

乙酸盐对拜耳法脱硅产物析出行为的影响

潘晓林, 吴艳, 蒋涛, 涂赣峰
(东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819)

摘 要: 研究了 145 ℃ 下铝酸钠溶液中乙酸盐浓度对拜耳法脱硅产物矿相组成、微观组织和析出活性的影响规律。铝酸钠溶液中含有乙酸盐时, 结晶水合铝硅酸钠主要由沸石和羟甲基方钠石组成, 其晶格常数随着乙酸根浓度的增加而增加; 随着乙酸根浓度的增加, 沸石和羟甲基方钠石的结晶度逐渐降低, 羟甲基方钠石的生成量逐渐增加, 而沸石的生成量逐渐降低。乙酸盐对水合铝硅酸钠的微观形貌和官能团结构影响不大, 但能提高水合铝硅酸钠的碱铝比, 并降低硅铝比, 使硅缺位程度增加; 随着乙酸根浓度的增加, 水合铝硅酸钠的粒度降低, 在铝酸钠溶液中的活性增加。

关 键 词: 拜耳法; 有机物; 铝酸钠溶液; 脱硅产物; 析出活性
中图分类号: TF 821 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2018)09-1262-05

Effect of Acetate on Precipitation Behavior of Desilication Products During Bayer Process

PAN Xiao-lin, WU Yan, JIANG Tao, TU Gan-feng
(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: PAN Xiao-lin, E-mail: panxl@smm.neu.edu.cn)

Abstract: The effect of acetate concentration in sodium aluminate solution at 145 ℃ on the mineral composition, microstructure and precipitation activity of desilication products was studied. The results show that when the acetate exists in sodium aluminate solution, the crystalline sodium aluminosilicate hydrate is comprised of zeolite and methylol-sodalite and the corresponding lattice constant increases with the acetate concentration. Furthermore, with the increasing acetate concentration, the crystallinity of zeolite and methylol-sodalite reduces, and the content of zeolite decreases, in contrast with that of the methylol-sodalite. The effect of the acetate on the structure of functional group and microstructure of desilication products is very little. However, the additive of acetate can increase the molar ratio of Na₂O to Al₂O₃ and decrease the molar ratio of SiO₂ to Al₂O₃. Moreover, with the increasing acetate concentration, the particle size of desilication products decreases and the precipitation activity in sodium aluminate solution increases.

Key words: Bayer process; organic compounds; sodium aluminate solution; desilication products; precipitation activity

水合铝硅酸钠是拜耳法生产氧化铝的主要脱硅产物,在实际生产过程中由于溶液浓度、反应温度、时间等脱硅条件的变化,生成水合铝硅酸钠的结构存在很大差异^[1]。水合铝硅酸钠主要分为 A 型沸石、X 型沸石、沸石、方钠石、青金石和钙霞石等。其中, A 型沸石、X 型沸石和方钠石均属于立方晶系,空间群为 $P\bar{4}3n$, 填充层按 AB-BA-AB 排布,其理想晶胞组成分别为 $\text{Na}_{96}(\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}) \cdot$

$216\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{64}(\text{Al}_{64}\text{Si}_{128}\text{O}_{384}) \cdot 256\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 而钙霞石属于六方晶系,空间群为 $P6_3$, 填充层按 AB-AB 典型排布,理想的晶胞组成为 $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。不同结构的水合铝硅酸钠晶体在铝酸钠溶液中的生成反应可统一表示为 $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}) \cdot X_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 X 可以为 $1/2\text{CO}_3^{2-}$, $1/2\text{SO}_4^{2-}$, Cl^- , OH^- 和 NO_3^- ^[2]。

近年来,随着现代测试技术的迅速发展,对铝

酸钠溶液中有机物的研究是当今国际上拜耳法过程的一大热点,也是一大挑战^[3]. Lever^[4]在牙买加铝土矿低温溶出液中发现了草酸、甲酸、醋酸、乳酸及琥珀酸等 5 种低分子量降解产物,而 Guthrie 等^[5]在两种拜耳法溶液中确定了存在苯五羧酸等 35 种有机化合物. 据 Sato 等^[6]研究报道,铝酸钠溶液中的碳,约有 96% 来源于铝土矿,其余 4% 来源于其他物料;其中约有 26% 是碳酸钠,18% 是草酸钠,56% 是有机钠盐. 有机钠盐中相对分子质量较低的脂肪酸盐类,包括草酸盐、甲酸盐和乙酸盐等,约占总有机碳的 44%;相对分子质量大于 500 的腐殖酸盐,约占总有机碳的 25%;中间分解产物对苯二甲酸盐和苯酚等,约占总有机碳的 22%. 在工业铝酸钠溶液常见小分子有机物中,乙酸盐的含量往往是所有有机物中最高的^[7],其质量浓度最大可以超过 10 g/L.

