[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01F 7/06
B01D 21/01

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380102041.1

[43] 公开日 2005 年 12 月 14 日

[11] 公开号 CN 1708457A

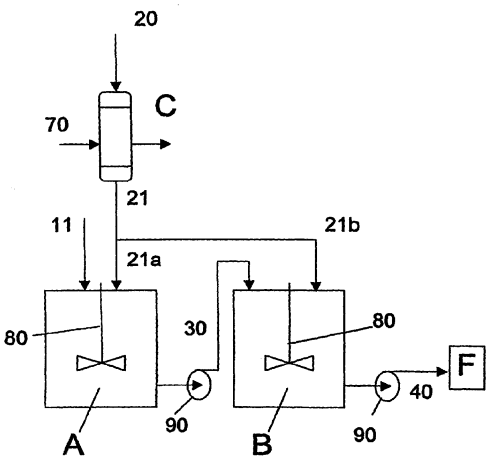
[22] 申请日 2003.10.21
[21] 申请号 200380102041.1
[30] 优先权
[32] 2002.10.25 [33] FR [31] 02/13408
[86] 国际申请 PCT/FR2003/003104 2003.10.21
[87] 国际公布 WO2004/039729 法 2004.5.13
[85] 进入国家阶段日期 2005.4.25
[71] 申请人 皮奇尼铝公司
地址 法国巴黎
[72] 发明人 N·米尼耶 P·莱祖尔
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 5 页

[54] 发明名称 改进消化出口处泥的过滤性的铝土矿消化方法

[57] 摘要

本发明涉及碱性消化处理铝土矿(10)的方法，通常根据拜耳法来进行，以获得水合氧化铝，其特征在于将研磨铝土矿(11，15)直接添加到提取的并且用于再引入到铝酸盐液(20)的拜耳回路中的碱性溶液(21a)中，所述碱性溶液(21a)达到的温度要使得，在所述研磨铝土矿(11，15)与所述碱性溶液接触之后，由这种混合产生的悬浮液的温度大于在大气压下接近沸腾温度的温度，即通常大于 95℃，优选地大于或者等于在大气压下的沸腾温度。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

1.碱性消化处理铝土矿（10）的方法，通常根据拜耳法来进行，以获得水合氧化铝，其特征在于将研磨铝土矿（11，15）直接添加到提取的并且用于再引入到铝酸盐液（20）的拜耳回路中的碱性溶液（21a）中，所述碱性溶液（21a）达到的温度要使得，在所述研磨铝土矿（11，15）与所述碱性溶液接触之后，由这种混合产生的悬浮液的温度大于在大气压下接近沸腾温度的温度，即通常大于95^{0}C。

2. 权利要求1的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述碱性溶液达到的温度要使得，在所述研磨铝土矿（11，15）与所述碱性溶液接触之后，由这种混合产生的悬浮液的温度大于或者等于在大气压下的沸腾温度。

3. 权利要求1或2的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述铝土矿在基于消化液为小于15%,优选小于10%的等分液的存在下进行研磨。

4. 权利要求1-3中任一项的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述研磨铝土矿（11，15）被预先加热到接近所述碱性溶液（21a）要达到的温度的温度。

5. 权利要求1-4中任一项的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述铝土矿在大于95 ^{0}C的温度下湿法研磨。

6. 权利要求1-5中任一项的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述碱性溶液（21a）是消化液的等分液，其不超过总流量的25%，优选不超过20%。

7. 权利要求1-5中任一项的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于所述碱性溶液（21a）是洗涤设备溢流的等分液，通常是第一洗涤设备溢流的等分液，所述洗涤设备用于洗涤不溶残余物。

8. 权利要求1-7中任一项的处理铝土矿（10）的方法，其特征在于脱硅的悬浮液（30）经过液/固分离，该液体被重新加入到脱硅高压釜（A）中，并且该固体被传送并在随后被注入到消化设备（B）中。

改进消化出口处泥的过滤性的铝土矿消化方法

技术领域

本发明涉及碱性消化（attaque）处理铝土矿，通常根据拜耳法来进行，以获得水合氧化铝。更具体地，本发明涉及处理包含主要是三水铝石形式的氧化铝的铝土矿或者包含三水氧化铝（如三水铝石）和一水合氧化铝（如勃姆石）的混合铝土矿。

背景技术

在专业文献中大量描述的拜耳法构成了生产氧化铝的主要技术，该氧化铝用于通过熔盐电解转变成铝。根据该方法，将铝土矿矿石用适当浓度的氢氧化钠水溶液进行热处理，从而使铝酸钠的过饱和溶液增溶。在将构成矿石中未消化残余物（红泥）的固相分离之后，用三水氧化铝颗粒作为晶种使铝酸钠过饱和溶液结晶，以使三水氧化铝沉淀。一旦在三水氧化铝沉淀阶段之后贫含氧化铝，该铝酸钠溶液就被再循环用于消化铝土矿，任选地，该铝酸钠溶液在用于消化铝土矿之前进行浓缩和/或重新加入氢氧化钠，以形成具有适合于所述消化的苛性浓度的液体。

