

文章编号: 1004-0609(2003)02-0506-05

水合硫铝酸钙的合成^①

刘连利^{1, 2}, 翟玉春¹, 田彦文¹, 王雅静¹, 韩跃新¹

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 锦州师范学院 化学系, 锦州 121003)

摘 要: 通过正交实验对水合硫铝酸钙的合成温度、合成时间、合成体系中 CaO 与 Al₂O₃ 的摩尔比、合成体系中 SO₄²⁻ 离子的浓度等因素对其脱硅效果的影响进行了研究, 并给出了水合硫铝酸钙的最佳合成条件。结合 XRD 分析和 IR 光谱分析讨论了水合硫铝酸钙合成机理和脱硅机理, 提出水合硫铝酸钙是一种高水合、高度分散的含钙化合物, 其脱硅活性高。在最佳条件下添加水合硫铝酸钙进行深度脱硅, 脱硅后的铝酸钠溶液中 SiO₂ 含量可降低到 8 mg/L, 硅量指数可达 12 500。

关键词: 深度脱硅; 水合硫铝酸钙; 最佳合成条件; 铝酸钠溶液

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

在烧结法生产氧化铝的熟料溶出过程中, 由于原硅酸钙引起二次反应, 使溶出粗液中含有 4.5~6.0 g/L 的二氧化硅, 硅量指数 $A/S(m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2))$ 仅为 20 左右, 只有脱硅后的铝酸钠溶液(精制液)才能进入分解工序, 故脱硅是烧结法生产氧化铝工艺流程中必不可少的工序之一^[1~4]。精液在碳酸分解过程中所能达到的分解率和生产出产品氢氧化铝的质量主要取决于精液的硅量指数, 因此, 提高烧结法精液的硅量指数对于提高氧化铝产品产量和质量起着关键的作用。深度脱硅是烧结法生产氧化铝实现优质高产的有效途径。但目前烧结法中铝酸钠溶液深度脱硅的工艺不够完善, 添加剂用量的 CaO 与 SiO₂ 的摩尔比偏高^[5], 产品质量低于联合法和拜耳法^[6~7]。如何改进工艺来提高烧结法的氧化铝质量(降低 SiO₂ 含量)是当前烧结法生产氧化铝必须认真解决的一个重要课题。本文作者主要就脱硅剂水合硫铝酸钙(HSAC)的合成条件、性质及其深度脱硅的机理进行了研究。

1 实验

实验用铝酸钠溶液是由工业纯氢氧化钠和氢氧化铝配制而成, 氧化钙是由分析纯的氢氧化钙在 850℃煅烧 2 h 而得, 并在密封条件下保存。

HSAC 的合成与脱硅实验在 1 L 的不锈钢杯并在带搅拌的恒温装置中进行, 甘油为加热介质, 自

动控温, 精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。先将氧化钙溶于水制成石灰乳, 在搅拌条件下按一定 CaO 与 Al₂O₃ 的摩尔比加入到含有 SO₄²⁻ 离子的铝酸钠溶液中, 在 60~80℃搅拌 30~70 min。减压过滤, 测定滤饼总量, 计算有效氧化钙的相对含量。脱硅实验是以组成为 Al₂O₃ 105.4 g/L, SiO₂ 0.30 g/L, $\alpha_k = 1.542$ 的铝酸钠溶液作为脱硅原液, 按有效氧化钙 4.4 g/L 添加 HSAC 滤饼, 在 95℃下脱硅 2 h。脱硅实验结束后, 取样离心分离, 取上清液分析, 用光度法测定溶液中的 SiO₂ 浓度。分离出渣相用沸水洗涤、过滤、烘干, 进行 XRD 分析(见图 1)和 IR 光谱分析(见图 2), 并测定渣相中 SiO₂ 的饱和系数。取部分滤饼用水洗涤, 冷风吹干。对产物进行化学分析、XRD 分析和 IR 分析。分析检测结果分别见表 1 和图 1, 2。

表 1 水合硫铝酸钙的化学组成

Table 1 Composition of calcium hydroaluminosulfate(mass fraction, %)			
CaO	Al ₂ O ₃	SO ₂	Loss on ignition
33.18	20.04	7.58	39.10

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果

在单因素实验基础上, 以脱硅后精制液中 SiO₂

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064901-4)

