

离子膜电解铝酸钠溶液制备超细氢氧化铝

董 觉, 陈启元, 尹周澜

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 利用离子膜电解铝酸钠溶液的方法制备氢氧化铝, 研究制备过程中分解条件和非离子型表面活性剂聚乙二醇对产品氢氧化铝的影响, 并通过扫描电镜以及红外光谱分析等检测手段对产品氢氧化铝进行表征。结果表明: 当搅拌速度为 400 r/min、苛碱浓度为 150 g/L、温度为 35 ℃ 时, 氢氧化铝粒度分布情况最好; 聚乙二醇的加入有利于制备粒度较细且分散性好的氢氧化铝, 且随其添加量的增加, 氢氧化铝平均粒径减小; 聚乙二醇的最佳添加浓度为 0.175 g/L, 对应产品氢氧化铝的平均粒径为 3.9 μm。红外光谱表明: 聚乙二醇通过在氢氧化铝表面的吸附作用抑制颗粒间的附聚, 离子膜电解铝酸钠溶液的产品为拜耳型氢氧化铝。

关键词: 超细氢氧化铝; 铝酸钠溶液; 离子膜电解; 聚乙二醇

中图分类号: TF 111.52

文献标识码: A

Preparation of superfine aluminum hydroxide by ion-exchange membrane electrolysis

DONG Jue, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan

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

Abstract: Preparation of superfine aluminum hydroxide powders from sodium aluminate solution by ion-exchange membrane electrolysis was investigated. The effect of experimental conditions in precipitation process and the effect of polyethylene glycol dosages on aluminum hydroxide products were studied to achieve the required fineness. The results show that the grain size distribution is best under the process conditions of 35 ℃, alkaline concentration of pregnant liquor 150 g/L, stirring speed 400 r/min. The addition of glycol dosages is beneficial to produce the finer and well-dispersive aluminum hydroxide. The average sizes of aluminum hydroxide were reduced gradually with the increase of the polyethylene glycol dosages. When concentration of the additive in sodium aluminate solution reach 0.175 g/L, the average size of ATH is 3.9 μm. The infrared spectra analysis show that, agglomerative particles were dispersed by the adsorption of polyethylene glycol on the surfaces of the aluminum hydroxide particles. The products of ion-exchange membrane electrolysis from sodium aluminate solution are Bayerite.

Key words: superfine aluminum hydroxide; sodium aluminate solution; ion-exchange membrane electrolysis; polyethylene glycol

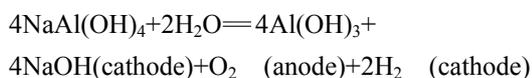
超细氢氧化铝一般指粒度小于 3 μm^[1]的氧化铝水合物。因其具有许多特殊的性能, 广泛应用于化工、药物、无烟阻燃填料、涂料、陶瓷、磨料及高级纸张填料等领域。工业上生产砂状氢氧化铝的主要方法是碳分法和种分法。目前, 利用这两种方法制备超细氢

氧化铝的研究越来越广泛。张磊等^[2]通过控制碳分条件制备出 1 μm 以下的氢氧化铝微粉。王子云等^[3]和李友凤等^[4]利用超重力碳分法在超重力旋转床反应器中制备出平均粒径约为 100 nm 的氢氧化铝, 并已开始进行中试。种分法制备超细氢氧化铝一般是在铝酸钠溶

液中加入超细晶种^[5-6]或利用分解浆液作晶种^[7-8]进行分解, 产品平均粒径多在 10 μm 以下, 最细可达 1 μm。

目前, 离子膜电解技术已经成功应用于氯碱工业, 其高效、优质以及污染少的优点引起了人们的广泛重视。该技术在冶金中的应用也越来越多, 主要是浸出矿物、净化溶液、提取纯金属以及处理废水^[9-10]等方面。陶涛等^[11-12]将该技术用于制备氢氧化铝, 使铝酸钠溶液的分解时间大大缩短, 过程分解率和产品纯度也得到很大提高。

离子膜电解铝酸钠溶液制备氢氧化铝的过程中, 在电场和离子膜的作用下, 钠离子由阳极迁移至阴极, 而阳极室的铝酸钠溶液分解。电解总反应为:



电解使铝酸钠溶液过饱和度不断提高, 氢氧化铝快速成核, 分解加快。电解结束后, 继续分解铝酸钠溶液, 在极短时间内氢氧化铝便大量析出。电解的作用类似于碳酸化分解, 但不需通入大量的 CO₂, 相比传统晶种分解法, 无须添加晶种, 流程更为简单。通过加入添加剂控制氢氧化铝的附聚, 便可得到粒度较细的氢氧化铝。

本研究主要探讨在离子膜电解铝酸钠溶液的过程中, 添加剂聚乙二醇对产品氢氧化铝的影响, 并研究了加入聚乙二醇后搅拌速度、苛碱浓度和温度等因素对制备超细氢氧化铝粒度的影响。

1 实验

1.1 主要原料及仪器设备

主要试剂: 铝酸钠溶液, 采用工业 Al(OH)₃ 和分析纯 NaOH 煮制而成; 聚乙二醇(PEG), 分析纯, 分子量为 4 000, 广州化学试剂厂出品。

主要设备: 自制离子膜电解槽, 自制不锈钢夹套分解槽, 电动搅拌器, 超级恒温水浴槽(控温精度为 ± 0.1 ℃), Mastersizer 2000 型激光粒度测试仪。

1.2 实验方法

将一定浓度的铝酸钠溶液(α_k=1.70)加热到一定温度装入电解槽的阳极室, 阴极室装入一定量浓度相近的苛碱溶液, 接通电源开始电解。电解结束后, 放出阳极液, 送分解槽继续分解 1 h。实验过程的具体工艺条件如表 1 所列。

表 1 实验过程工艺条件

Table 1 Experimental conditions in precipitation process

Polyethylene glycol/(mg·L ⁻¹)	c(Na ₂ O _k)/(g·L ⁻¹)	Temperature/	Stirring rate/(r·min ⁻¹)
0	150	35	400
75	150	35	400
125	150	35	400
175	150	35	400
250	150	35	400
175	150	35	200
175	150	35	300
175	150	35	400
175	150	35	500
175	100	35	400
175	125	35	400
175	150	35	400
175	175	35	400
175	150	30	400
175	150	35	400
175	150	40	400
175	150	45	400

1.3 分析检测方法

铝酸钠溶液 Na₂O_k 浓度分析: 绿光酚酞作指示剂, 以 BaCl₂ 消除 CO₃²⁻ 的影响、水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al³⁺, 用标准稀盐酸溶液标定。铝酸钠溶液 Al₂O₃ 浓度分析: 二甲酚橙作指示剂, 以标准 Zn(AC)₂ 溶液反滴定 EDTA。产品 Al(OH)₃ 的检测: 粒度分析采用英国 Malvern 公司的 MS2000 型激光粒度仪, 扫描电镜分析采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜, 红外吸收光谱分析采用美国 NEXUS670 傅立叶红外光谱分析仪。

2 结果与分析

2.1 聚乙二醇添加浓度对氢氧化铝粒度分布的影响

表 2 所列为聚乙二醇添加浓度对产品氢氧化铝粒度体积分布的影响情况。

从表 2 可以看出, 聚乙二醇的加入使析出的氢氧化铝明显细化。无添加剂时, 氢氧化铝主要集中在 10~20 μm 粒度范围, 粒度分布宽、不均匀; 添加聚乙二醇后, 5 μm 以下的粒子明显增多, 大于 10 μm 的粒子明显减少; 当添加浓度为 175 mg/L 时, 氢氧化铝粒度分布最好, 粒子向小于 5 μm 的范围集中, 颗粒明显细化, 氢氧化铝平均粒径约为 3.9 μm。

离子膜电解结束时, 产生大量极细、活性很高的氢氧化铝晶核。在随后的分解过程中, 这些晶核存在长大、磨损和破裂。同时, 电解后铝酸钠溶液过饱和

表 2 聚乙二醇添加浓度对产品氢氧化铝粒度体积分布的影响

Table 2 Effect of polyethylene glycol dosages on particle size distribution rate of Al(OH)₃

Polyethylene glycol/ (mg·L ⁻¹)	Particle size distribution/%				d ₅₀
	0-5 μm	5-10 μm	10-20 μm	> 20 μm	
0	28.28	15.36	40.47	15.89	15.342
75	43.95	25.26	20.64	10.15	6.810
125	63.98	20.00	12.18	3.84	5.834
175	69.06	23.65	6.62	0.67	3.900
250	38.77	29.14	23.03	9.06	7.666

