

正交试验法优化柠檬酸法氧化铝生产工艺

陈咏梅^{a*} 朱军利^b 余章龙^a 万平玉^a

(^a北京化工大学理学院 北京 100029; ^b西北化工研究院 西安 710600)

摘要 采用正交试验设计法,以丝钠铝石的收率为指标,考察了碳酸氢钠用量、pH值、反应温度和反应时间等因素对柠檬酸法氧化铝生产工艺的影响。在优选工艺条件下:NaHCO₃与Al摩尔比为5,pH=11,反应温度为80℃,反应时间为3h,柠檬酸铝至丝钠铝石的转化率从原有的65%提高至76%。

关键词 正交试验法,柠檬酸铝,丝钠铝石,氧化铝

中图分类号:O611

文献标识码:A

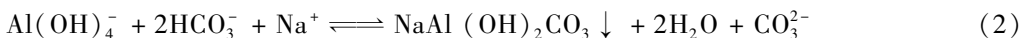
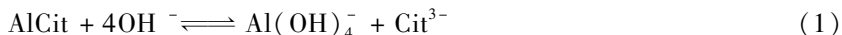
文章编号:1000-0518(2012)01-0084-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00057

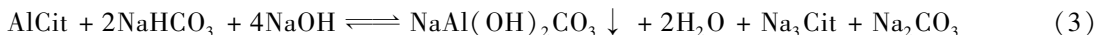
氧化铝是生产金属铝的重要原料,目前世界范围内的氧化铝生产仍以拜耳法为代表的碱法生产工艺为主。碱法氧化铝生产工艺要求原料铝土矿中硅含量不能过高(铝/硅摩尔比应大于7),而我国优质铝土矿资源已经出现短缺,已呈现原料价格受制于人的现象^[1]。如何充分利用我国蕴藏丰富的中、低品位的铝土矿或非铝土矿如粘土矿及高岭土作为原料生产氧化铝,是保障我国氧化铝工业可持续发展的有效手段之一。

从原理上看,含铝矿石中的氧化铝既可以碱溶出也可以酸溶出,而以酸溶出时不受矿石中硅含量的影响^[2-4]。中国铝业公司提出用柠檬酸溶液作为浸取剂处理中低品位铝土矿或含铝非铝土矿,如粘土矿、高岭土,取得了满意的浸取率^[5-6]。然而存在的问题是在将柠檬酸铝转化氧化铝时采用焙烧的方法,大量的柠檬酸被白白烧掉,在经济上是不合理的。本课题组提出柠檬酸铝-丝钠铝石-氧化铝生产工艺,在柠檬酸铝溶液中制备丝钠铝石沉淀从而实现柠檬酸根与铝离子的分离,使柠檬酸溶液的循环利用成为可能;而得到的丝钠铝石经过进一步处理即可得到氧化铝^[7-8]。

由于共存柠檬酸根的影响,在柠檬酸铝溶液中加入碱调节pH值至碱性也不可能得到氢氧化铝沉淀,而低溶解度的丝钠铝石作为中间产物则可实现柠檬酸根与铝的分离^[9-12],反应方程式如(1)~(3)所示:



总反应方程式为:



在柠檬酸铝溶液中形成丝钠铝石沉淀的反应过程包括2个步骤:1)柠檬酸铝在碱性介质中解离为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$;2)加入碳酸氢根离子形成丝钠铝石($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$)沉淀。因而,碳酸氢根的加入量、反应液的pH值、反应温度以及反应时间等因素皆影响柠檬酸铝生成丝钠铝石的转化率。由于该转化率是整个工艺生产效率的关键,加之转化率的影响因素之间存在着相互干扰的问题,因此有必要对柠檬酸铝生成丝钠铝石的转化条件进行优化以获得最佳的效益。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

恒温水浴锅(上海树立仪器仪表有限公司);RJ-TDL-5A 型低速台式大容量离心机(无锡市瑞江分析仪器有限公司);JJ-1 型定时电动搅拌机(江苏金坛市金城国胜实验仪器厂);PHS-2C 型酸度计(上海理达仪器厂)。

三氯化铝、柠檬酸、碳酸氢钠、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠和氧化锌均为分析纯试剂;1 mol/L 柠檬酸铝溶液:以分析纯柠檬酸和三氯化铝试剂配制成 $c(\text{Al}) = 1 \text{ mol/L}$ 、 $n(\text{Al}):n(\text{Cit}) = 1:1$ 的柠檬酸铝溶液。

