

科研与开发

铝酸钠溶液碳酸化分解过程中氢氧化铝粒度和强度的变化

王 志¹ 毕诗文² 杨毅宏² 袁章福¹

(1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要: 模拟工业铝酸钠溶液连续碳酸化分解条件, 对分解过程不同阶段产物氢氧化铝的粒度、磨损指数和结晶形貌的变化进行了研究。结果表明分解初期产物中粒径 $< 45 \mu\text{m}$ 的粒子质量分数高达 38%, 分解中期产物粒度显著增加, 而末期粒度的变化不再明显; 分解 1 h 时析出的大量细粒子的磨损指数最小, 具有较高的抗磨损能力; 中期经过快速附聚而变大的产物强度最差, 附聚体经过后期析出氢氧化铝的“胶结”后强度又有所提高。SEM 照片表明产物附聚体颗粒的间隙内有细小颗粒填充, 形成“镶嵌”式结构, 且随着分解过程的进行附聚在一起的晶体颗粒粒度逐渐接近。

关键词: 铝酸钠溶液; 碳酸化分解; 氢氧化铝; 附聚

中图分类号: TF111.31.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)03-0028-04

Evolution of particle size and strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from carbonization in sodium aluminate liquors

WANG Zhi¹, BI Shi-wen², YANG Yi-hong², YUAN Zhang-fu¹

(1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The particle size distribution and attrition index of continuous carbonization products from sodium aluminate solution were studied according to the industrial production conditions. The results show that there are differences in particle size and attrition index among products precipitated at different stages. The content of particles below $45 \mu\text{m}$ at the initial stage is more than 38%. With the decreasing of fine particles content, the product's mean particle size increases rapidly while a little changes at later stages. The fine particles precipitated at the earlier stage (e.g. after 1 h) have a lowest attrition index, but the fast aggregated product is smaller than others in strength, and the product cemented by the newly subsequent precipitated gibbsite shows some increment in strength. The SEM indicates that there are some fine particles among the agglomerates, which show the “mosaic” structure, and with the progress of precipitation, the constituted particle sizes of the agglomerates approach uniformly.

Key words: sodium aluminate solution; carbonization; $\text{Al}(\text{OH})_3$; agglomerate

在烧结法生产氧化铝过程中, 从脱硅精液中析出氢氧化铝是采用向其中通入二氧化碳气体的方法, 即碳酸化分解的方法^[1]。铝酸钠溶液吸收 CO_2 生成氢氧化铝结晶的分解过程涉及一系列复杂的气液固三相反应、结晶、传热与传质等多个相互耦合的物理-化学过程, 这里既涉及到 CO_2 与铝酸钠溶液的反应, 又涉及到铝酸根离子的结晶长大过程, 机理极为复杂。在分解程度不同时, 气膜传质、液膜反应、铝酸根水解和结晶将分别成为过程的速率控制步骤。尽管对此已有大量研究, 但与铝酸钠溶液晶

种分解过程相比, 碳酸化分解的机理还不是非常明确^[2]。在分解过程中, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的增大, 除晶体生长外, 主要源自细颗粒的附聚。由范德华分子引力、自黏力、附着力以及毛细管力和物质之间的紧密接触而形成的表面张力等力的作用, 微粒物质自发和定向的连接在一起称之为附聚^[3-4]。粒径 $< 45 \mu\text{m}$ 的粒子质量分数和磨损指数是砂状氧化铝的重要指标, 笔者模拟了工业连续碳酸化分解过程的条件^[5], 对铝酸钠溶液碳酸化分解不同阶段产物氢氧化铝的粒度和强度进行了研究。

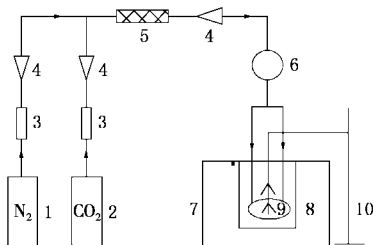
收稿日期: 2003-12-08

作者简介: 王志(1976-), 男, 博士后, 主要从事化工冶金新技术研究, 010-62533383, zwang@home.ipe.ac.cn; 毕诗文(1940-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事氧化铝生产工艺和无机非金属材料的研究。

