

分类号 \_\_\_\_\_

密级 \_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号 \_\_\_\_\_

中 南 大 学

CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

# 硕 士 学 位 论 文

论 文 题 目 几种单体矿物在铝酸钠溶液中的  
反应行为研究

学 科 、 专 业 冶金物理化学

研 究 生 姓 名 殷振国

导 师 姓 名 陈启元教授

副 导 师 姓 名 赵清杰教授级高工

## 摘要

目前，我国铝土矿资源富矿资源已显匮乏，必须对铝硅比较低的低品位铝土矿资源进行开发利用，然而对铝硅比低的铝土矿，很难用经济的拜耳法工艺生产氧化铝。

本文在接近工业生产的条件下，系统地对不同单体矿物在铝酸钠溶液中的反应行为进行了研究。通过实验，主要得出如下结论：

1. 纯高岭石单体矿的结晶度好，层间氢键增强，需要较高的反应温度。高岭石在铝酸钠溶液中反应生成的产物主要是碳酸盐方钠石——黝方石，而在 NaOH 溶液中的反应主要是碱性方钠石，碱性方钠石在一定条件下会向碳酸盐方钠石转变，添加石灰能有效促进高岭石在铝酸钠溶液中的反应，使方钠石向钙水化石榴石转变。

2. 伊利石与铝酸钠溶液的反应受温度的影响较大。180℃伊利石在铝酸钠溶液中缓慢反应，当温度升至 200℃以上时，伊利石的反应速率显著加快，结疤的可能性增大，在温度超过 240℃时，伊利石在几分钟内便可完全反应。伊利石在铝酸钠溶液中反应生成碳酸盐方钠石——黝方石。添加石灰能有效促进伊利石的反应，加入石灰促使方钠石向更容易析出的钙水化石榴石转化。

3. 叶蜡石在 140℃左右开始在铝酸钠溶液中反应，在 170℃反应速率急剧加快，超过 170℃时，会产生大量结疤，在 180℃以上，反应 10min 基本上反应完全。添加石灰后，可以有效促进叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应，当  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 3 时，叶蜡石在铝酸钠溶液中反应最快，添加石灰后方钠石含量减少，钙水化石榴石含量增加。

4. 由于各单体矿物在铝酸钠溶液中反应温度不同，所以形成的硅渣晶体形貌有所不同，低温下，主要呈雪花状，高温下会形成较完整的六方柱晶体；加入石灰后，形成的钙水化石榴石比碳酸盐方钠石更加致密，会给结疤清除增加难度。

5.  $\text{TiO}_2$  会阻止一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出，加入石灰能显著改善一水硬铝石的溶出性能，当一水硬铝石中含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  时，赤泥中主要物相为铁水化石榴石以及钛酸钙。

**关键词：**高岭石，伊利石，叶蜡石，一水硬铝石，石灰，铝酸钠溶液

## ABSTRACT

Nowadays , the diaspore with high alumina level is lacked respectively. And the diaspore with lower A/S ratio must be exploited. However, these diaspore cannot be processed economically by the Bayer Process.

The digestion process of some minerals of silicon were studied on about the same conditions as the practical production. The conclusions were made as follows:

1. Pure kaolinite has a good crystal structure with strong hydrogen bonds between the layers. Higher desilication temperature(over 95°C) is necessary. It reacts with sodium aluminate to form noselite, when it reacts with sodium hydroxide, the product is mainly hydroxyl sodalite. So the hydroxyl sodalite can transform into noselite under certain conditions. If CaO is added, kaolinite will be quickly dissolved in sodium aluminate solution, and the sodalite will transform into calcium hydrogarnet.

2. The temperature has an obvious effect on the reaction of illite with sodium aluminate. When the temperature reaches 180°C, illite begins to react with the sodium aluminate. When it reaches 200°C, the reacting rate of illite will be accelerated remarkably. When it overreaches 240°C, the reaction will be finished in a few minutes.

3. Pyrophyllite begins to react at 140°C in sodium aluminate solution, and at 170°C, the reacting rate increases quickly. So, when the temperature exceeds 170°C, much scale will be formed. If the temperature is over 180°C, pyrophyllite will react completely in less than 10 minutes. CaO can promote the reaction. When the molar ratio of CaO to SiO<sub>2</sub> equals to 3, the hydrogarnet has the least solubility. As a result, pyrophyllite will react more quickly.

4. As minerals of silicon have their own reacting temperatures in sodium aluminate solution, the alumino silicates formed have different crystal morphology. At lower temperature, the alumino silicates show up as snowy, and at higher temperature, they form intact hexagonal cylindrical crystals. With the addition of CaO, the crystal of hydrogarnet

is denser than alumino silicates, which will increase the difficulty of scale cleaning.

5.  $\text{TiO}_2$  prevents seriously diaspore from digesting in sodium aluminate solution. The addition of  $\text{CaO}$  can accelerate the digestion process remarkably. The red mud contains mainly iron hydrogarnet and calcium titanate.

KEY WORDS: kaollinite, illite, pyrophyllite, diaspore, lime, sodium aluminate

# 目 录

第一章 文献综述 .....	1
1.1 铝土矿资源概述 .....	1
1.1.1 铝土矿矿石类型 .....	2
1.1.2 铝土矿铝硅比 .....	2
1.2 我国铝土矿资源的特点 .....	3
1.3 拜耳法的原理和基本流程 .....	4
1.3.1 拜耳法的原理 .....	4
1.3.2 拜耳法的基本流程 .....	5
1.4 拜耳法铝土矿的溶出过程 .....	7
1.4.1 溶出过程的机理 .....	7
1.4.2 溶出过程的强化 .....	8
1.4.3 拜耳法管道化溶出技术 .....	9
1.5 硅钛矿物在溶出过程中的反应行为 .....	12
1.5.1 硅矿物在溶出过程中的反应 .....	13
1.5.2 钛矿物在溶出过程中的反应 .....	14
1.6 结语 .....	16
1.7 本实验的研究目的及意义 .....	17
第二章 高岭石在铝酸钠溶液中的反应 .....	19
2.1 高岭石的物化性质 .....	19
2.1.1 高岭石的晶体结构 .....	19
2.1.2 高岭石在铝酸钠溶液中的反应 .....	20
2.2 样品分析 .....	20
2.3 实验部分 .....	23
2.3.1 实验方法 .....	23
2.3.2 反应时间对高岭石在铝酸钠溶液中反应率的影响 .....	24
2.3.3 高岭石和 NaOH 的反应 .....	27
2.3.4 温度对高岭石在铝酸钠溶液中反应率的影响 .....	28
2.3.5 石灰添加量的影响 .....	30
2.4 小结 .....	31
第三章 伊利石在铝酸钠溶液中的反应 .....	32
3.1 伊利石的物化性质 .....	32
3.1.1 伊利石的晶体结构 .....	32
3.1.2 伊利石在铝酸钠溶液中的反应 .....	32

3.2 样品分析 .....	33
3.3 实验部分 .....	35
3.3.1 铝酸钠溶液苛性碱浓度对伊利石反应率的影响 .....	36
3.3.2 温度对伊利石在铝酸钠溶液中反应率的影响 .....	36
3.3.3 粒度对伊利石在铝酸钠溶液中反应率的影响 .....	38
3.3.4 石灰添加量的影响 .....	39
3.3.5 硅渣的形貌分析 .....	41
3.4 小结 .....	42
第四章 叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应 .....	43
4.1 叶蜡石的物化性质 .....	43
4.1.1 叶蜡石的晶体结构 .....	43
4.1.2 叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应 .....	43
4.2 样品分析 .....	44
4.3 实验部分 .....	46
4.3.1 温度对叶蜡石在铝酸钠溶液中反应率的影响 .....	47
4.3.2 温度对溶液中 $\text{SiO}_2$ 浓度的影响 .....	47
4.3.3 石灰添加量的影响 .....	48
4.3.4 硅渣的物相分析 .....	49
4.3.5 硅渣的形貌分析 .....	50
4.4 小结 .....	52
第五章 一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出 .....	53
5.1 一水硬铝石的物化性质 .....	53
5.1.1 一水硬铝石的晶体结构 .....	53
5.1.2 一水硬铝石在铝酸钠溶液中溶出的动力学研究 .....	54
5.2 样品分析 .....	55
5.3 实验部分 .....	57
5.3.1 温度和氧化钙对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出率的影响 .....	58
5.3.2 溶出赤泥的物相分析 .....	59
5.3.3 赤泥的形貌分析 .....	60
5.3.4 溶出机理探讨 .....	61
5.4 小结 .....	63
第六章 结论 .....	64
参考文献 .....	66
致谢 .....	71
攻读学位期间主要研究成果 .....	72

## 第一章 文献综述

### 1.1 铝土矿资源概述

铝在地壳中的平均含量为 8.7%，仅次于氧和硅而居于第三位，在金属元素中位居第一。铝的化学性质活泼，在自然界仅以化合态存在。地壳中的含铝矿物约有 250 种，其中含 40% 是各种铝酸盐。

铝矿物极少以纯的状态构成工业矿床，都是与各种脉石矿物共生在一起的。最重要的铝矿资源是铝土矿，其次是明矾石、霞石、粘土等。世界上 95% 以上的氧化铝是用铝土矿为原料生产的。铝土矿是一种主要由三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石组成的矿石。依据上述矿物的含量将铝土矿划分为三水铝石型、一水软铝石型、一水软铝石——一水硬铝石型等，有的—水硬铝石型铝土矿中还含有少量刚玉。

铝土矿的外观（颜色、结构）和物理化学性质（比重、硬度及可溶性等）变化很大，视其矿物组成和化学成分不同而异。有的铝土矿很坚硬，有的则松软如土。结构有土状、致密状与豆瓣状。铝土矿一般含铁高的成红色，铁低的呈灰白色。

铝土矿矿床按其成因可分为红土型、岩溶性和齐喀温型三种主要的地质类型。红土型铝土矿是硅酸盐岩石在当地风化生成的，全世界一些主要的铝土矿矿床都是红土型的。全球的铝土矿储量分布很不均匀，除地中海这个较小的矿带外，其余大型的铝土矿矿带都位于热带及亚热带地区。从世界范围看，铝土矿大多可以露天开采，大部分红土型铝土矿（多数是红土型铝土矿）采出后需要通过洗矿以除去其中富含活性硅矿物的细粒部分来提高它的品位。

目前探明的世界铝土矿储量已近 400 亿吨，此外尚有 230~300 亿吨的远景储量，按世界铝土矿产量计算，静态保证开采年限在 200 年以上。据美国地质调查局估计，2001 年世界铝土矿资源量约为 550~750 亿吨，工业发达国家和金属铝的生产、消费大国的铝土矿储量一般的都不多。根据 1988 年有关资料，储量在 10 亿吨以上的国家有几内亚、澳大利亚、巴西、越南、印度、牙买加、印度尼西亚、委内瑞拉及喀麦隆，其中几内亚和澳大利亚的储量都在 80 亿吨以上。1990 年全世界铝土矿产量约 1.2 亿吨，其中 80~90% 用于氧化铝生产，截至 2001 年底，世界氧化铝生产能力为 6100 万吨/年。

铝土矿的质量取决于其中氧化铝存在的矿物形态和有害杂质含量。不同类型的氧化铝及其水合物的化学活性，即其可溶性差别很大。溶出以后各湿法工序的

技术经济指标也因而受到不同程度的影响<sup>[1]</sup>。

### 1.1.1 铝土矿矿石类型

铝土矿是生产氧化铝的主要原料，其含铝矿物主要为一水铝石(一水软铝石或一水硬铝石)或三水铝石。因此,根据含铝矿物的不同,把铝土矿分为三水铝石型、一水软铝石型、一水硬铝石型以及混合型 4 类。铝土矿的分类及各自的主要性质见表 1—1。

铝土矿资源中,三水铝石型和一水软铝石——三水铝石混合型铝土矿合计占世界总储量的 90%以上。国外铝土矿主要属三水铝石型或一水软铝石——三水铝石混合型,而我国的铝土矿资源主要属一水硬铝石型。

表 1—1 铝土矿的类型及其主要性质<sup>[2]</sup>

铝土矿类型	三水铝石	一水软铝石	一水硬铝石
化学分子式	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
氧化铝含量(质量分数)/%	65.35	84.98	84.98
化合水含量(质量分数)/%	34.65	15.02	15.02
晶系	单斜晶系	斜方晶系	斜方晶系
莫氏硬度	2.3~3.5	3.5~5	6.5~7
密度/(kg·L <sup>-1</sup> )	2.3~2.4	3.01~3.06	3.3~3.5

### 1.1.2 铝土矿铝硅比

由于氧化硅是一种酸性氧化物,能溶解于强碱性溶液中,因此在碱法生产氧化铝工艺中,特别是拜耳法生产工艺中,氧化硅是很有害的杂质。 $\text{SiO}_2$  的含量直接关系到氧化铝生产的成本、原料消耗、能量消耗、氧化铝回收率等主要经济指标。 $\text{SiO}_2$  含量低,氧化铝生产成本低,原料、能量消耗也低,氧化铝回收率高。 $\text{SiO}_2$  含量的高低是衡量铝土矿质量好坏的主要指标之一,在氧化铝生产上,通常采用铝硅比(A/S)来衡量铝土矿质量的好坏。

$$\text{A/S} = (\text{矿石中 } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ 的质量}) / (\text{矿石中 } \text{SiO}_2 \text{ 的质量})$$

目前工业生产氧化铝要求铝硅比不低于 3.0~3.5。按化学成分划分的铝土矿工业品级见我国现行使用的铝土矿质量标准(GB—3497—83)<sup>[2]</sup>。

## 1.2 我国铝土矿资源的特点

我国铝土矿资源较为丰富,居世界第四位,其资源特点有以下一些主要特点:

(1)矿石类型主要为一水硬铝石型,分布比较集中。我国铝土矿资源中一水硬铝石型铝土矿要占98%以上,主要分布于山西、河南、广西、贵州、山东及四川、云南等7省区。其中沉积型铝土矿占总储量的89.9%,堆积型铝土矿占总储量的8.5%,其余1.6%基本上属于红土型铝土矿。

(2)我国的一水硬铝石型铝土矿中,大多数一水硬铝石呈均匀分布,只有少数呈微粒集合体产出;有一水硬铝石则构成鲕粒或同高岭石等铝硅酸盐矿物一起构成多层次鲕粒;还有一部分呈胶质或隐晶质出现,一水硬铝石的嵌布粒度一般为5~10 $\mu\text{m}$ 。

(3)铝土矿中矿物种类多,组成复杂,矿物嵌布粒度较细。除主要含一水硬铝石外,还含有其他一些杂质矿物,如含硅矿物高岭石、叶蜡石、伊利石、石英、绿泥石等,含铁矿物赤铁矿、褐铁矿、水赤铁矿等,含钛矿物锐钛矿、金红石等。此外,我国铝土矿组成的复杂性还表现在一水硬铝石与主要含硅矿物之间的嵌布关系复杂,一水硬铝石常与高岭石、叶蜡石和伊利石等含硅矿物彼此紧密镶嵌,解离较难。

(4)与国外铝土矿相比,我国铝土矿明显具有高铝、高硅、低铁的特点。虽然,我国的铝土矿中的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量比较高,但是由于矿石中同时含有较高的 $\text{SiO}_2$ ,因此矿石的铝硅比总体较低。约占我国铝土矿总储量96%的山西、河南、广西、贵州、山东及四川、云南等7省区的255个矿区中,铝土矿平均品位(质量分数)为: $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,61.99%; $\text{SiO}_2$ ,10.4%; $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,7.73%。矿石的平均铝硅比仅5.96。而在全国307个铝土矿矿区中,据统计,铝硅比大于10的矿区只有7个,储量仅占6.97%,有近一半储量铝土矿的铝硅比为4~6(表1—2)。

表1—2 我国不同铝硅比值的铝土矿矿区数及储量比例<sup>[2]</sup>

铝硅比	<4	4~6	6~7	7~9	9~10	>10	合计
矿区个数	75	145	36	36	8	7	307
储量比例/%	7.42	48.59	10.94	14.63	11.65	6.97	100

与三水铝石,一水软铝石相比,一水硬铝石的溶出需要较高的温度,压力和苛性比条件;加上因矿石的铝硅比低,以这种矿石作为拜耳法生产氧化铝的原料时,经济效益差。因此,难溶、高硅、低铝硅比的铝土矿资源特点,在很大程度上影响了我国氧化铝工业,乃至整个铝工业的发展<sup>[3]</sup>。

## 1.3 拜耳法的原理和基本流程

### 1.3.1 拜耳法的原理

所谓拜耳法是因为它是由 K.J. 拜耳在 1889~1892 年提出而得名的。一百年来它已经有了许多改进，但仍然习惯地沿用着拜耳法这个名称。拜耳法用在处理低硅铝土矿，特别是用在处理三水铝石型铝土矿时，流程简单，作业方便，产品质量高，其经济效果远非其它方法所能比。目前全世界生产的氧化铝和氢氧化铝，有 90% 以上是用拜耳法生产的。

拜耳法包括两个主要过程，也就是拜耳法提出的两项专利。一项是他发现  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  摩尔比为 1.8 的铝酸钠溶液在常温下，只要添加氢氧化铝作为晶种，不断搅拌，溶液中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  便可以呈氢氧化铝徐徐析出，直到其中  $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比提高到 6 为止。这也就是铝酸钠溶液的晶种分解过程。另一项是他发现，已经析出了大部分氢氧化铝的溶液，在加热时，又可以溶出铝土矿中的氧化铝水合物，这也就是利用种分母液溶出铝土矿的过程。交替使用这两个过程就能够一批批地处理铝土矿，从中得出纯的氢氧化铝产品，构成所谓拜耳法循环。

拜耳法的实质就是下一反应在不同条件下的交替进行：



拜耳法的实质也可以从  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  系的拜耳法循环图得到了解，如图 1—1 所示，用来溶出铝土矿中氧化铝水合物的铝酸钠溶液（即循环母液）的成分相当于图 1—1 中 A 点。它在高温（在此为 200℃）下是未饱和的，具有溶解氧化铝水合物的能力。在溶出过程中，如果不考虑矿石中杂质造成的  $\text{Na}_2\text{O}$  损失，溶液的成分应该沿着 A 点与  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （在溶出一水铝石矿时）或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （在溶出三水铝石矿时）的图形点的连线变化，直到饱和为止。溶出液的最终成分在理论上可以达到这条线与溶解度等温线的交点。在实际的生产过程中，由于溶解时间的限制，溶出过程在此之前 B 点便告结束，B 点就是溶出后溶液的成分。为了从其中析出氢氧化铝，必须降低它的稳定性，为此加入赤泥洗液将其稀释。由于溶液中  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的浓度同时降低，故其成分由 B 点沿等分子比线改变为 C 点。在分离泥渣后，降低温度（如降低为 60℃），使溶液的过饱和度进一步提高，往其中加入氢氧化铝晶种便发生分解反应，析出氢氧化铝。在分解过程中溶液成分沿着 C 点与  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的图形点的连线变化。如果溶液在分解过程和最后冷却到 30℃，种分母液的成分在理论上可以达到联线与 30℃ 等温线的交点。在实际生产过程中，也由于时间的限制，分解过程是在溶液成分变为 D 点，即其中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  仍然过饱和的情况下结束的。如果 D 点的分子比与 A 点相同，那么通过蒸发，溶液成分又可以恢复到 A 点。由此可见，A 点成分的溶液

经过这样一次作业循环，便可以由矿石提取出一批氢氧化铝，而其成分仍不发生改变。图中 AB、BC、CD 和 DA 线表示溶液成分在各个作业过程中的变化。分别称为溶出线、稀释线、分解线和蒸发线。它们正好组成一个封闭四边形，即构成一个循环过程。实际的生产过程与上述理想过程当然有差别。主要存在着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  的化学损失和机械损失，溶出时有蒸汽冷凝水使溶液稀释，而添加的晶种又往往带入母液使溶液的分子比有所提高，因而各个线段都会偏离图中所示位置。在每一次作业循环之后，必须补充所损失的碱，母液才能恢复到循环开始的 A 点成分。

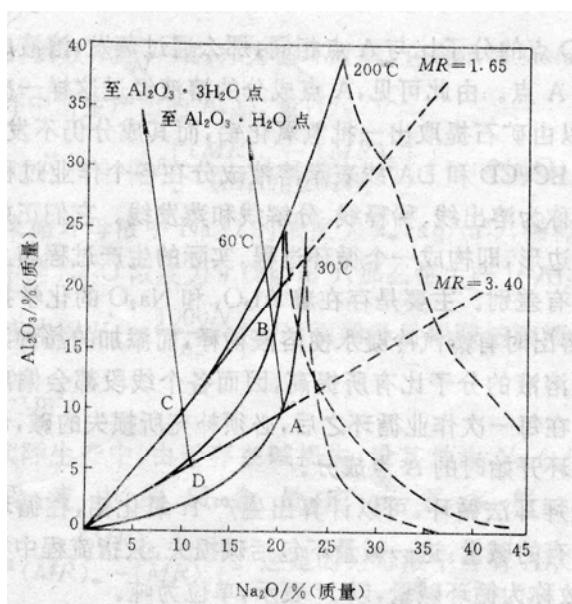


图 1—1  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  系中的拜耳法循环图<sup>[4]</sup>

### 1.3.2 拜耳法的基本流程

拜耳法的基本工艺流程如图 1—2 所示。每个工厂由于条件不同，可能采用的工艺流程会稍有不同，但原则上它们没有本质的区别。

从拜耳法生产的基本工艺流程，我们可以把整个生产过程大致分为如下主要的生产工序：原矿浆制备、高压溶出、溶出矿浆的稀释及赤泥的分离和洗涤、晶种分解、氢氧化铝分级与洗涤、氢氧化铝焙烧、母液蒸发及碳酸钠的苛化等。

碳酸钠是由于铝土矿及石灰（因为石灰石煅烧不完全）所含的  $\text{CO}_2$  以及空气中的  $\text{CO}_2$  与高浓度铝酸钠碱溶液反应而生成的。这一反应过程称之为反苛性化作用，生成的碳酸钠溶解在溶液中。当溶液蒸发时， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度超过了溶解度，便以  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的形态结晶析出。碳酸钠溶液不能溶解氧化铝水合物，必须将它转化为  $\text{NaOH}$ 。通常是加入石灰乳与碳酸钠溶液反应，使之转化为  $\text{NaOH}$  溶液。

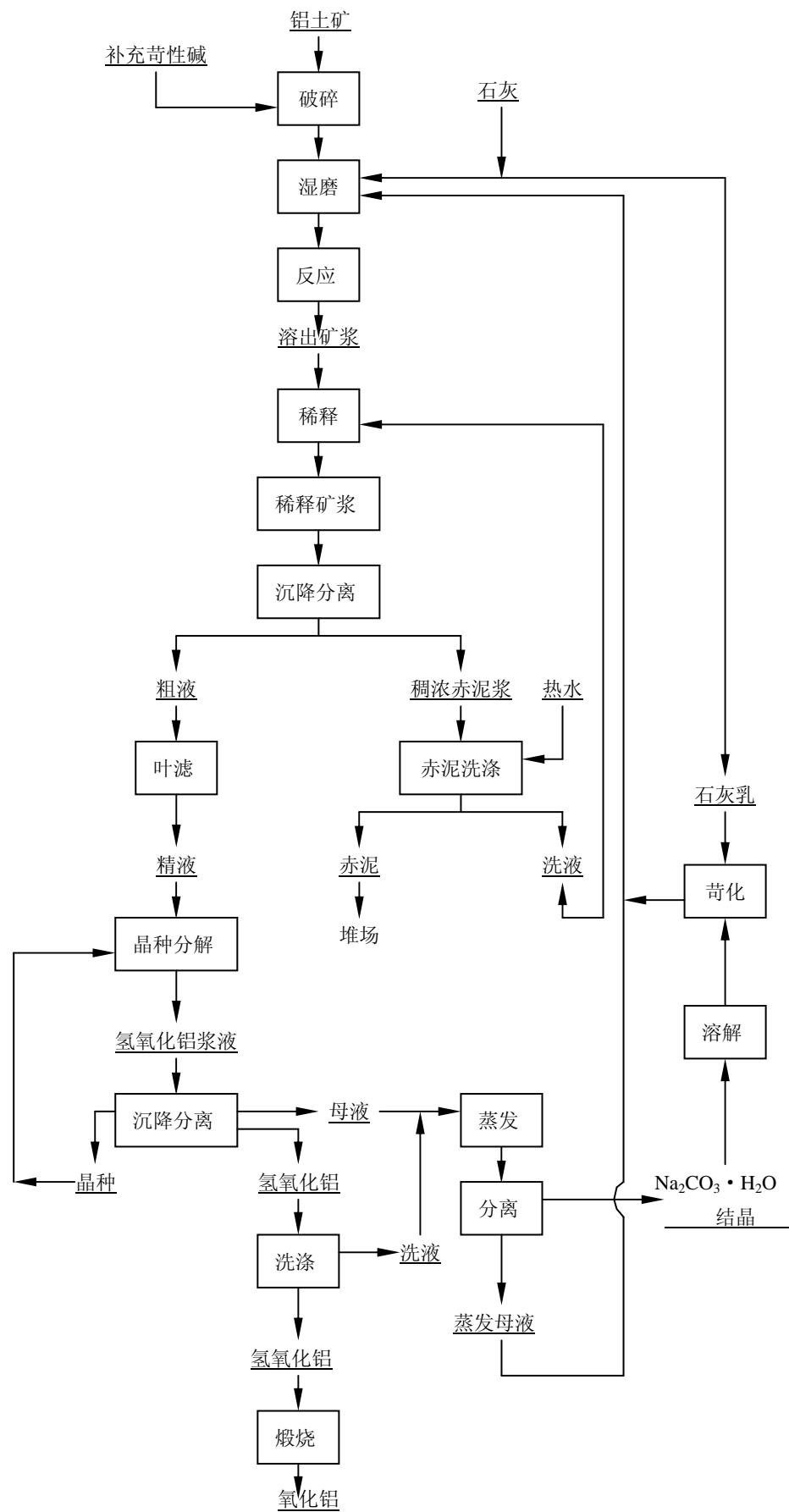


图 1—2 拜耳法生产氧化铝的基本流程

## 1.4 拜耳法铝土矿的溶出过程

溶出是拜耳法生产氧化铝的两个主要工序之一，是拜耳法生产氧化铝的关键环节，核心工序。溶出的目的不仅要把铝土矿中的氧化铝水合物溶解成铝酸钠溶液，而且要得到苛性比值尽可能低的溶出液和具有良好沉降性能的赤泥。这样才能提高拜耳法的循环效率，为后续工序创造良好的作业条件。溶出效果好坏直接影响到拜耳法生产氧化铝的技术经济指标。所以许多研究者和技术人员对铝土矿溶出过程，从理论到工艺技术与设备进行了大量研究工作。拜耳法发展一百多年来，尽管在基本方法上无实质性改变，但在技术上特别是铝土矿溶出工艺技术上得到很大发展，技术经济指标得到很大提高。

