

小分子一元酸及硅酸对铝酸钠溶液种分过程的影响

刘常青, 唐素娟, 尹周澜, 陈启元

(中南大学 化学化工学院, 长沙 410083)

摘要: 分别研究甲酸、乙酸和丙酸与硅酸的共同作用对铝酸钠溶液种分过程的影响。结果表明: 这 3 种小分子一元酸与硅酸共同存在时均能对铝酸钠溶液的分解产生抑制作用, 且温度越低, 对铝酸钠溶液分解的抑制作用越强。3 种一元酸与硅共同存在时均能使种分过程出现成核现象, 细化产品氢氧化铝, 细化作用介于单一硅酸的细化作用与单一一元酸的细化作用。

关键词: 铝酸钠溶液; 一元酸杂质; 硅; 分解率; 粒度分布

中图分类号: TF 111.34

文献标识码: A

Effects of carboxylic acids and silicon dioxide on seeded precipitation of sodium aluminate solutions

LIU Chang-qing, TANG Su-juan, YIN Zhou-lan, CHEN Qi-yuan

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

Abstract: The effects of formic acid, acetic acid, propionic acid with silicon dioxide on decomposition ratio of sodium aluminate solutions and particle size distribution(PSD) of gibbsite were investigated respectively. The results show that the coexistence between the three carboxylic acids and silicon dioxide all have inhibitory effects on the precipitation, and the lower the temperature is, the stronger the inhibitory action. The second nucleation happens and the particle size of gibbsite product is decreased when the three carboxylic acids exist with silicon dioxide respectively, and the decreasing extent is between that with silicon dioxide and that with carboxylic acid separately.

Key words: sodium aluminate solution; carboxylic acids; silicon dioxide; decomposition rate; particle size distribution

铝酸钠溶液加晶种分解的本质就是从铝酸钠溶液中析出氢氧化铝固体的过程, 其中包含氢氧化铝晶体的长大、氢氧化铝粒子的附聚、次生晶核的形成^[1]。种分过程的分解效率直接影响着氧化铝的生产率, 而铝酸钠溶液中的杂质是影响铝酸钠溶液结晶的一个重要因素, 有的杂质能够促进分解^[2], 有些杂质能抑制晶体生长, 甚至改变晶体形貌。种分溶液中的有机杂质大多来自于铝土矿中的腐殖酸等有机酸^[3], 在对贫矿的浮选中所应用的浮选药剂也是有机物质的主要来源, 在生产中所使用的许多添加剂也多为有机分子或有机高聚物。GREENWOOD^[4]研究发现, 铝酸钠溶液成核过程与晶种表面的有机杂质浓度有很大关系, 而

与铝酸钠溶液中有机杂质的浓度关系很小。JAYAWEERA^[5]研究了有机物杂质对铝酸钠溶液种分过程的影响, 发现相对分子质量小于 500 的有机杂质, 如甲酸钠、乙酸钠、草酸钠, 苯甲酸钠, 以及部分相对分子质量小于 1 000 的有机杂质在晶种表面的吸附量小, 但是它们却对铝酸钠溶液种分过程产生很大的抑制作用, 造成产品氢氧化铝细化。国外还有很多学者研究了多元有机物杂质对铝酸钠溶液种分过程的影响, 发现这些有机物可以改变晶体的生长形貌, 抑制氢氧化铝颗粒的附聚和晶体的生长, 从而对铝酸钠溶液的分解产生不利影响, 抑制程度的大小与有机物多元羧基的空间构型有关^[6-10]。另外与晶种分解过程有

关的无机物杂质主要是硅,虽然经过脱硅处理,大部分硅以硅铝酸钠沉淀析出,但还有部分硅残留在铝酸钠溶液中。刘桂华等^[11]通过对含硅铝酸钠溶液的分析,认为溶液中铝和硅主要以 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 形式存在,生成的硅铝酸根离子的结构近似于钠硅渣的结构。王雅静等^[12-13]测量了不同温度下硅铝酸钠溶液的粘度以及铝酸钠溶液和含硅铝酸钠溶液的表面张力,结果表明,硅使铝酸钠溶液的粘度和表面张力都增加,不利于铝酸钠溶液的分解。因此弄清这些有机物及硅在种分溶液中的含量及其存在状态是目前亟待解决的问题。尹建国^[14]对某厂拜耳法及选矿拜耳法铝酸钠蒸发原液进行的反相高效液相色谱分析表明,该厂蒸发原液中主要的有机酸有:甲酸(0.20 g/L)、乙酸(8.23 g/L)、丙酸(0.20 g/L)、草酸(0.49 g/L)、丁二酸(1.50 g/L)、戊二酸(2.09 g/L)等。梁成等^[15]已经研究了通过离子膜电解之后杂质硅对于铝酸钠溶液分解过程分解率和粒度分布的影响。对于有机酸杂质及硅对于铝酸钠溶液种分过程的影响以及有机酸杂质与硅之间是否存在协同作用影响铝酸钠溶液的种分过程,是我们目前要解决的问题,本文作者在前人研究的基础上对小分子的一元酸杂质和硅酸对于铝酸钠溶液种分过程的共同影响进行研究。