有机物带来的危害主要包括降低氧化铝产量、白度和增加杂质含量,细化 Al(OH)₃ 粒度,降低赤泥沉降速度,增加碱耗,提高铝酸钠溶液的密度、黏度、沸点和使溶液起泡等^[8]. 然而,有机物对拜耳法脱硅过程的影响还未见报道. 由于工业铝酸钠溶液中杂质离子非常多,这些杂质离子均能影响脱硅产物的析出过程,其影响机制也非常复杂^[2]. 为了消除其他杂质离子对于脱硅产物析出行为的影响,本文模拟拜耳法溶出脱硅过程,系统研究了乙酸盐对合成铝酸钠溶液中生成的水合铝硅酸钠的组成、结构、粒度及其析出活性的影响规律.

1 实验材料和实验方法

1.1 铝酸钠溶液脱硅实验

首先以 NaOH、NaAlO₂ 和 Na₂SiO₃·9H₂O 为原料,配制苛性碱质量浓度(ρ_K)为 141.7 g·L⁻¹、氧化铝质量浓度(ρ_{AO})为 100.7 g·L⁻¹、二氧化硅质量浓度(ρ_{SiO₂})为 4.63 g·L⁻¹的铝酸钠溶液. 分别添加质量浓度为 5,10,20 g·L⁻¹的乙酸钠(以乙酸根计)进行脱硅实验,反应温度为 145 ℃,反应时间为 1 h.

脱硅实验在低压群釜装置中进行,取 100 mL 配制好的溶液装入钢弹中密封,群釜转速为 100 r·min⁻¹. 反应完成后进行过滤分离,分别采用酸碱中和滴定法、EDTA 络合法和硅钼蓝比色光度法测定液相中 ρ_K、ρ_{AO} 和 ρ_{SiO₂} 浓度;固相用去离子水洗净烘干后分别进行 XRD(岛津 XRD -

7000,Cu Kα 靶)、SEM(Shimadzu SSX - 550)、粒度(Mastersizer Hydro 2000MU,分散介质为水)和 FT - IR(岛津 IRAffinity - 1 傅里叶红外光谱仪)分析.

1.2 脱硅产物析出活性实验

为了研究不同乙酸盐浓度下生成脱硅产物的活性,以 NaOH 和 NaAlO₂ 为原料,配制 ρ_K = 145.2 g·L⁻¹,苛性比 α_K(溶液中苛性 Na₂O 与 Al₂O₃ 的摩尔比)为 1.41 的铝酸钠溶液,按 5 g·L⁻¹分别加入不同乙酸盐浓度生成的脱硅产物,在三口烧瓶中进行析出活性实验. 其中反应温度为 95 ℃,搅拌速度为 100 r/min,分别在不同反应时间取样分析液相成分并计算铝酸钠溶液水解率. 铝酸钠溶液水解率(η)按式(1)计算,其中,α_{K0},α_{K1}分别为添加脱硅产物前、后铝酸钠溶液的苛性比.

$$\eta = \frac{\alpha_{K1} - \alpha_{K0}}{\alpha_{K1}} \times 100\%$$

(1)

2 结果与讨论

2.1 乙酸盐对溶液成分和脱硅产物粒度的影响

不同乙酸盐浓度的铝酸钠溶液在 145 ℃发生脱硅反应后的溶液成分见表 1. 由表 1 可知,随着乙酸根浓度的增加,反应后铝酸钠溶液中苛碱浓度和 Al₂O₃ 浓度逐渐降低,而 SiO₂ 浓度变化不大.

