



甘露醇对铝酸钠溶液自发分解过程影响的光谱法研究

韦亭如, 尹周澜, 刘 伟, 丁治英

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用紫外光谱、红外光谱、拉曼光谱分析方法, 研究添加不同浓度甘露醇的铝酸钠溶液($\alpha_k = 1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O}) = 100 \text{ g/L}$)结构变化及自发分解过程。结果表明: 添加甘露醇后, 铝酸钠溶液分解过程中, 位于 260 nm 处($\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$)的紫外吸收峰变化明显; 位于 620 、 540 和 720 cm^{-1} 处($\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$)的拉曼散射峰和位于 720 cm^{-1} 处($\text{Al}(\text{OH})_4^-$)红外吸收峰强度均减弱。结合量子化学计算, 发现甘露醇通过氢键与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 相互作用, 从而抑制铝酸钠溶液分解。

关键词: 铝酸钠溶液; 自发分解; 添加剂

文章编号: 1004-0609(2018)-04-0838-07

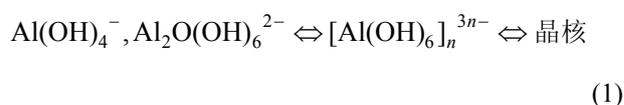
中图分类号: O645.16

文献标志码: A

铝酸钠溶液的结构及其分解机理是氧化铝工业生产的重要研究课题。铝酸钠溶液分解过程的本质可以表示为: “含铝组元” + $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$ [1]。含铝组元的结构复杂多变, 导致铝酸钠溶液分解机制的研究困难, 人们对铝酸钠溶液结构及其分解机理进行了大量的研究: LIPPINCOTT 等 [2] 提出铝酸钠溶液中铝酸根的基本形态是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。MOOLENAAR 等 [3] 通过铝酸钠溶液的红外和拉曼测试, 认为低浓度时 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为主要离子形态, 较高浓度下 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 能缩合成二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 。BARCZA 等 [4] 研究了铝酸钠溶液电导率的变化, 推测溶液中主要存在离子形态为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^- \cdot \text{OH}^-$ 、 $[\text{Al}(\text{OH})_4]_6^{6-}$ 、 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-} \cdot \text{OH}^-$ 、 $[(\text{HO})_3\text{Al}-(\text{OH})-\text{Al}(\text{OH})_3]^-$ 。GALE 等 [5] 通过量子化学计算, 提出稀溶液中主要存在 $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4^-$, 在高浓度中存在双羟基连接的二聚体 $(\text{OH})_3\text{Al}(\text{OH})_2\text{Al}(\text{OH})_6^{2-}$, 但是他们没有结合实验进行论证。黄静等 [6] 采用紫外光谱法结合量子化学计算, 研究了高浓度铝酸钠溶液结构, 发现 $320\sim 340 \text{ nm}$ 处出现的新吸收峰为 $-\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}-$ 桥连的聚合离子。在铝酸钠溶液分解过程中, 铝酸根阴离子不断变化, 其结构和分解机理难以从本质上达成共识。

光谱检测可以直接近似判断溶液的离子结构, 已成为研究铝酸钠溶液结构的有效手段。近年, 学者们利用各种光谱学技术对铝酸钠溶液进行了深入的研

究: WATLING 等 [7] 结合分子动力学模拟, 认为铝酸钠溶液拉曼光谱峰 695 cm^{-1} 和 535 cm^{-1} 是由于铝酸根离子团簇形成聚铝酸根阴离子所引起的, 且推测极端浓度溶液中存在少量的 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 。SIPOS 等 [8] 通过测试不同浓度铝酸钠溶液的拉曼光谱和 27Al 核磁共振并结合水活度的测试, 认为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 能和阳离子形成离子对, 且认为溶液中不存在 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 。LU 等 [9] 采用 DFT SM-PCM 模型计算铝酸钠溶液中单分子及二聚体的拉曼频率, 发现 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的振动峰接近, 对比拉曼图谱认为 535 cm^{-1} 峰是 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的叠加。伏清等 [10] 通过铝酸钠溶液拉曼光谱检测并结合量子化学计算, 提出溶液中铝酸根的主要形式为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 。LI 等 [11] 采用红外光谱法研究种分过程溶液离子以及晶种界面变化并结合铝酸钠溶液电导率检测, 推测 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为溶液结晶生长基元的单元结构。李洁 [12] 用拉曼光谱追踪铝酸钠溶液分解过程并结合量子计算, 认为铝酸钠溶液生长基元是 $\text{Al}-\text{OH}$ 的六配位铝酸根, 且 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 不能作为铝酸钠溶液析出的生长基元。LI 等 [13] 结合溶液电导在线检测以及紫外测试, 认为过饱和铝酸钠溶液均相成核过程为



