

铝镁技术报导

—砂状氧化铝生产

(三)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八〇年五月

1、从氧化铝市场要求的变化看流化床焙烧炉的适应性

2、在焙烧过程中氢氧化铝的性能和粒度的变化

3、拜尔有机物—草酸盐控制方法评论

4、拜尔法中循环溶液的净化

—美国专利4、101、629、(78·7·18)

5、从拜尔法的铝酸盐溶液中除去有害的有机化合物的方法

—西德专利2·518·431(76·11·11)

6、铝土矿溶出时产生的草酸钠的处理方法

—西德专利2·553·870(77·6·4)

7、文摘五则

从氧化铝市场要求的变化

看流化床焙烧炉的适应性

西德 H. W. Schmidt 等

在回顾不同型式铝还原工厂的基础上，介绍有关生产者，消费者对氧化铝产品质量的要求。

两种主要消耗的产品为：深度焙烧细粒子的“粉状”和浅度焙烧较粗粒子的“砂状”氧化铝，产自不同的焙烧条件。因国际市场上氧化铝贸易量增加，其结果对用于生产各种质量的现代化焙烧系统的要求也增长。

由于流化床焙烧过程对温度和保持时间的精确控制，也因所规定的气固流动条件，最宜于这些要求。从指定的分析可以注意到，长期运行的均匀性和一惯性所产氧化铝质量完全一致。

由于颗粒大小分布是弱焙烧氧化铝的极为重要的质量，为了测定焙烧对氢氧化铝的影响，进行了大量调查研究。除氢氧化铝机械强度外，发现局部速度，固粒浓度和具体设计影响焙烧后氧化铝的颗粒大小。

介绍和讨论来自实验和工业工厂的结果，并考虑到焙烧车间的设计和操作条件的后果。

前 言

直到60年代早期，西半球近乎90%的铝是由联合公司所垄断。所有的公司使用的方法基本相同，采用拜尔法和贺尔法。

除了少数例外，个别的加工步骤、铝生产的技术集中在那些传统的铝公司中，绝大部分由他们自己建设、操作，大多数情况是在他们自己的国家中。

从60年代中期以后，可以在这一发展中注意到变化。增加了很多工业化国家，其结果是在传统的生产国之外建设新的加工厂。这些新的企业往往是由国家之间（或政府）和传统生产者合伙出现，它们也能供应用于建设和操作工厂的技术和专利。

作为石油危机的后果，在70年代初期加速了这一发展。从满足大幅度增加能量和原料价格的观点看，现在将新厂位在能源和劳力便宜、原材料供应可靠，改进了后勤供应的地点。由于大量基础结构而增加的费用，通常是由几个合伙者、参加的有关工厂提供。

有鉴于此，在80年代早期因第二和第三世界的工业发展，预期粗铝产能将有相当的增长。很多新工厂将首先用于满足国家的增长要求。

图1表示在报告时粗铝产能的发展。可以注意到，从70年代初期到80年代初期，因为上述发展的结果，西半球6家最大的“传统的”铝生产者将从总产能的大约61%降低到大约50%。

致于氧化铝厂，合伙经营这种加工厂的趋势在60年代中期已开始。这类合伙的早期例子有几内亚的Friguia，牙买加的Alpart和澳大利亚的昆士兰公司，几个传统的生产者直接在铝土矿区建立新的氧化铝厂。

近年来建设的所有氧化铝厂，或者仍在建设中的那些工厂，或在规

划阶段者其产品分配皆基于好几个主顾。作为这一发展的结果，可以看到国际间氧化铝的贸易量普遍增加。

铝还原工厂的设计

表 1 表示今天普遍地用于铝电解还原槽的型式。其次序多多少少相当于发展的时间。

表 1 铝还原工厂的比较			
还原槽 型式	打 壳 加氧化铝	度 气 净化系统	所用氧化铝 的主要型式
1、旁插槽	侧部	湿式	粉型／中间型
2、上插槽	侧部	湿式／干式	粉型／砂型 中间型
3、予焙 连续阳极	侧部	湿式／干式	粉型／砂型 中间型
4、予焙 不连续阳极	侧部	湿式／干式	粉型／砂型 中间型
5、予焙 不连续阳极排列	中间	干式	砂 型 中间型

不连续或连续阳极、自焙和予焙系统的工厂皆为侧部加工，原则上各种金属级氧化铝都宜于使用。在欧洲和日本这些系统通常是、部分仍然是用细粒高度焙烧“欧洲粉型”氧化铝。在北美的这些系统通常使用粗粒低度焙烧“美洲砂型”氧化铝。

