

铝酸钠溶液制备固体高纯铝酸钠实验研究^①

刘世阳^{1,2}, 焦芬^{1,2}, 刘维^{1,2}, 李琛^{1,2}, 董良民^{1,2}, 王焕龙^{1,2}, 覃文庆^{1,2}

(1.中南大学资源加工与生物工程学院,湖南长沙410083; 2.中南大学战略含钙矿物资源清洁高效利用湖南省重点实验室,湖南长沙410083)

摘要:以铝酸钠水溶液为原料,通过蒸发-冷却析晶-脱水提纯工艺制备高纯固体铝酸钠,研究了添加剂对体系苛性比及析晶产物的影响以及铝酸钠溶液蒸发结晶过程的作用及行为。结果表明,以NaOH为添加剂能增加溶液体系苛性比,使蒸发结晶产物转变为NaAlO₂;添加NaAlO₂晶种、以NaOH为添加剂调节体系苛性比至1.36,蒸发温度100℃、结晶时间2h、搅拌速率300r/min条件下,可获得纯度88.1%的铝酸钠产品;在脱水温度200℃、脱水时间1h、乙醇100℃提纯1h条件下,可得到纯度93.8%、晶体粒度5~25μm的固体高纯铝酸钠。

关键词:高纯铝酸钠; 蒸发结晶; 苛性比; 提纯

中图分类号: TF111

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.025

文章编号: 0253-6099(2024)02-0100-06

Experimental Study on Preparation of High Purity Sodium Aluminate with Sodium Aluminate Solution

LIU Shiyang^{1,2}, JIAO Fen^{1,2}, LIU Wei^{1,2}, LI Chen^{1,2}, DONG Liangmin^{1,2}, WANG Huanlong^{1,2}, QIN Wenqing^{1,2}

(1.School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2.Hunan Provincial Key Laboratory of Clean and Efficient Utilization of Strategic Calcium-Containing Mineral Resources, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: High purity sodium aluminate was prepared with sodium aluminate solution by adopting a process consisting of evaporation, cooling crystallization, and dewatering for purification. The effects of additives on caustic ratio and crystallization products, as well as the function and behavior of sodium aluminate solution during evaporation and crystallization were studied. The results show that with NaOH as an additive, the caustic ratio of the solution system can be increased, and the product from evaporation and crystallization can be converted to NaAlO₂. By using NaAlO₂ as seed crystal and adjusting the caustic ratio of system to 1.36 with NaOH, the product of NaAlO₂ with purity of 88.1% can be obtained after evaporation at 100℃ for 2 h with stirring rate of 300 r/min. Then, after 1 h dewatering at 200℃ and 1 h purification with alcohol at 100℃, a kind of solid NaAlO₂ can be obtained with purity of 93.8% and crystal particles of 5–25 μm.

Key words: high purity sodium aluminate; evaporation and crystallization; caustic ratio; purification

铝酸钠是一种重要的无机化工产品,被广泛应用于造纸工业、水处理及土木建材领域^[1-4]。铝酸钠的制备工艺分为火法工艺和湿法工艺。火法工艺是将工业Al(OH)₃或Al₂O₃添加物质的量比1:1的Na₂CO₃,磨细混匀后在1000~1100℃下灼烧,生成不含结晶水的NaAlO₂。火法工艺流程简单,且产物为不含结晶水的NaAlO₂,但火法工艺原料成本高、过程能耗高,不适

合大规模工业生产^[5]。湿法工艺主要以碱溶法为主,是将金属铝或工业氢氧化铝溶解于氢氧化钠溶液中,并将溶液中苛性碱浓度调至300g/L以上,在较高苛性比下蒸发结晶析出铝酸钠晶体^[6]。湿法工艺操作简单、浸出效率高,但制备成本较高、制备条件苛刻。

目前国内外针对铝酸钠溶液制备固体铝酸钠的研究较少^[7-8],对于铝酸钠溶液中铝酸钠晶体蒸发结晶过

① 收稿日期: 2023-10-20

基金项目: 国家重点研发计划(2020YFC1909203,2018YFC1902505); 国家自然科学基金面上项目(51874356)

