

烧结法熟料高浓度溶出过程二次反应的抑制

陈 滨, 张淑英

(湖南工业大学 冶金工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 基于对熟料溶出过程二次反应机理研究的总结分析, 综述了添加剂抑制熟料溶出二次反应发生的研究现状及其存在的问题, 对熟料高浓度溶出过程中添加剂抑制二次反应的发生进行了实验研究。结果表明: 使用添加剂抑制熟料高浓度溶出过程二次反应的方法是可行的。

关键词: 烧结法; 熟料溶出; 二次反应; 添加剂

中图分类号: TF803.2⁺1; TF821

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2011)03-0008-05

Inhibition of Secondary Reaction during Clink-Leaching with High Alumina Concentration by Adding Additives

Chen Bin, Zhang Shuying

(College of Metallurgical Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The research of secondary reaction mechanism is summarized and analyzed based on it, the present state and existed problems about inhibition of secondary reaction by adding additives are presented, the experiment with additives to inhibit secondary reaction during clinker-leaching is studied, and the result indicates that this method is feasible.

Keywords: sintering process; clinker-leaching; secondary reaction; additives

0 引言

我国是铝土矿资源较丰富的国家之一^[1], 但 80% 属于铝硅比小于 8 的难处理中低品位一水硬铝石型矿, 大多数不适用拜耳法生产氧化铝^[2], 烧结法仍是处理高铝高硅一水硬铝石型铝土矿最有效的方法。在烧结法的熟料烧结过程中, 铝转化成易溶于水的铝酸钠, 硅则转化成不溶于水的原硅酸钙, 从而在熟料溶出过程中实现铝硅分离。但实际生产中, 熟料中的原硅酸钙 (β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 在溶出、分离过程中会与铝酸钠溶液相互反应, 生成含氧化铝和碱的不溶物 (如钠硅渣, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 进入赤泥, 造成氧化铝和碱的损失, 此即二次反应损

失^[3-7]。当作业条件控制不当时, 二次反应严重, 造成大量氧化铝和碱的损失^[8]。

针对二次反应造成氧化铝和碱损失的问题, 我国氧化铝生产领域的技术人员进行了大量研究, 获得了许多降低二次反应的措施, 如低苛性比溶出、适量的碳酸钠浓度、适宜的溶出温度、快速分离赤泥、二段湿磨溶出等, 并取得了一定的效果, 但二次反应损失仍然很大^[3,7-8]。随着铝土矿资源的日益短缺, 如何抑制熟料溶出过程中二次反应的发生以减少氧化铝和碱的损失, 又一次引起了人们的重视。近年来, 使用添加剂抑制熟料溶出过程中二次反应发生的方法越来越受到研究者的重视^[9]。因此, 基于对熟料溶出过程中二次反应机理和使用添加剂抑制

收稿日期: 2010-03-15

基金项目: 湖南省教育厅科研基金资助项目 (09C342)

作者简介: 陈 滨 (1976-), 男, 江西高安人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要研究方向为有色冶金工艺与理论,

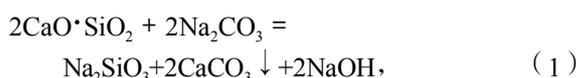
E-mail: csuchenbin@sohu.com

二次反应发生的已有研究结果进行综合分析,探索使用添加剂抑制熟料高浓度溶出过程中二次反应发生的可行性是非常有意义的。

1 熟料溶出过程二次反应机理

由于铝酸钠溶液的成份较为复杂,既有 NaOH,也有 Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄,它们都可以与熟料中的原硅酸钙发生反应,因此,对于原硅酸钙的分解主要是哪种物质的作用还存在不同认识。目前,关于发生二次反应机理的解释,归纳而言主要存在以下几种观点^[3,7,10]。

