



有机阴离子对铝酸钠溶液离子结构的影响

于海燕, 潘晓林, 吴 艳, 麻 琳

(东北大学 冶金学院, 沈阳 110819)

摘 要: 采用拉曼光谱并结合黏度、电导率等物理性质检测, 研究了不同乙酸根、草酸根浓度下铝酸钠溶液中铝酸根离子结构及其物理性质变化规律。结果表明: 中低浓度的铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为铝酸根离子的基本形态, 随着苛碱浓度的增加出现二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$, 且两种离子数量随苛碱浓度的增加而上升。铝酸钠溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 CH_3COO^- 的拉曼光谱特征峰分别为 918 cm^{-1} 、 931 cm^{-1} 。 CH_3COO^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对铝酸钠溶液中铝酸根阴离子的影响基本相同, 随着铝酸钠溶液中 CH_3COO^- 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加, 四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 都逐渐增多, 同时 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生了转化。随着 CH_3COO^- 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加, 铝酸钠溶液的黏度升高, 电导率下降, 最后获得不同 CH_3COO^- 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度下铝酸钠溶液在不同温度的黏度和黏流活化能计算方程。

关键词: 铝酸钠溶液; 拉曼光谱; 黏度; 电导率; 有机物

文章编号: 1004-0609(2019)-050-1041-08

中图分类号: TF821

文献标志码: A

铝酸钠溶液结构及其性质是碱法生产氧化铝的重要理论基础, 贯穿溶出、沉降、种分和蒸发等多个单元过程, 关于铝酸钠溶液结构的基础研究也一直是国内外氧化铝行业科研工作者们研究的重点和热点^[1-5]。当前过饱和铝酸钠溶液分解过程的一系列问题难以解决的根本原因就在于人们对于过饱和铝酸钠溶液的结构、性质及其分解机理缺乏本质的认识, 只有揭示和掌握铝酸钠溶液结构及其转变规律, 才能进一步明确其在各个工序中的机理, 从而为探索氧化铝生产新途径提供可靠的理论依据。近年来, 在传统的电化学、物理化学等常规测试手段之外, 又采用了大量的现代研究方法, 如红外线吸收光谱、紫外线吸收光谱、拉曼光谱、核磁共振、X 射线和超声波谱法等可以直接、近似判断离子结构的分析方法, 使得对铝酸钠溶液结构的研究取得了重大进展^[6-8]。

铝酸钠溶液中铝酸根阴离子的组成及结构有以下 3 种观点: 1) 在铝酸钠溶液中, 存在氢氧化铝溶胶体; 2) 铝酸钠溶液是单纯铝酸根离子的真溶液; 3) 铝酸钠溶液虽为真溶液, 但离子以较复杂的状态存在^[9-11]。上述 3 种见解都有正确的一面, 但从铝酸钠溶液的全部特性来看均不完善。铝酸钠溶液中离子存在的形态多样, 不同条件(浓度、温度、苛性比)的铝酸钠溶液

中, 铝酸根离子的组成均不相同, 这些离子之间存在复杂的相互作用, 而且铝酸根阴离子处于动态的平衡中。除溶液组成外, 外界环境条件的扰动也会导致离子间发生可逆的转化过程。目前, 关于铝酸根离子的结构, 一般认为单核四面体铝酸根离子 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 是低浓度过饱和铝酸钠溶液中最主要的成分^[12-13], 这一说法已被各种光谱检测方法确定。

近年来, 随着我国三水铝石型铝土矿进口量的不断攀升, 其高有机物含量带来的一系列问题逐渐引起拜耳法氧化铝生产行业的关注和重视。进入到拜耳法流程中的有机物, 在拜耳法循环过程中逐渐从高分子化合物分解成低分子化合物, 其中乙酸钠和草酸钠是主要的低分子有机钠盐。这些有机物的分解与积累给拜耳法过程带来巨大的危害, 这些危害主要包括降低氧化铝产量、白度, 增加杂质含量, 细化产品粒度, 降低赤泥沉降速度, 增加碱耗, 提高铝酸钠溶液的密度、黏度、沸点和使溶液起泡等^[14-17]。近年来, 作者研究还发现, 草酸盐和乙酸盐能够影响拜耳法脱硅产物的析出^[18-19]。本文通过模拟拜耳法溶出液条件, 利用拉曼光谱并结合黏度、电导率等物理性质系统研究了乙酸盐和草酸盐对铝酸钠溶液中铝酸根阴离子的结构影响的变化规律, 从而为拜耳法过程提供理论依据。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51774079, 51104041); 中央高校基本科研业务费资助项目(N182508026)

收稿日期: 2018-05-04; **修订日期:** 2018-10-30

通信作者: 潘晓林, 副教授, 博士; 电话: 024-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

