

聚乙二醇对离子膜电解铝酸钠溶液制备超细氢氧化铝的影响

董 觉, 陈启元, 尹周澜

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究在铝酸钠溶液离子膜电解制备超细氢氧化铝过程中, 添加剂聚乙二醇对产品的影响。结果表明: 聚乙二醇能有效抑制氢氧化铝颗粒间的附聚, 相对分子量较高的聚乙二醇(PEG 4 000)的作用效果更好, 最佳添加浓度为 0.175 g/L。扫描电镜照片显示, 聚乙二醇对氢氧化铝的形貌有一定程度的影响。X 射线衍射分析表明, 离子膜电解种分的产品为拜耳型氢氧化铝。

关键词: 离子膜电解; 超细氢氧化铝; 铝酸钠; 添加剂

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Influence of polyethylene glycol on superfine aluminum hydroxide prepared by ion-exchange membrane electrolysis method

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

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

Abstract: The influence of polyethylene glycol on the aluminum hydroxide product in the process of ion-exchange membrane electrolysis was studied. The results show that the agglomeration among aluminum hydroxide particles could be effectively inhibited by polyethylene glycol. The higher the relative molecular mass of additives, the better the effectiveness. And the optimal concentration of the additive is 0.175 g/L. The SEM images of aluminum hydroxide show that polyethylene glycol could affect the morphology of aluminum hydroxide. The product of ion-exchange membrane electrolysis from Bayer liquor is Bayerite according to the pattern of X-ray diffraction.

Key words: ion-exchange membrane electrolysis; superfine aluminum hydroxide; sodium aluminate; additive

氢氧化铝超细粉体具有化学稳定性高、无毒无味、白度好、不产生二次污染等优点, 在阻燃剂、填料涂料、化工等领域有广泛的应用。氢氧化铝的工业生产方法一般是铝酸钠溶液种分法和碳分法。利用晶种分解方法^[1-3]加入超细晶种可以制得 1 μm 左右的超细氢氧化铝。碳分法制得的氢氧化铝可达纳米级^[4], 王子云等^[5]和张鹏远等^[6]利用超重力碳分法制得 150 nm 左右的六角片状氢氧化铝。利用水热法^[7]、溶胶-凝胶法^[8]、室温固相法^[9]等可以制得纳米级的氢氧化铝, 但尚存在实验条件苛刻、原料昂贵、工艺不成熟等问题。

陶涛等^[10-11]研究离子膜电解种分铝酸钠溶液时

发现, 电解后的铝酸钠溶液在不添加晶种和通入二氧化碳的情况下, 能够迅速分解生成氢氧化铝, 且分解率高。离子膜电解铝酸钠溶液时, 在电场和离子膜的作用下, Na^+ 由阳极迁移至阴极。阴极室析出 H_2 ; 阳极室生成 O_2 , 铝酸钠溶液不断酸化, 氢氧化铝快速成核析出。

由于离子膜电解铝酸钠溶液制备氢氧化铝的过程相比传统种分法和碳分法, 流程更为简单、分解速度快, 本文作者通过加入不同相对分子质量的非离子型表面活性剂聚乙二醇, 控制溶液中氢氧化铝颗粒的附聚, 以制备粒度较细的氢氧化铝微粉。

1 实验

1.1 主要原料及仪器设备

主要原料: $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液, 采用工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和分析纯 NaOH 煮制而成; 聚乙二醇(相对分子质量为 4 000), 聚乙二醇(相对分子质量为 1 000), 均为分析纯。

主体设备: 自制离子膜电解槽, 自制不锈钢夹套种分槽, 精密增力电动搅拌器, 超级恒温水浴槽(控温精度为 ± 0.05 $^{\circ}\text{C}$), Mastersizer 2000 型激光粒度测试仪。

1.2 实验方法

电解槽阳极室装入一定温度、苛性碱浓度为 150 g/L 的铝酸钠溶液, 阴极室装入相近浓度的氢氧化钠溶液, 接通电源开始电解。电解结束后, 放出阳极液送种分槽在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下进行分解。分解结束后, 取部分浆液过滤, 将沉淀洗涤至中性, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 恒温下烘干。

