

一水硬铝石氧化铝生产工艺创新

宋培凯

(中国长城铝业公司, 郑州 450041)

[摘要] 论述了我国铝土矿的资源特点和氧化铝的生产现状, 介绍了一水硬铝石管道化溶出新技术及实施效果, 阐明了一水硬铝石溶出技术的发展方向和意义。

[关键词] 一水硬铝石; 氧化铝管道化溶出; 节能降耗; 磨损

我国的一水硬铝石型铝土矿具有高铝高硅及铝硅比(A/S)低、硬度大、可磨性差、难溶出的特点。一般认为这类铝土矿适宜采用混联法或烧结法生产工艺, 但这两种方法能耗高, 是拜耳法的2~4倍, 且生产工艺流程长, 建设费用高, 造成企业管理难度大, 经济效益低。

为提高我国氧化铝生产的技术装备水平, 实现大幅度优化技术经济指标和节能降耗, 中国长城铝业公司(以下简称长铝公司)在技术改造中采用管道化溶出技术处理一水硬铝石, 并被列为“八五”国家重点科技项目计划。

根据河南铝土矿的特性, 长铝公司在大量试验研究和工业试验的基础上, 自行设计并引进部分主体设备, 于1993年建成我国第一套处理原矿浆能力为300 m³/h管道化溶出一水硬铝石矿的工业化生产装置。通过技术创新和对引进设备的消化吸收, 攻克了间接加热强化溶出中管道结疤、设备磨损和溶出效果差三大技术难关, 解决了原料配制、熔盐炉裂管和大型隔膜泵运转率低等诸多问题, 研制成功了适合处理一水硬铝石矿的管道化溶出成套工艺技术和设备, 1998年11月成功地应用于长铝公司氧化铝生产。

1 氧化铝生产概况

我国铝土矿资源丰富, 目前探明的储量超过

23×10⁸ t。铝土矿资源以一水硬铝石型铝土矿为主, 其储量占全国铝土矿资源的85%以上。我国氧化铝生产所用铝土矿均为一水硬铝石型, 其氧化铝和二氧化硅含量高, 硅矿物结构复杂, 铁和有机物的含量低, 硬度大(莫氏硬度7~9), 可磨性差。

世界氧化铝生产主要是以A/S>7的铝土矿为原料, 采用拜耳法生产工艺。我国氧化铝生产大多采用传统的烧结法和独创的混联法, 仅平果铝业公司采用纯拜耳法工艺。

长铝公司氧化铝生产采用拜耳—烧结混联法工艺, 拜耳法与烧结法的产量比约为67%:33%, 目前已形成100×10⁴ t的生产规模。经过40多年的生产实践, 工艺技术不断得到完善和发展, 主要技术经济指标如碱耗、氧化铝总回收率和产品质量等已达到或超过世界同行先进水平。但工艺能耗较高, 其中蒸汽消耗约占总能耗的50%, 汽耗主要分布在拜耳溶出、母液蒸发和烧结法粗液脱硅三个工序。

2 溶出技术

2.1 直接加热溶出工艺

我国一水硬铝石型铝土矿的高铝、高硅、难溶等特性, 决定了其溶出过程的苛刻条件: 高温

(245~250℃)、高碱浓度 ($\text{Na}_2\text{O}_k = 275 \text{ g/L}$) 和较长的溶出时间 (1.5~2 h)。

长铝公司拜耳系统铝土矿溶出采用蒸汽直接加热溶出, 工艺流程短, 结构简单, 设备无需搅拌, 溶出器壁上的结疤不妨碍蒸汽加热, 能够长期运转, 维修工作量小。其缺点是拜耳系统热耗高: 一是加热蒸汽冷凝水全部进入流程, 对原矿浆的冲稀程度大 (Na_2O_k 浓度降低 30~50 g/L), 导致蒸发汽耗高; 二是溶出工序自蒸发级数少, 乏汽余热不能充分回收利用, 溶出工序汽耗高。溶出和蒸发热耗合计 18.6 GJ/t, 是国外同行业的 2 倍左右。因此, 采用间接加热技术强化溶出是非常必要的。

