

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.02.006

水化石榴石向钙铁榴石碱热转变动力学

杨再明¹, 吴鸿飞^{2,3}, 潘晓林^{2,3}

(1. 东北大学设计研究院(有限公司), 沈阳 110013;

2. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;

3. 沈阳市有色金属资源循环利用重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: 基于高效脱硅产物钙铁榴石, 从制备的水化石榴石中高效提取氧化铝, 系统研究了不同参数对水化石榴石碱热转化的影响规律和反应动力学行为。结果表明, 制备的水化石榴石主要由立方体颗粒团聚而成, 化学组成与标准分子式基本一致。铁铝比的增加、反应温度的升高、反应时间的延长和分子比的增加均有利于水化石榴石中氧化铝的回收。水化石榴石最佳碱热转化工艺为: 铁铝比 1.0、反应温度 280 °C、反应时间 60 min、分子比 30, 此条件下氧化铝回收率为 63.12%。碱热转化过程中大部分水化石榴石转化为钙铁榴石, 氧化铝的碱热反应主要受界面传输和扩散共同控制, 反应表观活化能为 26.60 kJ/mol。

关键词: 水化石榴石; 钙铁榴石; 转化规律; 动力学

中图分类号: TF821

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2024)02-0035-06

Kinetics of Alkali-Thermal Transformation from Hydrogarnet to Hydroandradite

YANG Zaiming¹, WU Hongfei^{2,3}, PAN Xiaolin^{2,3}

(1. Northeastern University Engineering and Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110013, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. Key Laboratory for Recycling of Nonferrous Metal Resources (Shenyang), Shenyang 110819, China)

Abstract: The alumina was efficiently extracted from prepared hydrogarnet through alkali-thermal transformation based on the efficient desilication product of hydroandradite. The effects of different parameters on alkali-thermal transformation of hydrogarnet and the reaction kinetics were systematically investigated. The results show that the prepared hydrogarnet is mainly formed by the aggregation of cubic particles, and its chemical composition is consistent with the standard molecular formula. The recovery efficiency of alumina increases by increasing the ratio of iron to alumina, enhancing the reaction temperature, prolonging the reaction time as well as increasing the molecular ratio. The recovery efficiency of alumina is 63.12% under the optimum conditions including the ratio of iron to alumina of 1, reaction temperature of 280 °C, reaction time of 60 min, and molecular ratio of 30. Most of the hydrogarnet is converted to hydroandradite during alkali-thermal transformation. The reaction kinetics of alumina is controlled by interface transfer and diffusion across the product layer, and the apparent activation energy is 26.60 kJ/mol.

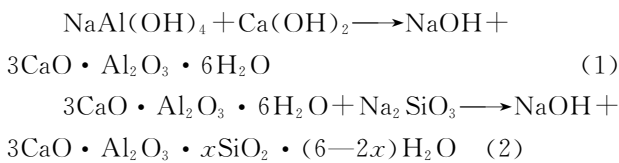
Key words: hydrogarnet; hydroandradite; transformation regulation; kinetics

收稿日期: 2023-10-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22078055, 51774079); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N2225002)

作者简介: 杨再明(1974-), 男, 工程师; 通信作者: 潘晓林(1981-), 男, 博士, 教授, 博士生导师

近年来我国氧化铝工业飞速发展,2022年我国冶金级氧化铝产量已达8186万t,同时赤泥的排放量已超过1亿t。我国近98%的铝土矿为高硅、低铁、低铝硅比的中低品位一水硬铝石型铝土矿,其具有复杂的化学性质和极细的嵌布粒度^[1]。为了提高氧化铝的整体生产质量和溶出效率,传统的拜耳法通常需要加入适量的石灰来处理一水硬铝石型铝土矿^[2]。在预脱硅和溶出过程中,石灰的添加导致了脱硅产物水化石榴石(3CaO·Al₂O₃·xSiO₂·(6-2x)H₂O)的形成,从而增加了氧化铝的损失^[3]。此外,石灰的使用也增加了赤泥的排放量。作为一水硬铝石型铝土矿生产氧化铝排放赤泥中主要含铝矿相,水化石榴石形成的主要反应^[4-6]为:



