

铝镁技术报导

中国有色金属工业部
（上海文报）
（一）

1971

中国有色金属工业部

目 录

1、酸法处理明矾石.....	6 页
2、用硫酸处理查格里克明矾石.....	7~11 页
3、处理明矾石的方法.....	12~13 页
4、明矾石的水化学处理方法.....	14 页
5、综合处理明矾石时改善氧化铝生产工艺的途径.....	15~21 页
6、处理明矾石提取氧化铝和其他产品的方法.....	22~24 页
7、从明矾石制取氧化铝.....	25~26 页
8、关于明矾石的热解研究.....	27~30 页
9、用低级明矾石同时制取氧化铝和化肥.....	31~35 页
10、美国可能兴建第一座自明矾石生产 冶金级氧化铝的工厂.....	36 页
11、明矾石——铝工业的综合原料.....	37 页
12、明矾石矿物的利用.....	38 页
13、从粘土生产氧化铝的方法 钾明矾法的评价.....	39 页

酸法处理明矾石

В. О. Сахуи

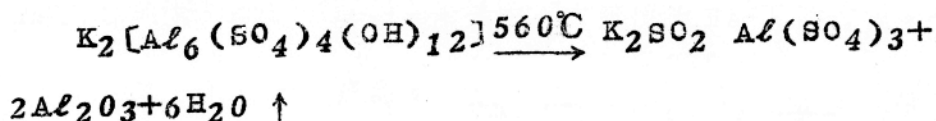
由于在明矾石中存在着氧化铝，三氧化硫和碱类，因此，综合处理和提取全部有用组分是合理的。从明矾石中可以制得硫酸，硫酸钾，氧化铝，明矾或硫酸铝。

采用何种工艺来处理明矾石的问题，曾有许多研究者进行过研究。所有的方法归纳起来可分为三大类：碱法，酸法和联合法〔1—3〕。

根据对过去所作过的全部工作的分析，提出了综合处理明矾石以制得氧化铝，硫酸钾和硫酸的新酸法〔4〕。

这种方法的工艺流程示于图1。

磨细的明矾石或精矿先经焙烧，以除去化合水，其反应如下：



用硫酸处理时，存在于矿石（精矿）中的高岭土也分解出来，生成可溶的硫酸铝。

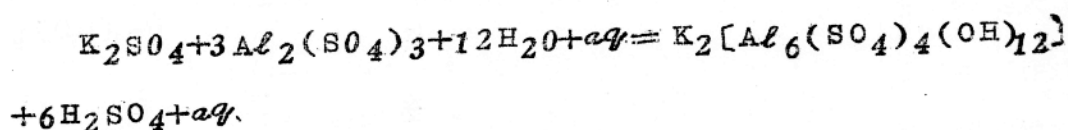
为了分解明矾石，也可采用与返回的 H_2SO_4 在 $360 \sim 380^\circ\text{C}$ 下烧结1小时。但在氧化铝以碱式盐从硫酸析出的情况下采用这种硫酸处理方式不大好，因为需要把返回的硫酸溶液蒸发至高浓度。

洗涤水蒸发至碱式溶液的浓度，并一起送去进行结晶。此时应当注意，如果结晶过程用间接蒸汽进行加热的话，那末溶液的蒸发过程就最短。

由于硫酸铁盐在低温时就产生颇大程度的水解，因此，在除铁过程中原液中所含的铁约有5~80%转入沉渣中，而不消耗铝盐。在此情况下，生成碱式硫酸铁盐的结晶沉渣 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，它很易于与母液分离和用水洗涤。

母液中残留的铁用还原焙烧过程所得的 SO_2 还原为二价铁。然后，溶液在 $230 \sim 250^\circ\text{C}$ ，压煮条件下进行合成明矾石的结晶。

