

由钾长石焙烧渣的酸化溶液制备高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$

刘佳圉^{1,2}, 黄建帝², 吴 艳¹, 翟玉春¹

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 渤海大学 化学化工学院, 辽宁 锦州 121013)

摘 要: 以钾长石焙烧渣的酸化溶液为原料, Na_2CO_3 溶液为沉淀剂制备高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 实验考察了溶液终点 pH 值、反应温度、陈化时间、 Na_2CO_3 质量浓度对沉铝率的影响, 得到优化工艺条件. 采用化学成分分析, XRD, SEM, FTIR 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体进行表征. 结果表明: 在反应温度 50 ℃ 的条件下, 加入质量浓度为 300 g/L 的 Na_2CO_3 溶液调节 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 使其终点 pH 值至 4.8, 控制陈化时间 40 min, 沉铝率可达 99%. 得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体为非晶态结构, 颗粒均匀, 表面粗糙, 有团聚现象.

关 键 词: 钾长石焙烧渣; 酸化溶液; Na_2CO_3 溶液; 水解沉淀法; 高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$

中图分类号: TQ 133

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)08-1102-05

Preparation of High Purity $\text{Al}(\text{OH})_3$ from the Sulfating Solution of Potash Feldspar Roasting Residue

LIU Jia-nan^{1,2}, HUANG Jian-di², WU Yan¹, ZHAI Yu-chun¹

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Chemistry & Chemical Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, China. Corresponding author: LIU Jia-nan, E-mail: ljn19870305@163.com)

Abstract: Employing the sulfating solution of potash feldspar roasting residue as raw materials and Na_2CO_3 solution as precipitator, the high purity $\text{Al}(\text{OH})_3$ was prepared. The effects of the pH value at the end of precipitating Al, reaction temperature, aging time and the mass concentration of Na_2CO_3 solution on the precipitation rate of Al were investigated. $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder was characterized by chemical component analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The optimum technological conditions, which could guarantee the precipitation rate of Al more than 99%, were to keep reaction temperature at 50 ℃, add the Na_2CO_3 solution with the mass concentration of 300 g/L into $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution, control the pH value at 4.8 and the aging time for 40 min. The features for the produced $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder were that the crystal was amorphous, the particles were homogeneous with rough surface and the particles agglomeration occurred.

Key words: potash feldspar roasting residue; sulfating solution; Na_2CO_3 solution; hydrolysis method; high purity $\text{Al}(\text{OH})_3$

氢氧化铝微粉粒度细、粒子比表面积大、分散性好, 具有良好的填充性^[1-3]. 由于其热稳定性好、不挥发、效果持久、燃烧时不会产生二次污染, 已经成为最主要的无卤阻燃材料, 被广泛地应用于塑料、催化剂、造纸、橡胶、颜料等领域.

钾长石是一种呈架状结构的铝硅酸盐矿物,

含有大量的铝^[4-8]. 在钾长石的冶金中铝是杂质, 影响钾产品的品位, 因此, 在制备钾产品前需要除去. 钾长石焙烧渣的酸化溶液中含 K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和少量的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 . 杂质铝的含量远高于钾. 只着眼于提取钾长石中的钾, 丢弃铝, 不仅浪费资源, 而且污染环境.

收稿日期: 2016-02-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51204054); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N140204011).

作者简介: 刘佳圉(1987-), 女, 辽宁抚顺人, 东北大学博士研究生, 渤海大学讲师; 翟玉春(1946-), 男, 辽宁鞍山人, 东北大学教授, 博士生导师.

本文以钾长石焙烧渣为原料,通过酸化、水浸、过滤等步骤得到酸化溶液, Na_2CO_3 为沉淀剂,采用氢氧化铁沉淀法除铁和水解沉淀法沉铝,回收利用 Al,制备高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 产品,并采用化学成分分析,XRD,SEM,FTIR 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体进行表征.