1.2 实验步骤

称取计算量的 NaHCO_3 固体于三口烧瓶中,加入使其成为饱和溶液的水量,60 ℃ 水浴加热,使其充分溶解。在 50 mL 1 mol/L 柠檬酸铝(AlCit)溶液中,分次少量加入 NaOH 固体调节溶液 pH 值后移入滴液漏斗中。在恒温水浴中,将一定 pH 值的 AlCit 溶液缓缓滴加到 NaHCO_3 溶液中,搅拌一定时间,烧瓶底部有白色固体生成,静置过夜。离心分离,用蒸馏水多次洗涤固体,将分离后的白色沉淀移至培养皿,80 ℃ 干燥箱干燥,称重。采用 $\text{EDTA}/\text{Zn}^{2+}$ 络合返滴定法分析产品中铝含量,计算转化率。

1.3 单因素实验

通过单独考察实验中物料加入顺序、 NaHCO_3 用量、 AlCit 溶液的 pH 值、反应温度和反应时间,确定各因素对反应转化率的影响趋势及较优化的反应条件范围。

1.4 正交试验设计

在单因素较优化反应条件范围,设计了四因素三水平正交试验,讨论了各因素之间的交互关系,确定了优化的反应条件。

2 结果与讨论

2.1 单因素实验结果及讨论

2.1.1 物料加入顺序 研究发现,将 AlCit 溶液滴加到 NaHCO_3 溶液中,可以得到结晶良好,易于过滤的固体沉淀;而反过来,将 NaHCO_3 溶液滴加到 AlCit 溶液中得到的是胶状、难于过滤的固体。分析其原因如下:由于碳酸氢钠是过量的,当柠檬酸铝溶液滴加到碳酸氢钠溶液后,很快形成丝钠铝石的晶核,而后续柠檬酸铝溶液的加入使得晶核继续生长,最终得到数目较少但粒径较大的丝钠铝石沉淀;而将 NaHCO_3 溶液滴加到 AlCit 溶液中,只有当碳酸氢钠浓度达到一定值时才会成核,此时成核数目多,造成最终所有颗粒粒径均较小,难以过滤。因此,在以后的研究中,均采用将柠檬酸铝溶液滴加到碳酸氢钠溶液中的加料顺序。

2.1.2 碳酸氢钠用量 在物料比 $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{AlCit})$ 为 1、2、3、4、5、6 和 10,柠檬酸铝溶液的 $\text{pH} = 8$,反应温度为 80 ℃,反应时间为 7 h,分别考察转化率,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着 NaHCO_3 与 AlCit 摩尔比的增加,柠檬酸铝溶液中更多的铝能够以丝钠铝石的形式沉淀出来。这一现象符合化学平衡移动规律,然而滤液中过量的碳酸氢钠有可能在循环利用柠檬酸根时所需的酸化工序中白白损耗掉,因此并非碳酸氢钠的用量越大越好。

2.1.3 柠檬酸铝溶液的 pH 值 预先调节柠檬酸铝溶液的 pH 值为 7 ~ 13,物料比 $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{AlCit}) = 3$,反应温度为 80 ℃,反应时间为 7 h,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着柠檬酸铝溶液 pH 值的增加,柠檬酸铝溶液中更多的铝能够以丝钠铝石的形式沉淀出来,在 $\text{pH} = 13$ 条件下,转化率达到 90% 左右。柠檬酸铝溶液的碱性越高,越有利于 AlCit 向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的转化(式(1)),从而促进总平衡方程式向右移动,获得更多的丝钠铝石。然而,若将酸性的柠檬酸铝溶液调节至 $\text{pH} > 11$,需要消耗大量的氢氧化钠,还需综合考虑成本因素来确定柠檬酸铝溶液的 pH 值。

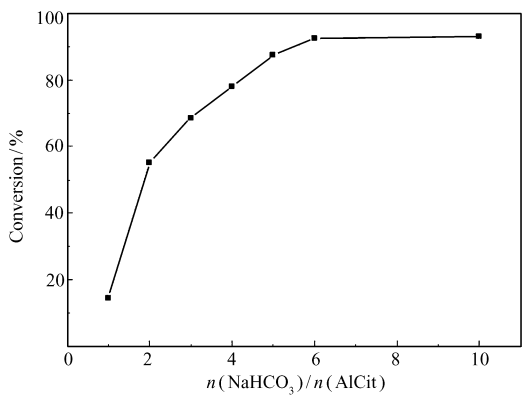


图 1 碳酸氢钠用量对柠檬酸铝转化率的影响
Fig.1 Influence of the dosage of sodium bicarbonate on the conversion of AlCit

