

谷氨酸添加剂对铝酸钠溶液种分分解率及 产品粒度的影响

尹周澜, 马 颖, 吕保林, 李甲品, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘 要: 选用谷氨酸作为种分添加剂, 在初始浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O})$ 为 150 g/L, 初始苛性比 α_{K0} 为 1.42, 温度为 75 °C, 搅拌速度为 160 r/min, 晶种系数 K_s 为 0.25 的实验条件下, 研究添加剂用量对铝酸钠溶液分解率和产品粒度的影响。结果表明: 谷氨酸在一定浓度范围内能提高铝酸钠溶液分解率, 低浓度时添加效果最佳; 添加浓度为 3×10^{-3} mol/L, 反应进行到 2 h 时产品粒度得到细化, 其它条件下产品粒度均得到粗化。结果表明: 谷氨酸是有效的铝酸钠溶液种分添加剂。

关键词: 谷氨酸; 铝酸钠溶液; 种分; 分解率; 粒度分布

中图分类号: TF 111.3

文献标识码: A

Effects of glutamic acid additives on seeded precipitation of sodium aluminate solution

YIN Zhou-lan, MA Ying, LÜ Bao-ling, LI Jia-pin, CHEN Qi-yuan

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

Abstract: Glutamic acid was adopted as additive in seeded precipitation process on the condition of $\rho(\text{Na}_2\text{O})$ 150 g/L, initial α_{K} 1.42, temperature 75 °C, agitation speed 160 r/min and K_s 0.25. The effect of dosage on the decomposition ratio of sodium aluminate solutions and particle size distribution(PSD) of gibbsite was investigated. Experimental results indicate that glutamic acid can increase the decomposition ratio of sodium aluminate at lower concentration. The particle size of gibbsite product is reduced when the additive concentration is 3×10^{-3} mol/L at 2 h. The particle size is enlarged under other conditions. All the results show that glutamic acid is an effective additive for the seeded precipitation of sodium aluminate solution.

Key words: glutamic acid; sodium aluminate solution; seeded precipitation; decomposition rate; particle size distribution

铝酸钠溶液加晶种分解时间长、分解率低, 强化铝酸钠溶液晶种分解过程, 提高产品氢氧化铝质量, 是当今国内研究的热门方向之一^[1-3]。据文献报道^[4-7], 添加有机添加剂可以提高产品氧化铝的粒度和分解率, 并具有操作方便、成本低等优点。国外已有成熟的添加剂产品, 但由于我国的铝土矿以一水硬铝石型为主, 与国外的三水铝石型矿不同, 一些在国外应用广泛的添加剂在我国试用效果欠佳^[8]。本实验中作者选择谷氨酸作为添加剂, 考察添加剂用量对铝酸钠溶

液分解率和产品氢氧化铝粒度分布的影响, 为进一步探讨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提供依据。

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恒温分解槽中, 加入添加剂后搅拌 10 min, 加入晶种并开

始计时。实验过程中每隔 2 h 从分解槽中取样离心,取上层清液根据冶金行业标准 YB-817-75 滴定分析氧化铝和氧化钠含量,下层氢氧化铝沉淀洗涤后采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪分析粒度,同时作空白实验进行对比。

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。

1.3 添加剂

添加剂为分析纯的谷氨酸($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$)。

1.4 溶液及晶种

向装有一定体积蒸馏水的不锈钢容器中慢慢加入分析纯的氢氧化钠,溶解后加入中国铝业公司郑州研究院试验厂提供的氢氧化铝,加热并搅拌使其溶解,抽滤得清亮的铝酸钠溶液,用热蒸馏水稀释至预定浓度。

将中国铝业公司郑州研究院试验厂提供的氢氧化铝洗涤至中性,干燥后过国产标准筛,取筛下部分混合均匀作为晶种。

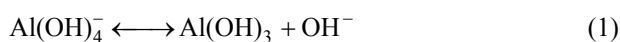
1.5 晶种分解条件

铝酸钠溶液浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O})=150 \text{ g/L}$, α_K (苛性比)为 1.42,温度 75°C ,溶液体积 0.5 L,搅拌速度 160 r/min, K_s (晶种系数)0.25。谷氨酸作为添加剂,添加浓度分别为 6×10^{-5} 、 3×10^{-4} 、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,并同时做空白实验。

2 结果及讨论

2.1 添加剂浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

图1所示为谷氨酸浓度对分解率的影响曲线。从图1可知,在空白实验条件下,铝酸钠溶液的分解率随着分解时间的延长而逐渐增加,到8 h止,其分解率达到 18.12%。在 6×10^{-5} 、 3×10^{-4} 、 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 3种添加量下,谷氨酸的加入均能提高铝酸钠溶液的分解率,相对于空白实验最终分解率分别提高 2.20%、0.94% 和 0.77%。根据文献[9],溶液中铝酸根离子基本构型为 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 四面体,而氢氧化铝中Gibbsite、Bayerite的基本结构均为 $\text{Al}-(\text{OH})_6$ 八面体,目前普遍承认关于种分分解的过程是



