

高苛性比铝酸钠溶液中氧化铝的回收^①

李小斌 刘桂华 彭志宏 张传福 何伯泉
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

刘祥民
(中州铝厂, 焦作 454174)

摘 要 对加入石灰后的高苛性比铝酸钠溶液中氧化铝的回收进行了研究。热力学计算结果表明, 氧化钙较氢氧化钙更容易使铝酸钠溶液中的铝酸根离子转化为水合铝酸钙, 使铝酸钠溶液的平衡苛性比能达到很高的值; 水合铝酸钙随着温度的升高, 稳定性降低, 因而能在拜耳法高温溶出过程中分解以代替石灰, 并回收其中的氧化铝。实验结果表明, 影响水合铝酸钙形成因素的大小顺序为: 温度 $\approx$ 碱浓度 $>$ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 >$ 时间。

关键词 铝酸钠溶液 氧化钙 水合铝酸钙

中图法分类号 TF821

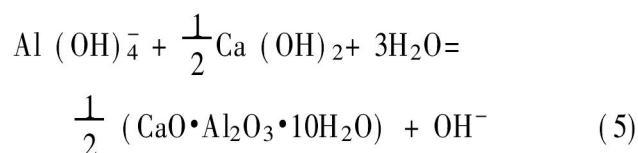
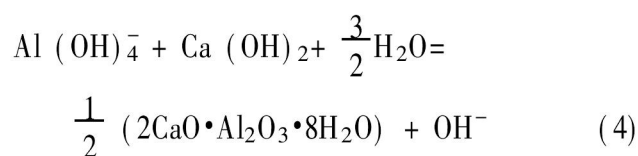
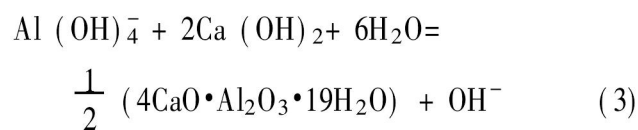
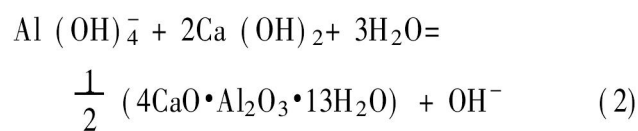
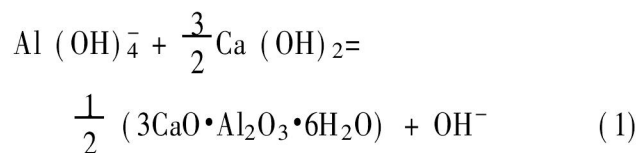
针对我国铝土矿的特点, “八五”、“九五”期间所提出的新的氧化铝生产工艺“拜耳—水化学法”和“纯湿法化学预处理提高矿石铝硅比”均涉及高苛性比铝酸钠溶液中氧化铝回收的问题。其内容是通过石灰与铝酸钠溶液反应, 使其中的氧化铝转化为水合铝酸钙; 然后水合铝酸钙进入拜耳法系统, 既可代替石灰, 又可回收其中的氧化铝, 从而简化了蒸发铝酸钠溶液析出铝酸钠, 再经几个工序生产氢氧化铝的复杂工艺流程。但这种新的氧化铝回收工艺研究不系统, 本文拟研究氢氧化钙、氧化钙与铝酸钠溶液反应的热力学和水合铝酸钙形成的影响因素。

1 氢氧化钙、氧化钙与铝酸钠溶液反应的热力学分析

1.1 氢氧化钙与铝酸钠溶液反应的热力学分析

在高苛性比铝酸钠溶液中, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 离子的量占绝大多数, 其它离子形态占少数^[1, 2]。

氢氧化钙与铝酸钠溶液可能进行的反应有



以上各反应的自由能变化可按文献 [3] 推荐的下述公式进行计算:

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta G_{298}^\ominus - (T - 298) \Delta S_{298}^\ominus + \int_{298}^T \Delta C_p^\ominus dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^\ominus}{T} dT$$

