

[文章编号] 1004 - 0609(2002)06 - 1285 - 05

铝酸钠溶液碳酸化分解产品中的 Na_2O ^①

彭志宏¹, 李小斌¹, 苟中入¹, 刘桂华¹, 周秋生¹, 丁安平², 李光柱², 李明²

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083; 2. 中国铝业股份有限公司 山西分公司技术中心, 河津 043300)

[摘要] 对高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中 Na_2O 的析出行为和产物中 Na_2O 的存在形式进行了实验研究。结果表明: 溶液中 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 的过饱和度是高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解的主要动力, 并直接影响产物中吸附碱和晶间碱含量水平; 提高分解温度、添加晶种或钾碱均可以明显降低产物的 Na_2O 含量; 表面吸附和晶间夹杂存在的可洗碱一般占氢氧化铝产物中 Na_2O 含量的 20% ~ 30%, 而晶格碱和含碱化合物杂质等不可洗碱是产物中 Na_2O 的主要存在形式。

[关键词] 碳酸化分解; Na_2O ; 析出行为

[中图分类号] TF 802

[文献标识码] A

Na_2O 是工业氢氧化铝中最主要的杂质之一^[1]。长期以来, 国内外对氢氧化铝中杂质碱析出特点的研究主要集中在拜耳法铝酸钠溶液晶种分解上^[2~4], 对烧结法铝酸钠溶液碳酸化分解过程产物中碱析出规律的研究则主要局限在较低铝酸钠浓度的溶液体系^[5]。近年来, 随着我国在强化烧结法和高浓度铝酸钠溶液深度脱硅技术方面的突破, 烧结法生产过程中采用高浓度作业以提高产出率并节能降耗正日益引起广泛的重视。但是如何克服高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中碱的大量析出, 以便生产优质的氢氧化铝产品已成为氧化铝产业界和学术界普遍关注的问题。因此, 作者对原液 Al_2O_3 含量为 170~190 g/L 的铝酸钠溶液在碳酸化分解过程中 Na_2O 的析出行为和产物中 Na_2O 的存在形式进行了系统研究, 为寻求作业条件提供依据。

1 实验

以分析纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$, NaOH , Na_2CO_3 配制成铝酸钠溶液, 工业熟料溶出后得到含 SiO_2 的粗液, 将 2 种溶液配制成 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 170 ~ 190 g/L, Na_2O 与 Al_2O_3 摩尔比为 1.54 ~ 1.58, $\alpha(\text{Na}_2\text{O})$ 为 12~15 g/L, 硅量指数 $\mu(\text{SiO}_2)$ 为 700 ~ 720 的分解原液。准确量取 2.0 L 原液于自制反应槽中, 密封后采用 JBV-III 变频调速搅拌器搅拌, 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, 控温精度为 ± 1 °C。在规定时间内取样, 经离心分离, 用滴定法分析分解母液中 Al_2O_3 , Na_2O_k , Na_2O_T 的浓度, 计算分解率 η_k ; 氢氧化铝经洗涤、烘干后, 采用火焰吸收光谱法^[6]测定其中 Na_2O 含量。铝酸钠溶液中铝酸钠的平衡浓度参照 Arlyuk 提出的相关公式计算^[7]。在添加晶种的高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解中新引入的碱含量, 即碳酸化分解产物中 Na_2O 含量扣除由晶种引入的 Na_2O 含量后占分解产物总量的质量分数, 以 $w''(\text{Na}_2\text{O})$ 表示, 其计算式为

$$w''(\text{Na}_2\text{O}) = [(\eta_k - K_r) \times w(\text{Na}_2\text{O}) - K_r \times w'(\text{Na}_2\text{O})] / \eta_k$$

式中 K_r , $w(\text{Na}_2\text{O})$, $w'(\text{Na}_2\text{O})$ 分别为晶种系数、分解产物和氢氧化铝晶种中 Na_2O 含量。

