

聚合物对铝酸钠溶液种分过程的影响

尹周澜, 敬叶灵, 陈启元, 张艾民

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 研究了聚醇、聚酰胺和聚糖等一系列含有活性基团的聚合物对铝酸钠溶液种分过程的影响。结果表明: 铝酸钠溶液或晶种对羟基、胺基或酰胺基等活性基团较为敏感, 含胺基、羟基的聚合物都能影响铝酸钠的种分分解率, 并能不同程度地改变产物的粒度分布; 聚合物的相对分子质量和浓度对种分影响较大; 添加 3 种不同相对分子质量的聚乙二醇, 以中等相对分子质量(10 000)的聚乙二醇对分解率的影响最大, 而关于改善产品的粒度分布则以低相对分子质量(2 000)的效果最好; 在所研究的浓度范围内添加剂聚丙二醇($0\sim 3.08\times 10^{-1}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)都可提高铝酸钠的分解率, 其中浓度为 $5.13\times 10^{-2}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时提高频率的效果最佳, 浓度为 $3.08\times 10^{-1}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时改善粒度分布的效果最好, 并随添加剂浓度的增大, 粒子的平均粒径略有增大。X 射线衍射结果显示, 加入聚合物后种分产品的晶型不变。

关键词: 铝酸钠溶液; 聚合物; 添加剂; 表面活性剂

中图分类号: TF 111.34; TF 803.22

文献标识码: A

Effect of polymers on seed precipitation of sodium aluminate solution

YIN Zhou-lan, JING Ye-ling, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ai-min

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

Abstract: The influence of a series of polymers with active groups including polyalcohols, polyamide and polysaccharide on the seed precipitation of sodium aluminate solution was investigated. The results show that polymers with amido or hydroxyl group can obviously change the precipitation ratio and particle size distribution of $\text{Al}(\text{OH})_3$ products. The dosage and molecular mass of polymers can affect the seed precipitation of sodium aluminate solution. The largest precipitation ratio can be obtained with addition of median molecular mass (about 10 000) of polymer. Polyethylene glycol with low molecular mass (about 2 000) can increase the particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ products. Polypropylene glycol can improve the seed precipitation of sodium aluminate solution if the additive dosage is less than $3.08\times 10^{-1}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. The largest precipitation ratio can be obtained at additive dosage of $5.13\times 10^{-2}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Polypropylene glycol with dosage of $3.08\times 10^{-1}\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ can increase the particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ products. The more the dosage of polypropylene glycol, the larger the mean particle diameter. The results of X-ray diffraction show that the crystal structure of $\text{Al}(\text{OH})_3$ products remains the same with or without polymers.

Key words: sodium aluminate solution; polymers; additive; surfactant

拜尔法生产氧化铝的晶种分解工序, 存在分解时间长、分解率低以及产品粒度难于满足电解铝工业所需砂状氧化铝的要求等问题。如何强化铝酸钠溶液种

分过程, 提高氧化铝产品质量, 一直是氧化铝工作者研究的重要课题^[1-3]。由于铝酸钠溶液与晶粒间界面张力高达 1.25 N/m, 晶核的形成非常困难, 加入表面活

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2005CB623702); 国家自然科学基金资助项目(20476107)

