

拜耳法铝酸钠溶液分解动力学^①

毕诗文 薛 红 杨毅宏
(东北大学有色冶金系, 沈阳 110006)

陈万坤 王锡慧 刘铸战 姜小凯
(中国长城铝业公司, 郑州 450041)

摘 要 讨论了温度和晶种粒度对铝酸钠溶液分解过程中晶体生长的影响, 认为添加的晶种粒度对分解速率有很大的影响; 晶种的粒度大时其比表面积小, 分解速度慢; 晶种粒度小时其比表面积大, 分解速度快。根据 Misra 提出的动力学方程求出了该分解条件下的活化能, 并将晶种瞬时质量因子引入动力学方程, 求得的不同温度下分解速率常数能较好地符合阿仑尼乌斯公式。在分解过程中晶种的瞬时比表面积变化很小, 可以忽略瞬时比表面积变化的影响。

关键词 铝酸钠溶液 分解 晶种 活化能

中图法分类号 TF821

拜耳法铝酸钠溶液的晶种分解是氧化铝生产过程中的一个重要工序, 为解决其分解时间长、分解率低等问题, 人们对铝酸钠溶液的结构、分解结晶过程的机理及动力学等进行了广泛深入的研究^[1-4]。本文讨论温度和晶种粒度对晶体生长过程的影响, 探讨更适合晶种分解过程的动力学方程, 为深入了解晶种分解过程的机理、找出控制分解过程的最佳温度制度创造条件。

1 实验

1.1 实验方法

采用容积为 50 mL 的由不锈钢管制成的可密封容器做反应器, 在甘油与水的混合浴中采用郑州轻金属研究院研制的低温单片机温控仪控温加热, 采用翻滚式搅拌、搅拌速度为 30 r/min。采用工业氢氧化铝和工业氢氧化钠在不锈钢桶中加热溶解的方法配制铝酸钠溶液, 其分子比为 1.97, 苛性碱浓度为 151.6 g/L, 选择有利于分解过程晶体长大的溶液条件。分解过程所用晶种是用工业氢氧化铝经球磨后制得的混合晶种和粒径大于 45 μm 的晶种, 并在 60

~ 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干。分解实验中晶种系数为 0.52。

1.2 分析与测试

苛性碱浓度的滴定分析为: 加 BaCl_2 沉淀溶液中的 CO_3^{2-} 、以水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} 、用 1:1 绿光酚酞为指示剂, 再用标准盐酸滴定; 溶液中的 Al_2O_3 浓度分析则采用标准锌溶液滴定过量 EDTA 的方法。

采用 SdiGraph 5100 粒度分析仪测定晶种粒度与比表面积, 其分析原理是斯脱克斯定理, 通过 X 光扫描分析, 分析范围为 0.1~ 300 μm 。

晶种量是根据分解前后氧化铝浓度的变化计算的, 晶种的比表面积是由粒度分析仪统计计算得到的, 这里假设每一粒子都是球状。

2 结果与讨论

2.1 温度对分解的影响

影响晶体生长的最重要的参数之一是温度。在其它条件相同时, 晶体生长速率应随温度的升高而提高。但实际上温度的升高并不总是导致晶体生长速率的提高, 其原因是粒子的扩散速度和相界面上的过程速度不仅与温度有

① 收稿日期: 1996-12-12; 修回日期: 1997-05-26 毕诗文, 男, 57 岁, 教授, 博士生导师

关,而且溶液的许多其它特性也与温度有关^[5],尤其是溶液的过饱和度随温度的升高而降低,从而使生长速度减慢。在研究晶体生长过程中分解率与时间的关系时,由于这一系列的补充效应,而使之变得复杂起来。

图1给出了不同恒温条件下添加混合晶种和粒径大于45 μm晶种时分解率与时间的关系。从图1(a)可以看出降低温度有利于分解率的提高,这主要是由于温度的降低使溶液的过饱和度增大的缘故。从图1(b)可以看出,添加粒径大于45 μm晶种时,分解率随时间变化小,这是因为晶种粒度大,晶种的比表面积小,分解的诱导期长,分解速率慢。从图1中可以看出,分解过程中适当降低温度有利于分解率的提高。