2 结果与讨论

2.1 聚乙二醇对氢氧化铝粒度的影响

为防止氢氧化铝在溶液中的附聚, 实验选择相对分子质量为 4 000(PEG 4 000)和 1 000(PEG 1 000) 的聚乙二醇作添加剂。图 1 所示为不同添加剂添加浓度下铝酸钠溶液离子膜电解产品氢氧化铝的平均粒径。表 1 所列氢氧化铝的粒度分布情况。

从图 1 可以看出, 与无添加剂的空白实验相比, 聚乙二醇的加入可以有效降低氢氧化铝的平均粒度。从氢氧化铝的粒度体积分布数据(表 1)可以看出, 未添加聚乙二醇时, 氢氧化铝的粒度分布范围很宽, 20 μm 以上和 5 μm 以下的粒子都占很大比例, 粒度极不均匀。添加聚乙二醇后, 10 μm 以上的氢氧化铝明显减少, 粒子细化、分布集中。可见, PEG 1 000

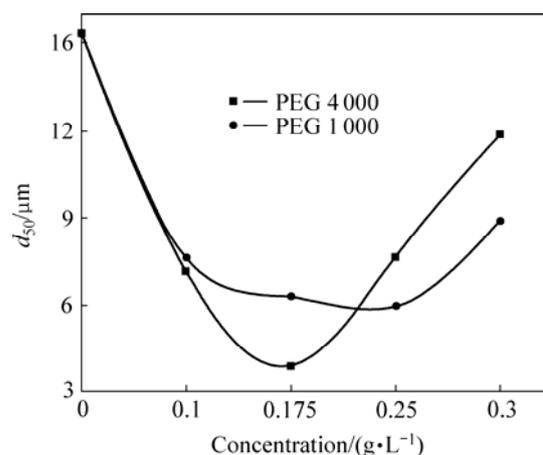


图 1 聚乙二醇对氢氧化铝平均粒径的影响

Fig.1 Influence of polyethylene glycol on mean diameter of aluminum hydroxide

和 PEG 4 000 可以显著降低氢氧化铝的粒度, 防止氢氧化铝细粒子之间的附聚。PEG 1 000 的最佳添加浓度为 0.25 g/L, 对应氢氧化铝的平均粒径为 5.977 μm ; PEG 4 000 的最佳添加浓度为 0.175 g/L, 氢氧化铝平均粒径为 3.900 μm , 90%以上的粒子分布在 <10 μm 范围。由此可见, PEG 4 000 在较 PEG 1 000 更低的添加浓度下就能得到更好的效果, 说明较高相对分子质量的聚乙二醇防止氢氧化铝附聚的效果更好, 更有利于制备超细氢氧化铝。

2.2 聚乙二醇影响氢氧化铝粒度的机理分析

离子膜电解结束时, 产生大量极细的氢氧化铝晶核。在接下来的分解过程中, 这些晶核长大, 同时由于搅拌的作用, 还存在磨损和破裂; 由于电解后的铝酸钠溶液过饱和度很高, 也会产生很多新的晶核。这些极细的氢氧化铝粒子由于碰撞接触非常容易发生附聚而结合成较粗大的颗粒。

聚乙二醇是一种典型的非离子型表面活性剂, 溶于水后, 醚键上的氧原子与水中的氢原子形成氢键, 分子链呈曲折状(见图 2)^[12], 一端在溶液中充分伸展, 一端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

表 1 聚乙二醇对产品氢氧化铝粒度分布的影响

Table 1 Influence of polyethylene glycol on particle size distributions of aluminum hydroxide

Additive	Concentration/(g·L ⁻¹)	Particle size distribution/%				$d_{50}/\mu\text{m}$
		0-5 μm	5-10 μm	10-20 μm	+ 20 μm	
Blank		28.24	15.40	19.90	36.46	15.342
PEG 1 000	0.250	47.35	41.76	10.79	0.10	5.977
PEG 4 000	0.175	69.05	24.46	6.18	0.31	3.900

