

文章编号: 1003-7837(2003)01-0021-06

粒度分布信息在铝酸钠溶液加晶种分解动力学研究中的应用*

张俊, 张平民, 陈金清, 尹周澜, 陈启元

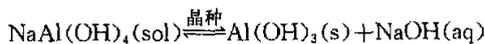
(中南大学化学化工学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 阐述了在铝酸钠溶液加晶种分解的动力学研究中充分利用粒度分布信息的意义. 通过分析铝酸钠溶液加晶种分解过程中固相产物的粒度分布情况, 提出用 $(dN/dt)_{成核}$, $(dN/dt)_{附聚}$ 和 $(dr/dt)_{径向长大}$ 分别表示二次成核、附聚长大和晶粒径向长大的速率, 并分别得到了其速率表达式. 采用微分法研究了晶粒径向长大, 结果表明通过控制适当的反应条件, 能够突出晶粒径向长大这一基本过程. 利用粒度分布信息求得的晶粒径向长大速率与实际长大速率基本一致.

关键词: 拜耳法; 铝酸钠; 粒度分布; 晶粒长大; 长大速率

中图分类号: TF801.1 **文献标识码:** A

铝酸钠溶液加晶种分解是拜耳法生产氢氧化铝工艺中的一个重要过程. 该过程是一个化学结晶多相反应^[1], 即



分解出的 $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ 只能发生在晶种表面处, 很难在均相的铝酸钠溶液中形成 $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$. 该多相反应有其特殊的基本过程, 如二次成核、附聚长大和晶粒径向长大以及破碎、磨蚀等. 如果在搅拌强度比较小时, 破碎、磨蚀可以忽略不计; 如果再能很好地控制某些条件, 也可以突出二次成核、附聚长大或晶粒径向长大等基本过程中的某一个.

在铝酸钠溶液加晶种分解的动力学研究中, 单独研究某一种过程的动力学都比较困难, 即真正测定某一种基本过程的速率及研究其影响因素是一项比较难的工作.

在实际的砂状氧化铝生产过程中或铝酸钠溶液加晶种分解的动力学研究中, 将具有一定粒度分布的晶种加入到铝酸钠溶液中后, 溶液浓度随时间发生变化, 反应体系中的固相产物的粒度分布也随时间发生变化. 三个基本过程的速率大小决定着固相产物的粒度分布随时间变化的情况, 也就是各个基本过程的速率大小控制着固相产物的粒度分布. 以往的铝酸钠溶液加晶种分解动力学研究^[2-5]只注重浓度随时间变化的信息, 而不注重固相产物的粒度分布随时间变化的信息. 实际上, 现在固相产物的粒度分布信息比较容易获得, 而且用 $(dN/dt)_{成核}$ 、

* 基金项目: 国家重大基础研究发展规划项目 (G19990649); 国家自然科学基金资助项目 (59874031)

收稿日期: 2003-01-07

作者简介: 张俊 (1976-), 男, 湖北荆州人, 中南大学硕士研究生.

$(dN/dt)_{\text{附聚}}$ 和 $(dr/dt)_{\text{径向长大}}$ 更能够真实地分别表示出二次成核、附聚长大和晶粒径向长大的基本过程的速率,而用 dC/dt 则是表示出了铝酸钠溶液加晶种分解的总(或综合)速率.因此,在砂状氢氧化铝生产过程中和铝酸钠溶液加晶种分解的动力学研究中充分利用粒度分布信息具有非常重要的实际和理论意义.

1 种分过程中的粒度分布

对于一个具有多种粒径的粉体分散体系,其粒度分布有多种表示方法,最形象直观的是用粒数密度对粒径来表示,即 $\Phi(r) \sim r$,其中 $\Phi(r) = dN/dr$,或用 $N(r)/N_T$ 对 r 表示;对应的粒度分布曲线见图1.

