

油溶性添加剂对铝酸钠溶液种分分解率和 Al(OH)_3 粒度的影响

陈 锋¹, 谢志辉¹, 张宝砚¹, 毕诗文², 尹 成³

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004;
2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004;
3. 中国铝业股份有限公司 山西分公司, 河津 043300)

摘要: 研究由羧酸盐类阴离子表面活性剂与聚氧乙烯型非离子表面活性剂复配的油溶性添加剂对铝酸钠溶液种分分解率和产物 Al(OH)_3 粒度的影响, 并对该添加剂影响铝酸钠溶液晶种分解过程的相关机理进行探讨。结果表明, 当添加剂中羧酸盐类表面活性剂的含量为 60%(质量分数)、添加量 75 mg/L 时, 相对空白试样, 添加剂可提高铝酸钠溶液种分分解率 2.5% 左右, 产物中粒径大于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒的含量增加约 7%(质量分数), 且粒度分布主要集中在 50~70 μm 区域; 对产物粒度分布进行数学拟合计算, 得出加入添加剂后单位质量 Al(OH)_3 颗粒的总表面积增加约 2%, 表明在保证不增加粒径小于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒含量的前提下, 通过加入添加剂提高铝酸钠溶液种分分解率在理论上是可行的。

关键词: 表面活性剂; 铝酸钠溶液; 分解率; 粒度; 表面积

中图分类号: TF 111.31 文献标识码: A

Effect of oil-soluble additive on precipitation ratio from sodium aluminate solution and granularity of Al(OH)_3

CHEN Feng¹, XIE Zhi-hui¹, ZHANG Bao-yan¹, BI Shi-wen², YIN Cheng³

(1. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
3. Shanxi Aluminum Co Ltd, China Aluminum Co Ltd, Hejin 043300, China)

Abstract: The effect of oil-soluble additive composed of carboxylate anionic surfactant and polyoxyethylene nonionic surfactant in different proportions on the seed precipitation from sodium aluminate solution was studied, and the corresponding mechanism was investigated. The results show that when the content of anionic surfactant is 60% (mass fraction) and the additive concentration in sodium aluminate solution is 75 mg/L, the precipitation ratio is improved by about 2.5%, the content of Al(OH)_3 with particle size above 45 μm increases by about 7% (mass fraction), and the granularity distribution of Al(OH)_3 centralizes at 50~70 μm . The result of mathematics fit on the granularity distribution of Al(OH)_3 indicates that the total surface area of Al(OH)_3 increases by about 2%, which makes the precipitation ratio improve in theory under the condition that the content of Al(OH)_3 with particle size below 45 μm does not increase.

Key words: surfactant; sodium aluminate solution; precipitation ratio; granularity; surface area

拜尔法生产氧化铝过程中, 提高铝酸钠溶液种分
分解率, 改善产物 Al(OH)_3 的粒度是增加产量、保证

产品质量的关键。在增加或不降低产物 Al(OH)_3 粒度
的前提下, 加入添加剂提高铝酸钠溶液种分分解率是

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59974007); 国家“十五”科技攻关资助项目(2001BA6091-18)

收稿日期: 2007-03-28; 修订日期: 2007-06-14

通讯作者: 陈 锋, 副教授, 博士研究生; 电话: 024-23344692; E-mail: chenfeng1231231@sina.com

研究的焦点^[1~3]。尽管有报道^[4]用水溶性添加剂提高铝酸钠溶液的种分分解率，并取得一定的成效，但大量研究表明，提高铝酸钠溶液种分分解率与改善产物 Al(OH)_3 的粒度(即降低小于 $45 \mu\text{m}$ 颗粒的含量)在一定程度上是矛盾的^[5]。本文作者提出用羧酸盐类阴离子表面活性剂与聚氧乙烯型非离子表面活性剂复配的油溶性添加剂提高铝酸钠溶液种分分解率，通过计算探讨产物 Al(OH)_3 的粒度变化与提高铝酸钠溶液种分分解率二者之间的关系，从而在理论上提出不增加粒径小于 $45 \mu\text{m}$ 的 Al(OH)_3 颗粒含量的情况下提高分解率的可行性。

1 实验

1.1 仪器与试剂

实验用仪器如下：密封搅拌式分解槽(沈阳市华盛机电设备厂)；微量加样器(上海医用仪器厂， $200 \mu\text{L}$)；标准分子筛($45 \mu\text{m}$)；JSM26700F 型场发射扫描电镜 SEM(日本 JEOL 公司)，工作电压 15 kV ；MASTERSIZER2000 激光粒度分析仪。

