

文章编号: 1004- 0609(2000) 02- 0266- 04

氧化钙或氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应特性^①

刘桂华¹, 李小斌¹, 彭志宏¹, 张传福¹, 刘祥民²

(1. 中南工业大学 冶金系, 长沙 410083; 2. 中州铝厂, 焦作 454174)

摘 要: 研究了氧化钙、氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应特性。在相同条件下, 氧化钙的反应活性高于氢氧化钙, 这归结于氧化钙在水化放出大量热量的同时, 固相颗粒细化, 比表面积增大。较多量的氧化钙加入反应体系后, 体系主要因固相颗粒团聚容易发生膨胀。渣相的扫描电镜分析表明: 加入表面活性剂后, 表面活性剂可能因吸附“挤占”了新生固相表面吸附的小分子, 破坏或削弱了体系的团聚, 从而消除了体系的膨胀; 同时, 表面活性剂的吸附降低了固液界面张力, 使颗粒细化, 从而提高了反应的比表面积, 促进了反应的进行。

关键词: 氧化钙; 氢氧化钙; 铝酸钠溶液; 反应活性

中图分类号: TF821

文献标识码: A

相对其它有色金属氧化物而言, 氧化铝是一种较为廉价的产品; 氧化钙、氢氧化钙化学性质特殊, 价廉易得, 因而被广泛地应用于氧化铝工业生产中。氧化钙、氢氧化钙与铝酸钠溶液均能生成水合铝酸钙, 但反应活性差异十分明显, 目前对于这种差异的解释仅限于热力学计算^[1, 2]。由于缺乏从实验上, 特别是从微观层次上解释这种差异性产生的原因, 这也妨碍着铝酸钠溶液净化理论的发展。本文研究了氧化钙、氢氧化钙和浓碱铝酸钠溶液反应活性的差异, 结合渣相 SEM 分析探讨了加入氧化钙后体系发生膨胀的原因, 并研究了消除体系膨胀的方法。

1 实验原料与方法

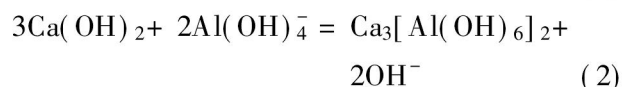
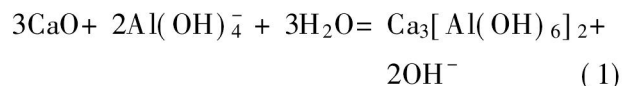
用化学纯的氢氧化钠和氢氧化铝配成不同浓度的浓碱铝酸钠溶液。氢氧化钙为分析纯, 在 850 ℃煅烧 2 h 可得氧化钙; 本文选用的表面活性剂具有不同的结构形态, 都是化学纯或分析纯; 检测试剂均为分析纯。

实验是在 DY-8 群釜低压装置中进行的, 甘油为加热介质, 自动控温, 精度为 ± 1 ℃; 氢氧化钙、氧化钙的加入量是按 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比计算加入的; 在不同时间取样, 高速离心分离, 取上清液分析, 以容量法测定溶液中的 Na_2O_k , Al_2O_3 浓度。渣相是用 X-6000 扫描电镜分析的。

2 实验结果与讨论

2.1 氧化钙、氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应

铝酸钠溶液结构的研究结果表明^[3~5], 占绝对优势的离子是 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 热力学计算结果也表明^[1, 2], 在一定温度区间内, $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ 是一种相对稳定的化合物, 因而氧化钙、氢氧化钙与铝酸钠溶液反应的方程式可表示如下:



实验研究了时间、配钙量对铝酸钠溶液中氧化钙反应率及反应后溶液苛性比值 α_k ($\text{Na}_2\text{O}_k/\text{Al}_2\text{O}_3$ 摩尔比) 的影响, 结果列于表 1、表 2。

表 1、2 表明: 延长反应时间, 增加配钙量都有利于浓碱中铝酸钠溶液与氧化钙或氢氧化钙的反应, 使反应后溶液的苛性比值增大。氧化钙加入后, 氧化铝的反应率、反应后溶液的 α_k 值都明显高于相同条件下加入氢氧化钙的; 在碱浓度、溶液的苛性比值很高的铝酸钠溶液中(表 2), 二者的差别更为明显, 这主要和水合铝酸钙的生成过程有关。

