

ОСАЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ИЗ АЛЮМИНАТА НАТРИЯ ПУТЕМ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ БИКАРБОНАТА НАТРИЯ

Ян Ли, Ифей Чжан, Чао Янг, И Джан. Китай 2009 г.

АННОТАЦИЯ

В процессе спекания для производства глинозема все еще трудно получить песчаный гидроксид алюминия путем карбонизации раствора алюмината натрия. Поэтому впервые предлагается точно контролируемый и осуществимый процесс осаждения песочного гидроксида алюминия из пересыщенного раствора алюмината натрия, нейтрализованного водным раствором бикарбоната натрия, в котором нейтрализующий реагент (NaHCO_3) может быть эффективно рециркулирован путем карбонизации получен водный раствор карбоната натрия. Были исследованы факторы, влияющие на осаждение, то есть значение pH, начальная концентрация NaOH, температура и скорость добавления нейтрализующего агента. Все гидроксиды алюминия, осажденные в ходе исследований, были идентифицированы как тип гиббсита. Продукты гиббсита имели регулярную глобулярную морфологию и узкое распределение по размерам, чей минимальный остаток в ячейке составлял 92-94%.

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Способ Байера и процесс спекания обычно используются для производства глинозема из бокситовых руд, в котором глинозем получают путем прокаливания гидроксида алюминия, а качество оксида алюминия в значительной степени зависит от качества гидроксида алюминия. Процесс Байера в основном используется для извлечения глинозема из бокситных руд с массовым отношением глинозема к кремнезему (A / S) выше 9 (Misra, 1986). В этом процессе гидроксид алюминия осаждается из пересыщенного

раствора алюмината натрия путем подачи большого количества частиц затравочного гиббсита, а отработанный раствор щелочи рециркулирует для извлечения глинозема из боксита. Процесс спекания широко используется для переработки бедных диаспорических бокситовых руд с A / S ниже 7 в Китае и России путем спекания бокситовых руд водным раствором карбоната натрия. При этом пересыщенный раствор алюмината натрия получают выщелачиванием спеченного боксита, предварительно смешанного с раствором карбоната натрия. Осаждению гидроксида алюминия способствует барботаж газообразного диоксида углерода в пересыщенный раствор алюмината натрия, т. Е. Процесс карбонизации (Misra, 1986, Zhao et al., 2004), в то время как щелочь в растворе алюмината натрия превращается в карбонат натрия, который используется для извлечения глинозема из боксита в процессе спекания (Vi, 2006).

До 1970-х годов глинозем производился в двух разных сортах, то есть в мучном и песчаном. В течение последних десятилетий песчаный глинозем был более желательным из-за возросшей озабоченности по поводу флюенса окружающей среды и стоимости энергии в электролитической алюминиевой промышленности (Arnswald et al., 1995, Gnyra and Brown, 1975). Для получения подходящего песчаного глинозема с минимальным остатком в 90% на ячеистой ячейке 44) гидроксид алюминия, полученный из раствора алюмината натрия, должен иметь минимальный остаток на 92-94% на ячеистой ячейке 44) (Satapathy и Padhi). , 1990). Приемлемый песчаный гидроксид алюминия может быть получен с помощью процесса Байера, в котором кристаллизация гидроксида алюминия имеет более низкий коэффициент извлечения около 50% в течение необычно длительного периода осаждения около 48-72 ч (Addai-Mensah and Ralston, 1999). , Для процесса спекания степень разложения алюмината натрия в результате карбонизации составляет более 90% в течение 4 часов, но в процессе карбонизации трудно получить приемлемый песчаный гидроксид алюминия с низким содержанием мелких частиц и узким распределением по размерам

(Wang et al., 2005). В процессе реактивной кристаллизации газ-жидкость карбонизации низкая растворимость осажденных кристаллов гидроксида алюминия и относительно высокая концентрация диоксида углерода вблизи границы раздела в растворе приводят к высокому локальному перенасыщению и еще больше уменьшают размер осажденного алюминия частицы гидроксида. Вачи и Джонс (Wachi and Jones, 1991) также представили, что высокое содержание мелких частиц было вызвано высоким сопротивлением межфазного массообмена между жидкостью и жидкостью и высоким межфазным пересыщением. До настоящего времени нет успешного примера получения песчаного гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия в процессе карбонизации.

