

醚类添加剂 B35 对铝酸钠溶液晶种分解过程的影响

李小斌, 阎 丽, 周秋生, 彭志宏, 刘桂华

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 研究醚类添加剂 B35 对铝酸钠溶液晶种分解过程的影响, 采用红外光谱仪分析溶液的结构, 采用微电泳仪测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的 Zeta 电位。结果表明: 加入适量醚类添加剂可强化分解过程, 当添加剂 B35 用量为 500 mg/L 时, 相对空白样可提高分解率 4%; 醚类添加剂 B35 对分解过程的强化不是由铝酸钠溶液结构的改变引起的; 添加剂 B35 可使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶种表面 Zeta 电位明显升高, 说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对该表面活性剂发生特性吸附, 导致铝酸钠溶液在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的润湿角减小, 其固液界面张力降低, 从而使分解过程得以强化; 此外, 醚类添加剂 B35 使产品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 平均粒径增大 10 μm 左右, 而粗颗粒在溶液中的平衡溶解度较小, 分解过程推动力较大, 也应是强化分解过程的原因之一。

关键词: 铝酸钠溶液; 晶种分解; 添加剂; 润湿性

中图分类号: TF821

文献标志码: A

Effect of ethers additive B35 on seeded precipitation of sodium aluminate solution

LI Xiao-bin, YAN Li, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of ethers additive B35 on the seeded precipitation of sodium aluminate solution was investigated, the structure of the sodium aluminate solution was analyzed by FTIR, the zeta potential of the solid surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles was measured by micro-electrophoresis. The results show that proper dosage of ethers additive can improve the seeded precipitation process of sodium aluminate solution. The precipitation rate can be raised by 4% when the B35 dosage is 500 mg/L. The change of the solution structure is due to the enhancement of seeded precipitation process by adding the additive rather than the effect of the additive itself. Zeta potential of solid surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles increases significantly when adding B35, the characteristic adsorption occurs between $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles and the additive. This characteristic adsorption decreases the wet angle of the $\text{Al}(\text{OH})_3$ surface, reduces the solid-liquid interfacial tension force and ultimately intensifies the seeded precipitation process of sodium aluminate solution. In addition, there is another reason for enhancing precipitation that the equilibrium solubility of coarse particles is relatively smaller than that of the fine particles in sodium aluminate solution, and thus increases the driving force of precipitation process, and the average particle size of products increases by about 10 μm through adding ethers B35.

Key words: sodium aluminate solution; seeded precipitation; additive; wettability

铝酸钠溶液晶种分解过程是氧化铝生产中一个关键工序, 分解过程机理复杂且尚不明晰, 产物氢氧化铝纯度、粒度和强度等物理化学性质直接影响到氧化铝的质量。尤其是种分过程中, 铝酸钠溶液晶种分解率低(<50%)将造成氧化铝循环量大, 严重影响到生产

