研究论文

含选矿捕收剂的铝酸钠溶液红外光谱

于海燕[1]，毕诗文[1]，翟秀静[1]，杨毅宏[1]，严川伟[2]
([1] 东北大学材料与冶金学院，辽宁 沈阳 110004；[2] 中国科学院金属研究所，辽宁 沈阳 110016)

摘要：微量长烃链脂肪酸型捕收剂吸附在铝土矿选精矿上，随选精矿进入拜耳法流程，使拜耳法重要中间物料铝酸钠溶液中有机物成分发生变化. 本文采用膜加水的制样方法，测定长烃链脂肪酸型捕收剂存在下的铝酸钠溶液红外光谱，研究了其对铝酸钠溶液结构的影响. 结果表明：膜加水制样方法测定铝酸钠溶液红外光谱，特征峰明显，能满足试验的要求；具有羧基官能团的长烃链脂肪酸型捕收剂的存在使苛性比 $\alpha_k=3.0$、浓度 $\rho_{Na_2O}=220\ g\cdot L^{-1}$ 和 $\alpha_k=1.56$、$\rho_{Na_2O}=160\ g\cdot L^{-1}$ 的铝酸钠溶液 Al—O—Al 键随捕收剂含量的增加而增多，而 $Al(OH)_4^-$ 键峰强基本不变；同时发现 $\alpha_k=1.56$、$\rho_{Na_2O}=160\ g\cdot L^{-1}$ 的铝酸钠溶液 Al—O—Al 振动带和 Al—OH 反对称弯曲振动带峰强高于 $\alpha_k=3.0$、$\rho_{Na_2O}=220\ g\cdot L^{-1}$ 的铝酸钠溶液的峰强.

关键词：红外光谱；铝酸钠溶液；长烃链脂肪酸；捕收剂
中图分类号：TF 8 **文献标识码**：A **文章编号**：0438－1157 (2006) 05－1231－05

Infrared spectrum of aluminate solutions with collector

YU Haiyan[1], BI Shiwen[1], ZHAI Xiujing[1], YANG Yihong[1], YAN Chuanwei[2]
([1] *School of Materials & Metallurgy Northeastern University, Shenyang* 110004, *Liaoning, China*;
[2] *Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang* 110016, *Liaoning, China*)

Abstract: Organic constituents in the sodium aluminate solution, which is the important intermediate material of the Bayer process, change evidently because of trace amount long fatty acid collector adsorbed onto bauxite concentrates entering into the Bayer process. The effects of long fatty acid collector on the structure of sodium aluminate solution was studied with plastics sheets attached water as the background of infrared spectrum. The results showed that the characteristic peaks of sodium aluminate solution was distinct. The Al—O—Al bond peak intensity increased and the $Al(OH)_4^-$ bond peak intensity was constant with increasing content of the collector PS. The peak intensity of Al—O—Al vibration and AlOH antisymmetric vibration was stronger in $\alpha_k=1.56$, $\rho_{Na_2O}=160\ g\cdot L^{-1}$ solution than that in $\alpha_k=3.0$, $\rho_{Na_2O}=220\ g\cdot L^{-1}$ solution.

Key words: infrared spectrum; sodium aluminate solution; long fatty acid; collector

引 言

我国铝土矿大多为铝硅比较低的一水硬铝石型矿石，多采用烧结法和混联法生产氧化铝，不适合用能耗少、成本低的拜耳法生产[1]. 为使这类矿石能采用拜耳法处理，必须预先进行选矿脱硅. 针对这一问题，刘家瑞等[2]和钮因键等[3]开发了适合处理中低铝硅比一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝的选

2005－10－09 收到初稿，2006－02－27 收到修改稿.
联系人及第一作者：于海燕 (1967—)，女，博士研究生，副教授.
基金项目：国家自然科学基金项目 (50104003).
Received date: 2005－10－09.
Corresponding author: YU Haiyan, PhD Candidate. **E－mail**: haiyan024@yahoo.com.cn
Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50104003).

