

铝镁技术报导

铝 77-4

从明矾石生产氧化铝

(译文集)

(五)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九七七年十一月

从明矾石生产氧化铝的计划

土壤科学公司—国营南方线材公司

W. W. 沃克^{*}, D. N. 斯蒂文斯^{**}, 及明矾石冶金技术

编辑部, 土壤科学公司和明矾石冶炼中心

美国, 科罗拉多, 果尔登

摘 要

美国国营钢铁公司, 南方线材公司和土壤科学公司联合投资经营, 从1971年起已经在西南的犹他地区估量出一个较大的明矾石矿床, 可做为生产氧化铝和副产化肥的资源。这个矿床是土壤科学公司在1970年发现的。钻探了55,000多英尺, 已证明含35~40%明矾石的矿物贮量在100百万吨以上。外加600百万吨较次级矿物可称为指示性和推论性的贮量。根据冶金研究结果已拟订出从明矾石生产冶金级氧化铝和副产化肥的流程。投资为一百万美元的中间工厂已于1973年在科罗拉多州的果尔登建成, 现正进行这种方法的试验。这种从明矾石生产氧化铝的方法包括焙烧和浸出矿石中的铝和硫酸盐, 然后用改良的拜耳法回收氧化铝。第一个工业生产工厂的设计规模为年产500,000吨氧化铝。到目前为止的工作表明, 从明矾石生产氧化铝将可以与从铝土矿生产氧化铝相媲美。

^{*} 土壤科学公司前计划经理

^{**} 土壤科学公司总经理

导 言

座落在犹他州西南面的瓦瓦山脉南端一处大明矾石矿床在1970年为土壤科学公司所发现。这个地带被称为“NG”明矾石地带，它已被断定为世界上已发现的最大的明矾石矿床之一。从1971年开始，国营钢铁公司，南方线材公司和土壤科学公司联合投资经营，估量这一矿床可做为一种生产冶金级氧化铝，硫酸钾和硫酸的潜在资源。

NG地带包括环绕的低山和适度分割的水系，州内保存有泥土公路穿越该地带的南部和北部，粗糙的吉普车可以沿着几条河流在该地区行驶。海拔为6000到8400英尺的高地和小山比该处的地形一般高出800~1000英尺。最近的市镇米尔佛德（居民约为1300人）距西达城和比维尔38英里，这两个城镇是较大的居民点，相距60英里。

这个地区的植被是从稀疏到中等密度，主要为杜松，矮松和山艾树。有时旁德罗沙松生长在植被的较密和高地区，在那儿包括山桃花心木也能找到。NG地带的某些部分将杜松和矮松树丛砍伐掉并播上草种准备作为草地。

该地带的气候为干燥到半干燥气候。年平均降雨量约为10~12英寸。一年之中的温度变化范围从105°F到-30°F。全年操作完全可以做到，而且在最近两年的探矿期间就是这样做的。

地 质 学

区域地质学

瓦瓦山山脉属于盆地和山区的一部分（靠近大盆地的东部边缘），表现为一北南向的上拱倾斜断块，它又被一下落断块在西面限定。连结的山谷充满近代冲积物料。瓦瓦山脉的南部主要被第三纪火山区所复盖，并夹有某些古生代的和中生代的冲积物（主要为石英岩和白云石），在那儿它们成为断层从深处升起而露在地面上。

矿床地质学

NG地带主要是由流纹岩到安山岩成份的第三纪中酸凝灰岩火山所组成，在该地区的东部边缘有第四纪的玄武岩流动。在NG地带内，古生代的白云石和石英岩已成断层升起并与第三纪火山相连接。玄武岩的出现比所有的断层和明矾石的矿化要来得晚些。

变 蚀 和 矿 化

在NG地带内出现的变蚀和矿化是由于热的酸性水在中酸凝灰岩区段上的喷硫质汽作用的结果所致。变蚀溶液可能是该地带的火山所固有的（亦即火山可在本身的“岩浆”内变蚀），但溶液更多地是来自深处并沿着结构薄弱的区段升起，最后暴露在地表面上成为温泉。有些火山的形成属于完全可渗透型，并且被酸性水所淹没，从而使他们所含的长石变蚀成为明矾石或高岭土。