过程诸如能耗、产出率等技术经济指标, 是拜耳法氧化铝生产重大技术瓶颈之一。因此, 强化种分过程一直是氧化铝产业和学术的重要研究难题^[1-2]。

目前对于强化铝酸钠溶液晶种分解主要有采用添加剂、晶种活化、施加外场以及调整工艺参数等方法。

相对于其它强化种分的措施, 添加剂具有界面吸附、定向排列、胶束生成以及由此产生的界面张力下降等性质^[3], 可在不改变现有设备和工艺参数条件下强化晶种分解, 引起了业界的高度重视。对分解过程添加剂的研究主要分为控制产品物理性能和提高分解率两大类。前者的作用包括强化附聚和抑制二次成核: COUNTER^[4]研究了结晶辅助剂CGM在促进附聚和抑制二次成核方面的作用, 指出添加剂在颗粒附聚中起到“粘结剂”的作用, 可以通过严格控制分解条件有效抑制大量次生晶核的产生; LIU 等^[5]提出添加剂是通过有效吸附到晶种表面, 减少甚至消除草酸根离子在晶种表面的吸附达到强化分解的目的; PAULAIME 等^[6]指出添加剂能够降低界面张力, 有利于铝酸根阴离子靠近晶种表面, 同时有效地抑制晶种表面二次成核的产生。而近年来就提高分解率方面的研究也得到越来越多的关注, 彭志宏等^[7]就非离子表面活性剂强化分解过程进行了研究, 发现该添加剂可改变 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的 Zeta 电位、大幅降低铝酸钠溶液的表面张力, 从而加速分解过程; 于海燕等^[8]、尹建国等^[9]和 ZENG 等^[10]借助 FTIR 和 ^{27}Al NMR 检测, 认为有机添加剂可促进铝酸根离子缔和, 引起溶液中各种铝酸根阴离子浓度发生变化, 降低铝酸钠溶液的稳定性, 从而促进分解过程。然而, 光谱分析过程受到分解深度、分解条件和分析检测过程等诸多因素的影响, 对于铝酸钠溶液结构是否受添加剂影响还有待进一步证实。

综上所述, 有关采用添加剂控制产品物理化学性质的研究比较深入, 且已得到工业应用, 但对采用添加剂提高分解率的研究还没有突破性进展, 对添加剂提高分解率的效果和作用机理尚无共识。由于醚类非离子表面活性剂 B35 的亲水基团为氧桥原子—O—, 分子中醚键的氧原子与水分子的氧以微弱的化学力结合, 易形成氢键, 因而在水中的溶解度增大, 具有亲水性^[11]; 而阳离子亲水基向外, 可吸附铝酸根阴离子, 导致胶团周围的铝酸根阴离子局部浓度升高, 从而有可能加速晶种分解。因此, 本文作者拟对醚类添加剂 B35 在铝酸钠溶液种分过程提高分解率的效果及其作用机理进行研究, 以期寻求强化铝酸钠溶液晶种分解过程添加剂的研究提供参考。

1 实验

1.1 实验原料

晶种分解实验所用铝酸钠溶液由工业氢氧化铝与

工业氢氧化钠配制而成, 其苛性碱浓度 Na_2O_k 为 155 g/L, 苛性分子比(指铝酸钠溶液中 Na_2O_k 与 Al_2O_3 的分子比)为 1.45; 分解所用晶种为工业氢氧化铝, 添加剂为醚类非离子型表面活性剂 B35(分析纯试剂)。

1.2 实验设备

分解实验在自制水浴加热的晶种分解实验装置中进行, 单槽容积为 2 L, 程序控温(TCE II 智能温度控制仪)。采用 Nicolet 6700 傅里叶变换红外光谱仪(USA, Nicolet)分析溶液的结构, JS94H 微电泳仪(上海中晨数字技术有限公司)测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的 Zeta 电位, SL200B 接触角仪(上海梭伦信息科技有限公司)测定固液界面间的接触角, Mastersizer2000 激光粒度仪(UK, Malvern)分析产品的粒度。

2 结果与讨论

2.1 对分解率的影响

将分解槽温度升至 75 °C, 然后分别向每个反应槽中加入 1 L 预先加热到 75 °C 的铝酸钠溶液中, 同时添加 650 g 晶种, 密封后进行晶种分解, 控制搅拌速率为 150 r/min。采用降温分解制度, 从分解开始在 9 h 内匀速降温至 65 °C, 此时通过取样孔向每个分解槽中加入不同量醚类添加剂 B35, 再以每 9 h 匀速降温 5 °C 的方式降至 45 °C, 最后在 45 °C 下恒温分解至实验结束。在不同分解时刻取样, 浆液经离心分离后用容量法分析溶液中的 Al_2O_3 和 Na_2O_k 浓度, 以考察添加剂 B35 的加入量对铝酸钠溶液分解率的影响, 试验结果如图 1 所示。

