文章编号：1004-0609(2010)09-1855-06

L-白氨酸对铝酸钠溶液种分过程的影响

李甲品，尹周澜，吕保林，陈启元

(中南大学 化学化工学院，长沙 410083)

摘 要：研究 L-白氨酸对铝酸钠溶液种分分解率及其产物 $Al(OH)_3$ 粒度和形貌的影响，并结合表面张力和 ^{27}Al NMR 检测手段探讨 L-白氨酸对铝酸钠溶液种分过程影响的作用机制。结果表明：在所选实验条件下，L-白氨酸可以强化分解过程，并在低浓度下可使种分产品细化；L-白氨酸的加入可以降低溶液的表面张力，^{27}Al NMR 特征峰峰形和化学位移均无显著改变，但半峰宽缩小；结合种分实验，认为添加剂主要是通过吸附在晶种表面，降低了氢氧化铝结晶活化能，促进氢氧化铝的快速析出。
关键词：L-白氨酸；铝酸钠溶液；晶种分解；分解率
中图分类号：TF111.3 文献标志码：A

Effects of L-leucine additives on seeded precipitation of sodium aluminate solution

LI Jia-pin, YIN Zhou-lan, LÜ Bao-lin, CHEN Qi-yuan

(School of Chemmistry and Chemical engineering ,Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effects of L-leucine on the seeded precipitation rate of sodium aluminate solution, the particle size and morphology of the products were studied. The surface tension and ^{27}Al NMR were used in order to investigate the interaction mechanism of L-leucine on the seeded precipitation. The results indicate that L-leucine can promote the precipitation at low concentration and the product becomes finer. The surface tension of sodium aluminate solution decreases with the addition of L-leucine. According to the ^{27}Al NMR spectra, the peak profile and chemical shift of the characteristic peak have no obvious change compared with the blank solution, however, the half-peak width reduces. From the results of seed agglomeration, it can be inferred that the precipitation of $Al(OH)_3$ is promoted by the adsorption of additive molecules on the surface of seed particles, thus the crystallization activation energy decreases.
Key words: L-leucine; sodium aluminate solution; seeded precipitation; precipitation rate

铝酸钠溶液晶种分解是拜耳法生产氧化铝的一个重要工序，但存在着分解率低、分解时间长和晶种大量循环等问题。因此，强化铝酸钠溶液晶种分解、改善氢氧化铝的质量，已成为氧化铝生产亟待解决的课题。优化工艺参数、使用外场[1−3]、活化晶种[4−5]等是改善铝酸钠溶液种分过程的主要手段，其中添加剂可以在不改变现有工业设备和工艺参数的前提下强化铝酸钠溶液晶种分解，渐渐成为研究热点[6−8]。目前研究多集中在单官能团，而双官能团添加剂对铝酸钠溶液种分过程的影响鲜有报道。

有研究[9]表明：铝酸钠溶液或晶种对羟基、胺基或酰胺基等活性基团较为敏感。L-白氨酸既有氨基、又有羟基，且是氨基酸中表面活性较强的，值得关注[10]。本文作者选取 L-白氨酸为添加剂，研究 L-白

基金项目：国家重点基础研究发展计划资助项目（2005CB623702）
收稿日期：2009-09-15；修订日期：2010-01-14
通信作者：尹周澜，教授，博士；电话：0731-8877364；E-mail: xhli@mail.csu.edu.cn

氨酸对铝酸钠溶液晶种分解过程的影响，探讨 L-白氨酸对铝酸钠溶液种分过程的作用机制。

1 实验

1.1 实验材料

氢氧化铝(工业级，由中国铝业公司郑州轻冶院提供)洗涤后烘干备用。氢氧化钠为分析纯，由广东汕头西陇化工厂提供。晶种(由中国铝业公司郑州轻冶院提供)经洗涤、烘干后，再用孔径为 45 μm 的筛子振筛，将振筛后粒径小于 45μm 的晶种混合均匀。L-白氨酸为生物试剂级，产自国药集团化学试剂有限公司。

种分用铝酸钠溶液由氢氧化钠和氢氧化铝混合加热至澄清后，过滤两次得到。所有种分实验均保证溶液分子比 $\alpha_k=1.44$，初始苛碱浓度 $Na_2O_k=145$ g/L，温度 75 ℃，搅拌速度 100 r/min。表面张力和 ^{27}Al NMR 检测所用溶液均保持与种分溶液一致。

