

1,2-辛二醇对铝酸钠溶液种分过程的影响

尹周澜, 张艾民, 陈启元, 敬叶灵, 曾纪术

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 研究 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液种分过程的影响。结果表明, 1,2-辛二醇通过吸附在晶种表面对铝酸钠溶液种分过程产生抑制作用。1,2-辛二醇的添加浓度、实验温度以及苛碱浓度等因素对 1,2-辛二醇改善铝酸钠溶液种分效果具有显著影响。添加浓度小于 1.25 mmol/L 时, 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液的抑制程度很小; 添加浓度超过 1.5 mmol/L, 抑制作用非常明显。温度越低, 苛碱浓度越大, 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制作用越大。

关键词: 铝酸钠溶液; 1,2-辛二醇; 分解率

中图分类号: TF 111.34

文献标识码: A

Effect of 1,2-Octanediol on seeded precipitation of sodium aluminate solution

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

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

Abstract: Effect of non-ionic surfactant 1,2-Octanediol on the seeded precipitation of sodium aluminate solution has been investigated. The experimental results show that 1,2-Octanediol has inhibitory effect on gibbsite precipitation by adsorption on the surface of seeds. The concentration of 1,2-Octanediol, experimental temperature and caustic concentration of liquor can obviously affect the seeded precipitation of sodium aluminate solution. When the concentration of 1,2-Octanediol in the solution is less than 1.25 mmol/L, the inhibitory effect on gibbsite precipitation is limited. However, when the concentration of 1,2-Octanediol in the solution is higher than 1.5 mmol/L, the inhibitory effect is large. Lower temperature and higher caustic concentration of liquor will greatly increase the inhibitory effect.

Key words: sodium aluminate solution; 1,2-Octanediol; precipitation ratio

铝酸钠溶液晶种分解过程是拜耳法制备氢氧化铝的重要工序。我国氧化铝生产中晶种分解过程的产品容易出现粒度小、产率低、效益差等问题, 难以满足电解铝工业所需砂状氧化铝的生产要求。因此, 如何在不改变现有工艺的条件下, 实现由粉状或中间状氧化铝向砂状氧化铝过渡, 是当今国内氧化铝工业研究的热门方向之一。由于铝酸钠溶液与晶粒间界面张力大, 晶核的形成非常困难。表面活性剂具有界面吸附、定向排列、胶束生成以及由此而产生的低的表面张力等性质。加入表面活性剂, 通过表面活性剂与氢氧化

铝颗粒表面的吸附, 可以改善固/液界面的物化性质, 促进晶核的形成, 提高分解率, 粗化氢氧化铝颗粒^[1-5]。国内外一些研究发现, 加入表面活性剂后, 氢氧化铝表面形成疏水性表面, 可以增加氢氧化铝颗粒之间的有效碰撞次数, 在细颗粒表面形成的油层使颗粒粘附在一起的时间增长, 促使析出的氢氧化铝颗粒附聚, 提高产品氢氧化铝的粒度^[6-7]。尹周澜等^[7]研究发现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种分分解率, 并能不同程度地改变产物的粒度分布。Yin 等^[8]研究了

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

收稿日期: 2007-02-02; **修订日期:** 2007-06-04

通讯作者: 尹周澜, 教授, 博士; 电话: 0731-8876211; E-mail: fengfan0724@163.com

一元醇类添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响,发现长碳链低浓度以及短碳链高浓度的一元醇类添加剂对铝酸钠溶液分解反应有利,添加剂的链长与浓度之间可能存在某种互补关系。国外还研究了多元有机酸、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,抑制氢氧化铝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,抑制程度的大小与有机物多元羟基的空间构型有关^[9-12]。添加有机物对铝酸钠溶液种分过程抑制或强化作用的显著差别,究其原因是在铝酸钠溶液中的作用机理不同。探讨添加剂在铝酸钠溶液中的作用机理,不但有利于设计具有强化铝酸钠溶液种分过程的添加剂,而且也是深入了解氢氧化铝晶体表面化学结构的重要途径。目前,国内学者主要研究添加剂对铝酸钠溶液种分过程的强化作用,但研究抑制作用的却很少。国外虽然有研究抑制作用的报道,但也仅局限在某一实验条件下,对于温度、苛碱浓度等因素对添加剂抑制作用的影响却鲜有报道。

