

文章编号: 1006-3080(2025)01-0023-12

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20240207001

## 液相除杂制备高纯硅酸钠溶液机理

夏毅, 吕慧, 曹贵平

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

**摘要:** 硅酸钠溶液的纯度是影响液相法制备高纯二氧化硅的重要因素。本文提出以  $\text{Ca}^{2+}$  作为硅酸钠溶液除杂剂, 系统地研究除杂剂种类、反应时间、反应温度和  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  对除杂效果的影响。硅酸钠溶液中按  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为 1 : 20 添加  $\text{CaCl}_2$  试剂, 在 180 °C 下反应 16 h, 溶液中金属元素铝、铁和钛杂质脱除率达到 95%。分析除杂反应所得固体的晶体结构及表面形貌表明, 在反应中  $\text{Ca}^{2+}$  将溶液中的杂质离子以 Ca-Si 沉淀物的形式脱除; 结合元素分析结果证明杂质离子成功结合到 Ca-Si 沉淀物中。通过分子模拟探究除杂反应的路径, 模拟结果表明 Ca-Si 沉淀由  $\text{Ca}^{2+}$  和 Si—O 四面体形成的硅酸根结合而生成, 其中部分 Si—O 四面体中的硅被铝、铁、钛等金属杂质离子取代, 形成含金属杂质的钙沉淀物, 因此沉淀中出现了铝、铁、钛等元素, 钠和钾等离子因电荷吸引而进入沉淀中, 形成各类硅酸盐沉淀。

**关键词:** 硅酸钠溶液; 纯化; 条件优化; 沉淀; 分子模拟

**中图分类号:** TQ115

**文献标志码:** A

化学性能稳定的二氧化硅是催化剂的重要载体<sup>[1]</sup>, 但如果二氧化硅载体含有杂质, 则会与催化剂活性中心结合, 进而影响催化剂活性和选择性, 因此, 高纯二氧化硅载体是高性能催化剂的前提。

目前, 高纯二氧化硅的制备方法主要分为气相法和液相法。气相法是将含硅原料在氢氧火焰中燃烧得到高纯二氧化硅<sup>[2]</sup>, 但该方法能量消耗与成本极高。液相法以硅酸钠溶液为原料, 通过沉淀法制备沉淀二氧化硅<sup>[3]</sup>。和晓才等<sup>[4]</sup>采用二氧化碳沉淀法从提纯后的硅酸钠溶液 ( $w_{\text{Al}} < 0.0082\%$ 、 $w_{\text{Fe}} < 0.0080\%$ ) 中制备高纯二氧化硅, 铝、铁和钛总杂质含量低于 0.0020%(质量分数)。Prasetyo 等<sup>[5]</sup>以纯碱和石英砂为原料制备硅酸钠, 酸沉淀制备高纯二氧化硅。然而作为制备硅酸钠溶液的原料, 石英砂中存在许多杂质, 这些杂质通常为金属氧化物及硅酸盐矿物<sup>[6-7]</sup>, 同时还混杂以钠、钾等盐类为主的气液相包裹体杂质<sup>[8-10]</sup>, 其中石英晶格内的结构性杂质去除难度极大<sup>[11]</sup>, 这种杂质分为替代石英硅氧结构中  $\text{Si}^{4+}$  的

$\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等离子<sup>[12]</sup> 和作为电荷补充进入晶格中的  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等离子<sup>[11]</sup>, 这些离子在 Si—O 的吸引下很难通过常规的酸浸方法分离<sup>[13-17]</sup>, 因此以纯度较低的石英砂制备的硅酸钠溶液中通常包含  $\text{OH}^-$ 、 $\text{AlO}_2^-$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  等多种杂质离子<sup>[18]</sup>, 溶液组成复杂, 杂质离子容易进入沉淀的二氧化硅晶格内, 影响其纯度, 因此液相法制备高纯二氧化硅的关键在于降低硅酸钠溶液中杂质离子的含量。

硅酸钠溶液的高硅离子浓度容易使金属阳离子和硅酸根结合, 生成不可溶性的硅酸盐化合物<sup>[19]</sup>, 这为降低溶液中杂质离子的浓度提供了新的思路。研究发现,  $\text{Ca}^{2+}$  在硅离子浓度高时可以与  $\text{SiO}_3^{2-}$  经过水热反应合成水化硅酸钙<sup>[18]</sup>, 钙盐沉淀的同时会吸附溶液中铝、铁等金属杂质, 共同形成组成复杂的金属硅酸钙盐。Tsutsumi 等<sup>[20]</sup> 在回收高炉废渣中发现生成水化硅酸钙的反应条件较为温和, 对产物结构的研究表明  $\text{Al}^{3+}$  取代了  $\text{Si}^{4+}$  的位置, 使水化硅酸钙具有一定的离子吸附能力, 对  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子有去

收稿日期: 2024-02-07

作者简介: 夏毅(1999—), 男, 江苏省扬州市人, 硕士生, 主要研究方向为无机盐、矿物加工。E-mail: 1272704722@qq.com

通信联系人: 曹贵平, E-mail: gpcao@ecust.edu.cn

引用本文: 夏毅, 吕慧, 曹贵平. 液相除杂制备高纯硅酸钠溶液机理[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(1): 23-34.

Citation: XIA Yi, LYU Hui, CAO Guiping. Mechanism for Preparation of High Purity Sodium Silicate Solution by Impurity Removal in Liquid Phase[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(1): 23-34.

除作用,因此向杂质较多的硅酸钠溶液中添加钙化合物应该可以去除杂质。但是在组成复杂的硅酸钠溶液中,  $\text{Ca}^{2+}$  是通过何种反应路径生成何种结构的物质尚不明确。

本文提出以氢氧化钠溶解石英砂制备硅酸钠,向硅酸钠溶液中加入  $\text{Ca}^{2+}$  除杂剂,降低溶液中铝、铁、钛等金属杂质元素的含量,得到提纯的硅酸钠溶液,分别采用表征手段和分子模拟探究除杂反应机理,为液相法制备高纯二氧化硅提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

天然石英砂 (Quartz sand) 购自上海麦克林生化科技有限公司; 氢氧化钠 (NaOH, 分析纯)、氯化钙 ( $\text{CaCl}_2$ , 分析纯) 和硝酸钙 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 分析纯) 均购自上海凌峰化学试剂有限公司。去离子水为实验室自制。

### 1.2 实验方法

用 NaOH 溶液溶解石英砂, 过滤制备硅酸钠溶液, 分析滤液中元素的组成。根据  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  计算钙用量, 称取相应质量的钙盐加入硅酸钠溶液中混合均匀。将混合液加入聚四氟乙烯内衬中, 组装好水热釜, 置于一定温度的烘箱内水热反应一段时间。冷却后取出内衬, 观察溶液和产物形态, 过滤得到溶液和固体, 分析溶液的元素组成和含量, 分析固体的晶型结构。

### 1.3 测试与表征

采用电感耦合等离子体-质谱仪 (ICP-MS, MS7850 型, 美国安捷伦科技有限公司) 分析天然石英砂、硅酸钠溶液和沉淀产物的元素组成及含量, 以式 (1) 计算铝、铁、钛的质量脱除率 ( $R$ ), 即除杂前后杂质质量浓度的变化。采用 X 射线多晶衍射仪 (XRD, X-ray diffraction, D8 Advance 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司) 分析沉淀固体的晶型特征, 测试条件为:  $\text{Cu K}\alpha$  射线, 40 kV, 扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 80^\circ$ 。采用场发射扫描电镜 (SEM, Nova NanoSEM 450 型, 美国 FEI 科技有限公司) 检测石英和沉淀固体的微观形貌特征。采用透射电子显微镜 (TEM, Talos F200X G2 型, 美国 FEI 科技有限公司) 进一步观察沉淀固体的形态特征。采用  $\text{N}_2$ -物理吸附 (BET, Brunauer-Emmett-Teller, 美国麦克 ASAP2460 型) 分析不同除杂剂生成沉淀的比表面积和孔径分布。采用能量色散 X 射线谱面扫描 (EDS-mapping, 德国 GeminiSEM 500) 分析沉淀表面的元素分布。

$$R_x = \frac{\rho_0 - \rho_1}{\rho_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中,  $\rho_0$ 、 $\rho_1$  分别为除杂前后的硅酸钠溶液中杂质的质量浓度,  $\text{g/L}$ ;  $x$  可表示对应元素。

### 1.4 分子模拟计算方法

通过分子模拟研究微观角度的  $\text{Ca}^{2+}$  除杂反应历程。模拟时使用 VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) 软件, 采用广义梯度近似 (GGA-PBE) 泛函理论, 利用 GGA-PBE 描述交换相关势。投影加权波 (Plane-Wave) 方法用于处理离子核和价电子之间的相互作用。该方法可以模拟沉淀在反应中的变化路径, 计算得到每个时期晶体的晶格参数, 用于原子是否掺杂的判据。对结构模型进行弛豫, 使海尔曼-费曼 (Hellmann-Feynman) 力小于  $-0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$  ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , 下同), 能量变化小于  $10^{-5} \text{ eV}$ 。真空厚度设置为  $25 \text{ \AA}$ , 以最小化层间相互作用。在弛豫过程中, 布里渊区 (Brillouin) 以  $3 \times 3 \times 3$  为中心的  $k$  点表示。采用格里姆 (Grimme) 的 DFT-D3 方法描述吸附模型中各原子间的色散相互作用<sup>[21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 钙除杂的条件优化

