

文章编号: 1004 - 0609(2005) 12 - 2054 - 06

添加剂对铝酸钠溶液晶种 分解产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的影响^①

陈 锋¹, 张宝砚¹, 毕诗文², 杨毅宏², 陈玉国¹

(1. 东北大学 理学院, 沈阳 110004; 2. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 10004)

摘 要: 研究了疏水性添加剂脂肪酸类阴离子表面活性剂与 21-碳烷不同配比对铝酸钠溶液分解产生氢氧化铝和氧化铝的粒度、强度及分解率的影响, 考察了产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的强度和粒度之间的关系, 探讨了添加剂影响铝酸钠溶液晶种分解的相关机理。结果表明: 脂肪酸质量分数在 32% ~ 49%, 添加剂加入量为 150×10^{-6} g/L 时, 有利于提高分解率, 但对提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的强度和粒度不利; 脂肪酸质量分数在 15% ~ 22.5% 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 在强度和粒度方面呈相一致的对应关系, 添加剂可促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附聚, 提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的粒度和强度, 但对提高分解率作用不大; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度过大时, 会引起其强度降低, 导致 Al_2O_3 粒度下降; 加入添加剂后, 可形成球状的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体, 有利于形成粒度大、强度高的氧化铝。

关键词: 铝酸钠; 阴离子表面活性剂; 种子分解; 强度; 粒径

中图分类号: TF 111.31

文献标识码: A

Effect of additive on $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 made by seed precipitation from sodium aluminate solution

CHEN Feng¹, ZHANG Bao-yan¹, BI Shi-wen², YANG Yi-hong², CHEN Yu-guo¹

(1. School of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. School of Materials and Metallurgy,

Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The effect of hydrophobic additive on the seed precipitation from sodium aluminate solution was studied by adding fatty acid and heneicosane at different proportions. The results show that when the mass fraction of fatty acid is in the range of 32% ~ 49% and the additive concentration in sodium aluminate solution is 150×10^{-6} g/L, the rate of precipitation increases, but the particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 reduces. When the mass fraction of fatty acid is in the range of 15% ~ 22.5%, there is compatible corresponding relation in intensity and grain size for $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3 , and the particle size of them increases with the quantities of fine particles reduced and the particle strength improved, but the rate of precipitation reduces slightly. After adding additives, $\text{Al}(\text{OH})_3$ generates a large globe crystal, this is good for getting a large particle and high intensity Al_2O_3 .

Key words: sodium aluminate; anionic surfactant; seed precipitation process; particle strength; particle size

晶种分解是拜耳法由铝酸钠溶液生产氧化铝的重要工序, 其产品氢氧化铝的质量直接影响氧化铝的强度和粒度。我国的铝土矿以一水硬铝石为主,

晶种分解过程的产品粒度小, 为粉状或中间状氧化铝。随着人们对电解铝环境要求的日益严格, 砂状氧化铝已成为电解铝厂的首选原料。强化铝酸钠溶

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59974007); 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064902)

收稿日期: 2005 - 03 - 24; 修订日期: 2005 - 07 - 31

作者简介: 陈 锋(1963 -), 男, 副教授, 博士研究生

通讯作者: 陈 锋, 副教授; 电话: 024 - 23884963; E-mail: chenfeng1231231@sina.com

液的晶种分解过程, 提高产品的质量一直是生产厂家和科研人员的研究焦点^[1-7]。目前, 国外虽已使用氢氧化铝强化结晶添加剂^[8-12], 但由于我国铝土矿以一水硬铝石矿为主, 与国外的三水铝石矿不同, 一些在国外应用较成熟的添加剂在我国试用效果并不理想。因此, 研制开发符合我国铝矿石特性的添加剂, 了解添加剂的作用机制已成为当前氧化铝研究工作的重点。Helen 等^[13]、William 等^[14]和 LU 等^[15]提出用水溶性表面活性剂强化铝酸钠晶种分解, 此类表面活性剂虽可提高分解率, 但对改善强度和粒度不是十分有效。目前, 关于强化铝酸钠晶种分解的研究, 大多侧重于分解产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 而对其焙烧后最终生成物 Al_2O_3 的特性以及两者在强度和粒度之间的关系研究很少。本文作者以脂肪酸类阴离子表面活性剂与 21-碳烷为强化体系, 研究其对铝酸钠溶液分解产物氢氧化铝的粒度、强度和分解率及其焙烧产物氧化铝特性的影响, 并探讨与之相关的机理。

