

# 铝镁技术报导

——砂状氧化铝生产

(五)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八一年二月

## 目 录

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 一、氢氧化铝生产的改进 .....                    | 2  |
| 二、拜尔氧化铝厂草酸钠的行为 .....                 | 9  |
| 三、32吨/日固定式氧化铝焙烧炉<br>的工业前景和生产经验 ..... | 22 |
| 四、阿尔阔沸腾闪速焙烧炉的操作<br>经验 .....          | 52 |

## 氢氧化铝生产的改进

英国专利 1,548,168 (79.7.4)

——加拿大 Alcan 申请)

本发明系涉及采用拜尔法的氧化铝生产，在该法中，铝矿用碱液溶出以提取其中所含的氧化铝，所得溶液经过滤和澄清后接着进行冷却，以便从其中分解出氢氧化铝。

在拜尔法的操作中，有一个目的是要获得 - 44  $\mu$  粒子不超过 10% (重量) 的粗颗粒氢氧化铝产品；另一个目的是要在一个适当的分解周期内保证有一个高的溶液生产率 (即从给定的溶液体积分解出的氢氧化铝量)。在生产过程中，氢氧化铝的分解是在添加细粒氢氧化铝种子的条件下进行，种子被分解出来的氢氧化铝附聚和粘结而形成所需的粗粒子。

在拜尔法溶液中的氧化铝/苛性碱之比可以认为是氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 与氢氧化钠 (以碳酸钠来表示) 的重量比。在分解工序的开始，根据铝土矿进行溶出时所处的条件，氧化铝/苛性碱之比通常超过 0.6。

如所周知，如果氧化铝/苛性碱之比对于相应的温度说来是高的，那么就会有一个高的氧化铝过饱和度，分解出来的氢氧化铝就会太细，但如果氧化铝饱和度太低，则分解速率就会太慢，因此，最好是使分解

过程处于氧化铝/苛性碱之比与温度相适应的条件下进行。这样就使氧化铝/苛性碱之比处于较狭窄的范围内。此时就可借助于分解出来的氢氧化铝在种子表面上的粘结和附聚作用而长成令人满意的粗颗粒。

但是，出于经济上的理由，要使分解作业在温度要连续调整以适应现有的氧化铝/苛性碱之比的条件下进行是不实际的。

氢氧化铝从溶液中分解出来的过程是在大型的立式容器内进行，这种容器，比方说，可以是7·5米直径和20米高。将槽内物料进行搅拌，使晶粒保持悬浮状态。对这种性质的槽内物料施行一种冷却方式，使得温度与现有氧化铝/苛性碱之比在整个分解阶段都相适应，从而保证分解过程在最佳条件下进行，以生产出粗粒的氢氧化铝，但实际上这样做是行不通的。因此，在常规的操作中，分解作业是在导致产出一定比例细粒的条件下进行。从分解槽卸出的分解得到的氢氧化铝浆进行分级，就可使粗粒与细粒分离。

虽然可以观察到，采用高的苛性碱浓度会得到高的溶液生产率，但在拜尔法的一般实践中仍把苛性碱浓度限制在约200克/升（以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 表示）的范围内，因为曾经发现，当碱浓度超过这一水平时，氢氧化铝分解速率显著减慢，因此增加溶液浓度所获得的经济优越性就失去了。

本发明的目的就是提供一种操作程序，采用这种程序时，这些有点相互抵触的变数就可能在一定程度上变得调和，使得在采用高的苛性碱浓度（例如220~240克/升）时可以获得显然可以取得的生产率

上的优越性，同时既不会在分解过程中生产出比例过大的细粒子，又不会在常规分解循环的起始和结束时造成不适宜的氧化铝与苛性碱之间的比率。

为达到这个目的所需要建立的条件，就是从苛性碱含量高的（超过200克/升 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ）溶液中以不同的氧化铝/苛性碱之比和相当高的速率分解沉淀出令人满意的粗颗粒氢氧化铝。我们已经发现，对于这一数值的苛性碱含量，在氧化铝/苛性碱之比超过0.6时，开始分解的最适宜温度处于 $170 \sim 190^\circ \text{F}$  ( $77 \sim 88^\circ \text{C}$ )范围内。但是，当氧化铝/苛性碱之比下降至 $0.40 \sim 0.50$ 时，我们发现，在约 $120 \sim 130^\circ \text{F}$  ( $49 \sim 54^\circ \text{C}$ )的温度下，分解过程以快得多的速率进行。

