

铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附草酸盐行为研究

于海燕, 王江洲, 张佰永, 潘晓林
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 通过模拟拜耳法晶种分解过程研究了铝酸钠溶液中 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸盐的吸附平衡和动力学行为, 并考察了草酸盐初始浓度和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度对吸附的影响规律。结果表明: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠有较大的吸附能力, 随草酸钠浓度的升高和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的细化, 草酸钠吸附率随之升高, 达到平衡的时间也相应缩短; 不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的吸附能力不同, 这跟 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表面积有很大关系; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的等温吸附符合 Freundlich 模型, 吸附动力学符合准二级动力学方程, 吸附行为为多分子层吸附, 同时存在物理和化学吸附过程。

关 键 词: $\text{Al}(\text{OH})_3$; 草酸盐; 吸附; 平衡; 动力学

中图分类号: TF 821

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2018)10-1433-06

Adsorption Behavior of Oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$ in Sodium Aluminate Solution

YU Hai-yan, WANG Jiang-zhou, ZHANG Bai-yong, PAN Xiao-lin

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: PAN Xiao-lin, E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The adsorption equilibrium and kinetics of oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$ in sodium aluminate solution were studied by simulating the seed precipitation of the Bayer process, and the effects of initial oxalate concentration and the particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on adsorption were also investigated. The results showed that $\text{Al}(\text{OH})_3$ has a good adsorption ability on sodium oxalate. With increasing initial sodium oxalate concentration and decreasing particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$, the equilibrium adsorption rate increases and the equilibrium adsorption time decreases. The adsorption capacity for different particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ is different due to the different specific surface area. The adsorption isotherm pattern of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$ fits the Freundlich model well and the adsorption process can be described by the pseudo-second-order equation. The adsorption of oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$ is a multilayer adsorption, associated with physical and chemical adsorption processes.

Key words: $\text{Al}(\text{OH})_3$; oxalate; adsorption; equilibrium; kinetics

铝土矿中的有机物由草酸盐、有机酸及不溶性有机碳等组成。这些有机碳在拜耳法生产过程中有 77% 溶解成钠盐进入系统, 其中以草酸根形式进入系统的约 12%^[1]。虽然溶出过程形成的草酸盐并不多, 但它会随着拜耳法溶液的循环而不断积累, 当草酸盐在溶液中达到一定量之后, 就会影响晶种分解的产量和质量^[2-3], 所以, 研究铝酸钠溶液中草酸盐的去除行为具有实际意义。

为解决草酸盐在拜耳法生产中的不断积累, 对拜耳法溶液进行处理, 加入晶种促使草酸盐结晶吸附^[4] 排出是一个可行的方法, 而由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面活性较高, 且在氧化铝厂易获得, 所以选用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为草酸盐的吸附晶种更具有优势。近些年 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附铝酸钠溶液中有机物的研究大多集中于大分子有机物, 对草酸盐等小分子有机物的研究较少。本文研究了在铝酸钠溶

液中草酸盐初始浓度和氢氧化铝粒度对吸附的影响,同时进行了吸附等温模型和吸附动力学的拟合,对氢氧化铝吸附草酸钠的机理进行了探索.

1 实验材料与方法

1.1 试剂与仪器

试剂:草酸钠、铝酸钠、氢氧化钠、硫酸高铈、邻菲罗啉均为分析纯;氢氧化铝为工业级.

仪器:BS124S 电子分析天平;KKY-4 数显恒温水浴锅;马尔文激光粒度分析仪;密封式制样粉碎机.

1.2 吸附实验

本实验选用工业生产的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为吸附剂,用粒度筛对氢氧化铝进行粒度分级,分为 4 个粒级,分别为 $<45, 45 \sim 75, 75 \sim 105, >105 \mu\text{m}$,配制含有不同草酸钠浓度的铝酸钠溶液 ($\rho_K = 130 \text{ g/L}$, $\alpha_K = 2.8$), ρ_K 为铝酸钠溶液中 Na_2O 的质量浓度, α_K 为铝酸钠溶液中 Na_2O 与 Al_2O_3 的物质的量比. 将 400 mL 溶液置于恒温 55°C 水浴定速搅拌器中,按固体含量 500 g/L 加入氢氧化铝,待一定时间后,抽取一定量的溶液,过滤,用硫酸高铈滴定法测定其中草酸钠的浓度^[5],用差量法计算其吸附量.