基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374251, 51134007)

收稿日期: 2017-03-31; 修订日期: 2017-05-24

通信作者: 丁治英, 副教授, 博士; 电话: 0731-88879616; E-mail: zy.ding@csu.edu.cn

综上所述,经过大量的实验和模拟计算,取得较为一致的研究成果是:铝酸钠溶液中主要存在 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,在较高浓度中存在 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 二聚体;铝酸钠溶液的分解经历脱水、缩合、释放氢氧根等一系列反应,期间存在铝酸根离子由四面体向八面体转化的过程,但是结构如何转变,至今还没有清晰的认识。由于铝酸根阴离子复杂多变且实验条件有限,目前关于铝酸钠溶液分解过程中溶液结构的转变主要停留在计算模拟和推测的层面,缺乏实验依据支撑。此外,铝酸钠溶液分解过程对含羟基有机化合物较为敏感,因此,选择适当的有机物作为分子探针,并采用能直接获得溶液结构信息的光谱检测手段进行测试,使得揭示铝酸钠溶液的分解机理成为可能。曾纪术^[14]发现甘露醇能明显抑制铝酸钠溶液种分过程,甘露醇分子中相邻的羟基与强氧化铝晶格的羟基有良好的空间匹配性,能与晶种表面发生作用,阻碍固液界面发生反应。因此,针对铝酸钠溶液分解过程中离子结构易变这一难点,本文作者拟选择能抑制铝酸钠溶液分解的添加剂甘露醇,减缓溶液中铝酸根离子构型转变,同时借助紫外光谱、红外光谱、拉曼光谱,探究铝酸钠溶液分解过程机制,以期为氧化铝生产过程的强化技术提供理论支持。

1 实验

1.1 铝酸钠溶液的配置

取定量的 $\text{NaOH}(\text{AR}, \text{国药集团化学试剂有限公司})$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{AR}, \text{国药集团化学试剂有限公司})$ 、蒸馏水置于不锈钢反应釜中,加热溶解,溶液经过定量滤纸抽滤,再经过 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤纸抽滤,制备成苛性比($\alpha_k = 1.645 c(\text{Na}_2\text{O})/c(\text{Al}_2\text{O}_3)$)为1.55高浓度铝酸钠溶液,稀释到所需浓度,待用。在铝酸钠溶液($\alpha_k = 1.55, c(\text{Na}_2\text{O}) = 100 \text{ g/L}$)中加入甘露醇作为分解过程抑制剂,添加量分别为1、5、10、50和100 mmol/L,充分搅拌后静置3h,取样进行拉曼、红外测试。

1.2 拉曼光谱测试

将铝酸钠试样注入石英毛细玻璃管($1.5 \text{ mm} \times 0.7 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$)中,密封。采用Invia-共聚焦显微拉曼光谱仪(英国Renishaw公司)进行测试。测试所用的石英毛细玻璃管均为同一型号。测试条件:采用532 nm激光器,光栅1800,曝光时间10 s,扫描次数1次,激光功率5 W,20倍物镜。拉曼测试的范围 $100 \sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 紫外光谱测试

采用UV-1801型紫外分光光度计测试紫外吸收光谱,波长范围为 $200 \sim 500 \text{ nm}$,以去离子水为参比,扫描速度为中速。采用光程为1.00 cm的PMMA比色皿。每隔2 h取样测试。

1.4 红外光谱测试

采用Nicolet 6700型傅立叶变换红外光谱仪测试红外光谱,实验将溶液涂覆在KBr上进行测试。扫描范围 $200 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 以空白样设为背景,整个测试在氮气保护下进行。

2 结果与讨论

2.1 甘露醇对铝酸钠溶液分解过程影响的紫外光谱研究

铝酸钠溶液分解过程紫外光谱如图1所示,添加甘露醇的铝酸钠溶液分解过程紫外光谱如图2所示。

量子化学计算表明,220 nm处的紫外吸收峰归属于 NaOH 和 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,260 nm处的紫外吸收峰归属于 $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$,370 nm处的紫外吸收峰归属于 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 及以6配位的 $-\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}-$ 结构相连的聚合离子^[15]。图1中,220 nm处的吸收峰的吸光度随着分解时间的增长而增大,260 nm和370 nm处的吸收峰的吸光度均随分解时间先增大后减小至消失,在分解过程中,溶液有固体颗粒生成,对于紫外会产生假性吸收,使得紫外基线漂移^[15],分解进行到10 h,溶液出现明显结晶。由图2可见,在0~90 h分解时间内,220 nm处的吸收峰强度几乎

