

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0910-05

石灰添加方式对一水硬铝石型铝土矿浆 预热过程结疤的影响^①

尹中林, 顾松青

(郑州轻金属研究院 氧化铝研究室, 郑州 450041)

[摘 要] 提出了在一水硬铝石型铝土矿浆预热过程中含硅、含钛及含镁矿物的结疤机理, 在此基础上深入研究了石灰添加方式对结疤过程的影响规律。石灰在矿浆进入预热过程前加入时, 由于水化石榴石的生成使含硅矿物结疤速度降低, 同时由于矿浆中存在较多的 $Mg(OH)_2$, 有利于其在矿浆中 $Mg(OH)_2$ 固相的表面析出, 可在一定程度上减缓 $Mg(OH)_2$ 结疤的生成。石灰在矿浆预热过程之后加入, 不仅不能避免 $CaTiO_3$ 结疤的生成, 同时还有钛酸钠结疤出现。同时, 石灰前加还有利于预脱硅过程中脱硅率及脱钛率的提高。因此, 石灰前加即石灰和矿石一起入磨或者将石灰乳加入预脱硅系统, 有利于减缓矿浆预热过程中的结疤速度。

[关键词] 一水硬铝石型铝土矿; 拜尔法; 预热过程; 结疤; 石灰; 添加方式

[中图分类号] TF 802.6; TF 821

[文献标识码] A

在一水硬铝石型铝土矿的拜尔法溶出过程中, 必须加入适量的石灰作为添加剂以消除铝土矿中的含钛矿物对溶出过程的危害, 才能取得较理想的溶出效果。在实际生产过程中, 石灰有前加和后加两种添加方式。所谓石灰前加, 是指石灰和矿石一起入磨配制成矿浆, 或者把石灰化制成石灰乳后再加入到磨制好的矿浆中; 石灰后加是指把石灰化制成石灰乳后加入到被预热至溶出温度之后的矿浆中, 即把石灰乳直接加入到溶出器内。石灰乳的制备可用水化制石灰也可以用母液化制石灰来完成。

文献[1~3]认为, 采用石灰后加的添加方式, 即将石灰乳直接加入到溶出器内, 可达到减缓矿浆预热过程中结疤速度的目的。本文作者认为对矿物杂质组成复杂、需要在较高温度下溶出的一水硬铝石型铝土矿, 石灰后加并不能减缓矿浆预热过程中的结疤速度, 反而会一定程度上使矿浆预热过程中的结疤速度加快。这一观点得到了工业实践的证实。

1 实验原理及方法

以往主要通过矿浆预热过程中杂质矿物的反应速率进行结疤速率问题的研究。专家们普遍认为,

矿浆预热过程中, 杂质矿物的反应速率越大, 结疤速度就越快。实际上, 在不同的工艺条件下, 杂质矿物溶解后生成的固相产物不同, 生成机理不同, 相应地, 结疤的生成机理及速率也不同。

本文作者采用杂质矿物的反应机理和现场取样分析相结合的研究方法。结疤样品取自工业现场, 其物相分析用 PHILIPS PW1730 型 X 射线衍射仪进行。

2 石灰添加方式对不同矿物结疤过程的影响

2.1 石灰添加方式对含硅矿物结疤过程的影响

2.1.1 含硅矿物结疤的生成机理

含硅矿物结疤的产生是由于铝土矿浆在预热过程中的脱硅反应造成的。脱硅反应产物为钠硅渣(水合铝硅酸钠)和水化石榴石(水合铝硅酸钙)。在矿浆预热过程中钠硅渣和水化石榴石的生成机理不同, 相应地, 生成钠硅渣结疤和水化石榴石结疤的机理也完全不同。

钠硅渣为矿浆液相中离子反应的产物。铝土矿中的含硅矿物在矿浆预热过程中首先溶解, 生成硅酸根离子进入溶液, 当硅酸根离子浓度超过其在预

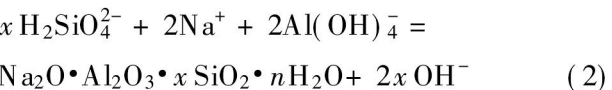
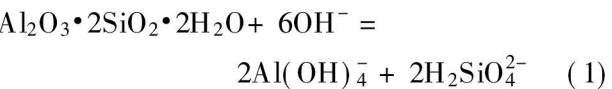
① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064902-2)