1.2 实验方法

将一定体积和浓度的铝酸钠溶液加入到种分槽中，待溶液加热至所需温度后加入精确称量的添加剂，均匀混合 20 min 后加入晶种并开始记录时间。实验过程中定期取样进行离心分离，取上层清液用作氧化铝和苛性碱的分析，下层氢氧化铝沉淀物洗涤干燥后供进一步检测用。采用冶金工业 YB−817−75 标准分析上层清液中的化学成分，该法是在 WATTS 和 UTLEY[11] 的工作基础上建立的。

采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪测试产品粒度，用 K100MK2 型表面张力仪测定铝酸钠溶液的表面张力，采用 JEOL JSM−5600LV 扫描电镜观察产品形貌，铝酸钠溶液的 ^{27}Al 核磁共振谱由 Varian Gemini 200 NMR 在 104.221 MHz 磁场下完成的。

2 结果与讨论

2.1 L-白氨酸对铝酸钠溶液种分分解率的影响

图 1 所示为不同 L-白氨酸浓度对铝酸钠溶液种分分解率的影响，晶种系数均为 0.25。由图 1 可知，在所选浓度范围内，L-白氨酸可以促进铝酸钠溶液的分解，但随着其浓度的增大，这种促进作用越来越不明显。L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-5} mol/L 时，其促进作用最好，与空白实验对比，分解率提高 1.5%。

有机添加剂能够促进铝酸钠种分分解，表明添加剂能够改变铝酸钠溶液结构，或吸附于晶种表面。图 2 所示为不同添加剂浓度下铝酸钠溶液的表面张力。由图 2 可知，L-白氨酸可以明显降低溶液的表面张力，这是 L-白氨酸的疏水性侧链$(CH_3)_2CHCH_2$—与亲水性氨基和羧基共同作用的结果[10]。图 3 所示为添加 L-白氨酸后的铝酸钠溶液 ^{27}Al NMR 谱。由图 3 可知，3 种溶液只有一个峰出现，化学位移约为 75.9×10^{-6}，这是 $Al(OH)_4^-$的特征峰[12]。实验条件下铝酸钠溶液的主要成分是 $Al(OH)_4^-$[13]，其形态的改变将直接对铝酸钠溶液的稳定性产生重要影响。^{27}Al NMR 谱表明，加入添加剂后铝酸钠溶液的特征峰峰形和化学位移均无显著改变，但加入 L-白氨酸后溶液的 ^{27}Al NMR 的半峰宽有 1~2 Hz 的下降，说明溶液中的聚合离子减少，组成和结构趋于简单，对铝酸钠溶液的分解有不利影响[14]。

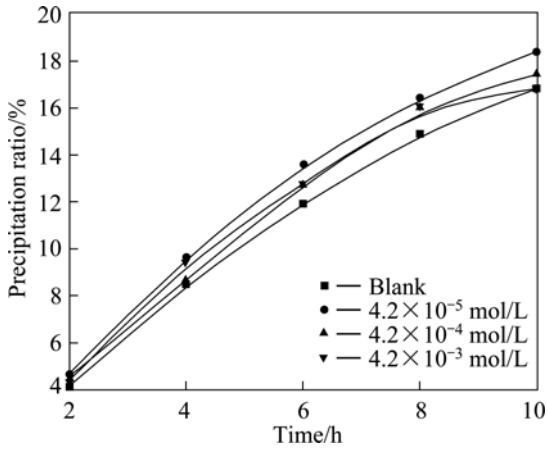

图 1 不同 L-白氨酸浓度下铝酸钠溶液分解率的变化

Fig.1 Decomposition ratio at different L-leucine concentrations of L-leucine

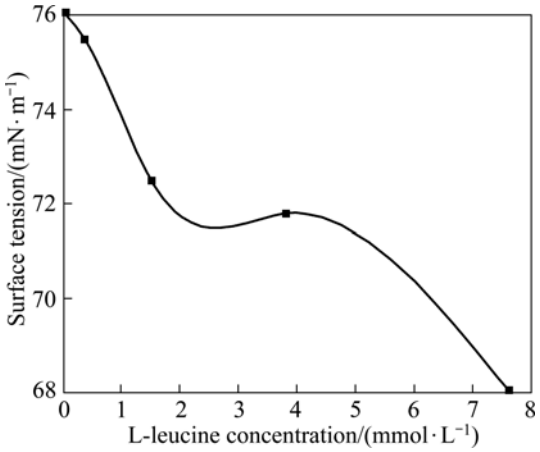

图 2 不同 L-白氨酸浓度下铝酸钠溶液的表面张力

Fig.2 Surface tension of sodium aluminate solution with different concentrations of L-leucine