式中 化合物的热容 $C_p^\ominus$ 见文献 [4, 5], 离

① 前国家教委博士点基金资助项目 96053309 收稿日期: 1998-03-17; 修回日期: 1998-06-02
李小斌, 男, 37岁, 教授

子态的 $C_p^\ominus$ 根据下列近似公式计算:

$$C_p^\ominus = (a_2 + b_2 S_{298}^\ominus) T = bT$$

其中 a_2 , b_2 见文献 [6]。

计算结果表明 (如图 1), 用氢氧化钙与铝酸钠反应生成水合铝酸钙 (称为“沉铝”) 时, 其中 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 难以形成, 因为其反应的自由能变化随温度的变化总是为正值; 同时 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 也不稳定, 虽能在较低的温度区间内形成, 但温度升高时却很容易被分解; 相对而言, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 在较宽的温度范围内是比较稳定的。随温度的升高, 各种形态的水合铝酸钙的稳定性均明显降低, 在碱液中则倾向于被分解。

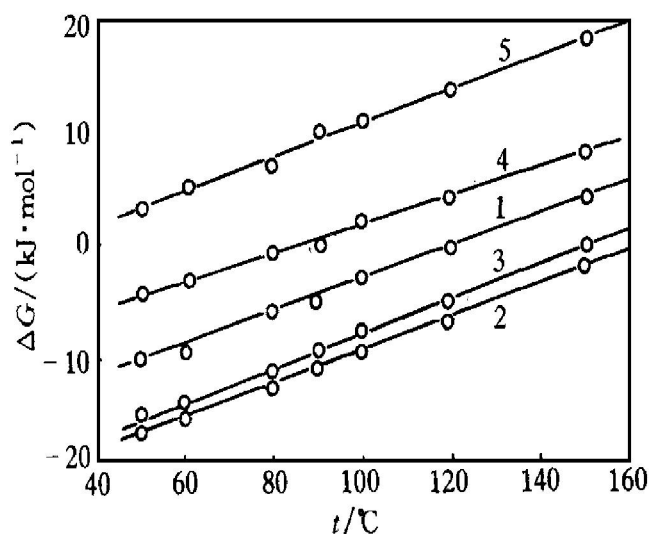


图 1 温度对氢氧化钙与铝酸钠溶液反应吉布斯自由能的影响

Fig. 1 Effect of temperature on Gibbs free energy of reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and aluminate solution

1—Reaction (1); 2—Reaction (2);

3—Reaction (3); 4—Reaction (4);

5—Reaction (5)

对于氧化铝工业生产与理论研究而言, 溶液的平衡苛性比 α_k 很重要, 从上面的热力学分析中可以近似地计算它:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + RT \ln k$$

对于反应 (1) 有

$$k = [\text{OH}^-] / [\text{Al}(\text{OH})_4^-]$$

溶液的平衡苛性比 α_k 为^[7]

$$\alpha_k = ([\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-]) / [\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 1 + k$$

对于 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ 这三种化合物, 其平衡苛性比 α_k 随温度的降低 ($< 100^\circ\text{C}$) 而急剧升高。在 50°C 左右, α_k 为 80 左右, 说明在较低温度下, 沉铝后的溶液能达到较高的平衡苛性比; 当温度在 150°C 以上时, 其 α_k 在 1.5 左右, 说明温度升高, 水合铝酸钙可以在铝酸钠溶液中分解, 如上列各反应式中的逆反应。利用这一特点, 可将生成的水合铝酸钙送入拜尔法溶出系统, 分解生成的氢氧化钙可代替石灰, 同时能回收其中的氧化铝, 以达到从高苛性比铝酸钠溶液中回收氧化铝的目的。

1.2 氧化钙与铝酸钠溶液反应的热力学分析

氧化钙的反应活性明显不同于氢氧化钙, 它在水化过程中不仅放出大量的热量, 而且生成具有不同反应活性的含钙粒子^[8]。将以上各反应式中的氢氧化钙以氧化钙代替, 配平化学反应方程式, 并用上面的方法计算各水合铝酸钙生成反应的自由能变化, 其结果如表 1。

表 1 氧化钙与铝酸钠溶液反应自由能随温度的变化 (kJ/mol)

Table 1 Effect of temperature on Gibbs free energy of reaction between CaO and aluminate solution (kJ/mol)

