

文章编号: 1004-0609(2003)04-1005-06

铝酸钠溶液碳酸化分解的热力学^①

李小斌¹, 刘祥民, 苟中入¹, 彭志宏¹, 刘桂华¹, 周秋生¹, 丁安平², 李 明², 刘业翔¹

(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, 河津 043300)

摘 要: 为对高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中产品杂质含量的控制提供理论依据, 分析了铝酸钠溶液碳酸化分解过程的热力学, 认为该过程中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出的真正机理是过饱和和铝酸钠溶液的自发结晶; 而基于分解过程中平衡浓度的热力学计算表明, 在碳酸化分解过程中 SiO_2 的变化规律与公认的三段变化规律一致, 说明该过程产品中 SiO_2 的含量取决于它在溶液中的平衡浓度, 而非吸附所致; 同时还分析了丝钠铝石的形成热力学。

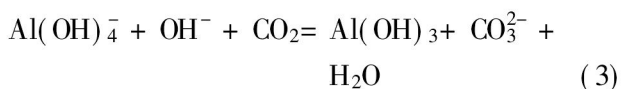
关键词: 铝酸钠溶液; 碳酸化分解; 热力学; 机理

中图分类号: TF 821

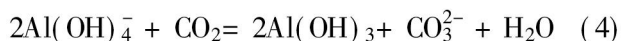
文献标识码: A

烧结法氧化铝生产流程中, 碳酸化分解过程是包含液-固-气多相反应的复杂过程。对该过程的机理解释存在多种不同的观点。

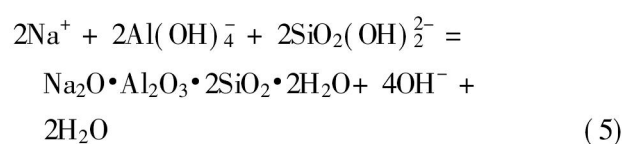
1) 氢氧化铝的析出机制 认为可能存在两种机制, 即溶液稳定性破坏机制和酸碱中和直接作用机制。所谓溶液稳定性的破坏机制, 即认为铝酸钠溶液中的游离苛性碱被通入的 CO_2 按反应(1)所中和, 导致体系苛性比降低, 溶液过饱和度增大, 其稳定性降低, 然后按反应式(2)析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。该过程可用反应式(3)来描述。



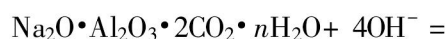
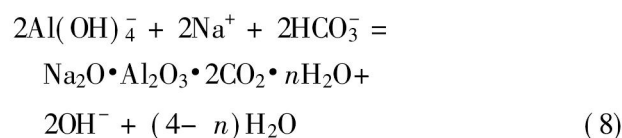
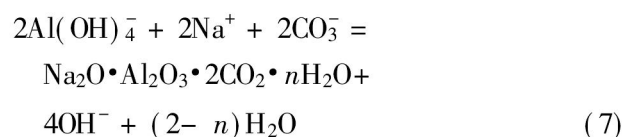
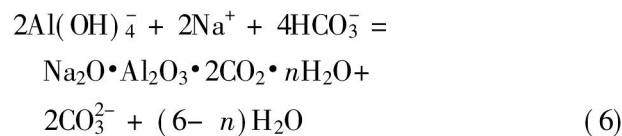
而酸碱中和直接作用机制则认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的析出是碱性的 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 与酸性的 CO_2 直接作用的结果, 铝酸钠溶液碳酸化分解发生的反应为



2) SiO_2 在碳分过程中的行为 普遍认为^[1], 在碳分过程中, SiO_2 的析出分 3 个阶段: 第一阶段发生在分解初期, 溶液中 SiO_2 浓度下降较快; 第二阶段则主要析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 溶液中 SiO_2 浓度变化较小; 第三阶段则由于溶液中苛性碱浓度的降低, SiO_2 在溶液中平衡浓度大幅减小而基本上全部析出, 溶液中 SiO_2 浓度下降较快, 此阶段发生的反应如反应式(5)所示。



3) 丝钠铝石的形成 丝钠铝石的形成主要是 HCO_3^- 与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 作用的结果。在碳分末期或体系局部过度碳酸化时, 可能发生如式(6)~(8)的反应。但在碳分初期, 由于游离苛性碱的存在, 丝钠铝石可以按反应(9)被其溶解。但对丝钠铝石的形成条件, 文献[2, 3]报道的结果并不一致。



