

# 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量的控制

李小斌<sup>1</sup>, 周小淞<sup>1</sup>, 周秋生<sup>1</sup>, 彭殿军<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1,2</sup>

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 中国铝业股份有限公司中州分公司, 河南 焦作 454174)

**摘要:** 依据铝酸钠溶液碳酸化分解遵循晶种分解的机理, 在自制碳分槽中采用间断碳分的方法, 在不添加  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶种的条件下, 研究了不同分解工艺条件[分解温度  $70\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  气体浓度  $25\%\sim 60\%$ ( $\varphi$ ),  $\text{CO}_2$  通气速度  $0.055\sim 0.167\text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{L})$ ]对高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的影响规律. 结果表明, 通过提高碳酸化分解温度、降低  $\text{CO}_2$  通气量来调控铝酸钠溶液的过饱和度, 控制碳酸化分解速率, 能显著降低分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  的含量. 当碳酸化分解原液  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度在  $170\sim 180\text{ g/L}$ 、溶液苛性分子比  $\alpha_k=1.40\sim 1.50$  时, 控制碳酸化分解温度为  $95\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 采用低浓度、慢速通气制度, 分解  $6\text{ h}$  左右分解率达到  $90\%\sim 93\%$ , 所得碳酸化分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量可控制在  $0.25\%$ ( $\omega$ )以下.

**关键词:** 高浓度; 铝酸钠溶液; 碳酸化分解;  $\text{Na}_2\text{O}$

**中图分类号:** TF821

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2008)05-0945-04

## 1 前言

高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解生产氧化铝能有效解决单位产出率过低和能耗过大的问题, 是当前氧化铝工业研究的一个重要方向.  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{SiO}_2$  是碳分  $\text{Al}(\text{OH})_3$  产品中的主要杂质. 在高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解过程中, 杂质  $\text{SiO}_2$  的析出量主要取决于铝酸钠溶液中  $\text{SiO}_2$  的平衡浓度<sup>[1-4]</sup>, 因此可通过控制碳酸化分解原液的硅量指数来解决. 但高浓度体系中杂质  $\text{Na}_2\text{O}$  的析出量与分解工艺条件密切相关, 且影响因素繁多, 不易控制, 是高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品质量控制的技术难点之一.

长期以来, 对  $\text{Al}(\text{OH})_3$  产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的研究主要集中于拜耳法铝酸钠溶液晶种分解过程<sup>[5]</sup>, 且大多局限于较低浓度体系<sup>[6-8]</sup>, 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解的研究报道很少. 彭志宏等<sup>[9]</sup>对高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中的  $\text{Na}_2\text{O}$  进行了研究, 认为晶格碱和含碱杂质化合物存在的不可洗碱是高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  的主要形式. 苟中入<sup>[10]</sup>的研究表明, 不添加晶种的条件下,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量较高, 不能满足产品质量要求(国标二级品  $\text{Na}_2\text{O}<0.4\%$ ); 而添加晶种的条件下, 产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量可降至  $0.35\%$ ( $\omega$ )以下甚至更低. 但在碳酸化分解过程中添加晶种, 工艺繁琐, 增加生产成本. 为此, 本工作根据中南大学提出的碳分、种分一致性原理<sup>[11-13]</sup>, 研究在不添加晶种的条件下, 通过调控分解温度、 $\text{CO}_2$  通气制度等工艺条件控制  $\text{Al}(\text{OH})_3$  析出速率, 以期获得高浓度铝酸钠溶液( $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度  $170\sim 180\text{ g/L}$ ,  $\alpha_k=1.40\sim 1.50$ )碳酸化分解产品中

$\text{Na}_2\text{O}$  含量的影响规律, 为将来工业生产控制高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量提供依据.

## 2 实验原料与方法

以工业  $\text{Al}(\text{OH})_3$  和  $\text{NaOH}$  配制成铝酸钠溶液, 精液  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度为  $170\sim 180\text{ g/L}$ , 溶液中  $\text{Na}_2\text{O}$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的摩尔比(苛性分子比  $\alpha_k$ )为  $1.40\sim 1.50$ . 实验开始前量取  $1.8\text{ L}$  分解原液于自制碳酸化分解槽中, 密闭后采用变频调速搅拌器搅拌,  $\text{CO}_2$  气体与空气按比例先通入混合罐中进行混合, 再进入碳分反应槽, 用  $\text{CO}_2$  气体浓度测定仪和玻璃转子流量计分别测定  $\text{CO}_2$  气体的浓度和流量, 控温精度为  $\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ . 反应一段时间后在规定时间内取出少量浆液, 用离心机快速分离, 取上层清液用容量法分析母液中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_k$  和  $\text{Na}_2\text{O}_T$  的浓度, 用全碱作为内标计算分解率  $\eta$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  固体用热水洗净后, 再经  $95\text{ }^\circ\text{C}$  以上的去离子水洗涤 2 次后置于烘箱中烘干, 然后采用 FP-640 火焰分光光度计测定其中的  $\text{Na}_2\text{O}$  含量.