一种变蚀类型被认为是溶液从臆测的中心管路出来再进入火山岩层

而形成的。自上面温泉管路算起的三个主要变蚀区段为硅或猫眼石区段，石英—明矾石区段，和高岭土或粘土区段。虽然还要做许多补充工作来证明和判断其水平与垂直关系，但是下面描述的各个区段对于当时在此地带内所观察到的变蚀类型说来似乎是有道理的。俄国的资料也指出，在苏联的某些明矾石矿床中的至少是垂直方向的区段排列。虽然下面所讨论的区段排列在NG地带广泛呈现但会出现突然的变化而且强烈的明矾石矿化处处都与新鲜的未变蚀的中酸凝灰岩相距数英尺。

硅（猫眼石）区段。强烈硅化或猫眼石化区段被认为很接近或者就处于变蚀溶液的通道之内。这个猫眼石或硅区段是由被硅大块取代的原始火山岩所组成。到处都遗留一些残存的火山结构。但岩石常常被全部取代。硅区段并不出现全部的溶液通道。在臆测的剪刀形区段的许多部分中，岩石已经为石英和明矾石两者所取代。在通道以内，硅区段变化很大，长度和宽度的变化从数英尺到数百英尺。

石英—明矾石区段。石英—明矾石矿化区段在溶液通道之内和附近被发现。在这个区段之内，明矾石的含量波动于30~70%，而硅（石英和猫眼石）含量的波动范围，作为补足余数为70~30%。最高的石英含量出现在硅区段的中心和附近。明矾石的含量在硅区段附近较低往外则迅速增加，然后在接近本区段的外部界限处变得少些。

在石英—明矾石区段之内，原始火山的长石的银色结晶已经为石英和平片状的明矾石结晶的镶嵌体所取代。火山的基本重量通常较少为明矾石所取代，而更多的是为石英所取代。

粘土区段。石英—明矾石区段通常是列入陶土变蚀区段的等级。这个区段一般由高岭土组成，并带有少量的石英，明矾石，有时有高岭石。

NG地带的明矾石储量

到现在为止，在NG地区已进行了超过30,000英尺的掘进和55,500英尺的钻探。这项工作分三个阶段进行，其中大部分是在最后阶段完成的，已证明可进行商业经营。

对NG明矾石地带的—个特定部分进行了极其详细的钻探，以便叙述“被证明了的”贮量，而对该地带的绝大部分所进行的钻探仅仅是为了足以证明稳定的含明矾石矿的存在，而这些贮量都被当做是“指示性和推论性”的。

NG地带详细钻探过的部分具有经过钻探证明的明矾石矿超过100百万吨，其品位级别为含明矾石39%（氧化铝14.4%，硫酸钾8%，硫酸13.8%）。NG地带的其余部分，估算另有600百万吨较次级的指示性和推论性贮量。

NG明矾石矿床是世界上已探明的最大的明矾石矿床。单是在NG地带一处的贮量，在数量等级方面就大于以前报导过的美国所有的明矾石贮量。

明矾石冶炼程序

历史

明矾石的化学式为 $K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4$ 。因此，最理想的是它具有下列的组成： Al_2O_3 —37%， H_2SO_4 —35.5%， K_2SO_4 —21%，和

$H_2O-6.5\%$ 。在矿物结构中常带有一些钠代替铝的情况。

从罗马帝国时代起，明矾石就已经被各个文明国家用做钾明矾（钾铝硫酸盐）的原料。1800年后期，用铝土矿生产氧化铝和铝的拜尔法和霍尔法得到了发展。这些成就激发了对其它矿物做为潜在的生产氧化铝的资源的的研究。各种矿石类型的粘土，长石和明矾石都属于被研究的矿物。

