

铝酸钠和含硅铝酸钠溶液的红外光谱和拉曼光谱^①

王雅静^{1, 2}, 翟玉春¹, 田彦文¹, 韩跃新¹, 刘连利¹, 姬生利²

(1. 东北大学 材料冶金学院, 沈阳 110004; 2. 沈阳化工学院 应用化学系, 沈阳 110142)

摘 要: 应用红外光谱和拉曼光谱系统地研究了苛性比 $a_k = 1.55$, Al_2O_3 含量分别为 100 g/L, 150 g/L 和 200 g/L 的铝酸钠溶液和含硅铝酸钠溶液。结果表明: 溶液中存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键, 且随着 Al_2O_3 含量增加而增多; SiO_2 的存在使得铝酸钠溶液中 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键转化为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 随着 SiO_2 含量增加, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键增多。这表明 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键比 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键更稳定。因此, 含硅铝酸钠溶液是由 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Al}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Al}$ 氢键结合的成网络状无机高分子溶液, 而不是过饱和的 Al_2O_3 溶液。这是铝酸钠溶液稳定的原因。

关键词: 铝酸钠溶液; 含硅铝酸钠溶液; 红外光谱; 拉曼光谱

中图分类号: TF 801

文献标识码: A

含硅铝酸钠溶液脱硅是氧化铝生产过程中必不可少的工序^[1]并且日趋由高温高压低氧化铝浓度向常温常压高氧化铝浓度发展^[2]。研究含硅铝酸钠溶液的物理化学性质和结构, 对于发展氧化铝生产的基本理论具有重要意义^[3, 4], 对于含硅铝酸钠溶液的脱硅有着重要的指导作用^[5]。前苏联学者曾用拉曼光谱和红外光谱研究了含 Na_2O 超过 240 g/L, 含 SiO_2 10 g/L 的铝酸钠溶液的结构^[6], 柳妙修等^[7]研究了苛性比 a_k 等于 2 左右、 Al_2O_3 的含量为 120 g/L 左右的含硅铝酸钠溶液中 SiO_2 的存在形式。但对于现今氧化铝生产有实际应用的 $a_k = 1.55$ 左右、 Na_2O 的含量低于 200 g/L 的含硅铝酸钠溶液还缺乏系统的研究。我们用红外光谱和拉曼光谱研究 $a_k = 1.55$, Na_2O 含量低于 200 g/L, Al_2O_3 的含量为 100, 150 和 200 g/L 的含硅铝酸钠溶液的结构, 以及 SiO_2 对铝酸钠溶液结构的影响。

1 实验

先配制出苛性比 $a_k = 1.55$ 的 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 350$ g/L 的高含量铝酸钠溶液, 再稀释成所需要的各种浓度的铝酸钠溶液。将分析纯硅酸钠溶于各种不同浓度的铝酸钠溶液中, 配成硅铝酸钠溶液。

SiO_2 的含量用硅钼蓝比色法测定, Al_2O_3 和 Na_2O 的含量用滴定法测定。

用 470-FR-IRESP 红外光谱仪测定溶液的红外

光谱。

用英国 RM1000 型激光共聚焦拉曼光谱仪测定溶液的拉曼光谱。拉曼光谱仪空间分辨率 1 μm , 谱线波长 514.5 nm, 激光功率 4.2 mW, 光谱分辨率 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 1 所示是苛性比 $a_k = 1.55$, Al_2O_3 的含量为 100 g/L 铝酸钠溶液的红外光谱图。图中曲线 I 所示是不含 SiO_2 的纯铝酸钠溶液的红外光谱, 曲线 II, III, IV 所示是含 SiO_2 分别为 0.96 g/L, 2.01 g/L, 2.82 g/L 铝酸钠溶液的红外光谱。曲线 I 出现的谱峰中, 870 cm^{-1} 是 $\text{Al}-\text{OH}$ 弯曲振动带, 725 cm^{-1} 为 $\text{Al}-\text{OH}$ 的反对称弯曲振动带, 635 cm^{-1} 是 $\text{Al}-\text{OH}$ 伸缩振动带, 528 cm^{-1} 是 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带^[8-10]。 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带弱, 表明 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键相对于 $\text{Al}-\text{OH}$ 键来说很少。随着 SiO_2 含量增加 870 cm^{-1} , 725 cm^{-1} , 和 635 cm^{-1} 各峰变化不大, 而 528 cm^{-1} 振动带逐渐加强, 而且向波数增加的方向移动。这是由于随着 SiO_2 的加入 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键形成, 并随着 SiO_2 的增加而增加, 而 $\text{Al}-\text{OH}$ 键会减少, 但 870, 725, 635 cm^{-1} 所对应的键相对量基本不变。