作者简介: 刘世阳(1999—),男,河南南阳人,硕士研究生,主要研究方向为铝渣无害化处理。E-mail: liushiyang001@126.com

通信作者: 焦芬(1983—),女,山西运城人,博士,教授,主要研究方向为再生资源高效清洁利用。E-mail: jfen0601@126.com

程的析出行为尚不明晰。本文以二次铝渣碱性焙烧脱硅水浸液为研究对象,研究溶液体系中铝酸钠晶体蒸发结晶的析出行为,并通过脱水提纯工艺制备固体高纯铝酸钠。

1 实验原料及实验方法

1.1 实验原料

实验原料为铝渣碱性焙烧水浸后脱硅的铝酸钠溶液,其主要化学成分及含量如表 1 所示。溶液中 Al 浓度为 20.460 g/L, Na₂O 浓度为 38.241 g/L, 硅量指数为 635.57, 溶液初始苛性比(α_k)为 0.982。

表 1 铝酸钠溶液中主要化学成分及含量 g/L

Al	Na ₂ O	SiO ₂
20.460	38.241	0.062

1.2 实验方法

向浸出液中添加一定质量添加剂调节苛性比,然后在一定温度下蒸发至一定体积,冷却至 20 °C 结晶;对冷却结晶后的液固体系进行过滤分离,得到带有结晶水的铝酸钠;将带有结晶水的铝酸钠置于马弗炉中在一定温度下脱水,最后用乙醇提纯得到固体铝酸钠产品。实验所用氢氧化钠、碳酸钠、氢氧化铝、乙醇均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

脱硅溶液蒸发结晶过程中,采用式(1)计算初始苛性比 α_k,采用式(2)计算铝酸钠纯度 θ,采用式(3)计算结晶率 η。

$$\alpha_k = \frac{n(\text{Na}_2\text{O})}{n(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 1.645 \times \frac{c(\text{Na}_2\text{O})}{c(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (1)$$

$$\theta = \frac{\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\omega(\text{Na}_2\text{O})} \div \frac{R(\text{Al}_2\text{O}_3)}{R(\text{Na}_2\text{O})} \times 100\% \quad (2)$$

$$= \frac{\omega(\text{Al}_2\text{O}_3)}{\omega(\text{Na}_2\text{O})} \div 1.645 \times 100\% \quad (3)$$

$$\eta = \frac{m(\text{NaAlO}_2)}{m(\text{NaAlO}_2)_0} = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{m(\text{Al}_2\text{O}_3)_0} \quad (3)$$

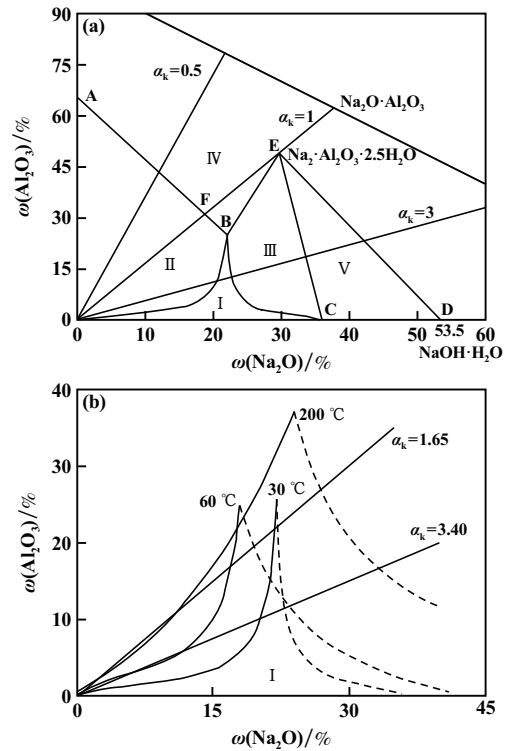
式中 n(Na₂O)和 n(Al₂O₃)分别为铝酸钠溶液中苛性碱和氧化铝物质的量, mol; c(Na₂O)和 c(Al₂O₃)分别为铝酸钠溶液中苛性碱和氧化铝的浓度, mol/L; ω(Al₂O₃)和 ω(Na₂O)分别为产品中 Al₂O₃和 Na₂O 的质量分数, %; R(Al₂O₃)和 R(Na₂O)分别为 Al₂O₃和 Na₂O 的相对分子质量; m(NaAlO₂)为蒸发结晶出的铝酸钠质量, g; m(NaAlO₂)₀为蒸发结晶母液中铝酸钠质量, g; m(Al₂O₃)为蒸发结晶出的氧化铝质量, g; m(Al₂O₃)₀为蒸发结晶母液中氧化铝质量, g。

