

五元杂环类添加剂对种分产品氢氧化铝的影响

张立川, 陈启元, 尹周澜, 董艳娟

(中南大学 化学化工学院, 湖南, 长沙 410083)

摘 要: 在 $\alpha_k=1.40$ 、温度 75 °C、Na₂O 浓度 140 g/L、搅拌速度 140 r/min、晶种添加量为 80 g/L 的实验条件下, 研究五元杂环类添加剂用量和种类对铝酸钠溶液分解率、产品氢氧化铝表面形貌及晶型的影响。结果表明: 随着添加剂分子杂环上羟基个数的增加, 添加剂对铝酸钠溶液种分过程作用由明显的促进作用转变为抑制作用, 产品氢氧化铝表面形貌变化显著, 粒度逐渐减小, 细化现象明显; 但添加剂对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响, 仅产品的结晶度发生微弱变化。

关键词: 核糖; 四氢糠醇; 四氢呋喃; 铝酸钠溶液; 种分过程

中图分类号: TQ 028

文献标识码: A

Effect of five-membered heterocycles additives on seeded precipitation of sodium aluminate solution

ZHANG Li-chuan, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, DONG Yan-juan

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

Abstract: Five-membered heterocycles additives were adopted as probe molecule in seeded precipitation process. The effect of the dosage and type of additives on the surface morphology of aluminum hydroxide and crystal was investigated under the conditions of initial $\alpha_k=1.40$, temperature 75 °C, sodium hydroxide concentration 160 g/L, agitate speed 140 r/min and the quantity of crystal seed 80 g/L. The results indicate that the effect of additives changes from promoting effect to inhibitory effect, the surface morphology of aluminum hydroxide changes significantly when the number of hydroxyl increases, and the particle size decreases gradually. But the crystal shows no change, only the crystallinity of aluminum hydroxide changes weakly.

Key words: ribose; tetrahydrofurfural alcohol; tetrahydrofuran; sodium aluminate solution; seeded precipitation

随着我国加入 WTO, 我国氧化铝工业面临的是整个国际市场的竞争^[1-3], 若不致力于发展砂状氧化铝, 则无法在激烈的市场竞争中占有一席之地。我国氧化铝生产中晶种分解过程存在分解时间长(40~70 h)、分解率低(<55%)、种子比大(2~3)、产品粒度难于主动控制(粉状而非砂状)等问题^[4]。因此, 强化种分过程, 缩短分解时间, 提高分解率, 对提高我国氧化铝工业的竞争力具有重大的现实意义。长期以来, 强化铝酸钠溶液加晶种分解过程和探索添加剂的作用机理一直是研究者们关注的重点, 在主要的几种强化途径中,

选择合适的添加剂不失为一种有效的方法^[5-7]。国内外关于添加剂的研究多停留在实验阶段^[8-14], 而且添加剂的选择随意性也较大, 尤其是在添加剂的作用机理和添加剂分子的设计原则方面的研究还很少。五元杂环类化合物分子中既有醚基, 又有一定数目的羟基, 其独特的结构引起我们的关注。研究发现, 五元杂环类化合物分子作为探针分子显示了与一般探针分子不同的现象。本文作者详细考察添加剂用量和种类对产品氢氧化铝粒度分布变化的影响, 为进一步详细考察五元杂环类添加剂作用机理提供实验依据。

1 实验

1.1 实验方法

将实验所需体积、浓度的铝酸钠溶液加入到预先恒温的分解槽中,待溶液达到预定温度后,加入准确称量的添加剂,恒温 20 min,加入晶种并开始计时。种分 8 h 后从分解槽中取样离心分离。将洗涤干燥后的氢氧化铝样品进行 SEM 分析(采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜)和 XRD 分析(采用日本理学 D/max2550 型全自动转靶 X 射线衍射仪)。同时作空白实验。

1.2 实验装置

分解槽为自制的不锈钢夹套式反应釜,该反应釜外套循环恒温水浴保温装置,容积约为 1 L,其中有效容积为 0.8 L。

1.3 添加剂、溶液及晶种

分别选用分析纯的核糖、化学纯的四氢糠醇(tetrahydrofurfural alcohol,简称为 THFA)和四氢呋喃(tetrahydrofuran,简称为 THF)为添加剂。