在不溶残余物与该过饱和液体之间进行分离的速率是关键因素，因为其决定了所述方法的效率和产率。

在氧化铝工业的早期阶段，不溶残余物是通过压滤机过滤分离的。尽管这项技术在大多数涉及红泥处理的专利中都被提及，但其只在特殊的情况下使用，并且其已被使用连续操作的沉降池进行沉积的技术所取代。通过沉降分离不溶残余物事实上能够以低运行成本来连续处理大的流量。

过滤操作有时被用在具有高含量氢氧化铝的铝土矿被消化之后。其常常被用在沉降之后（安全过滤）。在这两种情况下使用 Kelly 型过滤机，其用于装备在槽上，在其中安装了移动金属框架用来支撑过滤面。

已经进行了很多尝试来分离旋转过滤机上的滤泥，或者是在真空下，或者是在压力下。旋转过滤机的优点在于其连续操作；其保留固体部分，并且通过在过滤机的两壁上施以压力差而进行定期的清洁。不幸的是，这些尝试都是不成功的，因为红泥滤饼具有高不透性，这迅速降低了流量，并使洗涤变得非常困难。当在具有低含量二氧化硅的三水铝石铝土矿（即包含小于2.5%活性二氧化硅的铝土矿）消化之前进行脱硅处理时，过滤性进一步恶化。活性二氧化硅是指水合硅酸铝形式的二氧化硅，或者易于溶解在如拜耳法使用的硅酸钠液体中的其它任何形式的二氧化硅。如FR2 732 332的文献描述了被称作“预脱硅作用”的所述拜耳法特定步骤，在其中，研磨铝土矿在其使用铝酸盐液进行消化之前进行脱硅处理。

具体地，专利EP 1 051 227、EP 1 089 797、WO 93/06046和EP 0 616 882描述了这样的方法，在该方法中，将絮凝类添加剂倒入消化悬浮液中，以提高液/固分离的速率。这类技术适合于通过沉降来加速分离，但在提高悬浮液的过滤性方面不是特别有效。

通过美国专利5 716 530和4 446 117可了解到这样的方法，该方法描述了在诸如生物聚合物（生物碳水化合物，如葡聚糖）这样的添加剂的存在下使用砂滤器，或者使用配备了合成滤布的砂滤器。但是这些文献描述了处于拜耳循环的不同阶段的步骤，在这种情况下，在沉降之后对来自沉降池的溢流（即包含非常少量的悬浮细颗粒的澄清液）进行安全过滤。这类技术无法应用于在消化出口处的悬浮液的液-固分离，因为这将显著地增加所需的过滤面，相应地会明显降低产率。

美国专利5 080 803（ALCAN）描述了可用于沉降压力注射的悬浮液的设备。即使这类设备可在一定程度上减少在液-固分离阶段的停留时间，但其仍然是一个需要进行大量处理的较长步骤（庞大的工业设备、直径为数十米的沉降池等），并且这会增加退减作用（rétrogradation）的风险。退减作用是一种应当避免的现象，因为其会引起三水氧化铝过早沉淀，该三水氧化铝与不溶残余物混合，并且与这些残余物一起排出。

为了降低由于长停留时间造成的退减作用的风险，应当限制以比率

R_p表示的溶解的氧化铝形式的铝酸盐溶液的过饱和:

$$R_p = \frac{\text{溶解的 } Al_2O_3 \text{ 的浓度（g/l）}}{\text{苛性 } Na_2O \text{ 的浓度（g/l）}}$$

并且与该比率成比例的该溶液的产率被降低。

提出的问题

因而，本发明人努力研究一种工业方法，以便快速有效地进行消化出口处的悬浮液的液-固相分离。

发明目的

本发明的目的是一种用于碱性消化处理铝土矿的方法，通常根据拜耳法来进行，以获得水合氧化铝，其特征在于将研磨铝土矿直接添加到提取的并且用于再引入到铝酸盐液的拜耳回路中的碱性溶液中，所述碱性溶液达到的温度要使得，在所述研磨铝土矿与所述碱性溶液接触之后，由这种混合产生的悬浮液的温度大于在大气压下接近沸腾温度的温度，即通常大于 95°C，优选大于或等于在大气压下的沸腾温度。

本申请人发现，如果研磨铝土矿在环境温度下在所述碱性溶液中混合，并且如果所产生的悬浮液在接近环境温度的温度下甚至是保持非常短的时间（通常限于几分钟），则由碱性消化所产生的泥的过滤性非常明显地下降。只有在铝土矿与碱性溶液第一次接触的温度大于约 60-70 °C，无论如何大于 95 °C，更尤其大于沸腾温度时，才观察到过滤性明显改进。当混合温度超过碱性溶液的沸腾温度时，这可以改进 100 倍（电阻率/100）。

在本发明中使用的碱性溶液是已提取的并且用于再次引入拜耳法所用的铝酸盐液的回路中的碱性溶液：它可以是消化液的等分液（aliquote）（苛性碱含量优选为 120-180g Na2O/l，通常为 160 g Na2O/l），所述等分液优选不超过总流量的 25%，更好地不超过 20%；或者是洗涤设备溢流的等分液（即通过碱性消化的不溶残余物（红泥）的洗涤产生的含水流），尤其是第一洗涤设备溢流的等分液（苛性碱含量优选为 40-120g Na2O/l，通常是 80 g Na2O/l）。

