

文章编号: 1004-0609(2006)03-0555-05

拜耳法溶出过程降低赤泥碱耗^①

刘桂华, 刘云峰, 李小斌, 彭志宏, 周秋生, 徐华军

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 拜耳法生产氧化铝的过程中, 碱耗的主要原因是因为钠硅渣的生成, 碱耗可以用赤泥钠硅比(N/S)表征。通过对钠硅渣和水化石榴石反应行为的热力学分析, 发现高饱和系数($x > 1$)的水化石榴石不易被苛性碱分解, 低饱和系数的水化石榴石易被分解而转化为钠硅渣, 且钠硅渣也可以转化为水化石榴石, 而在 Na_2CO_3 溶液中, 任何形式的水化石榴石均能被分解生成钠硅渣。实验研究结果表明, 不同矿区的铝土矿对赤泥 N/S 影响不明显, 母液中 Na_2CO_3 浓度升高、石灰加入量降低、母液中碱浓度降低均会导致赤泥 N/S 升高, 引起碱耗增大。因此, 降低母液中 Na_2CO_3 浓度、提高石灰添加量将明显有利于赤泥 N/S 的降低。

关键词: 钠硅渣; 水化石榴石; 碱耗; N/S; 碳酸钠

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Reducing loss of soda in red mud in process of Bayer digestion

LIU Gui-hua, LIU Yun-feng, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, XU Hua-jun

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,

Changsha 410083, China)

Abstract: In the process of alumina production by Bayer process, the loss of soda is mainly caused by the formation of sodium hydrate aluminosilicate. Based on the thermodynamic analysis of the reaction law between sodium hydrate aluminosilicate and hydrogarnet, it is found that hydrogarnet with more amount of SiO_2 ($x > 1$) can not be decomposed by caustic solution easily, while hydrogarnet with $x < 0.5$ can be decomposed into sodium hydrate aluminosilicate, and sodium hydrate aluminosilicate can also be transformed into hydrogarnet with the addition of CaO . But in sodium carbonate solution, any form of hydrogarnet can be decomposed into sodium hydrate aluminosilicate. Experimental results show that bauxite in different areas has little influence on the loss of soda, while more concentration of Na_2CO_3 or lower concentration of Na_2O in spent solution, or worse quality of limes will enhance N/S in red mud, and cause more loss of soda. Therefore, decreasing the concentration of Na_2CO_3 or obtaining better quality of limes will reduce N/S.

Key words: sodium hydrate aluminosilicate; hydrogarnet; loss of soda; mass ratio of $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$; sodium carbonate

我国铝土矿具有高铝、高硅等特点, 在拜耳法生产氧化铝的过程中, 含硅矿物在溶出过程中易转化为钠硅渣($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和水化石榴石($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$), 从而随赤泥外排而损失碱和氧化铝^[1-3]。其中钠硅

渣是引起碱耗的主要因素, 而水化石榴石与钠硅渣在适宜的条件下可以相互转化, 也影响着碱耗^[3-5]。

碱耗可以用赤泥钠硅比(N/S)来定量表征, 它是指溶出反应后进入到赤泥中的 Na_2O 和 SiO_2 的质量比, 我国氧化铝厂 N/S 一般介于 0.28~0.35

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(2005CB623702); 国家自然科学基金资助项目(50274076)

收稿日期: 2005-07-18; 修订日期: 2005-11-03

作者简介: 刘桂华(1968-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 刘桂华, 教授; 电话: 0731-8830453; E-mail: liugh303@163.com

间^[2, 3]。由于钠硅渣和水化石榴石的组成随着反应条件的变化而变化^[4~8]，因而目前没有钠硅渣等复杂无机化合物的热力学数据，使得理论上分析钠硅渣、水化石榴石的反应行为，设计(或预测)赤泥中含硅化合物的分配变得非常困难，也使得降低碱耗、优化生产工艺缺乏理论基础^[1~3]。

为此，本文作者借助于热力学数据的估算方法^[9~12]，获得钠硅渣等含硅化合物的热力学数据，理论上分析钠硅渣和水化石榴石反应行为和相互转化规律，明确影响钠硅渣生成(碱耗)的主要因素，并从实验研究矿石类型、溶出条件、母液成分对赤泥碱耗(N/S)的影响规律。

