

文章编号: 1004-0609(2004)05-0848-06

铝酸钠溶液碳酸化分解过程动力学^①

李小斌, 陈 滨, 周秋生, 刘桂华, 彭志宏, 刘祥民

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 对铝酸钠溶液碳酸化分解过程的动力学进行了研究。在对碳酸化分解过程中的氢氧化钠被二氧化碳中和以及氢氧化铝析出两个过程进行比较后, 认为整个碳酸化分解过程是受氢氧化铝析出过程控制, 仍然遵循种分机理。借鉴种分过程动力学模型, 给出了动力学方程。方程表明: 碳酸化分解反应的表现活化能为 75.115 kJ/mol, 这与晶种分解过程的活化能大致相当, 也与碳酸化分解过程仍然遵循晶种分解机理的观点相吻合; 碳酸化分解过程强烈地受到过饱和度的影响。

关键词: 铝酸钠溶液; 碳酸化分解; 氢氧化铝; 动力学

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Kinetics of carbonation decomposition of sodium aluminate solution

LI Xiao-bin, CHEN Bin, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua,

PENG Zhi-hong, LIU Xiang-min

(College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The kinetics of carbonation decomposition of sodium aluminate solution was investigated. Based on the comparison between the two essential processes in carbonation decomposition—one is the reaction between sodium hydroxide and carbon dioxide, the other is the process of aluminum trihydroxide precipitation, it is revealed that the latter is the controlling step. With the seeded precipitation model in the literature, the model of kinetics of carbonation decomposition and its corresponding kinetic equation were deduced. The results show that the apparent activation energy of carbonation is 75.115 kJ/mol, which serves as a well indication of the similarity on mechanism between the process of carbonation and that of seeded precipitation process. The effect of seed on carbonation precipitation can be well explained only when the concept of instantaneous seed is employed to the kinetic equation. The process of carbonation precipitation is intensively affected by super-saturation.

Key words: sodium aluminate solution; carbonation decomposition; aluminum trihydroxide; kinetics

目前国内外对铝酸钠溶液晶种分解过程及其动力学研究较多^[1~6], 而对碳酸化分解过程动力学方面的研究尚未见报道。这是由于碳酸化分解过程涉及太多的影响因素, 是一个气、液、固三相参加的复杂的多相反应, 它包括二氧化碳被铝酸钠溶液吸收以及二者间的化学反应和氢氧化铝的结晶析出等

过程^[7]。我国的氧化铝生产主要采用联合法和烧结法, 碳酸化分解是这两种方法中最重要的工序之一。对铝酸钠溶液碳酸化分解过程的动力学进行研究, 可为生产提供重要的理论依据和参考。

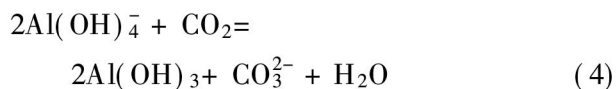
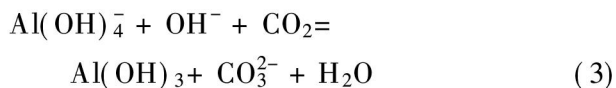
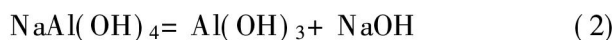
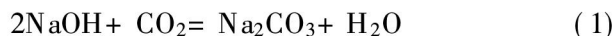
关于铝酸钠溶液碳酸化的分解机理^[8], 目前主要有两种观点。①由于过饱和度的升高而产生自

① 收稿日期: 2003-10-08; 修订日期: 2004-02-12

作者简介: 李小斌(1962-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 李小斌, 教授; 电话: 0731-8830454

发分解。溶液中游离苛性碱不断被 CO_2 按反应(1)中和, 导致溶液过饱和度升高、稳定性降低而析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (反应(2))。反应(3)是反应(1)和(2)的叠加。②酸碱中和直接作用。过程系碱性的铝酸钠溶液与酸性的 CO_2 气体发生中和反应所致(反应(4))。