收稿日期: 2006-10-16; 修订日期: 2007-01-09

通讯作者: 尹周澜, 教授; 电话: 13467516282; E-mail: jyllpx1976@126.com

性剂可以改善界面的物化性质, 促进晶核的形成。在铝酸钠溶液中加入添加剂可以提高分解率, 增大粒径, 提高产品质量^[4-8]。有研究表明^[9-12], 加入聚合物可以明显提高产品粒径, 减少或消除草酸钠的负面影响。国外还研究了有机酸、醇对铝酸钠溶液的影响, 发现这些有机物可以改变晶体的生长形貌, 还能抑制颗粒的附聚和晶体的生长, 从而对铝酸钠溶液的分解产生不利影响^[13-16]。有机添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响规律归纳起来有以下几个方面: 1) 铝酸钠溶液对有机醇、酸类物敏感, 容易吸附在晶种的少数活性点上, 并且吸附量随相邻羟基数目的增大而增大; 2) 多元醇很可能与铝离子形成新的缔合物, 其影响结晶过程的程度与羟基的数目和位置(包括羟基是否相邻、立体构型)密切相关; 3) 有机添加剂强化铝酸钠溶液的分解是通过有效吸附到晶种表面, 减少甚至消除草酸根离子在晶种表面的吸附, 或形成诱导疏水颗粒, 促使颗粒表面疏水, 或降低界面张力, 有利于铝酸根离子靠近晶种表面等机理来进行的; 4) 有机物要抑制结晶过程应当具有酸性或相邻羟基的特点, 单羟基有机物不会对结晶产生抑制作用; 5) 有机添加剂强化和抑制铝酸钠溶液分解都要发生吸附。不同添加剂对晶体生长或附聚产生截然相反的影响, 这说明其在界面上的作用机理可能不同。因此, 研究铝酸钠溶液的界面结构、性质并探索有机聚合物与晶种表面羟基的相互作用, 对于工业上有效选择添加剂以强化分解过程具有重要作用。为此, 本文作者研究了多种有机聚合物对种分过程的分解率和粒度的影响规律。

1 实验

1.1 实验条件

实验主要参数为: 铝酸钠溶液苛性比 $a_k=1.45$, 初始浓度 $[\text{Na}_2\text{O}_k]=160 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 晶种系数 $K_s=1/3$, 实验温度 $75 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度 $100 \text{ r}/\text{min}$ 。聚合物添加方式: 加晶种前 40 min 加入, 固体聚合物先用 $50\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ (温度不宜过高, 否则聚合物易断链)热蒸馏水溶解待用; 液体聚合物则直接加入。

1.2 实验过程

用分析纯 NaOH 配制的溶液溶解一定量工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并稀释至所需浓度的铝酸钠溶液。将此溶液 900 mL 加入到恒温密封的种分槽中, 种分槽温度由恒温水浴控制, 并用电子搅拌器不断搅拌。实验中定期取样离心分离, 下层沉淀用蒸馏水洗净, 作粒度、X

射线衍射和扫描电镜分析; 上层清液做苛碱和氧化铝浓度滴定分析。

1.3 分析检测方法

苛碱分析: 以 BaCl_2 溶液消除 CO_3^{2-} 的影响, 水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} , 绿光酚酞作指示剂, 用标准稀盐酸溶液标定。

氧化铝分析: 以二甲酚橙作指示剂, 采用标准 $\text{Zn}(\text{AC})_2$ 溶液反滴定过量的 EDTA 。

检测方法: 粒度分析采用英国 Malvern Mastersizer 2000 型粒度测试仪; 扫描电镜分析采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜; X 射线衍射分析采用日本理学 D/max2550 全自动(18 kW)转靶 X 射线衍射仪。

2 结果与讨论

2.1 不同聚合物对种分的影响

图 1 和 2 分别给出了聚乙二醇(相对分子质量 $10\ 000$)、聚乙烯醇(聚合度 $1\ 750\pm 50$)、聚丙二醇(相对分子质量 $2\ 000$)、葡聚糖(相对分子质量 $40\ 000$)和聚丙烯酰胺(相对分子质量 $\geq 3\ 000\ 000$)等 5 种聚合物对铝酸钠溶液种分分解率及产品(粒径尺寸大于 $40 \mu\text{m}$ 的粒子)体积分数的影响。实验中聚合物浓度均为 $2.053 \times 10^{-1} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 并作空白对照实验。