硫酸铝和钾溶液的水解在上述条件下进行，其反应式如下：

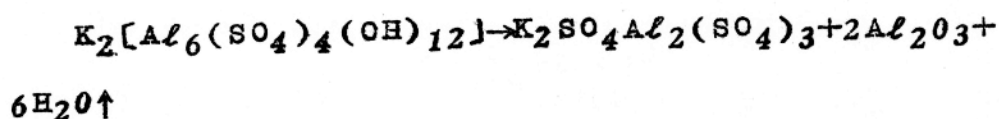


三价铁硫酸盐也很易水解而生成碱式盐，从而使合成明矾石受到污染。二价铁盐不生成这种相类似的化合物而留在溶液中。因此在系统中考虑有 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的过程。除铁之后可得到足够纯度的产品。

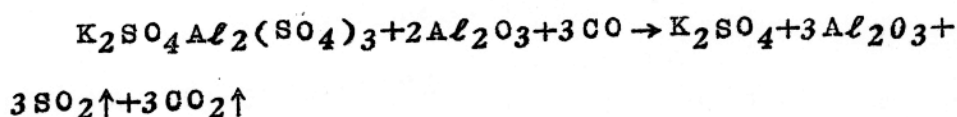
经结晶后的矿浆送去过滤或离心分离。此时，由于合成明矾石和母液的比重差别很大，且明矾石的溶解度小，因此矿浆很好沉降，将所得沉渣用热水进行细致的洗涤。洗水用于硅渣的对流洗涤。硫酸浓度为10~15%并含有少量铝、钾硫酸盐和 Fe^{2+} 的返回液送至过程的前部用于硫酸处理。这样一来， H_2SO_4 的再生便与氧化铝以合成明矾石形式析入沉渣的过程结合起来，并在同一个反应器中进行。

洗过的明矾石送去焙烧。焙烧是在两段沸腾炉中进行。

第Ⅰ段——在 $520 \sim 540^\circ\text{C}$ 下进行脱水，其反应式如下：



第Ⅱ段一在600~640℃下硫酸铝还原，其反应式如下：



在还原焙烧过程中，得到高浓度（65~70%）的SO₂，其中一部分用于将Fe³⁺还原为Fe²⁺，大部分用于制取纯H₂SO₄。

从焙烧过的产品溶出硫酸钾。所得矿浆进行过滤或离心分离。滤液的大部分送去析出商品硫酸钾，小部分送去结晶工序（如果矿石中存在高岭土氧化铝的话）。含氧化铝的滤渣用水洗涤，然后送去干燥，制得商品氧化铝。

对本法所提出的各主要工序我们在试验室的条件下进行了检验，所用矿石为别岗矿床（扎卡尔巴奇耶）的明矾石精矿，其组成为：（%）
13.38 SiO₂；33.0 Al₂O₃；5.19 Fe₂O₃；0.41 BaO；0.04 Na₂O；8.31 K₂O；32.32 SO₃；7.80 H₂O+灼减。

应当指出，精矿中含有碱可溶的氧化硅，以蛋白石和硫化玻璃的形式存在；精矿中的高岭石含量为15%。

采用硫酸煮沸焙烧精矿的方法进行硫酸化时，氧化铝的总提取率为90%，在烧结的情况下，提取率为95~98%。SO₃和K₂O的提取率在两种情况下都是95~98%。这样一来，由于酸分解的结果，就不但可以提取明矾石氧化铝，而且还可提取高岭石氧化铝，在

此种情况下，溶于碱的硅酸就不致为害，也不会造成氧化铝和碱的损失，这在碱系统中是个重要的问题。

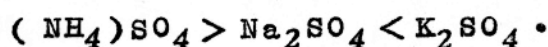
根据对碱式硫酸铝盐结晶过程的系统研究，可以确定温度，结晶过程的持续时间，介质的酸度，存在氧化铁等因素的影响〔5〕。

从图2可以看出，在结晶过程中，当持续时间取1小时时，随着温度从115℃升高至250℃，渣中成碱式硫酸盐形式的氧化铝提取率便从7.9%增加至81%。

在高的温度（230~250℃）下，铝-钾硫酸溶液的水解过程进行相当迅速，因此，就不必为氧化铝更完全地析出而留有专门的静置时间。

随着原液中铝盐和钾盐的浓度由150~550克/升和由25.5~93.5克/升的变化，水解程度并无显著变化，特别是在230~250℃的温度下。但母液中的 H_2SO_4 浓度却有很明显的变化。