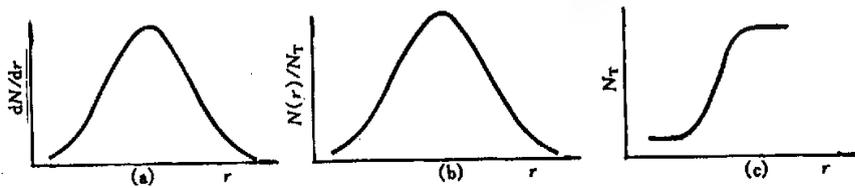


图1 粉体分散体系的粒度分布曲线

Fig. 1 Particle size distribution curve of powder dispersed system

一般情况下,粉体分散体系的粒度分布曲线为高斯分布曲线型,而且粒径较大的粒子数比较少,粒径较小的粒子数也比较少,而某一粒径(如平均粒径 r)的粒子数比较多,分布曲线有一极大值.

在铝酸钠溶液加晶种分解的过程中,原始晶种的粒度分布有如一般的粉体分散体系的粒度分布;而在种分过程中固相产物的粒度分布随时间变化情况则约有7种类型,如表1所列.

表1 种分过程中固相产物的粒度分布随时间变化的类型

Table 1 Particle size distribution types of the solid product with the time change in the seeded precipitation

类型1	类型2	类型3	类型4	类型5	类型6	类型7
只有晶粒 径向长大	只有二次 成核	只有附聚 长大	晶粒径向长 大与二次成 核共存	晶粒径向长 大与附聚长 大共存	二次成核与 附聚长大共 存	晶粒径向长大、二 次成核、附聚长大 三者共存

类型1~3的粒度分布随时间变化的情况分别如图2~4所示,图中的粒度分布曲线我们可以称之为粒度谱.

图2表示只有晶粒径向长大的粒度分布曲线随时间的进程而沿 r 轴平移;图3表示粒径小于 $2\mu\text{m}$ 的粒子数随时间增加而增多;图4表示粒径小于 $5\mu\text{m}$ 的粒子数随时间增加而减少,而粒径为 $5\sim 25\mu\text{m}$ 的粒子数随时间增加而增多.类型4~7的粒度谱更为复杂,类型1~3的粒度谱是最基本的.

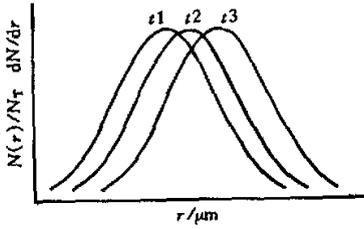


图 2 类型 1 的粒度谱

Fig. 2 Particle size distribution curve of type 1

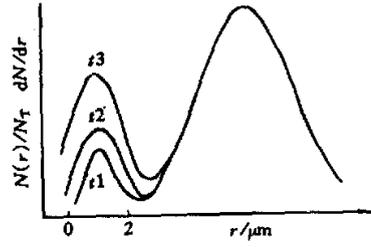


图 3 类型 2 的粒度谱

Fig. 3 Particle size distribution curve of type 2

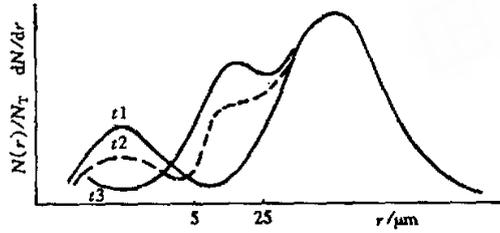


图 4 类型 3 的粒度谱

Fig. 4 Particle size distribution curve of type 3

2 粒度分布——粒度谱的解析

2.1 晶粒径向长大速率 dr/dt 的求算

在铝酸钠溶液加晶种分解动力学研究中,可以在一定的种分条件下测得不同时刻的固相产物的粒度分布信息——粒度谱.对于类型 1 的粒度谱,相应于两个不同时刻 t_j, t_{j+1} 下的一组粒径 r_{i-1}, r_i, r_{i+1} ,当固相产物粒子总数 N_T 不随时间而变化时,可得数据: $N(r_{i-1}, t_j), N(r_{i-1}, t_{j+1}), N(r_i, t_j), N(r_i, t_{j+1}), N(r_{i+1}, t_j), N(r_{i+1}, t_{j+1})$. 采用线性插值方法求得 $N(r_i)$ 与 r_i 的关系函数为: $N(r_i) = a + br_i$. 并可以求出不同时刻下相同粒径的粒子数之间的差值,即