1 实 验

1.1 实验原料

实验所用原料为钾长石焙烧渣,其化学组成

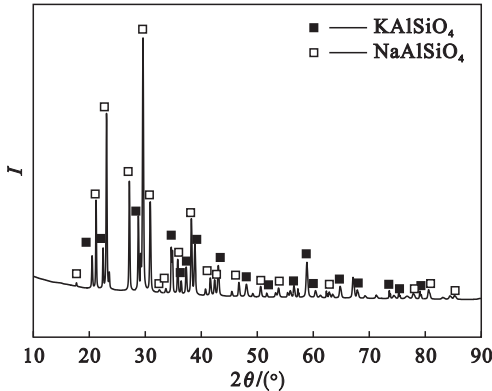


图 1 钾长石焙烧渣的 XRD 图谱和 SEM 照片

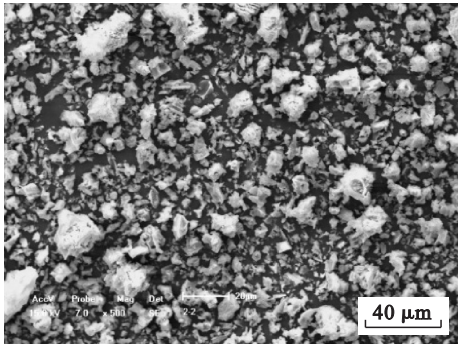
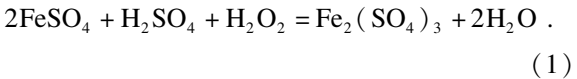


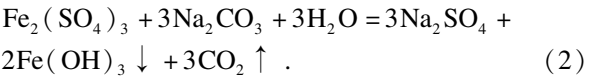
Fig. 1 XRD pattern and SEM image of potash feldspar roasting residue

1.2 实验原理

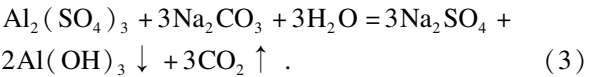
图 2 为某些金属离子在水溶液中的平衡浓度与 pH 的关系图^[9]. 由图可知,在相同条件下, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 比 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 先析出. 为了使 Fe 在较低的 pH 值下以更难溶的化合物形态沉淀,故在沉淀前把溶液中低价态的 Fe^{2+} 离子氧化成高价态的 Fe^{3+} 离子,以确保沉淀完全. 加入氧化剂 H_2O_2 后,发生如下反应:



溶液中被氧化的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可与 Na_2CO_3 在较低的 pH 值条件下发生如下化学反应:



过滤分离后得到的溶液中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 Na_2CO_3 可发生化学反应,见式 (3). 而 K_2SO_4 , Na_2SO_4 不参与反应,反应结束后 Al 以 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的形式析出,实现了铝与钾、钠的分离.



1.3 实验步骤

将加入 H_2O_2 氧化后的酸化溶液置于 1 L 的

(质量分数,%)为: SiO_2 38. 24% , Al_2O_3 35. 01% , K_2O 16. 31% , Na_2O 7. 84% ,铁、钙的含量较低. 矿物中的氧化铝含量较高,具有利用价值. 由图 1 可知,钾长石焙烧渣中的主要物相为钾霞石和钠霞石,其衍射峰尖锐,表明结晶良好且纯度较高. 颗粒呈不规则形状,大小不一,且疏松多孔.

钾长石焙烧渣经酸化、水浸、过滤后得到溶液,其中铝的质量浓度为 33. 44 g/L,钾为 24. 11 g/L,钠为 10. 36 g/L,全铁为 1. 62 g/L,溶液的 pH 值为 2.

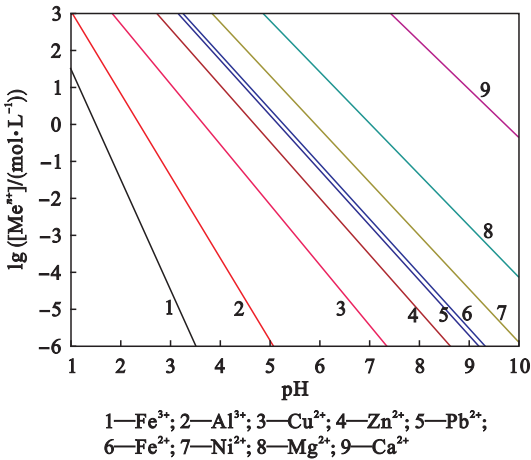


图 2 某些金属离子在水溶液中的平衡浓度与 pH 值的关系 (25 °C)

Fig. 2 Relationship between the equilibrium concentration of some metal ions in aqueous solution and pH value (25 °C)

三颈烧瓶中. 三颈烧瓶瓶口装有冷凝回流装置,用水银温度计读取溶液的真实温度. 将装置放入恒温水浴锅中,当达到设定温度后,边搅拌边采用自制滴定设备缓慢滴加碳酸钠溶液,调节溶液的 pH 值到某值,停止搅拌,取出、过滤分离. 得到的滤液继续反应,步骤同上. 当溶液的 pH 值到某值,继

续搅拌陈化一段时间后,过滤分离,滤饼用去离子水洗涤 3 次后烘干得到 $\text{Al}(\text{OH})_3$.