1 热力学分析

基于文献[10~12]的数据，采用如下公式计算不同条件下反应的 Gibbs 自由能^[11, 12]：

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus - (T - 298) \Delta S_{298}^\ominus +$$

$$\int_{298}^T \Delta c_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT$$

式中 $\Delta G_{298}^\ominus$ 为在标准状态下反应的自由能； $\Delta S_{298}^\ominus$ 为在标准状态下反应的熵变化； Δc_p 为反应的比热容变化。

本文计算了不同饱和系数的水化石榴石与苛性碱反应、水化石榴石与碳酸钠反应、水化石榴石与钠硅渣相互转化时的反应的自由能，计算结果如图 1~3 所示。

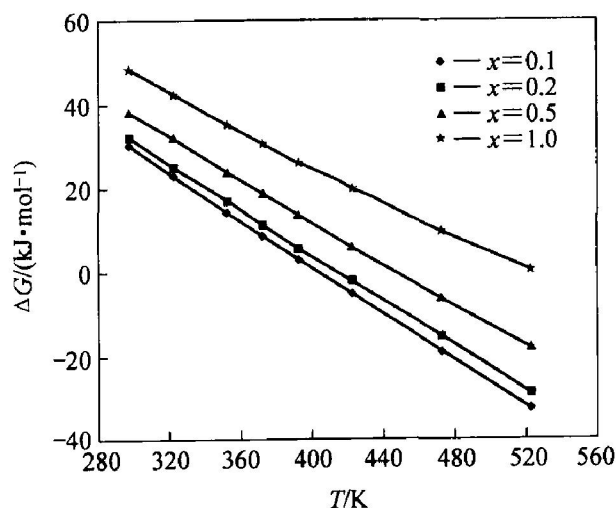


图 1 水化石榴石与苛性碱反应时温度对反应自由能的影响

Fig. 1 Effects of temperature on reaction free energy of reaction when hydrate garnet is decomposed by caustic solution (x is the coefficient of SiO_2 in hydrate garnet)

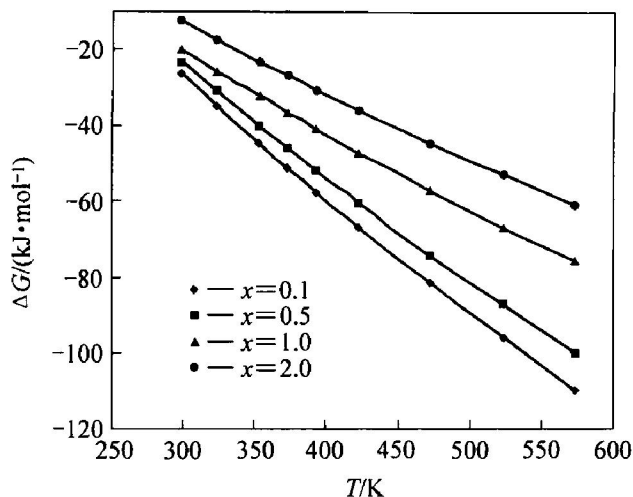


图 2 水化石榴石与碳酸钠反应时温度对反应自由能的影响

Fig. 2 Effects of temperature on reaction free energy of reaction when hydrate garnet is reacted with sodium carbonate

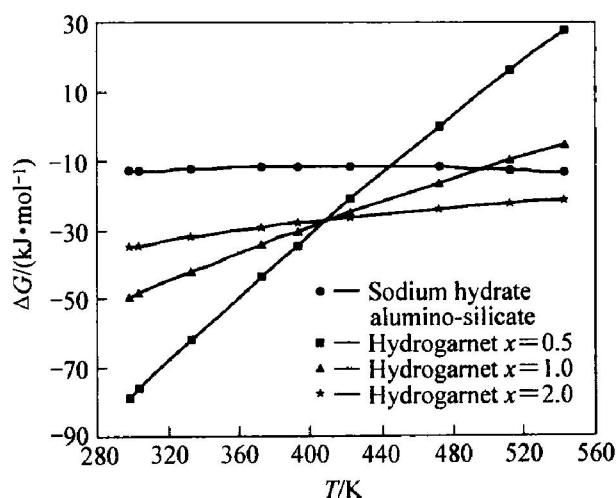


图 3 温度对含硅产物生成时反应自由能的影响

Fig. 3 Effects of temperature on reaction free energy of reaction in formation of compound containing silica