1 实验

1.1 种分实验

将分析纯氢氧化钠溶于一定体积的蒸馏水中配成氢氧化钠溶液,再称取一定量的氢氧化铝(中国铝业公司郑州研究院试验厂)加入溶液中溶解,以滤纸过滤得

到纯净的 $\alpha_k=1.42$ 的铝酸钠溶液。在稀释到 $[\text{Na}_2\text{O}_k]=150$ g/L的铝酸钠溶液500 mL中加入小分子一元酸杂质及硅酸钠后将其加入搅拌速率为100 r/min的恒温水浴分解槽中,待溶液温度恒定,加入定量的晶种氢氧化铝(晶种系数为0.25)。种分时间为8 h,定时取10 mL浆液放入离心机中离心分离,取上层清液滴定分析。

1.2 产品氢氧化铝分析

粒度分析采用英国 Malvern Mastersizer 2000 型粒度测试仪;扫描电镜分析采用日本 Jeol 公司的 JSM-6360LV 扫描电子显微镜。

2 结果与讨论

2.1 不同温度条件下一元酸杂质与硅酸对铝酸钠溶液分解率的影响

晶种分解实验条件为: $\alpha_k=1.41$;初始浓度: $[\text{Na}_2\text{O}_k]=142$ g/L;晶种系数: $K_s=1/4$;实验温度:70、75 °C;搅拌速度:100 r/min;分解时间:8 h。实验得到不同温度条件下一元酸及硅对铝酸钠溶液的分解率的影响如图1、2和3所示。

由图1、2和3可知,70 °C时,空白实验的分解率在8 h达到21%左右,硅酸对分解的抑制作用明显,此条件下甲酸、丙酸对分解产生一定的抑制作用,乙酸由于含量比较大,仍然能够促进分解。甲酸、丙酸分别与硅酸的共同存在时进一步抑制了铝酸钠溶液的分解。乙酸与硅酸共同存在时在前6 h内对分解率起抑制作用,6~8 h起促进作用,但总体弱化了乙酸的影响。75 °C时,空白实验的分解率在8 h达到18%左

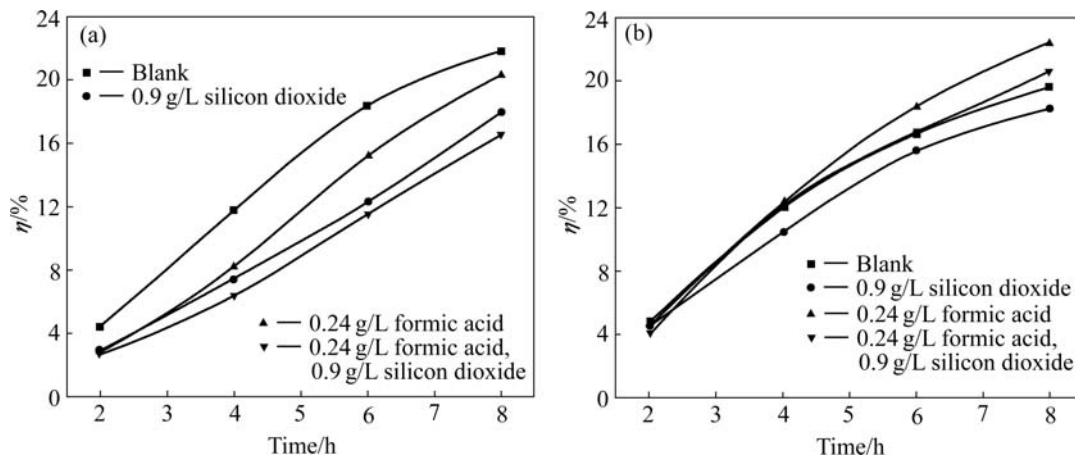


图1 0.24 g/L 甲酸及0.9 g/L 二氧化硅对分解率的影响

Fig.1 Effect of 0.24 g/L formic acid and 0.9 g/L silicon dioxide on decomposition rate: (a) 70 °C; (b) 75 °C