图 2 所示是苛性比 $a_k = 1.55$, Al_2O_3 的含量为 150 g/L 铝酸钠溶液的红外光谱图。其中曲线 I 所

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G199904690-1)

收稿日期: 2002-03-07; 修订日期: 2002-07-12

作者简介: 王雅静(1963-), 女, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 王雅静, 沈阳化工学院(新校区)物理化学教研室(110142), 电话: (024) 25718138; E-mail: Wang.yajing@163.com.

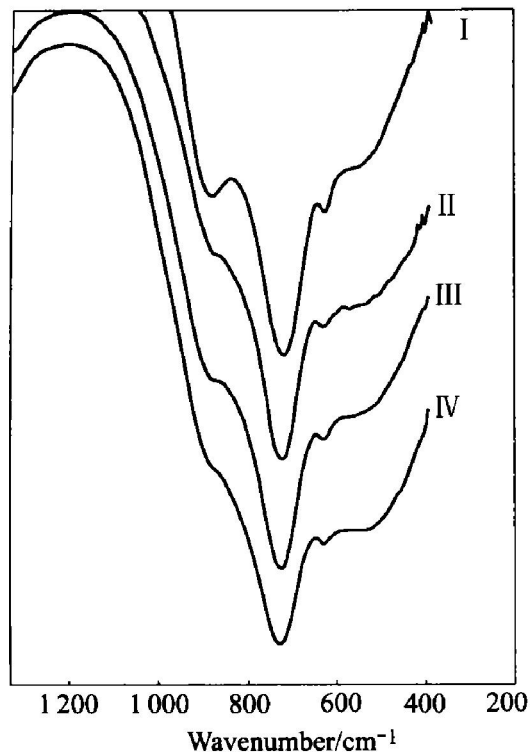


图 1 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 \text{ g/L}$ 铝酸钠溶液的
红外光谱

Fig. 1 Infrared spectra of $a_k = 1.55$,
 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100 \text{ g/L}$ sodium aluminate

I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0 \text{ g/L}$; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 0.96 \text{ g/L}$;
III — $\rho(\text{SiO}_2) = 2.01 \text{ g/L}$; IV — $\rho(\text{SiO}_2) = 2.82 \text{ g/L}$

示为不含 SiO_2 的铝酸钠溶液的红外光谱。曲线 II, III, IV 所示分别是含 SiO_2 为 0.96, 2.70, 3.91 g/L 的铝酸钠溶液的红外光谱。曲线 I 有 4 个明显的峰: 902 cm^{-1} 是 Al—OH 的振动带, $728, 625 \text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 的振动带^[11], 528 cm^{-1} 是 Al—O—Al 振动带。由图可见, 随着 SiO_2 含量的增加, 902, $728, 625 \text{ cm}^{-1}$ 峰基本不变, 528 cm^{-1} 峰由较宽变至不明显, 再到 543 cm^{-1} 出现新的峰。528 cm^{-1} 是 Al—O—Al 峰, SiO_2 的加入对此峰有严重影响, 使波长变短。这是由于硅的原子半径比铝的小, 正电荷比铝多, Al—O—Si 键比 Al—O—Al 键短的缘故。随着 SiO_2 的增加 Al—O—Si 键增多, 528 cm^{-1} 被 543 cm^{-1} 峰所取代。

图 3 所示是苛性比为 1.55, Al_2O_3 的含量为 200 g/L 的铝酸钠溶液红外光谱图。曲线 I 所示为不含硅的铝酸钠溶液红外光谱图, 曲线 II、III 所示是二氧化硅含量分别为 1.95, 4.11 g/L 铝酸钠溶液的红外光谱。曲线 I 出现的峰有 902, 715, 635 和 528 cm^{-1} 宽峰, 随着 SiO_2 含量的增加, 715 cm^{-1} 的峰移至 723 cm^{-1} , 528 cm^{-1} 的峰变强并向