2 铝酸钠溶液碳酸化分解机理分析

铝酸钠溶液碳酸化分解机理^[8~10]表明, 除了在碳酸化分解前期常有含 Na_2O 的中间物质形成外, 在氢氧化铝结晶和晶体长大的机理上, 碳酸化分解与拜耳法晶种分解有很多的相似点。分解前期, 铝酸钠溶液处于较高过饱和度下, 容易发生自发分解并析出细小的氢氧化铝晶体, 由于结晶速度远远大于晶体长大速度, 晶体按“表面成核”机制长大, 细小的晶粒附聚成为表面极不规则的颗粒, 图1(a)反映了该阶段颗粒的形貌特征; 分解后期,

① [基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064910)
[作者简介] 彭志宏(1966-), 男, 副教授, 博士。

[收稿日期] 2001-12-06; [修订日期] 2002-03-12

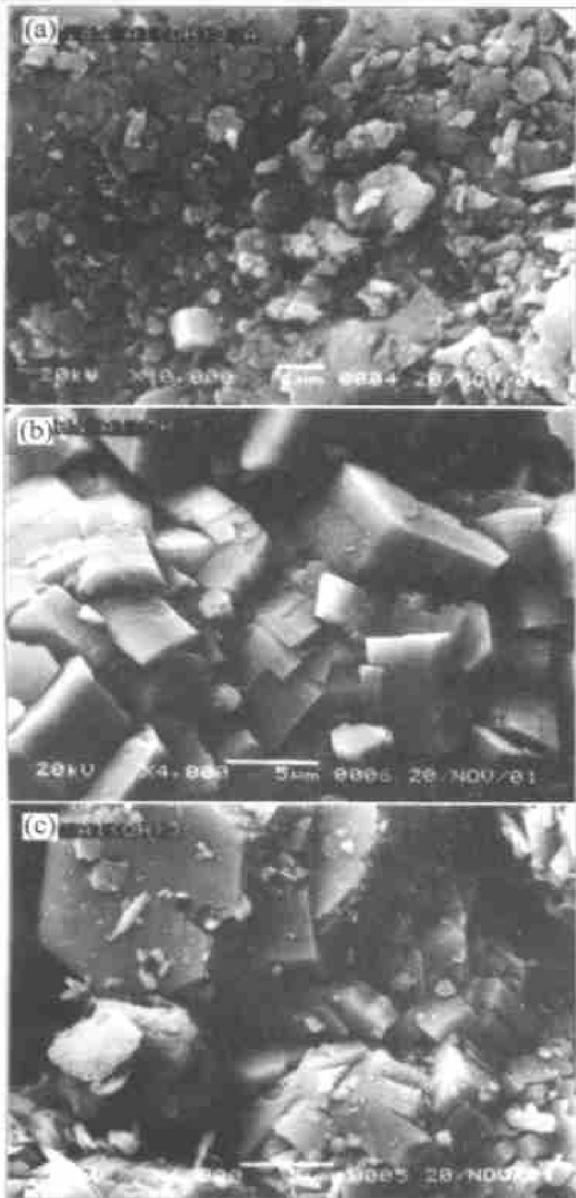


图1 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解氢氧化铝的SEM照片

Fig. 1 SEM micrographs of aluminum hydroxide obtained from carbonation precipitation in sodium aluminate solution with high Al_2O_3 concentration ($K_r = 0.12$)
(a) $\eta_1 = 47.6\%$; (b) $\eta_1 = 99.9\%$; (c) $\eta_1 = 38.2\%$

随着铝酸钠的过饱和度减小，分解速度减慢，晶体按“表面缺陷”机制长大，颗粒表面存在缺陷的部位优

先生长，晶体形貌变得更为规则和完善(图1(b))。如果在分解前向溶液中添加少量晶种，则新析出的氢氧化铝能够在现有晶核上不断结晶长大，晶体颗粒也比较完善，晶体表面成核率较少(图1(c))，能生产物理化学性能更为优越的碳酸化分解产品。

