

新型脱硅剂水合碳酸铁钙合成过程的光谱学研究

洪涛^{1,2}, 郑诗礼², 张懿², 孟令媛¹

1. 西安建筑科技大学, 陕西 西安 710055

2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080

摘要 亚熔盐溶出一水硬铝石型铝土矿过程中需在高浓介质条件下脱除二氧化硅杂质, 研究采用合成水合碳酸铁钙做为脱硅剂; 因水合碳酸铁钙合成过程中会有碳酸钙、氢氧化钙、铁酸钙等副产物, 故合成条件对水合碳酸铁钙含量及脱硅效果有重要影响。为了探讨反应机理并优化合成参数, 研究采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 分析对合成过程产物进行了物相分析和脱硅实验。FTIR和脱硅过程元素分析表明水合碳酸铁钙在水溶液中为介稳物质, 反应温度和反应时间对水合碳酸铁钙的合成具有重要影响, 随时间和温度增加水合碳酸铁钙含量先增加后减少; 单因素条件下最优的合成条件为, 反应温度 30 °C, 反应时间 16 h, 反应液固比 20, 搅拌强度 500 r · min⁻¹; 对最优条件下合成水合碳酸铁钙的物相结构进行了研究, 表明水合碳酸铁钙为斜方六面体晶体结构, 其中存在结晶水、羟基、Fe—O 特征峰。

关键词 光谱学研究; 脱硅剂合成; 水合碳酸铁钙; 物相分析

中图分类号: O644.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)02-0418-05

引言

Al₂O₃ 和 Al(OH)₃ 是重要的工业原料和医药中间体; 工业中绝大多数工艺采用碱法溶出铝土矿生产 Al₂O₃ 和 Al(OH)₃; 在这类方法中, SiO₂ 做为溶液中最有害的杂质, 在种分或碳分生产 Al(OH)₃ 前, 需加入氧化钙、水合铝酸钙等脱硅剂进行深入净化^[1-3]。

中国科学院过程工程研究所采用亚熔盐技术处理我国难溶性一水硬铝石型铝土矿, 在较低温度和接近常压条件下可高效溶出铝土矿^[4-7], 但此工艺需在高浓介质下进行硅组分高效脱除; 而高浓碱介质下氧化钙、碳铝酸钙等脱硅剂无法稳定存在, 因此本研究中提出合成稳定性更好的水合碳酸铁钙(3CaO · CaCO₃ · Fe₂O₃ · 12H₂O)进行溶液脱硅。

水合碳酸铁钙可能含有—OH和结晶水, 傅里叶红外光谱对于研究含氢键物质的结构是一种有力手段^[8-10]; 同时采用 ICP-AES 对脱硅反应前后溶液中二氧化硅浓度进行分析, 两者综合评价合成产物中水合碳酸铁钙含量; 因此本文利用 ICP-AES 和 FTIR 等光谱学对水合碳酸铁钙合成过程进行研究, 并对最佳条件下合成物质进行了物相表征。

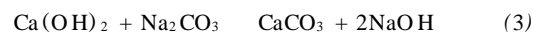
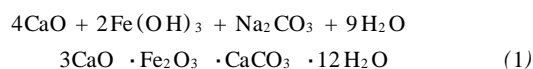
1 实验部分

1.1 仪器和试剂

实验所用原料为北京化学试剂厂分析纯试剂, 采用碳酸钙、氧化钙和新制氢氧化铁为原料, 在一定条件下反应制备水合碳酸铁钙; 傅里叶红外光谱分析用美国 Perkin Elmer 公司 Spectro GX FTIR 红外光谱分析仪, 分析时采用 KBr 压片法, 样品和 KBr 质量比为 1 : 200, 谱图采集范围 4 000 ~ 400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹。元素分析在 Perkin Elmer Inc (USA) 公司 Optima 5300DV 型 (Inductively Coupled Plasma) ICP-AES 上进行, 高频发生器功率 1 300 W; 载气气流量 0.08 L · min⁻¹, Si 分析波长 251.61 nm, 采用径向观测方式。

