

# 铝镁技术报导

从明矾石生产氧化铝

〔译文集〕

（七）

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八〇年二月

## 目 录

- 1、从明矾石和铝硅原料生产氧化铝的方法 ..... 1  
—美国专利 3,647,372(1972. 3. 7)
- 2、明矾石矿的氧化还原处理 ..... 9  
—美国专利 4,029,737(1977. 6. 14)
- 3、从明矾石回收铝的方法 ..... 17  
—美国专利 4,057,611(1977. 11. 8)
- 4、从明矾石矿回收铝的方法 ..... 25  
—美国专利 4,064,217(1977. 12. 20)
- 5、从明矾石制取氧化铝的方法 ..... 33  
—美国专利 4,075,068(1978. 2. 21)
- 6、沸腾层焙烧明矾石矿热制度的控制方法 ..... 47  
—苏联专利 553,213(1977. 7. 12)

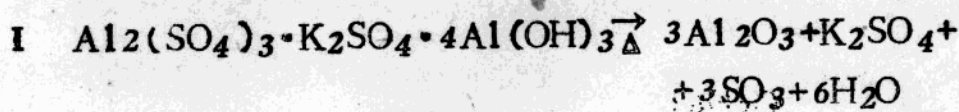
## 从明矾石和铝硅原料生产 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的方法

美国专利 3,647,372 (1972. 3. 7)

本发明系关于从天然明矾石和铝硅石矿生产  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法。这类矿石常常因三氧化硫含量高而使回收铝氧困难。本法同样适用于明矾石和铝硅原料二者，但是，为简单起见，详细说明主要以明矾石为例。

曾发明许多方法从明矾石提取铝氧。虽然一些方法能得到相当纯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，但这些方法昂贵，而便宜的方法又不能生产出纯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。以前的方法为得到纯净  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的主要困难是明矾石矿有高百分含量的  $\text{SO}_3$ ，从而形成氧化铝的杂质。通常提取铝氧的方法是使其溶解于  $\text{NaOH}$  或  $\text{KOH}$ 。但是只要存在  $\text{SO}_3$ ，便与相当数量的碱起反应，生成  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  而成为提取的氧化铝中的杂质， $\text{SO}_3$  与相当数量的  $\text{NaOH}$  便成为无用之物。明矾石中的其他杂质如铁因不溶于碱，故可用过滤法从溶液中除去。

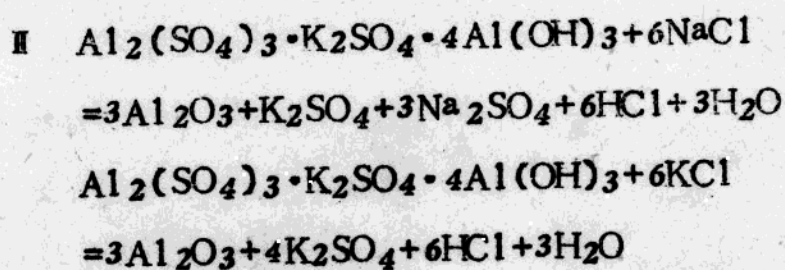
除去明矾石所含  $\text{SO}_3$  的大家知道的方法是将明矾石煅烧到约  $800^\circ\text{C}$ ，在那样的温度下它按下述反应进行分解：



到  $590^\circ\text{C}$  时  $\text{SO}_3$  开始放出。用热水洗涤固体产物提取  $\text{K}_2\text{SO}_4$ 。

虽然这种方法可除去明矾石中的  $\text{SO}_3$ ，但其他杂质的提出却非常困难，因为应用了高温。例如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  在煅烧时不能除去。同样在超过  $700^\circ\text{C}$  的温度下， $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行结晶并变成几乎不溶于苛性碱。结果是当铝氧溶解于碱时往往有杂质，这是因为  $\text{SiO}_2$  同时溶解之故。

