

铝镁技术报导

氧化铝生产——

一水硬铝石铝土矿的溶出

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八〇年十月

目 录

含一水硬铝石和/或含针铁矿和/或含细粒赤铁矿 的铝土矿的溶出方法	2
铝土矿浸出一加石灰或其他物质	2 7
乌拉尔一水硬铝石——水软铝石铝土矿溶出的 新的试验数据	5 5

含—水硬铝石和/或含针铁矿和/或含细散

赤铁矿的铝土矿的溶出方法

西德专利 2 7 5 4 2 8 9 (1978.6.8 公布)

—匈牙利申请)

本发明系以拜尔法工艺来溶出含—水硬铝石和/或含针铁矿和/或含细散的赤铁矿的铝土矿之方法。

如所周知，从铝土矿中提取的氧化铝含量（氧化铝溶出率）和所形成的赤泥的可分离性对拜尔法的经济性有着根本的影响。用铝酸钠溶液溶出含—水硬铝石的铝土矿时，很难将—水硬铝石中的氧化铝含量（ Al_2O_3 含量）完全溶解，通常只有在较高的溶出温度下，例如，在 $240-260^\circ C$ ，添加生石灰和使溶液的苛性比高于溶解含—水硬铝石的铝土矿所要求的苛性比时，才能够完全溶解。这里所说的苛性比可以解释为存在于溶液中的苛性氧化钠（ Na_2O ）与氧化铝（ Al_2O_3 ）的克分子数之比，而苛性氧化钠含量（ Na_2O 含量）以氧化钠来表示，它是与铝结合并以氢氧化钠（ $NaOH$ ）形式存在于溶液中的钠含量（即 $NaAlO_2 + NaOH$ ）。

在溶出含针铁矿的铝土矿时，不利的因素是，由于晶型相同而不能够把与针铁矿晶格合并一体的铝含量提取出来，而且要把溶出含针铁矿的铝土矿时所形成的赤泥分离出来也是比较困难的。类似的赤泥分离问

题也会在溶出含有细散赤铁矿的铝土矿时发生。上述困难可以通过使针铁矿转化为赤铁矿或者使细散的赤铁矿再结晶的方法而消除。

在溶出含一水硬铝石的铝土矿时，为了促使一水硬铝石溶解，通常广泛采用的方法是添加生石灰（氧化钙）。生石灰一般以固体形式同时与铝土矿碎矿送入研磨设备中。现有一种新的解决办法就是法国专利 No 1 2 8 0 0 0 9 所述的方法，按照该法，所添加的生石灰量为铝土矿干重的 2.5 - 6%，用此方法时，所有经过研磨的物料其粒度均低于 0.04 毫米，其中有 40% 的物料的粒度还低于 0.01 毫米，从而提高了生石灰或者熟石灰的悬浮作用。

有许多关于溶出含针铁矿的铝土矿或者使针铁矿转变为赤铁矿这方面的文献资料。按照美国专利 No 3 7 3 7 5 1 4 所述，在溶出时，为了使针铁矿转化为赤铁矿，目前是使用钙化合物，此时还可以使铝土矿中的钛化合物转变为钛酸钙。然而，这种方法只能用 2 级的方式进行，第一级的温度在 280 - 350℃ 之间，第二级在 200 - 350℃ 之间（原文如此——校注）。

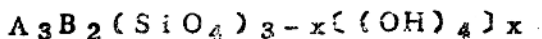
相比之下，即可清楚，上述方法进展较大，即溶出可在第一级中完成，并且温度很低，比如在 230 - 250℃ 之间。这些方法都需要添加能使其针铁矿转化为赤铁矿的催化剂。按照美国专利 No 1 382 980 所述，除氧化钙外，也可使用食盐作为催化剂。按照美国专利 No 3 9 4 4 6 4 8 所述，除氧化钙外，尚可用含硫酸脂的催化剂。在西德专利 No 2 5 5 8 4 1 1 中，使用含 Mg^{+2} - 和 / 或 Mn^{+2} - 和 /

或 Fe^{+2} 离子的化合物与生石灰一同作为催化剂。这些催化剂可大大降低针铁矿转化为赤铁矿时所需的溶出温度或者最短持续时间。

本发明的任务是，消除现行方法的缺点而创造一种完善而又简单的方法，用来溶出含一水硬铝石和/或含针铁矿和/或含细散赤铁矿的铝土矿，并且，所使用的催化剂容易得到而且价廉，它既能加快针铁矿转化为赤铁矿的速度，又能使溶出过程中的一水硬铝石较完全和较迅速地溶解和提高氧化铝溶出率以及改善赤泥的可过滤性。