3 碳酸化分解产物中 Na_2O 的析出特点

3.1 铝酸钠溶液的过饱和度与碳酸化分解产物中 Na_2O 含量的关系

图2所示是碳分 $Al(OH)_3$ 产品中的 Na_2O 含量与分解率和溶液过饱和度的关系。图2表明，分解初期产品中 Na_2O 含量较高，达到一定值后又随之降低。这是因为在分解初期，除了含 Na_2O 中间物质未及时返溶而形成难溶杂质外，通入的 CO_2 气体与 $NaOH$ 发生中和反应，引起铝酸钠溶液的过饱和度和不断增大并自发分解，析出细小的氢氧化铝“凝胶”晶粒。由于晶粒的表面活性极高，吸附碱的能力强，导致氢氧化铝中 Na_2O 含量增大。从图1(a)可知，分解初期氢氧化铝是由大小不等、形状不规则的晶粒形成的松散附聚体，造成表面吸附碱和晶间包裹碱的机会大大增多。随着碳酸化分解的不断深入和晶粒的附聚与长大，铝酸钠溶液的过饱和度迅速下降，分解速度减慢，氢氧化铝逐渐长大成为粒度较粗、表面规则的颗粒，吸附碱的能力降低，因而氢氧化铝中 Na_2O 含量也随之下落。图3为有晶种存在下高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产物中 Na_2O 含量变化情况。溶液中新引入的 Na_2O 含量先是不断降低，然后在分解末期又出现上升趋势。这是因为在分解前期晶种按“表面生长”机制长大^[3, 5]，分解产物中表面吸附碱和晶间包裹碱减少；分解末期溶液处于过碳酸化状态，丝钠铝石等难溶物从溶液中析出，导致分解产物中 Na_2O 含量

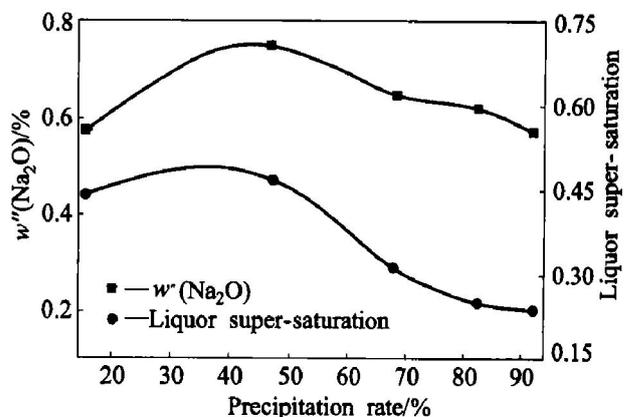


图2 分解产物中 Na_2O 含量与分解率和溶液过饱和度的关系

Fig. 2 Relationship between Na_2O content in precipitation product and precipitation rate and liquor super-saturation
($\rho(Al_2O_3) : 170.9 \text{ g/L}$, $t : 84 \text{ }^\circ\text{C}$, $\varphi(CO_2) : 37\%$)

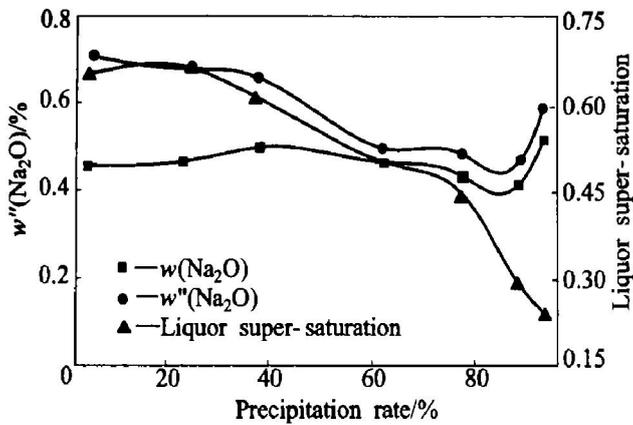


图 3 分解产物中 Na₂O 含量与分解率和溶液过饱和度的关系

Fig. 3 Relationship between Na₂O content in precipitation product and precipitation rate and liquor super-saturation

($\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$: 183.5 g/L, t : 84 °C, $\varphi(\text{CO}_2)$: 37%, K_T : 0.20)