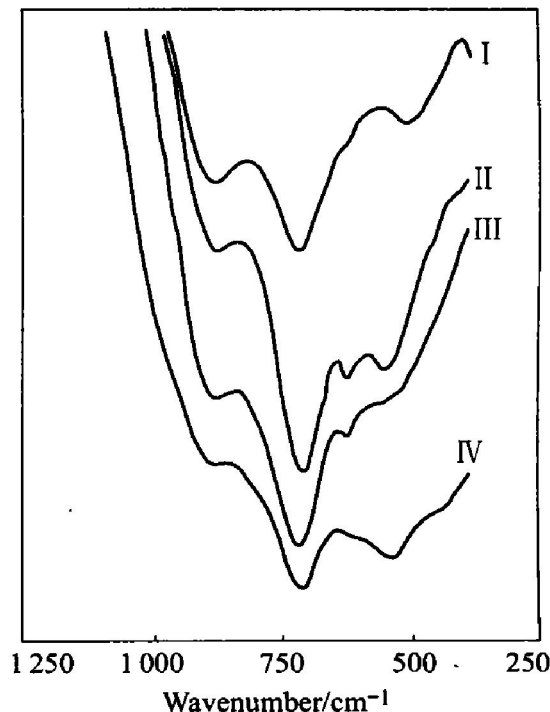


图 2 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 150 \text{ g/L}$ 铝酸钠溶液的
红外光谱

Fig. 2 Infrared spectra of $a_k = 1.55$,
 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 150 \text{ g/L}$ sodium aluminate

I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0 \text{ g/L}$; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 0.96 \text{ g/L}$;
III — $\rho(\text{SiO}_2) = 2.70 \text{ g/L}$; IV — $\rho(\text{SiO}_2) = 3.91 \text{ g/L}$

