

晶种活化强化铝酸钠溶液的种分分解

尹周澜, 曾纪术, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 采用一种新方法活化氢氧化铝晶种, 可以强化铝酸钠溶液的种分分解。晶种在沸腾的蒸馏水中蒸煮后得到活化, 实验研究了活化晶种对铝酸钠溶液种分附聚过程以及全过程的强化分解作用及其对产品粒度分布的影响。在种分附聚实验中, 对于苛碱浓度比较低的铝酸钠溶液, 晶种活化 0.5 h 就能有效地提高溶液的分解率, 而活化时间超过 0.5 h 对分解率的促进作用不明显; 对于苛碱浓度比较高的铝酸钠溶液, 晶种活化 2.0 h 以上才能较明显地提高溶液的分解率。在种分全过程实验中, 溶液分解率的提高在 10 h 以后出现并逐渐增大。晶种被活化可能是因为晶种表面被有机杂质吸附封闭的活性点被活化后重新显露, 活化晶种及原始晶种在溶液中种分 1.0 h 后的形貌初步证实了这种设想。种分附聚产品的粒度分布结果显示, 只要晶种活化时间合适, 产品的粒度也能明显改善。

关键词: 氢氧化铝晶种; 晶种活化; 铝酸钠溶液; 晶种分解; 粒度分布

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Decomposition enhancement of seeded sodium aluminate liquor by activated seed

ZENG Ji-shu, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The aluminium hydroxide seed was activated by boiling distilled water. The effects of activated seed on decomposition ratio of seeded sodium aluminate liquor and particle size distribution were investigated. The experiments were carried out both at the agglomeration stage and the whole process. In the agglomeration stage, the decomposition ratio of sodium aluminate liquor is improved apparently with the addition of the seed activated for 0.5 h at low concentration of caustic alkali, and the effect is decreased when seed is activated for more than 0.5 h. While at higher concentration of caustic alkali, the enhancement is not evident only after the seed is activated more than 2.0 h. In the whole process, the enhancement can be observed after 10 h. It is assumed that the active sites blocked by organic impurities on the surface of original seed reappear after activation and the activity of seed is increased, which is approved by the morphology of $\text{Al}(\text{OH})_3$ product taken from liquor. The particle size distribution of product indicates that the size distribution of particles can also be improved if the activation time is proper.

Key words: aluminium hydroxide seed; seed activation; sodium aluminate liquor; agglomeration; particle size distribution

工业种分过程生产氧化铝的过程耗时很长(30~75 h), 溶液分解率低(50%~55%), 而且需要加入大量晶种。强化铝酸钠溶液的晶种分解的研究一直是碱法生产氧化铝的热点之一, 这些研究的成果或见于公开发

表的期刊, 或见于专利。归纳起来, 强化的方法有两类: 一是试图改变溶液结构, 打破过饱和铝酸钠相对稳定的状况, 如外场强化^[1-4], 添加剂强化^[5-7]等等; 二是提高晶种活性, 减少晶种循环量, 缩短种分分解

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623702)

收稿日期: 2007-06-26; 修订日期: 2007-10-08

通讯作者: 尹周澜, 教授, 博士; 电话: 0731-8877364; E-mail: xhli@mail.csu.edu.cn

时间,具体的措施如制备高比表面的活性晶种^[8],机械活化晶种^[9]等等。这些研究对于探索种分法生产氧化铝的反应机制以及在实际生产中提高单位产能、降低能耗均具有积极意义。工业上采用的氢氧化铝晶种,往往被铝酸钠溶液中的有机物污染,若能采取简单措施消除污染,可望提高晶种活性,强化溶液的晶种分解。基于这一思路,本文作者采用了一种新方法使晶种活化。将晶种在沸腾的蒸馏水中蒸煮一定时间,得到了具有良好活性的晶种,并考察了这些活性晶种在不同条件下对铝酸钠溶液的种分分解和附聚强化作用。这种方法具有操作简单、效果良好的特点,对进一步加深铝酸钠溶液分解机理的理解具有积极意义。