1) 溶出过程中原硅酸钙的分解,主要是 Na₂CO₃ 作用的结果。主要依据是在反应(1)和(2)中,由于 Ca(OH)₂ 溶解度大于 CaCO₃,认为反应(2)从右向左进行的逆反应比用苏打溶液时强烈,而反应(1)从左向右的趋势比用氢氧化钠溶液时强烈。



2) 溶出过程中原硅酸钙的分解,主要是 NaOH 作用的结果。提出该观点的主要依据有以下几点。

a. Ca(OH)₂ 的溶解度虽大于 CaCO₃,但随溶液中 NaOH 浓度的提高而剧烈降低,由此反应式(2)的化学平衡向右移动趋势增强,在生产实践中,此时表现在溶液 SiO₂ 的平衡浓度随溶液浓度的提高而有所提高。

b. 熟料在溶出过程中,Na₂CO₃ 会与 Ca(OH)₂ 发生形如式(3)的苛化反应,

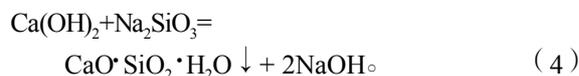


苛化反应的结果,提高了溶液中 NaOH 的浓度,从而增强了 NaOH 对原硅酸钙的分解。

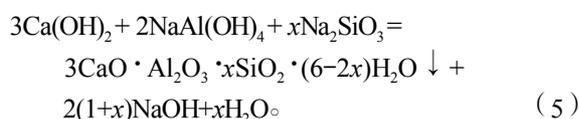
c. 我国氧化铝生产和熟料溶出工艺中采用的技术条件,溶出液中 Na₂CO₃ 的质量浓度一般应控制在 30 g/L 以下(只能满足苛化的需要),远较 NaOH 质量浓度(一般控制在 90 g/L 左右)低,而且采用的溶出温度也不高,故在一定程度上 Na₂CO₃ 对原硅酸钙分解作用有所限制。

d. 用碳酸钠溶液处理原硅酸钙,溶液中的 SiO₂ 质量浓度可达 8~10 g/L,但处理 1 次,只有一部分原硅酸钙参与反应。在 90~95 °C 下用 10% 的 Na₂CO₃ 溶液按液固比为 100 处理原硅酸钙,要更换 10 批溶液才能使其全部分解。这是由于反应(1)进行到一定程度后便达到平衡的缘故。因此 Na₂CO₃ 并不是引起原硅酸钙大量分解的原因。

e. 通常认为 NaOH 溶液与原硅酸钙的反应能力不如 Na₂CO₃ 溶液,其原因是反应生成的雪硅钙石(化学式为 CaO·SiO₂·H₂O)在原硅酸钙表面形成一层牢固的薄膜,阻碍其进一步分解。这种观点认为,当 ρ(Na₂O)<250 g/L 时,先发生如式(2)反应,然后按反应式(4)反应,生成雪硅钙石,即



而实际上,在熟料溶出过程中,铝酸钠的溶解和铁酸钠水解都比较快,溶出开始后不久,溶出液的分子比和氧化铝浓度便达到了预定的数值。这时原硅酸钙与 NaOH 反应生成的 Na₂SiO₃ 和 Ca(OH)₂,便与溶液中大量存在的 Al(OH)₄⁻ 发生式(5)所示反应,即



因生成的水化石榴(3CaO·Al₂O₃·xSiO₂·(6-2x)H₂O)稳定性强,反应速度快,故原硅酸钙表面便不致生成 CaO·SiO₂·H₂O 薄膜,它与 NaOH 的反应就不再受到阻碍,造成大量碱和氧化铝的损失。

3) 近年来,又有研究者认为,溶出过程中原硅酸钙的分解,主要是 NaAl(OH)₄ 作用的结果。

刘桂华等人通过对合成水合硅酸钙与 Na₂CO₃ 和 NaOH 反应行为的实验研究结果表明,水合硅酸钙分别与质量浓度为 100 g/L 的纯 NaOH 溶液和 100 g/L 的纯 Na₂CO₃ 溶液反应,溶出液中 SiO₂ 的质量浓度远小于烧结法生产氧化铝时熟料溶出液中 SiO₂ 的质量浓度^[11]。由此说明,水合硅酸钙与 Na₂CO₃ 和 NaOH 的反应程度是有限的,NaAl(OH)₄ 对原硅酸钙的分解作用值得重视。

