

文章编号: 1004-0609(2004)03-0515-05

铝酸钠(钾)溶液种分过程的分解率和粒度分布^①

陈金清, 刘吉波, 张平民, 尹周澜, 陈启元, 张玉敏
(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 采用等温间歇式反应器研究了纯铝酸钠和铝酸钾溶液在种分过程的分解率、粒度分布(PSD)的变化规律, 同时对分解产品进行了 XRD、SEM 和 TG/DTG 分析。结果表明, 在相同的分解条件下, 铝酸钾溶液的分解率大于铝酸钠溶液; 铝酸钠和铝酸钾溶液中颗粒的粒度分布随时间变化具有显著差异; 产品的 XRD 显示, 分解过程中铝酸钾比铝酸钠溶液中的晶体结晶度完整, 但产品的 TG/DTG 曲线却没有明显的差别。对于不同 α_k 值的铝酸钠和铝酸钾溶液, 这些差异是相似的。铝酸钾与铝酸钠溶液在种分过程中的成核速率不同可能是引起分解率和粒度分布产生差异的原因。

关键词: 铝酸钠; 铝酸钾; 种子分解; 分解率; 粒度分布

中图分类号: B 1382

文献标识码: A

Precipitation rate and particle size distribution of seeded precipitation proceeding in sodium and potassium aluminate solutions

CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo, ZHANG Ping-min,
YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan, ZHANG Yu-min

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

Abstract: The precipitation rate and particle size distribution(PSD) for pure sodium aluminate solution and potassium aluminate solutions were investigated. The XRD, SEM and TG/DTG curves were used to study the products of sodium aluminate solution and potassium aluminate solution. The results show that the precipitation rate of potassium aluminate solution is larger than that of sodium aluminate solution, and the rate increases with the decrease of original α_k of caustic aluminate solution under the same conditions. There are dramatic discrepancies of PSD during the same seeded precipitation condition between sodium aluminate solution and potassium aluminate solution. The XRD patterns of products show that the crystals of potassium aluminate solution have better crystallinity than that of sodium aluminate solution, but the TG/DTG curves of products of sodium aluminate solution and potassium aluminate solution have no obvious difference. These discrepancies are similar in solutions of different α_k (1.45, 1.55, 1.65). It is considered that the difference of nucleation rate between sodium aluminate solution and potassium aluminate solution is the reason for the discrepancy of precipitation rate and PSD during seeded precipitation.

Key words: sodium aluminate; potassium aluminate; seeded precipitation; precipitation rate; particle size distribution

世界氧化铝工业生产中, 90% 以上是采用拜耳法生产的。种子分解过程是氧化铝生产过程中的一个极其重要的工序, 也是物料积压最多, 最耗时的一个工序, 研究者们已对该过程的机理和动力学等

进行了大量的研究^[1-7]。由于工业生产中基本上都是采用 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 而不是采用 $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, 因此对铝酸钾溶液种分的研究不多, 但最近这一体系已引起了一些研究者的兴趣。有研

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目 (G1999064902)

收稿日期: 2003-06-17; 修订日期: 2003-09-25

作者简介: 陈金清(1968-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 陈金清, 电话: 0731-8877364; E-mail: fjchjq@sohu.com

究发现^[8-10],在铝酸钠和铝酸钾溶液的自发成核、二次成核及其附聚过程都存在着一定的差异。李洁^[11]还采用量子化学的方法从理论上研究了 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子与铝酸根离子的作用规律,发现离子对的形成有利于 $\text{Al}(\text{III})$ 配位数的转化,表明碱金属离子参与了种分反应过程,在过程中起着某种媒介的作用。因此,本文作者研究了具有不同碱金属离子的铝酸盐溶液在种分过程中的分解率和粒度分布特点。

1 实验

实验是在带水套的316L不锈钢间歇式反应槽中进行的,反应槽的有效容积为1 L,槽中心装有一个带有三叶片的搅拌装置,槽内壁上有两个折流挡板,以强化搅拌效果。槽上部的密封盖板上上有可封闭的加样、取样孔,如图1所示。采用上海光学仪器厂生产的外循环式恒温水浴槽控温,控温精度为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$;粒度测试采用Mastersizer2000型激光粒度分析仪;采用日本JEOL JSM-5600LV型扫描电镜分析产品形貌。铝酸钠(钾)溶液采用分析纯的 $\text{NaOH}(\text{KOH})$ 和含量为99.5%的纯铝片配制。称量好纯铝片和 $\text{NaOH}(\text{KOH})$,将 $\text{NaOH}(\text{KOH})$ 先在装有一定量蒸馏水的不锈钢容器中溶解,之后缓慢加入处理过的铝片进行溶解,然后过滤稀释到所需要的浓度。再次过滤后的干净溶液放置到循环槽中