## 3 实验结果及讨论

烧结法氧化铝生产中, 碳分产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的质量取决于碳酸化分解条件<sup>[14]</sup>, 其中包括  $\text{CO}_2$  通气制度、温度、分解率等. 本研究模仿工业条件进行碳酸化分解实验发现, 当精液  $\text{Al}_2\text{O}_3$  浓度提高到  $170\text{ g/L}$  以上时, 依照工业生产正常的通气制度, 产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为  $0.48\%$ ( $\omega$ )左右, 得不到二级品以上的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  产品, 证实了其他研究者的结果. 因此, 有必要在不添加  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶种的条件下, 探索合理的工艺条件, 以便有效控制高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量.

### 3.1 分解产品中 Na<sub>2</sub>O 含量与 CO<sub>2</sub> 浓度的关系

提高 CO<sub>2</sub> 浓度能加快反应速率, 但产品中 Na<sub>2</sub>O 含量的变化规律并不清楚, 为此, 在其他条件相同时, 控制 CO<sub>2</sub> 浓度在 25%~60%( $\varphi$ )之间, 得到分解产品中 Na<sub>2</sub>O 含量随 CO<sub>2</sub> 气体浓度的变化关系, 如图 1 所示。

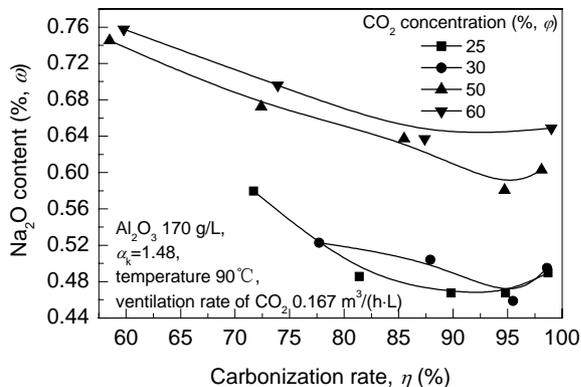


图 1 不同 CO<sub>2</sub> 浓度下分解产物中 Na<sub>2</sub>O 含量与分解率  $\eta$  之间的关系

Fig.1 Relationship between Na<sub>2</sub>O content in carbonization product and carbonization rate with different CO<sub>2</sub> concentrations

图 1 表明, 在其他条件相同时, 提高 CO<sub>2</sub> 浓度, 分解产品中 Na<sub>2</sub>O 含量增加. 欲使分解率达到 95% 左右, CO<sub>2</sub> 浓度为 25%, 30%, 50%( $\varphi$ )时耗时分别为 137, 122, 80 min, 亦即分解速率越快, 产品中 Na<sub>2</sub>O 含量越高.

### 3.2 分解产品中 Na<sub>2</sub>O 含量与 CO<sub>2</sub> 通气速率的关系

从通入 CO<sub>2</sub> 的量来考虑, 增大 CO<sub>2</sub> 通气浓度与加快 CO<sub>2</sub> 通气速率是等效的. 为全面考察通气制度对产品中 Na<sub>2</sub>O 含量的影响, 在其他工艺条件相同时, 考察了 CO<sub>2</sub> 通气速率对产品中 Na<sub>2</sub>O 含量的影响, 结果见图 2.

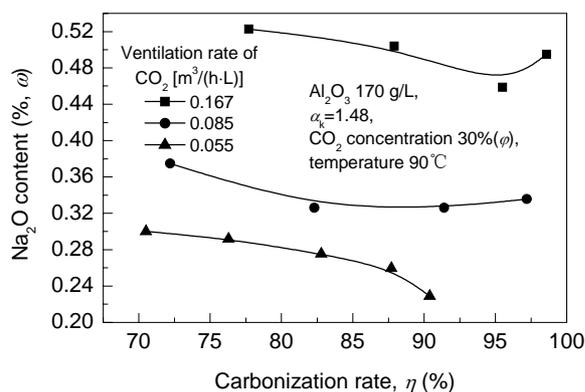


图 2 不同通气速率下分解产物中 Na<sub>2</sub>O 含量与分解率  $\eta$  的关系  
Fig.2 Relationship between Na<sub>2</sub>O content in carbonization product and carbonization rate with different ventilation rates of CO<sub>2</sub>