上述观点主要是针对较低浓度的铝酸钠溶液碳酸化分解过程提出的, 很少涉及高浓度铝酸钠溶液。而烧结法一个主要的发展方向是大幅度提高原液中 Al_2O_3 浓度以提高溶液的产出率。本研究在实验测定分解过程苛性碱浓度变化的基础上, 对碳酸

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064910)

收稿日期: 2002-07-29; 修订日期: 2002-10-15

作者简介: 李小斌(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 博士。

通讯联系人: 李小斌, 教授; 电话: 0731-8830454; E-mail: X. B. Li@mail.csu.edu.cn

化分解过程进行了热力学分析,并从理论上加以解释,以期实现高浓度铝酸钠溶液的碳酸化分解工艺优化。

1 实验

1.1 实验方法

以工业纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 NaOH 、 Na_2CO_3 配制成铝酸钠溶液,工业熟料溶出后得到含一定浓度的 SiO_2 粗液,将两种溶液配制成所要求的分解原液。准确移取 2.0 L 原液至反应槽中,密封后采用 JBV-II 变频调速搅拌器搅拌,分别用 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 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。在规定时间取样,溶液经离心分离后分析相关组分的浓度。

1.2 实验结果

表 1 列出了高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解母液中 Al_2O_3 和 Na_2O_k 浓度变化和分解产物中 Na_2O 含量变化情况,图 1 所示为根据表 1 计算的分解过程母液苛性比的变化。

由图 1 可见,高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解中溶液苛性比随分解时间的变化均近似“W”型曲线,隐含了氧化铝和苛性碱等物质浓度以及所涉及化学反应的反应速度等大量相关信息。

2 热力学分析

2.1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出的热力学分析

为了确定碳酸化分解过程 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的析出机理,结合实验条件和结果(表 1)计算了反应(3)、

(4) 的反应自由能。由于碳酸化分解的反应均在非标准状态下进行,溶液中主要物质的浓度高且变化较快,按标准状态计算的结果与实际状态存在很大差距。因此,在进行 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出的热力学计算时,离子的活度系数采用 Robinson 等修正的 Debye-Hückel 方程式计算^[4~6]:

$$-\lg f_i = 0.511I/(1 + 1.50I) - 0.20I \quad (10)$$

式中 I 为离子强度, $I = \sum_i x_i z_i^2 / 2$ (x_i 为离子 i 的摩尔分数); f_i 为离子 i 的活度系数。

而化学反应 Gibbs 自由能可以通过式(11)计算^[7]:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus - (T - 298) \Delta S_{298}^\ominus + T \int_{298}^T \Delta c_p dT/T + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (11)$$

$$c_p = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^5 T^{-2} \quad (12)$$

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + RT \ln K_T \quad (13)$$

式中 a 、 b 、 c 分别为热容系数, K_T 为反应平衡常数。反应(3)和(4)的 K_T 分别为:

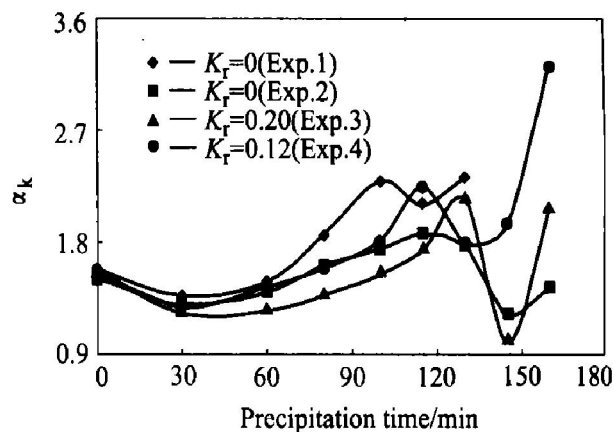


图 1 碳酸化分解过程中溶液 α_k 随时间的变化

Fig. 1 Changes of caustic ratio in carbonization process of pregnant solutions

表 1 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解溶液的组成变化

Table 1 Content change in carbonization of high concentration aluminate solution (g/L)

Time/min	Exp. 1		Exp. 2		Exp. 3		Exp. 4	
	Al_2O_3	Na_2O_k	Al_2O_3	Na_2O_k	Al_2O_3	Na_2O_k	Al_2O_3	Na_2O_k
0	170.91	163.88	183.66	168.58	187.50	176.24	192.50	183.28
30	163.89	136.89	177.90	140.39	176.50	131.59	174.50	136.29
60	99.12	89.29	132.50	112.79	144.37	110.07	128.45	112.40
80	60.68	68.14	100.81	98.69	115.44	96.34	99.64	96.34
100	33.88	47.10	64.26	68.14	75.33	70.49	61.79	68.14
115	16.45	21.15	45.92	51.96	42.12	44.65	29.33	39.95
130	6.67	9.40	37.46	39.95	21.69	28.20	19.43	21.15
145	—	—	20.04	14.90	12.47	7.64	8.40	9.94
160	—	—	10.70	9.40	2.70	3.40	2.10	4.10