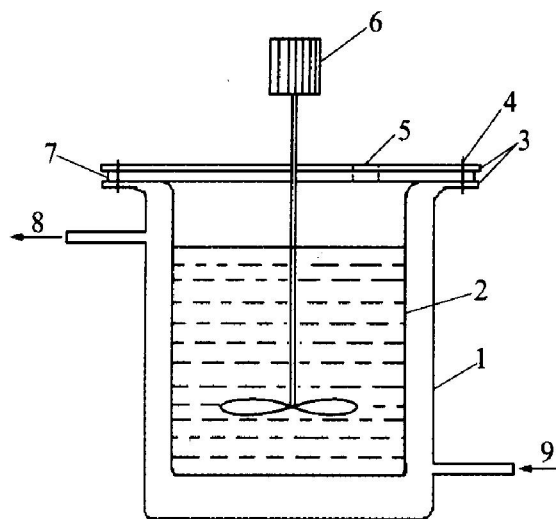


图1 种分反应器

Fig. 1 Reactor for seed precipitation

- 1—Outer sleeve; 2—Inner couette;
3—Preform for sealing; 4—Clamping bolt;
5—Sampling aperture; 6—Stirring device;
7—Sheet gasket; 8—Outlet; 9—Inlet

预热,达到预定温度后加入晶种,反应开始。定时取样,试样离心,清液做溶液分析;固体样品用热水洗涤后离心,重复3次,之后再用蒸馏水浸泡着,用以做粒度分析。固体样品不能采用过滤后烘干再进行粒度分析的方法,因为在过滤和烘干过程会使得一些细小的粒子损失,而使实验结果失去真实性。

实验模拟工业生产条件: α_k 值分别为1.45、1.55、1.65, $c(\text{OH}^-)=5.16\text{ mol/L}$, $t=52.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,溶液体积600 mL。晶种来自平果铝业公司,添加量为200 g。为方便起见,铝酸钠和铝酸钾溶液中 Na_2O 和 K_2O 的浓度都用 $[\text{OH}^-]$ 浓度表示,这样,两种溶液的苛性比仍然采用 $\alpha_k(\text{OH}^-$ 与 Al_2O_3 的摩尔比)表示。

2 结果与讨论

2.1 种分过程的分解率

实验研究了在不同 α_k 值条件下,铝酸钠和铝酸钾溶液种分过程分解率的变化规律,如图2所示。从图2可以看出,随着 α_k 值的降低,铝酸钠和铝酸钾溶液的分解率均升高,这同文献报道的结果一致;在相同的分解条件下,铝酸钾溶液的分解率都比铝酸钠溶液的大;而且随着 α_k 值的降低,分解率的差别变大;显然,铝酸钠和铝酸钾分解率的差异同碱金属离子的作用有关。为此我们还分析了分解过程粒度分布的变化规律。