1 实验

首先采用分析纯试剂铝酸钠、氢氧化钠配制摩尔比 α_K 为 1.5 的铝酸钠溶液。然后分别加入不同质量的分析纯乙酸钠或草酸钠在电炉加热并在搅拌条件下进行溶解,直至溶液澄清为止,过滤、冷却后将溶液倒入容量瓶中定容,采用滴定法分析溶液成分。

拉曼光谱的试验条件为激发波长 633 nm、激发功率 17 mW、狭缝宽度 500 μm 、积分时间 30 s、积分次数 5 次、扫描波数范围 200~1200 cm^{-1} 。溶液黏度采用毛细管法测定。

试验过程中所使用的设备主要包括:HR800 型激光共聚焦拉曼光谱仪、乌氏黏度计(毛细管细度 0.55 mm)、Liquiline M CM42 型电导率仪、DZKW-S-4 型电热恒温水浴锅、DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器等。

2 结果与讨论

2.1 铝酸钠溶液中铝酸根阴离子的存在形式

不同苛碱浓度铝酸钠溶液的拉曼光谱如图 1 所示。由图 1 可知, $\rho_{\text{NK}}=80 \text{ g/L}$ 的铝酸钠溶液中只有 625 cm^{-1} 处一个拉曼特征峰,随着溶液浓度的增大出现了 325 cm^{-1} 、540 cm^{-1} 和 710 cm^{-1} 峰,且特征峰强度都随溶液浓度的增加而增强,其中 325 cm^{-1} 和 625 cm^{-1} 峰代表四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的 $\text{Al}-\text{OH}$ 振动带、540 cm^{-1} 和

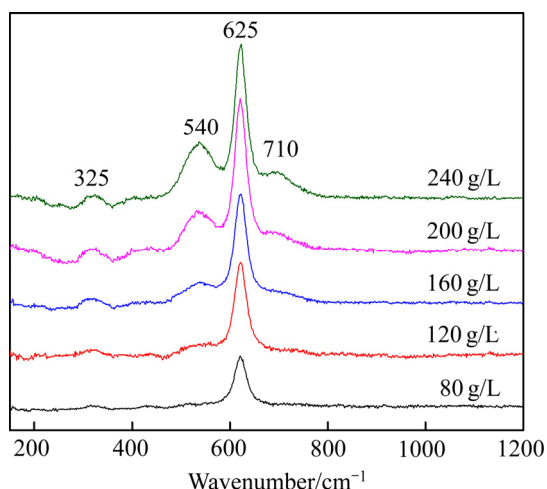


图 1 不同苛碱浓度铝酸钠溶液拉曼光谱

Fig.1 Raman spectra of sodium aluminate solution with different alkali concentrations

710 cm^{-1} 峰代表二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带^[5, 20]。由图 1 还可以得出,铝酸钠溶液浓度较低时,溶液中只有单一四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$,即中低浓度的铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 为铝酸根离子的基本形态。随着溶液浓度的增加,出现了二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$,且两种离子数量随溶液苛碱浓度的增加而上升。

2.2 乙酸盐对溶液结构的影响

不同 CH_3COO^- 浓度(ρ_{acetate})铝酸钠溶液的拉曼光谱如图 2 所示。由图 2 可知,乙酸钠溶液(见曲线(a))中只有 931 cm^{-1} 处的拉曼峰,根据 SUN^[21]得到的结论,可以确定 931 cm^{-1} 处是 CH_3COO^- 的拉曼特征峰。曲线(b)~(f)所示分别为乙酸根浓度为 2~10 g/L 的铝酸钠溶液,拉曼峰在 540 cm^{-1} 、625 cm^{-1} 处。随铝酸钠溶液中 CH_3COO^- 浓度的增加,918 cm^{-1} 处的峰强逐渐增大,其增大原因是溶液中 CH_3COO^- 浓度逐渐增加。而 540 cm^{-1} 、625 cm^{-1} 峰峰强看不出明显变化,因此需要对所得到的拉曼光谱进行解谱分析,获得各离子团主要振动拉曼峰的强度比及各峰的半高宽。解谱需要图像预处理和拟合两个步骤,图像预处理主要是去基线操作,目的是去除炉体的黑体散射的影响。使用 Labspec 软件中的“Peak searching and fitting”功能可以实现拉曼解谱。

对图 2 所示的拉曼光谱进行拟合,在后续定量分析中,以离子团的信号最强峰作为比较,将解谱所得的铝酸根离子团振动所对应的拉曼最强峰各参数列于表 1。其中, w 为拉曼峰的半高宽, I_{625}/I_{540} 为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

