

铝镁技术报导

从明矾石生产氧化铝

〔译文集〕

(三)

铝氧-73-3

1973

冶金工业部贵阳铝镁设计院革委会

目

录

- 1 • 酸法处理高硅铝原料的前景..... 1
- 2 • 粘土是生产氧化铝的原料..... 1 6
- 3 • 从含氧化铝矿物中提取氧化铝..... 2 1

酸法处理高硅铝原料的前景

B. C. Casarin

酸法处理铝矿生产氧化铝在工艺过程的开始就能使氧化铝与二氧化硅分离。这些过程用来处理高硅铝原料——明矾石、高岭土、高硅铝土矿，碱性铝硅酸盐等可以显示出经济上的优越性，上述这些矿物用碱法处理是不大经济的，因为在高温烧结时需要消耗大量的热量和石灰石使二氧化硅与之结合。

在工业上应用酸法的障碍是，硅渣与溶液的分离和洗涤困难；溶液深度净化（除铁）和所用酸再生复杂；铝盐焙烧成氧化铝困难；必须应用耐酸设备。

为了分解高硅铝矿，原则上可应用所有的矿物酸。但具有实际意义的是硫酸，亚硫酸，盐酸和硝酸。选用何种酸为合适视具体条件而定。

用酸法处理低品位铝原料的生产氧化铝目前已发表了一千多个专利。

本文仅讨论那些最完善的并经试验工厂条件检验过的方法，以及那些我们认为最有前途的方法。

盐酸法

布兰克盐酸法⁽¹⁾曾应用于半工业规模自意大利的白榴石制取氯化钾和氧化铝。根据这种方法，将含白榴石($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)的矿石磨碎后进行磁选，以分离出废石。精矿用盐酸作渗滤法浸出。冷却时从盐酸溶液结晶析出 KCl ，用离心分离使其与母液分离。往溶液通入气态 HCl 直至饱和。此时由于盐析作用析出氯化铝，送去焙烧即制得

氧化铝。从不含氯化铝残余物的溶液中结晶析出 KCl 。含 20% HCl 的母液送去浸出白榴石精矿。

对于处理粘土、高岭土和其他原料，提出了许多具有一系列工艺特点的盐酸法方案。其中包括 原料的予焙烧，搅拌浸出，过滤法分离高硅泥渣，以定期排出部分母液或将污染的氧化铝溶入碱中的方法除铁。在文献(2-4)中对这些方法有详细的叙述。盐酸法的优点是在 AlO_3 热解过程中酸再生的条件简易。

盐酸法也存在一系列的缺点：首先是要有大量的热工序；六水氯化铝盐析之前的氯化氢气体冷却操作昂贵；定期排除部分母液以除去铁和其他杂质。此外， HCl 具有强烈的腐蚀性和挥发性，这是应用这种方法的主要障碍。

硝酸法

在生产氧化铝的同时可制得硝酸盐作为肥料，这是大家公认的好处。最有价值的矿石是不仅含有氧化铝，而且还含有钾：钾长石，正长石和日榴石的矿石。

苏联国立应用化学研究所(4)所制定的硝酸法的实质是：磨碎的高岭土在 $650 \sim 750^\circ C$ 下焙烧，然后用硝酸在渗滤器内 $90^\circ C$ 下进行处理。根据粒度组成的情况，萃取时间为 7—20 小时。用过滤法使溶液与泥渣分离。泥渣用水洗涤后送至堆场。

借助于活性软锰矿进行除铁。溶液与含铁泥渣的混合物进行控制过

滤。从净化后的溶液中析出 Al_2O_3 可通过碱式盐 ($31Al_2O_3 \cdot 34N_2O_5$ 和 $35H_2O$) 或以氢氧化铝的形式来实现。此氢氧化铝是从硝酸铵和氨的溶液中沉淀下来的。

通过碱式盐析出 Al_2O_3 时, 溶液先在 $200^\circ C$ 下进行热分解, 然后所生成的碱式盐在迴转窑内于 $400^\circ C$ 下焙烧。氨的氧化物与烟气一道送去生产 HNO_3 。氧化铝经焙烧后得到冶金级氧化铝。

