

文章编号: 1003-7837(2006)04-0243-04

表面活性剂 PEG3000 强化铝酸钠溶液晶种分解的研究*

吴晓华, 李小斌, 周秋生, 陈 滨

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 研究了表面活性剂 PEG3000 对铝酸钠溶液晶种分解的影响, 结果表明, 当 PEG3000 加入量为 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, PEG3000 在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的吸附量最高, 铝酸钠溶液的表面张力最低, 其分解率可提高 8%, 有效地强化了铝酸钠溶液晶种的分解。

关键词: 晶种分解; 表面活性剂; 强化; 表面张力
中图分类号: TF 821 **文献标识码:** A

铝酸钠溶液的晶种分解是拜耳法生产 Al_2O_3 的一个重要工序。为了缩短晶种分解时间, 提高分解率, 人们对如何强化晶种分解过程进行了广泛深入的研究^[1-6]。目前, 工业上强化晶种分解的主要方法是: 降低溶出液的苛性比值, 净化溶液(除去其中的有机物等杂质), 采用合理的分解流程和作业条件。这些措施都是有效的, 但是实施这些措施也是困难的。在晶种分解过程中添加适当的表面活性剂是近年来强化铝酸钠溶液晶种分解的一种简单易行的方法, 对提高企业的经济效益具有重大的现实意义和广阔的应用前景, 已成为研究的热点^[7-11]。本文就表面活性剂 PEG3000 对晶种分解的影响进行了详细的研究。

1 实验部分

1.1 实验方法

分解槽的温度升至 70°C 时, 往槽中加入 900 mL 铝酸钠溶液, 并添加适量的晶种(晶种系数为 2.0),

然后密封, 以 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 进行搅拌。试验时先在 70°C 恒温分解 8 h, 然后将初温 70°C 突降至 60°C , 再匀速降至 50°C , 最后在 50°C 下恒温分解至试验结束。分解 7 h 时取样分析溶液中 Na_2O 和 Al_2O_3 的含量, 分解 8 h 时用微量加样器在相应的分解槽中加入表面活性剂, 之后每隔一定时间取样并分析。

试验用的铝酸钠溶液是将工业氢氧化铝和工业氢氧化钠在不锈钢桶中经加热溶解而制成, 其分子比为 1.33~1.65, 苛性碱浓度为 $170\sim 180 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 与工业上循环母液的性质基本相近。分解中所用的晶种是将工业氢氧化铝球磨后制得的混合晶种, 并在 $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下烘干。

1.2 苛性碱和氧化铝浓度的分析

苛性碱的分析是以 BaCl_2 除去溶液中的 CO_3^{2-} , 以水杨酸钠掩蔽溶液中的 Al^{3+} , 以绿光酚酞作指示剂, 盐酸标定。氧化铝的分析则是用二甲酚橙作指示剂, 用标准锌溶液滴定过量的 EDTA。

收稿日期: 2006-05-31

* 基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(2005CB623702)

作者简介: 吴晓华(1981-), 男, 广西百色人, 硕士研究生。

万方数据

2 实验原理

表面活性剂^[12-13]具有界面吸附、定向排列、胶束生成以及由此而产生的表面张力下降等性质。在拜耳法中可用表面活性剂改善氢氧化铝结晶的晶体结构、提高分解率及粗化晶粒等。PEG 分子式为 $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$, 亲水基团为桥氧原子 $-\text{O}-$, 分子量从几百到几万, 它作为一种非离子型表面活性剂, 在水溶液中是不电离的。PEG 强化铝酸钠溶液晶种分解的机理是: PEG 的亲水基与溶液中的 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生螯合, 促使 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 解析出 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体。随着 PEG 分子量的增大, 链越长, 链节上所含的有效官能团越多, 强化效果越明显。但是当 PEG 分子量大于 4000 时, 分子量越大, 可溶性越小, PEG 因不能完全溶解于铝酸钠溶液中, 而降低了 PEG 在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的吸附量。在稍高于临界胶束浓度 (CMC) 时, 铝酸钠溶液的界面张力随着 PEG 分子量的增加而减小, 一旦分子量达到 4000 便趋于一定值。

3 结果与讨论

3.1 PEG3000 添加量对铝酸钠溶液分解率的影响

在搅拌浆式分解槽内, 加入 900 mL Na_2O 浓度为 $187.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 及 α_k 为 1.33 的铝酸钠溶液, 再加入 369.1 g 晶种, 反应 8 h 后分别加入 PEG3000 表面活性剂 70, 140, 210, 280 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对每一添加量的 PEG3000, 当反应至 12, 26, 29, 33, 45, 48, 56 h 时, 分别取样测试, 结果如图 1 所示。