溶出的工艺主要取决于铝土矿的化学成分以及矿物组成的类型，其次是生产粉状氧化铝还是砂状氧化铝。

溶出过程的主要技术条件和经济指标有：溶出温度、溶出时间、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率、碱耗、热耗等。

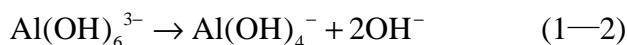
研究铝土矿中的氧化铝在溶出过程的行为，是提高氧化铝生产效率，降低成本的关键<sup>[4]</sup>。

### 1.4.1 溶出过程的机理

关于铝土矿用碱溶出过程的机理，同铝酸钠溶液分解过程的机理一样，存在着不同一些不同的看法，这是与铝酸钠溶液结构的观点不一致相关联的。

巴楚兴<sup>[5]</sup>认为三水铝石在  $\text{NaOH}$  溶液中时，只要碱液的浓度和温度足够高，能量较高的  $\text{OH}^-$  离子从三水铝石的表面侵入到晶体内部，切断八面体离子团之间的键，于是形成游离的  $\text{Al(OH)}_6^{3-}$  八面体离子扩散到溶液中。

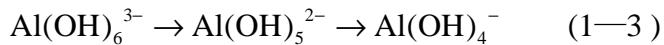
在游离的  $\text{OH}^-$  离子较少时即按下式分解生成  $\text{Al(OH)}_4^-$  离子：



巴楚兴认为一水软铝石、一水硬铝石在  $\text{NaOH}$  溶液中的溶解机理与三水铝石相似。

Zambo, Janos<sup>[6]</sup>等人阐述了他们对各类氢氧化铝溶解机理的见解。

当三水铝石与  $\text{NaOH}$  溶液接触时， $\text{OH}^-$  离子从晶体表面浸入到晶体内部，切断了八面体离子团之间的键，于是分离出三水铝石的结晶单元——六个八面体离子  $\text{Al(OH)}_6^{3-}$  组成的“晶环”  $\text{Al(OH)}_{24}^{6-}$ ，和别的晶体碎块。在  $\text{OH}^-$  离子的继续作用下，“晶环”进一步破碎就生成  $\text{Al(OH)}_6^{3-}$ 。这种离子还会转变成  $\text{Al(OH)}_4^-$ ：



$\text{Na}^+$ 离子也参与三水铝石晶体的破坏过程，因为它与含  $\text{Al}^{3+}$ 离子作用形成铝酸钠分子： $\text{Na}_6\text{Al}_6(\text{OH})_{24}$ 、 $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ 、 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 。

拜耳体在碱液中的溶解机理与三水铝石相似，不同的地方是  $\text{OH}^-$ 离子比较容易穿过拜耳体的八面体空穴，进入到晶体内层，这就使得拜耳体在碱液中有更高的溶解度和溶解速度。

一水软铝石与一水硬铝石在  $\text{NaOH}$  溶液中的溶解机理极为相似。 $\text{OH}^-$ 离子侵入到它们的晶体内部，使其连接断裂，前者生成一水软铝石晶层碎片，后者生成一水硬铝石晶板。由于晶层间和晶板间有空穴，从而就使  $\text{OH}^-$ 离子钻入到晶体内部。

提出的另一种溶解机理的是，各类氢氧化铝的溶解是氢氧化铝分子溶解。

E. 凯耳维特等人<sup>[7]</sup>认为溶出时的中间产物不是  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 而是氢氧化铝分子。它扩散到溶液中，再与  $\text{OH}^-$ 离子作用。

帕拉玛列夫<sup>[8]</sup>对晶体的溶解提出了“胶溶溶解理论”。晶体的溶解按如下顺序进行：粗分散——细分散——胶体分散——分子分散。

B. A. 杰列仿肯等人<sup>[9]</sup>利用电子显微镜观察了各类氢氧化铝在碱液中的溶解过程。发现溶解不是均衡进行的，常常是从尖端、楞边、孔洞和裂缝开始的。

H. C. 马里茨等人<sup>[10]</sup>用电子显微镜，观察了两种不同粒度的一水硬铝石型铝土矿的溶出过程。一种是粗粒子，粒度为  $5\sim 10\text{mm}$ ；一种是细粒子，粒度小于  $1\text{mm}$ 。溶出温度  $235^\circ\text{C}$  溶出  $2\text{min}$ ，细粒矿石几乎完全溶解，而粗粒矿石不溶解。 $30\text{min}$  后，粗粒矿石开始溶解，随着孔洞的发展和扩大，粗粒子变成细粒子，细粒子最后溶解。

#### 1.4.2 溶出过程的强化

##### (1) 强化溶出工艺条件

通过强化溶出工艺条件来强化溶出过程是在强化溶出上所开展的最早的研究工作，其主要措施为：提高溶出温度；提高母液碱浓度；增加石灰的配入量<sup>[11]</sup>。

提高溶出温度对强化溶出过程来说，因它能提高氧化铝在碱溶液中的溶解度，使氧化铝的饱和浓度与瞬间浓度的差值增大，同时降低了溶液的粘度，因而它对溶出的作用是相当显著的。但是提高温度存在设备上的困难，投资增加，对现有工厂实现改造时难以实施。

提高母液的苛性碱( $\text{Na}_2\text{O}$ )浓度尽管可以提高氧化铝的溶出浓度，增加单位体积矿浆所提取的氧化铝(产出铝)。但它一方面使分解母液蒸发的能耗大大增加，

另一方面溶液苛性碱浓度增加后粘度和扩散厚度增大，扩散系数减小，因而同时带来不利于溶出的因素。

增加石灰的配入量，保证石灰的活性也能强化一水硬铝石矿的溶出过程，但石灰添加量大，将增加水化石榴石的生成量，降低氧化铝的溶出率，溶出溶液的苛性比值也有所提高<sup>[12]</sup>。

### (2)利用新的溶出设备来强化溶出过程

原有的拜耳法溶出过程是利用高压溶出器组，温度在 230~260℃之间，时间需 1~2h，设备产能较低，管道化溶出法因此应运而生，它利用矿浆在管道中的湍流特性，使得反应物能在较短的时间内充分接触，此外因加热介质选用了熔盐，溶出温度提高到 280~310℃，从而使普通高压溶出器组中需 1.5h 的反应仅需几分钟即可完成。管道化溶出装置目前在国外已广泛实施。我国也在此方面做了大量的工作，首先在郑州轻金属研究院建起了一套管道化溶出装置。后郑州铝厂又从德国引进一套工业化装置，然而由于我国铝土矿多含硅高，易在管道上造成严重的结疤。对铝土矿预脱硅工艺的研究已使硅结疤问题的解决有了很大进展，管道化溶出技术已得到较大的应用<sup>[13]</sup>。

### (3)预处理铝土矿以改善其溶出性能

预处理铝土矿强化溶出目前提出的方法有两种：一种是利用机械磨矿手段，另一种是预焙烧矿石。

利用机械磨矿预处理矿石主要是通过新型磨矿设备如振动磨，压力碎矿机使矿石内部结构遭到破坏从而改善矿石的溶出性能以强化溶出过程。近年来发展的压力碎矿新技术使这种情形得到了改观，而且同传统的机械磨矿比较有了根本性的转变。压力碎矿技术<sup>[14]</sup>是使矿石在很大的压强下碎裂，不仅使出矿粒度小而且发生“穿晶破碎”。即矿石不只是沿着解离面或晶粒结合部破碎，而且可以贯穿晶体出现破碎，这样就使矿石的微观结构受到破坏，增加了矿石内的裂纹和毛细管，使比表面积大幅增加，这种碎石设备结构简单，动力消耗反而比常规碎磨设备系统有所降低。

焙烧预处理矿石的方法是使矿石在 520~560℃之间焙烧 0.5h 左右，使一水硬铝石脱水转变成结晶极不完整的刚玉，瓦解了一水硬铝石原有的难溶结构，提高其化学反应活性，从而使溶出过程可以在更宽松的条件下进行<sup>[15]</sup>。

## 1. 4. 3 拜耳法管道化溶出技术

管道化溶出器实际上是一种以高传热系数 ( $k \leq 1, 200 \text{ kcal/m}^2\text{Ch}$ ) 和高流速为特征。具有最有效的混合和质量传递湍流结构的大加热表面装置。使得管道化

溶出工艺即使在较短的停留时间(反应温度下约 10 分钟), 较低的苛性碱浓度( $NK150g \cdot l^{-1}$  左右)下也可溶出一水化合物型铝土矿(一水软铝石和一水硬铝石型)。且得到的溶出液苛性比值较低(苛性比  $\alpha k \leq 1.4$ )<sup>[16]</sup>。

近年来, 管道化溶出技术广泛应用于拜耳法铝土矿溶出氧化铝生产工艺。管道化溶出在基建和操作上具有许多技术和经济优势。但管道化溶出技术存在加热表面生成结疤的问题, 结疤厚度为 1mm 时, 传热系数降低约 2 倍。因此, 单位热耗增加, 溶出温度降低。结果温度降低, 结果导致铝土矿中的氧化铝溶出率下降, 或者为了保持规定的溶出温度, 必须减少部分产量。除此之外, 溶出器的有效容积减小, 管道溶出器的流体阻力增大。

### (1) 单管管道化溶出

单管管道化溶出技术于 1966 年首先在前西德 VAW 实现了工业化生产。在 RA6 型的溶出工艺中, 最高的溶出温度达 280°C, 溶出时间对于国外的一水软铝石或三水铝石型铝土矿来说, 仅需几分钟至十几分钟即可达到满意的溶出效果, 但这类管式溶出器不适合我国含硅高的一水硬铝石型铝土矿, 因为高温处理时易于在加热面上析出硅渣形成结疤, 使传热效率迅速下降, 增加能耗, 降低设备运转率, 同时结疤清理费工<sup>[17]</sup>。

### (2) 多管管道化溶出

多管管道化溶出装置<sup>[18,19]</sup>于 1982 年在匈牙利的玛加诺瓦厂建成, 该工艺的溶出温度为 245°C, 由三根管道交替输送碱液和矿浆。因此, 可以减轻或避免矿浆在加热过程中的结疤, 但该装置存在着循环碱液预热系统碱腐蚀严重。需用高级材质, 在工业上使用的最高溶出温度仅达 245°C 左右, 而且溶出系统的蒸汽热耗也较单管管道化装置为高。

### (3) 管道化预热——压煮器溶出

法国于 1976 年将该技术首先用于沙林德厂的工业化生产。希腊圣·尼古拉厂 1982 年采用该技术处理一水硬铝石——一水软铝石混合型铝土矿生产氧化铝<sup>[20]</sup>。

山西铝厂引进了法国的这套装置。该装置在热能利用方面较直接加热高压釜溶出为好, 而且蒸汽消耗也较低, 单套制作和加工容易。设备处理能力大, 原矿浆处理量达 450m<sup>3</sup>/h, 提高了劳动生产率。系统阻力小, 因而用于喂料的矿浆泵出口压力相对较低。

缺点是机械搅拌高压釜的密封有问题, 对于我国一水硬铝石型高硅矿, 每运行半月要停产 18 小时清理结疤。对于结疤的清除, 山西铝厂单管预热段采用的是化学清理方法—酸洗, 高温段压煮器的结疤采用机械清理—火烧结疤, 由于预热压煮器和溶出压煮器都带有机械搅拌装置和加热管束, 长时间不清理, 结疤过

厚。在火烧结疤时，由于压煮器内空间小，不能使加热管束清理彻底，经常会存在一些结疤死角，极大的影响压煮器的传热面积，使溶出温度降低。

#### (4)管道——停留罐溶出

为使管道化溶出装置更好地适应于溶出我国一水硬铝石型铝土矿，我国对管道化溶出技术做了创新、改进。管道—停留罐溶出装置由我国郑州轻金属研究院于 1988 年在中试厂开发成功<sup>[21]</sup>。

管道——停留罐溶出既可实现 260℃以上的高温强化溶出，又可保证有较长的溶出反应时间。使难溶出的一水硬铝石型铝土矿可以充分溶出。更重要的是溶出后的溶液可达到较低的分子比，从而提高生产能力，降低能耗。另外，在投资方面也较压煮器溶出为低。设备维修工作量也明显减少，而且结疤主要在停留罐中生成。这对保证设备有较高的运转率十分重要。

同时，由于提高了溶出温度，从而强化了生产过程。采用了更高的溶出温度(280℃)，化学反应速率常数和扩散速率常数都会增加很多，缩短了铝土矿溶出需要的时间。

可使用浓度较低的循环母液，只需要  $Nk$  为  $180\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  左右的循环碱浓度，从而可以大幅度降低蒸发的负荷。因为循环碱液和分解母液  $Nk$  的浓度差很小，所以大幅度的降低了系统的蒸发水量从而大大降低了蒸发工序的蒸汽消耗。

采用  $Nk$  为  $180\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的循环碱浓度、280℃的溶出温度的管道间接加热—停留罐溶出技术，与采用  $Nk$  为  $280\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  的循环碱液浓度、245℃的溶出温度的蒸汽直接加热溶出技术相比，生产每吨  $\text{Al}_2\text{O}_3$  节能效果达 8.6GJ。

中国铝业河南分公司应用该工艺，采用新蒸汽预热器，利用高压新蒸汽间接加热原矿浆，提高溶出温度，强化了溶出过程；通过增加停留罐，延长矿浆停留时间，提高溶出效率，并增加矿浆换热段，充分利用溶出矿浆余热，提高原矿浆温度。大大提高了溶出效率。

管道——停留罐溶出不足之处是设备处理能力稍小，原矿浆处理量只有  $300\text{m}^3/\text{h}$ ；而且管道较长、系统阻力较大、因而用于喂料的矿浆泵出口压力相对较高<sup>[22]</sup>。

#### (5)高温双流法溶出技术

双流法溶出技术是一种热效率高、设备运转率高、节能效果明显的溶出技术，通过高固含矿浆和碱液的分流加热，有效地解决了传热效率低和因矿浆预热温度高引起结疤而运转率低等弊端。该工艺在国外应用较多，国外应用双流法溶出技术的氧化铝厂都使用三水铝石作原料，溶出温度低（140℃左右），碱浓度低（ $Nk150\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  左右），对碱液流的材质要求不高，但对于我国使用一水硬铝石生产氧化铝的工艺来讲，需采用高温(265~275℃)，高碱浓度（ $Nk240\sim260\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ），

高压溶出。相对而言，对碱液流的材质要求较高，我国中州铝厂采用高温双流法溶出工艺<sup>[23]</sup>。

双流法溶出技术可有效的减轻换热面上结疤。双流法溶出工艺是将用于溶出铝土矿的碱液分成不等的两部分，仅用其中一小部分（约 20%）与铝矿磨制成原矿浆，与剩余的大部分碱液组成两股料流，前者预热至一定温度，而碱液流需加热至更高的温度，然后两股料流在第一个溶出器中汇合，向溶出器中喷入少量蒸汽将矿浆加热至溶出温度后保温溶出。因而绝大部分溶出碱液不参与制备矿浆而单独进间接加热系统进行加热。因碱液中  $\text{SiO}_2$  含量很低，所以硅渣析出量很少，因此大大减轻了间壁换热面上的结疤。少量碱液与铝矿磨制成矿浆，尽管这部分矿浆与单流法矿浆一样，矿石与碱液具有充分接触条件，但因量小，且只加热到较低温度以控制其反应数量。因此，减轻了间壁换热面上结疤的危害。采用双流法可避免高温区（ $\geq 180^\circ\text{C}$ ）硅、钛矿物结疤。

所以，双流法溶出从根本上避开了铝土矿硅钛矿物在间接加热过程中与碱液反应并大量析出的难题，大大减轻硅、钛矿物结疤对溶出过程的影响，而且生成的结疤易清理。试验分析和生产实践表明，双流法溶出，不论在高温（ $180^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ ）间接加热的碱液侧，还是低温（ $\leq 180^\circ\text{C}$ ）间接加热的矿浆侧，加热管壁结疤的主要成分为水合铝硅酸钠，避开了单流法溶出时加热管壁上钙、钛、铁硬质结疤的生成条件。所以，双流法溶出加热管结疤只需用低浓度硫酸溶液即能有效、方便地清理干净，而且结疤速度也较慢；另外双流法溶出生产费用较低，工艺设备费较低<sup>[24]</sup>。

## 1.5 硅钛矿物在溶出过程中的反应行为

铝土矿是一种以氧化铝为主要成分的复杂矿石，其主要化学组成有  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ；少量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、硫化物、微量的镓、锗、磷、铬等元素的化合物。

铝土矿中的含铁矿物主要是赤铁矿，其次是针铁矿等。铝土矿中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量（质量分数）一般在 2%~25% 之间。采用碱法生产氧化铝时， $\text{Fe}_2\text{O}_3$  不与碱作用，进入残渣即为赤泥。

铝土矿中  $\text{SiO}_2$  含量高者可达 20% 以上，低者在 1% 以下。主要以高岭石、伊利石、叶蜡石、绿泥石等硅酸盐矿物存在，有的还含有石英、蛋白石（非晶质  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ）以及其他黏土矿物。随着氧化硅在铝土矿中存在的形态不同，其化学活性也不相同，蛋白石的活性最大，其次为多水高岭石，石英的活性最小。在碱法生产工艺中， $\text{SiO}_2$  与铝酸钠反应生成不溶性的水合铝硅酸钠（生产中称为钠硅

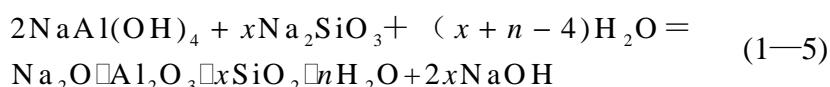
渣), 导致  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$  损失。对于管道溶出工艺, 钠硅渣的生成将导致管道结疤, 严重影响生产的正常进行。因而,  $\text{SiO}_2$  是碱法生产氧化铝过程最为有害的杂质之一。

铝土矿中的 $\text{TiO}_2$ 多以锐钛矿和金红石存在, 它们在矿石中的分散程度差别很大。高压溶出时, 氧化钛能在一水硬铝石表面形成一层结构致密的钛酸钠膜, 阻止铝土矿的进一步溶出。因此, 在碱法生产氧化铝工艺中,  $\text{TiO}_2$ 也是主要的有害杂质之一。

在预热及溶出过程中, 硅钛矿物能与碱液反应, 所生成的硅渣与钛渣牢固地附着在管道及设备上, 不仅造成了碱的损失, 特别是换热面上析出成为结疤, 使传热系数大大降低, 增加能耗和清理工作, 给生产带来极大的危害。

### 1.5.1 硅矿物在溶出过程中的反应

含硅矿物在反应时首先被碱液分解, 以硅酸钠的形态进入溶液, 然后与铝酸钠溶液反应生成水合铝硅酸钠(钠硅渣)进入赤泥。钠硅渣绝大部分进入赤泥, 少量溶解于铝酸钠溶液中, 在溶液成份和温度变化时, 再继续析出。溶液中的二氧化硅成为固体析出的过程称为脱硅。反应方程式如下:



工业铝酸钠溶液中, 含有一些杂质离子如:  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等。会与铝酸钠, 二氧化硅生成不同的水合铝硅酸钠, 主要有A沸石、方钠石、黝方石和钙霞石。

A沸石在100℃以下生成, 随着时间的延长和温度的升高转变成方钠石。因此, 在溶出过程中很难发现。

方钠石、黝方石和钙霞石都属于方钠石族矿物。碱性方钠石一般在180℃下生成; 黜方石一般在240℃以下生成, 随着时间的延长和温度的升高, 它会转变成钙霞石。

从铝酸钠溶液中析出水合铝硅酸钠, 与其溶解度、溶液中的 $\text{SiO}_2$ 浓度以及结晶过程有关。其中无定型水合铝硅酸钠的溶解度最大, 沸石次之, 方钠石最小, 这只因为它们的结构越来越致密, 稳定性越来越好。一般认为水合铝硅酸钠按无定型——沸石——方钠石——黝方石——钙霞石的顺序, 其溶解度逐渐减小。

钙水石榴石 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6 - 2n)\text{H}_2\text{O}$ 是水合铝硅酸钠与 $\text{CaO}$ 反应的产物, 这是因为钙水石榴石的溶解度更小。它是除水合铝硅酸钠外的又一个

主要固相，是结疤的主要成分之一<sup>[3]</sup>。

郑州轻金属研究院<sup>[25]</sup>测定了我国拜耳法母液中SiO<sub>2</sub>的平衡浓度，研究了其在预热过程中结疤的可能性。表明K<sub>2</sub>O的存在可使SiO<sub>2</sub>的平衡浓度升高，有稳定方钠石晶格，阻止方钠石向钙霞石转化的作用。指出Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>及Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的存在均可使二氧化硅平衡浓度[SiO<sub>2</sub>]<sub>0</sub>下降。有利于钙霞石的生成；在温度低于210℃时，平衡固相以方钠石为主，有少量钙霞石。

通过对我国河南铝土矿的实验研究<sup>[26]</sup>，发现石灰的加入对矿浆在预热过程中的硅矿物的反应速度的影响不明显。矿浆在预热过程中硅矿物的反应速度随预热温度的升高而增加。在低于160℃时，硅矿物的结疤速度可能较轻，当温度在190℃左右时，硅矿物的结疤速度可能会加快。

由于结疤过程的复杂性，对溶出过程中结疤形成的机理研究的报道不多，普遍认为热交换面上的结疤的生成在很大程度上取决于铝土矿浆中随温度升高而进行的化学反应。为深入研究结疤生成的机理，不同的研究者基于不同的实验数据和理论假设，得到了不同的结疤生成速度的经验关系式。这些关系式大多基于脱硅产物析出反应的热力学与动力学再结合具体的工艺条件推导得出。

这些经验关系式的应用范围仅局限于试验所用原料和生产系统中，这些关系式未能真正揭示结疤生成的本质<sup>[27, 28, 29]</sup>。

人们对减缓溶出过程中的结疤做了很多工作，可以通过强化预脱硅过程来减缓结疤的形成，强化预脱硅过程能使高岭土在预脱硅中尽可能反应完全，从而减缓低温预热段（100~160℃）的结疤。强化预脱硅的方法主要是提高预脱硅温度，延长脱硅时间。用这种方法来避免高岭土在预热阶段的大量结疤，强化拜耳法工艺中的预脱硅过程一直都是各位科研者关注的问题<sup>[30]</sup>。

在矿物快速反应大量析出的温度区域设立脱硅脱钛罐。当矿浆中有某种矿物颗粒时，新析出的相同的矿物杂质将会主要在罐中析出，从而减缓在管道表面上的析出，以减轻后面的高温管道间接加热段的结疤<sup>[31]</sup>。

目前还没有很好的能减缓在预热过程中结疤的添加剂，但在进行石灰拜耳法工业试验时，发现添加石灰后，系统运转周期有所延长，即添加适当过量的石灰能减缓溶出过程中管道表面的结疤。添加适量石灰时，硅矿物主要转变为水化石榴石<sup>[32]</sup>。

### 1.5.2 钛矿物在溶出过程中的反应

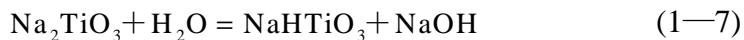
TiO<sub>2</sub>在碱溶液中的溶解度是很低的。TiO<sub>2</sub>与碱作用生成的产物钛酸钠，文献中给出了多种分子式：NaHTiO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>O·TiO<sub>2</sub>、3Na<sub>2</sub>O·5TiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O·2TiO<sub>2</sub>、

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以及无定型钛酸钠等。

B. A. 马泽里<sup>[33]</sup>认为, 溶出铝土矿时,  $\text{TiO}_2$ 与 $\text{NaOH}$ 反应生成了偏钛酸钠。



实际生产证实是生成钛酸钠, 只是在赤泥洗涤时水解变成偏钛酸钠。



钛矿物与碱液的反应能力按无定型氧化钛——锐钛矿——板钛矿——金红石的顺序降低。在我国铝土矿中都会有少量无定型的 $\text{TiO}_2$ 。它在铝酸钠溶液中溶解度高, 较其它钛矿物活泼, 在100℃左右便可以与碱液反应完全。

锐钛矿 $\text{TiO}_2$ 在我国铝土矿中普遍存在, 是主要的含钛矿物。颗粒细小, 很分散, 常与一水硬铝石或硅矿物相互包裹。在高温溶出时, 锐钛矿很容易参加反应, 在200~220℃下仅30min就能反应完全。

锐钛矿严重的影响一水硬铝石的溶出速度, 纯一水硬铝石的溶出随 $\text{TiO}_2$ 的添加量呈线性下降, 当 $\text{TiO}_2$ 添加量为3.5%时, 其溶出几乎完全停止<sup>[34]</sup>。

板钛矿 $\text{TiO}_2$ 又称钛铁矿 $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ , 在广西平果矿中发现呈叶片状和薄板状, 不容易与碱反应。