1 实验

1.1 仪器与试剂

密封搅拌式分解槽(沈阳市华盛机电设备厂); AAINMD-II 破损系数测试仪(郑州轻金属研究院自动化研究所); SdiGraph5100 粒度分析仪(英国 CAMBRIDGE 公司, ZAS4 图像分系统); SHY-1. A 回转窑(晋铝安装公司新技术开发公司); 微量加样器(上海医用仪器厂, 200 μL); JSM-6700F 型场发射扫描电镜 EMS(日本 JEOL 公司), 工作电压 15 kV。

21-碳烷(盘锦东迪化工厂, 化学纯), 脂肪酸, 氢氧化钠(沈阳新西试剂厂, 分析纯), 其他分析所用试剂均为分析纯。

实验用铝酸钠溶液是取自某铝厂分解精液, 分子比 1.535, 氧化铝质量浓度 179.84 g/L, 苛性碱质量浓度 159.60 g/L, 全碱质量浓度 179.84 g/L。

1.2 添加剂的配制

以脂肪酸为阴离子表面活性剂, 21-碳烷为有机油性体, 按表 1 所示比例配制各种添加剂。

1.3 种分实验方法

将分解槽水浴升温至 75 $^{\circ}\text{C}$, 用微量加样器在相应的分解罐中加入添加剂, 并加入 700 mL 铝酸

表 1 添加剂的配制比例

Table 1 Formula of additives

Additive No.	Mass fraction of fatty acid/ %
1	15.0
2	23.5
3	32.0
4	40.5
5	49.0

钠溶液, 开机搅拌(搅拌速度 160 r/min), 15 min 后, 加入晶种 400 g。程控经 72 h 匀速降温至 54 $^{\circ}\text{C}$ 进行分解。分解后取出 10 mL 分解液进行分析, 并将铝酸钠分解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 取出, 经过真空抽滤, 沸水洗涤后, 于烘箱中烘干并测定烘干后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度和强度。取此 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 150 g 于回转窑中, 在转速 1.5 r/min、倾角 3.4 $^{\circ}$ 、1 100 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 40 min, 测定所生成的 Al_2O_3 的粒度和强度。

1.4 苛性碱和氧化铝浓度分析

苛碱分析是以 BaCl_2 除去溶液中的 CO_3^{2-} , 以水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} , 绿光酚酞作指示剂, 盐酸标定; 氧化铝分析则用二甲酚橙作指示剂, 用标准锌溶液滴定过量的 EDTA。

2 结果与讨论

2.1 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 粒度的影响

加入添加剂后, 铝酸钠溶液分解产物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径体积分布如图 1 所示, 所得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 产品中粒径小于 45 μm 的粒子的质量分数测定结果如图 2 所示。

从图 1 可见, 与空白相比, 脂肪酸的配比在 15%~32% 时, 添加剂能提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径, 使其向 75~85 μm 范围集中; 添加剂配比大于 32% 后, 粒径向细的方向集中, 且添加剂配比越大, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径越小。这一点从图 2 中粒度小于 45 μm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数也可看出; 另外, 从图 2 还可看到, 加热 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 生成 Al_2O_3 后, Al_2O_3 的粒度将变小, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度在添加剂配比为 32% 时最大, 而变为 Al_2O_3 后, 粒度在添加剂配比为 22.5% 处最大, 因此 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度最大对应的添加剂配比, 不一定是 Al_2O_3 粒度最大时所对应的添加剂配比。两者仅在配比为 15%~22.5% 时呈相一致的对对应关系。

一般认为氢氧化铝晶体的生长过程^[16]是: 1) 铝

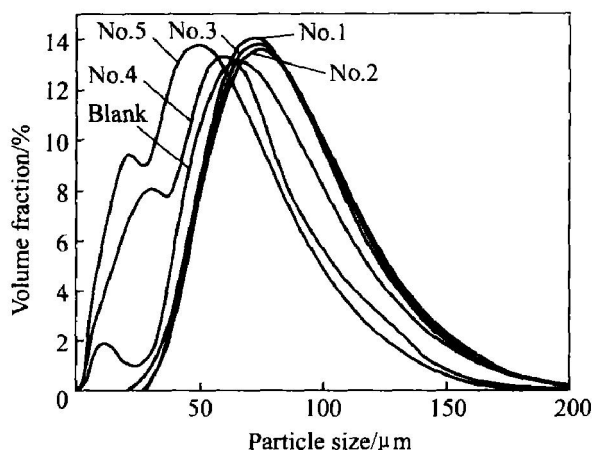


图 1 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径体积分布的影响

Fig. 1 Effects of additives on particle size volume distribution of $\text{Al}(\text{OH})_3$