表 1 不同乙酸根浓度脱硅反应后铝酸钠溶液成分
Table 1 Concentrations of sodium aluminate solution after desilication with different acetate concentration g·L⁻¹

ρ _{乙酸根}	ρ _K	ρ _{AO}	ρ _{SiO₂}
5	139.6	99.1	0.31
10	139.1	98.8	0.32
20	138.3	98.3	0.30

不同乙酸盐浓度生成水合铝硅酸钠的粒度变化见图 1 和表 2. 当乙酸根质量浓度小于 10 g·L⁻¹时,水合铝硅酸钠的粒度变化不大;当乙酸根质量浓度达到 20 g·L⁻¹时,水合铝硅酸钠的粒度明显降低,D(0.1)、D(0.5)和 D(0.9)均呈现相同规律. 因此,乙酸根浓度的增加将导致析出水合铝硅酸钠的粒度细化.

2.2 乙酸盐对脱硅产物微观结构的影响

不同乙酸盐浓度生成脱硅产物的 XRD 图谱如图 2 所示,相应的晶体学参数和含量见表 3. 由

图 2 和表 3 可以看出,除生成未结晶的无定型沸石外^[9],结晶水合铝硅酸钠主要由沸石(化学式为 $1.08\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.68\text{SiO}_2\cdot1.8\text{H}_2\text{O}$)和羟甲基方钠石($(\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{H}_2\text{O})_{7.92})((\text{CH}_2\text{OH})_2)_{1.2}$)组成,两种物相的晶格常数随着乙酸根浓度的增加呈现增加的趋势,说明乙酸根分解出来的有机物基团能够进入水合铝硅酸钠的结构中,使其晶胞体积增加.同时,沸石和羟甲基方钠石的结晶度随着乙酸根浓度的增加而逐渐降低,羟甲基方钠石的生成量逐渐增加,而沸石的生成量逐渐降低.

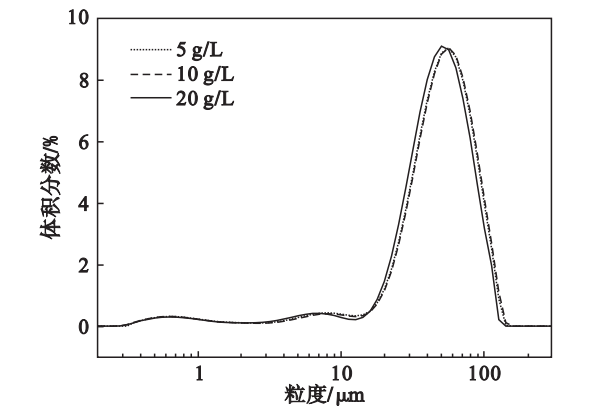


图 1 不同乙酸根浓度析出脱硅产物粒度分布图
Fig. 1 Distribution of particle size for DSPs precipitated with different acetate concentrations

表 2 不同乙酸根浓度析出脱硅产物粒度参数
Table 2 Particle size parameters of DSPs precipitated with different acetate concentrations

$\frac{\rho_{\text{乙酸根}}}{\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}$	$D(0.1)/\mu\text{m}$	$D(0.5)/\mu\text{m}$	$D(0.9)/\mu\text{m}$
5	21.49	53.17	94.48
10	22.33	53.95	95.99
20	21.65	50.20	89.27

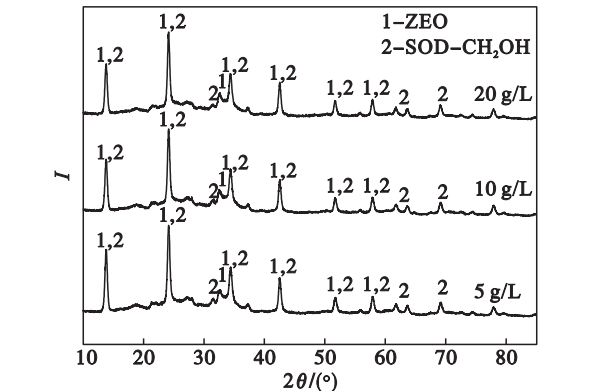


图 2 不同乙酸根浓度析出脱硅产物 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of DSPs precipitated with different acetate concentrations

