

氧化铝生产碳酸化过程的光谱研究^①

洪 梅 柳妙修 张未名 周佩芳 陈念貽

(中科院上海冶金研究所, 上海 200050)

摘 要

碳酸化过程中铝酸钠溶液的紫外光谱变化复杂, 但拉曼光谱变化较不明显。根据紫外光谱和拉曼光谱在碳酸化过程中随时间变化的规律, 探讨了碳酸化过程中化学反应的机理。

关键词: 碳酸化 光谱 反应机理

碳酸化过程是烧结法氧化铝生产的重要步骤之一, 对氧化铝收率和质量都有显著影响。我们利用紫外、含时紫外和拉曼光谱对碳酸化过程中溶液的变化作跟踪测试, 以研究铝酸钠溶液在碳酸化过程中(特别是碳酸化初期)的变化。

1 实验方法

1.1 铝酸钠溶液的制备

将高纯铝溶入由化学纯 NaOH 配制的 NaOH 溶液中, 制成 $\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 306 g/L, Na_2O 279 g/L 的浓铝酸钠溶液。在聚乙烯瓶中密闭久置后, 加 2 倍去离子水稀释, 制成 $\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 102 g/L 的稀铝酸钠溶液。

1.2 碳酸化实验

碳酸化实验采用两种实验方法: 一种是向铝酸钠溶液中通 CO_2 气体并剧烈搅拌, 这比较接近工业生产的情况; 另一种是向溶液中加入 NaHCO_3 1 mol/L 溶液并剧烈搅拌, 这一方式可对碳酸化深度作精确控制。我们同时进行两种实验并比较光谱测量的结果。

1.3 紫外、含时紫外和拉曼光谱测量

用岛津 2100S 型紫外光谱仪测量铝酸钠溶

液在碳酸化过程中的紫外光谱, 并对 2800 Å 波段的紫外透过率作时间扫描。用 RAMALOG SPEX 1403 型拉曼光谱仪测量溶液的拉曼光谱, 激光功率 200 MW, 波长 5145 Å。

2 实验结果

2.1 碳酸化过程中紫外光谱的变化

向 $\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 102 g/L 的新稀释的铝酸钠溶液中通 CO_2 并作电磁搅拌, 同时测量其紫外光谱, 每 10 min 测一次, 直到溶液出现沉淀并混浊为止。测量结果如图 1 所示。

取 $\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 102 g/L 的新稀释的铝酸钠溶液, 在电磁搅拌条件下滴加 1 mol/L NaHCO_3 溶液, 直到溶液体积增至原溶液的 1.1~1.6 倍, 所得各溶液每 10 min 测量紫外光谱一次, 直到溶液出现沉淀并混浊为止。各溶液紫外光谱透过率均随时间作振荡式变化, 测量结果之一如图 2 所示。可以看出: 图 1 和图 2 光谱形状相似, 都作振荡变化。

2.2 碳酸化过程中溶液 2800 Å 透过率的时间扫描结果

取体积、浓度、制备时间均相同的两份铝酸钠溶液 ($\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 102 g/L), 在相同

^① 收稿日期: 1993 年 4 月 20 日; 修回日期: 1993 年 7 月 15 日

搅拌条件和滴加速度下滴加 1 mol/L NaHCO_3 溶液,然后测二份溶液的 2800 Å 紫外透过率随时间的变化。时间扫描曲线如图 3 所示。虽然二份溶液紫外透过率变化总趋势是相似的,其变化曲线却有显著差异,这类实验我们重复多次,证明其变化具有明显的非重现性^[1]。

2.3 碳酸化过程中溶液拉曼光谱的变化

图 4 表示 $\alpha_k = 1.5$, 含 Al_2O_3 102 g/L 的新

稀释的铝酸钠溶液加 1 mol/L NaHCO_3 溶液到原体积 1.6 倍后,其拉曼光谱的变化情况。从图中可看出:在紫外光谱显著变动的同样条件下,拉曼光谱变化较少,标志着 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子存在的 620 cm^{-1} 峰始终存在且高度变化不大;此外, $460\sim 480\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰有较小变化。这表明碳酸化初期,出现沉淀以前, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 仍是阴离子中的主要成份^[2]。

3 讨论

以前的研究中,我们曾注意到:主要含铝阴离子为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的铝酸钠溶液,含 Al

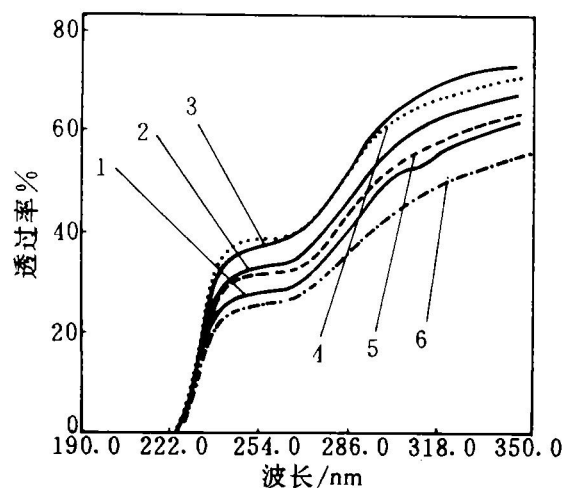


图 1 碳酸化过程(通 CO_2)溶液紫外光谱的变化
(曲线 1~6 为每隔 10 min 测得的结果)