文献[9]通过计算和比较反应(3)和(4)的吉布斯自由能, 认为: 在碳酸化分解工艺条件下, 碳酸化分解过程 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出的主要原因是由于过饱和度的升高而产生的自发分解。从反应热力学角度来看, 碳酸化分解过程与拜耳法晶种分解过程机理上应存在很大的相似性。文献[10]也提到, 在氢氧化铝结晶和晶体长大的机理上, 两个过程具有很多的相似点。

本文作者试图对碳酸化分解过程动力学行为进行研究和探讨, 以期从动力学方面对该过程机理有进一步的了解。

1 实验

采用工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 在不锈钢桶中加热溶解的方法配制铝酸钠溶液, 其苛性比值为 1.50 左右, 氧化铝浓度为 100 g/L 左右。晶种是取自某厂的碳分晶种。实验时, 准确量取 2 L 溶液放入自制反应槽中, 密封后搅拌并通入 CO_2 气体, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$; 用 CYES-II O_2/CO_2 气体测定仪和 LZB-6 玻璃转子流量计控制 CO_2 气体浓度和流量。在规定时间取样, 经离心分离, 用滴定法分析溶液中的 Al_2O_3 、 $\text{Na}_2\text{O}_\text{K}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_\text{T}$ 浓度, 并计算分解率 η 。

2 结果与讨论

2.1 主要影响因素对反应过程的影响

实验研究了 CO_2 气体浓度、温度、晶种系数等主要因素对碳酸化分解过程的影响, 并将分解过程的分解率与反应时间的关系绘于图 1~3 中。由图 1 可见, CO_2 浓度对碳酸化分解过程的影响很大, 随

着 CO_2 浓度的增大, 碳分分解率明显地提高。图 2 表明, 在 75~90 $^\circ\text{C}$ 范围内, 温度对分解率的影响不大。从图 3 可以看出, 添加晶种可缩短碳分过程的诱导期, 从而提高分解前期的分解速度。而分解后期由于新析出产物量远大于晶种, 且其活性较大, 使得早期添加的晶种的催化作用对过程的贡献较小, 于是在分解中后期晶种的这种作用就不明显了。

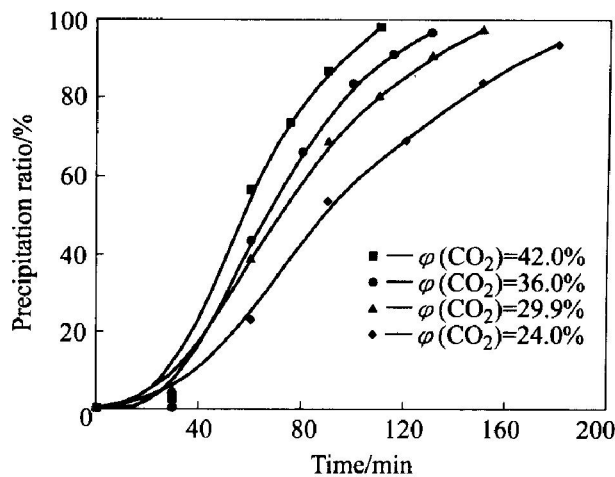


图 1 不同 CO_2 浓度下碳酸化分解过程分解率与时间的关系

Fig. 1 Relationship between decomposition ratio and time in carbonation decomposition process at different CO_2 concentrations

(temperature 85 $^\circ\text{C}$, flow rate 0.22 m^3/h , agitation rate 250 r/min, seed coefficient 0)