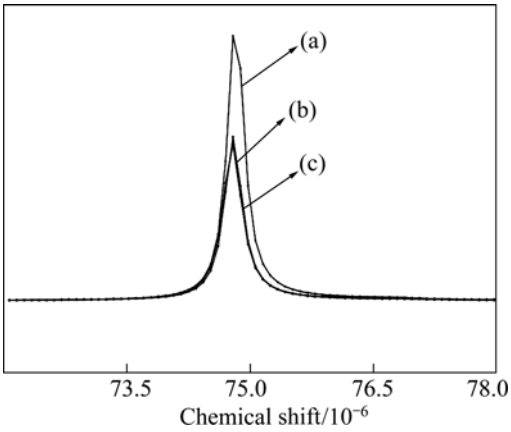

图 3　铝酸钠溶液 ^{27}Al NMR 谱

Fig.3　^{27}Al NMR of sodium aluminate solution:(a) Solution containing 4.2×10^{-5} mol/L L-leucine; (b) Solution containing 4.2×10^{-3} mol/L L-leucine; (c) Blank solution

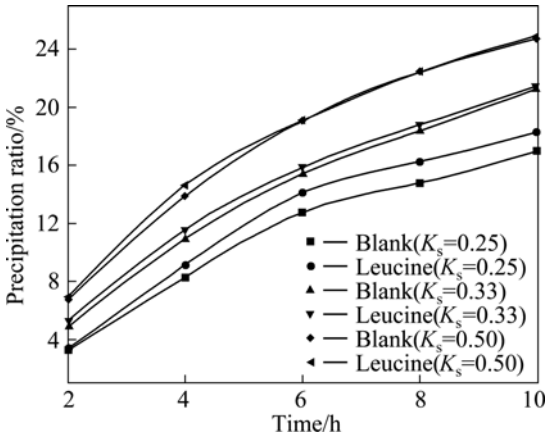

图 4　不同晶种系数下分解率的变化

Fig.4　Decomposition ratio at different mass ratios of seeds

图 4 所示为 L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-5} mol/L 时不同晶系数下铝酸钠溶液种分过程。由图 4 可以看出，在晶种系数 K_s=0.25 时，与空白实验对比，L-白氨酸的促进作用最明显。随着晶种量的增大，L-白氨酸的促进作用越来越弱。当 K_s=0.50 时，L-白氨酸作用下的铝酸钠溶液种分曲线基本与空白实验的种分曲线重合。由此推断，L-白氨酸之所以能够促进铝酸钠溶液种分解，主要是由于 L-白氨酸通过氨基和羧基吸附于晶种表面，形成吸附层，改善了固–液界面性质，进而促进晶种与生长基元的结合[15]，降低了氢氧化铝表面结晶活化能。

显然，L-白氨酸使溶液中聚合离子减少，对铝酸钠溶液分解不利，但添加剂与晶种的吸附强化效应起主导作用。种分分解率随着 L-白氨酸浓度的增大而减小，可能是由于添加剂不仅通过吸附强化了种分过程，也使铝酸钠溶液更加稳定。

2.2　L-白氨酸对种分产品粒度的影响

表 1 所列为晶种和种分产品的粒度分布。晶体长大、附聚以及二次成核都会影响到产品的粒度分布。在种分附聚阶段，由于没有明显的二次成核现象，且晶体生长速度缓慢[16]，因此产品粒度的差异应归因于附聚的程度。

相对于晶种而言，无论是否使用 L-白氨酸，粒径大于 45 μm 的粒子均显著增加，说明种分过程发生了较强的附聚作用。相对于空白实验而言，随着 L-白氨酸的加入，粒径小于 45 μm 的粒子增多，产品细化。当添加浓度为 4.2×10^{-3} mol/L 时，粒径大于 45 μm 粒子增多，产品有所粗化。L-白氨酸作为添加剂强化附聚，选择合适的添加浓度至关重要。