早在1900年，美国、中国、苏联、日本和其他国家就已经进行明矾石冶炼的研究，发明了回收明矾石组分的方法，即通常是首先把矿石焙烧，接着用酸或碱浸出，其后进行选择性的沉降。在第二次世界大战期间，卡路尼特法（先焙烧继之用酸浸出）在美国进行过中间试验。但没有投入工业规模生产。1966年在苏联的基洛瓦巴德一座较大的明矾石生产氧化铝的工厂投入生产。这个工厂采用焙烧和碱浸出法生产氧化铝、硫酸钾化肥和硫酸。当时的产量大约为年产200,000短吨氧化铝，据报导到1974年将增至年产量为500,000吨。1971年墨西哥工人宣布了为一座处理明矾石的工厂拟定的计划。所采用的方法是先焙烧，接着用氨浸出和酸浸出。这个工厂的产品显然将是硫酸铝（可以转化为氧化铝）和钾氨硫酸盐肥料。

明矾石冶炼计划

我们自己的冶炼工作在1970年开始，并采取下列指导方针：

1) 从国内的明矾石资源生产冶金级氧化铝，并使其产品价格可与用拜尔法从铝土矿生产氧化铝相竞争；

2) 生产出的氧化铝在物理和化学两方面都可与传统拜尔法生产的用作霍尔(电解)法原料的氧化铝相替换;

3) 生产具有很大市场的副产品, 这些副产物促进了(而不是阻止了)大规模的氧化铝生产。联合投资试验小组(明矾石冶炼中心ALUMET)在哈建公司和B、M帕尔逊公司的协助下进行了小型试验, 并对符合上述这些标准的若干方法的选择进行了经济方面的研究。初步的可能性研究已有了良好的进展。

为了评价这些选择是否合理和为了给工业生产工厂获得设计标准, 在科罗拉多州的果尔登1973年夏秋间建成了一座中间工厂。这个工厂的投资超过100万美元, 生产能力为每天处理12吨明矾石矿, 催用了约64人。现在的时间要求要在1974年中期到后期完成中间工厂计划, 并在1974年年底完成最终的可能性研究。倘若结果令人满意, 将开始建造一座工业规模的工厂, 并在24~26个月之内建成。

一般说来, ALUMET法包括矿石破碎、焙烧和浸出工序以回收化肥付产品, 并用碱浸出回收氧化铝。碱浸出是一种应用常压条件的改良拜尔法。至于流程的选择第一种是要生产氧化铝, 硫酸钾和硫酸; 而第二种是省去硫酸生产。予定将硫酸生产与附近的磷酸岩相结合以生产磷酸盐化肥。氧化铝可能成为小量的付产品。

经 济

为明矾石工厂确定投资和操作费用一定要等到以中间工厂操作为基础的最终的可能性报告出来之后才能决定。根据小型试验研究, 并假定

年产量为 500,000 吨氧化铝, 250,000 吨硫酸钾, 和 480,000 吨硫酸, 初步确定投资费用大约需要 120 百万美元左右。以同样的依据确定, 操作费用中生产氧化铝的净费用比传统的拜尔法生产氧化铝为高。

虽然明矾石是比铝土矿低级的氧化铝原料, 但它显示出某些超过铝土矿的重大优点, 即:

1. 它是本国出产的原料,
2. 它具有重要的副产品,
3. 处理明矾石不产生严重的“赤泥”污染环境问题,
4. 由于不需要高压设备, 可以节省投资及操作费用。

结 论

美国是一个主要没有可供制取本国所需氧化铝的铝土矿原料的国家。现有的资料表明, 明矾石是一种经济的可代用的氧化铝资源。假如这被中间试验工作证实为可以发展的话, 则美国将能够减少这种重要资源对国外的依赖性。

译自 A I M E 第 103 届年会论文集

(1974 年) P. 683~688

从明矾石生产氧化铝的中间实验工厂

——果尔登中间实验工厂为年产50万吨的从明矾石矿生产氧化铝的大厂指路并在犹他州建厂——

在科罗拉多州果尔登的从明矾石生产氧化铝的一个中间实验工厂，将是美国具有真正前途的明矾石——氧化铝工业的先驱者。该厂还会导致美国在氧化铝方面在较大程度上达到自给，目前美国强烈依靠进口铝土矿。

从明矾石生产氧化铝的工程项目是土壤科学公司（出资50%）国营钢铁公司和南方线材公司（各出资25%）联合投资兴建的。国营钢铁公司和南方线材公司在哈威斯维尔联合经营一座铝冶炼厂，该厂约消耗氧化铝360,000吨/年。