1 实验

1.1 晶种的活化

将工业级氢氧化铝(由中国铝业公司提供)用室温自来水洗涤至中性,置于 65 °C 烘箱中干燥 48 h 以上。然后用 320 目(孔径 45 μm)标准筛进行筛分,收集筛下细晶种充分混合均匀。这种未经进一步处理的晶种作为原始晶种,然后依次取一定量的细晶种加入到沸腾的蒸馏水中分别蒸煮 0.5、1.0 和 2.0 h,过滤,置于 65 °C 烘箱中干燥 24 h。采用马尔文公司的 Mastersizer-2000 激光粒度分析仪分析原始晶种和蒸煮处理(活化)后的晶种粒度分布,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,除蒸煮 0.5 h 的晶种因在过滤过程中有少量细颗粒透过滤纸造成晶种轻微粗化以外,其它活化晶种的粒度几乎和原始晶种一致。

表 1 原始及活化晶种的粒度分布

Table 1 Particle size distribution of original and activated seeds

Type of seed	Particle size distribution(PSD)/%					
	0-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	30-45 μm	>45 μm	d50 μm
Original seed	4.67	13.36	28.42	33.61	19.94	31.265
Activated for 0.5 h	1.71	11.40	28.73	36.02	22.13	32.793
Activated for 1.0 h	3.60	13.34	28.60	34.16	20.30	31.575
Activated for 2.0 h	3.58	13.19	28.40	34.15	20.67	31.712

1.2 溶液的晶种分解

晶种分解实验在容量为 1 L 的不锈钢种分槽中进行,密封的种分槽顶部留有一小孔供进料和取样用。采用叶片式搅拌桨进行搅拌,搅拌速度为 150 r/min,循环水浴恒温加热。为了验证实验数据的可靠性和重现性,分别考察了活化晶种在种分附聚段及种分全过程对溶液分解率的影响。附聚段实验中,温度保持在 75 °C,溶液的分子比(α_k)为 1.40,种子比为 0.25,分别考察苛性碱浓度为 135 和 145 g/L 时活化晶种对溶液种分附聚过程的影响,种分时间为 10 h。而种分的全过程实验,温度为 50 °C,溶液的分子比(α_k)约为 1.65,苛性碱浓度为 160 g/L,种子比为 0.25。每次实验取 800 mL 配制好的铝酸钠溶液加入到种分槽中,当溶液达到所需温度时,加入晶种,并开始计时。

定期取样离心分离,取上层清液用容量法分析化学成分;将固体沉淀物过滤后用热水洗涤至中性,在 65 °C 烘箱中干燥 24 h。部分固体样品用 Mastersizer-2000 进行粒度分布分析及用 JEOL JSM-5600LV 型扫描电镜观察形貌。

2 结果和讨论

2.1 活化晶种对溶液分解率的影响

2.1.1 种分附聚段

苛碱浓度为 135 和 145 g/L 时,活化时间不同的晶种对溶液分解率的影响分别如图 1(a)和(b)所示。从图 1 可以看出,当苛碱浓度为 135 g/L 时,采用原始晶种种分 10 h 后,溶液的分解率约为 15.9%。而当把晶种活化 0.5 h 后,分解率达到 19.0%,有较明显的提高,此后延长活化时间,分解率仍旧有所提高,但是幅度已经较小,活化 2.0 h 分解率为 20.6%。而当苛碱浓度升高至 145 g/L 时,分解率整体下降。采用原始晶种的分解率为 10.2%,而晶种活化 0.5 和 1.0 h 后,分解率略有提高,分别为 11.2%和 12.2%,而当活化时间为 2.0 h 时,分解率上升至 15.6%。

往过饱和的铝酸钠溶液中投入大量晶种,溶液的分解速率仍然很低,很大一部分原因是晶种的活性低。工业上采用的晶种(包括本实验的原始晶种)直接来源于工业氢氧化铝,铝土矿经高温高压强碱溶出时,部分夹杂在铝土矿中的有机杂质(主要为腐殖酸等)会降解为低分子量的多元弱酸(如草酸等),这些多元酸在强碱性的溶出液中会转变成成为相应的共轭碱,吸附在氢氧化铝颗粒的酸性中心^[10](也就是活性中心)上,显著影响晶种活性。BRONSWIJK 等^[11]以及 SMITH 等^[12]

