

氧化铝熟料溶出过程二次反应的热力学讨论

陈 滨 李小斌 徐华军 彭志宏 刘桂华 周秋生

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 对氧化铝熟料溶出过程涉及的二次反应进行了热力学计算和讨论。对原硅酸钙在铝酸钠溶液中的稳定性、硅酸钙与铝酸钠溶液的反应、水化石榴石与 NaOH 和 Na₂CO₃ 作用与原硅酸钙水化反应分别进行了热力学分析。结果表明, 原硅酸钙、硅酸钙在 NaOH、Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄ 这 3 种溶液成分中的稳定性是不同的; 温度升高, NaOH、Na₂CO₃ 溶液分解水化石榴石的趋势变大, 饱和系数较大的水化石榴石稳定性好于饱和系数较小的, 水化石榴石在 NaOH 中的稳定性强于在 Na₂CO₃ 溶液中的; 低温下原硅酸钙最有可能水化成 2CaO · SiO₂ · 1.17H₂O 和 4CaO · 3SiO₂ · 1.5H₂O。

关键词: 熟料溶出; 二次反应; 机理; 热力学分析

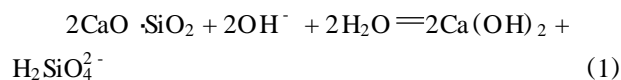
中图分类号: TF821

引 言

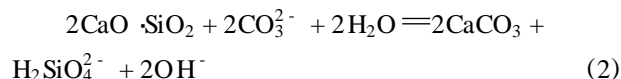
烧结法生产氧化铝, 熟料溶出是其关键工序之一。由于熟料中原硅酸钙 (2CaO · SiO₂) 的含量约 30 % (wt) 左右, 在溶出过程中原硅酸钙与铝酸钠溶液中的 NaOH、Na₂CO₃ 及 NaAl(OH)₄ 都会发生相互作用, 即所谓的二次反应, 使已经溶解的 Al₂O₃ 和 Na₂O 重新析出, 当溶出过程的工艺条件控制失当时, 就会造成 Al₂O₃ 和 Na₂O 的大量损失^[1]。因此进行熟料溶出二次反应机理的研究, 对正确选择熟料溶出工艺, 改善氧化铝生产过程, 提高氧化铝生产技术经济指标都具有十分重要的意义。

对于引起原硅酸钙分解的主导因素目前还存在不同的观点^[2-4], 归纳而言主要有 3 种:

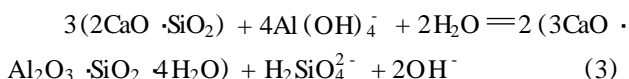
主要是 NaOH 的作用。认为熟料中的 2CaO · SiO₂ 按反应 (1) 分解;



主要是 Na₂CO₃ 的作用。认为熟料中的 2CaO · SiO₂ 按反应 (2) 分解;



主要为 NaAl(OH)₄ 的作用。文献[4]通过研究合成的水合硅酸钙与铝酸钠溶液的作用行为, 认为 2CaO · SiO₂ 可与 NaAl(OH)₄ 按反应 (3) 直接生成水化石榴石和硅酸根离子。



为了进一步加深对熟料溶出过程二次反应机理的理解, 本文借助于热力学计算, 从热力学角度对原硅酸钙在铝酸钠溶液中的行为进行讨论, 并分析了二次反应中一些反应发生的可能性和趋势大小。

1 热力学计算方法

根据式 (4) 进行相关热力学计算^[5]:

$$G_T^0 = G_{298}^0(T - 298) S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^0}{T} dT \quad (4)$$