Notes: temperature 85°C ; $w(\text{CO}_2) = 34\% \sim 37\%$; seed ratio(K_f) = 0 (Exp. 1 and Exp. 2), 0.2 (Exp. 3), 0.12 (Exp. 4).

$$K_{T(3)} = \frac{x(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F(\text{CO}_3^{2-}) \cdot p^{\ominus}}{[x(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot f(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot x(\text{OH}^-) \cdot f(\text{OH}^-) \cdot p(\text{CO}_2)]} \quad (14)$$

$$K_{T(4)} = \frac{x(\text{CO}_3^{2-}) \cdot F(\text{CO}_3^{2-}) \cdot p^{\ominus}}{[x^2(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot f^2(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot p(\text{CO}_2)]} \quad (15)$$

实验数据的计算在“氧化铝生产热力学数据库软件”^[8]上完成, 计算结果如图2, 3所示。从图2和3可见, 在碳酸化分解工艺条件下, 析出氢氧化铝的两个反应的 ΔG_T 均小于 -18 kJ/mol 。但反应(3)的 ΔG_T 在 -200 kJ/mol 以下, 说明从热力学上考虑, 碳酸化分解过程中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的析出主要原因是由过饱和度的升高而产生的自发分解为主, 酸碱中和直接作用析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是次要的。根据这一结果, 为在高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中控

制产品碱含量而制订的相应措施能取得良好的实用效果。

2.2 SiO_2 在碳酸化分解过程中的热力学分析

文献[9-14]研究了 SiO_2 在铝酸钠溶液中的平衡浓度、水合铝硅酸钠的析出动力学及其影响因素。但对碳酸化分解过程中水合铝硅酸钠形成的热力学研究未见报道, 可能是因为缺乏相应的热力学数据。

文献[15-17]计算了 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系中各物质的 $\Delta G_{298}^{\ominus}$ 和恒压热容系数 a 、 b 、 c 的值。根据 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的吉布斯自由能 $\Delta G_{298}^{\ominus}$ 的计算值, 结合反应式(5), 可计算铝酸钠溶液中 SiO_2 的平衡浓度。由于铝酸钠溶液结构极其复杂, 离子种类及结构至今不明确, 为简化计算, 若以离子浓度代替活度, 则反应(5)的反应平衡常数为

$$K_T = \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{Na}^+]^2 [\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2 [\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}]^2} \quad (16)$$

而 $\alpha_k - 1 = [\text{OH}^-] / [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$, 因此铝酸钠溶液中 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 的浓度为

$$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}] = \frac{(\alpha_k - 1) [\text{OH}^-]}{[\text{Na}^+] \exp(\Delta G_T^{\ominus} / (2RT))} \quad (17)$$

由式(17)表示的 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ 浓度可以转化成 SiO_2 的浓度。在不同温度下铝酸钠溶液中 SiO_2 的平衡质量浓度随碳酸化分解的分解率变化的计算结果如图4所示。

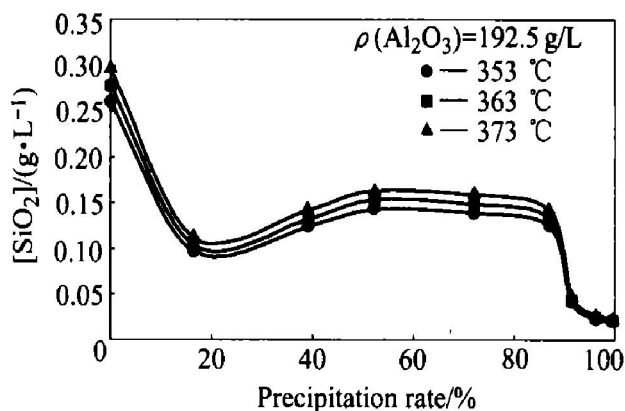


图4 碳酸化分解溶液中 SiO_2 平衡质量浓度的变化

Fig. 4 Changes of equilibrium mass concentration of silica in spent solution of carbonization with precipitation rate

