

中高浓度铝酸钠溶液硫酸钙深度脱硅

李玉国¹, 王雅静¹, 翟玉春²

(1. 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要:以二水硫酸钙为脱硅剂对中高浓度的铝酸钠溶液脱硅进行了研究,分别考察了温度、时间、二水硫酸钙用量、搅拌速度及铝酸钠溶液苛性比 α_k 对浓度为200, 180, 150 g/L的铝酸钠溶液脱硅效果的影响.在95℃及 $\alpha_k=1.5$ 、二水硫酸钙用量30 g/L、搅拌速度为867 r/min条件下脱硅2 h后,200 g/L铝酸钠溶液中硅量指数达到3815,180 g/L铝酸钠溶液中硅量指数达到4082,150 g/L铝酸钠溶液中硅量指数可以达到4260.通过XRD对脱硅后的渣相进行了分析,并探讨了二水硫酸钙的脱硅机理.

关键词:二水硫酸钙;铝酸钠溶液;深度脱硅;机理

中图分类号:TF801 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-606X(2008)02-0253-05

1 前言

国内外采用的 Al_2O_3 生产方法有拜耳法、烧结法、拜耳-烧结联合法.拜耳法用于处理低硅铝土矿具有流程简单、产品质量高等优点,但只适合处理高品位铝土矿,处理低品位铝土矿必须采用烧结法.烧结法处理的铝土矿品位低, Al_2O_3 回收率高,资源综合利用好.我国已查明的铝矿资源中高硅铝土矿占85%^[1],决定了 Al_2O_3 生产多采用混联法或烧结法.但烧结法的缺点是生产的 Al_2O_3 质量低, SiO_2 含量高,必须在一次脱硅(硅量指数, Al_2O_3 与 SiO_2 的质量比,达到350左右)的基础上进行二次脱硅(深度脱硅),二次脱硅的硅量指数则要达到1000以上.深度脱硅对氧化铝生产至关重要^[2-4],铝酸钠溶液

的硅量指数 A/S 直接与溶液的碳分解率及产品等级有关,如表1所示.

目前国内外对铝酸钠溶液深度脱硅的研究主要分两方面:一是侧重新型脱硅剂的研制^[5,6],二是提高脱硅溶液中氧化铝含量以解决物料流量大的问题.由于铝酸钠溶液浓度增大,杂质硅脱除后,达到一级以上氧化铝产品要求的硅量指数比较困难.本工作对中高浓度($C_{Al_2O_3}>120$ g/L)特别是高浓度的铝酸钠溶液进行研究.相同能源消耗情况下,中高浓度铝酸钠溶液比低浓度铝酸钠溶液^[7-10]经济效益高得多,有利于降低能源消耗,促进氧化铝产业的持续发展. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 是一种易得的工业产品,用 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 作脱硅剂脱硅不需要合成,生产工艺简单,经济实用.

表1 硅量指数、碳分解率、 SiO_2 含量与产品等级的关系

Table 1 The relationship between silica module, carbonization precipitating rate, and silica concentration and the product rank

Silica module	Carbonization precipitating rate (%)	Silica concentration (% , ω)	Product rank
1000~1500	92~93	<0.04	Second grade
1500~2500	92~93	<0.02	First grade
2500~3000	92~93	<0.01	Excellent

2 实验

2.1 原料

氢氧化铝,分析纯,沈阳市试剂三厂;氢氧化钠,分析纯,沈阳市医药公司.九水硅酸钠,分析纯,天津天河试剂厂.

2.2 溶液的配制及实验方法

脱硅原液由氢氧化铝和氢氧化钠配制而成,在搅拌

过程中逐滴滴加 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ 溶液,配制硅量指数 A/S 为350的含硅铝酸钠溶液,不同浓度的铝酸钠溶液均是由该溶液稀释而成.

将配制好的溶液加入反应釜中,在DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器中反应,加热介质是色拉油.脱硅后在不同时间取样,高速离心分离,取上清液分析 Al_2O_3 和 SiO_2 浓度,渣相进行XRD分析.

