

铬酸钠溶液中和除铝浆液沉降性能的改善

刘桂华, 李云峰, 齐天贵, 张玉峰, 李小斌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 研究铬酸钠碱性液中和除铝方式、温度和碱性液种类对除铝浆液沉降性能的影响规律。结果表明: 晶种中和法获得的铝泥前 2 min 平均沉降速率达 107.1 mm/min, 含水率小于 38%, 铬带损小于 0.26%; 而采用传统的直接中和法获得的铝泥前 2 min 平均沉降速率小于 7.25 mm/min, 含水率大于 67%。氢氧化铝粒度分布、扫描电镜和接触角测定结果表明: 提高中和除铝的温度、降低碱性液 SiO_2 等杂质含量有利于改善除铝浆液的沉降性能。铝泥颗粒粗、结晶好, 且其表面疏水性强、表面能低、溶剂化趋势小, 能提高铝泥的沉降性能。

关键词: 铬酸钠溶液; 中和; 除铝; 沉降性能; 接触角; 表面性质

中图分类号: TF791

文献标志码: A

Improvement in settlement property of alumina tri-hydrate slurry by neutralization in sodium chromate solution

LIU Gui-hua, LI Yun-feng, QI Tian-gui, ZHANG Yu-feng, LI Xiao-bin

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The influence of neutralization method, temperature and types of chromate solution on the settlement property of alumina tri-hydrate was studied in the removal of alumina from chromate solution. The results show that the average settlement rate of alumina tri-hydrate is up to 107.1 mm/min in initial 2 min, and water content and loss of chromate in alumina tri-hydrate is less than 38% and 0.26%, respectively by seeded neutralization. In contrast, the average settlement rate of alumina tri-hydrate is less than 7.25 mm/min in initial 2 min period, and water content is more than 67% by traditional direct neutralization process. In addition, increasing temperature or removing SiO_2 in solution benefits the improvement of the settlement property for alumina tri-hydrate in the seeded neutralization process. Based on the measurement of the contact angle, particle size distribution and SEM, the results also indicate that the better settlement property of alumina tri-hydrate can be attributed to coarse particle, good crystallization, hydrophobic, low surface free energy and little solvent tendency of alumina tri-hydrate in the removal of alumina in chromate solution.

Key words: sodium chromate solution; neutralization; alumina removal; settlement property; contact angle; surface property

为满足环境保护的要求, 无钙焙烧已成为铬盐生产技术发展的趋势。无钙焙烧中碱性液 Al_2O_3 浓度达到 10~30 g/L 之间, 铝泥产出量在 600~800 kg/t 红矾钠^[1]。传统的中和除铝方法得到的氢氧化铝呈胶体, 沉降性能差, 这导致浆液分离洗涤的设备负荷大, 铝泥含水率(70%~90%)及铬带损(15%~30%)高, 铝泥后

续经济处理难, 是无钙焙烧法难推广的主要技术问题^[2]。因此, 需开发新的中和方法, 使生成的铝泥沉降性能好、水分低、铬带损少, 同时满足湿法生产商品级氢氧化铝的要求。

在浓度高、氧化性强、杂质多的铬酸钠溶液体系中, 采用老化、转变物相等措施难以显著改善铝泥的

沉降、过滤性能。通过加入絮凝剂或表面活性剂、增大絮团以强化沉降，是非氧化性体系中常见的措施^[3-7]，但在铬酸盐体系中难以实施。为此，必须从微观上阐述铝泥析出环境与其表面性质、沉降性能间的关系，而这方面的研究结果较少，相关体系的报道也较少。李小斌等^[8]用 CO₂ 作为铬酸钠碱性液中和除铝的中和剂，加入晶种，中和得到的铝泥沉降性能较好。刘桂华等^[9]研究絮凝剂对氧化铝熟料溶出浆液沉降性能和固相表面性质的影响，发现添加絮凝剂后，固相的 Zeta 电位、接触角和固体表面能有较大的变化。李艳等^[10]在铝酸钠溶液盐酸中和的过程中，发现体系的 pH 值对氢氧化铝晶体的形貌和粒度有较大的影响。林以安等^[11]在中性体系中，发现颗粒表面的负电荷量、比表面积以及表面 N、P 的有机质都影响悬浮颗粒的沉降性能。这些说明，通过控制中和条件，调整氢氧化铝表面性质和粒子形貌，就有可能提高氢氧化铝浆液的沉降分离性能。

