

## 阳离子聚丙烯酰胺强化铝酸钠溶液 种分附聚过程的机理

尹建国<sup>1,2</sup>, 陈启元<sup>2</sup>, 尹周澜<sup>2</sup>, 胡慧萍<sup>2</sup>

(1. 中国铝业股份有限公司 郑州研究院, 郑州 450041; 2. 中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要:** 为了揭示阳离子聚丙烯酰胺强化铝酸钠溶液种分附聚过程的机理, 采用硝酸钠作为外标物, 用红外光谱法半定量检测种分附聚过程中各种铝酸根离子浓度的变化。结果表明: 在种分附聚过程的前期, 添加阳离子聚丙烯酰胺的铝酸钠溶液的峰值比  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  高于空白, 但是在后期, 其比值低于空白。在种分附聚过程的前期, 添加阳离子聚丙烯酰胺的铝酸钠溶液的分解率一直低于空白, 而在后期, 其分解率一直高于空白。结合种分实验及红外光谱的结果, 认为阳离子聚丙烯酰胺促进了铝酸钠溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$  转化, 从而强化了种分附聚过程。

**关键词:** 铝酸钠溶液; 聚丙烯酰胺; 种分过程; 强化; 机理

中图分类号: TF 801.1

文献标识码: A

## Mechanism of cationic polyacrylamide enhancing seeded agglomeration of sodium aluminate liquors

YIN Jian-guo<sup>1,2</sup>, CHEN Qi-yuan<sup>2</sup>, YIN Zhou-lan<sup>2</sup>, HU Hui-ping<sup>2</sup>

(1. Zhengzhou Research Institute, Aluminum Corporation of China Limited, Zhengzhou 450041, China;

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

**Abstract:** Using sodium nitrate as external standard substance, the semi-quantitative method of infrared spectrum was used to determine the change of aluminate anions in order to study the enhancing mechanism of cationic polyacrylamide (PAM) on the seeded agglomeration of sodium aluminate liquors. It is shown that the peak value ratio of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  to  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  of sodium aluminate liquors with the addition of cationic PAM is larger than that of the blank in the early seeded agglomeration process, and is lower than that of the blank in the late process. The precipitation ratio of sodium aluminate liquors with the addition of cationic PAM is always lower than that of the blank in the early stage, and it is opposite in the late stage yet. From the results of the seeded agglomeration and infrared spectrum, it can be inferred that cationic PAM may accelerate the transformation of  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$  in sodium aluminate liquors, thus enhances the seeded agglomeration process of the liquors.

**Key words:** sodium aluminate liquors; polyacrylamide; seeded precipitation process; enhancement; mechanism

多年以来, 对于过饱和铝酸钠溶液的结构性质以及种分分解机理, 人们一直缺乏本质的认识<sup>[1-4]</sup>。铝酸钠溶液的结构性质实际上主要是指铝酸根阴离子的组成、结构和它们彼此之间以及铝酸根阴离子与溶剂之

间的相互作用。氧化铝工作者运用了各种方法和手段, 围绕铝酸根阴离子的结构和行为展开了大量研究。随着各种分析检测技术和大型现代化仪器的出现, 尤其是各种光谱检测仪器的引入, 使得解析过饱和铝酸钠

溶液的结构及其分解机理成为可能。柳妙修等<sup>[5-6]</sup>和丘国芳等<sup>[7]</sup>测定了铝酸钠溶液的 IR、UV、Raman 和 NMR 谱图, 认为特浓铝酸钠溶液除了含  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  和二聚离子  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  外, 还含有其它缩聚铝酸根阴离子。孙素琴等<sup>[8]</sup>用近红外傅里叶变化拉曼光谱仪原位跟踪了铝酸钠溶液碳酸化过程, 发现代表  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子的  $625\text{ cm}^{-1}$  处的拉曼光谱峰在分解过程中会逐渐减弱, 而  $430\text{ cm}^{-1}$  处和  $540\text{ cm}^{-1}$  处的光谱峰会逐渐增大, 而这两个峰与  $\text{Ba}[\text{Al}_2(\text{OH})_{10}]$  的拉曼光谱峰相同, 表明分解过程中出现了二聚离子。洪梅等<sup>[9]</sup>测定了铝酸钠溶液  $^{27}\text{Al}$  核磁共振谱并对比其紫外光谱, 认为铝酸钠溶液在稀释或部分中和产生沉淀以前, 产生了少量的缩聚离子。李洁<sup>[10]</sup>和赵继华<sup>[11]</sup>等用  $33\text{ kHz}$  超声波处理  $\text{Na}_2\text{O}$  浓度为  $1.74\text{ mol/L}$  和  $2.26\text{ mol/L}$  的铝酸钠溶液后测定其拉曼光谱, 发现在超声波处理的铝酸钠溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子的特征谱线的  $625\text{ cm}^{-1}$  峰强度大幅度减弱, 而二聚离子  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的  $540\text{ cm}^{-1}$  特征峰基本消失。这说明  $33\text{ kHz}$  超声处理铝酸钠溶液可以解聚溶液中的二聚离子  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ , 降低  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子浓度, 促使其转化为某种过渡态阴离子。刘吉波等<sup>[12]</sup>对铝酸钠溶液经超声作用后  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子浓度的变化进行了定量研究, 发现超声功率超过一定值后, 铝酸钠溶液的苛性碱浓度及  $\alpha_k$  在一定范围之内, 超声波作用使  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  离子浓度明显减少。因此, 认为超声作用可使铝酸钠溶液结构向有利于分解的方向转化。

