

氧化铝生产种分附聚过程的粒度变化模型

刘吉波, 王亚东, 刘志明, 李旺兴

(中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州, 450041)

摘 要: 通过粒度衡算和质量衡算对氧化铝种分过程附聚段进行种分过程粒度变化模型的构建, 选取合适的模型参数和动力学方程, 应用模型计算某氧化铝厂种分附聚段出口粒度分布, 并与实测值进行对比。结果表明: 模型计算粒度分布与实测结果基本吻合, 平均粒度的实验值与模型计算值误差在 10% 以内。

关键词: 铝酸钠溶液; 种分过程; 粒度分布; 模型

中图分类号: TF 821; O 795

文献标识码: A

Model of particle size distribution model on agglomeration process of seeded precipitation during alumina production

LIU Ji-bo, WANG Ya-dong, LIU Zhi-ming, LI Wang-xing

(Zhengzhou of Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: A model of particle size distribution model on the agglomeration process of seeded precipitation during aluminaproduction was constructed according to the population balance and mass balance study on precipitation process. Proper parameters and kinetics equations were selected. The particle size of agglomeration process was calculated by the model and compared with the experimented data in a given alumina refinery. The results show that the calculated and detected data fit well, and the relative error of the average particle size data between model calculation and practical detection is less than 10%.

Key words: sodium aluminate solution; gibbsite precipitation process; particle size distribution; model

在冶金级氧化铝生产的种分过程中, 需要生产具有一定粒径的氢氧化铝产品。种分过程晶体粒径增大主要通过晶体生长和晶体附聚两种形式。三水铝石晶体生长速率非常缓慢, 在通常分解条件下一般小于 5×10^{-10} ms(相当于 $43.2 \mu\text{m/d}$), 尤其是在苛性碱浓度较高、过饱和度较低的分解液中, 其生长速率更加缓慢。由于许多氧化铝厂以三水铝石晶体附聚作为粒度增大的主要手段^[1], 因此, 三水铝石结晶附聚尺寸和形貌对生产合格的冶金级氧化铝来说是非常重要的。长期以来, 研究者对种分附聚过程进行了大量的研究, 其中附聚过程数学模型的建立是重要的内容研究之一, 建立一个可以描述三水铝石附聚过程粒度变化, 并且

很容易应用到实际生产控制中的数学模型, 是研究者追求的目标^[2-4]。ILIEVSKI 等^[4-5], SEYSSIECQ 等^[6-7]和 WHITE 等^[8]均对铝酸钠溶液种分附聚过程进行了较深入的研究, 并建立了基于附聚机理的数学模型, 但由于国外氧化铝生产条件与国内的不同, 这些研究者所研究的浓度范围不能完全符合国内氧化铝生产条件。国内研究者也进行了大量氧化铝生产种分过程的研究^[9-12], 但关于根据附聚机理建立数学模型的研究报道还较少。本文作者将应用粒度衡算的方法, 结合生长和附聚过程的机理建立数学模型, 并应用离散求解法对偏微分方程组进行求解, 获得了适合于国内氧化铝种分过程粒度变化规律的模型, 为氧化铝种分过

程粒度的预测与控制提供了理论基础。

1 模型构建

一个种分槽可近似地看作一个混合悬浮混合排放 (MSMPR——Mixed suspension and mixed product removal) 结晶器, 对于此类结晶器 RANDOLPH 等^[13]提出了如下粒数衡算模型:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + \frac{n}{\tau} = B - D \quad (1)$$

式中 n 为粒数密度; L 为粒径, μm ; t 为时间, h ; G 为生长速率, $\mu\text{m/h}$; B 为新生的粒子数; D 为消灭的粒子数; τ 为停留时间, h 。

