

环境 · 健康 · 安全

铝矿赤泥碱回收的动力学及机理研究

王 琪¹, 栾兆坤¹, 韦 斌²

(1. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085; 2. 化学与环境工程学院, 中国矿业大学(北京))

摘 要: 悬浮碳化工艺是碱性赤泥常压下回收碱的新工艺。以该工艺为研究对象, 用双膜理论揭示了在赤泥浆液中进行的气、液、固三相碳化反应的机理, 并从化学反应动力学的角度对整个碳化反应过程进行了探讨和研究。阐述了工艺中不同碳化反应阶段的反应行为, 给予了理论上的解释, 同时对工艺的 4 个影响因素(反应时间、反应温度、液固比和二氧化碳通入量)进行了理论分析。研究表明, 该回收过程的控制步骤是二氧化碳和碱的溶解与扩散传质, 4 个因素对回收工艺本身有较大影响。对于新工艺的反应行为和机理的分析为悬浮碳化法顺利实现工业化提供了重要的理论依据, 并为同类工艺提供了可靠的理论研究方法。

关键词: 悬浮碳化; 碱回收; 赤泥; 双膜理论

中图分类号: TQ133.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-4990(2008)05-0039-03

Study on mechanism and kinetic of alkali recovery from red mud of aluminum ore

Wang Qi¹, Luan Zhaokun¹, Wei Bin²

(1. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing))

Abstract: The suspension and carbonation technology (SCT) is a new technology about alkali recovery from basic red mud under normal pressure. In the article, this technology was regarded as subject and the gas-liquid-solid three-phase reaction mechanism in the slurry reactor was revealed by double-film theory. The carbonation reaction process was analyzed and the reaction mechanism was discussed from the viewpoint of chemical reaction kinetics. The reaction behaviors of different carbonation reaction stages of the recovery process were described and explained in theory. Meanwhile, the four influential factors of the process, such as reaction time, reaction temperature, liquid/solid ratio and CO₂ flow velocity were analyzed theoretically. The results showed that the entire process is controlled by the dissolution, diffusion and mass transfer of CO₂ and alkali; the four factors influence the recovery process itself greatly. The research not only provides the vital theoretical basis for industrialization of the SCT, but also provides reliable theoretical method for similar technology.

Key words: suspension and carbonation; alkali recovery; red mud; double-film theory

赤泥是氧化铝工业生产过程产生的废矿渣, 因其富含氧化铁(质量分数 20% ~ 50%), 呈红褐色而称为赤泥。随着中国氧化铝工业的高速发展, 赤泥废弃物堆积量越来越大。赤泥可持续综合利用的关键在于研发经济高效新型脱碱工艺并实现碱回收再循环利用, 对此国内外较多报道的是采用石灰法^[1-4]。但该法工艺复杂, 耗能大, 易产生新的三废污染。采用悬浮碳化法进行赤泥脱碱、回收, 目前尚属首例。悬浮碳化法工艺简单、成本低、无三废污染, 因此具有广阔的应用前景。本实验用带有机机械搅拌的浆液三相反应器作为反应容器, 以赤泥和工业级 CO₂ 为原料, 依据双膜理论, 对碱的碳化回收过

程进行了分析, 在研究动力学方程的同时探讨了反应机理。

1 悬浮碳化法的特点

悬浮碳化法回收碱的过程是 CO₂ 和赤泥在带有机械搅拌的反应器中进行的气、液、固三相反应。在反应中, CO₂ 是分散相, 赤泥浆液是流动相和反应相, 反应的实质仍是水溶液中的离子反应。带有机械搅拌的反应器具有良好的传质、传热和混合的性能, 内置冷却装置用于控制反应温度, 整个反应可视为等温反应。