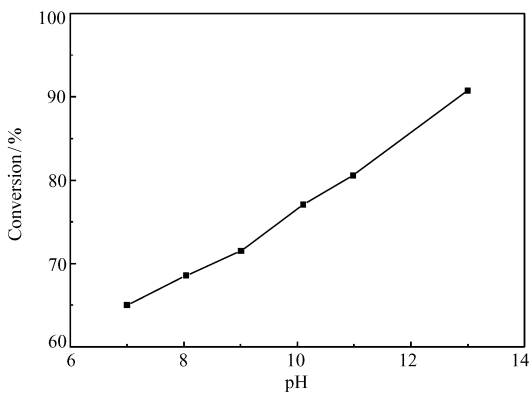


图 2 柠檬酸铝初始溶液 pH 值对柠檬酸铝转化率的影响
Fig.2 Influence of the initial pH of AlCit solution on the conversion of AlCit

2.1.4 反应温度 控制反应温度分别为 50、60、70、80、90 和 95 ℃, $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{AlCit}) = 3$, 柠檬酸铝溶液的 pH = 8, 反应时间为 7 h, 考察了柠檬酸铝的转化率, 结果如图 3 所示。丝钠铝石的析出反应(式(2))是放热反应, 即反应温度的升高不利于丝钠铝石的析出, 但在 70 ~ 100 ℃ 之间反应自由能 ΔG_r 增加幅度比较小^[9-10]; 再者, 由于 AlCit 在碱性介质中解离为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的反应为吸热过程, 因此适当提高温度有利于平衡向丝钠铝石的方向移动。另外有报道^[9-10], 丝钠铝石的析出与反应动力学有关, 因而随着温度的升高柠檬酸铝转化率提高。但是, 当反应温度超过 80 ℃ 以后, 转化率几乎不再增加, 根据实验室对碳酸氢钠溶液的水热稳定性测试数据分析, 这是由于碳酸氢钠在高温下有部分分解造成的。

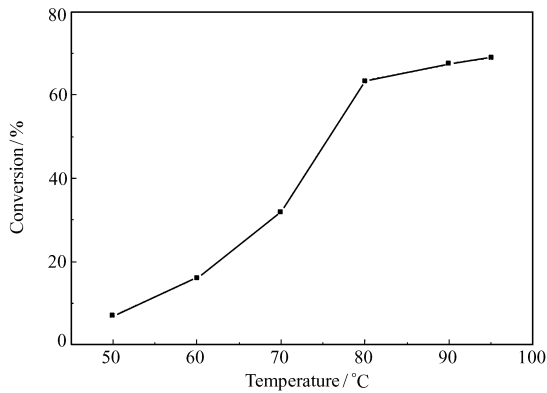


图 3 反应温度对柠檬酸铝转化率的影响
Fig.3 Influence of the reaction temperature on the conversion of AlCit

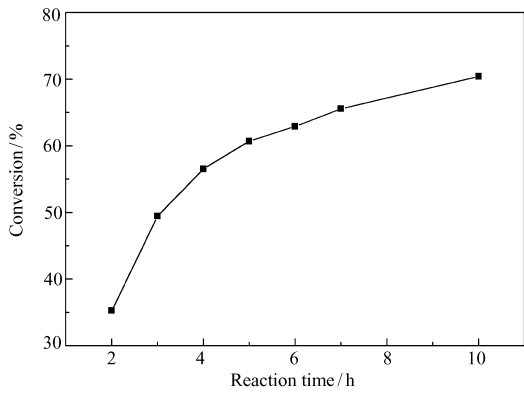


图 4 反应时间对柠檬酸铝转化率的影响
Fig.4 Influence of the reaction time on the conversion of AlCit

2.1.5 反应时间 控制反应时间分别为 2、3、4、5、6、7 和 10 h, $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{AlCit}) = 3$, 柠檬酸铝溶液的 pH = 8, 反应温度为 80 ℃, 考察柠檬酸铝转化率, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 随着反应时间的延长转化率持续提高, 这是由于柠檬酸铝转化为丝钠铝石的反应由多个平衡控制, 因而达到平衡所需的时间较长。

2.2 正交试验及其结果分析

实验采用 $L_9(3^4)$ 正交表, 结合单因素实验结果, 选取碳酸氢钠用量、pH 值、反应温度和反应时间等四因素在三个水平上对柠檬酸铝转化率的影响。因素与水平、实验结果与极差分析以及方差分析分别如表 1 ~ 表 3 所示。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiments

Levels	Factors			
	(A) $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{Al})$	(B) pH value	(C) Temperature/℃	(D) Time/h
1	2	8	60	1
2	3	10	70	3
3	5	11	80	4