Для осаждения песчаного гидроксида алюминия в процессе спекания в данном исследовании предлагается точно контролируемый и выполнимый процесс осаждения пересыщенного раствора алюмината натрия, нейтрализованного водным раствором бикарбоната натрия, но диоксида углерода. В новом способе часть раствора карбоната натрия, образующегося при осаждении, может реагировать с диоксидом углерода для регенерации бикарбоната натрия (Нои, 1942), тогда как другой раствор карбоната натрия может использоваться для извлечения глинозема из бокситных руд с помощью процесса спекания (Мисра, 1986; Би, 2006). По сравнению с реактивной кристаллизацией газ-жидкость в процессе карбонизации жидкостная реактивная кристаллизация с использованием водного раствора бикарбоната натрия для нейтрализации раствора алюмината натрия, как правило, вполне контролируема, особенно при модулировании пересыщения раствора, и имеет значительные преимущества в производство осадка с узким распределением по размерам и квалифицированной морфологией.

В вышеуказанном способе получения гидроксида алюминия обе реакции нейтрализации (1) и разложения (2) в основном происходят в объеме раствора. Ход реакции (2) в решающей степени зависит от реакции (1), которая представляет собой быструю реакцию нейтрализации, и ее ход

можно легко контролировать путем добавления водного раствора бикарбоната натрия. Это предполагает, что пересыщение раствора алюмината, а также скорость осаждения могут быть решающим образом использованы для получения качественного песчаного гидроксида алюминия с узким распределением по размерам и соответствующей морфологией. Таким образом, были исследованы влияющие параметры процесса осаждения, то есть значение pH раствора, концентрация едкого натра, температура осаждения и скорость добавления водного раствора бикарбоната натрия.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Эксперименты по осаждению проводили в цилиндрическом кристаллизаторе из нержавеющей стали на 400 мл с механической мешалкой, pH-электродом и входом для водного раствора бикарбоната натрия. Кристаллизатор погружали в водяную баню, термостатически контролируемую в пределах $\pm 0,5$ °C.

В экспериментах использовали гидроксид алюминия (AR), гидроксид натрия (AR), бикарбонат натрия (AR) и деионизированную воду. Водный раствор бикарбоната натрия готовили растворением бикарбоната натрия в деионизированной воде, в то время как натрий раствор алюмината путем растворения гидроксида алюминия в горячий щелочной раствор. Концентрации NaOH в приготовленном растворе алюмината натрия варьировали, в то время как молярное отношение NaOH к Al(OH)₃ (MR) было постоянным и составляло 1,5. Концентрации растворов алюмината приведены в таблице 1, в которой C - концентрация едкого в г NaOH / л, A - концентрация гидроксида алюминия в г Al(OH)₃ / л, а A_{eq} - равновесная концентрация Al(OH)₃ при температурах кристаллизации рассчитывают по методу, предложенному в ссылке (Misra and White, 1971).

Таблица 1 – Исходные технические характеристики раствора и экспериментальные условия для предэкспитационных всплесков

| Expt number | C | MR | Addition rate of NaHCO ₃ (mL/min) | A _{eq} | Precipitation temperature (°C) | Final pH |
|-------------|-------------|-----|--|-------------------------------|--------------------------------|----------|
| | (g/L, NaOH) | | | (g/L, Al (BOH) ₃) | | |
| 1 | 154.8 | 1.5 | 1 | 95.0 | 70 | 10 |
| 2 | 193.5 | 1.5 | 0.5 | 130.6 | 70 | 11 |
| 3 | 193.5 | 1.5 | 1 | 130.6 | 70 | 11 |
| 4 | 193.5 | 1.5 | 2 | 130.6 | 70 | 11 |
| 5 | 172.9 | 1.5 | 1 | 110.9 | 70 | 10.2 |
| 6 | 192.3 | 1.5 | 1 | 129.4 | 70 | 10.5 |
| 7 | 200.0 | 1.5 | 1 | 137.2 | 70 | 10.8 |
| 8 | 216.8 | 1.5 | 1 | 154.9 | 70 | 10.9 |
| 9 | 229.7 | 1.5 | 1 | 169.3 | 70 | 11.2 |
| 10 | 193.5 | 1.5 | 1 | 86.0 | 50 | 11 |
| 11 | 193.5 | 1.5 | 1 | 106.6 | 60 | 11 |
| 12 | 193.5 | 1.5 | 1 | 130.6 | 70 | 11 |
| 13 | 193.5 | 1.5 | 1 | 158.3 | 80 | 11 |
| 14 | 193.5 | 1.5 | 1 | 130.6 | 70 | 12 |
| 15 | 193.5 | 1.5 | 1 | 130.6 | 70 | 13 |