上述优点，本发明均已达到。

本发明是根据基本相同的反应机理确立的，即在形成一般式的水化石榴石型中间产品的情况下，使针铁矿转化为赤铁矿和使一水硬铝石溶解。



式中：

A表示 Ca^{+2} -和/或 Mg^{+2} -和/或 Mn^{+2} -和/或 Fe^{+2} -离子

B表示 Al^{+3} -和/或 Fe^{+3} -和/或 Cr^{+3} -离子；

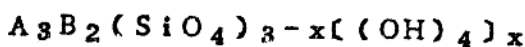
x是0至3。

如果这种中间产品化合物予先已制好，并且将其送入生产过程中去，那么，它将在溶出过程中产生催化作用。相反，在已知方法的生产过程中，水化石榴石型化合物的形成却不是在如此有利的条件下进行，而是会受到阻碍的，也就是说，在已知的拜尔法过程中，在温度低于100

℃时，由于溶出碱液中氧化铝含量高和氧化硅含量低，从而阻止水化石榴石的有利组分的形成，而在温度高于100℃时，所形成的各种钙化合物〔如： $3\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， CaTiO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 〕也会阻止水化石榴石的形成。上述的这几种钙化合物会减少用来转化针铁矿以及溶解一水硬铝石时所需的水化石榴石中间相的数量，或者使这一过程只能在使用较高的石灰过剩量和较高的温度下和在较长的时间内进行。

在生产过程中，水化石榴石中间相的作用在于同针铁矿或者一水硬铝石相互作用，使这一矿物分解，其后由于它有活动的结构，从而可使与水化石榴石合并一体的以3价离子形式存在的铝或铁含量溶解。已溶解的 Fe^{+3} ——离子结晶成为赤铁矿的形式，而 Al^{+3} ——离子则继续进行溶解。组分及形态的已知变化能够影响水化石榴石的性能。

本发明旨在以拜尔法工艺来溶出含一水硬铝石和/或含针铁矿和/或含细散赤铁矿的铝土矿。为了加快溶出过程和提高氧化铝溶出率以及在适当时候使针铁矿转化为赤铁矿，在溶出温度为180—300℃和铝酸钠溶液的浓度为80—300克 Na_2O /升的条件下处理铝土矿时，同样使用一种含有钙和/或 Mg^{+2} ——和/或 Mn^{+2} ——和/或 Fe^{+2} ——离子的添加物，该法的特点是，采用一般式的水化石榴石作为催化剂：



式中:

A表示 $\text{Ca} + 2-$ 和/或 $\text{Mg} + 2-$ 和/或 $\text{Mn} + 2-$ 和/或 $\text{Fe} + 2-$ 离子;

B表示 $\text{Al} + 3-$ 和/或 $\text{Fe} + 3-$ 和/或 $\text{Cr} + 3-$ 离子;

x是0至3,最好是1或2。

添加到生产过程中的水化石榴石催化剂可以单独制取,也可以直接在生产过程中在温度约为 100°C 下制得。但是,在后一种情况下,也要事先添加水化石榴石催化剂,即在溶出前,在温度为 $180-300^{\circ}\text{C}$ 下进行。最好选择第一种方案。

应根据铝土矿的组分和铝土矿中的针铁矿或细散的赤铁矿的结合强度来添加水化石榴石催化剂。

本发明方法乃系技术上的一项重大改进,采用本方法,在使用仅以生石灰制成的新的水化石榴石催化剂的情况下,即可使针铁矿转化为赤铁矿,又可较完全地和较迅速地溶解一水硬铝石,而工艺流程也无需作重大改变。

本发明所使用的水化石榴石催化剂的效果已达到甚至在一般情况下已超过迄今认为是最好的催化剂的效果。在实践中,与其它已知方法相比,该法具有简单和耗费低的优点。从其它催化剂材料的购买,运输等诸如此类的事情来看,使用本发明的水化石榴石催化剂可以降低生产成本。本发明所使用的水化石榴石催化剂可在为确保石灰的相应的反应能力所必不可少的石灰溶解过程中制得,也就是说并不增加特殊的生产过

程。特别是与用生石灰作为添加物的已知方法相比，本发明方法的另一优点是，溶出后的苛性比能够减少约 0.1，这样，根据溶出碱液容积而称入的铝土矿量可增加 10 - 15%，并且也可相应减少与溶出有关的费用开支。