因此，按照本发明，用拜尔法生产氧化铝的工艺过程的特点是：具有氧化铝/苛性碱之比超过0.6和苛性碱含量超过200克/升（以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 表示）的溶液可以从 $170 \sim 190^\circ \text{F}$ 的范围开始冷却，直至氧化铝/苛性碱之比已经下降至 $0.50 \sim 0.40$ 范围内的值，然后溶液迅速激冷至少 $30^\circ \text{F}$ ，才可以再进行冷却，直至氧化铝/苛性碱之比下降至0.35或更低。体积很大的溶液的激冷，最方便的办法是从一台分解槽中抽出一股连续液流，在溶液输送至下一台分解槽时采用一级或多级热交换将其激冷。

这就很清楚，本发明的工艺过程可以间歇进行。此时溶液的激冷是在溶液从一个间歇分解阶段输送至另一个间歇分解阶段的过程中完成的。

要使工艺过程连续进行也很方便，此时可使一股连续的溶液流通过一组温度逐步下降的分解槽，所需的迅速激冷就在这样两台分解槽之间输送时完成，在这两台分解槽内的氧化铝/苛性碱之比已达到0.50与0.40之间的值，比如说达到0.45，这样就可将工艺过程有效地分为一个起始的高温分解阶段和一个最终的低温分解阶段。

在最佳的操作中，程序照这样进行，氢氧化铝总分解率的60~70%是在高温阶段分解析出（在迅速激冷之前）。已经发现，所得的氢氧化铝具有低的含碱量（0.30~0.35%  $\text{Na}_2\text{O}$ ，以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为基数）。这比拜尔法传统操作所生产出的氢氧化铝的含碱量（通常约为0.60%  $\text{Na}_2\text{O}$ ）略低。在低温阶段分解得到的氢氧化铝具有较高的含碱量，和传统的含量一样约为0.6%  $\text{Na}_2\text{O}$ 。在某些情况下，使高温阶段分解出的部份与迅速激冷后分解出的部份分开可能是有好处的。

完成本发明工艺流程的一个系统示于附图中。图中示出工艺过程是在一组分解槽1, 2, 3, 4中完成的。很清楚，在实践中可以使用台数多得多的一组分解槽。

氧化铝/苛性碱之比超过0.60，例如为0.62的精液经由供给管路5送入分解槽1。细粒晶种和粗粒晶种分别经由供给管路6和7送入分解槽1和2。溶液进入分解槽1时的温度为 $170\sim 190^\circ\text{F}$ （ $77\sim 88^\circ\text{C}$ ），然后以约8~12小时的时间间隔通过槽1和2，在此期间，溶液的温度逐步下降至 $160\sim 175^\circ\text{F}$ （ $71\sim 80^\circ\text{C}$ ）的范围，比如说，降至 $165^\circ\text{F}$ （ $74^\circ\text{C}$ ），而氧化铝/苛性碱之比降至

