

铝镁技术报导

用高浓度铝酸钠溶液

生产砂状氧化铝专辑

(译文集之八)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九八六年十月

目 录

- 1、砂状氢氧化铝的制取方法
(美国专利No. 4, 234, 559) 2
- 2、拜尔溶液加晶种生产氢氧化铝
(美国专利No. 4, 305, 913) 27
- 3、粗粒氢氧化铝的生产方法
(美国专利No. 4, 311, 486) 52
- 4、生产粗粒氢氧化铝的方法
(美国专利No. 4, 364, 919) 71
- 5、拜尔法生产粗粒氢氧化铝
(美国专利No. 4, 511, 542) 87
- 6、粗粒氢氧化铝生产方法
(英国专利No. 2, 123, 806) 106
- 7、分解技术
(AIME 114, 1985) 128
- 8、氧化铝形态和粒子强度
(AIME 114, 1985) 140

砂状氢氧化铝的制取方法

美国专利No. 4, 234, 559(80.11.18)

(瑞士铝业公司申请)

摘 要

本法制取的砂状氢氧化铝含—45微米的细粒不大于15% (重量), 而且具有高的产出率, 每升产出60克氢氧化铝以上。

本法包括两段分解 (一段附聚和一段结晶长大), 每段分解都在一定的温度范围内加入不同组成的晶种。第一批细颗粒晶种在分解过程始端加入。其加入量按铝酸钠溶液的过饱和 量与每升被分解的铝酸钠溶液所含晶种的表面积的比值计, 为7~25克/米²。本法既具有所谓“欧洲”拜尔法高产出率的优点, 又具有所谓“美国”拜尔法产出砂状氢氧化铝的优点。

本发明的背景

本发明涉及一个制取砂状氢氧化铝的方法, 例如, 借助于拜尔法溶出铝土矿, 使矿石中的氧化铝进入溶液。氢氧化铝的结晶过程 (以后称为分解) 是细颗粒 $Al(OH)_3$ 晶种加入到经过滤的过饱和铝酸钠溶液而促成。

本发明着重提出从类似于拜尔法获得的过饱和铝酸钠溶液中结

晶析出砂状氢氧化铝的方法。所得砂状氢氧化铝中，小于45微米的细粒含量不超过15%（重量）。

分解过程分二段进行。每段加入不同组成的氢氧化铝晶种进行分解。

拜尔法制取氧化铝的两种类型目前得到广泛采用，即欧洲氧化铝厂通用的拜尔法和美国氧化铝厂采用的拜尔法。

欧洲氧化铝厂通用的拜尔法对于分解是采用高 Na_2O 浓度，达到140克/升。分解过程的条件是：加大量晶种，如200~250克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /升（或者更多）；分解温度控制得足够低。如55℃（或者更低）。因此。这种高浓度溶液分解可以获得高的产出率，达到80克氢氧化铝/升。但是，这类氧化铝厂得到的氢氧化铝颗粒比美国型氧化铝厂得到的氢氧化铝颗粒要细。当这类氧化铝厂的细颗粒氢氧化铝在高温下焙烧后，得到的氧化铝几乎没有粉尘化的趋势，但是，废气干法净化要求氧化铝的比表面积在30~60米²/克。这种氧化铝只有采用氢氧化铝较低温度焙烧才能得到。然而，欧洲型氧化铝厂生产的细颗粒氢氧化铝，经较低温度焙烧后得到的氧化铝具有强烈的粉尘化趋势。不受用户欢迎。

美国型氧化铝厂采用的方法是为了生产砂状氢氧化铝。这类厂通常采用较低温度焙烧。不会引起氧化铝的粉尘化。为了生产砂状氢氧化铝，美国法通常选定分解溶液的苛性碱浓度在110克/升

以下。开始分解温度较高，例如 70°C ，而且添加的晶种量较少，例如 $50\sim 120\text{克Al}(\text{OH})_3/\text{升}$ 。如果开始分解温度选定太低，晶种量添加得太多，那么，分解获得的产品就是细颗粒的。美国法为了得到砂状产品所采用的分解条件与获得高的溶液产出率的分解条件相反。美国型的溶液产出率较低，每升溶液最高不超过 55克 氧化铝。与此相反，欧洲法可以获得每升多达 80克 的产出率。用另一种方式来表达，每生产一吨氧化铝美国法需要分解 $18\sim 20\text{米}^3$ 溶液，而欧洲法则仅需分解约 13米^3 溶液。

