

冶金生产技术丛书

YEJIN SHENGCHAN JISHU CONGSHU

联合法生产氧化铝

高压溶出



冶金工业出版社

冶金生产技术丛书

联合法生产氧化铝

高压溶出

《联合法生产氧化铝》编写组 编

冶金工业出版社

本书详细阐述了生产工艺和操作技术，也叙述了生产的基础理论。编写中注意了理论与实践的结合，由浅入深地叙述工艺原理，而侧重介绍了生产操作，并讲解了一些简易计算方法等。本书共分为八个分册：联合法生产氧化铝基础知识；原料制备；高压溶出；熟料烧结；熟料溶出与脱硅；分解与蒸发；氢氧化铝焙烧和氧化铝生产分析。

这是其中《高压溶出》分册。参加编写的人员有：李元杰（审阅）、单世谱（执笔）、姜茂春、衣成普、吴金想、苗希圣、徐天文、周吉全等同志。中南矿冶学院轻金属冶金教研组的同志参加了本书的校阅工作。

冶金生产技术丛书
联合法生产氧化铝
高压溶出
《联合法生产氧化铝》编写组 编

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

开本大32 印张 4 字数 101 千字
1974年11月第一版 1974年11月第一次印刷
印数 00,001~5,000 册
统一书号：15062·3151 定价（科二）0.36元

出版说明

在毛主席的无产阶级革命路线指引下，冶金工业战线广大职工，继续贯彻执行**鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义**的总路线，高举“**鞍钢宪法**”的光辉旗帜，坚持独立自主，自力更生，艰苦奋斗，勤俭建国的方针，抓革命，促生产，夺取革命与生产的新胜利。

为了适应冶金工业发展的需要，根据广大冶金工人学习生产技术知识的迫切要求，我们组织编写了一套《冶金生产技术丛书》，介绍冶金工业采矿、选矿、有色金属冶炼和加工，炼铁、炼钢、轧钢、金属材料等有关生产技术操作和基本知识，供冶金工人阅读，并给从事于冶金工业的干部和技术人员参考。

《联合法生产氧化铝》是这套丛书之一。

毛主席语录

鼓足干劲，力争上游，多快好省地建设社会主义。

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

一个粮食、一个钢铁，有了这两个东西就什么都好办了。

入门既不难，深造也是办得到的，只要有心，只要善于学习罢了。

目 录

第一章 概述	1
第一节 拜耳法高压溶出技术发展概况	1
第二节 高压溶出流程	1
第二章 高压溶出	4
第一节 高压溶出概述	4
第二节 氧化铝水合物的溶出反应和溶出速度	5
第三节 影响溶出速度的主要因素	8
第四节 各种杂质在溶出过程中的化学反应及其对生产过程的影响	20
第五节 连续溶出的设备流程	28
第六节 高压溶出最宜技术条件的确定	35
第七节 高压溶出机组的工作原理及设备构造	39
第八节 高压溶出机组的技术操作	46
第三章 赤泥分离与洗涤	59
第一节 赤泥分离与洗涤概述	59
第二节 平衡式多层沉降槽的工作原理和设备构造	62
第三节 赤泥分离与洗涤设备流程	67
第四节 影响沉降槽产、质量的因素	69
第五节 五层沉降槽的技术操作	79
第六节 赤泥洗涤效率的计算	90
第四章 赤泥过滤	97
第一节 赤泥过滤概述	97
第二节 真空过滤机的工作原理和构造	97
第三节 赤泥过滤设备流程	100
第四节 影响真空过滤机产、质量的因素	101
第五节 外滤式真空过滤机的技术操作	105

第五章	铝酸钠溶液叶滤	108
第一节	叶滤概述	108
第二节	叶滤机的工作原理和构造	108
第三节	叶滤的设备流程	110
第四节	影响叶滤机产、质量的因素	110
第五节	叶滤机的技术操作	114
第六章	安全技术	116
第一节	高压溶出车间安全技术概述	116
第二节	高压高温浓碱的安全技术	116
第三节	使用同位素测量仪器的安全技术	119