$C_p^0 \Big|_{298}^T$ 的计算方法和过程参见文献[6]。

关于 3CaO · Al₂O₃ · xSiO₂ · (6 - 2x)H₂O 的有关热力学数据与 SiO₂ 饱和系数 x 之间的关系, 提出了如下关系式^[7]:

$$H_{298}^0 = 5548.0 + 352.3x \quad (5)$$

$$G_{298}^0 = 5015.7 + 417.4x \quad (6)$$

$$C_p^0 = a - 8x + bT \times 10^{-3} \quad (7)$$

式 (7) 中 a、b 取值分别为 385.0 和 232.88。

热力学计算涉及的反应物相热力学数据来自文献[8-10]。

收稿日期: 2006-11-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50274076)

第一作者: 男, 1976 年生, 博士生

E-mail: csuchenbin@sohu.com

2 结果与讨论

2.1 原硅酸钙在 NaOH、Na₂CO₃、NaAl(OH)₄ 溶液中的稳定性

二次反应主要是熟料中的原硅酸钙 (2CaO · SiO₂, 可用 C₂S 表示) 与铝酸钠溶液的化学作用^[11], 而一般铝酸钠溶液中含有 NaOH、Na₂CO₃、NaOH、Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄ 三者对 2CaO · SiO₂ 的分解作用谁占主导地位目前尚无统一认识。本文对氧化铝熟料溶出过程中 2CaO · SiO₂ 与 NaOH、Na₂CO₃、NaAl(OH)₄ 溶液成分作用时的吉布斯自由能进行了计算, 根据该数值可比较它在三者中的相对稳定性, 结果见图 1。

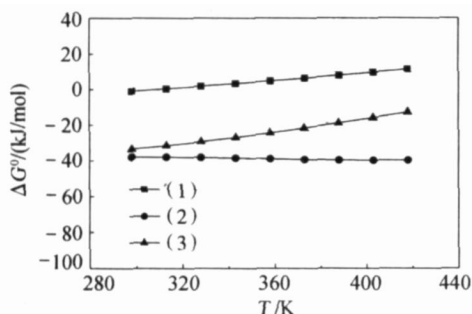


图 1 2CaO · SiO₂ 与铝酸钠溶液成分作用时自由能变化与温度的关系

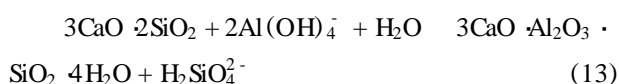
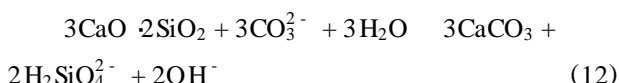
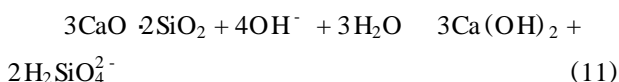
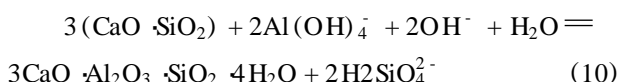
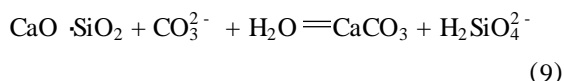
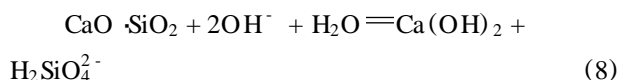
Fig. 1 Variation of Gibbs free energy with temperature for the reaction of 2CaO · SiO₂ with sodium aluminate solutions

由图 1 可见, 反应(2)、(3)的吉布斯自由能变化为负值, 而反应(1)吉布斯自由能变化为正值。因此可认为热力学上, 溶出过程 2CaO · SiO₂ 在铝酸钠溶液 3 种溶液成分中的稳定性强弱依次为 NaOH ≫ NaAl(OH)₄ > Na₂CO₃, 即 NaOH 非常难于分解 2CaO · SiO₂, 后两者则明显容易得多。同时从图 1 还可看出, 提高温度, NaAl(OH)₄ 与 2CaO · SiO₂ 作用的吉布斯自由能值朝正向增大, 这表明升高温度使 2CaO · SiO₂ 与 NaAl(OH)₄ 之间的作用减弱; 而 Na₂CO₃ 与 2CaO · SiO₂ 作用的吉布斯自由能值略有下降, 这表明温度的升高可使 Na₂CO₃ 与 2CaO · SiO₂ 之间的作用有所加强, 由此可导致溶出液中 SiO₂ 浓度的升高。

