

铝镁技术报导

——砂状氧化铝生产

(二)

冶金工业部贵阳铝镁设计院

一九七九年十一月

目 录

一、砂状氧化铝的技术改造	1
二、铝酸钠溶液在分解期间氢氧化铝晶粒 的附聚	15
三、拜尔氢氧化铝的结晶过程	26
四、从加晶种的苛性铝酸盐溶液析出的氢 氧化铝结晶的长大和成核	33
五、搅拌对分解过程的影响	43
六、采用结晶改良剂使拜尔氢氧化铝的粒 度变粗	54
七、从拜尔精液分解氢氧化铝 美国专利 3,906,084 (1975.9.16) ..	61

(一) 砂状氧化铝的技术改造

日本轻金属公司 苫小牧氧化铝厂

Seiichi Minai等

日本轻金属公司苫小牧氧化铝厂于1972年6月开始生产粉状氧化铝，产能为32万吨/年。考虑到砂状氧化铝对电解铝厂改善环境具有很多优点，所以今年我们把我厂的氧化铝生产方法改为生产砂状氧化铝。我们认为要研究的主要项目是：①、要尽量利用粉状氧化铝生产的原有设备，以便把改造投资降到最低；②、要生产出坚实和粗粒的氢氧化铝，以便在现有的带旋风予热器的焙烧窑中焙烧时能承受破碎；③、改造后的方法要达到高的生产率。基于对上述各点的考虑，我们制定了砂状氧化铝生产工艺。我们的砂状氧化铝的质量是：在粒度分配中—44微米者少于8%，其中—20微米者少于1%，而在焙烧窑中观察到的破碎量为2~3%，杂质含量一般为0.015% SiO_2 ，0.007% Fe_2O_3 和0.38% Na_2O 。

引 言

日轻公司自1941年起就已在清水生产氧化铝。这个厂位于本州的中部，面临太平洋。为了适应日本铝需要量的增加，在苫小牧建成新厂。此厂位于北海道的南部，也面临太平洋，开始时生产能力为32万吨/年，以后可扩展到120万吨/年。

在苫小牧新厂的设计阶段，曾经研究过生产氧化铝的类型问题，是选择粉状或是砂状。

清水氧化铝厂是生产粉状氧化铝，它对电解过程保温有好处。这种性能很受重视是因为日本电价很高，因此我们也决定生产粉状氧化铝。该厂于1972年6月投产。

但是，考虑到砂状氧化铝在改善电解铝厂环境方面比粉状氧化铝具有更好的性能，我们便于1977年把苫小牧厂的粉状氧化铝生产方法改造成为砂状氧化铝生产方法。

本文叙述砂状氧化铝改造工艺，主要是苫小牧厂生产粗粒氢氧化铝的分解方法。

砂状氧化铝改造的重要因素

为制定改造工艺要考虑的重要因素如下：

1) 溶液的生产率

一般认为，砂状氧化铝生产中的溶液生产率比粉状氧化铝的低，因此，从粉状氧化铝生产改为砂状氧化铝生产时，每单位产量的工厂溶液量就要增大，随之各种设备如热交换器、泵和管道就得更换，使砂状氧化铝生产能达到与粉状氧化铝生产相同的产量。

但是，根据我厂现有的设备能力考虑，改造后溶液生产率低于 1.8 米³-精液/吨- Al_2O_3 仍可以最低的改造投资生产出所需数量的产品。

2) 粗粒氢氧化铝的粒度分配

电解铝厂可以接受的砂状氧化铝，其粒度分配的目标如下：

粒 度	最大	典型
- 44 微米	10 %	8 %
- 20 微米	1 %	0.8 %

苦小牧氧化铝厂的焙烧窑是短窑，带有三级旋风器组成的悬浮予热器，在焙烧期间比一般长窑更易造成氢氧化铝的破碎。因此我们计划制定生产坚实和粗粒的氢氧化铝的工艺以避免氢氧化铝破碎。

作为目标，规定由于在焙烧窑内破碎而增加的 - 44 微米粒级要少于 3 %，因此，氢氧化铝产品的粒度分配中 - 44 微米应少于 6 %。

3) 分解：方法和搅拌方式

粉状氧化铝原是用连续分解生产的，所用分解槽为平底槽，每槽有一个空气搅拌器。在改造计划中，对现有分解槽不打算作任何改变的条件发展连续分解生产粗粒氢氧化铝的工艺。因为连续分解具有很多