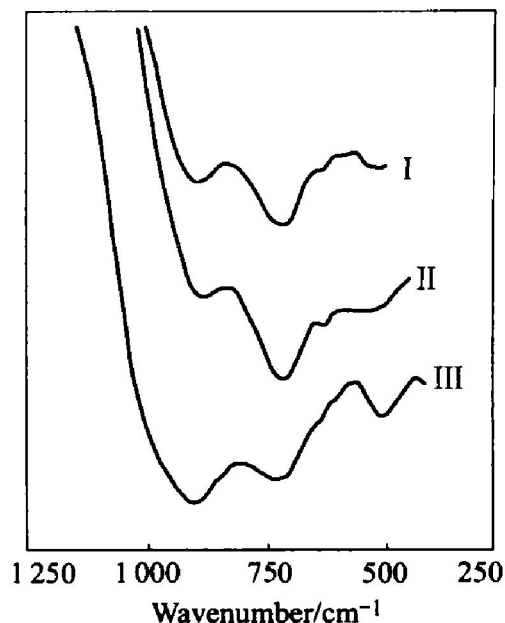


图 3 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ g/L}$ 铝酸钠溶液的
红外光谱

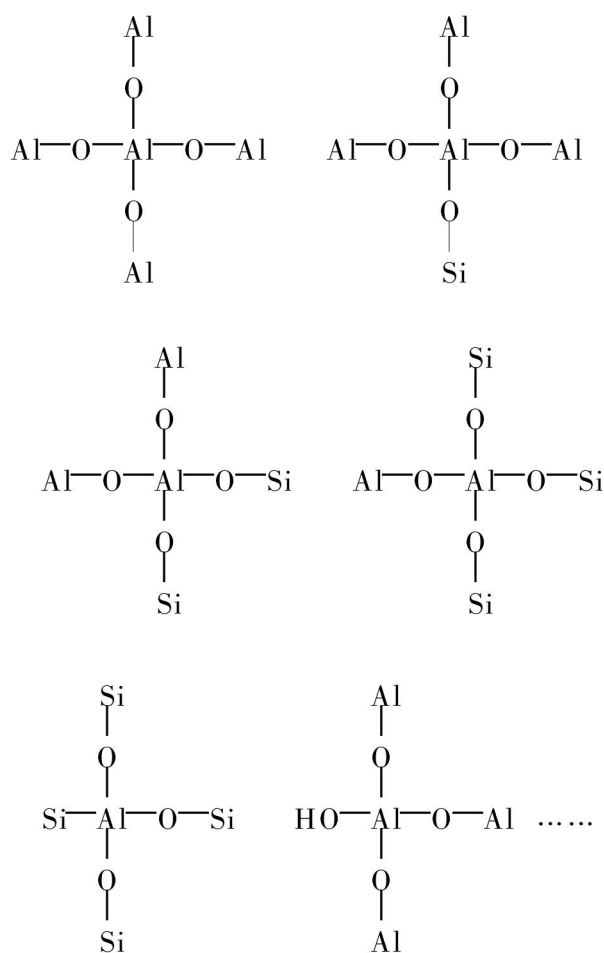
Fig. 3 Infrared spectra of $a_k = 1.55$,
 $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ g/L}$ sodium aluminate

I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0 \text{ g/L}$; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 1.95 \text{ g/L}$;
III — $\rho(\text{SiO}_2) = 4.11 \text{ g/L}$

波数大的位置移动, 其原因同对图 2 的峰形变化的

分析。

比较图 1, 2 和 3 可见, 随着溶液中 Al_2O_3 的含量的增加, $\text{Al}-\text{OH}$ 弯曲振动、 $\text{Al}-\text{OH}$ 伸缩振动和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动相对于 $\text{Al}-\text{OH}$ 的反对称振动明显加强。这表明随着 Al_2O_3 的含量的增加由 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 形成的网络增加, “分子”变大, 氢键减少, $\text{Al}-\text{OH}$ 反对称振动减弱。随着 SiO_2 含量的增加, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键增多, $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动峰向 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 峰转变并增强。虽然 SiO_2 的量相对于 Al_2O_3 的量是少的, 但 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 峰却很明显、很强, 这说明 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键比 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键更容易形成。 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 峰随着 SiO_2 的加入而变宽是由于形成 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键后, 溶液中仍存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键, 且 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键有多种形式:



它们的振动能都接近且存在一定的差异, 所以峰被展宽了。

2.2 拉曼光谱

图 4, 5 和 6 所示是苛性比 $a_k = 1.55$, Al_2O_3 含量为 100, 150 和 200 g/L 的铝酸钠溶液拉曼光谱。图 4 中曲线 I 和 II 所示分别为不含 SiO_2 和含 $\text{SiO}_2 2.71$ g/L 铝酸钠溶液的拉曼



图 4 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ g/L 的铝酸钠溶液的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 100$ g/L sodium aluminate solution
I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0$ g/L; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 2.71$ g/L

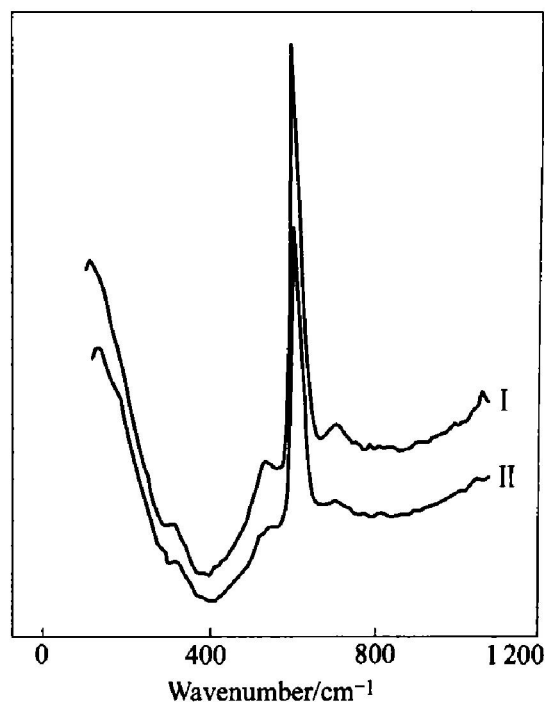


图 5 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 150$ g/L 的铝酸钠溶液的拉曼光谱

Fig. 5 Raman spectra of $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 150$ g/L sodium aluminate solution
I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0$ g/L; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 4.80$ g/L