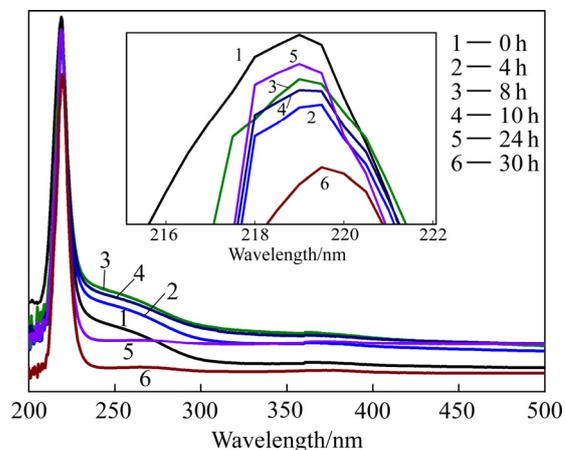


图1 铝酸钠溶液分解过程的紫外光谱

Fig. 1 UV spectra of sodium aluminate solution during decomposition process

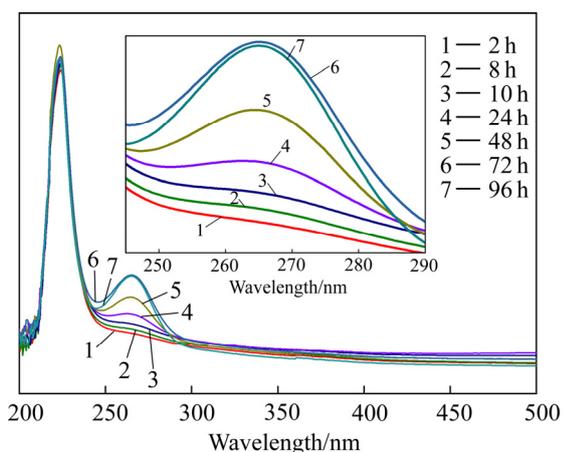


图2 含甘露醇 100mmol/L 的铝酸钠溶液分解过程的紫外光谱

Fig. 2 UV spectra of sodium aluminate solution with 100 mmol/L mannitol during decomposition process

不变, 260 nm 处吸收峰的强度增强, 370 nm 处吸收峰的峰强度较小, 观察不到变化, 且无基线漂移的现象, 溶液放置 90 h 没有出现浑浊的现象, 说明甘露醇能明显抑制溶液分解。

添加不同浓度甘露醇的铝酸钠溶液($\alpha_k=1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$)分解过程中紫外光谱测试结果如图3所示。

由图3可见, 随着甘露醇浓度的增加, 220 nm 处吸收峰的强度明显增强且红移, 抑制作用逐步增强。分解 10 h 之后, 添加量为 50 mmol/L 和 100 mmol/L 的铝酸钠溶液 260 nm 处的吸收峰强度增强, 其他添加量的铝酸钠溶液 260 nm 处对应的峰强度有所减弱。甘露醇对 NaOH 溶液紫外光谱的影响如图4所示, 甘露醇能使得 NaOH 溶液 220 nm 处的吸收峰增强, 并发生红移, 可见甘露醇能与 OH^- 相互作用, 所以图2中 220 nm 处的吸收峰的变化可能是甘露醇与 OH^- 作用