滤液中 Al 含量检测采用 EDTA 滴定法. 在 $\text{pH}=5\sim7$ 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中,用过量 EDTA 与溶液中的 Al,Fe 离子络合. 用 KF 将与 Al 络合的 EDTA 释放出来,用 ZnSO_4 标准溶液滴定 EDTA,二甲酚橙作指示剂. 由于 Al 与 EDTA 是 1:1 络合,故要测的 Al 摩尔数即为 EDTA 摩尔数. 沉铝率 α_{Al} 计算如下:

$$\alpha_{\text{Al}} = [1 - 27cV V_0 / (V_1 m)] \times 100\% \quad (4)$$

式中:27 为 Al 的摩尔质量 (g/mol); c 为 ZnSO_4 溶液的浓度 (mol/L); V 为所用 ZnSO_4 溶液的体积 (mL); V_0 为沉铝液的总体积 (L); V_1 为所取沉铝液的体积 (mL); m 为未沉铝时溶液中 Al 的质量 (g).

1.4 样品表征

利用日本理学 D/MAX-2500PC 型 X 射线衍射仪表征样品物相结构,测定条件为:Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,波长 $\lambda=0.154\,442\,6\,\text{nm}$,工作电压 $40\,\text{kV}$,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$. 采用 S-MAX 型 X 射线荧光光谱仪分析样品的化学组成. 采用 SSX-550 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌. 采用 NICOLE-380 型傅里叶变换红外光谱仪检测样品结构. 用 GSK-101B₁ 激光粒度分布测量仪及 WSB-1 白度计测定样品粒度和白度.

2 结果与讨论

2.1 溶液终点 pH 值对沉铝率的影响

在反应温度 $50\,^\circ\text{C}$,陈化时间 $60\,\text{min}$, Na_2CO_3 质量浓度 $100\,\text{g/L}$ 的条件下,溶液终点 pH 值对沉铝率的影响如图 3 所示. 由图可见,随着溶液终点 pH 值的增大,沉铝率增大. 这是由于随着 Na_2CO_3 溶液的不断加入,溶液的 pH 值不断升高,从而促进溶液中的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 Na_2CO_3 反应,生成高度分散、表面活性大且吸附能力强的 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 在溶液终点 pH 值达到 4.8 时,沉铝率趋于稳定,再增大溶液终点 pH 值,对沉铝率影响不大,并且造成了物料的浪费.

另一方面由沉淀过程的成核理论可知,晶核生成速率和生长速率都随着过饱和度的增加而增加,但过饱和度对成核过程的影响更大. 当溶液中 Al^{3+} 的浓度一定时, pH 值上升, OH^- 浓度增加,过饱和度增高,成核速率的增加大于生长速率的增加,有利于生成粒度细小的颗粒. 但随着 Na_2CO_3 量的不断增加,过饱和度进一步提升,生

长速率大于成核速率,生成大颗粒的 $\text{Al}(\text{OH})_3$. 为保证较高沉铝率的前提下得到较小颗粒的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,溶液终点 pH 值选 4.8 为宜.

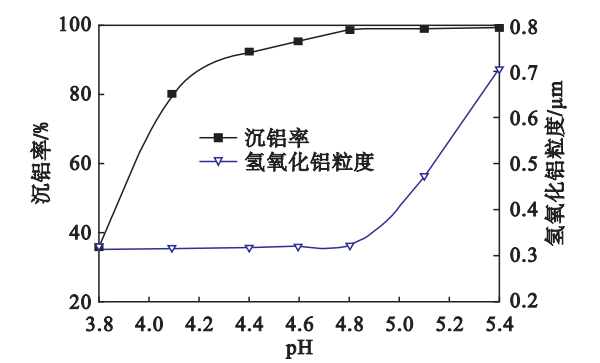


图 3 溶液终点 pH 值对沉铝率和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒度的影响
Fig. 3 Effect of pH value at the end of precipitating Al on precipitation rate of Al and granularity of $\text{Al}(\text{OH})_3$