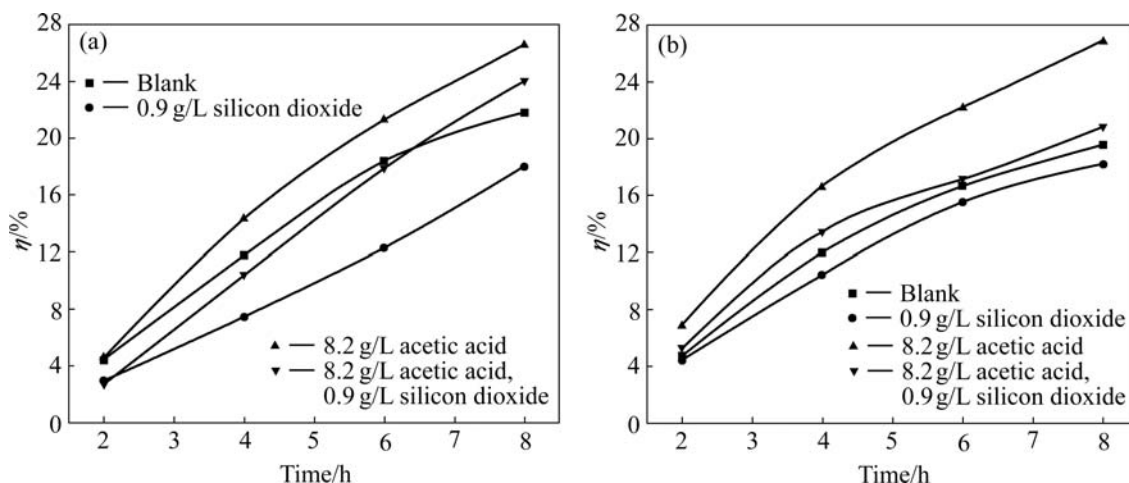


图 2 8.2 g/L 乙酸及 0.9 g/L 二氧化硅对分解率的影响

Fig.2 Effect of 8.2 g/L acetic acid and 0.9 g/L silicon dioxide on decomposition rate: (a) 70 °C; (b) 75 °C

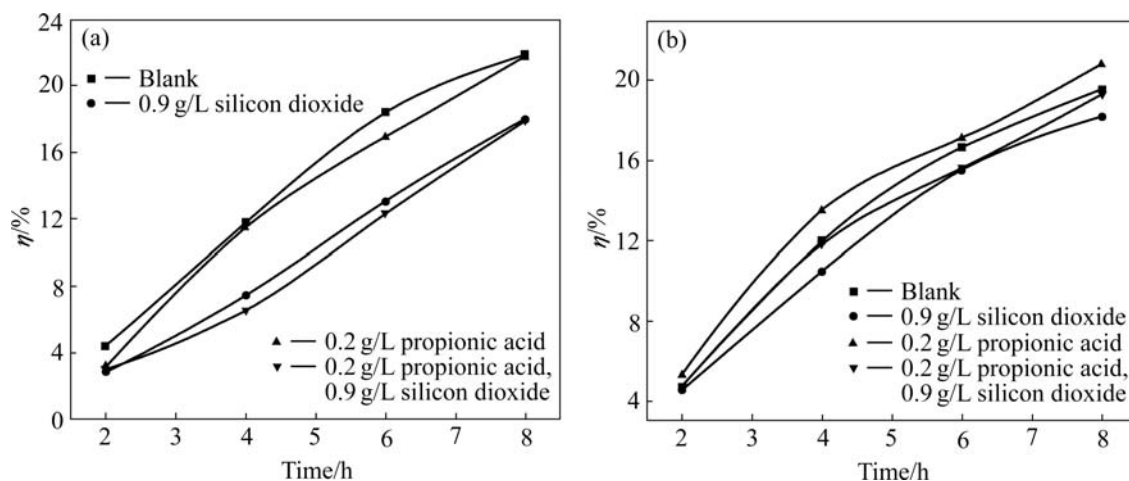


图 3 0.2 g/L 丙酸及 0.9 g/L 二氧化硅对分解率的影响

Fig.3 Effect of 0.2 g/L propionic acid and 0.9 g/L silicon dioxide on decomposition rate: (a) 70 °C; (b) 75 °C

