

[文章编号] 1004-0609(2001)05-0886-04

砂状氧化铝生产过程首槽温度控制预测的准理论模型^①

张平民, 陈金清, 尹周澜, 李 洁, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 针对砂状氧化铝生产实践, 基于热力学与动力学原理以及生产过程稳态运行等假设, 推导出了砂状氧化铝生产过程首槽温度控制预测的准理论模型, 采用生产现场数据, 包括粒度分布值 $\varphi(r_c)$ 、温度(T)、苛性比(R_p)、苛性钠浓度($c(\text{NaOH})$)、铝酸钠浓度($c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$)等, 应用统计回归法求出模型参数 K_0, K_1, K_2 , 即可根据生产工艺条件要求计算出首槽温度的预报值, 用于指导并控制砂状氧化铝生产。

[关键词] 砂状氧化铝; 温度控制; 准理论模型

[中图分类号] O 643.1; TF 821

[文献标识码] A

氧化铝生产有多种方法, 其中拜耳法的能耗最低, 所得产品的质量也最好。随着电解技术的发展, 要求氧化铝为颗粒粗大而坚实的砂状氧化铝。拜耳法是以氢氧化钠溶液或循环母液溶出铝土矿, 经分离、净化得到精制的铝酸钠溶液, 通过加晶种分解(种分), 采用不同的工艺流程和控制不同的生产工艺条件, 得到粉状或砂状氢氧化铝, 经煅烧即得粉状或砂状氧化铝^[1]。

在精液成分($R_p, c(\text{NaOH}), c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$)、种子比(固含)和分解温度等种分工艺条件中, 分解制度, 特别是首槽温度的控制非常重要^[2]。因为铝酸钠溶液的种分过程, 从动力学考虑^[3, 4], 要获得一定的分解速率, 需要控制温度; 从热力学考虑, 要使溶液过饱和度大和分解过程尽可能彻底, 亦需要控制温度, 所以建立砂状氧化铝生产过程首槽温度控制预测的准理论模型具有重要的理论意义和应用价值^[5]。

1 种分反应及砂状氧化铝生产的工艺流程

拜耳法生产氧化铝有两个主要过程, 即: 溶出和种分。铝酸钠溶液种子分解包含多种基本过程: 晶核生成(二次成核), 晶粒附聚长大、晶粒径向长大和晶粒磨蚀等, 其中二次成核的晶核生成、晶粒长大和附聚长大的速率大小对砂状氧化铝生产至关重要^[6], 因为各种基本过程的速率不同将导致铝酸

钠溶液种分生成具有不同粒度分布的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶粒^[7]。

砂状氧化铝生产的种分工艺流程为一多槽、连续、循环的反应系统(如图 1 所示), 由于首槽、中间槽、近末槽至末槽的温差不很大, 可视为恒温反应系统处理。在一定的工艺生产条件下, 反应系统中各分解槽、产品和晶种中的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子都有一定的粒度分布, $\varphi(r) = \left(\frac{dN}{dr}\right)_r$ 。从近末槽中取出部分浆液送至旋流分级器进行分级, 大于一定粒径的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子作为产品, 小于该粒径的粒子则返回末槽。末槽的浆液进行过滤分离, 所得固体料全部返回作为晶种, 分解母液送蒸发系统进行浓缩。

砂状氧化铝生产工艺流程中旋流分级器起调节产品粒子数 N_p 和晶种粒子数 N_s 之间的分流比($\xi = \frac{N_p}{N_t} = \frac{N_p}{N_p + N_s}$)或反馈比($1 - \xi = \frac{N_s}{N_t} = \frac{N_s}{N_p + N_s}$)的作用。分流比或反馈比是调控生产状况的重要工艺参数, 决定于生产要求和工艺条件。