$$\Delta N(r_{i-1}) = N(r_{i-1}, t_{j+1}) - N(r_{i-1}, t_j) \quad (1)$$

$$\Delta N(r_i) = N(r_i, t_{j+1}) - N(r_i, t_j) \quad (2)$$

$$\Delta N(r_{i+1}) = N(r_{i+1}, t_{j+1}) - N(r_{i+1}, t_j) \quad (3)$$

粒径为 r_i 的粒子数之所以随时间发生变化,一是由于粒子自身以 dr/dt 的速率长大,不能再作为粒径 r_i 的粒子计数而减少了,二是由于粒径比 r_i 小的粒子以 dr/dt 的速率长大成为粒径为 r_i 的粒子计数而增加了. 两种原因引起的 $\Delta N(r_i)$ 都与 $N(r_i)$ 和 dr/dt 及 Δt 有关. 综合两种原因,不同时刻下的同一粒径的粒子数差值 $\Delta N(r_i)$ 可变换为同一时刻下不同粒径的粒子数的差值,即: $\Delta N(r_i) = N(r_i, t_{j+1}) - N(r_i, t_j) \Rightarrow \Delta N(t_j) = N(r_k, t_j) - N(r_i, t_j)$, 如图 5 所示.

$$r_k = r_i - \frac{dr}{dt}(t_{j+1} - t_j) \quad N(r_k, t_j) = a + b \left[r_i - \frac{dr}{dt}(t_{j+1} - t_j) \right]$$

$$\Delta N(r_i) = -N(r_i, t_j) + N(r_k, t_j) = -N(r_i, t_j) + a + b \left[r_i - \frac{dr}{dt}(t_{j+1} - t_j) \right] \quad (4)$$

根据 t_j 时的粒度分布, 可得 $r_{i-1} \sim N(r_{i-1}, t_j)$ 和 $r_i \sim N(r_i, t_j)$ 数据, 利用线性插值可求出:

$a = N(r_{i-1}, t_j) + \frac{N(r_i, t_j) - N(r_{i-1}, t_j)}{r_i - r_{i-1}} \times r_{i-1}$; $b = \frac{N(r_i, t_j) - N(r_{i-1}, t_j)}{r_i - r_{i-1}}$, 再将 a, b 值和式(2)代入式(4), 整理后可得:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{r_i - r_{i-1}}{t_{j+1} - t_j} \times \frac{N(r_i, t_{j+1}) - N(r_i, t_j)}{N(r_i, t_j) - N(r_{i-1}, t_j)} \quad (5)$$

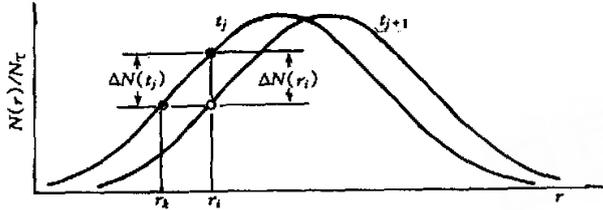


图5 求算示意图

Fig. 5 Calculation diagrammatic drawing

式(5)则为利用粒度谱数据求算晶粒径向长大速率 dr/dt 的基本公式. 从粒度谱中分别读出式(5)中所需要的数据后, 求解式(5)则可得到 dr/dt 的数值.

