

铝镁技术报导

一 砂状氧化铝生产

(四)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八〇年七月

目 录

(一) 生产粗粒氧化铝的方法和设备

—西德专利**DE 28 07245**

(二) 砂状氧化铝生产

(三) 氧化铝厂溶液中有机物的作用

(四) 粗粒氢氧化铝的生产方法

—西德专利**DE 28 07209**

(五) 氢氧化铝焙烧时氧化铝的粒度和密度

变化的研究

(六) 砂状氢氧化铝的焙烧方法

—日本特许公报**昭 50 - 121198**

(一) 生产粗粒氧化铝的方法和设备

本发明所叙述的是关于拜尔法的改进，即用碱金属氢氧化物处理铝土矿来有效地生产粗粒氧化铝。

拜尔法是一种已知的生产氧化铝的方法。在该法中，为了从铝土矿中提取氧化铝，使用热的氢氧化钠溶液来处理铝土矿。为了分离出不溶的残渣（即所谓赤泥）而将所得的溶出浆进行过滤之后，往滤液（铝酸钠溶液，下面称为精液）中加入氢氧化铝晶种，使溶液水解，从而沉淀出氢氧化铝。溶液中的氢氧化铝被分离出来之后，一部份氢氧化铝作为种子料返回，剩余部份则进行洗涤和焙烧，获得作为产品的氧化铝。已经分离出氢氧化铝的溶液（下面称为母液）应该这样处理，即使它能够作为铝土矿提取液返回继续使用。

如所周知，氧化铝的应用范围广泛。绝大部分是用作电解铝生产的原料。

在日本，铝的电解生产至今是使用较小粒度的氧化铝进行的。这种氧化铝被称为粉状氧化铝，其粒度分配是，通过筛孔净尺寸为4.4微米的筛子的氧化铝粒子量（即下面称为具有-4.4微米的数量）约为40~60%左右。近年来，由于各种各样的原因，比如电解过程的自动化和对电解厂的环保考虑，广泛要求使用较粗粒的氧化铝。这种氧化铝被称为砂状氧化铝。其粒度分配是，-4.4微米的数量约为10%或更低。

生产粗粒氧化铝已有三种传统的方法。即(1)第一种方法，是将较粗颗粒的氢氧化铝种子料（下面简称种子料）加入到精液中，使其粒子长大。这是一种基于粒子长大的分解方法；(2)第二种方法，是将细颗粒的种子料加入到精液中，使粒子附聚，从而逐渐形成附聚的粒子。这是一种基于粒子附聚长大的分解方法；(3)第三种方法为上述两种方法结合而产生的方法。

按照第一种方法生产的粗粒氧化铝所形成的粉尘量极少。这是因为它具有较高的粒子强度，所以产品在焙烧时，比如在沸腾床中，完全不会破碎。但是，由于出现一部份不正常长大的粒子，就会从溶液中分解出细的氢氧化铝。因为这种物料不能返回到第一种方法中作为种子料，因此降低了该法的生产能力。

在第二种方法中，必须减少为起附聚作用而添加的种子料的数量，结果就不可避免地会使分解量（即从分解溶液的单位体积中分解出的氧化铝数量）下降和使溶液生产率降低。此外，虽然从多方面证明了附聚粒子是逐渐长大的（下面称为粘结长大）。然而，粘结或者结合单个粒子的力很小，以致所得的氢氧化铝进行焙烧时，比如在沸腾床焙烧时，附聚的粒子会破裂成细粒，进而变成粉状的氧化铝。

为了克服上述第一种和第二种方法中的缺点，提出了在 J A - A S 7015/68 中所述的第三种方法。这种已知的方法——比间断操作系统简化一半——在附图 3 的流程图中示出。该法系一种所谓 2 系列 —— 3 级的方法。在该法中，精液被分送到两个系列中，即在一个系列