向装有一定体积蒸馏水的不锈钢容器中慢慢加入工业纯的氢氧化钠,溶解后,在加热和搅拌的情况下加入中国铝业公司郑州研究院试验厂提供的氢氧化铝,溶解后抽滤,得到清亮的铝酸钠溶液,用热水稀释至预定体积,待用。

对中国铝业公司郑州研究院试验厂提供的晶种进行球磨,干燥后,过 325 目国产标准筛,取筛下部分混合均匀,待用。

2 结果及讨论

2.1 添加核糖对铝酸钠溶液分解率和产品氢氧化铝表面形貌的影响

实验条件为: $\rho(\text{Na}_2\text{O})=140 \text{ g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $t=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 140 r/min, 晶种添加量为 80 g/L, 核糖添加量分别为 20、200 mg/L。

图 1 所示为不同添加量的核糖对铝酸钠溶液分解率的影响。由图 1 可知,核糖的加入明显降低了铝酸钠溶液的分解率。当添加量达到 200 mg/L 时,分解率相对于空白降低了 1.384%。当添加量为 20 mg/L 时,种分前 6 h,核糖的加入明显降低了铝酸钠溶液的分解

率,而在 6~8 h 时,分解率得到缓慢的提高。这可能是因为经过 6 h 的种分过程,核糖有一定的损耗,剩余的核糖虽然起了一定的抑制作用,但是抑制能力明显降低。当添加量为 200 mg/L 时,整个种分过程中抑制作用一直都很强,这可能是因为在此添加量下,核糖除了大部分完全吸附到晶种表面外,还有少量存在于溶液中,吸附在核糖表面的一旦被消耗,溶液中的核糖就及时地补充上来,所以持续能力相对于其他添加量比较强。

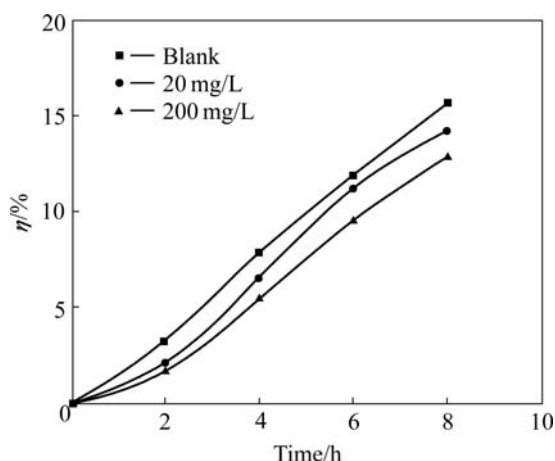


图 1 核糖添加量对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

Fig.1 Effect of ribose additive dosage on decomposition ratio of sodium aluminate solution

图 2 所示为添加核糖时产品氢氧化铝的 SEM 形貌。由图 2 可知,相对于空白试验,添加核糖后产品氢氧化铝晶体明显细化,且随着核糖添加量的增大,细化作用更加明显。当核糖添加量为 20 mg/L 时,部分晶体表面出现明显细粒子,晶种表面有一定的起毛现象,有一定的片状单晶;当核糖的添加量达到 200 mg/L 时,所有的晶种表面被细粒子覆盖,氢氧化铝呈现饱满的蜂窝状,外层包覆有很多粒径小于 5 μm 的单晶,起毛现象明显。

2.2 添加四氢糠醇对铝酸钠溶液分解率和产品氢氧化铝表面形貌的影响

实验条件为: $\rho(\text{Na}_2\text{O})=140 \text{ g/L}$, $\alpha_k=1.40$, $t=75^\circ\text{C}$, 搅拌速度 140 r/min, 晶种添加量为 80 g/L, 四氢糠醇添加量分别为 20、200 mg/L。

图 3 所示为不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液分解率的影响。由图 3 可知,相对于空白试验,四氢糠醇的加入降低了铝酸钠溶液的分解率,但是降低的程度不明显,尤其是在种分 6 h 里,四氢糠醇的添加