明矾石是铝和钾的络合碱式水合硫酸盐，约含 $1/3$ 氧化铝、 $1/3$ 三氧化硫、最后的 $1/3$ 为硫酸钾和水所等分。果尔登中间实验厂处理的矿石是从犹他州取来，它在该处以酸性火成岩赋存，品位为含较均匀分布的明矾石约40%。矿物的剩余部分为：石英约佔50%，铁和其他组份约佔10%。

氧化铝在明矾石中佔37%，在总的岩石构造中平均为14.8%。

直到目前为止，明矾石还没有被认为是一种可取代铝土矿的生产氧化铝资源。虽然如此，苏联在里海附近的基洛瓦巴德，墨西哥在沙拉曼卡各自建设了处理明矾石的工厂。苏联用碱浸出法；墨西哥用酸性反应法，是由瓜那尤阿托大学发展的方法。（见图/MT 1971年6月，

CHEMENG 1971年4月19日; CHEMICAL WEEK 1971年6月9日和METALS WEEK 1971年7月5日报导。译文见本院1972年铝镁技术报导——从明矾石生产氧化铝译文集(一)第31-35页)。

这里所报导方法是由土壤科学公司及其合作者发展的,也属碱法,其后面的部分是改良的拜尔法。

与墨西哥和苏联的工艺相仿,土壤科学公司的方法也获得肥料作副产品。回收硫酸钾组分,并将 SO_3 还原的 SO_2 与磷酸盐结合生产磷肥。

简单地说:矿石经过破碎、脱水、用热的气体还原,排除 SO_2 并将其转化为硫酸。随后用水浸取以溶解硫酸钾,后面用改良拜尔法处理而获得氧化铝。

在拜尔登的投资为3百万美元的明矾石实验工厂,以每天大约10吨矿石的处理量,在1973年11月开始运转。土壤科学公司强调提炼方法已在另一个小工厂中经过验证。所建实验工厂的作用是为了决定在犹他州的目前计划年产能为50万吨氧化铝的典型工业规模工厂中的工程细节。

1974年底,实验工厂将为工业规模工厂提供必需的工程数据。工业工厂预定在1975年中期开始建设。

典型工业工厂将建在已经钻探证实的犹他明矾石矿区的边缘,预计在1977年后期或1978年早期投产。估计氧化铝厂的单独投资稍

高于1亿美元。附加设施的投资可多到1亿美元。这还要取决于所产肥料类型。

实验工厂探索回收系统

果尔登实验工厂所用的矿石，从犹他矿区用卡车运输32英里后转铁路运来，装运前破碎到1英寸，在果尔登接收矿石后破碎到 $\frac{1}{8}$ 英寸，然后送入迴转窑进行脱水。脱水温度大约是在硫开始排出前的最高温度，在 $400^{\circ}\sim 700^{\circ}$ 的范围内进行了试验。

从迴转窑用风动输送矿石到一个标准流化床反应器，此时还原气体驱除含于矿石的硫酸铝中的硫。（曾有争论，认为硫不是以硫酸盐形式存在，而是存在于明矾石的晶格中。）

通常用于试验目的的还原气体是用天然气和蒸汽重整氮而获得。试验的主要目的在于测定这种方法的热力学和动力学，而不是将这种气体应用于典型工业工厂。预计将有一座煤的气化工厂给典型氧化铝工厂生产还原气体。

实验工厂中所产生的气态 SO_2 收集到湿式洗涤器中；而且对焙烧炉的流出物进行分析，以促进典型工厂中的硫酸单元的设计。

脱硫以后的煅烧物进行湿磨。对颗粒范围从14到60网目进行试验，以决定后面加工时所需的最佳粒度。粉磨时会采用一台球磨和一台棒磨，致于其它方法可进行间歇试验，然后再做出在典型工业工厂，中使用任何粉磨方法的决定。