综上所述，欧洲法不可能生产出砂状氢氧化铝，美国法生产的砂状氢氧化铝，经过较低温度焙烧，可以得到比表面积为 $30\sim 60\text{米}^2/\text{克}$ 的氧化铝。欧洲法氧化铝厂可以改为采用美国法生产，但产出率将会降低 $30\sim 40\%$ ，随之每吨氧化铝的热耗将相应增加。因此，最好是欧洲法氧化铝厂采用一种既能生产出砂状氧化铝，又不降低产出率和不增加单位热耗的流程。

另一方面，又非常希望美国法氧化铝厂的产出率能提高到欧洲法氧化铝厂的水平。同时又可保持砂状产品的质量。美国法氧化铝厂能作这种改进就意味着可增大产能，并降低每吨氧化铝产品的单位热耗。

到目前为止，已有了很多关于如何达到既可生产出砂状产品，又具有高产出率的目的的建议。美国专利No 2, 657, 978提出，改进美国法的晶种添加过程。采用分两步加晶种。第一步添加

的晶种刚好能促进颗粒猛烈变粗。接着第二步添加的晶种可获得高的产出率。通过将苛性碱 Na_2O 浓度固定在 85 克/升便可从每升被分解溶液中获得 48 克 Al_2O_3 。与没有改进的工艺过程相比，在两者分解均为 35 小时的情况下，采用单步添加晶种的未经改进的工艺过程的产出率为每升 45 克 Al_2O_3 ，改进后的两步添加晶种工艺过程的产出率增加约 6.5%。

法国专利 № 1, 391, 596 描述了一个采用二个分解系列的二段分解工艺过程，分解时间为 30~40 小时。产出率可增加 6.4%。同时获得的产品比通常为一段分解的美国法所获得的产品更粗大。虽然该专利没有给出产出率的绝对数值，但不会大大超过上面提到的美国专利 № 2, 657, 978 所给出的值。这个法国专利包括二个分解系列。在一个分解系列中，加入细晶种的数量和条件是促使附聚产生，在另一个分解系列中，加入粗晶种的数量和条件是造成结晶长大。分离出粗颗粒产品和粗颗粒晶种之后，从两个分解系列来的经过部份分解的铝酸钠溶液在第二段再加细颗粒晶种处理，使铝酸钠溶液进一步分解，以提高氢氧化铝的产出率。该工艺过程的主要特点是，在提高产出率的同时，可以获得粗颗粒的，磨损系数小的产品。

美国专利 № 3, 486, 850 设计一个工艺过程——在分解过程中，采用中间冷却，可使美国法的产出率增加，同时又保持粗

颗粒的产品，但是，为了避免产品过细，必须将温度控制在一个狭窄的范围内。在应用此法的一个例子中，分解时间大约为40小时，每升被分解溶液产出51克 Al_2O_3 。

在《轻金属》1978，№2卷中（107届AIME年会会报，Denver, Colo, P95），描述了由欧洲法氧化铝厂转变为美国法氧化铝厂的过程。它所选择的工艺过程基本上与上面提到的法国专利№1, 391, 596相似。只有微小差别。若分解时间处在40~50小时范围内，则每升被分解溶液可以产出56.3克 Al_2O_3 。在№2卷中，同样也讨论其它一些可以肯定得到粗颗粒产品的工艺过程，但其产出率都低于上述所用方法。

总的来说，先前提出的提高美国法产出率的一些建议都不可能从每升被分解铝酸钠溶液中获得高于55克 Al_2O_3 的产出率。

这个55克/升的产出率自然会上下波动。它取决于铝酸钠溶液的原始过饱和度及所选定的分解时间。

与欧洲法多达80克/升的产出率相比，就会发现两者存在着相当大的差别。本发明的目的就在于提高从经过澄清的过饱和铝酸钠溶液中分解出来的以克/升表示的氢氧化铝产出率，同时获得美国型粗颗粒氢氧化铝产品，其中的细颗粒部份（—45微米）不超过15%（重量）。通常在4%~8%（重量）的范围内波动。

本发明简介

按照本发明，这一目的通过以下的工艺步骤实施：

1、晶种量的分配

(1) 分解开始时最初加入的细晶种（第一批晶种），按照铝酸钠溶液的过饱和度（以克 Al_2O_3 / 升表示）与加入晶种的表面积之比进行计算，其值在 $7 \sim 25$ 克 / 米² 范围内。

(2) 第二次添加粗颗粒晶种（第二批晶种）至少在第一次加入细颗粒晶种两小时以后才进行，第一次和第二次晶种的总加入量不得低于每升铝酸钠溶液含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 130 克。