水化石榴石被碱分解时的化学反应方程式如下^[4, 9~12]：

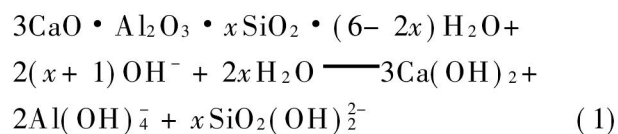


图 1 的结果表明，水化石榴石在苛性碱溶液中随着温度的升高，被分解的趋势也越来越明显。同时，饱和系数较大的水化石榴石稳定性好于饱和系数较小的水化石榴石。

水化石榴石与碳酸钠反应时，可以生成多种含硅化合物，其中主要的生成物为钠硅渣，反应方程

式为^[4, 5, 9-12]

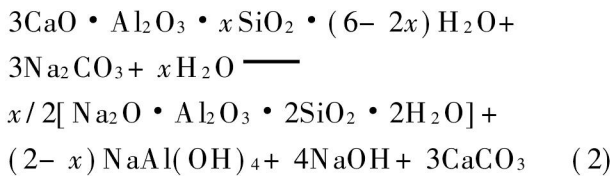


图 2 的结果表明, 水化石榴石均能被碳酸钠溶液分解, 水化石榴石中二氧化硅饱和系数越小, 越容易被分解。相比于图 1, 水化石榴石在碳酸钠溶液中更不稳定, 更容易被分解生成钠硅渣, 从而引起碱耗升高。

而水化石榴石与钠硅渣同时生成可能发生的反应方程式为^[4, 9-12]

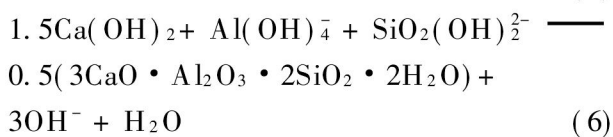
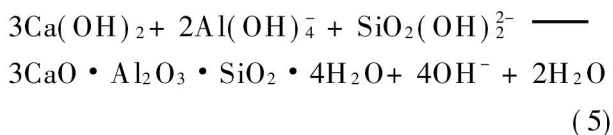
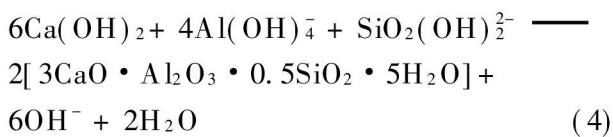
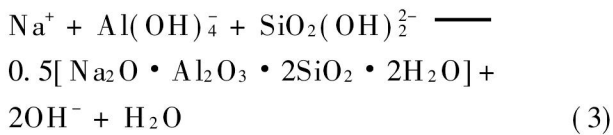


图 3 的结果表明, 若在含硅铝酸钠溶液中加入石灰, 则水化石榴石和钠硅渣均可生成。低温下水化石榴石为稳定物相, 而在高温下, 低饱和系数的水化石榴石被分解, 钠硅渣变成较稳定的物相。

因此, 水化石榴石中二氧化硅饱和系数越大, 在碱性体系中越难被分解; 碳酸钠溶液中或高温下, 钠硅渣的稳定性高于水化石榴石; 在不同条件下钠硅渣与水化石榴石可以相互转化。

2 实验

2.1 实验原料

采用工业 NaOH 和工业 Al(OH)₃ 配制成铝酸钠溶液, 苛性比值 α_k 为 3.05, Al₂O₃ 浓度 130.50 g/L, Na₂O_k 浓度 241.33 g/L。铝土矿分别来自中国铝业股份有限公司贵州分公司和河南分公司。溶出所添加的石灰为实验室分析纯氢氧化钙在 850 °C 煅烧 2 h 制得。其他试剂均为分析纯。

2.2 实验及检测设备

高压反应群釜(武汉探矿机械厂), 熔盐为加热

介质, 控温精度 ± 1 °C; FP640 型火焰光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

2.3 实验方法

根据配矿量称取一定量的铝土矿, 添加铝土矿质量分数 8% 的石灰, 移取 100 mL 的铝酸钠溶液, 一起加入高压釜钢弹中, 然后放入已升温的熔盐介质中搅拌, 在 260 °C 条件下溶出 1.5 h 后取出, 在冷水中强制冷却, 过滤, 用 FP640 型火焰光度计测固相(赤泥)中 Na₂O 的含量。

