

[文章编号] 1004- 0609(2001)06- 1136- 04

氧化铝生产种分过程 R_{peq} 的测定及其与降温制度的关系^①

尹周澜, 刘吉波, 张平民, 陈启元, 李 洁

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

[摘 要] 通过对某氧化铝厂种分车间实际生产数据的采集和处理, 由铝酸钠溶液种分过程反应速率方程得到了种分过程 55.5 °C 和 60 °C 的 R_{peq} 分别为 0.593 和 0.624, 并由 R_p 随时间变化的方程计算了不同温度制度下 R_p 及 $(R_p - R_{peq})$ 随时间变化的关系, 讨论了生产过程中温度控制的基本原则, 提出适当的中间降温是提高种分过程反应速率及保证良好产品质量的有力措施。

[关键词] 铝酸钠溶液; 种分过程; 降温制度

[中图分类号] TF 821

[文献标识码] A

20 世纪 80 年代以来, 随着大型预焙电解槽及干法氟化氢净化技术在电解铝工业中得到越来越广泛的应用, 电解铝工业对氧化铝的质量要求也越来越高, 砂状氧化铝生产成为氧化铝生产的必然趋势。在氧化铝生产研究中产品质量成为与提高产能同样重要的焦点问题之一^[1~4]。

拜耳法生产砂状氧化铝有其独特的优势, 铝酸钠溶液种分过程是拜耳法生产氧化铝的关键工序之一, 它对产品的产量、质量以及整个生产过程的技术经济指标有着重大的影响^[5]。在铝酸钠溶液晶种分解过程中, 浆液中 Al_2O_3 与 Na_2O_k 的平衡质量比 R_{peq} 与种分反应的反应平衡、反应速率及产物粒度分布等均有密切关系^[6~8], 是一个具有重要研究意义的参数。在氧化铝种分生产的温度控制过程中, R_{peq} 起着非常重要的作用, 因为它作为平衡常数与温度及溶液性质有关, 又是反应推动力过饱和度的重要组成部分, 影响种分反应速率。因此, 我们针对某厂种分车间进行了有关 R_{peq} 的研究。

R_{peq} 的变化受多方面因素的影响, 在实际生产过程中, 由于受设备大小、形状、浆液流动状况、温度分布等因素的影响, R_{peq} 值与实验室及小槽实验结果有所不同。因此, 实际生产中 R_{peq} 的测定具有很重要的意义。

1 R_{peq} 测定原理

一般认为铝酸钠溶液种分过程在高固含、较高

浓度和温度及较高过饱和温度的条件下以晶体生长过程为主要过程, 其反应速率方程式可写为下列形式^[9]:

$$-\frac{dc}{dt} = K(c - c_e)^2 \quad (1)$$

式中 c 为氧化铝浓度, c_e 为氧化铝平衡浓度, t 为时间, K 为速率常数。

在实际生产过程中, 铝酸钠溶液的苛性碱浓度变化不大, 根据(1)式, 铝酸钠溶液反应速率方程可写成

$$-\frac{dR_p}{dt} = K_0(R_p - R_{peq})^2 \quad (2)$$

式中 R_p 为过饱和铝酸钠溶液中 Al_2O_3 与 Na_2O_k 的质量比, R_{peq} 为给定反应体系一定温度下平衡状态 Al_2O_3 与 Na_2O_k 的质量比, K_0 为溶液分解速率常数。

对式(2)积分, 得

$$\frac{1}{R_p - R_{peq}} - K_0 t = \frac{1}{R_{p0} - R_{peq}} \quad (3)$$

式中 R_{p0} 为初始溶液 Al_2O_3 与 Na_2O_k 的质量比。

上式经变形可得

$$R_p = \frac{R_{p0} + K_0 R_{peq} (R_{p0} - R_{peq}) t}{1 + K_0 (R_{p0} - R_{peq}) t} \quad (4)$$

若温度等生产条件不变, 则 K_0 , R_{p0} , R_{peq} 不随时间变化, 式(4)可写成如下形式:

$$R_p = \frac{A + Bt}{1 + Ct} \quad (5)$$

式中 $A = R_{p0}$, $B = K_0 R_{peq} (R_{p0} - R_{peq})$, $C = K_0 (R_{p0} - R_{peq})$ 均为常数, 且 $A = R_{p0}$ 已知。若已知

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064902- 3)
[作者简介] 尹周澜(1965-), 女, 博士, 教授。