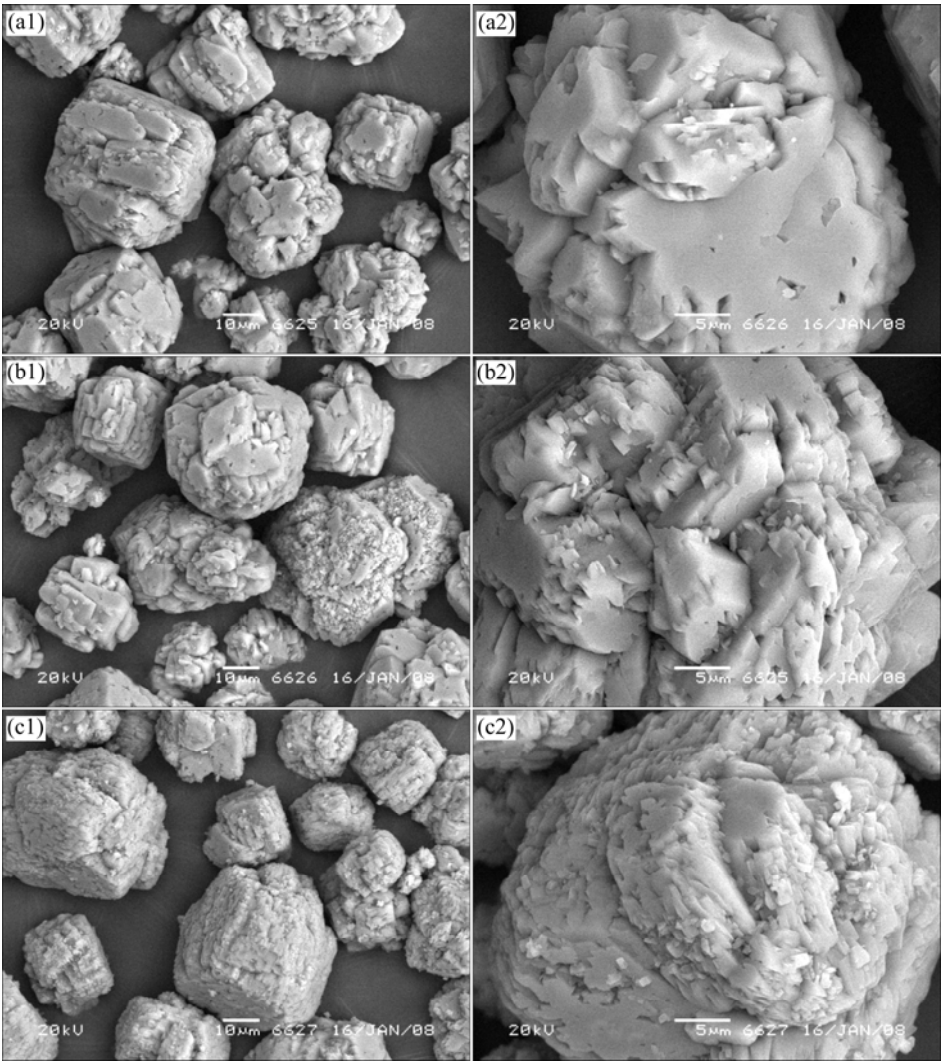


图 2 添加核糖时产品氢氧化铝的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of $\text{Al}(\text{OH})_3$ production with ribose additives: (a1), (a2) Blank; (b1), (b2) Ribose 20 mg/L; (c1), (c2) Ribose 200 mg/L

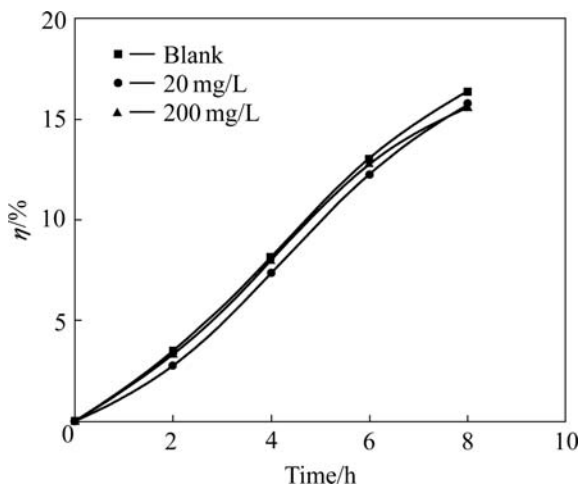


图 3 四氢糠醇添加量对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

Fig.3 Effect of tetrahydrofurfuryl alcohol(THFA) additive dosage on decomposition ratio of sodium aluminate solution

