



# 拜耳法流程中碳酸钠升高的原因分析及降低措施

王磊, 陆玉, 王加文

(中国铝业山东分公司 氧化铝厂, 山东 淄博 255052)

**摘要:** 由于铝土矿中钙、镁化合物在溶出过程中形成碳酸碱以及铝酸钠溶液吸收空气中CO<sub>2</sub>形成碳酸钠等原因, 导致流程中碳酸钠浓度升高、溶出率低、蒸发器能耗升高等不利影响。通过抑制反苛化反应、强化结晶析盐、采用机械搅拌以及将拜耳法精液与烧结法精液合流碳分等措施, 减少了流程中Nc的循环累积, 蒸发母液中Nc浓度由46.59 g/L降为30.57 g/L。

**关键词:** 氧化铝生产; 拜耳法; 碳酸钠; 循环累积

**中图分类号:** TF821

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1004-4620(2010)06-0019-02

2009年中国铝业山东分公司(简称山铝)在原有烧结法生产流程基础上, 新上40万t拜耳法生产线, 在产量逐渐提高的同时, 流程中的Nc(以Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>形态存在的Na<sub>2</sub>O)浓度也在逐渐积累升高, 对拜耳法氧化铝溶出、分解及蒸发工序造成了严重影响。拜耳法精液、种分母液及蒸发母液中Nc/N<sub>r</sub>(N<sub>r</sub>指以苛性碱和碳酸碱形态存在的碱的总和)浓度急剧升高, 其中蒸发母液Nc/N<sub>r</sub>高达19.85%。这部分Nc如果不加以排除, 将会在流程中逐渐累积, 降低循环效率、影响溶出效果、同时增加碱耗, 严重时还会引发生产事故。

## 1 拜耳法生产中碳酸钠形成的原因

1) 在铝土矿中含有少量的方解石CaCO<sub>3</sub>和白云石CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>, 在溶出过程中它们极易分解, 将苛性碱转变为碳酸碱, 造成苛性碱的损失。主要发生反应如下:  $MeCO_3 + 2NaOH = Na_2CO_3 + Me(OH)_2$  (Me表示钙或镁)。

2) 拜耳法氧化铝生产过程中, 铝酸钠溶液会吸收空气中的CO<sub>2</sub>形成碳酸钠, 每进行一次拜耳法循环, 大约有3%的苛性碱变成碳酸钠。

3) 种分分解槽有空气搅拌和机械搅拌两种形式, 山铝部分分解系统部分分解槽使用空气搅拌, 在空气搅拌过程中, 大量CO<sub>2</sub>进入铝酸钠溶液中, 发生碳酸化反应, 形成碳酸碱:  $2NaAl(OH)_4 + CO_2 = 2Al(OH)_3 + Na_2CO_3$ 。

4) 拜耳法大幅提产后, 烧结法不能完全消化拜耳法赤泥, 大部分拜耳法赤泥与烧结法赤泥混合输送过滤后堆存, 造成碱耗升高。为回收这部分苛性碱, 山铝对返回赤泥滤液进行石灰乳苛化, 苛化浆液返回拜耳法洗涤系统。受滤液浮游物、石灰乳有

效钙浓度、苛化温度等影响, 苛化反应不完全或反苛化都将造成系统中碳酸钠累积升高。

## 2 系统Nc升高的危害

1) 导致溶出系统的溶出速度慢, 溶出率低。种分母液经蒸发浓缩后溶出下一批铝土矿, 当循环母液溶出铝土矿时, 因为循环母液中部分苛性碱已与氧化铝结合成铝酸钠, 这部分苛性碱不参与铝土矿中溶出氧化铝的反应(即惰性碱), 加上蒸发系统中碳酸钠升高, 母液苛性比值降低, 溶出过程中溶液的未饱和度降低, 溶出速度慢, 溶出率低。此外, 循环碱量升高, 也不利于循环效率的提高<sup>[1]</sup>。