在析出氧化铝水合物的情况下, 经除铁的溶液先用 $1/3$ 气态氨中和, 然后蒸发至 $12\% Al_2O_3$, 并冷却至 $40-43^\circ C$ 。从溶液中沉淀出氢氧化铝。将所得氢氧化铝在渗滤器中洗涤, 并用离心分离法进行分离。得到湿度为 83% 的氢氧化铝进行焙烧, 以制取商品氧化铝。硝酸铵溶液经蒸发后结晶析出 NH_4NO_3 , 可用作肥料。

文献[5]中叙述了另一种与此略有不同的硝酸法。磨碎的高岑土也是先经焙烧, 然后用 HNO_3 处理。但接着硝酸溶液不是除铁, 而是用气态氨中和以析出氢氧化铝。硝酸铵溶液用过滤法分离, 蒸发, 然后自溶液中结晶析出硝酸铵。氢氧化铝溶于碱中, 并作类似于拜尔法的处理。从其实质看来, 这种方法属综合的酸碱法。

对硝酸法的分析表明, 这种方法较笨, 要有数量众多的工艺操作工序。利用活性软锰矿作除铁试剂就必须建造附加的工场以制备和再生这种试剂。用这种方法除铁效果不够好, 而且硝酸溶液会被锰所污染。

在通过氢氧化物析出铝的情况下, 就需要使用氨, 这种氨不能再生, 而是转为硝酸盐, 用作肥料。这样就使得工艺流程不是闷路的, 在大规模

模生产氧化铝时，在一个地区内销售大量的肥料（1吨氧化铝有5吨多肥料）看来是困难的。

在综合流程中应用碱使工艺流程繁杂。例如，在处理高岑土时，需要三种试剂—— HNO_3 、 NH_3 和 NaOH ，其中 HNO_3 和 NH_3 不能再生而转为硝酸铵，用作肥料。这样就需要在处理高岑土的地区内设置附加的 HNO_3 和 NH_3 的生产。

硫酸法

以前曾经指出，得到最广泛应用的是硫酸法。硫酸最便宜，其蒸汽压和腐蚀性都较小。

硫酸法的实质是：首先将经过焙烧的或生的铝矿用硫酸（或硫酸盐）进行处理。铝、铁和碱金属的硫酸盐便落入溶液中，然后将这些溶液进行净化除铁。采用硫酸法时，这一工序是最困难的。曾提出了许多各种各样的除铁方法〔2, 4, 6, 7〕，其中大多数是以铝和铁的硫酸盐有不同的溶解度为基础。除铁还可以借助于锰盐和电解法〔8〕，有萃取剂和含氧化铝物料〔4〕来实现。

从硫酸溶液中通常析出铝的硫酸盐：硫酸铝，铝明矾或碱式盐。然后经焙烧或焙烧后接着用水溶出，即得成品氧化铝。

自硫酸溶液中以硫酸铝或明矾形式析出氧化铝早已应用于以前发表的专利中〔2, 6〕。在这些方法中，最有兴趣的是M，希赫涅尔在德国应用于半工业规模的流程〔10〕。该流程的实质是用硫酸氢铵溶液在 200°C 压煮条件下处理粘土。矿浆与硫酸铵的热饱和溶液混合，然后滤去硅渣。

自溶液中析出不含铁的铝明矾，因为铁此时为二价形式。硫酸铁在用硫酸氢铵处理的过程中由于在水解过程中生成二氧化硫而被还原。明矾结晶用过滤法分离，洗涤，然后否用硫酸铵转变为亚硫酸氢盐时生成的浓氨溶液来处理。所得到的氢氧化铝进行洗涤和焙烧。

从结晶后的母液中析出的硫酸铵结晶返回生产过程中。定期地用氨从这种溶液中沉淀出铁，使铁从生产过程中导出。此时，氧化铝亦同时沉淀下来。

用氨处理铝铵明矾也在一项专利中利用〔11〕作者建议用 H_2SO_4 在压煮条件下处理含氧化铝物料。硫酸溶液在 $98^\circ C$ ，4—9 小时的条件下用氨中和，并加进晶种使其析出铝铵明矾。明矾与硫酸铵溶液分离，洗涤，并在 $150-230^\circ C$ ，0.5—2.0 小时的条件下，在压煮器内通氨分解。

据报导〔12〕，北美煤炭公司自 1962 年 3 月起开始用 *Stratagol*—*Nacoo* 法用煤页岩和硫酸生产高级硫酸铝。年产能（按 18 个水的硫酸铝计）为 40,000 吨。拟订了硫酸铝分解同时获得不吸湿的 $\alpha-Al_2O_3$ 以加工为冶金级氧化铝的生产过程。

