

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01F 7/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580019930.0

[43] 公开日 2007 年 5 月 23 日

[11] 公开号 CN 1968892A

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200580019930.0

[30] 优先权

[32] 2004.6.17 [33] GB [31] 0413511.7

[86] 国际申请 PCT/GB2005/050092 2005.6.17

[87] 国际公布 WO2005/123589 英 2005.12.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.18

[71] 申请人 阿山特斯有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 L·J·麦考斯兰 M·芬尼尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吕彩霞 李炳爱

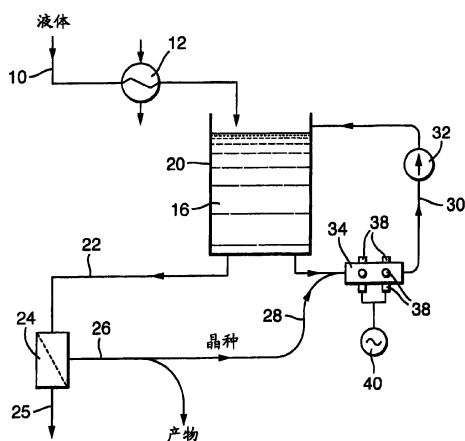
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

由拜耳液沉淀三水铝石的方法

[57] 摘要

通过将钽土溶解于热的苛性钠溶液产生拜耳液。冷却该液体以使其过饱和，并且将三水铝石作为晶种加入该液体(16)。与此同时使至少部分液体接受强烈的超声辐射(34)以导致气穴现象，优选通过使液体和晶种(28)通过再循环管(30)。超声波通过破碎任何晶体聚结体以及产生晶核增加微晶比例，并且将污垢从晶体表面除去。因此该沉淀方法更有效。如果超声在测量结果显示液体内存在的微晶不充分的条件下施加，将改善该沉淀过程的一致性。



1. 一种由拜耳液沉淀三水铝石的方法，该方法包括冷却拜耳液使其过饱和，将三水铝石晶种加入该液体，同时使至少部分液体接受强烈的超声辐射以导致气穴现象。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中接受强烈超声辐射的液体包含三水铝石晶体。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中通过使液体物流从管通过，并且使管中的内容物连续接受超声辐射来接受超声辐射。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中的超声辐射在再循环管中发生。

5. 如前述权利要求中任意一项所述的方法，其中超声辐射对应于表明细晶数量不充分的测量结果实施。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中测量结果是液体内的粒径。

7. 如权利要求 5 所述的方法，其中测量结果是液体内的铝酸钠浓度。

8. 一种实施如前述权利要求中任意一项所述方法的设备。

9. 如权利要求 8 所述的设备，其中超声波使用多个超声传感器施加，这些传感器以在周向和纵向两个方向延伸的独立传感器的方式附着在管壁上，每个传感器都与信号发生器连接以使传感器的辐射不超过 $3\text{W}/\text{cm}^2$ ，这些传感器应充分靠近并且传感器的数量应充分高以使容器内的功率损耗在 25 和 150 W/升之间。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的设备，其中信号发生器的激活对应于来自其测量结果说明液体内的细晶不充分的传感器的信号。

由拜耳液沉淀三水铝石的方法

本发明涉及一种由拜耳液沉淀三水铝石的方法和设备。

拜耳法是一种广泛使用的由钒土矿获得纯氧化铝的方法。其中包括在 150℃ 下用热的氢氧化钠溶液处理矿石，从而使氧化铝溶解形成铝酸钠，其他矿物质以红土形式离开矿石。冷却饱和的铝酸钠溶液，并用氢氧化铝晶体($\text{Al}(\text{OH})_3$)接种，其可称为三水铝石或三水合氧化铝($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)。溶液中的氧化铝作为三水铝石沉淀，然后可在例如 1050℃ 下煅烧以形成纯氧化铝。剩余的可称为拜耳液的溶液可在加入任何必要的氢氧化钠以保证其足够浓缩后再循环用于处理新鲜矿石。