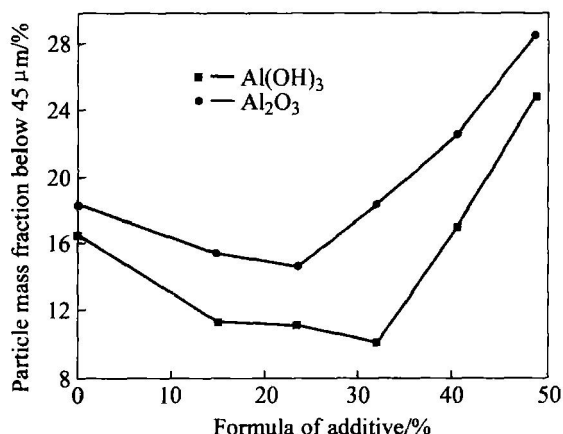


图 2 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 产品中粒径小于 $45\ \mu\text{m}$ 的粒子的影响

Fig. 2 Effects of additives on particle mass portion below $45\ \mu\text{m}$ of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and Al_2O_3

剂在这里可以吸附在颗粒表面, 通过其疏水基排斥 OH^- 在氢氧化铝粒子表面的吸附, 压缩 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面由 OH^- 形成的双电层, 降低表面张力, 使铝酸根离子在氢氧化铝表面析出, 从而促进铝酸钠溶液的分解。21-碳烷在表面活性剂的作用下, 可以以很小的油滴形式分散于铝酸钠溶液中。21-碳烷为非极性有机化合物, 而非极性有机化合物易吸附于表面活性剂的非极性基^[17], 可与吸附在氢氧化铝粒子表面的表面活性剂的非极性基之间发生吸附, 充当桥梁作用, 将微小的氢氧化铝粒子拉在一起, 进而成长为大颗粒。因此, 阴离子表面活性剂与 21-碳烷协同作用, 促进了氢氧化铝晶体粒子的长大。

当添加剂中表面活性剂的配比较低时(如配比为 15%), 不利于 21-碳烷在铝酸钠溶液中的分散, 添加剂不能起到应有的效果; 当配比较高时(如配比为 49%), 表面活性剂的增加会促进铝酸钠溶液的分解, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 小颗粒越来越多, 而此时 21-碳烷的配比相对较低, 不能有效地促进小颗粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附聚长大, 从而导致粒度的减小; 配比为 32% 时对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的附聚长大最有利。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒长大得过快, 却不一定长得最结实, 进行焙烧后, 这些不结实的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子可变碎成为小颗粒, 从而降低 Al_2O_3 的粒度。

2.2 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 强度的影响

加入不同配比添加剂所得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 产品的强度(磨损系数)测定结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 添加剂配比在 15% ~ 22.5% 时, Al_2O_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的磨损系数随着添加剂配比的增加而降低, 即产品的强度提高; 添加剂的配比大于 32% 后, 随着添加剂配比的增加, 两者磨损系数都增大, 即强度降低; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在配比为 22.5% 时强度最好, 而对于 Al_2O_3 配比为 32% 时强度最好。

从实验来看, 添加剂配比在 15% ~ 22.5% 时, 有利于氢氧化铝强度的提高, 这可以理解为阴离子表面活性剂及疏水性的有机溶剂吸附在氢氧化铝颗粒表面后, 利于铝酸根阴离子在氢氧化铝颗粒表面的分解及析出, 特别是铝酸根阴离子在附聚的小颗粒氢氧化铝中间的析出, 将原来比较松散、中间有缝隙的小颗粒联成一个结实的大颗粒(图 4), 从而提高了氢氧化铝颗粒的强度; 当配比大于 32% 后, 添加剂中表面活性剂含量较高, 能够有利地促进铝酸钠的分解, 而此时有机溶剂的含量却相对较低, 不利于氢氧化铝小颗粒的附聚, 分解出来的氢氧化