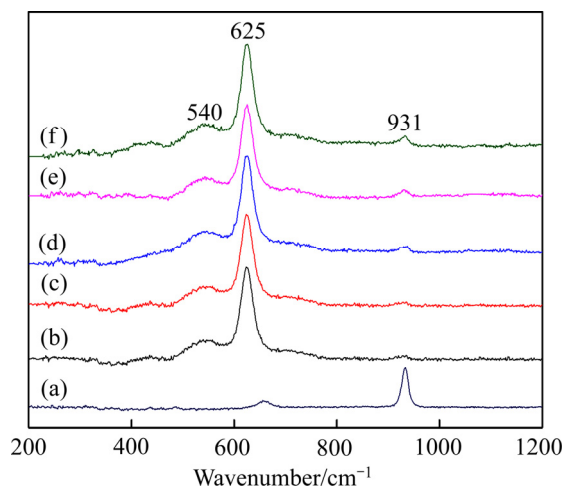
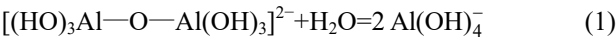


图 2 不同乙酸根浓度铝酸钠溶液的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of sodium aluminate solution with different acetate concentrations: (a) Sodium acetate solution; (b) 2 g/L CH_3COO^- ; (c) 4 g/L CH_3COO^- ; (d) 6 g/L CH_3COO^- ; (e) 8 g/L CH_3COO^- ; (f) 10 g/L CH_3COO^-

与 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 离子团对应最强峰的强度比。

结合图 2 及表 1 可知,当铝酸钠溶液中的 CH_3COO^- 浓度逐渐增大时, I_{625}/I_{540} 值逐渐增加,且 625 cm^{-1} 峰和 540 cm^{-1} 峰的半高宽都降低,说明随着铝酸钠溶液中 CH_3COO^- 的增加,四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 数量都逐渐增多,同时也有二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生了转化,即溶液中发生如下反应:



黏度是铝酸钠溶液的一个重要物理性质,在氧化铝生产中,铝酸钠溶液的黏度会对赤泥的沉降和晶种分解过程产生很大的影响。铝酸钠溶液的黏度变化主要取决于它的结构变化,当离子形态发生转变时,宏观上就使铝酸钠溶液的黏度随之改变。图 3 所示为铝酸钠溶液黏度随乙酸根浓度的变化曲线。等温条件下,乙酸根浓度增加使溶液黏度略有增加,且这种影响随溶液中乙酸根浓度的增加变化不大。这可能是随溶液 CH_3COO^- 的提高,溶液中的小基团四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 数量和大基团二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 都增加,虽然有二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 转化,但是转化量不如这两种离子的增加量多,所以离子间聚合程度的增加导致溶液的流动性变差,铝酸根离子间的

表 1 不同乙酸根浓度铝酸钠溶液中各离子团对应的拉曼峰参数

Table 1 Raman peak parameters of ion clusters in sodium aluminate solution with different acetate concentrations

$\rho_{\text{acetate}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Wavenumber/ cm^{-1}	w/cm	I_{625}/I_{540}
2	540	71.19	4.94
	625	30.64	
4	540	69.75	4.96
	625	30.12	
6	540	67.51	4.98
	625	29.95	
8	540	66.58	5.01
	625	29.69	
10	540	64.95	5.03
	625	28.73	

缔合作用加强,导致溶液的黏度上升。

不同乙酸根浓度的铝酸钠溶液黏度的对数 $\lg \eta$ 与 $1/T$ 的关系如图 4(a)所示。所拟合方程的复相关系数在 0.98 以上,方程的拟合度较高、线性关系明显。从图中可以看出,铝酸钠溶液黏度的对数 $\lg \eta$ 与绝对温度

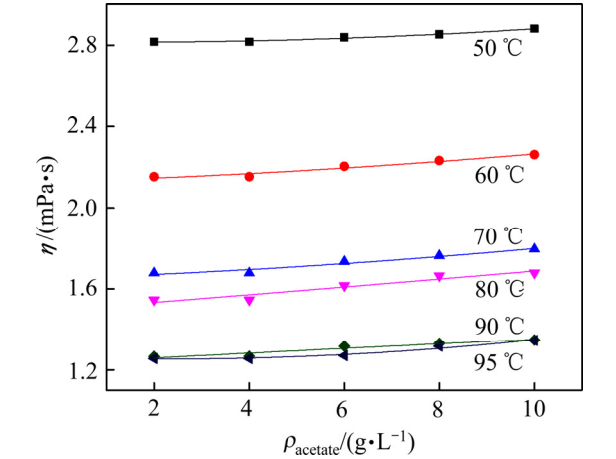


图 3 不同乙酸根浓度铝酸钠溶液的黏度
Fig. 3 Viscosities of sodium aluminate solution with different acetate concentrations

