

种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布的振荡曲线

尹建国^{1,2}, 李旺兴¹, 尹中林¹, 陈启元², 尹周澜², 苏赵辉¹

(1. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041;

2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 运用数学软件对粒度分布振荡曲线进行定量解析, 发现各振荡曲线可表示为同样的函数形式。综合考虑曲线拟合效果及曲线方程的复杂性, 采用函数对典型粒度分布振荡曲线进行拟合, 相关系数 R 均大于 0.99, 该函数适用于粒径范围内大部分氢氧化铝粒子粒度分布曲线的拟合。本研究成果可为种分过程中氢氧化铝粒度分布的模拟提供数学模型, 可为生产中氢氧化铝粒度分布的预报及控制提供技术支撑。

关键词: 粒度分布; 振荡曲线; 氢氧化铝; 种分附聚过程; 模拟

中图分类号: TF 111.3; TF 821; O 795

文献标识码: A

Oscillation curves of particle size distribution of aluminum hydroxide in seeded agglomeration process

YIN Jian-guo^{1,2}, LI Wang-xing¹, YIN Zhong-lin¹, CHEN Qi-yuan², YIN Zhou-lan², SU Zhao-hui¹

(1. Zhengzhou Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China;

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

Abstract: Quantitative analysis on oscillation curves of PSD was carried on by applying software called 1stOpt. The results show that all oscillation curves can be expressed as a function. Considering the fitting effect of curves and the complexity of fitting functions comprehensively, a function was adopted to fit typical oscillation curves of particle size distribution(PSD). The correlation coefficients of fitting are all larger than 0.99, and the fitting function is also suitable for PSD curves of most particles. The results can provide a mathematic model for a simulation of PSD of aluminum hydroxide in the seeded precipitation process, and they are also helpful to broadcast and control the PSD of aluminum hydroxide for alumina refinery.

Key words: particle size distribution; oscillation curve; aluminum hydroxide; seeded agglomeration process; simulation

冶金级氧化铝产品的粒度分布是一个关键指标, 细粒子过多, 则输送及加料过程中细粒子飞扬引起细粒子损失大, 且污染了操作环境, 粗粒子过多则影响氧化铝溶解速度。因此, 砂状氧化铝中一般要求粒度小于 20 μm 的粒子含量不超过 5%, 粒度小于 45 μm 的粒子含量不超过 15%, 粒度大于 150 μm 的粒子含

量不超过 5%^[1]。一般认为, 两段法分解工艺是生产砂状氧化铝较好的方法。在两段法分解工艺中, 附聚过程具有决定意义, 它是保证产品粒度和产品强度的前提^[2], 其对产品质量起主要作用^[3-5]。在种分过程中, 将一定粒度分布的品种加入到铝酸钠溶液后, 溶液浓度随时间发生变化, 反应体系中的固相产物氢氧化铝

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: 2008-08-13; **修订日期:** 2008-11-20

通讯作者: 尹建国, 博士; 电话: 0371-68918614; E-mail: zyy_yjg@rilmm.com.cn

的粒度分布也随时间发生变化。以往的研究^[6-8]注重浓度随时间变化的信息, 而忽视了固相产物的粒度分布随时间的变化。实际上, 氢氧化铝固相产物粒度的分布比较容易获得, 且信息量更丰富, 更能真实地反应种分过程^[9]。本文作者前期对铝酸钠溶液种分附聚过程中粒度分布的研究发现, 氢氧化铝粒度分布随时间的变化比较复杂, 粒度分布会出现混沌现象^[10]。将混沌理论和分形理论引入到氢氧化铝粒度分布混沌现象的分析中, 发现了种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布时空的宏观无序与微观有序、粒度分布的局域不稳而整体稳定、粒度分布的灵敏初条件以及粒度分布图的分形特征等混沌特征^[11]。然而, 上述对粒度分布混沌现象的研究仅停留在定性分析的基础上。

