

轻金属

拜耳法分解槽结疤洗涤苛化工艺研究及应用

王明理

(杭州科创有色金属研究有限公司, 浙江 临安 311300)

[摘 要] 国内拜耳法氧化铝厂分解工序大都采用大型平底机械搅拌分解槽,此分解槽的槽壁极易结疤,并且生长快,传统清理方法会造成结疤中的有机物重新进入系统,不能减少对生产的危害。通过分析,发现分解槽结疤中主要成分为 $\text{Al}(\text{OH})_3$,其次为碳酸钠、草酸钠和其他成分的有机碳(TOC),因此确定了采用洗涤苛化法去除结疤中有机物的方案。实验室和工业化试验结果表明:加入过量的石灰乳、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 ,TOC 的去除率依次为 97.32%、93.99%、73.45%,洗涤后分解槽结疤中的全碳含量为 0.013%。工业应用十个月后,系统中的有机碳和草酸盐含量显著降低。

[关键词] 拜耳法;氧化铝;分解槽结疤;结疤成分;草酸钠;有机物;洗涤苛化工艺;去除率

[中图分类号] TF821;TF803.2⁺² [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2021)02-0054-05

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.010

国内拜耳法氧化铝厂分解工序大都采用大型平底机械搅拌分解槽,具有容积大、综合能耗低、效率高等优点。但由于设备体积大、槽壁温度低、精液中草酸盐等有机物含量高等原因,分解槽的槽壁非常容易结疤,并且结疤生长速度快。研究表明:精液中的草酸盐等有机物对分解槽结疤的形成有很大的影响。在碱性体系中,草酸钠的溶解度并不高,草酸钠达到饱和浓度后,就会在精液循环过程中温度较低的地方结晶析出^[1]。由于槽壁散热降温,精液中的铝酸钠很容易发生水解,此时精液中过饱和草酸钠以极细的针状结晶析出,氢氧化铝二次成核会发生在草酸钠晶体上,形成了细颗粒氢氧化铝。这就使得草酸钠和氢氧化铝共同析出,加速了种分槽内氢氧化铝结疤的生成速度,清理和维护工作量增加^[2-4]。目前清理分解槽结疤的主要方法有化学清洗法和人工清理法。化学清洗法即用高浓度热碱液溶解结疤,该方法适用于有机物含量低且量少的结

疤。人工清理即人工进入分解槽中借助风镐等工具清理结疤,清理出的结疤附液低,通常的处理办法是和母液一起送至磨机研磨成料浆,然后送至分解槽或大平盘(产品氢氧化铝洗涤设备),不论哪种方法都会造成结疤有机物重新进入系统中。因此有必要对分解槽结疤处理方法进行研究,具体分析分解槽结疤的成分,在实验室探索洗涤苛化的条件,设计洗涤苛化工艺流程,并在生产上应用,进行评估效果。

1 成分分析

分解槽结疤主要分为槽壁结疤和槽底结疤。槽底结疤形成的主要原因是氢氧化铝沉淀,夹杂的草酸盐等有机物较少,一般呈黄白色。槽壁结疤由于草酸钠等有机物与氢氧化铝共同析出,呈现黑褐色和红棕色^[3]。取分解槽结疤时,结疤中有机物含量不同导致颜色差异,颜色越深有机物含量越高,故在同一分解槽中依照颜色深浅取三种结疤进行成分分析,按颜色由深至浅依次编号为 1[#]、2[#]、3[#]。

分解槽结疤成分分析方法:取干分解槽结疤 50 g,加入 90 ℃ 的去离子水 300 mL 左右,放入磁子,在磁力搅拌器上搅拌 15 min。然后用抽滤瓶过

[作者简介] 王明理(1989—),男,河南南阳人,硕士,工程师,主要研究方向为氧化铝生产工艺。

[收稿日期] 2020-09-20 [修订日期] 2020-11-09

[录用日期] 2020-11-10 [出版日期] 2021-04-28

滤,并用 90 ℃ 的去离子水冲洗滤饼,滤液全部回收后,定容至 1 000 mL 的容量瓶中。分别分析滤

液和滤饼的成分,综合得到分解槽结疤成分,如表 1 所示。

表 1 分解槽结疤成分分析 %

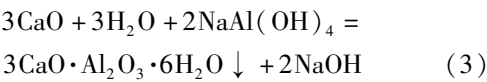
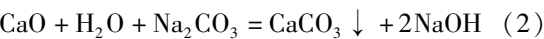
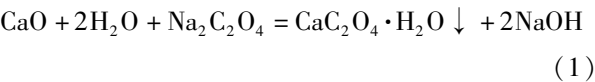
编号	Al(OH) ₃	Na ₂ CO ₃	Na ₂ C ₂ O ₄	NaOH	NaAl(OH) ₄	TOC
1 [#]	81.89	7.96	4.45	2.54	0.97	2.06
2 [#]	94.32	2.25	0.89	2.10	0.87	0.54
3 [#]	94.93	1.75	0.46	1.44	0.84	0.38