[收稿日期] 2000- 12- 21; [修订日期] 2001- 05- 16

两组以上 R_p 与 t 的关系数据, 则可根据式(5)拟合得到系数 B, C 值。再由下列二式求得 R_{peq}, K_0 :

$$R_{peq} = B/C \quad (6)$$

$$K_0 = C/(R_{p0} - R_{peq}) \quad (7)$$

2 数据采集

某厂分解车间采用一段式分解, 精液在晶种槽与分级过滤后所得晶种混合, 依次流经 12 个分解槽进行分解反应, 在第 11 槽经旋流分级, 粗粒子作为产品送平盘过滤机过滤, 细粒子送立盘过滤机过滤后作为晶种送晶种槽, 过滤后母液经浓缩送溶出车间。

各槽均由顶部进料, 底部出料, 且有搅拌桨搅匀, 可将各槽近似看作完全混匀体系。在实际稳定生产过程中, 浆液流量、各槽温度、晶种添加量、晶种粒度、精液浓度和 R_p 等均只在一定范围内小幅波动, 因此, 整个系统可以看作一个近似的连续循环稳流体系, 即每个分解槽出口所取得样品的物理性质看作不随时间变化, 而只与各槽位置有关。根据浆液流量及各槽有效容积, 算出物料在各槽的平均停留时间, 以精液 R_p 作为时间 $t = 0$ 时 R_p 值, 则各槽出口均可对应一个停留时间。每隔 24 h 在晶种槽及 1~11 槽出口采样并测温, 样品经滴定分析后即可得到一组 R_p 随时间变化的数据。

3 结果与讨论

3.1 R_{peq} 及 R_p 的计算

经 34 d 采样分析, 测得 34 组 R_p 随时间变化的数据, 剔除由于生产不稳定因素产生的不可信数据, 可信数据取平均值, 结果列于表 1。

由表 1 可见, 反应在开始的 13 h 内, 温度变化范围为 $(60 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, 后 16 h 温度变化范围为 $(55.5 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, 均可看做恒温。中间各槽装有冷却排管, 以实现中间强制降温, 每槽降温 1°C 左右。

根据表 1 数据, 将分解过程前 13 h 和后 16 h 中 R_p 和温度 θ 随时间 t 变化关系通过最小二乘法分别对式(5)拟合, 对比系数得到 A 和 B 值后, 再由式(6)和(7)分别求得 60°C 和 55.5°C 的 R_{peq} 分别为 0.624 和 0.593, K_0 值分别为: 0.609 和 0.559。

温度变化很小时, 将 R_{peq} 和 K_0 与温度 θ 的关系作线性近似处理:

$$R_{peq} = G + L\theta \quad (8)$$

表 1 平均 R_p 和温度随时间的变化关系

Table 1 Relation of average R_p and temperature with time

Time/h	R_p	Temperature/ $^\circ\text{C}$
0	1.10	60.2
1	0.93	60.2
5	0.81	60.2
9	0.74	60.0
13	0.71	59.8
17	0.69	58.6
21	0.67	57.6
25	0.65	56.6
29	0.63	55.8
33	0.62	55.6
37	0.62	55.4
41	0.61	55.3
45	0.60	55.1

$$K_0 = M + N\theta \quad (9)$$

式中 G, L, M, N 均为常数。由 60°C 和 55.5°C 的 R_{peq} 和 K_0 值, 根据(8)和(9)式可求得 55.5°C 至 60°C 之间各温度的 R_{peq} 和 K_0 值。再根据铝酸钠溶液种分反应速率方程式(3), 求得各时间的 R_p , 公式如下:

$$\frac{1}{R_{p2} - R_{peq}} - K_0 \Delta t = \frac{1}{R_{p1} - R_{peq}} \quad (10)$$

计算各时刻 R_p 与实测 R_p 相比较如图 1 所示, 可看出理论估计值与实际测量值基本一致。表明 R_{peq} 的测定值及 R_{peq} 和 K_0 与 θ 的线性近似处理是合理的。

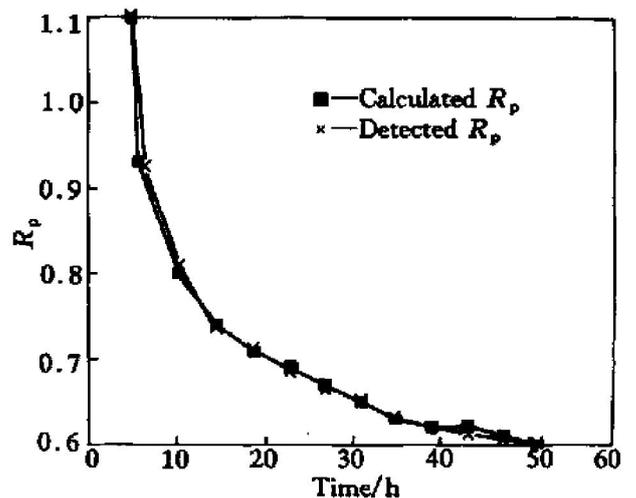


图 1 理论计算 R_p 与实测 R_p 比较

Fig. 1 Comparison of calculated and measured R_p

3.2 有关降温制度的讨论

由式(2)可知种分反应的推动力是铝酸钠溶液的过饱和度,在式(2)中用 $(R_p - R_{peq})$ 表示, $(R_p - R_{peq})$ 越大,种分反应的速率就越快。在实际生产过程中,为了提高种分反应速率,常采用中间槽降温的温度制度,以降低铝酸钠溶液的平衡溶解度,提高铝酸钠溶液的过饱和度,从而达到加大种分反应速率的目的。