2.2 氧化钙、氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液的反应活性

热力学计算结果表明: 氧化钙与铝酸钠溶液反

① 基金项目: 博士点基金资助课题(96053309)

收稿日期: 1999- 01- 04; 修订日期: 1999- 06- 08

作者简介: 刘桂华(1968-), 男, 博士

表 1 反应时间的影响

Table 1 Effect of reaction time on rate of Al₂O₃ and the value of α_k

Time/ h	CaO		Ca(OH) ₂	
	Reaction rate of Al ₂ O ₃ / %	α _k after reaction	Reaction rate of Al ₂ O ₃ / %	α _k after reaction
0. 5	38. 82	14. 35	28. 43	12. 27
1. 0	50. 43	17. 71	45. 30	16. 05
1. 5	63. 90	24. 32	54. 73	19. 39
2. 0	72. 21	31. 59	61. 48	22. 79

Original solution: ρ(Na₂O_k) = 233. 11 g/ L, ρ(Al₂O₃) = 43. 68 g/ L, α_k = 8. 78, CaO/ Al₂O₃(in mole) = 3. 0, reaction temperature = 60 °C

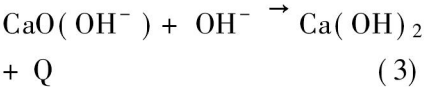
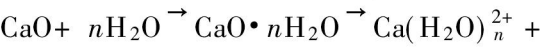
表 2 配钙量的影响

Table 2 Effect of amount of calcium on reaction rate of Al₂O₃ and value of α_k

CaO/ Al ₂ O ₃	CaO		Ca(OH) ₂	
	Reaction rate of Al ₂ O ₃ / %	α _k after reaction	Reaction rate of Al ₂ O ₃ / %	α _k after reaction
2. 0	51. 87	50. 10	17. 76	29. 32
3. 0	73. 48	90. 91	30. 05	34. 47

Original solution: ρ(Na₂O_k) = 310 g/ L, α_k = 24. 11, reaction temperature = 50 °C, reaction time = 2 h

应的反应自由能变化比氢氧化钙与铝酸钠溶液的反应自由能变化更负, 这说明氧化钙的反应活性大; 同时氧化钙加入铝酸钠溶液中后存在水化过程, 放出大量的热量(63. 89 kJ/ mol), 也有利于氧化钙与铝酸钠溶液发生反应。水合铝酸钙的生成反应是 Ca²⁺ 与铝酸根离子之间的反应, 溶液中存在的钙离子量直接影响氧化铝的反应率和反应速度。在浓碱中, 钙主要以氢氧化钙形态存在, 以钙离子形式存在的很少。而氧化钙在水化过程中, 能生成多种具有较高反应活性的水合钙离子^[6],



由于存在这些活性钙离子和水化放出的大量的热量, 从理论上使得氧化钙的反应活性比氢氧化钙的高。在 ρ(Na₂O_k) = 243. 2 g/ L, α_k = 46. 72 的铝酸钠溶液中按 CaO/ Al₂O₃ = 3. 0 加入氧化钙、氢氧化钙, 在温度为 50 °C 时, 反应 2 h 后, 分别取渣样真空抽滤, 并用分析纯的无水乙醇洗涤 3 次, 烘干。渣相经扫描电镜分析, 结果如图 1 所示。

图 1 表明: 氢氧化钙与铝酸钠溶液反应后的渣相颗粒较大, 结合紧密, 未散开; 氧化钙与铝酸钠溶液反应后的渣相颗粒较小, 分散但存在明显的团聚、粘连现象。结合石灰与铝酸钠溶液的反应过程是扩散控制过程^[7]可知, 氢氧化钙、氧化钙与铝酸钠溶液反应差异性的另一个重要原因是反应粒子大小的差别, 即反应的比表面积存在很大的差异。