为了深入地研究种分附聚过程中粒度分布混沌现象, 更好地揭示粒度分布混沌现象的规律, 找出粒度分布振荡曲线与粒度分布的模拟与控制之间的联系, 最终达到对种分过程中氢氧化铝粒度分布准确预报及有效调控的目标。本文作者拟采用数学软件对实验中得到的粒度分布曲线进行定量解析, 求出振荡曲线的方程, 并寻求不同粒径范围内粒子振荡曲线间的联系。本研究成果可为种分过程中氢氧化铝粒度分布的模拟提供数学模型, 可为生产中氢氧化铝粒度分布的预报及控制提供技术支撑。

1 实验

1.1 实验方法

控制种分条件主要是使整个种分过程受附聚基本过程的控制^[12], 实验过程中每隔一定时间从分解槽中取样离心, 取上层清液稀释并分析其中氧化铝和氧化钠的含量(化学成分分析采用冶金工业标准 YB-817-75), 将氢氧化铝沉淀物洗涤、干燥后送样作粒度、物相、形貌分析(粒度分析采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪)^[13]。

1.2 实验装置

采用中国铝业股份有限公司郑州研究院生产的 ACD-II 型智能控制分解槽, 不锈钢水浴密封, 机械搅拌, 微机控温(控温精度 $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$)。分解槽的有效容积为 4 L, 槽中心装有两个带有双叶片的搅拌装置, 槽内壁上有两个折流挡板, 用以强化搅拌效果。槽上部的密封盖板上可以密封有加样、取样孔。

1.3 铝酸钠溶液及晶种的制备

向装有一定体积蒸馏水的不锈钢容器中慢慢加入工业纯氢氧化钠, 溶解后, 在加热和搅拌的情况下加入中国铝业股份有限公司郑州研究院试验厂提供的氢氧化铝产品, 溶解后抽滤, 得到清亮的铝酸钠溶液。以聚乙烯塑料壶储存、备用。每次实验时充分摇匀并称取一定质量的铝酸钠浓溶液, 加热溶解至澄清, 采用热水稀释至预定质量, 待用。

将中国铝业股份有限公司郑州研究院试验厂提供的细晶种洗涤后在 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥, 将其用 $45\text{ }\mu\text{m}$ 国产标准筛干式筛分, 取筛下部分混合均匀后保存于干燥器中, 待用。

1.4 铝酸钠溶液种分附聚条件

铝酸钠溶液浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O})$ 140 g/L、 α_k (氧化钠与氧化铝的分子比)1.36、温度 $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、搅拌速度 100 r/min、 K_s (晶种系数)0.25, 分解时间为 16 h。

2 结果与讨论

2.1 种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布典型振荡曲线

图 1 所示为种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布典型振荡曲线。由图 1 可知, 对于粒径为 $18.5\sim 24\text{ }\mu\text{m}$ 的粒子在 $0\sim 5.5\text{ h}$ 及 $7.5\sim 11\text{ h}$ 内粒子的体积分数随时间交替上升与下降。在 $5.5\sim 7.5\text{ h}$ 和 $11\sim 16\text{ h}$ 内粒子消耗与生成速率达到暂时平衡, 体积分数基本保持不变。也观测到其它粒径范围粒子的粒度分布曲线振荡现象。

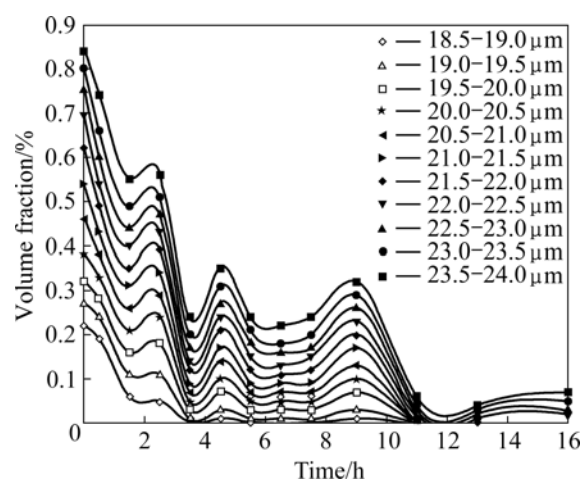


图 1 种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布典型振荡曲线

Fig.1 Typical oscillation curves of aluminum hydroxide in seeded agglomeration process