1.2 反应原理

水合碳酸铁钙为复合含水氧化物且合成困难, 合成碳酸铁钙条件下所发生的反应为



收稿日期: 2007-08-16, 修订日期: 2007-11-18

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (50234040) 和国家“863”项目 (2005AA647010) 资助

作者简介: 洪涛, 1977年生, 西安建筑科技大学讲师 e-mail: thong@home.ipe.ac.cn

如上反应式所示,合成产物中可能包含有水合碳酸铁钙、氢氧化钙、碳酸钙、氢氧化铁、铁酸钙等五种物质,合成产物中可以在高浓碱介质中有效脱硅的只有水合碳酸铁钙。

1.3 实验方法

在反应温度为 293 ~ 333 K, 反应时间为 4 ~ 24 h, 反应液固比 10 ~ 25 下合成水合碳酸铁钙; 反应结束后减压过滤、真空干燥, 所得黄色固体即为脱硅剂; 采用组成为 Na_2O 500 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, SiO_2 5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、溶液分子比 5 的亚熔盐溶液做为脱硅原液, 按照水合碳酸铁钙与二氧化硅的结合系数为 1 : 0.5 (mol) 计算, 向溶液中加入脱硅剂, 在 120 下进行脱硅反应 3 h^[11-17]。反应结束后恒温过滤后离心分离, 取溶液测定 SiO_2 浓度, 用溶液脱硅率衡量合成条件对合成过程的影响。

2 结果与讨论

2.1 合成时间的影响

温度为 303 K 下反应时间对合成产物脱硅效果的实验结果如图 1 所示; 反应时间对脱硅效果影响较大; 随反应时间增加溶液脱硅率先增加后减小, 说明产物中水合碳酸铁钙含量先增加后减小; 为了证实时间对水合碳酸铁钙含量具有先增加后减少的影响, 实验选取不同时刻样品进行 FTIR 检测, 通过水合物和羟基特征峰值相对强度的比较考察这种现

象。

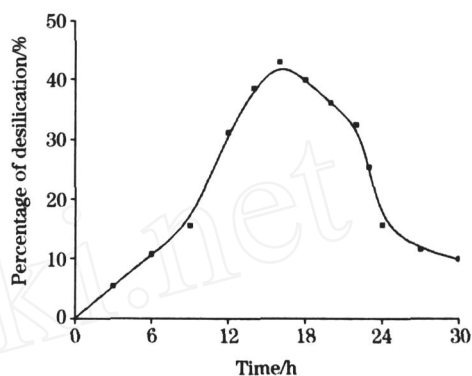


Fig 1 The influence of time on desilication

如图 2 所示, 随反应时间进行化合物中结晶水特征峰 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 呈现先增加后减小的趋势, 羟基特征峰 $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ 也呈现出同样趋势; 如前所述, 产物中含有水合碳酸铁钙、氢氧化铁、氢氧化钙、碳酸钙和铁酸钙, 因此特征峰值 $3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 是单独对应水合碳酸铁钙这一组成; 可见随着反应时间的延长产物中水合碳酸铁钙呈现出含量先增加后减小, 而当反应达到 24 h 之后, 合成物中已没有水合碳酸铁钙组分。