酸根阴离子在氢氧化铝晶体表面分解为氢氧化铝而析出; 2) 析出的氢氧化铝小颗粒再附聚而成大颗粒; 3) 氢氧化铝在附聚的氢氧化铝颗粒中间析出并生长, 从而将小颗粒连成结实的大颗粒。其中, 铝酸根阴离子在氢氧化铝晶体表面分解为氢氧化铝析出的过程主要是晶体/铝酸钠溶液界面向液体中不断推移的过程, 其生长速率取决于两方面: 一是分子向晶核扩散和离开晶核的扩散动态平衡, 属于扩散机制, 受溶液性质影响; 二是分子占据晶核表面平衡位置的几率, 属于沉积机制, 受晶体表面性质影响。可见氢氧化铝的生长过程是和界面的性质紧密相关的。

添加剂主要由两部分组成, 即脂肪酸⁻阴离子表面活性剂和 21-碳烷-疏水性有机溶剂。表面活性

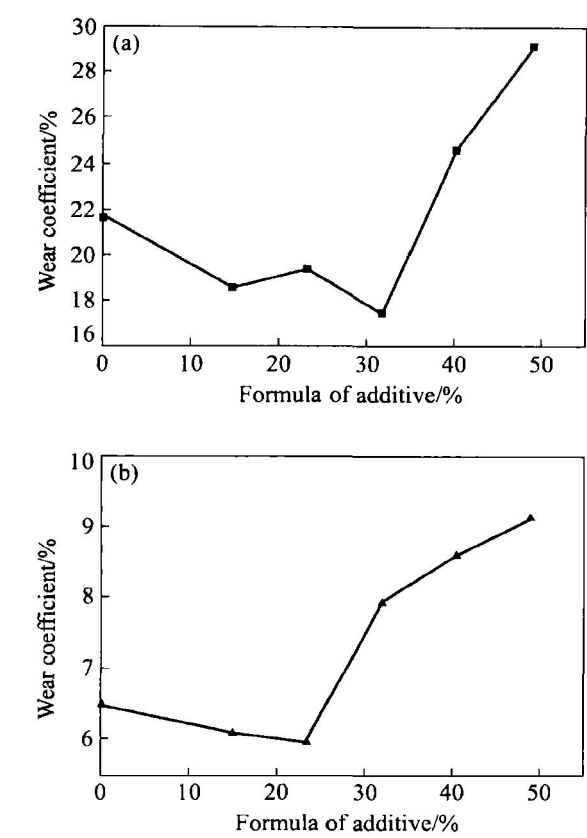


图 3 添加剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 产品的强度(磨损系数)的影响

Fig. 3 Effects of additives on wear coefficient of Al_2O_3 (a) and $\text{Al}(\text{OH})_3$ (b)

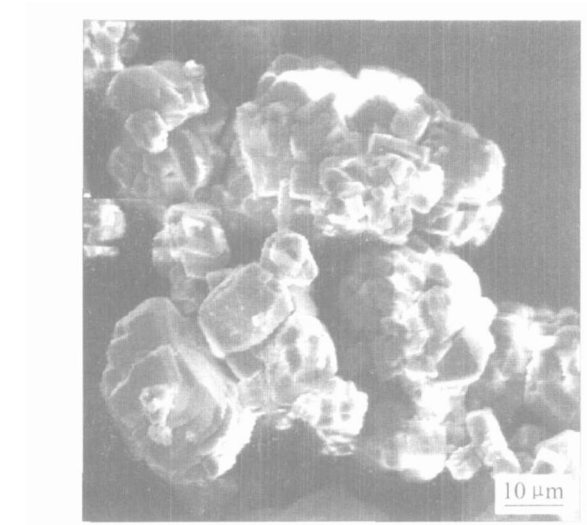


图 4 无添加剂时 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的形态

Fig. 4 SEM image of $\text{Al}(\text{OH})_3$ of blank(15 kV)