对碱金属硫酸盐和硫酸铵添加物对硫酸铝水解过程的影响的研究表明，这些添加物大大增加了水解程度（见图3）。根据其对水解过程，亦即对氧化铝出率的作用程度，这些硫酸盐可按下列次序排列：



硫酸钾的配料量从0增加至1克分子/每3克分子 $Al_2(SO_4)_3$ 时，水解程度急剧增加，在所研究的全部的温度条件下都是如此。

若溶液中 K_2SO_4 克分子量继续增加，水解程度的增大并不显著，因此，硫酸钾的配料量超过1克分子/每3克分子硫酸铝是不合适的。

结晶光学、温度曲线及化学等的研究表明，在 230°C 及更高的温度下，从克分子比 $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3=1:3$ 及大于此值的硫酸溶液中生成明矾石 $\text{K}_2[\text{Al}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$ 。在 190°C 及其以下的温度下，生成碱性较弱的硫酸铝钾盐 $\text{K}_2[\text{Al}_6(\text{SO}_4)_5(\text{OH})_{10}4\text{H}_2\text{O}]$ 。在 $190\sim 210^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，结晶出此二者的同晶形混合物。用 X 射线照片研究表明，所有的碱式硫酸铝盐都具有同样的结晶结构，都具有与明矾石相类似的同样的 X 射线特性〔6〕。合成明矾石结晶过程中的氧化铝损失几乎不存在，因为母液是返回循环使用的。在所得到的合成明矾石中， Al_2O_3 与 Fe_3O_4 的重量比为 $5800-7500$ ，完全能保证所得氧化铝的含铁量符合标准。

同时，还研究了合成明矾石的双段还原焙烧和硫酸钾的溶出。所得氧化铝的杂质含量为（%）， $0.3-0.5 \text{ K}_2\text{O}$ ； $0.15-0.3 \text{ SO}_3$ ； $0.015 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ，经化学分析未发现 SiO_2 。

对所提出的处理明矾石系统进行比较表明，苏联乌克兰科学院库尔纳科夫普通化学与无机化学研究所的工艺系统是最简单的。

应当指出，这种方法还可以应用于其他的铝硅酸盐矿石，例如高岭土。此时必须往过程中加入 H_2SO_4 和硫酸钾（钠）以补偿损失。明矾石与其他铝硅酸盐矿石（高岭土）联合处理以补偿上述产品的损失是有很大好处的。

长期以来一直认为，实现硫酸系统的主要障碍之一就是没有耐酸设备。但是，目前化学工业的实践已取得了整个系列的良好耐酸材

料，其中包括钛基合金，氟塑料和其他可顺利地应用于工业中的无机材料。在这方面，镍工业压煮器的工作经验可作为引证〔7、8〕。

在古巴的毛别依厂和美国镍港的工厂里，含铁矿石用浓度为10~15%的硫酸溶出是在压煮器内230℃下进行。用新蒸汽加热。压煮器壳体为钢制，内部衬铅，砌一层耐酸砖，第二层为碳砖。由于溶液的腐蚀性大，此工序的管道、阀门及其他零件均用钛制。这种压煮器的结构目前在苏联也能制造。

钛制的压煮器组在“北镍”公司可顺利地使用两年〔8〕。镍精矿的溶出用浓度为10% H_2SO_4 在150~170℃下进行。

参考文献

1. Смирнов-Верин СС. Алуниты и их использование СНТИ 1938
2. Лайкер АИ. Производство шиходела. Металлургия. 1961
3. Флейшер Л. Производство шиходела по способу «Калчинг».
Предварительное издание доклада к конференции Американского общества горных инженеров и металлургов в Нью-Йорке (1944.2.)
4. Сажин В.С. — Запольский А.К. — Авт. свид. № 172047 (1965)
5. Сажин В.С. — Украинский химический журнал 1966. № 1. с. 95