根据式(10),由实际生产中的测量和计算的 R_{peq} 及 K_0 值,我们可计算出不同温度制度下 R_p 随停留时间的变化,以及反应推动力 $(R_p - R_{peq})$ 随时间的变化。现选择4种不同的降温制度(如图2所示)进行讨论。

- 1) 在较高温度下恒定温度(选 $60.2\text{ }^\circ\text{C}$,某厂种分车间首槽温度)。
- 2) 模拟某厂实际生产过程中的降温制度(在前13h及后12h分别恒温在 $60.2\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $55.5\text{ }^\circ\text{C}$,中间为线性降温)。
- 3) 线性降温,起始温度为 $60.2\text{ }^\circ\text{C}$,终止温度为 $55.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- 4) 在较低温度下恒温(选 $55.5\text{ }^\circ\text{C}$,某厂种分车间末槽温度)。

4种降温制度下,由式(8)计算各温度下的 R_{peq} ,由式(10)计算得到的 R_p 及 $(R_p - R_{peq})$ 随停留时间变化,分别如图3和图4所示。

由图3可以看出,在较高温度下,随着铝酸钠溶液的分解, R_p 下降速率低于程序降温和低温恒温分解过程,而且分解终了的 R_p 明显高于程序降温和低温恒温分解的过程。所以,在实际生产过程