欧洲氧化铝生产者发展的一种新品种，“中间”型氧化铝可以用于所有还原工厂的系统中。将在后面涉及这一物料的特性。

特别是在欧洲和日本，近年来很多老的自焙和予焙工厂皆改成干式气体净化系统。用这些新系统，可以放弃困难而昂贵的氟化物再加工以及湿式系统。干式系统用氧化铝从废气中吸附和去除氟化物，随后又把它送回到电解槽。为了达到去氟效率和循环效率高，工厂就要求吸附能力高的氧化铝。作为改变所用氧化铝性能的后果，电解槽的操作条件也需要配合。

不连续阳极排列的予焙电解槽，代表今日最现代化的电解系统。这一系统用中间打壳的槽，即是在两排阳极之间打壳和加入氧化铝，极宜于槽的完全罩闭和自动控制操作。用这一系统可以收集多于95%的废气，以及吸入干式气体净化装置。这种电解工厂当与一个净化气体中氟化物和分散物质的工序结合，将会满足最严格的污染控制要求。对于这种电解系统操作必须具备的条件是用流动性好的高度活性氧化铝。

氧化铝要满足的要求

还原部份的发展对欧洲和日本氧化铝生产者带来相当大的影响。由于氧化铝性能要适应电解铝厂操作的要求，用于生产氧化铝的技术需要修改。

在已有的工厂中要完全改变传统的拜耳法，采用美国流程将会相当大地降低产能。美国方法的能耗较高，对于新厂也将影响这类工厂在欧洲和日本的竞争能力。

另一方面，能量费用上升以及保持现有能源的必要性，美国生产者也在考虑可以降低能耗的可行方法。

这一共同背景促使我们重行规定氧化铝所迁的要求，对它们生产的最佳质量方面进行评价。鉴于原料、能量、环境和供应的先决条件的变化，现今的氧化铝必须具有下列性能：

还原性

熔解性能

在电解质中氧化铝熔解性能是由其操作的特性所决定，如温度和熔盐组分。对于研究各种氧化铝质量熔解率的定性方法，关于它们的物理和形态性能指出下面的结果：

——低度焙烧氧化铝较之高 α 含量的物料更能迅速熔解。

——细微粒子较之粗的更容易熔解。颗粒大小分布窄，近乎50到100 μ ，由于润湿性较好而有利于高熔解率。

干式气体净化系统

吸附能力

当焙烧后氧化铝的比表面面积增加，吸附H₂O的能力也上升。按照这点，在温度低于1000℃下焙烧的氧化铝用于干式气体净化是理想的。由于残余水量高，多于1%，对其它不需要的废气组分氧化物，例如SO₃增强了吸附能力，通常使用的氧化铝其表面积限于大约60米²/克BET。要求的最低表面积大约是30米²/克BET。装置的型

式，气体净化系统中气/固接触的强度和时间，同时对电解槽操作的设计和模式，对问题中的冶炼厂形成最佳的净化效率，最后决定氧化铝的特性。

倒运的性能

机械强度

铝电解厂和氧化铝厂的位置转变，在现今通常产生要用船进行中间运输氧化铝，用以保证冶炼厂的供应。从图2可以看到氧化铝离开焙烧后进入电解槽之前几乎要倒运十次。

在大部份情况中这类频繁倒运是用风动装置进行，要求良好的流动性和流态化性。在这一方面，弱焙烧氧化铝较之高度焙烧物料要好很多。另一方面，氧化铝必须具有这样高的机械强度，用以保证在倒运中抵抗不可避免的冲击和磨蚀应力。

