

中高浓度铝酸钠溶液一段脱硅工艺研究

王雅静¹, 王立思¹, 庞常健¹, 翟玉春²

(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: 硅是铝酸钠溶液中最难除去的杂质, 若硅含量过高会造成氧化铝产品的损失。通过改变脱硅温度、脱硅时间、铝酸钠溶液浓度及脱硅剂用量来确定铝酸钠溶液一段脱硅的较优条件。试验表明最优条件是脱硅温度为 100℃, 时间为 100 min, 脱硅剂用量为 27g/L, 搅拌速度为 300r/min, 铝酸钠溶液浓度从 140 ~ 200g/L, 脱硅指数可达 1000 以上。并通过测定表面张力随脱硅时间、脱硅温度变化, 及通过钙硅渣 XRD 衍射试验, 分析了铝酸钠溶液一段脱硅机理。铝酸钠溶液一段脱硅后能够基本达到铝酸钠溶液二段脱硅的工艺要求。

关键词: 铝酸钠溶液; 脱硅; 硅量指数; XRD 衍射

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2013.03.008

中图分类号: TD989, TF03 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2013)03-0036-04

在氧化铝的碱法生产工艺中, 由于铝、硅化合物在碱液中的特性相近, 导致该工艺实质上为氧化铝和氧化硅的分离过程^[1], 铝酸钠溶液脱硅过程的实质就是使溶液中的 SiO₂ 转变为溶解度很小的化合物沉淀析出^[2]。

在氧化铝生产过程中, 铝酸钠溶液中含有以硅酸根或硅铝酸根形式存在的含硅化合物^[3], 可引起氧化钠和氧化铝在分解过程中析出, 造成损失, 又可使氧化铝产品质量下降, 所以铝酸钠溶液脱硅对于提高产品质量有十分重要的作用。脱硅后的纯度指标溶液 Al₂O₃ 与 SiO₂ 重量之比 (A/S) 表示, 一称脱硅指数^[4]。

近几年来, 国内外的学者对于深度脱硅有了全面的研究了解, 但对一段脱硅, 则有较少的学者进行研究。本文通过铝酸钠溶液中一段脱硅过程工艺的研究, 寻找其较优工艺。且能使优化后的工艺能够基本达到铝酸钠溶液二段脱硅的工艺要求。

1 试验部分

1.1 溶液的配制

配制一系列不同浓度的铝酸钠溶液, 使其苛性比为 1.5, 将纯 Na₂SiO₄ · 9H₂O 溶于去离子水中, 将硅酸钠溶液缓慢的滴入铝酸钠溶液中, 配置成硅铝酸钠溶液。

1.2 脱硅后硅量指数的测定

将硅铝酸钠溶液、脱硅剂 (钙盐与硅渣的混合物) 置于容器中, 搅拌、恒温进行脱硅反应, 脱硅结束静置冷却, 得澄清溶液。SiO₂ 的含量用硅钼蓝比色法测定, Al₂O₃ 的含量用滴定法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 温度对脱硅效果的影响

在铝酸钠浓度为 200g/L, 脱硅剂的用量为 30g/L, 脱硅时间为 90 min, 搅拌速度为 300 r/min, A/S 为 25 的条件下, 脱硅温度对脱硅效果的影响见图 1, 脱硅过程中温度与表面张力关系见图 2。

由图 1 可以看出, 在一定范围之内, 温度是脱硅深度的重要影响因素, 温度越高, 脱硅效率越高, 脱硅后硅铝酸钠溶液的 A/S 越高。这是因为温度提高, 有利于 [H₂SiO₄]²⁻ 的扩散, 使脱硅反应更容易进行。也有文献资料^[5-7] 表明, 随着温度的升高, 在预脱硅初期, 溶液中 SiO₂ 浓度较高, 处于不稳定状态, 在种子表面上形成新钠硅渣结晶析出, 其反应速度受化学反应控制; 随着脱硅反应的进行, 到中后期, 溶液中 SiO₂ 浓度降低, 反应速度受扩散过程控制, 脱硅速度变慢。在 120℃ 时, 铝酸钠溶液脱硅后的 A/S 最大, 但由于温度过高时, 脱硅过程的耗能将增大, 所以选取 100℃ 为较优条件。

收稿日期: 2012-11-01

基金项目: 国家科技部 973 项目 (G199904690-4); 辽宁省教育厅项目 (05L339)