增加。

3.2 温度对碳酸化分解产物中 Na₂O 含量的影响

在铝酸钠溶液碳酸化分解中, 温度是影响溶液中铝酸钠过饱和度的主要因素之一^[7]。溶液温度越低, 铝酸钠在苛性碱溶液中的平衡溶解度愈小, 铝酸钠溶液的过饱和度越高, 在相同的通气速度下, 分解速度越快, 氢氧化铝成核速度大于晶体长大速度, 易于生成活性高的细小晶粒, 不利于减少 Na₂O 的析出; 反之, 分解温度越高, 则溶液的过饱和度越小, 越易于生成结晶良好、吸附能力弱、力学强度高的粗颗粒氢氧化铝, 降低产品中 Na₂O 含量。图 4 所示为分解温度比图 2 的低 5 °C 的实验结果。在分解率为 35% ~ 50% 之间, 两者的过饱和度近似 2 倍关系, 氢氧化铝中 Na₂O 含量也产生了成倍的差距, 在分解后期仍有 30% 左右的差距。由此可见, 在高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解中, 提高分解温度有利于降低产品中的 Na₂O 含量。

3.3 晶种对碳酸化分解产物中 Na₂O 含量的影响

在研究晶种的作用时, 普遍认为氢氧化铝晶体长大、次生晶核形成、微晶颗粒附聚等现象的机理都与晶种的表面生长有关, 并且晶种具有催化剂的性质^[11, 12]。从图 2, 3 可以看出, 晶种对降低碳酸化分解产物中 Na₂O 含量起到了明显效果, 降低幅度达到 15% ~ 20%。因为晶种能降低铝酸钠溶液与氢氧化铝晶体之间的界面能, 新析出的晶体牢固附聚于晶种表面。在氢氧化铝晶体长大、细小颗粒附

聚等阶段, 晶种表面活性比溶液中析出的新鲜粒子小, 吸附杂质的能力低。比较图 1(c) 与 1(a) 也可看出, 添加晶种时氢氧化铝结晶较好, 附聚细小晶粒的程度小, 吸附或晶间夹杂碱的能力弱, 因此有利于降低产品的 Na₂O 含量。

4 Na₂O 在碳分 Al(OH)₃ 产品中的存在形式

碱在氢氧化铝中主要以晶格碱、晶间碱、吸附碱及杂质化合物附带碱等形式存在。图 4 和图 5 所示分别为磨洗前大于 75 μm 和磨洗后小于 45 μm 的氢氧化铝中的 Na₂O 含量的变化情况。不同分解率时粗颗粒氢氧化铝磨洗后, Na₂O 含量可降低

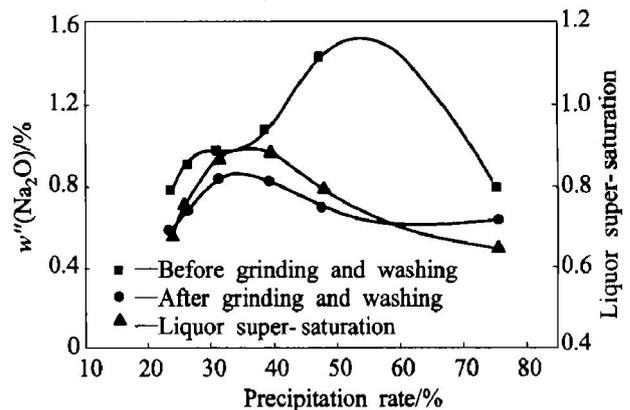


图 4 分解产物中新引入的碱含量与分解率的关系

Fig. 4 Relationship between Na₂O content in precipitation product and precipitation rate ($\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$: 185.5 g/L, t : 79 °C, $\varphi(\text{CO}_2)$: 37%)

