

五元杂环类添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响

董楠娅, 陈启元, 尹周澜

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 选用五元杂环类化合物作为探针分子, 在 $\alpha_K=1.40$, $t=75\text{ }^\circ\text{C}$, $c(\text{Na}_2\text{O})=140\text{ g/L}$, 搅拌速度 140 r/min , 晶种添加量为 80 g/L 实验条件下, 研究添加剂用量和种类对铝酸钠溶液种分过程分解率 and 产品氢氧化铝粒度分布的影响, 并结合 Materials Studio 软件中的 Dmol3 程序对探针分子核糖、四氢糠醇和四氢呋喃进行几何优化计算, 计算优化几何构型、总能量、原子净电荷数等。结果表明, 随着探针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的作用由明显的促进作用转变成明显的抑制作用, 探针分子中氧原子净电荷数的绝对值越大, 则对溶液分解的抑制作用越强。

关键词: 五元杂环类添加剂; 探针分子; 铝酸钠溶液; 分解率; 粒度分布

中图分类号: TQ 133.1

文献标识码: A

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

DONG Nan-ya, CHENG Qi-yuan, YIN Zhou-lan

(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 decomposition ratio of sodium aluminate solution and particle size distribution (PSD) of gibbsite was investigated, on the condition of initial α_K 1.40, temperature $75\text{ }^\circ\text{C}$, sodium hydroxide concentration 160 g/L , agitation speed 140 r/min and the quantity of crystal seed 80 g/L . The molecular geometries, total energy, net atomic charges etc. of Ribose, THFA and THF were obtained using Dmol3 procedure of software Materials Studio. The results indicate that the effect of the additives changes from promoting effect to inhibitory effect when the number of hydroxyl increases. The inhibitory effect is obviously when the absolute value of oxygen atomic charge increases.

Key words: five-membered heterocycles additive; probe molecule; sodium aluminate solution; decomposition rate; particle size distribution

目前, 国内外的氧化铝厂普遍存在着分解时间长(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)等一些重大问题, 造成氢氧化铝循环量大, 分解过程效率低, 产品质量差, 设备多, 投资大, 动力消耗大, 使得铝酸钠溶液的分解构成了氧化铝生产的“瓶颈”^[1-2]。因此强化铝

酸钠溶液晶种分解过程, 提高产品氢氧化铝质量一直是氧化铝工作者研究的重要课题。强化铝酸钠溶液种分过程的方法主要有活化晶种强化, 添加剂强化, 外场强化等^[3], 其中添加剂由于具有在氢氧化铝表面定向排列、界面吸附等一些特殊效应, 使其成为实验研究的重点^[4-6]。国内外的研究者针对添加剂对种分过程

分解率和产品粒度分布的影响,采用量化计算或者其他手段,探索了添加剂分子与氢氧化铝晶体、过饱和铝酸钠溶液之间的相互作用机理,添加剂一般都是选择对铝酸钠溶液晶种分解过程有促进作用的类型^[7-11],同样,抑制作用也可以作为探测其种分机理的有利措施^[12-13]。已有的研究表明^[14-15],含相邻羟基的多元醇化合物对铝酸钠溶液的种分分解有强烈的抑制作用,而长碳链的一元醇、醚类化合物则有一定的强化作用。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,本文作者拟进一步详细考察添加剂用量和种类对铝酸钠溶液分解率和产品氢氧化铝粒度分布的变化影响,并探讨探针分子作用机理,结合 Materials Studio 软件中的 Dmol3 程序对探针分子核糖、四氢糠醇和四氢呋喃进行几何优化计算,计算优化几何构型、总能量、原子净电荷数等,为添加剂分子设计提供理论依据。

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。实验过程中每 2 h 从分解槽中取样离心,取上层清液稀释并分析其中氧化铝和氧化钠的含量(化学成分分析采用冶金工业标准 YB-817-75),将氢氧化铝沉淀物洗涤后送样作粒度分析(粒度测试采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪),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、溶液与晶种

分别选用分析纯的核糖、化学纯的四氢糠醇和四氢呋喃为添加剂。

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,过孔径 45 μm 国产标准筛,取筛下部分混合均匀,待用。