金红石 $\text{TiO}_2$ 是锐钛矿的同素异性晶体, 是我国铝土矿中仅次于锐钛矿的主要含钛矿物。它结晶完好, 呈针状、柱状。金红石一般很难与碱反应。

钛矿物与碱液的反应能力还与溶液中 $\text{SiO}_2$ 成分有关。当 $\text{NaOH}$ 溶液含 $\text{SiO}_2$ 时,  $\text{TiO}_2$ 与 $\text{NaOH}$ 的反应产物相当于褐硅钠钛矿 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ , 它在各种浓度的碱液中都以致密的沉淀物析出。在含 $\text{SiO}_2$ 的铝酸钠溶液中得不到这一化合物, 还是钛酸钠。因为水合铝硅酸钠比褐硅钛矿更稳定。

在溶出一水硬铝石时, 会加入一定量的石灰, 它会与 $\text{TiO}_2$ 反应生成钛酸钙, 一般按生成钛酸钙来计算石灰加入量, 对钛酸钙的分子式, 目前比较一致的看法是 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 。在1977年J.C.鲁达谢夫斯基等人<sup>[35]</sup>发现在高压溶出赤泥中还有另外两种钙钛化合物: 羟基钛酸钙和含钛水石榴石。

钛酸钙是赤泥中最常见的最稳定的钙钛化合物, 也是换热器结疤的主要组成物质之一。它只溶于氢氟酸和沸腾盐酸, 因此, 处理含钙钛矿高的结疤是很困难的。

当温度低于150℃时, 钛矿物的反应速率非常慢, 当温度升至150~220℃时, 反应速率迅速增加。在220℃, 反应时间30分的条件下, 钛矿物的反应率可达50%以上<sup>[36]</sup>。在矿石反应条件下, 含钛水石榴石在190℃就可以生成, 其数量主要取决于 $\text{CaO}$ 添加量, 几乎不受温度和时间的影响。羟基钛酸钙在100℃左右就

能生成，随着温度和时间的增加，逐渐转变成钛酸钙。

## 1.6 结语

随着科学技术的进步，用于电子、石油、化工、陶瓷、塑料、纺织、造纸以及磨料、耐火材料等行业的具有特殊用途的非冶金氧化铝，氢氧化铝的数量也将越来越大，这些都为我国氧化铝工业提供了前所未有的发展机遇。

但是，由于我国氧化铝的生产成本较高，产品质量不高，在激烈的国际市场竞争中不具优势。特别是当我国加入世界贸易组织后，按照WTO规则我国将逐步融入全球经济一体化进程中，国内氧化铝市场也将成为国际氧化铝市场的一个组成部分。随着我国市场的进一步开放，国外的氧化铝凭着其较低的价格，较好的品质，与国内氧化铝形成激烈的竞争。因此，我国氧化铝工业将受到直接而且严重的冲击，这是当前我国氧化铝工业所面临的挑战。

只要铝土矿的铝硅比能够满足拜耳法工艺的要求，采用拜耳法来生产氧化铝，则我国氧化铝完全具有进入国际市场，参与国际竞争的能力。因此，采用纯拜耳法工艺生产氧化铝是未来我国氧化铝工业的发展方向。

目前，我国铝土矿资源现状难以满足氧化铝生产快速发展的需求，铝土矿资源储量 25.03 亿 t，80%以上属于高铝、高硅、低铝硅比一水硬铝石型铝土矿，含硅脉石矿物组成复杂不能采用简单经济的拜耳法生产氧化铝；富铝土矿（铝硅比 A/S>10）保障程度不到 10 年。采用拜耳法工艺处理我国中低品位铝土矿的关键是通过选矿的方法提高铝土矿铝硅比。

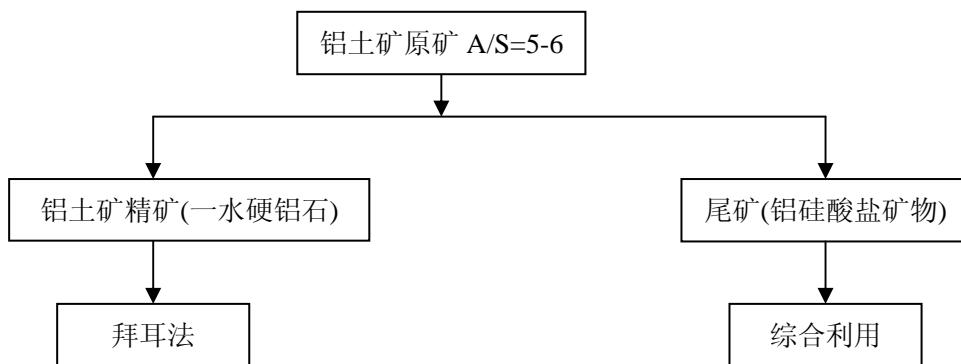


图 1—3 铝土矿浮选脱硅示意图

我国通过浮选法来提高铝土矿的铝硅比，从而满足拜耳法生产的要求。浮选脱硅—拜耳法扩大我国可利用的铝土矿资源量一倍以上，资源量的保证年限从不到 10 年增加到 50 年以上，确保我国铝工业可持续发展。表 1—3 为按可经济利用的铝硅比值我国铝土矿资源量的保证年限。

表 1—3 按可经济利用的铝硅比值我国铝土矿资源量的保证年限<sup>[2]</sup>

A/S	>10	9~10	7~9	6~7	4~6	<4
资源储量(亿吨)	1.6	2.68	3.36	2.52	11.18	1.71
可采资源储量(亿吨)	1.12	1.88	2.35	1.76	7.83	1.2
资源储量保证年限	7.5	12.5	15.7	11.7	52.2	8
累积保证年限(年)	7.5	20	35.7	47.4	99.6	107.6

采用浮选技术对中低品位铝土矿选矿，所得精矿的A/S大于10，可直接用低能耗的拜耳法处理。提高石灰矿石量，直接用拜耳法处理中低品位铝土矿，即为石灰拜耳法，该技术可利用原有拜耳法系统，只需将石灰添加量提高到CaO/SiO<sub>2</sub>大于2，可使赤泥的N/S小于0.2，从而大大降低碱耗和成本，而不必采用烧结法处理拜耳法赤泥<sup>[37]</sup>。

## 1. 7本实验的研究目的及意义

硅矿物在工业生产中的预热阶段及溶出过程与铝酸钠反应，在拜耳法生产氧化铝的过程中，在预热器及管道表面形成结疤，对预热器的传热效率造成了严重威胁，增加了热能的消耗，进而造成生产成本的增加。

由美国能源部、澳大利亚工业、科学及资源部等政府部门支持、国际上多家铝业公司参与制定、2001年出台的氧化铝技术发展战略规划(Aumina Technology Roadmap)提出了未来5~20年内关键性的技术目标，以及要实现概技术目标所必须进行的研究工作<sup>[38]</sup>。该发展战略规划提出的氧化铝工业需要优先研究与开发的6个题目为：拜耳法过程化学与工艺选择问题、资源的利用问题、残渣处理及再利用问题及安全问题。其中关于拜耳法化学问题主要包括：加快分解速度、脱硅化学、结疤过程的机理及防治、拜耳法循环中杂质的脱除及回收、掌握并减少氧化铝质量的波动以及如何使氧化铝质量和铝电解工业需求相一致等领域。该规划还归纳出来未来氧化铝工业所需要的十二项技术，它们是：提高分解速度的方法；把一水铝石型铝土矿转化为更有利的形态；新的经济的残渣利用方法；铝土矿或其它含铝原料的直接还原；自动化及控制策略的改进；铝土矿中杂质的脱除及铝土矿选矿；拜耳法母液中杂质的脱除；信息管理及最好的操作水准；降低碱耗；结疤的控制；氧化铝厂外排物的解决方法及废热的回收利用。

因此，结疤问题研究在一定程度上制约着氧化铝工业的发展，结疤问题研究在氧化铝生产新技术，新工艺等的研究开发过程中也一直是一个研究热点和难

题，结疤问题是拜耳法溶出技术的关键技术之一。到目前为止，有关结疤问题的研究还有待进一步深入，其主要原因是，结疤生成是一个极其复杂的物理化学过程，影响因素很多，且结疤本身的矿物及化学组成又极其复杂多变，这就给结疤生成机理及其防止方法的研究带来了很大的困难。

硅矿物一般都是与其它物质脉生存在铝土矿中，其与铝酸钠溶液的反应受其它物质的影响较大，研究硅矿物的脱硅过程，进一步明确各种硅矿物在铝酸钠溶液中的反应行为，找出其在接近工业生产条件下的反应规律，对解决结疤问题有着重要的意义。

本文将系统地对几种单体硅矿物以及一水硬铝石在铝酸钠溶液中的反应行为进行试验研究，为进一步明确生产中 $\text{SiO}_2$ 在铝酸钠溶液中的脱硅过程及防止结疤提供理论依据。

## 第二章 高岭石在铝酸钠溶液中的反应

### 2.1 高岭石的物化性质

#### 2.1.1 高岭石的晶体结构

高岭石 (Kaolinite, 由江西景德镇的高岭山得名) 理论化学式为  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 为 1:1 层状硅酸盐, 其晶体结构式为  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ , 晶体结构见图 2—1。高岭石的结构单元层属双层型 (Toa 型), 即一个  $[\text{SiO}_4]$  四面体片与一个  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$  八面体片连接组成单元层<sup>[39, 40]</sup>, 结构单元层之间是通过氢氧—氢键结合在一起, 层间化学键为氢键, 高岭石的结构就是由高岭石结构单元层堆积而成的。这种堆积并不是平行重叠起来的, 而是相邻两层的高岭石结构单元层沿 a 轴错动  $1/3$ , 致使矿物不呈六方对称, 而降低为单斜或三斜对称。以上描述的是高岭石结构的理想模型, 其中的硅氧四面体是正四面体, 八面体也是正八面体; 在高岭石的实际结构中硅氧四面体是歪曲的, 而且有两种硅氧四面体; 铝八面体也是歪曲的, 也有两种。高岭石中羟基分为 3 类<sup>[41]</sup>: 第一类为外羟基, 第二类为内表面羟基, 第三类为内羟基。

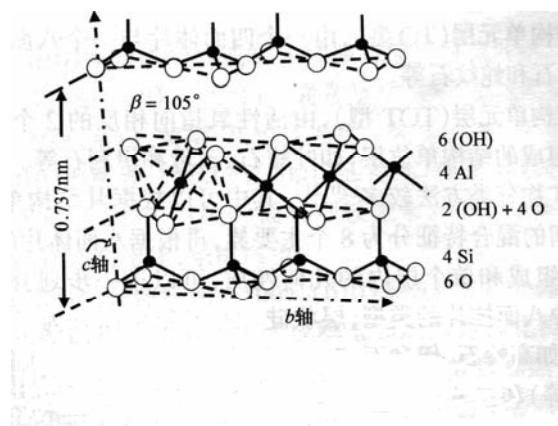
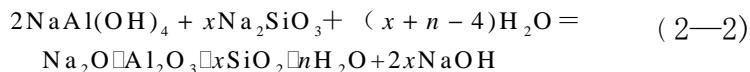
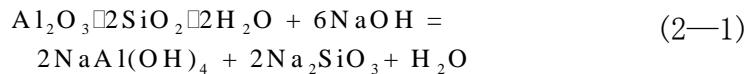


图 2—1 高岭石的晶体结构图<sup>[2]</sup>

按晶体结构特征不同<sup>[42]</sup>, 可分为有序的 (结晶好的) 和无序的 (结晶差的) 高岭石。由于高岭石产出的地质条件不同, 其晶体结构的有序度也可不同, 影响有序度的因素较多, 主要由堆垛无序、阳离子分配无序、非平面层结构、机械无序等。通过高分辨率透射电晶显微镜和红外光谱研究<sup>[43, 44]</sup>, 发现在有序度高的和低的高岭石中层结构的缺陷是很普遍的。

### 2.1.2 高岭石在铝酸钠溶液中的反应

高岭石  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  是铝土矿中的主要含硅矿物。按 2—1 式反应溶解，按 2—2 式反应析出水合铝硅酸钠。



高岭石在铝土矿中的赋存形态不同，其在铝酸钠溶液中的脱除能力不同<sup>[3]</sup>。山西孝义矿含  $\text{SiO}_2$  约 11%，几乎完全呈高岭石形态，鳞片状，结晶很好，在碱浓度  $\text{Na}_2\text{O} 200 \sim 240 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，固含 10%，温度 98℃，脱硅时间 9 小时的条件下，脱硅率大于 90%。石灰添加量、搅拌强度、溶液中杂质等因素对脱硅率影响不大。广西平果铝土矿含  $\text{SiO}_2$  4%～5%，其中约半数以高岭石存在，磷片状，多以微晶、隐晶及胶状集合体存在，在常压预脱硅时，可以脱除。

河南新安铝土矿含  $\text{SiO}_2$  7%～8%，其中约半数以高岭石存在。结晶较好，有的还被一水硬铝石包裹着。因此，常压预脱硅效果不好，脱硅率只有 25%～30%。

G. I. Roach 等人<sup>[45]</sup>研究了高岭石在铝酸钠溶液中的溶解动力学，指出高岭石的反应速率受其结晶形式及表面积的影响，分别研究了高岭土和密实型高岭石与铝酸钠溶液的反应，化学反应活化能分别为 93 kJ/mol、99 kJ/mol，反应受化学反应控制。也研究了苛性钠浓度在 26～106  $\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  的范围，高岭石的溶解速率的变化；同时高岭石的反应速率受溶液中  $\text{SiO}_2$  初始浓度的影响。

何伯泉等人<sup>[46]</sup>研究了高岭石在氢氧化钠溶液及工业铝酸钠溶液中的反应动力学，表明高岭石与氢氧化钠碱液的反应属于扩散—化学反应控制、化学反应为一级反应，认为高岭石在氢氧化钠溶液中的反应机理与在铝酸钠溶液中的反应机理相同；通过数据拟合得出高岭石的反应活化能为 44.58 kJ/mol。

大多数研究都是对铝土矿中的高岭石进行脱硅研究，而对单体矿物的研究较少。为了消除其它物质对反应的影响，明确高岭石在预脱硅过程的动力学行为，本实验将对纯高岭石单体矿在合成铝酸钠溶液中的反应进行研究。

### 2.2 样品分析

实验中采用英国帕纳克公司的 X' pert MPD Pro X 射线衍射 (XRD) 仪对样

品进行物相分析，化学成分分析采用 X 射线荧光分析仪测定，粒度分析采用英国 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪，红外光谱采用 Nicolet avatar-360 FTIR 红外光谱仪分析。

### (1) 物相分析

高岭石的 XRD 图见图 2—2，由图可见，实验样品为较纯高岭石。

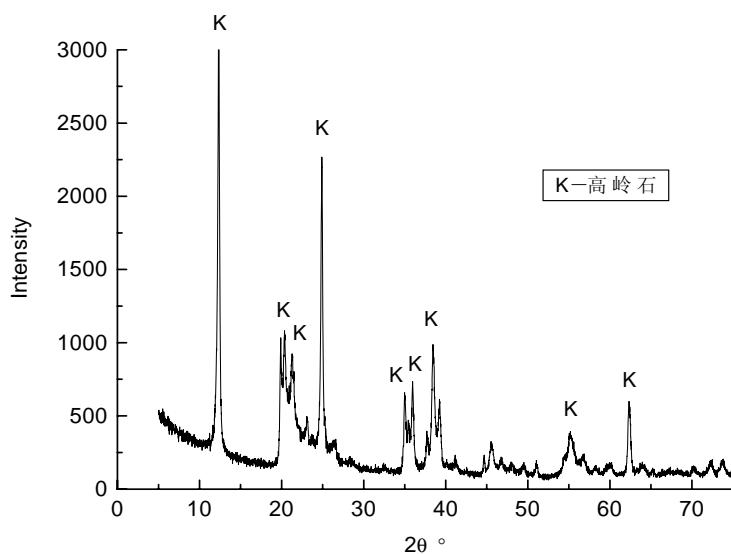


图 2—2 高岭石的 XRD 图

### (2) 化学成分分析

高岭石样品的化学成分分析结果见表 2-1，高岭石样品中含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  38.816%， $\text{SiO}_2$  45.826%，铝硅含量比 A/S（分子比）等于 0.5。

表 2—1 高岭石的化学成分

成分	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
Wt%	38.816	45.826	0.772	0.412	0.076	0.003	0.120	0.078

### (3) 粒度分析

经粒度分析测定，高岭石样品的平均粒径为  $31.13 \mu\text{m}$ 。

#### (4) 电镜分析

高岭石样品的扫描电镜 (SEM) 图如图 2—3 所示, 表明高岭石主要呈定向排列的鳞片状、薄板状晶体形式存在, 局部矿物间主要以“底面—底面”形式以及“端面—底面”形式相聚合, 整体上矿物主要呈定向排列的集合体形式存在。

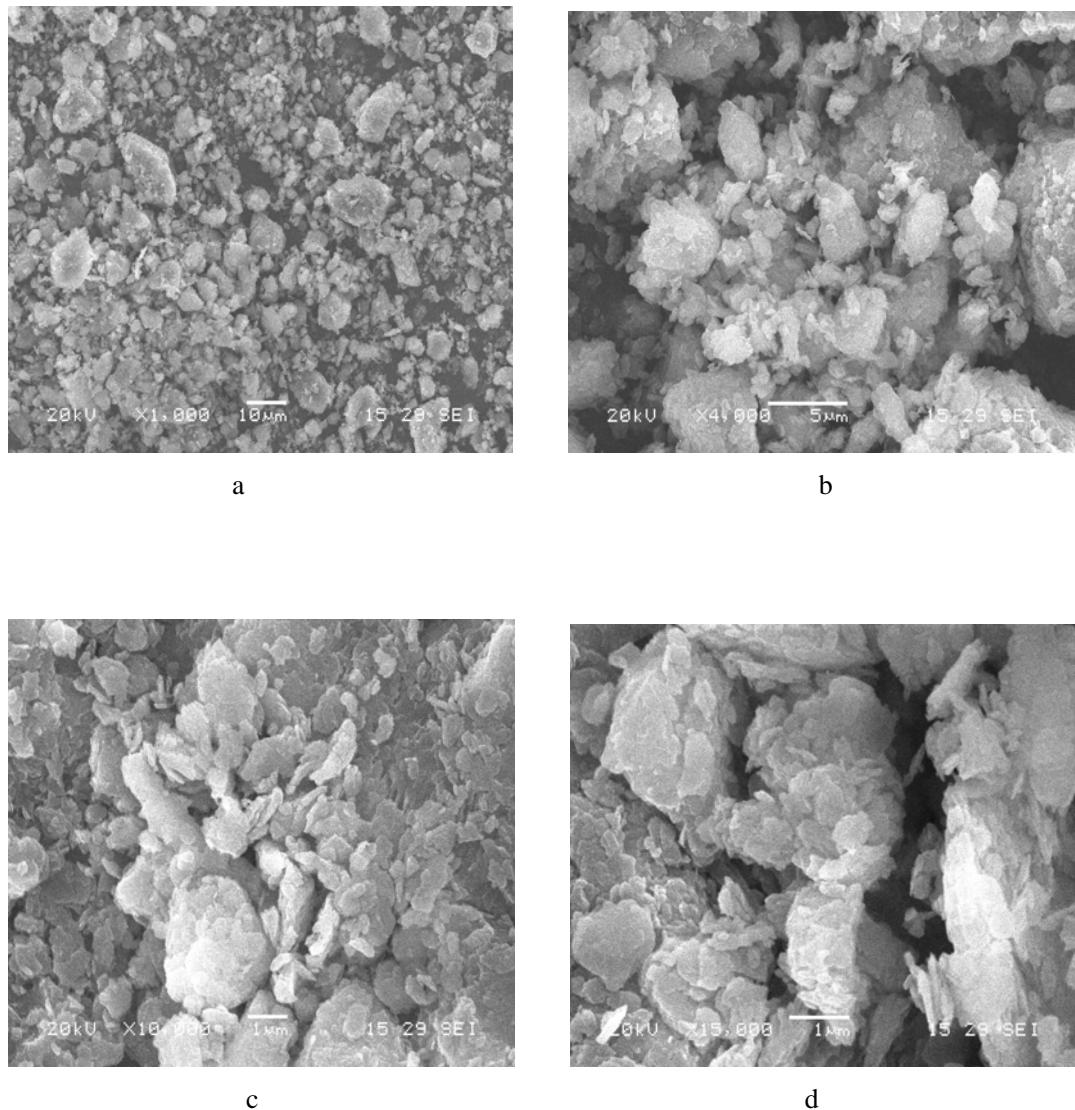


图 2—3 高岭石的 SEM 图

## (5) 红外图谱分析

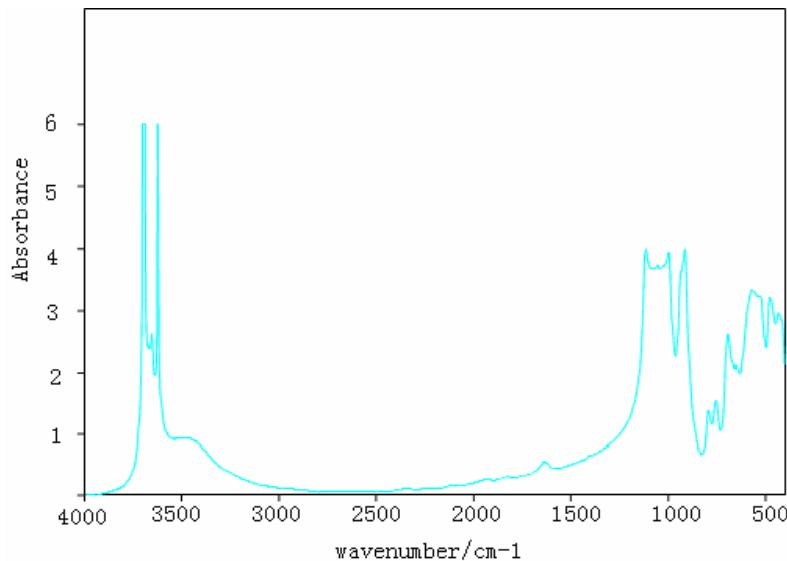


图 2-4 高岭石的红外光谱

高岭石的红外图谱见图 2-4，在 $3600\text{cm}^{-1}\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 之间出现了 $3690\text{cm}^{-1}$ 、 $3653\text{cm}^{-1}$ 、 $3622\text{cm}^{-1}$ 很强的特征峰，是高岭石晶体中—OH 的伸缩振动引起的特征峰；在 $1114\text{cm}^{-1}$ 、 $997\text{cm}^{-1}$ 、 $913\text{cm}^{-1}$ 中等强度的峰，是由于 Si—O 的伸缩振动引起的；在 $792\text{cm}^{-1}$ 、 $753\text{cm}^{-1}$ 、 $693\text{cm}^{-1}$ ，出现强度较弱的峰，是—OH 的弯曲振动造成的，Si—O 的弯曲振动引起的峰出现在 $565\text{cm}^{-1}$ 、 $477\text{cm}^{-1}$ <sup>[47]</sup>。

## 2.3 实验部分

### 2.3.1 实验方法

合成铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业 Al(OH)<sub>3</sub>配制而成，实验所用分光光度计为 723 型紫外可见分光光度计。

将 2.0 克高岭石加入钢弹中，再加入 50ml 合成铝酸钠溶液配置成矿浆，应用钢弹反应器进行反应实验。实验在油浴（实验温度低于 160℃）钢弹反应器内进行，转速为 36r/min，升温时间为 5min。

高岭石反应率  $\eta$  的计算方法：

$$\eta = \frac{\text{固相产物中的反应 } \text{SiO}_2 + \text{溶液中 } \text{SiO}_2}{\text{加入高岭石中的 } \text{SiO}_2} \times 100\%$$

固相产物中的反应硅为固相产物总重与其酸溶硅的含量的乘积。溶液中的  $\text{SiO}_2$  的增量等于反应后溶液的  $\text{SiO}_2$  浓度增量与溶液体积的乘积。反应液中的  $\text{SiO}_2$  通过硅钼兰分光光度法分析。过滤得到的固体样经洗涤，干燥，然后用硫酸溶解其中的钠硅渣，酸溶硅再通过硅钼兰分光光度法分析。

### 2.3.2 反应时间对高岭石在铝酸钠溶液中反应率的影响

在 95℃下，苛性碱浓度为  $230\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ，分子比为 3.0 的铝酸钠溶液中，对高岭石在不同反应时间下反应后溶液中的  $\text{SiO}_2$  浓度进行了考察，研究了反应时间对高岭石在铝酸钠溶液中反应率的影响。实验结果见图 2-5，图 2-6。

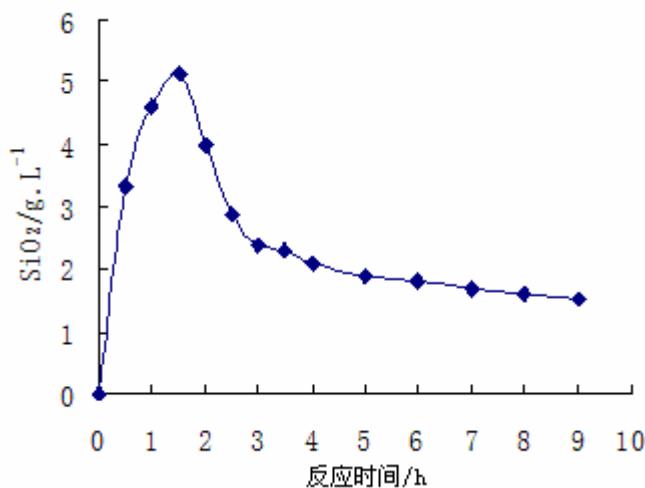


图 2-5 反应液中  $\text{SiO}_2$  浓度的变化

由图 2—5 可以看出：在反应初期，溶液中  $\text{SiO}_2$  含量随反应时间的增加而增大，而且从反应曲线的斜率可以知道，高岭石在铝酸钠溶液中的溶解速度是比较快的，这是由于在反应初期  $\text{SiO}_2$  溶解速度大于水合铝硅酸钠生成速度，直至溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度达到最大值，此时高岭石的溶解速度与水合铝硅酸钠的生成速度相等。溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度达到平衡值的时间约为 1.5 小时，此后水合铝硅酸钠开始析出形成沉淀。