为此，本文作者分析了铝泥的析出环境、粒度分布、形貌对除铝浆液沉降性能的影响，并通过测定铝泥接触角，分析固相表面自由能和溶剂化规律，从微观上阐述了铝泥表面性质与其沉降性能的关系，为宏观上改善铝泥的沉降性能、降低铝泥含水率和减少铬带损提供理论依据。

1 实验

1.1 实验原料

工业烧碱(NaOH>96%，质量分数)；工业氢氧化铝(Al(OH)₃>98%)；工业红矾钠(Na₂Cr₂O₇·2H₂O>98%)。以上述原料配成与工厂碱性液浓度相近的铬酸钠溶液 S1；在这种碱性液中加入氧化铝熟料溶出粗液，制备出与工厂碱性液类似的含铝和硅的碱性液

S2；以及工厂碱性液 S3，构成 3 种反应原液。3 种溶液再与中性液 S4 中和反应，析出氢氧化铝。主要溶液组成如表 1 所列。

由表 1 中可知，碱性液 S1 较纯净，模拟工业碱性液 S2 还含有 SiO₂，而工业碱性液 S3 中含有 SiO₂、Na₃VO₄ 和 Na₂CO₃ 等杂质。

溶液中 Al₂O₃ 浓度用剩余滴定法测定，以 PAN 为指示剂^[12]；Na₂Cr₂O₇ 浓度用氧化还原滴定法测定，以二苯胺磺酸钠为指示剂^[13]。分析试剂均为分析纯。

1.2 实验步骤

中和除铝实验采用两种中和除铝方法：1) 传统直接中和法：中性液直接滴加至碱性液中；2) 晶种中和法^[11]：加入少量活性晶种至碱性液，控制中和过程 Al₂O₃ 的过饱和度，至碱性液和中性液全部反应。在温度 80 ℃、搅拌速度 300 r/min、终点 pH≈9 下中和除铝。观察记录各种除铝浆液的沉降性能，并将其铝泥过滤洗涤，测定铝泥含水率，在 105 ℃烘干 3 h，烘干的铝泥用于接触角、粒度分析及形貌分析。

沉降实验：将中和除铝后的浆液倒入玻璃沉降管内(直径 35 mm、高 25 cm)，将玻璃沉降管置于 80 ℃水浴槽中，记录不同时间下浆液底部泥层的高度，分析底流高度比(底流高度与浆液总高度的百分比)随时间的变化。

接触角的测定：在 SL200B 接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司生产)上用微量进样器将甘油或苯在距铝泥约 3 mm 处滴加，在固体表面形成座滴，取 5 个座滴的接触角平均值作为该液体在该表面的接触角^[14]。表面自由能用 Owens 二液法^[15-16]进行计算。

粒度和形貌分析：用 Mastersizer2000 激光粒度分析仪(英国)测定样品粒度分布；用 JSM-6360LV 扫描电镜(日本 JEOL 公司生产)分析样品形貌。

表 1 溶液种类及组成
Table 1 Composition of chromate solutions

Solution	Solution	$\rho(\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SiO}_2)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{V}_2\text{O}_5)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
S1	Synthetic chromate solution	300.0	18.0	0	0	0	14.0
S2	Simulated industrial chromate solution	300.0	18.0	0.5-1.0	0	0	14.0
S3	Chromate solution from plant	308.1	18.1	0.8	18.1	0.81	14.0
S4	Neutralized chromate solution	300.0	—	—	—	—	5.7