形成粉尘的趋向

在倒运中氧化铝形成粉尘的趋向依赖于焙烧深度和颗粒大小的分布。

对于高度焙烧粉状氧化铝，依照上升的 α —含量增加表面粗糙度以防止形成粉尘， α 含量上升使颗粒凝聚。

这一方法使极细颗粒聚在一起。这一行为也解释为结块特性，这些物料的流动性恶劣。假若低温焙烧细粒子氢氧化铝，它开始产生粉尘。

弱焙烧氧化铝形成粉尘的趋向，用降低造成问题的细微颗粒到最少量来抵消。在拜耳法中通常是在分解工序处理这一问题，在其中控制氢

氧化铝颗粒的大小分布，以之满足对氧化铝的要求。

至于弱焙烧砂型氧化铝的性能，是具有典型标准，小于 43μ (325 目) 的细微粒子量最多为 10% 。

这种粗粒子氢氧化铝较之传统的欧洲氢氧化铝只能在相当贵的费用下生产，传统产品含有小于 43μ 的粒子，达 50% 。

另一方面，由于环境保护的原因，欧洲的制造厂被迫改变他们的规格。目前他们的目标是生产“中间”状氧化铝，它没有美国典型的物料粒子那么粗，然而不造成任何粉尘问题。按照他们的判断，一种经济的折衷氢氧化铝将含有大约 $15\sim 20\%$ 的颗粒小于 43μ 。应该考虑另一事实，由于倒运频繁，也因使用干式气体净化系统和流化床焙烧而有可能增加的细微部份。

一致认为，小于 43μ 的细微部份并不是用以评价一种氧化铝产生粉尘趋向的唯一决定性因素。氧化铝含量中小于 10μ 的微粒，对于污染表示特别的危险。一方面在标准粉尘收集系统中难于将这些粒子分离，另一方面它们可以相当地影响人们的劳动环境，因为它们的漂浮速度低使它们长时间留在大气中，除非有强烈的换气系统。

对氧化铝质量的研究

概论

对于氧化铝质量新的要求主要关系到物理性能。因为这些性能首先是在焙烧氢氧化铝到氧化铝时所决定和影响，对焙烧系统做出了新的要求。没有疑问流化床焙烧代表现代化的焙烧方法，大约节约能量 $30\sim$

40%，维、修费用只有一半，近年来对相当大地降低氧化铝生产费用做出了贡献。

由一个传统的生产者发展的流态化闪速工艺用于生产特殊的砂状弱焙烧氧化铝。

在循环流化床中焙烧工艺原来是用于加工欧洲型细粒子氢氧化铝成为典型粉状氧化铝。

由于在VAV工厂中修改了对氧化铝的要求，国际上有几家工厂应用了后者的工艺以生产各种特性的直到典型的砂状氧化铝。进一步发展这一工艺是必须的。因此加强了研究和发展工作。

在鲁奇实验室中有两种试验装置可用于研究。这些试验装置可以通过大约4公斤/时到最多100公斤/时的流量。用于工业规模试验，在VAV有一台25吨/天的试验装置可供使用。对VAV运行的工业规模装置，改变其操作条件和修改设计可以取得广泛的资料。当修改拜耳过程用以生产粗粒子氢氧化铝时，可以研究不同分解条件对氢氧化铝粒子、性能在焙烧期间的影响。

试验目的

进行试验的目的可以再分为下列的主要部份。

1、为了取得规定的物理性能，焙烧不同来源和型式的氢氧化铝，这点引起了下列研究。

——在循环流化床中对不同大小粒子的程度不同的焙烧，其焙烧温度和保持时间的影响。

——按照不同技术分解的氢氧化铝在相同焙烧条件下的性能。

2、对于生产机械上稳定和形成粉尘趋向低的试验和测定。

这一题目特别包括：

——按照固粒浓度和相对的气/固运动在氢氧化铝颗粒上的机械应

力：

——焙烧时脱水对氢氧化铝的热应力。

试验结果

循环流态化焙烧炉的应用范围

图3的左边表示少数几个试验氧化铝的粒子大小分布，它们相当于今天所用的三种典型规格。

在右边是焙烧后氧化铝的 α —含量对比表面面积的标绘图。在左边所指的氢氧化铝操作范围相当于右边曲线，它代表焙烧深度的量度。

氢氧化铝A，欧洲拜耳法的传统产品，只宜于极小的焙烧范围。由于大量细微部份，它们只能在流化床中焙烧到最高 α —含量接近70%。用更高温度焙烧，颗粒组织粗糙度增加，会汇同粒子大小分布影响流态化性能和物料流动性。这一点有可能引起因堵塞造成的操作困难。

从氢氧化铝A在流化床中获得的氧化铝是在流动和结块之间的边线上。然而常年的操作经验指出，它们颇宜于用在有罩的侧部加工的自焙和予焙电解槽上。因为它们比表面面积小接近 $15 \text{ 米}^2/\text{克 BET}$ ，这种氧化铝极不宜于用在干式气体净化系统。