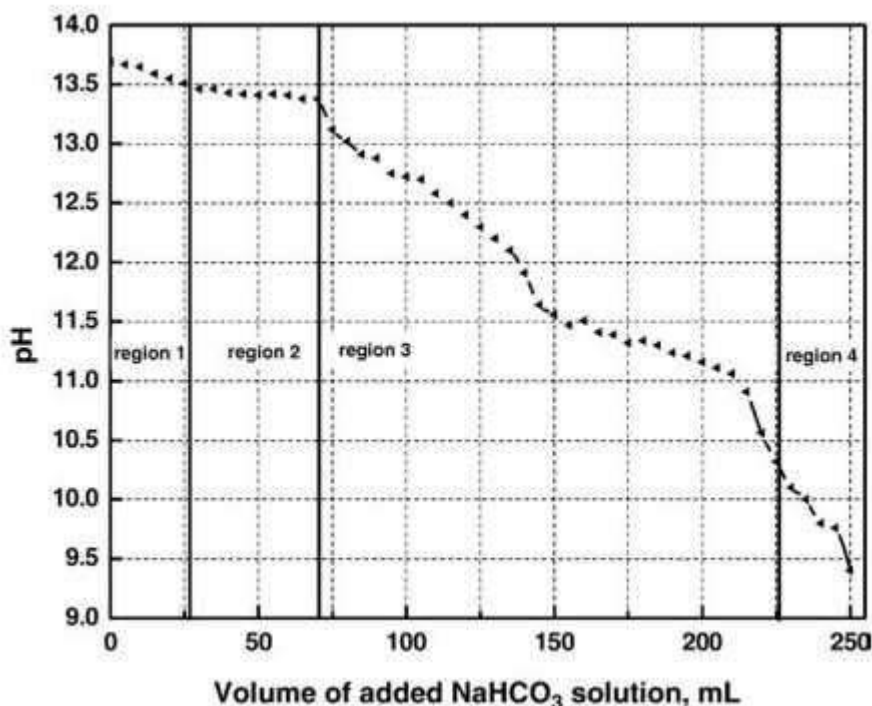


Рисунок 1 - Кривая титрования, получения при 70 °С

50 мл перенасыщенного раствора алюмината натрия с определенной концентрацией NaOH в кристаллизаторе перемешивали при 300 об / мин (достаточно, чтобы привести суспензию в полную суспензию). Когда раствор

алюмината натрия нагревали до определенной температуры в пределах $\pm 0,5$ °С, измеренный объем свежеприготовленного водного раствора бикарбоната натрия добавляли в кристаллизатор с постоянной скоростью, например 1 мл / мин до достижения установленного значения рН. После начала добавления раствора бикарбоната натрия образцы взвеси отбирали и фильтровали, а содержание $Al(OH)_3$ в фильтрате анализировали методом ICP-AES. Для получения очищенных образцов осадков осадок на фильтре повторно диспергировали в горячей деионизированной воде, фильтровали и сушили при 80 °С в течение 24 часов.

Фазу осадков идентифицировали с помощью дифракции рентгеновских лучей с использованием рентгеновского дифрактометра Siemens D5000 с $CuK\alpha$ -излучением. Морфологию осадков наблюдали с помощью изображений, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, с использованием прибора JEOL JEM 2100F, работающего при 200 кВ. Распределение частиц по размерам преципитатов измеряли с помощью анализатора размера частиц Malvern Mastersizer-Laser.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кривые титрования

Проводили титрование перенасыщенного раствора алюмината натрия водным раствором бикарбоната натрия со скоростью 1 мл / мин (пример 1 в таблице 1). Кривая титрования (рН против $VNaHCO_3$) при 70 °С показана на рис. 1. В отличие от эталона (Panias и Krestou 2007), на диаграмме есть четыре отдельных области. В области 1 ($pH > 13,46$) происходит самопроизвольная химическая реакция между добавленными ионами HCO_3^- и свободными гидроксид-ионами в перенасыщенном растворе алюмината натрия. В конце области 1 или в начале области 2 гидроксид алюминия начинает выпадать в осадок, о чем свидетельствует изменение цвета раствора от прозрачного до непрозрачного и очевидное увеличение буферной

способности раствора алюмината. В Районе 2 ($13,38 < \text{pH} < 13,46$) из-за высокой буферной способности пересыщенного раствора алюмината натрия значение pH является почти постоянным, что говорит о том, что скорость добавления HCO_3^- была в основном равна скорости гидроксида высвобождения ионов в растворе по химической реакции (2). В области 2 превращение непрозрачной фазы в белый осадок было легко обнаружено в эксперименте, что указывает на образование твердых частиц в водном растворе. В области 3 ($10,31 < \text{pH} < 13,38$) значение pH уменьшается с добавлением HCO_3^- , что означает, что скорость добавления HCO_3^- выше, чем скорость выделения гидроксид-ионов, поэтому гидроксид алюминия может непрерывно выпадать в осадок из раствора. В Регионе 4 ($\text{pH} < 10,31$) с дальнейшим добавлением HCO_3^- концентрация Na_2CO_3 в суспензии постепенно увеличивается и превышает ее равновесную концентрацию. После фильтрации суспензии Na_2CO_3 выпадает в осадок из фильтрата и фильтрат становится гелеобразным.

