

[文章编号] 1004-0609(2000)06-0896-03

氢氧化铝晶种表面的酸性 及其对铝酸钠溶液分解过程的影响^①

谢雁丽, 毕诗文, 杨毅宏, 王 志

(东北大学 有色冶金系, 沈阳 110006)

[摘 要] 用水溶液滴定法对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种的表面酸性进行了预测定, 并用非水溶液回滴法进行了准确测量, 确定了晶种表面的酸量, 同时研究了不同粒度的晶种对分解过程的影响。实验结果表明, 在相同质量下, 细粒子的表面酸量较粗颗粒大; 当表面积相同时, 粗颗粒的单位表面酸量较细颗粒的大。探讨了晶种粒度对分解过程的影响, 相同种子比条件下, 细粒子具有较高的分解速度和深度。

[关键词] 氢氧化铝晶种; 表面酸性; 铝酸钠溶液

[中图分类号] TF 111

[文献标识码] A

铝酸钠溶液和氢氧化铝的界面张力很大, 而分解过程不能提供如此大的表面能, 因此氢氧化铝晶核难以自发形成, 需要添加大量的晶种来促使氢氧化铝析出。铝酸钠溶液-晶种分解过程被人们看作是一种自催化反应, 晶种起着促进反应进行的作用, 即起催化剂作用, 所以催化剂的表面酸碱性将影响其活性, 在催化剂的单位面积上, 酸点数越多, 催化反应越快^[1]。氢氧化铝作为铝酸钠溶液晶种分解反应的催化剂, 其表面的酸性必然对分解过程产生影响。Bolahoph^[2]测定了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的表面酸碱性, 认为固体表面化学性质的变化具有相当大的脉动特征, 且粗粒种子单位表面上的酸性比细粒种子大, 并认为酸碱中心的浓度和强度决定了种子的表面性质。Halfon 等^[3]则通过计算推导出种子的表面活性(即单位种子表面成核点数目)中心数目为 $2.11 \times 10^{16} \text{ dm}^{-2}$, 活性表面约为其总表面的 1/3。本文作者通过测定种子的酸碱中心浓度, 对种子的活性进行了度量。

1 实验方法

1.1 氢氧化铝表面酸性的测定

用孔径分别为 0.045 mm 和 0.090 mm 的套筛对郑州铝厂的工业晶种进行筛分, 得到 3 种粒度分布($< 45 \mu\text{m}$, $45 \sim 90 \mu\text{m}$, $> 90 \mu\text{m}$)的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 然后用水溶液滴定法对其表面酸性进行预测, 再采用

非水溶液回滴法进行准确测量, 得到样品的总酸度^[4,5]。用 SdiGraph 5100 型粒度分析仪测量其比表面积。

1.2 氢氧化铝表面酸量对分解率影响的测定

试验采用间断式分解, 分解槽为 $d 100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$ 的不锈钢筒, 顶部密封盖留有一小孔供加液取样用, 以叶片式搅拌桨进行搅拌, 搅拌速度为 180 r/min。水浴加热, 并通过计算机对降温过程进行控制。试验所用铝酸钠溶液的配制采用工业氢氧化铝和工业氢氧化钠, 配成所需分子比的浓溶液待用。分解前后铝酸钠溶液中的 Na_2O 和 Al_2O_3 浓度用化学分析方法确定, 试验所用晶种为上述筛分晶种。试验条件为: 70~55℃降温, 溶液分子比(α_k)为 1.7, 苛性碱浓度为 165 g/L, 分解时间为 48 h。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化铝表面酸量及比表面积的测定

氢氧化铝晶种的表面活性可认为是促进铝酸钠溶液结晶析出的能力。分解过程是从晶种表面开始的, 因此, 种子的比表面积和表面结构决定了其活性^[6]。实验中对氢氧化铝表面的酸量及其比表面积进行了测量, 测定结果分别示于图 1 和表 1。

不同粒度的种子具有不同的表面酸性和比表面积, 颗粒越粗, 比表面积越小。但粗颗粒的单位表面酸量较细颗粒的大, 与 Bolahoph 的测定结论一致。而质量相同时, 细种子的表面酸量较粗种子的

① [收稿日期] 2000-01-18; [修订日期] 2000-04-12

[作者简介] 谢雁丽(1970-), 女, 博士

大,也就是说,在种子比相同条件下,细种子的活性比粗种子的大。氢氧化铝表面酸碱中心产生的原因,认为一是由于固体表面结构不同于内部而含有不饱和键^[7~10],使表面形成带有不同极性的基团而呈现出酸碱性。二是因为晶种表面附着碱中的 Na^+ 进入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的晶格结构中,取代了羟基中的氢离子而使晶体表面多出 1 个 H^+ ,成为 Bronsted 酸。本文作者通过实验认为,氢氧化铝表面的酸碱中心为: OH^- 基团(碱中心), H^+ , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 及 Al^{3+} 基团(酸中心)。