1 实验部分

1.1 分解试验条件

碳酸化分解实验设备如图1所示。工业铝酸钠溶液的分子比(Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔比)为1.50,氧化铝质量浓度100 g/L,全碱质量浓度100 g/L,分解温度80℃,晶种为工业碳分氢氧化铝,晶种系数 $r=0.2$ 。分解用气体由 N_2 和 CO_2 按体积比为61.5:38.5混合而得,模拟工业四槽连续碳分的气量分布为5:2:2:1。为了研究产物性能,将分解过程分段进行,分解时间为1~4 h。按1.2的方法对产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行粒度、强度分析,用岛津SSX-550型扫描电镜分析其结晶形貌。



1— N_2 钢瓶;2— CO_2 钢瓶;3—气体净化器;4—气体流量计;
5—气体混合器;6—气体分布器;7—超级恒温水浴;8—反应器;
9—进气环;10—搅拌器

图1 碳酸化分解实验装置简图

1.2 晶种和产物的粒度与强度测定方法

氢氧化铝粒度分布、平均粒度用图像分析仪Q-900分析;粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数的分析采用湿筛分析法;强度分析采用仿制AICOA磨损指数测定仪。测定磨损指数时氮气压力控制为 4.5×10^5 Pa,流量为 $3.2\ \text{m}^3/\text{h}$,通气时间15 min。产品氢氧化铝强度大小用磨损指数 attrition index (I_A)表示, I_A 值越大表明产物的强度越差,其计算公式为:

$$I_A = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 γ_0 为吹前粒径 $>45\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数,%; γ 为吹后粒径 $>45\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数,%。

1.3 附聚效率的计算公式

附聚效率的计算式^[6]为:

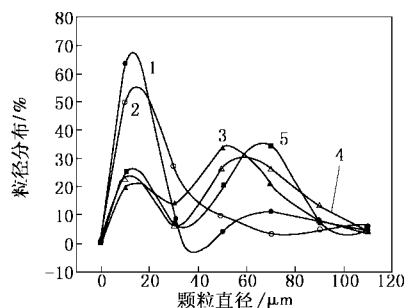
$$I = \frac{(i + \eta)S_2 - iS_1}{\eta} \times 100\% \quad (2)$$

式中 I 为附聚效率; S_1 为晶种中粒径 $>45\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数; S_2 为附聚产物中粒径 $>45\ \mu\text{m}$ 粒子质量分数; i 为附聚过程的晶种系数; η 为附聚过程的分解率,%。

2 结果与讨论

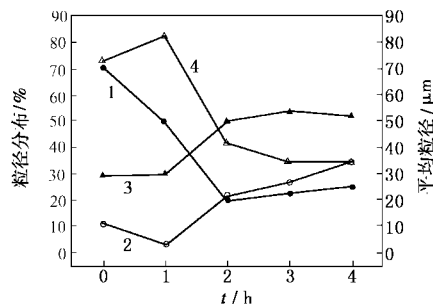
2.1 分解过程产物粒度及附聚效率的变化

分解用工业晶种及反应不同阶段产物的粒度分布见图2。由图2可知,晶种及产物的粒度近似双正弦曲线分布,晶种及分解1 h产物的最高峰出现在粒径 $<20\ \mu\text{m}$ 范围内,且晶种的细粒子含量最多;而分解2 h产物的最高峰出现在粒径 $40 \sim 60\ \mu\text{m}$,4 h产物的最高峰出现在粒径 $60 \sim 80\ \mu\text{m}$,可见随着分解过程的进行,分解产物粒度趋于增大。为了进一步了解反应过程产物粒度的变化规律和趋势,图3给出了产物平均粒度和部分粒度区间粒子含量随时间的变化。



分解时间/h:1—0;2—1;3—2;4—3;5—4

图2 分解过程产物的粒度分布



粒径/ μm :1—小于20;2—小于45;3—60~80;4—平均粒径

图3 分解过程产物粒度随时间的变化

分析图3中曲线变化趋势,可看出产物中粒径 $<20\ \mu\text{m}$ 细粒子含量与粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 细粒子含量、粒径 $60 \sim 80\ \mu\text{m}$ 较粗粒子含量与平均粒度的变化趋势相似。在分解前1 h粒度增加缓慢,1~3 h间粒度增加显著,反应后期产物粒度变化较小。产物中粒径 $<20\ \mu\text{m}$ 细粒子含量在开始阶段迅速减少,并且分解最后1 h内粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 细粒子含量也趋于稳定。反应前期粒径 $<45\ \mu\text{m}$ 细粒子含量的减少主要是由于附聚造成的^[7]。一般用附聚效率来衡量附聚效果,由于氢氧化铝的结晶析出速度影响附聚过程的进行,故图4给出了分解过程分解率和附聚效率随时间的变化。

