

磷的化合物对铝酸钠溶液分解过程的影响*

姚静武, 韩颜卿

(中国长城铝业公司质检部, 郑州, 450041)

摘要:研究了磷酸对铝酸钠溶液种分分解的影响。结果表明, 磷酸不仅能加速和加深铝酸钠溶液的分解; 而且有助于得到高活性、粒度相当的氢氧化铝晶种。该法生产上易于实施, 磷酸便宜易得。

关键词:铝酸钠溶液; 种分分解; 磷酸; 添加量; 晶种活性

中图分类号: TF821.03.22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2000)01-0035-38

The Affection of Phosphoric Compound on Hydrolization Process of Sodium Aluminate Solution

YAO Jing - wu, HAN Yan - qing

(China Great Wall Aluminium Corporation, Zhengzhou, 450041)

ABSTRACT This paper studies the affection of phosphoric compound on hydrolization process of sodium aluminate solution with seed crystal. The result show that phosphoric acid can not only improve hydrolization of sodium aluminate solution, but also be helpful to obtain aluminium hydroxide crystal seed with high-activity and appropriate size. The technique is easy to actualize in production and phosphoric acid easy to buy by low cost.

KEY WORDS sodium aluminate solution, hydrolization with seed crystal, phosphoric acid, adding rate, activity of crystal seed

铝酸钠溶液的稳定性在很大程度上取决于液-固相界面积的大小。拜耳法最复杂的工序是铝酸钠溶液的分解, 它的作业时间约占整个拜耳法循环的 60%, 为加速铝酸钠溶液的分解和从溶液中分解析出 50%~55% 的 Al_2O_3 , 需加入晶种比达 1.5~2.5 的大量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种, 减少晶种比会降低溶液的分解率; 延长分解时间则会使分解槽单位有效容积的产能下降。同时, 高晶种量对分解槽的结构提出了新的要求, 并增加过滤机和沉降槽的负荷。此外, 还会增加晶种搅拌分解和浆液输送的能量消耗等等。因此, 深入研究新的方法从促进强化和种分分解, 提高分解率和晶种活性及在减少种子添加量的同时缩短分解时间, 是非常必要的。

人们曾对不添加大量的氢氧化铝晶种而添加某些铝盐 ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{AlF}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 和草酸等作添加剂的铝酸钠溶液的分解进行过大量研究^[1], 但由于在分解过程中生成极细的氢氧化铝结晶, 目前对于这种高度分散的氢氧化铝还缺乏有效的分离设备。因此, 这些添加物未能在氧化铝生产中得到应用。

据资料报道^[2], P_2O_5 对铝酸钠溶液分解有显著影响, 采用添加少量的各种磷化合物的新分解方法能明显地强化分解过程。而且, 磷对铝土矿的溶出、溶液的脱硅、矿浆沉降以及母液蒸发等完全无不良影响。

在含磷化合物中, 磷酸是比较便宜而且容易得到的试剂, 用于实践是可行的, 因此本文在实验室条件下, 重点研究了磷酸对种分

分解过程的影响。

1 试验条件及设备

1.1 试验条件

种分分解原液均取自种分槽上精液分料箱溜槽。晶种采用生产碳分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。分解初温 65°C ，终温 45°C ，降温速率模拟生产，自然降温。分解时间 60h。试验用磷酸比重为 $1.72\text{g}/\text{cm}^3$ (85%)，等级“纯”。磷酸的添加量是按种分原液中 Al_2O_3 的百分比来添加。

1.2 试验设备

采用容积为 2L 的小型分解槽，电加热水保温，用水银接点温度计控制温度，每个分解槽上装有冷凝器，以减少溶液浓缩，搅拌速度为 160r/min。

2 试验部分

2.1 磷酸添加量对种分分解过程的影响

2.1.1 试验方法

表 1 不添加晶种、只添加不同量磷酸对分解影响的对比试验结果

试验 编号	磷 酸 添加量	晶 种	不同分解时间下的溶液分解率 η_A (%)								备 注
			3h	6h	12h	24h	36h	48h	52h	60h	
A	1%	0	0	0	1.10	2.49	5.01	10.44	13.55	18.16	分解原液成分(g/L): Na_2O_T 164.0 Al_2O_3 162.17 Na_2O_k 155.00 α_k 1.57
B	5%	0	0	0	3.12	10.37	18.75	25.74	27.73	30.55	
C	10%	0	0	0	9.17	23.35	32.43	38.71	40.28	43.00	
D	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