该流程的实质是用 H_2SO_4 处理煤页岩或粘土，用过滤法使硫酸溶液与硅渣分离。此时，铁也同硅渣一道被排除。溶液在冷却时结晶析出含水硫酸铝，用离心分离法使其与母液分离。硫酸铝结晶在专门的热交换器中进行脱水和焙烧。此时，得到氧化铝和二氧化硫。后者经变成酸后返回过程中使用。

从1924年开始〔12〕根据H. Kretzshmar法制得了高级硫酸铝。这个方法主要是溶出后用分级真空结晶的办法使硫酸铝与铁分离。为了获得较纯的硫酸铝，采用了二次再结晶。这种产物经脱水和焙烧，便得到氧化铝和二氧化硫，再将 SO_2 制成硫酸。

加拿大矿业部拟定了可避免硫酸铝结晶困难的钾明矾法〔12〕。添加所需数量的硫酸钾便可自溶液中析出明矾。净化除铁采用二段再结晶或二段液体萃取。得知煤油溶液中的一次胺可将铁除至0.0005%以下，并可以再生。

为了将高硅铝矿石进行硫酸化处理，不仅可应用硫酸，也可应用硫酸盐。最常用的是硫酸铵。这种方法引人注目之处是可用硫酸化处理难溶出铝矿石而不需先经焙烧。硫酸铵法的工艺流程示于图1〔13〕。

将宾夕法尼亚粘土经湿磨至325目以后与硫酸铵的分子比 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 6:1$ 进行混合。混合料在圆筒粒化器中造粒，然后在回转窑内于 450°C 下进行烧结。为了减少铵的损失，必须逐步加热至烧结温度。熟料用3% H_2SO_4 溶液于 90°C 下进行溶出。用过滤法使硫酸溶液与硅渣分离。然后于 20°C 下从溶液中结晶析出铝铵明矾。将明矾结晶进行过滤并送去净化除铁。母液中的大部份送去溶出焙烧熟料，小部份用于调整过程中的铁含量。

经一次结晶后的明矾结晶含 $\sim 8\% \text{Fe}$ 。为了除去这些铁，采用再结晶和二段胺萃取。从净化后的溶液结晶析出明矾，将此明矾用氨溶液进行处理，使其沉淀出氢氧化铝。后者经与母液分离后于 1100°C 下焙

烧。从母液中结晶析出硫酸铵，再用于粘土浸出。

在上述的硫酸法过程中，为了从硫酸溶液中分离出氧化铝，要应用硫酸铝或铝明矾的结晶法。分析表明，这种方法具有一系列的严重缺点：

1) 流程繁杂；

2) 盐分解的热过程很难进行，因为明矾于 92.5°C 时熔化于本身的结晶水中；

3) 在明矾中，每 1 重量单位的氧化铝就需有 8.3 重量单位的杂质；

4) 硫酸溶液除铁复杂；

5) 由于要焙烧含大量结晶水的盐和蒸发大量母液，因此热耗大；

6) H_2SO_4 再生困难。

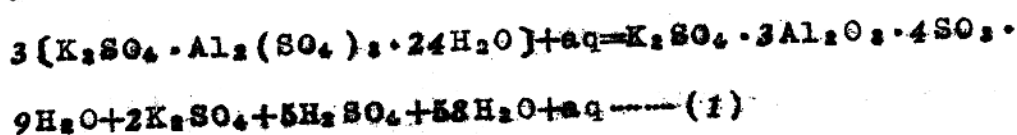
加氨自溶液中析出氢氧化铝的情况下会使工艺流程大大复杂化。此外，得到所要求质量的氢氧化铝的问题还没有最终得到解决。

在提出的许多酸法流程中多以结晶析出碱式硫酸铝的方法使氧化铝自硫酸溶液中析出。这些流程与“明矾结晶”相比较具有一系列的优越性。因为水解反应的结果生成不溶于水的碱式盐结晶。它们很易与母液分离和用水洗涤。碱式盐结晶后生成的硫酸可送回循环使用。