以前的研究主要是运用各种光谱研究方法定性地研究不同条件下铝酸钠溶液的结构变化, 从而推导出可能的分解机理, 而且研究的对象主要是纯铝酸钠溶液, 对于有机物或者添加剂等对铝酸钠溶液结构的影响研究较少。在拜耳法生产氧化铝过程中, 常加入聚丙烯酰胺类絮凝剂来加快赤泥沉降速度, 提高溢流澄清度, 少量聚丙烯酰胺类化合物随溢流进入种分工序, 不可避免地会对种分工序产生影响。在以前的研究中我们发现, 适量的阳离子聚丙烯酰胺能提高种分附聚过程中铝酸钠溶液的分解率, 改善附聚产品的粒度分布、强度和形貌。为了更深入地研究阳离子聚丙烯酰胺强化种分过程, 本文作者采用红外光谱半定量的方法来探索聚丙烯酰胺强化种分附聚过程的机理。通过比较有无阳离子 PAM 作用下铝酸根阴离子特征峰与外标物特征峰的峰值比的变化, 揭示添加剂对种分附聚过程中溶液结构的影响, 初步得出了阳离子 PAM 强化铝酸钠溶液种分附聚过程的机理。

## 1 实验

### 1.1 种分

控制种分分解条件, 使整个分解反应主要受附聚基本过程控制<sup>[13]</sup>。将实验所需体积、浓度的铝酸钠溶液加入到预先恒温的分解槽中, 待溶液达到预定温度后, 加入准确称量的添加剂, 恒温  $20\text{ min}$ , 加入晶种并开始计时。实验过程中每隔一定时间从分解槽中取样, 离心分离, 取上层清液稀释并分析其中氧化铝和氧化钠的含量。化学成分分析采用冶金工业标准 YB-817-75。将氢氧化铝沉淀物洗涤后送样作粒度、形貌、晶型等检测。粒度分析采用 Mastersizer 2000 型粒度测试仪<sup>[14]</sup>。同时作空白实验。

### 1.2 红外光谱半定量测量

#### 1.2.1 测定方法

将  $\text{NaNO}_3$  外标物加入到待测铝酸钠溶液中, 混合均匀后测量溶液的红外光谱。以硝酸钠的  $1380\text{ cm}^{-1}$  特征峰作为标准, 将各种铝酸根离子特征峰值与其比较来半定量地考察种分过程中铝酸根离子的变化规律。

#### 1.2.2 检测仪器

AVATAR360, 美国 Nicolet 公司。

#### 1.2.3 实验试剂

$\text{NaNO}_3$  溶液( $400\text{ g/L}$ ), 待测铝酸钠溶液。

#### 1.2.4 试样前处理

种分附聚过程中定时从分解槽中取样离心, 取  $10.00\text{ mL}$  上层清液作为待测铝酸钠溶液, 加入  $0.50\text{ mL}$   $\text{NaNO}_3$  内标溶液并混合均匀。在样品处理过程中用恒温装置使样品温度同种分温度保持一致, 处理后的试样立即进行红外测试。

用涂膜法制备红外样品。

## 2 结果与讨论

铝酸钠溶液加内标前后的红外光谱如图 1 所示。由图可知,  $880\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Al}-\text{OH}$  弯曲振动带(对应于由  $\text{AlO}_4$  四面体缩、寡聚离子引起的峰, 不同于  $[(\text{HO})_3\text{Al}-\text{O}-\text{Al}(\text{OH})_3]^{2-}$ ),  $720\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Al}-\text{OH}$  反对称弯曲振动带,  $635\text{ cm}^{-1}$  处为  $\text{Al}-\text{OH}$  伸缩振动带