在铝酸钠溶液种分过程中,氢氧化铝晶种表面紧密吸附着带负电荷的 OH^- ,形成双电层结构^[10],在溶液中, OH^- 离子又水化,形成体积更大的水化离子,所以每个氢氧化铝粒子都是一个带负电荷的大胶团,胶团粒子互相排斥,析晶困难。加入谷氨酸后,由于谷氨酸上氨基带一对孤对电子,压缩双电层,使 ζ 电势变小,胶粒易于聚沉,分解率提高。

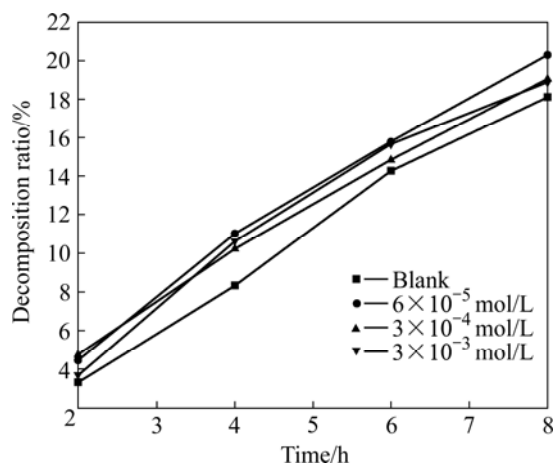


图1 谷氨酸浓度对分解率的影响

Fig.1 Effect of glutamic acid concentration on decomposition ratio

2.2 添加剂浓度对氢氧化铝粒度的影响

表1所列是种分 2 h 时谷氨酸浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响。如表1所示,添加量为 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时, $<30 \mu\text{m}$ 粒子减少, $>30 \mu\text{m}$ 粒子的含量提高,氢氧化铝粒径增大;添加量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $<10 \mu\text{m}$ 及 $20 \sim 45 \mu\text{m}$ 粒子的含量减少, $>45 \mu\text{m}$ 粒子的含量提高,氢氧化铝粒子增粗;添加量为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时,相对于空白样,产品氢氧化铝中 $<10 \mu\text{m}$ 粒子减少, $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 粒子增多, $>30 \mu\text{m}$ 粒子减少,说明此添加量下因 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的氢氧化铝粒子增多,产品氢氧化铝细化。

表2所列是种分 5.5 h 时谷氨酸浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响。如表2所示,相对于空白样,添加量为 $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时,产品氢氧化铝中 $<10 \mu\text{m}$ 粒子略有增加, $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 粒子减少, $>30 \mu\text{m}$ 粒子增加;添加量为 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $<10 \mu\text{m}$ 和 $20 \sim 45 \mu\text{m}$ 粒子减少, $>45 \mu\text{m}$ 粒子的含量提高,氢氧化铝粒径增大;添加量为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, $<30 \mu\text{m}$ 粒子含量

减少， $>30\ \mu\text{m}$ 粒子的含量提高，随着反应的进行，产品氢氧化铝粒子增粗。

表 3 所列是种分 8 h 时谷氨酸浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响。如表 3 所示，相对于空白样，添加量为 $6\times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 时，细粒子含量减少， $>30\ \mu\text{m}$ 粒子的含量提高，从而使产品氢氧化铝粒子增粗；添加量为 $3\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时， $<20\ \mu\text{m}$ 粒子含量减少，氢氧化铝粒子增粗；添加量为 $3\times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 时， $<30\ \mu\text{m}$ 粒子含量减少， $>30\ \mu\text{m}$ 粒子的含量增加，随着反应的进行，氢氧化铝粒子增粗。

添加剂浓度为 $3\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时，产品氢氧化铝 $0\sim 10\ \mu\text{m}$ 粒子含量为 0，反应进行到 2 h 时，此浓度对应的氢氧化铝产品粗化效果最好，因此此添加量可能是氢氧化铝粒子增粗的最佳添加浓度，但随着反应的进行，添加剂被消耗因此持续能力不强。

由粒度分析实验结果可知，谷氨酸作为种分添加剂在一定浓度范围内能使产品氢氧化铝粗化。如图 2 所示，这可能是因为谷氨酸分子上的氨基、羧基通过氢键与铝氧八面体上的羟基相连，将微小的氢氧化铝粒子拉在一起，进而成长为大颗粒。

表 1 2 h 时谷氨酸浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响

Table 1 Influence of glutamic acid concentration on particle size distribution of gibbsite products at 2 h(volume fraction, %)

Glutamic acid concentration/ (mol·L ⁻¹)	Particle size/ μm					
	0-10	10-20	20-30	30-45	>45	d_{50}
Seed	4.54	19.60	23.52	33.74	18.59	32.66
0	1.46	14.28	26.36	40.62	17.29	34.25
6×10^{-5}	1.34	13.23	25.82	41.14	18.49	35.12
3×10^{-4}	0	14.57	24.85	39.75	20.82	35.70
3×10^{-3}	1.26	16.15	26.98	39.51	16.08	33.66

