# 碳酸钠对铝酸钠溶液深度脱硅的影响

王雅静[1]，李宏亮[1]，翟玉春[2]，张 征[1]
（1.沈阳化工大学，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：在氧化铝的生产过程中，随着循环母液里碳酸钠的积累使物料流量增加，溶液的粘度增大，并影响分解过程 $Al(OH)_3$ 的结晶及生长。试验采用氧化钙为脱硅剂，研究了碳酸钠对铝酸钠溶液深度脱硅条件和结果的影响，确定出较佳反应条件：在脱硅温度90℃、时间110min、搅拌速度867r/min，碳酸钠用量30g/L时，精制液的硅量指数达到3642。硅渣的XRD光谱分析表明，碳酸钠浓度在0～30g/L之间时，促进铝酸钠溶液脱硅；碳酸钠浓度高于30g/L时，抑制溶液脱硅。

关键词：铝酸钠溶液；碳酸钠；深度脱硅
中图分类号：TF801 文献标识码：A 文章编号：1000-6532(2011)04-0041-04

在生产氧化铝中，循环母液中的碳酸钠主要来自于铝土矿、石灰、燃煤、补碱及空气等[1]。因原料中存在各种碳酸盐矿物以及溶液被空气中的二氧化碳碳化，使得溶液中碳酸钠逐渐积累，当碳酸钠在流程中积累到一定浓度后，就会结晶析出，给生产带来严重危害[2]。碳酸钠在流程中的积累使物料流量增加，溶液的粘度增大，并影响分解过程 $Al(OH)_3$ 的结晶及生长，降低分解速度和蒸发器产能。当溶液中碳酸盐的浓度超过其平衡浓度时便会析出，特别是在蒸发器的加热表面和溶出的闪蒸过程析出，不仅降低设备产能和传热效率，而且造成管道、阀件等的堵塞，使生产难于连续稳定地正常进行[3,4]。

铝酸钠溶液脱硅过程的实质就是使溶液中的 $SiO_2$ 转变为溶解度很小的化合物沉淀析出[5]。大部分 $SiO_2$ 成为水合铝硅酸钠析出后，再使溶液中其余的 $SiO_2$ 成为水化石榴石（钙硅渣的总称，用DDSP表示），进一步析出深度脱硅（也称为二段脱硅）[6,7]。为了能更好的达到脱硅目的，本次试验采用氧化钙为脱硅剂，主要研究碳酸钠对铝酸钠溶液深度脱硅的影响，不断探究更有利于深度脱硅的条件，为今后的科研乃至工业生产起到指导作用。

## 1 试 验

脱硅原液是由氢氧化铝和氢氧化钠配制而成，在加热搅拌过程中逐滴加入硅酸钠和碳酸钠溶液而制成的，其中 $Al_2O_3$ 浓度为150g/L，苛性比 $a_k$ 为1.5，硅量指数A/S为350，CaO用量为30g/L。

将上述配置好的溶液放入带有DF－101S型集热式恒温加热磁力搅拌器的反应釜中反应，加热介质是色拉油。边搅拌边加入脱硅剂，升温。脱硅后，抽滤，取样分析，上清液测 $Al_2O_3$、$SiO_2$、$Na_2O$ 浓度，渣相进行X衍射分析。

$SiO_2$ 的含量用硅钼蓝比色法测定，$Al_2O_3$ 含量由络合滴定法测定，$Na_2O$ 的含量用酸碱滴定法测定。用日本理学生产的X射线自动衍射仪，对脱硅后所形成的硅渣进行XRD分析，测试条件为：CuKa辐射，40kV，40mA，步宽0.02°，扫描速度2°/min，扫描范围10～80°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脱硅温度对脱硅效果的影响

在 $Al_2O_3$ 浓度为150g/L，苛性比 $a_k$ 为1.5，搅拌

收稿日期：2010-11-22； 改回日期：2011-01-22
基金项目：国家科技部973项目(G199904690－4)； 辽宁教育厅项目(05L339)
作者简介：王雅静(1963－)，女，教授，博士，主要从事冶金物理化学方面的研究。