硫法处理查格里克明矾石

由于出现了新的有前途的酸法综合处理明矾石的流程〔1, 2〕, 引起了人们对用硫酸搅拌处理查格里克明矾石以确定最好的技术条件的兴趣。

用硫酸浸出焙烧过的查格里克明矾石的研究结果刊载于专题论文集中〔3〕, 而其中所提供的数据是互相矛盾的。

在战后由于采用了还原——碱法的流程, 对查格里克明矾石的研究工作没有进行。

以前进行的研究〔3〕指出了明矾石进行予焙烧的必要性。在文献〔4〕中 者认为, 在 $500-600^{\circ}\text{C}$ 下焙烧明矾石, 使明矾石分解为无水明矾和 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$, 这样就能很好的在酸中溶解。在文献〔2〕指出查卡尔巴特明矾石最适宜的焙烧温度在 $560-580^{\circ}\text{C}$ 。含于明矾岩中以高岑石存在的 Al_2O_3 也需要予先焙烧以使其能很好的转入溶液。

为了进行试验, 采用了工厂磨碎的明矾石, 其粒度级别如下:

粒度级别: 毫米	%
+ 0.217	7.6
- 0.217+0.1	13.6
- 0.10+0.061	10.8
- 0.061	68.0

明矾石化学组成

粒度级别(毫米)	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	SO_3	SiO_2
+0.217	16.7	4.6	0.7	1.6	16.4	49.7
-0.053	25.4	3.8	1.4	3.2	22.7	33.5
原矿	22.5	4.0	1.33	2.77	20.7	42.0

为了确定最适宜的明矾石焙烧温度，称取了各为40克的不大的物料试样装于马弗炉中，在温度为460，500，540，560，580，620℃下焙烧3小时。

在各种温度下焙烧的试样用放在带有机械搅拌和自动调节温度的玻璃杯中用硫酸溶液在各种不同条件下进行处理。得到的料浆在布氏漏斗中过滤，沉淀物在过滤器中用200毫升热水洗涤，分析滤液和洗水中的 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 SiO_2 含量。

从图1可以看出，当明矾石在560℃焙烧3小时， Al_2O_3 几乎全部被提出而转入溶液。继续提高焙烧温度到620℃对 Al_2O_3 溶出率实际上没有影响，当焙烧温度高于540℃时，铁在溶液中溶出率有一些降低。在研究560℃下焙烧时间对矿石各组分溶出率的影响的试验中焙烧过的明矾石浸出是用15%浓度的 H_2SO_4 溶液，以 Al_2O_3 、 Na_2O 、 K_2O 、 Fe_2O_3 形成硫酸盐的化学计算量的105%（包括明矾石中的 SO_3 ）配料。在95℃煮沸1小时。焙烧时间从1到6小时（图2）。

试验表明，在560℃的这个温度下焙烧3~4小时，各有用组分

的溶出率最高。焙烧时间过长或过短使浸出都有一些变化。时间过短脱水不完全，时间过长又使 Al_2O_3 钝化。当焙烧时间 4 小时或稍长一些， Na_2O 和 K_2O 几乎全部溶出而转入溶液中。在以后的试验中都是采用 $560^\circ C$ 下焙烧 4 小时的矿石。

从 $80^\circ C$ 开始，提高溶出温度对各组分的提取率没有重大影响（图 3），能使 Na_2O 、 Al_2O_3 、 K_2O 几乎全部转入溶液的最低溶出温度取决于该溶液的最终浓度和这些盐在这个温度下的溶解度。铁溶出率变化在 30—40% 之间。

随着 H_2SO_4 比化学计算量的过剩度增加， Fe_2O_3 的溶解度亦增加（图 4）。

能使各有用组分很好的转入溶液而 Fe_2O_3 转入溶液不高于 30—40% 的最适宜的 H_2SO_4 量²化学计算量的 105—110%。

在所有的情况下， SiO_2 转入溶液中的量是很少的，溶液的脱硅指数为 400 左右。明矾石溶出经过 45 分钟后才达到各有用组分的最髙溶出率（图 5）。

增加 H_2SO_4 浓度到 40% 对有用成份的提取率没有影响， Fe_2O_3 的溶出率略有降低（图 6）。用 30% H_2SO_4 （其量为化学计算量的 110%）在 $95^\circ C$ 、浸出时间 1 小时的条件下，浸出经在 $560^\circ C$ 焙烧 4 小时的明矾石所得溶液的成份如下：