[收稿日期] 2001-01-03; [修订日期] 2001-04-09

[作者简介] 尹中林(1963-), 男, 教授级高级工程师, 硕士。

热条件下的饱和浓度时, 便和矿浆液相中的铝酸根离子、钠离子反应生成钠硅渣。

以高岭石为例, 钠硅渣的生成反应为



反应(1)为高岭石的溶解反应, 反应(2)为钠硅渣的生成反应。如果反应(2)在赤泥表面或者在液相中发生, 则生成的钠硅渣成为赤泥, 如果反应(2)在器壁表面发生, 则生成的钠硅渣成为结疤。

水化石榴石的生成机理和钠硅渣完全不同。大量的研究表明, 在拜尔法过程中水化石榴石的生成是以矿浆中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为内核, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 表面先生成了 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 再和液相中的硅酸根离子反应生成水化石榴石 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$ ^[4, 5]。温度越高, 生成的水化石榴石分子中 SiO_2 的饱和系数越大。所以在拜尔法过程中, 水化石榴石颗粒的生成可用图 1 所示的模型表示。

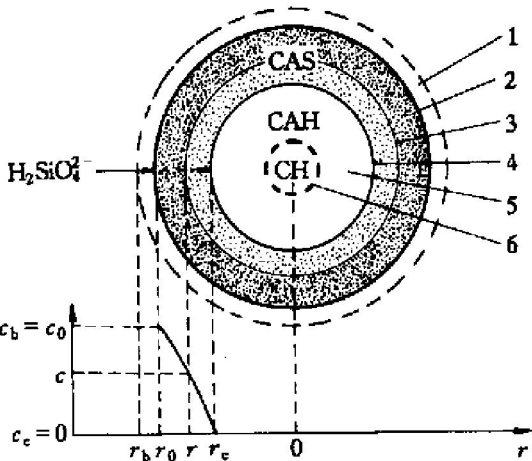


图 1 水化石榴石颗粒生成模型

Fig. 1 Formation model of hydrogarnet particle
1—Liquid film, 2—Exterior surface; 3—Surface of any radius;
4—Reaction surface; 5—Unreacted core; 6—Nucleus

因此, 只有当 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或者生成的水化石榴石颗粒在某种条件下首先被粘附在器壁表面, 才能形成水化石榴石结疤, 所以水化石榴石结疤的生成机理和一水硬铝石等矿物的结疤机理基本相同, 而和钠硅渣结疤的生成机理完全不同。

为尽可能地减缓矿浆预热过程中间接加热表面的结疤速度, 在充分考虑到矿浆喂料泵的稳定操作前提下, 矿浆流动速度的选择以流动过程中矿浆中的矿物颗粒不会沉积于加热表面而形成结疤为原

则。所以矿浆预热过程所生成的结疤中水化石榴石含量很低, 有时甚至不含有水化石榴石。

2.1.2 石灰添加方式对含硅矿物结疤过程的影响

在拜尔法矿浆的预热及溶出过程中, 水化石榴石所对应的 SiO_2 平衡浓度远低于钠硅渣的平衡浓度, 同时水化石榴石生成速度较快, 更易于达到平衡。大量的研究结果和生产实践证明了这一点。

矿浆中 CaO 含量越大, 则矿浆在预热过程中的脱硅产物中水化石榴石所占比例就越大, 相应地, 钠硅渣所占比例就越小。

中国的一水硬铝石型铝土矿中, CaO 的含量一般在 1% 左右。石灰前加时, 矿浆中 CaO 含量增大, 则脱硅产物中水化石榴石所占比例变大, 钠硅渣所占比例变小。由于大量水化石榴石的生成, 降低了矿浆液相中硅酸根离子的浓度, 也就降低了生成钠硅渣的过饱和度, 进而降低了钠硅渣的生成反应速度, 显然也就降低了钠硅渣结疤的生成速度。

根据上述分析, 和石灰后加相比, 石灰前加可减缓矿浆预热过程中含硅矿物的结疤速度。

2.2 石灰添加方式对含钛矿物结疤过程的影响

当矿浆中含有的 CaO 足以和 TiO_2 全部发生反应时, 矿浆预热过程中所生成的含钛矿物结疤为钛酸钙 (CaTiO_3), 在较低的预热温度下还可以生成羟基钛酸钙 $\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。一些学者曾认为, 通过石灰后加, 最大限度地减缓预热过程中矿浆中 CaO 的含量, 可减缓含钛矿物结疤的生成过程, 从而可使矿浆预热过程中的整体结疤速度降低^[1~3]。