文献[7,12]从热力学和动力学等角度进行分析后的结论是:熟料溶出过程中,导致 SiO₂ 进入铝酸钠溶液,并由此带来 Al₂O₃ 的损失,主要是熟料中原硅酸钙与 NaAl(OH)₄ 相互作用的结果,而 NaOH 和 Na₂CO₃ 的贡献则相对较小。

综上所述,虽然关于二次反应机理尚无一致的说法,但可以肯定的是:熟料溶出过程中二次反应的根源在于熟料中原硅酸钙的分解。因此找到某些合适的表面活性剂作为添加剂,在熟料溶出过程中加入,借助其强烈的表面吸附作用,使固相表面形成疏水性表面,降低铝酸钠溶液的表面张力,进而延缓或阻止固相中的原硅酸钙与铝酸钠溶液中的 NaOH,Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄ 接触,就可收到抑制原硅酸钙分解的效果。

2 添加剂抑制二次反应的研究现状

鉴于表面活性剂的特性,不少研究者尝试在熟料溶出过程中添加表面活性剂,以减少原硅酸钙与铝酸钠溶液中的 Na_2CO_3 , NaOH 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 接触,达到抑制二次反应发生的目的,并取得了一定的进展。目前,不断有相关研究报道。

李太昌分别将代号为YJZ, YJG, YJH, YJP的4种表面活性剂,按1%干赤泥质量的添加量加入熟料溶出体系进行试验。其研究表明, YJG等作为熟料溶出添加剂,能够有效地抑制熟料中原硅酸钙的分解,提高熟料中 Al_2O_3 和 Na_2O 的溶出率^[13]。

尤晶研究了海藻酸钠等有机物对熟料溶出过程的影响,其研究发现,添加海藻酸钠可提高 Al_2O_3 和 Na_2O 的溶出率,并使溶出液中 SiO_2 的含量减少,且赤泥中 Na_2O 的含量也有所下降,可得到多方面的好处^[14]。但在熟料中添加海藻酸钠后,溶出浆液的黏度大增,给后续的赤泥分离过程带来很大的困难,而且海藻酸钠是较昂贵的化工制品,这些都限制了它的应用。

徐华军选择了一些表面活性物质作为添加剂,并通过实验研究了这些物质对熟料溶出过程的影响^[15]。结果显示,效果较好的2种添加剂SG和PTT对熟料溶出过程中 Al_2O_3 溶出率的提高作用并不大,却使后续的赤泥沉降、分离过程复杂化。

张程忠等人的研究表明,在溶出过程中添加一定量的腐殖酸钠对二次反应有一定的抑制作用, Al_2O_3 和 Na_2O 的溶出率均有提高,当按熟料质量的0.43%添加时, Al_2O_3 溶出率比空白样高出3.87%^[16]。腐殖酸钠抑制二次反应的机理可能是其多基团大分子附着在硅酸二钙分子的表面上,使其不与溶液接触而避免二次反应的发生。但添加抑制剂腐殖酸钠后,溶出液颜色为褐色,这在一定程度上影响了成品的表观质量。

任根宽在熟料溶出过程中,考察了添加剂的种类、添加剂的添加量和添加方式等因素对溶出过程二次反应的影响^[17]。各添加剂的添加量为干赤泥质量的0.75%,并在熟料溶出进行25 min后添加。实验结果表明,添加剂FZS的抑制效果最佳,熟料中 Al_2O_3 的溶出率比无添加剂的空白样提高了3.58%,但作者未指明添加剂对后续的赤泥沉降、分离过程是否会有影响。