表 2 相同晶种比下、添加不同量的磷酸对分解影响的对比试验结果

试验 编号	磷 酸 添加量	晶种 比	不同分解时间下的溶液分解率 η_A (%)						备 注
			3h	8h	24h	36h	48h	60h	
IA	3%	2.0	33.78	45.08	54.03	56.99	58.99	61.52	分解原液成分(g/L): Na_2O_T 129.20 Al_2O_3 115.13 Na_2O_k 106.0 α_k 1.52
IB	5%	2.0	36.19	46.55	54.81	58.22	60.42	62.36	
IC	7%	2.0	37.16	47.05	56.09	59.94	62.44	64.38	
ID	0	2.0	33.50	43.39	51.82	54.50	56.94	58.38	
IIA	1%	0.5	11.27	24.02	39.16	44.45	48.15	50.13	分解原液成分(g/L): Na_2O_T 144.05 Al_2O_3 133.38 Na_2O_k 127.0 α_k 1.566
IIB	5%	0.5	13.10	28.56	43.75	48.82	50.03	52.53	
IIC	10%	0.5	17.49	33.05	48.11	52.23	54.74	55.56	
IID	0	0.5	10.57	22.09	36.62	42.06	43.91	48.13	

由表 2 结果可知：在一定晶种比下，添加磷酸，对种分分解具有明显的强化作用。随着磷酸添加量的增加，分解速度加快，分解率明显提高。

(1)在保证其它条件相同情况下，不添加晶种，只添加不同量的磷酸与不添加磷酸来进行种分分解对比试验。

(2)相同晶种下，添加不同量的磷酸与不添加磷酸，保证其它条件相同，进行种分分解对比试验。

2.1.2 试验结果及分析

由表 1 结果可知：在不添加晶种只添加磷酸的条件下，分解也可以进行。但在分解前期存在有诱导期，随着溶液中磷酸添加量的增加，诱导期缩短，而分解速度加快，分解率提高。当磷酸添加量为 1% 时，诱导期近 12h，前 12h 分解率仅为 1.1%。当磷酸添加量增加到 10% 时，诱导期明显缩短，前 12h 分解率达到 9.17%。当磷酸添加量由 1% 增加到 10% 时，60h 分解率则由 18.16% 提高到 43.00%。而未添加磷酸的对比溶液则仍是稳定的。

表 3 结果表明：添加磷酸分解铝酸钠溶液制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度比不添加磷酸分解制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度粗。且随着磷酸添加量的增加，粒度有逐渐变粗的趋势。当添加

表 3 加磷酸分解 60h Al(OH)₃ 产品的粒级分布

加磷 晶种 酸量 比	Al(OH) ₃ 产品粒级组成(%)						
	+100 目	-100 目	-160 目	-200 目	-275 目	-325 目	-325 目
0	2.0	0.4	32.9	41.4	18.2	2.8	4.3
3%	2.0	0.4	54.5	30.7	10.3	2.1	1.8
5%	2.0	0.6	59.0	29.3	8.2	1.5	1.6
7%	2.0	0.8	75.7	13.2	7.0	1.3	2.0

表 4 加磷酸分解溶液中 P₂O₅ 含量变化及分解 12h 得到 Al(OH)₃ 产品中的含磷量

磷 酸 晶种 添加量 比	不同分解时间溶液含磷量(g/l)					产品含磷 量(%)
	3h	24h	36h	60h	60h	
0	2.0	0.055	0.054	0.055	0.053	0.0008
3%	2.0	2.60	2.60	2.60	2.60	0.0072
5%	2.0	4.40	4.40	4.40	4.40	0.010
7%	2.0	6.00	5.90	6.00	5.80	0.019