2 结果与讨论

2.1 五元杂环化合物用量及种类对铝酸钠溶液分解率的影响

实验条件为: $c(\text{Na}_2\text{O})=140 \text{ g/L}$, α_K (氧化钠与氧化铝分子比)为 1.40, 温度 75 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌速度 140 r/min, 晶种添加量为 80 g/L, 核糖、四氢糠醇和四氢呋喃的添加量分别为 20、100 和 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 和 100 mg/L 时,种分前 6 h 里,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。相对于不同添加量的核糖而言,当添加量为 200 mg/L 时,种分整个过程中抑制作用一直都很强,这可能是因为在此添加量下,核糖除了大部分吸附到晶种表面,还有少量存在于溶液里,吸附在核糖表面的一旦被消耗,溶液中的核糖就及时补充上来,所以持续能力相对于其他添加量的强。

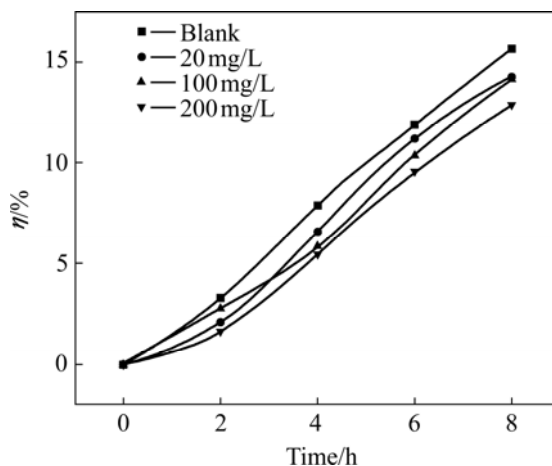


图 1 不同添加量的核糖对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

Fig.1 Effects of ribose additive at different dosages on decomposition ratio of sodium aluminate solution

图 2 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 2 可知, 相对于空白试验, 3 种添加量下, 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, 四氢糠醇的添加对铝酸钠溶液种分过程几乎没有产生影响。相对于不同添加量而言, 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。

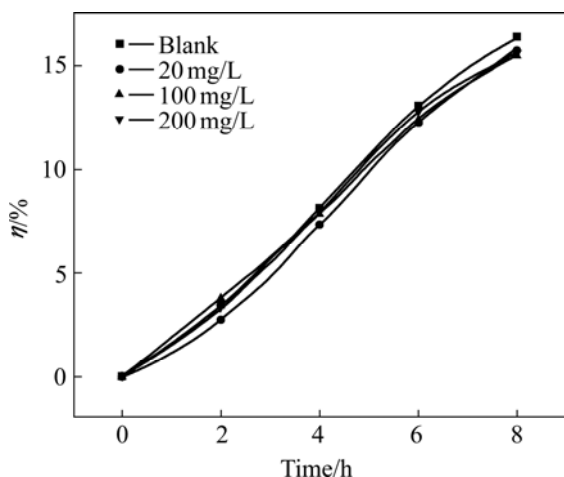


图 2 不同添加量的四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

Fig.2 Effects of Tetrahydrofurfuryl Alcohol(THFA) additive at different dosages on decomposition ratio of sodium aluminate solution

图 3 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 3 可知, 相对于空白试验, 3 种添加量下, 四氢呋喃的加入提高了铝酸钠溶液的分解

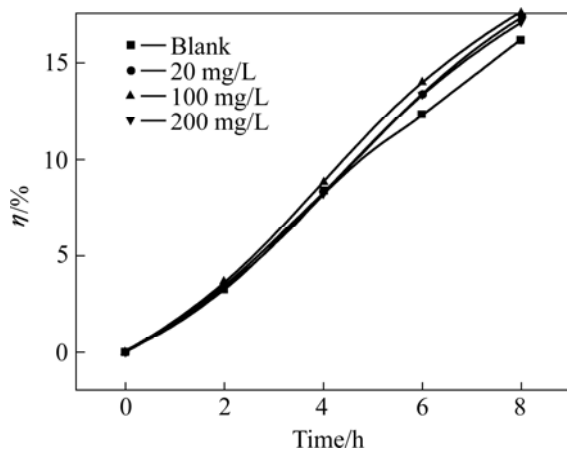


图 3 不同添加量的四氢呋喃对铝酸钠溶液种分过程分解率的影响

Fig.3 Effects of Tetrahydrofuran(THF) additive at different dosages on decomposition ratio of sodium aluminate solution

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需要一定时间, 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。