本工作针对某氧化铝厂种分流程的附聚段进行研究, 该段的基本反应条件为: 温度为 70°C 左右, 晶种固含为 150 g/L 左右, 苛性碱浓度为 150 g/L 左右, α_K 为 1.5 左右, 从文献和前人的研究结果来看^[5-7], 该反应条件下主要发生的是附聚过程, 同时伴随有晶体生长过程。因此, 针对该过程的模型建立主要考虑上述两个过程。

大部分研究者认为晶体生长是由铝酸钠溶液过饱和度作为推动力的, 在过饱和度存在的条件下, 总有晶体生长过程的发生, 且认为铝酸钠溶液晶体生长的线速率与粒子的粒径无关。WHITE 等^[8]对苛性碱浓度对晶体生长的影响进行了定量的研究, 认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的结晶过程是受表面反应控制并且与过饱和度成平方关系, 与苛性碱浓度的关系为指数关系。通过曲线拟和, 得到指数为 -2.5 , 从而推出生长速率的计算式如下:

$$G = K_0 \exp[-E/(RT)](A - A^*)^2 / C^{2.5} \quad (2)$$

附聚通常被认为是二元的过程, 即两个颗粒碰在一起最终粘结成一个坚固的颗粒。3 个颗粒同时碰撞在一起形成一个附聚体的概率非常低。通常附聚速率模型用下面式子来表达:

$$B = \frac{\beta L^2}{2} \int_0^L \frac{n(t, [L^3 - \lambda^3]^{1/3}) n(t, \lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} d\lambda \quad (3)$$

$$D = \beta n(t, L) \int_0^\infty n(t, \lambda) d\lambda \quad (4)$$

式中 β 是附聚核, n 是粒数密度, L 和 λ 是颗粒体积尺寸。 β 可以解释为速度常数, 提供了附聚机理和所包含的可变参数之间的关系。

粒数衡算模型是一个偏微分方程, 其边界条件通常随结晶体系、操作方式和反应条件改变, 因此求解较困难。目前, 粒数衡算模型的求解方法包括拉普拉斯变换、矩量变换、有限元的盖拉金法、正交配置法、极大似然法、分级模型求解法、S-平面分析法以及近年来提出的遗传算法等。这些算法在计算繁简程度、计算时间和计算精度等方面各有优缺点, 在众多的结晶动力学研究的文献中, 离散求解法因其计算简单、运算速度快以及运算精度能够满足工程设计的需求而得到各国学者的关注, 被广泛应用于粒数衡算模型的求解^[13-15]。

该法是将粒度区间离散化, 将原来的偏微分方程形式的粒数平衡方程转化为一组线性微分方程, 从而便于进行求解。这种方法的准确度能够达到与实验相同的精度, 而且适用范围广, 能够对间歇式结晶器和非稳态下的 MSMPR 结晶器进行求解^[16-18]。

将整个粒度区间分成 N 个, 对应的节点粒度从小到大分别为 $L_0, L_1, \dots, L_N$, 其中 L_0 为最小晶体的粒度, L_N 为最大晶体的粒度。第 i 个区间的长度 $\Delta C = L_i - L_{i-1}$ 。在 t 时刻单位浆液体积内第 i 个粒度区间的粒子数为

$$N_i(t) = \int_{L_{i-1}}^{L_i} \bar{n}(L, t) dL \quad (5)$$

式中 $\bar{n}(L, t)$ 为粒数密度。

在粒度 L_{i-1} 到粒度 L_i 的范围内对式(5)进行积分有

$$\frac{dN_i}{dt} + \frac{1}{V_T} \frac{dV_T}{dt} N_i + [G(L_i) \bar{n}(L_i) - G(L_{i-1}) \bar{n}(L_{i-1})] + \frac{Q_s N_i - Q_e N_{i,e}}{V_T} = R_{A,i} \quad (6)$$