万方数据

速度为 867r/min，CaO 用量为 30g/L，碳酸钠用量为 30g/L，反应时间为 110min 的条件下，温度与硅量指数 A/S 的关系见图 1。

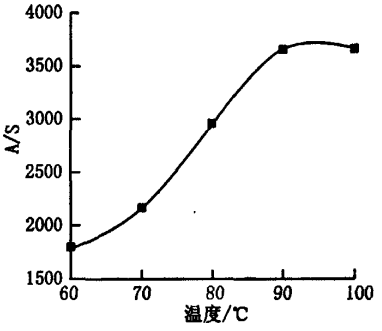


图 1　脱硅温度对脱硅效果的影响

从图 1 中可以看出，随着温度的升高铝酸钠溶液的硅量指数呈现出递增的趋势，且在 60～90℃这一趋势比较明显，这是因为铝酸钠溶液体系的粘度和扩散层厚度随着温度的升高而递减，体系反应速度常数随着温度的增高而变大[8]，所以脱硅速度加快，脱硅效率提高。但是当温度大于 90℃时，曲线变得很平缓甚至下降，这是由于水化石榴石在过高温度下溶解度会增大，所以脱硅的较佳温度是 90℃。

### 2.2　脱硅时间对脱硅效果的影响

在 $Al_2O_3$ 浓度为 150g/L，苛性比 $a_k$ 为 1.5，碳酸钠用量为 30g/L，CaO 用量为 30g/L，温度为 90℃，搅拌速度为 867r/min 时，脱硅时间与硅量指数 A/S 关系见图 2。

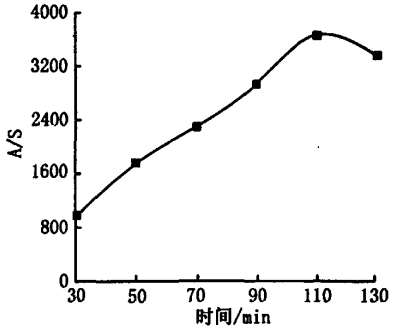


图 2　脱硅时间对脱硅效果的影响

由图 2 可知，在脱硅需要 110min 才能达到比较好的脱硅效果，这是因为碳酸钠溶解在溶液中，而 CaO 在水中是微溶物质，钙离子是随着反应的进行逐步解离的。同时氧化钙脱硅是以氢氧化钙为核并在其表面生成水化石榴石而进行的。开始时脱硅效果明显，随着脱硅时间延长，水化石榴石包覆在每个活性脱硅中心的表面，阻断了脱硅的进一步进行，脱硅效果基本不变，所以最佳脱硅时间为 110min。

### 2.3　溶液苛性比 $a_k$ 对脱硅效果的影响

在 $Al_2O_3$ 浓度 150g/L，碳酸钠用量为 30g/L，CaO 用量为 30g/L，温度为 90℃，时间为 110 min，搅拌速度为 867r/min 时，苛性比 $a_k$ 与硅量指数关系见图 3。

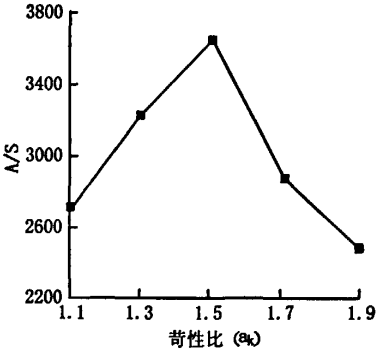


图 3　$a_k$ 对脱硅效果的影响

由图 3 可以看出，溶液的硅量指数随着溶液 $a_k$ 值增大而减小。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随之变大。

### 2.4　三氧化二铝浓度对脱硅效果的影响

图 4 是苛性比 $a_k$ 为 1.5，碳酸钠用量为 30g/L，搅拌速度为 867r/min，CaO 用量 30g/L，反应时间为

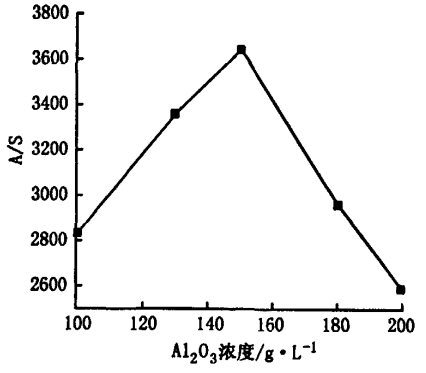


图 4　三氧化二铝浓度对脱硅效果的影响

万方数据

110min 条件下，不同浓度的三氧化二铝脱硅效果图。

从图4可以看出，在 $Al_2O_3$ 浓度为 150g/L 时，溶液的硅量指数最大。其原因是在溶液硅量指数和 $a_k$ 一定的情况下，在 $Al_2O_3$ 浓度大于 150g/L 时，溶液中苛性碱与 $SiO_2$ 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[9]，加大了脱硅难度，不利于水化石榴石的形成。