2.2 不考虑晶种量变化时分解过程的活化能

现已确定的铝酸钠溶液分解的速率方程为

$$\frac{dC_A}{dt} = k \cdot (C_A - C_{Ae})^2 \quad (1)$$

式中 C_A —溶液中氧化铝的浓度;

C_{Ae} —溶液氧化铝平衡浓度(与温度和苛性碱浓度有关);

k —分解速率常数。

在不考虑瞬时晶种量和晶种的比表面积变化时,对方程(1)积分得:

$$-\frac{1}{C_A - C_{Ae}} + \frac{1}{C_{A_0} - C_{Ae}} = k \cdot t \quad (2)$$

将 $\frac{1}{C_A - C_{Ae}}$ 对时间 t 作图可以得到不同温

度下的分解速率常数 k (见图2),再以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(见图3)。从图3可以看出图中的几个点并不在一条直线上,说明用上述动力学方程(1)求得的 k 值不仅与温度 T 有关,一定还与其它因素有关,所以这些点不符合阿仑尼乌斯方程。但将图3中的点以最小二乘法拟合成直线,所得的 $E_a/R = 9158$ 与文献[6, 7]中的值比较接近。

2.3 考虑瞬时晶种量变化影响时的活化能

运用氧化铝和苛性碱浓度及晶种量对时间的变化实验数据,可以得到给定条件下的动力学常数,其动力学方程可以表示为^[6]

$$\frac{dC_A}{dt} = k \cdot m_t \cdot S_t (C_A - C_{Ae})^2 \quad (3)$$

$$C_{Ae} = N_{kt} \exp(6.2106 - 2486.7/T + 1.0975 N_{kt}/T) \quad (4)$$

式中 m_t —瞬时晶种量;

S_t —瞬时晶种比表面积;

N_{kt} — t 时刻溶液中苛性碱浓度;

T —绝对温度;