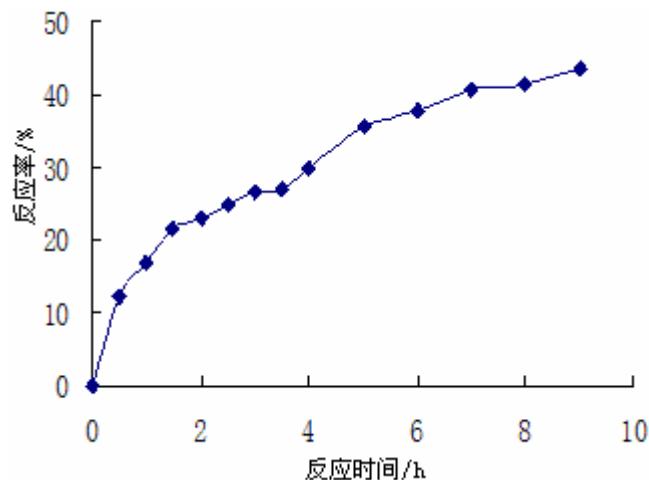


图 2—6 高岭石在不同时间的反应率曲线

由图 2—6 可知，在 95℃下，高岭石在铝酸钠溶液中的反应率随反应时间的增加而缓慢增加，当反应长达 9 小时，高岭石的反应率仍只有 43.62%，可见反应时间对高岭石反应率的影响并不明显。所以在 95℃时，通过延长反应时间高岭石很难完全反应。

其主要原因可能是一方面纯高岭石的结晶完整，有较好的结晶度，OH<sup>-</sup>进入其晶格之间，使其晶体破裂需要较高的能量；而铝土矿中含有大量含铝矿物及杂质，使高岭石晶体的有序度降低，其晶体破裂比结晶完好的高岭石晶体破裂所需能量低。

另一方面从其红外光谱及晶体结构可知，纯高岭石的羟基振动较强，层与层之间的氢键缔合较强，在铝酸钠溶液中反应需要较高的能量，所以不易被分解。

所以，实际生产中不同的铝土矿的预脱硅效果会相差很大，对于结晶度不同的高岭石在反应过程中的预脱硅，应采用不同的预脱硅温度，使其达到完全脱除的目的。

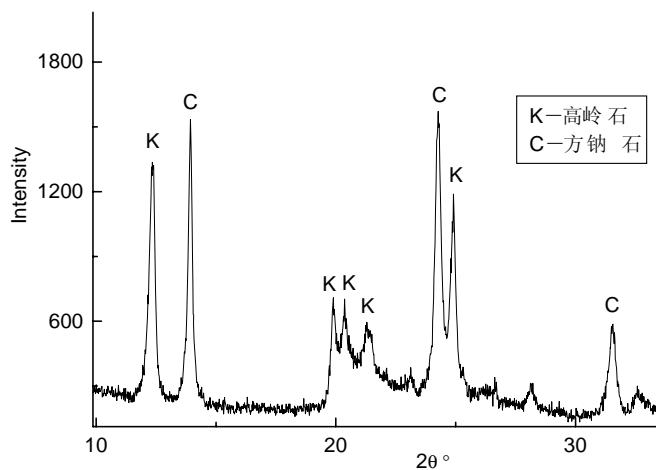


图 2—7 高岭石在铝酸钠溶液中反应的硅渣 XRD 图

图 2—7 是高岭石在  $95^\circ\text{C}$ ，在铝酸钠溶液中反应 9 小时后的硅渣的 XRD 图，图 2—7 表明，生成的主要产物为碳酸盐方钠石——黝方石，这是因为铝酸钠溶液中总是会存在一定的  $\text{CO}_3^{2-}$ 。随着方钠石不断析出，高岭石继续反应，所以方钠石的析出有利于高岭石的进一步反应。

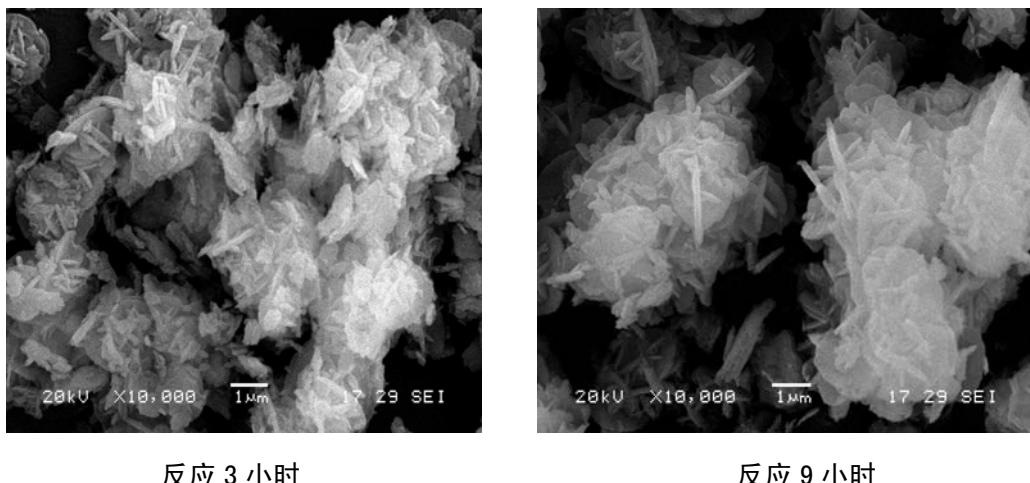


图 2—8 硅渣的 SEM 图

图 2—8 所示分别为高岭石在铝酸钠溶液中反应 3 小时和 9 小时后硅渣的 SEM 图，发现生成的方钠石晶体主要呈不规则的雪花状附着在未反应的高岭石矿物表面。

### 2.3.3 高岭石和 NaOH 的反应

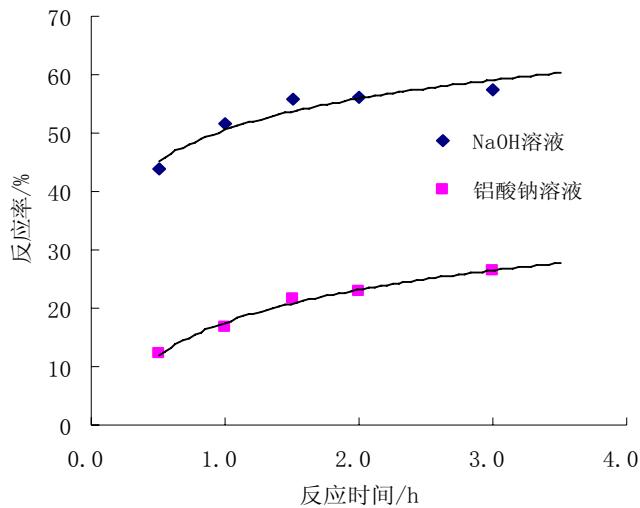


图 2—9 高岭石在 NaOH 溶液中的反应率曲线

图 2—9 为高岭石分别在 NaOH 溶液中和铝酸钠溶液中反应的反应率曲线。由图可知，在相同反应条件下，相同苛性钠浓度下，高岭石在 NaOH 溶液中的反应率要明显高于在铝酸钠溶液中的反应率。一方面虽然苛性碱浓度相同，但铝酸钠溶液中有一部分以铝酸根的形式存在，证明溶液中游离  $\text{OH}^-$  的浓度是影响高岭石溶解速率的主要因素之一，提高溶液中  $\text{OH}^-$  浓度有利于加速高岭石的溶解。

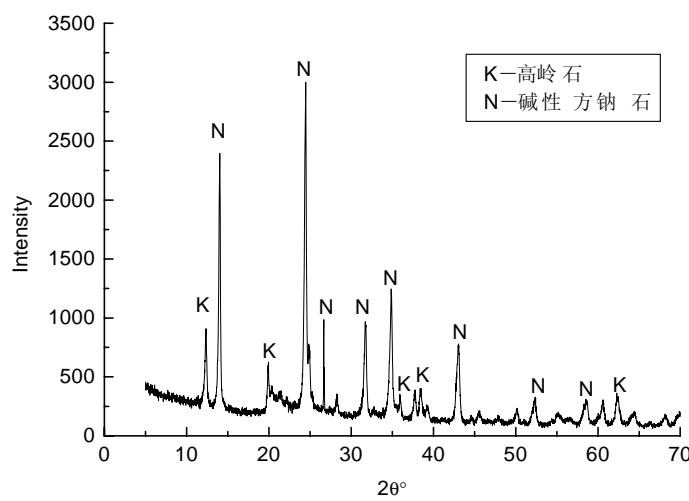


图 2-10 高岭石与 NaOH 反应的硅渣 XRD 图

图 2—10 所示为高岭石与 NaOH 反应形成的硅渣 XRD 图，图 2—10 表明，高岭石在 NaOH 溶液中反应后的硅渣，主要物相是碱性方钠石

$3(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \cdot 2\text{NaOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。而在铝酸钠溶液中反应后的硅渣主要为碳酸盐方钠石——黝方石，说明碳酸盐方钠石——黝方石的稳定性要高于碱性方钠石的稳定性，在有  $\text{CO}_3^{2-}$  存在的情况下，碱性方钠石会转化为碳酸盐方钠石。

#### 2.3.4 温度对高岭石在铝酸钠溶液中反应率的影响

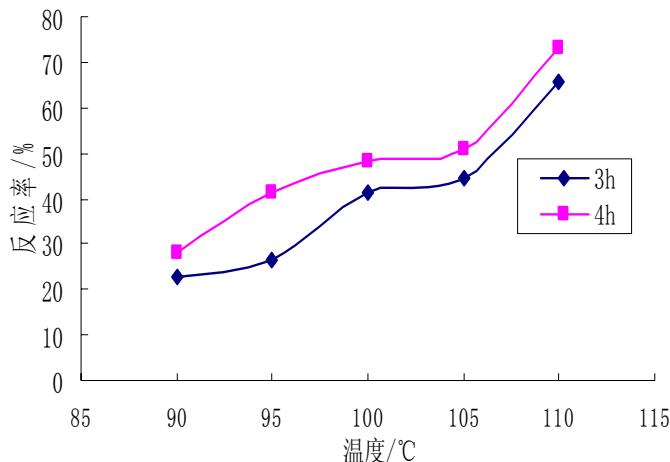


图 2—11 温度对高岭石反应率的影响

图 2—11 为不同温度下高岭石在铝酸钠溶液中的反应率曲线。图 2—11 表明，温度对高岭石在铝酸钠溶液中的反应率影响较大。随着反应温度的升高，高岭石在铝酸钠溶液中的反应速率明显增大；反应温度从 90℃ 增加到 110℃，高岭石的反应率即增加 40% 以上，可见提高温度能够大大加速高岭石的溶解。

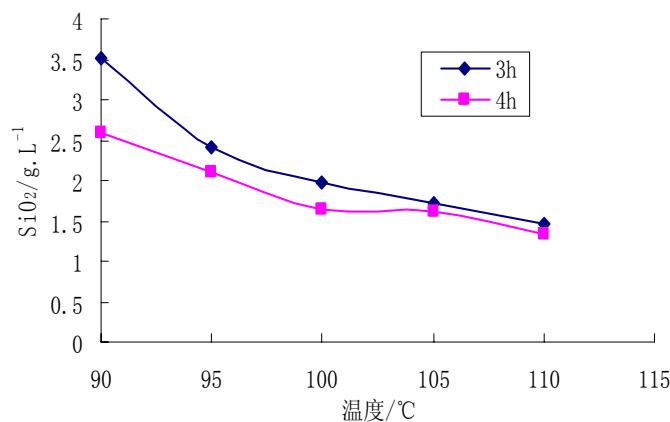


图 2—12 温度对溶液中  $\text{SiO}_2$  含量的影响

图 2—12 为不同反应温度下，高岭石在铝酸钠溶液中反应后的溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度的变化曲线。图 2—12 表明，在相同反应条件下，随着反应温度的升高，反

应后溶液中  $\text{SiO}_2$  的浓度逐渐降低。表明反应温度升高，反应液中  $\text{SiO}_2$  的平衡浓度降低，方钠石析出的速度加快。

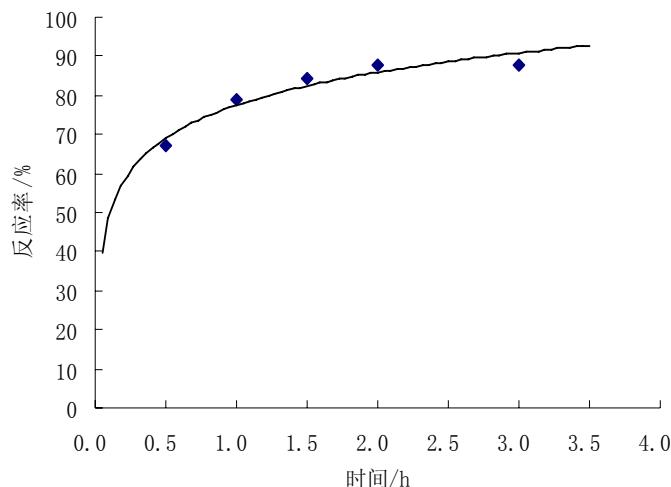


图 2-13 120℃时高岭石的反应率曲线

图 2-13 是高岭石在铝酸钠溶液中在 120℃ 反应 3 小时的反应率曲线。由图可知，高岭石在铝酸钠溶液中在 120℃，反应 3 小时，反应率接近 90%，相对于其在 90℃ 下的反应率（22.32%）明显增加，基本上可反应完全。

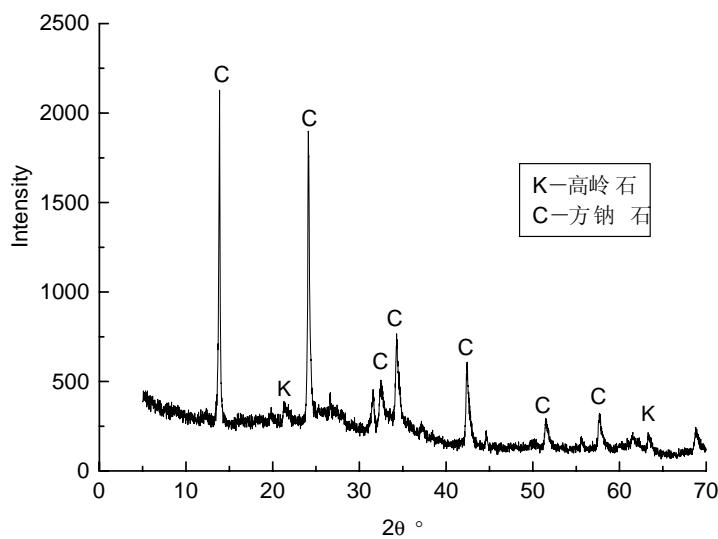


图 2-14 120℃反应 3 小时的硅渣 XRD 图

图 2-14 是高岭石在 120℃ 反应 3 小时的硅渣 XRD 图，图 2-14 表明，硅渣中主要是碳酸盐方钠石——黝方石，只有少量的高岭石未反应。可见在反应温度 120℃，反应时间 3 小时，高岭石便可基本反应完全。

### 2.3.5 石灰添加量的影响

李启津等人<sup>[48]</sup>研究了拜耳法溶出过程中赤泥矿物组成的变化行为,发现相变过程中硅与铝和钠结合生成铝硅酸钠,然后被钙置换,形成钙水化石榴石。他们还指出,钙能置换钠,但不能使钠全部释放出来而生成钙水化石榴石,在反应过程中是先生成方钠石,后生成钙水化石榴石。张晓敏<sup>[49]</sup>研究了石灰对赤泥物相的影响,认为赤泥中主要成份是铝硅酸钠和钙水化石榴石,还发现有少量六水铝酸钙。赤泥中铝硅酸钠的含量随石灰加入量的增大先增加至一峰值,然后降低;而钙水化石榴石的含量随石灰加入量的增大而增加。

表 2-2 石灰添加量对高岭石反应率的影响

CaO/SiO <sub>2</sub> (分子比)	0	1	2	3	3.5
高岭石反应率 (%)	37.67	60.11	66.74	71.41	68.65

按高岭石中的 SiO<sub>2</sub> 的含量,添加不同分子比的 CaO / SiO<sub>2</sub> 的 CaO 进行实验,考察 CaO 对高岭石溶解速率的影响,实验结果如表 2-2 所示,结果表明,随石灰添加量的增加,高岭石在铝酸钠溶液中的反应率增加,表明添加石灰能加快高岭石的溶解速率,可以有效促进高岭石在铝酸钠溶液中的反应。

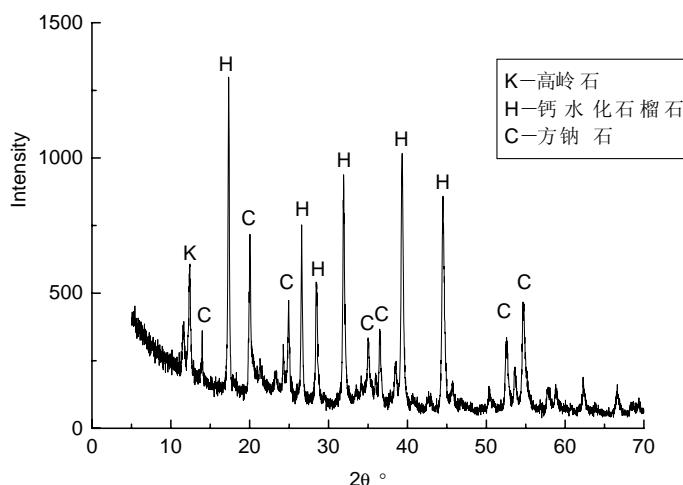


图 2-15 添加石灰后硅渣的 XRD 图

图 2-15 为添加石灰后高岭石在铝酸钠溶液中反应后的硅渣的 XRD 图,由图可见,添加石灰后,生成了钙水化石榴石,方钠石的含量减少,所以 CaO 可促使方钠石向溶解度更小的钙水化石榴石的方向转化,所以实际生产中结疤的组成中将会同时存在方钠石和钙水化石榴石。

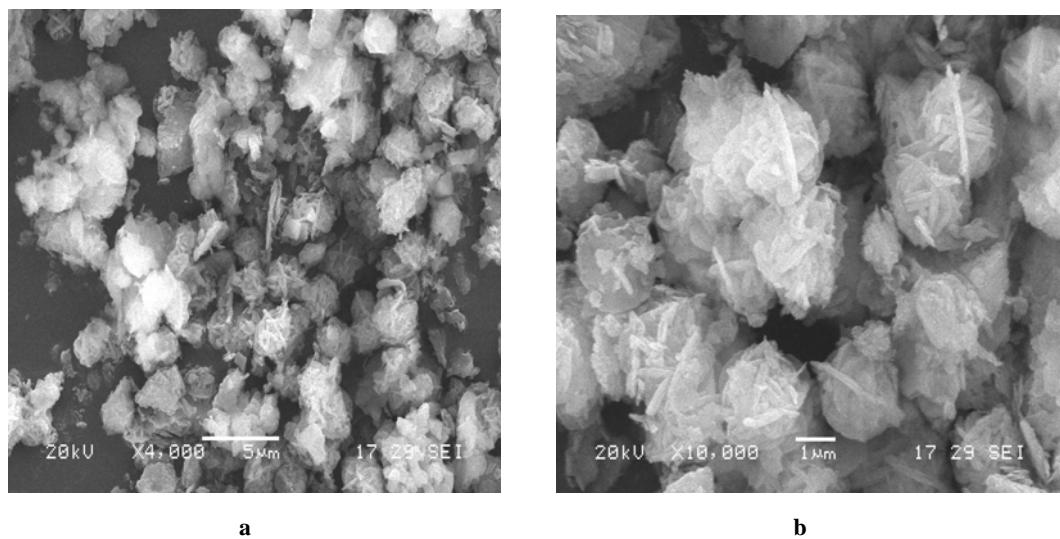


图 2—16 添加石灰后硅渣的 SEM 图

图 2—16 为添加石灰后高岭石在铝酸钠溶液中反应后的硅渣的 SEM 图, 由图可见, 添加石灰后, 形成致密的包裹物覆盖在高岭石表面, 晶体颗粒更加细小, 结合紧密, 会增加结疤清除的难度。

## 2.4 小结

(1) 在 95℃下, 高岭石在铝酸钠溶液中的反应, 约在 1.5h 以后开始进入脱硅阶段。高岭石单体矿在预脱硅温度 95℃下, 很难完全脱除。主要是由于纯高岭石的结晶完整, 有较好的结晶度, 高岭石晶体层与层之间的氢键缔合较强, 在铝酸钠溶液中反应需要较高的能量, 所以不易被分解。

(2) 溶液中游离 OH 的浓度对高岭石的反应影响较大。高岭石在铝酸钠溶液中反应生成的主要产物是碳酸盐方钠石——黝方石, 而在 NaOH 溶液中的反应主要产物是碱性方钠石, 碱性方钠石在一定条件下向碳酸盐方钠石——黝方石转变。

(3) 温度对高岭石的溶解影响较大, 随温度升高, 反应液中 SiO<sub>2</sub> 含量下降, 高岭石的反应率逐渐增加; 在 120℃时反应 3 小时高岭石基本上可完全反应。

(4) 添加石灰能加速高岭石的溶解, 随着石灰添加量的增加, 高岭石的反应率增加。添加石灰后的硅渣以钙水化石榴石、方钠石共存, 方钠石向钙水化石榴石转变。

### 第三章 伊利石在铝酸钠溶液中的反应

#### 3.1 伊利石的物化性质

##### 3.1.1 伊利石的晶体结构

伊利石(Illite)这种矿物名称是Gruner等于1937年研究美国伊利诺斯页岩的云母类黏土矿物时提出，命名为伊利石。伊利石又称水白云母， $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ 或 $KAl_2[(SiAl)_4O_{10}] (OH)_2 \cdot nH_2O$ ，是白云母的风化产物。根据国际矿物学协会新矿物和矿物命名委员会对云母的命名规则<sup>[50]</sup>，伊利石属于层间亏损的二八面体型云母类，其晶体结构见图 3-1。

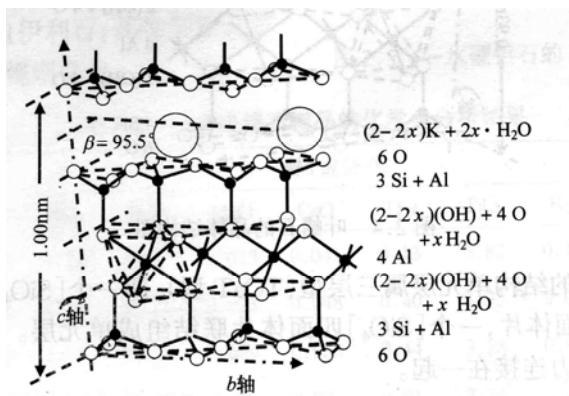


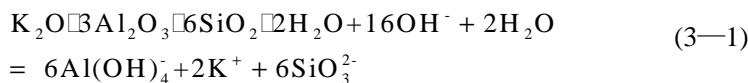
图 3-1 伊利石的晶体结构图<sup>[2]</sup>

伊利石的结构单元层属三层型(T0aT型)，由两层 $[(SiAl)_4O_4]$ 四面体片和一层八面体片所构成的结构单元层，内部电价是不平衡的，且结构单元层间，电价也是不平衡的。在相邻的结构单元层之间的阳离子部分为水代替，使阳离子的数目小于2，是水化了的层状结构矿物。层间的阳离子通常为 $K^+$ ，有时也存在 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ ，用以补偿四面体中 $Si^{4+}$ 被 $Al^{3+}$ 置换所引起的正电荷亏损，并将单元层之间通过离子键和微弱的分子键连接起来。具有可变的成分和混层结构，与云母一样存在着1M、1Md、2M、3H多型<sup>[51]</sup>。属单斜晶系，白色，有时带黄绿等色调。致密块状者呈油脂光泽。

##### 3.1.2 伊利石在铝酸钠溶液中的反应

伊利石在反应时先被碱分解，以硅酸钠的形态进入溶液，然后与铝酸钠溶液

反应生成水合铝硅酸钠，形成硅渣。



由于在国外大多为三水铝石生产氧化铝，其反应温度较低，伊利石基本上不参加反应，因而在国外氧化铝生产中伊利石被看作是非活性的  $\text{SiO}_2$ 。而在我国氧化铝生产工艺条件下，伊利石作为主要的硅矿物之一，在拜耳法反应过程中难于在预脱硅阶段脱除，而在预热阶段下，温度升高后会大量反应，因此会造成预热器传热系数降低，传热效率降低。所以对伊利石在铝酸钠溶液中的反应行为和反应条件进行深入的研究，有重要的意义。

已有的研究主要是对铝土矿中的伊利石进行论述，而伊利石的存在形态不同，它们与铝酸钠溶液的反应能力不同。国内许启梨<sup>[52]</sup>、平文正<sup>[53]</sup>等曾对河南矿中伊利石的反应行为进行过研究，发现溶液中的  $\text{K}_2\text{O}$  对伊利石的溶解可产生抑制作用。顾松青<sup>[54]</sup>等研究了在不同的反应温度、不同的  $\text{K}_2\text{O}$  和硫酸根  $\text{Ns}$  浓度、某些添加剂等条件下，伊利石在铝酸钠溶液中的反应规律。

为了深入了解伊利石在铝酸钠溶液中的的反应规律，明确反应条件对反应的影响。本文将对伊利石在合成铝酸钠溶液中的反应进行研究。

### 3.2 样品分析

#### (1) 物相分析

伊利石样品的 XRD 图见图 3-2，表明主要为伊利石的物相，此样品为较纯的伊利石单体矿。

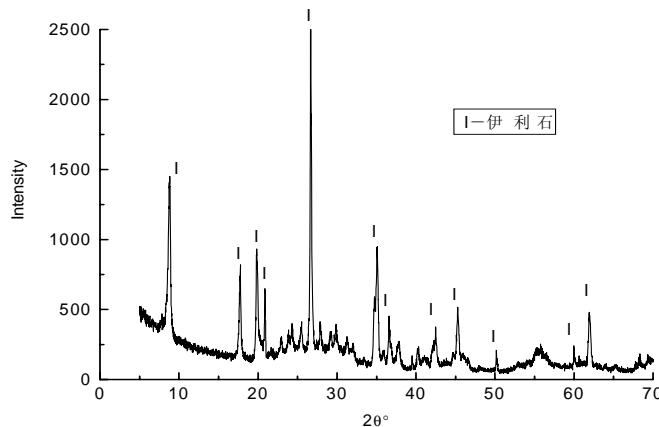


图 3-2 伊利石的 XRD 图

## (2) 化学成分分析

伊利石样品的化学成分分析结果见表 3-1, 表明伊利石组成中含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  33.552%,  $\text{SiO}_2$  50.546%, A/S 为 0.66。