假设氢氧化铝A为了获得接近于 $25 \sim 30 \text{ 米}^2/\text{克}$ 的比表面积而选

度焙烧，它们将开始产生粉尘。

在电解铝厂中处理和加工这种物料，或许会造成相当大的环境问题。

氢氧化铝B是在欧洲发展，是考虑变化后的环保和必须保持能量消耗低的结果。氢氧化铝B的颗粒大小增加到这样程度，在浅度焙烧后所形成的粉尘必须保证只有所容许的量。这种氢氧化铝通常在这样条件下焙烧，为了满足干式气体净化系统的要求，获得比表面积为 $30\sim 50$ 米²/克BET。

O的颗粒大小分布是一种美国型氢氧化铝的典型例子。粒子小于 4.3μ 的部份大约为5%，在这一情况中大于 12.5μ 的部份接近27%。

实际经验指出，象氢氧化铝B和O都可以用于生产所有标准的金属级氧化铝。

循环流化床应用范围进一步扩大，在一个24吨/日的试验装置上几年来更坚定了低度焙烧方向。从燃烧油改为气体操作，这一装置可以在温度接近于 600°C 下直接燃烧运行，用以生产宜于作为催化剂产品的高度活性氧化铝。

焙烧深度

从图4可以注意到精确的调节和参数的一致影响焙烧氧化铝的比表面积。焙烧温度是主导因素，特别是在浅度焙烧时。在工业实践中，为了获得某种产品的规格，在循环流化床层中的停留时间保持不变，调节焙烧温度以满足要求。不论工厂的产品多少，对于比表面积可达到误差 $\pm 2\%$ 米²/克BET。

比较分析了同一种样品，证实了物理和化学性能直接和焙烧深度有关，即是

—— α —— Al_2O_3 含量；

——灼减 300——1000℃；

——安息角。

对于同一种氢氧化铝表示了同样的关系。

比表面积和吸附性能

图 4 也表示在等同的焙烧条件下，不同的氢氧化铝可以产生不同的比表面积。这一点首先是分解条件不同的结果，它对颗粒结构可以造成相当大的差异。由于比表面积是用 BET 法测定，用氮附着总表面积包括有效的内部孔隙，象颗粒状的结构特性，形成的附聚物，小的裂缝和晶格位移，同时可以达到的内部微孔系统，作为各个的有效表面积是重要角色。

一般地说，流化床氧化铝较之迴转窑氧化铝可以具有较高的吸附能力。

即使就保持时间和温度来说在相同的条件下焙烧，由于热传导迅速和自然脱水，在流化床焙烧中所生产的物料，较之迴转窑的物料将会有较深裂缝和裂隙的特性。这样可以获得更易于进入的大小孔隙系统。

流化床焙烧氧化铝表明有高的吸附能力，部份也因为这种物料的高度均匀性。如图 6 所示。对流化床焙烧氧化铝的颗粒比表面积的分析，大量颗粒中只有微不足道部份偏离综合样的平均值。这一点认为

是流化床焙烧的独特处。

在流化床中因焙烧温度稳定和停留时间控制精确，所有颗粒皆暴露在相同的热应力下。同回转窑或闪速炉的过程相反，由于在焙烧区没有火焰，个别颗粒的局部过热是不可能的。只是因为相同的应力中较小颗粒较之大容积颗粒脱水和晶粒转化进行得更为迅速些而存在的不同深度的焙烧。这一点也可以从各个颗粒所残剩的灼碱中看到。喂入氢氧化铝晶粒大小分布范围窄会对产品的均匀性总是具有有利的影响。

上述事实的结果，流化床的氧化铝特别宜于在干式气体净化系统中作吸附剂。从某一工厂的报告说，在用比表面积 $45 \text{ 米}^2/\text{克 BET}$ 的流化床氧化铝 L I I，收集 HF 的效率可以达到 98.8% 。在同一工厂，用比表面积 $63 \text{ 米}^2/\text{克 BET}$ 的回转窑砂型氧化铝，效率只能达到 96.4% 。