采用 ICP-MS 方法分析得到的石英砂化学元素组成如表 1 所示。从表 1 可以看出, 石英砂中存在诸多金属和非金属杂质, 以  $\text{SiO}_2$  计的质量纯度为 94.69%, 计算公式如式 (2) 所示:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{w_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}}/M_{\text{SiO}_2}} \times 100\% \quad (2)$$

其中,  $M$  表示相对原子或分子质量; 金属铝杂质含量最高, 其次是钾、铁、钠和钛等, 其余杂质元素质量分数总计为 0.44%。作为除杂母液的硅酸钠溶液由 NaOH 溶液溶解石英砂得到, 过滤去除不溶杂质后, 溶液中主要的杂质元素为铝、铁、钛和钾, 溶液中还含有微量的铬、锌、锰等杂质。

为了确定最佳的除杂条件, 分别探索了硅酸钠溶液在不同除杂剂、反应时间和反应温度时, 溶液中杂质离子脱除率的变化, 同时研究  $n_{\text{Ca}}/n_{\text{Si}}$  对硅酸钠溶液的除杂效果。

2.1.1  $\text{Ca}^{2+}$  除杂剂的选择 固定反应温度  $180^\circ\text{C}$ , 反应时间  $8\sim 32 \text{ h}$ , 以  $4 \text{ h}$  为间隔, 取两组  $50 \text{ mL}$  硅酸钠溶液, 按  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为  $1 : 20$  分别添加对应量的  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 反应结束后测定溶液中铝、铁、钛脱除率的变化, 结果如图 1 所示。

从图 1 可以看出  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  除杂效果的

表 1 石英砂原料元素组成及硅酸钠溶液除杂前后离子质量浓度变化

Table 1 Elemental composition of quartz sand raw material and the change of ion mass concentration before and after impurity removal of sodium silicate solution

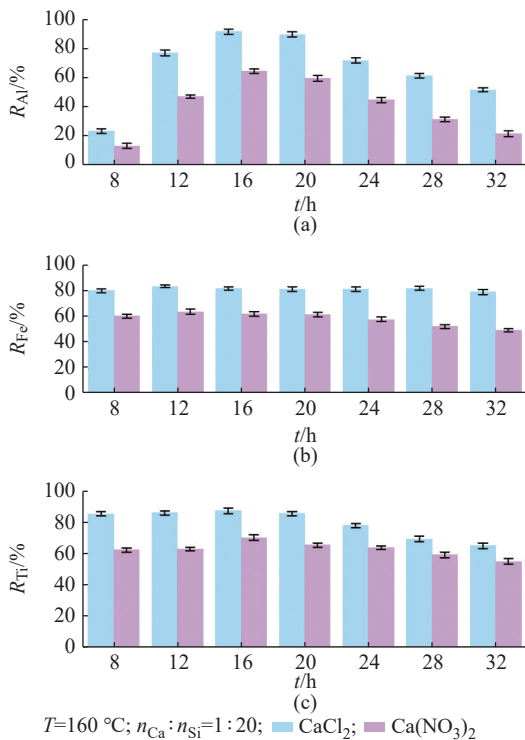
| Element composition of quartz sand raw material |       |         |      | Constituent               | $\rho_0/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\rho_1/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ |
|---|-------|---------|------|---------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Element   | w/%   | Element | w/%  |                           |                                       |                                       |
| O   | 51.73 | Ca      | 0.08 | $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ | 50.6559                               | 48.6463                               |
| Si  | 44.19 | Ti      | 0.07 | Al                        | 0.3178                                | 0.0159                                |
| Al  | 2.08  | P       | 0.04 | Fe                        | 0.0827                                | 0.0015                                |
| K   | 0.70  | Mg      | 0.02 | Ti                        | 0.0058                                | 0.0003                                |
| Fe  | 0.57  | Ba      | 0.02 | K                         | 0.0153                                | 0.0021                                |
| Na  | 0.26  | Ag      | 0.01 | Cr                        | 0.0002                                | <0.0001                               |
| Cr  | 0.12  | Mn      | 0.01 | Zn                        | 0.0002                                | <0.0001                               |
| B   | 0.09  | Zn      | 0.01 | Mn                        | 0.0001                                | <0.0001                               |

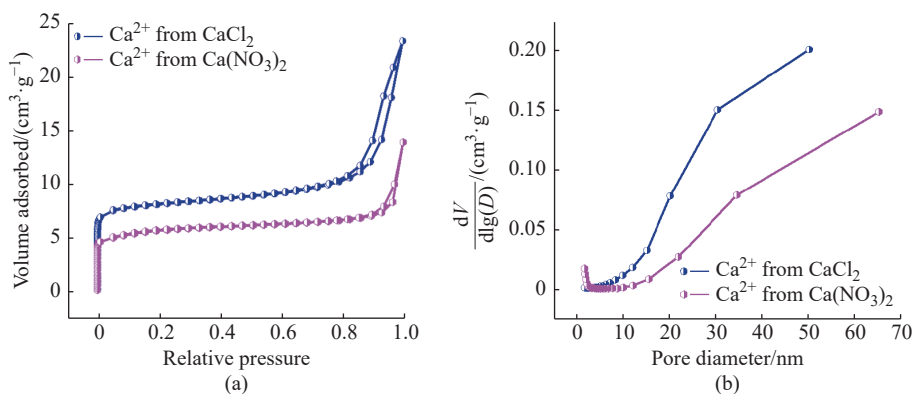
区别。8~16 h 时铝的脱除率均逐渐上升,  $\text{CaCl}_2$  体系中铝的脱除率在 16 h 达到最大值 90.62%,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  体系中铝的脱除率在 16 h 达到最大值 64.24%; 16~32 h 时铝的脱除率持续下降, 原因和 Ca-Si-Al 沉淀产物的稳定性相关, 由于铝的存在使沉淀产物长时间处于碱性环境中, 自身不稳定容易产生溶解, 导致脱除率的下降。8~32 h 时铁、钛的脱除率变化均较为平稳, 此时  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对溶液中杂质离子的脱除率影响趋势相近。但是, 在相同的时间下, 使用

$\text{CaCl}_2$  作为除杂剂对杂质离子的脱除率均高于  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 。  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  在水中的溶解度 (363 g/100 g) 大于  $\text{CaCl}_2$  (159 g/100 g), 研究表明<sup>[22]</sup>, 由于在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的高溶解度, 导致  $\text{Ca}^{2+}$  引入溶液后会迅速和溶液中的硅酸盐结合生成硅酸钙沉淀, 这种硅酸钙沉淀的孔隙小于相同比例  $\text{CaCl}_2$  添加后形成的硅酸钙沉淀的孔隙, 孔隙的缩小减少了沉淀时对杂质离子的吸收。通过测定  $\text{Ca}^{2+}$  沉淀反应时溶液中  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  的电势变化<sup>[23]</sup>, 结果表明, 形成的水化硅酸钙对阴离子 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 没有吸附作用, 因此我们推测两种除杂剂效果的差异来源于沉淀产物孔隙的不同而产生的对杂质离子吸附效果的不同。

为了证明该结论, 对  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  作为除杂剂的沉淀产物进行  $\text{N}_2$  物理吸附脱附测试, 探究形成沉淀产物的比表面积和孔隙大小, 结果如图 2 和表 2 所示。从表 2 可以看出, 添加  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  后形成的沉淀产物的比表面积、孔体积、孔径均小于添加  $\text{CaCl}_2$  所形成的沉淀物。在图 2(a) 中显示  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  沉淀物的  $\text{N}_2$  吸附量低于  $\text{CaCl}_2$  沉淀物, 图 2(b) 中显示  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  沉淀物的孔径分布结果均低于  $\text{CaCl}_2$  沉淀物。通过图 1 的实验结果, 我们提出  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  更快的溶解速率使沉淀产物更快聚集并导致孔隙缩小, 使沉淀形成更加致密的结构, 阻碍了沉淀对溶液中金属杂质离子和其他阴离子的吸收。结合 BET 的测试结果, 即  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  沉淀产物的比表面积、孔径分布、孔体积大小均更低, 造成在反应过程中对杂质离子的结合能力变弱, 因此  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对溶液的除杂效果明显低于  $\text{CaCl}_2$ 。