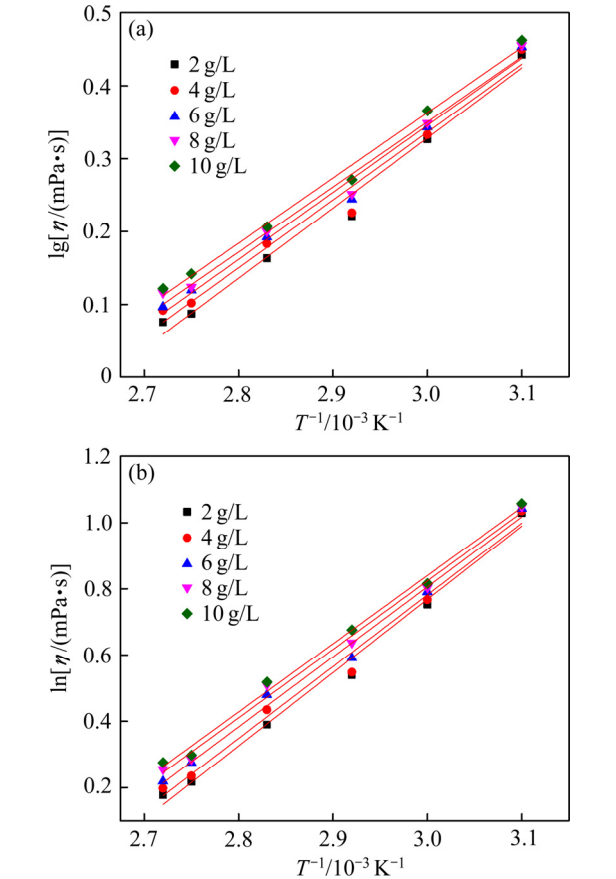


图 4 不同乙酸根浓度铝酸钠溶液黏度的对数 $\lg \eta$ 、 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 4 Relationship between $\lg \eta$ and $1/T$ (a) and relationship between $\ln \eta$ and $1/T$ (b) in sodium aluminate solution with different acetate concentrations

的倒数 $1/T$ 成直线关系, 即铝酸钠溶液的 $\lg \eta = f(1/T)$ 。

由图 3 用非线性回归方法研究了乙酸根浓度 ($2 \text{ g/L} \leq \rho_{\text{acetate}} \leq 10 \text{ g/L}$)、温度 ($323 \text{ K} \leq T \leq 368 \text{ K}$) 对溶液黏度的影响, 利用最小二乘法得到黏度的回归方程如下:

$$\eta = 7.8047 - 0.1335T + 0.0007T^2 - 0.0063\rho_{\text{acetate}} + 6.1500 \times 10^{-4}\rho_{\text{acetate}}^2 \quad (2)$$

由 Arrhenius 方程 $\eta = A \exp[E/(RT)]$ 及图 4(b) 溶液黏度的对数 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关系曲线将铝酸钠溶液黏度的对数 $\ln \eta$ 作为纵坐标, 以绝对温度的倒数 $1/T$ 作为横坐标作图, 用最小二乘法对得到的数据点进行直线拟合, 通过直线的斜率计算求得溶液的黏流活化能 E , 计算得 ρ_{acetate} 为 $2 \sim 10 \text{ g/L}$ 时溶液的黏流活化能 E 与 ρ_{acetate} 成二次函数关系, 其关系曲线如图 5 所示, 计算公式如下 ($R^2 = 0.9881$):

$$E = 18.9836 - 0.301\rho_{\text{acetate}} + 0.0113\rho_{\text{acetate}}^2 \quad (3)$$

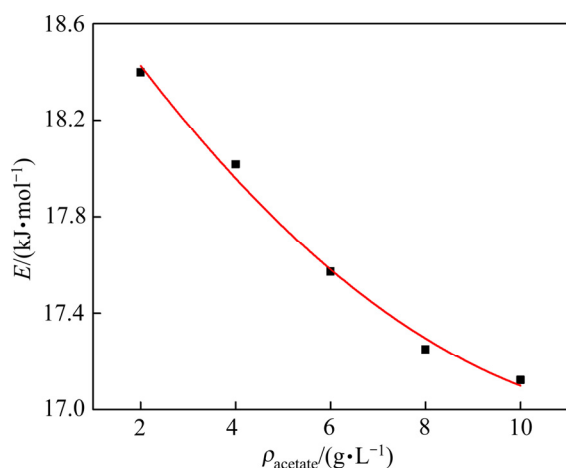


图 5 铝酸钠溶液黏流活化能与乙酸根浓度的关系

Fig. 5 Relationship between viscous flow activation energy and acetate concentration in sodium aluminate solution