但是所述沉淀非常慢，因此一般使用体积非常大的储存槽以促进二次成核和生长。为了促进三水铝石成核，一般必须再循环高达 80% 的所得三水铝石，在分离后用作晶种。这样的原因部分归因于较慢的结晶动力学，另外还归因于污染晶种表面的有机污染物的累积。这样的有机污染物可能源于矿石，或者通过来自矿石的其他有机化合物的腐蚀性降解形成。

根据本发明，其中提供一种由拜耳液沉淀三水铝石的方法，该方法包括冷却拜耳液使其过饱和，将三水铝石晶种加入该液体，同时使至少部分液体接受强烈的超声辐射以导致气穴现象。

所述晶种优选通过再循环通过该方法获得的三水铝石并且同样接受强烈的超声辐射获得。这样趋于减少其表面的污垢，提高该方法的收率。

微晶体作为晶种存在是所期望的。这样的微晶体通常通过在现有三水铝石晶体表面发生的二次成核方法产生，这些小晶体然后通过摩擦从母晶体脱落。超声辐射具有两种作用：产生小晶体核（由气穴现象产生），并且还使任何小晶体从现有三水铝石晶体表面脱落，因此提高微晶比例。

可以预期的是，在超声波存在下，晶核将在比一般需要低的过饱和度下形成。这样减少了所形成的三水铝石晶体包含的杂质如钠离子。而且，本发明方法降低了必需作为晶种再循环的产物晶体比例。该比例优选低于 70%，并且可能低达 50% 或甚至更低。

所述液体物流优选通过使该物流从管通过,并且使管中的内容物连续接受超声辐射来接受超声辐射。所述超声波可使用多个超声传感器施加,这些传感器以在周向和纵向两个方向延伸的独立传感器的方式附着在管壁上,每个传感器都与信号发生器连接以使传感器的辐射不超过 $3\text{W}/\text{cm}^2$,这些传感器应充分靠近并且传感器的数量应充分以使容器内的功率损耗在 25 和 150 W/升之间。所述管优选至少 0.10 m 宽,也就是说,如果管是圆柱其直径至少为 0.10 m。这里给定的功率值是向传感器输送的那些电功率,因为这相对易于确定。这样的辐射容器描述于 WO 00/35579。使用这样的容器,壁表面上存在很少的或没有气穴现象,从而不存在壁腐蚀并因此无小金属颗粒形成。

超声波优选通过多个与载有过饱和溶液的管道壁连接的传感器施加,其中的液体以溶液在每次通过管道接受声波作用不超过 2 秒的速率流动。

制备过饱和溶液的处理可例如包括冷却到 85°C 和 50°C 之间,但是必须的温度取决于要冷却的溶液的初始浓度。

本发明还提供一种实施该方法的设备。

本发明将通过举例方式并且参照附图进一步并且具体地描述,附图中:

图 1 显示了用于从拜耳液结晶三水铝石的设备的流程图;

图 2 显示了一种可选择的、用于从拜耳液结晶三水铝石的大型设备的流程图;

图 3 以图线形式显示了这种设备运行中平均晶体粒径随时间的变化,运行中分别采用和没有采用本发明超声处理。

参照图 1,根据矿石的确切属性,钒土矿溶于浓度在 4 M 和 5 M 之间的氢氧化钠且温度在 140°C 和 290°C 之间的苛性碱溶液。这样产生包含铝酸钠的苛性碱溶液 10,其可称为拜耳液。通过热交换器 12 (例如在 70°C 结束)冷却拜耳液 10,从而使获得的液体 16 至少关于三水合氧化铝 (三水铝石)显著过饱和。但是,三水铝石存在不容易从溶液出来的趋势,部分原因在于溶液中的有机材料。液体 16 然后送入收集罐 20。包含沉淀的三水铝石和拜耳液的产品浆料 22 从槽 20 底放出并且送入过滤单元 24 如带式过滤器,滤出液 25 (基本由苛性钠组成)可再返回用于溶解矾土的工艺物流。