3.2. Кривая разложения алюмината

Кривые разложения раствора алюмината натрия при 70°C при различных начальных концентрациях NaOH (от 5 до 9 в таблице 1) представлены на рис. 2. Эти кривые показывают влияние добавленного объема водного бикарбоната натрия раствора и начальных концентраций NaOH на степень разложения алюмината натрия в растворе. В экспериментах, показанных на фиг.2, было обнаружено, что степень разложения алюмината натрия увеличивается с добавлением бикарбоната натрия, и что конечный коэффициент разложения определяется количеством бикарбоната натрия, добавленного к раствору алюмината натрия. Кроме того, когда объем добавленного водного раствора бикарбоната натрия составлял менее 60 мл, степень разложения алюмината натрия в растворе была равна нулю, а именно, гидроксид алюминия не начинал осаждаться, что

соответствует области 1 на фиг. 1. По мере увеличения объема от 60 до 80 мл алюминат в растворе начал разлагаться,

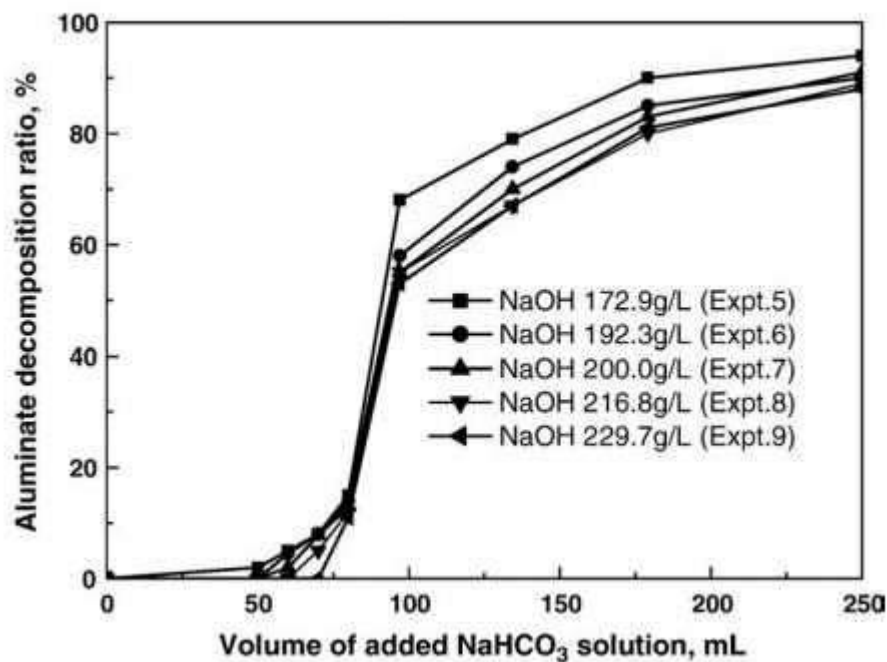


Рисунок 2 – Кривые разложения

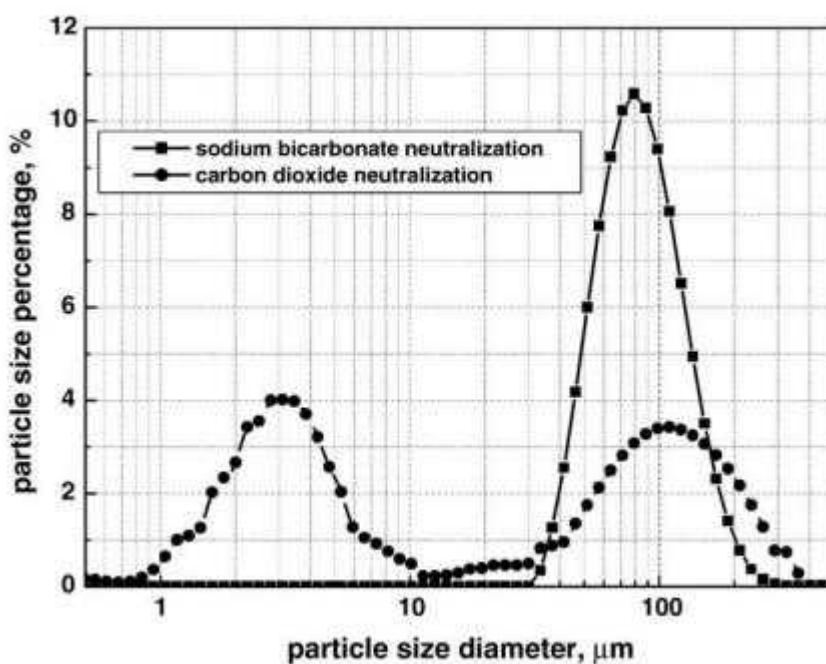


Рисунок 3 - Распределение частиц гидроксида алюминия по размерам, полученного двумя различными способами: NaOH 193,5 г/л; CO₂ 38,5% 2 мл/с.

