

对甲基苯甲酸抑制剂对铝酸钠溶液种分过程的影响及其在氢氧化铝(001)面的吸附行为

吕保林, 陈启元, 尹周澜

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 分别采用粒度分布测试仪、X 射线衍射仪及扫描电镜测定和观察添加 1.2×10^{-2} mol/L 对甲基苯甲酸后氢氧化铝晶体的粒度分布、晶型及晶体初期形貌; 用 Materials Studio Dmol³ 模块中的 GGA-PW91 基组计算对甲基苯甲酸与氢氧化铝(001)面结合前后的态密度、总能量、键合能及费米能级。结果表明, 添加 1.2×10^{-2} mol/L 对甲基苯甲酸后, 与空白相比, 产品氢氧化铝的粒径基本不变, 晶型不变, 初期形貌发生了较大的变化; 对甲基苯甲酸不易吸附于氢氧化铝(001)面, 不是通过吸附在(001)面来抑制分解的。

关键词: 对甲基苯甲酸; 结晶习性; 量子化学计算

中图分类号: TF 111.34; TF 803.22; O 641.12+1

文献标识码: A

Effect of p-toluic acid as inhibitor on seed precipitation of sodium aluminate solution and adsorptive behavior on (001) surface of Al(OH)₃

LÜ Bao-lin, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan

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

Abstract: The particle size distribution(PSD), crystal structure and initial microvisage were determined and observed separately by the particle size distribution apparatus, X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The fore-and-aft density of state, total energy, binding energy and Fermi energy level after the adsorption of p-toluic acid on the surface (001) of Al(OH)₃ were calculated by the GGA-PW91 in Module-Dmol³ of Materials Studio. The results show that the particle size distribution of Al(OH)₃ keeps basically invariable; the crystal structure of Al(OH)₃ is unchanged; but the initial microvisage of Al(OH)₃ changes greatly after the p-toluic acid is charged. The p-toluic acid can not easily be adsorbed on the (001) surface of Al(OH)₃, thus, it does not inhibit Al(OH)₃ crystallization through the adsorption on the (001) surface.

Key words: p-toluic acid; crystal structure; quantum chemistry calculation

拜耳法生产氧化铝已有一百多年的历史^[1], 因其流程简单、能耗低、成本低、产品质量好、纯度高而被广泛使用^[2]。但拜耳法中过饱和铝酸钠溶液种分分解速度缓慢, 尤其是在抑制剂存在下更加缓慢^[1,3]。抑制剂的存在不仅影响氢氧化铝的分解速率和产率, 还影响产品的纯度和色泽^[4]。为此, 众多研究者^[5-7]对抑制剂抑制铝酸钠溶液种分分解过程展开了研究。ANDREW 等^[5]分别综述和研究了草酸对 Al(OH)₃ 晶体

生长动力学的影响, 结果表明: 和空白相比, 草酸的存在降低了氢氧化铝总体生长速率, 并且随草酸浓度的增大, 降低的幅度会变大, 降低的原因可能是因为草酸与氢氧化铝晶体的晶面发生吸附, 形成了一种特殊结构的化合物。PAULAIME 等^[6]研究了多羧酸和多元醇对氢氧化铝微晶形成的影响, 发现这些有机物的不同结构, 譬如多元酸中羧基的数量及它们之间的距离、多元醇中碳链的立体结构和碳链的长度对晶体的

习性和晶粒之间的附聚产生重大影响。WATLING 等^[7]研究发现:葡萄糖能延长铝酸钠溶液的诱导期,延迟但不能阻止晶体之间的附聚,与此同时,它还能够降低晶体的有序生长速率。有研究表明^[8]糖醇类和羟基羧酸酯类物质对铝酸钠溶液能产生抑制,这是因为这些抑制剂能吸附在晶面部分活性点上,减少了铝酸根离子有效的吸附点数。可以说,对于抑制剂抑制铝酸钠溶液种分分解的研究,众多研究者得到了一些成果。但由于铝酸钠溶液体系的复杂性,迄今为止,对其研究还停留在对一些工艺参数的测定和对一些机理的定性猜测上,研究的范围也只局限在多羧酸、多元醇和多羟基化合物等含多羟基的抑制剂上,对于其它结构的抑制剂如何与铝酸根离子及氢氧化铝晶体作用却少有文献报道。前期研究结果表明,苯甲酸、对甲基苯甲酸、间甲基苯甲酸及邻甲基苯甲酸 4 种抑制剂中,对甲基苯甲酸对铝酸钠溶液种分分解的抑制力最强。由于(001)面为氢氧化铝的基面,因此本文作者借助量子化学计算,研究其在(001)面的吸附行为,探讨其对氢氧化铝结晶习性的影响,旨在为添加剂分子的设计提供参考。