2.2 种分产品的粒度分布

图3所示为 $\alpha_k=1.65$ 的铝酸钠和铝酸钾溶液在种分过程中晶体的粒度分布图。图3(a)所示为分

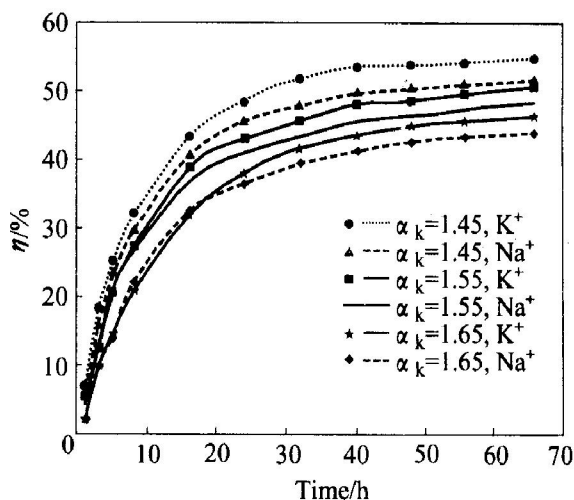


图2 分解率与时间的关系

Fig. 2 Relation of precipitation rate to time

解 3 h 时的粒度分布曲线, 可以看到铝酸钠和铝酸钾溶液的 PSD 曲线基本重合。图 3(b) 所示为分解 8 h 时粒度分布曲线, 在小于 $56.368 \mu\text{m}$ 处, 铝酸钠溶液的曲线还处于铝酸钾的上方, 曲线的其它部分基本也是重叠的。图 3(c) 所示为分解达到 16 h 时的粒度分布曲线, 可以看出, 铝酸钠和铝酸钾溶液的 PSD 开始出现显著的差别, 铝酸钾溶液的粒度分布曲线在粒径小于 $44.774 \mu\text{m}$ 处开始出现一个突起峰; 而在 $44.774 \sim 126.19 \mu\text{m}$ 处, 铝酸钠溶液的粒度分布曲线始终处于铝酸钾的曲线上方, 在大于 $126.19 \mu\text{m}$ 的范围内, 两条曲线基本重叠。到分解后期, 差异越加明显, 如图 3(d) 所示。铝酸钠和铝酸钾溶液在粒度分布变化上的这些差异, 主要是由于铝酸钠和铝酸钾溶液的成核差异引起的。在分解初期, 铝酸钾溶液所产生的晶核量远大于铝酸钠溶液, 但由于它们所占的体积非常小, 因此在粒度

分布图上无法明显地表现出来; 随着分解过程的进行, 铝酸钾溶液中大量的细晶核逐渐长大, 它们已可以明显影响晶体的粒度分布, 因此在分解到一定时间后, 就可以在粒度分布图上明显看到两种溶液中颗粒粒度分布变化的差异。同时, 这些差异也可以从它们的平均粒径的变化上非常直观地看出, 如表 1 所示。

有文献认为^[8-10], 在相同的条件下, 虽然铝酸钠比铝酸钾溶液自发成核和二次成核的诱导期短, 但是, 铝酸钾溶液的成核数量却是铝酸钠溶液的近 6 倍。这同本实验的粒度分布变化的差异得到的研究结果是一致的。因为种分过程是表面反应控制步骤, 在种分过程中由于铝酸钾溶液所产生的细颗粒数量远大于铝酸钠溶液, 它们具有较大的表面积和新鲜的细晶种的活性中心, 从而使得分解率均高于铝酸钠溶液。

