

氧化铝蒸发过程草酸钠结晶及脱除技术浅析

尹敬业

遵义铝业股份有限公司 贵州 遵义 563100

【摘要】：在氧化铝生产的蒸发工序中，草酸钠结晶的析出与积累是影响系统稳定运行和产品质量的关键问题。氧化铝生产中，拜耳法溶出后的铝酸钠溶液需经蒸发浓缩以回收循环母液，同时满足后续分解工序的浓度要求。然而，溶液中的草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)在蒸发过程中易过饱和并结晶析出，形成坚硬的结垢附着在加热管内壁、蒸发罐底部及管道弯头处。本文结合生产实践，分析草酸钠在蒸发过程中的结晶机理，探讨温度、浓度、停留时间等工艺参数对结晶特性的影响，总结当前主流的草酸钠脱除技术（如低温结晶法、添加分散剂法、膜分离法）的应用效果，重点阐述蒸发母液测流冷却结晶脱除技术。通过实验数据对比，提出优化的脱除工艺路线，为氧化铝企业解决草酸钠结垢问题提供参考，以提升蒸发系统的运行效率和稳定性。

【关键词】：氧化铝；蒸发过程；草酸钠结晶；脱除；测流冷却结晶

DOI:10.12417/2705-0998.26.01.084

1 引言

草酸钠的来源主要包括铝土矿中的有机碳氧化分解、石灰石煅烧带入的杂质以及添加剂引入的有机成分。在拜耳法循环过程中，草酸钠无法通过常规工序去除，会逐渐富集，当浓度超过其溶解度时便会结晶。因此，研究草酸钠的结晶规律及高效脱除技术，对保障蒸发系统长周期稳定运行、降低生产成本具有重要意义。

2 草酸钠在蒸发过程中的结晶机理

2.1 草酸钠的溶解度特性

草酸钠在铝酸钠溶液中的溶解度是其结晶的核心影响因素，随溶液温度、苛性碱浓度(NK)和氧化铝浓度(AO)的变化而显著波动。实验数据表明：在80-120℃范围内，草酸钠溶解度随温度升高呈先增大后减小的趋势，在95℃左右达到峰值(约6.5g/L)；当NK从180g/L增至240g/L时，溶解度从5.8g/L降至3.2g/L，表明高苛性碱环境会抑制草酸钠溶解；而AO浓度从120g/L增至160g/L时，溶解度仅从5.5g/L降至5.1g/L，影响相对较弱。溶解度特性导致草酸钠在蒸发过程中易在温度骤变区域(如加热管出口、闪蒸室入口)形成过饱和，为结晶提供热力学条件。

2.2 结晶动力学过程

草酸钠的结晶过程包括成核和晶体生长两个阶段，当溶液过饱和度达到临界值(通常为1.2-1.5倍溶解度)时，溶质分子自发聚集形成晶核。蒸发系统中，加热管表面的温度梯度和流动扰动会促进异相成核，使晶核优先在金属表面生成，这是结垢形成的主要原因。晶核通过吸收周围溶液中的草酸钠分子逐渐长大，生长速率与过饱和度、温度和搅拌强度相关。在蒸发罐中，底部流速较低区域的晶体生长速率是顶部的2-3倍，易形成粗大结晶颗粒(粒径可达50-100 μm)。某实验对蒸发过程中草酸钠晶体的观察发现：初始结晶为针状，随停留时间延长逐渐转化为片状，且晶体表面易吸附铝酸钠、碳酸钠等杂质，

导致结晶纯度下降(纯度过低会影响后续脱除效果)。

3 影响草酸钠结晶的工艺参数

3.1 温度参数

温度是调控草酸钠结晶的关键参数，不同蒸发阶段的温度控制直接影响结晶分布。当温度超过100℃时，草酸钠溶解度下降，过饱和度升高，结晶速率加快。某厂将加热室温度从110℃降至100℃后，加热管结垢速率降低40%，但蒸发强度也随之下降8%，需通过优化蒸汽用量平衡两者关系。闪蒸过程的温度骤降(通常5-10℃)会导致局部过饱和度激增。若闪蒸温差从8℃降至5℃，草酸钠结晶量减少15%，但闪蒸效率下降，需增加闪蒸级数以补偿。

表1 不同温度下草酸钠结晶特性对比

加热室温度 (℃)	闪蒸温差 (℃)	结晶量 (g/L)	平均粒径 (μm)	加热管结垢速率 ($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$)
110	8	2.8	75	12.5
105	6	2.2	60	8.3
100	5	1.8	50	5.1