优点，比如说在操作时节省人力。

粗粒氢氧化铝的生产机理

关于生产粗粒氢氧化铝的条件曾有许多情报资料作过报导〔1〕，〔2〕。普遍指出，要制得粗粒分解产品宜取较高的分解初温。

氢氧化铝的分解机理一般认为是附聚、结晶长大、成核和结晶破碎的综合过程。为了生产出粗粒的氢氧化铝，必须把附聚和结晶长大有效地结合起来。

分解时温度高是附聚的主要条件之一〔3〕。另据报导，高温对结晶长大有好处〔4〕。据坂下等人报导，每单位颗粒质量的分解速率高对加速附聚是必须的〔5〕。这一现象在相对高的分解温度下也可观察到。

这就是说，对于粗粒氢氧化铝的生产，最重要的条件就是使细晶种在高温下附聚。在过饱和度下降阶段，已附聚晶种的晶体长大比晶种附聚占优势。当过饱和度更低时，由于搅拌引起晶体破碎而生成细的氢氧化铝。

我们在试验时把上述机理应用到实际的连续分解中以生产粗粒氢氧化铝。

在苦小牧氧化铝厂试验的分解方法

根据实验室的各种试验结果，我们选择了四种分解方法，然后把这些方法投入实际试验。

每种方法的流程示于图 1。

1) A法

在此法中，晶种的附聚和晶体长大是在同一分解系列中完成。

A - 1 法是带一次分级的简单的分解方法。

在 A - 2 法中用两次分级。把较少量的细晶种加进第一台分解槽，使晶种附聚；粗晶种加进附聚实际已告结束的中间阶段分解槽中去促使晶体长大。经过分级得到粗粒氢氧化铝。

2) B法

在此法中，晶种附聚和晶体长大在不同的分解系列中分别进行。

B - 1 法由两个系列组成：一是附聚系列（称为细晶种系列），在此系列中进行细晶种的附聚；另一是粘结系列（称为粗晶种系列），在此系列中应用细晶种系列分解产品中的较粗部份作为晶种达到粗晶种的粘结。

B - 2 法是 B - 1 法的改进。细晶种系列中在细晶种附聚实际已告结束的阶段，精液仍然是过饱和的。在此阶段之后，由于晶种表面积不足而使分解速率下降。因此，粗晶种要加进该处以促进晶体长大和加速分解〔6〕。

试 验 结 果

上述四种方法的试验条件如下:

苛性碱浓度 (Na_2O 克/升-精液): 115—125

精液中 $\text{Na}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比: 1.50 — 1.55

分解初温 ($^{\circ}\text{C}$): 65~75

分解时间 (小时): 40~50

晶种量 (克- $\text{Al}(\text{OH})_3$ / 升-精液):

方 法	细晶种	粗晶种
A-1	150	
A-2	50	100
B-1	50	150
B-2	50	细晶种系列100 粗晶种系列150

1) 产品氢氧化铝的粒度分配和溶液生产率

氢氧化铝粒度和溶液生产率的结果列表于下:

方 法	氢氧化铝粒度 (-44 微米%)	生产率 (克- Al_2O_3 / 升-精液)
A-1	7.5	48.8
A-2	8.3	55.2
B-1	8.6	52.3
B-2	6.2	56.3

每种方法均可制得粗粒氢氧化铝，但B-2法的生产率最高。

2) 焙烧期间氢氧化铝的破碎

如果在焙烧窑内氢氧化铝的破碎量增加，就难于使砂状氧化铝的粒度分配保持-44微米粒级少于10%。

图2是上述试验得到的用-44微米粒级表示的氢氧化铝和氧化铝的粒度分配关系。氢氧化铝的破碎量在B-2法中比其余方法要少得多。

我们决定选用B-2法进行实际改造。

粗粒氢氧化铝分解中的问题

1) 氢氧化铝晶种中的固体草酸钠

晶种为细的草酸钠污染对氢氧化铝晶种的附聚妨害极大。图3表示氢氧化铝晶种中的固体草酸钠含量与新分解物中+44微米的重量百分比之间的关系（以D表示）：

$$D = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{总分解物中} \\ +44 \text{ 微米的重量} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{氢氧化铝晶种中} \\ +44 \text{ 微米的重量} \end{array} \right)}{\left(\text{新分解物的重量} \right)} \times 100(\%)$$