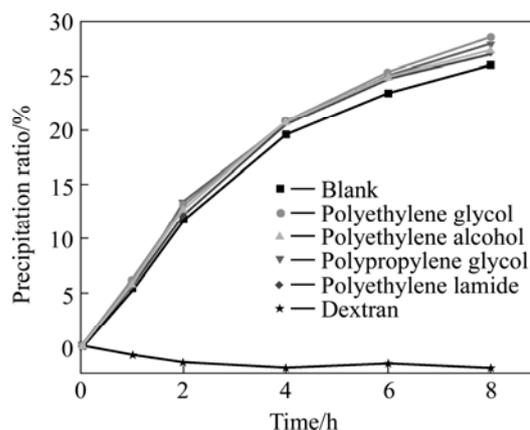


图 1 聚合物对种分分解率的影响

Fig.1 Effect of polymers on precipitation ratio

由图 1 和 2 可知, 除葡聚糖外其它 4 种聚合物都可提高铝酸钠溶液分解率, 增加产品中粒径大于 $40 \mu\text{m}$ 粒子的体积分数。这可能是因为这些聚合物属于非离子表面活性剂, 不同于一般的非聚合表面活性剂,

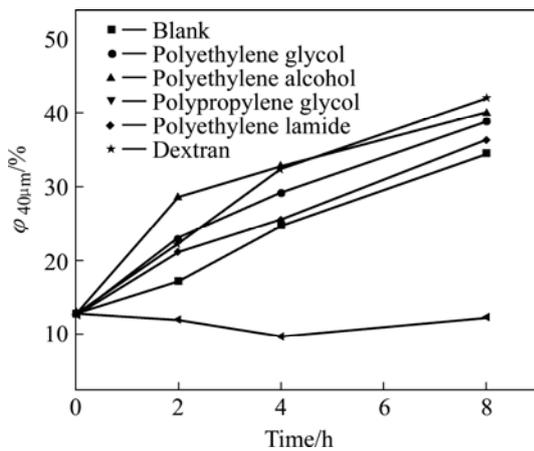


图2 粒径大于40 μm 粒子体积分数与时间的关系

Fig.2 Relationship between volume fraction and time for particles with size larger than 40 μm

其分子链较长, 含极性基团较多, 能有效吸附在多个晶粒的活性点处, 降低界面张力, 压缩双电层, 有利于铝酸根离子靠近晶种表面; 同时, 长分子链的聚合物通过其多个极性基团吸附在小粒子表面, 形成诱导疏水颗粒, 可使颗粒表面疏水, 有利于两个或多个氢氧化铝细颗粒聚集在一起, 形成粗颗粒^[17], 从而不仅可以提高溶液的分解率还可以加速粒子的团聚, 增大产品的粒径, 促进附聚。

至于加入葡聚糖后分解率出现负值, 表明此时部分晶种已经溶解。并且当溶液苛性比降至1.42附近时, 溶液分解率基本不变, 说明在葡聚糖的作用下, 溶液中晶体的析出和晶种的溶解已达平衡。葡聚糖与其它聚合物对种分分解率影响的不同说明葡聚糖与铝酸钠溶液作用的微观机理与其它的聚合物可能不同。加入葡聚糖后粒子发生细化, 表明其抑制了晶粒的附聚和生长。

实验中所选的5种含有活性基团的聚合物都不同程度地对铝酸钠溶液分解产生影响, 这表明铝酸钠溶液或晶种对羟基、胺基或酰胺基等基团较为敏感。

2.2 不同聚合物对产品形貌和晶型的影响

对这5种添加剂作用下的种分外产物进行扫描电镜分析和X射线衍射分析, 结果分别见图3和4。

从图3(a)可以看出, 晶种表面粘有许多细小松散粒子, 而在种分8 h后, 这些小粒子已经变大, 晶种表面小粒子或在搅拌的作用下部分脱落, 或在添加剂的作用下附聚而成大粒子, 或通过晶体生长变成稍大粒子。观察图3(b)、(c)、(d)和(e)所示的附聚体形貌发现, 晶粒的棱角比较分明, 晶粒与晶粒之间相互交错, 尺寸相近的小粒子在添加剂作用下互相团聚在一起, 空隙部分被粘结剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充, 形成具有不规则结构的“镶嵌”式多晶体, 此时产品应具有较高的强度。