表 3-1 伊利石的化学成分

成份	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$
Wt (%)	33.552	50.546	8.907	0.387	0.341	0.122	0.049	0.302

## (3) 粒度分析

经粒度分析, 伊利石的平均粒度为  $40.0 \mu\text{m}$ 。

## (4) 电镜分析

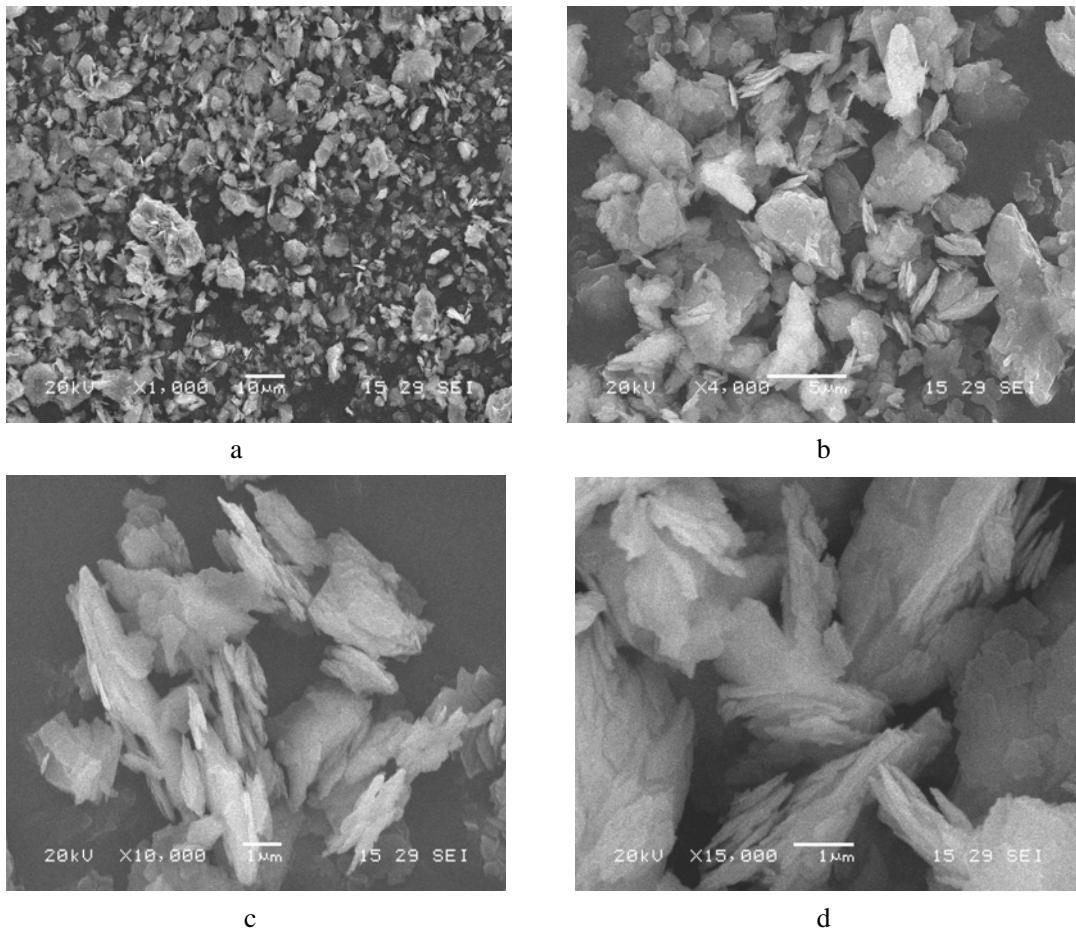


图 3-3 伊利石的 SEM 图

图 3-3 为伊利石的 SEM 图, 伊利石样品主要呈鳞片状和片状, 伊利石之间

主要以“底面-底面”形式、少量以“端面-底面”形式相聚合，整体上矿物主要呈定向排列的集合体形式存在。

#### (5) 红外图谱分析

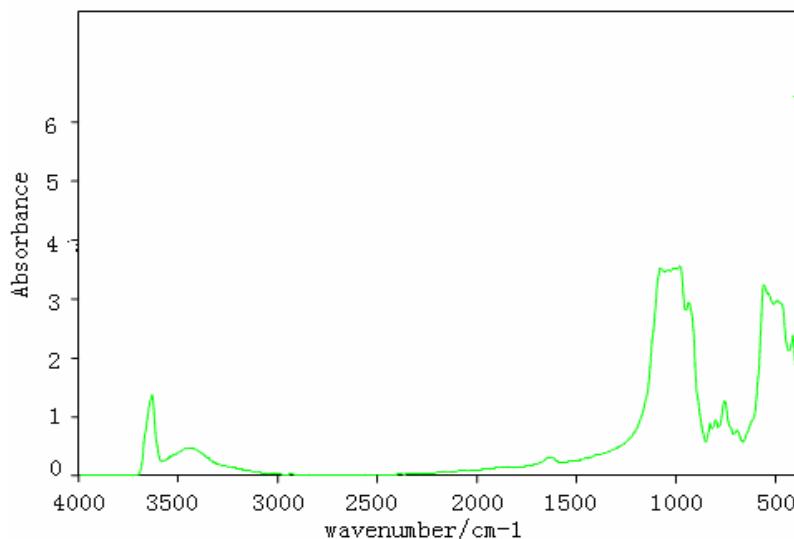


图 3—4 伊利石的红外光谱

伊利石的红外光谱图见图 3—4。在图中， $3630\text{cm}^{-1}$  处有一较弱的  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰，由于伊利石的层间化学键是离子键，其  $-\text{OH}$  的振动与高岭石中  $-\text{OH}$  振动相比较弱。在  $979\text{cm}^{-1}$  处的峰是  $\text{Si}-\text{O}$  的伸缩振动产生的， $756\text{cm}^{-1}$  是  $-\text{OH}$  弯曲振动产生的峰， $558\text{cm}^{-1}$ 、 $413\text{cm}^{-1}$  中等强度峰是  $\text{Si}-\text{O}$  的弯曲振动引起的。伊利石的红外光谱图与高岭石的红外光谱存在较大差异，可见两者的化学键的构成不同。

### 3.3 实验部分

合成铝酸钠溶液由分析纯  $\text{NaOH}$  和工业  $\text{Al}(\text{OH})_3$  配制而成。

将 2.0 克伊利石加入 50ml 合成铝酸钠溶液配置成矿浆，应用钢弹反应器进行常规拜耳法反应实验。实验在熔盐浴钢弹内进行，转速为  $36\text{r}/\text{min}$ ，升温时间为 5min。

伊利石反应率  $\eta$  的计算方法:

$$\eta = \frac{\text{固相产物中的反应SiO}_2 + \text{溶液中SiO}_2}{\text{加入伊利石中的SiO}_2} \times 100\%$$

固相产物中的反应硅为固相产物总重与其酸溶硅含量的乘积, 溶液中的  $\text{SiO}_2$  的增量等于反应后溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度增量与溶液体积的乘积。反应液中的  $\text{SiO}_2$  通过硅钼兰分光光度法分析, 过滤得到的固体样经洗涤, 干燥, 然后用硫酸溶解其中的钠硅渣, 酸溶硅再通过硅钼兰分光光度法分析。

### 3.3.1 铝酸钠溶液苛性碱浓度对伊利石反应率的影响

铝酸钠溶液苛性比为 3.0, 铝酸钠溶液浓度在  $150 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \sim 230 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  的范围, 实验温度为  $230^\circ\text{C}$ , 反应时间为 5 分钟。

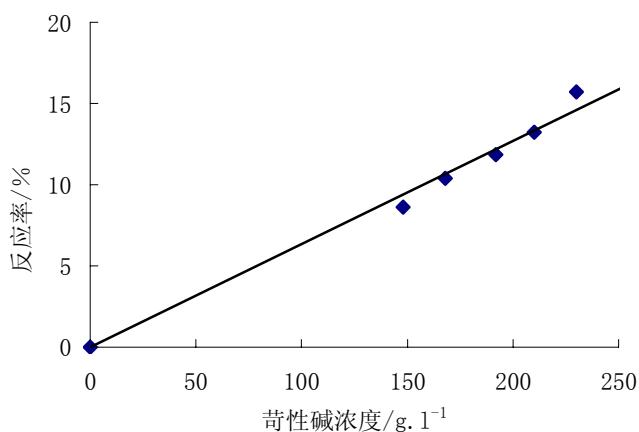


图 3-5 苛性碱浓度对伊利石反应率的影响

苛性碱浓度对伊利石反应率的影响如图 3-5 所示。由图可知, 苛性碱浓度对伊利石的反应率有较大的影响。在  $230^\circ\text{C}$  温度下, 苛性比相同时, 苛性碱浓度与伊利石反应率呈线性关系, 反应对苛性碱为一级反应, 苛性碱浓度越大, 其溶解越快。

### 3.3.2 温度对伊利石在铝酸钠溶液中反应率的影响

对伊利石在苛性比 3.0, 苛性碱浓度为  $230 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  的合成铝酸钠溶液中的反应动力学进行研究。

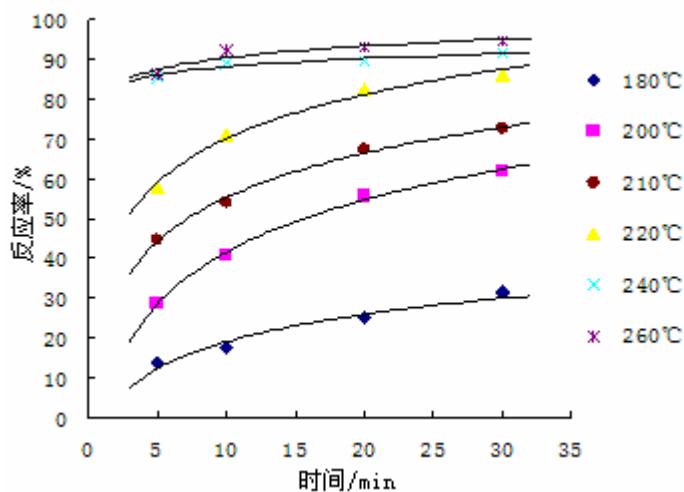


图 3-6 不同温度的伊利石反应率曲线

伊利石在不同温度下的反应率曲线见图 3-6。由图 3-6 可知, 反应温度为 180 °C 时, 反应速率较小, 反应时间为 30 分钟时, 其反应率只有 30%; 温度在 200 °C 以上时, 反应速率迅速增加, 在 240 °C 下, 反应 5 分钟即有 80% 以上的伊利石参加反应, 在 260 °C 反应 20 分钟, 伊利石已几乎完全反应, 表明伊利石在铝酸钠溶液中的反应速率受温度的影响较大。

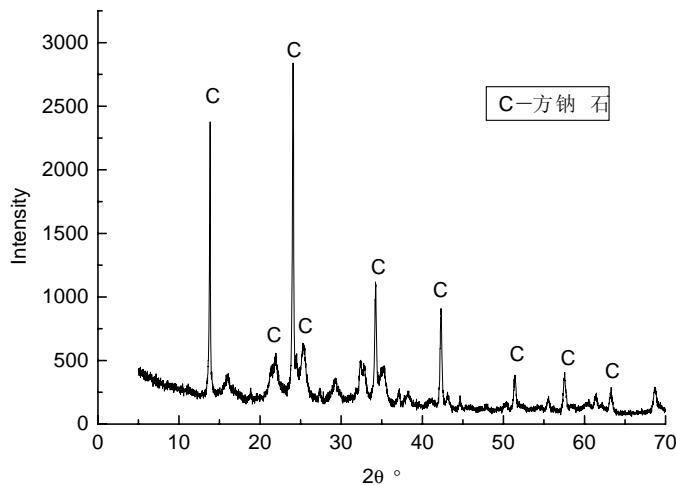
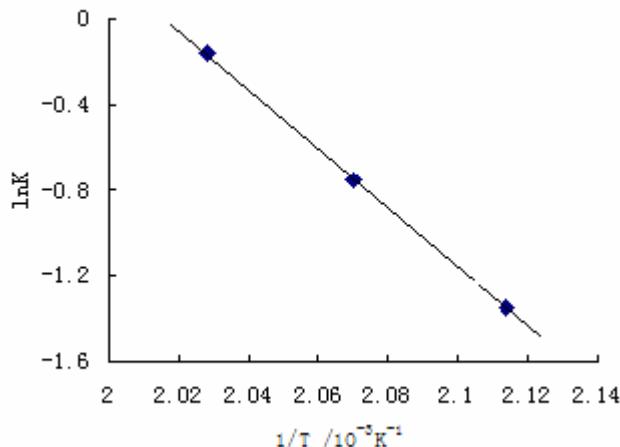


图 3-7 260°C 反应 20min 硅渣的 XRD 图

图 3-7 为伊利石在铝酸钠溶液中 260 °C 反应 20min 后的硅渣 XRD 图。图 3-7 表明, 产物中已不存在伊利石的衍射峰, 主要是碳酸盐方钠石——黝方石, 表明伊利石在 260 °C 下与铝酸钠反应速率加快, 在短时间内便可完全反应。

图 3-8  $\ln K \sim 1/T$  关系图

按文献<sup>[55]</sup>的数据处理方法，在图 3-6 中取等反应率 60%时，按  $\ln K \sim 1/T$  关系作图，如图 3-8 所示。所得直线的斜率  $-E/R$  为  $-13.8$ 。从而求出伊利石在铝酸钠溶液中的实验活化能  $E$  为  $114.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，如此高的活化能表明伊利石在铝酸钠溶液中的反应受化学反应控制。

### 3.3.3 粒度对伊利石在铝酸钠溶液中反应率的影响

在  $230^\circ\text{C}$  下，苛性碱浓度为  $230 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ ，苛性比为 3.0 的合成铝酸钠溶液中，对平均粒度为  $40.0 \mu\text{m}$  和  $2.35 \mu\text{m}$  两种不同粒度的伊利石在铝酸钠溶液中的反应进行了研究，粒度与反应率的关系见图 3-9。图 3-9 表明，在相同的实验条件下，粒度较小的伊利石比粒度较大的反应快，因为粒度较小伊利石比表面积较大，所以反应较快。但反应率相差并不大，所以粒度对伊利石的反应速率影响不是太大。

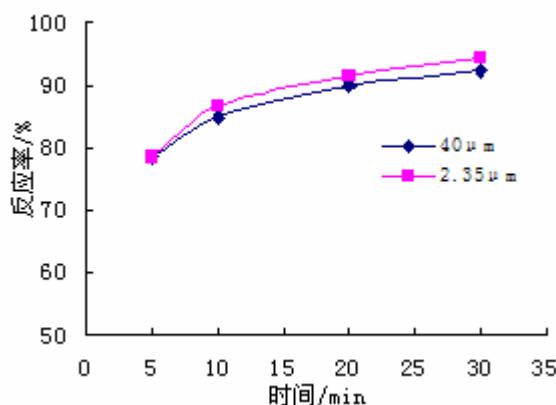


图 3-9 粒度对伊利石反应率的影响

### 3.3.4 石灰添加量的影响

已有人研究了氧化钙在不同温度下对伊利石反应率的影响,表明CaO对伊利石在铝酸钠溶液中的反应有一定促进作用。加入CaO主要生成钙水化石榴石,由于钙水化石榴石消耗了部分伊利石反应的SiO<sub>2</sub>,并使溶液中SiO<sub>2</sub>浓度保持较低水平,导致CaO具有促进伊利石溶解的作用。而且温度越高,促进作用越明显。

在实验温度230℃,研究了伊利石在苛性碱浓度230g•l<sup>-1</sup>,苛性比3.0的合成铝酸钠溶液中的反应,反应时间10分钟。

不同CaO添加量对伊利石反应率的影响结果见表3-2。结果表明CaO的添加量对伊利石的反应率有较大影响。当CaO/SiO<sub>2</sub>分子比小于1时,伊利石反应率基本上不会改变;此后,随着CaO含量的增加,伊利石的反应率明显增加,当CaO/SiO<sub>2</sub>约为2时,与未加CaO时相比,反应率大大提高(反应率大于98%),伊利石基本上完全分解。

表3-2 石灰添加量对伊利石反应率的影响

CaO/SiO <sub>2</sub> (分子比)	0	1	2	3	3.5
伊利石反应率(%)	84.88	85.1	98.7	99.07	96.79

一般认为水化石榴石,分子式为3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•nSiO<sub>2</sub>•(6-2n)H<sub>2</sub>O是3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3SiO<sub>2</sub>—3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•6H<sub>2</sub>O系中的固溶体。n一般为0.1~1.0,水化石榴石的n值越大,溶解度越小<sup>[3]</sup>。

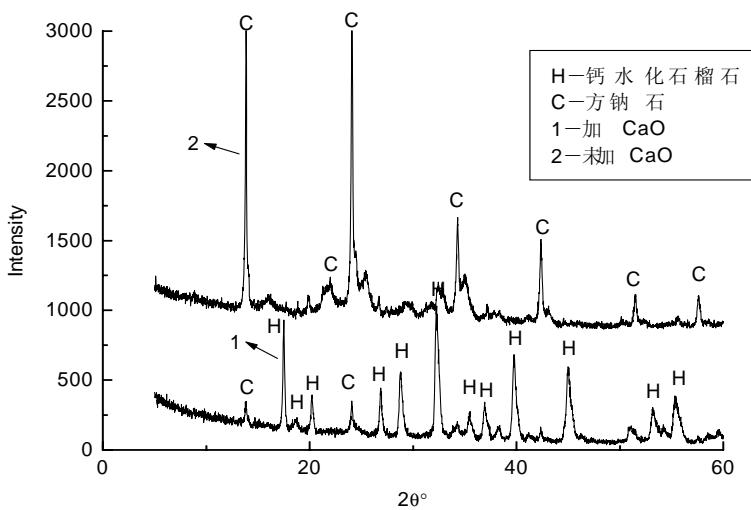


图 3-10 添加 CaO 与未添加 CaO 的硅渣 XRD 图

图 3-10 为未加 CaO 与添加 CaO 的硅渣 XRD 图, 图 3-10 的 XRD 结果表明, 未加 CaO 时, 其产物主要为碳酸盐方钠石——黝方石, 加入 CaO 后, 产物中出现钙水化石榴石。

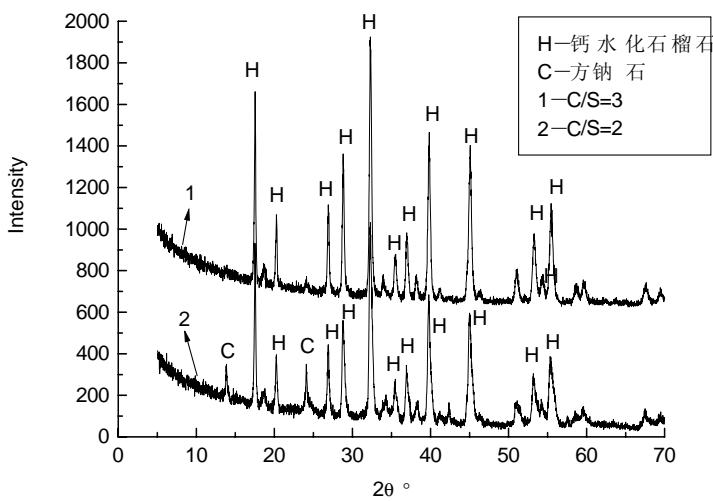
图 3-11 不同 CaO/SiO<sub>2</sub> 分子比硅渣物相比较

图 3-11 为不同 CaO /SiO<sub>2</sub>分子比的硅渣 XRD 图。由图可见, 随 CaO 添加量的增加, 方钠石的含量逐渐减少, 钙水化石榴石的含量会逐渐增加。CaO/SiO<sub>2</sub> 为 2 时产物中方钠石与钙水化石榴石共存; CaO/SiO<sub>2</sub> 为 3 时的硅渣 XRD 图表明, 产物中只有钙水化石榴石。

由于钙水石榴石的溶解度比方钠石的溶解度更小,添加 CaO 会促使方钠石向钙水石榴石转化,有效促进伊利石在铝酸钠溶液中的反应,且石灰的加入量应该按 CaO/SiO<sub>2</sub> 在 2 左右为宜。

硅矿物在铝酸钠溶液中反应后,溶液中 SiO<sub>2</sub> 的含量处于极限的介稳浓度, SiO<sub>2</sub> 对于水合铝硅酸钠和钙水石榴石来说都是过饱和的,因此,这两种化合物都将从溶液中结晶析出。但是,由于钙水石榴石的溶解度更小,它将更容易析出,当 SiO<sub>2</sub> 浓度达到相对于水合铝硅酸钠的平衡浓度时,它的析出就完全停止了。在有游离的 Ca(OH)<sub>2</sub> 存在时,就只有钙水石榴石的结晶析出。此时溶液中 SiO<sub>2</sub> 的浓度低于水合铝硅酸钠的平衡浓度,因此它将分解,而分解出来的 SiO<sub>2</sub> 又化合成钙水石榴石,在这种情况下钙水石榴石将是唯一的相。

### 3.3.5 硅渣的形貌分析

图 3-12 为未加石灰时伊利石在 260℃,反应 30min 后的硅渣的 SEM 图。由图 3-12 可见,形成的碳酸盐方钠石结晶良好,由细小规则的六方柱相结合,形成较大的球体,其中也有少部分呈片状,晶体结合比较疏松。

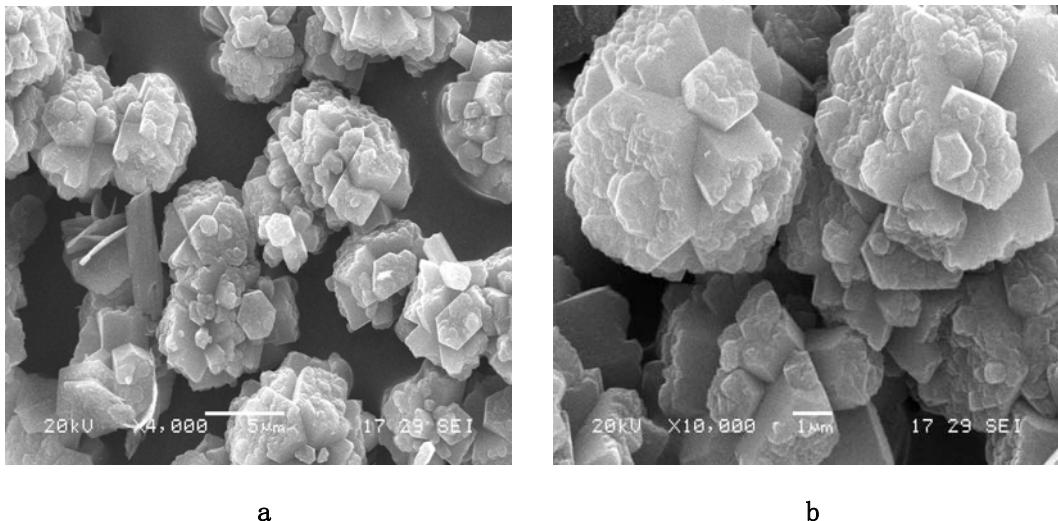


图 3-12 未加石灰时硅渣的 SEM 图

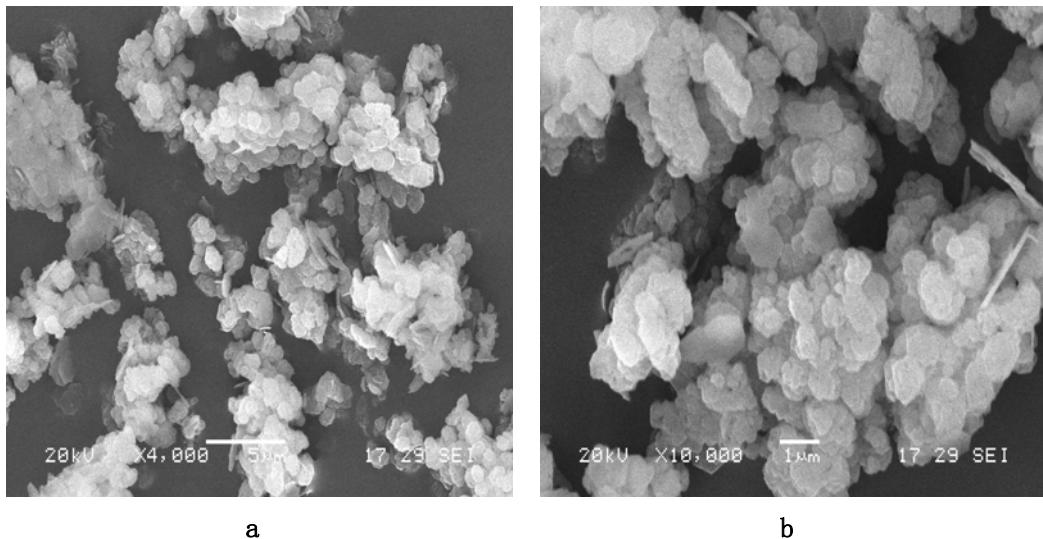


图 3—13 添加 CaO 后硅渣的 SEM 图

图 3—13 为添加石灰后伊利石在  $260^{\circ}\text{C}$ ，反应 30min 后的硅渣的 SEM 图。由图可见，加入石灰后，生成钙水化石榴石，晶体呈鳞片状，晶粒更加细小，各个晶体之间又相互缔合，形成较大的集合体，相对碳酸盐方钠石更加致密。因此，结疤也将更加难以清除。