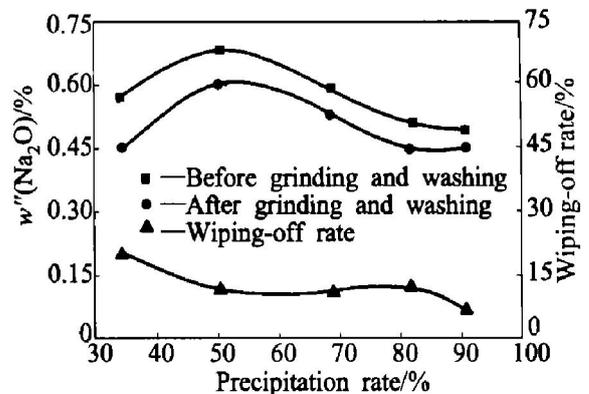


图 5 分解产物中碱含量和新引入碱含量与分解率的关系

Fig. 5 Relationship between Na₂O content in precipitation product and precipitation rate

($\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$: 187.5 g/L, t : 84 °C, $\varphi(\text{CO}_2)$: 34%)

10%~25%。分解前期溶液中铝酸钠处于高过饱和度和下,CO₂气泡穿过铝酸钠溶液层时,与铝酸钠作用生成丝钠铝石等难溶化合物。但由于此时溶液中NaOH浓度较高,这些物质在形成后的瞬间即被分解;如果溶液中碳酸碱与氧化铝的摩尔比小于4~5,或者气液界面上局部过碳酸化,难溶的含Na₂O杂质则以固相析出并不断积累,使产品中不可洗碱含量增大^[8];与此同时,由于溶液中铝酸钠过饱和度太高,晶体按表面成核机制长大,经松散附聚的晶体颗粒内包裹的晶间碱增多,磨洗后Na₂O去除率在30%左右。在碳酸化分解后期,产品中吸附碱和晶间碱含量所占比例减小,但过高的CO₃²⁻,HCO₃⁻浓度会促进丝钠铝石等含Na₂O难溶物析出,使得产品中不可洗碱含量显著增加。

在配制碳分原液时按一定比例配入氢氧化钾,使溶液中存在少量钾碱。比较表1和图2可以看出,分解率为90%左右时产品中Na₂O含量能降到0.40%,比在相似作业条件下不添加钾碱碳酸化分解产品中碱含量降低10%~15%。这可能是因为K⁺半径(1.33×10⁻⁴μm)远大于Na⁺半径(0.98×10⁻⁴μm),K⁺不易占据Al(OH)₃晶格点阵中H⁺的位置而成为晶格点阵氢的替换原子,从而减少晶格碱夹杂,降低产品中Na₂O含量。

表1 添加KOH的碳酸化分解实验结果

Table 1 Experimental results of carbonization precipitation in sodium aluminate solution added with potassium hydroxide

ρ/(g·L ⁻¹)			n(Na ₂ O) / n(K ₂ O)	η/ %	ω(Na ₂ O) / %
Al ₂ O ₃	Na ₂ O _k	Na ₂ O _T			
178.5	160.05	170.23	10: 1	88.30 93.00	0.38 0.42
184.3	172.20	181.21	7: 1	88.10 90.80	0.36 0.39

5 结论

1) 在氢氧化铝结晶析出和晶体长大的机理方面,铝酸钠溶液碳酸化分解与拜耳法晶种分解具有很大的相似之处,溶液的过饱和度是碳酸化分解的主要动力,并直接影响产品中吸附碱和晶间碱含量水平。

2) 提高分解温度能降低分解过程中铝酸钠溶液的过饱和度,降低分解速度,促进氢氧化铝晶体

生长,减少Na₂O析出;添加少量氢氧化铝晶种,可以生产粒度更粗、强度更高的氢氧化铝产品,并且能明显降低产品的Na₂O含量。

3) 以表面吸附和晶间夹杂存在的可洗碱一般占总碱含量的20%~30%,以晶格碱和含碱杂质化合物存在的不可洗碱是高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中Na₂O的主要形式,添加少量钾碱可以降低产品中晶格碱含量。

[REFERENCES]

[1] 陈 岱. 国际铝工业对冶金级氧化铝的质量要求和
发展趋势[J]. 轻金属, 1996(3): 10-18.
CHEN Dai. The quality demand to metallurgical alumina
and the development tendency in international aluminum
industry[J]. Light Metals, 1996(3): 10-18.