в то время как скорость разложения была медленной и равной скорости добавления H_2SO_4 , что соответствовало области 2. Как только объем от 80 мл до 120 мл, наблюдалось резкое увеличение степени разложения. и это согласуется с резким снижением pH в районе 3. С тех пор тенденция к увеличению степени разложения была не столь очевидной, как прежде. На рис. 2 также показано, что чем ниже начальная концентрация NaOH в растворе, тем больше степень разложения алюмината натрия. Это можно объяснить тем, что чем меньше общее количество исходного $\text{Al}(\text{OH})_3$ - в системе, тем быстрее завершаются реакции (1) и (2).

3.3. Фазовая идентификация осадка гидроксида алюминия

Промытый осадок, высушенный при 80°C

С в течение 24 часов, исследовали на кристаллическую фазу с использованием технологии XRD. Фазовые составы осадков из растворов алюмината натрия при различных конечных значениях pH раствора (примеры 12, 14, 15 в таблице 1) и температуры осадков (от 10 до 13 в таблице 1) были определены как Типичный тип гиббсита гидроксида алюминия. Кроме того, одни и те же рентгенограммы наблюдались также для всех осадков, полученных в этом исследовании.

3.4. Распределение частиц по размеру осадка гидроксида алюминия

Контрастные эксперименты с использованием двух разных нейтрализующих агентов, а именно диоксида углерода и раствора карбоната натрия, проводили в одном и том же кристаллизаторе, чтобы сравнить разницу их осадков. Распределение частиц по размерам в двух осадках показано на рис. 3. Было отмечено, что гиббсит, полученный в процессе нейтрализации диоксида углерода, имеет бимодальное распределение частиц по размерам, которое было аналогично таковому для промышленного

гиббсита, осажденного процессом карбонизации. Однако гиббсит из процесса нейтрализации раствора бикарбоната натрия дал мономодельное распределение частиц по размерам. Таким образом, процесс нейтрализации раствора бикарбоната натрия будет более вероятным для получения гиббсита с квалифицированным узким распределением по размерам из раствора алюмината натрия.

Скорость добавления водного раствора NaHCO_3 в раствор алюмината натрия оказывает значительное влияние на перенасыщение, особенно местное перенасыщение вокруг капли раствора NaHCO_3 , а затем на распределение частиц по размерам в полученных кристаллах. Наблюдалось, что коллоидная суспензия была получена, когда весь раствор бикарбоната натрия был добавлен сразу, что подразумевало, что скорость добавления раствора бикарбоната натрия должна точно контролироваться для получения гиббсита с узким распределением по размерам. Было проведено три эксперимента при разных скоростях добавления водного раствора бикарбоната натрия, то есть 0,5 мл / мин, 1 мл / мин и 2 мл / мин (от 2 до 4). Распределение частиц по размерам кристаллов, осажденных при трех разных скоростях добавления, показано на рис. 4. Средний размер частиц кристаллов увеличивался с уменьшением скорости добавления водного раствора бикарбоната натрия, например, с 57 °С скорость добавления от 2 мл / мин до 81 ЦШ при 1 мл / мин и более 100 ЦШ при 0,5 мл / мин. Можно экстраполировать, что уменьшение скорости зародышеобразования при медленной скорости добавления водного раствора бикарбоната натрия было более значительным, чем уменьшение скорости роста кристаллов и агломерации в процессе осаждения. Кроме того, можно заметить, что 1 мл / мин - это умеренная скорость добавления для получения гиббсита с минимальным остатком 92-94% на ячейке 44 и средним диаметром от 80 до 100 .