草酸钠的吸附率 $A(\%)$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附量 q_t 计算式为

$$A = \frac{\rho_0 - \rho_e}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

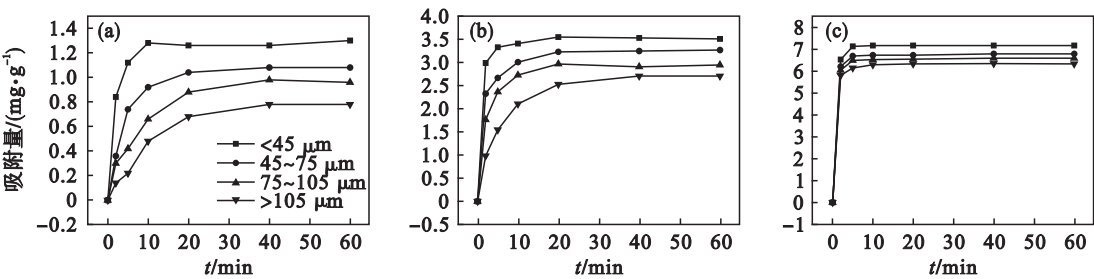


图 1 不同草酸钠初始浓度下 4 种粒度氢氧化铝的吸附量曲线

Fig. 1 Adsorption rate curves of four different particle size of $\text{Al}(\text{OH})_3$ with different initial concentration of sodium oxalate

(a)—2 g/L; (b)—4 g/L; (c)—6 g/L.

通过对吸附平衡时的数据分析,得到了草酸钠初始质量浓度和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度对平衡吸附量和吸附率的影响,结果分别如图 2 和图 3 所示. 可知,草酸钠初始质量浓度对吸附有很大影响,在草酸钠质量浓度由 2 g/L 增长到 6 g/L 时, $45 \mu\text{m}$ 粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的平衡吸附量从 1.29 mg/g 增长到 7.16 mg/g , 吸附率从 29.5% 增长到 67.8% . 在

$$q_t = V \times \frac{\rho_0 - \rho_t}{m} \quad (2)$$

式中: q_t 表示 t 时氢氧化铝对草酸钠的吸附量(当吸附达到平衡时, q_t 即为平衡吸附量 q_e); V 是溶液体积; ρ_0 是草酸钠的初始质量浓度; ρ_e 是吸附平衡后的草酸钠质量浓度; ρ_t 是 t 时草酸钠的质量浓度; m 是氢氧化铝的质量.

2 结果与讨论

2.1 草酸钠质量浓度和氢氧化铝粒度对吸附的影响

测定了不同草酸钠初始质量浓度 ($2, 4, 6 \text{ g/L}$) 及不同氢氧化铝粒度时的吸附情况,实验温度为 55°C , 实验结果如图 1 所示. 可知, 吸附过程是一双速过程, 由迅速扩散和缓慢扩散构成, 5 min 即可完成迅速扩散, 且吸附了容量的 $28.2\% \sim 98.5\%$. 由双速率扩散模型^[6]可知: 迅速扩散是草酸钠分子首先附着在吸附剂的表面, 再沿着扩散阻力小的空隙向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分子内扩散, 由于狭窄孔径产生的扩散阻力较大, 当草酸钠分子继续沿着大空隙向和它连接的小空隙扩散时, 扩散阻力增大, 扩散速度也随之减慢. 对比图 1 也可得出吸附速率随草酸钠初始质量浓度的增加而增加的结论, 这与在较高质量浓度下草酸钠与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的接触位点较多有关. 从不同粒度吸附结果看, 越细的氢氧化铝吸附速率越快, 达到吸附平衡的时间相应缩短.