来自流化床反应器的仍是热的磨细料浆，通过管子流入一组三个串

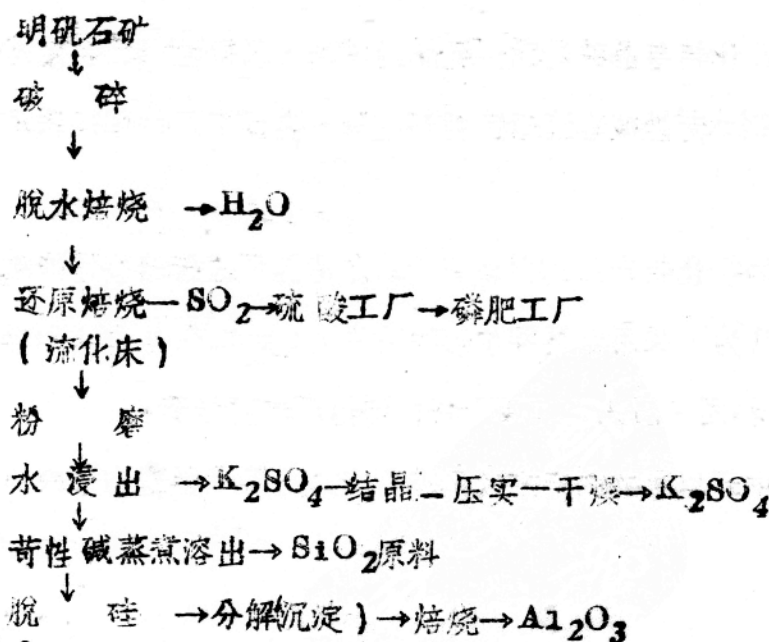
联起来的指拌槽，进行硫酸钾的水浸。实验工厂用的浸出槽是敞口的，顶部装有浆式搅拌器。硫酸钾容易溶解。当它溶解在水中后，便进行固液分离，为了试验， K_2SO_4 溶液经过干燥—结晶—压实过程。而在工业工厂中硫酸钾将作为肥料。

(另一种可取代的处理方法，是在迴转窑脱水后接着用弱氨液浸出硫酸钾。然而在目前，土壤科学公司认为，第二级用流化床，随后是硫酸钾用水溶解，仍有它的好处。)

正在评价用于工业规模的固液分离的各种装备，目前受到考虑的是盘式、鼓形和碟形离心机，螺旋分级机，沉降槽，旋流器和压滤机。

固液分离过程中所产生的石英—氧化铝滤饼，收集在漏斗中，并进行称量以计算物料平衡。在工业规模的工厂中，这种滤饼将成为改良拜尔法的原料。

明矾石处理流程图



引人注目的低压苛性碱浸出

石英——氧化铝滤饼通过一组6个串联的浸出槽，在其中用氢氧化钠溶液浸出氧化铝，使其与石英分离。因为明矾石结构的大部分已经除去，氧化铝便容易溶解。相反，在采用铝土矿的标准拜尔法中，却要求有接近200磅/英寸²的蒸汽压力和几个小时的时间。而这种方法则不需要加压，氢氧化钠只要保持在大约95℃的温度即可。

关于明矾石的一个优点是硅只以石英状态存在，它不象在铝土矿中经常碰到的硅粘土那样容易反应。这些粘土在浸出过程中消耗苛性碱溶液，增加铝土矿的处理费用。

氧化铝溶出之后，便溶出液与石英尾料分离。对这一过程的各种固液分离设备也进行了试验。

任何进入溶液中的硅，如同在拜尔法中那样，用脱硅产物作种子进行反应而被除去。随后精液则转到四个分解槽，在其中用氢氧化铝作种子。溶液中的氧化铝与晶种粘附并沉降到槽底。所得氢氧化铝浆进行过滤、洗涤和焙烧。脱水苛性碱溶液返回循环使用。实验工厂的焙烧采用间歇方式完成。

实验工厂的氧化铝产品送到哈威斯维尔炼铝厂进行冶金性能测定。土壤科学公司认为，采用改良拜尔法的结果，它的氧化铝应该和其它氧化铝厂的产品相同。因此，美国的任何炼铝厂都可接受。