而对中国的一水硬铝石型铝土矿浆的预热过程则完全不同。首先, 中国的一水硬铝石型铝土矿中已含有一定量的 CaO 。如中国某矿区较高品位铝土矿的化学成分见表 1。

表 1 中国某矿区铝土矿的化学成分

somewhere of China							%
Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	CaO	LOI
66.71	4.73	7.28	3.24	0.52	0.074	1.32	14.67

Note: LOI—Loss of ignition

从表 1 可以看出, 该铝土矿中 CaO 的含量为 1.32%, TiO_2 含量为 3.24%, 即使石灰不前加, 铝土矿本身所含有的 CaO 若全部发生反应, 也可以和近 60% 的 TiO_2 发生反应。因此, 在矿浆预热过程中同样会造成 CaTiO_3 以及 $\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结疤。

其次, 由于一水硬铝石型铝土矿的溶出需要较

高的溶出温度。如果石灰后加,因矿浆中 CaO 量相对不足,在预热过程中的脱钛产物除 CaTiO_3 , $\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 之外,还会有大量的钛酸钠生成,其分子式可以为 Na_2TiO_3 , NaHTiO_3 以及 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 等^[6]。温度越高,钛酸钠的生成速度越快。

相应地,如果石灰乳后加,在矿浆预热过程中所生成的含钛矿物结疤除钛酸钙、羟基钛酸钙之外,还会有大量的钛酸钠结疤出现。中国某管道化系统的生产实践证实了这一点。

表 2 所列为中国某管道化系统石灰乳后加时矿浆预热过程中不同温度段结疤的主要矿物成分。

从表 2 可以看出,在较低的预热温度段,约 194°C 时含钛矿物结疤主要为羟基钛酸钙。随着预热温度的升高,羟基钛酸钙的含量迅速减少,开始出现钛酸钠和钛酸钙相。在较高的预热温度下,结疤中的钛酸钠含量会明显超过结疤中的钛酸钙和羟基钛酸钙含量之和,而成为结疤中主要的含钛矿物成分。

表 2 某管道化系统不同预热温度段结疤的主要成分

Table 2 Mineral composition of scale formed at different temperatures in tubular preheating and digestion system in China %

Preheating temperature/ $^\circ\text{C}$	Hem	NAS	MAS	CTH	ST	CT
194	3.7	39.2	7.9	40.0	0	S
205	4.7	17.9	6.2	48.8	11.8	S
214	4.6	11.0	5.3	45.8	20.2	S
253	4.5	42.0	4.9	T	19.6	17.0
272	3.7	37.0	4.2	T	38.0	6.3

Note: Hem—hematite; NAS—sodium aluminosilicate hydrate; MAS—magnesium aluminosilicate hydrate; CTH—hydroxy calcium titanate; ST—sodium titanate; CT—calcium titanate; T—trace amount; S—small amount

因此,在中国的一水硬铝石型铝土矿浆的预热过程中,石灰后加根本起不到防止钛酸钙结疤生成的目的,并且由于有较大量的钛酸钠结疤生成,反而在一定程度上使得含钛矿物结疤速度加快。

2.3 石灰添加方式对含镁矿物结疤过程的影响

铝土矿浆预热过程中含镁矿物结疤的主要成分为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和水合铝硅酸镁($\text{Mg}_{6-x}\text{Al}_x$)($\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x$) $\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 。矿浆中含镁矿物的主要来源是添加剂石灰中的 MgO 以及铝土矿本身所含有的 MgO 。石灰中 MgO 的含量一般为 $1\% \sim 5\%$,而铝土矿中的 MgO 含量一般为 0.1% 左右。

原料中的 MgO 进入矿浆之后首先发生水化反应,生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 发生溶解反应:



在矿浆的预热过程中,随着预热温度的升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度迅速变小,重新析出进入固相。若析出反应在间接加热表面发生,则形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤。

根据文献[7]中不同温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在纯水中的溶解度,可计算不同温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数 K_{sp} ,由此可计算出不同温度下不同母液浓度条件下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度。不同温度下 $N_k = 220 \text{ g/L}$, $\alpha_k = 3.0$ 的拜尔法母液中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度如图 2 所示(计算过程中未考虑活度系数的变化)。