SiO_2 含量用硅钼蓝比色法测定, Al_2O_3 含量由络和

收稿日期:2007-08-03,修回日期:2007-10-15

基金项目:国家重点基础研究发展规划(973)基金资助项目(编号:G199904690-4);辽宁省教育厅高等学校科学研究基金资助项目(编号:05L339)

作者简介:李玉国(1982-),男,山东省胶南市人,硕士研究生,主要从事物理化学研究;王雅静,通讯联系人, Tel:024-82032778, E-mail:wangyajingmh@126.com.

滴定法测定, Na_2O 含量用酸碱滴定法测定.

2.3 脱硅产物 XRD 分析

用日本理学公司的 X 射线自动衍射仪对脱硅产物进行 XRD 分析, 测试条件为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 40 kV, 40 mA, 步宽 0.02° ; 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ\sim 80^\circ$.

3 结果及讨论

3.1 脱硅温度对脱硅效果的影响

温度是影响脱硅活性和脱硅深度的重要因素, 图 1 是铝酸钠溶液苛性比 α_k (Na_2O 与 Al_2O_3 的摩尔数比) 1.5、搅拌速度 867 r/min 及 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量 30 g/L、反应时间 2 h 条件下温度与硅量指数的关系, 从图可见, 随温度升高, 3 种浓度的铝酸钠溶液的 A/S 都呈现出递增趋势, 且在 $70\sim 95^\circ\text{C}$ 这一趋势较明显, 这是因为铝酸钠溶液体系的粘度和扩散层厚度随温度的升高而递减, 并且体系反应速度常数随着温度的增高而变大, 所以脱硅速度加快, 脱硅效率提高. 但当温度大于 95°C 时, 曲线变得很平缓, 这是由于水化石榴石在过高温下溶解度

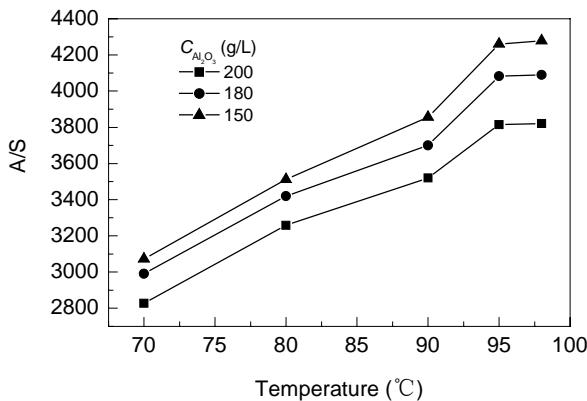


图 1 不同氧化铝浓度下温度与硅量指数的关系

Fig.1 The relationship between silica module and temperature under different Al_2O_3 concentrations

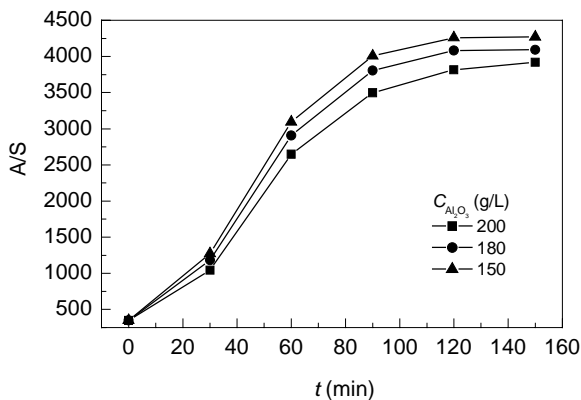


图 3 不同氧化铝浓度下脱硅时间与硅量指数的关系

Fig.3 The relationship between silica module and time under different Al_2O_3 concentrations

增大, 所以脱硅的最佳温度是 95°C .

如图 2 所示, 随着温度的升高, 150 g/L 铝酸钠溶液的硅渣中水化石榴石的衍射峰强度逐渐增强, 水化石榴石的晶型逐渐完善, 溶解度变小. 但 98°C 的硅渣中水化石榴石的衍射峰强度与 95°C 时基本相当, 这与理论上的结论一致.