式中 $R_{A,i} = \int_{L_{i-1}}^{L_i} r_A dL$ 为由于附聚在第 i 个粒度区间单位体积内产生的粒子数; V_T 为浆液体积, m^3 ; Q_e 和 Q_s 分别为进口和出口流速, m^3/s ; $N_{i,e}$ 为单位体积入口流内的晶体粒子数。

$$R_{A,i} = N_{i-1} \sum_{j=1}^{i-2} 2^{j-i+1} \beta_{i-1,j} N_j + \frac{1}{2} \beta_{i-1,i-1} N_{i-1}^2 - N_i \sum_{j=1}^{i-1} 2^{j-i} \beta_{i,j} N_j - N_i \sum_{j=1}^{\infty} \beta_{i,j} N_j \quad (7)$$

2 参数选择和计算

上述模型中, 需要对生长速率 G 、附聚核 β 进行

计算, 这两个参数均与过饱和度密切相关, 式(2)给出了生长速率 G 的计算公式, 其中, A^* 为氧化铝的平衡浓度, 与铝酸钠溶液组分和温度等相关, 应用本工作中铝酸钠溶液, 进行平衡浓度 A^* 的测量实验, 获得以下表达式:

$$A^* = 12.34 - 2083/T \quad (8)$$

式中 T 为温度, K。

由实验测得的结果为 $E = 83.35 \text{ MJ/mol}$, $E/R = 10025 \text{ K}$, 与前人研究结果基本一致(见表 1), 由此对不同条件下的生长速率 G 进行计算。

表 1 氢氧化铝晶体长大过程的活化能

Table 1 Activation energy of gibbsite crystal growth

$(E \cdot R^{-1})/\text{K}$	Researcher
7200 ± 700	MISRA and WHITE ^[2]
6400 ± 1500	KING ^[19]
7500 ± 1500	LOW ^[14]
9500	MORDINI and CRISTOL ^[15]
8500	WHITE and BATEMAN ^[8]
9300	AUDET and LAROCQUE ^[20]
5880	POWER and MORETTO ^[21]
8920	ROBERTO CALALO and TAM TRAN ^[22]

附聚核 β 是附聚过程最为关键的参数, 可以通过如下的式子求解^[7]:

$$\beta_{i,j} = k_{\text{aggl}} \times \frac{G}{C_s^2} \times \frac{L_i L_j}{(L_i + L_j)^2} \quad (9)$$

式中 k_{aggl} 为附聚常数; C_s 为浆液密度, kg/m^3 ; G 为生长速率, $\mu\text{m/h}$; L_i 和 L_j 分别为第 i 个和第 j 个粒度区间的粒度, μm 。

上述粒度衡算方程需与质量衡算方程联立求解, 种分反应的条件不同, 种分过程动力学方程所取的参数也不同, 应用研究对象所取得的种分精液, 通过间歇反应槽的种分过程实验, 获得种分过程浓度变化的动力学方程如下^[14]:

$$\frac{dA_t}{dt} = \frac{A_{t0} - A_t}{\tau} - 1.1664 \times 10^{12} \cdot \exp\left(\frac{-83.85 \times 10^3}{RT}\right) \left(\frac{A_t - A^*}{A^*}\right)^2 \quad (10)$$

式中 A_t 为 t 时刻分解槽出口铝酸钠溶液中的氧化铝浓度, g/L ; A_{t0} 为 t 时刻分解槽进口铝酸钠溶液中的氧化铝浓度, g/L ; τ 为停留时间, h 。

3 计算结果与讨论

将整个粒度区间分成 26 个小区间, 根据种分反应条件建立模型, 确定模型参数, 由式(6)~(10)可得一组常微分方程, 求解方程可得到不同时刻种分附聚段出口的粒度分布变化, 如图 1 所示, 图中横坐标分别为时间和粒径, 纵坐标为粒数密度。