第一章 概 述

第一节 拜耳法高压溶出技术发展概况

拜耳法生产氧化铝的基本原理是，用苛性钠溶液溶出铝土矿中的氧化铝，所制得的铝酸钠溶液在添加氢氧化铝作种子、降温 and 搅拌的条件下进行分解，分解后的母液蒸发后再用来溶出新的一批铝土矿。用循环母液溶出铝土矿是拜耳法生产中重要的一环。随着科学技术水平的不断提高，拜耳法溶出工艺技术有了很大的发展。开始只能在比较低的温度和压力下，用较低浓度的碱溶液溶出含硅很低的易溶的三水铝石型铝土矿；现在一般可以在20~30大气压下，用含200~300克/升苛性氧化钠的循环母液溶出难溶的、甚至含硅较高的一水硬铝石。高压溶出的作业方式和装备水平也在不断革新。从间断溶出发展到连续溶出，使设备利用率、劳动生产率显著提高，蒸汽消耗量大幅度降低。近年来工业技术的进一步发展，管道化溶出开始用于拜耳法生产，使拜耳法生产的面貌大为改观。溶出压力可以高达100个大气压，溶出时间可以缩短到一分钟以下，基建和生产费用也可大幅度下降，从而使整个拜耳法生产的技术经济指标得到显著的改善。

第二节 高压溶出流程

用碱法生产氧化铝，除了烧结法以外，无论是拜耳法，并联合法，串联联合法，还是将串联法和并联法的特点结合起来的混联法，高压溶出都是用来从铝土矿中提取氧化铝的主要作业。不过在工艺技术上各有其特点。这里介绍的是混联法生产流程中的高压溶出作业。

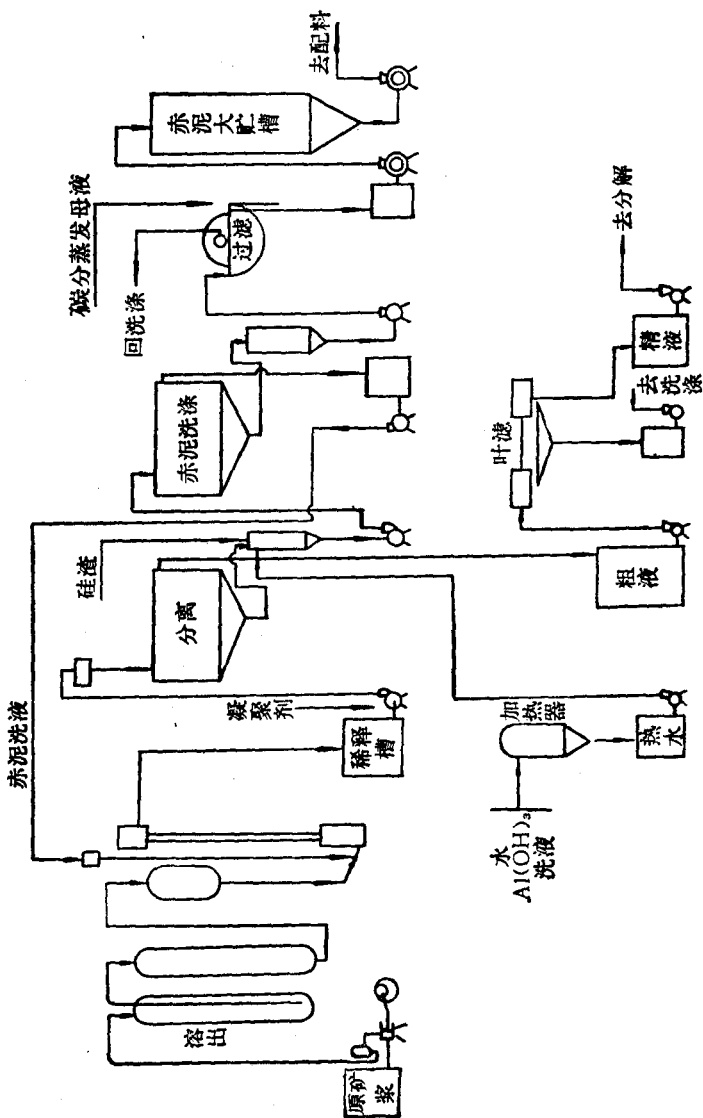


图 1 高压溶出生产流程

高压溶出的生产流程见图 1。铝土矿与一定量的循环母液和石灰配成原矿浆。原矿浆经高压溶出，矿石中的氧化铝在循环母液中的苛性碱的作用下生成铝酸钠进入溶液。此溶液和赤泥组成的泥浆称为溶出矿浆。溶出矿浆在缓冲器中加入赤泥洗液得到稀释。稀释矿浆在稀释槽中停留一定时间后，送入分离沉降槽进行固液分离。从分离沉降槽中溢流出来的铝酸钠溶液称为粗液。粗液经过叶滤机滤去其中浮游物（细小的赤泥）之后，即为精液。精液送去作种子分解。

