

中高浓度铝酸钠溶液一段脱硅的动力学研究

王雅静¹, 王立思¹, 张志刚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: 本文主要考察脱硅时间、脱硅温度对铝酸钠溶液脱硅动力学影响, 得到铝酸钠溶液一段脱硅的动力学方程为: $-dC/dt = 2.22 \times 10^8 \exp(-44.9 \times 10^3/RT) C^{1.65}$; 此过程的活化能为 44.9 kJ/mol, 反应级数为 $n = 1.65$ 。硅渣的 XRD 结果表明: 当硅铝酸钠溶液中 Al_2O_3 浓度为 170 g/L、苛性比为 $\alpha_k = 1.5$ 、硅含量为 8 g/L、脱硅剂的用量为 27 g/L、脱硅时搅拌速度为 300 r/min 时, 升高反应温度或延长反应时间, 衍射峰逐渐增强, 均有利于铝酸钠溶液脱硅反应的进行。

关键词: 铝酸钠溶液; 脱硅; 动力学方程; XRD;

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.02.017

中图分类号: TD989; TF03 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532(2014)02-0074-04

铝土矿分为三水铝石型、一水硬铝石型、一水软铝石型以及混合型四种。世界铝土矿资源约 230 亿 t, 其中 80% 以上为三水铝石矿, 产地主要在赤道附近。生产氧化铝就是从矿石中提取氧化铝使之与杂质元素分离的过程^[1]。在自然界中, 铝和硅的化合物在碱溶液中有相似性, 分离困难, 硅可引起氧化钠和氧化铝的损失, 又可在分解过程中析出, 造成氧化铝产品质量下降^[2]。可见氧化硅含量对氧化铝生产成本起着举足轻重的作用。

目前国内外学者^[3-7]主要研究了二氧化硅对铝酸钠溶液物理性质的影响, 以及二氧化硅在拜耳法^[8-10]过程中浓度的变化, 且有些学者^[11-14]在 20 世纪八九十年代进行过铝酸钠溶液脱硅的初步动力学研究, 而近几年铝酸钠溶液脱硅动力学却较少研究。本文旨在进一步研究铝酸钠溶液一段脱硅动力学, 得到其动力学方程式, 进而得到一段脱硅反应规律。

1 试验部分

1.1 溶液的配制

配制氧化铝浓度为 170 g/L 的铝酸钠溶液, 使

其苛性比为 $\alpha_k = 1.5$, 将纯 $Na_2SiO_4 \cdot 9H_2O$ 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 溶液中硅、铝含量的测定

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。 SiO_2 的含量用硅钼蓝比色法测定, Al_2O_3 的含量用滴定法测定。

1.3 XRD 的测定

用日本理学生产的 X 射线自动衍射仪对脱硅产物进行 XRD 分析, 测试条件为: CuK α 辐射、40 kV、40 mA、步宽 0.02°。扫描速度 2°/min, 扫描范围 10~80°。

2 结果与讨论

2.1 脱硅时间与温度对脱硅效果的影响

配制 Al_2O_3 浓度为 170 g/L 的硅铝酸钠溶液, 使其苛性比为 $\alpha_k = 1.5$, 硅含量为 8 g/L, 脱硅剂的用量为 27 g/L, 脱硅时搅拌速度为 300 r/min。在其他条件不变时, 改变其反应温度及反应时间, 测定脱硅后溶液中硅的含量, 以确定其反应动力学方程。

收稿日期: 2013-05-13; 改回日期: 2013-08-20

基金项目: 国家科技部 970 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。

表1为不同脱硅温度、不同脱硅时间条件下,铝酸钠溶液脱硅后溶液中SiO₂剩余含量。由表1可以看出,随着脱硅温度的升高及脱硅时间的延长,溶液中的SiO₂浓度逐渐降低。

表1 不同脱硅温度下脱硅时间对脱硅效果的影响

Table 1 Effect of time on desilication at different desilication temperature	
温度/K	SiO ₂ 浓度/(g·L ⁻¹)
	0min 20min 30min 40min 50min 70min 90min 110min
353	8.00 4.61 3.12 1.93 1.13 0.63 0.44 0.37
363	8.00 4.33 2.7 1.63 0.87 0.51 0.30 0.25
373	8.00 4.02 2.32 1.16 0.41 0.31 0.22 0.19
383	8.00 3.89 2.2 1.02 0.37 0.27 0.21 0.19