收稿日期: 2002-06-26 修订日期: 2002-09-15

作者简介: 刘连利(1961-), 男, 副教授, 博士研究生。

通讯联系人: 刘连利, 副教授, 锦州师范学院化学系; 电话: +86-13066646736, E-mail: Liulianli@21cn.com

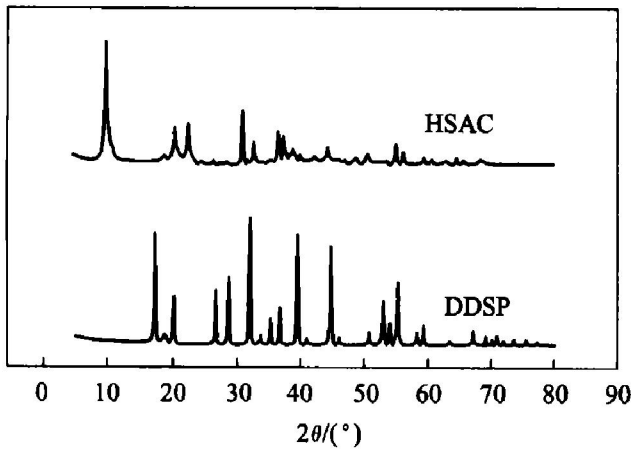


图 1 水合硫铝酸钙及其脱硅产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of calcium hydroaluminosulfate(HSAC) and hydrogarnet(DDSP)

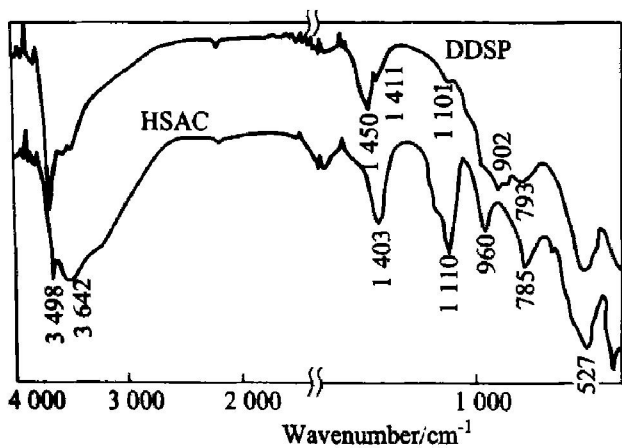


图 2 水合硫铝酸钙及其脱硅产物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of calcium hydroaluminosulfate and hydrogarnet

浓度为评价指标, 进行 HSAC 合成的四因素三水平正交实验, 实验结果见表 2。

从 R 值可以看出, 温度是 HSAC 合成的主要影响因素, 通过分析, HSAC 的最佳合成条件是: 合成温度是 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 合成时间为 50 min , CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比为 3.0 , 合成体系中 Na_2SO_4 质量浓度为 24 g/L 。在最佳条件下脱硅, 精制液中 SiO_2 可降低到 8 mg/L , 硅量指数可达 $12\ 500$ 。

2.2 合成温度对 HSAC 脱硅效果的影响

温度是水合硫铝酸钙合成的主要影响因素, 提高温度有利于提高 HSAC 合成反应速度, 但同时又会降低水合硫铝酸钙的稳定性, 使之快速分解成稳定的水合铝酸钙。因此合成温度应适当。由表 2 可知, 在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时所合成的 HSAC 脱硅效果最好。合成温度过低或过高都对 HSAC 的脱硅效果有负面影响。

表 2 HSAC 合成的正交实验结果

Table 2 Orthogonal experiment results of synthesis of HSAC					
No.	$n(\text{CaO})/$ $n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Time/ min	$\rho(\text{Na}_2\text{SO}_4)/$ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{SiO}_2)/$ $(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
1	2.5	60	30	16	0.086
2	2.5	70	50	24	0.008
3	2.5	80	70	32	0.059
4	3.0	60	50	32	0.054
5	3.0	70	70	16	0.021
6	3.0	80	30	24	0.053
7	3.5	60	70	24	0.012
8	3.5	70	30	32	0.070
9	3.5	80	50	16	0.051
I	0.153	0.210	0.151	0.158	
II	0.128	0.041	0.113	0.131	
III	0.133	0.163	0.150	0.125	
i	0.051	0.070	0.050	0.053	
ii	0.043	0.014	0.038	0.044	
iii	0.044	0.054	0.050	0.042	
R	0.008	0.056	0.012	0.011	