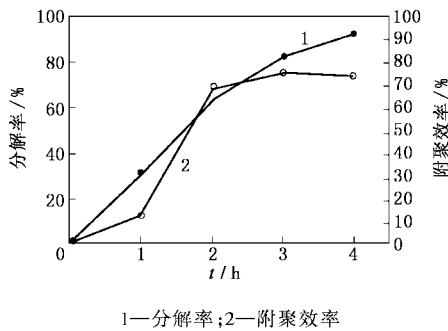


图 4 分解过程分解率和附聚效率的变化

从图 4 可以看出,实验中采用先快后慢的通气方式,分解前期分解率近似线性增长,而到分解后期分解速度有所下降,分解终点时的分解率为 92.10%。从附聚效率来看,分解 1 h 时附聚效率只有 12% 左右,而在 2 h 附聚效率迅速达到近 70%,之后附聚效率的变化不大。这和分解过程中粒径 < 45 μm 细粒子含量的降低趋势是一致的。附聚过程絮凝和胶结 2 个阶段进行,结合分解率的变化可知,分解前期分解速度较快,松散粘结的聚集体很快被新析出的氢氧化铝粘结起来而成为新的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 多晶,而到了分解后期分解速度减慢,在新析出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 把附聚体牢固粘结之前就破裂而重新分散成为细小颗粒,导致附聚不能发生。到了分解后期,颗粒粒度逐渐增大,而要使大颗粒的氢氧化铝发生附聚,需要更高的过饱和度,然而分解后期溶液的过饱和度不断降低,附聚推动力也跟随下降,所以附聚对产物粒度的影响就没有前期明显了。

2.2 分解过程产物强度及结晶形貌的变化

分解不同阶段产物氢氧化铝的磨损指数和粒径 < 45 μm 粒子质量分数的变化见图 5。分析图 5 可知,分解初期的产物具有较高的抗磨损能力,磨损指数为 27.39%,分解至 2 h 时产物的磨损指数迅速上升,在分解末期磨损指数又有明显下降。这是因为分解初期产物的细粒子含量比例较大,具有较高的抗破损能力;而后细粒子附聚程度加强,但经过短时间附聚在一起的细颗粒还没有得到充分的粘结长大,裂隙中微粒填充很少,结合不牢固,集合体容易解体,在较强的磨损条件下,各细小晶粒将被分离,所以强度特别差;随后析出的氢氧化铝在前期附聚在一起的颗粒间

隙中析出,起到了牢固稳定的作用,所以提高了分解末期产物的强度。随着分解过程的进行,产物中粒径 < 45 μm 质量分数迅速降低,至分解后期降低幅度减小,这与产物数量分数的变化基本一致。为了进一步证明分解不同阶段产物粒度和强度的变化,图 6 给出了晶种和分解过程不同阶段产物氢氧化铝的 SEM 照片(为使图片易于观察,已作反色处理)。