2 悬浮碳化法的动力学方程

对于在带有机机械搅拌的浆液三相反应器中的气、液、固三相反应的反应机理国内外的专家学者持有不同的看法^[5],为此也提出了各种传质模型^[6]。例如 Whiteman 于 1923 年提出的双膜模型、Higbie 于 1935 年提出的溶质渗透模型、Danckwerts 于 1951 年提出的表面更新模型等,且各种模型仍在日趋完善中。笔者认为,从反应动力学的角度分析,用经典的双膜理论^[6]来解释悬浮碳化法的反应机理仍是最佳选择,并且这一理论在解释其他碳化反应^[7-8]的反应机理时也得到了广泛应用。这一理论的基本假设是:1)当两相相互接触时,在两相间存在稳定的相界面,界面的两侧各有一个很薄的停滞膜,溶质经过两膜层的传质方式为分子扩散;2)在相界面处,两相处于平衡状态;3)在膜层以外的两相主体中,由于流体的强烈湍动,各处浓度均匀一致。双膜模型把复杂的相际传质过程归结为两种流体停滞膜层的分子扩散过程。依此模型,在相界面处及两相主体中均无传质阻力存在,整个相际传质过程的阻力全部集中在两个停滞膜层内。按照这一理论,CO₂的分压作为总推动力,分别消耗在气、液界面的气膜侧、液膜侧、液固界面液相侧和化学反应上。而液相反应物碱的质量分数作为推动力则分配在克服液固传质阻力和进行化学反应上。气、液、固三相反应的这一碳化过程主要包括以下 5 个步骤:(1)气相 CO₂溶于水并通过气膜向气液界面、液相主体和液固界面扩散和传质;(2)固相赤泥中的碱溶解通过固液界面进入液相主体;(3)液相主体中的碱向气液界面扩散传质;(4)液相主体和液膜内的反应物 CO₂与碱的扩散和对流;(5)液相主体和液膜内反应物 CO₂与碱发生化学反应。

上述几步中(1)~(4)为传质过程,(5)为化学反应过程。在碳化反应过程中,由于机械搅拌桨的高速搅拌和剪切作用,体系中的反应物被均匀分散于液相主体中,液相主体接近于全混流状态,前 4 步反应不会造成空间上的质量分数差异,化学反应速率主要取决于反应体系中碱(主要为钠盐)的质量分数和 CO₂分压。理论上这是一个不可逆的二级反应,由于反应各阶段各反应物质量分数存在巨大差异,所以反应的速率方程采用拟一级模型。

$$R = k \cdot a \cdot c$$

式中: k 为与 CO₂气体的传质有关的宏观速率常数; a 为气液或液固界面的比表面积; c 为液相主体中决

定反应控制步骤的反应物的质量分数。

在反应的中前期,由于钠盐的溶解速度较快,使得液相中钠盐的量相对于液相主体中的 CO₂是过量的,此时反应过程取决于 CO₂通过液膜时的扩散阻力。依据双膜理论模型,沿用气液瞬间反应的处理方法,反应速率方程采用拟一级反应模型,可简单表示为:

$$R = k_1 \cdot a_1 \cdot c_1$$

式中: k_1 为与 CO₂气体的传质有关的宏观速率常数; a_1 为气液界面的比表面积; c_1 为液相中 CO₂质量分数。

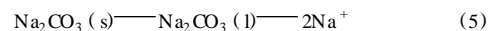
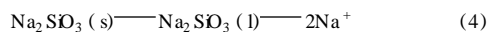
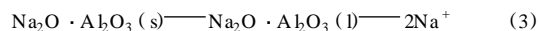
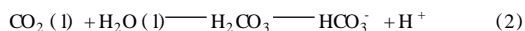
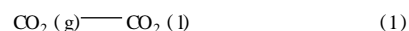
在反应的末期,随着钠盐的溶解和转化的进行,液相中钠盐的质量分数会越来越小,而在一定的压力下,随着搅拌的进行,液相浆液中的 CO₂的质量分数相对于钠盐而言大大过量,此时的反应速率取决于钠盐的溶解扩散,反应速率方程采用拟一级反应模型,可表示为:

$$R = k_1 \cdot a_2 \cdot c_2$$

式中: k_1 为与 CO₂气体的传质有关的宏观速率常数; a_2 为液固界面的比表面积; c_2 为液相中钠盐的质量分数。

3 碳化反应过程的行为及机理分析

碱的碳化回收过程中涉及的反应主要有:



式(6)是悬浮碳化法从赤泥中进行碱回收的最终步骤,所以在碳化过程中应尽可能多地生成 HCO₃⁻和 Na⁺。其中式(1)是 CO₂的溶解过程,式(2)是 HCO₃⁻的主要来源,式(3),(4),(5)是 Na⁺的主要生成步骤。式(6)为离子快速反应,其化学反应阻力可以忽略不计,因此,整个碱回收过程的关键在于 CO₂和赤泥中钠盐的溶解与扩散传质,即 CO₂通过液膜的扩散阻力和钠盐的溶解传质阻力。而过程的控制步骤取决于两种阻力的大小,若前者大于后者,则过程的控制步骤为 CO₂通过液膜的扩散传质;若后者大于前者,则过程的控制步骤为钠盐的溶解传质过程。

在碳化反应的前期,反应主体中钠盐的含量远高于 CO₂的含量,即液固界面面积远大于气液界面

面积, CO_2 的液膜扩散阻力大于钠盐的溶解阻力。所以,碳化反应应在气液界面处的液膜内发生。要想获得较快的反应速率、增大碱的转化回收率,增加 CO_2 的质量分数并采取适当的搅拌来减小 CO_2 通过液膜的阻力是十分必要的。

在碳化反应的中期,液相主体中的 Na^+ 和 CO_2 的含量都比较大,这时的反应速率达到最大。随着 CO_2 的不断通入,其通过液膜的推动力也逐渐增大,碳化反应的反应界面也由液膜深入到液相主体中,反应界面的扩大也促进了碳化反应速率的加快。在这个过程中,由于碳化反应为放热反应,体系温度会随之升高。在实验过程中,一定范围内的升温会加快反应速度、提高碱的回收率,但是实验进一步证明,采用较高温度会降低碱的回收率。所以,在实验中,采用带有搅拌和循环冷却装置的反应器是非常必要的。

在碳化反应的末期,由于 Na^+ 的含量随碳化反应的进行而不断减少,而 CO_2 的含量却没有改变,因此,反应的液固界面面积要小于气液界面面积。此时,反应的主要阻力由 CO_2 的溶解阻力逐渐转变为钠盐的溶解阻力。在 CO_2 的扩散推动力相对较大的情况下,碳化反应的界面由液相主体转移到液固界面的液膜。由于在该液膜内的钠盐的含量也较少,所以碳化反应的速率不断减慢。

4 影响因素的理论分析

4.1 反应温度的影响分析

悬浮碳化进行碱回收的反应是一个气、液、固三相放热反应。在反应的过程中,降低温度有利于反应的进行和提高碱的回收率。但是,如果温度过低,影响赤泥中钠盐在液相主体中的溶解速度,进而影响碱回收的反应速度和回收率。如果温度过高,则会降低气相反应物 CO_2 在液相主体中的含量,同样不利于碱的回收率的提高。因此,选择合适的反应温度对提高碱的回收率至关重要。

4.2 液固比的影响分析

在用悬浮碳化法进行赤泥中碱的回收反应中,反应容器中料浆的液固体积质量比(简称液固比)对碱的回收率有很大影响。但是实验表明,并不是液固比越高回收率越高,而是随着液固比的增大,回收率先增大后减小,即回收率出现一个极大值。对于这个问题,可以从以下两个方面来解释:1)当液固比较小时,由于固相溶质浓度较大,占据了液相反应主体的大部分空间,导致气相反应物进入反应主