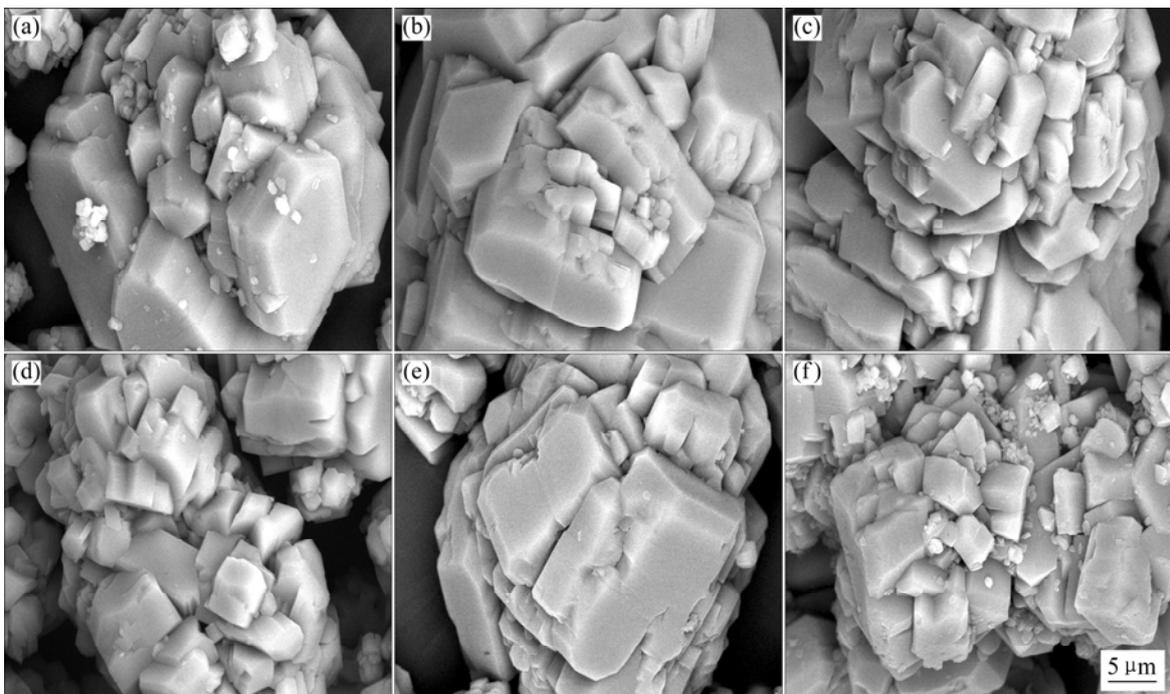


图3 氢氧化铝产品的扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of gibbsite products: (a) Seeds; (b) With polyethylene glycol as additive; (c) With polyvinyl alcohol as additive; (d) With polypropylene glycol as additive; (e) With polyacrylamide as additive; (f) With dextran as additive

而如图 3(f)所示, 当添加葡聚糖时, 附聚体中晶粒与晶粒之间连接较为松散, 晶粒间的空隙部分缺乏更多的粘结剂来填充, 存在较多缝隙。说明添加剂葡聚糖抑制了粘结剂的析出, 从而进一步验证了葡聚糖抑制了晶体的生长和附聚。