李小斌等^[22]认为铝酸根离子的电迁移能力随着离子聚合度的增大而降低, 且四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的电迁移能力最强。图 6 所示为不同乙酸根浓度铝酸钠溶液电导率。由图 6 可以看出, 随着乙酸根含量的上升, 铝酸钠溶液的电导率略有降低。结合图 2 可知, 随 CH_3COO^- 浓度的增加, 铝酸根阴离子四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的数量增加且电迁移能力弱的 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向电迁移能力强的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生了转化导致溶液电导率下降。

2.3 草酸盐对溶液结构的影响

不同 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度 (ρ_{oxalate}) 铝酸钠溶液的拉曼光谱如图 7 所示。由曲线(a)可知, 草酸钠溶液只有 918 cm^{-1}

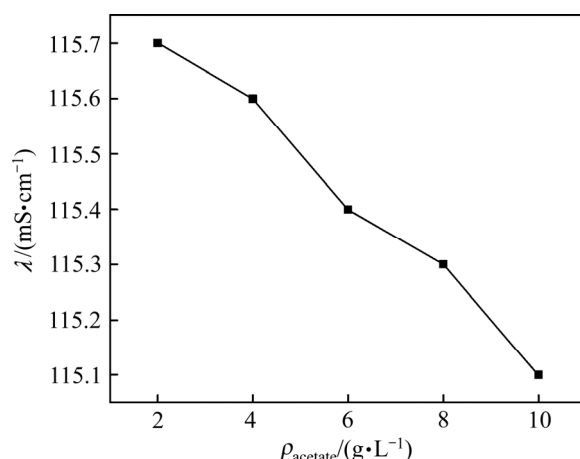


图 6 在不同乙酸根浓度下的铝酸钠溶液的电导率

Fig. 6 Conductivities of sodium aluminate solution with different acetate concentrations

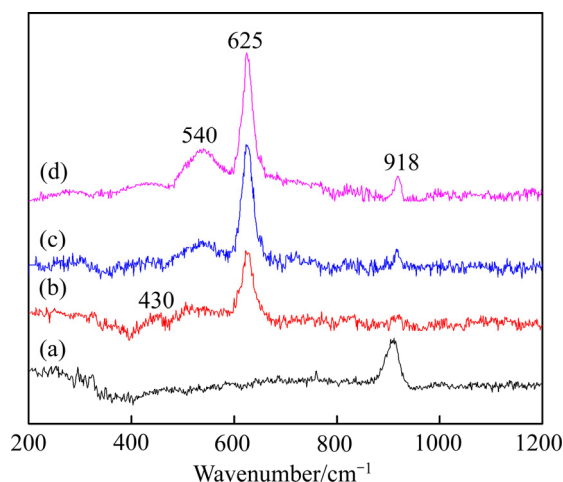


图 7 在不同草酸根浓度下铝酸钠溶液拉曼光谱

Fig. 7 Raman spectra of sodium aluminate solution with different oxalate concentrations: (a) Oxalate solution; (b) $1 \text{ g/L C}_2\text{O}_4^{2-}$; (c) $2 \text{ g/L C}_2\text{O}_4^{2-}$; (d) $3 \text{ g/L C}_2\text{O}_4^{2-}$

处的拉曼峰, 根据 SUN^[21]得到的液态水中 $-\text{OH}$ 的拉曼伸缩振动峰都在 3000 cm^{-1} 以上的结论, 可以确定 918 cm^{-1} 处是 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的拉曼特征峰。曲线(b)、(c)、(d)所示分别为草酸根浓度为 1、2、3 g/L 铝酸钠溶液的拉曼光谱, 拉曼峰在 430 cm^{-1} 、 540 cm^{-1} 、 625 cm^{-1} 和 918 cm^{-1} 处。随铝酸钠溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加, 430 cm^{-1} 处的峰强明显减小, 而 540 cm^{-1} 、 625 cm^{-1} 和 918 cm^{-1} 处的峰强逐渐增大。 918 cm^{-1} 处的峰强增大是因为溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度逐渐增加, 而 540 cm^{-1} 、 625 cm^{-1} 处峰强度都增大, 其增大的原因一方面是随草酸根浓度的增加, 四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 数量都明显增加, 同时与有机阴离子

CH_3COO^- 对铝酸钠溶液结构影响的拉曼谱对比分析可知 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的存在更有利于 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 的存在; 另一方面是 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 发生了转化。

对所得到的拉曼光谱进行解谱分析, 获得各离子团主要振动拉曼峰的强度比及各峰的半高宽, 结果见表 2。结合图 7 及表 2 可知, 当铝酸钠溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度高于 1 g/L 时, 拉曼光谱中的特征峰 430 cm^{-1} 处峰强度降低直至消失、 625 cm^{-1} 和 540 cm^{-1} 处峰强度都增加, 说明溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度低时有六面体 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 基团, 随着 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加, 六面体 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 向四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 或二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 发生了转化。另外, I_{625}/I_{540} 值逐渐增加且 625 cm^{-1} 峰和 540 cm^{-1} 峰的半高宽都降低, 说明随着铝酸钠溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 数量的增加, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 数量都逐渐增多, 同时部分 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生了转化。