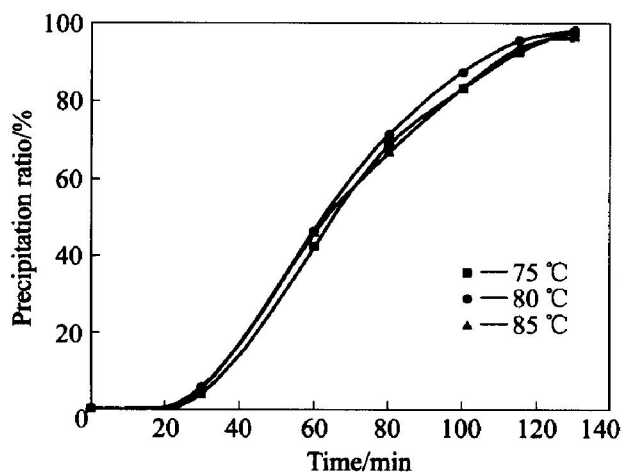


图 2 不同温度下碳酸化分解过程分解率与时间的关系

Fig. 2 Relationship between decomposition ratio and time in carbonation decomposition process at different temperatures

(concentration of CO_2 36%, flow rate 0.22 m^3/h , agitation rate 250 r/min, seed coefficient 0.1)

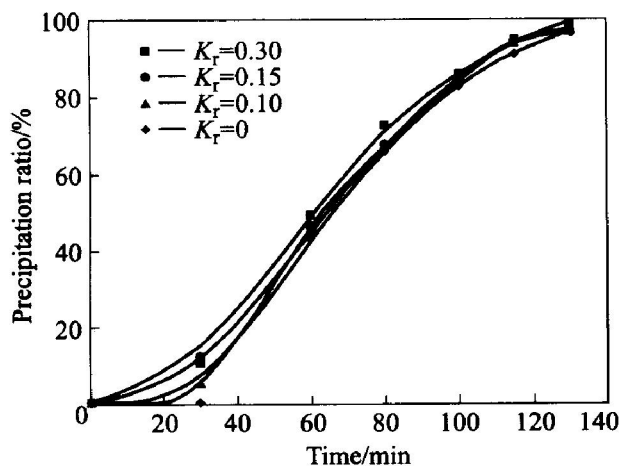


图3 不同晶种系数下碳酸化分解过程
分解率与时间的关系

Fig. 3 Relationship between decomposition ratio and time in carbonation decomposition process at different seed coefficients

(temperature 85 °C, flow rate 0.22 m³/h, agitation rate 250 r/min, concentration of CO₂ 36%)

2.2 分解率与反应时间的关系

从图 1~3 不难发现,碳酸化分解过程的分解率与时间的关系曲线近似呈英文字母 S 的形状,符合阿乌拉米方程 $\ln \left[\frac{1}{1-\eta} \right] = m\tau^n$ 对曲线的要求^[11],对每条曲线逐一进行一元线性回归,可相应地得到分解率与反应时间关系的曲线方程。

2.3 碳酸化分解过程的动力学模型

对反应(1)的宏观动力学研究表明,该反应的活化能仅仅为 8.057 kJ/mol,反应发生需要突破的能垒很小,反应很容易进行。而碳酸化分解开始阶段存在诱导期,活化能一般高达几十 kJ/mol (如种分过程的活化能可达 60 kJ/mol 以上^[12]),反应发生需要突破的能垒较大,较难进行。自始至终,在基本相同的分解条件下,达到相近的分解率,CO₂ 中和 NaOH 过程的反应时间明显小于 Al(OH)₃ 析出过程所需时间(如图 4 所示,图中曲线 1、3、5 表示的是中和反应过程(反应(1)),其纵坐标表示的是氢氧化钠的反应率;曲线 2、4、6 表示的是氢氧化铝析出过程(反应(2))。曲线 1、3、5 分别与曲线 2、4、6 的实验条件相近),这说明反应(2)的速率明显小于反应(1),可认为整个碳酸化分解过程的控制步骤是铝酸钠溶液析出氢氧化铝的过程。因此碳酸化分解过程的动力学模型可以借鉴晶种分解过程的模型。众所周知,晶种分解动力学模