本文作者研究 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液种分过程的影响,通过研究种分条件下分解率的变化情况,以探讨 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液种分过程的作用机制。

1 实验

1.1 种分实验

将分析纯氢氧化钠溶于一定体积的蒸馏水中配成氢氧化钠溶液,再称取一定量的氢氧化铝(中国铝业公司郑州研究院试验厂)加入溶液中溶解,用滤纸过滤得到纯净的 $\alpha_K=1.42$ 的铝酸钠溶液。将稀释到 Na_2O 浓度为 140 g/L 的铝酸钠溶液 800 mL 加入搅拌速率为 150 r/min 的恒温水浴分解槽中,待溶液温度恒定,先后加入定量的添加剂和晶种氢氧化铝。种分时间为 10 h,定时取 10 mL 浆液放入离心机中离心分离,取上层清液滴定分析。

1.2 苛碱和氧化铝浓度分析

苛碱分析是以 BaCl_2 除去溶液中的 CO_3^{2-} ,以水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} ,绿光酚酞作指示剂,采用盐酸标准溶液标定;氧化铝分析则以 EDTA 标准溶液络合 Al^{3+} ,二甲酚橙作指示剂,采用标准锌溶液反滴定过量的 EDTA。

2 结果与讨论

2.1 1,2-辛二醇在晶种表面的吸附对分解率的影响

晶种分解实验条件为: 140 g/L Na_2O ; $\alpha_K=1.42$; 温度 75 °C; 1,2-辛二醇浓度 2、3 mmol/L; 晶种浓度 60 g/L; 搅拌速率 150 r/min。在 75 °C 的恒温铝酸钠溶液中加入定量晶种,使铝酸钠溶液发生分解,定时取样分析,结果如图 1 中曲线 1 所示。在相同的实验条件下先后加入定量的 1,2-辛二醇和晶种,使铝酸钠溶液发生分解,定时取样分析,结果如图 1 中曲线 2 所示。在含有 1,2-辛二醇的铝酸钠溶液中加入晶种,在 75 °C 的恒温水浴槽中搅拌 30 min,然后过滤,将滤液倒入恒温水浴分解槽中并加入等量的新晶种,使铝酸钠溶液发生分解,定时取样分析,结果如图 1 中曲线 3 所示。由图 1 可知,添加 1,2-辛二醇后铝酸钠

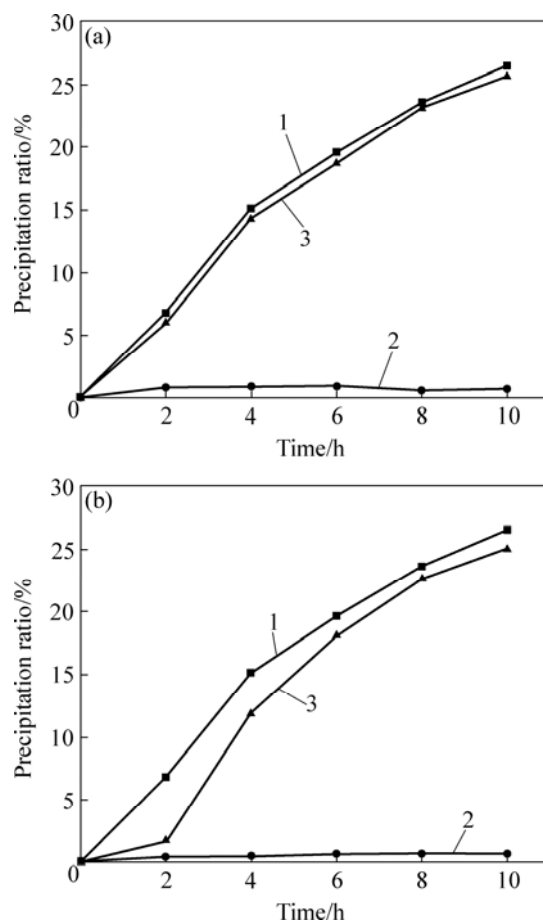


图 1 1,2-辛二醇在晶种表面的吸附对分解率的影响

Fig.1 Effects of 1,2-Octanediol on precipitation ratio by adsorption on surface of seeds (concentration of 1,2-Octanediol: (a) 2 mmol/L, (b) 3 mmol/L; 1 Blank; 2 Primary seeds; 3 Replaced seeds)