2.2 硅酸钙与铝酸钠溶液的反应热力学分析

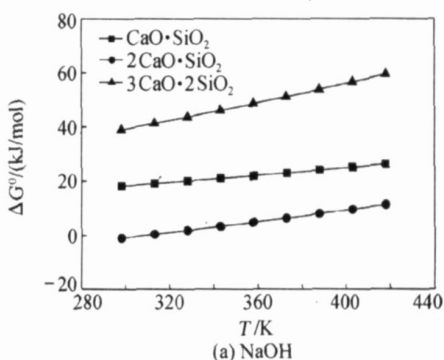
低钙配方或烧结工序控制不好时, 熟料中亦会存在少部分 CaO · SiO₂ 和 3CaO · 2SiO₂^[12]。其与铝

酸钠溶液可能发生如下反应:

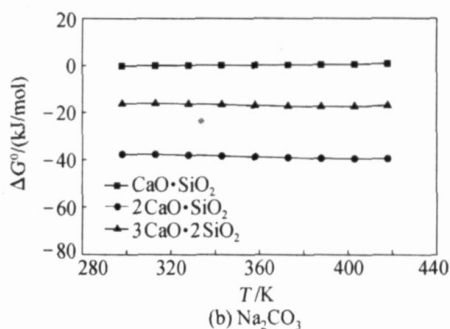


硅酸钙与 NaOH、Na₂CO₃、NaAl(OH)₄ 作用的吉布斯自由能变化与温度的关系如图 2 所示。

由图 2 可知, 硅酸钙与 NaOH 反应的吉布斯自由能都为正值, 且随温度升高, 变得更正。这表明硅酸钙在 NaOH 溶液中很稳定, 温度越高, 硅酸钙在 NaOH 溶液中的稳定性越强。Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄ 可分解硅酸钙, 温度越高, Na₂CO₃ 与硅酸钙反应的吉布斯自由能变化越负, 虽幅度很小, 但说明温度升高有利于 Na₂CO₃ 与硅酸钙之间的反应; 而 NaAl(OH)₄ 与硅酸钙反应的吉布斯自由能变化越正, 硅酸钙的分解可能性越小。



(a) NaOH



(b) Na₂CO₃

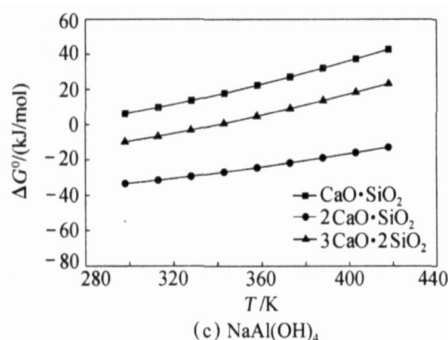


图 2 硅酸钙与 NaOH、Na₂CO₃、NaAl(OH)₄ 作用
吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 2 Variation of Gibbs free energy with temperature for the reaction of calcium silicate with NaOH, Na₂CO₃ and NaAl(OH)₄

在 Na₂CO₃ 和 NaAl(OH)₄ 溶液中硅酸钙的稳定性为: CaO·SiO₂ > 3CaO·2SiO₂ > 2CaO·SiO₂, 这也表明熟料中的硅酸钙以 CaO·SiO₂ 或 3CaO·2SiO₂ 的形式存在要比以 2CaO·SiO₂ 的形态在铝酸钠溶液中稳定性更强, 这有利于减少溶出过程二次反应的损失。

2.3 水化石榴石与苛性碱和碳酸钠作用的热力学分析

溶出过程二次反应发生以后, Al₂O₃ 和 Na₂O 一般以水化石榴石的形式进入赤泥中而损失。在一定条件下, 水化石榴石可按式 (14) 和 (15) 被 NaOH 和 Na₂CO₃ 分解, 这有利于减少 Al₂O₃ 和 Na₂O 的损失。水化石榴石与 NaOH 和 Na₂CO₃ 的作用的吉布斯自由能变化与温度的关系如图 3 所示。