2.2 铝酸钠溶液一段脱硅动力学方程的推导

在铝酸钠溶液中,由于SiO₂浓度远远小于Al₂O₃浓度,且Al₂O₃在溶液中损失很小,所以在铝酸钠溶液脱硅过程中,Al₂O₃浓度视为常数不变。

则硅铝酸钠溶液脱硅反应速率只是SiO₂浓度的函数,如式(1)所示,为了确定微分反应速率方程(1)中的速率常数k和反应级数n,将(1)式两边同时求对数既得式(2)。

-dc/dt=kcⁿ (1)

ln(-dc/dt)=lnk+nlnc (2)

式中:c为溶液中SiO₂浓度(g/L);t为脱硅时间(min);k为反应速率常数;n为反应级数。

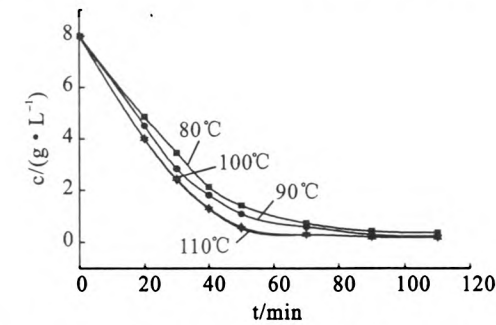


图1 不同温度下SiO₂浓度随时间的变化

Fig.1 The change of SiO₂ concentration with timeat different temperature

由表1中数据作图得图1,即为不同温度下SiO₂浓度随时间变化的曲线。然后对图1中曲线做切线,得到不同浓度c和对应的反应速度-dc/dt,进而求得在不同温度时不同ln c对应的ln(-dc/dt),

以ln(-dc/dt)做纵坐标,ln c为横坐标作图得到图2。然后进行线性拟合,求得斜率为反应级数n=1.65,截距即为对应温度(80℃、90℃、100℃、110℃)时的lnk。

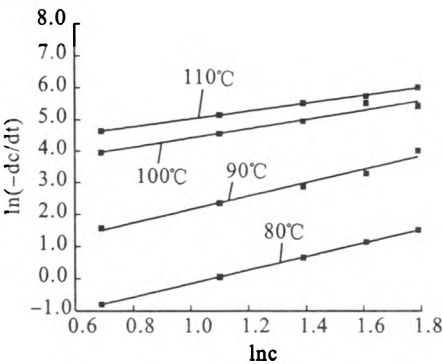


图2 ln(-dc/dt)和ln c的关系

Fig.2 Relationship of ln(-dc/dt) to ln c

根据Arrhenius活化能公式 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$,得到 $\ln k = \ln k_0 - E_a/RT$,将lnk对1000/T作图得到图3。

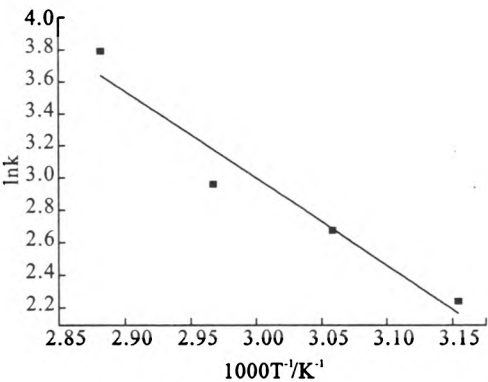


图3 lnk与1/T的关系

Fig.3 Relationship of lnk to 1/T

由图3可求出截距为lnk₀=12.221、斜率为E_a/R=5.4067,得k₀=2.22×10⁸,表观活化能E_a=44.9 kJ/mol,根据 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$,则速率常数为: $k = 2.22 \times 10^8 \exp(-44.9 \times 10^3/RT)$ 。将k数据和n=1.65带入式(1)中,即得铝酸钠溶液一段脱硅动力学方程式:

-dc/dt=2.22×10⁸exp(-44.9×10³/RT)c^{1.65} (3)

2.3 硅渣的XRD谱图分析

图4为脱硅条件为硅铝酸钠溶液中Al₂O₃浓度为170 g/L、其苛性比为α_k=1.5,脱硅时间为90 min、硅含量为8 g/L,脱硅剂的用量为27 g/L、脱硅

时搅拌速度为 300 r/min 时脱硅后硅渣的 X 衍射图,其中图 a、b、c 分别为脱硅温度为 50℃、70℃、90℃ 铝酸钠溶液脱硅后硅渣的 XRD 谱图。