钙铁榴石(3CaO·Fe₂O₃·xSiO₂·(6-2x)H₂O)作为一种新型高效绿色脱硅产物,在理论上不存在任何氧化钠和氧化铝,能够作为提铁、炼钢渣剂、土壤修复、矿坑回填和制备建材等原料,近年来被看作处理赤泥的目标矿相^[7-9]。前期研究结果表明:钙铁榴石在铝酸钠溶液中形成方式主要有两种,一种是由铁离子取代钙铝榴石中的铝离子,另一种是通过钙铁榴石的自发形核^[10-11]。但是,传统脱硅产物水化石榴石向钙铁榴石的转化规律和动力学反应行为尚不清晰。

本文以碱热制备的水化石榴石为原料,系统研究了铁铝比、反应温度、反应时间和分子比等碱热参数对水化石榴石向钙铁榴石碱热转化过程的影响规律,同时揭示了水化石榴石中氧化铝在碱热转化过程的动态反应历程和动力学特性,为高效、绿色、经济利用堆存量日益增加的拜耳法赤泥提供重要的理论基础,对国家的生态文明建设与资源安全供给具有十分重要的战略意义和实际价值。

1 原料与方法

试验所用工业石灰的有效氧化钙含量为94.45%;铝酸钠溶液由工业氢氧化钠和氢氧化铝配制而成;硅酸钠溶液由分析纯试剂五水硅酸钠制备而成;铁酸钠由分析纯氧化铁和工业纯碱(氧化铁和氧化钠等摩尔比)950℃烧结2h制备而得。

碱热转化试验在XYF-Φ44×6型高压反应釜(以熔盐为加热介质)中进行,钢弹容积150mL,控温精度±1℃,钢弹转速25r/min。铝酸钠溶液中

二氧化硅、苛性碱和氧化铝质量浓度分别采用硅钼蓝比色光度法、中和滴定法和EDTA络合法测定。水化石榴石和反应产物的物相组成利用X'Pert PW3040-60型X射线衍射分析仪(铜靶)进行测定,其中衍射角范围5°~90°,扫描速率7°/min。水化石榴石化学组成利用ZSX100e型X荧光光谱分析仪(XRF)进行测定。水化石榴石中氧化铝回收率以二氧化硅为内标进行计算,如式(3)所示。

$$\eta_{\text{AO}} = \frac{(A/S)_0 - (A/S)_1}{(A/S)_1} \times 100\% \quad (3)$$

式中,η_{AO}为氧化铝的回收率(%);(A/S)₀和(A/S)₁分别为水化石榴石和反应产物中氧化铝和二氧化硅含量(%).

2 结果与讨论

2.1 水化石榴石的制备与表征

水化石榴石的制备过程:将配制的铝酸钠溶液和硅酸钠溶液充分混匀后加入到磁力反应搅拌釜中,并加入适量石灰,控制反应条件为:苛碱浓度212g/L、分子比2.0、二氧化硅浓度10g/L、钙硅比3(氧化钙和二氧化硅的摩尔比)、反应温度250℃,反应时间120min。制备的水化石榴石化学组成为(%):CaO 40.50、Al₂O₃ 24.74、Na₂O 0.20、SiO₂ 11.36、LOI 20.95。制备的水化石榴石的XRD谱如图1所示。可知,根据水化石榴石中氧化钙、氧化铝、氧化钠和二氧化硅的含量计算出来的分子式为2.98CaO·Al₂O₃·0.78SiO₂·4.8H₂O。由XRD分析可知,水化石榴石的分子式为3CaO·Al₂O₃·SiO₂·4H₂O,与化学组成分析结果基本一致。

