

文章编号: 1004-0609(2004)03-499-05

钠硅渣中的氧化铝回收工艺^①

刘桂华, 张亚莉, 彭志宏, 周秋生, 刘祥民, 李小斌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 对水化石榴石与碳酸钠溶液反应进行了热力学分析, 研究了碳酸钠浓度、反应时间、反应温度、球磨对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响。结果表明: 钠硅渣脱碱后形成的水化石榴石能被碳酸钠分解, 且在分解过程中易于生成 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; 碳酸钠浓度的增大、反应时间的延长、反应温度的提高都有利于提高氧化铝的回收率; 同时球磨处理水化石榴石也可以提高其回收率。实验的最佳工艺条件为: 碳碱浓度大于 180 g/L, 反应温度 180 ℃左右, 液固比 5, 反应时间 1 h。

关键词: 钠硅渣; 水化石榴石; 碳酸钠; 氧化铝回收

中图分类号: TF 802

文献标识码: A

Alumina recovery from sodium hydrate aluminosilicate

LIU Gui-hua, ZHANG Ya-li, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng, LIU Xiang-min, LI Xiao-bin

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The alumina recovery from the hydrate garnet after the alkali recovery from sodium hydrate aluminosilicate was studied. The thermodynamic analysis of the reaction between hydrate garnet and sodium carbonate indicates that the hydrate garnet can be decomposed in soda solution, and $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ are easy to form. The experimental results show that the alumina recovery ratio is favored with the increase of soda concentration, reaction time and temperature, meanwhile the grinding can also increase the alumina recovery ratio. The optimum technique conditions are $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ concentration > 180 g/L, reaction temperature about 180 ℃, L/S 5 and reaction time 1 h.

Key words: sodium hydrate aluminosilicate; hydrate garnet; sodium carbonate; alumina recovery

在氧化铝生产中, 烧结法脱硅过程和拜耳法高压溶出过程均产生大量的水合铝硅酸钠(即钠硅渣)。每生产 1 t 氧化铝时, 其产出量分别达到 200 kg 和 1 000 kg^[1], 其中含有大量的氧化铝和碱, 必须加以回收。传统工艺生产中钠硅渣返回烧结法配料, 虽然回收了部分氧化铝和氧化钠, 但是也使一部分 SiO_2 回到了生产流程中, 为了使 SiO_2 在熟料烧结过程中形成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 需要配入大量的氧化钙, 从而大大降低熟料中的氧化铝含量, 提高了熟料折合约。单独处理钠硅渣, 回收其中的氧化铝和氧化钠, 可以简化主流程, 使生产稳定, 明显提高熟料中的氧化铝含量, 降低熟料折合约, 从而达到

增加产量, 降低成本的效果。

关于拜耳法赤泥和钠硅渣的处理, 前苏联、匈牙利和我国进行了大量的研究^[2-8], 其中典型的处理方法是高压水化法^[7]。这种方法是在高温下用高浓度、高 α_K (即溶液 $\text{Na}_2\text{O}_\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比) 的溶液, 在添加石灰的条件下溶出。由于这种方法物料流量大, 压煮温度高, 溶出条件相当苛刻, 而且流程较复杂, 对设备材质要求严, 因而很难工业应用。为此本文作者提出了一种全湿法、短流程工艺来实现对钠硅渣的处理, 研究了钠硅渣脱碱后从水合铝硅酸钙(即水化石榴石)中回收氧化铝的工艺条件, 讨论了反应温度、液固比、浓度、时间等条件对钠硅

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50274076)