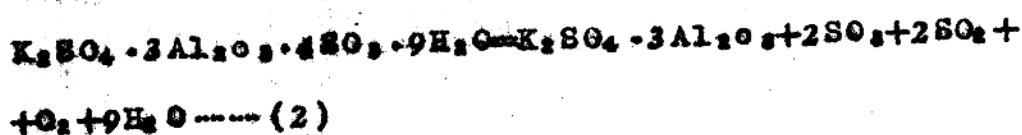
从硫酸溶液中结晶出碱式盐的想法早已是众所周知的。文献 [14-16] 的作者建议用来处理铝硅酸盐矿石。

图 2 示出通过碱式盐从溶液中析出氧化铝的“卡路尼特”法的流程 [17]。该法的实质是用含硫酸钾的返回硫酸溶液来浸出经过脱水的明矾。

石矿，接着进行硅渣分离。所得到的硫酸盐溶液用脱水的明矾石矿进行除铁。为将铁除得更净，在流程中设有二次明矾再结晶。在分子比 $K_2SO_4 : Al_2(SO_4)_3 = 1:1$ 的硫酸溶液中按下述反应在 $200^\circ C$ 下结晶出碱式铝盐：



所析出的“碱式明矾”经与母液分离和洗涤后于 $1000^\circ C$ 下焙烧。此时分解按下述反应进行：



三氧化硫和二氧化硫气体送去生产 H_2SO_4 。焙烧后的产物用水浸出以萃取硫酸钾和经洗涤后制得纯净氧化铝。这个流程曾经在试验工厂规模作过检验，所得氧化铝符合电解要求。

采用碱式铝盐结晶法自硫酸溶液中析出氧化铝是本流程的一个优点。但是，应用脱水的明矾石矿并接着进行明矾的二次再结晶以除去产品中的铁化合物这就使该流程大为复杂化。高温焙烧以除去与 Al_2O_3 结合之 SO_3 仅可得到低浓度的二氧化硫，这对 H_2SO_4 生产有不利影响。

酸碱法

在 E. 拉着金所提出的方法中 [18] 也是通过碱式盐 $H_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5SO_3 \cdot 9H_2O$ 使氧化铝自硫酸溶液中析出。不过是在较低的温度 ($96-110^\circ C$) 下和有晶种参与的情况下进行。水解过程持续约 2 昼夜。在该流

程中硫酸溶液的除铁问题没有最终解决，因此作者建议将碱式盐溶于碱中并作进一步的类似拜尔法的处理。这样一来，所提出的方法就是酸碱法。酸和碱都应用使工艺过程复杂化并使产品成本增高。

苏联乌克兰普通和无机化学研究所制订了综合处理明矾石以生产氧化铝，硫酸和硫酸钾的酸法流程〔19·20〕。

根据这个流程，明矾石矿或精矿进行硫酸化的方法是将脱水的原料与返回的硫酸烧结。分离硅渣后的溶液用脱水明矾石进行不完全的除铁，残留在溶液中的三价铁用 SO_2 还原为二价铁。然后于 $230\sim 250^\circ\text{C}$ 的压煮条件下结晶出实际上已不含有害杂质的合成明矾石。沉淀物用过滤法或离心分离法进行分离，经洗涤后送去沸腾炉进行还原焙烧，含 $10\sim 15\%$ 游离 H_2SO_4 的母液送去原料浸出工序。在还原焙烧过程中，合成明矾石进行热解，析出含硫气体小部份用于还原铁，大部份用于生产 H_2SO_4 。

焙烧产物用水浸出以便洗去硫酸钾；所得溶液进行蒸发并从其中结晶出商品硫酸钾。氧化铝沉淀物用水洗涤后送去焙烧，得到商品氧化铝。

所提出方法的主要工序在扩大的实验室条件下用别岗矿床的明矾石精矿作了检验。所有的工序均得到高的工艺指标。

与上述“卡路尼特”法不同之处是取消了明矾的二次再结晶，这就大大降低了热耗。

氧化铝以合成明矾石的形式自分子比 $\text{K}_2\text{SO}_4 : \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 = 1:3$ 而不是 $1:1$ 的溶液中析出，这就减少了物料流量并便于用管道输送溶液。

~ 9 ~

1000℃的氧化焙烧代之以低温还原焙烧，这样可得到浓度较大的二氧化硫。这个方法就得到显著改善。找到了如下的矿石硫酸化的条件：硅渣易于与溶液分离，而且不需蒸发洗水。三价铁还原为二价铁建议不使用有毒的二氧化硫，而用新的更有效的试剂。找出了钾盐与钠盐分离的条件，不需补充其他工序。