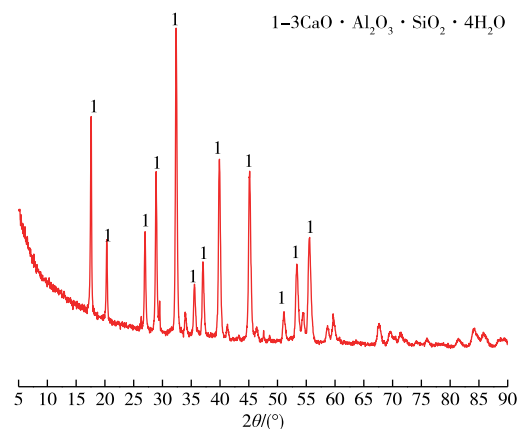


图1 制备的水化石榴石谱

Fig. 1 XRD pattern of prepared hydrogarnet

制备的水化石榴石SEM和EDS分析结果分别如图2和表1所示。由图2可知,水化石榴石由粒径

不到 1 μm 的立方体颗粒聚集而成。通过 EDS 结果计算得到的点 A 和点 B 的铝硅比(氧化铝和二氧化硅质量比)分别为 1.55 和 2.06,均小于化学分析计算得到的结果,主要原因是水化石榴石生成过程是以氢

氧化钙(Ca(OH)₂)为内核,优先在其表面形成六水合铝酸钙(3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O),铝酸钠溶液中的硅酸根离子(SiO₂(OH)₂²⁻)再与六水合铝酸钙反应形成水化石榴石^[5],因此制备的水化石榴石的铝硅比会偏小。