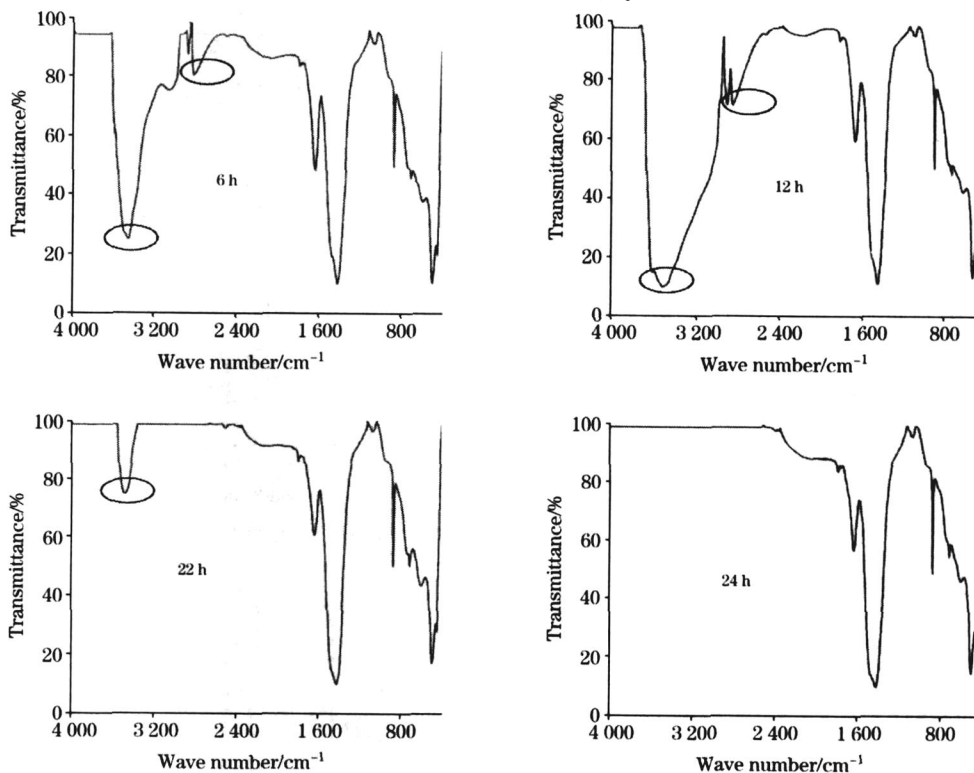


Fig 2 IR spectrum of product under different time

2.2 合成温度的影响

温度对合成产物脱硅效果的实验结果如图 3 所示。在反应时间为 12 h, 液固比 20、搅拌强度 $500\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下制备脱硅剂, 随温度增加脱硅率先上升后下降, 在 30 达到

最大值; 说明提高温度强化了水合碳酸铁钙合成速率, 但温度过高可能导致水合碳酸铁钙快速分解; 因此在 30 左右合成物脱硅效果最好, 而合成温度过低或过高都会对脱硅剂脱硅能力有负面影响。

如图 4 所示, 随温度升高化合物中以结晶水和羟基存在的特征峰值 $3\ 500$ 和 $2\ 820\ \text{cm}^{-1}$ 呈现先增加后减小现象, 说

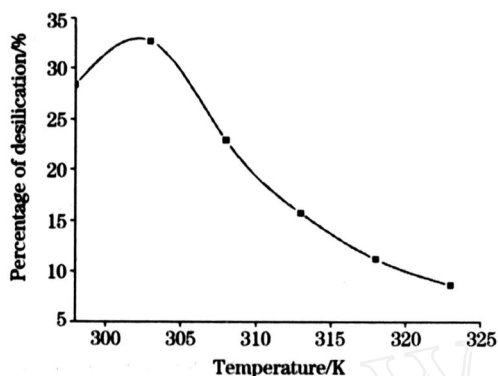


Fig 3 The influence of temperature on desilication

明合成物质中水合碳铁酸钙含量先增加后减少, 可见随着反应温度增加水和碳铁酸钙合成速率虽有增加, 但由于水合碳铁酸钙的介稳特性导致温度过高时水合碳铁酸钙分解, 特别是在反应温度高于 $308\ \text{K}$ 后, 其降解速率明显加快, 合成产物快速失去脱硅能力。从以上可看出, 单因素条件下最优的合成条件为, 反应温度 $303\ \text{K}$, 反应时间 $16\ \text{h}$, 反应液固比 20 , 搅拌强度 $500\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.3 水合碳铁酸钙的光谱学特征