右, 硅酸仍能够明显地抑制铝酸钠溶液的分解。甲酸、丙酸都能微弱促进分解过程, 乙酸杂质由于含量比较大, 因此对分解率的促进作用非常明显。这 3 种一元酸分别与硅酸共同存在时对分解率的影响介于单一的硅酸与一元酸的影响之间。因此, 说明一元酸分子与硅酸分子之间存在着某种相互作用而使其对铝酸钠溶液的种分过程的抑制作用并不是单纯的一元酸的影响和硅酸的影响的叠加。并且在温度较低时, 这种抑制作用越明显。

2.2 一元酸杂质及硅酸对产品氢氧化铝粒度的影响

晶种分解实验条件为: $\alpha_k=1.41$; 初始浓度: $[\text{Na}_2\text{O}_k]=142 \text{ g/L}$; 晶种系数: $K_s=1/4$; 实验温度: 75

°C; 搅拌速度: 100 r/min; 分解时间: 8 h。实验得到不同温度条件下一元酸及硅对铝酸钠溶液的分解率的影响如表 1、表 2 及图 4 所示。

由图 4 可知, 当反应温度为 75 °C, 不含杂质时, 由于温度比较高, 在反应的初始 4 h 内, 种分过程主要以附聚过程为主, 4~8 h 种分过程主要以长大为主。只含硅酸杂质时, 前 6 h 内产品氢氧化铝的粒度分布与晶种的差距小于 6 h 内不含杂质的情况, 此时由于硅酸根离子吸附在晶种的表面, 从而抑制铝酸钠溶液的分解。当只含单一的一种一元酸杂质时, 晶粒都先经过附聚长大最后在搅拌作用下再破碎进入溶液, 二次成核发生在种分 6~8 h 内。而当 3 种一元酸杂质分别与硅酸存在时, 在种分 4~6 h 内出现了成核现象。