水化石榴石催化剂的使用量最好为铝土矿干重的 5 - 20 重量%。

此外，最好是使用 A 至少为大部分 Ca^{+2} - 离子的物料来作为水化石榴石催化剂。

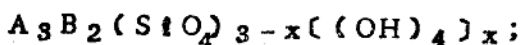
使用 A 为 Ca^{+2} - 离子和 B 为 Al^{+3} - 离子和部分 Fe^{+3} - 离子的物料来作为水化石榴石催化剂特别有利。

本发明所使用的水化石榴石催化剂在有氧化钙和含氧化钙的化合物存在的情况下也会发挥它的有利的作用。

根据本发明方法的一个有利的方案是使用通过分解赤泥和熟石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 而制得的物料作为水化石榴石催化剂。从现有氧化铝厂的赤泥中按每克分子氧化硅使用 3 - 4 克分子氧化钙（以生石灰形式）就能制得水化石榴石催化剂。在溶出时引入处理赤泥所得的产品是一项惊人的措施，因为只有通过水化石榴石的惊人的催化剂作用，才可证明以前被视作废渣的含水化石榴石的赤泥返回使用是有根据的。

在水化石榴石催化剂是一种含铁的水化石榴石催化剂的情况下，也能够溶解生石灰时制得这种催化剂。因此，按照本发明方法的另一有利的方案，就是用铝酸钠溶液（比如溶出碱液）来溶解生石灰（ CaO ）制取水化石榴石催化剂，同时还要添加占生石灰 20 - 100 重量%的

赤泥。在此情况下，由于溶液中的较高的苛性比，因而形成一种含铁的，能够发挥特别有利的催化作用的水化石榴石。它的一般式是



式中：

A表示 Ca^{+2} - 离子；

B表示 Al^{+3} - 离子和部分 Fe^{+3} - 离子；

x是0至3，最好是1或2。

按照本发明方法的另一适当的方案，是用铝酸钠溶液（比如溶出碱液）来溶解生石灰制取水化石榴石催化剂，同时还要添加占生石灰20 - 200重量%取自要处理的已磨碎的铝土矿。

根据最后所述的本发明实施方案的一个变通方案，是用脱硅设备来的（原文如此—校注）溶出碱液来溶解生石灰和溶出铝土矿的脱硅矿泥而制得水化石榴石催化剂。矿泥的用量是以其固体物料含量占生石灰的20 - 200重量%即可。

在后两种情况下，铝土矿中的高岭石组分在温度为90 - 100℃时溶解，并且借助于氢氧化钙而形成一种具有相应组成和良好的催化作用的水化石榴石。

由 Fe^{+3} - 离子来代替部分的 Al^{+3} - 离子可以通过使生石灰与赤泥或铝土矿的重量比为1 : 1至5 : 1来保证。如前所述，含有 Fe^{+3} - 离子的水化石榴石具有特别有利于催化过程的性能。在这种情况下，所存在的 Fe^{+3} - 离子可取代10 - 50%的铝离子。这样

制得的催化剂最好添加到要研磨的铝土矿碎矿中。

按照本发明也可使用一种在脱硅过程中制得的水化石榴石催化剂。因此，按照本发明方法的另一方案，是在溶出前的脱硅过程中以下述方法制得水化石榴石催化剂：为了溶解高岭石或者分离含水硅铝酸钠，将已溶解在铝酸钠溶液中的熟石灰添加到要在溶出碱液中溶出的铝土矿的碎矿中，这种碎矿最好保持在大约 100°C 左右，在这种催化剂中，已溶的二氧化硅的含量可达到最高值。这样，在生产过程中就能够制得具有良好效果的含铁的水化石榴石催化剂。从实践的观点出发，该法与其它已知的方法相比，其优点是，所使用的生石灰不是以固体形式添加，而是事先在碱液中溶解并在必要时通过机械处理使其活化以制取水化石榴石而后添加的。

按照本发明方法还有另一个相应的方案，就是同时还添加 1 或较多 Mg^{+2} - 离子和 / 或 Mn^{+2} - 离子和 / 或 Fe^{+2} - 离子的化合物和 / 或矿石而制得水化石榴石催化剂。这样，在制取水化石榴石时，为了改变水化石榴石的组分，同时可以添加煅烧白云石和含有 Fe^{+2} - 或者 Mn^{+2} - 离子的化合物或矿石。最好使用数量为氧化钙重量的 15 - 35 重量% 的 Mg^{+2} - 离子、 Mn^{+2} - 离子或者 Fe^{+2} - 离子。