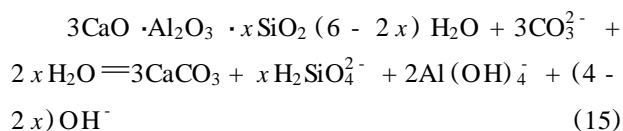
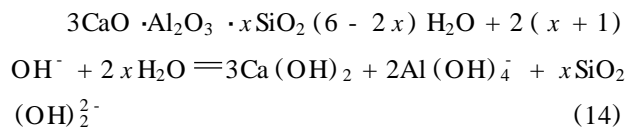
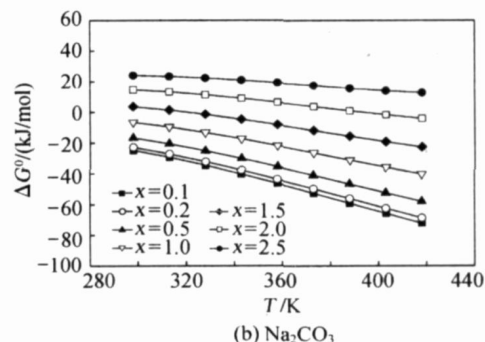
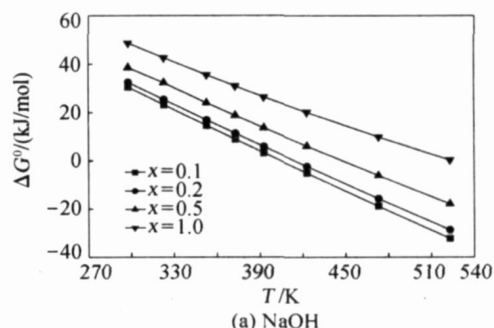


图 3(a) 的结果表明, 温度越高, 水化石榴石在 NaOH 溶液中被分解的趋势也越大。同时, 饱和系数较大的水化石榴石稳定性强于饱和系数较小的水化石榴石。图 3(b) 表明, 热力学上, 温度越高, 水化石榴石被 Na₂CO₃ 溶液分解的趋势越大, 不同硅饱和度的水化石榴石被分解的难易也不同, 饱和度越高的水化石榴石越稳定, 在低温下只有硅饱和度系数在 1 以下较易分解。对比图 3(a) 和 (b) 的结果可

发现, 水化石榴石在 NaOH 溶液中比在 Na₂CO₃ 溶液中稳定。



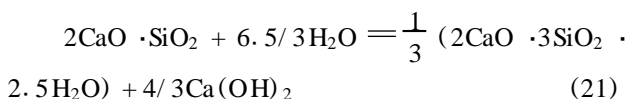
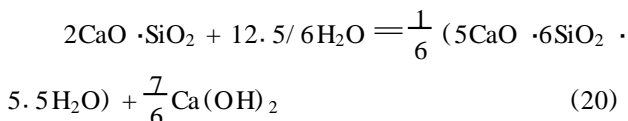
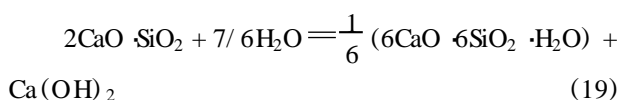
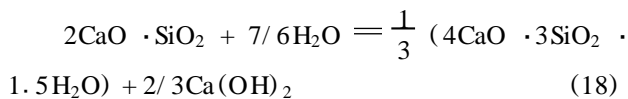
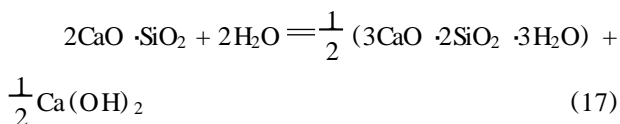
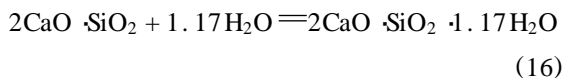
x 为水化石榴石中 SiO₂ 的饱和系数