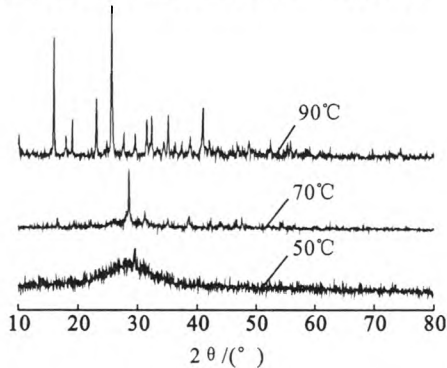


图 4 不同脱硅温度下硅渣的 XRD 谱图

Fig. 4 The XRD of silicon slag at different temperature

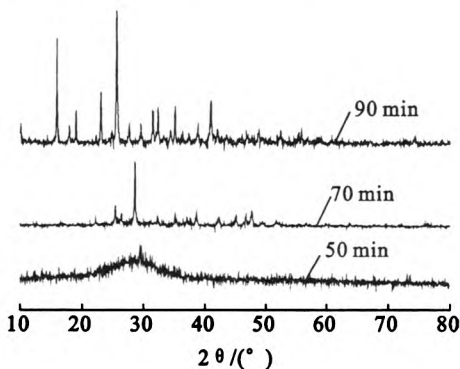


图 5 不同脱硅时间下硅渣的 XRD 谱图

Fig. 5 The XRD of silicon slag at different desilication time

由图 5(a)中可以看出,在脱硅温度为 60 min 时,铝酸钠溶液脱硅后的硅渣并不能形成稳定的晶型结构。从(b)可以看出在 $2\theta = 28.45^\circ$ 时,硅渣的衍射峰逐渐形成,即随着脱硅时间的延长,硅渣中水化石榴石逐渐成型,(c)中可明显看出 $2\theta = 15.8^\circ$ 、 25.45° 等几处衍射峰,说明脱硅时间达到 90 min 可明显看出铝酸钠溶液与脱硅剂发生反应,形成类似水化石榴石的结构。说明,随着脱硅时间的延长,有利于形成类似水化石榴石结构的形成,在反应时间为 90 min 时,硅渣晶型已经形成水化石榴石。所以,延长脱硅时间有利于提高反应速度。

3 结 论

(1) 铝酸钠溶液一段脱硅的动力学方程为:-

$dC/dt = 2.22 \times 10^8 \exp(-44.9 \times 10^3/RT) C^{1.65}$ 。此过程的表观活化能为 44.9 kJ/mol,反应级数为 $n = 1.65$ 。

(2) 由 XRD 可以看出,当脱硅条件为硅铝酸钠溶液中 Al_2O_3 浓度为 170 g/L、其苛性比为 $\alpha_k = 1.5$ 、硅含量为 8 g/L、脱硅剂的用量为 27 g/L、脱硅时搅拌速度为 300 r/min,升高反应温度或延长反应时间,衍射峰逐渐增强,均有利于铝酸钠溶液脱硅反应的进行。

参考文献:

- [1] B. Я 阿布拉莫夫,碱法综合处理含铝原料的物理化学原理[M]. 长沙:中南工业大学出版社,1988. 130-134.
- [2] 王雅静,陈同军,翟玉春. 含硅铝酸钠溶液深度脱硅动力学及脱硅机理的研究[J]. 矿产综合利用,2009(5):40-43.
- [3] 王雅静,翟玉春,任玉兰. 硅铝酸钠溶液性质的研究[J]. 矿冶工程,2004,24(2):53-55.
- [4] 王雅静,翟玉春,田彦文. 铝酸钠溶液结构改变时的表面张力变化[J]. 过程工程学报,2003,3(2):121-124.
- [5] 刘桂华,李小斌,周秋生. 铝、硅在强碱溶液中的结构[J]. 轻金属,1998,6:13-16.
- [6] 李小斌,刘桂华,彭志宏. 铝酸钠溶液中二氧化硅的平衡浓度[J]. 东北大学学报,2002,23(3):251-254.
- [7] SIZYAKOV V M, VOLOKHOV Y A, Study of Structure and properties of aluminosilicate component in aluminate liquors [J]. Light Metals, 1983:223-227.
- [8] 刘占强. 选矿—拜耳法工艺生产氧化铝的产业化实践[J]. 中西部第二届有色金属工业发展论坛,2009:191-195.
- [9] 廖新秦. 低 A/S 赤泥炉料烧结的可行性探讨[J]. 轻金属,1997,(7):20-23.
- [10] 吴红应. 混联法氧化铝生产中间接加热脱硅节能技术的改造[R]. 郑州:中国铝业河南分公司.
- [11] 毕诗文,薛红杨,毅宏. 拜耳法铝酸钠溶液分解动力学[J]. 国有有色金属学报,1998,8(1):131-134.
- [12] 李小斌,周秋生,彭志宏. $NaAl(OH)_4$ 溶液脱硅动力学研究现状[J]. 轻金属,1998,(10):11-13.
- [13] 刘今,巩前明,吴若琼. 低品位铝土矿预脱硅工艺及动力学研究[J]. 中南工业大学学报,1998,29(2):145-148.
- [14] 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 56 页)