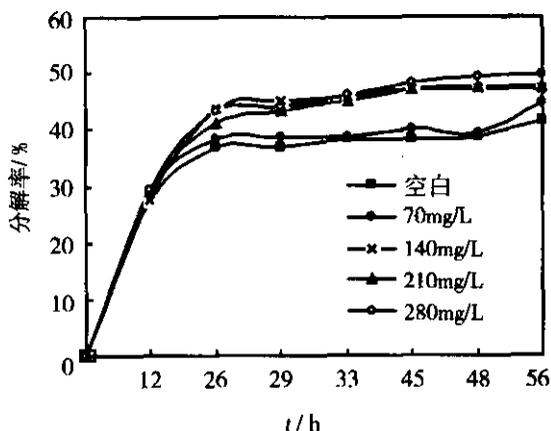


图 1 PEG3000 添加量对分解率的影响

Fig. 1 The influence of contentto on seeded precipitation

由图 1 可知, 随反应时间的增加, 铝酸钠溶液的分解率增加, 并趋于一定值。但表面活性剂的用量不同, 其效果也不一样。随着表面活性剂用量的增加, 铝酸钠溶液的分解率随之提高。当 PEG3000 的加入量为 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 对铝酸钠溶液的分解率影响不大, 主要是由于表面活性剂 PEG3000 在铝酸钠溶液的 CMC 较大, 此加入量不能充分地使溶液的表面张力降低。当 PEG3000 加入量为 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 分解率比空白提高 8% 左右。这是由于 PEG3000 达到了其在铝酸钠溶液中的 CMC, 改变了溶液的界面自由能和电性质, PEG3000 的亲水基与 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 发生螯合, 促使 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 解析出氢氧化铝, 强化了晶种分解过程, 提高了分解率。当表面活性剂加入量达 $210 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上时, 分解率提高的幅度不是很大, 与 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 用量的效果相当。主要原因是表面活性剂的用量达到它的 CMC 后, 继续增加用量并不能提高其作用效果。

3.2 PEG3000 对铝酸钠溶液物理化学性质的影响

3.2.1 对铝酸钠溶液表面张力的影响

在分解试验的条件下, 取一定量的铝酸钠溶液, 分别加入 0, 100, 200, 300, 400 mg PEG3000, 水浴恒温 70°C , 用表面张力仪测定溶液的表面张力, 结果如图 2 所示。

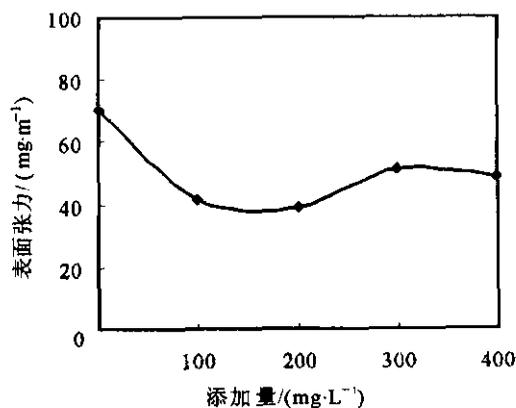


图 2 PEG3000 添加量与铝酸钠溶液表面张力的关系

Fig. 2 The relation of surface tension of sodium-aluminate solution with PEG3000 content

由图 2 可知, PEG3000 的加入能使铝酸钠溶液的表面张力下降, 出现拐点后表面张力基本趋于稳定。铝酸钠溶液的表面张力下降, 会使临界成核半径减小, 二次成核速度加快。但溶液的表面张力降低太多, 会导致晶粒生长速度过快, 使生成的氢氧化铝有

很多枝晶、容易破碎,而使其强度降低. 试验表明, PEG3000 用量为 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铝酸钠溶液的表面张力最低.

3.2.2 PEG3000 的吸附等温线

将一定量的氢氧化铝和 PEG3000 加入铝酸钠溶液中(氢氧化铝在此溶液中的含量为 $300 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下以 $240 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌 40 min. 然后将平衡后的溶液以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 10 min, 测定离心后溶液中表面活性剂的浓度,并计算吸附量,结果如图 3 所示.

