

## 非离子型表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解的影响

彭志宏, 刘燕庭, 周秋生, 刘桂华, 李小斌

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

**摘要:** 采用对比实验法研究非离子型表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解率及其产品粒度和形貌的影响。结果表明: 添加某非离子型表面活性剂, 用量在 100~150 mg/L 范围内, 可提高分解率 6% 左右; 粒度分析及电子显微镜形貌观察表明非离子型表面活性剂可促进  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体的附聚和抑制二次成核, 产品平均粒径可提高 16  $\mu\text{m}$ 。对表面活性剂强化铝酸钠溶液晶种分解的机理研究表明, 表面活性剂改变  $\text{Al}(\text{OH})_3$  颗粒的表面 Zeta 电位, 同时使铝酸钠溶液的表面张力降低了 20~30 mN/m, 从而可大幅度降低铝酸钠溶液的稳定性, 加快晶体生长速度。非离子型表面活性剂能有效强化铝酸钠溶液晶种分解过程。

**关键词:** 铝酸钠溶液; 表面活性剂; 强化; 晶种分解

中图分类号: TF 821 文献标识码: A

## Effect of nonionic surfactant on seeded precipitation of sodium aluminate solution

PENG Zhi-hong, LIU Yan-ting, ZHOU Qiu-sheng, LIU Gui-hua, LI Xiao-bin

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

**Abstract:** The effects of a nonionic surfactant on the seeded precipitation rate of sodium aluminate solution, the particle size and morphology of the products were studied. The results show that when the added amount of the nonionic surfactant ranges from 100 mg/L to 150 mg/L, the seeded precipitation rate can be raised by about 6%, and its accelerating effects on the agglomeration of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  crystals and inhibiting secondary nucleation are also found in terms of the particle size distribution and SEM, which results in the increase of the average radius of products by 16  $\mu\text{m}$ . The mechanism of the surfactant behavior was discussed. The results indicate that the Zeta potential of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particle is changed and surface tension of sodium aluminate solution decreases by 20–30 mN/m with the addition of surfactant, which makes the stability of sodium aluminate solution greatly decline. Therefore, the nonionic surfactant can effectively intensify the seeded precipitation process of sodium aluminate solution.

**Key words:** sodium aluminate solution; surfactant; intensification; seeded precipitation

铝酸钠溶液晶种分解是拜耳法生产氧化铝的关键工序之一, 它对产品氧化铝的质量、产量及生产技术经济指标具有重要影响。铝酸钠溶液不同于一般无机盐溶液, 由于其体系结构复杂<sup>[1-3]</sup>, 晶种分解过程速度缓慢, 分解时间长(40~70 h), 分解率较低(约50%), 这导致晶种分解成为氧化铝生产耗时最长、积压物料最

多的工序, 是拜耳法生产氧化铝技术发展的瓶颈之一。由于我国主要采用一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝, 溶液浓度高, 这一问题更为突出<sup>[4-6]</sup>。因此, 强化过饱和铝酸钠溶液晶种分解, 改善氧化铝产品的质量, 成为氧化铝生产亟待解决的问题, 国内外学者对此进行了大量研究工作<sup>[7-9]</sup>。目前对于强化铝酸钠溶液晶种

分解的主要方式有采用添加剂、施加外场以及对晶种进行处理等。外场有电场<sup>[10]</sup>、磁场<sup>[11]</sup>和超声波<sup>[12-13]</sup>；对晶种处理方式有酸处理<sup>[14]</sup>、机械活化、冷冻晶种等。其中添加剂是近年来人们研究的热点<sup>[15-17]</sup>。添加剂包括有机添加剂和无机添加剂，其中有机添加剂包括阴离子型、阳离子型、非离子型及两性表面活性剂等。采用添加剂强化晶种分解过程可以不改变目前的生产工艺条件，具有操作简单，成本低等优点。本文作者在前期大量探索实验研究基础上，就某非离子型表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解率和产品氢氧化铝粒度及形貌的影响进行了系统研究，并讨论其作用机理，为寻求工业生产上强化铝酸钠溶液晶种分解途径提供指导。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