实验用试剂如下：羧酸盐类阴离子表面活性剂，聚氧乙烯型非离子表面活性剂，盐酸(沈阳试剂厂，分析纯)；氢氧化钠(沈阳新嘉试剂厂，分析纯)；EDTA(天津天河化学试剂厂，分析纯)；水杨酸钠(沈阳试剂二厂，分析纯)。其他所用的一切试剂均为分析纯。

实验所用的铝酸钠溶液取自某铝厂的分解精液，该精液的成分为：苛性碱与氧化铝的摩尔浓度比 $1.510\sim1.535$ ，苛性碱质量浓度 $168\sim169 \text{ g/L}$ ，氧化铝的质量浓度 $180\sim183 \text{ g/L}$ ，全碱质量浓度 $193\sim195 \text{ g/L}$ 。

1.2 添加剂的配制

试验所用添加剂由羧酸盐类阴离子表面活性剂与聚氧乙烯型非离子表面活性剂按表 1 所示比例进行配制。

表 1 添加剂的配方

Table 1 Formula of additives

Additive No.	Mass fraction of anionic surfactant/%
1	0
2	20.0
3	40.0
4	60.0
5	80.0
6	100.0

1.3 铝酸钠溶液晶种分解方法

参考文献[6]考察添加剂对铝酸钠溶液晶种分解过程的影响。首先将分解槽水浴升温至 66°C ，然后用微量加样器在相应的分解槽中加入添加剂，并加入 1 L 铝酸钠溶液，搅拌(搅拌速度 150 r/min) 15 min 后，加入 700 g 晶种，经 53 h 匀速降温至 50°C 进行分解。分解结束后，取出 10 mL 分解液进行成分分析^[7]，并将分解产物 Al(OH)_3 取出。分解产物经沸水洗涤，真空抽滤，烘干，然后测定其粒度分布，并对 Al(OH)_3 的形态进行电镜扫描分析。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对分解率的影响

不同配比的添加剂在不同添加量条件下，对铝酸钠溶液种分分解率的影响如图 1 所示。

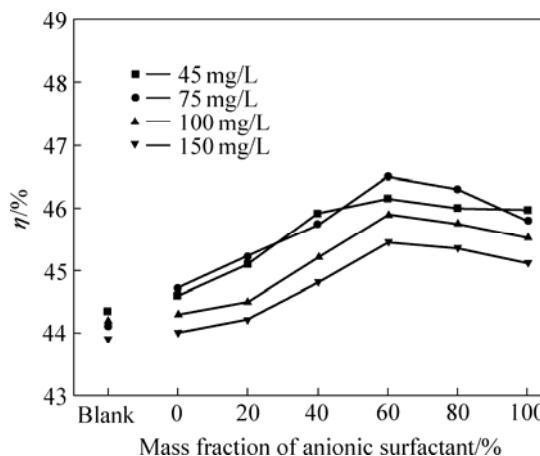


图 1 分解 53 h 后添加剂对分解率的影响

Fig.1 Effects of additives on precipitation ratio after 53 h

由图 1 可见，当添加剂中阴离子表面活性剂的质量分数为 60% 时，各种添加量的分解率达到最大值；考察最佳添加量时发现，当添加量为 75 mg/L 时，添加剂效果最明显，分解率最大提高约 2.5% 。

当添加剂仅为非离子表面活性剂时，分解率相对空白样略有提高。此类非离子表面活性剂可以通过链中的醚键氧原子与晶种和 Al(OH)_4^- 的羟基形成氢键，促进 Al(OH)_4^- 在晶种表面的析出，但是该非离子表面活性剂在晶种表面的吸附是一种弱吸附^[8]，整体作用比较弱，提高分解率幅度不是很大。随着阴离子表面活性剂比例的增大，分解率提高的幅度逐渐增大，达到最大值后出现缓慢降低的趋势。研究表明，晶种 Al(OH)_3 表面带有正电，阴离子表面活性剂的有效基

团可以很好地吸附在颗粒表面上, 压缩 Al(OH)_3 表面由 OH^- 形成的双电层, 降低相界面张力^[9-10], 使 Al(OH)_4^- 较易在晶种表面析出, 促进铝酸钠溶液的分解。但是当阴离子表面活性剂所占的比例过高时, 强吸附于晶种表面的添加剂有效基团增多且不易脱落, 在晶种表面形成“隔离层”^[11], 使 Al(OH)_4^- 难以靠近晶种分解析出, 从而影响分解率提高, 使分解率出现下降趋势。