矿-拜耳法新工艺，成功进行了规模为 50 t·d^{-1}铝土矿选矿工业试验和 40 t·d^{-1}的选精矿拜耳法全流程工业试验，铝土矿铝硅比由原矿的 5～6 提高至选精矿的 10～11，氧化铝实际溶出率达到 88%，技术指标与高铝硅比一水硬铝石原矿相近，经济指标优于混联法，投资总额和能耗分别比混联法低 16.4%和 50%，取得了非常满意的结果. 该工艺的应用给我国氧化铝工业开辟了一条经济合理、环境友好的处理中低品位一水硬铝石型铝土矿的新途径，对我国氧化铝工业的发展具有非常现实的意义.

据测定，在选矿-拜耳法工艺中，选矿捕收剂吸附于铝土矿选精矿上，每克选精矿约附带 0.3～0.4 mg 长烃链脂肪酸型捕收剂[4-5]，进入拜耳法生产流程，使铝土矿选精矿拜耳法铝酸钠溶液与铝土矿原矿拜耳法铝酸钠溶液在有机物成分上存在差异. 作为氧化铝生产中间重要物料——铝酸钠溶液的性质和结构是否发生变化，成为人们关注的焦点之一. 前苏联学者和我国王雅静等[6-14]用红外光谱和拉曼光谱研究了铝酸钠溶液和含硅铝酸钠溶液的结构，但对捕收剂存在下的铝酸钠溶液结构还缺乏研究. 本文用红外光谱研究长烃链脂肪酸型有机物——PS捕收剂存在下的铝酸钠溶液，探讨其对铝酸钠溶液的影响，为选矿-拜耳法更好地工业化应用提供理论依据.

1 实验方法

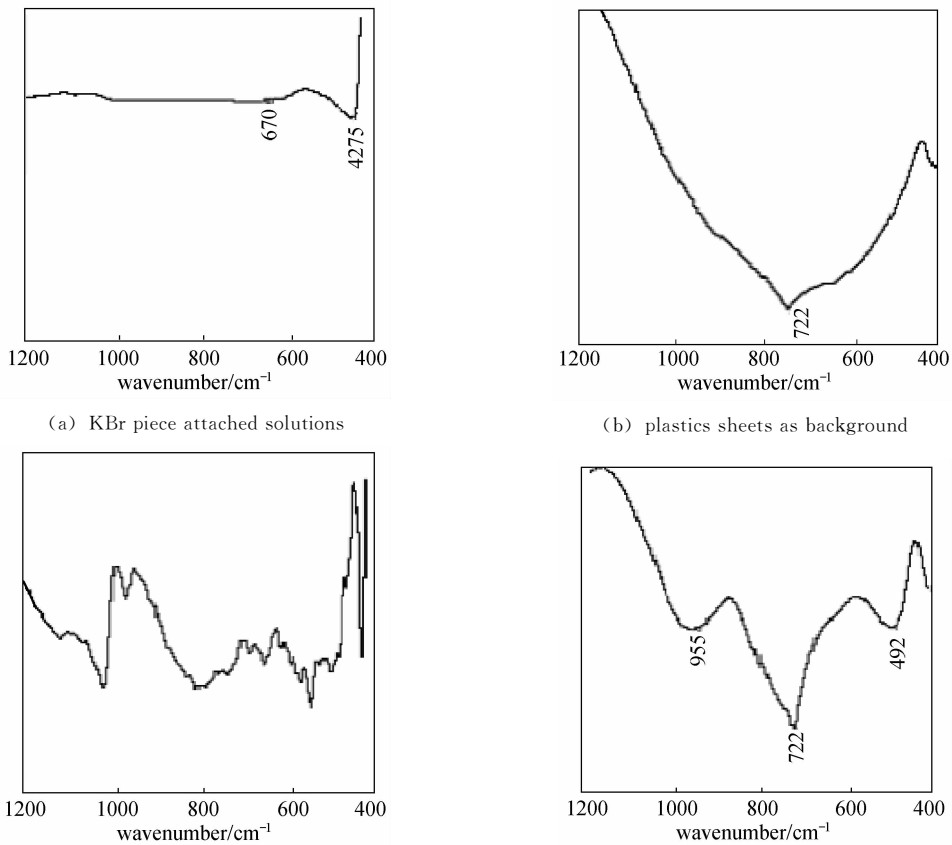
用分析纯的氢氧化钠和氢氧化铝配制出苛性比 α_k=3.0、浓度 ρ_{Na_2O}=220 g·L^{-1}的铝酸钠溶液和 α_k=1.56、ρ_{Na_2O}=160 g·L^{-1}的铝酸钠溶液，再将工业品 PS 捕收剂按计算量溶于铝酸钠溶液，配制成 PS 捕收剂含量不同的铝酸钠溶液.