2.2 二次成核速率(dN/dt)_{成核}的求算(基本类型2的粒度谱)

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{成核}} = \frac{\left(\int_0^{\infty} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_{j+1}} - \left(\int_0^{\infty} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_j}}{t_{j+1} - t_j}$$

2.3 附聚长大速率(dN/dt)_{附聚}的求算(基于类型3的粒度谱)

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{附聚}} = -\frac{\left(\int_2^{25} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_{j+1}} - \left(\int_2^{25} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_j}}{t_{j+1} - t_j}$$

或

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{附聚}} = +\frac{\left(\int_{25}^{50} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_{j+1}} - \left(\int_{25}^{50} \frac{dN}{dr} dr\right)_{t_j}}{t_{j+1} - t_j}$$

3 应用示例

本工作采用微分法来研究铝酸钠溶液分解过程中的晶粒径向长大. 所谓微分法是在反应过程中, 反应条件可近似认为不变即晶种长大的推动力保持不变. 为了突出晶粒径向长大而尽量避免铝酸钠溶液分解的其它基本过程的发生, 必须选择适当的反应条件. 文献[6~8]指出, 在铝酸钠的晶种分解过程中, 二次成核在低温、高过饱和度、高固含及高碱浓度下容易产生; 而附聚只有在高过饱和度的溶液中, 在粒度较小(10~20 μm), 且粒度相近的粒子间才容易发生. 故选择有利于分解过程晶体长大的反应条件为: 温度 65~80℃, 苛性碱质量浓度 N_k 155~175 g/L, α_k 2.0 以上, 加入较少固体晶种(采用经筛分的粗粒子做晶种). 实验装置如图6所示.

采用工业氢氧化钠和工业氢氧化铝在不锈钢桶中加热溶解的方法配制铝酸钠溶液, 并经过滤后加入反应器中预热至反应温度, 再加入晶种进行分解. 每隔一定的时间从取样孔取出 10~15 mL 的料样, 并对其迅速进行固液分离. 分离后的固体产物经充分洗涤后进行粒度分

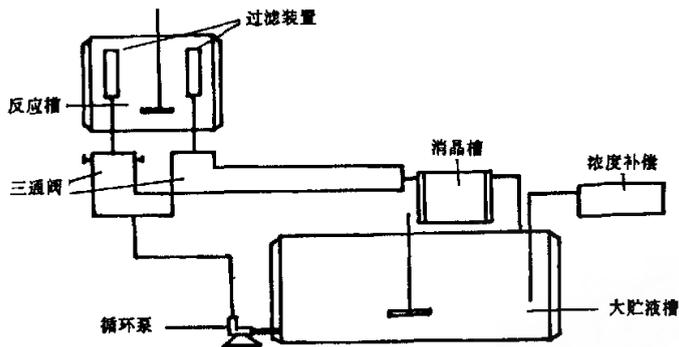


图6 微分反应器
Fig. 6 Differential reactor

析. 采用化学滴定法测定溶液中氧化铝与氧化钠的含量, 采用激光粒度分析仪测定晶种粒度. 图7为溶液质量浓度 $N_k=172.32 \text{ g/L}$, $\alpha_k=2.807$, 温度为 67°C , 在不同时刻取样进行粒度测定所得到的粒度分布曲线. 由图7可见, 粒度分布曲线的变化情况与前述类型1的粒度谱相当吻合. 从图7中可选取多组粒径 r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 读出相应的值. 由于固相产物粒子总数 N_T 不随时间变化, 可用纵坐标的值代替某一粒径的粒子数. 将所得数据代入式(5), 可求得各粒径段的生长速率. 数据与结果如表2所列. 有关研究表明^[9], 即使在溶液过饱和度很高的情况下, 一个晶体每小时长大的尺寸也只能以微米计, 每小时长大不超过 $5 \mu\text{m}$. 表2的计算结果与前人的研究相一致, 很好地表示出了铝酸钠溶液分解后期晶种长大阶段晶体的实际生长速率.