综合对比图 1、图 2 和图 3, 可知当五元杂环化合物的添加量为 20、100 及 200 mg/L 时, 随着五元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。在上述使用条件下 3 种添加剂对种分过程的影响各不相同, 核糖的添加对种分过程产生明显的抑制作用, 四氢糠醇的添加对种分过程没有产生明显作用, 四氢呋喃的添加对种分过程产生明显的促进作用。从结构上分析, 四氢呋喃的杂环状结构上没有羟基, 仅有一个官能团杂原子 O; 四氢糠醇的杂环结构上除了存在官能团杂原子 O, 还存在一个羟基; 核糖的杂环结构上除了存在官能团杂原子 O, 还存在四个羟基。随着杂环结构上羟基个数的增加, 抑制作用逐渐增强, 这可能是因为杂环上的官能团杂原子 O 在铝酸钠溶液种分过程中主要起促进作用, 而杂环上的羟基主要起抑制作用。

2.2 五元杂环化合物用量对产品氢氧化铝粒度分布的影响

图 4 所示为不同添加量的核糖对氢氧化铝粒度的影响。由图 4 可知, 当核糖添加量为 20 mg/L 时, 10~45 μm 粒度范围的氢氧化铝颗粒增多, 但是大于 45 μm

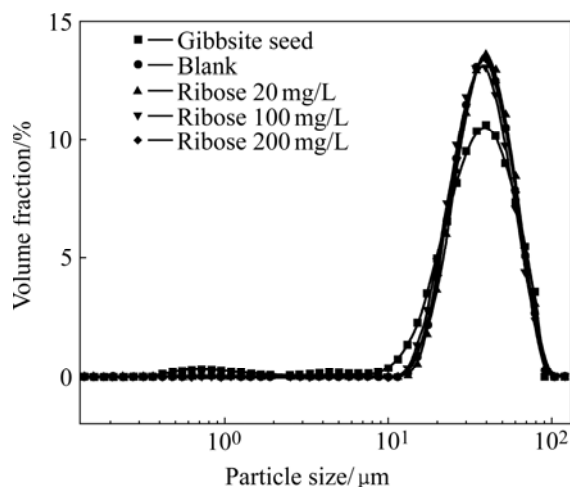


图 4 不同添加量的核糖对氢氧化铝粒度分布的影响

Fig.4 Effects of ribose additives at different dosages on particle size distribution(PSD) of gibbsite

粒度范围的氢氧化铝颗粒减少,说明虽然产品的中位粒径相对于空白增大了,但是吸附在晶种表面的核糖对种分依然起抑制作用,新析出的氢氧化铝难以使小于 $45\ \mu\text{m}$ 的颗粒迅速粘接在一起形成较大颗粒。当添加量达到 $100\ \text{mg/L}$ 以上时,产品氢氧化铝的粒度曲线主峰相对于空白左移,粒度减小。说明当核糖的添加量大于 $100\ \text{mg/L}$ 时,其对种分附聚过程的抑制作用明显。核糖的存在减小了氢氧化铝颗粒有效碰撞次数,最终使得产品的粒度减小。但是,核糖的添加并不能完全抑制氢氧化铝的附聚,在不同添加量核糖的作用下, $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 粒度范围内的粒子都已完全附聚为大粒径的颗粒。

图 5 所示为不同添加量的四氢糠醇对氢氧化铝粒度的影响。由图 5 可知,在此实验条件下,四氢糠醇的添加对产品氢氧化铝粒度的影响很微弱,当添加量为 $100\ \text{mg/L}$ 时,产品氢氧化铝的粒度相对于空白稍有降低,说明四氢糠醇对种分附聚过程不产生明显影响。

图 6 所示为不同添加量的四氢呋喃对氢氧化铝粒度的影响。由图 6 可知,在此实验条件下,四氢呋喃

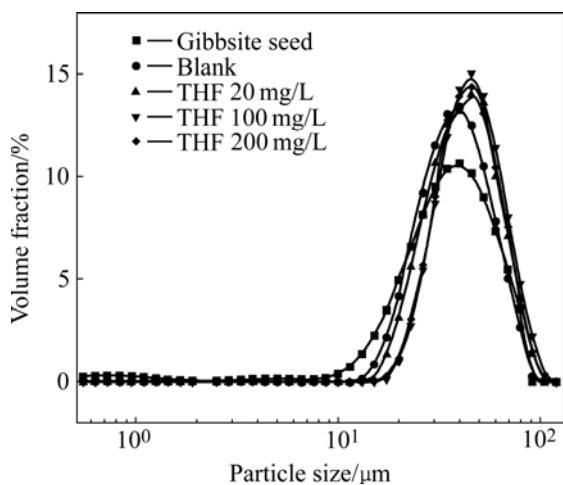


图 5 不同添加量的四氢糠醇对氢氧化铝粒度分布的影响

Fig.5 Effects of THFA additive at different dosages on particle size distribution(PSD) of gibbsite