三水铝石滤饼 26 部分作为期望产物除去, 剩余物 28 用作沉淀过程的晶种。收集槽 20 装配一个由槽 20 底部排出并且在靠近顶部返回槽 20 的再循环回路。该回路包括再循环泵 32 和超声辐射管 34, 并且将晶种 28 引入辐射管 34 上游的再循环回路 30。回路图解示出, 并且流动路径一般为公称直径 6 英寸(150 mm)的管, 超声辐射管 34 可包含相同内径的不锈钢管。

超声管 34 包含 10 个以规则排列附着在管外壁的传感器模块 38。每个传感器模块 38 包含一个在 20 kHz 下共振的 50 W 压电传感器, 该传感器附着在圆锥形扩展的铝耦合块体上, 通过该块体与管壁连接, 每个块体较宽一端的直径为 63 mm。传感器模块 38 排列在两个圆周环上, 每环有 5 个模块 38, 耦合块体的中心离四周的周边约 105 mm, 并且在纵向上相隔约 114。信号发生器 40 驱动所有的传感器模块 38。

使用该超声管 34, 功率密度仅约 $1.6\text{W}/\text{cm}^2$, 并且气穴现象不再于壁表面出现, 因而不出现表面腐蚀。尽管如此该功率强度仍然足以保证在饱和溶液中形成晶核。接受声波作用的液体体积为约 5 升, 所以功率密度为约 $100\text{W}/\text{升}$ 。(功率密度可通过调整供给给传感器模块 38 电源调整, 但是其一般在 40 和 $100\text{W}/\text{升}$ 之间。)

通过超声处理回路 30, 并因此通过管 34 的流速可例如为这样的: 液体接受声波处理 1 秒到 10 秒, 例如约 3 秒。使用较长的相同直径的辐照管可以处理大量的液体, 在所述管中具有更多的圆周环, 每环上 5 个模块 38, 这些环在纵向上的中心距为 114mm, 正如附图所述。例如, 使用具有 20 个这样的每环 5 个模块 38 的圆周环的管, 接受声波处理的体积是附图所述管的 10 倍, 在流速提高 10 倍下可以达到相同的声波处理时间。

超声波对围绕回路 30 通过的浆料的作用在于防止晶体聚结、从大晶体表面除去任何小的晶体核, 并且除去或抑制有机材料在晶体表面累积以及通过气穴作用产生晶核。总的结果是提高了微晶的比例, 并且晶体具有更清洁的表面, 所以结晶在收集槽 20 内进行的更有效。因此与传统方法相比, 必须作为晶种 28 再循环的产物比例较低, 该比例可以仅为 75%或甚至低至 50%。而且, 结晶或沉淀过程可以较低的过饱和进行, 所以形成了具有较少杂质内容物(例如钠离子)的更纯的三水铝石, 并且由于需要较少的冷却该方法热效率更高。

图1设备是略微简化的。参照图2,其中同样的特征用相同的参考数字表示,在实际设备50中,过饱和液体16送入两个连续的收集槽:在该实施例中存在三个被称为聚结槽51的槽,液体16从这些槽中连续通过,然后连续通过12个被称为沉淀槽52的槽,第一个沉淀槽52由第三个聚结槽51的流出物供给。某些过饱和液体16被直接送入第一聚结槽51,剩余的被送入沉淀槽52,大多数进入第一槽52并且在该情况下有些进入第四个沉淀槽52。三水合氧化铝颗粒在拜耳液中的悬浮液自最后一个沉淀槽52出现,并且经历三个连续的分离步骤,例如依靠重力分离。第一级分离器54分离最大的颗粒,并且可将它们供给给煅烧炉以生产氧化铝。第二级分离器55分离粗晶种颗粒,后者再送回第一沉淀槽52,而第三级分离器56分离剩余的所有细颗粒,后者作为细晶种颗粒送回第一聚结槽51。剩余液体25可返回用于溶解钽土的工艺物流。