从含铝氧矿石除去  $\text{SO}_3$  的另一种已知方法是将明矾石与氯化钠或氯化钾混合后煅烧，出现下述反应：



把高温蒸汽供给混合物可促进反应。 $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在加热时逐出， $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  以及过量的  $\text{NaCl}$  或  $\text{KCl}$  用水洗涤后提出。虽然得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  不含有  $\text{SO}_3$ ，但仍含有从明矾石矿带来的其他杂质。前述反应曾在美国专利 NOS. 744,765; 1040,893; 1914,999; 1240570; 1301,934; 和 2058,145 中叙述过，但在这些已取得专利的方法中都没有记述第二阶段，即用  $\text{NaOH}$  处理不含  $\text{SO}_3$  物料的可取方法，而代之以其他各种更困难和昂贵的处理方法。这是因为发明这些专利方法的人认为要完成 II 反应必需有  $700^\circ\text{C}$  或更高的温度。如前所述，高温煅烧后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变得更难溶于  $\text{NaOH}$ ，完成溶解所需费用更昂贵。而且  $\text{SiO}_2$  也同时溶解，生产出来的是低劣的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品。

因为要溶解产品是不切实际的，专利要求煅烧作第二级处理，此时产品先与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合或与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和碳的混合物混合，然后在  $1200^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$  的温度范围内煅烧。在此温度下  $\text{SO}_3$  放出并生成铝酸钠。但这样做成本相当高，因为需要用高温，而且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品会因同时生成  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  而被污染。

前述方法刚发明的时候在大多数场合还是令人满意的。因为氧化铝的售价高而对纯度的要求并不高。现在却不是这种情况，现在要求氧化铝产品既便宜又纯净。

本发明的目的是以低成本从明矾石和铝硅原料制取纯净  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

另一个目的是按照Ⅱ的反应，但在大大低于  $700^\circ\text{C}$  温度下制取  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

本发明还有一个目的是按照Ⅱ的反应制取  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，在此过程中避免  $\text{Al}_2\text{O}_3$  结晶，得到不含  $\text{SiO}_2$  的纯净  $\text{Al}_2\text{O}_3$  产品。

基本上，本发明就是实现上述的Ⅱ反应。所用混合物具有一定的氯碱相对浓度范围，所用温度可低于只用一种碱时的温度。得到的产物先用水洗涤除去  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  以及残留的氯碱，然后把提出的产品溶解于氢氧化钠中以制得纯的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

可以看出，Ⅱ反应速度与反应温度成比例，反应在约  $500^\circ\text{C}$  时开始。随着反应速度的增加温度升至约  $590^\circ\text{C}$ ，在更高的温度下未反应的明矾石被煅烧分解并放出  $\text{SO}_3$ 。温度超过  $590^\circ\text{C}$  不仅发生了反应Ⅱ，而且也出现反应Ⅰ，同时产生  $\text{SO}_3$ 。所以问题是要保持反应混

合物的温度大大低于正常温度，但与此同时又要使反应进行完全，才能使明矾石完全反应。

可以看出，如果NaCl，KCl的混合物加到明矾石矿中，则反应No II可以在较低的温度范围内完成。但是NaCl和KCl的相对比例必须严格控制。氯碱中的一种必须是混合物的主要成份，在90~95%（重量）范围之间，而混合物中的另一种氯碱是次要成份，含量在5~10%之间。如此，若KCl是氯碱混合物的主要成份，那么NaCl在混合物中的百分含量在5~10%之间。次要的成份必须避免超过10%。以不妨碍K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>接着从浸出液中结晶出来。

按照本发明，明矾石矿最好磨细到-40~-100网目范围，同时KCl和NaCl的混合物也应磨细到-10~-20网目范围，明矾石与碱金属氯化物混合在一起并加入少量水份湿润以后，混合物象一般工业熟知那样制成小球。制球的目的是避免灰尘和在转窑内达到更好的热传递。