由表 1 可知,有机物含量高的分解槽结疤中,主要成分为氢氧化铝,占总重的 82%;其次为碳酸钠,占 7.96%;草酸钠占 4.45%,TOC 含量也较高,为 2.06%。有机碳含量较低的分解槽结疤中氢氧化铝含量占 94%,碳酸钠的含量在 2% 左右,草酸钠含量在 0.5% ~0.9% 之间,TOC 含量在 0.3% ~0.6% 之间。这表明草酸盐等有机物及碳酸盐在分解槽结疤中已经富集,采取措施除掉其中的有机碳和无机碳,处理之后的结疤重新返回流程对生产的危害就会减少。

2 苛化试验

2.1 反应原理

通过对分解槽结疤的成分分析可知,分解槽结疤中富集有较多的草酸盐等有机物及碳酸盐。将分解槽结疤研磨,然后用热水洗涤,草酸钠、碳酸钠、铝酸钠等溶于热水中,氢氧化铝以固体的形式存在,过滤后在滤液中加入石灰,主要有以下三个反应发生^[5]。



通过反应(1)和(2)草酸钠和碳酸钠与石灰反应生成草酸钙和碳酸钙沉淀,经过沉淀或过滤后排出系统,同时生成氢氧化钠重新返回流程。加入石灰同时会有副反应发生,石灰和铝酸钠溶液反应生成铝酸三钙沉淀,此反应会引起铝损失,由于是采用人工清理结疤的方式,结疤中的铝酸钠附液较少,引起的铝损失也较少,可以忽略不计。

2.2 试验条件

有研究表明,石灰苛化法除草酸盐,最佳的工艺

条件是温度 60 ℃ ,时间 1 h,苛碱浓度 16 g/L^[5]。试验条件如表 2 所示。

表 2 试验条件

温度/℃	时间/h	溶液/mL	钙比
60	1	200	1.5

注:钙比是指物质的量的比值,是三种钙比之和(CaO/Na₂CO₃, CaO/Na₂C₂O₄, CaO/Al₂O₃)。

2.3 试验步骤

试验步骤:取 200 mL 的分解槽结疤洗液倒入 500 mL 的锥形瓶中,加入一定量的石灰,放入一定数量的玻璃珠(搅拌),然后将锥形瓶放入恒温 60 ℃ 的水域振荡器中,保温 1 h。取出后过滤,分析液相成分。

2.4 分析结果

滤液苛化前、后分析结果如表 3 所示,碳碱和草酸根等成分的去除率如表 4 所示。

表 3 苛化前、后滤液成分分析 g/L

项目	编号	N _K	N _T	AO	N _C	C ₂ O ₄ ²⁻	TOC
苛化前	1 [#]	0.95	3.20	0.20	3.85	2.15	0.99
	2 [#]	0.88	1.59	0.21	1.21	0.24	0.14
	3 [#]	0.63	1.20	0.18	0.98	0.13	0.11
苛化后	1 [#]	3.85	4.34	0.14	0.84	0.36	0.41
	2 [#]	1.55	1.68	0.11	0.21	0.04	0.06
	3 [#]	1.18	1.33	0.10	0.26	0.03	0.04

注:N_K 表示 NaOH 浓度(以 Na₂O 计);N_T 表示 NaOH 与 Na₂CO₃ 浓度之和(以 Na₂O 计);AO 表示氧化铝浓度;N_C 表示 Na₂CO₃ 浓度(以 Na₂O 计)。

由表 3 和表 4 可知,分解槽结疤洗涤后的滤液中加入石灰,滤液中的碳酸钠减少 80% 左右,草酸根减少 83% 左右,有机碳减少 58%,很好地除去了滤液中碳酸钠、草酸根和有机碳。溶液和石灰反应