将所有处理明矾石矿的方法进行比较表明；苏联乌克兰普通和无机化学研究所制订的方法最为简单，而且能保证获得最好的工艺指标。将此法作不大的改变就可有效地应用于其他的铝硅酸盐，特别是高岑土。

波兰研究者为处理本国粘土而制定了硫酸法〔21·22〕，其工艺流程图示于图3。

将磨碎的生粘土与 H_2SO_4 返回液，以及一部份从焙烧后所得气体再生的硫酸混合，然后于压煮条件下 170—190℃ 的温度浸出 20~30 分钟。矿浆在真空过滤机过滤。粘土分解后的高硅尾渣可用作填充料。经沉没燃烧器蒸发后的滤液中结晶析出明矾，然后将其压煮水解以制得碱式硫酸铝盐。将所得碱式盐过滤使其与母液分离，经洗涤后在 1300℃ 下焙烧，制得冶金用氧化铝。碱式盐结晶后的母液小部份用于制取 $Al_2(SO_4)_3$ ，大部份返回粘土溶出工序。

从焙烧烟气搜集的二氧化硫用接触法处理成 H_2SO_4 。为了补偿硫酸损失，考虑有相应数量硫的处理。

工业试验研究表明，所得氧化铝的质量并不次于用拜尔法自铝土矿生产氧化铝的质量，完全适用于旨在制取金属铝的电解所需。根据实验

~10~

室和试验工厂规模所完成的广泛研究，建设了产能为每年5万吨 Al_2O_3 的企业。

澳大利亚研究者制定了处理高硅铝土矿和高岭土的硫酸法。在文献报导中称之为CSIRO法〔23〕，其简化的工艺流程示于图4。

经磨碎的铝土矿或其他含氧化铝矿石用返回的硫酸进行二段处理。第一段称之为“变性处理”，即矿石用 H_2SO_4 于 130°C ，压煮条件下进行处理，第二段在 180°C 下浸出。在处理矿石时应用对流原理，并用水旋器分离渣子。第一段的作用是从过程中导出大部分的铁，母液用 SO_2 处理，以便将 Fe^{3+} 硫酸盐还原为 Fe^{2+} 硫酸盐，然后在压煮器内 230°C 下加活性氧化铝进行水解。此时，重量比 $\text{SO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1.5$ 。在上述条件下水解程度可达66%。铝以碱式盐—氢明矾石形式析出，此时除铁程度已达很纯。将此产物置于 $1100-1300^\circ\text{C}$ 下焙烧。大部份的氧化铝（ $\eta-\text{Al}_2\text{O}_3$ ）在炉子的低温区选出并返回水解工序。母液吸附焙烧炉来的 SO_2 ，并用氧化法使其变成 H_2SO_4 溶液，此 H_2SO_4 返回溶出工序。含于矿石中的碱是有害物质，因为当矿石中含50% Al_2O_3 时，1% R_2O 会导致6.5% Al_2O_3 沉淀。毫无疑问，这就是一个缺点。此外，有大量的氧化铝以活性氧化铝的形式回头，这样就增加了水解时压煮器组的负荷，尤其增大焙烧炉的负荷。含于碱式盐中以硫酸形式存在的几乎全部的硫均转变成炉气，然后经再生成为返回液 H_2SO_4 。所有这些均使工艺流程复杂化，增大物料流量和热耗。

硫酸法在处理碱性铝硅酸盐，特别是处理霞石的情况下是有很大的好

处的。长期以来一直没有找到可保证满意地分离硅渣的霞石分解条件。这样的条件现在已经找到〔24〕。

考虑到目前在硫酸铝溶液析出氧化铝，中间产品除铁净化和进一步处理成氧化铝方面已积累了足够的经验，这就为组织自霞石精矿提取氧化铝，硫酸钾和苛性钠的生产奠定了基础。莫斯科钢和合金研究所在А. И. 莱涅尔的领导下拟定了柯里霞石的工艺流程。该流程的预定的技术经济指标表明，该法比焙烧法要经济得多。

设备装备

长期以来一直认为，酸法在工业上应用的主要障碍之一是过程中的设备装备困难。但目前在冶金和化学工业的实践中已应用许多耐酸设备，其中包括钛及其合金，氟塑料，石墨塑料，石棉酚醛塑料及其他许多无机材料。