较低的草酸钠质量浓度下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表层膜的草酸钠覆盖率^[7] 较低, 随着草酸钠质量浓度的升高, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表层膜的覆盖率升高, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的活性位点被充分利用, 吸附率有了较大提高; $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度对吸附也有很大的影响, 随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的细化, 其平衡吸附量和吸附率均有较大提高, 这可能与细粒度的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表

面积较大有关。

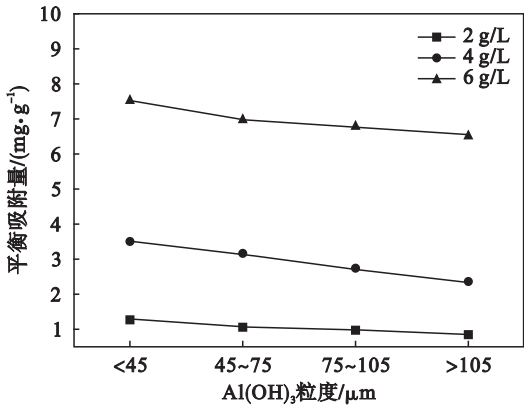


图 2 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度对草酸钠平衡吸附量的影响
Fig. 2 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particle size on adsorption capacity of sodium oxalate

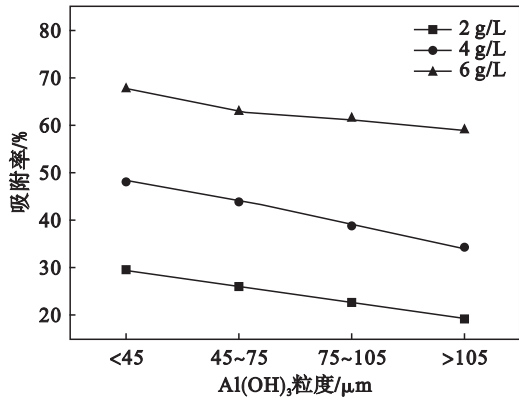


图 3 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度对草酸钠吸附率的影响
Fig. 3 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particle size on adsorption rate of sodium oxalate

2.2 氢氧化铝比表面积对其吸附的影响

通过马尔文激光粒度仪对不同粒度氢氧化铝的中粒径和比表面积进行测量,结果如表 1 所示。

表 1 不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粒径和比表面积测量结果
Table 1 Measurement results of particle size and specific surface area of different $\text{Al}(\text{OH})_3$ particle sizes

粒度/μm	<45	45 ~ 75	75 ~ 105	>105
$D_{50}/\mu\text{m}$	42.3	72.6	98.2	115.7
比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$)	119.8	79.2	56.6	48.9

注： D_{50} 表示 50% 颗粒粒径在该值以下。

由表 1 可知,不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表面积不同,同质量下比表面积的不同又会造成总表面积的不同. 在草酸钠质量浓度 4.0 g/L 下设计两组对比试验,研究 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面积对草酸钠吸附的影响:第一组试验分别选取 100 g 的 45 ~ 75 μm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 162 g 的 >105 μm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,计算得 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面积均为 7.92 m^2 ,试验结果

如图 4a 所示;第二组对比试验分别选取 >105 μm 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 100 g,并对第二份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行粉碎处理,试验结果如图 4b 所示。

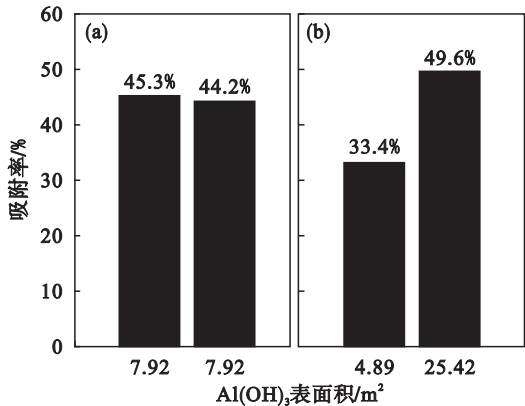


图 4 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面积对草酸钠吸附率的影响
Fig. 4 Effect of $\text{Al}(\text{OH})_3$ surface area on adsorption rate of sodium oxalate

