

氧化锆生产中锆硅渣及含碱废液的综合利用

古映莹, 潘春跃, 黄可龙, 杨天足
(中南工业大学化学系, 湖南 长沙 410083)

摘要: 对某厂氧化锆生产过程产生的锆硅渣和废碱液进行了综合利用研究, 制备了白炭黑产品, 所得产品达到国家橡胶用白炭黑质量标准, 使工业废渣和废碱液成为二次资源。

关键词: 锆硅渣; 含碱废液; 酸性硅溶胶; 白炭黑

中图分类号: TD926.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2000)02-0045-04

1 前 言

随着高科技产业的发展和新技术、新产品及新材料的开发, 作为功能材料和结构材料的二氧化锆越来越引起人们的注意。近年来, 氧化锆及其他锆化合物的需求量不断增加, 其中尤以湿法工艺生产的高纯度氧化锆增长比例更大。然而随着生产规模的扩大, 氧化锆生产过程中产生的大量废渣及废碱液的处理问题也日渐突出。本文针对某厂氧化锆生产过程中的硅渣及含碱硅酸钠溶液进行了综合利用研究, 废渣及废液经综合处理, 制备了白炭黑产品, 产品性能达到了橡胶用白炭黑的技术指标(GB-10517-89)。

2 实 验

2.1 硅渣的性质

硅渣外观呈淡黄绿色, 有少量黑色颗粒; 水浸后呈酸性, 其 $\text{pH} < 1$, 经充分搅拌并静置后, 水浸样品底部有少量砂质杂质。硅渣固含量为 20.5%。硅渣光谱分析结果见表 1, 硅渣中部分元素定量分析结果见表 2。

2.2 含碱硅酸钠溶液的性质

含碱硅酸钠溶液的性质见表 3。

表 1 硅渣光谱分析结果/%

Si	Na	Zr	Fe	Ti	Al	Pb	Sn	Cu
>1	0.5	0.1	0.3	0.05	0.05	0.003	0.001	<0.0001

表 2 硅渣中部分元素定量分析结果

元 素	Si	Fe	Zr
含量/%	7.42	0.087	1.32

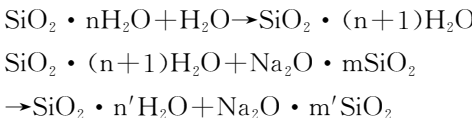
表 3 含碱硅酸钠溶液的性质/%

外 观	密 度 /g · cm ⁻³	Na ₂ SiO ₃	NaOH	H ₂ O	ZrO ₂
清亮透明溶液	1.16	3~4	±15	80	1~2

2.3 白炭黑的制备

2.3.1 基本原理和工艺流程

为了对锆硅渣及含碱废液进行综合利用, 考虑到锆硅渣为酸性体, 而废液为含碱硅酸钠溶液, 本研究采用晶种法制白炭黑。先将硅渣水浸去杂后的酸性硅溶胶作为晶种, 再加入一定浓度的硅酸钠溶液进行反应, 即可得无定形水合二氧化硅——白炭黑。其反应式为:



工艺流程见图 1。

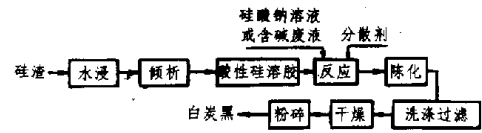


图 1 白炭黑制备工艺流程

2.3.2 制备步骤

1. 酸性硅溶胶的制备:称取一定量硅渣,加入一定量水,强烈搅拌,用倾析法去除其中砂质杂质,即得酸性硅溶胶。

2. 白炭黑的制备:将上述所得酸性硅溶胶置于恒温槽中,在剧烈搅拌下加入一定量一定浓度的硅酸钠溶液,同时加入少量分散剂,进行反应。反应完后,调节溶液 pH 值为 8,然后保温反应 30min。停止反应后,在 80~90℃调节陈化 pH 值,陈化 1h。过滤,用水多次洗涤滤饼,直至滤液中无 Cl⁻检出。将滤饼于 120℃烘干,经粉碎后即得产品白炭黑。