由表 5 可知,在氧化试剂 $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ 氰化贵液,氧化 1h 和沉铜 0.5h,贵液中铜浓度最低降至 $0.011\text{mg}/\text{L}$,铜去除率为 99.94%。

3.5 除铜后液吸附试验

含铜氰化贵液氧化试剂 $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ 氧化 2h,调节氧化后液溶液 $\text{pH}=10.50$ 沉淀 1h,氧化沉淀后液溶液铜氰比小于 1,活性炭吸附后,载金炭金品位达到 $3.5\text{kg}/\text{t}$,铜品位仅 $1\sim 2\text{kg}/\text{t}$ 。

4 结 语

(1) 采用氧化沉淀脱铜处理含铜氰化贵液技术上可行。

(2) 氰化贵液在氧化试剂 $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ 氧化 2h,调节氧化后液溶液 $\text{pH}=10.50$ 沉淀 1h,氧化沉淀后

液溶液铜氰比小于 1,活性炭吸附后,载金炭金品位达到 $3.5\text{kg}/\text{t}$,铜品位仅 $1\sim 2\text{kg}/\text{t}$ 。

参考文献:

- [1] 潘志兵,田喜林.高铜载金炭氨浸脱铜的研究[J],黄金,1999,20(11):41-42.
- [2] 陈淑萍,伍赠玲.高铜载金炭脱铜试验研究[J],黄金,2011(1):47-49.
- [3] 熊明.高铜载金炭酸浸脱铜研究[J],黄金,2010(12):43-45.
- [4] 杨克君.高温高压无氰解吸电解设备在生产中的实际应用[J],甘肃冶金,2011,33(2):104-105.
- [5] 王祥,冯玉怀,等.载金炭常压解吸化学提金工艺及其应用[J],黄金,2009,30(11):43-45.
- [6] 缪德仁,刘玉龙,等.载金炭常压、无氰、乙醇蒸馏解吸工艺的改进[J],黄金,2008,29(6):42-44.

Study on Copper Removal from Cyanide Solution Containing Copper

Chen Qinggen

(Xiamen Zijin Mining Technology Ltd., Fujian, Xiamen, China)

Abstract: Experimental research on copper removal by oxidation precipitation for the cyanide solution containing copper was carried on, including the dosage of oxidation reagent, the pH value of copper removal and precipitation pH and the time of oxidation and precipitation. The results showed when the time of oxidation is 2h in the $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ of oxidizing reagent, the solution pH value is 10.50 after adjusting the oxidation, the time of precipitation is 1h and the ratio of copper and cyanide is less than 1 after oxidation and precipitation, the gold grade of gold-loaded carbon reached $3.5\text{kg}/\text{t}$ and the copper grade is only $1\sim 2\text{kg}/\text{t}$ after the absorption of activated carbon. The pretreat of copper removal before the activated carbon absorption of high copper cyanide precious liquid and the reduction of the ratio of copper and gold in the cyanide solution are meaningful to avoid the production of the high-copper carbon during the course of the gold absorption by activated carbon.

Keywords: Cyanide solution containing copper; Adsorption Copper removal; Cyanide

(上接 76 页)

Study on Dynamics of the First-stage Desilication of Mid-high Concentration Sodium Aluminate Solution

Wang Yajing¹, Wang Lisi¹, Zhang Zhigang¹, Zhai Yuchun²

(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 effect of time and temperature on the desilication dynamics of sodium aluminate solution was investigated in this paper, obtaining that the dynamics equation of the first-stage desilication of the sodium aluminate solution was $-dc/dt = 2.22 \times 10^8 \exp(-44.9 \times 10^3/RT) c^{1.65}$. The apparent activation energy for the desilication process is $44.9\text{kJ}/\text{mol}$ and the reaction order is $n = 1.65$. The XRD of silicon residue showed when the concentration of sodium aluminate solution is $170\text{g}/\text{L}$, the caustic ratio is $\alpha_k = 1.5$, the silicon content is $8\text{g}/\text{L}$, desilication agent is $27\text{g}/\text{L}$, mixing speed is $300\text{r}/\text{min}$, it benefits the desilication reaction of sodium aluminate solution by increasing reaction temperature or being longer reaction time to gradually enhance the XRD.

Keywords: Sodium aluminate solution; Desilication; Dynamics equation; XRD