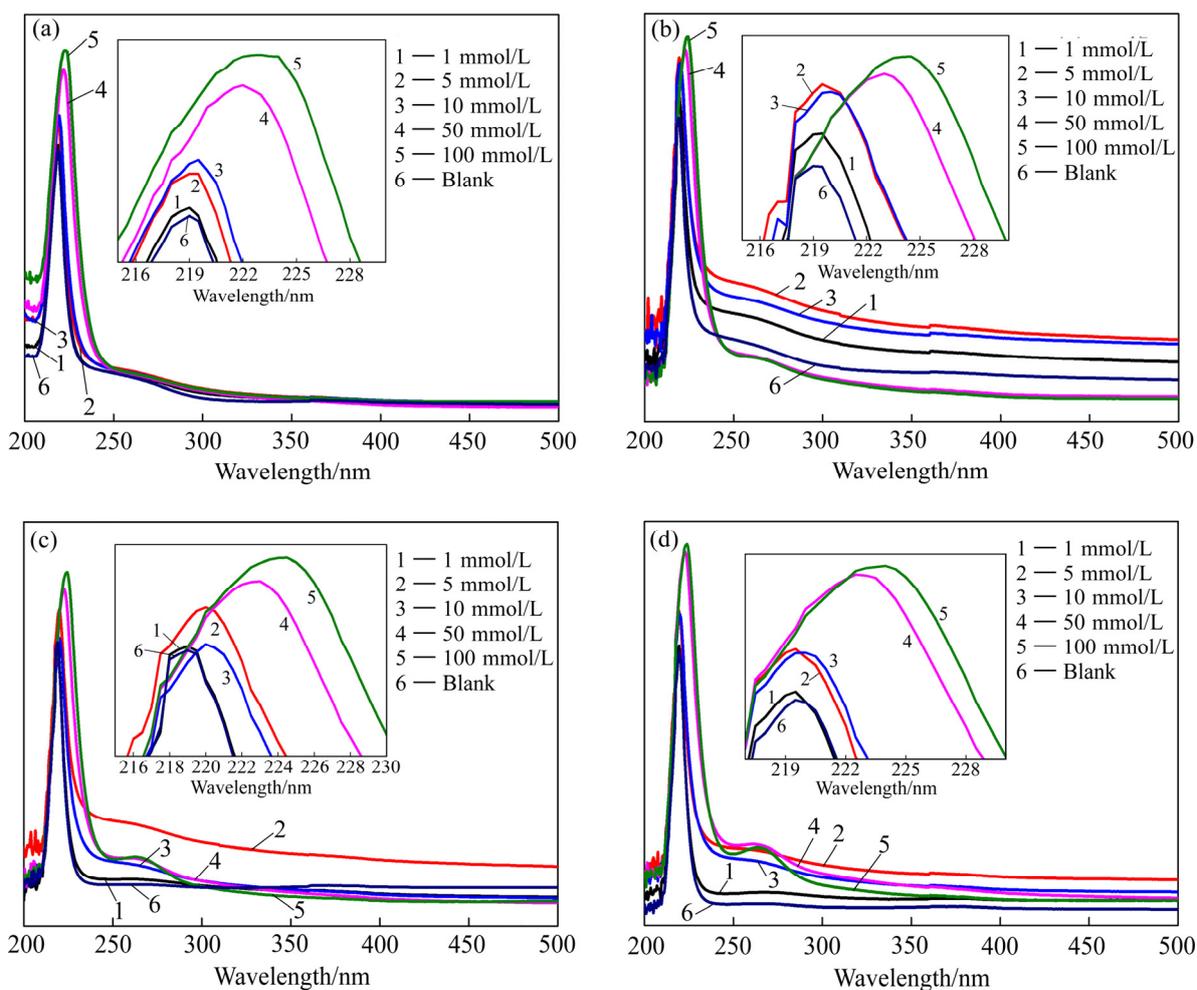


图3 添加不同浓度甘露醇的铝酸钠溶液($\alpha_k=1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$)分解过程的紫外光谱

Fig. 3 UV spectra of sodium aluminate solution ($\alpha_k=1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$) with different concentrations of mannitol during decomposition process: (a) 1 h; (b) 10 h; (c) 24 h; (d) 30 h