如图 4 所示, 有无聚合物添加剂时所得氢氧化铝产品都是三水铝石晶型, 产品物相不变, 只是结晶度有着少许差别。

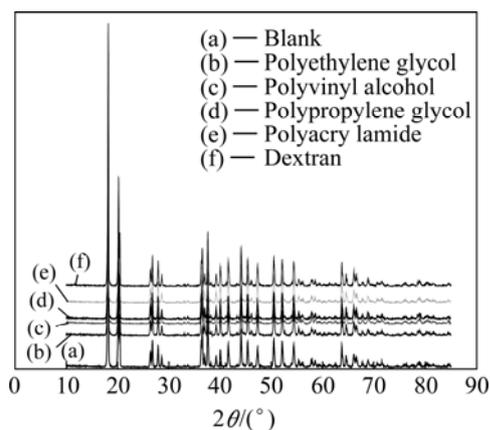


图 4 有无添加剂氢氧化铝产品的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of gibbsite products with or without additives

2.3 不同相对分子质量的聚合物(聚乙二醇)对种分的影响

选取 3 种不同相对分子质量的聚乙二醇(2 000、10 000、20 000)作添加剂对铝酸钠进行种分实验, 添加剂浓度为 $160 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 并作空白实验加以对照, 结果如图 5 所示。由图 5 可知, 3 种不同分子量的聚

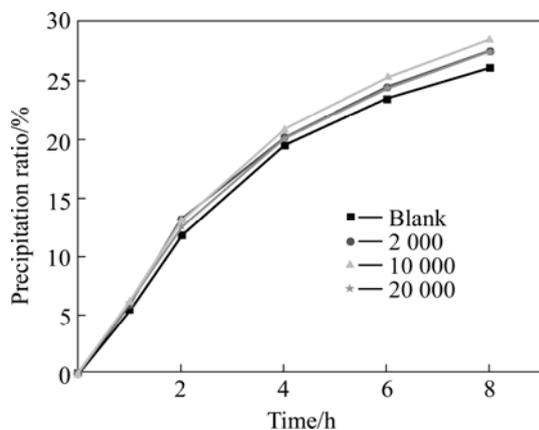


图 5 不同相对分子质量的聚乙二醇对种分分解率的影响

Fig.5 Effect of polyethylene glycols with different relative molecular mass on precipitation ratio

乙二醇都能提高分解率, 强化铝酸钠溶液的分解, 但对分解率的影响不尽相同。种分 8 h 相对分子质量为 10 000 的聚乙二醇可以提高分解率约 2.5%, 而另外两种仅提高约 1.5%, 即中等相对分子质量的聚乙二醇对分解率的提高最大。

在 3 种不同相对分子质量的聚乙二醇(2 000、10 000、20 000)作用下, 对种分 8 h 的产品进行粒度分析(见图 6), 发现 3 种不同相对分子质量的聚乙二醇都能使附聚曲线明显右移, 粒子的平均粒径分别增大 2.71、2.00 和 1.70 μm , 附聚效果以低分子量的聚乙二醇最好。

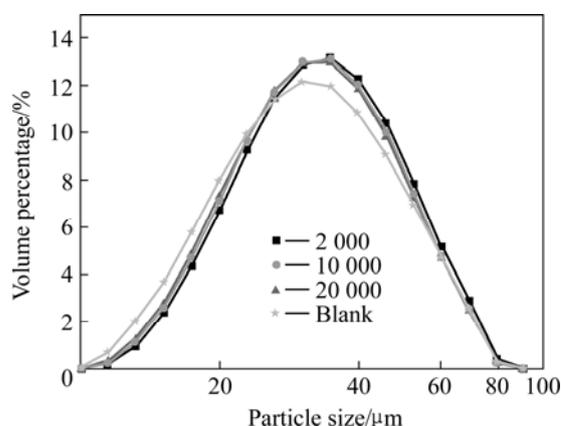


图 6 不同相对分子质量的聚乙二醇对产品粒度的影响

Fig.6 Effect of polyethylene glycols with different relative molecular mass on particle size distribution