中使细粒种子料附聚和长大（下面称为第一系列），在另一系列中使粗粒种子料长大（下面称为第二系列）。在第一级中，精液分别在每一个系列中进行水解。然后，从第一系列和第二系列中得到的溶液经分级后进行混合，并送往第二级，在那里将细的种子料加到混合液中，以使溶液继续进行水解。下面，以附图3来进一步说明该法。在第一系列中，从管道1分流而来的精液经由管道2送到分解槽21中。往此精液中加入一部份从第二分级的分级装置25的底流得到的，并经由管道16和7送来的细粒种子料。分解槽21主要是使种子料附聚和使已附聚的种子料长大。然后将水解过的溶液送到分级装置24中。从这里得到具有较粗粒度的已附聚和长大的氢氧化铝粒子经由管道5排入管道9中，用作第二系列的种子料，而分级装置24的溢流则经由管道27送到第二级的分解槽20中。另一方面，在第二系列中，通过第一系列的分级装置24分离出来的较粗的粒子和通过第二系列的分级装置26分离出来的较粗的粒子共同作为种子料送到经由管道3而进入分解槽22的精液中。分解槽22主要是使种子料长大。

然后将水解过的溶液送到第二系列的分级装置23中，从那里分离出最粗部份的氢氧化铝并经由管道15排出，然后进行洗涤和焙烧，从而获得粗粒的氧化铝。分级装置23的溢流经由管道11而流入分级装置26中。从分级装置26的底流中得到较粗的粒子用作种子料，而其溢流则经由管道19同第一系列的分级装置24的溢流一起进入第二级的分解槽20中。从分级装置25中得到的细的粒子，如上所述，有一

部份用作第一系列的种子料。其余部份经由管道 17 送入分解槽 20 继续进行水解。水解过的溶液经由管道 18 而排入分级装置 25 中。分级装置 25 的溢流由管道 12 排出，使之能返回用作母液。

上述表明，在第三种方法中，在第一系列附聚和长大的氢氧化铝粒子返回用作第二系列的种子料，在那里，它们至少能够继续进行粘结，以此来改善粒子的强度。此外，在第一系列中精液的低的生产率可以通过第二级的分解来补偿。这样，就能够使精液的总生产率保持较高的数值。但是，按照该法分解得到的粗粒氢氧化铝总是达不到足够的粒子强度。这样，通过焙烧过程得到的氧化铝就会形成数量不可忽视的粉尘。此外，在这一方法中，第二级分解出来的数量相当大，相当于总分解量的 5~15%，这样就得增加用来分离细粒种子料的设备费用。

因此，本发明的任务就是消除传统工艺的缺点並生产出只形成较少粉尘量的粗粒氧化铝。这一任务由本发明来完成。本发明之方法简单，而且不需要附加的生产工序和设备。同时还能够使有关的精液保持较高的生产率。

本发明提出一种制取粗粒氧化铝的方法，即让由浓硫酸的溶液组成的精液在加氢氧化铝种子的情况下进行水解，然后将沉淀下来的氢氧化铝送去焙烧而制得。采用本发明之方法时，精液分别送到附聚长大系列和粘结长大系列。首先将细的种子料加到第一系列的精液中。随之这些细的种子料便进行附聚和长大。然后将主要从第一系列得到的较粗的粒子作为种子料加到精液中，使溶液继续进行水解。另一方面，将从后一

系列和第一系列中得到的较粗的粒子作为种子料加到后一系列的精液中，使溶液进行水解。粗粒的氢氧化铝从后一系列分离出来后进行洗涤和焙烧，获得粗粒的氧化铝。

根据附图来详细地说明本发明。这些附图表示：

附图 1 为本发明的一种结构形式的流程图；

附图 2 为本发明另一种结构形式的流程图；

附图 3 为传统的工艺设备流程图。

本发明之方法可以说是在种子料或晶核料附聚的情况下在二个系列中进行的循环方法。在第一系列（附聚—长大系列）中，首先加到精液中的较少量的细粒种子料或晶核料进行附聚和长大。在适当的一段时间之后，将主要从第一系列得到的较粗的氢氧化铝粒子作为种子料或晶核料添加到溶液中去，使溶液继续进行水解。在第二系列（粘结—长大系列）中，将同时在第一系列和第二系列得到的较粗的氢氧化铝粒子作为种子料或晶核料加到精液中，以促进氢氧化铝粒子的粘结和长大。分解得到的大部分氢氧化铝从第二系列中分离出来，经洗涤和焙烧后获得只形成较少粉尘量的粗粒氧化铝。