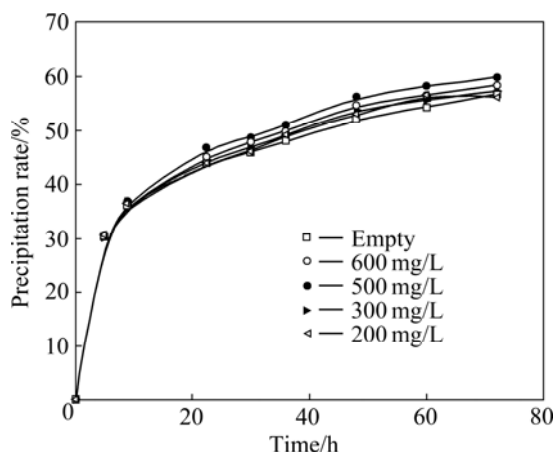


图 1 添加剂 B35 的浓度对铝酸钠溶液分解率的影响

Fig.1 Effect of concentration of ethers additive B35 on seeded precipitation rate of sodium aluminate solution

从图 1 可知, 当添加剂 B35 用量在 200~600 mg/L 范围时, 都可以提高铝酸钠溶液的分解率, 其中以用量为 500 mg/L 时效果最佳, 种分 72 h 可提高分解率至 4%。这可能是由于当铝酸钠溶液中添加剂浓度较低时, 表面活性剂分子主要以单分子形式吸附在固体颗粒表面上, 且随着添加剂浓度的增大, 被吸附的有效官能团增多, 使得界面张力迅速下降, 从而促进溶液的分解过程; 而当表面活性剂浓度达到其临界胶束浓度之后, 颗粒表面和溶液的内部分子数增加, 晶种表面的活性点可能被表面活性剂分子所覆盖^[12], 从而不利于溶液的晶种分解过程。

2.2 对分解过程中铝酸钠溶液结构的影响

为了研究添加剂 B35 在铝酸钠溶液晶种分解过程中的作用, 通过红外光谱研究分解过程中添加剂 B35(500 mg/L)对铝酸钠溶液结构的影响。自种分槽取样离心, 取出上层清液, 用涂膜法制备红外样品并进行测试, 图 2 所示为分解 10、23、48 和 60 h 的分解母液的红外光谱。

由图 2 可看出, 铝酸钠溶液较明显的特征峰为 720 cm^{-1} 和 472 cm^{-1} 处, 其中 720 cm^{-1} 处为 Al-OH 的反对称弯曲振动带, 472 cm^{-1} 处为 Al-O-Al 缩聚离子振动带。在不同分解时刻, 曲线 2 在 720 cm^{-1} 处对应的 Al-OH 的反对称弯曲振动带峰强比曲线 1 的小, 而在 472 cm^{-1} 处对应的 Al-O-Al 缩聚离子振动带峰强比曲线 1 的大, 且随着分解的进行, 该趋势愈加明显。这可能是由于添加醚类添加剂引起的分解深度上的差异所造成的, 因为与低苛性比铝酸钠溶液相比, 高苛性比溶液中铝酸根阴离子 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的含量较少, 而 $[(\text{HO})_3\text{Al-O-Al}(\text{HO})_3]^{2-}$ 含量较多^[13]。

为了进一步明确图 2 中铝酸根阴离子浓度变化的原因, 试验将 $\alpha_k=2.3$, Na_2O_k 浓度为 155 g/L 的铝酸钠溶液分成两份, 在其中一份中加入 500 mg/L 添加剂 B35, 另一份为空白, 同样采用涂膜法制备红外样品并进行测试, 其红外谱图分别如图 3 中曲线 1 和 2 所示。

从图 3 可看出, 加入添加剂 B35 后, 溶液中铝酸根阴离子的特征峰在 $400\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内(曲线 2)未发生明显频移, 这说明醚类添加剂 B35 不改变铝酸