2.2 强化溶出技术

强化拜耳法溶出技术主要有管道化溶出技术, 管道化预热—高压釜溶出技术和双流法溶出技术三种。

德国和匈牙利应用管道化溶出技术处理三水铝石和一水软铝石。其主要特点是: 溶出温度高 (270~280℃), 溶出化学反应速度快, 溶出时间短, 设备构造简单, 投资费用低; 系统热耗低, 节能效果显著; 溶出效果好, 溶出液苛性比值和溶出赤泥 A/S 均可降低, 且赤泥沉降性能好。采用多管单流工艺时, 对喂料泵的要求甚高, 要用高压 (12.5 MPa) 多缸泵或多台泵满足工艺要求。

山西铝厂和平果铝业公司引进了法国的管道化预热—高压釜溶出技术。矿浆在单管预热器中加热至 150℃, 然后在高压釜中用蒸汽间接加热、溶出, 溶出温度为 260℃。高压釜内装有机械搅拌装置, 使矿浆既保持矿粒的悬浮状态, 又能改善加热表面上的传热状况和减轻结疤现象。高压釜结构复杂, 建设投资大, 每运转 30 d 左右就需倒换流程, 对隔离的加热溶出器进行清理, 清理困难且费用高。

美国和匈牙利应用双流法溶出技术。其优点是母液和矿浆分流同时加热或只把母液加热到更高的温度, 合流后进行 (直接) 加热溶出, 能有效地防止溶出设备加热表面结疤, 有较高的传热系数和运转率; 缺点是母液中的游离 Na_2O 浓度高, 在高温下对设备和管道的腐蚀作用严重, 需要衬镍防护或特殊材料, 而且自蒸发乏汽不能充分利用。进入 20 世纪 90 年代后均改为单流法运行。

以上三种溶出技术, 管道化溶出温度最高, 配料循环母液 Na_2O_k 浓度为 160~170 g/L, 能耗最

低; 管道化预热—高压釜溶出温度为 260℃, 配料循环母液 Na_2O_k 浓度为 230 g/L, 能耗较低; 双流法能耗最高。

管道化溶出技术先进, 节能显著, 代表了溶出技术的发展方向。

3 管道化溶出技术研究开发

3.1 管道化溶出机理

管道化溶出是采用较高的溶出温度 (270~280℃), 使矿浆在管道中有较高的流速, 并产生湍流运动, 改善了传质系数, 大大强化了溶出过程。由于溶出温度高, 溶出化学反应速度显著加快, 溶出所需反应时间明显降低; 溶出只要很少的母液 (循环母液接近于分解母液浓度), 可以实现铝土矿与碱液的最佳配量, 便可达到好的溶出效果。

矿浆在管式反应器内强烈运动, 能有效减削弱铝土矿颗粒与溶液间界面上的铝硅酸盐、钛酸盐形成的钝化膜和铝酸钠溶液滞流层的薄膜, 减小传质和传热过程的阻力, 改善传质系数 (管道化溶出装置内矿浆的雷诺数为 2×10^6 , 而压煮溶出装置的雷诺数只有 $10^4 \sim 10^5$), 因此在管道化溶出装置内, 平衡很快被破坏, 使溶出过程得以强化。

3.2 研究开发内容

主要有: 一水硬铝石矿溶出工艺, 开发低碱、高温管道化溶出技术; 研究溶出过程结疤机理, 开发减少和清理结疤的技术; 开发减缓溶出过程设备 (管道) 的腐蚀和磨损技术; 对引进的关键设备进行消化吸收。

根据对影响铝土矿溶出过程的温度、搅拌强度、循环母液苛性碱浓度、配料分子比、矿浆固相细度、石灰添加量和溶出时间等因素进行的大量试验研究结果, 确定并实施的整体技术方案为: 用 Na_2O_k 为 160~170 g/L 循环母液进行配料, 石灰添加量为 7%~9%, 在 93~95℃ 温度下进行 8~10 h 的预脱硅, 脱硅率可达 25%~29%; 经乏汽预热后的矿浆用高温熔盐加热至溶出温度 270~280℃, 进行 18 min 的反应溶出 (2000 年增设两个停留罐, 使溶出时间增至 30 min)。