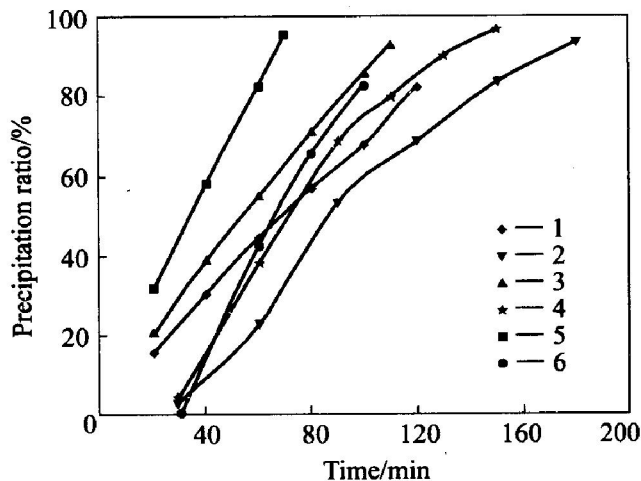


图4 中和反应过程与氢氧化铝析出过程的比较

Fig. 4 Comparison of neutralization process and precipitation process

型的一般形式为:

$$G = K(A - A_e)^2 \quad (5)$$

但是,不同研究者由于考察出发点的不同而得出了一些不同的变形公式,已提出的几种关系式有 Pearson 提出的 $G = K(A - A_e)^2 / N_{ke}^2$, Hermann 和 Stipetic 提出的 $G = K(A - A_e)$, King 提出的 $G = K(A - A_e)^2 / F_c^2$ 以及 White 提出的 $G = K(A - A_e)^2 / N_k^{2.5}$ 等^[13]。上述各式中 G —反应速率; K —速率常数; A —溶液中 Al₂O₃ 浓度; A_e —溶液中 Al₂O₃ 的平衡浓度; F_c —溶液中游离苛性碱的浓度; N_k —溶液中苛性碱的浓度; N_{ke} —平衡时溶液中苛性碱的浓度。

经逐一尝试,发现使用 White 提出的模型对碳酸化分解过程是比较适宜的。由于目前对晶种在铝酸钠溶液碳酸化分解过程中的作用机制不够深入,因而很难在动力学方程中对晶种一项作出很合理的描述。对于晶种的影响,文献[14]认为在分解过程中晶种粒度分布具有周期性变化,所以可认为晶种的瞬时比表面积变化不大。于是在动力学方程中引入晶种量的影响项,并用瞬时晶种系数的方法来描述,把反应析出的氧化铝也当成是晶种,即开始加入的晶种中所含 Al₂O₃ 的量及反应过程中生成的 Al₂O₃ 的量之和与溶液中还剩下的 Al₂O₃ 的比值。

按 Arrhenius 公式^[15]构造动力学方程,具体形式如下:

$$\frac{dW}{d\tau} = K_0 f_r^{n_1} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \frac{(A - A_e)^{n_2}}{N_k^{n_3}} \quad (6)$$

式中 W —Al₂O₃ 的析出量, g; τ —分解时间, min; E_a —表观活化能, J/mol; f_r —瞬时晶种系数; T —溶液温度, K; K_0 , n_1 , n_2 , n_3 —待定参数。

而

$$A = A_0(1 - \eta) \quad (7)$$

所以

$$\frac{dW}{d\tau} = A_0 \frac{d\eta}{d\tau} \quad (8)$$

将式(8)代入式(6)中, 并将方程两边取自然对数得

$$\ln(A_0 \frac{d\eta}{d\tau}) = \ln K_0 + n_1 \ln f_r + n_2 \ln(A - A_e) + n_3 \left(\frac{1}{N_k} \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

式中 A_0 —分解原液中 Al_2O_3 的浓度, g/L; η —溶液中 Al_2O_3 的分解率, %。

2.4 碳酸化分解过程动力学方程中参数的求解

铝酸钠溶液中 Al_2O_3 的平衡浓度可由 White 等^[16]提出的公式来计算:

$$A_e = N_k \exp(6.2106 - \frac{2.486.7}{T} + \frac{1.087.53}{T} N_k) \quad (10)$$