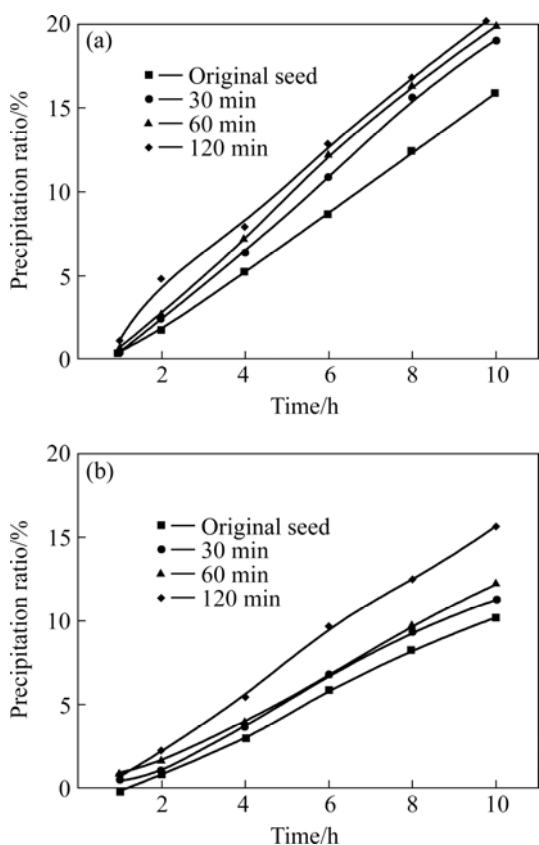


图 1 晶种活化时间对分解率的影响

Fig.1 Effects of seed with various activation time on precipitation ratio (Agglomeration stage): (a) $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)=135$ g/L; (b) $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)=145$ g/L

的研究结果表明, 有机杂质在晶种表面的吸附量服从 LANGMUIR 等温吸附式, 这意味着主要是化学吸附, 吸附量与溶液的物理化学环境密切相关。工业生产上种分过程末期铝酸钠溶液所处的条件决定了这些有机物的吸附量。种分末期, 溶液碱浓度高、温度低(45 °C 左右), 这些条件都对有机物的吸附非常有利。晶种的活性会因为这些有机物的吸附而降低。当晶种在沸水中蒸煮时, 吸附的共轭碱在中性条件下水解为相应的有机酸, 继而从晶种的酸性点上脱附, 而较高的温度(100 °C)对脱附又有利。因而晶种在沸水中经过一定时间的蒸煮以后, 活性得到提高。

苛碱浓度为 135 g/L 时, 晶种只要经过 0.5 h 的蒸煮, 就能较大程度地提高溶液的分解率; 当苛碱浓度为 145 g/L 时, 处理 2.0 h 以后, 溶液分解率才有较明显的提高。这可能与杂质在晶种表面是化学吸附, 要完全脱附需要一定的时间有关。KUBUTO 等^[13]认为溶液中晶体的生长基元与杂质分子在晶种表面存在着一种竞争沉积的关系。在高过饱和度的溶液中, 生长基元在竞争中占据优势, 有机杂质的抑制作用被削弱。

故把活化时间较短的晶种加入到苛性碱浓度低、过饱和度和高的铝酸钠溶液中, 生长基元会很快取代吸附键能被削弱的有机物分子, 因而能明显地提高溶液分解率。而在苛性碱浓度相对较高、过饱和度相对较低的铝酸钠溶液中, 生长基元在这种竞争中并没有优势, 很难取代键能被削弱的有机物分子, 所以短时间活化的晶种并不能较大程度地提高分解率。而当晶种经长时间活化以后, 杂质分子几乎完全从晶种表面脱附, 活性点完全显露, 因而能在一定的时间内改善溶液的分解速率。