下面，根据附图 1 来更加详细地说明本发明之方法。该图所示为本发明方法的一种间断操作的结构形式。

分解过程由两个系列组成。在第一系列中，从管道 1 分流而来的精液经由管道 2 送入分解槽 2-1 中。将从分级装置 2-5 的底流得到的细粒氢氧化铝作为种子料或晶核料经由管道 7 加到精液中。这些被加入的细

的种子料在溶液中进行附聚，並以附聚粒子的形式长大。经过从添加细的种子料开始算起的预定时间间隔之后，从分级装置 2 4 分离出来的部份较粗的粒子还要通过管道 5 和 8 送到要进行水解的溶液中。在达到分解的预定值之后，将分解槽 2 1 的溶液经由管道 4 送到分级装置 2 4 中。在第二系列中，精液经由管道 3 送入分解槽 2 2 中。从第二系列的分级装置 2 6 中分离出来的较粗的氢氧化铝和从第一系列的分级装置 2 4 中分离出来的剩余部份的氢氧化铝作为种子料经由管道 9 送到精液中。当分解达到预定值后，分解槽 2 2 的溶液经由管道 1 0 送到分级装置 2 3 中。从分级装置 2 3 的底流得到最粗粒的氢氧化铝，经过洗涤和焙烧（图中未示出），生产出粗粒的氧化铝。分级装置 2 3 的溢流经由管道 1 1 进入分级装置 2 6 中，从其底流得到较粗的种子料。经由管道 1 4 排出的分级装置 2 6 的溢流与经由管道 6 排出的第一系列的分级装置 2 4 的溢流混合后，进入分级装置 2 5 中。从分级装置 2 5 的底流得到细的种子料，而其溢流则加以回收，並作为母液而返回使用。

根据上述，显然在采用本发明之方法时，大部份在第一系列中附聚和长大的粒子在包括有分级装置 2 4、管道 5 和 8、分解槽 2 1 和管道 4 的范围内循环。在循环期间，经受粘结——长大过程的粒子数量較之在已知方法中要多得多。因此，本方法可使所得的氢氧化铝粒子具有較大的强度，当它们在焙烧时，比如采用沸腾层焙烧时，就能够经受住粒子之间所产生的剧烈碰撞，使粒子的破碎只达到很小的程度，从而使所得到的粗粒氧化铝只有极少的粉尘量。此外，第一系列所用精液的生

产率通过添加较粗的种子料而得以大大提高。而按现有的生产方法是必需的并且生产出大量细粒氢氧化铝的第二级分解便可以省去，由此而简化了生产设备和生产过程。此外，还能够将在第一系列和第二系列中形成的部份不正常长大的粒子所引起的细粒氢氧化铝用作第一系列的种子料，从而提高了该法的总生产率。

本发明方法的第一系列和第二系列中的精液分配比例应根据分解出来的氢氧化铝粒子的强度、产量和操作条件等适当地加以确定。关于添加首批种子料时的精液温度，在第一系列中最好是在 $6.5\sim8.0^{\circ}\text{C}$ 这样较高的温度，以促进种子料的附聚和避免被氢氧化钠所污染。但在第二系列中，其温度最好是 $6.0\sim7.5^{\circ}\text{C}$ 这样略低的温度，以促进长大和粘结。在第一系列中，添加细的种子料与添加较粗的种子料之间的适宜的时间间隔约为 $5\sim30$ 小时。时间间隔若少于5小时，附聚便不充分。另一方面，时间间隔不宜超过 30 小时，因为绝大部分粒子的附聚在 30 小时之内就已经完成。在第一系列中，每立方米精液中最好加入 $2.0\sim7.0$ 公斤细的种子料和 $6.0\sim15.0$ 公斤较粗的种子料，而在第二系列中，在相同单位体积的精液中最好加入 $1.0.0\sim3.0.0$ 公斤较粗的种子料。

本发明之方法虽然已用上述的结构形式加以说明，但是，并不局限于这一结构形式。确切地说，在不出本发明范围的情况下，还可能有许多不同的变态形式。在附图2中示出这种变态形式的一个例子，当能保持所得氢氧化铝粒子的强度范围时可以采用。在本发明的这种变态结