约  $0.45$ 。然后，溶液从槽 2 排出，送往激冷阶段。但是，上述的一组分解槽也可以是一个单独的分解槽，在槽中保持适当的温度梯度。

在激冷阶段，溶液的温度迅速下降至少  $30^{\circ}\text{F}$  ( $16.6^{\circ}\text{C}$ )。最好下降  $40^{\circ}\text{F}$  ( $22.2^{\circ}\text{C}$ ) 或更多，直至下降至比如说  $125^{\circ}\text{F}$  ( $52^{\circ}\text{C}$ )。激冷最好是在热交换器 8 和 9 中分两步进行。在第一级热交换器 8 中，利用来自分级阶段 1 4 的澄清母液流经由管路 10 送来热交换而进行溶液的冷却，在分级阶段 1 4 中，从分解循环最后一台分解槽 4 的溢流中分离出来种子。澄清母液的典型温度约为  $120^{\circ}\text{F}$  ( $49^{\circ}\text{C}$ )。这样可把分解溶液激冷约  $10^{\circ}\text{F}$  ( $5.5^{\circ}\text{C}$ ) 或更多，如系统的热平衡所示出那样。在第二级热交换器 9 中，使用可以迅速而充分收回热能的任何大量液流 11 的热交换进行溶液的激冷。从河流中抽来的温度与周围空气相同的水就可满足要求。这种水以  $100^{\circ}\text{F}$  ( $38^{\circ}\text{C}$ ) 的典型温度排出，而溶液则被冷却至  $125^{\circ}\text{F}$  ( $52^{\circ}\text{C}$ )。在激冷的第二阶段中，也可以代之以空气冷却。

激冷后的液流然后经由管路 12 输送至分解槽 3。溶液在通过分解槽 3 和 4 时再保持另一个  $24 \sim 48$  小时的周期，在此时间内，溶液继续缓慢冷却，并使氧化铝/苛性碱之比下降至最终值  $0.30$  左右。已经发现在低温分解阶段分解得到的氢氧化铝是适宜的粗颗粒， $-44\mu$  的细粒子少于  $10\%$  (重量)。

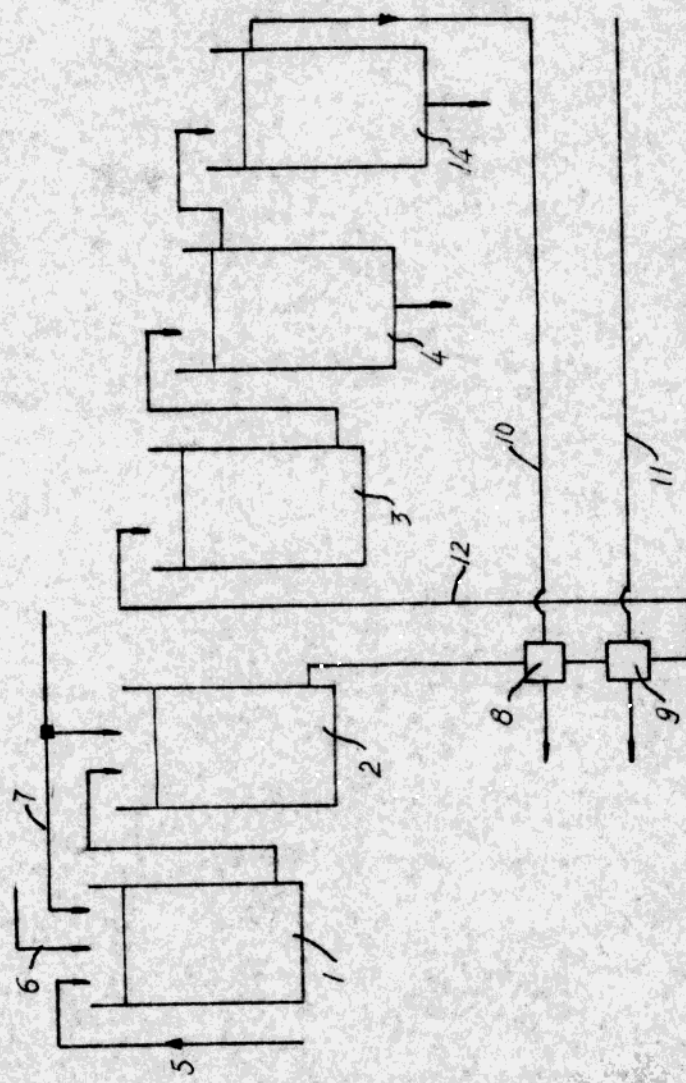
在这样的两段分解工序中，约  $65\%$  的氢氧化铝是在第一阶段分解出来，亦即在迅速激冷前分解出来。在这一阶段分解出来的氢氧化铝具