如果铝土矿的组成需要预脱硅处理的话（通常这种情况出现在铝土矿具有低活性二氧化硅含量---通常小于2.5%时），本发明的混合可以在预脱硅温度下进行。预脱硅通常在80-200°C的温度下进行。对于主要含三水铝石的铝土矿来说，根据本发明进行混合的温度优选为95-108°C，这可以使处理在大气压下进行。

进行本发明混合的温度也可以是消化温度，换言之，对于含三水合物的铝土矿（具有三水铝石的铝土矿或者混合铝土矿的低温消化）来说是120-200°C，优选140-150°C，或者对于含一水合物的铝土矿（具有勃姆石或水铝石的铝土矿）来说是高于200°C的温度，通常为220-260°C。混合铝土矿的高温消化可以在低温消化之后进行（例如参见FR 2 712 275），在这种情况下，铝土矿已与铝酸盐液接触。但在其它情况下，这将在低温消化之前或同时进行（例如参见FR 2 715 153），在这种情况下，也可有利地应用在本发明中提出的溶液。

如果预脱硅被执行并且如果脱硅作用选择的温度大于该液体的沸腾温度，则这个步骤（如消化）必须在高压釜中进行，并且研磨铝土矿必须在压力下添加到高压釜中。无论是否进行预脱硅作用，重要的是通过将研磨铝土矿注入到达到一定温度的该液体中而获得的悬浮液被直接消化，而不经过在低于95°C的温度下的冷却阶段。

铝土矿被研磨，优选湿法研磨，以利于其传送到脱硅或消化设备。在这种情况下，研磨在水的存在下进行，或者为了降低所涉及的流量，在废铝酸盐液的等分液的存在下进行，但这对应于废铝酸盐液总流量的4-15%的比例，优选5-10%。这样，在达到其温度之前，与研磨铝土矿保持非常短接触时间的这种低比例的废铝酸盐液并未改变在本发明中观察到的总结果，换言之，当将铝土矿直接置于其温度使得在混合后悬浮液的温度大于95°C的溶液中时，泥的过滤性明显改善。

在本发明的一个优选实施方式中，当在压力下进行消化时，在被引入到预脱硅或消化用的槽或高压釜中之前，如此获得的湿铝土矿达到目标温度（预脱硅或消化），例如使用从泄压装置提取的蒸汽。还可在压力下湿法研磨铝土矿，也就是说，在废铝酸盐液的等分液的存

在下，并且在高于所述液体的沸腾温度下（大气压）进行研磨。

在需要预脱硅的情况下（铝土矿具有低活性二氧化硅含量），研磨铝土矿或者与该废液的等分液混合，或者与第一洗涤设备溢流的等分液混合，以使所获得的悬浮液中的干物质含量为 200-1000g/1。预脱硅处理的时间及其效率取决于如此获得的混合物所保持的温度、干物质含量和苛性碱浓度，并且当然也取决于所希望的二氧化硅浓度阈值，通常选择该目的浓度要使得（可溶二氧化硅/苛性 Na2O）的重量比接近 0.7%。其通常可在下述范围内变化，在 150°C 下与第一洗涤设备溢流(苛性浓度约为 40g Na2O/1)混合以获得干物质含量为 1000g/1 的悬浮液的情况下约为 10 分钟，在 100°C 下与消化液的等分液（苛性浓度约为 160g Na2O/1）混合以获得干物质含量为 200g/1 的悬浮液的情况下约为 8 小时。

在消化前，悬浮液中的初始干物质含量通常约为 200g/1。因而，通常需要稀释来自脱硅处理的悬浮液，以降低其干物质含量。如果需要保持混合物温度对过滤性的有利影响，则所述稀释应当也在大于 95°C 的温度下进行，优选在预脱硅温度下，或者在预脱硅温度和消化温度之间的中间温度下进行。

通过让悬浮液经过一个或几个串联的槽或高压釜来进行消化。将悬浮液的温度提高至所需的温度并在此温度下保温，保温时间是铝土矿中所含的几乎所有三水化物均溶解在铝酸盐液中所必需的时间。一个特定的实施方式在于用一个管状反应器或一系列管状反应器来代替串联的消化槽；因此可以对溶解在碱性溶液中的各种成分的温度和浓度更均匀的悬浮液进行局部作用。溶解的化学化合物（尤其是二氧化硅）的过饱和分布（profil）因而得到了更好地控制，并且通过在管状反应器中的特定位置引起沉淀而更好地控制要过滤颗粒的尺寸。

除了如此获得的泥的过滤性显著提高之外，还发现所述泥的沉积速率也明显提高。

因而，在现有技术中使用的不溶残余物的大体积沉降设备可以用过滤设备来代替。如果在压力下进行消化，则过滤器壁可有利地安装

在泄压回路中，这样可有利地利用过滤器壁两侧的压力差所产生的推动力。但是，由于用过滤机来代替现有的设备需要大量的投资，因此，通过提高沉积速率可以使用较少数目的传统沉降池或者新的较小沉降池（大气压或高压沉降池）。