众所周知,实验过程中的操作不慎或者数据测量误差也会造成实验数据的振荡。因此,有必要对种分过程中粒度分布振荡现象的可靠性进行分析。从铝酸钠溶液种分的角度来说,对于某一定粒径的粒子,其体积分数随时间的变化必定呈非单调变化:一方面,小于该粒径范围的粒子要参加附聚生成该粒径范围的粒子,使得该范围内粒子体积分数增加;另一方面,该粒径范围的粒子在种分过程中也参加附聚,消耗该范围的粒子,引起其体积分数减少。由于生成和消耗互为矛盾的对立面,因而氢氧化铝粒度分布曲线容易出现振荡。从物理化学的角度来说,过饱和铝酸钠溶液处于热力学不稳定状态,其越过平衡态,进入到介稳或不稳定的非线性区域。这就决定了在局部时间段,种分过程容易受到某些“随机的”和“偶然的”因素的影响,从而使种分过程的粒度分布出现混沌、振荡。通过对经典种分附聚文献的研究结果进行深入分析,发现在他们的研究体系中,铝酸钠溶液种分附聚过程中的粒度分布也存在着混沌现象^[14]。在我国氧化铝生产企业中,拜耳法种分过程中氢氧化铝粒度分布也常呈现周期性变化^[15-17]。以上说明,无论是在理论上还是在实践中,无论是在实验室研究体系中,还是在工业生产中,种分过程中氢氧化铝的粒度分布均可能出现混沌现象。在具体实验过程中,本文作者通过严格控制实验操作以及平行实验等措施,有效地减少了实验误差,保证了测量过程中数据的准确性。

为进一步挖掘粒度分布混沌背后隐藏的科学规律,将对各典型振荡曲线进行定量解析。

2.2 振荡曲线的拟合

采用1stOpt软件对典型粒度分布振荡曲线进行拟合,该软件勿需用户给出参数初始值,而由1stOpt随机给出,通过其独特的全局优化算法,最终找出最优解。采用拟合的曲线方程 $y=(0.84-2\ 102.96x+4\ 053.53x^2+1\ 535.11x^3-2\ 124.35x^4-209.14x^5+0.0018x^6+101.29x^7-19.15x^8+0.96x^9)/(1-61.84x-280.08x^2+482.30x^3+1\ 364.49x^4-769.06x^5+223.97x^6-551.72x^7+246.08x^8-35.07x^9+1.6x^{10})$ 对图1中粒度为23.5~24 μm粒子的粒度分布曲线进行拟合搜索,曲线拟合的相关系数 R 为0.999,拟合结果如图2中的拟合曲线1所示。对图1中其它振荡曲线进行相同的拟合操作,拟合系数均大于0.99。

采用上述曲线拟合所得的拟合效果虽然较好,但拟合的曲线方程太复杂。对拟合结果进一步分析表明,图1中各条曲线的拟合方程具有相同的函数表达形式,

$$\text{即均可表示为 } y = \left(\sum_{i=1}^n (p_{2n-1} \times x^{n-1}) \right) / \left(\sum_{i=1}^n (1+p_{2n} \times x^n) \right)。$$

综合考虑曲线拟合效果及曲线方程复杂性,采用统一的函数 $y=(p_1+p_3x+p_5x^2)/(1+p_2x+p_4x^2+p_6x^3)$ 对图1中各振荡曲线进行拟合操作,拟合结果如图2中的拟合曲线2和图3中的拟合曲线所示及表1和2所列。其中图2和3中粒子粒径分别为23.5~24.0 μm和18.5~19.0 μm粒度分布振荡曲线的拟合。表1所列为18.5~24.0 μm粒子粒度分布拟合曲线的参数。表2所列为粒径为18.5~24.0 μm的粒子粒度分布的实验值与拟合值。结合图表可知,采用上述函数的曲线拟合效果较好,曲线拟合的相关系数均大于0.99。