### 3.4 小结

(1) 苛性比相同时，苛性碱浓度与伊利石反应率呈线性关系，反应对苛性碱为一级反应，苛性碱浓度越大，伊利石溶解越快。

(2)  $180^{\circ}\text{C}$  伊利石在铝酸钠溶液中缓慢反应，当温度升至  $200^{\circ}\text{C}$  以上时，伊利石的反应速率显著加快，在温度超过  $240^{\circ}\text{C}$  时，伊利石在几分钟内便可完全反应。反应活化能  $E$  约为  $114.73\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，伊利石的反应过程受化学反应控制，反应受温度的影响较大。

(3) 粒度较小的伊利石反应较快，但粒度对伊利石的反应速率影响不大。

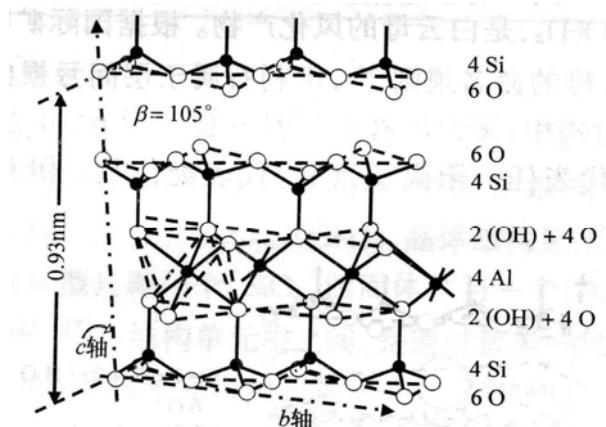
(4) 添加 CaO 能有效促进伊利石的反应，加入 CaO 促使方钠石向更容易析出的钙水化石榴石转化。形成的钙水化石榴石，相对碳酸盐方钠石更加致密，给结疤清理带来难度。

## 第四章 叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应

### 4.1 叶蜡石的物化性质

#### 4.1.1 叶蜡石的晶体结构

叶蜡石的化学式为  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  成分变化一般不大，有少量铝替换硅，铝被少量的镁、钛、铁所替换，理论化学组成为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  28.3%， $\text{SiO}_2$  66.7%， $\text{H}_2\text{O}$  5.0%，是粘土矿物的一种，属于 2:1 型层状硅酸盐，叶蜡石的晶体结构见图 4-1。



4-1 叶蜡石的晶体结构图<sup>[2]</sup>

叶蜡石矿物的结构单元层(T0aT型)，即一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片，一个 $[\text{AlO}_4(\text{OH})_2]$ 八面体片，一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片联结组成单元层，为二八面体。结构单元层之间由微弱的范德华力连接在一起。

单斜晶系或斜方柱晶类的叶蜡石晶体很少见，常呈发射叶片集合体。白色、浅绿、浅黄或淡灰色；解理面呈珍珠光泽，平行面(100)解理完全，呈贝壳状断口。

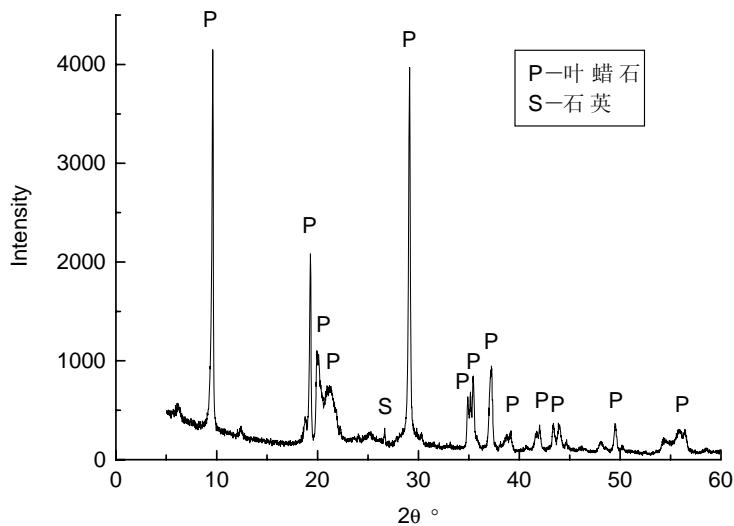
#### 4.1.2 叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应

叶蜡石也是铝土矿中常见的硅矿物之一，但由于其含量与高岭石、伊利石相比较少，所以其在铝酸钠溶液中的反应一直未曾引起重视，对其研究较少。其在铝酸钠溶液中的反应机理与高岭石等硅矿物在铝酸钠溶液中的反应机理相似，同样先以硅酸钠的形式进入铝酸钠溶液中，然后再以水合铝硅酸钠的形式析出。

## 4.2 样品分析

### (1) 物相分析

采用 XRD 对叶蜡石样品进行了物相分析，结果见图 4-2。由 XRD 结果分析可知此叶蜡石为较纯的单体叶蜡石，含有少量石英等杂质。



4-2 叶蜡石的 XRD 图

### (2) 化学成分分析

叶蜡石样品的成分分析结果见表 4—1，叶蜡石含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  31.391%，含  $\text{SiO}_2$  硅 60.505%，A/S 为 0.52。

表 4—1 叶蜡石的化学成分

成分	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
Wt %	31.391	60.505	0.166	0.155	0.054	0.074	0.092

### (3) 粒度分析

经粒度分析叶蜡石样品的平均粒度为  $5.08 \mu \text{m}$ 。

#### (4) 电镜分析

叶蜡石矿物颗粒的 SEM 图像如图 4-3 所示：可知叶蜡石的颗粒主要由片状的叶蜡石晶体所组成，叶蜡石矿物之间主要以“端面-底面”和“底面-底面”形式相聚合。

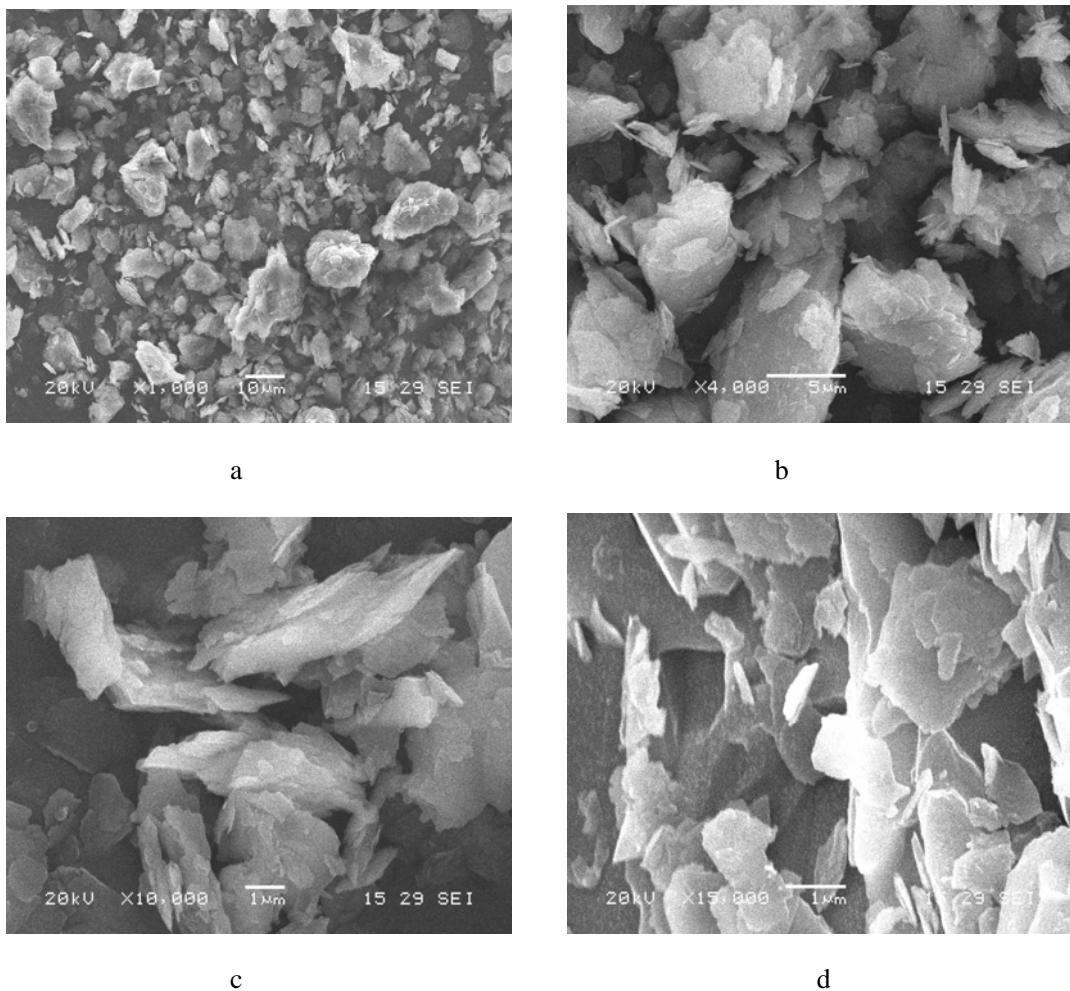


图 4-3 叶蜡石的 SEM 图

#### (5) 红外图谱分析

叶蜡石样品的红外光谱图见图 4-4，叶蜡石的红外光谱图中在  $3674.42\text{cm}^{-1}$  出现的峰属于叶蜡石晶体中内羟基—OH 的伸缩振动， $1183.76\sim934.42\text{ cm}^{-1}$  是 Si—O 的伸缩振动引起的， $834.82\text{ cm}^{-1}$  为—OH 的弯曲振动所产生的峰，Si—O 的弯曲振动产生的峰为  $585.07\text{ cm}^{-1}$ 。

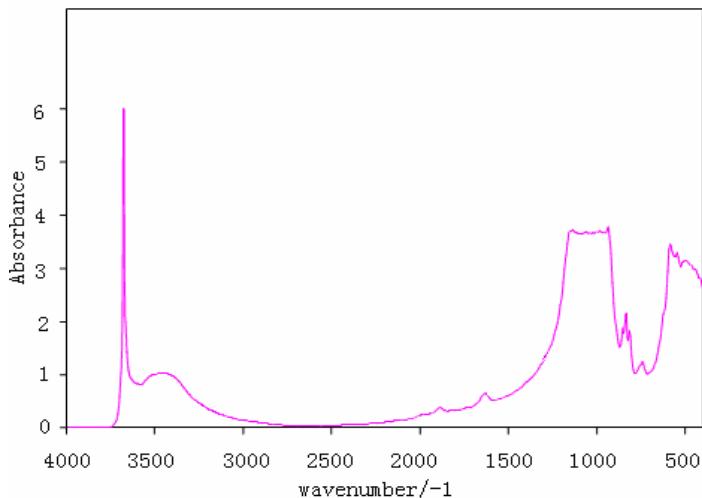


图 4-4 叶蜡石的红外光谱图

### 4.3 实验部分

合成铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业 Al(OH)<sub>3</sub> 配制而成。合成铝酸钠溶液浓度，苛性碱浓度为 230g•l<sup>-1</sup>，苛性比为 3.0。

将 2.0 克矿石加入 50ml 合成铝酸钠溶液配置成矿浆，应用钢弹反应器进行常规拜耳法反应实验。当实验温度低于 160℃ 在油浴钢弹内进行，当反应温度高于 160℃ 在熔盐盐浴钢弹内进行。

叶蜡石反应率  $\eta$  的计算方法：

$$\eta = \frac{\text{固相产物中的反应SiO}_2 + \text{溶液中SiO}_2}{\text{加入叶蜡石中的SiO}_2} \times 100\%$$

固相产物中的反应硅为固相产物总重与其酸溶硅的含量的乘积。溶液中的 SiO<sub>2</sub> 的增量等于反应后溶液的 SiO<sub>2</sub> 浓度增量与溶液体积的乘积。反应液中的 SiO<sub>2</sub> 通过硅钼兰分光光度法分析。过滤得到的固体样经洗涤，干燥，然后用硫酸溶解其中的钠硅渣，酸溶硅再通过硅钼兰分光光度法分析。

#### 4.3.1 温度对叶蜡石在铝酸钠溶液中反应率的影响

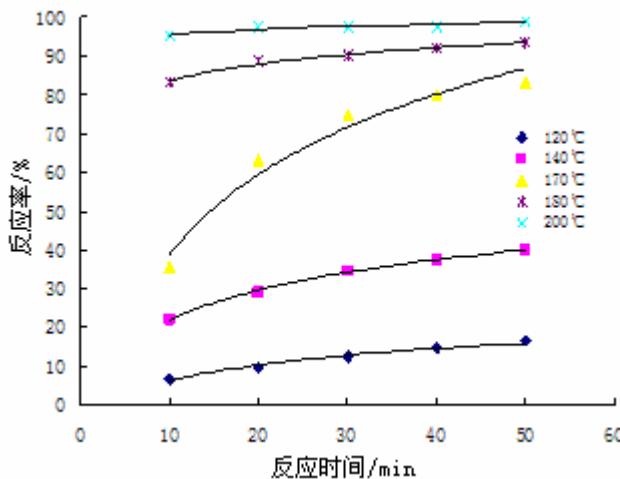
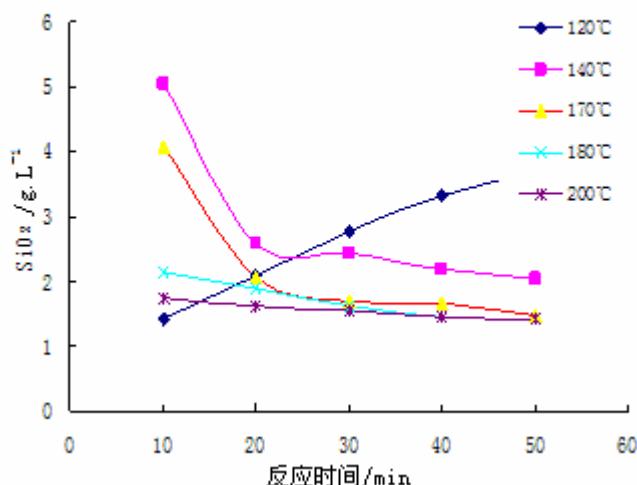


图 4-5 不同温度下叶蜡石的反应率曲线

叶蜡石在铝酸钠溶液中不同温度下的反应率曲线见图 4-5。由图可知，温度对叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应影响较大。叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应，在 120°C 反应缓慢，反应时间长达 50min 反应率仍低于 20%，在 140°C 以后，叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应速率逐渐加快，当温度升至 170°C 时，叶蜡石的反应速率急速增加，反应 50min 已有 80% 以上的叶蜡石参加反应，当温度超过 180°C，反应 30min，叶蜡石便可反应 90% 以上。所以，在 180°C 左右，叶蜡石在铝酸钠溶液中反应产生结疤的可能性大大增加。

#### 4.3.2 温度对溶液中 $\text{SiO}_2$ 浓度的影响

图 4-6 为在不同温度下溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度随时间的变化曲线。图 4-6 表明，反应温度在 140°C 以下时，随着反应时间的增加，溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度逐渐升高，仍处于叶蜡石的溶解过程，不会产生严重结疤，当温度高于 140°C 时，溶液中  $\text{SiO}_2$  浓度很快将达到平衡，进入脱硅阶段，尤其在超过 170°C 时，水合铝硅酸钠将很快析出，是形成结疤较快的温度区间。

图 4-6 温度对溶液中 SiO<sub>2</sub> 浓度的影响

#### 4.3.3 石灰添加量的影响

表 4-2 石灰添加量对叶蜡石反应率的影响

CaO/SiO <sub>2</sub> (分子比)	0	1	2	3	3.5
叶蜡石反应率 (%)	63.06	70.39	79.17	86.79	76.6

表 4-2 为添加不同石灰量后伊利石在铝酸钠溶液中的反应率。结果表明，添加石灰后，叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应率比未添加石灰时明显提高，当 CaO/SiO<sub>2</sub> 分子比小于 3 时，随着 CaO/SiO<sub>2</sub> 分子比的增大，叶蜡石的反应率增加。可见，添加石灰能有效促进叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应。

在钙水石榴石分子式  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot (6-2n)\text{H}_2\text{O}$  中，当饱和系数  $n$  大于 3 时，过量的 CaO 又会抑制叶蜡石向钙水石榴石生成的方向进行，所以，当 CaO/SiO<sub>2</sub> 的分子比大于 3 时，其反应率又会有所下降<sup>[3]</sup>。

#### 4.3.4 硅渣的物相分析

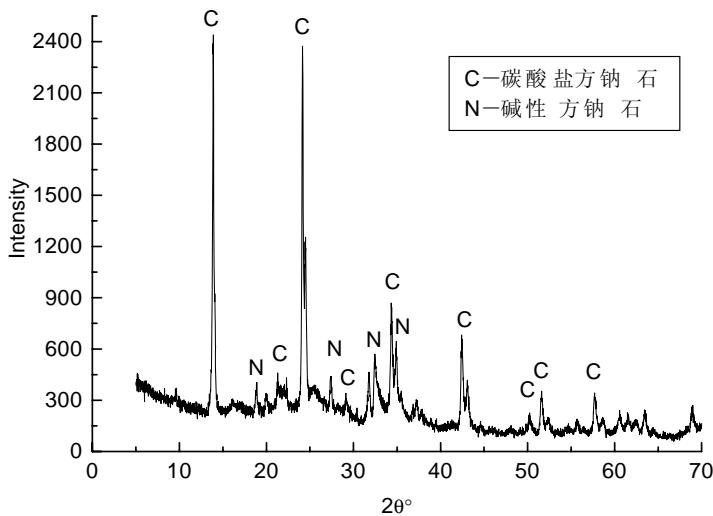


图 4—7 未加石灰时硅渣的 XRD 图

图 4—7 是叶蜡石和铝酸钠溶液中  $200^\circ\text{C}$  反应完全时硅渣的物相 XRD 图。由图 4—7 知, 硅渣的主要成分为碳酸盐方钠石——黝方石, 同时存在少量碱性方钠石。这是由于在碳酸根存在的情况下, 生成碳酸盐方钠石, 当溶液中碳酸根参加反应后, 没有过量的碳酸根时, 将会生成碱性方钠石, 因为碳酸盐方钠石相对于碱性方钠石来说, 更加稳定。

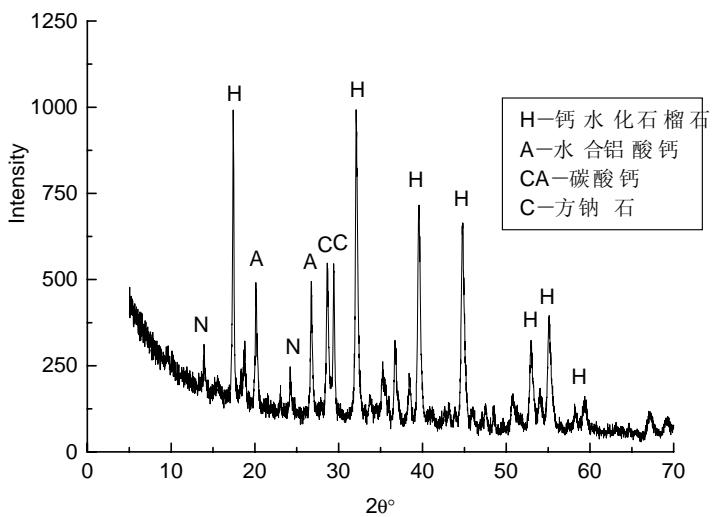


图 4—8 添加石灰后硅渣的 XRD 图

图 4—8 为添加石灰量  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的分子比大于 3 的物相 XRD 图, 由图可知, 添加石灰后, 碳酸盐方钠石的含量减少, 而出现了大量的钙水石榴石, 可见钙

水化石榴石比碳酸盐方钠石在铝酸钠溶液中的溶解度更小，更稳定。同时出现了水合铝酸钙  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，所以，当  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  的分子比大于 3 时，会有水合铝酸钙  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  生成。因此，加入  $\text{CaO}$  后，钙水化石榴石将会成为结疤的主要成分。

从以上分析可以看出，叶蜡石在铝酸钠溶液中反应后的硅渣中，主要是含有碳酸盐方钠石——黝方石，并有少量碱性方钠石。当加入石灰后，有大量的钙水化石榴石生成，可见  $\text{CaO}$  能促使碳酸盐方钠石向钙水化石榴石转变，进而加速叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应。

#### 4.3.5 硅渣的形貌分析

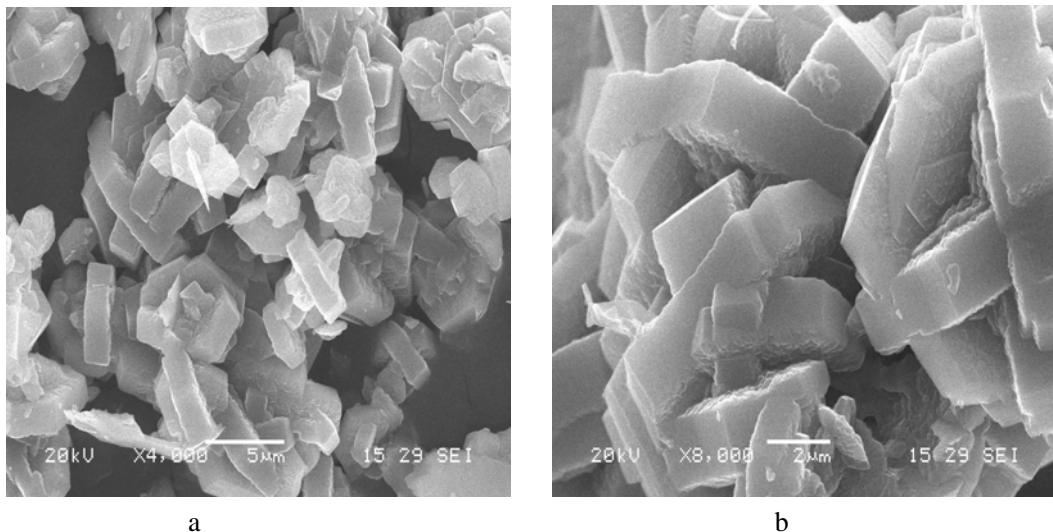


图 4—9 170℃未完全反应时的硅渣 SEM 图

图 4—9 为叶蜡石在 170℃，反应 30min，未完全反应时的硅渣 SEM 图。从未完全反应时的硅渣的形貌分析可以看出，析出的晶体主要呈六方状，各晶体之间相互交错缔合，晶体结合相对疏松。

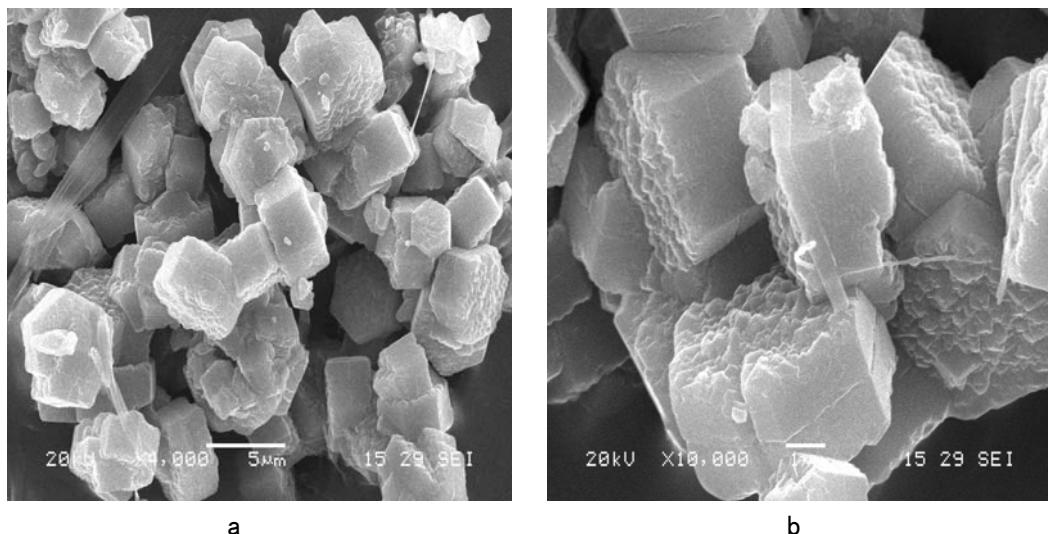


图 4—10 200℃完全反应时的硅渣 SEM 图

图 4—10 为叶蜡石 200℃在铝酸钠溶液中反应完全的硅渣的 SEM 图, 从完全反应的硅渣的 SEM 图可以看到, 方钠石晶体主要呈较完整六方柱状, 晶体之间已相互分离, 大小分布均匀, 晶体结合比较疏松。

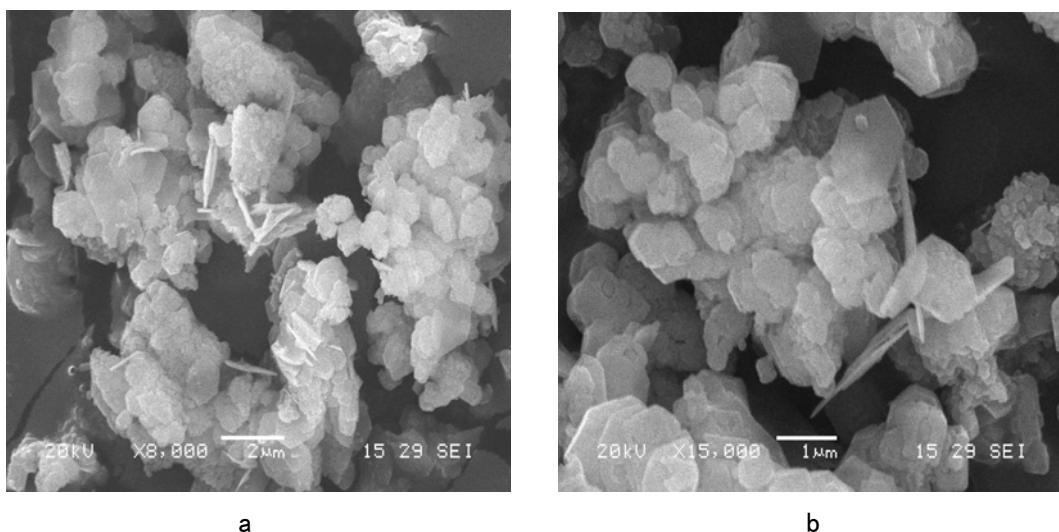


图 4—11 添加石灰后的硅渣 SEM 图

图 4—11 为添加石灰后叶蜡石 200℃在铝酸钠溶液中反应的硅渣 SEM 图。图 4—11 表明, 添加石灰后形成的钙水化石榴石的晶粒比未加石灰时形成的方钠石晶粒更加细小, 呈薄六方形片状, 结合紧密, 这是因为形成的钙水化石榴石的晶体比碳酸盐方钠石的晶体更加致密。