4 攻克的技术难题

4.1 结疤

实施管道化溶出技术, 首先要解决的关键问题是加热管道的结疤和系统设备的磨损问题。铝酸钠

溶液中的 SiO_2 易析出，在换热设备表面上形成结疤，恶化了传热过程，大幅度降低设备的传热效率。因此，减少或避免结疤，就成为强化拜耳法溶出技术能否成功的关键。

不同类型铝土矿的预脱硅性能差别很大，在溶出过程中的结疤行为也不一样。山西矿和平果矿在 95°C 进行8 h预脱硅，脱硅率分别可达74%和41.7%。河南地区的铝土矿属典型的一水硬铝石型，铝矿中的含硅矿物主要以高岭石和伊利石形态存在，所含硅矿物（伊利石）的比重相当大，对矿浆预热和高压溶出过程形成的结疤程度将产生巨大影响。在常压预脱硅的条件下其预脱硅性能很差，预脱硅率仅为25%左右。

根据河南铝土矿中 SiO_2 的存在形态和其在溶出过程中的行为，为减少原矿浆中的 SiO_2 在加热管道表面生成钠硅渣析出，开发了母液分流加热预脱硅新工艺。设置的常压预脱硅系统为母液单独加热至 160°C 后，和高固含矿浆混合进行预脱硅，避免了和矿浆一起加热时形成的结疤，保证了预脱硅温度和时间，提高了原矿浆预脱硅效率。在温度为 $93\sim 95^\circ\text{C}$ 的状况下，进行8~10 h的常压预脱硅，脱硅率可达25%~29%。

在铝土矿的溶出过程必须添加石灰，消除矿石中 TiO_2 对 Al_2O_3 溶出的影响，否则即使在 $280\sim 300^\circ\text{C}$ 的高温下，其溶出率也很低。管道化溶出所需的 CaO 以石灰乳的方式加入，除去了生石灰中的 CaCO_3 ，减轻了反苛化，为优化溶出创造了条件。首次实现的石灰乳后加新工艺，即石灰乳在停留反应段之前加入，有效地防止了高温加热段钛酸钙结疤的形成。

通过设置预脱硅工序和优化石灰添加工艺，用管道化溶出河南铝土矿，装置的清理周期已达两个月，若用预脱硅性能好的山西或平果矿，效果会更理想。

当间接加热装置运行一定时间后，换热表面形成结疤，影响系统传热，进而影响溶出温度，因此必须定期对管道化加热装置进行清洗。该装置的清理采用酸洗和水力清洗相结合的方式，效果良好。

4.2 磨损

管道化装置存在的磨蚀主要为矿粒磨损、碱腐蚀和汽蚀。一水硬铝石型铝土矿硬度大，矿浆中的粗颗粒对设备及管道磨损严重，主要表现在隔膜泵进出料阀、高压安全阀、放料阀等部位。高温加热

段弯头磨损主要是汽蚀所致，也和矿浆粒度粗也有关系。

确保原矿浆粒度合格是提高溶出率和减轻磨损的有效手段。开发的一段磨加旋流器工艺实现了矿浆固相粒度 $+0.701\text{ mm}$ 为0、 $+0.417\text{ mm}<0.5\%$ ， $+0.088\text{ mm}<20\%$ 的目标，能保证矿浆粒度合格。除强化磨矿作业外，预脱硅槽增设回转筛、高位槽及增压泵后增加筛箱和抬高预脱硅槽出料管高度，能有效防止大颗粒物料进入流程。

将隔膜泵凡尔密封由球面改为锥面并改变倾角角度数，试制双导向结构的凡尔，对其表面进行喷涂。高温加热段弯管所用材质改为15铬钼钒钢。修订和完善操作规程，建立了合理的工艺制度，启动和临时停车采用静态操作，并确保系统压力，避免了高温段矿浆产生强烈汽化造成的汽蚀磨损。