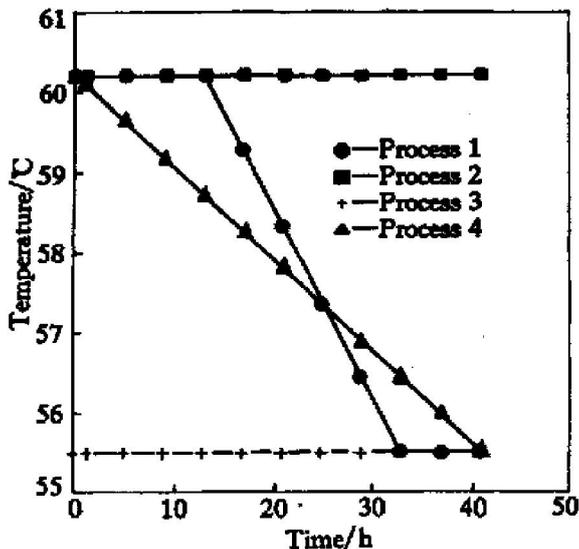


图2 4种降温制度下温度随时间的变化

Fig. 2 Plot of temperature vs time on different temperature drop program

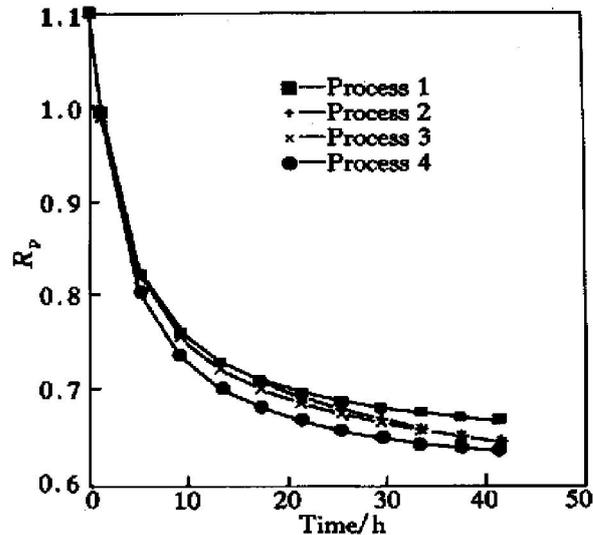


图3 不同降温制度下Rp随时间的变化

Fig. 3 Relation of R_p with time on different temperature-drop program

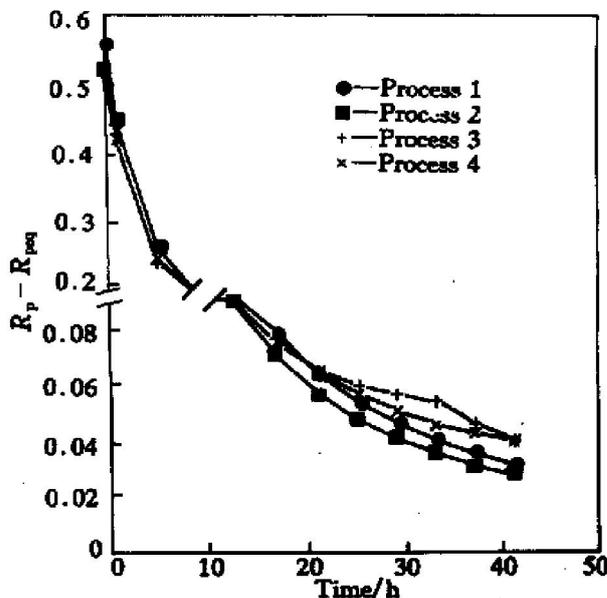


图4 不同降温制度下(Rp - Rpeq)随时间的变化

Fig. 4 Relation of $(R_p - R_{peq})$ with time on different temperature-drop program

中,需要适当降低温度,以提高分解速率和单位产能。通过对恒低温过程,模拟某厂实际生产降温过程和直线降温过程计算的 R_p 随时间变化的比较,可以看出,程序降温过程反应终了 R_p 与恒低温过程反应终了 R_p 相近,但恒低温过程 R_p 下降速率明显高于程序降温过程。

由图4可见,在较高温度恒温的分解过程推动力 $(R_p - R_{peq})$,在整个分解过程中都小于其它3个温度制度的 $(R_p - R_{peq})$,而恒温 $55.5\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $(R_p - R_{peq})$ 虽在反应前期有较大值,但在反应后期,其

($R_p - R_{\text{peq}}$) 要小于程序降温过程的 ($R_p - R_{\text{peq}}$)。

在砂状氧化铝生产中, 除了考虑反应速率外, 还要考虑反应产物质量, 即产物粒度。 R_p 下降速率若过快, 可能导致产物粒度细化, 所以希望 R_p 下降速率能保持在一定的水平。同时, 希望在分解末期仍保持一定的过饱和度, 以使在较低温度及 R_p 下, 保持一定的晶体生长速率, 抑制成核发生, 以保证氢氧化铝晶体的粒度^[10]。

综上所述, 在砂状氧化铝生产种分过程中, 为保证一定的反应速率及产品质量, 选择程序降温过程较高温或低温恒定温度过程更能满足生产的要求。至于具体程序降温制度的确定, 需要对种分过程的晶体生长及成核过程与 ($R_p - R_{\text{peq}}$) 的关系作进一步研究。

[REFERENCES]

- [1] BI Shi wen(毕诗文), XUE Hong(薛红), YANG Yr 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.
- [2] LI Xiao bin(李小斌), LIU Gui hua(刘桂华), PENG Zhi hong(彭志宏), et al. 高苛性比铝酸钠溶液中氧化

铝的回收 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 403- 406.

- [3] Anjier J I, Roberso M L. Precipitation technology [J]. Light Metals, 1985: 367.
- [4] 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: 104.
- [5] YANG Zhong-yu(杨重愚). Technology of Alumina Production(氧化铝生产工艺学) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982.
- [6] Ilievski D, White E T. Modeling Bayer precipitation with agglomeration [J]. Light Metals, 1995: 55- 61.
- [7] Brown N. A quantitative study of new crystal formation in seeded caustic aluminate solutions [J]. Journal of Crystal Growth, 1975, 29: 309- 315.
- [8] Steemson M L, White E T. A theoretical study of the performance of high solids precipitators [J]. Light Metals, 1988. 163- 169.
- [9] Audet D R, Larocque J E. Development of a model for prediction of productivity of alumina hydrate precipitation [J]. Light Metals, 1989: 21- 26.
- [10] TANG Shi tai(汤世泰). 高浓度一段分解生产砂状氧化铝研究与应用 [J]. Communication of Aluminum and Magnesium(铝镁通讯), 1999, 2: 1- 10.

Measurement of R_{peq} in practical precipitation process of alumina refinery and relation of R_{peq} with temperature-drop program

YIN Zhou-lan, LIU Ji-bo, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan, LI Jie
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China)

[Abstract] The important parameter R_{peq} was estimated to be 0.593 and 0.624 at 55.5 °C and 60 °C during the practical Bayer precipitation process from the kinetic equation of sodium aluminate precipitation. The relation of R_p and ($R_p - R_{\text{peq}}$) with time on different temperature-drop program was determined with the data available from the equation of variation of R_p via time. By the analysis of that, it was concluded that a proper temperature-drop program is the guarantee of quick precipitation of the product and high quality of the product.

[Key words] aluminate liquor; precipitation process; temperature decreasing program

(编辑 袁赛前)