当添加量超过 75 mg/L 时, 分解率提高幅度没有继续增大, 反而降低。这可能是因为表面活性剂在铝酸钠溶液中的浓度超过了它的临界胶束浓度(CMC)^[12], 在溶液里形成胶束, 从而起不到应有的作用; 同时, 添加量过大可使添加剂在晶种表面发生多层吸附, 阻碍 Al(OH)_4^- 的靠近析出, 从而影响铝酸钠溶液的分解。

2.2 添加剂对产物 Al(OH)_3 粒度的影响

添加剂在不同添加量条件下, 对产物 Al(OH)_3 粒度的影响如图 2 所示。

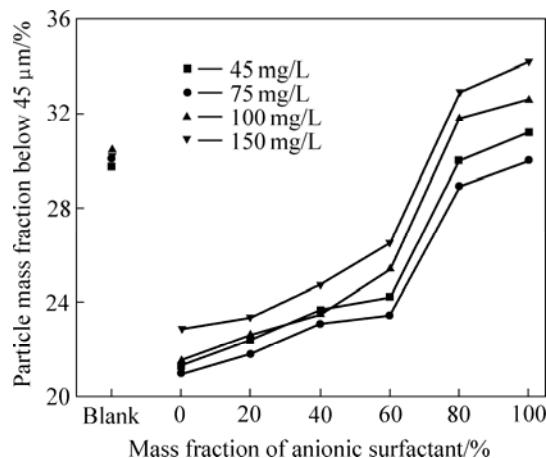


图 2 添加剂对产物 Al(OH)_3 中粒径小于 45 μm 颗粒的影响

Fig.2 Effects of additives on content of Al(OH)_3 particles with particle size below 45 μm

由图 2 可见, 当添加剂中阴离子表面活性剂的质量分数较小时, 产物中粒径小于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒的质量分数相对空白试样降低的幅度较大; 随着阴离子表面活性剂质量分数的增加, 产物中粒径小于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒的质量分数有逐渐增大的趋势; 当添加剂中阴离子表面活性剂的质量分数为 60%、添加量为 75 mg/L 时, 不但分解率提高幅度最大, 且产物中粒径大于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒的质量分数增加约 7%。

添加剂中阴离子表面活性剂的质量分数为 60% 是提高铝酸钠溶液种分分解率和保证产物 Al(OH)_3 粒度的最佳配比。其原因可能有以下几个方面: 首先, 在此配比下, 添加剂能很好地提高铝酸钠溶液种分分解率, 且其有效官能团在晶种表面发生适当的定向排列吸附, 增加了晶种表面的润湿性, 使 Al(OH)_4^- 均匀吸附在晶种表面, 避免发生局部不均匀积聚, 同时这些官能团又降低铝酸钠溶液的界面张力, 使 Al(OH)_4^- 容易在晶种表面的沉积, 有效地抑制晶种表面的二次成核^[13], 有利于产物 Al(OH)_3 粒度的增加; 其次, 添加剂的疏水基充当“桥梁”作用^[14], 将细微粒子吸附到一起, 增加小颗粒长大的机会, 从而提高 Al(OH)_3 的粒度。但是当添加剂中阴离子表面活性剂的质量分数大于 60% 时, 其活性基团在晶种表面上的强吸附造成晶种颗粒之间斥力增大, 不易于靠近而发生附聚, 产生降低产品粒度的不良效果; 同时, 非离子表面活性剂的比例降低使其对附聚的“桥梁”作用降低, 晶体附聚力的下降使得很多 Al(OH)_3 小颗粒产生^[15]。

在铝酸钠溶液晶种分解产生 Al(OH)_3 过程中, 当分解温度及溶液性质等条件固定时, 分解率与 Al(OH)_3 粒度在一定程度上是矛盾的, 即分解率升高通常伴随着 Al(OH)_3 粒度的细化, 而 Al(OH)_3 粒度细化又可导致分解率的升高。在 Al(OH)_3 粒度不细化的条件下提高分解率是人们期望达到的。实验结果表明, 添加剂可实现这一目的。