2.2 反应温度对沉铝率的影响

在溶液终点 pH 值 4.8,陈化时间 $60\,\text{min}$, Na_2CO_3 质量浓度 $100\,\text{g/L}$ 的条件下,反应温度对沉铝率的影响如图 4 所示. 由图可知,随着反应温度的升高,沉铝率增大. 这是由于反应温度的升高使溶液中的活化分子增加,粒子运动加剧,提高了分子、离子的接触几率和反应活性,从而提高了反应速率和反应率. 但沉铝水解反应为放热反应,温度的升高不利于反应的进行和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成. 当反应温度达到 $50\,^\circ\text{C}$ 时,沉铝率趋于稳定. 从白度的分析结果可以看出,在 $20\sim90\,^\circ\text{C}$ 范围内,反应温度对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白度的影响不大,白度都超过 98%. 因此,反应温度选择 $50\,^\circ\text{C}$ 为宜.

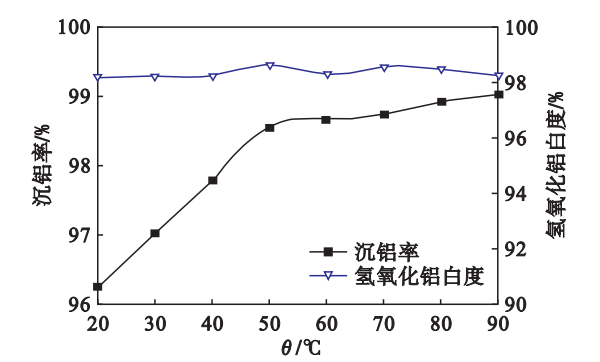


图 4 反应温度对沉铝率和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 白度的影响
Fig. 4 Effect of reaction temperature on the precipitation rate of Al and the whiteness of $\text{Al}(\text{OH})_3$

2.3 陈化时间对沉铝率的影响

在溶液终点 pH 值 4.8,反应温度 $50\,^\circ\text{C}$, Na_2CO_3 质量浓度 $100\,\text{g/L}$ 的条件下,沉铝率随陈化时间的变化趋势如图 5 所示. 由图可知,随着陈化时间的延长,沉铝率增大,这是由 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

与 Na_2CO_3 双水解程度增大引起的. 故要得到高的沉铝率, 必须维持一定的陈化时间即 40 min, 这样既有利于粒子的形成, 又保证了沉铝率.

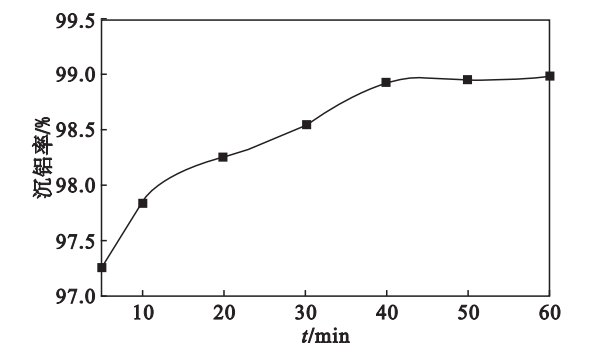


图 5 陈化时间对沉铝率的影响

Fig. 5 Effect of aging time on the precipitation rate of Al

2.4 Na_2CO_3 质量浓度对沉铝率的影响

在溶液终点 pH 值 4.8、反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、陈化时间 40 min 的条件下, Na_2CO_3 质量浓度对沉铝率的影响如图 6 所示. 由图可知, 随着 Na_2CO_3 质量浓度的增大, 沉铝率减小, 但对其影响不大. 考虑到随着 Na_2CO_3 质量浓度的减小, 一方面需要消耗大量的水, 造成水资源浪费, 另一方面, 加入水量的增加将导致溶液中钾、钠离子浓度的减小, 对后续钾、钠蒸发结晶分离造成了能源上的浪费. 故选用 Na_2CO_3 质量浓度 300 g/L .