实施例---表明改进的过滤性的试验

以下的实施例基于包含主要是三水铝石形式的三水氧化铝的铝土矿在中等压力下的消化。第一种情况使用的是主要包含三水铝石的印度铝土矿。在第二种情况下使用非洲铝土矿，其包含 86%的三水铝石和 14%的勃姆石。在这两种情况下，在大约 145°C 的温度下进行约 10 分钟的消化。随后通过在过滤器两侧施加 4 巴的恒定压力差来过滤悬浮液。滤饼的电阻率 α 使用“Guide de la séparation solide-liquide” (P. Rivet – Société Française de filtration IDEXPO – Edition 81) 的下述公式进行计算。

$$\alpha=\frac{2\Delta P\times\Omega^2}{\eta\times W\times V^2}\left(t-\frac{\eta\times R_s}{\Delta P\times\Omega}V\right)$$

式中 **ΔP** 是过滤压力（在此情况下是 **4** 巴或 **$4*10^5$Pa**）

t 是过滤时间（s）

Ω 是以 m^2 表示的过滤面面积

η 是滤液的动态粘度，以 Pa.s 表示（10^3 厘泊）

V 是在以秒表示的时间 t 之后收集的滤液体积（m^3）

W 是每体积滤液的沉积的干滤饼质量（kg/m^3）

Rs 是每单位面积的过滤器载体的流阻；它可通过下述方法测定：让滤液以流速 q 流过面积为 Ω 的载体，并测量过滤器载体上游和下游侧的压力损失 **ΔP'**;其因而等于 $\frac{\Delta P\times\Omega}{\eta\times q}$，并用 m^{-1} 来表示。

实施例 1

将具有 164g/1 苛性 Na2O 浓度和 R_p=0.645 的工业铝酸钠溶液添加到高压釜中。将此高压釜加热到 150°C。一旦达到该温度，则将对于 500ml 该溶液来说数量为 300g 的具有三水合物的印度铝土矿热添加到

该溶液中。铝土矿可在压力下被注入。在本试验的范围内（其使用小体积），在环境温度下将研磨铝土矿添加到高压釜中该溶液之外的舟皿中，将该高压釜关闭并整体加热。一旦达到温度，则翻转该舟皿，从而使研磨铝土矿与该溶液接触。

通过将如此获得的悬浮液在150°C下在压力下保持10分钟来进行脱硅作用。

随后在高压釜内用500ml同样的铝酸盐溶液稀释该悬浮液，并在相同的温度下保持消化10分钟。所述稀释以及由消化产生的三水氧化铝的稀释将干物质的含量从600g/1降至50g/1。

随后过滤最终的悬浮液，以估计过滤的固体的电阻率。过滤的液体的苛性浓度为144g Na2O/L，并且其过饱和比Rp等于1.33。

所用的过滤器是具有90mmPTFE(聚四氟乙烯)的恒温控制过滤器。过滤试验是使用正面过滤法进行的。使用上面给出的公式计算的电阻率平均等于 $1.2x10^{11}$m/kg。它比利用现有技术方法获得的滤饼的电阻率小大约25倍，现有技术的电阻率是 $3x10^{12}$m/kg。

这些优异的过滤性结果表现为：在消化出口处的泥的提取产率大于 $1m^3/m^2/h$。

实施例2

将具有165g/1苛性Na2O浓度和 R_p=0.71的工业铝酸钠溶液添加到高压釜中。将此高压釜加热到150°C。一旦达到该温度，则将对于500ml该溶液来说数量为300g的混合非洲铝土矿热添加到该溶液中。

通过将如此获得的悬浮液在150°C下在压力下保持10分钟来进行脱硅作用。

随后在高压釜内用500ml同样的铝酸盐溶液稀释该悬浮液，并在相同的温度下保持消化10分钟。所述稀释以及由消化产生的三水氧化铝的稀释将干物质的含量从600g/1降至50g/1。

随后过滤最终的悬浮液，以估算过滤的固体的电阻率。过滤的溶液的苛性浓度为157g Na2O/1，并且其过饱和比Rp等于1.065。所达到的Rp小于实施例1中的值，这是因为勃姆石不溶解，并且其存在有

利于退减作用。

根据上式计算的电阻率平均等于 $8x10^{10}m/kg$。它比利用现有技术方法获得的滤饼的电阻率小大约 40 倍。

本发明的实施方式

图 1-5 表示本发明方法的不同变化形式，总是预期其在下述的范围内:在中等压力下在大约 145°C 的温度下进行消化之前在 140°C 下进行脱硅作用。

图 1 表示第一实施方式，其中研磨铝土矿 11 和废液 20 的等分液 21a（已被加热和加压（C））添加到配备了搅拌装置 80 的第一高压釜 A 中。使用来自泄压槽的蒸汽 70 加热废液（消化液）20。显然，如果脱硅和消化温度明显不同的话，则可将加热装置 C 分成两部分，一方面将等分液 21a 加热到脱硅温度，另一方面将等分液 21b 加热到消化温度。