从图中可以清楚地看出晶种中固体草酸钠含量增加对附聚的妨害。换句话说，如果氢氧化铝晶种被固体草酸钠所污染，就必须除去晶种中的固体草酸钠。

2) 除去草酸钠

从拜尔法中除去草酸钠的数种方法已有报导〔7〕、〔8〕。

我们发展了一种新的方法：往氢氧化铝分解槽中加草酸钠种子，用以分解出粗的草酸钠，以便从拜尔循环液中除去草酸钠〔9〕。

分解条件

温度：	70℃
分解时间：	20小时
种子加入量：	50克/升
种子粒度：+44微米……	7.8%
草酸钠浓度：	5克/升

图4为氢氧化铝晶种中的固体草酸钠粒度与分解氢氧化铝粒度之间的关系。从这一结果得知，即使氢氧化铝晶种受到固体草酸钠的污染，但在该草酸钠的粒度大于20微米的情况下，氢氧化铝晶种仍能很好附聚，得到粗粒氢氧化铝。

我们发现，加入草酸钠种子对于获得这种粗粒度的草酸钠是很有效的。应根据草酸钠种子的粒度来决定加入草酸钠种子的点。

沉淀下来的草酸钠中的较粗部份与氢氧化铝产品一道处理。在产品过滤机上进行过滤并用热水洗涤，草酸钠溶解于洗水中。然后可用任何已知方法从洗水中除去草酸钠。

图5示出氢氧化铝连续分解中草酸钠的分解率。

采用这种脱除草酸钠的方法后，我们便不再遇到涉及草酸钠的任何严重麻烦。

试 验 结 果

1) 粗粒氢氧化铝的生产

经6个月生产粗粒氢氧化铝的结果归纳如下。所用的分解方法为图1中所示的B-2法。

氢氧化铝的粒度分配(%)：

+ 62 微米	71 ~ 79
+ 44 微米 ~ - 62 微米	16 ~ 23
- 44 微米	4.2 ~ 6.3
- 20 微米	0.2 ~ 0.6

生产率(克- Al_2O_3 /升-精液)： 55.5 ~ 56.6

溶液生产率(米³-精液/公吨- Al_2O_3)： 18.0 ~ 17.7

由于焙烧期间氢氧化铝破碎而增加的-44微米粒级为1.8 ~ 3.2%。

试验结果，原定的每一目标均已达到。

图6示出每日的粒度分配波动情况。可以看到，氢氧化铝和氧化铝二者的粒度分配是控制得很好的。

再者，细晶种系列中的附聚效率“D”为95 ~ 105%；这就意味着，新分解物中的大部份已附聚成为+44微米的粒度。

· 9 ·

2) 砂状氧化铝的质量

过去六个月的焙烧氧化铝的质量如下:

化学成分:

全- Na_2O (%)	0.36 ~ 0.39
SiO_2 (%)	0.013 ~ 0.015
Fe_2O_3 (%)	0.005 ~ 0.008
TiO_2 (%)	0.004

物理性质:

比重	3.57 ~ 3.63
安息角(°)	32 ~ 34
比表面积(B.E.T米 ² /克)	28 ~ 39
α -氧化铝含量(%)	16 ~ 29

粒度分配(%):

+62微米	65 ~ 72
+44微米~-62微米	21 ~ 28
-44微米	6.7 ~ 8.6
-20微米	0.3 ~ 1.1

氧化铝的化学成分和粒度分配主要取决于分解方法的条件,而其余的物理性质则决定于焙烧条件。焙烧氧化铝中的 α -氧化铝含量与B.E.T.值之间的关系示于图7。

3) 分解槽中的结疤

在改造计划中, 对于分解系统, 特别是分解槽中结疤的麻烦曾作为实际操作中的一个重要问题来考虑。

在分解槽顶部可以明显看到生成的结疤, 在那里结疤积聚, 而且沉积物朝着分解槽的中心径向悬挂。在分解槽的平底和侧壁结疤很少。经过约300天的实际连续操作后, 分解槽上悬挂的结疤长大至0.1~0.2米, 这种结疤对分解并无严重妨害。