2、分解温度的调节

(1) 分解的第一段与第一次加入晶种相对应，该段所控制的分解温度为 $66 \sim 77^\circ\text{C}$ 。

(2) 分解的第二段主要与第二次加入晶种相对应，该段所控制的分解温度低达 40°C 左右。

本发明的工艺过程是各单项操作的结合体，这些单项操作或多或少为我们所知。但是，仅采用各个单项操作或使用条件不具备都决不可能获得本发明所达到的效果。

附图简介

本发明的工艺过程所具有的其他优点和特点参阅详细说明及附图便可更好地了解。

图1示出本发明的流程图。

图2示出分解6小时后，氢氧化铝的附聚率和铝酸钠溶液的过饱和度（以每升被分解溶液含 Al_2O_3 克数表示）与晶种表面积（以每升被分解溶液中所含晶种表面积的平方米表示）的比值的函数关系。

图3示出对于不同粒度组成的不同数量的晶种，氢氧化铝的附聚率与分解时间的函数关系。

详细说明

图1基本上表明了美国法氢氧化铝生产的流程，对该流程作相应修改便可用来实施本发明的工艺过程，而且，也有可能进行适当配入晶种量的两段分解。在图1所示的流程图中，仅示出串联配置的分解槽1和6。然而，通常要装不只一个分解槽1和6。这些分解槽串联或并联连接，可间断操作，但大都采用连续操作。

如图所示，分解槽1由管道2供给过饱和铝酸钠溶液。计量后的细颗粒晶种悬浮液由管道3输入到分解槽1。分解温度，晶种量和克分子比（摩尔分数）调节到体现出晶种的特性和工厂的生产条件，便在分解槽1中达到理想的细颗粒晶种的附聚率，从而使细颗粒晶种总量保持平衡。必要时可以通过管道8~8'加入一定量的粗颗粒晶种。

细颗粒晶种的这种附聚在 $66\sim 77^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行得相

当快。经分解两小时后，这个附聚已进行了大部份，分解六小时后，实际上附聚过程已经完成（参见下文）。悬浮液采用设备4进行冷却，然后通过泵5送入分解槽6，完成整个分解过程。在分解槽6，来自分解槽1的悬浮液加入自第二级沉降槽16返回的足量较粗颗粒品种，以便借助于较大的品种表面积和通过冷却重新提高的过饱和度再进行一次分解。通过分解槽不隔热的周壁与周围环境接触也会导致冷却。按本发明的工艺过程，大量品种由第二级沉降槽16通过管道8输入分解槽6，如果需要稍为过量的细品种，可从第三级沉降槽19通过管道3-3'送来。第二段允许品种继续长大，并且，根据铝酸钠溶液的过饱和度，因二次成核和细结晶的机械破损而形成细颗粒氢氧化铝。由于二次品种加入量相当大。因此，二次成核的作用受到了限制。

悬浮液用泵7通过管道9抽入第一级沉降槽10，得到的浓稠底流就是产品氢氧化铝，用泵12通过管道11送到过滤工段13，过滤后的滤饼送到焙烧炉（图1中未示出）。

第一级沉降槽10的溢流通过管道14流入第二级沉降槽16。第二级沉降槽16的浓稠底流就是粗颗粒品种，用泵17通过管道8送到分解槽6。第二级沉降槽的溢流通过管道18流入第三级沉降槽19。第三级沉降槽19的底流就是细颗粒品种，用泵20通过管道3抽入分解槽1进行附聚。第三级沉降槽的溢流是澄清的。

分解后的铝酸钠溶液，直接送到生产氢氧化铝操作之用。如果原料中低有机物特别是草酸钠的含量，可以增设设备21对细颗粒进行洗涤，这项操作是普遍都熟悉的。

管道15是在过程需要补足生产的氢氧化铝总量的情况下，把生产的氢氧化铝送回流程。

正如上面所提到的，在连续操作的条件下，本发明的工艺过程是在单个分解槽1的位置上串联两个以上分解槽进行分解的，经过冷却装置4以后，在单个分解槽6的位置上串联两个以上分解槽继续进行分解。

如果空气能起到充分冷却的作用，冷却装置4便可取消。或在分解槽内增设诸如蛇形冷却管，冷却夹套等内冷却装置来代替。

悬浮液的冷却既可连续进行也可分步进行。在分步冷却的情况下，每一步都相当于一个冷却器。最终温度在所有指标中主要取决于所追求的分解率。它可以降到40℃。如果细颗粒晶种足够纯净，也就是说，没有被有机物污染的话，细颗粒晶种的洗涤系统可以省掉。有机物的类型，行为及数量决定着细颗粒晶种的洗涤是否必要。