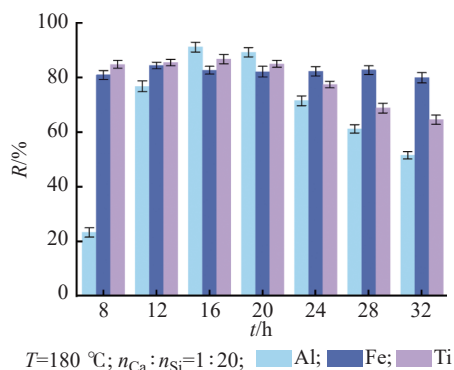
2.1.2 反应时间的影响 取 7 组 50 mL 硅酸钠溶液, 按  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为 1 : 20 加入  $\text{CaCl}_2$ , 保持反应温度为 180 °C,

图 1  $\text{CaCl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  对铝、铁、钛脱除率的影响Fig. 1 Effect of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  on the removal rate of Al, Fe and Ti

图 2 CaCl<sub>2</sub> 和 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 沉淀产物的吸脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)Fig. 2 Absorption and desorption curves (a) and pore size distribution (b) of CaCl<sub>2</sub> and Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> precipitates表 2 不同 Ca<sup>2+</sup>除杂剂形成沉淀产物的 BET 数据Table 2 BET data of precipitation products formed by different Ca<sup>2+</sup> deimpurity agents

| Source of Ca <sup>2+</sup>        | BET specific surface area/<br>(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume/<br>(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore size/nm |
|-----------------------------------|--|---|--------------|
| Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 416.7865   | 0.2489  | 2.3890       |
| CaCl <sub>2</sub>                 | 588.8661   | 0.5885  | 3.9978       |

反应时间为 8~32 h, 以 4 h 为间隔, 反应结束后检测其中铝、铁、钛的含量变化, 结果如图 3 所示。



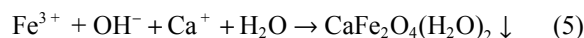
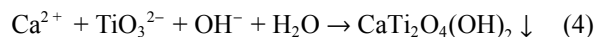
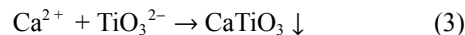
$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $n_{\text{Ca}}:n_{\text{Si}}=1:20$ ; Al; Fe; Ti

图 3 反应时间对铝、铁、钛脱除率的影响

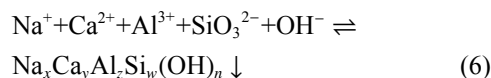
Fig. 3 Effect of reaction time on removal rate of Al, Fe and Ti

从图 3 可以看出, 随着反应时间的延长, 8~16 h 内铝的脱除率由 23% 逐渐提高至 91%, 铁和钛的脱除率维持在 80% 以上, 16 h 时铝和钛脱除率均达到最高; 16~32 h 过程中铁的脱除率基本保持不变, 维持在 80% 左右, 铝和钛脱除率逐渐降低。当水热反应时间至 32 h 时, 钛的脱除率仍能稳定在 70% 左右, 证明 Ca<sup>2+</sup>的引入对铁、钛有较好的去除效果, 钛、铁与 Ca<sup>2+</sup>生成 Ca-Ti-Si 和 Ca-Fe-Si 的沉淀化合物, 在水热反应中稳定性优于 Ca-Al-Si 的沉淀物。钛在溶液中以 TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>形式存在, Smith<sup>[24]</sup> 在石灰石和二氧化钛溶解反应的研究中提到 Ca<sup>2+</sup>的引入会和 TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成 CaTiO<sub>3</sub> 沉淀, 如式 (3) 所示。基于化学计量比的

计算, 碱性溶液中 TiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和 Ca<sup>2+</sup>也受到 OH<sup>-</sup>的影响, 因此会发生式 (4) 的沉淀反应。Fe<sup>3+</sup>通常不能溶解于碱性溶液中, 硅酸钠溶液中存在大量 OH<sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup>在 OH<sup>-</sup>存在下极易沉淀, 而目前普遍认为能在碱溶液中存在的铁为含量极低的胶体铁<sup>[25-26]</sup>, 在 Ca<sup>2+</sup>的添加下形成铁水石榴石<sup>[24]</sup>, 可用式 (5) 表示, 因此这也是铁脱除率能够在水热反应中保持稳定的原因。

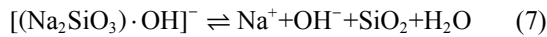


Ca<sup>2+</sup>在溶液中与 Al<sup>3+</sup>、SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup>结合生成可沉淀的 Ca-Al-Si 化合物, 将溶液中的铝以硅酸钙盐的形式从溶液中脱除。反应 8 h 对应铝脱除率仅为 23.8%, 这是由于反应前期 OH<sup>-</sup>大量存在, OH<sup>-</sup>的存在使铝主要以 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>的形式存在<sup>[27]</sup>, Ca<sup>2+</sup>无法直接和 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>结合产生硅铝酸盐沉淀, 同时 Ca<sup>2+</sup>和溶液中其他离子形成的硅酸盐表面因 OH<sup>-</sup>附着的存在, 导致同样带有负电荷的 Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>与其相互排斥, 因此对应的铝脱除率很低。随着反应的进行, 铝的脱除率逐渐增加, 当反应时间过长时, 由于生成的 Ca-Al-Si 化合物在水热釜反应中不稳定, 易发生分解, 将铝重新释放回硅酸钠溶液中, 因此反应时间过长, 铝的脱除率逐渐降低, 溶液中铝的质量浓度逐渐上升, 这个过程可用式 (6) 表达。



随着反应的持续进行, 沉淀产物在 16 h 后发生溶解, 沉淀的溶解和溶液中 OH<sup>-</sup>的质量浓度变化有关。当反应进行到 8~16 h 时, 溶液中 OH<sup>-</sup>随着钙化沉淀的生成逐渐减少, 但溶液体系的环境以硅酸钠溶液为主, 硅酸钠溶液中存在水解反应, 该反应极易

电离出  $\text{OH}^-$ <sup>[28]</sup>, 反应如式 (7) 所示。



溶液中  $\text{OH}^-$  减少, 推动硅酸钠的水解反应不断为溶液补充  $\text{OH}^-$ , 脱除杂质产生的硅酸盐沉淀在长时间与  $\text{OH}^-$  接触下极易重新溶解, 使已经沉淀的铝重新回到溶液中生成  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , 这与图 3 中铝的反应脱除率在 16 h 后逐渐降低相对应。因此水热除杂反应需控制反应时间, 使溶液中的钙化沉淀能够稳定存在。

**2.1.3 反应温度的影响** 取 5 组 50 mL 硅酸钠溶液, 按  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为 1 : 20 加入  $\text{CaCl}_2$ , 保持反应时间 16 h, 反应温度为 140~220 °C, 以 20 °C 为间隔进行水热反应, 检测反应后滤液中铝、铁、钛的含量变化, 结果如图 4 所示。在相同的  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  和反应时间下, 随着温度的升高, 铝、钛的脱除率逐渐升高, 在 180 °C 达到最高的脱除率, 180 °C 后钛的脱除率随着温度的升高略微下降, 铝和铁的脱除率则随着温度升高而明显下降。溶液体系中的钙化反应在 120~150 °C 即可发生, 而在 180 °C 的水热条件下加速了  $\text{SiO}_3^{2-}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的结合<sup>[29]</sup>, 因此升高温度增加硅钙沉淀的生成速度, 铝和硅钙沉淀结合提高了脱除率。沉淀产物的稳定性是影响杂质去除率的重要因素, 当温度提升到 200 °C 以上时, 温度的变化促进式 (6) 的发生,  $\text{OH}^-$  的增多会使得沉淀发生重新溶解<sup>[30]</sup>, 造成杂质离子质量浓度的提升。钛脱除率随温度升高而下降的幅度很小, 原因是钛和钙形成的共沉淀物具有更稳定的结构<sup>[31]</sup>, 温度升高的同时不会造成 Ca-Ti-Si 沉淀的反溶。因此水热除杂反应控制反应时间的同时, 更需要采用合适的水热反应温度。

**2.1.4  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  的影响** 固定反应时间为 16 h, 反应温度为 180 °C, 取 5 组 50 mL 硅酸钠溶液,  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  分别为 1 : 2、1 : 5、1 : 10、1 : 15 和 1 : 20, 测定反应中铝、铁、钛质量脱除率的变化, 检测硅在反应后的损失率, 探究  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  的变化对溶液中杂质离子和硅的影响, 如图 5 所示。由图 5 可见, 随着  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  的升高, 铝、铁、钛对应的脱除率不断降低, Si 的损失率不断增加,  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  从 1 : 20 提升至 1 : 2 时, Si 损失率由 1.13% 增加至 39.24%。显然, 随着更多  $\text{CaCl}_2$  的引入,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SiO}_3^{2-}$  反应生成不溶性水化硅酸钙 ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 在溶液中  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  在 0.2~2.0 范围内生成化学计量比不确定的硅酸钙水合物<sup>[29]</sup>, 实验结果也表明, 在更高的  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  下  $\text{Ca}^{2+}$  更多发挥了和  $\text{SiO}_3^{2-}$  结合的作用, 造成硅从溶液中的损失, 这也导致了其他金属离子没有完全参与水热反应从而使脱除率降低。Li 等<sup>[32]</sup> 的研究揭示了  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SiO}_3^{2-}$  之间相互作