图 2 表明, 在其他条件相同时, 随着 CO<sub>2</sub> 通气速率减小, 产品中 Na<sub>2</sub>O 含量明显下降, 在 0.085 m<sup>3</sup>/(h·L)的

通气速率下, 分解率达到 91.4%, 用时 203 min, 分解产物 Al(OH)<sub>3</sub> 中 Na<sub>2</sub>O 含量可控制在 0.40% 以下; 若 CO<sub>2</sub> 通气速率为 0.055 m<sup>3</sup>/(h·L)时, 分解率达到 90.4%, 用时 420 min, 分解产物 Al(OH)<sub>3</sub> 中 Na<sub>2</sub>O 含量可以控制在 0.30% 以下.

以上实验结果表明, 通过改变通气制度(降低 CO<sub>2</sub> 气体浓度和减慢 CO<sub>2</sub> 通气速率)可以降低产品中 Na<sub>2</sub>O 含量. 这主要是因为, 首先, 低浓度慢速通气使 CO<sub>2</sub> 气体容易在溶液中分散开来, 避免局部溶液过碳酸化而析出丝钠铝石(Na<sub>2</sub>O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2CO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O), 从而造成产品中 Na<sub>2</sub>O 含量升高; 其次, 可以减慢 Al(OH)<sub>3</sub> 的析出速率, 控制适当的分解率, 有利于减少晶间包裹碱. 文献[10]表明, 产品中晶间碱含量占总碱含量的 20%~30%.

### 3.3 分解产品中 Na<sub>2</sub>O 含量与分解温度的关系

温度是影响产品中 Na<sub>2</sub>O 含量的重要因素<sup>[14]</sup>, 在其他条件相同时, 实验研究了不同分解温度下, 分解中、后期产品中 Na<sub>2</sub>O 含量变化与分解率之间的关系, 结果如图 3 所示.

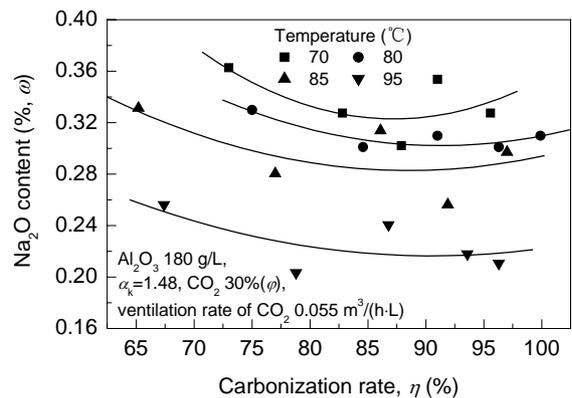


图 3 不同分解温度下分解产物中 Na<sub>2</sub>O 含量与分解率  $\eta$  之间的关系

Fig.3 Relationship between mass percentage of Na<sub>2</sub>O in carbonization product and carbonization rate with different temperatures

图 3 表明, 在其他条件不变时, 随着分解温度的升高, 产品中 Na<sub>2</sub>O 含量明显降低. 主要原因如下: 首先, 温度升高, 铝酸钠溶液的粘度降低<sup>[15]</sup>, 使 CO<sub>2</sub> 气体在溶液中更易分散均匀, 可有效避免由于溶液局部过碳酸化产生大量 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 促进丝钠铝石析出, 使产品中 Na<sub>2</sub>O 含量升高; 其次, 由丝钠铝石形成反应的热力学计算<sup>[11]</sup>可知, 升高温度有利于抑制丝钠铝石的析出, 从而有利于降低分解产品中的 Na<sub>2</sub>O 含量. 此外, 分解温度越高, 分解过程中铝酸钠溶液的过饱和度相对较低, 分解速率相对较慢, 有利于获得结晶度高、表面积较小、吸附能力较弱的大颗粒 Al(OH)<sub>3</sub> 晶体, 从而降低分解产品中晶

间包裹碱夹杂的几率。

### 3.4 分解产品中 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量与分解率的关系

从图 1~3 可以看出, 其他条件相同时, 分解前期 ( $\eta < 50\%$ ) 产物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量较高, 分解中后期 ( $\eta = 50\% \sim 93\%$ ) 产物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量随分解率的增大而下降, 分解末期 ( $\eta > 93\%$ ) 又升高。为了解释其原因, 对不同分解率下的氢氧化铝产品进行了粒度分布和扫描电镜分析, 结果如图 4 和 5 所示。