经浓缩后的赤泥，从分离沉降槽的底流排出，送去洗涤。用热水作多次反向洗涤后的赤泥浆送去过滤，滤去其中的溶液。滤出的赤泥（滤饼）用从蒸发工序送来的碳分蒸发母液冲稀后，即为混合赤泥浆，供烧结法部分制备生料浆。

第二章 高压溶出

第一节 高压溶出概述

高压溶出的目的就是用苛性钠溶液把铝土矿中的氧化铝溶出来。工业生产上的高压溶出不是用纯的苛性钠溶液，而是用生产流程中回头的循环母液，循环母液的主要成分是苛性钠和铝酸钠溶液，此外是碳酸钠、硫酸钠，以及少量的铝硅酸盐等。铝土矿的主要成分是氧化铝。在铝土矿中的氧化铝还含有结晶水，不同的铝土矿，其氧化铝的结晶水数量不一。不管它结晶水多少，都通称之为氧化铝水合物，是溶出的对象。铝土矿中还含有不少有害杂质：主要是氧化硅，氧化钛，氧化铁，碳酸盐，有机物及硫化物等。

为了加快一水硬铝石的溶出，需要添加石灰。石灰的主要成分是氧化钙，另外还含有少量的硅、镁、铁等元素的氧化物和碳酸盐。

由此可见，由铝土矿和一定量循环母液及石灰配成的原矿浆，其组成复杂而且杂质很多。这些杂质在溶出过程中或在溶出以后的生产过程中起着不同程度的坏作用。例如，氧化硅在溶出过程中和铝酸钠化合，引起氧化铝和碱的损失。氧化钛在溶出过程中阻碍氧化铝水合物的溶出。碳酸盐在溶出过程中和苛性钠反应生成碳酸钠，降低苛性钠的浓度，因而也影响氧化铝水合物的溶出。有机物、碳酸钠及硫酸钠的存在都使溶液粘度增高。不但影响氧化铝水合物的溶出速度，而且还会增加赤泥分离的困难。氧化铁和氧化镁对氧化铝水合物的溶出虽然没有明显的坏作用，但对赤泥分离沉降却是有害的。硫化物如黄铁矿不但造成碱的损失，而且还可能影响产品氧化铝的质量。硫酸盐和碳酸盐还

会给蒸发工序造成困难。

由此可见，溶出过程的化学反应是十分复杂的。一般来说，溶出的化学反应可以分为如下两大类：

① 氧化铝水合物的溶出反应。这是主反应。

② 各种杂质在溶出过程中的化学反应。这是副反应。

上面只是对主副反应非常简略的提示，而实际情况是很复杂的，问题是很多的。像下面这样一些问题都必须弄清楚，例如：主反应和副反应是在什么条件下进行的？反应产物是什么？影响主反应和副反应的因素有那些？怎样加速、加深主反应？副反应产物对生产过程有那些危害作用？引起什么样的损失？怎样控制、抑制和消除有害的副反应？怎样化有害为有利？等等。

只有懂得了这些基本理论，才能够探索溶出什么样的铝土矿应该用什么样的设备和相应的工艺条件，以及如何 进行 技术操作。

第二节 氧化铝水合物的溶出反应和溶出速度

一、溶出反应

铝土矿按氧化铝在矿石中的矿物形态，可以分为许多类型。主要的有下面三种。

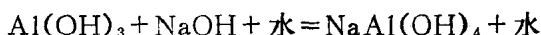
(一) 三水铝石型铝土矿 其中每个氧化铝分子含有三个分子的结晶水，分子式是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或写成 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

(二) 一水软铝石型铝土矿 其中每个氧化铝分子含有一个分子的结晶水，分子式是 $\gamma\text{-AlOOH}$ 或写成 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它所以叫软铝石，是因为它的矿物结晶比 α -型一水铝石要软得多。

(三) 一水硬铝石型铝土矿 其中每个氧化铝分子也只含有一个分子的结晶水。分子式是 $\alpha\text{-AlOOH}$ 或写成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它所以叫硬铝石是因为它的矿物结晶构造比一水软铝石要坚固得多。

铝土矿有时同时含有三水铝石和一水软铝石或一水软铝石和一水硬铝石的两种矿物，这种铝土矿则称为混合型铝土矿。

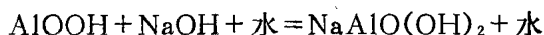
在常压下用低浓度碱溶液溶出三水铝石型铝土矿时，其中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 NaOH 按下式反应：



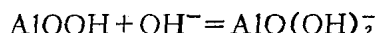
亦可写成离子反应式：



在浓碱液溶出（或在稀碱液高温下溶出）一水铝石型铝土矿时，其中 AlOOH 与 NaOH 按下式发生溶出反应：



亦可写成离子式：



如果用浓碱液溶出（或用稀碱液高温下溶出）三水铝石，在溶出过程中形成的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子会自动脱水转变成 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 离子。