表 4 碳碱和草酸根等成分的去除率 %

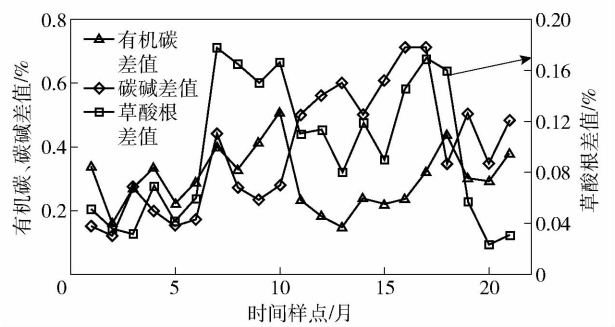
编号	N _C	C ₂ O ₄ ²⁻	TOC	N _K	AO
1 [#]	78.22	83.44	58.35	-305.26	30.00
2 [#]	82.39	84.38	56.40	-76.14	47.62
3 [#]	73.91	76.92	59.81	-87.30	44.44

注:因苛化过程生成 NaOH,苛碱浓度增加,故 N_K 去除率为负值。

后,氢氧化钠被释放出来,进入液相中,使溶液的苛碱升高了 80% 以上。但同时加入石灰也会使结疤洗涤液中的氢氧化铝损失 40% 左右。

3 工业应用

精液和晶种混合后,在分解槽中进行降温分解,最终得到的固相产品有三种,分别是产品氢氧化铝、晶种和分解槽结疤^[6]。精液在析出氢氧化铝的同时,部分有机酸钠(主要为草酸钠)和碳酸钠也会随着氢氧化铝一起析出。分析 2019 和 2020 年的数据,计算精液和分解母液中的 TOC、C₂O₄²⁻ 及 Na₂CO₃ 含量的差值。因为各物质浓度不同,因此取 TOC、C₂O₄²⁻ 及 N_C 浓度与氧化钠比值的百分含量来比较,结果如图 1 所示。



有机物差值 = $\text{TOC}/\text{N}_K \times 100\%$ (精液) - $\text{TOC}/\text{N}_K \times 100\%$ (分解母液); 草酸根差值 = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{N}_K \times 100\%$ (精液) - $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{N}_K \times 100\%$ (分解母液); 碳碱差值 = $\text{N}_C/\text{N}_K \times 100\%$ (精液) - $\text{N}_C/\text{N}_K \times 100\%$ (分解母液)

图 1 精液和分解母液中 TOC、C₂O₄²⁻ 及 N_C 的差值

由图 1 可知,精液中的 TOC、C₂O₄²⁻ 及 N_C 含量均比分解母液高,由精液到分解母液的过程中,析出了大量的氢氧化铝,同时也析出了部分有机碳、草酸钠和碳酸钠。产品氢氧化铝上的有机物、草酸钠和碳酸钠大部分被冲洗后进入了分解母液中。从精液到

分解母液,TOC、C₂O₄²⁻ 及 N_C 的减少量实际上集中在分解槽结疤和晶种上。

为了从系统中排出更多的有机物,有的厂采用了晶种洗涤的办法,将晶种上的有机物用一定量的热水洗掉,洗涤后的晶种进入分解槽,洗液进行苛化处理,但这种办法工程投资比较大。平盘氢氧化铝产生的分解母液氧化铝浓度较高,若进行苛化处理,氧化铝损失较大。锦鑫化工的分解槽结疤采用的是人工清理,结疤附液较低,因此可以考虑处理分解槽结疤来增加排出系统有机物的量。

3.1 分解槽结疤洗涤苛化流程

人工清理出来的分解槽结疤加热水混合后,通过球磨机磨碎,磨碎后的料浆流入储槽中,然后由泵打进分料箱,分料箱自流进平盘过滤机(型号 ZL25),液固分离后再用热水洗涤一次。平盘滤液送入苛化槽,加入一定量的石灰乳苛化,苛化后的料浆送至盐沉降槽,液固分离后,底流直接打入四洗底流管,随赤泥外排,溢流送至沉降二洗槽。滤饼送入滤饼槽,加入母液混合后送至 65 m² 平盘分料箱,进入生产系统。流程简图如图 2。

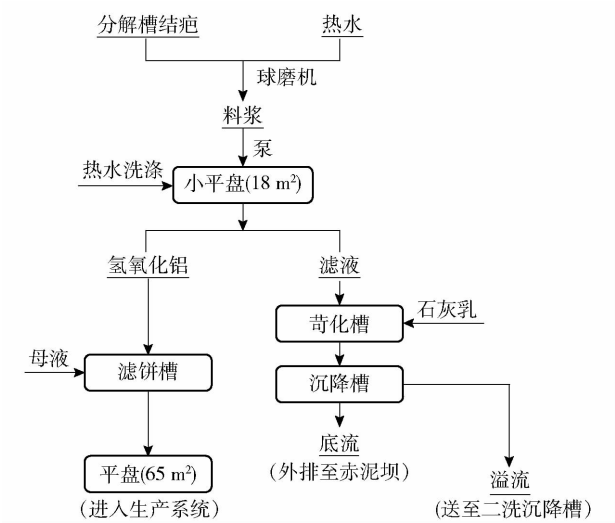


图 2 分解槽结疤苛化流程图

3.2 应用效果

分解槽结疤苛化流程投用后,在生产现场取样进行分析,对分解槽结疤苛化后效果进行评估。苛化条件为:温度 60 ℃,保温时间 1 h,石灰过量。

分别对苛化前小平盘进料滤液、洗涤后的小平盘滤液、苛化后的料浆滤液的液相进行分析,分析结果如表 5 所示。计算出的苛化效果如表 6 所示。小平盘滤饼分析结果如表 7 所示。