碳酸化分解前期 ( $\eta = 31.8\%$ ) 分解产物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  粒度小, 平均粒径  $d_{0.5}$  仅为  $31.22 \mu\text{m}$ , 由大小不等、形状不规则的细小晶粒组成[图 5(a)], 这种晶粒表面活性高, 吸附能力强, 造成晶间包裹碱的机会大大增加。因此, 分解前期析出的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量相对较高。而在分解中期 ( $\eta = 68.2\%$ ),  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体表面较规则[图 5(b)], 粒度开始变大, 平均粒径  $d_{0.5}$  为  $58.41 \mu\text{m}$ , 这样形成晶间包裹碱的机会减少,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量也随之下落; 分解后期 ( $\eta = 89.4\%$ ), 随着分解速率减慢, 晶体形貌变得更为规则和完美[图 5(c)], 粒子进一步长大, 平均粒径  $d_{0.5} = 61.40 \mu\text{m}$ , 形成晶间包裹碱的机会更少, 产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量更低。分解中后期是  $\text{Al}(\text{OH})_3$  大量析出

阶段, 析出的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  起“稀释”分解前期产品碱含量的作用, 从而使产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量相对于分解前期有明显下降。这就解释了图 1~3 中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量随分解率的增大而降低。碳酸化分解末期 ( $\eta > 93\%$ )  $\text{Na}_2\text{O}$  含量有所升高, 是由于整个体系已经处于过碳酸化状态, 硅铝石大量析出所致。

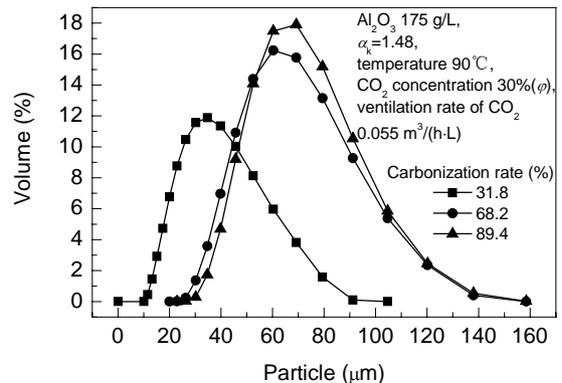


图 4 不同分解率时碳分氢氧化铝的粒度分布曲线  
Fig.4 Particle size distributions of aluminium hydroxide from carbonization with different carbonization rates

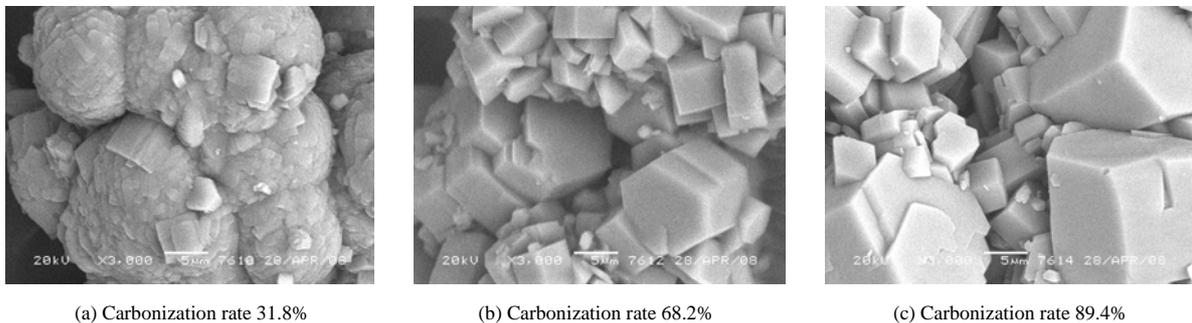


图 5 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解氢氧化铝的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of aluminum hydroxide from carbonization of sodium aluminate solution with high alumina concentration [ $\text{Al}_2\text{O}_3$  175 g/L,  $\alpha_k = 1.48$ , temperature  $90^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  concentration 30% ( $\phi$ ), and ventilation rate of  $\text{CO}_2$   $0.055 \text{ m}^3/(\text{h}\cdot\text{L})$ ]

## 4 结论

(1)  $\text{CO}_2$  通气制度对碳酸化分解产品中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量有明显的影 响。通过降低  $\text{CO}_2$  浓度和通入速率, 降低单位时间、单位体积溶液内  $\text{CO}_2$  量, 控制溶液过饱和度, 从而控制  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的析出速率, 可显著降低碳分产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量。

(2) 提高碳酸化分解温度, 分解产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  中  $\text{Na}_2\text{O}$  含量降低。