有低的含碱量。例如从碱浓度为  $200 \sim 240$  克/升 (按  $\text{NaCO}_3$  计) 的溶液分解出来的氢氧化铝的含碱量为  $0.30 \sim 0.35\%$   $\text{Na}_2\text{O}$ 。而在低温的第二阶段分解得到的氢氧化铝则具有较高的含碱量。

但是, 在常规的生产操作中, 通过一组分解槽分解得到的氢氧化铝粒子, 在经过最终的分级阶段之前, 或是在较粗粒的产品部份和再循环返回分解过程的较细粒的种子部份与母液分离之前, 是混杂在一起的。

专利要点 (略)

陈恒芳 节译



- 英国专利 1,548,168 附益 两段分解工艺流程图
- 1. 2. 3. 4. 一 分 解 槽
  - 5. 一 精 液 供 给 管 路
  - 6. 7. 一 种 子 供 给 管 路
  - 8. 一 第 一 级 热 交 换 口
  - 9. 一 第 二 级 热 交 换 口
  - 10. 一 澄 清 母 液 流 管 路
  - 11. 一 冷 却 用 液 (水)
  - 12. 一 激 冷 后 的 路 液
  - 14. 一 分 级 阶 段
- (注: 附益文字说明係译者所加)

## 拜尔氧化铝厂草酸钠的行为

这篇论文叙述了英国铝业公司 Burntisland 氧化铝厂的草酸钠的行为。该厂用传统的低温提取，紧接着使赤泥在  $185^{\circ}\text{C}$  的温度下溶出的方法来处理低有机炭 ( $0.12\%$ ) 的铝土矿，例如加纳的铝土矿时，铝土矿中有机炭含量的约  $3\%$  递降分解成草酸钠，有约  $2.2\text{克分米}^{-3}$  的平均值被溶解在母液中，母液也具有低的有机炭含量 ( $3\sim 4\text{克分米}^{-3}$ )。因此就没有必要进行有机物的控制，这样，草酸钠的自然行为就得以显露出来。对母液，氢氧化铝种子和迴转窑进料的成份在一年期间内均进行每周一次的测定。溶解草酸钠浓度的逐渐增大是与氢氧化铝种子和迴转窑进料的固体草酸钠含量的相应下降相配合的。当溶解草酸钠浓度达到临界过饱和时，这些趋势就会倒转过来。成核作用在紧接着针状结晶的晶体长大之后即迅速发生。当氢氧化铝长大时，所生成的固体草酸钠中就会有一些被捕集到氢氧化铝粒子的结构中去。这种捕集来的草酸钠会导致氢氧化铝粒子在焙烧时的粒度减小。

## 引 言

由于铝土矿中有机炭化合物的递降分解，草酸钠便在拜尔溶液中积聚 [1] [2] [3] [4] [5] [6]。草酸钠的积聚程度取决于铝土矿中有机炭的含量和有机炭转入铝酸钠溶液的数量。然后由工厂操作条件来控制进入和留在流程中的草酸钠总量。

当溶解的草酸钠从使用各种温度和碱浓度的氢氧化铝分解过程的溶液中结晶出来时，就出现了困难。最近一篇文献报导〔6〕：

“……草酸钠浓度增加到临界过饱和浓度，然后，由于妨害分解过程中的附聚和在氢氧化铝分解过程中起到晶核的作用而使分解物变成氢氧化铝细粒。”

因为结晶草酸钠会成为拜尔法过程控制中的一个问题，所以许多工厂，特别是那些生产冶金级砂状氧化铝的工厂已开发和安装了脱除草酸盐系统〔1〕〔5〕〔7〕〔8〕，这些系统可将主流程溶液中的溶解草酸钠保持在合适的低水平，亦即保持在临界浓度以下。因此草酸钠的自然行为就被控制程序所抑制。

在英国铝业公司的Burntisland氧化铝厂，非冶金级氧化铝和氢氧化铝是采用传统的低温拜尔法提取，紧接着将赤泥在 $185^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行再溶出的方法来生产的。当该厂在处理低有机炭(0.12%)的铝土矿，如加纳铝土矿时，仅有40%的有机物溶解，从而使溶液具有较低的有机炭浓度 $3\sim 4$ 克/分米<sup>3</sup>。在这种情况下，就不需要脱除草酸盐的设备，因为生成的草酸钠的数量并没有造成生产上的困难。因此草酸钠可显示其自然行为。