1 实验

1.1 实验过程

铝酸钠溶液苛性比 $\alpha_k=1.46$, 初始浓度 $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)=130 \text{ g/L}$, 晶种系数 $K_s=0.25$, 实验温度 65°C , 搅拌速度为 100 r/min 。待温度到达预定温度后,加入添加剂(预先用少量苛性碱溶解),充分搅拌后加入晶种。用分析纯 NaOH 配制的溶液溶解一定量工业级 $\text{Al}(\text{OH})_3$,并稀释至所需浓度的铝酸钠溶液。将此溶液 900 mL 倒入恒温密封的种分槽中,种分槽温度由恒温水浴控制,并用电子搅拌器搅拌。实验过程中定期取样离心分离,上层清液用作苛碱和氧化铝浓度的滴定分析;下层沉淀用温度为 60°C 蒸馏水洗净,烘干后作粒度、X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等分析。

1.2 分析检测方法

采用英国 Malvern Mastersizer2000 型粒度测试仪进行粒度分析;采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜进行微观形貌检测;采用日本理学 D/Max2550 全自动(18 kW)转靶 X 射线衍射仪进行晶相分析;采用 Materials Studio(3.0 版本)Dmol³ 模块中的 GGA-PW91 基组对对甲基苯甲酸与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的(001)面作用前后的态密度、总能量、键合能和费米能级进

行优化计算。

2 结果与讨论

2.1 对甲基苯甲酸对产品氢氧化铝晶体粒度分布的影响

表 1 所列种分 10 h 空白产品氢氧化铝及添加 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 对甲基苯甲酸时产品氢氧化铝的粒径分布。可以看出,产品氢氧化铝粒径分布与空白相差不大。这说明种分 10 h 时对甲基苯甲酸对产品氢氧化铝粒径有所影响,但影响不大。

表 1 氢氧化铝产品的粒径分布

Table 1 Particle size distribution of seed and product

Object	Particle size distribution/%					d_{50}
	0– 10 μm	10– 20 μm	20– 30 μm	30– 45 μm	45 μm	
Blank	0	4.49	15.36	41.88	38.26	40.987
A ¹⁾	0	4.8	15.74	42.08	37.38	40.646

1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ sample prepared by adding $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ p-toluic acid.

2.2 对甲基苯甲酸对氢氧化铝晶体初期形貌的影响

图 1 所示为种分 2 h 时空白氢氧化铝晶体及添加 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 对甲基苯甲酸时氢氧化铝晶体的扫描电镜图。从图 1(a)可以看出,不同粒径、不同形状氢氧化铝晶体之间呈镶嵌式结构,晶体的棱角较为清晰分明,晶体表面及晶体缝隙间有少量粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 细颗粒散落于其中。而图 1(b)则显示较为完整的晶体,缝隙间已被氢氧化铝细小颗粒填满,但晶体的表面有较多的较大蚀坑,曲折面上则成锯齿状且有较多的氢氧化铝细颗粒分布在上面,说明铝酸根离子正常进入氢氧化铝晶格的行为受到了吸附于氢氧化铝晶体曲折面的对甲基苯甲酸的干扰。

叶露升等^[9]采用有限元分析方法,对不同颗粒尺寸的氢氧化铝进行应力分析,发现大晶粒之间填充有小晶粒,形成的氢氧化铝颗粒强度较大,且随填充数目的增多,氢氧化铝的强度也随之增加。据此,推断出添加对甲基苯甲酸所得产品氢氧化铝的强度要大于空白产品的强度。

2.3 对甲基苯甲酸对产品氢氧化铝晶型的影响

图 2 所示为空白产品氢氧化铝和添加 $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 对甲基苯甲酸时产品氢氧化铝的 XRD 谱。由图