图 5 所示为空白实验及添加 L-白氨酸后产品粒度分布随时间的演变。由图 5 可以看出，产品粒度随着时间的推移而增大，但不同时间段粒子增长方式不同。依据粒度分布曲线判定，不同 L-白氨酸浓度下氢氧化铝颗粒在不同时段主要的长大方式如表 2 所列。空白种分过程前 8 h 以附聚为主，8~10 h 期间以径向长大为主。当 L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-5} mol/L 时，前 2 h 以附聚为主，2~6 h 期间以径向长大为主，6~10 h 期间长大方式与空白相同。L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-4} mol/L 时，粒子出现了周期性附聚、径向长大交替变

表 1　不同 L-白氨酸添加浓度下产品氢氧化铝的粒度分布

Table 1　Particle size distribution at different concentration of L-leucine

L-leucine concentration/ (mol·L^{-1})	Volume fraction/%					D_{50}/μm
	0−10 μm	10−20 μm	20−30 μm	30−45 μm	＞45 μm	
Seed	1.88	8.27	13.04	31.66	45.14	33.57
0	0	0.49	5.64	29.79	64.05	45.49
4.2×10^{-5}	0	0.61	6.17	30.97	62.25	44.66
4.2×10^{-4}	0	1.14	7.48	29.83	61.37	44.74
4.2×10^{-3}	0	0.79	6.26	28.07	64.87	46.40

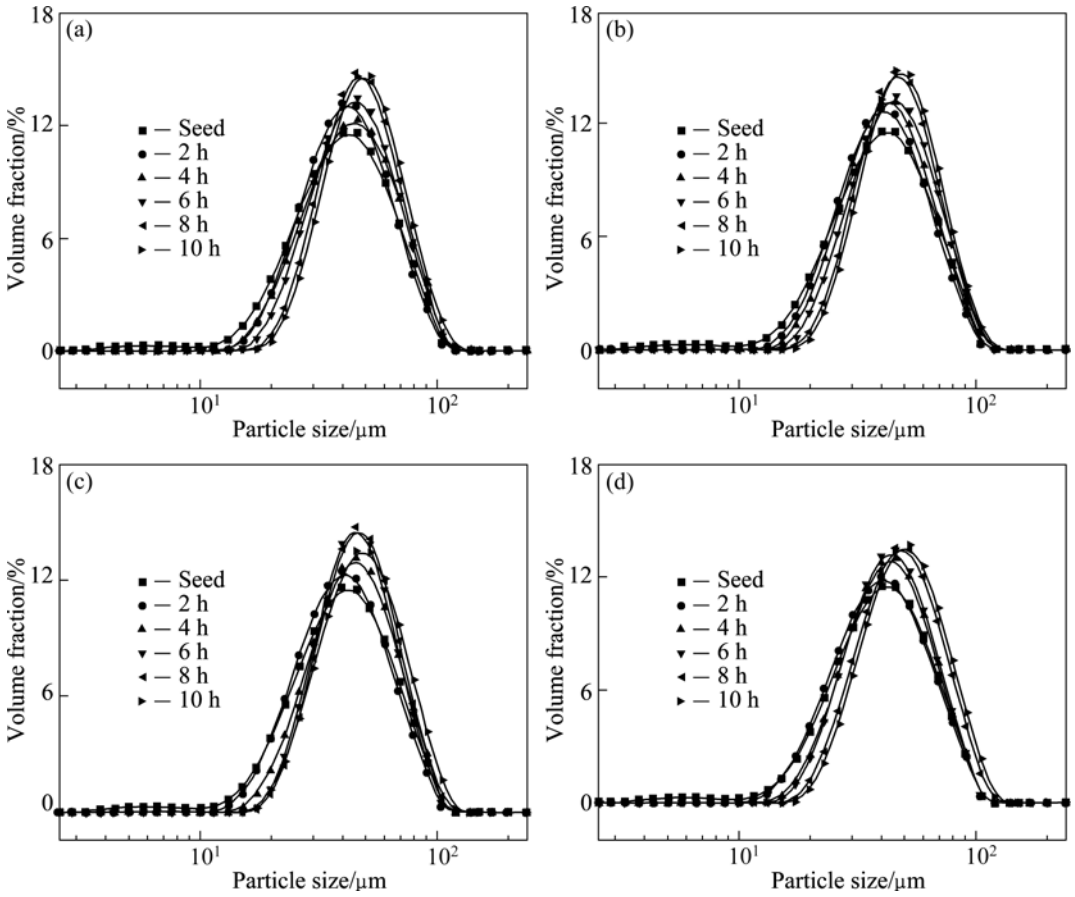

图 5 不同 L-白氨酸添加浓度下产品颗粒分布演变

Fig.5 Time evolution of particle size distribution at different concentrations of L-leucine: (a) Blank; (b) 4.2×10^{-5} mol/L L-leucine; (c) 4.2×10^{-4} mol/L L-leucine; (d) 4.2×10^{-3} mol/L L-leucine