列举下例来进一步说明本发明，但在理解上不受这些例子的限制。

例 1

下表所列系匈牙利(哈利姆巴)铝土矿的组成。

表 1

化学组成，	重量%	矿物组成，	重量%
Fe_2O_3	22.7	Al_2O_3 在一水软铝石中	34.5
Al_2O_3	51.3	Al_2O_3 在三水铝石中	11.2
SiO_2	5.7	Al_2O_3 在一水硬铝石中	微量
TiO_2	2.9	Al_2O_3 在高岭石中	4.6
CaO	0.6	Al_2O_3 在针铁矿中	0.4
MgO	0.3	Al_2O_3 在赤铁矿中	0.3
灼减	16.2	SiO_2 在高岭石中	5.6
		SiO_2 在石英石中	0.1
		Fe_2O_3 在赤铁矿中	18.6
		Fe_2O_3 在针铁矿中	4.1
		TiO_2 在金红石中	0.9
		TiO_2 在锐钛矿中	2.0

这种铝土矿在 240°C 时，一小时后即被溶解。溶出碱液的苛性氧化钠含量为 225 克/升 Na_2O_k ，苛性比为 3.4。溶出后，溶出碱液的苛性比降到 1.32。这一试验的结果示于附图 中。在其纵座标上示出以百分数表示的针铁矿转化为赤铁矿的效率，在横座标上示出

以重量百分数表示的赤泥的CaO—含量。曲线1表示按本发明方法使用事先从赤泥中制取的水化石榴石催化剂的溶出结果。用作催化剂的水化石榴石的组分列于表2中。

表2

Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	灼减	CaO	Na ₂ O
28.8	13.7	10.6	4.0	15.7	22.1	2.9
重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%

曲线2表示按现行方法使用生石灰(氧化钙)+5克/升硫酸钠的溶出结果以作比较。

将两种试验曲线加以比较即可得知：在使用本发明方法的水化石榴石催化剂时，以氧化钙来表示的有效物料量能够减少到按现行方法所用量的50至60%（只用4—5重量%来代替8—9重量%）。

在两种试验时所得到的赤泥组成和氧化钙的溶出率列于表3中。

表3

添 加 物	赤泥的组成，重量%						灼 减	Al ₂ O ₃ 溶出率
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O		
水化石榴石	47.2	13.2	12.0	5.7	4.7	7.9	5.2	87.6%
CaO + Na ₂ SO ₄	47.3	14.6	11.9	5.6	5.1	7.6	7.4	86.4%

从表 3 中得知，就氧化铁的溶出率而言，本发明方法也比现行方法高。

例 2

仍以例 1 中所使用的铝土矿作为原料，但溶出则是在 235℃ 时，通过不断地添加水化石榴石或者生石灰（氧化钙）+ 5 克/升硫酸钠而进行的，水化石榴石催化剂是溶解生石灰时，比如用稀释碱液，从赤泥中制得的，而且生石灰的重量与赤泥的干重之比为 1 : 1。这样制得的催化剂的化学组成列于表 4 中。

表 4

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	烧损
12.6	18.2	4.8	1.8	55.6	2.1	22.5
重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%

针铁矿转化成赤铁矿的效率已被证明为溶出持续时间的函数。其结果示于附图 2 上。在它的纵座标上示出以百分数表示的针铁矿转化成赤铁矿的效率。在它的横座标上示出以分钟表示的溶出持续时间。曲线 4 表示使用本发明方法的水化石榴石催化剂的溶出结果，也就是水化石榴石催化剂的效率，曲线 3 表示按照现行方法作为比较试验而使用氧化钙 + 5 克/升硫酸钠的溶出结果。根据这些曲线得知，使用本发明方法的水化石榴石催化剂时，尽管在前一种情况下所形成赤泥的氧化钙含量（5.2 重量%）低于按照现行方法的后一种情况时所形成赤泥的氧化

钙含量(6.3重量%),但是在前一种情况中,针铁矿转化为赤铁矿在40分钟内具有良好的效率,而在后一种情况中,转化程度则恰好相反,亦即在比较试验中,转化效率之低达到可能被忽视的地步。

在进行两种试验时所得到的赤泥的组成和氧化铝的溶出率列于表5中。

表5

添加料	赤泥的组成, 重量%							氧化铝
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O	烧损	溶出率%
水石榴石	44.1	13.7	12.1	5.3	5.2	7.4	5.9	86.3
CaO + Na ₂ SO ₄	43.4	14.6	11.8	5.4	6.4	7.5	8.0	85.1

