

含硅铝酸钠溶液深度脱硅动力学及脱硅机理的研究

王雅静¹, 陈同军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:对含硅铝酸钠溶液添加氧化钙-硫酸钙复合脱硅剂深度脱硅进行了研究。实验表明:脱硅后溶液中 SiO_2 的含量受脱硅时间和脱硅温度的影响很大,随着脱硅温度升高和脱硅时间的增长, SiO_2 的含量逐渐减小。并由 SiO_2 的含量与脱硅时间和脱硅温度的关系,推导出了该脱硅过程中的动力学方程: $-dC/dt = 42.95 \exp(-2.10 \times 10^4/RT) \times C^{1.04}$,在313~371K,脱硅速度随反应温度提高而加快,此过程的表现活化能为 $2.10 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。通过渣相的X衍射测试分析,探讨了氧化钙-硫酸钙复合体系的脱硅机理。

关键词:硅铝酸钠溶液;深度脱硅;动力学;脱硅机理

中图分类号:TF801 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2009)05-0040-04

1 前言

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^[1]。硅可引起氧化钠和氧化铝的损失,又可以在分解过程中析出,造成氧化铝产品质量的下降,不能达到生产高品质氧化铝的要求。铝酸钠溶液的硅量指数越高,碳分时得到符合质量要求的氢氧化铝才能越多。整个生产流程中的物料流量和机械损失才越低。铝酸钠溶液中的 SiO_2 含量降低后还可以减轻蒸发时的结垢现象。为了保证成

品质量,必须在一次脱硅(硅量指数达到350左右)的基础上进行二次脱硅,二次脱硅又称深度脱硅,铝酸钠溶液深度脱硅对于提高产品质量有着十分重要的作用^[2~5]。

迄今为止,众多学者对脱硅动力学进行过大量研究,但是,由于铝酸钠溶液本身结构的复杂性,很难从分子反应角度来研究该过程的动力学,因而得到的都是宏观动力学方程。另一方面由于各学者的假设条件不同,溶液具体条件有差异,因而也很难得出一个统一的动力学方程式^[6]。此外,目前所研究

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing, China)

Abstract: Steel slag is a by-product of steel-making industry and its comprehensive utilization has important social and economic significance. However, the comprehensive utilization level of steel slag has always been low due mainly to the hinder caused by low level of pretreatment process in our country. The comprehensive utilization situation of steel slag both at home and abroad is briefly introduced in this paper. Some difficult problems encountered in the pretreatment process of steel slag are analyzed and some methods that can be used for effective pretreating steel slag are discussed. The prospects of comprehensive utilization of steel slag are also given in the end.

Key words: Steel slag; Comprehensive utilization; High-efficiency pretreatment; Inertia cone crusher

收稿日期:2009-01-15

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,教授,博士,主要从事物理化学方面的研究。

的动力学几乎都是在低苛性比的条件下进行的,高苛性比条件下的脱硅还有待进一步研究。由于 SiO_2 的含量是衡量氧化铝产品质量的一项重要指标^[7],因此研究该过程的动力学对于指导工业生产以及实行计算机控制有着深远的意义。另外,通过脱硅过程中动力学方程式的推导,可以为确定较好的脱硅条件提供有利的依据。

2 实 验

脱硅原液是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 溶液,配制硅量指数 A/S 为350的含硅铝酸钠溶液。

脱硅实验时,将上述配置好的溶液加于带有DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器的反应釜中反应,加热介质为色位油。脱硅后,高速离心分离,取样分析,上清液测 Al_2O_3 、 SiO_2 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 含量用络和滴定法测定。

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,40kV,40mA,步宽 0.02° ,扫描速度 $0.02^\circ/\text{min}$,扫描范围 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。

3 结果与讨论

3.1 脱硅时间与温度对脱硅效果的影响

表1为不同温度不同脱硅时间的条件下,脱硅后溶液中剩余 SiO_2 的含量。由表1可以看出,随着温度的升高和脱硅时间的增长,溶液中 SiO_2 的含量逐渐减少。

表1 不同脱硅时间下温度对脱硅效果的影响

温度 /K	溶液中 SiO_2 的含量/ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$				
	0min	45min	90min	135min	180min
313	0.428	0.277	0.161	0.105	0.068
333	0.428	0.180	0.092	0.071	0.045
353	0.428	0.142	0.064	0.052	0.041
371	0.428	0.102	0.038	0.032	0.030

3.2 含硅铝酸钠溶液添加 $\text{CaO}-\text{CaSO}_4$ 深度脱硅的动力学方程式的推导

由于含硅铝酸钠溶液中氧化铝浓度远远大于二氧化硅的浓度,氧化铝的损失很小,因此,在脱硅过

程中溶液中氧化铝浓度可看作常数。

假设脱硅动力学方程是二氧化硅浓度的函数,如式(1)所示。将式(1)两边同时求对数,即得式(2)。

$$-dC/dt = kC^n \quad (1)$$

$$\ln(-dC/dt) = \ln k + n \ln C \quad (2)$$

式中: C —溶液中 SiO_2 的浓度(g/L); t —脱硅时间(min); k —反应速度常数; n —待定常数。

对表1的数据点进行拟合,得 $C \sim t$ 曲线(见图1)。然后对 $C \sim t$ 曲线用镜面法作切线,可得到 $-dC/dt$ 及相应的 C ,从而求得 $\ln(-dC/dt)$ 与 $\ln C$ 。将 $\ln(-dC/dt)$ 对 $\ln C$ 作图,然后进行线性回归(见图2),求得 $n=1.04$,截距即为对应的 $\ln k$ 。