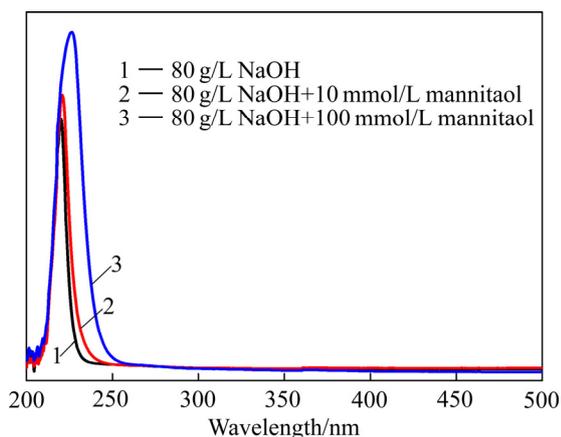


图 4 甘露醇对 NaOH 溶液紫外光谱的影响
Fig. 4 Effect of mannitol on UV spectra of NaOH solution

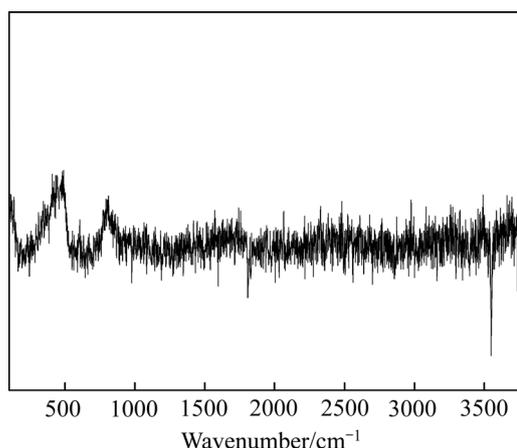


图 6 石英毛细玻璃管的拉曼光谱图
Fig. 6 Raman spectra of quartz capillary

引起的, 而 260 nm 处的吸收峰的明显变化说明甘露醇能与 $[(HO)_3Al-O-Al(OH)_3]^{2-}$ 作用来阻碍铝酸钠溶液分解的进行。

2.2 甘露醇对铝酸钠溶液结构影响的拉曼和红外光谱研究

图 5 所示为纯水和在纯水中加入甘露醇的拉曼光谱, 图 6 所示为石英毛细玻璃管拉曼光谱。

由图 5 可知, 纯水拉曼光谱峰主要有 3 个: 2800~3800 cm^{-1} 较强的宽峰, 属于水的 O—H 的伸缩振动峰; 1630 cm^{-1} 附近的峰为水的 O—H—O 弯曲振动峰, 小于 400 cm^{-1} 低频振动区域属于水的平动和转动^[16]。对比图 6 石英毛细玻璃管的拉曼光谱图, 可知水的谱图中出现的 610 cm^{-1} 和 812 cm^{-1} 属于石英的散射峰, 石英在 472 cm^{-1} 处的散射峰与水的低频振动区有重合, 但不影响其他区域的峰。由图 5 可见, 在纯水中添加

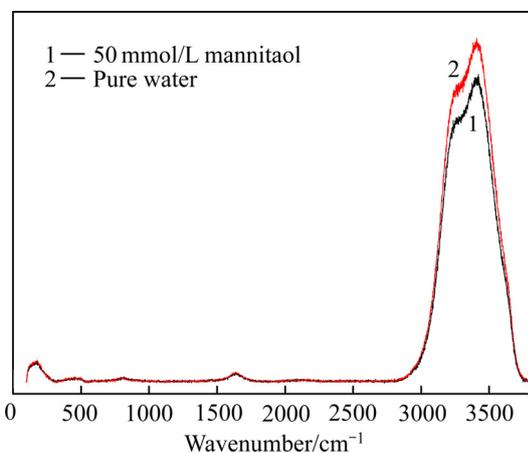


图 5 纯水和甘露醇溶液的拉曼光谱图
Fig. 5 Raman spectra of pure water and mannitol solution

甘露醇无新峰出现, 只对 O—H 伸缩振动峰强度产生影响。

图 7 和 8 所示分别为添加甘露醇的铝酸钠溶液 ($\alpha_k=1.55$, $c(Na_2O)=100$ g/L) 拉曼光谱和红外光谱。

关于铝酸钠溶液的拉曼光谱, 取得一致的结论是^[1, 16]: 620~625 cm^{-1} 的拉曼光谱峰归属于 $Al(OH)_4^-$ 的 ν_1-AlO_4 对称伸缩振动; 在 695~710 cm^{-1} 和 530~550 cm^{-1} 出现的拉曼散射峰, 与含氧桥的二聚体 $Al_2O(OH)_6^{2-}$ 相关。如图 7 所示, 添加甘露醇后位于 620、540 和 710 cm^{-1} 拉曼光谱峰的强度均减弱, 而位

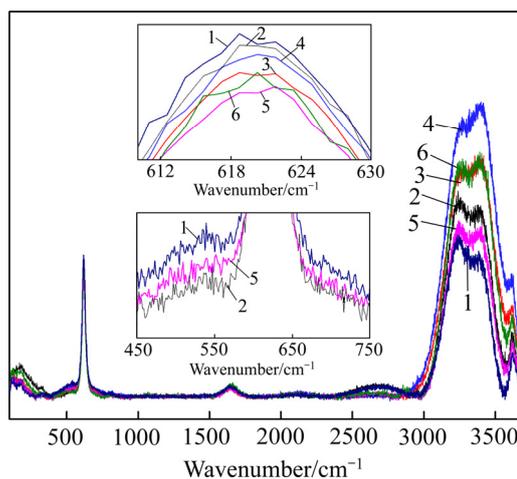


图 7 添加不同浓度甘露醇的铝酸钠溶液 ($\alpha_k=1.55$, $c(Na_2O)=100$ g/L) 拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of sodium aluminate solution ($\alpha_k=1.55$, $c(Na_2O)=100$ g/L) with different concentrations of mannitol: 1—Blank; 2—1 mmol/L mannitol; 3—5 mmol/L mannitol; 4—10 mmol/L mannitol; 5—50 mmol/L mannitol; 6—100 mmol/L mannitol