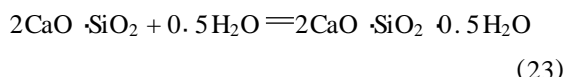
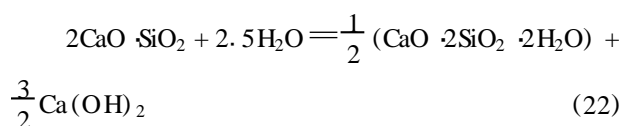
图 3 水化石榴石与苛性碱和碳酸钠作用吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 3 Variation of Gibbs free energy with temperature for the reaction of hydrogarnet with NaOH and Na₂CO₃

2.4 原硅酸钙水化反应热力学分析

原硅酸钙在溶出过程中会发生水化反应^[13-14], 本文推测可能会发生以下水化反应:





原硅酸钙水化反应的吉布斯自由能变化与温度的关系如图 4 所示。

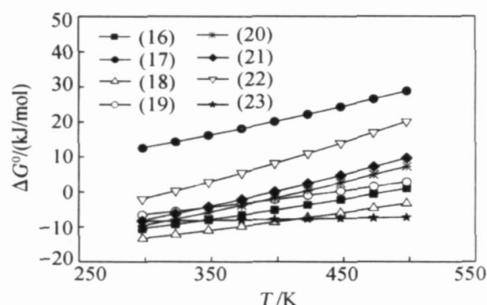


图 4 原硅酸钙水化反应吉布斯自由能变化与温度的关系

Fig. 4 Variation of Gibbs free energy with temperature when calcium orthosilicate is hydrated

由图 4 可见,低温下,反应(16)和(18)最有可能发生,也就是说原硅酸钙最有可能水化成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 。而热力学上, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 则难以生成。图 4 还表明,温度越高,水化反应趋势越小。一般而言 $G_0^T < 41.84 \text{ kJ/mol}$ 时,反应不仅能在标准状态下进行,在一般情况下也能进行,而图 4 的数据都远小于这个值,所以水化反应的热力学趋势不大,而熟料溶出所需时间又非常短,在溶出过程中原硅酸钙发生水化反应生成水化物的趋势很小,可认为二次反应发生的实质主要还是原硅酸钙的分解。

3 结论

(1) 热力学上,溶出过程 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 在铝酸钠溶液 3 种溶液成分中的稳定性强弱顺序为 $\text{NaOH} \gg \text{NaAl}(\text{OH})_4 > \text{Na}_2\text{CO}_3$ 。

(2) NaOH 是难以分解硅酸钙的,硅酸钙在 NaOH 溶液中很稳定; Na_2CO_3 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 可分解硅酸钙,温度升高有利于 Na_2CO_3 与硅酸钙之间的反应,而有利于 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 与硅酸钙之间的反应。在 Na_2CO_3 和 $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ 溶液中硅酸钙的稳定性强弱顺序为: $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 > 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 > 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 。

(3) 温度升高,水化石榴石在 NaOH 、 Na_2CO_3 溶液中被分解的趋势也越大。同时,饱和系数较大的水化石榴石稳定性强于饱和系数较小的。水化石榴石在 NaOH 溶液中比在 Na_2CO_3 溶液中稳定。

(4) 低温下,原硅酸钙最有可能水化成 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ 和 $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$;而热力学上, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 难以生成;二次反应发生的实质主要还是原硅酸钙的分解。

参考文献:

- [1] 李小斌,徐华军,刘桂华,等. 氧化铝熟料溶出过程中 SiO_2 的行为[J]. 过程工程学报, 2006, 6(3): 431 - 434.
- [2] 袁华俊. 铝酸盐熟料溶出二次反应研究[J]. 贵州工学院学报, 1995, 24(2): 1 - 6.
- [3] LIU Guihua, LI Xiaobin, PENG Zhihong, et al. Stability of calcium silicate in basic solution[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(5): 1235 - 1238.
- [4] LI Xiaobin, ZHAO Zhou, LIU Guihua, et al. Behavior of calcium silicate hydrate in aluminate solution [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(5): 1145 - 1149.
- [5] LI Xiaobin, LV Weijun, FENG Gangtao, et al. The applicability of debye-hückel model in $\text{NaAl}(\text{OH})_4\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ system[J]. 过程工程学报, 2005, 5(5): 525 - 528.
- [6] 陈滨,李小斌,吴晓华,等. 铝酸钠溶液中析出水合氧化铝行为的热力学分析[J]. 湿法冶金, 2006, 25(3): 124 - 128.
- [7] . [M]. : , 1985: 58 - 59.
- [8] CRISS C M. The corresponding theory of ion entropy [J]. J Amer Chem Soc, 1964(86): 53 - 85.
- [9] By x A . 矿物学中热力学方法[M]. 北京: 地质出版社, 1982: 136 - 142.
- [10] . [M]. : , 1986: 336 - 364.
- [11] 郭琴珍,王军. 二次反应对熟料中氧化铝溶出率的影响[J]. 轻金属, 2003(12): 10 - 12.
- [12] 李小斌,吕卫君,彭志宏,等. 硅酸钙烧成及碱液溶出性质研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(1): 47 - 49.
- [13] 饶东升. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 134 - 146.
- [14] 朱金勇,杨巧芳,姜世斌,等. 合成水合铝酸钙的性质研究[J]. 轻金属, 2000(12): 13 - 15.

(下转第 195 页)

Sons, Inc, 2001.

- [5] 茆诗松, 王静龙, 濮晓龙. 高等数理统计[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.

- [6] LIN Xihong, CARROL R J. Semiparametric regression

for clustered data using generalized estimating equation [J]. Journal of the American Statistical Association, 2001, 96:1045 - 1056.

Mixtures of semiparametric varying coefficient models of panel data with nonignorable dropout

LI ZhiQiang^{1,2} XUE LiuGen¹

(1. College of Applied Sciences, Beijing University of Technology, Beijing 100022;

2. School of Sciences, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The analysis of panel data is frequently complicated by missing data due to information dropout. We assume that responses follow a semiparametric varying coefficient random effect model. The concept of two step estimation is used in order to provide consistent estimators of the parameteric and nonparametric parts. The methods simplify the calculations and avoid the collinearity caused by more parameters in the model.

Key words: panel data; nonignorable dropout; linear mixed model; semiparametric varying coefficient models

(上接第 192 页)

Thermodynamic analysis of secondary reactions in the clinker leaching process

CHEN Bin LI XiaoBin XU HuaJun PENG ZhiHong LIU GuiHua ZHOU QiuSheng

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract: Thermodynamic computations and discussion of some reactions involved in the clinker leaching process are described. The stability of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in sodium aluminate liquor, the reactions between calcium silicate and sodium aluminate liquors, the reactions between hydrogarnet and NaOH and Na_2CO_3 , and the hydration of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ have all been analyzed in thermodynamic terms. The results indicate that the stability subsequences of $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and calcium silicate in the three alkaline solutions are dissimilar. The decomposition tendency of hydrogarnet in NaOH and Na_2CO_3 solutions increases with elevation of temperature. The stability of hydrogarnet with large saturation coefficient is higher than that with smaller saturation coefficient. Hydrogarnet is more stable in NaOH solution than in Na_2CO_3 solution. At low temperatures, hydration of calcium orthosilicate to afford $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 1.17\text{H}_2\text{O}$ and $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ is thermodynamically most favorable.

Key words: clinker leaching; secondary reaction; mechanism; thermodynamic analysis