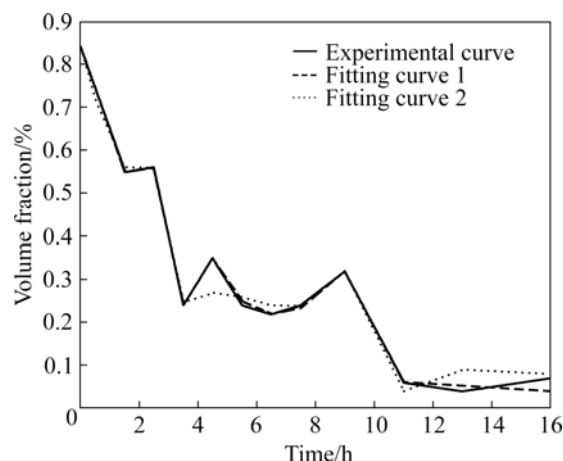


图2 23.5~24.0 μm 粒子粒度分布振荡曲线的拟合

Fig.2 Fitting of oscillation curves of PSD for particles with grain size of 23.5-24.0 μm

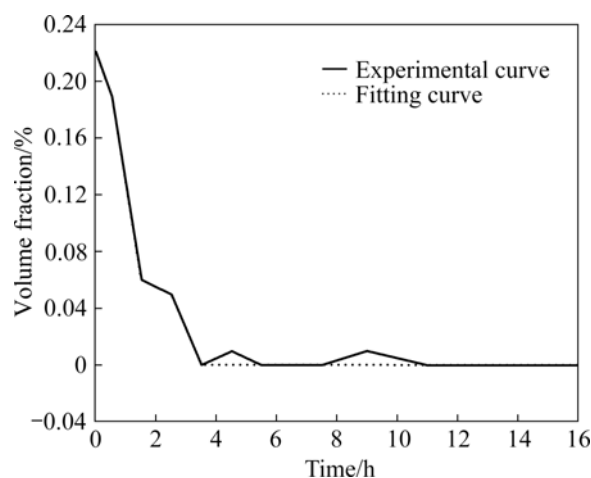


图3 粒径为18.5~19.0 μm 粒子粒度分布振荡曲线的拟合

Fig.3 Fitting of oscillation curves of PSD for particles with grain size of 18.5-19.0 μm

表 1 粒径为 18.5~24.0 μm 粒子的粒度分布拟合曲线的参数

Table 1 Parameters of fitting curves of PSD for particles with different grain sizes						
Grain size/μm	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	p_6
18.5-19.0	0.220	-0.936	-0.029	2.561	0.010	-0.831
19.0-19.5	0.270	-0.157	0.178	2.405	-0.081	-0.878
19.5-20.0	0.336	0.408	-0.132	-0.341	0.009	0.029
20.0-20.5	0.396	0.286	-0.159	-0.294	0.011	0.026
20.5-21.0	0.472	0.244	-0.192	-0.277	0.013	0.025
21.0-21.5	0.548	0.225	-0.225	-0.272	0.016	0.024
21.5-22.0	0.626	0.192	-0.264	-0.263	0.019	0.024
22.0-22.5	0.670	0.136	-0.290	-0.233	0.021	0.021
22.5-23.0	0.750	0.092	-0.319	-0.213	0.023	0.020
23.0-23.5	0.802	0.033	-0.339	-0.182	0.025	0.017
23.5-24.0	0.853	-0.032	-0.357	-0.147	0.026	0.014