William 等^[10]认为加入平均相对分子质量为 50 000~40 000 000 的葡聚糖可以减少产品中粒径小于 45 μm 的颗粒数量, 改善铝酸钠溶液种分产品的粒度分布。由图 1 和 2 可知, 当葡聚糖相对分子质量为 40 000 时, 达不到改善效果, 相反还有抑制作用。由此进一步证实, 聚合物的分子量确实是影响铝酸钠溶液分解的一个重要因素。

2.4 不同浓度的聚合物(聚丙烯醇)对种分的影响

由图 1 和 2 可知, 聚丙烯醇(PPG)对种分分解率和产品粒度的影响都相对较大, 为此进一步研究添加不同浓度的聚丙烯醇时对种分的影响。

图 7 所示为不同浓度的聚丙烯醇添加剂对溶液分解率的影响。结果表明, 当聚丙烯醇浓度在 $0 \sim 3.08 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 都可以提高分解率, 其中以浓度为 $5.13 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的效果最佳, 种分 8 h 可提高分解率 2.78%。聚丙烯醇作为非离子表面活性剂自然具有表面活性剂的一般特点, 存在临界胶束浓度。如果晶种表面全部被活性剂覆盖, 铝酸根离子就无法接触晶种

的表面,生长基元也不能进入晶格,这样对铝酸钠溶液分解反应不利。因此,在临界胶束浓度范围内,必定存在一个最佳浓度范围,既有利于降低界面张力,又利于晶种与铝酸根离子充分接触,促使分解反应的进行。不同浓度的聚丙二醇对产品颗粒粒度分布的影响见表1。结果表明,聚丙二醇的加入能促使粒子的附聚,减少粒径小于20 μm的粒子数和增加粒径大于45 μm粒子的数量;随着聚丙二醇浓度的增大,产品粒子的平均粒径也略增大。

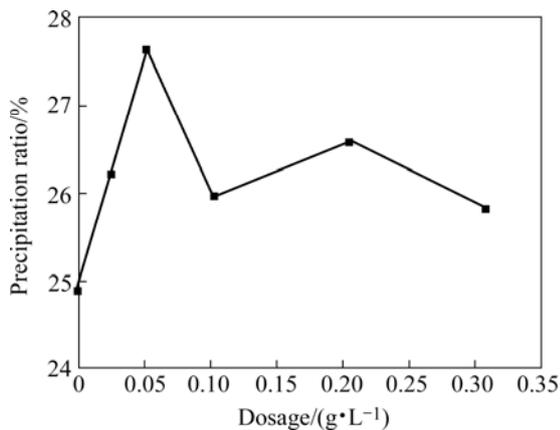


图7 不同浓度的聚丙二醇对分解率的影响

Fig.7 Effect of polypropylene glycol at different dosages on precipitation ratio

表1 不同用量的聚丙二醇对产品粒度分布(PSD)的影响

Table 1 Effect of polypropylene glycol(PPG) at different dosages on particle size distribution of gibbsite products

Dosage/ (mg·L ⁻¹)	φ/%					d ₅₀ / μm
	0-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	30-45 μm	>45 μm	
0	0.31	25.39	37.53	29.27	7.50	30.12
25.7	0.14	21.51	36.17	31.44	10.74	31.89
51.3	0.04	19.69	35.86	32.58	11.81	32.68
102.7	0.05	19.34	35.50	32.82	12.29	32.92
205.3	0.00	19.09	35.87	33.08	11.94	32.91
308.0	0.04	19.03	35.20	32.93	12.81	33.13

3 结论

1) 聚合物添加剂对铝酸钠溶液晶种分解产生显著影响。聚醇和聚酰胺类化合物可以改善种分;而葡聚糖则促使晶种的溶解,抑制分解。这表明铝酸钠溶液或晶种对羟基、胺基或酰胺基等活性基团较为敏感。

2) 聚合物对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响。所得氢氧化铝产品都是三水铝石型,仅结晶度存在少许差别。