表 2 在不同草酸根浓度铝酸钠溶液中各离子团对应拉曼峰参数

Table 2 Raman peak parameters of ion clusters in sodium aluminate solution with different oxalate concentrations

$\rho_{\text{oxalate}}/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	Wavenumber/ cm^{-1}	w/cm	I_{625}/I_{540}
1	540	125.78	3.20
	625	30.03	
2	540	84.31	3.38
	625	29.08	
3	540	78.99	3.57
	625	27.52	

图 8 所示为铝酸钠溶液的黏度随草酸根浓度的变化曲线。从图 8 中可以看出, 等温条件下, 草酸根浓度增加使溶液黏度略有增加, 且这种影响随溶液中草酸根浓度的增加变化不大。与乙酸根对溶液结构的影响类似, 可能是随溶液 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的提高, 溶液中铝酸根离子的数量增多且有结构较复杂的铝酸根离子生成导致溶液黏度上升。当溶液苛碱浓度和摩尔比 α_K 一定时, 随着温度的升高, 溶液黏度明显下降, 且 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度对黏度的这种影响作用基本不变。

结合图 7 可以得到, 铝酸钠溶液的黏度随 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加而上升, 原因是溶液中的小基团四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 数量和大基团二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 都增加, 虽然有二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子转化, 但是转化量不如这两种离子的增加量多, 所以离子间聚合程度的增加导致溶液的流动性变差, 铝酸根离子

间的缔合作用加强, 导致溶液的黏度上升。

不同草酸根浓度的铝酸钠溶液黏度的对数 $\lg \eta$ 和 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关系如图 9 所示。所拟合方程的复相关系数在 0.98 以上, 线性关系明显。由图 8 铝酸钠溶液黏

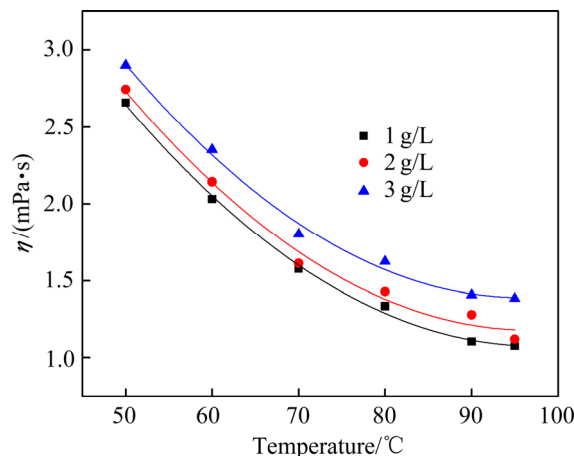


图 8 在不同草酸根浓度下铝酸钠溶液的黏度

Fig. 8 Viscosities of sodium aluminate solution with different oxalate concentrations

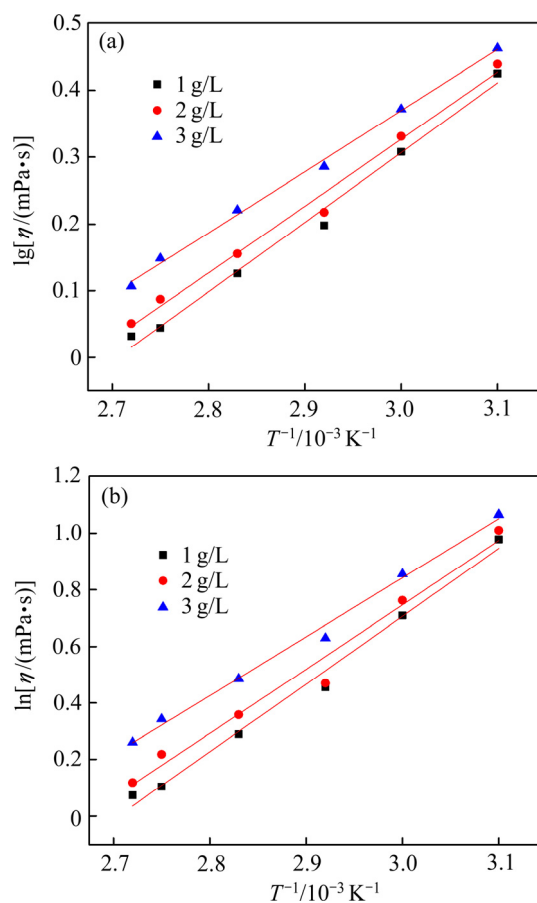


图 9 不同草酸根浓度铝酸钠溶液黏度的对数 $\lg \eta$ 、 $\ln \eta$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 9 Relationship between $\lg \eta$ and $1/T$ (a) and relationship between $\ln \eta$ and $1/T$ (b) in sodium aluminate solution with different oxalate concentrations