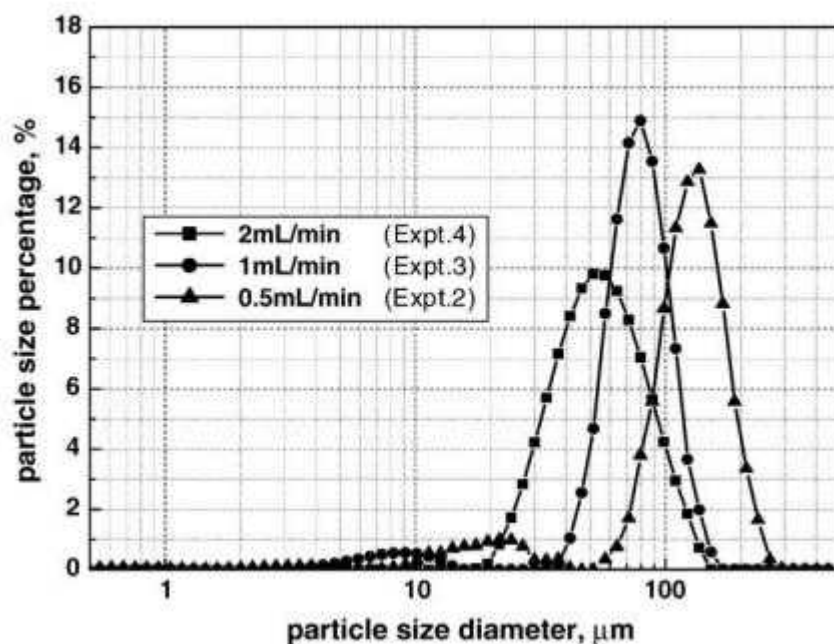


Рисунок 4 – Влияние скорости добавления бикарбоната на распределение частиц по размерам.

Концентрация NaOH или концентрация алюмината (MR была постоянной при 1,5 в исследовании) является другим важным фактором для осаждения гиббсита в процессе нейтрализации бикарбоната натрия. Распределение размеров частиц гиббсита, осажденного при различных концентрациях NaOH (от 5 до 9 и 12 в таблице 1), представлено на фиг. 5. Более низкая начальная концентрация NaOH в растворе алюмината натрия привела к осаждению более мелких частиц (рис. 5), что, вероятно, объясняется меньшими темпами роста кристаллов и агломерации, а также образованием избыточных вторичных ядер при более низкой концентрации $Al(OH)_3$.

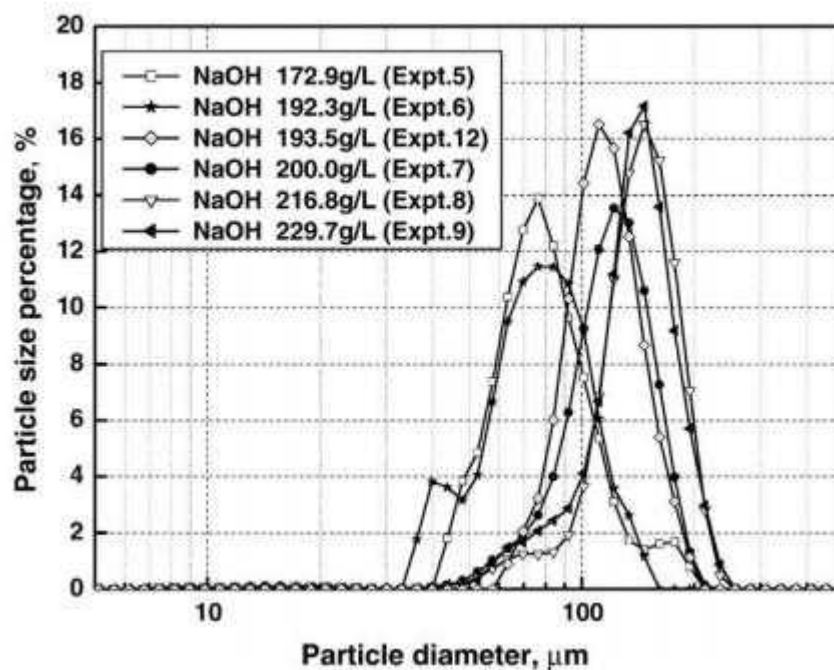


Рисунок 5 – Распределение частиц по размерам при различных начальных концентрациях NaOH