成份：	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SiO_2	Fe_2O_3
克/升	145	18.7	8.9	0.4	6

得到的高浓度的粘的明矾和硫酸铝溶液以及在料浆中有大量的微细颗粒很难用过滤法使溶液和沉淀物分离开来。因此我们确定了料浆的沉降速度。

沉降试验是在直径为 40 mm，高度为 400 mm 的玻璃筒中进行的，料浆温度为 80℃，煮沸时间 1 小时。由于渣子中颗粒的比重和分散度（石英、蛋白石、高岭土等）不同，在头 3 分钟料浆就分为 2 层。

用 25% H_2SO_4 煮沸的料浆由于液固比大和溶液的密度低，因此其沉降速度比用 30% H_2SO_4 溶出的料浆快（图 7）。

沉降 3 小时后澄清层的固体微粒含量为 0.4 克/升。沉降产品的液固比 = 2 : 1，然后沉降产品用布氏漏斗过滤并将渣子进行二次洗涤制浆，然后再用漏斗过滤。

在最适宜的条件下焙烧和浸出工厂磨细的明矾石， Al_2O_3 ， Na_2O ， K_2O 的溶出率为 95—97%，而 Fe_2O_3 是 30~35%。 SiO_2 溶出的不多，溶液的脱硅指数接近于 500。

操作过程最适宜的条件如下：

焙烧：温度 560℃，时间 3 小时，

浸出：温度 80—90℃，时间 45 分， H_2SO_4 浓度 30%，

配硫酸量为化学计算量的 105%。

若把硫酸量增大至超过化学计算量所需值，必然会促使 Fe_2O_3 更多的转入溶液。在 80℃ 下沉降料浆能使固相和液相很好的分离。

参考文献:

1 Шварцман Б.Х. Кислотные методы переработки глиноземсодержащего сырья. ЦНИИ ЦМ, 1964.

2 Запальский А.К. Дисс. «Разработка и исследование сернокислотного способа комплексной переработки алунитовых руд». АН УССР, ИОиНХ. Киев, 1963.

3 Смирнов-Верин С.С. Алуниты. ОНТИ, 1939.

4 Токомарев В.Д., Верещагин Ф.П., Ерусалимский М.И. Изв. Вуз. 300, Цветная металлургия, №2, 94, 1963,

译自《Цветные металлы》

1970 №1 Р44-47

处理明矾石的方法

苏联专刊 172047 (1965)

用硫酸分解的方法处理铝代硅酸盐和明矾石，并从溶液中除去铁，同时使铝以碱式盐的形式从压煮器的石英溶液中析出，这种生产方法是众所周知的。

还有一种方法是在压煮器内加热，从铝和碱的硫酸溶液制得人造明矾石，然后将其热解得出硫酸盐和焙烧物料，再用水来浸出。

这里所提出的方法是综合处理明矾石以制得氧化铝，硫酸钾和硫酸。本法实质如下述：

首先将磨碎的明矾石或精矿与返回的硫酸在 $340 \sim 400^{\circ}\text{C}$ 的温度下烧结 2 小时。硫酸浓度取 $200 \sim 300$ 克/升，按氧化铝的化学计算量的 130% 配入（不牵涉到 SO_3 和 Fe_2O_3 ）。

所得烧结块用洗涤二氧化硅渣的洗水来溶出。硫酸钾、硫酸铝和部份硫酸铁（50%）转入溶液中。

含有硫酸钾和硫酸铝（其比例为 1:3）的溶液通入 SO_2 气还原三价铁为二价铁后，即送入压煮器中在 $230 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 温度下进行合成明矾石的结晶。

明矾石结晶后的浆液送去过滤或离心分离。洗净的明矾石在两段沸腾层炉中进行还原焙烧：第一段脱水，温度为 $520 \sim 540^{\circ}\text{C}$ ，第二段还原，温度为 $560 \sim 580^{\circ}\text{C}$ 。