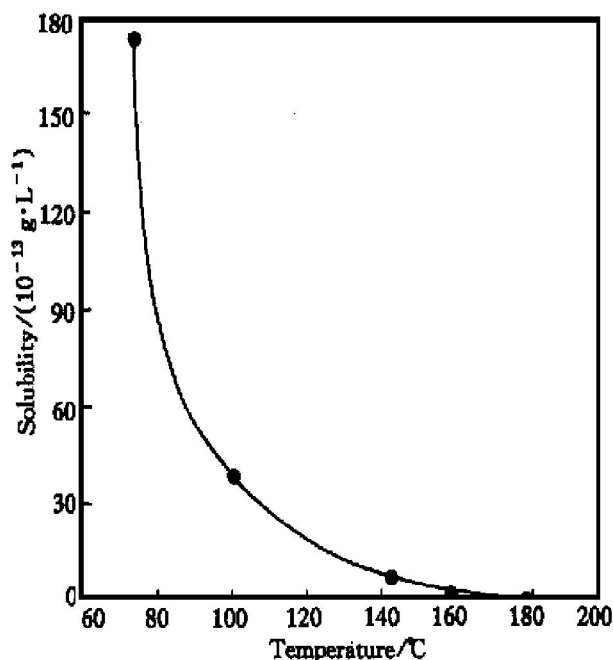


图 2 不同温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在拜尔法母液中的溶解度

Fig. 2 Solubility of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in spent liquor of Bayer process at different temperatures

由图 2 可以看出,随着预热温度的升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在拜尔法母液中的溶解度迅速下降,在 178°C 时溶解度趋于 0。

由图 2 还可以看出,在 75°C 时 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度仅为 $1.71 \times 10^{-11} \text{ g/L}$,因此,拜尔法矿浆中仅铝土矿本身含有的 MgO 水化反应之后就足以超过 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在较低温度下的溶解度,即使石灰中不含有 MgO ,或者石灰后加同样会造成矿浆预热过程中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤的生成。

实际上,根据结晶学的普遍规律,当石灰前加时,因石灰中含有一定量的 MgO ,加之矿石本身含有的 MgO ,矿浆固相中就存在较多的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,

在矿浆的预热升温过程中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为晶种反而有利于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在矿浆中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固相的表面析出, 从而可减缓 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在加热面析出进而形成结疤的过程。所以, 石灰前加, 不论是石灰和矿石一起入磨进入流程, 或者是把石灰先化制成石灰乳后进入矿浆储槽, 和石灰后加相比, 都不会使间接加热面 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤速度加快, 反而可在一定程度上减缓 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤的生成。当石灰前加时, 石灰中的 MgO 含量越高, 越有利于减缓矿浆预热过程中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤的速度。

水合铝硅酸镁结疤的生成机理有待作进一步的研究。

2.4 石灰前加的优点

石灰前加能减缓含硅、含钛矿物的结疤速度, 还表现在石灰前加时预脱硅过程中由于 CaO 的存在, 使大部分的脱硅产物为水化石榴石, 在一定程度上有利于脱硅效率的提高; 同时, 使矿石中的胶态氧化钛以及结晶细小的锐钛矿也参加反应, 脱钛率一般可达 10% ~ 20%。所以石灰前加有利于减缓矿浆预热过程中含硅、含钛矿物的结疤速度^[3, 8]。此外, 和石灰后加相比, 石灰前加简化了工艺流程便于矿浆的准确调配。

2.5 石灰添加方式对中国一水硬铝石矿浆预热过程中结疤的影响

一水硬铝石型铝土矿浆在预热升温过程中生成的结疤的主要矿物成分为含硅矿物、含钛矿物及含镁矿物。

根据上述分析, 相对于石灰后加, 石灰前加可使矿浆预热过程中含硅矿物、含钛矿物以及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结疤速度降低。所以, 石灰前加可减缓中国一水硬铝石型铝土矿浆预热升温过程中的整体结疤速度, 和非一水硬铝石型铝土矿浆预热过程中的结疤规律及文献[1~3]的观点截然不同。这一规律已得到了工业实践的证实。

在中国的某管道化溶出装置中, 为了减缓矿浆预热过程的结疤速度, 提高系统的运转周期, 曾一度采用石灰后加的石灰添加方式, 某预热温度段的结疤速度高达 1 mm/d 左右, 矿浆预热系统运转周期为 10~15 d。采纳石灰前加的建议后, 矿浆预热过程中的结疤速度降为约 0.1 mm/d, 矿浆预热系统的运转周期随之明显延长。