以上研究均偏重于工艺应用方面,而关于原硅酸钙对添加剂吸附机理方面的研究不多,尤其对于原硅酸钙吸附的热力学、动力学性质,及其吸附前

后表面电位的变化对吸附过程的影响规律方面的文献报道更少。因此,有研究者将视角转向研究原硅酸钙对添加剂吸附机理的研究,这对添加剂的选择及其抑制二次反应的效果,具有重要的理论与实际意义。如佟志芳等人对硅酸二钙对腐殖酸钠的吸附特性进行了详细的研究。结果表明,不同溶液体系下,随着溶液pH值的减小,原硅酸钙对腐殖酸钠的吸附量呈增加趋势,其吸附过程符合Langmuir吸附等温式,同时更适合二级吸附动力学模型,属于物理吸附和化学吸附并存,以物理吸附为主,且是吸热和自发的吸附过程。在熟料溶出过程中,原硅酸钙表面带负电荷,从静电力吸附角度考虑,阳离子型表面活性剂吸附原硅酸钙效果优于阴离子型表面活性剂^[18]。

综上所述,通过添加抑制剂抑制二次反应的研究已得到大家的重视,也开展了很多相关的研究,取得了一些研究成果,但都未指明实际工厂效果,有关研究还需要深入地进行。

3 添加剂抑制二次反应的尝试

目前,我国烧结法湿法系统中粗液氧化铝的质量浓度为120 g/L左右,如果能提高到180 g/L以上,在保证赤泥分离和脱硅的条件下,以相同的碳酸化分解率计算,则 1 m^3 溶出液可增产60 kg以上氧化铝。这是在不大量增加设备投资的前提下,提升设备产能,可较大地提高生产率,这将明显地降低氧化铝的生产成本,同时有助于缓解国内氧化铝的供需矛盾,提高我国氧化铝的国际竞争力。而提高湿法系统中氧化铝质量浓度的关键技术,就是要实现熟料的高浓度溶出与溶出后浆液快速分离,这一问题的研究意义重大^[8]。熟料高浓度溶出就是指熟料溶出过程完成之后,溶出液中 Al_2O_3 的质量浓度大于180 g/L。目前,关于抑制剂抑制二次反应的已有研究均是针对熟料低浓度溶出的情况,笔者对熟料高浓度溶出的情况进行了初步探索。

用工业氢氧化铝、氢氧化钠和分析纯碳酸钠配制溶出用溶液(调整液)。实验所用熟料来自某铝厂,其化学成分和粒度分布分别见表1和表2。选择代号为A-1~A-5的5种表面活性剂作为添加剂进行熟料溶出实验。

表1 熟料化学成份

Table 1 Chemical composition of clinker

成分	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	TiO_2
质量分数/%	35.25	8.11	15.19	4.58	7.44	19.24	0.29

表2 熟料粒度分布

Table 2 Particle size distribution of clinker

粒径/mm	<0.098	0.098~0.15	0.15~0.25	0.25~0.84	>0.84
百分数/%	47.76	22.52	10.62	12.72	6.38

熟料溶出实验在DY8型低压群釜中进行,以甘油为加热介质,采用WMZK-01型温度指示仪控制温度(控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$),用容积为150 mL的低压钢弹作为反应容器。实验时,称取一定量的熟料和添加剂于钢弹中,然后准确移取100 mL调整液(成分为: Al_2O_3 质量浓度114.09 g/L, $\text{Na}_2\text{O}(\text{k})$ 质量浓度120.22 g/L, $\text{Na}_2\text{O}(\text{c})$ 质量浓度20.19 g/L, $\text{Na}_2\text{O}(\text{k})$ 与 Al_2O_3 的物质的量之比 $\alpha_k=1.73$)至低压钢弹中,同时加入 $\Phi 15$ mm的钢球1个和 $\Phi 5$ mm的钢球2个,以强化搅拌。密封后,将低压钢弹放入已升温至 75°C 的低压釜中进行反应,以恒定速度搅拌(120 r/min),在设定时间(10 min)里取出钢弹过滤。滤液定容后,用硅钼蓝比色法检测溶液中 SiO_2 的质量浓度^[12],用EDTA容量法分析溶液中 Al_2O_3 和 Na_2O 的质量浓度^[12]。分析结果见表3。