苏联乌克兰科学院普通和无机化学研究所与乌克兰科学院铸造问题研究所和新捷尔卡斯电极厂协作，完成了关于选择可制作合成明矾石压煮结晶过程所需设备的耐酸材料的研究。这项工序在设备装备方面是最复杂的，因为水解温度为 $230-250^{\circ}\text{C}$ ，水解时的硫酸浓度为 $10-15\%$ 。

目前已找到适于制作在上述条件下工作的设备的耐酸材料。应当指出，在炼镍工业中与此大致相同的条件下已顺利地应用三层内衬的压煮器。压煮器用钢制，内部搪铅，并用耐酸砖（包括炭素材料）砌筑内衬。某些研究者指出这些设备是昂贵的。但在应用方面可使设备产能增大寿

命增长就可得到补偿。

因此，设备装备最困难的在压煮条件下进行碱式盐结晶的过程就得以实现。酸法流程其他各工序的设备均好解决，这是没有疑义的。

各种方法的技术经济指标

酸法还没有得到广泛的实际应用，仅在某些情况下进行过不完全的试验工厂检验，因此没有得到这些方法的最终的技术经济指标。国外公布的文献一般都带有广告性质。但是现有的工艺指标证明，在一定条件下，酸法可与碱法处理铝土矿的方法相竞争。

例如：用CSIRO法〔23〕处理铝土矿时，根据试验室研究的计算，硫的耗量为 ~ 59 公斤/吨 Al_2O_3 。低品位铝土矿的价格要比拜尔法生产用高品位铝土矿的价格要低得多。电能耗量比拜尔法处理高品位铝土矿时约高 $2.0 \sim 2.5\%$ 。CSIRO法所需的设备费约多一倍。到目前为止还没有确定，使用CSIRO酸法的较低的原料费用是否能与拜尔法的较低的燃料和设备费用相抵消。

C.布列特斯纳德尔指出〔22〕处理中等质量的粘土（ $25\%Al_2O_3$ 和 $3\%Fe_2O_3$ ）时，每生产一吨冶金级氧化铝的单耗指标为：5.1吨粘土；0.18吨硫；0.05吨氨；850千瓦时电能；0.88吨液体燃料；5.6吨蒸汽和13工时。这些指标是为5万吨/年 Al_2O_3 的生产规模而确定的。作者证实，在波兰的条件下，从粘土生产 Al_2O_3 比处理运进的铝土矿便宜。

硫酸法处理明矾石矿具有特别的好处，因为在处理明矾石时不需要

消耗其他品种的原料或任何试剂。在处理65%明矾石精矿时物料流量达到最小，可取消蒸发并使热耗降至最小。

根据扩大的试验室试验工作，作者进行了生产一吨氧化铝的成本计算。从这些数据中可以看出，虽然设备费用高（约一倍），但生产1吨氧化铝的成本仍比拜尔法处理高品位铝土矿低30~45%。这是由于采用上述许多新的先进工艺措施达到的，同时也因为在用硫酸法处理明矾石生产氧化铝时，还能同时得到~0.8吨 H_2SO_4 和0.4—0.5吨 K_2SO_4 ，这样就能使主要产品氧化铝的成本大为下降。

根据作者所掌握的关于莫斯科钢和合金研究所拟定的硫酸法处理柯里霞石精矿技术经济数据，证明该法具有高的经济效果。根据以实验室研究为基础并考虑副产品在内而作的预算，氧化铝的生产成本比用高温加石灰石烧结法处理同样原料要低得多。

对处理低品位含铝原料的酸法作简短的观察表明，这些方法是有前途的。最合理的是氧化铝以碱式盐形色自溶液中析出的硫酸法，因为此时简化了产品的除铁净化、所用酸的再生和焙烧。所以近年来对苏联及国外研究者所提出的硫酸法更加重视，这不是偶然的。在某些国家（美国、加拿大、波兰），这些方法的拟定和试验已超出了试验室研究的界限并已进入试验工厂的规模。

苏联在实验室和扩大实验室条件下所完成的酸法处理明矾石，高岑石和霞石方面的研究就理论研究深度和工艺指标而言都不次于国外，在某些情况下还有些超过。但是没有工业试验装置来支持酸法的进一步发

展。

为了确定生产过程的工艺指标和选定设备，必须在短期内建立工业试验基地，否则新拟定的酸法流程就不能付诸实践。