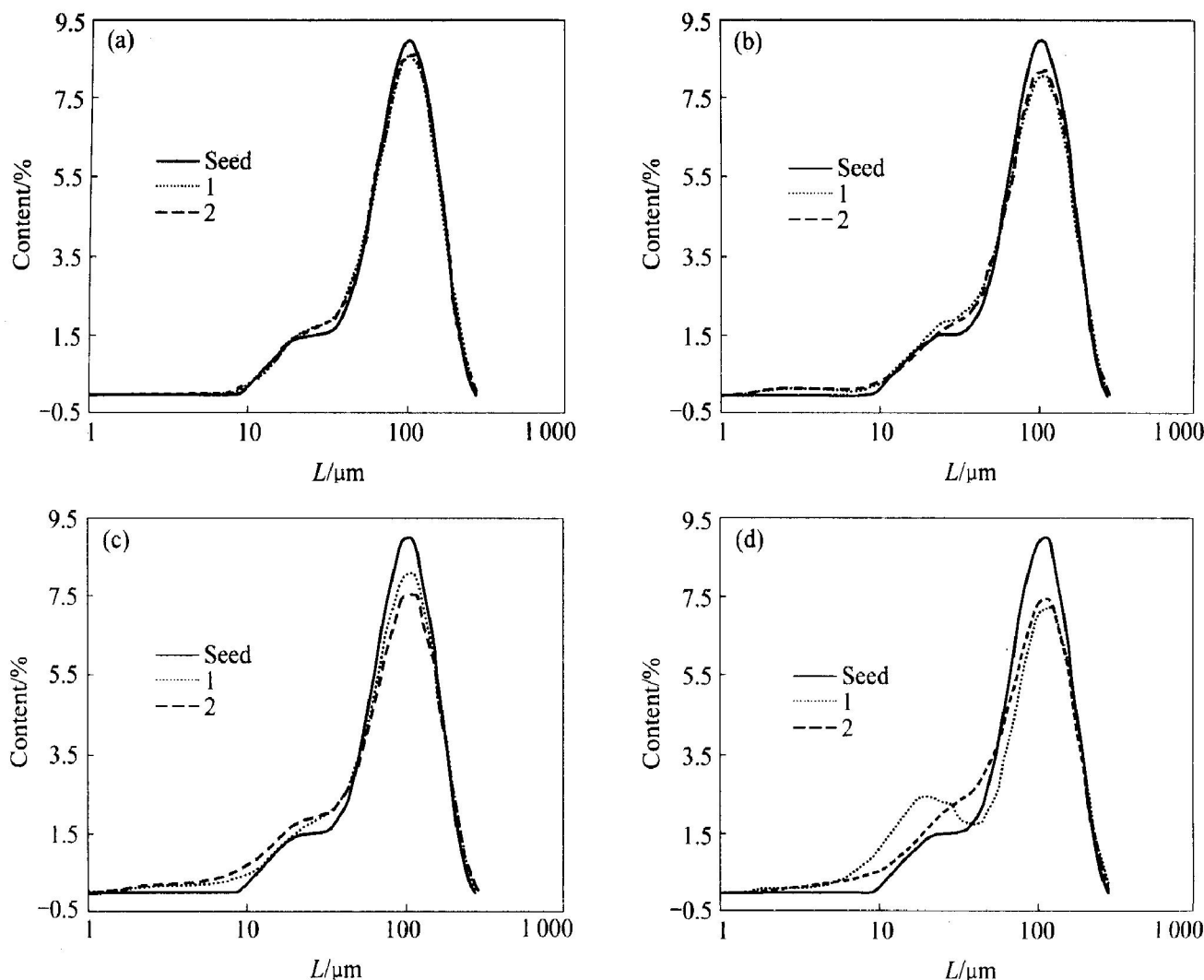


图 3 铝酸钠和铝酸钾种分过程晶体的粒度分布

Fig. 3 PSD of crystal of seeded precipitation of sodium aluminate and potassium aluminate solutions

($t = 52.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $c(\text{OH}^-) = 5.16 \text{ mol/L}$, $\alpha_k = 1.65$)

1—Potassium aluminate; 2—Sodium aluminate; (a) —3 h; (b) —8 h; (c) —16 h; (d) —40 h

表 1 铝酸钠和铝酸钾种分过程中
颗粒平均粒径的比较

Table 1 Comparison of mean diameter of
particle in seeded precipitation of
sodium and potassium aluminate solutions

Time	Volume mean diameter $D/\mu\text{m}$	
	Sodium aluminate solution	Potassium aluminate solution
0 h	103.01	103.01
3 h	101.906	101.898
8 h	99.648	99.654
16 h	98.465	94.516
24 h	96.848	92.839
40 h	95.296	89.13

2.3 种分产品的 SEM、XRD 及 TG/DTG 分析

图 4 所示为铝酸钠和铝酸钾溶液分解产品的扫描电镜照片, 可以看到铝酸钾溶液分解产品中含有大量的小颗粒, 而铝酸钠的分解产品中的细颗粒则要少得多, 这同它们的粒度分布结果是十分吻合的。

从分解产品的 X 射线衍射谱中, 我们可以发现, 虽然两种溶液的分解产品都是 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 但是在铝酸钾溶液分解过程中, 晶体的结晶度要比其在铝酸钠溶液中的完整, 如图 5 所示。