用 NICOLET 公司生产的 MAGNA-IR 560 SPECTROMETER 红外光谱仪测定溶液的红外光谱，波数在 4000～400 cm^{-1}范围，分辨率为 8 cm^{-1}.

2 结果与讨论

2.1 制样方法的选择

不同的样品状态（固体、液体、气体、以及黏稠液体样品）需要相应的制样方法. 制样方法的选择和制样技术的好坏直接影响谱带的频率、数目和



(a) KBr piece attached solutions

(b) plastics sheets as background

(c) AgCl piece attached solutions

(d) plastics sheets attached water as background

Fig. 1 Infrared spectra of sodium aluminate solution by different methods of making samples

强度[15]．图 1 为用 KBr 压片、AgCl 压片、薄膜法和膜加水法测得的含有 60×10^{-3} g·L^{-1}捕收剂 PS 的铝酸钠溶液（α_k1.56、ρ_{Na_2O}160 g·L^{-1}）红外谱图．KBr 压片法和 AgCl 压片法是分别将少量溴化钾和氯化银粉末压成薄片，把待测溶液涂在薄片上测试；薄膜法是用 4 cm×4 cm 左右大小的塑料薄膜做背景，另取一片薄膜，将待测溶液涂在上面进行测试；膜加水法则是在薄膜上涂少量蒸馏水作背景，再取一片薄膜，将待测溶液涂在上面进行测试．由图 1 可见，KBr 压片法［图 1（a)］和薄膜法［图 1（b)］峰值较少，铝酸钠溶液的特征峰没有出现．原因是铝酸钠溶液中水的馒头峰掩盖了铝酸钠溶液的特征峰；另外，测试过程中 KBr 变黑，透光率下降．AgCl 压片法［图 1（c)］测得谱图干扰峰较多，无法分辨主次峰，并且 AgCl 质地较硬，很难压片成型，并且在空气中也易氧化变黑．膜加水法［图 1（d)］是用膜加水做背景，消除水的干扰，实现了溶剂补偿，在 400～1000 cm^{-1}波数范围内有 492 cm^{-1}（缩聚离子的峰，即 Al—O—Al振动带)、722 cm^{-1}（Al—OH的弯曲振动带）和 955 cm^{-1}（Al—OH的反对称弯曲振动带）3 个峰[6]，谱图较清晰，因此，本实验采用膜加水法进行测试．

2.2　PS 捕收剂的红外光谱

PS 捕收剂为羧酸脂类化合物，其红外光谱如图 2 所示．在 3500 cm^{-1}附近有一个宽峰及在 2932 cm^{-1}和 2852 cm^{-1}处的两个强吸收峰，都是O—H伸缩振动引起的峰．在 1636 cm^{-1}和 1624 cm^{-1}出现的两个弱峰是C—O伸缩和O—H面外变形偶合引起的吸收峰，在 1338 cm^{-1}出现的弱峰是 CH_2 面外摇摆振动引起的．在 1000 cm^{-1}没有强度较大的吸收峰．所以 PS 捕收剂的存在不会干扰铝酸钠溶液结构特征峰的检测．