在一定的生产工艺条件下, 砂状氧化铝生产过程稳态运行时, 要求反应系统在任一时刻下的总粒子数保持恒定, 即系统输出的产品粒子数 N_p 始终等于系统内部二次成核生成的晶核数 N_n ($N_n > 0$) 和附聚长大减少的晶粒数 N_a ($N_a < 0$), 即 $N_p = N_n + N_a$ 。当反应系统中固含高时, 可以认为附聚长大的机会少, 则 $N_p = N_n$, 或单位时间内

$$N_p = N_n = u_n \times V = \frac{dN_n}{dt} \quad (1)$$

① [基金项目] 国家重大基础研究发展规划资助项目(G1999064902); 国家自然科学基金资助项目(59874031)

[收稿日期] 2001-03-22; [修订日期] 2001-05-23

[作者简介] 张平民(1939-), 男, 博士生导师, 教授。

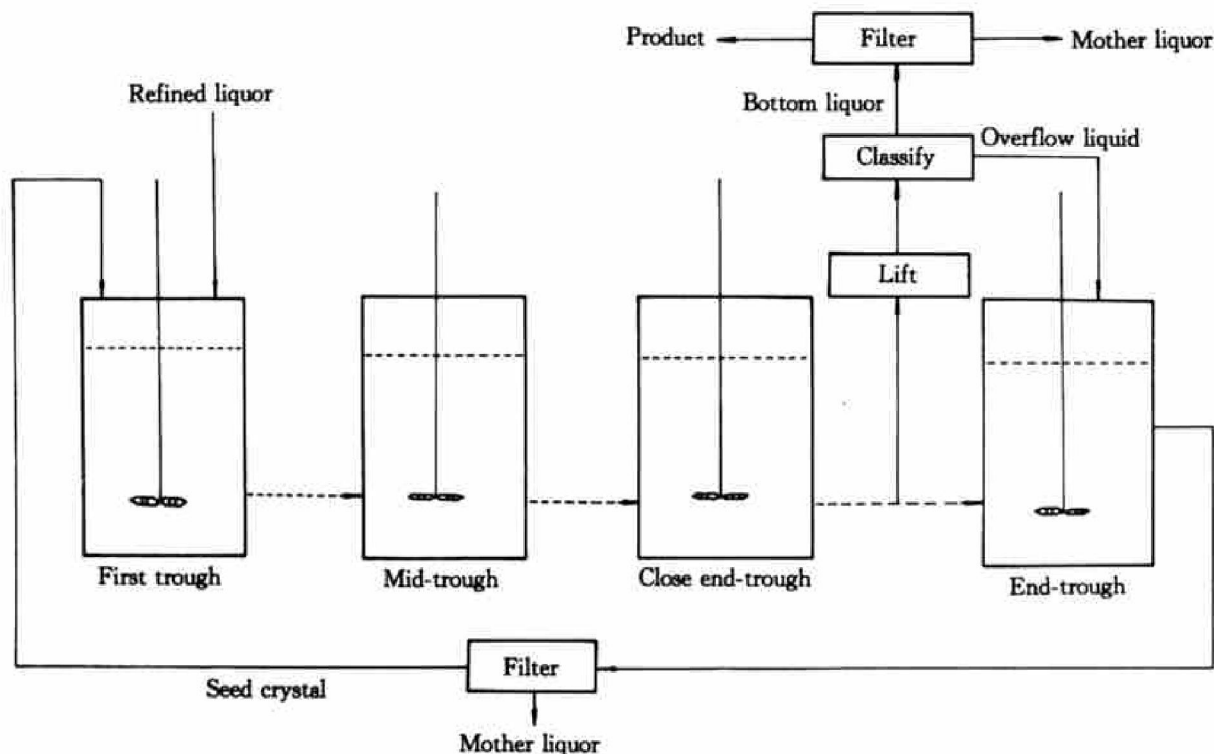


图 1 砂状氧化铝生产的种分工艺流程

Fig. 1 Flow sheet of sandy alumina production

在一定的生产工艺条件下, 砂状氧化铝生产过程稳态运行时, 反应系统中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子的粒度分布也是稳定的, 任一时刻下系统内部单位时间内二次成核生成的晶核数 N_n 为

$$N_n = N_t \times \varphi(r_c) = N_t \left[\frac{dN}{dr} \right]_{r_c} = \frac{dN_n}{dt} \quad (2)$$