在图2中，附聚的百分率表示为“被分解溶液的过饱和度（以每升被分解溶液含 Al_2O_3 克数表示）与晶种表面积（以每升被分解溶液所含晶种表面积平方米表示）”的高值的函数。溶液的过饱和度的测定可采用热滴定法。比表面积的测定可采用一般大家熟悉的

费氏微筛分粒度。

因此，附聚百分率的定义为：

$$(I - A \cdot 100 / I)$$

I———45微米晶种的百分含量；

A———45微米附聚产物的百分含量。

图2示出的曲线是分解温度在66~77°C范围内，每升溶液苛性碱浓度在70~150克Na₂O的浓度范围内的条件下的曲线。在这些范围之外附聚也必然会发生，但是，若根据本发明，仅能获得部份可实现的结果。

图2示出的附聚率是在分解槽1经6小时停留时间后获得的。高的附聚率同样可以在短于6小时的分解停留时间获得，如图3（附聚率与停留时间的函数关系）所示，只是加入晶种的表面积（每升溶液含晶种表面积的平方米）不同，实际上温度、铝酸钠溶液浓度（每升中含Na₂O克数）和过饱和度都是相同的。从图3可以得知，仅在2~3小时后，总附聚率就达到约50%。从图3进一步可以看到，在大约6小时分解停留时间后，可以获得接近最大值的附聚率（用600米³过饱和铝酸钠溶液进行间歇分解也能证实这点）。

图2和图3表示的关系和上面描述的情况用于本发明工艺过程的第一段分解，即在分解槽1中进行附聚过程。

在第一个分解箱中按图2和图3表示的条件进行分解，使得加入的细颗粒晶种通过附聚变得较粗大，结果在整个分解过程终结时便得到足够粗的产品。

实验室和工厂的研究已表明，在分解的第一段中，加入的细晶种量固定在这样的范围，即被分解溶液过饱和度（每升含 Al_2O_3 克数）与细晶种表面积（每升含平方米）的比值在 $7 \sim 25 \text{克}/\text{米}^2$ 最好是在 $7 \sim 16 \text{克}/\text{平方米}$ ，便可很容易地获得所需的附聚率。

最好是第一段分解的延续时间选得尽可能短，但又足够使颗粒达到所需的粗度。这样第二段分解停留时间就可选得尽可能长。按本发明，第二段分解通常是在欧洲型氧化铝厂进行，也就是在相当低的分解温度和大的晶种添加量的条件下进行，因此，可以得到高的产出率。

研究结果表明，第二段分解温度必须降低，分解温度的降低可以采用连续降温或一段降温或逐段降温。最终分解温度取决于许多因素，其中有分解的延续时间，生成的细颗粒数量等等，例如，最终分解温度可以降到 40°C 左右。

加入第二段分解的第二晶种量不如加入第一段分解的细晶种量那样要求严格，但晶种的粒度必须够大，使得分解结束时获得好的效果和二次成核受到限制。试验表明，第二批晶种量也必须是充足的，应使晶种总量（第一批晶种和第二批晶种之和）不得小于130

克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /升, 通常不超过400克 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /升。

同样可以确定, 如果上面已提到的比第一批品种粗的第二批品种一次同时加入, 则是比较有利的。下面所举的例子都是采用第二批品种一次同时加入的方法。

很明显, 第二批品种也可采用多次加入的方法 (即将品种总量分成多批加入), 并不偏离本发明的工艺过程。

如上所述, 在第二段分解期间 (以分解槽6表示), 品种进一步长大, 同时也由于二次成核和细结晶的机械破损而形成细颗粒氢氧化铝。而这些细结晶又是由于铝酸钠溶液新增加的过饱和度和悬浮液的连续搅拌所引起的。然而, 与前面提到的一些已知工艺过程相反, 这些细颗粒氢氧化铝的形成对于本发明的工艺过程并不是十分不利的, 因为在本发明的第一段分解过程 (在分解槽1中的附聚过程) 中, 几乎所有的细颗粒都可按图2、3示出的附聚条件进行附聚。因此, 可选定第二段分解的条件以获得最高的溶液产出率。在不影响本过程的条件下附带形成一些细颗粒是允许的。

达到的分解率是每升分解溶液可获得氧化铝多达80克。也就是说, 本发明的工艺过程达到欧洲法的产出率, 而且, 从第一级沉降槽分离出的粗颗粒作为产品氢氧化铝, -45微米的细颗粒部份一般处在4~6% (重量) 的范围。