[2] Ohkawa J, Tsuneizumi T, Hirao T, Technology of con-
trolling soda pick-up in alumina trihydrate precipitation
[A]. Bohner H O. Light Metals[C]. New York: TMS
Light Metals Committee, 1985. 24-28.

[3] Sang J V. Factors affecting residual Na₂O in precipita-
tion products [A]. Boxall L G. Light Metals [C].
Phoenix: TMS Light Metals Committee, 1988. 25-28.

[4] Satapathy B K, Vidyasagar P. Effect of temperature, re-
tention time, and seeding on the rate of crystal growth
and quality of alumina hydrate during precipitation[A].
Light Metals [C]. Anaheim, California: TMS Light
Metals Committee, 1990. 18-22.

[5] Khanamirova A A. Alumina and the Approach to Reduc-
ing the Amount of Impurity in Alumina [M]. Iedate Pst-
vo AN Armyanskoi CCP Erevan, 1983. 116-158.

[6] 联合法生产氧化铝编写组. 联合法生产氧化铝——控
制与分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1977. 153-
178.
The Compiling Staff of the Alumina Production by Com-
bining Process. The Alumina Production by Combining
Process——Controlling and Analysis [M]. Beijing: Met-
allurgical Industry Press, 1977. 153-178.

[7] Arlyuk B I. The relationship of solubility of gibbsite and
concentration of sodium carbonate-sodium hydroxide and
temperature[J]. Nonferrous Metal, 1981(6): 59-60.

[8] Gopin V A. Some characteristics of carbonization precipi-
tation from sodium aluminate solution undesilicated [J].
Nonferrous Metal, 1998(7): 40-43.

[9] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出
版社, 1993. 268-270.
YANG Zhong-yu. The Technology of Alumina Produc-
tion [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993.

- 268 - 270.
- [10] Smilnof M H. 铝酸钠溶液碳酸化分解机理[J]. 轻金属, 1987(12): 13 - 15.
- Smilnof M H. The mechanism of alumina trihydrate of carbonization precipitation from sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 1987(12): 13 - 15.
- [11] 谢雁丽, 毕诗文, 杨毅宏, 等. 氢氧化铝晶种表面的酸性及其对铝酸钠溶液分解过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 896 - 898.
- XIE Yan-li, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, et al. Surface acidity of $\text{Al}(\text{OH})_3$ seed its effect on precipitation of sodium aluminate liquors [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 896 - 898.
- [12] 李训浩. 生产砂状氧化铝时加晶种碳分的机理[J]. 轻金属, 1983(2): 9 - 12.
- LI Xun-gao. The mechanism of carbonization precipitation for sandy alumina from sodium aluminate solution seeds added [J]. Light Metals, 1983(2): 9 - 12.

Impurity Na_2O in carbonization precipitation from sodium aluminate solution with high Al_2O_3 concentration

PENG Zhi-hong¹, LI Xiao-bin¹, GOU Zhong-ru¹, LIU Gui-hua¹,
ZHOU Qiu-sheng¹, DING An-ping², LI Guang-zhu², LI Ming²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, China;

2. The Technological Center of Shanxi Branch, China Aluminum Ltd, Hejin 043300, China)

[Abstract] Nowadays the Al_2O_3 content in the sodium aluminate solution is generally not more than 110 g/L in the industrial production, which has become one of the primary factors restricting the equipment productivity, while soda is still one of the primary impurities influencing the quality of the product in sintering process and Bayer-sintering combining process. The experimental research on the carbonization precipitation of sodium aluminate solution with high content Al_2O_3 (170~ 190 g/L) is carried out. It is demonstrated that the soda pick-up behavior is mainly determined by the liquor super-saturation and the experimental result indicates that the Na_2O content in $\text{Al}(\text{OH})_3$ can be reduced by increasing precipitation temperature or adding seeds. Finally the existence formation of Na_2O in aluminum trihydroxide is also investigated.

[Key words] carbonization precipitation; soda; pick-up behavior

(编辑 陈爱华)