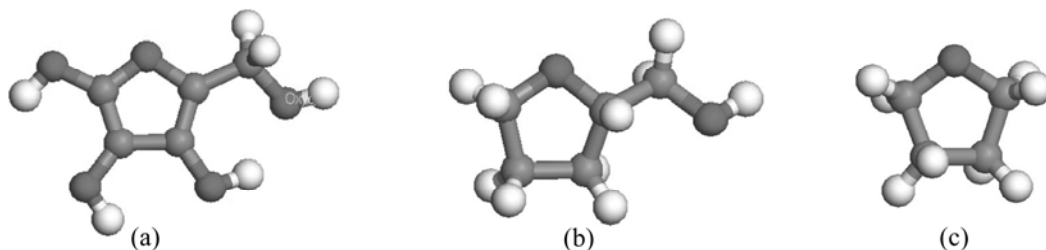


图 7 五元杂环类添加剂分子的球棍示意图

Fig.7 Ball and stick schematic diagram of three five-membered heterocycles: (a) Ribose; (b) THFA; (c) THF

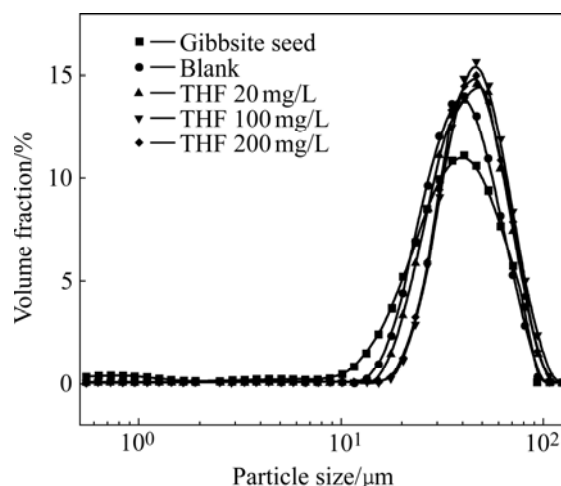


图 6 不同添加量的四氢呋喃对氢氧化铝粒度分布的影响

Fig.6 Effects of THF additive at different dosages on particle size distribution(PSD) of gibbsite

的添加浓度对产品氢氧化铝粒度的影响很大。当四氢呋喃的添加量为 $20\ \text{mg/L}$ 时,产品氢氧化铝的粒度曲线主峰明显右移, $10\sim 45\ \mu\text{m}$ 粒度范围的氢氧化铝颗粒减少。随着添加量的增大,产品氢氧化铝的粒度明显增大,但当添加量超过 $100\ \text{mg/L}$ 后,产品氢氧化铝粒度曲线主峰有一定的下降。

2.3 五元杂环类添加剂作用机理探索

五元杂环类化合物具备独特的结构,其分子中既有醚基,又有一定数目的羟基,根据文献报道^[18],多元羟基化合物添加剂的抑制能力,不仅与添加剂和晶种表面原子间距的匹配性有关,还与羟基氧原子电荷密度相关,所以本文采用Materials Studio软件中的Dmol3程序对探针分子核糖、四氢糠醇和四氢呋喃进行几何优化计算,计算优化几何构型、总能量、原子净电荷数等,所有计算采用GGA-PW91基组,3种分子的球棍结构式如图 7 所示,将量化计算出来的探针分子中氧原子净电荷数与种分实验分解率对比,如表 1 所列。

表 1 探针分子中氧原子的净电荷数

Table 1 Oxygen atom charge of probe molecules

Probe Molecule	Oxygen atom charge/e	$\eta/\%$	$\Delta\eta/\%$
Blank		16.404	
Ribose	-0.616 4	12.858	-3.546
THFA	-0.570 5	15.725	-0.649
THF	-0.5	17.601	1.197

由表 1 可知, 探针分子中氧原子上电荷数的绝对值越大, 则对溶液分解的抑制作用越强; 且随着五元杂环上羟基个数增多, 氧原子的负电荷数增大, 探针分子与晶种表面形成的氢键键能越大, 结合得也越牢固, 从而封闭了晶种表面的大部分活性点, 抑制了种分附聚过程, 导致种分分解率降低及产品粒度的减小。