2 结果与分析

2.1 除铝方式和碱性液种类对除铝浆液沉降性能的影响

在 80 ℃进行碱性液中和除铝(终点 pH≈9), 分别制备了 6 种中和除铝浆液。其中浆液 1、3、5 由晶种中和法制备, 浆液 2、4、6 由直接中和法制备。而分析碱性液种类的影响时, 浆液 1、2 由碱性液 S1 制备, 浆液 3、4 由模拟工业碱性液 S2 制备, 浆液 5、6 由工业碱性液 S3 制备。不同浆液沉降实验结果如图 1 所示。

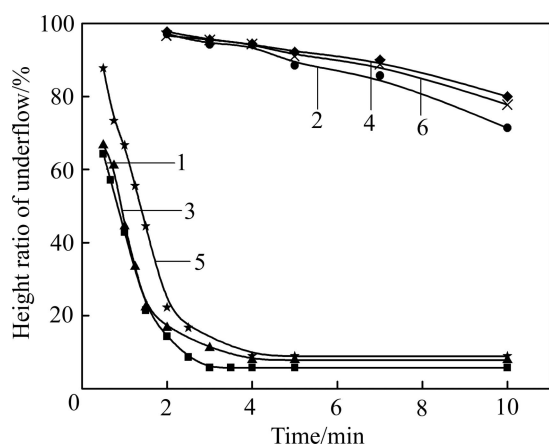


图 1 中和方式和溶液种类对除铝浆液沉降性能的影响

Fig. 1 Influence of neutralization method and chromate solution on settling performance of alumina tri-hydrate in removal of alumina: 1, 3, 5—Seeded neutralization process; 2, 4, 6—Traditional direct neutralization process; 1, 2—Synthetic chromate solution; 3, 4—Simulated industrial chromate solution; 5, 6—Chromate solution from plant

由图 1 可知, 采用晶种中和法除铝得到的浆液 1、3、5 沉降底流高度比随时间延长变化显著减小, 前 2 min 内的平均沉降速率大于 97.2 mm/min, 5 min 内沉降完毕, 10 min 底流体积约占总体积的 5%~10%; 而采用传统直接中和法方法得到的浆液 2、4、6 沉降速率小, 10 min 底流体积占总体积的 70%~80%, 前 2 min 内的平均沉降速率只有 5.0~7.25 mm/min; 且实验中还可以观察到浆液 2、4、6 沉降 10 min 后上清液浑浊, 而浆液 1、3、5 上清液清亮, 说明采用晶种中和法能极大地改善浆液的沉降性能。

由图 1 还可知, 碱性液中和除铝的浆液沉降速率大, 工厂碱性液的除铝浆液沉降速率小。如浆液 1、3、

5 前 2 min 沉降速率分别为 107.1、104.2 和 97.2 mm/min。这说明碱性液性质影响除铝浆液的沉降性能, 减少碱性液杂质有利于改善除铝浆液的沉降性能。

2.2 中和温度对除铝浆液沉降效果的影响

以碱性液和中性液为原料, 分别在 40、50、60、70 和 80 ℃采用晶种中和法除铝, 研究中和温度对除铝浆液的沉降性能、铝泥含水率及铬带损的影响, 实验结果如表 2 所列。

由表 2 可知, 随着中和温度的升高, 浆液沉降 2 min 后, 底流高度比显著减小, 沉降性能明显改善; 当温度由 40 ℃升至 80 ℃时, 铝泥的含水率由 54.45% 减小到 21.87%, 且铝泥铬带损小于 0.26%。说明采用晶种中和法时, 提高中和温度能改善浆液的沉降性能, 降低铝泥含水率。

表 2 中和温度对除铝浆液沉降效果的影响

Table 2 Influence of neutralization temperature on settling performance of alumina tri-hydrate

Neutralizing temperature/℃	Height ratio of 2 min sedimentation underflow/%	Content of water/%	Loss of chromate/%
40	0	54.45	0.11
50	70.40	40.93	0.12
60	38.21	32.17	0.22
70	14.03	29.41	0.26
80	8.21	21.87	0.17

Synthetic chromate solution, neutralizing time of 180 min by seeded neutralization.