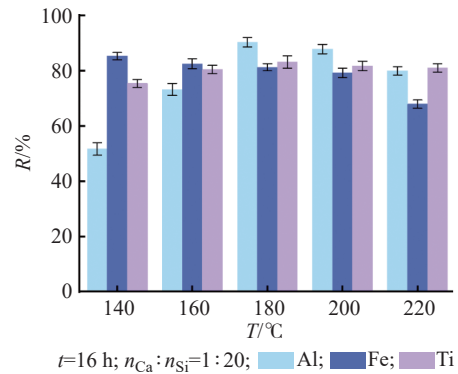


图 4 反应温度对铝、铁、钛脱除率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on removal rate of Al, Fe and Ti

用的规律, 反应中两种离子由于强静电效应结合生成水化钙硅酸盐络合物的单体, 两个单体之间发生电子转移, Si—O 共价键被破坏形成新的 Ca—O 离子键, 单体间聚合形成二聚体, 因此  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  的提升会使溶液中更倾向于发生硅酸钙的沉淀反应, 该反应优先于金属离子的沉淀反应, 因此导致金属离子脱除率的降低。

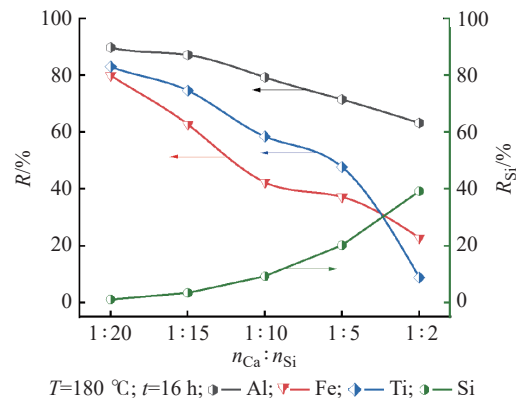


图 5  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  对铝、铁、钛及硅脱除率的影响

Fig. 5 Effect of  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  on removal rate of Al, Fe, Ti and Si

**2.1.5 条件优化实验结果** 在除杂剂  $\text{CaCl}_2$  存在下, 当  $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为 1 : 20、180 °C 下反应 16 h 时, 得到的溶液中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$  的质量浓度如表 1 所示。由表 1 可知, 溶液中  $\text{Al}^{3+}$  质量浓度从 0.3178 g/L 降低至 0.0159 g/L,  $\text{Fe}^{3+}$  质量浓度从 0.0827 g/L 降低至 0.0015 g/L,  $\text{Ti}^{4+}$  质量浓度从 0.0058 g/L 降低至 0.0003 g/L, 证明在优化的条件 ( $n_{\text{Ca}} : n_{\text{Si}}$  为 1 : 20、180 °C 下反应 16 h) 下  $\text{Ca}^{2+}$  能够显著降低铝、铁、钛杂质的质量浓度, 3 种金属杂质离子的综合除杂率约为 95%, 为后续制备二氧化硅提供优良的原料条件。 $\text{K}^+$  的质量浓度从 0.0153 g/L 降低至 0.0021 g/L, 说明钙的添加对溶液中钾具有很好的除杂效果。 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的质量浓度从 50.6559 g/L 降低至 48.6463 g/L, 损失率为 4.0%, 这是由于钙和溶液中含有金属离子

的  $\text{SiO}_3^{2-}$  结合生成水化硅酸盐沉淀, 造成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  的质量损失。国内外目前的方法通常是将硅酸钠溶液常温脱除杂质处理, 并结合复杂的拜耳法, 工艺过程复杂, 往往只针对硅酸钠溶液中的铝杂质<sup>[4]</sup>, 且只能降低至  $0.1000 \text{ g/L}$ , 因此该方法综合考量了实验条件对杂质脱除率的影响, 在保证硅酸钠损失率较低的情况下实现了杂质的高效分离, 对铝、铁、钛等多种金属杂质有优良脱除率的同时也使工艺过程化繁为简。 $\text{CaCl}_2$  作为除杂剂引入的  $\text{Cl}^-$  在后续液相酸化制备二氧化硅时不参与硅酸的沉淀反应, 因此不会影响二氧化硅的纯度和性质。

## 2.2 Ca-Si 结晶的结构分析

为进一步探究  $\text{Ca}^{2+}$  如何在溶液中发挥除杂作用, 反应后生成何种产物, 因此分析水热反应沉淀产物的晶体结构, 确定水热反应的产物组成。由表 1 可知, 硅酸钠溶液的杂质离子包含  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等, 引入  $\text{Ca}^{2+}$  后往往发生复杂的沉淀反应。为了分析水热反应中生成沉淀的类型, 在反应温度为  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间  $16 \text{ h}$  时, 分析  $8$ 、 $12$ 、 $16 \text{ h}$  的产物的 XRD 图谱 (如图 6 所示), 探究  $\text{Ca}^{2+}$  和溶液中杂质离子生成沉淀的晶形结构。

水热反应后经过滤、洗涤和干燥得到沉淀产物, 采用 XRD 分析沉淀产物的晶型结构。分析图 6 中  $8 \text{ h}$  时产物的 XRD 图谱, 产物中出现了硅酸铝钠  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ , 在  $2\theta$  为  $12.5^\circ$ 、 $17.6^\circ$ 、 $21.7^\circ$ 、 $28.1^\circ$ 、 $33.4^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $46.0^\circ$  处分别与硅酸铝钠 (101)、(200)、(121)、(301)、(312)、(141)、(501) 晶面对应, 以硅钠铝元素混杂的钙石  $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$  为例, 在  $2\theta$  为  $12.4^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $21.4^\circ$ 、 $21.8^\circ$ 、 $27.5^\circ$ 、 $28.3^\circ$  和  $33.4^\circ$  处分别与  $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$  的 (101)、(200)、(112)、(121)、(103)、(301) 和 (132) 晶面对应。同时出现硅钠铝钙石  $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$  的物相, 在  $2\theta$  为  $12.4^\circ$ 、 $17.9^\circ$ 、 $21.4^\circ$ 、 $21.9^\circ$ 、 $27.5^\circ$ 、 $28.5^\circ$  和  $33.5^\circ$  处分别与  $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}\text{H}_2\text{O}_{12.56}$  的 (101)、(200)、(112)、(211)、(103)、(301) 和 (312) 晶面对应。 $8 \text{ h}$  的产物以  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$  和  $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$  为主, 表明加入的钙与溶液中的铝和  $\text{SiO}_3^{2-}$  形成沉淀达到脱除铝杂质的目的, 同时溶液中的铝在硅酸钠溶液中和  $\text{Na}^+$  结合形成沉淀  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 。从表 1 中铁、钛质量浓度的变化可知, 大部分的铁、钛已在水热反应中被去除, 但沉淀中无法检测出含铁、钛的固体物相, 原因可能是由于铁、钛本身的质量浓度过低, 和硅酸钠溶液中复杂离子结合产生沉淀的质量低于 XRD 射线衍射仪器检测的限度 ( $\geq 15 \text{ mg}$ )。

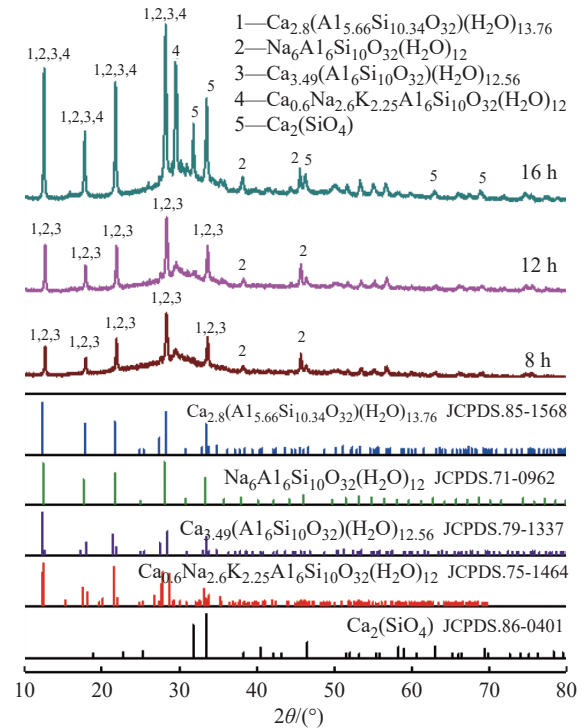


图 6 8~16 h 水热反应沉淀物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of hydrothermal reaction precipitates at 8—16 h