由图 4 可知,通过控制质量使不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面积相同,从试验结果看,吸附率基本达到了一致;通过对 >105 μm $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的粉碎处理,其表面积增加了 4.2 倍,其吸附率增加了 48.5%。上述结果表明: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面积越大,其对草酸钠的吸附率也越高;不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附率不同,归根结底是不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表面积不同造成的;通过对粗粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行粉碎来增加其比表面积可大大提高其对草酸钠的吸附率,为工业去除草酸盐提供了一种新思路。

2.3 吸附动力学模型

试验测得草酸钠在氢氧化铝前 10 min 吸附较快,之后进入缓慢吸附并趋于平衡,根据图 1 的数据分别用准一级动力学和准二级动力学对吸附动力学进行线性拟合。

准一级动力学:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t. \tag{3}$$

准二级动力学:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}. \tag{4}$$

式中: q_t 是 t 时的吸附量 (mg/g); k_1 和 k_2 是吸附速率常数; q_e 表示单位质量的氢氧化铝对草酸钠的平衡吸附量 (mg/g)。

准一级动力学方程和准二级动力学方程的拟合结果分别如图 5 和图 6 所示,所得相关数据见表 2。

在理想情况下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的平衡吸附量的试验值 q_e 应该等于计算值 q_e' (通过拟合结果计算

出来的平衡吸附量)。由表 2 可知,准二级动力学方程拟合得到的 q_e' 与 q_e 基本达到了一致,而准一级动力学方程拟合得到的 q_e' 与试验值 q_e 相差较大;由图 5 和图 6 可知,准二级动力学的拟合效果

明显优于准一级动力学。因此,准二级动力学模型更适合于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附过程,说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在对草酸钠的吸附中存在着明显的化学吸附过程^[8]。

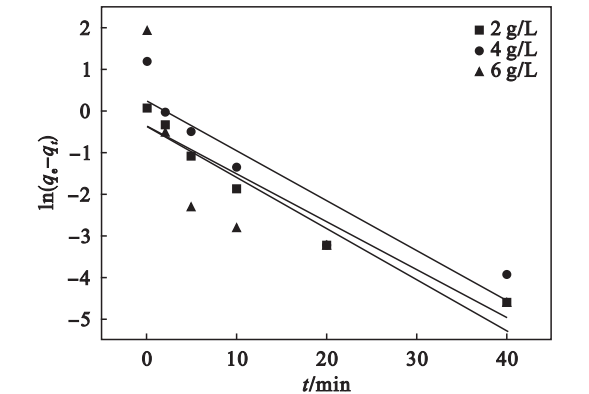


图 5 草酸钠在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附的准一级动力学曲线
Fig. 5 Pseudo-first-order kinetics for adsorption of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$

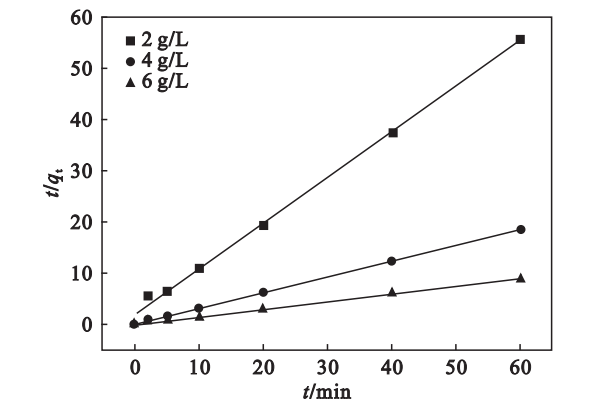


图 6 草酸钠在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 吸附的准二级动力学曲线
Fig. 6 Pseudo-second-order kinetics for adsorption of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$