2.3 除铝方式、碱性液性质对铝泥粒度和形貌的影响

采用晶种中和法和提高中和除铝温度能够极大地改善除铝浆液的沉降性能, 分析图 1 中 6 种除铝后铝泥的粒度分布, 其结果如图 2 所示。

图 2 表明, 一方面, 中和方式影响铝泥的粒度分布, 如采用晶种中和法制备的铝泥 1、3 的 $d_{0.5}$ 分别为 34.112 和 20.376 μm , 采用直接中和法制备的铝泥 2、4 的 $d_{0.5}$ 分别为 11.126 和 20.057 μm , 这说明晶种中和法得到的铝泥粒径较大。另一方面, 溶液组成也影响铝泥中氢氧化铝粒度的分布, 以相同的晶种中和法为例, 碱性液除铝得到的铝泥 1 的 $d_{0.5}$ 为 34.112 μm , 粒度分布较集中; 而工业碱性液除铝得到的铝泥 5 的 $d_{0.5}$ 为 18.728 μm , 分布不集中。

图 2 还表明, 以工业碱性液为原料, 两种中和方式获得的铝泥粒径相近, 但中和浆液的沉降性能、铝

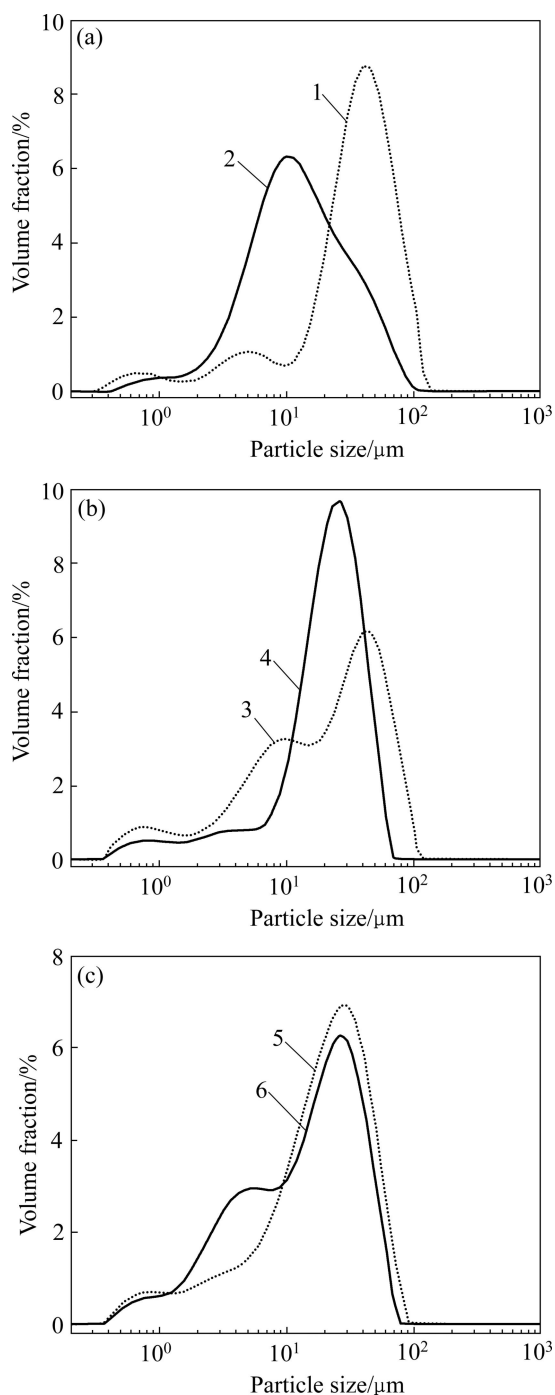


图 2 碱性液种类、中和除铝方式对铝泥粒度分布的影响

Fig. 2 Influence of solution and neutralization method on particle size distribution of alumina tri-hydrate (1, 3, 5—Alumina tri-hydrate obtained from seeded neutralization; 2, 4, 6—Obtained from traditional direct neutralization): (a) Synthetic chromate solution; (b) Simulated industrial chromate solution; (c) Chromate solution from plant