表2 粒度数据与生长速率
Table 2 Partide size and growth rate

粒度/ μm	零时刻 $\frac{N(r)}{N_T}$	8 h 后 $\frac{N(r)}{N_T}$	粒径段 $\frac{dr}{dt} / (\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1})$
100.237	12.64	13.41	0.503112
112.468	9.51	10.54	0.583003
126.191	6.45	7.49	0.666548
141.589	3.88	4.77	0.854611
158.866	2.10	2.75	

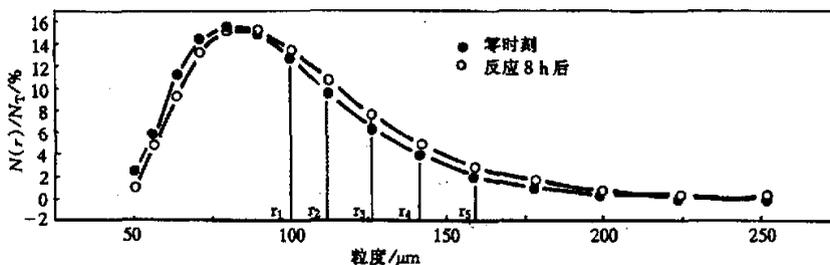


图7 粒度分布曲线
Fig. 7 Particle size distribution curve

4 结 论

(1)分析了种分过程中粒度分布情况,提出用 $(dN/dt)_{成核}$ 、 $(dN/dt)_{附聚}$ 和 $(dr/dt)_{径向长大}$ 分别表示二次成核、附聚长大和晶粒径向长大的速率,并分别得到了其速率表达式,为铝酸钠溶液加晶种分解动力学的研究提出了一条新途径。

(2)在较高温度、较高 α_k 和加入较少晶种的条件下,铝酸钠溶液分解只发生晶粒径向长大而避免了二次附聚现象的发生.利用粒度分布信息求得的晶粒径向长大速率的结果表明,晶粒生长速率较慢,每小时不超过 $1\mu\text{m}$,计算结果与实际生长速率基本一致。

参考文献:

- [1] 杨重恩. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.
- [2] 毕诗文,薛红,杨毅宏,et al. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学[J]. 中国有色金属学报,1998,8(1):131-134.
- [3] 李小斌,龙远志,杨重恩,et al. 铝酸钠溶液晶种分解动力学初步研究[J]. 轻金属,1988,(11):10-13.
- [4] Halfon A, Kaliaguine S. Alumina trihydrate crystallisation part 1: Secondary nucleation and growth rate kinetics[J]. Canadian J Chem Eng, 1976, 54: 160.
- [5] King W R. Some studies of alumina trihydrate precipitation kinetics[J]. Light Metal, 1973, 551.
- [6] 王延明 译. 铝酸钠溶液中氢氧化铝二次结晶形成机理[J]. 轻金属, 1990, (4): 16-19.
- [7] 陈肖虎,程立,赵莉. 砂状氧化铝生产过程实验研究[J]. 贵州工学院学报, 1994, 23(6): 65-69.
- [8] 周辉放,杨重恩,陈光渊. 铝酸钠溶液中晶体附聚机理研究[J]. 有色金属, 1994, 46(4): 54-58.
- [9] 李洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究[D]. 长沙:中南大学, 2001.

Application of the particle size distribution to the kinetics study of the sodium aluminate seeded precipitation

ZHANG Jun, ZHANG Ping-min, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: In this article, significance of making use of the particle size distribution is stated. According to the size distribution information on sodium aluminate seeded precipitation, the speed rate expression of each basic process, which is secondary nucleation, agglomeration and grain growth on the seeded precipitation, is obtained. Differential method is adopted to study the radial growth of grain. It appears that the process of the radial growth of grain is stood out through controlling reaction conditions, and the growth rate which is gained by using particle size distribution information in the experiments is consistent with the fact growth rate.

Key words: bayer process; sodium aluminate; size distribution; grain growth; growth rate