作者简介: 王雅静 (1963-), 女, 博士, 教授, 物理化学专业。

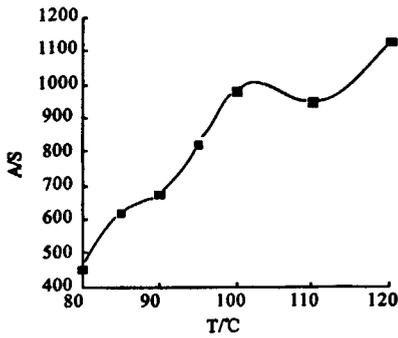


图1 脱硅温度对脱硅效果的影响

Fig. 1 The influence of temperature on desilication

由图2可知,硅铝酸钠溶液的表面张力随溶液温度的升高而降低。一般而言,温度升高,溶液膨胀,分子间的距离增大,同时分子的热运动加剧。这两个因素都会导致分子间的吸引力减弱,从而使表面张力下降。同一溶液随着温度增加,表面张力下降。此外,对于铝酸钠溶液来说,随着温度的增加 $Al(OH)_4^-$ 离子间的氢键作用逐渐减弱,铝酸根阴离子群逐渐分裂为 $Al(OH)_3$ 离子,溶液中分子间的作用力减弱,所以温度升高表面张力下降。同时, $Al-O-Si$ 键中更容易生成 $Al-O-Al$ 键,使脱硅效果更明显。

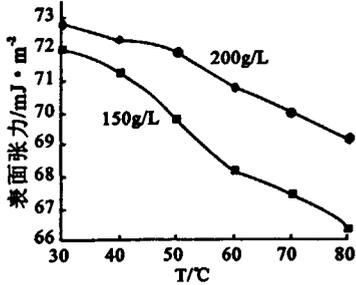


图2 脱硅过程中表面张力与温度的关系

Fig. 2 The relationship between the surface tension and the temperature

2.2 脱硅时间对脱硅效果的影响

在 200g/L 铝酸钠溶液,脱硅剂的用量为 30g/L,搅拌速度为 300 r/min,脱硅温度为 100°C, A/S 为 25 的条件下,脱硅时间对脱硅效果的影响见图3,表面张力与脱硅时间关系见图4。

由图3可以看出在相同条件下,脱硅时间对含铝酸钠溶液深度脱硅效果也有较大的影响,在脱硅时间在 50min 到 160min 之间,脱硅后硅量指数 A/S 从 491 到 1022,溶液的硅量指数随着脱硅时间的增加而增加,在 100°C,脱硅剂用量 30g/L、搅拌转速 300r/min 条件下脱硅 100 min 后,200 g/L 的铝酸钠溶液中硅量指数可以达到 1050,可以满足工业生产

的要求。

随着脱硅时间的增加,溶液的表面张力随之下降。亦可以得出,在相同温度下,溶液的表面张力随时间的增加而下降。增加反应时间,有利于提高硅铝酸钠溶液的脱硅效率。若过长时间脱硅,不利于能源的节约。

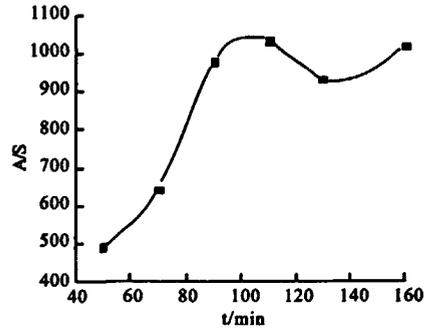


图3 脱硅时间对脱硅效果的影响

Fig. 3 The influence of time on desilication

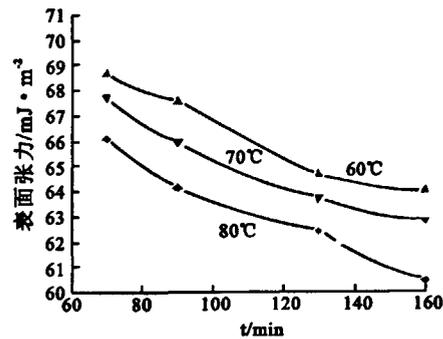


图4 脱硅过程中表面张力与脱硅时间的关系

Fig. 4 The relationship between surface tension and the desilication time

2.3 氧化铝浓度对脱硅效果的影响

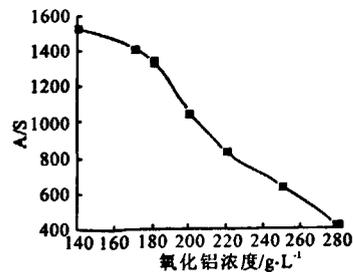


图5 氧化铝浓度对脱硅效果的影响

Fig. 5 The influence of the alumina concentration on the desilication

在脱硅时间为 100min,脱硅温度 100°C,脱硅剂用量 30g/L,搅拌速度 300r/min 条件下,氧化铝浓度对脱硅效果的影响见图5。

由图 5 可以看出氧化铝浓度对脱硅效果有较大影响,硅量指数随氧化铝的浓度增大而减小,铝酸钠溶液浓度在 140~200g/L 时,脱硅后铝酸钠溶液 A/S 能够达到 1000 以上,基本达到二段脱硅的要求。