2.2 晶种表面酸量对分解过程的影响

表 1 不同粒度的氢氧化铝的比表面积

Table 1 Specific surface area of hydroxide aluminum with different particle sizes			
Particle size/ μm	< 45	45~ 90	> 90
Specific surface area/($\text{dm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	10.8	5.4	2.2

为考察晶种表面酸量对分解过程的影响,进行以下两组试验:

- 1) 保持其它条件和种子比不变(1.5),考察了晶种表面酸量对分解过程的影响,试验结果示于图 2(a)。
- 2) 保持其它条件和总比表面积不变(800 dm^2),考察晶种表面酸量对分解过程的影响,种子组成见表 2,试验结果如图 2(b)所示。

图 2(a)表明在相同种子比条件下,细晶种的分解率和分解速率都较粗晶种的高;而图 2(b)表明在比表面积相同条件下,粗晶种的分解率和分解速率都较细晶种的高,其原因可以从铝酸钠溶液的分解机理来说明。对于铝酸钠溶液晶种分解过程,首先是铝酸根离子吸附在晶种表面上,然后和酸性中心作用,发生种子表面酸中心对 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的化学吸附,使 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 结构中第四个 OH^- 的配位键断裂,而使铝酸根离子在晶种表面结晶析出,该过程

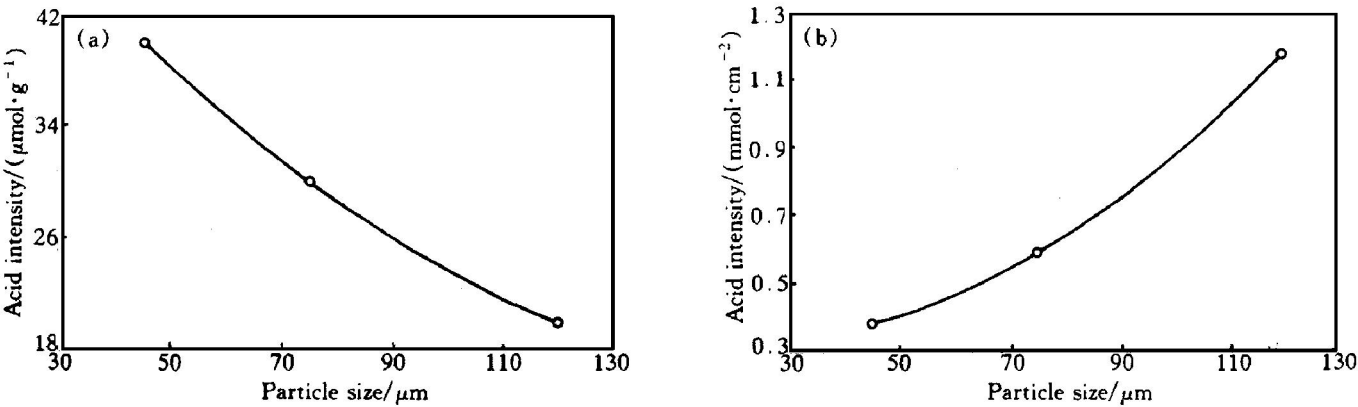


图 1 氢氧化铝表面酸性的测定

Fig. 1 Measuring of surface acid on hydroxide aluminum

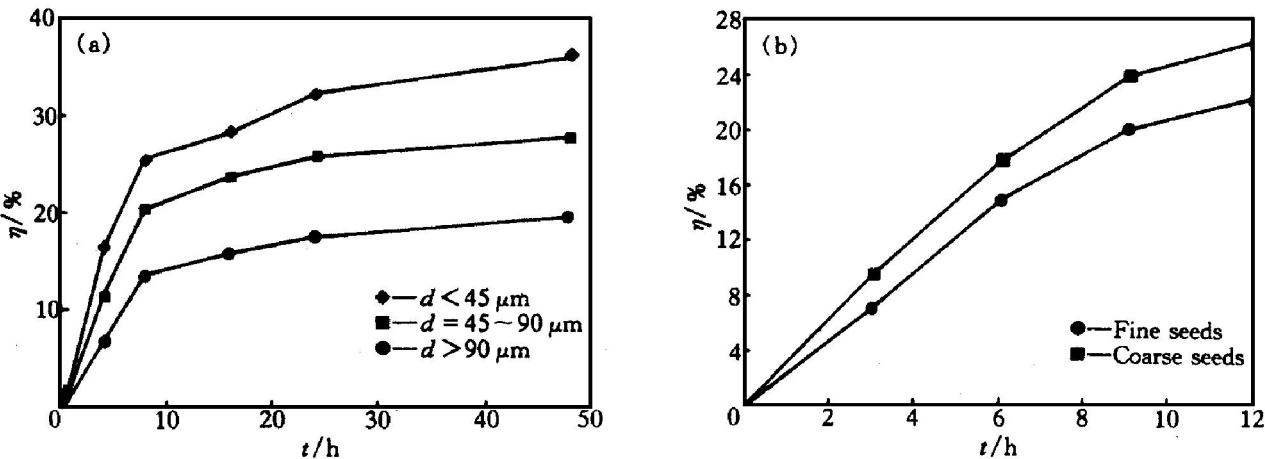


图 2 不同粒度的晶种对分解率的影响

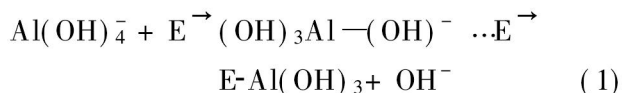
Fig. 2 Effect of seeds with different particle sizes on precipitation ratio

(a) —Seeds with same charges; (b) —Seeds with same surface areas

表 2 晶种组成分布表(总比表面积为 800 dm²)Table 2 Distribution of seeds(Total surface area: 800 dm²)

Particle size / μm	Mass distribution of fine seeds/ g	Mass distribution of coarse seeds/ g
< 45	60	20
45~ 90	22. 8	92
> 90	13. 2	40

可表示为



式中 E 表示晶种。由实验可知, 氢氧化铝种子在铝酸钠溶液晶种分解过程中起催化剂作用, 晶种表面酸量越大, 催化活性越好。在铝酸钠溶液晶种分解过程中采用具有较高表面酸性的种子, 是强化铝酸钠溶液分解过程的速度和深度的有效途径。

3 结论

不同粒度的晶种具有不同的表面酸性, 表面酸中心越多, 种子活性越大。当种子比相同时, 细晶种的表面酸性比粗晶种的大, 从而具有更大的活性。因此添加细晶种分解的铝酸钠溶液具有较高的分解速率和分解率。

[REFERENCES]

[1] ZHAO Junsheng(赵君生) and ZHANG Jiayu(张佳

郁). Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties(固体酸碱及其催化作用) [M]. Beijing: Chemistry and Industry Press, 1979. 108.

[2] Bolahoph Y A. 铝酸钠溶液中氢氧化铝二次结晶形成机理 [J]. Light Metals(轻金属), 1990(4): 16~ 18.

[3] Halfon A and Kaliaguine S. Alumina trihydrate crystallization part 1. secondary nucleation and growth rate kinetics [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1976, 54(6): 160.