化现象。L-白氨酸浓度进一步增大时，除 4~6 h 期间以径向长大为主，其他时段均以附聚为主。粒子增长方式的不同，造成种分最终产品粒度分布的差异。

表 2 不同 L-白氨酸浓度下的种分过程类型随时间变化的关系

Table 2 Variation of gibbsite precipitation type with time at different concentrations of L-leucine agglomeration

L-leucine concentration/(mol·L^{-1})	0−2 h	2−4 h	4−6 h	6−8 h	8−10 h
0	A	A	A	A	G
4.2×10^{-5}	A	G	G	A	G
4.2×10^{-4}	A	G	A	G	A
4.2×10^{-3}	A	A	G	A	A

A—agglomeration; G—growth

2.3 种分产品的形貌

图 6 所示为不同 L-白氨酸浓度下的种分产品的 SEM 像。如图 6(a)所示，空白种分产品由大小相近的块状晶体附聚而成，颗粒表面光滑，有尖锐的棱角，产品强度高。如图 6(b)和(c)所示，L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-5} 和 4.2×10^{-4} mol/L 时，种分产品由联结松散和大量散落的细粒子组成，结晶度较差。如图 6(d)所示，L-白氨酸浓度为 4.2×10^{-3} mol/L 时，种分产品的结晶度比图 6(b)和(c)中的略好。加入添加剂后，铝酸钠溶液种分产品中出现了大量细散粒子组成的附聚体，强度比较差。氢氧化铝晶体的形成需要经历径向长大、附聚等过程，若添加剂对这些过程发生了作用，对晶体形貌也必然会产生某种影响。