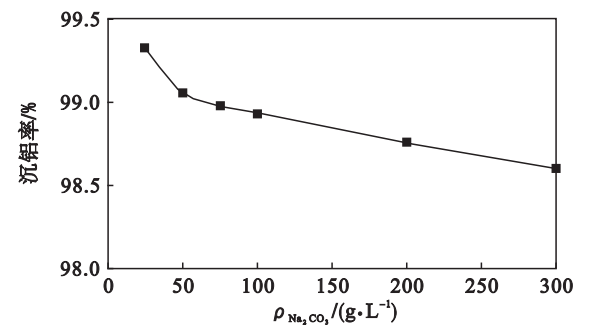


图 6 Na_2CO_3 质量浓度对沉铝率的影响

Fig. 6 Effect of the mass concentration of Na_2CO_3 on the precipitation rate of Al

2.5 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 样品表征

图 7 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的 X 射线衍射图谱和扫描电子显微镜照片. 从 X 射线衍射图谱中可以看出粉体中没有出现尖锐的晶体衍射峰, 说明不含结晶相, 为无定形的非晶态结构. 从扫描电子显微镜照片可以看出, 由水解沉淀法得到的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体粒度大约 $0.3\text{ }\mu\text{m}$, 颗粒较细且大小均匀. 但因表面能大, 有团聚现象.

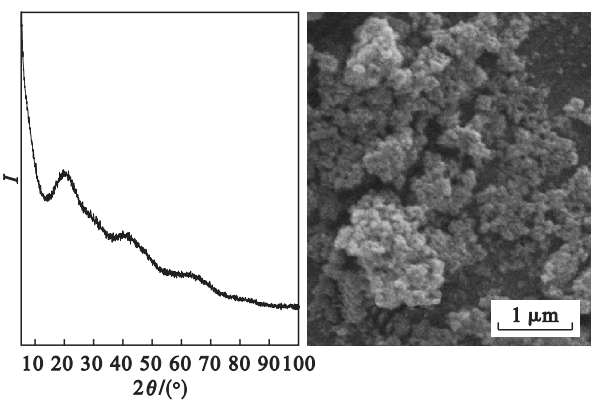


图 7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig. 7 XRD pattern and SEM image of $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder

图 8 为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的红外光谱图. 可知在 572 cm^{-1} 处出现了 AlO_4 四面体中 $\text{Al}-\text{O}$ 键的伸缩振动峰. 978 cm^{-1} 处出现的峰与 $\text{Al}-\text{O}$ 的弯曲振动有关. $1\text{ }637\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 $-\text{OH}$ 的弯曲振动吸收峰. 在 $2\text{ }800\sim3\text{ }700\text{ cm}^{-1}$ 处出现了宽化的 $-\text{OH}$ 伸缩振动峰, 它是由无定形结构中的连续分布或超细颗粒引起的. 这些特征峰的出现, 证实了粉体为非晶态结构的 $\text{Al}(\text{OH})_3$.

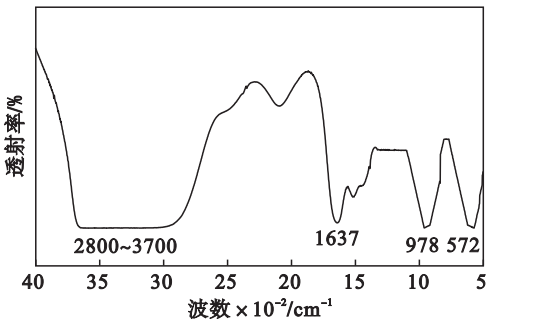


图 8 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体的红外光谱图

Fig. 8 FTIR spectrum of $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder

按照国家标准 GB/T 4294—2010 的检测方法, 将制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体进行各项指标测试, 并与 GB/T4294—2010 中标准的数据进行比较, 由表 1 可知, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体符合国家标准.

表 1 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉体检测结果和国家标准 (质量分数)
Table 1 Measured characteristics of $\text{Al}(\text{OH})_3$ powder and the values from the national standard (mass fraction) %

组分	标准数据 (GB/T 4294—2010)	检测结果
Al_2O_3	≥ 52.92	53.66
SiO_2	≤ 0.02	0.017
Fe_2O_3	≤ 0.02	0.019
Na_2O	≤ 0.04	—
烧失量	34.5 ± 0.5	34.6
水分(附着水)	≤ 12	11.7

3 结 论

1) 以钾长石焙烧渣的酸化溶液为原料,采用水解沉淀法制备的高纯 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 符合国家标准 GB/T 4294—2010.