应该理解的是该设备50仅仅以举例方式描述,而且特别是聚结槽51和沉淀槽52数量可以不同。槽51和52的数量显然将取决于需要的液体通过量。优选在槽51和52中的停留时间为至少24小时,并且可能超过36小时,以允许发生慢速沉淀。

粗晶种和细晶种都作为在液体中的悬浮液返回,并且每个返回管还装配交叉流动过滤器57,58,因此该液体的比例可以下降并且可以与液体25合并。

参照图3,已经发现通过这样的设备50生产的三水合氧化铝颗粒的平均粒径是不稳定的,并且在数天或数周的时间范围内变化,正如实线所显示。尽管槽与槽之间的数字化的尺寸值和相不同,但是在任意一个沉淀槽52都能发现类似的尺寸变化。因此非常难于达到一致的产量。认为出现这种波动存在两个原因。如果粒径变粗,那么它们的表面积减小,并且过饱和度因此增大;这样导致随着细晶产生自动成核现象增多,因此粒径趋于减少。但是如果粒径变细,它们的表面积增大,因此过饱和度下降,自动成核现象较少;这样导致粗颗粒形成。

再参照图2,来自第四个沉淀槽52的一些内容物借助泵32通过相对图1所述的声波管34再循环,它们从靠近槽52底部排出返回到槽52的顶部。另外,在第四个槽52中的粒径通过例如激光监测设备(例如Lasentec(TM))监测。当平均粒径超过阈值时,管34的信号

发生器 40 被激活。超声处理的作用在于产生粒径一般为约 10-15 μm 的额外的细晶(在约半小时的诱导时间之后),以防止平均粒径持续增大。因此,正如图 3 中的间断线所显示,粒径波动被减少。

应该理解的是,声波管 34 的开动可与不同方式的粒径测量相适应,例如通过取样。并且作为选择,受声波处理可与液体中的铝酸钠浓度相适应:如果过饱和度升高超过阈值,说明出现了不充分自动成核现象,开动声波管 34 可对此进行校正。

声波管 34 开动充分长的时间以使槽 52 中的粒径分布产生显著变化,然后关闭发生器 40。例如,其可以开动固定时段(其取决于槽 52 的体积,可以例如为 6 小时)。作为选择,其可以开动充分长的时间段以使监测的参数,例如平均粒径下降到低于阈值。