2.3　铝酸钠溶液的红外光谱

图 3 所示是 $\alpha_k=3.0$、$\rho_{Na_2O}=220$ g·L^{-1}的铝酸钠溶液的红外光谱图．图中曲线 1 是不含 PS 捕收剂的铝酸钠溶液的红外光谱，曲线 2、3、4 是含 PS 捕收剂分别为 20×10^{-3}、60×10^{-3}、100×10^{-3} g·L^{-1}铝酸钠溶液的红外光谱．492 cm^{-1}（缩聚离子即 Al—O—Al 振动带)、722 cm^{-1}（Al—OH的弯曲振动带）和 955 cm^{-1}（Al—OH的反对称弯曲振动带）三处出现特征峰，随着 PS 捕

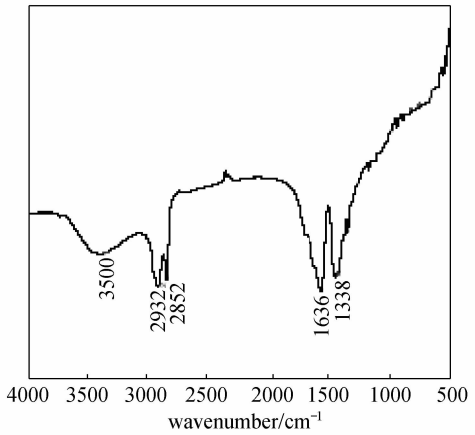


Fig. 2　Infrared spectra of collector PS

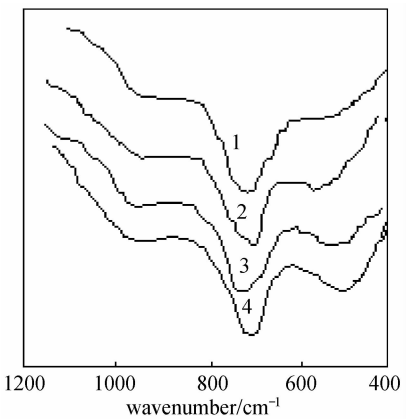


Fig. 3　Infrared spectra of sodium aluminate solution ($\alpha_k=3.0$, $\rho_{Na_2O}=220$ g·L^{-1})

collector PS/g·L^{-1}: 1—0; 2—20×10^{-3}; 3—60×10^{-3}; 4—100×10^{-3}

收剂含量的增加，722 cm^{-1}和 955 cm^{-1}处的峰值基本不变，492 cm^{-1}处的峰值明显升高．在高苛性比（α_k）铝酸钠溶液中存在下述反应

$$2Al(OH)_4^- \rightleftharpoons [(HO)_3Al—O—Al(OH)_3]^{2-} + H_2O \quad (1)$$

$$Al(OH)_4^- + 2OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_6^{3-} \quad (2)$$

PS 捕收剂含有羧基，它的存在可以破坏在溶液中依靠氢键相连的聚阴离子 $Al(OH)_6^{3-}$ 网状结构，使反应（2）向左进行，溶液中 $Al(OH)_4^-$ 和 OH^- 增加；$Al(OH)_4^-$ 增加，又有利于反应（1）向右进行．所以，溶液中 $Al(OH)_4^-$ 含量相对不变，$[(HO)_3Al—O—Al(HO)_3]^{2-}$ 含量逐渐增加．

苛性比 $\alpha_k=1.56$、浓度 $\rho_{Na_2O}=160$ g·L^{-1}铝酸钠溶液的红外光谱图如图 4 所示．图中曲线 1 是不含 PS 捕收剂的铝酸钠溶液的红外光谱，曲线 2、