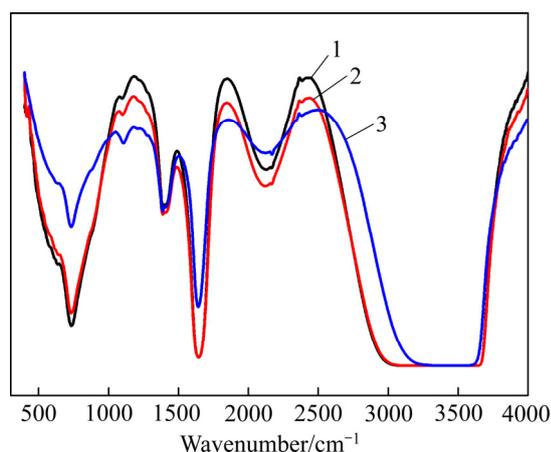


图 8 添加不同浓度甘露醇的铝酸钠溶液 ($\alpha_k=1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$) 红外光谱

Fig. 8 IR spectra of sodium aluminate solution ($\alpha_k=1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O})=100 \text{ g/L}$) with different concentrations of mannitol: 1—Blank; 2—5 mmol/L mannitol; 3—50 mmol/L mannitol

于 $2800\sim 3800 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰的强度比纯铝酸钠溶液的峰的强度增强, 说明 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 有所减少, 且甘露醇和铝酸钠作用强化了 O—H 键。

关于铝酸钠的红外吸收峰, 研究发现 880 、 720 和 630 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 中 Al—OH 键的弯曲振动、Al—OH 键的反对称弯曲振动和 Al—OH 键的反对称伸缩振动; 550 cm^{-1} 处的吸收峰分别归属于 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 中 Al—O—Al 键的振动^[1]。如图 8 所示, 添加甘露醇后 720 cm^{-1} 处的吸收峰强度较大, 880 cm^{-1} 和 630 cm^{-1} 处的吸收峰强度较弱。甘露醇添加量达到 50 mmol/L 时能使 720 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显减弱, 说明添加甘露醇后 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子数量减少。

有学者研究甘露醇抑制铝酸钠溶液晶种分解过程时发现, 甘露醇有两个相邻的羟基(见图 9), 能吸附在晶种表面活性点上, 产生空间位阻和能垒, 阻碍生长基元靠近晶种表面, 并在其表面析出(见图 10)^[17]。本研究表明, 铝酸钠溶液自发分解过程中, 当添加甘露醇达到一定量时, 溶液结构发生较大的转变。当溶液中甘露醇浓度达到 50 mmol/L 时, 溶液的拉曼光谱中 540 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 对应的散射峰峰形和强度发生变化, 即多聚铝酸根阴离子形态可能发生了转变。结合紫外光谱检测, 发现溶液中归属于 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的 260 nm 波长的紫外峰逐渐增强且没有减弱的迹象, 结晶过程推测: 甘露醇中的羟基能与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 相互作用, 通过抑制单体、二聚体向多聚体的转变过程来抑制溶液分解。

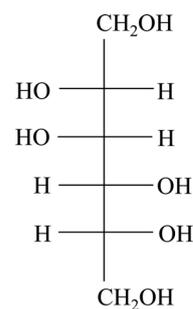


图 9 甘露醇的空间结构的 Fischer 投影式

Fig. 9 Fischer projection of spatial structure of mannitol

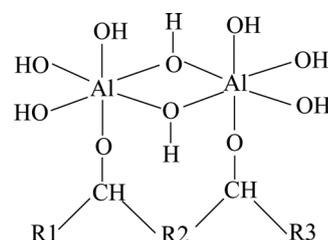


图 10 生长基元与多羟基添加剂之间形成的分子化合物^[17]

Fig. 10 Molecular compounds formed between hydroxyl additive and growth unit

为了进一步论证上述结论, 采用 Gaussian09 中的 B3LYP/3-11G++(d,p)水平计算 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 分别和甘露醇分子之间的相互作用能, 结果如表 1 所列。 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 和甘露醇分子作用的优化结构如图 11 所示。

由表 1 可知, 铝酸根阴离子和甘露醇分子相互作用能表明铝酸根阴离子均能与甘露醇分子作用使能量降低。图 11 所示, 通过结构优化计算, 甘露醇分子中两个相邻的羟基氧与铝酸根离子羟基上的氢原子距离非常相近, 分别为 $d_1=1.8494 \text{ \AA}$, $d_2=1.8894 \text{ \AA}$, 可见甘露醇分子能通过氢键与铝酸根离子相互作用, 阻碍了铝酸根离子进一步转化, 从而对铝酸钠溶液的分解产生抑制作用。这与李俊等^[13, 18]采用电导法和紫外光谱追踪铝酸钠溶液均相成核过程的结果吻合: 铝酸钠

表 1 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 和甘露醇分子作用的相互作用能

Table 1 Interaction energies of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ with mannitol

Sample	Interaction energy/($10^2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	-7.90
$\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$	-19.54