2.1.2 种分全过程

采用活化时间为 2.0 h 的晶种考察活化晶种对铝酸钠溶液分解全过程的影响, 其对溶液分解率的影响如图 2 所示。由图可以看出, 在种分的最初阶段, 溶液的分解率基本上没有差距。10 h 以后, 采用活化晶种溶液的分解率相对于空白有所提高, 并随着时间的推移而变得更加明显。在 60 h 后, 分解率大概提高了 4% 左右。这可能是因为: 一方面, 活化晶种本身具有更高的活性, 可以促进溶液的分解; 另一方面, 新析出的氢氧化铝也成为晶种诱导溶液的分解, 所以溶液的分解率的差距随着时间推移逐步扩大。由种分附聚段以及种分全过程的实验结果可以看出, 活化后的晶种均能在一定程度上提高铝酸钠溶液的分解速率。

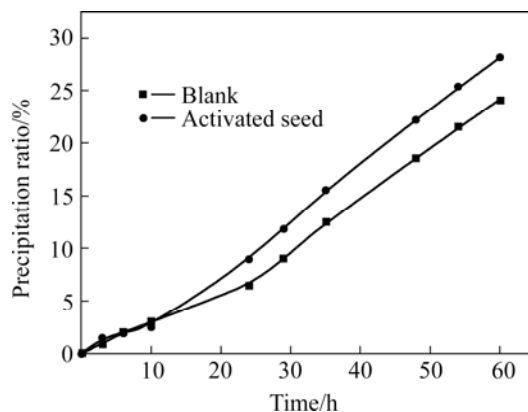


图 2 活化晶种对分解率的影响

Fig.2 Effects of activated seed on precipitation ratio (Whole process)

2.2 活化时间不同的晶种对产品粒度分布的影响

种分附聚段实验中在不同苛碱浓度下添加原始晶种以及不同活化时间晶种后种分产品的粒度分布如表 2 所列。由表 2 数据可以看出, 在苛碱浓度为 145 g/L 时, 晶种活化 0.5 及 1.0 h 种分 10 h 得到的产品与原始晶种得到的产品比, 粒度略有增加; 而活化 2.0 h 得到的产品粒度粗化相对比较明显。苛碱浓度为 135 g/L

表2 不同活化时间晶种种分产品的粒度分布

Table 2 Particle size distribution of products precipitated from primary and treated seed

Concentration of Na ₂ O _k /(g·L ⁻¹)	Activating time/h	Particle size distribution(PSD)/%					<i>d</i> ₅₀ /μm
		0-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	30-45 μm	>45 μm	
145	0	0	5.18	23.63	38.41	32.77	37.65
	0.5	0	4.35	22.13	38.11	35.40	38.72
	1.0	1.22	4.90	22.49	37.37	34.02	38.01
	2.0	2.92	2.54	18.93	36.50	40.29	40.82
135	0	0	2.75	19.28	37.62	40.34	45.38
	0.5	0	0.59	12.22	36.31	50.88	41.01
	1.0	0	1.66	18.04	40.23	40.08	40.71
	2.0	0	2.75	19.29	37.72	40.24	40.82

时, 晶种活化 0.5 h 后得到的产品粒度最大(*d*₅₀ 增大到 4.5 μm); 当活化时间延长至 1.0 和 2.0 h 后, 产品粒度又有依次细化的趋势。

晶种长大、附聚以及二次成核都会影响产品的粒度分布, 而在种分附聚阶段, 由于不会有明显的二次成核现象发生, 产品粒度的变化只是由晶体长大和附聚所控制。晶体的生长速度缓慢, 由此引起的产品粒度差异也很小, 所以产品的显著粗化或变细应归因于不同的附聚度。关于影响附聚的因素, 已有诸多文献报道^[14]。有研究者认为, 氢氧化铝晶粒的附聚主要取决于“粘结剂”氢氧化铝的析出速度, SAKAMOTO^[15]则提出了附聚推动力的概念, 亦即:

$$P=A/B=k\alpha^2(G_0+G_c)/[(G_0+G_t(1-\alpha))]$$

式中 *P* 为附聚推动力; *A* 为氢氧化铝的析出速度; *B* 为牢固稳定絮凝物所需的“粘结剂”数量; α 为溶液中氧化铝的相对过饱和度; *k* 为分解反应的速度常数; *G*₀、*G*_t 和 *G*_c 分别为单位体积溶液中原始晶种量、*t* 小时的氢氧化铝析出量和操作条件下达到平衡时氢氧化铝析出量。