收稿日期: 2003-06-17; 修订日期: 2003-10-17

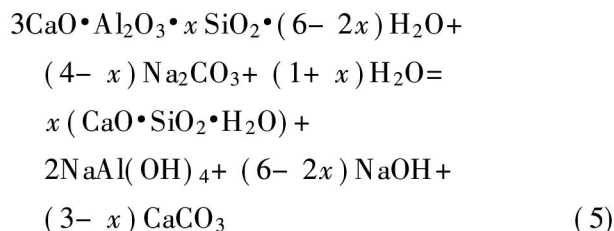
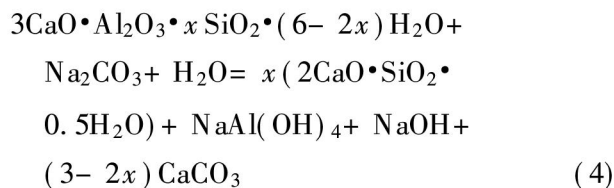
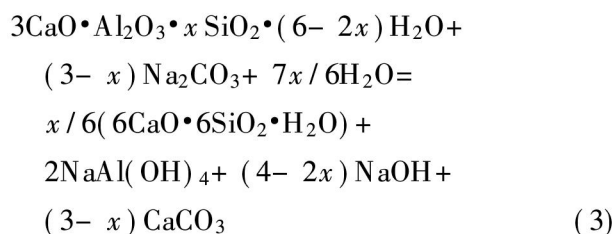
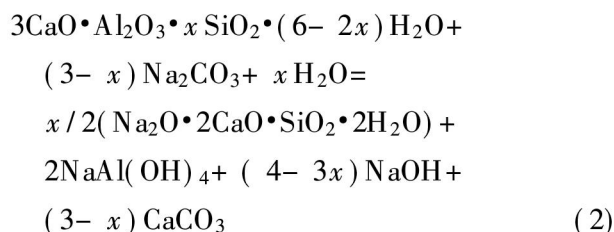
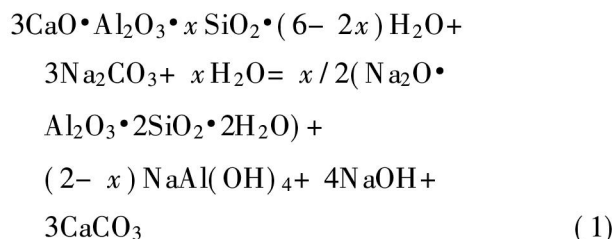
作者简介: 刘桂华(1968-), 男, 副教授, 博士。

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

渣中氧化铝溶出率的影响。

1 热力学分析

以钠硅渣加石灰脱碱处理后形成的水化石榴石为研究对象进行了热力学分析。水化石榴石能被 CO_3^{2-} 离子分解, 因此, 可在适宜条件下采用碳酸钠溶液分解水化石榴石。一般而言, 水化石榴石随其二氧化硅饱和系数的增大, 其稳定性也增大。水化石榴石与碳酸钠溶液可能进行的化学反应方程式如下:



利用有关热力学数据^[9~14], 分别计算了 x 为 0.5 和 1.0 时各化学反应的自由能随温度的变化, 结果如图 1 和 2 所示。

计算结果表明, 水化石榴石能够被碳酸钠分解, 产物可以是钠硅渣和水合硅酸钙。但反应产物能否生成主要取决于各反应的动力学, 我们希望生成物是水合硅酸钙, 而不是钠硅渣。结果还表明, 随着反应温度的升高, 吉布斯自由能变负, 说明提高温度有利于水化石榴石的分解。在同一温度下,

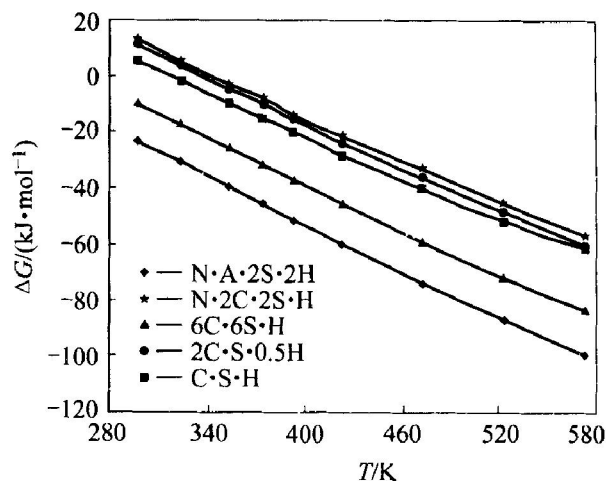


图 1 水化石榴石在碳酸钠体系中反应自由能随温度的变化($x = 0.5$)

Fig. 1 Effects of temperature on free energy resulted from reaction of hydrate garnet in sodium carbonate($x = 0.5$) (where C refers to CaO , S refers to SiO_2 , H refers to H_2O , N refers to Na_2O , A refers to Al_2O_3)