对不同乙酸根浓度生成的脱硅产物进行红外光谱分析,结果如图 3 所示.由图 3 可知,不同乙

酸根浓度生成水合铝硅酸钠的红外图谱结构相似,表明乙酸根对脱硅产物的主要结构影响不大.在 420 cm^{-1} 附近为硅(铝)氧键 $\text{Si}-\text{O}(\text{Al}-\text{O})$ 的弯曲振动谱带,其中 $\text{Si}-\text{O}$ 键比 $\text{Al}-\text{O}$ 键的振动频率高,随着溶液中乙酸根浓度增加,此处的峰向高频移动,说明高浓度的 CH_3COO^- 会促进 $\text{Si}-\text{O}$ 键的生成.在 559 cm^{-1} 处为硅铝外部四面体中双四元环振动峰,在 623 cm^{-1} 处是 $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ 键的对称伸缩振动峰.在 690 cm^{-1} 处是硅铝内部四面体 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的对称伸缩振动峰.在 990 cm^{-1} 附近为硅铝内部四面体 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的反对称伸缩振动峰, CH_3COO^- 使此处的峰向高频移动,这是因为相应有机物官能团进入分子结构内造成空间立体障碍,使 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的振动频率增加.

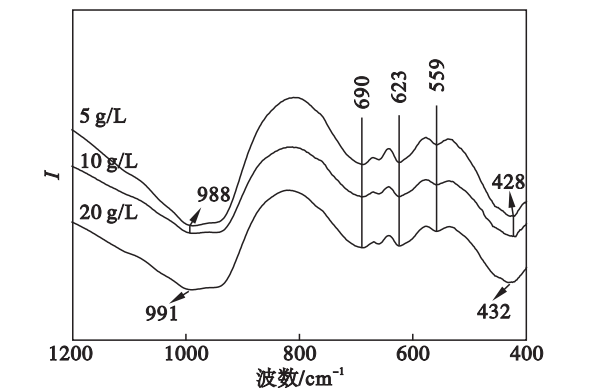


图 3 不同乙酸根浓度析出脱硅产物红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of DSPs precipitated with different acetate concentrations

表 3 不同乙酸根浓度析出脱硅产物晶体参数和质量分数
Table 3 Crystallographic parameters and contents of DSPs precipitated with different acetate concentrations

$\frac{\rho_{\text{乙酸根}}}{(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})}$	沸石			羟甲基方钠石		
	结晶度/%	晶格常数/nm	质量分数/%	结晶度/%	晶格常数/nm	质量分数/%
5	83.6	0.899 0	65.1	88.7	0.899 6	34.9
10	82.8	0.899 4	62.8	87.9	0.899 9	37.2
20	81.1	0.899 6	60.5	86.8	0.900 2	39.5

对乙酸根质量浓度为 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 生成的脱硅产物进行 SEM 分析,其结果见图 4.由图 4 可知,所生成水合铝硅酸钠晶粒主体形貌为球形,每一个球形晶粒是由许多圆形片状结构团聚在一起形成的.与不含乙酸根的脱硅产物的微观形貌对比可知^[10],两者形貌相差不大,表明乙酸根对脱硅产物的微观形貌影响不大.

对脱硅产物进行能谱分析,结果见表 4.对比不含乙酸根脱硅产物的碱铝比($n(\text{N})/n(\text{A})$),

Na₂O 与 Al₂O₃ 的摩尔比)和硅铝比($n(S)/n(A)$, SiO₂ 与 Al₂O₃ 的摩尔比)可知,含有乙酸盐的铝酸钠溶液析出的脱硅产物 $n(N)/n(A)$ 明显提高, $n(S)/n(A)$ 降低. 说明乙酸根进入到水合铝硅酸钠分子结构中时,会降低水合铝硅酸钠对铝酸根离子的吸附能力,同时提高硅缺位程度.

表 4 乙酸根浓度为 10 g·L⁻¹脱硅产物能谱分析

Table 4 EDS results of DSPs precipitated with the acetate concentration of 10 g·L⁻¹

$w_{Na}/\%$	$w_{Al}/\%$	$w_{Si}/\%$	$w_C/\%$	$w_O/\%$	$n(N)/n(A)$	$n(S)/n(A)$
10.34	11.00	9.59	11.81	57.28	0.94	1.74