C_A, C_{Ae} 与式(1)中意义相同。

由于瞬时晶种比表面积与瞬时晶种量和瞬时晶种粒度有关,在分解过程中晶种粒度分布具有周期性变化,所以可以认为晶种的瞬时比表面积变化不大。表1中列出了温度60℃、晶

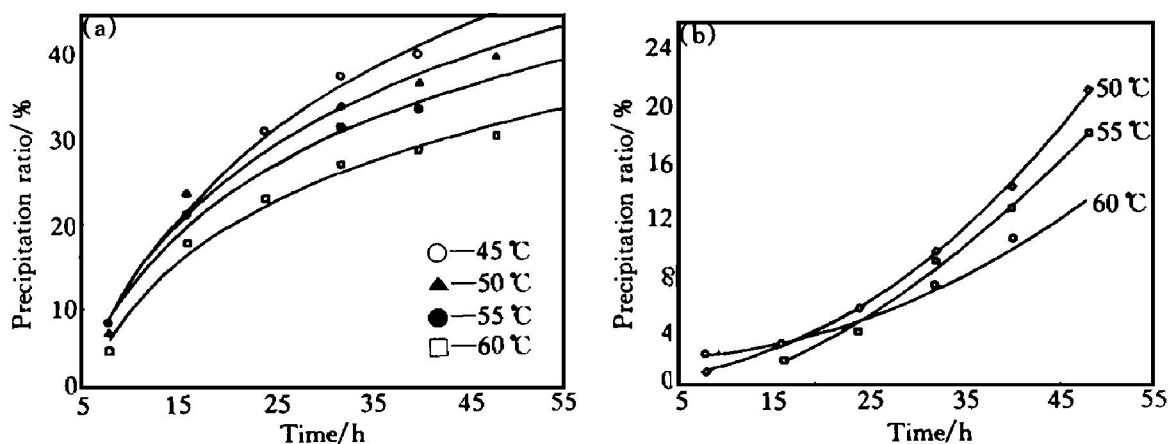


图1 分解率与时间的关系

Fig. 1 Relation of precipitation ratio to time

(a) —Mixed seed; (b) —Seed of size > 45 μm

种添加量 126.7 g/L 时分解过程的晶种比表面积变化, 从表 1 中可以看出分解过程中晶种比表面积变化不大, 而分解过程中晶种量的变化较大。

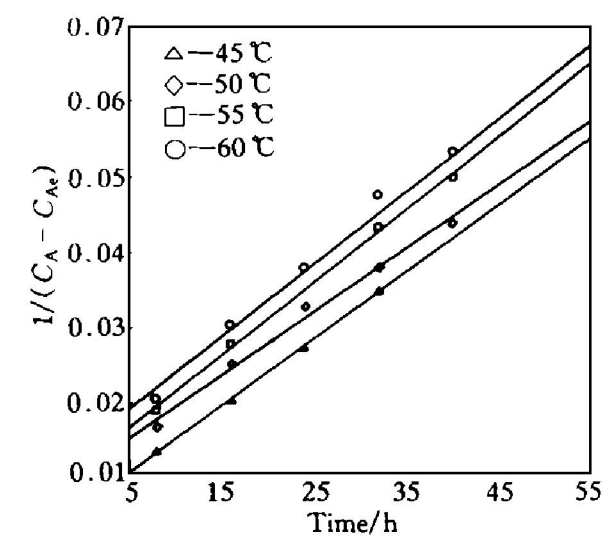


图 2 $1/(C_A - C_{Ae})$ 与时间的关系图

Fig. 2 Relation of $1/(C_A - C_{Ae})$ to time

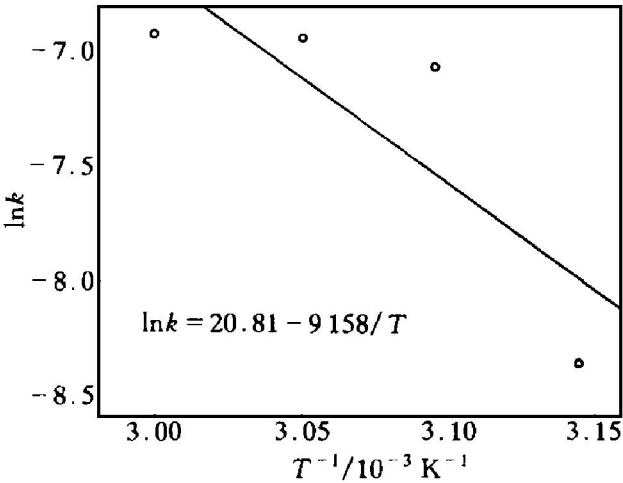


图 3 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 3 Relation of $\ln k$ to $1/T$

表 1 分解过程瞬时晶种量与晶种比表面积

Table 1 Instantaneous specific surface area S_t and seed charge in precipitation

Time/ h	8	16	24	32	40	48
$S_t/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	0.43	10.416	0.365	0.361	0.364	0.356
$m_t/\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	135.9	152.7	159.9	161.2	163.6	-

seed coefficient is 1

对于给定的混合晶种可以认为 S_t 是常数, 而只考虑晶种量的变化。这样以 $(C_A - C_{Ae})$ 对时间 t 作图(见图 4), 并确定其函数关系, 可求出 dC_A/dt 与时间的关系式, 然后将求得的值代入方程(3)中求出分解速率常数 k , 并取其平均值, 再将所求得的速率常数的平均值取对数 $\ln k$, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(见图 5)可以得到一直线, 其直线的斜率为 $E_a/R = 2369$ 。