表 2 粒径为 18.5~24.0 μm 粒子粒度分布的实验值与拟合值

Table 2 Experimental and fitting values of PSD for particles with grain size of 18.5-24.0 μm (volume fraction, %)											
18.5-19.0 μm		19.0-19.5 μm		19.5-20.0 μm		20.0-20.5 μm		20.5-21.0 μm		21.0-21.5 μm	
y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2
0.22	0.22	0.27	0.27	0.32	0.34	0.38	0.40	0.46	0.47	0.54	0.55
0.29	0.29	0.24	0.24	0.28	0.24	0.33	0.30	0.38	0.36	0.43	0.42
0.06	0.06	0.11	0.11	0.16	0.17	0.21	0.21	0.26	0.26	0.31	0.30
0.05	0.05	0.11	0.11	0.18	0.18	0.24	0.24	0.29	0.29	0.34	0.34
0	0	0.01	0.01	0.03	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.09	0.10
0.01	0	0.03	0.02	0.07	0.05	0.10	0.07	0.14	0.09	0.17	0.12
0	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.09	0.09	0.11
0	0	0.01	0.01	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.09	0.09	0.11
0	0	0.01	0.01	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.09	0.09	0.11
0.01	0	0.03	0.01	0.07	0.06	0.10	0.10	0.13	0.13	0.17	0.17
0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	-0.01	0	-0.01
0	0	0	0.01	0	0.01	0	0.02	0	0.02	0	0.02
0	0	0	0.01	0	0.01	0	0.02	0	0.02	0	0.03
21.5-22.0 μm		22.0-22.5 μm		22.5-23.0 μm		23.0-23.5 μm		23.5-24.0 μm			
y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2	y_1	y_2		
0.62	0.63	0.69	0.69	0.75	0.75	0.80	0.80	0.84	0.85		
0.49	0.48	0.54	0.54	0.60	0.60	0.66	0.66	0.74	0.72		
0.35	0.35	0.40	0.40	0.44	0.45	0.49	0.50	0.55	0.56		
0.39	0.39	0.43	0.43	0.47	0.47	0.51	0.51	0.56	0.56		
0.12	0.13	0.14	0.16	0.17	0.19	0.20	0.22	0.24	0.25		
0.21	0.14	0.24	0.17	0.27	0.20	0.31	0.23	0.35	0.27		
0.12	0.14	0.15	0.16	0.18	0.19	0.21	0.22	0.24	0.26		
0.11	0.13	0.13	0.15	0.16	0.18	0.18	0.21	0.22	0.24		
0.12	0.13	0.15	0.15	0.17	0.18	0.20	0.21	0.24	0.24		
0.20	0.20	0.23	0.23	0.26	0.26	0.29	0.29	0.32	0.32		
0.01	0	0.02	0.01	0.03	0.02	0.04	0.03	0.06	0.04		
0	0.03	0.01	0.04	0.02	0.05	0.03	0.07	0.04	0.09		
0	0.03	0.02	0.04	0.03	0.05	0.05	0.07	0.07	0.08		

y_1 : Experimental value; y_2 : Fitting value

同样,对种分附聚过程中其它粒径范围(0~6.0 μm 、6.0~9.5 μm 、15.0~17.5 μm 、29.0~30.5 μm 、45.0~50.0 μm 以及粒度大于55.0 μm)粒子的粒度分布曲线进行拟合,曲线拟合的相关系数 R 也均大于0.9。这说明该函数适用于种分附聚过程中绝大部分粒径范围内氢氧化铝粒度分布曲线的拟合。

3 结论

1) 运用 1stOpt 软件对种分附聚过程中氢氧化铝粒度分布曲线进行定量分析,发现各振荡曲线均可用

统一的函数 $y = \left(\sum_{i=1}^n (p_{2n-1} \times x^{n-1}) \right) / \left(\sum_{i=1}^n (1 + p_{2n} \times x^n) \right)$ 来

表示。综合考虑曲线拟合效果及拟合曲线方程的复杂性,采用函数 $y = (p_1 + p_3x + p_5x^2) / (1 + p_2x + p_4x^2 + p_6x^3)$ 对各粒度分布典型振荡曲线进行拟合,拟合系数均大于0.99。