实验所用的铝酸钠溶液为工业氢氧化铝与工业级氢氧化钠配制而成，苛性碱浓度 $\text{Na}_2\text{O}_k$  160~170 g/L，苛性分子比(注：指 $\text{Na}_2\text{O}_k$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子比)为1.4~1.5。分解实验所用晶种为工业氢氧化铝，经80~100℃干燥。所用添加剂为非离子型表面活性剂，分析纯试剂。

### 1.2 实验仪器设备

分解实验采用自制种分实验装置，单槽容积2 L，程序控温(TCE II智能温度控制仪)，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；用DT-102型全自动界面张力仪(淄博华坤电子仪器有限公司)测定溶液表面张力，JS94H微电泳仪(上海中晨数字技术有限公司)测定颗粒Zeta电位；采用扫描电镜(SEM)观察产品形貌，激光粒度分析仪分析产品粒度。

### 1.3 实验方法

采用对比实验方法，考察非离子型表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解率的影响。

将种分槽温度升至70℃，往种分槽内加入1 L铝酸钠溶液和500 g晶种，分别加入不同量添加剂，密封搅拌分解，转速350 r/min。在分解不同时刻取样分析溶液中 $\text{Na}_2\text{O}_k$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 浓度，比较分解率的变化。苛性碱的分析采用酸碱中和滴定，氧化铝的分析采用EDTA络合滴定。

分解初温70℃，分解终温45℃，分解过程降温制度如图1所示。

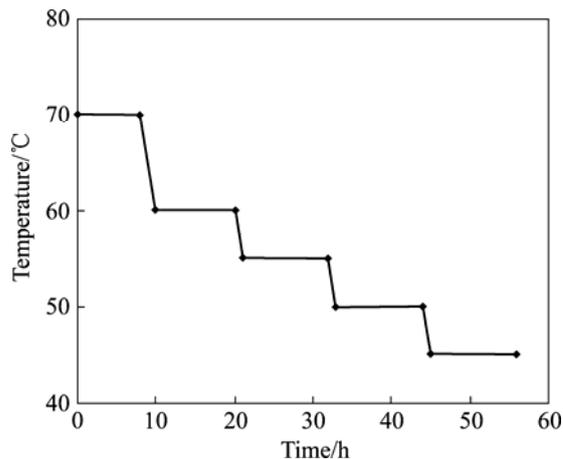


图1 分解温度制度

Fig.1 Temperature system of seeded precipitation

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面活性剂添加量对铝酸钠溶液晶种分解率的影响

研究了某非离子型表面活性剂添加量对铝酸钠溶液晶种分解的影响，如图2所示。

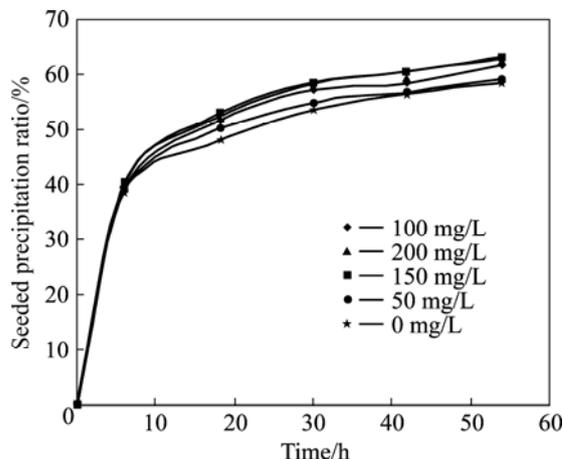


图2 表面活性剂不同添加量对种分过程的影响

Fig.2 Effects of different amount of surfactant on seeded precipitation

由图2可见，随着反应时间的延长，分解率逐渐升高，在分解的前10 h，分解速率较快，分解率达40%左右。这主要是因为反应初期溶液过饱和度大，推动力大，刚加入的晶种具有较好的活性，所以分解速率快。随着反应进行，溶液过饱和度降低，推动力随之减小，由于表面覆盖，晶种活性可能也随之降低，反应速率逐渐减小。添加经前期筛选的某非离子型表面活性剂与未加添加剂的空白样进行比较，发现表面活