(3) 对于高浓度铝酸钠溶液 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  170~180 g/L,  $\alpha_k = 1.40 \sim 1.50$ ), 在不添加  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶种的情况下, 控制分解温度为  $95^\circ\text{C}$  左右, 低浓度慢速通入  $\text{CO}_2$ , 分解 6 h

左右, 分解率控制在 90%~93%, 可获得  $\text{Na}_2\text{O}$  含量在 0.25% ( $\omega$ ) 以下的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  产品。

### 参考文献:

- [1] 李小斌, 刘桂华, 翟玉春, 等. 铝酸钠溶液中二氧化硅的平衡浓度 [J]. 东北大学学报, 2002, 23(3): 251-254.
- [2] 刘桂华, 李小斌, 彭志宏, 等. 浓碱高苛性比铝酸钠溶液中水合铝硅酸钠形成的动力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 1999, 20(8): 1262-1265.
- [3] Cresswell P J. Factors Affecting Desilication of Bayer Process Liquor [A]. Barton A C T. The 12th Australian Chemical Engineering Conference, Chemeca 84 [C]. Melbourne: Institute of Chemical Engineers, 1984. 285-292.
- [4] Jamialahmadi M, Muller-Steinhagen H. Determining Silica Solubility in Bayer Process Liquor [J]. JOM, 1998, 11: 44-49.

- [5] Ohkawa J, Tsuneizumi T, Hirao T. Technology of Controlling Soda Pick-up in Alumina Trihydrate Precipitation [A]. Bohner H O. Light Metals [C]. New York: TMS Light Metals Committee, 1985. 24–28.
- [6] 尹周澜, 曾纪术, 陈启元. 晶种活化强化铝酸钠溶液的种分分解 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 361–365.
- [7] 李洁, 陈启元, 尹周澜, 等. 过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状 [J]. 化学进展, 2003, 15(3): 170–177.
- [8] 张樵青. 关于细种碳分工艺学的研究 [J]. 轻金属, 1999, (12): 7–11.
- [9] 彭志宏, 李小斌, 苟中入, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解产品中的  $\text{Na}_2\text{O}$  [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(6): 560–562.
- [10] 苟中入. 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解的机理与工艺 [D]. 长沙: 中南大学, 2005. 56.
- [11] 李小斌, 刘祥民. 铝酸钠溶液碳酸化分解的热力学 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1005–1006.
- [12] 李小斌, 陈滨, 周秋生, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解过程动力学研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 848–853.
- [13] 刘祥民. 烧结法生产沙状氧化铝的理论及工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2004. 18.
- [14] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学, 第3版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 272–273.
- [15] 王志. 铝酸钠溶液碳酸化分解过程的影响因素 [J]. 有色金属, 2002, 54(1): 44–46.

## Control of $\text{Na}_2\text{O}$ Content in Aluminum Hydroxide from Carbonization of Sodium Aluminate Solution with High Alumina Concentration

LI Xiao-bin<sup>1</sup>, ZHOU Xiao-song<sup>1</sup>, ZHOU Qiu-sheng<sup>1</sup>, PENG Dian-jun<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1,2</sup>

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

2. Zhongzhou Branch, CHALCO, Jiaozuo, Henan 454174, China)

**Abstract:** According to the mechanism of carbonization of sodium aluminate solution following the mechanism of seeded precipitation, the influences of different conditions, temperature 70~95 °C,  $\text{CO}_2$  concentration 25%~60% ( $\varphi$ ), and  $\text{CO}_2$  ventilation rate 0.055~0.167  $\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{L})$ , for batch carbonization of sodium aluminate solution with high alumina concentration on  $\text{Na}_2\text{O}$  content in carbonization product were investigated in the self-designed carbonization tank without addition of aluminum hydroxide seed. The results show that  $\text{Na}_2\text{O}$  content in carbonization product can be significantly reduced by increasing carbonization temperature and decreasing the amount of ventilated  $\text{CO}_2$  to adjust the super-saturation of liquor and control the carbonization rate of sodium aluminate solution.  $\text{Na}_2\text{O}$  content in carbonization product could reach less than 0.25% ( $\omega$ ) with low  $\text{CO}_2$  concentration and ventilation rate under the following carbonization conditions: carbonization temperature is in the vicinity of 95 °C, alumina concentration in the original purified aluminate solution for carbonization varies from 170 to 180 g/L with molar ratio of  $\text{Na}_2\text{O}$  to alumina 1.40~1.50, and carbonization time is about 6 h with carbonization rate 90%~93%.

**Key words:** high concentration; sodium aluminate solution; carbonization precipitation;  $\text{Na}_2\text{O}$