度与草酸根浓度的关系,用非线性回归方法研究了草酸根浓度($1\text{ g/L} \leq \rho_{\text{oxalate}} \leq 3\text{ g/L}$)、温度($323\text{ K} \leq T \leq 368\text{ K}$)对溶液黏度的影响,利用最小二乘法得到黏度的回归方程如下:

$$\eta = 7.8656 - 0.1370T + 7.0859 \times 10^{-4}T^2 - 0.1364\rho_{\text{oxalate}} + 0.0492\rho_{\text{oxalate}}^2 \quad (4)$$

由图 10 不同草酸根浓度铝酸钠溶液电导率的曲线可以看出,随着草酸根浓度的上升,铝酸钠溶液的电导率逐渐降低。对比乙酸根对铝酸钠溶液结构的影响可以确定有机阴离子杂质 CH_3COO^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对铝酸钠溶液结构的影响类似。

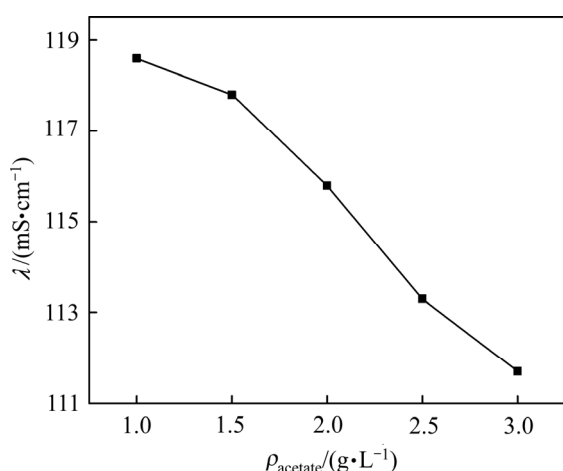


图 10 不同草酸根浓度铝酸钠溶液的电导率

Fig. 10 Conductivities of sodium aluminate solution with different oxalate concentrations

3 结论

1) 中低浓度的铝酸钠溶液中四面体 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 是铝酸根离子的基本形态。随着溶液浓度的增加,出现了二聚体 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$,且两种离子数量随溶液苛碱浓度的增加而上升。

2) 铝酸钠溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和 CH_3COO^- 的拉曼光谱特征峰分别在 918 cm^{-1} 、 931 cm^{-1} 处。随着 CH_3COO^- 或 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度的增加,铝酸钠溶液的黏度升高,电导率下降。

3) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 或 CH_3COO^- 的存在使铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 数量增多,同时 $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ 向 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生转化,但 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 对溶液结构的影响比 CH_3COO^- 更加显著。

REFERENCES

[1] LI Xiao-bin, ZHAO Dong-feng, YANG Shuai-shuai, WANG

Dan-qin, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua. Influence of thermal history on conversion of aluminate species in sodium aluminate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(10): 3348–3355.

[2] SIPOS P, HEFTER G, MAY P M. ^{27}Al 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.

[3] LI Xiao-bin, WANG Dan-qin, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong. Concentration variation of aluminate ions during the seeded precipitation process of gibbsite from sodium aluminate solution[J]. Hydrometallurgy, 2011, 106(1/2): 93–98.

[4] 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. Structure of high concentration of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(2): 379–384.

[5] LI H, ADDAI-MENSAH J, THOMAS J C. The crystallization mechanism of $\text{Al}(\text{OH})_3$ from sodium aluminate solutions[J]. Journal of Crystal Growth, 2005, 279: 508–520.

[6] RADNAI T, MAY P M, HEFTER G T, SIPOS P. Structure of aqueous sodium aluminate solutions: A solution X-ray diffraction study[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(40): 7841–7850.

[7] CHEN Nian-yi, LIU Miao-xiu, YANG Jin-xiu, CHI Li-kuan. Influence of preparative history on structure and properties of sodium aluminate solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 1992, 2(2): 28–31.

[8] LIU Wei, YIN Zhou-lan, DING Zhi-ying, WEI Ting-ru, HUANG Jing, ZHANG Ping-min. Kinetics investigation on the decomposition process of supersaturated sodium aluminate solution using UV spectroscopy[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 955–959.

[9] 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, 2016, 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, 2016, 26(3): 265–271.

[10] 柳妙修, 曹益林, 陈念贻. 高苛性比铝酸钠溶液的 Raman 光谱研究[J]. 金属学报, 1991, 27(6): 443–446.