由图4和式(17)可以看出, 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中 SiO_2 的平衡浓度与溶液温度、苛性比、 OH^- 浓度和 Na^+ 浓度等有关, 并且随分解率

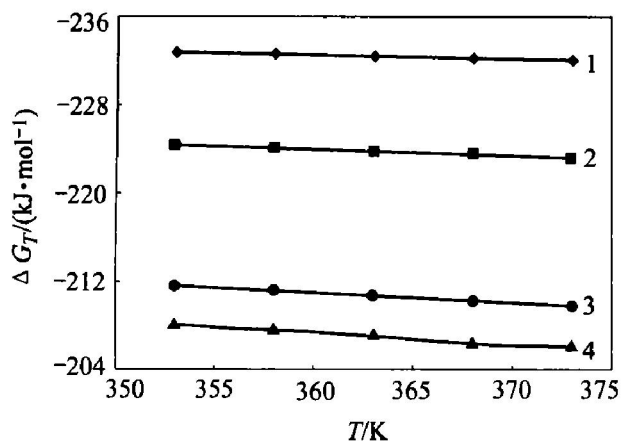


图2 反应式(3)在不同温度下的反应自由能 ΔG_T

Fig. 2 Gibbs free energy changes of reaction(3) at different temperatures

1— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10.70 \text{ g/L}$; 2— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.00 \text{ g/L}$;
3— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100.80 \text{ g/L}$; 4— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 183.66 \text{ g/L}$

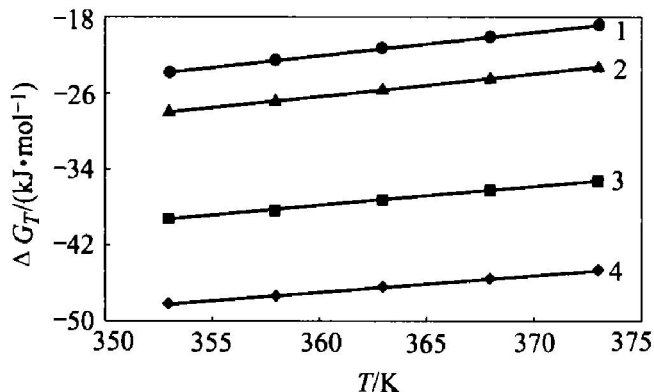


图3 反应式(4)在不同温度下的反应自由能 ΔG_T

Fig. 3 Gibbs free energy changes of reaction(4) at different temperatures

1— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10.70 \text{ g/L}$; 2— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 20.00 \text{ g/L}$;
3— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100.80 \text{ g/L}$; 4— $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 183.66 \text{ g/L}$

变化存在较明显的阶段性特征,与文献报道的实验研究结果完全相符,说明所进行的热力学分析是正确的。

图1和图4表明:在分解初期,苛性碱与 CO_2 之间的中和反应速度较快, OH^- 浓度降低,虽然 Al_2O_3 的过饱和度增大,但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出并不显著,因此溶液的 α_k 和 OH^- 浓度迅速降低,导致 SiO_2 的平衡浓度快速下降;分解中期,铝酸钠溶液因稳定性急剧下降而快速分解,按反应式(2)析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$,并产生 OH^- ,游离苛性碱得到一定程度的补充, α_k 逐步回升,但 Na^+ 浓度因浓缩也有所增加,最后导致溶液中 SiO_2 的平衡浓度变化不大;而后,随着分解过程的进行, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 析出量减少,反应(2)中 OH^- 生成量比反应(1)中 OH^- 的消耗量少得多, α_k 再次降低,且 Na^+ 浓度因溶液浓缩而进一步升高, SiO_2 的平衡浓度急剧下降。图1中分解末期 α_k 的第二次增大现象是因为该阶段减少甚至停止通气,由反应(2)造成的。

这种规律与文献[3]报道的实验结果完全一致。而文献[3]对此的解释是:分解初期,母液中 SiO_2 浓度的下降是由于新析出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面活性大,吸附了溶液中的硅酸根离子所致;而分解中期则是因为随着分解过程的进行, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面钝化,吸附硅酸根离子的能力减小,只有在分解末期,才因为硅酸根在溶液中平衡浓度的减小而以水合铝硅酸钠的形式析出。但从热力学的角度,可以认为 SiO_2 在分解过程中所表现出的阶段性特征的真正原因应该是其平衡浓度的变化。

2.3 丝钠铝石形成的热力学分析

在铝酸钠溶液碳酸化分解中,丝钠铝石($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)的析出将严重影响碳酸化分解产品的质量。因此,对它的形成进行热力学分析是很有意义的。