根据Arrhenius活化能公式(3)得式(4),将 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图,得到图3。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

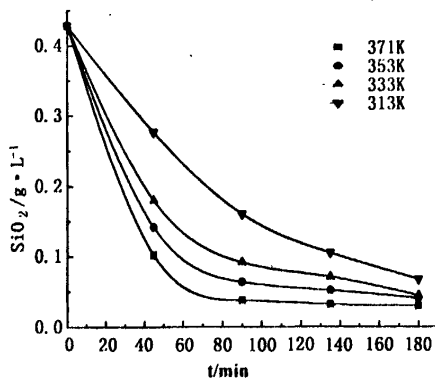


图1 不同温度下 $C \sim t$ 拟合曲线

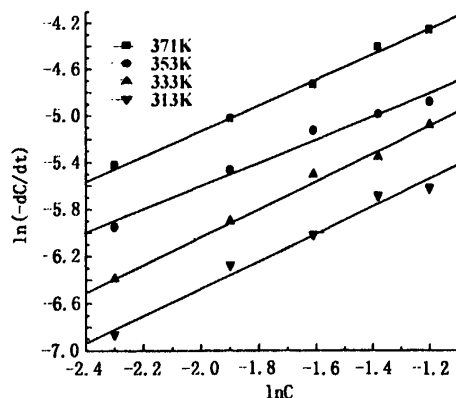
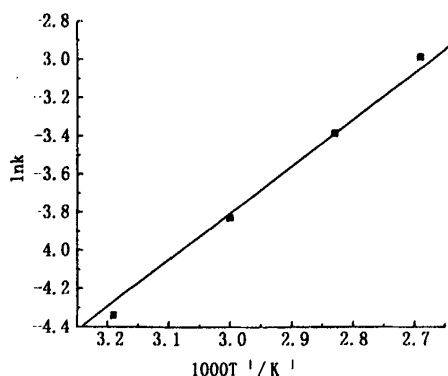


图2 $\ln(-dC/dt)$ 和 $\ln C$ 的关系

图3 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系

由图3可以求出 $\ln A = 3.76$, $E_a/R = 2.53 \times 10^3$, 则 $A = 42.95$, 表观活化能 $E_a = 2.10 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。将上述数据代入式(1), 得脱硅动力学方程如式(5)所示:

$$-dC/dt = 42.95 \exp(-2.10 \times 10^4 / RT) \times C^{1.04} \quad (5)$$

图4为不同脱硅温度下, 硅渣的X衍射图。经物相分析得知, 硅渣的主要成分为水化石榴石 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (6-2x)\text{H}_2\text{O}$ 。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。 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 取代 $[4\text{OH}]^{4-}$ 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。

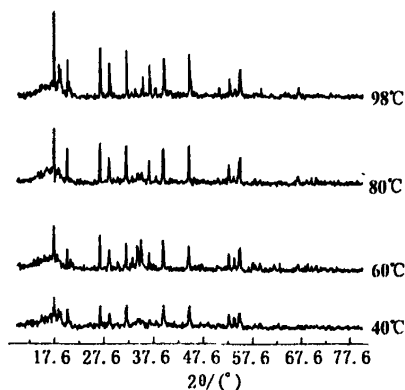


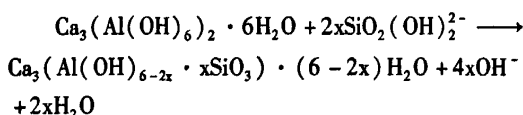
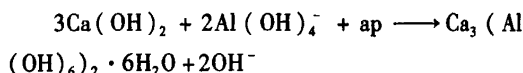
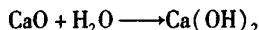
图4 不同脱硅温度下硅渣的 XRD 图

由图4可以看出, 随着脱硅温度的升高, 水化石榴石的衍射峰逐渐增强。也就是说脱硅温度的升高, 有利于 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 取代 $[4\text{OH}]^{4-}$ 生成饱和程度大

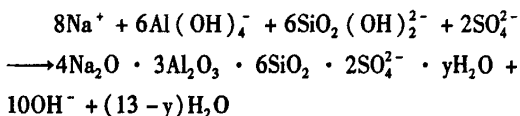
的水化石榴石。此时, 水化石榴石的稳定性也随之增大。所以温度的升高有利于提高反应速率, 提高脱硅后溶液的硅量指数。