在图 6 中, 水热反应  $12 \text{ h}$  时固相成分以  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$  和  $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$  为主。 $12 \text{ h}$  时固相的衍射峰强度相较于  $8 \text{ h}$  的固相产物更高, 表明  $12 \text{ h}$  的固相沉淀含量的增加, 对应图 3 中  $12 \text{ h}$  时铝的脱除率逐渐升高至  $77.24\%$ 。 $8\sim 12 \text{ h}$  的反应过程中, 伴随钙、硅、铝和  $\text{OH}^-$  等离子以水化硅铝酸盐的形式沉淀, 沉淀固体的质量增加, 溶液体系中的  $\text{OH}^-$  含量减少, 致使溶液中的  $\text{pH}$  随之下降,  $\text{pH}$  对铝的溶解是有明显影响的,  $8\sim 12 \text{ h}$  的过程中溶液里存在的  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  逐渐发生向  $\text{Al}^{3+}$  的转变<sup>[27]</sup>, 因此  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  在溶液中结合其他离子形成含量更多的固相产物。

如图 6 所示,  $16 \text{ h}$  的产物主要以  $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$ 、 $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$ 、硅酸钙  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$  为主, 比  $8 \text{ h}$  和  $12 \text{ h}$  的水热产物多出了  $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$  和  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ , 在  $2\theta$  为  $12.3^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $17.5^\circ$ 、 $18.2^\circ$ 、 $21.6^\circ$ 、 $27.7^\circ$ 、 $27.9^\circ$ 、 $28.8^\circ$  和  $33.2^\circ$  处分别与  $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$  的 (101)、(011)、(200)、(020)、(112)、(103)、(013)、(031) 和 (312) 的晶面对应, 在  $2\theta$  为  $31.8^\circ$ 、 $33.0^\circ$ 、 $40.5^\circ$ 、 $46.5^\circ$ 、 $58.2^\circ$ 、 $59.0^\circ$  和  $63.0^\circ$  处分别与  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$  的 (102)、(110)、(201)、(202)、(212)、(300) 和 (114) 晶面对应。 $16 \text{ h}$  的产物衍射峰类型的增加表明, 在硅酸

钠溶液的复杂体系中,随着反应时间的延长, $\text{Ca}^{2+}$ 和溶液中产生杂质的晶体类型增加,沉淀产物中出现了 $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 和 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ 。对比衍射峰强度的变化,发现 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$ 和 $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$ 的峰强度显著增加,表明对应产物含量的增加,沉淀产物晶型种类和质量的增加对应了16 h时铝的脱除率达到最大值。反应进行到16 h时产物中出现 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ ,结合图3中16 h后对应铝的杂质脱除率出现下降的趋势, $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ 更可能来源于已沉淀晶相的分解再结晶。随着反应的持续进行,逐步减少的 $\text{OH}^-$ 推动硅酸钠的水解反应(式(7))的正向进行以生成 $\text{OH}^-$ ,因此溶液中沉淀的晶体在高温高压的 $\text{OH}^-$ 环境下产生分解,分解的 $\text{Ca}^{2+}$ 在溶液中重新结合硅酸根离子形成 $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$ ,铝则随着沉淀的分解重新回到溶液中,造成了其杂质脱除率的下降。同时, $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 的生成意味着 $\text{K}^+$ 能够被沉淀反应去除,钾在水热反应中与铝、硅、钠、钙等离子结合形成 $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ ,证明了所形成的水化硅酸盐对 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 等的吸附作用<sup>[20]</sup>。

为了清晰观察水热反应不同时刻下产物的微观形貌,采用SEM观察8~16 h沉淀产物的微观形貌,如图7所示。图7(a)和7(b)为水热反应8 h时的沉淀微观形貌,7(b)为7(a)的局部放大图,反应8 h的产物多为球状结构,球状颗粒相互结合形成松散的孔道结构。这种球状结构的生成和反应温度是相关的,通常水化硅酸钙沉淀的反应温度为120~150 °C,实验温度180 °C使沉淀反应过程加速进行<sup>[29]</sup>,此时形成的沉淀在溶液中快速聚合并形成多孔道结构。图7(c)和7(d)为水热反应12 h时的沉淀微观形貌,7(d)为7(c)的局部放大图,反应12 h得到的产物在结构上更为紧密,表面仍然可以看出其原本的球状结构,但物质之间的结合更加紧密,孔道的数量急剧减少。在球状结构中逐渐形成了规整的块状结构,此时的沉淀物质更加稳定,产物中 $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 、 $\text{Ca}_{2.8}(\text{Al}_{5.66}\text{Si}_{10.34}\text{O}_{32})(\text{H}_2\text{O})_{13.76}$ 和 $\text{Ca}_{3.49}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12.56}$ 的含量增多。图7(e)和7(f)为水热反应16 h时的沉淀微观形貌,7(f)为7(e)的局部放大图,16 h时沉淀产物成块状,表面还有微量的球状和不规则颗粒,主体呈紧实的块状结构,表面裂纹的存在使沉淀具有吸附的能力,沉淀硅酸盐的吸附作用将溶液中游离的 $\text{K}^+$ 捕获并沉淀<sup>[20]</sup>,达到去除杂质的作用,这也是16 h的产物中 $\text{Ca}_{0.6}\text{Na}_{2.6}\text{K}_{2.25}\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}(\text{H}_2\text{O})_{12}$ 形成的原因。表面的断裂处也表明了块体在反应时间过长时有分解的可能,也使沉淀内部的杂质仍会通过断裂

处和溶液接触,造成金属杂质的重新溶解。同时钙的添加是溶液中形成沉淀的主要原因<sup>[27]</sup>,当溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 含量随着反应时间延长而逐渐减少时,溶液中沉淀反应向反方向进行,使形成的晶体发生反溶,才导致沉淀表面断裂。结合水热反应8~16 h的沉淀产物SEM图,我们认为水热反应的沉淀过程可以分为3个阶段,8 h时发生沉淀的初步聚合,在180 °C下水化硅酸钙之间聚合生成多孔道的沉淀;12 h时在孔道结构的沉淀表面附着更多沉淀,沉淀之间的聚合更加紧密,形成更稳定的块体结构;16 h时形成更完整的块体,但由于反应时间的延长使块体表面产生断裂,使沉淀在长时间的水热反应中有分解的可能。

分析沉淀产物的晶型和表面形貌后,为了进一步对比不同沉淀产物中铁、铝、钛等元素的含量与溶液中相关元素的脱除率关联,对8~16 h的沉淀产物采用EDS-mapping和ICP-MS分析,ICP-MS着重探究铁、铝、钛、钾4种杂质离子在沉淀中的变化,EDS-mapping分析沉淀产物表面元素分布情况。

ICP-MS的结果如表3所示。通过沉淀产物的ICP元素分析,发现随着水热反应的进行,8~16 h铝元素在沉淀中的质量分数由1.92%提升至11.27%,铁元素质量分数从2.52%提升至6.61%,钛元素质量分数从0.03%提升至0.06%,钾元素质量分数从0到0.04%,沉淀产物中金属杂质元素的出现证明沉淀反应成功将杂质离子和硅酸钠溶液分离,同时金属元素在沉淀产物中质量分数的提高对应了溶液中各杂质离子的脱除率提高。钙和硅元素在沉淀中质量分数最高,因此证明沉淀的主体是水化硅酸钙,水化硅酸钙的形成由 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Si-O}$ 四面体形成的硅酸根结合,其中部分 $\text{Si-O}$ 四面体中的硅被铝、铁、钛等金属杂质离子取代,形成含金属杂质的钙沉淀物,因此沉淀中出现了铝、铁、钛等元素。

EDS-mapping的结果如图8所示。从扫描的结果来看,8~16 h沉淀产物包含硅、钙和铝、铁元素,结合表3中ICP-MS分析结果,钛、钾元素未在扫描中发现的原因是其质量分数过低无法在仪器中检测,同时也表明沉淀产物的主体是由Ca-Si构成的硅酸钙盐,其中铝、铁的分布十分明显,此时铁的元素分布区域大于铝;随着反应时间的增加,12 h时铝的质量脱除率大幅增加,因此铝的元素分布面积增加,铁元素分布面积的提高和沉淀中铁元素质量分数增加相对应,图8(b)中发现铁在主要沉淀块体周围更小的块体中都有所分布,铁的分布相较铝更为分散。从16 h时沉淀中发现聚集的Ca-Si结晶,与XRD中16 h的晶型分析中出现硅酸钙晶体相对应,晶体的形