构形式中。第二系列的分级装置 2 3 的溢流经由管道 4 与第一系列的水解过的精液混合后，进入分级装置 2 4 中。与上述的第一种结构形式相比，在这个系统中，粒子的强度稍低一些，其原因是已附聚和长大的粒子的循环量已被减少。但是，很明显在采用这一方法时，能够大大地简化生产设备和操作。此外，按照本发明之方法，既可以采用间断进行的分解系统，也可以采用连续进行的分解系统。

用以下实例来说明本发明。这些例子系采用间断进行的分解系统。

例 1

粗粒氢氧化铝是按附图 1 所示用下述方法制得：将有 1 18 克／升 Na_2O 和苛性比为 1·53 的精液分送至第一系列（附聚——长大系列）和第二系列（粘结——长大系列）中。其分配比例数在第一系列中为 45%，在第二系列中为 55%。

在第一系列中，分级装置 2 5 按每立方米精液分离出数量为 50 公斤（干重）的细种子料（-44 微米的数量占 51%）被加到温度为 74°C 的精液中，并将这种混合物搅拌 17 个小时。分解量为 32 公斤／米³。分解出来的氢氧化铝的粒度测定结果是，-44 微米的物料量占 22%。这就表明，种子料已经大量附聚，而且已显著长大。此外，将从分级装置 2 4 中分离出来的，95 公斤／米³ 较粗的已附聚和长大的粒子（-44 微米的物料量占 13%）加到溶液中。将此混合物搅拌 28 个小时，使溶液继续进行水解。分解量为 57 公斤／米³。分解出来的氢氧化铝的粒度是，-44 微米的物料量占 18%。

在第二系列中。从分级装置 26 分离出来的由较粗粒子组成的 155 公斤/米³ 种子料（-44 微米的物料量占 15%）和一部份从分级装置 24 分离出来的已附聚和长大的粒子被加到温度为 68 °C 的精液中。将此混合物搅拌 45 个小时。分解量为 55 公斤/米³。分解出来的氢氧化铝的粒度是，-44 微米的物料量占 11%。然后将溶液在分级装置 23 中进行分级。从分级装置 23 的底流得到如表 1 所列的粒度分配的氢氧化铝。而其溢流则在分级装置 26 中进行分级，以便分离出较粗的种子料。分级装置 26 的溢流与分级装置 24 的溢流混合后，进入分级装置 25 中，在那里使细的种子料与母液分开。

将从分级装置 23 中分离出来的粗粒氢氧化铝进行洗涤，随后在带有悬浮预热器的短迴转窑内进行焙烧，从而获得粗粒的氧化铝，其粒度分配如表 1 所列。按苏联“有色金属”1969 年 12, 31~33 页所述的方法对氧化铝的粉尘形成作了测试。结果证明，只形成 0.5% 的粉尘量。这种氧化铝所形成的粉尘量大大低于按传统方法生产的粗粒氧化铝的粉尘量。后一种产品所形成的粉尘量为 0.8~0.9%。

例 2

按照附图 2 所示来进行氧化铝生产，此时将浓度为 11.5 克/升 Na₂O 和苛性比为 1.52 的精液分别送入第一系列（附聚——长大系列）中和第二系列（粘结——长大系列）中。分配比例为第一系列和第二系列各占 50%。

在第一系列中，将从分级装置 25 中分离出来的 55 公斤/米³ 的

细种子料（其中 -4.4 微米的物料量占 40%）加到温度为 75°C 的精液中，並將此混合物搅拌 19 个小时。分解量为 33 公斤/米³。分解所得氢氧化铝的粒度是，-4.4 微米的物料量占 18%。此外，将一部份从分级装置 24 中分离出来的，90 公斤/米³ 的较粗的种子料（其中 -4.4 微米的物料量占 14%）加到溶液中，並將此混合物搅拌 28 个小时，使溶液继续进行水解。产出率为 56 公斤/米³。分解所得氢氧化铝的粒度是，-4.4 微米的物料量占 17%。