性剂可明显强化晶种分解, 且随着添加量加大和反应时间延长, 分解率增幅增大, 分解至 30 h 左右达最大。当添加量增加到 100~150 mg/L 时, 晶种表面吸附表面活性剂的量趋于平衡, 由于临界胶束浓度的存在, 继续增加用量效果不明显。适宜的表面活性剂添加量为 100~150 mg/L。

## 2.2 表面活性剂不同添加方式对铝酸钠溶液分解率的影响

在不同分解时刻加入表面活性剂, 添加量为 150 mg/L, 考察了表面活性剂不同添加方式对晶种分解率的影响, 结果如图 3 所示。

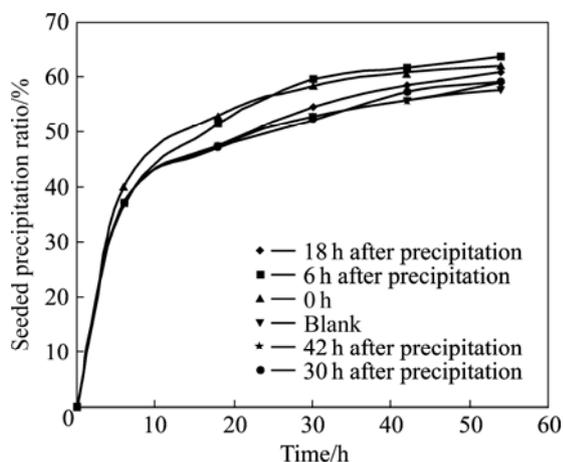


图 3 表面活性剂不同添加方式对分解率的影响

Fig.3 Effects of adding point of surfactant on precipitation ratio

由图 3 可见, 在 0 h 时刻和分解 6 h 加入表面活性剂均能明显提高分解率, 且分解 6 h 后加入表面活性剂比 0 h 加入分解率提高幅度更大, 较空白实验增加分解率 6% 左右。主要是因为分解初期溶液过饱和度大, 晶种具有较好的活性和较多高能点, 铝酸钠溶液分解率很快,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体表面吸附的表面活性剂容易被从铝酸钠溶液析出的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  所覆盖, 晶种表面活性可能降低。分解中期, 溶液中铝酸根离子还维持在一定浓度, 加入表面活性剂能改变  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面 zeta 电位, 使得  $\text{Al}(\text{OH})_3$  表面性质发生改变; 同时能大幅度降低铝酸钠溶液表面张力, 有效的强化了铝酸钠溶液分解。当分解 18 h 以后再加入表面活性剂则对晶种分解率影响不大, 主要是因为铝酸根离子浓度很低, 析出  $\text{Al}(\text{OH})_3$  所需推动力很小, 不利于  $\text{Al}(\text{OH})_3$  晶体的析出, 因此后期加入表面活性剂对铝酸钠溶液晶种分解率作用不大。适宜的表面活性剂添加方式为分解 6 h 后加入, 可提高分解率 6% 左右。