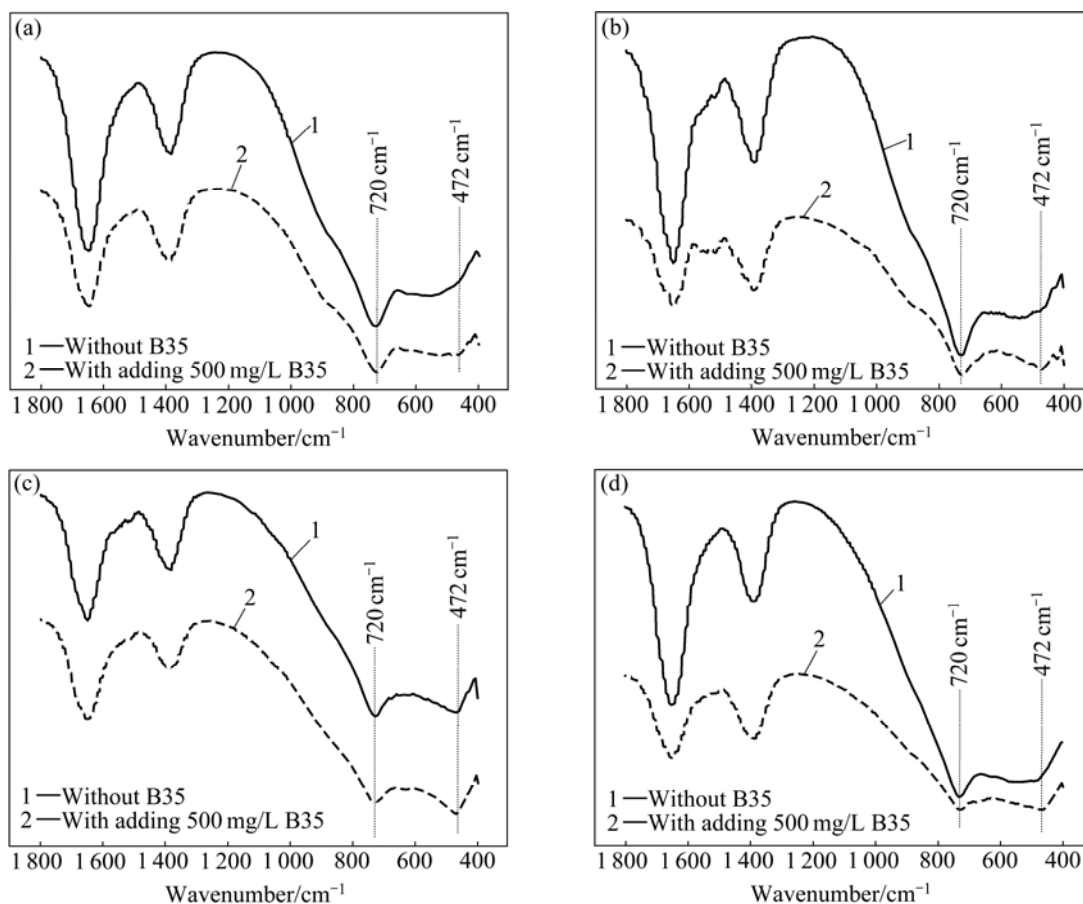


图 2 种分过程中铝酸钠溶液红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of sodium aluminate solution during seeded precipitating for different times: (a) 10 h; (b) 23 h; (c) 48 h; (d) 60 h

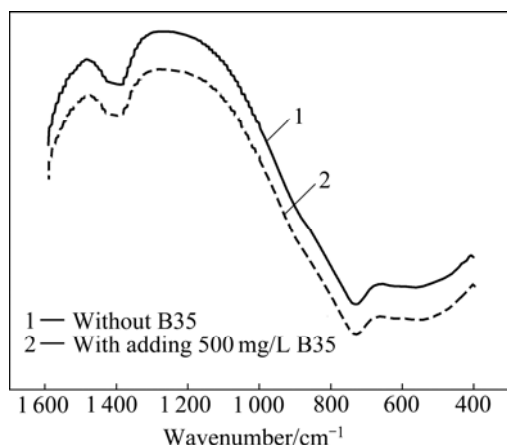


图 3 铝酸钠溶液($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)=155 \text{ g/L}$, $\alpha_k=2.3$)的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of sodium aluminate solution ($\rho(\text{Na}_2\text{O}_k)=155 \text{ g/L}$, $\alpha_k=2.3$) with and without ethers additive