度很高,促使许多新晶核生成。未加入添加剂时,这些极细的氢氧化铝粒子大量附聚成粗颗粒;加入聚乙二醇后,聚乙二醇分子链一端在溶液中充分伸展,另一端通过氢键吸附在氢氧化铝颗粒表面形成几纳米到几十纳米厚的吸附层,降低了固液界面的表面张力,产生空间位阻效应,从而阻碍氢氧化铝颗粒间的碰撞附聚和重力沉降;但聚乙二醇加入量少时,不能有效包裹Al(OH)₃晶粒,分散达不到应有的效果;加入量过大,聚乙二醇长链分子容易互相缠绕,将粒子拉扯在一起而附聚变粗^[13]。从表1数据可以明显看出:随聚乙二醇添加量的增加,氢氧化铝平均粒度先减小、后增大,聚乙二醇最佳添加量为175 mg/L。

2.2 搅拌速度对聚乙二醇分散效果的影响

图1所示为添加聚乙二醇后不同搅拌速度下氢氧化铝的粒度分布。

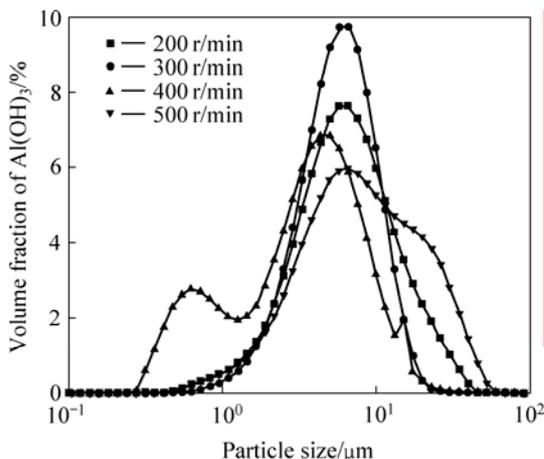


图1 不同搅拌速度下氢氧化铝的粒度分布

Fig.1 Particle size distributions of Al(OH)₃ products at different stirring speeds

从图1中可看出,聚乙二醇的分散效果受搅拌速度的影响非常明显,随着搅拌速率的增大,氢氧化铝的粒度分布曲线先变窄后变宽,粒度先变细后粗化;当搅拌速度较低(为200和300 r/min)时,氢氧化铝粒子主要分布在5~10 μm区域,平均粒径约6~7 μm;随着搅拌速度继续提高,强度小或较大粒径的氢氧化铝颗粒发生破裂、磨损;当搅拌达400 r/min时,在聚乙二醇的作用下,溶质分布均匀,氢氧化铝成核均匀,粗粒子基本消失,氢氧化铝绝大部分分布在小于10 μm的范围,并出现大量1 μm以下的极细颗粒。此时,氢氧化铝的平均粒径最小。搅拌速度继续增加,在强烈的机械外力作用下,成核速度变慢,晶体之间相互碰撞的频率增加,附聚机率增加,氢氧化铝颗粒变粗。

2.3 铝酸钠溶液苛碱浓度对聚乙二醇分散效果的影响

图2所示为添加聚乙二醇后不同苛碱浓度下产品氢氧化铝的粒度分布。

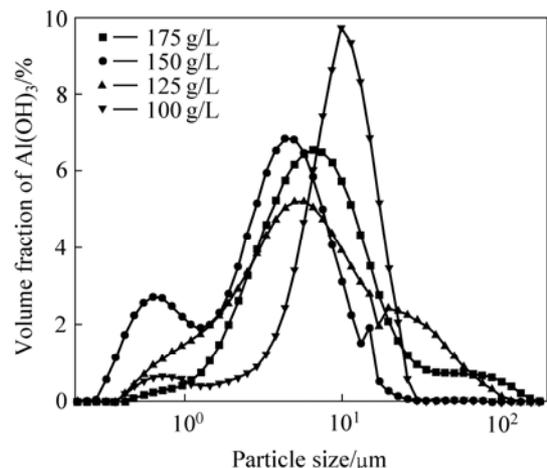


图2 不同苛碱浓度下氢氧化铝的粒度分布

Fig.2 Particle size distributions of Al(OH)₃ products at different alkaline concentration