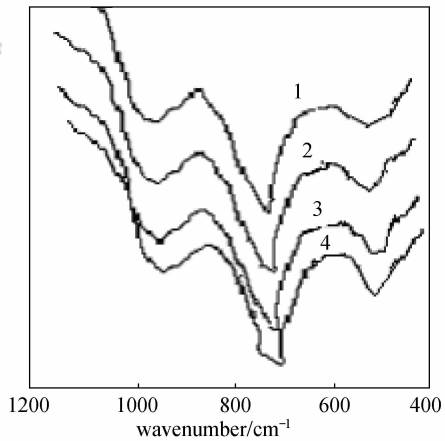


Fig. 4 Infrared spectra of sodium aluminate solution
(α_k=1.56, ρ_{Na_2O}=160 g·L^{-1})
collector PS/g·L^{-1}: 1—0; 2—20×10^{-3};
3—60×10^{-3}; 4—100×10^{-3}

3、4 是含 PS 捕收剂分别为 20×10^{-3}、60×10^{-3}、100×10^{-3} g·L^{-1}铝酸钠溶液的红外光谱. 曲线 1 的主要峰值为 492、722、955 cm^{-1}，492 cm^{-1}的缩聚离子峰不是很明显，955 cm^{-1}和 722 cm^{-1}峰值较强. 随着 PS 捕收剂加入量的增加，492 cm^{-1}的缩聚离子峰增强，说明 $[(HO)_3Al—O—Al(HO)_3]^{2-}$ 含量随之增加，其原因同图 3 的峰形变化分析.

对比图 3 和图 4 可以看出，苛性比较高时，铝酸钠溶液 492 cm^{-1}（缩聚离子即Al—O—Al振动带）和 955 cm^{-1}（Al—OH的反对称弯曲振动带）峰较弱，原因是Al—O—Al与碱生成了由氢键相连的复杂阴离子，这些复杂阴离子在红外光谱上不敏感，无新峰出现[11].

3 结 论

(1) 考察了用 KBr 压片、AgCl 压片、薄膜法和膜加水法测定含有 60×10^{-3} g·L^{-1}捕收剂 PS 的铝酸钠溶液红外谱图. 只有膜加水法在 400～1000 cm^{-1}波数范围内 492 cm^{-1}（缩聚离子的峰，即Al—O—Al振动带）、722 cm^{-1}（$Al(OH)_4^-$ 的振动带）和 955 cm^{-1}（Al—OH的振动带）峰形较清晰，因此，方便经济的膜加水法可以作为铝酸钠溶液红外光谱的制样方法.

(2) 研究了长烃链脂肪酸型有机物——PS 捕收剂存在对铝酸钠溶液红外光谱结构的影响. 具有羧基官能团的 PS 捕收剂的存在使 α_k = 3.0、ρ_{Na_2O}=220 g·L^{-1}和 α_k=1.56、ρ_{Na_2O}=160 g·L^{-1}的铝酸钠溶液Al—O—Al键随 PS 捕收剂含量的增加而增多，$Al(OH)_4^-$ 和Al—OH键峰强基本不变.

(3) 苛性比 α_k = 1.56、浓度 ρ_{Na_2O} = 160 g·L^{-1}的铝酸钠溶液Al—O—Al振动带和Al—OH反对称弯曲振动带峰强高于苛性比 α_k=3.0、浓度 ρ_{Na_2O}=220 g·L^{-1}的铝酸钠溶液的峰强.

References

[1] Yang Zhongyu (杨重愚). Technology on Production of Aluminium Oxide (氧化铝生产工艺). 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 249

[2] Liu Jiarui (刘家瑞), Liu Xiangmin (刘祥民). Application of treating middle and low grade bauxite by ore- dressing Bayer process in alumina production. *Light Metals* (轻金属), 2005 (4): 11-14

[3] Niu Yinjian (钮因键), Xia Zhong (夏忠). Bauxite beneficiation-the hope of Chinese alumina industry. *Light Metals* (轻金属), 2000 (12): 3-7

[4] Jiang Yuren (蒋玉仁), Xue Yulan (薛玉兰), Liu Keyi (刘克一). The distribution of collector in ore beneficiation-Bayer process. *Noferrous Metals* (有色金属), 2000 (4): 31-33

[5] Ding Yingru (丁莹如). Principle and Application of Floccutants (浮选剂作用原理及应用). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1981: 289-292