表3 添加剂对熟料高浓度溶出过程的影响

Table 3 The influence of additives on the clinker-leaching process with high concentration

添加剂种类	添加质量/g	质量浓度/($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)			$m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2)$	Al_2O_3 溶出率/%
		SiO_2	Al_2O_3	Na_2O_k		
无	0	4.36	180.70	158.26	41.44	94.48
A-1		3.87	182.20	158.26	47.08	96.61
A-2		4.28	183.06	159.59	42.77	97.84
A-3	0.05	4.15	180.70	158.26	43.54	94.48
A-4		4.44	178.33	158.26	40.16	91.11
A-5		3.74	180.91	159.59	48.37	94.78

对表3结果分析表明,主要官能团为R-COONa的A-1添加剂既可提高 Al_2O_3 溶出率,又可起到降低溶出液中 SiO_2 含量的效果。另外,由于该添加剂水溶性较好,在固液分离时,尚未见其对溶出浆液固液分离有不利的影响。但其作用机理和添加工艺还需进一步研究。

4 结语

通过研究表面活性物质在熟料-铝酸钠体系的一般吸附规律,找出或设计出一种能选择性牢固地包覆在 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 表面的高效添加剂,从而有效地阻隔 $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 与铝酸钠溶液的接触,从而达到抑制熟料溶出过程中二次反应发生的目的,这为解决二次反应损失问题提供一种新思路,其研究意义重大。这种方法操作简单,可在不改变原生产流程和

设备的条件下降低二次反应发生的程度,提高氧化铝产量和若干工序的生产技术指标。添加剂抑制二次反应发生的研究若取得突破性进展,应用于烧结法熟料溶出过程,可使溶出粗液中 SiO_2 含量大大降低,既可简化后续脱硅工艺流程,并能明显降低能耗,提高烧结法氧化铝生产的竞争力,推动我国中低品位铝土矿高效经济利用技术的进步,有利于我国氧化铝工业的可持续发展。

参考文献:

- [1] 方启学,钮因健,黄国智.我国铝土矿资源综合分析[J].世界有色金属,2000(2):9-12.
Fang Qixue, Niu Yinjian, Huang Guozhi. Synthetic Analysis of Bauxite Resources in China[J]. World Nonferrous Metals, 2000(2): 9-12.
- [2] 陈滨,李小斌,王宇菲.熟料溶出二次反应过程中 Al_2O_3 损失动力学机理[J].沈阳工业大学学报,2010,32(4):475-480.
Chen Bin, Li Xiaobin, Wang Yufei. Kinetics Study of the Process about Al_2O_3 Loss of Secondary Reaction during Clinker-Leaching[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2010, 32(4): 475-480.
- [3] 李小斌,徐华军,刘桂华,等.氧化铝熟料溶出过程中 SiO_2 行为[J].过程工程学报,2006,6(3):431-434.
Li Xiaobin, Xu Huajun, Liu Guihua, et al. Behavior of SiO_2 during Leaching Process of Alumina Sinter[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 6(3): 431-434.
- [4] Liu Guihua, Li Xiaobin, Peng Zhihong, et al. Stability of Calcium Silicate in Basic Solution[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003, 13(5): 1235-1238.
- [5] Li Xiaobin, Zhao Zhuo, Liu Guihua, et al. Behavior of Calcium Silicate Hydrate in Aluminate Solution[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2005, 15(5): 1145-1149.
- [6] Liu Guihua, Li Xiaobin, Peng Zhihong, et al. Behavior of Calcium Silicate in Leaching Process[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2003, 13(1): 213-215.
- [7] 陈滨,李小斌,徐华军,等.氧化铝熟料溶出过程二次反应的热力学讨论[J].北京化工大学学报,2007,34(2):189-195.
Chen Bin, Li Xiaobin, Xu Huajun, et al. Discussion on the Thermodynamics of Secondary Reaction during Alumina Clinker-Leaching[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2007, 34(2): 189-195.
- [8] 陈滨.氧化铝生产中熟料溶出二次反应与高浓度粗液制备技术[D].长沙:中南大学,2008.
Chen Bin. Study on Secondary Reaction during Clinker-Leaching and the Preparation Technology of Pregnant Liquor