(720 和 635  $\text{cm}^{-1}$  处均为  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  振动带), 550  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  振动带(对应于  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ ), 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处为硝酸钠的振动峰。加入硝酸钠内标溶液后, 铝酸钠溶液的特征峰没有发生明显频移, 因此用硝酸钠作内标对铝酸钠溶液的成分进行半定量分析是可行的。

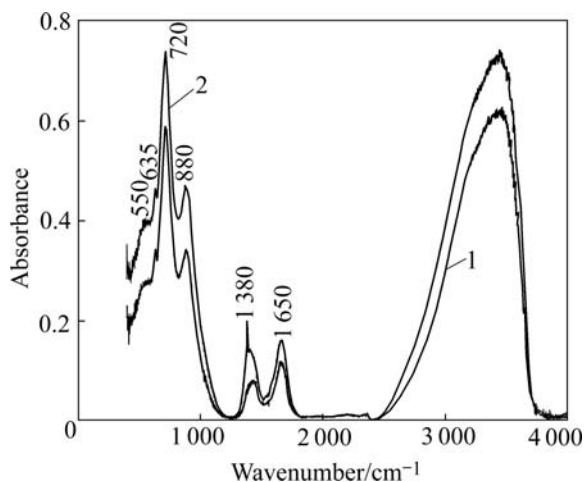


图1 铝酸钠溶液加内标前后的红外光谱

**Fig.1** IR spectra of sodium aluminate liquors before and after adding sodium nitrate: 1—Sodium aluminate liquors; 2—Sodium aluminate liquors with addition of sodium nitrate

将红外光谱上各种铝酸根阴离子特征峰与硝酸钠 1 380  $\text{cm}^{-1}$  的特征峰的峰值之比定义为  $R$ , 藉此来半定量表征附聚过程中各铝酸根阴离子浓度的变化。当阳离子 PAM 添加量为  $2.5 \times 10^{-6}$  时, 各种铝酸根阴离子浓度下  $R$  值随时间的变化如图 2 所示。由图 2 可知, 720  $\text{cm}^{-1}$  对应的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  与 880  $\text{cm}^{-1}$  对应的铝酸根离子浓度随时间的变化趋势相似, 均随时间的增加而逐渐减少; 而 635  $\text{cm}^{-1}$  对应的铝酸根离子浓度与 550  $\text{cm}^{-1}$  对应的  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的浓度随时间的变化趋势相似: 在实验的起始阶段(0~2 h)减少, 在随后的时间里逐渐增加(2~6 h), 然后达到一个较稳定值。

对红外光谱数据进一步处理, 将主体铝酸根离子与二聚离子的峰高相比, 考察两者之间的数量关系。峰值比  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  随时间的变化, 即 720  $\text{cm}^{-1}$  与 550  $\text{cm}^{-1}$  的峰值比随时间的变化如图 3 所示。由图 3 可知, 峰值比  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  在实验前期随时间的增加逐渐增加, 在 2 h 达到最大值, 随后其值逐渐减少。在实验前期, 添加了阳离子 PAM 的比值  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  高于空白的, 但是在实验

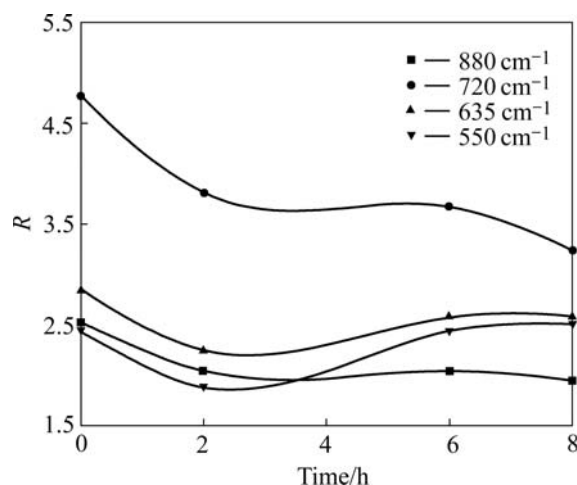


图2 各种铝酸根阴离子浓度随时间的变化(阳离子 PAM 添加量为  $2.5 \times 10^{-6}$ )

**Fig.2** Change of aluminate concentration with time at dosage of  $2.5 \times 10^{-6}$  cationic PAM ( $R$  is peak value ratio of characteristic peaks for aluminate species to 1 380  $\text{cm}^{-1}$  for sodium nitrate)