由瞬时晶种系数的定义, 有

$$f_r = \frac{K_r + \eta}{1 - \eta} \quad (11)$$

式中 K_r —晶种系数。

对二氧化碳中和氢氧化钠的过程研究后得到了它的动力学方程, 可通过计算的方法得到溶液中苛性碱的浓度。因为溶液中苛性碱的浓度等于游离苛性碱的浓度与铝酸钠结合的苛性碱的浓度之和, 而游离苛性碱的浓度等于起始的那部分加上分解反应所生成的一部分再减去二氧化碳中和的一部分, 所以有

$$N_k = (N_0 - \frac{A_0}{1.645} + \frac{A_0 \eta}{1.645} - 62r\tau) + \frac{A_0(1 - \eta)}{1.645} \quad (12)$$

对反应(1)的动力学研究结果表明, 该过程的动力学方程可以表示为:

$$r = 1.2478 \times 10^{-5} \exp \left[\frac{8.057.139.8}{RT} \right] \cdot [\varphi(CO_2)]^{1.26155} \quad (13)$$

式中 N_0 —分解原液中苛性碱的浓度, g/L; r — CO_2 中和 $NaOH$ 的反应速率, mol/(L·min)。 $\varphi(CO_2)$ —混合气体中 CO_2 的百分比浓度。

对于 $\frac{d\eta}{d\tau}$ 的求解, 可采用对线性回归的阿乌拉米方程求导的方法求得。阿乌拉米方程的形式为

$$\ln \left(\frac{1}{1 - \eta} \right) = m\tau^n$$

对方程的两边求导有

$$\frac{d\eta}{d\tau} = mn\tau^{n-1} \exp(-m\tau^n) \quad (14)$$

对实验数据按式(9)处理并经多元线性回归计算式中待定的 K_0 , n_1 , n_2 , n_3 和 E_a 等参数。计算结果为: $\ln K_0 = 22.5251$, $n_1 = 0.015475$, $n_2 = 5.433015$, $n_3 = 4.745136$, $E_a/R = 9034.74$; 相关系数 $r = 0.94$, 观测值 $n = 60$, $F_{\text{检验值}} = 110.9488 > 10F_{\alpha}(k, n - k - 1) = 10F_{0.05}(4, 60 - 1 - 4) = 10F_{0.05}(4, 55) = 25.4$, 说明回归效果高度显著。

所以碳酸化分解过程的动力学方程可以表示为如下的式子:

$$A_0 \frac{d\eta}{d\tau} = 6.061 \times 10^9 \exp \left[\frac{-75.115 \times 10^3}{RT} \right] \cdot f_r^{0.015} \cdot \frac{(A - A_e)^{5.433}}{N_k^{4.745}} \quad (15)$$

2.5 关于碳酸化分解过程的宏观动力学方程的讨论

计算得到的表观活化能为 75.115 kJ/mol, 与晶种分解过程的表观活化能大致相当。如: 文献[17]对氧化铝浓度为 100 g/L 左右的铝酸钠溶液种分过程的动力学进行了研究, 得到的活化能为 83.043 kJ/mol; 文献[18]对过饱和铝酸钠溶液中析出一水软铝石的反应动力学进行了研究, 得出的活化能为 89 kJ/mol; 文献[19]对中等浓度铝酸钠溶液晶种分解动力学研究表明, 活化能为 82.118 kJ/mol; 文献[12]中列出了国内外研究者计算得到的晶种分解表观活化能, 其值在 58~83 kJ/mol 之间。由此可说明, 从活化能角度来看这与碳酸化分解过程仍然遵循种分机理是相吻合的。