氯碱混合物加入到明矾石中，最好以最少过量10%（重量）的氯碱添加到明矾石中，以避免任何可能发生的氯碱局部不足或明矾石成份偶然变化。这个百分比是以实现反应No II所需氯碱的理论量为基础，当然，也就是以明矾石矿中的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为基础计算出来的。

明矾石矿和氯碱的混合物随后送入转窑，窑温决不可超过590℃，使既可发生反应No II，而又能避免反应No I。温度最好处于550~580℃范围内。明矾石中所含的全部SO<sub>3</sub>毫无遗留地转变成K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。

若放出  $\text{SO}_3$  则会降低同时产出的  $\text{HCl}$  的质量，而  $\text{HCl}$  亦是适合市场需要的。

最好以过热水蒸汽通过加热的混合物，因按照本发明操作温度较低，明矾石的水份含量可在反应完成之前逐出，没有留下氢源促进  $\text{HCl}$  的生成。这过热水蒸汽可把水供给加热前的明矾石。

在上述条件下，反应速度是够迅速的，而且较低的温度使加热费用保持最小值。最好反应时间少于 2 小时。

加热工序之后，接着从窑出来的小球仍处于白热化状态时便立即落入水中进行急骤冷却， $\text{Al}_2\text{O}_3$  全部或至少部分转化为易溶解的氢氧化铝，在下一级过滤机上很容易从可溶盐洗涤分离出来。固体已知为“兰黑”的不纯水铝化合物，是无定形的，与作为杂质并存的结晶状态  $\text{SiO}_2$  大不相同。在浸出工序以后和在苛性钠中溶解之前，可用机械方法浓缩  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或氢氧化铝并与大部分的  $\text{SiO}_2$  分离出来。各种已知的机械分离方法均可使用，例如浮选就是其中之一种，当使用贫明矾石矿时，机械浓缩工序特别有好处。由于在机械浓缩工序之前不必进行磨碎，故这项工序的费用是很低的。

下面是应用本发明的二个例子

例 1、明矾石矿含有如下成分：

|                         |      |
|-------------------------|------|
| 明矾石                     | 91%  |
| $\text{SiO}_2$          | 8%   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0.5% |

其他杂质                      0.5%

明矾石磨碎到细度为-60网目

添加KCl和NaCl混合碱，按化学计量的KCl应为500公斤/吨明矾石，过量10%应为550公斤。合成的混合物相对比例含量如下：

明矾石（91%纯度）1000公斤

KCl（99%纯度）522公斤

NaCl                              28公斤

这KCl—NaCl混合碱在其加入明矾石矿之前先磨碎到细度大约-20网目。混合物在混合器内充分混合，然后加入少量水分，混合物先通过制球机后才引入窑内。

窑加热到550—580℃的温度范围内，窑的大小和旋转速度以混合物能在窑内停留约2小时来确定。过热蒸汽按与明矾石—氯碱混合物相反的方向通过转窑。过热水蒸汽同水蒸汽混合并从明矾石—氯碱混合物衍生出HCl。此HCl气体在窑的另一端被吸收，然后冷却，得到浓的HCl溶液。

热的小球通过窑然后连续不断地落入水中溶浸，接着采用浮选法进行浓缩作业。接近饱和的硫酸钾和其他盐的热溶液送去结晶器以沉淀出硫酸钾，余下的含有过剩的KCl和NaCl的母液用来制明矾石球。不纯的 $Al_2O_3$ 和 $Al(OH)_3$ 的混合物含有约79%的 $Al_2O_3$ ，它已有足够浓度，没有必要进一步提浓。产品置于氢氧化钠溶液内溶解，此时在槽

内保持接近于大气压力以避免吸收空气中的 $\text{CO}_2$ 。然后过滤除去各种杂质，最后铝酸钠溶液进行分解，生产出纯的氢氧化铝。

## 例 2

重复采用例 1 的方法，使用如下组成的明矾石：

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| 明矾石                     | 4 1 5 公斤  |
| $\text{SiO}_2$          | 5 4 0 公斤。 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2 0 公斤    |
| 其他杂质                    | 2 5 公斤    |