表 2 准一级和准二级动力学吸附速率常数比较							
Table 2 Comparison of pseudo first- and second-order adsorption rate constants							
$\rho_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$	q_e	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
$\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	K_1	$q_e' / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_2	$q_e' / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
2.0	1.08	0.346 7	0.71	0.936 2	0.422 4	1.12	0.996 3
4.0	3.26	0.119 2	1.24	0.827 1	0.435 6	3.30	0.999 8
6.0	6.78	0.123 4	0.71	0.572 1	0.145 5	6.79	0.999 9

化学键的形成是影响准二级动力学模型的主要因素,这可能与吸附剂氢氧化铝上大量存在的 OH^- 与草酸根中的酸性官能团发生反应有关。在碱性条件下,草酸根中的官能团主要是羧基官能团($-\text{COO}^-$),离子化的羧基官能团与氢氧化铝表面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 发生配位体置换,同时释放出少量的 OH^- 从而产生化学吸附作用。

2.4 吸附等温线与等温吸附模型

通过吸附等温线的变化规律可以判断吸附剂与吸附质的作用强弱,因此选取粒度 $45 \sim 75 \mu\text{m}$ 和粒度 $> 105 \mu\text{m}$ 的氢氧化铝在草酸钠初始质量浓度 1, 2, 3, 4, 5, 6 g/L 下的吸附数据,以吸附平衡后的草酸钠质量浓度 ρ_e 为横坐标,以吸附平衡后 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附量 q_e 为纵坐标绘制吸附等温线,结果如图 7 所示。

由图 7 可知, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附等温线符合Ⅲ型吸附等温线,由于Ⅲ型吸附等温线符合的是多分子层吸附,所以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附是多分子层吸附^[9]。在草酸钠质量浓度较低时, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体表面与草酸钠分子之间的作用力较弱,吸附作用较弱;随着草酸钠质量浓度的升

高,其过饱和度不断增加,当有 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 加入后,草酸钠迅速在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面结晶形核并吸附在其表面,靠近 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的草酸钠分子的结晶吸附又会促进其相邻的草酸钠分子结晶吸附,往往 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的单分子层吸附还没有完成,多分子层吸附就已经开始。

采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型对吸附数据进行拟合,可反映吸附机制、吸附层结构和吸附剂的宏观表面结果^[10],具体方程分别为

Langmuir 方程:

$$\frac{\rho_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} \rho_e + \frac{1}{k_L q_m}; \tag{5}$$

Freundlich 方程:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln \rho_e. \tag{6}$$

式中: ρ_e 表示吸附平衡时剩余草酸钠的质量浓度(g/L); q_e 表示单位质量的氢氧化铝对草酸钠的平衡吸附量(mg/g); q_m 是最大吸附量(mg/g); k_L, k_F 是吸附相关常数; $1/n$ 是吸附指数。

Langmuir 模型和 Freundlich 模型的拟合结果分别如图 8 和图 9 所示,所得相关数据见表 3。通过图 8、图 9 和表 3 分析可知, Freundlich 方程的

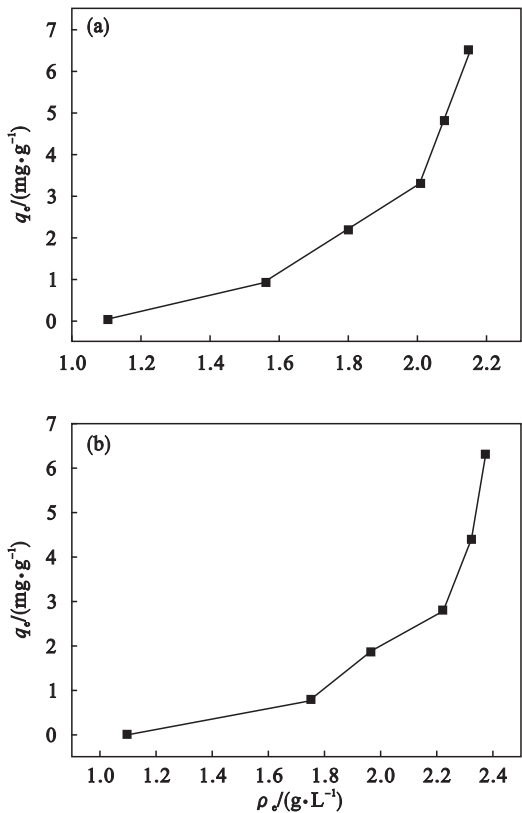


图 7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附等温线
Fig. 7 Adsorption isotherm of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$
(a)—45 ~ 75 μm ; (b)—> 105 μm .