通过在高压釜 A 中混合获得的悬浮液通过在高压釜 A 中保持搅拌 1 小时而进行预脱硅处理。高压釜 A 中悬浮液的干物质含量为 200-1000g/l。

随后使用泵送装置 90 提取悬浮液 30,并在随后将其送入高压釜 B 中，在高压釜 B 中注入预先加热到消化温度的剩余的废液 21b。在该高压釜中保持给定的时间之后,悬浮液 40 被引入液/固分离装置 F 中。该装置优选是过滤装置,其放置在回路中还未处于大气压下的部分中，这样，在薄膜的两侧可获得至少 4 巴的压力差。因而这避免了冷却溶液，并且降低了由于冷却而造成的退减作用的风险。可以预计，使用可自动移动的过滤器可以尽可能快地消除滤饼。

在图 1 的例子中，铝土矿被干法研磨，随后在压力下注入到高压釜 A 中。图 2 中的高压釜与上述高压釜的不同之处在于：利用这种设备可以采用更为常用的湿法研磨，以及更加为人熟知的高压悬浮液注射技术；铝土矿 10 和水 50 倒入研磨器 D 中，通过所述湿法研磨产生的悬浮液 15 在压力下泵送和注入高压釜 A 中。

但是，在实施例 2 中加水降低了苛性浓度，这无疑有利于脱硅作

用，但必须提高等分液 21b 的苛性含量浓度，以补偿 21a 的稀释，并且最终获得具有所需的苛性浓度（约 170g 的 Na2O/l）的消化液。因而，在等分液 21b 的回路中需要另外的蒸发装置（图 2 中未示出），这样可以达到所需的苛性过浓缩。

图 3 中的回路能够以最低的成本解决上述问题。使用泵送装置提取悬浮液 30，随后将其送入液固分离装置（过滤器或高压沉降池）。将滤液再次引入脱硅高压釜 A 中，固体被运送并注入到消化高压釜 B 中。

图 4 示出的是图 2 所示方法的一个变化形式；脱硅高压釜 A 被一系列 p 个高压釜 A1, A2, ..., Ap 代替，并且悬浮的颗粒在每一个这些高压釜中在具有更均匀温度的环境下循环；因而更易于控制二氧化硅的沉淀和所获得的沉淀物的粒度分布。在上游侧获得具有良好过滤性的悬浮液的机会随着这些沉淀物尺寸的增加而增加。

高压釜 B 也被一系列消化高压釜 B1, B2, ..., Bn 代替。当需要相当高的消化温度时（大于 200 ℃），通常需要几个高压釜。

图 5 所示的方法类似于图 4 中所示的方法，其中湿法研磨的铝矿石首先经过高压釜 V，在其中，使用蒸汽 71 将其温度增加到第一脱硅高压釜的温度。所述蒸汽可源于泄压回路，或者源于冷却等分液 21a 用的冷却装置（如果脱硅温度与消化温度不相同的话）。

显然，图 2-5 所示的这些另外的装置中的全部或部分可被组合使用。

一个具体的实施方式在于用一个管状反应器或一系列管状反应器代替串联的槽或高压釜；因而可以对温度更均匀的悬浮液进行局部作用，该悬浮液包含其溶解的各种组分具有更均匀的浓度的碱性溶液。

溶解的化合物（尤其是二氧化硅）的过饱和分布因而得到了更好地控制，并且通过在管状反应器中的特定位置引起沉淀而更好地控制随后通过过滤保留的沉淀物的尺寸。

在脱硅和消化过程中的温度分布和热平衡可通过串联放置高压釜而优化，这些高压釜一方面有悬浮液在其中经过，另一方面通过来自

每个反应器中配备的泄压装置的蒸汽来加热(参见2002年1月1日提交的法国专利申请No. 02 00717)。在每个泄压装置中，在消化结束时获得的最终悬浮液泄压释放热量，并且来自泄压装置的蒸汽用于加热相应的反应器。