对铝酸钠溶液种分过程几乎没有产生影响。四氢糠醇添加量的变化也未对铝酸钠溶液的分解率变化产生明显的影响。

图 4 所示为添加四氢糠醇时产品氢氧化铝的 SEM 形貌。由图 4 可以看出, 未添加四氢糠醇时, 附聚体中各晶粒之间缝隙明显, 且在氢氧化铝表面空隙处镶有一定量的小粒径氢氧化铝颗粒, 晶体表面比较光滑。当四氢糠醇的添加量为 20 mg/L 时, 氢氧化铝颗粒的表面出现轻微的起毛现象, 有少量的片状单晶附在晶体表面; 当四氢糠醇的添加量增大至 200 mg/L 时, 产品氢氧化铝颗粒表面形貌并未发生明显的变化, 只是晶体表面的片状单晶稍有增多。可见四氢糠醇的添加并未明显改变产品氢氧化铝的表面形貌。

2.3 添加四氢呋喃对铝酸钠溶液分解率和产品氢氧化铝表面形貌的影响

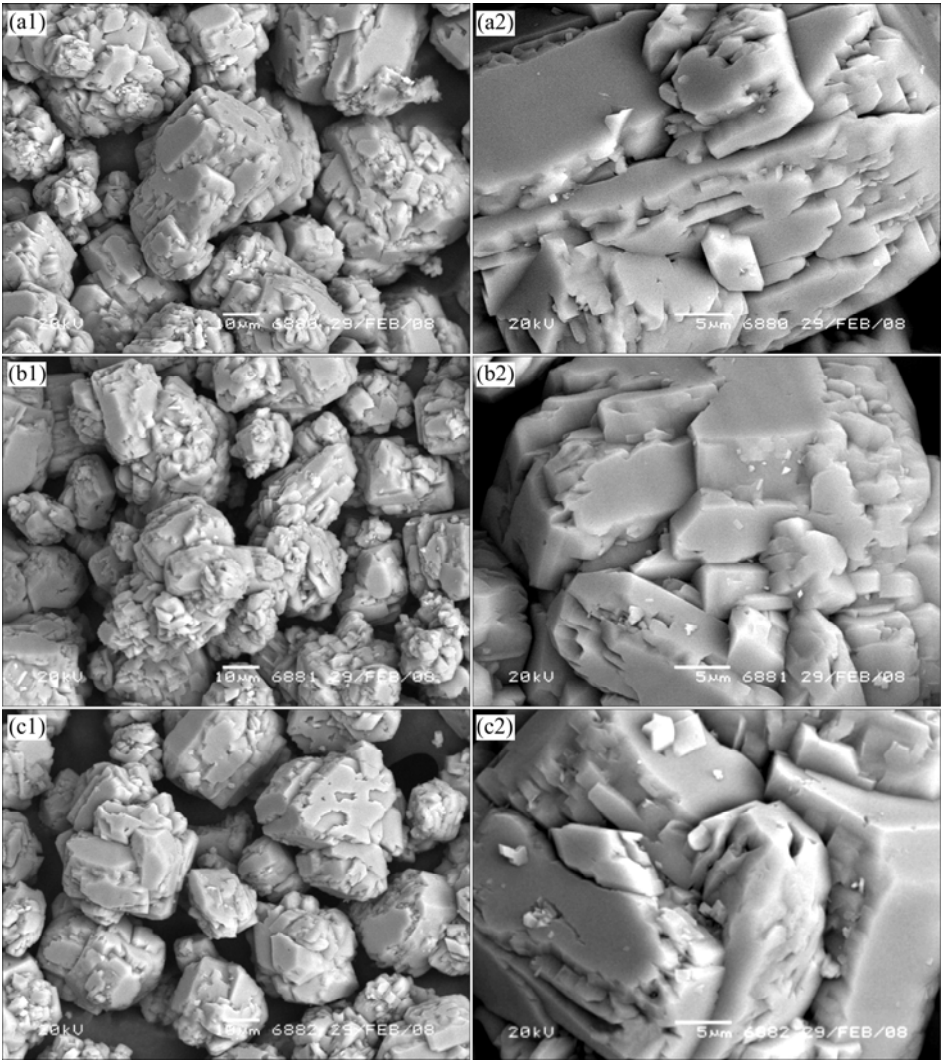


图 4 添加四氢糠醇时产品氢氧化铝的 SEM 形貌
Fig.4 SEM images of $\text{Al}(\text{OH})_3$ production with THFA additives: (a1), (a2) Blank; (b1), (b2) THFA 20 mg/L; (c1), (c2) THFA 200 mg/L