3.2 溶液浓度与停留时间

蒸发终点的NK浓度越高，草酸钠溶解度越低，结晶量越大。当NK从200g/L增至220g/L时，结晶量从1.5g/L增至2.3g/L，但浓度过高会导致铝酸钠溶液粘度上升，影响传热效率。蒸发罐内的停留时间延长，会使晶体生长更充分，大颗粒结晶比例增加(停留时间从30min增至60min，粒径 $>50\mu\text{m}$ 的结晶占比从30%升至60%)，有利于后续沉降分离，但过长停留时间会导致罐底结晶沉积。

表2 溶液浓度与停留时间对草酸钠结晶的影响

NK 浓度 (g/L)	停留时间 (min)	结晶量 (g/L)	粒径>50 μ m 占 比 (%)	溶液粘度 (mPa·s)
200	30	1.5	30	25
210	45	1.9	45	32
220	60	2.3	60	40

3.3 搅拌与流速

蒸发罐内的搅拌强度和管道流速通过影响传质过程改变结晶分布。搅拌转速从 60r/min 增至 90r/min 时, 结晶粒径分布更均匀, 罐底沉积量减少 25%, 但能耗增加 15%; 加热管内流速低于 1.5m/s 时, 结晶易在管壁沉积; 流速提高至 2.0m/s, 结垢速率下降 30%, 但流动阻力增加导致能耗上升。

4 草酸钠脱除技术及应用效果

4.1 低温结晶-沉降分离法

低温结晶-沉降分离法是基于草酸钠溶解度随温度降低而显著下降的特性发展而来的脱除技术, 其核心是通过精准控制降温过程实现草酸钠的定向结晶与高效分离, 在国内外氧化铝厂中应用率超过 85%。

该技术的核心原理是利用草酸钠在 60-70℃ 区间的溶解度低谷 (较 95℃ 时下降约 40%), 通过冷却蒸发母液创造过饱和和环境, 促使草酸钠结晶析出。采用板式换热器或螺旋板式换热器, 将蒸发工序排出的 90-100℃ 母液冷却至目标温度 (60-70℃), 换热面积根据处理量计算 (通常按 5-8m²/(m³·h) 设计)。为避免冷却过程中结晶在换热面附着, 需控制冷却速率 ≤5℃/min, 并采用大流量循环 (循环倍率 3-5 倍) 提高湍流程度。结晶单元由带有搅拌装置的结晶槽构成, 有效容积需满足晶体生长时间要求 (通常 2-3h)。搅拌器采用推进式, 转速 30-60r/min, 确保晶体在槽内均匀悬浮, 防止局部过饱和度过高导致的细晶生成。槽壁需设置温度监测点 (精度 ±1℃), 实时调控冷却水量以维持稳定的结晶温度。沉降分离单元选用高效沉降槽 (如深锥沉降槽), 利用重力分离结晶颗粒。沉降槽的设计表面负荷通常为 0.5-0.8m³/(m²·h), 内部设置倾斜板 (倾角 60°) 以增加沉降面积, 缩短沉降时间。上清液溢流进入母液循环系统, 底流通过底流泵排出, 实现固液分离。

4.2 蒸发母液测流冷却结晶脱除技术

蒸发母液测流冷却结晶脱除技术是当前草酸钠脱除的重要研究方向, 其核心是从蒸发主流程中引出部分母液进行专门的冷却结晶处理, 既能高效脱除草酸钠, 又不影响主流程的蒸发效率。

该技术的工艺流程为从蒸发系统的适当位置 (通常为二效或三效蒸发罐出口) 引出占总流量 15%-20% 的母液作为侧流, 进入专用的冷却结晶装置。侧流母液首先进入换热器, 将温度

从 85-95℃ 冷却至 60-65℃, 此温度区间草酸钠溶解度较低, 可促使大量结晶析出。冷却过程采用分段式控制, 先快速降温至 70℃, 使溶液达到过饱和状态, 促进晶核形成; 再缓慢降温至目标温度, 为晶体生长提供条件。冷却设备选用板式换热器, 其具有传热效率高、占地面积小的特点, 同时在换热器内部设置扰流元件, 减少结晶在换热面上的附着。

冷却后的母液进入结晶器, 结晶器内设置搅拌装置, 搅拌转速控制在 40-50r/min, 营造适宜的晶体生长环境。结晶器底部设有导流筒, 使溶液形成循环流, 提高晶体与溶液的接触效率。通过控制结晶器内的停留时间 (通常为 1.5-2h), 使晶体充分生长, 形成粒径较大 (平均粒径 60-80 μ m)、易于分离的结晶颗粒。

结晶完成后, 母液进入分离设备 (如离心过滤机或高效沉降槽) 进行固液分离。分离出的草酸钠晶体可进行进一步处理, 上清液则返回蒸发主流程继续参与循环。某氧化铝厂的应用实践表明, 采用该技术后, 草酸钠脱除率可达 55%-60%, 主流程加热管结垢速率降低 50% 以上, 且对蒸发系统的蒸发强度影响较小 (下降不足 3%)。