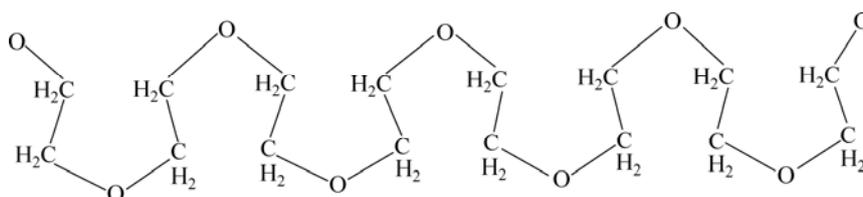


图2 聚乙二醇在水溶液中的分子结构

Fig.2 Molecular structure of polyethylene glycol in aqueous solution

位阻效应，从而阻碍氢氧化铝颗粒间的碰撞团聚和重力沉降，从而达到抑制团聚的目的。因此，添加聚乙二醇后， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度分布明显集中和细化。

2.3 聚乙二醇对氢氧化铝形貌的影响

图3所示为铝酸钠溶液离子膜电解产品氢氧化铝

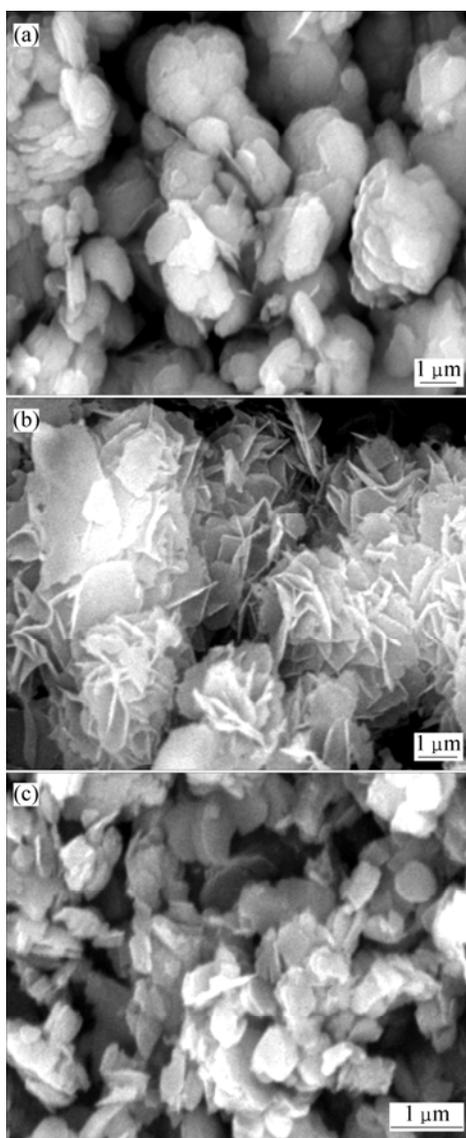


图3 有无添加剂时氢氧化铝的扫描电镜像

Fig.3 SEM images of aluminum hydroxide with or without additives: (a) Blank; (b) PEG 1 000; (c) PEG 4 000

的扫描电镜图片。未加入聚乙二醇时，氢氧化铝颗粒与颗粒之间相互堆积形成大小不一的团聚体，团聚体之间有明显的空洞和缝隙。加入聚乙二醇之后，由于聚乙二醇的空间位阻效应，氢氧化铝团聚现象明显改善，由相对分子质量不同的聚乙二醇为添加剂制得的产品形貌有所差别。添加剂为 PEG 1 000 时，氢氧化铝呈薄片状出现，晶型较好，但存在一定的缠绕成团的现象。添加剂为 PEG 4 000 时，附聚现象得到很大改善，氢氧化铝分散为薄圆柱状，粒径为 $0.5 \mu\text{m}$ 左右，粒度明显细化。

2.4 产品氢氧化铝的 X 射线衍射分析

图4所示为铝酸钠溶液离子膜电解产品氢氧化铝的 X 射线衍射谱。从图4中可以看出，有无添加剂时，氢氧化铝的各主要衍射峰位置完全重合，只存在少许强度的差别。对照 ASTM 卡可知，产品为拜耳型氢氧化铝。