实验条件为： $\rho(\text{Na}_2\text{O})=140\text{ g/L}$ ， $\alpha_k=1.40$ ， $t=75\text{ }^\circ\text{C}$ ，搅拌速度 140 r/min，晶种添加量为 80 g/L，四氢呋喃添加量分别为 20、100 mg/L。

图 5 所示为不同添加量的四氢呋喃对铝酸钠溶液分解率的影响。由图可知，相对于空白试验，四氢呋喃的加入提高了铝酸钠溶液的分解率，且当添加量为 100 mg/L 时，促进作用显著，分解率提高了 1.433%。在种分 4 h 内，四氢呋喃的添加并未对铝酸钠溶液分解率产生明显的影响，4 h 后，铝酸钠溶液分解率才开始逐渐提高，这可能是因为，四氢呋喃要完全吸附在晶种表面是需要一定时间的，4 h 后，吸附在晶种表面的四氢呋喃才对种分过程起明显的促进作用。

图 6 所示为添加四氢呋喃时产品氢氧化铝的 SEM 形貌。由图 6 可以看出，未添加四氢呋喃时，附聚体

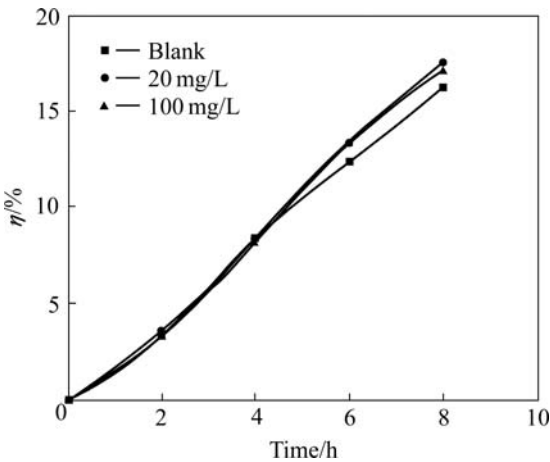


图 5 四氢呋喃添加量对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响
Fig.5 Effect of tetrahydrofuran(THF) additive dosage on decomposition ratio of sodium aluminate solution