铝在晶种表面上易形成凸出的支晶结构, 此种晶体结构易折断, 因此其强度和粒度较差。

2.3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的扫描电镜分析

由图 5 可见, 没加入添加剂时所产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 外观为不规则晶形, 且枝晶较多, 这种晶形稳定性差, 强度低, 加热分解生成 Al_2O_3 时易碎裂成小的细粉, 难以形成较粗的砂状氧化铝。由图 4 可见, 加入添加剂 2 后, 所产生的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 外观为球状晶体, 强度较高, 加热分解生成 Al_2O_3 时不易碎裂成细小晶粒, 易形成粒度较大的氧化铝。进一步证实了加入添加剂 2, 有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附聚以及 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在单晶交界处、有缺陷的棱角处和有缝隙的小颗粒中间分解析出, 形成结实的大颗粒。

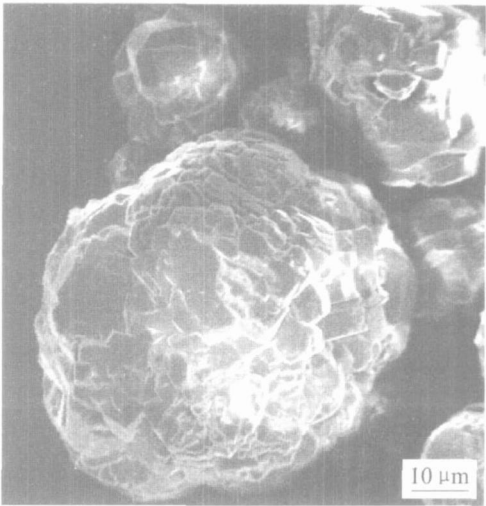


图 5 加入添加剂 2 后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的形态

Fig. 5 SEM image of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with additive 2(15 kV)

2.4 添加剂对分解率的影响

加入不同配比的添加剂, 铝酸钠溶液晶种分解的分解率(η)如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 表面活性剂配比大于 32% 后, 分解率提高较大; 配比低于 32% 时, 不利于分解率的提高, 配比在 22.5% 时, 分解率略有降低。

如前分析, 表面活性剂的配比较低(15% ~ 32%)时, 添加剂可促进小颗粒 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的附聚和长大。粒度变大后, 单位质量氢氧化铝颗粒的表面积必然缩小, 体系中氢氧化铝颗粒的总表面积也随之减小, 然而铝酸钠溶液的分解是在氢氧化铝颗粒表面上进行的, 因此, 粒度变大后, 由于氢氧化铝颗粒表面积的相对减少, 必然导致分解率的降低; 当表面活性剂的比例较高(32% ~ 49%)时, 一方面油性溶剂比例减少, 其附聚的“桥梁”作用随之降低, 不利于氢氧化铝颗粒的附聚和长大, 使小

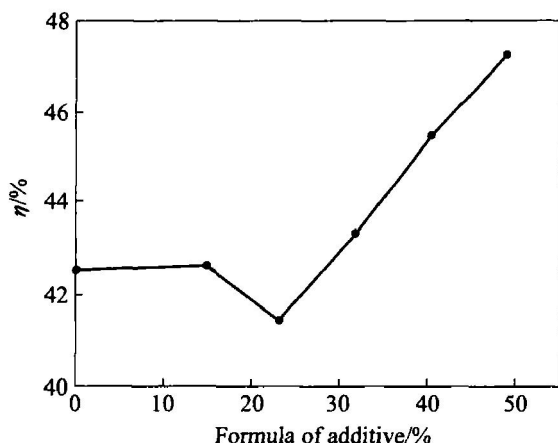


图 6 添加剂比对分解率的影响

Fig. 6 Effects of additives on precipitation ratio

颗粒产物增多,进而增加了单位质量的氢氧化铝的表面积,导致分解率的增高,另一方面,随着表面活性剂成分的增多,其降低界面张力的能力也会增加,压缩氢氧化铝颗粒表面双电层的能力随之增强,有利于铝酸根离子在晶体表面的析出,从而提高分解率。

3 结论

1) 加入添加剂后,当脂肪酸质量分数大于 32% 时,分解率得到提高,但 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的强度和粒度均降低;脂肪酸质量分数在 15% ~ 22.5% 间, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 在强度和粒度方面呈相一致的对应关系,添加剂可促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的附聚,降低细粒子分布,提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 的粒度和强度,但对提高分解率作用不大。

2) 提高 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度最好的添加剂配比,不一定使 Al_2O_3 粒度达到最好。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒度过大时,会引起其强度降低,导致 Al_2O_3 粒度下降。