7%的磷酸时,表现特别明显。-100 目 +160 目占 75.7%,而不添加磷酸的 -100 目

+160 目只占 32.9%。且添加磷酸后氢氧化铝的过滤性能较好。

由表 4 结果可知:从分解开始到终了,溶液中 P₂O₅ 含量基本保持不变。从而说明溶液中的磷基本不会随 Al(OH)₃ 而析出。但 60h 分解产品 Al(OH)₃ 中含 P₂O₅ 而有所增加,这可能是由于产品未能充分洗涤所致。由于分解前后溶液中磷含量基本不变化,说明磷实际上不进入 Al(OH)₃,增加磷酸的配入量并不提高产品 Al(OH)₃ 中的含磷量。

2.2 添加磷酸制取的 Al(OH)₃ 作晶种对种分分解过程的影响

2.2.1 试验方法

(1)添加不同量的磷酸制取的 Al(OH)₃ 作晶种(即活性晶种)与生产碳分 Al(OH)₃ 作晶种在其它条件相同下,进行种分分解对比试验,结果见表 5。

表 5 加活性晶种对分解的影响

试验 活性晶种 编号 类别	晶种 比	不同分解时间下的溶液分解率 η_A (%)							60h 时 $\Delta\eta_A$	备 注
		3h	8h	24h	36h	48h	60h	60h		
I A 碳分 Al(OH) ₃	0.3	2.61	14.14	24.67	29.75	30.74	33.96	33.96		分解原液成分(g/L): Na ₂ O _T 170.10 Al ₂ O ₃ 164.47 Na ₂ O _K 154.9 α_k 1.55
I B 1% H ₃ PO ₄ 制	0.3	1.23	16.21	27.11	31.33	34.48	36.12	2.16		
I C 5% H ₃ PO ₄ 制	0.3	10.89	23.04	34.08	37.55	38.73	40.47	63.51		
I D 10% H ₃ PO ₄ 制	0.3	7.16	20.64	32.30	35.74	37.14	38.85	4.89		
II A 碳分 Al(OH) ₃ 1.5 碳	1.5	15.68	28.96	40.00	43.88	46.39	47.47	47.47		分解原液成分(g/L): Na ₂ O _T 150.80 Al ₂ O ₃ 142.93 Na ₂ O _K 139.3 α_k 1.60
II B 7% H ₃ PO ₄ 制	0.1 活性 + 1.4 碳	19.59	32.09	42.44	46.21	49.19	51.40	3.93		
II C 7% H ₃ PO ₄ 制	0.2 活性 + 1.3 碳	19.59	31.88	41.57	45.64	47.94	49.68	2.21		
II D 7% H ₃ PO ₄ 制	0.3 活性 + 1.2 碳	19.59	33.01	44.46	46.58	48.34	50.63	3.16		

(2)保证晶种比和其它条件相同情况下,分别以生产碳分 Al(OH)₃ 和少量磷酸(7%)制取的 Al(OH)₃ 混合物作晶种与生产碳分 Al(OH)₃。作晶种进行种分分解对比试验,其分解产品筛析结果见表 6。

表 6 不同晶种分解产品粒度组成对比(%)

晶种比及 晶种类别	+100 目 -100 目 -160 目 -200 目 -275 目 -325 目						
	+100 目	+160 目	+200 目	+275 目	+325 目	+325 目	+325 目
1.5 碳	2.0	57.6	27.9	6.6	1.1	4.8	4.8
0.1 活性+1.4 碳	1.8	68.9	19.3	5.4	1.9	2.6	2.6
0.2 活性+1.3 碳	1.8	59.7	24.0	6.8	2.1	5.6	5.6
0.3 活性+1.2 碳	1.3	50.3	31.0	7.6	1.7	8.1	8.1

2.2.2 试验结果及分析

由表 5 结果可知:加磷酸制取的 Al(OH)₃ 比生产碳分 Al(OH)₃ 具有较高的活性。由对比试验 I 中添加 1%、5% 和 10% 磷酸制得晶种与生产碳分 Al(OH)₃ 晶种的分解指标可见,在相同低晶种比 0.3 的条件下,60h 加磷酸制得的晶种比加生产碳分晶种的铝酸钠溶液的分解率提高 2.16%~6.51%。加 5% 磷酸制得的晶种分解率达 40.47%。而加生产碳分晶种的溶液分解率仅达 33.96%。对比试验 II 结果可见,在保持晶种比 1.5 情况下,添加由生产碳分 Al(OH)₃ 和