2.3 合成时间对 HSAC 脱硅效果的影响

从表 2 中可以看出, 在相同温度下反应时间不同的合成产物 HSAC 的脱硅效果不同。合成反应时间过短, 脱硅后脱硅液中 SiO_2 的浓度较高, 脱硅效果不好。这说明合成体系中 SO_4^{2-} 离子与水合铝酸钙中 OH^- 离子交换得不完全, 所形成 HSAC 中 SO_2 的饱和系数低, 从而脱硅效果差。而合成时间过长, 脱硅效果也差, 这与产物 HSAC 的稳定性有关, 因为 HSAC 是一种介稳物质, 加热时间过长又容易转变成结构较为紧密的立方晶系的水合铝酸钙, 从而也影响脱硅效果。

2.4 合成体系中 CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比对 HSAC 脱硅效果的影响

实验结果表明, CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比在 3.0 时 HSAC 的脱硅效果好于摩尔比等于 2.5 或等于 3.5 时脱硅效果。

2.5 合成体系中 Na_2SO_4 浓度对 HSAC 脱硅效果的影响

合成体系中 SO_4^{2-} 离子的浓度变化将直接影响 HSAC 中 SO_2 的饱和系数, 最终影响到合成产物 HSAC 的脱硅能力。实验结果表明, 在本实验条件

下, 增大 SO_4^{2-} 离子的浓度, 会增大 HSAC 的活性, 脱硅效果好。但 SO_4^{2-} 离子的浓度太高, 会增加系统排硫的负担, 对生产过程产生不利影响。

2.6 其他

合成用铝酸钠溶液 A/S 和 α_k 对 HSAC 脱硅效果的影响见图 3 和图 4。由图 3 可知, 随着合成用铝酸钠溶液中 A/S 的减小, 合成的 HSAC 脱硅能力减弱。这是因为合成用铝酸钠溶液中所含的硅首先与部分 HSAC 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形成水化石榴石, 从而降低了合成产物最终的脱硅能力。由图 4 可知, 随着合成用铝酸钠溶液中 α_k 的增加, 合成的 HSAC 脱硅能力减弱。这是因为碱浓度的增加, 不利于 HSAC 的合成。

通过脱硅实验得知, 在相同条件下, 脱硅剂的脱硅能力: HSAC ($A/S = 12\ 500$) > 水合硫铝酸钙 ($A/S = 10\ 500$) > 氧化钙 ($A/S = 970$)。这说明 HSAC 是一种活性好的脱硅剂。