按照合成过程中较优单因素进行水合碳铁酸钙的合成, 并进行其物相结构研究; 按照水合碳铁酸钙 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 分子式, 采用分析天平准确称量反应原料, 混合后按照液固比 20 置于三口瓶中, 在 $500\ \text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 搅拌下于 $303\ \text{K}$ 恒温水浴中反应 $16\ \text{h}$ 后, 减压过滤真空干燥用于结构分析。

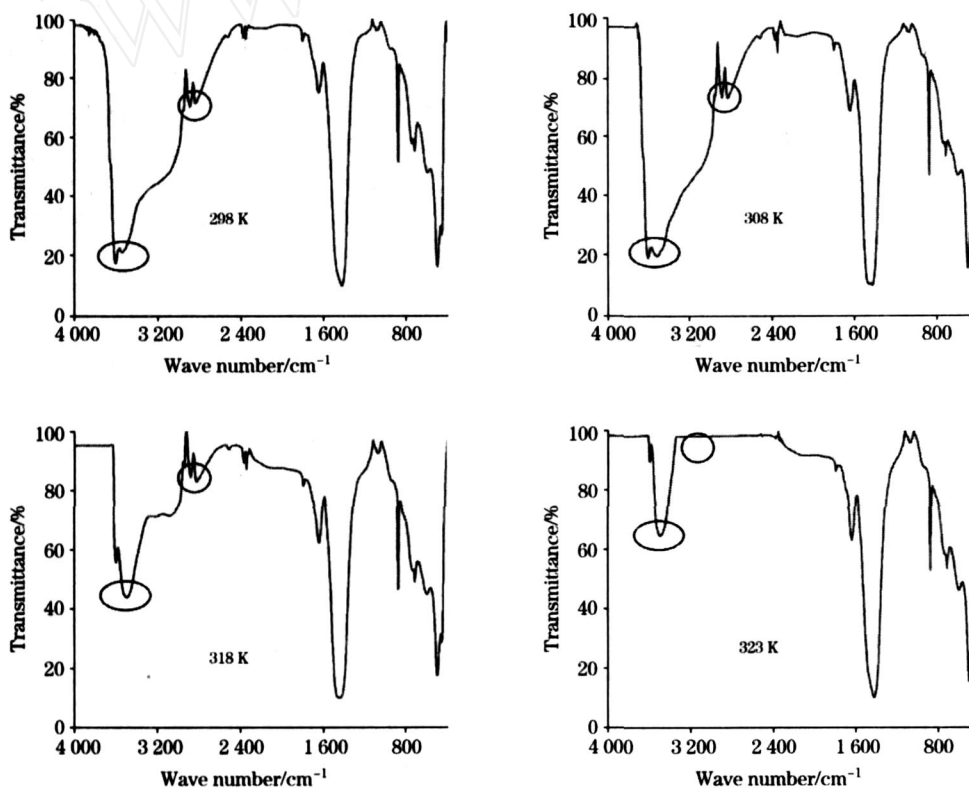


Fig 4 IR spectrum of product under different temperature

如图 5 所示, 水合碳铁酸钙的红外光谱中 $1\ 411.48\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是碳酸根的特征吸收峰。 $1\ 638.15\ \text{cm}^{-1}$ 为羟基 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰; $3\ 100 \sim 3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 之间的宽带是铁酸钙水化物所特有的, 其最强处在 $3\ 488.70\ \text{cm}^{-1}$, 相当于结晶水的伸缩振动频率; 这说明水合碳铁酸钙结构中水分子和羟基是同时存在的。在 $499.77\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $\text{Fe}-\text{O}$ 键的吸收特征峰。

合成产物的 X 射线衍射图谱与水合碳铁酸钙的 X 射线衍射图 (PDF-2: 00-043-0480) 一致, 表明合成产物具有与水合碳铁酸钙 ($3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 一样具有层状结构的斜方六面体晶体结构, 晶格参数如表 1。