体的难度加大,从而在一定程度上减小了气液接触的比表面积,影响了气液传质过程。2)如果液固比较大,随着搅拌的进行,虽然减小了气液界面液膜侧的阻力,增大了气体向液相主体的传质,但是由于单位反应体系中固相溶质的浓度减少了,回收反应的速率反而会降低,进而影响了碱的回收率。所以,选择合适的液固比是提高碱的回收率的重要因素。

4.3 CO_2 通入量和反应时间的影响分析

通过实验的进一步研究, CO_2 的通入量和反应时间对悬浮碳化反应也存在很大的影响。随着 CO_2 的通入量的增加,当通入速度大于溶解速度时,在气液界面的气相一侧就会有多余还未溶解的 CO_2 。此时,随着未溶解的 CO_2 量的增加,气膜一侧的推动力即 CO_2 的分压增大,减少了气液界面处液膜侧 CO_2 扩散阻力,使得 CO_2 更容易进入液相反应主体中进行碳化反应。但是通入量过大,由于部分 CO_2 气体来不及进入反应体系就跑掉了,这样就会造成原料的浪费。反应时间对碳化反应也尤为重要。反应时间短,钠盐溶解不完全,同时 CO_2 进入碳化反应体系中的量较少,最终导致碱的回收率低。反应时间长,钠盐已全部转化,在浪费原料气的同时增加了设备负荷,增大了能耗和成本。因此,适当的 CO_2 通入量和碳化反应时间是整个碳化反应中碱回收的一个十分重要的因素,它在确保高回收率的情况下不增加成本和能耗,这对工业生产具有很好的指导意义。

5 结论

1)悬浮碳化法回收碱的反应过程是 CO_2 与赤泥中的碱在水溶液中进行的一个传质过程与化学反应过程同时发生的气、液、固三相反应。整个过程的控制步骤是 CO_2 和碱的溶解与扩散传质,增大 CO_2 气体的流速并加快搅拌速率会显著提高碳化反应中碱回收效率。2)在碳化反应的各个阶段,反应的速率方程可采用拟一级模型处理。在整个碳化反应过程中,反应温度、反应时间、液固比和 CO_2 通入量都对碱的回收率有很大的影响。3)该方法工艺简单,成本低,无污染,属绿色环保型工艺。对于反应行为和机理的分析为工业化生产提供了可靠的理论基础,并为氧化铝生产过程中废渣的资源化和综合利用提供了经济有效的方法。

参考文献:

- [1] 王宏,卜天梅,白永民.拜耳法赤泥常压添加石灰脱碱试验探索[J].有色金属分析通讯,2003(4):22-24.

(下转第 61 页)

行业动态

2008 年制定、修订无机化工产品国家标准

制定产品有牙膏工业用磷酸氢钙、牙膏工业用单氟磷酸钠、牙膏工业用轻质碳酸钙、卤水碳酸锂、工业叠氮化钠、工业氟硅酸钠、硫酸亚锡、融雪剂、道路除冰剂、工业重铬酸钾、工业过硫酸铵、高氯酸钠、工业硫化钠、工业亚硝酸钙、无水高氯酸锂、氯化亚铜、工业氟化氢铵。

修订产品有工业硫化钠、工业铬酸酐、工业十水合四硼酸二钠、工业碳酸钡、工业硝酸钾。

2008 年制、修订无机化工产品行业标准

根据国家发展和改革委员会办公厅发改办工业〔2007〕1415 号文《关于印发 2007 年行业标准修订、制定计划的通知》要求,在 2008 年完成化工行业标准修订任务。

1) 制定工业氢氧化钙。

2) 修订工业磷酸氢二钠、工业磷酸二氢钠、工业磷酸三钠、工业焦磷酸钠、工业磷酸二氢锌、工业磷酸二氢锰、工业次磷酸钠、氯化磷酸三钠、工业活性磷酸钙、电镀用焦磷酸钾、电镀用焦磷酸铜、电镀用氯化镍、工业聚合氯化铝、液体硼氢化钠、工业硫酸镍、工业硝酸锌、工业改性超细沉淀硫酸钡、工业硫酸铬钾、工业六氟合铁酸四钾、工业硫酸镁、工业氟硅酸镁、软磁铁氧体用氧化锌、软磁铁氧体用氧化镁、工业重质碳酸钾、工业硅酸钾钠、电子工业用高纯钛酸钡、颗粒白土、工业氯化铁。