从焙烧产物中浸出硫酸钾。留下的氧化铝用水洗涤，经干燥后即得

商品氧化鋁。

本法能夠有效地处理明矾石以制得氧化鋁及很有价值的副产品硫酸钾和硫酸。

发明主旨

这里所提出的处理明矾石以制取氧化鋁、硫酸钾和硫酸的方法是首先进行硫酸分解，接着将所得溶液进行除铁，然后在压煮器内结晶析出合成明矾石并将其焙烧。本法的特点在于：为使处理过程收到更好的效果，首先使原料明矾石与硫酸一道烧结，经溶出后用 SO_2 气还原三价铁为二价铁，然后使合成明矾石从溶液中结晶析出。该溶液含硫酸钾与硫酸鋁的比例为1:3。将所得到的明矾石在 $520\sim 540^\circ\text{C}$ 和 $560\sim 580^\circ\text{C}$ 的温度下进行二段还原焙烧。

明矾石的水化学处理方法

苏联专利 №.15 1030 (1962)

在已知的水化学处理明矾石生产氧化铝的方法中，为使在工艺过程中积累的硫酸盐和其他盐类析出并达到水的平衡闭路，将铝酸钠溶液分介后的母液放在蒸发器组内蒸发。经析出盐类并用洗渣的洗水和洗产品氢氧化铝的洗水稀释后的经蒸发的返回液重新返回过程中循环使用。

此法的缺点是在蒸发器组沸腾管内生成铝硅酸钠结疤，并且，送去分介的铝酸钠溶液带有高浓度的硫酸盐，从而使分介过程进行缓慢，又使氢氧化铝受到污染，因此，就必须大大增加用于洗涤氢氧化铝的耗水量。

这里所提出的方法就没有上述缺点。

本法的实质是：为了使硫酸盐析出和达到水平衡闭路，将控制过滤后的脱硅铝酸钠溶液进行蒸发。然后，将洗过废渣的洗水送去稀释经蒸发的除去了大量硫酸盐的铝酸钠溶液，然后将此溶液送去分介。溶出矿石仅用来自分介过程的在蒸发工段予热器中予热至所需温度的溶液。将产品氢氧化铝的洗水送入过滤晶种氢氧化铝的圆筒过滤机中。

1972.3.21

综合处理明矾石时改善氧化铝生产工艺的途径

Г.З. Насыров 等

基洛瓦巴德铝厂水化学法处理明矾石的工艺流程（图1）存在着系列严重的缺点。

1、根据对 SiO_2 在氧化铝生产水化学工序溶液中的溶解度的研究表明，蒸发来自分介的母液时，在蒸发器内出现铝硅酸钠（钾）的剧烈析出，从而造成蒸发器的沸腾管内结疤，结果导致蒸发器组的产能急剧下降，并使其工作制度失调。而清理或消除沸腾管中的铝硅酸钠结疤的有效方法在铝工业中还没有实现。

2、为使系统内水平衡闭路以及防止分介过程中铝酸钠溶液冷却时硫酸盐落入沉淀物中，要求将母液蒸发至浓度为 $275 \text{ 克/升 Na}_2\text{O}$ ，若降低明矾石的还原程度，则所需的蒸发深度还要大。生产每吨氧化铝所需蒸发的水量不少于 11 米^3 。

3、送去分介的铝酸钠溶液中硫酸盐的含量大，这样就使得铝酸钠溶液的分解速度放慢。

4、经常有相当一部分的铝酸钠溶液作为明矾石溶出后洗渣的洗水在系统中再循环，这样就使得明矾石溶出，分级和赤泥沉降，铝酸钠溶液脱硅等工序的溶液单位流量增大 $25 \sim 30\%$ 。从而在上述这些工序中电能和经营费用增加，基建的投资也增多。

若对工艺流程进行若干改革（图2），就能在颇大的程度上克服水化学法处理还原明矾石的上述缺点。这些改革包括下列各项：