2. 3 氧化钙与铝酸钠溶液的反应特性

在以生成水合铝酸钙为目的的反应中, 常见的钙铝水合物是 3CaO·Al₂O₃·6H₂O, 即氧化钙与氧化铝的分子比是 3; 为了将更多的氧化铝转变成水合铝酸钙, 一般应按以分子比加入氧化钙。加入浓碱铝酸钠溶液中的氧化钙会迅速水化并放出大量的反应热, 使体系很快变成浆糊状(称之为体系膨胀), 造成体系流动性极差、反应率低、无法固液分离。而相同或稍多量的氢氧化钙加入浓碱铝酸钠溶液中, 尽管反应率低, 但固液分离容易, 不会发生体系膨胀, 体系流动性好。为了探讨其中的原因, 按表 2 中 CaO/ Al₂O₃ 等于 3. 0 分别加入氧化钙、氢氧化钙, 在 50 °C 反应 2 h 后, 分别取渣相抽滤, 用沸水洗 3 次, 烘干。对渣相进行扫描电镜分析(图 2)。

图 2 表明: 氢氧化钙与铝酸钠溶液反应后渣相颗粒分散好, 单个颗粒大; 氧化钙与铝酸钠溶液反

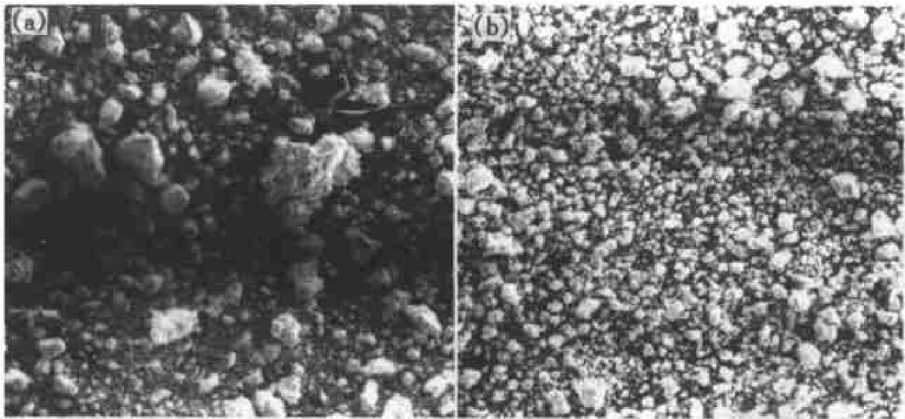


图 1 氢氧化钙 (a) 及氧化钙 (b) 与铝酸钠溶液反应后的渣相形貌 (× 100)

Fig. 1 Morphologies of residues after reaction between aluminate solution and Ca(OH)₂ (a) or CaO (b)

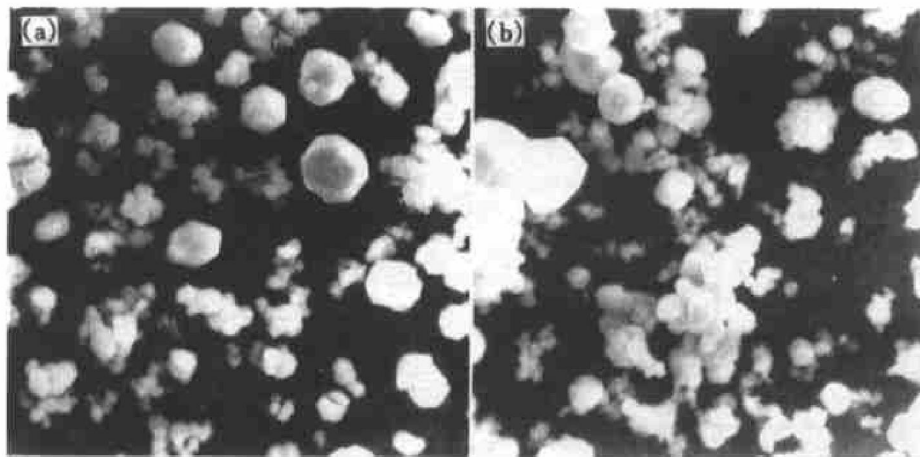


图 2 氢氧化钙(a)及氧化钙(b)反应后的渣相形态(×2000)