每吨明矾石配氯碱混合物为 2 3 8 公斤  $\text{KCl}$  和 1 2 公斤  $\text{NaCl}$ 。

氯碱混合物破碎到细度—1 0 0 网目后再加到矿石中。所得氧化铝洗涤以后具有如下组成：

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1 5 3 公斤 |
| $\text{SiO}_2$          | 5 4 0 公斤 |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 2 0 公斤   |
| 其他杂质                    | 2 5 公斤   |

由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量仅约 2 0 . 7 %，这样在氢氧化钠中溶解将是困难和费用昂贵的。因此不纯的氧化铝采用浮选法进行机械浓缩，得到具有如下组成的浓缩物：

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1 2 6 公斤 |
| $\text{SiO}_2$          | 2 6 公斤   |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 1 1 公斤   |

其他杂质

8 公斤

这种浓缩物含约 73%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，可以满足用氢氧化钠溶液处理的要求。

谢尚鑫译

陈恒芳校

## 明矾石矿的氧化还原处理

美国专利 4,029,737 (1977. 6. 14)

### 摘 要

本发明系提出从明矾石回收氢氧化铝的方法。第一次焙烧是脱除结晶水，第二次是在还原气氛中焙烧以分解硫酸盐，第三次焙烧是在氧化气氛中焙烧，便在第二次焙烧形成的那些硫化物转化，然后用弱碱浸出，再用水浸以除去钾和硫酸盐；用氢氧化钠和氢氧化钾的混合碱来提取铝组分；从浸出液中除去硅杂质；将溶液冷却并加入晶种分解出氢氧化铝。

## 明矾石矿的氧化还原处理

### 本发明的范围

本发明系提出一种从明矾石矿回收氢氧化铝的方法，首先是煅烧，然后在还原气氛中焙烧已煅烧过的矿石，再进一步在氧化气氛中焙烧还原矿石，再用弱碱浸出，又用水浸，接着用碱金属氢氧化物的混合物压煮溶出水浸后所得到的固体。

### 已有工艺叙述

对于从含明矾石的矿石回收氧化铝已经提出了各种各样的工艺。在过去的文献中已报导的各种工艺中，普遍的方法是：用浓硫酸处理先经

• 9 •

焙烧或未经焙烧的明矾石矿，回收的  $\text{SO}_3$  作为副产品，将其转化成硫酸并再用于生产过程中；铝作为硫酸盐留在溶液中。然后加入钾 ( $\text{KOH}$ )， $\text{pH}$  值为 1 到 2 之间，沉淀出明矾 [ $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ] (明矾石一般是  $24\text{H}_2\text{O}$ ，此处  $18\text{H}_2\text{O}$  恐系有误一校者)

经沉淀之后，明矾进行焙烧以分解硫酸铝，同时得到  $\text{SO}_3$ ，最后用水浸出除去  $\text{K}_2\text{SO}_4$  留下  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。上述工艺的实践者们都曾作出很大的努力并花很多费用去除钾。美国专利 No 1,948,887 便是上述工艺的代表。美国专利 No 1,406,890 进一步说明用往酸浸溶液添加硫酸钾的办法沉淀出“钾明矾”。美国专利 No 2,958,580 叙述用硫酸压煮溶出铝矿得到硫酸铝的方法来回收铝。

虽然前述的每一种工艺对于某一特定场合来说是可用的，但其中没有一种转化工艺可从其组成为铝、钾、钠、硫酸盐和水低品位明矾石矿回收氢氧化铝。这类美国本地埋藏的矿石有很大的数量，相对来说是一项还未触动的铝资源。