从图2中可看出,当苛碱浓度为150 g/L时,氢氧化铝细粒子数量最多;随着浓度增大或减小,粒度分布变宽、曲线明显向大于10 μm方向移动。因此,聚乙二醇在150 g/L的苛碱浓度下作用效果最好。分析原因可能是,苛碱浓度太高,溶液的粘度和表面张力急剧升高,聚乙二醇在氢氧化铝晶粒表面的吸附减弱^[14-15],阻碍附聚的效果减弱;而在低苛碱浓度下,氢氧化铝长大速度很快,使得最终产品的粒度仍较大,故中等苛碱浓度对聚乙二醇分散得到较细氢氧化铝最适宜。

2.4 种分温度对聚乙二醇分散效果的影响

表3所列添加聚乙二醇后不同温度下氢氧化铝的粒度分布。

表3 不同温度下氢氧化铝的粒度分布

Table 3 Particle size distributions of $\text{Al}(\text{OH})_3$ products at different preparing temperatures

Temperature/	Particle size distribution/%				d_{50}
	0–5 μm	5–10 μm	10–20 μm	> 20 μm	
30	38.39	32.83	20.37	8.45	7.314
35	69.06	23.65	6.62	0.67	3.900
40	50.35	15.2	18.07	16.37	5.681
45	29.07	37.62	24.66	8.66	8.642

从表3中可看出,当温度为30 时,氢氧化铝颗粒分布很宽,各个区间粒子的体积分布相当;当温度为35 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 绝大部分分布在5 μm 左右;温度继续升高,细粒子减少、粗粒子数量增加。由于温度过低,铝酸钠溶液粘度大,不利于聚乙二醇的扩散及其分子链的伸展,聚乙二醇防止附聚的效果较差。但温度太高,氢氧化铝粒子长大速度太快^[6],不利于得到细粒子。故相比而言,当温度为35 时,聚乙二醇对氢氧化铝的分散效果最好。

2.5 聚乙二醇对氢氧化铝形貌的影响

对添加聚乙二醇后产品氢氧化铝的形貌进行扫描电镜分析,与无添加剂的空白产品进行对比,结果如图3所示。从图3中可看出,无添加剂时,氢氧化铝为团聚成不规则球体;添加聚乙二醇后,氢氧化铝的团聚情况得到明显改善,分散成薄圆柱状,颗粒也显著细化。由此可知,聚乙二醇的加入可以有效地降低 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒间的团聚程度,细化氢氧化铝的粒度。

2.6 产品氢氧化铝的傅立叶红外光谱分析

图4所示为铝酸钠溶液离子膜电解的产品氢氧化铝的傅立叶红外光谱。由图4可看出,峰 1455 cm^{-1} 为 CH_2 的弯曲振动峰,其出现说明存在聚乙二醇对氢氧化铝的吸附;峰 1375 cm^{-1} 是—OH的面内弯曲振动峰,峰高增强说明加入聚乙二醇后氢键的缔合作用^[17–18]增强;峰 762 cm^{-1} 是Al—O—Al的反对称弯曲振动峰,峰 531 cm^{-1} 是Al—O—Al的伸缩振动峰,峰 1017 cm^{-1} 是Al—O—Al的弯曲振动峰。根据峰762、531和 1017 cm^{-1} 可以判断产品为拜耳型氢氧化铝,