3 结果与讨论

3.1 锆硅渣与水玻璃溶液反应制白炭黑

为了考察锆硅渣与含碱废液综合利用制白炭黑的可行性,首先对锆硅渣与水玻璃溶液反应制白炭黑进行探索性实验。

白炭黑的制备工艺对其质量有较大的影响。本实验采用正交试验法考察了几个主要因素对白炭黑制备过程的影响。

考察因素:A——水玻璃浓度(wt%),B——硅溶胶浓度(g/L),C——NaCl 加入量(mL),D——反应温度(℃),E——陈化 pH 值。

每个因素选定 5 个水平进行试验。表 4 为所选定的正交试验因素水平表。

试验以渣的收率、白炭黑产品的白度及粒度等为技术指标进行综合考察。

通过对正交试验结果进行综合考察,确定用晶种法以硅渣与水玻璃的反应制备白炭黑的工艺条件为:水玻璃浓度,13.4wt%;硅酸钠浓度,110g/L;NaCl 加入量,16mL;反应温度,40℃;陈化 pH 值,7.0。

表 4 正交试验因素水平表

因素	A	B	C	D	E
水平					
1	13.4	25	8	40	3.0
2	15.4	50	10	50	5.0
3	18.2	70	12	60	7.0
4	22.4	90	14	70	8.0
5	29.1	110	16	80	11.0

在上述最佳条件下做重复试验,所得白炭黑产品的质量指标见表 5。

表 5 硅渣与硅酸钠溶液反应制白炭黑的质量指标

指标名称	指 标
Si 含量/%	28.86
Fe 含量/%	0.18
Zr 含量/%	3.31
SiO ₂ 含量/%	61.74
结晶水/%	17.46
白 度	82.0
平均粒度/μm	23.6
比表面积/cm ² ·g ⁻¹	1913.9

从上述试验结果来看,由锆硅渣与水玻璃溶液反应制备白炭黑技术上是可行的,只是所得产品的质量个别指标尚有差别,这可以通过进一步改进工艺加以改善。

3.2 锆硅渣与含碱废液反应制白炭黑

由于氧化锆生产过程中所产生的废液为含碱硅酸钠溶液,若能将此废液取代水玻璃溶液与锆硅渣反应制备白炭黑,使氧化锆生产过程中产生的废碱液、锆硅渣均得到合理利用,将会大大降低生产成本,提高生产效益,减少环境污染。

根据 3.1 试验可知硅酸钠浓度、硅溶胶浓度及反应温度是影响白炭黑质量的主要原因,因此重点考察这三个因素对反应过程的影响。

表 6 为正交试验的因素水平表。

由三因素三水平正交试验结果确定以锆硅渣与含碱废液反应制备白炭黑的工艺条件为:废碱液浓度 21.8wt%,硅溶胶浓度

表 6 正交试验因素水平表

因素 水平	A 废碱液浓度 /wt%	B 硅溶胶浓度 /g·L ⁻¹	C 反应温度 /℃
1	21.8	70	40
2	23.4	90	50
3	28.0	110	60

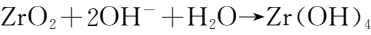
110g/L,反应温度 60℃。
在此条件下做重复试验,所得白炭黑的
质量指标列于表 7。

表 7 锆硅渣与废碱液反应所得
白炭黑的质量指标

指标名称	指 标
Si 含量/%	25.74
Fe 含量/%	0.20
Zr 含量/%	4.11
SiO ₂ 含量/%	55.06
结晶水/%	17.46
白 度	83.3
平均粒度/μm	28.5
比表面积/cm ² ·g ⁻¹	1638.7

从表 5 与表 7 结果可见,利用上述方法
和工艺生产的白炭黑的二氧化硅含量偏低,
锆等杂质含量偏高,产品的质量不太好。

硅渣中除未反应完的石英砂外,主要的
杂质元素是锆,而锆在硅渣的酸性体系中是
以 ZrOCl₂ 的形式存在的,它易溶于水;但在
碱性条件下,则生成氢氧化锆凝胶,反应方程
式为:



生成的氢氧化锆凝胶将与白炭黑一起沉
淀,使之难以在洗涤过滤步骤中除去。

3.3 硅溶胶离心除杂

为了有效地去除锆硅渣中锆等可溶性杂
质,拟在工艺流程中增加一硅溶胶离心除杂
步骤。

方法是将硅渣在一定量水中充分搅散,
用倾析法除去砂等杂质,然后离心分离,溶液
部分弃去,底浆再用水配成硅溶胶做晶种与
废碱液反应,其余条件同 3.2。

如此处理后所得白炭黑产品白度为
88.8, SiO₂ 含量达到 90.98%。由此可见,在
用晶种法以锆硅渣与废碱液反应制备白炭黑
过程中,增加离心步骤可大大提高产品的质
量。

3.4 硅溶胶直接中和法制白炭黑

为了简化工艺,降低成本,还试验了硅溶
胶直接中和制白炭黑的方法,其工艺流程见
图 2。

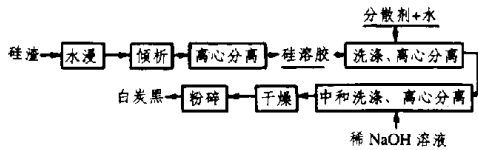


图 2 硅溶胶直接中和法制白炭黑工艺流程

试验时,将锆硅渣经水浸除砂,离心分离
后所得硅溶胶用含一定浓度分散剂的洗水洗
涤 3 次,洗涤时用搅拌器将硅溶胶充分搅散,
且每次均离心分离。然后将所得沉淀分成两
份,一份先用 pH=12 的稀 NaOH 溶液中和
和洗涤 2~3 次,再用 pH=9 的稀 NaOH 溶液
洗涤 1 次,直至滤液呈中性,且无 Cl⁻ 检出;
另一份则用水配成浆,于 50℃ 下与 NaOH 溶
液反应,至 pH=8,然后保温陈化,过滤,洗涤
至无 Cl⁻ 检出。

两种方法所得产品的技术指标见表 8。

表 8 不同方法所得白炭黑技术指标

指标名称	指 标 直接中和 洗涤法	指 标 加 碱 反应法
SiO ₂ 含量/%	91.92	90.56
白 度	90	90
平均粒度/μm	22.7	16.7
比表面积/cm ² ·g ⁻¹	1838.2	2313.3
硅渣收率/%	85	87

由表 8 数据可见,上述两种方法所得产
品的质量很接近。因此为了减少投资,降低生
产成本,可以采用硅胶直接中和洗涤法。

在此基础上,经过反复多次试验,确定直
接中和洗涤法的工艺条件为:渣:水:洗水
=1:2:3(重量比);一次中和液 pH=12,二

次中和液 pH=9;温度为室温。

在上述条件下做重复试验,产品技术指标列于表 9。

表 9 直接中和洗涤法所得产品技术指标

指标名称	指 标
SiO ₂ 含量/%	92.00
灼烧减量/%	4.26
白 度	93
pH	6~7
平均粒度/ μm	19.5
比表面积/ $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	2198.10
硅渣收率/%	>90

表中各项技术指标均达到了橡胶用白炭黑的技术指标(GB10517-89)。

4 结 论

Comprehensive Utilization of Silica Residue Containing Zirconium and Alkaline Liguor from ZrO₂ Production

GU Ying-ying,PAN Chun-yue,HUANG Ke-long,YANG Tian-zu
(Central South University of Technology,Changsha,Hunan,China)

Abstract: The silica aerogel was obtained with silica residue containing zirconium and alkaline liquor from ZrO₂ production process. These industrial residues will become secondary resources.

Key words: Silica residue containing zirconium; Waste alkaline liquor; Acidic silica sol; Silica aerogel 万方数据

1. 某厂氧化锆生产过程中产生的锆硅渣固含量为 20%左右,其主要成分为 SiO₂,为较强酸性体;废碱液主要成分为 Na₂SiO₃ 和 NaOH,密度 1.16g/cm³,故可以锆硅渣及碱液为原料制备白炭黑。

2. 将锆硅渣经水浸除砂后,离心分离所得的硅溶胶,先用掺有少量分散剂的洗水洗涤,再用稀的氢氧化钠溶液洗涤,可直接得到符合橡胶用白炭黑技术标准(GB10517-89)的白炭黑产品。

3. 本方案工艺、设备简单;成本低廉,并且可使锆硅渣及废碱液成为二次资源,若能成功地用于生产实际,将会产生一定的经济效益。