3 结果与讨论

3.1 不同铝土矿类型对拜耳法溶出赤泥碱耗(N/S)的影响

国内外一些研究者认为矿石类型可能会影响赤泥碱耗^[1-3]。为此本文以河南铝土矿和贵州铝土矿为研究对象, 比较矿石类型对溶出赤泥 N/S 的影响。考虑到溶出过程中含钛矿物消耗石灰, 且不同矿区铝土矿中含钛、含铁矿物含量不同, 因此以配料中 CaO 与(SiO₂ + TiO₂)摩尔比为变量因素, 研究铝土矿类型对碱耗的影响规律, 结果如图 4 所示。

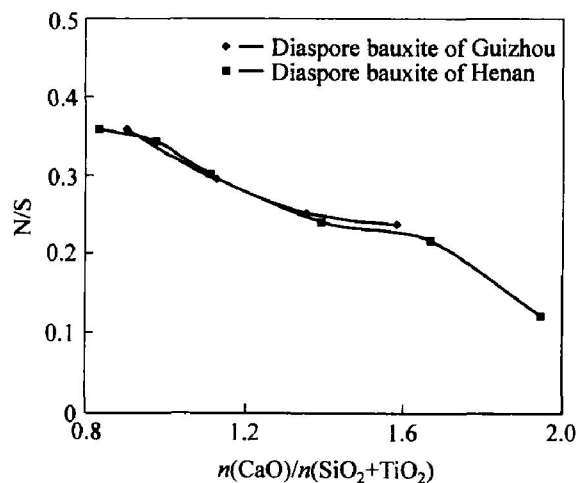


图 4 铝土矿类型对赤泥碱耗(N/S)的影响

Fig. 4 Effects of different types of bauxite on loss of soda in red mud

图 4 的结果表明, 两种铝土矿的 N/S 一曲线基本重合, 说明在本文条件下两种矿石对赤泥碱耗(N/S)的影响不大。

3.2 石灰添加量对拜耳法溶出赤泥碱耗(N/S)的影响

我国拜耳法氧化铝生产工艺都是采用添加石灰的溶出制度^[1, 2, 4]。在溶出过程中, 添加石灰除了

可以消除铝土矿中 TiO_2 的影响外^[16], 石灰还可以使钠硅渣转化为水化石榴石, 有利于降低赤泥中的碱耗(N/S)^[4, 5, 13-15]。石灰对赤泥 N/S 的影响如图 5 所示。

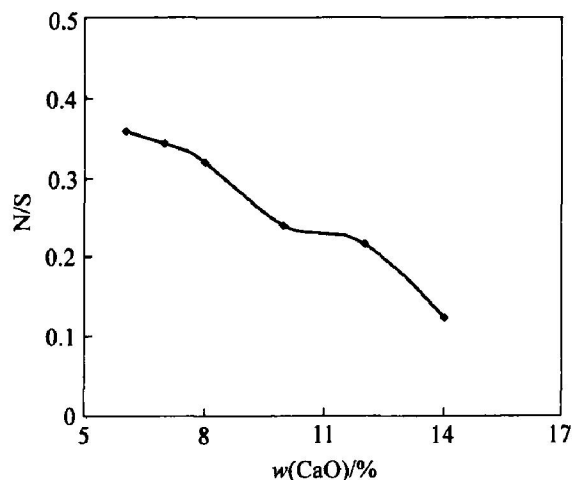


图 5 石灰添加量对赤泥碱耗(N/S)的影响

Fig. 5 Effect of quantities of lime on loss of soda in red mud

从图 5 可以看出, 随着石灰添加量的增加, N/S 呈明显降低的趋势。当添加 6% 的石灰时, 赤泥中 N/S 为 0.359; 而石灰添加量增加到 14% 时, 赤泥 N/S 降低到 0.123。由此可见, 增加石灰添加量对降低碱耗效果十分明显。理论上是因为钠硅渣在过量的石灰存在的条件下会转化为水化石榴石, 使得 N/S 降低, 同时也会导致氧化铝的损失明显增大。