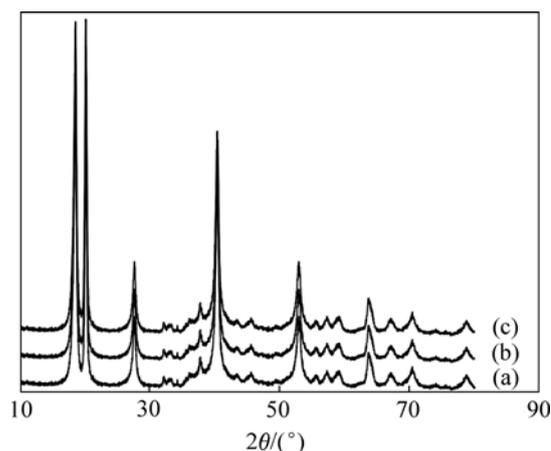


图4 有无添加剂时氢氧化铝的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of aluminum hydroxide with or without additives: (a) Blank; (b) PEG 1 000; (c) PEG 4 000

3 结语

- 1) 聚乙二醇可以有效地降低离子膜电解铝酸钠

溶液产品氢氧化铝的附聚程度。相对分子质量为 4 000 的聚乙二醇效果优于相对分子质量为 1 000 的聚乙二醇, 前者的最佳添加浓度为 0.175 g/L, 对应氢氧化铝的平均粒径为 3.900 μm 。

2) 聚乙二醇对铝酸钠溶液离子膜电解产品氢氧化铝的形貌有一定的影响。添加 PEG 1 000 后氢氧化铝为薄片状, 附聚程度有所降低; 添加 PEG 4 000 后氢氧化铝为薄圆柱状, 颗粒明显细化、附聚现象得到很大改善。

3) 铝酸钠溶液离子膜电解产品为拜耳型氢氧化铝。

REFERENCES

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] BHATTACHARYA I N, PRADHAN J K, GOCHHAYAT P K, DAS S C. Factors controlling precipitation of finer size alumina trihydrate[J]. Int J Miner Process, 2002, 65(2): 109-124.
- [4] 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.
- [5] 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): 1699-7003. 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): 1699-7003.
- [6] 张鹏远, 公延明, 陈建峰. 超重力碳分制备超细氢氧化铝及表征[J]. 中国粉体技术, 2001, 7(12): 195-198. ZHANG Peng-yuan, GONG Yan-ming, CHEN Jian-feng. Preparation and characterization of ultrafine aluminum trihydrate by reactive carbonation rotating packed bed[J]. China Powder Science and Technology, 2001, 7(12): 195-198.
- [7] 公延明, 张鹏远, 陈建峰. 水热合成高效超细氢氧化铝阻燃剂[J]. 无机盐工业, 2003, 35(2): 24-26. GONG Yan-ming, ZHANG Peng-yuan, CHEN Jian-feng. Synthesis of ultrafine powder of the aluminum trihydrate fire retardant by thermal hydrolysis[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2003, 35(2): 24-26.
- [8] 刘 卫, 吴贤熙, 陈肖虎, 张立成. 醇盐水解工艺制备超微细氢氧化铝的研究[J]. 轻金属, 2004(1): 11-13. LIU Wei, WU Xian-xi, CHEN Xiao-hu, ZHANG Li-cheng. The study on alkoxide's hydrolyzing process preparing ultra fine aluminium hydroxide[J]. Light Metals, 2004(1): 11-13.
- [9] 卫芝贤, 胡双启, 金 宠, 丁骋南. 室温固相法制备高纯超细氢氧化铝[J]. 应用基础与工程科学学报, 2003, 6(2): 122-125. WEI Zhi-xian, HU Shuang-qi, JING Chong, DING Cheng-nan. Preparation of ultrafine $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder by solid state reaction at room temperature[J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2003, 6(2): 122-125.
- [10] 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.
- [11] 陶 涛, 李元高, 王松森, 陈启元. 铝酸钠溶液离子膜电解附聚过程的影响因素[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.
- [12] 沈 钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 322. SHEN Zhong, WANG Guo-ting. Colloid and surface chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997: 322.

(编辑 杨幼平)