泥含水率明显不同, 说明除粒径影响沉降性能外, 粒子的表面性质也是影响沉降性能的主要因素, 需进一

步分析。

对晶种中和法和直接中和法除铝得到了铝泥 1、2 进行 SEM 分析, 结果如图 3 所示。

图 3 显示, 晶种中和法得到的铝泥 1 的结晶比较完善, 而直接中和法得到的铝泥 2 的结晶较差, 为极细颗粒的团聚体, 结合浆液沉降性能测定结果, 说明铝泥颗粒大小、结晶完善情况也是影响其在高浓度铬酸钠溶液中的沉降性能和含水率的重要因素。

2.4 铝泥颗粒表面性质分析

2.4.1 除铝方式和碱性液性质对铝泥表面性质的影响

为了分析铝泥沉降性能与其表面性质的关系, 还测定了图 1 中 6 种铝泥的接触角, 计算了其表面自由能(γ_s), 并用极性力(γ_s^P)与色散力(γ_s^D)之比来表征溶剂化趋势(即 γ_s^P/γ_s^D), 其结果如表 3 所列。

由表 3 可知, 以极性丙三醇测定时, 铝泥 1、3、5 的接触角大于铝泥 2、4、6 的接触角, 说明晶种中和法得到的铝泥疏水性相对较强; 且铝泥 1、3、5 的

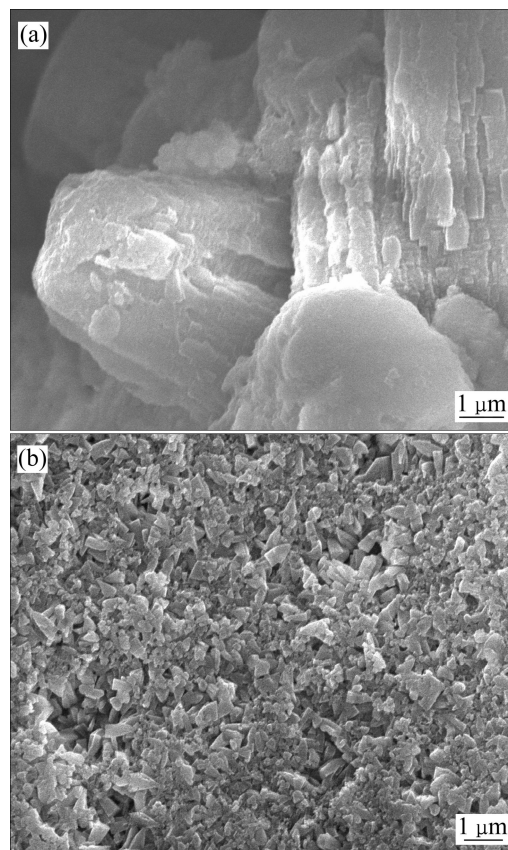


图 3 除铝方式对氢氧化铝形貌的影响

Fig. 3 Influence of neutralization method on morphologies of alumina tri-hydrate: (a) Seeded neutralization; (b) Traditional direct neutralization

含水率要远小于铝泥 2、4、6 的。结合杨氏—拉普拉斯方程^[17]:

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

(1)

式中: Δp 为脱水所需的压力差, γ 为溶液的表面张力, θ 为固液表面接触角, r 为滤饼中颗粒间的毛细孔径。说明增大铝泥的疏水性(如铝泥与极性溶剂的丙三醇的接触角增大)和增大铝泥的粒径可显著地降低过滤时压力差, 促进滤饼的脱水, 从而降低铝泥的含水率。

表 3 还显示, 铝泥 1、3、5 的极性力(γ_S^P)小于 28.30 mN/m, 溶剂化趋势(γ_S^P / γ_S^D)小于 1, 表面自由能(即 γ_S)小于 56.80 mN/m, 比铝泥 2、4、6 的表面自由能都有一定程度的降低。结合图 1 中浆液的沉降结果, 表明铝泥的亲水性弱、表面能低、溶剂化趋势小均有利于提高除铝浆液的沉降性能。