4.3 添加分散剂辅助脱除法

4.3.1 分散剂作用机理与类型选择

分散剂主要通过三种作用机制实现草酸钠脱除强化, 分散剂分子 (如聚丙二醇的羟基、木质素磺酸钠的磺酸基) 可吸附在草酸钠晶体表面, 改变晶体表面电荷分布, 增加晶体间的排斥力, 防止晶体团聚和在加热管表面的附着。分散剂的选择性吸附会改变草酸钠的结晶习性, 使原本易形成针状的晶体转化为片状或球状, 晶体粒径分布更均匀 (跨度从 2.5 降至 1.8), 有利于沉降分离。分散剂可降低溶液的表面张力 (从 72mN/m 降至 65mN/m), 提高草酸钠在溶液中的分散性, 减少结晶在设备死角的沉积。

4.3.2 工艺参数优化与控制

分散剂的添加参数需通过实验确定, 关键参数包括添加量、添加点和添加方式。实验表明, 分散剂添加量存在最佳区间——当添加量从 0.01g/L 增至 0.05g/L 时, 草酸钠脱除率从 45% 线性提升至 65%, 加热管结垢速率下降 50%; 继续增加至 0.08g/L, 脱除率仅提升至 67%, 但母液中有机碳含量从 0.01% 增至 0.03%, 会对后续分解工序产生不利影响 (氢氧化铝耐碱升高)。工业实践中通常控制在 0.05g/L, 实现脱除效率与有机碳控制的平衡。采用连续计量添加, 通过高精度计量泵 (精度 ±0.5%) 将分散剂溶液 (通常稀释至 5% 浓度) 按比例注入母液管道, 管道内设置静态混合器 (混合元件数 ≥6 个), 确保分散剂与母液充分混合 (混合均匀度 ≥95%)。同时, 需根据母液流量变化自动调节添加量, 保持添加浓度稳定。表 3 不同脱除技术的性能对比

脱除技术	脱除率 (%)	吨液处理成本 (元)	设备投资 (万元)	主要优缺点
低温结晶-沉降法	40-50	1.2	50	成本低, 脱除率有限, 占地大
分散剂辅助法	60-65	2.5	30	脱除率较高, 可能引入有机杂质
膜分离法	70-80	3.8	200	脱除率高, 成本高, 膜易污染

4.3 膜分离法

采用截留分子量 500-1000 的陶瓷膜或有机膜, 可直接过滤分离草酸钠结晶。某试点项目的运行数据显示膜操作压力 0.3-0.4MPa, 温度 60℃; 草酸钠脱除率 70%-80%, 母液浓度可控制在 3-4g/L; 膜污染严重, 清洗周期仅 3-5 天, 维护成本高, 限制了大规模应用。

5 优化工艺路线与工程实践

5.1 工艺路线的设计与参数优化

联合工艺路线的核心思路是“源头抑制-定向结晶-高效分离”, 各环节的参数经过 3 轮工业试验优化确定。

5.1.1 草酸盐结晶长大的晶貌控制技术方法

草酸盐结晶长大的晶貌控制对于提高草酸钠脱除效率和减少设备结垢具有重要意义, 可运用奥斯特瓦尔德熟化机理等实现有效控制。

奥斯特瓦尔德熟化机理是指在过饱和溶液中, 小晶体因具有较高的表面能而溶解, 溶质分子通过溶液扩散到较大晶体表面并沉积, 使大晶体不断长大, 小晶体逐渐消失, 从而实现晶体的长大和粒径分布的优化。在草酸钠结晶过程中, 可通过控制过饱和度和温度等参数, 促进奥斯特瓦尔德熟化过程, 实现晶貌控制。

首先, 控制溶液的过饱和度在 1.2-1.4 倍溶解度范围内, 过饱和度不宜过高, 否则会导致大量细晶生成, 不利于奥斯特瓦尔德熟化; 同时, 将结晶温度控制在 70-80℃, 该温度区间有利于溶质分子的扩散, 促进小晶体溶解和大晶体生长。其次, 在结晶器内设置适当的搅拌装置, 搅拌转速控制在 30-50r/min, 使溶液处于适度的湍流状态, 加快溶质分子的扩散速率, 促进晶体之间的物质交换, 为奥斯特瓦尔德熟化创造有利条件。此外, 可添加少量晶种 (如粒径 50-100 μm 的草酸钠晶体), 晶种作为大晶体的生长核心, 引导溶质分子在其表面沉积, 加快大晶体的生长速度, 同时抑制新晶核的形成, 有利于获得粒径较大、晶貌规则的结晶。