2) 沉铝优化工艺条件: 反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$, Na_2CO_3 质量浓度 300 g/L , 溶液终点 pH 值 4.8, 陈化时间 40 min, 沉铝率可达到 99%.

参考文献:

- [1] Zhou Q L, Zhang L, Li C Z, et al. Novel synthesis of ultrafine hour glass-shaped aluminum hydroxide particles [J]. *China Particuology Science and Technology of Particles*, 2006, 4 (5): 254 – 256.
- [2] 李友凤, 周继承, 廖立民, 等. 超重力碳分反应沉淀法制备分散性纳米氢氧化铝 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(10): 1290 – 1294.
(Li You-feng, Zhou Ji-cheng, Liao Li-min, et al. Preparation of dispersive aluminum hydroxide nanometer powders by high-gravity carbonation reactive precipitation [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2006, 34(10): 1290 – 1294.)
- [3] 张良苗, 冯永利, 陆文聪, 等. 溶胶—凝胶法制备纳米氢氧化铝溶胶 [J]. 物理化学学报, 2007, 23(5): 728 – 732.
(Zhang Liang-miao, Feng Yong-li, Lu Wen-cong, et al.

Synthesis of nano-alumina hydroxide sol using sol-gel method [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(5): 728 – 732.)

- [4] 曲均峰, 赵福军, 傅送保. 非水溶性钾研究现状与应用前景 [J]. 现代化工, 2010, 30(6): 16 – 19.
(Qu Jun-feng, Zhao Fu-jun, Fu Song-bao. Current situation and application prospects of water insoluble potash [J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30(6): 16 – 19.)
- [5] Yuan B, Li C, Liang B, et al. Extraction of potassium from K-feldspar via the CaCl_2 calcination route [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015, 23(9): 1557 – 1564.
- [6] 冯武威, 马鸿文. 中温分解钾长石的热力学分析与实验 [J]. 硅酸盐学报, 2004, 37(7): 789 – 799.
(Feng Wu-wei, Ma Hong-wen. Thermodynamic analysis and experiments of thermal decomposition for potassium feldspar at intermediate temperatures [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 32(7): 789 – 799.)
- [7] Su S Q, Ma H W, Chuan X Y. Hydrothermal decomposition of K-feldspar in $\text{KOH-NaOH-H}_2\text{O}$ medium [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 156: 47 – 52.
- [8] Jena S K, Dhawan N, Rao D S, et al. Studies on extraction of potassium values from nepheline syenite [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 133(10): 13 – 22.
- [9] 马荣骏. 湿法冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 687 – 689.
(Ma Rong-jun. Principle on hydrometallurgy [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 687 – 689.)

(上接第 1097 页)

- [4] Rennie T J, Raghavan V G S. Effect of fluid thermal properties on the heat transfer characteristics in a double-pipe helical heat exchanger [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2006, 45(12): 1158 – 1165.
- [5] Mehrabi M, Pesteei M, Pashaei T G. Modeling of heat transfer and fluid flow characteristics of helicoidal double-pipe heat exchangers using a daptive neuro-fuzzy inference system (ANFIS) [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2011, 38(4): 525 – 532.
- [6] Syed K S, Iqbal Z, Ishaq M. Optimal configuration of finned annulus in a double pipe with fully developed laminar flow [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2011, 31(8/9): 1435 – 1446.

- [7] Rennie T J, Raghavan V G S. Numerical analysis of the lethality and processing uniformity in a double-pipe helical heat exchanger [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2010, 49(7): 672 – 679.
- [8] 王安国, 张延安, 豆志河. 电渣熔铸过程渣池电场温度场的 ANSYS 有限元分析 [J]. 过程工程学报, 2006, 6 (sup1): 105 – 109.
(Wang An-guo, Zhang Ting-an, Dou Zhi-he. ANSYS finite element analysis of the thermoelectric field of the slag pool for ESRC course [J]. *Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6(sup1): 105 – 109.)
- [9] Zhang Jun-xia, Wang Li, Feng Jun-xiao. Numerical analysis of heat transfer of double pipe heat exchangers [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2012, 38(2): 292 – 293.