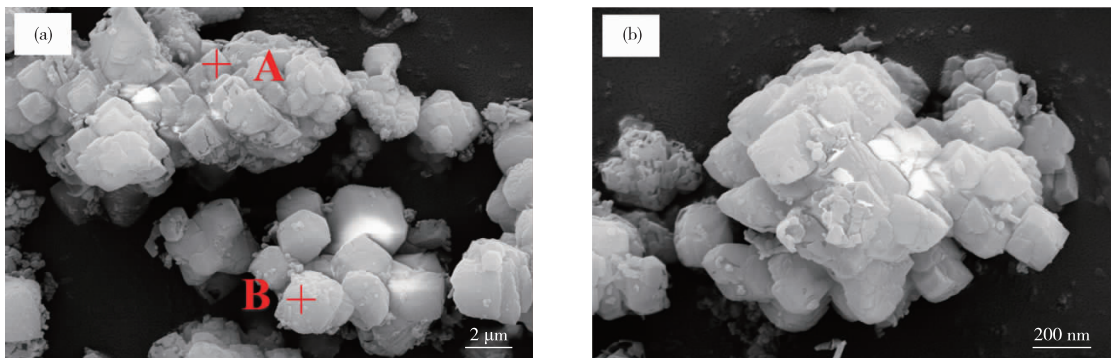


图 2 制备的水化石榴石微观形貌
Fig. 2 Microstructures of prepared hydrogarnet

表 1 制备水化石榴石能谱分析结果

点位	O	Na	Al	Ca	Si
A	72.89	—	10.04	11.56	5.42
B	70.87	0.25	10.48	13.56	4.29

2.2 碱热参数对水化石榴石转化规律的影响

不同条件下水化石榴石向钙铁榴石转化过程中氧化铝的回收率如图 3 所示。由图 3(a)可知,随着铁铝比的增加,氧化铝回收率先增加然后保持稳定。

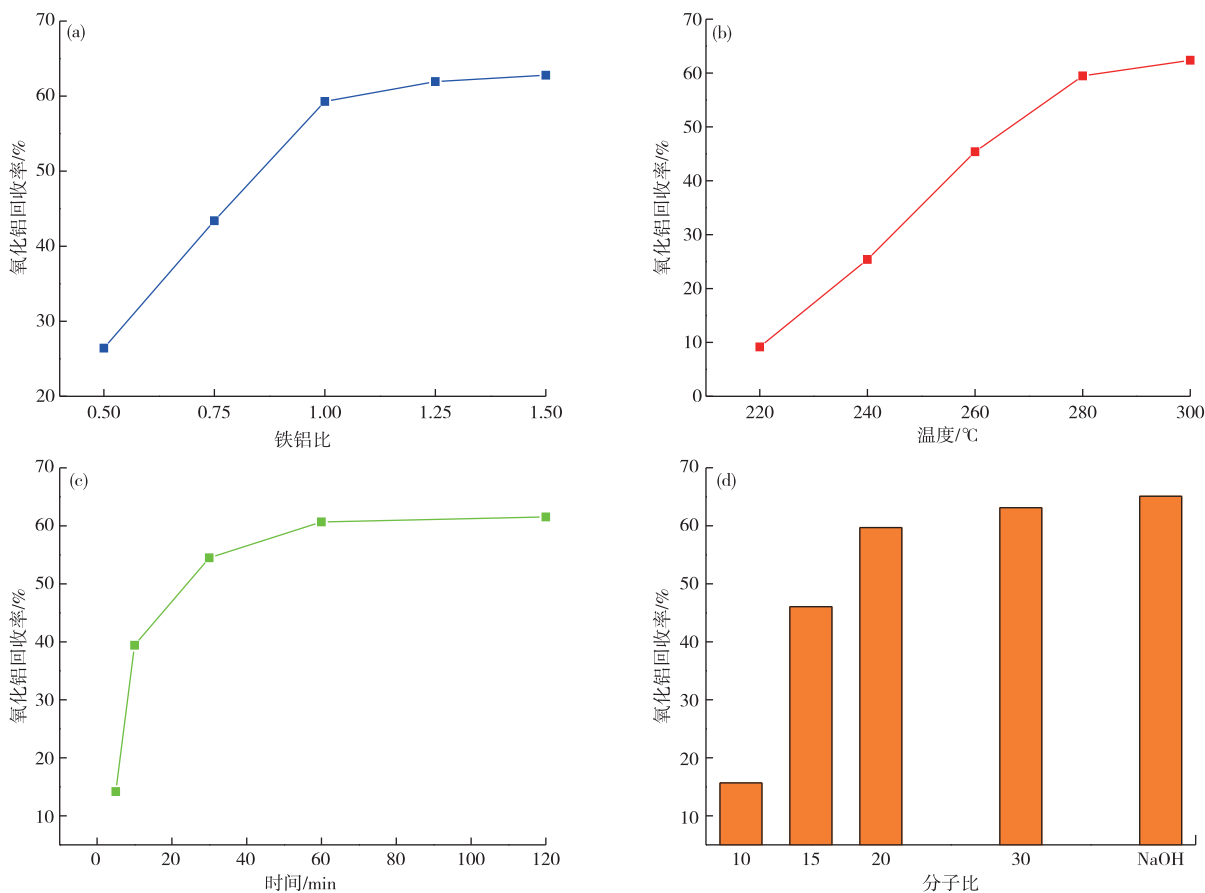


图 3 不同反应条件下水化石榴石氧化铝回收率

Fig. 3 Alumina recovery efficiency of hydrogarnet under different reaction conditions