通过采取以上措施，减轻了装置存在的磨损现象，大大提高了易损件的寿命和系统的运转率。

4.3 强化溶出

按德国提供溶出时间10 min及有关技术参数进行设计，试生产达不到预期的效果：溶出率低，赤泥A/S高，溶出液 α_k 高。

验证试验表明，主要是溶出时间短，因此对溶出工艺进行优化：

一是延长溶出时间，加长停留段后溶出时间由10 min延长至18 min，使赤泥A/S由2.5以上降为1.8~2.4，溶出液 α_k 由1.7左右降为1.5~1.55；增加2个带有机械搅拌的停留罐，时间延长至30 min，指标进一步改善：赤泥A/S和溶出液 α_k 分别降到1.8和1.5以下，提高了氧化铝产出率，达到了溶出赤泥直接外排的目的。

二是充分利用系统余热，增设石灰乳加热装置，建立8级自蒸发新的热平衡，提高预热和溶出温度。

三是确保矿浆固相细度合格，为优化溶出指标和提高溶出率创造了条件。

5 实施效果

经长铝公司职工多年的努力以及相关单位的密切协作，开发研制成功的成套溶出工艺技术和装备，能满足一水硬铝石溶出的需要，首次实现了国内管道化溶出一水硬铝石的工业实践。其主要技术创新在于：

首创了一水硬铝石低碱强化溶出工艺，溶出指

标好,节能效果显著;研制出满足管道化溶出要求的一段磨旋流分级磨矿新工艺,解决了矿浆对设备和管道磨损问题;开发了母液分流加热预脱硅新工艺(获国家专利),提高了原矿浆预脱硅效率;首次实现了石灰乳后加新工艺,避免了高温溶出加热段的钙渣结疤;建立了合理的工艺制度,预防了管道的碱蚀和汽蚀磨损;对关键设备进行消化吸收,掌握了隔膜泵和熔盐炉等大型设备调控与运行技术;消化吸收了部分引进的设备及备件,研制开发了一批国产化的备品备件。

管道化溶出技术实现了低碱浓度、间接加热和高温(270~280℃)强化溶出工艺,反应时间短,溶出效果好,达到了优化技术经济指标、节能降耗的目的。主要工艺技术指标为:循环母液 Na_2O_k 160~170g/L;石灰添加量 7%,预脱硅温度 93~95℃,时间 8~10 h;溶出温度 270~280℃,溶出时间 30 min;溶出 $a_k < 1.5$,溶出赤泥 A/S 为 1.5~1.8,氧化铝相对溶出率 87%~90%;运转率大于 80%。节能效果显著,拜耳法溶出和蒸发热耗从 18.6 GJ/t 降至 10GJ/t,下降幅度为 46.2%,年增产和节能效益为 1×10^8 元以上。目前该装置已承担年产 16×10^4 氧化铝的生产任务。

6 结语

一水硬铝石管道化溶出技术符合中国实情,从根本上解决我国氧化铝生产工艺能耗高的问题,有显著的经济效益和社会效益。管道化溶出和直接加热压煮器溶出相比,吨氧化铝成本降低 110 元以上;基建投资省,同等规模下,建设投资降低 30%~50%;是清洁生产工艺,环保效益好。该技术可为我国氧化铝工业的发展提供投资省、见效快、能耗低的成套技术和装备。

长铝公司目前应用此技术成果,新建一组 $300 \text{ m}^3/\text{h}$ 的管道化溶出生产线,主要设备隔膜泵、熔盐炉和管道化装置均由国内制造。长铝公司将以管道化溶出技术为依托,改造现有的直接加热溶出机组并扩建产能为 $80 \times 10^4 \text{ t/a}$ 的拜耳法,使长铝公司氧化铝的产能达到 $200 \times 10^4 \text{ t/a}$ 。

管道化溶出技术成果是我国具有自主知识产权的专有技术,可为老厂技术改造和新建厂提供可靠的技术和生产经验,具有广泛的推广应用前景;增强了我国氧化铝工业在国际市场上的竞争能力,对促进我国氧化铝工业的技术进步起到了巨大的推动作用。

Innovation of Diaspore Alumina Production Process

Song Peikai

(China Great Wall Aluminum Corp., Zhengzhou 450041, China)

[Abstract] This paper summarizes the characteristics of bauxite resources and alumina production in China. The research contents, key techniques and results of performance of diaspore tube digestion are introduced. The development direction and significance of Diaspore bauxite digestion technology are described.

[Key words] diaspore; alumina tube digestion; energy conservation and consumption reduction; wear