在第二系列中，将从分级装置 24 中分离出来的其余 160 公斤/米³ 的较粗种子料（其中 -4.4 微米的物料量占 14%）加到温度为 65°C 的精液中。将此混合物搅拌 45 个小时。分解量为 56 公斤/米³。分解出来的氢氧化铝的粒度是，-4.4 微米的物料量占 12%。然后，溶液在分级装置 23 中进行分级。从分级装置 23 的底流得到粒度分配如表 1 所列的粗粒氢氧化铝，而其溢流在与第一系列的已水解的溶液混合后，进入分级装置 24 中。从分级装置 24 的底流得到较粗的种子料，而其溢流则进入分级装置 25 中，使细的种子料和母液分开。

将从分级装置 23 中分离出来的粗粒氢氧化铝进行洗涤，然后在带有悬浮预热器的短迴转窑内进行焙烧，获得粗粒的氧化铝，其粒度分配如表 1 所列。按照例 1 对氧化铝的粉尘作了测试，结果表明，所形成的粉尘量只有 0.6%。

如以上例子所述，本发明之方法是一种在技术上行之有效的方法，它能够以简单的方式提供只形成极少粉尘量的粗粒氧化铝。

表 1

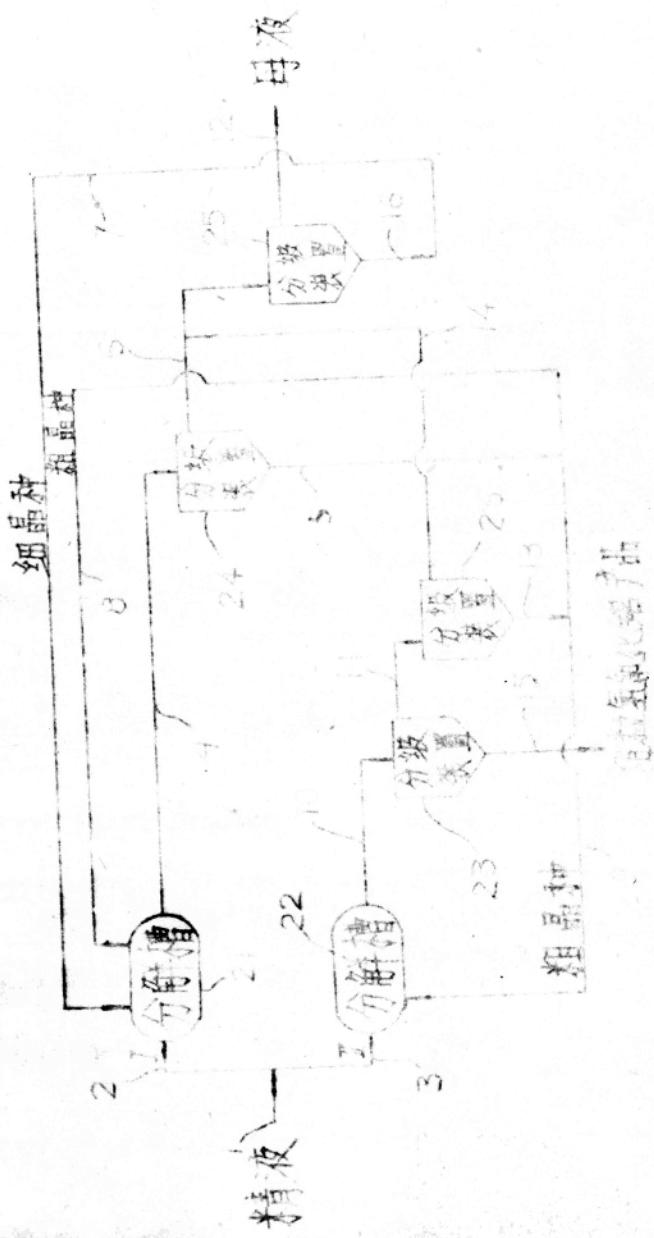
粒 厚 (微米)	例 1		例 2	
	氢氧化铝 (%)	氧化铝 (%)	氢氧化铝 (%)	氧化铝 (%)
+ 105	7·0	4·0	9·2	4·6
105 - 74	51·6	43·6	47·6	40·2
74 - 62	22·8	27·0	21·2	25·0
62 - 44	14·6	19·5	16·0	21·7
-44	4·0	5·9	6·0	8·5