Fig. 2 Morphologies of residues after reaction between aluminate solution and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) or CaO (b)

应后, 单个颗粒小, 明显存在粒子团聚现象。结合图 1 说明, 氧化钙在水化过程中, 生成的具有多种反应活性的水合钙离子及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 以及生成的 $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ 均是带有羟基等极性基的水合物, 相互间可通过氢键及其它分子间的作用力引发团聚, 或与水分子中 $\text{O}-\text{H}$ 键通过氢键等形成架桥键, 促进颗粒团聚^[8], 使颗粒间相互粘连; 同时氧化钙水化放热也可适当地促进这种团聚。这些都会使体系的粘度极快地增加, 发生体系膨胀, 因此可认为颗粒的团聚是体系发生膨胀的重要原因。

为了降低颗粒间的团聚程度, 消除氧化铝与浓碱铝酸钠溶液反应后的体系膨胀, 保证氧化钙加入铝酸钠溶液后, 不仅反应率高, 而且溶液的流动性好, 固液分离容易, 本文选取了具有不同结构形态的表面活性剂, 按干渣量的 1/10 000~4/100 000 (质量比) 将表面活性剂加入反应体系中, 研究控制体系膨胀的方法, 结果如表 3。

表 3 表明: 加入表面活性剂后, 均能消除体系

表 3 表面活性剂对体系膨胀的影响

Table 3 Effect of surfactant on reaction system swell

Original solution	Surfactant	Reaction rate of Al_2O_3 / %		Experimental phenomena
		8 h	10 h	
A	No surfactant			Swell
A	TEA	58.21	59.68	Foaming, no swell
A	DN	71.23	66.93	No swell
A	C481	64.01	66.90	Foaming, no swell
A	PEG	65.46	64.01	No swell
B	LLP	86.42	88.53	No swell

Original solution A: $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 307.88 \text{ g/L}$, $\alpha_k = 57.36$
 Original solution B: $\rho(\text{Na}_2\text{O}_k) = 307.42 \text{ g/L}$, $\alpha_k = 55.03$
 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (in mole) = 4.0, reaction temperature = 50 °C.

的膨胀现象, 其中代码为 DN 和 LLP 的效果最好, 不仅能消除体系的膨胀, 而且能较明显地提高氧化铝的反应率, 反应后溶液的苛性比值 α_k 高。这可归因于带有极性基团的表面活性剂加入后, 分子经分散后, 容易富集在固液界面上, “挤占”细小颗粒表面结合的极性小分子(如水分子), 破坏或削弱原分子间已有的分子间作用力, 从而消除了细小颗粒的团聚或降低颗粒的团聚程度; 另一方面, 表面活性剂吸附在固液表面后, 降低了固液界面的界面张力, 使细小颗粒稳定化, 也使反应的比表面积增大, 从而促进了反应的进行。在氧化钙加入铝酸钠溶液反应后, 一种加入表面活性剂, 另一种不加表面活性剂。取样真空抽滤, 渣相经无水乙醇洗涤后进行了扫描电镜分析(图 3)。

图 3 表明: 加入表面活性剂后, 渣相颗粒更小, 比表面积更大, 对以扩散控制的动力学过程而言, 这大大地促进了反应的速率和反应率。

3 结论

1) 氧化钙或氢氧化钙与浓碱铝酸钠溶液反应, 在相同的条件下, 氧化钙的反应活性高于氢氧化钙; 这归因于氧化钙在反应过程中, 在水化放热的同时, 颗粒更小, 比表面积更大。

2) 较多量的氧化钙加入浓碱铝酸钠溶液中后, 主要由于分子间的团聚, 容易使体系发生膨胀; 加入表面活性剂后, 由于表面活性剂分子“挤占”了表面吸附的水分子等, 破坏或削弱了原分子间已有的分子间作用力, 降低了颗粒间的团聚, 从而消除了体系的膨胀; 同时表面活性剂的被吸附, 又降低了固液界面张力, 使细小颗粒更稳定, 增加了反应的比表面积, 促进了反应的进行。