2.3 Al(OH)_3 颗粒表面的扫描电镜(SEM)分析

为了进一步考察添加剂在铝酸钠溶液晶种分解过程中所起的作用, 对产物 Al(OH)_3 进行电镜扫描, 其 SEM 形貌如图 3 和 4 所示。

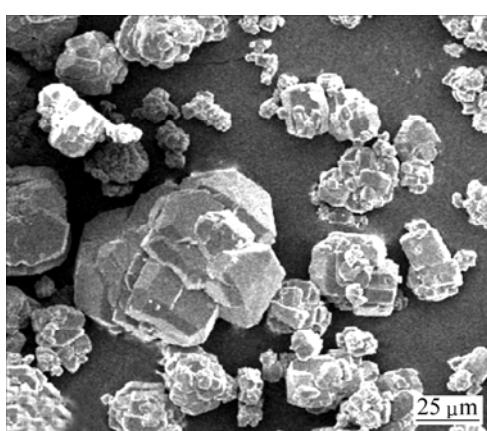


图 3 无添加剂 Al(OH)_3 晶体的形貌

Fig.3 SEM micrographs of Al(OH)_3 without additive

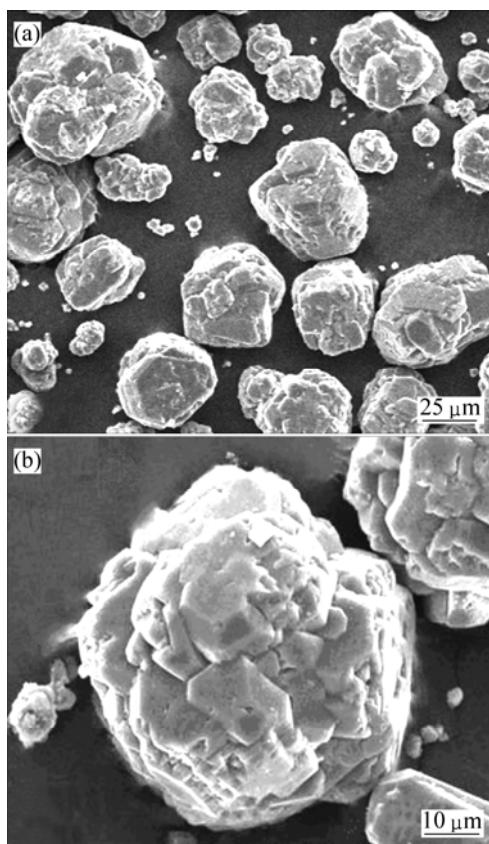


图 4 加入添加剂 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的形貌

Fig.4 SEM micrographs of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with additive: (a) Low magnification; (b) High magnification

从图 3 可见, 未加入添加剂时产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 外观为不规则晶形, 且枝晶较多, 出现少许体积过大和多数产物粒度细小的分布状态。从图 4 可见, 加入添加剂后产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 外观为类似球体的晶体, 晶体的粒度分布比较均匀。

2.4 添加剂对产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度分布的影响

添加剂在保证不增加粒径小于 $45 \mu\text{m}$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的质量分数的同时, 还可在一定程度上提高铝酸钠溶液种分分解率。为了探究其原因, 用 MASTERSIZER2000 激光粒度分析仪对加入添加剂后所得到的产物进行粒度分布测定, 单位体积 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的粒度分布如图 5 所示。

由图 5 可见, 添加剂可以改善产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布, 与空白样粒度分布相比, 添加剂使粒度峰向 $50\sim70 \mu\text{m}$ 区域集中。在低粒度区, 小于 $45 \mu\text{m}$ 的粒子减少, 峰形向 $60 \mu\text{m}$ 方向移动, 使晶体比表面积呈减小趋势; 在高粒度区, 大于 $80 \mu\text{m}$ 的粒子也减少, 峰形向 $60 \mu\text{m}$ 方向移动, 使晶体比表面积呈增大趋势。