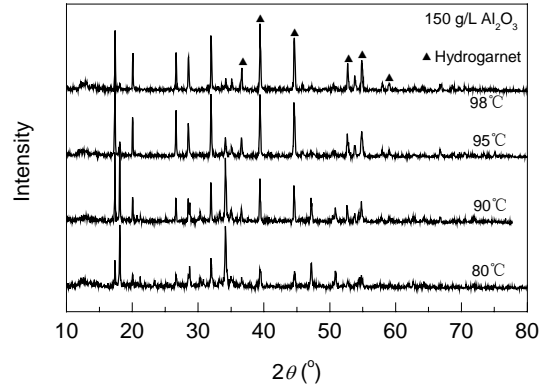


图 2 不同温度下 150 g/L 氧化铝溶液硅渣的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of residues obtained at different temperatures

3.2 脱硅时间对脱硅效果的影响

脱硅时间对 3 种浓度 (200, 180, 150 g/L) 的铝酸钠溶液脱硅效果的影响如图 3 所示. 由图可知, 在 95°C , $\alpha_k=1.5$, 搅拌转速 867 r/min, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量 30 g/L 条件下, 需要 90~120 min 才能达到较高的脱硅效果, 这是因为 $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在水中是微溶物质, 钙离子是随着反应的进行逐步解离的. 由图 3 还可以看出, 当脱硅时间大于 2 h 以后, 脱硅效果基本不变, 所以最佳脱硅时间为 2 h. 再延长脱硅时间, 脱硅效率增加不明显. 由 200 g/L 铝酸钠溶液不同脱硅时间硅渣的 XRD (图 4) 可以看出, 在前 2 h 内硅渣中水化石榴石的衍射峰强度逐渐增强, 120 min 时达到最强, 此时形成的水化石榴石晶型最好, 溶解度最小, 硅量指数最高.

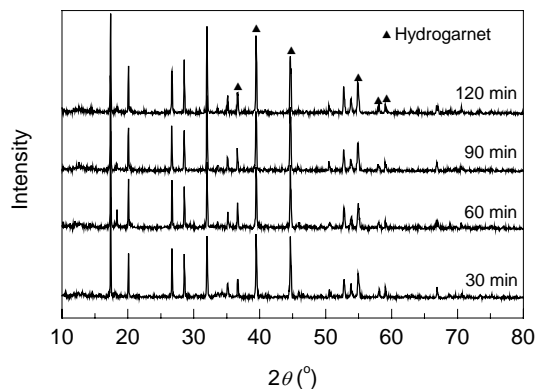


图 4 200 g/L 铝酸钠溶液不同脱硅时间硅渣的 XRD

Fig.4 XRD patterns of residues obtained for different reaction times with 200 g/L Al_2O_3 concentration solution

3.3 CaSO₄·2H₂O 用量对脱硅效果的影响

图 5 是在 95 °C, $\alpha_k=1.5$, 搅拌转速 867 r/min、反应时间为 2 h、不同 Al₂O₃ 浓度下脱硅剂用量与硅量指数的关系. 如图所示, 当 $C_{CaSO_4 \cdot 2H_2O} \leq 30$ g/L 时, 随着其用量增加, 硅量指数逐步提高, 但当脱硅剂用量大于 40 g/L 时, 溶液的硅量指数反而降低, 这说明 CaSO₄·2H₂O 用量为 30 g/L 时就已达到最佳效果, 用量过多, 过量的钙离子会与溶液中的铝离子结合, 反而降低溶液中 Al₂O₃ 含量, 降低溶液的硅量指数, 脱硅效果变差.