从 SAKAMOTO 附聚推动力公式可以看出, 在其它条件保持不变的情况下, 加快附聚阶段氢氧化铝的析出速度, 对于产品的粗化是有利的。苛碱浓度为 145 g/L 时, 当晶种活化时间为 0.5 和 1.0 h 时, 溶液的分解速率(氢氧化铝的析出速度)只是略有提高, 也就是附聚的推动力也只是略有增大, 所以产品粒度轻微变大; 晶种活化 2.0 h 时, 溶液的分解速率有较为明显的提高, 意味着附聚推动力明显增大, 因而产品粒度增大也比较大。当苛碱浓度为 135 g/L 时, 产品的粒度变化情况与 SAKAMOTO 公式预测的并不完全一致。晶种活化 0.5 h 后种分后得到的产品粒度最大; 而当晶种活化 1.0 和 2.0 h, 尽管分解速率继续提高, 而产品

粒度却呈现下降趋势。

关于铝酸钠溶液的种分附聚机理, 前人的研究取得的共识是: 附聚发生在粒径相近的细粒子之间, 难以在不同粒径的粒子之间发生; 附聚主要发生在粒径较小的粒子之间, 大粒子(>20 μm)之间很难附聚等等。因此, 氢氧化铝在大颗粒的晶种的表面快速析出并不能促进附聚。相反, 如果因某种因素导致了氢氧化铝在大颗粒晶种表面的析出速度加快, 而在细粒子表面析出速度没有相应的提高, 对附聚反而不利。因为氢氧化铝在大颗粒的晶种的表面析出, 会降低溶液的过饱和度, 使附聚推动力下降, 产品反而细化。在苛碱浓度为 135 g/L 的溶液中, 产品粒度随分解率的提高而细化很有可能就是这个原因。

2.3 种分过程中产品形貌分析

溶液的过饱和度是晶体长大的推动力。在过饱和度和高的合成液中, 由于氢氧化铝的析出速度快, 在开始时会有树枝状结晶^[16]或取向性不好的细晶粒在晶种表面形成^[17], 这些细晶粒被认为是在晶种表面线缺陷或面缺陷上形成的^[17], 这些晶体上的缺陷也就是通常意义上的活性点。本研究中晶种经活化以后, 表面活性点增多, 那么在种分的起始阶段, 晶种表面也应该形成更多的这种小晶粒。对原始晶种和活化晶种在溶液中种分 1.0 h 后的固体产品进行电镜扫描, 样品形貌如图 3 所示。

由图可以看出, 原始晶种种分 1.0 h 后, 表面出现了一些枝状的小晶粒, 这与文献所报道的相吻合, 但是这些晶粒的分布较为稀疏。而活化 2.0 h 晶种种分 1.0 h 后表面的细晶粒则要密集得多, 这也间接证明了把晶种放在沸腾的蒸馏水中蒸煮确实能增加其表面的活性点, 从而使其活性提高, 并最终导致了产品粒度的振荡变化。