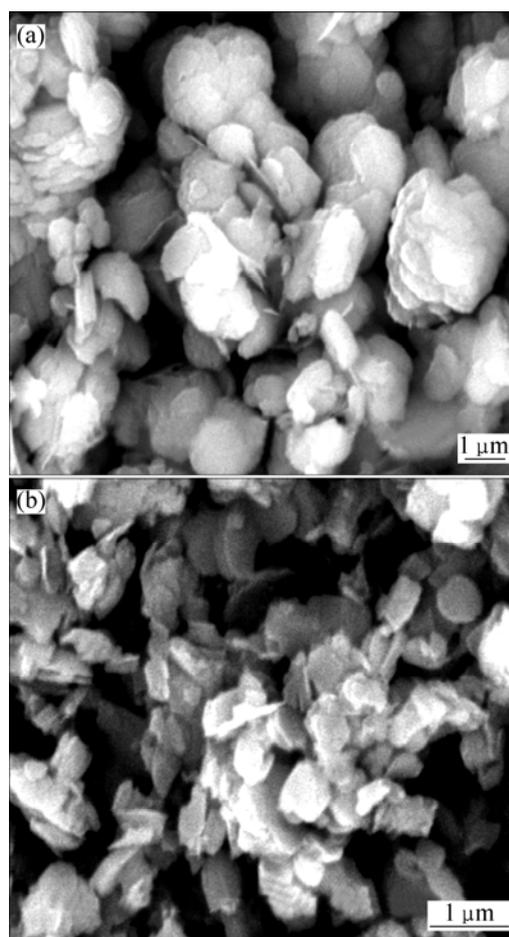


图3 氢氧化铝的SEM像

Fig.3 SEM images of aluminum hydroxide: (a) Blank; (b) Polyethylene glycol

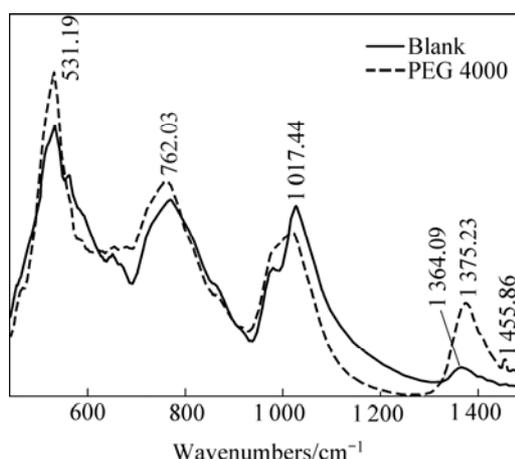


图4 产品氢氧化铝的红外光谱

Fig.4 Infrared spectra of aluminum hydroxide products

聚乙二醇对产品晶型没有影响。加入聚乙二醇后,峰 762 cm^{-1} 和 531 cm^{-1} 的峰高明显增强,峰 1017 cm^{-1} 有所减弱,3个峰的位置均有轻微移动。这是由于聚乙

二醇醚键上的氧原子与氢氧化铝晶面上的氢原子形成的氢键影响了Al—O—Al键的振动。

3 结论

1) 采用离子膜电解铝酸钠溶液制备氢氧化铝的过程中, 添加剂聚乙二醇可以明显改善氢氧化铝的团聚情况、细化氢氧化铝的粒度。聚乙二醇的最佳添加浓度为 175 mg/L, 对应氢氧化铝的平均粒径为 3.9 μm 。

2) 聚乙二醇的添加对氢氧化铝的形貌有一定的影响。聚乙二醇吸附在氢氧化铝晶体的表面, 使氢氧化铝的不规则团聚球体分散成薄圆柱状。

3) 添加聚乙二醇后, 制备过程工艺条件对氢氧化铝的粒度分布有不同程度的影响。当搅拌速度为 400 r/min、温度为 35 $^{\circ}\text{C}$ 、苛碱浓度为 150 g/L 时, 聚乙二醇防止氢氧化铝团聚的效果最佳, 有利于得到粒径较小且分布均匀的氢氧化铝。