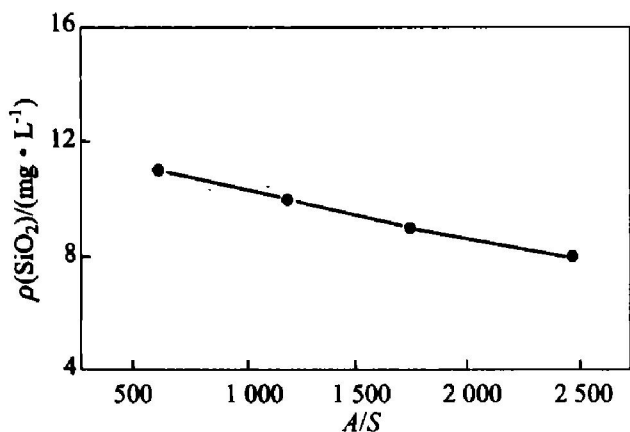


图 3 铝酸钠溶液 A/S 对 HSAC 脱硅效果的影响

Fig. 3 Influence of silica module of aluminate solution on desilication of HSAC

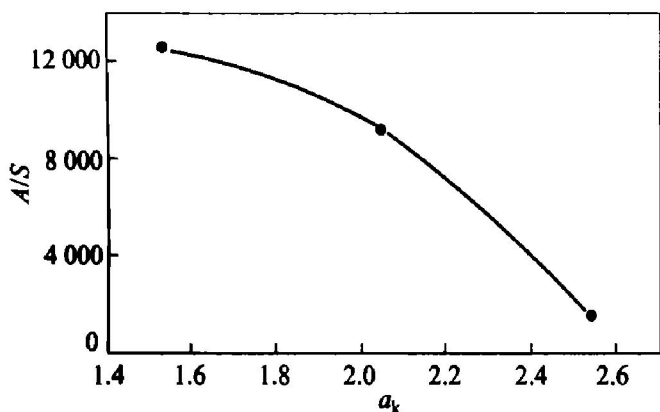


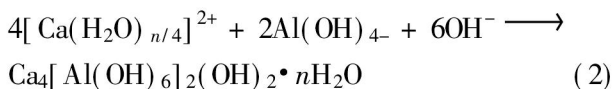
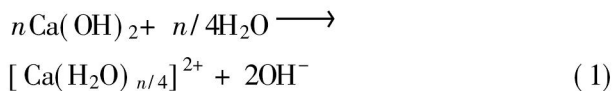
图 4 铝酸钠溶液 α_k 对 HSAC 脱硅效果的影响

Fig. 4 Influence of α_k on desilication of HSAC

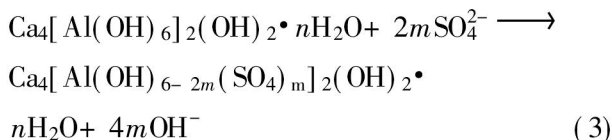
3 水合硫铝酸钙合成机理及脱硅机理

3.1 水合硫铝酸钙的合成机理

铝酸钠溶液结构的研究表明^[7-9], 铝酸钠中占绝对优势的离子是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。在合成体系中, 石灰乳首先离解成水合钙离子, 然后水合钙离子与铝酸钠溶液很快形成高水合物水合硫铝酸钙 ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 简称为 C_4AH_x)^[4, 10], 反应方程式如下:



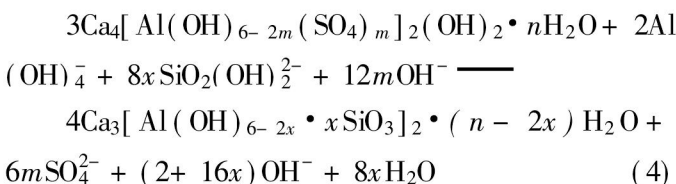
铝酸钠溶液中的 SO_4^{2-} 通过渗透作用与 C_4AH_x 中部分 OH^- 离子发生置换反应, 形成水合硫铝酸钙 ($\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_{6-2m}(\text{SO}_4)_m]_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 简称为 HSAC), 反应方程式如下:



HSAC 红外光谱(图 2)中存在四面体形 SO_4^{2-} 的 S—O 伸缩振动峰和 Al—O— SO_3 弯曲振动峰, 这说明 SO_4^{2-} 离子是通过 O 原子配位置换了羟基 OH^- 与 Al 键合的, 属于配位取代反应。

3.2 水合硫铝酸钙的脱硅机理

当 HSAC 滤饼添加到脱硅溶液中时, 由于它是一种高水合、高度分散的含钙化合物, 所以具有非常大的活性表面, 脱硅时能有效地与溶液中的 $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ 离子反应形成钙水化石榴石 ($\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_{6-2x} \cdot x\text{SiO}_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 或 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot (n-2x)\text{H}_2\text{O}$, 简称为 DDSP)。红外光谱(图 2)表明, 在脱硅产物 DDSP 中 SO_4^{2-} 的特征峰消失并出现了 SiO_4^{2-} 的特征峰, 即脱硅过程中 SiO_4^{2-} 取代了 SO_4^{2-} , 水合硫铝酸钙的脱硅反应如下:



对脱硅产物进行物相分析的结果表明: SiO_2 的饱和系数 ($x = 0.33 \sim 0.41$) 高于用石灰乳脱硅产物中的 SiO_2 的饱和系数 ($x = 0.15$), 脱硅过程中 HSAC

发生晶型转变, 介稳的六方晶系转变为稳定的立方晶系。提高温度有利于脱硅反应的进行, 但脱硅反应温度过高, DDSP 在铝酸钠中溶解度增大^[4, 11], 也不利于脱硅。

4 结论

1) 水合硫铝酸钙 $\text{Ca}_4[\text{Al}(\text{OH})_{6-2m}(\text{SO}_4)_m]_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 是一种好的脱硅添加剂。

2) 水合硫铝酸钙最佳的合成条件是: 合成温度为 70 ℃ 左右, 合成时间为 50 min, 合成体系中 CaO 与 Al_2O_3 的摩尔比为 3.0, 合成体系中 Na_2SO_4 的质量浓度为 24 g/L。