采用 X 射线荧光分析仪表征蒸发结晶产物结晶率和纯度,采用 X 射线衍射分析仪表征蒸发结晶产物晶型,采用扫描电子显微镜表征产物微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 蒸发结晶产物分析

图 1 为 Na₂O-Al₂O₃-H₂O 体系拜耳法循环图。分析图 1, 铝酸钠溶液蒸发结晶产物主要为 Al(OH)₃和 NaAlO₂。体系中 Na₂O 浓度逐渐增大时, Al₂O₃溶解度呈先增后减的趋势, B 点处 Al₂O₃溶解度达到最大。因此推测, 1 mol NaAlO₂晶体溶解于纯水, 使体系 α_k值为 1, 在 80 °C 下蒸发至一定体积后冷却至常温结晶, 过滤分离得到的晶体为 Al(OH)₃; 加入 1 mol NaAlO₂晶体和 2 mol NaOH 晶体溶解于纯水, 使体系 α_k值为 3, 相同条件下得到的晶体为 NaAlO₂; 加入 1 mol NaAlO₂晶体和 1 mol Al(OH)₃晶体溶解于纯水, 使体系 α_k值为 0.5, 相同条件下得到的晶体为 Al(OH)₃^[9-11]。



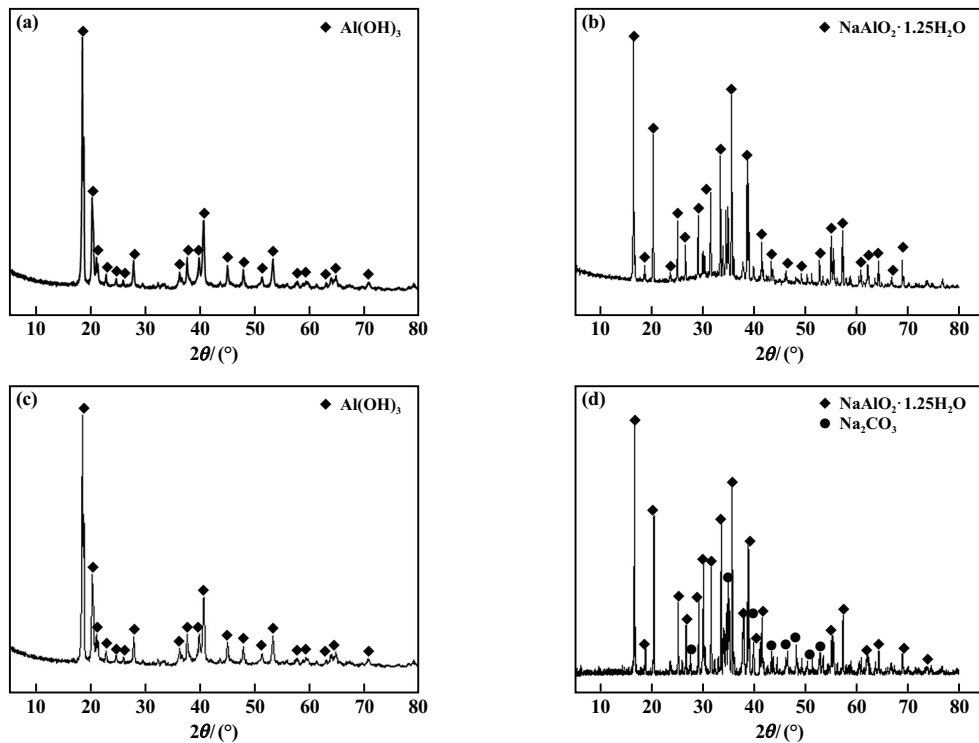
(a) 30 °C 下不同 α_k 值的蒸发结晶产物; (b) 不同温度下的蒸发结晶产物
I—Al(OH)₃及 NaAlO₂ 不饱和区域; II—Al(OH)₃ 过饱和区域;
III—NaAlO₂ 过饱和区域; IV—三水硬铝石区域;
V—NaAlO₂·2.5H₂O 区域