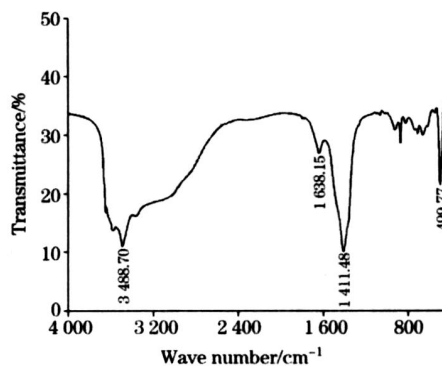


Fig 5 IR spectrum of calcium hydroferrocarbonate

Table 1 Lattice parameters of calcium hydroferrocarbonate

Crystal system	Space group	Space group number	Volume of cell	a	b	c
Rhombohedral	R3c	161	1 445.64	5.917 0	5.917 0	47.679 0

3 结 论

通过对影响脱硅剂合成过程中的反应温度、反应时间、搅拌强度等条件进行单因素实验研究,可以得到以下结论。

(1) 水合碳铁酸钙在水溶液中为介稳物质,反应温度和

反应时间对水合碳铁酸钙的合成具有重要影响,随时间和温度增加水合碳铁酸钙含量先增加后减少;

(2) 单因素条件下最优的合成条件为,反应温度 303 K,反应时间 16 h,反应液固比 20,搅拌强度 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$;

(3) 水合碳铁酸钙为斜方六面体晶体结构,其中存在结晶水、羟基、Fe—O 特征峰。

参 考 文 献

- [1] YANG Zhong-yu(杨重愚). The Production of Alumina(氧化铝生产工艺). Beijing: Metallurgical Industrial Press(北京:冶金工业出版社), 1993. 1.
- [2] BI Shi-wen(毕诗文). The Production of Alumina(氧化铝生产工艺). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2006. 2.
- [3] Chin L D. Light Metals, 1991, 155.
- [4] ZHANG Yi(张懿). Journal of Process Engineering(过程工程学报), 2001, 1(1):10.
- [5] YUAN Jiong-liang(元炯亮). Nonferrous Metal(有色金属), 2002, 54(1): 33
- [6] Li L Y. Waste Management, 2001, 21(6): 525.
- [7] L T B. Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications G M and P M, Editors. Boston: D. Reidel Publishing Company, 1987.
- [8] BAI Xu-lan, XU Hong-bin, ZHANG Yi(白玉兰,徐红彬,张懿). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(4): 675.
- [9] ZHANG Jin-ping, SUN Yong, YANG Gang(张金平,孙勇,杨刚,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(7): 1351.
- [10] LIU Yue-hui, LIU Ping-an(刘粤惠,刘平安). Principle and Application of X-Ray Diffraction Analysis(X射线衍射分析原理与应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京:化学工业出版社), 2003. 189.
- [11] Barnes M C, Addai-Mensah J, Gerson A R. Colloids and Surfaces A, 1999, 147(3): 283.
- [12] Barnes M C, Addai-Mensah J, Gerson A R. Journal of Crystal Growth, 1999, 200(1-2): 251.
- [13] Whittington B, Fallows T. Hydrometallurgy, 1997, 45(3): 289.
- [14] Donaldson D J. U. S. Patent, 6085322.
- [15] Vasan S S, Modak J M. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62(1-4): 173.
- [16] Ostap S. Canada Metal Quartz, 1986, 25(2): 101.
- [17] Paspaliaris I, Karalis A. Light Metals, 1993, 35.