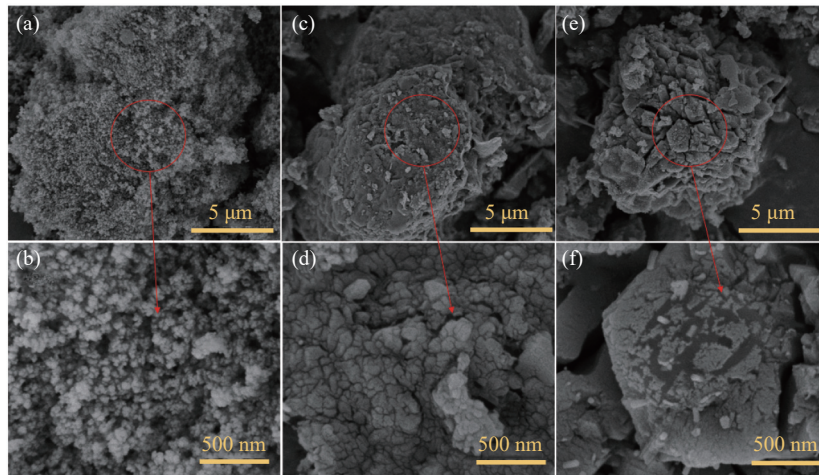


图 7 8~16 h 水热反应的沉淀产物的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of precipitated products of hydrothermal reaction at 8—16 h

表 3 8~16 h 沉淀产物中硅、钙、铝、铁、钛、钾元素分析

Table 3 Analysis of Si, Ca, Al, Fe, Ti and K elements in precipitated products at 8—16 h

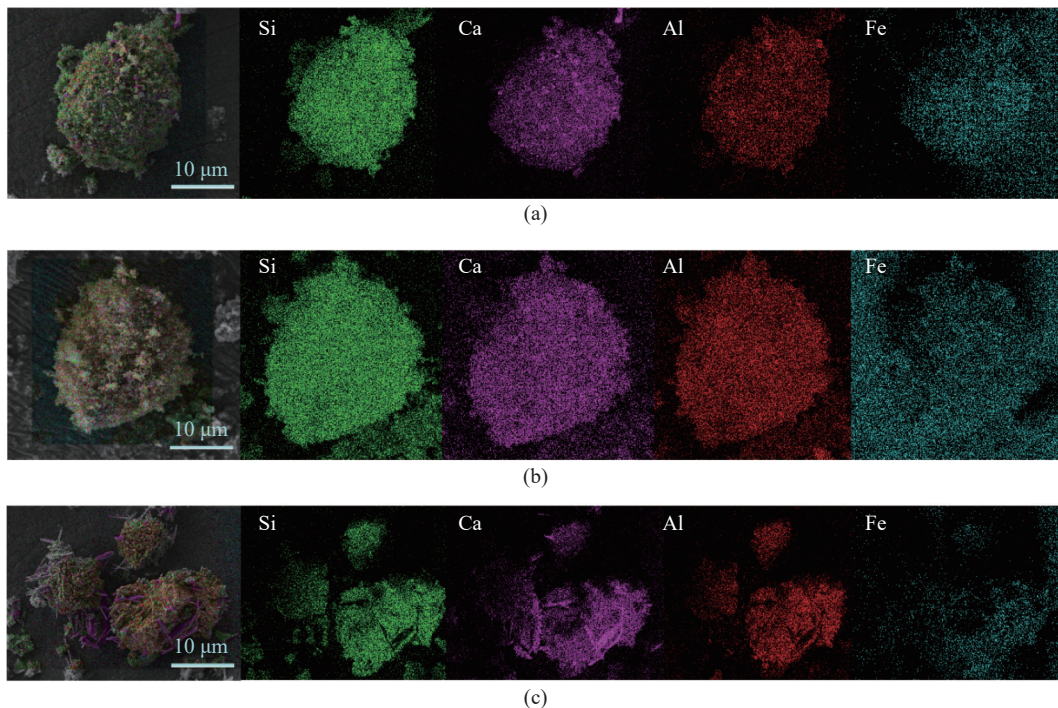
| t/h | w <sub>Si</sub> /% | w <sub>Ca</sub> /% | w <sub>Al</sub> /% | w <sub>Fe</sub> /% | w <sub>Ti</sub> /% | w <sub>K</sub> /% |
|-----|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 8   | 14.48              | 11.47              | 1.92               | 2.52               | 0.03               | 0                 |
| 12  | 20.22              | 13.95              | 5.38               | 4.07               | 0.03               | 0.03              |
| 16  | 25.89              | 18.67              | 11.27              | 6.61               | 0.06               | 0.04              |

成使沉淀的表面更加紧实,这在图 7 的 SEM 中有所体现,此时沉淀的表面更多以 Ca-Si 结晶为主,因此铝、铁元素分布的面积减小。通过 ICP-MS 和 EDS-

mapping 的结果证明了铝、铁、钛、钾杂质均从溶液中脱除并进入 Ca-Si 主体的沉淀中。

### 2.3 钙除杂过程机理模拟

为了从微观角度探究钙除杂反应过程,通过分子模拟建立该反应过程。溶液环境以硅酸钠为主,以钠硅氧骨架结构为主体,铝、铁和钛离子作为外来离子引入溶液体系中,替代骨架结构中的硅、钙作为除杂剂引入溶液体系中,研究溶液体系中生成水化硅酸钙的反应路径和生成物的结构,结果如图 9 所示。1 号结构表示硅酸钠在溶液中的骨架结构,硅氧四面体为主体,钠和氧通过离子键相连,在硅酸钠中



a—Precipitated products at 8 h; b—Precipitated products at 12 h; c—Precipitated products at 16 h

图 8 8~16 h 沉淀产物的 EDS-mapping

Fig. 8 EDS-mapping of precipitated products for 8—16 h

存在的铝、铁和钛杂质离子以外来离子的形式引入体系中。2号结构表示铝、铁和钛杂质离子引入后对硅氧骨架的影响和产物结构。3号结构表示钙作为溶液中发挥除杂作用的离子,由外部引入后参与到晶格杂质的沉淀反应中,溶液中水电离的 $H^+$ 在钙沉淀的过程中一同进入结构中,与O直接相连,形成水化硅酸盐的基础结构 $(Ca_xM_ySi_z(OH)_M)$ , $M$ 表示铝、铁、钛)。4号结构表示钙在完成钙化反应后形成沉淀,由于铝、铁等离子取代硅后使沉淀结构中产生电荷缺失,对溶液中的单价离子( $K^+$ 、 $Na^+$ )产生吸引,得到钙化沉淀结构。

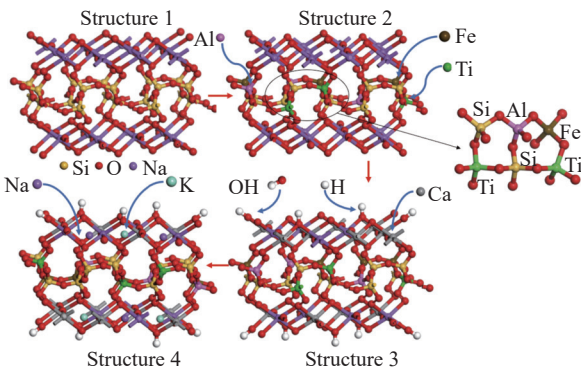


图9 硅酸钠溶液中除杂反应路径

Fig. 9 Impurity removal pathways in sodium silicate solution

模拟过程中生成的晶体,其晶胞中的晶格几何参数包括晶轴 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 和轴间夹角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ,由这些晶格参数反映晶胞的大小和体积<sup>[33]</sup>。在该模拟过程中向硅氧骨架中引入了铝、铁、钛和钙原子,掺杂前后晶格参数是否发生改变,是这些原子是否成功进入硅氧骨架的有力判据。因此在模拟过程中记录结构1、结构2、结构3和结构4的晶格参数,判断原子是否成功进入晶格结构中,结果如表4所示。从空间上看,4种结构均为 $a \neq b \neq c$ 的三斜晶体结构,结构1在引入铝、铁、钛杂原子后得到结构2,晶胞体积由 $7.73 \text{ nm}^3$ 增加至 $8.75 \text{ nm}^3$ ;结构2引入Ca后得到结构3,晶胞体积由 $8.75 \text{ nm}^3$ 增加至 $9.62 \text{ nm}^3$ ,最后在电荷吸引的作用下引入钾、钠得到结构4,晶胞体积由 $9.62 \text{ nm}^3$ 增加至 $10.00 \text{ nm}^3$ ,晶胞体积的增长表明结构1向结构4的转变过程中杂原子成功进入沉淀结构中。晶胞体积的变化幅度也反映原子掺杂时作用力的大小,钛、铝、铁作为取代Si—O四面体中的硅的杂原子,产生的作用力对晶胞体积的影响最大。形成水化硅酸钙沉淀后,钠、钾是由电荷差所吸引,所以电荷之间的吸引力对晶胞体积影响较小。晶胞参数的变化可以对应XRD图谱的变化,未反应时溶液中存在的杂质离子取代Si—O四面体中的硅,此时由

表4 反应路径中晶体的晶胞参数

Table 4 Cell parameters of crystals in the reaction path

| No. | $a/\text{nm}$ | $b/\text{nm}$ | $c/\text{nm}$ | $\alpha/(\text{°})$ | $\beta/(\text{°})$ | $\gamma/(\text{°})$ | $V/\text{nm}^3$ |
|-----|---------------|---------------|---------------|---------------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| 1   | 0.98          | 3.17          | 2.49          | 90                  | 90                 | 90                  | 7.73            |
| 2   | 1.01          | 3.35          | 2.59          | 89.2                | 90.4               | 90.8                | 8.75            |
| 3   | 1.08          | 3.41          | 2.62          | 88.6                | 90.7               | 90.9                | 9.62            |
| 4   | 1.11          | 3.43          | 2.63          | 88.2                | 91.2               | 92.3                | 10.00           |