钠溶液的结构。因此,图 2 中 720 cm^{-1} 和 472 cm^{-1} 处特征峰峰强的变化应归因于添加剂所引起的溶液分解深度的变化。

2.3 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面 Zeta 电位的影响

颗粒的稳定性与其表面电荷有很大关系,而 Zeta 电位值的大小是颗粒带电程度的度量,可作为衡量颗粒稳定程度的尺度^[14]。当溶液中含有高价反离子或表面活性剂离子时,若粒子(质点)对它们发生强烈的选择性吸附(特性吸附),则其滑动面将明显外移,导致 Zeta 电位发生较大变化,甚至使颗粒所带电荷反号。

取少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加至装有 100 mL 去离子水的烧杯中,再分别加入所需浓度的添加剂,搅拌后在室温下静置 30 min,用 JS94H 微电泳仪测定样品在不同添加剂浓度下的 Zeta 电位(见图 4)。由图 4 可见,添加剂 B35 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面 Zeta 电位发生很大变化,当添加量浓度从 0 逐渐递增至 700 mg/L 时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面 Zeta 电位值由负到正,逐渐增大。但当添加剂浓度大于 500 mg/L 时,Zeta 电位上升幅度减小并趋于稳定。这与前面添加剂 B35 对分解率的影响是对应的,同时也说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面对醚类添加剂 B35 发生了特性吸附。

2.4 对固液界面润湿性能的影响

将工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 烘干(40°C 烘干)并压制成片,以去离子水作为极性测试液体,二碘甲烷为非极性测试液体,分别测定二者在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的接触角,采用 OWEN 二液法^[15]估算固体表面自由能,其结果见表 1。

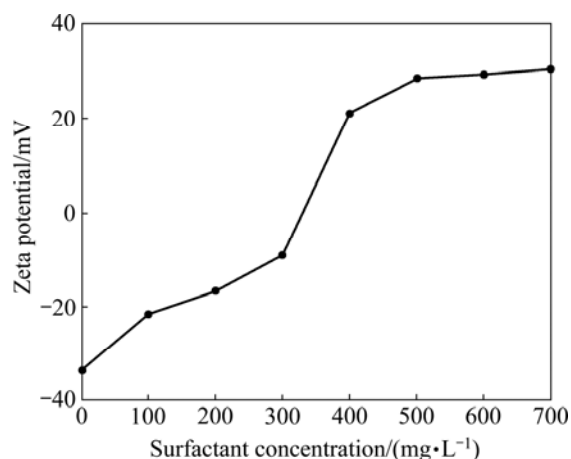


图 4 表面活性剂添加量对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面 Zeta 电位的影响

Fig.4 Influence of ethers additive concentration on Zeta potential of $\text{Al}(\text{OH})_3$ solid surface

表 1 工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体表面自由能

Table 1 Solid surface energy of industrial $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles

Contact angle/(°)		Surface energy/ ($\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
Deionized water	Diiodomethane	
11.33	23.09	72.756

由表 1 可见,通过两种测试液体计算出工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体表面自由能为 72.756 mN/m ,其表面能小于 100 mN/m ,属低能表面,应选择表面张力低、表面能低的表面活性剂作为强化分解的添加剂,这样才能有较好的润湿效果,从而改变颗粒的晶型和大小^[16]。润湿性对固体颗粒在溶液中的生长速度和形状有重要的影响,接触角是分析润湿现象的重要参数,接触角 θ 越小,润湿性越好^[17]。为了进一步考察醚类添加剂 B35 对润湿性的影响,将 $\alpha_k=1.45$, Na_2O_k 浓度为 155 g/L 的铝酸钠溶液分置于 8 个烧杯中,再分别加入不同量的添加剂,搅拌后测定液体在同种工业 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的接触角,结果见表 2。