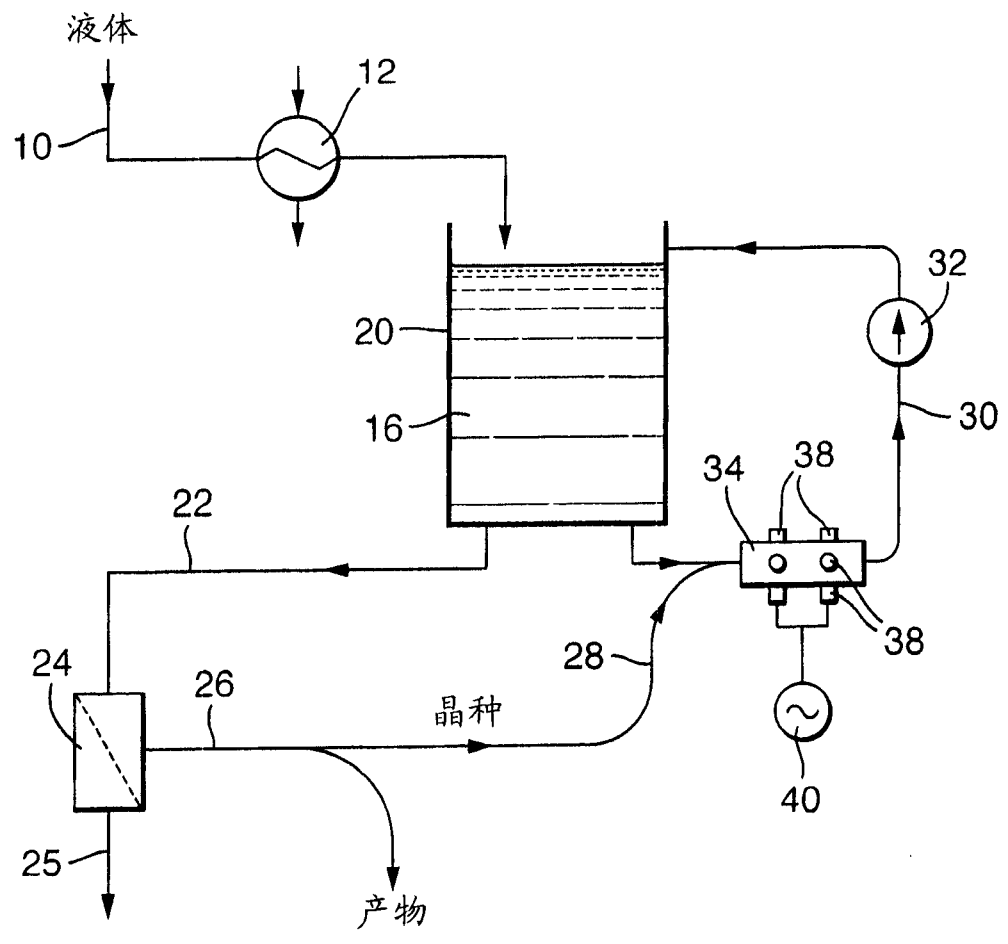


图 1

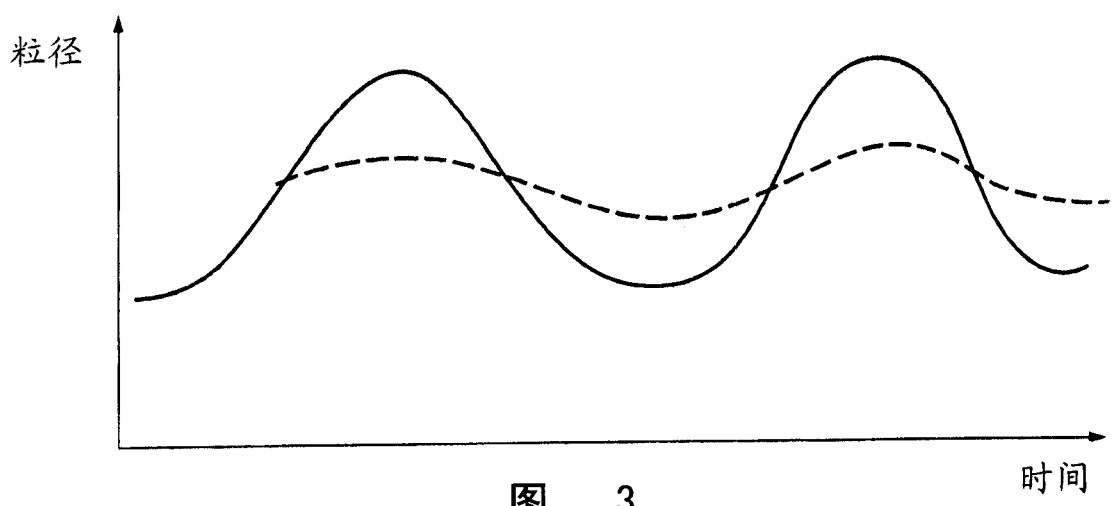