于杂质离子的质量浓度处在峰值,因此对晶胞体积的影响是最大的;当反应开始至12 h时, $Na_6Al_6Si_{10}O_{32}(H_2O)_{12}$ 、 $Ca_{2.8}(Al_{5.66}Si_{10.34}O_{32})(H_2O)_{13.76}$ 和 $Ca_{3.49}Al_6Si_{10}O_{32}(H_2O)_{12.56}$ 的出现表明了 $Ca^{2+}$ 的引入成功将溶液中的铝结合进沉淀中,同时引起了晶胞体积的增加;当反应16 h后出现含钾的硅钠铝钙石 $Ca_{0.6}Na_{2.6}K_{2.25}Al_6Si_{10}O_{32}(H_2O)_{12}$ ,此时钠、钾作为受电荷差影响而被吸引的离子,从模拟的结果上来看, $Ca^{2+}$ 引起晶胞体积增加 $0.87 \text{ nm}^3$ ,而电荷吸引引起晶胞体积增加 $0.38 \text{ nm}^3$ ,电荷吸引对晶胞体积的影响小于 $Ca^{2+}$ 引入对晶胞体积的影响,

在实际反应中,溶液的沉淀反应趋向于生成性质稳定的晶体,因此在该模拟过程中计算得到各阶段晶体结构内的原子间距,并依此计算晶体的能量变化,结果如表5所示。由图9能量计算的结果可知,晶体结构在沉淀过程中的晶格能不断增加,由结构1的晶格能 $1999.58 \text{ kJ/mol}$ 提升到结构4的 $2179.44 \text{ kJ/mol}$ ,晶格能的大小决定晶体的稳定性,晶格能越大其晶体的稳定性越强,证明体系中趋向于在溶液中生成更稳定的晶型结构。同时晶格能的提升表明沉淀晶体的硬度增强,钙加入溶液中后吸收铝、铁、钛杂原子的同时,增强了水化硅酸钙沉淀的稳定性,起到了稳定沉淀的作用<sup>[34]</sup>,减少了溶液和沉淀之间的离子交换。结合图7的SEM图可以发现,随着反应时间的增加,沉淀的块体形态从多孔的聚合物逐渐加固并在16 h时形成稳定且成形的块体,因此模拟计算得到晶格能的变化证明沉淀反应的趋向性。

从图9的模拟结果可以看出,沉淀的晶胞结构以三斜晶系呈现,为了探究实际反应中沉淀的晶胞结构和模拟结果之间的差异,采用TEM分析沉淀的结构形态,结果如图10所示。图10(a)示出了沉淀的总体形态,相互交缠并聚集在一起,阴影的深浅表明了沉淀之间叠在一起形成层状结构,在魏婷等<sup>[19]</sup>对水化硅酸钙形貌调控的研究中这种形态称之为无定形类锡箔状。将沉淀样品高度分散并进一步增加

表 5 产物结构的晶格能量  
Table 5 Lattice energy of the structure of products

| Structure | Lattice energy/(kJ·mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------|--|
| 1         | 1999.58                                |
| 2         | 2066.69                                |
| 3         | 2127.85                                |
| 4         | 2179.44                                |

放大倍数,观察到更具体的晶胞形状,如层状块体(图 10(b))、囊状结构(图 10(c))以及类三斜晶体结构(图 10(d))。因此与模拟的沉淀晶体结构相比,硅酸钠溶液中复杂的元素组成使得形成的沉淀形态呈现多样性。

为了更直观说明产物的结构和形成机理,基于该模拟过程建立水热过程沉淀产物的平面结构<sup>[35]</sup>,如图 11 所示,主体结构为 Si—O 的无序骨架, Ca<sup>2+</sup>与 O 原子直接相连, Al<sup>3+</sup>进入 Si—O 四面体中,替换原先存在的 Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>, 替代产生的电荷空缺,吸引了溶液中 M<sup>+</sup>(K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>等), 重新达成电荷平衡<sup>[36]</sup>, Al—O、Fe—O 的吸引和电荷补偿产生的吸附作用使

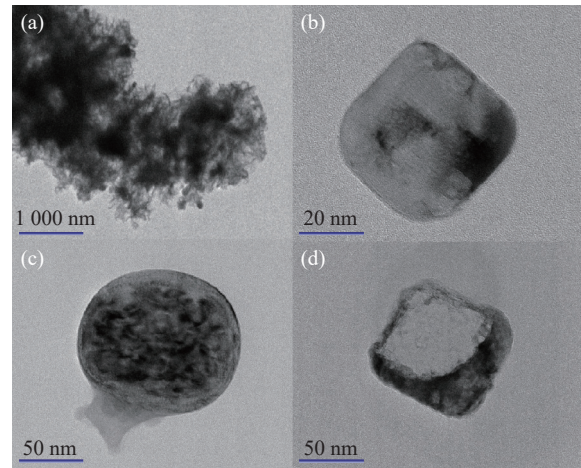


图 10 沉淀产物的 TEM 图

Fig. 10 TEM images of the precipitated product

Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>进入沉淀的结构中,达到脱除溶液中 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>的目的。Al—O、Fe—O 四面体单元替换 Si—O 四面体导致的整体电荷缺陷同样吸引溶液中的 Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>。Al<sup>3+</sup>替代 Si<sup>4+</sup>的同时能够取代 Ca<sup>2+</sup>的位置,产生的电荷不平衡吸引溶液中存在的 OH<sup>-</sup>, 水分子附着在晶体表面或被晶体吸收,在水热反应中形成掺杂金属杂质离子的水化硅酸钙盐,达到纯化硅酸钠溶液的目的。

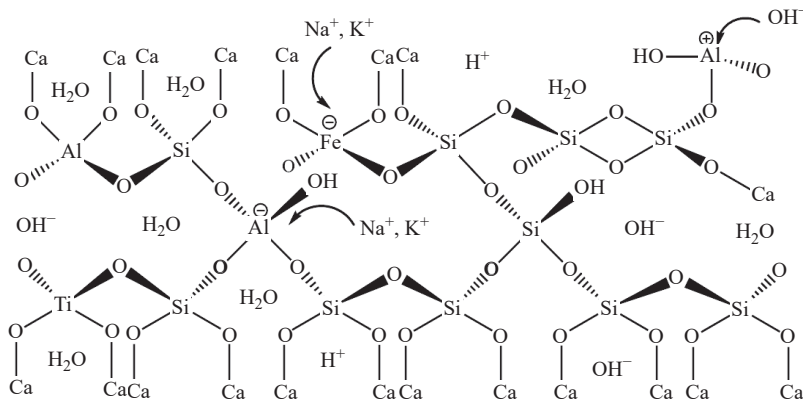


图 11 沉淀产物的平面模拟结构

Fig. 11 Planar simulated structure of precipitated products

### 3 结论

(1)提出了一种高效去除硅酸钠溶液中杂质的液相分离方法,以 Ca<sup>2+</sup>除杂剂实现沉淀和溶液的固液分离。优化结果显示,按  $n_{Ca} : n_{Si}$  为 1 : 20 添加 CaCl<sub>2</sub>, 在 180 °C 下水热反应 16 h 后,硅酸钠溶液中铝、铁和钛等杂质综合脱除率约为 95%。

(2)经 XRD 和 SEM 分析,除杂反应的沉淀晶体种类随着时间变化而增加,8~12 h 时固体为 Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>, Ca<sub>2.8</sub>(Al<sub>5.66</sub>Si<sub>10.34</sub>O<sub>32</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>13.76</sub>、Ca<sub>3.49</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12.56</sub>; 16 h 时增加了 Ca<sub>0.6</sub>Na<sub>2.6</sub>K<sub>2.25</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>10</sub>O<sub>32</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub> 和 Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>), 表明

Ca<sup>2+</sup>通过形成硅酸盐沉淀实现杂质的脱除。同时,结合 EDS-mapping 和 ICP-MS 的表征结果分析各元素在沉淀产物中的分布和质量分数变化,证明铝、铁、钛等杂质离子成功进入沉淀中并从溶液中分离去除。

(3)分子模拟结果表明, Ca-Si 沉淀由 Ca<sup>2+</sup>和 Si—O 四面体形成的硅酸根组成,其中部分 Si—O 四面体中的硅被铝、铁、钛等金属杂质离子取代,形成含金属杂质的钙沉淀物,因此沉淀中出现了铝、铁、钛等元素,钠和钾等离子因电荷吸引而进入沉淀中,形成各类硅酸盐沉淀。通过模拟结构和实验产物 TEM 图像对比,呈现了沉淀形态的多样性。通过能量变化证明除杂反应趋向于生成晶格能更稳定的产