## 2.3 表面活性剂对产品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度和形貌的影响

分解结束后的产品经热水洗净附液, 在 100 °C 下烘干后取样进行粒度分析, 分析结果如图 4 所示。

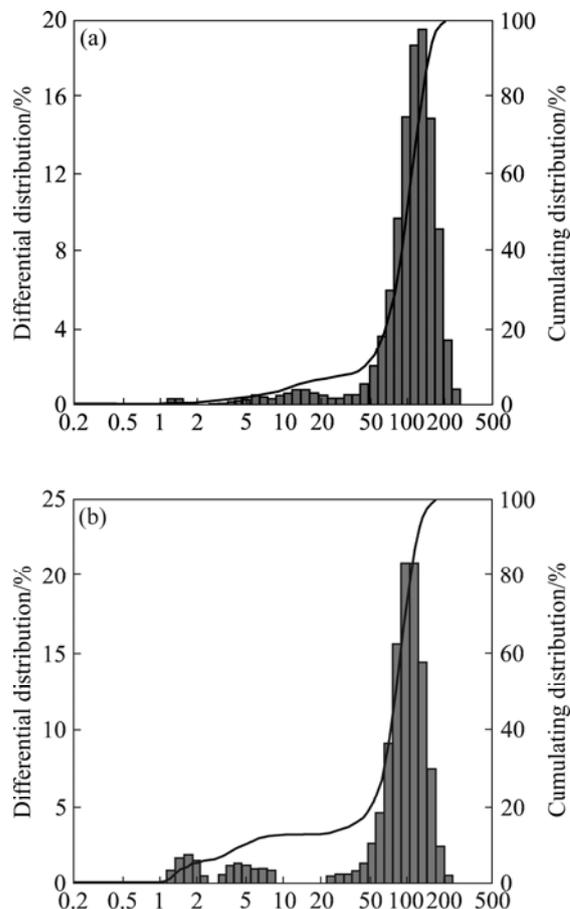


图 4 产品  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的粒度分布

Fig.4  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particle size distribution: (a) Effects of surfactant on particle size distribution with adding 150 mg/L surfactant after 6 h; (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  particle size distribution of blank

从图 4 可见, 未加添加剂时分解产品含有较多 1~2  $\mu\text{m}$  和 3~10  $\mu\text{m}$  的细粒子, 而采用了添加剂的样, 只有少量 10~20  $\mu\text{m}$  的细离子。从平均粒径看, 空白样的平均粒径是 81.02  $\mu\text{m}$ , 采用了表面活性剂试样其平均粒径是 97.23  $\mu\text{m}$ , 平均粒径增大了 16  $\mu\text{m}$ 。从粒度分布看, 粒径增大主要是减少了细粒子数量, 粒度更集中在 50~200  $\mu\text{m}$  之间, 有效促进颗粒间聚合, 同时有效的抑制了二次成核。

分别对未加表面活性剂及分解 6 h 后加入 150 mg/L 表面活性剂所得产品进行扫描电镜分析, 其晶体形貌如图 5 所示。未加表面活性剂所得产品含有大量

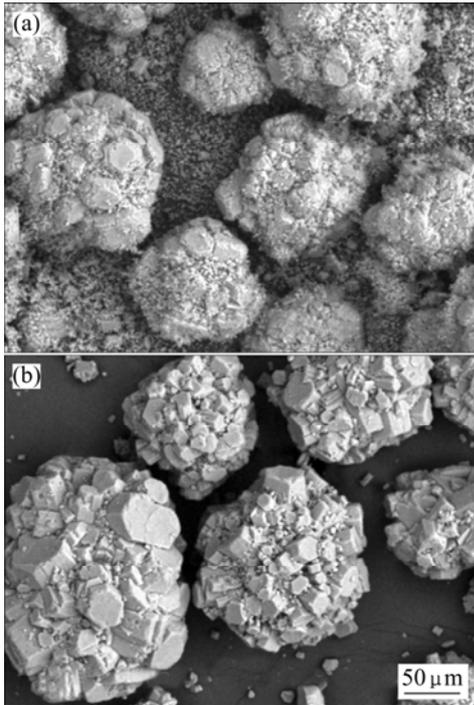


图5 产品 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的SEM形貌

**Fig.5** SEM morphologies of  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : (a)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  of blank; (b)  $\text{Al}(\text{OH})_3$  with adding 150 mg/L surfactant after seed precipitation 6 h blank

很细的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒,这部分 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒很容易在加热分解生成 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时碎裂成细粉;而分解6 h后加入150 mg/L表面活性剂所得产品细粒子数量明显减少, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒呈球状晶体,加热分解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒时不易碎裂成细小颗粒,有利于生成较大 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 颗粒。进一步证实了表面活性剂的加入有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体的附聚,抑制二次成核,促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在单晶交界处、有缺陷的棱角处和有缝隙的小颗粒中间分解析出,形成结实的大颗粒。

### 3 表面活性剂强化分解过程机理探讨

#### 3.1 表面活性剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面Zeta电位的影响

取少量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒加入至一定量去离子水中,分别加入不同量的表面活性剂,放置15 min,用JS94H微电泳仪测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒Zeta电位,结果见图6。

由图6可见,添加剂的加入改变了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒的表面Zeta电位,随着添加量增加,Zeta电位升高,当添加量至80 mg/L左右时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面Zeta电位由负变正,当添加量大于150 mg/L时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面Zeta电位趋于稳定。这与前面添加量对分解率的影响是对应的,说明Zeta电位是一个影响