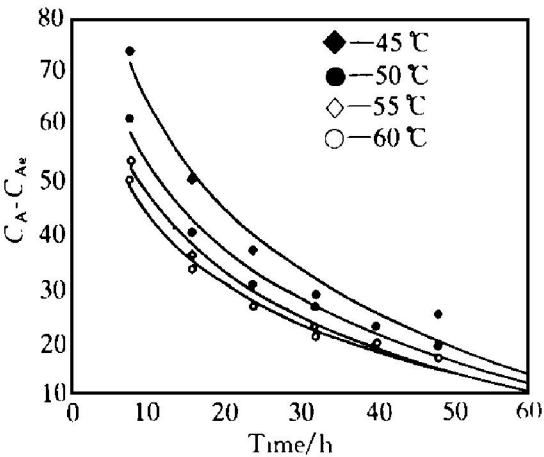


图 4 $(C_A - C_{Ae})$ 与时间 t 的关系图

Fig. 4 Relation of $(C_A - C_{Ae})$ to time

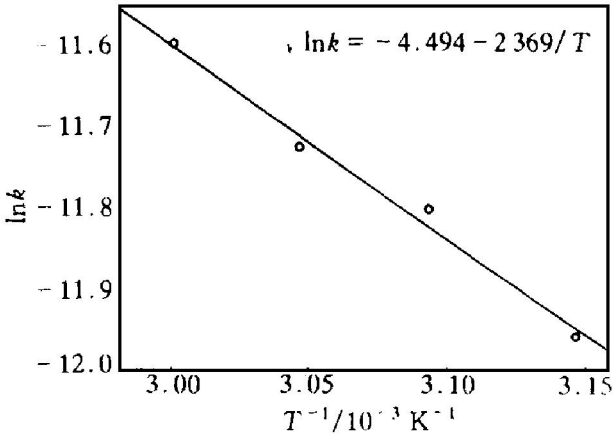


图 5 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系图

Fig. 5 Relation of $\ln k$ to $1/T$

虽然从图 5 得到的 E_a/R 值与文献值有一定的差别, 但是用上述方法得到的 $\ln k$ 值与 $1/T$ 有很好的线性关系, 由此可以看出以动力学方程(3)求分解过程活化能的方法与实验结果比较相符。所以将分解过程晶种变化量引入动力学方程是合理的, 用这一方程能更详细的

讨论各种条件对分解过程的影响。

这种处理所得的活化能与前人所得的结果不同, 一是因为分解溶液的分子比高, 二是因为在这里首次将分解过程的晶种量变化引入了动力学方程。

3 结论

铝酸钠溶液分解过程中, 添加的晶种粒度的大小对分解速率有很大的影响, 晶种的粒度大时其比表面积小, 分解速度慢; 晶种粒度小时其比表面积大, 分解速度快。采用了两种不同的动力学方程计算在相同条件下分解反应的活化能。认为将瞬时晶种量引入分解动力学方程, 求出的分解速率常数能较好地符合阿仑尼乌斯公式, 说明引入瞬时晶种量以求出分解过程活化能的方法是可行的, 这一因子的引入为

详细地讨论各种条件对分解过程的影响提供了一定的依据。

REFERENCES

- 1 Misra C and White E T. Chemical Engineering Progress Symposium, 1970, 67(11): 53.
- 2 Brown N. Journal of Crystal Growth, 1972, 16: 141.
- 3 Misra C and White E T. Journal of Crystal Growth, 1971, 8: 172.
- 4 Halfon A and Kaliaguine S. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1976, 54: 160.
- 5 Scott J. Extractive Metallurgy of Aluminium, Vol. 1, Alumina. New York, 1962: 203.
- 6 Audet D R. Proceedings of the AIME Light Metals Conference, 1989: 21.
- 7 Li Xiaobin(李小斌). Light Metals (轻金属), 1988, 11: 10.

KINETICS OF DECOMPOSITION OF BAYER SODIUM ALUMINATE SOLUTION

Bi Shiwen, Xue Hong and Yang Yihong

*Department of Nonferrous Metallurgy, Northeastern University,
Shenyang 110006, P. R. China*

Chen Wankun, Wang Xihui, Liu Zhuzhan and Jiang Xiaokai

Changcheng Aluminum Industry Company of China, Zhenzhou 450041, P. R. China

ABSTRACT The effects of temperature and seed size on crystal growth were discussed during the precipitation of sodium aluminate. It was discovered that the seed size has a significant effect on the precipitation speed. While seed size is large and its specific surface area is small, the precipitation speed is slow; while seed size is small and its specific surface area is large, the precipitation speed is fast. The activity energy was obtained according to the dynamics equation advanced by Misra. By considering the change of seed in the process of precipitation, the precipitation speed constant k was got and it can conform to the Arrhenius formula better.

Key words sodium aluminate solution precipitation seed activity energy

(编辑 袁赛前)