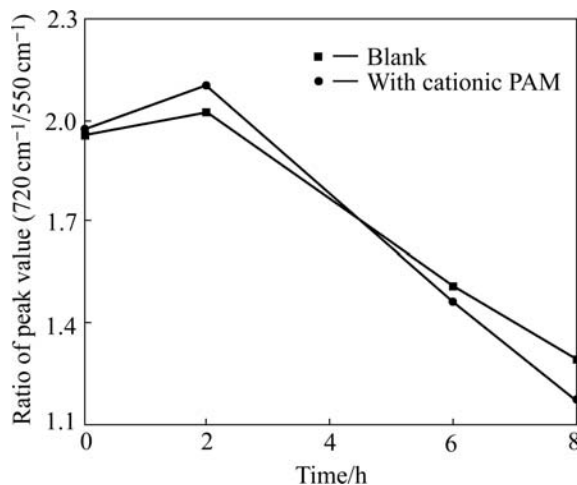


图3 峰值比  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  随时间的变化

**Fig.3** Change of peak value ratio of  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  to  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  with time

后期, 其比值低于空白的。也就是说在实验后期, 阳离子 PAM 促进了  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  向  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  的转化。

阳离子 PAM 添加量为  $2.5 \times 10^{-6}$  时的分解率随时间的变化如图 4 所示。由图 4 可知, 在 0~5 h 内, 添加阳离子 PAM 的铝酸钠溶液的分解率一直低于空白实验的, 但是在 5~10 h 内, 添加阳离子 PAM 的铝酸钠溶液的分解率一直高于空白实验的, 到 10 h, 其分解率比空白的增加 2.5%。由此可见, 添加阳离子 PAM

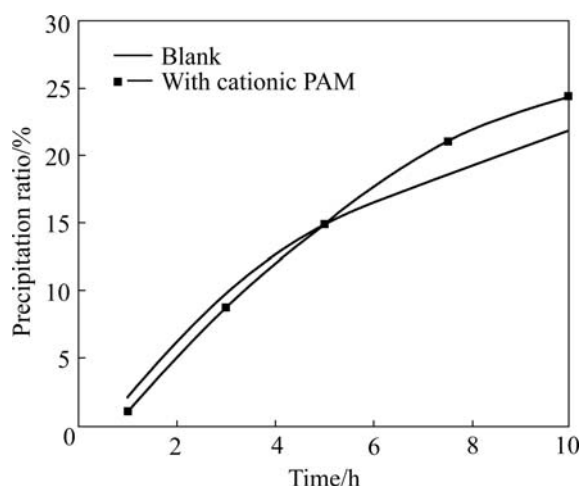


图 4 阳离子 PAM 添加量为  $2.5 \times 10^{-6}$  时分解率随时间的变化

Fig.4 Change of precipitation ratio with time at dosage of  $2.5 \times 10^{-6}$  cationic PAM

最终能强化铝酸钠溶液的分解。

李洁<sup>[15]</sup>首次发现中等浓度铝酸钠溶液的自发分解过程中首先形成  $\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}$  桥联的铝酸根离子, 再转化为三水铝石, 并认为溶液分解过程中形成了  $\text{Al}-(\text{OH})_2-\text{Al}$  桥联、六配位结构特征的铝酸根离子。

结合图 3、图 4, 我们可以推论: 阳离子 PAM 促进了  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$  的转化, 从而强化了过饱和铝酸钠溶液种分附聚过程。

### 3 结论

1) 加入硝酸钠内标后, 铝酸钠溶液的红外光谱特征峰没有发生明显频移, 因此用硝酸钠作内标对铝酸根离子进行半定量测量是可行的。

2) 在种分附聚过程前期, 铝酸钠溶液中  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  随时间延长逐渐增加, 但是在 2 h 后, 其比值逐渐减少。在种分附聚过程前期, 添加了阳离子 PAM 的比值  $\text{Al}(\text{OH})_4^- / \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  高于空白的, 但是在后期, 其比值低于空白的。在种分附聚过程前期, 添加阳离子 PAM 的铝酸钠溶液的分解率一直低于空白实验, 但是在后期, 添加阳离子 PAM 的铝酸钠溶液的分解率一直高于空白的。