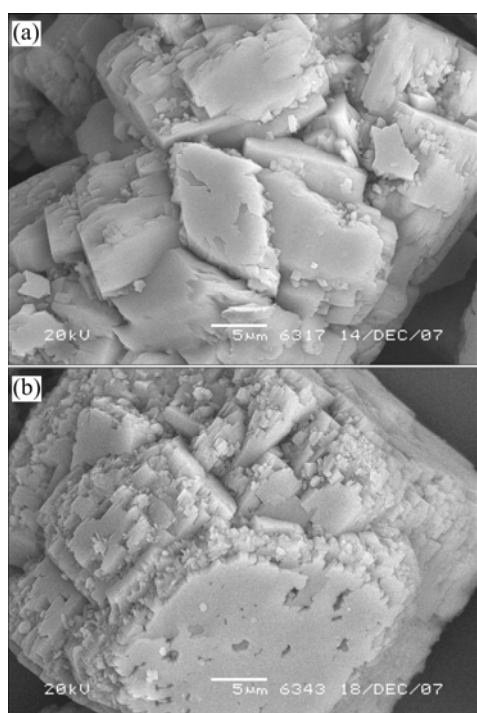


图 1 种分 2 h 时氢氧化铝的 SEM 像

Fig.1 SEM image of $\text{Al}(\text{OH})_3$ for 2 h: (a) Blank, (b) With $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ p-toluic acid

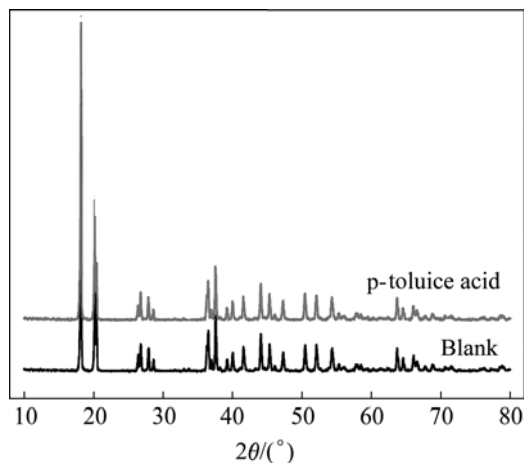


图 2 氢氧化铝的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of $\text{Al}(\text{OH})_3$

2 可知, 与空白相比, 加入对甲基苯甲酸后对产品氢氧化铝的晶型并未产生影响, 均为 $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ 型, 只是结晶度稍有差别, 说明对甲基苯甲酸的加入并不能改变产品的物相。

2.4 对甲基苯甲酸在氢氧化铝(001)面的吸附行为

由于(001)面为氢氧化铝晶体的基面^[7], 作者对对甲基苯甲酸与氢氧化铝(001)面的作用作了计算。图 3 所示为优化后的氢氧化铝(001)面的态密度。图 4 所示

为单分子对甲基苯甲酸中羧酸根离子作用于氢氧化铝(001)面并经优化后的态密度, 表 2 和表 3 分别为对甲基苯甲酸中羧酸根离子与氢氧化铝(001)面作用前后的能量、费米能级变化。对比图 3 和图 4 可以明显看出, 氢氧化铝(001)面在受到对甲基苯甲酸中羧酸根离子的作用后, 它的最高占据轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)之间的能隙变小。表 2 和表 3 表明, 对甲基苯甲酸作用于氢氧化铝(001)表面后总能量和键合能增大, 费米能级也增大, 因此, 从能隙变窄、总能量及费米能级升高判断^[10], 对甲基苯甲酸是不易吸附于氢氧化铝晶体(001)面的。因此推断, 对甲基苯甲酸不是通过吸附在氢氧化铝(001)晶面抑制铝酸钠溶液种分分解的。

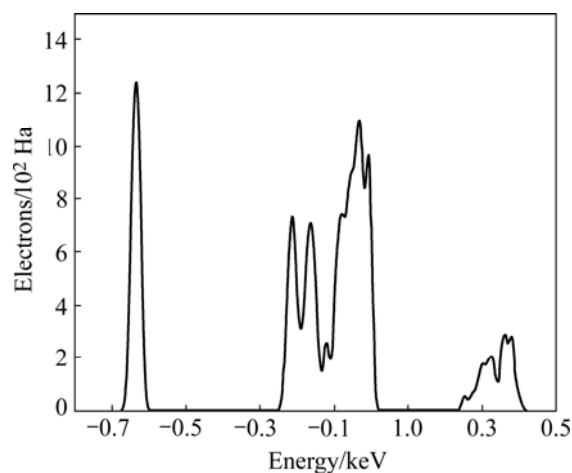


图 3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (001)面的态密度

Fig.3 Density of states of (001) surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$