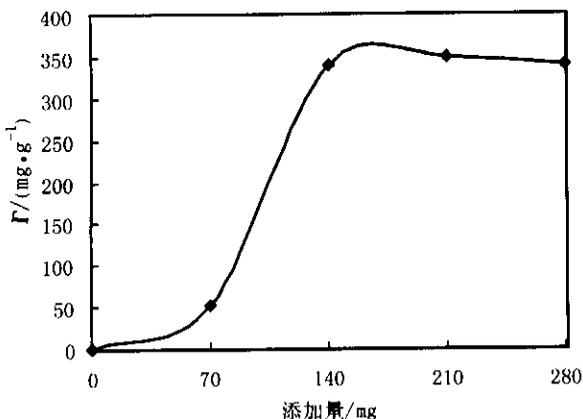


图 3 PEG3000 的吸附等温线

Fig. 3 Adsorption isotherm of PEG3000

由图 3 可知, PEG3000 的添加量低于 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量不是很大. 但随着 PEG3000 添加量的增加,其吸附量增长很快,当添加量增加到一定值时,吸附量趋于稳定. PEG3000 有多个亲水基团,在表面活性剂浓度很低时,单个分子的亲水基团都吸附于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面,即分子平躺在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面上. 但随着 PEG3000 添加量的增加,表面活性剂浓度增大,由于分子间的位阻效应,使每个分子中吸附于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面的亲水基减少,即平躺在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面上的分子有一部分亲水基团脱离 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面,因而出现了一定的吸附空位,使其它的分子得以吸附到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面上,从而使吸附量显著增大. 试验结果表明,PEG3000 添加量为 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附量最高,为 $340.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. 这与 PEG3000 在铝酸钠溶液中的 CMC 接近,与 PEG3000 用量对铝酸钠溶液的分解率及其表面张力影响的试验结果是一致的. 说明 PEG3000 添加量为 $140 \sim 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,铝

酸钠溶液分解率的提高幅度最大.

4 结论

当表面活性剂 PEG3000 加入量为 $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,晶种铝酸钠溶液的分解率可提高 8%,表面张力可降至最低,其吸附量最高. PEG3000 能有效地改变铝酸钠溶液的物理化学性质,强化晶种分解,提高其分解率.

参考文献

- [1] 赵祖德. 世界铝土矿和氧化铝工业[M]. 北京:冶金工业出版社,1993:14.
- [2] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1996:36-38.
- [3] 赵继华,陈启元,张平民,等. 强化过饱和铝酸钠溶液种分过程的研究进展[J]. 轻金属,2004(4):29-31.
- [4] 陈国辉,陈启元,尹周澜,等. 铝酸钠溶液种分成核和附聚研究进展[J]. 湿法冶金,2003,22(1):14-17.
- [5] VAN STRATEN H A, SCHOONEN M A A. Precipitation from supersaturated aluminum solutions, IV, Influence of citrate ions[J]. Colloid and Interface Science, 1985,106(1):175.
- [6] LI Jie, CHEN Qiyuan. Investigation on the mode of the growth unit for alumina trihydrate crystals precipitating from supersaturated sodium aluminate solution [C]// YANG Xianwan, CHEN Qiyuan, HE Aiping, et al. Hydrometallurgy, ICHM'98. Beijing: International Academic Publishers, 1998:240.
- [7] 薛红,毕诗文,谢雁丽,等. 添加剂强化拜耳法铝酸钠溶液分解[J]. 中国有色金属学报,1998,8(2):415-417.
- [8] 张斌,陈国辉,陈启元. 表面活性剂加强氧化铝种分分解粒度分布研究[J]. 有色金属(冶炼部分),2002(5):28-31.
- [9] 谢雁丽,毕诗文. 添加剂在拜耳法铝酸钠溶液分解中的应用[J]. 轻金属,2001,196(5):25-28.
- [10] DAVID O O, AURORA, DAVID C D, et al. Use of Surfactants in Alumina Precipitation in the Bayer Process: USA, US4737352[P]. 1988-04-12.
- [11] 陈文汨,阳征会,张利,等. 结晶添加剂强化铝酸钠溶液种分过程的研究[J]. 湖南有色金属,2002,18(6):23-26.
- [12] 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.
- [13] 李葵英. 界面与胶体的物理化学[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1998:56-78.

Research of intensifying the process of seeded precipitation from caustic aluminate solutions with surfactants PEG3000

WU Xiao-hua, LI Xiao-bin, ZHOU Qiu-sheng, CHEN Bin

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

Abstract: This paper presents the influence of surfactant PEG3000 on the process of seeded precipitation from caustic aluminate solutions. When the additive amount of PEG3000 is $140 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, the surfactant can enlarge the adsorption on the surface of $\text{Al}(\text{OH})_3$, decrease the surface tension of caustic aluminate solutions, enhance the precipitation yield about 8%, intensify the process of seeded precipitation from caustic aluminate solutions effectually.

Key words: seeded precipitation; surfactants; intensify; surface tension