还可考虑使用具有三个同轴圆筒壁的管状交换器，其中最终悬浮液在中间壁的一侧循环，该壁的另一侧与要加热的并且采用与最终悬浮液相反方向循环的液体或悬浮液接触。

优点

对于同样的生产来说,用较小的设备代替沉降池(因而成本较低),要管理的流量减少。

大大降低退减作用的风险,这可以提高消化之后的液体的过饱和,因而提高分解产率(或者对于同样的产率来说,降低液体的苛性浓度)。

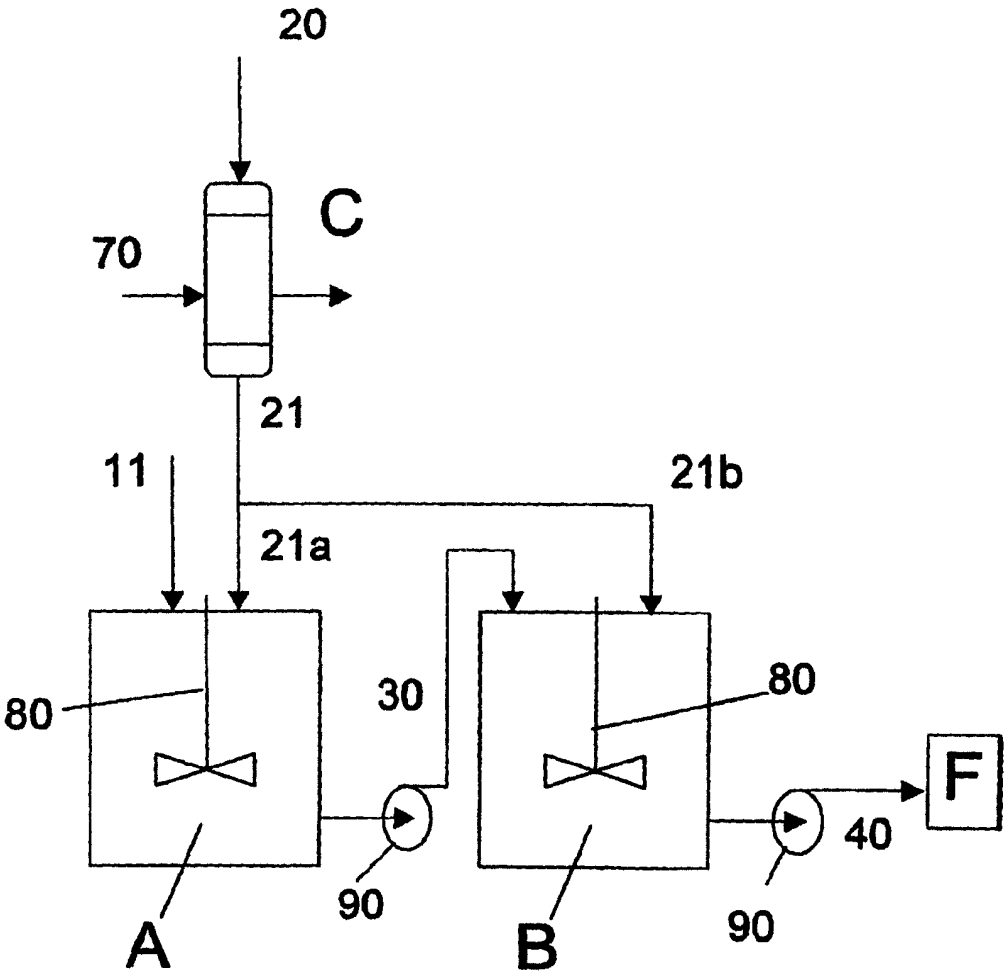


图1

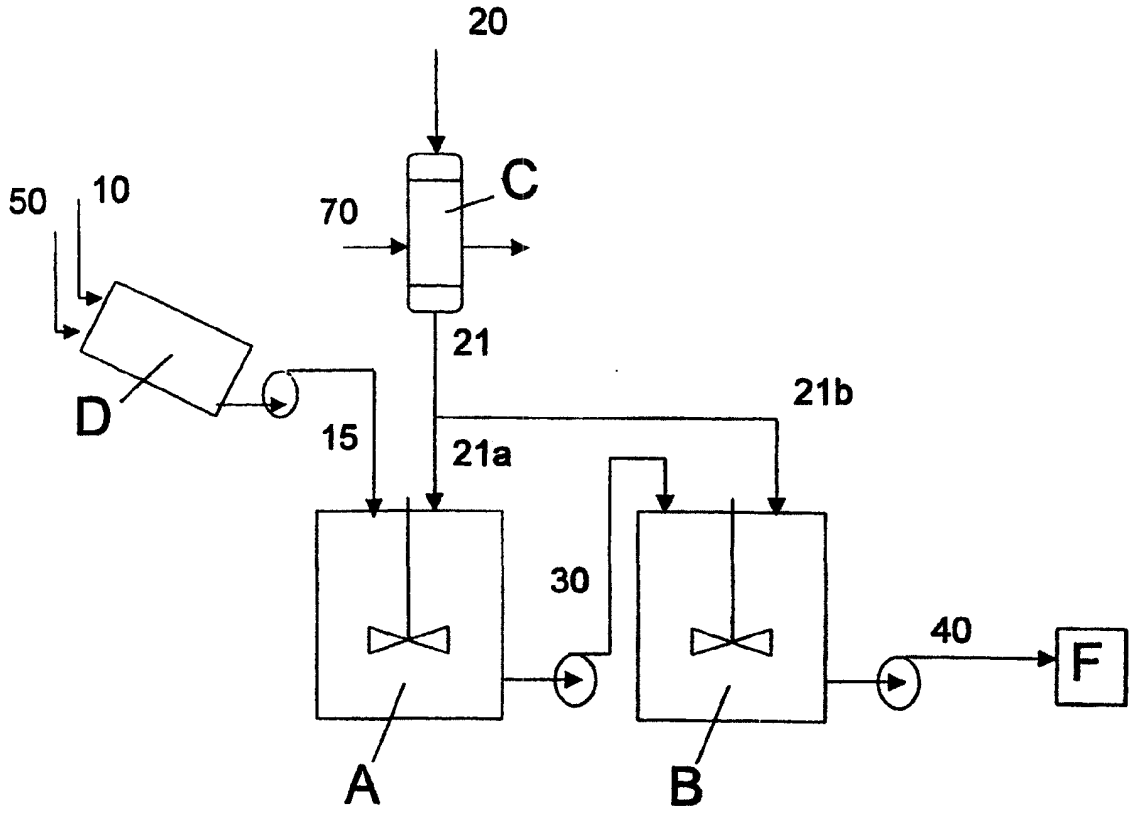


图2