3.3 $\text{CaO} - \text{CaSO}_4$ 复合脱硅剂脱硅机理的探讨

往铝酸钠溶液中加入石灰, 将生成水合铝酸钙, 并进而生成水化石榴石。在生成这一化合物时, 在 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 颗粒上出现两个反应产物。外面的一层是水化石榴石, 中间一层是水合铝酸钙, 核心是 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [8]。这是因为溶液中的 Al_2O_3 浓度远大于 SiO_2 , 水合铝酸钙先于水化石榴石生成。水化石榴石的生成是深度脱硅达到较高 A/S 的主要原因 [9], 其形成机理为:



另外, 脱硅产物中有少量的钙霞石型钠硅渣 $(4\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{SO}_4^{2-} \cdot y\text{H}_2\text{O})$ [10], 其形成反应为:



CaSO_4 的加入, 提供了 SO_4^{2-} , 使反应向右进行, 进一步消耗了 $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$, 所以有利于提高 A/S, 使脱硅效果更好。

图5为不同脱硅时间下, 脱硅后硅渣的X衍射图。

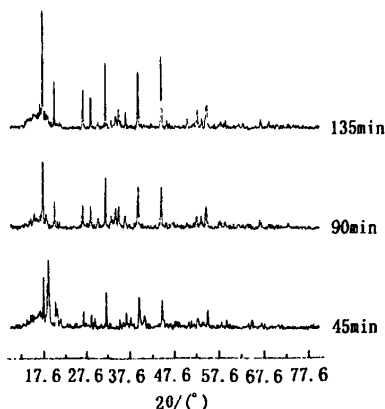


图5 不同脱硅时间下硅渣的 XRD 图

由图5可以看出,随着脱硅时间的延长,衍射峰的强度逐渐增大。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^[11]。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。这与上述的动力学方程及脱硅机理是一致的。另外,水化石榴石的形成过程是溶液中二氧化硅与脱硅剂的结合过程。由表1也可以看出,随着脱硅时间的延长,溶液中SiO₂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很大,所以衍射峰很强。

4 结 论

1. 脱硅温度和脱硅时间是影响脱硅效果的主要因素,升高温度和延长脱硅时间都有利于水化石榴石的生成,从而提高溶液的硅量指数。

2. 含硅铝酸钠溶液添加CaO-CaSO₄脱硅的动力学方程为: $-dC/dt = 42.95 \exp(-2.10 \times 10^4/RT) \times C^{1.04}$

3. 在313~371K的温度区间内,提高反应温度,脱硅速度加快,此过程的表现活化能为 $2.10 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

参考文献:

- [1] 杨重恩. 氧化铝生产工艺学(第三版)[M]. 北京:冶金工业出版社,1993.
- [2] 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.
- [3] 柳妙修,周佩芳,陈念贻,等. SiO₂在铝酸钠溶液中存在状态[J]. 金属学报,1990,26(3):206~210.
- [4] Chen N Y, Liu M X. Studies on the Anionic Species of Sodium Aluminate Solutions[J]. Science in China, Series B, 1993, 36:32~38.
- [5] 刘桂华,李小斌,周秋生,等. 铝硅在强碱溶液中的结构[J]. 轻金属,1998(6):13~17.
- [6] Sharma S K, Kashyap S G. Ion Interaction in Alkali Metal Hydroxide Solutions - A Raman Spectral Investigation[J]. J. Inorg and Nucl. Chem., 1972, 34:3623~3630.
- [7] 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.
- [8] 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):217~223.
- [9] 李小斌,周秋生,刘桂华,等. 高苛性比铝酸钠溶液中硅、铝分离的研究[J]. 矿冶工程,1998,18(2):46~48.
- [10] 谢雁丽,毕诗文,杨毅宏,等. 氧化铝生产中铝酸钠溶液结构的研究[J]. 有色金属,2001,53(2):59~61.
- [11] 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.

Study on the Kinetics and Mechanism of Deep Desilication of the Sodium Aluminate Solution Containing Silicon Dioxide

WANG Ya-jiang¹, CHEN Tong-jun¹, ZHAI Yu-chun²

(1. Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang, Liaoning, China;

2. Northeastern University, Shenyang, Liaoning, China)

Abstract: An experimental research on advanced desilication of the sodium aluminate solution containing silicon dioxide by means of adding CaO-CaSO₄ compound desiliconizing agent has been performed. The experimental results showed that the content of SiO₂ in desiliconized solution is greatly influenced by the desilication time and desilication temperature. The content of SiO₂ is minished with the rising of desilication temperature and the prolonging of desilication time. By means of the relations between SiO₂ content and desilication time and desilication temperature, the kinetic equation is inferred as follows; $-dC/dt = 42.95 \exp(-2.1 \times 10^4/RT) \times C^{1.04}$. The rate of the desilication process is increased with increasing of the temperature in the range of 313~371k. It was concluded that the apparent activation energy of desilication process was $2.1 \times 10^4 \text{ J/mol}$. The desilication mechanism of sodium aluminate solution containing silicon dioxide by using CaO-CaSO₄ compound desiliconizing agent was examined.

Key words: Sodium aluminate solution containing SiO₂; Deep desilication; Kinetics; Desilication mechanism