[6] Waltling H R. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solution. *Applied Spectroscopy*, 1998, **52** (2): 250-258

[7] Wang Yajing (王雅静), Zhai Yuchun (翟玉春), Tian Yanwen (田彦文). Effect of caustic ratio on structure and characteristics of sodium aluminate solution. *Journal of Northeastern University: Natural Science Edition* (东北大学学报：自然科学版), 2003, **24** (8): 774-776

[8] Qiu Guofang (邱国芳), Chen Nianyi (陈念贻). Spectroscopic study on highly concentrated sodium aluminate solutions. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 1996, **6** (1): 53-56

[9] Moolenaar R J, Evans J C, McKeever L D. The structure of the aluminate ion in solution at high pH . *J. Phys. Chem.*, 1970, **74** (20): 3629-3636

[10] Ai Yong (艾勇). IR analysis studies on alumina produce liquor. *Light Metals* (轻金属), 2002: (3): 26-28

[11] Chen N Y, Liu M X, Yang J X. Influence of the preparative history on physico-chemical properties of sodium aluminate solution. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1992, **8** (2): 135-137

[12] Fiedacief W Y. The structure of sodium aluminosilicate solution at high pH. *Metallurgy in Russian*, 1988 (8): 53-55

[13] Liu Miaoxiu (柳妙修), Zhou Peifang (周佩芳), Chen Nianyi (陈念贻). On anionic species of the SiO_2 containing sodium aluminate solutions. *Acta Metallurgica Sinica*, 1990, **26** (3): 218-221

[14] Ma Shujie (马淑杰), Xin Minqian (辛敏谦). Study on sodium silicate solution and sodium alumininosilicate solution. *Chemical Journal of Chinese University* (高等学校化学学报), 1987, **8** (2): 109-111

[15] Chen Peirong (陈培榕), Deng Bo (邓勃). Technology and Experiment of Modern Alalytical Instrument (现代仪器分析实验与技术). Beijing: Qinghua University Press, 1999: 107-115

(上接 1132 页)

4. 会议组委会聘请专家对摘要进行审核、录用后，将发第二轮通知告知作者，收到第二轮通知后，请尽快按如下要求寄来论文。论文按《化工学报》格式书写，篇幅限制在 4000 字以内。征文请用 word 文件存盘，激光打印（请一并附寄软盘）或网上投稿，以便收录在光盘中。会议将选择作者愿意正式出版的优秀论文结集由化工出版社出版，每篇 4 页以内论文酌情增收 300 元出版费。

5. 请注明论文所属征文范围（征文领域编号）和通讯作者的详细通讯地址，E-mail 地址和电话号码。

四、会议有关时间表：

2006 年 2 月 20 日，第一轮通知

2006 年 4 月 30 日，摘要截止日期

2006 年 5 月 30 日，第二轮通知（接受摘要）

2006 年 8 月 30 日，论文截稿日期

2006 年 9 月 25 日，会议第三轮通知，并进行预注册

2006 年 11 月 3 日，参会人员报到及注册

五、会议地点：

南宁市

六、会议日程及会务费：

日程安排：2006 年 11 月 3 日报到，4～6 日开会，7 日南宁市区学术参观考察。会议将安排大会特邀报告、专题报告、分会报告及墙报。

资料费：100.00 元（论文集，论文光盘）

注册费：学生代表：450.00 元；其他代表：650.00 元. 住宿自理。

七、联系方法：

投稿请邮寄或 E-mail 至下述地址或网上投稿（请注明第三届学术年会投稿）。

地　址：南宁市大学路 100 号

名　称：广西大学化学化工学院全国化工年会秘书组

邮　编：530004

联系人：李立硕、赵钟兴、刘幽燕

电　话：0771－3236484、3232834；传　真：0771－3233718

E－mail：ncbe@gxu.edu.cn；会议网址：http://ncbe.gxu.edu.cn

第三届全国化学工程与生物化工年会组委会

2006 年 2 月