表 2 正交试验结果与极差分析

Table 2 Results of the orthogonal experiments and range analysis

No.	A	B	C	D	Conversion/%
1	1	1	1	1	15.20
2	1	2	2	2	43.36
3	1	3	3	3	64.93
4	2	1	2	3	37.36
5	2	2	3	1	53.28
6	2	3	1	2	59.78
7	3	1	3	2	59.37
8	3	2	1	3	55.70
9	3	3	2	1	63.19
K_1	123.49	111.93	130.68	131.67	
K_2	150.42	152.34	143.91	162.51	
K_3	178.26	187.90	177.58	157.99	
k_1	41.16	37.31	43.56	43.89	
k_2	50.14	50.78	47.97	54.17	
k_3	59.42	62.63	59.19	52.66	
R	18.26	25.32	15.63	10.28	

表 3 方差分析表

Table 3 Analysis of the variances

Source	Sum of squares	Degrees of freedom	Mean squares	F value
A	500.00	2	250.00	2.70
B	963.21	2	481.61	5.21
C	389.81	2	194.91	2.11
D(Error)	184.92	2	92.46	1.00

Remarks: $F_{0.25}(2,2) = 3.00$, $F_{0.10}(2,2) = 9.00$.

从极差分析可以看出,pH 值是主要因素,NaHCO₃用量和反应温度是较主要因素,反应时间是次要因素。由方差结果可以看出,影响因素的主次顺序和极差分析结果一致。以因素为横坐标、转化率为纵坐标,作指标-因素趋势图(图 5)。从图 5 可以看出,转化率随着因素 A(NaHCO₃用量)、B(pH 值)、C(反应温度)的增加而增大,而对于因素 D(反应时间)来说,取 3 h 反应时间时转化率比较高。因此,在考察的水平范围内优选工艺条件是:NaHCO₃与 AlCit 摩尔比(A)为 5, pH 值(B)为 11,反应温度(C)为 80 ℃,反应时间(D)为 3 h。由于优选的工艺未包括在单因素实验和正交设计表的 9 次实验中,故对其进行了验证实验。

2.3 验证实验及所得丝钠铝石产品形貌表征

选择优选后的反应条件: $n(\text{NaHCO}_3)/n(\text{AlCit}) = 5$,柠檬酸铝溶液的 pH 值预先调节至 11,反应温度为 80 ℃,反应时间为 3 h,柠檬酸铝的转化率达到 76.22%,远高于正交试验中最高的转化率 65%。在该最优化条件下,制备得到的丝钠铝石中间体形貌如图 6 所示。

从图 6 可以看出,在正交试验最优化的条件下,所得产品是经过团聚的二次颗粒,其粒径约为 10 μm,利于工业化生产中实现固液分离。

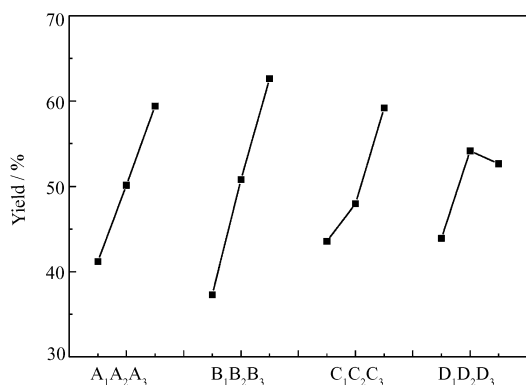


图 5 指标-因素趋势图

Fig. 5 Trends of the index-factors

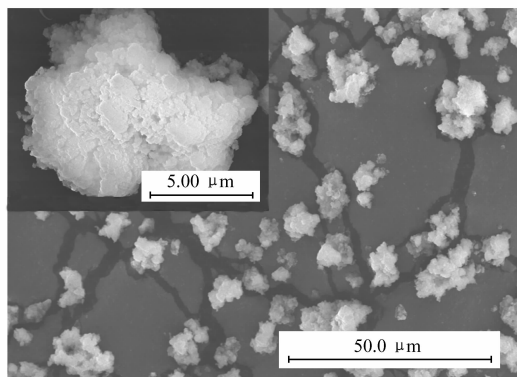


图 6 最优化条件下丝钠铝石所得产品的 SEM 图

Fig. 6 SEM image of the obtained dawsonite under the optimized operation conditions

The inset shows the enlarged image

3 结 论

本文采用正交试验法,对柠檬酸法氧化铝生产工艺柠檬酸铝-丝钠铝石-氧化铝合成路线中柠檬酸铝的转化率影响因素进行了系统的分析和优化。在 NaHCO_3 与 Al 摩尔比为 5、pH 值为 11、温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间为 3 h 条件下,转化率可达到 76%,粒径约为 $10\text{ }\mu\text{m}$,为柠檬酸法氧化铝生产工艺的进一步产业化奠定基础。