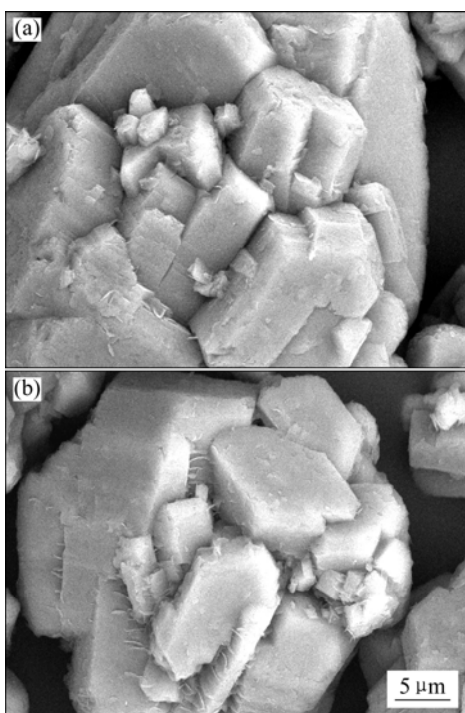


图3 种分1.0 h后晶种的SEM像

Fig.3 SEM images of crystal samples evolved in solution for 1.0 h: (a) Addition of original seed; (b) Addition of activated seed for 2.0 h

REFERENCES

- [1] LIU Ji-bo, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan. Effect of ultrasound frequency on the precipitation process of supersaturated sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2004, 4(2): 130-135.
- [2] 赵继华, 陈启元. 超声场对种分反应动力学过程的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 822-826.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Effect of ultrasound on kinetics of aluminium trihydroxide precipitation Bayer process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(4): 822-826.
- [3] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张斌, 李洁, 陈金清, 刘吉波. 超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(3): 607-610.
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Bin, LI Jie, CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo. Fractal kinetics study on precipitation of sodium aluminate liquor under ultrasound[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(3): 607-610.
- [4] 刘吉波, 张牧群, 尹周澜, 张平民, 陈启元. 铝酸钠溶液性质对超声空化作用及种分过程超声强化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(6): 1047-1052.
LIU Ji-bo, ZHANG Mu-qun, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan. Effect of physical properties of sodium aluminate solution on ultrasonic cavitation and enhancement during precipitation process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(6): 1047-1052.
- [5] JAMES A C, ANDERSON S B. Crystal growth modifying reagents; Nucleation control additives or agglomeration aids [J]. *Light Metals*, 2006: 131-137.
- [6] YIN Jian-guo, LI Jie, ZHANG Yan-li, CHEN Qi-yuan. Effect of monohydroxy- alcohol additives on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. *Light Metals*, 2006: 153-157.
- [7] LU Zi-jian, ZHAO Qun, XIE Yanli, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. The application of additives in the precipitation of bayer sodium aluminate liquors[J]. *Light Metals*, 2004: 77-80.
- [8] 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1962: 58.
CHEN Nian-yi. *Physical chemistry in the production of alumina*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1962: 58.
- [9] CHEN Qi-yuan, YIN Jian-guo, YIN Zhou-lan. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors[J]. *Light Metals*, 2007: 157-161.
- [10] LI Dian-feng, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, FU Gao-feng. A kind of activity seed used for the precipitation of sodium-aluminate liquor[J]. *Light Metals*, 1997: 97-100.
- [11] BRONSWIJK W V, WATLING H R, YU Z. A study of the adsorption of acyclic polyols on hydrated alumina[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 157: 85-99.
- [12] SMITH P G, WATLING H R, CREW P. The effects of model organic compounds on gibbsite crystallization from alkaline aluminate solutions: Polyols[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 111: 119-130.
- [13] KUBOTA N, YOKOTA M, MULLIN J W. Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1997, 182: 86-94.
- [14] SEYSSIECQ I, VEESLER S, BOISTELLE R, LAMÉRANTTET J M. Agglomeration of gibbsite $Al(OH)_3$ crystals in bayer liquors: Influence of the process parameters[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(12): 2177-2185.
- [15] SAKAMOTO K, KANAHARA M, MATSUSHITA K. Agglomeration of crystalline particles of gibbsite during the precipitation in sodium aluminate solution[J]. *Energies: Journal of the Solar Energy Society of American*, 1976, 2: 149-162.
- [16] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 121.
YANG Zhong-yu. *Production technology of alumina*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 121.
- [17] FREIJ S J, PARKINSON G M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 78: 246-255.

(编辑 何学锋)