表 5 分解槽结疤苛化液相结果

分析样	$N_K /$ $g \cdot L^{-1}$	$N_T /$ $g \cdot L^{-1}$	$AO /$ $g \cdot L^{-1}$	$N_C / \%$	RP	$TOC /$ $g \cdot L^{-1}$	$C_2O_4^{2-} /$ $g \cdot L^{-1}$	$(C_2O_4^{2-} / N_K) /$ $\%$	$(TOC / N_K) /$ $\%$
小平盘进料滤液	18.00	19.56	7.43	7.98	0.41	1.64	2.81	15.61	9.11
小平盘滤液	8.20	9.06	3.91	9.49	0.48	1.00	1.66	20.24	12.20
苛化后料浆滤液	10.50	10.56	0.13	0.57	0.01	0.34	0.06	0.54	3.24

注:RP = AO/N_K

表 6 分解槽结疤苛化效果

成分	N_C	$C_2O_4^{2-}$	TOC	AO	N_K
含量	93.99	97.32	73.45	96.68	21.90

表 7 分解槽结疤洗后成分

成分	C	Na_2O	附碱
含量	0.01	0.17	0.026

由表 5~7 可知,分解槽结疤经过研磨和洗涤后,滤液中的 N_C 含量为 9.49%, $C_2O_4^{2-}/N_K$ 为 20.24%, TOC/ N_K 为 12.20%, 含量均较高。而洗涤后的氢氧化铝中的碳含量为 0.01%, 含量较低。说明分解槽结疤经过研磨和洗涤后,结疤中的碳酸钠、草酸钠和有机碳大部分都进入了液相中,得到的氢氧化铝较干净。

滤液进入苛化槽后,与石灰乳反应,93.99% 的碳酸钠、97.32% 的草酸钠、73.45% 的有机碳被苛化掉,苛化效果较好,达到了预期要求。

但是由于分解槽结疤也带有一定的附液,附液中也含有一定量的氧化铝,加入石灰乳苛化碳酸盐和草酸盐的同时,石灰乳也会和滤液中的偏铝酸钠反应生成铝酸钙,造成氧化铝的损失。苛化前滤液中的氧化铝浓度为 3.91 g/L,苛化后溶液中氧化铝浓度降为 0.13 g/L,氧化铝几乎损失殆尽。

3.3 有机碳排除量统计及效益分析

统计广西某厂的分解槽结疤,高有机碳的分解槽结疤量约为 2 651.8 t/月,低有机碳分解槽结疤量约为 864.88 t/月。高有机碳的分解槽结疤的 TOC 含量为 2.06%,低有机碳分解槽结疤的 TOC 含量为 0.54%。有机碳的苛化率均为 73.44%,草酸根的苛化率为 97.32%,碳酸钠的苛化率为 93.99%。分解槽结疤洗涤苛化系统每月处理有机碳的量 43.55 t。

统计广西某厂精液、循环母液和分解母液中草酸根含量,以及精液、溶出矿浆液相和分解母液中

TOC 含量,为避免因浓度引起的测量偏差,均以苛碱浓度为内标,统计 2019 和 2020 年 21 个月的数据,如图 3 和图 4 所示。这期间共分为三个阶段,1~5 月分解槽结疤低价外卖,5~12 月分解槽结疤研磨后重新进入生产系统,12~22 月开始使用分解槽结疤洗涤苛化工艺。