对这两种分解产品做热重分析, 没有发现它们在热分解过程中有明显差别, 如图 6 所示。

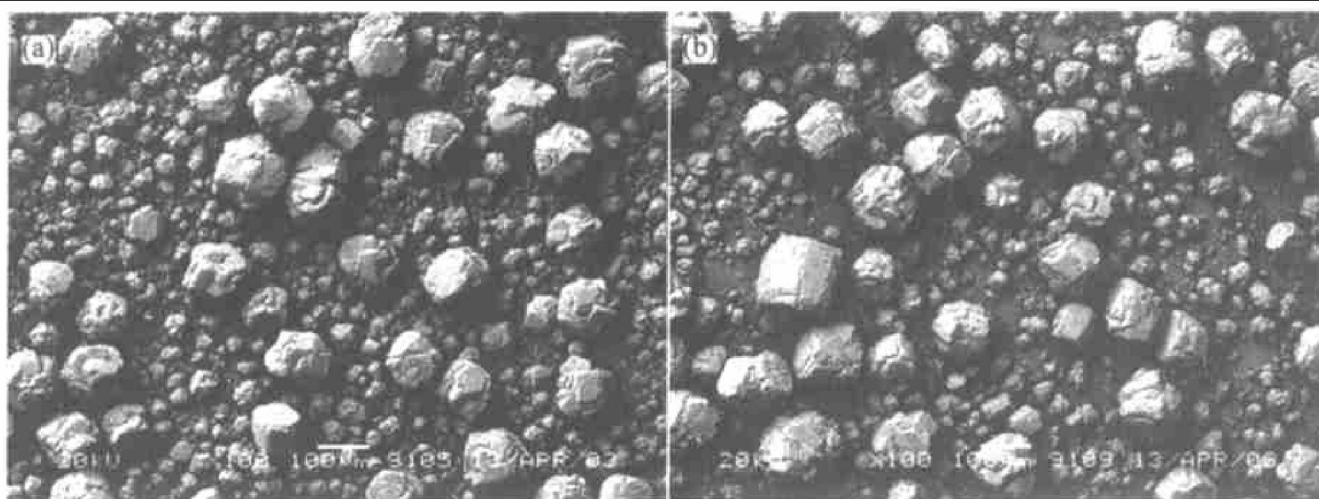


图 4 铝酸钠和铝酸钾溶液种分产品的电镜照片

Fig. 4 SEM photographs of products of seeded precipitation of
sodium aluminate and potassium aluminate solutions

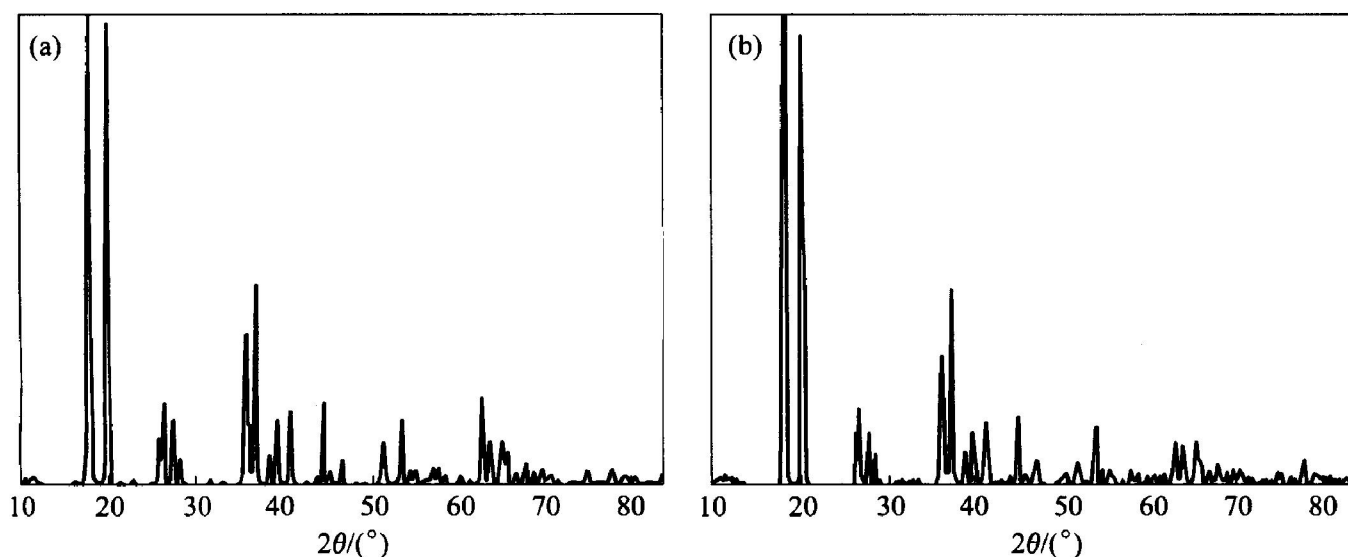


图 5 铝酸钠和铝酸钾溶液种分产品的 X 射线衍射谱

Fig. 5 XRD patterns of product of seeded precipitation of sodium and potassium aluminate solutions
(a) —Potassium aluminate solution; (b) —Sodium aluminate solution