溶液晶种分解的分解率很低(见图 1 中曲线 2), 说明 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解过程抑制显著。但更换新品种后, 铝酸钠溶液的分解率与未添加 1,2-辛二醇时相近(见图 1 中曲线 3), 说明 1,2-辛二醇主要吸附在初始晶种表面, 在更换的新晶种表面吸附量很少, 氢氧化铝可以在新品种表面析出, 此时铝酸钠溶液的分解率基本保持不变。但 1,2-辛二醇添加浓度为 3 mmol/L 时, 更换新品种后铝酸钠溶液分解过程受到的抑制作用变大, 说明 1,2-辛二醇在晶种表面达到饱和和吸附的浓度应在 2 mmol/L 左右。

2.2 1,2-辛二醇添加浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

晶种分解实验条件为: 140 g/L Na_2O ; $\alpha_K=1.42$; 温度 75 $^{\circ}\text{C}$; 晶种浓度 60 g/L; 搅拌速率 150 r/min。1,2-辛二醇添加浓度对铝酸钠溶液 10 h 时分解率的影响如图 2 所示。

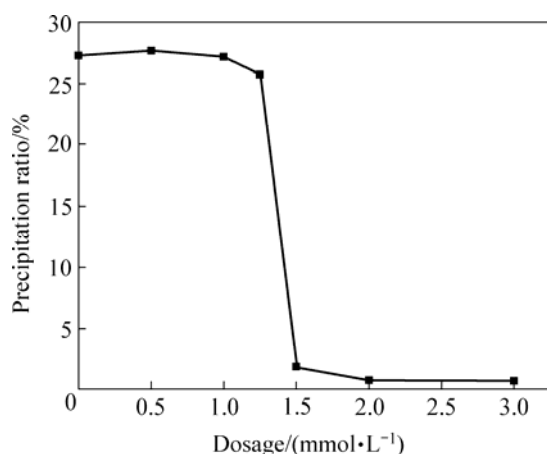


图 2 1,2-辛二醇添加浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

Fig.2 Effect of 1,2-Octanediol's dosage on precipitation ratio

由图 2 可知, 在此实验条件下, 添加剂浓度对铝酸钠溶液的分解率有显著影响。当添加浓度小于 1 mmol/L 时, 添加剂对铝酸钠溶液的抑制程度很小; 当添加浓度增加到 1.25 mmol/L 时, 抑制程度增大; 当添加浓度超过 1.5 mmol/L, 抑制作用非常明显。这可能是因为当添加浓度较小时, 添加剂在晶种表面的覆盖度较小, 不足以对铝酸钠溶液的分解产生明显的抑制作用。但是当添加浓度超过某一数值(这里为 1.5 mmol/L)时, 由于添加剂在晶种表面的覆盖度增大, 铝酸钠溶液的分解过程受到很大程度的抑制。

2.3 添加 1,2-辛二醇后温度对铝酸钠溶液分解率的影响

晶种分解实验条件为: 140 g/L Na_2O ; $\alpha_K=1.42$;

温度 65、70、75 $^{\circ}\text{C}$; 1,2-辛二醇浓度 1.25 mmol/L; 晶种浓度 60 g/L; 搅拌速率 150 r/min。添加 1,2-辛二醇后温度对铝酸钠溶液分解率的影响如图 3 所示。由图 3 可知, 65 $^{\circ}\text{C}$ 时加入 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制非常明显; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 28.83% 降至 0.96%。70 $^{\circ}\text{C}$ 时, 在最初的 4 h 抑制程度也非常显著, 6 h 以后分解率迅速增加; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 29.93% 降至 20.80%。