#### 4.4 小结

(1) 叶蜡石在 140℃左右开始在铝酸钠溶液中反应，在 170℃反应速率急剧加快，因此在 170℃左右会产生大量结疤，而在 180℃以上，反应 10min 基本上反应完全。

(2)添加石灰后，可以有效促进叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应，当  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  为 3 时，生成的钙水石榴石的溶解度最小，叶蜡石在铝酸钠溶液中反应最快。

(3)对叶蜡石在铝酸钠溶液中反应后的硅渣的物相分析表明，主要是碳酸盐方钠石——黝方石，添加石灰后，其产物主要为含钙水石榴石，添加石灰可进一步促使方钠石向钙水石榴石转变。

(4)叶蜡石在未添加石灰时，形成的硅渣呈六方柱状，结晶完整，结合较疏松；加入石灰后形成的钙水石榴石晶粒细小，结合紧密。

## 第五章 一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出

### 5.1 一水硬铝石的物化性质

#### 5.1.1 一水硬铝石的晶体结构

R. J. Hauy 于 1801 年首先对一水硬铝石 (diaspore) 做了描述, 1802 年 L. N. Vauquelin 认定它的分子式是  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>。

一水硬铝石理论化学通式为  $\alpha-\text{AlO(OH)}$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 含质量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分数为 84.98%,  $\text{H}_2\text{O}$  质量分数为 15.02%。纯净的一水硬铝石晶体结构中是不含任何杂质元素的<sup>[56]</sup>, 由于一水硬铝石与高岭石等脉石矿物嵌布关系密切, 以至很难分离出纯净的一水硬铝石, 所以化学分析和 XRD 光谱分析结果中常含有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等。实验证明  $\text{Fe}^{3+}$  可少量地以类质同相的形式取代  $\text{Al}^{3+}$  而进入一水硬铝石晶体结构中<sup>[57, 58]</sup>。

一水硬铝石矿物的晶体结构图见图 5-1, 为斜方晶系, 斜方双锥晶类, 金红石型双链结构。氧原子做六方最精密堆积, 最密堆积层垂直  $a$  轴。斜方晶胞的  $a_0$  等于氧原子层间距的 2 倍, 阳离子  $\text{Al}^{3+}$  位于八面体空隙中,  $\text{Al}^{3+}$  与氧的配位数分别为 6 和 3。由  $[\text{Al}^{3+} (\text{O}, \text{OH})_6]$  八面体组成的双链沿  $c$  轴延伸。链内八面体共棱联结, 双链间以角顶相连。此外, 在垂直  $c$  轴的平面上氧原子间具有氢氧—氢键。质子  $\text{H}$  分布不对称,  $\text{O}-\text{H}-\text{O}$  为折线状。

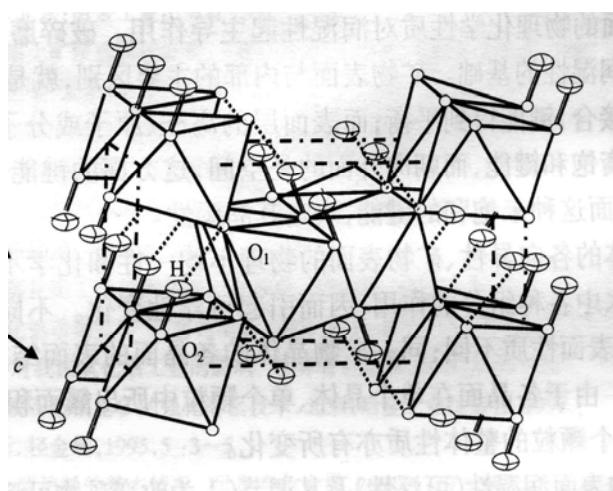


图 5-1 一水硬铝石的晶体结构图

有关一水硬铝石的晶体结构, (100)、(010) 和 (001) 三个晶面的微观结构,

天然一水硬铝石矿物单晶转变成刚玉和水的热转化机制,一水硬铝石晶体结构的红外光谱分析,一水硬铝石羟基脱失的红外光谱和热分析,已有一些研究报道<sup>[59, 60]</sup>。Mendelovi 等<sup>[61]</sup>根据一水硬铝石混和矿物中各种黏土矿物的特征和含量,研究表明可以利用干法研磨工艺中应当考虑这些结构变化的现象。李启津<sup>[62]</sup>通过对我国一水硬铝石的标型特征的研究,发现一水硬铝石的 OH 键弯曲振动波数大小与其结晶程度有密切关系,即结晶度好、单体粒度较大,则其弯曲振动波数相对较高。

### 5.1.2 一水硬铝石在铝酸钠溶液中溶出的动力学研究

含有多种化学成分和矿物成分的一水硬铝石型铝土矿在碱液中反应,是一个复杂的多相反应过程,它既有氧化铝的溶解和转化,也有其它组分参加的反应。

大量试验证实,反应过程在低温下属于化学反应控制,高温下属于扩散控制,中间温度属化学反应和扩散联合控制。由于矿石特性和反应条件不同,溶出过程的机理也不相同,对某一矿石及某一具体反应条件,只能建立相应的溶出动力学方程。

谢中,王延明<sup>[63]</sup>对由山西高铝矿提纯的一水硬铝石在近似于工业条件下的溶出动力学进行了研究。认为在 200~240℃下反应受化学反应控制,加入石灰对一水硬铝石的反应具有催化作用,催化机理尚不明确。

顾松青等<sup>[34]</sup>对合成的纯一水硬铝石进行了溶出试验。认为  $TiO_2$  对合成一水硬铝石的溶出起到完全的阻碍作用。而  $SiO_2$  则仅仅轻微地降低溶出率。 $CaO$  的添加可以消除  $TiO_2$  的危害,但对不含  $TiO_2$  的纯一水硬铝石的反应无明显影响。顾松青等<sup>[64]</sup>也对一水硬铝石型铝土矿的溶出动力学模型做了研究。

## 5.2 样品分析

### (1) 物相分析

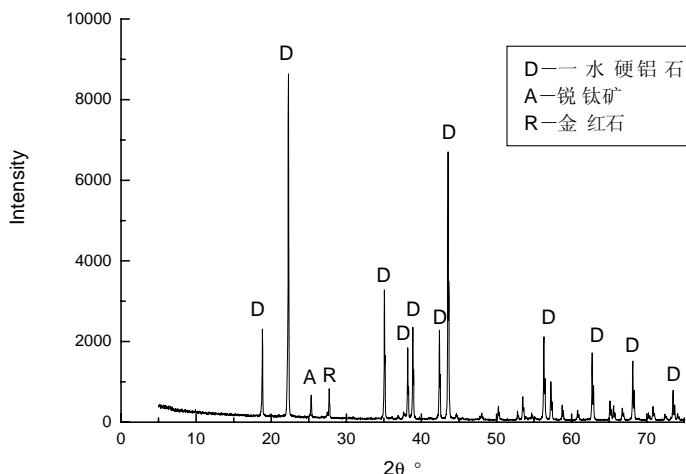


图 5-2 一水硬铝石的 XRD 图

图 5-2 为经浮选处理某地的一水硬铝石样品的 XRD 图。由图可知此一水硬铝石样品主要物相为一水硬铝石，含少量  $TiO_2$ ，以金红石和锐钛矿形式存在，也含少量  $SiO_2$  等杂质。

### (2) 化学成分分析

一水硬铝石样品的化学组成见表 5-1，可知一水硬铝石样品中  $Al_2O_3$  含量为 79.611%， $SiO_2$  为 1.184%， $A/S$  等于 67.24； $TiO_2$  含量为 3.723%， $Fe_2O_3$  含量为 0.715%。

表 5-1 一水硬铝石的化学组成

成分	$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$K_2O$	$CaO$	$Na_2O$	$MgO$
Wt%	79.611	1.184	0.715	3.723	0.013	0.056	-	0.079

### (3) 粒度分析

经粒度分析测得此一水硬铝石样品的平均粒径为  $12.91 \mu m$ 。

## (4) 电镜分析

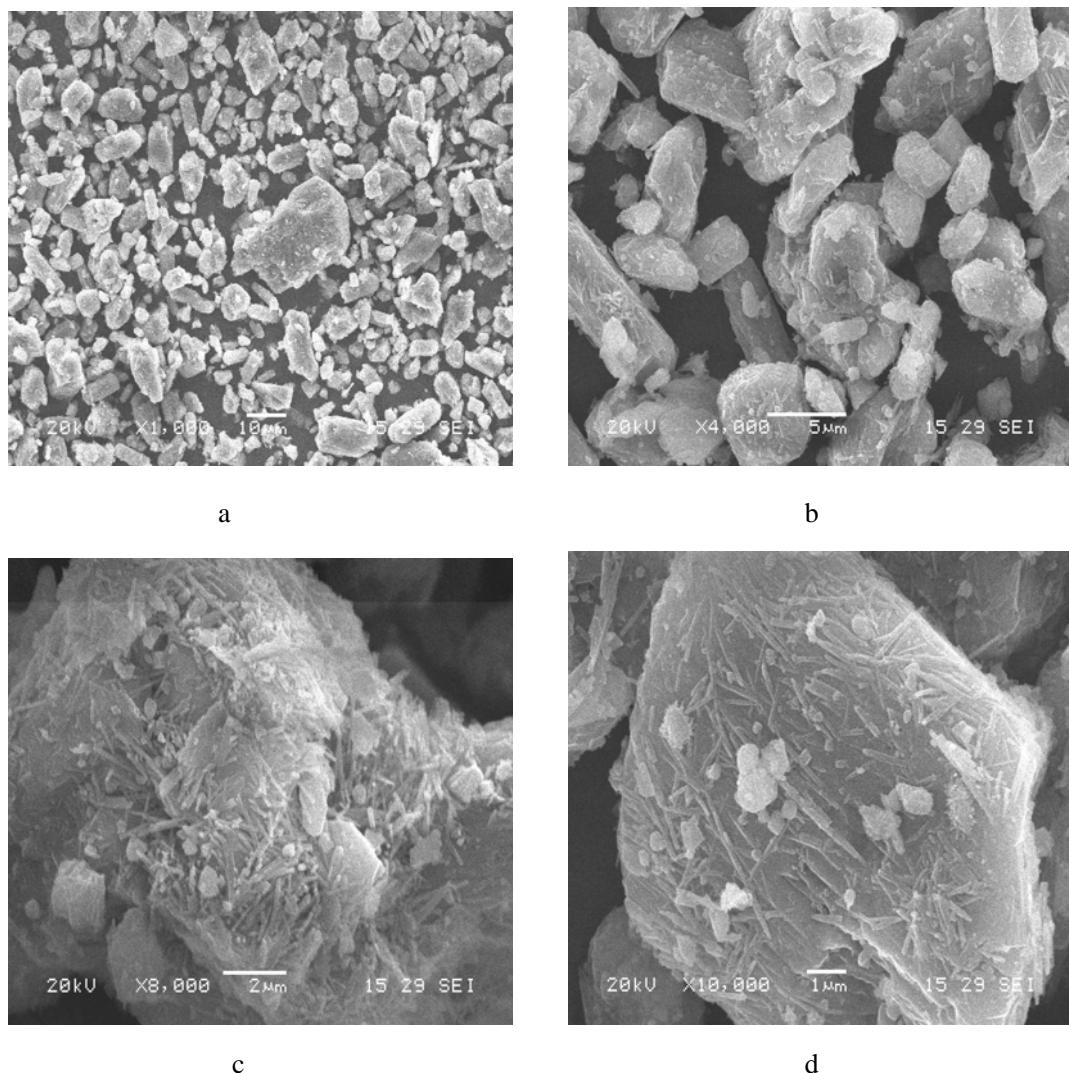


图 5—3 一水硬铝石的 SEM 图

一水硬铝石样品的 SEM 图见图 5—3，一水硬铝石样品主要呈粒状，有少量呈板状，大颗粒表面粘附有细小的晶体颗粒，整体上呈集合体形式存在。

### (5) 红外图谱分析

一水硬铝石的红外光谱图见图 5—4，在图中  $2904.0\text{ cm}^{-1}$ ,  $2110.2\text{ cm}^{-1}$ ,  $1983.2\text{ cm}^{-1}$  出现的峰为典型的一水硬铝石中 OOH 的振动峰， $1033.6\text{ cm}^{-1}$  为-OH 的伸缩振动， $961.2\text{ cm}^{-1}$  为-OH 的弯曲振动峰， $468.6\sim742.6\text{ cm}^{-1}$  主要为 Al-O 弯曲振动产生的峰<sup>[3]</sup>。

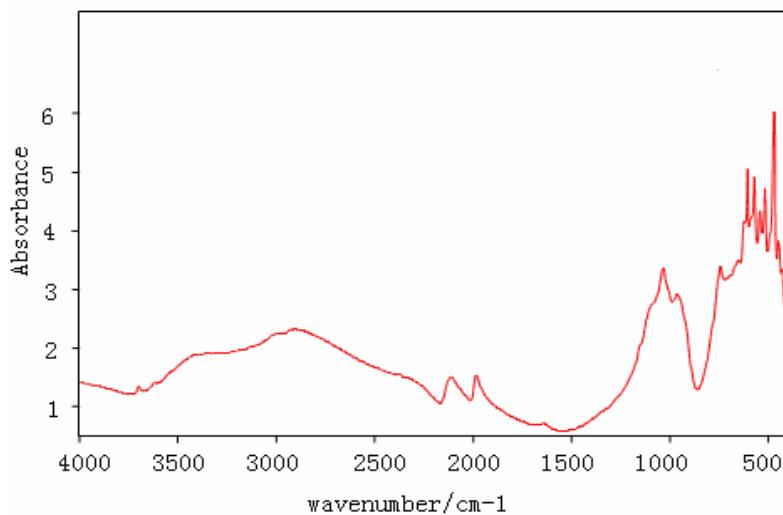


图 5—4 一水硬铝石的红外光谱图

## 5.3 实验部分

合成铝酸钠溶液由分析纯 NaOH 和工业  $\text{Al(OH)}_3$  配制而成，合成铝酸钠溶液苛性比为 3.0，苛性碱浓度为  $230\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

配矿量的计算：

$$Q_{\text{矿}} = \frac{N_k - \frac{\alpha_k}{1.645} \times A_0}{0.608S_{\text{矿}} + \frac{\alpha_k}{1.645}(A_{\text{矿}} - S_{\text{矿}})} \times 100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$$

式中： $Q_{\text{矿}}$ —所加矿石量

$N_k$ —铝酸钠母液的苛性碱浓度

$\alpha_k$ —铝酸钠反应液的苛性比

$A_0$ —母液中氧化铝的浓度

$A_{\text{矿}}$ —矿石中的氧化铝含量

$S_{\text{矿}}$ —矿石中的二氧化硅含量

由上式计算，将 7.95 克一水硬铝石加入 50ml 合成铝酸钠溶液配置成矿浆，应用钢弹溶出器进行常规拜耳法溶出实验。实验在熔盐盐浴钢弹内进行，转速为 36r/min，升温时间为 5min。

氧化铝相对溶出率  $\eta$  的计算：

$$\eta_{\text{相对}} = \frac{(A/S)_{\text{矿}} - (A/S)_{\text{赤泥}}}{(A/S)_{\text{矿}} - 1} \times 100\%$$

式中：  
 $\eta_{\text{相对}}$  — 氧化铝的相对溶出率  
 $(A/S)_{\text{矿}}$  — 矿石的铝硅比  
 $(A/S)_{\text{赤泥}}$  — 赤泥的铝硅比

### 5.3.1 温度和氧化钙对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 溶出率的影响

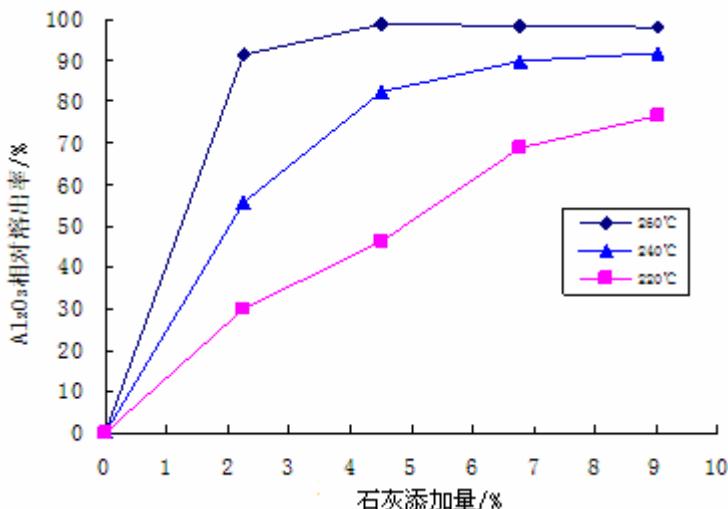


图 5—5 温度及  $\text{CaO}$  添加量对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率的影响

图 5—5 为温度和  $\text{CaO}$  添加量对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率的影响曲线。图 5—5 表明，未加  $\text{CaO}$  时，溶出温度即使达  $260^{\circ}\text{C}$ ，一水硬铝石仍不会溶出，主要是  $\text{TiO}_2$  的存在阻碍一水硬铝石与铝酸钠溶液的溶出，使一水硬铝石无法溶出。

当添加  $\text{CaO}$  后，在  $220\sim 240^{\circ}\text{C}$  温度较低时， $\text{CaO}$  的添加量对一水硬铝石的溶出率有较大影响，随  $\text{CaO}$  含量增加，一水硬铝石的溶出率增大；在  $260^{\circ}\text{C}$  下， $\text{CaO}$  添加量为 4.52% 时， $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率最大为 98.66%，不同  $\text{CaO}$  添加量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率相差不大，可见在溶出温度较高时，在温度较高时， $\text{CaO}$  添加量对一水硬铝石  $\text{Al}_2\text{O}_3$  溶出率的影响并不明显。

### 5.3.2 溶出赤泥的物相分析

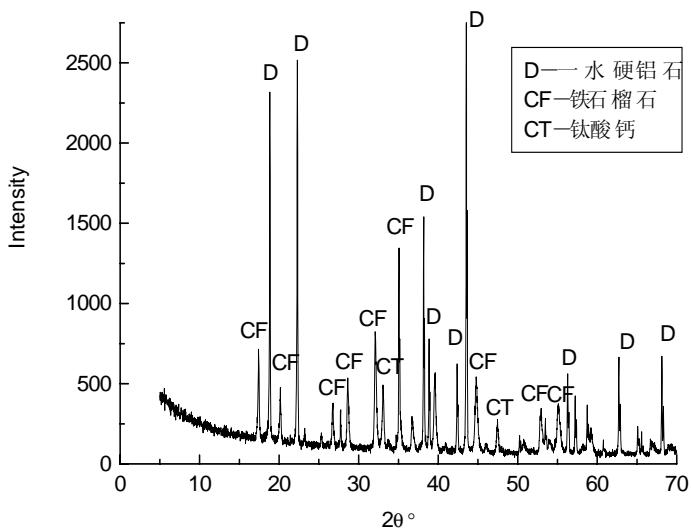


图 5—6 220℃溶出的赤泥 XRD 图

图 5—6 是一水硬铝石在 220℃下，添加一水硬铝石干重 4.52% 的 CaO，一水硬铝石在铝酸钠溶液中溶出 30min 的赤泥 XRD 图。由图可知，除未参加反应的一水硬铝石外，溶出过程中生成了铁水化石榴石  $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)_8(\text{OH})_8$ ，同时  $\text{TiO}_2$  参加反应最终形成钛酸钙。

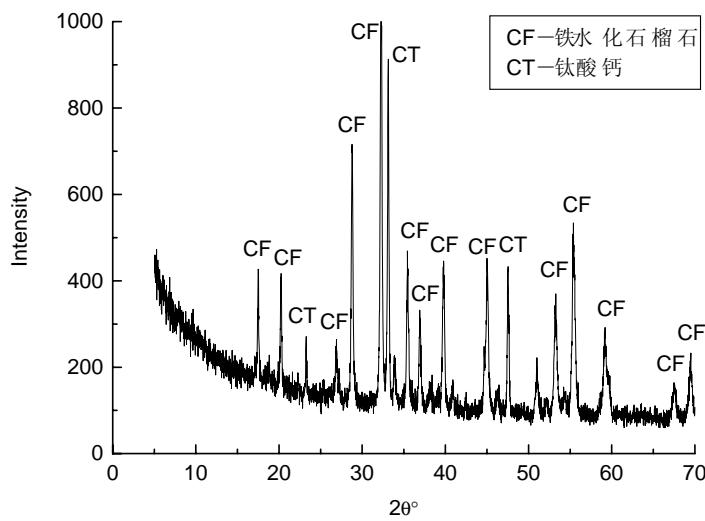


图 5—7 260℃溶出的赤泥 XRD 图

图 5—7 为一水硬铝石在 260℃时添加石灰溶出的赤泥 XRD 图。图 5—7 表明，在 260℃下，添加 4.52% 的石灰溶出 30min 后完全溶出的赤泥中，主要是铁水化石榴石  $\text{Ca}_3\text{AlFe}(\text{SiO}_4)_8(\text{OH})_8$  的物相，同时存在钛酸钙。

### 5.3.3 赤泥的形貌分析

图 5—8 是未添加石灰时, 一水硬铝石在铝酸钠溶液中溶出 30min 后的 SEM 图。由溶出试验及 XRD 物相分析知, 未加 CaO 时, 含 TiO<sub>2</sub>的一水硬铝石在铝酸钠溶液中不反应。分析其溶出 30min 后的 SEM 图 (见图 5—8) 发现, 一水硬铝石的表面没有新的晶体形成。文献<sup>[64]</sup>中的研究也始终未观察到 Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> 晶体的出现。

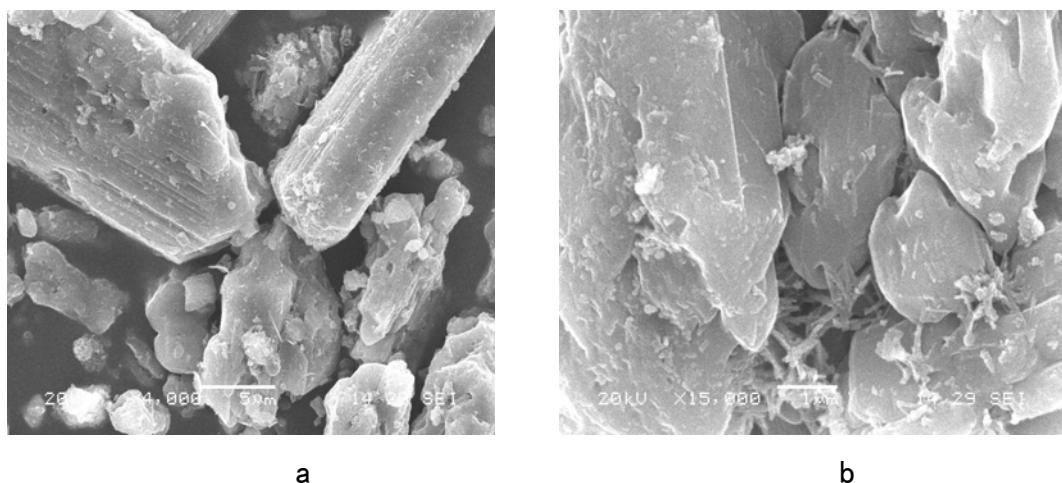


图 5—8 未加 CaO 时一水硬铝石溶出 30min 的 SEM 图

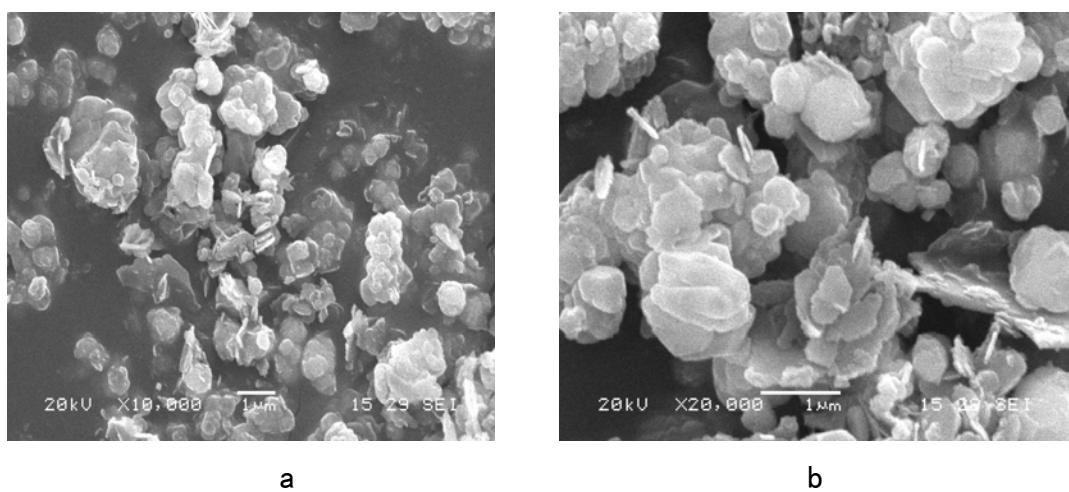


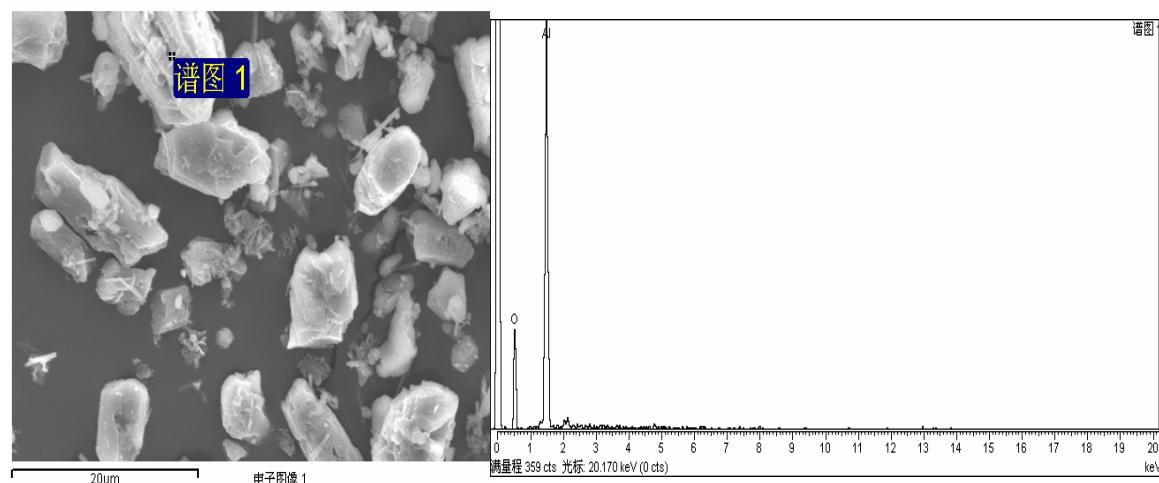
图 5—9 加 CaO 一水硬铝石溶出 30min 的赤泥 SEM 图

图 5—9 为添加石灰后, 一水硬铝石在铝酸钠溶液中溶出 30min 的赤泥 SEM 图。对添加 4.52% 石灰溶出 30min 后的完全溶出后的赤泥进行扫描电镜分析, 产物的晶粒细小致密, 呈鳞片状分散, 晶体结合疏松, 形成较大集合体。