图 3

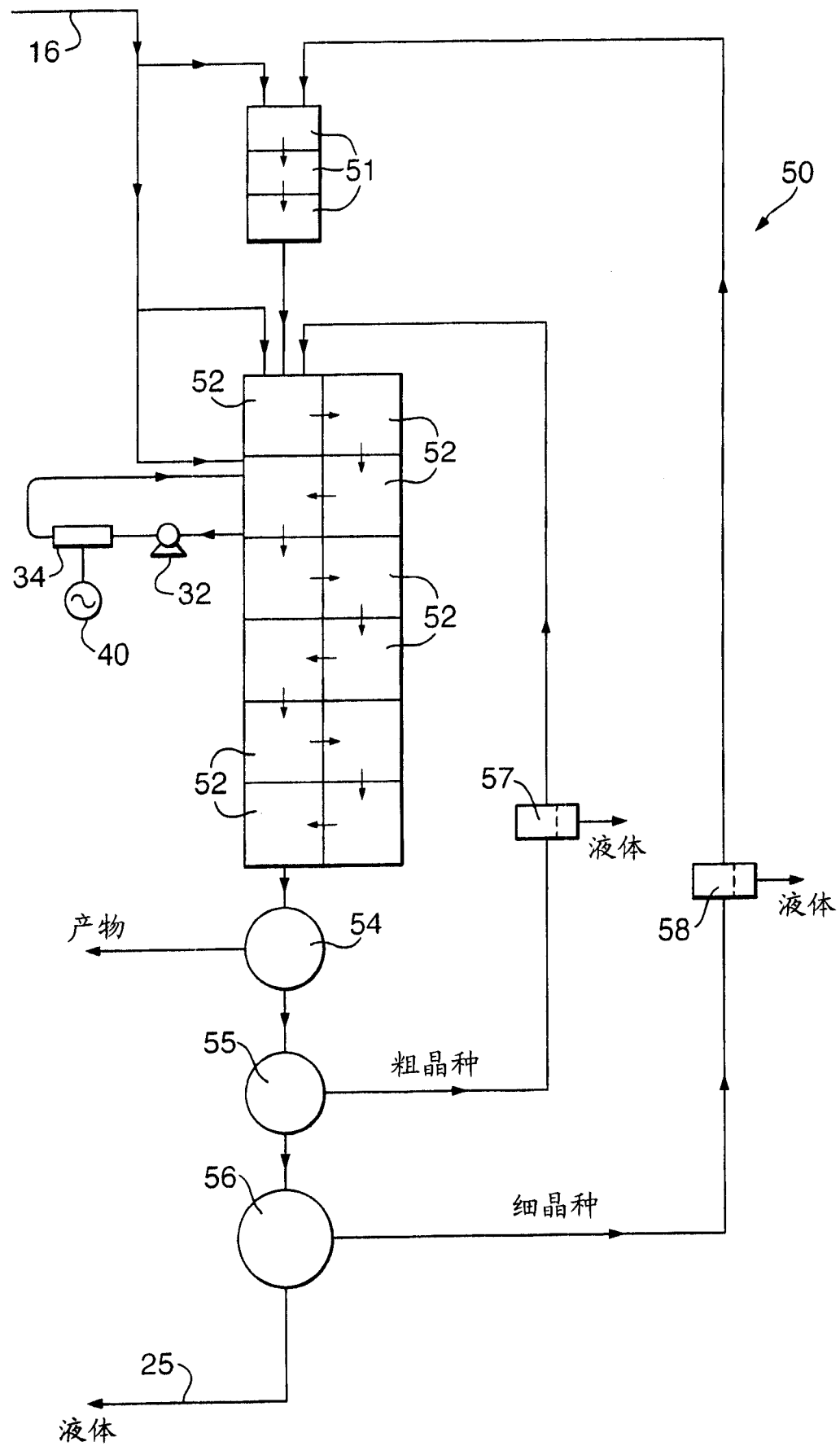


图 2