图 1 Na₂O-Al₂O₃-H₂O 体系拜耳法循环图

为验证体系 α_k 值对蒸发产物的影响, 选择 Na₂CO₃、NaOH、Al(OH)₃ 为添加剂, 以 0.1 mol/L NaAlO₂ 溶液为实验体, 在蒸发温度 80 °C 下蒸发溶液至一定体积后

冷却至室温结晶,过滤分离结晶产物并进行XRD分析,结果见图2。由图2可知,0.1 mol/L NaAlO_2 溶液蒸发结晶产物为 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 0.1 mol/L $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$ 溶液的蒸发结晶产物由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 转变为 $\text{NaAlO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$; 0.1 mol/L $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ 溶液的蒸发结晶产物仍

为 $\text{Al}(\text{OH})_3$; 0.1 mol/L $\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的蒸发结晶产物为 $\text{NaAlO}_2 \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 ,这是由于碳酸钠在强碱性溶液中水解程度较小,蒸发后随铝酸钠一同析出,导致铝酸钠中含有杂质。以下以 NaOH 为添加剂调节体系 α_k 值。



(a) NaAlO_2 ; (b) $\text{NaAlO}_2 + \text{NaOH}$; (c) $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$; (d) $\text{NaAlO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

图2 蒸发结晶产物XRD图

2.2 蒸发结晶单因素实验

体系初始 α_k 值 2、结晶时间 2 h、搅拌速率 300 r/min 条件下,蒸发温度对蒸发结晶率的影响见图3。由图3可知,随着蒸发温度提高,铝酸钠结晶率呈上升趋势,其中 60~80 °C 时铝酸钠结晶率提高较明显,80~100 °C 时铝酸钠结晶率逐渐趋于平滑,100 °C 时铝酸钠结晶率为 73.77%。温度升高,铝酸钠溶解度的不饱和区域增大,铝酸钠溶解度增大,因此降低温度时可以析出更多的结晶。此外,提高蒸发温度对晶体生长有促进作用。适宜的蒸发温度为 100 °C。

体系初始 α_k 值 2、蒸发温度 100 °C、搅拌速率 300 r/min 条件下,结晶时间及晶种添加对蒸发结晶率的影响如图4所示。由图4可知,随着结晶时间延长,铝酸钠结晶率逐渐增加,其中结晶的前 2 h 铝酸钠结晶率增长速率较快,结晶时间超过 2 h 后铝酸钠晶体的析出逐渐趋于平衡。添加 NaAlO_2 晶种对铝酸钠结晶率有促进作用。添加 NaAlO_2 晶种为溶液中铝酸钠晶体生长提供了作用位点^[12-13],有助于铝酸钠晶体的

生长,促进了铝酸钠晶体的析出,且原生晶核的生长速率比次生晶核生产速率慢,添加晶种加快了结晶的速率。适宜条件为添加晶种、结晶时间 2 h。

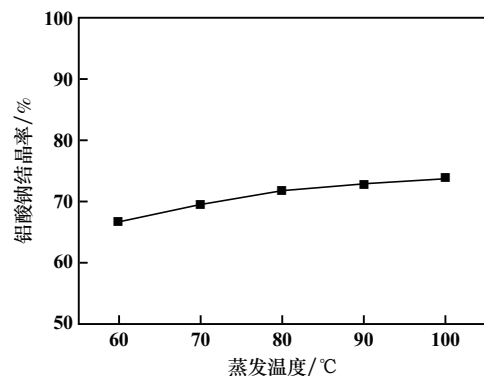


图3 蒸发温度对铝酸钠结晶率的影响

蒸发温度 100 °C、结晶时间 2 h、搅拌速率 300 r/min 条件下,体系初始 α_k 值对蒸发结晶率的影响。如图5所示。由图5可知,随着 α_k 值增大,铝酸钠结晶率逐渐降低,铝酸钠纯度先增高后降低, $\alpha_k = 1.18$ 时,结晶