线性相关系数 $R^2 > 0.97$, 而 Langmuir 方程的线性相关系数 R^2 只有 0.7 左右. 说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附更符合 Freundlich 吸附等温模型. 由此可以证明, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附并非单分子层吸附, 而是多分子层吸附, 且往往是物理吸附和化学吸附同时存在.

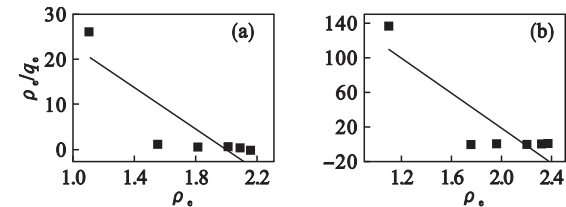


图 8 草酸钠在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上的 Langmuir 吸附等温线
Fig. 8 Langmuir adsorption isotherm of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$
(a)—45 ~ 75 μm ; (b)—> 105 μm .

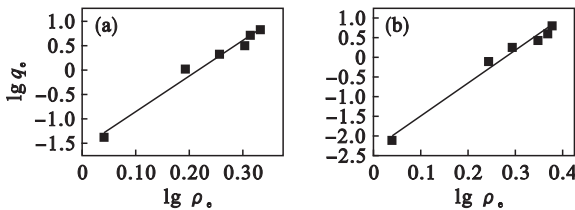


图 9 草酸钠在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上的 Freundlich 吸附等温线
Fig. 9 Freundlich adsorption isotherm of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$
(a)—45 ~ 75 μm ; (b)—> 105 μm .

表 3 Langmuir 和 Freundlich 模型 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附常数
Table 3 Langmuir and Freundlich isotherm constants of sodium oxalate on $\text{Al}(\text{OH})_3$

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度 μm	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	k_L	R^2	k_F	$1/n$	R^2
45 ~ 75	—	—	0.677 8	0.206	7.293 9	0.973 7
> 105	—	—	0.714 7	0.096	8.418 3	0.980 1

3 结 论

- 1) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠有较大的吸附能力, 随草酸钠质量浓度的升高和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的细化, 草酸钠吸附率随之升高, 达到平衡的时间也相应缩短.
- 2) 不同粒度 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附能力不同, 这跟 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的比表面积有很大关系, 通过对粗粒度的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行粉碎细化来增加其比表面积, 可大幅提高其对草酸钠的吸附.
- 3) $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对草酸钠的吸附符合 Freundlich 模型, 吸附动力学符合准二级动力学方程, 吸附行为为多分子层吸附, 且同时存在物理吸附和化学吸附.

参考文献:

[1] Kim M J, Lee S O. Overview of the behavior of sodium oxalate in Bayer liquor and its effect of the process [J]. *Light Metals*, 2003; 19 ~ 24.
[2] Power G, Loh J S, Vernon C. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina. Part 2: effects of organics in the Bayer process [J]. *Hydrometallurgy*, 2012, 127/128; 125 ~ 149.
[3] Taylor M, Harris D J, Chen H T, et al. Methods and compositions for the removal of impurities and water from the Bayer process; 7972580 [P]. 2011 - 07 - 05.
[4] Fu W, Vaughan J, Gillespie A. In situ AFM investigation of heterogeneous nucleation and growth of sodium oxalate on industrial gibbsite surfaces in concentrated alkaline solution [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 126; 399 ~ 405.

(下转第 1468 页)