- with High Al_2O_3 Concentration in Alumina Production Process[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [9] 张程忠, 于海燕, 李光柱, 等. PEG对烧结法熟料溶出过程二次反应的影响[J]. 轻金属, 2007(12): 13-15.
Zhang Chengzhong, Yu Haiyan, Li Guangzhu, et al. Effect of PEG on Secondary Reaction of Clinker Digestion Process [J]. Light Metals, 2007(12): 13-15.
- [10] 郭勤珍, 王 军. 二次反应对熟料中氧化铝溶出率的影响[J]. 轻金属, 2003(12): 10-12.
Guo Qinzen, Wang Jun. Effect of Secondary Reaction on the Alumina Leaching Ratio of Sinter[J]. Light Metals, 2003 (12): 10-12.
- [11] 刘桂华, 李小斌, 彭志宏, 等. 水合硅酸钙与碱反应机理的探讨[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(6): 777-780.
Liu Guihua, Li Xiaobin, Peng Zhihong, et al. Exploration of Reaction Mechanism of Calcium Silicate Hydrate in Basic Solution[J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(6): 777-780.
- [12] 陈 滨, 何世文, 唐娴敏. 氧化铝熟料溶出二次反应过程 SiO_2 进入铝酸钠溶液的动力学机理[J]. 北京科技大学学报, 2009, 31(11): 1400-1405.
Chen Bin, He Shiwen, Tang Xianmin. Kinetic Mechanism of SiO_2 Dissolving into Sodium Aluminate Solution in Secondary Reaction during Clinker-Leaching[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2009, 31 (11): 1400-1405.
- [13] 李太昌. 二次反应抑制剂及其添加工艺技术研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2002(1): 26-28.
Li Taichang. Study on Secondary Reaction Inhibiter and Its Technology[J]. Nonferrous Metals: The Parts of Metallurgy, 2002(1): 26-28.
- [14] 尤 晶. 添加剂抑制熟料溶出二次反应的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2005.
You Jing. Study on Inhibiting the Occurrence of Secondary Reaction during Clinker-Leaching by Adding Additives[D]. Shenyang: Dongbei University, 2005.
- [15] 徐华军. 氧化铝熟料溶出过程中二次反应的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
Xu Huajun. Study on the Secondary Reaction during Alumina Clinker-Leaching[D]. Changsha: Central South University, 2005.
- [16] 张程忠, 于海燕, 张立强, 等. 腐植酸钠抑制氧化铝熟料溶出二次反应机理初探[J]. 化工学报, 2008, 59(2): 526-530.
Zhang Chengzhong, Yu Haiyan, Zhang Liqiang, et al. Mechanism for Humic Acid Sodium to Inhibit Secondary Reaction in Clinker Extraction Process[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2008, 59(2): 526-530.
- [17] 任根宽. 二次反应抑制剂及其添加工艺技术研究[J]. 轻金属, 2008(5): 16-18.
Ren Genkuan. Study on Secondary Reaction Inhibiter and Its Technology[J]. Light Metals, 2008(5): 16-18.
- [18] 佟志芳, 康立武, 杨光华. β -硅酸二钙对腐植酸钠的吸附特性[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(4): 725-729.
Tong Zhifang, Kang Liwu, Yang Guanghua. Characteristic of Adsorption of Sodium Humate on β -Dicalcium Silicate [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2010, 38(4): 725-729.

(责任编辑: 李玉珍)