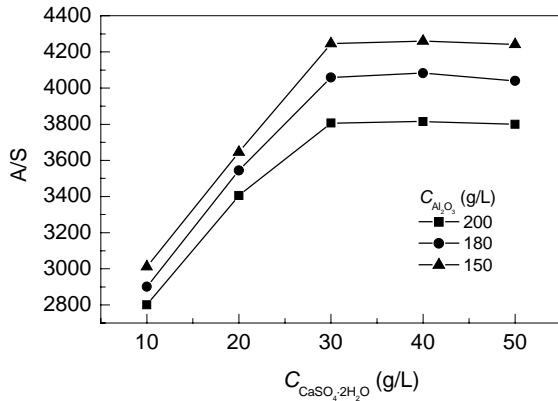


图 5 不同氧化铝浓度下 CaSO₄·2H₂O 用量与硅量指数的关系
Fig.5 The relationship between the dosage of CaSO₄·2H₂O and silica module at different Al₂O₃ concentrations

3.4 搅拌速度对脱硅效果的影响

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器的搅拌速度可在 0~2600 r/min 之间变化. 实验在 CaSO₄·2H₂O 用量 30 g/L, $\alpha_k=1.5$, 温度 95 °C, 反应时间 120 min 的条件下选用不同搅拌速度进行脱硅实验, 脱硅效果见表 2.

由表 2 可知, 加快搅拌速度可以提高溶液的硅量指数, 这是因为随着搅拌速度的提高, 铝酸钙表面的 SiO₂ 脱离速度增大, 溶液与铝酸钙表面的扩散层厚度降低, 同时离子间的碰撞几率变大, 提高了反应速率和 SiO₂ 的反应率, 更易于形成水化石榴石, 使溶液更易除去 SiO₂ 杂质.

表 2 不同氧化铝浓度下搅拌速度与硅量指数的关系

Table 2 The relationship between the stirring speed and silica module in different Al₂O₃ concentrations

Stirring speed (r/min)	C _{Al₂O₃} (g/L)		
	200	180	150
0	1200	1372	1504
432	3415	3667	3953
867	3815	4082	4260
1300	4030	4282	4495
1732	4190	4400	4608

3.5 溶液苛性比对脱硅效果的影响

图 6 是在 95 °C、搅拌转速 867 r/min 及 CaSO₄·2H₂O

用量 30 g/L、反应时间为 2 h 条件下 α_k 与硅量指数的关系. 由图可以看出, 溶液的 A/S 随着溶液 α_k 值的增大而减小. 其原因是苛性比增大意味着苛性碱质量浓度增大, 溶液粘度变大, 不利于离子的相互碰撞, 不利于脱硅产物水化石榴石生成, 并且随着苛性碱浓度的增大, 水化石榴石的溶解度也变大.

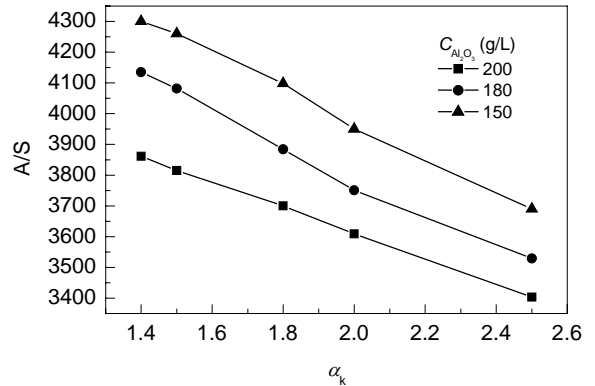


图 6 不同氧化铝浓度下 α_k 与硅量指数的关系
Fig.6 The relationship between silica module and α_k under different Al₂O₃ concentrations

图 7 是 α_k 分别为 2.5 和 1.5 的 180 g/L 铝酸钠溶液脱硅后硅渣的 XRD 谱图, 由图可以很明显的看出硅渣中水化石榴石的强度差别. 在相同的条件下, α_k 1.5 的铝酸钠溶液硅渣中水化石榴石的衍射峰强度强于 α_k 2.5 的水化石榴石的衍射峰强度.