少量 7% 磷酸制取的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (7% 磷酸制取的晶种添加量按 0.1、0.2、0.3 的晶种比加入) 混合物作晶种的铝酸钠溶液 60h 的分解率比只加生产碳分晶种的提高 2.21% ~ 3.93%。对于添加由同一含量磷酸制取的活性晶种, 在活性晶种比 0.1~0.3 添加范围内, 对溶液最终分解的影响基本相同。60h 均比生产碳分晶种对溶液的分解率提高 2.21% 以上。综观试验 I、II 可见: 在低晶种比下, 添加磷酸制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种对种分分解过程的强化作用和分解率的提高明显。同时添加磷酸制取的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种活性大小与磷酸的添加量有关。在晶种比 0.3 条件下, 加由 1% 磷酸制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作晶种的溶液 60h 分解率比加生产碳分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作晶种的提高 2.16%, 而加 10% 磷酸制得的晶种则提高 4.89%, 以加 5% 磷酸制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种提高 6.50%, 活性表现最为明显。

由表 6 结果可知: 添加 7% 磷酸制得的活性晶种后, 不仅加快了分解速度, 提高了分解率, 而且 60h 分解所析出的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度分布较均匀。过滤性能较好, 200 目筛上均占 82.6% 以上, 275 目筛上占 % 90% 以上。在活性晶种比 0.1~0.3 的添加范围内, 随活性晶种增加, 产品粒度稍变细。

关于添加磷酸制取的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 活性, 本文只从其对强化种分过程、分解率的提高、分解产品粒度组成等的影响进行了研究。氢氧化铝晶种的活性大小取决于它的比表面积及晶粒上(晶顶及晶棱, 缺陷点, 位错)活性点的数量。据资料[2]报道: 添加磷酸分解时生成的氢氧化铝的晶种活性不取决于它的粒子大小, 而可能是取决于它的比表面积(比表面积并不是始终随着粒子的粒度变粗而减小)和活性点的数量。添加磷酸制得的活性晶种在生产上可进行循环使用。

3 结论

(1) 磷酸对铝酸钠溶液分解有显著影响。采用添加少量磷酸的新分解方法能强化分解过程。在本文磷酸添加量为溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含量的 1% ~ 10% 范围内, 随着磷酸添加量的增加, 分解速度加快, 分解率明显提高。产品粒度有变粗趋势。从分解开始到終了, 溶液中磷酸的含量基本保持不变。在晶种比 0.5 条件下, 磷酸添加量由 1% 提高到 10% 时, 60h 溶液分解率比不添加磷酸时提高 2% ~ 7.43%。在晶种比 2.0 条件下, 磷酸添加量由 3% 提高到 7% 时, 分解率则提高 3.14% ~ 6%。

(2) 在有磷酸添加的溶液的分解过程中, 析出的是高活性氢氧化铝, 它具有良好的晶种性能, 能强化种分分解。在相同条件下, 按 0.3 晶种比添加由 5% 磷酸制得的活性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作晶种, 60h 的溶液分解率比由碳分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作晶种的分解率提高 6.51%。在一定晶种(生产晶种)下, 再添加小晶种比(0.1~0.3)的活性晶种来分解溶液即可得到高技术指标。添加磷酸制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种活性大小与磷酸的添加量有关。

(3) 利用添加磷酸的溶液分解制得的高活性晶种, 粒度相当粗, 便于和母液分离, 生产上易于实施。在含磷化合物中, 磷酸作为比较便宜而且容易得到的原料, 用于实践是可行的。在生产条件下, 最便于在它的基础上制备活性晶种, 然后用活性晶种来分解生产主流程的铝酸钠溶液。

参考文献

- [1] 杨重愚主编. 氧化铝生产工艺学[M]. 长沙: 中南矿业学院
- [2] 贵州铝厂科技编辑部邱德明等译校. 铝酸钠溶液分解[M]. 1989