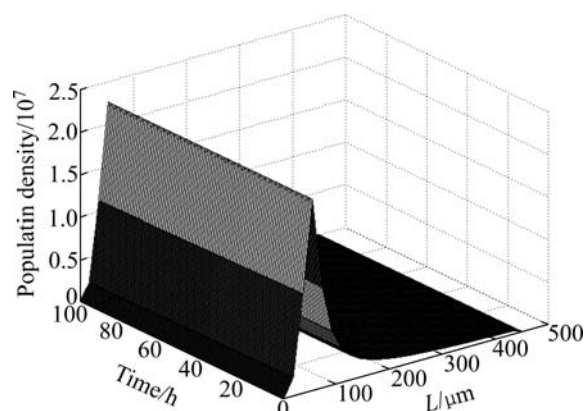


图 1 粒数密度随时间和粒径变化的分布图

Fig.1 Variation of population density via time and particle size

附聚段出口的粒度分布模型计算值与实测值比较如图 2 所示。由图 2 可以看出, 模型计算与实测的力度分布基本吻合, 且粒数密度随粒径变化的趋势一致, 证明模型能较好反映种分附聚过程粒度变化规律。

表 2 列出了附聚段出口平均粒度的实测值与计算值之间的比较, 由表 2 数据可见, 其相对误差均在 10% 以内。

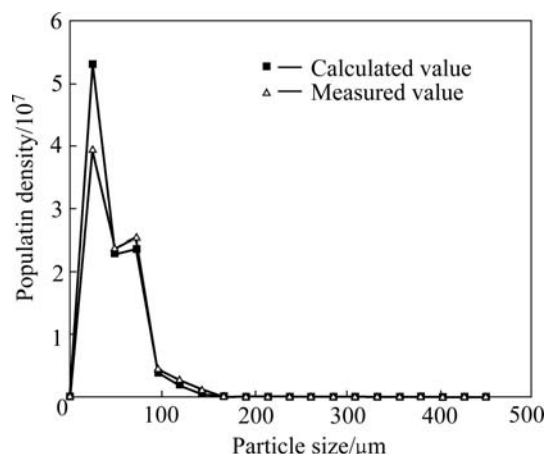


图 2 附聚段出口粒度分布模型计算值与实测值比较

Fig.2 Comparison between calculated value and measured value on particle size distribution of agglomeration outlet

表 2 平均粒度的实验值与模型计算值比较

Table 2 Comparison of average particle size between calculated value and measured value

Measured value	Calculated value	Error/%
94.929 2	91.255 3	3.87
101.304 0	93.545 1	7.66
91.255 3	94.929 2	3.87
87.081 6	92.716 7	6.47
105.590 2	106.940 0	1.28

以上结果证明本模型适合对温度为 70 ℃ 左右, 晶种固含为 150 g/L 左右, 苛性碱浓度为 150 g/L 左右, α_K 为 1.5 左右的种分附聚过程进行研究。

4 结论

1) 可将种分槽可近似地看作一个混合悬浮混合排放(MSMPR, 即 Mixed suspension and mixed product removal)结晶器, 应用粒数衡算方程构建种分粒度变化的模型。