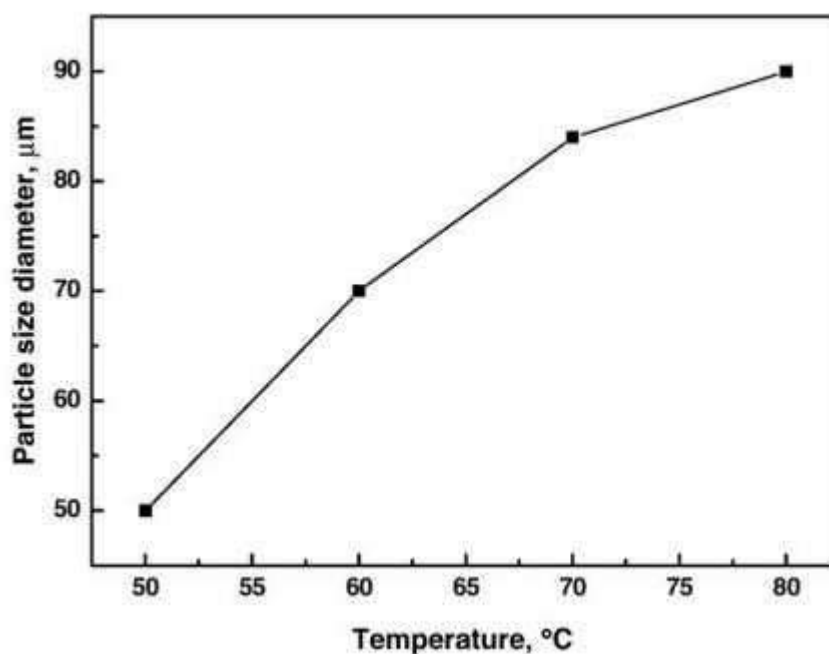


Рисунок 6 – Влияние температуры на средний размер частиц (d_{50}) выделений гиббсита

Влияние температуры на средний размер частиц ($d=50$) выделений гиббсита в процессе нейтрализации бикарбоната натрия было изучено при $MR = 1,5$ и начальной концентрации $NaOH$ 150 г / л в растворе алюмината натрия. При температуре осадков от 50 до 80 °С (от 10 до 13 в Таблице 1) изменение средних размеров частиц (d_{50}) в зависимости от температуры осадков показано на рис. 6. Было обнаружено, что d_{50} быстро увеличивался при температуре осаждения в диапазоне от 50 до 70 °С, а затем медленно повышался выше 70 °С. Известно, что увеличению частиц способствует рост и агломерация кристаллов, и скорость роста кристаллов гиббсита очень низкая, обычно $<5 \times 10^{-10}$ м / с, так что агломерация кристаллов является доминирующим механизмом, контролирующим размер и морфологию продукт гиббсита (Илиевский и Ливк, 2006). Затем повышение скорости агломерации используется в качестве важного метода противодействия образованию мелких частиц и максимизации производства приемлемого песчаного гидроксида алюминия. И температура осаждения, которая улучшает агломерацию гиббсита в растворе алюмината натрия, также увеличивает размер продукта гиббсита. Таким образом, размер частиц ($d=50$) гидроксида алюминия, осажденного из раствора алюмината натрия в процессе нейтрализации бикарбоната натрия, очевидно, увеличивается с температурой в условиях эксперимента.

Продукты гиббсита, осажденные из раствора алюмината натрия в процессе нейтрализации бикарбоната натрия при различных начальных концентрациях раствора алюмината натрия и скоростях добавления раствора бикарбоната натрия, исследованных в ходе исследований, в основном давали мономодальное распределение частиц по размерам, как показано на рис. 3, 4 и 5, которые явно отличались от бимодального распределения частиц по размерам гиббсита, полученного в процессе карбонизации (Wang et al., 2005). Это значительно говорит о том, что процесс осаждения песчаного гидроксида алюминия из пересыщенного раствора алюмината натрия,

нейтрализованного водным раствором бикарбоната натрия, был точно контролируемым.

3.5. Морфология осадка оксида алюминия

Из сканирующих электронных микроскопических изображений типичных выделений гиббсита в этом исследовании (рис. 7) предполагается, что осадок состоял из регулярных и глобулярных частиц одинакового размера, и в осадках было довольно мало мелких частиц, что соответствовало узкому распределению осадка по размерам. Кроме того, частицы агломерировались кристаллами в форме шестиугольной призмы, что подразумевало, что морфология продукта была аналогична морфологии осадка в процессе карбонизации (Watling, 2000).