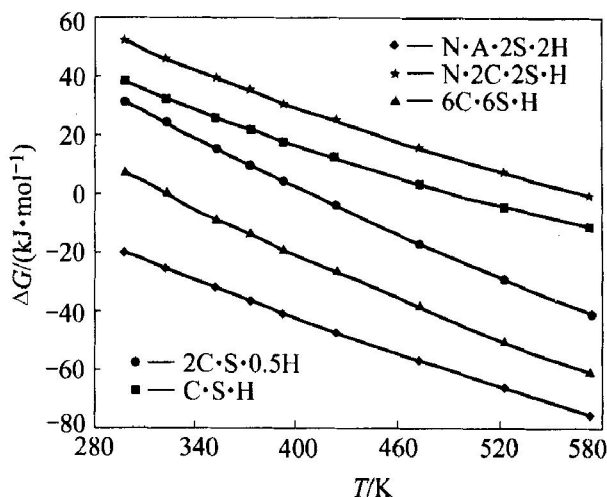


图 2 水化石榴石在碳酸钠体系中反应自由能随温度的变化($x = 1.0$)

Fig. 2 Effects of temperature on free energy resulted from reaction of hydrate garnet in sodium carbonate($x = 1.0$)

对于不同硅饱和系数的水化石榴石来说, 硅饱和系数小的更容易分解。对于相同硅饱和系数的水化石榴石来说, 形成的水合硅酸钙可以是 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 由于生成 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的反应吉布斯自由能为正值, 故反应不能进行。

2 实验

- 1) 实验原料 在 90 ℃左右, 按照 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}$ 分子比为 3 加入石灰, 球磨处理钠硅渣和石灰 2 h, 脱碱得水化石榴石。水化石榴石的化学成分为: Al_2O_3 20.4% , SiO_2 12.46% , Na_2O 1.25% 。
- 2) 实验设备 高压反应群釜, 熔盐为加热介质, 控温精度 $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 3) 实验方法 称取一定的脱碱渣(水化石榴石), 移取一定体积和一定浓度的碳酸钠溶液, 一起加入高压钢弹中, 然后放入熔盐釜中搅拌反应, 反应一定时间后, 取出, 过滤, 洗涤, 分析滤液中各组分浓度, 固相烘干备用。
- 4) 分析方法 用 EDTA 滴定氧化铝浓度。

3 结果与讨论

3.1 碳酸钠浓度对氧化铝溶出率的影响

首先研究了碳酸钠(以 Na_2O 计, 记为 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$) 对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响。实验条件为: 温度 180 ℃, 液固比 5, 反应时间 2.5 h。实验结果如表 1 所示。

表 1 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度对氧化铝溶出率的影响

Table 1 Effect of $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ concentration on alumina extraction

$\text{Na}_2\text{O}_\text{C}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Extraction/ %
80	23.8
100	40.3
120	43.3
180	51.1
200	68.52

Conditions: temperature 180 ℃, time 2.5 h, sodium hydrate aluminosilicate 200 g/L, L/S 10.

由表 1 可见, $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度对溶铝率影响较大, 随浓度升高, 溶铝率明显升高。当 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度为 80 g/L 时, 氧化铝溶出率只有 23.8%, 当 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 达到 200 g/L 时, 溶出率达到 68.52%。表明 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度对水化石榴石溶铝率的影响比较大。因为碳酸钠浓度较高时, 与水化石榴石接触较多, 使更多的水化石榴石分解, 氧化铝溶出率升高。

3.2 反应时间对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响

研究了反应时间对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响, 实验结果如表 2 所示。

表 2 反应时间对氧化铝溶出率的影响

Table 2 Effect of reaction time on alumina extraction

Time/ h	Extraction/ %
0.5	50.1
1.0	51.53
2.5	51.07
3.0	51.63
3.5	51.13

Conditions: $\rho(\text{Na}_2\text{O}_\text{C})$ 150 g/L, temperature 150 ℃, L/S 4.