这是因为铝酸钠溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_4^- - \text{Al}(\text{OH})_4^-$ 取代反应在铁铝比为 1.0 时达到平衡。从图 3(b) 可知,当反应温度从 220 °C 升高到 280 °C 时,氧化铝的回收率快速增加,这是因为在初始阶段提高反应温度可以显著加快反应速率^[12]。由图 3(c) 可知, $\text{Fe}(\text{OH})_4^- - \text{Al}(\text{OH})_4^-$ 取代反应初期反应速度较快,随着反应时间的延长,尤其是在反应 10 min 后,氧化铝的回收效率迅速提高,当反应时间增加到 60 min 后,氧化铝的回收率不再增加。从图 3(d) 可知,随着分子比的增大,氧化铝的回收率先增大然后保持稳定。分子比的增加导致铝酸钠溶液黏度和扩散层厚度的减小,并且通过导电作用提高离子的扩散效率,增加了水化石榴石在铝酸钠溶液中的溶解度^[13]。

通过以上研究得到水化石榴石最佳碱热转化条件为:铁铝比 1.0、反应温度 280 °C、反应时间 60 min、分子比 30,此时氧化铝回收率为 63.12%。

水化石榴石最佳碱热转化条件下得到的反应产物 XRD 谱和 SEM 形貌如图 4 所示。由图 4(a) 可知,反应产物主要物相为钙铁榴石、水化石榴石和赤铁矿。与图 1 相比,碱热转化后出现新物相钙铁榴石的衍射峰,大部分水化石榴石物相的衍射峰消失,说明大部分水化石榴石已经转化为钙铁榴石。由图 4(b) 可知,水化石榴石经碱热转化后颗粒分布比较均匀,主要是由 200~400 nm、结晶良好且表面光滑的球状颗粒组成。这种结晶规则且微观形貌均匀的钙铁榴石为其后续资源化利用提供了良好的基础。

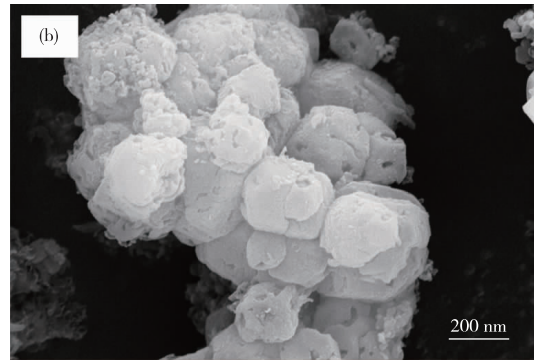
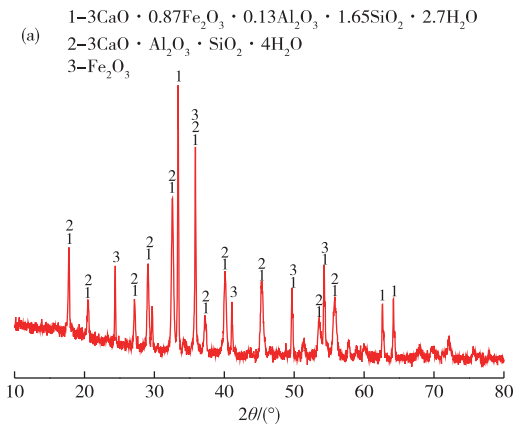


图 4 碱热转化后反应产物 XRD 谱(a)和微观形貌(b)

Fig. 4 XRD pattern (a) and microstructure (b) of reaction product after alkali-thermal transformation

2.3 水化石榴石碱热转化动力学分析

水化石榴石中氧化铝的碱热转化过程属于典型的液-固反应,符合未反应核收缩模型(SCM)。氧化铝回收动力学根据控制条件的不同可分为扩散控制、化学反应控制、界面传输与扩散共同控制,机理方程分别如式(4)~(6)^[14-16]所示。

$$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3} = k_1 t \quad (4)$$

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = k_2 t \quad (5)$$

$$1/3 \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha)^{-1/3} - 1 = k_3 t \quad (6)$$