本文叙述Burntisland氧化铝厂草酸钠的行为，特别侧重下述各点：

a. 草酸钠行为的周期特性。

b. 在所生产的氢氧化铝中草酸钠结晶的分配。

• 10 •

### c、结晶草酸钠对氢氧化铝焙烧成氧化铝的影响。

#### 草酸钠的过饱和

来自拜尔溶液的草酸钠进行结晶的驱动力就是草酸钠的过饱和。此驱动力可按下式来确定：

$$\begin{array}{ccccc} U_{\text{草酸钠的}} & = & U_{\text{溶液中的}} & - & U_{\text{平衡}} \\ \text{过饱和度} & & \text{草酸钠浓度} & & \text{溶解度} \end{array}$$

Burntisland 厂溶液中草酸钠的平衡溶解度是使用兹已公布的技术〔4〕在实验室确定的。因为草酸钠的平衡溶解度低，所以把母液的草酸钠浓度提高到 5 克/分米<sup>3</sup> 以供溶解度试验之用。然后结晶过程可在加入大量先已从拜尔溶液结晶出来的针状草酸钠晶种的条件下进行，见图 1。每次对溶解度试验至少进行 24 小时，并采用各种不同的温度，游离碱和碳酸盐浓度。

下列的等式最合适地描述了 Burntisland 厂母液中草酸钠的平衡溶解度：

$$\begin{array}{l} U_{\text{平衡}} \\ \text{溶解度} \end{array} = 7.62 \exp(0.012 T - 0.016 F S - 0.011 CO_3^{2-})$$

式中：T 是溶液温度，℃

FS 是溶液的游离碱浓度，以克/分米<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O 表示。

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是溶液的碳酸盐浓度，以克/分米<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>O 表示。

对于具有下列成份的典型工厂母液：

氧化铝                      7.5 克/分米<sup>3</sup>

游离碱                     14.5 克/分米<sup>3</sup>

碳酸盐                     1.5 克/分米<sup>3</sup>

在 50 °C 下的平衡溶解度是 1.2 克/分米<sup>3</sup>。

全部测定草酸钠的溶液分析均用气体色谱法进行〔6〕。

### 氧化铝厂的草酸钠的行为

氧化铝厂草酸钠的动力学行为采用在一年期间内对下列组合试样每周分析一次的方法进行监测：

- a、母液，测定溶解草酸钠浓度。
- b、氢氧化铝种子，测定结晶草酸钠。
- c、焙烧窑进料（产品氢氧化铝），测定结晶草酸钠。

溶液的分析采用气体色谱法〔6〕。固体的分析方法是把固体溶解于硫酸中，接着进行湿法氧化，然后采用硫酸高铈和亚铁硫酸铵的回滴定法。在进行草酸钠分析之前，氢氧化铝种子试样先经过用冷苛性碱，然后用酒精的洗涤以除去母液。氢氧化铝种子和窑进料的分析结果被校正为存在于夹杂溶液中的草酸钠含量。

监测试验的结果示于图 2。当母液中溶解的草酸钠增加时，存在于氢氧化铝和窑进料中的固体草酸钠就相应下降。当溶解的草酸钠达到临界浓度时，这些趋势就倒转过来。在为期一年的监测周期中，这种行为模式重复三次。

当使用工厂的生产数据时，要把记录到的草酸钠浓度换算成为百分数的草酸钠过饱和度，以便估算在有氢氧化铝在场的情况下草酸钠进行结晶所需要的驱动力。计算出的草酸钠过饱和度的数据示于图3。在三个临界点上，草酸钠的过饱和度在160%到200%之间变化。临界过饱和度的变化可能是由于存在于含草酸盐或多或少的氢氧化铝上的草酸钠结晶的数量、细度和活性的不同所引起。

根据每个完整周期的工厂草酸钠的平衡，可计算出加纳铝土矿中约有3%的有机炭降解成为草酸钠。物料平衡也表明，在Burntisland氧化铝厂，草酸钠的主要输出部份是被捕集在窑进料（产品氢氧化铝）内的固体草酸钠。