3.3 母液中 Na_2CO_3 浓度对拜耳法溶出赤泥碱耗(N/S)的影响

溶出过程中碳酸钠主要来自循环母液中, 也有来自碳酸钙的反苛化, 碳酸钠浓度变化对赤泥 N/S 的影响结果如图 6 所示。

由图 6 可知, 随着母液中 Na_2CO_3 浓度增大, 赤泥碱耗 N/S 明显增加, 这与前面部分热力学的计算和分析结果是一致的。因为 Na_2CO_3 存在时, 水化石榴石是不稳定的, 易被 Na_2CO_3 分解转变成钠硅渣, 导致赤泥碱耗的增加。研究表明, 母液中不含 Na_2CO_3 时赤泥 N/S 为 0.304; 而当母液中 Na_2CO_3 浓度增加到 60 g/L 时, 赤泥 N/S 增加到 0.347。因此, 提高石灰质量、降低循环母液中碳酸钠浓度, 对降低碱耗是十分重要的。

3.4 母液中 Na_2O 浓度对拜耳法溶出赤泥碱耗(N/S)的影响

从化学反应方程式可知, 提高碱浓度, 有利于

母液中游离氢氧根离子浓度的升高, 有利于钠硅渣和水化石榴石的分解, 从而有利于赤泥 N/S 的降低, 碱浓度对 N/S 的影响规律如图 7 所示。

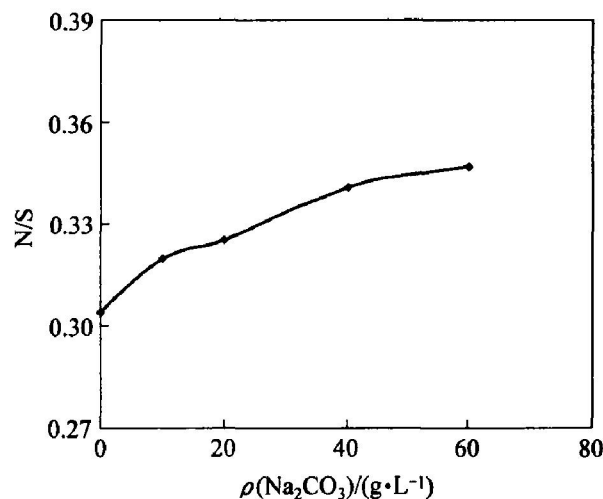


图 6 母液中 Na_2CO_3 浓度对赤泥碱耗(N/S)的影响

Fig. 6 Effect of concentration of sodium carbonate in spent solution on loss of soda in red mud

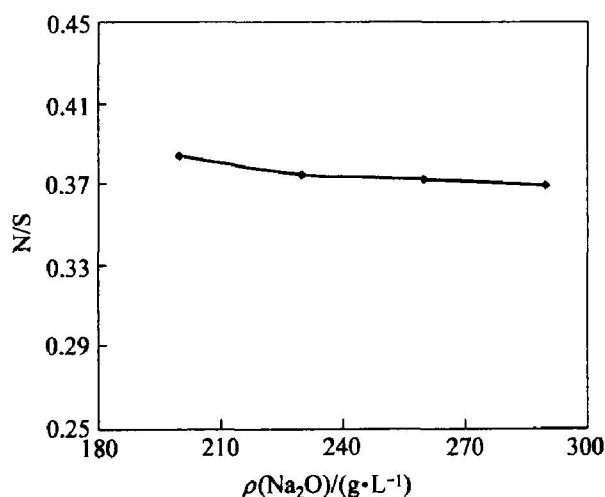


图 7 母液中 Na_2O 浓度对赤泥碱耗(N/S)的影响

Fig. 7 Effect of caustic concentration in spent solution on loss of soda in red mud

由图 7 母液中 Na_2O 浓度对赤泥 N/S 的影响曲线可知, 随着循环母液中 Na_2O 浓度的增加, 赤泥 N/S 略变小。这说明水化石榴石和钠硅渣随碱浓度的升高有利于二氧化硅介稳浓度的增大, 从而减少了钠硅渣和水化石榴石的生成量, 有利于降低赤泥 N/S。

4 结论

1) 热力学分析结果表明, 在苛性碱体系中, 高

饱和系数的水化石榴石稳定性较高,不易被分解;而在碳酸钠体系中,任何形态水化石榴石都易被分解生成钠硅渣。

2) 实验研究结果表明,矿石类型对赤泥 N/S 比影响不明显;而母液中 Na_2CO_3 浓度升高、石灰加入量降低、母液碱浓度降低均会导致赤泥钠硅比 (N/S) 升高,引起碱耗增大。