式(1)和(2)是下面准理论模型建立的基本关系式。

2 二次成核动力学与过饱和度 β

铝酸钠溶液种分的二次成核和晶粒长大等基本过程可视为“相变”过程, 其推动力与过饱和度有关, 即与比值 $\beta = R_p / R_{p,eq}$ 或 $\beta = R_p - R_{p,eq}$ 成比例。式中 R_p 是铝酸钠溶液中 Al_2O_3 和 Na_2O 的质量比, 即 $R_p = m(\text{Al}_2\text{O}_3) / m(\text{Na}_2\text{O})$; $R_{p,eq}$ 是铝酸钠溶液种分反应达到平衡时, 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 大晶粒平衡共存的 Al_2O_3 和 Na_2O 质量比, 而 $R_{p,eq}^*$ 是与形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶核(临界晶核半径为 r_c) 平衡共存的 Al_2O_3 和 Na_2O 质量比, 显然 $R_{p,eq}^* > R_{p,eq}$ 。

二次成核的速率方程式一般可以表示为^[8]

$$- \left(\frac{dR_p}{dt} \right)_n \Rightarrow \frac{dN_n}{dt} = A \exp(-Ea/RT) \left(\frac{R_p}{R_{p,eq}^*} \right)^n S^m$$

式中 S 为浆液中晶种粒子的总表面积, n 和 m 取为 1。有

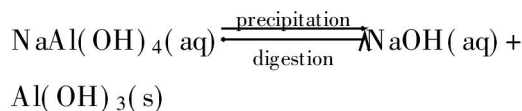
$$S = \sum_{r=r_c}^{\infty} N(r) 4\pi r^2 = \sum_{r=r_c}^{\infty} N_s \varphi(r) dr 4\pi r^2 = \sum_{r=r_c}^{\infty} N_t (1 - \xi) \varphi(r) dr 4\pi r^2$$

所以可得:

$$\frac{dN_n}{dt} = A \exp(-Ea/RT) \left(\frac{R_p}{R_{p,eq}^*} \right) \cdot \left(\sum_{r=r_c}^{\infty} N_t (1 - \xi) \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right) \quad (3)$$

3 $R_{p,eq}^*$ 和温度的关系

对于铝酸钠溶液种分反应



根据热力学原理可得

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_a = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus,$$

$$K_a = \left(\frac{a(\text{Al}(\text{OH})_3) \times a(\text{NaOH})}{a(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \right)_{eq} =$$

$$\left(\frac{a(\text{NaOH})}{a(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \right)_{eq} = \left(\frac{r(\text{NaOH})}{r(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \right) \times$$

$$\frac{c(\text{NaOH})}{c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \Big|_{eq} = \frac{r(\text{NaOH})}{r(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \times$$

$$\frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{O})} \times \left(\frac{m(\text{Na}_2\text{O})}{m(\text{Al}_2\text{O}_3)} \right)_{eq} =$$

$$\begin{aligned}
 & \left(\frac{r(\text{NaOH})}{r(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \times \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{O})} \right) \times \frac{1}{R_{p,eq}^*} \\
 RT \ln R_{p,eq}^* = & -\Delta_r H_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus + RT \cdot \\
 & \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + RT \cdot \\
 & \ln r(\text{NaOH}) - RT \cdot \\
 & \ln r(\text{NaAl}(\text{OH})_4) = \\
 & -\Delta_r H_m^\ominus + T \Delta_r S_m^\ominus + RT \cdot \\
 & \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + RT A' \sqrt{I}
 \end{aligned}$$

式中 I 为铝酸钠溶液的离子强度。由此可得 $R_{p,eq}^*$ 与温度的关系为

$$R_{p,eq}^* = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} + \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + A' \sqrt{I}\right) \quad (4)$$

4 准理论模型的建立及应用

将式(3)、(4)代入前面的式(1)可得^[9~11]

$$N_p = N_t \xi = A \exp(-Ea/RT) \cdot$$

$$\left(\frac{R_p}{\exp\left(\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} + \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + A' \sqrt{I}\right)} \right) \times \\
 \left(\sum_{r_c}^{\infty} N_t (1 - \xi) \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right) \quad (5)$$