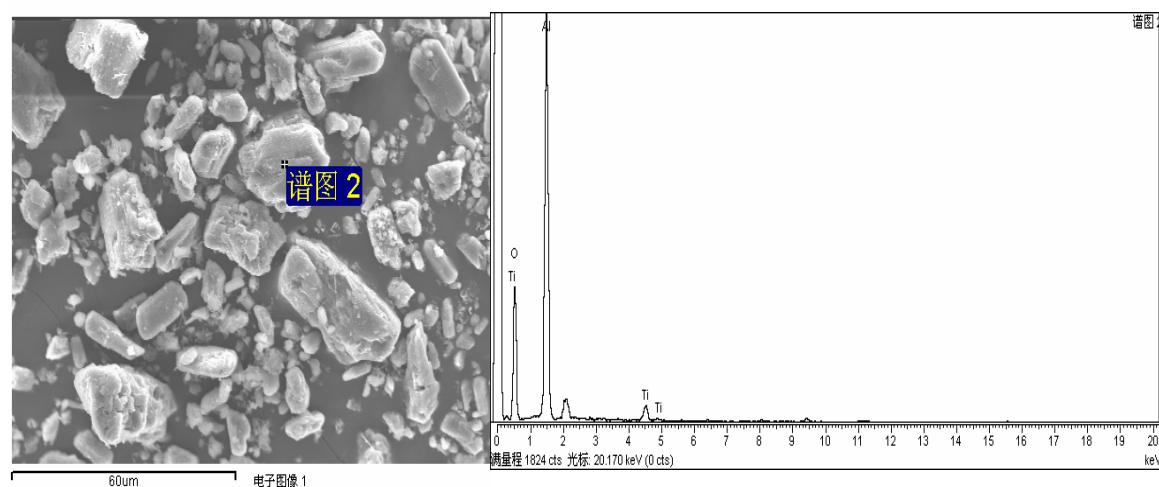
### 5.3.4 溶出机理探讨

由实验结果知，当未添加 CaO 时，含  $TiO_2$  的一水硬铝石在铝酸钠溶液中很难溶出。

对未添加 CaO 的一水硬铝石，260℃时在铝酸钠溶液中溶出 30min 后的固体进行表面元素分析，其表面电子能谱图见图 5—10 中 a, b, c。图 5-10 表明一水硬铝石在铝酸钠溶液中，在 260℃溶出 30min 后，其表面元素主要是 Al, O, Ti，未发现有 Na 元素的存在，所以其表面并不存在  $Na_2TiO_3$  晶体。说明  $TiO_2$  阻碍一水硬铝石溶出的机理，是由于生成  $Na_2TiO_3$  覆盖在一水硬铝石的表面，阻止了一水硬铝石与铝酸钠的反应的说法是不全面的。



a



b

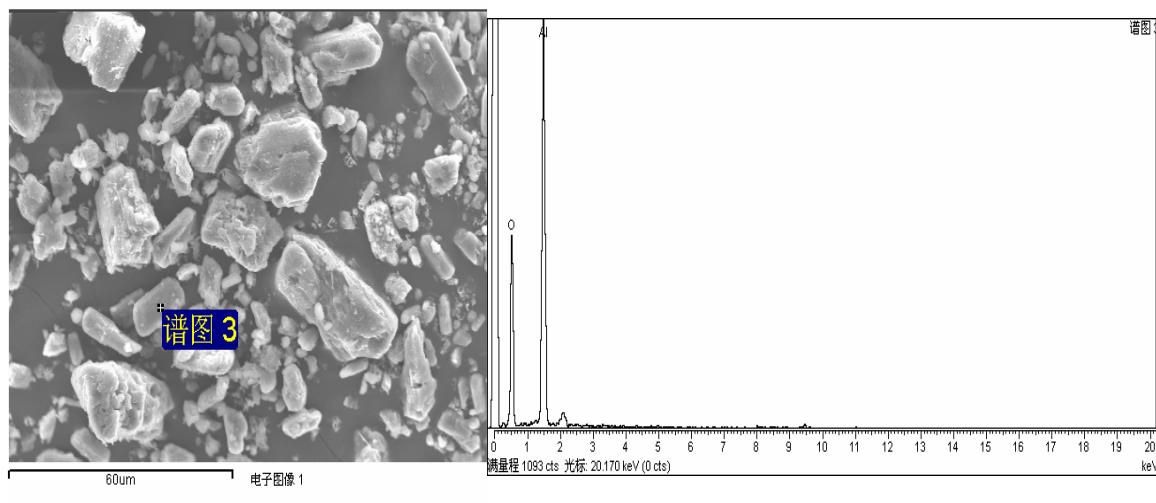


图 5-10 表面电子能谱图

关于石灰的作用机理，目前主要有两种理论：活化理论和阻滞层理论。

与三水铝石和一水软铝石相比，一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶解度最低<sup>[65]</sup>，而且一水硬铝石型铝土矿结晶较粗大、完善、多呈粒状，且颗粒间排列致密，溶出时  $\text{OH}^-$  不易渗入内部与之反应<sup>[66, 67]</sup>，所以，一水硬铝石型铝土矿很难溶出。

活化理论认为，加入石灰后，一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出过程中，碱液不仅强烈侵蚀晶体表面，而且侵入晶体内部裂缝，造成晶体破裂的数量远比不加石灰时多<sup>[68, 69, 70]</sup>，加速了一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出。

阻滞层理论则认为，由于一水硬铝石型铝土矿中的钛矿物、硅矿物和一些有机物如腐殖质的存在，在溶出时形成致密的钛酸钠薄膜和较厚的水合铝硅酸钠覆盖层或其它有机物薄膜，阻碍了碱液与一水硬铝石的进一步溶出。而加入  $\text{CaO}$  则可以防止这些保护膜的形成，消除了钛矿物、硅矿物和腐殖质等的危害作用，从而有利于未反应的一水硬铝石与碱液的进一步反应<sup>[71, 72, 73]</sup>。

上述两种理论都能解释一水硬铝石型铝土矿溶出过程中的一些现象。活化理论侧重于从一水硬铝石自身结构方面来考虑，加入石灰降低了一水硬铝石分解的过渡态活化焓，起到了催化作用。而阻滞层理论则侧重于矿石中杂质的影响，石灰的加入抑制了阻滞层的生成，从而提高了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的溶出率和溶出速率。

石灰能够消除矿石中硅、钛、铁杂质矿物及有机物等的不良影响而改善溶出过程，在一定的条件下都是成立的，但在一水硬铝石型铝土矿中（尤其对我国的铝土矿），主要还是消除钛矿物产生的不利影响，这一点也为许多文献所证实。但  $\text{TiO}_2$  阻止一水硬铝石溶出过程的机理以及  $\text{CaO}$  消除  $\text{TiO}_2$  不良影响的机理仍不明确。

本实验的结果证明阻滞层理论只能从一定角度解释  $TiO_2$  阻止一水硬铝石的溶出。

本文认为,  $TiO_2$ 赋存于一水硬铝石中, 当一水硬铝石在铝酸钠溶液中进行溶出时,  $TiO_2$ 与  $OH^-$ 形成  $TiO_3^{2-}$ , 而  $TiO_3^{2-}$ 可能进一步与一水硬铝石结合成络合离子, 屏蔽了  $OH^-$ , 使  $OH^-$ 无法侵入一水硬铝石晶体的晶格, 无法使  $Al-O$  键破裂, 从而阻止了溶出过程; 加入石灰后, 由于  $CaO$ 与  $OH^-$ 生成  $Ca(OH)_2$ ,  $Ca^{2+}$ 进入一水硬铝石的晶格, 进一步与  $TiO_3^{2-}$ 结合生成  $CaTiO_3$ , 以沉淀析出, 消除了含钛离子的屏蔽层, 进而  $OH^-$ 可以顺利侵入一水硬铝石晶体的晶格, 加速了溶出过程的进行。

## 5.4 小结

(1)  $TiO_2$ 的存在严重阻碍一水硬铝石与铝酸钠溶液的反应, 使一水硬铝石无法溶出。当添加  $CaO$ 后, 在温度较低时,  $CaO$ 的添加量对一水硬铝石的溶出有较大影响, 随  $CaO$ 含量增加, 一水硬铝石  $Al_2O_3$ 溶出率增大他; 在温度较高时,  $CaO$ 添加量对一水硬铝石  $Al_2O_3$ 溶出率的影响并不明显。

(2) 在有  $Fe$  存在时, 溶出过程中会生成  $Ca_3AlFe(SiO_4)(OH)_8$ 铁水化石榴石, 同时  $TiO_2$ 参加反应最终形成钛酸钙。

(3) 对完全溶出后的赤泥进行扫描电镜分析, 发现晶粒细小致密, 呈鳞片状分散, 晶体结合疏松, 形成较大集合体。

(4)  $TiO_2$ 阻碍一水硬铝石溶出, 认为主要是形成了含钛离子的屏蔽层, 屏蔽了  $OH^-$ 向一水硬铝石晶格的侵入; 添加石灰能有效消除  $TiO_2$ 不利影响, 消除了含钛离子的屏蔽层, 进而  $OH^-$ 可以顺利侵入一水硬铝石晶体的晶格, 加速了溶出过程的进行。

## 第六章 结论

本文在接近工业生产的条件下,系统地对不同单体矿物在铝酸钠溶液中的反应进行了研究。考察了反应温度对各单体硅矿物反应率的影响,以及溶出液中 $\text{SiO}_2$ 浓度的变化,采用XRD对各单体矿物在铝酸钠溶液中反应形成的硅渣进行物相分析,考察了在不同温度下,各单体硅矿物经反应后硅渣的晶体形貌,对含有一定含量 $\text{TiO}_2$ 的一水硬铝石的溶出机理进行了进一步的探讨,从而为工业中氧化铝生产工艺改进以及结疤清除提供一定的理论依据,结论如下:

1. 纯高岭石的结晶度好,层间氢键增强,需要较高的脱硅温度( $>95^\circ\text{C}$ );温度对其反应的影响较大,在 $120^\circ\text{C}$ 反应3h可完全反应。

高岭石在铝酸钠溶液中反应生成的主要产物是碳酸盐方钠石——黝方石,而在 $\text{NaOH}$ 溶液中的反应主要产物是碱性方钠石,碱性方钠石在一定条件下会向碳酸盐方钠石转变,添加石灰能有效促进高岭石在铝酸钠溶液中的反应,使方钠石向钙水化石榴石转变。

2.  $180^\circ\text{C}$ 伊利石在铝酸钠溶液中缓慢反应,当温度升至 $200^\circ\text{C}$ 以上时,伊利石的反应速率显著加快,在温度超过 $240^\circ\text{C}$ 时,伊利石在几分钟内便可完全反应。实验活化能 $E$ 为 $114.73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,伊利石在铝酸钠溶液中的反应受化学反应控制,反应受温度的影响较大。

苛性比相同时,苛性碱浓度和伊利石溶解率呈线性关系,反应对苛性碱为一级反应,苛性碱浓度越大,伊利石反应越快。

粒度对伊利石在铝酸钠溶液中的反应影响较小。粒度较小的反应较快,但粒度对伊利石的反应率影响不大。

伊利石在铝酸钠溶液中反应同样生成碳酸盐方钠石——黝方石。添加 $\text{CaO}$ 能有效促进伊利石的反应,加入 $\text{CaO}$ 促使方钠石向更容易析出的钙水化石榴石转化。

3. 叶蜡石在 $140^\circ\text{C}$ 左右开始在铝酸钠溶液中反应,在 $170^\circ\text{C}$ 反应速率急剧加快,因此在 $170^\circ\text{C}$ 左右会产生大量结疤,而在 $180^\circ\text{C}$ 以上,反应10min基本上反应完全。

添加石灰后,可以有效促进叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应,当 $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 为3时,则生成的钙水化石榴石的溶解度最小,叶蜡石在铝酸钠溶液中反应最快。添加石灰后产物中方钠石含量减少,钙水化石榴石含量增加。

4. 由于各单体矿物在铝酸钠溶液中反应温度不同,所以形成的方钠石的晶体形貌有所不同,低温下,主要呈雪花状,高温下会形成较完整的六方柱晶体;添

加石灰对高岭石、伊利石、叶蜡石在铝酸钠溶液中的反应都有促进作用，但加入石灰后，形成的钙水化石榴石比碳酸盐方钠石更加致密，会给结疤清除带来不利。

5.  $TiO_2$ 含量对一水硬铝石溶出有很大的影响，它会阻止一水硬铝石在铝酸钠溶液中的溶出；加入石灰能显著改善一水硬铝石的溶出性能，经溶出得到的赤泥中主要物相为铁水化石榴石以及钛酸钙。

## 参考文献

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学. 北京:冶金工业出版社, 1993
- [2] 胡岳华, 王毓华等. 铝硅矿物浮选化学与铝土矿脱硅. 北京: 科学技术出版社, 2004
- [3] 陈万坤, 彭关才著. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术. 北京:冶金工业出版社, 1997
- [4] 毕诗文等编著. 铝土矿拜耳法溶出. 北京:冶金工业出版社, 1997
- [5] 戚立宽. 一水硬铝石矿溶出特性研究. 轻金属, 1992, 1(6): 16~19
- [6] Zambo, Janos. Structure of sodium aluminate liquors: molecular model of the mechanism of their decomposition. Light Metals, 1986: 199~215
- [7] Calvet E, Thibon H, et al. Physical chemical and mineralogical characteristics of digesting mud. Bull Soc Chim, 1950, 1(17): 1308
- [8] Lavalou E, Bosca B. Alumina production from diasporic bauxites. Light Metals, 1999, 1(1): 55~61
- [9] Banvolgyi G, Siklosi P. Improved Low Temperature Digestion Process :An economic and environmentally sustainable way of processing gibbsitic bauxites. Light Metals, 1998, 1(1): 45~47
- [10] 阿布拉莫夫主编. 陈谦德, 唐贤柳等译. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988: 66
- [11] 王建立, 何静华. 影响一水硬铝石型铝土矿溶出的因素比较分析. 轻金属, 2000, (12): 25~27
- [12] 赵恒勤, 李修强等. 一水硬铝石铝土矿拜耳法溶出过程的强化. 矿产保护与利用, 1997, (5): 45~47
- [13] 王延明等译. 氧化铝生产过程与设备. 北京: 冶金工业出版社, 1987
- [14] 黄圣生. 压力磨矿——一种新的磨矿技术. 世界有色金属, 1990 (9)
- [15] 赵恒勤等. 通过焙烧强化一水硬铝石溶出过程的研究. 第二届全国轻金属冶金学术会议论文集, 1990: 96~103
- [16] Suss A. G., Paromova I. V., et al. Tube digesters: protection of heating surfaces and scale removal. Light Metals, 2004: 137~142
- [17] Biefeldt K. Practical experiences with the Tube Digester. Journal of Metals, 1968, (9): 48~54
- [18] Orban F., Solymar K., et al. Processing of monohydrate bauxite by tube

- digestion. Light Metals, 1989: 1027~1034
- [19] 季先德. 论我国一水硬铝石矿的拜尔法强化溶出工艺. 有色金属—冶炼部分, 1998, 1(6): 26~30
- [20] 张晓凤, 陈万坤. 管道化溶出工艺进展. 第二届全国轻金属冶金学术会议论文集, 1990: 16~18
- [21] 赵清杰, 杨巧芳. 适合我国各地一水硬铝石矿特点的拜耳法强化溶出方法研究. 轻金属, 1994, (12) : 5~10
- [22] 王丽娟. 拜耳法溶出技术及装备的选择. 轻金属. 2004, (10) : 25~27
- [23] 刘伟, 刘详明, 李小斌. 中州 300kt/a 选矿拜耳法产业化技术分析. 轻金属, 2005, (2): 3~8
- [24] 赵岗. 采用双流法溶出处理我国一水硬铝石矿的可行性. 轻金属, 2001, (11): 12~16
- [25] 国家“八五”重点科技攻关专题. 我国拜耳法母液  $\text{SiO}_2$  平衡浓度的测定及其在预热过程中结疤的可能性研究, 1996, 3
- [26] 国家“八五”重点科技攻关专题. 高固含矿浆在预热过程中硅钛矿物的行为研究, 1996, 3
- [27] Delgado M., Manccha R., etal. Effect of increased liquor concentration and scaling on performance of the thermal areas. Light Metals, 1992: 151~157
- [28] Muller H. etal. Mitigation of scale formation during the Bayer Process—measurements at the Alcoa of Australia refinery in KWINANA. Light Metals, 1994: 121~127
- [29] Muller steinhagen H., etal. An investigation into the formation of DSP on heat transfer surfaces. Light Metals, 1993: 159~163
- [30] 宋培凯. 一水硬铝石氧化铝生产工艺创新. 中国工程科学, 2001, (8): 87~90
- [31] 李新华. 铝土矿浆管道加热过程中结疤的减缓途径. 第十届全国氧化铝学术会议论文集, 2005: 129~130
- [32] 尹中林. 铝土矿浆在拜耳法预热过程中结疤速率和石灰添加量的关系. 轻金属, 2001, (6) : 27~29
- [33] Мазель В. А., Производство глинозема. Металлургиздат, 1955
- [34] 顾松青. 一水硬铝石的合成以及钛、钙、硅化合物添加剂对其溶出过程的影响. 首届轻金属冶金学术会议论文集, 1986: 87~91
- [35] Bi Shiwen, Li Dianfeng, Yang Yihong. The study on the reaction of

- rutile in Bayer liquor. Light Metals, 1996, 1(1):43~48
- [36] Gu Songqing, Yin Zhonglin. Preheaters and digesters in the Bayer digestion process. Light Metals, 2004:35~40
- [37] 顾松青, 齐利鹃等. 我国氧化铝工业的系统节能. 第十届全国氧化铝学术会议论文集, 2005: 7~12
- [38] Lvan Anich. The alumina Technology Roadmap. Light Metals, 2002: 193~198
- [39] Newman A C D. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Longman Group UK Limited, 1987
- [40] 王濮, 潘兆橹等. 系统矿物学(中册). 北京: 地质出版社, 1984
- [41] Brady P V, Cygan R T, Nagy K L. Molecular controls on kaolinite surface charge. Journal of Colloid and Interface Science, 1996, 183: 356~354
- [42] 任磊夫. 粘土矿物与粘土岩. 北京: 地质出版社, 1990
- [43] Famer V C. Differing effects of Particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. Clay Minerals, 1988, (33): 601~604
- [44] Balan E, Saitta A M, Mauri F et al. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. American Mineralogist, 2001 (86) :1321~1330
- [45] Roach G. I. D. and White A. J. et al. Dissolution kinetics of Kaolin in caustic liquors. Light Metals, 1988: 41~47
- [46] 刘桂华, 何伯泉等. 高岭石与氢氧化钠溶液反应动力学研究. 有色金属(冶炼部分), 1998, (4): 30~32
- [47] [英]V. C. 法默 编. 应育浦, 汪寿松等译. 矿物的红外光谱. 北京: 科学出版社, 1982
- [48] 李启津, 侯正洪, 吴成柳. 拜耳法溶出过程中赤泥矿物组成的变化行为. 轻金属, 1981, 1(11): 11~13
- [49] 张晓敏. 石灰在高温溶出贵州铝土矿过程中的作用. 轻金属, 2004, 1 (5): 19~22
- [50] 瑞达. 云母的命名. 矿物学报, 2001, 21 (2): 119~128
- [51] Weaber C E, Pollard L D. 黏土矿物化学. 张德玉译. 北京: 地质出版社, 1983
- [52] 许启梨. 不同地区铝土矿及溶液中杂质对拜耳溶出时硅钛行为的影响. 首届轻金属冶金学术会议论文集, 1986, 9

- [53] 平文正. 郑州轻金属研究院试验研究报告, 1989, 6
- [54] 顾松青. 伊利石在铝土矿浆预热过程中反应机理的研究. 第二届轻金属冶金学术会议论文集, 1990: 128~135
- [55] 顾松青等. 一水硬铝石铝土矿溶出动力学的研究. 金属学报, 1987, (6): 269~274
- [56] Rodeick J H. Crystal structure refinement and electron density distribution in diaspore. Phys Chem Minerals, 1979, (5): 179~200
- [57] Hazemann J L, Manceau A, Sainctcvit Ph et al. Structure of the  $\alpha$ - $\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x}\text{OOH}$  solid solution. Phys Chem Minerals, 1992, (19): 25~38
- [58] Keller W D. Diaspore recrystallized at low temperature. American Mineralogist, 1978, 63: 326~329
- [59] Rosso K M, Rustad J R. Structure and energies of  $\text{Al}_{10}(\text{OH})$  and  $\text{FeOOH}$  polymorphs from plane wave pseudopotential calculations. American Mineralogist, 2001, (86): 312~317
- [60] Stegmann M C, Vivien D, Mazieres C. studies on the infrared vibration mode of aluminum oxyhydrates boehmite and diaspore. Spectrochim Acta. 1973, 29A: 1653~1663
- [61] Mendelovici E, Villalba R, Sagarzazu, A. Selective destruction and differentiation of clay minerals from natural diaspore admixture by mortar grinding. International Journal of Mineral Processing, 1983, (11): 131~138
- [62] 李启津. 一水硬铝石的标型特征及其研究信息. 轻金属, 1986, (4): 1~5
- [63] 谢中, 王延明. 一水硬铝石在氢氧化钠溶液中溶解的动力学. 首届轻金属冶金学术会议论文集, 1986: 165~170
- [64] 顾松青, 曹蓉江, 陈新民. 一水硬铝石型铝土矿溶出反应稳态数学模型. 有色金属, 1986, 38 (2): 66~73
- [65] Chang B T. Pak L H. Li Y S. Solubilities and Rates of Dissolution of Diaspore in NaOH Aqueous Solutions. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1979, 52 (5): 1321
- [66] Liu Z G, Lu S. Experimental Data on the Bayer Digest Process for Pingguo Bauxite. Subodh K D. Light Metals . Pennsylvania: The Minerals, Metals&Materials Society, 1992:21
- [67] 郭先健, 王淀佐, 丁伟安. 微波作用下一水硬石型铝土矿拜耳法的溶出. 有色金属, 1995, 47(4): 55

- [68] 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1962: 250
- [69] 马里茨. 陈恒芳等译. 串联法生产氧化铝的新进展. 北京: 中国科学技术出版社, 1991: 26
- [70] 卡里尼娜等. 刘文启译. 氧化铝化学与工艺学. 北京: 中国工业出版社, 1964: 55
- [71] 顾松青. 一水硬铝石拜耳法溶出过程的研究:[博士学位论文]. 北京: 有色金属研究总院, 1986
- [72] Cresswell P J, Milne D J. A Hydrothermal Process for Recovery of Soda and Alumina from Red Mud . Light Metals, 1982: 327
- [73] 程立. 高压溶出贵州铝土矿时硅钛矿物的相变化. 轻金属, 1991, (6): 18

## 致 谢

在论文完成之际，我首先感谢我的导师陈启元老师，陈老师严谨的治学态度，渊博的知识，对待科学一丝不苟的精神，给我留下了深刻的印象，使我受益匪浅。在今后的工作和学习中，我一定认真对待工作，不断努力学习，使自己得到更大的进步。

同时，我非常感谢尹周澜老师在论文期间给我的指导和帮助，感谢尹老师在百忙之中抽出时间，给予我指导和帮助，使我顺利完成论文。

在做论文期间，我非常感谢赵清杰老师在生活、学习上给我的帮助以及专业方面的指导；在生活中各方面都给我照顾和帮助，在实验遇到困难时，是赵老师的及时帮助，使我得到启发，能够继续进行试验，在此我表示深深的谢意。

我也感谢在论文期间给我帮助的尹所长，以及刘吉波师兄，王建立师兄，陈玮师兄；也感谢单华工程师，武国宝等技术人员的帮助，感谢所有在论文期间给我帮助的人。

殷振国

2006.4

## 攻读学位期间主要研究成果

- [1] 殷振国, 赵清杰, 陈启元, 尹周澜. 伊利石在铝酸钠溶液中的反应脱硅过程研究. 轻金属. 2005(12).
- [2] 赵清杰, 殷振国. 叶蜡石在铝酸钠溶液中的溶出过程研究. 世界有色金属. 2005, 特刊.