光谱。图 5 中曲线 I 和 II 所示分别为不含 SiO_2 和

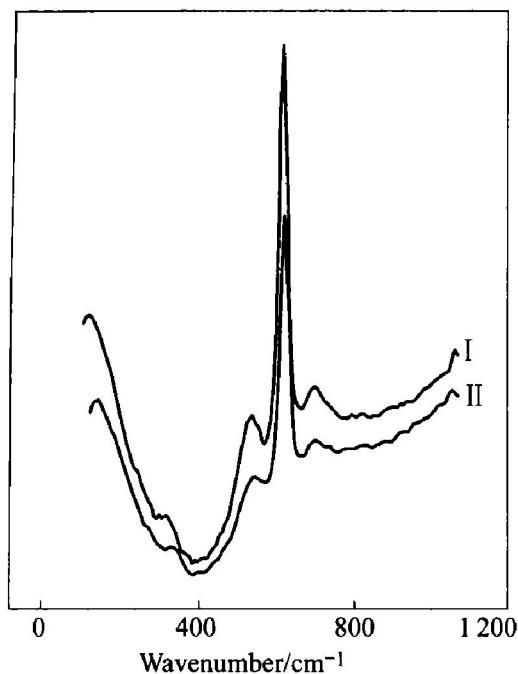


图 6 $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ g/L}$ 的铝酸钠溶液的拉曼光谱

Fig. 6 Raman spectra of $a_k = 1.55$, $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) = 200 \text{ g/L}$ sodium aluminate solution
I — $\rho(\text{SiO}_2) = 0 \text{ g/L}$; II — $\rho(\text{SiO}_2) = 5.60 \text{ g/L}$

含 $\text{SiO}_2 4.8 \text{ g/L}$ 铝酸钠溶液的拉曼光谱。图 6 中曲线 I 和 II 所示分别为不含 SiO_2 和含 $\text{SiO}_2 5.6 \text{ g/L}$ 铝酸钠溶液的拉曼光谱。

由图 4 可见, 曲线 I 有 $325, 625, 707 \text{ cm}^{-1}$ 3 个峰, 而曲线 II 有 325 和 625 cm^{-1} 峰, 707 cm^{-1} 峰位不能明显看出峰的存在。 325 和 625 cm^{-1} 属于 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 结构的 $\text{Al}-\text{OH}$ 振动带。 707 cm^{-1} 是 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带^[7], 在 540 cm^{-1} 还应有 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带。由于 Al_2O_3 不够多, $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键较少, 所以 707 cm^{-1} $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 的振动带强度小, 540 cm^{-1} $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动带没显示出来。由于 SiO_2 的加入 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键转化为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键, $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 减少, 707 cm^{-1} 也随之消失, 所以曲线 II 没有 707 cm^{-1} 振动带。

由图 5 可见, 曲线 I 有 4 个峰, 分别为 $325, 540, 625$ 和 707 cm^{-1} , 各峰都比图 5 的强度大, 且 540 cm^{-1} 峰也出现了。这是由于 Al_2O_3 的浓度增加所致。曲线 II 的 540 cm^{-1} 和 707 cm^{-1} 峰比曲线 I 弱, 是由于 SiO_2 的加入使得部分 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键转化为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键^[6], 使 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键减少, 所以 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 峰减弱。而 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键还没多至显示特征峰的程度。这也与拉曼光谱不如红外光谱敏感有关。

由图 6 可见, 曲线 I 的 4 个峰更强, 而曲线 II 的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 峰仍比曲线 I 弱, 其理由同对于图 5 的解释。

3 结论

1) $a_k = 1.55$, Al_2O_3 的含量为 100, 150, 200 g/L 铝酸钠溶液中存在 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键, 随着 Al_2O_3 含量增加, $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键增多。

2) SiO_2 的存在使得铝酸钠溶液中 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键转化为 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键, 随着 SiO_2 含量的增加 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键增多, 最后 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 的振动峰取代了 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 振动峰。这表明 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 键更容易生成。