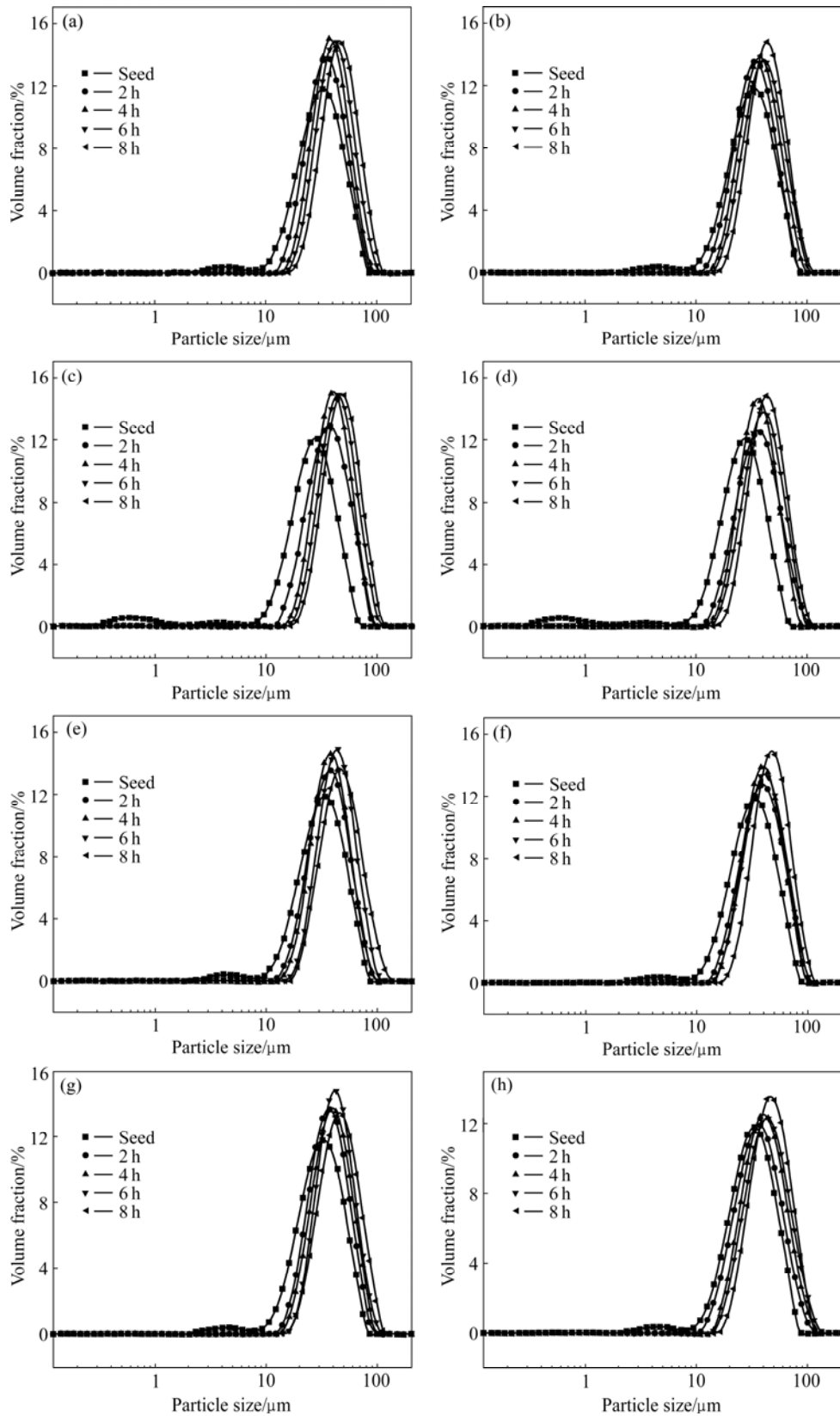


图4 甲酸、乙酸、丙酸及硅酸对产品氢氧化铝粒度的影响

Fig.4 Effects of formic acid, acetic acid, propionic acid on particle size of gibbsite product: (a) Blank; (b) Silicon dioxide; (c) Formic acid; (d) Formic acid and silicon dioxide; (e) Acetic acid; (f) Acetic acid and silicon dioxide; (g) Propionic acid; (h) Propionic acid and silicon dioxide

表 1 不同一元酸分子及硅对种分过程类型的影响

Table 1 Influence of carboxylic acids and silicon dioxide on gibbsite precipitation type

Condition	Precipitation type			
	0-2 h	2-4 h	4-6 h	6-8 h
Blank	A	A	G	G
Silicon dioxide	A	G	N	A
Formic acid	G	A	N	G
Formic acid Silicon dioxide	G	A	N	A
Acetic acid	A	A	G	N
Acetic acid Silicon dioxide	G	A	N	A
Propionic acid	A	G	A	N
Propionic acid Silicon dioxide	G	A	N	A

A—Agglomeration; G—Growth; N—Nucleation

表 2 一元酸杂质及硅对产品氢氧化铝粒度分布的影响

Table 2 Influence of carboxylic acids and silicon dioxide on PSD of gibbsite products (volume fraction, %)

Condition	PSD/%					$d_{50}/\mu\text{m}$
	0-10 μm	10-20 μm	20-30 μm	30-45 μm	>45 μm	
Seed	4.67	13.36	28.42	33.61	19.94	31.265
Blank	0	1.33	15.15	36.42	47.10	42.021
Silicon dioxide	0	0.15	9.00	34.03	56.82	46.160
Formic acid	0	0.22	8.58	29.31	61.89	49.075
Formic acid Silicon dioxide	0	0.13	8.62	30.02	61.23	48.654
Acetic acid	0	0.02	7.76	29.63	62.59	49.227
Acetic acid Silicon dioxide	0	0.03	8.32	30.20	61.45	48.714
Propionic acid	0	0.17	8.42	29.33	62.08	49.147
Propionic acid Silicon dioxide	0	0.14	8.45	29.90	61.51	48.762

表 1 所列为根据图 4 得出的不同一元酸及硅酸对种分过程类型的影响。由表可知, 相对于空白实验而言, 单纯的硅酸、甲酸、乙酸、丙酸杂质的存在都能不同阶段地出现成核现象从而使产品氢氧化铝的粒子细化。但甲酸、乙酸、丙酸分别与硅酸共同存在时, 种分 8 h 内种分过程类型分别为长大、附聚、成核、附聚。

表 2 所列为 75 °C 时一元酸杂质及硅酸对种分 8 h 产品氢氧化铝粒度分布的影响。由表可知, 相对于空白实验而言, 硅酸能明显的细化产品氢氧化铝的粒度, 甲酸、乙酸、丙酸都能很微弱地细化产品粒度, 这 3