2) 破坏沉降槽动态平衡, 沉降槽易跑混。由于循环母液苛性比值偏低, 铝土矿溶出率低, 赤泥产出量升高, 沉降槽不易操作, 一旦破坏沉降槽动态平衡, 将造成沉降槽的跑混。此外, 系统碳酸钠升高后, 造成稀释浆液苛性比值偏低, 铝酸钠溶液稳定性较低, 在分离、洗涤工序易发生水解, 也会导致沉降槽出现跑混现象, 严重时会影响袋滤机过料。

3) 造成蒸发器能耗升高。在蒸发过程中, 随着全碱浓度的升高, 碳酸钠的溶解度降低, 在蒸发器中循环积累到一定程度便结晶析出, 在蒸发器壁上形成结疤, 降低蒸发器的传热效率<sup>[2]</sup>。此外, 随着碳酸钠升高, 苛性碱降低, 为满足溶出工序的苛性比要求, 蒸发器被迫提高蒸发浓度, 最终造成蒸发器能耗升高, 不利于生产成本的降低。

## 3 降低流程Nc的措施

### 3.1 控制苛化条件, 抑制反苛化反应

在拜耳法生产中, 一般采用石灰法进行苛化。主要反应如下:  $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 + aq = 2NaOH + CaCO_3 + aq$ 。

由于水中碳酸钙的溶解度比氢氧化钙小, 随着苛化过程的进行, 溶液中OH<sup>-</sup>逐渐增高, 而使氢氧化

收稿日期: 2010-07-16

作者简介: 王磊, 男, 1977年生, 2000年毕业于中南大学有色金属冶金专业。现为中国铝业山东分公司氧化铝厂生产运行科调度长, 工程师, 从事氧化铝生产工艺技术工作。

钙的溶解度降低,与此同时,溶液中碳酸根离子随苛化反应的进行逐渐降低,使碳酸钙的溶解度下降,所以碳酸钠不能完全转化为氢氧化钠,只能达到一定的平衡<sup>[3]</sup>。石灰添加量过大,尤其是石灰煅烧质量欠佳时,随着苛化反应的进行,反苛化反应也在同时进行,反应如下: $3\text{CaCO}_3 + 2\text{NaAl}(\text{OH})_4 + 4\text{NaOH} + \text{aq} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{aq}$ 。

生产上通过严格控制石灰乳有效钙浓度,确保石灰乳有效钙在220 g/L以上,同时严格按照 $\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O} = 1.2$ 添加石灰乳,有效抑制反苛化量。

### 3.2 强化结晶析盐操作

山铝利用二段蒸发工艺进行结晶析盐,蒸发 $N_T$ 浓度提高至280~300 g/L,沉降分离后利用40 m<sup>2</sup>转鼓过滤机过滤,结晶盐进入烧结法配料,滤液进入拜耳法配料。利用40 m<sup>2</sup>转鼓过滤机相对压滤机可有效控制滤饼水分,降低附液进入烧结法的倒补碱现象,并实现过滤机的连续运转。由于强制循环出料温度较高,通过对沉降槽流程进行改造,实现蒸发器出料在沉降槽中循环缓冲。随着温度降低,溶液过饱和度进一步提高,促进二次结晶的形成,有利于提高过滤机产能。通过稳定强制循环蒸发器进料量、浓度,避免因氧化铝、苛性碱浓度影响,而造成结晶盐黏度大、粒度细、沉降效果差现象的发生,减少滤液浮游物含量,达到强化排盐的目的。

### 3.3 改造种分风搅拌系统

新建种分槽搅拌系统全部改用机械搅拌。这主要由于机械搅拌具有动力消耗低、搅拌时固体颗粒在整个槽内分布均匀、循环量高、结疤少的优点,与空气搅拌相比较最大的优点是避免了铝酸钠溶液与 $\text{CO}_2$ 的接触,减少了溶液碳酸化的反应发生,有效降低流程碳酸钠含量<sup>[4]</sup>。