同时, 就溶液种类的影响而言, 以碱性液、模拟

工业碱性液和工业碱性液为原料分别制备出铝泥 1、3 和 5 与溶剂丙三醇的接触角依次减小, 亲水性增加、表面极性力增大、表面能增加、溶剂化趋势增强, 从而固相的沉降速度应该依次降低, 这与图 1 的沉降结果相符。这表明溶液中的 SiO_2 、 Na_3VO_4 、 Na_2CO_3 等杂质影响铝泥的表面性质, 不利于浆液的沉降分离^[18]。

2.4.2 中和温度对铝泥表面性质的影响

测定不同温度下品种中和法制备的铝泥的接触角, 并计算其表面自由能, 实验结果如表 4 所列。

由表 4 可以看出, 随着中和温度的升高, 铝泥与极性丙三醇间接角逐渐变大, 湿润性变差; 而铝泥与非极性苯形成的接触角逐渐变小, 润湿性逐渐变好, 说明温度升高有利于铝泥疏水性的增强。同时, 极性力随温度升高而减小, 且铝泥的表面能、溶剂化趋势也减小。结合表 2 中铝泥沉降数据进一步表明: 铝泥的疏水性越大、表面能越小、溶剂化趋势越小, 其沉降性能越好。

表 3 除铝方式和碱性液种类对铝泥表面性质的影响

Table 3 Influence of neutralization method and chromate solution on surface properties of alumina tri-hydrate

Alumina trihydrate No.	Content of water/ %	Contact angle/(°)		$\gamma_S^P /$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_S^D /$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_S /$ (mN·m ⁻¹)	γ_S^P / γ_S^D
		Glycerol	Benzene				
1	37.21	33.30	10.90	25.71	28.34	54.05	0.91
2	67.23	24.29	11.02	30.72	28.33	59.05	1.08
3	38.54	28.94	7.72	27.95	28.60	56.54	0.98
4	68.86	25.60	11.39	30.10	28.29	58.40	1.06
5	38.54	28.50	8.99	28.30	28.51	56.80	0.99
6	68.86	25.50	14.49	30.58	27.95	58.53	1.09

表 4 中和温度对铝泥接触角和固体表面自由能的影响

Table 4 Influence of neutralization temperature on contact angle and surface free energy of alumina tri-hydrate

Temperature/ °C	Contact angle/(°)		$\gamma_S^P /$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_S^D /$ (mN·m ⁻¹)	$\gamma_S /$ (mN·m ⁻¹)	γ_S^P / γ_S^D
	Glycerol	Benzene				
40	30.47	27.75	27.93	28.03	55.78	0.99
50	33.12	25.64	27.29	28.50	54.14	0.90
60	36.03	24.12	26.71	28.26	52.38	0.85
70	35.72	24.10	24.43	28.46	52.56	0.85
80	36.07	23.93	20.66	28.41	52.34	0.84

3 结论

1) 晶种中和法获得的铝泥前2 min内的平均沉降速率达107.1 mm/min,铝泥含水率小于39%,铬带损失小于0.26%;而采用传统的直接中和法获得的铝泥前2 min平均沉降速率小于7.25 mm/min,铝泥含水率大于67%。提高中和温度有利于改善铝泥沉降性能,降低铝泥含水率,碱液中的杂质不利于铝泥的沉降。

2) 晶种中和法得到的铝泥颗粒粗、结晶好。随氢氧化铝表面疏水性增强,除铝浆液的表面能减小,溶剂化趋势增强而明显改善。溶液中SiO₂会使氢氧化铝表面溶剂化增强,浆液沉降性能恶化。