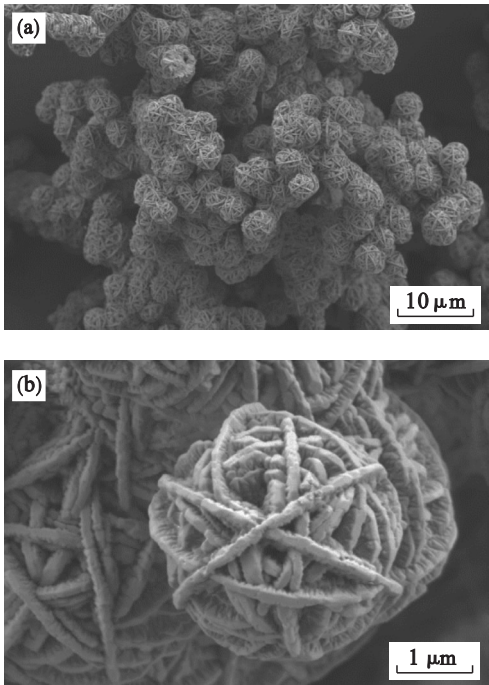


图 4 乙酸根浓度为 10 g·L⁻¹脱硅产物 SEM 形貌
Fig. 4 SEM images of DSPs precipitated with the acetate concentration of 10 g·L⁻¹

2.3 乙酸盐对脱硅产物析出活性的影响

不同乙酸根浓度生成的脱硅产物对铝酸钠溶液稳定性影响结果如图 5 所示. 由图 5 可知,当时间相同时,随着铝酸钠溶液中乙酸盐浓度的增加,生成的水合铝硅酸钠使铝酸钠溶液的水解率逐渐增加,溶液的稳定性降低,说明乙酸盐能够增加水合铝硅酸钠的析出活性.

结合前文分析结果可知,随着铝酸钠溶液中乙酸根浓度的增加,析出脱硅产物水合铝硅酸钠的粒度细化,结晶度降低,硅缺位程度增加,并使水合铝硅酸钠中羟甲基方钠石含量增加,沸石含量降低,最终提高了脱硅产物的析出活性.

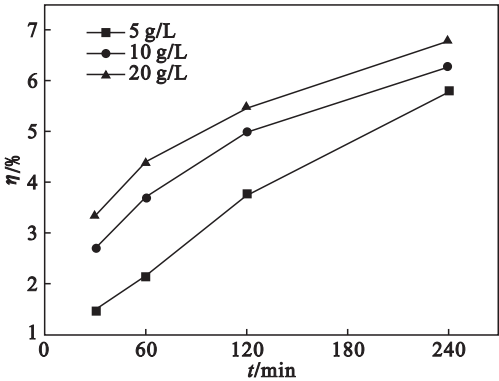


图 5 不同乙酸根浓度析出脱硅产物对铝酸钠溶液水解率的影响
Fig. 5 Effect of DSPs precipitated with different acetate concentrations on hydrolysis degree of sodium aluminate solution

3 结 论

- 1) 铝酸钠溶液中含有乙酸盐时,在 145 ℃时脱硅产物中结晶水合铝硅酸钠主要由沸石和羟甲基方钠石组成,其晶格常数随着乙酸根浓度的增加而增加;随着乙酸根浓度的增加,沸石和羟甲基方钠石的结晶度逐渐降低,羟甲基方钠石的生成量逐渐增加,而沸石的生成量逐渐降低;
- 2) 乙酸盐对析出水合铝硅酸钠的微观形貌影响不大,但能提高水合铝硅酸钠的碱铝比,并降低硅铝比,使硅缺位程度增加;
- 3) 随着乙酸根浓度的增加,析出水合铝硅酸钠的粒度降低,在铝酸钠溶液中的活性增加.

参考文献:

[1] Barnes M C, Addai-Mensah J, Gerson A R. The mechanism of the sodalite-to-cancrinite phase transformation in synthetic spent Bayer liquor [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1999, 31 (3) : 287 – 302.

[2] Whittington B I, Fletcher B L, Tallbot C. The effect of reaction conditions on the composition of desilication product (DSP) formed under simulated Bayer conditions [J]. *Hydrometallurgy*, 1998, 49 (1/2) : 1 – 22.

[3] Power G, Loh J. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina; part 1: origins and chemistry of organics in the Bayer process [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105 (1/2) : 1 – 29.

[4] Lever G. Identification of organics in Bayer liquor [J]. *Light Metals*, 1978: 71 – 83.

[5] Guthrie J D, The P J, Imbrogno W D. Characterization of organics in Bayer liquors [J]. *Light Metals*, 1984: 127 – 147.

[6] Sato C, Yamada Y, Shibue Y. New process for removal of organics from Bayer liquor [J]. *Light Metals*, 1982: 119 – 128.