率达到了 93.3%, $\alpha_k = 1.55$ 时, 纯度达到了 97.1%。随着初始 α_k 值增大, 加入 NaOH 的量增加, 溶液中 NaOH 浓度上升, 使得 NaOH 先于 NaAlO₂ 析出, 铝酸钠纯度降低的同时铝酸钠结晶率也在降低。适宜的初始 α_k 值为 1.36。

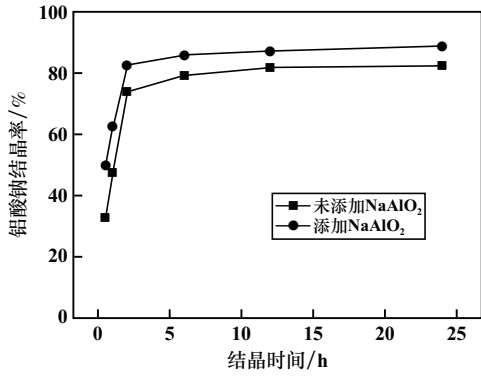


图4 结晶时间及晶种添加对铝酸钠结晶率的影响

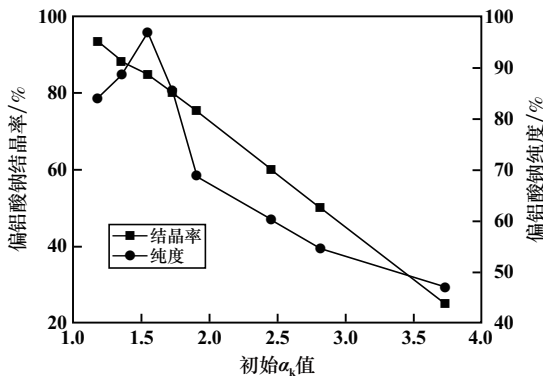


图5 苛性比对铝酸钠结晶率的影响

初始 α_k 值 1.36、蒸发温度 100 °C、结晶时间 2 h 条件下, 冷却结晶搅拌速率对铝酸钠结晶率的影响如图 6 所示。由图 6 可知, 提高搅拌速率对铝酸钠结晶率有促进作用, 特别是在 100~300 r/min 范围内, 增大搅拌速率, 铝酸钠结晶率提高较大, 搅拌速率 300 r/min 时铝酸钠结晶率为 88.7%。提高搅拌速率对铝酸钠晶体生长过程中的二次成核有促进作用, 晶体在外力机械力

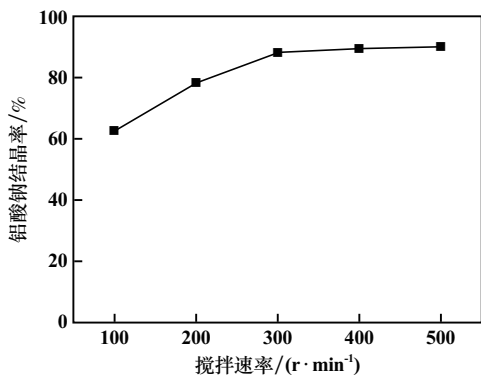


图6 搅拌速率对铝酸钠结晶率的影响

作用下“被迫”析出。适宜的搅拌速率为 300 r/min。

综上所述, 蒸发结晶适宜的工艺条件为: 体系初始 α_k 值 1.36、蒸发温度 100 °C、结晶时间 2 h、搅拌转速 300 r/min, 该条件下所得产物为结晶率 88.1%、纯度 88.7% 的铝酸钠。

2.3 结晶产品脱水提纯及表征

在优化条件下制得了结晶率 88.1%、纯度 88.7% 铝酸钠产物, 该蒸发结晶产物呈黏稠状, 其 XRD 图谱见图 7。由图 7 可知, 蒸发产物主要物相为 NaAlO₂ 和 NaAlO₂ · 1.25H₂O, 推测产物黏稠是结晶水的缘故, 后续拟进行脱水试验。