REFERENCES

- [1] 丁翼. 铬化合物生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 108–109.
DING Yi. Chromium compounds production and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 108–109.
- [2] KOWALSKI Z, MAZANEK C Z, WANTUCH W. Utilization of solid chrome wastes—the actual problems and perspectives[J]. Research works of Szczecin University of Technology, 1998, 547: 117–125.
- [3] BLACK A P, CHEN C. Electrophoretic studies of coagulation and flocculation of river sediment suspensions with aluminum sulfate[J]. Journal of the American Water Works Association, 1965, 57(3): 354–362.
- [4] LAMER V K. Coagulation symposium introduction[J]. Journal of Colloid Science, 1964, 19(4): 291–293.
- [5] PACKHAM R F. Some studies of the coagulation of dispersed clays with hydrolyzed salts[J]. Journal of Colloid Science, 1965, 20(1): 81–92.
- [6] STUMM W, O'MELIA C R. Stoichiometry of coagulation[J]. Journal of the American Water Works Association, 1968, 60(5): 514–539.
- [7] HAHN H H, STUMM W. Coagulation by Al(III)[M]. Washington DC: American Chemical Society, 1968: 91–111.
- [8] 李小斌, 齐天贵, 彭志宏, 刘桂华, 周秋生. 一种铬酸钠碱性液中和除铝方法: CN 101723461A[P]. 2010.
LI Xiao-bin, QI Tian-gui, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHOU Qiu-sheng. A method of aluminum eliminated from sodium chromate alkaline solution: CN 101723461A[P]. 2010.
- [9] 刘桂华, 黄亚军, 彭殿军, 周秋生, 李小斌. 烧结法铝酸钠溶液中硅酸二钙的絮凝机理[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(10): 2051–2056.
LIU Gui-hua, HUANG Ya-jun, PENG Dian-jun, ZHOU Qiu-sheng, LI Xiao-bin. Flocculation mechanism of dicalcium silicate in the concentrated sodium aluminate solutions by sintering process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(10): 2051–2056.
- [10] 李艳, 张亦飞, 杨超. 铝酸钠溶液中和制备纳米丝状氢氧化铝. 中国有色金属学报, 2008, 18(1): 264–267.
LI Yan, ZHANG Yi-fei, YANG Chao. Fibre-like aluminum hydroxide nanoparticles prepared by neutralization of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(1): 264–267.
- [11] 林以安, 唐仁友, 李炎. 长江口絮凝沉降特征与颗粒表面理化因素作用——II 颗粒表面性质对聚沉的作用[J]. 泥沙研究, 1997(4): 76–84.
LIN Yi-an, TANG Ren-you, LI Yan. Coagulation, settling characteristics and action of surface physicochemical factors of particles in the Changjiang Estuary—II role of surface colloidal property variation on the coagulation and settling of particles[J]. Journal of Sediment Research, 1997(4): 76–84.
- [12] 黄仁彬. EDTA 滴定法测定硅钡合金中铝和钙[J]. 冶金分析, 2004, 24(2): 80–81.
HUANG Ren-bin. EDTA titration determine aluminum and calcium in Silicon-barium alloy[J]. Metallurgical analysis, 2004, 24(2): 80–81.
- [13] GB/T15555.7—1995. 固体废物—六价铬的测定—硫酸亚铁按滴定法[S].
GB/T15555.7—1995. Solid Waste-Determination of Chromium (VI) Titrimetric Method [S].
- [14] 王晖, 顾帼华, 邱冠周. 接触角法测量高分子材料的表面自由能[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(5): 942–947.
WANG Hui, GU Guo-hua, QIU Guan-zhou. Evaluation of surface free energy of polymers by contact angle goniometry[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2006, 37(5): 942–947.
- [15] 范克雷维伦 D W. 聚合物的性质: 性质的估算及其与化学结构的关系[M]. 许元泽, 赵得禄, 吴大诚, 译. 北京: 科学出版社, 1981: 121–129.
VAN KREVELEN D W. Properties of polymers: Their estimation and correlation with chemical structure[M]. XU Yuan-ze, ZHAO De-lu, WU Da-cheng, transl. Beijing: Science Press, 1981: 121–129.
- [16] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1969(13): 1741–1747.
- [17] BESRA L, SENGUPTA D K, ROY S K, AY P. Studies on flocculation and dewatering of kaolin suspensions by anionic polyacrylamide flocculant in the presence of some surfactants[J]. Int J Miner Process, 2002, 66: 1–28.
- [18] LUNER P E, OH E. Characterization of the surface free energy of cellulose ether films[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2001, 181(1/3): 31–48.

(编辑 龙怀中)