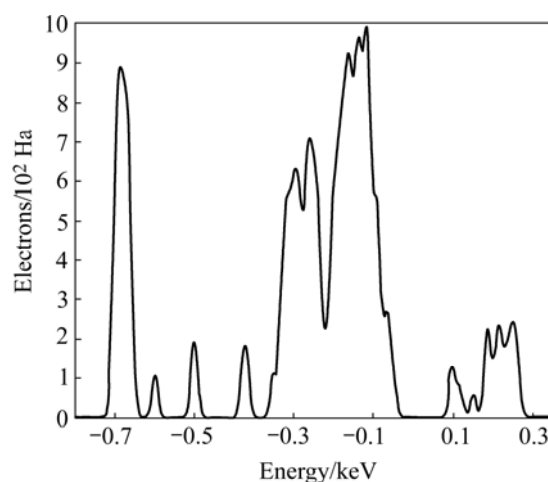


图 4 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与单分子对甲基苯甲酸作用时的(001)面的态密度

Fig.4 Density of states of (001) surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$ interacting with monomolecule of p-toluic acid

表 2 对甲基苯甲酸与氢氧化铝(001)面作用前后的能量变化

Table 2 Change of fore-and-aft energy of interaction between surface (001) of Al(OH)₃ and p-toluic acid

Energy sort	Before interaction	After interaction	Energy difference
Total energy /Ha	-4 221.412 118	-4 221.387 052	0.025 066
Binding energy/Ha	-13.066 903	-12.472 346	0.594 557

表 3 对甲基苯甲酸与氢氧化铝(001)面作用前后费米能级的变化

Table 3 Change of fore-and-aft Fermi energy level of interaction between surface (001) of Al(OH)₃ and p-toluic acid

Energy level before interaction/Ha	Energy level after interaction/Ha
-0.132 08	-0.119 12

3 结论

- 1) 对甲基苯甲酸的加入对产品氢氧化铝粒径影响不大。
- 2) 对甲基苯甲酸对氢氧化铝晶体初期形貌产生了较大影响，但提高了产品的强度。
- 3) 对甲基苯甲酸的加入并没有改变氢氧化铝晶型，仍是 γ -Al(OH)₃。
- 4) 对甲基苯甲酸不易吸附于氢氧化铝晶体(001)面上，因而不是通过吸附在氢氧化铝(001)面来抑制铝酸钠溶液分解的。

REFERENCES

[1] SEYSSIECQ I, VEESLER S, PEPE G, BOISTELLE R. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 196: 174-180.

[2] 谢雁丽, 吕子剑, 毕诗文, 赵 群, 王锡惠, 姜小凯, 杨毅宏. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 7.

XIN Yan-li, LÜ Zi-jian, BI Shi-wen, ZHAO Qun, WANG Xi-hui, JIANG Xiao-kai, YANG Yi-hong. Seed precipitation in sodium aluminate solution [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 7.

[3] 李 洁. 过饱和铝酸钠溶液结构及分解机理的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006.

LI Jie. Study on the structural characteristics and decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution [D]. Changsha: Central South University, 2006.

[4] SMITH P G, WATLING H R, CREW P. The effects of model organic compounds on gibbsite crystallization from alkaline aluminate solutions: Polyols [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 111(1/2): 119-130.

[5] ANDREW R. HIND, SURESH K. BHARGAVA, STEPHEN C. Grocott. The surface chemistry of bayer process solids: A review [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 146(1/3): 359-374.

[6] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I, VEESLER S. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite [J]. Powder Technology, 2003, 130(1/3): 345-351.

[7] WATLING H, LOH J, GATTER H. Gibbsite crystallization inhibition(1): Effects of sodium gluconate on nucleation agglomeration and growth [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3): 275-288.

[8] WATLING H. Gibbsite crystallization inhibition (2): Comparative effects of selected alditols and hydroxycarboxylic acids [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55(3): 289-309.

[9] 叶露升, 陈启元, 尹周澜, 花书贵, 李旺兴. 氢氧化铝晶体颗粒强度的数值模拟分析[J]. 过程工程学报, 2006, 10(5): 768-772.

YE Lu-sheng, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HUA Shu-gui, LI Wang-xing. Finite element analysis on gibbsite strength [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2006, 10(5): 768-772.

[10] 郭 阳. γ -Al(OH)₃ 对有机物小分子顶位吸附行为的理论研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.

GUO Yang. Theoretic study of adsorption behaviours of little organic molecules on the top sites of γ -Al(OH)₃[D]. Changsha: Century South University, 2007.

(编辑 陈爱华)