3) 加入 22.5% 配比的添加剂后,可形成球状晶体的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,有利于提高粒子强度,加热分解生成 Al_2O_3 时不易碎裂成细小晶粒,易形成强度高、粒度大的氧化铝。

REFERENCES

- [1] XIE Yanling, ZHAO Quan, BI Shirwen. Effect of temperature on the agglomeration of hydrate [A]. Light Metals 2002, 131th TMS Annual Meeting [C]. Warrendale, PA: TMS, 2002. 157 - 161.
- [2] 陈金清, 刘吉波, 张平民, 等. 铝酸钠(钾)溶液种分过程的分解率和粒度分布[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(3): 515 - 519.
CHEN Jinqing, LIU Jibo, ZHANG Pingmin, et al. Precipitation rate and particle size distribution of seeded precipitation proceeding in sodium and potassium aluminate solutions [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(3): 515 - 519.
- [3] 刘吉波, 张牧群, 尹周澜, 等. 铝酸钠溶液性质对超声空化作用及种分过程超声强化的影响[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(6): 1047 - 1052.
LIU Jibo, ZHANG Muqun, YIN Zhoulan, et al. Effect of physical properties of sodium aluminate solution on ultrasonic cavitation and enhancement during precipitation process [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(6): 1047 - 1052.
- [4] 杨毅宏, 毕诗文, 谢艳丽. 表面活性剂对铝酸钠溶液分解的影响[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2002, 23(11): 1076 - 1078.
YANG Yihong, BI Shirwen, XIE Yanli. Effects of surfactant additives on the seed precipitation in sodium aluminate agitated solution [J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2002, 23(11): 1076 - 1078.
- [5] XIE Yanling, ZHAO Quan, BI Shirwen. Effect of precipitating condition and additives on the attrition resistance property of hydroxide alumina [A]. Light Metals 2002, 131th TMS Annual Meeting [C]. Warrendale, PA: TMS, 2002. 149 - 152.
- [6] Helen W, Joanne L, Helen G. Gibbsite crystallization on inhibition (1): Effects of sodium gluconate on nucleation agglomeration and growth [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275 - 288.
- [7] 李旺兴, 花书贵, 尹周澜, 等. 氢氧化铝晶粒强度的应力状态分析[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 775 - 781.
LI Wangxiang, HUA Shugui, YIN Zhoulan, et al. Stress state analysis on strength of $\text{Al}(\text{OH})_3$ grain [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(5): 775 - 781.
- [8] Hunter T K, Moody G M, Sankey S E, et al. Advances with chemical additives for the alumina industry [A]. Light Metals 1991, 120th TMS Annual Meeting [C]. Warrendale, PA: TMS, 1991. 159 - 162.
- [9] Johannes H, Duessel D. Using Polyglycerines in the Bayer Process to Increase Crystal size of the Product [P]. US 5312603, 1994.
- [10] Laser A D C. Chemical additives in bayer production [A]. Light Metals 1991, 120th TMS Annual Meeting [C]. Warrendale, PA: TMS, 1991. 159 - 162.

- ing[C]. Warrendale, PA: TMS, 1991. 155 - 158.
- [11] Richard B, Wilhelmy, A P. Control of form of Crystal Precipitation of Aluminum Hydroxide Using Cosolvents and Varying Caustic Concentration[P]. US 4900537, 1990.
- [12] David O O, Aurora I L, David C D, et al. Use of Surfactants in Alumina Precipitation in the Bayer Process[P]. US 4737352, 1988.
- [13] Helen W, Joanne L, Helen G. Gibbsite crystallization on inhibition(1): Effects of sodium gluconate on nucleation agglomeration and growth[J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275 - 288.
- [14] William J, Roswell G. Alumina Crystal Growth Additive[P]. US 5106599, 1992.
- [15] LU Zhrjian, ZHAO Quan, XIE Yanling, et al. The application of additives aluminates in the precipitation of Bayer sodium liquor[A]. Light Metals 2004, 133th TMS Annual Meeting[C]. Warrendale, PA: TMS, 2004. 77 - 80.
- [16] Brown N. Effect of calcium ions on agglomeration of bayer aluminium trihydroxide[J]. Journal of Crystal Growth, 1988(92): 26 - 29.
- [17] Laurier L S. Sufactants: Fundamentals and Application in the Petroleum Industry[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. 263.

(编辑 李向群)