实验工厂中还以间歇生产方式制造副产品肥料，并送到未来的用户进行评价。

实验工厂的实验生产直到目前还没有发生值得注意的问题。土壤科学公司指出，这种方法是比较简单的，实验工厂中用的大部分是低碳钢，在工业规模的工厂中也将这样使用。

土壤科学公司考虑开采几种不同类型的矿石样品，计划通过实验工厂来研究各种原料对操作可能带来的影响。这些样品都含明矾石，但是也有过量的铁、硅、粘土、钠或其它矿物。这些类型的矿石中有些难于取得足够的数量来进行有价值的试验，据该公司发言人称：那怕证明它们不宜于加工处理，这样也可以比较容易地在开采时回避。

犹他工厂计划氧化铝产能为50万吨/年。假若在最后设计中采用这一数值，这一工厂还将生产25万吨/年的硫酸钾，和用于生产磷肥的45万吨/年的硫酸。

土壤科学公司计划开采自己的磷酸盐矿，配合氧化铝工厂生产肥料。

译 译自“E/MJ” 175卷8期

1974年8月

氧化铝生产者寻求代用原料

〔人们也许习惯使用同样的原料品种进行生产，就象炼油厂目前所经历的那样。但氧化铝生产者却正在寻找可使用非铝土矿矿石的生产方法。〕

为了抵制由于铝土矿生产国一致抬价的影响，美国和法国的铝生产者在上月找到了用铝土矿^{*}以外的矿石生产氧化铝的新方法。某些铝生产国正在采用许多种有价值的丰富的代用矿石。新近出现的有：

1. 法国皮施涅—尤金库尔曼公司1974年2月公布了法国南部一个日产20吨的氧化铝厂的细节。中间试验厂将试验该公司的新的⁺生产方法以处理未开发的非铝土矿矿石。

2. 土壤科学公司及其合作者国营钢铁公司和南方线材公司1973年11月在科罗拉多州的果尔登已使其日产10吨的试验工厂开工。这个工厂采用来自犹他州的明矾石矿^{*}。

3. 1974年3月份，雷诺金属公司在阿肯色州的赫里坎克利克对铝红土矿石^{*}进行了整整一星期的全规模试验。当时正是铝土矿生产国在几内亚举行会议，讨论矿石价格和禁止输出的可能性问题的时候。

此外，佐治亚州正被迫以两年的努力来引起铝生产厂家对本州高岭土^{*}矿床的兴趣，其办法是对愿意带头对高岭土矿床进行商业发展的任何公司给予财政上的鼓励。

雷诺金属公司的试验包括来自太平洋西北部的无亚于低品位的矿石，试验是通过该公司现有的拜尔法厂进行。拜尔法早已是工业上的主力，

这种方法是用苛性碱从矿石去掉二氧化硅而提取氧化铝。用^冰以法得到的氢氧化铝经过焙烧成为氧化铝。这种氧化铝供给电解槽在纯度方面是足够的。

雷诺公司显然确定：如果铝土矿价格高涨，处理低品位铝土矿的新工艺将成为不必要的话，现有的设备就转用于处理美国的铝红土矿。铝红土含有30~40%氧化铝。主要的问题是产能下降和需要较大的沉降面积来容纳增多的尾矿渣。

皮施涅的规划：在建立工艺方面真正重大的起点可能始于法国。虽然细节不详，但皮施涅公司公布的事实表明，用浓硫酸浸出可从矿石生产硫酸铝。在标准情况下，二次结晶是不充分的，得到的是不纯的氧化铝产品。但皮施涅公司的总经理毛莱斯琴格特指出，在结晶阶段加入盐酸可生产出一种结晶很好的氧化铝，而最后得到的氧化铝粉末所含杂质比拜尔法所得的氧化铝少十倍。

皮施涅并没有更多地谈及该法用于哪种矿石最为合适，虽然它曾经试验过从美国来的粘土和从法国北部来的油页岩。有一种迹象可以说明问题，就是皮施涅公司新近与苏联做交易——在苏联建造一座年产一百万吨的氧化铝厂。据皮施涅称，虽然到目前为止还没有既定的计划去利用苏联丰富的霞石矿，但曾经讨论过 H^+ 工艺。

在 H^+ 法中采用页岩和粘土意味着皮施涅要处理的原料矿石至少为处理铝土矿的两倍。许多铝土矿的氧化铝含量在50%以上，而粘土（例如在佐治亚州所发现的）约含38% Al_2O_3 。皮施涅称，按市价的最