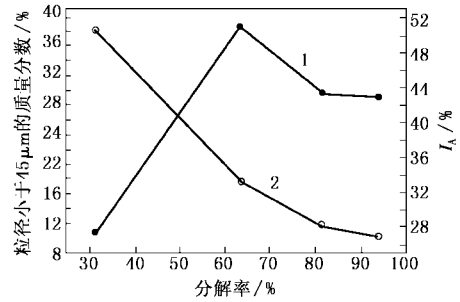


图 5 产物磨损指数和粒径 < 45 μm 质量分数随分解率的变化

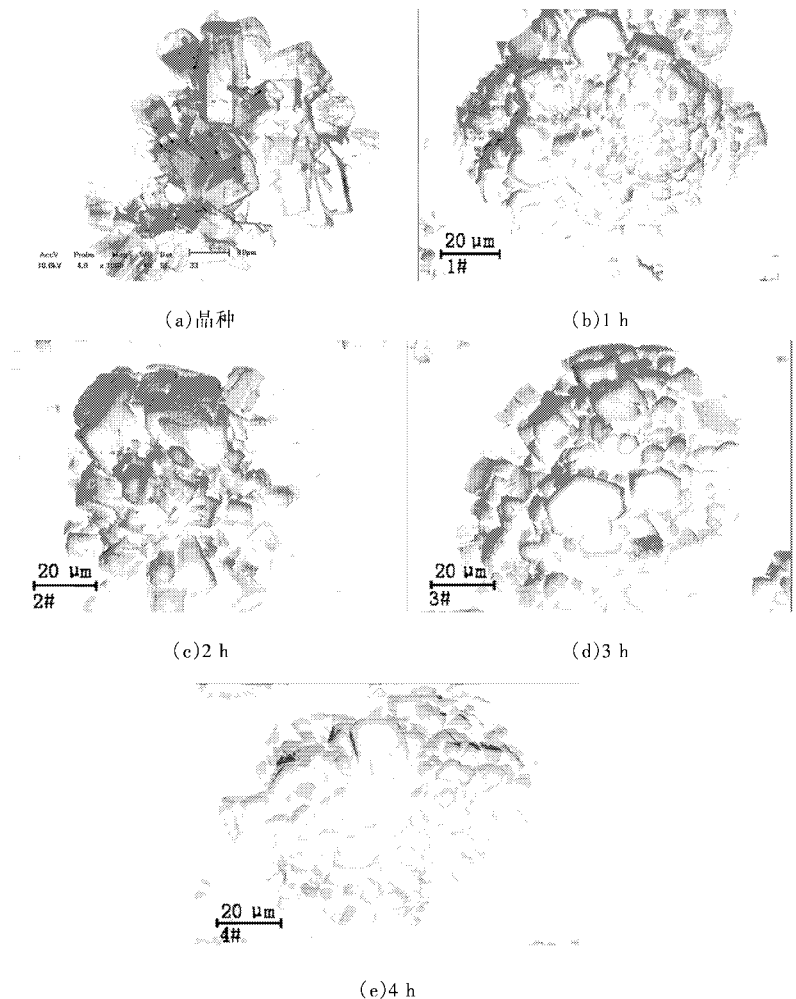


图 6 晶种及分解过程产物的结晶形貌(图片已作反色处理)

从图 6(a)可以看出,碳分氢氧化铝晶种的表面形状很不规则,基本是由一些轴向和径向都很发达的柱状颗粒松散地附聚在一起的多晶体,在颗粒的缝隙内很少有细小颗粒存在。分析图 6(b)到图 6(e),分解前期与后期的产物的形貌区别较大,但与晶种相比,产物的形貌要规则些,更近似于球形;而且随着分解过程的进行,氢氧化铝晶体的颗粒组成发生了明显的变化,产物中细小粒子逐渐减少,附聚在一起的晶体颗粒粒度逐渐均一,分解至 4 h 时产物的形貌变化不再明显。晶体生长机理和生长形成的结构主要取决于铝酸钠溶液的过饱和度,这是因为晶体形状与晶体生长过程不同时期的分解速度直接相关,由于分解不同阶段溶液的过饱和度不同,氢氧化铝分解速度不同,导致其结晶结构不同,而氢氧化铝的结晶结构决定了其强度,所以产物磨损指数的大小与颗粒结晶形貌的变化直接相关^[8-9]。

3 结论

随着碳酸化分解过程的进行,产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 中粒径 $< 45 \mu\text{m}$ 的质量分数迅速降低,平均粒度逐渐增大;分解 1 h 产物的强度最大,分解至 2 h 的产物强度最小,分解末期产物的强度介于二者之间。对

于连续碳酸化分解,通过控制分解条件可以得到粒度和强度都较好的氢氧化铝。而随着分解过程进行,产物中附聚在一起的晶体颗粒粒度逐渐均一,且在附聚体的缝隙内有细小颗粒填充,形成“镶嵌”式结构。产物磨损指数的大小与其结晶形貌的变化直接相关。