从表5中得知,在按照本发明方法进行试验时,由于针铁矿转化为赤铁矿,溶出时氧化铝溶出率比按照现行方法而进行的比较试验时所得到的氧化铝溶出率高1.2%。另外,在前一种情况中,赤泥的可沉降性比在后一种情况中高2.8%,即沉降设备的能力提高这一百分率。按照本发明,沉降效率显著改善的结果,不仅使针铁矿转化为赤铁矿,而且还使铝土矿的赤铁矿含量再结晶。

例3

表6所示系具有较高针铁矿含量的匈牙利伊斯特圣捷尔吉铝土矿的组成。

表6

化学组成, 重量%		矿物组成, 重量%	
Fe_2O_3	18.8	Al_2O_3	在三水铝石中 12.8
Al_2O_3	49.6	Al_2O_3	在一水软铝石中 26.1
SiO_2	8.2	Al_2O_3	在一水硬铝石中 0.4
TiO_2	2.4	Al_2O_3	在针铁矿中 0.8
CaO	1.7	Al_2O_3	在赤铁矿中 0.6
MnO	0.9	Al_2O_3	在高岭石中 8.9
		Fe_2O_3	在赤铁矿中 12.8
		Fe_2O_3	在针铁矿中 6.0
		TiO_2	在锐钛矿中 1.8
		TiO_2	在金红石中 0.6
		CaO	在方解石中 0.4
		CaO	在白云石中 1.3

这种铝土矿在2350下添加水化石榴石催化剂或氧化钙+5克/升硫酸钠即被溶解。可采用投下述方法制得的水化石榴石作为水化石榴石催化剂：溶解生石灰，而且用苛性氧化钠含量为140克/升 Na_2O 和苛性比为3.5的铝酸钠溶液来处理其重量比为1:1的生石灰（氧化钙）与赤泥的混合物即可制得。这样制得的水化石榴石的化学组成列于表7。

表7

Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Na_2O	灼减
12.6	18.2	4.2	1.8	35.0	2.1	22.1
重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%	重量%

在水化石榴石的晶格中有10%的 Al^{+3} 离子为 Fe^{+3} 离子所取代。以这样数量的催化剂添加到要进行溶出的铝土矿中，在溶出后，所形成赤泥的钙含量约为8重量%。按照现行方法而进行的比较试验也是采用含有等数量的生石灰（氧化钙）和5克/升硫酸钠的溶出碱液。溶出碱液的组成与例1例2完全相同。

这些结果系以针铁矿转化为赤铁矿的效率作为溶出持续时间的函数而示于附图3中。附图3的纵座标上示出以百分数表示的针铁矿转化为赤铁矿的效率，横座标示出以分钟表示的溶出持续时间。曲线6表示按照本发明方法在使用水化石榴石催化剂的情况下的溶出结果，曲线5表示在使用氧化钙+5克/升硫酸钠的情况下的比较试验的溶出结果。根据这些曲线来看，使用水化石榴石催化剂在30分钟内针铁矿转化为赤铁矿多于80%（曲线6），而在比较试验中，在同样的时间内，针铁矿转化为赤铁矿仅达到40%左右（曲线5）。

在两种试验中所得的赤泥组成和氧化铝溶出率列于表8中。

表 8

添加物	赤泥的组成, 重量%						Al ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	灼减	溶出率, %
水化石榴石	36.0	16.5	16.1	4.6	7.8	7.2	82.7
CaO + Na ₂ SO ₄	35.8	18.7	15.8	4.4	8.0	9.1	80.2

从表 8 中得知, 按照本发明方法试验时, 在水化石榴石催化剂的作用下, 氧化铝溶出率比按现行方法进行的比较试验时的氧化铝溶出率尚高 2.5%。与没有使用添加剂的相应的溶出比较, 在两种情况中, 苛性钠的损耗同样都减少 1.1 重量%。由于针铁矿转化为赤铁矿和赤铁矿晶体扩大, 赤泥的可沉降性提高 3.5%。事实表明, 两种赤泥样品的比表面分别为 8.6 米²/克 (按照本发明的试验) 和 18.1 米²/克 (比较试验)。

例 4

以牙买加的铝土矿为原料, 其组成列于表 9 中。

表 9

化学组成,	重量%	矿物组成,	重量%
Al ₂ O ₃	48.2	Al ₂ O ₃ 在三水铝石中	42.2
Fe ₂ O ₃	19.7	Al ₂ O ₃ 在针铁矿中	0.5