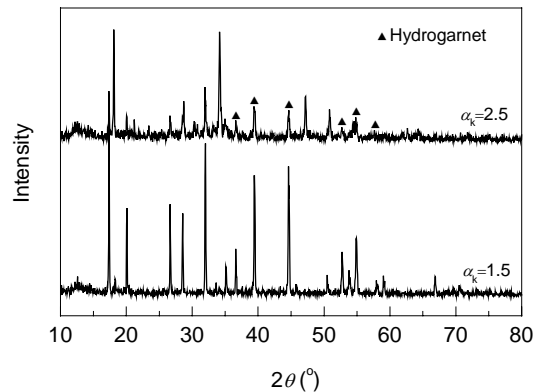


图 7 180 g/L 铝酸钠溶液不同 α_k 下脱硅后硅渣的 XRD
Fig.7 XRD patterns of residues obtained at different α_k with 180 g/L Al₂O₃ concentration solution

3.6 铝酸钠溶液浓度对脱硅效果的影响

由图 1, 3, 5, 6 和表 2 可以很明显的看出 3 种浓度 (200, 180, 150 g/L) 的铝酸钠溶液随着浓度的减小脱硅效果逐渐增强. 其原因是在溶液 A/S 和 α_k 一定的情况下, 溶液中苛性碱与 SiO₂ 的浓度随着氧化铝浓度的增大而增大, 体系的粘度变大, 溶液中形成的铝硅酸根离子

稳定性增大, 单体离子浓度减少, 加大了脱硅难度, 不利于水化石榴石的形成. 图 8 是 3 种浓度的铝酸钠溶液在 95 °C、搅拌转速 867 r/min 及 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量 30 g/L, $\alpha_k=1.5$ 、反应时间为 2 h 条件下形成硅渣的 XRD 谱.

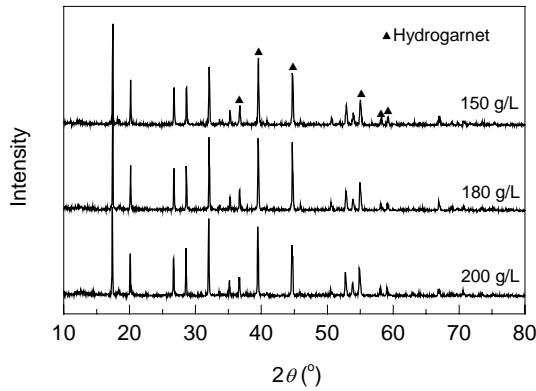
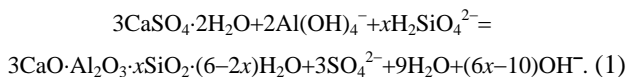


图 8 三种氧化铝浓度的铝酸钠溶液硅渣的 XRD 谱
Fig.8 XRD patterns of residues obtained at three Al_2O_3 concentrations

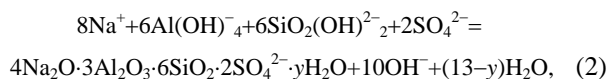
4 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱硅机理的探讨

铝硅酸根离子浓度随铝酸钠溶液浓度和 SiO_2 含量的增大而增大, 铝酸钠溶液中存在的离子更趋复杂^[11,12]. 柳妙修等^[13]研究以熟料溶出制得的粗液, 通过紫外和 Raman 光谱分析, 认为溶液中占优势的是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 和 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 离子.

从硅渣的 XRD 分析可知, 硅渣中含有钠硅渣、氢氧化钙、水化石榴石和水合硅铝酸钙 4 种物质, 其中水化石榴石为主要部分^[14]. 水化石榴石的生成是深度脱硅达到较高 A/S 的主要原因^[15], 其形成反应为



由渣相的 XRD 图可知, 硫酸钙脱硅剂的脱硅产物中含有少量的钙霞石型钠硅渣 ($4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O}$)^[14], 其形成反应为



可知少量钙霞石型钠硅渣的形成降低了溶液中 SO_4^{2-} 的浓度, 有利于式(1)向正反应方向进行, 即有利于水化石榴石的形成.

5 结论

(1) 温度是影响铝酸钠溶液硅量指数的重要因素, 95 °C 是最佳的脱硅反应温度, 温度过高会增加水化石榴石的溶解度.

(2) 最佳反应时间为 2 h, 再延长反应时间, 溶液 A/S 变化不明显.

(3) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的最佳用量为 30 g/L, 用量过高不但不能增加 A/S, 反而会降低溶液中氧化铝的含量.