5.1.2 低温结晶系统的工程配置

采用两段式冷却, 先将母液从 90℃ 快速冷却至 70℃ (降温速率 5℃/min), 促使草酸钠快速成核; 再缓慢冷却至 65℃ (降温速率 1℃/min), 促进晶体生长 (平均粒径从 30 μm 增至 50 μm)。冷却设备选用螺旋板式换热器 (传热系数 800W/(m²·K)), 较列管式换热器减少结晶附着 30%。结晶槽有效容积 500m³, 设计停留时间 2h (通过液位计与进料阀联锁控制), 内置双层推进式搅拌器 (下层转速 60r/min, 上层 40r/min), 形成上下循环流 (循环量 1000m³/h), 使晶体悬浮均匀 (悬浮率 ≥95%), 避免局部沉积。

5.1.3 分散剂添加的工程控制

在结晶槽入口前 0.5m 处设置环形布液器, 将聚丙烯二醇 (分子量 2000) 按 0.03g/L 的浓度连续添加 (通过计量泵精确控制, 误差 ≤±0.002g/L), 确保与母液充分混合 (混合时间 ≥30s)。实际运行中, 根据草酸钠浓度 (在线检测仪每 10min 分析一次) 自动调节添加量: 当浓度 >5g/L 时, 增加至 0.035g/L; <4g/L 时, 降至 0.025g/L, 实现动态优化。经 6 个月运行验证, 该浓度下聚丙烯二醇对后续分解工序无不利影响——氢氧化铝粒度 (-45 μm 含量) 波动 ≤1%, 附碱 (Na₂O) 含量稳定在 0.3% 以下, 符合产品质量标准。

5.2 工程实施中的问题及解决措施

5.2.1 结晶槽底流堵塞问题的解决

试运行初期, 因晶体沉降速度过快 (50 μm 晶体沉降速度 0.02m/s), 结晶槽底流管道 (DN200) 每 3 天出现堵塞。通过三项改进解决底流出口增设旋转刮刀 (转速 10r/min), 防止结晶架桥; 底流浓度控制在 18% (通过底流泵变频调节), 较原 25% 浓度降低管道阻力 40%; 管道外壁加装超声波振器 (功率 500W, 频率 20kHz), 实时清除附着结晶。改进后, 底流管道连续运行 90 天无堵塞。

5.2.2 分散剂残留影响的消除

部分批次产品检测发现有机碳含量上升 (从 0.01% 增至 0.015%), 经溯源分析为分散剂残留。采取两项措施。在沉降槽出口增设活性炭吸附柱 (活性炭粒度 20 目, 填充量 5m³), 有机碳去除率达 40%; 优化分散剂分子结构, 选用可生物降解型聚丙烯二醇 (生物降解率 85%), 在溶出工序高温 (260℃) 下可分解为无害小分子, 最终产品有机碳含量回落至 0.012% (仍符合标准)。

5.3 工艺路线的工程适应性分析

该联合工艺在不同原料条件下的适应性测试显示, 处理高有机碳铝土矿 (有机碳含量 >0.8%) 时, 需将分散剂添加量提高至 0.04g/L, 脱除率仍可维持 60% 以上; 在冬季低温环境 (厂房温度 5-10℃), 通过保温层加厚 (厚度从 50mm 增至 100mm)

和伴热系统（蒸汽压力 0.3MPa），确保结晶温度稳定在 65±2℃，性能无明显下降；与现有蒸发系统的兼容性良好，改造仅需新增冷却系统和分散剂添加装置，对主体设备改动量 <10%，单套装置改造周期 20 天（可在大修期间完成）。

6 结论

草酸钠结晶及脱除是氧化铝蒸发过程的关键技术难题，其核心在于通过调控温度、浓度等工艺参数控制结晶特性，结合

高效分离技术实现定向脱除。当前技术中，联合工艺路线在脱除效率和经济性之间取得较好平衡，适合大多数氧化铝企业应用。未来研究可开发环境友好型高效分散剂，减少有机杂质引入；研究新型抗污染膜材料，降低膜分离法成本；探索草酸钠结晶的在线监测技术，实现智能化调控。通过技术创新，进一步提升草酸钠脱除效率，为氧化铝蒸发系统的长周期稳定运行提供保障。

参考文献：

- [1] 雷月霞,单彦广,戎志成,等.水基氧化铝纳米流体液滴蒸发过程特性仿真研究[J].暖通空调,2024,54(07):138-146.
- [2] 胡小龙,张秋.管式降膜蒸发器在氧化铝生产中的运用[J].冶金管理,2023,(09):59-60.
- [3] 宋二伟,彭庆收,王二强.氧化铝生产多效蒸发器建模仿真[J].有色金属(冶炼部分),2024,(02):57-63.
- [4] 白冉冉,马永富.针对氧化铝生产中蒸发工序降低汽耗的研究[J].冶金与材料,2022,42(06):14-15+67.
- [5] 蒋鹏.基于多模噪声数据的氧化铝蒸发过程运行指标建模方法研究[D].东北大学,2022.