### 2.5 搅拌速度对脱硅效果的影响

试验在 $Al_2O_3$ 浓度 150g/L，苛性比 $a_k$ 为 1.5，碳酸钠用量为 30g/L，脱硅剂用量为 30g/L，温度为 90℃，时间为 110min 时，其脱硅效果见表1。

表1　搅拌速度与硅量指数的关系

| 转速/r·min$^{-1}$ | 300 | 434 | 650 | 867 | 1083 |
|---|---|---|---|---|---|
| A/S/150g·L$^{-1}$ | 2757 | 2954 | 3304 | 3645 | 3497 |

由表1可知，在搅拌速度为 300～867r/min 的范围内，提高搅拌速度可以加快脱硅速度，提高脱硅效率。这是因为，碳酸根离子能促使扩散到钙离子表面，氧化钙表面的 $SiO_2$ 不断地被脱出，导致氧化钙表面 $SiO_2$ 的浓度低于溶液本体浓度，在钙离子表面和溶液本体之间存在 $SiO_2$ 的浓度梯度，形成了一定厚度的扩散层。当搅拌速度提高时，扩散层厚度变小，溶液本体中的 $SiO_2$ 更容易扩散到氧化钙表面，所以脱硅速度提高，脱硅效果更好。当搅拌速度超过 867r/min 时，不利于水化石榴石的生成，所以搅拌速度取 867r/min 为佳。

### 2.6 碳酸钠用量对脱硅效果的影响

在 $Al_2O_3$ 浓度为 150g/L，搅拌速度为 867r/min，温度为 90℃，时间为 110min 的情况下，碳酸钠与硅量指数之间的关系见图5。

由图5可以看出碳酸钠溶液浓度对硅铝酸钠溶液脱硅效果有较大的影响，当在浓度在 0～30g/L 之间时，硅量指数 A/S 从 2938 升高到 3642，由于 $Na_2CO_3$ 能使水合铝硅酸钠转变为溶解度更小的沸石族化合物，从而能降低 $SiO_2$ 的浓度，使 $SiO_2$ 更易析出，因而有利于硅铝酸钠溶液的深度脱硅。在浓度 30～70g/L 之间又迅速下降到 1846，降低了脱硅的深度，从而阻碍溶液的深度脱硅。

### 2.7 脱硅后硅渣的 XRD 分析

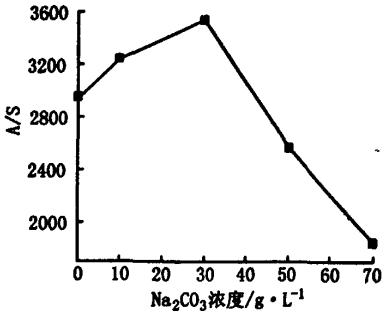


图5　碳酸钠用量对脱硅效果的影响

含不同质量浓度碳酸钠的铝酸钠溶液脱硅后的硅渣 XRD 光谱分析见图6。经物相分析得知硅渣的主要成分为水化石榴 $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot (6-2x)H_2O$。水化石榴石中 $SiO_2$ 的分子含量称为 $SiO_2$ 的饱和程度，以其系数 x 表示。水化石榴石的晶格参数按 $SiO_2$ 的饱和程度在水合铝酸钙与石榴石之间成比例的变化。$[SiO_4]^{4-}$ 取代 $[4OH]^{4-}$ 后所生成的水化石榴石体积收缩，密度增加，化学稳定性随之增大。由图6可以看出，加入 30g/L 碳酸钠后，衍射峰的强度增大。衍射峰的强弱可以判断一种物质结晶度的高低和晶型的好坏[10]。由此可以说明随着脱硅的进行，水化石榴石的晶型是逐渐完善的。也可以看出加入少量碳酸钠，溶液中 $SiO_2$ 的含量逐渐降低，说明水化石榴石的饱和程度增大。此时的水化石榴石化学稳定性较大，所以衍射峰较强。所以加入少量碳酸钠后，能促进溶液的脱硅。加入 50g/L 和 70g/L 碳酸钠后，衍射峰的强度逐渐减小，影响脱硅效果，抑制溶液脱硅。