种一元酸分别与硅酸的协同作用对于产品氢氧化铝的粒度也能产生细化作用, 且这种细化作用都介于单一的硅酸和单一的一元酸之间。这主要是硅吸附在氢氧化铝晶体的缺陷位置, 阻碍基元的进一步结合, 同时在搅拌过程中发生粒子相互碰撞, 从而使粒子细化, 而一元酸的羧基也容易吸附在氢氧化铝晶体侧面的活性点上抑制了晶体的长大^[15], 同时有机分子在侧面的吸附降低了侧面的成核活化能, 晶体通过二次成核迅速长大。但晶体表面晶种表面的活性点是有限的, 当一元酸杂质分别与硅同时存在时, 羧基与硅之间可能会形成某种相互作用, 从而使得其对产品氢氧化铝的

细化作用介于单纯硅的细化作用与单纯二元酸的细化作用之间。

3 结论

1) 3种一元酸分别与硅酸共同存在时对铝酸钠溶液的分解能产生抑制作用,并且温度越低,对铝酸钠溶液分解的抑制作用越明显。

2) 3种一元酸分别与硅同时存在时均能使种分过程出现二次成核现象,细化产品氢氧化铝,并且细化程度介于硅的细化程度与单一的二元酸杂质的细化程度之间。

3) 一元酸分子与硅酸对铝酸钠溶液种分过程无协同作用。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
YANG Zhong-yu. Production technology of alumina [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1992.
- [2] 陈金清, 刘吉波, 张平民. 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: 515-519.
CHEN Jin-qing, LIU Ji-bo, ZHANG Ping-ming. Precipitation rate and particle size distribution of seeded precipitation proceeding in sodium and potassium aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14: 515-519.
- [3] LESTER A D. Chemical additives in Bayer process [J]. Light Metals, 1991: 155-158.
- [4] GREENWOOD J A. The effects of surface area and organic impurities on precipitation in the Bayer process [D]. Australia: University of New South Wales, 2000.
- [5] JAYAWEERA L D. The effect of organic impurities on the precipitation of alumina trihydrate in the Bayer process (bauxite) [D]. Australia: University of New South Wales, 1982.
- [6] HIND A R, BHARGAVA S K, GROCCOTT S C. The surface chemistry of Bayer process solids: A review [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 146: 359-374.
- [7] PAULAIME A M, SEYSSIECQ I, VEESLER S. The influence of organic additives on the crystallization and agglomeration of gibbsite [J]. Powder Technology, 2003, 130: 345-351.
- [8] SEYSSIECQ I, VEESLER S, PÈPE G. The influence of additives on the crystal habit of gibbsite [J]. Crystal Growth, 1999, 196: 174-180.
- [9] SMITH P G, WATLING H R, CREW P. The effects of model organic compounds on gibbsite crystallization from alkaline aluminate liquors: polyols [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996, 111: 119-130.
- [10] 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.
- [11] 刘桂华, 李小斌, 周秋生. 铝、硅在强碱溶液中的结构[J]. 轻金属, 1998, 6: 13-16.
LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, ZHOU Qiu-sheng. The structure of alumina, silicon in the alkali solution [J]. Light Metals, 1998, 6: 13-16.
- [12] 王雅静, 翟玉春, 田彦文, 任玉兰. 硅铝酸钠溶液性质的研究[J]. 矿冶工程, 2004, 24(2): 53-55.
WANG Ya-jing, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, REN Yu-lan. Study on character of sodium aluminosilicate solution [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2004, 24(2): 53-55.
- [13] 王雅静, 翟玉春, 田彦文, 韩跃新, 刘连利. 铝酸钠溶液结构改变时的表面张力变化[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 121-124.
WANG Ya-jing, ZHAI Yu-chun, TIAN Yan-wen, HAN Yue-xin, LIU Lian-li. Variation of surface tension of sodium aluminate solution with electrolytic microstructure [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2003, 3(2): 124-124.
- [14] 尹建国. 过饱和铝酸钠溶液种分附聚及其过程强化 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.
YIN Jian-guo. Study on the seeded agglomeration process of supersaturated sodium aluminate liquors and enhancement of the process [D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [15] 梁成, 陈启元, 李洁, 尹周澜. 硅对铝酸钠溶液分解过程分解率和粒度分布的影响[J]. 轻金属, 2007(3): 10-13.
LIANG Cheng, CHEN Qi-yuan, LI Jie, YIN Zhou-lan. Effect of silicon dioxide on the precipitation rate and particle size distribution of seeded precipitation proceeding in sodium aluminate solution [J]. Light Metals, 2007(3): 10-13.

(编辑 何学锋)