4) 离子膜电解铝酸钠溶液的产品为拜耳型氢氧化铝, 聚乙二醇对氢氧化铝的晶型不造成影响。

REFERENCES

- [1] 贾修伟. 纳米阻燃材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 123.
JIA Xiu-wei. Flame-retardant nano-materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 123.
- [2] 张磊, 林齐. 碳分法生产超微细氢氧化铝粉[J]. 轻金属, 2004(10): 15-17.
ZHANG Lei, LIN Qi. The preparation of superfine alumina trihydrate by the carbonation method from sodium aluminate solution[J]. Light Metals, 2004(10): 15-17.
- [3] 王子云, 邵磊, 郭奋, 陈建峰, 赵瑞红, 王东光. 超重力碳分法制备六角片状纳米级氢氧化铝[J]. 化工学报, 2006, 57(7): 1699-1703.
WANG Zi-yun, SHAO Lei, GUO Fen, CHEN Jian-feng, ZHAO Rui-hong, WANG Dong-guang. Preparation of hexagonal plate nano-aluminum trihydrate by hypergravity-carbonation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2006, 57(7): 1699-1703.
- [4] 李友凤, 周继承, 廖立民, 罗娟, 苗菡曦, 刘和秀. 超重力碳分反应沉淀法制备分散性纳米氢氧化铝[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1290-1294.
LI You-feng, ZHOU Ji-cheng, LIAO Li-min, LUO Juan, MIAO Han-xi, LIU He-xiu. Preparation of dispersive aluminum hydroxide nanometer powders by high-gravity carbonation reactive precipitation[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2006, 34(10): 1290-1294.
- [5] 王建立, 李旺兴, 王庆伟, 陈启元. 铝酸钠溶液晶种分解制备超细氢氧化铝结晶机理初步研究[J]. 轻金属, 2006(11): 15-20.
WANG Jian-li, LI Wang-xing, WANG Qing-wei, CHEN Qi-yuan. Study on super-fine aluminum hydroxide crystallization mechanisms from sodium aluminate solution precipitation with seed[J]. Light Metals, 2006(11): 15-20.
- [6] PRADHAN J K, GOCHHAYAT P K, BHATTACHARYA I N. Study on the various factors affecting the quality of precipitated non-metallurgical alumina trihydrate particles[J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(2): 143-153.
- [7] 林齐, 张磊. 二段种分法生产超细氢氧化铝微粉[J]. 轻金属, 2002(10): 15-17.
LIN Qi, ZHANG Lei. Two-stage seeded precipitation for fine grain aluminum hydroxide from sodium aluminate solution[J]. Light Metals, 2002(10): 15-17.
- [8] KIM M J, WONG P L M, TRAN T. A study on the precipitation of radial alumina trihydrate[J]. Journal of Crystal Growth, 1997, 178: 360-366.
- [9] 谭翎雁, 王训道. 离子交换膜电解技术在湿法冶金中的应用[J]. 化工进展, 2002, 21(12): 912-914, 940.
TAN Ling-yan, WANG Xun-qiu. Study on ion exchange membrane electrolysis technology in hydrometallurgy[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2002, 21(12): 912-914, 940.
- [10] 张梅玲, 蔚东升, 陶阳宇, 吴海杰, 赵玉明. 离子膜电解技术在废水处理中的应用研究进展[J]. 工业水处理, 2006, 26(8): 5-8.
ZHANG Mei-ling, YU Dong-sheng, TAO Yang-yu, WU Hai-jie, ZHAO Yu-ming. Development of application of ion-exchange membrane electrolysis to waster-water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 2006, 26(8): 5-8.
- [11] 陶涛, 陈启元, 李元高, 郭春平, 尹周澜, 张平民. 铝酸钠溶液离子膜电解方法制备氢氧化铝[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 38(1): 102-106.
TAO Tao, CHEN Qi-yuan, LI Yuan-gao, GUO Chun-ping, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Production of $\text{Al}(\text{OH})_3$ by ion membrane electrolysis in sodium aluminate solution[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(1): 102-106.
- [12] 陶涛, 李元高, 王松森, 陈启元. 铝酸钠溶液离子膜电解团聚过程的影响因素[J]. 轻金属, 2007(1): 19-23.
TAO Tao, LI Yuan-gao, WANG Song-sen, CHEN Qi-yuan. Influence factors of agglomerative efficiency on sodium aluminate solution by ion membrane electrolysis[J]. Light Metals, 2007(1): 19-23.
- [13] 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 seed precipitation of sodium aluminate solution[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(6): 1002-1007.
- [14] ZHOU Qiu-sheng, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, ZHAO Qing-jie, WU Jie. Kinetics of seeded precipitation from sodium aluminate solution with high concentration[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(4): 557-561.
- [15] LI Hui-xin, ADDAI-MENSAH J, THOMAS J C, GERSON A R. The influence of Al() supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)₃ precursor particles from sodium aluminate solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 286(2): 511-519.
- [16] BHATTACHARYA I N, PRADHAN J K, GOCHHAYAT P K. Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2002, 65(2): 109-124.
- [17] 武汉大学化学系. 仪器分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 158-161.
- College of Chemistry and Molecular Sciences of Wuhan University. *Instrument analysis*[M]. Beijing: Higher Education Press, 2001: 158-161.
- [18] 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.

(编辑 李艳红)