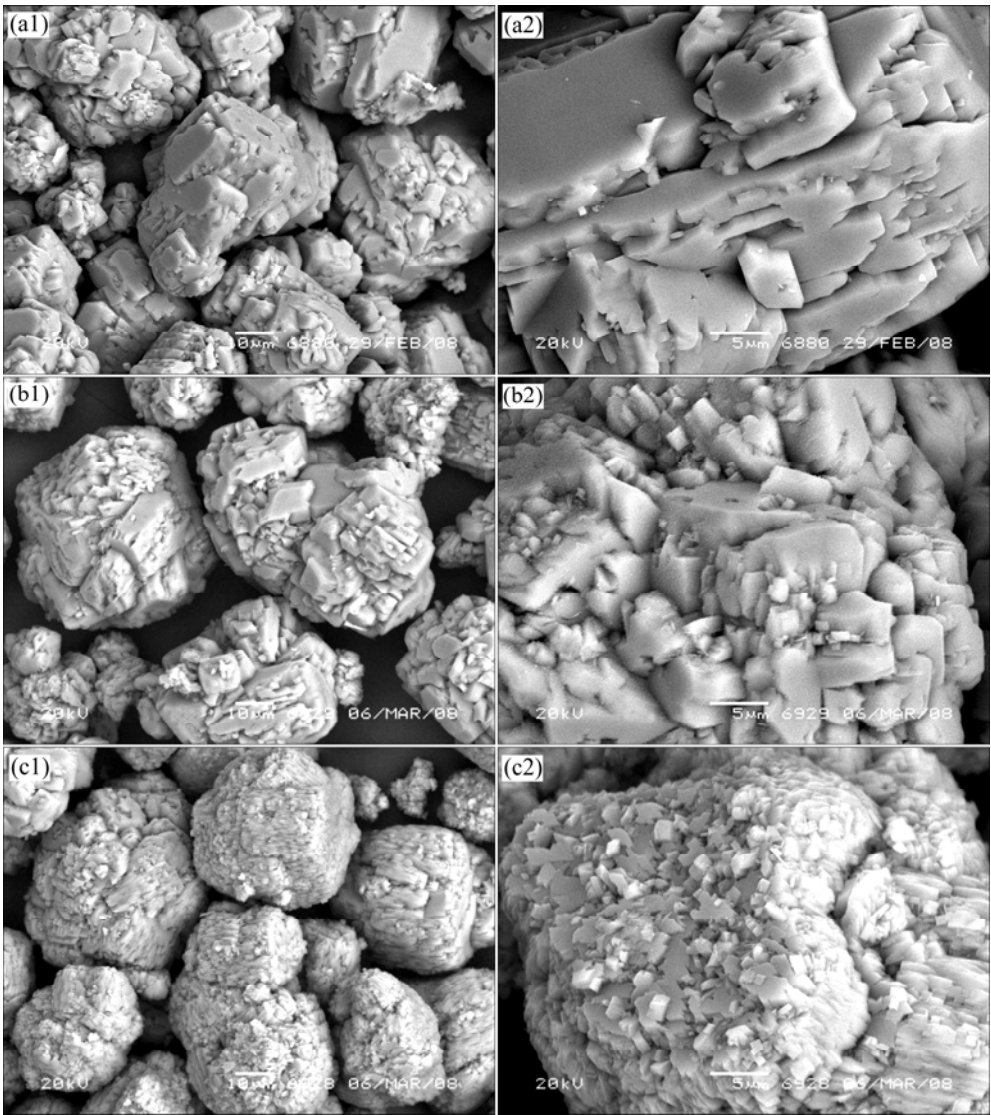


图 6 添加四氢呋喃时产品氢氧化铝的 SEM 形貌

Fig.6 SEM images of $\text{Al}(\text{OH})_3$ production with TFH additives: (a1), (a2) Blank; (b1), (b2) TFH 20 mg/L; (c1), (c2) TFH 100 mg/L

中各晶粒之间缝隙明显, 附聚的氢氧化铝由很多单晶构成, 晶体表面比较光滑。添加四氢呋喃后, 有很多小粒径的氢氧化铝颗粒粘附在缝隙处, 且随着四氢呋喃添加量的增大, 缝隙处的氢氧化铝单晶增多, 当添加量为 100 mg/L 时, 晶粒之间有大量大于 5 μm 粒子的填充, 晶粒之间的连接比较紧密, 在此添加浓度下, 四氢呋喃对铝酸钠溶液种分附聚过程促进效果最明显。

2.4 产品氢氧化铝 X 射线衍射分析

图 7 所示为添加核糖、四氢糠醇、四氢呋喃后产品氢氧化铝的 X 射线衍射谱。实验条件为: $\alpha_k=1.40$, $\rho(\text{Na}_2\text{O})=140\text{ g/L}$, $t=75\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌速度 140 r/min, 晶种添加量 80 g/L, 添加剂添加量 100 mg/L。由图 7 可知,

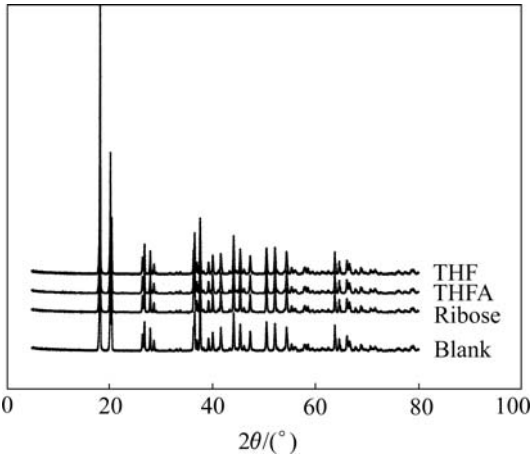


图 7 不同添加剂氢氧化铝产品的 X 射线衍射谱

Fig.7 XRD patterns of $\text{Al}(\text{OH})_3$ produced with different additives

有无添加剂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, 说明添加剂对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响。