#### 氢氧化铝粒子内的结晶草酸钠

在Burntisland厂的氢氧化铝分解过程中，侧重靠晶体长大而不是靠附聚作用来增大颗粒的粒度。但是，所出现的新晶体的形成导致产品氢氧化铝含有由细粒子附聚而成的高度聚集的组分。在Burntisland厂观察到的氢氧化铝颗粒结构的两个极端（粗和细）示于图4（照片图，请参阅原文115页）。

可以预料，氢氧化铝种子粒度分配的细端将会受到结晶草酸钠的严重污染〔2〕。细粒氢氧化铝中有草酸钠针状结晶的情况示于图5（照片图，见原文第109页）。在分解期间，结晶草酸钠进入氢氧化铝种子的程度并不足以引起反向严重粒度控制问题，这与以前发表过的文献

相一致。

在分级时，氢氧化铝产品示出了在下列的氢氧化铝粒级内结晶草酸钠的分配情况：

产品氢氧化铝的结晶草酸钠

| 粒度分级    | 草酸钠的重量百分比 |
|---------|-----------|
| (微米)    | (%)       |
| 0 - 32  | 0.046     |
| 32 - 63 | 0.033     |
| 63 - 90 | 0.032     |
| > 90    | 0.027     |

在分解期间固体草酸钠的浓度朝着粒度分配的细端增加是与较细的氢氧化铝粒子捕集的草酸钠较多相协调的。

结晶草酸钠对氢氧化铝焙烧的影响

在 Burntisland 厂，是采用迴转窑在  $1100^{\circ}\text{C}$  温度下把氢氧化铝焙烧成非冶金级的氧化铝。由于粒度分配的较细粒子烧结，所以在焙烧时平均粒度通常都有所增大。而在  $\sim 250^{\circ}\text{C}$  下分解并钻入氢氧化铝颗粒内的结晶草酸钠却妨碍焙烧时产品粒度增大。

结晶草酸钠对 53 微米 (300 目) 级的粒度增大的影响示于图 6。图中绘出了细粒级 ( $< 55\% + 300$  目) 和粗粒级 ( $> 55\% + 300$  目) 的氢氧化铝粒度变化的曲线。各点表示根据草酸钠浓度范围

的每 0.01 % 间隔内的全部数据而计算出的平均值。细粒级产品氢氧化铝对结晶草酸钠的存在比粗粒级产品氢氧化铝来得敏感。在大约 0.1 % 的草酸钠浓度下，通过氢氧化铝焙烧窑会使净尺寸（粒度）下降。

## 结 论

在 Burntisland 氧化铝厂，已对拜尔法中草酸钠的自然行为作了研究。草酸钠显示出一种循环的行为模式。溶解草酸钠浓度的逐步升高与氢氧化铝晶种和窑进料中的固体草酸钠含量的相应下降相协调。当溶解的草酸钠浓度达到临界过饱和度时，这些趋势就倒转过来。成核作用在紧接针状晶体的结晶长大之后随即发生。所生成的固体草酸钠有一部份很快就会钻入氢氧化铝颗粒的结构内，从而导致焙烧氧化铝的粒度减小。

## 参 考 文 献

1. T G Pearson, "chemical background to the Aluminium industry", Monograph No. 5, Royal institute of Chemistry, London, 1955.
2. R F Roberts, Jr, et al, "process for Removing impurities from the precipitation System of the bayer Process", US Patent 3,372, 985.
3. C sato and S Kazama, "Behaviour of Organic Matter in Aluminate Solution", Paper presented at 100 th Annual Meeting of AIME, New York, 1971.
4. K Yamada, t Uashimoto and k Nakano, "Behavior of Organic substances in the Bayer process", Paper presented at 102 nd Annual Meeting of AIME, Chicago, 1973.
5. B Goyra and G lever, "Review of Bayer Organicsoxalate control processes", paper presented at 108 th Annual Meeting of AIME, New orleans, 1979.
6. G Lever, " indentification of organics in Bayre