不管按上述那个反应式溶出，反应产物 $[\text{NaAl}(\text{OH})_4]$ 和 $[\text{NaAlO}(\text{OH})_2]$ 都叫铝酸钠。它在一定的苛性钠浓度和温度下都可以在苛性钠水溶液中稳定存在，形成铝酸钠溶液。以上是溶出过程的主要反应。

二、溶出速度

拜耳法铝土矿溶出属于多相反应。其特征是反应过程发生于两相（矿粒与碱液）的界面上。两相接触界面上的 OH^- ，由于不断反应而逐渐消耗，在靠近矿粒表面的溶液中的 OH^- 浓度显著降低。同时，在这一层中的反应产物 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 的浓度则近于饱和，形成扩散层。因而新的 Na^+ 及 OH^- 不断地通过扩散层向固相（矿粒）表面移动，与氧化铝水合物反应；而反应产物 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 则不断地通过扩散层向外移动（离开矿粒），使反应能继续进行。

因此，铝土矿的溶出过程可以分为下列几个步骤。

1. 循环母液湿润矿粒的表面；
2. OH^- 与氧化铝水合物反应；
3. 形成 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 或 $\text{NaAlO}(\text{OH})_2$ 的扩散层；

4. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 或 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 从扩散层扩散出来, 而 OH^- 则从溶液中扩散到固相接触界面上。

对于铝土矿溶出来说, 第二个步骤(化学反应)和第四个步骤(扩散)在一定条件下起主导作用。

搅拌矿浆可以使铝土矿粒子周围的扩散层的厚度减小, 从而使扩散速度加快。当搅拌十分强烈时, 扩散步骤也就可能不再是限制溶出速度的因素。

温度升高使扩散速度和化学反应速度都加快, 但常温下的实验结果表明: 温度增加 10°C , 扩散速度提高不过 30%, 而化学反应速度可以提高一倍或二倍。

至于多相反应, 当温度升高时, 多相反应的速度常常比扩散速度增加得更快, 从而反映出在这种情况下扩散过程不是限制性步骤。但是, 当温度进一步升高, 化学反应速度已经超过扩散速度, 这时只有提高扩散速度才能提高多相反应的速度, 例如在管道化溶出中就是这种情况。

溶出速度可以用下式表示:

$$V_t = P \frac{T}{\mu \cdot \delta} \cdot S(C_{\text{饱}} - C_{\text{溶}})$$

式中 V_t ——某一瞬间的溶出速度;

T ——绝对温度;

P ——常数;

μ ——粘度;

δ ——扩散层厚度;

S ——两相接触表面的大小(即矿粒的比表面积);

$C_{\text{饱}}$ ——氧化铝在碱液中的饱和浓度(即氧化铝于循环母液中的溶解度);

$C_{\text{溶}}$ ——该一瞬间溶液的氧化铝浓度。

溶出过程中每一瞬间的溶出速度都不相同, 许多个瞬间溶出速度(V_t)之和的平均值就是平均溶出速度 V , 在溶出时间 t 内溶出的氧化铝数量 a 按下式计算:

$$a = V \cdot t$$

高压溶出过程是一个复杂的反应过程，影响反应速度的因素有一些还没有研究清楚。上列方程式只能反映溶出过程的一般规律。溶出速度影响着溶出过程的三个重要指标：氧化铝溶出率，溶出器生产能力及溶出液的苛性比值 (α_K)。所以，如何提高溶出速度是氧化铝生产中的一个重要技术问题。

第三节 影响溶出速度的主要因素

要找到提高溶出速度和溶出率的办法，就必须首先弄清楚影响溶出速度的因素有那些，以及这些因素之间的相互关系。

影响溶出速度的主要因素有：

1. 铝土矿的矿物组成及结构；
2. 溶出温度；
3. 循环母液的有效苛性碱浓度；
4. 溶出液的苛性比值；^①
5. 矿浆的搅拌强度；
6. 铝土矿的磨细程度；
7. 石灰的作用。

高压溶出技术条件就是综合这些影响因素确定的。对一定的矿石来说，温度、碱浓度和溶出液苛性比值三者是主要的影响因素。而对一水硬铝石型铝土矿来说，温度这个因素又居于主导地位，其余因素只是在一定条件下起着一定的作用。在根据这些因素确定溶出技术条件时，不能片面地强调那一个因素，应该有机地联系起来作综合考虑，并且从整个生产过程全面地权衡利弊。这个问题——各影响因素之间的相互关系，在本章第六节（高压溶出最宜技术条件的确定）还要谈到。