3) 提高石灰质量,增加石灰加入量,降低母液中碳酸钠浓度将明显降低赤泥 N/S,减少赤泥碱耗。

REFERENCES

- [1] 邵志博. 中国氧化铝发展方向[J]. 世界有色金属, 1999(3): 9-11.
SHAO Zhirbo. The development of Chinese alumina industry[J]. World Nonferrous Metals, 1999(3): 9-11.
- [2] 陈咸章. 当前氧化铝生产中的几个问题[J]. 有色金属, 1999(3): 26-28.
CHEN Xianzhang. Some problems about alumina production in our country[J]. Nonferrous Metals, 1999(3): 26-28.
- [3] 刘子高, 杨世昌, 程宗浩. 拜耳法赤泥的处理和利用[J]. 中国有色金属学报, 1997, 7(1): 41-44.
LIU Zigao, YANG Shichang, CHEN Zonghao. Treatment and utilization of red mud derived from Bayer process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1997, 7(1): 41-44.
- [4] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 52-70.
YANG Zhongyu. Technology of Alumina Production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 52-70.
- [5] Barnes M C, Addai-Mensah J, Gerson A R. The kinetics of desilication of synthetic spent Bayer liquor seeded with cancrinite and cancrinite/sodalite mixed-phase crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 200: 251-264.
- [6] 杨世杰. 苹果铝厂赤泥的物相分析[J]. 中南工业大学学报, 1996, 27(5): 570-572.
YANG Shirjie. Physical phase analysis of red mud in Pinguo alumina factory[J]. Journal of Central South University of Technology, 1996, 27(5): 570-572.
- [7] Cresswell P J, Milne D J. A hydrothermal process for recovery of soda and alumina from red mud[J]. Light Metals, 1982. 227-233.
- [8] Whittington B I, Fletcher B L, Tallbot C. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions[J]. Hydrometallurgy, 1998, 49: 1-22.
- [9] Chen C H. A method of estimation of standard free energy of formation of silicate inerals at 298.15 K[J]. Amer J Sci, 1975, 275: 805-817.
- [10] 刘桂华, 李小斌, 李永芳, 等. 复杂化合物组成与热力学数据间的线性关系及其初步应用[J]. 科学通报, 2000(13): 1386-1391.
LIU Guohua, LI Xiaobin, LI Yongfang, et al. The linear relationship of composition of complicate compound and thermodynamic date and its application[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 13: 1386-1391.
- [11] 杨显万, 何蔼平. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 科学出版社, 1985. 2-4.
YANG Xianwang, HE Aiping. Calculating Handbook of Thermodynamic Data In High Temperature Solution[M]. Beijing: Science Press, 1985. 2-4.
- [12] 李永芳. 氧化铝生产热力学数据库[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LI Yongfang. Thermodynamic Database of Alumina Production[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [13] 袁华俊, 项阳, 袁艺. 拜耳法石灰用量与氧化铝溶出率和碱耗的关系[J]. 贵州工业大学学报, 1998, 27(5): 71-74.
YUAN Huanjun, XIANG Yang, YUAN Yi. The relation between the added quantity of lime and the consumption of sodium hydroxide in Bayer process [J]. Journal of Guizhou University of Technology, 1998, 27(5): 71-74.
- [14] 李勇. 石灰在高温溶出贵州铝土矿过程中的作用[J]. 贵州工学院学报, 1996, 25(5): 80-81.
LI Yong. The effect of lime in the process of high temperature digestion of guizhuo diasporite bauxite[J]. Journal of Guizhou Institute of Technology, 1996, 25(5): 80-81.
- [15] 程立, 李勇. 石灰在高压溶出铝土矿时的作用[J]. 贵州工学院学报, 1996, 25(1): 45-46.
CHEN Li, LI Yong. The effect of lime in the process of high pressure digestion of diasporite bauxite[J]. Journal of Guizhou Institute of Technology, 1996, 25(1): 45-46.
- [16] 程立. 高压溶出贵州铝土矿时硅钛矿物的相变行为[J]. 贵州工业大学学报, 1998, 27(5): 61-66.
CHEN Li. The behaviour of phase conversion of Si-Ti minarals during high pressure digestion of Guizhou bauxite[J]. Journal of Guizhou University of Technology, 1998, 27(5): 61-66.

(编辑 陈爱华)