或

$$\begin{aligned}
 \frac{\xi}{1 - \xi} = & A \exp(-Ea/RT) \cdot \\
 & \left(\frac{R_p}{\exp\left(\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} + \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + A' \sqrt{I}\right)} \right) \\
 & \times \left(\sum_{r_c}^{\infty} \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right) \quad (6)
 \end{aligned}$$

由式(5)可知,产品的粒子数多少,即所得产品多少,与总粒子数 N_t , 分流比 ξ , 粒子粒径的分布状况 $\varphi(r)$, 精液 R_p , $c(\text{NaOH})$, $c(\text{NaAl}(\text{OH})_3)$ 和反应系统的温度 T 有关。

由式(6)可知,分流比 ξ 选择的大小与总粒子数 N_t 无关,它根据产品粒子粒径的要求而定。理论上根据粒子粒径的分布状况和生产要求(如 $r \geq 45 \mu\text{m}$),可以求得分流比,即 $\xi = \frac{\sum_{45 \mu\text{m}}^{\infty} \varphi(r) dr}{\sum_{r_c}^{\infty} \varphi(r) dr}$, 实

际生产运行时,所取分流比要比理论估计值低。

根据式(6),当给定分流比、品种的粒子粒径的分布状况 $\varphi(r)$, 首槽中的 R_p , $c(\text{NaOH})$, c

($\text{NaAl}(\text{OH})_4$) 以及一些必要的数如 Ea , $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, A , A' 等,原则上可以计算出此恒温反应系统的温度 T 。由于二次成核主要发生在首槽,计算出的温度即为首槽控制温度的预测值。因此,式(6)就是砂状氧化铝生产过程首槽控制温度预测的一个准理论模型。

5 统计回归应用的准理论模型的建立

由于进行反应系统温度的理论预测时,需要一些数据,如 Ea , $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$, A , A' 等很难得到,因此,常根据生产现场数据采用统计回归的方法来进行首槽温度控制的预测。用于统计回归方法的模型有经验性的、半经验半理论性的和准理论性的^[12],根据前面的式(2),将式(3)和(4)代入可得

$$N_t \left(\frac{dN}{dr} \right)_{r_c} = A \exp(-Ea/RT) \cdot$$

$$\left(\frac{R_p}{\exp\left(-\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} + \ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} + A' \sqrt{I}\right)} \right) \times \\
 \left(\sum_{r_c}^{\infty} N_t (1 - \xi) \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right)$$

或

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{dN}{dr} \right) = & A \cdot \exp\left(-\ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} - \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}\right) \cdot \\
 (1 - \xi) \cdot & \left(\sum_{r_c}^{\infty} \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right) \cdot R_p \cdot \exp\left(\frac{-Ea + \Delta_r H_m^\ominus}{RT}\right) \cdot \\
 & \exp\left[-A' \sqrt{\frac{1}{2} c(\text{NaOH}) + c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)}\right]
 \end{aligned}$$

式中 $\left(\frac{dN}{dr} \right)_{r_c}$ 为二次成核所生成的临界粒径 r_c 的晶核的粒径分布值,即 $\varphi(r_c)$,可称为成核频率。由于 r_c 常取为 $0.05 \mu\text{m}$ 至 $2 \mu\text{m}$,所以采用比较精细的粒度分析仪即能测出实际反应系统中的成核数

据 $\left(\frac{dN}{dr} \right)_{r_c}$ 或 $\varphi(r_c)$ 。式中 $A \cdot \exp\left[-\ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} - \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}\right]$, $\left(\frac{-Ea + \Delta_r H_m^\ominus}{RT}\right)$ 和 $A' \sqrt{\frac{1}{2}}$ 为常数;当旋流分级器及其运转条件一定时, $(1 - \xi)$ 为常数;当生产稳定运行,在不很长的生产期间内,在品种中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子的粒径分布状况可视为不变, $\left(\sum_{r_c}^{\infty} \varphi(r) dr 4\pi r^2 \right)$ 亦为常数。因此该式可变换为

$$\left(\frac{dN}{dr} \right)_{r_c} = \varphi(r_c) = K' \cdot R_p \cdot \exp\left(\frac{K_1}{T}\right) \cdot \exp\left[K_2 \cdot \sqrt{c(\text{NaOH}) + c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)}\right]$$