由表 2 可知,对于同一 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面,接触角 θ 随着表面活性剂 B35 添加量的增大而减小。因而,醚类添加剂 B35 可降低固液界面张力,增强溶液对固体 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的润湿性,降低铝酸钠溶液的稳定性,从而加速氢氧化铝在铝酸钠溶液中结晶析出。故醚类添加剂 B35 是改善 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面润湿性能的有效手段,在强化铝酸钠溶液晶种分解方面起到很重要的作用。

表 2 表面活性剂添加量对接触角的影响

Table 2 Influence of ethers additive concentration on contact angle

Concentration of B35/(mg·L ⁻¹)	θ/(°)
0	36.72
100	35.11
200	33.74
300	30.97
400	28.86
500	25.31
600	24.59
700	23.87

2.5 对分解产品粒度的影响

图 5 所示为铝酸钠溶液晶种分 60 h 所得 Al(OH)₃ 产品经热水洗涤、烘干后测定的粒度分析结果。由图 5 可见, 相对于曲线 1, 氢氧化铝粒度分布曲线 2 右移, 且细粒子含量明显减小。无添加剂时, 分解产品 Al(OH)₃ 细粒子分布在 1~10 μm 之间, 而在加入 500 mg/L 添加剂分解所得产品中, 10 μm 以下细粒子含量大幅减少, 70~120 μm 间颗粒数目则增多。由粒度分布数据 d_{50} 可知, 无添加剂时, 分解产品的平均粒径为 56.77 μm, 添加 500 mg/L 时, d_{50} 为 66.59 μm, 也就是说, 加入添加剂 B35 后, 产品的平均粒径增大了 10 μm 左右。

据 Ostwald 公式^[18]: $\ln \frac{c_L}{c_\infty} = \frac{2\sigma_{sl}^* M}{RT\rho_c L}$ (其中 c_L 和 c_∞ 分别是尺寸为 L 和大晶粒粒子的溶解度; L 为粒子尺

寸; M 为相对分子质量; σ_{sl}^* 为比表面能; R 为摩尔气体常数; ρ_c 为密度; T 为绝对温度)可知, 当其它条件相同时, 相对于细颗粒而言, 粗颗粒在溶液中的平衡溶解度较小, 因而其对应的溶液过饱和度较大, 即分解过程的推动力较大, 这也应是添加剂 B35 能强化晶种分解过程的原因之一。

3 结论

1) 在铝酸钠溶液晶种分解过程中, 加入适量醚类添加剂 B35 可强化分解过程, 提高分解率及分解产物氢氧化铝的平均粒度。添加剂的用量为 500 mg/L 时, 分解效果最佳, 对比实验证明可提高分解率约 4%, 平均粒径增大约 10 μm。

2) 醚类添加剂 B35 并不引起溶液结构的变化, 但由于该表面活性剂使 Al(OH)₃ 颗粒表面发生特性吸附, 并改善溶液在 Al(OH)₃ 颗粒表面的润湿性能, 因而使分解过程得以强化。此外, 该表面活性剂可增大 Al(OH)₃ 产品的平均粒径, 而粗颗粒 Al(OH)₃ 在溶液中的平衡溶解度相对较小, 从而也有助于分解过程的进行。

REFERENCES

[1] LI Xiao-bin, LIU Zhi-jian, XU Xiao-hui, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua, CHEN Bin. Model of apparent crystal growth rate and kinetics of seeded precipitation from sodium aluminate solution[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(6): 662-666.

[2] ANJIER J, ROBERSON H. Precipitation technology[J]. Light Metals, 1985: 367-375.

[3] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991: 66-98.

ZHAO Guo-xi. Physical chemistry of surfactant[M]. Beijing: Peking University Press, 1991: 66-98.

[4] COUNTER J A. Crystal growth modifying reagents; nucleation control additives or agglomeration aids[C]// San Antonio, Texas: Light Metals, 2006: 131-137.