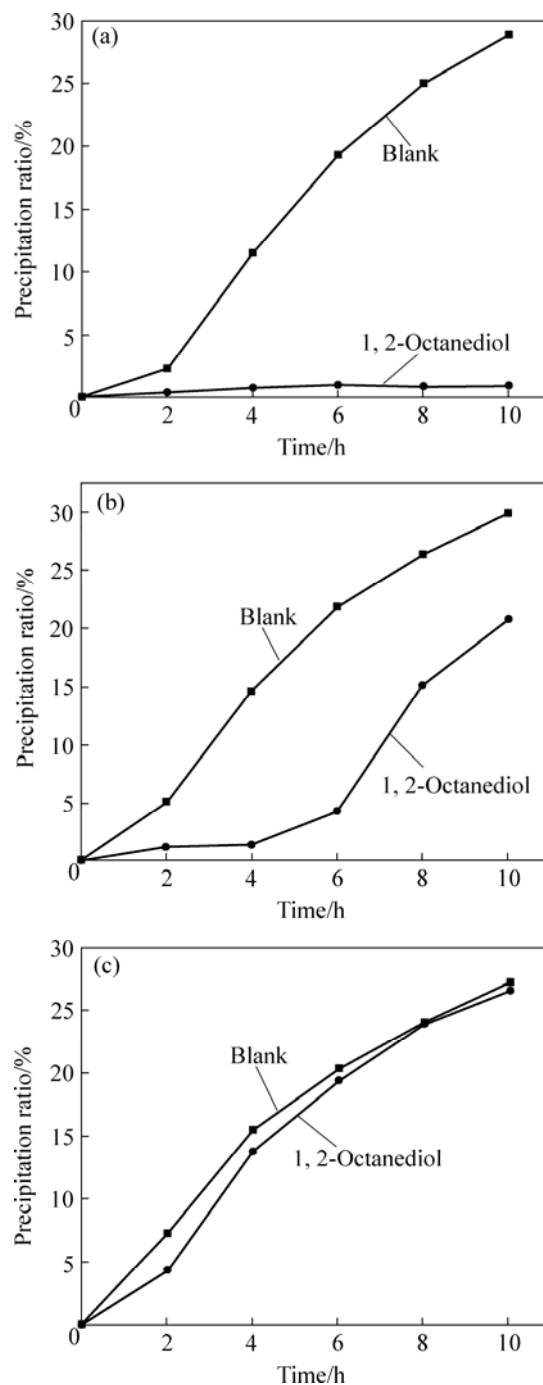


图 3 添加 1,2-辛二醇后温度对铝酸钠溶液分解率的影响

Fig.3 Effects of temperature on precipitation ratio in presence of 1,2-Octanediol: (a) 65 $^{\circ}\text{C}$; (b) 70 $^{\circ}\text{C}$; (c) 75 $^{\circ}\text{C}$

75 ℃时, 抑制程度很小; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 27.22% 降至 26.61%。可见温度越低, 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制作用越大。这可能是由于温度比较低(65 ℃)时, 1,2-辛二醇可以充分吸附在晶种表面而对铝酸钠溶液分解过程产生抑制作用。当温度升至 70 ℃时, 1,2-辛二醇在反应的初始阶段可以比较充分地吸附在晶种表面, 但是由于温度比较高以及机械搅拌作用的影响, 吸附的 1,2-辛二醇又可能发生可逆的解吸反应, 使得种分分解率在 4 h 以后迅速增加^[13]。当温度继续升至 75 ℃时, 1,2-辛二醇不能在晶种表面吸附, 抑制作用显著减弱。从图 3 不同温度下 1,2-辛二醇在晶种表面的吸附与解吸过程的变化可以说明该过程应为可逆的物理吸附。