3 结论

1) 一水硬铝石型铝土矿浆在预热升温过程中, 生成的结疤的主要矿物成分为含硅矿物、含钛矿物

及含镁矿物。

2) 含硅矿物结疤的产生是由于铝土矿浆在预热过程中的脱硅反应造成的。和石灰后加相比, 石灰前加可使矿浆预热过程中大部分的脱硅产物为水化石榴石, 并使矿浆液相中的 SiO_2 浓度降低。因此, 当石灰前加时, 矿浆预热过程中含硅矿物的结疤速度相对较低。

3) 由于中国的一水硬铝石型铝土矿中已含有一定量的 CaO , 石灰后加根本不可能避免矿浆预热过程中钙钛矿(CaTiO_3)或羟基钙钛矿($\text{CaO} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)结疤的生成, 同时石灰后加还会造成矿浆预热过程中钛酸钠结疤的生成。温度越高, 钛酸钠结疤的生成速度越快。与石灰前加相比, 采用石灰后加的石灰添加方式不能减缓一水硬铝石型铝土矿浆预热过程中含钛矿物的结疤速度。

4) 含镁矿物结疤主要为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 其次为水合铝硅酸镁。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 结疤的原因是矿浆中含有的 MgO 水化后足以超过较低温度下 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度并且随着矿浆预热温度的升高, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解度迅速变小所至。石灰前加时由于矿浆中有更多的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 存在, 有利于预热过程中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在矿浆中的固相表面析出, 因此和石灰后加相比, 可减缓 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的结疤速度。

5) 采用石灰前加的石灰添加方式, 可减缓中国一水硬铝石型铝土矿浆在预热升温过程中的整体结疤速度。这一规律得到了工业实践的证实。

[REFERENCES]

- [1] BI Shíwen(毕诗文), YANG Yíhong(杨毅宏), LI Dírufeng(李殿锋), et al. Bayer Digestion of Bauxite(铝土矿的拜耳法溶出) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996. 275.
- [2] HOU Yongxing(侯用兴), LI Wangxing(李旺兴), LU Zǐjian(吕子剑). 管道化溶出一水硬铝石型铝土矿工业实践 [J]. Light Metals(轻金属), 2000(3): 23-26.
- [3] CHEN Wenkun(陈万坤), PENG Guancai(彭关才). Intensive Digestion Technology for Diasporic Bauxite(一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 154-155, 178, 219-220, 223.
- [4] LIU Guíhua(刘桂华), LI Xiaobin(李小斌), PENG Zhíhong(彭志宏), et al. 氧化钙或氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应特性 [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals(中国有色金属学报), 2000, 10(2): 266-269.

- [5] WANG Qing-wei, TIAN Geng-you, YANG Zhong-yu. Aspect of deep desilication with lime agent [J]. Light Metals, 1997, 29–33. Handbook of Inorganic Thermochemistry Data(无机物热力学数据手册) [M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993. 97.
- [6] нерославская Л. Л. 程鹏远, 候桂林, 译. 氧化铝厂设备结垢的防治 [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982. 77. [8] YANG Zhong-yu(杨重愚). Technology of Alumina Production(氧化铝生产工艺学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 95.
- [7] LIANG Ying-jiao(梁英教), CHE Yin-chang(车荫昌).

Influence of lime adding method on scaling process in Bayer preheating process of diasporic bauxite slurry

YIN Zhong-lin, GU Song-qing

(Alumina Research Department, Zhengzhou Light Metal Research Institute, Zhengzhou 450041, P. R. China)

[Abstract] The scaling mechanism of Sr-containing, Ti-containing and Mg-containing minerals in Bayer preheating process of diasporic bauxite slurry was proposed. The effect of lime adding method on the scaling process was deeply studied. If lime was added to slurry before preheated, the scale formations of Sr-containing minerals and $Mg(OH)_2$ were decreased and restrained because of the production of hydrogarnet and a large amount of $Mg(OH)_2$ in solid phase in slurry. If lime was added to preheated slurry, the scale formation of $CaTiO_3$ can not be avoided and the sodium titanate scale was produced. In addition, adding lime to slurry before preheated was beneficial to increasing the desilication and detitanation efficiency in predesilication process. Therefore, grinding lime with bauxite or adding lime to slurry in predesilication process can slow down the general scaling rate in preheating process of slurry.

[Key words] diasporic bauxite; Bayer process; preheating process; scaling process; lime; adding method

(编辑 龙怀中)