按文献[8]的拆分和计算方法,计算出在343~373 K内丝钠铝石的生成自由能 $\Delta G_T^\ominus$,计算结果可以经过线性回归成 $\Delta G_T^\ominus = A + BT$ 形式:

$$\left. \begin{aligned} \Delta G_T^\ominus &= -3320.5 - 0.6951T \quad (n=1) \\ \Delta G_T^\ominus &= -3609.5 - 0.7576T \quad (n=2) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

然后,根据表1所列Exp. 2的数据,按式(10)计算出的实际分解条件下参与反应离子的活度系数,再由式(11)和(12),结合式(13)和(19)计算出反应(6)的 $\Delta G_T^\ominus$ 和 ΔG_T ,其中反应平衡常数 K_T 为

$$K_T = x^2(\text{CO}_3^{2-}) \cdot f^2(\text{CO}_3^{2-}) /$$

$$\begin{aligned} & [x^2(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot f^2(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot \\ & x^4(\text{HCO}_3^-) \cdot f^4(\text{HCO}_3^-) \cdot \\ & x^2(\text{Na}^+) \cdot f^2(\text{Na}^+)] \end{aligned} \quad (19)$$

以同样方法可计算出反应(7)和(8)的 $\Delta G_T^\ominus$ 和 ΔG_T ,结果分别如图5~7所示。

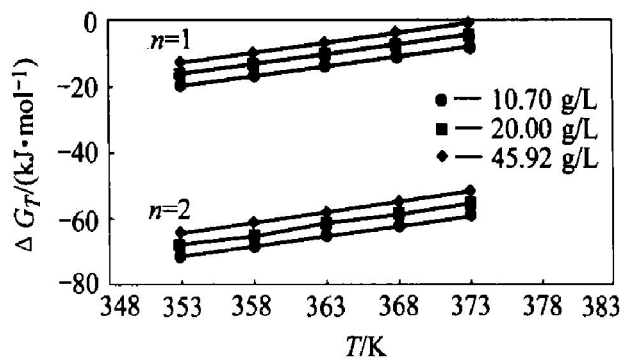


图5 不同温度下按反应(6)析出 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 ΔG_T 与 Al_2O_3 质量浓度的关系

Fig. 5 Relationship between ΔG_T and mass concentration of Al_2O_3 for reaction (6)

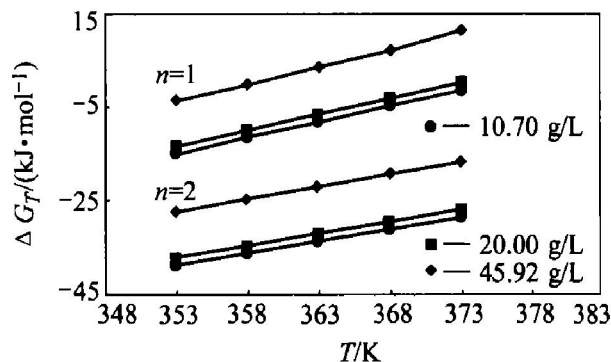


图6 不同温度下按反应(7)析出 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 ΔG_T 与 Al_2O_3 质量浓度的关系

Fig. 6 Relationship between ΔG_T and mass concentration of Al_2O_3 for reaction (7)

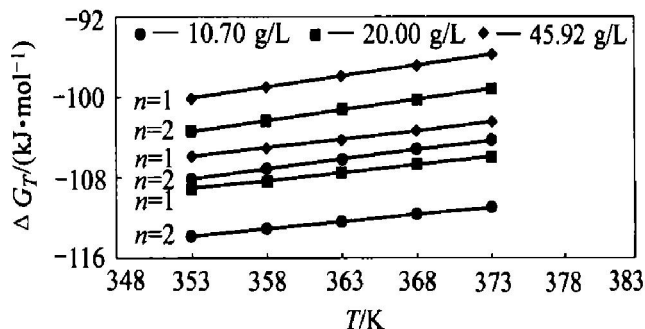


图7 不同温度下按反应(8)析出 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 ΔG_T 与 Al_2O_3 质量浓度的关系

Fig. 7 Relationship between ΔG_T and mass concentration of Al_2O_3 for reaction (8)

能是丝钠铝石在分解过程中析出的主要途径。

以上分析表明,在进行碳酸化分解作业时,为了避免丝钠铝石析出而污染产品,应该控制较高的分解温度,同时还要控制分解深度和加强搅拌,以保证体系 Al_2O_3 浓度均匀和避免过度碳酸化而产生大量 HCO_3^- 。