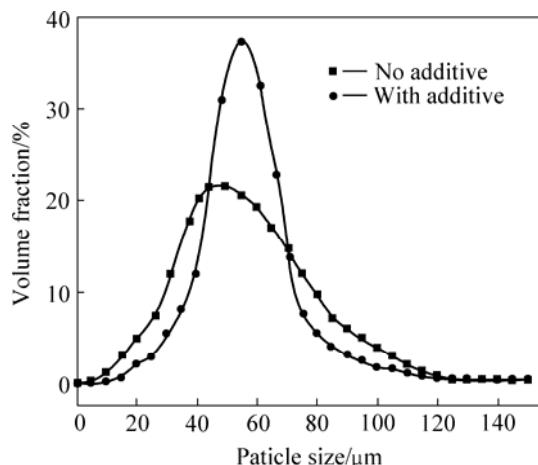


图 5 产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布

Fig.5 Particle size distributions of $\text{Al}(\text{OH})_3$

由于分解过程是在晶体表面进行的, 因此, 如果晶体总表面积增大, 则会提高铝酸钠溶液种分分解率。

通过试验测得, 加入添加剂得到的产品的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的平均粒径为 $54.8 \mu\text{m}$, 空白试样的为 $55.2 \mu\text{m}$ 。颗粒的半径小将导致比表面积增加, 因此加入添加剂提高分解率是合理的。

2.5 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度分布的影响与分解率变化关系的数学拟合计算

为了验证加入添加剂后, 晶体总表面积是增大的, 对单位体积 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度曲线中数据进行数学拟合积分, 从中得出粒度变化与晶体比表面积之间的关系。

由图 5 可推出单位质量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的总表面积。从图 4 可以看出, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体颗粒可以近似看成是球形, 计算晶体体积及表面积时可采用球体计算公式。

球体体积公式:

$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (1)$$

式中 d 为球体的直径, cm 。

球体表面积公式:

$$S = 4\pi\left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (2)$$

对图 5 中的数据用 ORIGIN 进行分段拟合, 拟合曲线的数学表达式见表 2。

在曲线表达式中每个函数值 y 代表单位体积(cm^3)中粒径为 d 的颗粒的体积分数, 换算为单位质量(g)中粒径为 d 的颗粒总体积 V' 可表示为

表2 氢氧化铝粒度曲线拟合表达式**Table 2** Integral expression of granularity curves of Al(OH)₃

Sample	Integral expression	Integral interval/ μm	Confidence measure/%
No additive	$y_1=1217.16/(41.14\times(3.14/2)^{1/2})\times\exp(-2\times((x-69.7)/41.14)^2)$	0~50	99.4
	$y_2=1416.95/(49.4\times(3.14/2)^{1/2})\times\exp(-2\times((x-62.94)/49.4)^2)$	50~150	98.5
With additive	$y_1=1939.49/(33.8\times(3.14/2)^{1/2})\times\exp(-2\times((x-66.24)/33.8)^2)$	0~56	99.3
	$y_2=(2\times1203.74/3.14)\times(20.86/(4\times(x-56.05)^2+20.86^2))$	56~150	99.2

$$V' = \frac{y \times 1}{\rho} = \frac{1}{\rho} n \left(\frac{4}{3}\right) \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad (3)$$

式中 n 为单位体积(cm^3)中粒径为 d 的颗粒总个数; ρ 为 Al(OH)_3 的密度(2.43 g/cm^3)。

单位质量粒径为 d 的颗粒总表面积 S' 可表示为

$$S' = \frac{k \times 1}{\rho} = \frac{1}{\rho} n 4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 \quad (4)$$

式中 k 为单位体积(cm^3)粒径为 d 的颗粒表面积分数。

比较式(3)、式(4)可得出 y 与 S' 的关系:

$$S' = \frac{6y}{\rho d} \quad (5)$$

则粒度曲线所表示的单位质量 Al(OH)_3 颗粒总表面积 F 可表示为

$$F = \sum S' = \int \left(\frac{6y}{\rho d} \right) dx = \int \left(\frac{6y_1}{\rho x} \right) dx + \int \left(\frac{6y_2}{\rho x} \right) dx \quad (6)$$

用 MATLAB 软件对式(6)进行积分计算, 结果见表 3。

表3 积分结果**Table 3** Result of integral

Curve category	Total surface of unit mass $\text{Al(OH)}_3/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Relatively different rate of total surface with blank/% ¹⁾
Blank	4.97×10^3	
Additive	5.07×10^3	2.01

1) 与空白样颗粒总表面积相对差率=(添加剂样总表面积-空白样总表面积)/空白样总表面积×100%

由表 3 可知, 加入添加剂后, 单位质量 Al(OH)_3 颗粒的总表面积与空白样相比增大约 2%, 从而表明通过添加剂调整产物 Al(OH)_3 的粒度分布, 即降低大粒径颗粒的质量分数, 同时减少粒径小于 $45 \mu\text{m}$ 颗粒的质量分数, 增加其晶体总表面积, 提高铝酸钠溶液