No.	323 K	333 K	353 K	363 K	373 K	393 K	413 K
1	-93.06	-91.22	-89.36	-87.51	-85.66	-83.80	-80.09
2	-126.74	-124.89	-122.89	-120.99	-119.09	-117.29	-113.43
3	-126.27	-124.17	-122.07	-119.98	-117.90	-117.35	-114.72
4	-59.81	-58.24	-56.69	-55.14	-53.60	-52.07	-49.04
5	-24.10	-22.33	-20.55	-18.79	-17.01	-15.25	-11.75

对比图 1 和表 1 可见, 氧化钙沉铝反应的自由能值明显小于氢氧化钙沉铝反应的自由能值, 说明氧化钙沉铝的效果明显好于氢氧化钙。若以氧化钙沉铝反应的自由能值计算其沉铝后溶液的平衡苛性比 α_k , 其值很大, 说明以 CaO 沉铝时, 在较低的温度下, 溶液中氧化铝的浓度会很低。

综合以上氢氧化钙、氧化钙沉铝过程,二者均能得到高苛性比铝酸钠溶液,其产物水合铝酸钙在高温下能分解,可进入拜耳法系统中以代替石灰,同时回收了其中的氧化铝。

2 实验

铝酸钠溶液采用化学纯的氢氧化钠和氢氧化铝配制,氧化钙用分析纯的氢氧化钙在 850 ℃煅烧 1.5 h 得到,其它试剂均为分析纯。

实验是在 DY-8 群釜低压装置中进行的,其加热介质为甘油,自动控温,温度波动范围为 ±1 ℃。计时是在放有物料的钢弹放进指定温度的甘油槽 5 min 后开始的,转速为 70~120 r/min,在钢弹中加入 2 个 d20 mm、4 个 d7 mm 钢球以加强搅拌。Al₂O₃、Na₂O_k 浓度以容量法测定。

3 实验结果与讨论

从热力学计算的结果可知,影响水合铝酸钙的形成因素比较多,主要为碱浓度、温度、CaO/Al₂O₃ (分子比)、时间。为了减少实验工作量,本文按四因素三水平正交实验研究各因素对沉铝的影响大小 (见表 2)。

结果表明,影响水合铝酸钙形成的因素中碱浓度、温度影响最大,其次为 CaO/Al₂O₃ 和时间。

对于碱浓度而言,表 2 中的结果说明碱浓度越大,越不利于水合铝酸钙的形成。结合上面所列反应方程式可知,随着碱浓度的升高,在铝酸根离子浓度相同的情况下,游离的 [OH⁻] 浓度增大,化学反应平衡向逆方向进行,使水合铝酸钙在碱液中被分解;而降低碱浓度有利于水合铝酸钙的形成 (有利于沉铝),同时可使溶液粘度降低,有利于水合铝酸钙固相的沉降,从而有利于固液分离,若采用过滤的方法进行固液分离,碱浓度的降低,也有利

于滤布使用时间的延长。

温度的降低和碱浓度的降低一样,有利于沉铝。在温度为 50 ℃,Na₂O_k 浓度为 200 g/L,CaO/Al₂O₃ 为 4,反应时间为 8 h 的条件下沉铝率可达 91.43%。但温度太低时,首先不利于化学反应速率的提高,不能使反应在较短的时间里达到平衡,其次大幅度降低温度在生产过程中会增加工艺的复杂性,也不利于固液分离。

表 2 各因素对沉铝的影响

Table 2 Effect of factors on formation of calcium aluminate hydrate

Sample No.	Factors				Rate of de alumina/ %
	<i>t</i> / ℃	[Na ₂ O _k] / (g•L ⁻¹)	CaO / Al ₂ O ₃	Time / h	
1	70	200	2	6	50. 22
2	70	250	3	8	58. 09
3	70	300	4	10	36. 36
4	60	200	3	10	76. 20
5	60	250	4	6	84. 17
6	60	300	2	8	53. 02
7	50	200	4	8	91. 43
8	50	250	2	10	64. 63
9	50	300	3	6	58. 83
Σ1/3	48. 22	72. 62	55. 96	64. 41	
Σ2/3	71. 13	68. 96	66. 31	67. 51	
Σ3/3	71. 63	49. 40	70. 65	59. 06	
R	23. 41	23. 22	14. 69	8. 45	
Effect of factors: Temperature ≈ Concentration of caustic soda > CaO/Al ₂ O ₃ > Time					

Note: The original concentration of Al₂O₃ is 8.65 g/L, R is the difference of the maximum and the minimum rates.