3) 在最佳条件下添加水合硫铝酸钙进行深度脱硅, 精制液中 SiO_2 的含量可降低到 8 mg/L, 硅量指数可达 12 500。

4) 水合硫铝酸钙是水合度高、分散度高的含钙物质, 脱硅活性高, 脱硅产物中 SiO_2 的饱和系数可达 0.41。

REFERENCES

- [1] WANG Q W, TIAN G Y, YANG Z Y. Aspect of deep desilication with lime agent [J]. Light Metals, 1997: 29 - 33.
- [2] Rayzman V. More complete desilication of aluminate solution is the key-factor to radical improvement of alumina refining [J]. Light Metals, 1996: 109 - 114.
- [3] 彭志宏. 铝酸钠溶液添加水合硫铝酸钙脱硅的研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1993.
PENG Zhi-hong. Study on desilication of adding the calcium hydroaluminocarbonate in aluminate solution [D]. Changsha: Central South University of Technology, 1993.
- [4] 杨重愚. 氧化铝生产工艺学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993. 249 - 266.
YANG Zhong-yu. Alumina Production Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993. 249 - 266.
- [5] 何良惠, 李自强, 李升章, 等. 铝酸钠溶液的脱硅及碳分过程 [J]. 湿法冶金, 1993, 3: 8 - 11.
HE Liang-hui, LI Zi-qiang, LI Sheng-zhang, et al. Process of carbonization and desilication of sodium aluminate solution [J]. Hydrometallurgy, 1993, 3: 8 - 11.
- [6] 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 - 11, 16.
GU Yuan-xin. Deep desilication is effective way that alumina of high quality and high yield was produced in the process of sintering [J]. Light Metals, 1990, 11: 7 - 11, 16.
- [7] Sizyakov V M, Volokhov A. Study of structure and properties of aluminosilica components in aluminate liquors [J]. Light Metals, 1983: 223 - 227.
- [8] 刘桂华, 李小斌, 彭志宏, 等. 氧化钙和氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应特性 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(2): 266 - 269.
LIU Gui-hua, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, et al. Reaction behaviour of calcium oxide or calcium hydroxide and aluminate solution with heavy caustic soda [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(2): 266 - 269.
- [9] 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, 52(2): 59 - 61, 76.
XIE Yan-li, BI Shi-wen, YANG Yi-hong, et al. Research on structure of sodium aluminate solution in alumina production [J]. Nonferrous Metal, 2001, 52(2): 59 - 61, 76.
- [10] 李小斌. 铝酸钠溶液铝硅分离工艺与理论研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2000.
LI Xiao-bin. Study on technology and mechanism of separating silica and alumina in aluminate solution [D]. Shenyang: Northeastern University, 2000.
- [11] 陈万坤, 彭关才. 一水硬铝石型铝土矿的强化溶出技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997. 140.
CHEN Wan-kun, PENG Guan-cai. Reinforced Digestion Technology of Diasporic Bauxite [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997. 140.

Synthesis of calcium hydroaluminosulfate

LIU Lian-li^{1, 2}, ZHAI Yu-chun¹, TIAN Yan-wen¹, WANG Ya-jing¹, HAN Yue-xin¹

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. Department of Chemistry, Jinzhou Normal University, Jinzhou 121003, China)

Abstract: The influent factors in the process of synthesis of calcium hydroaluminosulfate, such as temperature, time, molar ratio of CaO vs Al_2O_3 and concentration of Na_2SO_4 were studied by orthogonal experiment. The optimum synthesis conditions of calcium hydroaluminosulfate were obtained. The reactive mechanisms on synthesis and desilication of calcium hydroaluminosulfate were discussed by analysis of XRD and IR, and it is indicated that the calcium hydroaluminosulfate is a kind of high hydration, high scattered calciferous compound. The desilication activity of calcium hydroaluminosulfate is very high. The results show that the content of SiO_2 can reduce to 8 mg/L and the desilication index can reach 12 500 in desilicated sodium aluminate solution with addition of calcium hydroaluminosulfate in deep desilication under the optimum conditions.

Key words: deep desilication; calcium hydroaluminosulfate; optimum synthetic condition; sodium aluminate solution

(编辑 吴家泉)