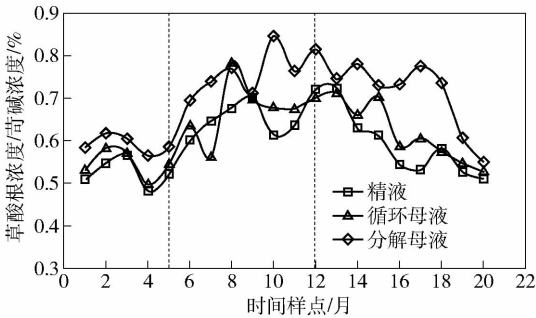


图 3 系统液相草酸盐统计

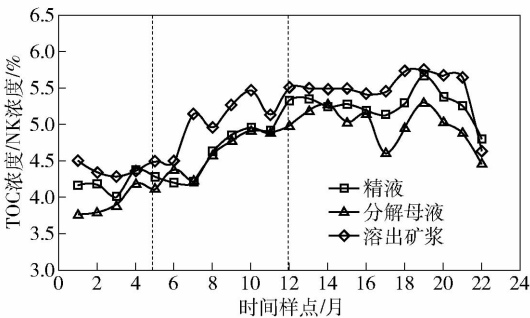


图 4 系统液 TOC 统计

由图 3 和图 4 可知,1~5 月,系统液相中的 TOC 和草酸盐含量基本维持不变,主要是分解槽结疤部分外卖,使得系统中的 TOC 和草酸盐进出基本达到平衡。

5~12 月,系统液相中的 TOC 和草酸盐急剧升高,主要是因为分解槽结疤研磨破碎后又重新进入到生产系统中,排出系统的 TOC 和草酸根含量少于进入系统的量,进出不平衡,TOC 和草酸根在系统中累积速度较快。

12~22月,系统液相中的TOC和草酸盐含量呈下降趋势,主要是因为分解槽结疤洗涤苛化系统正常运行后,分解槽清理出的结疤全部经过洗涤苛化,排出系统的TOC和草酸根含量大于进入系统的TOC和草酸根含量,系统液相中的TOC和草酸盐减少。

综上所述,分解槽结疤洗涤苛化工艺可有效排除系统中的草酸根和TOC,使排出系统的草酸根和TOC含量大于进入系统的草酸根和TOC含量,系统液相中的TOC和草酸根呈下降趋势。

4 结论

1) 分解槽结疤中的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 含量为0.46%~4.45%, Na_2CO_3 含量为1.75%~7.96%,TOC含量为0.38%~2.06%。

2) 实验室实验和工业实践结果表明,加入过量的石灰乳, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 、TOC的去除率依次为97.32%、93.99%、73.45%,洗涤后分解槽结疤中的全碳含量为0.013%。在苛化洗液中有机的同时,会损失掉结疤附液中的氧化铝,但因为是人

工清理,结疤附液量少,因此总体氧化铝损失量可忽略。

3) 分解槽结疤洗涤苛化工艺可有效排除系统中的草酸根和TOC,使排出系统的草酸根和TOC含量大于进入系统的草酸根和TOC含量,系统液相中的TOC和草酸根呈下降趋势。

[参考文献]

- [1] 张玉通. 铝酸钠溶液蒸发过程中草酸钠的结晶析出行为[D]. 中南大学,2013.
- [2] 范尚,陈文汨,梁高杰. 铝酸钠溶液种分过程中草酸钠结晶析出的行为[J]. 北京科技大学学报,2018(1):51-58.
- [3] 周定方,赵瑜,徐良振. 拜耳法分解槽内结疤分析及防治[J]. 山东冶金,2015(4):10-12.
- [4] 皮溅清,赵瑜,刘桂华. 一种铝酸钠溶液石灰苛化除草酸钠的方法. CN 103342377 A[P]. 2013.
- [5] 方辉,宋玉来. 石灰苛化法脱除草酸钠的研究[J]. 有色金属冶金(冶炼部分),2017(1):12-13.
- [6] POWER G, LOH J S C, VERNON C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process[J]. Hydrometallurgy, 2012, 127-128(18): 125-149.

Research and practice of washing causticizing process for the scab in Bayer process decomposition tank

WANG Ming-li

Abstract: Domestic plants producing alumina by Bayer process, the decomposition process mostly adopts large flat bottom mechanical stirring decomposition tank. The wall of the decomposition tank is easy to scab, and the scab grows fast. The traditional cleaning method will cause the organic matter in the scar to re-enter the system, which can not reduce the harm to the production. The results show that the main component of the scab is $\text{Al}(\text{OH})_3$, followed by sodium carbonate, sodium oxalate and other organic carbon (TOC), therefore, the method of washing causticization was determined to remove the organic matter in the scab. The results of laboratory test and industrial test showed that the removal rates of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Na_2CO_3 and TOC were 97.32%, 93.99% and 73.45% respectively when excessive lime milk was added, and the total carbon content in the scab of decomposition tank after washing was 0.013%. After ten months of industrial application, the contents of organic carbon and oxalate in the system decreased significantly.

Key words: bayer process; alumina; decomposition groove scab; scab component; sodium oxalate; organic matter; washing causticizing process; removal rate