- LIU Miao-xiu, CAO Yi-lin, CHEN Nian-yi. On the Raman spectra of sodium aluminate solution with high-caustic ratio and high concentration[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1991, 27(6): 443–446.
- [11] 毕诗文, 于海燕. 氧化铝生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 27–31.
- BI Shi-wen, YU Hai-yan. Alumina production technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 27–31.
- [12] WATLING H. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solution[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1998, 52(2): 250–258.
- [13] MA Shu-hua, ZHENG Shi-li, XU Hong-bin, ZHANG Yi. Spectra of sodium aluminate solutions[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(4): 853–857.
- [14] POWER G, LOH J. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105: 1–29.
- [15] POWER G, LOH J S C, VERNON C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 2: Effects of organics in the Bayer process[J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 127/128: 125–149.
- [16] MACHOLD T, MACEDI E, LAIRD D W, MAY P M, HEFTER G T. Decomposition of Bayer process organics: Low-molecular-weight carboxylates[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 99: 51–57.
- [17] FU W, VAUGHAN J, GILLESPIE A. In situ AFM investigation of heterogeneous nucleation and growth of sodium oxalate on industrial gibbsite surfaces in concentrated alkaline solution[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 126: 399–405.
- [18] 潘晓林, 吴 艳, 蒋 涛, 涂赣峰. 乙酸盐影响拜耳法脱硅产物析出行为研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2018, 39(9): 1262–1265.
- PAN Xiao-lin, WU Yan, JIANG Tao, TU Gan-feng. Effect of acetate on precipitation behavior of desilication products during the Bayer process[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2018, 39(9): 1262–1265.
- [19] 蒋 涛, 潘晓林, 张佰永, 吴 艳, 涂赣峰. 草酸盐对水合铝硅酸钠析出行为的影响[J]. *材料与冶金学报*, 2017, 16(3): 177–180.
- JIANG Tao, PAN Xiao-lin, ZHANG Bai-yong, WU Yan, TU Gan-feng. Effect of oxalate on precipitation behavior of sodium aluminosilicate hydrate[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2017, 16(3): 177–180.
- [20] 王雅静, 翟玉春, 田彦文, 韩跃新, 刘连利, 姬生利. 铝酸钠和含硅铝酸钠溶液的红外光谱和拉曼光谱[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 13(1): 271–275.
- WANG Ya-jing, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, HAN Yue-xin, LIU Lian-li, JI Sheng-li. Infrared and Raman spectra of aluminate and SiO₂-containing sodium aluminate solutions[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 13(1): 271–275.
- [21] SUN Qiang. The Raman OH stretching bands of liquid water[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51: 213–217.
- [22] 李小斌, 王丹琴, 梁 爽, 刘桂华, 彭志宏, 周秋生. 铝酸钠溶液的电导率与结构的关系[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(8): 1651–1655.
- LI Xiao-bin, WANG Dan-qin, LIANG Shuang, LIU Gui-hua, PENG Zhi-hong, ZHOU Qiu-sheng. Relationship between electric conductivity and ion structure of sodium aluminate solution[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(8): 1651–1655.

Effect of organic anions on ionic structure of sodium aluminate solution

YU Hai-yan, PAN Xiao-lin, WU Yan, MA Lin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The ionic structure of aluminate anions and the physical properties of sodium aluminate solution with different acetate and oxalate concentrations were investigated by Raman spectroscopy combined with the physical properties of viscosity and conductivity test. The results show that the tetrahedron of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ is the basic form of aluminate ions in low and medium concentration of sodium aluminate solution, and the dimer of $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ exists with the increase of solution concentration. The contents of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ in sodium aluminate solution increase as the concentration of caustic alkali increases. The Raman characteristic peak of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and CH_3COO^- in sodium aluminate solution are 918 cm^{-1} and 931 cm^{-1} , respectively. The effects of CH_3COO^- and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ on the structure of aluminate anions in sodium aluminate solution are basically the same, with the increase of CH_3COO^- or $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ in sodium aluminate solution, the contents of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ increase gradually, and $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ transforms to $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ at the same time. The viscosity of sodium aluminate solution increases and the conductivity decreases with the increase of the CH_3COO^- or $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ concentration. The calculation equation for viscosity and viscous flow activation energy of sodium aluminate solution with different CH_3COO^- or $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ concentrations at different temperatures are finally obtained.

Key words: sodium aluminate solution; Raman spectra; viscosity; conductivity; organic compound

Foundation item: Projects(51774079, 51104041) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project(N182508026) supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China

Received date: 2018-05-04; **Accepted date:** 2018-10-30

Corresponding author: PAN Xiao-lin; Tel: +86-24-83686460; E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn

(编辑 龙怀中)