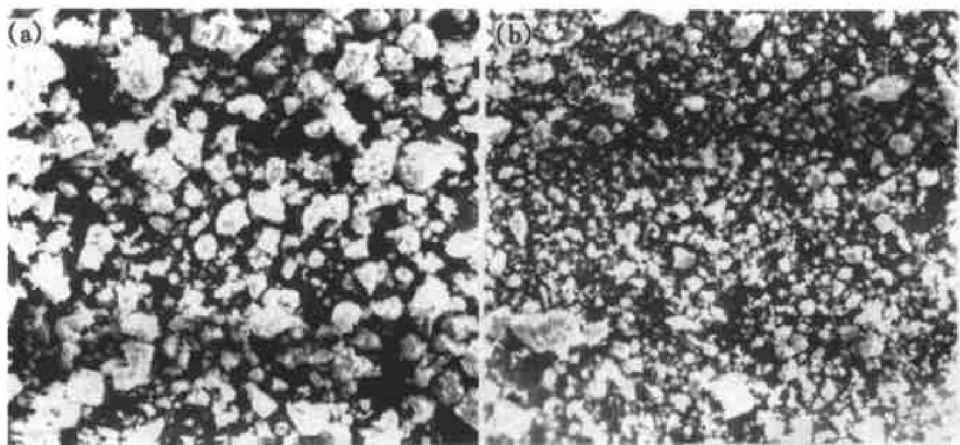


图 3 不加表面活性剂时渣相形貌(a) 及加 LLP 表面活性剂时的渣相形貌(b) ($\times 300$)

Fig. 3 Morphologies of residues without (a) or with (b) addition of surfactant

REFERENCES

- [1] LI Xiao-bin(李小斌), LIU Gu-hua(刘桂华), PENG Zhi-hong(彭志宏), et al. Recovery of alumina in high ratio aluminate solution [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1999, 9(2): 403.
- [2] LIU Gu-hua(刘桂华). Mechanism and technology of pretreatment of bauxite(in Chinese) [D]. Changsha: The Central South University of Technology(中南工业大学), 1998.
- [3] Sizyakov V M and Volokhov Yu A. Study of structure and properties of aluminosilica components in aluminate liquors [J]. Light Metals, 1983: 223.
- [4] Barcza L. The aluminate lye as a system of equilibria [J]. Mater Chem Phy, 1989, 21: 345.
- [5] Sizyakov V M and Yund L A. Studies on the composition of aluminate and zincate anion in caustic solution [J]. ЖИХ, (in Russian), 1992, 54: 23.
- [6] Alekseev A P. Aluminate solution and calcium hydroxide [M]. (in Russian), Moscow: 1985.
- [7] Sashin V S. A new hydro-chemical method to process bauxite of high silica [M]. (in Russian), Moscow: 1988.
- [8] Hench L L and West J K. The sol-gel process [J]. Chem Rev, 1990, 90: 33.

Reaction behavior between calcium oxide or calcium hydroxide and aluminate solution with heavy caustic soda

LIU Gu-hua¹, LI Xiao-bin¹, PENG Zhi-hong¹, ZHANG Chuan-fu¹, LIU Xiang-min²

1. Department of Non-ferrous Metallurgy,

Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China;

2. Zhongzhou Alumina Factory, Jiaozuo 454174, P. R. China

Abstract: The reaction between calcium oxide or calcium hydroxide and aluminate solution with heavy caustic soda was studied. The reaction activity of CaO was better than that of Ca(OH)₂ under the same condition, which was attributed to that the grain size became smaller when the CaO being hydrated, besides the reaction gave out lots of energy and formed a series of active substances. When more amount of CaO was added into the aluminate solution, the slurry's swell changed the system into paste. When some surfactants were added into the reaction system, because the surfactant was adsorbed on the interface between solid and liquid, and the extent of grain agglomeration was reduced, the slurry's swell disappeared. The adsorption of surfactant on the grain stabilized the fine grain, led to increasing the specific surface area and promoting the rate of reaction.

Key words: calcium oxide; calcium hydroxide; aluminate solution; reactivity

(编辑 朱忠国)