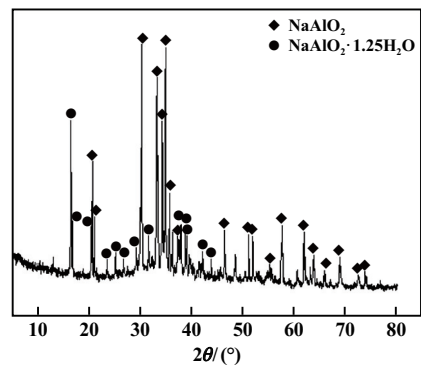


图7 蒸发结晶产物 XRD 图谱

对蒸发结晶产物进行了热重分析, 结果见图 8。结果表明, 样品在 125.9 °C 和 170.4 °C 有明显失重, 说明该温度下可以实现结合水的脱除。

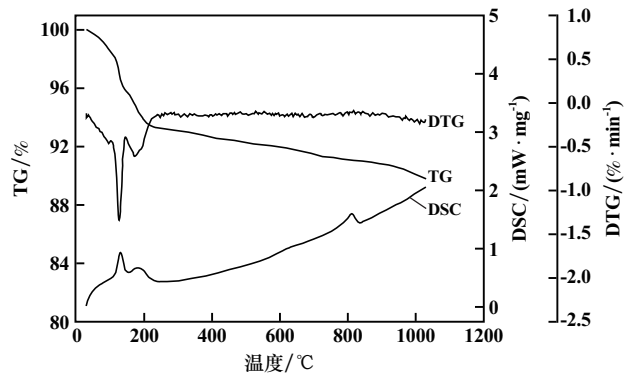


图8 蒸发结晶产物热重分析结果

脱水温度和脱水时间对结晶产物脱水率的影响如图 9 所示。由图 9 可知, 随着脱水温度升高, 结晶产物脱水率不断升高, 脱水速率也有所上升, 120~140 °C 间脱水率出现了大幅度提升, 160 °C 脱水 4 h 脱水率可达 99.5%, 200 °C 脱水 1 h 脱水率可达 99.98%。

160 °C/4 h 脱水产物 XRD 图谱见图 10。由图 10 可知, 160 °C 即可实现蒸发产物结晶水的完全脱除, 验证结合水的脱除大部分在 125.9 °C 下发生。综合考

虑,适宜的脱水条件为 200 °C 脱水 1 h。

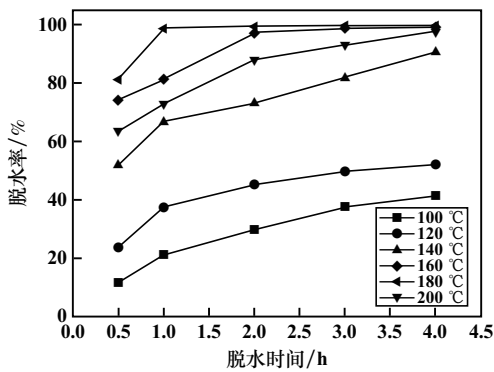


图9 脱水时间及脱水温度对脱水率的影响

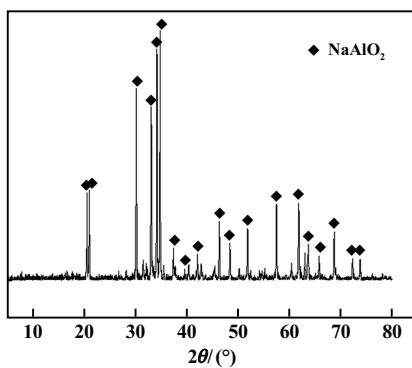


图10 160 °C/4 h 脱水产物 XRD 图谱

脱水后铝酸钠纯度仅 88.7%。这是由于蒸发结晶过程中少量 NaOH 一同析出。拟进行乙醇提纯试验,提纯温度和提纯时间对脱水产物提纯效果的影响如图 11 所示。由图 11 可知,20~60 °C 条件下产品纯度无明显变化,80 °C 和 100 °C 条件下产品纯度有提升。这是因为氢氧化钠与乙醇在常温下不发生反应,乙醇沸点为 78.3 °C,乙醇沸腾时,反应较为剧烈,氢氧化钠可与乙醇反应生成乙醇钠,达到提纯铝酸钠的效果。适宜的提纯条件为:温度 100 °C,时间 60 min。