(4) 溶液的硅量指数随着溶液氧化铝浓度的增加而降低, 随着溶液 α_k 的增加而降低.

(5) 在 95 °C, $\alpha_k=1.5$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量 30 g/L 及搅拌转速 867 r/min 条件下脱硅 2 h 后, 200 g/L 的铝酸钠溶液中硅量指数达到 3815, 180 g/L 的铝酸钠溶液中硅量指数达到 4082, 150 g/L 的铝酸钠溶液中硅量指数可以达到 4260, 完全可以满足工业生产的要求, 是一种合适的脱硅剂.

参考文献:

- [1] 王雅静, 翟玉春, 周华锋, 等. 水合碳铝酸钙的合成及高浓度铝酸钠溶液二段脱硅的研究 [J]. 沈阳化工学院学报, 2004, 18(4): 252-254.
- [2] 杨重恩. 氧化铝生产工艺学, 第 3 版 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 176.
- [3] 姜跃华. 提高氧化铝质量刍议 [J]. 轻金属, 1998, (10): 10-15.
- [4] 谷源欣. 深度脱硅烧结法生产氧化铝优质高产的有效途径 [J]. 轻金属, 1990, (11): 7-16.
- [5] 彭志宏. 铝酸钠溶液添加水合碳铝酸钙脱硅的研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1993. 8-10.
- [6] 刘连利, 翟玉春, 田彦文. 六方水合铝酸钙的性质研究 [J]. 轻金属, 2003, (3): 19-21.
- [7] 王玉玲. 烧结法氧化铝生产粗液新工艺研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2005. 33.
- [8] 元炯亮, 张懿. 铝酸钠溶液添加铝酸钙过程研究 [J]. 有色金属, 2003, 55(1): 60-62.
- [9] 李来时, 翟玉春, 刘瑛瑛, 等. 纳米脱硅剂的制备与应用 [J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(3): 82-86.
- [10] 刘连利, 翟玉春, 田彦文, 等. 铝酸钠溶液添加氯化钙脱硅的研究 [J]. 有色金属, 2003, 55(4): 79-81.
- [11] 马淑杰, 辛敏谦, 冯典英. 硅酸钠和硅铝酸钠的研究 [J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(2): 109-111.
- [12] 元炯亮, 张懿. 高苛性化系数铝酸钠溶液深度脱硅 [J]. 化工冶金, 1999, 20(4): 266-269.
- [13] 柳妙修, 周佩芳, 陈念贻, 等. SiO_2 在铝酸钠溶液中的存在状态 [J]. 金属学报, 1990, 26(3): 218-221.
- [14] 李小斌. 铝酸钠溶液铝硅分离工艺与理论研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2000. 19-111.
- [15] 刘连利, 翟玉春, 田彦文, 等. 六方水合铝酸钙的合成及其脱硅 [J]. 东北大学学报, 2003, 24(7): 681-684.

Deep Desiliconization of Mid-high Aluminate Concentration Solution with Calcium Sulfate

LI Yu-guo¹, WANG Ya-jing¹, ZHAI Yu-chun²

(1. Department of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning 110142, China;

2. School of Material and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract: The deep desilication of mid-high aluminate concentration solution was investigated with the addition of calcium sulfate dihydrate. The desiliconization efficiency of the Al_2O_3 concentration (200, 180, and 150 g/L) was affected by the temperature, time, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ concentration, molar ratio of alumina to silicon (α_k), and stirring speed. Under the conditions of 95 °C, $\alpha_k=1.5$, stirring speed of 867 r/min and $C_{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}=30$ g/L, after 2 h, to the Al_2O_3 concentration of 200 g/L, the silica module was above 3815, to the Al_2O_3 concentration of 180 g/L, the silica module was above 4082, and to the Al_2O_3 concentration of 150 g/L, the silica module was above 4260. The residue was analyzed by XRD technique. The desiliconization mechanism with calcium sulfate dehydrate was also discussed in the text.

Key words: calcium sulfate dehydrate; sodium aluminate solution; deep desiliconization; desiliconization mechanism