[4] ZHAO Binying(赵壁英). 由溶液中正丁胺的吸附等温线测定固体表面酸度 [J]. The Journal of Catalyze(催化学报), 1985, 6(1): 65~ 69.

[5] Department of chemistry in Fudan University(复旦大学化学系). 非水溶剂回滴法测定固体催化剂的表面酸度 [J]. Oil and Chemistry(石油化工), 1975(4): 379.

[6] WANG Yanming(王延明). 铝酸钠溶液分解用种子的活性 [J]. Light Metals(轻金属), 1983(5): 11.

[7] DING Yingru(丁莹如). Solid Surface Chemistry(固体表面化学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1988. 29.

[8] Adamson A W. Physical Chemistry of Surfaces(表面物理化学) [M]. Beijing: Science Press, 1984. 272.

[9] DUAN Shiduo(段世铎) and TAN Yiling(谭逸玲). Interfacial Chemistry(界面化学) [M]. Beijing: High Education Press, 1990. 109.

[10] ZHU Lixing(朱履冰). Surface and Interfacial Physics(表面与界面物理) [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1992. 39.

Surface acidity of Al(OH)₃ seed and its effect on precipitation of sodium aluminate liquors

XIE Yanli, BI Shirwen, YANG Yihong, WANG Zhi

Department of nonferrous metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110006

[Abstract] The theory of catalysis was applied to precipitation process of sodium aluminate liquor, and the reaction was regarded as a self-catalyze reaction, gibbsite seed was acted as catalyzer, therefore, the acid and base on its surface will affect its activity directly. In order to decide the acid intensity on seed surface, the acid was pre-measured by aqueous titration firstly, then measured exactly by non-aqueous titration method, on the same time, the effect of seed with different particle sizes on precipitation was researched. The result is that the surface acidity of coarse particle is bigger than that of the fine on the condition of the same surface area. As a result, the effect of seed particle size on the precipitation is illustrated.

[Key words] aluminum hydroxide seeds; surface acidity; sodium aluminate liquor

(编辑 龙怀中)