式中, α 为氧化铝回收率(%); k_i 为反应速率常数; t 为反应时间(min)。

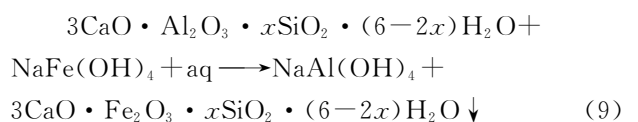
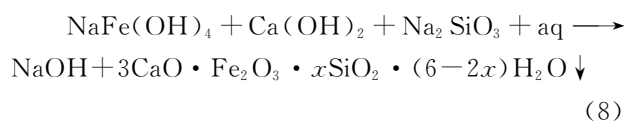
不同温度和时间条件下氧化铝回收率回收曲线如图 5(a) 所示,水化石榴石碱热转化动力学拟合曲线如图 5(b~d) 所示。由图 5 中拟合系数 (R^2) 可知,赤泥碱热转化过程中氧化铝和氧化钠回收率受界面传输与扩散共同控制。

由图 5 可以得到不同温度 (T) 下的反应速率常

数 (k),根据阿仑尼乌斯方程^[17],做 $\ln k \sim T^{-1}$ 拟合曲线,结果如图 6 所示。由图 6 可知,拟合直线的 R^2 在 0.97 以上,计算得到的表观活化能为 26.60 kJ/mol,指前因子为 7.50 min^{-1} 。因此,水化石榴石碱热转化过程中氧化铝回收的动力学方程为:

$$1/3 \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha)^{-1/3} - 1 = 7.50 \times \exp[-26600/RT] t \quad (7)$$