3) 阳离子 PAM 促进了  $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$

$\rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$  转化, 从而强化了铝酸钠溶液种分附聚过程。

### REFERENCES

- [1] 李洁, 陈启元, 尹周澜. 过饱和铝酸钠溶液结构性质与分解机理研究现状[J]. 化学进展, 2003, 15(3): 170-177.  
LI Jie, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Development and prospect in the fundamental research on the decomposition of supersaturated sodium aluminate solution [J]. Process in Chemistry, 2003, 15(3): 170-177.
- [2] 陈国辉, 陈启元, 尹周澜. 铝酸钠溶液种分过程分解机理研究进展[J]. 矿冶工程, 2003, 23(6): 65-68.  
CHEN Guo-hui, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Advance in research on decomposition mechanism of sodium aluminate solution seeds [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2003, 23(6): 65-68.
- [3] 翟玉春, 田彦文, 王雅静. 铝酸钠和含硅铝酸钠溶液结构和性质的研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(S): 113-116.  
ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, WANG Ya-jing. Study on structure and character of silicon dioxide containing sodium aluminate solutions [J]. Journal of The Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(S): 113-116.
- [4] 吴晓华, 陈滨, 李小斌. 铝酸钠溶液晶种分解过程的研究进展[J]. 山东冶金, 2006, 28(2): 56-60.  
WU Xiao-hua, CHEN Bin, LI Xiao-bin. Research progress on seed decomposition process in sodium aluminate solution [J]. Shandong Metallurgy, 2006, 28(2): 56-60.
- [5] 柳妙修, 曹益林, 陈念贻. 高苛性比铝酸钠溶液的 Raman 光谱研究[J]. 金属学报, 1991, 27(6): 443-445.  
LIU Miao-xiu, CAO Yi-lin, CHEN Nian-yi. Study of Raman spectrum for sodium aluminate liquors with high caustic ratio [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1991, 27(6): 443-445.
- [6] LIU Miao-xiu, CHEN Nian-yi. Influence of preparative history on structure and properties of sodium aluminate solution [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1992, 2(2): 28-31.
- [7] 邱国芳, 陈念贻, 阎立诚. 高浓度铝酸钠溶液的光谱[J]. 中国有色金属学报, 1996, 6(1): 53-56.  
QIU Guo-fang, CHEN Nian-yi, YAN Li-chen. Spectroscopic study on highly concentrated sodium aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1996, 6(1): 53-56.
- [8] 孙素琴, 陈念贻. 铝酸钠溶液碳酸化过程的 Raman 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(5): 35-37.  
SUN Su-qin, CHEN Nian-yi. Studies on carbonation process of sodium aluminate solution with NIR FT-Raman spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(5): 35-37.

- [9] 洪梅, 曹益林, 柳妙修. 铝酸钠溶液的<sup>27</sup>Al核磁共振谱研究[J]. 轻金属, 1994, 5: 26-27.  
HONG Mei, CAO Yi-lin, LIU Miao-xiu. Study of NMR<sup>27</sup>Al on sodium aluminate liquors [J]. Light Metals, 1994, 5: 26-27.
- [10] 李洁, 陈启元, 张平民. 中等浓度过饱和铝酸钠溶液自发分解过程 Raman 光谱研究[J]. 中国学术期刊文摘, 2001, 7(8): 1008.  
LI Jie, CHEN Qi-yuan, ZHANG Ping-min. Study of Raman spectroscopy on supersaturated sodium aluminate liquors with median concentration in the auto-decomposition process [J]. Chinese Academic Abstracts, 2001, 7(8): 1008.
- [11] 赵继华. 超声场强化拜耳法种分过程的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2001: 101.  
ZHAO Ji-hua. Study of enhancement on precipitation of Bayer process by ultrasound [D]. Changsha: Central South University, 2001: 101.
- [12] 刘吉波, 陈启元, 尹周澜. 用拉曼光谱研究超声波对铝酸钠溶液的影响[J]. 轻金属, 2005, 11: 18-21.  
LIU Ji-bo, CHEN Qi-yuan, YIN Zhou-lan. Study on ultrasonic effects on sodium aluminate solution by Raman spectrum [J]. Light Metals, 2005, 11: 18-21.
- [13] 陈肖虎. 高浓度铝酸钠溶液分解条件的研究[J]. 贵州科学, 1999, 17(4): 266-269.  
CHEN Xiao-hu. Study of sandy alumina precipitation from concentration sodium aluminate solution [J]. Guizhou Science, 1999, 17(4): 266-269.
- [14] WATLING H, LOH J, GATTER H. Gibbsite crystallization inhibition (1): Effects of sodium gluconate on nucleation, agglomeration and growth [J]. Hydrometallurgy, 2000, 55: 275-288.
- [15] 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, 2002: 86.  
LI Jie. Study on structural characteristics and decomposition mechanism of supersaturated sodium aluminate solution [D]. Changsha: Central South University, 2002: 86.

(编辑 袁赛前)