3) 不同相对分子质量的聚合物对种分分解率及产品粒度的影响较大。中等相对分子质量(10 000)的聚乙二醇对分解率的提高最大,而添加低相对分子质量(2 000)时产品粒度分布更佳。

4) 聚合物的浓度是影响种分分解率和产品粒度的一个重要的因素。聚丙二醇在所研究的浓度0~3.08 × 10⁻¹g·L⁻¹范围内都可提高分解率,其中以浓度为5.13 × 10⁻²g·L⁻¹时效果最佳;聚丙二醇的加入减少了粒径小于20 μm粒子数而提高了粒径大于45 μm粒子数。随添加剂浓度的增大,产品的平均粒径也略有增大。

REFERENCES

- [1] Brown N. Effect of calcium ions on agglomeration of Bayer aluminium trihydroxide[J]. Journal of Crystal Growth, 1988, 92: 26-32.
- [2] 赵继华,陈启元. Al(OH)₃种分过程的超声场强化[J]. 金属学报, 2002, 38(2): 171-173.
ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan. Intensifying precipitation seeded in Bayer process with ultrasound[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(2): 171-173.
- [3] YIN Jian-guo, LI Jie, ZHANG Yan-li, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effects of monohydroxy-alcohol additives on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. Light Metals, 2006: 153-157.
- [4] David O O, Lawrence J C, Peter A D, Anthony E G, Nancy L P. Evaluation of downstream effects of specialty chemicals in the Bayer process[J]. Light Metals, 1991: 173-176.
- [5] Lester A D. Chemical additives in Bayer process[J]. Light Metals, 1991: 155-158.
- [6] Roger W, Philip M. Production of alumina. US 6168767[P], 2 Jan 2001.
- [7] David O O, Aurora I, David C D, Victoria T. Use of surfactants in alumina precipitation in the Bayer process. US 4737352[P], 12 Apr 1988.
- [8] 陈峰,张宝砚,毕诗文,杨毅宏,陈玉国. 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解产生Al(OH)₃和Al₂O₃的影响[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2054-2059.
CHEN Feng, ZHANG Bao-yan, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, CHEN Yu-guo. Effect of additive on Al(OH)₃ and Al₂O₃ made by seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2054-2059.
- [9] Johannes H, Reihard B, Juergen F. Using polyglycerines in the

- Bayer processes to increase crystal size of the product. US 5312603[P], 17 May 1994.
- [10] William J R, Roswell G. Alumina crystal growth additive. US 5106599[P], 21 Apr 1992.
- [11] William J R, Aurora, Jacqueline L P, Oak P. Use of polymers in alumina precipitation in the Bayer process of bauxite beneficiation. US 4608237[P], 26 Aug 1986.
- [12] Peter A D, Anthony E G. Compositions and method for foam control and crystal modification in Bayer process. US 5275628[P], 1994.
- [13] Seyssiecq I, Veessler S, Pèpe G, Boistelle R. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 196: 174–180.
- [14] Paulaime A M, Seyssiecq I, Veessler S. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite[J]. *Powder Technology*, 2003, 130: 345–351.
- [15] Smith P G, Watling H R, Crew P. The effects of model organic compounds on gibbsite crystallization from alkaline aluminate liquors: polyols[J]. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 111: 119–130.
- [16] Bronswijk W V, Watling H R, Yu Z. A study of adsorption of acyclic polyols on hydrated alumina[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 157: 85–99.
- [17] 张 斌, 陈国辉, 陈启元. 表面活性剂加强氧化铝种分分解粒度分布研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2005, 5: 28–31.
- ZHANG Bin, CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan. Study on organic surfactants improving the aluminum hydrate seeds' particles size precipitated from sodium aluminate solution[J]. *Nonferrous Metals (Metallurgy)*, 2005, 5: 28–31.

(编辑 龙怀中)