Spectroscopy Research on Synthesis of New Desilication Reagent-Calcium Hydroferrocarbonate

HONG Tao^{1,2}, ZHENG Shi-li², ZHANG Yi², MENG Ling-yuan¹

1. Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract For removing silica from high concentration medium after digestion of the diasporic bauxite by sub-molten salt, the research used calcium hydroferrocarbonate with the new desilication reagent. In the reaction, calcium carbonate, calcium hydroxide and calcium ferrite were by-product, therefore the reaction factors showed significant influence on the synthesis and desilicating efficiency. To explore the synthesis mechanism and optimize the reaction factors, the composition of the intermediate obtained from the synthesis reaction was investigated through the combination of FTIR, ICP-AES and desilication reaction. The FTIR and desilication reaction results revealed that calcium hydroferrocarbonate is metastable compound in solution, and the reaction

temperature and reaction time have significant influence on the synthesis. With the temperature and reaction time increasing, the content of calcium hydroferrocarbonate in the composition first increased and then reduced. The optimal factors were: temperature of 30 °C, reaction time of 16 hours, the liquid to solid mass ratio of 20 and rpm of 500 r · min⁻¹. The crystal structure of calcium hydroferrocarbonate was investigated, and was found to be rhombohedral, including H₂O bond, —OH bond and Fe—O bond.

Keywords Spectroscopy research; Synthesis of desilication reagent; Calcium hydroferrocarbonate; Composition analysis

(Received Aug. 16, 2007; accepted Nov. 18, 2007)

中国化学会关于召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”的征文通知 (第一轮通知)

中国化学会决定于 2009 年 10 月中旬在风景秀丽的历史文化名城——扬州召开“第 10 届全国分析化学年会暨第 10 届原子光谱学术会议”，并委托扬州大学负责筹办。会议将就我国自上届学术会议以来分析化学学科的新成就、新进展及我国分析化学学科的发展进行学术交流和研讨，会议将组织分析化学前沿的专题报告、分组报告和讨论，并邀请部分国外学者和海外华裔学者与会。热忱欢迎大家踊跃投稿和参加会议。现将有关事项通知如下：

一、征文内容

(1) 原子光谱分析法；(2) 分子光谱分析法；(3) 色谱法与分离科学；(4) 电分析化学法；(5) 波谱法（包括顺磁、核磁共振）；(6) 质谱分析；(7) 过程分析；(8) 联用方法与自动化分析；(9) 痕量分析；(10) 形态、表面及结构分析；(11) 生物分析化学；(12) 临床与药物分析；(13) 环境分析化学；(14) 食品分析；(15) 芯片分析；(16) 纳米分析化学；(17) 分析仪器及装置；(18) 质量控制；(19) 化学与生物信息学；(20) 有关分析化学的其他研究。凡已在刊物上发表或在全国会议上报告过的论文不在应征之列。

二、征文要求

应征论文须用 Word 软件编辑，包括题目、作者、单位、必要的图表、结果和讨论、主要参考文献（2~5 篇），用 A4 纸打印，版心尺寸为 15 cm × 24 cm，标题用小三号黑体，正文用小四号宋体，全文（包括图表）约为 1 000~1 500 字，请勿超过两页。文末须附英文题目、作者姓名和单位。截稿日期：2009 年 8 月 30 日。

三、收稿地址

稿件请用挂号信邮寄至江苏省扬州大学瘦西湖校区化学化工学院，朱霞石、徐琴同志收（邮编 225002），并在信封上注明“会议征文”和通讯联系人详细地址、邮编及 e-mail 地址。也可以附件直接发至：fenxi@yzu.edu.cn 电子信箱。有关稿件的处理意见、会议具体日期、地点及注册费用等事项宜请见第二轮通知。筹备组联系电话：0514-87972034，13196492806（朱霞石）。

会议网站：<http://ac.yzu.edu.cn>

本会欢迎国内外分析仪器公司、厂商到会介绍和展出产品，有关具体事宜请与筹备组联系。

会议筹备组联系人：王赓胤 0514-82158781 传真：0514-87975244

第 10 届全国分析化学年会筹备组
扬州大学化学化工学院、扬州大学分析测试中心代章