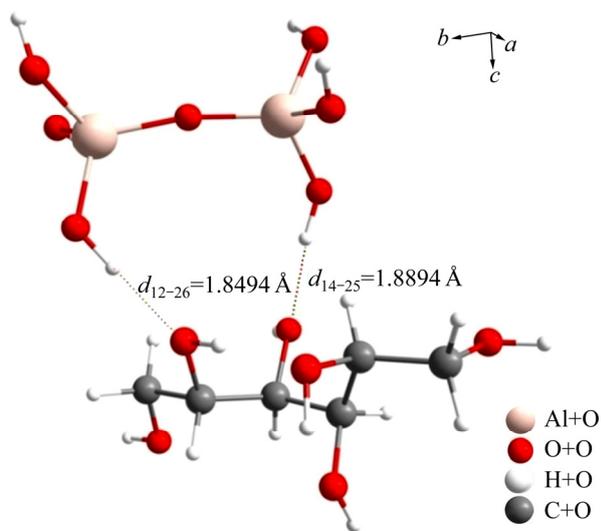


图 11 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 和甘露醇分子作用的优化结构

Fig. 11 Optimized structure of interaction of $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ and mannitol

溶液均相分解时, 溶液中铝酸根离子发生聚合, 当聚合到一定程度产生结晶。结合光谱检测结果, 本文作者认为铝酸钠溶液分解过程经历了如下的结构转变: $\text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-} \leftrightarrow$ 聚合铝酸根 \leftrightarrow 晶核。黄静^[15]通过量子化学计算推测波长 370 nm 处的紫外吸收峰为 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 离子及以 $-\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}-$ 结构相连的聚合离子的共同吸收峰, 其中铝的配位数为 6, 推测其为铝酸钠溶液分解的中间产物。LIU 等^[19]通过紫外光谱追踪中等浓度的铝酸钠溶液, 发现波长 370 nm 所对应的紫外吸收峰在分解过程先增大后减小, 认为该峰归属铝酸钠溶液分解过程的中间产物。本实验发现添加甘露醇后的铝酸钠溶液分解过程中波长 370 nm 处的紫外吸收峰几乎无变化, 认为是甘露醇分子阻碍了铝酸根离子向生长基元转化, 从而进一步论证了 370 nm 处的紫外吸收峰归属于铝酸钠均相分解的中间产物, 这与文献结果一致。后期工作将进一步研究中间产物的具体结构。

3 结论

1) 由甘露醇对铝酸钠溶液分解过程紫外测试结果发现, 甘露醇能抑制铝酸钠溶液分解, 随着浓度增加抑制作用增强, 260 nm 处的吸收峰发生明显的变化, 370 nm 处的吸收峰几乎不变。

2) 甘露醇作用下铝酸钠溶液拉曼和红外光谱显

示, 添加甘露醇的铝酸钠溶液, 位于 620、540 和 710 cm^{-1} 的拉曼散射峰强度均减弱; 位于 720 cm^{-1} 的红外吸收峰强度明显减弱, 说明 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 离子数量减少, 推测甘露醇的羟基能与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 相互作用。

3) 由光谱分析结果, 结合量子化学计算, 发现甘露醇分子通过氢键与铝酸根离子发生相互作用, 阻碍铝酸根离子向生长基元转化。这与先前采用电导法和紫外光谱追踪铝酸钠溶液均相分解过程的结果一致, 即 $\text{Al}(\text{OH})_4^- \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-} \leftrightarrow$ 聚合铝酸根 \leftrightarrow 晶核, 且进一步论证了 370 nm 处的紫外吸收峰归属于铝酸钠溶液均相分解的中间产物。

REFERENCES

- [1] SIPOS P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions—A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2009, 146(1): 1–14.
- [2] LIPPINCOTT E R, PSELLOS J A, TOBIN M C. The Raman spectra and structures of aluminate and zincate ions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1952, 20(3): 536–536.
- [3] MOOLENAAR R J, EVANS J C, MCKEEVER L D. Structure of the aluminate ion in solutions at high pH[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1970, 74(20): 3629–3636.
- [4] BARCZA L, PALFALVI-ROZAHEGYI M. The aluminate lye as a system of equilibria[J]. Materials Chemistry and Physical, 1998(21): 345–356.
- [5] GALE J D, ROHL A L, WATLING H R, PARKINSON G M. Theoretical investigation of the nature of aluminum-containing species present in alkaline solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102(50): 10372–10382.
- [6] 黄静, 尹周澜, 刘伟, 韦亭如, 丁治英. 高浓度铝酸钠溶液结构[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 379–384. HUANG Jing, YIN Zhou-lan, LIU Wei, WEI Ting-ru, DING Zhi-ying. Investigation on the structure of high concentration of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 379–384.
- [7] WATLING H R, FLEMING S D, BRONSWIJK W, ROHL A L. Ionic structure in caustic aluminate solutions and the precipitation of gibbsite[J]. Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 1998, 571(23): 3911–3918.
- [8] SIPOS P, HEFTER G, MAY P M. 27Al NMR and Raman spectroscopic studies of alkaline aluminate solutions with extremely high caustic content—Does the octahedral species $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ exist in solution?[J]. Talanta, 2006, 70(4): 761–765.
- [9] LU Bang-mei, JIN Xiao-yan, TANG Jie. DFT studies of Al-O Raman vibrational frequencies for aquated aluminium species[J]. Journal of Molecular Structure, 2010, 982(1/3): 9–15.