参 考 文 献

- [1] Gu Songqing, Yin Zhonglin. Sustainability of Chinese Alumina Production from High Silica Diasporic Bauxite[C]//TMS 2009 138th Annual Meeting and Exhibition-Light Metals 2009. San Francisco: Minerals, Metals and Materials Society, 2009: 25-30.
- [2] Colina F G, Abellan M N, Caballero I. High-Temperature Reaction of Kaolin with Ammonium Sulfate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, **45**(2): 495-502.
- [3] Colina F G, Esplugas S, Costa J. High-Temperature Reaction of Kaolin with Sulfuric Acid[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, **41**(17): 4168-4173.
- [4] Özdemir M, Çetişli H. Sulfate Removal from Alunitic Kaolin by Chemical Method[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(9): 3213-3219.
- [5] CAO Huijun, ZHOU Jikui, LI Wangxing. The Preparation of Citric Acid-based Alumina from Clay: CN, 200710099831[P], 2007-10-24 (in Chinese).
曹慧君, 周吉奎, 李旺兴. 一种柠檬酸浸出粘土矿生产氧化铝的方法: 中国, 200710099831[P], 2007-10-24.
- [6] ZHOU Jikui, ZHAO Zhuo, CAO Huijun. The Preparation of Aluminum Citrate from Kaolin: CN, 200710118676[P], 2007-12-26 (in Chinese).
周吉奎, 赵卓, 曹慧君. 一种高岭土生产柠檬酸铝的方法: 中国, 200710118676[P], 2007-12-26.
- [7] NIU Yinjian, WAN Pingyu, CHEN Yongmei, et al. Method for Producing Aluminum Oxide from Aluminum Citrate: CN, ZL2008101264914[P], 2008-09-17 (in Chinese).
钮因健, 万平玉, 陈咏梅, 等. 一种利用柠檬酸铝生产制备氧化铝的方法: 中国, ZL2008101264914[P], 2008-09-17.
- [8] YU Zhanglong, LV Yajing, CHEN Yongmei, et al. Laboratory Studies on the Preparation Procedures of Alumina Converted from Aluminum Citrate[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**(4): 1832-1836.
- [9] GOU Zhongru. Study on Carbonization of Sodium Aluminate Solution with High Al_2O_3 Concentration[D]. Changsha: Central South University, 2002 (in Chinese).
苟中入. 高浓度铝酸钠溶液碳酸化分解的机理和工艺[D]. 长沙: 中南大学有色金属冶金专业, 2002.
- [10] LIU Xiangmin. Study on the Fundamentals and Technology of Sandy Alumina Production by Sinter Process [D]. Changsha: Central South University, 2004 (in Chinese).
刘祥民. 烧结法生产砂状氧化铝的理论与工艺研究[D]. 长沙: 中南大学有色金属冶金专业, 2004.
- [11] Zhang Xiaofeng, Wen Zhaoyin, Gu Zhonghua, et al. Hydrothermal Synthesis and Thermodynamic Analysis of Dawsonite-type Compounds[J]. *Solid State Chem*, 2004, **177**: 849-855.

[12] Bénézech P,Palmer D A,Anovitz L M,*et al.* Dawsonite Synthesis and Revaluation of Its Thermodynamic Properties from Solubility Measurements;Implications for Mineral Trapping of CO₂[J]. *Geochim Cosmochim Acta*,2007,(71):4438-4455.

Orthogonal Optimized Synthesis of Dawsonite from Aluminum Citrate

CHEN Yongmei^{a*}, ZHU Junli^b, YU Zhanglong^a, WAN Pingyu^a

(^a Faculty of Science,Beijing University of Chemical and Technology,Beijing 100029,China;

^bNorthwest Research Institute of Chemical Industry,Xi'an 710600,China)

Abstract The conversion of aluminum citrate(AlCit) to dawsonite is the key step to the alumina process named “AlCit-dawsonite-alumina”. The reaction conditions including the dosage of sodium bicarbonate, pH, reaction temperature and reaction time, were found to be related to the conversion of AlCit. Orthogonal experimental design was employed to optimize the reaction conditions. About 76% of AlCit was conversed to dawsonite under the optimized conditions:NaHCO₃/Al molar ratio of 5, pH of 11, temperature of 80 ℃ and reaction time of 3 h, comparing to 65% obtained under preliminary experimental conditions.

Keywords orthogonal experimental design,aluminium citrate,dawsonite,alumina