或

$$\begin{aligned} \ln \Phi(r_c) &= \ln K'_0 + \ln R_p + \frac{K_1}{T} + \\ &\quad K_2 \sqrt{c(\text{NaOH}) + c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \\ &= K_0 + \frac{K_1}{T} + \ln R_p + \\ &\quad K_2 \sqrt{c(\text{NaOH}) + c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)} \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\begin{aligned} K'_0 &= A \cdot \exp\left(-\ln \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Na}_2\text{O})} - \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}\right) \cdot \\ &\quad (1 - \xi) \cdot \left(\sum_{r_c} \Phi(r) dr 4\pi r^2\right), \\ K_0 &= \ln K'_0, \\ K_1 &= \frac{-E_a + \Delta_r H_m^\ominus}{R}, \\ K_2 &= A' \sqrt{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

此式为用于统计回归式首槽温度控制预测的准理论模型。应用该模型时, 先根据生产现场数据($\Phi(r_c)$, T , R_p , $c(\text{NaOH})$, $c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$) 统计回归求出模型参数 K_0 , K_1 , K_2 , 然后利用模型参数已确定的准理论模型, 根据生产工艺条件($\Phi(r_c)$, R_p , $c(\text{NaOH})$, $c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$) 就可以计算出首槽控制温度的数值, 方便地进行砂状氧化铝生产过程首槽温度控制的预报。

[REFERENCES]

- [1] YANG Zhong-yu(杨重愚). 氧化铝生产工艺学 [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 20- 31.
[2] LI Wang-xing(李旺兴). 种子分解温度对分解率的影响 [J]. Light Metals(轻金属), 1998(5): 14- 18.

- [3] BI Shi-wen(毕诗文), XUE Hong(薛红), YANG Yi-hong(杨毅宏), et al. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(1): 131- 134.
[4] Kumar S, Bautista, Renato G. Study of growth kinetics and mechanism of precipitation by bayers process [J]. Light Metals, 1994: 47- 51.
[5] Nyvlt J. Nucleation and growth rate in mass crystallization [J]. Prog Crystal Growth and Charact, 1984(1): 335- 370.
[6] Theron J L, Escalona S, Fancitte M. Utilization of a precipitation Model for plant control [J]. Light Metals, 1991: 59- 62.
[7] Gristol B, Garner B, Soirat A. Precipitation particle size control [J]. Light Metals, 1999: 71- 76.
[8] Brown N. Secondary nucleation of aluminium trihydroxide kinetics and mechanism [J]. Light Metals, 1977: 1 - 4.
[9] Crama W J, Visser J. Modelling and computer simulation of alumina trihydrate precipitation [J]. Light Metals, 1994: 73- 82.
[10] Steemson M L, White E T. Modelling of the bayer alumina precipitation [A]. The Eleventh Australian Chemical Engineering Conference [C]. Australian, Barton, 1983. 473- 483.
[11] Audet D R, Iarocque J E. Development of model for prediction of productivity of hydrate precipitation [J]. Light Metals, 1989: 21.
[12] LU Xuan(陆璇). Practical Statistics(应用统计) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1999. 53- 67.

Sub-theory model about prediction of first trough temperature in sandy alumina production

ZHANG Ping-min, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan, LI Jie, CHEN Qir-yuan

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

[Abstract] According to the practice of sandy alumina production, a sub-theory model is deduced based on the principle of thermodynamics and kinetics and the hypothesis of the steady state process of producing. By gathering the local data of producing, including the particle distribution $\Phi(r_c)$, temperature (T), caustic ratio (R_p), the concentration of sodium caustic and sodium aluminate ($c(\text{NaOH})$, $c(\text{NaAl}(\text{OH})_4)$) and so on, the model parameters K_1 , K_2 , K_3 can be obtained using the method of statistics regression. The first trough temperature is then conveniently predicted from the model.

[Key words] sandy alumina; temperature control; sub-theory model

(编辑 龙怀中)