物,晶胞参数的改变和晶胞体积的变化证明了沉淀产物中杂原子的掺杂,为 $\text{Ca}^{2+}$ 在硅酸钠溶液中形成硅酸盐沉淀并吸收杂质的机理研究提供理论指导。

### 参考文献:

- [1] PAN X, LI S, LI Y, *et al.* Resource, characteristic, purification and application of quartz: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 183: 107600-107620.
- [2] CHOI J, LEE W, SHIM T, *et al.* Fumed silica-based ultra-high-purity synthetic quartz powder via sol-gel process for advanced semiconductor process beyond design rule of 3 nm[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(3): 1-13.
- [3] SUMARI S, ASRORI M R, PRAKASA Y F, *et al.* Silica extract from Malang beach sand via leaching and sol-gel methods[J]. *International Journal of Advances in Applied Sciences*, 2023, 12(1): 74-81.
- [4] 和晓才, 杨大锦, 李怀仁, 等. 二氧化碳沉淀法制备高纯二氧化硅的工艺研究[J]. *稀有金属*, 2012, 36(4): 604-609.
- [5] PRASETYO A B, HANDAYANI M, SULISTIYONO E, *et al.* Fabrication of high purity silica precipitates from quartz sand toward photovoltaic application[J]. *Ceramic Processing Research*, 2023, 24: 103-110.
- [6] CHERNIAK D J, WATSON E B, WARK D A. Ti diffusion in quartz[J]. *Chemical Geology*, 2007, 236(1/2): 65-74.
- [7] ARSLAN V, BAYAT O. Iron removal from Turkish quartz sand by chemical leaching and bioleaching[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2009, 26: 35-40.
- [8] KERKHOF A V D, HEIN U. Fluid inclusion petrography[J]. *Lithos*, 2001, 55(1/4): 27-47.
- [9] HOU Q, JING L, YIN R, *et al.* Study on gas-liquid inclusions in quartz sand under microwave field[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 581-582: 689-693.
- [10] THOMAS R, DAVIDSON P, BADANINA E. Water- and boron-rich melt inclusions in quartz from the Malkhan Pegmatite, Transbaikalia, Russia[J]. *Minerals*, 2012, 2(4): 435-458.
- [11] 林敏, 贾倩, 刘子源, 等. 高纯石英( $\text{SiO}_2$ )评述(二): 晶格杂质的活化与分离技术[J]. *矿产综合利用*, 2022(6): 21-25.
- [12] LIN M, LIU Z, WEI Y, *et al.* A critical review on the mineralogy and processing for high-grade quartz[J]. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 2020, 37(5): 1627-1639.
- [13] 夏章杰, 林敏, 雷绍民, 等. 酸浸出去除石英中 Fe、K、Al 元素及机理研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(5): 42-45.
- [14] KHALIFA M, OUERTANI R, HAJJI M, *et al.* Innovative technology for the production of high-purity sand silica by thermal treatment and acid leaching process[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 185: 204-209.
- [15] ZHONG T, YU W, SHEN C, *et al.* Research on preparation and characterisation of high-purity silica sands by purification of quartz vein ore from dabe mountain[J]. *Silicon*, 2021, 14(9): 4723-4729.
- [16] ZHANG Q, LI X, SONG Y, *et al.* Experimental research on preparation technics of high-purity quartz material[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 748: 17-21.
- [17] ZHU J, DAI S, LI P, *et al.* An experimental study of removing impurity from a quartz ore by microbial flotation-acid leaching[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 51(1): 18-28.
- [18] PALOMO A, KRIVENKO P, GARCIA-LODEIRO I, *et al.* A review on alkaline activation: New analytical perspectives[J]. *Materiales de Construcción*, 2014, 64(315): e022.
- [19] 魏婷, 周盛江, 邓最亮, 等. 水化硅酸钙的形貌调控及其在水泥水化中的作用[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2023, 50(3): 364-370.
- [20] TSUTSUMI T, NISHIMOTO S, KAMESHIMA Y, *et al.* Hydrothermal preparation of tobermorite from blast furnace slag for  $\text{Cs}^+$  and  $\text{Sr}^{2+}$  sorption[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 266: 174-181.
- [21] RECKIEN W, JANETZKO F, PEINTINGER M F, *et al.* Implementation of empirical dispersion corrections to density functional theory for periodic systems[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(25): 2023-2031.
- [22] 陈宇, 严金生, 章迪, 等. 硝酸钙对超硫酸盐水泥强度的影响[J]. *材料科学与工程学报*, 2023, 41(4): 576-582.
- [23] PLUSQUELLEC G, NONAT A. Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate[J]. *Cement and Concrete Research*, 2016, 90: 89-96.
- [24] SMITH P. Reactions of lime under high temperature Bayer digestion conditions[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 170: 16-23.
- [25] ROACH G, JAMIESON E. Effect of bauxite and digestion conditions on iron in SGA[C] //Proceedings of the 6th International Alumina Quality Workshop. Kwinana, Western Australia: Technology Delivery Group, Alcoa World Alumina, 2002: 340-345.
- [26] CHERNYAEV A, WILSON B P, LUNDSTRÖM M. Study on valuable metal incorporation in the Fe-Al precipitate during neutralization of LIB leach solution[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 23283-23290.
- [27] BARZGAR S, LOTHENBACH B, TARIK M, *et al.* The effect of sodium hydroxide on Al uptake by calcium silicate hydrates (C-S-H)[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 572: 246-256.
- [28] MATINFAR M, NYCHKA J A. A review of sodium silicate solutions: Structure, gelation, and syneresis[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2023, 322: 103036-103056.
- [29] JI G, PENG X, WANG S, *et al.* Influence of ground quartz sand finesses on the formation of poorly ordered calcium

- silicate hydrate prepared by dynamically hydrothermal synthesis[J]. *Case Studies in Construction Materials*, 2024, 20: e02746.
- [30] TONG K T, VINAI R, SOUTSOS M N. Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 201: 272-286.
- [31] ZHOU G, WANG Y, QI T, *et al.* International journal of minerals, metallurgy and materials[J]. *Minerals Metallurgy Materials*, 2023, 30(9): 1705-1715.
- [32] LI Y, SUN Z, LI Z, *et al.* Dimeric and oligomeric interactions between calcium silicate aqua monomers before calcium silicate hydrate nucleation[J]. *Cement and Concrete Research*, 2023, 173: 107297-107305.
- [33] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构分析原理与实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [34] YAPHARY Y L, LI S F Y. Enhanced immobilization of metal pollutants in sewage sludge ash (SSA)-cement pastes by calcium chloride and nitrate: Experimental and DFT studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110888-110898.
- [35] TIAN H, STEPHAN D, LOTHENBACH B, *et al.* Influence of foreign ions on calcium silicate hydrate under hydrothermal conditions: A review[J]. *Construction and Building Materials*, 2021, 301: 124071-124087.
- [36] SKIBSTED J, ANDERSEN M D. The effect of alkali ions on the incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase resulting from portland cement hydration studied by  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 96(2): 651-656.

## Mechanism for Preparation of High Purity Sodium Silicate Solution by Impurity Removal in Liquid Phase

XIA Yi, LYU Hui, CAO Guiping

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The purity of sodium silicate solution is an important factor affecting the preparation of high purity silica by liquid phase method. The effects of  $\text{Ca}^{2+}$  on the impurity removal of sodium silicate solution, reaction time, reaction temperature and Ca-Si molar ratio were studied systematically. The removal rate of Al, Fe and Ti impurities in sodium silicate solution reached 95% after the reaction at 180 °C for 16 h with the addition of  $\text{CaCl}_2$  at Ca-Si molar ratio of 1 : 20. The crystal structure and surface morphology of the solids obtained from the impurity removal reaction were analyzed, which showed that impurity ions in the solution were removed by  $\text{Ca}^{2+}$  in the form of Ca-Si precipitate. Combined with the analysis results of the distribution of elements and the mass proportion of elements, it was proved that impurity ions were successfully combined into Ca-Si precipitate. Molecular simulation was used to explore the path of impurity removal reaction. The simulation results showed that Ca-Si precipitation was formed by the combination of  $\text{Ca}^{2+}$  and silicate formed by Si—O tetrahedron, in which Si in some Si—O tetrahedron was replaced by Al, Fe, Ti and other metal impurity ions, forming Ca precipitates containing metal impurities. Therefore, Al, Fe, Ti and other elements appear in the precipitation, and ions such as Na and K enter the precipitation due to charge attraction, forming various silicate precipitates. With the change of crystal cell volume as the criterion for the formation of impurity ions, the increase of lattice energy proves that the impurity removal reaction generates stable precipitation, which provides theoretical guidance for the mechanism of  $\text{Ca}^{2+}$  formation of silicate precipitation and absorption of impurities in sodium silicate solution.

**Key words:** sodium silicate solution; purification; condition optimization; precipitation; molecular simulation

(责任编辑: 李娟)