2) 应用考虑生长过程和附聚过程的粒度变化动力学模型, 可较好反映现行国内氧化铝厂工艺条件下种分过程粒度变化规律。

3) 模型预测与实测值比较, 最大误差不超过 10%。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 18-125.
YANG Zhong-yu. Technology of alumina production [M]. Beijing: Metallurgical Industrial Press, 1993: 18-125.
- [2] MISRA C, WHITE E T. Crystallisation of bayer aluminium trihydroxide [J]. J Crystal Growth, 1971(8): 172-178.
- [3] 刘吉波, 刘 斌, 张家元, 周子民. 氧化铝种分过程理论生长模型[J]. 轻金属, 2006(9): 26-29.
LIU Ji-bo, LIU Bin, ZHANG Jia-yuan, ZHOU Jie-min. Theoretical model of seeded precipitation process during alumina production [J]. Light Metals, 2006(9): 26-29.
- [4] ILIEVSKI D, LIVK I. An agglomeration efficiency model for gibbsite precipitation in turbulently stirred vessel [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61: 2010-2022.
- [5] ILIEVSKI D. Modelling $Al(OH)_3$ agglomeration during batch and continuous precipitation in supersaturated caustic aluminate solutions [D]. Australia: University of Queensland, 1991.
- [6] SEYSSIECQ I, VEESLER S, BOISTELLE R, LAMERANT 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.
- [7] SEYSSIECQ I, VEESLER S, MANGIN D, KLEIN J P, BOISTQLE R. Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 5565-5578.
- [8] WHITE E T, BATEMAN S H. Effect of caustic concentration on the growth rate of $Al(OH)_3$ particles [J]. Light Metals, 1988: 157-162.
- [9] 王熙慧, 于海燕, 吴玉胜. 添加剂对铝酸钠溶液种分产物质量的影响[J]. 化工学报, 2007, 58(8): 2120-2124.
WANG Xi-hui, YU Hai-yan, WU Yu-sheng. Effects of additive on product quality of seed precipitation in sodium aluminate solution [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2007, 58(8): 2120-2124.
- [10] 王 宇. 氧化铝生产过程的模拟与仿真[D]. 长沙: 中南大学, 2005: 1-5.
WANG Yu. Simulaiton on alumina production [D]. Changsha: Thesis of Central South University, 2005: 1-5.
- [11] 刘吉波, 王亚东. 铝酸钠溶液分解过程中的浓度求解[C]//全国计算机化学会第九届学术年会, 成都, 2007: 177-179.
LIU Ji-bo, WANG Ya-dong. Concentration solve of precipitation process from sodium aluminate liquor [C]// 9th National Computer Chemistry Conference. Chengdu, 2007: 177-179.
- [12] 李旺兴, 尹建国. 氧化铝颗粒的附聚动力学研究[J]. 2007, 25(22): 27-31.
LI Wang-xing, YIN Jian-guo. Study on the agglomeration kinetics of gibbsite particles [J]. 2007, 25(22): 27-31.
- [13] RANDOLPH A D, LARSON M A. Theory of particulate process [M]. New York: Academic Press, 1971.
- [14] LOW G. Agglomeration effects in aluminium trihydroxide precipitation [D]. Australia: University of Queensland, 1975: 101-105.
- [15] MORDINI J, CRISTOL B. Mathematical model of alumina trihydrate precipitation from bayer aluminate liquors [C]// Forth Yugoslav International Symposium on Aluminium, Titograd, 1982: 82-85.
- [16] ILIEVSKI D, SCHIBECI M, LIVK I. Qualifying the breakage behaviour of alumina samples[C]//7th International Alumina Quality Workshop, Perth, Australia, 2005: 92-97.
- [17] BALDYGA J, JASINSKA M, ORIUCH W. Barium sulphate agglomeration in a pipe—An experimental study and CFD [J]. Chemical Engineering and Technology, 2003, 26: 334-340.
- [18] CAMPOS I F B, LAGE P L C. A numerical method for solving the transient multidimensional population balance equation using an Euler - Lagrange formulation [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58: 2725-2744.
- [19] KING W R. Some studies of alumina trihydrate precipitation kinetics [J]. Light Metal, 1973: 551-565.
- [20] AUDET D R, LAROQUE J E. Development of a model for precipitation of productivity of alumina hydrate precipitation [J]. Light Metals, 1989: 21-27.
- [21] POWER G P, MORETTO K E. Optimization of yield from continuous alumina hydrate precipitation [C]// Proceedings of Second International Alumina Quality Workshop, Perth, 1990: 159-164.
- [22] CALALO R, TRAN T. Effects of sodium oxalate on the precipitation of alumina trihydrate from synthetic sodium aluminate liquors [J]. Light Metals, 1993: 125-129.

(编辑 何学锋)