生产形成粉尘趋向低的氧化铝

在试验低度焙烧氧化铝生产时，鲁奇面对这些产品中某些形成粉尘的问题。

我们知道，除去从细粒低度焙烧氧化铝予期会产生粉尘问题外，也有某些粗粒氢氧化铝在焙烧后形成严重的粉尘。

这一现象是由于氢氧化铝的颗粒在焙烧中变细。这一氧化铝颗粒大小的变化叫做“颗粒粉化”。

所谓颗粒粉化解释为：某一颗粒大小的氢氧化铝残余和焙烧氧化铝之间的差值。原来特别感兴趣的是对 325 目的颗粒粉化。按照规定，

砂状氧化铝在325目的残留至少有90%，假定这种氧化铝不粉尘化。

颗粒粉化主要是由于三个因素，如从图7中的例子可以看到：

- (1) 所用氢氧化铝的型式；
- (2) 在焙烧系统中气/固速度和浓度；
- (3) 热冲击，将在后面涉及。

氢氧化铝的影响

用于生产氢氧化铝的技术，其影响是极为重要的：

各个氢氧化铝颗粒在分解期间获得决定性的机械强度的是：

- 用于结晶的基础理论，即是成核作用，晶粒生长或附聚条件；
- 单晶间凝聚的粘合强度；
- 溶液中杂质的有益影响，例如 CaCO_3 ，它可能对初次晶粒的聚集和颗粒的凝聚，在其间引起粘合力的增加；
- 有害杂质的影响，如草酸盐，它有可能在生长的表面上起阻碍作用，导致不规则或生成树枝状晶体；
- 在分解期间氢氧化铝所处的机械应力，是允许发展，或者是破坏不稳定的颗粒附聚。

在所进行的焙烧试验中，只有焙烧系统中的相互作用的影响变得明显、一般说，发现了各个氧化铝生产者采用不同的分解技术导致极为不同的氢氧化铝粒子的机械强度。

图7中比较了两种不同的氢氧化铝在试验时所获得的结果。

在试验工厂中用气体流量180标米³/时，氢氧化铝Ⅱ在45℃时
• 14 •

粉化率为17%。原来在45 μ 时残余95%的一种氢氧化铝，生产出来的氧化铝只残余78%。

在等等的流动动力和热力条件下，注意到氢氧化铝^{II}的颗粒粉化只有5.5%，即是在45 μ 颗粒大小的残余量从95.5%降低到90%。

焙烧系统中气/固速度的影响

当气体流量为180标米³/时，在试验焙烧炉中某些断面的速度大约相当于用在工业装置的设计的1.5倍。在图7中也提供了气体流量为120标米³/时氧化铝的颗粒大小分布。这一气体流量在系统中的速度粗略地相当于工业装置中设计时所采用的数字。

对两种氢氧化铝降低流速，结果都是生产较粗的氧化铝。氢氧化铝F可以获得在45 μ 时的积累残余为90%。在试验焙烧炉中生产的氧化铝满足了“砂型粗粒”的规格。

氢氧化铝^{II}在45 μ 其氧化铝的相应残余为93%。这种物料表示了满意的机械强度，颗粒粉化只有2.5%。在过高的气体流量180标米³/时，其有关数字为5.5%。

为了限制主要影响进行了进一步的试验。我们发现下面特别重要：
——空气或气体射流使颗粒运动密集的点。

由于喷射效应，物料吸出流化床进入自由气流，在其核心加速到高速。

当加速后的颗粒撞击流化床中的颗粒，明显地会在加速后的同时也

会在相对地静止的颗粒中形成破裂效应（流化床射流研磨理论）。

——在携带气/固的导管和旋风进口变形等处。在这里由于颗粒的相互之间或对器壁的磨擦有可能存在磨损。

热应力的影响

由于强烈的热传导，在流化床中较之在迴转窑中氢氧化铝处在较高的热应力中，在足够高的温度梯度下，会自然地进行脱水。除非有足够扩散蒸发结晶水的通道，迅速增加的蒸汽压可能导致氢氧化铝粒子象爆炸那样破裂。这种机械过程是基于叫做“热冲击”的热效应所产生的粒子碎片可能极细。有可能由于下列因素发生“热冲击”

——颗粒结构和晶粒形式。

颇为正常地形成的具有光洁表面的大量初始晶粒块状物，较之将较细单晶强烈地熔融在一起者远为多得多地受到热冲击的影响。

——氢氧化铝予脱水不足。

在流化床的情况中，氢氧化铝进入正常的焙烧区域之前先经两级予干燥和部份予脱水。在这样的两级中，结晶水份从正常的34.6%减低到大约3~5%。

对于这两种因素的影响，可以推断较大的颗粒较之细微粒子远为危险地处在热冲击之中。可是在足够高的温度水平下可以保证氢氧化铝有效予脱水，在流化床的过程中可以将热冲击降低到最小。

先决条件是使氢氧化铝粒子在文丘利于干燥器中保持足够长的时间，充分利用废热用以予脱水。