	1.4	10
3	20.0	1.1	10
4	18.8	0.93	10
5	20.3	0.78	10
6	22.5	0.69	10
7	23.0	0.60	10
8	23.5	0.41	10
9	24.6	0.45	10
10	22.5	5.0	10
11	18.5	11.0	10
12	16.3	15.8	10

接上表

13	14.5	20.0	10
14	11.8	27.6	4
15	8.4	30.5	4
16	8.4	30.4	4
17	5.8	34.6	4
18	3.05	40.0	4
19	1.06	44.7	4
20	洗涤 K_2SO_4	6.0	4

表2

试样 No	流体 容积 (毫升)	在排出流体中的含量		在 Na^+ 含量基 础上计算的 $NaOH$ 含量 (克/升)	在 K^+ 含量基 础上计算的 KOH 含量 (克/升)
		Na^+ (克/升)	K^+ (克/升)		
1	10	0.03	0.5	0.5	0.7
2	10	0.024	0.024	0.04	0.03
3	10	0.07	21.5	0.12	30.87
4	10	0.06	25.5	0.10	36.59
5	10	0.09	31.7	0.16	45.49
6	10	0.04	23.5	0.07	33.72

接上表

7	10	0.03	31.7	0.05	45.48
8	10	0.03	30.8	0.05	44.20
9	10	0.02	30.8	0.03	44.20
10	10	0.04	31.7	0.07	45.49
11	10	0.12	29.0	0.21	41.61
12	10	0.04	30.8	0.07	44.19
13	10	1.05	29.0	1.83	41.61
14	10	2.17	28.0	3.77	40.18
15	10	3.50	24.6	6.09	35.30
16	10	4.72	20.0	8.21	28.7
17	10	6.20	18.0	10.78	25.83
18	10	7.60	15.2	13.22	21.80
19	10	8.0	13.7	15.13	19.66
20	10	10.5	17.5	18.26	225.11
21	10	11.2	10.0	19.48	14.35
22	10	13.0	7.5	22.61	10.76
23	10	14.8	6.0	25.74	8.61
24	10	14.8	4.39	25.74	6.30