从式(15)可以看出: 式中过饱和度一项的指数接近 5, 与晶种分解过程动力学方程中普遍接受的 2 不大相同, 这说明碳分过程动力学规律与晶种分解过程的动力学规律还是存在些许区别的, 过饱和度和对碳分过程的影响大于种分过程。文献[20]对过饱和铝酸钠溶液的成核过程进行的研究表明, 稀溶液通常表现为均相成核机制, 浓溶液通常表现为非均相成核机制, 其中均相成核动力学方程的过饱和度的反应级数是 5。该文献所提到的很高浓度的铝酸钠溶液是指苛性碱浓度大于 7 mol/L 的铝酸钠溶液, 而小于 2 mol/L 的则归入很稀的铝酸钠溶液。而本文的实验条件与它的实验条件中的稀溶液接近, 这样本文的结果就与均相成核的动力学方程相近, 同时也说明碳酸化分解过程受过饱和度的影响是很大的。而在处理数据过程之中也发现, 溶液中

的游离苛性碱很快就被二氧化碳中和完,溶液长期处在一个较高过饱和度的状态之下,因此碳分过程反应速度比种分过程快得多。

对于晶种对碳酸化分解过程的影响,在方程的描述中曾作过直接将晶种系数放入方程中的处理。但是由于碳分过程存在加晶种和不加晶种两种分解方式,对于不加晶种的情况无法进行数据处理,如果强行将其赋个很小的数值进行处理,其结果与对不加晶种的情况进行处理的结果一样,都是晶种系数一项的反应级数是负数,这与实际的实验结果不符。实际上碳分过程中解析出的氧化铝也是晶种,与刚开始加入的晶种所起的作用是一样的,因此本文考虑在方程中引用瞬时晶种的概念。数据处理后的反应级数是正数,结果是令人满意的。虽然“晶种系数”的指数较小,但说明晶种量对碳酸化分解过程的整体影响较小。

综上所述,铝酸钠溶液碳酸化分解过程的活化能值以及动力学方程形式与晶种分解过程非常一致。因此,从宏观动力学层面可以认为中低浓度的铝酸钠溶液碳酸化分解过程仍然遵循种分机理。