虽然美国专利 No 3,890,425 揭示了一种从明矾石回收氢氧化铝的方法，但其生产过程不同于本发明的过程，回收得到的副产品也不同于本发明所得到的副产品。

### 本发明概要

本发明的第一个目的是提供一种可克服上述已有工艺的缺点的从明矾石矿回收氢氧化铝的方法。

本发明的第二个目的是提供一种可从明矾石矿经济地提取氢氧化铝

的新方法。

本发明的第三个目的是提供一种新型的和经济的方法从含铝、钾、钠、硫酸盐和水明矾石矿分离出氢氧化铝和其他有价值的组分。

本发明的这些目的、特点及优点将通过下面的叙述和附图显示出来。

附图的简略说明

图1是体现本发明的总流程图。

图2是示出合理的脱硅方法的流程图。

最优方案叙述

参阅图1，这是本发明一个方案的总流程图，首先将含有明矾石（其近似的经验分子式为 $(K_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4)(Na_2Al_6(OH)_{12}(SO_4)_4)$ 或二者的混合物）的矿石进行焙烧以除去结合水，并在还原气氛中焙烧以便部分硫酸盐分解，放出 $SO_2$ 。第三次在氧化气氛中焙烧以转化在还原焙烧时形成的那些硫化物，然后先用弱碱浸出，再用水浸，再把所得到的矿浆进行液固分离。固体部分用碱金属氢氧化物的混合物（混合碱）来溶出，然后再在第二次分离工序进行液固分离。所得液体部分进行加热并加入种子使其沉淀出铝硅酸钠而达到脱硅目的，留下的溶液进行冷却并加入晶种进行分解而回收氢氧化铝。

首先，含明矾石的矿石是在脱水和还原工序内以约 $400^{\circ}C$ 到 $850^{\circ}C$ 的温度进行焙烧以便除去结合水和分解以 $Al_2(SO_4)_3$ 形式存在的硫酸盐，最好在脱水和还原焙烧时采用约 $500^{\circ}C$ 到 $650^{\circ}C$ 的温度。这两项焙烧可在常压下采用流化床反应器、迴转窑或类似设备来进

行。在每项焙烧中最适宜温度的保持时间约从半分钟到6小时。每项焙烧的持续时间根据所使用设备型式不同而有很大的变动。

在还原焙烧中所用的还原气氛可以是氢、烃类，一氧化碳或它们的混合物等还原气体。还原焙烧放出的二氧化硫可以转化成商品，如元素硫、硫酸等。

还原后的矿石在 $450^{\circ}\text{C}$ 到 $650^{\circ}\text{C}$ 左右的温度下进行氧化。而氧化焙烧的最适宜的温度范围为 $550^{\circ}\text{C}$ 到 $580^{\circ}\text{C}$ 。氧化焙烧的持续时间取决于所应用的温度及还原气氛。

氧化焙烧的氧化气氛可以是空气、氧气或空气和其他氧化气体的混合气。从氧化焙烧放出的氧化硫也可以转化成商品，如元素硫、硫酸等。氧化焙烧后的矿石用 $\text{pH}$ 值为 $8\sim 10.5$ 左右的弱碱浸出。碱浸的最佳 $\text{pH}$ 值为 $9\sim 10$ 。所用弱碱可选自氢氧化铵和碱金属氢氧化物。用于碱浸工序的最适宜的弱碱为氢氧化钾。

应用不同的氢氧化物可使最终产品具有所要求的各种不同的性质。在碱浸工序使用氢氧化钾或氢氧化铵所得到的副产品将有高含量的钾或铵，因此适用于作肥料。

碱浸工序比已有工艺过程优越之处在于：由于在其后的溶出工序使用较少量的碱金属氢氧化物，从而可降低操作费用；可减少或避免在其后的处理工序中形成和沉淀出三水合物。

在碱浸工序中氧化焙烧后的矿石与弱碱的接触时间宜取 $5\sim 60$ 分钟，最好是 $25\sim 35$ 分钟左右。

将氧化后的矿石加入处于常压下和处于空气气氛中的弱碱中，最好是加入在超过大气压力下的处于空气气氛中的带搅拌的弱碱中。

弱碱浸出工序的 $pH$ 值是很重要的，因为当 $pH$ 值超过 $10.5$ 时，在碱浸工序会形成、溶解和沉淀出三水合物。这种三水合物很容易溶解于后面的处理工序中，从而会妨害理想的最终产品的形成和分离。一般认为，当 $pH$ 值超过 $10.5$ 时在弱碱浸出工序形成的三水化物的分子式为 $AlOOH \cdot 2H_2O$ 。