根据水化石榴石碱热转化规律和动力学分析结果可知,反应产物中主要物相为钙铁榴石,碱热反应过程中可能发生的化学反应如式(8)和式(9)所示。



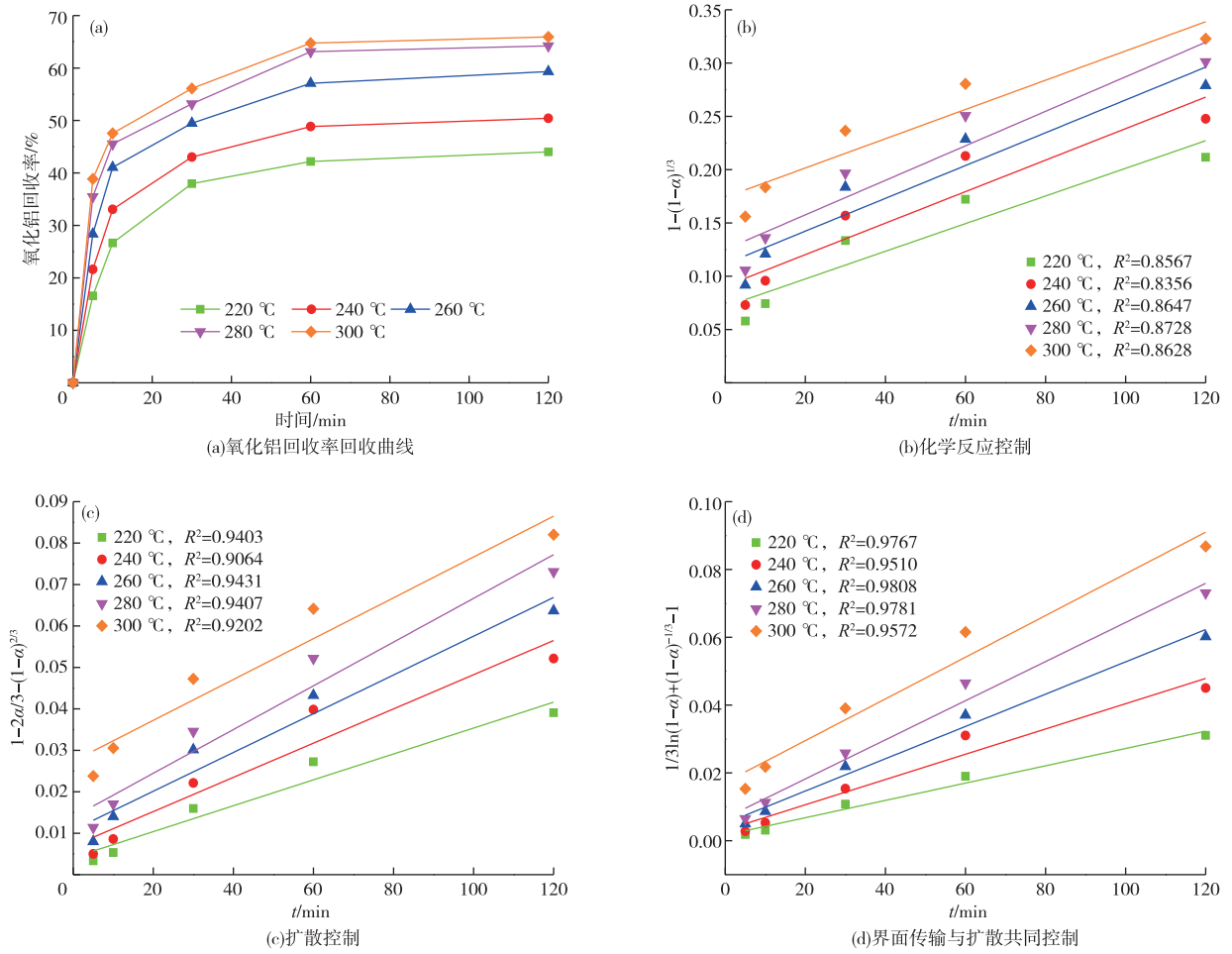


图5 水化石榴石碱热转化动力学拟合曲线

Fig. 5 Kinetics fitting curves of alkali-thermal transformation of hydrogarnet

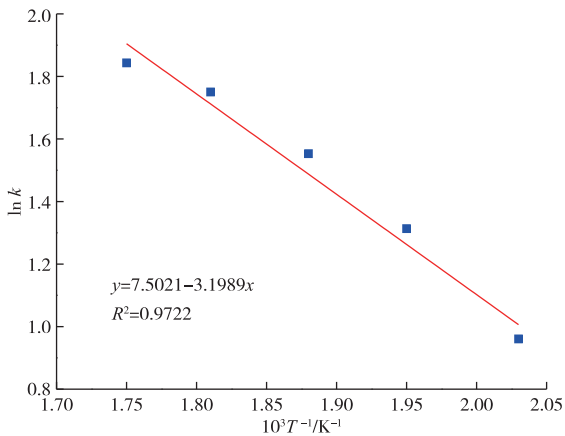


图6 $\ln k$ 和 T^{-1} 关系曲线

Fig. 6 Curve between $\ln k$ and T^{-1}

3 结论

1) 制备的水化石榴石主要由立方体颗粒团聚而成,化学组成与标准分子式基本一致;铁铝比的增加、反应温度的升高、反应时间的延长和分子比的增

加均有利于水化石榴石中氧化铝的回收。

2) 水化石榴石最佳碱热转化条件为:铁铝比 1.0、反应温度 280 °C、反应时间 60 min、分子比 30,此时氧化铝回收率为 63.12%。

3) 碱热转化过程中大部分水化石榴石转化为钙铁榴石,水化石榴石中氧化铝回收主要受界面传输与扩散共同控制,表观活化能为 26.60 kJ/mol。

参考文献

[1] HONG T, LUO J, LIU M B, et al. Desilication of concentrated alkali solution by novel desilication reagent calcium hydroferrocarbonate: Part II. desilication reaction and kinetics[J]. Hydrometallurgy, 2019, 184, 123-131.

[2] JIANG T, PAN X L, WU Y, et al. Mineral transition of desilication products precipitated in synthetic sodium aluminate solution under atmospheric pressure [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(2): 367-375.