3 结论

1) 在碳酸化分解工艺条件下,溶液的苛性比值随分解时间呈一条“W”字型曲线,意味着该过程是 OH^- 被 CO_2 中和以及 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 水解析出两个反应的共同作用。热力学计算也证明了铝酸钠溶液的碳酸化分解的实质就是这种共同作用,而不是 CO_2 与 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 直接作用的结果。

2) 热力学分析表明,铝酸钠溶液中 SiO_2 的平衡浓度与溶液温度、苛性比、苛性碱浓度和 Na^+ 浓度等有关, SiO_2 在分解过程中的行为主要取决于它在溶液中的平衡浓度,而非吸附作用。

3) 分解温度、体系中 Al_2O_3 和 HCO_3^- 浓度是影响丝钠铝石析出的重要因素,且丝钠铝石主要通过反应式(8)形成。

REFERENCES

[1] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社,

1988. 5.

LI Yir-gui. Extraction Thermodynamic of Metal ion in Solution [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1988. 5.

[7] 傅崇说. 有色冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 154 - 157.

FU Chong-shuo. Principle of Nonferrous Metallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 154 - 157.

[8] 李永芳. 氧化铝生产热力学数据库的研究与开发[D]. 长沙: 中南大学, 2001.

LI Yong-fang. Research on Thermodynamic Data for Alumina Production[D]. Changsha: Central South University, 2001.

[9] Oku T, Yamada K. The dissolution ratio of quartz and the rate of desilication in Bayer liquor[J]. Light Metals, 1971: 31 - 36.

[10] Adamson A N, Bloore E J, Carr A R. Basic principles of Bayer process design[J]. J Extr Met of Aluminum, 1963, 1: 23 - 25.

[11] Murakami M. Aspect of desilication kinetics with recycled seed[J]. Light Metals, 1992: 113.

[12] Cresswell J. Factors affecting desilication of Bayer process liquor[J]. Chemeca, 1984(48): 285.

[13] Jamialahmadi M, Steinhagen H M. Determining silica solubility in Bayer process liquor[J]. JOM, 1998, 11: 44 - 49.

[14] Gerson A R, Zheng K, et al. The precipitation mechanism of sodium aluminosilicate scale in Bayer plants[J]. Light Metals, 1999: 28 - 28.

[15] 刘桂华, 李小斌, 李永芳, 等. 复杂无机化合物组成与热力学数据间的线性关系及其初步应用[J]. 科学通报, 2000, 45(13): 1386 - 1392.

- LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, LI Yong-fang, et al. The linear relationship of components of complicate compound and thermodynamic data and its application[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(13): 1386 - 1392.
- [16] 李小斌, 李永芳, 刘桂华, 等. 复杂化合物硅酸盐吉布斯自由能和焓的一种近似算法[J]. 硅酸盐学报, 2001, 3: 45 - 49.
- LI Xiao-bin, LI Yong-fang, LIU Gui-hua, et al. A calculation method of Gibbs free energy of complicate compound containing silica[J]. Journal of Ceramic Society, 2001, 3: 45 - 49.
- [17] 李小斌, 刘桂华, 彭志宏, 等. 铝酸钠溶液中二氧化硅平衡浓度的研究[J]. 东北大学学报, 2002, 23(3): 251 - 254.
- LI Xiao-bin, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, et al. Equilibrium concentration of silica in aluminate solution[J]. Journal of Northeastern University, 2002, 23(3): 251 - 254.

Thermodynamics of carbonization of aluminate solution

LI Xiao-bin¹, LIU Xiang-ming, GOU Zhong-ru¹, PENG Zhi-hong¹,
LIU Gui-hua¹, ZHOU Qiu-sheng¹, DING An-ping², LI Ming², LIU Ye-xiang¹

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

2. Shanxi Company, China Aluminium Corporation Ltd, Hejin 043300, China)

Abstract: The mechanism of carbonization process of aluminate solution was analyzed thermodynamically. The results show that the internal reason of precipitation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the process is its spontaneous nucleation caused by supersaturation of aluminate solution. The behaviors of SiO_2 in the process are in accordance with that from published experiment, which implies that the content of product SiO_2 from carbonization depends on its solubility but is not the result of absorption. The thermodynamic calculation for forming $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ was achieved.

Key words: aluminate solution; carbonization; thermodynamics; mechanism

(编辑 龙怀中)