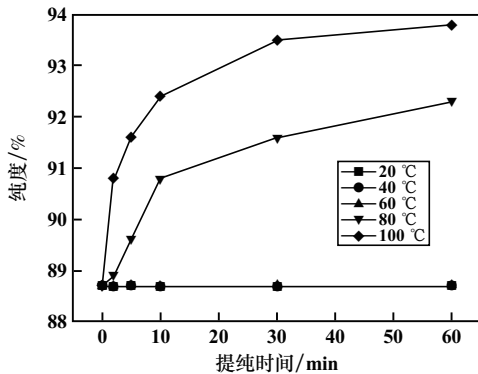


图11 提纯时间对产品纯度的影响

200 °C 脱水 1 h、100 °C 提纯 60 min 所得铝酸钠产

品 XRD 和 SEM-EDS 结果分别见图 12 和图 13。从图 12~13 可知,产物铝酸钠纯度较高,与标准卡片中的表征峰均吻合,脱水后产物铝酸钠纯度为 93.8%,其中杂质主要为蒸发结晶过程中一同析出的 NaOH;铝酸钠产品粒度 5~25 μm,其中散落的细小颗粒推测为搅拌过程中机械力作用导致颗粒间碰撞所致。

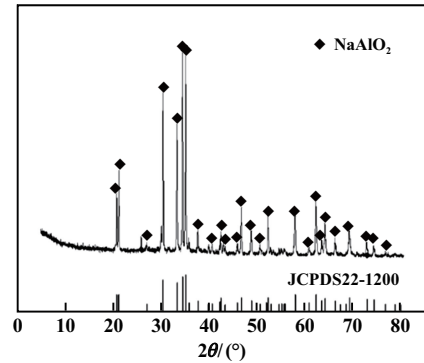


图12 最终产物 XRD 图谱

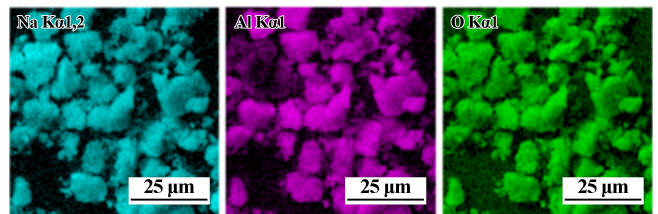
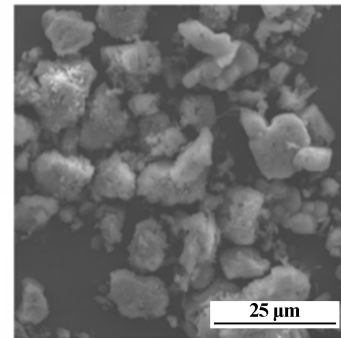


图13 最终产物 SEM-EDS 结果

3 结 论

1) 提高蒸发温度和延长结晶时间均可提高铝酸钠结晶率;添加 NaAlO₂ 晶种可提高铝酸钠结晶率;随着体系初始 α_k 值增加,铝酸钠结晶率逐渐降低,铝酸钠纯度先增加后降低;随着冷却结晶搅拌速率提高,结晶率逐渐提高。在蒸发温度 100 °C、结晶时间 2 h、体系初始 α_k 值 1.36、搅拌速率 300 r/min 条件下可得到结晶率 88.1%、纯度 88.7% 的黏稠状铝酸钠产品。

2) 提高脱水温度、延长脱水时间,铝酸钠晶体脱水率逐渐增加,且提高脱水温度可提高脱水速率。在

脱水温度 200 °C、脱水时间 1 h、添加乙醇、100 °C 下提纯 60 min, 可得到纯度 93.8% 的固体铝酸钠晶体。铝酸钠晶体颗粒呈不规则块状, 大小 5~25 μm。

参考文献:

- [1] 杨权成, 杜振毓, 张开永, 等. 高铝粉煤灰水热法提铝浸出液制备铝酸钠研究[J]. 华北科技学院学报, 2021, 18(1): 1-8.
- [2] LIU W, YIN Z, DING Z. Low-temperature phase transitions of sodium aluminate solutions[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(1): 194-199.
- [3] HUANG W, LIU G, JU J, et al. Effect of lithium ion on seed precipitation from sodium aluminate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(6): 1323-1331.
- [4] 赵 淋, 车洪生. 铝酸钠溶液的稳定性研究[J]. 轻金属, 2019(4): 9-12.
- [5] CHAI Q Q, YANG C H, Teo K L, et al. Optimal control of an industrial-scale evaporation process: Sodium aluminate solution[J]. Control Engineering Practice, 2012, 20(6): 618-628.
- [6] 李小英, 杨 妮, 杨 振, 等. 工业氢氧化铝制备铝酸钠实验研究[J]. 云南冶金, 2021, 50(3): 66-70.
- [7] YOU S, GUO T, LIU P, et al. Precipitation of monosodium aluminate hydrate from concentrated sodium aluminate solution[J]. Hydrometallurgy, 2019, 183: 125-129.

- [8] CAO S, ZHANG Y, ZHANG Y. Preparation of sodium aluminate from the leach liquor of diasporic bauxite in concentrated NaOH solution[J]. Hydrometallurgy, 2009, 98(3): 298-303.
- [9] LIU W, YIN Z, DING Z, et al. Investigation on the binary phase transition in sodium aluminate solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 249: 991-996.
- [10] LIU W, HUANG Y, YIN Z, et al. Investigation on the decomposition process of sodium aluminate solution by spectroscopic and theoretical calculation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 261: 115-122.
- [11] LIU W, YIN Z, DING Z, et al. Kinetics investigation on the decomposition process of supersaturated sodium aluminate solution using UV spectroscopy[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 955-959.
- [12] LIU G, WU G, CHEN W, et al. Increasing precipitation rate from sodium aluminate solution by adding active seed and ammonia[J]. Hydrometallurgy, 2018, 176: 253-259.
- [13] 李小斌, 叶普洪, 齐天贵, 等. 活性晶种的性质及其强化铝酸钠溶液晶种分解的机理分析[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(7): 1474-1485.

引用本文: 刘世阳, 焦 芬, 刘 维, 等. 铝酸钠溶液制备固体高纯铝酸钠实验研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(2): 100-105.

(上接第 99 页)

- [16] YIN D, WANG X, PENG B, et al. Effect of biochar and Fe-biochar on Cd and As mobility and transfer in soil-rice system[J]. Chemosphere, 2017, 186: 928-937.
- [17] YANG W T, ZHOU H, GU J F, et al. Application of rapeseed residue increases soil organic matter, microbial biomass, and enzyme activity and mitigates cadmium pollution risk in paddy fields[J]. Environmental Pollution, 2020, 264: 114681.
- [18] ZHANG J Y, ZHOU H, ZENG P, et al. Nano-Fe₃O₄-modified biochar promotes the formation of iron plaque and cadmium immobilization in rice root[J]. Chemosphere, 2021, 276: 130212.
- [19] 刘文菊, 朱永官. 湿地植物根表的铁锰氧化物膜[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 358-363.
- [20] LIU H J, ZHANG J L, Christie P, et al. Influence of external zinc and phosphorus supply on Cd uptake by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings with root surface iron plaque[J]. Plant and Soil, 2007, 300(1-2): 105-115.

- [21] LIU H J, ZHANG J L, ZHANG F S. Role of iron plaque in Cd uptake by and translocation within rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in solution culture[J]. Environmental and Experimental Botany, 2007, 59(3): 314-320.
- [22] LIU H, ZHANG J, Christie P, et al. Influence of iron plaque on uptake and accumulation of Cd by rice (*Oryza sativa* L.) seedlings grown in soil[J]. Science of the Total Environment, 2008, 394(2): 361-368.
- [23] 李义纯, 陈 勇, 唐明灯, 等. 硫酸亚铁和硝酸铁施用对根际土壤-水稻系统中镉运移的影响[J]. 环境科学, 2020, 41(11): 5143-5150.
- [24] 陈立伟. 土壤调理剂与外源铁对稻田系统中 Cd 的迁移转运效果研究[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2018.

引用本文: 李 威, 谢 悦, 石 竹, 等. FeSO₄ 对水稻根表铁膜及污染稻田土中镉迁移转运影响研究[J]. 矿冶工程, 2024, 44(2): 96-99.