- [10] 伏清, 尤静林, 王媛媛, 柳晓飞, 余立旺. 水溶液体系铝硅酸钠微结构的拉曼光谱和量子化学从头计算研究[J]. 光散射学报, 2014, 26(3): 265–271.
FU Qing, YOU Jing-lin, WANG Yuan-yuan, LIU Xiao-fei, YU Li-wang. Raman spectra and quantum chemistry ab initio calculation study on microstructure of sodium aluminosilicate aqueous solutions[J]. The Journal of Light Scattering, 2014, 26(3): 265–271.
- [11] LI Xiao-bin, WANG Dan-qin, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua. Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution[J]. Hydrometallurgy, 2011: 106(1): 93–98.
- [12] 李洁. 过饱和铝酸钠结构及分解机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2002: 127–130.
LI Jie. Study on the structural characteristics and decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution[D]. Changsha: Central South University, 2002: 127–130.
- [13] LI Jun, YIN Zhou-lan, DING Zhi-ying, LIU Wei, WEI Ting-ru, CHEN Qi-yuan. Homogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ crystals from supersaturated sodium aluminate solution investigated by in situ conductivity[J]. Hydrometallurgy, 2016, 163: 77–82.
- [14] 曾纪术. 过饱和铝酸钠溶液种分强化及添加剂分子设计[D]. 长沙: 中南大学, 2008: 102–113.
ZENG Ji-shu. Study on the crystallization enhancement of seeded sodium aluminate liquors and the design of additives[D]. Changsha: Central South University, 2008: 102–113.
- [15] 黄静. 铝酸钠溶液结构的紫外光谱法研究[D]. 长沙: 中南大学, 2016: 56–59.
HUANG Jing. Investigation on the structure of sodium aluminate solution by Ultraviolet spectroscopy[D]. Changsha: Central South University, 2016: 56–59.
- [16] JOHNSTON C T, AGNEW S F, SCHOONOVER J R, KENNEY J W, PAGE B, OSBORN J, CORBIN A R. Raman study of aluminum speciation in simulated alkaline nuclear waste[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(11): 2451–2458.
- [17] SEYSSIECQ I, VEESLER S, PEPE G, BOISTELLE R. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 196(1): 174–180.
- [18] 李俊, 尹周澜, 丁治英, 张平民. 铝酸钠溶液均相分解过程的电导法研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2015(11): 17–20.
LI Jun, YIN Zhou-lan, DING Zhi-ying, ZHANG Ping-min. Study on homogeneous decomposition of sodium aluminate solution by conductometry[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2015(11): 17–20.
- [19] LIU Wei, YIN Zhou-lan, DING Zhi-ying, WEI Ting-ru. Kinetics investigation on the decomposition process of supersaturated sodium aluminate solution using UV spectroscopy[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 955–959.

Effect of mannitol on spontaneous decomposition of sodium aluminate solution by spectroscopy

WEI Ting-ru, YIN Zhou-lan, LIU Wei, DING Zhi-ying

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

Abstract: Ultraviolet spectrum, infrared spectrum, Raman spectrum were used to investigate the structure change and the spontaneous decomposition of sodium aluminate solution ($\alpha_k = 1.55$, $c(\text{Na}_2\text{O}) = 100 \text{ g/L}$) by adding different concentrations of mannitol. The results show that the UV absorption peak at 260 nm ($\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$) changes obviously in the decomposition process of sodium aluminate solution with mannitol. The intensities of the Raman scattering peaks at 620, 540 and 720 cm^{-1} referring to $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ and that of the IR absorption peak at 720 cm^{-1} referring to $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ are reduced. Combining with quantum chemical calculation, it can be concluded that mannitol is interacted with $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ through hydrogen bonding, so as to inhibit the decomposition of sodium aluminate solution.

Key words: sodium aluminate solution; spontaneous decomposition; additive

Foundation item: Projects(51374251, 51134007) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2017-03-31; **Accepted date:** 2017-05-24

Corresponding author: DING Zhi-ying; Tel: +86-731-88879616; E-mail: zy.ding@csu.edu.cn

(编辑 王超)