这个产出率 (每升被分解溶液产出的 Al_2O_3 克数) 也当然取

决于被分解溶液的苛性碱浓度（每升溶液含 Na_2O_3 克数）。如果本发明过程仅考虑提高铝酸钠溶液的产出率而不考虑溶液的浓度的话，那么为了获得高的产出率，溶液的苛性碱浓度应相应提高。这就是为什么要提出本工艺过程应在苛性碱浓度至少不低于100克/升，最好是不低于120克/升（每升溶液含苛性酸碱克数）的条件下进行。欧洲法氧化铝厂通常不设置分离出产品氢氧化铝、第二级和第三级氢氧化铝的分级装置。

与欧洲法氧化铝厂相反，本发明的工艺过程需要设置适当的分级装置。但不一定需要象美国法那样的重力分级设备，可以是任何一种适用的分级设备。

美国法氧化铝厂装备有必要的分级设备，图1特地表明这种设备的配置情况。根据本发明的工艺过程，是对美国法的改造，包括插入附聚阶段和第二次加晶种阶段，以及尽可能提高溶液的苛性碱浓度。同时也包括附聚阶段后的冷却。

从最后的分解槽6放入的悬浮液的固体含量可能太高。这样就给第一级沉降槽的分级带来困难，甚至不可能进行分级处理。这种悬浮液可以通过稀释，例如用第三级沉降槽19的澄清溢流进行稀释，将固体含量调到所需的值。

下列试验例子仅说明本发明工艺过程的主要方面的内容，但不局限在此范围内。

例1

从氧化铝厂取来含苛性碱和氧化铝原始浓度分别为 $120 \cdot 2$ 克/升和 $142 \cdot 3$ 克/升的拜尔法过饱和铝酸钠溶液 1000 升，将它装在一个容积为 $1 \cdot 5$ 米的分解槽内，该分解槽采用空气搅拌。该铝酸钠溶液在 71°C 温度下具有的过饱和度为 $69 \cdot 9$ 克 Al_2O_3 /升。添加第一批晶种〔含 -45 微米 $60 \cdot 8\%$ （重量）〕 50 公斤后，根据大规模工业生产采用的温度曲线把反应物料的温度调节到分解初温 71°C 。

第一批晶种的比表面积为 $0 \cdot 1148$ 克/米²，结果所使用的每升铝酸钠溶液的表面积就为 $5 \cdot 75$ 米²/升。因此过饱和度（克 Al_2O_3 /升）与晶种表面积（米²/升）的高值大约为 $12 \cdot 1$ 克/米²。

分解 6 小时后，加入第二批晶种〔含 -45 微米 $16 \cdot 4\%$ （重量）〕，这时反应物料的温度迅速降低 $7 \cdot 5^{\circ}\text{C}$ 。分解可再继续进行 6 小时，接着采取第二次中间冷却降温 $7 \cdot 5^{\circ}\text{C}$ ，然后，分解又继续进行 33 小时，直至试验结束。最终温度为 50°C 。分解所得的悬浮液经过滤，得到的氢氧化铝进行洗涤和干燥。

这种由晶种和沉淀氢氧化铝组成的干滤饼含 -45 微米细颗粒 $14 \cdot 9\%$ （重量）。从干滤饼总重量中减去晶种的重量并折合 Al_2O_3 计算，得到的产量为 $71 \cdot 1$ 公斤 Al_2O_3 ，这相当于产出

率为 71.1 克/升。

下表所列的试验结果是同时进行的两组平行试验的平均值。

例2

按例1所述进行进一步试验,试验采用的拜尔法铝酸钠溶液的原始浓度较高(每升溶液中含苛性碱和氧化铝分别为 124.6 克和 146.4 克)。在这种情况下,溶液的过饱和度为 70.2 克 Al_2O_3 /升。加入的第一批晶种的质量和数量与试验1相同。与试验1相反,加入的第二批晶种比例1的细 $[-45$ 微米的含量为 249% (重量)]。反应物料的温度曲线,其它参数和中间冷却时间安排等与例1都是相同的。悬浮液的处理和试验评价也都用与例1同样的方法进行。由晶种和沉淀氢氧化铝组成的干滤饼含 -45 微米粒子为 20.1% (重量)。从送去分解的溶液中获得单位产出率为 72.3 克 Al_2O_3 /升。这些值是三组平行试验的平均值。

例3

在这项试验中,采用的拜尔法溶液的浓度是苛性碱 Na_2O 和氧化铝分别为 120.3 克/升和 142.4 克/升。反应物料采用机械搅拌。第一批晶种含 -40 微米粒子 54.3% (重量),比表面积是 0.1148 米²/克。第二批晶种含 -40 微米粒子 23.5% (重量)。第一批晶种添加量为 50 公斤,第二批晶种