3) 含硅的铝酸钠溶液中存在着 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 以及 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键连接的网络状大阴离子和 $\text{Al}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{Al}$ 氢键结构。并且随着 Al_2O_3 和 SiO_2 的浓度增大网络状阴离子变多、变大。所以铝酸钠溶液(包括含硅铝酸钠溶液)是无机高分子溶液而不是以往认为的过饱和 Al_2O_3 溶液。

REFERENCES

- [1] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 249.
YANG Zhong-yu. Technology on Production of Aluminium Oxide[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 249.
- [2] 刘桂华, 李小斌. 铝硅在强碱溶液中的结构[J]. 轻金属, 1998, 6: 13-17.
LIU Gui-hua, LI Xiao-bin. The structure of the sodium aluminate and silicate in solutions at high pH[J]. Light Metals, 1998, 6: 13-17.
- [3] Sizyakov V M, Volokhov Yu A. Study of structure and properties of aluminosilica component in aluminate liquors[J]. Light Metals, 1983, 223-227.
- [4] 马淑杰, 辛敏谦. 硅酸钠和硅酸钠溶液的研究[J]. 高等学校化学学报, 1987, 8(2): 109-111.
MA Shu-jie, XIN Min-qian. Study on sodium silicate solution and sodium aluminosilicate solution[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1987, 8(2): 109-111.
- [5] 李小斌, 周秋生. 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.
LI Xiao-bin, ZHOU Qiu-sheng. A study on separation of silica and aluminium in high causticity ratio aluminate solution[J]. Mining and Metallurgical, 1998, 18(2): 46-48.

- [6] Fiedacief W Y. The structure of sodium aluminosilicate solutions at high pH [J]. Metallurgy in Russian, 1988 (8): 53 - 55.
- [7] 柳妙修, 周佩芳, 陈念贻, 等. SiO_2 在铝酸钠溶液中存在状态 [J]. 金属学报, 1990, 26(3): 218 - 221.
LIU Miao-xiu, ZHOU Pei-fang, CHEN Nian-yi, et al. On anionic species of the SiO_2 -containing sodium aluminate solutions [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1990, 26(3): 218 - 221.
- [8] Moolenaar R J, Evans J C, McKeever L D. The structure of the aluminate ion in solutions at high pH [J]. J phys Chem, 1970, 74: 3629 - 3636.
- [9] Waltling H R, Sipos P M. Spectroscopy of concentrated sodium aluminate solution [J]. Applied Spectroscopy, 1998, 52(2): 250 - 258.
- [10] Ray L F, Klopogge J T. Vibrational spectroscopy and dehydroxylation of aluminum(oxo) hydroxides: Gibbsite [J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(4): 423 - 428.
- [11] 杨金秀, 朱锦民. $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的红外和拉曼光谱研究 [J]. 化学物理学报, 1993, 6(3): 244 - 247.
YANG Jin-xiu, ZHU Jin-ming. Study on infrared and Raman spectra of $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 1993, 6(3): 244 - 247.

Infrared and Raman spectra of aluminate and SiO_2 -containing sodium aluminate solutions

WANG Yajing^{1, 2}, ZHAI Yuchun¹, TIAN Yawen¹, HAN Yuxin¹, LIU Lianli¹, JI Shengli²

(1. School of Material and Metallurgy, Northeast University, Shenyang 110006, China;

2. Department of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: Sodium aluminate and SiO_2 -containing sodium aluminate solutions were investigated systematically by Raman scattering and infrared adsorption spectrum. The results show the $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ band existing in solution increases with content of Al_2O_3 ; $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ band is changed to $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ band, the more the amount of SiO_2 , the more the $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ band. It is shown that structure of $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ band is more stable than structure of $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$. So sodium aluminosilicate solutions is inorganic network high polymer solution combined by $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ and $\text{Al}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{Al}$ hydrogen band, not supersaturated Al_2O_3 solution. This is why solution is stable.

Key words: sodium aluminate solution; SiO_2 -containing sodium aluminate solution; infrared spectrum; Raman spectrum

(编辑 吴家泉)