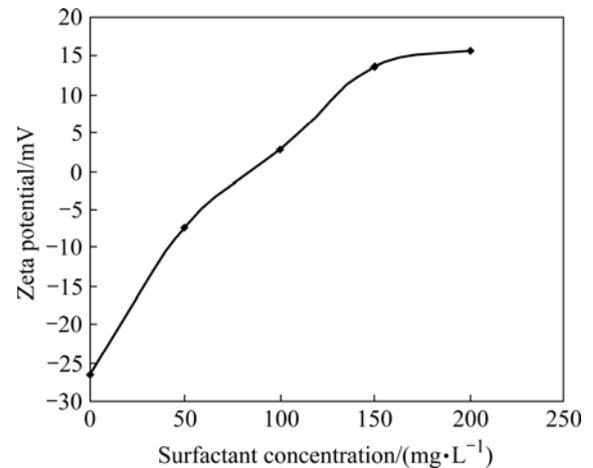


图6 表面活性剂添加量对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面Zeta电位的影响

**Fig.6** Influence of additive amount on Zeta potential of  $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面性质的重要因素。Zeta电位是描述胶粒表面电荷性质的一个物理量,它是距离胶粒表面一定距离处的电位。若胶粒表面带有某种电荷,其表面就会吸附相反符号的电荷,构成双电层。众所周知,在滑动面处产生的动电电位叫做Zeta电位,这就是我们通常所测的胶粒表面的电位。当表面活性剂在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒表面吸附,所形成的吸附层可以改变固体表面的润湿性和加溶性。

#### 3.2 表面活性剂对铝酸钠溶液表面张力的影响

取一定量铝酸钠溶液,分别加入不同量表面活性剂,在30℃恒温下水浴15 min,用DT-102型全自动界面张力仪测试溶液表面张力,结果见图7。

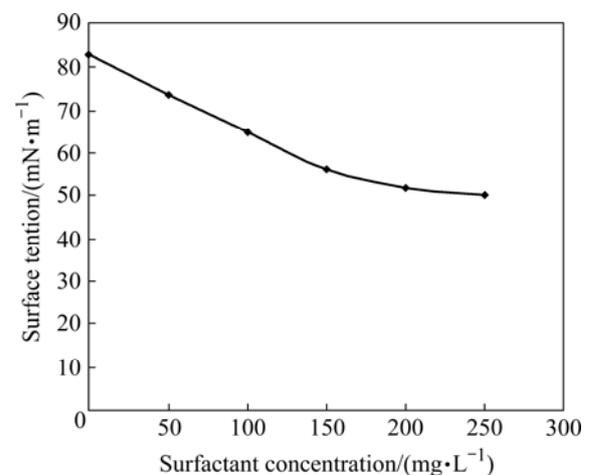


图7 表面活性剂对铝酸钠溶液表面张力的影响

**Fig.7** Effect of surfactant on surface tension of sodium aluminate solution

由图可知, 表面活性剂的加入使铝酸钠溶液的表面张力下降。随添加量的加大, 表面张力下降幅度亦增加。当添加量为 150 mg/L 时, 铝酸钠溶液的表面张力降低了 20~30 mN/m, 此后继续增大添加量对表面张力影响不大, 表面张力趋于稳定。表面张力下降降低了铝酸钠溶液的稳定性, 可以减小临界成核半径, 加快晶体生长速度, 从而加速铝酸钠溶液分解, 表面张力是影响铝酸钠溶液分解的一个因素。