### 3.4 拜耳法精液与烧结法精液合流碳分

拜耳法精液与烧结法精液合流进行碳酸化分解,碳分母液进入烧结法系统配料。为保证产品质量,严格控制混合精液A/S(铝酸钠溶液中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{SiO}_2$ 的质量分数比),拜耳法精液与烧结法精液按照

体积比6:4进入连续碳酸化分解,小时碳分混合精液体积100 m<sup>3</sup>,拜耳法精液 $N_T$ 、 $N_k$ (以 $\text{NaAlO}_2$ 和 $\text{NaOH}$ 形态存在的 $\text{Na}_2\text{O}$ )、 $N_c$ 分别为173.85 g/L、142.00 g/L、30.53 g/L,进行碳酸化分解后,每小时排除拜耳法系统碳酸钠1 831.80 kg(60×30.53)。拜耳法精液量按15 000 m<sup>3</sup>/d进行组织。经过碳分分解后,这部分碳酸钠进入烧结法配料,可降低拜耳法精液碳酸钠浓度2.93 g/L(1 831.80×24/15 000)。

## 4 改进效果

通过以上措施,山铝拜耳流程中碳酸钠含量大幅度降低,改进前(2009-11~2010-03)后(2010-03~06)测定的系统碳酸钠浓度平均值见表1。

表1 改进前后拜耳法流程中 $N_c$ 浓度(g/L)变化

项目	精液		蒸发原液		蒸发母液	
	$N_c$	( $N_c/N_T$ )/%	$N_c$	( $N_c/N_T$ )/%	$N_c$	( $N_c/N_T$ )/%
改进前	36.19	19.28	35.64	19.82	46.59	19.85
改进后	24.82	15.2	21.52	13.53	30.57	13.48

对回厂赤泥滤液进行苛化,降低流程 $N_c$ 的同时,降低碱损失。通过加强石灰乳有效钙的控制及添加量,预防或抑制了反苛化反应,在保证苛化率的同时减少 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 损失,减少流程中 $N_c$ 的循环累积。强化结晶析盐操作,增加循环流程,增加结晶量,成为降低拜耳系统碳酸钠含量的关键环节,除盐效果明显。种分分解采用机械搅拌取代原有空气搅拌,有效减少了铝酸钠与 $\text{CO}_2$ 的接触,对系统碳酸钠的升高有一定抑制作用。将拜耳法精液与烧结法精液合流进行碳分,碳分母液进入烧结法配料,有效降低拜耳系统碳酸钠,该工艺关键在于控制好合流精液A/S,从而保证碳分产品质量。

#### 参考文献:

- [1] 杨重愚.轻金属冶金学[M].北京:冶金工业出版社,1993.
- [2] 杨重愚.氧化铝生产工艺(修订版)[M].北京:化学工业出版社,1993.
- [3] 毕诗文,于海燕,杨毅宏,等.拜耳法生产氧化铝[M].北京:冶金工业出版社,2007.
- [4] 毕诗文.氧化铝生产工艺[M].北京:化学工业出版社,2006.

## Reason Analysis and Reducing Measures of Concentration Increase of the Sodium Carbonate in Bayer Process Flow

WANG Lei, LU Yu, WANG Jia-wen

(The Alumina Plant of Shandong Branch of China Aluminum Co., Zibo 255052, China)

**Abstract:** The calcium and magnesium compounds of the bauxite formed carbonate in dissolution process and the sodium aluminate solution absorbed the  $\text{CO}_2$  in the air formed sodium carbonate and so on. It resulted in the concentration increase of sodium carbonate in the flow, reduced the dissolution rate of alumina and increased the consumption of evaporator energy and other adverse effect. Some improvement measures were taken, such as inhibiting the anti-causticization reaction, strengthening crystallization, adopting mechanical stirring instead of air mixing and gathering the sodium aluminate solution from Bayer process with the sodium aluminate solution from sintering process to carbonating. Therefore, it reduced the amount of  $N_c$  accumulation in process and the concentration of  $N_c$  in evaporation liquor decreased to 30.57 g/L from 46.59 g/L.

**Key words:** alumina production; Bayer process; sodium carbonate; cycle accumulation