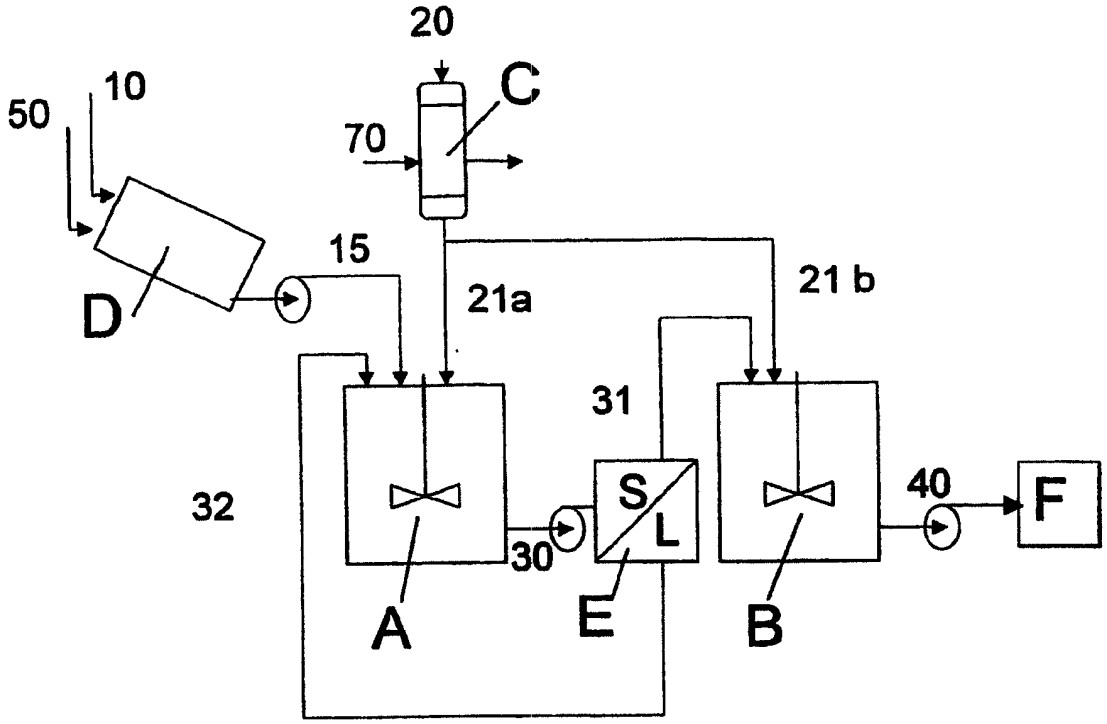


图 3

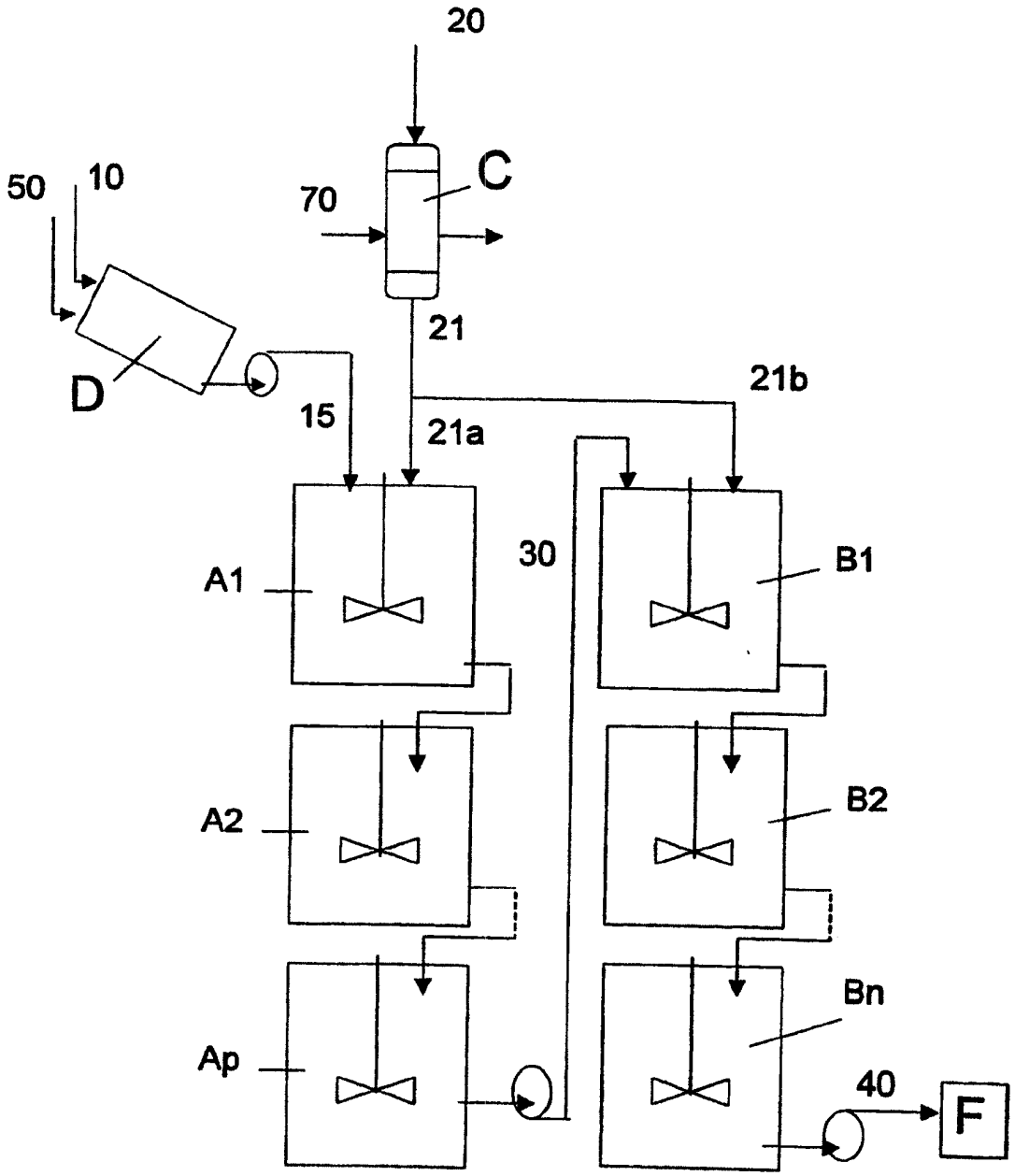


图4

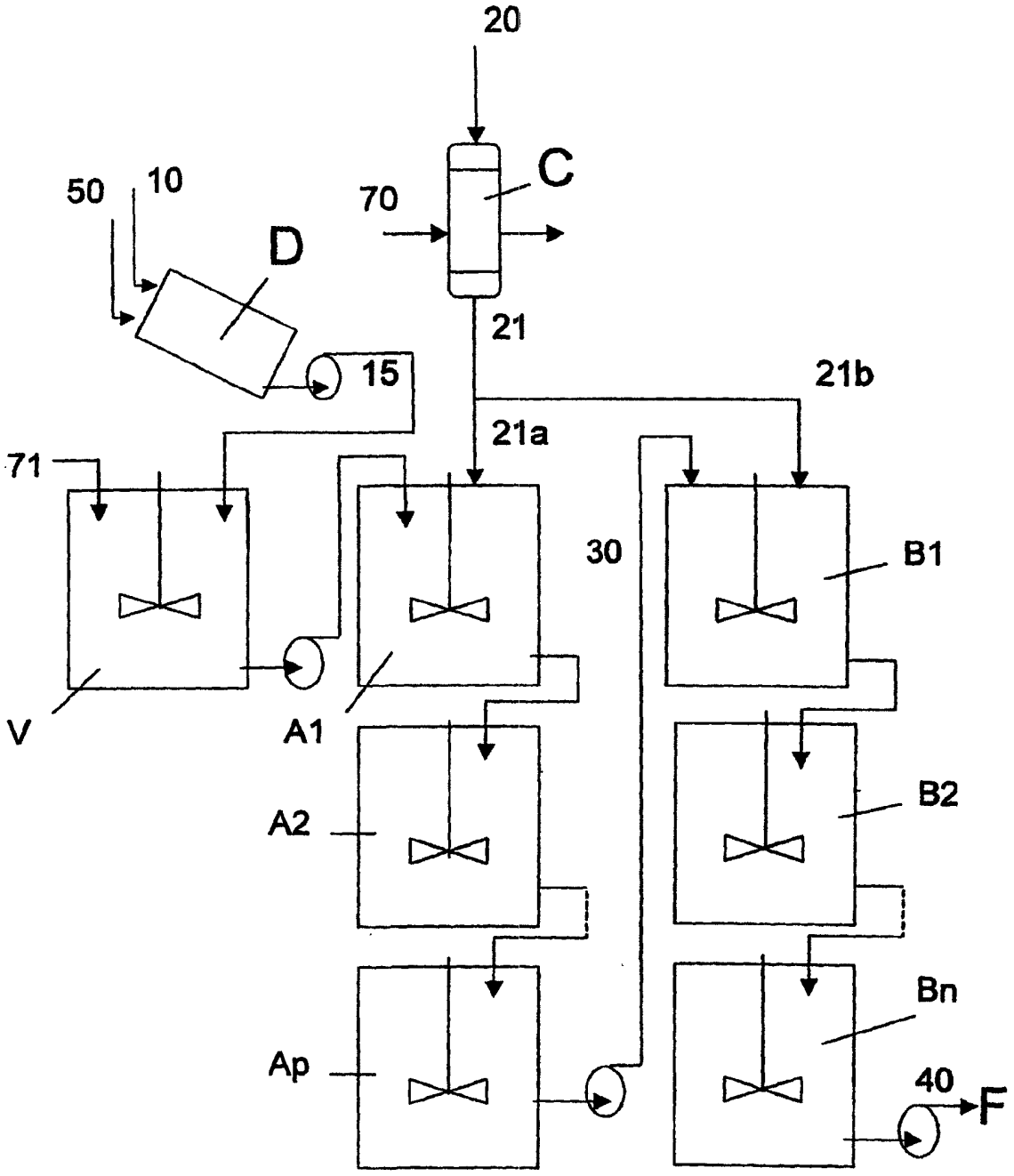


图5