2) 该函数适用于种分附聚过程中绝大部分粒径范围内氢氧化铝粒度分布曲线的拟合,拟合的相关系数均大于0.90。

3) 本研究成果可为种分过程中氢氧化铝粒度分布的模拟提供数学模型,为生产中氢氧化铝粒度分布的预报及控制提供技术支撑。

REFERENCES

- [1] 尹建国. 过饱和铝酸钠溶液种分附聚过程及其强化[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 1.
YIN Jian-guo. Study on the seeded agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors and its enhancement[D]. Changsha: Central South University, 2007: 1.
- [2] 张樵青. 对拜耳法高浓度铝酸钠溶液两段分解细晶种附聚的研究[J]. 轻金属, 1994(4): 5-9, 16.
ZHANG Qiao-qing. Study on fine seeds agglomeration of concentrated sodium aluminate liquors for two-stage decomposition of bayer process[J]. Light Metals, 1994(4): 5-9, 16.
- [3] SEYSSIEQ I, VEESLER S, BOISTELLE R. Agglomeration of gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals in bayer liquors: influence of the process parameters[J]. Chemical Engineering Science, 1998, 53(12): 2177-2185.
- [4] SEYSSIEQ I, VEESLER S, MANGIN D. Modelling gibbsite agglomeration in a constant supersaturation crystallizer[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 5565-5578.
- [5] ILIEVSKI D. Development and application of a constant supersaturation, semi-batch crystallizer for investigating gibbsite agglomeration[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 233: 846-862.
- [6] 毕诗文, 薛红, 杨毅宏. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 131-134.
BI Shi-wen, XUE Hong, YANG Yi-hong. Kinetics of decomposition of bayer sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 131-134.
- [7] 周秋生, 李小斌, 彭志宏. 高浓度铝酸钠溶液晶种分解动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(4): 557-561.
ZHOU Qiu-sheng, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong. Kinetics of seeded precipitation from sodium aluminate solution with high concentration[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2004, 35(4): 557-561.
- [8] 李洁, 陈启元, 尹周澜. 过饱和铝酸钠溶液中氢氧化铝自发成核动力学规律的研究[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(9): 1652-1656.
LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Studies on the kinetics of unseeded nucleation of aluminium trihydroxide from supersaturated sodium aluminate solution[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(9): 1652-1656.
- [9] 张俊, 张平民, 陈金清, 尹周澜, 陈启元. 粒度分布信息在铝酸钠溶液加晶种分解动力学研究中的应用[J]. 广东有色金属学报, 2003, 13(1): 21-26.
ZHANG Jun, ZHANG Ping-min, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Application of the particle size distribution to the kinetics study of the sodium aluminate seeded precipitation[J]. Journal of Guangdong Non-ferrous Metals, 2003, 13(1): 21-26.
- [10] LI Wang-xing, YIN Jian-guo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Analysis on the particle size information in sodium aluminate solution during seeded agglomeration[C]// KVANDE H. Light Metals 2005. San Francisco: The Minerals, Metals & Materials Society, 2005: 235-237.
- [11] YIN Jian-guo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Study on the oscillation phenomena of particle size distribution during the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[C]// GALLOWAY T J. Light Metals 2006. San Antonio: The Minerals, Metals & Materials Society, 2006: 173-176.
- [12] 陈肖虎. 高浓度铝酸钠溶液分解条件的研究[J]. 贵州科学, 1999, 17(4): 266-269.
CHEN Xiao-hu. Study of sandy alumina precipitation from concentration sodium aluminate solution[J]. Guizhou Science, 1999, 17(4): 266-269.

- [13] WATLING H, LOH J, GATTER H. Gibbsite crystallization inhibition 1: Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275–288.
- [14] 尹建国. 过饱和铝酸钠溶液种分附聚过程及其强化[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 67–71.
YIN Jian-guo. Study on the seeded agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors and its enhancement[D]. Changsha: Central South University, 2007: 67–71.
- [15] 张 广, 杨金妮. 拜耳法种分分解过程中物料粒度变化研究[J]. 轻金属, 2002(9): 9–12.
ZHANG Guang, YANG Jin-ni. Study of grain size changing during seed precipitation of bayer process[J]. Light Metals, 2002(9): 9–12.
- [16] 张存兵, 赵 萍. 拜耳法种分氢氧化铝粒度“两极分化”的探讨[J]. 轻金属, 1999(9): 17–19.
ZHANG Cun-bing, ZHAO Ping. Studies on polarizing particle size of aluminate hydroxide in bayer process[J]. Light Metals, 1999(9): 17–19.
- [17] 吴玉胜, 毕诗文, 李文成, 杨志华. 分解过程氢氧化铝产品粒度变化机理及规律[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2060–2065.
WU Yu-sheng, BI Shi-wen, LI Wen-cheng, YANG Zhi-hua. Mechanism and rule of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles variation in seed precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2060–2065.

(编辑 李艳红)