种分分解率在理论上是可行的。另外, 加入添加剂得到的产物 Al(OH)_3 粒度分布的特点, 正是生产砂状氧化铝所要求的 Al(OH)_3 粒度分布所必需达到的特性。

3 结论

1) 当添加剂中羧酸盐类表面活性剂的含量为 60%(质量分数)、添加量 75 mg/L 时, 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解过程起到良好的促进作用, 可提高分解率 2.5%左右; 产物 Al(OH)_3 的粒度分布主要集中在 50~70 μm 区域, 且粒径大于 45 μm 的粒子的含量增加约 7%, 达到改善产物 Al(OH)_3 粒度分布, 提高分解率的目的。

2) 通过对产物 Al(OH)_3 粒度分布进行数学拟合计算, 得出单位质量 Al(OH)_3 颗粒总表面积增加约 2% 的结果, 说明在保证不增加粒径小于 45 μm 的 Al(OH)_3 颗粒含量的前提下, 通过加入添加剂提高铝酸钠溶液种分分解率的方法在理论上是可行的。

REFERENCES

- [1] Seyssiecq I, Veesler S, Pèpe G, Boistelle R. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite[J]. Journals of Crystal Growth, 1999, 196(1): 174~180.
- [2] 陈 锋, 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 Al_2O_3 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 Al_2O_3 made by seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2054~2059.
- [3] 张 斌, 陈启元, 周科朝. 改性有机添加剂对铝酸钠溶液种分分解速率的影响[J]. 中南大学学报, 2006, 37(5): 932~936.
ZHANG Bin, CHEN Qi-yuan, ZHOU Ke-chao. Effect of

- modified additives on process of seeded precipitation ratio of sodium aluminate liquors[J]. Journal of Central South University, 2006, 37(5): 932–936.
- [4] 谢雁丽, 吕子剑, 毕诗文, 赵群, 王锡慧, 姜小凯, 杨毅宏. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 138–139.
XIE Yan-li, LÜ Zi-jian, BI Shi-wen, ZHAO Qun, WANG Xi-hui, JIANG Xiao-kai, YANG Yi-hong. Seeded precipitation of sodium aluminate solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 138–139.
- [5] LI Xiao-bin, FENG Gang-tao, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua. Phenomena in late period of seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16(4): 947–950.
- [6] Ilievski D, Livk I. An agglomeration efficiency model for gibbsite precipitation in a turbulently stirred vessel[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(6): 2010–2022.
- [7] Skoufadis C, Panias D, Paspaliaris I. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. Hydrometallurgy, 2003, 68(1): 57–68.
- [8] 赵苏, 马纯聪, 刘大为. 铝酸钠溶液分解过程表面活性剂在晶种界面的吸附[J]. 沈阳建筑大学学报, 2006, 22(1): 114–117.
ZHAO Su, MA Chun-cong, LIU Da-wei. The adsorption of surfactants on liquid/solid interface with seed crystal used in the decomposition of sodium aluminate solution[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University, 2006, 22(1): 114–117.
- [9] 段世铎. 界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 208–210.
DUAN Shi-duo. Interface chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1990: 208–210.
- [10] 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996: 61–68.
ZHAO Zhen-guo. Basis of interface chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 61–68.
- [11] 薛红, 毕诗文, 谢雁丽. 添加剂强化拜耳法铝酸钠溶液分解[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(1): 415–417.
Xue Hong, Bi Shi-wen, Xie Yan-li. Additives increasing the decomposition of sodium aluminate solution in the Bayer process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(1): 415–417.
- [12] 陈锋. 表面活性剂性质、结构、计算与应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2004: 31–34.
CHEN Feng. Property, structure, calculation and application of surfactant[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2004: 31–34.
- [13] Abramov V, Stelmakova G. Aluminate solution decomposition new technology development[J]. Light Metals, 1996(7): 55–57.
- [14] Johannes H, Reinhard B, Juergen F. Using polyglycerines in the Bayer process to increase crystal size of the product. US 5312603[P]. 1994-05-17.
- [15] 吴玉胜, 毕诗文, 李文成, 杨志华. 分解过程氢氧化铝产品粒度变化机理及规律[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(12): 2060–2065.
WU Yu-sheng, BI Shi-wen, LI Wen-cheng, YANG Zhi-hua. Mechanism and rule of Al(OH)_3 particles variation in seed precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2060–2065.

(编辑 彭超群)