CaO/Al₂O₃ 越大,越有利于沉铝率提高。从化学反应方程式可知,CaO 的大大过量,有利于反应平衡向正方向移动,有利于沉铝。从动力学来看,CaO 用量的增加,可使单位时间、单位体积内反应的几率增大,从而有利于溶液中铝酸根离子转化为水合铝酸钙。但加入大大过量的氢氧化钙、氧化钙,会使得溶液中固相含量太大,增加固液分离的困难;特别是对于加入氧化钙而言,由于氧化钙在铝酸钠溶液中的膨胀,使得整个铝酸钠溶液呈凝胶状,无法进行固液分离。

在高浓度的碱液中, 钙基本上以氢氧化钙形态存在, 形成的水合铝酸钙沉积在氢氧化钙的表面上, 可能阻碍反应的进行, 因此强化搅拌将有利于水合铝酸钙的形成。

4 结论

(1) 热力学计算结果表明: 将氢氧化钙、氧化钙加入铝酸钠溶液中后, 降低温度有利于生成水合铝酸钙, 从而得到高苛性比铝酸钠溶液; 氧化钙较氢氧化钙更有利于水合铝酸钙的形成, 有利于沉铝; 升高温度使生成的水合铝酸钙倾向于在碱液中分解。因此, 可将水合铝酸钙送入拜耳法系统中代替石灰, 同时回收其中的氧化铝。

(2) 对影响水合铝酸钙形成因素的研究表明, 四因素影响顺序为: 温度 $\approx$ 碱浓度 $>$ CaO/Al₂O₃ $>$ 时间。

REFERENCES

1 Ерёмин Н И, Волхов Ю А, Миронов В Е.

Успехи Химии, 1974, 2: 24.

2 Сизяков В М, Мюнд Л А, Ж П Х, 1992, 54: 23.

3 Fu Chongyue (傅崇说). The Theory of Nonferrous Metallurgy (有色冶金原理). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1993: 158–161.

4 Бабушкин В И, Матвеев Г М. Термодинамика Силикатов Издание Третье (硅酸盐热力学). Pu Xingqin (蒲心诚) transl. Beijing: Architectural Industry Press, 1983: 219–220.

5 Булах А Г ed, Xia Linxing (夏林圻) transl. The Thermodynamic Method of Mineral (矿石的热力学方法). Beijing: Geology Press, 1982: 136.

6 Yang Xianwan (杨显万). The Thermodynamic Handbook for Calculation at High Temperature in Solution (高温水溶液热力学数据计算手册). Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 10–30.

7 Li Xiaobin (李小斌), Chen Bin (陈斌) and Peng Zhihong (彭志宏). Rare Metals and Cemented Carbides (稀有金属与硬质合金), 1993, 113 (Suppl.): 165.

8 Алексеев А И. Гидроалюминаты и Гидрогранаты Кальция. Москва, 1985: 81.

RECOVERY OF ALUMINA IN HIGH MOLE RATIO ALUMINATE SOLUTION

Li Xiaobin, Liu Guihua, Zhang Chuanfu, Peng Zhihong, He Boquan and Liu Xiangmin[†]

Department of Nonferrous Metallurgy, Central South University of Technology, Changsha 410083, P. R. China

[†] *Zhongzhou Alumina Factory, Jiaozuo 454174, P. R. China*

ABSTRACT The recovery of alumina in the high mole ratio (α_k) aluminate solution was studied. The thermodynamic calculation results indicated that the formation of calcium aluminate hydrate from aluminate solution with CaO is easier than that with Ca(OH)₂, and the value of α_k is great at low temperature; the temperature rise leads to the reduction of stability of calcium aluminate hydrate in the aluminate solution, and it can be decomposed at high temperature, which can both substitute for Ca(OH)₂ and recover alumina in the process of Bayer. The order of affecting the formation of calcium aluminate hydrate is as follows: temperature $\approx$ concentration of caustic soda $>$ CaO/Al₂O₃ (mole ratio) $>$ time.

Key words aluminate solution calcium oxide calcium aluminate hydrate

(编辑 袁赛前)