《西德专利》102807245 (日本轻金属公司申请)

1979年5月3日公布(德文)

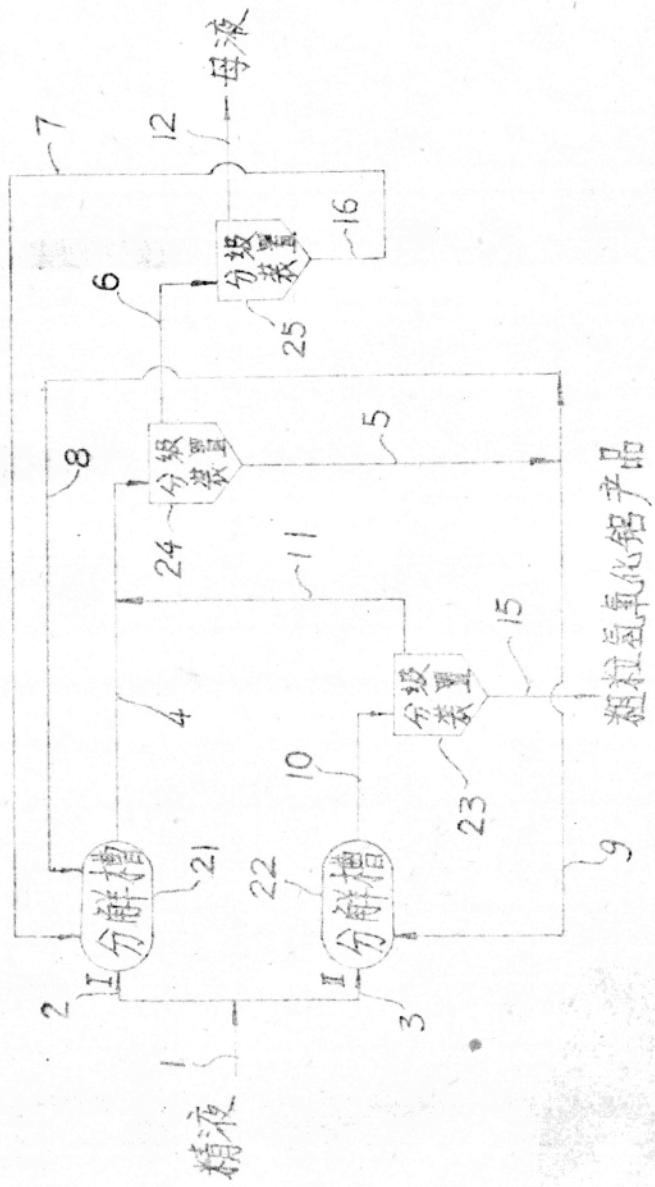
刘彬镇 译

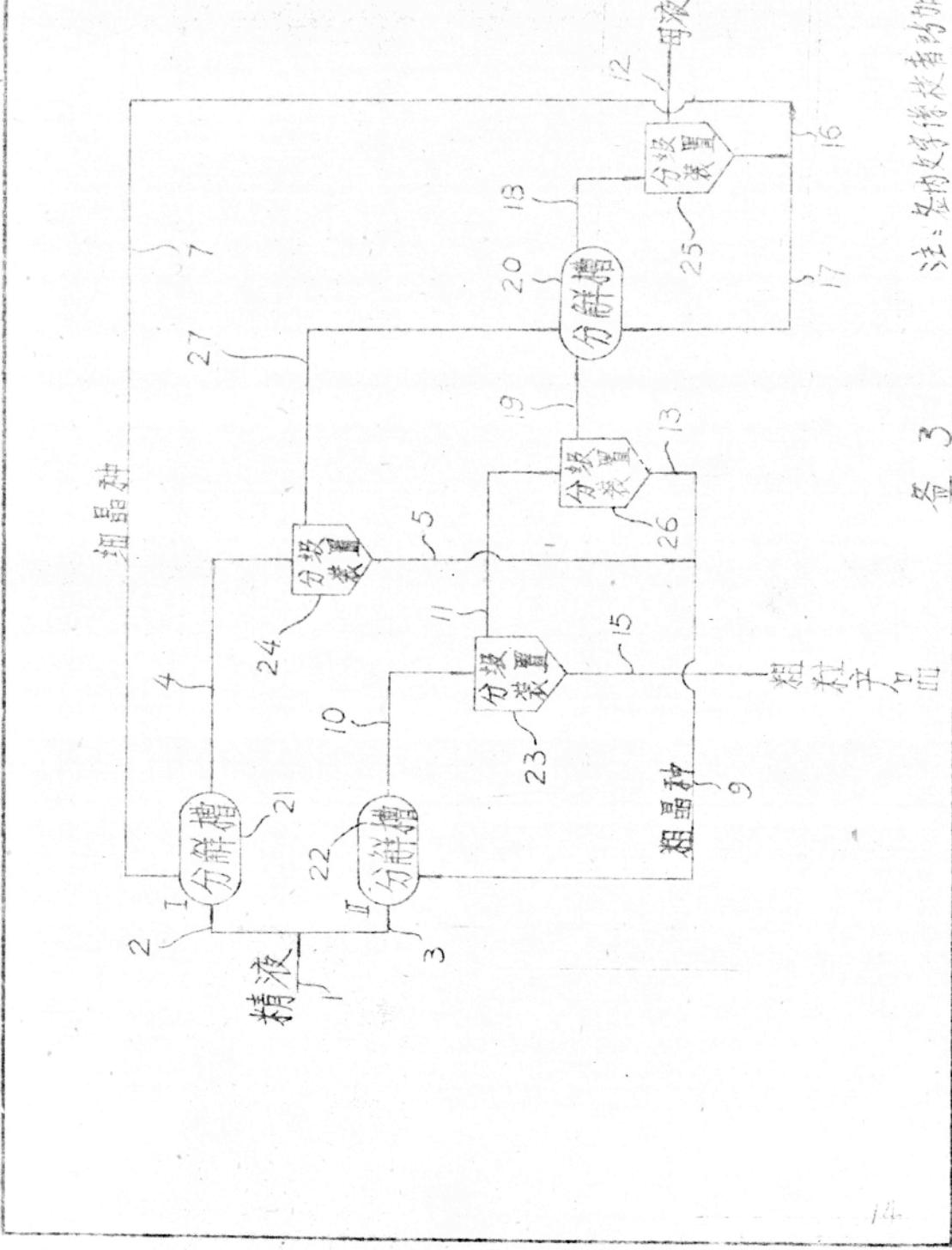
陈恒芳 校



注：备注文字系按者所加

图2 I附聚一长大系列
II粘结一长大系列





(二) 砂状氧化铝生产

间断分解法

工厂里，使用加细粒晶种和粗粒晶种的间断分解工艺是在所谓专用槽内和普通槽内分别进行的。专用槽内出现的最佳附聚条件大大偏离令人满意的分解效率所必需的条件，因此使铝酸钠溶液中的尽可能为最小的体积（20～40%）在加细粒晶种的专用槽内分解，其余的铝酸钠溶液在普通槽内分解以获得较好的循环效果。总的分解体积一般按约为2：1的比例*在专用槽和普通槽之间分配。

（注：分解液在专用槽与普通槽的分配比例似应为1：2）

为了加速附聚，专用槽内通常——但不是必定——供入比普通槽高4～5°C的铝酸钠溶液。普通槽内使用较低的温度可加速分解效率。

分解所得氢氧化铝的分级是在大锥度的水力分离器（沉降槽）内进行。由于细粒晶种加入量少而造成的固体含量低，分解末期的温度高和溶液浓度低而保证了有利的分级条件。底流的固体浓度增大到1000克/升以上，它的水份含量几乎不多于过滤后的氢氧化铝。因此，通常粗粒晶种和细粒晶种都不必经过过滤，除非需要分离出草酸盐。

间断分解工艺的流程示于图2·3·9。把氢氧化铝浆供入第一沉降槽（P T），其底流含有产品氢氧化铝，要进行过滤。溢流供入第二沉降槽（S T）。第二沉降槽的底流是粗颗粒晶种，其溢流供入第三沉降槽（T T）。第三沉降槽的底流是细颗粒，其溢流是母液。