3 结论

- 1) 核糖对铝酸钠溶液种分过程抑制作用随着添加量的增大而增大, 当核糖的添加量大于 100 mg/L 时, 抑制作用增强, 当核糖的添加量超过 150 mg/L 后, 核糖的添加量对分解率减小的影响不再显著。随着核糖添加量的增大, 产品氢氧化铝粒度减小, 但是核糖的添加并不能完全抑制氢氧化铝的附聚, 种分 8 h 后 0~10 μm 粒度范围内粒子已经完全附聚成较大粒径的颗粒。
- 2) 四氢糠醇对铝酸钠溶液种分过程未产生明显的作用, 种分分解率和产品氢氧化铝粒度相对于空白未发生明显变化。
- 3) 四氢呋喃的添加明显促进了铝酸钠溶液种分附聚过程, 分解率和产品氢氧化铝粒度有明显的提高, 但当添加量超过 100 mg/L 后, 产品氢氧化铝粒度曲线主峰有一定的下降。
- 4) 随着五元杂环上羟基个数增多, 氧原子的负电荷数增大, 探针分子与晶种表面形成的氢键键能越大, 从而封闭了晶种表面的大部分活性点, 抑制了种分附聚过程, 导致种分分解率降低及产品粒度的减小。

REFERENCES

[1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学(修订版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993.
YANG Chong-yu. The technology of alumina production

(Revised Edition)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993

[2] 谢雁丽, 毕诗文, 任文才. 添加剂在拜耳法铝酸钠溶液分解过程中的应用[J]. 轻金属, 2000(1): 25-26, 49.
XIE Yan-li, BI Shi-wen, REN Wen-cai. Application of additives in precipitation of Bayer sodium aluminum solution [J]. Light Metals, 2000(1): 25-26, 49.

[3] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张 斌. 铝酸钠溶液种分过程强化研究进展[J]. 湖南冶金, 2003, 31(1): 3-6.
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Bin. Development of gibbsite consolidation precipitation from caustic aluminate solutions with seeds[J]. Hunan Metallurgy, 2003, 31(1): 3-6.

[4] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张 斌. 铝酸钠溶液种分成核和附聚研究进展[J]. 湿法冶金, 2003, 3: 15-18.
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Bin. The research of nucleation and agglomeration during decomposition of caustic aluminate solutions with seeds [J]. Hydrometallurgy, 2003, 3: 15-18.

[5] JOHANNES H, DUESSEL D. Using polyglycerines in the Bayer process to increase crystal size of the product. US 5312603 [P]. 1994-05-17.

[6] LASER A D C. Chemical additives in bayer production [C]// Light Metals. Warrendale: TMS, 1991: 155-158.

[7] 吴玉胜, 于海燕, 杨毅宏, 毕诗文. 添加剂对铝酸钠溶液晶种分解过程附聚及二次成核的影响[J]. 化工学报, 2005, 56(12): 1434-2439.
WU Yu-sheng, YU Hai-yan, YANG Hong-yi, BI Shi-wen. Effects of additives on agglomeration and secondary nucleation in seed precipitation in sodium aluminate solution [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2005, 56(12): 1434-2439.

[8] 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. Study on intensifying seed precipitation process of sodium aluminate solution by additive [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1998, 8(2): 415-417.

[9] 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), 2002(5): 25-29.
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 (Smelting Part), 2002(5): 25-29.

[10] 赵 苏, 毕诗文, 杨雁宏. 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, 2(2): 139-141.
ZHAO Su, BI Shi-wen, YANG Yan-hong. Effect of anionic surfactant on decomposition of sodium aluminate solution [J].

- The Learned Journal of Dongbei University (Natural Science Edition), 2004, 2(2): 139–141.
- [11] 王熙惠, 苗 喻, 毕诗文, 吴玉胜, 杨毅宏. 添加剂对高浓度铝酸钠溶液分解过程的影响[J]. 轻金属, 2007, 5: 12–23.
- WANG Xi-hui, MIAO Yu, BI Shi-wen, WU Yu-sheng, YANG Hong-yi. Effect of additives on seed precipitation of high content sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2007, 5: 12–23.
- [12] WATLING H, LOH J, GATTER H. Gibbsite crystallization inhibition (I): Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth [J]. Hydrometallurgy, 2000: 275–288.
- [13] WATLING H. Gibbsite crystallization inhibition (II): Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids [J]. Hydrometallurgy, 2000(5): 289–309.
- [14] 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(3): 153–157.
- [15] 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(7): 107–116.
- [16] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite [J]. Powder Technology, 2003(2): 345–351.
- [17] SEYSSIECQ I, VEESLER S. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite [J]. Journal of Crystal Growth, 1999(3): 174–180.

(编辑 陈爱华)