一、铝土矿的矿物组成及结构

① 苛性比值用 α_K 表示，是溶液中所含苛性氧化钠 ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{苛}}$) 与氧化铝的分子比值。

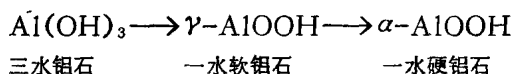
“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”讨论溶出过程，必须先从作为溶出内因的铝土矿的物理化学性质开始。

三水铝石的晶体呈层状属于单斜晶系。结晶的解理面完整，所以在溶出时容易碎裂。

一水软铝石的晶体呈片状，属于斜方晶系。结晶的解理面完整，晶体遭到破坏时裂为晶层碎片。

一水硬铝石的晶体呈条状，也属于斜方晶系。结晶却没有完整的解理面，晶体遭到破坏时裂为小的晶棒。一水硬铝石晶格间的连接键较一水软铝石牢固得多。

由于三水铝石、一水软铝石和一水硬铝石的结晶构造各不相同，晶格中连接各种离子或离子团的键的强度亦各异，它们的晶格能是互不相同的，而结晶物质的溶解过程就是晶格的破坏过程。晶格能越大，结晶就越稳定，越难于溶解。在拜耳法溶出过程中，矿物晶格的破坏是 OH^- 离子进入晶格的结果， OH^- 越容易进入则越容易溶解，反之则越难溶解。一水硬铝石最难溶出的主要原因是：一水硬铝石晶体不完全解理；晶格中的连结能力比一水软铝石、三水铝石要强得多。这三种矿物结晶的稳定性及 OH^- 离子进入晶格中去的困难程度，依下列次序递增：



因而，三水铝石最容易溶出，在 100°C 左右就开始溶出。一般文献介绍用低浓度碱液（ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} 100 \sim 160$ 克/升）在 105°C 左右就能达到工业溶出速度。

一水软铝石则较难溶出，要用较高浓度的碱液在 $155 \sim 175^\circ\text{C}$ 左右的温度下才能溶出。至于一水硬铝石则最难溶出，要在 200°C 以上的温度下用 $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} 200$ 克/升以上的浓碱液才能很好地溶出。

此外，铝土矿杂质含量较多，如氧化铝水合物被包裹起来时，则使溶出过程往往较为困难。例如，一水硬铝石中的氧化铝水合物往往被氧化钛的薄膜包围着，阻碍碱液与氧化铝水合物的

接触，不加石灰就极难溶出。氧化铝水合物结晶粗大者比结晶微小者难于溶出。当一水硬铝石的晶粒大到0.01~0.02毫米，在一般高压溶出条件下就甚难溶出。矿石结构致密的也比疏松的难于溶出，矿石结构愈致密则矿粒的毛细管裂缝愈少，碱液就愈难渗入矿粒内部，因而就愈难溶出。

一水硬铝石中如果存在“活化物质”如 CaCO_3 等就可以使溶出加快。

二、溶出温度

试验研究和生产实践表明，溶出温度是影响溶出速度最主要的因素（参看“联合法生产氧化铝基础知识”第四章第一节）。

低品位一水硬铝石型铝土矿的间接加热溶出试验表明，当铝土矿含氧化铝66%，铝硅比为3.9时在如下溶出条件：循环母液 $N_K=259$ 克/升，溶出液苛性比值为1.7，添加石灰3%，矿石磨细+170 μ 19.5%，溶出2小时，溶出温度对溶出率的影响如表1所示。

低品位一水硬铝石铝土矿溶出温度对溶出率的影响 表 1

溶出温度	°C	190	205	215	225	240
氧化铝溶出率	%	61.5	71.5	73.4	76.2	76.7

高品位一水硬铝石铝土矿的间接加热溶出试验中，溶出温度对溶出率的影响如表2。试验是在下述情况下进行的：铝土矿含氧化铝73.5%，铝硅比为12.65；循环母液 $N_K=240$ 克/升，配碱苛性比值为1.5，添加石灰按钙钛分子比等于2.0计算，矿石磨细+160 μ 23.3%；溶出时间1.5小时。

高品位一水硬铝石铝土矿溶出温度对溶出率的影响 表 2

溶出压力	公斤/厘米 ²	25	26	27	28
溶出温度	°C	238	240	242	244
氧化铝溶出率	%	81.3	84	85.8	86.9

以上实验均说明，在一定的溶出条件下，提高溶出温度可使氧化铝溶出率显著上升。如果要求达到同样的溶出率，提高溶出