以上由李光明,王彦,李霞供稿

热法磷酸仍是磷化工主流

近期,中国湿法磷酸产量剧增,并大量用于生产磷酸盐产品。一些企业纷纷上马湿法磷酸装置,并极力推广使用湿

法磷酸制磷酸盐。但一些业内人士经多方调查研究后认为,中国磷化工的主流仍然是热法磷酸。湿法磷酸生产成本比较低,因此其市场价格也比较低。其缺点是杂质太多,产品质量比较差,只能用于肥料行业。热法磷酸的生产成本比较高,但其质量好,杂质少,所以热法磷酸的市场价格稍高于湿法磷酸。热法磷酸的应用范围都是科技含量比较高的行业,是食品级、医药级等精细磷酸盐产品的原料。因此,业内人士认为,现在以及今后很长一段时期内,热法磷酸仍然是中国磷化工的主流。热法制酸是磷化工行业中最节约资源的生产方式。热法制酸磷的回收率高达 98% 以上,而湿法制酸磷的回收率只有 85% ~ 90%。同时,生产 1 t 磷酸盐,热法磷酸要比湿法磷酸少消耗资源 10% ~ 20%。而且热法制酸生产的副产品再利用的比例及价值都比较高,“三废”的排放量很少或基本上没有排放。另外,目前中国热法磷酸使用量比较大,磷酸工业中热法磷酸占 70% 左右。据统计,约 90% 的热法磷酸用来制备精细磷酸盐。而且以热法磷酸为原料进行精、深加工,其产品的科技含量和附加值都非常大。

黄磷企业开工率不足三成

日前,中国重点产磷区云南、贵州、四川等地,受电力恢复进度慢及行业高能耗特点影响,大批黄磷企业停产。另据了解,全行业整体开车率不足三成,估计这种状况要持续到 4 月初。由于黄磷供应量明显减少,其市场价格不断攀升。但据了解,由于下游企业如磷酸盐企业无力消化和承载高磷价带来的成本压力,绝大多数停产、减产,削减了对黄磷的需求。同时,因季节因素,农药生产处于淡季,也减少了对黄磷的需求。目前,在黄磷供求关系上,整体表现出有价无市的市场特征,实际交易量很少。

(上接第 41 页)

- [2] 梅贤功,孙宗毅,左文亮,等. 国外氧化铝赤泥脱钠的进展[J]. 轻金属, 1992(7): 21 - 24.
- [3] 张亚莉,刘祥民,彭志宏,等. 钠硅渣湿法处理工艺——碱回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 56 - 58.
- [4] 李耀刚,王雅琼,王克勤,等. 烧结法赤泥脱碱过程[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 309 - 312.
- [5] Ruthiya K C, van der Schaaf J, Kuster B F M, et al Mechanisms of physical and reaction enhancement of mass transfer in a gas inducing stirred slurry reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 96(1/2/3): 55 - 69.
- [6] 毛在砂,陈家镛. 化学反应工程学基础[M]. 北京: 科学出版社,

2002: 156 - 158

- [7] 伊文涛,闫春燕,李法强,等. 碳酸锂碳化反应过程分析与机理探讨[J]. 化工矿物与加工, 2006, 35(2): 31 - 34.
- [8] 颜鑫,刘跃进. 高纯度二氧化碳生产超细碳酸钙的碳化机理[J]. 无机盐工业, 2003, 35(5): 13 - 15.

收稿日期: 2008 - 01 - 07

作者简介: 王琪(1979—),男,在读博士研究生,主要从事环境化学和固体废弃物资源化方面的研究。

联系方式: wq020704@126.com