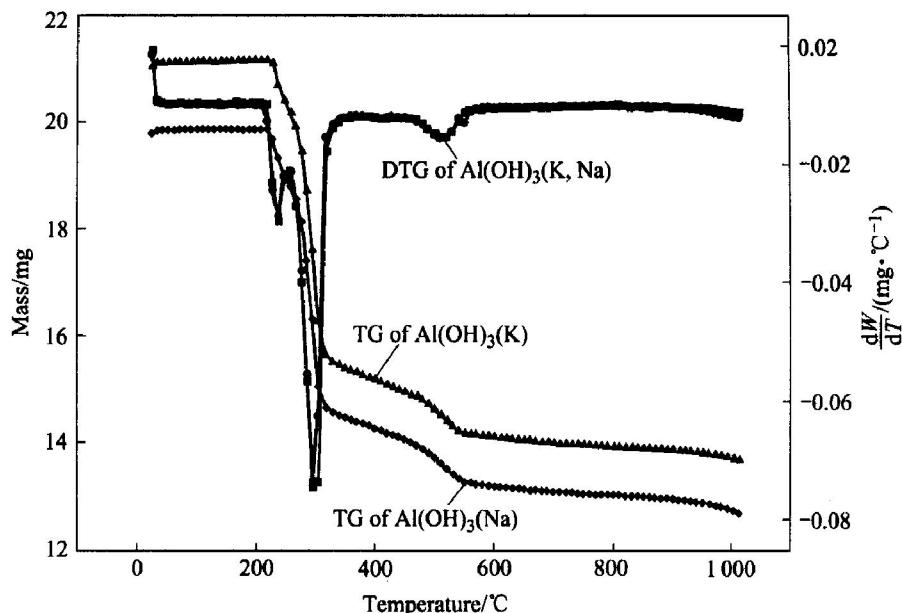


图 6 铝酸钠和铝酸钾溶液种分过程晶体的热重分析曲线

Fig. 6 TG/DTG curves of crystal for seeded precipitation of sodium and potassium aluminate solutions

3 结论

在铝酸钠和铝酸钾的种分过程中, 相同的分解条件下, 两种溶液的分解率、颗粒的粒度分布及分解产品的 XRD 和 SEM 上都表现出一定的差异, 但产品的 TG/DTG 曲线则没有明显的差异; 在种分过程中, 由于铝酸钾比铝酸钠溶液产生了更为大量的晶核, 导致了它们在种分过程中粒度分布的显著差异; 同时铝酸钾溶液中的大量细粒子具有多的活性中心和大的比表面积, 从而导致了铝酸钾溶液的分解率大于铝酸钠溶液。

REFERENCES

- [1] Gerson A, Addai-Mensah J, Couter J, et al. The nucleation mechanism of gibbsite from bayer liquors[J]. Light Metals, 1998: 167 - 172.
- [2] King W R. Some studies in alumina trihydrate precipitation kinetics[J]. Light Metals, 1973: 551 - 563.
- [3] Brown N. Secondary nucleation of aluminium trihydroxide Kinetics mechanism[J]. Light Metals, 1977: 1 - 4.
- [4] Misra C, White E T. Crystallization of Bayer aluminium trihydroxide[J]. J Crystal Growth, 1971, 8: 172 - 178.
- [5] Simth P, Woods G. The measurement of very slow growth rates during the induction period in aluminium trihydroxide growth from Bayer liquors[J]. Light Metals, 1993: 113 - 117.
- [6] Misra C, White E T. Kinetics of crystallization of aluminium trihydroxide from seeds caustic aluminate solution[J]. Chem Eng Progr Sympos Ser, 1970, 110: 53 - 65.
- [7] White E T, Bateman S H. Effect of caustic concentration on the growth rate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles[J]. Light Metals, 1988: 157 - 162.
- [8] LI Jun, Prestidge C A, Addai-Mensah J. The influence of alkali metal ions on homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from supersaturated caustic aluminate solutions[J]. J Colloid and Interface Science, 2000, 224: 317 - 324.
- [9] LI Jun, Prestidge C A, Addai-Mensah J. Secondary nucleation of gibbsite crystals from liquors: effect of alkali metal ions[J]. J Crystal Growth, 2000, 219: 451 - 464.
- [10] Prestidge C A, Ametov I. Cation effects during aggregation and agglomeration of gibbsite particle under synthetic Bayer crystallisation conditions [J]. J Crystal Growth, 2000, 209: 924 - 933.
- [11] 李 洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002.
LI Jie. Study on the structure character and decomposition mechanisms of supersaturation of sodium aluminate solutions[D]. Changsha: Central South University, 2002.

(编辑 何学锋)