然后，矿石用溶剂，最好是水或碱液来浸出。所得矿浆在第一分离工序用常见的方法，如沉降槽、过滤机，带式提取过滤机等进行液固分离。

分离后得到的固体部分用碱金属氢氧化物的混合物来溶出，该混合碱的浓度约为 $300$ 克/升，以 $Na_2CO_3$ 来表示。碱金属氢氧化物最好采用氢氧化钠和氢氧化钾。溶出条件为：常压，温度从 $80^\circ C \sim 110^\circ C$ 左右，溶出时间约 $5$ 分钟到 $2$ 小时。

溶出产物在第二次分离工序以常用的方法，如沉降槽、过滤机等进行分离。分离得到的液体采用加热并添加铝硅酸钠种子的办法进行脱硅。如果这一工序采用在常压下加热，则在 $90^\circ C$ 的温度下至少持续 $1$ 小时。如果采用超过大气压的压力加热，则在 $90^\circ C \sim 200^\circ C$ 的温度下至少持续 $15$ 分钟。加热是在 $0.5 \sim 7$ 大气压力下进行，时间至少需要 $15$ 分钟。

脱除以铝硅酸钠形式沉淀下来的硅渣之后，将所得液体进行冷却以

分解出氢氧化铝结晶，然后再将晶体与液体分离。当溶液进行冷却时应加入氢氧化铝晶种以加速分解的速度和控制氢氧化铝晶体的粒度。

第一次分离工序得到的液体可用真空或冷却结晶法处理以沉淀出硫酸钾。

下面举出本发明的具体例子，但不受此范围的限制。

#### 举 例

把重量约 200 克的明矾石矿装入一个 Vycor 焙烧容器内，把容器放入予热的电炉中，盖上炉盖，把温度升高至  $580^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$  并保温约 60 分钟。在焙烧期间，容器连续不断地旋转，转速为 1 转/分，放出的气体用空气流从容器上吹散开去。

在上述条件下焙烧后，矿石再在 50% 氢和 50% 一氧化碳的气氛中并在约  $580^{\circ}\text{C}$  温度下焙烧约 30 分钟。在还原气氛中焙烧结束时，焙烧室用氮气清洗，然后矿石再在空气气氛中焙烧 30 分钟左右。氧化焙烧后的矿石用足量的氢氧化钾溶液浸出 30 分钟，其时的  $\text{pH}$  值为 9。

碱浸后的矿石与浸出液分离，磨碎至 35 目，然后与水混合，达到含固体 25% 的程度，将此料浆在  $75 \sim 80^{\circ}\text{C}$  下加热并进行机械搅拌，在此温度下保持 1 小时。

水浸浆进行液固分离后，固体部分用苛性碱溶出。所用苛性碱主要是钠和钾的氢氧化物，浓度约为 220 克/升，以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  表示。溶出浆在一个大气压力下煮沸并采用机械搅拌、时间为 1 小时，然后再进行液固分离。

溶出液导入一个分解装置内，它是一个刻度为1立升的量筒，装有浆叶，以便将液体从顶到底地搅拌。分解保持 $55^{\circ}\text{C}$ 的恒温，并以 $125\sim 150$ 转/分的转速不停迴转，搅拌的程度恰好能防止沉降。往分解装置引入溶出液后即开始搅拌，将20克湿晶种（15克干氧化铝）分成小批量加入，直至晶种物料加完为止。然后即不断地进行搅拌分解。试验结束时有52%的可提取氧化铝分解出来，再送去在 $1000^{\circ}\text{C}$ 下焙烧。

陈恒芳译

曲直技校