## REFERENCES

- [1] LI Hui-xin, JONAS A M, THOMAS J C, GERSON A R. The influence of Al(III) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of Al(OH)<sub>3</sub> precursor particles from sodium aluminate solutions[J]. *Colloid and Interface Science*, 2005(286): 511-519.
- [2] LI Xiao-bin, FENG Gang-tao, ZHOU Qiu-sheng, PENG Zhi-hong, LIU Gui-hua. Phenomena in late period of seeded precipitation of sodium aluminate solution[J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2006, 16(4): 947-950.
- [3] DASH B, TRIPATHY B C, BHATTACHARYA I N, DAS S C, MISHRA C R, PANI B S. Effects of temperature and alumina/caustic ratio on precipitation of boehmite in synthetic sodium aluminate liquor[J]. *Hydrometallurgy*, 2007(88): 121-126.
- [4] SKOUFADIS C, PANIAS D, PASPALIARIS I. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2003(68): 57-68.
- [5] LOH J S C, WATLING H R, PARKINSON G M. The effect of isotopic substitution of deuterium for hydrogen on the morphology of products precipitated from synthetic Bayer solutions[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237/239: 2178-2182.
- [6] LI Hui-xin, Jonas Addai-Mensah, Johnc.Thomas. The crystallization mechanism of Al(OH)<sub>3</sub> from sodium aluminate solutions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005(279): 508-520.
- [7] MAZLOUMI M, ARAMI H, KHALIFEHZADEH R, SADRNEZHAAD S K. Studies on synthesis of alumina nanopowder from synthetic Bayer liquor[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007(42): 1004-1009.
- [8] PANIAS D. Role of boehmite solution interface in boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2004(74): 203-212.
- [9] SKOUFADIS C, PANIAS D, PASPALIARIS I. Kinetics of boehmite precipitation from supersaturated sodium aluminate solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2003(68): 57-68.
- [10] 陶涛, 陈启元, 李元高, 郭春平, 尹周澜, 张平民. 铝酸钠溶液离子膜电解方法制备氢氧化铝[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006, 38(1): 102-106.
- TAO Tao, CHEN Qi-yuan, LI Yuan-gao, GUO Chun-ping, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min. Production of Al(OH)<sub>3</sub> by ion membrane electrolysis in sodium aluminate solution[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 38(1): 102-106.
- [11] 韩颜卿, 姚静武, 张学英. 磁场对铝酸钠溶液晶种分解的影响[J]. *矿产保护与利用*, 1999(2): 26-28.
- HAN Yan-qing, YAO Jing-wu, ZHANG Xue-ying. The affection of magnetic field on seed crystal digestion of sodium aluminate solutions [J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 1999(2): 26-28
- [12] 刘吉波, 张牧群, 尹周澜, 张平民, 陈启元. 铝酸钠溶液性质对超声空化作用及晶种过程超声强化的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(6): 1047-1052.
- LIU Ji-bo, ZHANG Mu-qun, YIN Zhou-lan, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan. Effect of physical properties of sodium aluminate solution on ultrasonic cavitation and enhancement during precipitation process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(6): 1047-1052.
- [13] 陈国辉, 张斌, 张平民, 陈启元. 超声强化铝酸钠溶液分解过程中的成核现象[J]. *中国有色金属学报*, 2003, 55(2): 28-30.
- CHEN Guo-hui, ZHANG Bin, ZHANG Ping-min, CHEN Qi-yuan. Nucleation of gibbsite from caustic aluminate solutions under ultrasound[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, 55(2): 28-30.
- [14] 谢雁丽, 吕子剑. 铝酸钠溶液晶种分解[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 162-166.
- XIE Yan-li, LV Zi-jian. Seed precipitation of sodium aluminate solution[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003: 162-166.
- [15] 张斌, 周科朝, 陈启元, 黄伯云. 添加剂强化拜耳法晶种分解的工艺条件实验[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2006 37(3): 422-426.
- ZHANG Bin, ZHOU Ke-chao, CHEN Qi-yuan, HUANG Bo-yun. Experiment of process parameters on Bayer seeds precipitation from caustic aluminate solutions added additives[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2006, 37(3): 422-426.
- [16] 赵苏, 毕诗文, 杨毅宏, 谢雁丽. 阴离子表面活性剂对铝酸钠溶液晶种过程的影响[J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2004, 25(2): 139-141.
- ZHAO Su, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, XIE Yan-li. Effect of anionic surfactant on decomposition of sodium aluminate solution[J]. *Journal of Northeastern University: Natural Science*, 2004, 25(2): 139-141.
- [17] LESTER A D C. Chemical additives in Bayer production[J]. *Light Metals*, 1991: 155.

(编辑 陈爱华)