2.4 添加 1,2-辛二醇后苛碱浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

晶种分解实验条件为: Na_2O 115 g/L、140 g/L、167 g/L; $\alpha_K=1.42$; 温度 70 ℃; 1,2-辛二醇浓度 1.25 mmol/L; 晶种浓度 60 g/L; 搅拌速率 150 r/min。添加 1,2-辛二醇后苛碱浓度对铝酸钠溶液分解率的影响如图 4 所示。由图 4 可知, 当苛碱浓度为 115 g/L 时, 加入 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制程度很小; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 39.58% 降至 39.33%。140 g/L 时, 在最初的 4 h 抑制程度非常显著, 6 h 以后分解率迅速增大; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 29.93% 降至 20.80%。当苛碱浓度增大到 167 g/L 时, 加入 1,2-辛二醇对抑制铝酸钠溶液分

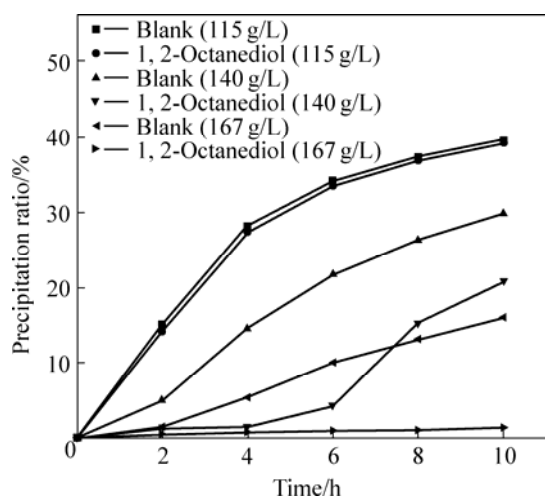


图 4 添加 1,2-辛二醇后苛碱浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

Fig.4 Effects of caustic concentration of liquor on precipitation ratio in presence of 1,2-Octanediol

解过程非常明显; 与空白样相比, 种分 10 h 时分解率由 16.02% 降至 1.39%。可见苛碱浓度越大, 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制作用越大。这可能是因为苛碱浓度越大, 溶液表面张力越大, 有利于 1,2-辛二醇在晶种表面吸附。

3 结论

1) 1,2-辛二醇能在晶种表面吸附, 该吸附过程为物理吸附。

2) 1,2-辛二醇通过吸附在晶种表面, 占据晶种表面的活性点, 从而对铝酸钠溶液分解产生抑制作用。

3) 1,2-辛二醇的添加浓度对铝酸钠溶液分解过程影响很大。当 1,2-辛二醇添加浓度小于 1.25 mmol/L 时, 铝酸钠溶液分解率与空白样相近; 当 1,2-辛二醇添加浓度大于 1.5 mmol/L 时, 铝酸钠溶液分解率显著低于空白实验。

4) 温度和苛碱浓度也是影响 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解过程抑制程度的重要因素。温度越低, 苛碱浓度越大, 1,2-辛二醇对铝酸钠溶液分解抑制作用越大。

REFERENCES

- [1] David O O, Lawrence J C. Evaluation of downstream effects of speciality chemicals in the Bayer process[J]. Light Metals, 1991: 173-176.
- [2] Lester A D. Chemical additives in Bayer process[J]. Light Metals, 1991: 155-158.
- [3] Roger W, Philip M. Production of alumina. US 6168767[P]. 2001-01-02.
- [4] David O O, David C D. Use of surfactants in alumina precipitation in the Bayer process. US 4737352[P]. 1988-04-12.
- [5] 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 made by seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(12): 2054-2059.
- [6] 宋少先. 疏水絮凝理论与分选工艺[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1993: 44.
SONG Shao-xian. The theory of hydrophobicity and flocculation[M]. Beijing: Coal Industry Press, 1993: 44.

- [7] 尹周澜, 敬叶灵, 陈启元, 张艾民. 聚合物对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 1002–1007.
YIN Zhou-lan, JING Ye-ling, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ai-min. Effect of polymers on the seed precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 1002–1007.
- [8] YIN Jian-guo, LI Jie, ZHANG Yan-li. Effects of monohydroxy-alcohol additives on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. Light Metals, 2006: 153–157.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Kubota N, Yokota M, Mullin J W. Supersaturation dependence of crystal growth in solutions in the presence of impurity[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 182: 86–94.

(编辑 彭超群)