3 结论

1) 核糖对铝酸钠溶液种分过程的抑制作用随着添加量的增大而增大。当添加量增至 200 mg/L 时, 晶种表面的起毛现象显著, 片状单晶逐渐覆盖晶种表面, 细化作用明显。

2) 四氢糠醇的添加对铝酸钠溶液种分分解率和产品的形貌没有产生明显的影响, 仅产品晶体表面出现了少量的片状单晶。

3) 四氢呋喃的添加明显改善了种分附聚过程, 当其添加量为 100 mg/L 时, 晶粒之间有大量小粒径的氢氧化铝颗粒填充, 晶粒之间的连接比较紧密, 此浓度下产品粒径明显增大。

4) 随着添加剂分子杂环上羟基个数的增加, 添加剂对种分过程的作用由促进作用转变为抑制作用, 产品氢氧化铝表面形貌变化明显, 粒度逐渐减小。

5) 五元杂环类添加剂对铝酸钠溶液种分产品的晶型不产生影响, 仅产品的结晶度发生微弱变化。

REFERENCES

- [1] 黄茜蕊, 黄仲. 我国铝资源、铝工业现状、问题与发展[J]. 矿产保护与利, 2007(3): 10-15.
HUANG Qian-rui, HUANG Zhong. Status, problems and development: Bauxite resources and aluminum industry in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2007(3): 10-15.
- [2] 曹异生. 铝工业进展及前景展望[J]. 中国金属通报, 2007, 47: 1-5.
CAO Yi-sheng. The development of aluminum industry [J]. China Metal Bulletin, 2007, 47: 1-5.
- [3] 安德军. 我国铝工业的发展和面临的挑战[J]. 世界有色金属, 2002(4): 32-35.
AN De-jun. Development and challenge of aluminum electrolytic industry in China [J]. World Nonferrous Metals, 2002(4): 32-35.
- [4] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 2-41.
YANG Zhong-yu. The technology of alumina production [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 2-41.
- [5] 吴晓华, 陈滨, 李小斌. 表面活性剂强化铝酸钠溶液晶种分解的研究进展[J]. 江西有色金属, 2006, 20(2): 13-19.
WU Xiao-hua, CHEN Bin, LI Xiao-bin. Research development of intensifying the process of seeded precipitation from caustic aluminate solutions with surfactants [J]. Jiangxi Nonferrous Metals, 2006, 20(2): 13-19.
- [6] 谢雁丽, 毕诗文, 任文材. 添加剂在拜耳法铝酸钠溶液分解中的应用[J]. 轻金属, 2000(1): 25-26.
XIE Yan-li, BI Shi-wen, REN Wen-cai. Application of additives in precipitation of Bayer sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2000(1): 25-26.
- [7] 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(2): 415-417.
XUE Hong, BI Shi-wen, XIE Yan-li. The effect of additives in precipitation of Bayer sodium aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 415-417.
- [8] 赵苏, 毕诗文, 杨毅宏. 阴离子表面活性剂对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(2): 139-141.
ZHAO Su, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. Effect of anionic surfactant on decomposition of sodium aluminate solution [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2004, 25(2): 139-141.
- [9] 赵苏, 马纯聪, 张洪波. 阴离子表面活性剂强化铝酸钠溶液种分过程的SEM研究[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(4): 584-587.
ZHAO Su, MA Chun-cong, ZHANG Hong-bo. Effect of anion surfactant on crystal growth of aluminium hydroxide in the process of sodium aluminate solution's precipitation [J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2006, 22(4): 584-587.
- [10] 陈锋, 毕诗文, 张宝砚. 阴离子油性添加剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2004, 25(6): 606-609.
CHEN Feng, BI Shi-wen, ZHANG Bao-yan. Effect of anionics-oily additive on seed srecipitation from sodium aluminate solution [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2004, 25(6): 606-609.
- [11] 张斌, 陈国辉, 陈启元. 表面活性剂加强氢氧化铝种分分解粒度分布研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2002(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 (Extractive Metallurgy), 2002(5): 28-31.
- [12] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite [J]. Powder Technology, 2003: 345-351.
- [13] YIN Jian-guo, LI Jie, ZHANG Yan-li, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effect of monohydroxy-alcohol additives on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors [J]. Light Metals, 2006: 153-157.
- [14] ZENG Ji-shu, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether [J]. Hydrometallurgy, 2007, 89: 107-116.

(编辑 袁赛前)