[3] LI X B, YU S W, DONG W B, et al. Investigating the

- effect of ferrous ion on the digestion of diasporic bauxite in the Bayer process [J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 152: 183-189.
- [4] WHITTINGTON B I. The chemistry of CaO and Ca(OH)₂ relating to the Bayer process [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 43: 13-35.
- [5] WHITTINGTON B I, FALLOWS T. Formation of lime-containing desilication product (DSP) in the Bayer process: factors influencing the laboratory modeling of DSP formation [J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 45: 289-303.
- [6] 贺永飞, 王一雍, 万兴元. 生物质高压水热还原法分离回收高铁铝土矿中铁的机理研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(12): 13-16.
HE Y F, WANG Y Y, WAN X Y. Study on mechanism of separation and recovery of iron from high-iron bauxite by biomass high-pressure hydrothermal reduction [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(12): 13-16.
- [7] 李来时, 王俊凯, 邵俊, 等. 添加 NaFeO₂ 回收赤泥中氧化铝和碱水热过程 [J/OL]. *中国有色金属学报*: 1-21 [2023-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20230423.1020.002.html>.
LI L S, WANG J K, SHAO J, et al. Hydrothermal for recovering alumina and alkali from Bayer red mud by adding NaFeO₂ [J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*: 1-21 [2023-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20230423.1020.002.html>.
- [8] 谢仪美, 姜祉伸, 杨喜童, 等. 低铁赤泥一步碱热法高效回收有价元素 [J/OL]. *中国有色金属学报*: 1-17 [2023-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20230423.1020.001.html>.
XIE Y M, JIANG Z S, YANG X T, et al. Efficient recovery of valuable elements from low-iron red mud by one-step alkali-digestion process [J/OL]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*: 1-17 [2023-09-12]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1238.TG.20230423.1020.001.html>.
- [9] 范艳青, 朱坤娥, 蒋训雄. 赤泥中铁资源的回收利用研究 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2019(9): 72-76, 102.
FAN Y Q, ZHU K E, JIANG X X. Study on comprehensive utilization of iron from red mud [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(9): 72-76, 102.
- [10] PAN X L, WU H F, LIU J L, et al. Hydrothermal formation mechanism of the efficient desilication product hydroandradite (3CaO · Fe₂O₃ · xSiO₂ · (6-2x)H₂O) [J]. *Hydrometallurgy*, 2021, 203: 105695. DOI: 10.1016/j.hydromet.2021.105695.
- [11] PAN X L, WU H F, LV Z Y, et al. Recovery of valuable metals from red mud: a comprehensive review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023: 166686. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.166686.
- [12] XU B, SMITH P, WINGATE C, et al. The effect of calcium and temperature on the transformation of sodalite to cancrinite in Bayer digestion [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105(1/2): 75-81.
- [13] CHEN F F, ZHANG Y F, JIANG X D, et al. Structure transformation of sodium aluminosilicates as desilication agents in the desilication of highly alkaline sodium aluminate solution containing silica [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 235(11): 224-232.
- [14] XU Y P, LI J Q, CHEN C Y, et al. Desilication and recycling of alkali-silicate solution for low-grade high-silica bauxite utilization [J]. *JOM*, 2020, 72: 2705-2712.
- [15] ZHU X B, LI W, GUAN X M. An active dealcalization of red mud with roasting and water leaching [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 286: 85-91.
- [16] VALEEV D, PANKRATOV D, SHOPPERT A, et al. Mechanism and kinetics of iron extraction from high silica boehmite-kaolinite bauxite by hydrochloric acid leaching [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2021, 31(10): 3128-3149.
- [17] 吴鸿飞, 夏飞龙, 李军旗, 等. 低品位高硫铝土矿静态焙烧脱硫及溶出性能 [J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2020, 51(5): 1163-1173.
WU H F, XIA F L, LI J Q, et al. Desulfurization and digestion performance of low grade high-sulfur bauxite by static roasting [J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2020, 51(5): 1163-1173.