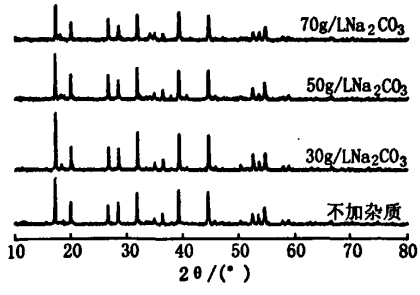


图6　不同硅渣的 XRD 图

## 3　结　　论

1. 碳酸钠在铝酸钠溶液深度脱硅中的较佳条件为：$Al_2O_3$ 浓度 150g/L，脱硅温度 90℃，时间

万方数据

110min,搅拌速度867r/min,碳酸钠用量30 g/L。

2.通过对脱硅后硅渣进行XRD分析可得:在碳酸钠浓度为0~30g/L之间时,促进铝酸钠溶液脱硅;而碳酸钠浓度高于30g/L时,抑制溶液脱硅。

## 参考文献:


[1]杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.

[2]刘静安,尹晓辉. 我国铝轧制工业的发展现状及与国际先进水平的差据[J]. 有色金属加工,2008,2:67-69.

[3]J. Addai-Menasah, J. Ralston. The influence of Interfacial Structuring on Gibbsite Interactions in Synthetic Bayer Liquors[J]. J Colloid and Interface Science, 1999, 215: 124-130.

[4]Li H X, Addai-Mensah J, Thomas J C. The influence of Al(Ⅲ) supersaturation and NaOH concentration on the rate of crystallization of $Al(OH)_3$ precursor particles from sodium aluminate solutions[J]. J Colloid and Interface Science, 2005, 286: 511-519.

[5]刘连利,刘玉静,翟玉春. 铝酸钠溶液脱硅的研究进展[J]. 化学研究与应用2004,16(5):590-592.

[6]唐素娟,刘常青,尹周澜,等. 二元酸杂质及硅对铝酸钠溶液种分过程的影响[J]. 轻金属,2008,11:20-23.

[7]Smith P, Woods G. The Measurement of Very Slow Growth Rates during the Induction Period in Aluminates Trihydroxide Growth from Bayer Liquors[J]. Light Metals, 1993, 13: 113-117.

[8]陈谦德,等译. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理[J]. 中南工业大学出版社,1998.

[9]成琼文,李小斌,彭志宏,等. 铝酸钠溶液的粘度[J]. 中南大学学报(自然科学版),2005,36(1):229-233.

[10]邓红梅,曾文明,陈念贻,等. 氧化铝生产中硅渣的组成和结构研究[J]. 金属学报,1996,32(12):1248-1251.


# Effect of Sodium Carbonate on Deep Desiliconization of Sodium Aluminate Solution


WANG Ya-jing[1], LI Hong-liang[1], ZHAI Yu-chun[2], ZHANG Zheng[1]

(1. College of Applied Chemistry, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China;
2. College of Material and Metallurgy, Northeast University, Shenyang, Liaoning, China)



**Abstract**: During the course of producing aluminum oxide, as accumulation of sodium carbonate in circulation mother liquor, the flow rate increases and also the solution viscosity, which has influences on crystallization and growth of $Al(OH)_3$. The experiment was performed by using calcium oxide as desiliconization reagents to study the effects of sodium carbonate on the condition and result of deep desiliconization of sodium aluminate solution. Finally, the optimal reaction condition of temperature as 90℃, time as 110min, stirring speed as 867r/min and dosage of sodium carbonate as 30g/L was determined and the silicon index of refine liquor reached 3642. Meanwhile, Silicon residue of deep desiliconization was analyzed by XRD and found when the sodium carbonate concentration is 0~30g/L, it can promote disiliconization but when the concentration is more than 30g/L, it inhibits.



**Key words**: Sodium aluminate solution; Sodium carbonate; Deep disiliconization



**新书推荐**

## 《钨冶金学》

由李洪桂教授、羊建高教授等编著的《钨冶金学》已由中南大学出版社出版。本书为国家出版基金项目"有色金属理论与技术前沿丛书"之一。

《钨冶金学》针对钨的提取冶金领域,对钨的资源、钨化合物的性质等内容进行了介绍。本书共6章,主要对钨矿物原料的分解及二次资源回收,纯钨化合物的制取,金属钨粉的制取,致密及高纯钨的制备,用化学法制备特种钨制品及钨合金前驱体这几方面内容进行了论述,分别对不同流程与方法的基础理论与工艺实践进行了详细介绍。本书可供从事钨冶金的科学技术人员参考,亦可作为本专业本科生、研究生的教学参考书。


万方数据