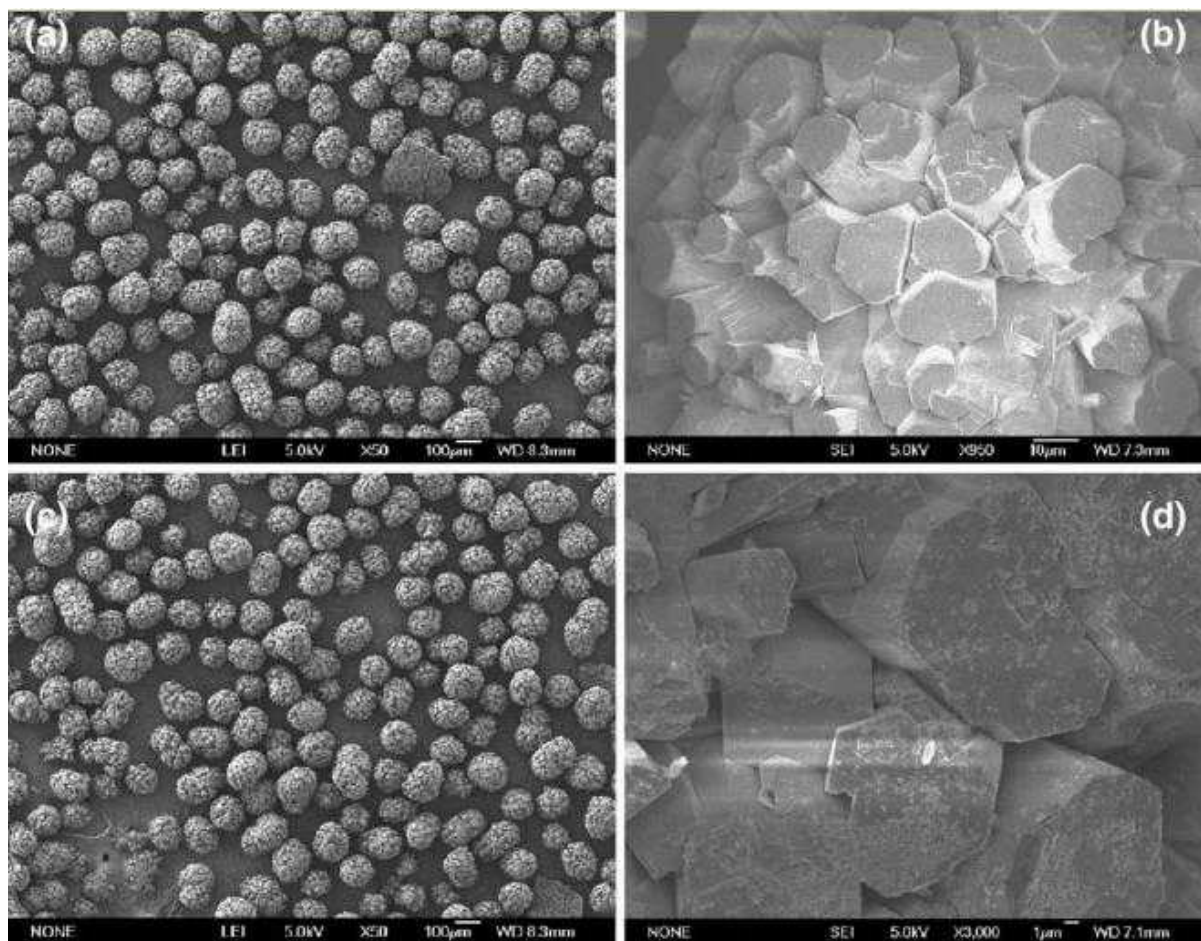


Рисунок 7 – Сканирующий электронный микроскоп Свключением 6 (a,b) и исключением 7 (c,d).

Известно, что гиббсит, выращенный из раствора алюмината натрия, демонстрирует очень большую дисперсию в морфологии роста и размере кристаллов (Sweegers et al., 2001). В промышленных условиях гиббсит часто вырастает в агломераты либо гексагональных таблеток, либо кристаллов в форме гексагональных призм (Fleming et al., 2000). Агломераты гексагональных таблеток обычно выращивались из отобранных растворов алюмината натрия, но агломераты с хорошо сформированными гексагональными призматическими гранями часто происходили из карбонизации растворов алюмината натрия (Watling, 2000).

При осаждении гиббсита из раствора алюмината натрия в процессе нейтрализации бикарбоната натрия гексагональные призматические кристаллы гиббсита, как и в процессе карбонизации, формировались в результате преимущественного роста базальных граней, а затем эти призмы актиноморфно агломерировались.

4. ВЫВОДЫ

Был исследован процесс осаждения гидроксида алюминия из раствора алюмината натрия, нейтрализованного раствором бикарбоната натрия, который имеет ряд преимуществ по сравнению с процессом карбонизации в агломерационном процессе производства глинозема. В отличие от бимодального распределения частиц по размерам осадка в результате процесса карбонизации, осадок в предлагаемом процессе имеет мономодальное распределение частиц по размерам. Осадок с мономодальным распределением частиц по размерам и минимальным остатком 92-94% в ячейке 44 мкм может быть получен при различных начальных концентрациях раствора алюмината натрия и умеренных скоростях добавления раствора бикарбоната натрия. Кроме того, часть раствора карбоната натрия, полученного в процессе осаждения, может

реагировать с диоксидом углерода для регенерации бикарбоната натрия, тогда как другой раствор карбоната натрия можно рециркулировать для извлечения глинозема из бокситных руд с помощью процесса спекания, поэтому процесс осаждения является осуществимо для индустриализации.

Гидроксид алюминия, полученный этим способом, является типичным гиббситом. Морфология гиббсита регулярная и довольно глобулярная. А частицы - это актиноморфные агломераты кристаллов гексагональной формы в форме призмы, аналогичные тем, которые образуются в процессе карбонизации.