实验结果表明: 在其他条件不变的情况下, 随时间的延长, 氧化铝的溶出率变化不大。当溶出时间为 0.5 h, 就有 50% 的氧化铝被溶出。

3.3 液固比对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响

固定碱浓度不变, 在 160 ℃条件下, 研究了不同液固比对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 液固比对氧化铝溶出率的影响

Table 3 Effect of L/S on alumina extraction

L/S	Extraction/ %
3	40.11
5	51.02
10	62.04

Conditions: sodium hydrate aluminosilicate 200 g/L, temperature 160 ℃, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_\text{C})$ 200 g/L, time 3 h

配料液固比的升高, 其实质是增大初始反应的液相(碳酸钠溶液)量, 参与反应的液相碳酸钠多, 溶解氧化铝的能力变大, 水化石榴石中氧化铝的溶出速度就快。表 3 的结果表明随液固比的增加, 氧化铝溶出率升高。另外, 随着液固比增加, 生成物浓度降低, 物料流量增大, 不利于生产成本的降低。但从反应动力学角度考虑, 反应速率和反应率均有增加。

3.4 球磨对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响

实验研究了 $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度为 150 g/L, 反应时间为 3 h, 温度为 120 ℃时球磨与非球磨时的溶铝率, 结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 在其他条件相同的情况下, 球磨对提高水化石榴石中氧化铝溶出率有一定的影

响。在水化石榴石与碳酸钠溶液反应过程中, 生成物 CaCO_3 和水合硅酸钙等沉积在反应物水化石榴石表面, 阻碍了包在里面的水化石榴石继续参与反应。通过球磨使包裹在里面的水化石榴石暴露出来, 从而这部分未反应的水化石榴石将继续与 Na_2CO_3 反应。表现在不同液固比时, 球磨作用可使水化石榴石中氧化铝的溶出率有所提高。

表 4 反应时球磨状况对氧化铝溶出率的影响

Table 4 Effect of grinding conditions on alumina extraction

Sample No.	Condition	L/S	Extraction/ %
1	Grinding	3	45.49
2	No grinding	3	40.11
3	Grinding	5	42.16
4	No grinding	5	38.3

3.5 温度对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响

从动力学角度讲, 温度升高, 反应速率加快, 有利于反应尽快达到平衡状态。前面热力学分析表明, 温度升高, 反应的吉布斯自由能变得更负, 有利于反应进行。实验研究了温度对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响, 结果如表 5 所示。

由表 5 可以看出, 随着温度的升高, 水化石榴石中氧化铝回收率升高。当温度为 105 °C 时, 氧化

铝的溶出率仅为 39.07%; 在温度升高到 180 °C 时, 氧化铝回收率达到 51.02%。因此, 从水化石榴石中回收氧化铝宜采用较高的反应温度。

表 5 温度对水化石榴石中氧化铝溶出率的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on alumina extraction

Temperature/ °C	Extraction/ %
105	39.07
120	43.9
180	51.02

Conditions: L/S 5, time 2.5 h, $\rho(\text{Na}_2\text{O}_\text{C})$ 150 g/L

4 处理后渣物相分析

对水化石榴石用碳酸钠处理后的残渣进行 X 射线衍射分析, 结果如图 3 所示。

结果表明, 水化石榴石经碳酸钠溶液处理后, 残渣中水合硅酸钙特征峰和碳酸钙特征峰明显, 但仍有少量的钠硅渣峰, 说明水合硅酸钙在碱性溶液中能够稳定存在, 且与钠硅渣保持一定的平衡。由此说明该反应是按照方程式 (3)、(4)、(5) 生成水合硅酸钙进行的, 而不是按反应 (1)、(2) 生成钠硅渣进行。因此也证明了钠硅渣湿法处理的可行性。