参考文献

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1993. 116-117.
- [2] Vadim A L, Viktor I D, Andrey A K. Special requirements to aluminium hydroxide of non-metallurgical application[A]. See: Anon. Light Metals[C]. Pennsylvania: TMS, 2002. 169-173.
- [3] Sakamoto K, Kanahara M, Matsushita K. [J]. Journal of the solar energy society of America, 1976, 2:149-162.
- [4] Anjier J L, Roberson M L. Precipitation technology[A]. See: Bohner H O. Light Metals[C]. Pennsylvania: TMS, 1985. 367-375.
- [6] 张樵青. [J]. 轻金属, 1994, 4:5-10.
- [7] Brown N. [J]. Journals of Crystal Growth, 1988, 92:26-32.
- [8] Sang J V. Factors affecting the attrition strength of alumina products[A]. See: Zabreznik R D. Light Metals[C]. Pennsylvania: TMS, 1987. 121-127.
- [9] Anjier J L, Marten D F G. Particle strength of bayer hydrate[A]. See: Andersen J E. Light Metals[C]. Pennsylvania: TMS, 1982. 199-209. ■

第一届全国化学工程与生物化工年会 会议通知

为促进我国化学工程与生物化工科学技术的交流与发展,展示该领域的研究现状和水平,鼓励创新性和前沿性的学术思想和理论的提出,中国化工学会化学工程专业委员会与生物化工专业委员会将联合举办全国化学工程与生物化工年会。研究决定,“第一届全国化学工程与生物化工年会”于 2004 年 11 月 5~9 日在南京召开,会议由南京工业大学承办。本次会议将有数位院士出席并作大会报告,会议期间还将举行重大与热点领域的专题研讨会。

会议征文范围

1. 化工物性与传递现象;
2. 材料化学工程;
3. 传质与分离;
4. 反应工程;
5. 计算机在化工中应用及过程系统工程;
6. 绿色化学化工;
7. 能源与环境化学工程;
8. 化学工艺、应用化学及其他;
9. 基因工程与组织工程;
10. 植物、动物与藻类细胞培养;
11. 生物发酵技术与反应器;
12. 酶制剂与酶工程;
13. 生物手性技术及其应用;
14. 生物分离技术与装备;
15. 生物制品的开发及其他生物技术应用;
16. 能源、材料与环境生物工程。

征文要求

1. 符合征文范围、未公开发表的论文均可应征。
2. 论文用中文撰写,也接受英文撰写的稿件。
3. 应征论文请首先提供 1000 字以内(限 1 页)的中文摘要一式 3 份或网上投稿。请用 Word2000 或 Word97 排版(A4 纸),激光

打印;打印版面 23cm × 15cm,图表尺寸 6 × 6cm。论文标题用三号黑体,人名用四号宋体,工作单位、邮编及正文均用五号宋体,采用 1.5 倍行间距(会议将出版论文摘要集)。

4. 经会议组委会审核录用后,将发第二轮通知告知本人,收到二轮通知后,请尽快按如下要求寄来论文全文。论文按《化工学报》格式书写,篇幅限制在 4000 字以内。征文请用 word 文件存盘,激光打印(请一并附寄软盘)或网上投稿,以便收录在光盘论文集。

5. 投稿请注明论文所属征文范围和通讯作者的详细通讯地址。所有论文文责自负。

论文摘要截止日期 2004 年 5 月 25 日,论文全文收稿截止日期 2004 年 9 月 25 日。

会议日程及会务费

日程安排:2004 年 11 月 5 日报到,6~8 日开会,9 日南京市区参观考察。

会议设大会特邀报告、专题报告及分会报告。

版面费:100.00 元(论文摘要集,论文全文光盘)。

注册费:学生代表 450.00 元,其他代表 650.00 元,住宿自理。

联系方式

投稿请邮寄或 E-mail 至下述地址(请注明会议投稿)。

地址:江苏省南京市新模范马路 5 号

名称:南京工业大学膜科学技术研究所(121 信箱)

邮编:210009

联系人:邢卫红、徐炎华、陈巧玲

电话:025-83587718、83587078、83587196

传真:025-83300345

E-mail:ncbe@njut.edu.cn, njutm@163.com, xingwh@njut.edu.cn

会议网址: <http://ncbe.njut.edu.cn>

南京工业大学第一届全国化学工程与生物化工年会组委会
2004 年 2 月