3 结论

1) 通过对氢氧化钠被二氧化碳中和的过程以及氢氧化铝析出的过程比较和分析,认为铝酸钠溶液碳酸化分解过程仍然遵循种分机理。

2) 铝酸钠溶液碳酸化分解过程的动力学方程中只有引入瞬时晶种的概念才能对碳分过程晶种的影响作出比较合适的解释,由方程可以看出晶种对碳酸化分解过程的影响比较小。

3) 用回归计算的方法得出了铝酸钠溶液碳酸化分解过程的表观活化能为 75.115 kJ/mol,与种分过程大致相当,这也从侧面说明碳分过程仍然遵循种分机理。

4) 动力学方程中过饱和度推动力对碳分过程的影响大于种分过程,碳酸化分解过程强烈地受到过饱和度的影响。

REFERENCES

- [1] King W R. Some studies of alumina trihydrate precipitation kinetics[J]. *Light Metals*, 1973, 1: 551 - 563.
- [2] Crama W J, Visser J. Modeling and computer simulation of alumina trihydrate precipitation[A]. *Light Metals* [C]. Pennsylvania: TMS, 1994. 73 - 82.
- [3] Pearson T G. The Chemical Background to the Aluminum Industry[M]. London: Royal Institute of Chemistry Monograph, 1955. 50 - 55.
- [4] Scott J. Extractive Metallurgy of Aluminum[M]. New York: Interscience Publishers, 1963. 203 - 218.
- [5] Audet D R, Larocque J E. Development of model for precipitation of productivity of alumina hydrate precipitation[A]. *Light Metals* [C]. Pennsylvania: Metallurgical Soc of AIME, 1989. 21 - 31.
- [6] Misra C. Solubility of aluminum trihydroxide hydrargillite in sodium hydroxide solution[J]. *Chemistry and Industry*, 1970, 20: 619 - 623.
- [7] 王志, 毕诗文, 杨毅宏, 等. 碳酸化分解的机理研究与进展[J]. *轻金属*, 2001(12): 13 - 15.
WANG Zhi, BI Shiwen, YANG Yihong, et al. The research and development on the mechanism of carbonization precipitation[J]. *Light Metals*, 2001(12): 13 - 15.
- [8] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 268 - 269.
YANG Zhongyu. The Technology of Alumina Production[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 268 - 269.
- [9] 李小斌, 刘祥民, 苟中入, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解的热力学[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(4): 1006 - 1007.
LI Xiaobin, LIU Xiangmin, GOU Zhongru, et al. Thermodynamics of carbonization precipitation of sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(4): 1006 - 1007.
- [10] 彭志宏, 李小斌, 苟中入, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解产品中的 Na_2O [J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1285 - 1289.
PENG Zhihong, LI Xiaobin, GOU Zhongru, et al. Impurity Na_2O in carbonization precipitation from sodium aluminate solution with high Al_2O_3 concentration [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 12(6): 1285 - 1289.
- [11] 孙康. 宏观反应动力学及其解析方法[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 46 - 47.
SUN Kang. Apparent Reaction Kinetics and Its Analytical Methods [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 46 - 47.
- [12] 谢雁丽, 吕子剑, 毕诗文, 等. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003. 138 - 139.
XIE Yanli, LI Zijian, BI Shiwen, et al. Seeded Precipitation of Sodium Aluminate Solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003. 138 - 139.
- [13] White E T. 苛性碱浓度对氢氧化铝颗粒长大速度的影响[J]. *轻金属*, 1989(4): 17 - 18.

- White E T. The effect of caustic alkali concentration on the growth rate of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grain[J]. *Light Metals*, 1989(4): 17 - 18.
- [14] 毕诗文, 薛红, 杨毅宏, 等. 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 Shiwen, XUE Hong, YANG Yihong, et al. Kinetics of decomposition of Bayer sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(1): 131 - 134.
- [15] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990. 742 - 747.
- FU Xiancai, SHEN Wenxia, YAO Tianyang. *Physical Chemistry*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990. 742 - 747.
- [16] Misra C, White E T. A mathematical model of the Bayer's precipitation process for alumina production[A]. *Proceeding of Chemeca 70*[C]. New York: Butterworths, 1971. 53 - 65.
- [17] 方敬东, 吴素芳, 王樟茂. 铝酸钠溶液分解反应研究[J]. *高校化学工程学报*, 2002, 16(1): 33 - 36.
- FANG Jingdong, WU Sufang, WANG Zhangmao. The studies of precipitation reaction of sodium aluminate solution[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2002, 16(1): 33 - 36.
- [18] Skoufadis C, Panias D, Paspaliaris I. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 68: 57 - 68.
- [19] 李小斌, 龙远志, 杨重愚, 等. 铝酸钠溶液晶种分解动力学初步研究[J]. *轻金属*, 1988(11): 10 - 15.
- LI Xiaobin, LONG Yuanzhi, YANG Zhongyu, et al. The preliminary research on the kinetics of seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. *Light Metals*, 1988(11): 10 - 15.
- [20] 李洁, 陈启元, 尹周澜. 过饱和铝酸钠溶液中三水铝石自发成核动力学规律的研究[A]. 铝—21 世纪基础研究与技术发展研讨会论文集第二分册(化学冶金部分)[C]. 2002. 227 - 228.
- LI Jie, CHEN Qiyuan, YIN Zhoulan. Study on the kinetics of unseeded nucleation of trihydroxide aluminum from supersaturated sodium aluminate solutions[A]. *Aluminum—21st Century, the Second Fascicule of Proceedings on the Fundamental Research and Technology Development(The Part Involving Chemistry and Metallurgy)*[C]. 2002. 227 - 228.

(编辑 袁赛前)