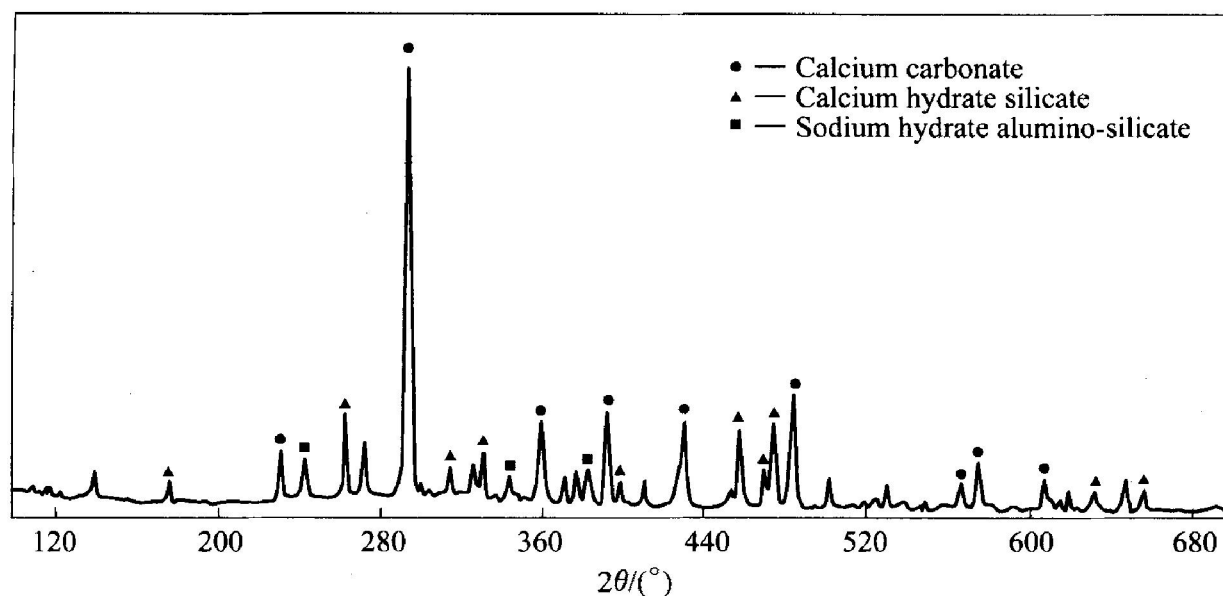


图 3 残渣的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD pattern of residue after hydrate garnet reacting with soda solution

5 结论

1) 用碳酸钠溶液处理水化石榴石, 可以回收其中的氧化铝。

2) 从水化石榴石中回收氧化铝适宜的工艺条件是: 温度 180 °C, $\text{Na}_2\text{O}_\text{C}$ 浓度 180 g/L, 反应时间 1 h, 氧化铝的溶出率大于 50%。

REFERENCES

- [1] 阿格拉诺夫斯基 A A. 氧化铝生产手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1974. 192.
Agovskij A A. The Handbook of Alumina Production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1974. 192.
- [2] Cresswell P J, Milne D J. A hydrothermal process for recovery of soda and alumina from red mud[J]. Light Metals, 1982. 227 - 238.
- [3] Versiani F. Neutralization of red mud by boiler stack gases[J]. Light Metals, 1983. 337 - 343.
- [4] 阿布拉莫夫 B Я. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1988. 136 - 138.
Abramov V Ja. The physico-chemistry principle about comprehensive basic process for mineral containing aluminium[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1988. 136 - 138.
- [5] Lipin V A, Tikhonor N N. Features of alumina production technology from alumina silicate raw material with high potassium content[J]. Light Metals, 1997. 137 - 141.
- [6] 王鑫书. 赤泥利用的研究[J]. 轻金属, 1999(5): 13 - 15.
WANG Xin-shu. The study about the red mud using[J]. Light Metals, 1999(5): 13 - 15.
- [7] 邵志博. 中国氧化铝工业的发展方向[J]. 世界有色金属, 1999(3): 8 - 12.
SHAO Zhi-bo. The development way of Chinese alumina industry[J]. World Nonferrous Metals, 1999(3): 8 - 12.
- [8] 陈咸章. 当前我国氧化铝生产中的几个问题[J]. 有色金属, 1999(3): 26 - 28.
CHEN Xian-zhang. Some problems about alumina production in our country[J]. Nonferrous Metals, 1999(3): 26 - 28.
- [9] Chen C H. A method of estimation of standard free energy of formation of silicate minerals at 298. 15 K[J]. Amer J Sci, 1975, 275: 801 - 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 Gui-hua, LI Xiao-bin, LI Yong-fang et al. The linear relationship of composition of complicate compound and thermodynamic data and its application[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 13: 1386 - 1391.
- [11] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社. 1993. 10.
YANG Zhong-yu. Technology of Alumina Production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 10.
- [12] 李永芳. 氧化铝生产热力学数据库[D]. 长沙: 中南大学, 2001.
LI Yong-fang. Thermodynamic Database of Alumina Production[D]. Changsha: Central South University, 2001.
- [13] 傅崇说. 有色冶金原理(修订版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 154.
FU Chong-yue. Theory of Nonferrous Metallurgy (revised) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 154.
- [14] Бытaх A Г. 矿物学中热力学方法[M]. 北京: 地质出版社, 1982. 136 - 142.
Бытaх A Г. Thermodynamic Method for Mineral[M]. Beijing: Geology Press, 1982. 136 - 142.

(编辑 何学锋)