经过300天的操作后, 我们采用化学清理法用热苛性碱来清除结疤。

砂状氧化铝在电解铝厂的效果

在苦小牧氧化铝厂的近邻有一座电解铝厂, 铝产能为13万公吨/年, 有近400台予焙阳极型电解槽, 没有槽盖, 电流为12~13万安培。

用碱液湿法洗涤电解槽和房顶排出的气体进行净化, 使从电解厂房排出的HF气体得到令人满意的处理。但是要达到政府规定的厂房中工作地点的HF含量为3 ppm的标准尚须作相当大的努力。

如果每台槽子都封盖严密, 工作地点的劳动条件很易改善。但是, 要为现有的每台电解槽加盖却很困难。

自从砂状氧化铝供给此电解铝厂后, 操作地点的HF浓度已经下降

至 $0.3 \sim 0.5$ ppm, 相当于过去浓度的 $1/10$ 。(气体浓度是在距电解槽 1 米和距地面 1.5 米高处测定。)从房顶气体净化装置出来的气体中的 H_2 浓度已变成 $0.2 \sim 0.3$ 毫克- F /标米³, 为过去浓度的 50% 。这样我们在解决劳保问题方面就能达到与电解槽加盖操作相同的效果。

改造所需的投资

改造所需的主要设备包括:

- ① 去除草酸钠的设备
- ② 新装和改造分级机
- ③ 补充安装分解槽

第①项设备用于氢氧化铝晶种附聚以沉淀出粗粒氢氧化铝。第②项设备用于分级, 分离出细晶种、粗晶种和产品氢氧化铝。第③项是补足改为砂状后溶液生产率下降的设备。

改造所需的总投资为 11.5 亿日元。

结 论

日本轻金属公司曾高效率地生产粉状氧化铝并建立了适应粉状氧化铝性能的优良铝电解工艺。但是, 为了改善电解铝厂的环保条件, 我们把苦小牧氧化铝厂的生产方法从粉状氧化铝生产改造成为砂状氧化铝生

产。

我们发展了生产坚实和粗粒氢氧化铝的工艺，主要是在分解系统中采用特殊的加入晶种的方法和去除原有草酸盐的方法，因此能以最少的投资来完成砂状氧化铝的改造。

我们生产高质量的砂状氧化铝。电解铝厂的环保条件也有了满意的改善。

参 考 文 献

1、Scott, J., "Effect of seed and temperature on the particle size of Bayer hydrate", 《Extractive Metallurgy of Aluminium, vol.1-Alumina》 John Wiley and Sons, New York, 1962, P.203

2、Shimosato, J., Furukawa, A. and Takahashi, I., "Precipitation Reaction of Aluminium Hydroxide from Sodium Aluminate Solution from the Viewpoint of Alumina Production Process, Report No 7", 《Kogyo Kagaku Zasshi》 vol.65, (November 1962), P.1804

3、Pearson, T.G., 《The Chemical Background of

Aluminium Industry», Royal Institute of Chemistry, London, (1956), P.28.

4. Lyapunov, A.N., 《J.Appl.Chem.(USSR)》
vol.30, (October 1957), E1061.

5. Sakamoto, K., Kanehara, M. and Matsushita, K., "Agglomeration of Crystalline Particles of Gibbsite during the Precipitation in Sodium Aluminate Solution", A.I.M.E.Symposium in Las Vegas, (1976)

6. Patent pending.

7. Japanese Patent Registration No 719, 979.

8. Japanese Patent Publication No 10120 of
1977.

9. Patent pending.

译自 "Light Metals 1978"

P. 95~110

陈恒芳译

包文龙校

(二) 铝酸钠溶液在分解期间氢氧化铝

晶粒的附聚

日本轻金属公司 Kenich Sakamoto 等

如所周知，在一定的分解条件下，在加晶种的铝酸钠精液中氢氧化铝的粒度增大绝大部份是由于晶种颗粒的附聚现象，只有少量是由于结晶的长大所致。

本文试图获得附聚过程的数学模型。此数学模型是以氢氧化铝分解的初速和存在于精液中的晶种粒数为基础。

独特的附聚驱动力因素（ P ）已经推导出来，它规定了在特殊混合条件下颗粒附聚的临界范围。

引 言

众所周知，加晶种的铝酸钠溶液在氢氧化铝分解期间，晶种颗粒在适当的操作条件下大量附聚〔1〕，〔2〕。但是，至今还没有作过附聚的定量分析。

在本项研究中，导致附聚的条件根据对机理的模拟来决定，附聚速度与分解条件之间的关系用数学术语来叙述。