3 结论

1) L-白氨酸的加入可以强化铝酸钠溶液的分解，添加量为 4.2×10^{-5} mol/L 时促进效果最好。

2) L-白氨酸的加入使种分产品有所细化，而当添加浓度为 4.2×10^{-3} mol/L 时，产品粗化。

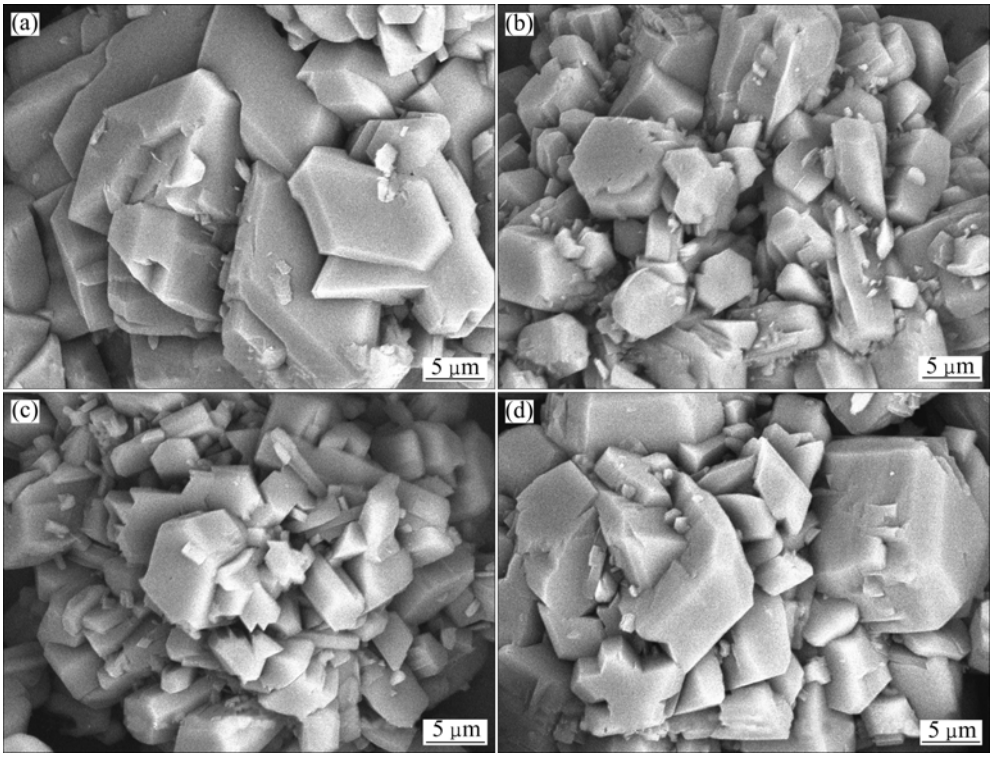

图 **6**　不同 L-白氨酸浓度下氢氧化铝颗粒的 SEM 像

Fig.6　SEM images of $Al(OH)_3$ particles at different concentrations of L-leucine: (a) Blank; (b) 4.2×10^{-5} mol/L; (c) 4.2×10^{-4} mol/L; (d) 4.2×10^{-3} mol/L

3) 在 L-白氨酸作用下，铝酸钠溶液的表面张力显著下降，^{27}Al NMR 特征峰峰形和化学位移均无显著改变，但半峰宽变小。

4) L-白氨酸主要通过吸附在晶种表面来强化铝酸钠溶液分解。

REFERENCES

[1] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜, 张 斌, 李 洁, 陈金清, 刘吉波. 超声强化和温度对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 607−610.
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, ZHANG Bin, LI Jie, CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo. Fractal kinetics study on precipitation of sodium aluminate liquor under ultrasound[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 607−610.

[2] LIU Ji-bo, CHEN Jin-qing, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan. Effect of ultrasound frequency on the precipitation process of supersaturated sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(2):130−135.

[3] 韩颜卿, 姚静武. 磁场对铝酸钠溶液种分分解的影响[J]. 矿产保护与利用, 1999, (2): 26−28.
HAN Yan-qing, Yao Jing-wu. The Affection of Magnetic Field on Seed Crystal Digestion of Sodium Aluminate Solution[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 1999(2): 26−28.

[4] CHEN Qi-yuan, YIN Jian-guo, YIN Zhou-lan. Effect of mechanically activated seeds on the agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors[J]. Light Metals, 2007: 157−161.

[5] 尹周澜, 曾纪术, 陈启元. 晶种活化强化铝酸钠溶液的种分分解[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 361−365.
YIN Zhou-lan, ZENG Ji-shu, CHEN Qi-yuan. Decomposition enhancement of seeded sodium aluminate liquor by activated seed[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 361−365.

[6] COUNTER J A. Crystal growth modifying reagents. Nucleation control additives or agglomeration aids[J]. Light Metals, 2006: 131−137.

[7] YIN Jian-guo, LI Jie, ZHANG Yan-li, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Effects of monohydroxy-alcohol additives on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. Light Metals, 2006: 153−157.

[8] LU Zi-jian, ZHAO Qun, XIE Yan-li, BI Shi-wen, YANG Yi-hong. The application of additives in the precipitation of Bayer sodium-aluminate liquors[J]. Light Metals, 2004: 77−80.

[9] 尹周澜, 敬叶灵, 陈启元, 张艾民. 聚合物对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(6): 1002−1007.
YIN Zhou-lan, JING Ye-ling, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ai-min.

Effect of polymers on seed precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(6): 1002−1007.

[10] GLINSKI J, CHAVEPEYER G, PLATTEN J. Surface properties of aqueous solutions of leucine[J]. Biophysical Chemistry, 2000, 84(2): 99−103.

[11] WATTS H L, UTLEY D W. Volumetric analysis of sodium aluminate solutions[J]. Analytical Chemistry, 1953, 25(6): 864−867.

[12] AKITT J W, FARNSWORTH J A L. Nuclear magnetic resonance and molar-volume studies of the complex formed between aluminum(III) and the sulfate anion[J]. Journal of the Chemical society, Faraday Transaction 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, 1985, 81(1): 193−205.

[13] FROST R L, KLOPROGGE J T, RUSSELL S C. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum (Oxo) hydroxides: gibbsite[J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(4): 423−434.

[14] ANDREA R G. The role of fuzzy interfaces in the nucleation, growth and agglomeration of aluminum hydroxide in concentrated caustic solutions[J]. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2001, 43(2/3): 187−220.

[15] KUBOTA N, YOKOTA M, MULLIN J W. The combined influence of supersaturation and impurity concentration on crystal growth[J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 212: 480−488.

[16] ILIEVSKI D, LIVK I. An agglomeration efficiency model for gibbsite precipitation in a turbulently stirred vessel[J]. Chemical Engineering Science. 2006, 61(6): 2010−2022.

(编辑　何学锋)