2.4 脱硅剂用量对脱硅效果的影响

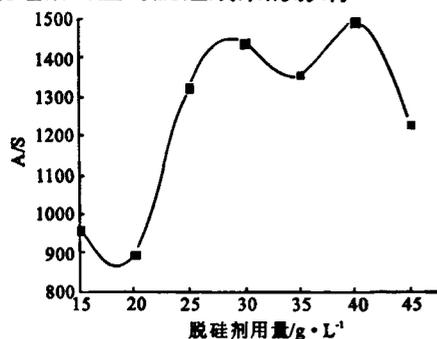


图 6 脱硅剂用量对脱硅效果的影响

Fig. 6 The influence of the dosage of the reagent on the desilication

在脱硅时间为 100 min,脱硅温度 100℃,氧化铝浓度 170g/L,搅拌速度 300r/min,A/S 为 25 的条件下,脱硅剂用量对脱硅效果的影响见图 6。

从图 6 中可以看出,脱硅剂的用量对脱硅效果也有一定的影响。当脱硅剂用量从 20g/L 增加到 27g/L 时硅量指数从 900 增加到 1450,脱硅剂用量在 40g/L 时硅量指数达最大值。当硅量指数大时,脱硅效果较好。但考虑到实际生产耗材及经济问题,选择脱硅剂的用量为 27g/L 为较优条件。

2.5 脱硅剂的 XRD 谱图分析

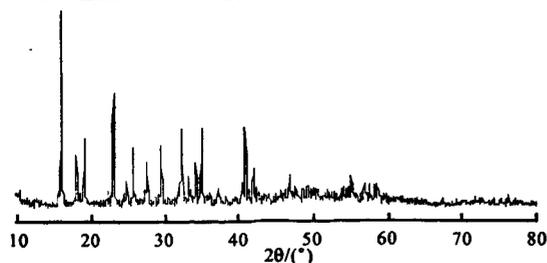


图 7 铝酸钠溶液脱硅后形成的硅渣的 XRD 光谱

Fig. 7 The XRD spectrum of silicon slag formed by sodium aluminate solution after desilication

铝酸钠溶液是存在多种络合离子的复合体系,铝浓度较低时主要以四面体结构 $Al(OH)_4^-$ 存在,硅主要以四面体结构 $SiO_2(OH)_2^-$ 存在。铝酸钠溶液加入脱硅剂后生成水化石榴石。图 7 是钙盐与硅渣的混合物作为脱硅剂的铝酸钠溶液脱硅后所形成的硅渣的 XRD 衍射图,由图 7 可知,说明 SiO_2 已与脱

硅剂发生反应,形成的硅渣是类似水化石榴石的结构,达到脱硅目的,脱硅效果明显。

3 结 论

(1)温度是脱硅的重要影响因素,温度越高,脱硅后硅铝酸钠溶液的 A/S 越高,且铝酸钠溶液表面张力随温度的增加而降低,脱硅效率越好。试验测得较优温度为 100℃。

(2)脱硅时间对脱硅效果也有一定的影响,铝酸钠溶液的表面张力随脱硅时间的增加而降低,试验结果可知脱硅时间为 100 min 的脱硅效果较好。

(3)氧化铝的浓度也是影响硅量指数的重要因素,硅量指数随氧化铝的浓度增大而减小,试验可得铝酸钠溶液的浓度在 140~200g/L 时,溶液脱硅后 A/S 可达到 1000 以上,达到工业生产需要。

(4)铝酸钠溶液用脱硅剂脱硅的较佳条件为:脱硅温度为 100℃,时间为 100 min,脱硅剂的用量为 27g/L,搅拌速度为 300 r/min,铝酸钠溶液浓度在 140~200g/L 时,脱硅指数可达 1000 以上。

(5)XRD 图表明, SiO_2 已与脱硅剂反应,形成类似于水化石榴石结构,达到脱硅目的。

参考文献:

- [1]王学诗.脱硅技术的创新与脱硅概念的拓展[J].轻金属,2001(2):27-29.
- [2]刘连利,翟玉春.铝酸钠溶液脱硅的研究现状及进展[J].锦州师范学院学报,2003(6):1-4.
- [3]杨桂丽,白万全,武国宝.铝酸钠溶液常压脱硅过程影响因素的研究[J].中国稀土学报,2006(10):477-481.
- [4]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.
- [5]杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1992.249-258.
- [6]李有恒,王雅静,刘禄勉.铝酸钠溶液氧化钙脱硅过程研究[J].沈阳化工大学学报,2007(12):244-247.
- [7]朱忠平,范晓慧,姜涛,等.我国氧化铝工业及铝土矿铝硅分离研究进展[J].矿产保护与利用,2002(8):28-34.
- [8]葛中民.脱硅剂深度脱硅的可行性探讨[J].湿法冶金,2007(9):166-168.
- [9]Rayzman V. More complete desilication of aluminate solution is the key-factor to radical improvement of alumina refining [A]. Light Metals [C]. San Francisco: TMS, 1996. 109-114.
- [10]Wang Q W, Tian G Y, Yang Z Y. Aspect of deep desilication with lime agent [A]. Light Metals [C]. Warrendale: TMS, 1997. 29-33.

(下转 48 页)

3 结 论

(1) 以富硼渣为原料,用硫酸分解一步法先高温结晶—水硫酸镁后结晶硼酸的方法效果较好,硼酸和一水硫酸镁回收率较高。

(2) 以富硼渣为原料,用碳酸氢钠碳解效果较好,与碳酸钠相比,节省了 4h。

(3) 硫酸分解法和碳碱法各有优劣,综合考虑,采用硫酸分解一步法生产硼酸和一水硫酸镁更为合适。

参考文献:

[1] Itakura T, Sasai R, Itoh H. Precipitation recovery of boron

from wastewater by hydrothermal mineralization [J]. *Water Research*, 2005, 39: 2543–2548.

[2] 龚殿婷,李凤华,刘素兰,等. 硼酸的生产应用现状及市场前景[J]. *化学工业与工程技术*, 2007, 28(6): 50–53.

[3] 李杰,刘艳丽,刘素兰,等. 低品位硼镁矿制备硼酸及回收硫酸镁的研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(1): 3–6.

[4] 李杰. 低品位硼镁矿及富硼渣综合利用研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.

[5] 泉美治,小川雅彌,加藤俊二. 仪器分析导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 106–108.

[6] 陈吉,刘素兰,张显鹏. 富硼渣碳碱法制取硼砂[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 1996, 17(5): 508–511.

[7] 冉启培,郑学家,杨子怀,等. 硼化物的制造与应用[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1985. 354.

Experimental Research of Comprehensive Utilization of Boron-rich Slag

LI Jin-sheng¹, LI Jie², LEI li¹, WANG Liang-juan¹, FAN Zhan-guo¹

(1. School of Materials&Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Mongolia, China)

Abstract: The boron-rich slag is similar to ascharite in the chemical composition, which can replace the ascharite as the source of boron and magnesium. The sulfuric acid one-step method was determined for the preparation of boric acid and magnesium, and the carbonate-alkaline method for borax. The both results are very good. The recovery of boric acid, magnesium sulfate monohydrate and borax is 71.86%, 55.77% and 71.93% respectively, which fits national quality standards because of their high purity. Compared to the two methods and taking into account environmental and market factors, the production of boric acid and magnesium sulfate monohydrate using sulfuric acid one-step method is more appropriate.

Key words: Boron-rich slag; Sulfuric acid one-step method; Carbonate-alkaline method; Comprehensive tilization

(上接 38 页)

Research on the One-stage Desilication Process for the Mid-high Concentration of Sodium Aluminate Solution

WANG Ya-jing¹, WANG Li-si¹, PANG Chang-jian¹, ZHAI Yu-chun²

(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: The removal of silicon in the sodium aluminate solution is the most difficult among all the impurities. Alumina products will be lost if the content of silicon is too high. In this paper, the one-stage desilication optimal condition was obtained by changing the desilication temperature, desilication time, sodium aluminate solution concentration and calcium silicon slag content. The results showed when the desilication temperature is 100°C, the time is 100min, the dosage of the agent is 27g/L, the stirring speed is 300r/min and the concentration of the sodium aluminate solution is from 140g/L to 200 g/L, the desilication index is more than 1000. The first-stage desilication mechanism of sodium aluminate solution was obtained by measuring surface tension with desilication time, temperature; and by analyzing the XRD of calcium silicon slag. The sodium aluminate solution after the first-stage desilication can almost meet the requirement of the deep desilication process.

Key words: Sodium aluminate solution; Desilication; Silica modulus, XRD diffraction.