表 2 5.5 h 时添加剂浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响

Table 2 Influence of glutamic acid concentration on particle size distribution of gibbsite products at 5.5 h(volume fraction, %)

Glutamic acid concentration/ (mol·L ⁻¹)	Particle size/ μm					
	0-10	10-20	20-30	30-45	>45	d_{50}
Seed	4.54	19.60	23.52	33.74	18.59	32.66
0	1.28	14.50	25.90	40.20	18.12	34.57
6×10^{-5}	1.40	13.61	25.57	40.68	18.74	35.10
3×10^{-4}	0	15.93	24.85	38.64	20.58	35.24
3×10^{-3}	1.24	12.50	24.96	41.19	20.10	35.86

表 3 8 h 时添加剂浓度对产品氢氧化铝粒度分布的影响

Table 3 Influence of glutamic acid concentration on particle size distribution of gibbsite products at 8 h(volume fraction, %)

Glutamic acid concentration/ (mol·L ⁻¹)	Particle size/ μm					
	0-10	10-20	20-30	30-45	>45	d_{50}
Seed	4.54	19.60	23.52	33.74	18.59	32.66
0	1.28	13.80	25.59	40.30	19.01	34.96
6×10^{-5}	1.25	10.16	23.93	42.00	22.67	37.11
3×10^{-4}	0	13.06	26.16	41.52	19.27	35.51

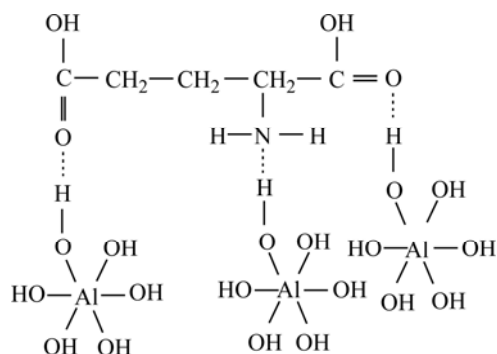


图 2 氢氧化铝与谷氨酸间的氢键作用

Fig.2 Hydrogen bond actions between aluminium hydroxide and glutamic acid

3 结论

在铝酸钠溶液浓度为 $\rho(\text{Na}_2\text{O})=150 \text{ g/L}$, 初始 α_K 为 1.42, 温度 75°C , 搅拌速度 160 r/min , K_s 为 0.25 的实验条件下, 研究了谷氨酸作为添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响。

1) 谷氨酸作为种分添加剂在一定浓度范围内能提高铝酸钠溶液分解率, $6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 添加量时效果最好。

2) 添加浓度为 $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 反应进行到 2 h 时产品粒度细化, 其它实验条件下产品粒度均得到粗化。

REFERENCES

- [1] SEYSSIECQ I, VEESLER S, PÈPE G, BOISTELLE R. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 196: 174–180.
- [2] WATLING H, LOH J, GATTER H. Gibbsite crystallization inhibition (I): Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275–288.
- [3] 赵继华, 陈启元, 张平民, 李 洁. 强化过饱和铝酸钠溶液种

分过程的研究进展[J]. 轻金属, 2000(4): 29–31.

ZHAO Ji-hua, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min, LI Jie. Progress in study of intensifying seed precipitation process of supersaturated sodium aluminate solution [J]. Journal of Light Metal, 2000(4): 29–31.

- [4] 陈金清, 刘吉波, 张平民, 甘国耀, 尹周澜, 陈启元. 种分过程的分解深度分析及强化措施探讨[J]. 有色金属(冶炼部分), 2003(6): 30–34.
- CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo, ZHANG Ping-ming, GAN Guo-yao, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Depth analyzing of seeded precipitation and discussion on intensity methods [J]. Nonferrous Metals (Metallurgical part), 2003(6): 30–34.
- [5] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I, VEESLER S. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite[J]. Powder Technology, 2003(130): 345–351.
- [6] JOHANNES H, PEIHARD B, JWERGEN F. Using polyglycerines in the Bayer process to increase crystal size of the product. US 5312603 [P]. 1994–05–17.
- [7] 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): 28–31.
- ZHANG Bin, CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan. Study on organic surfactants improving the aluminium hydrate seeds' particles size precipitated from sodium aluminate solution [J]. Nonferrous Metals (Metallurgical part), 2002(5): 28–31.
- [8] 陈 锋, 毕诗文, 张宝砚, 谢雁丽. 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-jian, XIE Yan-li. Effect of anionics-oily additive on seed precipitation from sodium aluminate solution [J]. Journal of Northeast University (Natural Science), 2004, 25(6): 606–609.
- [9] FROST R L, KLOPROGGE J T, RUSSELL S C, SZETU J L. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (oxo) hydroxides: Gibbsite[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(4): 423.
- [10] 张 斌. 添加剂强化拜耳法种分工艺与理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003.
- ZHANG Bin. Study on technologies and theories of Bayer seeds precipitation from caustic aluminate solutions added with additives [D]. Changsha: Central South University, 2003.

(编辑 杨 兵)