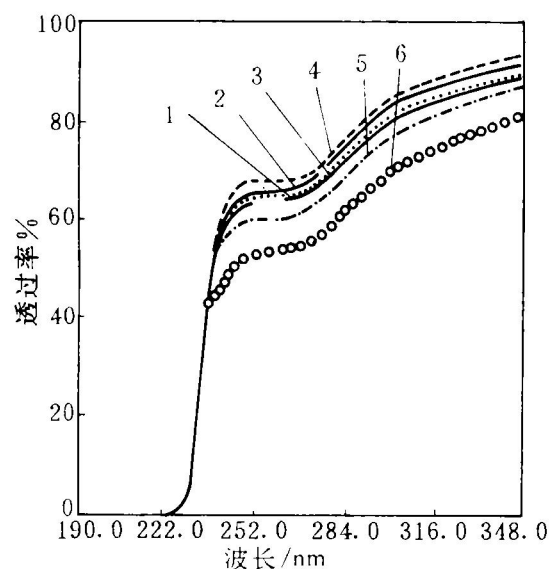


图 2 碳酸化过程(加 NaHCO_3)溶液紫外光谱的变化
(曲线 1~6 为每隔 10 min 测得的结果)

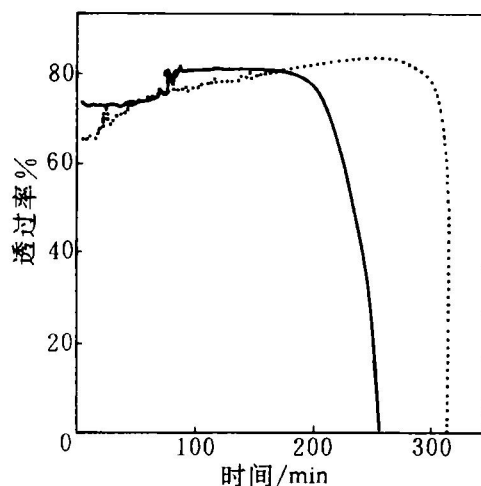


图 3 碳酸化过程中溶液 2800 Å 透过率变化
及其非重现性

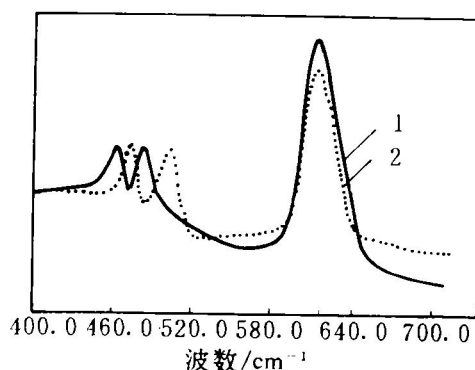


图 4 碳酸化过程中溶液的拉曼光谱
1—加 NaHCO_3 后 5 min 测量;2—加 NaHCO_3 后 25 min 测量

$(\text{OH})_3^-$ 及其缩合离子 $\text{Al}_2(\text{OH})_4^-$ 浓度不同时, 紫外光谱可有很大的变化。根据 Пазухин 提出的种子分解和碳酸化分解机理, $\text{Al}(\text{OH})_3^-$ 及其缩合离子是反应中间产物, 这类中间产物的形成和进一步缩聚可能就是碳酸化过程中紫外光谱变化的原因。

Na_2CO_3 和 NaHCO_3 溶液的紫外光谱测量表明: 它们在我们研究的波段比较透明, 故 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 间的转化不会是紫外光谱变化的主要原因。

以前的研究结果还表明: 铝酸钠溶液种子

分解过程中紫外光谱亦有类似复杂变化, 这似乎表明了种子分解机理和碳酸化机理的相似性。

对溶液的光谱变化作模式识别(PCA 法)分析, 可以确定引起光谱变化的离子的种类数目。表 1、表 2 分别列出铝酸钠溶液加 NaHCO_3 或通 CO_2 时紫外光谱的 PCA 法分析结果。

从两个表可看出: 第一本征值分别占全量的 98% 和 96.8%, 这表明引起紫外光谱变化的组分主要只有一种, 它应是 $\text{Al}(\text{OH})_3^-$ 或某一缩聚离子, 其确切组成尚待进一步研究。

表 1 碳酸化过程(加 NaHCO_3)中铝酸钠溶液紫外光谱 PCA 分析

本征序数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
本征值 λ_i	26.96705	0.32254	0.13167	0.04470	0.01749	0.0131	0.00826	0.00625	0.00525	0.00397	0.00191	0.00146	0.00058	0.00039
$\lambda_i / \sum \lambda_i \%$	98.00	1.17	0.48	0.16	0.06	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01	0.007	0.005	0.002	0.001

表 2 碳酸化过程(通 CO_2)中铝酸钠溶液紫外光谱 PCA 分析

本征序数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
本征值 λ_i	25.84505	0.40393	0.21286	0.10456	0.04397	0.02908	0.01542	0.01192	0.00820	0.00521	0.00436	0.00311	0.00089	0.00023
$\lambda_i / \sum \lambda_i \%$	96.80	1.51	0.80	0.39	0.16	0.11	0.06	0.04	0.03	0.02	0.02	0.01	0.003	0.0009

我们以前的工作还发现: 种子分解过程有混浊现象产生^[2], 这次我们又发现碳酸化过程中紫外光谱有显著的非重现性, 这些都是非线性化学现象的特征。鉴于种子分解和碳酸化分解都是复杂的离子缩聚过程^[3], 且有自催化“放大”效应, 混合或稀释过程中溶液瞬间局部组成可能各不相同, 这种微小差异经自催化“放大”, 很可能是非重现性现象产生的原因。

参考文献

- 1 István Nagypál, Epstein I R. J Phys Chem, 1986, 90: 6285—6292.
- 2 Chen Nianyi, Liu Miaoxiu *et al.* Scientia Sinica, 1993, B36: 32.
- 3 陈念贻. 氧化铝生产的物理化学. 上海: 上海科技出版社, 1962.