[5] LIU Jian-jun, O'BRIEN K, KOUZNETSOV D, COUNTER J. Performance of new crystal growth modifiers in Bayer liquor[C]// Orlando, Florida: Light Metals, 2007: 139-144.

[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: 345-347.

[7] 彭志宏, 刘燕庭, 周秋生, 刘桂华, 李小斌. 非离子表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响[J]. 中国有色金属学报,

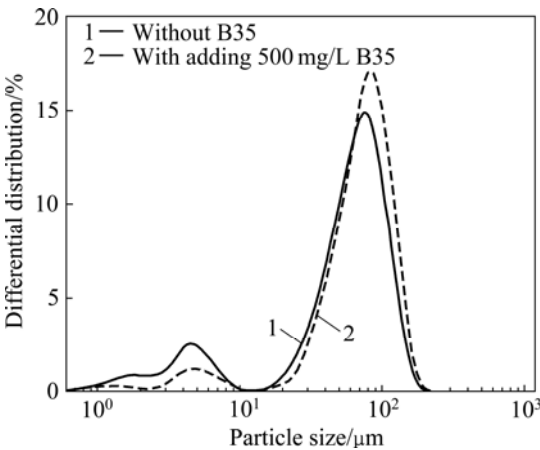


图 5 晶种产品 Al(OH)₃ 的粒度分布曲线

Fig.5 Particle size distribution curves of gibbsite product by seeded precipitation

- 2008, 18(10): 1909–1913.
- PENG Zhi-hong, LIU Yan-ting, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin. Effect of nonionic surfactant on seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(10): 1909–1913.
- [8] 于海燕, 毕诗文, 杨毅宏, 翟秀静, 尤俊华, 李 博. 选矿捕收剂对铝酸钠溶液性质和结构的影响[J]. 轻金属, 2006, 6: 12–15.
- YU Hai-yan, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, ZHAI Xiu-jing, YOU Jun-hua, LI Bo. The effect of floating collector on properties and structure of aluminate solutions[J]. Light Metals, 2006, 6: 12–15.
- [9] 尹建国, 陈启元, 尹周澜, 胡慧萍. 阳离子聚丙烯酰胺强化铝酸钠溶液种分附聚过程的机理[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(专辑 1): 134–138.
- YIN Jian-guo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan, HU Hui-ping. Mechanism of cationic polyacrylamide enhancing seeded agglomeration of sodium aluminate liquors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(Special 1): 134–138.
- [10] ZENG Ji-shu, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan. Intensification of precipitation of gibbsite from seeded caustic sodium aluminate liquor by seed activation and addition of crown ether[J]. Hydrometallurgy, 2007, 89(1/2): 107–116.
- [11] 段世铎, 王万兴. 非离子表面活性剂[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1990: 223–236.
- DUAN Shi-duo, WANG Wan-xing. Nonionic surfactant[M]. Beijing: China Railroad Press, 1990: 223–236.
- [12] SEYSSIECQ I, VEESLER G, PEPE G, BOISTELLE R. The influence of organic additives on the crystal habit of gibbsite[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 196: 174–178.
- [13] SIPOS P. The structure of Al(III) in strongly alkaline aluminate solutions—A review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2009, 146: 1–14.
- [14] 沈 钟, 王果庭. 胶体和表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 62–67.
- SHEN Zhong, WANG Guo-ting. Colloid and surface chemistry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997: 62–67.
- [15] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1969, 13: 1741–1747.
- [16] SANGGHALEH A, HALALI M. Effect of magnesium addition on the wetting of alumina by aluminium[J]. Applied Surface Science, 2009, 255: 8202–8206.
- [17] LEVANON S S, MARMUR A. Validity and accuracy in evaluating surface tension of solids by additive approaches[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 262(2): 489–499.
- [18] NÝVLT J, SÖHNEL O, MATUCHOVA M, BROUL M. The kinetics of industrial crystallization[M]. Tokyo: Elsevier, 1985: 66–67.

(编辑 龙怀中)